

Nafion membrane내의 산소, 수소 기체 투과에 관한 연구

김홍석, 이한규, 이태희,
연세대학교 화학공학과

A Study on Gas Permeation of Oxygen and Hydrogen in Nafion membrane.

H. S. Kim, H. K. Lee, T. H. Lee
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

서론

최근 들어 국내 시장 및 세계시장에서 수소 수요는 석유화학 공업 분야에서 석유공급 구조의 증질화 및 엄격한 환경 규제 등의 이유로 Hydro-cracking, Hydro-refining, Hydro-treating, 등 수소를 이용하는 공정들이 도입됨으로 인해 날로 증가하고 있다. 또한 연료, 반도체 제조, 금속의 열처리 등의 새로운 분야에서도 창출되고 있어 장기적으로 수소의 수요는 더욱 급증할 것으로 기대된다. 우리나라의 경우 급속한 공업화의 추진에 따라 다량의 수소를 함유한 부생 가스의 생산은 늘고 있으나, 현재 이 부생 가스들은 대부분 부가가치가 낮은 연료로 사용되거나 대기오염 방지적 차원에서 flare stack에서 태워져 버려지고 있는 상태이다. 즉 자원이 부족함에도 한 쪽에서는 값비싼 납사와 많은 에너지를 이용하여 복잡한 반응과 분리정제 과정을 통해 수소를 제조하여 사용하고 있으며, 다른 쪽에서는 다량의 수소를 함유한 부생가스를 태워 없애고 있는 것이 우리나라의 현실이다. 따라서 부생가스로부터 수소를 회수하여 필요한 공정에 사용하는 것이 절실히 요구되고 있는데 이를 위해서는 경제적인 수소 분리 정제 기술의 개발이 필수 조건이다. 부생 가스로부터 고부가가치가 있는 수소를 회수하기 위해서는 분리 회수공정의 개발이 필수 조건인데 일반적인 막에서의 기체의 분리는 기계적인 압력차를 이용하게 되는데, 이와는 달리 전기화학을 이용하는 방법이 제안이 되었으며, 전기화학적 막 분리는 이온교환막을 이용하므로 전위차를 구동력으로 하므로, 에너지 소모가 적고 선택도가 뛰어나며 희박한 기체의 선택적 분리에 효과적이나, 전기화학적으로 활성을 지닌 기체만이 분리가 가능하다는 제약이 있다. 이러한 전기화학적 막 분리법에서 효과적으로 기체를 분리하기 위해서는 값싸고 이온교환 능력 및 물리적 강도가 뛰어난 이온교환막의 개발과 함께 전극 구조의 개선에 관한 연구와 함께 값비싼 백금 촉매를 대신할 수 있는 여러 가지 촉매의 개발에 관한 연구가 진행되고 있다. 양이온 교환막 연료전지를 이용하는 전기화학적 막 분리에 의한 수소의 분리는 anode로 공급되는 기체 혼합물중 수소가 anode전극에서 산화 반응을 통하여 H^+ 이온이 된 후, 양이온 교환막을 통하여 cathode로 이동하고 환원 반응을 거쳐 다시 수소로 생성되는 반응 메커니즘을 거치게 된다. 본 연구에서는 Nafion 112와 115막에서의 기체의 투과 특성을 용해-확산 메커니즘을 이용한 Time lag method 와 전기화학적 방법으로 알아보았다.

본론

본 실험에서는 상용전극(Vulcan XC-72 carbon black Pt 0.40 mg/cm², 20%Pt/C, E-TEK)을 사용하였으며, 전극의 반응 표면적을 높이기 위해 Nafion[®] solution(5wt%, Adrich. Chem. co)을 전극에 brushing하여 oven에 건조 시켰다. 고분자막은 당량 무게가 1100이고 두께가 각각 50, 127 μm 인 Du Pont사의 Nafion 112, 115막을 사용하였다. 고분자막에 존재하는

유기불순물을 제거하기 위하여 막을 끓는 과산화수소에 넣고 1시간 동안 처리한 뒤 다시 금속불순물을 제거하기 위하여 끓는 황산에 넣고 1시간동안 처리하였으며, 각 단계 사이에 초순수 용액으로 잔류 불순물을 제거 하였다. 이렇게 처리한 각각의 고분자 막과 전극을 hot pressing하여 막/전극 어셈블리를 제조하고, 어셈블리 양쪽에 각각 Gasket, 흑연 블록 및 전류 집전체를 놓고 볼트와 너트로 고정시켜 단위전지를 구성하였다.

기체의 유입 압력을 1 kg/cm²에서 3 kg/cm²으로 변화시키고 이때 압력은 배출부에 연결된 back-pressure regulator(44-2300 series, Tescom Co)로 조절하여 셀 내부의 압력이 일정하게 유지 되도록 하였다. 투과된 기체를 측정하고 온도의 영향을 보기 위하여 30 °C, 40 °C 및 50 °C에서 측정하였다.

Time lag Method를 이용한 실험에서는 용해-확산 메카니즘을 통하여 양이온 교환막을 통과하는데 이의 일반적인 투과식은 다음과 같다.

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

여기서 P_m은 투과 계수이며, D는 확산계수이다. 용해도 계수는 P_m = D × S식을 사용하여 구하였다.

전기화학적인 방법을 사용한 실험에서는 상용전극(Vulcan XC-72 carbon black Pt 0.40 mg/cm², 20%Pt/C, E-TEK)을 사용하였고, 막으로는 Nafion 112, 115를 사용하여 막/전극 어셈블리를 제조하였다. 제작된 어셈블리를 통해 Transient technique을 사용하여 산소와 수소의 환원전위를 구하여 확산계수(D)와 용해도(c⁰)를 구하였다. 일반적인 식은 다음과 같다.

$$D = 0.318l^2 / t_{1/2}$$

여기서 l은 막의 두께이다.

Fig. 1에 E-i relationships을 이용한 측정 장치를 나타내었다.

Fig. 2에 Time lag Method를 이용하여 분석한 단위셀의 측정 장치를 나타내었다.

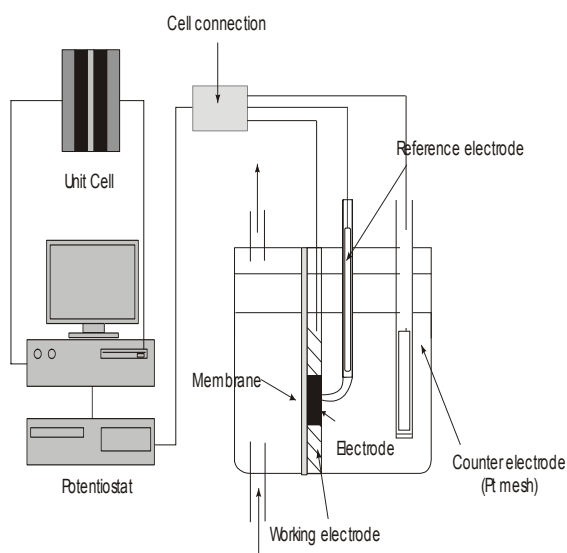


Fig. 1. Schematic diagram of an electrolysis cell

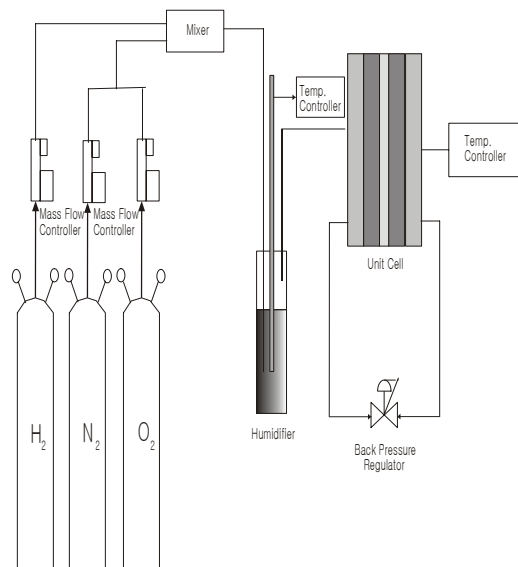


Fig. 2. Schematic diagram of a test apparatus.

결론

Nafion 115막을 기체가 투과를 할 때 수소기체의 투과계수를 온도와 압력에 대해 나타낸 것이 Fig 3 이다. 그림에서는 수소와 기체는 압력이 2 kg/cm² 일때 투과는 압력에 영

향을 받지 않는 것으로 보였으며, 3 kg/cm²일때는 투과계수가 증가함을 볼 수 있었다. 또 온도가 상승할수록 투과도가 증가함을 측정할 수 있었다.

Fig 4에서는 Nafion 112막을 사용하여 수소의 투과계수를 온도와 압력에 대해 측정을 하였다. 압력이 1 kg/cm²일때 압력에 영향을 받지 않는 경향을 보였으며, 온도가 증가함에 따라 투과계수가 증가함을 보였다.

Fig 5에서는 일정 압력하에서 온도에 대한 diffusion coefficient와 solubility coefficient에 상관관계에 대해 조사를 하였다. 용해도 계수는 온도가 증가 할수록 감소하는 경향을 보였으며 이에 비해 확산계수는 온도 증가에 따라 증가함을 보였다.

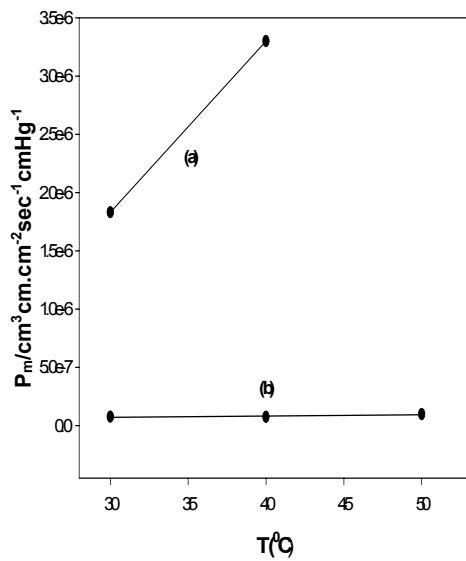


Fig. 3. Permeation of Hydrogen. (a) 1 kg/cm²
(b) 2 kg/cm² (Nafion 115)

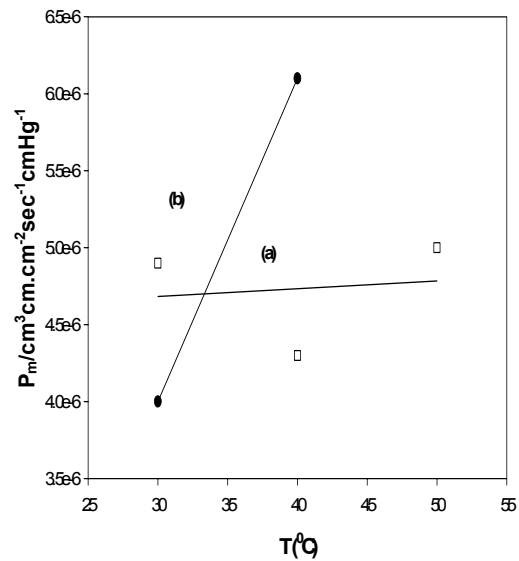


Fig. 4. Permeation of Hydrogen. (a) 1 kg/cm²
(b) 2 kg/cm² (Nafion 112)

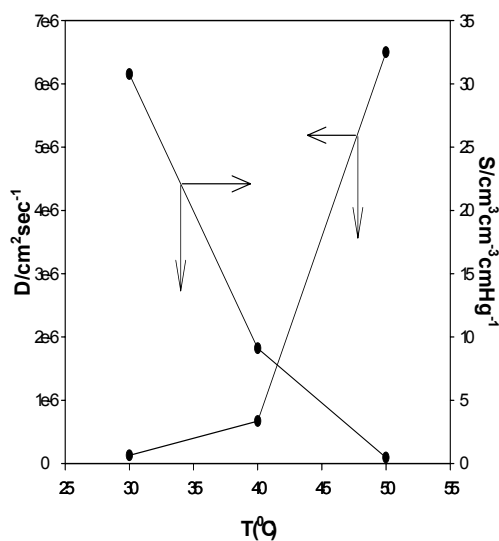


Fig. 5. Relationships between diffusion coefficient and solubility coefficient. (Nafion 112, 1 kg/cm²)

감사의 글

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

참고문헌

1. Zempachi Ogumi, Tohru Kurope, and Zen-ichiro Takehara, *J.Electrochem.Soc*, **132**, 11 (1986)
2. Tetsuc Sakai, Hiroyasu Takenaka, and Eiichi Torikai, *J.Electrochem.Soc*, **133**, 1 (1985)
3. Z. Ogumi, Z. Takehara, and S. Yoshizawa, *J.Electrochem.Soc*, **131**, 4 (1984)
4. Tetsuo Sakai, Hiriyasu Takenake, Noboru Wakabayashi, Yoji Kawami, and Eiichi Torikai, *J.Electrochem.Soc*, **132**, 6 (1985)