

## 수소/질소/이산화탄소 혼합기체로부터 전기화학적 수소 분리

이한규 · 최호열\* · 최경환\*\* · 이태희†

연세대학교 화학공학과  
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134  
\*LG화학기술 연구원  
305-600 대전시 유성구 유성우체국사서함 61  
\*\*삼성종합기술원  
400-600 수원시 장안구 수원우체국사서함 111  
(2002년 3월 4일 접수, 2002년 10월 2일 채택)

## Electrochemical H<sub>2</sub> Separation from H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Mixed Gas

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

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

\*LG Chemical Research Center, P. O. Box 61, Yusong Science Town, Daejeon 305-600, Korea

\*\*Samsung Advanced Institute of Technology, P. O. Box 111, Suwon 400-600, Korea

(Received 4 March 2002; accepted 2 October 2002)

### 요 약

양이온 교환막을 이용한 전기화학적 막분리법으로 수소/질소/이산화탄소 혼합기체로부터 수소를 분리하고, 운전조건 변화에 따른 수소의 분리특성, 생성 수소의 순도 및 전력효율을 고찰하였고, 2단 공정을 통하여 수소 순도의 향상 및 질소, 이산화탄소의 투과 특성에 관하여 연구하였다. 운전 온도의 상승에 따라 셀 성능, 수소의 순도, 생성량 및 효율이 증가하였으며, 도입 혼합기체의 압력증가는 생성량 및 효율의 증가를 가져오나, 생성물의 순도를 저하시켰다. 각각 운전조건에 대하여 전류 밀도 300 mA/cm<sup>2</sup>에서 최대 전력효율을 나타내었다. 2단 공정을 통하여 100 mA/cm<sup>2</sup>의 낮은 전류 밀도에서도 33%의 도입기체에서 97.39%의 고순도 수소를 얻을 수 있었다. 이산화탄소의 투과가 질소의 투과보다 더 우세하여 수소의 순도에 더 큰 영향을 미쳤다.

**Abstract** – Hydrogen was separated from hydrogen/nitrogen/carbon dioxide mixture gas by electrochemical method using proton exchange membrane. Separation characteristics, product hydrogen purity and power efficiencies were obtained under different operating cell temperatures and feed pressures. The purity of hydrogen was enhanced using two-staged separation process, and the permeation of nitrogen and carbon dioxide was studied. Cell characteristic, hydrogen purity, flux and efficiencies was increased as cell temperature was raised. The increase of feed pressure caused rising of flux and efficiencies, but dropped hydrogen purity. In all cases, power efficiency had the maximum value at 300 mA/cm<sup>2</sup>. high purity, 97.39%, can be achieved from low purity feed, 33%, through two-staged separation process at 100 mA/cm<sup>2</sup>. The permeability of carbon dioxide was larger than that of nitrogen, so the purity of hydrogen was more affected by carbon dioxide than by nitrogen.

**Key words:** Electrochemical Hydrogen Separation, Product Purity, Power Efficiency, Two-Staged Separation Process, Gas Permeation

### 1. 서 론

최근 들어 우리나라의 경우, 급속한 공업화의 추진에 따라 다량의 수소를 함유한 부생 가스의 생산은 늘고 있으나, 현재 이 부생 가스들은 대부분 부가가치가 낮은 연료로 사용되거나 대기 오염 방지 차원에서 flare stack에서 태워져 버려지고 있는 실정이다. 즉, 자원이 부족한 실정에도 불구하고 값비싼 납사와 많은 에너지를 사용하여 복잡한 반응

과 분리 정제 과정을 통해 수소를 제조하여 사용하는 한편, 다량의 수소를 함유한 부생 가스는 태우고 있는 것이 현실이다.

따라서 부생 가스로부터 수소를 회수하고 이를 필요한 공정에 사용하는 것이 자원의 재활용측면에서 절실히 요구되고 있으며, 이를 위하여 경제적인 수소 분리 정제 기술의 개발이 필요한 상황이다[1].

기계적 압력차를 이용하는 일반적 막분리법과는 달리 전기화학적 막분리는 전위차를 구동력으로 하므로, 에너지 소모가 적고 선택도가 뛰어나며 희박한 기체의 선택적 분리에 효과적이다. 그러나 전기화학적으로 활성을 지닌 기체만이 분리가 가능하다는 제약이 있다[2-5].

본 연구에서는 양이온 교환막 연료전지(PEMFC)로부터 응용되는 전

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: leeth@yonsei.ac.kr

기화학적 막분리장치를 이용하여 수소/질소/이산화탄소 혼합기체로부터 수소분리 실험을 수행하였다. 이로부터 운전변수 변화에 따른 셀의 전기화학적 성능, 수소 생성량 및 순도, 효율을 고찰하였다. 또한, 2단계 분리를 통한 수소 순도의 향상을 관찰하였다. 그리고 질소 및 이산화탄소의 투과특성이 수소의 순도에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 전기화학적 수소분리의 원리

양이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC)를 이용하는 전기화학적 막분리에 의한 수소 분리는 anode로 공급되는 기체 혼합물 중 수소가 anode전극에서 산화반응을 통하여  $H^+$ 이온이 된 후, 양이온 교환막을 통하여 cathode로 이동하고 환원반응을 거쳐 다시 수소로 생성되는 반응메카니즘을 거치게 된다. 이 때 사용되는 양이온 교환막은 고프루오르화 술폰산 고분자 물질로 이루어진 Du Pont사의 Nafion<sup>®</sup>을 사용하였다. 외부 회로로부터 공급된 전류에 의해 anode에서 생성된 수소이온은 수증기에 의하여 수화된 후( $H^+(H_2O)_n$ ), 술폰산기에 서 다른 술폰산기로 이동함으로써 이온교환이 일어난다[6-8].

전극반응은 양이온 교환막 연료전지와 마찬가지로, 촉매, 반응기체, 전해질이 함께 만나는 반응 삼상대의 형성이 중요하다[12].

양 전극에서의 반응은 다음과 같으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다.



### 2-2. 과전압

작동 전극의 전위와 그 전극의 가역전위와의 차를 과전압이라 하며 식 (3)으로 정의된다.

$$E' = E + \eta \quad (3)$$

이때,  $E'$ 는 작동전극의 전위,  $E$ 는 그 전극의 가역전위이며  $\eta$ 는 과전압이다. 과전압은 실제 전극반응에서는 느린 단계에 의하여 발생하며, 활성화 과전압, 저항 과전압, 농도 과전압 등으로 구분할 수 있다[8-11].

활성화 과전압( $\eta_a$ )은 전극 반응에서 필요한 활성화 에너지가 전압으로 보상됨으로 나타나며, 반응기체가 이온이 되거나 그 역반응의 경우에 발생한다. 활성화 과전압이 작은 경우에는 다음 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$\eta_a = \frac{RT}{zF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (4)$$

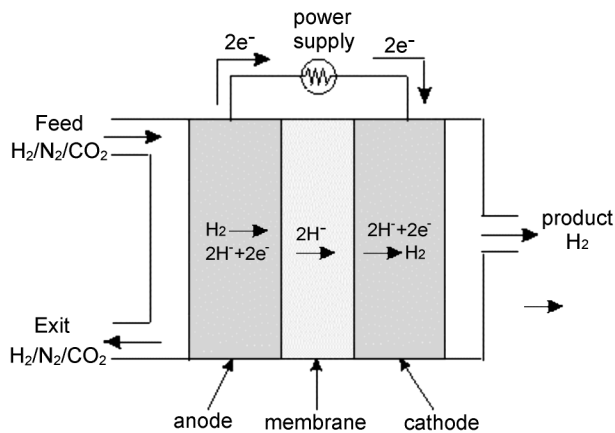


Fig. 1. Schematic diagram of electrode reaction for gas separation.

여기서  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 온도,  $z$ 는 수반된 전자수,  $F$ 는 Faraday 상수,  $i_0$ 는 교환전류밀도이다.

저항 과전압( $\eta_r$ )은 전해질에서의 이온 흐름의 방해와 전극을 통한 전자 이동의 방해로부터 일어난다. 식 (5)로 표현하면

$$\eta_r = iR_r \quad (5)$$

이며, 여기서  $R_r$ 은 전체 저항의 합이다.

농도 과전압( $\eta_c$ )은 전극 표면에서 전기화학 반응이 일어날 때, 반응물의 공급이 느리거나 생성물의 제거가 느린 경우 발생하며, 다음 식으로 표현된다[17].

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (6)$$

여기서  $i_L$ 은 한계전류밀도이다.

### 2-3. 효율

#### 2-3-1. 전압효율(voltage efficiency)

전압효율은 수소가 함유한 열에너지로부터 식 (7)을 이용하여 구할 수 있다[9-11].

$$\epsilon_v = 1 - \frac{E'}{1.484} \quad (7)$$

식 (7)에서 1.484 V는 수소의 연소열의 전압당량값이다.

#### 2-3-2. 전류효율(current efficiency)

전류효율은 소비된 전자중 실제로 생성물을 얻는데 사용된 전자의 비율이므로, 수소 생성량의 실제값과 이상값의 비로 나타낼 수 있다. 수소의 이상적 생성량(몰기준)은 전류밀도만의 함수이다[5, 8-11].

$$n = \frac{n}{t} = \frac{i}{zF} \quad (8)$$

여기서  $n$ 은 몰수이며,  $t$ 는 시간,  $i$ 는 작동전류,  $z$ 는 관여되는 전자수,  $F$ 는 패러데이 상수이다. 수소와 질소는 2원자 분자이며, 본 실험에서 작동압력은 거의 상압이므로, 이상기체 상태방정식을 사용할 수 있다.

$$PV = nRT$$

여기서  $P$ 는 기체 압력,  $V$ 는 부피,  $n$ 은 몰수,  $T$ 는 셀 온도이다. 위 식을 부피와 몰의 비로 나타내면 식 (9)와 같다.

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \quad (9)$$

식 (4), (5)에서 수소의 이상적 생성량(부피기준)은 식 (10)으로부터 구할 수 있다.

$$\dot{V}_o^{\text{ideal}} = \frac{V}{t} = \dot{n} \frac{V}{t} = \frac{i}{zF} \frac{RT}{P} \quad (10)$$

즉, 일정 온도, 압력에서 이상생성량은 전류만의 함수가 된다.

여기서 전류효율은 식 (11)로 표현할 수 있다.

$$\epsilon_i = \frac{\dot{V}_o^{\text{real}}}{\dot{V}_o^{\text{ideal}}} \quad (11)$$

이때,  $\dot{V}_o^{\text{real}}$ 은 실제 측정된 수소 생성량,  $\dot{V}_o^{\text{ideal}}$ 은 식 (6)에서 계산된 이상적 수소 생성량이다.

#### 2-3-3. 전력효율(power efficiency)

전해 셀의 총 전력효율은 전압효율과 전류효율의 곱으로 표현된다.

$$\epsilon_p = \epsilon_v \cdot \epsilon_i \quad (12)$$

### 2-3. 기체투과

기체는 용해-확산메커니즘을 통하여 양이온교환막을 투과하는데 투과 실험의 해석은 time-lag 방법을 사용하게 되며, 이의 일반적인 투과식은 다음과 같다[13-15].

$$Q = (P_m \times \Delta P \times A / L) (t - L^2 / 6D) \quad (13)$$

여기서  $P_m$ 은 투과계수이며,  $D$ 는 확산계수이다.

## 3. 실험장치 및 방법

### 3-1. 막-전극 어셈블리 제조

전해질막으로는 당량무게가 1,100이고 두께가 127  $\mu\text{m}$ 인 Du Pont사의 Nafion<sup>®</sup> 115를 사용하였다. 고분자막에 존재하는 유기불순물을 제거하기 위하여 막을 끓는 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액에서 넣고 1시간 동안 처리한 뒤, 다시 금속불순물을 제거함과 동시에 Nafion의 말단기( $-\text{SO}_3^-$ )를  $\text{H}^+$ 로 포화시키기 위하여 끓는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 넣고 1시간 동안 처리하였으며, 각 단계 사이에 초순수 용액으로 잔류불순물을 제거하였다[8, 10, 12].

전극은 E-TEK사의 상용전극(Vulcan XC-72 carbon black에 20 wt% 0.4 mg  $\text{Pt}/\text{cm}^2$  담지)을 사용하였다. 전극내의 3차원 반응면적을 증가시키기 위하여 5 wt% Nafion<sup>®</sup> solution(Aldrich Chemical Co.)을 0.7 mg/ $\text{cm}^2$  만큼씩 전극 위에 painting법으로 균일하게 도포하였으며, Nafion<sup>®</sup> solution의 용매로 사용된 aliphatic alcohol과 물을 제거하기 위하여 80 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 건조하였다. 전극면적은 5  $\text{cm}^2$ 로 일정하게 하였다[8, 12].

전처리된 막은 Nafion<sup>®</sup> solution이 함침된 전극사이에 넣고 120 $^\circ\text{C}$ , 120 atm에서 3분간 hot pressing하여 M&E assembly를 제작하였다. 막-전극 어셈블리 제조과정을 Fig. 2에 나타내었다[8].

### 3-2. 단위 셀 구성

단위셀은 Fig. 3과 같이 구성하였다. 막-전극 어셈블리를 전류 집전체인 티타늄 셀사이에 위치시키고 볼트와 너트로 고정시켜 하나의 단위 셀을 구성하였다. 가스켓은 기체의 유출과 crossover를 방지함과 동시

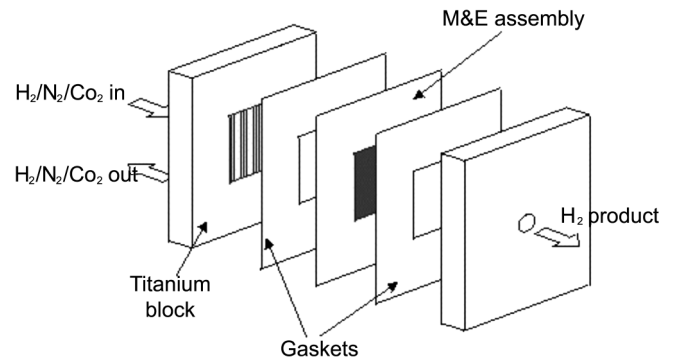


Fig. 3. Schematic diagram of unit cell.

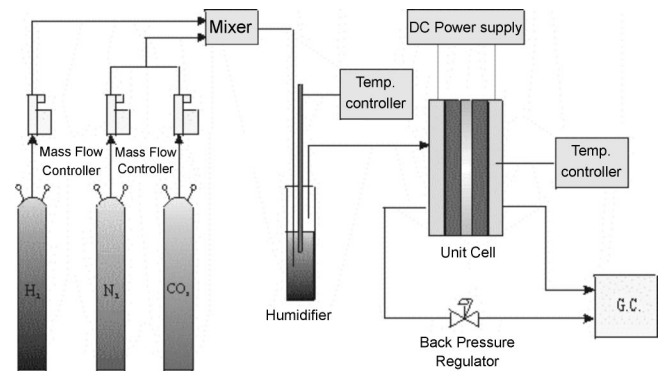


Fig. 4. Schematic diagram of  $\text{H}_2$  separation test apparatus.

에 고분자막의 손상을 막기 위한 것이다.

티타늄 셀은 전류공급 역할을 하며, 동시에 혼합기체와 전극의 접촉 면적을 극대화하고 기체를 효과적으로 이용하기 위하여 parallel-series 형으로 설계하였으며, 반응면적은 5  $\text{cm}^2$ 가 되도록 하였다. 또한, 셀 내부에는 전기히터를 장치하여 온도조절을 하였다.

### 3-3. 측정장치 구성

Fig. 4는 단위 셀의 분리특성 측정장치를 나타낸 것으로, 측정장치는 기체 혼합부, 가습장치, 단위 셀, 전류공급장치 및 배출기체 분석장치로 구성되어 있다.

각 기체는 mass flow controller(Teledyne Hastings-Raydist Co.)와 혼합기에 의해 유량과 혼합비가 조절되도록 하였다. 혼합된 기체는 가습기에서 수증기와 포화상태로 단위 셀 내로 도입되었다. DC power supply(Hewlett Packard, 6410A)에 의해 주어진 전류는 티타늄 Block로 공급되고, 이에 의해 anode에서 해리된 수소는 cathode에서 재생성되며, 이때 DC power supply를 이용하여 전류-전압특성을 측정하였다. 가습기와 셀 온도는 온도제어기로 조절되며, 가습온도는 단위 셀 보다 10 $^\circ\text{C}$  높게 유지하여 막이 탈수되는 것을 방지하였다. 도입 혼합물 압력은 배출부에 연결된 back pressure regulator(44-2300, Tescom Co.)로 조절하였다. 분리된 수소는 배출부의 gas chromatograph(680A, 영인과학)으로 순도를 확인하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 셀 온도의 영향

셀 온도가 생성물의 순도와 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 셀 온도를 30 $^\circ\text{C}$ 에서 70 $^\circ\text{C}$ 로 변화시켜가며 실험하였다. 이때, 도입 기체의 수소의 순도는 50%, 도입 압력은 1 atm으로 고정하였다.

Fig. 5는 수소분리시 온도에 따른 셀의 전류-전압 특성을 나타낸 것으

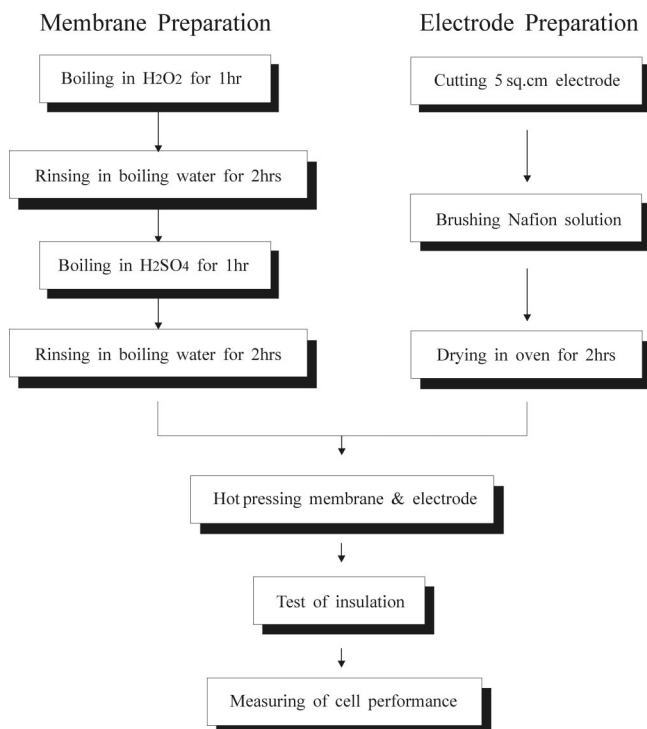


Fig. 2. Preparation of M&E(membrane and electrode) assemblies.

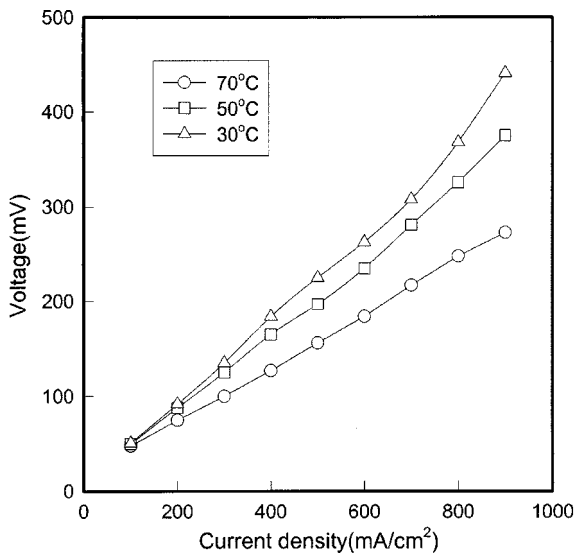


Fig. 5. Overpotential characteristics with different cell temperatures (1 atm, feed  $H_2$ , purity 50%).

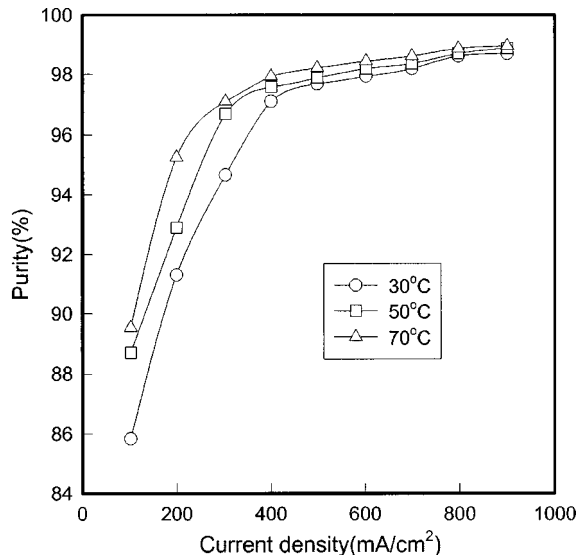


Fig. 6. Product purity vs. current density with different cell temperatures (1 atm, feed  $H_2$ , purity 50%).

로 전류밀도는 셀의 과전압이 1 V를 넘지 않는 범위내에서 측정하였다. 이는 셀의 과전압이 1 V를 넘는 경우 셀이 불안정한 경향을 나타내기

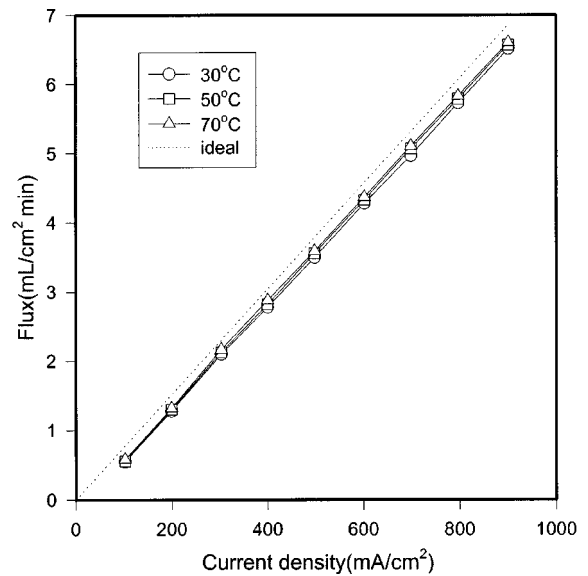


Fig. 7. Product flux vs. current density with different cell temperatures (1 atm, feed  $H_2$ , purity 50%).

때문이다. 곡선이 거의 선형으로 나타난 것은 식 (5)에 따른 저항 과전압의 영향이며, 고전류밀도 영역에서 나타나는 농도 과전압의 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 셀 온도가 증가함에 따라 성능이 향상됨을 보 이는데, 이는 온도증가에 따른 막 저항의 감소 및 전극의 반응활성 증가에 기인한다고 생각된다. 이러한 과전압의 저하로 나타나는 셀 성능의 향상은 식 (7)에 의해 전압효율을 증가시키게 된다.

Fig. 6은 분리된 수소의 순도를 전류밀도에 대해 나타낸 것으로, 불순 물은 질소와 이산화탄소이다. 온도증가에 따라 순도가 향상하는 경향은 전극촉매의 활성을 높여주어 수소의 환원반응을 촉진시켜서 수소의 생성량이 증가하고, 막저항 감소에 기인한 막의 conductivity 증가로  $H^+$ 이 온 전달량이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 수소의 순도는 전류밀 도에 따라 점차 증가하는데, 이는 Fig. 7에서 보듯이, 수소의 투과생성 량은 전류밀도에 따라 선형적으로 증가하게 되지만, 질소와 이산화탄소 는 전류밀도에 무관하게 일정량이 투과하기 때문인 것으로 사료된다. 이론적으로 cathode에서는 수소이온만 환원되어 순수한 수소가 생성되 어야 하지만 anode에 공급된 질소 및 이산화탄소 중의 일부가 막을 투 과 하여 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 일 정하기 때문에 순도는 증가하게 된다. 저전류밀도에서 순도가 급격히 커지는 것은 질소의 투과량에 비해 수소의 생성량이 적어 순도가 낮지

Table 1. Current efficiency and voltage efficiency with current density at different temperature

Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Current efficiency(%)			Voltage efficiency(%)		
	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C
100	70.87	72.16	74.74	96.56	96.63	96.77
200	84.54	85.87	87.19	93.80	94.07	94.95
300	91.10	92.40	94.13	90.90	91.58	93.26
400	91.35	92.66	94.64	87.60	88.88	91.44
500	92.38	93.96	94.75	84.84	86.73	89.49
600	93.45	94.54	95.41	82.28	84.16	87.60
700	93.46	95.34	96.09	79.25	81.06	85.38
800	94.50	95.49	96.15	75.20	78.03	83.29
900	94.97	95.84	96.28	70.28	74.73	81.60

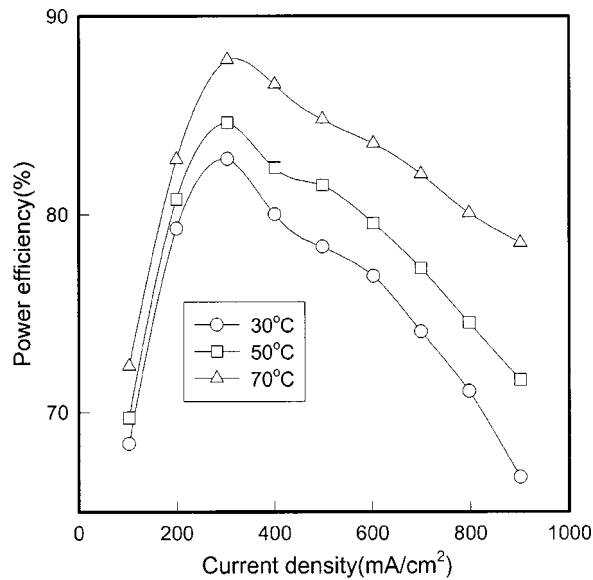


Fig. 8. Power efficiency vs. current density with different cell temperatures (1 atm, feed H<sub>2</sub> purity 50%).

만 전류밀도증가에 따라 수소의 생성량이 증가하면서 순도가 높아지기 때문이다. 80 °C에서 얻은 최고순도는 98.95%이었다.

각 온도에서 전류밀도에 따른 전류효율과 전압효율을 Table 1에 나타내었다. 전류효율은 식 (11)에 의해 계산된 이론적 수소 생성량과 실제 수소 생성량의 비이다. 온도가 증가함에 따라 수소의 생성량이 증가하게 되므로 전류효율은 증가하는 경향을 나타내게 된다. 또한 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율은 크게 증가하지만 전압효율은 과전압의 증가에 따른 작동전압의 증가로 식 (7)에 따라 감소하게 된다. 전류효율과 전압효율로부터 얻은 전력효율은 식 (12)에 의하여 Fig. 8에 나타내었다. 전류밀도 증가에 따라 전압효율은 점차 감소하고 전류효율은 증가하므로, 이들의 곱으로 표현되는 전력효율은 특정한 전류밀도에서 최대값을 갖게 된다. 그림에서 볼 수 있듯이, 300 mA/cm² 정도의 전류밀도에서 최대 전력 효율을 가졌으며, 이때가 에너지소비 측면에서 볼 때 최적조건의 운전 조건이라고 생각된다. 또한 셀 온도증가에 따라 전력효율이 상승하는 경향은 Table 1에서 볼 수 있듯이 전류효율과 전압효율의 증가에 의한 것으로 사료된다.

#### 4-2. 도입 압력의 영향

혼합기체 도입부의 압력을 1-3 atm으로 변화시켰을 경우 여러 가지 분리 특성을 고찰하였다. 도입 기체의 수소 조성은 50%, 셀 온도는 70 °C로 고정하였다.

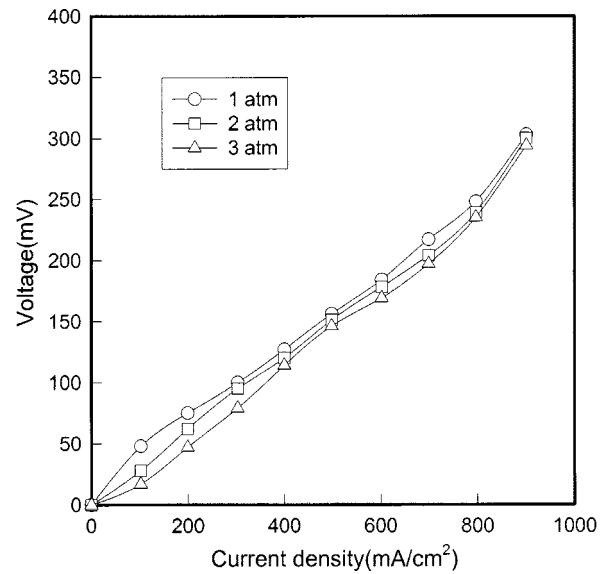


Fig. 9. Overpotential characteristics with different feed pressures (70 °C, feed H<sub>2</sub> purity 50%).

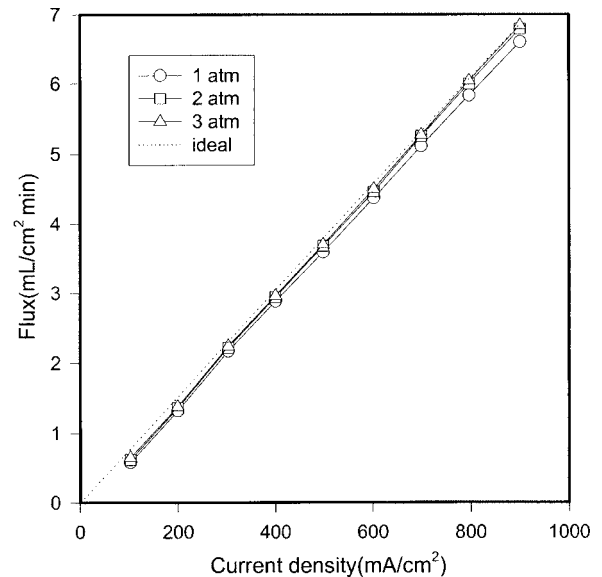


Fig. 10. Product flux vs. current density with different feed pressures (70 °C, feed H<sub>2</sub> purity 50%).

이때, Fig. 9는 기체 분리시의 셀 성능 곡선으로, 도입 압력의 증가에 따라 셀 성능이 증가함을 알 수 있다. 이는 도입 압력이 증가함에 따라

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

Current density (mA/cm²)	Current efficiency(%)			Voltage efficiency(%)		
	1 atm	2 atm	3 atm	1 atm	2 atm	3 atm
100	74.74	79.89	83.76	96.77	98.11	98.85
200	87.19	89.83	91.15	94.95	95.82	96.83
300	94.13	96.30	97.17	93.26	93.60	94.68
400	94.64	96.61	97.27	91.44	91.91	92.32
500	94.75	97.13	97.66	89.49	89.82	90.16
600	95.41	97.38	98.25	87.60	88.01	88.61
700	96.09	98.72	99.10	85.38	86.25	86.73
800	96.15	98.95	99.61	83.29	83.89	84.16
900	96.28	99.05	99.78	79.58	79.78	80.19

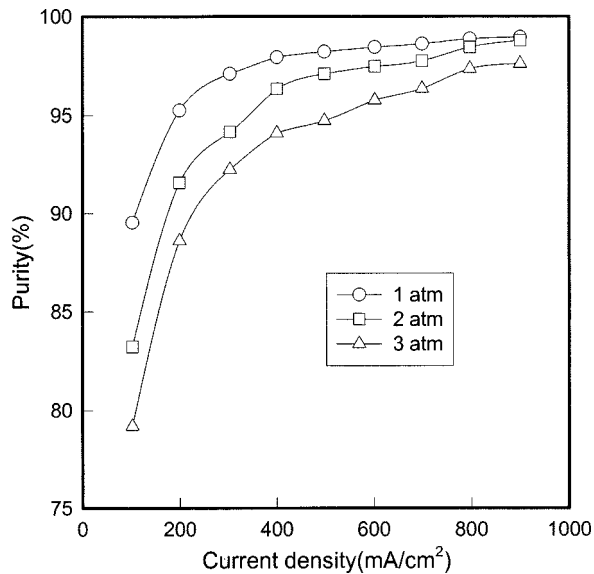


Fig. 11. Product purity vs. current density with different feed pressures (70 °C, feed H<sub>2</sub> purity 50%).

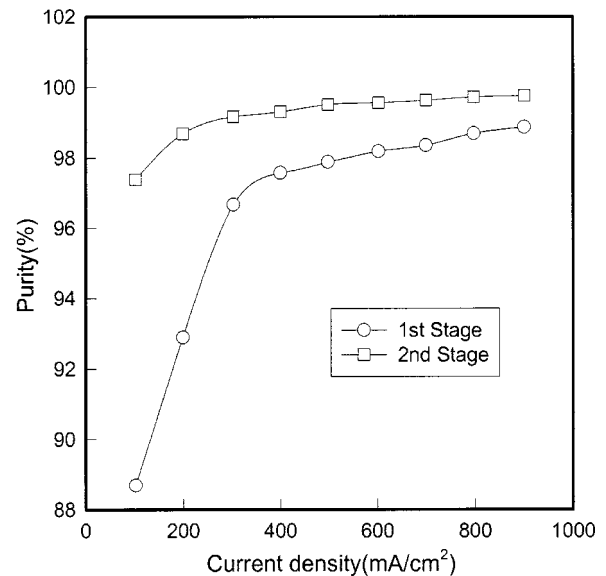


Fig. 13. Product purity vs. current density between first-stage and second stage (70 °C, 1 atm, feed H<sub>2</sub> purity 50%).

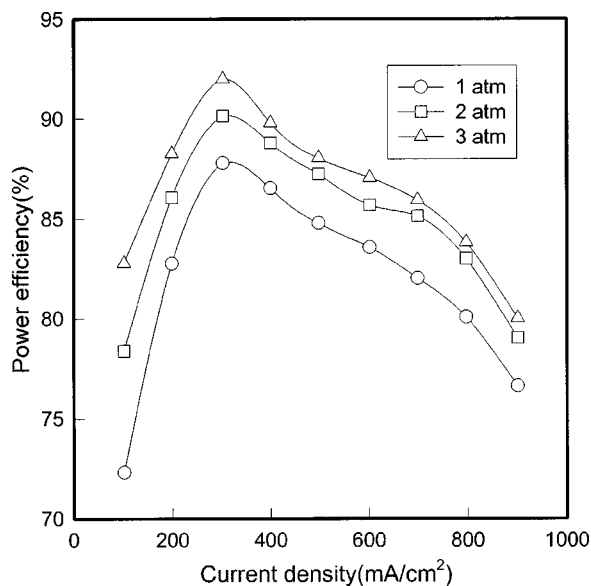


Fig. 12. Power efficiency vs. current density with different feed pressures (70 °C, feed H<sub>2</sub> purity 50%).

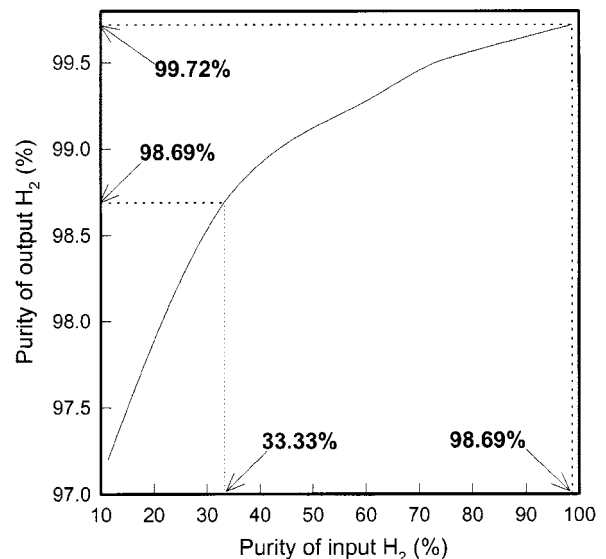


Fig. 14. Relation between purity of input gas and purity of output gas. (70 °C, 1 atm, feed H<sub>2</sub> purity 50%, 700 mA/cm²).

전극의 촉매 부근에서 수소의 분압이 증가되어 반응이 촉진되기 때문이라고 생각된다. 그러나 압력증가가 증가폭은 그리 크지 않으며, 따라서 기체 분리시 전압효율의 증가폭도 작다(Table 2). Fig. 10은 수소의 생성량을 나타낸 것으로, 도입 압력 증가에 따라 수소의 생성량이 미세하게 증가함을 알 수 있다. 그러나 이와 같이 압력증가에 따른 수소생성량의 증가는 온도 증가에 따른 수소 생성량의 증가에는 미치지 못하는데, 이것은 압력증가가 막의 conductivity에 큰 영향을 미치지 못하기 때문인 것으로 여겨진다.

Fig. 11은 생성 수소의 순도를 전류밀도에 따라 나타낸 것으로 도입 압력이 증가함에 따라 순도가 떨어지게 되는데, 이는 막 양단의 질소의 분압차가 증가하여 질소의 투과량이 증가하기 때문이다. 1 atm의 경우는 도입 기체의 작은 압력에 의하여 질소가 미량 투과하게 되지만, 2 atm, 3 atm의 경우 질소의 투과량이 수소 생성량의 증가에 비하여 급격히 증가하므로 순도는 크게 감소하게 된다.

Fig. 10에서처럼, 도입부 압력증가에 따른 수소 생성량의 미세한 증가는 전류효율의 미세한 향상을 가져왔다(Table 2). 셀 온도의 영향과 마찬가지로, Fig. 12에서 볼 수 있듯이 도입 압력의 증가에 따라 생성 수소의 증가로 전류효율은 좋아지며 전류밀도 300 mA/cm²에서 최대가 되었다. 그러나 도입 압력의 증가는 수소의 순도를 저하시키므로 결과적으로 기체 분리에는 좋지 않은 영향을 보인다고 할 수 있다.

#### 4.3. 수소/질소/이산화탄소 혼합가스의 2단계 분리

수소의 순도가 50%인 수소/질소/이산화탄소 혼합기체를 두 개의 단위셀로 연속적으로 분리하여 실험하였다. Fig. 13은 전류밀도에 따른 생성수소의 순도를 1단 공정과 2단 공정사이에 비교하여 나타내었다. 운전조건 70 °C, 1 atm 일 때, 전류밀도 900 mA/cm²에서 1단 공정에서 98.87%의 순도를 보인 반면, 2단 공정에서는 99.76%의 향상된 순도를 보였다. 100 mA/cm²의 낮은 전류밀도에서도 2단공정을 통하여 97.39%

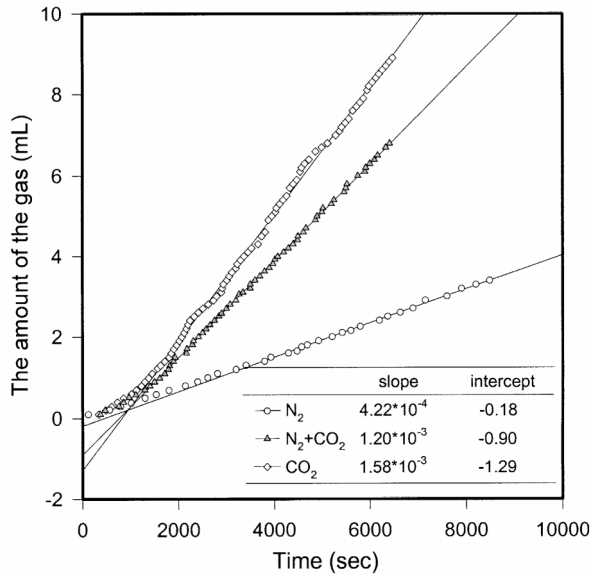


Fig. 15. Permeation volume of input gas with time at 70 °C (3 atm).

Table 3. Permeability, diffusion and solubility by different gas (70 °C, 1 atm)

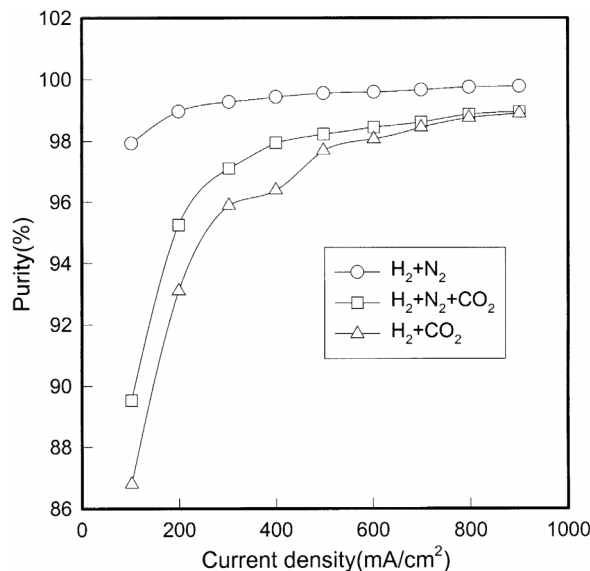
	$P_m \times 10^9$	$D^{**} \times 10^8$	$S^{***} \times 10^2$
N <sub>2</sub>	4.7	6.20	7.6
N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	13	11.1	12
CO <sub>2</sub>	18	14.6	12

\*permeability coefficient( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ )\*\*diffusivity coefficient( $\text{cm}^2 / \text{sec}$ )\*\*\*solubility( $\text{cm}^3 / \text{cm}^3 \cdot \text{cm Hg}$ )

의 높은 고순도 수소가스를 얻었다.

Fig. 14는 도입 기체의 수소의 순도와 배출기체의 순도와의 관계를 나타내었다. 전류밀도 700  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 33.33%의 도입 기체로부터 1단 공정을 통해 98.69%의 순도를 얻을 수 있고, 연속된 2단 공정을 통해 99.72%의 고순도 수소를 분리할 수 있다.

#### 4.4. 질소/이산화탄소의 투과

Fig. 16. Comparison of H<sub>2</sub> purity among different mixed gases (70 °C, 1 atm feed H<sub>2</sub> purity 50%).

질소 및 이산화탄소의 막투과는 수소의 순도를 낮추는 직접적인 원인으로 기체 분리시 투과량을 최소로 줄이는 것이 중요하다. Fig. 15는 70 °C, 3 atm의 기체분리실험과 동일한 조건에서 전류를 흘리지 않고 도입기체를 질소, 이산화탄소 및 조성이 1:1로 고정된 질소/이산화탄소 혼합기체들을 흘려 Nafion막을 투과하는 기체의 양을 시간에 대하여 측정한 결과다. 이 결과로부터 time-lag method를 이용하여 막을 투과하는 기체의 투과계수( $P_m$ ), 확산계수( $D$ )를 식 (13)에서 구할 수 있다. 투과계수와 확산계수를 구한 후  $P_m = D \times S$ 의 관계식으로부터 용해도( $S$ )를 구할 수 있으며 이 결과를 Table 3에 나타내었다. 이산화탄소의 투과량은 질소 및 질소/이산화탄소의 투과량보다 많음을 알 수 있는데, time-lag방법에 의하여 직선의 기울기로부터 각각의 투과계수를 구하면, 질소의 투과계수는  $4.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 인 반면, 이산화탄소의 투과계수는  $18 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 로 더 컸다. 이는 전기화학적 막분리 실험 시 얻어지는 순도가 나타내는 경향과 일치한다(Fig. 16).

## 5. 결 론

양이온 교환막을 이용한 전기화학법에 의한 수소/질소/이산화탄소 혼합기체로부터 수소 분리 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 셀 온도가 상승할수록 막의 conductivity증가로 인한 생성 수소의 순도와 전력효율이 증가 하였다. 셀 온도 70 °C, 도입 혼합기체 압력 1 atm일 때 수소 50%의 혼합기체로부터 전류밀도 900  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 98.95%의 최고 순도를 얻었다.

(2) 도입 혼합기체의 압력증가에 따라 전력효율은 미소하게 증가하나, 생성물 순도는 낮아졌다. 따라서 압력의 증가는 기체 분리의 중요한 요소인 선택도를 낮추는 결과를 초래하므로 기체 분리에 좋지 않는 영향을 미친다.

(3) 운전조건 70 °C, 1 atm 일 때, 전류밀도 900  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 1단 공정에서 98.87%의 순도를 보인 반면, 2단 공정에서는 99.76%의 향상된 순도를 보였다.

(4) 수소/질소/이산화탄소 혼합 가스 분리시 수소의 순도 저하를 유발하는 기체투과는 질소보다 이산화탄소의 영향이 더욱 크다. 기체 투과 실험에서 질소의 투과계수는  $4.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 인 반면, 이산화탄소의 투과계수는  $18 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 로 더 컸다.

## 감 사

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2001-A1008-2001-005-E00030).

## 사용기호

A	: permeating area [ $\text{cm}^2$ ]
D	: diffusion coefficient [ $\text{cm}^2 / \text{sec}$ ]
e <sup>-</sup>	: electron
E	: reversible voltage [V]
E'	: voltage of working electrode [V]
F	: faraday constant [96484 C/mol]
i	: net current densities [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]
L	: thickness of membrane [cm]
n	: mole [mol]
ṅ	: molar flow rate [mol/min]
P	: total pressure [atm]

$P_m$	: permeability coefficient [ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ]
$Q$	: amount of permeating gas [ $\text{cm}^3$ ]
$R$	: gas constant
$t$	: time [min]
$T$	: absolute temperature [K]
$V$	: volume [L]
$\bar{V}_i$	: partial molar volume of species i [L]
$\dot{V}_o^{ideal}$	: product ideal volumetric flow rate [L/min]
$\dot{V}_o^{real}$	: product real volumetric flow rate [L/min]
$z$	: number of electrons involved [-]
$\epsilon_i$	: current efficiency [-]
$\epsilon_p$	: power efficiency [-]
$\epsilon_v$	: voltage efficiency [-]
$\eta$	: overpotential [V]
$\eta_a$	: activation overpotential [V]
$\eta_c$	: concentration overpotential [V]
$\eta_r$	: resistance overpotential [V]

### 참고문헌

- Kim, T. Y., The Korea society for energy engineering, **8**, 144-156(1999).
- Winnick, J., *Chemical Engineering Progress*, **86**(1), 41(1990).
- Gerischer, H. and Tobias, C. W., "Advances in Electrochemical Science and Engineering," VCH(1990).
- Rousseau, R. W., "Handbook of Separation Process Technology," Wiley, New York(1987).
- Sedlak, J. M., Austin, J. F. and La Conti, A. B., "Hydrogen recovery and purification using the solid polymer electrolyte electrolysis cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, **6**, 45-51(1981).
- Lemons, R. A., "Fuel cells for transportation," *J. Power Sources*, **29**, 251-264(1990).
- Eisman, G. A., "The application of Dow chemical's perfluorinated membranes in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, **29**, 389-398(1990).
- Lee, S. J., Ph. D. Thesis, Yonsei University, Seoul, Korea(1995).
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods," Wiley, NY(1980).
- Larminie, J., "Fuel Cell Systems Explained," Wiley, NY(2000).
- Scott, K., "Electrochemical Reaction Engineering," Academic Press, London(1991).
- Lee, S. J., Mukerjee, S., McBreen, J., Rho, Y. W., Kho Y. T. and Lee, T. H., "Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrode," *Electrochimica Acta*, **43**(24), 3693-3701(1998).
- Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology," Kluwer Academic Publishers, London(1991).
- Zaikov, G. E., "Diffusion of Electrolytes on Polymers," VSP, Netherlands(1998).
- Sakai, T. and Torikai, E., "Gas Diffusion in the Dried and Hydrated Nafions," *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1(1986).