

수소분리용 $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 금속막 제조

장 규 영 · 강 태 범[†]

상명대학교 화학과

(2015년 4월 10일 접수, 2015년 4월 27일 수정, 2015년 4월 28일 채택)

Preparation of $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$) System Metal Membrane for Hydrogen Separation

Kyu-young Jang and Tae Beom Kang[†]

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea
(Received April 10, 2015, Revised April 27, 2015, Accepted April 28, 2015)

요 약: $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금을 제조하고, 합금의 특성을 X-ray diffractometer (XRD), pressure composition temperature (PCT) 곡선, scanning electron microscopy (SEM)에 의해 조사하였고, $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)-stainless steel (SS) 복합막에 대해 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 혼합기체분리실험을 하였다. X-선 회절분석에 의하면 $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금의 결정구조는 TiCo와 같은 입방정구조이었다. $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금은 120°C에서 hysteresis 현상을 나타내었고, 합금 중 Fe의 양이 증가함에 따라 $x=0.90\sim 1.00$ 과 $0.50\sim 0.55$ 범위에서는 hysteresis가 증가하였고, $x=0.55\sim 0.90$ 범위에서는 감소하였다. 가장 작은 hysteresis를 나타낸 합금은 $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ 이었다. 120°C에서 $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)-SS 복합막의 수소투과압력의 최저값은 $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ 에서 2.5 atm을 나타내었고, 최대값은 $\text{TiCo}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}$ 에서 10 atm을 나타내었다. $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)-SS 복합막에 의하여 120°C에서 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 혼합기체를 분리하는 경우, 가장 우수한 복합막은 고압부의 수소투과압력이 2.5 atm으로 가장 낮고, hysteresis가 가장 작은 $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ -SS 복합막이었다.

Abstract: We have studied on the preparation of $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$) system alloy, the characteristics of $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$) system alloy by X-ray diffractometer (XRD), pressure composition temperature (PCT) curve, scanning electron microscopy (SEM) and the $\text{H}_2\text{-N}_2$ gas mixture separation of $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)-stainless steel (SS) composite membranes. The formation of $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$) system alloys with cubic crystal same as TiCo was confirmed by X-ray diffractometer. $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$) system alloys showed the hysteresis at 120°C. As the Fe content of $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$) system alloys increased, the hysteresis was increased both range $x=0.90\sim 1.00$ and $x=0.55\sim 0.60$, and the range $x=0.55\sim 0.90$ gave decreased hysteresis. $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ alloy was the one showed the lowest hysteresis among them. The lowest value of hydrogen permeation pressure of $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)-SS composite membrane was $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ -SS composite membrane with the value of 2.5 atm at 120°C; otherwise, $\text{TiCo}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}$ -SS composite had the highest pressure value among the membranes with the value of 10 atm. $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ -SS composite membrane was the best to separate the $\text{H}_2\text{-N}_2$ gas mixture excellently among the $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)-SS composite membranes since $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ had the least hysteresis, and hydrogen permeation pressure was the lowest with value of 2.5 atm.

Keywords: metal membrane, hysteresis, $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}$, hydrogen, nitrogen

1. 서 론

수소분리를 위한 금속막은 주로 팔라듐(Pd)막이 사용되고 있는데[1-9], Pd막은 glass[10], anodic alumina

[11], α -alumina[12-14], γ -alumina[15-19], TiH_2 -(α -alumina)[20], alumina[21-23], vycor glass[24], SS (Stainless Steel)[25-27] 등의 지지체에 Pd를 0.05~28 μm 로 코팅하거나 Pd 미세입자를 결합시킨 금속막이 주로 이용되고 있다. Pd막은 573K 이하의 온도, 2 MPa

[†]Corresponding author(e-mail: kangtb@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5360-4794>)

이하의 압력에서 수소를 투과시키면 수소농도의 증가에 따라 α 상 이외에 β 상을 형성하게 되어 격자팽창으로 인한 뒤틀림현상이 발생하고 변형이 일어나므로 이를 보완하기 위해 Ag, Au, Ni, Cu 등을 첨가한 Pd-Ag, Pd-Ni, Pd-Cu 등의 합금막이 개발되고 있다[6-9].

Pd-Ag막은 glass[28], α -alumina[14,21,29,30], SS[31], vycor glass[32], polymer[1], γ -alumina[4,9,23,33], alumina[23] 지지체에 Pd-Ag 합금을 0.025~41 μm 두께로 코팅하여 제조한다.

Pd-Ni막은 γ -alumina 지지체에 Pd-Ni 합금을 1 μm 두께로 코팅하여 제조하고, Pd-Cu막은 glass 지지체에 Pd-Cu 합금을 1 μm 두께로 코팅하여 제조한다[28].

그리고 Pd-Y막은 bronze, phosphorous nickel 지지체에 Pd-Y 합금을 10 μm 두께로 코팅하고[34], Pd-In-Ru막은 SS[35] 지지체에 Pd-In-Ru 합금을 1.5 μm 두께로 코팅하여 제조한다.

Pd 합금막 이외에도 SS지지체에 두께 10 μm 의 LaNi₅막[36], γ -alumina, α -alumina 지지체에 두께 2.2~5.8 μm 의 Pt를 코팅하거나 Pt 미세입자를 결합시킨 Pt막[19,37], γ -alumina, α -alumina 지지체에 두께 3.2 μm 의 Ru를 코팅하거나 Ru 미세입자를 결합시킨 Ru막[37], γ -alumina, α -alumina 지지체에 두께 8 μm 의 Rh를 코팅하거나 Rh 미세입자를 결합시킨 Rh막[37], γ -alumina 지지체에 Cu 미세입자를 결합시킨 Cu막[19], ceramic (SiO₂) 지지체에 두께 14~20 μm 의 Ni-P를 코팅한 Ni-P막[38] 등이 있다.

이상의 금속막들은 flash evaporation[36], ion exchange[39], electroless-plating[14,16,17,21-25,27-29,31,38,40], sputtering[9], magnetron sputtering[10,22,32,35], RF magnetron sputtering[15], DC magnetron sputtering[34], catalytic decomposition of Pd complex[11], sol-gel[19,33,39], reactive ion plating (+ electroless-plating)[20], slovated metal atom deposition[23], CVD[12,13,15,25], spray pyrolysis[30], shot peening (+ electroless-plating)[26] 등의 방법에 의해 제조되었다.

가장 대표적인 팔라듐(Pd) 금속막은 수소에 대한 높은 선택성 때문에 우수한 수소분리용막으로 알려져 있으나, 팔라듐은 가격이 비싸고 고온에서 작동되어야 하는 단점을 가지고 있다. 한편, LaNi₅막은 비교적 낮은 온도와 낮은 압력 하에서 수소 흡·탈착능력이 우수하지만, 쉽게 균열이 생기고 가격도 비싼 단점이 있다.

이에 반해, 티타늄(Ti)계 막은 온도, 압력, 가격 등의

실용성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. Ti계 금속 수소화물로는 TiFe, TiMn, TiCr₂, TiCo 등이 있다.

TiFe는 비교적 값이 저렴하고, 수소화물의 해리압이 실온부근에서 수기압이기 때문에 실용화의 가능성이 높으나, 활성화에 고온과 고압(450°C, 50기압 이상)을 요하며, 히스테리시스가 크다. 또한, 수소의 흡착·탈착 반복에 의해 γ 상이 형성되지 않아 수소 흡착량이 적다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 TiFe 기본합금에 제3,4의 금속을 첨가 또는 치환하여 3,4원계 합금을 만들어 이용한다.

TiFe에 Mn을 첨가하면 저온에서 활성화가 가능하지만, 수소화속도가 느리다.

TiFe 기본합금에 Al을 첨가하면 히스테리시스가 작아져 좋으나, 합금의 조성이 불균일하게 되어 pleatue 구배가 완만하지 못하게 되므로, 상의 균일화를 위해 오랜 열처리를 해야만 한다. Zr이나 V를 첨가하면 활성화가 용이하고, 히스테리시스도 작아지고, 열처리 효과도 크다.

TiFe 기본합금에 Ni를 첨가 또는 치환한 것에는, TiFe_{1-x}Ni_yA_z(A : Al, Co, Cr, La, Mn, Mo, Nb, V, Zr) 등이 이용된다. TiFe_{0.8}Ni_{0.2}에 Nb, Zr, V를 첨가하면, 수소화 반응속도(Nb > V \geq Zr)가 빨라지며, 탈수소화 반응속도 또한 향상된다.

TiCrMn계 합금은 극저온 영역에서 이용되는 수소흡착용합금이며, Ti의 양이 증가하면 조기 수소화가 용이하고, Cr의 양이 증가하면 수소흡착량 및 탈착량이 감소하므로 pleatue 영역이 좁아진다.

Ti_xCr_{2-y}V_x계 합금에 있어서 V의 양이 0.7~1.0으로 증가함에 따라 수소 흡착량이 향상되며, V의 양이 0.8~1.2로 증가하거나 Ti의 양이 증가함에 따라 pleatue 영역은 평탄해진다.

Ti_xCr_{2-y}V_y계 합금은 수소흡착량이 비교적 많으나 탈착량은 적다.

TiCo계 합금은 수소의 흡착·탈착조작이 용이하고 2회 반복만 하여도 활성화가 완료되며, 수소흡착농도 또한 일정하다는 장점이 있다. TiCo는 TiFe보다 저온 저진공에서 탈가스되며, 활성화가 용이하고, 수소흡착·탈착 속도가 빠르고, 수소 방출률은 높고, 수소 중 불순물에 대한 피독을 받지 않으며, 생성열이 비교적 높다.

수소 질소 혼합기체를 분리하기 위해서 주로 사용되는 막은 고분자막·무기막[41-43]이 주로 사용되는데, 본 연구에서는 H₂와 N₂ 혼합기체분리용으로 TiCo_xFe_{1-x}(x=0.5~1.00)계 합금막을 개발하기 위하여 TiCo계 합금의 위와

같은 장점을 고려하여 합금막의 기본을 TiCo계로 하였다. 그리고 TiCo계 합금의 수소방출온도 및 압력을 저하시키기 위한 목적으로 TiCo에 Fe를 첨가하여 $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.5\sim 1.00)$ 계 합금을 제조하여 수소의 흡착탈착 특성을 연구하고, 제조된 합금을 다공성 스테인리스스틸에 증착시켜 제조한 $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.5\sim 1.00)$ -SS 복합막이 수소분리용 합금막으로서 이용가능한지를 연구하였다.

2. 실험

2.1. $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금의 제조

2.1.1. 금속

합금을 제조하기 위해 사용된 금속은 미국 Sigma-Aldrich사의 것을 사용하였는데, Ti는 순도 99.5%의 sponge 형태, Co는 순도 99.5%의 pieces 형태, Fe는 순도 99.98%의 chip 형태의 것을 사용하였다.

2.1.2. 합금의 제조

$TiCo_xFe_{1-x}$ 계 합금은 Table 1과 같이 11개의 합금을 제조하였는데, 합금의 제조를 위해 사용된 arc 용융로는 한국 관호정밀에서 제작한 것을 사용하였고, 합금 제조과정은 다음과 같다.

Table 1. Chemical Composition of $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ System Alloys

Compound	composition (wt%)		
	Ti	Co	Fe
TiCo	44.86	55.14	0
$TiCo_{0.95}Fe_{0.05}$	44.85	52.50	2.64
$TiCo_{0.90}Fe_{0.10}$	45.02	49.84	5.14
$TiCo_{0.85}Fe_{0.15}$	45.28	46.79	7.93
$TiCo_{0.80}Fe_{0.20}$	45.13	44.28	10.59
$TiCo_{0.75}Fe_{0.25}$	45.31	41.73	12.97
$TiCo_{0.70}Fe_{0.30}$	45.30	38.77	15.93
$TiCo_{0.65}Fe_{0.35}$	45.31	36.26	18.44
$TiCo_{0.60}Fe_{0.40}$	45.44	33.48	21.08
$TiCo_{0.55}Fe_{0.45}$	45.45	30.74	23.81
$TiCo_{0.50}Fe_{0.50}$	45.68	28.09	26.23

합금을 제조하기 위해서 먼저 arc 용융로 내부를 20×10^{-3} torr가 되도록 하였다. 만약 진공이 잘 잡히지 않을 경우 Ar 기체를 주입한 후 다시 진공을 잡았다. 시

료를 용융하기 전에 미리 준비한 Ti를 먼저 용융하여 미량의 산소를 제거하였다. 그 후, 텅스텐봉과 시료 사이의 거리를 적절히 조절한 후, arc를 발생시켜 금속을 용융하였다. 합금조성의 균일성을 높이기 위해 시료를 뒤집어 가면서 3회 반복 용융시켰으며, 이때 얻어지는 button 모양(20 g)의 시편 표면의 산화피막을 제거한 후 100 mesh 크기로 분쇄하였다.

$TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금은 반자성이므로, 자석을 이용하여 순수 합금시료 중 혼입된 불순금속을 제거하였다. 그 후 유지와 기타 오염물질을 제거하기 위하여, 먼저 분말합금에 메탄올을 넣어 부유물을 제거한 다음 다시 메탄올을 넣어 sonication washing한 후, 50°C 진공건조기에서 건조하였다. 제조된 합금시료는 silica-gel이 들어있는 진공데시케이터에 보관하였다.

2.1.3. 합금의 X-선 회절분석

$TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 0.95)$ 계 합금의 결정구조를 확인하기 위하여 일본 Rigaku사 Model D/max IIIA X-선 회절분석기를 사용하였다. 합금의 X-선 회절분석은 target CuK α , filter Ni, tube voltage 40 KV, current 30 mA로 하여 -200 mesh 합금에 대해 X-선 회절분석을 행하였다.

2.1.4. 합금의 PCT (Pressure-Composition-Temperature) 곡선 측정

2.1.4.1. 측정장치

합금의 PCT (Pressure-Composition-Temperature) 곡선을 측정하기 위해 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다.

2.1.4.2. 활성화

일반적으로 합금의 수소화를 행할 경우, 합금 표면에는 산화피막, 흡착가스 및 수분 등이 붙어 있으며 이것은 수소의 화학적흡착 반응을 방해하여 결과적으로 금속의 수소화반응이 어렵게 되고 금속이 완전히 수소화할 때까지 오랜 시간이 걸리게 된다. 금속의 수소화반응이 쉽게 일어나도록 하는 과정을 활성화라 하며 금속의 수소화반응에 반드시 필요한 전처리과정이다.

본 실험에서, 합금의 활성화는 다음과 같은 절차에 의하여 처리하였다.

첫째, 약 1~2 g의 분말시료를 반응기에 넣고 누출가스의 여부를 확인한다.

둘째, 300°C에서 기체를 제거하여 외계와 반응기를 10^{-3} torr까지 감압한다.

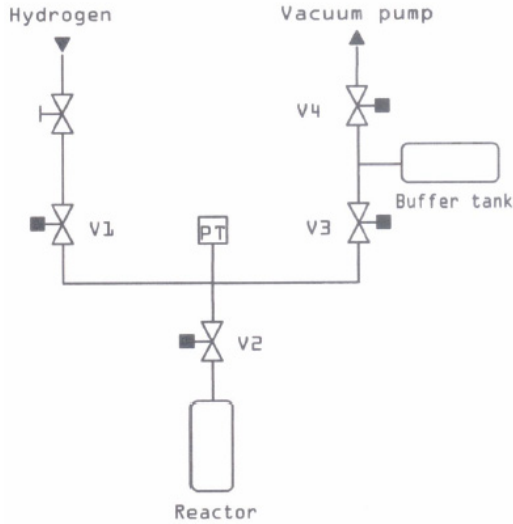


Fig. 1. Experimental apparatus for measurement of PCT curve.

셋째, 진공을 유지하면서, 히팅맨틀을 이용하여 반응기의 온도를 250°C까지 가열하여 시료표면에 흡착된 기체성분들을 모두 제거한다.

넷째, 실온까지 서서히 냉각시키면서 약 30 atm 수소압을 도입한다.

다섯째, 수소흡착이 완료된 것을 확인한 후, 반응기의 수소를 배기한다.

여섯째, 위의 흡착·탈착과정을 2~3회 반복하여 활성화를 완료한다.

2.1.4.3. PCT 곡선 측정

압력·조성·등온(PCT) 곡선을 구하는 데는 활성화 전 원점법과 진공원점법 및 잔존수소정량법 등이 쓰인다. 활성화 전 원점법은 활성화 전의 합금을 원점으로 하는 방법이고, 진공원점법은 활성화 후 진공탈기상태를 원점으로 하는 방법이며, 잔존수소정량법은 측정종료 후 잔존수소를 고온탈기에 의해 모은 후 원점을 결정하는 방법이다.

본 실험에서는 위의 3가지 방법의 단점을 보완하여 다음과 같은 방법으로 영점을 구하여 PCT 곡선을 도출하였다.

먼저 활성화된 시료를 흡수·방출장치에 설치한 후 반응기를 진공으로 유지하면서 히팅맨틀을 이용하여 250°C까지 가열한다. 시료표면에 흡착되어 있는 수소 및 수분 등이 완전히 제거되도록 약 30분~1시간 정도 유지한다. 그 후 실온까지 냉각하여 이때의 수소흡수량을 0점으로 정하였다. 그 다음 히팅맨틀의 온도를

120°C에 맞추고, 약 30 atm의 수소를 도입한 후, 밸브를 조절하여 외계와 반응기를 평형으로 유지시킨다.

위의 방법으로 압력을 점차 높이면서 흡장실험을 실시하였다. 이때 흡수된 수소의 몰수는 저온과 고압의 수소를 사용하여 실험하므로 Van der Waal's 상태방정식을 이용하여 N_r , N_s , N_c 를 구한 후, 식 (1)에 의해서 N_a 를 구하였다.

$$N_a = N_r + N_s - N_c \quad (1)$$

여기서, N_r 는 최초 반응기 내에 주입된 수소의 몰수, N_s 는 반응기를 제외한 line에 주입된 수소의 몰수, N_c 는 평형시 반응기와 line에 남아있는 수소의 몰수, N_a 는 금속의 흡수된 수소몰수이다.

H/M은 위에서 구한 N_a 를 이용하여 다음과 같이 구하였다.

$$\frac{H}{M} = 2N_a \frac{W}{m} \quad (2)$$

여기서, m/w 는 합금의 몰수, m 은 시료의 g 수, w 는 합금의 평균화학적량이다.

식 (2)에서 얻은 H/M과 평형압력(P_e)과의 관계를 도출하면 한 점을 얻을 수 있다. 압력을 점점 높여가면서 위의 조작을 반복하여 수소가 더 이상 흡수되지 않을 때까지 점들을 구한다. 방출과정의 실험방법은 위 과정의 역순이다.

수소방출속도는 정용법을 이용하였다. 먼저 히팅맨틀을 이용하여 120°C에 맞춘 후 시료에 30 atm의 수소를 도입하여 수소를 완전히 흡수시킨다. 그 다음 반응기와 외계의 압력이 1 atm 이하가 되었을 때 신속히 밸브를 잠금과 동시에 기록계를 20 cm/min의 속도로 작동시키면 시간에 따라 계의 압력이 상승한다. 이때 상승된 압력으로부터 수소의 방출량을 구하였다.

2.2. $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금막의 제조

2.2.1. 지지체의 연마 및 세척

합금막의 지지체로 사용된 다공성 스테인레스스틸 지지체는 미국 Mott Metallurgical 사제 316 L 스테인레스강으로 기공의 크기는 2~20 μm , 표면적은 5.52 cm^2 , 두께가 1 mm인 disk 형태를 사용하였다. 지지체와 합금층 간의 접착력을 향상시키고 증착두께를 일정

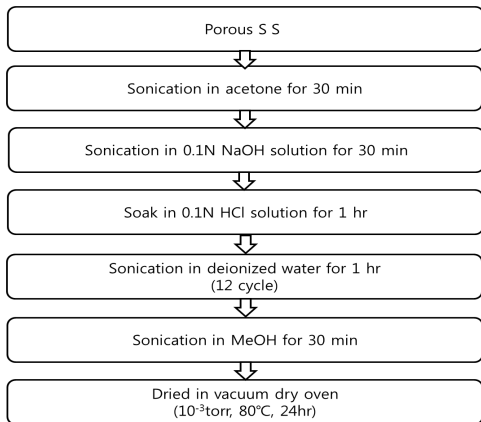


Fig. 2. Flow chart of washing for surface improvement of substrate (porous SS).

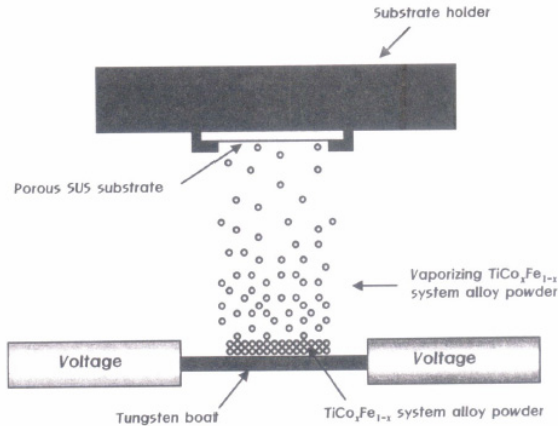


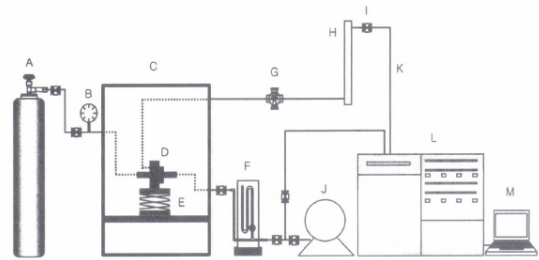
Fig. 3. The optical shop & multi-coating system (evaporation mode).

하게 하기 위하여 다공성 스테인레스스틸 지지체의 표면을 연마기로 균일하게 연마하였다.

다공성 스테인레스스틸 지지체의 세척은 Fig. 2와 같은 절차에 따라 처리하였다.

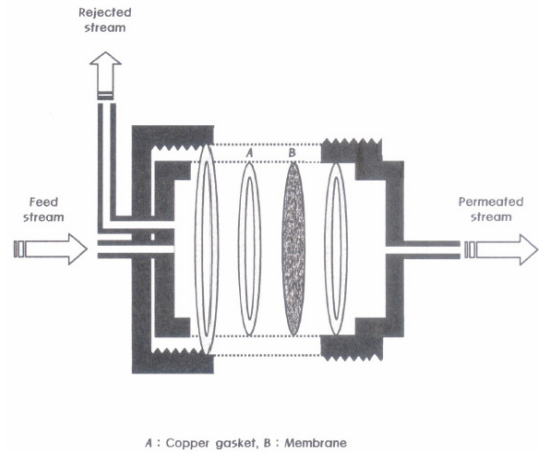
2.2.2. 다공성 스테인레스스틸 지지체에 $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금의 증착

다공성 스테인레스스틸 지지체에 $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금을 증착시키기 위하여 사용된 광학다중층 코팅장치(optical shop and multi-coating system)는 한국(주)진공기술 VTC에서 제작한 것을 사용하였다. 증착은 evaporation 방법으로 하였다. 길이 10 cm, 폭 10 mm의 텅스텐보트에 $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금분말을 넣은 후, 증착 시 current 150~200 A, substrate holder rpm 20 rpm, chamber 내의 진공도 2×10^{-5}



A : H₂-N₂ mixture bomb B : Pressure gauge
C : Dry oven D : Permeation cell
E : Lab jack F : Vacuum manometer
G : Micro-needle valve H : Flow meter
I : Valve J : Vacuum pump
K : Copper tube L : Gas chromatography
M : Monitor

Fig. 4. Experimental apparatus for the gas mixture separation.



A : Copper gasket, B : Membrane

Fig. 5. The schematic diagram of permeation cell.

mmHg로 하여, Fig. 3과 같은 방법으로 다공성 스테인레스스틸 지지체에 합금을 증착시켰다.

2.3. H₂-N₂ 혼합기체분리 실험

2.3.1. 시료기체 및 실험장치

혼합기체제조를 위해 사용된 H₂와 N₂의 순도는 99.999%이며, 이것을 혼합하여 H₂의 몰%가 38.5%인 혼합기체를 기체분리에 사용하였다.

혼합기체분리를 위한 실험장치는 Fig. 4와 같이 자체 제작하여 사용하였으며, permeation cell의 구조는 Fig. 5와 같이 제작하여 사용하였다.

2.3.2. H₂-N₂ 혼합기체분리의 실험절차

제조한 $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 합금막을 통한 혼합기체분리의 실험절차는 다음과 같다.

먼저 막을 투과셀에 부착한 다음 분리장치 내의 공기를 제거하기 위해서 고압부는 혼합기체를 5시간 이상 흘려보낸 다음 micro-needle valve로 고압부 쪽 압력을 1 atm에서 11 atm 범위의 실험압력으로 조절하였다. 저압부는 진공펌프를 이용하여 10^{-3} torr 상태가 되게 한 다음 기체를 포집하였다. 그리고 수소투과여부를 확인하기 위해 정상상태에서 처음 3회(1 L/1회) 포집한 기체는 버리고 마지막 4~5회 포집한 기체를 GC 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금의 X-선 회절 분석

Fig. 6은 Table 1과 같이 제조된 11개 $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금시료의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다.

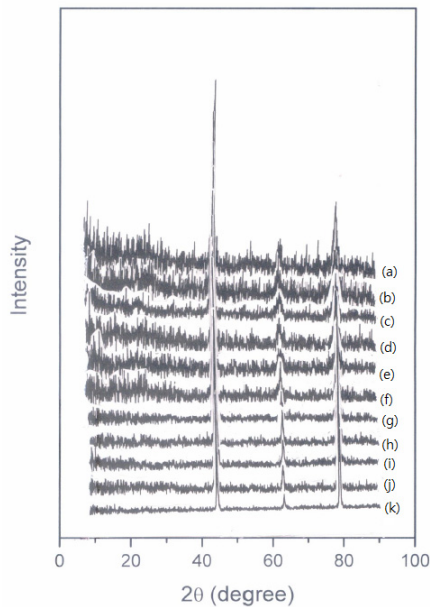


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$); (a) TiCo, (b) $TiCo_{0.95}Fe_{0.05}$, (c) $TiCo_{0.90}Fe_{0.10}$, (d) $TiCo_{0.85}Fe_{0.15}$, (e) $TiCo_{0.80}Fe_{0.20}$, (f) $TiCo_{0.75}Fe_{0.25}$, (g) $TiCo_{0.70}Fe_{0.30}$, (h) $TiCo_{0.65}Fe_{0.35}$, (i) $TiCo_{0.60}Fe_{0.40}$, (j) $TiCo_{0.55}Fe_{0.45}$, (k) $TiCo_{0.50}Fe_{0.50}$.

X-선 회절패턴을 보면, $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금의 Fe의 양이 증가함에 따라 2θ 43° , 63° , 78° 부근의 X-선 회절피크가 점차 예리해지고 2θ 43° 에서 나타나는 주피크가 $TiCo_{0.50}Fe_{0.50}$ 합금의 X-선 회절패턴

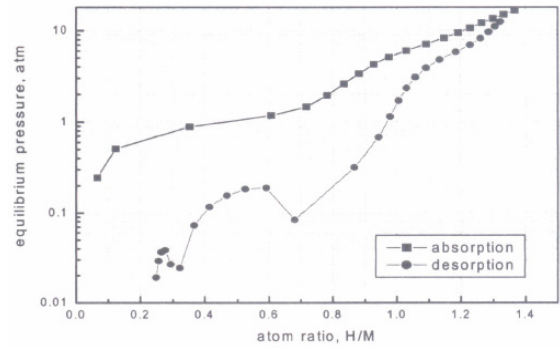


Fig. 7. PCT curve of TiCo alloy.

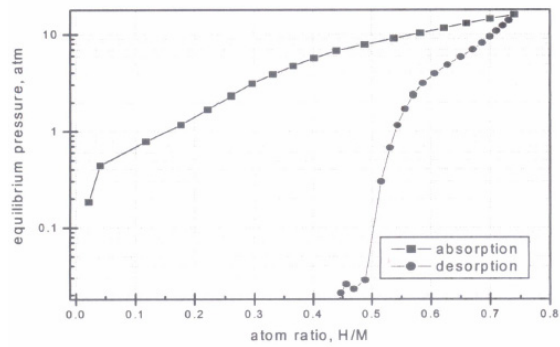


Fig. 8. PCT curve of $TiCo_{0.95}Fe_{0.05}$ alloy.

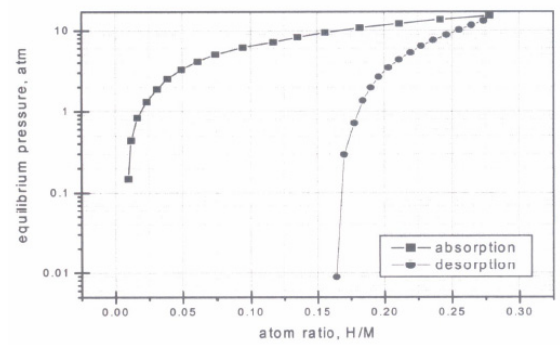


Fig. 9. PCT curve of $TiCo_{0.90}Fe_{0.10}$ alloy.

에서는 2θ 78° 에서 강하게 나타나고 있다. 그러나 $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금은 X-선 주피크는 TiCo의 X-선 회절주피크가 나타나는 2θ 43° , 63° , 78° 부근에서 나타나고 있어 $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금의 결정구조가 입방정임을 알 수 있다.

3.2. $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금의 압력·조성·등온(PCT) 곡선

Figs. 7~17은 $TiCo_xFe_{1-x}$ ($x=0.50\sim 1.00$)계 합금의 압력·조성·등온(PCT) 곡선을 $120^\circ C$ 에서 측정된 결과

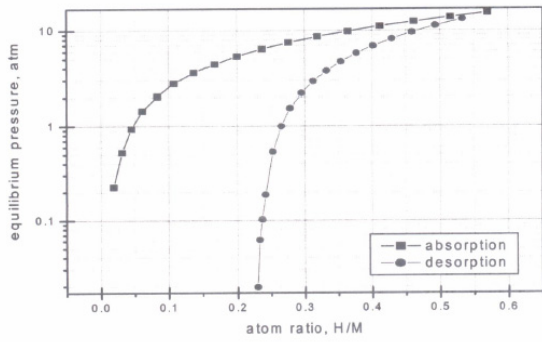


Fig. 10. PCT curve of $\text{TiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}$ alloy.

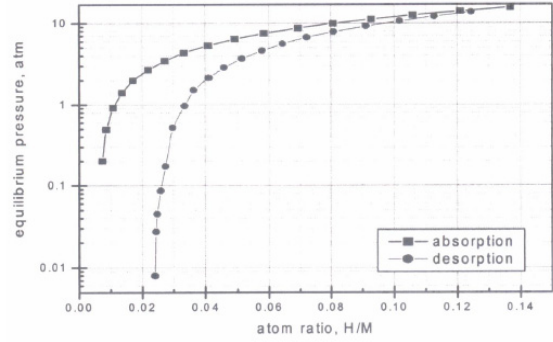


Fig. 14. PCT curve of $\text{TiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}$ alloy.

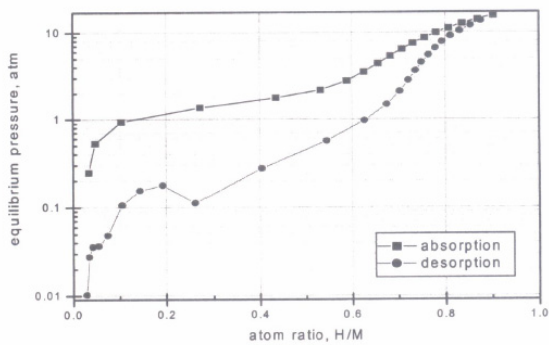


Fig. 11. PCT curve of $\text{TiCo}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}$ alloy.

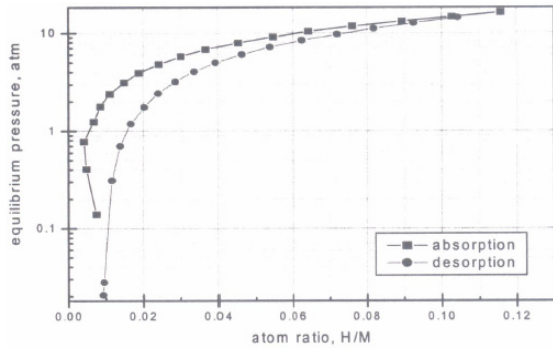


Fig. 15. PCT curve of $\text{TiCo}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}$ alloy.

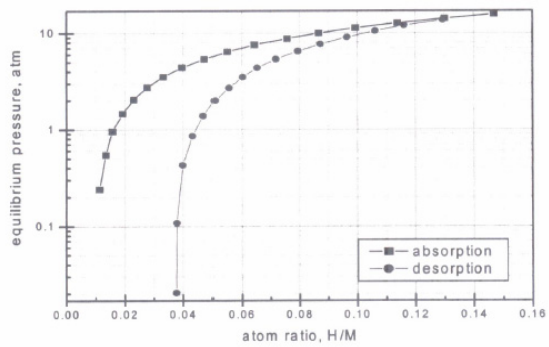


Fig. 12. PCT curve of $\text{TiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ alloy.

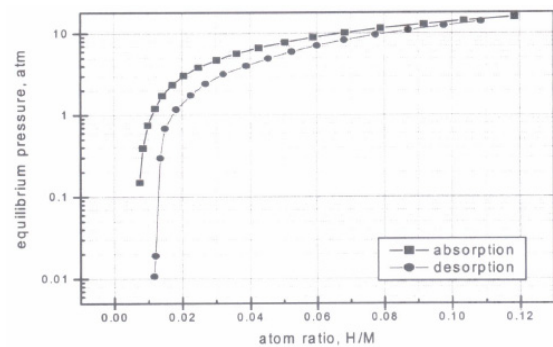


Fig. 16. PCT curve of $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ alloy.

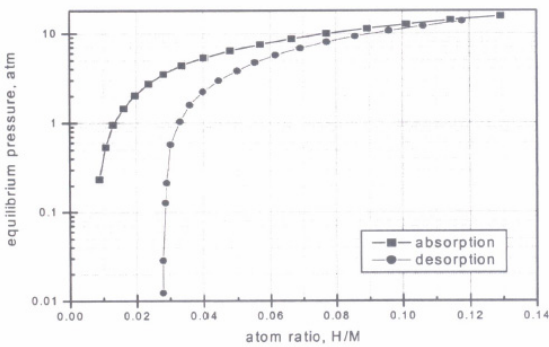


Fig. 13. PCT curve of $\text{TiCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}$ alloy.

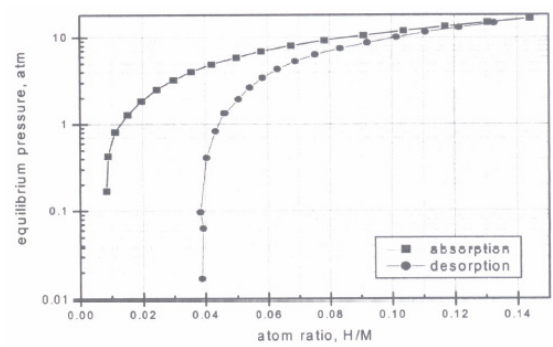


Fig. 17. PCT curve of $\text{TiCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}$ alloy.

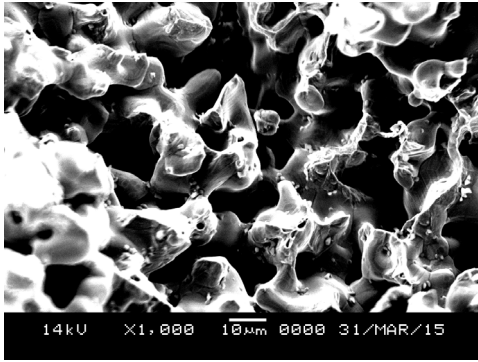


Fig. 18. SEM cross-section of SS.

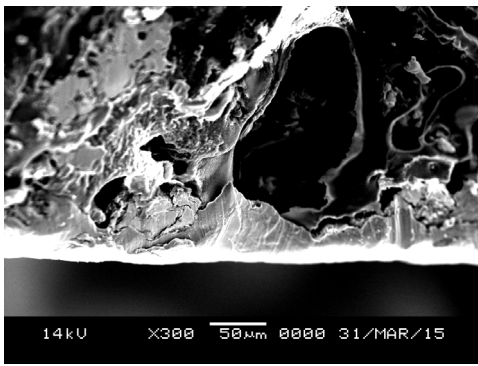


Fig. 19. SEM cross-section of the $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ -SS composite membrane.

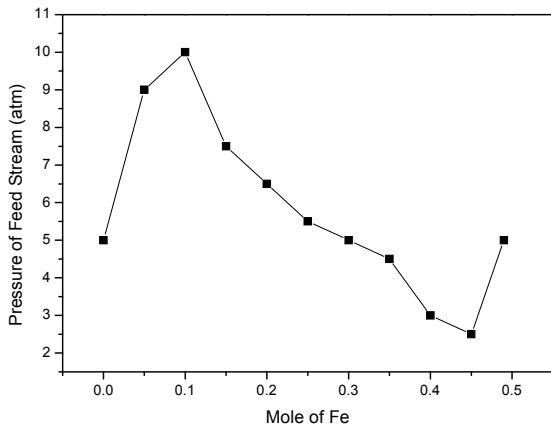


Fig. 20. Mole of Fe vs pressure of feed stream.

이다.

$\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 합금의 PCT 곡선을 전체적으로 살펴보면, 120°C 에서 수소의 흡착·탈착 시 평형 수소압이 다른 hysteresis 현상을 나타내고 있다. 합금 중 Fe의 양이 증가함에 따라 수소의 흡착과 탈착 시 평형수소압의 차가 $\text{TiCo}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}$ 까지는 증가하다가 그 이

후의 합금에서는 점차 작아져서 $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ 에서 최소값을 나타내고, Fe 몰수가 0.45에서 0.5으로 증가하면 다시 증가하는 현상을 나타내었다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금의 경우, Fe의 양이 증가함에 따라 금속수소화물의 표준엔탈피(ΔH°) 값이 hysteresis가 증가하는 경우는 증가하고 hysteresis가 감소하는 경우는 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

$\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금의 PCT 곡선을 전체적으로 살펴보았을 때 수소혼합기체를 분리하는데 가장 좋은 합금은 hysteresis가 가장 작은 $\text{TiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$ 합금으로 생각된다.

3.3. $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ -SS 합금막의 주사전자현미경(SEM) 관찰

Fig. 18은 $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ -SS 복합막의 SS 부분의 단면을 나타낸 것이다. Fig. 18에서 보면 다공성 스테인레스스틸 지지체의 기공크기는 $8.8\sim 18.8\ \mu\text{m}$ 이다.

Fig. 19를 보면 $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금이 다공성 스테인레스 스틸에 잘 증착되었음을 알 수 있고 증착된 합금의 두께는 $0.87\sim 1.74\ \mu\text{m}$ 이다.

3.4. $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ -SS 복합막의 Fe 몰수 변화에 따른 H_2 투과를 위한 주입부 압력

Evaporation법에 의해서, 다공성 스테인레스스틸 지지체에 $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금을 증착시켜 제조된 복합막에 의한 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 혼합기체 분리를 위해 투과셀의 온도를 120°C , 저압부 압력을 1 atm으로 일정하게 하고, 고압부 압력을 1 atm에서 11 atm으로 변화시켜 가면서 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 혼합기체분리 즉 H_2 의 투과 가능한 고압부 압력을 확인하였는데 그 결과를 Fig. 20에 Fe의 몰수변화에 따른 feed stream의 압력으로 나타내었다.

Fig. 20을 보면, $\text{TiCo}_x\text{Fe}_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ -SS 복합막은 투과셀의 온도를 120°C , 저압부 압력을 1 atm으로 하였을 때, 혼합기체로부터 수소를 분리할 수 있는 고압부 압력은 Fe의 몰수가 증가함에 따라 증가하다가 Fe 몰수 0.10에서 최대값 10 atm을 나타내고 그 이후부터 점차 감소하여 Fe 몰수 0.45에서 최소값 2.5 atm을 나타내었다. 그리고 Fe 몰수가 0.45 이상이 되면, 고압부 압력은 다시 증가하는 현상을 나타내고 있다.

이와 같은 현상은 실험 3.2의 PCT 곡선 측정 결과와도 잘 일치하고 있다. 즉 hysteresis가 작은 합금의 수소

투과압력이 낮고 hysteresis가 큰 합금의 수소투과압력은 높게 나타났다.

이와 같은 실험결과를 미루어 볼 때, $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ -SS 복합막에 의하여 $120^\circ C$ 에서 H_2-N_2 혼합기체를 분리할 경우, 고압부 분리압력이 2.5 atm으로 가장 낮으며, 수소 흡착·탈착 시의 평형수소압차인 hysteresis가 가장 작은 $TiCo_{0.55}Fe_{0.45}$ 합금막이 가장 적당한 분리막으로 생각된다.

4. 결 론

다공성 스테인레스스틸 지지체에 $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금을 증착하여 합금막을 제조하고, 합금막의 특성을 XRD, PCT곡선, SEM 등에 의해 조사하였다. 그리고 이 합금막에 의하여 H_2-N_2 혼합기체를 투과하여 본 결과는 다음과 같다.

1. $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금의 결정구조는 X선 회절분석 결과 TiCo와 같은 입방정구조이었다.

2. $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금은 $120^\circ C$ 에서 hysteresis현상을 나타내었고, 합금 중 Fe의 양이 증가함에 따라 $x=0.90\sim 1.00$ 과 $0.50\sim 0.55$ 범위에서는 hysteresis가 증가하였고, $x=0.55\sim 0.90$ 범위에서는 감소하였다. 가장 작은 hysteresis를 나타낸 합금은 $TiCo_{0.55}Fe_{0.45}$ 이었다.

3. $120^\circ C$ 에서 $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ 계 합금막의 수소투과압력의 최저값은 $TiCo_{0.55}Fe_{0.45}$ 에서 2.5 atm을 나타내었고, 최대값은 $TiCo_{0.90}Fe_{0.10}$ 에서 10 atm을 나타내었다.

4. $TiCo_xFe_{1-x}(x=0.50\sim 1.00)$ -SS 복합막에 의하여 $120^\circ C$ 에서 H_2-N_2 혼합기체를 분리하는 경우, 가장 우수한 복합막은 고압부의 수소투과압력이 2.5 atm으로 가장 낮고, hysteresis가 가장 작은 $TiCo_{0.55}Fe_{0.45}$ -SS 복합막이었다.

감 사

이 논문은 상명대학교 2014년도 교내 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사합니다.

Reference

1. A. L. Athayde, R. W. Bake, and P. Nguyen, "Metal composite membranes for hydrogen separa-

tion", *J. Membr. Sci.*, **94**, 299 (1994).

2. H. Amandusson, L. G. Ekedahl, and H. Darnetun, "Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes", *J. Membr. Sci.*, **193**, 35 (2001).

3. J. Shu, B. E. W. Bongondo, B. Bp. A. Grandjean, A. Adnot, and S. kaliaguine, "Catalytic palladium-based membrane reactors: A review", *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1036 (1991).

4. V. Jayaraman and Y. S. Lin, "Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **104**, 251 (1995).

5. S. E. Nam and K. H. Lee, "Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier", *J. Membr. Sci.*, **192**, 177 (2001).

6. J. Shu, B. P. A. Grandjean, E. Ghali, and S. kaliaguine, "Simultaneous deposition of Pd and Ag on prous stainless steel by electroless plating synthesis and hydrogen", *J. Membr. Sci.*, **77**, 181 (1993).

7. J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, and S. Kaliaguine, "Structurally stable composite Pd-Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier", *Thin Solid Film*, **286**, 72 (1996).

8. S. Uemiya, T. Matsuda, and E. Kikuchi, "Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on prous ceramics", *J. Membr. Sci.*, **56**, 315 (1991).

9. G. Xomeritakis and Y. S. Lin, "Fabrication of thin metallic membranes by MOCVD and sputting", *J. Membr. Sci.*, **133**, 217 (1997).

10. K. j. Bryden and J. Y. Ying, "Bulletin of the government industrial research institutetute", *Mater. Sci. Eng. A*, **204**, 140 (1995).

11. M. Konno, M. Shindo, S. Sugawara, and S. Saito, "A composite palladium and porous aluminium oxide membrane for hydrogen gas permeation", *J. Membr. Sci.*, **37**, 193 (1988).

12. S. Uemiya, M. Kajiwar, M. Koseki, and T. Kojima, "Preparation of palladium composite membrane using CVD technique", *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **45**, 1310 (1994).

13. S. Morooka, S. C. Yan, S. Yokoyama, and K. Kusakabe, "Palladium membrane formed in macropores of support tube by chemical vapor deposition with crossflow through a porous wall", *Sep. Sci., Tech.*, **30**, 2877 (1995).
14. K. L. Yeung and A. Varma, "Novel preparation techniques for thin metal-ceramic composite membranes", *AIChE J.*, **41**, 2131 (1995).
15. G. Xomeritakis and Y. S. Lin, "Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition", *J. Membr. Sci.*, **120**, 261 (1996).
16. J. Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, P. Ciavarella, A. Giroir-Fendler, and J. A. Dalmon, "Gas permeation and isobutane dehydrogenation over very thin Pd/ceramic membranes", *Can. J. Chem. Eng.*, **75**, 712 (1997).
17. H. B. Zhao, K. Planz, J. H. Gu, A. W. Li, N. Storh, H. Brunner, and G. X. Xiong, "Preparation of palladium composite membranes by modified electroless plating procedure", *J. Membr. Sci.*, **142**, 147 (1998).
18. G. Y. Meng, L. Huang, M. Pan, C. S. Chen, and D. K. Peng, "Preparation and characterization of Pd and Pd-Ni alloy membranes on porous substrates by MOCVD with mixed metal β -diketone precursors", *Mater. Res. Bull.*, **32**, 385 (1997).
19. J. F. Deng, Z. Cao, and B. Zhou, "Catalytic dehydrogenation of ethanol in a metal-modified alumina membrane reactor", *App. Catal. A (General)*, **132**, 9 (1995).
20. G. Meunier and J. P. Manaud, "Thin film permeation membranes for hydrogen purification", *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**, 599 (1992).
21. J. P. Collins and J. D. Way, "Preparation and characterization of a composite palladium-ceramic membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 3006 (1993).
22. J. F. Deng and J. T. Way, "Formaldehyde production by catalytic dehydrogenation of methanol in inorganic membrane reactors", *Appl. Catal. A (General)*, **109**, 63 (1994).
23. G. Barbieri, V. Violante, F. P. D. Maio, A. Ciscuoli, and E. Drioli, "Methane steam reforming analysis in a palladium-based catalytic membrane reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3369 (1997).
24. K. L. Yeung, J. M. Sebastian, and A. Varma, "Novel preparation of Pd/Vycor composite membranes", *Catalysis Today*, **25**, 231 (1995).
25. J. Shu, B. P. A. Grandjean, and S. Kaliaguine, "Morphological study of hydrogen permeable Pd membranes", *Thin Solid Films*, **252**, 26 (1994).
26. N. Jemaa, J. Shu, S. Kaliaguine, and B. P. A. Grandjean, "Thin palladium film formation on shot peening modified porous stainless steel substrates", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 973 (1996).
27. P. P. Mardilovich, Y. She, Y. H. Ma, and M. H. Rei, "You have full text access to this context defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support", *AIChE J.*, **44**, 310 (1998).
28. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, and E. Kikuchi, "Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube", *J. Membr. Sci.*, **56**, 303 (1991).
29. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, and E. Kikuchi, "Preparation of supported thin palladium-silver alloy membranes and their characteristics for hydrogen separation", *Gas Sep. Purif.*, **5**, 261 (1991).
30. Z. Y. Li, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Anzai, and S. Akiyama, "Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen separation by the spray pyrolysis method", *J. Membr. Sci.*, **78**, 247 (1993).
31. O. Garneir, J. Shu, and B. P. A. Grandjean, "Membrane-assisted two-step process for methane conversion into hydrogen and higher hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 553 (1997).
32. E. Gobina and R. Hughes, "Ethane dehydrogenation using a high-temperature catalytic membrane reactor", *J. Membr. Sci.*, **90**, 11 (1994).
33. Y. Cao, B. S. Liu, and J. F. Deng, "Catalytic dehydrogenation of ethanol in Pd single bond M/ γ -Al₂O₃ composite membrane reactors", *Appl. Catal. A (General)*, **154**, 129 (1997).

34. M. L. Trudeau, K. J. Bryden, M. Braunovic, and J. Y. Ying, "Fretting studies of nanocrystalline Pd, Pd-Ag and Pd-Y films", *Nanostruct. Mater.*, **9**, 759 (1997).
35. V. M. Gryaznov, O. S. Serebryannikova, Y. M. Seov, M. M. Ermilova, A. N. Karavanov, A. P. Mischenko, and N. V. Orekhava, "Preparation and catalysis over palladium composite membranes", *Appl. Catal. A*, **96**, 15 (1993).
36. H. Sakaguchi, H. Nagai, G. Adachi, and J. Shiokawa, "Hydrogen separation using LaNi_5 films", *J. Less-Common metals*, **126**, 83 (1986).
37. M. Chai, Y. Yamashita, M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, "Catalytic platinum-based membrane reactor for removal H_2S from natural gas streams", *J. Membr. Sci.*, **94**, 111 (1994).
38. B. S. Liu, H. Li, Y. Cao, J. F. Deng, C. Sheng, and S. Zhou, "Preparation and characterization of Ni-P amorphous alloy/ceramic composite membrane", *J. Membr. Sci.*, **135**, 33 (1997).
39. M. R. Chai, Y. Yamashita, M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, "Preparation and characterization of metal-dispersed alumina membranes for selective separation of hydrogen", *J. Membr. Sci.*, **97**, 199 (1994).
40. W. Li, G. X. Xiong, J. H. Gu, and L. B. Zheng, "Preparation of Pd/ceramic composite membranes I. Improvement of the conventional preparation technique", *J. Membr. Sci.*, **110**, 257 (1996).
41. S. K. Lee and S. R. Hong, "Preparation and gas permeation properties of PDMS-HNT nanotube composite membrane", *Membr. J.*, **24**, 185 (2014).
42. S. R. Hong and H. K. Lee, "Preparation and permeation characteristics of PTMSP-Silica/PEI composite membrane", *Membr. J.*, **18**, 146 (2008).
43. Y. I. Jung and H. K. Lee, "Hydrocarbon gas permeation characteristics of PTMSP/LDH composite membranes", *Membr. J.*, **24**, 423 (2014).