

# 수소분리용 치밀질 세라믹 멤브레인의 여과특성

황광택\*, 정 훈

## Filtering Characterization of Dense Ceramic Membrane for Hydrogen Separation

Kwangtaek Hwang, Hun Cheong

**Abstract** 수소 여과용 치밀질 membrane의 제조는 기존의 SC(SrCeO<sub>3</sub>)보다 높은 여과특성을 가지는 BC(BaCeO<sub>3</sub>)구조의 재료를 이용하여 시편을 제조하였고, 시편의 물성은 기공률, 수분에 대한 내구성 그리고 여과 특성을 측정하였다. 우선 열적 안정성 및 수분에 대한 내구성 향상은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1mol첨가 하였을 때 1% 이내의 기공율을 가지고 있었으며 수분에 대한 안정성을 위해 boiling test에서도 균열이 발생되지 않고 안정적인 것을 확인할 수 있었다. 또한 여과 특성을 향상시키기 위해 Ce과 치환이 가능하고 전도성을 향상시킬 수 있는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 치환하여 물성을 측정한 결과 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 0.05, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1mol%가 최적이었으며, 이들 중 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.05mol 첨가 되었을 때 가장 높은 이온 전도도 값을 얻었으며, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 첨가된 경우가 다음으로 높게 나타났다. 전자 전도성을 높이기 위하여 Pt를 sol로 만들어 나노 입자로 분산 시키는 방법으로 실험을 실시 500°C 이상의 온도에서는 복합전도에 의해 전도도가 향상되어지는 것을 확인할 수 있다. 또한 이들 시편의 여과 특성을 측정된 전도도 측정의 결과와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

**Key words** Hydrogen(수소), Ceramics(세라믹), Membrane(분리막), Separation(분리)

\* 요업기술원 공정기술팀

■ E-mail : kthwang@kicet.re.kr ■ Tel : (02)3282-2464 ■ Fax : (02)3282-2475

### 1. 서론

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 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. 따라서 고온

에서 사용이 가능한 치밀질의 세라믹 멤브레인에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>1-5)</sup>

수소 분리의 효율성을 높이기 위해 일반적으로 두 가지 방법을 사용하게 되는 데 이들을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)는 다공체 분리막을 이용하는 것이다. 이때 기공의 크기가 수나노 크기의 기공을 가진 여과막을 사용하게 되는 데 기공에 의한 분리도 가능하지만 이들의 양 표면에 이온화 활성 촉매를 코팅하여 여과하고자하는 물질의 이온화도를 높여 이온과 전자로 분리한 후 전기적 특성을 이용하여 여과를 실시하는 방법이다. 이 방법으로 분리를 하려면 제조된 여과막이 완전하게 결함이 없는 구조를 가져야 한다. 만일 결함이 존재하게 되면 분리된 수소의 순도는 급격하게 감소하게 되고 양쪽에 다른 촉매층을 형성시켜야 하기 때문에 공정이 복잡하다<sup>6)</sup>.

Fig. 1의 (b)의 경우는 치밀질을 이용하기 때문에 약간의 부분적인 결합이 존재하더라도 여과 효율은 저하되지 않는다. 이때 분리된 혼합된 기스와 함께 수소 기스가 분리막에 접촉하게 되고 접촉된 수소 기스는 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 다공체 분리막에 비해 여과효율(순도)이 높은 반면 여과능력(여과량)은 줄어드는 단점이 있다.

본 연구에서는 치밀질 수소 멤브레인의 기본 조성으로 BC를 선택하였으며 내구성 향상과 전기 전도성을 향상시키기 위하여 첨가제의 종류와 양을 변경시킴으로써 수소여과 능력을 향상시키고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 멤브레인 제조

기본 조성인 BC(BaCeO<sub>3</sub>)의 출발원료는 BaCO<sub>3</sub> (Kanto Chem., Japan), CeO<sub>2</sub>(Kanto Chem., Japan)을 사용하였다. 또한 첨가제로는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(대정화금), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Kanto Chem., Japan) 그리고 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Showa, Japan)를 이용하였다. 이들 원료를 용매로서 알코올을 이용하여 분말로 혼합하고 결정상이 형성되어지는 온도에서 1차 하소한 후 분쇄하고, 분쇄된 분말을 #325 체를 이용하여 체가름한 후 다시 2차 소결을 실시하였다. 또한 전자 전도성을 높이기 위하여 전자 전도성이 뛰어난 금속 입자들을 분산시키기 위하여 Pt졸을 제조한 후 입도가 제어된 분말들과 혼합하여 성형을 실시하였고, 각 시편은 1600℃에서 10시간 동안 최종 소결을 실시하였다. 성형된 시편들은 전도도 측정과 여과 특성 측정을 위해 #2,000까지 정밀하게 표면을 가공하여 물성 측정시편을 준비하였다.

### 2.2 멤브레인 분석

제조한 멤브레인의 결정상의 분석은 XRD(RIKAKU, RINT 2000)를 사용하였으며, 내구성 평가는 고온 수분을 발생시켜 노출 시켜야 하지만 간단한 방법으로 boiling test로 대체하였다. 이는 100ml의 끓는 물에 5시간 이상 실시 한 후 육안검사 및 현미경 관찰을 통해 실시하였다.

전기전도도는 전극이 코팅된 시편을 이용하여 임피던스분석기(Hewlett packard 4192A)를 사용하여 실온에서 900℃까지 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.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 BCY 멤브레인

SC의 경우는 내구성은 우수하나 전기적 물성이 낮으므로 구

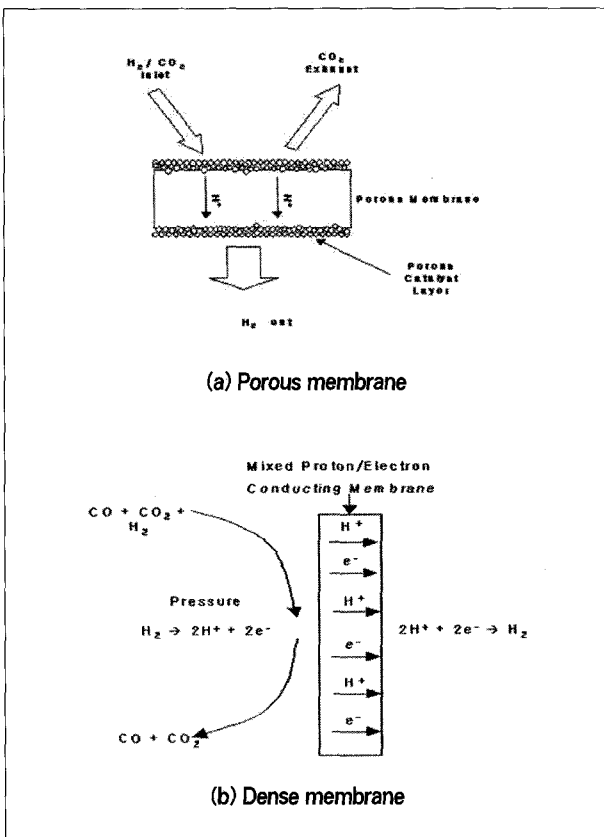


Fig. 1 Separation in porous and dense membrane

조적 내구성은 약하지만 전기적 특성이 우수한 BC계에 소결조제 및 첨가제의 종류를 달리하여 시편을 제조하고 특성을 분석하였다<sup>7)</sup>. 첨가된  $Y_2O_3$ 가 완전하게 BC에 고용되는 열처리 온도를 확인하기 위하여 1000, 1100, 1200°C에서 열처리하여 결정상을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1000°C에서는 열처리된 시편의 경우 약간의  $Y_2O_3$  결정상이 존재하는 것을 관찰할 수 있지만 1100°C부터는 완전히 고용된 결정상만이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

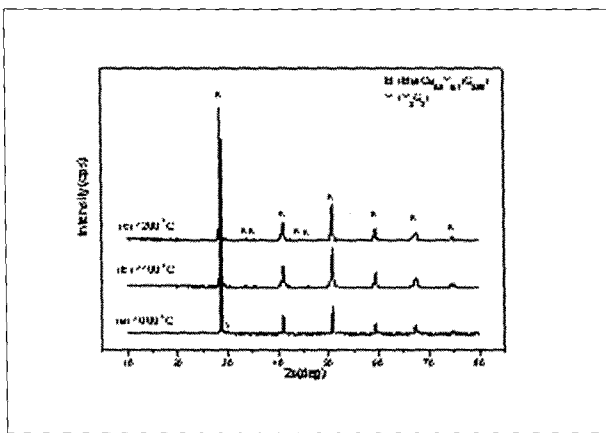


Fig. 2 XRD patterns of BCY samples with various heat-treated temperatures

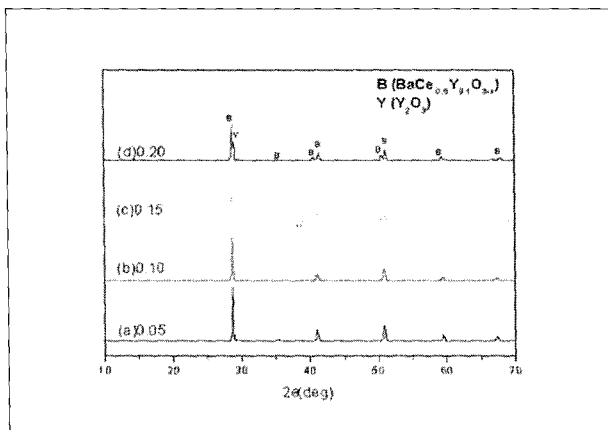


Fig. 3 XRD patterns of  $BaCe_{1-y}Y_yO_3$  samples

Table 1 Result of boiling test in  $BaCe_{1-y}Y_yO_3$  samples

	Concentration of $Y_2O_3$ (mol)			
	0.05	0.10	0.15	0.20
1400°C	Δ	Δ	Δ	Δ
1500°C	Δ	Δ	Δ	Δ
1600°C	Δ	O	O	Δ

(Δ : good, O : very good)

BC에 전도성 향상 및 소결성을 향상시키기 위해 첨가되는  $Y_2O_3$ 의 양을 0.05, 0.1, 0.15, 0.2mol로 변화시키면서 1600°C에서 열처리한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가량이 0.05, 0.1mol이 첨가된 경우에는  $Y_2O_3$ 의 결정상이 나타나지 않지만 0.15mol이 되면서  $Y_2O_3$  결정상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 BC에 첨가되어지는  $Y_2O_3$ 의 고용한계는 0.15mol 이하인 것으로 확인되었다.

또한 이들 각 시편들의 수분에 대한 안정성을 확인하기 위해 온도별로 열처리한 시편을 boiling test를 실시한 결과를 Table 1에 나타내었다. Test 결과 소결온도가 1400°C와 1500°C에서는 첨가량에 관계없이 모든 조성에서 5시간 이내에 내구성이 약화되어 균열이 발생되어지는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 1600°C에서 소결한 시편은 0.1mol과 0.15mol에서 5시간 이상 균열이 없고 안정적인 내구성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

하지만 0.15mol의 경우 고용한계를 벗어나 소결후  $Y_2O_3$ 의 결정상이 나타나므로 내구성이 우수하고 단일 결정상으로 나타나는 조성인  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$ 를 선정하였다. 하지만 전기 전도도가 다공성의 재료보다 낮은 값을 나타내었으므로 내구성은 유지하면서 전기전도도를 더욱 향상시킬 수 있는 첨가제를 선정하여 실험을 실시하였다.

### 3.2 전도성 물질의 첨가

우선 고려된 것은  $Ce^{3+}$ 와 치환이 가능한 물질로 소결성이 가장 안정적이었고 전기적 물성도 향상을 가져다 준  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x}$ 를 기본조성으로 하였다. 치환한 재료는  $Ga_2O_3$ ,  $La_2O_3$ 였으며, 각각 0.05, 0.10, 0.15, 0.20mol을 첨가하여 1600°C에서 소결한 후 XRD와 boiling test로써 수분에 대한 내구성 실험을 실시하였다.

$Ga_2O_3$ 의 첨가량에 따른 결정상 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 첨가량이 0.05mol 이상에서는 미반응상인  $Ga_2O_3$  결정상이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 이차상이 형성되지 않는 범위는 0.10mol 이하라는 것을 확인할 수 있다. 이때 시편의 밀도는  $6.33g/cm^3$ 이었으며 이 값은 이론 밀도의 99%였다. 그리고 이들 시편의 수분에 대한 내구성 측정 결과 균열이나 결함이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이 시편의 전도도를 측정된 결과 역시 0.05mol에서 가장 높은 값을 얻을 수 있었다.

다른 첨가제로서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 결정상을 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 첨가제의 경우는 첨가량이 0.20mol까지 증가되어도 미반응 결정상은 관찰되지 않았다. 물성 측정 결과 역시 0.05mol와 0.10mol에서 이론 밀도의 98% 이상의 높은 밀도 값을 얻었지만  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가

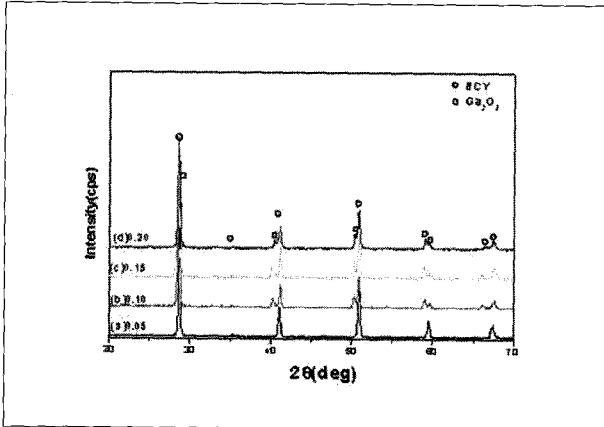


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Ga}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  samples

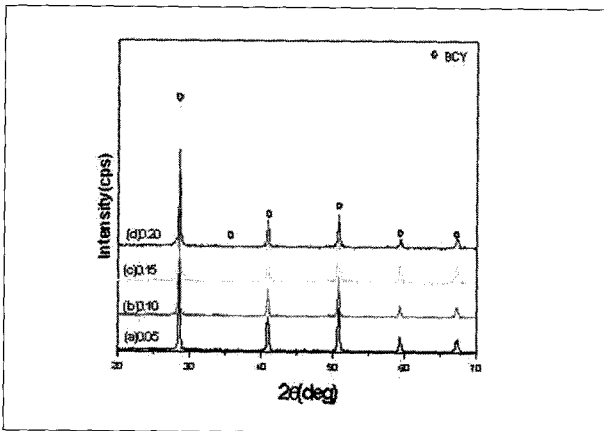


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{La}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  samples

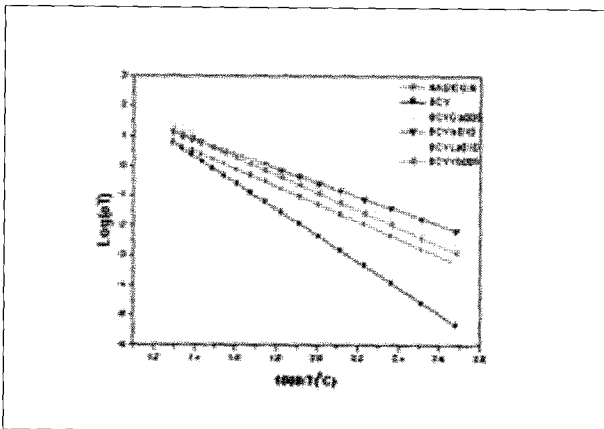


Fig. 6. Electrical conductivity of various membranes

되면 기공율이 증가되어지는 것을 관찰할 수 있었다. Boiling test 결과는 0.05mol과 0.10mol에서 내구성이 우수하였지만 첨가량이 증가되면서 내구성이 도리어 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 내구성이 우수한 두 시편의 전도도를 측정된 결과 상온과 고온 모두에서 0.10mol 치환된 시료에서 더 높은 전도도 값을 나타내었다.

열적 안정성과 수분 안정성을 가지는 시편들의 전기 전도도 값을 정리하여 보면 Fig. 6과 같다. 가장 전도도 값이 높게 나타난 시편은  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 가 0.05mol 첨가 되었을 때 가장 높은 이온 전도도를 얻었으며,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 이 첨가된 경우가 다음으로 높게 나타났다. 이들의 전자 전도성을 높이기 위하여 Pt를 sol로 만들어 나노 입자로 분산 시켰다. 이들의 복합 전도도 값을 측정된 결과를 Fig. 7에 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.<sup>8-9)</sup>

### 3.3 수소 여과

복합전도성을 가지는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 조성을 이용하여 수소 분리 실험을 실시하였으며, 조건은 900°C에서 Ar 96%와 수소 4% 혼합 가스를 사용하여 한 시편 당 10시간을 실시하였다.

유량을 측정된 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.(Fig. 8)

분리막의 두께에 따른 여과 효율 및 여과 능력을 확인하기 위해 여과막의 두께를 1000, 100, 50 $\mu\text{m}$ 로 가공하여 측정된 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 측정 결과 1000 $\mu\text{m}$ 에서는 거의 투과가 일어나지 않고 100 $\mu\text{m}$ 에서 비로서 여과가 이루어지는 것을 확인할 수 있고 50 $\mu\text{m}$ 에서 가장 우수한 여과 특성을 나타내었다. 하지만 50 $\mu\text{m}$  이하로 가공하게 되면 여과 압력 및 sealing 상에서 가해지는 압력에 의해 쉽게 파손되는 문제점이 있어 지지체를 사용하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

## 4. 결론

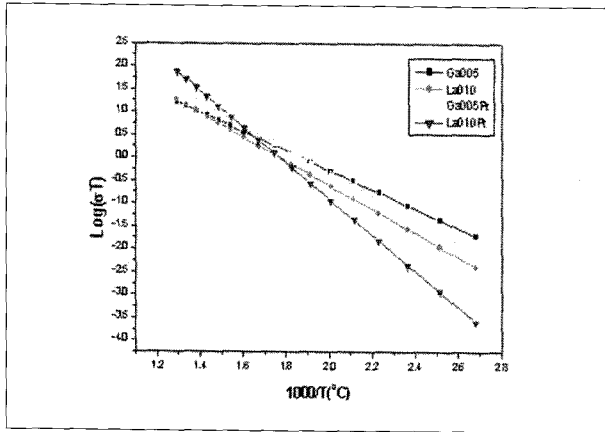


Fig. 7 Change of electrical conductivity by dispersion of nano Pt sol

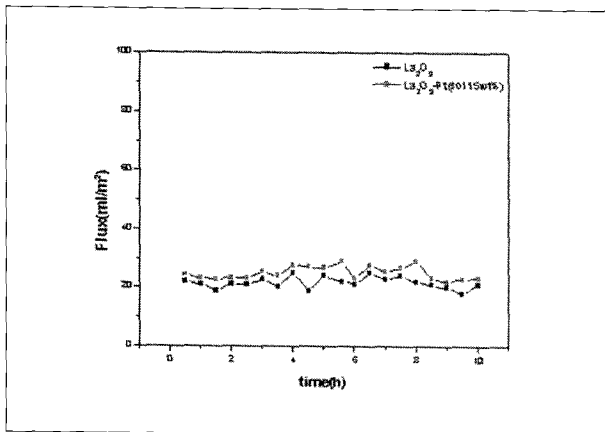


Fig. 8 Flux of hydrogen membrane

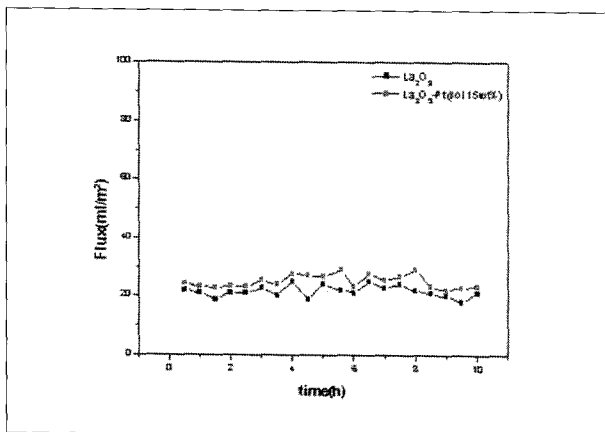


Fig. 9 Change of flux by membrane thickness

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  $Y_2O_3$ 가 0.1mol 치환되었을 때 가장 좋은 전기적 물성을 나타내었다.

2) 전기 전도성을 향상시키기 위해 첨가된 원소들은 소결과 정에서 이차상을 형성하지 않고 완전 고용을 이루는 한계 내에서 가장 좋은 값을 얻을 수 있었으며,  $La_2O_3$ 의 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 약 3% 정도 향상되었다.

4) 여과 실험을 실시한 결과 수소의 순도는 99.8%이고 여과 속도는 시간당 약 40ml였다. 두께에 따른 여과 속도는 1mm 이상에서는 거의 여과가 이루어지지 않았지만 50 $\mu$ m에서 좋은 결과를 얻었으며 얇게 되면 여과속도가 향상 될 수 있다.

## 후기

본 연구는 산업자원부 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## References

- [1] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting materials for technological applications, Solid State Ionics 1997;97:1-15
- [2] 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 1999;19:791-796
- [3] K. Künstler, H-J. Lang, A. Maiwald, G. Tomandl, Synthesis, structure and electrochemical properties of In-doped  $BaCeO_3$ , Solid State Ionics 1998;107:221-229

- (4) R.Glöckner, M.S. Islam, T. Norby, Protons and other defects in BaCeO<sub>3</sub> : a computational study, Solid State Ionics 1999:122:145-156
- (5) K. Takeuchi, C.-K. Loong, J.W. Richardson Jr., J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, The crystal structure and transitions in Y-doped BaCeO<sub>3</sub> : their dependence on Y concentration and hydro doping, Solid State Ionics 2000:138:63-77
- (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 2003:217:43-49
- (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 BaCeO<sub>3</sub> : their dependence on Y concentration and hydrogen doping, Solid State Ionics 2000:138:63-77
- (8) Gong Zhang, Stephen E. Dorris, Uthamalingam Balachandran, Meilin Liu, interfacial resistance of Ni-BCY mixed-conducting membranes for hydrogen separation, Solid State Ionics 2003:159: 121-134
- (9) 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 2000:167:34-50

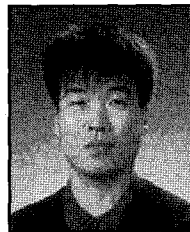
황 광택



1992년 한양대학교 무기재료공학과 공학사  
 1994년 한양대학교 무기재료공학과 공학석사  
 1997년 한양대학교 무기재료공학과 공학박사

현재 요업기술원 공정기술팀 선임연구원  
 (E-mail : kthwang@kicet.re.kr)

정 훈



1994년 경상대학교 무기재료공학과 공학사  
 1996년 경상대학교 무기재료공학과 공학석사  
 2002년 한양대학교 세라믹공학과 공학박사

현재 요업기술원 공정기술팀 Post-Doc.  
 (E-mail : hcheong68@hanmail.net)