

## 수성 가스 전이반응에서 $V_{99.8}B_{0.2}$ 합금 분리막의 수소분리

전 성 일<sup>\*,\*\*</sup> · 정 영 민<sup>\*</sup> · 박 정 훈<sup>\*,†</sup> · 이 용 태<sup>\*\*</sup>

\*한국에너지기술연구원 온실가스센터, \*\*충남대학교 화학공학과  
(2011년 12월 3일 접수, 2011년 12월 27일 수정, 2012년 2월 24일 채택)

### Hydrogen separation of $V_{99.8}B_{0.2}$ Alloy Membrane in Water-gas shift Reaction

Sung Il Jeon<sup>\*,\*\*</sup>, Yeong Min Jung<sup>\*</sup>, Jung Hoon Park<sup>\*,†</sup>, and Yongtaek Lee<sup>\*\*</sup>

\*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 December 3, 2011, Revised December 27, 2011, Accepted February 24, 2012)

**요 약:** 팔라듐이 코팅된  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막을 통해 sweep 가스를 사용하지 않고 수소 투과 시 혼합가스의 영향에 대해 알아보았다. 분리막은 400°C에서 sweep 가스를 사용하지 않고 순수 수소, 수소/이산화탄소, 수소/일산화탄소의 혼합가스를 1.5~8.0 bar의 압력으로 실험하였다. Sweep 가스를 사용하지 않고 수소만을 공급한 투과 실험에서 팔라듐 코팅된  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막(두께 : 0.5 mm)의 수소 투과량은 40.7 mL/min/cm<sup>2</sup> 였다. 또한 수소/이산화탄소를 공급한 투과실험에서  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막의 수소 투과량은 21.4 mL/min/cm<sup>2</sup> 였다. 수소/이산화탄소 및 수소/일산화탄소 혼합가스를 각각 공급할 때 투과량은 압력에 상관없이 수소 분압 감소 만큼 감소하였고 모든 경우 Sievert 법칙을 잘 만족시켰다. 투과 후 분리막의 XRD, SEM/EDX 결과로부터  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막은 여러 혼합가스에 대해 안정성과 내구성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract:** The influence of co-existing gases on the hydrogen permeation without sweep gas was studied through a Pd-coated  $V_{99.8}B_{0.2}$  alloy membrane. Membranes have been investigated in the pressure range 1.5~8.0 bar under pure hydrogen, hydrogen-carbon dioxide and hydrogen-carbon monoxide gas mixture without sweep gas at 400°C. Preliminary hydrogen permeation experiments without sweep gas have been confirmed that hydrogen flux was 40.7 mL/min/cm<sup>2</sup> for a Pd-coated  $V_{99.8}B_{0.2}$  alloy membrane (thick : 0.5 mm) using pure hydrogen as the feed gas. In addition, hydrogen flux was 21.4 mL/min/cm<sup>2</sup> for  $V_{99.8}B_{0.2}$  alloy membrane using H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> as the feed gas. The hydrogen permeation flux decreased with decrease of hydrogen partial pressure irrespective of pressure when H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/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, SEM/EDX results after permeation test that the Pd-coated  $V_{99.8}B_{0.2}$  alloy membrane had good stability and durability for various mixtures feeding condition.

**Keywords:** hydrogen separation, vanadium, V-B, WGS, sweep gas

#### 1. 서 론

인간은 산업혁명의 시기를 거치면서 석탄, 석유 등의 화석연료를 사용하여 기약적 발전을 거듭해왔다. 하지만 최근 들어 이러한 인간의 활동에 의한 인위적 현상으로 인해 지구의 온도는 급격하게 증가하고 있다. 지구 온난화 방지를 위해 2005년 2월 교토의정서가 발효

되었으며, 그 해 12월부터 이산화탄소 포집 및 저장(CCS, CO<sub>2</sub> Capture and Storage) 기술의 CDM 사업에 대한 논의가 시작되었다. 국내에서 발생하는 이산화탄소 총 배출의 약 25%가 석탄화력 발전에서 기인하고 있어 CCS의 비용에 대한 부담이 걸림돌로 작용함에도 불구하고 짧은 기간에 대용량의 이산화탄소 배출을 저감하기 위해서는 석탄화력 발전과 같은 에너지 산업분야의 대규모 이산화탄소 배출원에 대한 CCS의 적용이 시급한 과제로 인식되고 있다.

<sup>†</sup>교신저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

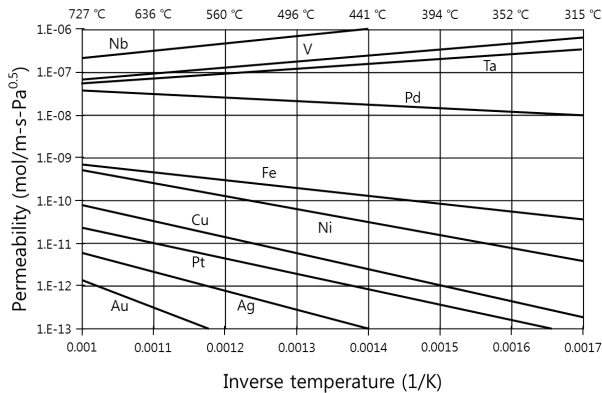


Fig. 1. Hydrogen permeability of various metals[8].

석탄화력 발전에서 이산화탄소를 포집하는 방법에는 크게 연소 후 포집(Post-Combustion Capture), 순산소 연소(Oxy-Fuel Combustion) 및 연소 전 포집(Pre-Combustion)으로 구분될 수 있다. 연소 후 포집은 기존의 가스 터빈으로부터 발생되는 이산화탄소를 아민과 같은 화학적 흡착[1]이나 분리막 기술 등으로[2] 분리 가능하며 순산소 연소는 일반 공기의 질소를 제거하여 고농도의 산소를 주입하고 발생되는 생성물의 대부분이 이산화탄소가 되도록 하는 기술이다[3]. 연소 전 포집은 합성가스를 수성가스 전이반응(WGS, Water-Gas Shift reaction)과 같이 가스화 및 개질화를 통해 수소와 이산화탄소로 전환하고 분리하는 기술이다[4]. 세계의 이산화탄소 포집 방법 중 연소 전 포집기술은 석탄이나 천연가스와 같은 화석연료로부터 이산화탄소 포집과 수소생산을 동시에 할 수 있는 청정 에너지 기술로서 세계 많은 나라에서 연구가 진행되고 있다. 이산화탄소와 수소를 분리하는 방법에는 여러 가지 방법이 있으나 최근에 분리막을 이용하여 분리하는 방법이 각광받고 있다. 이산화탄소를 분리하고 저장할 때 고압으로 압축하여 지중이나 해양 저장을 하게 되는데 분리막을 이용하면 WGS 반응에서 발생된 고압의 이산화탄소가 압력의 저하 없이 retentate에서 압축분리 할 수 있기 때문이다.

팔라듐 분리막은 좋은 기계적 특성 및 수소를 빠르게 해리할 수 있는 특성으로 인해 수소 분리막 재료로 많이 사용되어진다. 하지만 가격이 비싸고 중국의 희토류 및 귀금속류에 대한 수출 제한에 따른 수급의 문제가 최근 대두되고 있어 바나듐과 같은 대체물질에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다[5-7]. 바나듐은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 팔라듐의 수소 용해도보다 명확하게 높

은 것으로 알려져 있으나[8] 수소취성이 매우 크다는 단점이 있다[9]. 하지만 합금 내 낮은 수소 용해도를 가진 원소를 첨가하여 수소의 용해도를 감소시키면 그에 따른 수소취성을 줄일 수 있다. 이는 Nishimura 등[10, 11]의 연구 결과에서도 알 수 있다.

본 연구에서는 바나듐의 수소 취성을 낮추기 위해 보론을 미량 첨가하여 분리막을 제조하였다. WGS 반응에서 발생하는 수소와 이산화탄소의 모사가스를 이용하여 실험을 진행하였으며 공정 적용 가능 여부를 판단하기 위해 sweep 가스를 사용하지 않고 투과실험을 진행하였다. 실험 후 분리막의 안정성은 XRD 및 SEM 분석을 통하여 고찰하였다.

## 2. 실험

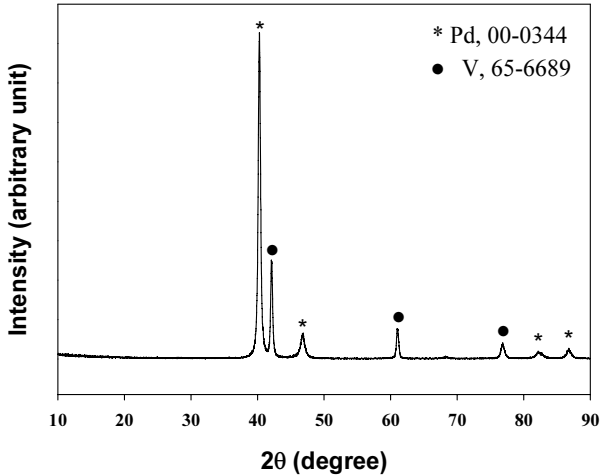
### 2.1. 분리막 제조

실험에 사용한 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막은 진공 아크-용융법(vacuum arc melting)으로 제조하였다. 순수 바나듐, 보론을 각각 19.96 g과 0.04 g으로 혼합하여 구리 몰드에 넣어 아크 용융을 통해 역원뿔 모양의 주괴를 제조하였다. 제조된 주괴의 윗 부분과 아래 부분을 제거하여 약 0.6 mm 두께의 분리막을 얻은 후 연마기를 통해 양 표면을 연마하였으며 팔라듐 코팅 전 이온 식각법(Reactive ion etching)을 이용하여 표면에 산화물이나 불순물을 제거하였다. 본 실험에서는 여러 가지 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.

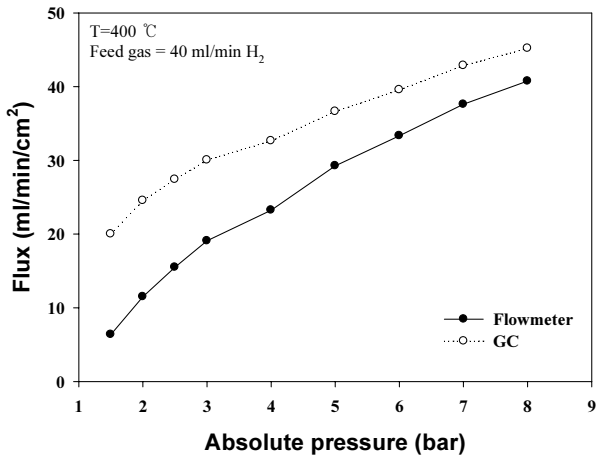
분리막의 결정 구조는  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  범위에서 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)로 분석하였고 투과 실험 후 분리막 표면은 전자 주사 현미경(SEM, Model 1530, LEO Co., Germany)으로 확인하였다.

### 2.2. 수소 투과 실험

실험의 특성상 고온, 고압에서 견디기 위해 스테인레스 스틸을 이용하여 모듈을 제작하였고 칼날 형태(Knife-edge)의 끝 부분을 이용하여 분리막에 직접 압력을 가해 분리막과 투과셀 사이를 밀봉(sealing)하였다. 실험 장치의 구성 및 개략도는 막학회지[12,13]에



**Fig. 2.** XRD pattern of Pd-coated  $V_{99.8}B_{0.2}$  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).



**Fig. 3.** Hydrogen permeation flux of Pd-coated  $V_{99.8}B_{0.2}$  alloy membrane (150 nm Pd-coating) as a function of absolute pressure using pure hydrogen as feed gas (feed gas : = 40 mL/min hydrogen; sweep gas : 40 mL/min argon; temperature : 400°C).

자세히 설명되어 있으므로 생략하였다. 분리막의 치밀성 여부와 밀봉이 잘 됐는지 알아보기 위해 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 sweep 가스를 주입하였다. 투과 실험 시 온도 조건은 400°C이

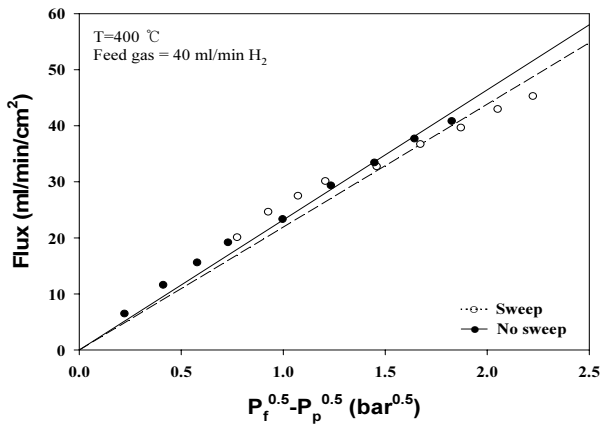
며, 압력은 절대압력 1.5 bar에서 8 bar까지 0.5 bar 간격으로 측정하였다. 사용된 가스는 수소(99.9999%), 헬륨(99.9999%), 이산화탄소(99.999%), 일산화탄소(1.5%)를 포함한 수소, 아르곤(99.9999%)이었고, 헬륨 가스는 수소와 거의 비슷한 크기를 가지고 있어 수소 누출 여부 확인에 사용하였으며, 아르곤 가스는 sweep 가스로 이용하였다. 공급가스와 sweep 가스의 유량은 MFC (MKS 247C, U.S.A)를 이용하여 각각 40 mL/min으로 유지하였다. 분리막을 통해 투과된 양을 sweep 가스를 사용하여 분석하는 경우 GC (Agilent 7890, Hewlett-Packard, U.S.A)를 통해 분석하였으며, sweep 가스를 사용하지 않고 직접 투과량을 측정할 경우 버블 유량계를 사용하였다.

### 3. 결과 및 토론

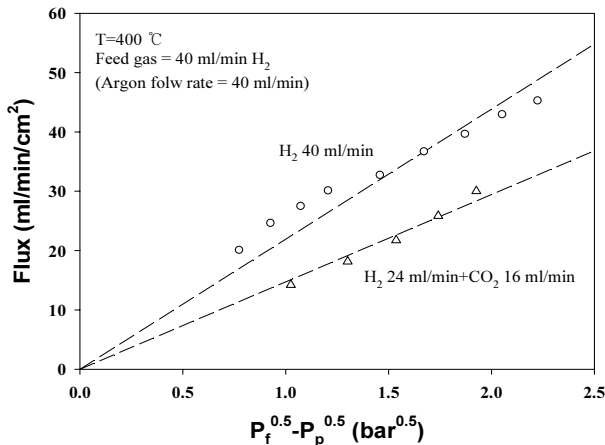
실험전  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막의 구조적 해석을 위해 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimaplus, Japan)를 사용하였다. Fig. 2는 투과 실험 전 팔라듐이 코팅된  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막의 XRD 분석 결과이다. 결정 상의 확인은 JCPDS 파일을 통해 확인 하였다. XRD 분석 결과  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막은 코팅층인 팔라듐(JCPDS = 00-0344)과 바나듐(JCPDS = 65-6689) 단일상(single phase)으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

#### 3.1. Sweep 가스에 대한 영향

Fig. 3은 고순도의 수소를 40 mL/min으로 공급하여  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막의 절대압력에 따른 GC분석에 의한 투과량과 버블 유량계에 의한 투과량을 나타내었다. 온도는 400°C로 고정하고 절대압력 1.5~3.0 bar 범위에서는 0.5 bar 간격으로 4.0~8.0 bar 범위에서는 1.0 bar간격으로 투과량을 측정하였다. 역압력 조절기(Back pressure regulator)를 통해 압력을 조절하였으며 압력조절 직후 불안정한 투과량은 측정값에서 배제하였다.  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막은 8.0 bar에서 GC로 측정된 경우 최대 45.2 mL/min/cm<sup>2</sup>, 유량계로 측정된 경우 최대 40.7 mL/min/cm<sup>2</sup>의 투과량을 보였다. 투과량의 차이는 약 10% 차이를 보이는것으로 나타났으며 이는 sweep 가스의 유·무에 따른 수소의 분압차에 의한 투과량 변화일 것으로 판단된다. 하지만 저압 부분에서는 투과량의 차이가 점차 커지면서 1.5 bar에서는 약 68%의 차이를 보인다. 이러한 현상은 저압부에서는 표면 반응

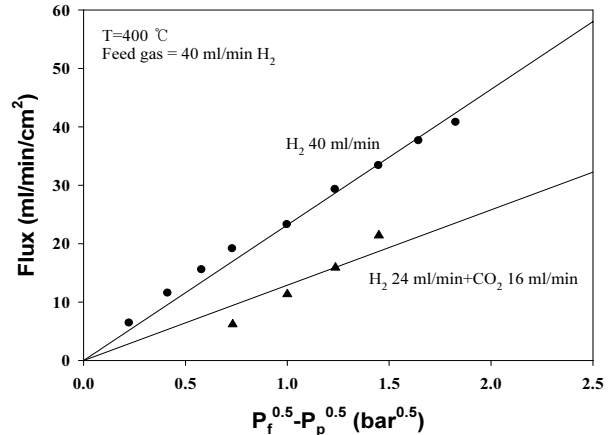


**Fig. 4.** Hydrogen permeation fluxes as a function of square-root pressure difference in the experimental conditions using pure hydrogen as feed gas in isothermal mode (400°C).



**Fig. 5.** Hydrogen permeation fluxes as a function of square-root pressure difference in the experimental conditions with sweep gas using of hydrogen and hydrogen-carbon dioxide mixture as feed gases in isothermal mode (400°C).

(Surface reaction)과 bulk 확산(Bulk diffusion)에 의한 투과현상이 일어나다 고압부에서는 bulk 확산에 의한 현상이 줄어들고 표면 반응에서 투과현상이 주로 이루어지기 때문이다. 이는 Fig. 4를 통해 설명할 수 있다. Fig. 3의 실험 조건을 이용하여 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 sweep 가스 유·무에 상관없이 수소 투과량은 Sievert's law에 따라 압력의 제곱근 차에 비례함을 알 수 있으며 분압차이에 의한 투과 저항만 있을 뿐 투과도는 거의 유사한 값을 보이고 있다. 따라서 수소만을 공급할 때 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막을 통한 수소 투과의



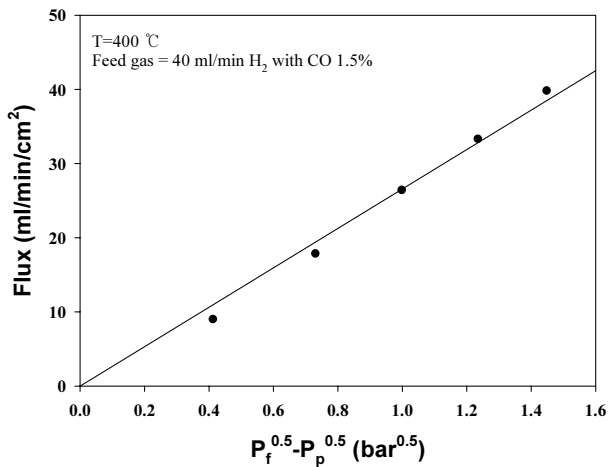
**Fig. 6.** Hydrogen permeation fluxes as a function of square-root pressure difference in the experimental conditions without sweep gas using of hydrogen and hydrogen-carbon dioxide mixture as feed gases in isothermal mode (400°C).

속도결정단계는 분리막 내부에서의 수소 확산 과정이라는 것을 확인할 수 있다.

### 3.2. WGS 모사가스에 대한 영향

Fig. 5는 sweep 가스를 사용하여 수소와 이산화탄소의 비율을 6 : 4 (24 mL/min H<sub>2</sub> + 16 mL/min CO<sub>2</sub>)로 공급하여 투과실험을 할 때 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막의 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 나타내었다. 400°C의 온도에서 절대압력 2.0~6.0 bar, 1 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 공급하여 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막의 투과량을 알아본 결과 2.0 bar에서 최대 14.2 mL/min/cm<sup>2</sup>, 6.0 bar에서 최대 30.02 mL/min/cm<sup>2</sup>의 투과량을 보였다. 수소 투과량은 공급가스와 sweep 가스의 수소분압 제곱근 차에 비례하여 증가하였다. 수소 투과량이 수소분압에 대하여 선형 의존성을 가지는 것은 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막이 Sievert's law을 만족한다는 것을 의미하며, 이는 수소 투과량이 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 공급하여도 확산 기전에 의해 조절된다는 것을 나타낸다.

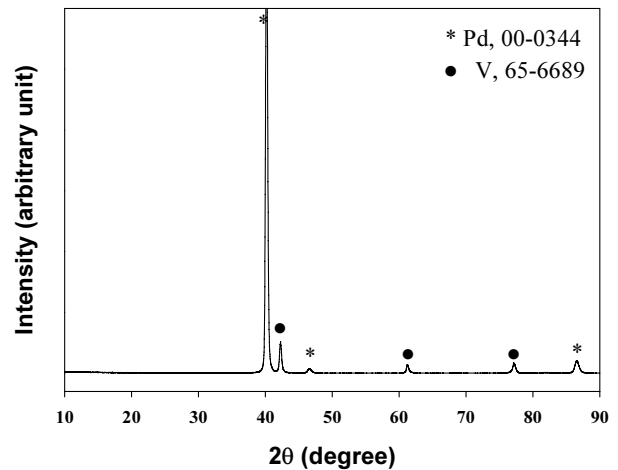
최근 WGS반응에 적용가능한 수소 분리막에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나 이들 대부분의 연구결과들은 GC 분석 및 sweep 가스를 사용하는 것으로 보고되어진다. 실제 WGS 반응에서 고순도의 수소와 이산화탄소를 분리하기 위해서는 sweep 가스를 사용하지 않고 분리하여야 한다. 이를 알아보기 위해 Fig. 6과 같이



**Fig. 7.** Hydrogen permeation fluxes as a function of square-root pressure difference in the experimental conditions without sweep gas using of hydrogen-carbon monoxide mixture as feed gases in isothermal mode (400°C).

sweep 가스를 사용하지 않고 수소와 이산화탄소의 비율을 6 : 4 (24 mL/min H<sub>2</sub> + 16 mL/min CO<sub>2</sub>)로 공급하여 투과실험을 할 때 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막의 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 나타내었다. 400°C의 온도에서 절대압력 3.0~6.0 bar, 1 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. sweep 가스를 사용하였을 경우 같은 조건에서 수소 분압의 차이가 크고 GC로 측정하기 때문에 낮은 수소 투과량도 측정가능하였으나 sweep 가스를 사용하지 않고 버블 유량계로 측정한 경우 낮은 압력에서는 투과량이 불안정하여 3 bar까지 실험을 진행하였다. 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 공급하여 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막의 투과량을 알아본 결과 3.0 bar에서 최대 6.2 mL/min/cm<sup>2</sup>, 6.0 bar에서 최대 21.4 mL/min/cm<sup>2</sup>의 투과량을 보였다. 수소 투과량은 공급가스와 sweep 가스의 수소분압 제공근 차에 비례하여 증가하였다. sweep 가스를 사용하지 않고 측정한 수소 투과량 역시 수소분압에 대하여 선형 의존성을 가졌으며 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 공급하여도 확산 기전에 의해 조절됨을 확인하였다.

WGS반응에서 일산화탄소는 물과 반응하여 수소와 이산화탄소로 변환된다. 이때 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 일산화탄소에 대한 분리막의 안정성을 알아보기 위해 1.5% 일산화탄

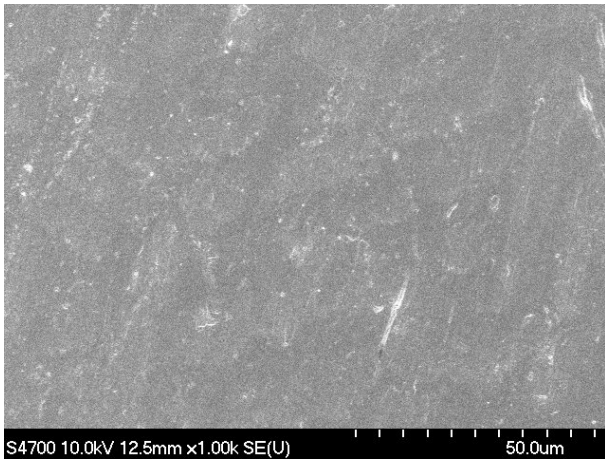


**Fig. 8.** XRD pattern of Pd-coated V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> alloy membrane after the hydrogen permeation experiment. The labeled peaks (\*) correspond to the palladium metal coating (comparison with JCPDS card 00-0344, Pd). The labeled peaks (●) correspond to the vanadium metal (comparison with JCPDS card 65-6689, V).

소를 포함한 수소의 혼합가스를 가지고 투과실험을 진행하였다. Fig. 7은 sweep 가스를 사용하지 않고 1.5% 일산화탄소를 포함한 수소 혼합가스를 공급하여 투과 실험 할 때 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막의 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 나타내었다. 400°C의 온도에서 절대압력 2.0~6.0 bar, 1 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. 2.0 bar에서 최대 8.9 mL/min/cm<sup>2</sup>, 6.0 bar에서 최대 39.7 mL/min/cm<sup>2</sup>의 투과량을 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 1.5%의 일산화탄소를 포함한 수소 투과량은 순수 수소를 공급하여 투과한 양과 거의 차이가 없음을 알 수 있다. Basile 등[14]은 일산화탄소의 분자는 분리막 표면과 반응하여 수소 투과의 저감을 일으킨다고 보고하고 있다. 또한 팔라듐 계열의 분리막에서는 일산화탄소가 분리막에 큰 영향을 미친다고 이미 보고된바 있다[15]. 하지만 본 연구 결과에서는 일산화탄소는 물론 일산화탄소에 의해 투과량의 감소나 반응으로 인한 분리막의 깨짐 현상은 발생하지 않았다.

### 3.3. 수소 투과 실험 후 분리막 안정성

수성가스 전이반응(WGS)에서 분리막을 사용하기 위해서는 투과량이 높은 좋은 효율의 분리막 개발이 필요하며 동시에 오랜 시간 운전할 수 있도록 안정성 및 내구성이 좋은 성능을 보이는 분리막이 또한 요구된다. Fig. 8은 V<sub>99.8</sub>B<sub>0.2</sub> 합금 분리막을 이용하여 수성가스 전이반응(WGS)에서 생성되는 수소, 이산화탄소 및 일산



**Fig. 9.** Surface SEM/EDX image after the hydrogen permeation tests with the water-gas shift reaction mixture gases.

화탄소 등의 혼합가스에 대한 투과 실험 후 XRD 결과이다. 분석결과 코팅 층인 팔라듐과 체심입방격자(BCC, Body-Centered-Cube)의 구조를 가진 바나듐 이외의 불순물은 생성되지 않았다. 또한 수소 투과 실험을 진행하는 동안 분리막 표면에는 불순물이나 핀홀 등은 발생되지 않았다. 이는 Fig. 9와 같이 투과 실험 후 SEM/EDX를 통해 분리막 표면을 분석한 결과로 확인할 수 있었다. 따라서  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막은 수소, 이산화탄소, 일산화탄소 등의 가스로부터 불활성 반응 생성물이 발생되지 않으며 결정 구조적으로 안정하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 고가의 팔라듐 계열의 수소 분리막을 탈피하여 투과 성능과 가격 경쟁력에서 우수할 뿐만 아니라 WGS와 같은 공정상에서 안정성 및 내구성이 확보된 분리막을 연구하고자  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막을 제조하였으며 WGS 반응의 모사가스를 이용하여 sweep 가스를 사용하지 않고 분리막의 투과특성에 관하여 고찰하였다.

1)  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막은 sweep 가스를 사용한 경우  $400^{\circ}C$ , 8.0 bar에서 최대  $45.2 \text{ mL/min/cm}^2$ 의 투과량을 보였으며, sweep 가스를 사용하지 않은 경우 같은 조건에서 약  $40.7 \text{ mL/min/cm}^2$ 의 투과량을 보였다. 수소 투과량은 sweep 가스 사용 유·무에 따른 수소의 분압차에 의해서 투과량이 감소하였다.

2) WGS 반응 공정에 적용하기 위해 수소, 이산화탄

소, 일산화탄소 등의 혼합가스를 공급하여 투과 실험한 결과 수소의 분압차에 의한 투과량이 감소하였으며 일산화탄소에 의한 분리막의 투과량 감소 및 불활성 생성물은 발생하지 않았다.

3)  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막은 치밀형의 금속 분리막으로써 수소의 확산에 의해 투과가 이루어진다. 이론적으로 수소 이외의 가스는 투과되지 못하므로 수소의 선택도는 무한대이다. 실험 결과에서도 투과된 가스를 GC로 분석한 결과 수소 이외의 이산화탄소나 일산화탄소는 검출되지 않았으며 이를 통해  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막의 수소 선택도는 무한대임을 알 수 있다.

4) WGS 모사가스에 의한 분리막의 안정성을 알아보기 위해 투과 실험 후 XRD 및 SEM/EDX를 확인한 결과 반응 생성물이나 핀홀 등은 발생되지 않았다.

본 연구를 통해 만들어진  $V_{99.8}B_{0.2}$  합금 분리막은 다른 분리막에 비해 투과량이 높았으며 sweep 가스를 사용하지 않아도 높은 투과량을 보였다. 이산화탄소나 일산화탄소 등의 혼합가스 투과실험에서 안정성 및 내구성에 우수함을 확인하였으며 이를 통해 WGS 반응에서 좋은 성능을 발휘할 비 팔라듐계 분리막임을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

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

#### 참 고 문 헌

1. L. Dubois, P. K. Mbasha, and D. Thomas, "CO<sub>2</sub> adsorption into aqueous solution of a polyamine, a sterically hindered amine, and their blends", *Chem. Eng. Technol.*, **33**, 461 (2010).
2. R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, and E. Favre, "Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study", *Energy*, **31**, 2556 (2006).
3. H. Hong, R. Field, M. Gazzino, and AF. Ghoniem, "Operating pressure dependence of the pressurized oxy-fuel combustion power cycle", *Energy*, **35**, 5391 (2010).

4. P. Chiesa, T. G. Kreutz, and G. G. Lozza, "CO<sub>2</sub> sequestration from IGCC power plants by means of metallic membranes", *J. Eng. For Gas Turbines Power*, **129**, 123 (2007).
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. T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, and C. Nishimura, "Hydrogen permeation characteristics of V-Ni-Al alloys", *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 1229 (2003).
7. M. D. Dolan, "Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation", *J. Membr. Sci.*, **362**, 12 (2010).
8. S. A. Steward, "Review of hydrogen isotope permeability through materials", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-53441 (1983).
9. S. I. Jeon, J. H. Park, and Y. T. Lee, "Effects of CO and CO<sub>2</sub> on hydrogen permeation through Pd-coated V-Ti-Ni alloy membranes", *Membrane Journal*, **21**, 3 (2011).
10. C. Nishimura, M. Komaki, and M. Amano, "Hydrogen permeation characteristics of vanadium-molybdenum alloys", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **18B** 1273 (1994).
11. C. Nishimura, T. Ozaki, M. Komaki, and Y. Zhang, "Hydrogen permeation and transmission electron microscope observations of V-Al alloys", *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 295 (2003).
12. 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).
13. 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).
14. A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, G. F. Tereschchenko, 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).
15. H. Li, A. Goldbach, W. Li, and H. Xu, "PdC formation in ultra-thin Pd membranes during separation of H<sub>2</sub>/CO mixtures", *J. Membr. Sci.*, **299**, 130 (2007).