

Ni-based 비정질 합금막의 수소투과 특성

석송*, 이덕영*, 김윤배*[†]

*한국과학기술연구원 기능금속연구센터

Hydrogen Permeation Properties of Ni-based Amorphous Alloys Membrane

SONG SEOK*, DOCK-YOUNG LEE*, YOON BAE KIM*[†]

*Advanced Functional Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST), P.O. BOX 131 Cheongyang Seoul 130-650, Korea

ABSTRACT

Ni-based amorphous alloy ribbon was prepared by a single-roller melt-spinning technique. Palladium coating was found to enhance significantly the absorption/desorption behavior of hydrogen in amorphous alloy. The hydrogen permeability of a Pd-coated $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=5, 10$) amorphous alloy was examined in the temperature range of 623~773 K, comparable with those of Pd₆₀-Cu₄₀ alloys. The permeated hydrogen flux was increased with increasing the temperature and the difference of hydrogen pressure between the feed side and permeates side of the membrane. The Ni-based amorphous alloys were characterized by X-ray diffractometry(XRD) and differential scanning calorimetry(DSC). The morphology of surface and roughness was observed by using scanning electron microscopy(SEM) and atomic force microscopy(AFM).

KEY WORDS : Ni-based amorphous alloys(비정질 합금), hydrogen permeation(수소투과), metal membrane(금속분리막), melt-spinning(멜트스피닝)

1. 서 론

최근 화석연료 사용으로 인한 온실 가스의 발생과 더불어 지구 온난화 등의 환경문제가 야기되고 있는 상황에서 수소 에너지는 현재 화석에너지가 갖고 있는 환경오염문제를 해결할 수 있어 향후

에너지 고갈에 대한 궁극적인 대안으로 각광받고 있다. 현재 선진국들은 수소의 제조 및 저장, 사용 등에 적극적으로 나서고 있지만 높은 원가와 저장 문제 등으로 인해 상용단계까지는 아직 이르지 못하고 있다. 그러나 수소 에너지는 일반 연료, 수소 자동차, 수소비행기, 연료전지 등 현재의 에너지시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용 가능하

[†]Corresponding author : sos337@kist.re.kr

고, 고압가스 및 액체수소, 니켈-수소 등 금속하이브리드와 같이 다양한 형태로 저장이 가능해 응용 범위가 점차 넓어지고 있다.

한편, 이러한 수소를 응용하는 한 분야로써 화석연료를 이용해 수소를 제조하는 방법이 있다¹⁾. 일반적으로 수소 확산기구를 통해 수소분리정제를 실시하는 금속 분리막법²⁾은 고온고압인 석탄합성가스에서 수소 생산속도가 높고, 고순도 수소 선택성이 우수하다. 그러나 기존에 개발된 팔라듐계 금속 분리막은 가정용이나 이동용, 연료전지 개발 장치에 적용시 고압이 요구되고, 고가인 문제로 실용화에 많은 어려움이 있다.

이를 위해 팔라듐과 유사한 수소 투과율을 보이는 비정질 재료를 이용하는 방법이 주목받고 있다. Zr, Ni, Cu, Al 등의 저가 원소로부터 제조가 가능하고 우수한 강도 특성과 free volume 등의 장점을 가지고 있다³⁻⁵⁾.

Ni-Nb 2원계 합금 시스템은 급속 응고법을 통하여 Nb 함량이 30~60 at%의 넓은 조성 범위에 걸쳐서 비정질을 형성한다고 알려져 있다. 특히 Ni₆₀Nb₄₀의 공정(eutectic)조성에서는 우수한 비정질 형성능을 지니고, 우수한 내식성과 기계적 강도를 가진 것으로 알려져 있다. 최근 M.H. Lee 등은⁶⁾ Ni-Nb 이원계 합금에 Ta를 첨가하여 우수한 기계적 강도와 내식성 및 고온 안정성을 증가시킨 Ni-Nb-Ta 3원계 합금을 개발하였다.

따라서 본 연구에서는 새로운 분리막 소재로서 Pd에 비하여 훨씬 저렴하고 우수한 기계적 강도와 고온 안정성을 지닌 Ni-Nb-Ta 3원계 비정질 합금을 선정하여 조성 변화에 따른 수소 투과 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

Ni(99.9%), Nb(99.9%), Ta(99.9%)의 원소들을 (Ni₆₀Nb₄₀)_{100-x}Ta_x(X=5, 10)의 조성으로 맞춘 후, Cu몰드를 사용하여 고순도 아르곤 분위기에서 아르크 용해를 실시하였다. 합금 성분의 균질화와 편석 제거를 위해 5회 이상 반복적으로 용해하였다. 본

연구에서 필요한 리본을 제조하기 위해 석영관에 적당한 크기로 모합금을 잘라 넣고 약 10⁻⁶ Torr의 진공도에서, 고주파 유도용해를 실시하였다. 40 m/s로 회전하고 있는 단일 구리롤 표면에 분출시켜 두께 약 40 μm, 폭 10 mm인 리본 형태를 제조하였다.

제조된 리본의 팔라듐 코팅을 실시하기 위해 DC-마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였다. 스퍼터링 조건으로는 RIE(reactive ion etching) 처리를 행한 후, 2×10⁻⁷ Torr의 고진공 상태에서 아르곤 분위기에 약 150 nm의 두께로 양면 코팅하였다.

수소투과도 측정을 위해 자체 제작한 수소 분리막 장치를 사용하였다. 본 장치는 MFC(mass flow controller, Comm M3030), GC(gas chromatograph, Younglin), MFM(mass flow meter, Kofloc 5410)를 통해 수소의 투과속도를 측정할 수 있다. GC장치에서 수소의 농도는 운반가스인 질소와 측정성분의 열전도도 차이를 측정할 수 있는 TCD(thermal conductivity detector) 검출기를 사용하여 측정하였다. Fig. 1은 본 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

수소투과 후의 상분석 및 격자팽창 여부를 판단하기 위해 XRD(Bruker, D8 advance)를 측정하였다. 비정질 막의 표면 형상 및 단면은 FE-SEM(Hitachi, S-4200)과 AFM(PSIA, XE-100)을 통해 관찰하였다. 또한 비정질 합금의 상변화 온도 및 열역학적 특성을 알아보기 위해 DSC(TA instrument, Q200) 분석을 실시하였다.

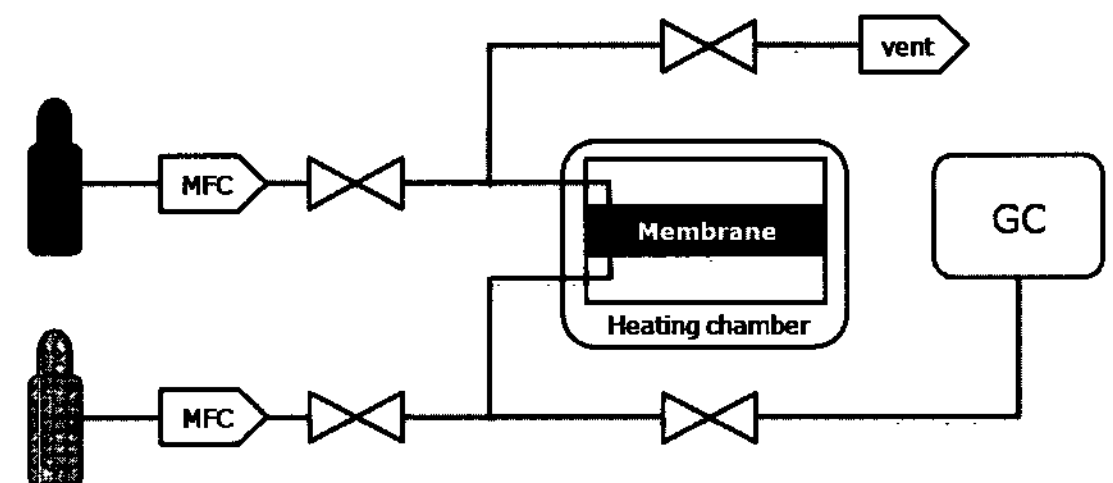


Fig. 1 A schematic diagram of the experimental apparatus for hydrogen permeation

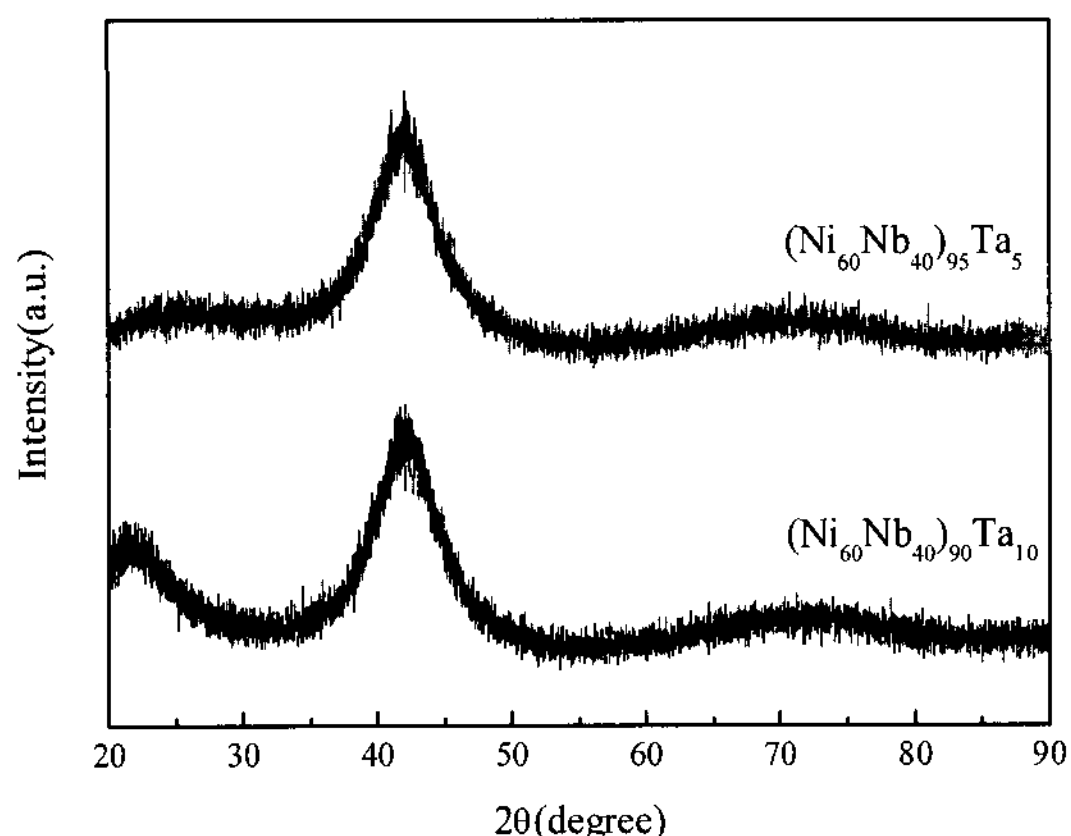


Fig. 2 XRD patterns of $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=5, 10$) amorphous alloy membrane

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=5, 10$) 비정질 합금막의 XRD 결과이다. Ta 함량을 변화시켰을 때, 40° 부근에서 할로피크를 나타내며 전형적인 비정질 합금을 형성한 것을 확인할 수 있었다. 이는 원자의 장범위 규칙성이 없는 비정질 합금의 특징으로 설명할 수 있다. 그러나 Ta 조성변화에 따른 할로피크의 이동은 관찰되지 않았다.

Bragg's 법칙에 의해 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_5$ 의 할로피크의 d-spacing은 약 0.25 nm로 Ta 조성에 관계없이 거의 일정하게 나타났다. 이는 치환원소인 Ta의 원자 크기와 관련된 것으로 판단된다. Ta의 원자 크기는 0.148 nm로 같은 V족 원소인 Nb의 0.147 nm와 거의 같다.

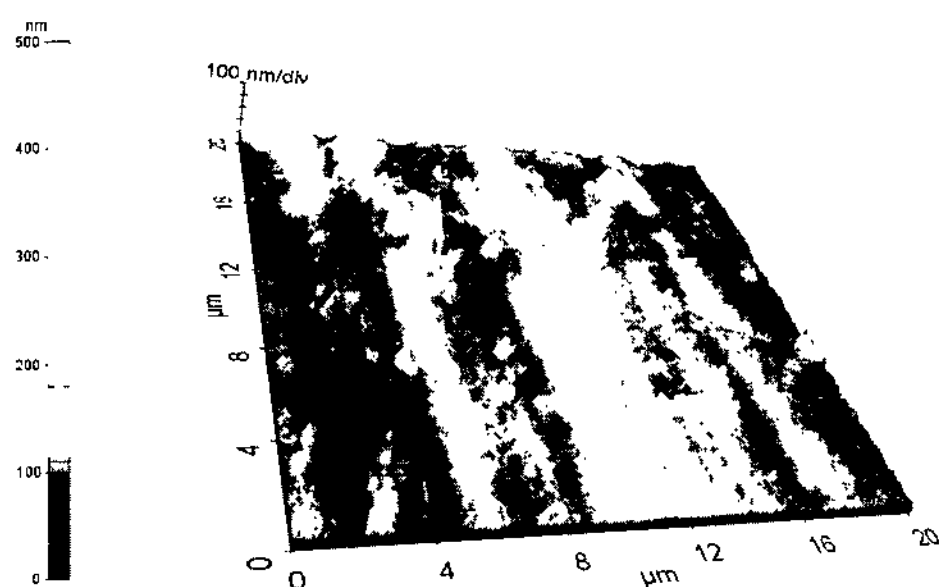


Fig. 3 AFM image of Pd-coated $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{90}\text{Ta}_{10}$ amorphous alloy membrane

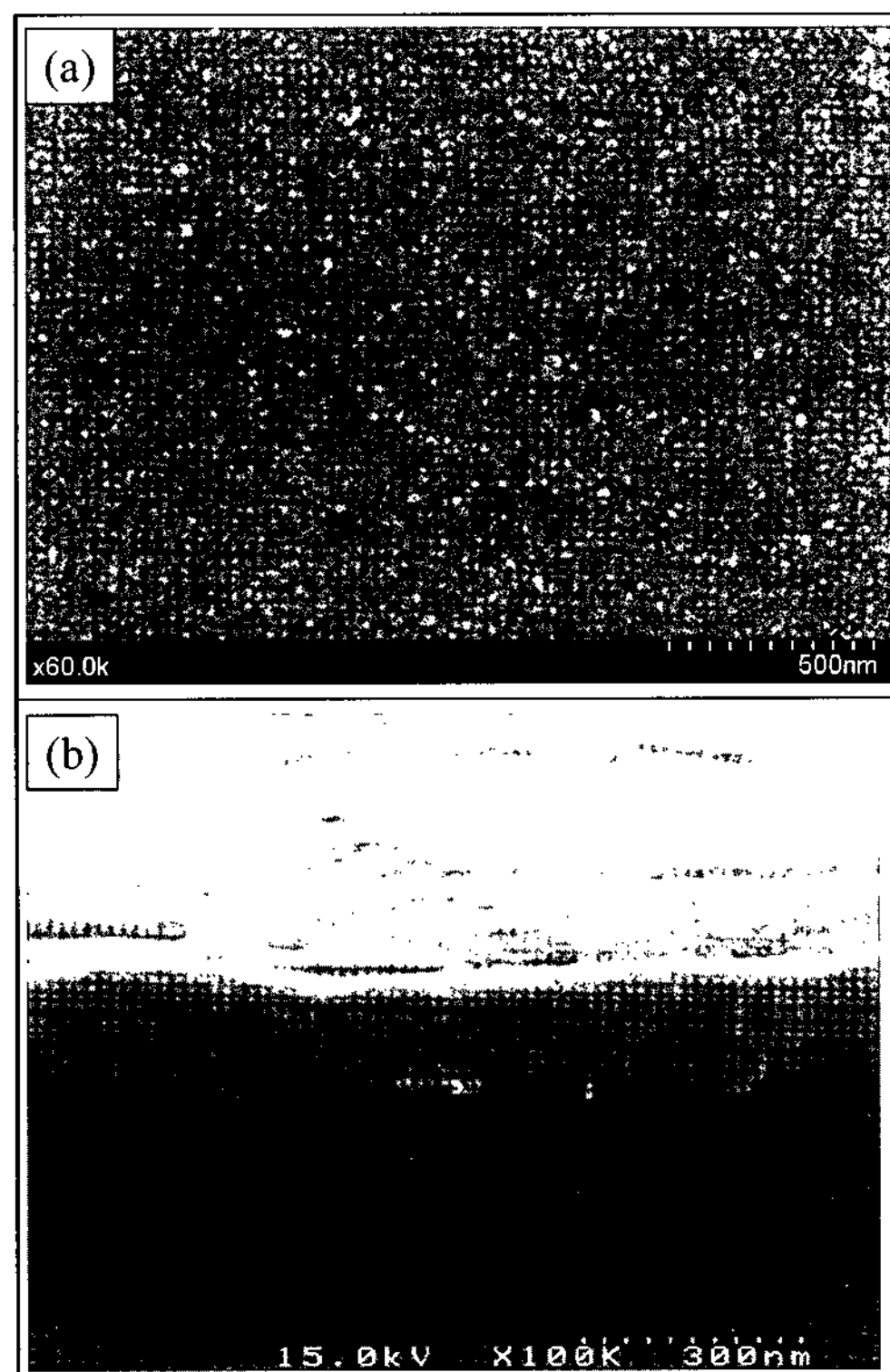


Fig. 4 SEM micrograph of $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{90}\text{Ta}_{10}$ amorphous alloy membrane (a)surface (b)cross section

Fig. 3은 팔라듐 코팅 후의 표면을 AFM으로 분석한 결과이다. 이전 실험에서⁷⁾ 언급하였듯이 팔라듐 코팅 전의 표면 조도는 매우 거칠게 나타났다. 그러나 스퍼터링을 진행하는 동안, RIE (reactive ion etching) 처리를 실시함으로써 표면의 산화제거로 표면 코팅 후 조도는 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 Pd코팅된 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{90}\text{Ta}_{10}$ 비정질 합금막의 표면과 단면을 SEM 관찰한 결과이다. Pd코팅 후의 표면은 팔라듐 입자들이 결함 없이 팔라듐 층을 형성하는 것을 보여주고 있다. Pd는 DC magnetron 스퍼터링을 통해 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{90}\text{Ta}_{10}$ 비정질 합금막의 양쪽 표면에 코팅하였다.

그림에서 보는 바와 같이 Pd 코팅층은 Pd의 결정이나 편향 등의 결함 없이 균일하게 증착되었음을 알 수 있었고, 이를 통해 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{90}\text{Ta}_{10}$ 비정

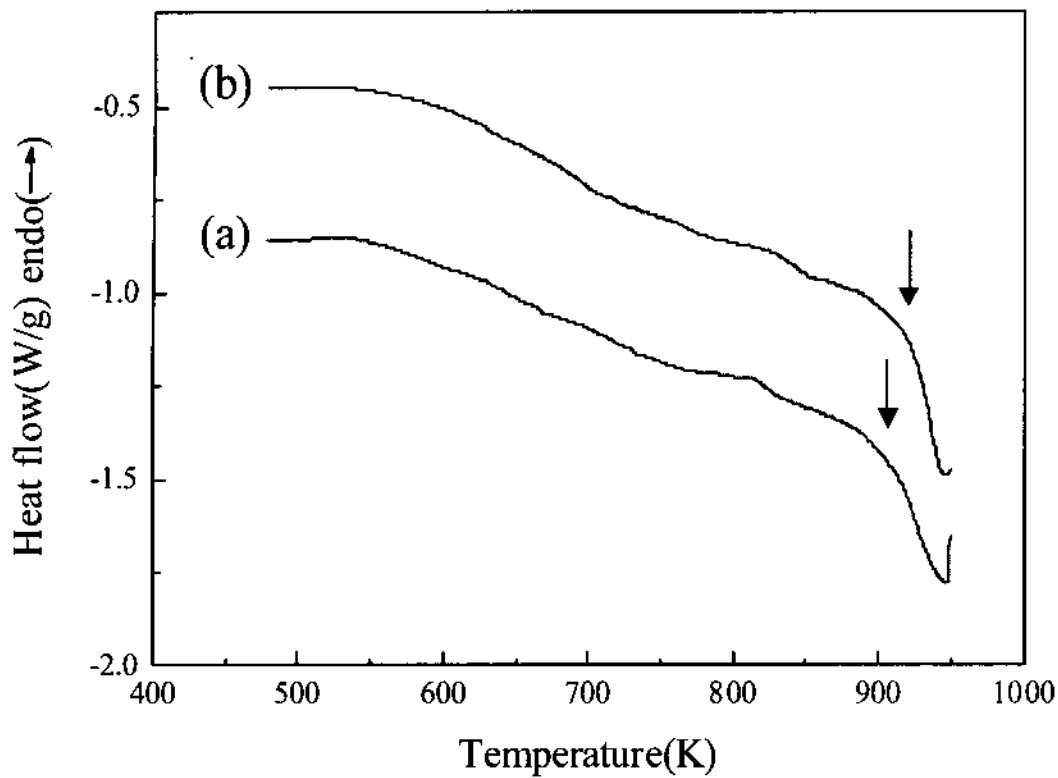


Fig. 5 DSC curves of $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ (a) $x=5$, (b) $x=10$ amorphous alloy membrane

질 분리막이 매우 치밀하다는 것을 설명할 수 있다. 또한, Pd 코팅층 두께는 약 150 nm로 확인되어 스퍼터링에 의한 코팅 방법이 적절한 것으로 판단되었다.

Fig. 5는 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=5, 10$) 비정질 합금막의 DSC 분석 결과이다. 각각의 결정화 온도 743.3 K, 837 K에서 나타났다. Ta 함량이 증가함에 따라 결정화 온도가 증가하는 것으로 확인되었다. Ni-Nb 공정상에 Ta을 첨가함으로써 고온안정성이 향상된 것을 볼 수 있었다.

일반적으로 팔라듐은 수소 기체만 투과할 수 있으므로 무한대의 선택도를 갖으며, 질소 기체와 같은 일반 기체는 단지 핀홀을 통해서만 투과한다. 이러한 현상은 수소분자가 팔라듐에 흡착되면서 수소원자로 해리되고, 해리된 수소 원자가 프로톤과 전자로 분리되어 막 내부로 확산하여 수소원자에서 수소분자로 재결합한 후, 팔라듐에서 탈착하는 작용으로 설명할 수 있다⁸⁾. 본 연구에서는 이러한 팔라듐의 특징을 이용해 비정질 합금에 팔라듐을 코팅하여 수소 투과도 특성을 측정하였다.

Fig. 6은 Pd코팅된 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=5, 10$) 각각의 조성에 대한 수소 투과유속과 $\Delta\sqrt{P}$ 의 관계를 나타낸 것이다.

수소 투과는 분리막 내부의 수소 확산에 의해 제어되고, 수소 투과유속, J [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$]는 가스 공

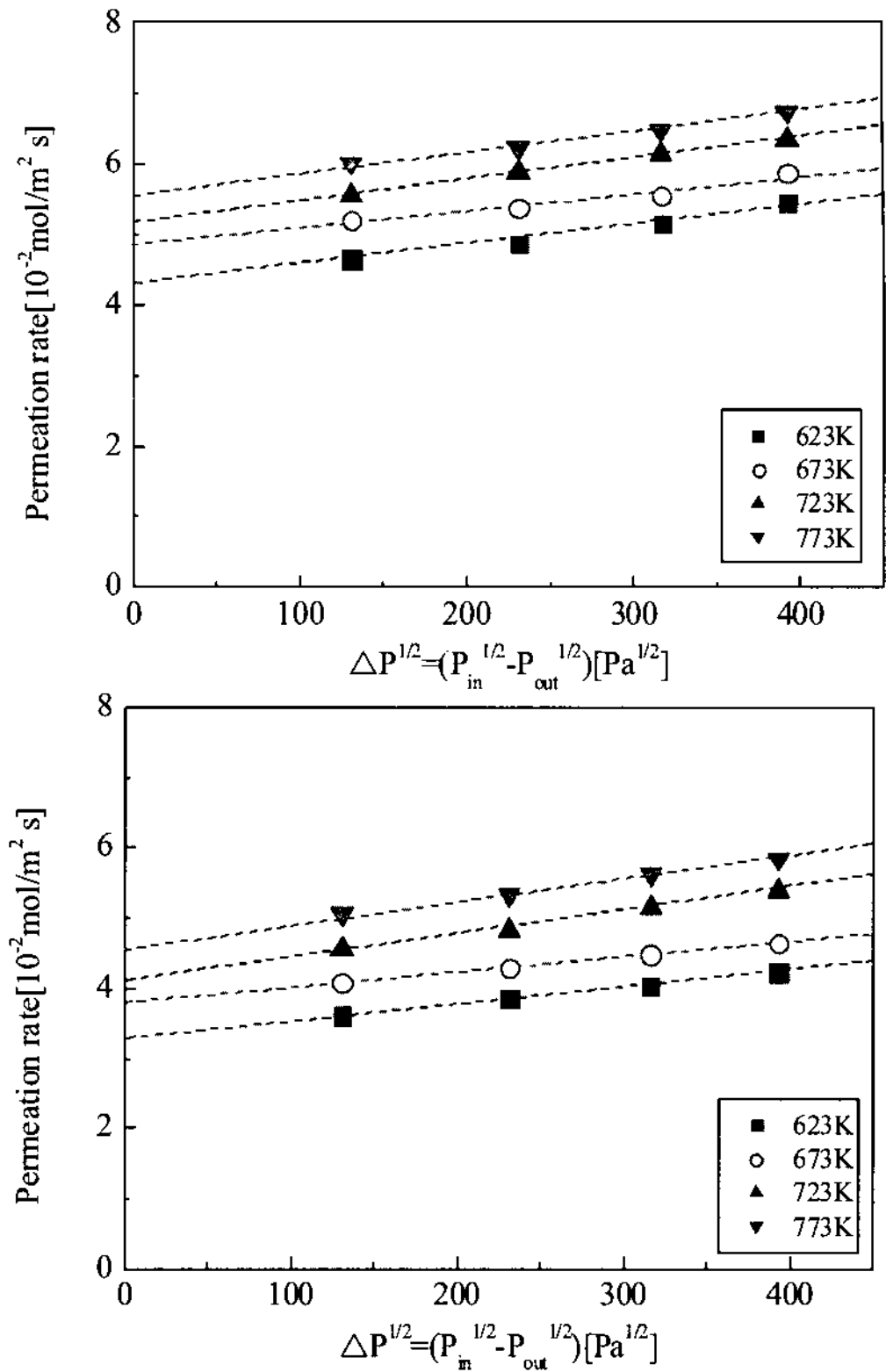


Fig. 6 Arrhenius plots of the hydrogen permeability of Pd-coated $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=5, 10$) amorphous alloy membrane

급부(P_{in})와 투과부(P_{out})에서의 수소 분압의 제곱근차($\Delta\sqrt{P}$)에 직선적으로 비례하는 Sievert's 법칙으로 설명할 수 있다.

$$J = \frac{\bar{P}}{t} (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}) \quad (\text{식 1-1})$$

따라서 수소 투과가 확산에 의해 제어된다는 사실은 투과유량이 식(1-1)과 같이 분리막 두께의 역수에 비례함을 의미한다. 본 연구에서는 위의 식에 준하여 분리막의 두께와 면적을 고려하여 수소 투과도 값을 계산하였다.

Fig. 6은 Ta 함량이 변한 각각의 조성에 대해서도 투과유속은 $\Delta\sqrt{P}$ 에 거의 직선적으로 비례하는 경향을 나타내며, 이는 곧 수소 투과의 확산제

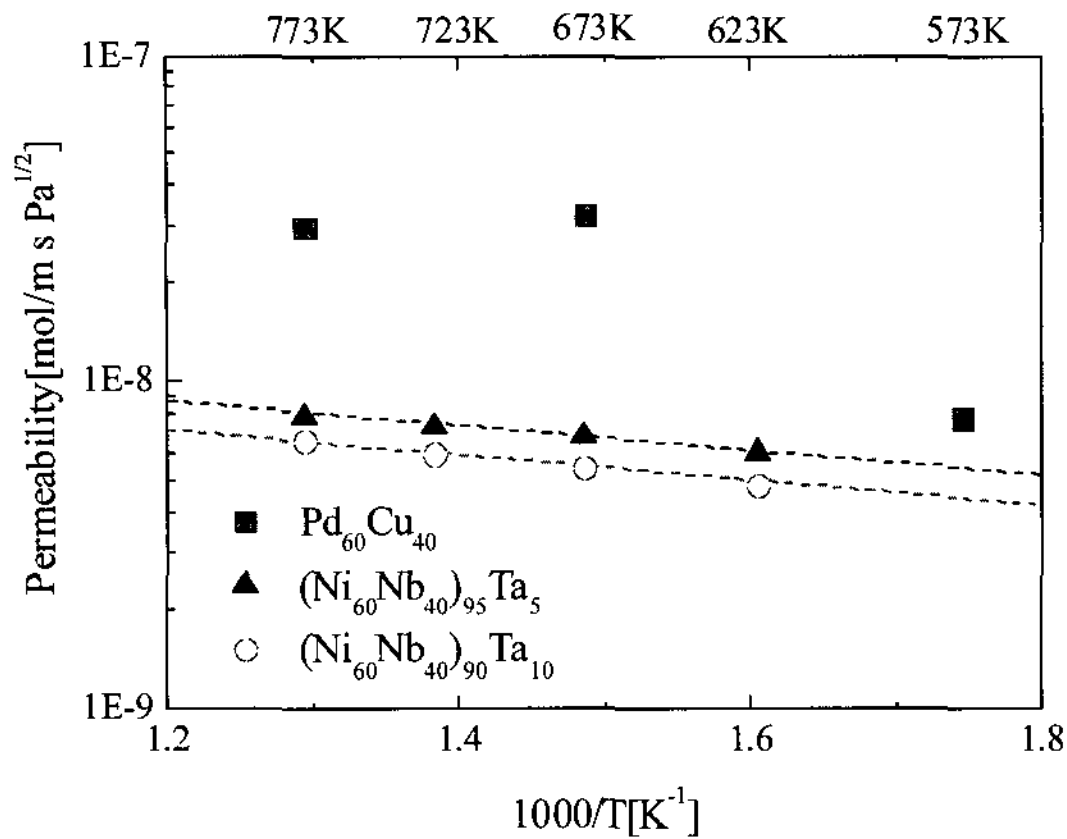


Fig. 7 Arrhenius plots of the hydrogen permeability of Pd-coated $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=5, 10$) amorphous alloy membrane

어를 의미한다. 또한, 같은 온도에서 공급부의 압력이 높을수록 투과되는 수소 투과율은 증가하는 경향을 나타내었다. Pd코팅된 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Ta}_5$ 비정질 합금의 투과율이 더 높게 나타난 것을 볼 수 있었다. 투과율과 투과도 값은 서로 율속 관계에 있기 때문에 Ta 함량이 적은 Pd코팅된 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ 비정질 합금의 투과도 값이 우수하게 나타날 것이라 예상된다.

Fig. 7은 Pd코팅된 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ 비정질 합금의 온도에 역수에 대한 수소투과도 변화를 나타낸 것이다. 이 때, 투과부의 압력은 대기압으로 일정하게 유지하였고, 공급부의 압력은 0.2~0.5 MPa, 온도는 623~773 K 범위에서 측정하였다. 또한 본 장치의 신뢰도 확보를 위해 기존에 분리막 재료로 사용된 Pd-Cu 합금과 비교하였다. $\text{Pd}_{60}\text{-Cu}_{40}$ 합금과 비교하여 투과도 값은 낮게 나타나지만 점차적으로 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 한편, $\text{Pd}_{60}\text{-Cu}_{40}$ 합금은 673 K를 기준으로 투과도 값이 감소하는 경향을 보여준다. 이는 그림 8의 Pd-Cu 합금의 2원계 상태도를 참고하였을 때, 673 K 부근에서 상대적으로 open structure인 BCC 상에서 BCC+FCC 혼합상 또는 상대적으로 close structure인 FCC 상으로 상변화 하였기 때문으로 판단된다.

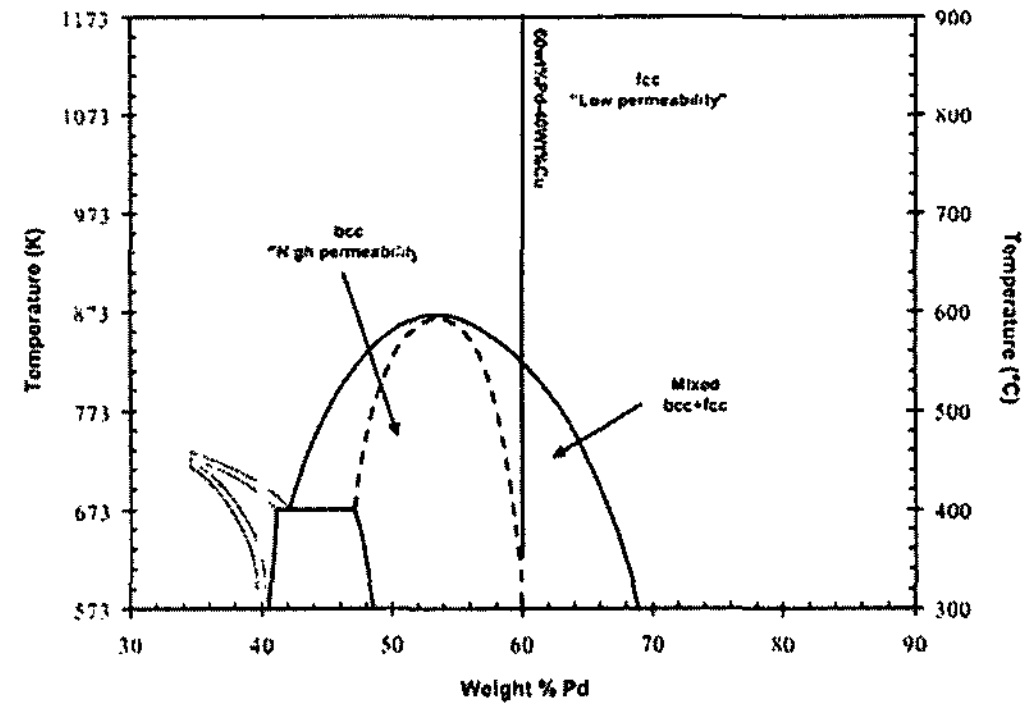


Fig. 8 Phase diagram of $\text{Pd}_{60}\text{-Cu}_{40}$ alloy

4. 결 론

수소투과 후, 온도와 압력변화에 따른 투과 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론은 도출할 수 있었다.

- 1) $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ 비정질 합금막은 멜트 스피닝법을 이용해 약 10 mm의 리본으로 제조되었다. 제조된 막의 상분석 결과, 모든 조성에서 비정질 상이 확인되었고, Ta 함량의 변화에 따른 구조변화는 나타나지 않았다. 또한 열적거동을 분석한 결과, Ta 함량이 증가할수록 결정화 온도가 증가하는 것으로 보아 열적 안정성이 높아짐을 확인할 수 있었다.
- 2) $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{100-x}\text{Ta}_x$ 비정질 합금막의 수소투과도 측정결과, $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Ta}_5$ 의 최대 수소투과도 값은 773 K에서 약 $0.8 \times 10^{-8} \text{ mol/ms Pa}^{1/2}$ 을 나타냈다. $\text{Pd}_{60}\text{-Cu}_{40}$ 합금과 비교하여 낮게 나타났지만, 고온안정성 측면에서 온도 증가에 따른 상변화 및 균열 발생은 나타나지 않음으로써 수소 분리막 재료로 적합한 합금설계가 이루어졌다고 판단된다. 향후, Pd 및 Pd기 합금보다 우수한 투과도 값을 갖는 합금설계 및 실질적인 응용 가능한 분리막 재료의 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신재생에너지기술개발사

업의 일환(2005-N-CO02-P-02)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) W. Balthasar, "Hydrogen production and technology: today, tomorrow and beyond", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 9, 1984, pp. 649-668.
- 2) N. Itoh, W. C. Xu, K. Haraya, "Basic experimental study on palladium membrane reactors", J. Membr. Sci., Vol. 66, 1992, pp. 149-155.
- 3) M. D. Dolan, N. C. Dave, A. Y. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, K. G. McLennan, "Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes", J. Membr. Sci., Vol. 285, 2006, pp. 30-55.
- 4) C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang, M. Amano, "V - Ni alloy membranes for hydrogen purification", J. Alloy. Compd. Vol. 330-332, 2002, pp. 902-906.
- 5) S. I. Yamaura, M. Sakurai, M. Hasegawa, K. Wakoh, Y. Shimpo, M. Nishida, H. Kimura, E. Matsubara, A. Inoue, "Hydrogen permeation and structural features of melt-spun Ni - Nb - Zr amorphous alloys", Acta Materialia, Vol. 53, 2005, pp. 3703-3711.
- 6) M. H. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. H. Kim, "Ni-Based Refractory Bulk Amorphous Alloys with High Thermal Stability", Mater. Trans. JIM, Vol. 44, No. 10, 2003, pp. 2084-2087.
- 7) 석송, 이덕영, 김기배, "Pd 코팅된 Zr기 비정질 합금의 수소취성 및 표면특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 182-188.
- 8) T. L. Ward, T. Dao, "Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes", J. Membr. Sci. Vol. 153, 1999, pp. 211-213.