

특별강연

화학증착(CVD)에 의한 선택적 수소 투과성 실리카막의 제조

남석우 · 하홍용 · 홍성안

한국과학기술연구원(KIST) 에너지·반응공정연구실

서울 청량리우체국 사서함 131

Synthesis of H<sub>2</sub>-Permselective Silica Films  
by Chemical Vapor Deposition

Suk Woo Nam, Heung Yong Ha and Seong-Ahn Hong

Energy-Reaction Engineering Laboratory

Korea Institute of Science & Technology

P.O.Box 131 Cheongryang, Seoul, Korea

요 약

화학증착법을 사용하여 다공성 Vycor 유리에 선택적 수소 투과성 실리카 막을 제조하였다. 화학증착에는 SiCl<sub>4</sub>의 가수분해 반응이 이용되었으며, 반응물인 SiCl<sub>4</sub>와 물을 서로 반대 방향으로 주입하여 막을 제조하는 opposing-reactants film deposition 방법과, 반응물을 다공성 유리관의 한쪽으로부터만 공급하는 one-sided film deposition 방법을 모두 사용하였다. 제조된 실리카 막을 통한 수소의 투과도는 600°C 이상의 온도에서 0.01-0.25 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>-min-atm의 범위에 있었으며, 수소의 질소에 대한 투과도 비는 1000 정도였고, 온도의 증가에 따라 실리카 막을 통한 수소 및 질소의 투과도는 증가하였다. Opposing reactants film deposition 방법으로 제조된 실리카 막은 비교적 안정성은 높으나 수소의 투과도가 낮은 반면, one-sided film deposition 방법을 사용하면 수소의 투과도는 높으나 안정성이 낮은 막이 얻어졌다. 이러한 실리카 막을 고온에서의 기체 분리 및 분리막 반응기에 응용하기 위하여는 높은 선택적 투과성 및 안정성이 요구되며 막 제조 조건 및 방법이 최적화되어야 함을 알 수 있었다.

Abstract

Hydrogen-permselective silica membranes were synthesized within the walls of porous Vycor tubes by chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub>. Film deposition was carried out using SiCl<sub>4</sub> hydrolysis either in the opposing reactants or in the one-sided geometry. At temperatures above 600°C the permeation rate of hydrogen

thorough the silica films varied between 0.01 and 0.25 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>-min-atm depending on the reaction geometry and the H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> permeation ratio was about 1000. Permeation rates of both H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> increased with increasing temperature. The silica membranes produced by one-sided deposition have higher hydrogen permeation rates than those produced by the opposing reactants geometry although the membranes formed in an opposing reactants geometry were relatively stable during the heat treatment or after exposure to ambient air. These membranes can be applied to high temperature gas separations or membrane reactors once the film deposition process is optimized to get high permeability as well as good stability.

## 1. 서 론

무기물질로 제조된 분리막은 대부분의 유기고분자 분리막에 비하여 열에 강하고, 구조의 안정성이 있으며, 유독 물질 및 미생물 등에 영향을 덜 받는다는 장점이 있어 폐수 처리, 식품 가공 및 생물 공정에서의 분리 목적으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 최근 재료기술의 발달로 양질의 세라믹 분리막이 제조 가능하게 되었으며, 기공크기 4 nm-5 μm의 다공성 유리, 알루미늄, 지르코니아 분리막은 현재 액상에서의 여과용으로 상용화 되어 있다<sup>1</sup>. 이러한 무기분리막은 적절한 투과도와 선택도를 지닐 경우 200°C 이상의 고온에서 기체의 분리 및 회수에 이용이 가능하며, 분리막반응기로 응용하면 반응 및 생성물 분리가 동시에 이루어져, 평형에 제약을 받는 여러 반응의 수율 또는 선택도를 향상시킬 수 있다<sup>2</sup>.

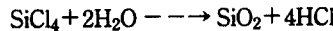
기체 분리용 무기막으로는 다공성막과 함께 비다공성 물질들의 연구되어 왔다. 3-5nm 기공 크기의 다공성 글래스 및 10-20nm 기공크기의 알루미늄이나 He, H<sub>2</sub>, CO 등의 기체 분리에 사용되었으며<sup>1-5</sup>, 분리막 반응기로서 H<sub>2</sub>S 분해 반응을 비롯한 여러 고온 탈수소화 반응에서의 반응성 향상에 응용되었다<sup>2, 6, 7</sup>. 그러나 일반적으로 다공성 무기막은 기체의 투과도는 높으나 고온에서의 특정 기체에 대한 선택도는 주로 Knudsen 확산에 의하여 결정되는 너무 낮은 값을 나타내어 분리막 반응기등에 사용하기에는 적절하지 않다. 따라서 우라늄 동위원소의 분리<sup>1</sup>같은 특별한 경우를 제외하고는 다공성 무기막 자체를 기체 분리 목적으로 사용하는 경우는 드물다.

이에 비하여 금속, 세라믹 또는 유리 등의 비다공성 물질은 특정 기체에 대한 선택도가 매우 높다. 팔라듐 등의 금속은 수소에 선택적 투과성이 있어 수소의 정제 및 탈수소화반응과 연계하여 연구가 진행되어 왔다<sup>2, 9</sup>. 금속물질 이외에는 SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 헬륨 또는 수소 투과에 대한 선택도가 높다고 알려져 있으며<sup>9</sup>, ZrO<sub>2</sub> 등은 산소이온에 대한 투과성이 높아 고체 산화물 연료전지에 응용되고 있다<sup>10</sup>. 그러나 비다공성 물질 자체를 분리막으로 사용할 경우 선택도는 매우 높은 반면 기체의 투과도는 매우 낮은 단점이 있다. 따라서 기체 분리에 적절한 높은 투과도 및 선택도를 얻기 위하여는 선택적투과성이 있는 비다공성 물질을 얇은 막의 형태로 제조하여야 하며, 충분한 기계적 강도를 갖도록 하기 위하여 보통 다공성 무기막에 담지시켜 사용된다.

이러한 박막담지 무기막의 제조에는 최근 급속한 발달이 이루어진 반도체 및 전자기 세라믹 산업에서의 여러 박막 제조 방법을 응용할 수 있으나, 이들은 대부분 비다공성 지지체에 박막을 입히는 방법들로서 무기막의 경우 다공성 지지체에 박막을 제조하는 점이 이들 방법과는 다르다. 얇은 팔라듐 막은 무전해도금(electroless plating) 등의 방법으로 다공성 유리에 담지되어 사용되었으며<sup>11</sup>, 실리카, 알루미늄 등의

경우 액상 합성법인 sol-gel/dip-coating 방법이 잘 알려져 있다<sup>12, 13</sup>. 최근에는 화학증착(Chemical Vapor Deposition, CVD)에 의하여 다공성 지지체에 무기막을 담지시키는 방법이 개발되고 있다<sup>14-18</sup>. 화학증착법은 순도가 매우 높은 균일한 막 제조에 사용되는 방법으로 무기막 제조의 경우 다공성 지지체의 기공으로 반응물이 쉽게 확산 될 수 있어 여러 반응 방법이 가능하며, 지르코니아<sup>10, 18, 19</sup>, 실리카<sup>14-17</sup> 및 알루미늄<sup>16</sup> 등의 막 제조에 응용되었다.

본 연구에서는 다공성 유리를 지지체로 화학증착법을 이용하여 실리카 막을 제조하고, 수소분리 무기막으로서의 특성을 조사하였다. 실리카 막의 화학증착에는 다음과 같은  $\text{SiCl}_4$ 의 가수분해 반응이 사용되었다.



이 반응은  $\text{SiH}_4$ 의 산화반응과 함께 실리카 막의 화학증착에 자주 이용되는 반응이며 이미 선택적 수소투과성 무기막 제조에 응용된 바 있다<sup>16</sup>. 본 연구에서는 실리카 막의 화학증착에 따른 기체 투과 특성의 변화와 고온에서의 막 특성 변화 및 안정성을 중점적으로 조사하였다.

## 2. 실험

### 실험 재료

화학증착 실험에 사용한 지지체는 외경 7mm, 두께 1.1mm의 다공성 Vycor 유리관(Corning)으로서 평균 기공 크기는 4nm이며 기공율은 0.28이었다. 다공성 유리관은 양 끝을 소결시켜 6mm 석영관과 연결하였으며, 100-200°C에서 수분을 제거한 후 실험을 사용하였다. 실리카 막의 증착에는 99%  $\text{SiCl}_4$ (Merck)와 증류수를 사용하였으며, 기체투과 실험에는 일반용(99.5%) 수소와 질소를 사용하였다.

### 실험 장치

실험 장치는 그림 1과 같이 크게 반응물 포화조, 관상 가열로 및 반응기로 구성되어 있다. 반응물인

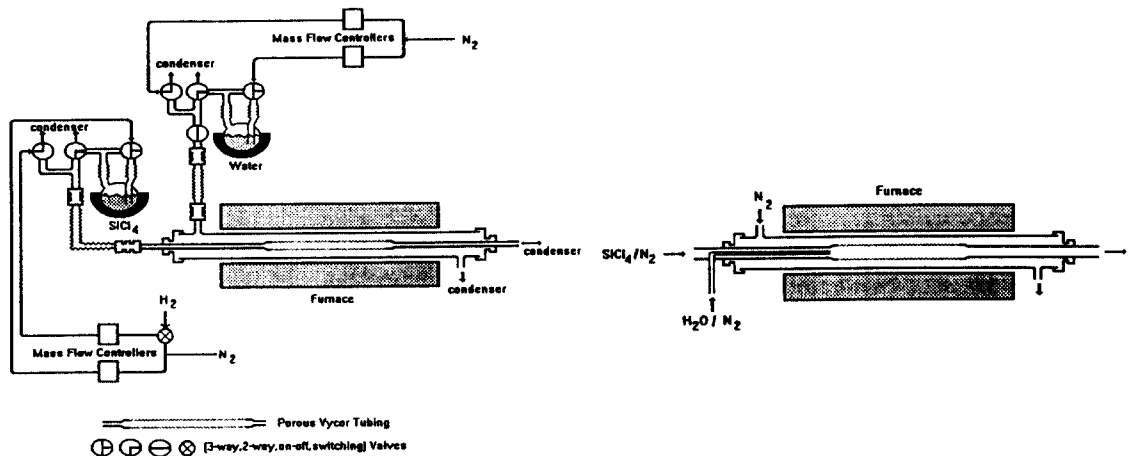


Fig. 1. a) Schematic of the reactor system for opposing reactants film deposition.

b) Schematic of reactant inlet for one-sided film deposition.

SiCl<sub>4</sub> 및 물은 각각 18°C와 50°C로 유지되는 포화조에서 질소와 함께 50cc(STP)/min의 속도로 반응기에 주입되었다. 반응기는 이중관의 형태로 외부는 직경 13mm의 석영관이며, 내부는 양끝에 석영관을 연결한 다공성 Vycor 유리관이였다. 반응물 포화조에서 반응기 입구까지는 증기의 응축을 막기 위해 가열밴드를 감아서 약 70-100°C로 유지시켰다. 반응기를 거쳐 나온 SiCl<sub>4</sub> 및 물은 응축기를 사용하여 제거하였다. 반응기의 온도는 관상 가열로에 의하여 조절되며 600-800°C에서 증착실험을 진행하였고, 반응 중 기체 투과도 측정도 같은 반응기 내에서 수행하였다.

#### 실리카 막의 화학 증착

실리카 막의 증착은 두 가지 방법으로 수행되었으며 그림 1에서와 같이 반응물 주입 방법에 따라 1) opposing reactants film deposition과 2) one-sided film deposition으로 나뉜다. Opposing reactants film deposition 방법에서는 두 반응물 중 SiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>는 다공성 유리관의 내부로, 물/N<sub>2</sub>는 다공성 유리관의 외부로

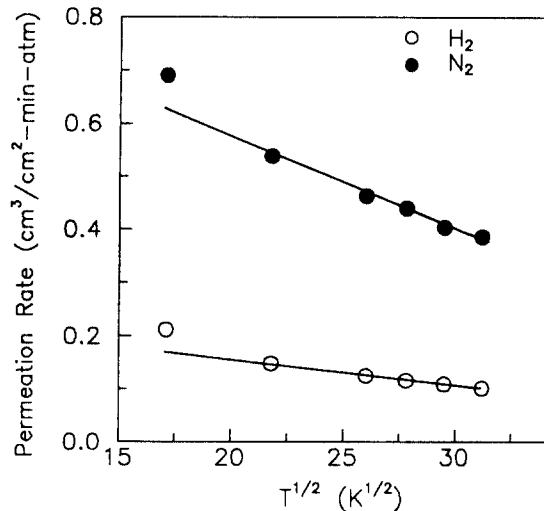


Fig. 2. Permeation rates of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> through an unmodified porous Vycor glass tube.

공급하며, 이 두 반응물이 다공성 유리의 기공을 통하여 내부로 확산되어 만나는 영역에서 실리카의 화학 증착이 일어나게 한다. 이 경우 실리카 증착 반응이 계속되어 기공이 막히면 반응이 중단된다. One-sided film deposition 방법은 두 반응물 모두를 다공성 유리관의 한 쪽으로 보내는 방법으로 이 경우 실리카 막은 다공성 유리의 한 쪽 표면에 증착된다. 반응물의 농도는 24% SiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, 12% water/N<sub>2</sub>로 고정하였다. 실험은 실리카 화학증착 → 반응기 내의 반응물 제거 → 기체 투과도 측정 → 화학증착의 과정을 반복하면서 진행되었다. 화학증착은 1 기압에서 수행되었으며, 보통 20-30분 이상 반응 후 질소를 2시간 이상 통과시켜 반응물을 제거하고 실리카가 담지된 막을 통한 기체 투과도를 측정하였다. 반응 온도는 opposing reactants film deposition의 경우 700-800°C이었으며 one-sided film deposition의 경우 600°C이었다.

기체 투과도 측정

실리카 담지막을 통한 기체의 투과도는 화학증착 반응 후 다공성 유리관의 내부를 2-3기압의 수소 또는 질소로 가압하고 유리관 외부에서 실리카 막을 투과하여 나오는 기체의 유량을 측정하여 계산하였다. 기체의 투과속도가 클 경우에는 비누방울 유량계로 투과 속도를 측정하였으며, 실리카 증착 후 기체의 투과 속도가 0.1 cm<sup>3</sup>/min 이하로 감소되면 다공성 유리관 외부를 일정 기간 진공으로 한 뒤 진공 밸브를 막아 투과되는 기체에 의한 압력 증가를 압력변환기(Baratron type 127)로 측정하여 투과 속도를 환산하였다. 본 실험에서 사용한 투과 속도의 단위는 cm<sup>3</sup>(STP)/min-cm<sup>2</sup>-atm으로서 다공성 유리관의 외부 표면적을 기준으로 1기압의 압력 차이가 있을 경우 투과되는 기체의 유속에 해당한다.

3. 결과 및 고찰

다공성 유리관을 통한 수소 및 질소의 투과 특성

본 실험에서는 먼저 지지체로 사용되는 다공성 유리관의 수소 및 질소에 대한 투과 특성을 살펴보았다. 그림 2는 온도 변화에 따른 수소 및 질소의 투과도를 나타내고 있으며, 200°C 이상의 온도에서는 투과도가 온도의 제곱근에 반비례함을 알 수 있다. 이는 다공성 유리를 통한 기체의 투과가 Knudsen 확산 현상을 따르는 것을 나타내는 것으로서, Knudsen 확산에 의한 기체의 투과도(cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>-min-atm)는 온도 및 분자량의 제곱근에 반비례한다. 수소의 질소에 대한 투과도 비는 200°C/800°C 구간에서 3.65-3.83 정도로 Knudsen 확산에 의하여 예측되는 투과도 비 3.74에 근접한다. 25°C에서는 수소 및 질소의 투과도가 Knudsen 확산 현상으로 예측되는 투과도 보다 높게 나타나는데 이는 표면 확산 등의 현상이 추가되기 때문이라 여겨진다<sup>20</sup>.

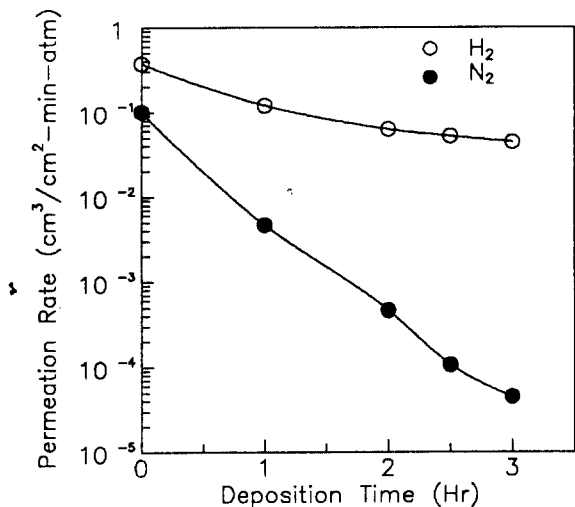


Fig. 3. Evolution of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeation rates during the opposing reactants film deposition at 700°C.

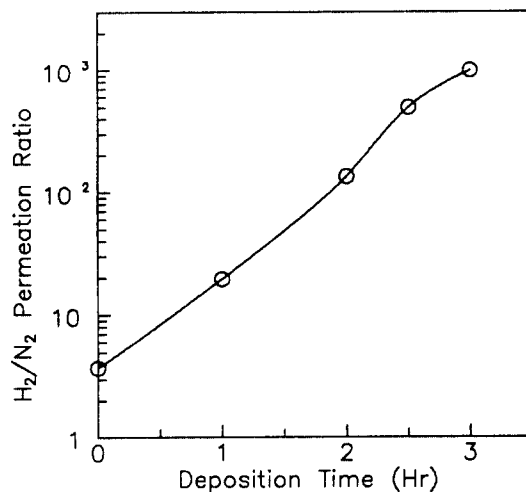


Fig. 4. Evolution of H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> permeation ratio during the opposing reactants film deposition at 700°C

## 실리카 담지막을 통한 기체의 투과 특성

## Opposing reactants film deposition

$\text{SiCl}_4$ 의 가수분해 반응이  $700^\circ\text{C}$ 에서 Opposing reactants film deposition 방법으로 진행될 경우 실리카 담지막을 통한 수소 및 질소의 투과도 변화는 그림 3과 같다. 실리카 증착 반응 전 막이 형성되지 않은 다공성 유리관을 통한 수소의 투과속도는  $0.38\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{-min-atm}$ 이며, 수소의 질소에 대한 투과도 비는 3.71이었다. 그러나 실리카 증착 반응이 진행되면 질소의 투과도는 급격히 감소하는 반면 수소의 투과도는 완만히 줄어들어 반응 시간이 3시간 경과하면 수소의 투과도는 반응 전의 12%로 감소하나 질소의 경우 반응 전 투과도의 0.05%로 감소한다. 실리카 막이 증착됨에 따라 수소/질소의 투과도비는 그림 4와 같이 3.7에서 1000 정도로 증가하게 된다.

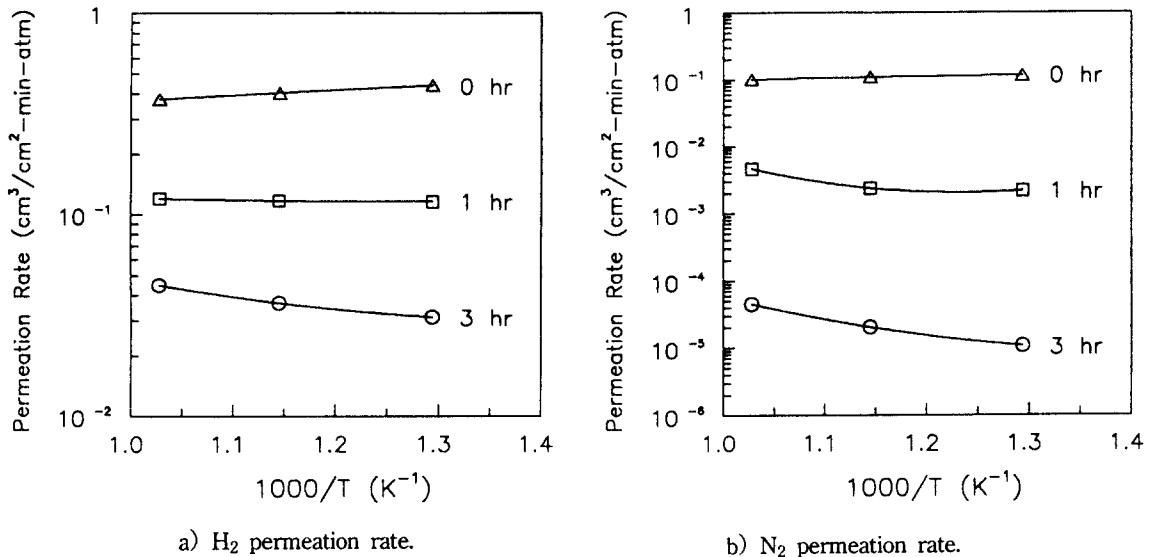


Fig. 5. Arrhenius plots for H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeation rates during the opposing reactants film deposition at  $700^\circ\text{C}$ .

화학 증착 반응이 진행되는 도중 실리카 담지막을 통한 수소 및 질소의 투과 특성을 온도에 따라 측정하여 그림 5에 도시하였다. 반응 전 다공성 유리관을 통한 수소 및 질소의 투과는 앞에서 언급하였듯이 Knudsen 확산 현상에 의하여 온도가 증가하면 투과도는 감소하는 현상을 나타내고 있다. 그러나 실리카 증착이 3시간 진행된 후에는 온도 증가에 따라 투과도가 증가하는 현상이 나타남을 알 수 있다. 이는 증착된 실리카 막에 대한 수소 및 질소의 투과가 일반적인 유리를 통한 기체의 투과와 마찬가지로 activated diffusion 현상을 나타내기 때문이다. 화학증착 3시간 후 제조된 실리카 막을 통한 수소 및 질소 투과의 활성화 에너지는 각각 11.4 및  $45.0\text{kJ/mol}$ 이었다. 화학증착 반응이 1시간 진행되었을 경우에는 수소의 경우  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 투과도에 거의 변화가 없는 반면 질소에 온도 증가에 따라 투과도가 약간 증가하는데 이는 다공성 유리관의 기공이 완전히 막히지 않아 Knudsen diffusion과 activated diffusion 현상이 동시에 일어나기 때문이라 여겨진다.  $\text{SiCl}_4$ 의 가수분해에 의하여 제조된 실리카 막은  $\text{SiH}_4$ 의 산화반응에 의하여 제조된 실리카 막<sup>14, 15</sup>과는 달리 질소의 투과도가 온도가 증가함에 따라 증가하는데 이는 반응온도

가 SiH<sub>4</sub>의 산화반응에서의 450°C보다 높아 crack 및 pinhole이 없는 보다 안정된 막이 제조되기 때문이라 생각된다.

Table 1. Progressive pore plugging during the opposing reactants film deposition at 800°C

Run 1			Run 2		
Cumulative deposition time(min)	Pereation rate*		Cumulative deposition time(min)	Pereation rate*	
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
0	0.363	0.0974	0	0.377	0.010
20	0.340	0.0886	50	0.172	0.034
50	0.291	0.0764	60	0.147	0.031
90	0.0629	1.62 × 10 <sup>-4</sup>	80	0.123	0.024
			100	0.109	0.020
			120	0.089	0.013
			140	0.073	0.011
			160	0.065	9.5 × 10 <sup>-3</sup>
			180	0.057	7.9 × 10 <sup>-3</sup>
			210	0.045	3.5 × 10 <sup>-3</sup>
			240	0.030	2.7 × 10 <sup>-4</sup>
			270	0.025	4.8 × 10 <sup>-5</sup>

\*cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>-min-atm

표 1은 800°C에서의 증착 실험 결과를 나타내는 것으로서 실험 1과 실험 2는 구간 반응 시간을 제외한 나머지 실험 조건들이 동일하다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 동일한 실험 조건에서 구간 증착 시간에 따른 기체투과도의 변화는 크게 차이가 난다. 실험 1에서는 반응이 50분 진행된 후 40분 화학 증착 반응을 더하여 누적 증착시간이 90분 일때 수소의 질소에 대한 투과도비가 300이상으로 증가하였으나, 실험 2에서 증착반응이 50분 진행된 후 구간 증착시간을 30분 이하로 하여 실험하면 증착시간이 180분이 되어도 수소/질소의 투과도 비가 10정도에 있고, 누적 증착시간이 4시간이 경과한 이후에야 수소/질소의 투과도 비가 100이상으로 증가하게 된다. 수소의 투과도가 비슷한 실험 1의 90분 화학증착 결과와 실험 2의 160분 반응 결과를 비교해 보면 질소의 투과도는 실험 2의 경우가 실험 1의 경우보다 매우 큰 것을 알 수 있다. 이것은 실험 1의 경우 다공성 유리의 기공에 실리카 막 형성이 거의 완료되어 질소는 잘 통과하지 못하나, 실험 2의 경우는 기공이 실리카로 완전히 막히지 않아 질소도 잘 통과되기 때문이라 사료된다.

이렇게 구간 증착 시간에 따라 막 형성이 영향을 받는 것은 증착 후 투과도 측정 과정에서 나타나는 막의 특성 변화로 설명될 수 있다. 화학증착된 실리카 막은 고온의 열처리에 의하여 막의 밀도가 증가하는 치밀화(densification)현상이 일어난다고 알려져 있다<sup>15</sup>. 본 실험에서와 같이 증착, 반응물 제거, 투과도 측정, 증착 반응의 과정을 반복하는 경우 온도가 800°C임을 고려할 때, 반응물 제거 및 투과도 측정시에도 (약 2시간 정도)막의 치밀화 현상이 일어나리라 예상된다. 실리카 막의 치밀화에는 다음과 같은 반응이

관계되는 것으로 알려져 있으며<sup>21</sup>,



실리카의 화학 증착은 불균일계(heterogeneous) 반응으로 Si-OH가 중요한 역할을 한다고 알려져 있다<sup>16</sup>. 증착된 실리카에 치밀화 현상이 일어나면 실리카 표면은 증착 직후 보다 Si-OH의 농도가 적어 투과도 측정 이후 다시 증착 반응을 진행할 경우 반응성은 크게 감소될 것이며, 구간 증착 시간이 짧은 경우 증착된 실리카의 양이 작아 치밀화 현상도 빨리 진행되리라 예상된다. 따라서 증착 시간이 충분히 길어 다공성 유리의 기공이 완전히 실리카로 막힐 경우 보다 구간 증착 시간이 짧을 경우에는 투과도 측정과정을 거치면서 치밀화 현상이 일어나 실리카 막의 밀도가 높아질 것이며, 기공을 완전히 막히는데 소요되는 시간도 길어지리라 예상된다. 기공이 거의 막혔을 경우 수소의 투과도를 비교해 보면 구간 증착시간이 짧을 경우 투과도가 훨씬 낮는데 이는 막이 좀 더 치밀함을 나타내는 것이다.

#### One-Sided film deposition

$\text{SiCl}_4$ 의 가수분해 반응이 600°C에서 one-sided film deposition 방법으로 다공성 유리관의 내부 표면에서 진행될 경우 수소 및 질소의 투과도는 그림 6과 같이 변화한다. Opposing reactants film deposition의 경우와 마찬가지로 수소의 질소에 대한 투과도는 실리카 막이 증착됨에 따라 급격히 증가됨을 알 수 있다. 그러나 이 경우 증착 반응 시간이 40분 경과하면 수소/질소의 투과도 비가 100이상이 되어 one-sided film deposition 방법에 의한 실리카 막 형성 속도가 opposing reactants film deposition 방법에 비하여 훨씬 빠르다는 것을 알 수 있다. 또한 기공이 거의 막혔을 경우 800°C에서의 수소 투과속도도  $0.25\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{-min-atm}$ 로 opposing reactants film deposition의 경우보다 높았다. 이것은 opposing reactants film deposition의 경우 반응물이 다공성 유리의 기공을 통하여 확산되어 만나는 지점에서 반응이 일어나므로 확산 저항에 의해 기공 내의 반응영역에서는 반응물의 농도가 실제 반응기 입구로 주입되는 반응물의 농도보다 낮은 반면, one-sided film deposition의 경우는 두 반응물이 같은 쪽에 있으며 증착반응은 주로 기공 입구에서 일어나기 때문에 반응영역에서의 반응물의 농도는 반응기로 주입되는 농도와 비슷하여 opposing reactants film deposition 경우보다 빠른 속도로 반응이 진행되고, 보다 얇은 막이 형성되었기 때문이다. One-sided film deposition의 경우 기상 반응에 의한 실리카 분체의 형성은 거의 없었다.

한편 600°C에서 화학증착된 담지막을 800°C에서 약 30분간 질소분위기로 열처리한 뒤 다시 600°C에서 기체 투과도를 측정하면 표2에 나타난 바와 같이 열처리로 인해 기체 투과도가 약 20% 정도 감소하였다. 이것은 앞에서 언급한 대로 고온 가열에 의해 치밀화 현상이 나타나서 막의 밀도가 증가되었기 때문이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 반응물 주입방법에 따라 반응영역에서의 반응물 농도가 달라져 화학증착 속도가 변화되며 막 두께에 영향을 미치고, 또한 열처리에 의한 막의 치밀화 현상으로 인해 막의 밀도가

Table 2. Effect of heat treatment at 800°C on the permeation of  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$  through a porous Vycor tube carrying silica films deposited at 600°C in an opposing reactants geometry.

Deposition time (min)	Permeation rate of $\text{H}_2(\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{-min-atm})$	
	Just after the deposition	Ater heat treatment at 800°C
40	0.212	0.164
60	0.135	0.100



변화되는데 이러한 요인들은 실리카 막의 선택적 투과성을 변화시키게 된다. 그림 7은 증착 조건들을 달리해 제조한 각 담지막들의 수소/질소 투과도 비를 수소의 투과도와 연관지어 도시한 것이다. 선택도가 같은 경우 수소의 투과도는 실험2<실험1<실험3의 순서로 증가하며 one-sided film deposition의 경우가 보다 얇거나 밀도가 낮은 막을 형성함을 알 수 있다.

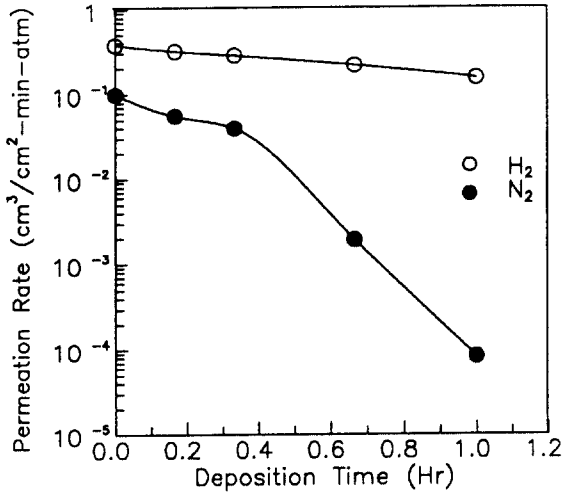


Fig. 6. Evolution of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeation rate during the one-sided film deposition at 800°C.

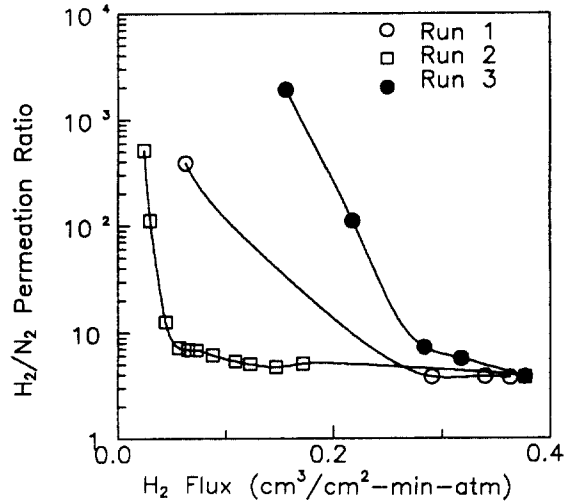


Fig. 7. H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> permeation ratio vs. H<sub>2</sub> permeation rate at 800°C through silica films deposited under different conditions. Run 1 and Run 2 : Films were deposited at 800°C in an opposing reactants geometry(see Table 1). Run 3 : Films were deposited at 700°C in an one-sided geometry.

막의 두께

실리카 막의 두께는 SEM등의 방법으로 측정하기는 곤란한데 그 이유는 지지체인 다공성 Vycor 유리(> 96% SiO<sub>2</sub>)와 구별이 가지 않기 때문이다. 본 실험에서 화학증착된 실리카를 통한 수소 투과의 활성화 에너지는 29kJ/mol이하로 잘 알려진 실리카 글래스-수소 시스템의 활성화 에너지 37kJ/mol보다 작으며, 실리카 글래스에 비하여 제조된 막의 밀도가 낮거나, 열린 구조(open structure)를 가지고 있음을 나타낸다. 따라서 실리카 글래스를 통한 수소의 투과도로 부터 본 연구에서 제조된 막 두께를 정확히 추산하기는 곤란하나 막두께의 최대값은 계산이 가능하다. 800°C에서 실리카 글래스에 대한 수소의 투과도는 1.9x 10<sup>-5</sup> cm<sup>3</sup>(STP)-mm/cm<sup>2</sup>-min-atm으로 실리카 막의 최대 두께는 0.08-0.8μm의 범위에 있다.

막의 안정성

다공성 유리는 기공이 작고 표면적이 높아(250 m<sup>2</sup>/g) 실온에서 많은 양의 물이 흡착된다. 물리적 또는 화학적으로 흡착된 물은 화학증착 실험전에 모두 제거되나, 화학증착 후 실리카 막이 담지된 다공성 유리관을 공기중에 노출시키면 다시 수분이 흡착된다. 실리카 담지막에 흡착된 수분은 재사용시 온도 증가에

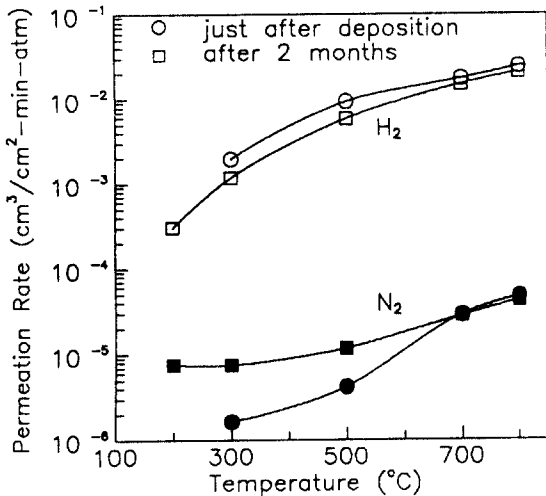
따라 제거되나 이 과정에서 microcrack을 야기시켜 수소의 질소에 대한 선택성이 감소되게 한다<sup>14, 15</sup>.

그림 8은 opposing reactants 및 one-sided 방법으로 제조한 실리카 담지막을 2개월 동안 실험실에 방치한 후 다시 사용하였을 경우 수소 및 질소의 투과 특성 변화를 나타내고 있다. 실리카 막을 통한 수소의 투과 보다는 질소의 투과가 더 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며, one-sided film deposition의 경우 질소의 투과도는 10배 정도 증가하여 수소에 대한 선택도가 감소됨을 알 수 있다. 그러나 opposing reactant film deposition의 경우 700°C이상의 고온에서는 수소 및 질소의 투과도 특성이 거의 변하지 않는다. 이것은 opposing reactants film deposition 방법이 안정성 면에서 보다 우수함을 알려주는 것으로서, 다공성 유리의 기공 내에 증착된 실리카 막이 유리관 한쪽 표면에 화학증착된 실리카 막보다 안정함을 알 수 있다.

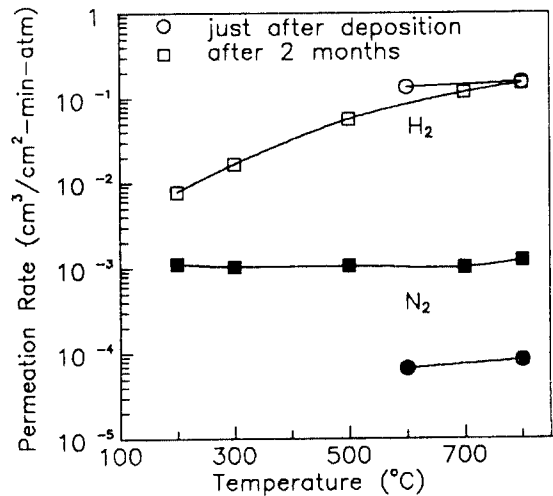
실리카 막을 통한 질소의 투과도는 매우 낮으나 실온에서의 수분 흡수 및 재사용이 crack이 생기면 이를 통한 질소의 Knudsen확산이 가능하여 질소의 투과도는 크게 증가한다. 그러나 고온에서 수소는 실리카 막을 통하여 잘 투과되기 때문에 crack이 발생되어도 전체 투과도에 영향을 덜 받는다.

### 4. 결 론

다공성 Vycor 유리를 지지체로 화학증착법을 사용하여 수소에 선택적 투과성이 있는 실리카 막을 제조하였다. 화학증착에는 SiCl<sub>4</sub>의 가수분해 반응이 이용되었으며, 1) 두 가지 반응물이 다공성 유리관의 양 쪽에서 각각 공급되어 기공 내부로 확산되고 만나는 영역에서 실리카 증착이 일어나는 opposing-reactant film deposition 방법과, 2) 두 반응물이 다공성 유리관의 한 쪽 면으로 동시에 공급되어 한 쪽 면에 실리카 막이 제조되는 one-sided film deposition 방법 모두를 사용하였다.



a) deposited in an opposing reactants geometry at 800°C



b) deposited in an one-sided geometry at 700°C.

Fig. 8. Effect of exposure to ambient air on the permeation of H<sub>2</sub> through a porous Vycor tube carrying silica films

화학증착된 실리카 막을 통한 수소 및 질소의 투과도는 온도의 증가에 따라 증가하는 현상을 나타내었다. 600°C 이상의 온도에서 실리카 막을 통한 수소의 투과도는  $0.01-0.25 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{-min-atm}$ 의 범위에 있었으며, 수소의 질소에 대한 투과도비는 1000정도였다. one-sided film deposition의 경우가 보다 화학 증착 속도가 빨랐으며, opposing-reactant film deposition 방법보다 수소의 투과도가 높은 막이 얻어졌다. opposing-reactant film deposition의 경우 800°C의 반응에서는 구간 증착시간에 따라 막의 특성이 달라졌다. 실리카 담지막을 장시간 공기에 노출시키고 재사용한 결과 opposing-reactant film deposition 방법에 의하여 제조된 막이 더 높은 안정성을 나타내었다.

이러한 실리카 막을 실제 분리 및 분리막반응기에 응용하려면 선택적 투과성과 안정성이 동시에 만족되어야 한다. Opposing-reactant film deposition의 경우 안정성은 비교적 높으나 수소의 투과도가 낮은 실리카 막이 얻어지며, one-sided film deposition의 경우 수소의 투과도는 높으나 안정성이 낮은 막이 얻어지므로 높은 선택적투과성 및 안정성을 위하여는 막 제조 조건 및 방법이 최적화되어야 함을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. H.P. Hsieh, "Inorganic Membranes", AIChE Symp. Ser., 84(261), 1(1988).
2. H.P. Hsieh, Catal. Rev.-Sci. Eng., 33, 1(1991).
3. Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome and H. Inoue, J. Chem. Eng. Japan, 16, 120(1983).
4. Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome and H. Inoue, J. Chem. Eng. Japan, 17, 650(1984).
5. K. Haraya, Y. Shindo, T. Hakuta and H. Yoshitome, J. Chem. Eng. Japan, 19, 186(1986).
6. T. Kameyama, M. Dokiya, H. Yokokawa and K. Fukuda, Ind. Eng. Chem. Fund., 20, 97(1981)
7. F. Abe, Eur. Pat. Appl., 228, 885(1987).
8. N. Itoh, A.I.Ch.E. J., 33, 1576(1987).
9. J.E. Shelby, "Molecular Solubility and Diffusion", in Treatise on Materials Science and Technology; M. Tomozawa and R.H. Doremus Eds., Vol 17, Academic Press, New York(1979).
10. A.O. Isenberg, Solid State Ionics, 3, 431(1981).
11. S. Uemiya, N. Sato, H. Endo and E. Kikuchi, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 585(1991).
12. S. Kitao, H. Kameda and M. Asaeda, 膜, 15, 222(1990)
13. A.J. Burggraaf, K. Keizer and B.A. Van Hassel, Solid State Ionics, 32, 771(1989).
14. G.R. Gavalas, C.E. Megiris and S.W. Nam, Chem. Eng. Sci., 44, 1829(1989).
15. S.W. Nam and G.R.Gavalas, "Stability of H<sub>2</sub>-Permselective SiO<sub>2</sub> Films Formed by Chemical Vapor Deposition", AIChE Symp. Ser., 85(268), 68(1989).
16. M. Tsapatsis, S. Kim, S.W. Nam and G.R. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2152(1991).
17. T. Okubo and H. Inoue, J. Membrane Sci., 42, 109(1989).
18. Y.S. Lin and J. Burggraaf, A.I.Ch.E.J., 38, 445(1992).
19. M. Carolan and J.N. Michaels, Solid State Ionics, 25, 207(1987).

20. S.T. Hwang and K. Kammermeyer, "Membranes in Separations", John Wiley and Sons, New York(1975).
21. R.K. Ihler, "The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons, New York(1979).

## 감 사

본 연구는 과학기술처가 주도하는 공업화공정개발 과제의 일부로 수행된 것이며 연구비 지원에 감사드린다.

---

주) 본 원고는 1992년도 춘계총회 및 학술대회에서 강연한 내용입니다.