

## 기상 화학증착법에 의해 $\alpha$ -Alumina 지지관 상에 제조한 Silica막의 수소투과 특성

김 성 수 · 이 재 홍\* · 서 동 수\* · 박 상 옥\* · 서 봉 국\*\*  
지산대학 환경관리과 · 부산대학교 화학공학과 · 구주대학 재료물리화학과  
(1998년 6월 1일 접수)

### Hydrogen Permeance of Silica Membrane Prepared by Chemical Vapor Deposition Method on an $\alpha$ -Alumina Support Tube

Sung-Soo Kim, Jae-Hong Lee\*, Dong-Soo Suh\*,  
Sang-Wook Park\*, and Bong-Kuk Suh\*\*

Dept. of Environmental Science & Technology, Jisan College

\*Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University

\*\*Dept. of Materials Physics and Chemistry, Kyushu University, Japan

(Manuscript received 1 June 1998)

A porous  $\alpha$ -alumina tube of 2.5 mm O.D. and 1.9 mm I.D. was used as the support of an inorganic membrane. Macropores of the tube, about 150 nm in size, were plugged with silica formed by thermal decomposition of tetraethylorthosilicate at 600 °C. The forced cross-flow CVD method that reactant was evacuated through the porous wall of the support was very effective in plugging macropores. The H<sub>2</sub> permeance of the prepared membrane was of the order of 10<sup>-8</sup> mol · s<sup>-1</sup> · m<sup>-2</sup> · Pa<sup>-1</sup>, while the N<sub>2</sub> permeance was below 10<sup>-11</sup> mol · s<sup>-1</sup> · m<sup>-2</sup> · Pa<sup>-1</sup> at 600 °C. This was comparable to that of silica-modified Vycor glass whose size was 4 nm.

Key words : silica membrane, tetraethylorthosilicate, CVD method,  $\alpha$ -alumina tube, pore plugging

#### 1. 서 론

모든 화학공정에 있어서 분리와 반응은 가장 많은 에너지를 소비하는 분야이다. 상온 부근에서는 polyimide 등의 유기막을 이용하는 에너지 저소비형 분리공정이 바람직하지만 공업적으로 유기막이 사용될 수 있는 온도는 200 °C 이하이다. 수백도 이상의 고온인 경우에는 무기 혹은 금속막을 사용하지 않으면 안된다. 고온에서 안정할 뿐만 아니라 molecular sieve 기능을 가진 막분리 공정이 개발된다면 획기적인 에너지 절약효과를 기대할 수 있을 것이다.

무기 혹은 금속의 막분리는 유기막과 비교하여 내열성뿐만 아니라 우수한 화학적 안정성(내유기용제, 내 pH, 내부식성)과 기계적 강도를 가지고 있으며 세공경 분포도 균일하여 막분리로서 우수한 성능을 나타낼 수 있으나 박막화와 세공경의 제어에 의한 선택성의 향상이 어렵기 때문에 개발이 늦어지고 있다(諸岡成治 외, 1993). 기존의 막분리 공정에서 널리 이용되고 있는 유기막 보다 열적·화학적 안정성이 우수한 무기막을 분리 및 반응을 위한 산업 분야에 응용하기 위해서는 적절

한 막재료의 선택과 세공경의 제어를 위한 다각적인 연구가 진행되어야 할 것이다. 최근의 무기막에 대한 연구는 1 nm 이하의 세공경의 조절과 세공 내벽과 투과분자 사이의 화학적 친화도를 증대시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.

무기막의 1차적인 응용분야 중의 하나는 고온에서 수소의 분리이다. Gavalas 그룹(Gavalas et al., 1988; Tsapatsis et al., 1991; Tsapatsis and Gavalas, 1992; Ioannides and Gavalas, 1993)은 기상화학증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 Vycor glass tube의 세공에 무정형의 silica를 석출시켜 세공 조절에 성공하였다. SiCl<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O의 반응에 의해 제조된 막의 수소투과속도는 600 °C에서 10<sup>-8</sup> mol · m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup> · Pa<sup>-1</sup> 이상이었으며 질소에 대한 수소의 선택도는 500-1000(Kim and Gavalas, 1995)이었다. 이들 막에서 silica가 지지체의 세공 내부에만 형성되었을 때는 기계적으로 안정한 막을 얻을 수 있었지만 다공질 matrix의 외부에까지 확장되었을 때 반복적인 열응력에 대해 균열을 일으켰다(Tsapatsis and Gavalas, 1994).

비정질 SiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등으로 지지막의 세공경을 조절하는 연구가 활발히 진행되고 있으나 실용화를 위해 필요한 투과속도의 향상과 선택분리능이 우수해야 하는 성질을 동시에 만족시키지는 못하고 있다. 이들 성질을 가진 무기막을 제조하기 위해서는 지지막의 세공경 분포나 평균 세공 크기가 대단히 중요하다. 수 nm의 비교적 균일한 세공경을 가진 Corning사의 Vycor glass는 대표적인 무기막으로서 많은 연구자들에 의해 사용되어 왔다. 그러나 수백 nm의 세공을 가진 소결 α-alumina 지지막의 세공을 조절하여 분자크기의 분리능을 가진 막을 제조한 연구는 충분하지 않다. 일반적으로 Poiseuille 흐름과 Knudsen 확산 영역에 속하는 큰 세공은 sol-gel 등의 방법만으로는 분자크기의 세공으로 조절하기가 어려우며 가능하다고 해도 많은 시간과 반복되는 제막과정을 거쳐야 한다. Morooka 등(1994, 1995, 1996)에 의해 개발된 강제유동흐름(forced cross-flow)을 동반한 CVD법은 증착의 step coverage에 의해 우수한 막을 얻을 수 있었다. 이러한 공정은 넓은 세공경 분포를 가진 소결 지지체의 macropore를 조절하는 효과적인 방법으로 생각된다.

본 연구는 다공질 α-alumina 관을 지지체로 사용하여 TEOS를 원료로한 강제유동을 동반한 CVD법으로 silica막을 제조하였다. 얻어진 막의 수소 및 질소가스 투과실험을 행하고, silica/alumina 복합막의 기체투과 특성을 조사하여 다공질 지지체의 세공제어 방법으로서의 강제유동 CVD 법의 효과를 확인하고자 한다. 아울러 막의 표면 및 단면상태를 관찰하여 투과속도 및 분리능에 영향을 미치는 인자에 대하여 검토해 보고자 한다.

## 2. 이 론

### 2.1 다공질막의 기체 분리기구

분리막을 평가하는 점에서 가장 중요한 인자는 기체의 투과속도와 분리계수이다. 다공질막에서 세공경을 작게 하면 분리계수는 증가하지만 기체의 투과속도는 느리게 된다. 무기막을 상업적으로 실용화하기 위해서는 기체의 투과속도와 분리계수가 모두 큰 막을 만드는 것이 바람직하다.

다공질 무기막의 세공경이 기체분자의 평균자유행정에 비해 작게 되면, 기체분자는 다른 기체분자와 충돌하기 보다는 세공벽과 충돌하게 된다. 이와같은 흐름을 Knudsen 흐름이라 부른다. Knudsen 흐름에서 기체분자 A, B의 이론분리계수 α(A/B)는, 각각의 분자량 M<sub>A</sub>, M<sub>B</sub>의 비로 표현된다. 분자량의 차가 큰 분자의 분리는 용이하지만, 예를 들어, N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 이론분리계수는 3.74로서, 이 이상의 분리는 기대할 수 없다.

$$\alpha(A/B) = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1)$$

분리성능을 향상시키기 위해서는 세공경 및 세공구조의 제어와 세공벽의 개질을 행하는 것이 중요하다. 응축가스에서 흔히 볼 수 있는 바와 같이, 세공벽이 흡착성이 있는 경우에는 표면확산에 의한 분리능의 향상을 기대할 수 있다. 더욱 흡착분자가 세공내에서 응축할 경우

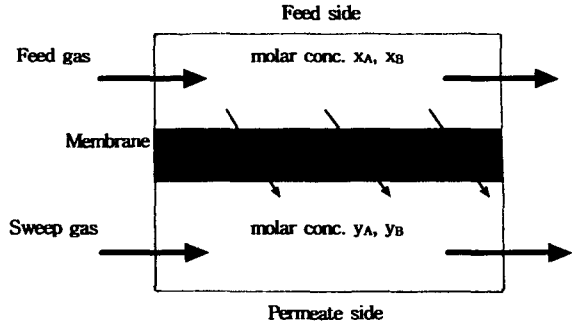


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation through membrane.

에는 모세관응축에 의한 분리가 일어난다.

세공경이 1 nm 이하(micropore)로 되면 투과분자와 세공벽과의 상호작용이 강하게 일어나는 활성화 확산이 나타난다. 이때의 활성화 에너지, E는 양의 값이며, 투과속도는 exp(-E/RT)에 비례한다. 즉 micropore 확산에서는 Knudsen 확산과는 달리 투과속도가 온도 증가와 함께 증가한다. 활성화 확산에서의 막은 가스분자의 크기에 의해 분리가 가능한 molecular sieve로서 작용하게 된다. molecular sieve막은 Knudsen 확산 혹은 표면확산보다 현저히 높은 투과선택율이 얻어지므로 이상적인 분리막이 될 수 있다.

### 2.2 기체 투과속도 및 분리계수

막을 투과하는 기체의 양(Q)은 투과면적(A), 시간(t), 막 양측의 분압차(Δp)에 비례하며 막 두께(l)에 반비례하므로 다음 식으로 나타낸다.

$$Q = P_c \cdot \Delta p \cdot A \cdot t / l \quad (2)$$

비례상수 P<sub>c</sub>는 투과계수(permeability coefficient)이다. 본 실험에서 제조한 silica/alumina 막은 비대칭막이므로 위 식의 투과계수를 막의 두께로 나눈 P<sub>c</sub>/l, 즉 투과속도(permeance)를 이용해서 막의 성능을 평가한다.

$$P = P_c / l = Q / (\Delta p \cdot A \cdot t) \quad (3)$$

Fig. 1은 이성분 혼합가스(A, B)의 막투과를 도식화한 것이다. 성분 A, B의 공급측의 몰농도를 각각 x<sub>A</sub>, x<sub>B</sub>, 투과측의 몰농도를 y<sub>A</sub>, y<sub>B</sub>로 하면 분리계수 α(A/B)는 다음 식으로 표시된다.

$$\alpha(A/B) = (y_A / y_B) / (x_A / x_B) \quad (4)$$

공급측과 투과측의 각 가스의 분압을 각각 p<sub>IA</sub>, p<sub>IB</sub> 및 p<sub>PA</sub>, p<sub>PB</sub>로 하면, x<sub>A</sub> / x<sub>B</sub>는 공급측의 분압의 비 (p<sub>IA</sub> / p<sub>IB</sub>)이고, y<sub>A</sub> / y<sub>B</sub>는 기체투과량의 비 (Q<sub>A</sub> / Q<sub>B</sub>)와 같으므로 분리계수는 식 (2)와 식 (4)로부터 다음 식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} \alpha(A/B) &= (Q_A / Q_B) (p_{IB} / p_{IA}) \\ &= (P_A / P_B) \{ (p_{IA} - p_{PA}) p_{IB} / (p_{IB} - p_{PB}) p_{IA} \} \quad (5) \end{aligned}$$

투과측의 분압이 공급측의 분압과 비교해서 극히 적은 조건에서는 분압의 항이 1에 접근하므로, 분리계수 α(A/B)는 투과속도비, P<sub>A</sub>/P<sub>B</sub>로 되며, 이를 이론 분리계수라 부른다. 실험에서는 단독가스의 투과속도 P<sub>A</sub>,

Table 1. Properties of GA-4 glass powder

Thermal expansion coefficient( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	63.0
Density( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.70
Transition temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	475
Yield point( $^{\circ}\text{C}$ )	545
Softening point ( $^{\circ}\text{C}$ )	625
Sintering temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	767
Components	$\text{Na}_2\text{O}$
	$\text{B}_2\text{O}_3$
	$\text{SiO}_2$

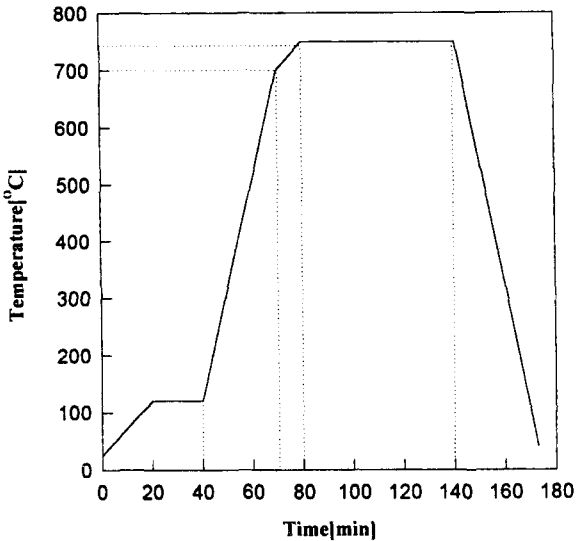


Fig. 2. Sintering program for gas-tight GA-4 glass sealant.

$P_B$ 를 구하여 식 (6)에 의해 분리계수를 구할 수 있다.  

$$\alpha(A/B) = P_A/P_B \quad (6)$$

### 3. 실험

#### 3.1 $\alpha$ -alumina 지지판

본 실험에서 지지판으로 사용한 다공질  $\alpha$ -alumina판은 외경 2.5 mm, 내경 1.9 mm, 평균세공경 150 nm, 공극율 40~50 %의 (주)NOK 제품을 사용하였다. 길이 210 mm의 지지판 중심부 10 mm 부분을 투과막으로 하였으며, 다른 부분은 유리밀봉재로 밀봉하였다. 사용한 분말 유리밀봉재는 일본 전기초자(주)의 GA-4로서 그 특성을 Table 1에 나타내었다. 이 유리 밀봉재에 binder를 가해 유봉으로 충분히 혼련해서 paste를 제조하였다. binder는 ethylcellulose를  $\alpha$ -terpineol에 용해(10 wt%)시켜 만들었다. 제조한 paste를 지지판의 표면에 도포하고 Fig. 2에 나타낸 승온방법에 의해 공기중에서 소성하였다. 이와 같은 과정에 의해 만들어진 유리 밀봉막은 700  $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도에서는 기밀성을 확인하였다.

#### 3.2 실험장치 및 방법

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 CVD반응장치와 반응기의 상

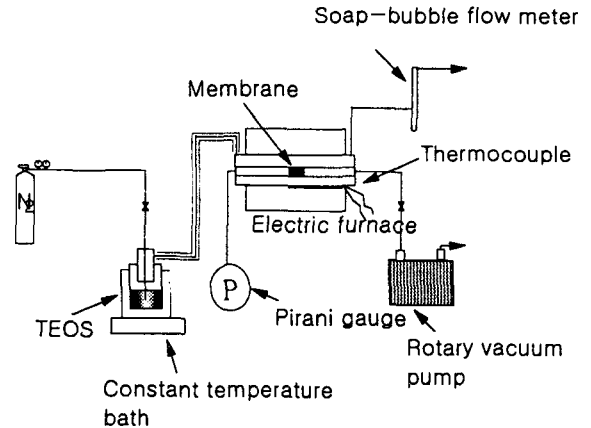


Fig. 3. Experimental apparatus for membrane modification by CVD process.

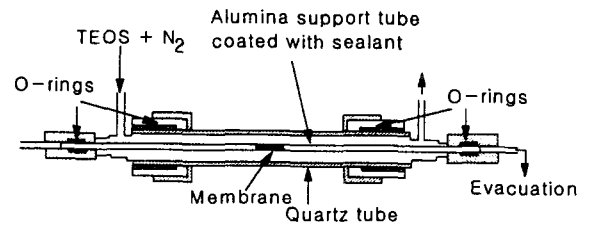
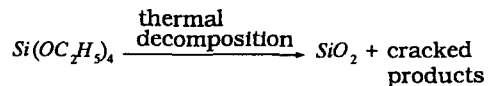


Fig. 4. Details of reactor sealing.

세도를 나타내었다. 반응기는 내경 8 mm, 길이 150 mm의 석영관이며, alumina 지지판과 석영반응기는 이중관으로 되어 있다. 석영반응기는 전기로에 의해 5.2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 600  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도까지 승온하였다. silica원료인 tetraethylorthosilicate(TEOS, 信越化學工業(株), 일본)는 40  $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에서 질소를 80 ml/min의 속도로 폭기시켜 지지판의 외측으로 도입하였다. 반응 동안에 지지판과 석영반응기 사이의 압력은 대기압이며 지지판의 내부는 rotary 진공펌프로 흡입하였다. alumina 지지판의 세공에 흡착된 TEOS가 아래와 같은 반응에 의해 열분해 되어 macropore내에 silica가 생성되면 세공 크기가 감소하여 alumina지지판 내부의 압력이 감소된다. 본 실험에서는 Pirani gauge에 의해 monitoring하면서 15~200 Pa에서 반응을 종결하였다. 이때의 압력을 최종도달압력(final evacuation pressure),  $P_{re}$ 라고 정의한다.



제조된 silica/alumina 복합막의 투과실험은 Fig. 5의 실험장치를 이용하여 행하였다. 투과실험에 사용된 가스는  $\text{H}_2$ 와  $\text{N}_2$ 의 단독가스이며, 실온, 200, 400 그리고 600  $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 변화시켜 행하였다. 투과측 가스의 농도는 Gas chromatography (Hewlette Packard 5890 II, TCD)로 분석하였으며, 기체 유량은 soap bubble flow meter로써 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

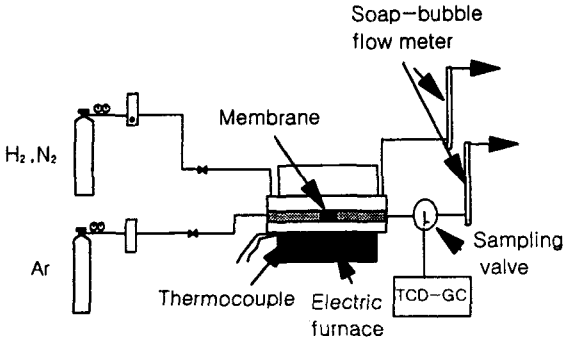


Fig. 5. Experimental apparatus for permeation test.

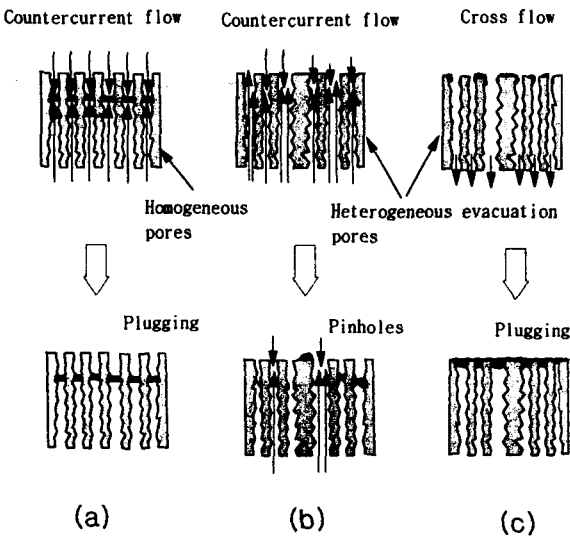


Fig. 6. Advantage of cross-flow CVD method.  
 (a) occlusion by countercurrent flow of reactant  
 (b) residual pinholes by countercurrent flow of reactant  
 (c) occlusion by cross-flow of reactant

4.1 강제유동 CVD법에 의한 제막

CVD법에 의한 silica막의 제조는 최초로 Gavalas 등(1988, 1991)이 평균 세공경 4 nm를 가진 Vycor glass tube의 pore plugging에 성공한 후 Nam 등(1989)이 400~450 °C에서 SiH<sub>4</sub>의 가수분해에 의해 세공크기를 감소시켰으며, 또한 열화물과 물의 반응에 의해 무정형의 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제막에 성공하였다. Ha 등(1993a, 1993b)도 Vycor glass를 이용한 TEOS의 CVD에 의해 높은 수소선택성의 silica막을 제조하였다. 그러나 그들의 제막법은 Fig. 6에 나타낸 바와 같은 향류식(countercurrent flow) CVD법으로서, 세공분포가 매우 균일한 Vycor glass상의 막 제조에 한정된다. 이 공정에서는 반응 기체가 Knudsen 확산에 의해 막 내의 어떤 장소까지 이동하여, 그곳에서 반응이 일어난다. 그러나  $\alpha$ -alumina 같이 어느 정도의 세공분포를 가지고 있으며, 또한 세공이 큰 지지체에 대해서는

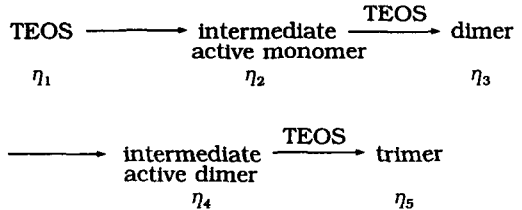
반응 기체가 큰 세공을 그대로 통과하게 되거나 혹은 작은 압력변동에 의해서도 한 방향으로만 통과하게 되므로 지지체의 세공 내에서 반응이 일어나지 않아 균일한 막의 제조가 불가능하다. 이 문제를 해결하기 위하여 Mergiris와 Glezer(1992)는 감압 CVD법을 검토했다. 그들은 tri-isopropylsilane((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>SiH)과 산소계의 감압(2000 Pa) CVD법에 의해  $\gamma$ -alumina 및  $\alpha$ -alumina 표면에 silica막을 합성하였지만 이들 막의 기체분리 성능은 보고되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 지지체의 한쪽을 감압하여 양측에 압력차를 발생시키고, 그 차압에 의해 silica 원료를 강제적으로 흐르게 하여 CVD반응이 일어나게 하는 제막법으로서, 이 방법은  $\alpha$ -alumina 같이 어느 정도의 세공분포를 가지고 있으며, 또한 세공이 큰 지지체에서 sol-gel 등의 반복적인 과정을 거치지 않고서도 세공의 plugging이 가능할 것으로 생각되어 이 방법으로 막을 제조하였다.

4.2 막의 morphology

Fig. 7은 제막 전의  $\alpha$ -alumina 지지판의 표면 및 단면 SEM사진을 나타내었다. 지지판은 직경 130~240 nm의  $\alpha$ -alumina 입자로 구성되어 있다. Fig. 8은 600 °C에서 2시간, 강제유동을 행하지 않은 보통의 CVD법에 의해  $\alpha$ -alumina 지지판 상에 제조한 silica막의 SEM 사진이다.  $\alpha$ -alumina 지지판 위에 형성된 silica막의 표면은 직경 500-600 nm의 작은 방울로 덮여있다. 단면 사진에서 silica막 층은 지지체  $\alpha$ -alumina와는 확실히 구별된다. silica는 거의 지지체의 표면에 석출되어 있으며  $\alpha$ -alumina의 세공 내에는 형성되어 있지 않다.  $\alpha$ -alumina 표면에 생성된 silica층의 두께는 800-900 nm 정도로서 표면에 형성된 작은 방울이 두층 정도로 덮여 있다는 것을 알 수 있다. 또한 표면에 나타난 방울의 구조가 거의 균일한 크기로 형성된 것으로 보아 TEOS의 열분해에 의한 silica의 생성은 기상반응에 의한 균일해 생성반응이 지배적이지 아니며 TEOS 혹은 그 중간 생성체가 고체표면에 흡착된 후 분해되어 silica가 형성되는 것으로 생각된다.

Sorita 등(1993)은 아래와 같은 TEOS의 열분해 반응기구를 제안했다. 여기서  $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$



그리고  $\eta_5$ 는 각각의 물질의 부착계수(sticking coefficient)이다. 700 °C에서는 trimer 혹은 보다 큰 oligomer의 영향을 무시할 수 있다. 부착계수는  $\eta_1 = 1.8 \times 10^{-7}, \eta_2 = 1, \eta_3 = 8.5 \times 10^{-6}$ 으로(Sorita et al., 1993), silica의 생성을 지배하는 것은 SiO<sub>2</sub>의 cluster가 아니라 TEOS의 단량체와 중간단량체 입자인 것을 알 수 있다.

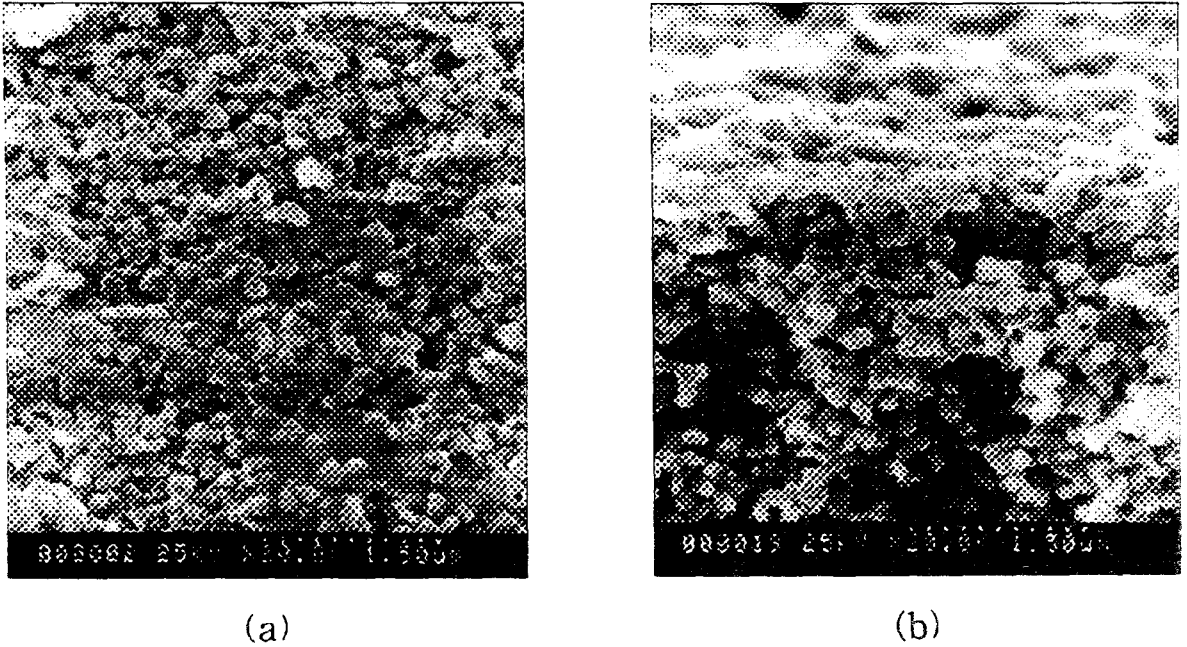


Fig. 7. Scanning electron micrograph of  $\alpha$ -alumina support tube. (a) top surface (b) fractured section

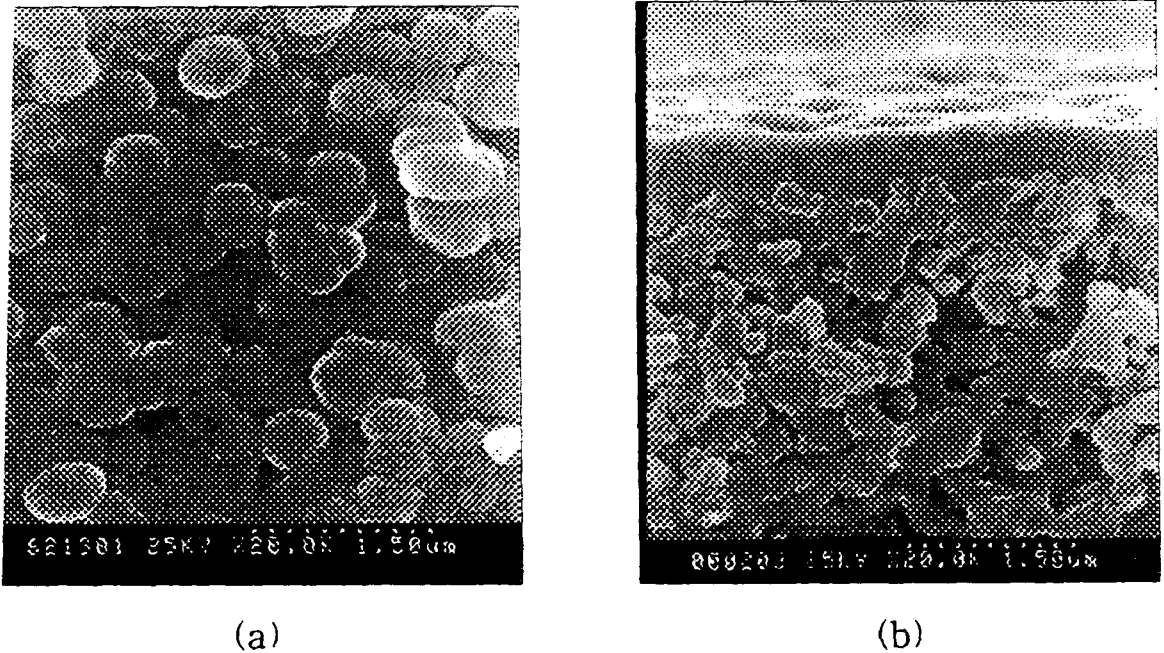
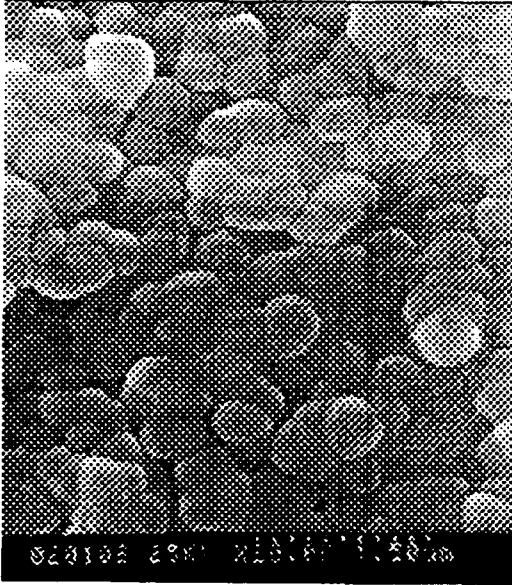


Fig. 8. Scanning electron micrograph of silica/  $\alpha$ -alumina membrane prepared by without evacuation CVD method at 600 °C, 2 hr. (a) top surface (b) fractured section

이러한 결과는 Fig. 8 (a)에서 보여준 morphology와도 일치한다.

Fig. 9는 강제유동 CVD법에 의해 제조한 막의 표면 및 단면 SEM 사진이다. 지지관 내부의 최종도압력,  $P_e = 15$  Pa로 되었을 때 반응을 종료시켰다. Fig. 9에 나타난 막의 표면은 작은 입자로 구성되어 있어 조직이 상당히 치밀한 것으로 보이며, 강제유동을 행하지 않은

보통의 CVD법에 의해 제작된 Fig. 8의 막과 비교하여 silica가  $\alpha$ -alumina 지지관의 표면뿐만 아니라 세공내부까지 형성되어 있다. 단면 사진으로부터 막 두께는 약 1  $\mu$ m였다. Morooka 등(1995)은 강제유동 CVD법에 의해 제조한 silica막의 단면을 HF로 처리한 후 촬영한 SEM사진에서 silica가 대부분  $\alpha$ -alumina 지지관의 세공 내에 형성된 것을 확인하였다. Megirts와 Glezer



(a)



(b)

Fig. 9. Scanning electron micrograph of silica/  $\alpha$ -alumina membrane prepared by cross-flow CVD method at 600 °C.  $P_{ic}=15$  Pa. (a) top surface (b) fractured section

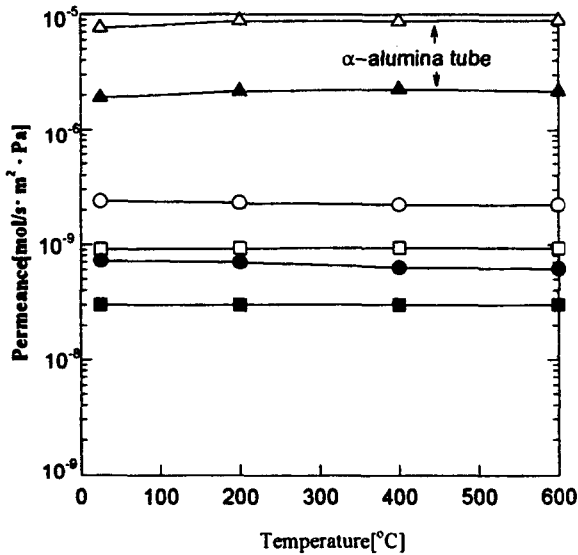


Fig. 10. Permeance of a silica/  $\alpha$ -alumina membrane prepared by without evacuation CVD method at 600 °C for 1.5 and 2 hr.  
blank : H<sub>2</sub>, filled : N<sub>2</sub>  
○ ● : 1.5 hr, □ ■ : 2 hr

(1992)의 silica막은 세공의 입구에만 형성된 것으로서 강제유동 CVD법이 다공질 지지체의 세공 내에 박막을 석출시키는 방법으로서 타당성이 있음을 알 수 있다.

#### 4.3 투과특성

Fig. 10은 600 °C에서 1.5 시간 및 2 시간 동안 반응

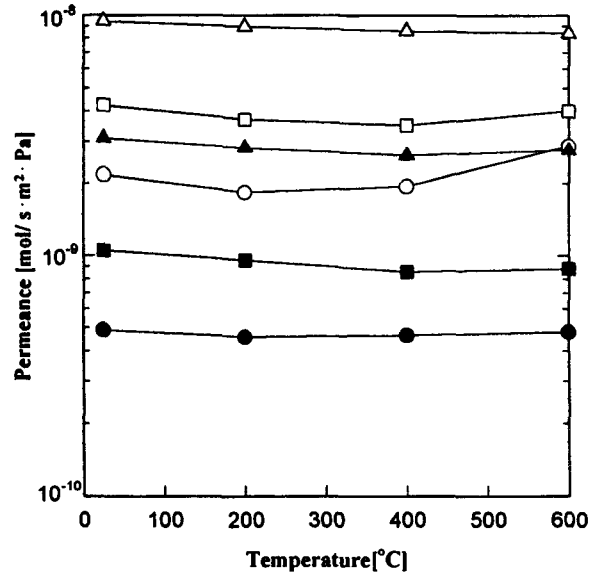


Fig. 11. Permeance of a silica/  $\alpha$ -alumina membrane prepared by cross-flow CVD method at 600 °C.  
blank : H<sub>2</sub>, filled : N<sub>2</sub>  
△ ▲ : 200 Pa, □ ■ : 100 Pa, ○ ● : 50 Pa

물을 흡인하지 않고 제막한 막의 투과속도를 나타낸다. silica의 형성에 의해 H<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의 투과속도는 큰 폭으로 감소하였다. 그러나 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 분리계수는 약 4 정도로, Kundsén 확산에 의해 지배되고 있는 것으로 생각된다.

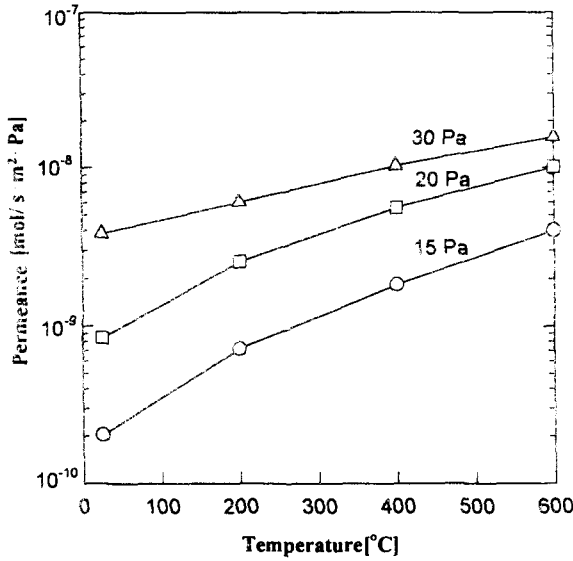


Fig. 12. H<sub>2</sub> permeance of a silica/  $\alpha$ -alumina membrane prepared by cross-flow CVD method at 600 °C. No nitrogen detected at  $P_{fe} \leq 30$  Pa.

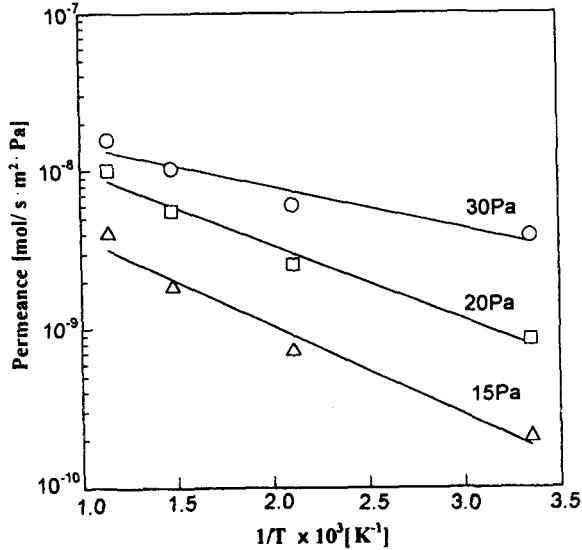


Fig. 13. A plot of H<sub>2</sub> permeance vs. permeation temperature<sup>-1</sup> for a silica/ $\alpha$ -alumina membrane prepared by cross-flow CVD method at 600 °C,  $P_{fe}=30, 20$  and 15 Pa.

강제유동 CVD법에 따라 흡인하면서 얻은 막의 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과특성을 Fig. 11에 나타내었다. TEOS는 실온에서부터 공급하였으며 CVD법의 최종온도는 600 °C였다.  $P_{fe}$ 는 200 Pa, 100 Pa 그리고 50 Pa의 막으로서  $P_{fe}$  감소에 따라 투과속도가 큰 폭으로 감소하고 있지만 Knudsen 확산에 의한 분리계수를 넘지는 못하고 있다.  $P_{fe} = 30$  Pa 이하에서 제작된 막의 투과실험 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 이들 막의 수소 투과속도는 Fig.

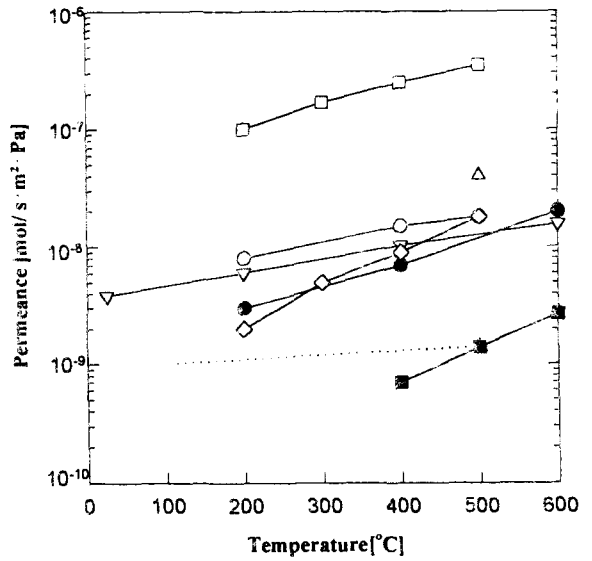


Fig. 14. H<sub>2</sub> permeance of silica membrane. Investigators and support tubes :  
 ○ Ha et al. (1993b), Vycor  
 ■ Nam et al. (1989), Vycor  
 ▲ Tsapatistis et al. (1994), Vycor  
 △ Tsapatistis et al. (1991), Vycor  
 ◇ Yan et al. (1994),  $\gamma$ -alumina  
 □ Asaeda et al. (1993),  $\alpha$ -alumina  
 Broken line, Megiris and Grazer(1992), Vycor  
 ● Morooka et al. (1995),  $\alpha$ -alumina  
 ▽ this study (△ in Fig. 12),  $\alpha$ -alumina

10과는 달리 투과온도 증가와 함께 증가하는 활성화 확산의 경향을 보이고 있으며 제막의 진행에 따른 silica막의 두께 증가로 투과속도는 감소하고 있다.  $P_{fe} = 30$  Pa 막의 수소투과속도는 600 °C에서  $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1}$ 로서 Morooka 등(1995)의  $2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1}$ 에 비교되는 값이다.

$P_{fe} = 30$  Pa 이하에서 제작된 막의 질소투과는 검출되지 않았다. 본 실험에서 사용된 Gas chromatography의 N<sub>2</sub> 검출한계가  $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이므로  $P_{fe} = 30$  Pa 막의 질소에 대한 수소의 분리계수는 1000 이상임을 알 수 있다.  $P_{fe} = 15 \sim 30$  Pa 막의 수소투과가 활성화 확산에 의해 일어난다고 가정할 경우 수소 투과속도를 투과온도의 역수에 대하여 plot하여 Fig. 13에 나타내었다. 기울기로부터 구한 수소투과에 대한 활성화 에너지는 2~5 kJ/mol이었다. 이 값은 Morooka 등(1995)의 6~25 kJ/mol, Ha 등(1993b)의 6 kJ/mol 보다는 다소 낮은 값으로 지지체의 세공구조나 제막조건에 차에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 14는 문헌에 보고된 silica막으로서 300 °C 이상에서 안정하며 질소에 대한 수소의 분리계수가 50이상인 막의 수소 투과속도를 정리한 그림이다. 본 연구에서 제조된 silica/ $\alpha$ -alumina 막의 수소 투과속도는 Ha 등

(1993b), Nam 등(1989), Tsapatsis 등(1991, 1994), Megiris and Glazer(1992), 그리고 Morooka 등(1995)의 결과와 비교되며, Asaeda 등(1993)의 결과보다는 다소 낮은 값이다. 이들 결과는  $\alpha$ -alumina 지지체를 사용한 Morooka 등(1995) 이외에는 모두 평균세공경 10 nm 이하의 Vycor glass를 사용한 막이며, Asaeda 등(1993)의 막은  $\alpha$ -alumina 지지체 위에 silica sol로써 coating한 후 TEOS의 CVD에 의해 처리한 복합막으로서, CVD 방법이 sol-gel법에 의해 만들어진 상대적으로 큰 세공을 막는 방법으로 활용되었다. 이 막은 400~600 °C에서 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도가 500~1000 이상이었으며 수소투과속도는 10<sup>-7</sup> mol · s<sup>-1</sup> · m<sup>-2</sup> · Pa<sup>-1</sup> 이상이었다. 그러나 CVD 처리 막은 500 °C에서 건조가스에서는 안정하였으나 습윤공기에서는 불안정한 거동을 나타내었다. 본 연구에서 제조된 막은 Fig. 9에 나타난 바와 같이 silica가 표면뿐만 아니라 세공내부에까지 형성되어 있어 고온, 습윤공기 분위기 하에서도 막재료의 내구성과 안정성을 기대할 수 있을 것으로 생각되며, 향후 이에 대한 종합적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

### 5. 결 론

강제유동(forced cross-flow)을 동반한 CVD 방법으로 TEOS의 열분해에 의해 다공질  $\alpha$ -alumina 지지판 상에 무정형의 silica를 석출시켜 silica/alumina 복합막을 제조하였다. 제조된 막의 표면특성 관찰 및 기체투과 실험을 행하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) 지지판의 다공질 벽을 통한 강제유동 CVD법은  $\alpha$ -alumina 같은 macropore의 plugging에 매우 효과적이었다.
- 2) 최종도달압력(P<sub>e</sub>)이 30 Pa 이하인 막의 수소 투과 속도는 투과온도 증가와 함께 증가하는 활성화 확산의 경향을 나타내었으며, 600 °C에서 수소투과속도는 1.5 × 10<sup>-8</sup> mol · s<sup>-1</sup> · m<sup>-2</sup> · Pa<sup>-1</sup> 이었다.
- 3) P<sub>e</sub> = 30 Pa 이하인 막에서 질소의 투과는 검지되지 않았으며, 600 °C에서 P<sub>e</sub> = 30 Pa 막의 질소에 대한 수소의 분리계수는 1000 이상이었다.
- 4) P<sub>e</sub> = 15~30 Pa 막의 수소투과에 대한 활성화에너지는 2~5 kJ/mol이었다.

### 감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제(1997-004-E00238) 연구비에 의하여 연구되었습니다. 이에 대하여 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

諸岡成治, 草壁克己, 山木健之, 1993, 無機膜による高温ガス分離の現状, FC Report 11(1), pp.9-16.

Asaeda, M., Oki, Y. and Manabe, T., 1993, Preparation of Porous Silica Membranes for separation of Inorganic Gaseous Mixtures at High Temperature, Energy Conversion and Utilization with High Efficiency, Science and

Technology for energy conversion, Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Japan, pp.253-258.

Gavalas, G. R., Megiris, C. E. and Nam, S. W., 1988, Deposition of permselective SiO<sub>2</sub> films, Chemical Engineering science, 44(9), pp.1829-1835.

Ha, H. Y., Nam, S. W., Hong, S. A. and Lee, W. K., 1993a, Characteristics of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> membranes prepared by CVD of metal alkoxides, The 3-rd Korea-Japan Symp. on Sep. Tech., pp.25.

Ha, H. Y., Nam, S. W., Hong, S. A. and Lee, W. K., 1993b, Chemical Vapor deposition of hydrogen-permselective silica films on porous glass supports from TEOS, J. Membrane Sci., 85, pp.279.

Ioannides, T. and Gavalas, G. R., 1993, Catalytic isobutane dehydrogenation in a dense silica membrane reactor, J. of Membrane Science, 77, pp.207-220.

Kim, S. and Gavalas, G. R., 1995, Preparation of H<sub>2</sub> Permselective Silica Membranes by Alternating Reactant Vapor Deposition, Ind. Eng. Chem. Res., 34(1), pp.168-175.

Megiris, C. E. and Glezer, J. H. E., 1992, Preparation of Silicon Dioxide Films by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition on Dense and Porous Alumina Substrates, Chem. Eng. Sci., 47(15/16), pp.3925-3934.

Morooka, S., Yan, S., Kusakabe, K. and Akiyama, Y., 1995, Formation of Hydrogen-permselective SiO<sub>2</sub> membrane in macropores of  $\alpha$ -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS, J. of Membrane Sci., 101, pp.89-98.

Morooka, S., Kim, S. S., Yan, S., Kusakabe, K. and Watanabe, M., 1996, Separation of Hydrogen from an H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HBr System with an SiO<sub>2</sub> Membrane Formed in Macropores of an  $\alpha$ -Alumina Support tube, Int. J. Hydrogen Energy, 21(3), pp.183-188.

Nam, S. W. and Gavalas, G. R., 1989, Stability of H<sub>2</sub>-Permselective SiO<sub>2</sub> Films Formed by Chemical Vapor Deposition, AIChE Symposium Series, Membrane Reactor Technology, 85(268), pp.68-74.

Sorita, T., Shiga, S., Ikuta, K., Egashira, Y. and Komiyama, H., 1993, The formation mechanism and step coverage quality of tetraethyl orthosilicate-SiO<sub>2</sub> films Studied by the micro/macro cavity method, J. Electrochem. Soc., 140, pp.2952.

Tsapatsis, M., Kim, S., Nam, S.W. and Gavalas, G.,



- 1991, Synthesis of Hydrogen Permselective  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  Membranes from the Chloride Precursors, Ind. Eng. Chem. Res., 30(9), pp.2152-2159.
- Tsapatsis, M. and Gavalas, G. R., 1992, A Kinetic Model of Membrane Formation by CVD of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AIChE J., 38(6), pp.847-856.
- Tsapatsis, M. and Gavalas, G., 1994, Structure and aging characteristics of  $\text{H}_2$ -permselective  $\text{SiO}_2$ -Vycor membranes, J. of Membrane Science, 87, pp.281-296.
- Yan, S., Maeda, H., Kusakabe, K. and Morooka, S., 1994, Hydrogen-Permselective  $\text{SiO}_2$  Membrane Formed in Pores of Alumina Support Tube by Chemical Vapor Deposition with Tetraethyl Orthosilicate, Ind. Eng. Chem. Res., 33(9), pp.2096-2101.