

폴리이미드의 탄화 처리에 의한 SiC 분리막의 가스투과 특성

최호상[†] · 황갑진* · 강안수**

경일대학교 생명화학공학과
712-701 경북 경산시 하양읍 부호리 33
*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
**명지대학교 화학공학과
449-728 경기도 용인시 남동 산 38-2
(2004년 11월 12일 접수, 2004년 12월 28일 채택)

Gas Permeation Characteristics of the Prepared SiC Membrane through Polyimide Carbonization Treatment

Ho-Sang Choi[†], Gab-Jin Hwang* and An-Soo Kang*

Department of Biological & Chemical Engineering, Kyungil University, 33, Buho-ri, Hayang-up, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-701, Korea

*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2, Nam-dong, Yongin 449-728, Korea

(Received 12 November 2004; accepted 28 December 2004)

요 약

IS 프로세스의 HI 분해 반응에서의 적용을 위해 고분자재료(폴리이미드)를 이용하여 탄화 막을 제작하고, 이 탄화 막에 SiO를 처리함으로써 SiC 막을 제작하였다. 폴리이미드의 탄화에 의한 중량 감소는 약 50% 정도이고, 탄화 온도가 증가할수록 중량감소도 증가하였다. 탄화막은 탄화온도가 상승하면 가스 투과속도가 감소하고 막의 치밀화가 진행되었다. SiC 막은 SiO의 처리 농도가 증가하면 가스 투과 속도는 증가하고, 기체 투과 메커니즘은 활성화에너지 흐름에서 Knudsen 흐름으로 변화한다는 것을 알 수 있었다.

Abstract – For the application in HI decomposition reaction of thermochemical water-splitting IS process, the carbonized membranes using the polymer material (polyimide) were prepared, and SiC membrane was also prepared by SiO treatment on those carbonized membranes. The weight change by the carbonation of polyimide was about 50%, and the weight decreased with an increase of carbonation temperature. The gas permeance (H₂ or N₂) of carbonized membrane decreased with an increase of carbonation temperature led to the pore closing. The gas permeance (H₂ or N₂) of SiC membrane increased with an increase of SiO treatment concentration, and the gas permeation mechanism was changed from the activation energy flow to Knudsen flow.

Key words: Thermochemical Water-Splitting, IS Process, SiC Membrane, Carbonized Membrane, Hydrogen Permselective Membrane

1. 서 론

수소는 미래의 청정 2차 에너지의 하나로 각광을 받고 있으며, 에너지 담체(energy carrier)라고도 불린다. 수소는 지구상의 풍부한 물로부터 얻을 수 있기 때문에 물을 원료로 하여 수소를 제조하는 기술을 확립하는 것은 중요한 과제이다. 물을 직접 열분해 하여 수소를 생산하기 위해서는 약 4,000 K의 고온의 열을 필요로 하는데 이것은 현실적으로 매우 어렵다. 이 온도 이하에서 물을 분해하여 수

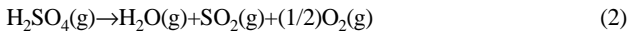
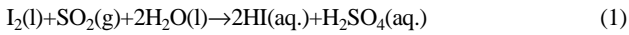
소와 산소를 생산하는 프로세스의 하나로 흡열과 발열의 화학반응으로 구성된 화학 사이클이 제안되었다. 이 프로세스가 ‘열화학적 수소 제조법’으로 불리며, 새로운 에너지 담체(energy carrier)인 수소를 생산하는 기술의 하나로 원자력에서 생기는 열에너지 혹은 태양광 집열기의 고온 열에너지를 이용한다.

IS(Iodine-sulfur)공정[1, 2]과 UT-3(Ca-Fe-Br)공정[3]은 원자력의 고온 핵 열을 이용한 열화학적 수소제조 프로세스의 하나로 그 연구가 진행되고 있다. 특히, GA(General Atomic)사[4]에 의해 최초로 제안되고, 일본 원자력연구소(Japan Atomic Energy Research Institute)[5]에서 실험실 규모 장치에 의해 폐사이클 수소 생산에 성공한 IS 공정은 다음과 같은 반응으로 구성되어 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choihs@kiu.ac.kr

[‡]이 논문은 연세대학교 김우식 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.



분해반응이라 불리는 식 (1)은 발열적인 SO_2 가스 흡수반응으로, 20-100 °C에서 자연적으로 진행된다. 식 (2)의 황산분해 반응은 2단계 이상으로 진행되며, 황산은 400-500 °C에서 자발적으로 H_2O 와 SO_3 으로 자연적으로 분해되며, 분리된 SO_3 가스는 약 850 °C에서 고체 촉매에 의해 SO_2 와 O_2 가스로 분해된다. 식 (3)의 요오드화수소(HI) 분해 반응은 가스 혹은 액상으로 진행된다. 모든 화학물질은 각 반응에 순환하는 폐사이클을 구성하고, 황산 분해 반응은 HTGR(고온가스로, high temperature gas-cooled reactor)에 의해 공급되는 고온 핵 열을 이용하기 좋은 온도영역에서 높은 전환율과 높은 엔트로피(entropy) 변화와 함께 화학 양론적으로 진행된다.

HI 분해 반응은 프로세스의 열효율을 크게 좌우하는 반응이다. HI 분해 반응에서는 분해반응에서 생성된 HIx 용액(HI-I₂-H₂O 혼합용액)으로부터 HI 가스가 분리되어 열분해에 의해 수소를 생산한다. 이러한 화학 반응은 HIx 용액의 증류와 HI 가스의 열분해(촉매 이용)에 의해 간단히 진행된다. 그러나 분해반응에서 공급되는 HIx 용액에는 HI-H₂O계(H₂O/HI의 몰비는 약 5)의 혼합비에서 공비조성(azeotropic composition)[6]이 형성되고, 증류에 의해 HI를 분해하기 위해서는 증류탑 단수의 다 단화에 따른 막대한 에너지를 필요로 한다. 또한, HI 가스의 평형 전환율이 낮아서(450 °C에서 약 20%) 다량의 HI 가스는 계속 순환되어 프로세스내의 순환물질(HIx 용액)이 증대되면서 필요 열량이 더욱 증가하는 문제점이 있다[7]. 이와 같은 HI 분해 반응에서의 문제점을 해결하기 위해 분리 막 기술을 본 공정에 도입하여 HI 분해공정을 개선하기 위한 연구를 진행하고 있다. 하나는 HIx 용액이 준 공비조성(quasiazeotropic composition)으로서 HI의 휘발도는 조성에 따라 크게 변화하는 특성[6]을 이용하여 상평형에 의존하지 않는 분리 막 기술(전해 전기투석, electroelectrodialysis)에 의해 HIx 용액을 준 공비조성을 넘는 조성으로 농축시켜 증류공정의 단축에 의해 간단히 순수한 HI 가스만을 분리하는 기술이고[8, 9], 다른 하나는, 수소 선택 투과성 세라믹 분리막을 이용한 막 반응기(membrane reactor)에 의해 HI 가스를 평형보다 높은 전환율로 수소를 얻는 기술이다[10, 11]. 후자의 경우, 실리카(Si) 혹은 팔라듐(Pd)계의 수소 분리막이 유용하다고 판단되지만, Pd 계의 경우 HI 가스 상에서 내구성이 떨어진다는 문제점이 있다[12].

본 연구에서는 세라믹 재료보다 가격이 싼 폴리머 재료(폴리이미드)를 이용하여 탄화막을 제작하였다. 탄화막은 내열성은 향상되지만 500 °C 이상의 고온과 산성 환경에서의 사용은 어렵다. 따라서 이러한 점을 극복하기 위해 탄화막에 SiC를 코팅하여 SiC 분리막을 제작하였고, 순수 가스 투과성을 측정함으로써 막 반응기에의 적용에 대한 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 탄화막

폴리머 재료로는 듀폰사의 Kapton-400 V(KAP-100, 두께 100 μm) 및 500H(KAP-125, 두께 125 μm)를 사용하였다. 탄화는 He 혹은 Ar 가스 분위기에서 진공으로 감압하면서 진행하였다. 승온 속도는 3 °C/min으로 하고 유지시간을 변화시키면서 실험을 하였다.

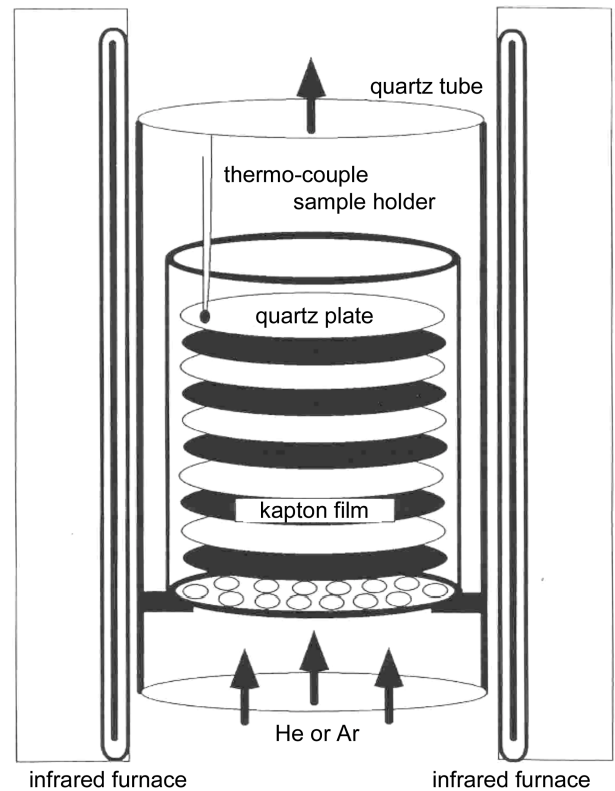


Fig. 1. Carbonization furnace diagram.

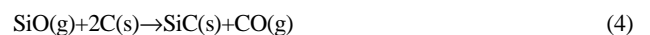
Fig. 1은 시료의 로 내 배치와 탄화 로를 나타낸다. 1,000 °C까지의 탄화에는 석영 유리 반응관과 IR로를 이용하였고, 1,400 °C까지의 탄화에는 알루미늄 반응관과 전기로를 이용하였다. 탄화 온도는 500-1,400 °C로 하고, 온도 유지시간은 5시간으로 하였다. 탄화할 때 생기는 열분해 방출가스의 분석에는 GC(gas chromatography)를 이용하였고, 탄화전후의 중량 변화를 측정하였다.

탄화에는 각각 4장의 Kapton 폴리이미드를 사용하였고, 중량은 Kapton-400 V가 약 0.28 g, Kapton-500 H가 약 0.4 g이었고, 중량감소는 평균값을 사용하였다.

2-2. SiC 막

SiC 제막을 위한 시약은 용점이 1,700 °C 이상이고, 약 1,280 °C에서 증발하기 쉬운 SiO를 이용하였다. 시판의 SiO(순도 99.9%)를 분말화 시킨 뒤, 직경 약 25 mm의 원판형인 탄화막과 반응시켰다.

Fig. 2는 SiC 반응장치를 나타낸 것이다. 분말상의 SiO를 He 캐리어 가스에 의해 1,300 °C에서 기화시키고, 1,380 °C에서 가열하여 탄화막 표면 및 세공내부에 다음과 같은 반응에 의해 SiC 층을 형성하였다.



SiO의 가스화 온도 1,300 °C 및 SiC화 반응 온도 1,380 °C는 흑연의 SiC 처리 반응속도[13]를 고려하여 시료 Kapton을 탄화한 탄화막이 1시간당 중량 증가율이 1% 정도가 되도록 설정한 것이다.

2-3. 기체 투과 특성

Fig. 3은 순 가스 투과 실험 장치를 나타낸 것이다.

순 가스 투과 실험은 스테인리스 확산 셀(O.D 40 mm, I.D. 38 mm,

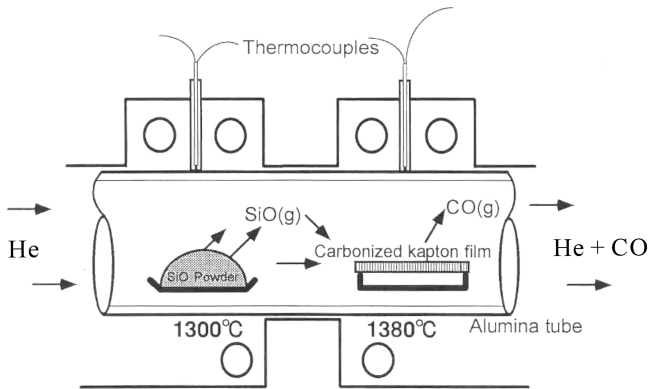


Fig. 2. The preparation apparatus of SiC membrane.

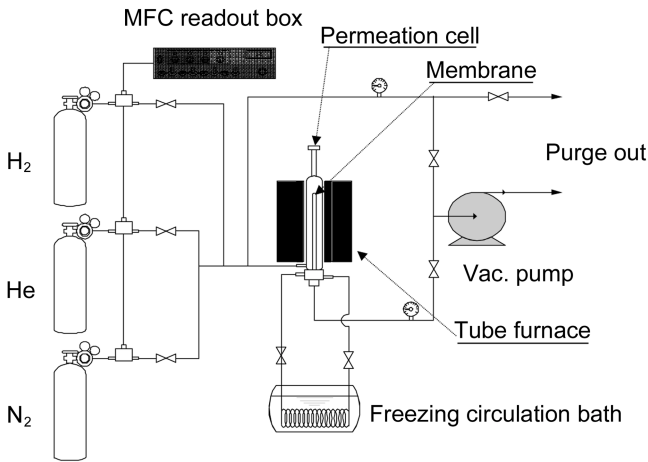


Fig. 3. The measurement apparatus of the pure gas permeation.

길이 500 mm)을 이용하여, 25-250 °C에서 진행하였다.

제작한 탄화막 및 SiC막은 지르코니아 튜브(O.D 10 mm, I.D. 8 mm, 길이 400 mm) 위에 세라믹 접착제를 이용하여 고정하였다.

순 가스는 He, H₂, N₂, CO₂를 사용하였고, 투과속도는 압력상승법[10]을 이용하여 다음의 식에 의해 산출하였다.

$$Q = \frac{K}{A \cdot \Delta P} \cdot \frac{dP}{dT} \quad (5)$$

여기서, Q는 투과속도, ΔP는 투과 측과 공급 측의 압력차(Pa), A는 막의 유효면적(m²), K는 보정 정수이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄화막

Fig. 4는 각 탄화 온도에 따른 중량감소를 나타낸다.

He, 진공 조건에서의 중량감소는 탄화온도가 변화하여도 거의 같은 값을 갖는다. 이는 탄화시의 압력변화가 중량감소에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

Kapton-400 V의 중량 감소율은 Kapton-500 H와 비교하여 크게 변화하였다. 이는 시료의 두께가 얇을수록 중량 감소율이 커지기 때문이라 생각된다.

그림을 보면 알 수 있듯이, 고온이 될수록 중량감소도 커지고 1,380 °C에서 많은 중량 감소를 보였다. 이는 탄화온도가 높을수록

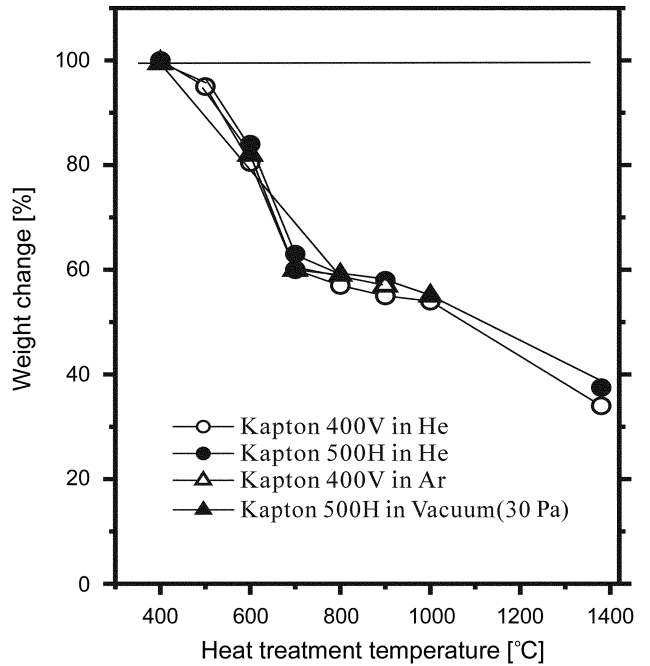


Fig. 4. Weight change in each carbonization temperature.

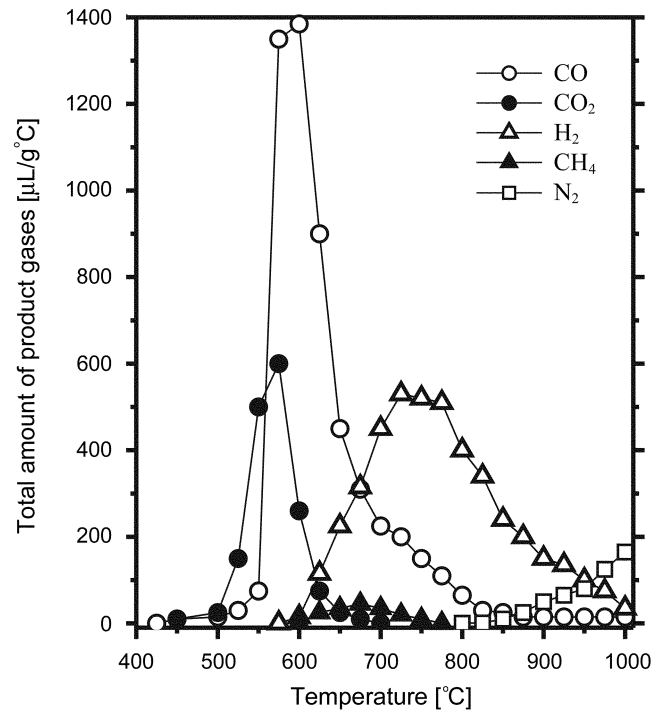


Fig. 5. The amount of the product gas during carbonization of Kapton-500H.

중량감소도 커진다는 것을 의미한다.

Fig. 5는 Kapton-500 H를 탄화하였을 때 온도에 따라 배출되는 가스를 나타낸다.

그림을 보면 알 수 있듯이, 410 °C 부근에서 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO₂)가 발생하고, 550 °C 부근에서 메탄(CH₄)과 수소(H₂)가 발생하고, 800 °C 부근부터 질소(N₂)가 급격하게 발생하고 있다. 양적으로 보면 CO, CO₂, H₂ 가스가 주로 배출된다.

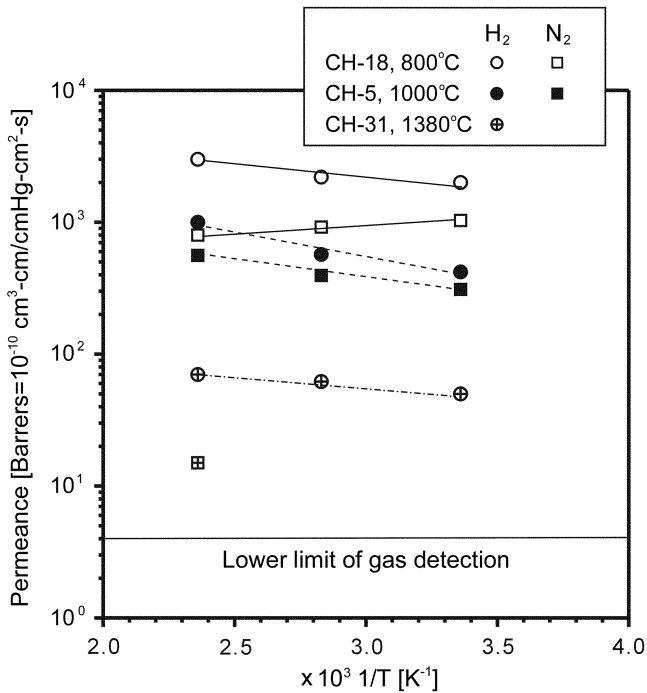


Fig. 6. Permeance of H₂ and N₂ gas on carbonized Kapton-500H at each temperature and He gas environment.

3-2. 탄화 막의 기체 투과 특성

Fig. 6은 Kapton-500 H를 각 온도에서 He 분위기로 탄화한 탄화막의 H₂, N₂ 가스 투과속도와 온도의존성을 나타내었다. 800 °C에서 탄화한 CH-18의 경우, 수소의 투과속도는 온도의 상승과 함께 증가하는 경향을 나타내고, 질소의 투과속도는 온도의 상승과 함께 감소하는 경향을 나타내었다. 1,000 °C에서 탄화한 CH-5의 경우에 수소와 질소의 투과속도는 온도의 상승과 함께 증가하는 경향을 나타냈다.

1,380 °C에서 탄화한 CH-31의 경우, 수소의 투과속도는 온도의 상승과 함께 증가하는 경향을 나타내고, 질소는 실온과 80 °C(298 K)와 353 K)에서 투과가 검출되지 않았다.

그림을 보면 알 수 있듯이, 탄화온도가 증가하면 가스의 투과속도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 온도가 상승하면 탄화공정에서 폴리이미드의 열 수축이 활발히 되어 막이 치밀하게 되었기 때문이라고 생각된다.

CH-31의 25 °C(298 K)에서 질소에 대한 수소의 분리계수는 질소의 검출한계를 고려하면 40이상을 나타내고, 150 °C(423 K)에서 질소에 대한 수소의 분리계수는 5.18로 Knudsen 흐름의 이상분리계수 3.74보다 높은 값을 나타냈다.

Fig. 7은 Kapton-500 H를 1,380 °C에서 탄화한 탄화막의 H₂, N₂ 가스 투과속도와 온도의존성을 나타낸다. 진공분위기에서 탄화한 CH-38과 He 가스 분위기에서 탄화한 CH-31의 수소 및 질소가스의 투과속도는 온도의 상승과 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 탄화 분위기에 따른 수소 및 질소의 투과속도는 각 측정 온도에서 약간의 차이는 있지만 크게 변화하는 것은 보이지 않고 거의 같은 값을 나타내었다. 이 결과에 따라 탄화분위기에 따른 가스 투과속도에의 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

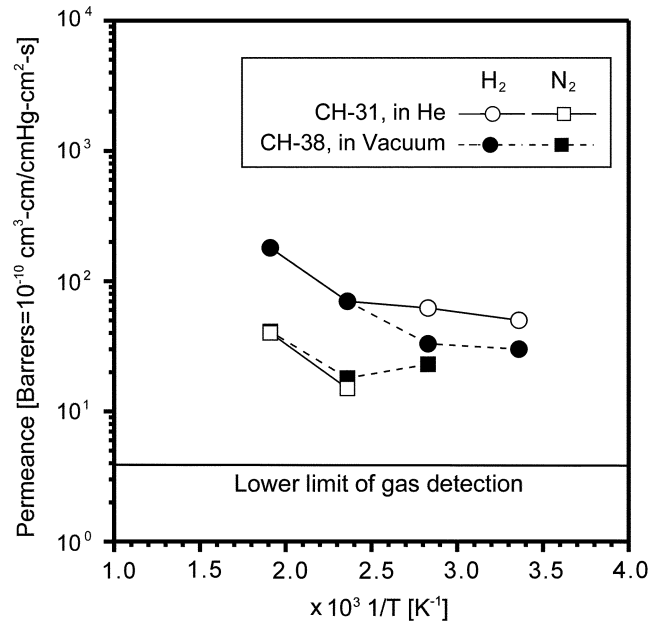


Fig. 7. Permeance of H₂ and N₂ gas on carbonized Kapton-500H at 1,380 °C and each environment.

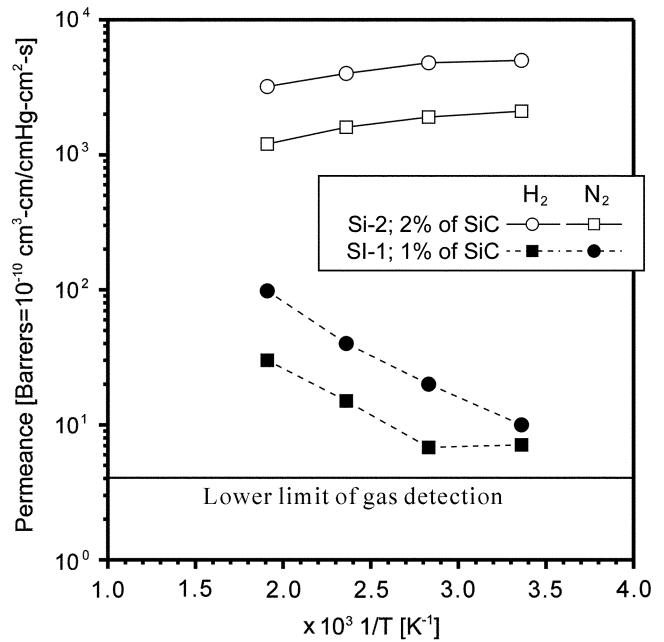


Fig. 8. Permeance of H₂ and N₂ gas on SiC membrane at each temperature.

3-3. SiC 막의 기체 투과 특성

Fig. 8은 SiC 막의 H₂, N₂ 가스 투과속도와 온도의존성을 나타내었다. 1%의 SiO 처리한 SI-1의 수소와 질소가스의 투과 속도는 같은 온도에서(1,380 °C)에서 탄화한 CH-31과 비교하면, 150 °C(423 K)와 250 °C(523 K)에서 거의 같은 값을 갖지만 25 °C와 80 °C에서 낮은 값을 나타내었다. 이것은 SiO 처리를 진행할 때 탄화시 생긴 막의 치밀화가 더욱 진행되었기 때문이라고 생각된다.

가스 투과속도의 온도의존성은 SI-1막에서는 수소와 질소의 투과속도는 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 보이는 반해, 2%의 SiO 처리를 진행한 SI-2막에서는 온도가 상승할수록 역으로 투과속

도가 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 SiO에 의한 처리가 많을수록 가스의 투과속도는 증가하고 온도의존성은 역의 의존성을 나타낸다는 것을 의미한다. 즉, 기체 투과 메커니즘은 활성화에너지 흐름에서 Knudsen 흐름으로 변화한다는 것을 나타낸다. 이러한 원인은 흑연의 경우에 porosity가 증대하는 것으로부터 추론하면, 세공경이 균일하게 성장하는 것으로 추정하여 판단할 수 있다. 또 한편으로는 흑연 중에 SiC 농도가 지나치게 높아지게 되면, 표면 부근에 미반응의 Si 또는 SiO-C가 침착하여 파손을 일으킬 가능성이 충분히 있다. 이것은 세공 파손의 원인이 되기도 하는데, 이와 같은 파손에 기인한 크랙의 발생으로 분리되지 않은 HI 및 I₂ 증기의 누설 가능성도 생각할 수 있다[13].

SiO 처리 정도가 1%와 2%에서 가스의 투과 경향이 명확하게 다르다는 것은 SiC 막 제작이 미묘하고, 좀 더 명확한 특성을 알기 위해서는 여러 반응 조건에서 체계 있는 연구가 필요하다.

아직은 검토해야 할 사항이 많이 남아 있지만, HI의 분자 경(4.21Å)과 I₂의 분자 경(5.16Å)을 감안할 때 적은 분리계수로도 충분히 HI 및 I₂의 분리가 가능하고[10], 투과속도가 분리에 크게 영향을 미친다는 것을[11] 고려한다면 SiC 막의 높은 수소 투과속도는 충분히 IS프로세스에서의 HI의 분리에 이용 가능하리라 생각되고, 앞으로 실험 분위기에서의 안정성에 대한 검토 및 분리계수의 증대에 관한 연구가 필요하다.

4. 결 론

폴리이미드 탄화과 SiC 막의 제작과 가스 투과특성에 관해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 본 실험에서 사용한 시료인 폴리이미드의 탄화에 의한 중량감소는 약 50% 정도이고, 탄화 온도가 증가할수록 중량감소도 증가하였다. 또한, 두께가 얇은 시료의 중량감소가 더욱 증가함을 알 수 있었다.

(2) 탄화할 때 배출되는 가스는 CO, CO₂, H₂가 주를 이루는 것을 알 수 있었다.

(3) 탄화막은 활성화에너지 흐름의 특성을 보이고, 탄화온도가 상승하면 가스 투과속도가 감소하고 막의 치밀화가 진행된다는 것을 알 수 있었다.

(4) 탄화시의 He 가스 분위기와 진공분위기 등 탄화처리 방법이 달라도, 가스 투과 경향은 거의 같았고, 분위기에 따른 영향은 거의 없다는 것을 알 수 있었다.

(5) SiC 막은 SiO의 처리 농도가 증가하면 가스 투과 속도는 증가하고, 기체 투과 메커니즘은 활성화에너지 흐름에서 Knudsen 흐름으로 변화한다는 것을 알 수 있었다.

(6) 앞으로 검토해야 할 사항은 많이 있지만, SiC 막의 높은 수소 투과속도는 충분히 열화학적 물 분해 IS 프로세스의 HI 분해 공정에 이용할 가능성이 있다고 추론하였다.

감 사

본 연구는 2004년도 과학기술부 원자력수소 기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Onuki, K., Nakajima, H., Ioka, I., Futakawa, M. and Shimizu, S., "IS Process for Thermochemical Hydrogen Production," *JAERI-Review*, 94-006(1994).
2. Hwang, G.-J., Choi, H.-S., Kang, A.-S., Kim, J.-W. and Onuki, K., "Thermochemical Water Splitting IS(iodine-sulfur) Process for Hydrogen Production," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(6), 600-605(2002).
3. Kameyama, H. and Yoshida, K., "Test of One-Loop Flow Scheme for the UT-3 Thermochemical Hydrogen Production Process," *Proceeding of 2nd World Hydrogen Energy Conference*, Aug., Zurich, **2**, 829(1978).
4. Norman, J. H., Besenbruch, G. E. and O'Keefe, D. R., "Thermochemical Water-Splitting for Hydrogen Production," *GRI-80/0105* (1981).
5. Nakajima, H., Ikenoya, K., Onuki, K. and Shimizu, S., "Closed cycle Continuous Hydrogen Production Test by Thermochemical IS Process," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**(3), 352-355(1998).
6. Neumann, D., "Phasengleichgewichte von H₂/H₂O/I₂ Loesungen," *Diplomarbeit*, RWTH Aachen(1987).
7. Hwang, G.-J., Onuki, K., Shimizu, S. and Ohya, H., "Hydrogen Separation in H₂-H₂O-HI Gaseous Mixture using the Silica Membrane Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Membr. Sci.*, **162**(1-2), 83-90(1999).
8. Onuki, K., Hwang, G.-J., Arifal and Shimizu, S., "Electro-electrodialysis of Hydriodic Acid in the Presence of Iodine at Elevated Temperature," *J. Membr. Sci.*, **192**(1-2), 193-199(2001).
9. Hwang, G.-J., Onuki, K., Nomura, M., Kasahara, S. and Kim, J.-W., "Improvement of the Thermochemical Water-Splitting IS (Iodine-Sulfur) Process by Electro-Electrodialysis," *J. Membr. Sci.*, **220**(1-2), 129-136(2003).
10. Hwang, G.-J., Onuki, K. and Shimizu, S., "Separation of Hydrogen from a H₂-H₂O-HI Gaseous Mixture using a Silica Membrane," *AIChE J.*, **46**(1), 92-98(2000).
11. Hwang, G.-J. and Onuki, K., "Simulation Study on the Catalytic Decomposition of Hydrogen Iodide in a Membrane Reactor with a Silica Membrane for the Thermochemical Water-Splitting IS Process," *J. Membr. Sci.*, **194**(2), 207-215(2001).
12. Yeheskel, J., Leger, D. and Courvoisier, P., "Thermal Decomposition of Hydroiodic Acid and Hydrogen Separation," *Adv. Hydrogen Energy*, **2**(1), 569-594(1979).
13. Fujii, K., Nomura, S., Imai, H. and Shindo, M., "Oxidation Behavior of Boronated Graphite in Helium," *J. Nucl. Mater.*, **187**(1), 32-38(1992).