

페닐기로 치환된 Methoxysilane의 CVD에 의한 실리카 분리막의 제조 및 CO₂ 분리

김성수* · 서봉국** · 이윤복 · 박홍채 · 김태욱

*부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부

**한국화학연구소 분리막대기공소재연구센터

부산대학교 재료공학부

Preparation of Silica Membrane by CVD of Phenyl-Substituted Methoxysilane and CO₂ Separation

S. S. Kim*, B. K. Sea**, Y. B. Lee, H. C. Park and T. O. Kim

*School of Environmental System Engineering and Industrial Hygiene, Catholic University of Pusan, Pusan 609-757

**Membranes and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 307-764

School of Materials Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

(2001년 5월 28일 받음, 2001년 6월 21일 최종수정본 받음)

초 록 α -알루미나 지지관 표면을 boehmite 졸(0.3 mol-Al/L)로 코팅(dipping-건조-하소)한 후, 다시 diphenyldimethoxysilane(DPDMS)를 CVD하여 methoxysilane 필름을 형성하였다. 열처리하여 합성한 실리카 분리막(500°C, P_{tot} = 130 Pa)은 $5.18 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 의 CO₂ 투과속도와 30°C에서 13.35의 CO₂/N₂ 분리계수를 나타내었다.

Abstract The CVD film of methoxysilane derived from diphenyldimethoxysilane(DPDMS) was formed on the outer surface of a porous α -alumina support tube coated(via dipping-drying-calcining) with a boehmite sol(0.3 mol-Al/L). The resulting silica membrane(500°C, P_{tot} = 130 Pa) showed a permeance of $5.18 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ for CO₂ and a permselectivity of 13.35 for CO₂/N₂ at 30°C.

Key words: CVD film, methoxysilane, silica membrane, permeance, permselectivity

1. 서 론

각종 산업공정에서 CO₂의 배출을 제어하기 위해서는 고온에서 질소, 메탄 등에 대해서 높은 선택적 투과분리특성을 가지는 막의 개발이 필요하다. 막이 높은 CO₂ 투과속도 및 선택성을 나타내기 위해서는 정교한 물리·화학적 세공 제어를 통하여 균일한 세공분포를 가지는 분자체(molecular sieve) 특성을 보유하여야 한다.

세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 열적·화학적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 기계적 성질이 뛰어나므로 고온·고압, 부식성 분위기 등의 가혹한 조건에서 이용할 수 있는 장점이 있으나 현재 시판되고 있는 세라믹 분리막은 세공경이 2-20 nm의 mesopore로서 투과하는 기체는 Knudsen 확산기구에 의해서 분리되므로 널리 실용화되지 못하고 있다. 세공의 크기가 Knudsen 확산영역일 경우에는 기체의 분리계수가 그 분자량의 제곱근에 반비례하게 되므로 분자량의 차이가 큰 경우의 기체분리는 용이하지만, 지구온난화 유해물질로 알려진 CO₂의 N₂에 대한 이론분리계수는 0.8정도이므로 이의 분리가 불가능하다. 따라서 다공성 세라믹 분리막의 정밀한 세공제어와 막의 표면특성을 변화시킴으로써 CO₂의 투과속도와 선택성을 향상시키기 위한 노력이 계속되고 있다.

Uhlnorn 등¹⁾은 고분자 실리카 용액으로 γ -알루미나 분리막의 표면을 개질하여 표면의 화학적 친화력을 향상시키고 세공경을 감소시켜 CO₂, propane, propylene과 같은 기체의 투과율을 크게 향상시켰다. 다공질 알루미나 지지체에 코팅된 무정형 실리카 분리막에서도 이와 비슷한 결과가 나타났다.²⁾ Hyun 등³⁾은 phenyltriethoxysilane을 이용한 silane coupling법으로 γ -알루미나/티타니아 복합분리막을 개질하여 90°C에서 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 1.7$ 의 값을 얻었으며, 이 막을 통한 CO₂의 투과기구는 표면확산임을 확인하였다. γ -알루미나에 마그네시아를 담지시킨 분리막에서의 CO₂ 분리계수는 Knudsen확산의 분리계수인 0.8보다 약간 큰 1.04이었으나, 흡착된 CO₂ 이동도의 감소로 인하여 CO₂의 선택투과성은 γ -알루미나에 비하여 낮은 값을 나타내었다.⁴⁾ Cho 등⁵⁾은 γ -알루미나 분리막에 강제 여과법에 의해서 실리카를 코팅하여 400°C에서도 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 1.5$ 의 높은 값을 얻었다.

일반적으로 CVD법에 의한 분리막의 제조는 sol-gel법과 같은 습식법에 비하여 공정이 간단하고 균일한 증착특성으로 인하여 micropore를 통한 확산이 일어날 수 있다. 본 연구에서는 γ -알루미나를 코팅한 다공성 α -알루미나 지지관 상에 phenyl기를 가진 diphenyldimethoxysilane(DPDMS)을 출발물질로 사용하여 CVD법으로 실리카 분

리막을 합성하고, 지지체의 세공제어와 표면개질 효과에 따른 CO₂의 투과속도와 CO₂/N₂의 분리능을 검토하였다.

2. 실험 방법

지지체로 외경 2.5 mm, 내경 1.9 mm, 평균세공경 110-180 nm, 기공율 40-50%, 길이 210 mm의 α-알루미나 관(NOK Co., Japan)을 사용하였으며, 실험의 편의를 위하여 지지체의 중심부 10 mm 부분만을 투과막으로 사용하고 나머지는 유리분말(GA-4, 일본 전기초자)로 밀봉하였다.^{6,7)} Aluminum isopropoxide를 사용하여 Yoldas법⁸⁾에 의해서 합성한 안정한 boehmite sol(0.3 mol-Al/L)에 α-알루미나 지지관을 'dipping-건조-하소'하는 과정을 3회 또는 5회 반복하여 제작⁹⁾하였다.

γ-알루미나로 코팅한 지지체의 mesopores를 DPDMS의 CVD에 의해서 세공제어를 시도하였다(Fig.1). CVD반응장치(Fig. 2)을 사용하여 지지관을 내경 8 mm, 길이 150 mm의 석영관 반응기에 설치하고, 반응물을 65°C의 항온조로부터 N₂를 운반기체로 사용하여 bubbling시켜 지지관의 외측으로부터 도입하였으며, 전기로의 온도를 질소 분위기에서 500°C 까지 승온하였다. 지지체의 표면뿐만 아니라 세공내벽을 개질하기 위하여 반응물을 지지체의 세공을 통하여 회전진공펌프로 흡인하면서 제작하였다.

지지관의 세공이 methoxysilane의 열분해 생성물로 침적되어 세공크기가 감소함에 따라서 지지관 내부의 압력이 감소된다. 본 실험에서는 Pirani gauge로 압력을 측정하면서 75-130 Pa에서 반응을 종결하였으며, 이 압력을 최종 도달압력, P_{ie}라고 정의한다.

분리막을 통한 i-성분기체의 투과는 $q(i) = P'(i) [P_H(i) - P_L(i)]$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 q(i)와 P'(i)는 각각 i-성분의 유량과 투과량이며, P_H(i)와 P_L(i)는 각각 공급측과 투과측의 i-성분의 분압이다. 분리막이 대칭성일 때 투과속도, P(i)는 다음과 같이 정의된다: $P(i) = P'(i) \delta$, 여기서 δ는 분리막 두께이다. j-성분에 대한 i-성분의 분리계수(α)는 $\alpha(i/j) = P'(i)/P'(j)$ 로 정의된다.

투과속도는 좁은 압력범위에서는 일정하다. 분리막의 투과는 mol · m⁻² · s⁻¹ · Pa⁻¹의 단위로 정의되었으며, 단독 성분기체 CO₂, N₂에 대하여 30-500°C의 온도범위에서 행하여졌다. 투과측 기체의 농도는 Gas Chromatography(Hewlette Packard 5890 II, TCD, USA)를 이용하여 분석되었으며, 기체유량은 soap bubble flow meter에 의해서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

다공질 α-알루미나 지지체 위에 안정한 boehmite sol(0.3 mol-Al/L)을 이용하여 dipping-건조-하소과정을 3회 및 5회 반복하여 형성된 γ-알루미나 분리막을 통한 CO₂, N₂의 투과실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 5회 반복하여 얻은 막을 통한 CO₂, N₂ 기체의 투과속도는 모두 3회 반복하여 얻은 그것에 비하여 낮음을 나타내고 있지만, 5회 반복한 γ-알루미나의 30°C에서 N₂에 대한 CO₂의 분리계수

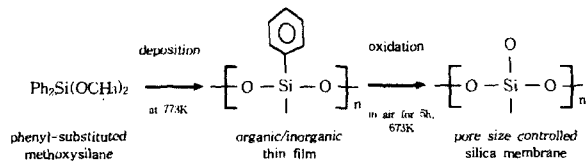


Fig. 1. Schematic illustration for pore size control by phenyl-substituted methoxysilane.

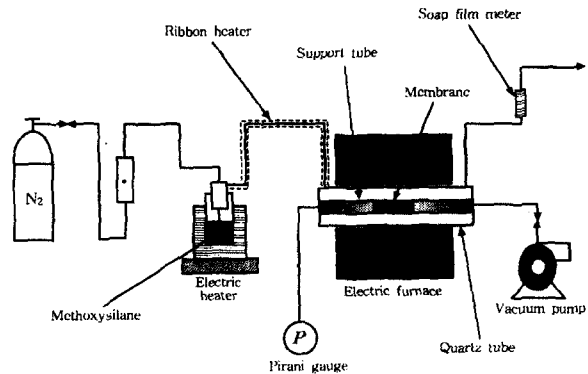


Fig. 2. Experimental apparatus for membrane modification by CVD with forced cross-flow.

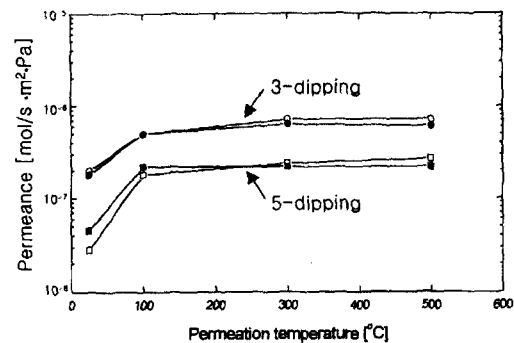


Fig. 3. Gas permeance through γ-alumina membrane formed with 0.3 mol AlOOH sol. Blank : N₂, Filled : CO₂

는 1.67로 3회 반복한 막(0.89)에 비하여 다소 증가하였다. 이것은 dipping-건조-하소 과정의 반복횟수가 증가함에 따라서 막두께의 증가와 미세기공의 제거가 동시에 일어남으로 인하여 기체의 통기저항이 크게 작용하여 투과속도를 감소시키는 반면에 분리계수(CO₂/N₂)는 향상되는 것으로 생각된다. CO₂의 투과속도 및 분리계수(CO₂/N₂)를 향상시키기 위해서는 막의 두께를 가능한 한 얇게 하여야 할뿐만 아니라 이산화탄소와 친화력을 나타내게끔 표면을 개질 하여야 한다.

Fig. 4는 dipping-건조-하소 과정의 반복횟수를 달리하여 얻은 γ-알루미나 지지체 위에 DPDMS의 CVD에 의한 500°C에서 제작한 P_{ie} = 130 Pa 막을 통한 기체투과를 나타낸 것이다. 전반적으로 주어진 투과실험온도(30-500°C)에서 CO₂의 투과속도가 N₂보다 더 우수하였다. 이것은 표면에 CO₂와 화학적 친화력이 있는 phenyl기가 존재함으로써 CO₂의 표면 흡착량을 증가시키고 아울러 표면화산으

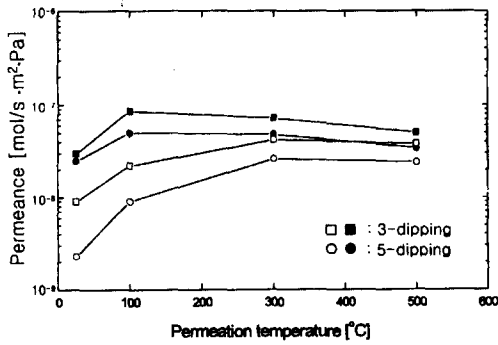


Fig. 4. Gas permeance through silica membrane formed with DMDPS at 500°C, $P_{fe} = 130$ Pa. Blank : N_2 , Filled : CO_2

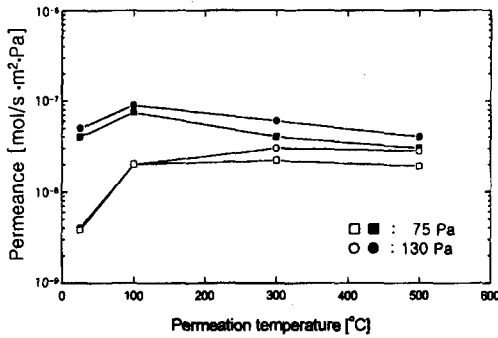


Fig. 5. Gas permeance through silica membrane formed with DMDPS at 500°C. Blank : N_2 , Filled : CO_2

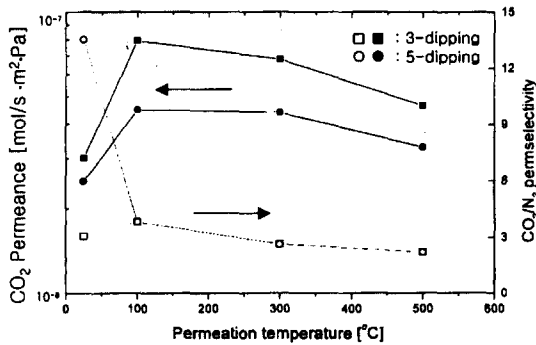


Fig. 6. Gas permeance through silica membrane formed with DMDPS at 500°C, $P_{fe} = 130$ Pa.

로 인하여 N_2 에 비하여 CO_2 의 투과량이 증가하는 것으로 보여진다. 특히 5회 반복하여 얻은 γ -알루미나 막위에 형성된 $P_{fe} = 130$ Pa 막을 통한 CO_2 , N_2 의 투과속도는 3회 반복한 막보다 다소 낮은 값을 나타내지만 분리계수 (CO_2/N_2 , 30°C)는 13.35로 월등히 우수함을 보였다.

최종도달압력, P_{fe} 이 감소함에 따라서 DPDMS의 열분해 생성물로 인한 pore plugging의 진행과 더불어 투과속도는 감소하겠지만 막 표면의 phenyl기의 증가는 N_2 에 대한 CO_2 의 분리계수를 향상시킬 것으로 예상된다. 따라서, $P_{fe} = 75$ Pa 막을 제작하여 $P_{fe} = 130$ Pa 막과 비교하여 Fig. 5

에 나타내었다. CO_2 , N_2 기체의 투과속도는 P_{fe} 가 감소함에 따라서 감소하는 경향을 보였으나 분리계수 (CO_2/N_2)에는 큰 차이가 없었다. Fig. 4의 결과를 투과실험온도에 따른 CO_2 투과속도와 분리계수로서 Fig. 6에 나타내었다. 기체 투과온도가 $>30^\circ C$ 로 증가하면서 5회 반복침적하여 제조한 실리카 막의 분리계수 (CO_2/N_2)는 현저히 감소하여 3회 반복침적한 경우와 거의 동일한 값을 나타내었다.

4. 결 론

다공성 α -알루미나 지지관위에 안정한 boehmite sol (0.3 mol-Al/L)을 이용하여 dipping-건조-하소 과정을 3회 또는 5회 반복하여 γ -알루미나를 코팅한 후, 실리카의 전구체로서 diphenyldimethoxysilane (DPDMS)을 사용하여 CVD로 최종적으로 제작하고, 이를 통한 CO_2 , N_2 기체의 투과성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 5회 반복하여 얻은 γ -알루미나 지지체 위에 형성된 500°C에서 $P_{fe} = 130$ Pa 막의 실온에서 CO_2 의 투과속도는 $5.18 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 분리계수 (CO_2/N_2)는 13.35로 다른 막에 비하여 우수한 성능을 나타내었다. 이것은 다공질 세라믹막의 세공제어와 phenyl기에 의한 세공벽의 개질이 동시에 일어났기 때문인 것 같았다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis In't Veld, K. Keier and A. J. Burggraaf, L. Mater. Sci. Lett., **8**, 1135 (1989).
2. S. Morooka, K. Kusakabe and T. Yamaki, FC Report, **11**, 9 (1993).
3. S. H. Hyun, S. Y. Jo and B. S. Kang, J. Membr. Sci., **120**, 197 (1996).
4. R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer and A. J. Burggraaf, J. Membr. Sci., **46**, 225 (1989).
5. Y. K. Cho, K. Han and K. H. Lee, J. Membr. Sci., **109**, 219 (1995).
6. B. K. Sea, M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka and S. S. Kim, Gas Sep. & Purif., **10**, 187 (1996).
7. S. S. Kim, J. H. Lee, D. S. Suh, S. W. Park and B. K. Sea, J. KOr. Environ. Sci. Soc., **7**(5), 669 (1998).
8. B. E. Yoldas, Am. Ceram. Soc. Bull., **54**, 289 (1975).
9. 서봉국, 김성수, 김태욱, 한국환경과학회지, **8**(2), 263 (1999).