In-situ 환원/소결법을 이용한 다공성 니켈 멤브레인 가스필터의 제조 및 평가

김남훈 · 송한복^a · 최성철 · 좌용호^{a,*}

한양대학교 공과대학 신소재공학과, ^a한양대학교 공과대학 정밀화학공학과

Fabrication and Characterization of Porous Nickel Membrane for High Precision Gas Filter by In-situ Reduction/Sintering Process

Nam-Hoon Kim, Hanbok Song^a, Sung-Churl Choi and Yong-Ho Choa^{a,*}

Division of Materials Science Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

^aDepartment of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, 426-791, Korea

(Received June 2, 2009; Revised June 26, 2009; Accepted July 3, 2009)

Abstract Disk type porous nickel membrane was fabricated by in-situ reduction/sintering process using compacted NiO/PMMA (PMMA; Polymethyl methacrylate) mixture at 800°C in hydrogen atmosphere. The porosity (49~58%) of these membrane was investigated as an amount of PMMA additive. The thermal decomposition and reduction behavior of NiO/PMMA were analyzed by TG/DTA in hydrogen atmosphere and the activation energy for the hydrogen reduction of NiO and thermal degradation of PMMA was calculated as 61.1 kJ/mol, evaluated by Kissinger method. Finally, the filtering performance and pressure drop were measured by particle counting system.

Keywords : Nickel membrane, Gas filter, Filtering test, In-situ reduction/sintering

1. 서 론

Gas 필터의 경우, 환경, 위생분야를 포함하는 여러 공학 분야에서 요구되는 유해 물질 및 기타 미세입자의 여과에 필수적이며 금속, 세라믹, 고분자 재료 및 섬유 등을 이용하여 다양한 용도에 맞게 디자인 되고 제조되고 있다. 금속 필터의 경우, 고분자나 세라믹 필터와는 달리 소재의 재활용이 가능하며 고분자 멤브레인 에 비해 고온 시스템 및 고압 가스 공정에서 안정적이고, 세라믹 필터에 비해 높은 인장특성을 나타내므로 파손의 위험이 없다는 점에서 산업에서의 요구가 증가하고 있다. 특히 니켈 필터의 경우, 내식성과 소결 특성이 좋아 멤브레인 제조에 적합한 것으로 알려져 있다[1]. 종래의 금속 필터는 기공의 크기 및 통기도를 제어하기 위하여 가압력과 온도, 입자의 크기를 조절 한 후, 무가압 소결(Pressureless sintering)과 금형 압축

후 소결(Sintering after die pressing), 및 슬러리 제조 후 소결(Sintering after slurry casting) 등을 사용하여 제조하였다[2-4]. 하지만 금속 분말 자체를 사용하여 제조하므로 약 30~40%의 낮은 기공도를 가지고 있고, 기공의 크기와 분포의 제어가 어려울 뿐만 아니라, 제조 공정이 복잡하여 제조 단가가 높다는 단점이 있다. 일반적으로 낮은 기공도 문제를 해결하기 위해 기공 형성제를 첨가하나, 금속 분말과 기공형성제의 밀도 차이에 의해 혼합과 분산이 용이하지 않다는 단점이 있다. 이에 기공 형성제로 구형의 폴리머(Polymethyl methacrylate; PMMA) 분말을 사용하여 기공의 크기와 분포를 제어하고 금속(Ni)이 아닌 금속 산화물(NiO) 분말을 출발 물질로 사용하여 상대적으로 작은 밀도 차이에 의해 두 분말을 균일하게 혼합 및 성형 한 후, in-situ 환원/소결하여 간단한 공정으로 균일한 기공을 갖는 금속 멤브레인을

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5650; E-mail : choa15@hanyang.ac.kr]

제조하는 공정을 개발하였다[5].

본 연구에서는 PMMA/NiO 혼합 분말을 다양한 승온속도에서의 열중량 분석을 통하여 수소 환원 거동을 속도론적 관점에서 해석하고 니켈 멤브레인에서의 기공 형성 거동을 예측하였다. 또한 제조된 니켈 멤브레인의 필터 성능 테스트 및 차압 측정을 통해 실제 산업화에 응용 가능성을 제시하였다.

2. 실험방법

상용 니켈 산화물 분말(NiO, 99.9%, 7 μ m, 1차 입자-500 nm, Kojundo Chemical Lab Co. Ltd, Japan), polymethyl methacrylate(PMMA, 5 μ m, 금호석유화학) 분말을 출발 원료 물질로 사용하였는데, 이는 분말의 혼합 시 입자 크기차를 최소화 하여 균일 혼합을 돕는 것과 동시에, 5 μ m의 PMMA를 사용함으로써 최종 니켈 멤브레인 내에 수 μ m 크기의 균일한 기공을 형성함으로써 낮은 차압을 나타내게 하기 위해서이다. 이전 실험[5]에서 제조된 10 mm 크기의 디스크 타입 니켈 멤브레인 결과를 바탕으로, 니켈 멤브레인의 기공도를 조절하기 위해, 각각 50%, 70%의 부피비로 PMMA를 첨가하여 혼합 분말을 제조하였다. 혼합 분말은 auto press(Carver, USA)를 이용하여 200 MPa의 일축압력으로 직경 40 mm, 두께 3 mm의 디스크 타입으로 성형하였다. PMMA의 열분해 거동 및 NiO의 수소 환원 거동 및 활성화 에

너지를 관찰하기 위해 열중량 분석기(TG-DTA 2000S, Bruker axe, German)를 이용하여 각 승온속도 1°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min로 200 sccm의 고순도 수소가스를 흘려주며 600°C/min까지의 무게 변화를 확인하였고, 이때 측정된 최대 반응 온도를 바탕으로 Kissinger 방법을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다. 성형된 디스크들은 1000 sccm의 고순도 수소 가스를 흘려주며 승온 속도 10°C/min, 800°C에서 탈지, 환원 및 소결 반응을 in-situ 하게 2시간 동안 진행하였다. 최종적으로 환원/소결된 니켈 멤브레인은 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM, 200 kV, Hitachi, Japan)를 이용하여 미세구조와 기공의 형상을 관찰하였으며, 각각 겉보기 밀도와 이론 밀도의 차이를 통해 겉보기 기공도를 계산하였다. 필터 성능 테스트 및 차압 측정을 위해 제조된 멤브레인을 electropolished 316L stainless steel housing 내에 Viton O-ring을 이용하여 조립한 후(투과 면적: 20 mm), 각 80 psi, 60 psi의 압력으로 미세 입자 함유 질소 가스를 흘려주며 투과 전 후의 압력을 비교하였고, 투과 후 미세 입자의 수를 particle counter(Met One, model No.1104, size limitation : >10 nm, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 NiO와 PMMA를 50:50 부피비로 혼합

Fig. 1. FE-SEM images of NiO/PMMA mixture.

한 분말의 FE-SEM 이미지로, NiO의 경우 약 500 nm 크기의 입자들이 응집하여 구형을 형성하고, 평균 7 μm 크기의 2차 입자를 형성하고 있으며, PMMA 분말은 평균 5 μm 내외로 매끈한 표면의 구형을 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 PMMA 분말은 NiO 2차 입자에 비교적 균일하게 분포하고 있음을 확인 하였다. 성형, 환원 및 소결 공정에서 PMMA의 경우, 열분해로 기공을 형성함으로 NiO 지지 상에 PMMA의 균일한 분포는 최종 생성된 니켈 멤브레인 내의 기공 분포를 향상시킬 것으로 예상된다.

기공 형성제인 PMMA의 열 분해 거동 및 NiO의 수소 환원 거동을 확인하기 위해 NiO, NiO/PMMA (50/50 vol.%) 혼합 분말 및 PMMA를 수소 분위기에서 승온 속도 10°C/min으로 열 중량 분석을 실시하였고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. (a)는 NiO를 수소 분위기에서 TG을 이용한 분석 결과이다. NiO의 경우, 수소 분위기에서 가열 시에 분말 내의 수분의 증발로 인해 미세한 무게 감소를 나타내고 약 250°C 이상 가열 시 308°C까지 22.4%의 무게 감소가 발생한다. 이는 순수한 NiO의 환원 시의 이론적

무게 감소 값인 21.4%와 일치하는 값으로 NiO의 환원 과정에서의 단일 상변화 반응($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$)을 나타낸다. (b)는 PMMA의 수소 분위기에서의 열분해 거동 및 시차 열분석(DTA)을 나타낸 그래프이다. PMMA의 분해는 일반적으로 270°C 부근에서 main chain의 분해가 발생하며 330°C 이상에서 95% 이상이 depolymerization 된다[6]. 이때의 시차 열분석 데이터를 살펴보면 강한 endothermic 피크가 나타나는데 이는 PMMA가 depolymerization 되면서 monomer 내의 volatile product의 증발에 기인한다. (c)는 NiO/PMMA 혼합 분말의 TG 분석 결과로, 약 235°C부터 317°C 까지 3.2%의 무게 변화를 나타내고 317°C에서 334°C까지 19.1%의 급격한 무게 감소를 보인 후 334°C에서 345°C까지 1.2%의 완만한 감소를 나타낸 후 345°C에서 412°C까지 10.2%의 무게 감소를 나타내고 반응이 종결된다. NiO/PMMA 혼합 분말의 총 무게 감소량은 33.9%로 이는 NiO가 Ni로 환원 시 무게 감소 값인 22.4%와 PMMA의 첨가 무게 값인 12.4%의 합에 잘 일치한다. 그러나 환원이 가장 급격하게 일어나는, 즉 반응속도가 가장 빠른 반응 최대 온도의 경우

Fig. 2. TG, DTG and DTA curves in hydrogen atmosphere for (a) NiO (b) PMMA (c) NiO/PMMA mixture and (d) DTG curves for NiO/PMMA mixture by different heating rate.

284°C에서 324°C로 이동하였는데 이는 (b)에서 PMMA의 depolymerization에 따른 endothermic 반응이 NiO의 환원에 영향을 미치기 때문으로 사료된다. (d)는 NiO/PMMA 분말을 수소분위기에서 승온속도를 1, 2, 5 및 10°C/min으로 변화 하였을 때의 무게감소를 시간으로 미분한 그래프(TG-DTG)로 그래프에서 보는 바와 같이 승온 속도가 증가할수록 반응 최대 온도가 241, 255, 282 및 323°C로 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 승온속도가 증가됨에 따라 PMMA의 분해 및 NiO의 환원 반응이 느려짐을 의미한다.

그림 2(d) 그래프를 바탕으로 Kissinger 방법[7]을 이용하여 NiO/PMMA 분말의 활성화 에너지를 구할 수 있는데 그 식은

$$\ln(\Phi/T_m^2) = \frac{-E_a}{RT_m} + \text{const.} \quad (1)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 Φ 는 승온 속도, T_m 은 반응 최대 온도, R 은 기체 상수로, $\ln(\Phi/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 의 그래프의 기울기로부터 활성화 에너지(E_a)를 구할 수 있다[8].

그림 3은 승온 속도에 따른 NiO/PMMA의 환원 및 분해의 DTG 그래프로부터 식 (1)에 의한 결과를

Fig. 3. Activation energy for the reduction and formation of intermetallic compounds in the NiO/PMMA mixture.

나타낸 것으로 이때 활성화 에너지 값은 61.1 kJ/mol 이다. 본 실험에서는 NiO의 환원 반응과 PMMA의 분해 반응이 비슷한 온도 구간에서 이루어짐에 따라 정확한 물리적 의미의 해석은 어렵지만 보고된 Ni의 입계확산에 대한 활성화 에너지는 104.1 kJ/mol으로 NiO/PMMA 혼합분말에서의 활성화 에너지가 더 낮게 나타난다[9]. 이는 PMMA의 분해 시 발생하는 환원성 가스가 NiO의 환원 기구에 참여하

Fig. 4. Optical images of Ni membrane (a) surface, (b) side and FE-SEM images of (c) surface and (d) cross section.

여 NiO의 환원 시 Ni의 입계확산에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

그림 4는 NiO에 PMMA를 부피비 50:50으로 혼합한 분말을 디스크 타입으로 200MPa에서 일축 성형 후, 800°C 수소분위기에서 환원 및 소결을 진행한 니켈 멤브레인의 이미지 및 FE-SEM으로 관찰한 미세구조의 이미지이다. 제조된 니켈 멤브레인은 직경이 25 mm에 두께 2 mm이고, 이론 밀도를 바탕으로 계산된 기공율은 49%로 나타났다. 또한 PMMA를 70%의 부피비로 혼합하여 같은 조건으로 성형, 환원 및 소결을 진행한 니켈 멤브레인의 경우, 기공율이 58%로 나타났다. FE-SEM으로 관찰한 미세 구조는 PMMA가 열분해 되고 NiO의 환원이 진행되면서 입자 재배열 단계를 거치게 되며 니켈 입자에서 소결의 초기단계인 표면 확산(surface diffusion)이 발생하며 소결이 진행되면서 니켈 입자끼리 interconnect 되면서 멤브레인에 적합한 penetrated pore를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5. Schematic diagram of particle counting system.

제조된 니켈 멤브레인은 그림 5에 나타난 particle counting system을 이용한 필터 성능 테스트를 위해 electropolished 316L stainless steel housing 내에 장입한 후 o-ring으로 고정 및 조립하였다. 이때 멤브레인에 gas 투과 면적은 약 20 mm로 고정하였다. 이후 질소 gas를 각 60, 80 psi로 미세 입자와 같이 흘려 주고, 멤브레인을 통과 한 후의 차압을 측정하였다. 또한 투과된 질소 gas는 particle counter를 이용하여 투과 후 미세입자의 수를 측정하여 필터 성능을 테스트 하였고 이 결과를 그림 6에 나타내었다.

그림 6(a)는 70% 부피비로 PMMA 분말을 혼합한 후 제조한 니켈 멤브레인의 필터 성능 테스트 및 차압 측정 결과로, 투과 압력과 관계없이 차압 ΔP 는 2.0 psi로 나타났다.

초기 4분 후에는 미세 입자들이 모두 filtering 되어 미세 입자가 검출되지 않았다. (b)는 50% 부피비로 PMMA 분말을 혼합한 후 제조한 니켈 멤브레인으로 차압 ΔP 는 2.5 psi로 나타났고, 7분 이후 미세 입자의 검출이 없었다. 이 결과들은 제조된 니켈 멤브레인이 상용 gas filter들과 유사한 결과로 10 nm 이상의 모든 미세입자를 제거하고 우수한 차압특성을 나타냄을 확인하였다.

4. 결 론

초기 원료분말인 NiO/PMMA 혼합 분말의 열분해 및 수소환원 거동의 규명을 위해 열중량 분석을 시행하였고, 필터 성능 및 차압측정을 위해 particle counting system을 통하여 그 특성을 분석하였다. NiO/PMMA 혼합 분말에서의 NiO의 활성화 에너지

Fig. 6. Particle counting test and differential pressure data of different porosity (a) 58% and (b) 49%.

로부터 PMMA의 열분해 시 NiO의 환원 기구 및 입계 확산에 영향을 미치는 것을 확인하였고, 필터 성능 및 차압 테스트를 통해 니켈 멤브레인의 미세 입자 제거 능력을 확인하였다. 이는 NiO와 기공 형성제의 혼합, in-situ 환원/소결의 간단한 공정을 통해 종래에 니켈 멤브레인의 제조 시 발생하는 낮은 기공도에 따른 차압 문제 및 공정 비용 문제를 효과적으로 개선할 수 있음을 보여준다.

참고문헌

- [1] Wolfgang Peukert: Filter & separation, **35** (1998) 461.
- [2] R. M. German: Particle Package Characteristics, Metal powders industries federation, Princeton, New Jersey (1979) 32.
- [3] R. Bem Aim and O. Le Goff: Powder Technology, **2** (1968) 1.
- [4] K. Ishizki, S. Komarneni and M. Nanko: Porous Materials: Process technology and applications, 1sted., Kluwer Academic Publishers (1998).
- [5] H. B. Song, J. K. Yang, K. H. Seong, D. M. Kang and Y. H. Choa: Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, **17** (2007) 210 (*Korean*).
- [6] W. Schnabel: Polymer Degradation: Principles and Practical Applications, Macmillan Publishing Co., Inc., New York (1981) 33.
- [7] H. E. Kissinger: Analyt. Chem., **29** (1957) 1702.
- [8] N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones and B. D. McNical: Catal. Rev. Sci. Eng., **24** (1982) 233.