

화학증착법에 의한 다공성 알루미나 지지체 내에서의 실리카막 제조 과정 연구

이희준, 남석우, 하홍용, 홍성안
한국과학기술연구원 화공연구부

Formation of SiO₂ membranes in the pores of alumina support using a CVD method

H.J. Lee, S.W. Nam, H.Y. Ha and S.A. Hong,
Division of Chemical Engineering, KIST

서론

무기막을 기체 분리 및 분리막 반응기에 적용하려면 특정 기체에 대한 선택도 뿐만 아니라 절대 투과 속도 또한 높아야 한다. 막막 담지 무기막은 다공성 지지체를 사용하여 그 위 또는 그 기공 내에 선택적 투과성을 지니는 막을 합성한 형태로서, 되도록 얇은 선택적 투과막을 지지체에 제조함으로써 투과도를 향상시킬 수 있다. 고온에서 수소에 투과성이 있는 실리카막의 경우 기공의 크기가 4nm 정도인 다공성 유리를 지지체로 하여 화학증착법으로 제조하는 연구가 많이 수행되어 왔으며 [1,2], 400°C 이상의 온도에서 막을 통한 수소의 투과도는 0.1 cm³[STP]/min-atm-cm² 수준이다. 본 연구에서는 실리카 담지 무기막의 수소 투과성 향상을 위하여 기공의 크기가 다공성 유리보다 큰 다공성 알루미나를 지지체로 사용하였으며, 이 지지체의 기공 내부에 화학증착법에 의하여 실리카 막을 합성하는 과정에 대하여 연구하였다. 먼저 다공성 유리보다 열적, 화학적 안정성이 높은 알루미나 지지체를 제작하고, 지지체 기공 내부에 화학증착법을 사용하여 실리카막을 합성하였으며, 실험 조건에 따른 막의 형성 위치 및 기체 투과도의 변화를 관찰하였다.

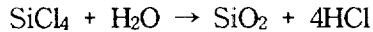
실험

다공성 알루미나 지지체는 슬립 캐스팅 방법에 의하여 한 쪽 끝이 막힌 튜브의 형태로 제작하였다. 먼저 평균 입자 크기가 0.4 μm 정도인 알루미나 파우더 100g에 증류수 70g 및 분산제 1cc를 첨가한 후, 4~5시간 볼밀링하여 슬러리를 제조하였다. 석고 몰드는 석고 600g과 물 500g을 혼합한 뒤 1분간 강력히 교반하여 유리봉을 저어 자국이 남을 정도로 굳힌 후 성형하였다. 제조된 슬러리를 석고 몰드에 붓고 약 60~90초 후, 벽에 달라붙지 않고 남은 알루미나 슬러리는 따라 버렸다. 그 후 튜브형 알루미나 성형체를 석고 몰드로 부터 분리하고, 상온에서 1일 건조한 후, 1200°C에서 2시간 소결하였다. 제조된 다공성 알루미나 지지체는 직경이 12 mm, 길이 120 mm, 두께가 1 mm 이었으며, 평균 기공 크기는 0.1 μm로 기공 분포는 비교적 좁은 범위에 국한되어 있었고, 기공을 40% 정도로 나타냈다. 기체의 투과 특성을 파악하기 위하여 다공성 알루미나 튜브와 비다공성 알루미나 튜브를 연결하였으며, 이 때에는 밀봉용 유리를 사용하였다. 밀봉용 유리는 미분체 상태로 공급되었으며, 분체를 ethylcellulose 및 α-terpineol로 구성된 결합체와 혼합하여 paste의 형태로 제조하고 연결 부위에 바

른 후 1000°C 부근에서 열처리하여 다공성 알루미나 지지체와 비다공성 알루미나 튜브를 접합하였다.

화학증착에 의한 실리카막의 제조

다공성 알루미나 지지체 내부에 실리카 막을 형성시키기 위하여 다음과 같은 SiCl_4 의 가수분해 반응을 이용하였다.



전구체인 SiCl_4 는 다공성 알루미나 관의 내부로, H_2O 는 다공성 알루미나의 외부로 각각 공급되어, 두 반응물이 기공을 통하여 서로 반대 방향으로 확산되고, 반응하여 SiO_2 막을 형성시키는 반대 방향 반응물 주입에 의한 막 형성법 (opposing-reactants film deposition)을 사용하였다. 반응물은 포화조에서 기화되어 운반 기체와 함께 반응기로 공급되었다. 운반 기체로는 고순도 질소를 사용하였으며, SiCl_4 의 경우 zeolite trap을 통과시켜 수분을 제거한 후 사용하였다. 운반 기체의 유속은 mass flow controller를 사용하여 각각 100ml(STP)/min으로 공급 되도록 조절하였다. 각 운반 기체 중의 반응물의 농도는 H_2O 의 경우 항상 포화조를 50°C로 유지하여 수증기의 농도를 12%로 일정하게 유지하였으며, SiCl_4 는 실온에서 포화되어 공급되나 농도 조절을 위하여 회석용 질소를 공급할 수 있도록 하였다. 반응기를 통과한 기체 중 미반응된 SiCl_4 는 물이 들어 있는 트랩을 거쳐 배출되었다.

막 제조 과정 중 일정 시간 증착을 수행한 후 유량계 및 G.C.(HP 5890 II)를 이용하여 막을 통한 수소, 질소 혼합기체의 투과도 및 선택도를 측정하였다. 투과도는 압력차가 1기압일때 지지체의 바깥 단위 면적을 통과하는 기체의 유량으로 정의하였다. 다공성 알루미나 지지체 기공 내부에 제조된 실리카 막의 위치 및 분포는 electron probe microanalysis(EPMA, JEOL. JAX-8600)를 사용하여 분석하였으며, 다공성 알루미나의 단면을 30개의 구간으로 나누고, 안쪽에서 바깥 쪽으로 들어가며 line analysis에 의해 Si 및 Al의 양을 측정하였다. 제조된 막의 기공 특성 분석에는 porosimeter(Micromeritics, Autopore II 9220)를 사용하였다.

결과 및 고찰

가. 다공성 알루미나를 통한 기체의 투과 특성

다공성 알루미나 튜브와 비다공성 알루미나관을 접합한 후 다공성 알루미나를 통한 기체의 투과도를 측정하였다. 그림 1에는 300°C에서 막 양 면의 압력차에 따른 H_2 및 N_2 의 투과도가 도시되어 있다. 막을 통한 기체의 투과 과정이 Knudsen 확산의 지배를 받을 경우에는 압력차와는 관계없이 기체의 투과도는 일정해야 한다. 그림에서 두 기체는 압력차가 증가함에 따라 투과도가 약간 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 다공성 알루미나를 통한 기체의 흐름에 Knudsen 확산 현상 이외에 viscous flow에 의한 영향이 나타나고 있음을 알 수 있다. 다공성 알루미나를 통한 질소의 투과도는 300°C에서 $10\text{cm}^3[\text{STP}]/\text{min-atm-cm}^2$ 정도로 다공성 유리의 $0.2\text{cm}^3[\text{STP}]/\text{min-atm-cm}^2$ 에 비해 50배 정도 높았다. 한편 온도가 증가함에 따라 수소 및 질소의 투과도는 감소하여 700°C에서 질소의 투

과도는 $8\text{cm}^3[\text{STP}]/\text{min-atm-cm}^2$ 정도였다.

나. SiCl_4 농도의 영향

그림 2에는 700°C 에서 증착 반응이 진행될 경우 SiCl_4 의 농도에 따른 질소 투과도의 변화가 나타나 있다. 증착 반응이 진행됨에 따라 투과도가 급격히 감소하다가 마침내 반응 2시간 후에는 질소의 투과도가 거의 영 근처에 있음을 알 수 있다. 또한 SiCl_4 의 농도가 7~14%의 범위에서는 SiCl_4 농도가 증가함에 따라 투과도가 더욱 빨리 감소함을 알 수 있다. 그림 3에는 반응 후 다공성 알루미늄의 기공 내부에 형성된 SiO_2 의 분포가 나타나 있다. 실험 조건에서 SiO_2 는 알루미늄의 기공에 0.6~0.9mm의 범위로 넓게 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한 SiCl_4 의 농도가 증가할수록 SiO_2 증착량의 최고점이 H_2O 공급측으로 이동함을 알 수 있으며, 이는 SiCl_4 의 농도로 인한 확산 속도의 증가에 기인한 현상으로 생각된다.

다. 온도에 따른 기체 투과도의 변화

700°C 에서 SiCl_4 의 농도를 13.6%로 2시간 동안 실리카막을 합성한 후, 막을 통한 기체의 투과도를 여러 온도($700, 500, 300, 100^\circ\text{C}$)에서 측정하여 그림 4에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 수소 및 헬륨의 투과도는 증가하였으며, 기체 투과에 대한 활성화 에너지는 수소의 경우 9.911 kJ/mol , 헬륨의 경우 7.875 kJ/mol 이었다. 온도가 증가함에 따라 투과도가 증가하는 activated diffusion 현상이 일어나는 것으로 미루어 치밀한 실리카막이 제조되었음을 알 수 있으나, 수소의 투과도는 700°C 에서 $10^{-4}\text{cm}^3[\text{STP}]/\text{min-atm-cm}^2$ 정도로 매우 낮았다.

결론

기공의 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 인 다공성 알루미늄을 제조하고 이 지지체의 기공 내부에 화학증착법에 의하여 실리카 막을 합성하였다. 실험 조건에서 SiO_2 는 알루미늄의 기공에 0.6~0.9mm의 범위로 넓게 분포되어 있었으며, SiCl_4 의 농도가 증가할수록 SiO_2 증착량의 최고점이 H_2O 공급측으로 이동함을 알 수 있었다. 다공성 알루미늄을 통한 기체의 흐름은 Knudsen 확산 및 viscous flow의 지배를 받으나, 실리카 막이 증착되면 온도가 증가함에 따라 기체 투과도가 증가하는 activated diffusion 현상이 일어났다. 그러나 제조된 막을 통한 수소의 투과도는 매우 낮아 향후 보다 좁은 범위에서 실리카막을 제조하는 연구가 수행되어야 함을 알았다.

참고 문헌

1. H. Y. Ha, S. W. Nam and S. A. Hong and W. K. Lee, J. Membrane Sci., 85 (1993) 279.
2. M. Tsapatsis, S. J. Kim, S. W. Nam and G. R. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2152.

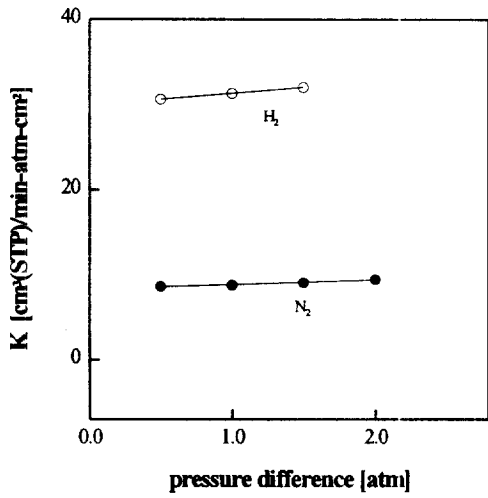


Fig. 1. Permeation coefficients of H_2 and N_2 as a function of ΔP at 300 °C.

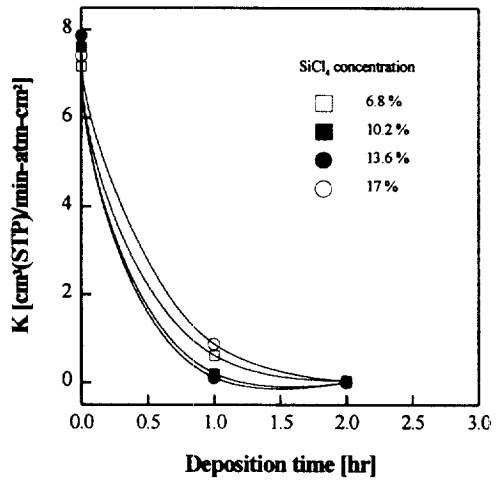


Fig. 2. Evolution of N_2 permeation rate through SiO_2 layer during the deposition at 700°C.

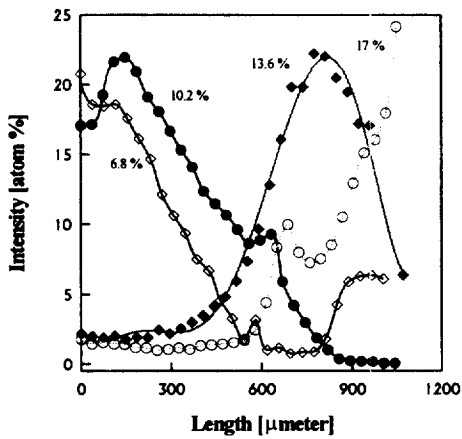


Fig. 3. SiO_2 concentration profile in the SiO_2 membrane prepared by CVD method.

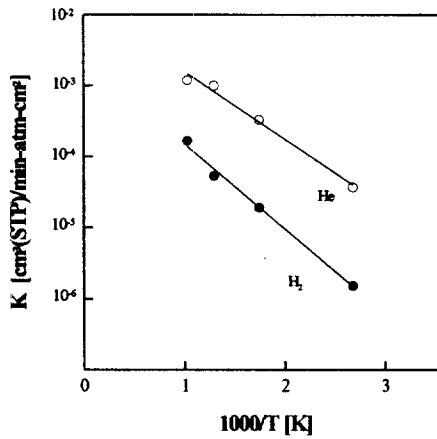


Fig. 4. Arrhenius plots for H_2 and N_2 permeation coefficients of SiO_2 membranes.