

수소 분리를 위한 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막의 제조와 수소투과특성

정 영 민 · 전 성 일* · 박 정 훈†

한국에너지기술연구원 온실가스센터, *충남대학교 화학공학과
(2011년 9월 4일 접수, 2011년 9월 21일 수정, 2011년 11월 4일 채택)

Fabrication and Hydrogen Permeation Properties of $V_{99.8}B_{0.2}$ Alloy Membrane for Hydrogen Separation

Yeong Min Jung, Sung Il Jeon*, and Jung Hoon Park†

Green House Gas Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chung Nam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 4, 2011, Revised September 21, 2011, Accepted November 4, 2011)

요 약: 보론이 도핑된 바나듐 합금 분리막은 아직까지 연구된 적이 없다. 본 연구에서는 팔라듐이 코팅된 새로운 $V_{99.8}B_{0.2}$ 조성의 합금 분리막을 합성하여 수소 투과 특성 및 화학적 안정성에 대하여 연구를 수행하였다. 순수 수소, 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 400°C, 절대압력 1.0~3.0 bar에서 공급하여 수소 투과 특성을 알아보았다. 순수 수소를 공급하여 측정된 결과 0.5 mm 두께의 분리막은 최대 48.5 mL/min/cm²의 투과량을 보였다. 본 연구 결과는 수성가스 전이반응(WGS)에서 생성된 수소를 분리할 수 있는 비 팔라듐계 수소 분리막의 합성에 새로운 방향을 제시하고 있다.

Abstract: No investigation has yet been accomplished to screen the boron-doped effects on vanadium based metal membranes. The synthesis, hydrogen permeation properties and chemical stability of a novel Pd-coated $V_{99.8}B_{0.2}$ alloy membrane are presented in this report. Hydrogen permeation experiments have been performed to investigate the hydrogen transport properties through the Pd-coated $V_{99.8}B_{0.2}$ alloy membrane in the absolute pressure range 1.0~3.0 bar under pure hydrogen, hydrogen-carbon dioxide gas mixture at 400 °C. The maximum hydrogen permeation flux was 48.5 mL/min/cm² for a 0.5 mm thick membrane under pure hydrogen. This results offer new direction in the synthesis of novel non-Palladium-based metal membranes for hydrogen separation in water-gas shift reaction.

Keywords: vanadium, boron, metal alloy membrane, hydrogen separation, WGS reaction

1. 서 론

오랜 세월 동안 자연 그대로의 삶을 살아가던 인간은 불을 발견함으로써 비로소 문명의 신포탄을 쏘아 올렸고, 이후로부터 지금까지 인간과 에너지는 떨어질 수 없는 관계를 맺어왔다. 처음에 인간은 물, 바람, 가축, 나무 등 자연상태로 존재하는 에너지를 사용하였고, 산업혁명 시기를 거치면서 석탄, 석유, 가스 등의 화석연료의 시대로 접어들었다. 에너지는 인간으로 하여금 더 나은 생활 수준을 갖게 하였고, 그렇게 향상된 생활은

더 많은 에너지를 요구하고 있다. 지금 이 순간에도 엄청난 양의 화석연료가 소모되고 있으며, 앞으로 시간이 흐를수록 더 많은 에너지를 필요로 하게 될 것이다. 그러나 화석연료의 매장량은 한계가 있으며 앞으로 수십 년 이내에 고갈될 가능성이 끊임없이 제기되고 있다. 이에 전 세계 수많은 연구진들이 화석연료의 뒤를 이을 새로운 대체 에너지 개발에 힘을 쏟고 있으며, 이에 대한 연구는 크게 두 갈래로 나누어진다. 하나는 처음 인간이 사용했던 물, 바람, 태양 등의 자연 에너지로의 회귀, 그리고 다른 하나는 수소, 바이오 가스 등 새로운 형태의 에너지원을 개발하는 것이다. 전자의 경우 자연

† 교신저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

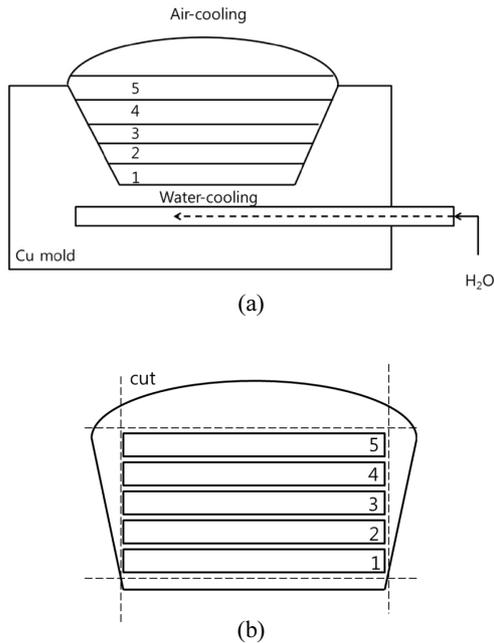


Fig. 1. Simplified schematic of the experiment apparatus used in the work showing the water-cooling Cu-mold (fast quench) and air-cooling (quench) and the solidified ingot.

에 존재하는 에너지를 이용하므로 에너지 생산단가가 매우 저렴하고 반 영구적으로 이용할 수 있다는 장점이 있으나, 기후 및 환경변화에 민감하고 응용 가능 분야가 제한적이라는 단점이 있다. 이에 반하여 후자의 경우는 해당 에너지를 생산, 정제하는 비용이 필요하다는 단점이 있으나, 현재 화석연료가 사용되는 대부분의 분야에 응용할 수 있고 전자에 비해 소규모의 설비 및 장치로 많은 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그 중에서도 수소 에너지는 연소 후 생성물질이 순수한 물이므로 오염물질의 배출이 전혀 없으며, 연료전지 등에도 활용할 수 있어 미래 에너지로서의 충분한 가치를 지니고 있다. 이에 따라 수소의 생산 및 정제 기술 역시 그 중요성이 높아지고 있으며 특히 저순도의 혼합가스로부터 고순도의 수소만을 선택적으로 얻어내는 기술이 요구된다. 금속 중 수소 투과능이 가장 높은 금속은 팔라듐으로 알려져 있으며 무한에 가까운 수소 선택도를 보이고 있어 매우 좋은 수소 분리막 재료이다[1-3]. 그러나 팔라듐은 높은 가격으로 인하여 경제성에 많은 약점을 지니고 있으므로 좀 더 저렴하면서도 팔라듐에 근접한 수소 투과능 및 선택도를 가지는 분리막이 필요하다. 본 연구진은 이러한 필요성을 충족시키기 위하여 수소에 대한 선택적 투과 능력을 가진 금속 분리

막의 개발 및 특성 연구를 수행해왔으며, 최근에는 바나듐을 기본으로 하는 합금 분리막에 대한 연구에 초점을 맞추고 있다. 바나듐 합금 분리막은 조성에 따라 팔라듐 분리막과 비슷한 수준의 투과능을 보일 수 있으며, 팔라듐 분리막의 약 1/100 수준의 비용이 요구되므로 경제성 면에서도 충분한 가능성을 지니고 있다[4]. 금속 분리막은 여러 분야에 활용될 수 있으나 본 연구진은 특별히 수소 제조 기술 중 하나인 WGS (Water Gas Shift) 공정에 대한 활용을 목표로 하고 있으며, 이에 대한 환경을 목표 조건으로 설정하여 연구를 수행하고 있다. WGS 공정에서 얻어진 수소는 공정 특성 상 이산화탄소와 미량의 일산화탄소 및 수증기 등을 포함하고 있으므로 이에 사용되는 분리막은 이들을 제거하고 수소만을 선택적으로 투과시킬 수 있어야 한다. 이 중 수증기의 경우는 냉각 및 응축을 통하여 제거할 수 있으므로 수증기를 제외한 나머지 기체들에 대한 분리능력을 갖춘다면 WGS 공정에 충분히 활용될 수 있게 된다. 본 연구에서는 팔라듐보다 높은 수소 투과도를 보이지만 높은 용해도로 인해 쉽게 취성이 생기는 바나듐의 문제점을 보완하고자 보론을 미량 첨가하여 V-B 조성의 분리막을 제조하였다. 400°C의 온도에서 압력을 변화 시키면서 수소 투과 실험을 수행하였으며 이산화탄소에 대한 분리막의 안정성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 분리막 제조

본 실험에 사용한 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막은 진공 아크-용융법(vacuum arc melting)으로 제조하였다. 순수 바나듐, 보론을 각각 19.96 g과 0.04 g으로 혼합하여 Fig. 1(a)와 같은 구리 몰드에 넣어 아크 용융을 통해 역원뿔 모양의 주괴를 제조하였다. 제조된 주괴는 Fig. 1(b)와 같이 윗 부분과 아래 부분을 제거하여 약 0.6 mm 두께의 분리막을 얻을 수 있다. 분리막은 연마기를 통해 양 표면을 연마하였으며 팔라듐 코팅 전 이온 식각법(Reactive ion etching)을 이용하여 표면에 산화물이나 불순물을 제거하였다. 팔라듐은 수소에 대한 선택성과 해리작용이 매우 뛰어난 물질이다. 따라서 수소의 해리작용을 위한 촉매제로서 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막의 양 표면에 팔라듐 코팅을 하였다. 본 실험에서는 여러 가지 코팅 방법 중 DC 마그네트론 스퍼터링(DC magnetron sputtering system)을 통하여 150 nm 두께의 팔라듐(purity = 99.99%)

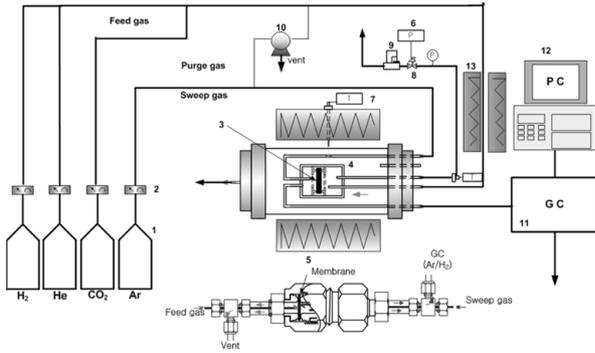


Fig. 2. The schematic diagrams of permeation test cell.

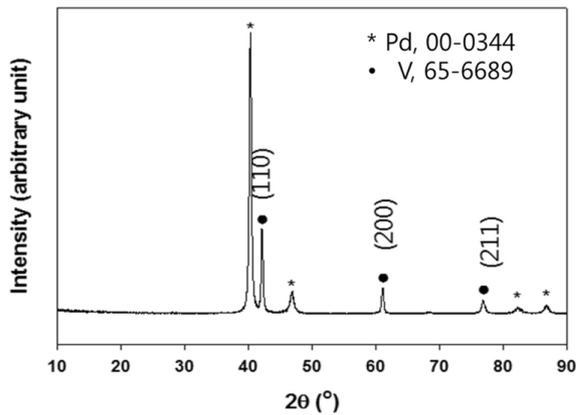


Fig. 3. XRD patterns of V_{99.8}B_{0.2} alloy membrane before hydrogen permeation test.

박막을 코팅하였다. 실험을 위한 최종 분리막의 크기는 디스크형의 직경 10 mm, 두께 0.5 mm로 결정하였다. 분리막의 결정 구조를 알아보기 위해 10° < 2θ < 90° 범위에서 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)로 분석하였다.

2.2. 수소투과실험

Fig. 2는 수소 투과실험 장치의 개략도이다. 그림에서 보는 바와 같이 수소 투과 실험 장치는 크게 기체 공급, 분리막 투과 셀, 투과 측정 장치 등의 3부분으로 나뉜다. 실험의 특성상 고온, 고압에서 견디기 위해 스테인레스 스틸을 이용하여 모듈을 제작하였다[5,6]. 분리막의 실링(sealing)은 Knife-edge 형태의 모듈을 이용하여 분리막에 직접 압력을 가하여 밀봉하였다. 분리막의 치밀성 여부와 밀봉이 잘 됐는지 알아보기 위해 헬륨 검출기(He mass spectrometer leak detection, Varian)를 사용하여 가스 누출 실험을 수행하였다. 수소투과실험

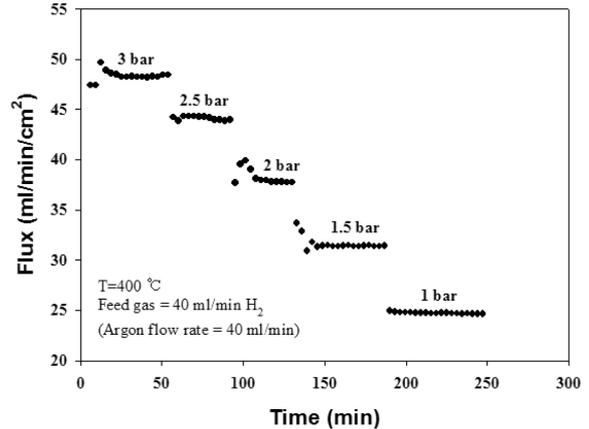


Fig. 4. Hydrogen flux values of Pd-coated V_{99.8}B_{0.2} alloy membrane according to absolute pressure (1.0~3.0 bar) and time (0~250 min) using pure hydrogen (H₂, 40 mL/min) as feed gas at 400°C.

전에 진공 펌프를 이용하여 석영 튜브관과 투과 셀 내부의 공기 및 불순물을 제거한 다음 공급가스와 쓸개가스를 주입하였다. 투과 실험 시 온도 조건은 400°C이며, 압력은 절대압력 1 bar에서 3 bar까지 0.5 bar 간격으로 측정하였다. 수소(99.9999%), 헬륨(99.9999%), 이산화탄소(99.9999%), 아르곤(99.9999%)을 공급가스, 쓸개가스 및 누출 실험 가스로 사용하였다. 헬륨 가스는 수소와 거의 비슷한 크기를 가지고 있어 수소 누출 여부 확인에 사용하였으며, 아르곤 가스는 쓸개가스로 사용하였다. 공급가스와 쓸개가스의 유량은 MFC (MKS 247C, U.S.A)를 이용하여 각각 40 mL/min으로 유지하였다. 분리막을 통해 투과된 가스의 농도는 GC (Agilent 7890, Hewlett-Packard, U.S.A)를 통해 분석하였으며, 검출기는 TCD (thermal conductivity detector), 컬럼은 carboxen 1,000 (Supelco Co.)을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

실험 전에 V_{99.8}B_{0.2} 분리막의 구조적 해석을 위해 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)를 사용하였다. Fig. 3은 투과 실험 전 팔라듐이 코팅된 V_{99.8}B_{0.2} 분리막의 XRD분석 결과이다. 결정 상은 JCPDS 표준 피크와 비교하여 분석하였다. XRD 분석 결과 V_{99.8}B_{0.2} 분리막은 코팅층인 팔라듐(JCPDS = 00-0344)과 분리막 바나듐(JCPDS = 65-6689)의 단일상(single phase) 회절 피크를 보여주며, 바

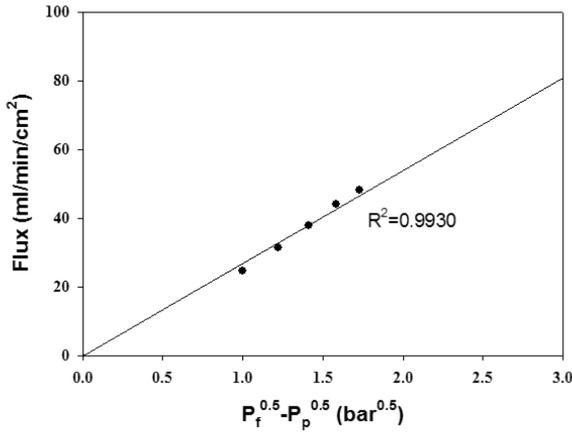


Fig. 5. Isothermal variation of the hydrogen flux as a function of square-root hydrogen pressure difference in pure hydrogen tests. Experimental data fitted to Sieverts' law correlation are represented by dash line.

나뭇-보론 고용체는 면지수 (100), (200) 및 (211)인 체심입방격자(BCC, Body-Centered-Cube)구조임을 알 수 있다.

Fig. 4는 고순도의 수소(99.9999%)를 40 mL/min으로 공급하여 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막의 시간에 따른 압력별 투과량을 나타내었다. 온도는 400°C로 고정하고 절대압력 3.0~1.0 bar 범위에서 0.5 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. 역압력 조절기(Back pressure regulator)를 통해 압력을 조절하였으며 압력조절 직후 불안정한 투과량은 측정값에서 배제하였다. $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막은 1.0 bar에서 최대 24.9 mL/min/cm², 3.0 bar에서 최대 48.5 mL/min/cm²의 투과량을 보였다. 이는 기존에 보고된 순수 팔라듐[7]의 투과량보다 높으며 순수 바나듐[8]과 거의 유사한 투과량임을 알 수 있다[9]. 일반적으로 V-Ni[10], V-Al[11], V-Ni-Al[10]과 같이 도프(Dope) 물질을 첨가할 경우 순수 바나듐보다 투과량은 감소하나 내구성이나 수소 취성에 대해 크게 향상된다고 알려져 있다. 하지만 본 연구에서 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막은 도프 물질을 첨가하였음에도 불구하고 투과량이 향상됨을 보였다. 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 Fig. 5에 나타내었다. 수소 투과량은 Sievert's law에 따라 압력의 제곱근의 차에 비례한다. Regression의 결과값($R^2 = 0.9930$)도 높은 값을 가져 선형을 보이며, Sievert's law와 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 수소만을 공급할 때 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막을 통한 수소 투과의 속도결정단계는 분리막 내부에서의 수소 확산 과정이라는 것을 확인

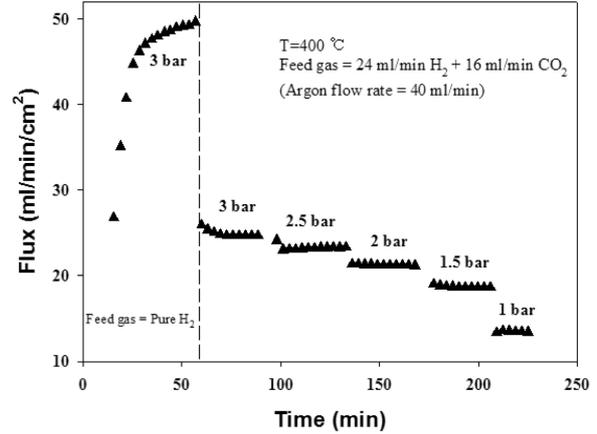


Fig. 6. Hydrogen flux values of Pd-coated $V_{99.8}B_{0.2}$ alloy membrane according to absolute pressure (1.0~3.0 bar) and time (0~230 min) using hydrogen/carbon dioxide (CO_2 40% vol/vol) gas mixture as feed gas at 400°C.

할 수 있다.

Fig. 6은 수소와 이산화탄소의 비율을 6 : 4 (24 mL/min H_2 + 16 mL/min CO_2)로 공급하여 투과실험을 할 때 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막의 시간에 따른 압력별 투과량을 보여준다. WGS 반응에서 이상적인 반응 생성물이 6 : 4의 수소와 이산화탄소이기 때문에 실험의 공급가스를 같은 조건으로 설정하여 공급하였다. 같은 조건인 400°C의 온도에서 절대압력 3.0~1.0 bar, 0.5 bar 간격으로 투과량을 측정하였다. 100% 수소 공급 조건에서 실험했던 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막이 오랜 운전 시간에도 분리막의 깨짐(crack) 현상이 발생하지 않아 연속적으로 이산화탄소/수소 혼합 가스에 대한 실험을 수행하였다. 실험에 앞서 수소 가스의 누출 여부와 수소의 투과량이 회복되었는지 확인하기 위해 고 순도의 수소를 공급하여 투과 실험한 결과 가스의 누출은 없었으며 수소만을 공급했을 때의 초기 투과유량과 같은 값을 보였다. 수소와 이산화탄소의 혼합가스를 공급하여 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막의 투과량을 알아본 결과 1.0 bar에서 최대 13.6 mL/min/cm², 3.0 bar에서 최대 25.4 mL/min/cm²의 투과량을 보였다. Basile 등[12]은 실험 결과에서 바나듐 계열의 수소 분리막은 헬륨, 질소, 이산화탄소 등의 가스에 대해 영향이 없다고 보고하였다. 본 실험 결과에서도 이산화탄소가 차지하는 분압만큼 투과량이 감소한 것을 알 수 있다. 수소와 이산화탄소의 혼합가스 공급조건에서 $V_{99.8}B_{0.2}$ 분리막의 압력에 따른 투과량 변화를 Sievert's law에 따라 Fig. 7에 나타내었다. 혼합가

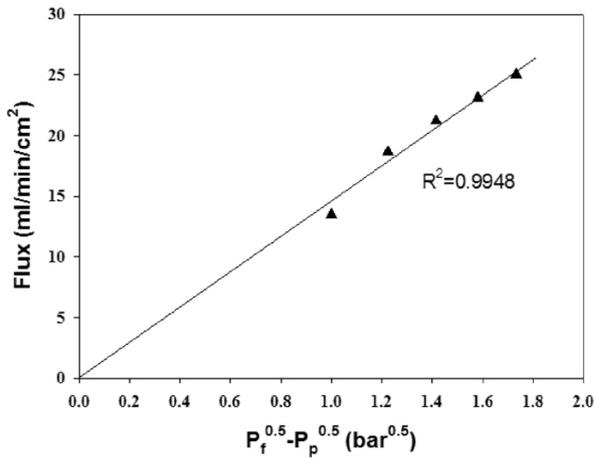


Fig. 7. Isothermal variation of the hydrogen flux as a function of square-root pressure difference in presence of hydrogen-carbon dioxide (24 mL/min H₂ + 16 mL/min CO₂) gas mixture. Experimental data fitted to Sieverts' law correlation are represented by dash line.

스 투과 실험에서도 수소분압 제곱근 차에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 따라서 수소 투과량은 수소의 분압 차에 의해서 투과량이 적어졌을 뿐 V_{99.8}B_{0.2} 분리막은 이산화탄소에 대해 영향이 없는 것을 알 수 있다. 바나듐은 수소에 대한 용해도가 매우 높고 수소와 반응하여 수소화합물이 생성되어 분리막이 깨지기 쉬운 단점을 가지고 있다. 이를 방지하기 위해 많은 연구자들은 바나듐 이 외 첨가 물질을 넣어 수소 용해도 및 반응성을 낮추는 연구를 수행하고 있다. 본 연구진은 YSZ와 바나듐을 이용한 복합분리막을 제조하여 수소투과실험을 수행한 결과 바나듐 단일금속은 V₂H와 같은 불순물이 생성되었으며, 이는 투과량의 저하 및 깨짐 현상을 초래하였다[5]. 하지만 Fig. 8의 XRD결과와 같이 보론을 첨가한 V_{99.8}B_{0.2} 분리막은 수소 및 이산화탄소 혼합가스를 투과하여 실험하여도 바나듐의 피크 강도만 낮아졌을 뿐 팔라듐, 바나듐 이외의 불순물이 생성되지 않음을 확인하였다. 따라서 XRD분석을 통해 V_{99.8}B_{0.2} 분리막은 결정 구조적으로도 수소 및 이산화탄소에 대한 영향이 없는 것으로 판단된다.

4. 결 론

WGS 공정에 활용할 수 있는 합금 수소 분리막으로 V_{99.8}B_{0.2}의 조성을 처음으로 개발하였으며 압력과 공급 가스의 조성 변화에 따른 분리막의 투과성능과 상안정

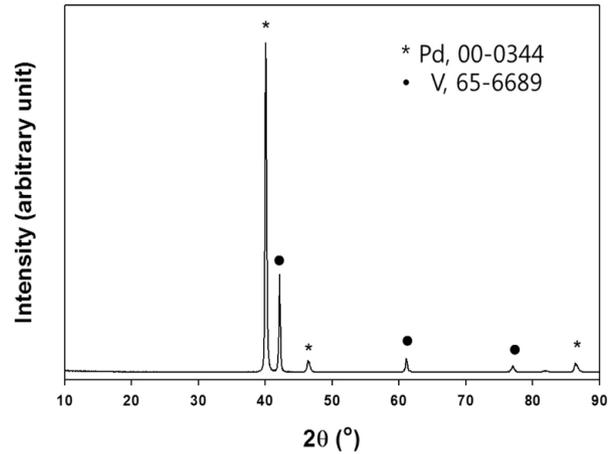


Fig. 8. XRD pattern of permeate and feed side of Pd-coated V_{99.8}B_{0.2} alloy membrane after permeation test.

성에 대해 조사하였다. 이 분리막은 3 bar의 압력과 400°C의 온도에서 순수한 수소를 투과시킬 경우 약 48.5 mL/min/cm²의 투과량을 보였으며, 압력별 실험 결과는 Sievert 법칙을 잘 만족시켰다. 이산화탄소가 함유된 혼합가스에서의 투과 실험에서도 수소 분압차에 의한 투과량의 저하만 일어났을 뿐 분리막에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 이는 XRD결과와도 잘 일치한다. 현재 V_{99.8}B_{0.2}의 분리막의 투과량은 500 μm의 두께에서 얻은 값이기 때문에 향후 두께를 낮추는 연구와 대용량 분리막 모듈 개발을 통해 분리막 공정으로 활용성이 높을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원(2008-C-CD11-P-09-0-000)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Lim, S. A. Hong, and J. Kim, "A study on contamination of hydrogen permeable Pd-based membranes", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **14**, 17 (2003).
2. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste, and S. Kaliaguine, "Catalytic palladium-based membrane

- reactors: a review”, *Canadian J. Chem. Eng.*, **69**, 1036 (1991).
3. S. I. Jeon, J. H. Park, and Y. T. Lee, “Fabrication of Pd/YSZ cermet membrane for hydrogen separation”, *Membrane Journal*, **21**, 148 (2011).
 4. M. D. Dolan, “Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation”, *J. Membr. Sci.*, **362**, 12 (2010).
 5. S. I. Jeon, J. H. Park, S. J. Lee, and S. H. Choi, “Fabrication and stability of V/YSZ cermet membrane for hydrogen separation”, *Membrane Journal*, **20**, 62 (2010).
 6. S. J. Lee, S. I. Jeon, and J. H. Park, “Fabrication and stability of Pd coated Ta/YSZ cermet membrane for hydrogen separation”, *Membrane Journal*, **20**, 69 (2010).
 7. S. I. Jeon, E. Magnone, J. H. Park, and Y. T. Lee, “The effect of temperature and pressure on the hydrogen permeation through Pd-coated $Ti_{26}Ni_{21}V_{53}$ alloy membrane under different atmospheres”, *Mater. Lett.*, **65**, 2495 (2011).
 8. S. Uemiya, “Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor”, *Topics in Catalysis*, **29**, 79 (2004).
 9. S. Adhikari and S. Fernando, “Hydrogen membrane separation techniques”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 875 (2006).
 10. T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, and C. Nishimura, “Preparation of palladium-coated V and V-15Ni membranes for hydrogen purification by electroless plating technique”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **28**, 297 (2003).
 11. S. I. Jeon, J. H. Park, E. Magnone, Y. T. Lee, and E. Fleury “Hydrogen permeation of Pd-coated V90Al10 alloy membranes at different pressures in the presence and absence of carbon dioxide”, *Current Applied Physics*, **In Press** (2011).
 12. A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, G. F. Tereschenko, M. M. Ermilova, and N. V. Orekhova, “Ti-Ni-Pd dense membranes-The effect of the gas mixtures on the hydrogen permeation”, *J. Membr. Sci.*, **310**, 44 (2008).