

복합 TiN-Al₂O₃ 합성과 수소투과도 특성 평가

조경원¹ · 이영환² · 한정흠² · 유제선² · 홍태환^{2†}

¹한국교통대학교 공동실험실습관, ²한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 신소재공학전공

Composite TiN-Al₂O₃ Syntheses and Hydrogen Permeability Characteristics Evaluation

KYOUNG-WON CHO¹, YOUNG-HWAN LEE², JEONG-HEUM HAN², JE-SEON YU², TAE-WHAN HONG^{2†}

¹Center for Research Facilities Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju 27469, Korea

²Department of Materials Science & Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju 27469, Korea

†Corresponding author :
twhong@ut.ac.kr

Received 13 February, 2020

Revised 3 April, 2020

Accepted 30 April, 2020

Abstract >> To utilize hydrogen energy, high-yield, high-purity hydrogen needs to be produced; therefore, hydrogen separation membrane studies are being conducted. The membrane reactor that fabricates hydrogen needs to have high hydrogen permeability, selective permeability, heatresistant and a stable mechanical membrane. Dense membranes of Pd and Pd alloys are usually used, but these have drawbacks associated with high cost and durability. Therefore, many researchers have studied replacing Pd and Pd alloys. Dense TiN membrane is highly selective and can separate high-purity hydrogen. The porous alumina has a high permeation rate but low selectivity; therefore, separating high-purity hydrogen is difficult. To overcome this drawback, the two materials are combined as composite reclamations to produce a separation membrane with a high penetration rate and high selectivity. Accordingly, TiN-alumina was manufactured using a high-energy ball mill. The TiN-alumina membrane was characterized by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. The hydrogen permeability of the TiN-alumina membrane was estimated by a Sievert-type hydrogen permeation membrane apparatus. Due to the change in the diffusion mechanism, the transmittance value was lower than that of the general TiN ceramic separator.

Key words : Hydrogen(수소), Separator(분리막), Alumina(알루미나), Hydrogen permeability(수소투과도), Hydrogen energy(수소에너지)

1. 서론

최근 화석연료를 대체하기 위한 청정에너지원으로 수소가 부각되고 있다. 지구상의 풍부한 물을 이용하여 오염물질의 방출이 거의 없는 청정에너지원으로 화석연료의 문제점들을 해결할 수 있다¹⁾. 수소 생산은 수소 외의 불순물이 섞인 혼합 가스를 발생시키므로 불순물 제거가 필수적이다. 제거 방법으로 심냉법, 흡착법, 팔라듐(Pd) 합금 분리막에 의한 정제법이 있으며, 그중에서도 고온 고압인 수소 함유 혼합가스로부터 수소를 정제하는데, 주로 팔라듐 합금을 이용한 방법이 사용되고 있다²⁾. 팔라듐 금속 분리막은 수소 압력과 온도에 따라 다량의 수소를 흡수할 수 있지만 팔라듐은 매우 비싸며 고온에서의 불안정과 수소화물을 형성하면서 생기는 취성의 문제점을 가지고 있다. 세라믹 분리막의 경우 대개 knudsen 확산 거동을 보여 수소 투과량이 높고 고온에서 사용이 가능하며 화학적으로 매우 안정하다. 하지만 많은 기공이 분리막 내에 존재하여 고순도 수소 정제가 어렵고 세라믹 재료가 가지는 고유의 성질인 취성을 가지고 있어 분리막으로 제조하였더라도 외부의 충격에 의해 쉽게 손상되기 쉽다^{3,4)}. 최근에는 금속과 세라믹스를 합성하여 서멧(Cermet)이라는 재료가 관심을 받고 있다. 세라믹의 특성인 경도, 내열성, 내산화성, 내마모성과 금속의 강인성, 기계적 강도 등을 가진 새로운 재료로 금속/세라믹 분리막의 장점을 이용하며 단점을 보완할 수 있는 뛰어난 분리막을 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 다공성의 Alumina는 투과도가 뛰어나다는 장점을 가지지만 Pd에 비하여 상대적으로 낮은 선택도를 가진다고 알려져 있다⁵⁻⁷⁾. 세라믹 소재로서 밀도가 높은 TiN 분말은 고온에서도 화학적으로 안정하며 높은 선택도에 의해 고순도의 수소를 얻을 수 있다^{8,9)}. 그러나 낮은 투과도를 가진다는 단점을 가지고 있다. 따라서 TiN과 Alumina를 이용하여 높은 투과도와

선택도를 가지는 분리막을 만들기 위해 본 연구를 진행하였으며, 세라믹 재료의 취성을 보완하고 수소 투과의 증가를 위하여 연성을 가지는 Ni를 첨가하여

기계적 강도를 증가시켰다.

2. 실험

2.1 Tin-Al₂O₃-Ni 복합 분리막 제조

2.1.1 분리막 제조

γ -Al₂O₃ powder (99.99%, 2 μ m, KOJUNDO KOREA Co., Milwaukee, WI, US)를 800°C, 1,080°C, 1,150°C에서 각각 승온 온도 5°C/min로 10 h calcination을 진행하여 θ , δ , α -Al₂O₃ powder를 얻었다.

TiN (99.99%, 3 μ m, ALDRICH Co., Steinheim, Germany)과 각각의 Al₂O₃ 파우더(KOJUNDO KOREA Co.)를 중량비 TiN:Al₂O₃=7:3으로 vibration-type planetary mill을 사용하여 합성하였다. 첫 번째, 스테인리스 볼과 파우더의 무게 비율은 대기 중 10:1이었고, 1시간 동안 밀링하였다. 두 번째, 그 후 vibration-type planetary mill을 사용하여 30 wt% TiN-Al₂O₃ 파우더와 Ni 파우더를 중량비 8:2, 스테인리스 볼과 파우더의 중량은 대기 중 10:1로 1시간 밀링하였다. 세 번째, TiN-Al₂O₃-Ni 복합 재료 분말을 완성하기 위해 40 MPa의 압축 압력으로 더블 축 프레스를 사용하여 디스크 형태를 만들었다. 디스크의 성형 밀도를 높이기 위해 CIP를 15 MPa 하에서 진행하였고, 이후 1,073 K에서 20 MPa의 압착과 진공상태에서 열처리가 수행되었다. 이 상태는 2시간 동안 유지되었다.

2.2 투과도 평가

TiN-Al₂O₃-Ni 분말의 형태와 구조 변화는 scanning electron microscopy (SEM, 쿼타-400, FEI Corp, Nederland)와 X-ray diffraction analysis (D8 Advance, Bruker Corp., Germany)를 통해 조사되었다. BET (BEL Sorp mini-II, BEL Corp., USA) 분석을 통해 특정 표면 면적과 수소 투과율 사이의 상관관계를 이해하려고 하였다. XRD 분석은 1.54 Å의 Cu-K α 방사선을 이용하여 0.03 deg/min의 스캐닝 속도로 20-80°에서 수행되었으며, BET의 경우 질소 흡착을

이용하여 TiN-Al₂O₃-Ni 분말의 특정 표면적을 측정하였다. 이 막은 순수한 수소가스로 투과성 실험이 특징이다. 장비는 고온에서 작동하는 압력 컨트롤러, 질량 흐름 제어기(MFC), 투과 셀 및 0.25 인치 길이의 스테인리스강 튜브로 구성되었다. 시험 전에, 이 막은 샘플 표면의 오염 물질을 제거하기 위해 수소 대기에서 1시간 동안 제거되었다. 급속한 열차에 의한 막의 균열을 방지하기 위해 온도를 5 K/min 이하로 높였고, 이어 장비 내에 막을 배치하였다. Acme 6000 가스 크로마토 그래프는 시험 중 투과된 가스의 성분 분석에 사용되었다. 수소 농도는 열전도도 검출기로 측정하여 운반체로서의 질소 기체와 열전도도의 차이를 분석하였다. Fig. 1은 수소투과성을 측정하는 데 사용되는 실험 설정의 도식도를 나타낸다. 측정은 온도별(RT, 373 K, 423 K, 473 K, 523 K), 압력별(0.3-0.7 MPa)로 측정하였다.

2.3 수소투과율과 Knudsen 확산계수의 방정식

분리막 내부의 수소화산으로 수소투과가 제어되며, 수소투과율 J (mol·m⁻²s⁻¹)는 가스공급 면적(Pin)과 투과면적(Pout)에서 수소압력의 제공근의 차이에 선형적으로 비례하므로 시버트 법칙으로 설명할 수 있다. 식 (1)은 분리막에 스며든 수소의 농도로부터 수소투과성을 얻기 위한 공식이다.

$$J = P/dp^{1/2} \quad (1)$$

여기서 J는 수소투과성, d는 disk의 두께, P는 압력 p는 압력 변화이다¹⁰.

Knudsen 확산성 D_{KA}는 가스의 운동학적 이론에서

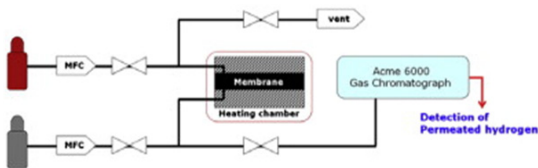


Fig. 1. Schematic of the experimental equipments for hydrogen permeation

도출된 자기분포 계수에서 구한다.

$$D_{KA} = 4,850 \times d_{pore}(T/MA)^{1/2} \quad ,$$

여기서 d_{pore}는 pore의 지름(cm), MA는 분자량 (g·mol⁻¹), T는 온도(K)이다¹¹).

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ball-mill을 한 샘플의 전형적인 형태학을 보여준다. 광범위한 입자 크기 분포를 관찰할 수 있다. 이는 균질한 분포를 설명하고 Mechanical alloy가 잘 되었음을 보여준다.

Fig. 3은 TiN-Al₂O₃-Ni 복합체에 대해 얻은 XRD 분석 결과이다. 고온 고압의 소결에 의한 Ni의 회절 강도와 다결정체의 출현으로 형성된 강한 alpha Alumina를 나타낸다. Ni의 피크가 잘 나타나기 때문에 이는 생성된 막이 높은 기계적 특성을 가지고 있다는 사실을 알 수 있다. 또한 milling에 의한 X-선 회절강도와 peak의 면적이 넓게 나타나는 형상이 관찰 되었다¹². 입자 크기 감소는 비표면적 증가로 이

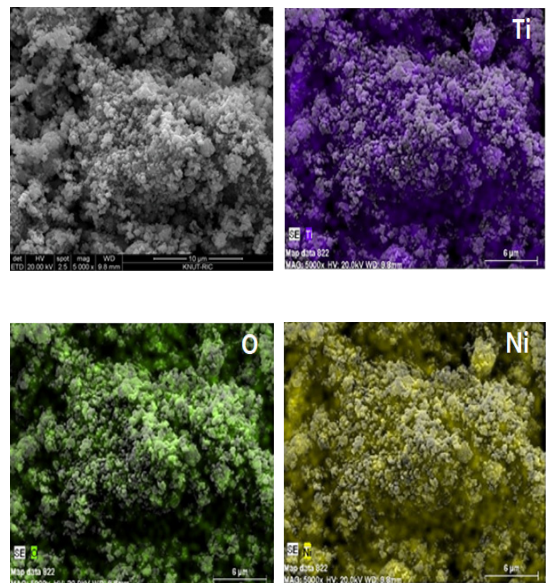


Fig. 2. Scanning electron microscope images and energy - dispersive X-ray spectroscopy of the TiN-Al₂O₃-Ni composites

어지고 따라서 용해 확산거동을 하는 수소투과용 분리막으로 제조되었을 시 표면에서 수소흡착이 용이하고 확산거리가 짧아 수소 확산속도가 증가될 것이라고 판단된다¹³⁾. 이러한 결과는 Othman과 Kim¹⁴⁾이 졸겔 공정으로 제조한 Pd-Al₂O₃ 씨멧 분리막에서도 찾아볼 수 있다. Figs. 4, 5는 온도와 압력이 증가함에 따라 투과율도 증가하였음을 보여준다. 일반적으로 세라믹 분리막의 경우, 매크로 단위의 기공을 갖기 때문에 압력에 무관하며 온도와 반비례하는 Knudsen 확산을 한다고 알려져 있다. 하지만 이 실험의 결과를 보면 투과된 수소 투과량이 온도와 압력에 모두 비례하는 것을 볼 수 있다. 이는 TiN-Al₂O₃-Ni 복합 분리막은 세라믹 재료를 바탕으로 만들어진 분리막

이지만, 금속을 첨가함으로써 분리막의 밀도와 강도를 증가시키고 Ni에 의해 수소가 해리되는 표면 확산 과정으로 수소 투과가 이루어진 것이라고 사료된다.

Fig. 6은 반응엔탈피가 양의 값을 가짐을 보여준

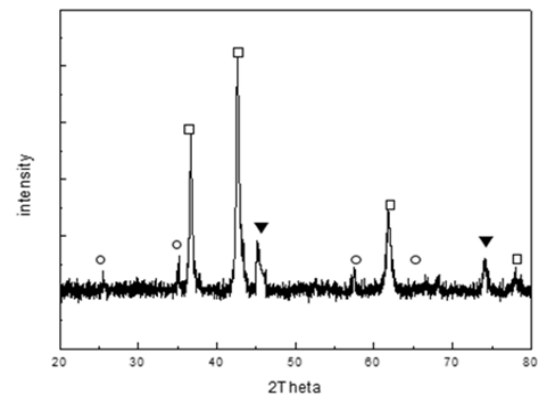


Fig. 3. XRD patterns of TiN-Al₂O₃-Ni composites powder (TiN: □, Al₂O₃:○, and Ni:▼)

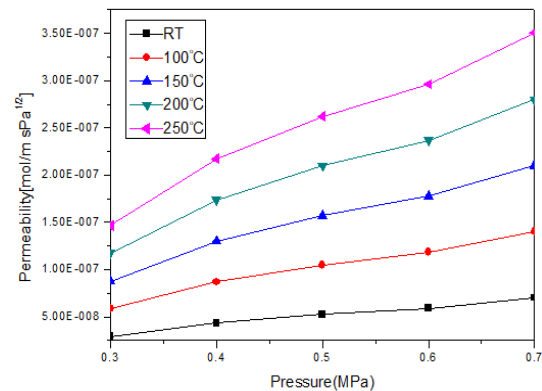


Fig. 4. Hydrogen permeation rates through TiN-Al₂O₃-Ni composites membrane at various pressures

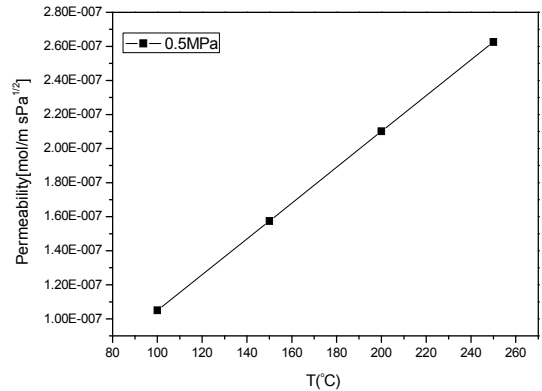


Fig. 5. Hydrogen permeation rates through TiN-Al₂O₃-Ni composites membrane at various temperatures

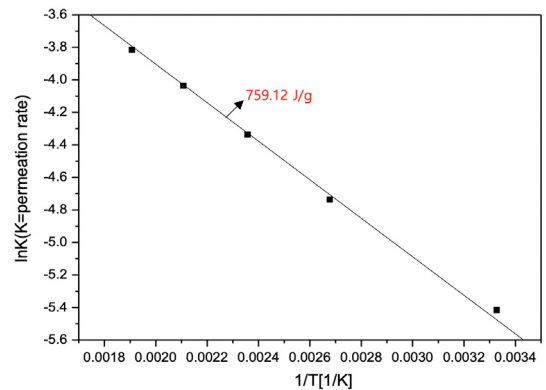


Fig. 6. Van't Hoff plots of the hydrogen permeation rates of TiN-Al₂O₃-Ni composite membrane

Table 1. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) of CL-SPEEK/captured tungstophosphoric acid (TPA) membrane composite membrane

	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C
0.3 MPa	5.86372E-8	8.79558E-8	1.17274E-7	1.46593E-7
0.4 MPa	8.68966E-8	1.30345E-7	1.73793E-7	2.17241E-7
0.5 MPa	1.04916E-7	1.57374E-7	2.09832E-7	2.6229E-7
0.6 MPa	1.18434E-7	1.7765E-7	2.36867E-7	2.96084E-7
0.7 MPa	1.40065E-7	2.10097E-7	2.80129E-7	3.50162E-7

다. 수소 투과실험이 흡열반응으로 진행되었음을 의미한다. 흡열 반응에서는 반응 온도가 높아질수록 반응 속도가 증가한다. 이는 온도가 상승하면 투과량이

증가한다는 실험 결과와 일치한다.

Table 1은 다양한 압력에서 TiN-Al₂O₃-Ni 복합 분리막을 통한 수소투과성을 보여준다. 일반적인 TiN 기반 세라믹 분리막의 투과율은 0.3 MPa, 473 K에서 1.89×10^{-7} 의 투과율을 보여준다. TiN-Al₂O₃-Ni 복합 분리막은 0.3 MPa, 473 K에서 투과율은 1.17×10^{-7} 이다. 다공성 알루미늄이 복합체의 투과성을 증가시킬 것으로 생각 되었으나 Figs. 4, 5에서처럼 확산 메커니즘이 Knudsen 확산에서 표면 확산 과정으로 바뀌었기 때문이라 생각된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 확산 메커니즘을 변경하지 않을 정도의 Ni 함유량을 찾도록 조성 변경을 통해 반복 실험이 필요하다고 생각된다.

Fig. 7과 Table 2는 각각의 Calcination 온도에서의 BET 곡선과 비표면적을 보여준다. 그래프를 보면 Al₂O₃는 수소 흡수의 분리를 방해하는 것으로 여겨지며, 이는 수소 투과도의 감소에 기인할 것으로 판단된다. 또한 800°C에서 calcination한 Al₂O₃이 나머지 1,080°C, 1,150°C에서의 Al₂O₃보다 상대적으로 큰 비표면적 값이 나왔으며, 저온일수록 비표면적 값이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 열처리 온도가 낮을수록 흡수 및 탈착이 더 잘 관찰될 수 있는 현상에 기인할 것으로 판단된다. 또한, 이는 결과적으로 저온에서의 열처리는 수소 분리막에서 유리할 것으로 보인다.

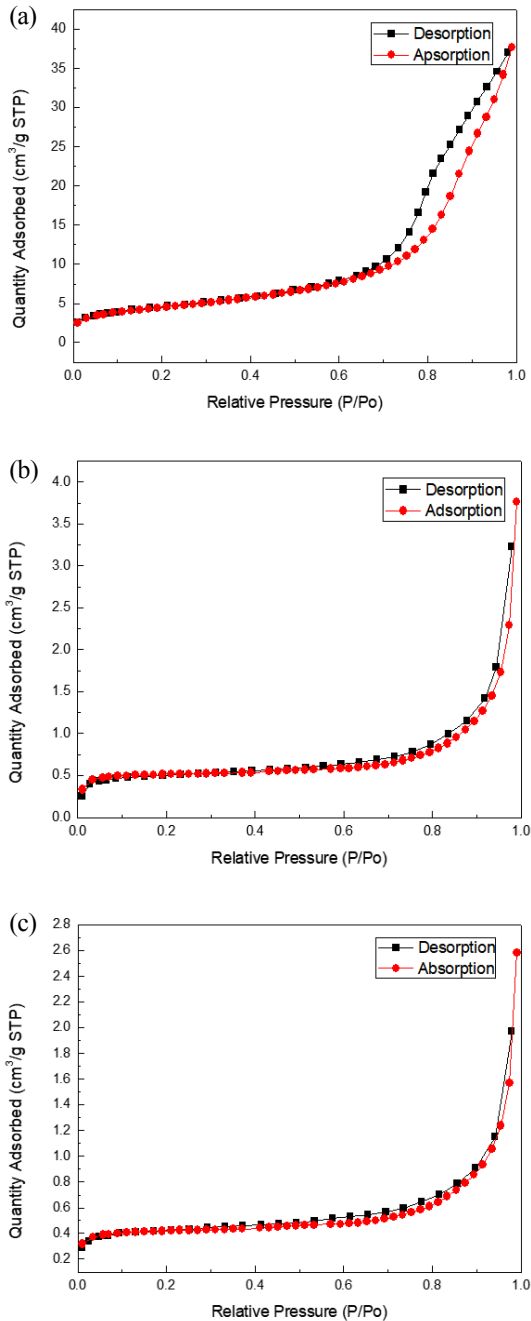


Fig. 7. Surface area and adsorption, desorption of each heat treatment temperature([a] 800°C, [b] 1,080°C, [c] 1,150°C)

4. 결론

이번 실험에서는 TiN-Alumina 복합 분리막을 통하여 높은 선택도와 투과성을 얻고 Ni를 추가하여 기계적 강도 또한 증가할 수 있도록 진행하였다. 일

Table 2. Surface area and adsorption, desorption of each heat treatment temperature.

Temperature	BET surface area
800°C	16.0661m ² /g
1,080°C	2.0673m ² /g
1,150°C	1.6411m ² /g

반적인 세라믹 막은 Knudsen 확산 메커니즘을 가진다. 그러나 투과율이 온도와 압력에 의해 비례하는 것을 보아 첨가된 Ni에 의해 표면 확산 과정에 의해 발생한다는 것을 알 수 있었다. Milling에 의한 입자 크기 감소는 비표면적 증가로 이어지고 따라서 용해 확산거동을 하는 수소투과용 분리막으로 제조되었을 시 표면에서 수소흡착이 용이하고 확산거리가 짧아 수소 확산속도가 증가될 것이라고 판단되었지만, 확산 메커니즘의 변화로 인하여 일반적인 TiN 세라믹 분리막의 투과율보다 좋지 않은 투과율값이 나왔으며 문제점을 해결하기 위해 확산 메커니즘을 변화하지 않을 정도의 Ni 함유량을 찾을 수 있도록 해야 할 것이다. 또한 BET 결과에서도 볼 수 있듯이, 저온에서의 열처리가 수소 분리막에 유리할 것으로 판단된다. 반응엔탈피는 Van't Hoff 결과에 따라 양의 값을 가지기 때문에 수소 투과 실험이 흡열반응으로 진행된 것을 의미한다. 반응 온도가 증가할수록 반응률이 증가하기 때문에 실험 결과와 부합한다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 기초연구지원사업 개인연구(2019R1F1A1041405)와 교육부에서 자금을 조달받은 한국기초과학원 보조금(2019R1A6C1010047)에 의해 작성되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. Seok, D. Y. Lee, and Y. B. Kim, "Hydrogen permeation properties of Ni-based amorphous alloys membrane", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 19, No. 1, 2008, pp. 35-40. Retrieved from <http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200818259610109.page>.
2. S. N. Paglieri, N. K. Pal, M. D. Dolan, S. M. Kim, W. M. Chien, J. Lamb, D. Chandra, K. M. Hubbard, and D. P. Moore, "Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni-Nb-Zr and Ni-Nb-Ta-Zr amorphous alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 378, No. 1-2, 2011, pp. 42-50, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>.
3. B. H. Howard, R. P. Killmeyer, K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. D. Morreale, R. M. Enick, and F. Bustamante, "Hydrogen permeance of palladium-copperalloy membranes over a wide range of temperatures and pressures", *J. Membr. Sci.*, Vol. 241, No. 2, 2004, pp. 207-218, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.031>.
4. L. Zhang, G. Yang, and W. Fang, "Regenerated cellulose membrane from cuoxam/zincoxene blend", *J. Membr. Sci.*, Vol. 56, No. 2, 1991, pp. 207-215, doi: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80809-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80809-1).
5. S. J. Lee, S. M. Yang, and S. B. Park, "Synthesis of palladium impregnated alumina membrane for hydrogen separation", *J. Membr. Sci.*, Vol. 96, No. 3, 1994, pp. 223-232, doi: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00133-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00133-2).
6. S. M. Kim, Y. J. Lee, K. W. Jun, J. Y. Park, and H. S. Potdar, "Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 104, No. 1, 2007, pp. 56-61, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.044>.
7. J. Li, X. Wang, L. Wang, Y. Hao, Y. Huang, Y. Zhang, X. Sun, and X. Liu, "Preparation of alumina membrane from aluminium chloride", *J. Membr. Sci.*, Vol. 275, No. 1-2, 2006, pp. 6-11, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.08.011>.
8. J. Li, L. Gao, and J. Guo, "Mechanical properties and electrical conductivity of TiN-Al₂O₃ nanocomposites", *J. of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 1, 2003, pp. 69-74, doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00089-4).
9. K. I. Kim and T. W. Hong, "Hydrogen permeation of TiN-graphene membrane by hot press sintering (HPS) process", *Solid State Ionics*, Vol. 225, 2012, pp. 699-702, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.06.003>.
10. Serra, E., E. Rigal, and G. Benamati, "Hydrogen and deuterium permeation measurements on the double-wall tubes material for the water-cooled Pb-17Li DEMO blanket." *Fusion engineering and design* 49 (2000): 675-679. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092379600003641>.
11. M. Gitterman, "Mean first passage time for anomalous diffusion", *Phys. Rev. E*, Vol. 62, 2000, pp. 6065-6070, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.6065>.
12. K. I. Kim, S. W. Yoo, and T. W. Hong, "Fabrications and evaluations of hydrogen permeation on TiN-M(Co, Ni) composite membrane", *Trans. of the Korean Hydrogen and new Energy Society*, Vol. 21, No. 4, 2010, pp. 264-270. Retrieved from <http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201033359738589.page>.
13. S. Seok, K. W. Cho, and T. W. Hong, "The evaluation of hydrogenation properties on MgHx-Fe₂O₃ composite by mechanical alloying", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 26-31. Retrieved from <http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200721036737380.page>.

14. M. R. Othman and J. Kim, "Permeation characteristics of H₂, N₂ and CO₂ in a binary mixture across meso-porous Al₂O₃ and Pd-Al₂O₃ asymmetric composites", *Micro.*

Meso. Materials, Vol. 112, No. 1-3, 2008, pp. 403-410, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.016>.