

화학증착법으로 제조한 실리카/알루미나 복합막의 기체분리특성과 stability에 관한 연구

*김성일, 하홍용, 남석우, 홍성안, *김인원

*건국대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 화공연구부

1. 서론

최근 들어 분리공정의 발달과 산업의 고도화에 따라 기체 및 액체분리의 중요성이 강조되면서 열적, 화학적 그리고 기계적 안정성이 좋으며, 수명이 길고, 세척과 재생이 용이하며, 미생물에 의한 손상이 없는 무기막에 대한 연구가 진행중이다[1]. 무기막은 기공의 크기에 따라 크게 다공성 막과 비다공성 막의 두 종류로 구분된다. 비다공성 금속막은 특정 기체에만 투과성을 가지며, 이때 기체는 용해-확산(solution-diffusion) 기구에 의해 금속막을 투과하므로 특정기체에 대한 선택도는 매우 크나 투과도가 매우 작고 가격이 비싼 단점을 가지고 있다. 다공성 막은 기체 투과율이 큰 반면 기체 선택도가 작은 단점을 가지고 있다. 현재 기체분리에 사용되고 있는 무기막은 기공크기가 40Å 이상으로 기체 분리가 Knudsen diffusion에 의해 이루어지므로, 기체 투과도는 큰 반면에 기체에 대한 선택도는 그리 크지 않다. 따라서 최근 들어서는 다공성 담체에 기공이 작은($d_{pore} < 20 \text{Å}$)박막을 담지시켜 기체의 분리 선택도를 향상시키기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

이와 같은 박막을 형성시키는 방법으로는 금속알콕사이드를 원료로하는 Sol-Gel법[2-5]과 화학증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition)이 있다. 화학증착법을 이용한 무기막 제조방법은 기공크기를 10Å 이하로 줄이거나, 비다공성 박막을 제조하여 기체의 선택도를 크게 향상시키는 것이 가능하기 때문에 많은 관심을 모으고 있으며, 박막물질로는 주로 수소에 대한 선택성이 매우 높은 실리카가 연구되고 있다. 그러나 실리카 박막은 열과 수분에 의해 수축되거나 또는 균열이 형성되어 선택도를 저하시키는 결과를 야기시킨다.

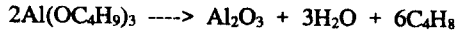
본 연구에서는 유기금속 화학증착법(metal-organic chemical vapor deposition : MOCVD)을 이용하여 수소 선택성을 가지는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막을 비율별로 제조하여 증착속도를 알아보고, 열과 수분에 노출시켜 박막의 기체투과도 변화를 살펴보았다.

2. 실험

금속알콕사이드 화학증착법을 사용하여 다공성 유리관의 내부벽면에 실리카, 알루미나 또는 실리카/알루미나의 박막을 형성시켰으며, 증착반응은 1기압, 400-600°C의 범위에서 진행하였다. 기체 투과실험은 고순도 질소와 수소를 사용하였으며 비누방울 유량계로, 또는 압력측정장치를 이용하여 기체투과도를 측정하였다.

TEOS와 ATSB를 동시에 반응기 내로 공급, 화학증착반응을 일으켜 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합 박막을 제조하였다. 각 포화조의 온도 또는 운반기체의 유속을 변화시켜 가며 실험하였다. 그리고 수분에 대한 박막의 안정성을 보기 위하여 수분이 함유된 질소를 막의 내부로 통과시키고 시간에 따라 투과도 변화를 측정하였다. TEOS와 ATSB의 화학증착반응은 다음과 같다.





3. 결과 및 고찰

그림1은 86%의 산소 분위기에서 순수 실리카 박막과 실리카/알루미나 복합막의 질소와 수소의 투과도(Q)를 나타낸 것이다. 두 박막의 가장 큰 특징은 기공 막힘 시간이 현저히 차이가 난다는 것이다. 순수 실리카 박막일 경우 250분이 소요된 반면, 실리카/알루미나 박막일 경우 20분 후 기공이 완전히 막혔음을 볼 수 있다. Everstejin(6)에 의하면 TEOS와 Aluminum butoxide를 동시에 반응시키면 저온에서도 치밀한 실리카/알루미나 박막이 형성되는 것으로 알려졌다. 이렇게 실리카/알루미나의 증착속도가 크게 증가하는 것은 ATSB가 TEOS의 열분해 반응시 촉매작용을 하기 때문인 것으로 생각된다.

또한 순수한 실리카 박막은 열이나 수분에 매우 취약한 것으로 보고된 바 있다(5). 그러나 실리카/알루미나 박막인 경우 순수 실리카 박막일 때보다는 안정성면에서 향상된 점을 볼 수 있었다.

참고문헌

1. Hsieh, H. P : AIChE Symp. Ser., 84, 1(1988)
2. de Lange, R,S,A., Hekkink., Keizer, K. and Burggraaf, A.J. : J. Membr. Sci., 99, 57 (1995)
3. Chai, M., Machia, M., Eguchi, K. and Arai, H. : J. Membr. Sci.,96, 205(1994).
4. Hyun, S. H. and Gavalas. G. R. : AIChE Symp. Ser., 85, 86(1989)
5. Nam, S. W. and Gavalas. G. R. : AIChE Symp. Ser., 85, 686(1989)
6. F. J. Everstejin, Philips Res. Repts., 21, 397(1966)

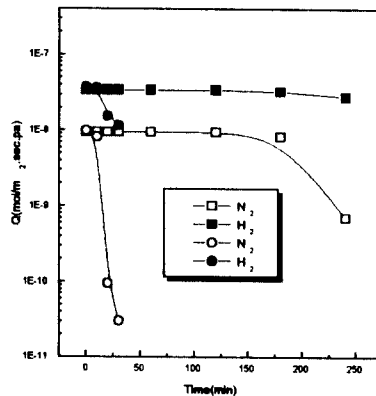


Fig.1 Evolution of hydrogen and nitrogen permeation rates
(circle : silica/alumina, square : pure silica)