

팔라듐 복합막을 이용한 잠수함 연료전지용 메탄올 개질가스 수소정제에 관한 연구

이은한^{1,2}, 김태우^{1,2}, 변세기¹, 서두원¹, 황효정¹, 김한성^{2,**}, 이신근^{1,*}

¹한국에너지기술연구원
대전시 유성구 가정로 152
²연세대학교 화학생명공학과
서울특별시 서대문구 연세로 50

(2021년 12월 8일 접수; 2022년 1월 20일 수정본 접수; 2022년 1월 30일 채택)

Hydrogen Purification from Methanol Reforming Gas for Submarine Fuel Cells Using a Pd-composite Membrane

Eun-Han Lee^{1,2}, Tae-Woo Kim^{1,2}, Se-Gi Byun¹, Doo-Won Seo¹, Hyo-Jung Hwang¹,
Hansung Kim^{2,**}, Shin-Kun Ryi^{1,*}

¹Korea Institute of Energy Research (KIER)
152 Gajeong-ro, Yuseong-Gu, Daejeon 34129, Korea
²Department of Chemical and Biological Engineering, Yonsei University
50 Yonsei-ro, Seoaeun-gu, Seoul 03722, Korea

(Received for review December 8, 2021; Revision received January 20, 2022; Accepted January 30, 2022)

요 약

본 연구는 팔라듐계 복합막을 사용하여 메탄올개질을 통한 on-site 제조 수소를 air independent propulsion (AIP)용 잠수함 운용에 활용하기 위한 수소 정제에 관한 것이다. 잠수함용 연료전지는 저온형 고분자전해질연료전지(low-temperature proton exchange membrane fuel cell, LT-PEMFC)이며, 잠수함 운용 특성상 99.999% 고순도 수소가 필요하기 때문에 팔라듐 복합막은 핀홀(pinhole)이 없는 치밀막이 필수요구사항이다. 메탄올 개질가스 정제에 사용한 분리막은 blowing coating method (BCM) 법으로 yttrium stabilized zirconia (YSZ) 확산방지층을 코팅한 길이 450 mm, 직경 12.7 mm인 (표면적 175 cm²) 인코넬 600 지지체에 무전해도금법으로 팔라듐을 코팅하여 제조하였다. 제조된 팔라듐계 복합막을 사용하여 수소농도가 ~ 67%인 메탄올개질 혼합가스를 공급하면서 운전온도 400 °C, 잠수함 사용에 적합하도록 LT-PEMFC에 수소를 공급하기 위한 수소투과측압력 2.5 bar, 그리고 분리막측 공급압력 25 bar에서 수소정제실험을 진행하였다. 메탄올개질 혼합가스 정제실험 결과 분리막 1개당 0.53 Nm³ h⁻¹까지 메탄올 개질가스 정제가 가능하였는데 수소농도는 99.999% 이상 정제가 가능하였고, 이때 수소회수율은 80.1%에 달하였다. 이는 분리막 1개 당 메탄올 개질 가스로부터 99.999% 이상 수소를 생산할 수 있는 용량이 0.29 Nm³ h⁻¹임을 의미한다. 고압실험 후 분리막은 모듈에서 해체하여 표면상태, 두께 등을 분석하였는데 고압운전에도 분리막 손상은 없었고, 두께는 11-12 μm임을 확인하였다. 측정된 두께로 도금효율이 약 92%에 달하는 수치임을 확인하였다. 개발한 팔라듐계 복합막을 이용한 수소정제실험 및 분리막 분석을 통하여 고압운전이 필요한 AIP용 잠수함 운용에 필요한 연료공급장치에 수소정제기로 활용 가능함을 알 수 있었다.

주제어 : 메탄올 개질, 수소정제, 팔라듐 분리막, 잠수함, 저온형 고분자전해질연료전지

Abstract : This study examined the use of palladium (Pd)-composite membranes for hydrogen purification from methanol reforming gas for the operation of air independent propulsion (AIP) submarines. Since submarines utilize low-temperature polymer electrolyte fuel cells (LT-PEMFC) and one of the requirements of these fuel cells is high-purity (99.999%) hydrogen, a dense membrane without pinholes is an essential requirement for a Pd-composite membrane. A Pd-composite membrane for methanol reformed gas purification was made by electroless plating an Inconel 600 support coated with yttrium stabilized zirconia (YSZ) as a diffusion barrier layer using the blowing coating method (BCM). The membrane was tubular with a length of

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h2membrane@kier.re.kr; Tel: +82-42-860-3155; Fax: +82-42-860-3133

doi: 10.7464/ksct.2022.28.1.54 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

450 mm and a diameter of 12.7 mm (surface area of 175 cm²). Hydrogen purification tests were carried out with simulated methanol reformed gas containing approximately 67% hydrogen at 400 °C, a hydrogen permeation pressure of 2.5 bar, which is that of LT-PEMFCs used for AIP submarines, and a feed pressure of 25 bar. The purification tests showed that the approximately 67% hydrogen of the methanol reformed gas could be purified up to 99.999% with 80.1% hydrogen recovery when the reformed gas feeding rate was 0.53 Nm³ h⁻¹. These results indicated that the hydrogen purification capacity of the membrane was 0.29 Nm³ h⁻¹. After the high-pressure purification tests, the Pd-composite membrane was disassembled from the module and the surface condition and thickness were analyzed. Membrane analysis showed no membrane damage and the palladium thickness was 11 to 12 μm meaning that the plating efficiency was approximately 92%. From the purification tests and the membrane analysis, we could conclude that the developed Pd-composite membrane can be used as a hydrogen purifier for the fuel supply system of AIP submarines.

Keywords : Methanol reforming, Hydrogen purification, Pd membrane, Submarines, LT-PEMFC

1. 서론

지속적인 화석연료의 사용으로 온실가스 배출과 지구온난화의 문제가 대두되며 전 세계적으로 탄소중립 체제가 본격화되고 있다. 그 중 수소는 탄소중립을 실현하기 위한 10대 핵심기술로써 주목받고 있다[1,2]. 수소는 Table 1에서 보는 것과 같이 기존 화석연료에 비해 에너지 밀도가 매우 높은 것이 특징이고 자연 상태에서 바로 사용할 수 없어 타 에너지원으로부터 수소가 포함된 합성 가스를 생산하여 내연기관 혹은 연료전지를 통하여 에너지를 생산한다[3,4]. 특히, 연료전지를 통해 에너지를 생산할 경우 수소가 포함된 합성가스와 산소의 전기화학 반응으로 전기를 직접 만들 수 있기 때문에 발전 효율이 높고, 다양한 연료를 이용할 수 있으며, 대기오염 물질의 방출이 적고 기존 내연기관 대비 조용한 운전이 가능한 특징이 있다[5].

연료전지 시스템에서 연료로써 사용되는 수소는 일반적으로 천연가스 혹은 메탄올 등과 같은 gas와 액체상태의 탄화수소를 이용하여 수소를 생산한다. 이러한 수소 생산은 탄화수소와 스팀 혹은 산소와 반응시키는 개질(reforming)반응을 이용하는 데, 산화제로서 스팀만을 공급할 경우 흡열 반응인 습윤개질반응(steam reforming)이 일어나고, 완전연소보다 부족한 양으로 산소를 공급할 경우 발열반응인 부분산화반응(partial oxidation)이 일어나며, 이 두 가지 반응을 조합할 경우 자연개질반응(autothermal reforming)이 일어난다[6,7]. 특히, 메탄올 개질을 통한 수소생산은 연료전지의 연료로서 천연가스를 사용하는 것에 비해 수송이나 저장, 재주입이 용이하고, 반응 온도가 수증기 메탄 개질 반응(steam methane reforming, SMR)에 비해 상대적으로 낮으며, 에너지 밀도가 높고, 다양한 경로를 통해 공급받을 수 있는 장점이 있다[8-10].

Table 1. Comparison of combustion heat of combustible gas.

	Combustion Heat (kJ/mol)	Combustion Heat (kJ/g)
Hydrogen (H ₂)	285.8	141.8
Methane (CH ₄)	890.4	55.7
Ethane (C ₂ H ₆)	1560	52
Propane (C ₃ H ₈)	2204	50.1

개질 반응을 통해 생성된 합성가스는 수소와 함께 다량의 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소와 같은 불순물이 포함되어 있어 수소 생산량을 증가시키기 위해 정제공정이 필수적이다[11]. 특히, 연료전지 자동차, 잠수함 등 이동형 연료로 사용하기 위해서는 수소를 99.999% 이상의 고순도로 정제하여 저장/공급하여야 한다. 현재 가장 많이 사용하는 정제공정은 pressure swing adsorption (PSA)로 수소를 대량으로 생산하기에 가장 적합한 공정으로 인식되고 있다. 그러나 PSA는 에너지효율이 낮고 복잡한 구성을 필요로 하여 중·소형급 수소정제에는 한계가 있어 이를 대체하기 위한 다양한 방법들이 개발 중이다[12,13]. 그 중 막분리법은 (1) 컴팩트한 시스템 구성 가능, (2) 단순한 운전, (3) 높은 수소 회수율, (4) 고순도 수소생산 가능 등 다양한 장점으로 중·소형급 수소정제에 주목을 받고 있다[14].

최근 수소개질과 연료전지를 연계한 시도들 중 잠수함 분야가 새로운 시장으로 주목을 받고 있으며, 이를 주도하고 있는 기업은 ThyssenKrupp 사가 대표적이다[15]. 이들은 비핵 잠수함인 디젤내연기관을 대체하기 위하여 연료전지를 동력원으로 사용하는 잠수함을 개발하고 있으며, 최근 수소충전방식의 한계를 극복하기 위하여 on-site 메탄올개질 공정을 도입한 연료전지시스템 실증을 성공하였다고 보고하였다[16]. 일반적으로 메탄올 개질기를 거쳐 생산된 수소는 약 70%이며, 다양한 불순물을 함유하고 있어 고순도의 수소를 요구하는 잠수함용 연료전지에 공급하기 위해서는 추가적인 수소정제 시스템이 필수적이다[17]. 특히, 잠수함이라는 특수한 환경에 사용하기 위해서는 컴팩트한 시스템 구성과 20 bar 이상의 고압운전 조건이 요구된다 [18].

본 연구에서는 팔라듐 복합 분리막을 메탄올개질기와 연계하여 잠수함용 연료 공급 장치로의 적용가능성을 확인하였다. 팔라듐 복합 분리막은 다공성 인코넬지지체 위에 무전해도금법을 사용하여 팔라듐을 증착하였으며, 팔라듐 두께는 약 11 - 12μm로 제조하였다. 메탄올개질가스 정제실험은 메탄올개질 합성가스를 모사한 혼합가스를 사용하여 수행하였으며, 운전 온도 400 °C에서 운전압력을 10 - 30 bar로 변화하면서 수행하였으며, 정제된 수소 순도는 gas chromatography (GC)를 통해 분석하였으며, 수소 이외의 물질 농도를 모두 합한 값으로 계산하였다.

2. 실험방법

2.1. 팔라듐 복합 분리막의 제조

수소정제를 위한 팔라듐 복합막은 본 연구그룹이 개발한 무전해도금법으로 제조하였으며, 지지체는 직경 12.7 mm, 길이 450 mm 인 비대칭 튜브형 다공성 inconel 600 소재(manufactured by GaoQ Funct. Mater. Co., Ltd.)로 사용되었다. 팔라듐 무전해도금에 앞서 금속지지체의 표면 기공을 줄이고, 지지체 금속 성분과 팔라듐 간의 열적 확산을 방지하기 위하여 세라믹 확산방지층을 형성하였다. 세라믹 확산방지층 형성 전에 금속지지체 표면기공 크기를 줄이기 위한 세라믹파우더로 매립하였다. 세라믹파우더 매립은 평균 입자크기 50 nm인 yttrium stabilized zirconia (YSZ) 분말 5 g을 아세트 1 L에 분산시켜 제조한 슬러리를 사용하였다. 세라믹파우더가 매립된 지지체는 진공건조기에서 1시간 건조 후 본 연구그룹에서 개발한 blowing coating method (BCM)으로 확산방지층을 코팅하였다[19]. 확산방지층 코팅에 사용된 파우더는 평균 입자크기 250 nm인 YSZ 세라믹 분말이며, BCM을 통해 약 750 nm 두께로 코팅하여 600 °C에서 2시간 열처리를 통하여 고정화하였다.

Table 2. Composition of electroless plating bath.

Components	Concentration or value
PdCl ₂	3.2 g/L
NH ₄ OH (28%)	320 ml/L
HCl	4.0 ml/L
N ₂ H ₄ (1%)	200 ml/L
pH	~11

상기 과정으로 전처리된 금속지지체에 팔라듐 무전해 도금을 위하여 팔라듐 시드를 형성하였으며, 시드 형성은 0.1 M PdCl₂을 도포한 후 0.1 M SnCl₂ 용액으로 환원하는 과정을 수회 반복하여 완성하였다. 팔라듐 무전해 도금에 사용된 도금액은 본 연구그룹이 개발한 ethylene diamine tetra acetic (EDTA)-free 화합물로 구성 물질은 Table 2에 나타내었다[20]. 1회 도금에 2.5 μm 두께로 코팅할 수 있도록 도금용액을 준비하여 수행했으며, Figure 1과 같이 도금 후 질소리크 측정을 통해 질소리크가 없을 때까지 도금을 반복하여 팔라듐 복합 분리막을 완성하였다.

2.2. 수소 투과 및 정제 실험

수소투과도, 질소리크, 그리고 메탄올개질 모사가스를 이용한 수소정제 실험은 분리막 실험 장치를 사용하여 수행하였는데, Figure 2는 모식도와 실제 측정장치 사진이다. 수소/질소 선택도는 550 °C, 압력 2 bar (분리막 양단간 압력차이 1 bar)에서 측정하였는데 99.999% 이상 고순도 수소와 질소 단일가스를 사용하여 측정된 수소투과도와 질소리크 비로 계산하였다.

메탄올개질 모사 가스는 H₂ 67.0%, CO₂ 20.5%, CO 3.0%, CH₄ 1.5%, H₂O 8.0%로 구성하였다. 이때, 각각의 가스성분은 mass flow controller (MFC, Brooks 5850 series)를 사용하여 공급하였고 스팀은 액체펌프(Np-KX-820, Nihon Seimitsu Kagaku Co., Ltd)를 사용하여 액상의 물을 공급하고 예열기를 통하여 수증기화 하여 공급하였다. 분리막 온도는 전기 퍼니스를 사용하여 조절하였고, 압력은 digital back-pressure regulator를 사용하여 조절하였으며, 가스유량은 digital soap-bubble flow meter를 사용하여 측정하였다. 분리막은 측정온도인 400 °C에 도달하기 까지 질소를 공급하며 승온하였다.

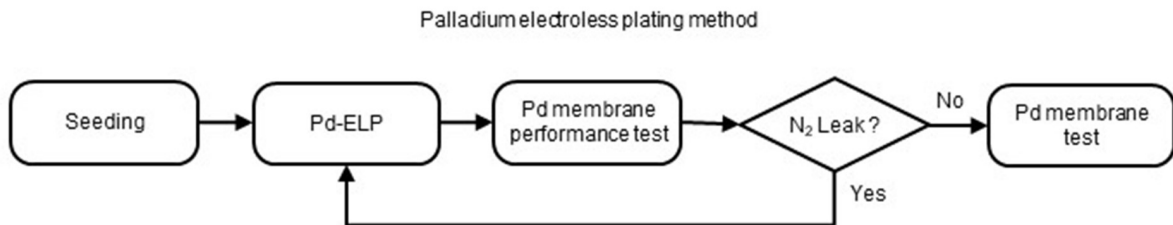


Figure 1. Membrane manufacturing process for high-purity hydrogen purification.

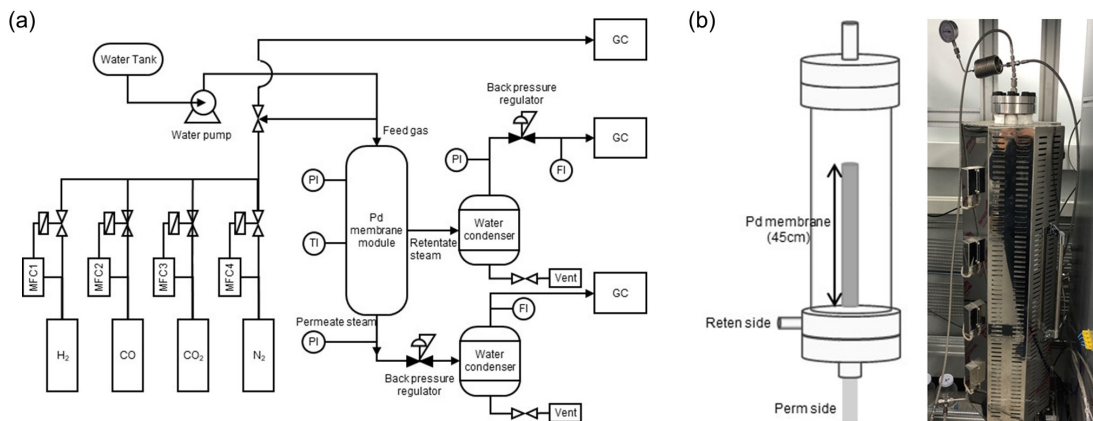


Figure 2. Schematics (a) of performance evaluation system and Pd-membrane reactor configuration (b).

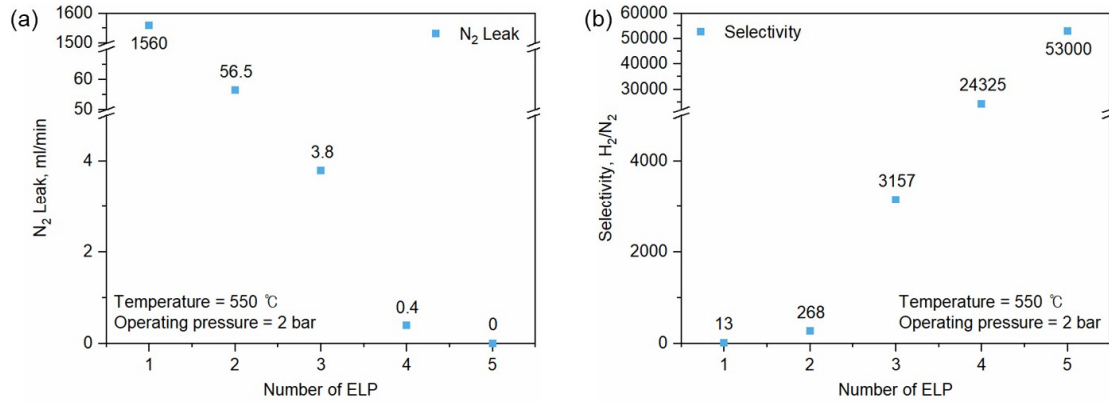


Figure 3. Nitrogen leakage (a) and H₂/N₂ selectivity (b) as a function of Pd plating times at 550 °C and 2 bar.

메탄올개질 모사가스를 사용한 수소정제 실험에서 수소순도는 가스크로마토그래피(Agilent, HP 7890)를 사용하였으며, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 농도를 모두 더한 값을 제외한 수치로 계산하였다. 이때, 분석 감도를 극대화하기 위하여 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 성분은 메탄화 촉매를 거쳐 FID (flame ionization detector) 로 측정하였다. 수소정제 실험 이후 사용된 팔라듐 복합막은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 에너지분사형 엑스선분광기(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX) 분석 및 외형 이미지를 통해 표면특성, 팔라듐 막 두께, 조성 그리고 도금 효율을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수소투과도 및 선택도

메탄올개질 합성가스 정제실험에 사용할 분리막을 팔라듐 도금횟수에 따른 수소/질소 선택도를 기준으로 선별하였다. 수소/질소 선택도는 수소와 질소 단일가스의 투과도 및 리크를 측정하여 그 비로 계산하였으며, 질소리크가 없을 때 까지 팔라듐도금을 반복하였다. 질소리크는 Figure 3(a)에서 보는 것과 같이 팔라듐 도금횟수가 5회 수행되었을 때 질소리크가 없었다. 이때, 팔라듐 두께는 도금효율 및 사용된 팔라듐 양으로 계산하였을 때 약 12.5 μm 수준으로 예상되며, 정확한 팔라듐 두께는 실험종료 후 SEM 분석으로 확인하였다(3.3. 분리막 분석 섹션 참조). 수소투과도는 2 bar, 550 °C에서 $7.84 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{0.5}$ 이었으며, 질소리크 기준으로 계산한 수소/질소 선택도

는 Figure 3(b)에서 보는 것과 같이 5회 수행되었을 때 53,000 이상임을 확인하였다.

수소 정제를 위해 막분리법을 사용할 경우 한정된 잠수함의 공간 내에서 보다 작은 부피로 많은 양의 수소를 정제해야 하므로 수소투과도가 높은 분리막이 필요하다. 그러나 수소투과도 보다 우선시 되어야 할 요소는 수소의 선택도인데 이는 공기불요시스템(air independent propulsion, AIP)용 잠수함에 적용되는 저온형 고분자 전해질 연료전지(low temperature proton exchange membrane fuel cell, LT-PEMFC)와 막분리법을 연계할 경우 연료전지의 효율을 급격히 감소시키는 일산화탄소 촉매 피독 현상을 방지하기 위해 일산화탄소가 포함되지 않은 고순도의 수소가 필수적이기 때문이다[21]. Table 3에 현재까지 보고된 분리막 중 선택도가 높은 분리막을 비교하였다. 팔라듐 분리층의 두께가 두꺼울수록 선택도가 증가하는 경향을 보이며, 본 연구그룹에서 개발한 분리막은 기존 보고된 분리막에 비하여 현저히 높은 선택도를 보여주고 있다. 분리막에서 수소가 투과하는 메커니즘은 Equation (1)로 표현할 수 있다[12,22].

$$J = \frac{Q}{l} (P_{up}^n - P_{down}^n) \quad (1)$$

여기서 J는 수소 투과 flux ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), Q는 permeability ($\text{mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ pa}^{-n}$), l은 분리막 두께(m), P_{up}과 P_{down}은 각각 공급측과 투과측의 압력이며, n은 압력 지수이다. 압력지수는 이론상 수소분자가 원자로 나뉘어 이동하기 때문에 원자확산이 rate-limiting 경우 Sieverts' law에 의하여 0.5 인데, 표면반

Table 3. Comparison of hydrogen permeance and H₂/N₂ selectivity of Pd-based composite membranes.

Membrane	Fabricating method	T (°C)	Pressure difference (bar)	Thickness (μm)	Area (cm ²)	H ₂ permeance (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ^{-0.5})	H ₂ /N ₂ selectivity	reference
Pd/PSS	VA-ELP*	400	2	10	24.2	7.55×10^{-4}	11,800	24
Pd/Al ₂ O ₃	ELP*	400	1	7	24.2	1.77×10^{-3}	7,500	24
PdAg/Al ₂ O ₃	ELP	400	1	1.29	64.4	7×10^{-3}	1,900	25
PdAu/PSS	ELP	550	0.5	5	16.1	2.39×10^{-3}	6,400	26
Pd/PIS	ELP	550	2	~11-12	175	7.84×10^{-4}	>53,000	This work

*VA-ELP: vacuum assisting electroless plating

*ELP: electroless plating

응, 물질전달저항 증가, defects에 의한 분자투과 증가, 반응성 물질인 C, CO, CO₂, hydrocarbon 등의 흡착에 의한 영향으로 분리막 및 환경에 따라 0.5-1.0일 수 있다[14]. 수식에서 알 수 있듯이 수소투과도는 분리층의 두께가 얇을수록 증가한다. 그러나 분리막이 얇을수록 분리막 제조 시 결함 발생확률이 높고, 결함은 선택도 저하의 원인이 된다. Mardilovich et al. [23]에 의하면 무전해 도금에서 결함을 제거하기 위한 최소 두께는 지지체 최대기공크기의 최소 3배가 되어야 한다고 보고하였다. Han et al. [19]에 의하면(porous stainless steel, PSS) 지지체에 얇은 팔라듐 층을 도입하기 위하여 표면에 YSZ 파우더를 매립하였으며, 그 결과 지지체의 표면 기공 크기가 완화되었고 확산방지층 도입 이후 표면의 기공이 더욱 감소하였다고 보고하였다. 본 연구에서는 팔라듐 무전해 도금 전 지지체의 표면 기공을 줄이기 위해 YSZ 파우더를 매립하였으며, Han et al. [19]과 동일한 방법을 통해 확산방지층을 코팅하였다. 즉, 지지체의 표면 기공을 줄여 보다 얇고 결함 없는 팔라듐 도금층을 형성하였고 Table 3에서 보듯이, 유사한 두께의 분리막과 비교할 때 수소 선택도뿐만 아니라 수소투과도 또한 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 기존 보고된 분리막에 비하여 본 연구에서 제조한 분리막은 표면적이 175 cm²으로 매우 높은 것을 확인할 수 있으며, 금속 지지체를 사용하여 기계적 강도가 높으며, 금속 피팅 및 접합에 의한 모듈화가 용이하다. 따라서 본 연구그룹에서 개발한 팔라듐 복합막은 모듈화를 통한 용량 확장으로 실제 AIP용 잠수함 시스템에 적용 가능할 것으로 판단된다.

3.2. 합성가스 공급량에 따른 수소정제 특성

AIP용 잠수함에 적용되는 연료전지용 수소원료는 연료전지가 60-80 °C의 저온에서 작동되어야 하고, 컴팩트한 시스템 구성을 위하여 25 barg (게이지 압력) 이상 고압이 요구되기 때문에 전체 시스템 부피를 감소시킬 수 있는 메탄올이 가장 적합하다고 보고하고 있다[16,18]. 메탄올 개질은 240-260 °C의 저온에서도 이뤄지며, 개질 반응에서 필연적으로 이산화탄소와 일산화탄소가 발생하는데, 이를 그대로 LT-PEMFC의 연료로 공급할 경우 일산화탄소에 의한 촉매 피독현상으로 LT-PEMFC의 효율이 급격히 감소한다[21]. 따라서 수성가스전환반응(water gas shift, WGS)을 통해 일산화탄소의 농도를 줄이고 이산화탄소를 10 ppm 이하로 줄이기 위한 선택적산화(preferential oxidation, PrOx), CO 메탄화반응(methanation, MTN), 혹은 PSA 등 추가 분리공정을 통하여 LT-PEMFC에 공급하고 있다[13,21]. 하지만 잠수함이라는 한정된 부피 내에서 보다 컴팩트한 수소정제 기술이 요구되는데, 팔라듐계 수소분리막은 선택적으로 수소만 분리하여 고순도 수소를 생성할 수 있어 전체 반응기의 부피와 공정비용을 줄일 수 있다. 또한, 잠수함 스텔스 기능을 위하여 2 barg 이상에서 운전되는 연료전지 특성상 분리막을 통한 연속적인 수소공급이 가능하다[16,18].

본 연구에서는 단위분리막의 최대 수소정제능력을 확인하기 위하여 제조한 팔라듐 복합막을 이용하여 메탄올 개질모사 가스 공급유량에 따른 수소정제 특성을 확인하였다. 수소투과측 압력은 잠수함 연료전지 운전에 적합하도록 2.5 bar로 유지하

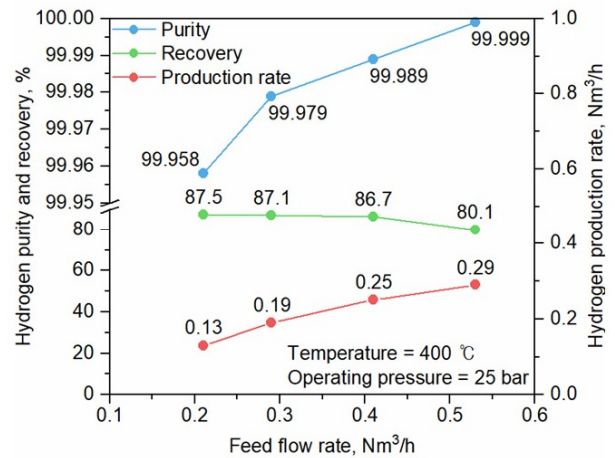


Figure 4. Hydrogen purity, recovery and production rate as a function of the feed flow rate at 400 °C and 25 bar.

였으며, 공급압력 25 bar, 온도 400 °C의 조건에서 공급유량을 0.21, 0.29, 0.41 및 0.53 Nm³/h로 변화하면서 수소순도, 수소회수율 그리고 수소생산량을 확인하였다. Figure 4에서 보는 것과 같이 공급유량이 증가할수록 수소순도와 수소생산량은 선형적으로 증가하고 공급유량이 0.53 Nm³/h 일 때, 수소순도와 수소생산량 각각 99.999%, 0.29 Nm³/h의 결과를 보여준다. 반면에, 수소회수율은 공급유량의 증가에 따라 감소하며, 공급유량이 0.53 Nm³/h 일 때, 80.1%의 결과를 보여준다. 이러한 공급유량에 따른 수소순도, 수소회수율 그리고 수소생산량의 결과는 금속치밀막에서의 수소투과 메커니즘으로 설명할 수 있는데 일반적인 금속 치밀분리막에서 수소는 다음 7 단계를 거쳐 수소가 투과한다고 알려져 있다[11,22].

- 1) 금속표면으로 수소분자 확산
- 2) 금속표면에 수소분자 흡착
- 3) 수소분자 원자로 해리
- 4) 수소원자 금속격자로 확산
- 5) 수소원자 금속격자사이 이동
- 6) 반대측 금속표면에서 수소원자 재결합
- 7) 반대측 금속표면으로부터 수소분자 탈착 및 확산

상기 메커니즘으로 수소가 투과할 때 본 실험에서 사용된 메탄올개질 모사 가스에 포함된 수소를 제외한 가스들의 농도는 분리막에 근접할수록 증가하는데 이는 분리막 표면과 가까운수록 수소가 분리막을 통하여 선택적으로 제거되기 때문에 수소의 분압이 급격히 감소하기 때문이다. 이를 concentration polarization 현상이라고 한다[27,29]. Concentration polarization 효과는 수소 확산속도와 밀접한 관계를 가지는데, 유체 확산속도에 영향을 미치는 인자인 conduction은 분압차이에 의한 물질의 이동 현상이며, convection은 난류 등 물리적인 요인에 의한 물질의 이동 현상이다. Concentration polarization을 감소하여 수소회수율을 증가시키기 위한 방법으로 Ryi et al.과 Mori et al.은 conduction을 향상하기 위한 방안으로 분리막과 모듈간의 간격을 줄여 이를 극복하였으며, Mori et al.과 Coroneo et al.은 convection을 향상하기 위하여 모듈 내부에 베플(baffle)을

설치하기도 하였다[27-29].

합성가스 공급유량이 증가할수록 수소회수율이 감소하는 이유 또한 상기 메커니즘을 통해 설명할 수 있다. 수소가 포함된 합성가스로부터 수소를 분리하기 위해서는 수소 투과 메커니즘의 7 단계를 거치기 위한 충분한 시간이 필요하다. 하지만 공급유량이 증가할수록 속도는 빨라지고, 상대적으로 수소 분자가 금속 표면으로 확산 및 흡착할 수 있는 시간이 줄어들기 때문에 수소회수율이 줄어들게 된다. 이를 해결하기 위해 수소분자가 금속 표면으로 보다 빠르게 투과할 수 있도록 분리막 두께를 낮추거나 합금화를 진행하는 등의 연구가 이뤄지고 있다[25,26]. 하지만 고순도 수소를 생산하기 위해서는 먼저, 결합이 없는 분리층이 필수이다[30]. 분리막 두께 최적화, 합금화 및 concentration polarization을 극복하여 수소회수율을 증가시키기 위한 모듈 최적화 연구는 추가로 진행할 계획이다.

수소농도 및 생산량은 합성가스 공급유량이 증가할수록 수소순도와 수소생산량이 증가하였는데 수소순도는 혼합가스에서의 선택도인 separation factor는 아래 Equation (2)와 연관이 있다.

$$\alpha_{1/2} = (y_1/y_2)/(x_1/x_2) \quad (2)$$

여기서 y와 x는 각각 기체 1과 2의 투과측과 공급측의 농도를 나타낸다[31]. 즉, separation factor는 수소분압차이로 결정이 되는데 공급유량이 많아 회수율이 적을수록 retentate-side에서의 수소분압은 증가하여 separation factor가 증가하기 때문이다. 따라서 공급유량이 증가할수록 수소순도와 수소생산량은 증가하고 수소회수율은 감소하는 결과를 얻을 수 있었으며, 공급유량이 0.53 Nm³/h일 때 99.999%의 고순도 수소 정제가 가능하였으며, 이때 일산화탄소는 FID로 측정이 불가능한 수준으로 분리막을 통한 연료전지에 연속적인 수소 공급이 가능함을 알 수 있다.

3.3. 운전압력에 따른 수소정제 특성

수소농도 뿐만 아니라 운전압력 또한 연료전지 효율에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Zhao et al. [32]에 의하면 연료전지의 작동 압력이 증가함에 따라 연료전지의 출력이 증가한다고 보고하였으며, Qin et al. [33]에 의하면 연료전지 스택 inlet 측의 압력 증가에 따라 스택 출력이 선형적으로 증가한다고 보고하였다. 또한, Equation (1)에 나타난 바와 같이 수소 투과도는 분리막 양단간의 압력차에 비례하므로 분리막 운전압력은 정제기 효율을 결정하는 중요한 인자이다.

본 연구에서는 운전압력에 따른 정제기 효율을 확인하기 위하여 팔라듐 복합막을 이용하여 운전압력에 따른 수소정제 특성을 확인하였다. 수소투과측 압력은 연료전지의 출력효율과 잠수함의 스텔스 기능을 위하여 2.5 bar로 유지하였으며, 온도 400 °C와 합성가스 공급유량 0.53 Nm³/h의 조건에서 수소 공급측 압력을 10, 15, 20, 25 및 30 bar로 변화하면서 수소순도, 수소회수율 그리고 수소생산량을 확인하였다. Figure 5에서 보는 것과 같이 운전압력이 증가할수록 수소회수율과 수소생산

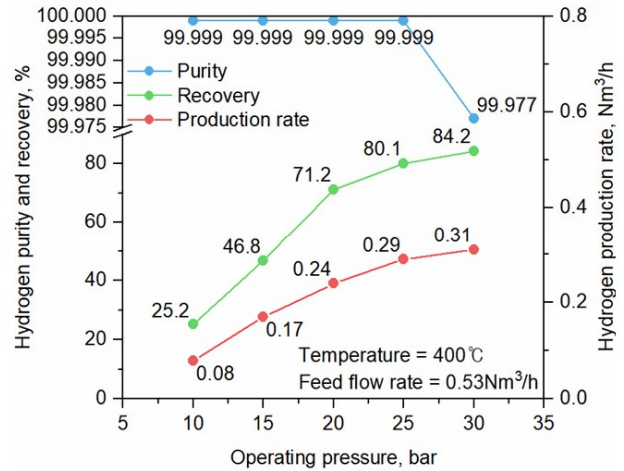


Figure 5. Hydrogen purity, recovery and production rate as a function of operating pressure at 400 °C: feed flow rate = 0.53 Nm³/h.

량은 증가하고 30 bar에서 각각 84.2%, 0.31 Nm³/h까지 도달하였다. 반면에, 수소순도는 운전압력 25 bar까지 99.999%로 유지하다가 30 bar에서 99.977%로 감소하였다. 일반적으로 분리막 정제기 시스템에서 수소 투과측의 수소 투과도가 증가하게 되면 수소회수율과 수소생산량은 증가하지만, 수소순도는 감소하게 된다. 이는 상기 3.2에서 언급한 바와 같이 팔라듐 층이 완전하게 치밀하지 않을 경우 수소회수율이 증가하게 되면 불순물의 분압이 증가하고, 이는 분리막 표면의 미세기공으로 불순물 가스가 투과하는 확률을 증가시키는 원인이 되기 때문이다[34]. 즉, 불순물 가스가 미세기공을 투과할 경우 압력에 비례하여 증가하는 크누센 확산(knudsen diffusion), 분자체 효과 그리고 표면 확산 등의 메커니즘이 관여하고, 수소는 Equation (1)로 표현되는 용해-확산 메커니즘으로 압력에 1 이하의 지수승으로 증가하기 때문에 압력이 증가할수록 미세기공을 통한 불순물 투과가 상대적으로 높아지기 때문이다. 또한, Equation (2)와 같이 높은 압력에서 수소회수율이 높을 경우 공급 측의 수소 분압이 상대적으로 낮아지지만, 불순물 가스의 분압은 상대적으로 높아져 수소 분리계수가 낮아지기 때문이다. 따라서 운전압력이 증가함에 따라 수소회수율과 수소생산량은 증가하지만, 수소순도는 감소하는 결과를 얻을 수 있었으며, 25 bar의 압력에서 수소정제를 진행하였을 때 가장 적합함을 확인할 수 있었다. 또한, 본 연구그룹에서 개발한 팔라듐 복합막이 AIP용 잠수함에서 메탄올 개질에 요구되는 25 bar의 압력에 대응 가능한 수준으로 판단된다.

3.3. 분리막 표면 및 단면 분석

일반적으로 금속 지지체 기반의 팔라듐계 분리막은 고온에서 팔라듐과 금속 지지체 성분 사이의 열적 확산의 문제점을 지니며, 이를 방지하기 위해 졸겔, 스프레이 코팅, 스퍼터링 등 다양한 방식으로 확산 방지층 코팅이 진행되고 있다[19,35]. 그 중 Han et al. [19]에 의하면 블로우 코팅 방식이 500 °C의 온도 조건에서 200시간 동안 YSZ 층이 팔라듐과 금속 지지체 사이

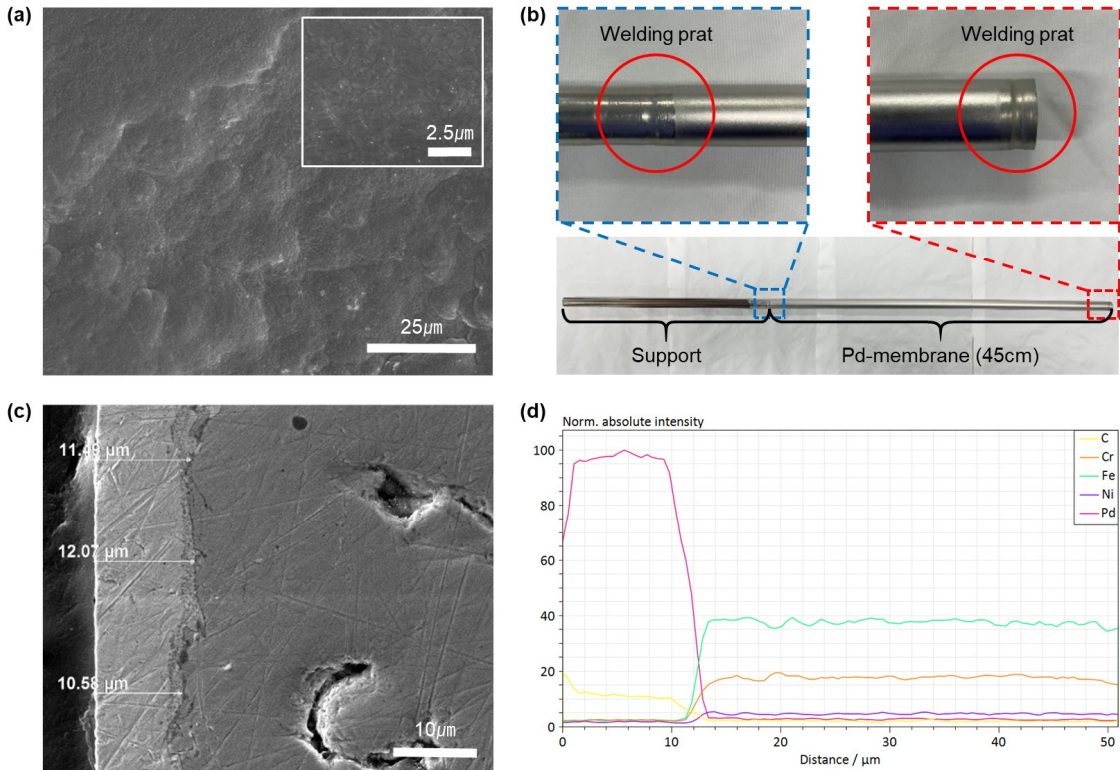


Figure 6. Surface (a) and cross-sectional (c) SEM images, welding part digital photo images (b) and EDX line scanning of Pd composite membrane after purification test.

의 상호확산을 방지하였으며, 블로우 코팅 방식의 간편성과 두께 조절 용이성으로 상용 가능성을 지녔다고 보고하였다. 본 연구에서는 BCM 방법을 통해 YSZ 세라믹 분말을 확산 방지층으로 코팅하였으며, 그 효과를 확인하기 위해 EDX 분석을 진행하였다. 뿐만 아니라, 수소정제 실험 후 고압에서 진행된 실험으로 인한 분리막 표면과 금속 지지체 접합 부위 손상여부와 EDTA-free 팔라듐 무전해 도금의 효율성을 확인하고자 SEM 분석과 분리막 외형을 육안으로 확인하였다.

Figure 6(a)의 표면 SEM 분석을 통해 저배율 및 고배율 이미지 둘 다에서 팔라듐 복합막의 표면이 매우 치밀하고 어떠한 결함의 흔적이 없음을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 6(b)의 분리막 외형 이미지를 통해 30 bar의 고압에서 실험이 진행되어도 접합부위에 결함이 발생하지 않음을 알 수 있었다. Figure 6(c)의 측면 SEM 분석에 따라 팔라듐 층의 두께가 11 - 12 μm임을 확인할 수 있었으며, 이는 팔라듐 도금 효율이 100%일 때 이론 두께인 12.5 μm 대비 88-96%에 해당하는 수치로 본 연구그룹이 개발한 EDTA-free 팔라듐 무전해 도금 효율이 매우 우수한 것임을 나타낸다. Figure 6(d)의 표면 EDX 분석 결과에 따르면 지지체의 주요 성분인 Cr, Fe 그리고 Ni이 수소정제 실험 동안 팔라듐 막으로 침투하지 않음을 나타낸다. 이는 본 연구그룹이 개발한 BCM 법으로 코팅된 세라믹 확산방지 층이 매우 효과적인 차폐층으로 작용하여 고온에서 발생하는 지지체 금속 성분과 팔라듐 간의 열적 확산을 효과적으로 방지함을 보여준다. 따라서 본 연구그룹에서 개발한 EDTA-free 팔라듐 무전해 도금과 BCM 법으로 제조된 팔

라듐 복합막을 AIP용 잠수함에 적용하였을 때 고압의 운전조건에서도 분리막 손상 없이 효과적인 성능을 발휘할 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 메탄올개질공정과 연계한 잠수함용 연료전지에 연료를 공급하기 위하여 본 연구팀에서 개발한 팔라듐분리막을 사용하여 수소정제 연구를 수행하였다. 직경 12.7 mm, 길이 450 mm인 튜브형 다공성 inconel 600 지지체에 팔라듐 무전해 도금을 통해 11 - 12 μm 두께의 팔라듐을 도금하여 메탄올개질 모사가스를 이용한 수소정제 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. 도금 전 YSZ 파우더 매립과 확산방지층 도입으로 보다 얇고 결함 없는 팔라듐 복합막 생성을 가능케 하여 높은 수소투과도와 선택도의 결과를 보여주었다.
2. 수소투과측 압력 2.5 bar, 수소공급측 압력 25 bar, 온도 400 °C 그리고 메탄올개질 모사가스를 0.53 Nm³/h 공급하였을 때, 99.999%의 고순도 수소와 80.1%의 수소회수율, 0.29 Nm³/h의 수소생산의 능력을 보여주었다. 이는 본 연구그룹에서 개발한 팔라듐 복합막을 LT-PEMFC와 연계하였을 때 압력 2.5 bar에서 연속적인 수소 공급에도 촉매 피독현상 없이 연료전지의 출력 효율을 높이며, 잠수함의 스틸스 기능에 기여할 수 있어 용량 확장이 이루어 졌을 때 실제 AIP용 잠수함에 적용가능성을 보여주었다.

3. 분리막 표면 및 측면 물성 평가를 통해 팔라듐 복합막을 고압에서 사용하여도 물리적 손상이 없음을 확인할 수 있었으며, 본 연구그룹에서 개발한 BCM 법을 통해 코팅된 YSZ 분말이 효과적인 차폐층으로 작용함을 확인하였고, EDTA-free 팔라듐 무전해 도금 효율의 우수성을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구그룹에서 개발한 팔라듐 복합막을 LT-PEMFC와 연계를 통해 실제 AIP용 잠수함에 적용 가능함을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부, 한국산업기술평가관리원의 산업기술알키미스트프로젝트 (No. 20012383)를 통하여 수행하였습니다.

References

1. <http://www.ctpp.re.kr/home/#0> (accessed Sep. 2021)
2. Dodds, P. E., Staffell, I., Hawkes, A. D., Li, F., Grünewald, P., McDowall, W., and Ekins, P., "Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**(5), 2065-2083 (2015).
3. Kirubakaran, A., Jain, S., and Nema, R. K., "A review on fuel cell technologies and power electronic interface," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **13**(9), 2430-2440 (2009).
4. Kim, M. G., Son, J. T., and Hong, T. W., "Evaluation of TiN-Zr hydrogen permeation membrane by MLCA (Material Life Cycle Assessment)," *Clean Technol.*, **24**(1), 9-14 (2018).
5. Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., and Shen, J., "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation," *J. Power. Sources.*, **165**(2), 739-756 (2007).
6. Liu K., Song C., and Subramani V., "Hydrogen and syngas production and purification technology," *A John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, 127-155 (2010).
7. Ryi, S. K., Han, J. Y., Kim, C. H., Lim, H. K., and Jung, H., Y., "Technical trends of hydrogen production," *Clean Technol.*, **23**(2), 121-132 (2017).
8. Palo, D. R., Dagle, R. A., & Holladay, J. D., "Methanol steam reforming for hydrogen production," *Chem. Rev.*, **107**(10), 3992-4021 (2007).
9. Chein, R. Y., Chen, Y. C., Lin, Y. S., and Chung, J. N., "Hydrogen production using integrated methanol steam reforming reactor with various reformer designs for PEM fuel cells," *Int. J. Energy. Res.*, **36**(4), 466-476 (2012).
10. Cho, J. H., Hwang, S. Y., Kim, S. K., Ahn, D. J., and Ha, H. Y., "Design factors of membrane electrode assembly for direct methanol fuel cells," *Clean Technol.*, **13**(4), 293-299 (2007).
11. Kim, C. H., Han, J. Y., Lim, H., Lee, K. Y., and Ryi, S. K., "Hydrogen production by steam methane reforming in membrane reactor equipped with Pd membrane deposited on NiO/YSZ/NiO multilayer-treated porous stainless steel," *J. Membr. Sci.*, **563**, 75-82 (2018).
12. Ryi, S. K., Park, J. S., Kim, S. H., Cho, S. H., Hwang, K. R., Kim, D. W., and Kim, H. G., "A new membrane module design with disc geometry for the separation of hydrogen using Pd alloy membranes," *J. Membr. Sci.*, **297**(1-2), 217-225 (2007).
13. Ryi, S. K., "Hydrogen membrane and clean energy," *News & Inform. Chem. Eng.*, **32**(2), 188-194 (2014).
14. Ryi, S. K., and Park, J. S., "Research trend of Pd-based hydrogen membrane," *Korean. Industrial. Chem. News.*, **14**(3), 46-53 (2011).
15. Sattler, G., "Fuel cells going on-board," *J. Power Sources.*, **86**(1-2), 61-67 (2000).
16. Krummrich, S., and Llabrés, J., "Methanol reformer - The next milestone for fuel cell powered submarines," *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**(15), 5482-5486 (2015).
17. Iulianelli, A., Ribeirinha, P., Mendes, A., and Basile, A., "Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **29**, 355-368 (2014).
18. <http://www.revistanoticias.sener/en/news/aip-system-for-submarines/50/>(accessed Dec. 2015)
19. Han, J. Y., Kim, C. H., Lim, H., Lee, K. Y., and Ryi, S. K., "Diffusion barrier coating using a newly developed blowing coating method for a thermally stable Pd membrane deposited on porous stainless-steel support," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(17), 12310-12319 (2017).
20. Kim, C. H., Han, J. Y., Lim, H., Kim, D. W., and Ryi, S. K., "Methane steam reforming in a membrane reactor using high-permeable and low-selective Pd-Ru membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(4), 1260-1265 (2017).
21. Do, H. Y., Kim, C. H., Han, J. Y., Kim, H. S., and Ryi, S. K., "Low-temperature proton-exchange membrane fuel cell-grade hydrogen production by membrane reformer equipped with Pd-composite membrane and methanation catalyst on permeation stream," *J. Membr. Sci.*, **634**, 119373 (2021).
22. Ryi, S. K., Park, J. S., Hwang, K. R., Kim, D. W., and An, H. S., "Pd-Cu alloy membrane deposited on alumina modified porous nickel support (PNS) for hydrogen separation at high pressure," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(1), 59-63 (2012).
23. Mardilovich, I. P., Engwall, E., and Ma, Y. H., "Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes," *Desalination.*, **144**(1-3), 85-89 (2002).
24. Liguori, S., Iulianelli, A., Dalena, F., Pinacci, P., Drago, F., Broglia, M., ... and Basile, A., "Performance and long-term stability of Pd/PSS and Pd/Al₂O₃ membranes for hydrogen separation," *Membranes.*, **4**(1), 143-162 (2014).
25. Melendez, J., Fernandez, E., Gallucci, F., van Sint Annaland, M., Arias, P. L., and Tanaka, D. A. P., "Preparation and

- characterization of ceramic supported ultra-thin ($\sim 1 \mu\text{m}$) Pd-Ag membranes,” *J. Membr. Sci.*, **528**, 12-23 (2017).
26. El Hawa, H. W. A., Lundin, S. T. B., Patki, N. S., and Way, J. D., “Steam methane reforming in a PdAu membrane reactor: Long-term assessment,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**(24), 10193-10201 (2016).
 27. Ryi, S. K., Park, J. S., Hwang, K. R., Lee, C. B., & Lee, S. W., “Module configuration in CO₂ capture using Pd-based composite membranes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(21), 13769-13775 (2011).
 28. Coroneo, M., Montante, G., and Paglianti, A., “Numerical and experimental fluid-dynamic analysis to improve the mass transfer performances of Pd–Ag membrane modules for hydrogen purification,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(19), 9300-9309 (2010).
 29. Mori, N., Nakamura, T., Noda, K. I., Sakai, O., Takahashi, A., Ogawa, N., ... and Hattori, T., “Reactor configuration and concentration polarization in methane steam reforming by a membrane reactor with a highly hydrogen-permeable membrane,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(7), 1952-1958 (2007).
 30. Lim, H. K., “Ethanol steam reforming reaction for a clean hydrogen production and its application in a membrane reactor,” *Clean Technol.*, **19**(4), 379-387 (2013).
 31. Lee, H. J., Lee, M. W., Lee, H. K., Choi, H. S., and Lee, S. H., “Recovery of SF₆ gas from gaseous mixture (SF₆/N₂/O₂/CF₄) through polymeric membranes,” *Membr. J.*, **21**(1), 22-29 (2011).
 32. Zhao, P., Wang, J., Gao, L., and Dai, Y., “Parametric analysis of a hybrid power system using organic Rankine cycle to recover waste heat from proton exchange membrane fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(4), 3382-3391 (2012).
 33. Qin, Y., Du, Q., Fan, M., Chang, Y., and Yin, Y., “Study on the operating pressure effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell power system,” *Energy Conv. Manage.*, **142**, 357-365 (2017).
 34. Zhang, J., Liu, D., He, M., Xu, H., and Li, W., “Experimental and simulation studies on concentration polarization in H₂ enrichment by highly permeable and selective Pd membranes,” *J. Membr. Sci.*, **274**(1-2), 83-91 (2006).
 35. Ryi, S. K., Lee, S. W., Oh, D. K., Seo, B. S., Park, J. W., Park, J. S., ... and Kim, S. S., “Electroless plating of Pd after shielding the bottom of planar porous stainless steel for a highly stable hydrogen selective membrane,” *J. Membr. Sci.*, **467**, 93-99 (2014).