〈研究論文〉

Al 陽極酸化法에 의한 氣体分離用 多孔性 隔膜의 製造에 관한 硏究

尹錫烈* 羅亨用**

A Study on the Manufacturing of Porous Membrane for Separation of Gas Mixture by Al Anodizing Method

S. Y. Yoon and H. Y. Ra

ABSTRACT

With a view to manufacturing membranes for separation of gas mixtures, Al foils were anodized in a 2% oxalic-acid electrolyte at 40V and 80V. When anodizing was completed and Barrier layer existed at the extreme back site of the foil, the anodized foil was made to react with only electrolyte, with switching off the electric power.

When the size and density of pores were changed through voltage change, the membranes did not show large difference in the permeability.

Reacting with electrolyte, the existing Barrier layer turns into porous layer. During this process, several small pores grow from one relatively large pore, getting to the back site. The number and size of the small pores getting to the back surface increase as time passing. This change of Barrier layer into porous layer is thought to be directly related to the permeability change of the membranes.

The selectivity of an anodized Al membrane was not related to the voltage change, and was high, being similiar to the theoretical selectivity of metallic membranes, according to my observation.

抄 錄

알루미늄薄板을 氣体分離用 隔膜으로 제조하기 위해서, 2%수산용액에서 40V와 80V의 전압으로 陽極酸化시켰으며, 양극산화가 끝날때 電流를 차단하고 電解液중에 그대로 放置하여, 양극산화 最終段階에서 생겼던 活性層을 溶解시켰다.

기체의 透過度實驗 結果, 전압을 달리하여 隔膜에 생성되는 氣孔의 크기와 密度를 변화시켰지만, 隔膜을 通한 기체의 透過度에는 差異가 없었다.

양극산화 최종단계에서 생겼던 活性層의 電解液과의 單純化學反應에 의해서 氣孔은 하나의 氣孔으로부터 여러개의 보다 작은 기공으로 갈라져 成長하여 隔膜을 관통하게 된다. 隔膜을 관통하는 기공의 크기와 数는 電解液중의 溶解 時間에 따라 增加하며, 이의 變化가 透過度에 直接的인 영향을 주고 있음이 관찰되었다.

隔膜의 기체에 대한 選擇性은, 양극산화 전압과는 무관하였으며, 金屬隔膜의 理論選擇性과 비슷한 높은 값을 갖고 있음을 관찰하였다.

*서울大學校 大學院 金屬科 大學院生

**서울大學校 工科大學 副敎授

1. 緖 論

隔膜을 이용하여 氣体混合物로부터 유용한 기체를 分離, 回收하기 위한 研究는, 1829年 Graham이 molecular effusion 현상을 발표한 이래 활발히 진행되어 왔다. 分子量이 다른 두 기체가 반경 100Å 정도의 작은 구멍이 뚫려있는 용기속에 같이 들어있을때, 가벼운 기체가 용기로부터 용이하게 빠져나가 結果的으로 용기내에 무거운 기체의 濃度增加를 가져오게 된다. 이러한 原理를 이용하여 工場操業중 放出되는 廢氣体중 水素와 같은 유용한 기체의 回收는 물론, 原子力發電에 필수적인 우라늄同位原素도 分離할 수 있을 것이다.

이러한 氣体混合物 分離研究에서 중요한 문제의 하나는, 透過性(permeability)과 選擇性(selectivity)이 동시에 우수한 多孔性 隔膜을 얻는 일이다. 이론적으로 우수한 隔膜은 氣孔의 반경이 100Å 정도로서, 機械的 強度가 크면서도 가능한 한 얇아서 透過性이 커야한다. 이러한 隔膜은 金屬, 硝子類, 합성수지 등으로 제조될 것이 제안되고 있으나, 金屬隔膜이 가장 우수한 것으로 평가되고 있다. 그러나, 金屬을 이용한 이러한 특수격막의 제조기술은 국제적인 비밀로 되어 있기 때문에 그에 대한 지식을 얻기가 쉽지 않다. 本研究에서는 다른 金屬과는 달리 隔膜의 제조 방법이 비교적 잘 알려진 Aℓ薄板을 사용하여 격막을 만들고, 이의 透過性과 選擇性 실험을 하였다.

기공이 시편을 완전히 관통하여 透過性을 나타냄을 밝힌 研究가 있었지만[1], 이때에는 어떠한 因子가 透過性을 지배하는지에 대해서는 밝히지 못하였다. 따라서 本研究에서는 透過度에 영향을 주는 因子를 조사하고, 이러한 因子를 조절하여 적절한 투과도를 갖는 격막을 얻는 방법에 대해서 집중적으로 고찰하였다.

한편, 아직도 규명되지 못하고 있으나, 투과도에 큰 영향을 줄 것이 예상되는, 酸化反應 최종단계에서 생성된 活性層의 소멸현상을 자세히 관찰하였다. 시편의 양쪽에서 동시에 산화시켜 시편중간에 그 활성층을 존재시켜 그의 소멸 현상을 관찰한 연구가 있었으나[1], 이 경우에는 투과도에 미치는 영향을 고려할 수 없었다. 本研究에서는 시편의 한쪽 方向으로만 酸化反應을 진행 시킴으로써, 최종단계의 活性層이 시편의 맨 뒷부분에 오도록 하였다. 이렇게 함으로써 活性層의 소멸현상과 함께 이것이 투과도에 미치는 영향을 고찰할 수 있었다.

透過度는 隔膜兩端에 걸어주는 單位壓力에 대해서 單位面積으로 單位時間에 흐르는 기체의 양으로 정의된다. 選擇性은 어느 두 기체에 대해서 透過度가 작은 기체의 투과도에 대한, 큰 透過度를 갖는 기체의 투과도의 比로써 定義되며, 隔膜材料의 기공크기, 기공밀도, 기공분포등 재료의 성질에 따라 달라진다. 本研究에서는 水素와 窒素를 使用하여 透過度와 選擇性을 결정하였다.

2. 實驗方法

2-1. 隔膜의 製造

두께 100μm의 工業用 高純度(99.7%)알루미늄薄板을 透過度実驗에 맞도록 一定한形態로 절단하여 5%NaOH 용액에서 脫脂시키고 곧 10%HNO_3 용액에서 中和시켰다. 곧이어 $H_3PO_3$78%+HNO_3 11%+$H_2SO_4$11%+$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.8g/ℓ의 혼합용액에서 化學光澤處理시켰다.

두께 3mm의 아크릴板에 시편을 부착, 支持시켜 透過度實驗時 透過 cell을 조이는 힘이 隔膜에 미치지 않도록 하였다.

이렇게 아크릴판에 부착시킨 시편을 2% 수산용액에서 3~10시간 予備酸化시켜 表面에 氣孔을 형성시킨 후 일정한 면적을 남기고 락카칠을 하여, 이 칠이 단단히 부착되도록 하였다. 이후 일정면적의 락카칠되지 않은 부분에만 酸化處理를 계속하였다. 이때 Fig. 1과 같은 실험 장치를 사용하여, 酸化反應 최종단계에서 생기는 活性層이 시편의 한쪽 끝에 오도록 하였다. 특히, 酸化面에 집중적이면서도 다소 강한 壓力으로, 냉각된 電解液을 뿜어 주어 酸化面에서의 局部的 溫度上昇과 濃度偏差를 줄였다.

電流密度가 0.5mA/cm²로 떨어지면 酸化面은 半透明狀態가 되는데 이때를 陽極 酸化가 끝나는 시간으로 삼았다. 이때 電流를 遮斷하고 전해액과의 반응에 의한 활성층의 소멸현상을 이후의 시간 경과에 따라 관찰하였다. 活性層의 소멸현상은 走査電子顯微鏡(SEM)에 의해 관찰하였다.

2-2. 透過度 및 選擇性의 實驗

本實驗에 사용한 透過 cell은 直徑 110mm, 두께 25mm인 flange형의 두 부분으로 된 것으로서, Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 高壓部分을 直徑 50mm, 깊이 15mm의 홈을 파고, 低壓部分은 直徑 70mm, 깊이 12mm의 홈을 파서 외부 주위를 볼트와 너트로 조일 수 있게 하였다. 隔膜위는 기공이 큰 多孔性의 구리燒結板으로 隔膜을 支持하도록 하여 높은 압력에서도 견딜수 있게 하였다.

透過實驗裝置의 개요는 Fig. 3과 같으며 항온

조를 설치하여 일정한 온도에서 실험하였다. 또, 기체의 流量을 측정하기 위하여 기체 出口에 毛細管流量計를 설치하였다.

低壓部分을 大氣壓으로 하였으며 기체透過流量을 측정하여 透過度를 결정하였다.

透過度 측정 절차는 다음과 같다.

i) 透過cell을 항온조에 넣는다.

ii) 透過cell을 水素 또는 窒素봄베에 연결하고, 봄베의 압력조절기를 조절하면서 시험 기체를 透過cell의 高壓部에 넣고, 高壓部의 壓力을 Back-pressure Regulator로 조절한다.

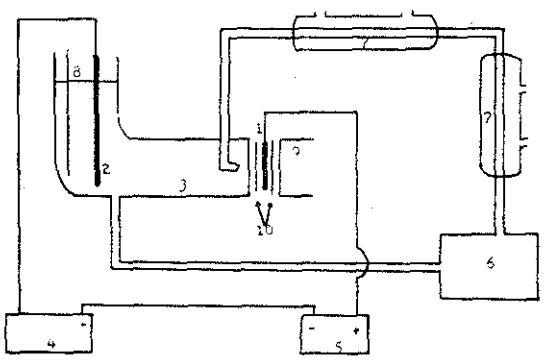
iii) 定常狀態에 도달한 후, 低壓部의 毛細管에서의 slug의 上昇度를 일정한 간격에 대해서 측정한다.

iv) 이러한 조작을 여러 압력에 대해서 실시하고 透過度(Q)를 다음式에 의하여 계산한다.

$$Q=\frac{V}{S\cdot P}$$

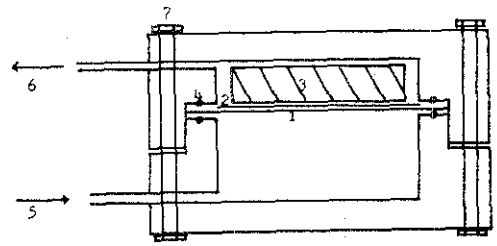
V : Volume flow rate
S : 단면적
P : 고압부의 압력

選擇性에 대한 실험은 별도로 하지 않고 窒素의 透過度에 대한 水素의 透過度의 比로써 결정하였다.



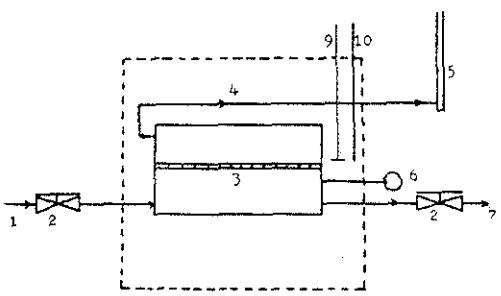
1 Anode (Al)
2 Cathode (S. S)
3 Electrolyte
4 D. C. rectifier
Ampere meter
6 Circulating pump
7 Cooling jacket
8 Thermometer
9. Supporter for anode
10 O-Ring

Fig. 1 Schematic diagram of anodizing cell and its apparatus



1 Anodized Al membrane
2 Tissue paper
3. Porous copper
4 O-Ring
5 [illegible] gas
6 Permeated gas
7 Bolt and nut

Fig. 2 Schematic diagram of permeation cell



1 Gas flow in
2. Pressure regulator
3 Al membrane
4. Permeated gas
5. Bubble flowmeter
6. Pressure gauge
7 Depleted gas
8 Const. temp. water bath
9 Stirrer
10 Thermometer

Fig. 3 Schematic diagram of the apparatus for the permeability experiment

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 透過度에 영향을 미치는 因子

氣体分離用 隔膜에서 氣孔의 크기와 数가 중요한 요소이다. 알루미늄 酸化隔膜에 있어서, 氣孔의 数와 직접적인 관계가 있는 cell의 크기에 대해서는 酸化電壓에 比例한다는 主張이 일치되고 있으며,[2~5] 윤 재환은 cell의 직경 C가 다음 (1)式

으로 표시된다고 하였다.

$$C = 26.89 \times V\ (\text{Å}) \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서 V는 사용한 전압이다.

그러나, 氣孔의 크기에 대해서는 일치되는 결과가 없다. 사용한 電解液의 種類에 관계가 있다는 硏究가 있는가하면[2], cell의 크기와 마찬가지로 電壓에 직선적으로 比例한다는 主張도 있다.[3,6]

한편, 酸化電壓이 30V 이상일때만 전압에 비례한다는 연구가 있는데[4], 이것은 다음 (2)式으로 표시되는 기공의 직경 P가 30V 이상에서는 오차범위내에서 일치한다는 主張[1]과 부합되고 있다.

$$P = 8.32 \times V\ (\text{Å}) \quad \cdots\cdots (2)$$

氣孔을 통한 기체의 투과가 自由分子 運動으로만 이루어진다고 가정할때, 透過度에 (Q) 대한 式은 다음 (3)式과 같다.[7]

$$Q = \frac{8n\pi r^3}{3\sqrt{2\pi MRT}} \cdot \frac{1}{w} \quad \cdots\cdots (3)$$

n : 단위면적에 존재하는 기공의 數

r : 기공의 반경

M : 기체의 분자량

R : 기체상수

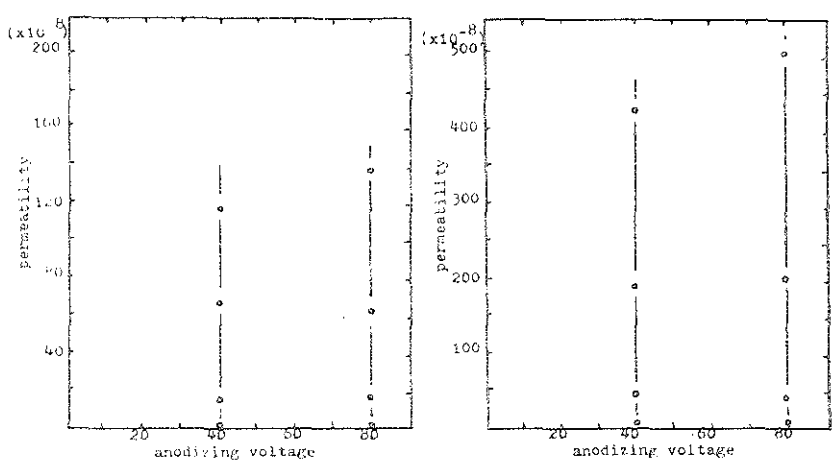
T : 절대온도

w : 석막의 두께

cell의 크기는 전압에 비례하지만 기공의 직경은 전압에 무관하다는 Keller[2] 등의 주장을 도입하여 透過度를 계산하면, 40V로 제조한 석막이 80V의 경우보다 4 배의 透過度를 가질 것이 기대된다. 또, 30V이상의 산화전압에서 주한 기공의 크기와 cell의 크기에 대한 (1), (2)식을 사용하여 투과도를 계산하면, 40V의 경우가 80V의 경우보다 1/2배의 透過度를 가질 것이 예상된다. 특히, 후자의 주장은 근년에 TEM 및 SEM에 의한 관찰결과로서, 本実験의 SEM에 의한 관찰결과와 거의 일치하기 때문에 이러한 1/2배의 효과를 기대하고 실험을 행하였다. 그러나, 실제 透過度 実験에서는 Fig. 4 에서 보듯이 기대하던 1/2배 효과도 없었으며 각 산화전압에 대한 특정한 透過度도 없었다. 이것은 시편 앞면의 기공의 크기와 밀도는 투과도에 큰 영향을 주지 않고 있음을 뜻한다.

알루미늄을 陽極酸化시키면 電氣化學反應에 의해 일단 기공이 없는 活性層으로 된 후, 化學反應에 의해 이 活性層은 多孔層으로 되며, 이러한 과정이 반복되어 기공이 成長하여 간다는 Keller[2]의 기본적인 모델을 지금까지 반아들여지고 있다. 本實験에서는 알루미늄 박판을 앞면에서 뒷면까지 완전히 산화시키는데 反應 最終段階에서 活性層만이 존재하고 금속이 없어지면 절연체인 酸化物만 남게되어 전류는 흐르지 않는다. 이때에는 酸化反應은 진행되지 않고 化學反應만 진행하게 된다. 이때 전류밀도는 0.5mA/cm^{2}이하로 되며 Fig. 5가 이때의 뒷부분 단면사진으로서, 사진중 윗부분이 기공이 성장하지 못한 活性層이며 이때에는 透過性을 전혀 나타내지 못하였다.

이후 시편을 電解液에 방치시키면, 이 活性層은 電解液과 反應, 溶解되어 多孔層으로 될 것이며 따라서 氣孔은 隔膜을 완전히 관통하게 된다. 이때부터 隔膜은 透過性을 보일 것인데 Fig. 6 에서 이것을 볼수 있다. Fig. 6 은 酸化反應 종료후, 電



解液과의 反應時間에 따른 透過度의 변화를 나타낸 것이다. 時間經過에 따른 透過度의 변화는 다음 3－2에서 자세히 고찰한다.

Fig. 7은 酸化隔膜의 단면사진으로서, 시편 앞부분(a)의 기공크기나 뒷부분(b)의 기공 크기가 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 이것은 기공이 성장하는 중간단계에서는, 표면에서의 경우와 마찬가지로 투과도에 큰 영향을 주지 않을 것이라고 생각할 수 있게 한다.

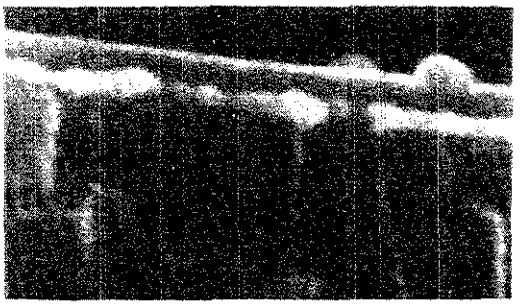


Fig. 5 Scanning electron micrograph of specimen section at the time when anodizing is completed (x 40,000)

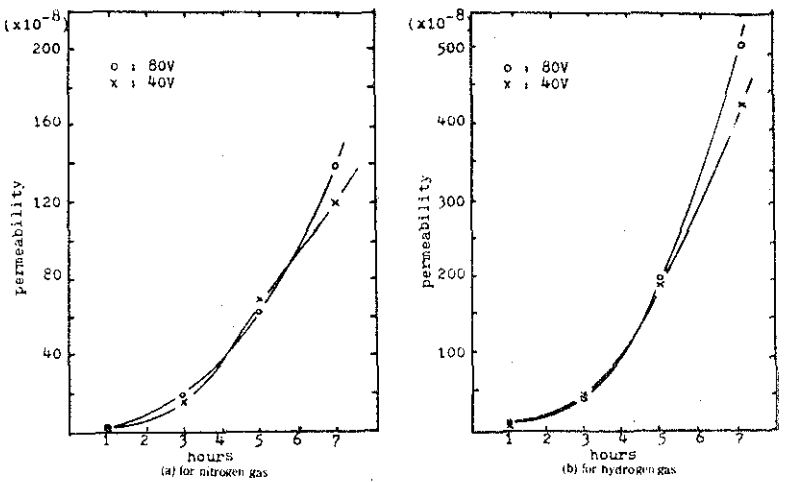
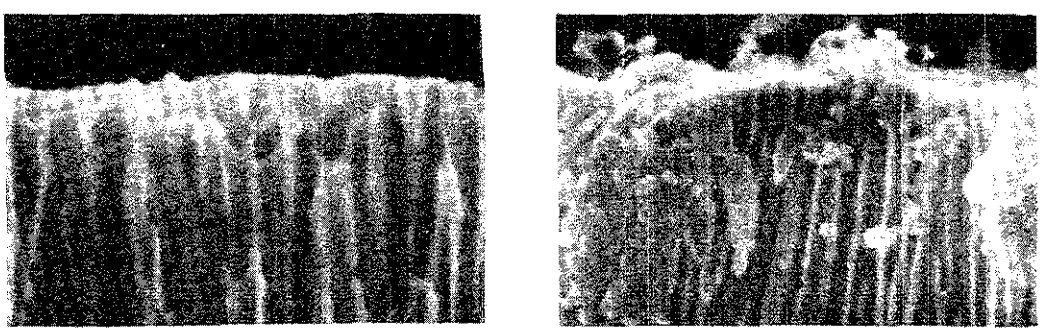


Fig. 6 Effect of dissolution time on the permeability, after anodizing completion



(a) ×30,000 (b) ×20,000

Fig. 7 Scanning electron micrographs of anodized Al section (a) front site (b) back site

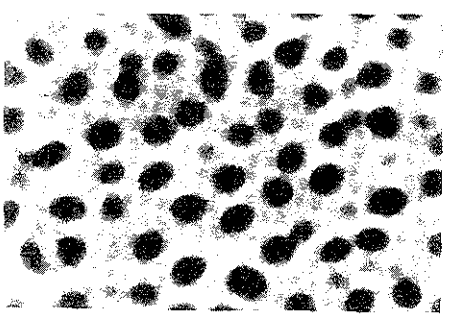
3－2. 活性層의 溶解現象과 透過度

시편의 양쪽면에서 동시에 기공을 형성, 成長시켜 최종단계의 活性層을 시편 중간에 존재시킨 후 이의 消滅現象을 관찰한 연구가 있었지만[1], 이 경우에는 透過度와 결부시켜 고찰할 수 없었다. 本研究에서는 한쪽 方向으로만 酸化를 진행시켜 최후의 活性層을 시편 한쪽 끝에 오도록 하여 이의 변화와 함께 透過度의 변화를 고찰하였다.

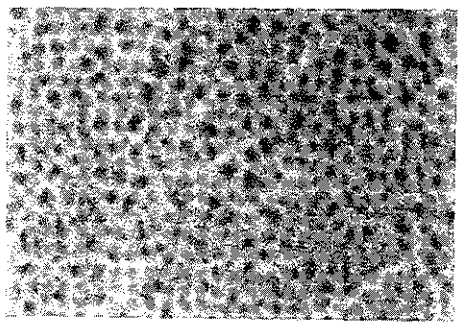
Fig. 8은 80V로 酸化시키고난 후, 7시간 電解液과 反應시켜 얻은 隔膜의 앞면(a), 뒷면(b), 뒷부분의 단면사진(c)이다. 뒷면의 氣孔密度가 앞면보다 훨씬 큰 것을 볼 수 있고, (c) 에서는 뒷부분의 기공이 갈라지고 있는 것을 볼 수가 있다. 이것은 최종단계의 活性層의 전해액과의 반응에 의해 기공이 이 部位에서 여러개의 기공으로 branching되면서 성장하여 뒷면에 도달되고 있다고 생각할 수 있다.

이러한 氣孔의 branching 現象은 Fig. 9의 모델을[8] 이용하여 고찰한다. 電流에 의한 酸化反應이 일단 끝나면 (a)와 같이 거의 같은 두께의 活性層만이 남아있게 된다. 이때에는 시편은 절연체인 酸化알루미늄으로만 되어 있어 전류는 흐르지 않고, 전해액의 溶解反應에 의해 기공 바닥면의 활성층이 녹아난다. 이 反應에 의해서 어떤 기공은 直線上 그대로 성장하기도 하지만 성장하는 기공에 의해 酸化物의 組織이 깨지면서 조직 중 약한 부분으로 기공의 branching이 일어나기도 할 것이다(b). 이러한 branching과 성장이 계속되어 기공이 뒷면에 도달하면 기공은 완전히 관통하게 될 것이며, 관통되는 기공의 數는 時間經過에 따라 增加할 것이다. Fig. 10의 (a), (b), (c), (d)는 80V로 酸化시키고난 후 각각 3, 5, 7, 11시간동안 電解液과 反應시켜 얻은 시편의 뒷면사진으로, 氣孔의 数가 時間經過에 따라 증가하고 있음을 볼 수 있다. 또한 기공의 크기도 증가하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 뒤끝까지 관통된 氣孔의 cell壁이 溶解하여 기공크기가 증가하기 때문이라 생각된다. 40V로 酸化시키고 같은 방법으로 11시간 경과시킨 경우의 사진이 (e)인데 80V의 경우와 같은 양상을 보여주고 있다.

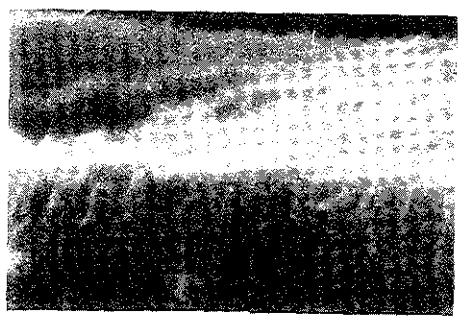
결국, Fig. 6에서 보듯이 酸化시킨 후 時間經過에 따라 透過度가 증가하는 것은, 최종 단계의 活性層이 消滅하여 氣孔層으로 되고, 또 뒷면에 도달한 기공의 크기와 数가 電解液과의 反應時間에 따라 증가하는 것과 직접적인 관계가 있다고 할 수 있다.



(a) × 60,000



(b) ×60,000



(c) ×30,000

Fig. 8 Scanning electron micrographs of the specimen at the time when 7 hours passed in the solution after anodizing complection.
(a) front surface (b) back surface
(c) section of back site

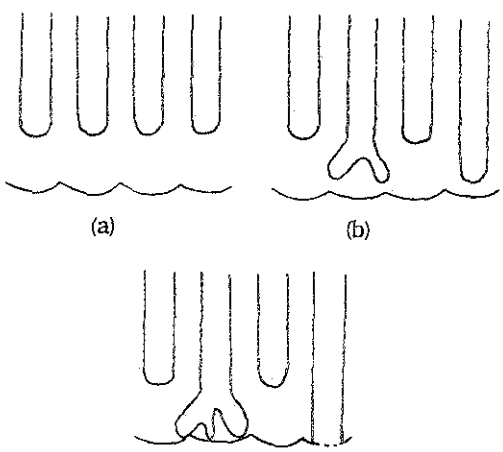
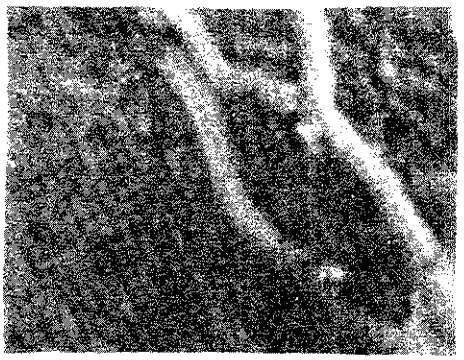
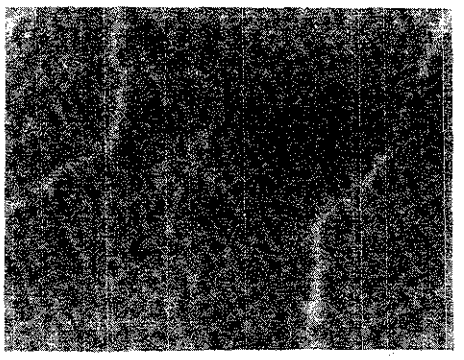


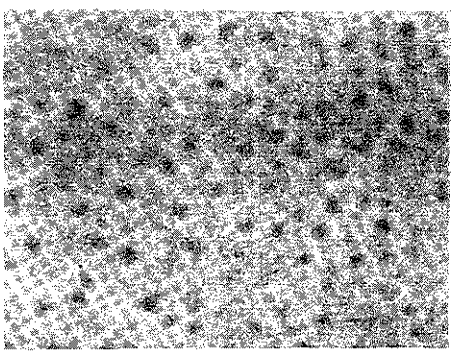
Fig 9 Schematic representation of pore branching



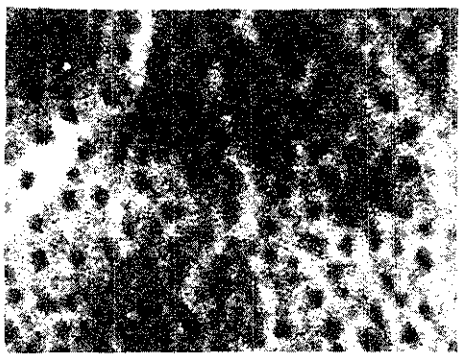
(a) 3 hours (80V)



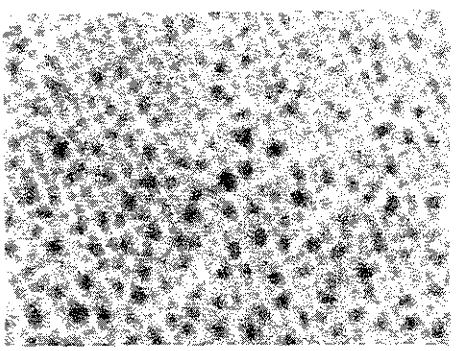
(d) 11 hours (80V)



(b) 5 hours (80V)



(e) 11 hours (40V)



(c) 7 hours (80V)

Fig. 10 Change of the number and size of pores on the back surface as dissolution time after anodizing completion (x 60,000)

3－3. 酸化알루미늄 隔膜의 選擇性

混合氣体를 分離할때 隔膜의 選擇性은 본질적으로 隔膜材料의 性質, 氣孔의 크기와 密度, 氣孔의 分布등에 따라 달라진다.

氣体의 自由分子運動만에 의해서 透過가 이루어진다고 할때 金屬隔膜의 選擇性은 대략 3.73이다[7]. 本實驗에서 제조한 隔膜의 選擇性을 Table. 1에 나타냈다. 여기서 보는 바와 같이 2.5～3.6의 높은 값을 나타내고 있다. 이것은 本實驗 범위에서 제조된 酸化알루미늄 隔膜은 氣体分離用으로 사용될 수 있다는 것을 의미한다.

80V로 제조된 적막이나 40V에서 제조된 적막의 選擇性이 거의 비슷하게 나타나고 있는데, 이것은 酸化電壓의 변화는 選擇性에 큰 영향을 주지 않는다는 것으로 생각할 수 있다.

Table 1. Selectivity of anodized Al membrane

selectivity / dissolution time \ anodizing voltage	selectivity ($\alpha^* = Q_{H2}/Q_{N2}$)	
	40V	80V
1	3.3734	3.3607
3	2.7918	2.4822
5	2.7757	3.2098
7	3.5317	3.6540

4. 結　論

20±2℃로 유지시킨 2%수산용액에서 비교적 低電壓인 40V와 비교적 高電壓의 80V로 알루미늄薄板을 陽極酸化시켜서 얻은 多孔性 酸化隔膜의 透過度實驗과, 走査電子顯微鏡에 의한 隔膜의 양쪽면과 단면을 관찰하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 陽極酸化法으로 제조한 多孔性 알루미늄隔膜의 透過度에 직접적인 영향을 주는 것은, 表面의 기공의 크기와 密度가 아니고, 酸化反應 최종단계에서 생긴 活性層이 消滅하여 뒷면까지 관통하게 되는 기공의 数와 그 크기이다.

2. 陽極酸化反應 최후의 생긴 活性層의 單純化學的 溶解에 의해, 氣孔은 直線上으로 또는 여러 갈래로 branching이 일어나 뒤끝까지 관통하게 된다. 관통하는 기공의 数와 크기는 전해액과의 반응시간에 따라 증가한다.

3. 酸化電壓의 變化에 의한 기공의 크기 및 密度의 變化는 隔膜의 選擇性에 영향을 주지 않는다.

4. 알루미늄 陽極酸化皮膜을 氣体分離用 隔膜으로 사용하기 위해 제조할 때에는 되도록 빠른 시간에 반응을 완료하기 위해 高電壓을 사용하여 일단 산화를 종결하고 최후의 活性層을 적절히 조절하는 방법을 택하는 것이 좋다.

參 考 文 獻

1. 윤 재환: "알루미늄 陽極酸化를 利用한 多孔性 隔膜의 製造에 關한 硏究" 서울대학교 석사논문(1981)
2. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., 100(1953) 411
3. 박 순: 금속표면처리 12(1979) 167
4. 이 홍녕, 이 진형, 강 일구: 대한금속학회지 11(1973) 348
5. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood: Proc. Roy. Soc. Land. A 317(1970) 511
6. P. Neufeld and H. O. Ali: Trans. Metal Finishing. 48(1970) 175
7. S. T. Hwang and K. Kammermeyer: "Membranes in Separation" Wiley Interscience (1975) 32
8. 小野 幸子, 佐藤 敏彦: 金属表面技術 Vol. 31 No. 3 (1980) 16