

## TEOS-H<sub>2</sub>O계로부터 다공성 실리카 막의 제조 및 수소-질소 혼합기체의 분리

강 태 범 · 이 현 경\* · 이 용 택\*\*

상명대학교 자연과학대학 화학과 · \*공업화학과

\*\*경희대학교 환경·응용화학부

(2000년 6월 19일 접수, 2000년 7월 15일 채택)

### Preparation of Microporous Silica Membrane from TEOS-H<sub>2</sub>O System and Separation of H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Gas Mixture

Tae-Bum Kang, Hyun-Kyung Lee\*, and Yong-Taek Lee\*\*

Department of Chemistry, Sang Myung Univesity, Seoul 110-743, Korea

\*Department of Industrial Chemistry, Sang Myung Univesity, Seoul 110-743, Korea

\*\*School of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Gyeonggi-Do 449-701, Korea

(Received June 19, 2000, Accepted July 15, 2000)

**요 약 :** 다공성 실리카 막을 졸겔법에 의해서 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 로부터 제조하고, 막의 특성을 TG-DTA, XRD, IR, BET, SEM, TEM을 사용하여 조사하였다. 다공성 실리카 막 제조를 위한 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 최적 몰비는 1 : 4.5 : 4 이었다. 100 °C~1100 °C에서 열처리된 막의 비표면적은 3.8 m<sup>2</sup>/g~902.3 m<sup>2</sup>/g 이었으며, 기공크기는 20 Å~50 Å이었다. 300 °C~700 °C범위에서 열처리된 막의 입자크기는 15 nm~30 nm이며, 열처리 온도가 증가하면 입자의 크기도 증가하였다. 이렇게 제조한 다공성 실리카 막으로 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체를 분리하는데 응용하였으며, 다공성 실리카 막에 의한 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체분리는 Knudsen flow와 surface flow에 의해서 일어나며 주로 surface flow에 의존하였다. 다공성 실리카 막의 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체에 대한 real separation factor( $\alpha$ )는 155.15 cmHg( $\Delta P$ )와 25 °C에서 5.17이었으며, real separation factor( $\alpha$ ), head separation factor( $\beta$ ), tail separation factor( $\bar{\beta}$ )는 압력이 증가하면 증가하였다.

**Abstract :** The porous silica membrane was prepared from Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system by sol-gel method. To investigate the characteristics of gels and porous silica membrane, we examined gels and porous silica membrane using TG-DTA, X-ray diffractometer, IR spectrophotometer, BET, SEM and TEM. The optimum mole ratio of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH for porous silica membrane was 1 : 4.5 : 4. The porous silica membrane was obtained by heat treatment of the gel above 700 °C. The specific surface area of sintered gel was 3.8 m<sup>2</sup>/g to 902.3 m<sup>2</sup>/g at 100 °C to 1100 °C. The pore size of sintered gel was in the range 20 Å~50 Å. The particle size of sintered gel was 15 nm to 30nm at 300 °C to 700 °C. The performance of the porous silica membrane was investigated for the separation of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture. Gas separation through porous silica membrane depends upon Knudsen flow and surface flow. The real separation factor( $\alpha$ ) of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> was 5.17 at 155.15 cmHg and 25 °C. The real separation factor( $\alpha$ ), head separation factor( $\beta$ ) and tail separation factor( $\bar{\beta}$ ) increased as the pressure of permeation cell increased.

## 1. 서 론

최근 에너지 절감 및 환경보존 등에 대한 사회적 분위기가 고조되면서 폐기체로부터 유효기체를 분리하는데 막 분리법이 상당한 관심을 끌고 있다. 혼합기체를 분리하는 방법은 크게 끓는점 차를 이용한 심냉법, 기체를 흡착제에 흡착, 탈착 시켜 분리하는 흡착법, 분자 크기 또는 화학적 성질 차에 의해서 막을 이용한 막 분리법 등이 있다.

막 분리법은 심냉법에서와 같이 상변환 공정이 필요 없기 때문에 에너지가 적게 들고 또한 연속적으로 분리가 가능하며 시스템이 간단하다. 기체 분리에 사용되는 막은 막의 성질에 따라 천연막(생체막, 천연재료막)과 합성막(무기막, 고분자막)으로 분류된다. 합성막 중 고분자막은 혼합기체의 분리 효과가 투과 기체의 분자량에 의존하는 것이 아니라 고분자 자체의 특성에 의존하는데 투과도가 낮고 열적으로 불안정하여 사용하는데 한계가 있다. 무기막은 기공의 크기와 투과 성분의 분자량이 분리 효율을 좌우하는데 일반적으로 높은 투과도를 가지며 화학적으로 열적으로 안정하여 고온에도 사용 가능한 반면 특정 기체에 대한 선택도가 낮은 단점을 가지고 있다.

기체분리용 무기막은 다공성막과 비다공성막이 있다. 비다공성막 제조에 사용되는 Pd와 La는 수소에 대한 선택성이 있어 Pd[1], Pd-Ag합금[2], LaNi<sub>5</sub>[3] 막에 대한 연구가 진행되고 있으나 기체의 투과가 낮은 단점이 있다. 다공성 무기막은 3~5 nm 기공 크기의 다공성 유리 및 10~20 nm 기공 크기의 알루미나 막등이 사용되고 있으나 선택성이 낮은 단점을 가지고 있다[4-9]. 그런데 SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등은 헬륨 또는 수소에 대한 선택성이 높은 것으로 알려져 있어[10] 최근 혼합 기체중 수소 분리를 목적으로 투과도와 선택도가 높은 다공성막을 제조하기 위해서 다공성 알루미나에 SiO<sub>2</sub>를 dip-coating하거나[11] 바이오 유리에 SiO<sub>2</sub>를 CVD법에 의해 증착시켜 수소분리막을 제조하기도 한다[12]. 또한 바이오 유리에 polysiloxane이나 polysilastylene 등과 같은 고분자 물질을 코팅하고 열분해하여 수소 분리막을 제조하기도 한다[13-15]. 바이오 유리에 SiO<sub>2</sub>나 고분자 물질을 코팅하지 않고 수소 분리를 위한 다공성 고순도 실리카 막을 직접 제조하는 방법은 용융법과 sol-gel법이 있다. 용융법은 저알칼리 붕규산 유리를 전이 온도와 액상 온도 영역에서 열처리하여 상분리하고 수열 또는 산 처리하면 이용성인 알칼리와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 용출시켜 SiO<sub>2</sub>가 96%인 다공성 실리카막을 제조하기도 한다. 그러나 고온에서 처리되기 때문에 불순물 유입이 용이하며

고순도 다공성 실리카막을 제조하는데 기술적인 어려움이 있다.

Sol-gel법은 용융법에 비해 불순물 유입 방지가 용이하고 낮은 온도에서 다공성 고순도 실리카막을 제조하는 것이 가능하다. 그러나 sol-gel법은 원료 물질인 금속 alkoxide가 비싸고 gel체를 열처리하는 과정에서 잘 깨어지기 때문에 다공성 고순도 실리카막을 제조하는데 많은 문제점들이 있다. 지금까지 sol-gel법에 의한 유리 제조에 관한 연구는 27Li<sub>2</sub>O-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-70SiO<sub>2</sub> 조성계를 비롯한 여러 가지 유리 조성계에 대하여 여러 측면에서 연구되었다[16-18]. 또한 실리카 유리를 제조하기 위해서 금속 alkoxide에 물, 알코올, 촉매, DCCA(Drying Control Chemical Additive)를 첨가하여 실리카 유리를 제조하였다는 보고도 있다[19]. 그러나 다공성 실리카막을 제조하는 경우 DCCA인 formamide, oxalic acid, glycerol, DMF(dimethylformamide)등을 사용하게 되면 DCCA가 gel내의 입자 표면에 시라놀기(Si-OH)와 수소 결합하여 입자 표면에 층을 형성하여 입자간 거리를 크게하기 때문에 기체분리에 적당한 세공크기의 시료를 얻는데 어려움이 있다.

지금까지 보고된 거의 대부분의 연구들은 괴상의 유리를 제조하는데 그 목적을 두고 있으며 혼합 기체중 수소를 분리하기 위한 다공성 고순도 실리카막 제조에 대한 연구는 거의 없다. 또한 앞서 언급된 다공성 지지체에 SiO<sub>2</sub>, 고분자 등을 코팅하여 만들어진 막을 이용한 연구도 순수 기체들에 대한 투과에 관한 연구이며 금속 alkoxide로부터 제조된 다공성 고순도 실리카막에 의한 혼합기체 중 수소분리에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구는 tetraethylorthosilicate[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; TEOS], H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH만을 사용해서 수소에 대한 선택성과 투과성이 높은 고순도 다공성 실리카 막을 제조하고 이 막을 이용해서 수소-질소 혼합 기체 분리를 위한 최적 조건을 규명하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 다공성 실리카 막의 제조

#### 2.1.1. 시약

TEOS는 JANSSEN사제 특급품과 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH는 HAYMEN 사제 특급품을 정제없이 사용하였다. 가수분해에 사용된 물은 2차증류한 후 초순수기를 통과시킨 18.3 MΩ cm이상의 것을 사용하였다.

2.1.2. Sol용액의 제조 및 gel의 제조

H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비를 1~70으로 변화시키고 각 몰비에서 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/TEOS의 몰비를 1~6으로 변화시켜 TEOS : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 적정 몰비를 결정하였다. TEOS : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 몰비가 1 : 4.5 : 4 이상이고 H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 몰비가 1.13일 때 안정한 sol용액과 gel체가 얻어졌기 때문에 TEOS : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 몰비가 1 : 4.5 : 4 로 되게하여 sol용액을 제조하였다. Sol용액의 제조시 공기 중의 수분과 CO<sub>2</sub>의 접촉을 차단시키기 위하여 아르곤 분위기 하의 실온에서 TEOS를 플라스크에 넣고 강하게 교반하면서 여기에 첨가하여야 할 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH양의 1/2을 먼저 첨가하고 후에 H<sub>2</sub>O과 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 혼합용액을 첨가하여 sol용액을 제조하였다. 제조된 sol용액을 그리스로 코팅된 비이커에 넣고 파라필름으로 밀봉하고 실온에서 방치하여 gel체를 얻고 gel체가 건조됨에 따라, 파라필름에 구멍을 뚫어 건조속도를 빠르게 하였는데, 처음 얻어진 gel체의 부피의 1/2만큼 수축할 때까지 실온에서 건조하였다.

2.1.3. Gel체의 수열처리 및 열처리

실온에서 얻어진 gel체에 gel체 부피의 2배의 물을 넣고 밀봉한 다음 건조기에서 온도를 서서히 증가시켜 50 °C에서 24시간, 80 °C에서 24시간 동안 수열 처리한 다음 온도를 서서히 증가시켜 110 °C에서 3일 동안 건조시켜 균열이 없는 시료를 제조하였다.

수열 처리된 gel체는 골격을 이루고 있는 산화물 중합체와 미세공으로 이루어져 있으며 gel체내에는 미반응물과 용매 등이 남아있게 된다. Gel체를 열처리하게되면 미반응물과 용매들이 증발하고 특히 Si(OH)<sub>4</sub>는 온도가 증가하면서 SiO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해되는데 이때 생성된 H<sub>2</sub>O가 증발하면서 gel체에 균열이 생기게된다. 균열이 없는 다공성 gel체를 얻기 위하여 TG-DTA 측정결과와 시행오차의 결과에 의하여 Fig.1과 같은 열처리 스케줄을 개발하고 이 열처리 스케줄에 의해서 시료를 열처리하여 다공성 실리카 막을 제조하였는데 다공성 실리카 막제조의 전과정을 Fig. 2에 나타내었다.

2.1.4. 분석 및 측정

비표면적과 세공분포는 Micrometrics사 model ASAP 2000 Porosimeter를 이용하여 BET식[20]과 Kevin식[21] 으로부터 구하였다. 건조 gel체의 분해와 상전이로 인한 흡열과 발열 온도를 알기 위하여 중량 분석과 시차열분석은 Setram사 model TG-DTA 92를 이용하여 15~1,000 °C 범위에서 승온속도 10 °C/min,

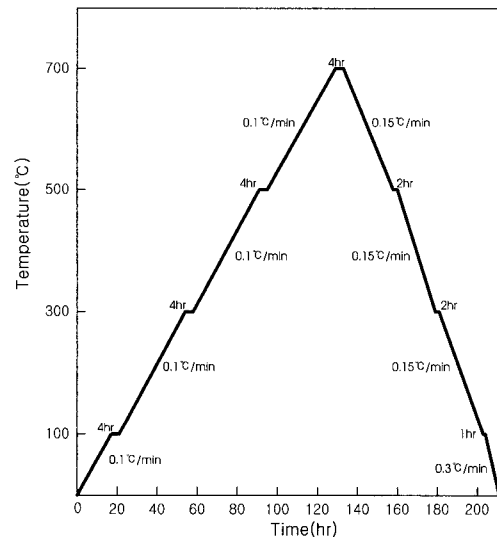


Fig. 1. Heating schedule of sintering process to convert gel into porous silica membrane.

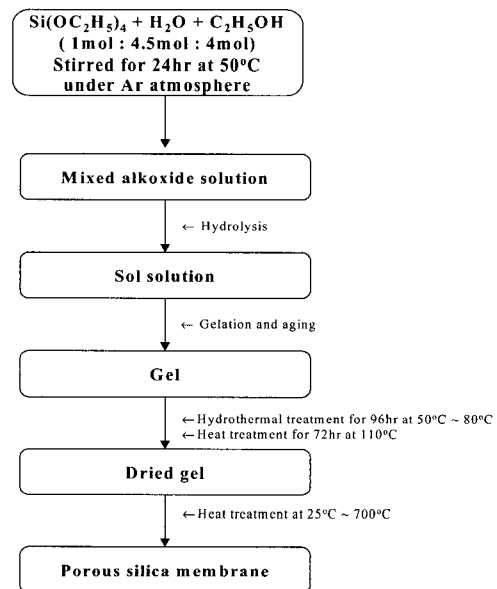


Fig. 2. Flow chart for preparation of porous silica membrane.

압력 760 mmHg로하여 아르곤 분위기 하에서 행하였다. 건조 gel체의 열처리 온도에 따른 구조적인 변화를 관찰하기 위해서 적외선 분광분석은 Brucker사 model IFS-28CS 적외선분광분석기를 이용하여 KBr pellet법으로 400~4000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 행하였다. 소결 gel체의 결정구조를 확인하기 위한 X-선 회절분석

은 Rigaku사 model S-4200, X-선 회절분석기를 이용하여 target  $\text{CuK}\alpha$ , filter Ni를 사용하여 angle  $5^\circ \sim 80^\circ$  범위에서 행하였다. 소결 gel체를 구성하고 있는 입자의 크기는 Hitachi사 model S-4200 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 가속전압 15kV, 배율 100,000배로하여 측정하였다. 그리고 소결 gel체의 삼차원상의 구조는 Philip사 model CM-30 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 가속전압 200kV, 배율 100,000배로하여 관찰하였다.

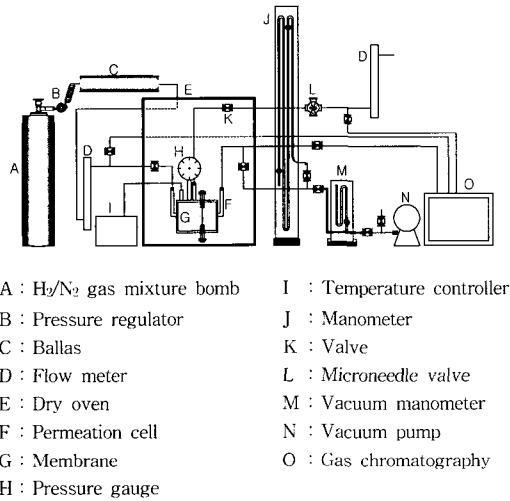
## 2.2. 혼합기체의 분리

### 2.2.1. 다공성 실리카 막의 제작

Fig. 2의 제조방법에 따라  $700^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 제조된 다공성실리카를 연마기로 연마하여 직경 1 cm 두께 0.5 cm 크기의 다공성실리카 막을 제작하였다.

### 2.2.2. 혼합기체 분리실험

혼합 기체의 분리실험장치는 Fig. 3과 같이 제작하고 공급, 투과, 방출되는 기체를 바로 분석할 수 있도록 가스크로마토그래피를 부착하였다.



A :  $\text{H}_2/\text{N}_2$  gas mixture bomb  
 B : Pressure regulator  
 C : Ballast  
 D : Flow meter  
 E : Dry oven  
 F : Permeation cell  
 G : Membrane  
 H : Pressure gauge  
 I : Temperature controller  
 J : Manometer  
 K : Valve  
 L : Microneedle valve  
 M : Vacuum manometer  
 N : Vacuum pump  
 O : Gas chromatography

Fig. 3. Experimental apparatus for the gas separation.

혼합기체 분리실험 절차는  $\text{H}_2$ 의 몰분율이 0.385이고  $\text{N}_2$ 의 몰분율이 0.615인 기체 혼합물을 장치내의 공기가 완전히 제거될 수 있도록 충분히 흘려 보내고, 동시에 저압부 쪽을 진공펌프로  $10^{-3}$  torr 이하로 한 다음 고압부쪽의 압력을 30 psig, 20 psig, 10 psig가 되도록 조정하였다. 혼합기체가 공급되는 쪽과 방출되

는 쪽의 유량계의 불과, 고압부의 압력계의 지침의 위치가 일정하고 저압부가 대기압 상태에 도달한 이후 투과된 기체를 1회 1 L씩 포집하고 10 번째까지 포집된 기체는 버리고 11 번째부터 포집된 기체를 가스 크로마토그래피에 의해서 분석하였다.

### 2.2.3. 분리인자(Separation factor)계산

기체분리장치내의 투과셀(permeation cell)은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 막에 의해서 두 개 부분으로 나누어진다.

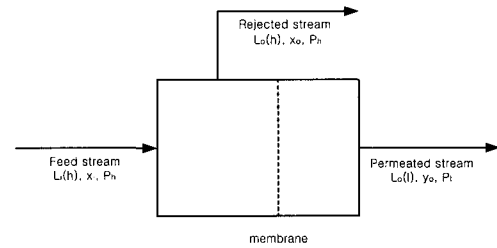


Fig. 4. Permeation cell.

첨자 i는 입구, 첨자 o는 출구를 나타내고 첨자 h는 고압 쪽을, 첨자 l은 저압 쪽을 나타낸다. Feed stream중 잘 투과하는 성분 A의 몰 분율은  $x_i^A$ 로 표시된다. 성분 A와 B를 함유하는 이 성분 기체 혼합물이  $P_h$ 에서 몰흐름속도(molar flow rate)  $L_i(h)$ 로 투과셀에 유입된다. 일정 공급속도에 대하여 막을 통과한 몰흐름속도의 비를  $\theta$ 라고 표시하면 이 값이 "stage cut"이다. 결과적으로 압력 차이와 막의 특성에 따라 A성분이 풍부한 투과기체와 A성분이 고갈된 투과 기체로 분리된다. 투과셀을 나가는 기체의 몰흐름속도가 각각  $L_o(l)$ ,  $L_o(h)$ 이고 그에 상응하는 몰분율이 각각  $y_o^A$ 와  $x_o^A$ 이며, 몰분율  $y_o^A$ 를 "enrichment"라고 한다. 투과속도가 Fick의 법칙에 따른다고 가정하고 정상상태에서 두 성분에 대한 물질수지를 세우면 다음과 같다.

$$y_o^A L_o(l) = Q^A \left( \frac{S}{W} \right) (P_h x_o^A - P_l y_o^A) \quad (1)$$

$$(1 - y_o^A) L_o(l) = Q^B \left( \frac{S}{W} \right) [P_h (1 - x_o^A) - P_l (1 - y_o^A)] \quad (2)$$

$$L_i(h) = L_o(h) + L_o(l) \quad (3)$$

$$L_i(h) x_i^A = L_o(h) x_o^A + L_o(l) y_o^A \quad (4)$$

$$\theta = \frac{L_o(l)}{L_i(h)} \quad (5)$$

여기에서 S와 W는 각각 막의 면적과 두께이며,  $Q^A$ 와  $Q^B$ 는 각각 순수한 성분 A와 B의 투과율이다. 주어지는 값들  $Q^A$ ,  $Q^B$ ,  $\theta$ ,  $P_h$ ,  $P_l$ ,  $X_i^A$  그리고  $L_i(h)$ 에 대하여  $y_o^A$ 와  $x_o^A$ 를 계산하려면 다음의 2개 보조방정식을 이용하게 된다.

$$\alpha^* = \frac{Q^A}{Q^B} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{L_o(l)}{(S/W) \cdot Q^A} \quad (7)$$

여기서  $\alpha^*$ 가 ideal separation factor이고  $\beta$ 는 head separation factor이다. 식(1)~(7)들을 이용해서 다음의 관계식들을 얻을 수 있다.

$$y_o^A = \frac{\alpha^* - (P_h - P_l)/\beta}{\alpha^* - 1} \quad (8)$$

$$x_o^A = \frac{(\beta + P_l) \cdot y_o^A}{P_h} \quad (9)$$

$$x_i^A = \left[ \theta + \frac{(1-\theta)(\beta + P_l)}{P_h} \right] \cdot \left[ \frac{\alpha^* - (P_h - P_l)/\beta}{\alpha^* - 1} \right] \quad (10)$$

식(10)에서  $\beta$ 에 관한 이차방정식을 얻게 되는데  $\beta$ 의 근을 구해 그 중 양의 근을 사용하게 된다. 이 근을 식(7), (8), (9)에 대입하여 막의 면적, 투과기체의 조성, 방출기체의 조성을 구하게 된다. 투과셀의 전반적인 특성을 나타내는 real separation factor( $\alpha$ )는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = \frac{y_o^A}{1 - y_o^A} / \frac{x_o^A}{1 - x_o^A} \quad (11)$$

또한 아래 식으로 정의된 head separation factor( $\beta$ )와 tail separation factor( $\bar{\beta}$ )는 투과셀의 분리 특성을 나타내는 중요한 인자로 사용되고 있다.

$$\beta = \frac{y_o^A}{1 - y_o^A} / \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} \quad (12)$$

$$\bar{\beta} = \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} / \frac{x_o^A}{1 - x_o^A} \quad (13)$$

real separation factor( $\alpha$ ), head separation factor( $\beta$ ), tail separation factor( $\bar{\beta}$ )는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\alpha = \beta \cdot \bar{\beta} \quad (14)$$

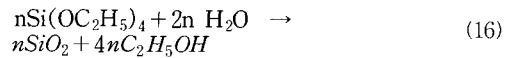
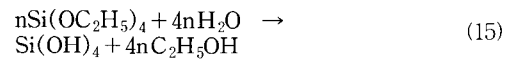
이는 기체 분리의 가능성 및 선택도를 좌우하는 중요한 인자이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 다공성 실리카 막 제조 및 막의 특성

##### 3.1.1. Sol과 gel의 안정성에 미치는 H<sub>2</sub>O와 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 영향

H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비를 1~70으로 변화시킨 결과 실온에서 몰비 40 이상인 경우 비교적 안정한 sol용액과 gel체가 얻어졌다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비 40이하에서 안정한 sol용액과 gel체를 얻지 못한 이유는 TEOS는 물에 난용성이기 때문에 반응 초기에 불균일한 반응이 일어나게 되고, 반응이 점차 진행이 되면 TEOS는 반응식(15)~(16)에 의해서 생성된 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 의해 용해되어 H<sub>2</sub>O와 균일 반응을 하게 된다. 실온에서 이와 같은 반응은 상당히 느리기 때문에 전체적으로 균일 반응이 일어나지 않으므로[19], H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비 40이하에서는 안정한 sol 용액과 gel체가 얻어지지 않는 것으로 생각된다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비 40이상에서는 균일 반응이 일어나므로 안정한 sol 용액이 형성되고 gel화도 균일하게 진행됨으로서 균열이

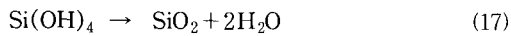


없는 gel체가 얻어지는 것으로 생각된다. H<sub>2</sub>O/TEOS 반응 몰비를 이론몰비 4에 접근시키기 위해서 H<sub>2</sub>O/TEOS의 각 몰비에 대해 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/TEOS의 몰비를 1~6까지 변화시켜본 결과 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 4.5이상이고, H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 몰비가 1.00~1.13일 때 안정한 sol 용액과 gel체가 얻어졌다. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH이 첨가되는 경우 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 이론 몰비 4.5가 얻어지는 이유는 TEOS가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 용해되고 물과 균일반응이 일어나게 되고 반응식(15)에서 생성된 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 양이 많아지게 됨에 따라 H<sub>2</sub>O와 TEOS의 균일 반응이 빠르게 진행되어 안정한 sol용액과 gel체

가 얻어지는 것으로 생각된다.  $H_2O/TEOS$ 의 몰비가 4.5이하일 때는 미반응의 TEOS가 있게되고 불균일 반응이 일어나게 되므로 안정한 sol용액을 얻을 수 없다.  $H_2O/TEOS$ 의 몰비가 4.5이상 일 때는 안정한 sol용액이 형성되기는 하나 미반응의  $H_2O$ 가 gel체내에 다량 있으므로 gel체가 건조될 때 다량의 물의 증발로 인하여 gel체에 균열이 쉽게 일어나는 것으로 생각된다.  $H_2O/TEOS$ 의 몰비가 4.5 일 때,  $H_2O/C_2H_5OH$ 의 몰비가 1.00~1.13 범위에서 안정한 sol용액과 gel체가 얻어지는데 이 몰비 범위에서  $H_2O$ , TEOS,  $C_2H_5OH$ 가 가장 균일하게 혼합되고, 반응이 균일하게 진행되는 것으로 생각된다.

### 3.1.2. Gel의 수열처리 및 열처리

실온에서 얻어진 gel체를 80 °C에서 72시간동안 수열처리하고 110 °C에서 3일 동안 건조 시켰을 때 균열이 없는 시료가 얻어졌다. 이와 같이 수열처리를 하게되면 수열 처리하는 과정에서 입자와 입자사이의 결합은 강하게 증가하게되고 입자들에 의해서 형성된 기공은 첨가된 물 때문에 일정 크기를 유지하게 된다. 따라서 기공둘레의 입자간 결합은 강해지므로 짧은 시간에 110 °C에서 균열이 없는 시료를 얻을 수 있었던 것으로 생각된다. Gel체를 수열처리하고 110 °C에서 건조하여 얻은 건조 gel체를 Fig. 1과 같이 열처리한 결과 수열처리하지 않은 건조 gel체는 쉽게 균열이 가는 반면 수열 처리하여 얻은 건조 gel체는 분당 승온 속도가 상대적으로 빨라도 균열이 발생하지 않았다. 이는 수열 처리하여 얻은 gel체는 기공 둘레에 있는 입자간 결합이 강하고 큰 3차원상의 열린 기공이 존재하므로 식(17)과 같은 반응에 의해서 생성되는 물 또는 잔류 미반응물이 가열과정에서 쉽게 제거 될 수 있었던 것으로 생각된다.



### 3.1.3. 열중량-시차 열분석

TEOS :  $H_2O$  :  $C_2H_5OH$ 의 최적 몰비 1 : 4.5 : 4의 sol용액을 25 °C에서 gel화 시킨 것을 실온에서 1000 °C까지 열중량 분석 및 시차 열분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5의 TG-DTA곡선에 의하면 감량은 약 75 °C~215 °C 범위에서 급격히 일어나고 15 °C~370 °C 범위에서 흡열곡선을 나타내고 있다. 이 온도범위에서 감량과 흡열곡선을 나타내는 이유는 gel 체내에 있는 TEOS,  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$  등의 증발과 반응식(17)에 기인한 것으로 생각된다. 215 °C~515 °C 범위에서 완만한 감량이 일어나다가 515 °C~615 °C 범위에서 감

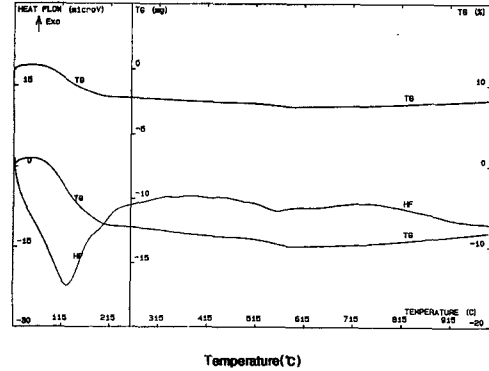


Fig. 5. TG-DTA curves of dried gel.

량이 약간 크게 일어나고 440 °C~770 °C 범위에서 흡열곡선을 나타내고 있는데 이는  $Si(OH)_4$ 가  $SiO_2$ 와  $H_2O$ 으로의 분해에 기인한 것으로 생각된다.

### 3.1.4. 적외선 분광분석

TEOS :  $H_2O$  :  $C_2H_5OH$ 의 최적 몰비 1 : 4.5 : 4의 sol용액을 25 °C에서 gel화하고 40 °C~1100 °C 온도범위에서 열처리한 것을 적외선 분광 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

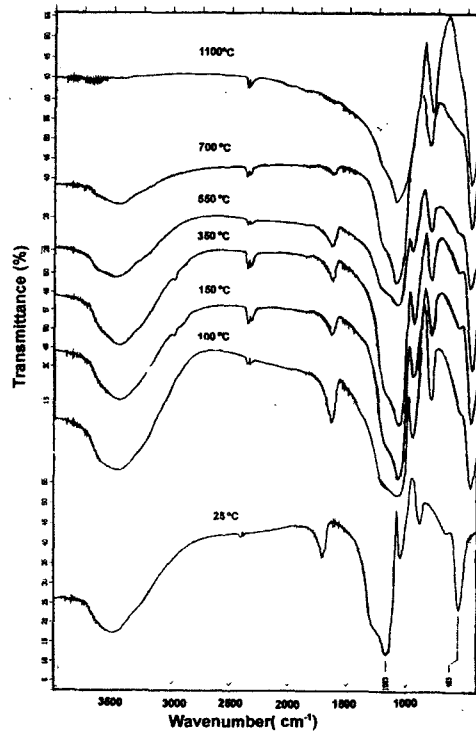


Fig. 6. IR. spectra of heat treated gel at various temperature.

Fig. 6에서보면 열처리온도가 25 °C~700 °C 범위의 적외선 흡수 스펙트럼은 3447 cm<sup>-1</sup> 부근에서 O-H 신축에 기인한 흡수 band[22]가 나타나고 있으며, 1637 cm<sup>-1</sup> 부근에서 H-O-H 굽힘에 기인한 흡수 band[22]가 나타나고 있다. 이들 흡수 band들은 온도가 25 °C에서 700 °C로 증가함에 따라 작아지고 1100 °C에서는 나타나지 않고 있다. 또한 25 °C~350 °C 범위의 적외선 흡수스펙트럼에서 Si-OH 신축에 기인한 흡수 band가 954 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고[23], 700 °C 이상의 적외선 흡수스펙트럼에서는 나타나지 않고 있다. 25 °C~1100 °C 범위에서 Si-O-Si 신축진동에 기인한 흡수 band는 1084 cm<sup>-1</sup>, 795 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있으며[24], Si-O-Si 굽힘에 기인한 흡수 band가 450~470 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고 있다[24]. 적외선분광 분석과 열중량-시차열분석 결과를 미루어볼 때, TG-DTA 곡선에서는 515 °C~615 °C 범위에서 감량과 흡열곡선을 나타내었고, 550 °C의 적외선 흡수스펙트럼에서는 Si-OH 흡수 band가 나타나고 있어 반응식(15)에 의해서 생성된 Si(OH)<sub>4</sub>는 515 °C~700 °C 범위에서 SiO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해되는 것으로 생각된다.

3.1.5. X-선 회절분석

Fig. 7은 100 °C~1100 °C에서 열처리하여 얻은 시료 중 700 °C의 X-선 회절분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 7의 X-선 회절패턴을 보면 10°~ 24° 범위에서 저각 산란현상에 의한 넓은 peak를 나타내고 있어 각 온도에서 열처리하여 얻은 시료는 무정형인 것으로 생각된다.

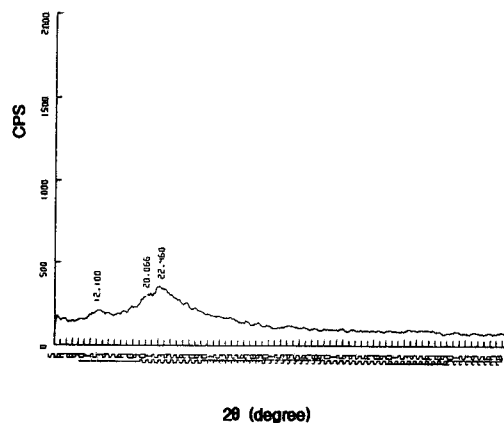


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of heat treated gel at 700 °C.

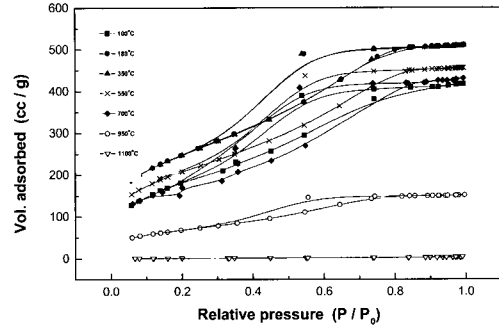


Fig. 8. Adsorption and desorption curve of heat treated gels.

3.1.6. 기공형태

Fig. 8은 gel체를 100 °C~1100 °C 범위에서 열처리한 것의 흡탈착 등온곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 8을 보면 흡착곡선과 탈착곡선이 다른 hysteresis 곡선을 나타내고 있는데 이는 흡착제가 다공성일 때 세공내에 응축으로 생성된 메니스커스의 반지름과 모양이 흡착할 때와 탈착할 때에 서로 다르기 때문에 나타나는 것이다. 이와 같이 hysteresis 곡선을 나타내는 다공성물질은 기공입구의 반지름이 작고 기공 내부의 반지름이 큰 기공의 모양을 갖는다[25]. 열처리 온도범위가 100 °C~700 °C 인 경우는 흡탈착 곡선의 경로가 크게 다르게 나타나고 있으나, 950 °C에서는 그 차이가 크게 줄어들었고 1100 °C에서는 거의 비슷한 경로를 나타내고 있다. 이는 열처리 온도가 올라가면 기공자체가 수축되어 기공모양이 긴 원통 형태로 변화했기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

열처리 온도가 100 °C에서 180 °C로 증가하면 hysteresis 곡선의 질소 흡착량과 탈착량은 증가하고, 열처리 온도가 180 °C에서 1100 °C로 증가하면 질소 흡착량과 탈착량은 점차 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같은 현상이 일어나는 이유는 100 °C에서 얻어진 건조 gel체는 건조 gel 체의 기공내에 TEOS, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 등이 증발하지 못하고 남아 있으므로 질소 흡착량과 탈착량이 180 °C, 350 °C, 550 °C의 gel체 보다는 상대적으로 작은 것으로 생각된다.

180 °C의 gel 체는 기공 내의 물질들이 대부분 증발하였기 때문에 100 °C의 gel체 보다는 질소 흡착량과 탈착량이 많은 것으로 생각된다. 열처리 온도가 350 °C에서 1100 °C까지 증가하면 질소 흡착량과 탈착량이 점차 감소하는데 이는 열처리 온도가 증가하면 건조 gel체의 구성 입자와 입자가 결합하여 큰 입자가 형성되는 과정에서 기공이 없어지거나 폐기공이

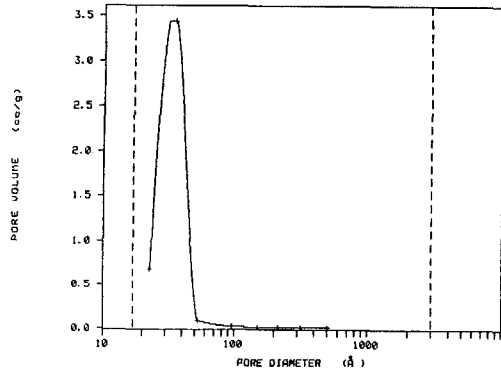


Fig. 9. Pore size distribution curve of gel heat treated at 700 °C.

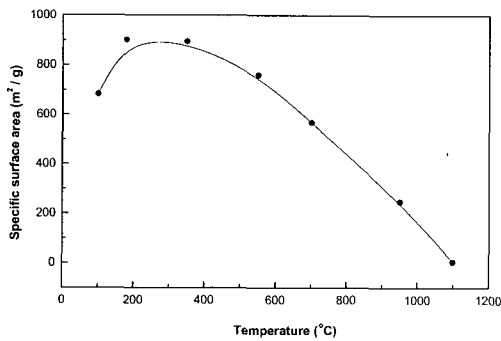


Fig. 10. Specific surface area of a gel with heating temperature.

형성되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

### 3.1.7 기공분포

25 °C에서 gel화시킨 gel체를 100 °C~950 °C 범위에서 열처리하여 얻은 시료의 기공분포를 측정할 결과 열처리 온도에 따라 pore volume(cc/g)의 차이는 있었지만 기공크기의 분포는 거의 일정하였다. Fig. 9는 기공분포 측정 결과의 대표적인 온도 700 °C의 것을 나타내었다.

Fig. 9에서 보면 700 °C로 열처리하여 얻은 시료의 기공크기는 20~50 Å 범위의 것이고 대부분 기공크기는 30 Å 정도를 나타내고 있다.

### 3.1.8 비표면적

Fig. 10은 gel체를 100 °C에서 1100 °C로 열처리하였을 때 열처리 온도에 따른 비표면적 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 10을 보면 비표면적은 열처리 온도가 증가하면 100 °C~180 °C 범위에서 증가하고, 350 °C~1100 °C

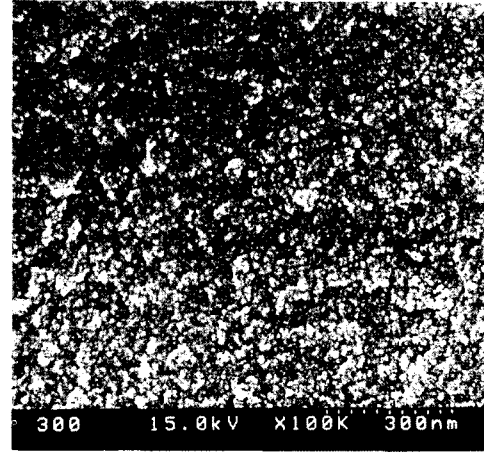


Fig. 11. SEM photograph of heat treated gel at 300 °C.

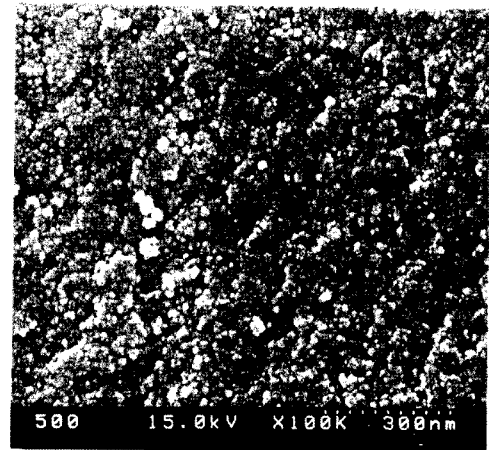


Fig. 12. SEM photograph of heat treated gel at 500 °C.

범위에서는 급격히 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 100 °C~180 °C 범위에서의 비표면적 증가는 미반응의 TEOS, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O가 제거되는 것에 기인한 것으로 생각된다. 300 °C~1100 °C 범위에서의 비표면적 감소는 열처리온도가 증가하면 입자와 입자가 결합하여 입자의 크기가 커지고 이로 인하여 기공이 제거되는 것에 기인한 것으로 생각된다.

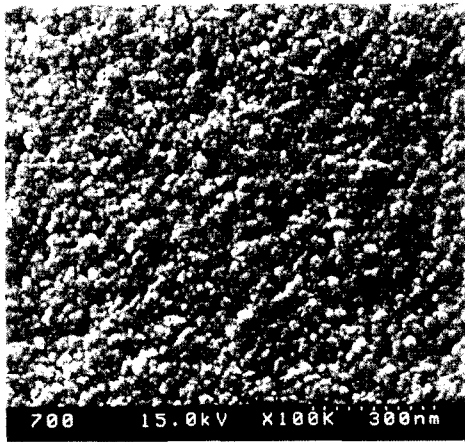
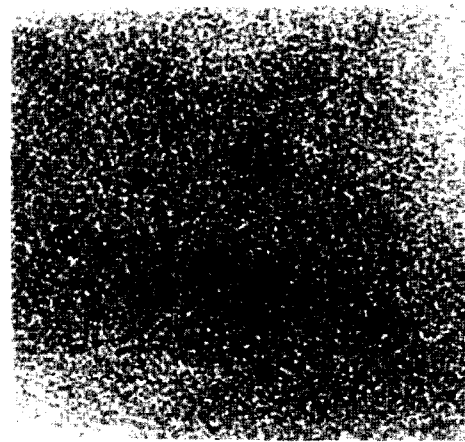
### 3.1.9 주사전자현미경과 투과전자현미경 관찰

Fig. 11, 12, 13은 gel체를 수열처리하고 300 °C, 500 °C, 700 °C에서 열처리하여 얻은 시료의 주사전자



**Table 1.** Pressure effect on separation of gas mixture through silica membrane at 25 °C

Pressure difference (cmHg)	Feed stream		Permeate stream		Reject stream		Separation factor ( $\alpha$ )	Head separation factor( $\beta$ )	Tail separation factor( $\bar{\beta}$ )
	$x_i^{H_2}$	$x_i^{N_2}$	$y_o^{H_2}$	$y_o^{N_2}$	$x_o^{H_2}$	$x_o^{N_2}$			
155.15	0.385	0.615	0.527	0.473	0.177	0.823	5.18	1.78	2.91
103.43	0.385	0.615	0.492	0.508	0.213	0.787	3.58	1.55	2.31
77.57	0.385	0.615	0.479	0.521	0.242	0.758	2.88	1.47	1.96
51.72	0.385	0.615	0.468	0.532	0.284	0.716	2.22	1.41	1.58

**Fig. 13.** SEM photograph of heat treated gel at 700 °C.**Fig. 14.** TEM photograph of heat treated gel at 700 °C.

현미경 관찰결과를 나타내었다.

Fig. 11의 300 °C로 열처리한 시료의 SEM 사진을 보면 입자의 크기가 15 nm이고, 500 °C인 경우는 20 nm(Fig. 12), 700 °C인 경우는 30 nm(Fig. 13) 정도이다. 이와 같이 열처리 온도가 증가할수록 입자의 크기가 커지는 것은 열처리 온도가 증가하면 입자와 입자가 결합하여 큰 입자가 형성되기 때문이다. 이러한 내용은 3.1.8에서 열처리 온도 범위가 300 °C~1100 °C인 경우 열처리 온도가 증가하면 비표면적이 감소하였는데 이는 SEM 관찰결과를 미루어볼 때 입자간 결합이 이루어지면서 기공이 제거된 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 14는 gel체를 700 °C에서 열처리하여 얻은 시료의 TEM 사진을 나타낸 것이다.

TEM 사진을 보면 실리카 골격 사이에 미세기공이 존재하고 있음을 알 수 있다.

이상의 내용을 미루어 볼 때 gel체를 열처리하면 다공성 물질이 얻어지며 열처리 온도가 증가할수록 입자 크기는 커지고, 비표면적은 감소하는 것으로 생각된다.

### 3.2. 다공성실리카 막에 의한 수소-질소 혼합기체의 분리

H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합기체( $x_i^{H_2} = 0.385$ )로부터 수소를 분리하기 위하여 제조된 다공성 실리카 막(직경 1 cm, 두께 0.5 cm)을 투과셀내에 부착하고 25 °C에서 고압부와 저압부 압력차( $\Delta p$ )를 51.72~155.15 cmHg 범위로 조정하여 혼합 기체 분리 실험한 결과를 Table. 1과 Fig. 15~16에 나타내었다.

기체 분리 실험에 사용된 막의 기공 크기는 20 Å~50 Å 범위이고 대부분 30 Å 정도이다. 막의 기공 크기에 비해 수소와 질소 분자의 직경은 각각 0.741 Å과 1.10 Å으로 아주 작다. 그럼에도 불구하고 Fig. 15을 보면 투과기체 쪽의 수소의 몰분율( $y_o^{H_2}$ )은  $\Delta p$  값이 증가함에 따라 공급기체 쪽의 수소 몰분율( $x_i^{H_2}$ ) 0.385보다 큰 0.468에서 0.527로 증가하고 있다. 이는 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 혼합 기체가 Knudsen diffusion보다는 주로 surface diffusion, 즉 기공 벽에 H<sub>2</sub> 분자가 먼저 흡착되어 H<sub>2</sub>의 투과도를 증가시키고 동시에 기공 크

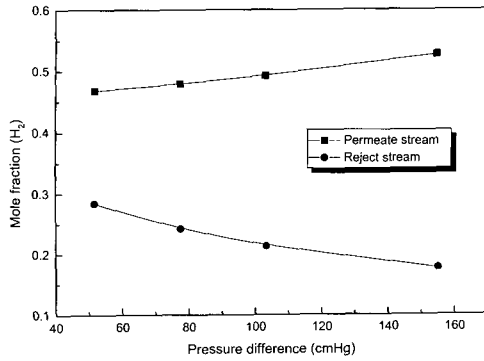


Fig. 15. Pressure effect on the mole fraction of hydrogen.

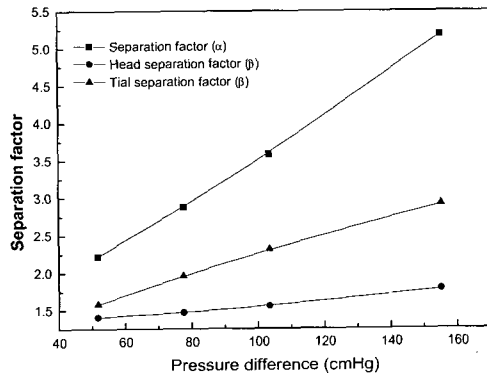


Fig. 16. Pressure effect on real separation factor ( $\alpha$ ), head separation factor ( $\bar{\beta}$ ) and tail separation factor ( $\beta$ ).

기를 감소시켜 N<sub>2</sub>의 투과도를 감소시킴으로서 혼합기체 분리가 일어나는 것으로 생각된다.

Fig. 16은 저압부와 고압부 압력차( $\Delta p$ )에 따른  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$  를 나타낸 것이다.  $\Delta p$  값이 증가함에 따라  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$  값이 증가하는 현상들을 나타내고 있으며, separation factor 값의 크기는  $\alpha > \bar{\beta} > \beta$  순으로 나타나고 있다. 일반적으로 다공성 막의 기공의 직경이 대략 8 Å~80 Å인 경우 기체 분리는 Knudsen diffusion과 surface diffusion에 의해서 일어나는데, 다공성 막에 의한 혼합 기체 분리가 Knudsen diffusion에 의해 일어나는 경우  $\sqrt{M_{N_2}/M_{H_2}}$ 에 의해 계산된 이론적 ideal separation factor( $\alpha^*$ )는 3.74이다. 바이코 유리의 수소와 질소에 대한  $\alpha^*$ 는 3.44인 것으로 보고되고 있다[4]. 본 실험에서 제조된 다공성 실리카막은 25 °C,  $\Delta p=155.15$  cmHg에서  $\alpha$  값

은 5.17이 얻어지고 있어 제조된 다공성 실리카 막은 수소에 대한 선택성과 분리 능력이 비교적 우수한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Sol-gel법에 의해서 TEOS-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH계로부터 다공성실리카 막을 제조하고, 제조된 다공성실리카 막으로 25 °C에서  $\Delta p$ 값을 변화시키며 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합기체를 분리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Gel체를 수열처리와 열처리한 결과에 의하면 안정한 sol-용액과 gel체가 얻어지는 TEOS : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 최적 몰비는 1 : 4.5 : 4 이었으며, 수열처리한 gel체는 수열처리하지 않은 gel체보다 균열이 잘 가지 않았으며 상대적인 열처리 속도도 빨리 할 수 있었다.
2. TG-DTA, I.R.spectrophotometer, X-ray diffractometer에 의하면 TEOS와 H<sub>2</sub>O로부터 생성된 Si(OH)<sub>4</sub>는 515 °C~700 °C 범위에서 SiO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해되며 분해 생성물은 무정형의 SiO<sub>2</sub>이었다.
3. 질소흡탈착 실험에 의하면 100 °C~700 °C에서 얻어진 건조 gel체의 기공 모양은 기공 입구 반지름은 작고 내부 반지름이 큰 형태이며, 열처리 온도가 700 °C에서 1100 °C로 증가하면 기공 모양은 원통형 모양으로 변한다. 기공은 20 Å~50 Å 범위의 크기이며 주로 30 Å 정도의 크기이다. 비표면적은 100 °C에서 180 °C까지 증가하다가 열처리 온도가 350 °C이상으로 증가하면 감소한다.
4. SEM과 TEM에 의하면 300 °C~700 °C에서 제조된 막은 15 nm~30 nm크기의 입자로 이루어진 다공성 막이었다. 그리고 열처리 온도가 증가하면 입자의 크기는 증가하였다.
5. 수소-질소 혼합기체 분리에 의하면 다공성실리카 막에 의한 혼합기체 분리는 주로 surface diffusion에 의해서 일어나며,  $\Delta p$ 값이 증가하면  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$  값이 증가하고, 분리인자값의 크기는  $\alpha > \bar{\beta} > \beta$  순으로 나타났다. 그리고 25 °C,  $\Delta p = 155.15$  cmHg일 때  $\alpha$  값이 5.17이 얻어졌다.

#### 감 사

본 연구는 1999년도 상명대학교 자연과학연구소 연구비에 의하여 연구되었기에 감사드립니다.

## 기 호 설 명

$L_i(h)$	: high pressure side molar flow rate coming the strage (mol/s)
$L_o(h)$	: high pressure side molar flow rate leaving the strage (mol/s)
$L_o(l)$	: low pressure side molar flow rate leaving the strage (mol/s)
$M$	: molecular weight
$\Delta P$	: pressure drop (cmHg)
$P_h$	: high pressure (cmHg)
$P_l$	: low pressure (cmHg)
$Q^A$	: overall permeability of A (mol cm/s cm <sup>2</sup> cmHg)
$Q^B$	: overall permeability of B (mol cm/s cm <sup>2</sup> cmHg)
$S$	: area of membrane (cm <sup>2</sup> )
$W$	: thickness of membrane (cm)
$x_i^A$	: feed stream mole fraction of A
$x_o^A$	: rejected stream mole fraction of A
$y_o^A$	: permeated stream mole fraction of A

## 그리스 문자

$\alpha$	: real separation factor
$\alpha^\circ$	: ideal separation factor
$\beta$	: head separation factor
$\beta$	: tail separation factor
$\theta$	: cut ( $L_o(l)/L_i(h)$ )

## 참 고 문 헌

- R. Govind and D. Atnoor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 594 (1991).
- S. Uemiyu, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda and E. Kikuchi, *J. Membrane Sci.*, **56**, 303 (1991).
- G. Adachi, H. Nagai and J. Shiokawa, *J. Less-Common Metals*, **97**, L9, (1984).
- S. T. Hwang and K. Kammermeyer, *Can. J. Chem. Eng.*, **44**(2), 82 (1966).
- H. P. Hsieh, "Inorganic Membrane ", *AICHE Symp. Ser.*, **84**(261), 1, (1988).
- H. P. Hsieh, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33**, 1 (1991).
- Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome and H. Inoue, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 120 (1983).
- Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome and H. Inoue, *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 650 (1984).
- K. Haraya, Y. Shindo, T. Hakuta and H. Yoshitome, *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 186 (1986).
- J. E. Shelby, "Molecular Solubility and Diffusion", in *Treatise on Materials Sci. and Tech.*, M. Tomozawa and R. H. Doremus Eds., **Vol.17**, Academic Press, New York (1979).
- N. Naito, K. Nakahira, Y. Fukuda, H. Mori and J. Tsubaki, *J. Membrane Sci.*, **129**, 263 (1997).
- S.W. Nam, H. Y. Ha and S.A. Hong, *Membrane J.*, **2**(1), 21 (1992).
- D. Li, D.R. Seok and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **37**, 267 (1988).
- Li D. and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **66**, 119 (1992).
- A. B. Shelekhim, E. J. Grosogeat and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **66**, 129 (1992).
- J. Phalippou, M. Prassas and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 17 (1982).
- P. Anderson and L. C. Klein, *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 415 (1987).
- H. De Lambilly and L.C. Klein, *J. Non-Cryst. Solids*, **102**, 269 (1988).
- Y. W. Park and S. J. Yon, *J. Korean Ceramic Soc.*, **28**(6), 488 (1991).
- C. N. Satterfield, "Heterogenous Catalysis in Practice", **102**, Mc Graw-Hill (1980).
- J. R. Anderson and K. C. Pratt, "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", **118**, Academic Press (1985).
- M. Decottings et al., *J. Mat. Sci.*, **13**, 2605 (1978).
- N. Nogami, *J. Non-Cryst. Solid*, **48**, 359 (1982).
- R. Jabra et al., *Rev. Chim. Min.*, **16**, 245 (1979).
- S. Lowel et al., "Powder Surface Area and Porosity", **11**, Chapman and Hall (1984).