

신조성의 Ti-기반 합금 수소분리막의 설계 및 수소투과 성능

고 민 영 · 신 민 창 · 장 학 룡 · 황 재 연 · 한 성 우 · 김 시 은 · 박 정 훈[†]

동국대학교 화공생물공학과

(2024년 2월 19일 접수, 2024년 3월 27일 수정, 2024년 4월 1일 채택)

Fabrication and Hydrogen Separation Performance of Newly Created Ti-Based Alloy Membrane

Min Yeong Ko, Min Chang Shin, Xuelong Zhuang, Jae Yeon Hwang, Sung Woo Han, Si Eun Kim, and Jung Hoon Park[†]

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

(Received February 19, 2024, Revised March 27, 2024, Accepted April 1, 2024)

요약: 본 실험에서는 Ti를 기반으로 한 평판 수소 분리막을 설계하여 제조하였다. 새로운 조성의 Ti를 베이스로 한 수소 분리막을 찾기 위하여 여러 합금들의 물리화학적 특성과 수소투과도 사이의 상관관계에 대해 조사하였다. 이를 바탕으로 신조성의 합금막 2종($\text{Ti}_{14.2}\text{Zr}_{66.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{6.8}$ (70 μm), $\text{Ti}_{17.3}\text{Zr}_{62.7}\text{Ni}_{20}$ (80 μm))을 설계 및 제조하였다. 제조된 평판 수소 분리막은 300~500°C, 1~4 bar의 조건에서 혼합 가스(H_2 , N_2), sweep 가스(Ar)를 이용하여 수소 투과 실험을 진행하였다. $\text{Ti}_{14.2}\text{Zr}_{66.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{6.8}$ 합금막은 500°C, 4bar에서 최대 16.35 mL/cm²min의 flux를 가지며, $\text{Ti}_{17.3}\text{Zr}_{62.7}\text{Ni}_{20}$ 합금막은 450°C, 4 bar에서 최대 10.28 mL/cm²min의 flux를 가진다.

Abstract: In this experiment, a Ti-based flat hydrogen separation membrane was designed and manufactured. In order to find a Ti-based hydrogen separation membrane of a new composition, the correlation between the physical-chemical properties and hydrogen permeability of various alloys was investigated. Based on this, two types of new alloy films ($\text{Ti}_{14.2}\text{Zr}_{66.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{6.8}$ (70 μm), $\text{Ti}_{17.3}\text{Zr}_{62.7}\text{Ni}_{20}$ (80 μm)) was designed and manufactured. The manufactured flat hydrogen separation membrane was tested for hydrogen permeation using mixed gas (H_2 , N_2) and sweep gas (Ar) at 300~500°C and 1~4 bar. The $\text{Ti}_{14.2}\text{Zr}_{66.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{6.8}$ alloy film has a maximum flux of 16.35 mL/cm²min at 500°C and 4 bar, and the $\text{Ti}_{17.3}\text{Zr}_{62.7}\text{Ni}_{20}$ alloy film has a maximum flux of 10.28 mL/cm²min at 450°C and 4 bar.

Keywords: Ti-based membrane, hydrogen separation, VEC, hydrogen permeation

1. 서 론

전 세계적으로 화석연료의 무분별한 사용으로 인한 이산화탄소 배출이 급격한 기후 변화를 초래하고 있다. 2021년 11월 정부는 수소 경제의 첫 법정 기본 계획인 제1차 수소 경제 이행 기본 계획을 발표하였고, '수소'를 탄소 중립 이행을 위한 핵심 수단으로 선정하고, 수소 생산-유통-활용의 전 주기적 관점에서 선도 국가 도약을 목표로 하고 있다[1]. 대표적인 미래 청정 에너지원인 수소는 연소 시에 온실가스와 같은 대기 오염 물질을 배출하지 않고 물만 발생시킨다. 수소에너지는 석유 정제, 로켓

연료로 주로 사용되었으나 연구개발을 통해 현재에는 발전, 운송, 산업, 건물 분야 등에서 다양하게 활용되고 있다[2]. 수소를 기반으로 하는 에너지 시장이 성장하고 있고, 화석 연료 연소 시 배출되는 수소를 분리하는 기술이 중요해지고 있다. 따라서 수소 분리막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 여러 가지 수소 분리막 중 얇은 합금막을 사용하여 수소를 분리하는 기술은 상대적으로 비용이 적게 들면서 수소 투과도를 높일 수 있는 특히 산업적인 측면에서 좋은 해결방안이 될 수 있다[4]. 수소 분리막 중 Pd를 기반으로 한 분리막은 우수한 수소 투과도와 선택도를 나타낸다. 그러나 Pd는 수소 취성이 있고

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

[4,5] 고가의 귀금속이기 때문에 분리막 제조 시 비용이 많이 든다는 단점이 있다. 따라서 Pd에 의존하지 않는 비 팔라듐계 수소 분리막을 개발하는 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 합금의 물리화학적 특성과 수소 투과도 사이의 상관관계를 조사하여 합금막을 제조하기 전에 수소 투과도를 예측하였다. 이를 기반으로 Pd을 탈피한 Ti를 기반으로 하는 합금막을 개발하였다. 수소 투과 성능이 좋은 니오비움(Nb)은 수소에 대한 취성이 커서 분리막으로 사용하기는 어렵다. 그러나 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 니켈(Ni)은 취성이 작지만 수소 투과 성능이 매우 낮기 때문에 금속들의 조성을 조절하여 합금막을 제조하였다. 이 합금막들을 이용하여 수소 투과 실험을 진행하여 금속분리막의 수소 투과 flux를 측정하였다.

2. 실험

2.1. Ti-based 금속 합금막의 설계

많은 연구결과를 조사하여 Ti를 기반으로 한 여러 합

금막들의 수소 투과 실험 데이터를 분석하여 물리화학적 특성들과 수소투과도 사이의 상관관계를 찾아서 Table 1에 나타내었다. 물리화학적 특성에는 원자 반지름 차이(δ), 전기음성도 차이(ΔX), 원자가 전자 농도(VEC) 등이 있다.

Table 1[6,7]에 나타난 값들을 도식화하면 다음과 같다.

Fig. 1은 원자크기에 따른 수소투과도를 나타낸 그래프이다. 원자 반지름 차이가 커질수록 수소 투과도가 감소하는 경향성을 보이고 있다. 원자 크기 및 반지름은 결정 구조와 상에 영향을 미친다[8,9]. Fig. 2은 전기음성도 차이에 따른 수소 투과도를 나타낸 그래프이다. 전기음성도 차이가 감소할수록 수소투과도는 증가한다. 전기음성도는 각 원자들 사이의 결합에 영향을 미칠 수 있고[10] 이는 결정 구조의 안정성을 예측할 수 있다. Fig. 3은 VEC 값에 따른 수소투과도를 나타낸 그래프이다. VEC는 합금 내의 모든 전자수를 원자 수로 나눈 값이다[11]. VEC 값이 감소함에 따라 수소투과도는 증가한다. 각 그림에서 보인 경향성은 Ti를 베이스로 한

Table 1. Characteristics of Ti-Based Metal Alloy

Alloy	δ	ΔS_{mix} ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	VEC	Permeance ($\text{molm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{0.5}$)	ΔX	Ref.
Ti ₆₄ Zr ₃₆	4.47	5.43	4.00	2.90E-09	0.1008	[6]
Ti ₅₆ Zr _{31.5} Hf _{4.87} Ni _{7.625}	6.46	8.58	4.46	2.00E-09	0.1571	[6]
Ti ₄₈ Zr ₂₇ Hf _{9.75} Ni _{15.25}	7.86	10.14	4.92	1.40E-09	0.1945	[6]
Ti ₄₀ Zr _{22.5} Hf _{16.625} Ni _{22.875}	8.95	10.98	5.37	1.80E-09	0.2228	[6]
Ti ₁₆ Zr ₉ Hf _{29.25} Ni _{45.75}	11.06	10.20	6.75	4.00E-10	0.2775	[6]
Nb ₆₅ Ti ₂₀ Co ₁₅	4.79	7.37	5.40	4.12E-08	0.1076	[7]
Nb ₆₀ Ti ₂₀ Co ₂₀	5.39	7.90	5.60	4.00E-08	0.1203	[7]
Nb ₆₀ Ti ₂₅ Co ₁₅	4.85	7.79	5.35	3.80E-08	0.1092	[7]
Nb ₅₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	5.46	8.29	5.55	3.50E-08	0.1221	[7]
Nb ₃₀ Ti ₃₅ Co ₃₅	6.84	9.11	6.05	2.80E-08	0.1509	[7]

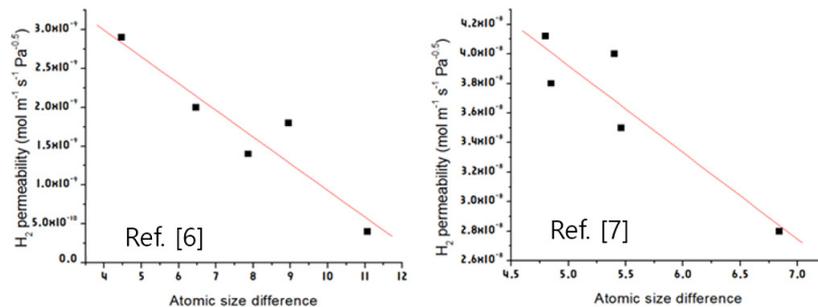


Fig. 1. Hydrogen permeability according to atomic size difference.

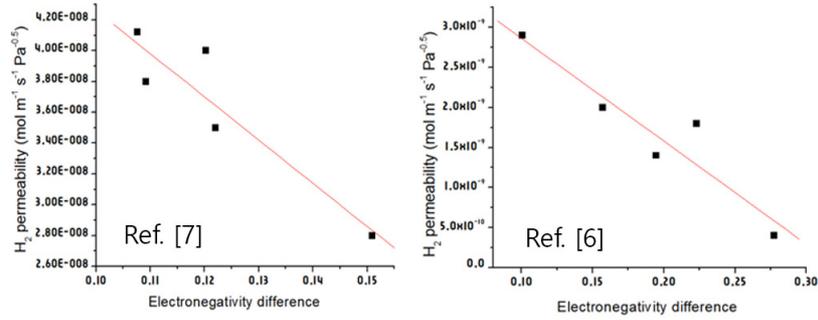


Fig. 2. Hydrogen permeability according to electronegativity difference.

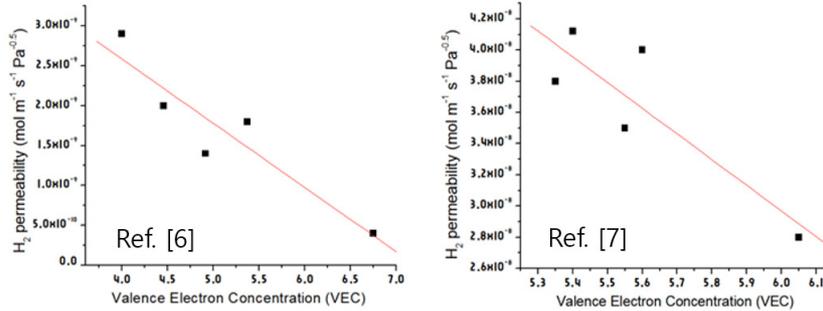


Fig. 3. Hydrogen permeability according to VEC.

합금막에만 해당된다. 문헌 조사에 따르면 모든 합금막에 대해 물리화학적 특성들과 수소 투과도 사이의 공통적인 중요한 특징은 VEC 값이 감소할수록 수소투과도가 증가한다는 것이다[2]. VEC 경향성에 대해 자세하게 살펴보면, VEC 값이 6.87보다 작은 경우 면심 입방 구조(FCC)가 형성되는 경향이 있다. VEC 값이 6.8과 8 사이면 체심 입방 구조(BCC)와 면심 입방 구조가 동시에 나타나는 2상 고용체가 형성될 수 있고, VEC 값이 8보다 큰 경우에는 단일 체심 입방 구조가 형성된다. BCC 구조의 경우 합금의 구성 원자들 사이로 수소가 쉽게 확산되어 높은 수소 투과도를 보이지만 수소 취성이 있기 때문에 분리막이 쉽게 파괴된다[12]. 또한 합금의 평균 전자수와 단위 구조 대칭성 사이의 상관관계를 통해 VEC 값과 각 상 사이에 대한 선행 연구가 존재한다[13]. 따라서 VEC 값을 이용하여 구조를 예측할 수 있고 이를 바탕으로 수소투과도 또한 예측 가능하다. 이러한 물리화학적 특성들과 수소 투과도 사이의 상관관계를 통해 합금을 제조하면 설계 실패 확률과 실패 시 소모되는 비용을 줄일 수 있다.

본 연구에서 사용되는 리본형 박막의 두께는 70~80 μm 이다. 금속분리막을 이렇게 얇은 형태로 제조하기 위해서는 합금이 비정질 상이어야 한다. 비정질 상은 결정 구조에 비해 강도가 높고 유연성이 좋다. 만약 결

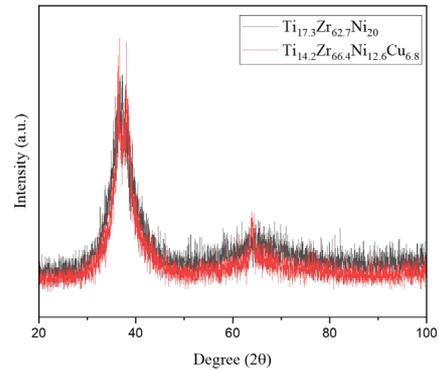


Fig. 4. XRD graph of $\text{Ti}_{14.2}\text{Zr}_{66.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{6.8}$, $\text{Ti}_{17.3}\text{Zr}_{62.7}\text{Ni}_{20}$ alloy membrane.

정질 상이나 고용체 형태인 경우에는 합금의 유연성이 감소하기 때문에 리본형 박막으로 만들었을 때 합금막이 손상되는 문제가 나타난다. 본 실험에서 제조한 합금은 1) $\text{Ti}_{14.2}\text{Zr}_{66.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{6.8}$ 조성으로 두께는 70 μm 이고, 2) $\text{Ti}_{17.3}\text{Zr}_{62.7}\text{Ni}_{20}$ 조성으로 두께는 80 μm 이다. Fig. 4는 두 분리막 표면 각각의 XRD 결과이다. 두 분리막의 그래프 모두 $2\theta = 40^\circ$ 기준으로 넓게 퍼진 개형이므로 원자 분포가 장거리 질서가 없다는 것을 나타낸다. 이는 두 분리막 모두 안정적인 비정질상의 합금 분리막으로 제조된 것을 확인할 수 있다.

2.2. 기체 투과 메커니즘 및 Sievert's law

치밀 금속분리막을 통한 수소 투과는 연속적인 7단계에 의해서 이루어진다[14]. 분리막 표면으로 수소 원자가 확산되고, 수소 분자들이 막 표면에 흡착한다. 흡착된 수소 분자가 막 표면에서 해리되고, 해리된 수소 원자는 금속분리막의 격자 구조로 확산된다. 그리고 반대편의 막 표면에서 다시 결합하여 수소 분자가 되고 확산에 의해 탈착된다. 따라서 수소 분자가 막 표면에서 흡착과 탈착이 쉽게 되는 경우 수소 원자의 해리와 결합 또한 쉽게 진행될 수 있다. 금속 분리막에서 수소 원자의 확산은 속도 결정 단계에 영향을 미치는 Sievert's law를 따른다[15]. 투과된 수소 플럭스는 기체 확산 이론에 의해 계산되었으며, 계산식은 식 (1)에 나타났다.

$$J_{H_2} = \frac{k}{t} (P_{H_2,ret}^n - P_{H_2,perm}^n) \quad (1)$$

J_{H_2} 는 수소 플럭스($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), k 는 수소 투과도($\text{mol} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^n$), t 는 막의 두께(m)를 의미한다. $P_{H_2,ret}^n$ 와 $P_{H_2,perm}^n$ 는 각각 투과부와 공급부에서 수소의 분압이고, n 은 압력지수이다. n 값은 수소 투과 메커니즘에서 속도 결정 단계에 의해 변화한다[15]. 예를 들어, bulk diffusion이 율속 단계라면 Sievert's law에 의해 0.5가 된다. 막 표면에서 해리, 흡착, 탈착 과정이 율속 단계에 해당한다면 n 은 0.5와 1 사이의 값을 가지게 된다. H_2 flux 그래프가 압력 지수인 n 이 0.5일 때 직선을 보이기 때문에 본 연구에서 사용한 분리막의 속도 결정 단계는 bulk diffusion임을 알 수 있다.

2.3. 합금막의 제조 및 수소 투과 장치

신조성의 리본형 합금막을 제조하는 방식은 chill block melt-spinning (CBMS)이다. 이 방식은 잉곳형 합금 제조와 합금 용융 방식인 두 가지 공정으로 구성되어 있다[16]. 먼저 금속들을 용융시키고 혼합하여 하나의 합금으로 만든다. 이후에 잉곳을 Fig. 5와 같이 용융 방사 장치에 넣고, 용융된 합금을 회전 휠의 표면에 방사하여 리본형 금속막을 제조한다. CBMS 방식은 균일하고 연속적인 합금을 만들 수 있다는 장점이 있다. 표준 CBMS에서 용융된 합금은 회전하는 휠에 충돌하여 일반적으로 두께가 10~100 μm 인 비정질 리본형 합금을 만들 수 있다. CBMS 합금 제조 공정은 (주)에코에프엠에서 수행하였으며, 이 업체에서 제조한 합금 리본

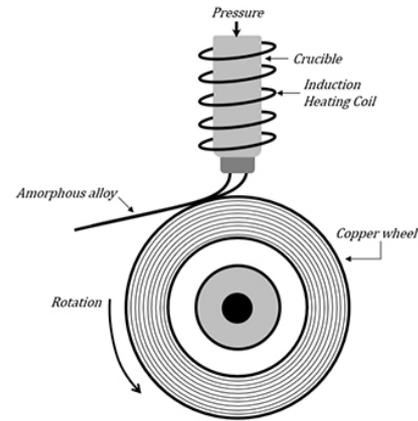


Fig. 5. CBMS method.

을 구입하여 수소 투과 실험을 진행하였다. 구입한 합금 분리막 두께는 70, 80 μm 이며, 직경 6.5 cm의 원 형태로 절단하여 사용하였다.

Fig. 6는 수소 투과 장치의 개략도이다. 투과부는 대기압으로 유지하고 feed 가스를 1~4 bar로 압력을 변화시켜주며 주입하였다. 장치의 가운데에 평판 수소 분리막을 원형으로 커팅하여 넣었다. Ar을 사용하여 leak test를 진행한 후 leak 발생이 없다고 판단되면 수소 투과 실험을 진행하였다. 분리막 자체에 결함이 없다면 수소 기체만 분리막을 통과하여 투과부로 도달할 수 있고, 질소와 같은 일반 기체는 분리막을 투과하지 못한다. 따라서 투과부에는 sweep 가스로 사용된 Ar과 투과된 수소 기체가 존재한다. 이는 gas chromatography (GC-TCD, Agilent 7820A, Agilent Technologies, U.S.)를 이용하여 그래프 피크의 Area%를 확인하였다. Feed 가스를 흘려주기 전에 Ar의 유량을 측정하여 수소 투과 flux에서 빼서 계산하였다. Fig. 6에 나와있는 반응기를 통해 300~500°C에서 전체 압력 차이에 따른 수소 투과 flux를 측정하였다. Feed 가스로는 N_2 (99.999%, 서울특수가스)와 H_2 (99.999%, 서울특수가스)를 8:2의 비율로 혼합한 가스를 사용하였다. 투과부에는 sweep 가스로 Ar (99.999%, 서울특수가스)를 주입하였다. H_2/N_2 혼합 가스와 sweep 가스의 유량은 각각 150, 50 mL/min이다. H_2 와 N_2 를 혼합한 혼합 기체를 사용함으로써 기체의 선택도를 구하기 쉽고, 공기 중의 대부분을 차지하는 N_2 로부터 H_2 를 분리하는 기술을 확보할 수 있다.

Feed 가스는 mass flow controller (MFC, model 5860E, Brooks Instrument, U.S.)를 이용하여 주입시켰다. 수소 분리막을 투과한 가스는 bubble flow meter (BFM, Gilian

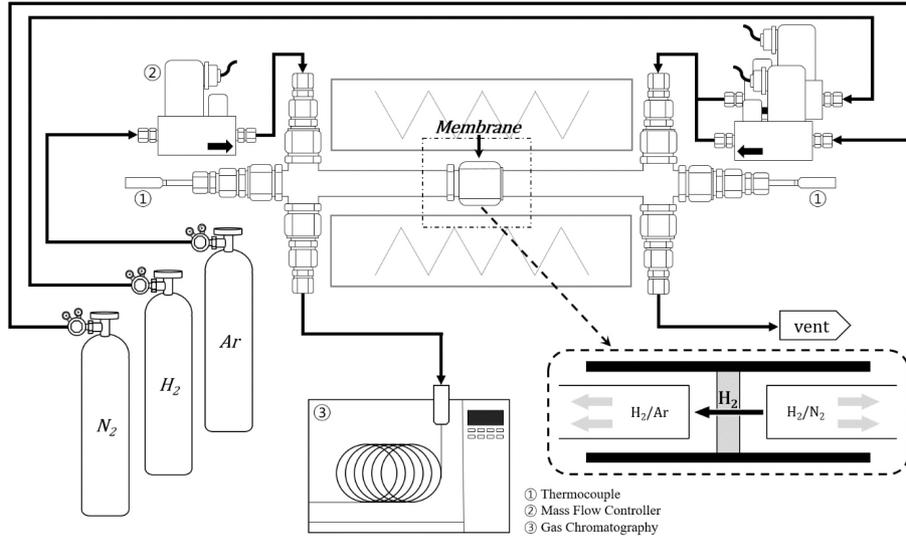


Fig. 6. Schematic diagram of hydrogen permeation apparatus.

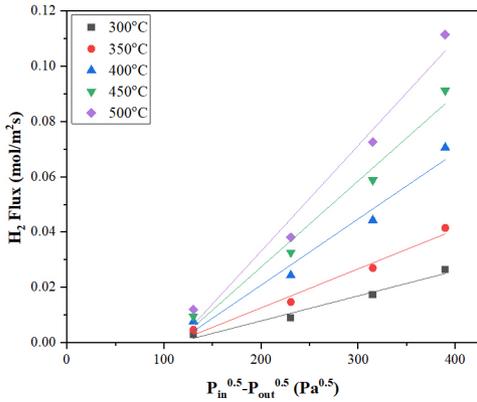


Fig. 7. H₂ flux of Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} alloy membrane.

Gilibrator-2 Model, Sensidyne, U.S.)를 이용하여 유량을 측정하였고, gas chromatography를 이용하여 수소와 질소의 함량을 확인하였다. 이때 수소의 피크가 99.5% 이상인 경우에 질소는 투과하지 못하고, 수소만 투과함을 알 수 있다. 또한 장기운전테스트를 통해 분리막의 내구성을 알아보았다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} 분리막의 기체투과 성능

Fig. 7은 Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} 합금막으로 수소 투과 실험을 진행한 결과로 ΔP에 따른 수소 투과 flux를 나타낸 그래프이다. Table 2는 Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} 조성의

Table 2. H₂ Flux of Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} Alloy Membrane

Temperature (°C)	Pressure (bar)	H ₂ flux (mL/cm ² min)	H ₂ flux (mol/m ² s)
300	1	0.42	0.0028
300	2	1.32	0.0089
300	3	2.53	0.0173
300	4	3.86	0.0263
350	1	0.68	0.0046
350	2	2.15	0.0147
350	3	3.96	0.0269
350	4	6.09	0.0415
400	1	1.11	0.0076
400	2	3.57	0.0243
400	3	6.50	0.0443
400	4	10.36	0.0705
450	1	1.39	0.0095
450	2	4.78	0.0326
450	3	8.62	0.0588
450	4	13.38	0.0913
500	1	1.75	0.0119
500	2	5.58	0.0380
500	3	10.66	0.0726
500	4	16.35	0.1115

합금막의 수소 투과 flux를 나타낸 표이다. 동일한 온도

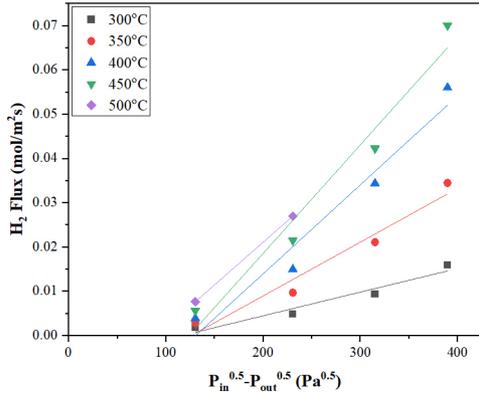


Fig. 8. H₂ flux of Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀ alloy membrane.

조건에서 feed 가스의 압력이 증가할수록 수소 flux가 증가한다. 또한 동일한 압력에 대해 온도가 증가할수록 수소 flux가 증가한다. 위 실험 결과 중 500°C, 4 bar 조건에서 가장 높은 투과도를 보였으며, 이때의 H₂ flux는 16.35 mL/cm²min, 투과도는 2.29×10^{-8} mol/msPa^{0.5}으로 나타났다.

3.2. Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀ 분리막의 기체투과 성능

Fig. 8은 Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀의 합금막으로 수소투과실험을 진행한 결과로 ΔP 에 따른 수소 투과 flux를 나타낸 그래프이다. Table 3은 Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀ 조성의 합금막의 수소 투과 flux를 나타낸 표이다. 동일한 온도 조건에서 압력이 증가할수록 수소 flux는 증가하는 경향성을 보인다. 또한 동일한 압력조건에서도 온도가 증가할수록 수소 flux는 증가한다. 해당 실험 중 500°C 조건에서 각 feed 압력이 3 bar, 4 bar일 때 분리막이 격자 팽창으로 인해 깨지는 문제가 발생하여 해당 온도, 압력에서는 측정이 불가하였다. Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀ 분리막은 450°C, 4 bar 조건에서 가장 높은 투과도를 보였으며, 이때의 H₂ flux는 10.28 mL/cm²min, 투과도는 1.43×10^{-8} mol/msPa^{0.5}으로 나타난다.

동일 조건 하에서의 두 분리막의 수소 flux를 비교해 본 결과 각 온도, 압력에서 Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} 분리막이 Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀ 분리막에 비해 약 1.3배 이상 높은 수소 flux를 보임을 알 수 있다. 기존 연구에서 Pd 분리막은 350°C, 4 bar에서 1.10×10^{-7} mol/msPa^{0.5}의 수소 투과도를 보인다[17]. 본 연구에서 수행한 Ti 기반으로 한 분리막의 수소 투과도는 기존의 Pd 분리막의 1/10의 수소 투과도를 보이지만, 경제성 측면에서는 더 나은

Table 3. H₂ Flux of Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀ Alloy Membrane

Temperature (°C)	Pressure (bar)	H ₂ flux (mL/cm ² min)	H ₂ flux (mol/m ² s)
300	1	0.27	0.0018
300	2	0.72	0.0049
300	3	1.37	0.0093
300	4	2.34	0.0159
350	1	0.42	0.0028
350	2	1.42	0.0096
350	3	3.09	0.0210
350	4	2.19	0.0345
400	1	0.57	0.0039
400	2	2.19	0.0149
400	3	6.20	0.0343
400	4	10.28	0.0559
450	1	0.82	0.0055
450	2	3.14	0.0214
450	3	6.20	0.0423
450	4	10.28	0.0700
500	1	1.12	0.0076
500	2	3.96	0.0269

것으로 생각된다.

3.3. 장기운전테스트

두 조성의 합금막 중 더 높은 수소 투과 flux를 보인 Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} 합금막에 대해 장기 운전 테스트를 진행하였다. Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} 합금막은 500°C에서 최대의 투과 flux를 보이므로 온도를 500°C로 설정한 후 1 bar와 4 bar로 feed 가스를 공급한다. Fig. 9와 Fig. 10은 feed 가스를 500°C, 1 bar와 4 bar로 주입할 때 24시간 장시간 운전 후 수소투과 flux와 permeance를 나타낸 그래프이다. 1 bar에서 실험한 경우 초기 10 min 동안 높은 투과 플럭스를 보이다 급격히 감소하여 약 0.025 mol/m²·s의 플럭스로 일정하게 유지된다. 4 bar 조건에서도 초기 20 min 동안 높은 투과 플럭스를 보이다 감소하여 약 0.275 mol/m²·s의 플럭스로 일정해

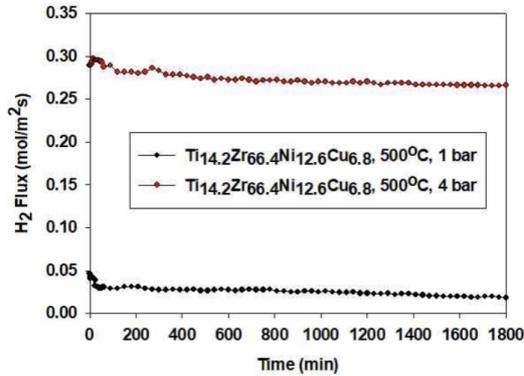


Fig. 9. H₂ flux of Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} alloy membrane subjected to long-term test.

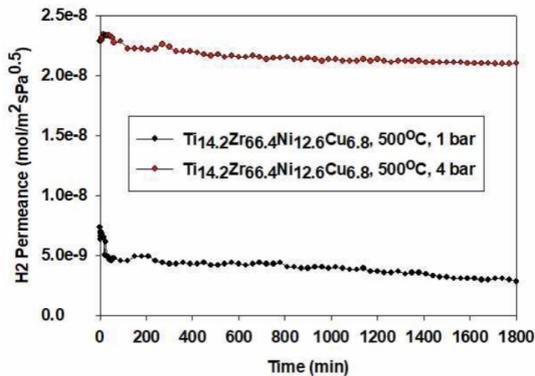


Fig. 10. H₂ permeance of Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} alloy membrane subjected to long-term test.

진다. 두 경우 모두 실험 시작 후 100여 분이 지난 후 부터는 거의 일정한 투과도를 보인다. 1 bar에서는 $5 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5}$, 4 bar에서는 $2.25 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ 의 permeance를 보인다. 두 조건 모두 30 h 경과했을 때 분리막이 깨지면서 더 이상의 수소 투과 실험은 불가하였다. 이는 수소 취성에 의해 분리막이 깨지는 현상이 발생하였다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속 합금막의 물리화학적 특성과 수소투과도 사이의 상관관계를 조사하여 높은 수소투과도를 보이는 비팔라듐계 수소 분리막을 개발하였다. 다른 금속들에 비해 내구성이 좋으면서 높은 수소투과도를 나타내는 Ti를 베이스로 하는 두 가지 신조성인 Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8}, Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀ 합금막을 제조하였다. 제조된 분리막은 혼합 가스(H₂/N₂)에서 수소 투과

실험을 통해 투과 성능을 확인하였다.

1) 금속 치밀막을 통한 수소 투과 flux는 Sievert's law를 따르고[15] 압력 지수는 0.5임을 확인함으로써 bulk diffusion으로 수소가 투과되는 것을 알 수 있다.

2) Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} 합금막은 500°C, 4 bar 조건에서 가장 높은 투과도를 보였으며, 이때의 투과 flux는 0.1115 mol/m²s, 투과도는 $2.29 \times 10^{-8} \text{ mol/msPa}^{0.5}$ 으로 나타났다. Ti_{17.3}Zr_{62.7}Ni₂₀ 분리막은 450°C, 4 bar 조건에서 가장 높은 투과도를 보였으며, 이때의 flux는 0.07 mol/m²s, 투과도는 $1.43 \times 10^{-8} \text{ mol/msPa}^{0.5}$ 으로 나타났다.

3) 수소투과 성능이 더 좋은 Ti_{14.2}Zr_{66.4}Ni_{12.6}Cu_{6.8} 합금막의 내구성을 알아보기 위해 장기운전 테스트를 수행하였다. 500°C에서 가장 높은 투과도를 보이기 때문에 온도를 500°C로 설정하고 1 bar, 4 bar조건에서 실험하였다. 일정 시간이 지난 후 1 bar일 때 0.025 mol/m²·s flux로 일정하게 유지되었고, 4 bar일 때 0.275 mol/m²·s flux로 일정하게 유지되었다. 두 조건 모두 30 시간이 경과했을 때 분리막이 깨지는 현상이 발생하였다.

감 사

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

Reference

1. H. Hwang, Y. Lee, N. Kwon, S. Kim, Y. Yoo, and H. Lee, "Economic feasibility analysis of an overseas green hydrogen supply chain", *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **33**, 616-622 (2022).
2. M. Kim, S. Jeon, and T. Jyung, "Analysis of hydrogen sales data at hydrogen charging stations", *J. Hydrogen New Energy*, **34**, 246-255 (2023).
3. D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. van Dijk, and M. Carbo, "Pre-combustion CO₂ capture", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **40**, 167-187 (2015).
4. M. Nordio, S. Soresi, G. Manzolini, J. Melendez, M. V. S. Annaland, D. A. P. Tanaka, and F.

- Gallucci, "Effect of sweep gas on hydrogen permeation of supported Pd membranes: Experimental and modeling", *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 4228-4239 (2019).
- S. K. Dwivedi and M. Vishwakarma, "Hydrogen embrittlement in different materials: A review", *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 21603-21616 (2018).
 - S. Hara, N. Hatakeyama, N. Itoh, H.-M. Kimura, and A. Inoue, "Hydrogen permeation through palladium-coated amorphous Zr-M-Ni (M = Ti, Hf) alloy membranes", *Desalination*, **144**, 115-120 (2002).
 - E. Yan, H. Huang, S. Sun, Y. Zou, H. Chu, and L. Sun, "Development of Nb-Ti-Co alloy for high-performance hydrogen separating membrane", *J. Membr. Sci.*, **565**, 411-424 (2018).
 - W. Gordy and W. J. O. Thomas, "Electronegativities of the elements", *J. Chem. Phys.*, **24**, 439-444 (1956).
 - Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, "Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys", *Adv. Eng. Mater.*, **10**, 534-538 (2008).
 - S. Fang, X. Xiao, L. Xia, W. Li, and Y. Dong, "Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **321**, 120-125 (2003).
 - S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys", *J. Appl. Phys.*, **109**, 103505 (2011).
 - S. Hara, N. Hatakeyama, N. Itoh, H. M. Kimura, and A. Inoue, "Hydrogen permeation through amorphous-Zr_{36-x}Hf_xNi₆₄-alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **211**, 149-156 (2003).
 - E. Magnone, M. C. Shin, J. I. Lee, and J. H. Park, "Relationship between hydrogen permeability and the physical-chemical characteristics of metal alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **674**, 121513 (2023).
 - E. Yan, H. Huang, R. Min, P. Zhao, R. D. K. Misra, P. Huang, F. Xu, and L. Sun, "Effect of Pd overlayer and mixed gases on hydrogen permeation of Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd composite membranes", *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 14466-14477 (2018).
 - A. Alraeesi and T. Gardner, "Assessment of Sieverts law assumptions and 'n' values in palladium membranes: Experimental and theoretical analyses", *Membranes*, **11**, 778 (2021).
 - K. Nagashio and K. Kuribayashi, "Experimental verification of ribbon formation process in chill-block melt spinning", *Acta Mater.*, **54**, 2353-2360 (2006).
 - W. D. Davis, "Diffusion of gases through metals. I. Diffusion of hydrogen through palladium", Knolls Atomic Power Lab., Niskayuna, NY, United States (1954).