

α -Al₂O₃ 지지체를 이용한 Pd-Ag-Cu 수소 분리막의 제조 및 기체투과 성능

한성우* · 신민창* · 장학룡* · 황재연* · 고민영* · 김시은* · 정창훈** · 박정훈*,†

*동국대학교 화공생물공학과, **(주)하이젠에너지
(2023년 12월 21일 접수, 2023년 12월 28일 채택)

Preparation and Gas Permeation Performance of Pd-Ag-Cu Hydrogen Separation Membrane Using α -Al₂O₃ Support

Sung Woo Han*, Min Chang Shin*, Xuelong Zhuang*, Jae Yeon Hwang*, Min Young Ko*, Si Eun Kim*,
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 December 21, 2023, Accepted December 28, 2023)

요약: 본 실험에서는 α -Al₂O₃ 지지체에 무전해도금을 이용하여 Pd-Ag-Cu 분리막을 제조하였다. Pd, Ag, Cu는 각각 무전해도금을 통해 지지체 표면에 코팅하였고, 합금의 형성을 위해 무전해도금 중간에 H₂, 500°C의 조건에서 18 h 동안 열처리를 진행하였다. 이를 통해 제조된 Pd-Ag-Cu 분리막은 SEM을 통해 표면을 관찰하였으며, Pd 분리막의 두께는 7.82 μ m, Pd-Ag-Cu 분리막의 두께는 3.54 μ m로 측정되었다. EDS와 XRD 분석을 통해 Pd-Ag-Cu 합금이 Pd-78%, Ag-8.81%, Cu-13.19%의 조성으로 형성된 것을 확인하였다. 기체투과 실험은 H₂ 단일가스와 H₂/N₂ 혼합가스에서 실험을 진행하였다. H₂ 단일가스에서 측정된 수소 분리막의 최대 H₂ flux는 Pd 분리막의 경우 450°C, 4 bar에서 74.16 ml/cm²·min이고, Pd-Ag-Cu 분리막의 경우 450°C, 4 bar에서 113.64 ml/cm²·min인 것을 확인하였고, H₂/N₂ 혼합가스에서 측정된 separation factor의 경우 450°C, 4 bar에서 각각 2437, 11032의 separation factor가 측정되었다.

Abstract: In this experiment, Pd-Ag-Cu membrane was manufactured using electroless plating on an α -Al₂O₃ support. Pd, Ag and Cu were each coated on the surface of the support through electroless plating and heat treatment was performed for 18 h at 500°C in H₂ in the middle of electroless plating to form Pd alloy. The surface of the Pd-Ag-Cu membrane was observed through Scanning Electron Microscopy (SEM), and the thickness of the Pd membrane was measured to be 7.82 μ m and the thickness of the Pd-Ag-Cu membrane was measured to be 3.54 μ m. Energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction analysis confirmed the formation of a Pd-Ag-Cu alloy with a composition of Pd-78wt%, Ag-8.81wt% and Cu-13.19wt%. The gas permeation experiment was conducted under the conditions of 350-450°C and 1-4 bar in H₂ single gas and H₂/N₂ mixed gas. The maximum H₂ flux of the hydrogen separation membrane measured in H₂ single gas is 74.16 ml/cm²·min at 450°C and 4 bar for the Pd membrane and 113.64 ml/cm²·min at 450°C and 4 bar for the Pd-Ag-Cu membrane. In the case of the separation factor measured in H₂/N₂ mixed gas, separation factors of 2437 and 11032 were measured at 450°C and 4 bar.

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

1. 서론

전 세계 에너지 소비가 지속적으로 증가하면서 화석

연료의 고갈과 온실가스 배출에 대한 우려가 깊어지고 있으며, 이러한 추세는 지구의 생존과 미래에 심각한 위협이 되고 있다[1]. 그 결과, 점점 더 많은 연구자와

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

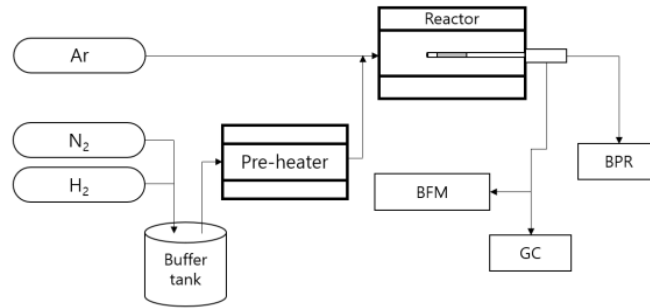


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation experiment.

과학자들이 지속 가능한 에너지원 개발과 CO₂ 배출을 줄이기 위한 혁신적인 방법을 찾는데 참여하고 있다 [2-4]. 연료 전지는 깨끗하고 효율적인 에너지 변환 기술로 주목받고 있다. 연료 전지는 수소를 산소와 반응시켜 유해한 온실가스나 오염물질을 배출하지 않고 전기와 물을 생산할 수 있다[5,6]. 그러나 연료 전지의 실제 사용에서 수소의 순도는 성능과 수명에 중요한 영향을 미치며, 고순도 수소는 작동 중 시스템 열화를 효과적으로 방지하고 연료 전지의 효율을 향상시킬 수 있다[7,8]. 따라서 연료 전지의 발전과 함께 연료 전지 시스템에서 수소정제 시스템을 어떻게 개선하는가는 연료 전지 발전을 앞당기는 중요한 요소가 된다.

수소정제 개발에서 Pd 분리막은 우수한 수소 선택도와 투과도를 보여준다[9-11]. 그러나 Pd는 높은 가격과 수소 취성, 황의 피독 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 Ag나 Cu 같은 물질을 첨가하여 수소 취성과 황의 피독에 대한 안정성을 늘리고, 선택도와 투과도를 증가시켜 해결할 수 있다[12]. 초기에 Jayaraman 등의 연구에서는 세라믹 지지체 기반 초박형 Pd-Ag 합금 분리막의 합성 및 가스 투과 특성에 중점을 두었다[13]. Rua 등의 연구에서는 다공성 세라믹 지지체에 팔라듐을 증착한 후 구리를 증착하여 구리 함량이 10%인 Pd-Cu 합금 분리막을 제조하여 기존 Pd 분리막에 비해 선택도 및 플럭스가 증가한 0.8 mol/m²·s의 높은 flux와 H₂/N₂에 대한 1150의 separation factor를 달성했다[14]. 연료 전지 시스템의 경제성과 지속 가능성은 수소 분리막의 성능과 안정성에 크게 좌우되며, Pd 합금 분리막의 개발은 이러한 요구사항을 충족할 수 있는 새로운 기회를 제공한다.

본 연구에서는 지지체로 α -Al₂O₃를 상전이 방법을 통해 제조하고, electroless plating (ELP)과 annealing을

통해 Pd, Ag, Cu를 지지체 위에 순서대로 코팅하여 Pd-Ag-Cu 합금 분리막을 제조하였다. 그 이후 SEM, EDS, XRD를 통해 제조된 Pd-Ag-Cu 합금을 분석하였고, 기체투과 실험을 통해 분리막의 H₂ flux와 separation factor를 계산하였다.

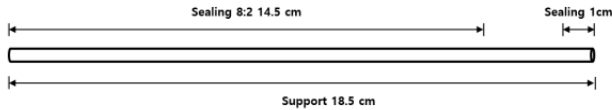
2. 실험

2.1. α -Al₂O₃ 증공사막 지지체 제조

Pd 합금 분리막의 지지체는 고온, 고압 조건에서 높은 안정성을 가지고 Tammann 온도가 높아 Pd 합금 분리막의 제조를 위한 annealing 과정에서 금속 침투가 이루어지지 않는 α -Al₂O₃ 세라믹 증공사막을 이용하였다. α -Al₂O₃ 세라믹 증공사막의 제조는 phase inversion 방법을 통하였는데, Pd의 electroless plating 과정에서 α -Al₂O₃ 지지체의 표면의 조도에 따라 영향을 많이 받기 때문에 기공의 크기를 조절하기 위해 평균 0.3 μ m 크기의 alumina 분말과 평균 0.5 μ m 크기의 alumina 분말을 1:1로 혼합하여 사용하였으며, 용매는 dimethyl sulfoxide를 사용하였다. 먼저 dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.8 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 용매에 바인더인 polyethersulfone (PESf, Ultrason®E6020P, BASF, Germany)를 첨가하여 24 h 동안 300 rpm으로 상온에서 교반하였다. 이후 평균 0.31 μ m 크기의 alumina 분말(99.9%, Kceracell, Korea)과 평균 0.49 μ m 크기의 alumina 분말(99.9%, Kceracell, Korea)을 1:1로 혼합한 alumina powder와 분산제인 polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich, U.S.A)를 첨가하여 24 h 동안 300 rpm의 속도로 상온에서 교반하여 완전히 용해시켜 dope solution을 제조하였다. 각 성분의 조성은 Table 1과 같다. 제조한 dope solution은 dope tank에 옮겨 vacuum

Table 1. Dope Solution Composition

| Component | Component weight percent (wt%) |
|---|--------------------------------|
| DMSO | 33.5 |
| PESf | 6 |
| α -Al ₂ O ₃ powder | 60 |
| PVP | 0.5 |

**Fig. 2.** α -Al₂O₃ ceramic hollow fiber substrate sealing diagram.

pump를 이용하여 1 h 동안의 degas 과정을 통해 dope solution 내의 기포를 제거하였다. degas 과정이 끝난 dope solution은 spinneret을 통해 방사를 진행하였다. 방사 조건은 N₂ gas (99.99%)를 이용하여 3 bar의 압력으로 진행하였으며, air gap은 20 cm, 내부용고체인 증류수의 유량은 10 ml/min으로 진행하였다. 방사는 상온에서 진행하였으며 방사가 완료된 증공사막의 green body는 증류수에서 24 h 동안 phase inversion을 진행하였다. phase inversion이 완료된 후에는 20 cm의 크기로 절단하여 직진성을 위해 내부에 스테인레스 강선을 넣어 고정시킨 후 증공사막 내부의 수분을 제거하기 위해 100°C 오븐에서 24 h 동안 건조시켰다. 건조된 α -Al₂O₃ 증공사막의 green body는 1450°C에서 4 h 동안 소결시켰다[15,16].

소결 과정이 끝난 α -Al₂O₃ 증공사막 지지체는 SiO₂ 기반의 Aremco-Seal™ 617 (Aremco, U.S.A)를 이용하여 sealing하여 dead-end 형태의 분리막으로 제조하였다. sealing은 Pd가 코팅되지 않는 부분에서의 기체투과를 막기 위해 진행하였다. 유약과 증류수를 8:2로 혼합하여 sealing한 부분과 하지 않은 부위의 단차로 인한 Pd 코팅층의 leak 발생을 방지하고자 하였다. 유약 sealing은 Fig. 2와 같이 dip-coating을 이용하여 진행하였으며, 900°C에서 30 min 동안 경화시켰다.

2.2. Pd-Ag-Cu 분리막 제조

Pd, Ag, Cu는 순차적인 electroless plating (ELP)을 이용하여 지지체 표면에 코팅하였다. Pd > Ag > Cu의 순서대로 표준 환원 전위가 높기 때문에 순서를 다르게

Table 2. Sensitization Bath and Activation Bath Composition

| 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 |

하여 ELP를 진행하게 되면 표준 환원 전위가 높은 금속이 낮은 금속을 산화시켜버리고 환원되게 된다. 따라서 ELP의 순서는 Pd, Ag, Cu의 순서대로 진행하였다. 먼저 지지체 표면에 Pd nuclei를 심기 위해 seeding 과정을 진행하였다. stannous chloride (SnCl₂, 99.9%, Sigma Aldrich, USA)를 이용하여 sensitization bath를, tetraaminepalladium (II) nitrate (Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, 99.99%, Sigma Aldrich, USA)를 이용하여 activation bath를 Table 2의 조성으로 제조하였다. Seeding은 총 3단계로 진행된다. 첫 번째로 sensitization bath에 지지체를 넣어 300 rpm으로 30 min 동안 교반한다. 그 후, sensitization bath에 넣었던 지지체를 증류수로 1 min 동안 세척하고 100°C 오븐에서 35 min 동안 건조시킨다. 두 번째는 activation bath에 지지체를 넣고 첫 번째와 동일하게 300 rpm으로 30 min 동안 교반한 후 증류수로 1 min 동안 세척하고 100°C 오븐에서 35 min 동안 건조시킨다. 이 과정을 5번 반복한 후, 마지막으로 seeding한 지지체의 산화를 방지하기 위해 0.01 M HCl 용액에 지지체를 넣어 1 min 동안 교반한 후 100°C 오븐에서 24 h 동안 건조시켰다.

Seeding 이후 유약으로 인해 막혀있지 않은 쪽에 에폭시 접착제를 이용하여 1/4 inch SUS와 연결한 뒤 24 h 동안 굳힌 후 electroless plating을 진행하였다. electroless plating은 PdCl₂ (99%, Sigma Aldrich, USA), AgNO₃ (99.8%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea), CuNO₃(H₂O)₆ (99%, Sigma Aldrich, USA), 2Na·EDTA (99.5%, Dojindo, Japan), N₂H₄ (Hydrazine, 50~60%, Sigma Aldrich, USA), CH₂O (35.0%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea), 암모니아수 (NH₄OH, 28~30%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea), NaOH (97%, DAEJUNG Co., Ltd)를 Table 3의 조건으로 bath를 만들어 진행하였다. 각 bath는 증류수와 암모니아수 혹은 NaOH를 혼합하여 pH를 11~12로 맞춰 실험하였다. Bath decomposition을 방지하고 치밀한 분리

Table 3. Pd, Ag, Cu ELP Bath Composition

| Component | Pd bath (50°C) | Ag bath (55°C) | Cu bath (60°C) |
|---|----------------|----------------|----------------|
| PdCl ₂ (g) | 0.327 | - | - |
| AgNO ₃ (g) | - | 0.093 | - |
| CuNO ₃ (H ₂ O) ₆ (g) | - | - | 0.105 |
| 2Na ₂ EDTA (g) | 3.409 | 3.409 | 3.409 |
| NH ₄ OH (mL) | 25 | 25 | - |
| NaOH (g) | - | - | 1.19 |
| N ₂ H ₄ (mL) | 0.06 | 0.06 | - |
| CH ₂ O (mL) | - | - | 0.2 |
| H ₂ O (mL) | 60 | 60 | 85 |

막을 제조하기 위해 Pd, Ag ELP의 경우 N₂H₄의 양을, Cu ELP의 경우 CH₂O의 양을 15 min마다 1/4 만큼 투입하여 1시간 동안 진행하였다. Pd-Ag ELP 후 표면에 소수성이 생겨 Cu ELP가 진행되지 못하기 때문에 사이에 annealing 과정을 진행하였다. Annealing은 Ar 조건에서 500°C까지 1 °C/min의 승온 속도로 온도를 상승시킨 후, H₂ 조건에서 18 h 동안 annealing을 진행하였다.

2.3. Pd-Ag-Cu 수소 분리막의 leak test와 기체투과 실험 및 구조 분석

완성된 Pd-Ag-Cu 수소 분리막은 annealing 전 vacuum pump에 연결하여 lumen side에 진공을 건 뒤 4 h 동안 leak test를 진행하였고, 이후 Fig. 1의 기체투과 장치에 연결하여 Ar 하에서 shell side에 450°C, 4 bar의 조건으로 4 h 동안 leak test를 진행한 후에 기체투과 실험을 진행하였다. Feed 가스는 Mass flow controller (MFC, model 5860E, Brooks Instrument, U.S.A)를 사용하여 투입하였다. H₂ 단일가스를 이용하여 350~450°C, 1~4 bar에서의 H₂ flux를 계산하였고, H₂:N₂(50:50) 혼합가스를 사용하여 450°C에서 separation factor를 계산하였다. 수소 분리막을 통해 투과된 가스는 Bubble Flow Meter (BFM, Gilian Gilibrator 2, Sensidyne, U.S.A)를 이용하여 유량을 측정하였고, 혼합가스 실험 시에는 Gas Chromatography (GC-TCD, iGC 7200, DS Science, Korea)를 이용하여 수소와 질소의 함량을 확인하고 이를 통해 separation factor를 측정하였다.

사용한 분리막의 표면과 단면은 Scanning Electron

Microscope (SEM) 분석을 통해 Pd 및 Pd 합금 층의 표면과 두께를 확인하였다. 또한, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) 분석을 통해 합금의 조성을 확인하였고 X-Ray Diffraction (XRD) 분석을 통해 annealing 후의 합금이 잘 이루어 졌는지 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. SEM, EDS, XRD 분석 결과

얇고 치밀한 분리막을 제조하기 위해 표면 기공이 비교적 적게 형성되는 DMSO를 비양성자성 용매로 이용하여 α -Al₂O₃ 지지체를 제조하였고, 그 위에 Pd, Ag, Cu를 순차적으로 코팅하였다. ELP 도중 bath decomposition을 방지하고 큰 입자의 형성을 방지하기 위해 N₂H₄와 NH₄OH를 15분마다 1/4의 양으로 나누어 투입하였다. Fig. 3은 상전이 기법을 통해 제조한 지지체와 순차적 ELP와 annealing을 통해 제조한 Pd, Pd 합금 분리막의 표면과 단면 SEM이다. α -Al₂O₃ 지지체의 표면과 단면 SEM인 Fig. 3.(a), (d)에서 지지체의 shell side에 스펀지 형태의 기공이 잘 형성되어 손가락 형태의 기공이 형성되었을 때 보다 거칠기가 낮은 표면이 형성되었음을 알 수 있다. Shell side에 스펀지 형태의 기공이 형성됨에 따라 지지체의 내구성이 증가하고, Pd ELP 과정에서 큰 입자의 증착을 방지하는 역할을 하게 된다. Fig. 3.(b), (e)는 Pd ELP 후 Pd 분리막의 표면과 단면의 SEM, Fig. 3.(c), (f)는 Pd-Ag-Cu annealing 후 Pd-Ag-Cu 분리막의 표면과 단면의 SEM이다. 거칠게 코팅되어있는 Pd 분리막의 표면과는 달리 Pd-Ag-Cu 분리막의 표면은 거칠기가 완화된 것을 확인할 수 있는데, 이는 순차적인 ELP를 통해 표면 조도가 개선된 표면에 ELP가 진행된 후, annealing 과정에서 금속 확산의 영향으로 보인다.

Pd-Ag-Cu 분리막의 제조과정에서 Pd-Ag ELP 후와 Pd-Ag-Cu ELP 후에 Pd 합금을 형성하기 위해 annealing 과정을 거쳤다. Annealing 과정은 낮은 온도에서의 수소 취성으로 인한 코팅층 손상을 방지하기 위해 Ar 분위기하에서 승온 과정을 진행하였으며, Pd 합금 코팅층이 급격한 온도의 변화로 인해 손상되어 leak가 발생하는 것을 방지하기 위해 1 °C/min의 속도로 500°C까지 승온시킨다. 그 후에 Pd 합금의 산화를 방지하기 위해 H₂ 분위기, 500°C, 18 h 동안 annealing을 진행하였다. Annealing 온도는 금속의 Tammann 온도를 기준으로

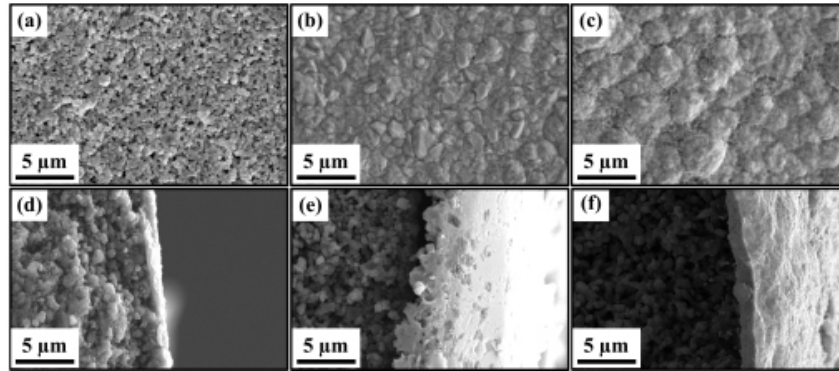


Fig. 3. SEM of Pd and Pd alloy membranes (a) surface of α -Al₂O₃ substrate, (b) surface of Pd membrane, (c) surface of Pd-Ag-Cu membrane, (d) cross section of α -Al₂O₃ substrate, (e) cross section of Pd membrane, (f) cross section of Pd-Ag-Cu membrane.

설정하였다. 일반적으로 서로 다른 물질은 Tammann 온도보다 높은 조건에서 annealing을 진행하게 되면 반응성이 높아져 고체 물질의 결정 격자에 있는 원자가 손실되며, 금속층 사이에서 분자 간의 확산이 일어나게 된다. 만약 α -Al₂O₃ 지지체의 Tammann 온도보다 높은 온도에서 annealing을 진행하면 지지체 내부로 금속 확산이 일어나기 때문에 α -Al₂O₃ 지지체의 Tammann 온도(990°C)보다 낮은 온도에서 annealing을 진행해야 한다. Pd의 Tammann 온도는 640°C, Ag의 Tammann 온도는 345°C, Cu의 Tammann 온도는 406°C이다. Pd와 Ag, Cu의 Tammann 온도 사이에서 annealing 온도를 결정하면 되는데 이때, annealing 온도가 너무 높으면 지지체와 sealing, 합금 금속 간의 열팽창계수 차이로 인해 leak가 발생해 separation factor가 감소할 가능성이 커지므로 annealing 온도를 500°C로 설정하여 진행하였다. 18 h 동안 H₂ 조건에서의 annealing이 끝나고 난 후에는 Ar 분위기하에서 온도를 하강시켰다.

Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막의 단면 SEM에서 Pd 분리막의 Pd 코팅층 두께는 7.82 μ m이고, Pd-Ag-Cu 분리막의 Pd 합금 코팅층 두께는 3.54 μ m으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 Pd-Ag-Cu 분리막의 표면 EDS 결과이다. 표면 EDS 결과로 Pd-Ag-Cu 합금이 지지체의 표면에 잘 형성된 것을 확인할 수 있다. EDS analysis를 통해 확인한 Pd-Ag-Cu 코팅층의 조성은 Pd 78%, Ag 8.81%, Cu 13.19%이다.

Fig. 5는 Pd-Ag-Cu 분리막과 α -Al₂O₃, Pd, Ag, Cu의 XRD 분석 그래프이다. Pd-Ag-Cu의 XRD 그래프를 보면 Fig. 5.(b)에 나와 있는 α -Al₂O₃와는 일치하는 모

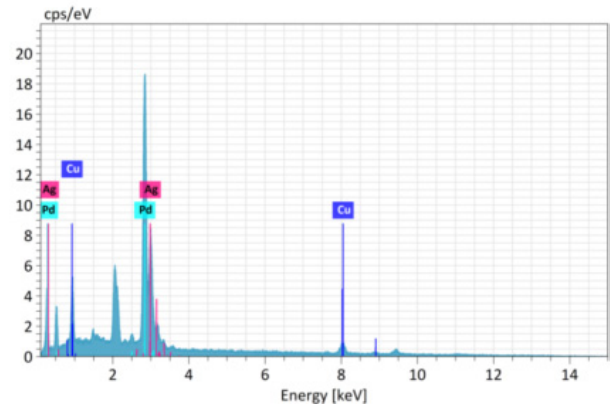


Fig. 4. Pd-Ag-Cu membrane EDS analysis.

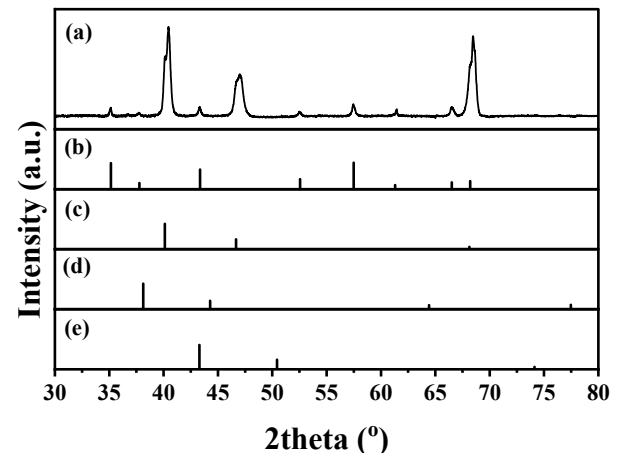


Fig. 5. XRD of Pd-Ag-Cu membrane (a) Pd-Ag-Cu membrane, (b) α -Al₂O₃ JCPDS 46-1212, (c) Pd JCPDS 46-1043, (d) Ag JCPDS 04-0783, (e) Cu JCPDS 04-0836. XRD of Pd-Ag-Cu membrane (a) Pd-Ag-Cu membrane, (b) α -Al₂O₃ JCPDS 46-1212, (c) Pd JCPDS 46-1043, (d) Ag JCPDS 04-0783, (e) Cu JCPDS 04-0836.

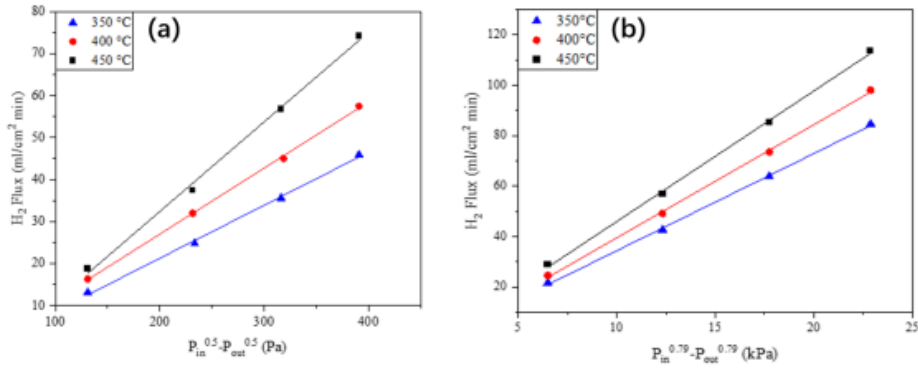


Fig. 6. H₂ Flux of (a) Pd membrane and (b) Pd-Ag-Cu membrane.

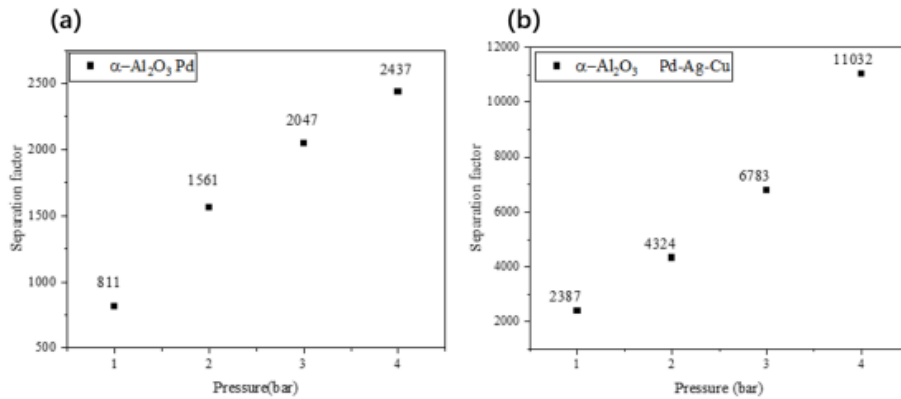


Fig. 7. Separation factor of (a) Pd membrane and (b) Pd-Ag-Cu membrane.

습을 보이지만 Pd, Ag, Cu와 비교하면 Pd-Ag-Cu 분리막의 제조과정 도중 annealing으로 합금을 형성하는 과정에서 peak가 합쳐지는 경향을 보인다.

3.2. Pd, Pd-Ag-Cu 분리막 기체투과 성능

Leak test를 통과한 Pd, Pd-Ag-Cu 분리막은 기체투과 실험을 진행하였다. H₂ flux 측정 실험은 단일 H₂ feed 가스 유량을 150 ml/min으로 고정하여 실험하였다. Pd 분리막의 경우 활성화를 위해 350°C H₂ 분위기를 1 h 동안 유지한 후, 실험을 진행하였으며, Pd-Ag-Cu 분리막의 경우 annealing 직후 실험을 바로 진행하여 별도의 활성화 시간 없이 실험을 진행하였다. 350~450°C, 1~4 bar의 조건에서 기체투과 실험을 진행하였으며, BFM을 이용하여 H₂ flux를 측정하였다. Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막의 최대 flux는 450°C, 4 bar에서 측정된 값이다. Fig. 6의 그래프를 보면 온도가 증가함에 따라 H₂ flux가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 H₂ flux의 식이 식 (1)과 같은 식으로 표현되기 때문이다.

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

이때, 식 (1)에서 J 는 H₂ flux이며, Q 는 H₂ 투과도, l 은 Pd 분리막의 두께, P_f^n 와 P_p^n 는 각각 가스 공급하는 부분과 투과하는 부분 H₂의 부분압력을 나타낸다. 여기서 n 은 압력 지수로 H₂ 투과 매커니즘에서 율속 단계에 따라 값이 변한다. Pd 금속층에서 bulk diffusion이 율속 단계라면 Sievert's law에 따라 압력 지수 n 의 값은 0.5가 된다. 반면 Pd 금속층의 두께가 얇아 투과 메커니즘에서 막 표면에서 일어나는 흡착 후 해리, 재결합 후 탈착 과정이 율속 단계라면 n 은 1에 가까워진다. Pd 금속층에서 bulk diffusion, 막 표면에서의 과정 중 아무것도 율속 단계가 아니라면 n 은 0.5와 1 사이에 있게 된다. Fig. 6(a)는 α -Al₂O₃를 지지체로 하는 Pd 분리막의 H₂ flux 그래프이다. 압력 지수 $n = 0.5$ 일 때, 그래프가 직선인 것으로 Pd 분리막의 율속 단계가 bulk diffusion임을 알 수 있다. Fig. 6(b)는 α -Al₂O₃를 지지체로 하

는 Pd-Ag-Cu 분리막의 H₂ flux 그래프이다. Pd 분리막과 다르게 압력 지수 $n = 0.79$ 일 때, 그래프가 직선인 것으로 Pd-Ag-Cu 분리막의 율속 단계가 bulk diffusion과 표면에서 흡착 후 해리, 재결합 후 탈착 과정 사이에 있는 것을 보여준다. 이는 Pd에 비해 표면에서의 흡착 후 해리, 재결합 후 탈착 과정의 활성화 에너지가 비교적 낮은 Ag와 Cu의 합금 분리막이고, 또한, Pd-Ag-Cu 분리막의 두께가 줄었기 때문으로 볼 수 있다. Pd 분리막의 최고 H₂ flux는 74.16 ml/cm²·min, Pd-Ag-Cu 분리막의 최고 H₂ flux는 113.64 ml/cm²·min으로 약 53% 높다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 Pd 합금 분리막에서 Ag와 Cu의 함량이 H₂ flux에 영향을 끼친다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막의 separation factor를 나타낸 그래프다. Separation factor의 측정 실험은 H₂ 50 ml/min과 N₂ 50 ml/min을 혼합한 H₂/N₂ feed 가스를 기체투과 장치 내부, 분리막의 shell side에 흘려주었으며, 450°C, 1~4 bar의 조건에서 실험을 진행하였다. Separation factor는 식 (2)와 같이 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 선택도, $y_{i,Perm}$ 은 투과된 기체 i 의 몰분율, $y_{i,Ret}$ 은 투과되지 않은 기체 i 의 몰분율이다. 투과한 기체의 flux는 BFM을 통해 측정하였고, 투과한 기체의 조성은 GC를 이용하여 측정하였다. 최대 separation factor는 4 bar의 압력에서 측정되었으며, Pd 분리막의 경우 separation factor는 2437, Pd-Ag-Cu 분리막의 separation factor는 11032이다. Pd 합금 분리막의 경우 bulk diffusion을 통한 H₂ 투과이기에 다른 기체가 투과할 수 없어 매우 높은 separation factor를 가지게 되며, 압력이 증가함에 따라 분리막 외부에 H₂ 농도가 높아져 H₂ flux는 많이 증가하지만, N₂는 많이 투과하지 못해 flux가 많이 증가하지 않아 separation factor가 증가하는 모습을 보인다. Pd 분리막보다 두께가 얇은 Pd-Ag-Cu 분리막의 separation factor가 높은 이유는 Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막의 제조과정 차이 때문이다. Pd-Ag-Cu 분리막의 경우 Pd 분리막과는 다르게 ELP를 3번, annealing을 두 번 진행한다. Fig. 3의 (e)와 (f)를 비교해 보면 Pd 분리막의 단면에서는 Pd 코팅층에서는 ELP가 진행되면서 pin hole이 형성되어있는 것을 확인

할 수 있지만, Pd-Ag-Cu 분리막의 단면에서는 pin hole 발견되지 않고 dence한 코팅층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 상전이 기법을 통해 제조한 고온, 고압에서 안정적인 α -Al₂O₃ 중공사막을 지지체로 하는 Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막을 ELP를 통해 제조하였다. SEM 분석을 통해 Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막의 표면 거칠기 정도와 코팅층의 두께를 확인하였다. EDS analysis를 통해 Pd-Ag-Cu 분리막의 성분별 조성을 확인하였고, XRD 분석을 통해 Pd-Ag-Cu 분리막 합금이 형성되었는지 확인하였다. 제조된 Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막은 350~450°C, 1~4 bar의 H₂ 조건에서 H₂ flux를 측정하였고, 450°C, 1~4 bar의 H₂/N₂ 조건에서 separation factor를 측정하였다.

1) Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막은 H₂ 기체투과 실험에서 각각 74.16 ml/cm²·min, 113.64 ml/cm²·min의 최대 H₂ flux를 가졌다. Pd-Ag-Cu 분리막이 Pd 분리막에 비해 약 53% 높은 flux를 가졌다는 것을 확인하였다. 이때, Pd-Ag-Cu 분리막의 조성은 Pd-78%, Ag-8.81%, Cu-13.19%이다.

2) Pd 분리막과 Pd-Ag-Cu 분리막은 H₂/N₂ 혼합가스로 진행한 기체투과 실험에서 각각 2437, 11032의 separation factor를 가졌다. Pd 분리막에 비해 Pd-Ag-Cu 분리막의 separation factor가 높은 이유는 Pd 분리막보다 Pd-Ag-Cu 분리막의 코팅층이 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. H. Wang and Z. Lei, "Energy supply from oil and gas, mineral depletion, and total natural resource rents: Impact of oil equivalent energy use CO₂ intensity", *Resour. Policy.*, **86**, 104172 (2023).
2. E. Hittinger and I. M. L. Azevedo, "Estimating the quantity of wind and solar required to displace storage-induced emissions", *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 12988-12997 (2017).
3. Z. Chi, J. J. Asher, M. R. Jennings, E. Chikoidze, and A. Pérez-Tomás, "Ga₂O₃ and related ultra-wide bandgap power semiconductor oxides: New energy electronics solutions for CO₂ emission mitigation", *Materials*, **15**, 1164 (2022).
4. T. Setoyama, T. Takewaki, K. Domen, and T. Tatsumi, "The challenges of solar hydrogen in chemical industry: How to provide, and how to apply?", *Faraday Discuss.*, **198**, 509-527 (2017).
5. J. M. Thomas, P. P. Edwards, P. J. Dobson, and G. P. Owen, "Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells", *J. Energy Chem.*, **51**, 405-415 (2020).
6. I. Staffell, D. Scamman, A. V. Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, and K. R. Ward, "The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system", *Energy Environ. Sci.*, **12**, 463-491 (2019).
7. 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).
8. S. Foresti and G. Manzolini, "Optimization of PEM fuel cell operation with high-purity hydrogen produced by a membrane reactor", *Fuel Cells*, **18**, 335-346 (2018).
9. Ø. Hatlevik, S. K. Gade, M. K. Keeling, P. M. Thoen, A. P. Davidson, and J. D. Way, "Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance", *Sep. Purif. Technol.*, **73**, 59-64 (2010).
10. S. Yun and S. Ted Oyama, "Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review", *J. Membr. Sci.*, **375**, 28-45 (2011).
11. T. B. Flanagan and W. A. Oates, "The palladium-hydrogen system", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 269-304 (1991).
12. K. Zhang and J. D. Way, "Palladium-copper membranes for hydrogen separation", *Sep. Purif. Technol.*, **186**, 39-44 (2017).
13. V. Jayaraman and Y. S. Lin, "Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **104**, 251-262 (1995).
14. F. Roa, J. D. Way, R. L. McCormick, and S. N. Paglieri, "Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation", *Chem. Eng. J.*, **93**, 11-22 (2003).
15. X Zhuang, M. C. Shin, B. J. Jeong, J. Y. Hwang, Y. C. Choi, and J. H. Park, "Desalination and lignin concentration in a lignin aqueous solution by nano-filtration process: Advanced γ -Al₂O₃ film-coated porous α -Al₂O₃ hollow fiber membrane", *Korean J. Chem. Eng.*, **39**, 1588-1596 (2022).
16. X Zhuang, E. Magnone, M. C. Shin, J. I. Lee, J. Y. Hwang, Y. C. Choi, and J. H. Park, "Novel TiO₂/GO-Al₂O₃ hollow fiber nanofiltration membrane for desalination and lignin recovery", *Membranes*, **12**, 950 (2022).