

팔라듐 합금 복합막 제조를 위한 Intermediate Layer 연구

황용목 · 김광제[†] · 소원욱 · 문상진 · 이관영*

한국화학연구원 *고려대학교
(2006년 4월 10일 접수, 2006년 9월 7일 채택)

A Study on Intermediate Layer for Palladium-Based Alloy Composite Membrane Fabrication

Yong-Mook Hwang, Kwang-Je Kim[†], Won-Wook So, Sang-Jin Moon, and Kwan-Young Lee*

Division of Advanced Chemical Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received April 10, 2006; accepted September 7, 2006)

팔라듐 합금 복합막의 제조는 니켈 분말과 무기화합물의 혼합물로 개질된 튜브형 다공성 스테인레스 스틸 지지체 표면 위에 무전해 도금법(electroless plating technique)에 의해 팔라듐-니켈-은을 박막으로 도금하는 형태로 이루어졌다. 일반적인 다공성 금속 지지체는 기공이 크기 때문에 그 자체로서 도금에 적합한 지지층이 되기가 어렵고, 결합이 없는 팔라듐 복합막의 제조가 쉽지 않아 본 연구에서는 금속 지지체와 팔라듐 사이에 중간층(intermediate layer)을 형성하여 이와 같은 문제점을 극복하고자 하였다. 중간층의 소재인 실리카 졸, 알루미늄 졸, 이산화티타늄 졸 등의 무기화합물과 니켈 분말의 혼합물로 다공성 금속 지지체 위에 코팅하여 박막을 형성하고 제조 조건에 따른 질소 투과도를 측정하고 비교하였다. SEM 분석법에 의해 니켈과 무기화합물 혼합물의 표면층의 형성 모습도 측정하였다. 제조된 중간층 가운데 이산화티타늄 졸과 니켈의 혼합물이 가장 낮은 질소 투과도와 치밀한 표면층을 나타내었다. 최종적으로 니켈과 실리카의 혼합 중간층으로 이루어진 팔라듐-니켈-은 합금 복합막을 제조하고 수소와 질소의 투과도를 측정하였다. 1기압 이하에서 질소에 대한 수소 선택도는 무한대였으며 수소투과 속도는 1 기압, 500 °C에서 $1.39 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 의 값을 나타냈다.

The Pd-Ni-Ag alloy composite membrane using modified porous stainless steel (PSS) as a substrate was prepared by an electroless plating technique. In this work, we have introduced the intermediate layer between Pd-based alloy and a metal substrate. As an intermediate layer, the mixtures of nickel powder and inorganic sol such as SiO₂ sol, Al₂O₃ sol, and TiO₂ sol were used. The intermediate layers were coated onto a PSS substrate according to various membrane preparation conditions and then N₂ fluxes through the membranes with different intermediate layers were measured. The surface morphology of the intermediate layer in the mixture of nickel powder and inorganic sol was analyzed using scanning electron microscope (SEM). Finally, the Pd-Ni-Ag alloy composite membrane using the support coated with the mixture of nickel powder and silica as an intermediate layer was fabricated and then the gas permeances for H₂ and N₂ through the Pd-based membrane were investigated. The selectivity of H₂/N₂ was infinite and the H₂ flux was $1.39 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ at the temperature of 500 °C and trans-membrane pressure difference of 1 bar.

Keywords: hydrogen separation, palladium composite membrane, intermediate layer, electroless plating

1. 서 론

반도체 및 금속재료 산업과 연료전지 분야에서 고순도 수소기체에 대한 수요 증가와 함께 수소 기체 분리 및 정제 기술에 대한 관심이 고조되고 있다. 팔라듐 분리막은 이러한 고순도의 수소 분리·정제 장치나 반응과 분리가 동시에 이루어지는 막반응기(membrane reactor)로 사용될 수 있다[1-3]. 팔라듐 분리막은 우수한 수소 투과성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 수소 이외의 다른 기체는 거의 투

과 시키지 않는다. 그러나 무결함 상태의 팔라듐 복합막 제조는 용이하지 않으며 순수 팔라듐 금속막의 경우 수백 마이크론 상당 이상의 두께가 요구된다. 후자는 높은 가격과 낮은 수소 투과도 때문에 이것을 해결하기 위한 방안으로 다공성 지지체, 예를 들면 다공성 유리[4], 세라믹[5-11], 스테인레스 스틸[12] 등 위에 얇은 팔라듐 금속을 도금하는 팔라듐 복합막을 제조한다.

다공성 지지체로써 유리와 알루미늄은 기공의 크기를 작게 조절할 수 있고 표면이 매끄럽기 때문에 지지체 표면 자체로서 적합하나 팔라듐 금속과 다른 재질로서의 이질감과 온도변화에 따른 열팽창 계수 차이로 인하여 박리 현상이 발생할 수 있다. 반면에 다공성 스테인레

[†] 주 저자 (e-mail: kjkim@kriict.re.kr)

Table 1. Typical Properties of Inorganic Sols

	Al ₂ O ₃ sol	TiO ₂ sol	SiO ₂ sol
Colloid Size (nm)	20	3~4	12
wt%	20	4.5	40
pH (25 °C)	5	3.5	9.7
Source	Ludox	This work	Ludox

스 스틸은 금속 재질로서 팔라듐과의 열팽창 계수차가 크지 않고 기계적 안정성이 우수하지만, 현재 상업적으로 이용 가능한 다공성 스테인레스 스틸 튜브는 기공이 상대적으로 크고 표면이 거칠다[13,14].

지지체로서 다공성 스테인레스 스틸 튜브의 결점을 보완하기 위하여 지지체와 팔라듐 금속 사이에 미세하고 작은 입자로 형성된 중간층(intermediate layer)을 도입하는 팔라듐 복합막을 제조하는 연구가 수행되어 왔다. Tong 등[15]은 수산화 알루미늄 겔을 튜브의 표면 기공에 넣어서 무전해 도금법으로 결합이 없는 Pd-Ag 합금 복합막을 확보할 수 있다고 발표하였다. Su 등[16]은 다공성 스테인레스 스틸 지지체에 실리카 중간층을 도입하여 순수한 팔라듐 막을 제조함으로써 수소 선택도(H₂/N₂)가 300~450 범위 내에서 2.7×10⁻⁶ mol/m²·s·Pa의 투과도를 얻었다. Nam 등[17]은 전기 도금법에 의한 Pd-Cu 합금 복합막을 제조함에 있어서 이 분리막 구조의 안정성을 향상시키기 위하여 졸-겔 법에 의하여 실리카 중간층을 도입하였다. Gao 등[18]은 다공성 스테인레스 스틸 지지체에 ZrO₂를 중간층으로 도입하고 무전해 도금법에 의해 Pd-Cu 분리막을 제조하고 물성 및 분리 특성을 조사하였다. 이와 같은 무기화합물을 중간층으로 사용하여 팔라듐 복합막을 제조함에 있어서 분리막 구조의 안정성과 분리능의 증대에 어느 정도 기여하였으나 다양한 복합 물질을 이용한 체계적인 연구가 부족하였고 내구성과 분리능 향상에 한계가 있었다.

본 연구에서는 실리카 졸, 알루미늄 졸, 이산화티타늄 졸의 각각의 졸 용액에 니켈 분말을 혼합한 후에 이 물질을 다공성 스테인레스 스틸 지지체의 표면 위에 실험조건에 따라 코팅하여 중간층으로 도입하였다. 중간층이 도입된 지지체의 기체 투과성을 나타내는 척도로서 질소 투과도를 측정하고 비교하였다. 안정된 중간층 지지체 표면에 무전해 도금법(electroless plating technique)에 의해 팔라듐, 니켈, 은을 차례로 각각 도금하여 최종적으로 팔라듐-니켈-은 합금 복합막을 제조하고 수소와 질소 기체의 분리능을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

팔라듐 복합막의 지지체로 사용된 다공성 스테인레스 스틸 튜브(Porous Stainless Steel tube, PSS)는 길이 30 × 외경 9.5 × 내경 6.3 mm (Mott Corp., separation grade 0.2 μm) 이었다. 중간층을 형성하는 재료로서 실리카 졸(40% SiO₂ sol, Ludox), 알루미늄 졸(20% Al₂O₃ sol,

Table 2. Compositions of Aqueous Activation Solution

Sensitization solution		Activation solution	
SnCl ₂ · 2H ₂ O	10 g/L	PdCl ₂	0.267 g/L
HCl (37%)	4 mL/L	HCl (37%)	0.25 mL/L

Ludox), 이산화티타늄 졸(4.5% TiO₂ sol)과 니켈 분말(submicron Ni powder, Aldrich)을 사용하였다. 지지체 표면 위의 중간층 형성에 사용된 무기화합물 졸의 물성은 Table 1에 나타나 있다. 실리카 졸과 알루미늄 졸 그리고 니켈 분말은 시판되고 있는 상용 제품을 사용하였고 이산화티타늄 졸은 자체적으로 제조하여 사용하였으며 제조방법은 참고 문헌[19,20]에 제시되어 있다. 무전해 도금법에 의한 팔라듐 복합막을 제조함에 있어서 팔라듐 복합막 제조 전에 팔라듐 핵(seed)을 생성시키기 위해 증감제(Sensitization)와 활성화제(Activation)용액을 사용하였으며 이들 용액의 성분과 조성은 Table 2와 같다. 팔라듐, 니켈, 은을 도금하기 위한 무전해 도금 용액의 성분과 조성은 Table 3과 같다. 무전해 도금에 사용된 각 시약은 Junsei와 Aldrich 회사로부터 확보하였다.

2.2. 지지체 표면 위에 중간층 형성

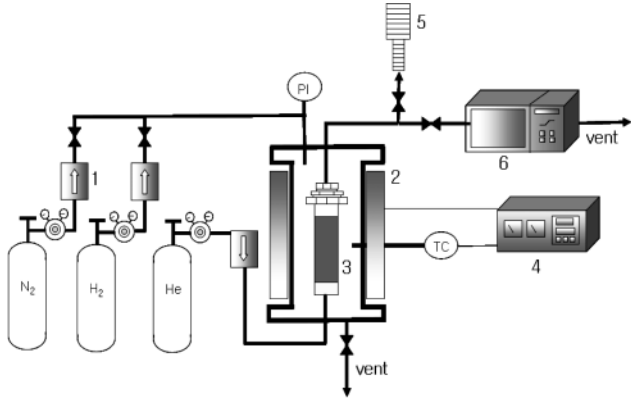
중간층을 형성하기에 앞서 지지체인 다공성 스테인레스 스틸 튜브 표면을 세정하기 위해서 아세톤과 0.1 N의 묽은 염산으로 1 h 정도 각각 초음파 처리하였다. 세정된 지지체를 니켈 분말과 무기화합물(실리카 졸, 알루미늄 졸, 이산화티타늄 졸)이 잘 혼합되는 조건 하에서 실온에서 2 h 동안 실험 조건에 따라 침적 코팅(dip-coating)하였다. 이 때에 지지체 튜브의 내부는 진공 상태를 유지하여 튜브의 외부 표면에 니켈과 무기화합물의 혼합물이 코팅이 잘 이루어지도록 하였다. 이와 같이 중간층이 형성된 지지체는 120 °C에서 2 h 동안 건조한 후 열처리하였다. 실리카에 대한 니켈 분말의 함량 비율, 그리고 실리카 졸 이외에 알루미늄 졸, 이산화티타늄 졸을 이용하여 다공성 스테인레스 스틸 표면에 니켈과 무기화합물의 혼합물을 형성하여 중간층을 제조하였다. PSS 지지체 표면에 코팅된 중간층의 열처리 온도를 250~550 °C로, 열처리 온도 유지 시간을 20 min에서 2 h 범위 내에서 변화하였고, Ni/SiO₂의 무게 비율 변화를 0.11~0.46으로 조절하였다. 한편 Ni/Al₂O₃와 Ni/TiO₂의 무게 비율은 0.23으로 일정하게 유지하였다.

2.3. Pd-Ni-Ag 복합막 제조

니켈과 실리카 혼합 중간층이 형성된 지지체 표면에 팔라듐, 니켈, 은을 차례로 무전해 도금하고 열처리하여 최종적으로 팔라듐-니켈-은(Pd-Ni-Ag) 합금 복합막을 제조하였다. 팔라듐을 도금하기 앞서 Table 2와 같은 증감제 및 활성화제를 이용하여 팔라듐 핵을 생성하고 팔라듐 도금이 용이하도록 하였다. Table 3에 나타난 각 금속의 도금용액을 이용하여 팔라듐, 니켈, 은의 도금은 50 °C, 50 °C, 90 °C에서 1 h

Table 3. Compositions of Aqueous Plating Solution

Palladium		Nickel		Silver	
PdCl ₂	10.9 g/L	NiCl ₂ · 6H ₂ O	30 g/L	AgNO ₃	7.9 g/L
EDTA	140 g/L	NaH ₂ PO ₂	10 g/L	NH ₄ OH (28%)	1000 g/L
NH ₄ OH (28%)	778 g/L	HOC(COOH)(CH ₂ COONH ₄) ₂	65 g/L	EDTA	200 g/L
N ₂ H ₄ (3.5%)	26.7 g/L	NH ₄ Cl	50 g/L	N ₂ H ₄ (3.5%)	13.3 g/L
		NH ₄ OH(28%)	19 g/L		



1. Mass Flow Controller 2. Electrical furnace 3. Membrane
4. Temperature Controller 5. Bubble flow meter 6. Gas Chromatograph (GC)
TC : Thermocouple, PI : Pressure Indicator

Figure 1. Schematic apparatus diagram of gas permeation for palladium-based membrane.

동안 각각 이루어졌다. 팔라듐과 은 도금의 경우에 하이드라진(N₂H₄)을 각 금속의 환원제로 사용하였다. 니켈 도금의 경우에는 차아인산염(NaH₂PO₂)이 환원제로 사용되었다. 에틸렌 디아민 사아세트산(ethylenediamine tera acetic acid, EDTA)은 팔라듐과 은 도금용액에서 안정제로 각각 이용되었다. 최종적으로 도금된 금속들은 알곤 분위기에 850 °C에서 20 min 동안 열처리하여 Pd-Ni-Ag 합금 복합막으로 제조되었다.

2.4. 분리막의 투과실험

제조된 팔라듐-니켈-은 합금 복합막의 기체분리 투과실험은 Figure 1에 나타난 투과 모듈과 버블 유량계(bubbles flow meter)를 사용하였다. 사용된 기체는 순수한 질소와 수소였으며, 질소 기체의 분리막 투과도는 아래의 식 (1)과 같이 단위면적 · 분 당 기체 부피의 비로 계산하였다. 한편 수소의 투과도는 mol/m² · s의 단위로 나타내었다. 수소 분리 선택도는 N₂에 대한 H₂ 흐름비로 정의하였다. 적용된 분리막 투과 온도는 350 ~ 500 °C에서, 투과 기체압력은 0.2 ~ 1 bar의 범위 내에서 수행하였다.

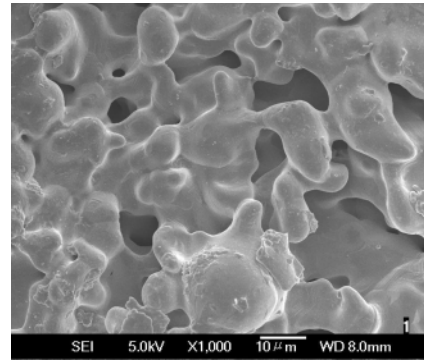
$$F = Q / 3.14 d \cdot L \tag{1}$$

- F : permeance (mL/cm² · min)
- Q : volumetric flow rate (mL/min)
- d : diameter of membrane (cm)
- L : length of membrane (cm)

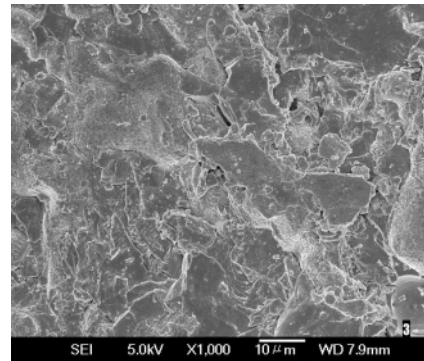
한편, 실험 조건에 따라 니켈 분말과 무기화합물 줄의 혼합 중간층으로 코팅된 PSS 지지체의 가스 투과 특성을 조사하기 위하여 질소 투과도를 25 °C, 1 기압 이하에서 측정하였다.

2.5. 분석

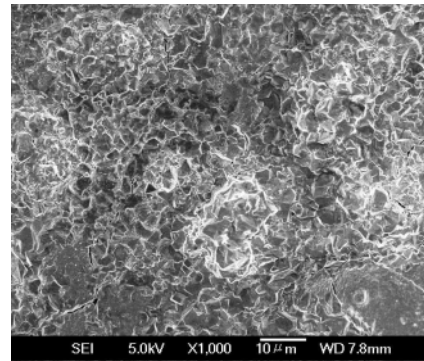
SEM (Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-840A)을 이용하여 개질된 지지체의 중간층 표면 형상과 Pd-Ni-Ag 합금 복합막의 표면사진을 촬영하였다. 또한 니켈 분말과 실리카 줄의 혼합물로 개질된 지지체의 중간층 표면의 성분과 조성을 확인하기 위하여 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석도 수행하였다.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. SEM surface images of PSS (Porous Stainless Steel) without intermediate layer (a), SiO₂ layer on PSS (b), and Ni+SiO₂ layer on PSS (c).

3. 결과 및 고찰

3.1. 지지체와 중간층(Intermediate Layer)의 형성

아무것도 코팅하지 않은 다공성 스테인레스 스틸(PSS) 튜브의 표면 형상은 Figure 2(a)에서 보는 바와 같다. 튜브 표면의 입자 크기는 10 ~ 50 μm 정도이며 입자들 사이에 존재하는 기공 크기는 10 ~ 20 μm 정도이고, 지지체의 기공률은 약 40%이다[16]. Figure 2(b)는 실리카(SiO₂) 줄로만 코팅된 지지체를 보여주고 있다. Figure 2(a)의 다공성 스테인레스 스틸과 비교하여 실리카로 코팅한 경우가 기공이 상당부분 줄어들어 있는 것을 알 수 있다. 한편 Figure 2(c)는 니켈 분말과 실리카 혼합물(Ni/SiO₂ = 0.23)을 중간층으로 도입하여 PSS 지지체에 코팅한 것이다. 열처리 온도는 250 °C이고 열처리 시간은 1 h으로 중

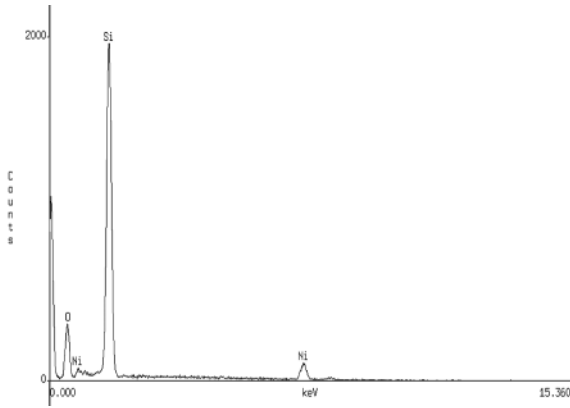


Figure 3. EDS result of the Ni+SiO₂/PSS support's surface.

Table 4. Permeances of PSS, SiO₂/PSS, and Ni+SiO₂/PSS to N₂ and He at 298 K (Knudsen flow of P_{H₂}/P_{N₂} = 2.6)

Substrate and intermediate layers	Permeance (mL/cm ² -min-bar)		P _{H₂} /P _{N₂}
	N ₂	He	
Support (PSS)	110	120	1.09
SiO ₂ /PSS	45.1	80.3	1.78
Ni+SiO ₂ /PSS	4.2	9.2	2.19

간층 지지체를 형성하였다. 단순한 실리카만을 코팅한 경우보다 니켈과 실리카 입자들이 혼합된 층이 훨씬 더 균일하고 거칠기도 감소된 것을 볼 수 있다. Figure 3은 Figure 2(c)의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 실리카와 니켈의 피크가 확연히 나타남을 볼 수 있고 이 물질의 정량적인 비율도 실리카 : 니켈 = 79 : 21로 나타났으며 중간층 제조시 실제 함량과의 큰 차이는 없었다. 팔라듐 금속이 최상층(top layer)으로서 도금이 원활히 이루어지고 결합이 없는 완전한 필름(박막)이 되려면 무엇보다도 지지체의 표면이 거칠지 않고 기공이 아주 작으며 안정적인 구조를 가지고 있어야 한다. 그렇지 않은 경우에는 팔라듐 박막 도금층이 지지체의 기공 속으로 함몰되거나 완전한 도금이 이루어지지 않아 결합이 많이 발생할 수 있다. Table 4에서 지지체에 코팅된 중간층의 형태에 따라 질소 투과도가 달라지는 것을 알 수 있다. Table 4에서 보는 바와 같이 순수한 지지체 보다 실리카를 코팅한 경우가 질소 투과도가 낮고, 더욱이 실리카에 니켈 분말을 포함하는 경우가 질소 투과도가 가장 낮다. 질소의 투과도가 낮다는 것은 중간층의 도입으로 인하여 분리막 표면층의 기체 흐름 통로가 줄어들었다는 것을 의미한다. 특히 니켈 분말과 실리카 입자가 혼합된 중간층의 질소 투과도는 순수한 지지체의 것보다 1/26 이상 낮고 Figure 2(c)의 전자현미경 사진에서도 알 수 있는 바와 같이, 다공성 스테인레스 스틸 지지체 위에 실리카만을 단독으로 하여 중간층을 도입하는 것보다 니켈 분말과 실리카 졸을 같이 혼합하여 중간층을 제조할 때의 표면조각이 보다 큰 기공이 없고 균일한 조각이라 할 수 있다. 실리카와 금속 지지체만으로는 서로 다른 종류의 재질이기 때문에 친화력이나 결합력이 약하고 이질적일 수밖에 없으나, 니켈은 지지체와 같은 금속류이므로 니켈이 실리카에 혼합된 중간층이 지지체와 더 강한 결합력을 유지할 수 있다. 또한 중간층 위에 도입되는 팔라듐 금속과도 결합력이 우수하여 완전한 도금이 이루어질 수 있다.

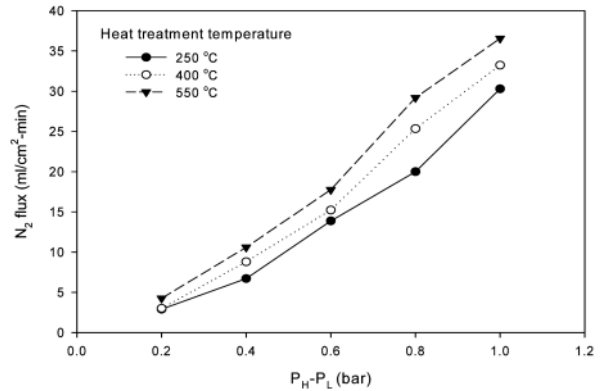


Figure 4. N₂ permeance for the Ni+SiO₂/PSS support heat-treated at different temperatures. Ni/SiO₂ wt. ratio = 0.23; heat treatment time = 20 min.

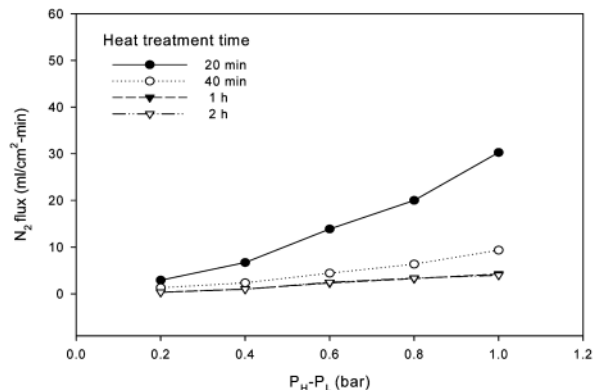


Figure 5. Nitrogen permeance for the Ni+SiO₂/PSS support prepared with different heat treatment times. Ni/SiO₂ wt. ratio = 0.23; heat treatment temperature = 250 °C.

3.2. 중간층 제조 조건에 따른 질소 투과도

3.2.1. 열처리 온도의 영향

니켈 분말과 실리카 졸 혼합물을 PSS 지지체 표면에 침적 코팅한 후의 열처리 온도에 따라 제조된 지지체 분리막의 질소 투과속도 영향은 Figure 4에 나타나 있다. 열처리 온도는 250~550 °C 범위 내에서 조절하고 해당 온도에서의 열처리 시간은 20 min으로 일정하게 유지하고, Ni/SiO₂ 무게 비율도 0.23으로 고정하였다. Figure 4에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 질소 투과도가 다소 늘어나는 경향을 보이거나 큰 차이는 보이지 않았다. 온도 상승에 따라 실리카 졸이 겔화 되면서 지지체의 표면조각이 어느 정도 열처리 온도의 영향을 받는 것으로 판단된다. 겔화 과정에서 온도가 너무 높으면 실리카는 입자들끼리 엉킴 현상이 발생하고 실리카 표면조각이 갈라져서 기체가 투과하는 틈새가 생기는 것을 발견할 수 있었다. Figure 4의 결과에서 250 °C에서 질소 흐름이 가장 낮았으므로 이것을 안정적인 열처리 온도로 보고 이 후로는 이 온도에서 개질된 중간층 지지체를 제조하였다.

3.2.2. 열처리 온도 시간의 영향

Figure 5는 열처리 시간에 따른 Ni+SiO₂/PSS 중간층으로 개질된 지지체의 질소 투과도의 변화를 보여준다. 열처리 온도는 250 °C로 일정하게 두고 니켈과 실리카의 함량 비율은 0.23으로 유지하였다. 열

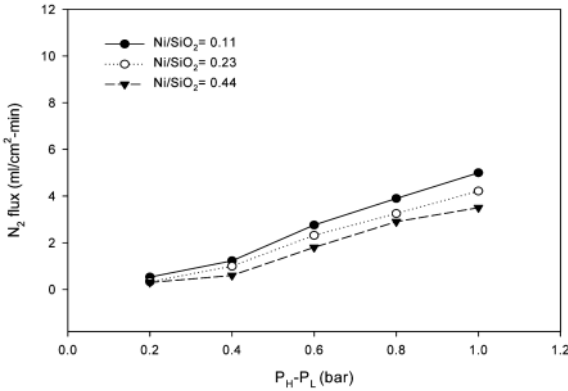


Figure 6. Nitrogen permeance for the Ni+SiO₂/PSS support prepared according to the ratio of nickel to silica. Heat treatment temperature = 250 °C; heat treatment time = 1 h.

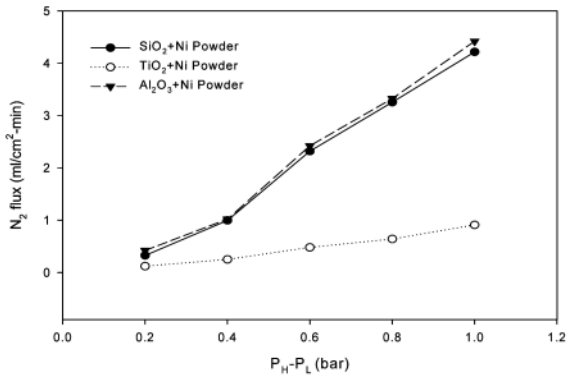
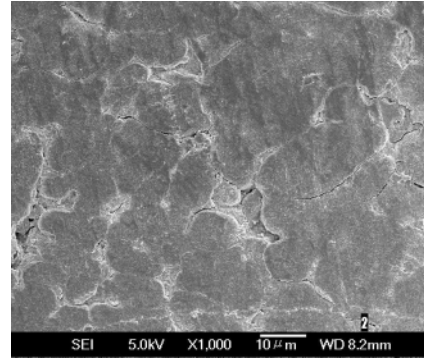


Figure 7. N₂ permeance for the Ni+inorganic/PSS support prepared with different inorganic sols. Ni/inorganic wt. ratio = 0.23; heat treatment temperature = 250 °C; heat treatment time = 1 h.

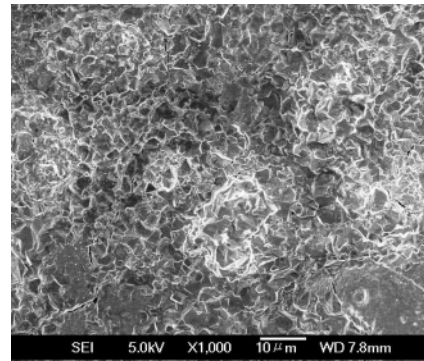
처리 시간 20 min ~ 2 h 범위 내에서 개질된 지지체를 제조한 후에 질소의 흐름을 측정하고 결과 열처리 시간의 증가에 따라 개질된 지지체를 투과하는 N₂ 흐름이 감소하는 것을 관찰하였다. 이러한 현상은 질소 가스 투과압력 차가 커질수록 더욱 두드러진다. 그림에서 보는 것과 같이 40 min 이하의 짧은 열처리 시간보다는 1 h 이상의 긴 시간을 유지할수록 질소 투과속도도 낮고 투과 압력 차에 따른 기체 흐름의 변화도 적었다. 안정적으로 열처리가 이루어져 니켈과 실리카 그리고 지지체와의 결합력이 강해지는 것으로 볼 수 있다. 열처리 시간 1 h과 2 h에서 질소 흐름의 변화가 거의 비슷하여 이 후부터는 열처리를 1 h으로 고정하여 지지체에 중간층을 코팅하였다.

3.2.3. 실리카에 대한 니켈 함량의 영향

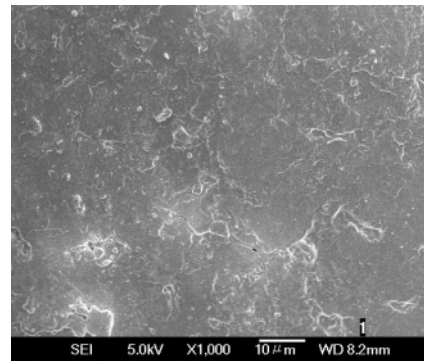
개질된 지지체 제조에 있어서 Ni/SiO₂ 비율에 따른 질소 흐름의 측정 결과를 Figure 6에 나타낸다. Ni/SiO₂ 비율이 0.11에서 0.44로 증가할수록 N₂의 흐름이 감소하였으나 큰 차이를 나타내지 않았다. 이것은 니켈 함유량이 많아질수록 개질된 지지체 표면조직을 통한 기체의 흐름성을 낮추는데 어느 정도 기여를 할 수 있으나 니켈 함량 변화가 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나 니켈의 존재 유무는 Table 4에서 보는 바와 같이 질소의 투과도가 큰 차이를 나타낸다. 즉 니켈이 없는 경우와 비교하여 니켈이 있는 경우(Ni/SiO₂ = 0.23)가 질소 투과도가 약 1/10로 줄어들어 개질된 지지체의 중간층 표면조직의 기체 흐름 통로가 현저하게 줄어든 것으로 여겨진다.



(a)



(b)



(c)

Figure 8. SEM surface images of the Ni+Al₂O₃/PSS (a), Ni+SiO₂/PSS (b) and Ni+TiO₂/PSS (c). Ni/inorganic wt. ratio = 0.23; heat treatment temperature = 250 °C; heat treatment time = 1 h.

3.2.4. 무기화합물 졸 종류의 영향

무기화합물 졸의 종류에 따라 제조되어 개질된 지지체의 질소 흐름이 어떻게 달라지는가를 Figure 7에 나타낸다. 무기화합물 졸의 종류로는 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 이산화티타늄(TiO₂)이며 지지체 위에 중간층 재질로 사용되었다. 실리카와 알루미늄으로 중간층을 형성한 지지체는 질소 흐름이 거의 비슷한 반면에 이산화티타늄으로 중간층을 형성한 지지체의 질소 흐름이 실리카와 알루미늄의 중간층 지지체와 비교하여 투과 압력차 1 기압에서 1/4 이상으로 감소하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 이산화티타늄의 콜로이드 입자의 크기가 세 가지 무기화합물 졸 중에서 가장 작다. Figure 8의 전자현미경(SEM) 사진에서도 이산화티타늄으로 처리한 중간층 지지체의 표면입자 상태가 비교적 균일하고 조밀한 것으로 나타났다. 이산화티타늄

Table 5. Comparison of Palladium-based Membranes with Intermediate Layer

Membrane	Preparation method	Thickness (μm)	Permeation Temperature (K)	Pressure difference (kPa)	H ₂ -flux (mol/m ² ·s)	Separation factor, H ₂ /N ₂ (-)	References
Pd/PSS	ELP	19~28	623	100	0.0237~0.0475	Up to 5000	[21]
Pd/PSS	ELP	5	673	100	0.1500	100~200	[22]
Pd/CeO ₂ /PSS	ELP	13	823	100	0.0140	Infinite	[12]
Pd/Al ₂ O ₃ /PSS	ELP	6	773	100	0.3000	Very high	[23]
Pd/SiO ₂ /PSS	ELP	6	775	100	0.2700	300~450	[16]
Pd/ZrO ₂ /PSS	ELP	10	773	100	0.0830	160	[24]
Pd-Ni-Ag/Ni+SiO ₂ /PSS	ELP	10	773	100	0.0139	Infinite	This work

PSS: porous stainless steel tube, ELP: electroless plating

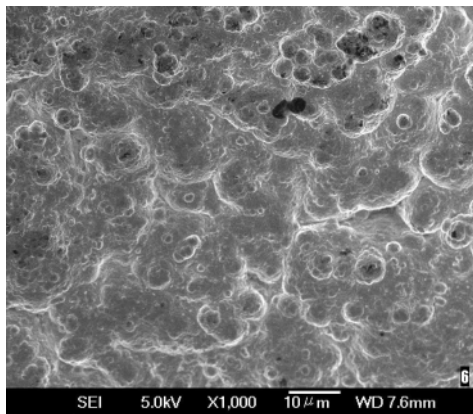


Figure 9. SEM images of the Pd-Ni-Ag/Ni+SiO₂/PSS composite membrane's surface.

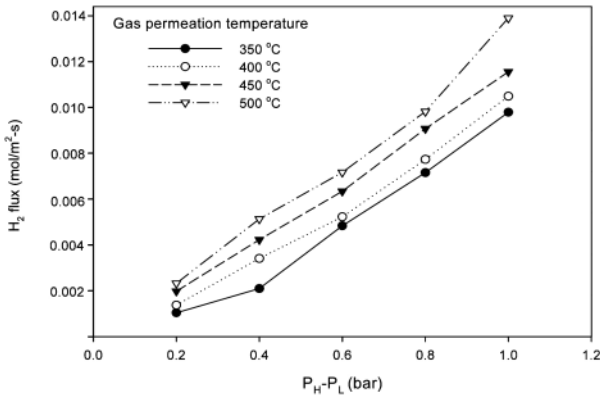


Figure 10. Hydrogen fluxes of the Pd-Ni-Ag/SiO₂+Ni/PSS composite membrane.

졸을 이용하여 개질된 지지체의 표면조직이 상대적으로 균일하기 때문에 N₂ 흐름이 제일 작은 것으로 판단된다. 그러나 이산화티타늄 졸은 특성상 고농도 졸을 제조할 수 없고 용액 자체가 산성이어서 지지체에 손상을 줄 수 있고 본 연구의 결과에 의하면 코팅된 중간층이 지지체로부터 박리되기 쉽다. 따라서 용액의 물성 및 특성과 사용의 편의성을 종합적으로 고려할 때 중간층을 형성하는 졸 용액으로서 실리카 졸이 적합하다고 할 수 있다.

3.3. 팔라듐-니켈-은 복합막

PSS 지지체위에 니켈 분말과 실리카 졸 혼합물을 중간층으로 도입한 후에 무전해 도금 방법으로 팔라듐-니켈-은 합금 복합막을 제조하였다. 중간층 지지체 제조에 있어서 니켈과 실리카와 비율(Ni/SiO₂)은 0.23이고 열처리 온도와 시간은 250 °C, 1 h이었다. Figure 9는 두께가 약 10 μm인 Pd-Ni-Ag 합금 복합막 표면의 SEM 사진이다. Figure 10에는 Pd-Ni-Ag 복합막의 투과 압력 차에 따른 수소의 플럭스를 나타내었다. 350~500 °C의 가스 투과 온도 범위 내에서 질소의 경우에는 거의 플럭스의 변화가 없이 0에 가까운 현상을 나타내었고 수소의 경우에는 압력이 증가할수록 투과도가 증가함을 확인할 수 있었다. 수소 투과 압력차 1 기압, 투과 온도 500 °C에서 수소 투과도는 1.39 × 10² mol/m² · s이었다. Table 5에서 보는 것과 같이 중간층을 사용하지 않은 팔라듐막과 비교해 보면 팔라듐-니켈-은 합금 복합막의 분리 성능은 질소 투과 흐름이 없는 무한대의 선택도를 나타내어 분리막의 기밀성이 탁월하고 수소 분리 선택성이 우수함을 알 수 있었다. 또한 이 값은 문헌의 분리성과 비교할 때 동등하거나 우수하였다. 팔라듐 계열 분리막 제조에 있어서 중간층의 도입은 분리막 성능의 지표인 투과속도와 선택도에 영향을 미칠 수 있으나 본 연구의 경우 팔라듐(니켈, 은 포함) 도금할 때에 균일한 표면조직을 제공하여 질소에 대한 수소의 우수한 선택도를 나타내었다. 이와 같은 결함 없는 분리막은 고순도의 수소 분리·정제 시에 유용할 수 있다.

4. 결 론

다공성 스테인레스 스틸 튜브위에 실험 조건에 따라 니켈 분말과 실리카 졸 혼합물을 중간층으로 도입하여 제조한 후 지지체의 질소 투과도를 측정하고 비교하였다. 질소는 분리막 투과의 기준 기체로서 투과 속도를 측정하여 제조된 분리막의 성능의 판단과 결함의 존재 여부를 확인하는데 이용되었다. 열처리 온도가 낮고 열처리 시간이 길수록 질소의 투과도가 적었으나 열처리 시간 1 h 이상에서는 크게 줄어들지 않았다. 니켈과 실리카 비율에서 니켈 함량에 따른 질소 투과도의 변화는 크지 않았다. 니켈 분말과 알루미늄나 졸 또는 이산화티타늄 혼합물에 대해서도 질소 투과도를 측정하여 비교한 결과 알루미늄나 졸은 실리카 졸의 경우와 유사하였으나 이산화티타늄 졸의 경우 비교대상 가운데 가장 낮은 질소 투과도를 나타냈다. 그러나 이산화티타늄 졸의 경우 물성은 우수하나 산성 용액이고 고농도의 졸 용액을 확보하기가 어려워 실제 활용하는데 한계가 있었다. 니켈 분말과

실리카 혼합 용액으로 중간층을 형성한 지지체를 이용하여 팔라듐-니켈은 합금 복합막을 제조하였다. 기체에 대한 투과 분리성능을 측정한 결과 질소에 대한 수소 선택도(H_2/N_2)는 질소 투과 흐름이 없는 무한대였다. 한편 수소투과 속도는 투과 온도의 증가에 따라 증가하였으며 1기압, 500 °C에서 $1.39 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 의 값을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. J. N. Armor, *Appl. Catal.*, **49**, 1 (1989).
2. R. Ramachandran and R. Menon, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 593 (1998).
3. S. N. Paglieri and J. D. Way, *Sep. Purif. Methods*, **31**, 1 (2002).
4. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, and E. Kikuchi, *J. Membr. Sci.*, **56**, 303 (1991).
5. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 616 (1994).
6. G. Xomeritakis and Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **120**, 261 (1996).
7. S. Uemiya, M. Kajiwara, and T. Kojima, *AIChE J.*, **43**, 2715 (1997).
8. H. Zhao, A. Li, J. Gu, and G. Xiong, *J. Mater. Sci.*, **34**, 2987 (1999).
9. K. L. Yeung and A. Varma, *AIChE J.*, **41**, 2131 (1995).
10. F. Roa, J. D. Way, R. McCormick, and S. N. Paglieri, *Chem. Eng. J.*, **93**, 11 (2003).
11. H. T. Hoang, H. D. Tong, F. C. Gielen, H. V. Jansen, and M. C. Elwenspoek, *Mater. Lett.*, **58**, 525 (2003).
12. J. Tong, Y. Matsumura, H. Suda, and K. Haraya, *Sep. Purif. Technol.*, **46**, 1 (2005).
13. J. Shu, B. P. A. Grandjean, E. Ghali, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **77**, 181 (1993).
14. N. Jemaa, J. Shu, S. Kaliaguine, and B. P. A. Grandjean, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 973 (1996).
15. J. Tong, R. Shirai, Y. Kashima, and Y. Matsumura, *J. Membr. Sci.*, **260**, 84 (2005).
16. C. Su, T. Jin, K. Kuraoka, Y. Matsumura, and T. Yazawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3053 (2005).
17. S. E. Nam and K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **192**, 177 (2001).
18. H. Gao, J. Y. S. Lin, Y. Li, and B. Zhang, *J. Membr. Sci.*, **265**, 142 (2005).
19. W. W. So, S. B. Park, and S. J. Moon, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1219 (1998).
20. W. W. So, S. B. Park, K. J. Kim, C. H. Shin, and S. J. Moon, *J. Mater. Sci.*, **36**, 4299 (2001).
21. P. P. Mardilovich, Y. Shing, Y. H. Ma, and M.-H. Rei, *AIChE J.*, **44**, 310 (1998).
22. R. Dittmeyer, V. Hollein, and K. Daub, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **173**, 135 (2001).
23. J. Tong, H. Suda, K. Haraya, and Y. Matsumura, *J. Membr. Sci.*, **260**, 10 (2005).
24. D. Wang, J. Tong, H. Xu, and Y. Matsumura, *Catal. Today.*, **93**, 689 (2004).