

수소 분리를 위한 V/YSZ cermet 분리막의 제조 및 안정성

전 성 일 · 박 정 훈[†] · 이 상 진 · 최 수 현

한국에너지기술연구원 온실가스연구단

(2010년 1월 13일 접수, 2010년 3월 1일 수정, 2010년 3월 18일 채택)

Fabrication and Stability of V/YSZ Cermet Membrane for Hydrogen Separation

Sung Il Jeon, Jung Hoon Park[†], Sang Jin Lee, and Soo Hyun Choi

Green House Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received January 13, 2010, Revised March 1, 2010, Accepted March 18, 2010)

요 약: Cermet 분리막 제조를 위한 혼합 분말은 60 vol.% vanadium과 Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (YSZ)를 기계적으로 혼합하여 준비하였다. 혼합 분말을 원판으로 압축한 후 진공 분위기에서 1600°C로 2시간동안 소결하였다. 소결 분리막은 치밀하였고, 브레이징 필러를 이용하여 스테인레스 링에 장착되었다. V/YSZ 분리막의 수소 투과량은 100% 수소를 흘려 200~350°C 범위에서 측정되었다. 350°C, 0.5 bar압력에서 분리막의 양 표면에 균열이 형성되었다. 투과실험 동안에 V/YSZ 분리막의 vanadium은 수소와 반응하여 V₂H를 생성하였으며, 이로 인해 분리막이 균열되는 것을 알 수 있었다.

Abstract: The powder mixture for fabricating the cermet membranes was prepared by mechanically mixing 60 vol.% vanadium with Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (YSZ). The powder mixture was pressed into disks, which were then sintered in vacuum at 1600°C for 2 h. As-sintered membrane was dense and mounted to a stainless steel ring with brazing filler. Hydrogen fluxes of V/YSZ membrane have been measured in the range of 200~350°C with 100% H₂. The crack was formed in the both sides of membrane at 350°C and pressure of 0.5 bar. During permeation experiment, vanadium of V/YSZ membrane reacted with hydrogen to form V₂H which was the origin of crack formation.

Keywords: vanadium, cermet membrane, hydrogen separation

1. 서 론

전 세계 에너지 소비가 2050년에는 현재의 2배에 달할 것으로 예측되면서 환경 친화적이고 경제적인 에너지 즉, 수소 에너지에 대한 기술개발이 증가하고 있다. 수소 에너지 기술은 선진국에서 상업화되기 시작해 2020년 중반부터는 '수소경제' 시대가 본격화될 것으로 전망되고 있다. 현재 수소분리를 위한 방법은 압력스윙흡착법(PSA), 심냉분별 증류법 및 막분리법으로 분류할 수 있다. PSA와 심냉분별 증류법은 상업화되어 있지만 수소경제 사회 구축에 필요한 대용량의 수소 분리정제는 설비 특성상 많은 투자비와 에너지를 요구하고 있다[1]. 이에

반해 막분리법은 저 에너지소비, 낮은 투자비 및 운전의 용이성 등으로 미래 가장 유망한 기술로 인정되고 있다. 분리막을 이용하여 수소를 분리하는 방법으로는 저온에서 분리할 수 있는 고분자분리막, 고온에서 분리할 수 있는 금속 분리막, 세라믹 분리막 등이 있다[2-4]. 이와 같은 분리막공정 중에서도 금속 분리막, 세라믹 분리막과 같은 고온 영역대에서 분리하는 기술이 많은 관심 속에 연구가 진행되고 있다[5,6].

현재 금속 분리막으로 가장 많이 사용되는 물질은 수소에 대해 100%의 선택성을 가지는 팔라듐이다. 팔라듐은 다양한 형상과 크기로 용이하게 제조가 가능하며 일산화탄소, 수증기 및 탄화수소 등에 대해 화학적 안정성이 우수하다[7]. 하지만 귀금속류에 속해 가격이 고가이고 배기가스 중의 황과 염소를 화학적으로 흡착하여 반응

[†]주저자(pjhoon@kier.re.kr)

하게 된다[8,9]. 또한 수소취성 현상이나 고온에서 상변화가 발생하기도 하여 연소전 CO₂ 포집의 생성가스로부터 수소를 분리하기에는 적합하지 않다. 따라서 박막형 팔라듐 분리막에 지지체를 사용하거나 팔라듐보다 투과도가 더 높은 V, Nb, Ta과 같은 5족금속을 사용하여 분리막을 만드는 연구가 진행되고 있다[10].

본 연구에서는 팔라듐과 같이 고가는 아니면서 투과도는 더 높은 바나듐(V)을 이용하여 non-Galvanic이 적용되는 금속/세라믹 복합막(Cermet)을 제조하였다. V은 산화되기가 쉽고 질소나 수소와도 반응성이 좋기 때문에 수소 반응성 및 안정성 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 분리막 제조

본 실험에 사용한 V/YSZ막은 vanadium metal powder (-325 mesh, 99.5% Alfa Aesar)와 세라믹 지지체 역할을 하는 Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (i.e. YSZ, Tosoh-zirconia, TZ-8Y)을 6 : 4로 섞어 60 vol.%의 분리막을 만들었다. 성형이 잘되고 치밀한 분리막을 제조하기 위해 PVB (polyvinyl butyral, Sigma) 유기 바인더와 Y₂O₃ (Yttrium oxide, 99.99% Aldrich) 소결 조제를 첨가 하였다. 혼합된 파우더는 아세톤 100 ml를 넣어 약 1시간 습식 볼밀한 후 오븐에서 건조하였다. 건조된 파우더는 직경이 20 mm 스테인레스 스틸 몰드에 넣어 8, 21 ton으로 3분 동안 압축기(model 25601 series, Specac Limited, U.K.)로 일축성형 하였다. 성형체는 헬륨 분위기에서 10시간 동안 예비 소결한 후 고진공로에 넣어 1600°C에서 2시간 동안 소결 하였다. 소결된 막은 연마기(Beta series, Buehler LTD., U.S.A)에 실리콘 카본 입자를 이용해 양 표면을 연마하였다. 치밀한 막인지 알아보기 위해 헬륨 검출기(He mass spectrometer leak detection, Varian)를 사용하여 가스 누출 실험을 수행하였다.

예비 소결조건과 산화 온도를 알아보기 위해 열중량 분석기(Thermal Analyzer-SDT600, TA instrument, U.S.A)로 헬륨 분위기에서 5°C/min으로 승온하며 V/YSZ 혼합 파우더를 분석하였다. 소결 조건에 따른 분리막의 결정 구조를 알아보기 위해 10° < 2θ < 90° 범위에서 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)로 분리막을 분석하였다. 전자 주사 현미경(SEM, Model 1530, LEO Co., Germany)을 이용하여 분리막의 구조와 V의 연속상이 잘 형성되었는지

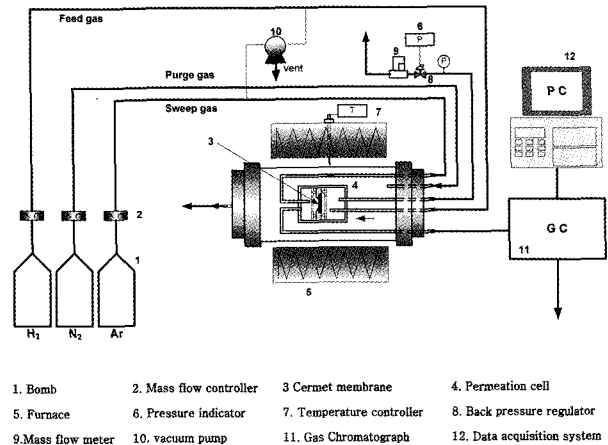


Fig. 1. The schematic diagrams of permeation test cell.

확인하였다.

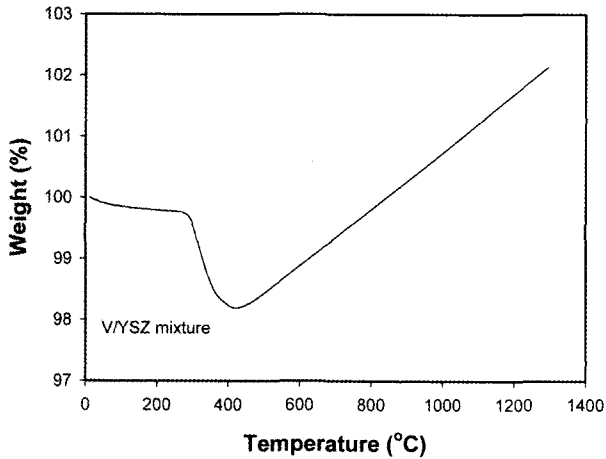
2.2. 분리막 밀봉재

치밀성을 확인한 분리막은 brazing을 이용하여 스테인레스 스틸 링에 부착하였다. 용접 물질로는 상업적으로 사용하는 brazing filler (Nicrobraz 30, Wall colmonoy Co.)를 사용하였다. 고진공 ($10^{-3} \sim 10^{-5}$ torr), 1100°C 분위기의 brazing 조건에서 filler가 분리막 표면에 증착하여 불순물이 생성되었다. 따라서 이를 제거하기 위해 표면을 다시 연마 하였다.

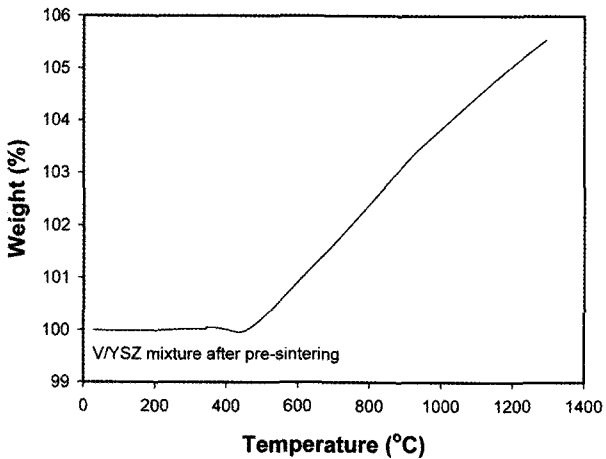
2.3. 수소 투과실험

투과 실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다. Brazing된 분리막은 반응기 내부의 스테인레스 스틸에 압력을 가하여 밀봉하였다. 투과실험 전에 진공 펌프를 이용하여 라인, 피팅, 밸브에 존재하는 공기 등 가스를 제거하였으며 진공 분위기를 조성하였다. 투과 실험 시 온도 조건은 200, 250, 300, 350°C로 결정하였으며, 각 온도별 안정화 되는 시간을 고려하여 100분의 분석 시간을 두었다. 승온 온도는 2°C/min로 하였다.

원료가스는 100%의 수소 가스를 사용하였고 쓸개 가스는 아르곤(99.9999%)을 사용하였다. 가스 유량은 질량 유량계(MKS 247C, U.S.A)를 이용하여 원료유량과 쓸개가스의 유량을 10~20 mL/min으로 조절하였다. 투과된 가스의 종류 및 농도는 가스크로마토그래피(GC-TCD, Agilent 7890, Hewlett-Packard, U.S.A)를 이용하여 알아보았다. Carboxen 1000 컬럼을 사용하였으며 TCD 검출기를 이용하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. TG results of vanadium mixture according to temperatures (a) before pre-sintering (b) after pre-sintering.

3. 실험결과 및 토론

3.1. 분리막 특성

Fig. 2(a)는 오븐에서 건조한 바나듐 혼합 분말의 열중량 분석 결과를 보여준다. Fig. 2(a)에서 알 수 있듯이 바나듐 혼합 분말은 온도가 증가하면서 서서히 무게 감소를 보이다가 약 300°C에서 급속히 감소하며, 이후 약 400°C부터 무게가 다시 증가하였다. 이는 혼합 분말의 유기 바인더(전체 조성의 약 2 wt%)가 연소되어 무게 감소를 보이다가 400°C부터는 바나듐이 산화되기 시작하여 무게가 다시 증가하는 것으로 판단된다. 따라서 산화물이 생성되지 않는 예소 조건은 400°C 이하라는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 혼합 분말을 300°C에서

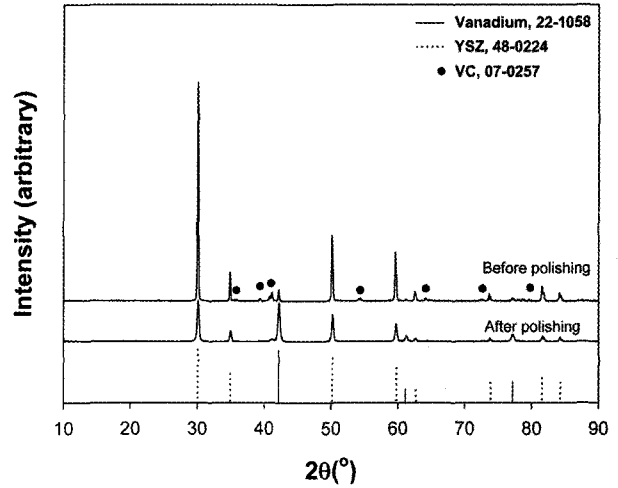


Fig. 3. XRD patterns of V/YSZ membranes before and after polishing.

10시간 동안 헬륨 분위기로 하소한 후 열중량 분석한 결과이다. Fig. 2(b)의 예소 후 분말의 TGA 결과를 보면 온도 증가에 따라 무게 변화는 거의 없었으며 400°C 이후에 바나듐 산화물 생성에 따라 무게가 증가함을 알 수 있다. 따라서 금속의 산화를 방지하고 혼합 분말의 유기 바인더를 제거하기 위한 예소 조건은 헬륨 분위기에서 300°C의 온도로 약 10시간 하소하는 것으로 결정하였다.

Fig. 3은 연마 전, 후 V/YSZ 분리막 표면의 X-ray 회절 분석 결과이다. 고진공 분위기에서 소결된 분리막은 주요 구성 물질인 V, YSZ 이외에 VC가 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 진공 소결로 내부의 내열체인 graphite felt가 고온에서 미량 기화된 후 바나듐과 반응하여 생성된 것으로 판단된다. 오염된 분리막을 연마하여 XRD를 분석한 결과 표면에 생성된 VC는 보이지 않고 오직 V와 YSZ의 두 상만 확인할 수 있었다.

밀봉재로 사용된 brazing filler가 막의 표면에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해 Fig. 4와 같이 XRD 분석을 수행하였다. 연마 후 분리막을 스테인레스 스틸 링과 고온에서 brazing한 결과는 Fig. 4와 같이 분리막의 구성 물질 외에 많은 불순물들이 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 대부분 filler의 조성물인 Ni, Cr, C에서 비롯된 화합물로서 고온에서 증착되어 막의 표면에서 반응한 것이다. 산화물이나 탄화물, 각종 불순물들은 수소투과에 있어서 장벽(barrier)을 형성함에 따라 수소투과도를 저해하는 것으로 알려져 있다[6-8]. Brazing 후 막의 표면을 다시 연마기로 절삭하여 V, YSZ 두 상만 존재하는 분

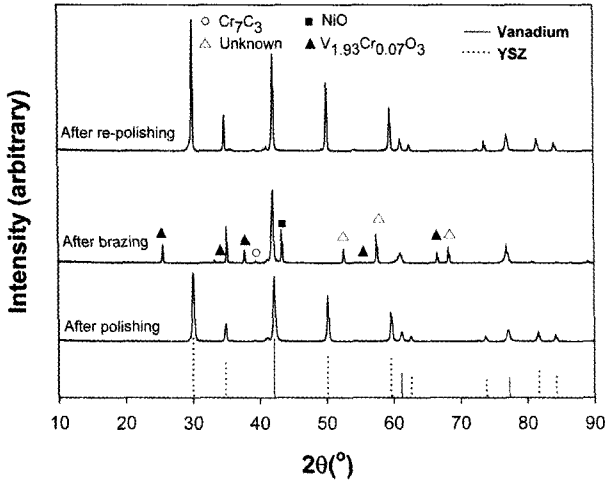


Fig. 4. XRD patterns of V/YSZ membranes before and after brazing.

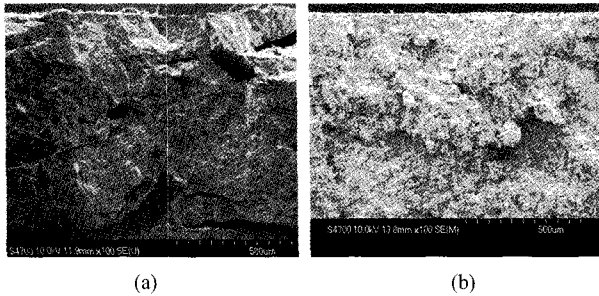


Fig. 5. SEM results of V/YSZ membranes after pressing on : (a) 8 ton, (b) 21 ton.

리막을 얻을 수 있었다. 진공 소결 시와 마찬가지로 바나듐 탄화물이나 brazing filler 불순물은 막의 표면에서만 존재하며, 연마를 통해 불순물은 모두 제거할 수 있음을 알 수 있다.

압축기를 이용하여 8, 21 ton으로 분리막을 제조할 경우 무게 변화에 따른 치밀도를 알아보기 위한 실험을 수행하였다. Fig. 5(a)는 20 mm 스테인레스 스틸 몰드에 8 ton을 가하여 3분 동안 일축 성형한 분리막의 단면을 SEM으로 나타낸 결과이다. Fig. 5(a)와 같이 작은 압력으로 성형한 막의 단면은 많은 기공이 형성된 것을 볼 수 있다. Fig. 5(b)는 21 ton을 가하여 성형한 분리막의 단면을 나타낸 결과이다. 부분적으로 닫힌 미세기공이 존재하나 치밀구조를 형성하고 있었으며 가스누출 실험에서도 치밀함을 보였다. 치밀한 막의 표면 및 단면의 EDS결과는 Fig. 6(a), (b)에 각각 나타내었다. V는 적색으로 YSZ는 녹색으로 표현되었으며 두 물질이 고루 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 특히 분리막의 단면은

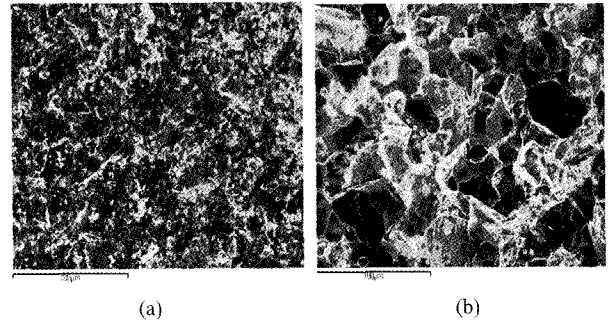


Fig. 6. SEM and EDS results of V/YSZ membranes prepared under high vacuum condition after polishing: (a) surface, (b) cross section.

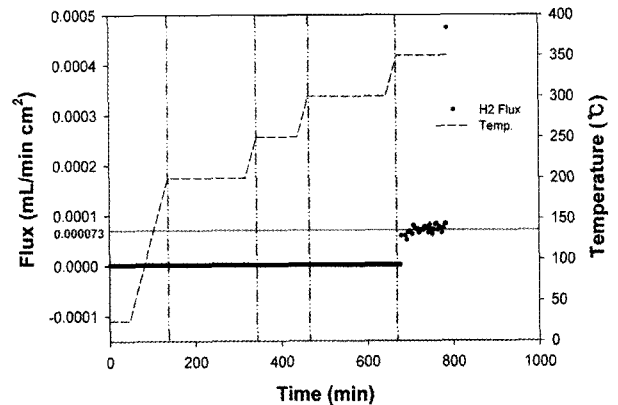
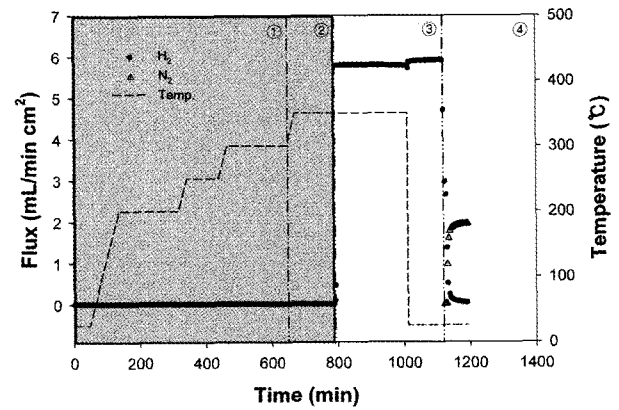


Fig. 7. Hydrogen flux through 630 µm-thick V/YSZ membrane as function of temperature and time using 100% H₂ as feed gas.

Fig. 6(b)와 같이 바나듐이 연속상을 보여 수소의 분리가 가능하다는 것을 알 수 있다.

3.2. 수소 투과 특성

Fig. 7은 0.63 mm 두께 V/YSZ 분리막의 투과도를 나타낸 결과이다. 온도는 200~350°C 범위에서 측정

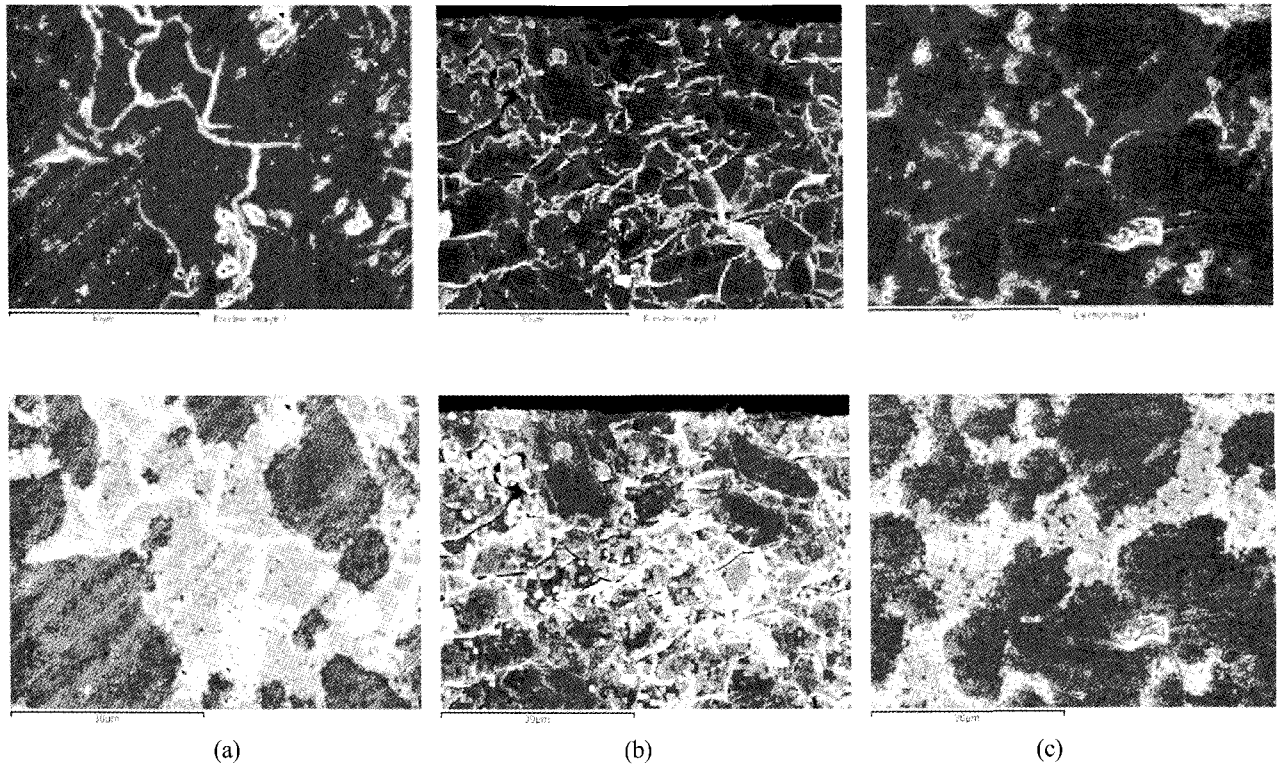


Fig. 8. SEM and EDS results of V/YSZ membranes after H_2 permeation test: (a) feed side; (b) cross section; (c) permeate side.

하였으며 쓸개가스는 10 mL/min 아르곤 가스를 사용하였다. 100% 수소를 10 mL/min으로 공급한 구간 ① 부분에서 수소 투과는 없었다. 구간 ①과 ②를 확대한 아래 그래프에서 알 수 있듯이 350°C로 승온하면서 수소가 투과되기 시작하여 7.3×10^{-5} mL/min · cm² 투과량을 보여준다. 일반적으로 수소의 투과도는 압력에 비례하기 때문에 투과량이 나오기 시작한 350°C에서 압력을 높여 투과실험을 수행하였다. 구간 ③은 0.5 bar 압력을 주어 실험한 구간이다. 실험시작 약 3분 후 수소의 투과도가 급격히 증가하여 약 5.8 mL/min · cm²의 투과량을 보였고 온도를 상온으로 내려도 비슷한 투과량을 보였다. 이는 압력하에서 분리막의 균열이 일어나 수소가 저항없이 투과된 결과이다. 따라서 분리막은 300°C, 0.5 bar 압력하에서 파손된다는 것을 알 수 있다. 구간 ④에서는 막의 손상 여부를 알아보기 위해 수소 대신 질소 100%를 흘려 실험을 수행하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 질소의 양이 늘어나는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 분리막의 안정성

Vanadium은 반응성이 좋아 쉽게 산화되거나 새로운

화합물을 생성하며, 이 생성물로 인해 수소 투과도가 저하된다. 이러한 문제점들을 방지하기 위해 많은 연구가 진행 중에 있다[7,11,12].

투과실험 후 분리막의 특성을 알아보기 위해 SEM 및 EDS mapping 분석을 수행하였다. Fig. 8은 투과실험 후 분리막의 양표면과 단면의 SEM 사진을 보여준다. 여기서 V는 적색으로 YSZ는 녹색으로 표현하였다. Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이 실험 후 분리막의 원료가스 공급측 표면은 미세한 균열이 관찰되었다. 단면 역시 실험 후 치밀하지 않고 일부 균열이 생긴 것이 보인다. EDS mapping 분석을 통해 균열이 생긴 부분은 취성이 높은 세라믹 YSZ인 것으로 확인되었다. Fig. 9에 투과 테스트 후 분리막의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 실험 후 분리막의 표면에는 수소와 반응하여 V_2H 가 생성되었다. 금속 분리막에서 수소화물의 생성은 수소 투과도를 저하시키며 막의 손상과 실패를 야기시키는 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 향후 수소와의 반응성을 낮추기 위한 분리막의 표면 개질 연구가 필요하다고 판단된다.

Fig. 10은 투과실험 후 막의 사진과 이를 도식화 한 결과를 나타낸다. 분리막 내부의 바나듐은 수소와 반응

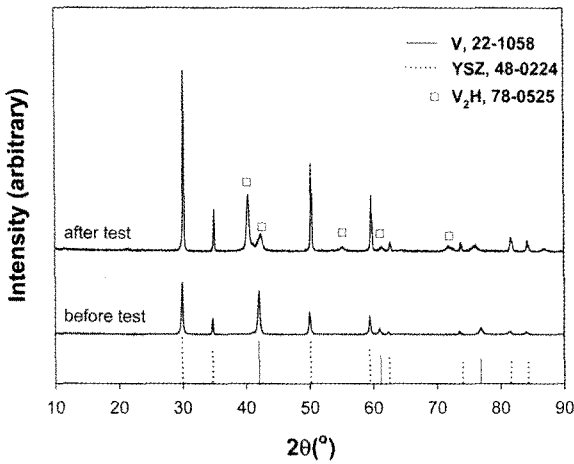


Fig. 9. XRD results of V/YSZ membranes before and after permeation test.

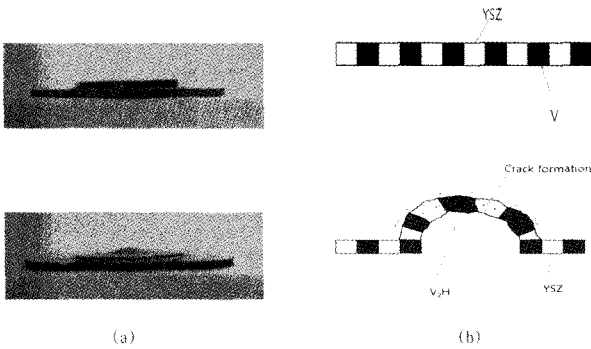


Fig. 10. The schematic diagrams and photographs of V/YSZ membranes after H₂ permeation test.

하여 V₂H가 생성되고, 이로 인해 격자 혹은 부피가 팽창하고 결국에는 분리막이 휘어지면서 손상되는 것으로 여겨진다. 특히 Fig. 8에서 알 수 있듯이 바나듐이 팽창하면서 취성이 높은 YSZ에 주로 균열이 형성됨을 알 수 있다.

4. 결 론

고가의 Pd보다 투과도(permeability)는 더 높다고 알려진 바나듐과 세라믹 지지체를 이용하여 복합막(cermet)을 제조하였다. 분리막의 산화방지를 위해 진공로에서 소결하였으며 연마 공정을 통해 불순물 없는 V/YSZ 막을 얻을 수 있었다. 헬륨 검출기를 이용하여 치밀도를 측정한 결과 치밀하였으며 EDS분석결과 바나듐이 연속상이 형성됨을 확인하였다.

수소 100%를 이용하여 V/YSZ 분리막의 수소투과도를

측정해 본 결과 350°C에서 약 7.3×10^{-5} mL/min · cm²을 보였으며 압력을 0.5 bar로 가압할 때 수소와 질소의 투과량이 급격히 증가함을 알 수 있었다. XRD와 SEM 결과로부터 분리막의 균열은 가압에 의한 영향보다 바나듐이 수소와 반응하여 생성된 V₂H에 의한 격자부피 팽창이 원인이며, 금속의 부피팽창으로 인해 취약한 YSZ가 깨져서 생성된 것임을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 지식경제부 에너지·자원기술개발 사업의 연구비 지원(2008-E-CD11-P-06-1-000)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. E. Buxbaum and T. L. Marker, "Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium", *J. Membr. Sci.*, **85**, 29 (1993).
2. M. V. Mundschau, X. Xie, and A. F. Sammells, "Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations", pp. 291-306, Elsevier Science, Amsterdam (2005).
3. H. B. Park and Y. M. Lee, "High permeability, high selectivity carbon-silica membranes for gas separation", *Membrane Journal*, **12**, 107 (2002).
4. B. S. Kim, "Membrane for the separation of hydrogen", *Membrane Journal*, **4**, 30 (1994).
5. K. Takeuchi, C. K. Loong, J. W. Richardson, J. Guan, S. E. Dorris, and U. Balachandran, "The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO₃: their dependence on Y concentration and hydrogen doping", *Solid State Ion.*, **138**, 63 (2000).
6. C. Zuo, T. H. Lee, S. E. Dorris, U. Balachandran, and M. Liu, "Composite Ni-Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O₃ membrane for hydrogen separation", *J. Power Sources*, **159**, 1291 (2006).
7. T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, and C. Nishimura, "Preparation of palladium-coated V and V-15Ni membranes for hydrogen purification by electroless plating technique", *Int. J. Hydrog. Energy*, **28**, 297

- (2003).
8. O. Iyoha, R. Enick, R. Killmeyer, and B. Morreale, "The influence of hydrogen sulfide-to-hydrogen partial pressure ratio on the sulfidization of Pd and 70 mol% Pd-Cu membranes", *J. Membr. Sci.*, **305**, 77 (2007).
 9. J. K. Ali, E. J. Newson, and D. W. T. Rippin, "Deactivation and regeneration of Pd = Ag membranes for dehydrogenation reactions", *J. Membr. Sci.*, **89**, 171 (1994).
 10. U. Balachandran, T. H. Lee, L. Chen, S. J. Song, J. J. Picciolo, and S. E. Dorris, "Hydrogen separation by dense cermet membranes", *Fuel*, **85**, 150 (2006).
 11. E. H. Van Deventer, T. A. Renner, R. H. Pelto, and V. A. Maroni, "Effects of surface impurity layers on the hydrogen permeability of vanadium", *J. Nucl. Mater.*, **64**, 241 (1977).
 12. T. Namba, H. Miyaguchi, M. Yamawaki, and M. Kanno, "Hydrogen permeation through vanadium and the effect of surface impurity layer on IT", *J. Nucl. Mater.*, **105**, 318 (1982).
 13. M. D. Dolan, N. C. Dave, A. Y. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, and K. G. McLennan, "Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **285**, 30 (2006).