

Pd/Al₂O₃, Pd/Ag/Al₂O₃ 분리막의 제조와 수소 투과 성능 평가

이 정 인* · 신 민 창* · 장 학 룡* · 황 재 연* · 김 억 용** · 정 창 훈*** · 박 정 훈*,**,[†]

*동국대학교 화공생물공학과, **동국대학교 신재생에너지공학, ***(주)하이젠에너지
(2022년 4월 7일 접수, 2022년 4월 19일 수정, 2022년 4월 19일 채택)

Preparation of Pd/Al₂O₃, Pd/Ag/Al₂O₃ Membranes and Evaluation of Hydrogen Permeation Performance

Jeong In Lee*, Min Chang Shin*, Xuelong Zhuang*, Jae Yeon Hwang*, Eok yong Kim**, Chang-Hun Jeong***
and Jung Hoon Park*,**,[†]

*Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Republic of Korea

**Department of Renewable Energy Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Republic of Korea

***Hygenenergy Co., Ltd., Hanam-si 12925, Republic of Korea

(Received April 7, 2022, Revised April 19, 2022, Accepted April 19, 2022)

요 약: 본 실험에서는 α -Al₂O₃ 세라믹 중공사를 지지체로 사용하였고, 무전해 도금을 통해 Pd 및 Pd-Ag가 도금된 수소 분리막을 제조하였다. Pd-Ag 분리막은 Pd와 Ag 합금 형태로 만들기 위하여 500°C, 10 h 동안의 annealing 과정을 거쳤으며, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 통해 Pd-Ag 합금이 되었다는 것을 확인하였다. 또한, SEM (Scanning Electron Microscope) 분석을 통해 제조된 Pd 및 Pd-Ag 도금층의 두께는 약 8.98, 9.29 μm 으로 측정되었다. 제조된 수소 분리막은 350~450°C, 1-4 bar의 범위에서 수소 단일 가스, 혼합가스(H₂, N₂)를 이용하여 수소 투과 실험을 진행하였다. 수소 단일 가스에서 Pd와 Pd-Ag 분리막은 최대 각각 21.85, 13.76 mL/cm²·min의 flux를 가지며, 혼합가스에서는 450°C, 4 bar의 조건일 때, 1216, 361의 separation factor가 각각 나오는 것을 확인하였다.

Abstract: In this experiment, an α -Al₂O₃ ceramic hollow fiber was used as a support, and a hydrogen membrane plated with Pd and Pd-Ag was manufactured through electroless plating. The Pd-Ag membrane was annealed at 500°C for 10 h to form an alloy of Pd and Ag. It was confirmed that it became a Pd-Ag alloy through EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) analysis. Also, the thickness of the Pd, Pd-Ag plating layer was measured to be about 8.98 and 9.29 μm through SEM (Scanning Electron Microscope) analysis respectively. Hydrogen permeation experiment was performed using the H₂ gas and mixed gas (H₂ and N₂) in the range of 350~450°C and 1-4 bar using the prepared hydrogen membrane. Under the H₂ gas condition, the Pd and Pd-Ag membrane has a flux of up to 21.85 and 13.76 mL/cm²·min and also separation factors of 1216 and 361 were obtained in the mixed gas at 450°C and 4 bar conditions respectively.

Keywords: Al₂O₃ hollow fiber, electroless plating, hydrogen separation, Pd-Ag alloy, Pd composite membrane

1. 서 론

지구는 산업화 이후 화석연료를 이용하여 급격한 성장을 이루어왔지만 이러한 성장의 이면에는 대기 중 온실가스의 배출로 지구온난화가 가속화 되고 있다. 산업

화 이전 시기보다 지구의 온도는 1.1°C 상승하였으며, 1.5°C 이상 상승 시에는 호우, 가뭄 및 극한고온 등과 같은 자연재해의 발생이 증가해 지구의 생태계가 급격하게 파괴된다는 내용의 IPCC 6차 보고서도 있다[1,2]. 또한, 최근에는 극심한 가뭄, 해일 등과 같은 문제가 많

[†]Corresponding author(e-mail: pjhoon@dongguk.edu; <http://orcid.org/0000-0002-8410-8005>)

이 발생하면서 지구의 생태계는 파괴되고 있다.

이처럼 지구는 화석연료 사용으로 인해 많은 피해를 입고 있으며, 화석연료를 멀리하고 대체에너지를 중심으로 하는 에너지 산업을 구축하려 하고 있다. 그 중에서 수소는 연소 시에 온실가스와 같은 대기 오염을 발생시키는 물질이 없으며, 오로지 물만 배출한다[3]. 또한, 안정적인 공급이 가능하며, 장기간, 대용량으로 저장이 가능한 물질이다. 수소의 에너지 밀도는 143 MJ/kg으로 액체 탄화수소 기반의 연료와 비교했을 때 약 3배정도 높은 수준이다[4]. 이렇기에 수소 에너지를 필두로 한 에너지 산업이 성장한다면 미래의 에너지는 더 적은 양으로 고효율의 에너지를 만들 수 있게 된다.

수소 생산 방식으로는 일반적으로 물을 가수분해하여 수소를 생산하는 수전해 방식, 메탄 천연가스 수증기 개질 공정, 석탄 가스화 공정에서 나오는 부생가스에서 수소를 분리하는 방법이 일반적으로 쓰이고 있다[5]. 하지만 수전해 방식은 가수분해를 위한 에너지 소비가 70%를 차지하기 때문에 에너지 효율이 매우 낮아 수소 생산량은 낮은 실정이다. 메탄 천연가스 수증기 개질 공정의 수소 생산량은 전 세계 수소 생산량의 50% 이상을 차지하고 있다. 메탄의 촉매반응을 통해 이산화탄소와 수소의 혼합가스에서 수소와 이산화탄소를 분리하는 방법이다[6].

일반적으로 부생가스에서 수소를 분리하는 방법으로는 흡착법, 활성탄, 극저온 증류법, 분리막 등이 있다. 그 중에 가장 널리 사용되는 PSA (압력스윙흡착법)는 흡착제가 충전된 여러 개의 탑으로 구성되어 있으며 각 탑의 불순물 흡착 및 탈착으로 공정이 복잡해지고 수소 순도와 회수율을 증가시키기 위해서 탑의 개수가 증가하게 된다. 또한, 고온에서는 사용이 불가능하다[7]. 반면에 분리막 공정의 경우 다른 방법에 비해 상대적으로 낮은 공정 유지 비용과 에너지 손실이 적으며 설치 면적이 적다는 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 최근에는 수소에 대한 높은 투과성, 혼합가스에서의 높은 수소 선택도를 가지는 분리막 연구가 활발히 진행되고 있다[8].

일반적인 기체의 투과 거동은 용해 확산 메커니즘에 의해 이루어지게 된다. 용해 확산 메커니즘은 막 사이에 존재하는 압력차로 인해 고압측 막 표면에서 기체가 해리되고 막 내부로 확산되어 저압측 막 표면에서 탈착되어 나오게 되는 과정을 말한다. 수소 기체의 경우에는 여섯 단계의 과정을 통해 투과가 이루어진다. 각 단

계는 1) 확산을 통해 고압측의 수소 분자가 막 표면으로 확산, 2) 수소 분자가 고압측 막 표면에 흡착, 3) 흡착된 수소 분자가 막 표면에서 해리, 4) 해리된 수소 원자는 막의 격자구조 내부로 확산, 5) 저압측 막 표면으로 확산된 수소 원자는 재결합, 6) 재결합된 수소 분자는 저압측 막 표면에서 탈착의 과정이다. 수소는 다른 기체와는 다르게 해리 단계에서 H⁺와 e⁻로 전리하여 Pd 내의 격자를 통해 확산한다. 따라서 치밀한 Pd 막에서는 핀홀과 같은 결함이 없다면 수소 기체만이 투과할 수 있으며, 질소와 같은 일반 기체는 Pd 막을 투과할 수 없게 된다.

팔라듐은 다양한 온도에서 다른 금속 원소(Ni, Fe, Cu, Ag, Pt 등)에 비해 높은 수소 용해성을 가져 수소 흡착과 탈착이 빠르며 수소 투과도가 높아 수소 분리막 연구에서 널리 쓰이는 금속이다. 하지만 순수한 팔라듐은 임계온도 298°C, 임계압력 2 MPa 이하에서 수소가 흡수되면서 α , β 상을 만들게 된다[9]. Fcc 구조의 팔라듐은 상온에서 α 상일 때, 0.3895 nm, β 상일 때 0.410 nm의 격자 크기를 가진다[10]. 따라서 상변화가 일어날 경우 격자 변형이 일어나 분리막에 결함이 생길 수 있다. 또한, 수소 분위기하에 계속 노출 될 경우 팔라듐은 연성을 잃어버리게 되는 이른바 수소 취성이 생겨 분리막이 파괴될 수 있는 단점이 있다. 이러한 현상을 막기 위해 팔라듐에 Ag, Cu, Ni, Pt 등과 같은 금속을 섞어 합금 형태의 분리막을 제조하는 연구가 진행되고 있다[9].

팔라듐을 이용하여 수소 분리막을 제조하는 방법으로는 CVD (Chemical vapor deposition), PVD (Physical vapor deposition), 전해 도금, 무전해 도금 방식이 널리 쓰인다. CVD 방법은 지지체 표면에 휘발성 전구체를 가까이 두어 열분해를 통해 얇은 막을 형성시키는 방법이다. 팔라듐 막의 두께 조절이 용이하며 높은 선택도를 갖는 장점이 있다. 하지만 Pd(C₃H₅)₂, Pd(C₃H₅), Pd(C₃H₅)₂와 같은 높은 휘발성을 갖고 높은 열 안정성을 가지는 팔라듐 전구체가 필요하다. 또한, CVD 과정에서 발생한 탄소 잔여물이 팔라듐 막에 존재하여 결합으로 작용할 수 있으며 낮은 수율을 가진다. PVD 방법은 일반적으로 스퍼터링 방법이 많이 사용되는데 진공 상태에서 플라즈마에 의해 여기된 Ar 이온이 팔라듐 원자를 지지체로 가져가 표면에 증착시키는 방법이다. 막의 조성을 용이하게 바꿀 수 있어 팔라듐 합금막을 만드는데 많이 사용되며 두께 조절이 쉽다는 장점이 있

다. 반면에 반응기 내부를 진공 상태, 플라즈마 상태로 만들기 위해 많은 에너지가 사용되며 장비가 비싸다는 단점이 있다. 또한, 반응기 구조상 평평한 지지체에만 한정되어 만들 수 있어 중공사와 같은 구조의 지지체에는 사용될 수 없다. 전해 도금 방법은 전위 변화에 의해 금속 이온을 지지체에 증착시키는 방법이다. 단순한 장치를 이용하여 수행할 수 있고, 전해 도금 시간의 조절을 통해 막 두께를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 양극으로 사용되는 지지체가 전도성이 있는 물체이어야만 사용될 수 있다는 단점이 있어 고분자, 세라믹 분리막에는 적합하지 않다[9,10].

무전해 도금은 금속 착이온이 들어 있는 용액 속에 환원제를 추가하여 화학적인 방법으로 금속을 지지체에 증착시키는 방법이다. 전해 도금 방법과 다르게 전도성, 비전도성 물체에도 금속을 증착시킬 수 있다. 또한, 지지체에 금속층이 균일하게 증착되며 강하게 붙게 하는 특성이 있으며 간단한 장치 구성으로 실험을 할 수 있어 가격 면에 있어서 저렴하다는 장점이 있다. 하지만 무전해 도금 시간과 온도, 환원제의 농도, pH, 안정화제, 첨가제 등과 같은 요인들에 의해 증착된 막의 성능은 달라질 수 있다. 또한, 합금막의 경우에는 각 금속의 조성에 따라 막의 성능이 현저하게 달라진다. 따라서, 이러한 요인들의 최적화를 통해 성능이 좋은 막을 제조하는 것이 무전해 도금 연구의 방향성이라고 할 수 있다[11].

2. 실험

2.1. α - Al_2O_3 중공사 제조

수소 분리막의 지지체는 고온 및 고압 운전조건에서 높은 화학 안정성을 가지는 세라믹 재료 중 하나인 alumina 분말을 이용하여 제조하였다. 중공사막 기공의 크기를 작게 하기 위해 순도 99.9%, 평균 0.5 μm 와 0.3 μm 의 입자 크기를 가지는 alumina 분말은 Kceracell (Korea)에서 구매하여 사용하였다. Dope solution은 평균 0.5 μm 크기의 alumina 분말(99.9%, Kceracell, Korea) 30 wt%, 평균 0.3 μm 크기의 alumina 분말(99.9%, Kceracell, Korea) 30 wt%, dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.8%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 33.5 wt%, polyethersulfone (PESf, Ultrason[®] E6020P, BASF, Germany) 5.75 wt%, polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich, U.S.A) 0.75 wt%를 혼합하였다. DMSO sol-

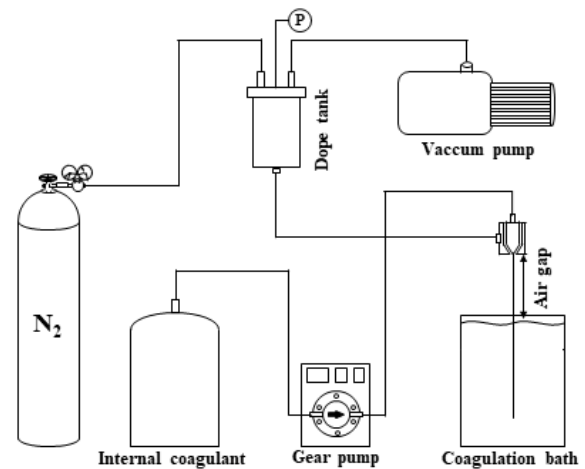


Fig. 1. Schematic diagram of spinning apparatus for manufacturing α - Al_2O_3 hollow fiber.

vent에 binder agent로서 PESf를 첨가하여 24 h 동안 150 rpm의 속도로 교반하여 용해시켰다. 그 후, alumina powder와 분산제인 PVP를 첨가하여 24 h 동안 300 rpm의 속도로 교반하여 완전히 혼합하였다. 제조한 dope solution은 Fig. 1의 dope tank에 옮겨져, 진공펌프를 이용하여 1 h 동안의 탈포 과정을 통해 dope solution 내에 존재하는 기포를 제거해 주었다.

탈포 과정이 끝난 dope solution은 이중관형(spinneret) 노즐을 통해 방사하였다. 조업변수 중 방사압력은 조건에 맞게 5 bar, 4 bar, 3 bar로 질소 가스(99.99%)를 이용하여 조절하였고 air gap은 20 cm로 진행하였다. 또한, 내부용고제 유량은 20 mL/min으로 펌프를 이용하여 조절하였으며, 방사는 상온에서 진행하였다. 방사가 완료된 중공사막은 응고제 안에서 24 h 동안 상전이를 시켰으며, 상전이 후에는 20 cm 크기로 절단하였다. 절단된 중공사막을 끈게 만들어 주기 위하여 중공사막 내부에 스테인리스 강선을 넣어 고정시켜 주었으며, 100°C 오븐에서 24 h 동안 건조시켜주었다. 건조된 중공사막은 1450°C에서 4 h 동안 소결하였다. 만들어진 중공사는 수소분리막의 지지체로서 사용하였다[12,13].

2.2. 수소 비투과층 밀봉

소결 과정이 끝난 중공사막은 Pd, Ag가 도금되는 부분을 제외하고는 어떤 기체도 투과하지 않도록 밀봉(sealing)이 필요하다. 밀봉에 사용한 유약은 고온·고압에서도 밀봉이 가능한 SiO_2 기반의 Aremco-Sea[™] 617 (Aremco, U.S.A)을 사용하였다. 중공사막의 dead-end

Table 1. Composition of Sensitization and Activation Solutions

Component	Sensitization solution	Activation solution
SnCl ₂ (g)	2.4	
Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (mL)		0.6
HCl(mL)	0.6	0.6
Distilled water(mL)	240	240

부분은 유약을 이용해 밀봉하여 dead-end 형태의 수소 분리막을 제조하고자 하였다. 비투과층 부분은 유약층과 도금층 사이에서 발생하는 단차로 인해 밀봉이 안 되는 현상을 해결하는 것이 중요하다. 이를 해결하고자 희석제인 증류수를 첨가하여 유약과 증류수의 비율을 8:2, 4:6으로 만든 유약을 계단식으로 도포하여 유약층의 두께와 단차를 줄이고자 하였다. 도포한 유약은 상온에서 24 h 동안 건조시킨 후 900°C에서 30 min 동안 경화시켰다.

2.3. 무전해 도금 과정

무전해 도금을 통해 중공사막 위에 치밀한 Pd 및 Pd-Ag층을 도금하기 위해서는 먼저 두 단계의 과정이 필요하다. 첫 번째 단계는 세척과정으로, 중공사막 표면 위에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 아세톤으로 30 min 동안 세척한 후, 증류수로 30 min 동안 sonication을 하였다. 불순물이 남아있을 경우, 무전해도금 과정에서 편홀이 발생할 수 있다. 세척한 중공사막은 100°C 오븐에서 3 h 동안 건조시켜 중공사막 내부 기공의 수분까지 제거하였다. 두 번째 단계는 유약을 바르지 않은 부분에 Pd 핵(nuclei)을 심는(seeding) 과정이다. 중공사막을 활성화시키기 위해 stannous chloride (SnCl₂, 99.9%, Sigma Aldrich, USA)와 tetraaminepalladium (II) nitrate (Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, 99.99%, Sigma Aldrich, USA)를 이용해 sensitization과 activation 과정을 반복하여 진행하였다. sensitization 용액에 중공사막을 30 min 담지하고 증류수로 세척 및 건조하고 activation 용액에 30 min 담지하고 증류수로 세척 및 건조하였다. 이와 같은 과정을 총 5번 반복하여 중공사막 표면이 어두운 갈색으로 변하는 것을 육안으로 확인하였다. Seeding이 끝난 중공사막은 12 h 동안 100°C 오븐에서 건조시켰다. 각 용액의 조성, seeding 조건은 Table 1과 같다.

Table 2. Composition and Conditions of Electroless Plating Bath

Electroless plating composition		
Chemical composition	Pd bath	Ag bath
PdCl ₂ (g)	0.33	
AgNO ₃ (g)		0.052
2Na(EDTA · 2NA)(g)	3.4	3.4
NH ₄ OH(mL)	0.6	0.6
N ₂ H ₄ · H ₂ O(mL)	0.06	0.06
Ditilled water(mL)	76	76
Electroless plating conditions		
Temperature	50°C	60°C
Agitation	500 rpm	500 rpm
pH	11-12	11-12
Reaction time	2 hr	1 hr

활성화 된 중공사막은 무전해도금을 실시하였다. 무전해도금 용액은 palladium(II) chloride (PdCl₂, 99%, Sigma Aldrich, USA), silver nitrate (AgNO₃, 99.8%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea), ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid, disodium salt, dihydrate (2Na(EDTA 2NA), 99.5%, Dojindo, Japan), hydrazine hydrate (N₂H₄, 50-60%, Sigma Aldrich, USA), 암모니아수(NH₄OH, 28-30%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea)를 혼합하여 제조하였다. 또한, pH를 11-12로 맞추기 위해 증류수와 암모니아수를 혼합하였으며, 무전해도금 용액의 자세한 조성 조건은 Table 2와 같다. Pd-Ag 분리막의 제조는 Pd, Ag 각각의 무전해도금을 순차적으로 진행하였다.

무전해도금에서 환원제인 hydrazine은 무전해도금 용액에 주입과 동시에 빠르게 Pd를 환원시킨다. 하지만 높은 농도의 hydrazine은 Pd가 중공사막에 도금되기 전에 용액 내에서 환원을 시켜 bath decomposition 현상을 발생시킨다. 이러한 현상을 방지하기 위해 hydrazine은 Table 2의 조성을 15 min 간격으로 분할하여 간격으로 주입하였다. 또한 분할하여 hydrazine을 넣는다면 무전해도금의 반응속도를 균일하게 하여 더욱 치밀한 Pd 및 Pd-Ag 층이 형성되게 할 수 있다. 또한, 반응이 끝나기 15 min 전부터 지지체 lumen side에 진공을 걸어 치밀한 분리막을 제조하고자 하였다.

Pd-Ag 분리막은 무전해도금 과정이 끝난 후에, 합금을 만들기 위해 annealing 과정이 필수적이다. Annealing은

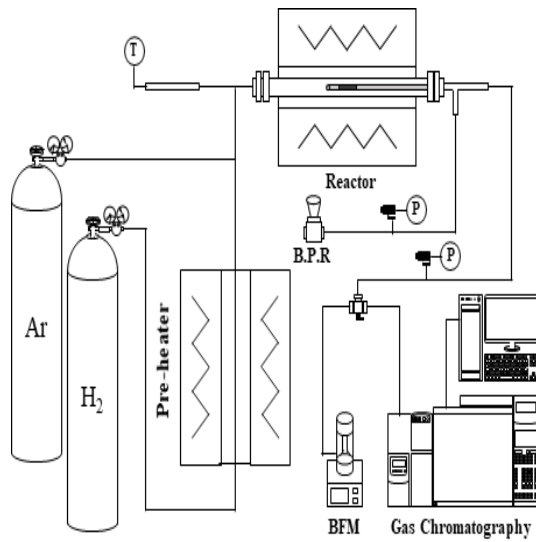


Fig. 2. Schematic diagram of hydrogen permeation experiment.

Fig. 2의 reactor에서 H₂ 분위기에서 500°C, 10 h 동안 진행하였다.

2.4. 수소 분리막 투과 성능 및 구조 분석

완성된 수소분리막은 유약이 도포되어있지 않은 끝 부분에 epoxy를 발라 1/4 inch SUS와 연결하여 Fig. 2의 furnace에 넣어주었다. Leak test를 위하여 수소분리막을 반응기와 체결한 뒤, furnace의 온도를 3°C/min의 속도로 450°C까지 올린 후 Ar (99.999%)를 이용하여 수소분리막의 shell side에 5 bar의 압력을 걸어 주었다. Leak 발생 유무는 4 h 동안 0.01 bar 떨어지면 leak가 발생하는 것으로 판단하였다. Leak가 없다고 판단되면 수소 투과 실험을 진행하였다. Feed 가스는 MFC (model 5860E, Brooks Instrument, U.S.A.)를 이용하여 H₂ (99.999%) 80 mL/min으로 수소 분리막 shell side에 공급해주었고, 압력은 BPR을 이용하여 제어하였다. 수소 투과도는 350°C, 400°C, 450°C의 온도에서 1~4 bar에 따른 압력 증가를 통해 실험을 진행하였다. 또한, H₂:N₂ (50:50) 혼합가스를 이용하여 separation factor를 계산하였다. 수소 분리막을 통해 투과된 수소는 가스 크로마토그래피(GC-TCD, iGC 7200, DS science, Korea)를 이용하여 확인하였고 유량은 BFM (Bubble Flow Meter, Gilian Gilibrator 2, Sensidyne, U.S.A.)을 이용하여 측정하였다. 무전해 도금 과정에서 gravimetric analysis를 통해 Pd와 Ag의 함량을 확인하고자 하였다. 또한, 제조한 분리막은 SEM 분석을 통해 도금한 Pd 및

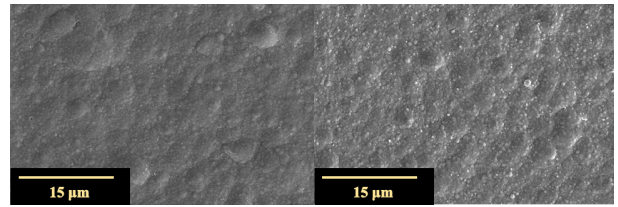


Fig. 3. SEM images of surface of Pd, Pd-Ag(pre-anneal) membrane (left: Pd membrane, right: Pd-Ag membrane).

Pd-Ag 층의 표면과 두께를 확인하였고, EDS 분석을 통해 annealing 후의 표면과 단면에서 합금 형성 여부를 확인하고자 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. SEM, EDS, XRD 분석

미세 기공이 없는 치밀한 Pd 및 Pd-Ag 분리막을 만들기 위해서 환원제인 hydrazine을 분할 주입하였고 지지체의 lumen side를 진공 상태로 만들어 주었다. Fig. 3는 무전해 도금을 통해 제작된 Pd 및 Pd-Ag (pre-anneal) 분리막의 표면 SEM 사진이다. 사진에서 보면, Pd 분리막 표면의 거칠기와 Pd-Ag 분리막 표면의 거칠기가 상당히 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 이는 Pd-Ag 분리막이 순차적인 Pd, Ag 무전해 도금을 수행하였기 때문이다. Pd 무전해 도금 과정이 끝난 후, 표면에 있는 Pd 입자들은 Ag 무전해 도금을 할 때 촉매 역할을 하여 반응을 더 가속화 시킨다[14]. 또한, Ag 입자들은 Pd 입자의 크기가 큰 언덕 입자에 주로 증착되어 결국에는 거칠기의 증가로 이어지게 된다. 이러한 현상을 막기 위해서는 Pd, Ag 무전해 도금 과정 전에 모든 표면이 활성화 되어 있지 않은 상태가 되어야 한다. 하지만 표면의 비활성화는 Pd, Ag 입자가 치밀한 막 형성을 위한 응집이 이루어지지 않기 때문에 조절할 필요성이 있다.

Pd 및 Pd-Ag 분리막의 두께를 측정하기 위해 SEM 분석을 진행하였다. Fig. 4에서 (a), (b)는 Pd 분리막이며, (c), (d)는 annealing 하기 전의 Pd-Ag 분리막, (e), (f)는 annealing 후의 Pd-Ag 분리막이다. Pd 무전해 도금을 하였을 경우, 도금층의 두께는 약 8.98 µm이며, annealing 하기 전 Pd-Ag 분리막은 약 9.49 µm, annealing 후 Pd-Ag 분리막은 약 9.29 µm이다. Fig. 4(b)에서 Pd층과 지지체 사이의 경계를 특정할 수가 없는 데, 그 원인으로서는 진공 펌프를 이용하여 무전해 도금

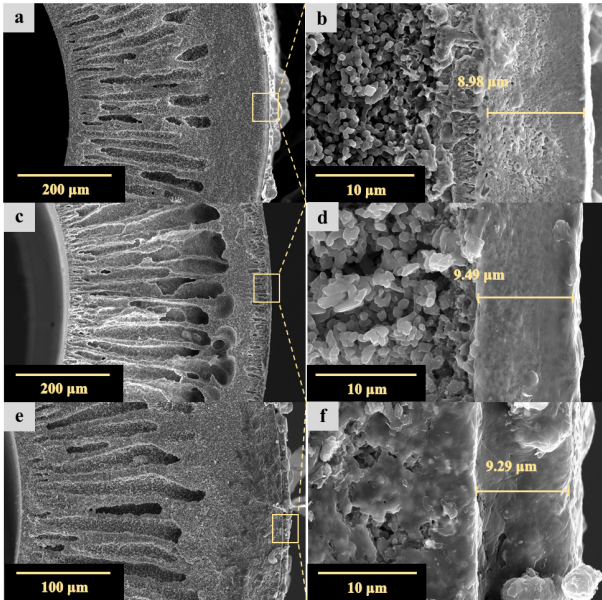


Fig. 4. cross-sectional SEM images of Pd-Ag membrane after annealing (a, b: Pd, c, d: Pd-Ag pre-anneal, d, e: Pd-Ag post-anneal).

을 수행하였기 때문이라 생각한다. 지지체 lumen side 에 진공을 걸어 무전해 도금을 실시하게 되면 치밀한 분리막을 만드는 동시에 지지체의 미세 기공을 통해 흘러들어온 무전해 도금액에 의해 지지체 내부에도 증착이 되는 것으로 판단된다. 그리고 Fig. 4(e)에서는 annealing 후의 Pd-Ag 층의 두께가 줄어 들었다는 것을 알 수 있다. 이는 annealing 중에 Pd, Ag가 합금화 되면서 금속층의 미세구조가 달라져 더 치밀한 금속 층이 되어 두께가 줄었다고 판단할 수 있다.

Pd-Ag 분리막의 무전해 도금 과정이 끝난 후, 수소 분위기하에서 annealing 과정을 거치게 된다. Annealing 과정은 수소 분위기하에서 500°C, 10 hr 동안 진행하였다. Annealing 온도는 Pd, Ag와 지지체의 Tamman 온도에 의해 결정되게 된다. 일반적으로 Al₂O₃ 지지체의 Tamman 온도는 990°C, Pd와 Ag는 각각 640°C, 345°C이다[14]. 지지체와 도금 층 간의 금속 확산을 막기 위해서 지지체의 Tamman 온도보다 낮아야 하며, Pd와 Ag의 Tamman 온도 사이에서 설정해야 한다. 왜냐하면 Pd-Ag 분리막은 annealing 온도가 높아질수록 수소 투과 성능은 증가하지만 선택도는 낮아지는 반비례 관계에 있기 때문이다[15]. 따라서 무전해 도금을 통해 제작된 Pd-Ag 분리막은 500°C에서 annealing을 진행하였다. 또한, Pd-Ag 합금이 잘 형성되었는지를 파악하기

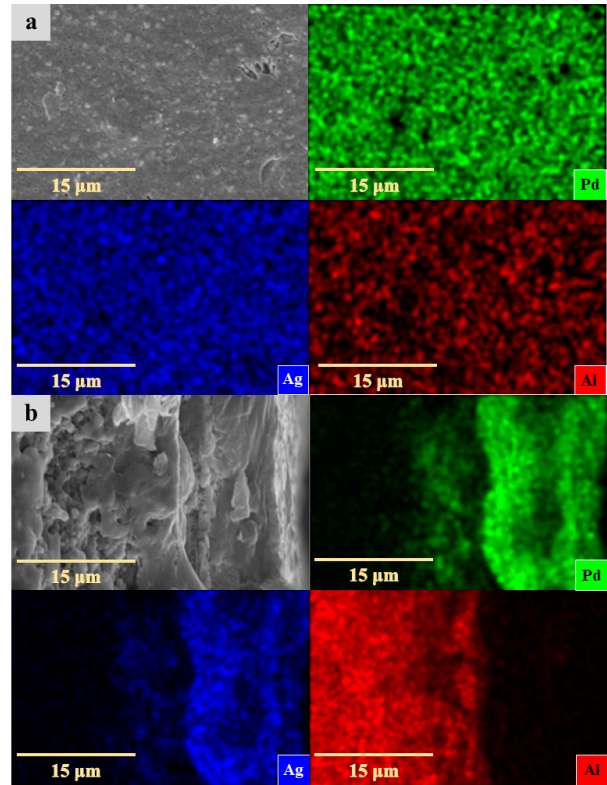


Fig. 5. EDS mapping analysis on the surface and cross-section of Pd-Ag membrane after annealing (a: surface, b: cross-section).

위해 EDS 분석을 실시하였다.

Fig. 5는 annealing 후 Pd-Ag 분리막의 표면, 단면 EDS mapping 결과이다. Fig. 5(a) 표면에서 큰 결함을 볼 수 있는데 이는 Annealing 과정 중에 표면에 존재하는 Ag가 입자가 Pd 층으로 확산되면서 균일한 합금 층이 형성되는데 이때 작은 결정립이 뭉쳐지면서 큰 결정립자로 성장하게 되어 생긴 현상이라 볼 수 있다. 이러한 현상을 통해 분리막 제조 과정 중 순차적인 Pd, Ag 무전해 도금과 건조 과정을 통해서 생긴 Pd와 Ag 층 사이의 존재하는 공간이 annealing 과정을 거치며 성장한 것으로 여겨진다. Fig. 5(b)에서는 단면 EDS mapping 결과를 확인할 수 있는데 이를 통해 Pd-Ag 합금이 형성된 것을 확인할 수 있다. 하지만 Al에 해당하는 빨간색인 지지체 부분으로 Pd, Ag도 mapping이 되어있는데 이는 진공을 이용하여 무전해 도금을 한 결과라고 판단된다.

Fig. 6은 annealing 후 Pd-Ag 분리막의 EDS line scanning 그래프이다. 그래프에서 13 μm 부분까지는 Al, O

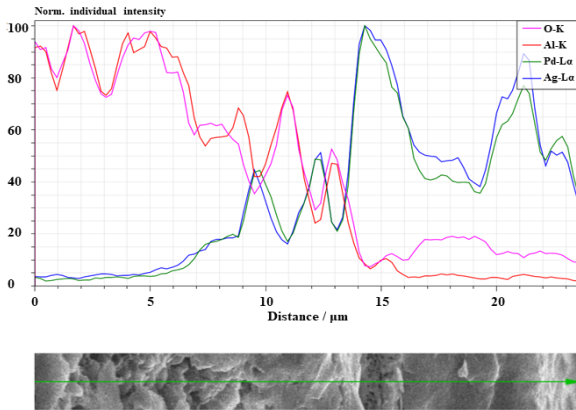


Fig. 6. EDS line scanning of Pd-Ag membrane after annealing.

의 피크가 다량 존재하는 것으로 보아 지지체 부분이며 그 후부터는 Pd, Ag의 피크가 커지는 것으로 보아 Pd-Ag 합금층이라고 할 수 있다. 또한, Pd, Ag의 피크가 동일한 크기로 형성된 것을 보아 annealing이 성공적으로 수행되었다는 것을 알 수 있다. 앞서 Fig. 5(b)에서 지지체 부분에도 mapping 되어 있는 것을 확인할 수 있는데 Fig. 6에서도 10~13 μm에서 Pd-Ag 피크가 뜨는 것을 보아 진공으로 인한 영향이라고 판단된다.

3.2. Pd 및 Pd-Ag 분리막의 수소 투과 성능

무전해 도금으로 제작된 Pd 및 Pd-Ag 분리막은 Fig. 2 반응기에서 leak test를 진행한 후 leak 발생이 없다고 판단되면 수소 투과 실험을 진행하였다. Fig. 2의 반응기를 통해 350~450°C에서 전체 압력 차이에 따른 수소 투과 flux를 측정하였다. 일반적으로 수소 분리막을 통한 수소 투과 flux는 식 (1)과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$J = \frac{Q}{l} (P_f^n - P_p^n) \tag{1}$$

이 때, 식 (1)에서 J 는 수소 투과 flux이며, Q 는 수소 투과도, l 은 Pd 및 Pd-Ag 분리막의 두께이다. P_f^n 와 P_p^n 은 수소의 부분압력을 나타내며, n 은 압력 지수로 앞서 설명한 수소 투과 메커니즘에서 언급한 각 단계의 속도에 따라 결정된다. 금속층에서 수소의 bulk 확산이 율속 단계라면, n 은 0.5가 된다. 반면, 금속층의 두께가 얇아 분리막 표면에서 일어나는 수소 해리 후 흡착 및 재결합 후 탈착 과정이 율속 단계가 된다면, n 은 1에 가까워진다[16]. 만약 Pd 벌크 확산과 분리막 표면에서의 반응 중 어느 한쪽이 주요한 현상이 아니라면 압력 지수는 0.5와 1.0 사이에 존재하게 된다. 또한, α-Al₂O₃와 같은 다공성 지지체를 사용하는 경우, Knudsen 확산으로 인해 수소 투과 성능이 떨어질 수 있으며, 압력 지수 값은 0.5에서 1.0으로 증가하게 된다. Q/l 은 투과 계수로 정의되며, 수소 분리막의 두께와 관련하여 수소 투과 성능을 평가하는데 주로 사용된다. Fig. 7에서 Pd 분리막의 압력 지수 값이 0.5일 때, 그래프의 추세선이 실험결과와 선형으로 맞는 것으로 보아 Pd 분리막의 수소 투과 flux 경향은 Sievert 법칙을 따른다는 것을 알 수 있다. 압력 지수의 값이 0.5일 때, 그래프의 추세선이 실험결과와 선형으로 맞는다는 것을 볼 수 있다. 하지만 Pd-Ag 분리막의 경우 압력 지수 값이 0.78인 것을 볼 수 있는데 이는 수소 투과 메커니즘에서 수소의 bulk 확산과 분리막 표면에서 해리 후 흡착, 재결합 후 탈착과 같은 반응이 동시에 속도 결정 단계에 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 반응기의 온

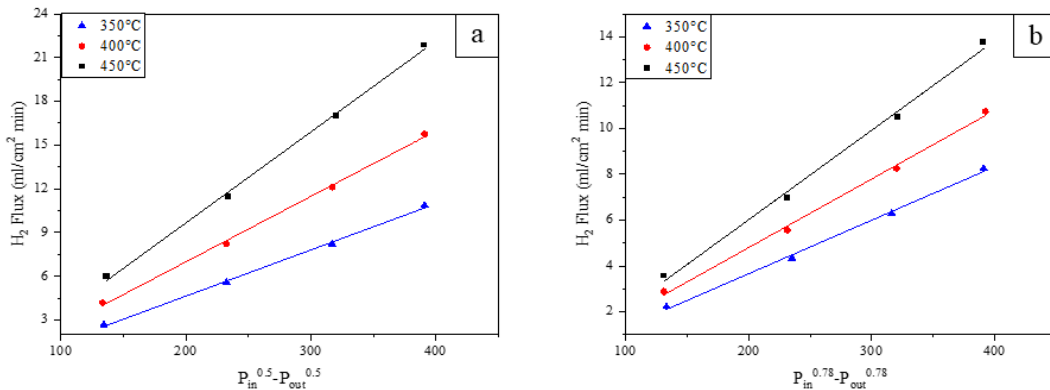


Fig. 7. Hydrogen flux of (a) Pd, (b) Pd-Ag membrane at different temperature (350°C, 400°C, 450°C).

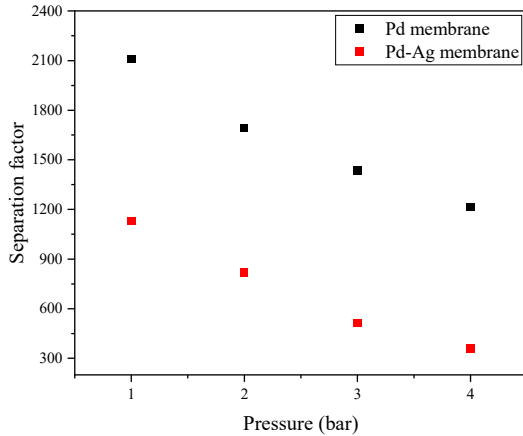


Fig. 8. H₂ to N₂ separation factor of Pd, Pd-Ag membrane under different pressure at 450°C.

도와 압력이 450°C, 4 bar일 때, Pd 및 Pd-Ag 분리막의 수소 투과 flux는 각각 21.85, 13.76 mL/cm² · min으로 Pd 분리막이 Pd-Ag 분리막에 비해 상대적으로 높은 수소 투과 flux를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 앞서 설명한 식 (1)에서 분리막의 두께가 수소 투과 flux에 영향을 끼치는 것과 더불어 Pd와 Ag의 함량에 따라 Pd-Ag 분리막의 성능이 달라지면서 수소 투과 flux 또한 달라지는 것으로 설명이 가능하다. 또한, 본 실험에서는 Gravimetric analysis를 통해 제조한 분리막의 Pd, Ag 함량을 산출하였다. 제조한 분리막은 Pd₈₈-Ag₁₂이며, Pd-Ag 분리막에서 가장 높은 수소 투과 flux를 나타내는 Pd₇₇-Ag₂₃ 분리막의 wt%와는 크게 차이가 나는 것을 확인할 수 있다[17]. 따라서 분리막 두께가 상대적으로 두꺼운 Pd-Ag 분리막이 Pd 분리막보다 수소 투과 flux가 낮은 이유로 설명할 수 있지만, 분리막의 두께가 그리 차이가 나지 않는 것으로 보아 수소 투과 flux의 감소는 Pd-Ag 분리막의 Ag 함량이 영향을 더 미친 것으로 보인다. 또한, 참고문헌을 통해 Ag의 함량이 약 23wt%일 때, 수소 투과 flux가 증가하다가 23wt%를 초과하면서 감소한다는 것을 알 수 있다[18]. 이를 통해 Ag의 함량이 Pd 합금 분리막의 수소 투과 성능에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

H₂/N₂ 혼합가스에서 Pd 및 Pd-Ag 분리막의 separation factor는 Fig. 8에서 나타내고 있다. Separation factor는 다음과 같은 식을 통하여 계산하였다.

$$\alpha_{H_2/N_2} = \frac{y_{H_2,Perm}/y_{N_2,Perm}}{y_{H_2,Ret}/y_{N_2,Ret}} \quad (2)$$

식 (2)에서 $y_{i,Perm}$, $y_{i,Ret}$ 은 각 기체의 투과되는 가스의 몰분율, 투과되지 않은 가스의 몰분율이다. Fig. 8에서 Pd와 Pd-Ag 분리막은 450°C, 4 bar에서 각각 1216, 361의 separation factor를 가지며, 혼합가스의 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한, Pd-Ag 분리막은 Pd 분리막보다 모든 압력 구간에서 매우 낮은 separation factor를 나타내고 있다. 이는 Pd 합금 형태의 분리막에서 나타나는 전형적인 문제이다. 즉 지지체에 도금된 Pd와 다른 금속 간의 합금을 만들기 위해 높은 온도에서 annealing을 수행하면서 금속층의 표면에서 결합이 발생하고 이로 인해 수소가 아닌 가스가 손쉽게 통과되는 현상이 발생한다. 이는 Fig. 5(a)에서 SEM 표면 사진에서 보이는 표면에서의 결합으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 α -Al₂O₃ 세라믹 중공사를 제조하여 지지체로 사용하였고, 무전해 도금을 통해 치밀한 Pd 및 Pd-Ag 분리막을 제조하였다. 또한 Pd-Ag 분리막은 500°C에서 10 h 동안의 annealing 과정을 통해 합금 분리막으로 제조하였다. SEM 분석을 통해 제조된 분리막의 두께를 측정할 수 있었고, EDS 분석을 통해 Pd-Ag 분리막이 합금 형태로 형성된 것을 확인하였다. 제조된 분리막은 수소 단일 가스, 혼합 가스(H₂, N₂)에서 수소 투과 실험을 통해 투과 성능을 확인하였다.

1) Pd 및 Pd-Ag 분리막의 압력 지수 n 값은 수소 투과 실험을 통해 각각 0.5, 0.78인 것을 확인하였다. 따라서 Pd 분리막에서는 Pd 벌크 확산이 주로 일어나고 Pd-Ag 분리막에서는 Pd 벌크 확산과 분리막 표면에서의 해리 후 흡착, 재결합 후 탈착 반응이 속도 결정 단계에 영향을 미쳤다는 것을 알 수 있다.

2) Pd 및 Pd-Ag 분리막은 수소 단일 가스 실험에서 450°C, 4 bar 조건 하에 최대 각각 21.85, 13.76 mL/cm² · min의 수소 투과량을 보였다. 또한, Pd-Ag 분리막에서 Ag의 함량이 수소 투과 성능에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

3) Pd 및 Pd-Ag 분리막은 450°C, 4 bar 조건의 혼합 가스(H₂, N₂) 실험에서 각각 1216, 361의 separation

factor가 측정되었다. 금속 분리막의 경우 치밀한 분리막임에도 불구하고 Pd-Ag 분리막의 separation factor가 Pd 분리막보다 낮게 측정된 원인으로는 annealing 과정에서 발생한 결함이라고 추정된다.

감 사

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 대기환경 관리기술 사업화 연계 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다.(과제번호: RE202103386, 과제명: 블루 수소충전소용 수소 정제분리 시스템 실증 기술개발-Technology development of hydrogen purification membrane separation demonstration for blue hydrogen station)

Reference

1. K. Trenberth and P. Jones, "Ch. 3, Observations: Atmospheric surface and climate change, section 3.2.2.2: Urban heat islands and land use effects archived", in IPCC AR4 WG1 (2007).
2. J. Lelieveld, K. Klingmüller, A. Pozzer, R. T. Burnett, A. Haines, and V. Ramanathan, "Effects of fossil fuel and total anthropogenic emission removal on public health and climate", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **116**, 7192 (2019).
3. G. Nicoletti, N. Arcuri, G. Nicoletti, and R. Bruno, "A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels", *Energy Conv. Manag.*, **89**, 205 (2015).
4. K. Mazloomi and C. Gomes, "Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **16**, 3024 (2012).
5. S. Seok, D. Y. Lee, and K. I. Kim, "Hydrogen embrittlement and surface properties of Pd-coated Zr-based amorphous alloys", *Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **18**, 182 (2007).
6. C. M. Kalamaras and A. M. Efstathiou, "Hydrogen production technologies: Current state and future developments", Conference Papers in Energy, 2013 (2013).
7. J. N. Kim, J. K. You, and S. H. Choi, "Characteristics of water gas shift and membrane process for pre-combustion CO₂ capture", *Korea Acad. Ind. Technol.*, **17**, 21 (2016).
8. B. I. Woo and D. W. Kim, "A study on the palladium alloy membrane for hydrogen separation", *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **42**, 232 (2009).
9. D. Alique, D. Martinez-Diaz, R. Sanz, and J. A. Calles, "Review of supported Pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production", *Membranes*, **8**, 1 (2018).
10. S. Yun and S. Ted Oyama, "Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review", *J. Membr. Sci.*, **375**, 28 (2011).
11. Alkali. A, "Electroless plating of palladium membranes on porous substrates for hydrogen separation and the effects of process factors on plating rate and efficiency: A review", *J. Power Energy Eng.*, **8**, 1 (2020).
12. S. H. Lee, B. J. Jeong, M. C. Shin, X. Zhuang, J. W. Jung, Y. J. Lee, D. Y. Won and J. H. Park, "Development of high-durability ceramic hollow fiber and performance evaluation of contact membrane process according to pressure conditions," *Membr. J.*, **30**, 443 (2020).
13. H. J. Lee and J. H. Park, "Effect of hydrophobic modification on carbon dioxide absorption using porous alumina (Al₂O₃) hollow fiber membrane contactor", *J. Membr. Sci.*, **518**, 79 (2016).
14. M. M. Rahman, M. S. Islam, M. A. Rahman, H. Tun, V. Deshmane and S. Ilias, "Evaluation and characterization of Pd-Ag composite membrane fabricated by surfactant induced electroless plating (SIEP) for hydrogen separation", *Sep. Sci. Technol.*, **54**, 2084 (2019).
15. M. L. Bosko, J. B. Miller, E. A. Lombardo, A. J. Gellman, and L. M. Cornaglia, "Surface characterization of Pd-Ag composite membranes after annealing at various temperatures", *J. Membr. Sci.*, **369**, 267 (2011).
16. H. Lu, L. Zhu, W. Wang, W. Yang, and J. Tong, "Pd and Pd-Ni alloy composite membranes fab-

- ricated by electroless plating method on capillary α -Al₂O₃ substrates”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **40**, 3548 (2015).
17. M. S. Islam, M. M. Rahman, and S. Ilias, “Characterization of Pd-Cu membranes fabricated by surfactant induced electroless plating (SIEP) for hydrogen separation”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 3477 (2012).
 18. S. Uemiya, T. Matsuda, and E. Kikuchi, “Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics”, *J. Membr. Sci.*, **56** (1991).