

## 증발유도 자기조립을 이용한 고투과도 세라믹 지지체의 중간층 제조

권혁택\* · 김진수\*\*,<sup>†</sup>

\*부경대학교 화학공학과, \*\*경희대학교 화학공학과

(2021년 2월 5일 접수, 2021년 2월 18일 수정, 2021년 2월 18일 채택)

### Deposition of an Intermediate Layer on an Ultraporous Ceramic Support by Evaporation-Driven Self-Assembly

Hyuk Taek Kwon\* and Jinsoo Kim\*\*,<sup>†</sup>

\*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, South Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin, Gyeonggi-do 17104, South Korea

(Received February 5, 2021, Revised February 18, 2021, Accepted February 18, 2021)

**요약:** 본 논문에서는 ~1.5  $\mu\text{m}$ 의 기공 크기를 가지는 고투과도 알파 알루미나 지지체 위에 도포된 서스펜션의 증발유도 자기조립 현상을 이용하여 중간층을 형성하는 새로운 코팅 방식을 소개한다. 새로운 코팅 방법으로 만들어진 중간층은 일반적으로 사용되는 담지법으로 코팅된 중간층과 비교하여 표면거칠기와 불균일도가 낮아 코팅에 적합하였다. 복합막 지지체로서의 평가를 위해 제조된 지지체는 감마 알루미나 복합막 제조에 사용되었다. 메조 기공을 가지는 감마 알루미나 복합막은 반복코팅 없이도 매크로 기공 크기의 결합이 존재하지 않았으며 일반적으로 널리 사용되는 100~200 nm의 기공 크기를 가지는 지지체로부터 만들어진 같은 두께의 복합막과 비교하여 2.3배 이상의 높은 질소투과도를 보였다.

**Abstract:** In this study, we developed an evaporation-driven self-assembly coating method for an ceramic intermediate layer on an ultraporous  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  support with large pore size of ~1.5  $\mu\text{m}$ . The method led to the formation of a ceramic intermediate layer with higher surface homogeneity and less surface roughness than the conventional dip-coating method. A mesoporous  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  layer was deposited on the support to evaluate support quality. A supported  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  membrane was defect-free even without repeated coating. Furthermore, the membrane showed 2.3 times higher nitrogen permeance than one prepared on a macroporous support with pore size range of 100~200 nm, which is widely used for ceramic membrane coating.

**Keywords:** macroporous ceramic support, intermediate layer, ceramic membranes, self-assembly

#### 1. 서론

다공성 세라믹 디스크는 실험실 규모의 비대칭형 세라믹 분리막(복합막) 연구에 가장 많이 사용되고 있는 지지체이며, 압출법, 테입캐스팅법, 건식가압성형법, 콜로이드 여과법의 다양한 방식들을 통해 제조된다[1,2]. 여과를 통한 세라믹 콜로이드의 균일한 적층으로 지지체를 만드는 콜로이드 여과법과 달리 처음 언급된 세

가지 방식의 경우 세라믹 분말의 불균일한 적층을 통해 지지체를 만들기 때문에 상대적으로 지지체의 표면거칠기와 표면불균일도가 크고 투과저항은 작다[3,4].

복합막을 통한 물질의 투과선속을 극대화하고, 결합이 적고 두께가 얇은 분리층을 제작하기 위해서는 지지체의 투과저항, 표면거칠기, 그리고 표면불균일도의 최소화가 요구된다[5]. 일반적으로 ~1  $\mu\text{m}$  이하 크기의 세라믹 분말을 사용하여 매크로 기공을 가지는 지지체를

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jkim21@khu.ac.kr](mailto:jkim21@khu.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-1376-9498>)

제작하며, 세라믹 분말의 크기 선정을 통한 기공 크기 조절로 지지체의 투과저항이 조절된다[1-4]. 그러나 기공 크기의 증가는 지지체의 표면거칠기 및 표면불균일도 증가를 수반하기 때문에 매크로 기공 지지체의 경우 분리층을 제작하기 전 중간층을 도입하여 지지체의 표면거칠기 및 표면불균일도를 줄인다[6-8].

중간층은 주로 세라믹 졸 혹은 서스펜션에 지지체를 담지하여 지지체 위에 코팅된다. 담지법에 의한 중간층 제조는 코팅 절차가 간단하여 널리 쓰이나 코팅용액의 물리적 특성(예, 입자안정성, 점도, 휘발성) 그리고 지지체의 미세기공구조(예, 코팅입자 대비 지지체 기공의 크기)에 의해 영향을 받는다[5,9,10]. 예를 들어 낮은 입자안정성은 코팅용액 내 입자들의 뭉침현상과 침전을 일으켜 코팅층의 표면균일도와 코팅의 재현성을 낮추며, 코팅용액의 점도와 휘발성은 코팅 후 건조가 완료되기 전 지지체 위 코팅용액 입자들의 이동을 결정짓는 특성으로 최적화 되지 않을 시 코팅층의 두께를 불균일하게 만든다. 또한 코팅용액 내 입자의 크기가 지지체의 기공 크기보다 작은 경우, 입자들이 지지체 기공 내로 침투되는 현상이 일어나 최종 중간층의 표면에 결함을 일으킬 수 있으며 지지체의 투과저항을 높인다.

본 논문에서는  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 의 기공 크기를 가지는 다공성 알파 알루미나 지지체 위에 도포된 세라믹 서스펜션의 증발유도 자기조립 현상으로 중간층을 형성하는 새로운 중간층 코팅 방식을 소개하고자 한다. 새로운 방식으로 코팅된 중간층을 감마 알루미나 분리막 제조를 위한 지지체로 활용하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료 및 시약

본 실험에서 사용한 재료 및 시약들은 Poly(vinyl alcohol) (PVA, 대정화금, M.W.  $\sim 22000$ ), aluminium isopropoxide (ALISP, sigma-aldrich,  $\geq 98\%$ ), 증류수, 질산( $\text{HNO}_3$ , 대정화금, 60%), 알루미나 분말(DAW-05, Denka, 중간입도 =  $5 \mu\text{m}$ ), 알루미나 분말(ALD-0103, PACE, 평균직경 =  $300 \text{ nm}$ ), 알루미나 분말(CR6, Baikowski, 중간입도 =  $0.6 \mu\text{m}$ )이며, 모두 추가적인 정제 없이 사용되었다.

### 2.2. 매크로 기공 알파 알루미나 지지체의 제조

매크로 기공 지지체는 건식가압성형법으로 제작하였다.  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 의 평균 기공 크기를 가지는 지지체의 경우, 먼저 중간 입도가  $5 \mu\text{m}$ 인 구형 알루미나 분말  $10 \text{ g}$ 을  $0.4 \text{ g}$ 의 증류수와 섞고 막자와 막자사발을 이용하여  $5 \text{ min}$  동안 섞는다. 그 후  $1.9 \text{ g}$ 의 분말을 직경  $21 \text{ mm}$ 인 초경몰드에 넣고  $5000 \text{ psig}$  압력으로  $10 \text{ s}$  동안 가압한다. 이어서 몰드에서 제거된 지지체는 먼저  $1100^\circ\text{C}$ 에서  $2 \text{ h}$  동안 열처리 후 연속해서  $1400^\circ\text{C}$ 에서  $27 \text{ h}$  동안 소결된다. 열처리 시 승온 및 강온속도는  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 이다.  $\sim 180 \text{ nm}$ 의 평균 기공 크기를 가지는 지지체의 경우, 먼저 중간 입도가  $0.6 \mu\text{m}$ 인 알루미나 분말  $10 \text{ g}$ 을  $1 \text{ g}$ 의 증류수와 섞고 막자와 막자사발을 이용하여  $5 \text{ min}$  동안 섞는다. 그 후  $1.8 \text{ g}$ 의 분말을 직경  $21 \text{ mm}$ 인 초경몰드에 넣고  $1500 \text{ psig}$  압력으로  $10 \text{ s}$  동안 가압한다. 이어서 몰드에서 제거된 지지체는 먼저  $1100^\circ\text{C}$ 에서  $2 \text{ h}$  동안 소결된다. 열처리 시 승온 및 강온속도는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이다.

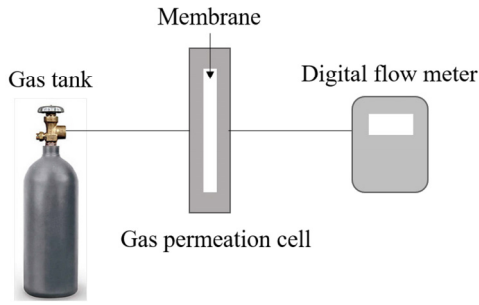
### 2.3. 중간층 코팅을 위한 알파 알루미나 서스펜션의 제조 및 코팅

먼저 입자의 평균 지름이  $300 \text{ nm}$ 인 알파 알루미나 분말  $1.5 \text{ g}$ 과  $0.3 \text{ mL}$ 의  $1 \text{ M}$  질산용액을  $15 \text{ mL}$ 의 PVA 수용액에 넣고  $15 \text{ min}$  동안 초음파 분산시킨다. 그 후 분산된 알파 알루미나 서스펜션을 실험대 위에서  $5 \text{ min}$  동안 침전시킨다. 침전 후 상층액을 분리하여 코팅용액으로 사용한다. PVA 수용액은  $1.17 \text{ g}$ 의 PVA 펠릿을  $80^\circ\text{C}$ 의  $200 \text{ mL}$  증류수에  $3 \text{ h}$  동안 녹여 제조한다.

중간층 코팅을 위해 먼저 매크로 기공 지지체를 증류수에  $1 \text{ h}$  동안 담가 지지체 내 기공을 증류수로 채운다. 그 후 증류수로부터 지지체를 제거하는 동시에 지지체 표면의 증류수를 공기압축기를 이용해서 제거한다. 표면의 증류수가 제거된 지지체를 유리판에 놓은 후  $300 \mu\text{L}$ 의 알파 알루미나 서스펜션을 피펫을 사용하여 지지체 표면에 고르게 도포한다. 도포 후 지지체는  $24 \text{ h}$  동안 자연 건조되며, 최종적으로  $1100^\circ\text{C}$ 에서  $6 \text{ h}$  동안 소결된다. 열처리 시 승온 및 강온속도는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이다. 중간층의 결함을 최소화하기 위해 전체 코팅과 열처리 과정을 총 2회 반복한다.

### 2.4. 감마 알루미나층 코팅

$1 \text{ M}$  보헤마아트 졸의 합성을 위해 교반 중인  $90^\circ\text{C}$ 의



**Fig. 1.** Schematic of gas permeation test set-up.

250 mL 증류수에 52.1 g의 ALISP를 천천히 넣는다. 주입 후 반응기의 덮개를 열어 둔 채 1 h 동안 교반한다. 교반 중 전체 부피가 250 mL가 유지되도록 90°C의 증류수를 20 min 간격으로 보충한다. 최종적으로 25 mL의 1 M HNO<sub>3</sub>을 반응기에 넣고 12 h 동안 환류 시켜 분산 안정한 보헤마이트 졸을 얻는다.

보헤마이트 졸 코팅 전 균열 방지용 PVA 용액을 3 g의 PVA 펠릿을 95 mL의 증류수와 5 mL의 1M 질산용액의 혼합액에 넣고 80°C에서 4 h 동안 녹여 제조한다. 메조 기공을 가지는 감마 알루미나층은 3 mL의 PVA 용액과 7 mL의 보헤마이트 졸의 혼합용액에 지지체를 3 s 동안 담지하여 제작한다. 코팅된 보헤마이트층은 24 h 동안 상온에서 건조 후 450°C에서 3 h 동안 소결되어 최종적으로 감마 알루미나층이 된다. 열처리 시 승온 및 강온속도는 2 °C/min이다.

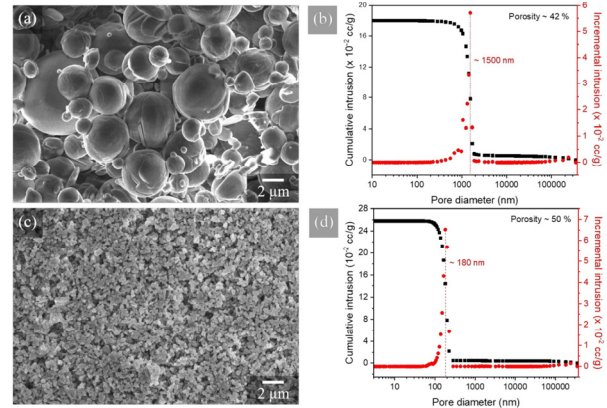
## 2.5. 특성 분석

합성된 지지체 및 분리막의 주사전자현미경 사진은 Carl Zeiss사의 Leo-Supra 55를 이용하여 분석하였다. 원자간력 현미경 사진은 Park systems사의 Parj NX10를 이용하여 획득하였고, 지지체의 기공도 분석은 Micro-metrics사의 Autopore IV Mercury porosimetry를 이용하였다.

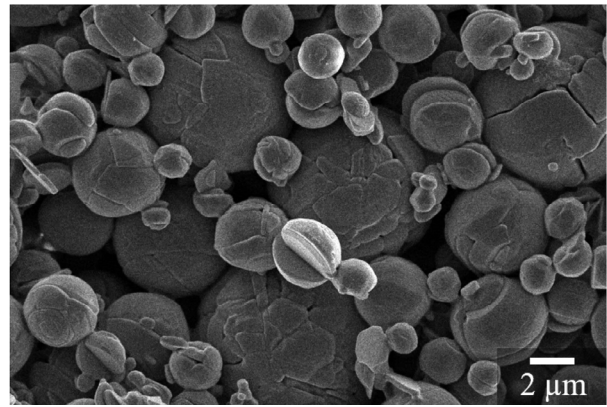
분리막을 통한 기체투과도는 Fig. 1에 나타낸 기체투과장비를 이용하여 측정하였다. 공급측 압력은 ~29 psia로 유지되었고 기체투과도는 투과측에서 배출되는 기체의 유량을 측정하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 매크로 기공의 알파 알루미나 지지체들의 전자현미경 사진과 수은기공계로 측정된 기공분포이다. 분



**Fig. 2.** Electron micrographs and Hg intrusion porosimetry characterization of macroporous supports prepared from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with the size of (a,b) D50 ~5 μm and (c,d) D50 ~0.6 μm.



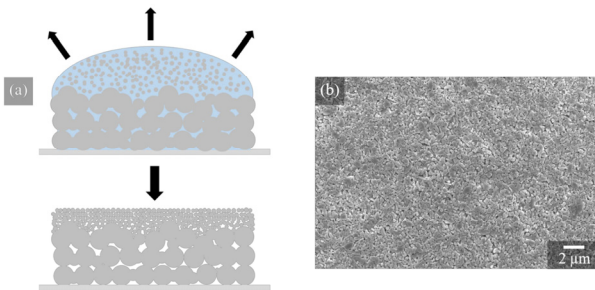
**Fig. 3.** A electron micrograph of a macroporous support with a boehmite layer coated by a dip-coating without an intermediate  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer.

실험에서 사용된 지지체[Fig. 2(a)]는 중간입도 ~5 μm의 구형 알루미나로부터 건식가압성형법에 의해 제조되었고 42%의 기공도와 평균 ~1.5 μm의 기공 크기[Fig. 2(b)]를 가진다. 연구용 세라믹 분리막 제조에 많이 사용되는 1 μm 이하의 기공 크기(~180 nm)를 가지는 지지체[Fig. 2(c), (d)]와 비교하여 큰 기공 크기 때문에 월등히 우수한 질소투과도를 보였다(~128000 GPU vs ~6000 GPU, Table 1). 그러나 제작 시 코팅용액의 침투 현상으로 인해 균일한 분리막을 코팅할 수 없었다. Fig. 3은 감마 알루미나층 제작을 위해 지지체 위에 코팅된 보헤마이트층을 보여주는 전자현미경 사진이다.

지지체 표면의 기공 크기 및 거칠기를 줄이기 위해 평균 입자 크기 300 nm의 알파 알루미나 분말을 이용하

**Table 1.** Nitrogen Permeances of Macroporous Supports

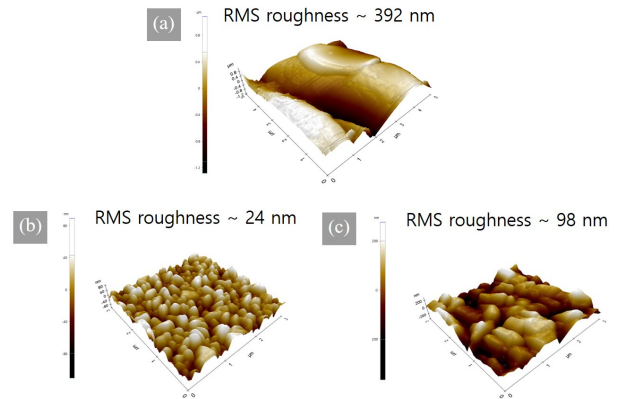
Macroporous substrate	Nitrogen permeance (GPU)
Prepared from Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder with the size of D50~0.6 μm	5,951
Prepared from Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder with the size of D50~5 μm	127,985
Prepared from Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder with the size of D50~5 μm with an intermediate α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> layer	40,154



**Fig. 4.** (a) Schematic illustration of a devised coating method for an intermediate α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer deposition on a macroporous support and (b) an electron micrograph of the intermediate α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer.

여 안정한 서스펜션을 제조하고 지지체 위에 코팅을 통해 중간층을 형성하였다. 건조 중 코팅층의 균열 방지를 위해 서스펜션에는 PVA가 첨가되어 바인더로 사용되었다. 본 연구에서는 지지체의 코팅면을 서스펜션에 담지하는 담지법이 아닌 지지체 위에 도포된 서스펜션의 건조 중 일어나는 입자들 간의 침전과 자가조립 통한 코팅 방법을 고안하였다[Fig. 4(a)]. Fig. 4(b)는 중간층 표면의 전자현미경 사진이다. ~1.5 μm 크기의 기공을 가졌던 지지체 표면은 300 nm 크기의 알파 알루미나 입자들이 치밀하게 배열된 층으로 균일하게 코팅되어 지지체 표면의 기공 크기와 거칠기가 크게 줄었다 [Fig. 2(a) vs Fig. 4(b)].

코팅 후 소결된 지지체를 통한 질소투과도는 ~40000 GPU로 코팅 전과 비교하여 3배 이상의 감소하였으나 (Table 1), 여전히 연구용 세라믹 분리막 제조에 많이 사용되는 1 μm 이하의 기공 크기(~180 nm)를 가지는 지지체와 비교하여 월등히 높은 6배 이상의 높은 투과도를 보였다(~40000 GPU vs ~6000 GPU). 이와 달리 담지법으로 코팅된 중간층의 경우 본 연구에서 제안한 방식에 비해 치밀하지 못한 입자들의 배열이 관찰되었고



**Fig. 5.** Atomic force microscopy images with RMS (root mean square) roughness values of (a) a macroporous support without an intermediate α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, (b) a macroporous support with an intermediate α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer coated by the proposed coating approach and (c) a macroporous support with an intermediate α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer coated by dip-coating.



**Fig. 6.** Digital photographs of macroporous supports with an intermediate α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer coated by the proposed coating approach without water impregnation (left) and with water impregnation (right).

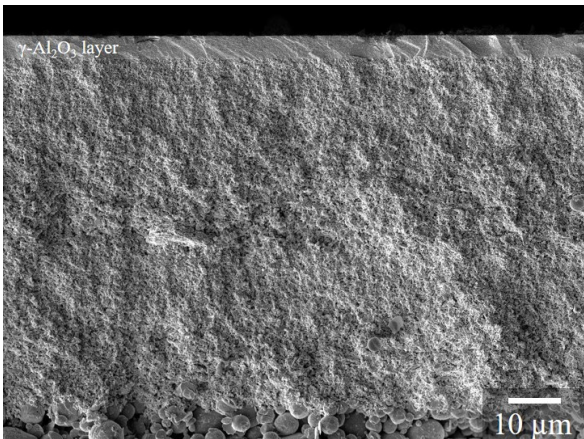
표면거칠기 또한 높았다(Fig. 5).

균일한 코팅을 위해서 서스펜션을 지지체 위에 도포하기 전 지지체의 기공을 증류수로 메우는 것이 필요했다. 증류수로 지지체의 기공을 채우지 않고 서스펜션을 도포할 시 기공 내 공기가 코팅과정 중 코팅층을 통하여 방출되어 중간층 전반에 걸쳐 결점들을 형성하였다 (Fig. 6).

자가조립을 통해 중간층이 코팅된 지지체를 감마 알루미나 복합막 제조를 위한 지지체로 활용하였다. 감마 알루미나층은 보헤마이트 졸에 코팅면을 담지하여 제조하였다. 위에서 언급한 바와 같이 중간층이 없는 경우, 보헤마이트 졸이 지지체 기공으로 모두 침투되어 코팅층을 형성할 수 없었다(Fig. 3). 그러나 중간층이 있는

**Table 2.** Single Gas Permeances of Various Gases Through a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Membrane at Room Temperature (22°C)

Gas (j)	Permenace (GPU)	Ideal selectivity (P <sub>j</sub> /P <sub>N2</sub> )	Theoretical Knudsen selectivity (M <sub>N2</sub> /M <sub>j</sub> ) <sup>0.5</sup>
CO <sub>2</sub>	7,232	0.84	0.80
N <sub>2</sub>	8,640	1.00	1.00
O <sub>2</sub>	7,888	0.91	0.94
CH <sub>4</sub>	12,269	1.42	1.32



**Fig. 7.** An electron micrograph of a supported  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane.

경우, 코팅액이 지지체 내부로 침투되지 않았고 최종적으로 ~6  $\mu$ m 두께의 감마 알루미나층을 얻을 수 있었다 (Fig. 7).

보헤마이트 입자들의 적층을 통해 만들어지는 감마 알루미나층은 메조 기공을 갖는다[11]. 메조 기공을 통한 기체 확산 매커니즘은 누선 확산이며 누선 확산의 경우 투과기체들에 대한 선택도는 투과기체들의 분자량의 루트 값의 비에 역수로 이론적으로 계산된다[11]. Table 2에 보이는 바와 같이 투과실험을 통해 얻은 가스별 투과량의 비로 계산된 선택도는 이론적으로 계산된 값들과 거의 일치하였으며, 이는 코팅된 감마 알루미나층에 매크로 기공 크기의 결함이 없음을 의미한다. 또한 본 연구에서 고안된 지지체로부터 만들어진 감마알루미나 복합막은 일반적으로 사용되는 ~180 nm의 기공 크기를 가지는 지지체로부터 만들어진 복합막과 비교하여 2.3 배 이상의 높은 질소투과도를 보였다. 이는 ~1.5  $\mu$ m의 상대적으로 큰 기공을 가지는 지지체의 낮은 기체투과 저항에 기인한다.

#### 4. 결 론

세라믹 서스펜션 내 입자들의 증발유도 자가조립을 이용하여 ~1.5  $\mu$ m의 기공 크기를 가지는 알파 알루미나 지지체 위에 중간층을 코팅하였다. 일반적으로 사용되는 담지법을 이용하여 코팅된 중간층과 비교하여 표면의 기공 크기가 균일하고 표면거칠기가 낮아 코팅에 적합하였다. 복합막 지지체로서의 평가를 위해 지지체 위에 감마알루미나 복합막을 제조하였다. 코팅에 적합한 지지체의 표면특성으로 인해 메조 기공을 가지는 감마알루미나 복합막은 반복코팅 없이도 매크로 기공 크기의 결함이 존재하지 않았다. 또한 일반적으로 널리 사용되는 ~180 nm의 기공 크기를 가지는 지지체로부터 만들어진 복합막과 비교하여 2.3배 이상의 높은 질소투과도를 보였다. 이는 지지체의 큰 기공 크기로 인한 낮은 기체투과저항에 기인한다. 본 연구에서 개발된 지지체는 표면특성(예, 표면거칠기, 표면균일도) 및 투과도 측면에서 기존 지지체와 비교하여 월등히 우수하여 초박막 형태의 금속유기골격체 또는 제올라이트 복합막 연구에 유용하게 사용될 것으로 사료된다.

#### 감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2019년)에 의하여 연구되었음.

#### Reference

1. K. Shqau, M. L. Mottern, D. Yu, and H. Verweij, "Preparation and properties of porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane supports", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1790 (2006).
2. P. M. Biesheuvel and H. Verweij, "Design of ceramic membrane supports: Permeability, tensile strength and stress", *J. Membr. Sci.*, **156**, 141 (1999).
3. A. Nijmeijer, C. Huiskes, N. M. Sibelt, H. Kruidhof, and H. Verweij, Centrifugal casting of tubular membrane supports, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **77**, 95 (1998).
4. L. Bergström, C. H. Schilling, and I. A. Aksay, Consolidation behavior of flocculated alumina suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3305 (1992).

5. A. J. Burggraaf and L. Cot, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, 1<sup>st</sup> Ed., Elsevier (1996).
6. Y. Gu and S. T. Oyama, Ultrathin, hydrogen-selective silica membranes deposited on alumina-graded structures prepared from size-controlled boehmite sols, *J. Membr. Sci.*, **306**, 216 (2007).
7. X. Ma, P. Kumar, N. Mittal, A. Khlyustova, P. Daoutidis, K. A. Mkhoyan, and M. Tsapatsis, Zeolitic imidazolate framework membranes made by ligand-induced permselectivation, *Science*, **361**, 1008 (2018).
8. Z. Xie, J. Yang, J. Wang, J. Bai, H. Yin, B. Yuan, J. Lu, Y. Zhang, L. Zhou, and C. Duan, Deposition of chemically modified  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube, *Chem. Commun.*, **48**, 5977 (2012).
9. C. Brinker, G. Frye, A. Hurd, and C. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films*, **201**, 97 (1991).
10. Y.-J. Kim, S.-J. Kim, J. Kim, Y.-H. Cho, P.-S. Lee, Y.-I. Park, H.-B. Park, and S.-E. Nam, Fabrication and characterization of alumina hollow fiber ultrafiltration membrane, *Membr. J.*, **28**, 21 (2018).
11. H. T. Kwon, J. Kim, and M. R. Othman, Characteristics of alumina membranes prepared from different metal-organic compounds, *Synth. React. Inorg. M.*, **42**, 928 (2012).