



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

鄭美苑 教授指導

碩士學位 請求論文

졸-겔법을 이용한 Al_2O_3 ,
 $Al_2O_3-CuO-ZnO/Co, Ni$ 복합재료
분리막 제조와 수소 투과 특성 평가

2010

誠信女子大學校 大學院

化學科

朴智熙

졸-겔법을 이용한 Al_2O_3 ,
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-ZnO/Co, Ni}$ 복합재료
분리막 제조와 수소 투과 특성 평가

鄭美苑 教授指導

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2009년 11월

誠信女子大學校 大學院

化學科

朴智熙

認 准 書

朴 智 熙 의 碩 士 學 位 論 文 을 認 准 함

審 查 委 員 _____ 印

審 查 委 員 _____ 印

審 查 委 員 _____ 印

誠 信 女 子 大 學 校 大 學 院

논문 개요

열적 및 화학적으로 안정한 세라믹 재료와 기계적 강도가 크고 연성을 갖는 금속 재료를 이용하여 복합재료 분리막을 제조하였다. 세라믹 재료로는 비표면적이 크고 녹는점이 높으며 열적 및 화학적으로 안정한 Al_2O_3 와 Al_2O_3 를 바탕으로 한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-ZnO}$ (ACZ) 복합 산화물을 이용하였고, 금속 재료로는 수소 해리 또는 투과 거동에 대한 특성을 갖을 뿐만 아니라 세라믹 분리막의 취성을 보완할 수 있는 Co 및 Ni 분말을 선택하여 이용하였다. Al_2O_3 및 ACZ는 저온에서 합성이 가능하며 고순도 재료를 제조할 수 있는 졸-겔 법을 이용하였으며, 제조한 분말과 금속 분말을 기계적 합금화법으로 혼합하고, 열간 압축 성형법을 이용하여 세라믹/금속 복합재료 분리막을 제조하였다. 합성한 분말과 제조한 분리막은 TG/DTA, XRD, ^{27}Al MAS-NMR, BET 및 FE-SEM을 이용하여 특성평가를 진행하였고, 분리막을 이용한 수소 투과 특성 평가는 다양한 압력과 온도 하에서 수소 가스를 이용하여 진행하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 와 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 복합 분리막을 통한 수소 투과 실험 결과, 200 °C, 1 bar의 조건에서 각각 2.36 과 0.374 mol m⁻² s⁻¹의 투과량을 나타냈으며, ACZ/Co 복합 분리막에서는 500 °C, 4 bar의 조건에서 0.18 mol m⁻² s⁻¹의 투과량을 나타냈다. 또한 기체 투과량에 대한 Van't Hoff 결과는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 및 ACZ/Co 복합 분리막에 대하여 각각 4.5, 2.7 및 1.8 kJ/mol의 반응 엔탈피(ΔH)가 계산되었다. 이는 흡열 반응 거동을 하는 것을 알 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 투과량이 증가하는 결과와 상이하게 나타났다.

목 차

논문개요

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

I. 서론.....	1
II. 이론적 배경.....	7
1. 분리막의 종류와 확산기구.....	7
2. 알루미늄의 특성.....	16
3. 졸-겔 법.....	18
III. 실험.....	21
1. 시약 및 분석기기.....	21
2. 실험방법.....	26
IV. 결과 및 고찰.....	32
1. Al ₂ O ₃ 및 ACZ 분말의 특성.....	32
2. 복합재료 분리막의 특성.....	52
3. 복합재료 분리막의 수소 투과 특성.....	66
V. 결론.....	71

참고 문헌

ABSTRACT

LIST OF TABLES

Table 1. Properties of various fuel gas.....	6
Table 2. Starting materials for experiments.....	22
Table 3. Standard potential at 298K [55].....	42
Table 4. Coefficient of thermal expansion [63].....	62

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Separation/diffusion mechanisms of membranes according to pore sizes.....	14
Fig. 2. Solution diffusion mechanism through metal membrane.....	15
Fig. 3. Schematic representation of formation of various Al ₂ O ₃ -hydrate.	17
Fig. 4. Schematic of the experimental equipments for hydrogen permeation.....	25
Fig. 5. Flow chart of experimental procedures.....	26
Fig. 6. Flow chart of experimental procedures.....	27
Fig. 7. TG-DTA curves of Al ₂ O ₃ powder derived by the sol-gel process.....	33
Fig. 8. TG-DTA curves of ACZ powder derived by the sol-gel process.....	35
Fig. 9. XRD patterns of the Al ₂ O ₃ powder at various temperatures.....	37
Fig. 10. XRD patterns of the ACZ powder at various temperatures.....	40
Fig. 11. XRD patterns of the ACZ powders at 1400 °C in air (a) and 1400 °C in vacuum (b).....	41
Fig. 12. ²⁷ Al-MAS NMR spectra of the Al ₂ O ₃ at various temperatures.	44
Fig. 13. ²⁷ Al-MAS NMR spectra of the ACZ at various temperatures..	45
Fig. 14. Surface area of the Al ₂ O ₃ and ACZ powders at various temperatures.....	48
Fig. 15. FE-SEM micrographs of the Al ₂ O ₃ powders heat-treated at	

500 °C (a), 700 °C (b), 1200 °C (c) and 1400 °C (d).....	50
Fig. 16. FE-SEM micrographs of the ACZ powders heat-treated at	
500 °C (a), 700 °C (b), 1200 °C (c) and 1400 °C (d).....	51
Fig. 17. XRD patterns of the Al ₂ O ₃ /Co (a) and Al ₂ O ₃ /Ni (b) powders	
following the mechanical alloying process.....	54
Fig. 18. XRD patterns of the Al ₂ O ₃ /Co (a) and Al ₂ O ₃ /Ni (b) composite	
membranes.....	55
Fig. 19. XRD patterns of the ACZ/Co powder following mechanical	
alloying process (a) and ACZ/Co composite membrane (b).....	57
Fig. 20. An Ellingham diagram for the reduction of metal oxides.....	58
Fig. 21. FE-SEM micrographs of the Al ₂ O ₃ /Co composite membrane:	
surface(×10k) (a), surface(×50k) (b), cross section(×10k) (c) and	
cross section(×50k) (d).....	61
Fig. 22. FE-SEM micrographs of the Al ₂ O ₃ /Ni composite membrane:	
surface(×10k) (a), surface(×50k) (b), cross section(×10k) (c) and	
cross section(×50k) (d).....	62
Fig. 23. FE-SEM micrographs of the ACZ/Co composite membrane:	
surface (a) and cross section (b).....	65
Fig. 24. Hydrogen permeation rate through Al ₂ O ₃ /Co (a) and Al ₂ O ₃ /Ni (b)	
composite membrane at various temperatures and pressures.....	68
Fig. 25. Van't Hoff plots of the hydrogen permeation rates of Al ₂ O ₃ /Co	
(a) and Al ₂ O ₃ /Ni (b) composite membranes.....	69
Fig. 26. Hydrogen permeation rate (a) and Van't Hoff plot (b) through	
the ACZ/Co composite membrane.....	70

I. 서 론

‘에너지’란 일을 할 수 있는 능력의 양 또는 인간이 활동하는 근원이 되는 힘으로, 인류의 에너지 사용은 불을 사용하여 나무를 태움으로써 시작되었고 18세기 이후에는 석탄, 현재에 이르러서는 석유와 천연가스 등을 에너지 원으로 사용하고 있다. 하지만 이러한 화석연료는 지역적 분포가 한정되어 있고 한번 사용하면 고갈되는 자원으로 재생이 불가능하며 특히 석유의 경우, 전 세계적으로 에너지 수요가 급증하고 있기 때문에 새로운 에너지가 발견되지 않는다면 공급이 수요를 따라가지 못하는 현실이 될 것이다 [1]. 최근 화석연료의 사용으로 인해 온실가스 발생과 지구 온난화 등의 환경 문제가 야기되는 상황에서 미래의 에너지원으로 태양광, 지열, 풍력, 조력 등의 재생 가능한 대체 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 상기 자원은 풍부하고 재생이 가능하며 오염물질이 배출되지 않지만, 단속적으로만 이용할 수 있고 대부분 소비 중심지에서 떨어진 곳에서 생산되며 얻어진 형태 그대로 연료로 이용 되는 것이 아닌 매개체가 필요하다는 점에서 화석연료 만큼 편리하게 사용되기 어려운 것이 아직까지의 현실이다.

이러한 에너지 매개체로써 전기를 이용한다. 전기는 사용이 편리하고 효율이 좋을 뿐만 아니라 에너지원으로써 다양한 용도로 사용이 가능하다. 하지만 태양광, 수력이나 풍력으로 전기를 발전시킬 경우, 발전량이 제한되어 있고 소비 중심지와 떨어져 있어 장거리 수송과 저장에 어려운 점이 있기 때문에 전기만이 에너지 매개체라고 보기에는 어려운 점들이 있다.

또 다른 에너지 매개체로 수소가 있다. 수소는 1) 태양 에너지로부터 직접 생산이 가능하며, 2) 풍부하게 얻을 수 있는 물이 수소 생산의 원료가 될 수 있고, 3) 장거리 수송에 적합하고 기체, 액체, 금속 수소화물의 형태로 저장이 가능하며, 4) 다른 연료보다 다양하고 효율적인 방법으로 에너지 전

환이 가능하고 5) 화석연료와 같은 오염물질이 발생하지 않으며 온실효과를 초래하는 CO₂를 발생시키지 않기 때문에 수소를 자원화한 수소에너지가 향후 에너지원으로 주목받고 있다 [2, 3].

수소에너지는 환경오염 및 자원고갈 대비 등 에너지 문제 해결의 실용가능성 있는 유력한 대안으로 인식되어, 세계적으로 각국이 국가적 차원의 수소에너지 연구계획을 시작하였다. 대규모 실용화를 목표로 1980년대 중반 독일에서 시작된 수소기술 개발계획은 이후 미국은 1990년, 일본은 1993년을 기점으로 본격적인 계획 수립에 착수하여 각각 대규모 수소기술 개발프로그램을 시작하였고, 아이슬란드는 세계 최초로 수소에너지 경제권의 창조를 목적으로 국가프로젝트를 시작하였다. 우리나라는 1988년부터 시작된 대체에너지 기술개발사업에 따라 1992년부터 수소에너지 분야의 연구개발이 지원되면서, 대학에서의 기초연구수준에서 가시적 성과를 기대할 수 있는 분야의 대형화 사업으로 변환되고 있는 추세에 있다 [4].

수소 에너지 기술 중의 하나로 수소 제조기술이 있으며, 수소를 제조하는 방법으로는 대체에너지를 이용한 전기분해법, 열분해법과 광분해법 등이 있다. 이론적으로는 대체에너지를 통하여 수소를 제조하는 방법이 환경과 이용적 측면에서 가장 이상적인 방법이나, 현재로서는 경제적으로 수소를 생산할 수 있는 기술이 충분히 개발되지 않았기 때문에 화석연료로부터 수소를 제조하여 사용하고 있다. 화석연료를 이용하여 수소를 제조하는 방법으로는 수증기 개질법, 부분적 산화법 및 열분해법 등이 이용되며, 그 중에서도 수증기 개질법이 수소를 제조하는데 비교적 효율적, 경제적으로 이용되고 있다. 이 경우 생성되는 혼합 가스에는 수소 이외에 불순물을 함유하고 있기 때문에 이 불순물들을 제거하는 방법으로 심냉법, 흡착법, 팔라듐(Pd) 합금 분리막에 의한 정제법이 있으며, 그 중에서도 고온·고압인 수소 함유 혼합가스로부터 수소를 정제하는데 주로 팔라듐 합금을 이용한 방법이 사용되고 있다 [5]. 순수한 팔라듐 금속 분리막은 수소 압력과 온도에 따라

다량의 수소를 흡수할 수 있지만, 팔라듐은 매우 고가인데다가 고온에서의 불안정과 수소화물을 형성하면서 생기는 피독에 의한 취성 등의 문제점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위하여 팔라듐 금속 분리막의 경우, 팔라듐의 함량을 줄이고 다른 금속(Ag, Cu)등과 합금 제조되어 이용하거나, Ni, Nb 등의 저가 원소로부터 제조 가능한 비정질 합금 재료를 이용하는 등의 실험이 진행 중에 있다.

세라믹 재료는 조성과 특징에 따라 절연체, 유전체, 압전체, 반도체 세라믹, 세라믹 자성체 및 초전도체 등으로 사용되며, 고순도 세라믹의 경우 생체재료로 사용되어 인공관절 및 인공심장 판막 등으로 사용된다. 세라믹 재료 중 Al_2O_3 는 졸-겔법, 수열합성법과 화학적 기상 증착 (Chemical vapor deposition) 등의 여러 가지 방법으로 합성이 가능하며, 고온에서 안정하며 비표면적이 비교적 크고 녹는점이 높기 때문에 IC 기판 재료와 각종 기계, 구조용 부품, 절삭공구, 자동차 스파크 플러그 등으로 사용되며 최근 응용의 한 분야로 분리막으로도 이용되고 있다. 하지만 세라믹 재료로 분리막을 제조할 경우, 팔라듐보다는 고온에서 안정하다는 장점이 있지만 잘 깨어지는 취성에서의 문제와 금속 분리막을 이용하는 경우보다 낮은 투과 선택도를 갖는다는 단점이 있다. 세라믹 분리막의 단점들을 보완하기 위하여 고온에서 안정한 성질을 바탕으로 합금의 지지체로써 사용되거나, 다공성 세라믹을 분리막 형태로 제작하여 팔라듐과 같이 수소 해리 반응 거동을 하면서 저가인 금속들을 코팅하는 방법으로 이용되고 있다 [6-8].

최근에는 금속과 세라믹스의 합성이라는 뜻으로 ‘서멧(Cermet)’이라는 재료가 관심을 받고 있다. Cermet은 ceramic과 metal의 앞의 글자를 연결하여 만든 단어로, 녹는점이 비교적 높은 금속 분말과 세라믹 분말을 혼합하여 프레스로 굳히고, 이것을 금속이 용융되는 온도로 가열하여 확산을 일으켜서 소결하여 얻을 수 있다. 세라믹의 특성인 경도, 내열성, 내산화성, 내마모성과 금속의 강인성, 기계적 강도 등을 겸비한 새로운 재료로 금속/세라믹

분리막의 장점을 최대한 이용하면서 단점까지 보완하여 분리막을 제조할 수 있는 방법의 일환으로 응용 범위가 넓을 것으로 기대된다 [9].

두 번째 수소 에너지 기술로 수소 저장기술이 있으며, 여기에는 제조된 수소를 기체 상태로 저장하는 가압가스 저장 시스템, 수소를 액화 시켜 높은 저장 밀도를 유지시키는 액체 수소와 금속을 이용하여 금속 수소화물을 형성하여 저장하는 방법이 있으며, 수소는 일반 연료, 자동차, 비행기, 선박, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 에너지 전달 물질로서 거의 모든 분야에 이용 가능하기 때문에 응용 범위 또한 넓다.

반면, 수소의 제조와 저장에 앞서 안전성의 확보도 중요한 문제로 대두되고 있다. 수소는 메탄, 프로판과 비교하여 발화에너지가 작고, 폭발 한계가 넓으며 연소 속도가 빠른 수소의 성질로 인해 위험시되고 있다. 하지만 수소는 비중이 매우 가벼운 기체이기 때문에 가스가 누출되더라도 공기 중으로 확산이 쉽게 일어나며, 공기 중에서의 자연발화온도가 다른 가스들에 비해 높고 인화범위가 크다 (Table 1). 이는 천연가스보다 누설양이 2배는 되어야 폭발한다는 것을 보여준다. 수소 또한 가연성 기체라는 점에서 위험성에 논란이 있는 것은 당연한 일이지만 기존 연료와 같이, 수소의 특성에 고려된 안전수칙, 장비, 표준화 등을 갖춰 안전도를 확보해야 할 것이다 [10, 11].

본 연구에서는 세라믹 재료 중 경도, 내식성, 고온안정성, 비표면적이 비교적 우수한 Al_2O_3 와, Al_2O_3 를 바탕으로 수소생산을 위한 메탄올 개질반응 뿐만 아니라 부분산화반응에 좋은 촉매 활성을 나타내는 CuO과 아연 산화물을 첨가한 복합 세라믹 분말을 합성하여 분리막을 제조하였다. 또한 세라믹 재료의 취성을 보완하고 수소 투과의 증가를 위하여 연성을 가지는 금속기(Ni, Co)를 첨가하여 분리막의 기계적 강도를 증가시켰다. 재료 합성 방법으로는 저온에서의 합성이 용이하고 순도를 높일 수 있는 졸-겔법을 선택하였고, 전구체로는 Aluminum isopropoxide, Copper(II) nitrate hydrate,

Zinc(II) nitrate hexahydrate와 용매로는 일차 증류수를 선택하여 산 촉매 하에서 합성하였다. 분리막을 제조하기 전, 기계적 합금화 공정(mechanical alloying, MA)을 거쳐 분말들을 혼합하였고, 분리막은 열간 압축 성형 (hot press sintering, HPS) 공정으로 제조하였다. 합성한 분말과 제조된 복합 분리막의 특성을 분석하고 분리막을 이용한 수소 투과 실험을 통하여 투과기구를 해석하였고, 투과속도에 영향을 미치는 인자를 알아보고자 하였다.

Table 1. Properties of various fuel gas.

	착화에너지 (10^{-5} J)	연소속도 (cm/s)	자연발화온도 ($^{\circ}$ C)	인화범위 (%)
수소	2	291	585	13-59
메탄	33	37	537	6.3-14
프로판	30	43	450	2.2-9.5

II. 이론적 배경

1. 분리막의 종류와 확산기구

(1) 주요 분리막

분리막은 두 상 사이에 위치하여 특정 물질을 선택적으로 이동시키는 역할을 한다. 분리막을 이용한 기체 분리 공정은 특별히 다른 물질을 첨가하지 않고 낮은 온도에서도 혼합물질을 분리하는데 용이하며, 다른 공정에 비해 에너지 소비가 적고 친환경 공정이라는 장점을 가지고 있다. 분리막의 소재로는 크게 유기 고분자와 산화물·세라믹·금속과 같은 무기 재료가 있으며 이들 소재를 이용하여 기체 분리막에 도입한다 [12, 13].

① 고분자 분리막

고분자 분리막을 이용한 기체 투과는 막을 구성하고 있는 고분자 사슬의 분자간 간격 및 열운동에 의하여 생성된 자유부피를 통하여 이루어진다. 기체 분자의 이동경로가 되는 자유부피의 생성 확률은 막을 구성하는 고분자 자체의 물성 및 기체와 고분자의 상호작용에 따라 결정된다. 실용적으로 고분자 분리막을 이용하기 위해서는 고분자 재료가 기체에 대한 선택성이 높고 투과성이 커야하며 기계적 강도, 화학적 안정성, 내열성이 높아야 하며, 이와 관련하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 기체 분리막을 위한 고분자 재료로는 polysulfone과 polycarbonate, silicone polymer, polyvinyls, polyacetylenes, polyimides 그룹 등이 있으며, 각각의 기능 고리의 치환기를 변화시키면서 투과계수와 선택성에 대한 연구를 진행한다. 하지만 고분자 분리막의 경우, 화학성분을 포함하고 있는 기체 분리에서는 분리막을 내화학성으로 만들거나 분리막 공정 전에 기체의 화학성분을 제거해야 하며, 높

은 온도에서는 쉽게 파괴되기 때문에 100 ℃ 이하로 냉각시켜 사용해야 하는 단점이 있다.

② 무기 분리막

무기 분리막은 소재에 따라 세라믹과 금속 재료가 막의 제조에 사용됨으로써 세라믹 분리막과 금속 분리막으로 구분된다. 금속 분리막을 이용한 수소기체 분리의 경우, 수소기체의 해리에 용이한 팔라듐, 백금과 같은 금속으로 분리막을 제조하여 이용하거나, 다른 저가 금속과 합금을 제조하여 분리막으로 이용한다. 하지만 팔라듐과 백금은 매우 고가의 금속이므로 경제적 측면에서 비효율적이고, 고온에서의 열적 안정성이 떨어지며 수소화물이 생성됨으로써 내구성이 떨어진다는 단점이 있다.

반면, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 타이타니아 같은 세라믹막은 다음과 같은 장점을 가지면서 실용화를 위한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

1) 열적 안정성

고온에서도 막의 미세구조가 변하지 않고 열 충격 저항성이 크다. 그러므로 고온 촉매 반응이나 석탄-기화 공정에서 수소와 같은 생성가스의 분리포집, 연소가스의 정화 등에 이용된다. 유기 고분자 막의 사용온도인 100 ~ 300 ℃에 비하여 훨씬 높은 1000 ℃ 내외 정도 하에 적용 가능하다.

2) 화학적 안정성

유기용매나 산/알칼리 용액에 장시간 노출시켜도 막이 침식되거나 부식되지 않으며, 오염된 막을 세척 사용하여 재생 시킬 수 있기 때문에 막의 수명을 연장 시킬 수도 있다.

3) 기계적 안정성

무기 분리막은 높은 조업압력 하에서도 기계적 강도가 커서 막의 미세구조가 변형 또는 파괴되지 않기 때문에 비교적 일정한 투과율과 분리효율을 유지시킬 수 있다.

한편, 무기 분리막은 구조에 따라 다공성 분리막과 치밀질 분리막으로 나눌 수 있다. 다공성 분리막은 기계적 강도 유지를 위해 금속이나 세라믹 담체위에 올려서 사용하며, 지지체는 가능한 한 물질전달 방해가 작아야 한다. 다공성 분리막은 기공 크기에 따라 마이크로 (< 2 nm), 메조 (2 ~ 50 nm) 그리고 매크로 (> 50 nm)로 나눌 수 있다. 분리막 표면을 개질하는 것이 가장 일반화 된 분리막 효율 증진 방법이며 평균 기공 크기 조절과 투과되는 가스와 분리막 간의 결합을 증진시키는 물질을 첨가하는 방법으로도 분리막 효율을 증진시킬 수 있다. 기공이 없는 치밀질 분리막은 팔라듐이나 팔라듐 합금과 같은 금속의 얇은 층으로 구성되어 있다. 이러한 분리막은 수소나 산소의 분리에 효과적이며 용해 확산 방법을 따른다.

(2) 분리막의 확산기구

분리막을 통한 기체투과는 막의 구조에 따라 다르며, 이들은 분리막의 기공 크기에 의한 분리(Fig. 2)가 일어날 뿐만 아니라 온도, 압력 그리고 확산 계수 등의 변수에 의해서도 일어난다.

① Knudsen 확산 (Knudsen diffusion)

기체의 평균 자유 경로 (λ)가 막의 기공크기 (r)에 비해 매우 클 때에는 기체 분자들간의 자체충돌은 무시할 수 있을 정도로 작은 반면, 기공 벽면과 기체 분자들 간의 충돌이 지배적이다. 이 경우 기체는 기공벽면과 충돌하면서 이동하게 되는데 이런 흐름을 Knudsen 유동 또는 자유분자 유동 (free molecular flow)이라고 한다. 일반적으로 Knudsen number ($N_{Kn}=\lambda/r$)가 1보다 작을 때에는 액체 유동성이 지배적이고 10 이상일 때에는 Knudsen 유동이 지배적인 반면에 이들 중간 범위에서는 두 가지 흐름이 동시에 작용하여 전이유동 (transition flow)이 일어난다고 할 수 있다. Knudsen 유동에 의한 기체의 평균 분자속도 V [m/s]는 식 (1)과 같이 기체 투과량 M 의 제곱근에 반비례하며 이러한 메카니즘에 의한 기체투과량 F_{Kn} 는 식 (2)와 같다.

$$V = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \text{-----(1)}$$

$$F_{Kn} = \frac{8r(P_1 - P_2)}{3L(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \frac{\epsilon}{\kappa_t} \text{-----(2)}$$

Knudsen 유동에 의한 투과량은 압력차에 대한 원점을 통과하는 직선 형태로 증가하므로 투과량을 압력차 ($P_1 - P_2$)로 나눈 투과율은 가해 준 압력에 무관하게 일정한 값을 갖게 되지만 온도에 대해서는 \sqrt{T} 에 반비례하게 된다. 반면에 분리막의 기공이 크거나 균열이 존재하여 점성유동이 일어날 경우에는 가해준 압력이 클수록 투과율 또한 증가하므로 분리막의 투과율

측정은 막의 균열 존재 유무를 판별하는 기준으로 사용될 수 있다.

$$q_{Kn} = \frac{8r}{3L(2\pi MRT)^2} \frac{\epsilon}{\kappa_t} \text{-----}(3)$$

이성분 혼합기체의 경우 Knudsen 이상분리계수 $\alpha_{Kn(a/b)}$ (Knudsen ideal separation factor)는 다음과 같이 기체분자량 비의 제곱근으로 나타내어 질 수 있으며, 가벼운 기체 분자가 무거운 것에 비해 더 빨리 막을 통과하므로 기체혼합물의 분자량 차이가 클수록 이 메카니즘에 의한 높은 분리효율을 기대할 수 있다.

$$\alpha_{Kn(a/b)} = \sqrt{M_b/M_a} \text{-----}(4)$$

② 분자체분리 (Molecular sieving)

분리 여과막의 기공크기가 분자크기 정도로 작아지게 되면 혼합 되어 있는 분자들 중 기공크기보다 큰 분자는 여과막을 통과하지 못하게 되고 작은 입자는 투과되어 선택 투과현상을 나타내게 된다. 따라서 분자의 크기 차이로 혼합물을 분리할 수 있으며 혼합물에 따라 거의 무한대의 분리효율을 기대할 수 있다. 이러한 분자체분리 메카니즘을 얻을 수 있는 물질로는 미세다공성을 가진 재료들 즉, 제올라이트, 탄소분자체 등을 이야기 할 수 있다.

③ 용해 확산 (Solution diffusion)

용해 확산은 막을 경계로 하여 막 양쪽에 일정한 압력차의 기체로 접해 있을 때, 고압측의 기체가 막 표면에서 해리한 뒤 막을 통해 확산되고, 저압측의 반대쪽 막 표면에서 기체 분자로 탈착되는 과정으로, 다음과 같은 단계로 나눌 수 있다(Fig. 3).

- 1) 고압측 막 표면에서 기체 분자가 흡착 (Absorption)
- 2) 고압측 막 표면으로부터 기체 분자의 용해 (Solution)

- 3) 용해한 기체분자가 막 내부의 자유부피를 통해서 확산 (Diffusion)
- 4) 저압측 막 표면에서의 용해로부터 기체가 이탈 (Release)
- 5) 저압측 막 표면에서 기체 분자로 탈착 (Desorption)

팔라듐과 같은 금속막에서의 수소 투과가 용해 확산 메카니즘으로 적용되며 [5], 금속막에서 수소의 이동 현상은 식 (1)에서 볼 수 있듯이 확산계수와 농도구배로부터 예상할 수 있다.

$$N_H = -D_M \frac{\Delta C_H}{d_M} \text{-----(1)}$$

여기서 N_H 는 수소 원자의 플럭스, D_M 은 금속에서 수소의 확산계수, ΔC_H 는 막을 투과하는 수소 원자의 농도 변화, 그리고 d_M 은 막의 두께를 나타낸다. 만약 용해된 수소 원자가 수소 분자와 함께 빠르게 평형상태에 도달하게 되면 식(2)에서와 같이 C_H 는 Sievert's 열역학 관계로부터 막의 양쪽면에 해당하는 수소의 압력에 관계한다.

$$C_H = K_s \sqrt{P} \text{-----(2)}$$

여기에서 K_s 는 Sievert 상수, P 는 평형상태에서 수소의 부분 압력을 나타내며 제곱근은 각 수소 분자가 두 개의 독립된 원자로 해리됨으로써 유도된 값이다. 위의 두 식을 합쳐 다시 나타내면 Richardsons 식으로 알려져 있는 다음과 같은 식으로 표현되며 대괄호 안의 형태는 수소의 투과계수를 나타낸다.

$$N = - \left[\frac{D_M K_s}{2} \right] \frac{\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}}{d_M} \text{-----(3)}$$

투과 기체의 선택적 투과성(permselectivity)은 분리계수(separation factor)를 의미하며 이는 특정 온도에서 순수한 기체의 투과 계수의 비로 정의할 수 있다.

금속막에서의 수소 용해도와 부분압은 수소의 농도에 영향을 받으므로 단

위 면적당 수소투과 속도는 Fick의 제 1법칙을 이용하여 표현할 수 있다.

$$J_{H_2} = \frac{Q(P_{in}^n - P_{out}^n)}{l} \text{-----(4)}$$

여기에서 J_{H_2} 는 수소 플럭스(hydrogen permeation flux), Q 는 수소 투과 계수(hydrogen permeability), l 은 막의 두께, P_{in} 과 P_{out} 은 각각 막의 상단부와 하단부에서의 압력, n 은 압력 지수 값을 나타낸다. 상수 n 은 일반적으로 0.5인 것으로 알려져 있는데 이것은 기체 투과 과정에서 팔라듐 내부에서의 벌크 확산(bulk diffusion)이 율속 지배단계가 되며, 용해된 수소의 농도는 수소 압력의 제곱근에 비례한다는 Sievert 법칙에 따른다. 즉, 막 내부에서 수소가 원자형태로 존재한다는 것을 의미한다. Hurlbert [14] 등에 의하면 팔라듐 막의 두께가 20 μm 이상인 경우는 수소 투과에 있어 벌크 확산 과정이 율속 지배단계가 된다고 보고하고 있다. 하지만 막의 두께가 감소하여 2 ~ 3 μm 이하의 얇은 막의 경우는 수소 투과 현상에 있어서 수소 플럭스는 수소 압력의 제곱근의 차에 비례하는 것이 아니라 압력 자체의 차에 비례한다고 볼 수 있다. 이 경우에는 막의 두께가 감소함에 따라 압력지수는 거의 1에 가까운 값을 가지며 이는 수소 이동 현상에 있어서 막 표면에서의 화학 흡착과 표면 반응이 중요한 역할을 알려준다 [15]. 용해 확산 메커니즘에 의해서가 아니라 표면 반응 메커니즘에 의한 투과 현상이 두드러진 팔라듐 박막의 물리적 성질은 미세구조에 의한 영향을 많이 받게 된다. 또한 그러한 팔라듐 박막을 투과하는 수소 기체의 이동 현상은 팔라듐 격자를 통해서 투과하기 보다는 grain surface를 통해 투과하게 된다. 팔라듐 박막에서의 grain size가 작을수록 grain boundary 부피 분율이 커짐으로 인해 보다 큰 grain size를 갖는 박막에 비해 수소 기체의 투과도가 크다는 것은 많이 알려진 사실이다. 따라서 팔라듐 박막의 grain들을 nano-size scale로 제조하여 보다 큰 표면적을 가짐으로써 높은 수소 기체 투과도를 가질 것을 기대할 수 있다 [5].

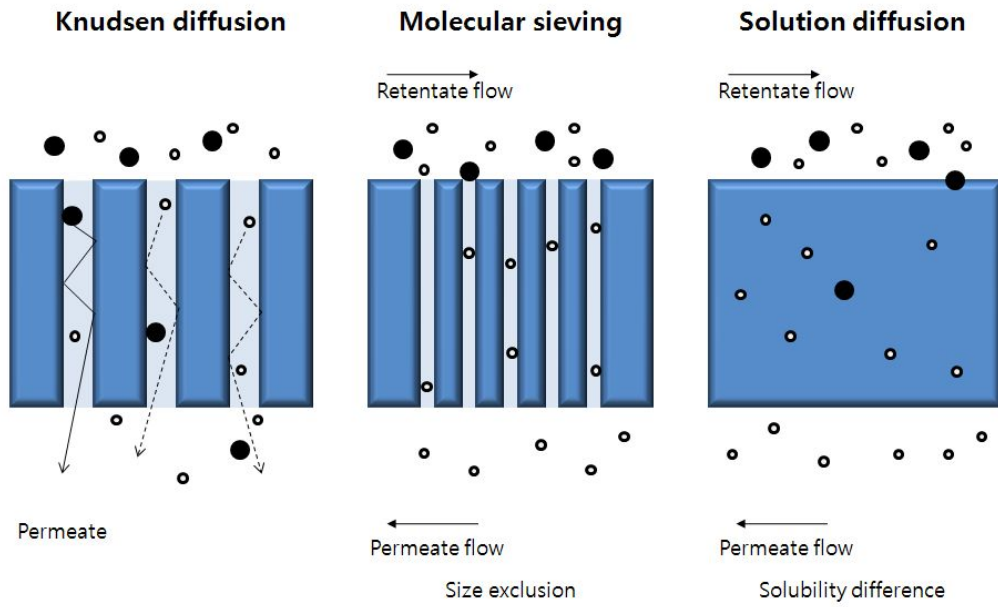


Fig. 1. Separation/diffusion mechanisms of membranes according to pore sizes.

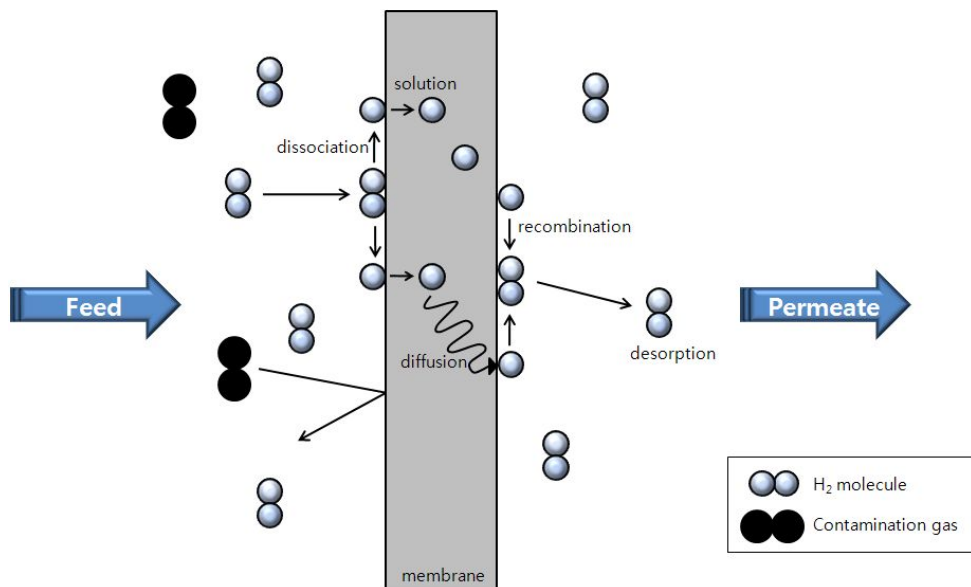


Fig. 2. Solution diffusion mechanism through metal membrane.

2. 알루미나의 특성

순수한 Al_2O_3 는 경도, 내식성, 절연성, 전열성, 내열성과 투과성 등이 우수하며, IC기판, 고압 나트륨 램프용판, 축받침, 도가니, 절삭공구, 연마재, 및 보석 등에 사용된다 [16, 17]. Al_2O_3 는 의학용 재료로서도 우수한 물질이며, 그 특징으로는 전해질 용액 중에서 화학적으로 안정하여 체액과 접촉시켜도 이온으로 용출되지 않으므로 무독성이다. Al_2O_3 의 산소 이온은 물의 수소 이온과 수소 결합이 가능하여 친수성으로 조직과의 친화성이 크다. 내열성이 있어 체내에 넣기 전 쉽게 고온 멸균 소독이 가능하고 기계적 강도가 커서 경조직 대체 재료로 장기간 이용할 수 있다. 내마모성이 있으며 마찰 계수가 작아 인공 관절의 접촉면에도 사용가능하며, 또한 세라믹 물질로서도 넓게 이용된다 [18]. 알루미늄 알콕사이드와 물과의 가수분해 및 중축합반응에 의해 생성된 보헤마이트 입자는 열처리 온도에 따라 $\text{AlO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 그리고 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이를 한다 [19-23]. 상전이는 전구체와 열처리 온도에 강하게 의존하며, 소성에 의한 상전이 과정을 Fig. 1에 나타내었다[24]. 알루미나의 전이 특성은 과거 수십 년 이상 광범위하게 연구 되었으며, 연구는 알루미나의 탈수산화, 변형과정, 표면 결정구조의 결합, 화학적 반응성, 다공성, 비표면적에 관심을 가지고 수행되었다. γ 에서 δ 로의 상전이는 wilson과 Stacey에 따르면 사면체자리 위의 공격자 점들이 무질서하게 분포되어져 나타난다고 하였으며, δ 에서 θ 로의 상전이는 입방최밀충진(cubic close packed) 산소 배열 내에서 Al이 이온의 재배열에 의해서 나타난다고 하였다. 또한 Schaper와 Yokokwa 등에 의하면 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이는 입방최밀충진(γ, δ, θ 상)으로부터 육방최밀충진(α 상)으로의 변화가 산소의 재배열을 필요로 하기 때문이라고 보고하였다 [20, 25, 26-28]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 스피넬(spinel)의 결합 구조로서 다공질체로 얻어지며, 촉매나 촉매 담체 또는 흡착제로 사용된다 [24, 25].

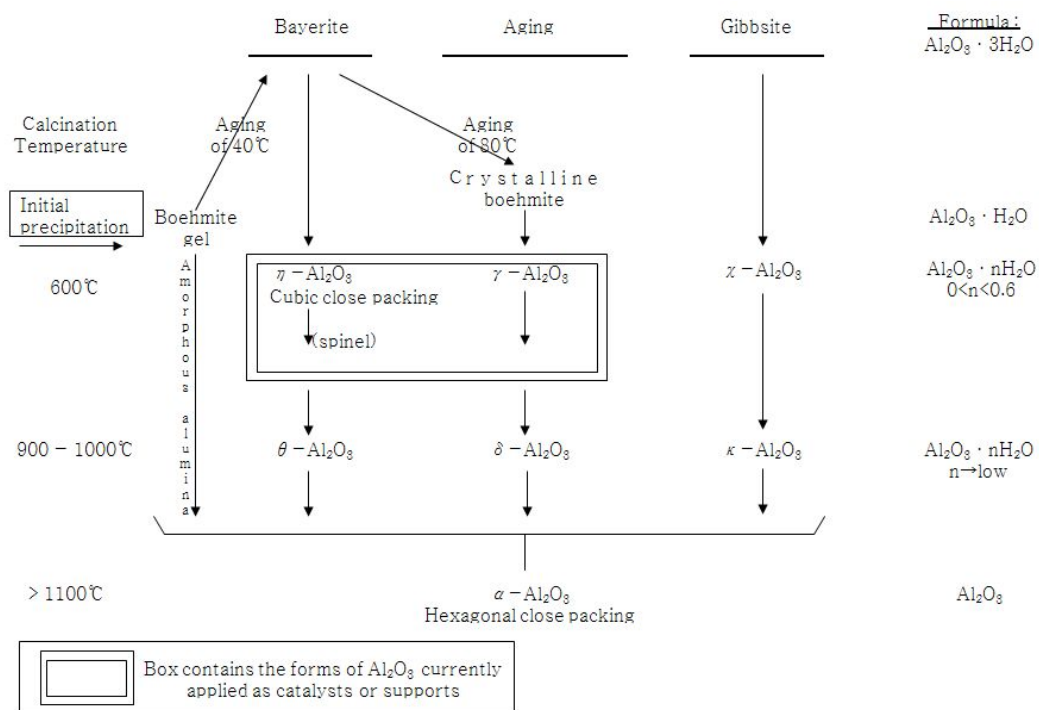


Fig. 3. Schematic representation of formation of various Al₂O₃-hydrate.

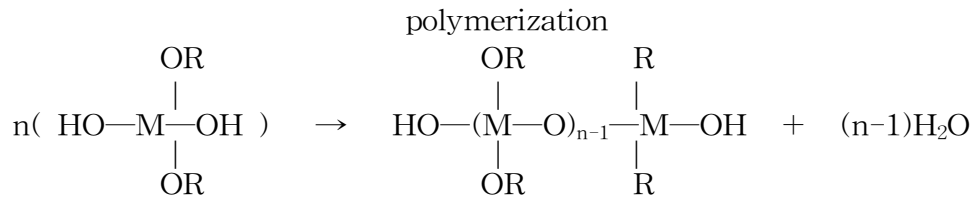
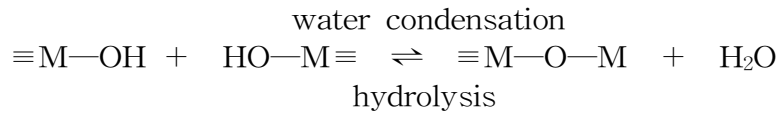
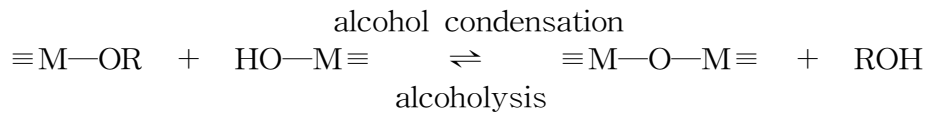
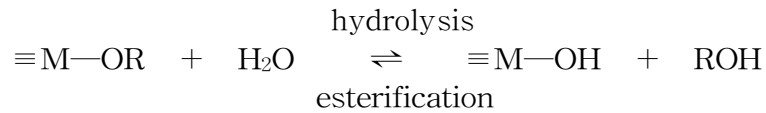
3. 졸-겔 법

졸-겔 법은 유리와 세라믹의 제조에 매우 유용한 방법으로 최근에 과학과 공업기술적인 면에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 특히 졸-겔 박막 코팅은 광학재료, 센서, 보호재료, 초전도성 필름, 반도체 재료 그리고 태양전지 등에 다양하게 사용되고 있고 다성분 혼합계의 제조에도 유용한 방법으로 용액상태의 분자수준에서 여러 성분을 혼합할 수 있다 [29-38].

졸-겔 법을 이용하여 산화물 박막을 제조할 수 있다는 가능성은 1930년대에 제안되었으며, 출발물질로 금속 알콕사이드를 이용하여 가수분해-축합반응을 통해 무기망목구조를 얻는 공정이다. 출발물질인 금속 알콕사이드는 물과 급격히 반응하므로 반응성을 조절해야 하는데 출발물질과 용매의 성질과 양, 가수분해 반응의 조건, 물농도, 촉매, 혼합순서 및 pH 등 여러 가지 물리 화학적 조건이 변수로 작용하게 되므로 가수분해속도를 지연시키기 위해 용매에 희석시켜 사용하거나 pH를 변화시키거나 킬레이트 물질을 첨가한다. 또한 금속 알콕사이드(metal alkoxide)를 원료로 사용하여 졸-겔 공정을 통해 박막을 제조할 경우, 겔이 겔화(gelation)되는 과정에서 만나게 되는 중요한 문제는 파괴, 균열 형성, 잔류 응력, 박막의 불균일, 박막과 기판 계면에서의 반응 등을 들 수 있다. 이와 같은 현상은 용매와 유기첨가제의 적절한 활용으로 용액의 점도, 표면장력, 선구물질(precursor)의 농도 등을 조절하여 극복될 수 있다 [39].

졸-겔 법은 유기 및 무기 금속 화합물로부터 출발하여 용액 중에서 가수분해와 축합반응을 거쳐 금속산화물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸 용액을 만든 후, 연속적인 반응에 의해 균일한 조성의 겔 용액을 만드는 방법이다. 이 겔 용액을 소성처리하거나 기판에 입히면 각각 겔 분말과 박막을 얻을 수 있고, 후속 열처리 과정을 통하여 다양한 구조의 분말과 박막을 얻을 수 있다. 졸-겔 과정은 가수분해, 알코올 축합, 물 축합, 축합반응으로

이루어지는데 이 과정을 도식화하면 다음과 같다 [40].



졸-겔 법의 출발물질로는 가용성의 알콕사이드(alkoxide), 염, 산화물, 수산화물 및 착물 등이 있지만 주로 금속 알콕사이드를 사용한다. 금속 알콕사이드는 쉽게 가수분해 되고 연이어 중합되어 겔을 형성하며, 일반적인 유기용매에 잘 녹고, 입자가 성장할 때 화학 반응속도를 조절할 수 있는 장점이 있다 [41]. 그러나 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빨라 반응속도를 조절해야 하고, 또 가격이 비싼 것이 단점이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도 분포가 균일한 구형의 분말 입자를 합성할 수 있다.

졸-겔 방법은 다음과 같은 장점을 가지고 있다. 첫째, 방법이 간단하면서

도 박막을 균열 없이 대량으로 제조할 수 있기 때문에 화학적, 기계적 표면 처리, 광학소자, 전자기 소자 그리고 촉매 등을 제조하는데 가장 보편적으로 사용되고 있다 [42, 43]. 둘째, 저온 합성이 가능하다. 조건을 선택하면 용융법에 비해 매우 낮은 온도에서 유리를 합성할 수 있으며, 미분말을 이용하여 세라믹스를 제조하는 경우에는 종래의 고상법에 비하여 매우 낮은 온도에서 치밀하게 소결할 수 있다. 셋째, 반응을 용액에서 출발하기 때문에 다 성분계에서 원료가 분자준위, 원자준위에서 혼합되어 균질성이 향상된다. 따라서 유리제조의 경우 용액 전체의 균질성이 증가하며, 다결정 세라믹스 제조에서도 고순도의 균일한 조성을 가질 수 있게 된다. 넷째, 새로운 조성의 재료 합성이 가능하다. 결정화나 분상으로 인하여 종래의 유리 응용범으로는 균질한 유리가 되지 않는 조성을 유리화하는 것이 가능하다. 다섯째, 미립자 세라믹스의 합성이 가능하다. 미립자로 단분산성의 원료를 만드는 것이 가능하기 때문에, 입경이 고른 고성능의 소결체를 만들 수 있다. 여섯째, 생산 효율의 향상을 기대할 수 있다. 기능성 재료의 합성에 사용되고 있는 화학기상 증착법이나 sputtering 등에 비하여 생산효율을 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다 [44-48].

Ⅲ. 실험

1. 시약 및 분석기기

(1) 시약

Al_2O_3 및 ACZ 분말 제조 시, 출발물질로 금속 알콕사이드인 Aluminum isopropoxide 분말을, 용매로는 일차 증류수를 사용하였다. 또한 복합 분리막을 제조하기 위하여 금속 분말을 사용하였다. 실험에 사용한 시약들은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Starting materials for experiments.

Starting materials	Chemical formular	M.W.	Purity(%)	Source
Aluminum isopropoxide	$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$	204.25	98	Aldrich
Copper (II) nitrate hemi(pentahydrate)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	232.59	98	Aldrich
Zinc (II) nitrate hexahydrate	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.47	99	Duksan
Cobalt	Co	58.933	99up	Kojundo
Nickel	Ni	58.69	99.9	Kojundo

(2) 분석기기

* 열특성 분석 :

합성 분말의 조성변화에 의한 시편의 중량 및 열량변화와 상의 전이과정을 분석하기 위하여 TG-DTA(Thermogravimetry-Differential thermal analysis, NETZSCH STA490PC)를 사용하였다. 분석 조건으로는 상온에서부터 1350 °C까지 승온율 1 °C/min으로 공기 중에서 수행하였다.

* 결정구조 분석 :

합성 분말 및 분리막에 대한 결정 구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Bruker D8 Focus)의 detector type은 LynxEye, detectors는 PDS로 CuK α , 40 kV, 40 mA, 주사범위 $2\theta = 10\sim 80^\circ$, scan step은 0.02° 그리고 scan time은 0.2 s의 조건에서 수행하였다.

* 비표면적 분석 :

합성 분말의 표면적 및 기공 크기를 알아보기 위하여 비표면적분석기(Brunauer-Emmett-Teller surface analyzer, BELSORP-mini II)로 측정하였다.

* ^{27}Al MAS-NMR 측정 :

합성 분말의 Al의 배위체를 알아보기 위하여 NMR(Nuclear Magnetic Resonance, Varian NMR System 500MHz, solid state, 자기장: 11.74T)로 Spinning Speed: 9~15kHz에서 측정하였다.

* 입자 및 표면 특성 분석 :

합성 분말과 분리막의 입자형태, 분포, 표면 등을 알아보기 위해서 전계방

사 주사 전자 현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, JEOL-JSM 7500F)으로 가속전압 10 ~ 15 kV에서 측정하였다.

* 수소 투과 특성 :

수소투과도 측정을 위해 자체 제작한 수소 분리막 장치를 사용하였다(Fig. 4). 투과 실험장치는 MFC (Mass Flow Controller), 압력조절장치, 투과셀로 구성되어 있으며, 투과셀은 고온에서 견디기 위한 stainless steel 재질의 0.25 inch tube로 제작되었다. 제조된 복합재료 분리막을 셀에 장착한 뒤 온도 조절을 위해 가열로 안에 설치하고 진공 상태에서 승온 하였다. 시편과 공기 중에 방치한 막의 표면에 존재하는 산화층을 제거하기 위해 1시간동안 수소분 위기에서 활성화 처리를 하였다. 수소분리막의 열충격에 의한 균열을 피하기 위해 승온 속도를 분당 5℃ 이하로 낮게 하여 분리막이 장착된 셀을 가열하였다. GC (Gas chromatography, Acme6000, Younglin)로 수소기체의 투과도를 계산하였다. MFM를 통해 수소의 투과속도를 측정할 수 있다. GC장치에서 수소의 농도는 운반 가스인 질소와 측정성분의 열전도도 차이를 측정할 수 있는 TCD (Thermal Conductivity Detector) 검출기를 사용하여 측정하였다.

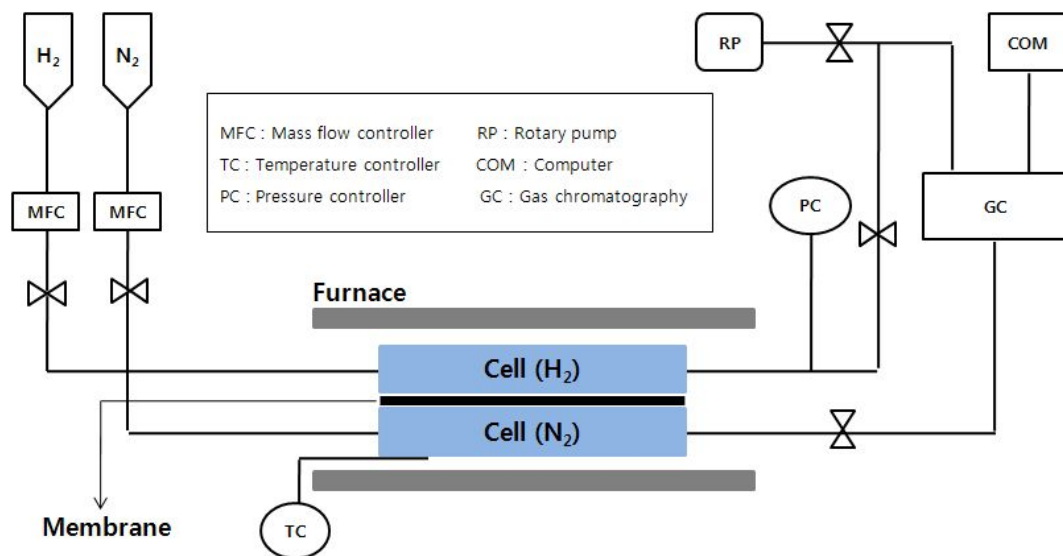


Fig. 4. Schematic of the experimental equipments for hydrogen permeation.

2. 실험방법

2.1 용액 합성 및 분말 제조

2.1.1 Al_2O_3

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 5에 도시하였다.

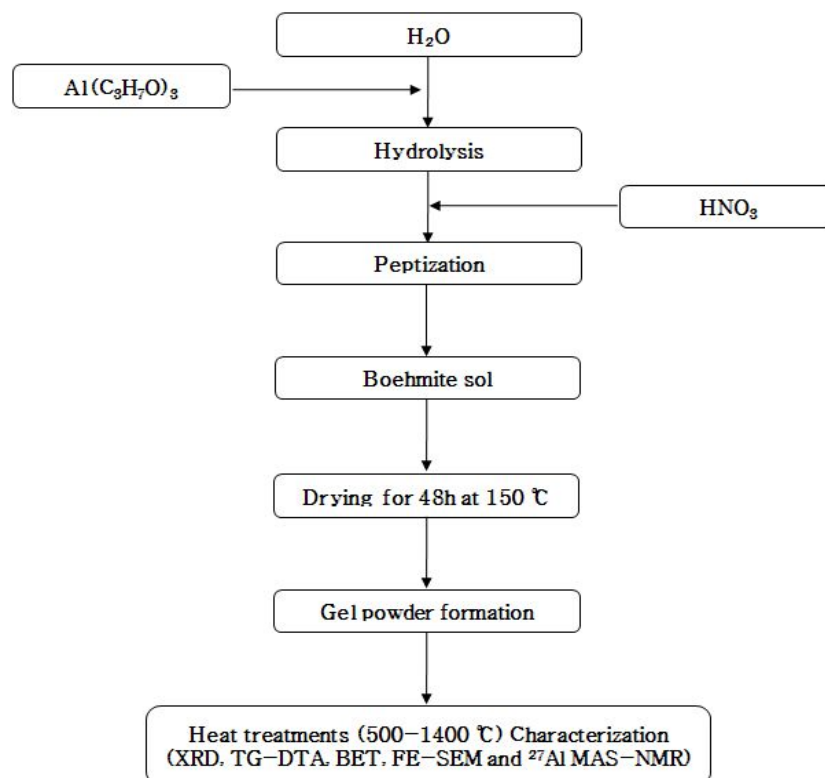


Fig. 5. Flow chart of experimental procedures.

(1) Al₂O₃ 용액 합성

용액을 제조하기 위해서 공기 중에서 aluminum isopropoxide 10.21 g (0.05 mol)를 일차 증류수 45 mL (2.5 mol)에 첨가 하여 80 °C에서 30 분동안 환류 시킨 후 HNO₃ (0.008 mol)을 가하여 산촉매 조건하에서 반응을 진행시켰다. 이 용액을 80 °C에서 10분 동안 교반시킨 후 다시 실온에서 24 시간 교반시켜 불투명한 졸 용액을 얻었다.

(2) Al₂O₃ 분말 합성

안정한 졸 용액을 150 °C drying oven에서 24 시간 동안 건조시켜 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 분쇄한 후 승온 속도 15 °C/min으로 하여 500, 700, 900, 1100, 1200 그리고 1400 °C에서 1 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 열적특성, 분말의 결정상, 표면적, 미세구조를 조사하기 위하여 TG/DTA, XRD, ²⁷Al MAS-NMR, BET 및 FE-SEM 등을 이용하였다.

2.1.2 ACZ

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 6에 도시하였다.

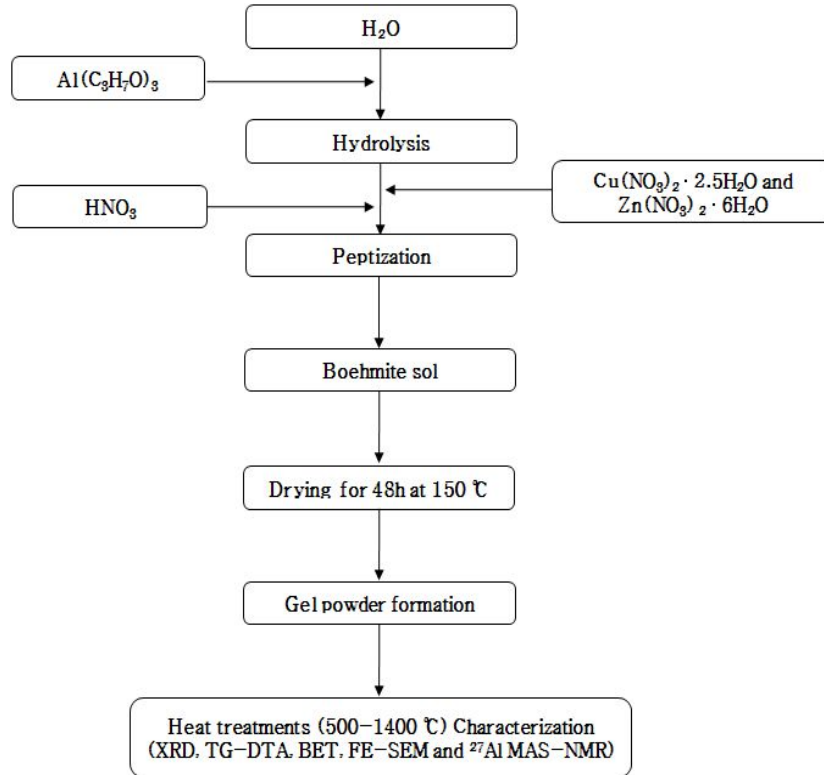


Fig. 6. Flow chart of experimental procedures.

(1) ACZ 용액 합성

용액을 제조하기 위해서 공기 중에서 aluminum isopropoxide 10.21 g (0.05 mol)를 일차 증류수 90 mL (5 mol)에 첨가 하여 80 °C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 copper (II) nitrate hemi(pentahydrate)와 zinc (II) nitrate hexahydrate를 aluminum isopropoxide에 대하여 8 : 1 : 1 의 몰비율로 첨가 한다. 이 용액을 3 시간 동안 교반 시킨 후 HNO₃ (0.008 mol)을 가하여 산촉매 조건하에서 반응을 진행시켰다. 이 용액을 80 °C에서 10분 동안 교반시킨 후 다시 실온에서 24 시간 교반시켜 불투명한 졸 용액을 얻었다.

(2) ACZ 분말 합성

안정한 졸 용액을 150 °C drying oven에서 48 시간 동안 건조시켜 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 분쇄한 후 승온 속도 15 °C/min으로 하여 500, 700, 900, 1100, 1200 그리고 1400 °C에서 1 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 열적특성, 분말의 결정상, 표면적, 미세구조를 조사하기 위하여 TG/DTA, XRD, ²⁷Al MAS-NMR, BET 및 FE-SEM 등을 이용하였다.

2.2 복합 분리막 제조

(1) 분말의 혼합

졸-겔법으로 합성한 Al_2O_3 와 ACZ 및 Co와 Ni에 대한 각각의 분말을 기계적 합금화법으로 혼합하여 복합재료 분말을 제조하였다. 지르코니아 용기와 불을 이용하여 1시간 동안 밀링기를 사용하여 혼합하였고, 혼합비율은 Al_2O_3 에 대하여 무게비 20 wt%로 Co와 Ni 분말을 각각 혼합하였고, ACZ에 대하여 Co 분말을 무게비 20 wt%로 혼합하였다.

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 복합 분리막 제조

혼합한 복합재료 분말을 40 MPa 압력의 양축 프레스를 이용하여 디스크 형의 시료를 준비하였다. 냉간 압축 성형법(cold isotatic pressure, CIP)을 사용하여 약 150 MPa의 압력으로 등압 압축 성형하여 성형 밀도를 높였고, 디스크 형의 복합 분리막을 제조하기 위하여 열간 압축 성형법(hot press sintering, HPS)을 사용하였다. 상온에서부터 1100 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 가열하고 10 MPa의 압력 하에서 2시간 동안 유지시킨 후, 분리막의 결함을 방지하기 위하여 상온으로의 냉각 과정까지 압력을 유지시켰다. 제조된 복합 분리막은 표면의 세라믹 표면연마기를 이용하여 표면 조도를 매끄럽게 하였다.

(2) ACZ/Co 복합 분리막 제조

혼합한 복합재료 분말을 40 MPa 압력의 양축 프레스를 이용하여 디스크 형의 시료를 준비하였다. 냉간 압축 성형법(cold isotatic pressure, CIP)을 사용하여 약 150 MPa의 압력으로 등압 압축 성형하여 성형 밀도를 높였고, 디스크 형의 복합 분리막을 제조하기 위하여 열간 압축 성형법(hot press sintering, HPS)을 사용하였다. 상온에서부터 1400 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 가열하고 15 MPa의 압력 하에서 2시간 동안 유지시킨 후, 분리막의

결함을 방지하기 위하여 상온으로의 냉각 과정까지 압력을 유지시켰다. 제조된 복합 분리막은 표면의 세라믹 표면연마기를 이용하여 표면 조도를 매끄럽게 하였다.

IV . 결과 및 고찰

1. Al₂O₃ 및 ACZ 분말의 특성

1.1 분말의 열적 특성

(1) Al₂O₃

합성하여 얻어진 분말에 대하여 수분/유기물들의 제거와 상전이에 따른 시편의 중량 및 시차 열분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 줄-겔법으로 합성한 Al₂O₃는 열처리 온도에 의하여, 보헤마이트(boehmite) → γ → δ → θ → α -Al₂O₃로 상전이를 하게 되는데, 이러한 상전이는 분말의 열처리 조건에 대하여 무게감소를 동반하기도 한다 [49]. 200 °C 이하로 나타나는 무게변화를 동반한 흡열거동은 건조 후에도 아직 남아있는 분말 내부의 수분과 전구체로부터 발생하는 알코올기의 제거에 의한 것으로 보여진다. 그 이후로 400 °C까지의 무게감소와 500 °C 부근에서의 발열거동은 각각 보헤마이트의 분해와 보헤마이트에서 γ -Al₂O₃로의 상전이 때문에 나타나는 것으로 보이며, γ -Al₂O₃가 800 °C까지 유지되며 나타난다. 900~1100 °C 사이의 매우 약한 발열거동은 γ 에서 δ 로, δ 에서 θ -Al₂O₃로의 상전이에 의한 것이며, 1250 °C 부근의 약한 발열피크는 α -Al₂O₃로의 상전이에 의한 것으로 사료된다.

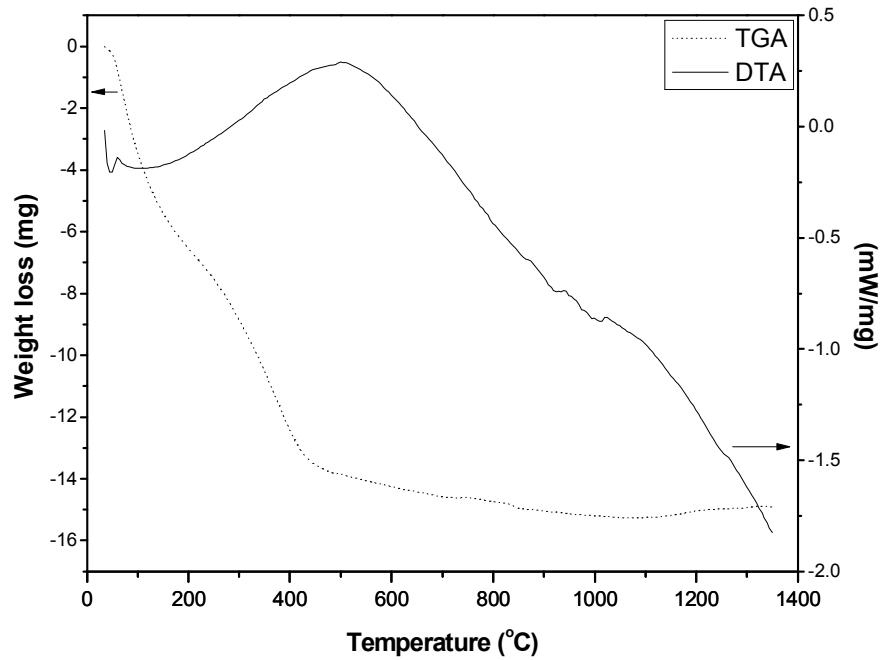


Fig. 7. TG-DTA curves of Al_2O_3 powder derived by the sol-gel process.

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-ZnO}$

합성한 용액을 150 °C drying oven에서 48 시간 동안 건조 시켜 얻어진 ACZ 분말에 대한 시편의 중량 및 시차 열분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 200 °C 이하로 나타나는 무게변화를 동반한 흡열거동은 건조 후에도 남아있는 분말 내부의 수분의 증발과 전구체로부터 발생하는 알코올기 그리고 구리와 아연 질산화물을 첨가하여 생성된 질산염 이 제거되기 때문에 생긴다. 그 이후로 400 °C까지의 무게감소는 보헤마이트의 분해 및 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이, 그리고 구리 산화물(CuO)의 생성으로 인한 질산염의 분해 때문에 나타난다. 400 °C 이상부터는 별다른 무게 감소가 나타나지 않는 것으로 보아 생성된 보헤마이트 및 구리와 아연 질산화물이 모두 산화물로 전이된 것으로 보인다. DTA는 전체적으로 아치형으로 나타나며, 1350 °C까지 크고 작은 변화 없이 유지된다. Al_2O_3 와 비교했을 때, DTA 결과가 좀 더 넓게 분포됐을 뿐만 아니라 변곡점이 나타나는 온도도 Al_2O_3 는 500 °C인 반면 ACZ는 750 °C로 증가한 것을 확인하였다. 이는 CuO 의 생성 또는 CuO/ZnO 과 Al_2O_3 와의 상호작용으로 인한 새로운 상의 생성으로 인해 이동되는 것으로 보여진다 [50, 51]. 또한 Fig. 7에서 볼 수 있었던 900 °C 이후로 나타나는 Al_2O_3 의 상전이에 대한 열량 변화는 ACZ에서는 나타나지 않았다.

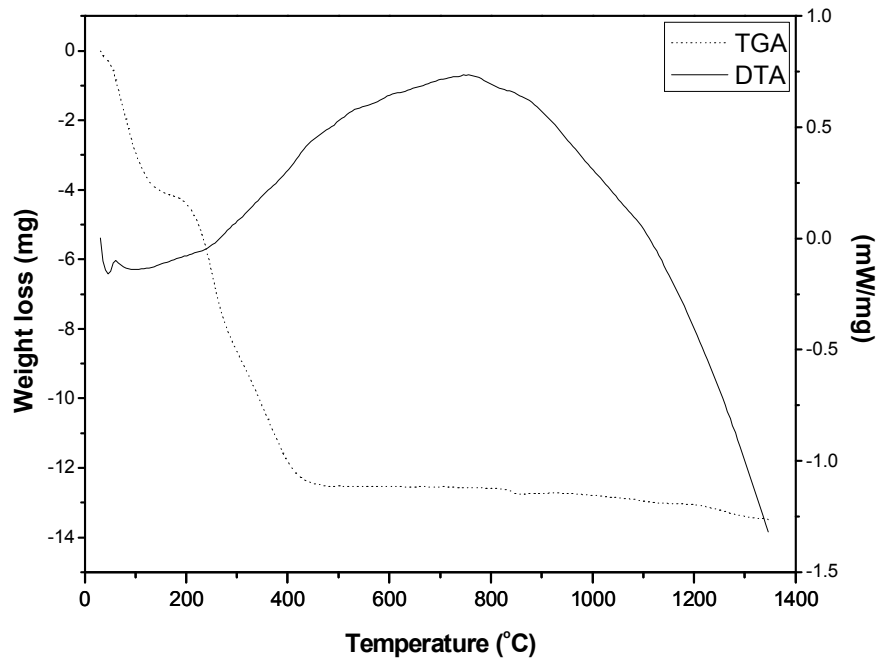


Fig. 8. TG-DTA curves of ACZ powder derived by the sol-gel process.

1.2 X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성

(1) Al_2O_3

합성한 Al_2O_3 분말에 대한 결정 구조를 분석하기 위하여 X-선 회절분석기로 측정하였다. Al_2O_3 는 합성 방법에 따라 다른 수산화물 형태를 가질 수 있으며, 졸-겔법으로 합성할 경우 $\text{AlO}(\text{OH})$ 형태의 알루미늄 수산화물의 보헤마이트가 생성되면서 열처리 온도에 따라 γ , δ , θ 그리고 α 로의 비가역적 상전이(transition)가 일어난다. Fig. 9은 500 ~ 1200 °C에서 각각 1시간동안 열처리 한 분말에 대한 X-선 회절패턴이다. 150 °C에서 건조한 분말은 보헤마이트(b) 상이며, 500 °C에서부터 γ 구조의 피크가 나타난다. γ - Al_2O_3 는 비표면적이 넓고 기계적 강도가 높으며 표면 활성점이 많기 때문에 촉매 담체용 또는 흡착제로 많이 사용되고 있다. 촉매 담체나 흡착제로 사용되는 γ - Al_2O_3 의 입자 표면은 화학 결합이 절단된 곳으로 높은 에너지 상태이며, 활성 표면의 에너지를 낮추는 공정으로서 촉매작용이나 흡착성이 나타나게 된다 [52]. 또한 γ - Al_2O_3 는 스피넬형의 결합 구조로서 많은 양이온 동공을 가지고 있어 불안정한 상태이기 때문에 비정질과 같은 약한 피크를 갖는 회절패턴을 보이게 된다 [16, 19]. δ 와 θ 구조는 γ 구조와 매우 유사하여 구분이 어렵지만, 700 °C에서 900 °C까지는 γ 와 δ 상이 공존하며, 1100 °C 열처리 후에는 δ , θ 상이 공존하는 것으로 보인다. 1200 °C 열처리 후에는 가장 안정한 상태인 α 상이 존재하며, 그 이하의 온도에서와는 다르게 피크의 강도가 매우 강한 것을 볼 수 있다. 이는 Al_2O_3 가 고온에서 소결되면서 다결정체를 형성하는 것을 의미한다.

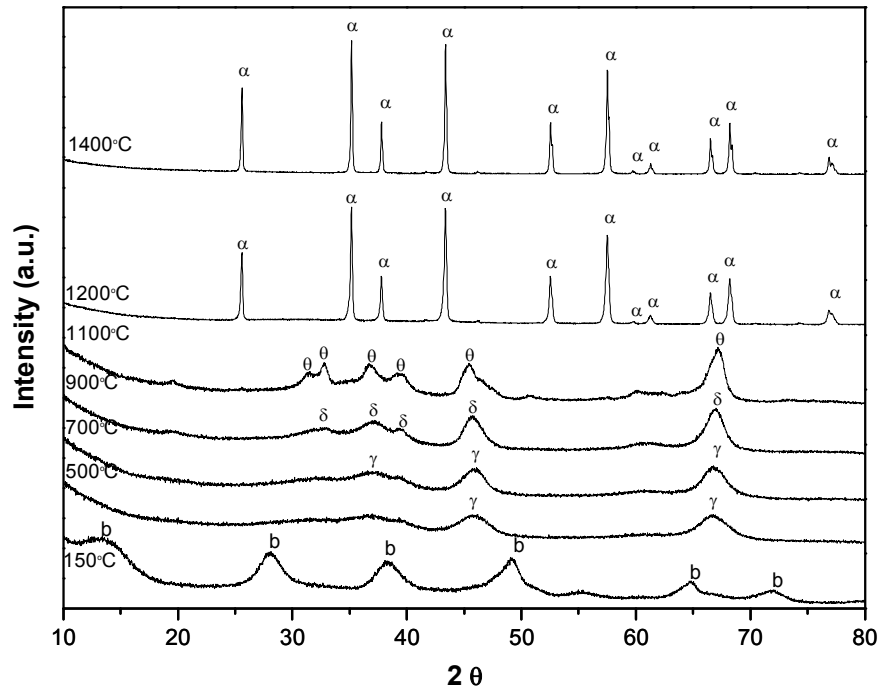


Fig. 9. XRD patterns of the Al₂O₃ powder at various temperatures.

(2) ACZ

Al_2O_3 에 구리/아연 산화물을 첨가하여 복합 산화물을 합성한 후 X-선 회절 분석기로 상변화를 관찰하여 Fig. 10에 나타내었다. 150 °C에서 건조하여 얻은 분말은 보헤마이트(b) 뿐만 아니라 첨가한 질산 구리와 질산 아연에 의한 수산화물로 보이는 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Zn}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_2(\bullet)$ 과 함께 약한 $\text{CuO}(\triangle)$ 피크가 나타났다. 이 CuO 피크는 500 °C에서 좀 더 강해지면서 700 °C까지 유지되었고, CuAl_2O_4 와 ZnAl_2O_4 의 복합 산화물 피크(\blacksquare) 또한 500 °C에서부터 약하게 나타난다. 900 °C까지 소결 온도가 높아질수록 복합 산화물의 피크가 점점 강하게 나타나는 것을 볼 수 있었으나, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 관찰되지 않았다. 스피넬 구조인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 4면체와 8면체 빈자리가 존재하는데, 우선 이 빈자리를 구리와 아연 산화물이 먼저 차지하면서 복합 산화물을 형성하여 피크가 성장한 것이라고 예측되며, 상대적으로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 형성이 늦어지는 것으로 보인다 [53, 54]. 하지만 1100 °C부터는 안정한 상인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 나타나며 고온으로 갈수록 피크의 강도가 강해지면서 결정이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

다음 Fig. 11은 ACZ 분말을 1400 °C에서 각각 공기 중과 진공 중에서 열처리 한 결과이다. X-선 회절패턴에서 볼 수 있듯이 공기 중에서 열처리 한 분말의 경우, 회절 강도의 증가가 보이지만 1200 °C의 결과와 동일한 결정을 갖는 결과를 볼 수 있다. 하지만 진공 중에서 열처리 한 분말의 경우 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 강도가 강해진 반면 CuAl_2O_4 와 ZnAl_2O_4 의 복합 산화물에 대한 강도는 매우 감소하였으며, 환원된 것으로 보이는 Cu 피크(\blacktriangle)가 나타났다. 이는 각각의 금속 양이온에 대하여 전기화학 측면에서 본 반쪽 환원 반응에서의 표준 전극 전위 값을 비교하여 설명할 수 있다 [55]. 이 실험 결과에서 얻을 수 있는 산화물 중 Al_2O_3 는 Table 3에서 볼 수 있듯이 첨가된 다른 금속 산화물과 비교하여 가장 안정하다는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, CuO 은 비교적 가장 불안정한 값을 갖는데, 고온/진공 상태에서 열처리를 할 경

우 알루미늄을 통한 산화물을 안정화 시키면서 구리는 환원 되는 것으로 사
료되며, 안정한 Al_2O_3 이 많이 형성되기 때문에 $CuAl_2O_4$ 및 $ZnAl_2O_4$ 의 형성도
상대적으로 줄어들어 회절 패턴 강도의 감소가 일어난 것으로 보인다.

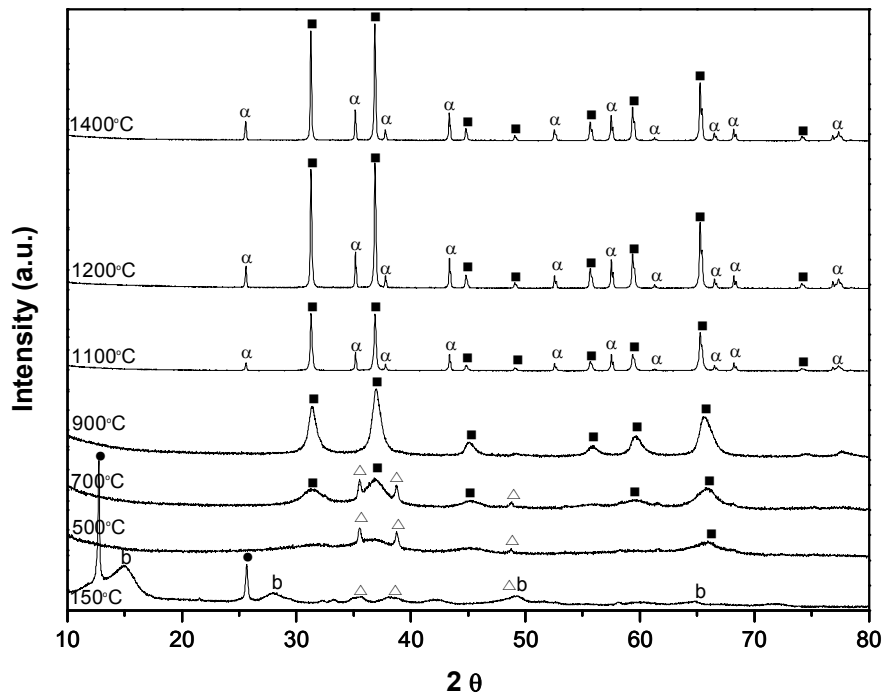


Fig. 10. XRD patterns of the ACZ powder at various temperatures. ((Cu₂(OH)₃(NO₃)₂, Zn₂(OH)₃(NO₃)₂); ●, CuO; Δ, CuAl₂O₄, ZnAl₂O₄; ■)

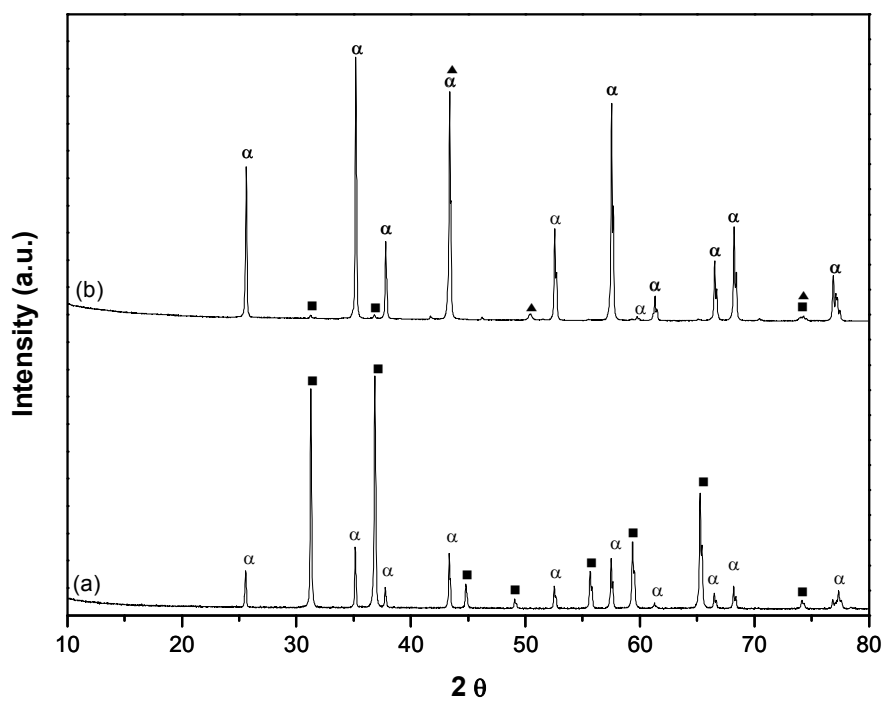


Fig. 11. XRD patterns of the ACZ powders at 1400 °C in air (a) and 1400 °C in vacuum (b). (CuAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 ; ■, Cu; ▲)

Table 3. Standard potential at 298K [55].

Reduction half-reaction	E^\ominus / V
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34

1.3 ^{27}Al MAS-NMR을 통한 분말의 관찰

(1) Al_2O_3

Fig. 12는 Al_2O_3 분말에 대하여 150, 500, 700, 900, 1100, 1200 그리고 1400 °C에서 열처리 한 뒤, Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여 ^{27}Al MAS-NMR로 측정하여 관찰한 결과이다. 이 결과를 XRD 자료와 비교하여 구조를 확인하였고, 기준 물질로는 Kanto chemical 사의 6배위 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 구입하여 외부 기준물질로 사용하였다. 일반적으로 Al-O의 배위의 범위는 $\pm 0\sim 10\text{ppm}$ 은 6배위(*), $\pm 40\sim 80$ 은 4배위(#)로 알려져 있다 [19, 56, 57]. 결과를 살펴보면, 150 °C에서의 음의 영역 ($\sim -5\text{ppm}$) 피크는 XRD와 비교하였을 때 보헤마이트에 의한 Al의 산소 원자 6배위의 것으로 판단되며, 500 °C에서부터 900 °C 까지 열처리한 후에 나타나는 55 ppm 근처에 피크는 Al의 산소 원자 4배위에 의한 것으로 간주된다. 이 피크는 1100 °C 열처리 후에도 약하게 유지되다가 1200 °C에서 사라지는 것으로 보아 XRD와 비교하여 볼 때, 500 ~ 700 °C에서는 γ , 900 °C에서는 δ , 1100 °C에서는 θ 상에 의한 결과라고 판단된다. 1200 °C 열처리 후 나타나는 0 ppm 근처로의 피크 이동은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이를 나타내며 1400 °C 열처리 한 분말의 경우, 보다 뚜렷하게 0 ppm으로 나타나면서 Al에 산소 원자가 6배위로 결합된 구조를 확인할 수 있을 뿐만 아니라 γ , δ 및 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 6배위의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 위한 전이단계의 4배위 구조라는 결과를 확인할 수 있다. 나머지 피크들은 스피닝 사이드 밴드(Spinning Side Band)이다.

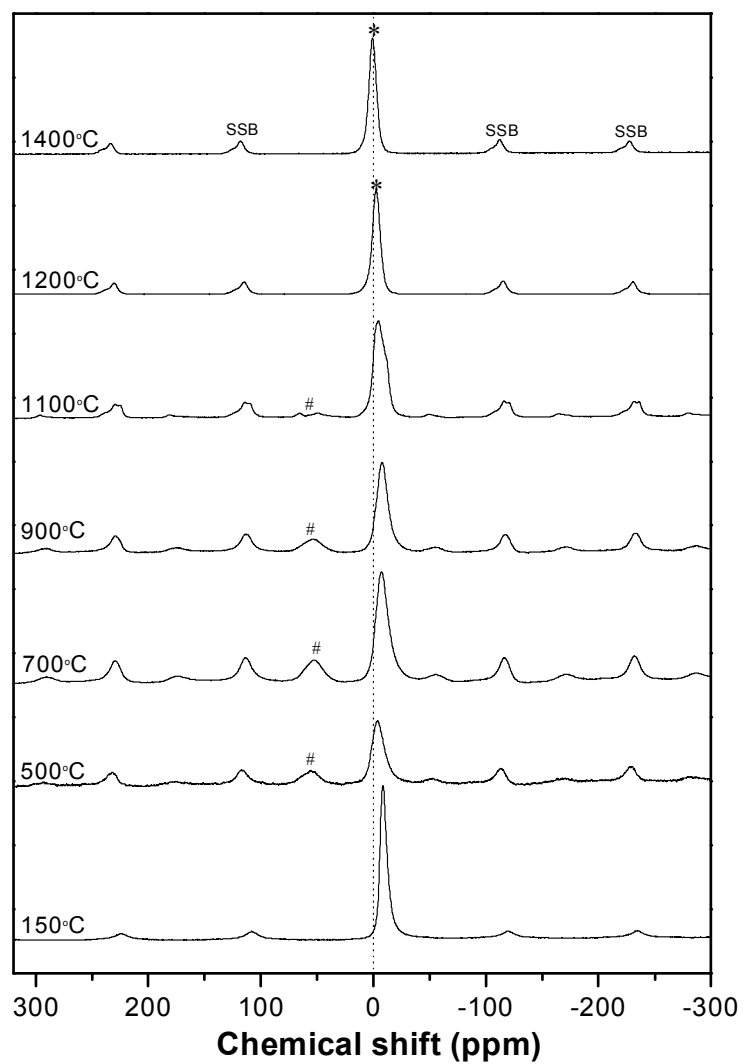


Fig. 12. ^{27}Al MAS NMR spectra of the Al_2O_3 at various temperatures.
 (six-coordination; *, four-coordination; #, SSB; spin side band)

(2) ACZ

다음 Fig. 13는 ACZ에 대한 ^{27}Al MAS-NMR에 대한 결과이며, 이는 Al_2O_3 와 비교하여 비슷하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 500 °C에서 열처리한 분말의 경우, 4배위 범위에서 Al_2O_3 보다 비교적 강하고 넓은 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 XRD 결과에서 볼 수 있듯이, 합성 시 첨가한 금속 첨가물들에 의해 CuO 이 생성되고 이는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 빈자리 중 8면체 빈자리를 채우면서 6배위 구조를 형성하기 때문에, 상대적으로 많이 남아있는 4배위에 대한 결과라고 예상된다. 700 ~ 900 °C까지 4배위에 의한 피크가 Fig. 13의 결과와 비슷하게 나타나며 유지된다. 1100 °C에서는 Fig. 10의 XRD에서 보여지듯이 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 나타나기 시작하기 때문에 0 ppm 부근으로 주피크가 이동된 것을 관찰할 수 있으며, CuAl_2O_4 와 ZnAl_2O_4 와 같은 복합 산화물에 비해 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 회절 패턴 강도가 낮은 것으로 보아 이 온도에서 아직 결정화 되지 않고 잔존하고 있는 γ 나 δ 또는 θ 상 때문에 4배위의 피크가 확인 되는 것으로 보인다. 1200 °C에서는 첨가하지 않은 Al_2O_3 와 비교해 볼 때, 좀 더 0 ppm으로 이동한 강한 피크를 볼 수 있었다. AB_2X_4 와 같은 결정을 갖는 스피넬 구조에서 양이온 A는 4배위, B는 6배위 결정을 하는 것으로 알려져 있다 [58]. 이는 ACZ의 경우, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 6배위 뿐만 아니라 CuAl_2O_4 와 ZnAl_2O_4 와 같은 복합 산화물에서의 Al 또한 6배위 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 따라서 다결정 복합상이 형성되는 1100 °C에서부터 Fig. 12보다 0 ppm에 근접한 피크를 얻을 수 있으며 이 현상은 1400 °C까지 변함없이 유지되는 것을 관찰할 수 있다.

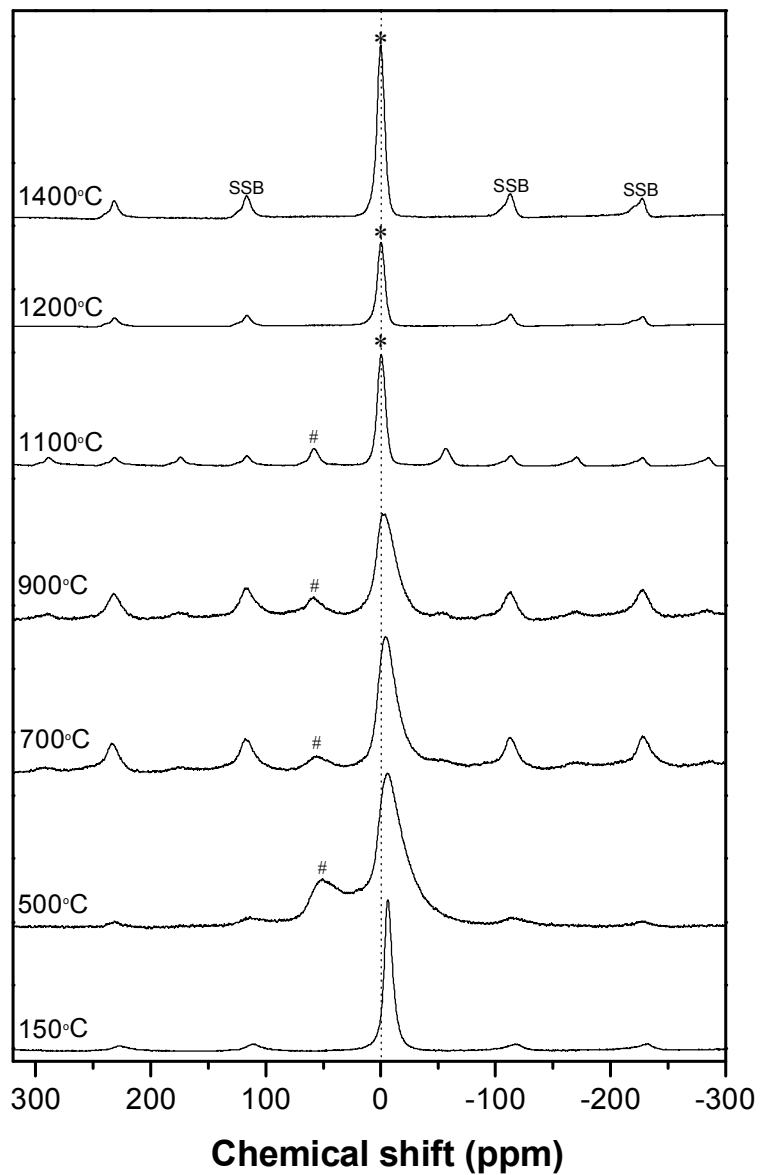


Fig. 13. ^{27}Al MAS NMR spectra of the ACZ at various temperatures.
 (six-coordination; *, four-coordination; #, SSB; spin side band)

1.4 BET를 통한 분말의 관찰

다음 Fig. 14는 Al_2O_3 와 ACZ 분말의 각각의 온도에 대한 비표면적 측정 값에 대한 결과이다. Al_2O_3 의 경우, 700 °C 까지 $100\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ 이상의 비표면적이 유지되었으며 1200 °C와 1400 °C에서는 비표면적 값이 온도 변화에 따라 매우 큰 차이를 보이면서 감소하는 것을 확인하였고, ACZ 시료에서도 비슷한 양상을 보이면서 비표면적이 감소하는 것을 확인하였다. 구리 성분 촉매는 메탄올 개질 반응, 일산화탄소 산화 반응, 수성 가스 이동 반응 및 NO_x , SO_x 와 같은 유해 가스 분해 등과 같은 여러 가지 반응에서 유용하게 사용되기 때문에, 알루미나와 함께 합성하여 복합 산화물을 형성하였을 때 촉매 활성이 좋고 비표면적이 더 커질 것이라고 예상했다. 하지만 Xiaoyuon의 연구에서는 알루미나에 대하여 CuO의 비율이 증가할수록 비표면적이 감소한다고 보고하였다 [59]. 이는 본 연구의 XRD 분석 결과와 마찬가지로, γ - Al_2O_3 의 스피넬 구조에 의한 4면체와 8면체 빈자리에서 CuO가 γ - Al_2O_3 와 결합 상태가 아닌 단순 분산 상태로 존재 할 경우, 750 °C 이하의 소결 온도에서는 8면체 빈자리를 차지한다고 알려져 있다. 따라서 복합 산화물을 합성했을 때 CuO이 안정한 자리를 먼저 차지하면서 고온 소결 시 복합상 결정 구조가 생성되고 이에 따라 분말의 비표면적에 차이를 나타내며 더 낮은 값을 갖는 것이라고 사료된다 [54]. 이처럼 700 °C까지는 두 시료의 비표면적 값의 차이와 함께 소결 온도에 따라 크게 감소하는 성향을 보이지만, 1200 °C와 1400 °C소결에서는 비표면적 값이 거의 같은 값으로 나타났고, 소결 온도에 따른 감소 범위도 매우 미미했다.

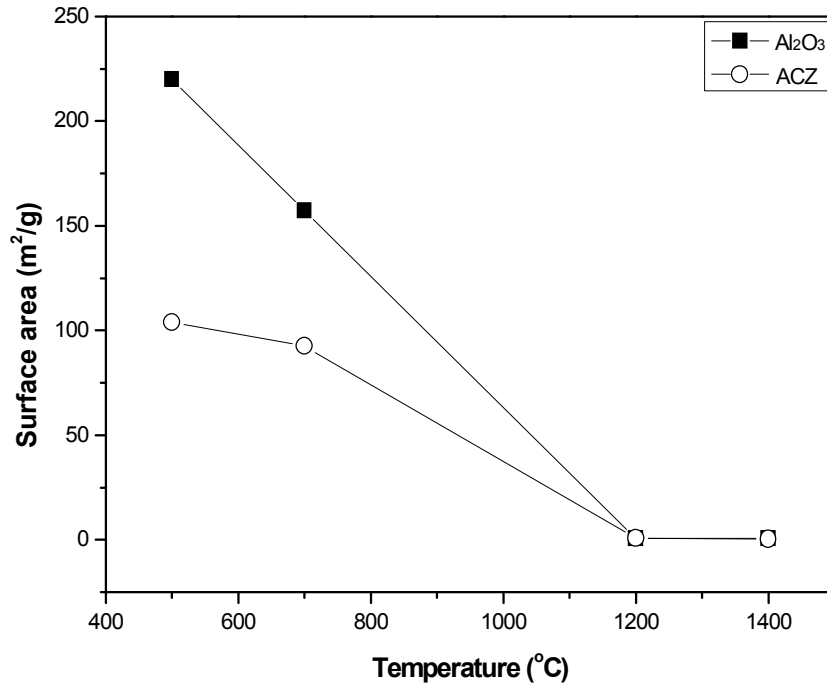


Fig. 14. Surface area of the Al₂O₃ and ACZ powders at various temperatures.

1.5 FE-SEM을 통한 분말의 미세구조 관찰

분말의 미세구조를 알아보기 위하여 각각의 분말을 500, 700, 1200 그리고 1400 °C에서 열처리하여 Fig. 15와 16에 FE-SEM 결과를 나타내었다. Al_2O_3 의 500 °C와 700 °C 분말에서는 명확하게 구별되지는 않지만 수 나노의 매우 작은 입자들이 각각의 경계를 가지면서 조밀하게 뭉쳐져 있는 모습을 볼 수 있었다. 1200 °C에서는 고온에서의 열처리 효과로 인해 입자들이 서로 회합하여 뭉쳐진 것처럼 보이며, 입자간의 경계가 모호해지고 크기도 마이크로 단위로 성장한 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 1400 °C에서 더 두드러지게 나타나며, 입자의 경계마저 모호해 지는 것을 볼 수 있다.

한편 ACZ의 경우, 500 °C와 700 °C의 분말들은 Al_2O_3 와 비슷한 형상으로 작은 입자들이 분포한 것을 관찰할 수 있었다. 1200 °C의 경우도 열처리로 인한 입자의 크기 성장을 관찰할 수 있었다. 하지만 Al_2O_3 와는 다르게 입자들의 경계가 유지되는 것과 더불어 300 nm 내외의 범위로 입자의 크기가 성장한 것을 볼 수 있었는데, 이는 CuAl_2O_4 와 ZnAl_2O_4 와 같은 복합 산화물이 생성됨으로써 생기는 현상으로 보이며, 1400 °C에서까지 입자간의 경계가 유지되는 것을 확인하였으며, 입자 크기는 300nm ~ 1 μm 범위까지 성장하였다.

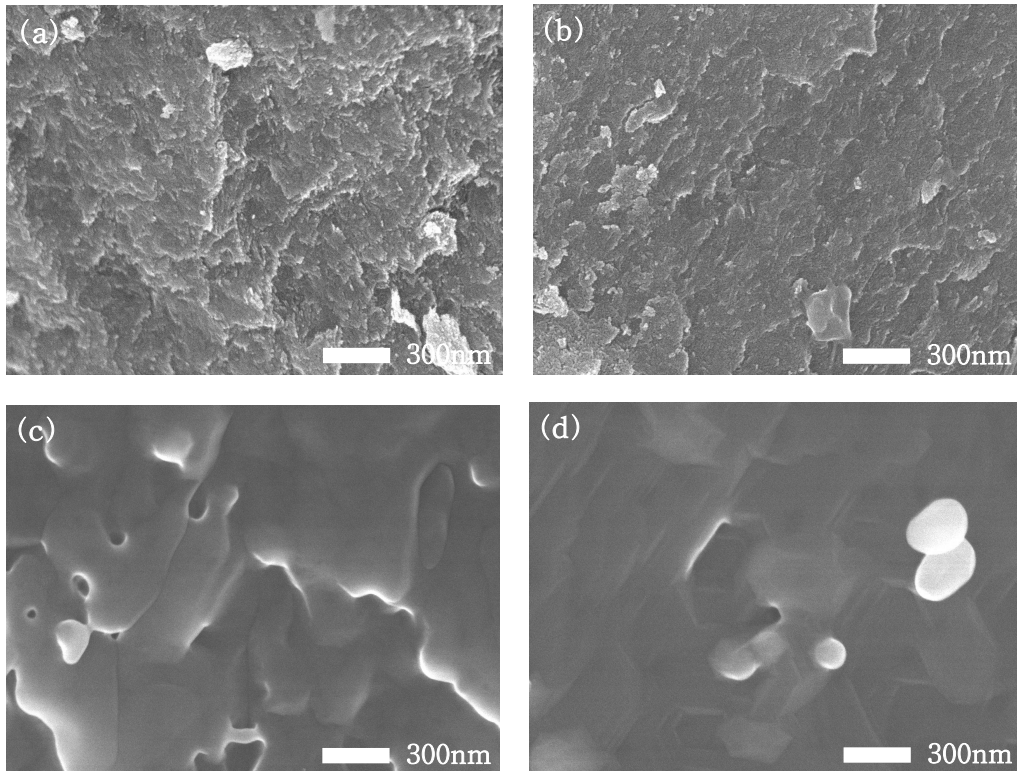


Fig. 15. FE-SEM micrographs of the Al₂O₃ powders heat-treated at 500 °C (a), 700 °C (b), 1200 °C (c) and 1400 °C (d).

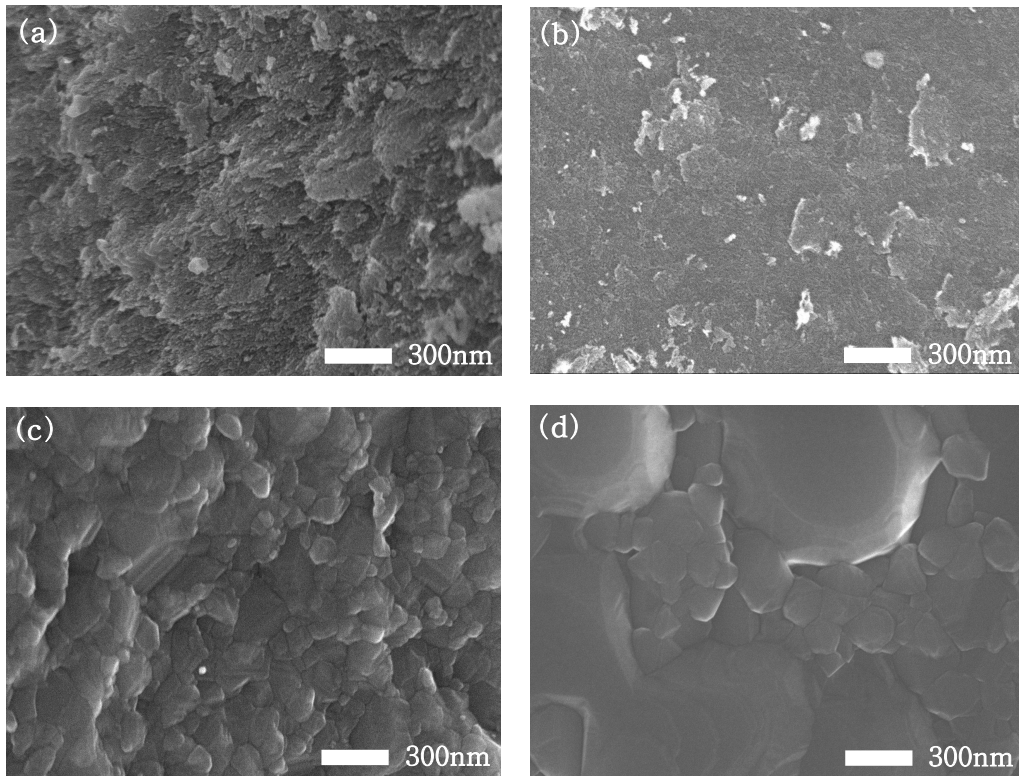


Fig. 16. FE-SEM micrographs of the ACZ powders heat-treated at 500 °C (a), 700 °C (b), 1200 °C (c) and 1400 °C (d).

2. 복합 분리막의 특성

2.1 X-선 회절 분광학에 의한 특성

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 과 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 복합 분말 및 분리막

Fig. 17는 분리막을 제조하기 전, 기계적 합금화 공정을 거친 Al_2O_3 와 $\text{Co}(\nabla)$ 그리고 $\text{Ni}(\blacktriangledown)$ 혼합분말에 대한 각각의 회절 패턴이다. 두 회절 패턴 모두에서 공통적으로 나타나는 현상은 순수한 Al_2O_3 의 결과와 비교하여 강도가 더욱 약해진 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 나타난다는 것인데, 이는 두 가지로 설명할 수 있다. 첫 번째는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 분말의 경우, Ni의 피크가 매우 강하게 나타나기 때문에 상대적으로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 약하게 나타날 수 있다는 점이다. 두 번째는 기계적 합금화 공정에서 각각 입자의 크기가 다른 분말들을 밀링 방법으로 혼합함으로써 생길 수 있는 입자 크기 감소에서 오는 회절 패턴 강도의 감소이다.

한편, Fig. 18에서 보여지는 분리막에 대한 회절 패턴 결과에서는 다른 양상을 확인할 수 있다. 혼합 분리막은 열간 압축 성형법을 통하여 제조된다. 제조된 분리막은 고온/고압 분위기에서의 소결로 인해 Co와 Ni의 경우 회절 강도가 매우 강해진 것을 확인할 수 있었다. 또한 Al_2O_3 의 경우, 온도에 따른 상전이가 일어나게 되는데, 상전이 양상은 순수한 Al_2O_3 의 경향과 동일하게 일어난다. 비록 1100 °C 온도에서의 소결이었지만 10 MPa에서의 압력에서 진행된 경우로 보아, 다결정체를 형성한 강한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 과 나타난 것을 확인했다. 소결 온도에 따른 Al_2O_3 의 비표면적 측면에서 본다면, α 상 보다는 γ 상이 더 유리한 것을 알 수 있다(Fig. 12). 하지만 분리막 제조 공정에 있어서 γ 상을 유지시키는 온도 범위 내에서 소결하여 분리막을 제조하려 시도하였지만, Fig. 7 결과에서 볼 수 있듯이 온도에 대한 무게감소로 인해 수축 현상이 일어날 뿐만 아니라 금속 분말의 용융점에도 미치지 못하는 온도였기 때문에 분리막의 강도가 유지되지 않고 깨지는 결과가 나타났다. 따라서 고온/고압의 조건에서 소결하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이를 유발하고 금속 분말의 특성을 지니게 한

세라믹/금속 재료 분리막을 제조하였다.

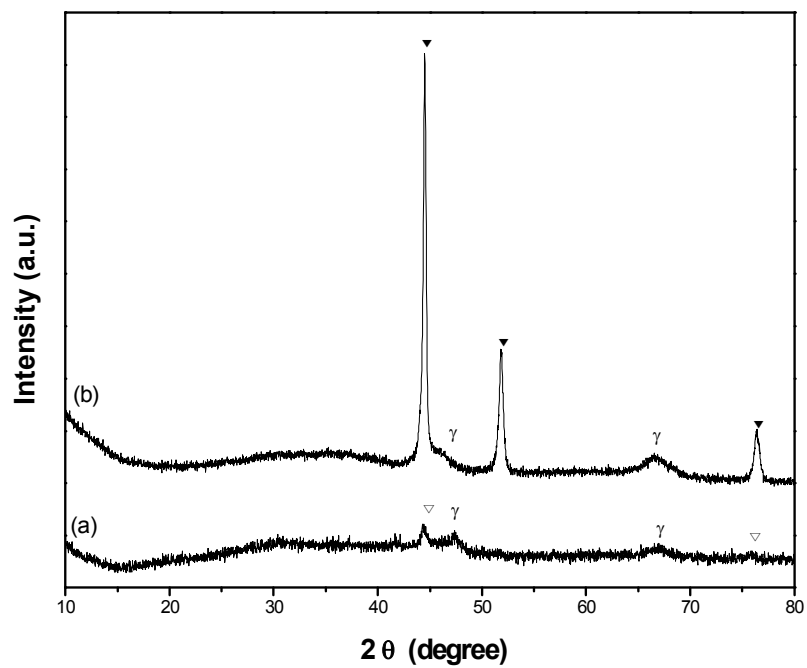


Fig. 17. XRD patterns of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (b) powders following the mechanical alloying process. (Co; ∇ , Ni; \blacktriangledown)

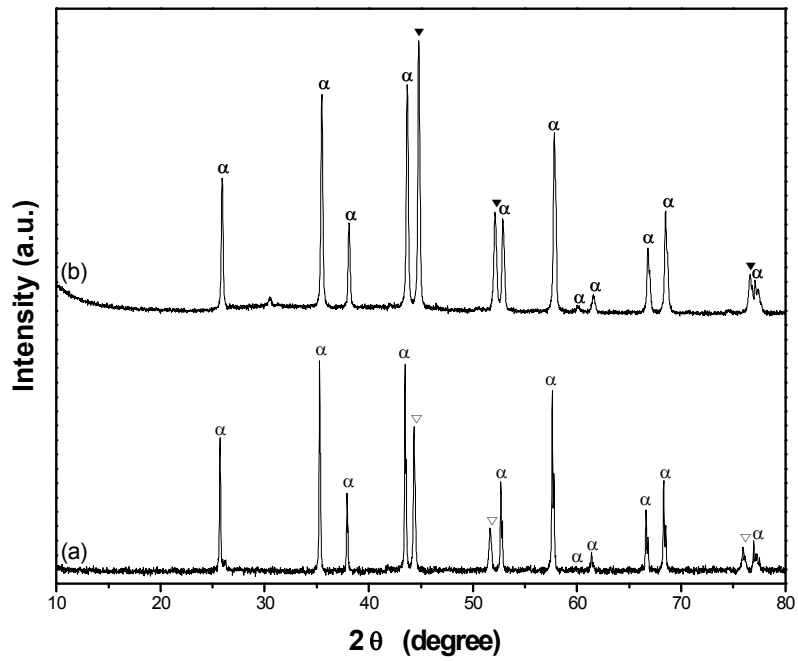


Fig. 18. XRD patterns of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (b) composite membranes. (Co; ∇ , Ni; \blacktriangledown)

(2) ACZ/Co 복합 분말 및 분리막

Fig. 19(a)는 분리막을 제조하기 전에 기계적 합금화 공정을 이용한 ACZ와 Co의 혼합 분말에 대한 회절 패턴이다. ACZ에 해당하는 회절 패턴들은 Fig. 10와 비교하여 같은 온도에서 열처리 한 분말임에도 불구하고 약하고 넓은 패턴 경향을 가지는 것을 볼 수 있다. 이는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 및 Ni 복합 분말에서와 같은 효과라고 할 수 있겠다.

Fig. 19(b)는 ACZ/Co 복합 분리막에 대한 회절 패턴 결과로, 이 역시 Fig. 10의 분말 패턴과 동일한 결정상의 피크들이 관찰되었다. 분리막의 결과에서는 추가적으로, 분리막의 강도와 투과율의 증가를 위해 첨가해 준 Co 회절 패턴이 혼합 분말에 비해 성장한 강도로 나타나며, CuO에서 환원된 것으로 추정되는 Cu 단결정 패턴이 관찰되었다. 이는 ACZ 분말에 대해 진공 열처리 하여 얻은 X-선 회절 패턴의 결과 고찰과 같은 경우라고 설명할 수 있다. 각각의 금속 양이온에 대하여 전기화학 측면에서 본 Table 3의 반쪽 환원 반응에서의 표준 전극 전위 값을 비교하여, 가장 불안정한 CuO은 고온/진공 상태에서 열처리로 인해 Cu가 환원된 것으로 사료된다. 복합 분리막의 회절 패턴 결과에서는 추가적으로 $\text{Co}(\nabla)$ 와 $\text{Co}_3\text{O}_4(\square)$ 이 형성된 것을 확인하였다. Fig. 20에서의 산화물 환원에 대한 Ellingham 도표를 보면 700 °C를 전후로 하여 Co_3O_4 보다 CuO가 더 안정한 산화물임을 알 수 있다. 이는 표준 전극 전위 값의 결과와 부합하며, Co_3O_4 는 CuO로부터 환원된 산소 원자가 Cu 다음으로 불안정한 양이온인 Co와 결합하여 생성된 것으로 판단된다.

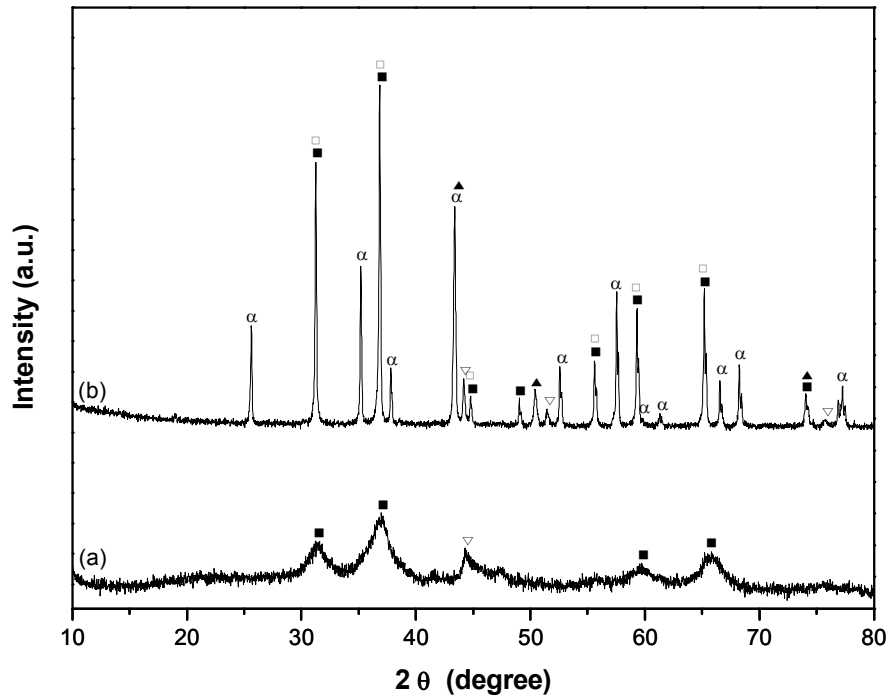


Fig. 19. XRD patterns of the ACZ/Co powder following mechanical alloying process (a) and ACZ/Co composite membrane (b). ((CuAl₂O₄, ZnAl₂O₄; \blacksquare , Cu; \blacktriangle , Co; ∇ , Co₃O₄; \square)

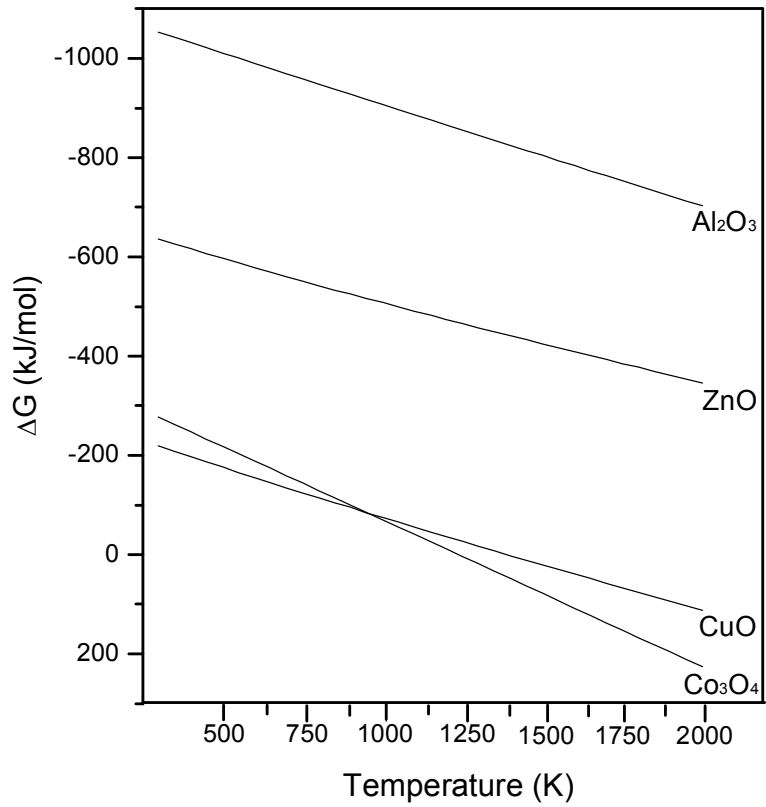


Fig. 20. An Ellingham diagram for the reduction of metal oxides [60].

2.2 FE-SEM을 통한 분리막의 미세구조 관찰

(1) Al_2O_3/Co 와 Al_2O_3/Ni 복합 분리막

Fig. 22과 22은 Al_2O_3/Co 와 Al_2O_3/Ni 복합 분리막의 표면과 단면에 대한 각각의 주사 전자 현미경의 관찰 결과이다. 세라믹 재료는 높은 온도와 거친 산업적 환경에 대하여 내구성과 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라 분리막으로 사용될 경우, 가스 분리에 있어 탁월한 역할을 하지만 잘 깨지는 취성의 문제점을 가지고 있기 때문에 이를 극복하기 위한 연구들이 진행 되고 있다. 세라믹 재료의 기계적 강도를 증가시키는 방안으로, 금속 산화물을 혼합하여 특정 분위기에서 환원시키거나 세라믹-금속 복합 재료를 일컫는 ‘서멧(cermet)’으로 제조함으로써, 금속의 연성 작용을 이용하여 세라믹 재료의 취성 문제를 개선시키고 있다. 두 가지 방법 중 전자의 경우, 금속 산화물을 환원시키는 과정에서 복잡한 조건과 과정을 요구하기 때문에 어려운 점이 있다. 따라서 열간 성형 압축법을 이용한 서멧을 제조하기 위하여 $Al_2O_3(2040\text{ }^\circ\text{C})$ 보다 녹는점이 낮은 $Co(1494\text{ }^\circ\text{C})$ 와 $Ni(1455\text{ }^\circ\text{C})$ 를 이용하였다. 이러한 금속 분말들은 세라믹 분리막에 연성을 부과하여 취성의 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라, Ni의 경우 Pd와 같이 수소 분자를 해리 거동할 수 있는 메카니즘을 가진다. 또한 Co는 메탄올 수증기 개질법의 촉매로 이용되거나 가스 정제 분리막 제조 시 도핑 재료로 이용된다 [61, 62].

Al_2O_3/Co 복합 분리막의 경우, 표면과 단면에서(Fig. 21) 비교적 일정한 크기와 모양을 가지면서 분리막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 단면을 확대하여 관찰한 결과(Fig. 21(d)), 표면보다 조밀하며 입자간의 경계가 불확실한 것을 보아 Co가 열간 압축 성형 과정에서 용융되면서 Al_2O_3 분말 사이에 퍼지게 되고, 입자들을 단단히 고정하는 역할을 하면서 세라믹 분리막의 취성을 보완할 수 있었다고 사료된다. Al_2O_3/Ni 복합 분리막(Fig. 22)에서는 Al_2O_3/Co 의 경우보다 모양이 일정하지 않아 거친 표면과 단면이 보

이는 것을 확인하였다. 또한 확대 결과에서는(Fig. 22(b)와 (d)) 200 nm이상의 입자간 경계로 인한 기공도 관찰할 수 있었다. Ni이 Co 보다 녹는점이 낮음에도 불구하고 이와 같은 결과가 보여지는 것은 각각의 분말들에 대한 열팽창계수(Table 4)의 차이로 설명할 수 있다 [63, 64]. Ni의 경우, Co보다 큰 열팽창계수를 갖는데, 열간 압축 성형 공정 후 식히는 과정에서 열팽창계수가 큰 Ni의 입자 수축이 좀 더 크게 일어나기 때문에 입자간 간격이 벌어지게 되고 이에 따른 분리막의 기공도가 증가하게 되면서 Co를 첨가한 복합 분리막 보다 다공성 특성을 갖는 결과가 나타나는 것이라 생각된다.

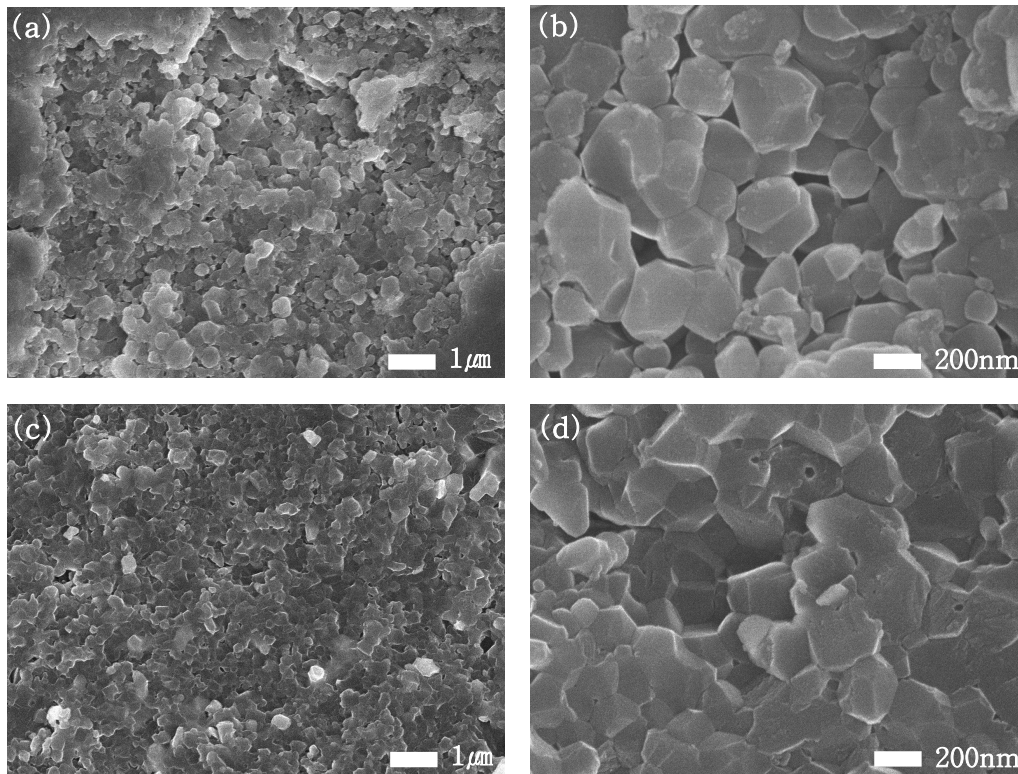


Fig. 21. FE-SEM micrographs of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ composite membrane: surface($\times 10\text{k}$) (a), surface($\times 50\text{k}$) (b), cross section($\times 10\text{k}$) (c) and cross section($\times 50\text{k}$).

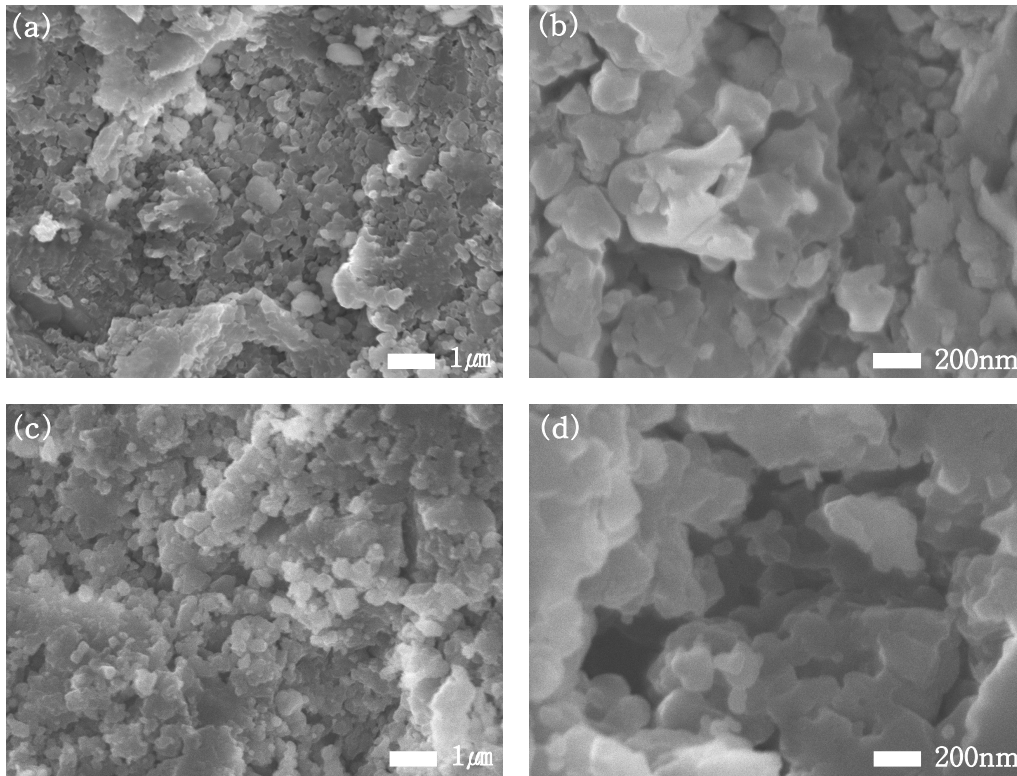


Fig. 22. FE-SEM micrographs of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ composite membrane: surface($\times 10\text{k}$) (a), surface($\times 50\text{k}$) (b), cross section($\times 10\text{k}$) (c) and cross section($\times 50\text{k}$).

Table 4. Coefficient of thermal expansion [64].

Material	$10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	
	High	Low
Nickel and its alloys	1.7	1.2
Cobalt	1.2	-
Al_2O_3	0.7	0.6

(2) ACZ/Co 복합 분리막

Fig. 23는 ACZ/Co 복합 분리막의 표면과 단면에 대한 주사 현미경 관찰 결과이다. 분리막의 표면과 단면은 ACZ분말과 Co 분말 사이의 경계 없이 매우 조밀하게 뭉쳐져 있는 것으로 관찰되며, 이는 Al_2O_3/Co 및 Al_2O_3/Ni 복합 분리막의 경우와 같이 Co와 Al_2O_3 의 녹는점 차이에서 비롯된 결과라고 보여진다. Al_2O_3/Co 와 비교하여 더 조밀해진 점은 열간 압축 성형 공정의 조건이 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 10MPa 에서 $1400\text{ }^\circ\text{C}$, 15MPa 로 상승하였기 때문이라고 사료되며, 분리막의 기공도 또한 매우 감소한 것을 관찰할 수 있었다. 또한 입자간의 경계면도 거의 구별할 수 없는 것을 확인할 수 있는데, 이는 고온/고압 조건의 소결에서 일어나는 Al_2O_3 의 상전이에 의한 입자 크기 증가를 이야기 할 수 있다 [56]. Al_2O_3 의 입자의 증가와 Co의 용융이 열간 압축 성형의 고온/고압 조건에서 동시에 일어나면서 입자간의 빈 공간이 채워지고 식으면서 단단히 굳어지는 과정을 거치기 때문에, 분리막의 강도를 증가시킴으로써 세라믹 분리막이 가지는 취성의 문제를 보완한 점이라고 사료된다.

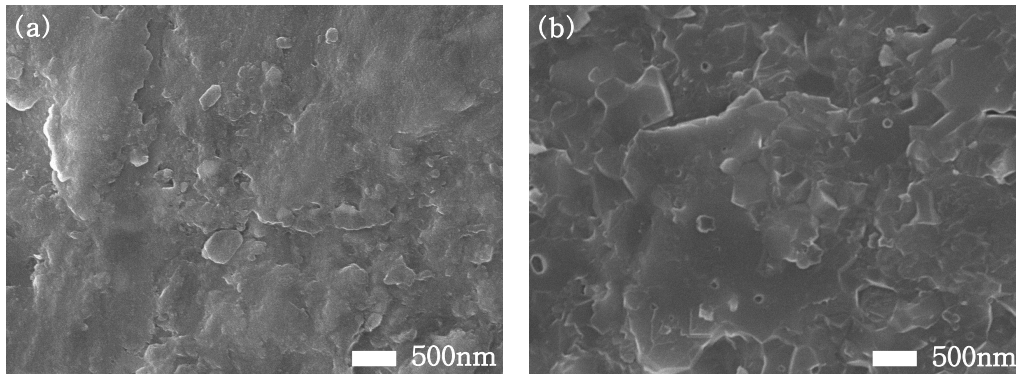


Fig. 23. FE-SEM micrographs of the ACZ/Co composite membrane: surface (a) and (b) cross section.

3. 복합 분리막의 수소 투과 특성 평가

3.1 Al₂O₃/Co 및 Al₂O₃/Ni 복합 분리막

Fig. 24은 온도와 압력에 대한 수소 투과 실험 결과이다. 제조한 Al₂O₃/Co 및 Al₂O₃/Ni 복합 분리막을 통한 수소 투과는 온도와 압력이 증가함에 따라 투과량 또한 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 분리막을 통한 가스 이동 과정은 분자체가름, 용해 확산 및 Knudsen 확산으로 나눌 수 있다. 이 과정들은 분리막의 기공 크기에 의존하며, 구체적으로 분자체가름은 마이크로, 용해 확산은 메조 그리고 Knudsen 확산은 매크로 단위의 기공을 가질 때 각각의 가스 이동 과정이 진행된다. 일반적으로 세라믹 분리막의 경우, 매크로 단위의 기공을 갖기 때문에 압력에 무관하며 온도와 반비례하는 Knudsen 확산을 한다고 알려져 있다. 하지만, 이 실험의 결과를 보면 투과된 수소 투과량이 온도와 압력에 모두 비례하는 것을 볼 수 있다. 따라서 Al₂O₃/Co 및 Al₂O₃/Ni 복합 분리막은 세라믹 재료를 바탕으로 만들어진 분리막이지만, 금속을 첨가함으로써 분리막의 밀도와 강도를 증가시키고 Co와 Ni에 의해 수소가 해리되는 표면 확산 과정으로 수소 투과가 이루어진 것이라고 사료된다. Al₂O₃/Co 및 Al₂O₃/Ni 복합 분리막으로부터 얻은 수소 투과량은 200 °C, 1 bar에서 각각 2.36과 0.374 mol m⁻² s⁻¹으로, Ernst 등의 연구(2.5x10⁻³ mol m⁻² s⁻¹, 600 °C)[61]와 Pizzi 등의 연구(0.25 mol m⁻² s⁻¹, 500 °C)[66]의 결과보다 좋은 것을 확인하였다.

Fig. 25는 수소 투과량 결과에 대한 Van't Hoff 결과이다. Al₂O₃/Co 및 Al₂O₃/Ni 복합 분리막을 통한 수소 투과 실험에 대하여 계산으로 얻어진 반응엔탈피(ΔH)는 각각 4.5와 2.7 kJ/mol 이었다. 반응엔탈피 값이 양수라는 것은 제조한 복합 분리막을 통한 수소 투과 실험이 흡열 반응으로 진행된 것을 의미하며, 흡열 반응에서는 반응 온도가 증가할수록 반응률이 증가하게 된다. 따라서 이는 온도가 증가할수록 투과량이 증가하는 실험 결과에 부합한다.

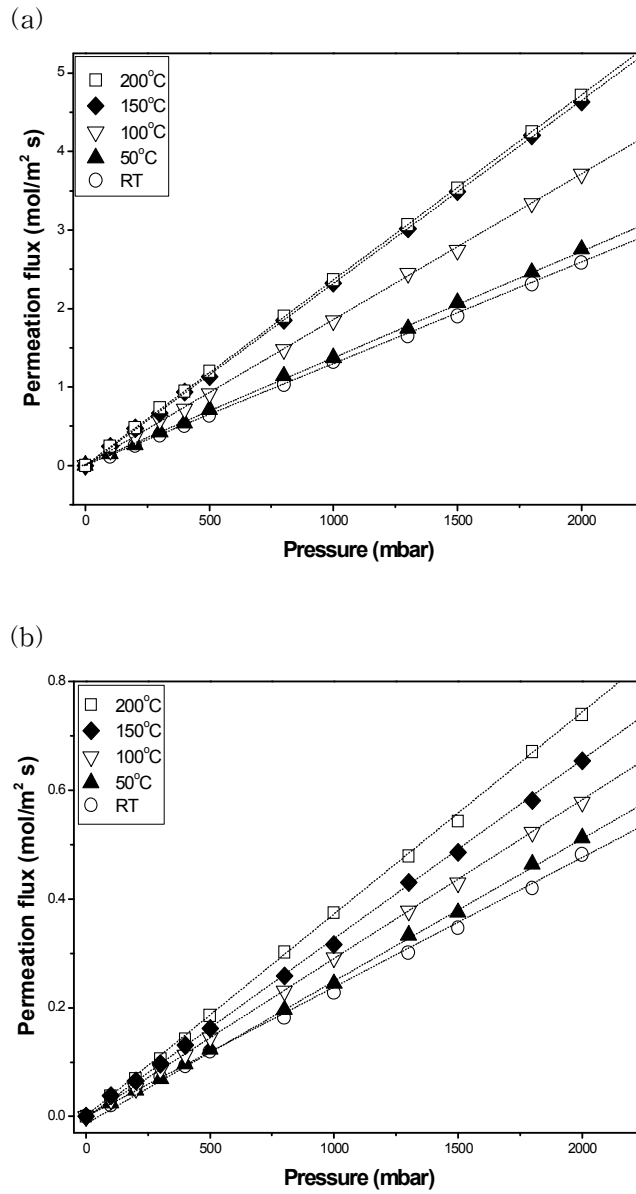


Fig. 24. Hydrogen permeation rates through $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (b) composite membrane at various temperatures and pressures.

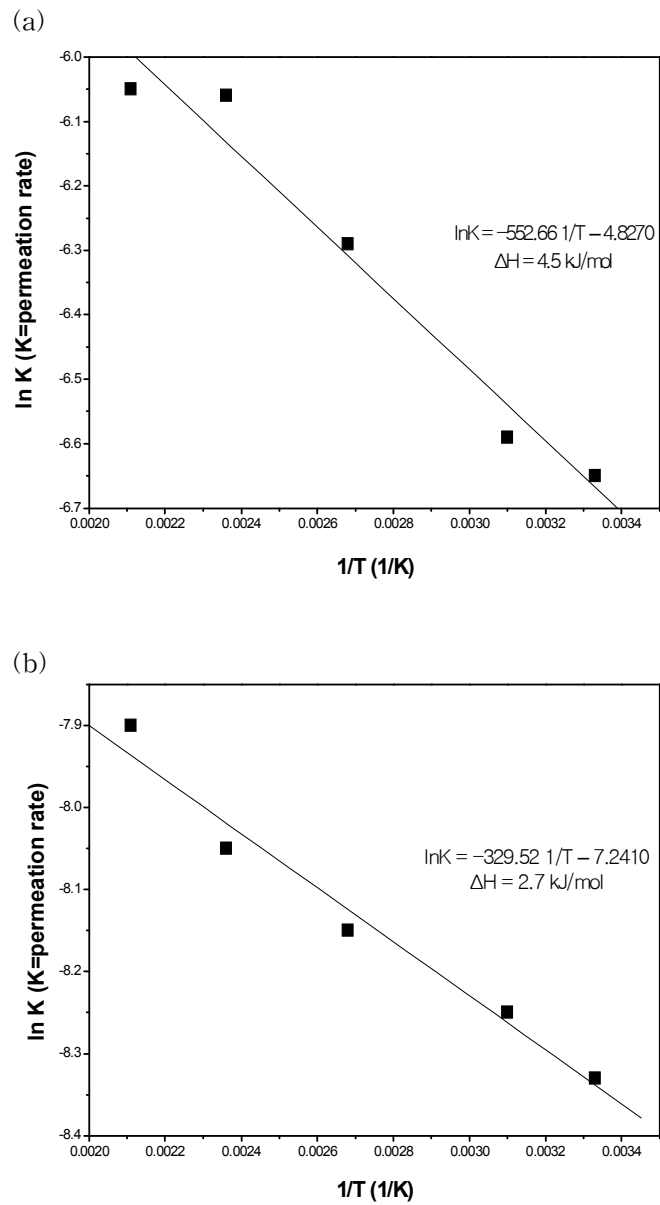


Fig. 25. Van 't Hoff plots of the hydrogen permeation rates of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ composite membrane.

3.2 ACZ/Co 복합 분리막

다음은 ACZ/Co 복합 분리막에 대한 수소 투과량에 대한 결과를 Fig. 26(a)에 나타내었다. 투과 실험은 상온에서 500 °C까지의 온도와 2에서 4 bar의 압력 하에서 진행되었다. ACZ/Co 복합 분리막을 이용한 수소 투과량은 500 °C에서 $0.18 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 로, Ernst 등의 연구($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 600 °C)[61]보다 좋은 결과를 보였다. 반면, Pizzi 등의 연구($0.25 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 500 °C)[66]와 Zeng 등의 연구($0.34 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 400 °C)[67]결과 보다는 낮은 투과량을 보였다. 비록 ACZ/Co 복합 분리막의 결과가 언급한 실험결과(Pd-Ag 합금)보다 좋지 않은 투과량을 보이지만, 팔라듐을 사용하지 않은 세라믹/금속 복합 분리막이라는 점을 고려한다면, 가격과 투과량 측면에서 결코 부족하지 않은 결과라고 판단된다.

Fig. 26(b)는 ACZ/Co 혼합 분리막을 이용한 수소 투과량에 대한 Van't Hoff 결과이다. 이 분리막을 통한 수소 투과는 온도에 반비례하고, 계산으로 얻어진 반응엔탈피(ΔH)는 1.8 kJ/mol 이었다. 반응엔탈피 값이 양수라는 것은 제조한 분리막을 통한 수소 투과 실험은 흡열 반응으로, 온도가 증가할수록 투과량이 증가하는 실험 결과에 부합한 결과를 보여준다.

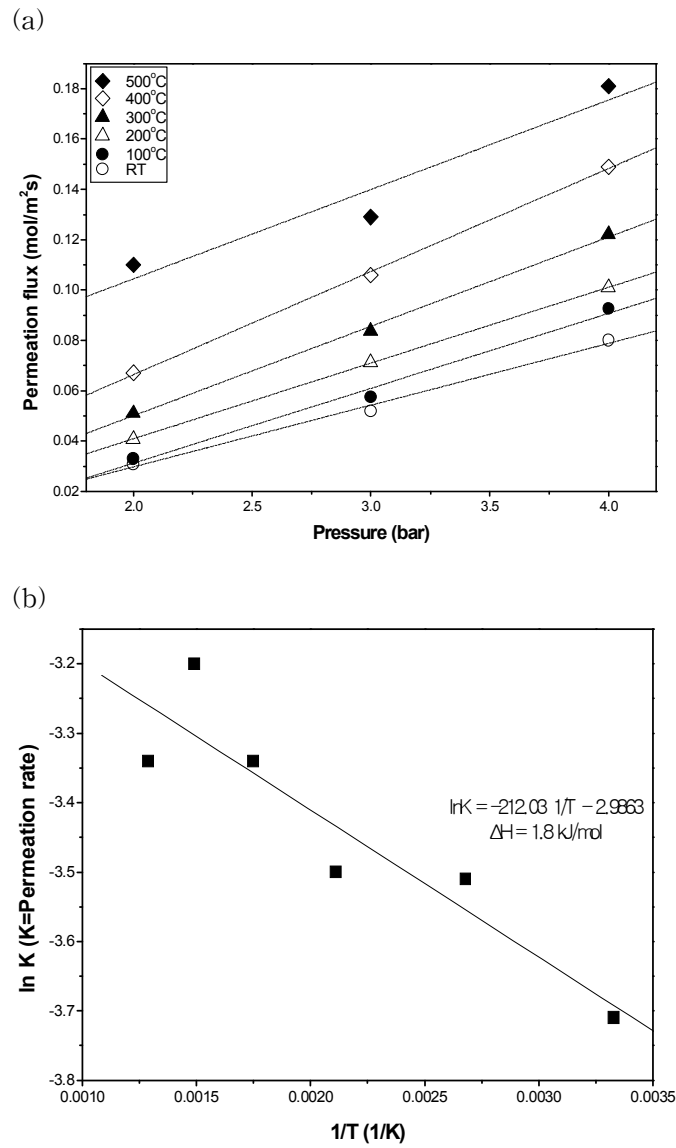


Fig. 26. Hydrogen permeation rate (a) and Van 't Hoff plot (b) through the ACZ/Co composite membrane.

V . 결 론

Al_2O_3 와 ACZ 분말을 졸-겔 법으로 합성하여 열처리 온도에 따른 변화 및 특성을 관찰하였다. 또한 합성한 분말을 이용하여 금속 분말과 혼합시켜 복합재료 분리막을 제조하여 특성을 분석하고, 제조한 분리막을 통한 수소 투과 특성 실험을 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 졸-겔 법으로 합성한 Al_2O_3 와 ACZ 분말들에 대한 TGA 분석 결과, 150 °C의 온도에서 24 ~ 48 시간 동안 건조시켜 얻은 분말에 아직 남아있는 수분과 유기물들의 제거와 전이 과정을 통한 분해 과정 등에 의한 무게 변화가 500 ~ 600 °C를 전후로 하여 나타났다.

2. 졸-겔 법으로 합성한 Al_2O_3 분말의 XRD 분석 결과, 분말의 소결 온도에 따른 상전이를 확인하였으며, 상전이는 보헤마이트 $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ 의 순서로 나타났다. ACZ 분말에서는 뚜렷한 Al_2O_3 의 상전이는 확인할 수 없었으나 1100 °C의 소결 온도에서부터 생성되는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 확인하였으며, CuO와 ZnO의 첨가에 따라 1) 700 °C 이하의 소결 온도에서는 CuO와 함께 CuAl_2O_4 및 ZnAl_2O_4 와 같은 복합상이 나타났고, 2) 이 복합상들은 고온 소결에 의해 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 함께 회절 강도가 증가하였다. 또한 ^{27}Al MAS-NMR을 통하여 4배위에서 6배위 구조로의 이동을 확인함으로써 합성한 분말들의 상전이를 XRD 결과와 함께 확인할 수 있었다.

3. 졸-겔 법으로 합성한 Al_2O_3 와 ACZ 분말들에 대한 BET 분석 결과, 소결 온도에 따라 비표면적이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 FE-SEM을 통한 형상에서 볼 수 있는 것처럼, 고온에서 소결함에 따라 입자간의 경계

가 모호해지고 크기가 증가하기 때문이다. BET 측정 결과는 Al_2O_3 분말의 경우, 각각 500과 1400 °C에서 219.9와 $0.575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적 값을 얻었고, ACZ 분말의 500과 1400 °C에서는 103.8과 $0.305 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 결과를 얻었다.

4. 졸-겔 법으로 합성한 분말들과 Co 및 Ni 금속 분말을 이용하여 복합재료 분리막을 제조하였다. 분리막 제조 전 단계로, 두 분말들의 혼합을 위하여 기계적 합금화 공정을 거쳤다. 혼합 분말들의 XRD 분석 결과, 이 공정으로 인해 혼합 분말들의 입자 크기 감소로 인하여 회절 강도가 감소하는 것을 확인하였다. 혼합 분말들을 이용하여 열간 압축 성형법을 사용하여 복합 재료 분리막을 제조하였다. 제조된 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 복합 재료 분리막의 XRD 결과로, 고온 소결로 인한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 함께 Co와 Ni의 단결정 피크가 나타났으며, ACZ/Co 복합 재료 분리막의 경우 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 함께 CuAl_2O_4 및 ZnAl_2O_4 의 복합상 및 Co 피크가 확인되었으며, 고온/고압 소결로 인해 환원된 것으로 보이는 Cu 단결정 피크와 산화된 Co_3O_4 피크를 추가적으로 확인하였다.

5. 제조된 세라믹/금속 복합 재료 분리막은 열간 압축 성형 공정을 통하여 용융된 Co 및 Ni이 Al_2O_3 및 ACZ 분말 사이에 퍼지게 되고, 식는 과정에서 입자들을 단단히 고정하는 역할을 하면서 세라믹 재료 분리막의 기계적 강도를 증가시킴으로써 취성을 보완한 점이라고 사료된다.

6. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 복합 재료 분리막을 통한 수소 투과 측정 결과, 200 °C, 1 bar에서 각각 2.36과 $0.374 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 의 투과량을 나타냈으며, 투과량은 온도와 압력에 비례하며 증가하였다. Van't Hoff 결과로 계산된 반응 엔탈피는 4.5와 2.7 kJ/mol로 계산되었다. 또한 ACZ/Co 복합 재료 분

리막의 결과로는 500 °C, 4 bar의 조건에서 $0.18 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 의 투과량을 보였으며 반응 엔탈피는 1.8 kJ/mol로 얻어졌다. 계산된 반응 엔탈피 값으로 보아, 제조한 복합 분리막을 통한 수소 투과 실험은 흡열 반응 거동을 하며, 이는 온도가 증가함에 따라 투과량이 증가하는 결과와 상이하게 나타난 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] 피터 호프만 (강호산), 에코에너지, 생각의 나무, 2003.
- [2] 보크리스 존 O.M. (박택규), 수소에너지의 경제와 기술, 겸지사, 2005.
- [3] 석송, 이덕영, 김윤배: "Ni-based 비정질 합금막의 수소투과 특성", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, **19** 35-40 (2008).
- [4] 김종원, 수소에너지 전망과 국제협력, 화학공학기술정보지(나이스), 2004.
- [5] 김광동: "Ni-Nb-Ta 비정질 합금 분리막의 수소투과 특성", 연세대학교 대학원 (2006).
- [6] S. M. Kim, Y. J. Lee, K. W. Jun, J. Y. Park, H. S. Potdar: "Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite", *Mater. Chem. Phys.*, **104** 56-61 (2007).
- [7] J. Li, X. Wang, L. Wang, Y. Hao, Y. Huang, Y. Zhang, X. Sun, X. Liu: "Preparation of alumina membrane from aluminum chloride", *J. Memb. Sci.*, **275** 6-11 (2006).
- [8] 이덕영, 김윤배: "[Ni₆₀-Nb₄₀]₉₅-Pd₅ 비정질 금속막의 수소투과 특성", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, **19** 359-366 (2008).
- [9] 이육성, 백영준, 은광용: "Cermet 재료의 제조와 활용특성", *대한금속재료학회*, **3** 48-56 (1990).
- [10] 김종원, 수소에너지, 아진, 2005.
- [11] 송재만, 수소에너지의 최전선, 대영사, 2006.
- [12] 한국막학회, 막분리 기초, 자유아카데미, 1996.
- [13] 한국막학회, 막분리 응용, 자유아카데미, 1996.
- [14] R. C. Hurlbert, J. O. Konecny: "Diffusion of hydrogen through palladium", *J. Chem. Phys.*, **34** 655-658 (1961).

- [15] V. Jayaraman, Y. S. Lin: "Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes", *J. Memb. Sci.*, **104** 251-262 (1995).
- [16] 한상목, 세라믹스화학, 반도출판사 1998.
- [17] A. Raveh, Z. K. Tsameret, E. Grossman: "Surface characterization of thin layers of aluminium oxide," *Surface and Coatings Technology*, **88** 103-111 (1996).
- [18] C. Bousquet, C. Elissalde, C. Aymonier, M Maglione, F Cansell, J.M. Heintz: "Tuning Al₂O₃ crystallinity under supercritical fluid conditions: Effect on sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, **28** 223-228 (2008).
- [19] J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro: "Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst," *J. Phys. Chem.*, **B103** 299-303 (1999).
- [20] X. Chen, Y. Liu, G. Niu, Z. Yang, M. Bian, A. He: "High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species," *Applied Catalysis A: General* **205** 159-172 (2001).
- [21] S. J. Wilson: "The Dehydration of Boehmite, γ -AlOOH, γ -Al₂O₃," *J. Sol. Stat. Chem.*, **30** 247-255 (1979).
- [22] H. Arai, M. Machida: "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion," *Applied Catalysis A: General* **138** 161-176 (1996).
- [23] L. A. O'Dell, S. L. P. Savin, A. V. Chadqick, M. E. Smith: "A ²⁷Al MAS NMR study of sol-gel produced alumina: Identification of NMR parameters of the Θ -Al₂O₃ transition alumina phase," *Soild State Nuclear Magnetic Resonance*, **31** 169-173 (2007).

- [24] L. L. Van Reijen, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, 1964.
- [25] 이정운: “졸겔법에 의한 고온 촉매 연소용 복합 알루미나계 촉매의 제조 및 촉매특성에 관한 연구,” 서강대학교 대학원 (2003).
- [26] H. Schaper, E. B. M. Doesburg, L. L. Van Reijen: “The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports,” *Applied Catalysis*, **7** 211-220 (1983).
- [27] T. Yokokawa, O.J. Kleppa: “A calorimetric study of the transformation of some metastable modifications of alumina to α -alumina,” *J. Phys. Chem.*, **68** 3246-3249 (1964).
- [28] F. Oudet, P. Courtine, A. Vejux: “Thermal stabilization of transition alumina by structural coherence with LnAlO_3 (Ln=La, Pr, Nd),” *J. Catal.*, **114** 112-120 (1988).
- [29] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage: “Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid,” *J. Non-Cryst. Solid*, **89** 206-216 (1987).
- [30] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau: “Chemical modification of alkoxide precursors,” *J. Non-Cryst. Solid*, **100** 65-76 (1988).
- [31] B. E. Yoldas: “Deposition and properties of optical oxide coatings from polymerized solution,” *Appl. Optics*, **21** 2960-2964 (1982).
- [32] T. Bein, G. C. Frye and C. J. Brinker: “Molecular sieve sensors for selective detection at the nanogram level,” *J. Am. Chem. Soc.*, **111** 7640-7641 (1989).
- [33] A. Kramer, G. Kordas, J. Mcmillan, G. C. Hilton and O. J. Van Harligen: “Highly oriented superconducting thin films derived from the

- sol-gel process," *Appl. Phys. Lett.*, **53** 156-58 (1988).
- [34] L. L. Menry and D. R. Urich: "*Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites*," Wiley John and Sons, N. Y., 743 (1984).
- [35] C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler and B. D. MacCraith: "Characterization of sol-gel-derived silica films," *J. Non-Cryst. Solid*, **194** 72-77 (1996).
- [36] H. G. Floch and P. F. Belleville: "A scratch-resistant single-layer antireflective coating by a low temperature sol-gel route," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1** 293-304 (1994).
- [37] B. D. MacCraith: "Enhanced evanescent wave sensors based on sol-gel-derived porous glass coating," *Sensors Actuators B*, **11** 29-34 (1993).
- [38] B. D. MacCraith, C. M. McDonagh, G. O'Keeffe, E. T. Keyes, J. G. Vos, B. O'Kelly and J. F. McGilp: "Fibre optic oxygen sensor based on fluorescence quenching of evanescent-wave excited ruthenium complex in sol-gel derived porous coating," *Analyst*, **118** 385-388 (1993).
- [39] W. H. Stockmayer: "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers," *J. Chem. Phys.*, **11** 45-55 (1943).
- [40] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.
- [41] R. W. Matthews, S. R. Mcevoy: "Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide," *J. Photochem. Photobio. A*, **64** 231-246(1992).

- [42] K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff, J. S. Smith: "preparation of high-purity submicron barium titanate powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** 523-526 (1969).
- [43] S. Sakka: "Treatise on Materials Science and Technology," Academic press, New York (1982).
- [44] J. Schlichting, S. Neumann: "GeO₂/SiO₂-glasses from gels to increase the oxidation resistance of porous silicon coating ceramics," *J. Non-Cryst. Solids*, **48** 185-194 (1982).
- [45] N. J. Arfsten: "Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future applications," *J. Non-Cryst. Solids*, **63** 243-249 (1984).
- [46] F. Geotti-Bianchini, M. Guglielmi, P. Polato, G. D. Soraru: "Preparation and characterization of Fe, Cr and Co oxide films on flat glass from gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **63** 251-259 (1984).
- [47] T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo, S. Mizuta: "Preparation of superconducting YBa₂Cu₃O₇₋₈ thin films by the dipping-pyrolysis process using organic acid salts," *Chem. Lett.*, **16** 1645-1646 (1987).
- [48] A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotera: "Particle-size distribution of nickel dispersed on silica and its effects on hydrogenation of propionaldehyde," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79** 127-136 (1983).
- [49] S. Rossignol, C. Kappenstein: "Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina", *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** 51-58 (2001).
- [50] W. M. Shaheen: "Thermal solid-solid interaction and catalytic

- properties of CuO/Al₂O₃ system treated with ZnO and MoO₃", *Thermo. Acta*, **385** 105-116 (2002).
- [51] A. M. Youssef, L. B. Khalil, A. A. Attia, Th. El-Nabarawy: "Chemisorption and catalytic parameters of alumina-supported copper oxide catalysts", *Mater. Lett.*, **24** 253-259 (1995).
- [52] 전학제, 한림원, *축매개론*, **260** (1995).
- [53] 유경선, 김상돈, 강순국: "열처리조건이 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 탈황능에 미치는 영향", *Hwahak Konghak*, **40** 70-74 (2002).
- [54] G. Centi, S. Perathoner, D. Biglino, E. Giamello: "Adsorption and reactivity of NO on copper-on-alumina catalysts", *J. Catal.*, **151** 75-92 (1995).
- [55] P. Atkins, J. de Paula, Oxford, Physical chemistry 7th, 2002.
- [56] D. Muller, W. Gessner, H-J. Behrens, G. Scheler: "Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution ²⁷Al NMR," *Chemical Physics Letters*, **79** 59-62 (1981).
- [57] C. A. Fyfe, G. C. Gobbl, J. S. Hartman, J. Kllnowski, J. M. Thomas: "Solid-State Magic-Angle Spinning Alumium-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites Using a 400-MHz High-Resolution Spectrometer," *J. Phys. Chem.*, **86** 1247-1250 (1982).
- [58] 유광수, 김용석, 김성진, 세라믹스 물성학, 아이티씨, 2003.
- [59] J. Xiaoyuan, L. Liping, C. Yingxu, Z. Xiaoming: "Effects of CuO/CeO₂ and CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts on NO+CO reaction", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **197** 193-205 (2003).
- [60] <http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/>

- [61] B. Ernst, S. Haag, M. Burgard: "Permselectivity of a nickel/ceramic composite membrane at elevated temperatures: A new prospect in hydrogen separation?", *J. Memb. Sci.*, **288** 208–217 (2007).
- [62] S. Battersby, M. C. Duke, S. Liu, V. Rudolph, J. C. Diniz da Costa: "Metal doped silica membrane reactor: Operational effects of reaction and permeation for the water gas shift reaction". *J. Memb. Sci.*, **316** 46–52 (2008).
- [63] J. Lu, L. Gao, J. Sun, L. Gui, J. Guo: "Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of Al₂O₃/Ni composites from coated powders", *Mater. Sci. Eng.* **A293** 223–228 (2000).
- [64] <http://www.wisetool.com/designation/te.htm>
- [65] M. H. Bocanegra-Bernal, C. Domínguez-Rios, A. Garcia-Elguezabal, J. Echeberria, A. Nevarez-Rascon: "Hot isotatic pressing (HIP) of a -Al₂O₃ submicron ceramics pressureless sintered at different temperatures: Improvement in mechanical properties for use in total hip arthroplasty (THA)", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **27** 900–906 (2009).
- [66] D. Pizzi, R. Worth, M. G. Baschetti, G. C. Sarti, K. Noda: "Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium-silver membranes deposited on ceramic supports", *J. Memb. Sci.*, **325** 446–453 (2008).
- [67] G. Zeng, A. Goldbach, H. Xu: "Impact of support mass flow resistance on low-temperature H₂ permeation characteristics of a Pd₉₅Ag₅/Al₂O₃ composite membrane". *J. Memb. Sci.*, **326** 681–687 (2009).

Abstract

Evaluation of hydrogen permeation and preparation on Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-ZnO/Co}$, Ni composite membrane

Jihee Park

Department of Chemistry

Graduate School of

Sungshin Women's University

Hydrogen has attracted clean energy media as high-quality and renewed energy source in recent years. On the one hand, a ceramic catalyst and/or catalyst support such as Al_2O_3 has often preferred choice due to their specific properties such as thermal stability and high surface area. The Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-ZnO}$ was synthesized by using the sol-gel process with aluminum isopropoxide and primary distilled water as the precursor and solvent. In this synthesized process, metal oxides caused to precursors such as copper and zinc nitrate were added. To prepare membranes, cobalt and nickel metal powders were used to increase the strength and durability. The composite membranes were produced using hot press sintering for consolidation of powders following reactively mechanical alloying process. The characterizations of the synthesized powders and composite membranes were measured TG-DTA, XRD, ^{27}Al MAS-NMR, BET and FE-SEM. Hydrogen permeation evaluations were examined at various temperatures under increasing pressure. Hydrogen permeation flux

through Al₂O₃/Co, Al₂O₃/Ni and ACZ/Co composite membranes was obtained to 2.36, 0.374 and 0.18 mol m⁻² s⁻¹, respectively. Reaction enthalpy was calculated to 4.5, 2.7 and 1.8 kJ/mol using a Van't Hoff plot.