

## 화학증착법으로 제조한 실리카/알루미나 복합막의 기체분리 특성 연구

\*이준석 · 하홍용 · 남석우 · 홍성안 · \*김인원  
한국과학기술연구원 화공연구부, \*건국대학교 화학공학과

### Gas Permeation Properties of the Silica/Alumina Membranes Prepared by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Technique

\*Jun Seok Lee, Heung Yong Ha, Suk Woo Nam, Seong-Ahn Hong and  
\*In Won Kim

Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science & Technology, Seoul  
130-650, Korea

\*Dept. of Chemical Engineering, Kon-Kuk University, Seoul, Korea

#### 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 진행 중이다 [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 반면에 기체 선택도가 작은 단점을 가지고 있다. 현재 기체분리에 사용되고 있는 무기막은 기공크기가 40Å 이상으로 기체 분리가 주로 Knudsen diffusion에 의해 이루어므로, 기체 투과도는 큰 반면에 기체에 따른 분리선택도는 그리 크지 않다. 따라서 최근 들어서는 다공성 담체 위에 기공이 매우 작은 ( $d_{\text{pore}} < 20\text{Å}$ ) 박막을 담지시켜 기체의 분리선택도를 향상시키기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

이와 같은 박막을 형성시키는 방법으로는 금속알콕사이드를 원료한 솔-젤법(Sol-gel) [2-5]과 화학증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition) [6-8]이 있다. 화학증착법을 이용한 무기막 제조방법은 기공크기를 10Å 이하로 줄이거나 또는 비다공성의 박막을 제조하여 기체의 선택분리도를 크게 향상시키는 것이 가능하기 때문에 많은 관심을 모으고 있으며, 박막물질로는 주로 수소에 대한 선택성이 매우 높은 실리카가 연구되고 있다.

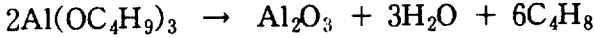
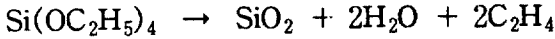
본 연구에서는 유기금속 화학증착법 (metal-organic chemical vapor deposition : MOCVD)을 이용하여 수소 선택성을 가지고 있는  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  복합막을 제조하고, 제조온도, 원료의 조성 등이 기체 분리막에 미치는 영향에 대해 살펴보고, 제조된 박막의 기체 선택성 및 구조적 특성에 대해 살펴보았다.

#### 2. 실험

금속알콕사이드 화학증착법을 사용하여 다공성 유리관의 내부벽면에 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미나의 박막을 형성시켰으며, 증착반응은 1기압, 300-600°C의 범위에서 진행하였다. 기체투과도 실험은 수소와 질소를 사용하여 반응후 in-situ로 진행하였다.

TEOS와 ATSB를 동시에 반응기 내로 공급, 화학증착반응을 일으켜  $\text{SiO}_2$

/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 박막을 제조하였다. 각 포화조의 온도 또는 운반기체의 유속을 변화시켜 TEOS와 ATSB의 상대적인 비를 변화시켜 가며 실험하였다. 증착반응의 온도는 300 - 600°C 범위에서 진행하였다. TEOS와 ATSB 분해에 의한 화학증착반응은 다음과 같다 [9,10].



박막을 통한 기체의 투과도는 화학증착 반응 후 다공성 유리관 내부를 2기압의 수소 또는 질소로 가압하고 유리관 외부에서 막을 투과하여 나오는 기체의 유량을 측정하여 계산하였다. 화학증착후 투과속도가 1.0cm<sup>3</sup>/min 이하로 감소되면 다공성 유리관 내부를 1bar로 가압하고, 관의 외부를 진공으로 유지한 뒤 기체에 의한 압력증가를 측정하여 투과속도로 환산하였다. 기체 투과 속도 상수(permeation rate coefficient, Q, mol/m<sup>2</sup>·s·Pa)는 이상기체라는 가정 하에 압력 변화율로부터 계산하였으며, 수소/질소의 투과도비(또는 선택도)는 두 기체의 투과도로부터 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합박막의 증착은 산소가 존재하는 상압, 고온으로 유지된 반응기에 TEOS와 ATSB를 동시에 주입하는 방식으로 이루어졌으며, 이 때 원료중의 TEOS/ATSB의 비, 산소농도 그리고 증착온도 등과 같은 실험변수들의 영향을 살펴보았다.

산소가 존재하는 상압, 고온(500°C)의 조건에서 TEOS와 ATSB를 동시에 분해하여 얻은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합박막의 기체투과 특성은 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합박막은 20분 동안의 증착에 의해 수소의 투과도는 3.74×10<sup>-8</sup>에서 1.54×10<sup>-8</sup> (mol/s·m<sup>2</sup>·Pa)으로 1/2.4 정도로 감소되었고, 질소의 투과도는 9.95×10<sup>-9</sup>에서 9.57×10<sup>-11</sup>(mol/s·m<sup>2</sup>·Pa)로 1/100 정도로 감소되었다. 즉, 수소/질소의 선택도 비가 3.75에서 161로 증가된 선택투과성이 있는 박막이 형성되었다.

#### 산소 농도의 영향

산소의 영향을 알아보기 위해 산소 농도를 18%와 86%로 변화시키며 실험을 행하였다. 이때 실험조건은 상압, 400°C, TEOS는 49.04 torr, ATSB는 0.5 torr였다. Fig. 2에서 보면 증착시간에 따른 기체 투과도 변화는 반응기 내 산소 농도에 거의 무관한 것으로 보인다. 그러나 Fig. 2를 자세히 보면 18% 산소 분위기에서 제조한 박막은 증착시간 약 50분 정도가 경과한 지점에서 기체(특히 질소)의 투과도가 일시적으로 상승하는 현상이 나타났으며, 추가 증착시에도 수소/질소 투과도 비는 더 이상 증가하지 않았다. 그러나 86%의 산소 분위기에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 복합박막에 대한 산소 농도의 영향은 명확치 않으나, 격자 내에 산화되지 않은 탄소가 존재하거나 산소 부족으로 인해 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 격자구조가 불안정하기 때문인 것으로 추정된다.

#### 반응물 농도의 영향

Fig. 3과 Fig. 4은 TEOS/ATSB의 농도비 영향을 살펴본 것이다. Fig. 3은 400°C, 산소농도 18%에서 TEOS의 농도(24.7 torr)를 고정시킨 상태에서 ATSB의 농도를 변화시켜가며 TEOS/ATSB 비의 영향을 살펴본 것이다. Fig. 3에서 보면 ATSB의 농도가 높을수록 즉, TEOS/ATSB 비가 작아질수록 형성된 박막이 불안정하였는데, TEOS/ATSB = 25인 경우에는 질소의 투과도가 감소하다가

다시 증가하는 현상이 나타났다. Fig. 3에서 형성된 박막의 수소/질소 투과도 비는 반응물 농도에 관계없이 10을 넘지 못하였다. Fig. 4는 400℃, 산소농도 86%, ATSB의 농도 0.5 torr의 상태에서 TEOS의 농도를 바꾸어가며 TEOS/ATSB 비를 변화시킨 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 TEOS의 농도가 커지면 즉, TEOS/ATSB 비가 증가하면 증착 속도가 빨라지고 수소 선택도도 7.6에서 24.7로 증가하였다. Fig. 3의 ATSB 농도 변화 실험에서 막이 깨진 현상이 산소가 충분히 공급되지 못해서 일어난 현상인지 아니면 ATSB 즉, 박막내의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 너무 커서 일어난 현상인지는 명확치 않다. 그러나 Fig. 4의 결과에서 보면 반응시에 TEOS의 농도가 높을수록 수소의 선택성이 증가하는 것으로 미루어 볼 때 박막 내의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 박막의 안정성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

#### 증착 온도의 영향

Fig. 5는 86% 산소 분위기에서 증착시킨 복합박막의 기체 투과도 변화를 나타낸 것으로 300℃ 이상에서 온도의 영향을 살펴본 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 증착온도에 따라 증착속도와 최종 기체투과도는 큰 차이를 보인다. 500℃의 경우에는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합박막에 의한 기공막힘 시간이 20분 정도에 지나지 않았으나, 400℃의 경우에는 50분으로 2.5배 정도 증가되었다. 300℃의 경우에는 2시간이 경과하여도 질소의 투과도 감소가 관찰되지 않았으며, 수소/질소의 투과도 비도 증가하지 않았다. 즉 기공의 크기가 거의 감소되지 않았음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

다공성 무기막의 수소선택성을 향상시키기 위하여 상압 화학증착법을 이용하여 다공성 유리관 내벽 표면에 실리카/알루미나 복합박막을 제조하였으며, 증착 속도, 기체 투과특성 그리고 박막의 구조는 박막의 종류와 제조조건에 따라 큰 차이를 나타내었다. 화학증착법에 의해 TEOS와 ATSB의 동시증착으로 제조한 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합박막은 수소/질소 투과도 비가 최고 380까지 증가되었으며, 증착온도가 300℃일 경우에는 수소선택성이 향상되지 않았으나, 증착 온도가 증가할수록 (300 ~ 500℃ 범위에서) 박막중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 감소하고 수소/질소 투과도비가 증가되었다. 또한 반응물 중의 TEOS/ATSB 비가 클수록 수소 선택도가 크고 치밀한 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합박막이 제조되었다.

#### 참고문헌

1. Hsieh, H. P.: AIChE Symp. Ser., **84**, 1 (1988).
2. de Lange, R.S.A., Hekkink, J.H.A., Keizer, K. and Burggraaf, A.J.: J. Membr. Sci., **99**, 57 (1995)
3. Chai, M., Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H.: J. Membr. Sci., **96**, 205 (1994).
4. Brinker, C.J., Sehgal, R., Hietala, S.L., Deshpande, R., Smith, D.M., Loy, D. and Ashley, C.S.: J. Membr. Sci., **94**, 85 (1994).
5. Hyun, S. H. and Gavalas, G.R.: AIChE Symp. Ser., **85**, 86 (1989).
6. Nam, S.W. and Gavalas, G.R.: AIChE Symp. Ser., **85**, 68 (1989).
7. Gavalas, G.R., Megiris, C.E. and Nam, S.W.: Chem. Eng. Sci., **44**, 1829 (1989).
8. Ha, H.Y., Nam, S.W. and Hong, S.-A.: J. Membr. Sci., **85**, 279 (1993).
9. Okuyama, K. Kousaka, Y., Touge, N., Yamamoto, S., Wu, J.J., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H.: AIChE J., **32**, 2010 (1986).
10. Haanappel, V.A.C., Rem, J.B., van Corbach, H.D., Franssen, T. and Gellings, P.J.: Surface and Coating Technology, **72**, 1 (1995).

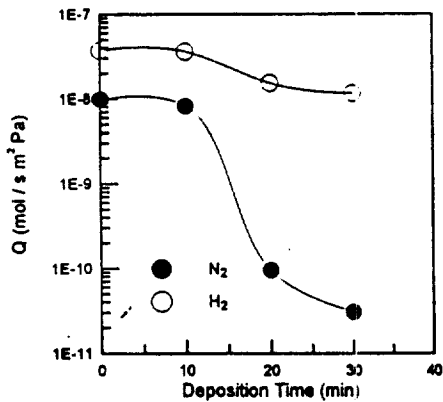


Fig. 1 Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $500^\circ\text{C}$ . TEOS and ATSB concentration in the feed stream is 49 torr and 0.5 torr, respectively.

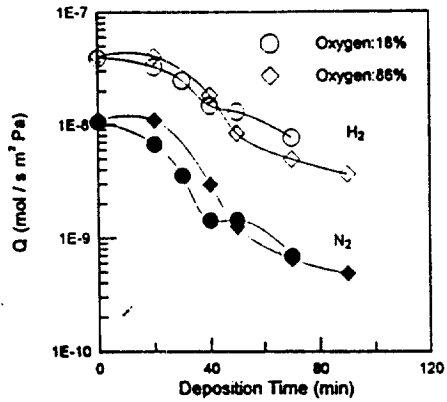


Fig. 2 Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $400^\circ\text{C}$  as a function of Oxygen concentration with TEOS/ATSB ratio of 50. Oxygen concentration is 18%( $\circ$ ) and 86%( $\diamond$ ). ATSB = 0.5 torr.

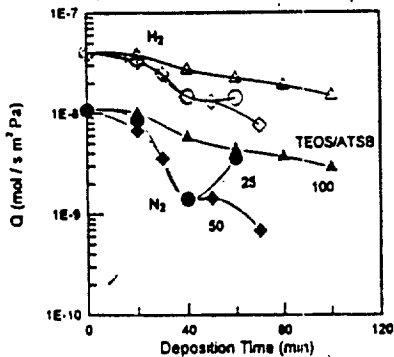


Fig. 3 Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $400^\circ\text{C}$  as a function of TEOS/ATSB ratio in the feed stream at a fixed concentration of TEOS of 24.7 torr. Oxygen = 18%.

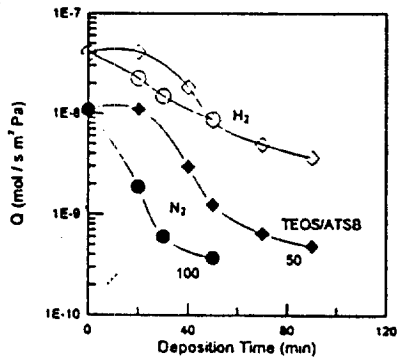


Fig. 4 Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $400^\circ\text{C}$  as a function of TEOS/ATSB ratio in the feed stream at a fixed concentration of ATSB of 0.5 torr. Oxygen = 86%.

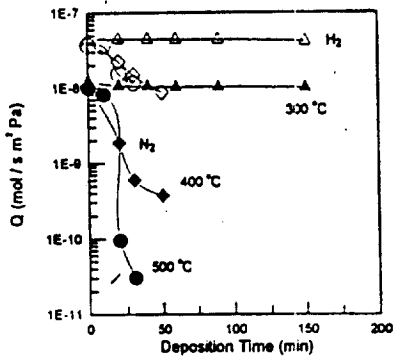


Fig. 5 Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  as a function of temperature with TEOS/ATSB ratio of 100 in the feed stream. ATSB = 0.5 torr. Oxygen = 86%. open symbol =  $\text{H}_2$ , closed symbol =  $\text{N}_2$