

## TiN-M(M=Co, Ni) 복합 분리막의 제조 및 수소투과 특성평가

김경일\*, 유성웅\*, 홍태환<sup>†</sup>

\*충주대학교 신소재공학과 / 친환경에너지 부품 연구센터

### Fabrications and Evaluations of Hydrogen Permeation on TiN-M(Co, Ni) Composite Membrane

KYEONGIL KIM\*, SUNGWOONG YOO\*, TAEWHAN HONG<sup>†</sup>

*\*Department of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable Eco-Devices and Materials(ReSEM), Chungju National University, Daehak-ro 72, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea*

#### ABSTRACT

Recently, the most promising methods for high purity hydrogen production are membranes separation such as polymer, metal, ceramic and composites. It is well known that Pd and Pd-alloys membranes have excellent properties for hydrogen separation. However, it has hydrogen embrittlement and high cost for practical applications. Therefore, most scientists have studied new materials instead of Pd and Pd-alloys. On the other hand, TiN powders are great in resistance to acids and chemically stable under high operating temperature. In order to get specimens for hydrogen permeation, the TiN powders synthesized were consolidated together with Co, Ni powders by hot press sintering (HPS). During the consolidation of powders at HPS, heating rate was 10 K/min and the pressure was 10 MPa. It was characterized by XRD, SEM. Also, we estimated the hydrogen permeability by Sievert's type hydrogen permeation membrane equipment.

**KEY WORDS** : Hydrogen permeation(수소 투과), Solution diffusion(용해 확산), Cermet membrane(복합 분리막), Dense ceramic membrane(치밀질 세라믹 분리막), TiN-M

#### 1. 서 론

화석연료를 기반으로 발전해온 산업구조는 경제 성장이 지속됨에 따라 화석연료의 자원고갈 문제 및 환경오염 배출 문제가 대두되고 있다. 따라서 화석연료를 대체할 신재생에너지 및 친환경에너지의 개발이 시급해지고 있다. 현 상황에서 수소에너지

가 미래의 화석연료를 대체할 에너지원으로 각광 받고 있다. 수소 및 수소에너지의 경우 제조공정이 다양하고 전기에너지로 직접변환이 가능하며 연소 시 환경오염 물질 배출이 없다. 또한 저장에 용이한 것으로 알려져 있다. 따라서 선진국들 중심으로 수소의 제조, 저장, 이용, 수송의 4개 분야에 걸쳐 활발한 연구가 진행 중이다. 수소의 제조 기술은 크게 두 가지로 구분되는데 첫 째, 태양광발전 및 풍력발전 등과 같은 에너지 발전시스템을 이용하여 전기를

<sup>†</sup>Corresponding author : twhong@cjnu.ac.kr

[ 접수일 : 2010.6.11 수정일 : 2010.8.3 게재확정일 : 2010.8.20 ]

생산한 후 물을 전기분해하여 수소를 제조하는 방법이 있다. 둘째, 가스화 된 화석연료를 고온에서 물과 반응시키는 수증기 개질법(steam reforming)과 수산화 가스법(water gas reaction)을 이용하여 화석연료로부터 수소정제가 가능하다<sup>1)</sup>. 가스화된 화석연료 즉, 알켄(alkene)에서 수소만을 분리하는 기술의 핵심은 분리막 기술이다.

치밀질 금속 분리막을 이용하면 용해도와 입계 확산에 지배되는 용해확산(solution diffusion)거동을 보이고 고순도 수소정제가 용이하다. 하지만 대부분 Pd 합금을 이용하여 제조 단가가 높고 비정질구조로 되어 있어 고온에서 사용하게 되면 상변화에 따른 효율 저하문제가 발생하고 수소취화에 취약하다. 세라믹 분리막의 경우 대개 knudsen 확산 거동을 보여 수소투과량이 높고 고온에서 사용이 가능하며 화학적으로 매우 안정하다. 하지만 많은 기공이 분리막내에 존재하여 고순도 수소 정제가 어렵고 세라믹 재료가 가지는 고유의 성질인 취성을 가지고 있어 분리막으로 제조하였더라도 외부의 충격에 의해 쉽게 손상되기 쉽다<sup>2,3)</sup>.

따라서 고순도 수소 정제가 용이한 금속 분리막과 고온에서 사용 가능한 세라믹 분리막의 특성을 혼합한 써멧(cermet) 분리막에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다<sup>4,5)</sup>.

본 연구에서는 써멧 분리막에 관한 다양한 선행 연구들을 바탕으로 전도성 세라믹으로 알려진 TiN과 수소해리에 도움을 주는 금속으로 알려진 Co, Ni을 혼합하여 분리막을 제조한 후 특성평가를 실시하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 TiN-M(M=Co, Ni) membrane 제조

TiN(4N, >3 $\mu$ m,  $\alpha$ -TiN, Adrich Co.), Co(99%up, 75 $\mu$ m, High purity chemicals Co.) 분말을 지르코니아 용기에 장입한 후 지크로니아 불과 분말의 비를 BPR=10:1로 조절하였다. 고에너지밀인 vibration mill (Fitsch, TH-1080)을 이용하여 1시간동안 milling한 후 얻어진 복합재료 분말로 부터 disk 형태의 분

리막을 성형하기 위해 등압압축이 가능한 냉간 등압 프레스(cold isostatic press, CIP)공정을 이용하여 가성형하였다. 가성형된 disk형태 복합재료의 열처리와 밀도증가를 위해 열간 압축 열처리(hot press sintering, HPS)공정을 실시하였다. 얻어진 분리막의 두께를 조절하기 위해 양면연마기(lapping machine)을 이용하여 표면처리를 하였다.

TiN-Ni(3N, 63 $\mu$ m, semiconductor material Co.) 분리막도 TiN-Co 분리막과 유사한 공정을 통하여 제조하였다.

### 2.2 TiN-M(M=Co, Ni) 분리막의 분석 및 특성평가

TiN-M 복합재료 분말 및 분리막의 구조변화와 상변화 관찰하기 위해 1.54 $\text{\AA}$  파장의 Cu K $\alpha$ 선을 이용한 X-선 회절 분석법(X-ray diffraction, XRD)을 20~80°의 조사범위 내에서 실시하였다. TiN-M 복합재료 분말 및 분리막의 표면형상을 주사전자현미

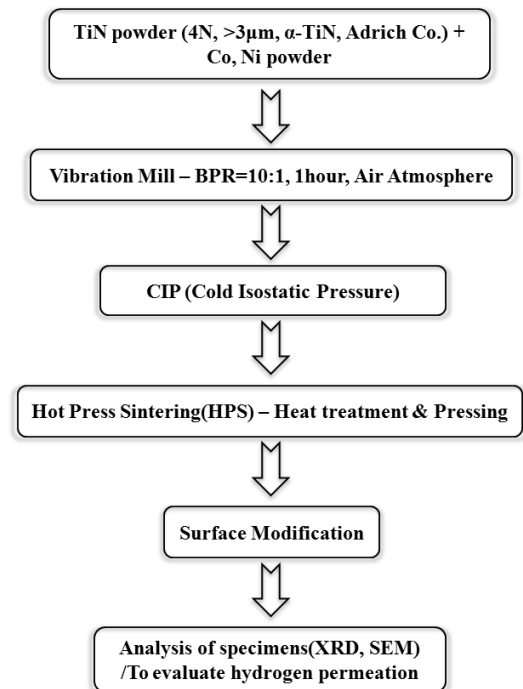


Fig. 1 Flow chart of experimental procedure.

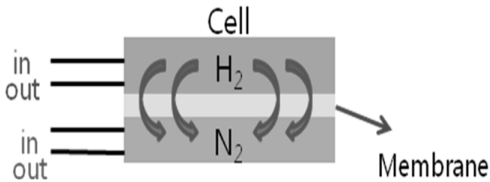
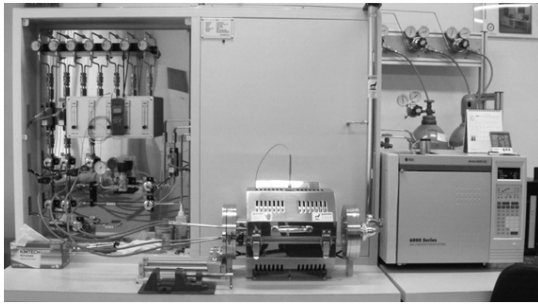


Fig. 2 Photograph of hydrogen permeation equipment.

경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였다. TiN-M 분리막의 수소투과 평가를 위해 자체 제작된 Sievert's type의 수소 투과 장치를 이용하여 온도 변화 및 수소압력에 따른 수소 투과도 및 투과율에 대한 값을 계산하였다.

Fig. 1은 TiN-M 분리막 실험의 순서 및 과정을 보여주는 도표이고 Fig. 2는 수소투과성 평가를 위해 자체 제작한 수소투과장치이다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 TiN-M 복합재료 분말과 HPS공정 후의 TiN-M 분리막의 X-선회절 분석 결과이다. 고에너지 밀인 vibration mill을 이용하여 milling한 결과 낮은 X-선 회절강도와 peak의 면적이 넓게 나타나는 형상이 관찰되었다. 이는 milling에 의해 TiN-Co, Ni 복합재료 분말이 입자크기 감소 및 비정질 상으로 대표되는 peak이 검출되었으리라 판단된다. 입자크기 감소는 비표면적 증가로 이어지고 따라서 용해확산거동을 하는 수소투과용 분리막으로 제조되었을 시 표면에서 수소흡착이 용이하고 확산거리가 짧아 수소확산속도가 증가될 것이라고 판단된다<sup>6)</sup>. 이러한 결과는 M.R. Othman등이 줄-겔 공정

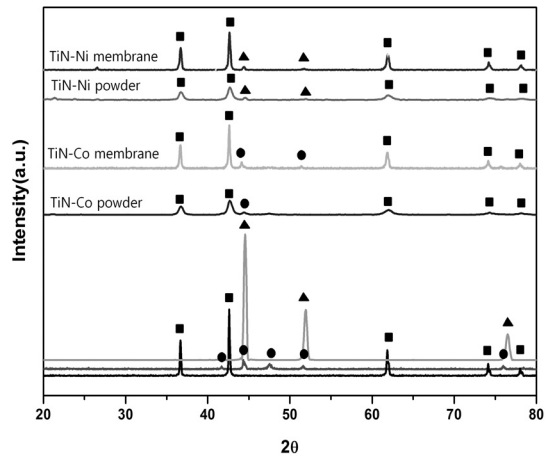


Fig. 3 Results of XRD patterns on TiN-M powder and membrane (■; TiN, ●; Co, ▲; Ni).

으로 제조한 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 씨멧 분리막<sup>4)</sup>에서도 찾아 볼 수 있다. 줄-겔 공정으로 제조된 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분리막의 경우 100m<sup>2</sup>/g의 비표면적 증가로 수소투과도가 7.35mol·m<sup>2</sup>·s·Pa에서 15.46mol·m<sup>2</sup>·s·Pa로 증가하는 결과를 얻었다. 또한 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 기체에 대한 수소선택도 역시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분리막보다 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분리막이 약 2배정도 높은 수소투과 및 선택도를 보였다.

또한 HPS 공정 후의 TiN-Co, Ni 분리막 모두 X-선 회절강도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 열처리와 소성변형을 동시에 수반하는 HPS 공정으로 TiN-Co, Ni 분리막이 적절하게 소결된 것으로 판단되며 milling 후와 HPS 공정 후에 TiN-M 화합물 상 이외에 제2상은 검출되지 않았다.

Fig. 4의 (a)와 (d) 사진은 milling 후의 TiN-Co, Ni 복합재료 분말의 표면형상으로 milling에 의한 입자크기감소를 확인 할 수 있다. 하지만 균일한 입자분포는 나타나지 않았고 milling에 의해 입자가 뭉치는 경향이 관찰되었다. 가장 작은 크기의 입자는 약 100nm의 크기로 구형의 입자형태로 관찰되었다. 입자 크기가 작은 입자가 넓은 범위에 분포되어 milling에 의한 비표면적 증가를 기대할 수 있고 분리막 표면에 수소가 쉽게 흡착되고 입계를 따라

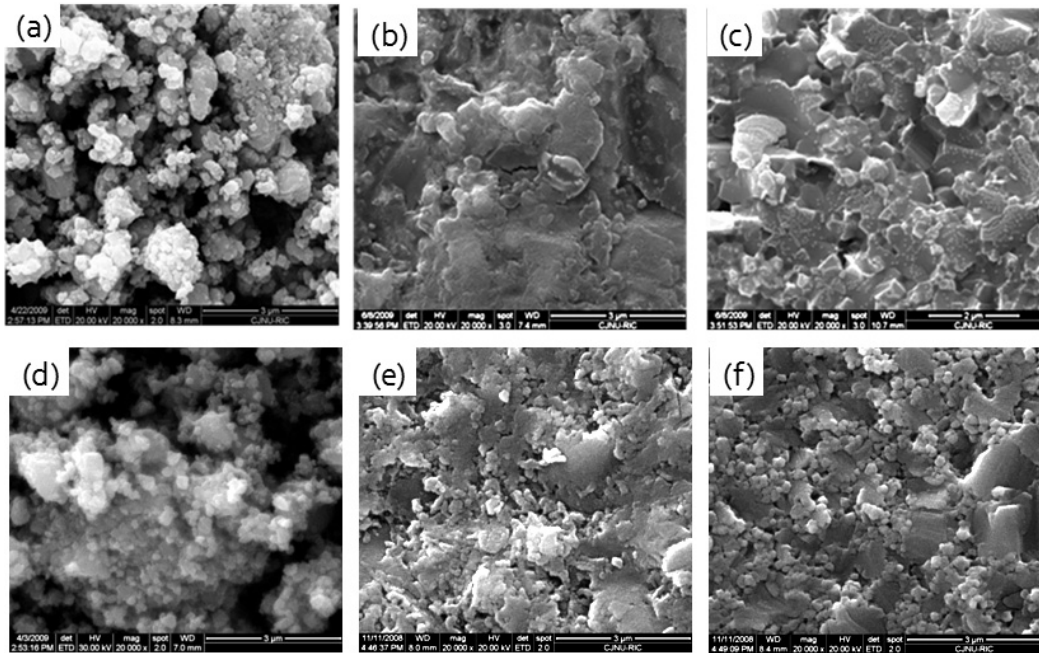


Fig. 4 SEM morphologies of TiN-Co composite powder (a), TiN-Co membrane surface (b), TiN-Co membrane cross section (c), TiN-Ni composite powder (d), TiN-Ni membrane surface (e) and TiN-Ni membrane cross section (f).

확산이 빠르게 일어나 수소투과특성에 긍정적 요인으로 작용할 것이라 판단된다<sup>6)</sup>.

Fig. 4의 (b)와 (e) 사진은 TiN-M 분리막의 표면, (c)와 (f) 사진은 TiN-M 분리막의 단면 관찰 형상이다. SEM 관찰 결과 HPS 공정에 가해지는 일축 압력으로 인하여 Co, Ni이 넓게 퍼지는 형상이 관찰되었고 X-선 분석결과 적절히 소결된 것으로 판단된 TiN 입자를 잡아주는 역할을 하였다. 따라서 분리막의 기계적 강도 증가 효과를 얻었고 이는 세라믹 재료가 가지는 고유의 성질인 취성을 어느 정도 극복 할 수 있을 것이라 판단된다.

따라서 수소 투과용 분리막 제조를 위해 고에너지밀을 이용한 합성방법과 소성변형과 열처리공정을 동시에 수행하는 HPS 공정은 써멧 분리막 제조 공정에 적합한 공정이라 판단된다.

Fig. 5는 HPS공정으로 제조된 TiN-M 분리막의 온도변화에 따른 수소투과도 측정결과이다. TiN-M 분리막의 경우 Yoichiro Shimpo등에<sup>7)</sup> 의해 연구된 Pd-Ag 비정질계 분리막보다 우수한 수소투과 특성

을 나타내었다. 이는 TiN-M 분리막은 나노구조의 다결정질 형상을 하고 있어 수소흡착 및 수소 확산이 비정질계 분리막보다 용이하기 때문에 그 결과 수소투과도가 우수하게 평가된 것으로 사료된다.

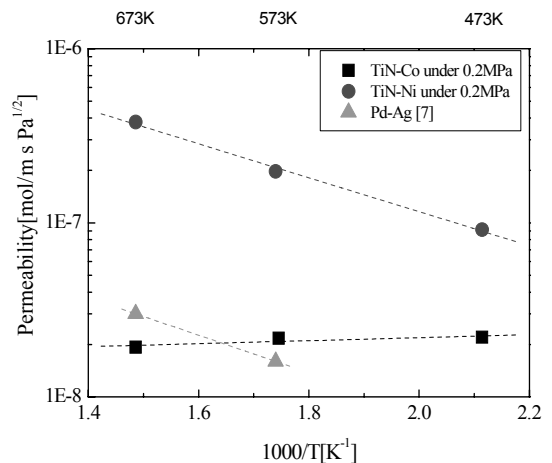


Fig. 5 Arrhenius plot of the hydrogen permeability as function of inversed temperature.

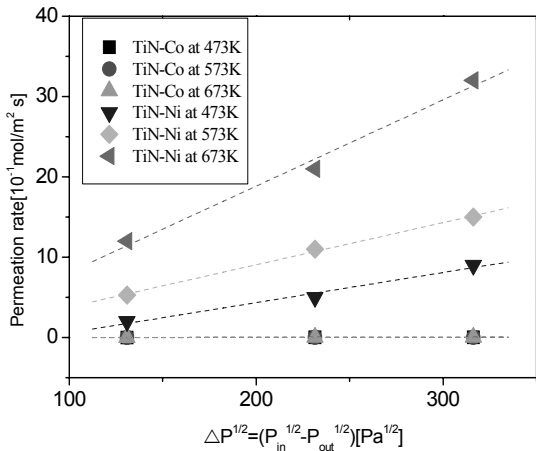


Fig. 6 Hydrogen permeation rate of TiN-M membrane as function of  $\Delta P^{1/2}$ .

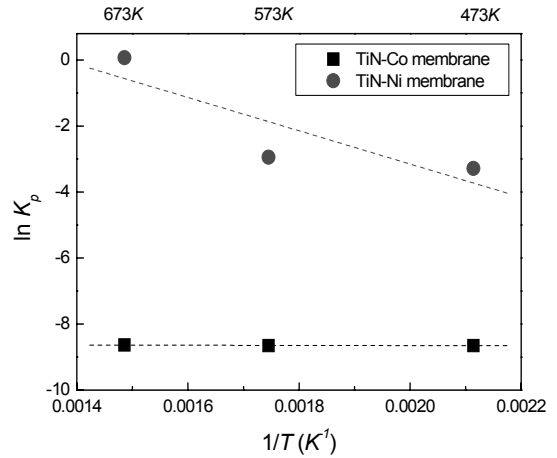


Fig. 7 Van't Hoff plot of hydrogen permeation rate on TiN-M membrane.

또한 TiN-Ni 분리막의 경우 Pd-Ag 비정질계 분리막과 balachandran등에 의해 연구된 Pd/YSZ 써멧 분리막<sup>5)</sup>과 비슷한 거동을 보인다.

대개 세라믹기지로 된 분리막의 경우 온도와  $\Delta P^{1/2}$ 에 무관한 Knudsen 확산 거동을 보이거나 Pd/YSZ 분리막<sup>5)</sup>의 경우 온도증가 및 분리막두께 감소에 따라 수소투과율이 증가하는 거동을 보였다. 이는 고순도 수소 정제가 용이한 용해확산 거동으로 수소투과기구를 설명할 수 있고 온도와  $\Delta P^{1/2}$ 에 율속하는 수소투과 거동을 나타냈다. 이러한 결과는 TiN-Ni 분리막<sup>8)</sup>의 수소투과 특성평가와 일치하는 결과이다. 따라서 TiN-Ni 분리막은 고순도 수소 정제가 용이한 용해확산거동을 보이는 것으로 판단되며 Fig. 6의 수소투과율 결과와도 일치한다.

TiN-Co 분리막의 수소투과도는 473, 573, 673K에서 각각 1.9, 2.1, 2.2 x 10<sup>-8</sup> mol/m<sup>2</sup>·s·Pa<sup>1/2</sup>로 TiN-Ni 분리막의 수소투과도는 0.9, 2.0, 3.8 x 10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup>·s·Pa<sup>1/2</sup>로 계산되었다. 수소투과율 결과인 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 TiN-Ni 분리막의 경우  $\Delta P^{1/2}$  증가에 따라 수소투과율이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

TiN-Co 분리막의 경우 Pd-Ag 비정질 분리막 보다 우수한 수소투과 특성을 보이거나 무기재료로 만

들어진 분리막에서 나타나는 탄소 피독현상<sup>9)</sup>으로 인해 수소투과도 및 투과율이 온도와  $\Delta P^{1/2}$ 에 무관한 거동을 보였다. 이는 탄소가 분리막 표면에 존재하는 Co와 반응하여 carbide 화합물을 형성함으로써 TiN-Co 분리막의 격자를 벌려 Knudsen 확산 거동을 하는 것처럼 수소 투과 특성 거동이 나타났다. HPS 공정 중에 탄소미량이 분리막에 침투하여 수소투과를 저하시켰고 TiN-Co 분리막 제조를 위해 HPS 공정 중 불활성 가스로 분위기를 제어하거나 초경금형을 이용하면 탄소 피독현상을 해결할 수 있으리라 판단된다.

Fig. 7은 TiN-M 분리막의 수소투과율을 가지고 Van't Hoff 식을 통하여 계산한 결과이다. 온도변화에 따른 Van't Hoff plot의 기울기 변화를 통하여 TiN-Ni 분리막의 온도에 율속하는 용해확산거동을 보이는 수소 투과용 분리막으로 판단된다. Table 1을 통하여 TiN-M 분리막의 온도에 따른 계산된 반응엔탈피( $\Delta H$ ) 및 엔트로피( $\Delta S$ ) 값을 보여준다. 따라서 HPS 공정을 통하여 제조된 TiN-Ni 분리막은 선행연구로 진행된 써멧 분리막과 비슷한 경향을 보였고 고순도 수소 제조가 용이한 Pd-Ag 비정질 합금계 분리막보다 우수한 수소투과 특성을 나타냈다. 계산된 수소투과 결과를 통해 Pd-Ag 분리막을

Table 1 The calculated enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) of TiN-M membrane.

	$\Delta H$	$\Delta S$
TiN-Co	-186.59(J/mol)	-71.55(J/mol)
TiN-Ni	-41.89(kJ/mol)	57.58(J/mol)

대체할 재료로 판단된다. 하지만 용해 확산거동을 단정 짓기에는 연구가 기초단계이기 때문에  $H_2/N_2$  혼합가스 또는  $H_2/He$  혼합가스를 이용한 수소선택도 평가 및 두께에 따른 수소투과 변화량에 대한 실험이 진행 예정이다.

수소투과율 기율기 값을 이용하여 Van't Hoff 계산식으로 계산된 결과에 따르면 TiN-M 분리막의 경우 수소투과 과정은 발열반응으로 나타나며 TiN-Co 분리막과 TiN-Ni 분리막의  $\Delta H$ 값이 약 200배 이상 차이를 보이므로 TiN-Co 분리막 보다 TiN-Ni 분리막의 수소투과 효율이 높을 것이라 판단된다.

따라서 위의 실험결과를 종합하였을 때 고순도용 수소투과 분리막으로 TiN-Ni 분리막이 적합할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

TiN-M(Co, Ni) 분리막의 제조하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) X-선 회절 분석과 SEM 표면형상 관찰결과 milling에 의한 입자크기 감소로 수소흡착 및 입계확산이 용이할 것으로 판단된다.
- 2) Co, Ni이 HPS공정 중에 인가되는 압력에 의해 넓게 퍼지는 소성변형을 하였다. 이로 인해 Co, Ni이 소결된 TiN입자를 잡아주는 역할을 하여 분리막의 취성을 보완하였다.
- 3) 고에너지밀을 이용하는 milling 공정과 열처리와 소성변형과정을 동시에 수반하는 HPS 공정은 수소 투과용 써멧 분리막 제조공정으로 매우 유용할 것이라고 판단된다.
- 4) TiN-Ni 분리막의 경우  $\Delta P^{1/2}$  및 온도 증가에 직

선적으로 비례하는 경향을 나타내었으므로 고순도 수소 정제가 용이한 용해 확산 거동을 하였으리라 판단되고 이러한 결과는 Pd-Ag 분리막보다 우수한 수소투과특성을 나타내었다.

- 5) TiN-Co 분리막의 경우 Pd-Ag 분리막보다 우수한 수소투과특성을 보였지만 탄소 피독효과로 인한 수소투과도의 감소가 나타났다.

#### 후 기

이 논문은 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (한국연구재단-2009-0093168).

#### 참 고 문 헌

- 1) Dock-Young Lee and Eric Fleury, "Hydrogen permeation properties of Pd-coated Ni-Nb-Ti-Zr amorphous alloys", *Mat. Mater. Int.*, Vol. 14, 2008, pp. 545-548.
- 2) M.D. Dolan, N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin et al, "Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures", *J. Membr. Sci.*, Vol. 241, 2004, pp. 207-218.
- 3) Lina Zhang, Guang Yang, Wei Fang, "Regenerated cellulose membrane from cuoxam/zincoxene blend", *J. Membr. Sci.*, Vol. 56, 1991, pp. 207-215.
- 4) M.R. Othman et al., "Permeation characteristics of  $H_2$ ,  $N_2$  and  $CO_2$  in a binary mixture across meso-porous  $Al_2O_3$  and Pd- $Al_2O_3$  asymmetric composites", *Micro. Meso. Materials*, Vol. 112, 2008, pp. 403-410.
- 5) U. Balachandran, T.H. Lee, L. Chen et. al, "Hydrogen separation by dense cermet membranes", *Fuel*, Vol. 85 (2006) pp. 150-155.
- 6) 석 송, 조경원, 홍태환, "기계적 합금화법으로 제조된  $MgH_x-Fe_2O_3$  복합재료의 수소화 특성 평가", 한국수소 및 신에너지학회 논문집,

제 18권 1호, 2007, pp. 26-31.

- 7) Yoichiro Shimpo, S.I. Yamaura, M. Nishida et al., "Development of melt-spun Ni-Nb-Zr-Co amorphous alloy for high-performance hydrogen separating membrane", J. Membrane Sci., Vol. 286, 2006, pp. 170-173.
- 8) Kyeong-Il and Tae-Whan Hong, "Fabrications and evaluations of hydrogen permeation on TiN-5wt.%Ni membrane by spark plasma sintering", Mater. Sci. Forum, Vol. 620-622, 2009, pp. 13-16.
- 9) Y.S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective", Separation and Technology, Vol. 25, 2001, pp. 39-55.