

팔라듐촉매를 이용한 수소의 전기화학적 분리

최경환 · 최호열* · 이한규 · 이태희†

연세대학교 화학공학과

*LG화학 연구소

(1998년 9월 30일 접수, 1999년 1월 5일 채택)

Electrochemical Separation of Hydrogen Using Palladium Catalyst

Kyoung Hwan Choi, Ho Yeol Choi*, Han Kyu Lee and Tae Hee Lee†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*LG Chemical Research Center

(Received 30 September 1998; accepted 5 January 1999)

요 약

팔라듐촉매를 이용하여 기체분리용 전극을 제조하고 수소/질소 혼합기체로부터 수소를 전기화학적 막분리법으로 분리하였다. 온도와 압력에 따른 전극의 성능과 분리된 수소의 순도 및 효율 등을 고찰하였고 최적의 운전조건을 결정하였다. 셀 온도가 상승함에 따라 전극의 성능은 향상되었고 생성된 수소의 순도 및 전력효율은 증가하였다. 압력의 증가는 전극의 성능과 수소의 생성량을 증가시켰지만 질소의 투과량을 증가시켜 수소의 순도를 낮추었다. 분리된 수소의 순도는 80 °C, 1 atm에서 99.82 %의 최고 순도를 나타내었으며, 전력효율은 전류밀도 300 mA/cm²에서 최대값을 가졌다.

Abstract—Electrodes for gas separation using palladium catalyst were fabricated and hydrogen was separated from hydrogen/nitrogen mixed gas by an electrochemical separation method. The effect of temperature and pressure on the electrode performance, purity and efficiency was investigated, and the optimal operating condition was determined. The increase of cell temperature enhanced the electrode performance, purity of hydrogen and power efficiency. The pressure of feeding gas increased the electrode performance and hydrogen product, but it dropped the purity of hydrogen because of increasing permeation flux of nitrogen. The purity of hydrogen showed the highest value of 99.82 % at 80 °C and 1 atm, and the power efficiency was maximum at 300 mA/cm².

Key words : Palladium Catalyst, Electrochemical Separation, Purity, Power Efficiency, Permeation

1. 서 론

기계적 압력차를 이용하는 일반적인 막분리법과는 달리 전기화학적 막분리는 전위차를 구동력으로 하므로, 에너지 소모가 적고 선택도가 뛰어나며 희박한 기체의 선택적 분리에 효과적이다[1-3]. 초기의 전기화학적 기체 분리는 황산 전해질과 Pt전극을 이용하여 수소/질소 혼합물로부터 수소를 분리하는 것이었다. 1981년 Sedlak[3]은 최초로 이온교환막을 전해질로 사용하여 수소 분리에 성공하였고, 이러한 전기화학적 막분리는 최근 들어 이산화탄소, 이산화황의 농축 및 탈황에 응용되어지고 있다[2-5].

전기화학적 막분리법을 이용하여 효과적으로 기체를 분리하기 위해서는 이온교환능력이 우수하고 물리적 강도가 뛰어나며 기체투과도가 낮은 저가의 이온교환막 개발과 고성능 전극의 개발이 필요하다. 전극의 경우 촉매의 이용률을 극대화하기 위한 전극구조의 개선과 경제성을 고려하여 고가의 백금 촉매를 대신할 수 있는 대체촉매 및 합금촉매 개발을 위한 연구가 진행되고 있다[6].

본 연구에서는 팔라듐촉매를 이용하여 기체분리용 전극을 제조한 후 수소/질소 혼합기체로부터 수소를 전기화학적 막분리법으로 분리하였다. 기체 분리시 셀의 전기화학적 특성과 수소의 순도 및 효율을 분석하여 최적의 운전조건을 결정하였고 기체투과가 순도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 전기화학적 수소분리의 원리

전기화학적 막분리에 의한 수소분리는 anode에서의 수소산화반응과 cathode에서의 수소환원반응에 의해 이루어진다. Anode에서 H⁺이온은 수증기에 의해 H⁺(H₂O)_n로 수화되어 이온교환막을 통하여 cathode로 이동하고 환원반응을 거쳐 다시 수소로 생성되는 반응에 카니즘을 거치게 된다[7-9]. 각 전극에서의 반응은 다음과 같으며, 이를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.



†E-mail : khchoi@trans1.yonsei.ac.kr

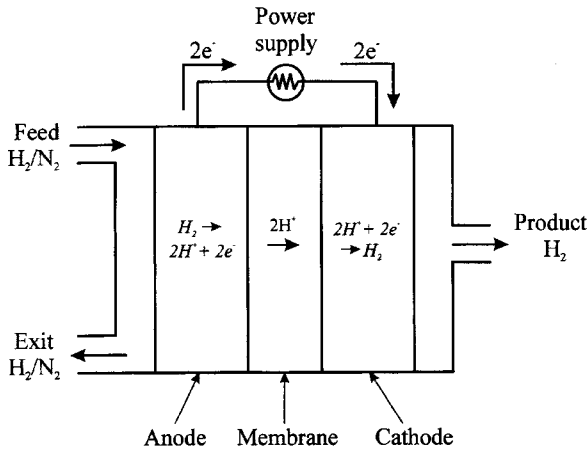


Fig. 1. Schematic diagram of electrode reaction for gas separation.

2-2. 효율

2-2-1. 전압효율(Voltage Efficiency)

전압효율은 수소가 함유한 열에너지로부터 구할 수 있다.

$$\epsilon_v = 1 - \frac{E'}{1.484} \quad (3)$$

여기서 E' 은 작동전극의 전압을 나타내며, 1.484 V는 수소 연소열의 전압 당량값이다[3].

2-2-2. 전류효율(Current Efficiency)

전류효율은 소비된 전자 중 실제로 생성물을 얻는데 사용된 전자의 비율로서 실제 수소 생성량과 이론적 수소 생성량의 비로 나타낼 수 있다[3, 10-12]. 수소의 이론적 생성량(몰기준)은 전류밀도만의 함수이다.

$$\dot{n} = \frac{n}{t} = \frac{i}{zF} \quad (4)$$

여기서, n 은 몰수이며, t 는 시간, i 는 작동전류, z 는 관여되는 전지수이다.

수소와 질소는 2원자 분자이며 작동압력은 저압이므로, 이상기체 상태방정식을 사용하여 부피를 구할 수 있다.

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \quad (5)$$

따라서 수소의 이론적 생성량(부피기준)은

$$\dot{V}_o^{ideal} = \frac{V}{t} = \dot{n} \frac{V}{n} = \frac{i}{zF} \frac{RT}{P} \quad (6)$$

이 되며 일정 온도, 압력에서 전류밀도만의 함수가 된다.

전류효율은 다음과 같이 정의된다.

$$\epsilon_i = \frac{\dot{V}_o^{real}}{\dot{V}_o^{ideal}} \quad (7)$$

여기서 \dot{V}_o^{real} 은 cathode에서의 실제 수소 생성량이다.

2-2-3. 전력효율(Power Efficiency)

셀의 총 전력효율은 전압효율과 전류효율의 곱으로 표현된다.

$$\epsilon_p = \epsilon_v \cdot \epsilon_i \quad (8)$$

2-3. 기체투과

기체는 용해-확산메카니즘을 통하여 양이온교환막을 투과하는데

투과실험의 해석은 time-lag 방법을 사용하게 되며 일반적인 투과식은 다음과 같다[13, 14].

$$Q = (P_m \times \Delta P \times A/L)(t - L^2/6D) \quad (9)$$

여기서 P_m 과 D 는 각각 막에서의 투과계수와 확산계수이다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 전극 제조

전극은 지지체위에 기체확산층과 촉매층으로 구분하여 제조하였다. 전극 지지체로 사용된 carbon cloth(E-TEK Co.)는 polytetrafluoroethylene(PTFE)으로 발수처리를 한 후 300 °C에서 1시간 동안 건조시켜 전처리하였고 그 위에 carbon black(Vulcan XC-72)과 PTFE, iso-propyl alcohol(IPA)를 혼합한 paste를 rolling하여 기체확산층을 제조하였다.

촉매층은 Pd/C(30 wt%, Aldrich Chem. Co.)와 PTFE, IPA를 혼합하여 기체확산층 위에 brushing한 후 상온에서 건조하여 제조하였다. 이때 전극의 촉매담지량은 0.4 mg/cm²이 되도록 하였으며 전극의 제조과정을 Fig. 2에 나타내었다.

3-2. 막/전극 어셈블리 제조

전해질막은 Nafion® 115(127 μm, DuPont Co.)를 사용하였으며 불순물 제거와 막의 말단기를 H⁺형태로 만들기 위하여 3 wt% H₂O₂와 H₂SO₄에서 각각 1시간씩 끓인 후 증류수로 세척하였다[15, 16].

전극의 크기는 1 cm²로 고정하였고 전극내의 3차원 반응면적을 증가시키기 위하여 Nafion® solution(5 wt%, Aldrich Chem. Co.)을 전극 표면에 바른 후 80 °C 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다. 이와 같이 전처리된 막과 전극은 120 °C, 130 atm에서 3분간 hot pressing법을 사용하여 막/전극 어셈블리를 제조하였다.

3-3. 단위 셀 구성

Fig. 3은 단위 셀의 구성을 나타낸다. 셀은 부식을 방지하기 위하

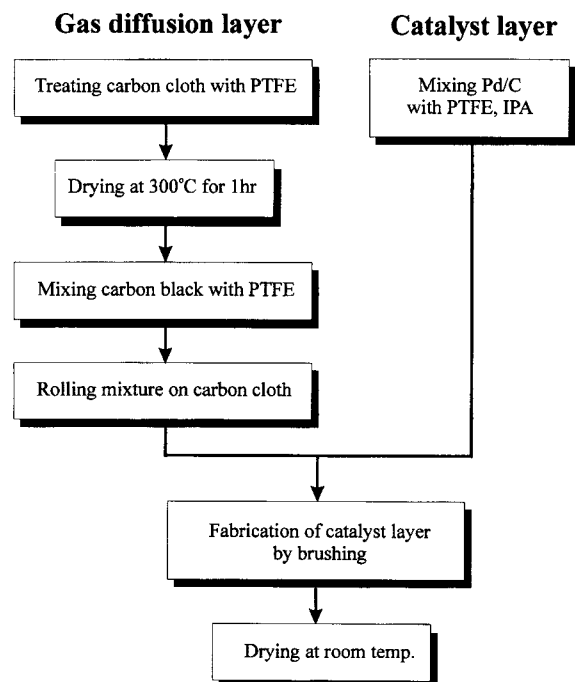


Fig. 2. Fabrication procedure of Pd/C electrode.

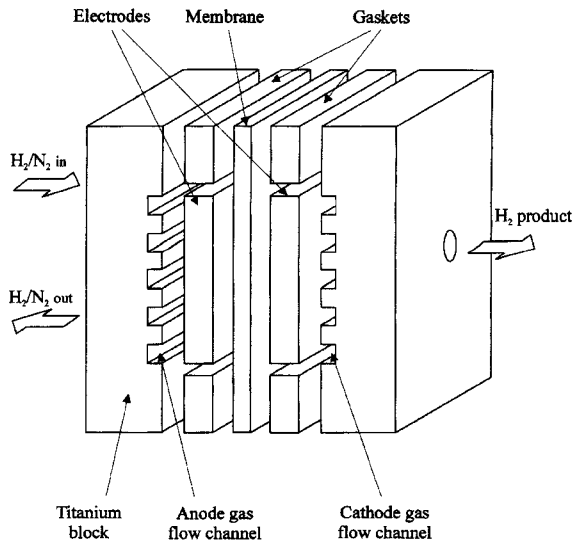


Fig. 3. Schematic diagram of single cell for gas separation.

여 티타늄으로 제작하였고 기체공급과 전류공급이 가능하도록 하였다. 셀에서의 기체 흐름통로는 series-parallel형으로 되어 있으며 온도조절을 위하여 히터를 사용하였다. 단위 셀은 막/전극 어셈블리를 티타늄 셀 사이에 넣고 볼트와 너트로 고정시켜 구성하였으며, 이때 기체의 유출과 고분자막의 손상을 막기 위하여 테플론 sheet를 개스킷으로 사용하였다.

3-4. 측정장치 및 운전조건

전기화학적 기체분리장치는 크게 기체 혼합부, 가습장치, 단위 셀, 전류공급장치 및 기체 분석장치로 구성되어 있으며 이를 Fig. 4에 나타내었다.

각 기체는 mass flow controller(MFC, Teledyne Hastings-Raydist Co.)와 혼합기에서 유량과 혼합비가 조절되고, 가습기를 지나면서 수증기와 포화된 상태로 셀에 공급된다. 전기화학반응에 필요한 전류는 DC power supply(6410A, Hewlett Packard)를 이용해 셀에 공급하였다. 가습기와 셀의 온도는 온도조절기로 조절하였으며, 가습기의 온도는 셀 보다 10 °C 높게 유지하여 막이 탈수되는 것을 방지하였다. 혼합기체의 압력은 셀의 배출부에 연결된 back pressure regulator(44-2300, Tescom Co.)에 의해 조절하였으며, on-line으로 연결된 gas chromatograph(680A, Young-In Scientific Co.)와 유량측정장치를 이용하여 분리된 수소의 순도와 유량을 측정하였다.

혼합기체의 유량은 수소와 질소를 1:1(50 % 수소)로 고정하여 공

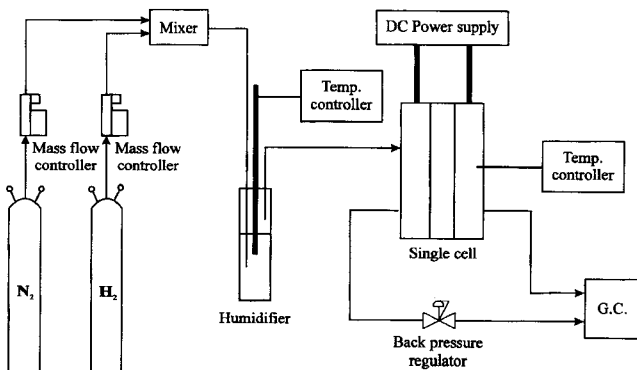


Fig. 4. Schematic diagram of gas separation test station.

Table 1. Operating conditions of gas chromatograph

Contents	Conditions
Detector	Thermal Conductivity Detector(TCD)
Column	Molecular sieve 5A
Injection temperature	180 °C
Column temperature	120 °C
Detector temperature	150 °C
Carrier gas	He
Carrier gas flow rate	30 mL/min

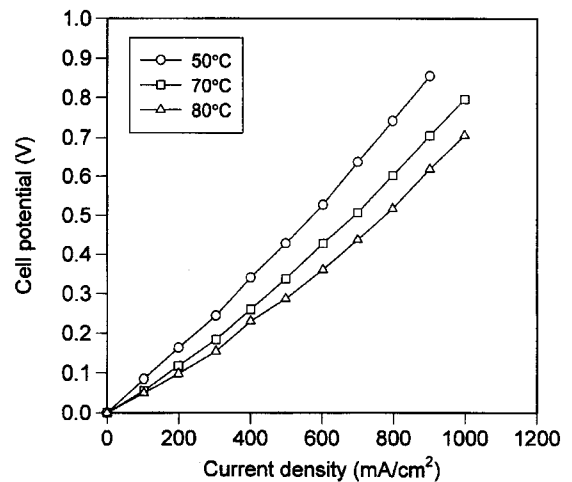


Fig. 5. Cell potential curves with cell temperature at 1 atm.

급하였으며 이로부터 분리된 수소의 순도를 측정하였다. 셀의 운전 온도와 압력은 50-80 °C 및 1-3 atm 범위에서 조절하였으며 각 온도와 압력에서 분리된 수소의 순도 및 유량을 측정하였다.

G.C의 검출기와 column은 각각 Thermal Conductivity Detector(TCD)와 Molecular sieve 5A가 사용되었으며 carrier gas는 헬륨을 사용하였다. G.C의 운전조건을 Table 1에 나타내었다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 온도의 영향

상압에서 수소/질소 혼합기체를 셀 온도(50-80 °C)에 따라 분리한 후 셀의 전류-전압 특성과 순도 및 효율을 고찰하였다. Fig. 5는 수소 분리시 온도에 따른 셀의 전류-전압 특성을 나타낸 것으로, 셀의 운전은 전압 1V가 넘지 않는 범위내에서 하였다. 셀 온도의 증가에 따라 전극의 성능은 향상된 것을 알 수 있으며 전류-전압 특성곡선이 측정 전류밀도 범위에서 거의 선형이므로 고전류밀도 영역에서 나타나는 농도 과전압의 영향은 거의 받지 않음을 알 수 있다. 셀 온도의 증가는 전극의 반응활성을 증가시키고 전해질막의 이온전도도를 향상시킴으로써 셀의 성능이 증가한 것으로 사료되며, 이러한 셀 성능의 향상은 식 (3)에서 작동전압이 낮아지기 때문에 전압효율을 증가시키게 된다.

Fig. 6은 각 온도에서 분리된 수소의 순도를 전류밀도에 대하여 나타낸 것이다. 온도증가에 따라 순도는 향상되었으며 저온에서도 96 %이상의 고순도 수소를 얻을 수 있었다. 온도의 증가는 막의 이온전도도를 향상시켜 동일한 전류밀도에서 수소이온의 투과량을 증가시키고, 전극촉매의 활성을 높여주어 수소의 환원반응을 촉진시켜서 수소의 생성량이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 전류밀도는 수

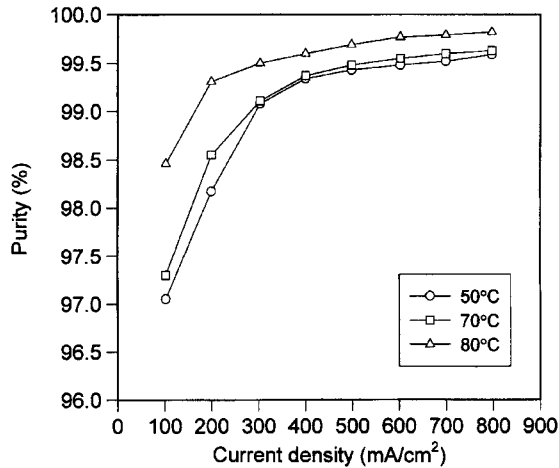


Fig. 6. Hydrogen purity with current density at different cell temperatures(1 atm).

Table 2. Current efficiency and voltage efficiency with current density at different temperatures

Current density (mA/cm ²)	Current efficiency(%)			Voltage efficiency(%)		
	50 °C	70 °C	80 °C	50 °C	70 °C	80 °C
100	70.18	71.53	75.06	94.27	96.23	96.63
200	82.89	84.20	88.34	89.02	92.05	93.40
300	89.82	90.22	92.29	83.56	87.60	89.62
400	92.46	93.12	93.51	77.09	82.48	84.50
500	93.46	94.24	94.74	71.23	77.29	80.66
600	94.33	94.63	94.98	64.49	71.23	75.74
700	94.58	94.93	95.65	57.08	65.84	70.55
800	94.91	95.43	95.64	50.00	59.43	65.16

소의 생성량을 결정하기 때문에 순도에 매우 중요한 역할을 하게 된다. 이론적으로 cathode에서는 수소이온만 환원되어 순수한 수소가 생성되어야 하지만 anode에 공급된 질소 중의 일부가 막을 투과하여 cathode로 배출이 되므로 수소의 순도가 100%가 되지 않는다. 전류밀도의 증가는 수소의 생성량을 선형적으로 증가시키지만 전기적 활성이 없는 질소는 전류밀도가 증가해도 막을 통한 투과량이 거의 일정하기 때문에 순도는 증가하게 된다. 저전류밀도에서 순도가 급격히 커지는 것은 질소의 투과량에 비해 수소의 생성량이 적어 순도가 낮지만 전류밀도증가에 따라 수소생성량이 증가하면서 순도가 높아지기 때문이다. 80 °C에서 얻은 최고의 순도는 99.82%이었다.

각 온도에서 전류밀도에 따른 전류효율과 전압효율을 Table 2에 나타내었다. 전류효율은 이론적 수소 생성량과 실제 수소 생성량의 비로서 온도증가에 따라 수소의 생성량이 증가하기 때문에 전류효율은 온도에 따라 증가하게 된다. 또한 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율은 크게 증가하지만 전압효율은 과전압의 증가에 따른 작동전압의 증가로 식 (3)에 따라 감소하게 된다. 전류효율과 전압효율로부터 얻은 전력효율은, Fig. 7에 나타내었다. 전력효율은 온도증가에 따라 전류효율과 전압효율이 증가하기 때문에 커지는 경향을 나타내고 300 mA/cm²의 전류밀도에서 최대 전력효율을 나타내었다. 따라서 최대 전력효율을 나타내는 점이 에너지소비 측면에서 최적의 운전 조건이 된다.

4-2. 압력의 영향

70 °C의 일정한 온도에서 수소/질소 혼합기체를 압력에 따라 분리

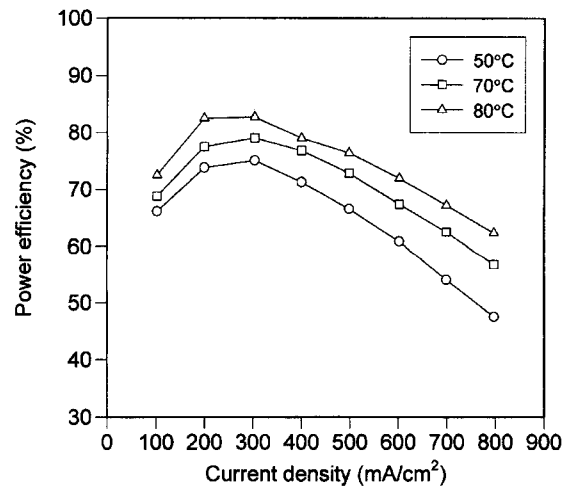


Fig. 7. Power efficiency with current density at different cell temperatures(1 atm).

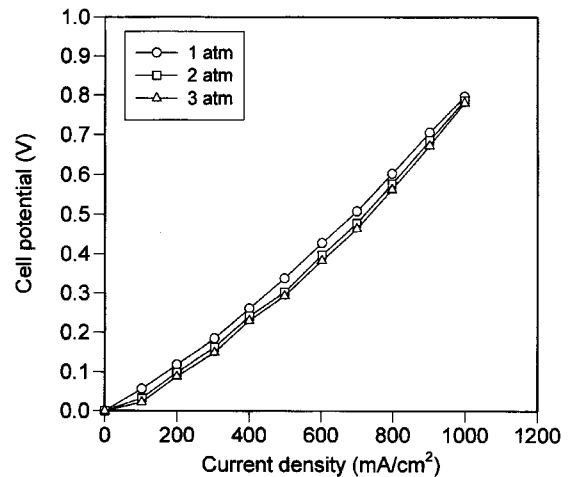


Fig. 8. Cell potential curves with pressure at 70 °C.

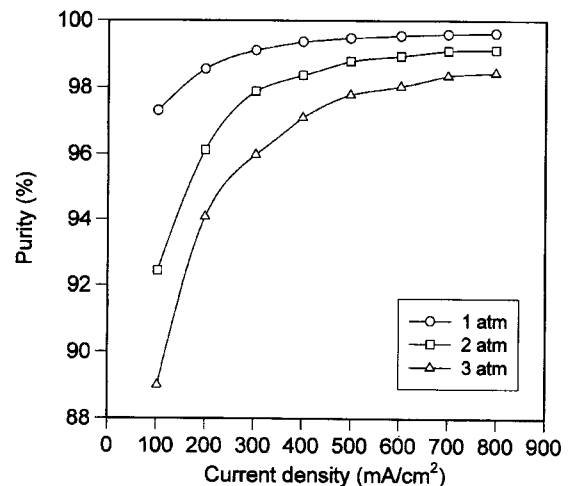


Fig. 9. Hydrogen purity with current density at different pressure(70 °C).

한 후 셀의 전류-전압 특성과 순도 및 효율을 고찰하였다. Fig. 8은 압력에 따른 셀의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 압력의 증가에

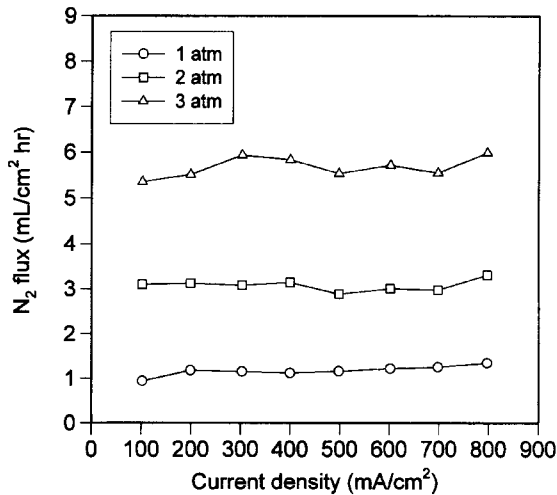


Fig. 10. N_2 permeation flux through Nafion® membrane with current density at different pressures.

파라 셀 성능은 향상되었는데 이것은 압력이 증가함에 따라 반응 기체인 수소의 분압이 증가되어 반응이 촉진되기 때문이다. 하지만 압력증가에 따른 성능의 증가폭은 크지 않았다.

Fig. 9는 여러 압력에서 생성수소의 순도를 전류밀도에 대하여 나타낸 것이다. 압력이 증가함에 따라 생성된 수소의 순도가 떨어지게 되는데 이것은 막 양단의 질소의 분압차가 증가하여 질소의 투과량이 증가하기 때문이다. 1 atm의 경우는 혼합기체의 압력이 작아 질소가 미량 투과하게 되지만, 2, 3 atm의 경우 질소의 투과량이 수소 생성량의 증가에 비하여 급격히 증가하므로 순도는 크게 감소하게 된다. Fig. 10은 수소의 순도와 cathode에서의 총 생성량으로부터 계산한 질소의 투과량을 압력에 따라 나타낸 것이다. 질소의 투과량이 압력의 증가에 따라 크게 증가한 것을 알 수 있으며 이것이 생성된 수소의 순도를 낮추는 요인으로 작용한 것으로 사료된다. 기계적 막 분리에서는 압력차를 구동력으로 사용하기 때문에 고압에서의 운전이 생성물의 양을 증가시키고 순도를 향상시킬 수 있지만, 반면에 전기화학적 기체 분리에서는 고압운전이 생성물의 양은 증가시키지만 순도는 떨어지므로 저압에서의 운전이 효과적이다.

각 압력에서 전류밀도에 따른 전류효율과 전압효율을 Table 3에 나타내었다. Table 2의 온도변화에 대한 결과와 같이 압력의 증가에 따라 전류효율과 전압효율은 증가하였지만 2 atm과 3 atm의 차이는 크지 않았다. 또한 전류밀도의 증가에 따라 전류효율은 증가하였지만 전압효율은 감소하였다. Fig. 11은 압력에 따른 전력효율을 전류밀도에 대하여 나타낸 것으로 역시 전류밀도 300 mA/cm²에서 가장

Table 3. Current efficiency and voltage efficiency with current density at different pressures

Current density (mA/cm²)	Current efficiency (%)			Voltage efficiency (%)		
	1 atm	2 atm	3 atm	1 atm	2 atm	3 atm
100	71.53	80.05	81.32	96.23	97.84	98.52
200	84.20	92.21	92.65	92.05	93.39	94.07
300	90.22	97.23	97.45	87.60	89.08	89.95
400	93.12	98.10	98.86	82.48	83.83	84.57
500	94.24	98.35	99.14	77.29	79.65	80.32
600	94.63	98.89	99.44	71.23	73.32	74.26
700	94.93	98.94	99.97	65.84	67.86	68.80
800	95.43	99.67	99.90	59.43	61.19	62.13

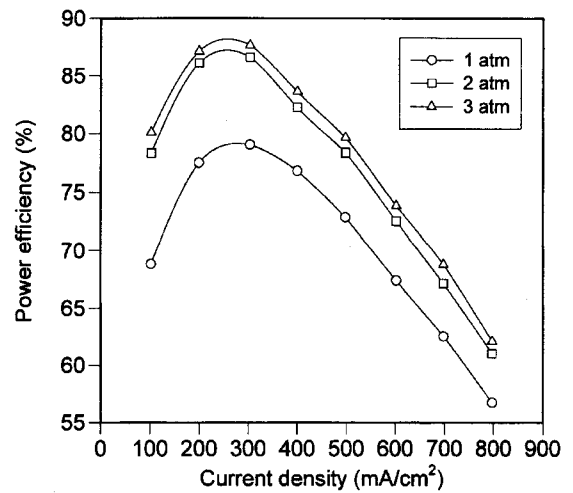


Fig. 11. Power efficiency with current density at different pressures (70 °C).

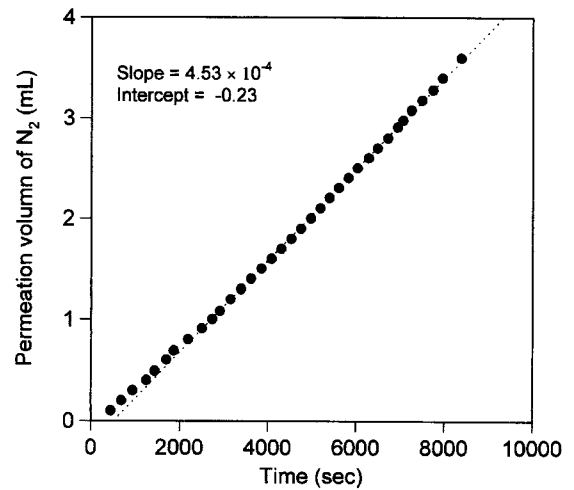


Fig. 12. Permeation volume of N_2 with time at 80 °C (3 atm).

좋은 효율을 나타내었다. 압력의 증가는 생성된 수소의 순도는 감소시키지만 생성된 수소량의 증가로 전류효율을 증가시켜 전력효율은 압력에 따라 증가한 것으로 사료된다.

4.3. 질소의 투과

질소의 막투과는 수소의 순도를 낮추는 직접적인 원인으로서 기체 분리시 질소투과를 최소로 줄이는 것이 중요하다. Fig. 12는 80 °C, 3 atm의 조건에서 Nafion® 막을 투과하는 질소의 양을 시간에 대하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 time-lag method를 이용하여 막을 투과하는 질소의 투과계수(P_m), 확산계수(D)를 식 (9)에서 구할 수 있다. 투과계수와 확산계수를 구한 후 $P_m = D \times S$ 의 관계식으로부터 용해도(S)를 구할 수 있으며 이 결과를 Table 4에 나타

Table 4. Permeation, diffusion and solubility data for nitrogen in Nafion® 115

Temperature (°C)	Permeability coefficient ($\times 10^9$ cm²/ cm·sec·cm Hg)	Diffusion coefficient ($\times 10^8$ m²/sec)	Solubility ($\times 10^2$ cm³/ cm³·cm Hg)
70	4.7	6.20	7.6
80	6.9	10.0	6.9

내었다.

5. 결 론

수소/질소 혼합기체로부터 플라즈마촉매로 제조한 전극을 이용한 전기화학적 막분리법으로 수소를 분리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 셀의 운전온도 증가는 전극의 성능을 향상시키고 수소의 생성량, 순도 그리고 전력효율을 증가시켰다. 기체분리시 80 °C, 1 atm의 조건에서 99.82 %의 최고순도를 얻었다.

(2) 셀의 운전압력 증가는 전극의 성능과 수소의 생성량을 증가시켰지만 질소의 투과량을 증가시켜 생성된 수소의 순도는 감소시켰다.

(3) 전력효율은 온도와 압력에 관계없이 모두 전류밀도 300 mA/cm²에서 최대값을 가졌다.

감 사

본 연구는 (주)SK 연구비로 수행되었으며 재정적 지원에 감사드립니다.

사용기호

A	: permeating area [cm ²]
D	: diffusion coefficient [cm ² /sec]
e ⁻	: electron
E'	: voltage of working electrode [V]
F	: Faraday constant [96484 C/mol]
i	: current densities [A/cm ²]
L	: thickness of membrane [cm]
n	: mole [mol]
\dot{n}	: molar flow rate [mol/min]
P	: pressure [atm]
P _m	: permeability coefficient [cm ³ · cm/cm ² · sec · cmHg]
Q	: amount of permeating gas [cm ³]
R	: gas constant
S	: solubility [cm ³ /cm ³ · cm Hg]
t	: time [min]

T	: absolute temperature [K]
V	: volume [L]
\dot{V}_o^{ideal}	: ideal volumetric flow rate of product [L/min]
\dot{V}_o^{real}	: real volumetric flow rate of product [L/min]
z	: number of electrons involved
ϵ_i	: current efficiency
ϵ_p	: power efficiency
ϵ_v	: voltage efficiency

참고문헌

1. Winnick, J.: *Chemical Engineering Progress*, **86**(1), 41(1990).
2. Gerischer, H. and Tobias, C. W.: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", VCH(1990).
3. Sedlak, J. M., Austin, J. F. and La Conti, A. B.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **6**, 45(1981).
4. Zupancic, J. J.: U. S. Patent No. 4,664,761(1987).
5. Kunz, H. R.: U. S. Patent No. 4,911,803(1988).
6. Fujita, Y., Nakamura, H. and Muto, T.: *J. Appl. Chem.*, **16**, 935(1986).
7. Eisman, G. A.: *J. Power Sources*, **29**, 389(1990).
8. Lemons, R. A.: *J. Power Sources*, **29**, 251(1990).
9. Lee, S. J.: Ph. D. Thesis, Yonsei University, Seoul, Korea(1995).
10. Pletcher, D. and Walsh, F. C.: "Industrial Electrochemistry", Chapman and Hall, NY(1990).
11. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Methods", Wiley, NY(1980).
12. Scott, K.: "Electrochemical Reaction Engineering", Academic Press, London(1991).
13. Sakai, T., Takenaka, H. and Torikai, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1(1986).
14. Sakai, T., Takenaka, H., Wakabayashi, N., Kawami, Y. and Torikai, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 6(1986).
15. Lee, S. J., Choi, K. H., Lee, T. H., Cho, W. I., Rho, Y. W. and Kho, Y. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 105(1996).
16. Lee, S. J., Choi, K. H., Lee, T. H., Cho, W. I., Rho, Y. W. and Kho, Y. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 188(1996).