

특별강연 III

화학 증착 (CVD) 에 의한 선택적 수소 투과성 SiO₂ 무기막의 제조

남 석 우, 홍 성 안

한국과학기술연구원 (KIST) 에너지 반응공정연구실

무기물질로 제조된 분리막은 대부분의 유기고분자 분리막에 비하여 열에 강하고, 구조의 안정성이 있으며, 유독 물질 및 미생물등에 영향을 덜받는다라는 장점이 있어 폐수 처리, 식품 가공 및 생물 공학적 분리 목적으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 최근 재료기술의 발달로 양질의 세라믹 분리막이 제조 가능하게 되었으며 다공성 alumina, zirconia, glass 분리막은 현재 4 nm - 5 μm 의 기공 범위로 상용화 되어 있다.

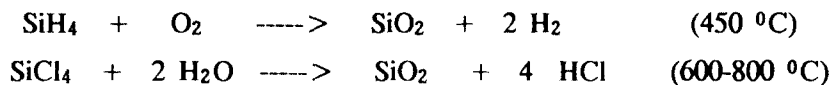
가스분리용 무기막으로는 다공성 무기막과 함께 비다공성 물질들이 연구되었다. 이러한 무기분리막은 적절한 투과도와 선택도를 지닐 경우 200 °C 이상의 고온에서 가스 분리에 적당할 뿐 아니라 고온 촉매 반응에서의 반응성 향상을 위한 분리막 반응기로서도 응용이 가능하다. 다공성 무기막으로는 microporous glass, alumina 등이 가스 분리 및 분리막 반응기로서 응용이 검토되었으나 가스의 투과도는 높은 반면 가스 분리에 있어서의 선택도는 주로 Knudsen diffusion 에 의하여 결정되는 너무 낮은 값을 나타내어 분리막 반응기등에 사용하기는 적절하지 않다. 이에 비하여 비다공성 금속, 세라믹 또는 glass 를 통한 가스 분리의 경우 activated diffusion 등에 의한 선택도는 매우 높다. Palladium 및 zirconium 등의 금속은 수소의 선택도가 매우 높아 수소분리 및 탈수소화반응과 연계하여 연구가 진행되어 왔으며, 금속물질 이외에는 silica glass 가 수소에대한 선택도가 높다고 알려져 있다. 그러나 비다공성 물질 자체를 분리막으로 사용할 경우 가스의 투과도는 매우 낮은 단점이 있다.

따라서 다공성 무기막에 선택적 투과성을 가지는 비다공성 물질을 얇은 막 (film) 의 형태로 제조하면 가스 분리에 적절하게 되며 막의 강도도 향상된다. 이러한 박막 제조 방법에는 sol-gel/dip coating 등의 액상합성법과 화학증착

(CVD) 등의 기상합성법이 있으며, sol-gel 을 이용한 microporous alumina 및 titania 막 등의 제조 연구가 현재 활발히 수행되고 있다. 본 연구에서는 microporous glass 를 지지체로 CVD 를 이용하여 SiO₂ 막을 제조하고, 수소분리 무기막으로서의 특성을 조사하였다.

CVD 에 의한 SiO₂ 막의 제조

SiO₂ 막은 CVD 방법에 의하여 다공성 glass 표면에 제조되었다. CVD 에는 다음과 같은 SiH₄ 의 산화반응과 SiCl₄ 의 가수분해 반응이 사용되었다.

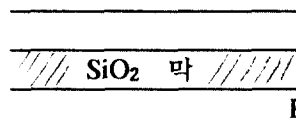
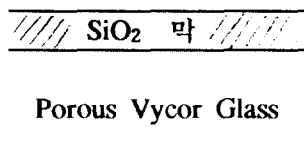


지지체로 사용된 microporous glass 는 Corning 7930 porous Vycor glass tube 이며 기공의 크기는 4 nm 이었다. 반응 방법은 그림 1 과 같은 두 가지 형태로 진행되었다.

→ SiCl₄/N₂

→ H₂O/N₂

→ SiH₄/N₂ (SiCl₄/N₂)



→ O₂/N₂ (H₂O/N₂)

a) One-Sided Film Deposition

b) Opposing Reactants Film Deposition

그림 1 CVD 에 의한 SiO₂ 막 제조의 형태.

이중 one-sided film deposition 방법은 두가지 반응물을 다공성 glass tube 의 한 쪽으로 동시에 보내면서 CVD 반응을 진행하는 것이며 이 경우 SiO₂ 막은 다공성 glass 의 한쪽 표면에 제조된다. 두번째 방법인 opposing reactants film deposition 방법은 두가지 반응물 중 한가지는 다공성 glass tube 의 내부로, 나머지 반응물은 다공성 glass 의 외부로 보내어 이 두가지 반응물이 다공성 glass 내부의 기공을 통하여 확산되면서 만나는 반응 front 에서 CVD 에 의하여 SiO₂ 막이 형성되는 방법이다. 이 경우 microporous glass 의 기공에 막 형성이 계속되어 기공이 막히면 더이상 반응이 일어나지 않게된다.

SiO₂ 막의 가스투과 특성

SiH₄ 의 산화반응이 opposing reactants film deposition 방법으로 진행될 경우 제조된 SiO₂ 막을 통한 수소와 질소의 투과특성은 그림 2 와 같다. 450 °C 에서 반응 전 film 이 형성되지 않은 다공성 glass 의 경우 수소의 투과속도는 0.7 cm³(STP)/cm²-min-atm 정도이며, 수소의 질소에 대한 투과속도비는 3.5 - 3.7 정도로 Knudsen diffusion 에 의하여 예측되는 선택도 3.74 에 근접함을 알 수 있다. SiO₂ deposition 반응이 진행될 수록 질소의 투과속도는 급격히 감소하는 반면 수소의 투과속도는 처음에 비하여 1/3 정도 줄어들어 반응 시간이 30 분 정도가 되면 수소/질소의 투과도비는 2000 이상이 된다. CVD 반응이 완료된 SiO₂ 막의 온도에 따른 수소, 질소의 투과특성은 그림 3 과 같으며 온도가 증가할수록 수소의 투과속도는 증가하는 반면 질소의 투과속도는 감소한다. SiO₂ 막을 통한 수소의 이동은 activated diffusion 현상을 따르며 activation energy 는 35 kJ/mole 로서 수소-fused quartz 의 37 kJ/mole 에 가깝다.

SiCl₄ 의 가수분해 반응에 의하여 SiO₂ 막을 제조할 경우에도 수소, 질소의 투과속도는 SiH₄ 의 산화반응에서와 마찬가지로 형태로 변화한다 (그림 4). 이 경우 one-sided deposition 방법이 opposing reactants film deoposition 방법과 같이 효과적이며, 수소/질소의 투과도비는 600-700 °C 에서 500 이상이다. SiCl₄ 의 가수분해 반응에 의하여 제조된 SiO₂ 의 경우 온도에 따른 수소 및 질소의 투과속도는 그림 5 와 같다. SiH₄ 의 산화반응으로 제조된 SiO₂ 와는 달리 수소, 질소의 투과는 모두 activated diffusion 을 따르며 activation energy 는 수소, 질소 각각에 대하여 37 kJ/mole, 60 kJ/mole 이었다.

* Actual local pore diffusion

SiH₄ 의 산화반응에 의하여 제조된 SiO₂ 막은 열 처리에 의한 film densification 등의 현상으로 가스의 투과 속도가 변하게 되나 SiCl₄ 의 가수분해 반응에 의하여 SiO₂ 막을 제조할 경우 높은 반응 온도로 인하여 보다 안정된 막을 얻을 수 있다. SiH₄ 의 산화반응에 의하여 제조된 SiO₂ 막에서 온도 변화에 따른 질소의 투과는 Knudsen diffusion 에 의한 경향을 나타내며 이는 불안정한 film 의 pinhole 을 통한 투과 속도를 나타낸다. 반면 수소는 SiO₂ 막을 통하여 잘 투과된다.

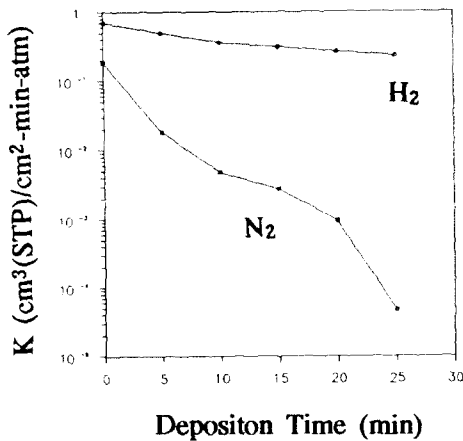


그림 2 CVD (SiH₄ + O₂ at 450 °C)에 의한 SiO₂ film 제조시 H₂, N₂ 투과속도의 변화.

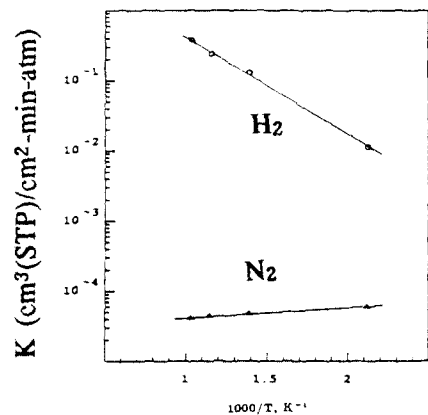


그림 3 온도 변화에 따른 H₂, N₂ 투과 속도 : SiO₂ film ; SiH₄ + O₂.

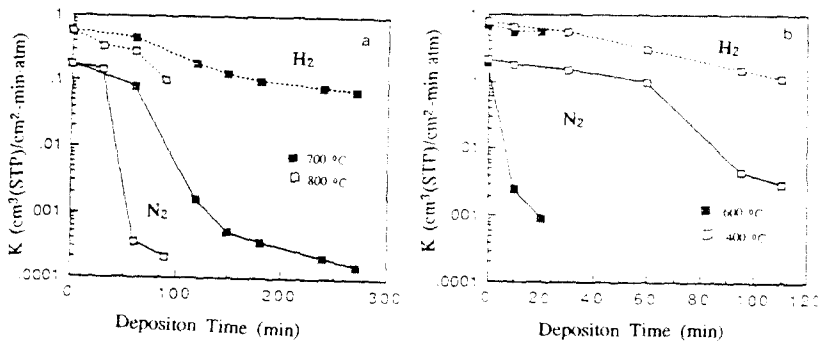


그림 4 CVD (SiCl₄ + H₂O) 에 의한 SiO₂ film 제조시 H₂, N₂ 투과속도의 변화.
a : opposing reactants film deposition.
b : one-sided film deposition.

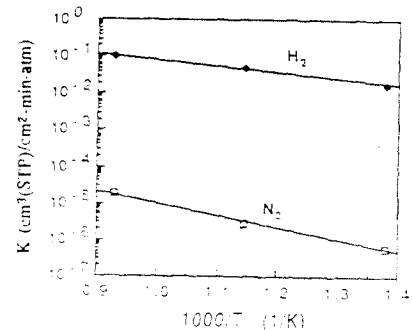


그림 5 온도 변화에 따른 H₂, N₂ 투과 속도 : SiO₂ film ; SiCl₄ + H₂O.