

그래핀 옥사이드와 감마 알루미늄 중간층을 도입한 Pd-Ag 합금 수소 분리막 제조 및 성능 분석

한성우* · 이정인** · 정창훈** · 박정훈*,†

*동국대학교 화공생물공학과, **(주)하이젠에너지

(2024년 10월 2일 접수, 2024년 10월 23일 수정, 2024년 10월 24일 채택)

Preparation and Performance Analysis of Pd-Ag Alloy Hydrogen Membrane with GO/ γ -Al₂O₃ Interlayers

Sung Woo Han*, Jeong In Lee**, Chang Hoon Jung**, and Jung Hoon Park*,†

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

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

(Received October 2, 2024, Revised October 23, 2024, Accepted October 24, 2024)

요약: 이 실험에서는 α -Al₂O₃ 지지체 위에 진공 코팅(vacuum coating)과 딥 코팅(dip-coating) 기법을 사용하여 GO/ γ -Al₂O₃ 중간층을 형성하였고, 무전해도금 방식을 통해 Pd-Ag 수소 분리막을 제작하였다. Pd와 Ag는 각각 무전해도금을 통해 지지체 표면에 증착되었으며, 합금화를 위해 도금 과정 중 H₂ 분위기 하에서 500°C에서 18 h 동안 열처리를 진행하였다. 제조된 분리막의 표면과 단면은 SEM을 통해 분석되었으며, Pd-Ag 분리막의 두께는 1.88 μ m, GO/ γ -Al₂O₃ 중간층을 가진 Pd-Ag 분리막의 두께는 1.07 μ m로 측정되었다. EDS 분석을 통해 Pd-77%, Ag-23%의 조성으로 합금이 형성된 것을 확인하였다. 기체투과 실험은 H₂ 단일가스와 H₂/N₂ 혼합가스를 이용하여 수행되었다. H₂ 단일가스 투과실험에서 450°C, 4 bar 조건 하에서 Pd 분리막의 최대 H₂ 플럭스는 0.53 mol/m²·s로, Pd-Ag 분리막의 경우 0.76 mol/m²·s로 측정되었다. H₂/N₂ 혼합가스 실험에서 측정된 분리막의 separation factor는 450°C, 4 bar 조건에서 Pd 분리막이 2626, Pd-Ag 분리막이 13808로 나타났다.

Abstract: In this experimental, a GO/ γ -Al₂O₃ intermediate layer was coated onto an α -Al₂O₃ support using vacuum coating and dip-coating methods, and a Pd-Ag membrane was fabricated via electroless plating. Pd and Ag were sequentially coated onto the support through electroless plating, followed by heat treatment at 500°C for 18 h in an H₂ atmosphere to form the alloy. The surface and cross-section of the fabricated membrane was observed using SEM and the thickness of the Pd-Ag membrane was measured to be 1.88 μ m, while the thickness of the GO/ γ Pd-Ag membrane was 1.07 μ m. EDS analyses confirmed the formation of a Pd-Ag alloy with a composition of Pd-77% and Ag-23%. Gas permeation experiments were conducted with pure H₂ and H₂/N₂ mixed gases. The maximum H₂ flux of the Pd membrane was 0.53 mol/m²·s at 450°C and 4 bar, whereas the Pd-Ag membrane exhibited a higher flux of 0.76 mol/m²·s under the same conditions. The separation factor in the H₂/N₂ mixed gas experiment was measured to be 2626 for the Pd membrane and 13,808 for the Pd-Ag membrane at 450°C and 4 bar.

Keywords: ceramic substrate, electroless plating, Pd alloy membrane, hydrogen purification, intermediate layer

1. 서론

전 세계 에너지 소비가 지속적으로 증가함에 따라 화

석연료의 고갈과 온실가스 배출에 대한 우려가 더욱 심화되고 있다[1,2]. 이러한 상황은 지구 생태계와 인류의 미래에 심각한 위협을 가하고 있으며, 이에 대한 대책

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

마련이 시급한 실정이다. 이에 따라, 많은 연구자와 과학자들이 지속 가능한 에너지원 개발과 이산화탄소 배출을 줄이기 위한 혁신적인 방법을 모색하고 있다. 이 과정에서 연료 전지는 그 청정성과 효율성으로 인해 중요한 에너지 변환 기술로 주목받고 있다. 연료 전지는 수소와 산소를 반응시켜 유해한 온실가스나 오염물질을 배출하지 않고 전기와 물을 생산할 수 있는 기술이다[3-5]. 이는 화석연료를 사용하는 기존의 에너지 변환 방식과는 달리, 연소 과정에서 발생하는 오염물질이 없기 때문에 환경친화적이다. 그러나 연료 전지의 성능과 수명은 사용되는 수소의 순도에 크게 영향을 받는다[6-7]. 고순도 수소를 사용하면 연료 전지의 작동 중 시스템 열화를 효과적으로 방지할 수 있으며, 이는 결과적으로 연료 전지의 효율을 향상시키는 중요한 요소가 된다. 따라서 연료 전지 기술의 발전과 함께 연료 전지 시스템에서 수소 정제 시스템을 어떻게 개선할 것인가가 매우 중요한 과제가 된다. 수소 정제 시스템의 성능이 향상되면 연료 전지의 상용화가 더욱 가속화될 수 있으며, 이는 궁극적으로 지속 가능한 에너지원으로서의 연료 전지의 역할을 강화하는 데 기여할 것이다.

Pd 기반 분리막을 이용한 수소 분리는 최근 연구에서 많은 관심을 받고 있다. 그러나 Pd의 경우 비싼 가격, 300°C 이하 낮은 온도에서의 수소 취성과 황과 같은 물질의 피독으로 인한 투과 성능 저하의 문제를 가지고 있다[8,9]. 이러한 문제를 해결하기 위해 비교적 값싼 Ag와 Ni, Cu 등과의 합금 형성을 통해 취성, 피독 문제를 해결하고 성능을 높이는 연구가 진행 중이다[10,11]. Melendez J 등의 연구에서는 Pd, Ag, Au 합금 수소 분리막을 ZrO₂ 지지체에 도금하여 0.64 mol/m²·s의 H² flux를 달성하였다[12]. Roa 등의 연구에서는 Pd, Cu를 Al₂O₃ 위에 도금하여 0.499 mol/m²·s의 H² flux와 93의 selectivity coefficient를 달성하였다[13]. 연구진반적으로, 수소 분리 및 생산을 위한 Pd 기반 분리막에 대한 연구는 막 설계, 성능 최적화 및 투과 거동에 대한 이해의 발전과 함께 유망한 결과를 보여주고 있다. 이러한 연구는 다양한 수소 관련 응용 분야에서 효율적이고 선택적인 Pd 막 시스템의 지속적인 개발에 기여하고 있다.

본 연구에서는 DMSO를 용매로 하여 상전이 기법으로 제조한 α -Al₂O₃를 지지체로 사용하였다. 제조한 지지체 위에 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)와 감마 알루미늄(γ -Al₂O₃)를 이용하여 GO/ γ 중간층을 코

팅하였으며, 그 위에 seeding 과정과 순차적 무전해도금 과정, annealing을 거쳐 Pd-Ag 합금 수소 분리막을 제조하였다. 이후 scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 분석을 통해 중간층과 Pd 합금층의 형태와 조성을 분석하였으며, H₂ 단일가스 조건과 H₂:N₂ 혼합가스 조건에서의 기체 투과 실험을 통해 수소 분리막의 H₂ flux와 separation factor를 계산하였다.

2. 실험

2.1. α -Al₂O₃ 중공사막 지지체 제조 및 유약 코팅

Pd 합금 수소 분리막의 지지체는 고내구성에 Pd 합금 형성 과정에서 타 금속보다 Tammann 온도가 높아 합금층의 침투가 이루어지지 않는 α -Al₂O₃ 중공사막을 이용하였다. α -Al₂O₃ 중공사막은 상전이 기법을 통해 제조하였는데, 지지체의 내구성을 높이고, 표면에 스폰지 형태의 기공을 형성하기 위해 dimethyl sulfoxide를 용매로 사용하였다. 먼저 dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.8%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 용매에 polyethersulfone (PESf, Ultrason[®] E 6020P, BASF, Germany)을 바인더로 첨가하여 하루 동안 300 rpm으로 상온에서 교반하였다. 이후 alumina 분말(99.9%, Kceracell, Korea)과 분산제인 polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich, U.S.A)를 첨가하여 하루 동안 300 rpm의 속도로 상온에서 교반하여 완전히 용해된 dope solution을 제조하였다. 이때 첨가한 alumina 분말은 내구성을 높이고 기공 크기를 제어하기 위해 평균 0.3 μ m 크기의 alumina 분말과 평균 0.5 μ m 크기의 alumina 분말을 1:1로 혼합하여 사용하였다. Dope solution을 제조할 때 사용한 각 성분의 조성은 Table 1과 같다. 제조된 dope solution은 dope tank에 옮겨 진공 펌프를 이용하여 1 h 동안의 탈포 과정을 통해 용액 내 기포를 제거하였다. 탈포 과정이 끝난 용액은 N₂ gas (99.99%)를 이용하여

Table 1. Dope Solution Composition

Component	Component weight percent (wt%)
DMSO	33.5
PESf	6
α -Al ₂ O ₃ powder (0.3 μ m:0.5 μ m)	30:30
PVP	0.5

방사를 진행하였고, 에어갭은 20 cm, 내부용고체인 증류수의 유량은 10 ml/min으로 진행하였다. 방사는 상온에서 진행하였으며 방사가 완료된 후 α -Al₂O₃ 중공사막의 green body는 상온의 증류수에서 하루동안 상전이를 진행하였다. 상전이가 완료된 후에는 20 cm의 크기로 절단한 후, 직진성을 얻기 위해 내부에 스테인레스 강선을 넣어 105°C 오븐에서 하루 동안 건조시켰다. 건조된 green body는 1450°C에서 4 h 동안 소결시켜 α -Al₂O₃ 중공사막 지지체를 제조하였다[14].

제조된 α -Al₂O₃ 중공사막 지지체는 SiO₂ 기반의 유약(Aremco-Seal™ 617, Aremco, U.S.A)를 이용하여 sealing해서 dead-end 형태의 분리막으로 제조하였다. Sealing은 비투과층의 기체투과를 막기 위해 진행되었으며, Fig. 1와 같이 dip-coating을 이용하여 코팅하였다. 코팅한 지지체는 하루 동안 상온에서 건조시킨 후 900°C에서 30 min 동안 소성시켜 유약이 코팅된 지지체를 제조하였다.

2.2. 분리막 중간층 제조 및 코팅

본 연구에서는 α -Al₂O₃ 중공사막 지지체의 표면 거칠기를 개선하기 위해 γ -Al₂O₃와 그래핀 옥사이드를 중간층으로 도입하였다. γ -Al₂O₃는 10.2 g의 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminium isopropoxide, AIP, 98%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea)와 90°C의 증류수를 혼합하여 환류 장치를 설치한 후 300 rpm의 속도로 82°C에서 1 h 동안 교반하고 0.0125 M HNO₃를 첨가하여 90°C에서 2 h 동안 교반하여 펩타이징(peptizing)하였다. 이후 90°C를 유지한 상태에서 반응기의 상부를 열어놓고 가수분해 도중 생성된 이소프로판올을 1.5 h 동안 증발시켰으며, 동일한 온도를 유지하고 환류 장치를 설치한 상태로 15 h 동안 300 rpm의 속도로 교반하여 숙성시켰다. 숙성된 용액에 폴리비닐 알코올(PVA, MW = 1800, Sigma Aldrich, USA) 0.5 wt%를 첨가하고 80°C에서 2 h 동안 교반하여 γ -Al₂O₃ 나노입자가 균일하게 분산된 졸겔(Sol-Gel) 용액을 제조하였다.

Hummers 방법을 통해 제조된 그래핀 옥사이드와 위와 같은 방법으로 제조된 γ -Al₂O₃ 졸겔을 α -Al₂O₃ 중공사막 지지체의 표면에 코팅하였다. 그래핀 옥사이드는 지지체의 내부에 진공을 걸고 0.1 g/L 그래핀 옥사이드 분산 용액에 10 min간 담지하여 코팅을 진행하였고, γ -Al₂O₃는 지지체를 γ -Al₂O₃ 졸겔에 1 mm/s의 속

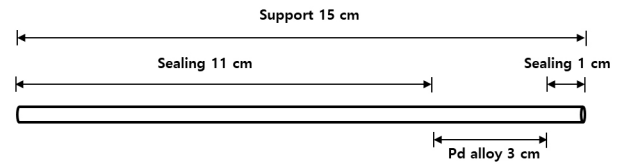


Fig. 1. α -Al₂O₃ ceramic hollow fiber substrate sealing diagram.

도로 하강한 후 1분간 멈춘 뒤 1 mm/s의 속도로 상승시키는 dip-coating 방법을 통해 코팅하였다. 코팅된 지지체는 하루 동안 건조 후 소결로에서 600°C, 2 h 동안 하소하여 GO/ γ 가 코팅된 지지체를 제조하였다.

2.3. 수소 투과 합금 분리막 제조

Pd와 Ag는 순차적인 무전해도금 방법을 사용하여 지지체 표면에 코팅되었다. 이는 Pd가 Ag보다 표준 환원 전위가 높기 때문에, 코팅 순서를 바꾸면 환원 전위가 높은 금속이 낮은 금속을 산화시켜 이미 코팅된 금속층이 사라질 수 있기 때문이다. 따라서 Pd와 Ag는 이 순서대로 무전해도금을 진행하였다. 먼저, 지지체 표면에 Pd 핵을 형성하기 위해 seeding 과정을 수행하였다. 이 과정에서는 하이dra진을 사용한 환원 용액과 tetra-aminepalladium (II) nitrate (Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, 99.99%, Sigma Aldrich, USA)를 사용한 Pd 용액이 Table 2의 조성에 따라 준비되었다. Seeding을 위해, 지지체를 환원 용액에 넣고 300 rpm으로 7 min 동안 교반하였다. 그런 다음, 지지체를 증류수로 1 min간 세척한 후 Pd 용액에 넣고 동일한 조건으로 7 min 동안 교반하였다. 이 과정은 총 4회 반복되었으며, 마지막으로 지지체를 0.01 M HCl 용액에 넣고 1분간 교반한 후, 105°C 오븐에서 하루 동안 건조시켜 변질을 방지하였다.

Seeding이 완료된 후, 지지체의 끝에 있는 개방된 부분을 피팅하기 위해 에폭시 접착제를 사용하여 1/4 인치 SUS와 연결한 후 하루 동안 굳힌 이후, 무전해도금 과정을 진행하였다. PdCl₂ (99%, Sigma Aldrich, USA), AgNO₃ (99.8%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea), 2Na·EDTA (99.5%, Dojindo, Japan), N₂H₄ (hydrazine, 50~60%, Sigma Aldrich, USA), 암모니아수(NH₄OH, 28~30%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea)를 Table 3의 조건에 따라 혼합하여 bath를 구성하였다. 치밀한 분리막을 얻고 bath의 분해를 방지하기 위해 하이dra진을 15 min마다 총량의 1/4씩 추가하여

Table 2. Sensitization Bath and Activation Bath Composition

Component	Reduction bath (170 ml)	Pd bath (170 ml)
Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (ml)	-	0.787
N ₂ H ₄ (ml)	1.658	-
NH ₄ OH (ml)	56.3	-
HCl (ml)	-	0.06

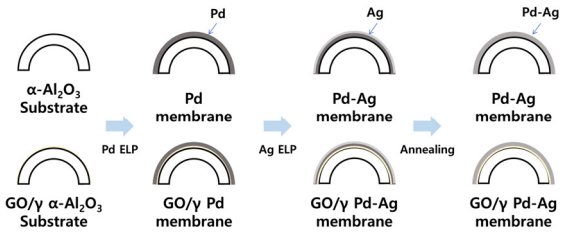
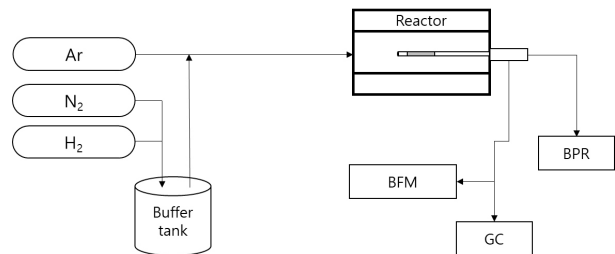
Table 3. Pd, Ag ELP Bath Composition

Component	Pd bath (50°C)	Ag bath (55°C)
PdCl ₂ (g/l)	3.85	-
AgNO ₃ (g/l)	-	1.09
2Na · EDTA (g/l)		40.1
NH ₄ OH (ml/l)		300
N ₂ H ₄ (ml/l)		0.7

총 1 h 동안 진행하였다. 순차적인 무전해도금 후에는 합금 형성과 분리막의 활성화를 위해 Ar 조건에서 1 °C/min의 속도로 500°C까지 온도를 올린 후, H₂ 조건에서 18 h 동안 annealing을 수행하였다. 마지막으로, 이렇게 제조된 분리막을 기체 투과장치에 넣고 기체 투과실험을 진행하였다. 각 제조된 분리막의 모습도는 Fig. 2와 같다.

2.4. 기체 투과실험 및 구조 분석

완성된 수소 분리막은 annealing 전 진공 펌프에 연결하여 내부를 진공 상태로 만든 후 4 h 동안 누설 시험(leak test)을 실시하였다. 이후 Fig. 3에 나타난 기체 투과장치에 연결하여 분리막 외부에 Ar 분위기, 450°C, 4 bar에서 4 h 동안 추가적인 leak test를 진행한 후 기체 투과실험을 수행하였다. Feed 가스는 mass flow controller (MFC, model 5860E, Brooks Instrument, U.S.A)를 통해 제어하여 주입하였다. H₂ 단일가스를 사용하여 350~450°C, 1~4 bar 범위에서 H₂ flux를 계산하였으며, H₂, N₂ (50:50) 혼합가스를 사용하여 450°C에서 separation factor를 평가하였다. 분리막을 통해 투과된 가스의 유량은 bubble flow meter (BFM, Gilian Gilibrator 2, Sensidyne, U.S.A)를 사용하여 측정하였고, 혼합가스 실험에서는 gas chromatography (GC-TCD, iGC 7200, DS Science, Korea)를 통해 수소와 질소의 함량을 분석하여 separation factor를 산출하였다.

**Fig. 2.** Schematic diagram of manufacturing Pd, Pd-Ag, GO/ γ Pd-Ag membrane.**Fig. 3.** Schematic diagram of gas permeation experiment.

분리막의 표면과 단면은 scanning electron microscope (SEM)과 atomic force microscope (AFM)을 사용하여 지지체와 중간층 및 Pd 합금 층의 구조를 관찰하였으며, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 분석으로 합금의 조성을 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. SEM, AFM, EDS 분석 결과

내구성이 높은 분리막을 제작하기 위해 DMSO를 비양성자성 용매로 사용하여 스펀지형 기공이 외부에 형성되도록 하였고, 1450°C의 높은 온도에서 소결 과정을 통해 α -Al₂O₃ 지지체를 제작하였다. 이 지지체 위에 표면 거칠기를 제어하기 위해 그래핀 옥사이드와 γ -Al₂O₃를 사용하여 GO/ γ 중간층을 코팅한 후, Pd와 Ag를 순차적으로 무전해도금을 통해 코팅하였다. 무전해도금 시에는 석출 및 큰 입자의 형성을 방지하기 위해 하이dra진을 15 min 간격으로 1/4씩 나누어 투입하였다.

Pd-Ag 분리막은 무전해도금 후 annealing을 통해 Pd 합금을 형성하였다. Annealing 과정은 수소 취성으로 인한 코팅층 손상을 방지하기 위해 Ar 분위기에서 1 °C/min의 속도로 500°C까지 승온하여 진행되었다. 이후 H₂ 분위기에서 500°C로 18 h 동안 annealing을 실시하

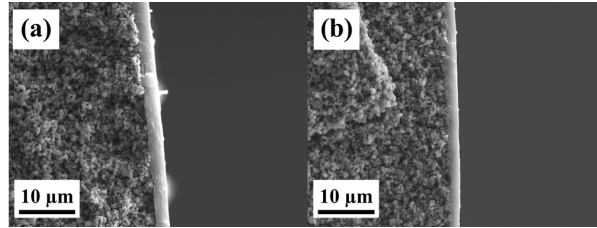


Fig. 4. SEM of intermediate layers(a) γ -Al₂O₃ intermediate layer, (b) GO/ γ -Al₂O₃ intermediate layer.

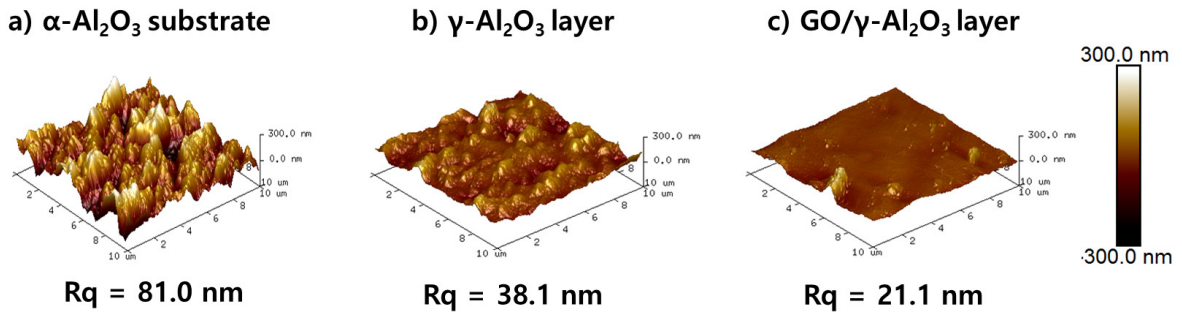


Fig. 5. AFM of a) α -Al₂O₃ substrate, b) γ -Al₂O₃ layer, c) GO/ γ -Al₂O₃ layer.

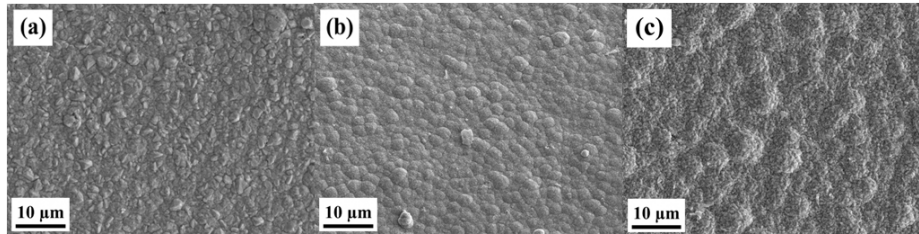


Fig. 6. SEM of membranes surface (a) Pd membrane, (b) Pd-Ag membrane, (c) GO/ γ Pd-Ag membrane.

였다. Annealing 온도는 각 금속의 Tammann 온도를 기준으로 설정되었으며, α -Al₂O₃ 지지체의 Tammann 온도(990°C)보다 낮은 500°C에서 진행되었다. Pd의 Tammann 온도는 640°C, Ag의 Tammann 온도는 345°C로, 이들의 Tammann 온도를 고려하여 500°C로 설정하였으며, 더 높은 온도에서는 지지체와 금속 사이의 열팽창계수 차이로 인해 균열(leak)이 발생할 수 있어 annealing 온도를 500°C로 유지하였다.

Fig. 4에서 γ -Al₂O₃와 GO/ γ -Al₂O₃ 중간층이 도입된 지지체의 단면 SEM을 확인할 수 있다. 단면에 대한 SEM 분석은 5 kx 배율로 실시하였으며 γ -Al₂O₃ 중간층의 경우 두께가 2.46 μ m이고, GO/ γ -Al₂O₃ 중간층의 경우 두께가 1.89 μ m로 확인되었다. 그리고 중간층의 표면 또한, 큰 입자 없이 매끄럽게 형성된 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5에서 α -Al₂O₃ 지지체와 γ -Al₂O₃ 중간층, GO/ γ -Al₂O₃ 중간층의 AFM을 확인할 수 있다. α -Al₂O₃ 지지체의 표면 거칠기(Rq)는 81.0 nm로 가장 거친 것을 확인할 수 있고 GO/ γ -Al₂O₃ 중간층의 표면 거칠기가 21.1 nm로 가장 표면 거칠기가 낮은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 중간층의 코팅과정에서 GO를 추가함으로써 γ -Al₂O₃ 중간층의 표면 조도를 개선시킬 수 있음이 확인되었다. 이는 GO가 600°C에서 연소되며 γ -Al₂O₃ 중간층의 하소 과정에 영향을 끼치는 것으로 보인다.

Fig. 6에서 Pd 분리막과 Pd-Ag, GO/ γ Pd-Ag 분리막의 표면을 확인할 수 있다. Pd 분리막의 경우 표면에 큰 입자가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있고, Pd-Ag, GO/ γ Pd-Ag 분리막의 경우 Pd 분리막에 비해 비교적 작은 입자가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는

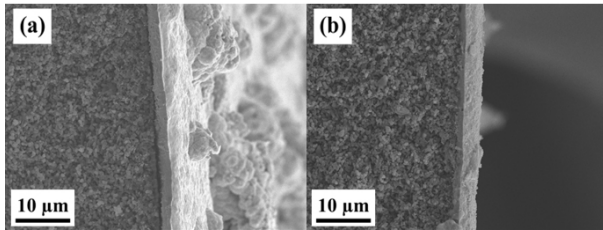


Fig. 7. SEM of membranes cross-section (a) Pd-Ag membrane, (b) GO/ γ Pd-Ag membrane.

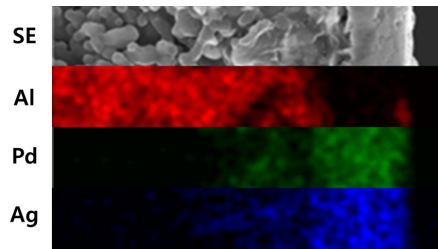


Fig. 8. EDS analysis of Pd-Ag membrane cross-section.

Pd-Ag 분리막의 제조 과정에서 순차적인 무전해도금을 통해 Pd 도금 이후에 낮은 농도 조건에서 Ag를 도금하였으며, annealing 과정을 통한 입자 확산이 원인으로 보인다.

Fig. 7에서 Pd-Ag 분리막의 단면 SEM 분석 결과 Pd-Ag 분리막의 Pd 합금 코팅층 두께는 1.88 μm , GO/ γ Pd-Ag 분리막의 코팅층 두께는 1.07 μm 까지 얇아진 것을 확인할 수 있다. 이는 중간층의 도입으로 인한 지지체 표면 거칠기의 변화가 큰 요인으로 작용한 것으로 보인다. Fig. 8은 Pd-Ag 분리막의 단면 EDS 분석 결과를 보여주며, Pd-Ag 합금이 지지체 표면에 잘 형성된 것을 확인할 수 있다. EDS 분석 결과, Pd-Ag 코팅층의 조성은 Pd 77%, Ag 23%로 나타났다.

3.2. Pd, Pd-Ag 분리막 기체투과 성능

Leak test를 통과한 Pd 및 Pd-Ag 분리막은 기체 투과 실험을 진행하였다. H₂ flux 측정 실험은 단일 H₂ feed 가스 유량을 150 ml/min으로 고정하여 진행되었다. Pd 분리막은 활성화를 위해 350°C H₂ 분위기에서 1 h 동안 유지한 후 실험을 시작하였으며, Pd-Ag 분리막은 annealing 직후 바로 실험을 진행하여 별도의 활성화 시간이 필요하지 않았다. 기체 투과실험은 350~450°C 와 1~4 bar의 조건에서 수행되었으며, BFM을 이용해 H₂ flux를 측정하였다. Pd 분리막과 Pd-Ag 분리막의 최대 H₂ flux는 450°C, 4 bar에서 측정되었다. Fig. 9의

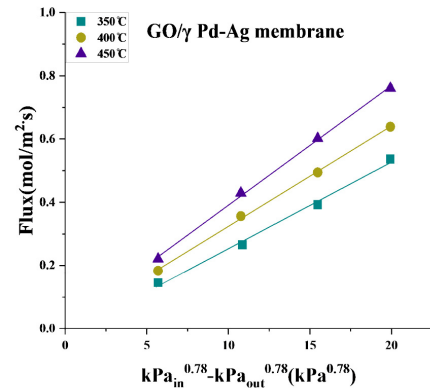
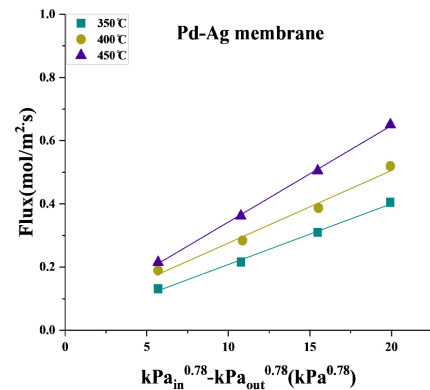
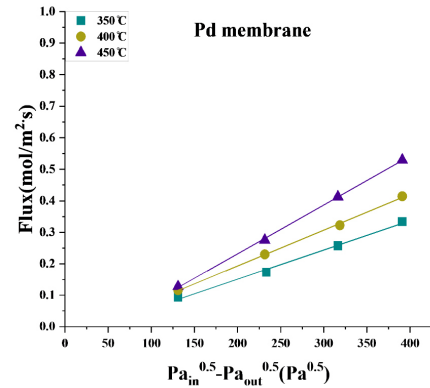


Fig. 9. H₂ Flux of Pd and Pd-Ag, GO/ γ Pd-Ag membranes.

그래프에 따르면, 압력이 증가함에 따라 H₂ flux도 함께 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 H₂ flux가 식 (1)과 같은 수식으로 표현되기 때문이다.

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

식 (1)에서 J 는 H_2 flux를 의미하며, Q 는 H_2 투과도, l 은 Pd 분리막의 두께, P_p^n 과 P_f^n 는 각각 공급부와 투과부의 H_2 부분압력을 나타낸다. 여기서 n 은 압력 지수로, H_2 투과 메커니즘의 율속 단계에 따라 값이 달라진다. 만약 Pd 금속층에서 bulk diffusion이 율속 단계라면 Sievert's law에 의해 압력 지수 n 은 0.5가 된다. 반면, Pd 금속층이 얇아져 막 표면에서 일어나는 흡착 후 해리, 재결합 후 탈착 과정이 율속 단계가 되면 n 은 1에 가까워진다. 율속 단계가 bulk diffusion이나 표면 과정 중 어느 것도 아닐 경우, n 은 0.5와 1 사이의 값을 갖게 된다.

Pd 분리막의 H_2 flux 그래프에서는 압력 지수 $n = 0.5$ 일 때 직선 형태를 보이며, 이는 bulk diffusion이 율속 단계임을 나타낸다. 반면, Pd-Ag 및 GO/γ Pd-Ag 분리막의 경우 $n = 0.78$ 일 때 직선 형태가 나타나, 율속 단계가 bulk diffusion과 표면에서의 흡착 및 탈착 과정 사이에 있음을 알 수 있다. 이는 Ag가 Pd에 비해 표면에서의 흡착 후 해리, 재결합 후 탈착 과정의 활성화 에너지가 낮기 때문으로 해석된다.

Pd 분리막의 최고 H_2 flux는 $0.53 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 이며, Pd-Ag 분리막은 $0.65 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 로 약 22% 증가한 수치를 보였다. 또한, GO/γ 중간층이 도입된 Pd-Ag 분리막의 경우, 최고 H_2 flux는 $0.76 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 로 약 43% 증가하였다. 이를 통해 Pd 합금 분리막에서 Ag 함량과 중간층의 도입이 H_2 flux에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 Pd 분리막과 Pd-Ag 분리막의 separation factor를 나타낸 그래프다. Separation factor의 측정 실험은 H_2 50 ml/min과 N_2 50 ml/min을 혼합한 H_2/N_2 feed 가스를 기체 투과장치 내부, 분리막의 shell side에 흘려주었으며, 450°C , 1~4 bar의 조건에서 실험을 진행하였다. Separation factor는 식 (2)를 통해 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 α 는 선택도를 나타내며, $y_{i, Perm}$ 은 투과된 기체 i 의 몰분율, $y_{i, Ret}$ 은 투과되지 않은 기체 i 의 몰분율을 의미한다. 투과된 기체의 flux는 BFM을 통해 측정되었고, 기체의 조성은 GC (gas chromatography)를 사용하여 분석하였다. 최대 separation factor는 4 bar의

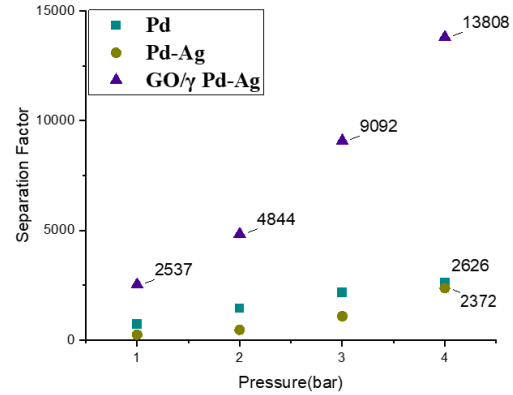


Fig. 10. Separation factor of Pd and Pd-Ag, GO/γ Pd-Ag membranes.

압력에서 측정되었으며, Pd 분리막의 경우 separation factor는 2626, Pd-Ag 분리막은 2372, GO/γ Pd-Ag 분리막은 13808로 확인되었다.

Pd 합금 분리막은 bulk diffusion을 통해 H_2 만 투과하기 때문에 다른 기체는 거의 투과하지 않아 매우 높은 separation factor를 나타낸다. 또한 압력이 증가하면 분리막 외부에서 H_2 농도가 높아지면서 H_2 flux는 크게 증가하지만, N_2 는 투과되지 않아 flux가 증가하지 않으므로 separation factor도 증가하는 경향을 보인다.

GO/γ Pd-Ag 분리막의 높은 separation factor는 Pd 분리막과 GO/γ Pd-Ag 분리막의 제조 과정 차이에서 비롯된다. Pd-Ag 분리막은 Pd 분리막과 달리 무전해도금을 2번 수행하고, annealing 과정을 추가로 거친다. 특히, GO/γ Pd-Ag 분리막의 경우 중간층(GO/γ)이 도입되어 지지체의 표면 거칠기가 개선되었고, 이로 인해 Pd-Ag 합금층이 더욱 치밀하게 코팅되었기 때문에 높은 separation factor를 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 상전이 기법을 활용하여 고온, 고압에서 안정성이 높은 α - Al_2O_3 중공사막을 지지체로 사용하는 Pd 분리막과 Pd-Ag 분리막을 무전해도금을 통해 제조하였다. SEM 분석을 통해 Pd 분리막과 Pd-Ag 분리막의 표면 형상 및 코팅층 두께를 확인하였으며, EDS 분석을 통해 Pd-Ag 분리막의 조성을 분석하였다. 제조된 Pd 분리막과 Pd-Ag 분리막은 $350\sim 450^\circ\text{C}$, 1~4 bar의 조건에서 H_2 flux를 측정하였으며, 450°C , 1~4

bar의 H₂/N₂ 조건에서 separation factor를 평가하였다.

1) Pd 분리막과 Pd-Ag 분리막, GO/ γ Pd-Ag 분리막은 H₂ 기체 투과실험에서 각각 0.53 mol/m²·s, 0.65 mol/m²·s, 0.76 mol/m²·s의 최대 H₂ flux를 450°C, 4 bar의 조건에서 가졌다. GO/ γ Pd-Ag 분리막이 Pd 분리막에 비해 약 43% 높은, Pd-Ag 분리막에 비해 약 17% 높은 H₂ flux를 가졌다는 것을 확인하였다. 이때, Pd-Ag 분리막의 조성은 Pd-77%, Ag-23%이다.

2) Pd 분리막과 Pd-Ag 분리막, GO/ γ Pd-Ag 분리막은 H₂/N₂ 혼합가스로 진행한 기체투과 실험에서 각각 2437, 2372, 13808의 separation factor를 가졌다. Pd 분리막에 비해 GO/ γ /Pd-Ag 분리막의 separation factor가 높은 이유는 Pd 분리막보다 GO/ γ Pd-Ag 분리막의 코팅층이 중간층의 도입과 ELP와 annealing 과정 중에 더 치밀하고 pin hole이 없는 형태로 제조되었기 때문이다.

감 사

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 대기환경 권리기술 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. V. A. Sadykov, A. B. Krasnov, Y. E. Fedorova, A. I. Lukashevich, Y. N. Bepalko, N. F. Eremeev, P. I. Skriabin, K. R. Valeev, and O. L. Smorygo, "Novel nanocomposite materials for oxygen and hydrogen separation membranes", *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 13575-13585 (2020).
2. Y. Wang, B. Seo, B. Wang, N. Zamel, K. Jiao, and X. C. Adroher, "Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology", *Energy AI*, **1**, 100014 (2020).
3. N. Pal, M. Agarwal, K. Maheshwari, and Y. S. Solanki, "A review on types, fabrication and support material of hydrogen separation membrane", *Mater. Today*, **28**, 1386-1391 (2020).
4. S. Zaman, L. Huang, A. I. Douka, H. Yang, B. You, B. and Y. Xia, "Progress and perspective on oxygen reduction electrocatalysts toward practical fuel cells", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 17832-17852 (2021).
5. L. Van Biert, M. Godjevac, K. Visser, and P. V. Aravind, "A review of fuel cell systems for maritime applications", *J. Power Sources*, **327**, 345-364 (2016).
6. A. Murugan and A. S. Brown, "Review of purity analysis methods for performing quality assurance of fuel cell hydrogen", *Int. J. Hydrog. Energy*, **40**, 4219-4233 (2015).
7. A. Golmakani, S. Fatemi, and J. Tamnanloo, "Investigating PSA, VSA, and TSA methods in SMR unit of refineries for hydrogen production with fuel cell specification", *Sep. Purif. Technol.*, **176**, 73-91 (2017).
8. X. Zhang, G. Xiong, and W. Yang, "A modified electroless plating technique for thinense palladium composite membranes with enhanced stability", *J. Membr. Sci.*, **314**, 226-237 (2008).
9. R. S. Souleimanova, A. S. Mukasyan, and A. Varma, "Study of structure formation using electroless plating of thin metal-composite embranes", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3369-3377 (1999).
10. A. M. Tarditi and L. M. Cornaglia, "Novel PdAgCu ternary alloy as promising materials for hydrogen separation membranes: Synthesis and characterization", *Surf. Sci.*, **605**, 62-71 (2011).
11. S. Yun and S. T. Oyama, "Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review", *J. Membr. Sci.*, **375**, 28-45 (2011).
12. J. Melendez, N. D. Nooijer, K. Coenen, E. Fernandez, J. L. Viviente, M. S. Annaland, P. L. Arias, D. A. Pacheco Tanaka, and F. Gallucci, "Effect of Au addition on hydrogen permeation and the resistance to H₂S on Pd-Ag alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **542**, 329-341 (2017).
13. F. Roa and J. D. Way, "Influence of alloy composition and membrane fabrication on the pressure dependence of the hydrogen flux of palladium—

- copper membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5827-5835 (2003).
14. X Zhuang, E. Magnone, M. C. Shin, J. I. Lee, J. Y. Hwang, Y. C. Choi, and J. H. Park, “Novel $\text{TiO}_2/\text{GO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ hollow fiber nanofiltration membrane for desalination and lignin recovery”, *Membranes*, **12**, 950 (2022).