

복합전도성 세라믹 분리막의 탄화수소 직접분해에 의한 고순도 수소와 탄소 제조

김지호^{***}, 최덕균^{*}, 김진호^{**†}, 조우석^{**}, 황광택^{**}

*한양대학교, **한국세라믹기술원

Development of Mixed Conducting Ceramic Membrane for High Purity Hydrogen and Carbon Production from Methane Direct Cracking

JIHO KIM^{***}, DUCKKYUN CHOI^{*}, JINHO KIM^{**†}, WOOSEOK CHO^{**}, KWANGTAEK HWANG^{**}

**Dept. Material Science & Engineering, Han-Yang Univ.*

***Icheon branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology*

ABSTRACT

Methane direct cracking can be utilized to produce CO_x and NO_x-free hydrogen for PEM fuel cells, oil refineries, ammonia and methanol production. We present the results of a systematic study of methane direct cracking using a mixed conducting oxide, Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃), membrane. In this paper, dense BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ membrane with disk shape was successfully sintered at 1400 °C with a relative density of more 93% via addition of 1 wt% ZnO. The (BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃) membrane is covered with Pd as catalyst for methane decomposition with an DC magnetron sputtering method. Reaction temperature was 800 °C and high purity methane as reactant was employed to membrane side with 1.5 bar pressure. The H₂ produced by the reaction was transported through mixed conducting oxide membrane to the outer side. In addition, it was observed that the carbon, by-product, after methane direct cracking was deposited on the Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ membrane. The produced carbon has a shape of sphere and nanosheet, and a particle size of 80 to 100 nm.

KEY WORDS : Methane direct cracking(메탄 직접분해), Hydrogen production(수소제조), Mixed conducting oxide membrane(혼합전도성 산화물 분리막), Barium zirconate(바륨지르코네이트), Carbon production(탄소제조)

1. 서 론

수소에너지는 기존의 연료체계에 사용가능하며, 높은 에너지 용량과 화석연료의 사용 후 배출되는 NO_x, SO_x 등과 같은 대기오염 물질이나 CO₂ 방출

[†]Corresponding author : jino.kim@kicet.re.kr

[접수일 : 2011.9.30 수정일 : 2011.10.7 게재확정일 : 2011.10.21]

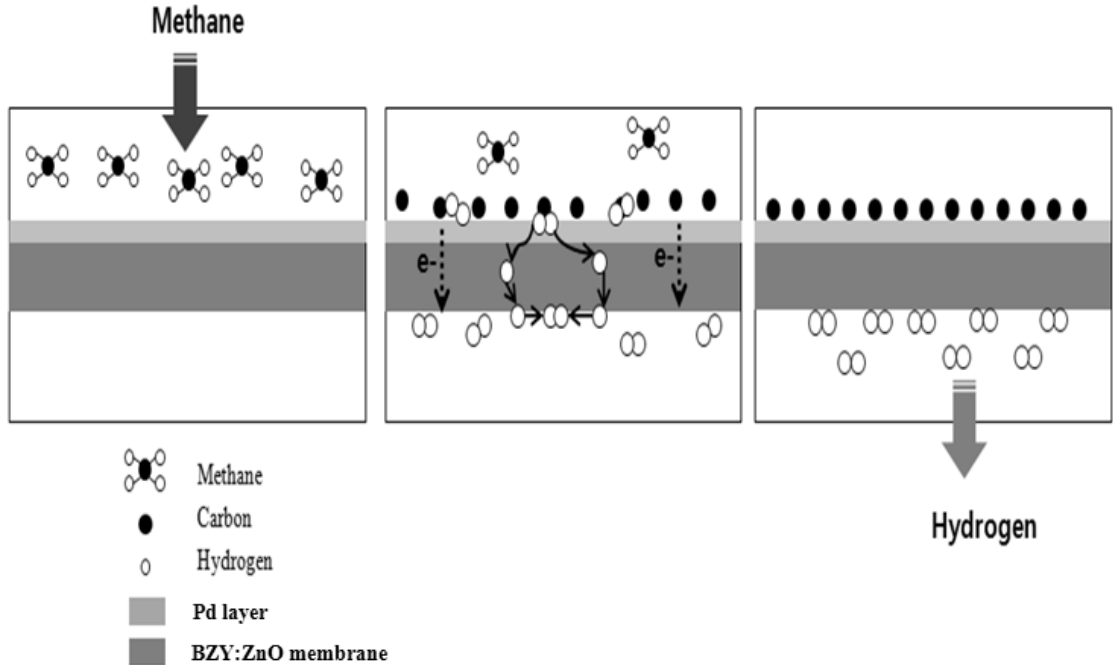


Fig. 1 Process of methane direct cracking using mixed conducting membrane

로 인한 지구온난화의 우려가 없는 환경친화성으로 인해 미래의 주요 에너지 매개체로서 각광받고 있다¹⁾. 따라서 경제적이고 안전한 수소제조 기술 개발이 시급한 실정이다. 현재 주로 진행되고 있는 수소제조 방법에는 천연가스의 수증기 개질법과, 부분 산화법, 물의 전기분해 등이 있다²⁾. 그러나 기존의 제조공정은 수성가스 전환반응(water-gas shift reaction)과 선택적 산화반응(preferential oxidation)과 같은 부가공정이 필요하고, 특히 많은 양의 CO₂를 방출하는 문제점을 갖고 있다. 또한, 물의 전기분해 방법의 경우 높은 순도의 수소를 얻을 수 있으나 소모되는 전기 에너지 용량이 높아서 화석 연료로부터 수소를 제조하는 방법에 비해 경제적으로 불리하다.

반면 메탄 직접분해(methan direct cracking) 공정의 경우 메탄으로부터 직접 수소와 탄소로 분해되기 때문에 높은 에너지 효율과 부산물인 탄소의 다양한 적용이 가능하다는 장점이 있다^{3,4)}.



메탄의 C-H 결합의 분해(cracking)를 위해서는 촉매를 사용하는 경우 분해온도를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 따라서 촉매를 이용한 메탄 직접분해 공정의 경우 최근까지도 많은 연구가 진행되고 있다⁴⁾. 그러나 기존 반응관 방식의 경우 고순도의 수소제조가 불가능하며, 부산물인 탄소의 수득 및 재활용이 어렵다는 단점이 있다.

복합전도성산화물(mixed conducting oxide)은 전자(electron)와 프로톤(proton)의 전도가 가능한 물질로서, 최근 고체산화물연료전지(solid oxide fuel cell), 수소분리막(hydrogen separation membrane), 수소센서(hydrogen sensor) 등에 널리 응용되고 있다^{5,6)}. 특히 수소분리막의 경우 이온전도성 분리막이기 때문에 고순도의 수소를 제조할 수 있다는 장점을 가지게 된다. 페로브스카이트(perovskite)계 BaZrO₃ 산화물의 경우 화학적안정성이 매우 우수하며, B site에 대한 원소치환범위가 넓어서 Y 첨가

를 통한 높은 이온전도도 확보가 가능하다⁶⁾.

본 연구에서는 메탄 직접분해를 통한 고순도의 수소 및 탄소 제조를 위하여 Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃) 치밀질 분리막을 적용하였다. 또한 메탄의 분해효율을 증가시키기 위하여 금속 촉매층 (metallic catalyst layer) 적용을 통한 다층형 분리막을 제조하여 탄화수소 분해효율을 향상시키고자 하였다. 이와 같은 다층형 복합전도성 분리막의 경우 외부의 전원 공급없이 농도 및 압력구배에 의한 반응으로 효율적인 고순도의 수소 및 탄소 제조가 가능하다(Fig. 1 참조).

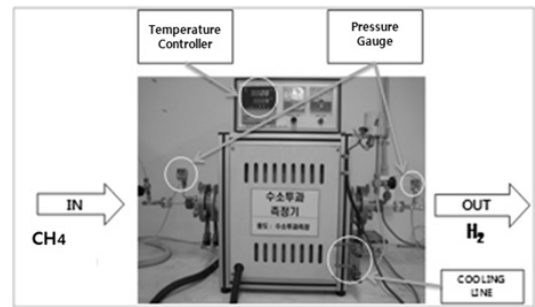
2. 실험 방법

2.1 복합전도성 세라믹 분리막 제조

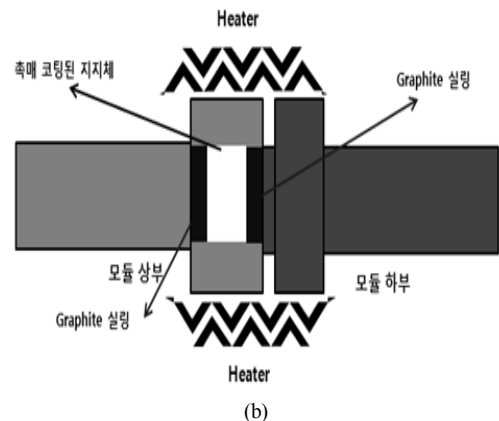
본 연구에서는 BaCO₃, Y₂O₃(High purity chemicals, 99.9%), ZrO₂, ZnO(Aldrich, 99.99%)와 Pd(Alfa Aesar, 99.9%)를 이용하였으며, 고상반응법(solid state reaction)을 이용하여 BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 복합전도성 산화물을 합성하였다. 그러나 일반적으로 BaZrO₃는 1700℃ 이상의 고온에서 소결을 하기 때문에 Ba 휘발을 통한 화학양론비 붕괴로 전도성이 떨어지며, 제조공정이 어렵다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃에 소결 조제(sinter aids)인 ZnO를 첨가함으로써 소결온도 1400℃에서도 90% 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었다. 합성된 BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃와 ZnO 분말을 24 Φmold에 넣어 press법을 이용하여 disk 형상으로 만든 후 1400℃에서 소결하여 치밀질 ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 분리막을 제조 하였다.

2.2 다층형 수소 분리막 제조

제조된 치밀질 ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 분리막에 C-H의 분해를 위한 Palladium(Pd) 촉매층을 증착하였다. 증착공정은 DC Sputter를 이용하였다. 증착 조건은 40W, 아르곤 30sccm, 초기 챔버 진공도 2 × 10⁻⁵torr, 공정 진공도는 10mtorr로 유지 하였다. Pd 촉매 층은 메탄의 전환율을 높이기 위해 수소 분리



(a)



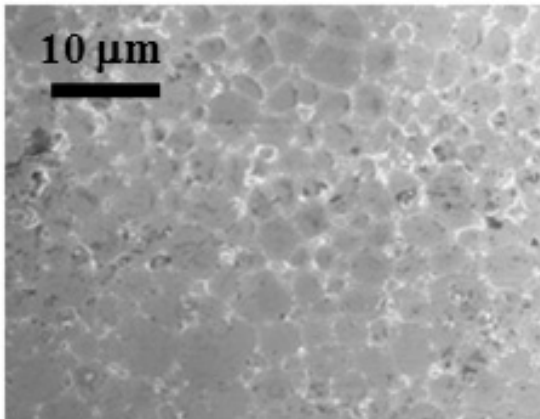
(b)

Fig. 2 (a) Apparatus for methane direct cracking (b) Schematic diagram of disk type membrane module

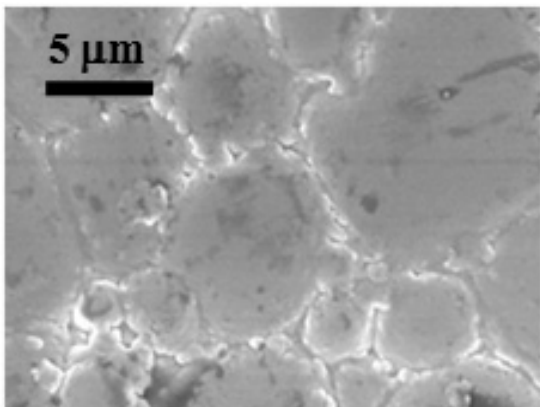
막 전체에 고르게 증착되어야 하며, 투과도를 위해 두께는 얇아야 하기 때문에 코팅시간의 최적화의 예비 실험을 통한 최적시간으로 코팅을 실시하였다.

2.3 메탄 직접분해

Disk형 복합전도성 다층형 분리막(Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃)을 이용하여 메탄 직접 분해 실험을 진행하였다. 메탄 직접분해 장치 모듈에 다층형 복합전도성 세라믹 분리막을 장입하고, 수소 분리막 상단의 촉매층(모듈 상부)과 반대편(모듈 하부)에 그라파이트 캡으로 실링 하여 모듈의 상, 하부를 연결하였다(Fig. 2). 상부에 순도 99.999% 메탄가스 1.5bar를 주입하고 히터를 이용하여 모듈의 온도를 800℃로 설정 하였다. 분위기 온도에서 촉매로부터 C-H 결합이 제거된 후 생성된 수소는 복합전도



(a)



(b)

Fig. 3 SEM images of sintered ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ membrane (a) x1,000 (b) x2,500

성 세라믹 분리막을 투과해 모듈 하부로 이동하고, 촉매층 위에 부산물인 탄소가 쌓이게 된다.

모듈하부의 생성된 수소는 Gas Chromatograph(GC, DS6200)를 이용하여 순도분석을 실시하였다. 촉매층 위의 부산물인 탄소는 XRD(X-ray diffraction, Rigaku)를 이용하여 상 분석을 하였으며, SEM(scanning electron microscope)과 TEM(transmission electron microscope)을 이용하여 morphology를 관찰 하였다.

3. 결과 및 토의

고순도의 수소 제조를 위해서는 치밀질의 복합

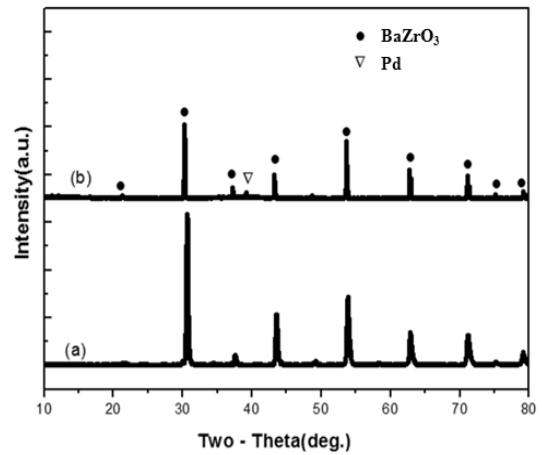


Fig. 4 XRD patterns for (a) ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ and (b) DC sputtered Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ membranes

전도성 분리막이 필요하며, 따라서 소결밀도가 93% 이상 되어야 한다. 그러나, BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃는 약 1700°C 20시간 이상 유지해야 90%의 밀도를 얻을 수 있다. 그러나 1700°C에서 소결하게 되면 고온에서의 Ba의 휘발에 의해 화학적 양론비에 맞지 않게 된다. Tao 등에 의하면 소결 조제인 ZnO를 첨가하면 약 1100°C에서 Ba와 Zn가 반응하면서 소결온도를 1400°C로 낮출 수 있으며 93%의 소결 밀도를 얻을 수 있다^{7,8)}. 또한, Zn과 Zr의 이온반경이 0.74 Å과 0.72 Å로 비슷하기 때문에 Zn²⁺의 경우 2가 이온으로 Zr⁴⁺ 자리에 치환되면 산소공공이 발생되므로 이온전도도 증가효과를 기대할 수 있다. Fig. 3은 1400°C에서 소결된 ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ disk 형태 치밀질 분리막의 표면 SEM 이미지이다. 아르키메데스 법을 이용한 소결밀도측정 결과 93% 이상의 소결 밀도를 얻었으며, SEM 이미지에서도 치밀질 분리막을 확인할 수 있다. 특히 1400°C의 소결온도에서도 입계(grain) 성장이 진행되어, 8~12μm의 조대한 입계가 형성되어 있는 것을 확인하였다. 소결이 진행된 disk 형태 분리막에 대하여 He 가스를 통한 치밀도 측정 결과 가스 투과가 검출되지 않았으므로 치밀질 수소분리막으로 사용이 가능하다는 것을 확인하였다.

Fig. 4는 (a) ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 분리막과 (b)

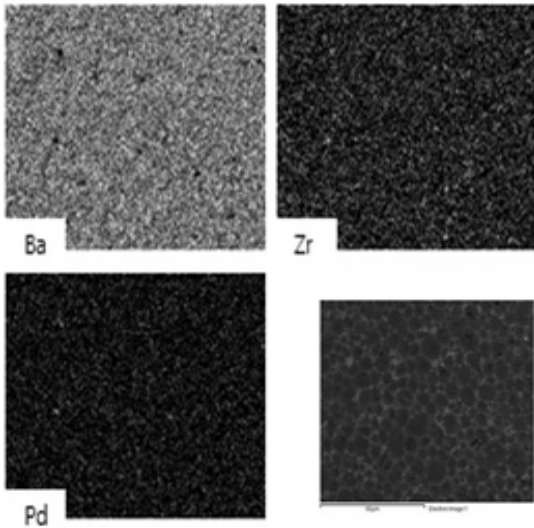


Fig. 5 Elemental mapping of Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ membrane

DC sputter를 이용하여 ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 분리막위에 Pd을 증착한 다층형 분리막의 XRD 측정 결과이다. Fig. 4에서 BaZrO₃ 상(JCPDS 01-089-2486)이 확인되었으며, Fig. 4(b)에서는 DC sputter로 증착된 Pd 존재(JCPDS 99-000-2792)가 관찰되었다. Fig. 4(a)의 BaZrO₃ peak가 상대적으로 낮은 강도를 보이는 이유는 표면에 Pd 층이 균일하게 분포

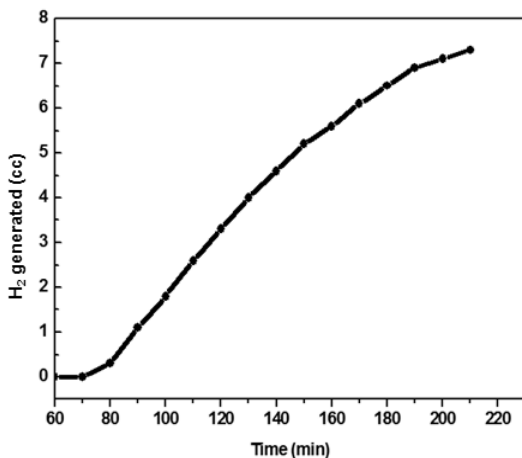


Fig. 6 Hydrogen production from methane direct cracking using Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ membrane

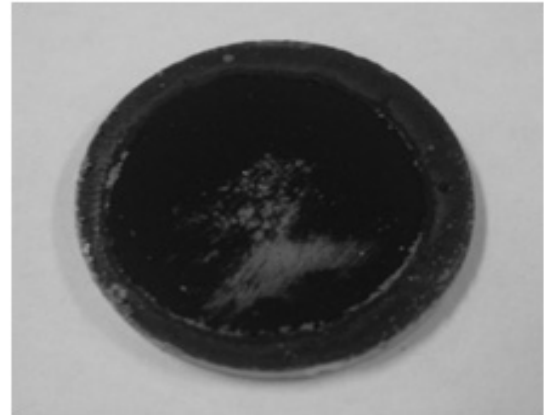


Fig. 7 Photograph of surface of Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ membrane after methane direct cracking process

되었음을 시사한다. 또한 Pd 촉매층은 수십-수백 nm 두께로 얇게 코팅되어 BaZrO₃ 상에 비하여 상대적으로 intensity가 작게 관찰되었다.

Fig. 5는 DC sutter을 이용하여 Pd 촉매 코팅된 복합전도성 세라믹분리막의 EDS 맵핑(mapping) 분석을 통한 원소분석 결과를 보여주고 있다. EDS 맵핑 결과로부터 ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 복합전도성 세라믹 분리막의 표면 전체에 Pd 촉매가 균일하게 분포되었으며, 또한 Pd 촉매층은 치밀하게 증착된 형태는 아님을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 치밀질 분리막을 이용한 메탄 직접분해 공정을 통하여 발생된 수소가스 측정 결과이다. 1.5bra 메탄 주입압력에 800°C 온도에서 측정이 진행되었다. 80분 후, 즉 800°C 부근에 도달하면서 메탄 직접분해에 의하여 수소 발생이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 발생된 수소가스는 장치에 연결된 gas chromatography 분석을 통하여 99.99% 이상의 고순도 수소임을 확인하였다. 그리고 800°C가 유지되는 동안 수소의 발생은 계속 증가한다. Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 치밀질 분리막을 이용한 메탄 직접분해 과정을 통하여 Pd 촉매층위에 탄소가 쌓이고, 발생된 수소는 분리막을 통과하는데, 초기에는 분해속도가 일정하게 유지되는 것을 Fig. 6의 graph를 통해서 확인할 수 있다. 그러나 180분 이후의 경우 수소발생량이 줄

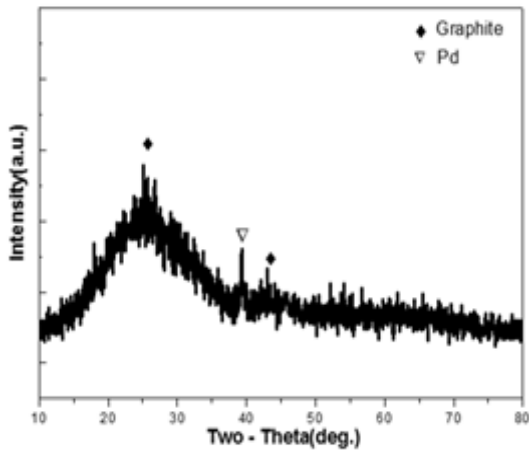
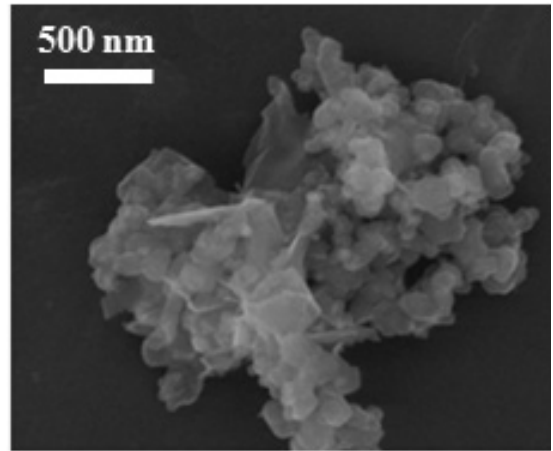


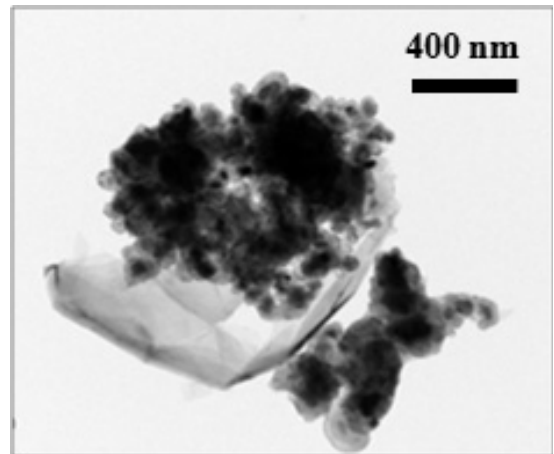
Fig. 8 XRD pattern of by-products from methane direct cracking using Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ membrane

어떻게 되는 경향을 보이는데, 이러한 이유는 메탄 분해과정을 통하여 지속적으로 Pd 촉매위에 다량의 탄소가 쌓이기 때문으로 판단된다. 그러나 촉매 층 위에 생성된 탄소의 경우 메탄 분해의 촉매 효과를 동시에 갖기 때문에 Pd 대비 낮은 속도이지만 수소는 계속 생성되는 것을, 즉 메탄 직접분해 과정이 지속적으로 진행되고 있음을 알 수 있다⁹⁾.

Fig. 7은 메탄 직접분해 공정 후 Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 치밀질 분리막을 보여주고 있으며, 표면 검은색의 생성물이 관찰되고 있다. Fig. 8은 Pd/ZnO-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ 치밀질 분리막을 이용한 메탄 직접분해 후 반응 생성물인 탄소의 XRD 측정 결과이다. 25도 영역에서 관찰되는 피크는 Graphite(JCPDS 01-073-5918)으로 확인되었다. 반면에 38도 영역에서 관찰되는 피크는 Pd 으로 확인되었으며, 이는 분리막 표면에 코팅되어 있던 Pd 촉매층에서 탄소 부산물과 함께 분리된 것으로 판단된다. D. Sukhdeo에 의하면 금속 촉매의 경우 800°C에 메탄 직접분해 반응에서 촉매 층 표면으로 반응 생성물이 용해(solubility)되고 온도가 떨어지면서 반응 생성물이 촉매 사이에서 표면으로 이동 하게 되며, 생성물의 이동하면서 약간의 금속 촉매가 촉매 층에서 이탈되게 된다¹⁰⁾. 그러므로 800°C에서 반응 생성물인 그래파이트가 Pd 촉매에



(a)



(b)

Fig. 9 (a) FESEM and (b) TEM images for carbon, by-product, from methane direct cracking

용해되고 온도가 낮아지면서 그래파이트가 표면으로 이동하면서 동시에 약간의 Pd이 촉매 층에서 이탈되기 때문에 Pd 피크가 관찰된다.

Fig. 9은 메탄 직접분해를 통해 생성된 탄소의 (a) FE-SEM과 (b) TEM 분석 결과이다. Fig. 9(a)의 FE-SEM 결과 탄소 생성물은 80-100nm 크기의 1차 입자(primary particles)가 응집되어 있는 형태를 보이며, 구형의 탄소와 약간의 휘스커 형태의 탄소 생성물이 혼재되어 있는 것이 관찰되었다. TEM의

결과(Fig. 9(b))에서 탄소 생성물은 FESEM 결과에 동일하게 구형 탄소가 응집되어 있는 형상을 보이며, 특히 매우 얇아서 투명하게 보이는 나노시트(nanosheet) 형상의 탄소가 관찰되었다. 생성 탄소의 BET 측정 결과 비표면적이 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었다.

4. 결 론

Y-doped BaZrO_3 복합전도성 산화물을 이용한 치밀질 분리막을 제조하여 메탄 직접분해 공정 연구를 진행하였다. $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ 소결성 향상을 위하여 ZnO를 첨가하여 1400°C 의 낮은 소결온도에서도 93% 이상의 높은 소결밀도를 갖는 disk 형태의 치밀질 분리막을 제조할 수 있었다. 또한 Zn과 Zr의 이온반경이 비슷하기 때문에 Zn^{2+} 의 경우 2가 이온으로 Zr^{4+} 자리에 치환되면 산소공공이 발생되므로 이온전도도 증가한다. 메탄 직접분해 촉매효과를 위하여 $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ 분리막 표면에 DC sputter를 이용하여 Pd를 증착하였다. Pd/ZnO- $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ 분리막에서 메탄은 C-H 연결을 끊어지면서 탄소가 촉매층 위에 쌓이고, 복합전도성 세라믹 분리막을 통하여 수소만이 투과되어 고순도의 수소제조가 가능하였다. 제조된 수소의 경우 GC를 이용한 수소 순도 측정 결과 고순도 수소로 측정되었다. 분리막 표면에 생성된 탄소의 XRD 측정결과 그래파이트 피크와 일치하며, 80 nm 크기의 구형의 1차 입자가 응집되어 있는 것이 관찰되었으며, 휘스커 및 나노시트 형상의 탄소도 확인되었다. 향후 반응분리 동시 공정을 이용하여 복합전도성 세라믹 분리막에 다양한 촉매를 코팅한 실험을 진행하면서, 수소제조 효율 및 생성된 탄소에 미치는 효과에 대하여 고찰할 예정이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 에너지지원기술개발사업의 일환(2008-C-CD11-P-10-0-0000)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) R.S. Cherry, "A hydrogen utopia?", International J. Hydrogen Energy Vol. 29, 2004, pp. 125-129.
- 2) 손재익, 박대원, "수소에너지 제조기술" 아진, 2007.
- 3) Muradov N. Z., "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 26, 2001, pp. 1165-1175.
- 4) H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, "Hydrogen production by methane decomposition: A review", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 35, 2010, pp. 1160-1190.
- 5) 박영수, 최진섭, 변명섭, 김진호, 황광택, "Aerosol Deposition Method)에 의한 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})\text{O}_{3-6}$ - Ni 수소분리막 제조" 한국수소 및 신에너지 학회 Vol. 21, No. 4, 2010, pp. 271-277.
- 6) H. G. Bohn and T. Schober, "Electrical Conductivity of the High Temperature Proton Conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$," J. Am. Ceram. Soc. Vol. 83, 2002, pp. 768-772.
- 7) Shanwen Tao and T.S. Irvine, "Methane Oxidation at Redox Stable Fuel Cell Electrode $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-6}$ ", Advance Materials Vol. 18, 2005, pp. 1581-1584.
- 8) Shanwen Tao and T.S. Irvine, "Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO_3 sintered at 1325°C " Int. J. Solid State Chemistry Vol. 180, 2007, pp. 3493-3503.
- 9) 이강규, 남우석, 한귀영, 윤기준, 이병권, "유동층 반응기에서 탄소계 촉매를 이용한 메탄 열분해를 통한 수소제조" Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 8, No. 2, 2002, pp. 3881-3884.
- 10) D. Sukdeo, "Large-Area Chemical Vapor Deposition of Graphene over Thin Films of Cobalt Materials" The 2009 NNIN REU Research Accomplishments. 2001, 99, pp. 100-101.