

수소 제조용 치밀질 세라믹 멤브레인 제조기술 개발

황광택
요업기술원

요 약

수소 분리막의 적용 분야는 석탄가스, 천연가스, 메탄가스 혼합기체이며, 고온/고압 및 수소농도가 낮은 혼합기체에서 고순도의 수소를 제조하는 곳이다. 특히 치밀질 세라믹 멤브레인은 고온에서 가스화한 석탄가스나 차세대의 쓰레기 처리 기술인 가스화 용융처리에서 생긴 고온가스로부터 고순도의 수소를 분리할 수 있다. 분리한 수소는 고온을 유지하기 때문에 연료전지 발전에 최적이다. 종래의 연료전지는 발전을 위해서 수소의 가열이 필요했으나 이것이 불필요하게 되어 발전 전체의 효율이 향상된다. 석유화학 산업에서 발생하는 혼합기체에서 수소를 분리하여 사용하고 남은 기체는 연료로 재사용할 수 있다.

분리막의 재질로는 고분자계가 개발되고 있으며 고분자 지지체에 백금이나 로듐과 같은 촉매를 코팅하는 방법이다. 이는 기공의 제어가 용이하고 대량생산이 가능한 장점이 있지만 고온에서 사용이 불가능하고 입자상 물질에 의해 분리막의 손상이 문제가 되고 있다. 이에 비해 치밀질 세라믹 멤브레인은 세라믹의 특성에 의해 고온 및 고압에서도 적용이 가능하며, 실온이나 저압의 조건에서도 적용이 가능한 특징을 가진다. 900°C의 고온에서 적용시 세라믹 멤브레인에는 특성열화가 없어 수명이 긴 장점을 가지게 된다. 수소가 포함되어 있는 기체에서 수소만을 분리하는 방법은 흡착이나 분리막을 이용하는 방법이 일반적이며 흡착에 의한 방법은 일부 실용화가 진행되고 있다. 고효율의 수소를 분리하는 방법으로 분리막을 이용하는 방법이 있다. 현재 치밀질 수소 분리막의 연구는 외국(미국, 일본 등)에서도 초기 연구 단계이다. 국내에서도 이런 연구가 선행되어 외국과의 기술 격차를 줄이고 에너지 자원에 대한 확보가 필요하기 때문에 이 연구가 수행되었다.

치밀질 멤브레인의 소재로는 proton 및 전자전도가 가능한 소재로서 Ba-Ce-Y계를 기본조성으로 하여 내구성과 전기전도도를 향상시키기 위해 Ga, La, In, Yb를 치환하였다. 제조한 재료의 물리화학적 특성을 평가하였고, 수소여과 장치를 이용하여 여과 효율을 평가하였다.

1. 서 론

수소를 대량으로 생산하는 방법으로는 전기분해법, 광전기·화학적(photoelectrochemical) 방법, 열화학적 방법, 광생물학(photobiological)적 방법 등이 알려져 있다. 수소가 포함되어 있는 기체에서 수소만을 분리하는 방법은 흡착이나 분리막을 이용하는 방법이 일반적이며 흡착에 의한 방법은 일부 실용화가 진행되고 있다. 고효율의 수소를 분리하는 방법으로 분리막을 이용하는 방법이 있다. 분리막의 재료로는 고분자계가 개발되고 있으며 고분자 지지체에 백금이나 로듐과 같은 촉매를 코팅하는 방법이다. 이는 기공의 제어가 용이하고 대량생산이 가능한 장점이 있지만 고온에서 사용이 불가능하고 입자상 물질에 의해 분리막의 손상이 문제가 되고 있다. 따라서 고온에서 사용이 가능한 치밀질의 세라믹 멤브레인에 대한 관심이 높아지고 있다. 다음의 표 1에 수소분리막 재료에 대해 정리하였다.

최근에 활발하게 개발이 추진되어지고 있는 고순도 수소 여과 형태는 치밀질 세라믹 멤브레인(dense ceramic membrane)의 개발이다. 현재 미국이나 일본에서 이에 대한 기초연구가 진행중이며 특히 미국의 경우 DOE 주관(Vision 21 program)으로 정부연구소, 대학에서 천연가스, 석탄가스에서 수소를 분리하는 연구가 진행되고 있다. 2000년에서 2005년까지는 기초연구이며 2010년까지 전력생산이나 연료로 사용하기 위한 실용화 단계로 경쟁력 있는 가격으로 수소분리막을 개발하는 roadmap을 가지고 있다.

<표 1 : 수소여과 여과막의 종류별 특성>

	Dense polymer	Micro porous ceramic	Porous carbon	Dense ceramic
Temp. range (°C)	< 100	200~600	500~900	600~900
H ₂ selectivity	low	5~139	4~20	>1000
H ₂ flux (10 ⁻³ mol/m ² s) at 1bar	low	60~300	10~200	6~80
Material	Polymers	silica, alumina, zeolite	Carbon	Proton conducting ceramics
Transport mechanism	Solution/diffusion	Molecular sieving	Surface diffusion; molecular sieving	Solution/diffusion (proton conduction)

치밀한 세라믹 멤브레인은 600~900°C의 고온에서도 적용이 가능하고, 고순도의 수소여과가 가능하며 장수명이다. 대상 재료로는 BaCeO₃, SrCeO₃, ZrO₂, pyroclor 등 이 있으며, 외부전원 없이 수소가 분리되도록 proton과 electron 전도

가 가능하여야 한다. 이들 재료를 disk 형태로 제조할 경우 분리되는 수소 flux 양은 멤브레인의 두께에 반비례한다. 따라서 disk를 50 μm 정도로 얇게 만드는 것이 flux를 향상시키는 데 필요하다. 이온전도성 기본재료에 전자전도성을 부여할 수 있도록 Ni, Pt, Pd 등의 금속분말을 첨가한 복합재료를 제조하고 고순도(99% 이상) 수소제조를 위한 소재의 특성을 평가한다.

적용분야는 석탄가스, 천연가스, 메탄가스 혼합기체이며, 고온/고압 및 수소농도가 낮은 혼합기체에서 고순도의 수소를 제조하는 곳이다. 특히 치밀질 세라믹 멤브레인은 고온에서 가스화한 석탄가스나 차세대의 쓰레기 처리기술인 가스화 용융처리에서 생긴 고온가스로부터 고순도의 수소를 분리할 수 있다. 분리한 수소는 고온을 유지하기 때문에 연료전지 발전에 최적이다. 종래의 연료전지는 발전을 위해서 수소의 가열이 필요했으나 이것이 불필요하게 되어 발전 전체의 효율이 향상된다. 석유화학 산업에서 발생하는 혼합기체에서 수소를 분리하여 사용하고 남은 기체는 연료로 재사용할 수 있다. 치밀질 세라믹 멤브레인의 특성에 의해 고온 및 고압에서도 적용이 가능하며, 실온이나 저압의 조건에서도 적용이 가능한 특징을 가진다. 900°C의 고온에서 적용시 세라믹 멤브레인에는 특성열화가 없어 수명이 긴 장점을 가지게 된다.

해외의 연구동향을 살펴보면 미국은 에너지의 확보, 대기오염 저감, 온실가스 억제를 위해 수소 및 연료전지에 5년간 \$12억을 연구개발에 투자, 수소를 이용하기 위하여 수소제조에 드는 단가를 현재의 \$5~6/kg에서 기존의 연료나 에너지와 경쟁력이 있도록 \$1.5/kg으로 낮출수 있는 연구에 지속적인 지원을 하고 있는 실정이다.

미국 DOE "Hydrogen production and dilivery research" program으로 2003년 12월부터 10 topic에 대하여 4년간 \$80 million 투자, 그 중에서 "Seperation and purification technology" 분야에 \$10 million 지원, 목표치는 다음 표 2에 나타내었다. Flux와 수명을 현재에 비해 많이 상향 조정하였으며, 수소 제조 단가를 낮추기 위하여 멤브레인의 가격을 낮추는 목표를 설정하였다. 이들 과제에서 상용화는 2010년으로 추정하고 있어 선행연구 성격을 가지고 있다.

일반적인 기체에서는 위에서 설명한 메카니즘을 따르게 되지만 단독으로 발생되어지는 경우는 많지 않다. 하지만 수소의 경우는 기체 중 가장 작은 크기를 가지고 있으며 이들만 단독으로 분리하기에는 문제가 있다. 수소 분리의 효율성을 높이기 위해 일반적으로 두가지 방법을 사용하게 되는 데 이들을 그림 1에 나타내었다. 그림 1의 a는 다공체 분리막을 이용하여 여과하는 방법에 대한 설명이다. 다공성 분리막을 이용한 분리는 기공의 크기가 수 나노 크기의 기공을 가진 여과막을 사용하게 되는 데 기공에 의한 분리도 가능하지만 이들의 양 표면에 이온화 활성 촉매를 코팅하여 여과하고자하는 물질의 이온화도를 높여 이온과 전자로 분

리한 후 전기적 특성을 이용하여 여과를 실시하는 방법이다. 이 방법으로 분리를 하게 되면 제조된 여과막이 완전하게 결함이 없는 구조를 가져야 한다. 만일 결함이 존재하게 되면 분리된 수소의 순도는 급격하게 감소하게 된다. 또한 양쪽에 다른 촉매층을 형성시켜야 하기 때문에 공정이 복잡하다.

<표 2 : 분리막 여과 목표 (DOE)>

Characteristics	Units	Status	Target
Flux rate	scfh/ft ²	60	200
Cost	\$/ft ²	150~200	< 100
Durability	Hrs	< 1,000	100,000
Operation temp.	℃	300~600	300~600
Parasitic power	kWh/1,000 scfh	3.2	2.8

그림 1의 b의 경우는 치밀질을 이용하기 때문에 약간의 부분적인 결함이 존재하더라도 여과 효율은 저하되지 않는다. 이때 분리는 혼합된 가스와 함께 수소 가스가 분리막에 접촉하게 되고 접촉된 수소 가스는 치밀질 멤브레인 내부에 존재하는 활성 촉매에 의해 수소이온과 전자로 분리되게 된다. 이들 분리된 수소 이온과 전자들은 이온 전도와 전자 전도를 발생시키는 물질에 의해 확산이 발생되고, 확산된 이온과 전자는 다시 반대쪽 계면에서 수소분자로 합성되어 여과되어지는 공정을 거쳐 여과가 이루어진다. 하지만 이 방법은 그림 1의 a에 비해 여과효율(순도)이 높은 반면 여과능력(여과량)은 줄어드는 단점이 있다. 또한 a의 경우는 촉매의 활성을 증가시킬 수 있는 온도에서 일반적으로 사용되어지지만 b의 경우는 촉매의 활성뿐만 아니라 수소 이온 및 전자가 활성화 되어지는 온도도 필요하지만 온도에 따른 이온전도와 전자 전도의 변화의 경우처럼 이온 전도와 전자 전도가 최적이 되도록 하는 영역을 선정하는 것도 중요하다.

4192A)를 사용하여 실온에서 900°C까지 측정하였다. 수소의 여과 효율측정을 위해 이중관을 사용하고 세라믹과 시편 사이에 백금 O-ring을 사용하여 고온에서 견딜 수 있도록 하였으며, O-ring과 세라믹 사이에는 약간의 sealing glass를 사용하여 접촉을 강화시켰다.

나. 실험 결과 및 고찰

1) SCY($\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$)와 BCY($\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$) 멤브레인

SC의 경우는 내구성은 우수하나 전기적 물성이 낮으므로 구조적 내구성은 약하지만 전기적 특성이 우수한 BC계에 중점을 두었다. BC계와 SC계를 비교하기 위해 BCY와 SCY를 제조하여 분석하였다.

첨가된 Y_2O_3 가 완전하게 BC, SC에 치환되어지는 온도는 1100°C 이상에서 하소한 후 1600°C에서 10시간 동안 소결한 경우이다. 하지만 이들 시편들이 다공성을 형성하고 있으므로 입계에 유리상을 형성 시킬 수 있고 전도도를 향상시킬 수 있는 물질이 첨가되어야 하는 것을 알 수 있다.

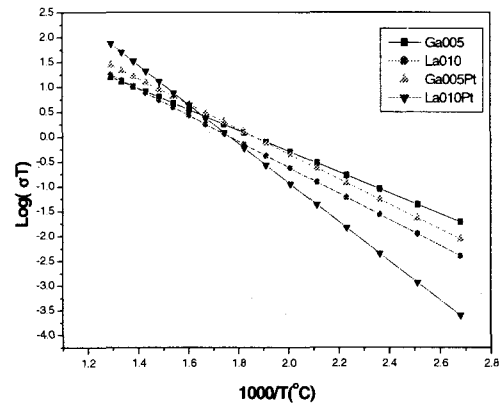
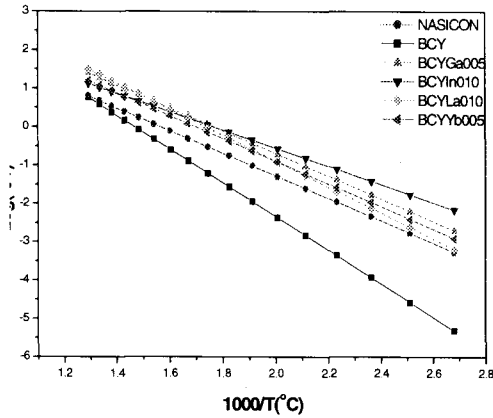
BC에 전도성 향상 및 소결성을 향상시키기 위해 첨가되는 Y_2O_3 의 양을 0, 0.1, 0.2, 0.3 mol로 변화시킨 결과 1600°C에서 열처리한 시료는 0.15 mol 에서도 Y_2O_3 peak이 관찰되어 그 이하가 최적이었다. 내구성이 가장 우수한 조성은 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ 의 조성이었으며, 전기 전도도가 다공성의 재료보다 낮은 값을 나타내었으므로 내구성과 전기전도도를 더욱 향상 시킬 수 있는 첨가제의 선정이 필요하게 된다.

2) 전도성 물질의 첨가영향

우선 고려된 것은 Ce^{3+} 와 치환이 가능한 물질로 소결성이 가장 안정적이었고 전기적 물성도 향상을 가져다 준 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 를 기본조성으로 하였다. 치환한 재료는 Ga_2O_3 , In_2O_3 , La_2O_3 , Yb_2O_3 였으며, 각각 0.05, 0.1, 0.15 mol을 첨가하여 특성을 평가하였다. 최적의 조건은 XRD 결과 이차상이 석출되지 않으면서 전기전도도가 우수하고 boilong test 평가결과 수분에 대한 내구성이 우수한 것으로 평가하였다.

이러한 조건을 만족하는 조성은 각각 Ga_2O_3 은 0.05, In_2O_3 0.1, La_2O_3 0.1, Yb_2O_3 0.05 mol%이었다. 이들 조성의 전기 전도도 값을 정리하여 보면 그림 2와 같다. 가장 전도도 값이 높게 나타난 시편은 Ga_2O_3 가 0.05 mol 첨가 되었을 때 가장 높은 이온 전도값을 얻었으며, La_2O_3 이 첨가된 경우가 다음으로 높게 나타났다. 이들의 전자 전도성을 높이기 위하여 Pt를 확산에 의해 첨가시키는 방법과 sol로 만들어 나노 입자로 분산 시키는 방법으로 실험을 실시하였다. 이들의 복합 전도도

값을 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 우선 sol을 이용한 나노 입자를 분산시킨 결과 두 조성에 따라 약간의 차이는 있지만 초기 저온에서 전도는 약간 감소되어지는 경향을 나타낸다. 하지만 약 500°C 이상의 온도에서는 복합전도에 의해 전도도가 향상되어지는 것을 확인할 수 있다.



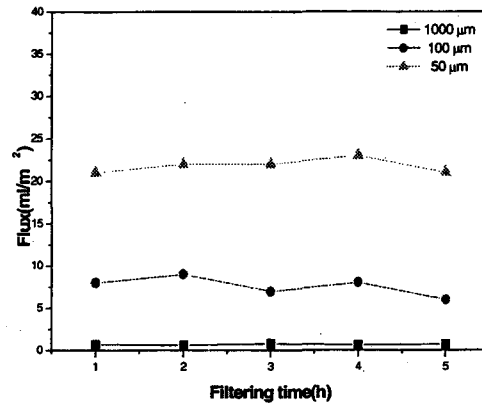
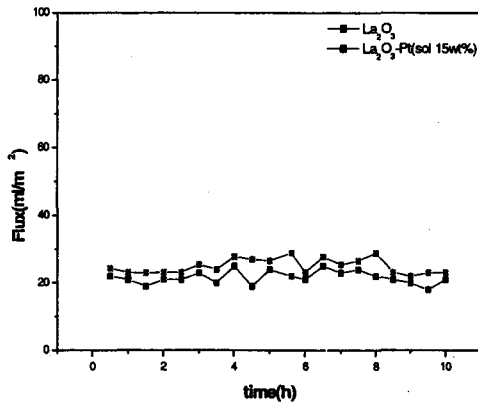
[그림 2 : 첨가제 변화에 따른 전도도] [그림 3 : 금속 나노 sol의 첨가에 의한 전도도 변화]

3) 수소 여과 실험

복합전도성을 가지는 La_2O_3 가 첨가된 조성을 이용하여 수소 분리 실험을 실시하였다. 조건은 900°C에서 Ar 96%와 수소 4% 혼합 가스를 사용하여 한 시편 당 10 시간을 실시하였다. 정확한 측정을 위해서는 측정 셀 내 가스 유출이 발생되지 않아야 하므로 시편과 알루미나 셀 면과의 밀착을 위해 백금 O-ring을 사용하고 그 사이에 프리트로써 sealing을 하였다.

유량을 측정한 결과 금속 sol 입자를 분산 시킨 경우가 약 3% 정도 향상되어지는 것을 확인할 수 있었고, 이때 여과된 가스의 순도를 GC를 이용하여 분석한 결과 99.8%의 고순도가 얻어졌다. 또한 금속 입자의 분산이 이온전도는 억제하지 않고 전자 전도를 향상시킬 수 있는 방법으로 활용 가능한 것을 확인할 수 있었다.(그림 4)

분리막의 두께에 따른 여과 효율 및 여과 능력을 확인하기 위해 여과막의 두께를 1000, 100, 50 μm 로 가공하여 측정한 결과를 그림 65에 나타내었다. 측정 결과 1000 μm 에서는 거의 투과가 일어나지 않고 100 μm 에서 비로서 여과가 이루어지는 것을 확인할 수 있고 50 μm 에서 가장 우수한 여과 특성을 나타내었다. 하지만 50 μm 이하로 가공하게 되면 여과 압력 및 sealing 상에서 가해지는 압력에 의해 쉽게 파손되는 문제점이 있다.



[그림 4 : 금속 입자 분산에 의한 수소 투과량의 변화] [그림 5 : 여과막 두께에 따른 flux 변화]

3. 결 론

고순도 제조용 치밀질 수소 멤브레인의 제조 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 치밀질 멤브레인을 제조하기 위하여 첨가되어지는 소결제는 BC계의 이온 전도 및 전자 전도성에 영향을 미치지 않는 조성인 Y₂O₃가 0.1mol 치환 되었을때 가장 좋은 전기적 물성을 나타내었다.
- 2) 전기 전도성을 향상시키기 위해 첨가된 원소들은 소결과정에서 이차상을 형성하지 않고 완전 고용을 이루는 한계 내에서 가장 좋은 값을 얻을 수 있었으며, La₂O₃의 경우 첨가량이 많아질수록 완전 고용은 일어나지 않지만 전자 전도가 매우 높게 나타나는 경향이 있었다.
- 3) 전자 전도성을 향상시키기 위하여 금속 sol을 이용하여 나노로 분산 시킨 결과 여과 속도가 일반적으로 제조된 시편보다 약 3% 정도 향상된 것을 확인할 수 있었다.
- 4) 여과 실험을 실시한 결과 수소의 순도는 99.8%이고 여과 속도는 시간당 약 40 ml였다. 두께에 따른 여과 속도는 1 mm 이상에서는 거의 여과가 이루어지지 않았지만 50 μm에서 좋은 결과를 얻었으며 얇게 되면 여과속도가 향상 될 수 있다.

참 고 문 헌

1. K.D. Kreuer, On the development of proton conducting materials for technological applications, *Solid State Ionics* 97 (1997) 1-15
2. K. Künstler, H-J. Lang, A. Maiwald, G. Tomandl, Synthesis, structure and electrochemical properties of In-doped BaCeO₃, *Solid State Ionics* 107 (1998) 221-229
3. K. Takeuchi, C.-K. Loong, J.W. Richardson Jr., J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, The crystal structure and transitions in Y-doped BaCeO₃ : their dependence on Y concentration and hydro doping, *Solid State Ionics* 138 (2000) 63-77
4. R.Glöckner, M.S. Islam, T. Norby, Protons and other defects in BaCeO₃ : a computational study, *Solid State Ionics* 122(1999)145-156
5. Gong Zhang, Stephen E. Dorris, Uthamalingam Balachandran, Meilin Liu, interfacial resistance of Ni-BCY mixed-conducting membranes for hydrogen separation, *Solid State Ionics* 159(2003) 121-134
6. R.V. Siriwardane, J.A. Poston Jr., E.P. Fisher, T.H.Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran, Characterization of ceramic-metal composite hydrogen separation membranes consisting of barium oxide, cerium oxide, yttrium oxide and palladium, *Solid State Ionics* 217(2003)43-49
7. K. Takeuchi, C.-K. Loong, J.W. Richardson Jr., J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, The crystal structures and phase transition in Y-doped BaCeO₃ : their dependence on Y concentration and hydrogen doping, *Solid State Ionics* 138(2000)63-77
8. R.V. Siriwardance, J.A. Poston Jr., E.P. Fisher, T.H. Lee, S.E.Dorris, U.Balachandran, Characterization of ceramic hydrogen separation membranes with varying nickel concentrations, *Applied Surface Science* 167(2000)34-50
9. Helmut Ullmann, Nikolai Trofimenko, A. Naoumidis, and D. Stöver, Ionic/electronic Mixed Conduction Relations in Perovskite-type Oxides by Defect Structure, *Journal of the European Ceramic Society* 19(1999)791-796