

이산화탄소 분리를 위한 쉘린더형 전기화학적 막의 제조 및 분리 특성

정경열 · 박승빈[†] · 양승만

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 7월 31일 접수, 1999년 1월 28일 채택)

Preparation and Separation Characteristics of Cylindrical-shape Electrochemical Membrane for Carbon Dioxide Separation

Kyeong Youl Jung, Seung Bin Park[†] and Seung-Man Yang

Dept. of Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yousung-gu, Taejeon 305-701
(Received 31 July 1998; accepted 28 January 1999)

요 약

다공성 α -alumina 무기막을 메이트릭스로 이용하여, 쉘린더형의 전기 화학적 분리막을 제조하였다. NiO를 음극과 양극으로 이용하였으며 침적법으로 메이트릭스에 코팅하였다. $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (=62/38몰비) 혼합물을 전해질로 이용하였으며, 620°C에서 액체로 만든 다음 전극이 코팅된 막과 직접 접촉시켜 함침시켜 주었다. 제조된 막을 620-650°C에서 혼합가스($\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2=0.25/0.16/0.59$, 몰비)로부터 이산화탄소를 분리하는데 이용하였으며, 전류밀도에 따른 막의 이산화탄소 투과속도와 전류효율, 양극 쪽에서의 농축정도를 측정하였다. 이산화탄소의 투과속도는 공급해 주는 전류에 비례하여 증가하였으며, 25%의 이산화탄소를 70%로 농축할 수 있었다. 제조된 막의 전류효율은 전류밀도가 증가함에 따라 감소하였다. 제조된 전기화학적 분리막의 기체투과속도 효율은 약 90.3%였다. 본 연구를 통해 쉘린더형 전기화학적 막을 이산화탄소의 회수에 적용 가능함을 입증하였다. 그러나 막 분리계 전체에 걸리는 저항값이 높아 앞으로 해결해야 될 문제점으로 남아 있다.

Abstract – A cylindrical-shape electrochemical separation membrane was prepared using porous α -alumina. The electrodes were coated with NiO on both sides of the cylindrical-shape matrix by a dipping method. A mixture of $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (=62/38 molar ratio) was used as the electrolyte which was heated at 620 °C to be liquified and impregnated into the pores of the NiO-coated membrane. The prepared electrochemical membrane, which was operated at 620-650°C, was applied to the separation of CO_2 from a gas mixture($\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2=0.25/0.16/0.59$, molar ratio) and tested the effects of the current density on the permeability and concentration of carbon dioxide in the permeate, and the current efficiency. The permeability of carbon dioxide was increased monotonically with increasing the current density. The carbon dioxide was concentrated from 25 % to 70 % when increasing the current density. The current efficiency was decreased with increasing the current density. The prepared electrochemical membrane had the separation efficiency of 90.3 %. In this work, it was proved that the cylindrical-shape electrochemical membrane prepared by using the porous inorganic membrane could be applied to the CO_2 separation from a gas mixture. However, the high overall resistance through the EMSD remains as a challenging problem.

Key words: Electrochemical Membrane, Inorganic Membrane, Carbon Dioxide, Permeability, Current Efficiency

1. 서 론

환경문제에 대한 관심이 국내외적으로 고조되고 있는 가운데 이산화탄소의 회수와 농축 기술에 대한 연구도 활발하다. 지구온난화의 주원인 가스로서 인식되어 오는 이산화탄소는 최근 들어서는 촉매 화학적인 방법이나 광촉매법, 생물학적 고정화 등으로 메탄올, 포름알데히드, 에스테르, 알칸이나 알켄과 같은 유용한 화학물질로 전환이 가능하므로 새로운 물질자원으로 인식되고 있다[1]. 화석연료를 사용하는 산업체(화력발전소, 제철소 등)에서 이산화탄소는 최종산물로서 배출된다. 이러한 이산화탄소의 분리, 회수의 기술은 환경보호라는 측면

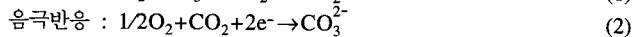
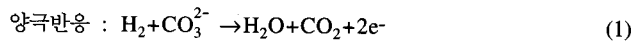
과 원료물질 공급이라는 두 가지 측면에서 무엇보다도 중요하다고 할 수 있겠다.

지금까지 상용화 또는 연구 개발되고 있는 이산화탄소 분리 방법은 심냉법, 흡수법, 흡착법 및 막분리법이 있다[2-5]. 막 분리법은 상변화를 동반하지 않고 기체를 분리할 수 있기 때문에 기타 다른 공정보다 에너지 소비가 작다는 장점을 가지고 있어 많은 연구의 대상이 되고 있다. 전기화학적 막은 막분리 기술의 하나로서 연료전지의 원리를 역으로 이용한 것이다[6-9]. 연료전지에서는 전기화학적 막이 전기를 생산하기 위해 사용되지만, 분리장치에서는 전기를 공급하여 원하는 기체를 선택적으로 분리하는데 이용이 된다. 전기화학적 막분리 장치는 1971년에 Wynveen 등에 의해 유인 우주선 내에서 호흡에 의해 농축되어지는 이산화탄소를 제거하기 위해 개발되었다[6]. 그 후 Win-

[†] E-mail : sbpark@lamp.kaist.ac.kr

nick 등은 용융탄산염 전기화학적 막을 기체혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는데 성공적으로 이용할 수 있음을 증명하였다[7-9, 11-15]. Li 등은 폴리이미드를 이용하여 평판형인 전기화학적 막을 제조하여 호흡에서 생성되는 기체혼합물에서 이산화탄소의 분리가 가능함을 보였다[16-17]. 더 중요한 것은 같은 원리로서 전기화학적 막을 H_2S 나 SO_2 를 분리하는데 이용 가능하므로 주목을 받고 있다[18-24].

전기화학적 막은 기본적으로 연료전지와 같은 구조를 가진다. 두 전극(양극과 음극), 전해질, 그리고 전해질을 지지할 수 있는 메이트릭스로 구성된다. 따라서 전기화학적 막의 제조기술은 연료전지 제조기술과 같이 발전하게 된다. 일반적으로 메이트릭스는 다공성으로 전해질을 함침할 수 있도록 적당한 기공크기와 구조를 가져야 한다. 연료전지에서는 이온을 전도할 수 있는 막으로 나누어진 두 전극으로 기체를 흘려준다. 양극 쪽에는 수소를, 음극 쪽으로는 산소와 이산화탄소를 공급함으로써 다음과 같은 반응을 일으킨다[25-26].



용융탄산염 연료전지에서는 산화반응 (1)에 의해 양극에서 생성된 전자는 외부회로를 통하여 음극으로 전달되어 환원반응에 참여한다. 음극에서 만들어진 카보네이트이온(CO_3^{2-})은 메이트릭스에 함침되어 있는 전해질을 통하여 양극 쪽을 이동(migration)된다.

만약 전기를 두 전극에 공급해 주게 되면 용융탄산염 연료전지에서는 이산화탄소가 한 쪽의 전극에서 다른 한 쪽의 전극으로 옮겨진다. 전기화학적 막 분리장치(EMSD, Electrochemical Membrane Separation Device)에서는 연료기체를 사용하는 것이 아니라 혼합물로부터 특정 기체(이산화탄소)를 분리하는 것이므로 식 (1)에서 수소가 빠지면 전기화학적 분리막에서의 반응이 된다. 전기화학적 막에서는 이산화탄소와 산소가 포함된 혼합기체를 음극 쪽으로 주입시켜 주고 전기를 공급하게 되면 다음과 같은 여러 단계를 거쳐 양극 쪽으로 이동한다[9].

(1) 혼합기체들이 음극 쪽에 형성된 기체 층을 통하여 음극계면으로 대류(convection) 및 확산(diffusion) 이동.

(2) 다공성 음극 표면에 도달한 기체들은 음극기공을 통하여 음극과 메이트릭스 사이에 형성된 전해질 계면으로 확산.

(3) 계면에 도달한 이산화탄소와 산소는 음극 전해질계면에서 외부에서 공급해준 전자와 전기화학적 반응을 통하여 탄산이온으로 전환.



(4) 음극 전해질계면에서 형성된 탄산이온은 메이트릭스에 녹아있는 전해질을 통하여 양극 전해질계면으로 이동(migration).

(5) 양극 전해질 계면에 도달한 탄산이온은 전기화학적 반응에 의해 이산화탄소와 산소로 분리되고 전자 방출.



(6) 양극 전해질계면에서 생성된 이산화탄소와 산소는 다공성의 양극기공을 통하여 양극 표면으로 확산.

(7) 양극표면으로 확산된 이산화탄소와 산소는 양극 bulk 유체로 배출.

이와 같이 전기화학적 막을 통한 기체의 분리는 (1)-(7)의 단계에서 말해줄듯이 전기화학적인 반응에 의해 주로 이루어지기 때문에 기체 선택성이 뛰어나며, 다단계로 네트워크 연결을 함으로써 저농도의 이산화탄소를 고농도로 농축할 수 있다는 장점을 가지고 있다[6].

현재까지 전기화학적 막은 그 모양에 있어서 평판형이 주를 이루고 있다. 이는 연료전지 시스템을 그대로 모방했기 때문이다. 그러나 기

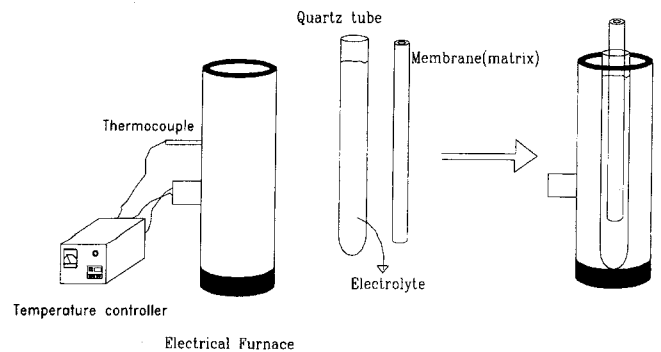


Fig. 1. Schematic diagram for the impregnation of electrolyte into porous matrix.

체의 접촉면적을 고려할 때 평판형보다는 쉘린더형이 유리하다. 그럼에도 불구하고 아직까지 쉘린더형의 전기화학적 막의 제조와 기체분리특성에 대한 연구는 잘 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서는 분리막으로 가장 많이 이용되고 있는 다공성 무기막을 이용하여 전기화학적 분리막을 제조하였다. 평균기공크기가 $0.5 \mu m$ 인 다공성 무기막을 막의 메이트릭스로 이용하였고, 양극과 음극으로는 NiO를 사용하였다. 양극과 음극의 제조는 침적 코팅법을 이용하여 제조하였고, 막의 이산화탄소에 대한 분리능을 조사하였다. 본 연구의 최종목적은 다공성의 무기막을 이용하여 쉘린더형의 전기화학적 막을 제조하고 이산화탄소 회수에 응용가능성을 제시하는데 있다.

2. 실험

2-1. 전해질의 함침과 분석

전해질을 함침할 다공성 메이트릭스로 α -alumina 무기막을 이용하였다. 이 막은 바깥 쪽의 기공이 크고 안 쪽의 기공이 작은 비대칭성으로 안쪽의 평균기공크기가 $0.5 \mu m$, 내경이 7 mm, 외경 10 mm, 그리고 길이가 500 mm이다. 본 연구에서 사용한 전해질은 Li_2CO_3/K_2CO_3 (=62/38, molar ratio)의 혼합물이다. 이 혼합물은 상온에는 고체로 존재하며 $488^\circ C$ 이상에서 액체로 상변화가 일어난다[27]. 본 연구에서 사용한 전해질 함침은 다공성 지지체를 $620^\circ C$ 액체상태의 전해질과 직접 접촉시켜 전해질을 함침시켜 주는 방법을 사용하였다. 함침에 필요한 장치는 먼저 전해질 용기(bath)로 한 쪽끝이 봉하어진 석영관과 열 공급원으로 전기로와 온도 조절장치이다. 함침 장치에 대한 것이 Fig. 1에 나타내었다. 조절된 조성비를 갖는 고체상(분체 형태)의 전해질을 준비된 석영관에 넣고 완전히 액체가 되도록 $620^\circ C$ 까지 가열한다. 이 액체로 된 전해질 용액에 메이트릭스로 이용될 다공성의 α -alumina 무기막을 직접 접촉시키거나 전극이 코팅된 막을 1시간정도 접촉시켜 전해질을 함침시켰다. 전해질의 함침정도를 SEM(Scanning Electron Microscopy, Model 535M-Philips Co)과 EDX(Energy Dispersive X-ray Analysis)를 통하여 분석하였다.

2-2. 전기화학적 막의 제조

전극 슬러리 제조에 사용된 재료는 Table 1에 요약하였다. 결합제(binder)로는 물에 녹는 메틸셀룰로우스(methyl cellulose)를 선택하였으며, 가소제(plasticizer)로 글리세롤(glycerol)을 이용하였다. 먼저 용매인 물이 담겨져 있는 500 ml 비이커에 결합제와 가소제를 넣고 잘 녹인다. 다음 전극물질을 Ni 분체를 첨가하여 균일하게 혼합시켜 주면 코팅을 위한 전극 슬러리의 제조는 끝난다. 제조된 슬러리에서 각 성분의 조성은 슬러리를 메이트릭스에 코팅하여 상온에서 건조한 막이 육안으로 관찰 가능한 미세기공이 생성되지 않을 조건으로 결정

Table 1. Reagents and for the preparation of electrode slurry

Component		Molecular weight	Relative weight fraction(%)	Manufacture Co.
Ni powder		58.56	100	Aldrich
Binder	Methyl cellulose	A.M. 86,000	3±0.5	Aldrich
Plasticizer	Glycerol	92.09	3±0.5	Aldrich
Solvent	Water	18	275	

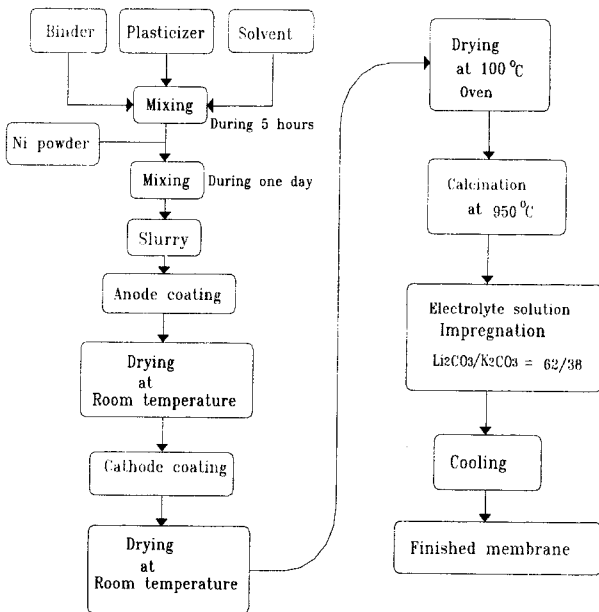


Fig. 2. Block diagram for the preparation of electrochemical membrane.

되었다. 그때의 각 전극 슬러리 성분의 조성은 Table 1에 Ni에 대한 상대적 분율로 나타내었다. 전체적인 막의 제조과정을 아래에 기술하였으며 Fig. 2에 도식화하였다.

2-2-1. 슬러리 제조

먼저 용매에 결합제와 가소제를 용해시킨다. 500 ml 비이커에 용매, 결합제 그리고 가소제를 넣고 자기교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 5시간 혼합하여 결합제가 완전히 용매에 녹을 수 있도록 한다. 전극재료인 Ni 분체를 넣고 잘 혼합한 다음 자기교반기를 이용하여 24시간 교반시킨다. 이때 격렬한 혼합은 기포의 생성을 유발할 수 있으므로 주의한다.

2-2-2. 침적 코팅에 의한 전극물질의 코팅

다공성의 무기막의 안쪽부분에 양극을 바깥 쪽에는 음극을 코팅하게 된다. 메이트릭스의 한 끝 부분을 격막(septum)으로 막은 다음 막 안쪽으로 제조된 슬러리를 가득 채울 때까지 넣는다. 그후 격막을 제거하고 내부의 슬러리를 배출시키고 자연 건조시킨다. 양극이 코팅된 막의 양 끝 부분을 격막으로 막고 슬러리가 담겨져 있는 용기에 담겼다 가 천천히 빼낸다. 이때 막의 외부에 기포가 생성되지 않도록 주의한다.

2-2-3. 건조

전극 슬러리가 코팅된 메이트릭스를 실온에서 24시간 자연 건조시킨다. 그리고 100 °C정도의 건조기에서 12시간 건조시켜 완전히 용매를 증발시킨다.

2-2-4. 소성

온도 프로그래밍이 가능한 원통형 전기로에 건조된 전극을 넣고 950 °C에서 소결시킨다. 이때 온도의 승온 속도는 전극표면의 균열 발생

과 연관이 있으므로 450 °C까지는 분당 3 °C 그리고 950 °C까지는 분당 6 °C로 승온시켰다. 환원분위기를 만들어 주기 위하여 질소 기체를 유량 조절기(MFC)를 이용하여 소성하는 동안 100 ml/min으로 흘러주었다.

2-2-5. 전해질 함침

소성이 끝난 막을 Fig. 1에 나타난 것과 같이 620 °C에서 액체화되어 있는 전해질($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3=62/38$, molar ratio)에 담근다. 전해질 함침은 전해질이 막과 전극의 기공내부로 충분히 함침될 수 있도록 1 시간 동안 지속하였다. 제조된 전극의 두께와 함침 정도를 SEM과 EDX를 통하여 관찰하였다.

2-3. 전기화학적 막분리장치 및 이산화탄소의 분리

전기화학적 막분리장치(Electrochemical Membrane Separation Device, EMSD)의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 장치는 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 먼저 분리가 직접 이루어지는 전기화학적 막 부분과 전기화학적 막에 전원을 공급할 수 있는 전기 공급장치와 분리된 기체를 분석하게 될 분석부분으로 나눌 수 있다. 전기화학적 막에 전원을 공급하는 부분을 Fig. 3(b)에 확대하여 나타내었다. 전원공급과 관련된 모든 부분은 스테인레스 스틸로 제작되었다. 음극(막의 바깥 쪽)은 쉘린더형 스테인레스 스틸 내에 있는 구형 볼 베게와 접촉하여 외부로부터 전자를 공급받는다. 구형의 볼은 쉘린더형 스테인레스 스틸 내부에 스프링을 장착하여 신축성있게 제작되어 음극과의 접촉을 용이하게 하였다. 양극(막의 안쪽)의 접촉부분은 1/4 인치의 스테인레스

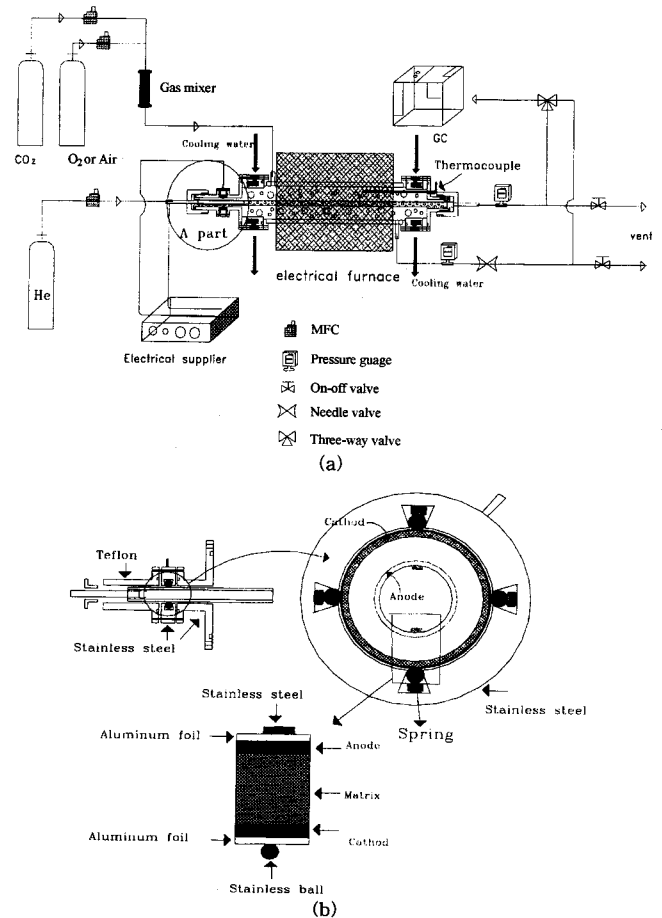


Fig. 3. Schematic diagram for the separation of carbon dioxide by the electrochemical membrane separation device(EMSD). (a) Overall section, (b) "A part" in (A).

스 튜브의 끝 부분을 둥근 아치형태로 가공하여 사용하였다. 본 전기 화학적 막 장치에서 연료전지 셀에서와 같은 집전체(current collector)가 따로 존재하지 않는다. 단지 전극과 외부 전원 공급장치 사이의 접촉을 용이하게 하기 위하여 집전체에 해당하는 것으로 알루미늄 호일(가로 5 cm, 세로 7 cm)을 이용하였다. Fig. 3(b)에 나타난 것처럼 알루미늄 호일로 쉘린더형 음극의 끝 부분 5 cm를 두 바퀴를 감았고, 양극과 접촉하는 1/4 인치 스테인레스 튜브를 두 바퀴 감았다.

전기화학적 막은 온도 조절기가 부착된 전기로에 의해 620-650 °C로 유지된다. 전원을 공급하게 될 전원공급장치(power supply)는 여러 개의 DC 전원공급장치(partner regulated DC power supplier, 18-1.2 A)를 직렬 연결하여 제조하였으며, 0-1.2 A 사이를 mA단위로 조절이 가능하게 만들었다.

EMSD를 이용한 이산화탄소의 분리 실험은 다음과 같이 행한다. Fig. 2에서와 같이 제조된 전기화학적 막을 EMSD에 장착한다. 온도 프로 그래밍이 가능한 전기로를 이용하여 450 °C까지는 분당 3 °C로 최종 작동온도인 620-650 °C까지는 분당 6 °C로 승온한다. 산소와 이산화탄소의 물비가 1:2 이상이 되게 기체 조성을 맞춘 다음 음극 쪽(전기화학적 막에서 바깥 쪽)으로 MFC를 이용하여 흘려준다. 음극 쪽의 압력은 음극 쪽의 출구 부분에 장착된 니들밸브(needle valve)를 이용하여 조절하며, 전체압력이 대기압을 유지하도록 하거나 양극 쪽의 전체압력과 동일하게 유지하게 된다. 이는 압력차에 의해 다공성 메이트릭스 내에 함침된 전해질이 양극 쪽이나 음극 쪽으로 쏠리는 것을 막기 위함이다. 양극 쪽에는 스위핑 기체(sweeping gas)로 He 기체를 MFC를 통하여 적당량을 흘린다. 전기화학적 막에 전기공급장치를 이용하여 전류를 mA 단위로 변화하면서 공급한다. 양극의 출구 쪽에 나오는 기체량을 기포흐름 측정기(bubble flow meter)로 측정하고 가스크로마토그래프(GC, HP 5890 series)로 그 조성을 분석한다. 가스크로마토그래프 검출기로는 열전도도 검출기(TCD)를 이용하였고, 컬럼은 Porapark Q 충전컬럼을 이용하였으며, reference 기체는 He를 사용하였다.

덜티미터 저항측정기(Goldstar, DM-332)를 이용하여 EMSD 전체에 걸리는 저항을 시스템의 온도에 따라 측정하였다. 이는 EMSD의 세부적인 각 셀(음극, 전해질이 함침된 메이트릭스, 그리고 양극)의 저항값을 측정하기 위한 것이 아니라 단지 계의 전기적 변화를 관찰하여 적절한 계의 운전온도를 결정하기 위한 것이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전해질의 함침과 전극의 코팅

다공성 α -알루미나 메이트릭스 내부로 620 °C의 전해질($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) 용액을 1시간 동안 직접 접촉시켜 함침시켰다. Fig. 4와 5는 전해질 함침 전후의 각각 다공성 메이트릭스의 SEM 사진들이다. Fig. 4는 전체 메이트릭스 중에서 가장 바깥 쪽을 나타낸 것이고, Fig. 5는 중간 부분을 나타낸 것이다. Fig. 4(B)에서 A라고 표시된 부분에 대해 K 원소의 EDAX 결과를 Fig. 4(C)에 나타내었다. Li 원소는 EDAX로 분석이 되지 않으므로 K 원소에 대해서만 파악이 나타나 있다. 여기서 알 수 있는 것은 전해질이 다공성 메이트릭스 내로 잘 함침되었음을 알 수 있다. Fig. 6은 사용한 다공성 메이트릭스에 전해질을 함침후 반경 방향으로 전해질 분포를 나타내는 EDAX 사진이다. 이러한 결과는 액화된 전해질이 다공성 메이트릭스 내부로 함침되어 전체적으로 잘 분포함을 말해준다.

Fig. 7은 최종적으로 코팅된 막의 소성전과 후의 사진들이다. 소성 후의 막은 회색에 가까운 색을 가지며 표면은 육안으로는 미세기공을 관찰하지 못할 정도로 균일하며, 크랙도 발견되지 않는다. 이렇게 전극이 코팅된 막은 620 °C의 전해질 속에 직접 넣어 전해질이 다공

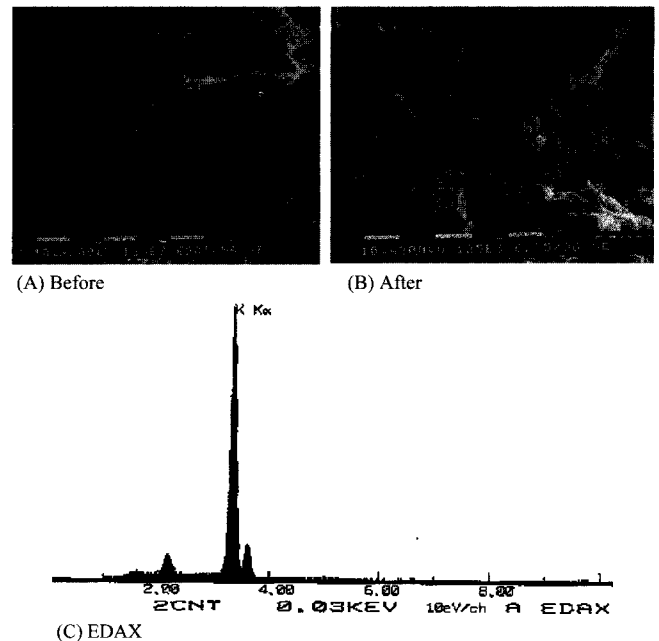


Fig. 4. SEM photographs on the outside of the matrix before (A) and after (B) impregnating with electrolyte and (C) EDAX for K element at A position in (B).

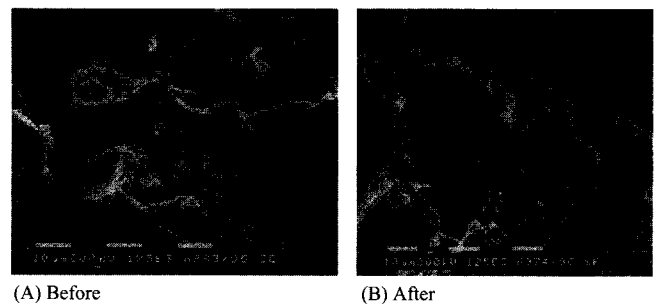


Fig. 5. SEM photographs in the middle of the matrix before (A) and after (B) impregnating with electrolyte.

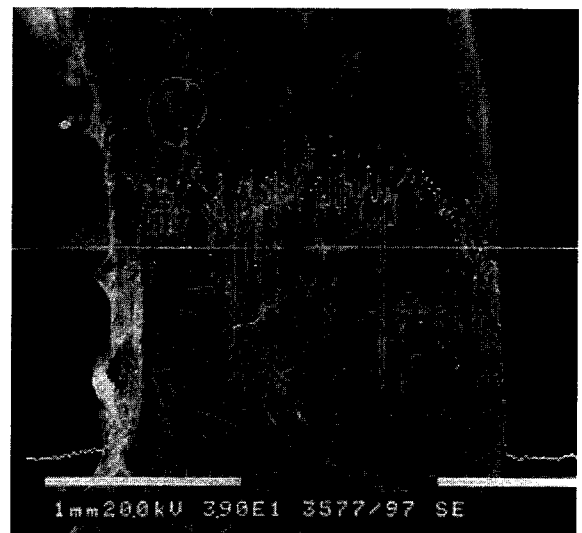
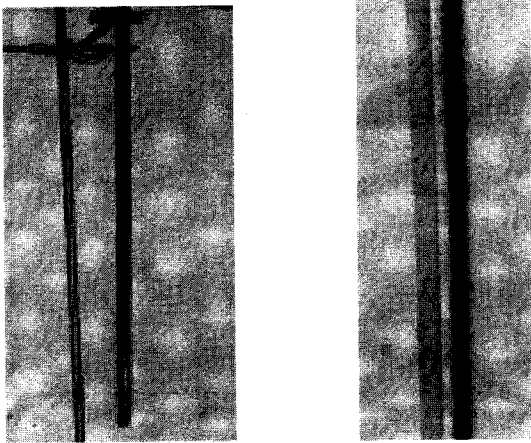


Fig. 6. EDAX across the electrolyte impregnated matrix.

성 메이트릭스 기공 내부와 전극에 잘 스며들도록 하였다. Fig. 8은 제조된 전극의 안 쪽인 양극의 단면을 나타낸 것이다. 이는 분리실험을



(A) Before

(B) After

Fig. 7. Photographs of the membrane coated with the electrode material before (A) and after (B) calcination.

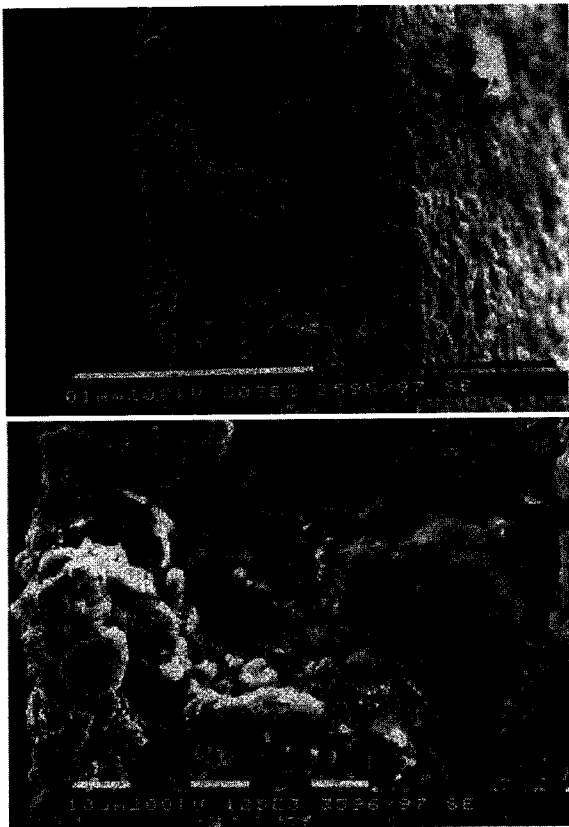


Fig. 8. SEM photograph showing the cross section of the electrolyte-impregnated anode.

하기 전의 것으로 확대된 사진에서 알 수 있듯이 전극 기공 내에 전해질이 꽉 차 있음을 알 수 있다. 이것은 전극계면과 전해질과의 접촉이 좋게 됨을 의미한다.

3-2. 전기화학적 막의 제조 및 전기적 거동

전해질 함침이 끝난 막을 전기화학적 막분리장치에 설치한 다음 바깥 쪽(cathode)으로 공기를 안 쪽(anode)으로 산소를 각각 100 ml/min으로 공급하면서 작동온도인 620-650 °C(450 °C까지는 4 °C/min, 620

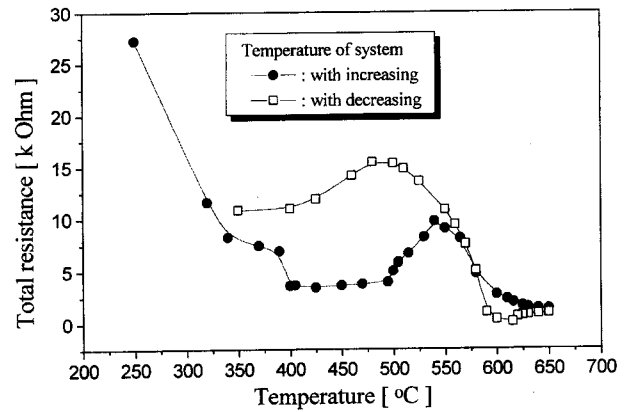


Fig. 9. The variation of the total resistance of the electrochemical membrane with the temperature.

°C까지는 10 °C/min)까지 승온시켜 준다. 이 과정에서 Ni로 존재하던 전극은 산화분위기에서 NiO로 전환되고 전극과 계면에 존재하는 Li 이온과 반응하여 lithiated NiO(Li_{0.02}Ni_{0.98}O)로 변환한다[28]. 그러면 최종적으로 전기화학적 막의 제조는 끝난다.

전기화학적 막분리장치에서 막의 온도를 내리면서 그리고 올리면서 막분리장치에 걸리는 전체적인 저항 값을 멀티미터로 측정하므로써 최종적으로 만들어진 막의 전기적 거동을 관찰하였다. Fig. 9는 EMSD 전체에 걸리는 저항 값을 온도에 따라 측정한 결과이다. 500과 600 °C 사이에서 시스템의 저항 값이 큰 변화를 보인다. 이는 전해질로 사용된 Li₂CO₃/K₂CO₃=62/38(Molar ratio)이 500 °C 근방에서 녹기 시작하기 때문이다. 전기화학적 막의 전체의 온도가 길이 방향으로 일정하지 못하기 때문에 비록 중심부의 온도가 500 °C라 할지라도 냉각수가 흐르고 있는 바깥 쪽의 온도는 아직 500 °C 이하이므로 전해질이 녹지 않았음을 알 수 있다. 이것은 온도를 내리면서 측정한 저항 값에서 잘 나타난다. 약 580 °C 근방에서 EMSD 전체의 저항 값이 급격하게 증가되는 현상을 보인다. 이것은 막의 양 끝 부분의 온도가 500 °C이하로 내려가 액체로 녹은 전해질이 점차적으로 고체로 상전환이 일어나고 있음을 말해준다. 따라서 본 실험에 이용된 전기화학적 막의 운전은 최소한 580 °C 이상에서 이루어져야 함을 알 수 있다.

3-3. 전기화학적 막을 이용한 이산화탄소의 분리

제조된 전기화학적 막의 구성 요소 중에서 다공성 메이트릭스의 기능 중의 하나는 액체화된 전해질을 보유하므로써 막의 양단을 가로지르는 기체흐름을 막는 wet sealing 기능이다. 전기화학적 막의 음극 쪽으로 이산화탄소와 산소를 각각 100 ml/min으로 공급하고 양극 쪽으로 He 기체를 50 ml/min으로 공급하였다. 이때 전기의 공급없이 전기화학적 막의 온도를 상승시켜 주면서 양극 쪽으로 투과되어 나온 이산화탄소와 산소의 조성을 기체 크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. Fig. 10은 전기화학적 막의 온도에 따른 투과된 기체의 조성과 얻어진 기체의 투과속도를 나타낸다. 온도가 400 °C 이상으로 상승할수록 기체의 투과속도는 감소하기 시작하며 550 °C 부근에서는 급격한 투과량의 감소가 일어남을 알 수 있다. 이는 비록 막의 중심 온도가 사용한 전해질의 녹는점인 488 °C 이상이나 바깥 쪽의 온도는 냉각수의 영향으로 낮은 상태를 유지하고 있음을 의미한다. 막의 중심 온도가 550 °C 이상이 되면 거의 막 전체가 488 °C 이상이 되어 전해질이 녹아 기공을 채움으로서 기체의 투과는 급격하게 줄어들게 된다. 이때 투과되는 기체는 전해질에 녹아서 투과가 일어나기 때문에 이산화탄소의 농도는 증가하게 된다. 전기를 공급하지 않은 상

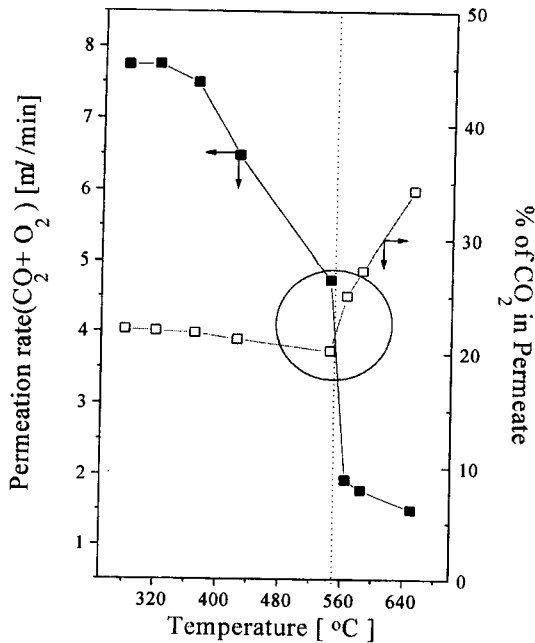


Fig. 10. Total amount and composition of permeate in the electrochemical membrane as a function of temperature without current.

태에서 650 °C에서 기체(이산화탄소+산소)의 투과속도는 1-2 ml/min 정도이며, 이산화탄소의 농도는 35-40 % 정도였다.

전기화학적 막 분리장치(EMSD)에서 최종적으로 만들어진 막을 작동온도인 620 °C를 유지한 상태에서 음극 쪽으로 공기와 이산화탄소를 공급하고 양극 쪽으로 스윙핑 기체로 He를 50 ml/min 흘려주었다. 음극 쪽으로 공급한 기체의 분압은 이산화탄소는 25.1 kPa, 산소는 15.7 kPa가 되게 된다. 음극 쪽은 대기압을 유지하게 되며 전체 기체 유량은 267 ml/min이었다.

전기화학적 막을 통과하는 이산화탄소와 산소의 투과속도는 두 전극 기공을 통한 전해질 계면에서의 확산과 전해질 계면에서의 전기화학적 반응에 의한 탄산이온의 생성/분해 속도에 의해 결정된다. 물질전달 저항이 없는 이상적인 환경에서 이산화탄소와 산소의 이동은 전적으로 전기화학적 반응에 의존한다. 정상상태에서 음극과 양극에서 전기화학적 반응에 의한 이산화탄소와 산소의 소멸과 생성속도는 전해질 내에서 탄산이온의 이동(migration)과 확산(diffusion)속도의 합과 같다. 양극 쪽에서 최종적으로 얻어지는 이산화탄소의 투과속도는 전해질에 용해된 이산화탄소의 확산속도와 전기화학적 반응에 의해 생성되는 이산화탄소의 생성속도의 합이 된다. 따라서 음극과 양극 쪽에서의 물질수지식을 고려한 이산화탄소의 투과속도는 다음과 같이 표현된다.

$$N_{CO_2}[\text{mole}/\text{min}-\text{m}^2] = \frac{I(A/\text{m}^2)}{\nu F \cdot X} - D_{CO_2} \frac{d[CO_2]^*}{dx} \quad (5)$$

여기서, ν 는 이온의 전자가(electrical charge), F 는 Faraday 상수, X 는 탄산이온의 전환율, D_{CO_2} 는 전해질 내에서 이산화탄소의 확산계수, $[CO_2]^*$ 는 전해질 내에서 이산화탄소의 농도이다. 순수한 전기화학적 반응에 의한 이산화탄소의 투과속도는 전환율이 100 %라 가정 하에서 다음과 같다.

$$N_{CO_2}[\text{mol}/\text{min}-\text{m}^2] = \frac{I}{2F} \quad (6)$$

Fig. 11은 전류에 따른 이산화탄소와 산소의 투과량을 나타낸 것이다. 전류밀도가 증가함에 따라 각 기체의 투과도는 선형적으로 증가

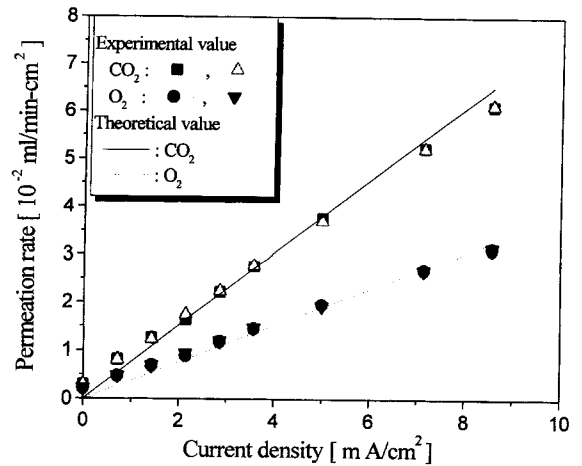


Fig. 11. Permeation rate of CO_2 through the electrochemical membrane; $P_{CO_2}=25.1$ kPa, $P_{O_2}=15.7$, and N_2 balance: ■ and ●-first run at 620 °C, △ and ▼-second run at 625 °C.

하였다. 정상상태에서 막을 통과하는 기체속도를 식 (6)을 고려하여 부피유속으로 계산하고 25 °C의 값들로 환산하여 Fig. 11에 나타냈다. 실험치와 이론치는 $\pm 10\%$ 오차를 가지면서 잘 맞았다. 이론적으로 전류밀도(mA 단위)와 기체의 투과속도에 대한 기울기는 이산화탄소의 경우 $7.603 \times 10^{-3}[\text{ml}/\text{min}-A]$ 이며, 산소의 경우 $3.801 \times 10^{-3}[\text{ml}/\text{min}-A]$ 가 된다. 실험치에서 얻은 값은 이산화탄소는 약 $6.855 \times 10^{-3}[\text{ml}/\text{min}-A]$ 이고, 산소는 약 $3.428 \times 10^{-3}[\text{ml}/\text{min}-A]$ 였다.

Fig. 12는 전류에 따른 전류효율(current efficiency)이다. 여기서 전류효율은 다음과 같이 정의한다.

$$\text{Current efficiency} = \frac{\text{The current required by the theoretical reaction}}{\text{The actual current}} \quad (7)$$

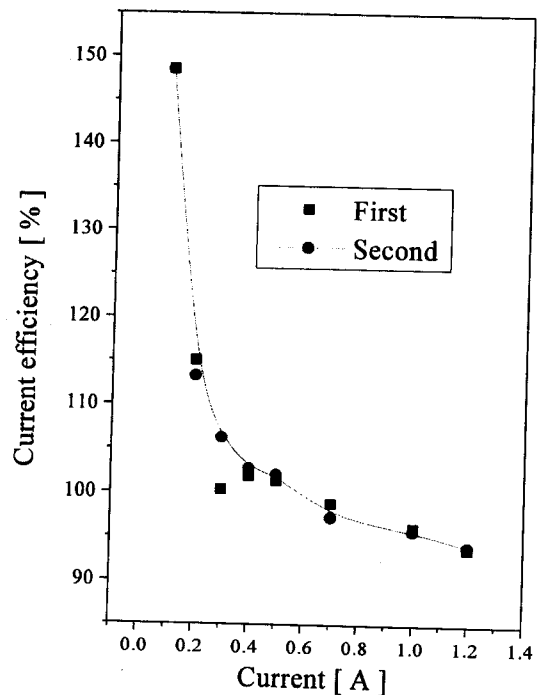


Fig. 12. Current efficiency of the prepared electrochemical membrane as a function of the applied current: ■-first run at 620 °C, ●-second run at 625 °C.

양극 쪽에서 전기화학적 반응의 전환율이 100 %라 가정하에서 Faraday 법칙을 적용하면 식 (6)을 이용할 수 있다. 임의의 이산화탄소의 투과속도, $N(\text{cc/min})$ 에 대한 요구되는 전류는 다음과 같다.

$$I=2FN \quad (8)$$

여기서 계수 2는 탄산이온(CO_3^{2-})이 -2 가의 음이온이기 때문에 1몰의 탄산이온을 생성시키는데는 2몰의 전자가 필요함을 나타내는 것이다. 25°C 에서 투과속도를 감안할 때 최종적으로 $N(\text{cc/min})$ 의 투과속도를 얻는데 필요한 전류는 다음과 같다.

$$I(A)=0.13154 \times N(\text{cc/min}) \quad (9)$$

따라서 전류효율은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\text{Current efficiency} = \frac{0.13154 \times N}{I_{\text{actual}}} \quad (10)$$

전류효율은 전류가 증가함에 따라 감소하다가 일정해지는 값으로 접근함을 알 수 있다. 낮은 전류에서 전류효율이 100 % 이상으로 나타난다. 이는 전기화학적 막에서 분리를 지배하는 메커니즘을 고려함으로써 알 수 있다. 전기화학적 막을 통한 이산화탄소의 투과 메커니즘은 먼저 음극 쪽의 전해질 계면으로 확산과 대류에 의해 이동한 이산화탄소가 전해질에 용해되고 양극 쪽으로 확산 이동하므로써 이루어지는 용해확산 메커니즘과 음극계면으로 이동한 이산화탄소와 산소 그리고 외부에서 공급한 전자가 전기화학적 반응에 의해 음극 계면에서 탄산이온을 형성하고 메이트릭스에 함침되어 있는 전해질을 통해 양극 쪽으로 이동하여 양극 반응에서 이산화탄소를 방출하게 되어 분리가 일어나는 전기화학적 메커니즘으로 나눌 수 있다. 산소의 경우도 마찬가지이다. 비록 용해 확산에 의한 이산화탄소의 투과량이 적지만, 낮은 전류에서는 전기화학적 반응에 의해 이루어지는 전체량에 비해 무시할 만큼 적은 양은 아니다. 즉 식 (5)에서 오른쪽의 두 번째 항이 크다는 것이다. 그리하여 전기화학적 반응에 의해 이루어져야 할 양보다 많게 되고 이는 전류효율의 상승을 가져 오게 되는 것이다. 전기화학적 막에 대한 물질수지식인 식 (5)로부터 임의의 전류에서 전해질 내부에서의 이산화탄소의 농도분포에 대한 정보를 얻을 수 있다. 양쪽 전해질계면에서 전해질에 녹아 있는 이산화탄소의 농도는 Henry's law에 의해 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} P_{\text{CO}_2}^c &= H[\text{CO}_2]^* = RT[\text{CO}_2]_c & \text{at } r=R_o & \text{ or} \\ P_{\text{CO}_2}^a &= H[\text{CO}_2]^* = RT[\text{CO}_2]_a & \text{at } r=R_i \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 $P_{\text{CO}_2}^c$ 와 $[\text{CO}_2]_a$ 는 양극계면 있는 이산화탄소의 분압과 농도이고, $P_{\text{CO}_2}^a$ 와 $[\text{CO}_2]_c$ 는 음극 전해질 계면에 있는 이산화탄소의 분압과 농도, H 는 Henry 상수, R 은 기체상수, T 는 계의 온도이다. 식 (5)를 위의 경계조건을 이용하여 정리하면 다음과 같은 식 (12)를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2]^* &= \frac{R_i}{D_{\text{CO}_2}} \left[\frac{I}{2F} - N_{\text{CO}_2} \right] (\tau R_i - 1) + \frac{RT}{H} [\text{CO}_2]_a \\ &= \frac{R_o}{D_{\text{CO}_2}} \left[\frac{I}{2F} - N_{\text{CO}_2} \right] (\tau R_o - 1) + \frac{RT}{H} [\text{CO}_2]_c \end{aligned} \quad (12)$$

여기서, R_i 는 메이트릭스의 내부직경, R_o 는 외부직경이다. 식 (8)로부터 이상적인 조건(탄산이온의 전환율이 100 %)에서 공급해준 임의의 전류에 대해 이산화탄소의 투과속도로부터 전해질 내부에 용해된 이산화탄소의 농도분포에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이론적인 전기화학적 반응에 의해 투과되어야 할 이산화탄소량이 측정된 이산화탄소량과 같을 때(본 실험에서 전류효율이 100 %일 때, $I/2F = N_{\text{CO}_2}$) 양쪽

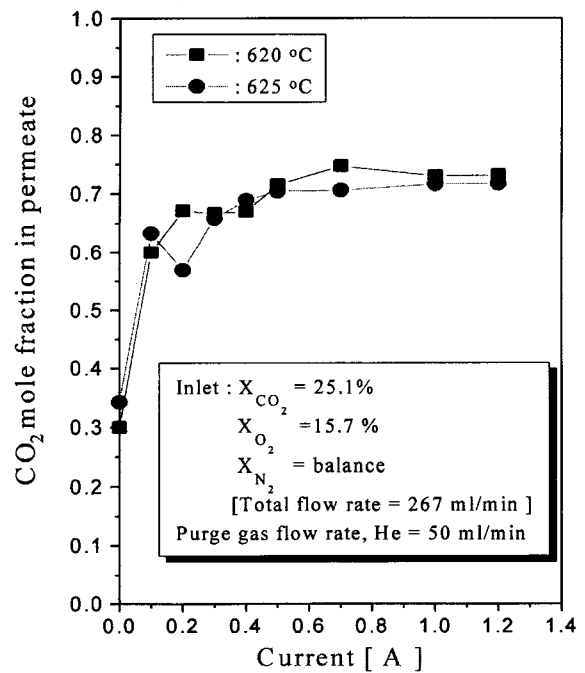


Fig. 13. Composition of CO_2 in the permeate at the anode side as a function of the applied current.

전해질 계면에서의 용해된 이산화탄소의 농도는 같다. 이것은 용해확산 분리에 대한 driving force가 없어짐을 의미한다. 오히려 전류효율이 100 % 이하로 될 때는 driving force의 방향이 반대(양극의 전해질 계면에 녹아 있는 이산화탄소의 농도가 음극보다 높게 됨)가 되어 back diffusion이 일어날 것이다. 이러한 현상은 전류가 증가하면 전류효율이 떨어지는 원인이 된다.

전류가 증가하게 되면 음극쪽 전해질 계면에서의 이산화탄소는 전기화학적 반응에 의해 빠르게 소모되어 계면에서의 탄산이온농도를 증가시켜 주게 된다. 결과적으로 탄산이온의 전해질 내에서의 이동(migration)과 확산은 빨라지게 된다. 이때, 탄산이온의 생성속도는 전하의 공급 속도보다는 계면으로 이동하는 이산화탄소와 산소의 확산에 의해 결정되게 된다. 계면으로 반응기체인 이산화탄소와 산소의 확산속도는 한정되어 있기 때문에 전류를 많이 공급해도 그것에 상응하는 계면 반응속도의 증가를 가져오는 것이 아니라, 전기화학적 막 분리에 존재하는 저항성분들에 의해 소비되게 된다. 또한 음극 전해질 계면에서 생성된 탄산이온이 다공성 메이트릭스 내에 있는 전해질을 통하여 양극 계면으로 이동하는 속도는 한정되어 있다. 이러한 물질 전달 속도의 한정은 높은 전류를 공급할 때 전류효율이 100 % 이하의 값으로 내려가는 이유가 되는 것이다.

Fig. 13은 공급해준 전류에 따른 전기화학적 막의 양극쪽(permeate)에서 얻어진 이산화탄소의 농도(%)를 나타낸 것이다. 전류가 증가함에 따라 양극쪽에서의 이산화탄소의 농도는 이론적 값(66.67 %)에 접근함을 알 수 있다. 또한 질소는 거의 관찰되지 않았다. 이는 전기화학적 막에 의해 선택적으로 이산화탄소를 다량으로 존재하는 질소로부터 분리하였음을 말해준다. 이러한 분리특성은 전기화학적 막이 기체선택성이 높다는 점을 말해준다.

Fig. 14는 전기화학적 막 분리장치에 공급해준 전류와 전압사이의 관계를 나타낸 것이다. 전압과 전류의 곱은 분리를 일으키는데 필요한 전력으로서 그 값은 Fig. 14에 같이 나타내었다. 전류의 증가는 투과되는 이산화탄소의 속도의 증가를 의미하는 것이 되므로 투과속도를 증가시켜 주기 위해서는 더 많은 전력이 소모되게 된다. 본 시험에서 실험한 범위에서 이산화탄소의 투과속도를 증가시키는데 따른 전

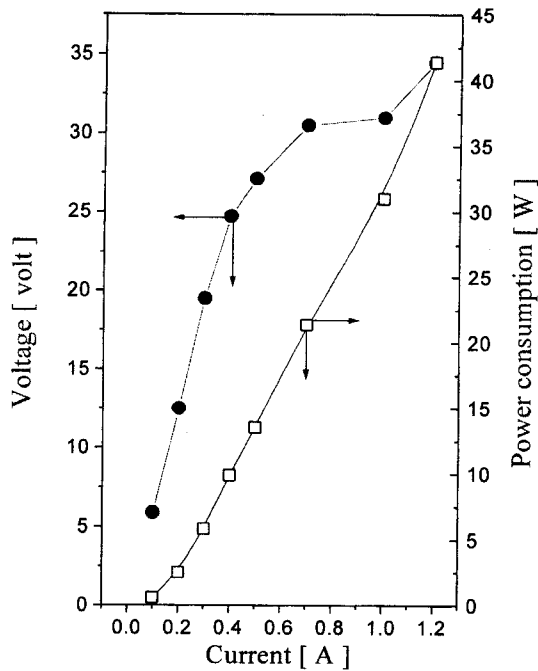


Fig. 14. Relationship between applied current and voltage in the electrochemical membrane system for CO₂ separation.

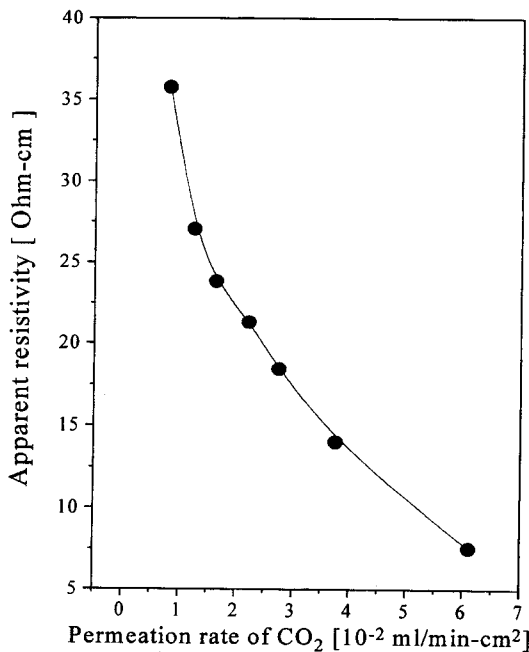


Fig. 15. Overall resistivity of the prepared electrochemical membrane with the permeation rate of CO₂.

력증가량은 거의 일정하였다. 이는 전류의 증가에 따른 이산화탄소의 증가비율이 일정한 것과 같은 결과이다. 전체 전기화학적 막 분리시스템에 걸리는 저항 값은 공급해준 전압을 전류로 나누어준 것으로 가정하였다. 이 저항 값에 기체 투과방향의 수직 단면적을 곱하고, 전기화학적 막(음극+메이트릭스+양극)의 두께를 나누어준 것을 겉보기 비저항(apparent resistivity)이라 생각하였다.

이산화탄소의 투과속도가 증가함에 따른 겉보기 비저항의 영향을 Fig. 15에 나타내었다. 이산화탄소의 투과속도가 증가함에 따라 전기화학적 분리막 계에 걸리는 겉보기 비저항은 감소함을 알 수 있다. 이는

측정된 겉보기 비저항이 여러 가지 저항요소에 의해 얻어졌기 때문이다. 즉 전극과 벌크 기체사이에 형성된 윗층 저항, 전극이 가지는 고유비저항(intrinsic resistivity), 전해질계면 저항 그리고 메이트릭스 내의 전해질이 가지는 저항에 의해 결정된 실험 값이다. 윗층 저항은 양쪽 전극의 기체속도에 의존하며, 계면저항은 다공성 전극 내로의 기체 이동속도와 전극과 전해질과의 접촉성에 영향을 받으며 전해질 내에서 저항은 전해질에 존재하는 이온들의 운동성(mobility)에 의존하게 된다. 본 시스템에서는 두 전극 쪽으로 흐르는 기체의 속도는 일정하므로 윗층 저항 값의 감소는 거의 일어나지 않을 것으로 판단된다. 전류의 증가에 의해 계면에서 전기화학적 반응이 빨라져서 전극표면과 전해질 계면에서의 농도차가 증가하므로 전극의 계면으로의 기체이동속도는 증가하게 될 것이다. 또한 높은 전류를 공급하기 위해서는 음극과 양극간의 전기 포텐셜을 증가시켜 주기 때문에 전해질 내에서 탄산이온의 양이 증가할 뿐만 아니라 탄산이온의 운동성이 증가하게 될 것이다. 이로써 이산화탄소의 투과속도가 증가하면 전기화학적 막 계에 걸리는 겉보기 비저항은 감소하게 되는 결과를 가져오게 된다.

4. 결 론

다공성 무기막을 이용하여 쉘린더형의 전기화학적 막을 침적 코팅 방법으로 제작하고 이산화탄소 분리능을 조사하였다. 메이트릭스로 다공성 α -alumina를 이용하였으며, 음극과 양극재료로 NiO를 이용하였다. 전해질은 Li₂CO₃/K₂CO₃ 혼합물을 이용하였다. 다공성 메이트릭스를 액화된 고온의 전해질 용액과 직접 접촉시켜줌으로써 성공적으로 함침할 수 있었다.

제조된 쉘린더형의 전기화학적 막에 의한 이산화탄소의 투과속도는 공급하는 전류에 선형적으로 비례하여 증가하였으며, 이론적인 분리능과 비교했을 때 제조된 막의 이산화탄소에 대한 분리능 90.3% 정도의 성능을 나타내었다. 제조된 전기화학적 막의 전류효율을 Faraday's 법칙에 의해 계산한 결과 전류가 증가함에 따라 감소하였다. 낮은 전류(0.5 A 이하)에서 전류효율은 100% 이상의 값을 나타내었다. 이는 낮은 전류에서 전해질용액에 녹아서 음극 쪽에서 양극 쪽으로 이동하는 용해확산 메커니즘에 의해 분리되는 이산화탄소의 양이 전기화학적 반응에 의해 이루어지는 양에 비해 상대적으로 많기 때문이다. 전류가 증가되면 이산화탄소의 분리는 대부분 전기화학적 반응 메커니즘에 의해 주로 이루어졌다.

제조된 전기화학적 막을 통해 분리된 이산화탄소의 조성은 전류량이 증가함에 따라서 25%에서 70%까지 증가하였으며 permeate 내에서 질소는 거의 검출되지 않았다. 이는 전기화학적 막의 기체에 대한 선택성이 뛰어남을 뒷받침하는 결과이다.

쉘린더형 전기화학적 막을 다공성 무기막을 이용하여 성공적으로 제작하였으나, 막 분리계 전체에 걸리는 저항이 크므로 경제성있는 분리기술이 되기 위해서는 시스템 저항 감소를 위한 연구가 필요하다.

참고문헌

- Sullivan, B. P., Krist, K. and Guard, H. E.: "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide," Elsevier(1993).
- Yeom, B.-Y., Kim, M. S., Lee, Y. T., Park, Y.-I. and Lee, K.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 720(1998).
- Ma, M.-K., Kwon, H.-S., Mah, S.-K. and Chung, I. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 557(1991).
- Kim, Y. C., Yeo, Y.-K., Lee, H. U., Song, H. K., Chung, Y. S. and Na, B.-K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 562(1998).

5. Rho, S.-W., Yoo, K.-P., Oh, D.-G., Lee, J.-S., Son, J.-E. and Min, B.-M.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 673(1997).
6. Wimer, J. G., Williams, M. C., Archer, D. H. and Osterls, J. F.: *Gas Separation & Purification*, **9**(2), 121(1995).
7. Winnick, J.: *Chemical Engineering Progress*, 41(1990).
8. Weaver, J. L. and Winnick, J.: *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, **130**(1), 20(1983).
9. Kang, M. P. and Winnick, J.: *J. Applied Electrochemistry*, **15**, 431 (1985).
10. Wynveen, R. A. and Quattrone, P. D.: ASME Life Support Conference, San Francisco, Calif., July 1971.
11. Winnick, J., Marshall, R. D. and Schubert, F. H.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **13**(1), 59(1974).
12. Lin, C. H. and Winnick, J.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **13**(1), 63(1974).
13. Lin, C. H., Heinemann, M. L. and Angus, R. H.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **13**(3), 261(1974).
14. Abdel-salam, S. E. and Winnick, J.: *AIChE Journal*, **22**(6), 1042 (1976).
15. Walke, L., Atkinson, K., Clark, D., Scardaville, D. and Winnick, J.: *Gas Separation & Purification*, **2**, 72(1988).
16. Li, K. and Li, N.: *Separation Science and Technology*, **28**(4), 1085 (1993).
17. Xiao, S. Q. and Li, K.: *Trans IChemE*, **75**(A), 438(1997).
18. Lim, H. S. and Winnick, J.: *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, 562(1984).
19. Winnick, J.: *Separation Science and Technology*, **25**(13-15), 2057 (1990).
20. Weaver, D. and Winnick, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(6), 1626 (1991).
21. Townley, D. and Winnick, J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **20**, 435(1981).
22. Franke, M. and Winnick, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1352(1989).
23. Scott, K. and Winnick, J.: *Gas Separation & Purification*, **2**, 23(1988).
24. McHenry, D. J. and Winnick, J.: *AIChE Journal*, **40**(1), 143(1994).
25. Blomen, L. J. M. and Mugerwa, M. N.: "Fuel Cell System", Plenum Press, New York(1993).
26. Lim, T.-H., Lee, K. S., Nam, S. W. and Oh, I.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 498(1994).
27. Lee, C. W., Cho, K. J., Hong, S. A., Lee, H. Y., Kang, S. G. and Hyun, S. H.: "A Development of 2 kw Class Molten Carbonate Fuel Cell System", KIST, Research report(94/1203-252AG1).
28. Baumgartner, C. E., Arendt, R. H., Lacovangelo, C. D. and Karas, B. R.: *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, **131**(10), 2217(1984).