

Pd 코팅된 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 합금 분리막의 수소투과 특성

정 영 민 · 전 성 일* · 박 정 훈†

한국에너지기술연구원 온실가스센터, *충남대학교 화학공학과
(2011년 9월 27일 접수, 2011년 11월 30일 수정, 2011년 12월 20일 채택)

The Characteristics of Hydrogen Permeation through Pd-coated Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ Alloy Membranes

Yeong Min Jung, Sung Il Jeon*, and Jung Hoon Park†

Green House Gas Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chung Nam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 27, 2011, Revised November 30, 2011, Accepted December 20, 2011)

요 약: 니오븀 금속을 기반으로 하는 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 합금 분리막의 수소 투과 특성 및 화학적 안정성에 관한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 직경 10 mm, 두께 0.5 mm의 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 합금 분리막을 제작하였으며, 2가지 조성(H₂ 100%, H₂ 60% + CO₂ 40%)의 공급가스를 450°C의 온도에서 투과시킬 때 압력에 따른 수소 투과 특성에 관한 실험을 진행하였다. 본 실험에서의 최대 수소 투과량은 순수한 수소를 투과시킬 경우 절대압력 3 bar에서 5.58 mL/min/cm²로 나타났다. 또한 공급가스 조성에 따른 각각의 경우 모두 Sievert's law에 잘 부합하였으며, 이산화탄소와의 혼합가스 사용시, 투과량은 수소 분압 감소에 비례하여 감소하였다. 투과 실험 후 XRD 분석을 통하여 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 합금 분리막의 이산화탄소에 대한 화학적 안정성에 대한 실험을 수행하였다.

Abstract: We make a study of the hydrogen permeability and chemical stability of Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ metal alloy membrane. For this purpose, we produced the Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ membrane which has 10 mm diameter and 0.5 mm thick, and experiment the hydrogen transport properties under two kinds of feed gas (H₂ 100%; H₂ 60% + CO₂ 40%) at 450°C with variation of absolute pressure. The maximum hydrogen permeation flux was 5.58 mL/min/cm² in the absolute pressure 3 bar under pure hydrogen. And each case of feed gases about gas composition, the permeation fluxes were satisfied with Sievert's law, and the hydrogen permeation flux decreased with decrease of hydrogen partial pressure irrespective of temperature and pressure. After permeation test, we experiment the stability and durability of Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ alloy membrane for carbon dioxide by XRD analysis.

Keywords: niobium, titanium, nickel, metal alloy membrane hydrogen separation

1. 서 론

화석 연료의 발견과 사용을 통하여 인류 문명은 그 어느 때보다도 빠르고 큰 폭의 발전을 거듭해왔다. 변화는 역사상 그 어느 때보다도 빠르고 강하게 이루어지고 있으며 그에 따라 요구되는 에너지의 양도 빠르게 상승하고 있다. 그러나 화석 연료의 제한된 양과 화석 연료 사용에 따른 환경 파괴 등의 이유로 인류 문명은

화석 연료를 벗어난 또 한번의 도약을 요구하고 있다. 이에 세계 과학 기술을 선도하는 수많은 국가들은 새로운 에너지 혁명을 준비하며 다양한 종류의 대체 에너지 개발에 주력하고 있다. 그러한 흐름 중 하나이자 미래 에너지의 큰 축을 담당할 것으로 생각되는 에너지원으로 수소 에너지를 들 수 있다. 수소는 각종 화석연료에 비해 거의 무한에 가까운 양이 존재하고 있으며, 사용 후에는 순수한 물만이 부산물로 발생하기 때문에 화석 연료 사용에 의한 환경오염 문제를 거의 완벽하게 막을 수 있고, 현재 화석연료가 사용되고 있는 다양한 분야

† 교신저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

의 거의 대부분을 대체할 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있다. 그러나 수소 에너지를 사용할 수 있기 위해서는 수소 포집, 정제, 보관, 수소 기반 동력기관 개발 등 넘어야 할 과제가 많이 존재하고 있다. 본 연구진은 이러한 추세에 맞추어 수소의 생산 및 정제 기술에 대한 연구를 계속해 왔으며, 그 중 치밀형 금속 분리막을 이용한 수소의 선택적 분리에 관한 연구에 주력해 왔다. 치밀형 금속 분리막은 뛰어난 수소 선택성을 통하여 손쉽게 고순도의 수소를 분리하거나 정제할 수 있는 장점이 있다. 현재까지 보고된 연구 결과 중 수소 선택성, 수소 투과도, 안정성 등을 모두 감안하여 수소 분리에 가장 효율적인 금속은 팔라듐으로 알려져 있다. 팔라듐은 수소에 대한 안정성과 무한에 가까운 수소 선택도를 가지고 있어 수소 분리막 재료로 주로 사용되어 왔다 [1-3]. 그러나 팔라듐은 매우 고가의 금속으로 경제성 면에서 매우 불리함을 지니고 있다. 따라서 좀 더 저렴하면서도 팔라듐에 근접하거나 더 뛰어난 수소 투과능 및 선택도 그리고 안정성을 가지는 분리막이 요구되고 있다. 5족 원소들에 해당하는 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 등의 금속들은 수소 투과능 및 선택도에 있어 좋은 분리막 재료로 사용될 수 있으나 너무 높은 수소 용해도로 인해 금속 내부 구조가 충격을 받아 쉽게 깨지는 수소 취성 문제가 존재한다[4-6]. 이러한 문제점의 해결책으로 5족 원소들에 다른 금속들을 섞어 합금을 제조하는 방안이 제시되고 있으며, 본 연구진 역시 5족 원소 금속들을 기반으로 여러 조성의 합금 분리막을 제작 후 실험, 분석하였다[6-9]. 본 연구에서는 니오븀 금속을 기반으로 티타늄과 니켈을 포함한 합금의 수소 투과 특성과 이산화탄소에 대한 분리막의 안정성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 분리막 제조

본 실험에 사용한 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 분리막은 진공 아크 용융법(vacuum arc melting)으로 제조하였다. 순수 니오븀, 티타늄 그리고 니켈을 각각 11.20 g, 4.60 g, 4.20 g으로 혼합한 재료를 구리 몰드에 넣어 아크 용융을 통해 역원뿔 모양의 주괴를 제조하였다. 제조된 주괴는 윗 부분과 아래 부분을 제거하여 약 0.6 mm 두께의 분리막을 얻을 수 있다. 분리막은 연마기를 통해 양 표면을 연마하였으며 팔라듐 코팅 전 이온 식각법(Reactive

ion etching)을 이용하여 표면에 산화물이나 불순물을 제거하였다. 불순물을 제거한 분리막은 수소에 대한 해리작용을 촉진하기 위하여 분리막의 양 표면에 팔라듐을 코팅하였다. 팔라듐 코팅은 DC 마그네트론 스퍼터링(DC magnetron sputtering system)을 통하여 150 nm 두께로 이루어졌으며, 실험을 위한 최종 분리막의 크기는 디스크형의 직경 10 mm, 두께 0.5 mm로 결정하였다. 분리막의 치밀구조와 팔라듐 코팅의 균일성을 알아보기 위하여 SEM (Model 1530, LEO Co., Germany) 분석을 수행하였고, 분리막의 결정 구조를 알아보기 위해 $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 범위에서 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)로 분석하였다.

2.2. 수소투과실험

Fig. 1은 수소 투과실험 장치의 개략도이다. 실험의 특성상 고온, 고압에서 견디기 위해 스테인레스 스틸을 이용하여 모듈을 제작하였으며[6-8], Knife-edge 형태의 모듈을 이용하여 분리막에 직접 압력을 가하여 밀봉하였다. 분리막을 결합한 모듈의 밀봉 여부는 수소와 거의 비슷한 크기를 가지는 헬륨 가스의 투과 여부를 통해 확인하였으며, 헬륨 검출기(He mass spectrometer leak detection, Varian)를 사용하여 가스 누출 실험을 수행하였다. 수소투과실험 전에 진공 펌프를 이용하여 석영 튜브관과 투과 셀 내부의 공기 및 불순물을 제거한 다음 공급가스와 쓸개가스를 주입하였다. 공급가스는 수소 100% (수소 40 mL/min), 수소와 이산화탄소의 6:4 혼합가스(수소 24 mL/min + 이산화탄소 16 mL/min)의 2가지 조성을 사용하였고 쓸개가스로는 아르곤 가스(40 mL/min)를 사용하였다. 실험에는 수소, 헬륨, 이산화탄소, 아르곤의 4가지 가스가 사용되었으며, 모든 가스는 농도 99.9999%의 초고순도 가스를 사용하였다. 투과 실험 시 온도 조건은 450°C를 유지하였고, 압력은 공급가스로 수소 100% 조성을 사용했을 경우는 절대압력 3 bar에서 1.5 bar까지 0.5 bar 간격으로, 수소와 이산화탄소의 6:4 비율의 혼합가스를 사용했을 경우는 절대압력 2.5 bar에서 1.0 bar까지 0.5 bar 간격으로 측정하였다. 공급가스와 쓸개가스의 유량은 MFC (MKS 247C, U.S.A)를 이용하여 조절, 유지되었다. 분리막을 통해 투과된 가스의 농도는 GC (Agilent 7890, Hewlett-Packard, U.S.A)를 통해 분석하였으며, 검출기는 TCD (thermal conductivity detector), 컬럼은 carboxen 1000

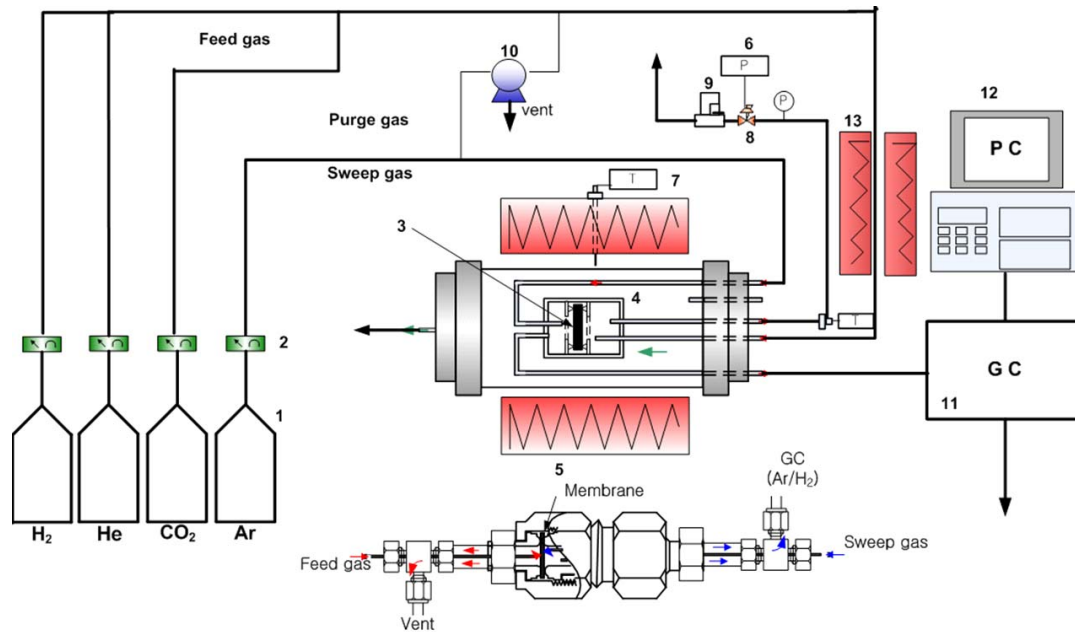


Fig. 1. The schematic diagrams of permeation test cell.

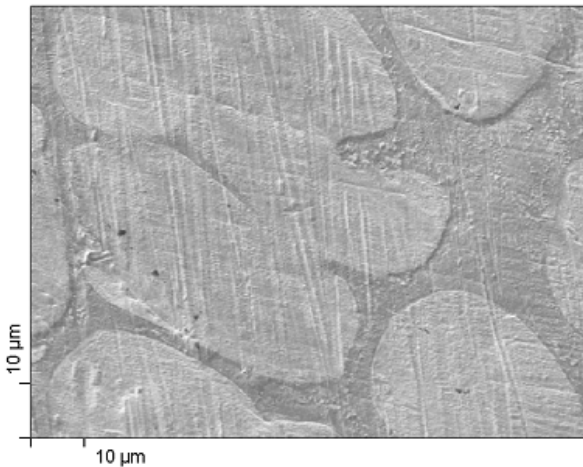


Fig. 2. SEM image of the surface of Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ alloy membrane before hydrogen permeation test.

(Supelco Co.)을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

실험에 앞서 분리막의 치밀성과 팔라듐 코팅층의 균일성을 확인하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. Fig. 2에 표시된 그림은 팔라듐을 코팅하기 전의 분리막 표면을 촬영한 것이다. Fig. 2의 그림으로부터 알 수 있듯이, Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 분리막은 충분한 수준의 치밀성을 가

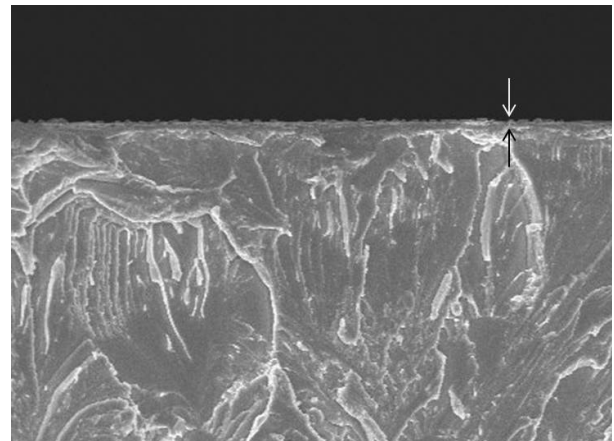


Fig. 3. SEM image of the cross section of Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ alloy membrane before hydrogen permeation test.

지며, 그림 상에서 비교적 밝은 부분은 고투과상인 NbTi 상으로, 어두운 부분은 저투과상인 NiTi 상으로 이루어져 있다. Fig. 3는 해당 분리막에 팔라듐 코팅을 한 뒤, 그 단면에 대한 SEM 사진을 촬영한 것이다. 분리막 단면도 전체적으로 치밀하며 분리막 내부에는 기공이 존재하지 않았다. 또한 분리막 상부에 팔라듐 코팅층이 비교적 균일하게 형성되어 있음을 볼 수 있으며 150 nm의 Pd 코팅층 부분을 화살표로 표시하였다.

Fig. 4는 공급가스로 수소 100% 조성을 사용했을 때 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 분리막의 시간에 따른 압력별 수소 투과량

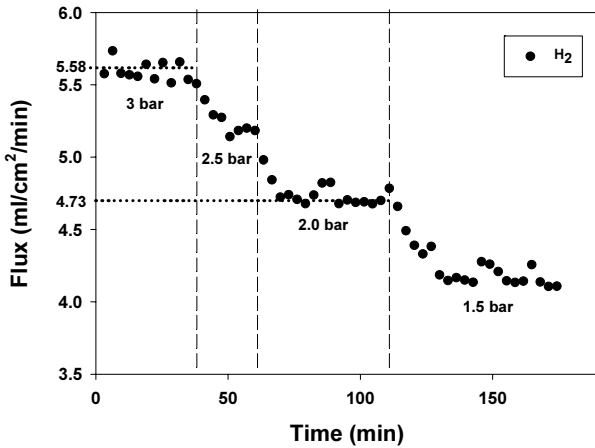


Fig. 4. Hydrogen flux values of Pd-coated Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ alloy membrane according to absolute pressure (1.5~3.0 bar) and time (0~180 min) using pure hydrogen (H₂, 40 mL/min) as feed gas at 450°C.

변화를 보여준다. 공급가스는 MFC를 통하여 40 mL/min의 유량을 유지하였고, 압력은 역압력 조절기를 통해 절대압력 3.0~1.5 bar로 조절되었다. 온도는 450°C를 유지하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 분리막은 절대압력 3 bar에서 5.58 mL/min/cm²의 유량을 보이고 있으며, 이는 본 연구팀에서 발표한 V-Ti-Ni 조성의 분리막과 비슷한 수준의 투과량이다[9]. 또한 Aoki 연구팀이 2005년 발표한 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 조성 데이터와 비슷한 수준의 투과량을 보이고 있다[10]. 1.5 bar에서는 4.17 mL/min/cm²의 유량을 보이고 있으며 이는 절대압력 3 bar에 비하여 약 25% 가량 감소한 값이다. 압력 변화에 따른 투과량변화를 Sievert's law에 따라 나타낸 결과, 수소 투과량은 Sievert's law에 따라 압력의 제곱근에 비례하는 모습을 보이며 Regression의 결과값과도 잘 일치하고 있다(Fig. 5). 따라서 공급가스로 수소 100% 조건을 사용할 때, Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 분리막을 통한 수소 투과에서는 분리막 내부의 수소 확산 과정이 속도결정단계로 작용함을 알 수 있다. Fig. 6은 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 분리막의 수소 투과 전과 후의 XRD 분석 결과를 보이고 있다. 수소 투과 전 분리막의 XRD data를 보면 NbTi 상이 비교적 강하게 나타나고 있으며 NiTi 상과 팔라듐이 확인되고 있다. 동일한 막에 대하여 수소 투과 실험 후 XRD 분석을 수행한 결과 NbTi 피크의 강도가 실험 전에 비해 조금 감소했으나 전체적으로는 큰 변화를 보이지 않고 있다. Feed side의 투과 후 XRD data를 보면 20~30 사이에 2개의 피크와 50

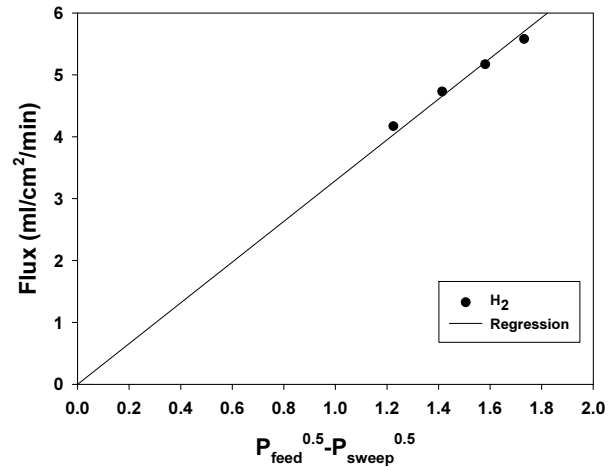


Fig. 5. Isothermal variation of the hydrogen flux as a function of square-root hydrogen pressure difference in pure hydrogen tests. Experimental data fitted to Sievert's law correlation are represented by dash line.

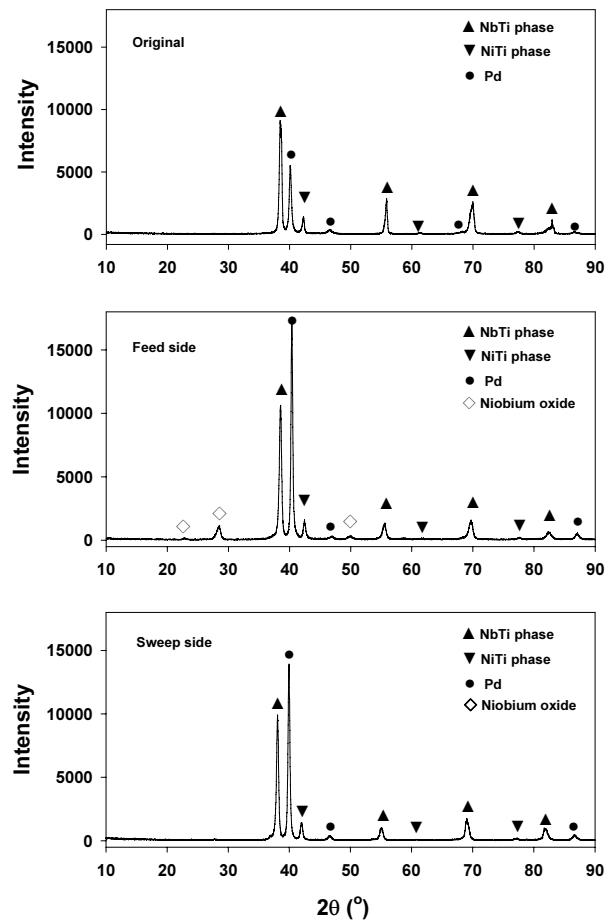


Fig. 6. XRD pattern of permeate and feed side of Pd-coated Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ alloy membrane before and after hydrogen permeation test.

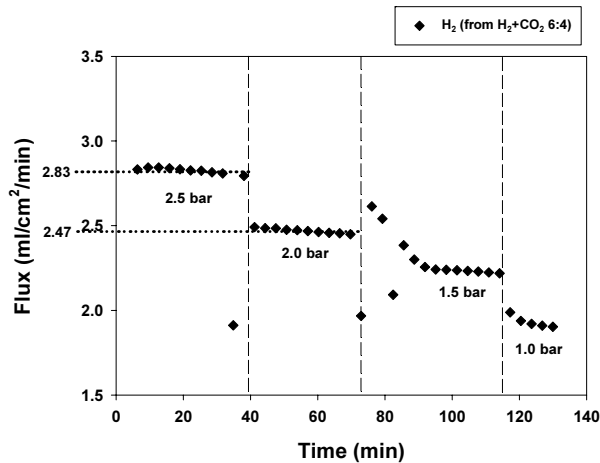


Fig. 7. Hydrogen flux values of Pd-coated Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ alloy membrane according to absolute pressure (1.0~2.5 bar) and time (0~130 min) using hydrogen/carbon dioxide (CO₂ 40 % vol/vol) gas mixture as feed gas at 450°C.

부근에 한 개의 피크가 나타나고 있는데 이것은 산화 니오븀(JCPDS = 47-1695)의 피크로 추측된다. 산화 니오븀피크가 나타난 이유는 투과 실험 후 분리막의 냉각 과정에서 외부 공기가 유입됨에 따라 공기 중에 포함된 산소가 분리막의 니오븀과 반응한 것으로 생각되며, 따라서 수소투과로 인한 분리막 결정 구조의 변화는 없는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 공급가스로 수소와 이산화탄소를 6:4의 비율로 혼합하여 사용했을 때, 압력에 따른 수소 투과량의 변화를 나타낸다. 이 때, 전체 공급가스의 유량은 MFC를 통하여 40 mL/min (수소 24 mL/min + 이산화탄소 16 mL/min)으로 유지되었으며, 쓸개가스로는 아르곤이 40 mL/min의 유량으로 사용되었다. 온도는 이전 실험과 마찬가지로 450°C로 유지되었으며, 압력은 역압력 조절기를 통하여 절대압력 2.5~1.0 bar로 조절되었다. 혼합 가스를 사용했을 경우의 수소 투과량은 2.5 bar에서 2.83 mL/min/cm², 1.0 bar에서 1.93 mL/min/cm²로 나타나고 있다. 두 경우의 압력조건에 따른 투과량 감소 비율은 약 32% 정도로 수소 100% 조건에 비해서는 다소 높은 변화율을 보이고 있다. 또한 Fig. 8에 나타난 Sievert's law에 따른 압력별 투과량 변화를 살펴보면, 혼합가스를 사용할 경우에도 이전 실험과 마찬가지로 수소 분압 제곱근 차에 비례하고 있음을 알 수 있다. 공급가스에 따른 수소 투과량을 절대압력 2.0 bar에서 비교하면 수소 100% 조건에서는 4.73 mL/min/cm², 혼합가스에서는 2.47 mL/min/cm²으로 혼합가스를

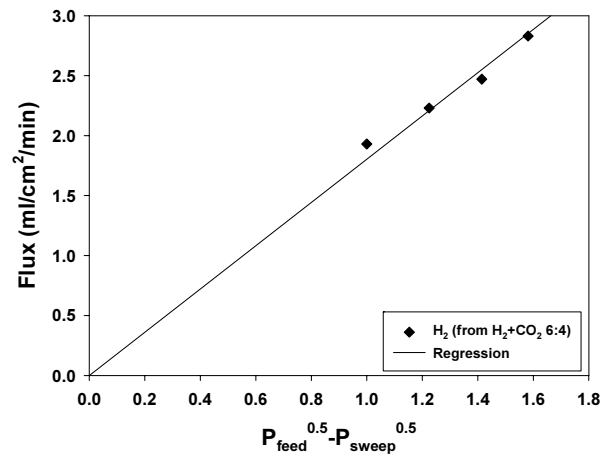


Fig. 8. Isothermal variation of the hydrogen flux as a function of square-root hydrogen pressure difference in presence of hydrogen-carbon dioxide (24 mL/min H₂ + 16 mL/min CO₂) gas mixture. Experimental data fitted to Sieverts' law correlation are represented by dash line.

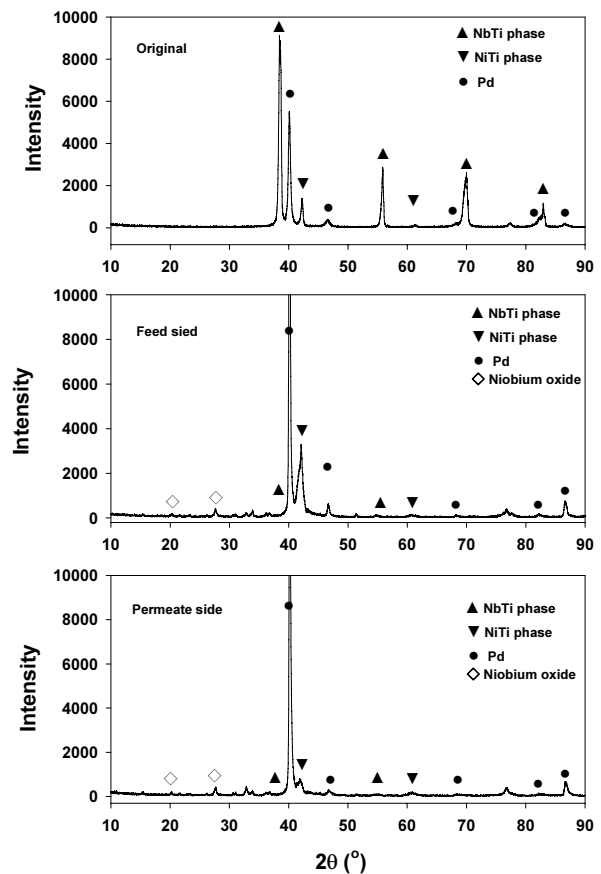


Fig. 9. XRD pattern of permeate and feed side of Pd-coated Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ alloy membrane before and after hydrogen/carbon dioxide (CO₂ 40% vol/vol) gas mixture permeation test.

사용할 경우 수소 100% 조건 대비 약 52% 수준의 투과량을 보이고 있으며, 이는 혼합가스의 비율인 6:4와 약간의 차이를 보이거나, 실험적 오차나 같은 조성의 분리막이라도 투과능에 차이가 있을 수 있다는 점을 생각한다면[11] 혼합가스를 사용할 경우의 투과량 감소는 이산화탄소의 존재로 인한 수소 분압 차에 의한 것으로 볼 수 있다. 그러나 Fig. 9에 나타낸 XRD 분석결과를 살펴보면 혼합가스 투과 후의 NbTi 피크의 세기가 투과 전에 비하여 전체적으로 감소되어 있으며 이는 어떤 형태로든 CO₂가 분리막에 영향을 주었을 가능성을 시사하고 있다. 반면에 불순물로 생각되는 피크들을 살펴보면 해당 피크들은 Fig. 6에 나타났던 산화 니오븀의 피크로 판단되며, 여기서 나타난 산화 니오븀 역시 분리막의 냉각 과정에서 유입된 공기의 영향으로 생긴 피크로 생각된다. 산화 니오븀 피크 외에 다른 불순물 피크는 발견되지 않았으며, 따라서 분리막에 포함된 금속이 CO₂와 반응한 것으로 보기는 어렵다고 판단된다. 이에 대한 내용을 정리하자면, 혼합가스가 어떤 형태로든 분리막에 영향을 준 것은 사실이나 그것이 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 분리막과 혼합가스가 서로 반응하지는 않은 것으로 보이며, 혼합가스가 어떤 영향을 주었는지에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구진은 경제성 면에서 취약한 팔라듐 분리막을 대체할 수 있는 신조성 합금 수소 분리막의 개발을 목표로 다양한 조성의 금속 분리막을 연구하였고, 이러한 연구의 일환으로 Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ 조성의 합금 분리막의 투과 특성을 연구하였다. 그 결과 순수한 수소를 흘렸을 때, 그리고 수소와 이산화탄소(6:4)의 혼합가스를 흘렸을 때의 두 경우 모두 Sievert's law에 잘 부합하는 모습을 보였다. 공급가스의 종류에 따른 투과량을 같은 압력에서(절대압력 2 bar) 비교한 결과, 혼합가스를 사용했을 경우의 투과량이 순수한 수소를 사용했을 때에 비해 약 52% 정도의 값을 나타냈으며, 이러한 현상은 이산화탄소의 존재로 인한 수소 분압 차에서 비롯되었다. XRD 분석 결과를 보면, 이산화탄소의 영향으로 인하여 분리막에 어떠한 변화가 있으나, 냉각 과정에서 유입된 공기로 인한 산화 니오븀 피크 외에 다른 불순물 피크가 발견되지 않았다는 점에서 그 변화가 분리막과 이산화탄소 사이의 반응으로 인한 것은 아니므로 이

산화탄소에 대한 화학적 안정성이 충분히 확인되었다. 그러나 분리막의 상변화에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것이다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원(2011201020005B)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Lim, S. A. Hong, and J. Kim, "A study on contamination of hydrogen permeable Pd-based membranes", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **14**, 17 (2003).
2. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste, and S. Kaliaguine, "Catalytic palladium-based membrane reactors: a review", *Canadian J. Chem. Eng.*, **69**, 1036 (1991).
3. W. H. Chen, P. C. Hsu, and B. J. Lin, "Hydrogen permeation dynamics across a palladium membrane in a varying pressure environment", *Int. J. Hydrogen Metall*, **35**, 5410 (2010).
4. S. Gahr and H. K. Birnbaum, "Hydrogen embrittlement of niobiumIII. High temperature behavior", *Acta Metall.*, **26(11)**, 1781 (1978).
5. S. Takano and T. Suzuki, "An electron-optical study of β -hydride and hydrogen embrittlement of vanadium", *Acta Metall.*, **22(3)**, 265 (1974).
6. S. I. Jeon, J. H. Park, and Y. T. Lee, "Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through Pd-coated V-Ti-Ni alloy membranes", *Membrane Journal*, **21(3)**, 1 (2011).
7. 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).
8. 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).

9. 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", *Materials Letters*, **65**, 2495 (2011).
10. W. Luo, K. Ishikawa, and K. Aoki, "Hydrogen permeability in Nb-Ti-Ni alloys containing much primary (Nb,Ti) phase", *Mater. Trans.*, **46(10)**, 2253 (2005).
11. T. Kato, K. Ishikawa, and K. Aoki, "Effect of Ti/Ni ratio and annealing on microstructure and hydrogen permeability of Nb-TiNi alloy", *Mater. Trans.*, **49(10)**, 2214 (2008).