

스퍼터링으로 Pd가 코팅된 Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ 합금분리막의 수소 투과 성능

신민창·박정훈[†]

동국대학교 화공생물공학과
(2024년 2월 19일 접수, 2024년 3월 27일 수정, 2024년 3월 27일 채택)

Hydrogen Permeation Performance of Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ Alloy Membrane Coated with Pd by Sputtering

Min Chang Shin and Jung Hoon Park[†]

Department of Biochemical & Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea
(Received February 19, 2024, Revised March 27, 2024, Accepted March 27, 2024)

요약: 에너지 패러다임의 변화가 요구되는 현대에 수소는 매력적인 에너지원이다. 이러한 수소를 정제하는 기술 중에서 분리막을 이용한 기술은 저비용으로 고순도의 수소를 정제할 수 있는 기술로 주목받고 있다. 그러나 수소 분리 성능이 뛰어난 팔라듐(Pd)은 가격이 매우 비싸 이를 대체한 소재가 필요하다. 본 연구에서는 수소 투과 성능은 좋으나 수소 취성에 약한 니오븀(Nb)과 수소 투과 성능은 떨어지나 내구성이 뛰어난 니켈(Ni)과 지르코늄(Zr)을 혼합한 합금으로 분리막을 제조하여 1~4 bar, 350~450 °C 조건에서 수소 투과 특성을 확인하였다. Pd를 코팅하지 않은 Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ 분리막의 경우 최대 0.69 ml/cm²/min의 투과량을 보였으며, Pd가 코팅된 경우에는 최대 13.05 ml/cm²/min의 투과량을 보였다.

Abstract: In modern times, when a change in the energy paradigm is required, hydrogen is an attractive energy source. Among these hydrogen purification technologies, technology using a membrane is attracted attention as a technology that can purify high purity hydrogen at low cost. However, palladium(Pd), which is mostly used because of its excellent hydrogen separation performance, is very expensive, so a replacement material is needed. In this study, an alloy membrane was manufactured from an alloy of niobium (Nb), which has high hydrogen permeability but is weak to hydrogen embrittlement, and nickel (Ni) and zirconium (Zr), which have low hydrogen permeability but are highly durable. Hydrogen permeation characteristics were confirmed under conditions of 350~450 °C at 1 to 4 bar. The maximum hydrogen permeation flux was 0.69 ml/cm²/min for the Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ alloy membrane without Pd coating, and 13.05 ml/cm²/min for the Pd coated alloy membrane.

Keywords: hydrogen separation, alloy membrane, chill block melt spinning, Pd sputtering

1. 서론

현대에 들어서 급격해진 산업화는 지구온난화 문제를 가속화 시켰다. 지구온난화로 인해 지구에 미치는 영향이 커지면서 여러 문제들이 크게 대두되고 있다. 지구온난화를 야기시키는 온실가스 중 대부분은 이산화탄소가 크게 차지하고 있다. 이러한 이산화탄소를 배출시키는 요인 중에서 화석연료 사용에 의한 이산화탄

소 배출이 가장 큰 비중을 차지하는데 이는 사실상 에너지 사용에 의해 이산화탄소가 발생한다는 것을 보여준다[1-4].

전 세계적으로 온실가스 배출량을 감축하기 위한 노력들을 보여주면서 화석연료에 의한 이산화탄소 배출을 감축시키기 위해 탈탄소 에너지를 사용하는데 이목이 집중되고 있다. 탈탄소 에너지란 에너지를 사용함에 있어서 탄소를 배출하지 않는 에너지로 태양열, 지열,

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

풍력 발전 등의 재생에너지나 화석연료를 대체한 수소를 이용한 에너지 등이 있다[5,6]. 이 중 수소를 에너지로 사용하는 기술의 경우 미세먼지나 온실가스의 배출이 전혀 없고, 물만 배출하기 때문에 친환경 에너지로써 에너지 패러다임의 변화를 주도할 것으로 평가 받고 있다. 그러나 수소 에너지를 활용하는 기술들은 여전히 초기 단계로 많은 연구들이 활발하게 진행되고 있다[7]. 이 중 수소를 정제하는 기술은 수소를 생산하는 과정에서 발생하는 불순물에 의한 저순도 수소를 고순도 수소로 정제하는 기술로 수소 에너지 효율을 높이기 위해서 필요한 기술이다. 이러한 수소 정제 기술은 심냉 분별 증류법, pressure swing absorption (PSA), 분리막 등으로 활발하게 연구가 진행되고 있다[7,8]. 이 중 분리막 기술은 저비용으로도 고순도의 수소를 얻을 수 있다는 장점이 있으며, 수소의 해리 특성을 이용한 금속 분리막 기술의 경우에는 이론상 순도 100%에 가까운 수소 생산이 가능하기 때문에 크게 각광받고 있다[9]. 이러한 금속 분리막 소재로써 팔라듐(Pd)은 수소 해리 성능 뿐만 아니라 기계적 성능이 뛰어나 많은 산업 응용분야에 사용된다. 그러나 수소 분리막의 소재로써 Pd 연구가 시작된 이래로 꾸준히 가격이 상승하여 현재는 아주 고가의 금속으로 분류된다. 이러한 높은 가격은 대용량 산업 분야에서 사용되기 어렵기 때문에 Pd를 미량 첨가하여 지지체 표면에 코팅하거나 Pd를 대체한 금속을 개발하고 있다[9-13].

니오븀(Nb)과 바나듐(V) 같은 5족 금속들은 수소 투과 성능만 놓고 보면 Pd보다 월등한 성능을 보이지만, 수소에 대한 취성이 커서 수소 분리막으로써 사용하기란 매우 어려운 실정이다[14-18]. 니켈(Ni)이나 지르코늄(Zr)의 경우에는 수소에 대한 취성이 낮아 Pd를 대체한 금속 분리막 소재로 떠오르고 있으나 수소 투과 성능이 Pd보다 매우 낮아 투과 성능을 높이기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[19-22].

본 연구에서는 고순도 수소 정제를 위해 합금 분리막을 소재로 하여 수소 투과 실험을 수행하였다. 수소 해리 성능이 뛰어난 Nb과 수소 취성에 강한 Ni 및 Zr을 특정 조성으로 혼합하여 Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ 합금 분리막을 제조하여 자체적인 수소 투과 성능을 확인하고, 성능 향상을 위해 표면 Pd 코팅을 수행하여 수소 투과 성능을 확인하였다.

2. 실 험

2.1. Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ 비정질 합금 분리막 제조

비정질 합금 리본은 CBMS (Chill Block Melt Spinning) 방법으로 제작되었다. CBMS 공정은 크게 두 개의 공정으로 구성된다. 첫 번째는 각각의 Ni, Nb, Zr 금속 분말을 Ni 48 at%, Nb 32 at%, Zr 20 at%가 되도록 혼합한 후 arc melt 장치를 이용해 합금 잉곳을 제조하는 공정이다. 두 번째는 앞서 제조한 합금 잉곳을 용융 방사법으로 방사하여 비정질 합금 리본을 만드는 공정이다. CBMS 합금 리본 제조공정은 (주)에코에프엠에서 수행하였으며, 이 업체에서 제조한 합금 리본을 구입하여 수소 투과 실험을 수행하였다.

구입한 합금 분리막은 두께는 70 μm이며, 이 분리막을 직경 6.5 cm의 원 형태로 절단하여 사용하였다. 절단된 합금 분리막은 마그네트론 스퍼터링 장치의 진공 챔버에 넣고 약 200 nm 두께의 팔라듐(99.99%) 층을 증착시켜 코팅되었다.

2.2. 합금 분리막의 특성

제조된 Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ 합금을 CBMS 공정으로 얇은 막 형태로 성형하기 위해서는 비정질의 합금이 만들어져야 한다. 앞서 제조한 합금의 결정성 확인을 위해 X-ray Diffraction (XRD, SmartLab High Resolution Model, Rigaku Co., 일본) 분석을 수행하였다. Cu 타겟으로 45 kV, 200 mA 조건에서 측정하였으며, 측정 각도는 20~80°로 설정하였다.

마찬가지로 제조된 Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ 합금 분리막 표면에 마그네트론 스퍼터링 장치를 통해 Pd 코팅이 원활하게 되었는지 확인을 위해 분리막의 단면을 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, SU-5000 Model, HITACHI Co., 일본)으로 코팅 층을 확인하였다.

2.3. 수소 투과 실험

분리막 반응기는 Fig. 1과 같이 분리막의 양면에 가스켓을 위치하고 VCR (Vacuum Coupling Radiation, SUS316L, 하이록코리아주식회사, 한국) 피팅으로 sealing하여 제작되었다. 수소 투과 실험은 단일 수소(H₂, 99.999%, 서울특수가스, 한국)를 feed 측으로 100 ml/min의 유량으로 공급되었으며, 아르곤(Ar, 99.999%, 서울특수가스, 한국)을 sweep 가스로 하여 permeate 측으로

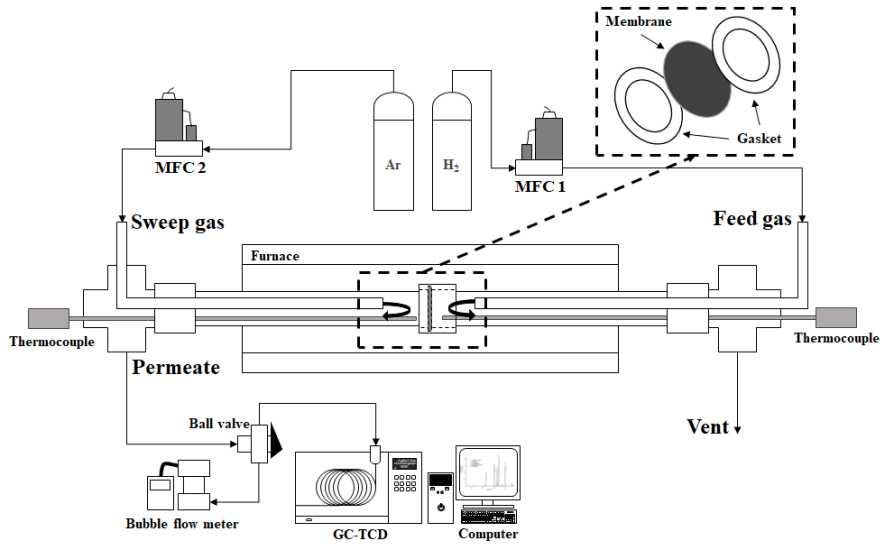


Fig. 1. Membrane reactor schematic for hydrogen permeation experiments.

50 ml/min으로 공급하였다. 각각의 반응 온도는 350 °C, 400 °C, 450 °C으로 설정되었으며, 압력은 1 bar 간격으로 1~4 bar로 설정하였다. 분리막을 투과한 가스는 sweep gas와 함께 permeate 측으로 나와서 bubble flow 미터(BFM, Gilibrator-2 Model, SENSIDYNE, 미국)를 통해 유량이 측정되었고, Gas Chromatography Thermal Conductivity Detector (GC-TCD, Agilent 7820A, Agilent Technologies, 미국) 장치를 통해서 수소 순도가 분석되었다.

3. 결 과

3.1. 분리막 특성

Fig. 2는 $Ni_{48}Nb_{32}Zr_{20}$ 합금 분리막의 XRD 결과로 그래프에서 나와 있듯이 결정 피크가 나타나지 않고 전반적으로 비정질성을 나타내고 있다.

Fig. 3는 $Ni_{48}Nb_{32}Zr_{20}$ 분리막과 Pd가 코팅된 분리막 단면의 SEM 사진이다. Fig. 3(b)를 보면 표면에 두께가 약 202 nm인 코팅층이 확인되며, 이는 Fig. 4의 EDS 분석 결과를 통해서 이 층이 Pd 층인 것을 확인할 수 있다. Fig. 4을 보면 분리막 부분에서 Nb, Ni, Zr 층이 아래쪽에 분포하고 있는 것을 볼 수 있으며, 코팅 층인 Pd층은 윗부분에서 분포하고 있다.

3.2. 수소 투과 특성

Fig. 5는 수소 투과 flux를 압력 변화에 따라 나타낸

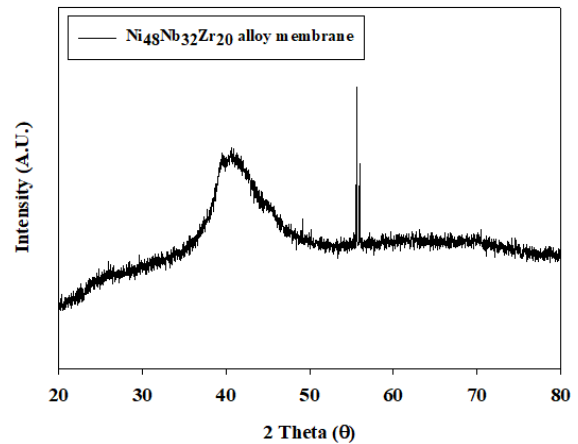


Fig. 2. XRD graph of $Ni_{48}Nb_{32}Zr_{20}$ alloy membrane.

그래프로 Fig. 5(a)는 Pd가 코팅되지 않은 $Ni_{48}Nb_{32}Zr_{20}$ 분리막으로 수소 투과 실험한 결과이며, Fig. 5(b)는 스퍼터링으로 Pd가 코팅된 $Ni_{48}Nb_{32}Zr_{20}$ 분리막의 수소 투과 실험 결과이다. 두 그래프 모두 Sievert's law에 따라 압력의 제곱근 차에 따른 수소 flux를 나타낸 것으로 원점을 지나는 직선에 실험 결과값이 정렬되어 있다. 이는 Sievert's law에 부합함을 알 수 있다.

Pd가 코팅되지 않은 $Ni_{48}Nb_{32}Zr_{20}$ 합금 분리막의 수소 투과 flux는 450 °C, 4 bar에서 0.69 ml/cm²/min 으로 가장 높게 나타났으며, Pd가 코팅된 $Ni_{48}Nb_{32}Zr_{20}$ 합금 분리막의 수소 투과 flux는 450 °C, 4 bar에서 13.05 ml/cm²/min으로 가장 높게 나타났다. Pd 코팅 전의

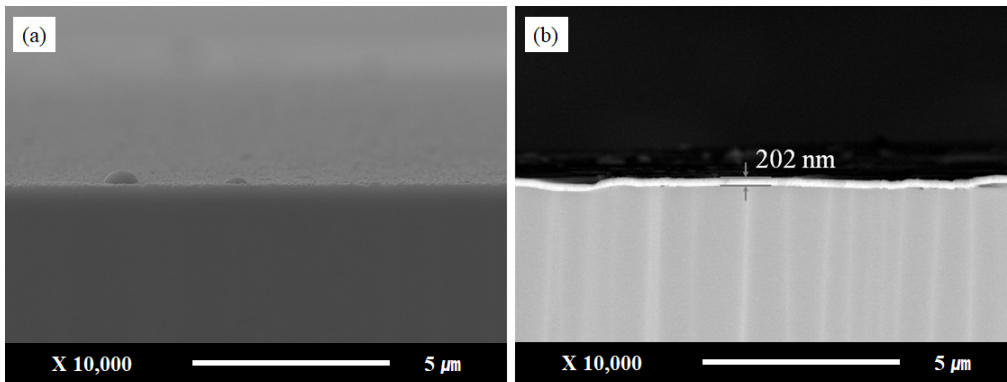


Fig. 3. SEM image of Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ alloy membrane before and after Pd coating ((a): Before Pd coating , (b): After Pd coating).

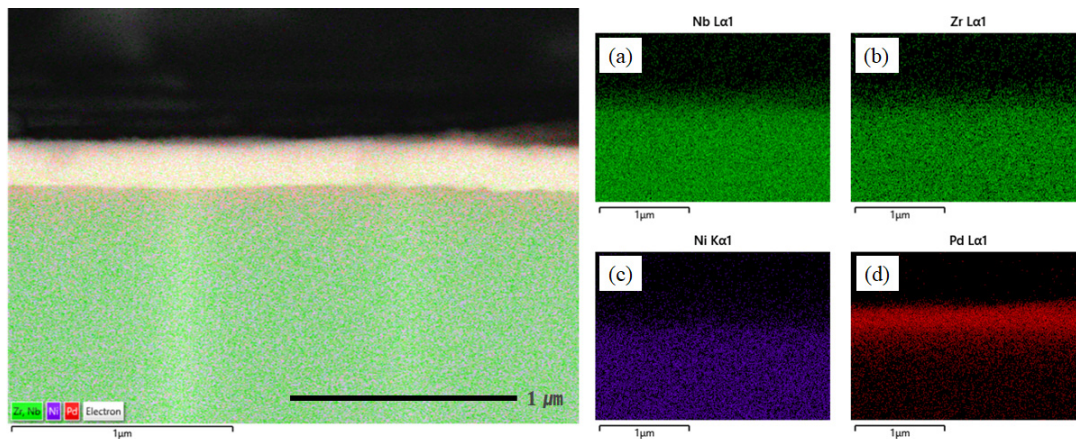


Fig. 4. EDS mapping of Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ alloy membrane before and after Pd coating ((a): Nb mapping, (b): Zr mapping, (c): Ni mapping, (d) Pd mapping).

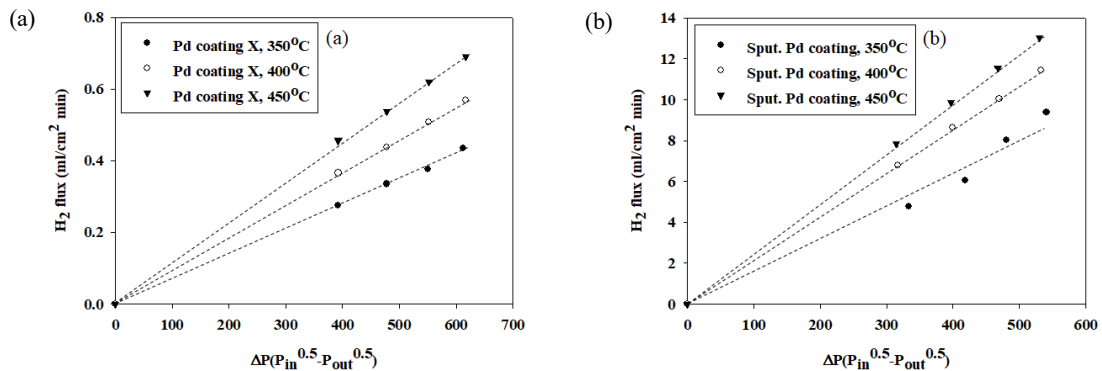


Fig. 5. Hydrogen flux of Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ alloy membrane before and after Pd coating ((a): Before Pd coating , (b): After Pd coating).

Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀ 합금 분리막의 수소 투과 flux는 Pd가 코팅 된 후 약 20배 이상의 수소 투과 flux 값을 보였으며, 이는 Pd 층에 의해 수소 투과 성능이 증가한 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구진은 고가의 Pd의 사용량을 최소화한 수소 분리용 합금 분리막 제조를 위해 분리막으로 Ni₄₈Nb₃₂Zr₂₀

조성의 합금을 선택하고 이를 melt spinning 공법으로 70 μm 두께의 박막 형태로 제조하여 수소 투과 실험을 수행하였다.

1) Pd를 코팅하지 않은 $\text{Ni}_{48}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{20}$ 분리막은 450 $^{\circ}\text{C}$, 4 bar 조건에서 0.69 $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 투과량을 보였으며 이는 Pd가 코팅되지 않았음에도 $\text{Ni}_{48}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{20}$ 합금 자체적으로 수소 투과 성능을 보이는 것을 의미한다.

2) $\text{Ni}_{48}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{20}$ 분리막에 스퍼터링으로 Pd를 코팅한 후 수소 투과 실험한 결과 450 $^{\circ}\text{C}$, 4 bar 조건에서 13.05 $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 투과량을 보였으며, 이는 Pd가 코팅되지 않은 분리막을 사용했을 때보다 약 20배 이상의 성능 향상을 보여준다. 실제로 여러 문헌들에서도 Pd 층에 의한 수소 투과 성능 향상이 보고되어왔으며, 이러한 이유에 대해서 대부분의 선행 연구들은 Pd가 수소를 해리시키는 능력이 뛰어나고 동시에 해리된 수소 이온이 Pd 층을 쉽게 이동하기 때문이라고 보고하고 있다[23-27]. 본 연구에서도 마찬가지로 Pd 코팅층에 의해 수소 투과 성능이 향상되었음을 확인하였다.

이러한 연구결과를 통해 $\text{Ni}_{48}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{20}$ 분리막은 자체적으로 Pd를 사용하지 않고도 수소 투과 성능을 보여 주었으며, 스퍼터링을 통해 미량의 Pd를 코팅하게 되면, 성능이 크게 향상되었음을 확인하였다. 이는 기존의 Pd 분리막에 비해 저가인 $\text{Ni}_{48}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{20}$ 합금 분리막으로 가격을 현저하게 줄여 분리막 공정의 경제성을 크게 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국전력공사의 2021년 선정 기초연구개발 과제 연구비에 의해 지원되었음 (과제번호: R21XA01-30)

Reference

1. B. Singh, A. H. Strømman, and E. G. Hertwich, "Scenarios for the environmental impact of fossil fuel power: Co-benefits and trade-offs of carbon capture and storage", *Energy*, **45**, 762-770 (2012).
2. J. Suebsiri and M. Wilson, "A model of carbon capture and storage with demonstration of global warming potential and fossil fuel resource use efficiency", *Energy Procedia*, **4**, 2465-2469 (2011).
3. M. Pourbaba and S. Zirakkar "Utilization of renewable energy to produce electrical energy (Hydrogen Energy)", *Procedia Eng.*, **21**, 1088-1095 (2011).
4. S. Hienuki, H. Mitoma, M. Ogata, I. Uchida, and S. Kagawa, "Environmental and energy life cycle analyses of passenger vehicle systems using fossil fuel-derived hydrogen", *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**, 36569-36580 (2021).
5. G. Xu, M. Yang, S. Li, M. Jiang, and H. Rehman, "Evaluating the effect of renewable energy investment on renewable energy development in China with panel threshold model", *Energy Policy*, **187**, 114029 (2024).
6. F. Taghizadeh-Hesary and N. Yoshino, "Sustainable solutions for green financing and investment in renewable energy projects", *Energies*, **13**, 788 (2020).
7. R. Bredesen, K. Jordal, and O. Bolland "High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture", *Chem. Eng. Process.*, **43**, 1129-1158 (2004).
8. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. V. Neste, and S. Kaliaguine "Catalytic palladium-based membrane reactors: A review", *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1036-1060 (1991).
9. W. Chen, X. Hu, R. Wang, and Y. Huang, "On the assembling of Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation", *Sep. Purif. Technol.*, **72**, 92-97 (2010).
10. E. Magnone, S. I. Jeon, J. H. Park, and E. Fleury, "Relationship between microstructure and hydrogen permeation properties in the multiphase $\text{Ni}_{21}\text{Ti}_{23}\text{Nb}_{56}$ alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **384**, 136-141 (2011).
11. H. Yukawa, C. Tsukada, T. Nambu, and Y. Matsumoto, "Hydrogen solubility and permeability of V-W-Mo alloy membrane for hydrogen separation and purification", *J. Alloy. Compd.*, **580**, 386-390 (2013).
12. K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda, and K. Aoki "Microstructure and hydrogen permeability in Nb-Ti-Co multiphase alloys", *J. Alloy. Compd.*, **425**,

- 284-290 (2006).
13. A. E. Lewis, H. Zhao, H. Syed, C. A. Wolden, and J. D. Way, "PdAu and PdAuAg composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams containing hydrogen sulfide", *J. Membr. Sci.*, **465**, 167-176 (2014).
 14. S. Yamaura, Y. Shimpo, H. Okouchi, M. Nishida, O. Kajita, and A. Inoue "The effect of additional elements on hydrogen permeation properties of melt-spun Ni-Nb-Zr amorphous alloys", *Mater. Trans.*, **45**, 330-333 (2004).
 15. T. Lai, S. S. Singh, A. S. S. Singaravelu, K. S. Vadari, A. Khosravi, N. Chawla, and M. L. Lind, "Hydrogen permeability and mechanical properties of NiNb-M (M = Sn, Ti and Zr) amorphous metallic membranes", *J. Alloy. Compd.*, **684**, 359-365 (2016).
 16. S. Yamaura, M. Sakurai, M. Hasegawa, K. Wakoh, Y. Shimpo, M. Nishida, H. Kimura, E. Matusbara, and A. Inoue, "Hydrogen permeation and structural features of melt-spun Ni-Nb-Zr amorphous alloys", *Acta Mater.*, **53**, 3703-3711 (2005).
 17. Y. S. Lee, J. H. Shim, and J. Y. Suh "A finite outlet volume correction to the time lag method: the case of hydrogen permeation through V-alloy and Pd membranes", *J. Membr. Sci.*, **585**, 253-259 (2019).
 18. X. Li, F. Huang, D. Liu, X. Liang, R. Chen, M. Rettenmayr, Y. Su, J. Guo, and H. Fu, "V-Cr-Cu dual-phase alloy membranes for hydrogen separation: An excellent combination of ductility, hydrogen permeability and embrittlement resistance", *J. Membr. Sci.*, **524**, 354-361 (2017).
 19. S. Jayalakshmi, V. S. Vasantha, E. Fleury, and M. Gupta, "Characteristics of Ni-Nb-based metallic amorphous alloys for hydrogen-related energy applications", *Appl. Energy*, **90**, 94-99 (2012).
 20. M. Dolan, N. Dave, L. Morpeth, R. Donelson, D. Liang, M. Kellam, and S. Song, "Ni-based amorphous alloy membranes for hydrogen separation at 400 C", *J. Membr. Sci.*, **326**, 549-555 (2009).
 21. S. Hao and D. S. Sholl "Comparison of first principles calculations and experiments for hydrogen permeation through amorphous ZrNi and ZrNiNb films", *J. Membr. Sci.*, **350**, 402-409 (2010).
 22. S. Hara, N. Hatakeyama, N. Itoh, H. M. Kimura, and A. Inoue "Hydrogen permeation through amorphous-Zr36-xHfNi64-alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **211**, 149-156 (2003).
 23. S. Lim, E. Magnone, M. C. Shin, J. W. Kang, K. Y. Lee, C. H. Jeong, and J. H. Park, "Simple scalable approach to advanced membrane module design and hydrogen separation performance using twelve replaceable palladium-coated Al₂O₃ hollow fibre membranes", *J. Ind. Eng. Chem.*, **114**, 391-401 (2022).
 24. J. Song, B. Meng, X. Tan, and S. Liu, "Surface-modified proton conducting perovskite hollow fibre membranes by Pd-coating for enhanced hydrogen permeation", *Int. J. Hydrog. Energy*, **40**, 6118-6127 (2015).
 25. A. G. Gil, M. H. M. Reis, D. Chadwick, Z. Wu, and K. Li, "A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/Al₂O₃ composite membranes in hydrogen permeation", *Int. J. Hydrog. Energy*, **40**, 3249-3258 (2015).
 26. W. H. Chen and J. Escalante, "Influence of vacuum degree on hydrogen permeation through a Pd membrane in different H₂/N₂ gas mixtures", *Renew. Energy*, **155**, 1245-1263 (2020).
 27. Y. X. Yang, X. Z. Li, X. Liang, R. R. Chen, J. J. Guo, H. Z. Fu, and D. M. Liu, "Preparation of Pd membrane with high permeability and thermal stability on porous YSZ-Al₂O₃ tubes by two-step CeO₂ modification", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **33**, 3439-3451 (2023).