

## Sol-Gel법을 이용한 기체분리용 $\text{TiO}_2$ 막의 제조에 관한 연구

김정훈, 양재춘, 전경용, 한학수, 설용진, 조영일  
연세대학교 화학공학과

### A study on the Synthesis of $\text{TiO}_2$ Membrane for Gas Separation using Sol-Gel method

Jeong-hun Kim, Jae-choon Yang, Kyoung-yong Chun,  
Hak-soo Han, Yong-gun Shul, Yung-il Cho  
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

#### 서론

미세기공의 세라믹 막을 제조하는 방법중의 하나는 졸-겔 법으로 제조된 미세한 세라믹 입자들을 직접 지지체의 기공에 plugging하는 것이다. 졸-겔 코팅법에 의한 분리막 코팅시  $\text{SiO}_2$ 나  $\text{TiO}_2$ 와 같은 극미세 입자 졸을 이용할 경우에는 분리막을 통한 기체 이동이 Knudsen diffusion에 의해서만 일어날 수 있을 정도로 분리막이 미세하고 균일한 기공들로 이루어져 높은 분리효율을 기대할 수 있다. 그러나 극미세 입자 졸을 이용할 경우 종래의 단순한 졸-겔 침지 (Sol-Gel dip)코팅법으로는 코팅 후 건조 및 열처리 과정에서 수반되는 큰 수축율에 의한 균열발생 억제와 막의 재현성을 기하기가 어렵다. 그러므로 균열이 없고 재현성 있는 세라믹막을 보다 용이하게 합성하기 위하여서는 종래의 침지 코팅법을 보완한 가압 졸-겔 코팅(pressurized sol-gel coating)법을 이용하여야 한다.

입자충진 모델에 의하면 일정한 충진밀도에서, 충진되는 입자가 더 작으면 작을수록 형성되는 기공은 더 작게 된다. 따라서 졸의 입자크기를 작게 하는 노력이 필요한데, 기존의 alkoxide를 직접 가수분해하는 방법으로는 기공조절의 주요 변수인 졸의 입자크기를 조절하는 것에는 한계가 있으므로 다른 방법으로 졸을 합성해야 할 필요가 있다.

본 연구에서는 alkoxide에 강한 킬레이트 리간드로 알려진 acetyl acetone을 titanium alkoxide에 첨가하여 가수분해시 높은 pH에서도 졸을 안정화하고 또 축합반응을 제어하여 졸의 입자크기를 줄이도록 시도하였고, 합성된 졸을 다공성  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체에 가압코팅(pressurized coating)함으로써 생성된  $\text{TiO}_2$  막의 특성을 고찰하였다.

#### 실험재료 및 방법

실험에 사용되는 지지체는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분체를 물에 해교한 후 직경 7.2 mm인 몰드에 slip casting하여 제조하였다. 제조된 지지체는 상온에서 2일 정도 건조된 후  $1200^\circ\text{C}$ 에서 약 3시간정도 열처리 되었다.

전구체로서  $TiP[Ti(OPr^i)_4]$ 를 사용하였으며 물에 직접 가수분해하여 제조하였으며, acetyl acetone[2,4-pentandion]는 TIP에 직접 첨가하여 분자구조를 수정한 후 Iso-Propanol 용매에 소량의 물을 첨가하여 가수분해 시킨다.

제조된 졸을 코팅할 때에 집합력을 높이기 위하여, 물을 용매로 하는 졸에는 PVA(Poly Vinyl Alcohol), 알코올을 용매로 하는 졸에는 PEG(Polyethylene Glycol)를 binder로 사용하였다.

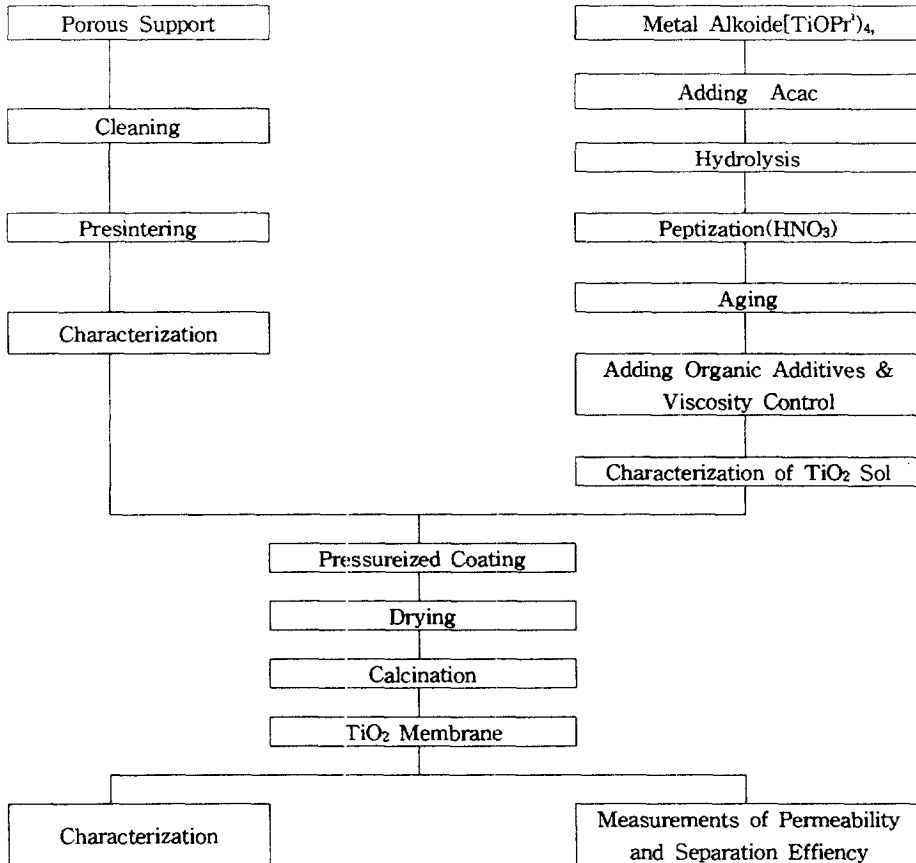


Fig.1 Overall experimental Flowchart.

결과 및 토의

지름이 약 2~3 $\mu m$ 인  $\alpha-Al_2O_3$  파우더로 제조된 지지체를 mercury porosimeter로 측정한 결과 기공반지름이 약 1 $\mu m$ 이었다. 이 지지체는 기공크기가 너무 크기 때문에 TIP를 직접 가수분해하여 입자크기가 약 30nm인 졸을 제조하여 1차적으로 가압코팅하였다. 코팅은 한 번 수행할때마다 지지체를 투과한 졸을 10회 반복하였다. 10회씩 3차례 코팅을 하면서 측정한  $N_2$  투과도는 코팅이 이루어질때

마다 감소함을 알 수 있었다.

아세틸 아세톤을 TIP에 첨가하였을때 FT-IR의 결과를 살펴보면  $\nu(\text{Ti-O-Pr})$ 에 해당하는  $620\text{ cm}^{-1}$  및  $\nu(\text{Ti-Acac})=1590$  및  $1530\text{ cm}^{-1}$ 을 알 수 있었다. 즉 아세틸 아세톤이 TIP의 titanium 원자와 결합함을 알 수 있었다.

아세틸 아세톤이 첨가된 TIP에서 제조된 졸의 입자크기는 약 4~10 nm인 것으로 확인되었다.

3회의 1차 코팅을 거친 후, 아세틸 아세톤으로 modify된 TIP에서 제조된 졸을 10회에 걸쳐 코팅한 결과 투과도는 상당히 감소함을 알 수 있었다.

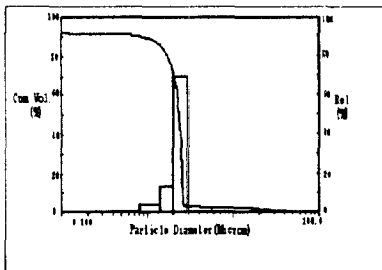


Fig. 2. Particle Size of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Powder.

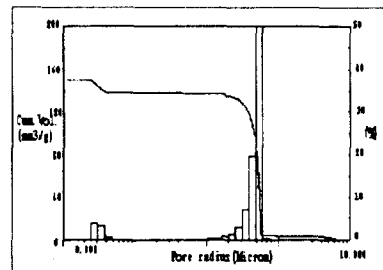


Fig. 3. Pore Size of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Support.

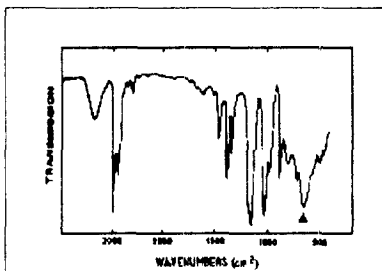


Fig. 4. FT-IR Spectroscopy of  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ .

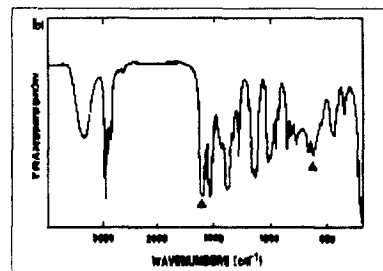


Fig. 5. FT-IR Spectroscopy of  $\text{Ti}(\text{OPr})_3(\text{Acac})$ .

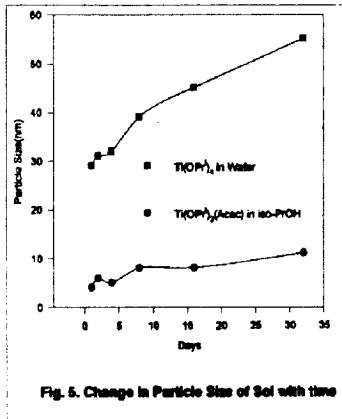


Fig. 5. Change in Particle Size of Sol with time

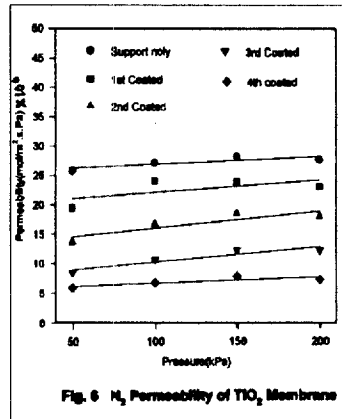


Fig. 6 N<sub>2</sub> Permeability of TiO<sub>2</sub> Membrane

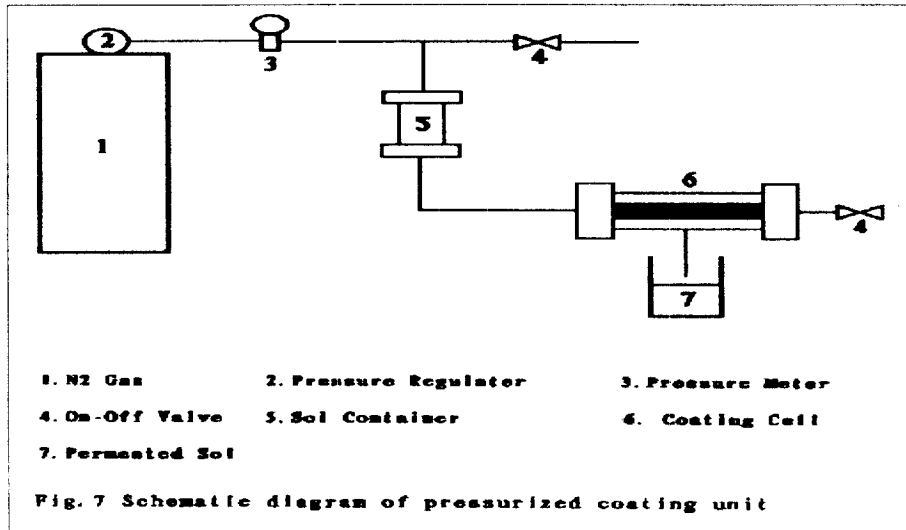


Fig. 7 Schematic diagram of pressurized coating unit

참고 문헌

- 1) A. Julbe et al., Sol-Gel Processing of Zirconia and Titania Membranes, ICIM<sub>3</sub>'94, 17-26 (1994)
- 2) J. Livage, Sol-Gel Synthesis of Transition Metal Oxopolymers, Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 659-668, Plenum (1994)
- 3) Qunyin Xu, M. A. Anderson, Synthesis of Porosity controlled Ceramic Membranes, J. Mater. Res., 6(1991)1972
- 4) M. A. Anderson et al., Titania and Alumina Ceramic Membranes, J. Mem. Sci., 39(1988)243