

TEOS의 화학증착에 의해 제조된 SiO₂ 담지막의 기체분리 및 반응기 특성 연구

하 홍용, 남석우, 홍 성안, 이 원국*

한국과학기술연구원 에너지·반응공정 연구실

* 한국과학기술원 화학공학과

무기막은 고분자 계통의 유기막과는 달리 200°C 이상의 고온에서도 높은 기체 투과도와 구조적 안정성을 보인다. 따라서 무기막을 고온의 촉매 반응에 이용하면 생성물 중 일부를 선택적으로 분리시키므로써 열역학적으로 예측할 수 있는 값 이상의 높은 전환율을 얻을 수 있으며, 또한 반응물 중 일부를 막을 통해 주입하면 반응의 정도를 조절함으로써 원하는 생성물의 수율을 높일 수 있게 된다. 그러나, 현재 실험실에서 많이 연구되고 있는 다공성 유리 또는 다공성 알루미늄과 같은 무기막들은 기체 투과도는 높은 반면에 기체 분리가 Knudsen diffusion에 의해 이루어지기 때문에 분리선택도가 낮은 단점이 있다.

최근 들어서는 이와같은 다공성 막의 단점을 보완하고 막의 분리선택도를 높이기 위해서, 다공성 막에 특정 기체에 대해 선택투과성을 갖는 물질을 얇은 막(film)의 형태로 입히는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이때 박막의 재료로는 수소에 대한 선택투과성이 큰 Pd 또는 SiO₂ 등이 주로 쓰이고 있다.

화학증착법을 이용한 실리카 박막의 제조시에는 SiCl₄(1), SiH₄(2) 등이 주로 사용되고 있는데, 이들은 부식성이 강하고 인체에 매우 유해할 뿐만 아니라, 수분과의 반응성이 매우 크고 증기압이 높아서 다루기가 어려운 단점이 있다. 이에 비해 TEOS (tetraethyl orthosilicate)는 반도체 공업에서 실리카 박막제조용 전구체로 주로 사용되고 있는 물질로서, 수분과의 반응성이 낮고, 박막형성이 용이하며, 부식성과 독성이 거의 없기 때문에 다루기가 매우 편한 장점이 있다. 반도체 분야에서는 일반적으로 산소가 없는 상태의 저압, 고온에서 TEOS를 열분해시켜 실리카 박막을 제조한다(3).

본 연구에서는 화학증착법을 이용하여 1 기압, 700°C에서 TEOS를 산화 또는 열분해시켜 다공성 Vycor glass 위에 SiO₂ 박막을 담지시킨 복합막을 제조하고, 제조 조건에 따른 복합막의 기체 투과 특성과 촉매반응기로서의 성능을 시험해보았다.

TEOS의 화학증착법에 의해 제조된 실리카 담지막은 제조방법 (열분해 또는 산화법)에 따라서 담지된 박막의 성질에 큰 차이가 나타났다. 산화법에 의해 제조된 담지막은 증착이 진행됨에 따라 기공이 실리카에 의해 막혀 질소의 투과도는 급격히 감소하는 반면에 수소의 투과도 감소는 매우 적었다. 즉, 다공성 유리의 기공이 실리카에 의해 막히므로써 수소에 대한 선택투과도가 매우 증가하여, H₂/N₂의 비가 약 2000 정도까지 높아지게 되었다. 박막이 담지되지 않은 다공성 유리의 수소/질소 투과도 비가 3.7에 지나지 않음을 고려하면, 실리카 담지막의 수소 선택도가 매우 높다는 사실을 알 수 있다. 이에 비해, TEOS를 열분해시킨 경우에는 기공이 효과적으로 막히지 않아서 두 기체의 투과도가 거의 감소하지 않았으며, 따라서 수소에 대한 선택도도 증가되지 않았다.

실리카 담지막은 수소에 대한 선택투과도가 크기 때문에 촉매 반응기로서도 높은 효율성을 보여주었다. 200 °C에서 싸이클로헥산 탈수소 반응을 시험해 본 결과 2배 이상의 전환을 상승효과를 얻을 수 있었으며, 이러한 효과는 반응 압력 증가시 더 크게 나타났다.

참고문헌

1. G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, Chem. Eng. Sci., 44(9), 1829 (1989).
2. M. Tsapatsis, S. Kim, S. W. Nam, and G. R. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2152 (1991).
3. A. C. Adams and C. D. Capio, J. Electrochem. Soc., 126 (6), 1042 (1979).