

다공성 Ni 금속 지지체를 사용한 Pd-Ni 합금 수소 분리막 연구

김동원^{a*}, 엄기연^a, 김상호^b, 박종수^c

^a경기대학교 신소재공학과, ^b한국기술교육대학교 신소재공학과, ^c한국에너지기술연구원

A Study on the Pd-Ni Alloy Hydrogen Membrane using the Porous Nickel Metal Support

Dong-Won Kim^{a*}, Ki-Youn Um^a, Sang-Ho Kim^b, Jong-Su Park^c

^aKyonggi University, Yeongtong-gu, Suwon-city, Gyeonggi-do 443-760, Korea

^bKorea University of Technology and Education,

307 Gajeon-ri Byeongcheon-myeon Cheonan City Chungnam Province 330-708, Korea

^cKorea Institute of Energy Research, Jang-dong Yusong-ku Daejeon 305-343, Korea

(Received 21 September 2004 ; accepted 18 October 2004)

Abstract

A dense palladium-nickel (Pd-Ni) alloy composite membrane has been fabricated on microporous nickel support mixed with submicron/micron nickel powder instead of mesoporous stainless steel support. Plasma treatment process is introduced as pre-treatment process instead of HCl activation. Pd-Ni alloy composite membrane prepared by electro plating was fairly a uniform and dense surface morphology. The membrane was characterized by permeation experiments with hydrogen and nitrogen gases at temperature 773 K and pressure 2.2 psi. The results showed that hydrogen (H_2) permeance was $27 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{min}$ and hydrogen/nitrogen (H_2/N_2) selectivity was 8 at 773 K.

Keywords : sus316 support, Pd-Ni alloy hydrogen membrane, Electro plating, Plasma surface treatment, Porous Ni metal support

1. 서 론

연료 전지의 연료인 고순도 수소를 생성하기 위한 방법으로 최근에 수소가스 분리막 연구가 이루어지고 있다¹⁻³. 수소 원자는 팔라듐에서의 높은 용해도와 이동도로 인해 분리막의 치밀한 표면을 통해 흡착, 확산 및 탈착이 연속적으로 발생하므로 선택적 분리가 뛰어나고, 팔라듐계의 막 촉매들은 수소에 대하여 고 선택적이기 때문에 탈수소반응, 탈수소산화반응, 수소화반응 및 수증기개질 반응에 사용되고 있다.

수소가스 분리막은 팔라듐의 수소 선택 투과성을 이용하여 혼합가스에서 수소만을 선택적으로 분리

시키는 기술이다. 팔라듐은 무한대에 이르는 수소 분리 선택성을 가지며 상대적으로 산화 반응에 매우 강하다. 그러나 팔라듐은 귀금속으로 고가일 뿐 아니라, 높은 수소 선택도를 가져오기 위해선 수십 μm 의 두께를 필요로 하여, 그 경제성과 수소가스의 투과성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해선 팔라듐 막을 얇게 가져가야 하는데 이는 금속의 기계적 성질을 떨어뜨리는 양면성을 가지게 된다. 따라서 최근 분리막 연구에서는 다공성 지지체 위에 팔라듐 막을 코팅하는 방식을 사용하여 기계적 성질의 저하 없이 얇은 팔라듐 막을 가져오는 연구가 진행되고 있다^{4,5}. 이때 수소가스 분리막의 지지체로는 흔히 다공성 세라믹을 사용하였으나 높은 생산비와 가공의 난점, 낮은 열충격 저항성, 팔라듐 금속 코팅층과의 접착

*Corresponding author. E-mail : dwkim@kyonggi.ac.kr

력이 떨어지는 등의 문제로 인해 최근 다공성 금속 지지체를 연구하고 있는 추세이다⁶⁾.

다공성 금속 지지체로는 현재 sus316이 표면 평균 기공 크기에 따라 여러 가지 용도로 다양하게 상용되어 있다. 그러나 400~500°C의 상용온도에서 sus316의 수소 부식에 의한 수소취성과 도금 코팅의 전처리 공정인 HCl 활성화 처리에서 Cl 등의 불순물이 지지체와 화학적 반응을 일으키는 문제를 야기시켜 순수한 수소를 분리해 내기 위한 지지체로 적합하지 않은 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 니켈 분말을 압축 성형하여 제조한 새로운 다공성 니켈 금속 지지체를 사용하였다. 금속 중에서 수소취성의 내구성이 우수한 니켈지지체를 사용함으로써 상용온도인 400~500°C의 수소 분위기에서 지지체의 내구성을 유지할 수 있으며, 또한 도금 코팅의 전처리인 HCl 활성화 처리는 건식 수소 플라즈마 표면처리로 대체하여 Cl의 금속침식과 접착력 문제를 개선하였다.

순수한 팔라듐만을 이용하여 제조된 분리막에서 수소농도가 증가함에 따라 팔라듐이 α 상에서 β 상으로 상변태를 일으켜 발생하는 수소취성 파괴 문제^{7,9)}를 해결하기 위하여 니켈도금과 팔라듐도금을 실시한 후 단순 열처리에 의해 팔라듐-니켈 합금화를 형성하였다. 이 같은 개선된 공정들을 사용하여 제조된 다공성 니켈 금속 지지체를 사용하여 팔라듐-니켈 합금 수소 분리막의 투과도와 선택도 특성을 고찰 하였다.

2. 실험 방법

연료전지용 수소가스 분리막을 제조하기 위하여 일차적으로 분리막의 지지체로 연구되고 있는 sus316 스테인레스스틸 지지체를 사용하였다. sus316지지체는 1/2 inch의 지름을 가지는 디스크 형태로 가공 제작하여 사용하였으며, sus316의 표면 기공을 매립하기 위하여 니켈 분말을 기공에 9 ton/cm²의 압력을 가하여 매립하였다. 니켈 분말로 매립된 sus316 지지체를 700°C에서 4시간 소성한 후 표면의 불순물을 제거하고 도금코팅에 대한 지지체의 표면을 활성화시키기 위하여 10%의 염산용액으로 5분간 전처리를 한 후 증류수로 충분히 세척하였다. 이때 완전히 매립되지 않은 표면의 미세 기공들을 매립하기 위하여 상온에서 니켈 도금액(NiCl₂-HCl)을 사용하여 전류밀도 1A/dm²로 3분 동안 3 μ m의 두께로 니켈 전해 도금하였다. 니켈 전해도금으로 일차 코팅된 sus316 지지체에 팔라듐 이차 코팅을 팔라듐 도금액(PdCl₂-NH₄Cl-K₂PO₄)을 사용하여 35°C에

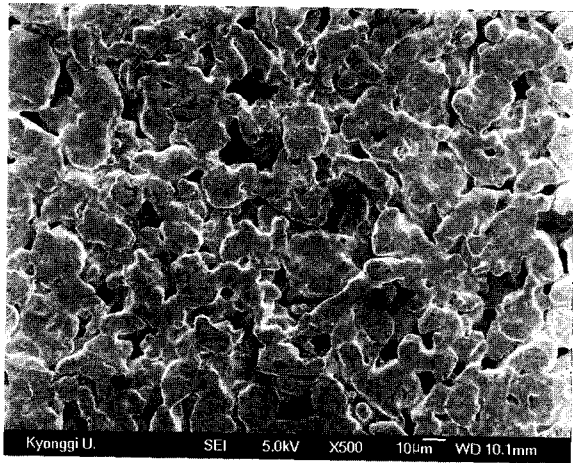
서 전류밀도 20mA/dm²로 20분간 4 μ m의 두께로 전해 도금하여, 제조된 분리막을 질소 가스 분위기에서 600°C 5시간 동안 열처리하여 합금화 하였다.

다공성 지지체 특성을 개선하기 위해 성형 몰드에 니켈 분말을 넣고 10 ton/cm²의 압력을 가하여 디스크 형태의 다공성 니켈 금속 지지체를 제조하였다. 또한 표면 불순물 제거 및 표면 활성을 위한 전처리 공정으로서 HCl 습식 활성화 처리를 건식 수소 플라즈마 처리로 대체하였다. 수소 플라즈마 표면 개질 공정은 수소 분위기에서 교류 전원 100 W, 공정 압력 50 mTorr의 조건으로 5분간 실시하였다. 다공성 니켈 지지체의 표면 기공을 매립하기 위하여 플라즈마 표면처리를 한 후 니켈을 전해도금 방식을 이용하여 3 μ m 코팅하였으며, 같은 방식으로 팔라듐 4 μ m를 2차 코팅하였다. 이와 같이 제조된 분리막의 팔라듐-니켈 합금을 형성시키기 위하여 질소 가스 분위기에서 600°C, 5시간 동안 열처리하였다.

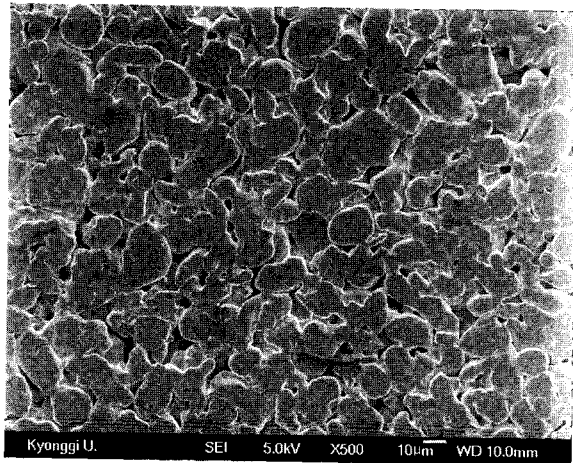
이와 같이 제조된 분리막 표면의 미세구조는 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 관찰 하였으며, 표면의 성분 분석은 에너지 분산 분광기(EDS)를 통해 분석하였다. 또한 제조된 팔라듐-니켈 합금 수소 분리막의 분리도 특성을 0.5N₂-0.5H₂의 혼합가스를 2.2 psi의 압력으로 주입하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 수소가스 분리막을 제조하기 위하여 분리막의 지지체로 연구되고 있는 평균 기공이 0.2 μ m인 sus316을 1/2인치 지름의 디스크 형태로 가공하여 사용하였다. 그러나 그림 1(a)에서 보듯이 sus316 표면 기공들이 너무 커서 수소 분리막의 지지체로 적합하지 않은 것으로 판단되었다. 이러한 표면에 존재하는 수 μ m의 큰 기공들을 매립하기 위하여 표면 연마 후 도금, 금속과우더 충전 후 도금 및 졸겔 방식을 통한 산화막 형성등의 복잡한 전처리 공정들을 사용하고 있으나^{10,11)}, 본 연구에서는 이와 같은 표면의 큰 기공들을 줄이기 위한 복잡한 공정을 단순화시키기 위하여 그림 1(b)에서와 같이 sus316의 표면을 9 ton/cm²의 압력으로 프레스 하였다. 프레스 결과에 의하면 프레스 전에 비해 표면 기공 크기가 크게 줄었음을 알 수 있었다. 그러나 프레스를 가한 표면에는 아직도 일부 수 μ m의 큰 표면 기공들이 존재하므로 수소 취성이 강한 니켈 분말을 도포하고, 다시 9 ton/cm²으로 프레스를 가한 후 740°C에서 4시간 소성하였다. 이러한 니켈 분말을 이용하여 기공들을 매립하는 간단한 방법으



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs of (a) porous sus316 support (b) porous sus316 support compressed.

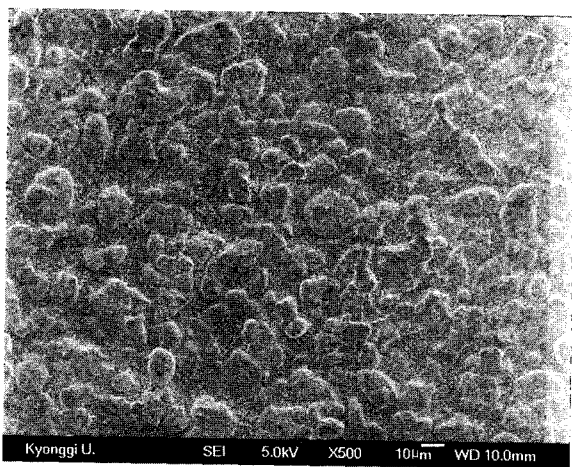
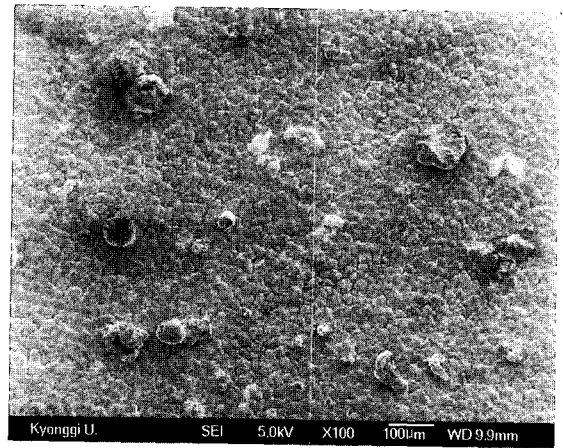


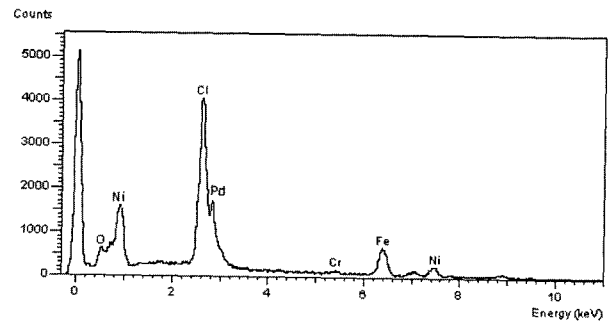
Fig. 2. SEM micrographs of porous sus316 support pretreated with Ni powder.

로 그림 2에서 보는 바와 같이 표면의 기공들을 효과적으로 매립시킬 수 있었다.

이와 같은 프레스 공정으로 표면의 큰 기공들을



(a)



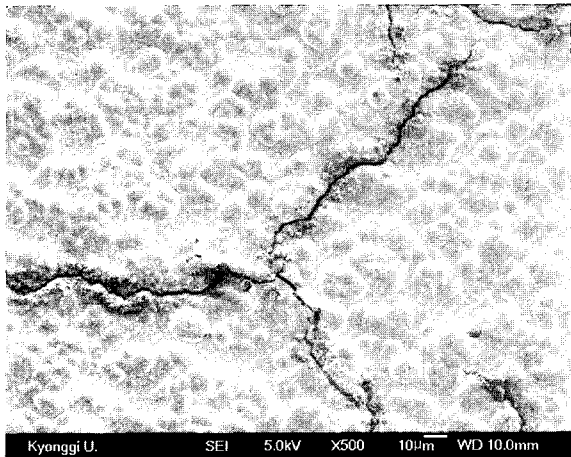
(b)

Fig. 3. (a) SEM micrographs of Pd-Ni electro plating. (b) EDS profile of Pd-Ni electro plating.

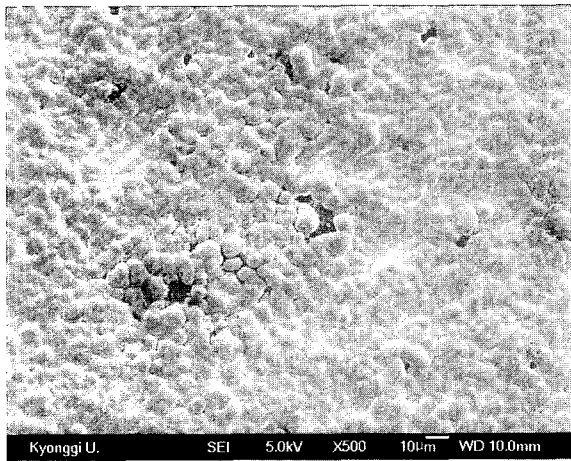
매립시킨 후, 아직까지 잔존하는 지지체의 표면 미세 기공들까지 모두 매립하기 위하여 전해도금 방식을 이용하여 니켈을 일차 코팅하였다. 지지체의 표면 미세기공들을 매립함으로써 그 위에 팔라듐 합금 분리막을 조밀하게 코팅할 수 있으며 결합이 없는 조밀한 팔라듐 합금 분리막을 제조함으로써 우수한 수소분리특성을 얻을 수 있었다. 또한 지지체 위에 일차 코팅된 니켈 도금층은 향후 팔라듐 도금층과의 합금화층으로 사용되어진다. 기존 도금 공정에서 주로 사용되는 전처리 공정으로서, 지지체인 sus316과 일차 니켈 코팅층간의 접착력을 향상시키고 초기도금공정을 활성화하기 위해 표면에 염산(HCl) 전처리를 실시하였다. 전처리 공정이 진행된 후 지지체에 전해도금방식으로 니켈을 3µm 두께로 일차 코팅하고 다시 팔라듐을 4µm 두께로 이차 코팅하였다.

그러나 기존 전처리 공정을 사용하여 도금된 팔라듐 분리막은 그림 3과 그림 4에서 관찰되듯이 염산에 의해 침식된 sus316의 잔재와 Cl 불순물 등이 표면에서 관찰되어 결합이 존재하는 불균일한 표면 미세구조를 나타내고 있었다.

이렇듯 금속 지지체를 부식시키는 Cl 등의 불순



(a)

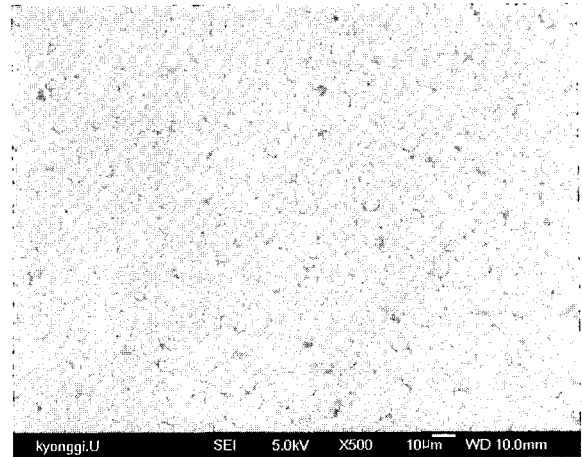


(b)

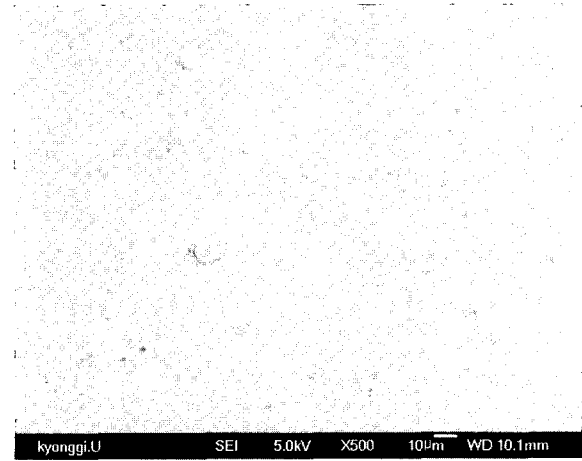
Fig. 4. SEM micrographs of (a) cracked Pd-Ni electro plating layer (b) debonded Pd-Ni electro plating layer.

물에 의해 니켈층과 팔라듐층을 전해 도금 코팅할 때 sus316 지지체와 도금 코팅층간의 접착력이 떨어져서 그림 4에서 보는 것과 같은 코팅층이 갈라지거나 지지체에서 박리되는 현상이 발생하게 된다. 이와 같은 많은 문제점 때문에 본 연구에서는 다공성 금속 지지체 특성을 개선하기 위하여 분리막의 상용화 온도에서 수소취성 특성이 우수하며, 큰 표면 기공들을 줄일 수 있는 다공성 니켈 금속 지지체를 사용하였다.

이와 같은 니켈 지지체를 제조하는 데 있어서 $1\mu\text{m}$ 이하의 크기를 가지는 니켈 분말만을 이용하여 지지체를 제조하면 그림 5(a)와 같은 큰 기공들이 많은 표면 미세구조를 가지게 된다. 따라서 큰 기공들을 줄이고 표면 구조를 개선시키기 위해 $5\mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 니켈 분말과 submicron 니켈 분말을 중량비로 8:2의 비율로 균일하게 교반하여 다공성 니켈 지지체를 제조하면 그림 5(b)에서 보



(a)

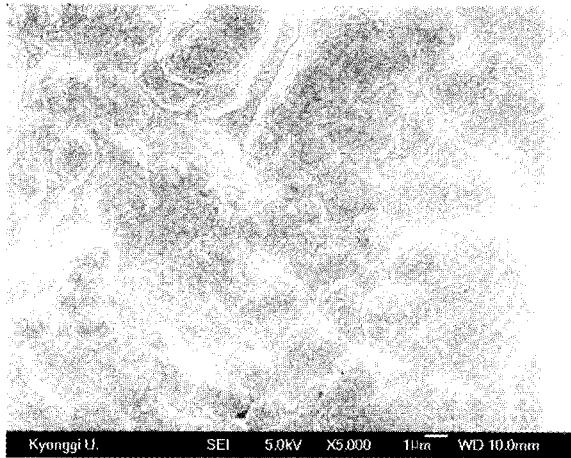


(b)

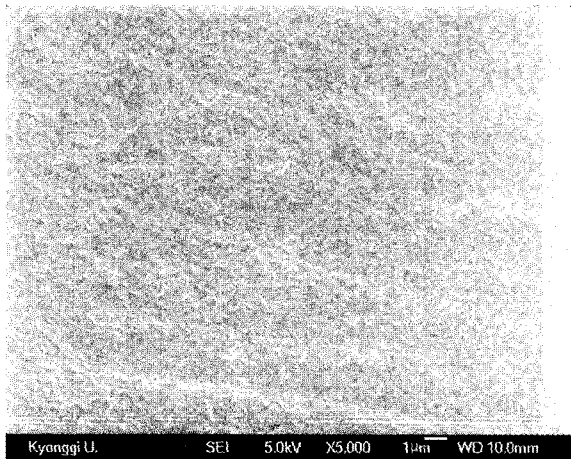
Fig. 5. SEM micrographs of (a) porous Ni support formed with nickel submicron powder (b) porous Ni support was formed with $5\mu\text{m}$ Ni powder (80 wt%)- $0.5\mu\text{m}$ Ni powder (20 wt%).

는 것과 같이 큰 기공들을 크게 줄인 표면 미세구조를 얻을 수 있었다.

sus316 지지체를 대체하여 순수한 니켈만으로 제조된 다공성 니켈 지지체를 사용함으로써 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 의 상용온도에서 발생하는 수소취성을 방지 할 수 있고 표면의 큰 기공을 줄일 수 있으며, 또한 표면 활성화와 접착력 개선을 위한 전처리를 염산 처리에서 수소 플라즈마 표면 처리로 대체 하여 CI에 의한 침식을 방지하여 분리막 지지체의 특성을 개선하고자 하였다. 그림 6의 (a)와 (b)는 각각 플라즈마 표면 처리를 하지 않은 다공성 니켈 지지체와 플라즈마 표면처리를 한 다공성 니켈 지지체에 각각 니켈 도금을 한 것으로 그림에서 보듯이 플라즈마 표면 처리를 한 후 니켈 도금한 표면이 더욱 평탄하고 조밀한 미세구조를 나타냄을 알 수 있었다. 이전에 건식 플라즈마 표면처리에 의한 코팅층의



(a)

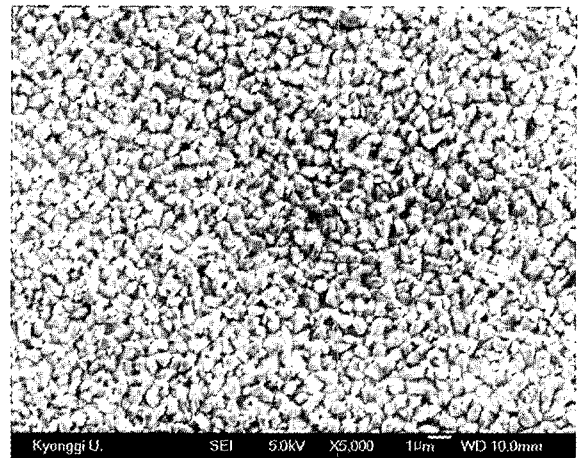


(b)

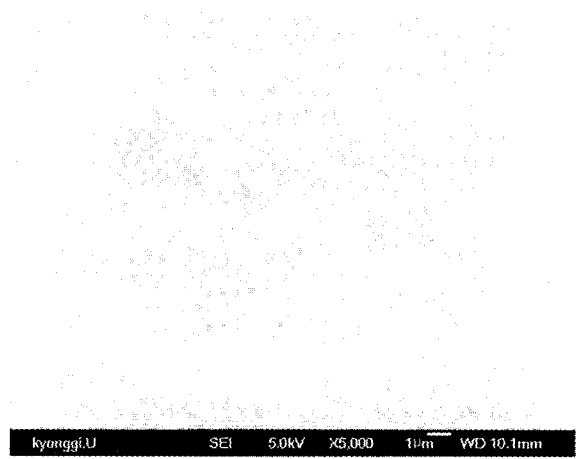
Fig. 6. SEM micrographs of (a) Ni electro plating layer without plasma treatment (b) Ni electro plating layer with plasma treatment.

표면 활성화 및 접착력 향상은 본 연구자들에 의해 이미 잘 밝혀진 바 있다^{12,13)}. 다공성 니켈 지지체위에 일차코팅층인 니켈도금층이 평탄하면서 조밀한 미세구조를 가질수록 그 위에 코팅된 팔라듐 도금층에 결함들이 존재하지 않는 조밀한 미세구조를 나타내어 분리막의 수소분리도 특성이 향상 될 수 있다.

팔라듐-니켈 분리막의 제조 공정 과정에서 기존의 염산 전처리를 배제 하고 플라즈마 표면 처리를 한 다공성 니켈 지지체에 미세 기공들을 모두 매립하기 위해 니켈을 전해 도금 방식으로 일차 코팅한 후 팔라듐을 같은 방식으로 이차 코팅하였다. 염산 전처리를 플라즈마 표면처리로 대체 하여 그림 3과 그림 4에서 나타나는 Cl 불순물과 코팅층의 박리 현상 등을 방지 할 수 있었으며, 그림 6(b)에서 보는 바와 같은 조밀하고 균일한 니켈 일차 도금 코팅층과 그림 7(a)의 팔라듐 이차 도금 코팅층을



(a)



(b)

Fig. 7. SEM micrographs of (a) Pd-Ni electro plating coating layer (b) annealed Pd-Ni electro plating layer.

얻을 수 있었다. 또한 팔라듐-니켈 합금을 형성하기 위한 열처리 후에도 그림 7(b)에서 보는 바와 같이 표면에 미세 기공들이 없는 균일 하면서 조밀한 미세 표면을 가져올 수 있었다. 이렇듯 미세 기공들이 없는 균일하고 조밀한 표면 미세구조는 다른 혼합 가스들의 투과를 막고 팔라듐이 지니고 있는 수소가스의 선택 투과성만으로 수소를 분리해 낼 수 있어 고순도의 수소가스를 분리해 내는데 필수적이다.

이와 같이 균일하고 조밀한 미세구조를 가지는 팔라듐-니켈 합금 분리막 표면에 실제로 불순물이 존재 하지 않는 것을 확인하기 위하여 그림 8과 같은 EDS 성분 분석을 하였으며 그 결과 표면에 불순물이 존재하지 않고 팔라듐과 니켈만이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

서론에서도 언급된 바와 같이 팔라듐이 수소와 접촉 시 발생하는 팔라듐 상변태에 의한 수소취성

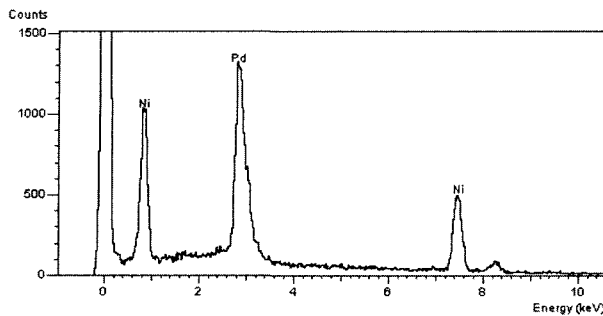


Fig. 8. EDS profile of annealed Pd-Ni electro plating layer.

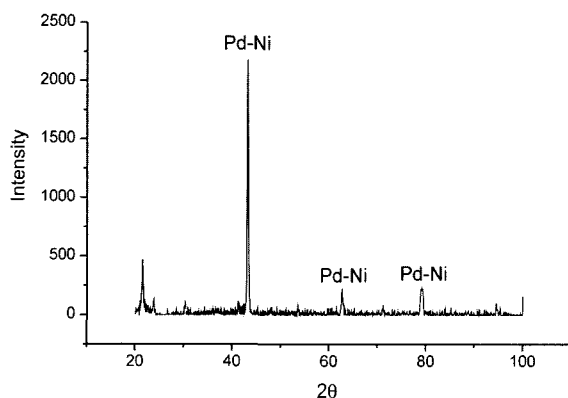


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Pd-Ni alloy composite layer.

파괴 방지를 위해서 팔라듐-니켈 합금 분리막이 반드시 필요하다. 그림 7(b)의 열처리한 팔라듐-니켈 분리막 구조를 갖는 시편에서 팔라듐과 니켈의 합금화 경향을 알아보기 위하여 XRD 분석한 결과를 그림 9에 나타내었다. 그림 8에서 표면의 성분분석에서는 팔라듐과 니켈 두 성분만이 존재하고 있으며, 그림 9에서 보듯이 XRD 분석에는 하나의 패턴만이 존재하고 있다. 이것은 팔라듐과 니켈층이 완전히 합금화 되어 두 성분의 패턴이 중첩되어 나타나고 있는 것이며 이를 통해 팔라듐과 니켈이 완전 합금화가 이루어 졌음을 알 수 있었다¹¹⁾. 따라서 팔라듐과 니켈이 완전히 합금됨에 따라 수소에 의해 내부 구조가 파괴되는 팔라듐 수소 취성을 방지할 수 있었다.

이와 같이 개선된 공정을 사용하여 불순물이 없는 팔라듐-니켈 합금 수소 분리막을 제조 할 수 있었으며, 제조된 분리막의 수소 분리특성을 0.5N₂-0.5H₂의 혼합 합성 가스를 2.2 psi의 압력으로 가하고 상용온도인 500°C까지 승온 하면서 측정하였다. 그림 10에서 알 수 있는 것과 같이 300°C 이상에서 수소분리특성이 향상되는 용해확산현상(solution-diffusion mechanism)을 나타내고 있으며, 상용온도인 500°C에서 수소의 투과도 8 ml/min · cm² · atm

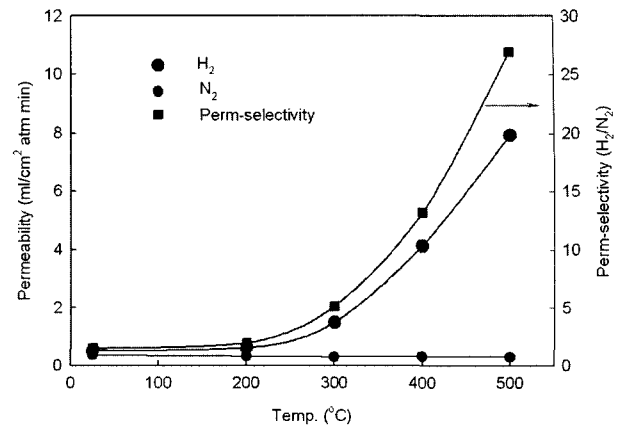


Fig. 10. Variation of permeability and selectivity of Pd-Ni alloy composite membrane with the temperature (Inlet : 0.5N₂-0.5H₂, Del-p : 2.2 psi Sweep gas (Ar) : 100 ml/min).

와 H₂/N₂의 선택도 27을 얻을 수 있었다. 따라서 다공성 니켈 지지체 표면에 팔라듐-니켈 합금 분리막을 제조함으로써 수소의 투과성과 선택성을 향상시키는 우수한 결과를 가져올 수 있었다.

4. 결 과

1) sus316 지지체를 사용하여 팔라듐-니켈 합금 분리막을 형성 할 경우에 염산 표면 전처리에 의한 팔라듐 도금 표면에 Cl 불순물이 존재하였으며 팔라듐 도금 층이 sus316 금속 지지체와 박리되는 현상이 발생 하였다.

2) sus316 지지체를 사용하였을 경우 발생하는 문제점을 해결하기 위하여 다공성 니켈 지지체를 제조하여 수소 취성을 방지하며 지지체의 큰 표면기공들을 줄일 수 있었으며, 또한 염산 전처리를 수소 플라즈마 표면개질 공정으로 대체하여 표면 활성화 및 지지체와 분리막의 접착력 향상을 가져왔다.

3) 수소 플라즈마 표면처리를 한 다공성 니켈 지지체에 니켈 및 팔라듐을 도금하고 열처리를 하여 불순물이 없는 균일하고 조밀한 팔라듐-니켈 합금 분리막을 얻을 수 있었다.

4) 다공성 니켈 지지체 표면에 팔라듐-니켈 합금 분리막을 제조함으로써 수소투과성과 선택성을 향상시키는 우수한 수소분리특성을 가져왔다.

후 기

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Y. S. Chung, K. L. Yeung, *J. Membr. Sci.*, 158 (1999) 127.
2. R. Schafer, M. Noack, P. Kolsch, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, J. Caro, *Separation and Purification Tech.*, 25 (2001) 3.
3. V. Jarayaman, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, 104 (1995) 251.
4. S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, *J. Membr. Sci.*, 56 (1991) 315.
5. J. Shu, B. P. A. Grandjeann, E. Ghali, S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, 77 (1993) 181.
6. S.-E. Nam, S.-H. Lee, K.-H. Lee, *J. Membr. Sci.*, 153 (1990) 163.
7. M. Van Swaay, C. E. Birchenall, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 218 (1960) 285.
8. K. Hou, R. Hughes, *J. Membr. Sci.*, 214 (2003) 43.
9. F. L. Chen, Y. Kianri, F. Sakamoto, Y. Nakayama, Y. Sakamoto, *J. Hydrogen Energy*, 21 (1996) 555.
10. S.-E. Nam, K.-H. Lee, *J. Membr. Sci.*, 192 (2001) 177.
11. S.-E. Nam, K.-H. Lee, *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 91.
12. D.-W. Kim, J.-K. Park, S.-H. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, 12 (2002) 740.
13. D. W. Kim, D. G. Kim, E. J. Lee, W. J. Lee, Y. S. Lee, *United States Patent*, (2002) US 6,406,601 B1.