

Pd 코팅된 V-Ti-Ni 합금 분리막을 통한 수소투과에서 CO와 CO₂의 영향

전 성 일^{*,**} · 박 정 훈^{*,†} · 이 용 택^{**}

*한국에너지기술연구원, 온실가스센터, **충남대학교 화학공학과, 305-764
(2011년 9월 16일 접수, 2011년 9월 27일 수정, 2011년 9월 27일 채택)

Effects of CO and CO₂ on Hydrogen Permeation through Pd-coated V-Ti-Ni Alloy Membranes

Sung Il Jeon^{*,**}, Jung Hoon Park^{*,†}, and Yong Taek Lee^{**}

*Green House Gas Center, Korea Institute of Energy Research 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chung Nam National University 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received September 16, 2011, Revised September 27, 2011, Accepted September 27, 2011)

요 약: 팔라듐이 코팅된 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막을 통해 수소 투과시 혼합가스의 영향에 대해 알아보았다. 순수 수소, 수소, 이산화탄소 및 일산화탄소의 혼합가스를 공급가스로 주입할 때, 450°C, 1-3 bar의 압력에서 팔라듐이 코팅된 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막의 수소 투과 실험을 수행하였다. 수소만을 공급한 투과 실험에서 팔라듐 코팅된 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막(두께: 0.5 mm)의 수소 투과량은 3 bar, 450°C 조건에서 5.36 mL/min/cm²였다. 또한 수소/이산화탄소, 수소/일산화탄소 및 수소/이산화탄소/일산화탄소를 공급한 투과실험에서 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막의 수소 투과량은 각각 4.46, 5.20, 3.91 mL/min/cm²였다. 따라서, 수소/이산화탄소, 수소/일산화탄소 및 수소/이산화탄소/일산화탄소 혼합가스를 각각 공급할 때 투과량은 온도와 압력에 상관없이 수소 분압 감소만큼 감소하였고 모든 경우 Sievert 법칙을 잘 만족시켰다. 투과 후 분리막의 XRD 결과로부터 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막은 여러 혼합가스에 대해 안정성과 내구성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

Abstract: The influence of co-existing gases on the hydrogen permeation was studied through a Pd-coated V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ alloy membrane. The hydrogen permeation characteristics of Pd-coated V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ alloy membrane have been investigated in the pressure range 1-3 bar under pure hydrogen and hydrogen mixture gas with carbon dioxide and carbon monoxide at 450 °C. Preliminary hydrogen permeation experiments have been confirmed that hydrogen flux was 5.36 mL/min/cm² for a Pd-coated V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ alloy membrane (thick: 0.5 mm) using pure hydrogen as the feed gas. In addition, hydrogen fluxes were 4.46, 5.20, 3.91 mL/min/cm² for V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ alloy membrane using H₂/CO₂, H₂/CO and H₂/CO₂/CO as the feed gas respectively. Therefore, the hydrogen permeation flux decreased with decrease of hydrogen partial pressure irrespective of temperature and pressure when H₂/CO₂, H₂/CO and H₂/CO₂/CO mixture applied as feed gas respectively and permeation fluxes were satisfied with Sievert's law in different feed conditions. It was found from XRD results after permeation test that the Pd-coated V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ alloy membrane had good stability and durability for various mixtures feeding condition.

Keywords: hydrogen separation, vanadium, palladium, V-Ti-Ni, alloy membrane, mixture gas

1. 서 론

수소의 분리와 정제 기술은 미래의 수소 연료 사회로 가기 위한 주요 기술 중의 하나이다. 수소를 분리하기

위한 방법으로 심냉 분별 증류법이나 압력 스윙 흡착법(PSA)이 많이 사용되어졌으나 최근에는 치밀구조의 분리막을 이용하여 분리하는 방법이 활발히 연구되어지고 있다. 그 중 팔라듐은 좋은 기계적 특성 및 수소를 빠르게 해리할 수 있는 특성으로 인해 높은 투과도를 나타낸다. 이러한 특성 때문에 팔라듐은 여전히 수소

[†] 교신저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

분리막 재료로 사용되어지고 많은 산업 응용분야에 사용되어진다. 하지만 팔라듐은 가격이 비싸 대용량의 산업 분야에서는 사용되어지기 어렵다[1-4]. 따라서 가격 경쟁력을 갖추기 위해 팔라듐을 미량 첨가하여 그들의 합금을 만들거나 다공성의 세라믹 지지체에 얇게 코팅을 하여 사용하거나 귀금속이 아닌 대체 물질을 개발하고 있다.

바나듐, 니오븀, 탄탈륨과 같은 5족의 희토류 금속들은 팔라듐보다 수소 투과 능력이 더 좋은 물질로 알려져 있다[5-13]. 그러나 이들 금속 및 합금은 수소 취성이 매우 크다는 단점이 있다[14]. Nishimura 등[15,16]의 많은 연구진들은 이러한 단점을 극복하고 높은 투과도를 보이는 비 팔라듐계 분리막에 대해 활발히 연구하였다.

비 팔라듐계 분리막으로 최근에 primary 상(V, Ti)과 eutectic 상{(V, Ti)+TiNi}으로 이루어진 V-Ti-Ni 수소 합금 분리막이 연구되어지고 있다[17]. Primary 상은 eutectic 상보다 수소화산 기능을 주도적으로 담당하며, eutectic 상은 작은 면적으로 분포하여 분리막의 수소취성을 낮추는 역할을 한다[14]. 따라서 eutectic 상은 수소 투과량과 취성에 대한 저항성에 중요한 역할을 하고 있다. Eutectic 상에서 Ti-Ni는 형상 기억합금으로 널리 알려져 있고, 수소의 용해능력이나 기계적 강도면에서도 우수한 특성을 보이고 있다. 하지만 팔라듐이나 팔라듐 합금, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 보다 수소의 확산 능력은 현저히 떨어지는 것으로 알려져 있다[1]. 최근에는 Ta-Ti-Ni 합금 분리막[17]이나 V-Ti-Ni 등의 합금 분리막이 많이 연구되고 있다. 이러한 V-Ti-Ni 합금 분리막이나 Ta-Ti-Ni 합금 분리막에 대해 수소생산을 위한 수증기 개질반응(steam reforming reaction)이나 수성가스 전이반응(WGS, water-gas shift reaction)에서 발생할 수 있는 이산화탄소나 일산화탄소 등에 대한 혼합가스 분위기에서 수소 투과 특성을 알아본 연구결과는 아직까지 보고되지 않았다.

Pd계 치밀 분리막에 대해서는 이산화탄소와 일산화탄소의 영향에 대한 많은 연구가 진행되어 있다. 예를 들어 Pd-Ag 분리막에서 일산화탄소는 분리막 수소투과량의 저감을 가져오는 것으로 알려져 있으며[18-21], Wang 등[18]의 연구 결과에 의하면 Pd의 표면에 질소를 포함하는 물질들이 반응하여 불활성 반응물이 생성되어 투과량이 감소한다고 보고하였다. 또한 Unemoto 등[19]은 수증기, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 등에 의해 많은 불활성 반응물이 생성된다고 발표하였다.

연구에서는 분리막의 가격을 낮추면서 수소의 투과량을 높이고자 팔라듐이 코팅된 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막에 대하여 연구하였다. 온도는 350~450°C, 압력은 1~3 bar의 조건에서 수소 및 이산화탄소, 일산화탄소 등의 혼합가스를 원료로 분리막 투과 실험을 수행하였고, 이를 통해 수소 이외의 가스에 대한 분리막의 안정성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 분리막 제조

본 실험에 사용한 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막은 진공 아크-용융법(vacuum arc melting)으로 제조하였다. 순수 바나듐, 티타늄, 니켈을 각각 wt%로 칭량하여 25 g의 주괴를 만든 후 윗 부분과 아래 부분을 제거하여 약 0.6 mm 두께의 분리막을 제조하였다. 분리막은 연마기를 통해 양 표면을 연마하였으며 팔라듐 코팅 전 이온식각법(Reactive ion etching)을 이용하여 표면에 산화물이나 불순물을 제거하였다. 팔라듐은 수소에 대한 선택성과 해리작용이 매우 뛰어난 물질이다. 따라서 수소의 해리작용을 위한 촉매제로서 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막의 양 표면에 팔라듐 코팅을 하였다. 본 실험에서는 여러가지 코팅 방법 중 DC 마그네트론 스퍼터링(DC magnetron sputtering system)을 통하여 150 nm 두께의 팔라듐(purity = 99.99%) 박막을 코팅하였다. 절단, 연마 및 팔라듐 코팅 후 직경 10 mm, 두께 0.5 mm의 디스크형 최종 분리막을 제조하였다.

분리막의 결정 구조는 $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 범위에서 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)로 분석하였다.

2.2. 수소 투과 실험

Fig. 1은 수소 투과실험 장치의 개략도이다. 그림에서 보는 바와 같이 수소 투과 실험 장치는 크게 기체 공급, 분리막 투과 셀, 투과 측정 장치 등의 3부분으로 나뉜다. 실험의 특성상 고온, 고압에서 견디기 위해 스테인레스 스틸을 이용하여 모듈을 제작하였다[22-24]. 칼날 형태(Knife-edge)의 모듈을 이용하여 분리막에 직접 압력을 가하여 분리막과 투과셀 사이를 밀봉(sealing)하였다. 분리막의 치밀성 여부와 밀봉이 잘 됐는지 알아보기 위해 헬륨 검출기(He mass spectrometer leak detection, Varian)를 사용하여 가스 누출 실험을 수행하였

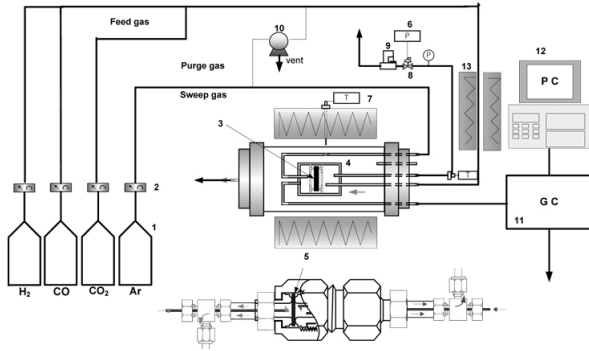


Fig. 1. The schematic diagrams of permeation test cell (1. bomb; 2. mass flow; 3. Pd coated $V_{56}Ti_{23}Ni_{21}$ alloy membrane; 4. permeation controller membrane cell; 5. furnace; 6. pressure controller; 7. temperature controller; 8. back indicator pressure regulator; 9. mass flow; 10. vacuum pump; 11. gas chromatograph; 12. data meter acquisition system).

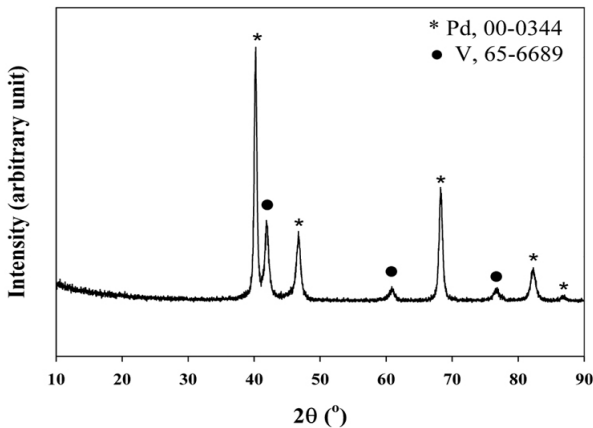


Fig. 2. XRD pattern of Pd-coated $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ alloy membrane before the hydrogen permeation experiment. The labeled peaks (*) correspond to the palladium metal coating (comparison with JCPDS card 00-0344, Pd). The labeled peaks (●) correspond to the vanadium metal (comparison with JCPDS card 65-6689, V).

다. 수소투과실험 전에 진공 펌프를 이용하여 석영 튜브관과 투과 셀 내부의 공기 및 불순물을 제거한 다음 공급가스와 sweep 가스를 주입하였다. 투과 실험 시 온도 조건은 350~450°C이며, 압력은 절대압력 1 bar에서 3 bar까지 0.5 bar 간격으로 측정하였다. 사용된 가스는 수소(99.9999%), 헬륨(99.9999%), 이산화탄소(99.9999%), 일산화탄소(0.3, 1.5, 5%)를 포함한 수소, 아르곤(99.9999%)이었고, 헬륨 가스는 수소와 거의 비슷한 크기를 가지고 있어 수소 누출 여부 확인에 사용하

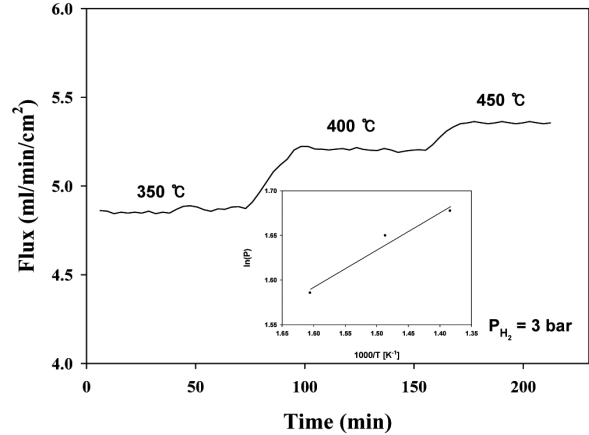


Fig. 3. Hydrogen permeation flux of Pd-coated $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ alloy membrane (150 nm Pd-coating) as a function of temperature and time using pure hydrogen as feed gas (feed gas: = 40 mL/min hydrogen; sweep gas: 40 mL/min argon; pressure: 3 bar; temperature: 450°C). Inset: Arrhenius plot for the $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ alloy membrane.

였으며, 아르곤 가스는 sweep 가스로 이용하였다. 공급가스와 sweep 가스의 유량은 MFC (MKS 247C, U.S.A)를 이용하여 각각 40 mL/min으로 유지하였다. 분리막을 통해 투과된 가스의 농도는 GC (Agilent 7890, Hewlett-Packard, U.S.A)를 통해 분석하였으며, 검출기는 TCD (thermal conductivity detector), 컬럼은 carboxen 1,000 (Supelco Co.)을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

실험전 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 구조적 해석을 위해 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimaplus, Japan)를 사용하였다. Fig. 2는 투과 실험 전 팔라듐이 코팅된 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 XRD분석 결과이다. 결정 상의 확인은 JCPDS 파일을 통해 확인하였다. XRD 분석 결과 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막은 코팅층인 팔라듐(JCPDS=00-0344)과 바나듐(JCPDS=65-6689) 단일상(single phase) 회절 피크를 통해 면지수 (100), (200) 및 (211)인 체심입방격자(BCC, Body-Centered-Cube) 구조임을 알 수 있다.

3.1. 이산화탄소에 대한 영향

Fig. 3은 고 순도의 수소를 40 mL/min으로 공급하여 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 시간에 따른 온도별 투과량

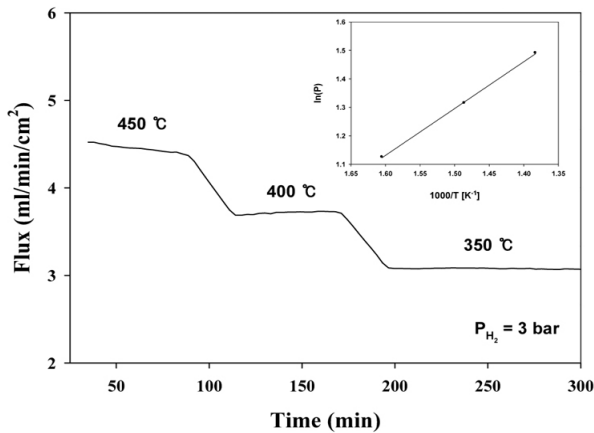


Fig. 4. Hydrogen permeation flux of Pd-coated $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ alloy membrane (150 nm Pd-coating) as a function of temperature and time using hydrogen with carbon dioxide as feed gas (feed gas: = 24 mL/min hydrogen and 16 mL/min carbon dioxide; sweep gas: 40 mL/min argon; pressure: 3 bar; temperature: 450°C).

을 나타내었다. 압력은 절대압력 3.0 bar로 고정하여 350°C에서 450°C까지 50°C 간격으로 측정하였다. 승온은 2 °C/min으로 하였으며, 설정된 각 온도에서 투과량 측정시 투과량이 안정화 되는 구간에서 약 10 min 동안의 평균 값으로 투과량을 계산하였다. $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막은 350°C에서 4.88 mL/min/cm², 450°C에서 최대 5.36 mL/min/cm²의 투과량을 보였다. 이는 Hashi 등[17] 등의 $V_9Ti_{51}Ni_{40}$, $V_{20}Ti_{41}Ni_{39}$, $V_{41}Ti_{30}Ni_{29}$, $V_{31}Ti_{40}Ni_{29}$, 투과량보다 높았으며 순수 팔라듐[25]의 투과량보다 높은 값을 보였다. 모듈의 성능이나 실험 조건의 차이가 있어 직접적으로 비교할 수는 없으나 이는 기본적으로 바나듐의 함유량이 많아 primary 상이 기존 연구 결과보다 더 커져서 생긴 결과라 생각된다. Fig. 3의 안쪽의 그래프는 투과량과 온도 사이의 상관 관계를 나타내는 그래프이다. 활성화에너지는 8.17 kJ/mol이며 Arrhenius plot을 통해 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막은 온도에 의존적임을 알 수 있다. Fig. 4는 수소와 이산화탄소의 비율을 6 : 4 (24 mL/min H₂+16 mL/min CO₂)로 공급할 때 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 시간에 따른 온도별 투과량을 보여준다. Fig. 3과 같은 조건인 절대압력 3.0 bar로 고정하여 350°C에서 450°C까지 50°C 간격으로 수소투과량을 측정하였다. Fig. 3의 실험 조건에서 실험했던 분리막이 오랜 운전 시간에도 깨짐(crack) 현상이 발생하지 않아 가스조성을 바꾸어 연속적으로 실험을 수행하였다. 따라서 온도를 450°C에서 350°C까지 감온

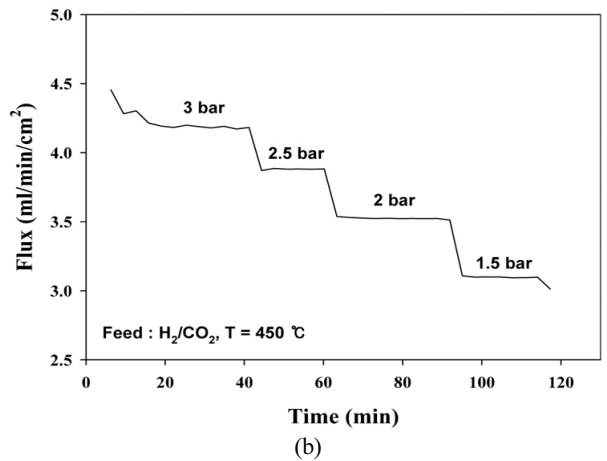
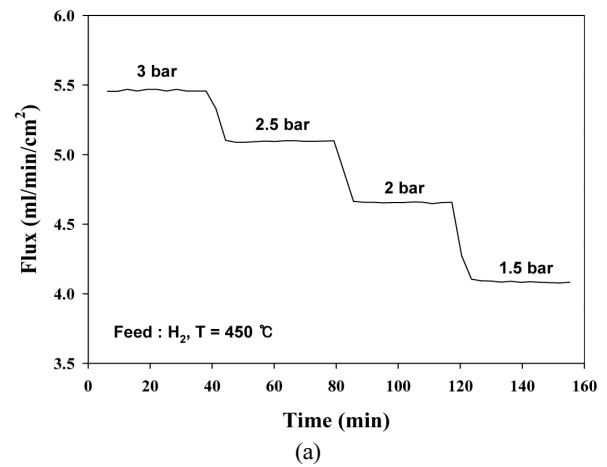


Fig. 5. Hydrogen permeation flux of Pd-coated $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ alloy membrane as a function of pressure (absolute pressure 3.0-1.5 bar) using hydrogen and hydrogen with carbon dioxide as feed gas: (a) hydrogen (b) hydrogen with carbon dioxide.

하면서 투과량을 측정하였다. $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막은 450°C에서 최대 4.46 mL/min/cm², 350°C에서 3.09 mL/min/cm²의 투과량을 보였다. Basile 등[26]의 실험 결과에서는 바나듐 계열의 수소 분리막은 이산화탄소, 질소 등의 가스에 대해 영향이 없다고 보고되었다. 본 실험 결과에서도 이산화탄소가 차지하는 분압만큼 투과량이 감소한 것을 알 수 있다. Fig. 4의 안쪽의 그래프 역시 투과량과 온도 사이의 상관 관계를 나타내는 그래프이다. 활성화에너지는 8.31 kJ/mol이며 이는 순수 수소의 투과실험 결과보다 약 0.14 kJ/mol이 높으나 큰 차이를 보이지 않았으며 이는 이산화탄소와 수소의 혼합가스를 공급할 때 수소 투과는 이산화탄소에 영향

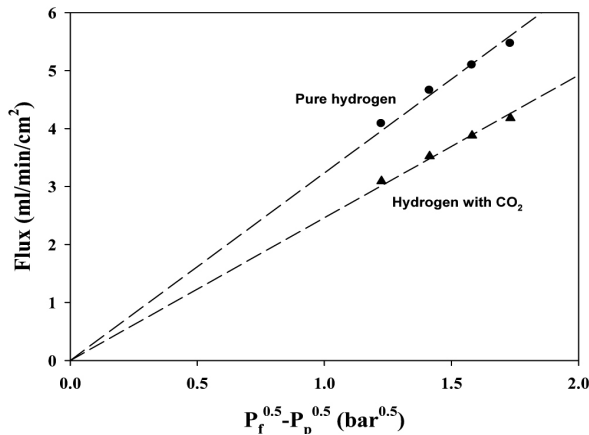


Fig. 6. Hydrogen permeation fluxes as a function of square-root pressure difference in the experimental conditions using of hydrogen and hydrogen-carbon dioxide mixture as feed gases in isothermal mode (450°C).

을 거의 받지 않는다는 것을 의미한다. Fig. 5(a)는 고순도의 수소를 40 mL/min으로 공급하여 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 시간에 따른 압력별 투과량을 나타내었다. 온도는 450°C로 고정하고 절대압력 3.0~1.5 bar, 0.5 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. 역압력 조절기(Back pressure regulator)를 통해 압력을 조절하였으며 압력 조절 직후 불안정한 투과량은 측정값에서 배제하였다. $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막은 3.0 bar에서 최대 5.46 mL/min/cm², 1.5 bar에서 4.08 mL/min/cm²의 투과량을 보였다.

Fig. 5(b)는 공급가스에 수소와 이산화탄소의 비율을 6 : 4로 하여 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 시간에 따른 압력별 투과량을 나타내었다. 같은 조건인 450°C의 온도에서 절대압력 3.0~1.5 bar, 0.5 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 공급하여 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 투과량을 알아본 결과 3.0 bar에서 최대 4.18 mL/min/cm², 1.5 bar에서 3.09 mL/min/cm²의 투과량을 보였다. 순수 수소, 수소와 이산화탄소를 6 : 4의 비율로 혼합하여 공급하였을 때 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 이산화탄소 혼합가스 투과 실험에서 수소의 분압차에 의해 투과량이 적어졌을 뿐 순수 수소 및 이산화탄소의 혼합가스 투과 실험 모두 Sievert's law에 따라 압력의 제곱근 차에 비례함을 알 수 있다. 따라서 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막을 통한 수소 투과의 속도결정

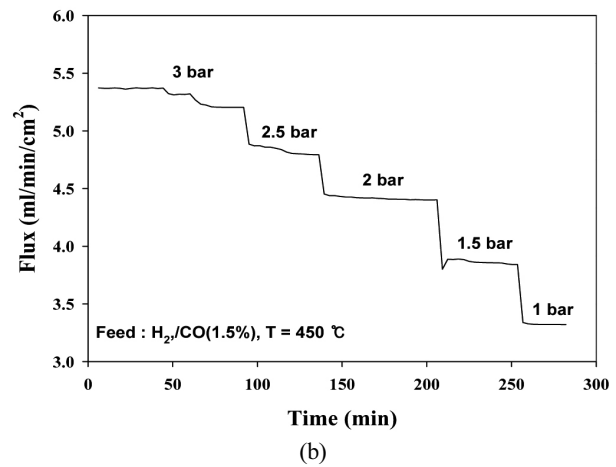
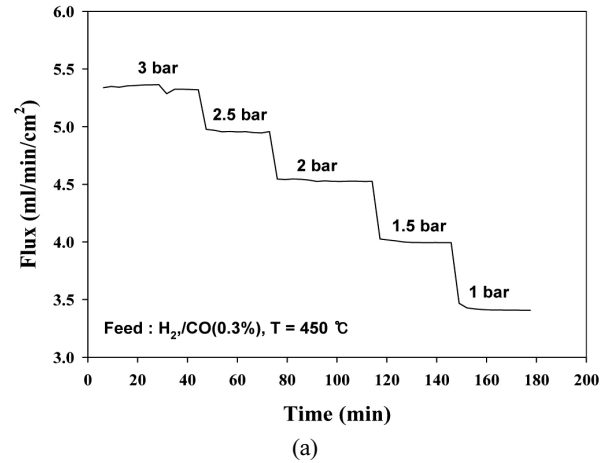


Fig. 7. Hydrogen permeation flux of Pd-coated $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ alloy membrane as a function of pressure (absolute pressure 3.0-1.0 bar) using hydrogen with carbon monoxide as feed gas: (a) hydrogen with carbon monoxide 0.3% (b) hydrogen with carbon monoxide 1.5%.

단계는 분리막 내부에서의 수소 확산 과정이라는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 일산화탄소에 대한 영향

수성가스 전이반응(WGS, water gas shift)에서 일산화탄소는 물과 반응하여 수소와 이산화탄소로 변환된다. 이 때 저온 전환 반응(LTS, low temperature shift)에서 미 반응된 일산화탄소는 약 0.1~0.3% 정도의 농도를 가지며, 고온 전환 반응(HTS, high temperature shift)에서의 일산화탄소 농도는 약 3.2~8% 정도이다. 따라서 본 연구에서 일산화탄소의 농도는 0.3, 1.5, 5%의 농도로 나누어 투과실험을 진행하였다.

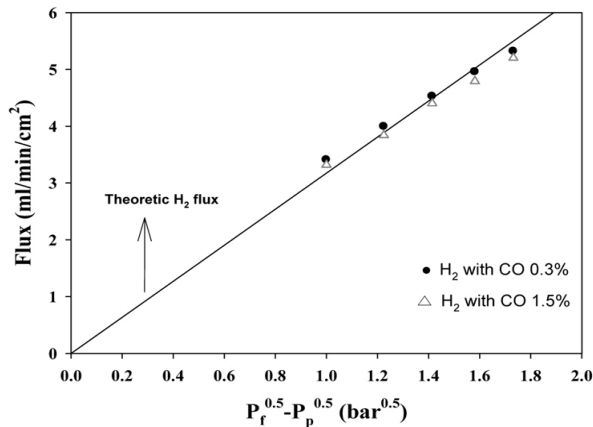


Fig. 8. Hydrogen permeation fluxes as a function of square-root pressure difference in the experimental conditions using of hydrogen-carbon monoxide mixture as feed gases in isothermal mode (450°C). The hydrogen with carbon monoxide 0.3% is denoted by symbol (●). The hydrogen with carbon monoxide 1.5% is denoted by symbol (△).

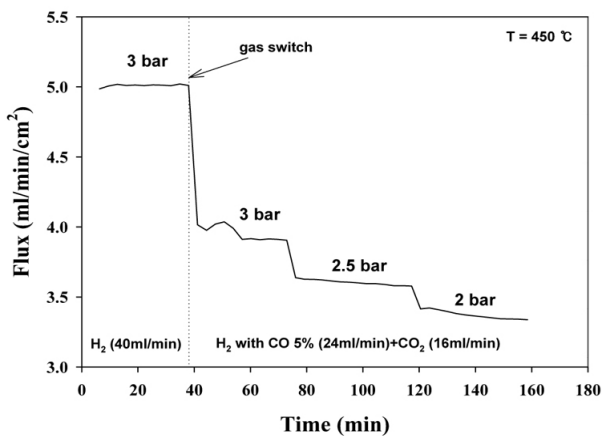


Fig. 9. Hydrogen permeation flux of Pd-coated V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ alloy membrane as a function of the total absolute pressures (3-2 bar) using pure feeds of hydrogen, hydrogen with carbon monoxide 5% and hydrogen-carbon dioxide mixtures at 450°C. Vertical dashed lines indicate change in the feed composition and pressure.

Fig. 7(a)는 0.3%의 일산화탄소를 포함한 수소를 40 mL/min으로 공급하여 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막의 시간에 따른 압력별 투과량을 보여준다. 온도는 450°C로 고정하고 절대압력 3.0~1.0 bar, 0.5 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막은 3.0 bar에서 최대 5.32 mL/min/cm², 1.0 bar에서 3.40 mL/min/cm²의 투과량을 보였다. Fig. 7(b)는 1.5%의 일산화탄소를 포함한 수소를 40 mL/min으로 공급하여 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합

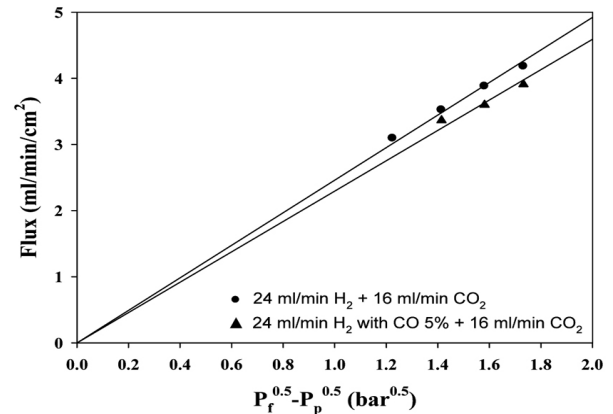


Fig. 10. Hydrogen permeation fluxes as a function of square-root pressure difference in the experimental conditions using of hydrogen with carbon monoxide 5% and carbon dioxide as feed gases in isothermal mode (450°C).

금 분리막의 시간에 따른 압력별 투과량을 나타내었다. 같은 조건인 450°C의 온도에서 절대압력 3.0~1.0 bar, 0.5 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. 1.5%의 일산화탄소를 포함한 수소를 공급하여 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막의 투과량을 알아본 결과 3.0 bar에서 최대 5.20 mL/min/cm², 1.0 bar에서 3.32 mL/min/cm²의 투과량을 보였다. 0.3%, 1.5%의 일산화탄소를 포함한 각각의 수소를 공급 하였을 때 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 합금 분리막의 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 이론적 순수 수소 투과량과 저 농도의 일산화탄소를 포함한 수소 투과량은 거의 차이가 없음을 알 수 있다. Basile 등[26]은 일산화탄소의 분자는 분리막 표면과 반응하여 수소 투과의 저감을 일으킨다고 보고하고 있다. 또한 팔라듐 계열의 분리막에서는 일산화탄소가 분리막에 큰 영향을 미친다고 이미 보고된바 있다[21]. 하지만 본 연구 결과에서는 이산화탄소는 물론 일산화탄소에 의해 투과량의 감소나 반응으로 인한 분리막의 깨짐 현상은 발생하지 않았다.

Fig. 9는 수성가스 전이반응(WGS)에서 고온 전환 반응(HTS)으로 전환할 경우 수소와 이산화탄소 이외에 약 5%의 일산화탄소가 존재한다 가정하에 투과실험을 진행한 결과이다. 실험에 앞서 수소 가스의 누출 여부와 수소의 투과량이 회복되었는지 확인하기 위해 고 순도의 수소를 공급하여 투과 실험한 결과 3 bar에서 가스의 누출은 없었으며 수소만을 공급했을 때의 초기 투과유량과 거의 유사한 값인 5.01 mL/min/cm²을 보였다.

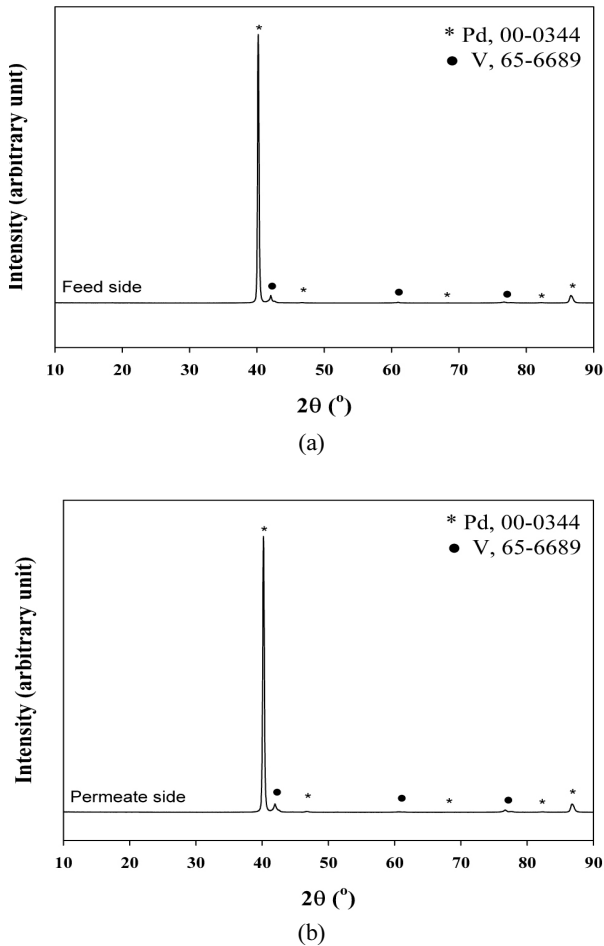


Fig. 11. XRD pattern of Pd-coated $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ alloy membrane after the hydrogen permeation experiment. The labeled peaks (*) correspond to the palladium metal coating (comparison with JCPDS card 00-0344, Pd). The labeled peaks (●) correspond to the vanadium metal (comparison with JCPDS card 65-6689, V). (a) feed side surface (b) permeate side surface.

이 후 일산화탄소 5%를 포함한 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 공급하여 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 투과량을 알아본 결과 3.0 bar에서 최대 3.91 mL/min/cm^2 , 2.0 bar에서 3.37 mL/min/cm^2 의 투과량을 보였다. 수소와 이산화탄소를 공급하였을 때와 5%의 일산화탄소를 포함한 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 공급하였을 때 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막의 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 Fig. 10에 나타내었다. 두 혼합가스 투과 실험 모두 수소분압 제공근 차에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 또한 5%의 일산화탄소에 의한 수소 분압의 차로 인해 투과량이 감소하였을 뿐 5% 일산

화탄소에 대해서도 분리막의 불활성화 등으로 인한 투과 저하나 깨짐 현상은 발생하지 않았다.

3.3. 수소 투과 실험 후 분리막 안정성

수성가스 전이반응(WGS)에서 분리막을 사용하기 위해서는 투과량이 높은 좋은 효율의 분리막의 개발이 필요하며 동시에 오랜시간 운전할 수 있도록 안정성 및 내구성에서 좋은 성능을 보이는 분리막이 또한 요구된다. Fig. 11은 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막을 이용하여 수성가스 전이반응(WGS)에서 생성되는 수소, 이산화탄소 및 일산화탄소 등의 혼합가스에 대한 투과 실험 후 XRD 결과이다. 분석결과 (a)의 공급 부분과 (b)의 투과 부분의 코팅 층인 팔라듐과 체심입방격자(BCC, Body-Centered-Cube)의 구조를 가진 바나듐 이외의 불순물은 생성되지 않았다. 하지만 결정들의 Intensity가 낮아져 있음을 확인 할 수 있다. 따라서 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 합금 분리막은 수소, 이산화탄소, 일산화탄소 등의 가스로부터 불활성 반응 생성물이 발생되지 않으며 결정 구조적으로 안정하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구진은 고가의 팔라듐 계열의 수소 분리막을 탈피하여 투과 성능과 가격 경쟁력에서 우수할 뿐만 아니라 안정성 및 내구성의 향상을 위해 다양한 조성의 합금 분리막을 연구하였으며, 본 논문을 통해 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 조성을 가지는 분리막의 투과특성에 관하여 발표하였다.

1) $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 분리막은 3 bar의 압력과 450°C 의 온도에서 순수한 수소를 투과시킬 경우 약 5.36 mL/min/cm^2 의 투과량을 보였으며, 같은 조건에서 수소와 이산화탄소의 비율을 6:4로 공급하여 투과시킬 경우 약 4.46 mL/min/cm^2 의 투과량을 나타낸다. 이는 이산화탄소가 차지하는 분압차에 의한 결과임을 확인하였다.

2) $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ 분리막을 통하여 450°C 에서 압력변화에 따른 순수 수소 및 수소와 이산화탄소의 혼합가스에서의 투과 특성을 관찰한 결과 Sievert's law에 따라 압력의 제곱근 차에 비례함을 확인하였다.

3) 일산화탄소의 영향을 알아보기 위해 0.3, 1.5, 5%의 농도의 혼합가스 실험을 수행한 결과 분압차에 의한 감소가 일어났으며 저 농도의 실험에서는 투과량의 차이가 거의 없음을 확인하였다.

본 연구를 통해 만들어진 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 조성을 가지는 분리막은 투과량 뿐만 아니라 여러 혼합가스에 대한 안정성 및 내구성도 우수함을 확인하였으며 이를 통해 WGS반응에서도 사용 가능함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원(2008-C-CD11-P-09-0-000)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. M. Adams and J. Mickalonis, "Hydrogen permeability of multiphase V-Ti-Ni metallic membranes", *Mater. Lett.*, **61**, 817 (2007).
2. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. V. Neste, and S. Kaliaguine, "Catalytic palladium-based membrane reactors: a review", *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1036 (1991).
3. R. Bredesen, K. Jordal, and O. Bolland, "High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture", *Chem. Eng. Process.*, **43**, 1129 (2004).
4. S. Konishi, H. Yoshida, and Y. Naruse, "Adesign study of a palladium diffuser for a D-T fusion reactor fuel clean-up system", *J. Less Common Met.*, **89**, 457 (1983).
5. W. Wang, K. Ishikawa, and K. Aoki, "Microstructural change-induced lowering of hydrogen permeability in eutectic Nb-TiNi alloy", *J. Membr. Sci.*, **351**, 65 (2010).
6. R. E. Buxbaum and T. L. Marker, "Hydrogen through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium", *J. Membr. Sci.*, **85**, 29 (1993).
7. R. E. Buxbaum and A. B. Kinney, "Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 530 (1996).
8. T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, and C. Nishimura, "Hydrogen permeation characteristics of V-Ni-Al alloys", *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 1229 (2003).
9. 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. Hydrogen Energy*, **28**, 297 (2003).
10. Y. Zhang, T. Ozaki, M. Komaki, and C. Nishimura, "Hydrogen permeation characteristics of vanadium-aluminium alloys", *Scr. Mater.*, **47**, 601 (2002).
11. C. Nishimura, M. Komaki, S. H. Wang, and M. Amano, "V-Ni alloy membranes for hydrogen purification", *J. Alloys Compd.*, **330-332**, 902 (2002).
12. S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, H.-M. Kimura, K. Asami, and A. Inoue, "An amorphous alloy membrane without noble metals for gaseous hydrogen separation", *J. Membr. Sci.*, **164**, 289 (2000).
13. M. D. Dolan, "Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation", *J. Membr. Sci.*, **362**, 12 (2010).
14. K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda, and K. Aoki, "Hydrogen permeation characteristics of multiphase Ni-Ti-Nb alloys", *J. Alloys Compd.*, **368**, 215 (2004).
15. C. Nishimura, M. Komaki, and M. Amano, "Hydrogen permeation characteristics of vanadium-molybdenum alloys", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **18B** 1273 (1994).
16. C. Nishimura, T. Ozaki, M. Komaki, and Y. Zhang, "Hydrogen permeation and transmission electron microscope observations of V-Al alloys", *J. Alloys Compd.*, **356**, 295 (2003).
17. K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda, and K. Aoki, "Hydrogen permeation characteristics of (V, Ta)-Ti-Ni alloys", *J. Alloy. Compd.*, **404**, 273 (2005).
18. W. Wang, X. Pan, X. Zhang, W. Yang, and G. Xiong, "The effect of co-existing nitrogen on hydrogen permeation through thin Pd composite membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **54**, 262 (2007).
19. A. Unemoto, A. Kaimai, K. Sato, T. Otake, K. Yashiro, J. Mizukaki, T. Kawada, T. Tsuneki, Y. Shirasaki, and I. Yasuda, "The effect of co-existing gases from the process of steam reforming reaction on hydrogen permeability of palladium alloy mem-

- brane at high temperatures”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 2881 (2007).
20. J. H. Park, E. Magnone, S. I. Jeon, and I. H. Baek, “Preparation, characterization and stability of vanadium/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ composite membranes under different atmospheres”, *J. Membr. Sci.*, **370**, 149 (2011).
 21. H. Li, A. Goldbach, W. Li, and H. Xu, “PdC formation in ultra-thin Pd membranes during separation of H₂/CO mixtures”, *J. Membr. Sci.*, **299**, 130 (2007).
 22. S. I. Jeon, J. H. Park, S. J. Lee, and S. H. Choi, “Fabrication and stability of V/YSZ cermet membrane for hydrogen separation”, *Membrane Journal*, **20**, 62 (2010).
 23. S. J. Lee, S. I. Jeon, and J. H. Park, “Fabrication and stability of Pd coated Ta/YSZ cermet membrane for hydrogen separation”, *Membrane Journal*, **20**, 69 (2010).
 24. S. I. Jeon, J. H. Park, and Y. T. Lee, “Fabrication of Pd/YSZ cermet membrane for hydrogen separation”, *Membrane Journal*, **21**, 148 (2011).
 25. S. I. Jeon, E. Magnone, J. H. Park, and Y. T. Lee, “The effect of temperature and pressure on the hydrogen permeation through Pd-coated Ti₂₆Ni₂₁V₅₃ alloy membrane under different atmospheres”, *Mater. Lett.*, **65**, 2495 (2011).
 26. A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, G. F. Tereschenko, M. M. Ermilova, and N. V. Orekhova, “Ti-Ni-Pd dense membranes-The effect of the gas mixtures on the hydrogen permeation”, *J. Membr. Sci.*, **310**, 44 (2008).