

## 특별강연 III

### 화학적증착법으로 제조한 기체분리용 무기막에 관한 연구

하 홍 용<sup>†</sup>, 남 석 우, 홍 성 안

한국과학기술연구원 화공연구부

#### 1. 서 론

무기막은 고분자막에 비해 기계적, 열화학적 안정성이 매우 크기 때문에 다양한 분야에 응용이 가능하다 [1]. 따라서, 이러한 무기막의 장점을 이용한 분리 공정의 개발 및 분리 성능이 탁월한 새로운 형태의 무기막을 개발하려는 노력이 활발히 이루어지고 있다. 현재까지는 주로 액상분리, 농축 공정 등에 활용이 되어왔으나, 최근 들어서는 기체 분리 또는 반응 등의 분야에 이용하기 위한 다양한 형태의 막 제조와 이들을 이용한 공정개발에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 특히, 고분자막의 활용이 불가능한 200°C 이상의 고온조건에서 이루어지는 기체분리 또는 촉매반응 등의 분야에 무기막을 이용하려는 연구가 활발하다. [2,3].

무기막은 기공의 크기에 따라 크게 다공성 막과 비다공성 막의 두 종류로 구분된다. 다공성 막은 일반적으로 매우 큰 기체 투과율을 보이는 반면에, 기체 선택도가 작은 단점을 갖고 있다. 기공크기 약 30Å-0.1 $\mu$ m 범위의 다공성 막에서의 기체 흐름은 Knudsen 법칙에 따르기 때문에 기체의 투과도가 기체분자량의 제곱근에 반비례하게 되고 따라서, 분자량의 차이가 크지 않은 기체들 간의 분리선택도는 매우 낮아지게 된다. 최근 들어서는 다공성 담체 위에 기공이 매우 작은 ( $d_{\text{pore}} < 20 \text{ \AA}$ ) 박막을 담지시키므로써 기체의 분리선택도를 증가시키려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이때 박막을 형성시키는 방법으로는 여러 가지가 있는데, 대표적인 방법으로는 솔-젤법과 화학증착법이 있다. 화학증착법을 이용한 무기막 제조방법은 아주 최근 들어 연구가 이루어지고 있으나, 기공크기를 10Å 이하로 줄이거나 또는 비다공성의 박막을 제조하여 기체 선택도를 크게 높이는 것이 가능하기 때문에 많은 관심을 모으고 있다 [4-8]. 박막물질로는 주로 실리카, 타이타니아, 알루미늄 등이 연구되고 있다.

본 연구에서는 상압화학적증착법을 이용하여 다공성 유리관 위에 타이타니아 (TiO<sub>2</sub>), 실리카 (SiO<sub>2</sub>), 알루미늄 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등의 복합박막을 제조하고, 제조변수가 분리막의 특성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

#### 2. 실험

실험에 사용한 박막의 전구체는 aluminim-tri-sec-butoxide (ATSB, Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>), 98% tetraisopropyl titanate (TIPT, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, 97%), tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 97%) 등이었으며, 담체로 사용한 다공성 유리관은 Corning Glass Co.로부터

구입한 것으로서, 외경 7mm, 벽 두께 1.1 mm, 공극률 0.28, 평균기공 크기 40Å의 구조를 갖고 있다. 다공성 유리관은 양끝을 소결시켜 외경 6mm의 비다공성 석영관에 연결하여 사용하였다.

실험장치는 크게 반응물 포화조, 관상가열로 및 반응기로 구성되어 있다 [8]. 화학증착용 반응기는 직경 13mm의 석영관이며, 여기에 다공성 유리관 (양끝에 비다공성 석영관이 연결되어 있음)을 내부에 삽입하여 연결하였다. 각 반응물의 공급은 포화조를 이용하였으며, 주어진 온도로 가열된 포화조 내로 질소를 통과시켰다. 각 포화조를 거쳐 나온 기체들은 일정유량의 산소와 다시 혼합되어 반응기 내로 주입되었다. 이때, 각 반응물의 농도는 포화조의 온도, 포화조 내로 흐르는 기체의 유속 그리고 회석용 기체의 양에 의해 결정되었다. 반응압력은 1기압, 반응온도는 200-600°C 범위였다.

막을 통한 기체의 투과도는 화학증착 반응 후 무기막의 내부를 2기압으로 가압한 상태에서 막의 외부로 투과되어 나오는 기체의 유량을 비누방울 유량계로 측정하여 계산하였다. 박막 증착 후 기공이 기체투과도가 현저히 감소되어 비누방울 유량계로 측정이 어려운 경우에는 다공성 유리관의 외부 통로에 진공을 유지한 상태에서 진공펌프로 통하는 밸브를 잠근 뒤 막을 통해 투과되어 나오는 기체에 의한 압력증가율을 압력변환기 (Pressure transducer, Baratron type 127)로 측정하여 투과속도로 환산하였다. 막을 통한 기체의 투과속도는 이상기체의 가정 하에 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$Q [\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{min}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{atm})] = \frac{1}{(A\Delta P)} \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

여기에서  $dV/dt$ 는 막을 통한 단위시간 당의 기체 투과량이며,  $A$ 는 다공성 지지체의 외부 표면적,  $\Delta P$ 는 막 양쪽의 압력차이를 나타낸다. 본 실험에서는 수소와 질소의 투과속도를 각각 따로 측정하였으며, 수소/질소 기체선택도 (selectivity)는 각 기체의 투과도 비로 정의하였다.

제조된 박막의 표면형상, 두께, 성분분석은 SEM, TEM, Auger electron microscopy 등의 기기를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 TEOS (silicon ethoxide)를 원료로 하여 1 기압, 600°C의 조건에서 다공성 유리관의 표면에 SiO<sub>2</sub> 박막을 증착시킨 실험결과로서, 증착시간에 따른 기체 투과도 변화를 살펴본 것이다. 그림에서 보면 증착시간이 증가함에 따라 즉, SiO<sub>2</sub> 박막이 증착됨에 따라 질소의 투과도가 완만히 감소하여 약 5시간 이후에는 질소의 투과도가 크게 낮아졌으나, 수소의 투과도는 매우 완만히 감소하였다. TEOS 농도가 3.3 torr 인 경우 담체의 기공이 막히는 시간 (질소 투과도가 초기치의 1% 이내로 감소되는 시간)은 약 6시간이 소요되었으며 이때, 수소의 투과도는 초기치에 비해 27% 감소되었고, 수소/질소 투과도 비는 약 280이

되었다 (증착전의 다공성 유리관의 수소/질소 투과도비는 3.7이었다). 그림에서 보면 증착 속도가 TEOS의 농도에 비례함을 알 수 있다. 그림 2는 다공성 지지체와 SiO<sub>2</sub>가 증착된 막을 통한 수소 투과도에 대한 온도의 영향을 살펴본 그림으로서, 증착 전의 다공성 지지체의 경우에는 온도증가에 따라 투과도가 감소하였으나, SiO<sub>2</sub> 박막이 증착된 후에는 온도에 따라 기체투과도가 증가하였다. 즉, 증착 전에는 Knudsen 확산기구에 의해 기체투과가 이루어지나, 실리카 박막이 담지된 뒤에는 기공이 크게 감소되어 activated diffusion mechanism에 의해 기체투과가 이루어짐을 알 수 있다.

그림3은 600℃에서 TEOS의 농도를 0.41 torr로 고정시키고 TIPT (titanium isopropoxide)의 농도를 변화시키면서 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 복합막을 증착시켰을 때의 기체투과도 변화를 살펴본 것이다. 그림에서 보면 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 박막의 경우에도 앞의 SiO<sub>2</sub> 박막에서와 같이, 박막이 증착됨에 따라 수소 투과도는 완만히 감소하는 반면에 질소의 투과도는 급격히 감소되었다. TIPT/TEOS=0.4의 경우 2시간만에 기공이 막혔으며, 이때 수소의 투과도는 초기치에 비해 37% 정도 감소되었으나 수소 선택도는 300으로 증가되었다. 또한, TIPT의 농도가 증가할수록 즉, TIPT/TEOS의 비가 증가할수록 증착속도가 크게 증가되었다. 표1은 TIPT/TEOS 농도변화에 따른 기공 막힘 시간의 변화를 나열한 것이다. 여기에서 기공 막힘 시간은 막을 통한 질소의 투과도가 초기치의 1% 이내로 감소될 때의 증착시간으로 정의하였다. 표에서 보면 TIPT의 농도가 증가할수록 기공 막힘 시간이 크게 감소하여, TIPT=0인 순수 SiO<sub>2</sub>의 경우에는 10시간 이상이 걸렸으나, TIPT/TEOS=7.0인 경우에는 14분 만에 기공이 완전히 막혀버렸다.

그림4는 그림3의 기체투과도 데이터를 재구성하여 수소투과도에 따른 수소선택도 변화를 도시한 것이다. 박막의 증착이 진행되면 (화살표 방향) 수소 투과도가 서서히 감소하나 수소선택도는 크게 증가하게 된다. 그림에서 보면 복합막의 기체 선택투과 특성이 TIPT/TEOS의 농도 비에 거의 무관하다는 것을 알 수 있다. 즉, 실리카에 타이타니아가 섞여 있어도 막의 선택 투과도는 저하되지 않았다. 이것은 매우 중요한 사실로서, 타이타니아를 첨가시키므로써 막의 특성저하 없이 박막의 증착속도를 크게 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

## 결론

화학증착법을 이용하면 비다공성의 수소 선택성 무기막을 제조하는 것이 가능하다. 상압, 고온의 조건에서 증착시킨 실리카 또는 실리카/타이타니아 복합막은 수소에 대해 매우 높은 선택투과성을 나타내었다. 지지체로 사용한 다공성 유리관 (기공직경=40Å)의 수소/질소 투과도 비는 Knudsen diffusion 이론으로부터 예측한대로 약 3.7에 불과한 데 비해, 실리카 계통의 박막을 담지시키게 되면 수소/질소 투과도 비가 수 100 이상까지 증가하게 되며, 이때의 투과 메카니즘은 activated diffusion 이론에 따른다. TEOS에 TIPT를 첨가시키면 박막의 형성속도가 크게 증가되었으며, 형성된 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 복합막은 순수 SiO<sub>2</sub> 박막과 유사한 수소 선택투과성을 보였다. 이외에도 본고에서는 예시하지 않았지만 aluminum alkoxide를 TEOS에 첨가시키는 경우에도 TIPT를 첨가했을 때와 유사한 증착특성이 나타

남을 알 수 있었다. 이것은 첨가된 titanium alkoxide나 aluminum alkoxide가 촉매작용을 하여 silicon alkoxide의 분해반응을 촉진시키기 때문인 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. Hsieh, H. P.: *AIChE Symp. Ser.*, vol 84, 1 (1988).
2. Armor, J. N.: *Appl. Catal.*, 49, 1 (1989).
3. Saracco, G.S. and Specchia, V.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36, 305 (1994).
4. Nam, S.W. and Gavalas, G.R.: *AIChE Symp. Ser.*, vol 85, 68 (1989).
5. Gavalas, G.R., Megiris, C.E. and Nam, S.W.: *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1829 (1989).
6. Megiris, C.E. and Glezer, J.H.E.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1293 (1992).
7. Wu, J.C.S., Sabol, H., Smith, G.W., Flowers, D.L. and Liu, P.K.T.: *J. Membr. Sci.*, 96, 275 (1994).
8. Ha, H.Y., Nam, S.W., Lim, T.H., Oh, I-H. and Hong, S.-A.: *J. Membr. Sci.*, 111, 81 (1996).

Table 1. Time to pore plugging at various TIPT/TEOS concentrations during deposition at 600°C.

Concentration (torr)		Time to pore plugging
TIPT	TEOS	
0	0.41	more than 10hr
0.16	0.41	110 min
0.24	0.41	70 min
0.48	0.41	30 min
2.89	0.41	15 min
2.89	0	unplugged

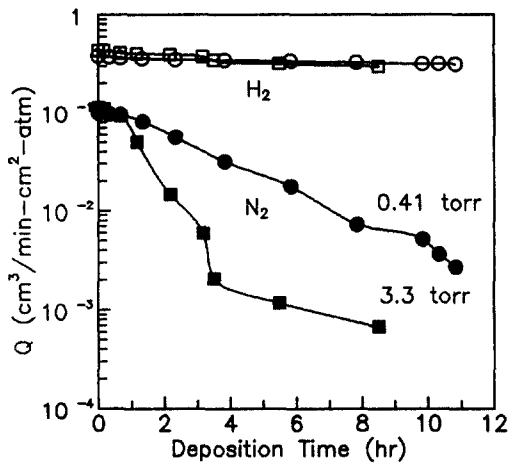


Fig. 1 Evolution of gas permeation rates ( $Q$ ) during the deposition of  $\text{SiO}_2$  at  $600^\circ\text{C}$ . Open symbol =  $\text{H}_2$ , closed symbol =  $\text{N}_2$

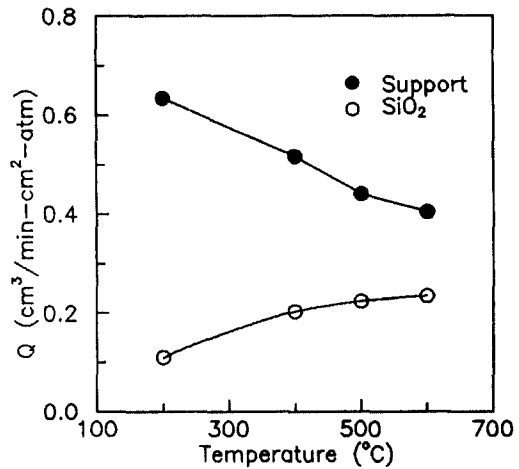


Fig. 2 Effect of temperature on the permeation rates of  $\text{H}_2$  through the membranes prepared in this study.

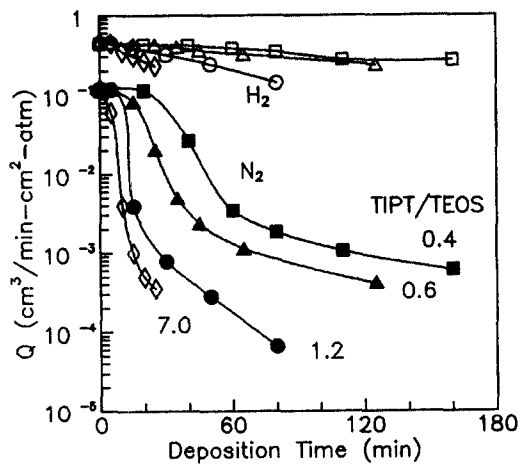


Fig. 3 Evolution of gas permeation rates ( $Q$ ) during the deposition of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  at  $600^\circ\text{C}$  with varying TIPT/TEOS ratio. Open symbol =  $\text{H}_2$ , closed symbol =  $\text{N}_2$

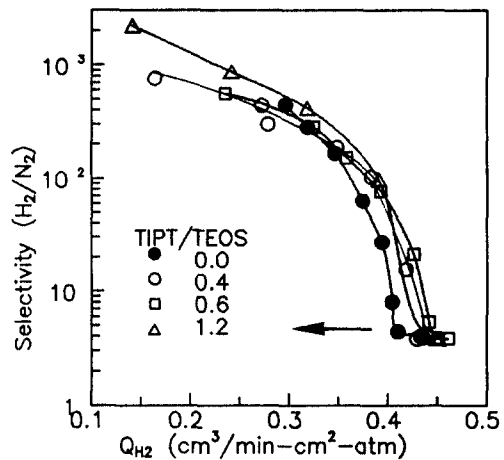


Fig. 4  $\text{H}_2/\text{N}_2$  permeation ratio against  $\text{H}_2$  permeation rate for the  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  films deposited at  $600^\circ\text{C}$  with varying TIPT/TEOS ratio.