

Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 31, No. 6, 2020, pp. 578-586 DOI: https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.6.578



전기화학적 수소 압축기 기술

김상경^{1,2†}

¹한국에너지기술연구원 수소연구단, ²과학기술연합대학원대학교 신에너지및시스템공학과

A Review of Electrochemical Hydrogen Compressor Technology

SANG-KYUNG KIM^{1,2†}

¹Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea ²Department of Advanced Energy and System Engineering, University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

[†]Corresponding author : ksk@kier.re.kr

Received9 November, 2020Revised11 December, 2020Accepted30 December, 2020

Abstract >> There is growing interest worldwide in a hydrogen economy that uses hydrogen as an energy medium instead of hydrocarbon-based fossil fuels as a way to combat climate change. Since hydrogen has a very low energy density per unit volume at room temperature, hydrogen must be compressed and stored in order to use as an energy carrier. There are mechanical and non-mechanical methods for compressing hydrogen. The mechanical method has disadvantages such as high energy consumption, durability problems of moving parts, hydrogen contamination by lubricants, and noise. Among the non-mechanical compression methods, electrochemical compression consumes less energy and can compress hydrogen with high purity. In this paper, research trends are reviewed, focusing on research papers on electrochemical hydrogen compression technology, and future research directions are suggested.

Key words : Electrochemical hydrogen compressor(전기화학적 수소 압축기), Hydrogen pump(수소 펌프), Electrochemical hydrogen separation(전기화학적 수소 분리), Proton exchange membrane(양이온 교환막), Water management (물 관리)

1. 서 론

기후변화에 대응하기 위한 방법으로 탄화수소계 화석 연료 대신에 수소를 에너지 매체로 사용하는 수소경제사회에 대한 관심이 전 세계적으로 높아지 고 있다. 재생에너지로부터 수소를 생산하는 기술, 수소를 연료로 하여 발전하는 연료전지 등의 수소를 이용하는 기술에 대한 많은 연구개발들이 이루어져 왔다. 수소는 상온에서 단위부피당 에너지 밀도가 매 우 낮기 때문에 수소를 에너지 캐리어로 활용하기 위해서는 수소를 압축하여 저장하는 것이 필요하다. 수소의 에너지 밀도를 높이기 위해서 기체 상태에서 고압으로 압축하거나, 저온에서 액화하거나, 금속수 소화물에 저장하거나, 비표면적이 큰 재료에 흡착시 키는 방법 등이 있다¹⁾. 그중에서 기계식 압축기를 이 용하여 기체 상태로 압축하는 방법이 가장 많이 사 용되어 왔다.

수소를 압축하는 방법은 크게 기계식과 비기계식 이 있는데 기계식 방법은 에너지 소모가 많고 움직 이는 부품의 내구성 문제, 윤활유에 의한 수소의 오 염, 소음 등의 단점이 있다²⁾. 비기계식 압축은 액화, 금속수소화합물 변환, 비표면적이 큰 재료에 흡착, 전기화학적 압축 등의 방법이 있다. 비기계적 압축 방법 중에서 전기화학적 수소 압축 기술은 에너지 소모량이 적고 고순도로 수소를 압축하는 것이 가능 하다. 전기화학적 수소 압축기와 관련하여 발표된 연 구 논문의 수는 그리 많지 않았으나 최근 들어 증가 하고 있는 추세이다. 수소사회에 대한 관심이 높아지 면서 수소의 분리나 압축에 대한 요구도 증가하였기 때문일 것이다. 본 논문에서는 전기 화학적 수소 압 축 기술에 관한 연구 논문을 중심으로 연구 동향을 살펴보고자 한다.

2. 전기화학적 수소 압축기 기본 원리

전기화학적 수소 압축기는 전기에너지를 이용하 여 수소의 전기화학 반응을 일으키고, 전하가 한쪽 방향으로 이동한다는 점과 전해질막의 기밀성에 의 하여 수소를 압축하는 기술이다³⁻⁵⁾. 저압 수소가 전 기화학 셀의 애노드로 주입되면 전극 촉매 표면에서 수소이온과 전자로 분해되고, 수소이온은 전해질 막 을 통하여 캐소드로 이동하고 전자는 외부 도선을 따라 캐소드로 이동하여 전극촉매 표면에서 다시 수 소를 생산한다. 캐소드의 수소 압력에 의한 에너지보 다 가해지는 전기에너지가 크면 상기 반응이 지속적 으로 일어나서 수소의 압축이 이루어진다. 애노드의 반응은 고분자전해질 연료전지의 애노드 반응과 동 일하며 식 (1)과 같다.

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{1}$$

캐소드에서 일어나는 반응은 고분자전해질 수전 해의 캐소드 반응과 동일하며 식 (2)와 같다.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{2}$$

전기화학적 압축기의 성능은 수소를 압축하는 데 사용되는 전기에너지로 대표할 수 있다. 이러한 성능 은 수소의 압축비에 따라 달라지는 전기화학 셀의 전압에 의하여 결정되며 네른스트 식(식 [3])으로 계 산할 수 있다.

$$E = E_{0+} \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_c}{P_a}$$
(3)

여기서, 표준전극 전위 차 Eo는 양쪽 모두 수소 전 극이므로 0 V가 되고, F는 패러데이 상수, R은 이상 기체 상수, T는 전기화학 셀 온도이며, Pa는 애노드 의 저압 수소 압력, Pc는 캐소드의 고압 수소 압력이 다. 네른스트 식은 압축비에 따라 전압이 결정되므로 1 기압에서 100 기압으로 압축하기 위한 네른스트 전압은 0.059 V이며 10 기압에서 1,000 기압으로 압 축할 때에도 동일하다. 하지만 10 기압에서 100 기압 으로 압축할 때에는 0.029 V에 불과하다. 네른스트 식으로 계산되는 셀 전압은 원하는 압축비를 얻기 위하여 필요한 최소한의 전압이며 실제 셀에서는 몇 가지 전압손실이 더해져서 셀 전압이 결정된다. 애노 드와 캐소드 전극의 활성화 분극에 의한 전압손실, 옴 저항에 의한 전압손실, 전극에서의 물질전달 저항 에 의한 전압손실이다. 이러한 전압손실을 고려하면 셀 전압은 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$E_{ccll} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_c}{P_a} + \Delta V_{act(a)} + \Delta V_{act(c)} + \Delta V_{ohm} + \Delta V_{conc(a)} + \Delta V_{conc(c)}$$
(4)

여기서 $\Delta V_{act(a)}$ 와 $\Delta V_{act(c)}$ 는 애노드와 캐소드의 활 성화 분극에 의한 전압손실, ΔV_{ohm} 은 옴 저항에 의한 전압손실, $\Delta V_{conc(a)}$ 와 $\Delta V_{conc(c)}$ 는 애노드와 캐소드의 물질전달 저항에 의한 전압손실을 나타낸다. 활성화 분극은 촉매전극의 성능과 관련된 전압손실이며, 옴 저항은 전해질막의 이온전도성이 대부분을 차지하 고, 물질전달 저항은 촉매의 활성표면과 반응물이 접 촉하는 면적과 관련되어 있다. 세 가지 전압 손실 중 에서 전해질막에 의한 옴 저항과 물질전달 저항은 셀 내부의 물 분포와 밀접한 관계가 있기 때문에 셀 내부의 물관리가 중요한 이슈 중 하나이다. 전해질 막은 함수량이 높아야 되고 전극층의 촉매표면은 물 배출이 잘 되어 반응물이 접근하기 용이해야 한다.

압축되는 수소의 유량은 가해준 전류의 양을 이용 하여 패러데이 법칙으로 계산할 수 있다.

$$Q = \frac{I}{2F} \tag{5}$$

여기서 Q는 압축되는 수소의 유량, I는 전기화학 셀에 가해준 전류, F는 패러데이 상수이다. 애노드와 캐소드의 압력차에 의한 역확산(back diffusion)이나 전류 효율에 의하여 압축되는 수소의 유량은 줄어들 수 있다.

전기화학적 수소 압축기의 효율은 전압효율, 전류 효율, 기전력에 의한 효율의 곱으로 나타낼 수 있다 (식 [6]).

$$\eta = \eta_v \times \eta_i \times \eta_{para} \tag{6}$$

여기서 η_v는 전압효율, η_i는 전류효율, η_{para}는 기전 력에 의한 시스템 효율감소를 나타낸다. 전압효율은 네른스트 전압과 실제 셀 전압의 비에서 계산할 수 있고, 전류효율은 배출되는 수소의 양과 공급되는 수 소 양의 비로부터 계산할 수 있다. 기전력에 의한 시 스템 효율을 수전해 셀 이외에 센서, 펌프, 전력 제어 부 등이 사용하는 전력에 의한 시스템 효율 감소이 다.

3. 연구 동향

3.1 가압을 위한 전기화학적 수소 압축

Sedlak 등⁶은 이전에 특허로만 발표되던 전기화학 적 수소 압축기를 실험하여 1981년에 논문으로 발표하 였다. 백금 촉매와 나피온 막을 이용하여 1.1 A/cm² 에서 0.26 V의 전압을 보고하였으며 수소 압축 기능 보다는 수소의 회수와 정제의 개념에 주목하였다. 이 후 Rohland 등⁷⁾은 압축기 셀을 설계하고 PtRu/C 촉 매와 Pt/C 촉매, Nafion 117 전해질 막으로 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 제조 하여 42 bar까지 압축한 결과를 발표하였다. Barbir 와 Görgün⁸⁾은 3M사의 MEA를 이용하여 1 MPa로 수소를 압축할 때 0.5 A/cm²에서 0.13 V의 전압을 보 고하고 연료전지 스택에서 전기화학적 압축 셀을 삽 입하여 수소를 재순환할 수 있는 설계를 제안하였다. Ströbel 등⁹은 상용 연료전지 MEA를 이용하여 수소 압축 성능을 시험하고 결과를 분석하였으며 54 bar 까지 압축 성능을 보고하였다. 두 전극의 압력차 없 이 실험한 경우 1 A/cm²에서 200 mV의 전압을 나타 내었으며 캐소드의 과전압이 애노드보다 약간 큰 것 은 Volmer-Tafel 메카니즘이 느리기 때문¹⁰⁾으로 보 고하였다. 산성 분위기에서 수소산화반응과 발생반 응의 메카니즘은 다음과 같이 알려져 있다¹¹⁾.

Volmer step	$H^+ + e^- + M \leftrightarrow MH_{ad}$	(7)
Tafel step	$MH_{ad} \leftrightarrow H_2(g) + 2M$	(8)
Heyrovsky step	$H^+ + e^- + MH_{ad} \leftrightarrow H_2(g)$	+ M
		(9)

여기서 H_{ad}는 금속 표면에 흡착된 수소 흡착종을 의미한다. Volmer step에 의하여 수소이온이 금속 표 면에 흡착된 후, Tafel step 또는 Heyrovsky step에 의 하여 수소가 생성되는데 백금 표면에서는 Volmer-Tefel 메카니즘을 따르는 것으로 알려져 있다.

Casati 등¹²⁾은 Pt 촉매와 Nafion 117 막을 사용한 MEA를 이용하여 수소 정제와 압축 시험을 하여 셀 전압, 수소 유량, 수소의 상대습도, 온도의 영향에 대 하여 연구하였다. 또한 바이폴라플레이트의 유로 형 태를 평행선 형태와 사형의 두 가지에 대하여 비교 였다. 수소가 MEA를 통과하는 속도보다 수소의 확 산 속도가 크면 유로 형태의 영향이 없다고 보고하 였다.

Onda 등¹³은 해석 모델을 개발하여 실험 결과와 비 교하였다. 1 MPa로 수소를 압축하기 위하여 0.5 A/cm² 에서 98 mV의 성능을 발표하였으며 90%의 수소를 분리하는 경우 0.04 A/cm²에서 10 mV의 전압을 보 고하였다. 수소 압축 기능과 수소-질소 혼합 가스에 서 수소를 분리하는 성능 또한 보고하였다. Onda 등¹⁴ 은 수소가 질소 또는 이산화탄소와 혼합되어 있고 농도가 1%, 10%, 99.99%인 경우 0.05 A/cm² 이하의 전류밀도에서 연료전지와 전기화학적 수소 압축기의 성능을 보고하였다. 고분자전해질 연료전지에서는 전압 강하와 연료 기근에 의한 셀 손상에 대한 문제 때문에 수소를 완전히 사용하지 못하고 배출하게 되 는데 이러한 문제의 해결책으로 전기화학적 수소 압 축기의 가능성을 보고하였다.

Nguyen 등¹⁵⁾은 Pt/C 촉매와 Nafion 117을 이용하 여 MEA를 만들어 온도, 상대습도, 수소/아르곤 비율 에 따른 성능 변화를 실험하였으며 촉매층의 함수율 과 관련되어 중요한 변수인 이오노머 함량을 5%와 25%로 변화시킨 실험 결과를 임피던스 결과를 이용 하여 분석하였다. 30도에서 70도까지 분극곡선에서 70℃에서 가장 좋은 성능을 나타내었으며(1.3 A/cm² 에서 0.4 V의 전압), 높은 온도에서 촉매의 활성과 전해질의 전도도가 좋았기 때문이다. 상대습도가 낮 아지면 저항이 증가하여 성능이 감소하였고 캐소드 촉매층의 이오노머 함량이 크면 촉매층의 수소이온 전도도가 올라가기 때문에 MEA의 저항이 감소하였 다. 아르곤-수소 혼합 기체에서 수소의 분압이 낮아 지면 물질전달저항이 관찰되었다. 수소/아르곤 비율 이 0.3일 때는 과전압이 너무 높아 반응이 거의 일어나 지 않았고 수소/아르곤의 비율이 1인 경우 60 mA/cm² 에서 220 mV의 전압을 나타내어서 분압이 50% 이 상으로 충분히 크지 않은 기체 혼합물은 전기화학적

수소 압축 기술로 가스 분리하는 데는 한계가 있다 고 보고하였다.

Grigoriev 등¹⁶⁾은 10 N liter/h 규모의 단일셀 압축 기를 제작하여 전류밀도, 셀 온도, 상대습도, 가스 조 성 등의 운전 변수를 변화시키며 셀 성능을 측정하 였으며 130 bar 압축하는 데 0.2 A/cm²에서 160 mV 의 전압을 보고하였다. 또한 수소가 62%인 수소-질 수 혼합가스에서 수소를 분리하는 경우 0.2 A/cm²에 서 250 mV의 전압을 보고하였다.

Hao 등¹⁷⁾은 캐소드에 내부 가습 기능이 있고 애노 드 채널의 출구가 막혀있는 전기화학적 수소 펌프 제작하여 2 MPa까지 가압 운전하였다. 내부 가습 기 능은 캐소드 엔드플레이트에 물을 저장하여 물이 직 접 전해질 막을 가습할 수 있도록 설계하였다. 내부 가습 기능으로 인하여 고분자 전해질 막의 전도도가 더 높았다. 물 전달 모델링과 전기화학적 임피던스를 이용하여 수소 펌프의 저항 요소에 대하여 고찰하였 다. 전기화학적 수소 압축기의 주된 저항은 전해질 막의 저항에 의한 것이며 셀의 온도를 높이면 물의 확산 속도가 증가하여 막 저항이 감소하였다. 비교적 높은 온도인 333 K에서 운전하기 때문에 채널 출구 가 막힌 애노드에서 물질전달에 의한 과전압은 중요 하지 않았다. 운전 변수들이 전류 효율과 전압 효율 에 서로 반대되는 영향을 미치기 때문에 운전 조건 의 최적화가 필요함을 보고하였다.

Toghyani 등¹⁸⁾은 전기화학적 수소 압축기의 열적, 전기화학적 키네틱을 모사하기 위하여 3차원 수치 모델을 적용하였다. 모델을 검증하기 위하여 이전에 발표된 논문의 결과^{9,13)}와 비교하였다. 운전온도, 압 력, 기체 확산층의 두께와 기공률, 채널의 크기 등의 설계 요소가 전기화학적 수소 압축기의 성능에 미치 는 영향을 보고하였다. 고전류 밀도에서는 운전 온도 를 높이면 성능이 증가하였지만 활성화 영역에는 영 향을 미치지 않았다. 압력을 1 bar에서 20 bar까지 올 리면 0.5 A/cm²에서 24%의 셀 전압이 상승하였다. 기체확산층의 두께를 0.2 mm에서 0.5 mm로 증가시 키면 셀 성능이 감소하였다. 수소의 높은 투과성 때 문에 기체 확산층의 기공률은 과전압 곡선에 별다른 영향을 주지 않았다. 기체 채널의 립 넓이를 0.5 mm 에서 1 mm로 변화시켰을 때 과전압이 87.8 mV에서 70.6 mV로 감소함을 보고하였다.

Sdanghi 등¹⁹⁾은 32 bar까지 압축할 수 있는 전기화 학적 수소 압축기에 대하여 연구하였다. 폭이 1 cm 이고 길이가 30 cm인 전극을 길이 방향으로 20개의 조각으로 나누어서 위치별 특성을 연구하였다. 유로 는 길이 방향으로 평행한 5개의 채널을 사용하였다. Nafion 117 막을 사용하고 60℃에서 90%의 높은 상 대습도로 운전하였을 경우 0.66 A/cm²에서 0.36 V의 전압을 나타내었으며 수소 입구에서 출구 쪽으로 갈 수록 전류밀도가 0.75 A/cm²에서 0.65 A/cm²으로 감 소하였다. 채널을 따라 감소하는 전류밀도는 채널을 따라 상대 습도가 90%에서 55%로 감소하여 전해질 막이 탈수되었기 때문이다. 이러한 현상은 전해질막 을 통하여 이동하는 물의 양이 채널 위치에 따라 달 라서 위치별로 전해질막의 저항이 다르게 되고 따라 서 더 높은 전압이 걸려서 효율이 감소하게 된다. 상 대습도 30%의 수소로 운전하면 전극의 위치별로 저 항이 최고 2배가량 차이가 남을 보고하였다. 전기화 학적 수소 압축기의 효율을 높일 수 있는 변수를 알 아보기 위하여 실험과 함께 유사 2D 모델을 개발하 였다. 전해질 막의 두께가 얇은 Nafion XL (30 um 두께)을 사용할 경우 효율이 훨씬 향상되었다. 60℃ 에서 90%의 높은 상대습도를 가진 수소를 32 bar로 압축할 경우 Nafion 117을 사용하면 0.33 A/cm²에서 0.137 V의 전압을 나타내었으나 Nation XL을 사용 할 경우 0.06 V의 전압을 보였다.

Chouhan 등²⁰⁾은 캐소드에서 애노드로의 수소 역 확산이 전기화학적 수소 압축기의 성능에 미치는 영 향에 대하여 연구하였다. Pt/C 촉매와 Nafion 115를 이용하여 MEA를 만들고 상온에서 실험하여 다양한 조건에서 압력-시간 그래프를 얻었으며 0.1 V의 과 전압에서 압축비 150을 발표하였다. 역확산이 고려 된 전기화학적 수소 압축기의 이론 식을 제안하고 실험으로 검증하였다. 또한 역확산이 고려된 전기화 학적 수소 압축기의 효율 계산 방법을 제안하였다. Chouhan 등²¹⁾은 스택 내부의 수소 흐름을 두 가지

제시하고 압축기체 유량, 압축 정도, 역확산, 효율의 관점에서 계산하여 두 가지를 비교하였다. 스택 내에 서 셀의 전기적 연결은 직렬 연결로 동일하지만 수 소 기체의 흐름은 병렬인 경우와 직렬인 경우로 설 계할 수 있다. 즉, 일반적인 스택의 형태와 동일하게 셀이 전기적으로 직렬 연결이면서 수소 가스는 매니 폴드를 통하여 각 셀로 공급되는 병렬 연결인 경우 (electrically in series/flow in parallel, ESFP)와 셀이 직렬 연결이면서 수소 가스는 한 셀에서 나와서 다 음 셀로 들어가는 직렬 연결인 경우(electrically in series/flow in series, ESFS)이다. ESFP의 경우 압축 되는 수소의 양이 많아질 수 있으나 압축 압력을 높 이는데 한계가 있는 반면, ESFS의 경우 고압으로 압 축하는 것은 용이하나 압축할 수 있는 기체의 유량 이 많지 않다. 기체 유량과 압축 압력이 정해지면 스 택 내에서 셀의 연결을 ESFP와 ESFS 두 가지를 모 두 사용하여 효율을 최적화하는 것이 가능하다고 보 고하였다.

미국 에너지부(Department of Energy)의 Hydrogen and Fuel Cell Program에서 2006년부터 전기화학적 수소 압축기를 개발하고 있다. 현재는 Giner ELX사에 서 수소 압축 압력 950 bar, 수소 처리용량 100 kg/hr 를 목표로 과제를 수행하고 있다²²⁾. 촉매와 확산층 최 적화, 물관리막 도입, 탄화수소 전해질막 도입 등으 로 전기화학적 수소 압축기의 성능을 향상시켰으며 2 bar의 수소를 20 bar로 압축하는 경우에 1.9 A/cm² 에서 0.18 V 전압의 성능을 발표하였다. Biphenyl sulfone hydrocarbon 계의 전해질막을 이용하여 Nafion 과 같은 Perfluoro sulfonic acid 계 전해질 대비 수소 의 역확산을 50% 이상 줄였다. 100 기압의 입력 압 력으로 875 기압의 고압 수소로 압축하는 전기화학 적 수소 압축기 스택을 개발하였다.

3.2 수소 분리를 위한 전기화학적 수소 압축

전기화학적 수소 압축기 기술은 전해질막을 통하 여 수소이온만 통과시키기 때문에 고압으로의 수소 압축 용도 뿐만 아니라 수소를 선택적으로 통과시키 는 수소 분리에 사용할 수 있다.

Kim 등²³⁾은 용용탄산염 연료전지의 애노드 배출 가스에서 이산화탄소의 분율을 높이고 동시에 수 소를 생산하는 데 적용하기 위하여 전기화학적 수 소 압축기 기술을 연구하였다. 인산이 도핑된 polybenzimidazole (PBI) 막과 Pt/C 촉매를 이용하여 MEA를 만들어 이산화탄소-수소 혼합 기체에서 수 소를 분리하는 성능을 측정하였다. 80℃에서 PBI 막 을 사용하는 경우 공급하는 가스의 가습 없이도 50% 의 상대습도로 운전하는 Gore사의 상용 MEA와 비 슷한 성능을 나타내었다. 공급되는 가스는 수소와 이 산화탄소의 비가 2:8인 경우 애노드의 수소산화반응 이 속도를 결정하므로 캐소드 촉매층의 백금 사용량 을 1.1 mg/cm²에서 0.2 mg/cm²으로 줄여도 수소 분 리 성능의 차이가 거의 없었지만 애노드 촉매 사용 량을 줄이면 성능감소가 크다고 보고하였다.

Kim 등²⁴)은 이산화탄소 분율이 0.8인 혼합기체에 서 수소를 분리하기 위하여 이산화탄소 내성이 있는 Ir/C 촉매를 합성하여 전기화학적 수소 압축기의 애 노드에 적용하였다. Pt/C 촉매와 달리 Ir/C 촉매는 이 산화탄소에 의하여 영향을 받지 않았으며 Nafion 212 전해질막을 이용하여 MEA를 제작하였을 때 Ir/C 촉매를 사용한 경우 0.8 A/cm²에서 0.18 V의 전 압을 나타내어 0.20 V를 나타낸 Pt/C 촉매보다 우수 하다고 보고하였다.

Wu 등²⁵⁾은 수증기 개질기에서 배출되는 이산화탄 소, 수증기, 수소 혼합 가스에서 수소를 분리하는 용 도로 전기화학적 압축기를 고려하고 Pt/C 촉매와 Pd/C 촉매를 애노드 촉매로 적용하여 비교하였다. 이산화탄소는 Pt/C와 Pd/C 촉매의 활성점 피독 뿐만 아니라 수소의 물질전달을 감소시켰다. Pd/C 촉매의 MEA 저항이 Pt/C 촉매보다 컸으며 이산화탄소가 Pt 촉매보다 Pd 촉매에 더 강하게 흡착하여 전기화학적 활성 면적을 감소시킨다고 보고하였다.

Rico-Zavala 등²⁶⁾은 sulphonated poly(ether-ether keton (SPEEK) 전해질막을 제조하여 전기화학적 수 소 압축기에 적용하였다. SPEEK 막과 나노클래이 -SPEEK 복합막, phosphotungstic acid가 함침된 나노 클래이-SPEEK 복합막의 세 가지를 비교한 결과 복 합막의 수소 크로스오버 속도가 SPEEK 막보다 약 50배 정도 낮았다. 전기화학적 수소 압축기의 에너지 소모량과 압축비의 관계를 압축비 6까지의 실험하 고 그 결과를 이용하여 압축비 40까지 외삽하였다. SPEEK 막은 압축비가 증가할 때 에너지 소모량이 2차함수의 형태로 증가하였지만 나노클레이 복합막 은 로그함수 형태로 증가하여, 압축비가 높을 경우 나노클레이-SPEEK 복합막이 에너지 효율이 우수하 다고 보고하였다.

Nordio 등²⁷⁾은 수소-이산화탄소 혼합기체에서 이 산화탄소가 전기화학적 수소 압축기의 성능에 미치 는 영향을 연구하였다. 애노드에 이산화탄소가 있을 경우에 수성가스전이반응의 역반응과 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응이 동시에 일어날 수 있는데 본 연구에서는 수성가스전이반응의 역반응이 촉매의 성능을 저하시키는 주된 원인임을 보여 주었다. 수소 의 농도가 낮거나 가해주는 전압이 낮은 경우에 촉 매의 성능저하가 더 빨랐다. 수성가스전이반응의 역 반응은 흡열반응이기 때문에 촉매의 피독은 높은 온 도에서 더 빠르게 진행되었다. 피독된 촉매를 회복하 기 위해서 전압을 가해주는 것보다 공기를 흘려주는 것이 더 효과적임을 제시하였다.

Nordio 등²⁸⁾은 실험과 모델링을 통하여 전기화학 적 수소 압축기의 성능을 과전압 곡선, 수소회수율 (hydrogen recovery factor), 수소 순도의 관점에서 분 석하였다. 유량, 유입 수소의 농도, 오염 정도, 압축 압력을 변수로 실험하였으며 매트랩을 이용하여 전 기화학적 수소 압축기의 성능을 모델링하였다. 75% 수소-25% 메탄 혼합가스에 대하여 가압교대 흡착법 (pressure swing adsorption, PSA)과 비교하였다. 압축 압력이 10 bar 이하인 경우 PSA는 에너지 소모량이 적었지만 압축 수소의 순도가 99% 이하로 낮았다. 압축 압력이 10 bar 이상인 경우 전기화학적 수소 압 축기와 PSA 모두 고순도 수소의 생산이 가능하였으 나 전기화학적 수소 압축기가 에너지 소모량이 훨씬 적었다. 전기화학적 수소 압축기는 작은 규모의 고압 수소 압축에 적용할 때 유리함을 보고하였다. Kee 등²⁹⁾은 양이온 전도성 전해질을 이용하는 전 기화학적 수소 압축기에 대하여 저온 고분자막을 이 용하는 시스템과 600℃의 고온에서 운전하는 세라믹 막을 사용하는 시스템을 열역학적으로 비교하였다. 고분자막을 이용하는 경우 효율이 높았으며 세라믹 막을 사용하는 경우 수증기 개질 가스와 연결하기에 용이하다. 따라서 수증기 개질 가스와 연결하기에 용이하다. 따라서 수증기 개질 가스를 세라믹 막을 이용하는 전기화학적 수소 압축기에 연결하여 5 bar 정도의 압력으로 압축 및 정제하고 이후 고분자 막 을 이용하는 전기화학적 수소 압축기에 연결하는 시 스템을 제시하였다.

전기화학 반응기의 Huang 등³⁰은 전기화학적 수 소 압축기의 기체 분리 기능과 수소화 반응기를 결 합한 기술의 가능성을 보여주었다. Sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketene) (SPPESK) 막을 이용하여 전기화학적 수소 펌프에서 부타논의 수소 화 반응과 수소 분리를 연구하였다. 애노드에서는 수 소와 이산화탄소 혼합 가스에서 수소가 수소이온으 로 산화되어 캐소드로 통과되고 캐소드에서는 부타 논이 부탄올로 환원되는 반응이 일어난다. SPPESK 막을 사용하였을 때 나피온 시스템보다 부타논의 반 응 속도가 높았으며 0.3 kWh/ Nm³·H₂의 에너지 쇼 모량으로 대체 기술인 PSA나 수전해보다 에너지 효 율이 우수하였다. SPPESK 막을 사용하여 이산화탄 소의 투과율이 낮아 나피온을 사용한 경우보다 높은 수소화 안정성을 나타내었다.

4. 결 론

전해질막을 이용한 전기화학적 수소 압축기 기술 은 1980년대부터 연구논문이 발표되기 시작하였다. 수소 이온을 선택적으로 통과시키는 전해질의 특성 으로 인하여 고압으로 압축하거나 혼합 가스에서 수 소를 분리하는 용도로 연구되어 왔다. 초기에는 수소 압축의 용도에 대한 연구로 시작하였으나 2010년대 부터는 수소 분리 용도에 대한 연구 개발도 이루어 지고 있다. 연구 논문이 많이 발표되지는 않다가 최 근 들어 수소 압축 기술에 대한 논문이 늘어나고 있 다. 이는 수소사회에 대한 관심이 높아지면서 수소의 에너지 밀도를 높이는 기술에 대한 수요가 발생하였 기 때문일 것이다.

문헌에 발표된 연구 결과는 Pt 촉매와 Nafion 전해 질막을 사용한 MEA를 이용하여 실험 변수에 따른 수소 압축 성능 혹은 수소 분리 성능을 분석하는 것 이 대부분을 차지하고 있으며 일부 촉매, 전해질막, 수소 압축이나 분리를 이용한 응용기술에 대한 연구 가 발표되었다. 전기화학적 수소 압축기가 효율, 가 격, 내구성 등 여러 가지 측면에서 경쟁력을 갖추기 위해서는 성능 결과를 미시적으로 이해하고 최적화 된 소재와 부품을 개발하는 것이 필요하다. 옴 저항 이나 물질전달 저항과 관련되어 셀 내부의 물관리가 중요하며 이를 위하여 전해질 막이나 확산층에 대하 여 연구해야 한다. 활성화 과전압과 물질전달 저항을 줄일 수 있는 전극 미세구조 최적화 연구, 애노드와 캐소드의 차압을 유지할 수 있는 셀 설계 등에 대한 연구 또한 필요하다. 현재는 유량이 크지 않고 고압 으로 수소를 압축하는 용도로 각광을 받고 있는 기 술이지만 상기와 같은 추가적으로 연구를 통하여 수 소 압축 효율의 향상뿐만 아니라 수소 분리, 전기화 학 반응기 등 다양한 용도로의 활용 가능성이 큰 기 술이다.

후 기

본 논문은 2020년도 과학기술정보통신부의 재원 으로 한국연구재단-기후변화대응기술개발사업의 지원 을 받아 수행된 연구입니다(No. 2020M1A2A2080878).

References

- G. Sdanghi, G. Maranzana, A. Celzard, and V. Fierro, "Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 102, 2019, pp. 150-170, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.028.
- G. Sdanghi, G. Maranzana, A. Celzard, and V. Fierro, "Towards non-mechanical hybrid hydrogen compression for decentralized hydrogen facilities", Energies, Vol. 13, No. 12,

2020, pp. 3145, doi: https://doi.org/10.3390/en13123145.

- J. Zou, N. Han, J. Yan, Q. Feng, Y. Wang, Z. Zhao, J. Fan, L. Zeng, H. Li, and H. Wang, "Electrochemical compression technologies for high-pressure hydrogen: current status, challenges and perspective", Electrochem. Energ. Rev., Vol. 3, 2020, pp. 690-729, doi: https://doi.org/10.1007/s41918-020-00077-0.
- M. Rhandi, M. Trégaro, F. Druart, J. Deseure, and M. Chatenet, "Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies: part I. Pros and cons", Chinese Journal of Catalysis, Vol. 41, No. 5, 2020, pp. 756-769, doi: https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63404-2.
- M. Trégaro, M. Rhandi, F. Druart, J. Deseure, and M. Chatenet, "Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies: part II. Challenges in electrocatalysis", Chinese Journal of Catalysis, Vol. 41, No. 5, 2020, pp. 770-782, doi: https://doi.org/10.10 16/S1872-2067(19)63438-8.
- J. M. Sedlak, J. F. Austin, and A. B. LaConti, "Hydrogen recovery and purification using the solid polymer electrolyte electrolysis cell", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 6, No. 1, 1981, pp. 45-51, doi: https://doi.org/10.1016/0360-3199(81)900 96-3.
- B. Rohland, K. Eberle, R. Ströbel, J. Scholta, and J. Garche, "Electrochemical hydrogen compressor", Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24, 1998, pp. 3841-3846, doi: https://doi. org/10.1016/S0013-4686(98)00144-3.
- F. Barbir and H. Görgün , "Electrochemical hydrogen pump for recirculation of hydrogen in a fuel cell stack", J. Appl. Electrochem., Vol. 37, 2007, pp. 359-365, doi: https://doi.org/ 10.1007/s10800-006-9266-0.
- R. Ströbel, M. Oszcipok, M. Fasil, B. Rohland, L. Jörissen, and J. Garche, "The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design", Journal of Power Sources, Vol. 105, No. 2, 2002, pp. 208-215, doi: https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00941-7.
- U. Schindewolf, "C. H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie, Taschentext 42, Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim 1981. 428 Seiten, Preis: DM 52,-", Buchbesprechung, Vol. 86, No. 8, 1982, doi: https://doi.org/10.1002/bbpc.19820860826.
- A. Godula-Jopek, "Hydrogne production by electrolysis", Wiley, USA, 2015, pp. 52-53.
- C. Casati, P. Longhi, L. Zanderighi, and F. Bianchi, "Some fundamental aspects in electrochemical hydrogen purification/ compression", Journal of Power Sources, Vol. 180, No. 1, 2008, pp. 103–113, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour. 2008.01.096.
- K. Onda, K. Ichihara, M. Nagahama, Y. Minamoto, and T. Araki, "Separation and compression characteristics of hy-

drogen by use of proton exchange membrane", Journal of Power Sources, Vol. 164, No. 1, 2007, pp. 1–8, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.018.

- K. Onda, T. Araki, K. Ichihara, and M. Nagahama, "Treatment of low concentration hydrogen by electrochemical pump or proton exchange membrane fuel cell", Journal of Power Sources, Vol. 188, No. 1, 2009, pp. 1–7, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.135.
- M. T. Nguyen, S. A. Grigoriev, A. A. Kalinnikov, A. A. Filippov, P. Millet, and V. N. Fateev, "Characterisation of a electrochemical hydrogen pump using electrochemical impedance spectroscopy", J. Appl. Electrochem., Vol. 41, 2011, pp. 1033–1042, doi: https://doi.org/10.1007/s10800-011-0341-9.
- S. A. Grigoriev, I. G. Shtatniy, P. Millet, V. I. Porembsky, and V. N. Fateev, "Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 6, 2011, pp. 4148-4155, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.012.
- Y. Hao, H. Nakajima, H. Yoshizumi, A. Inada, K. Sasaki, and K. Ito, "Characterization of an electrochemical hydrogen pump with internal humidifier and dead-end anode channel", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 41, No. 32, 2016, pp. 13879-13887, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.160.
- S. Toghyani, E. Afshari, and E. Baniasadi, "Parametric study of a proton exchange membrane compressor for electrochemical hydrogen storage using numerical assessment", Journal of Energy Storage, Vol. 30, 2020, pp. 101469, doi: https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101469.
- G. Sdanghi, J. Dillet, S. Didierjean, V. Fierro, and G. Maranzana, "Feasibility of hydrogen compression in an electrochemical system: focus on water transport mechanisms", Fuel Cells, Vol. 20, No. 3, 2020, pp. 370-380, doi: https://doi.org/10.1002/fuce.201900068.
- A. Chouhan, B. Bahar, and A. K. Prasad, "Effect of backdiffusion on the performance of an electrochemical hydrogen compressor", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 45, No. 19, 2020, pp. 10991-10999, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene. 2020.02.048.
- A. Chouhan, U. R. Aryal, B. Bahar, and A. K. Prasad, "Analysis of an electrochemical compressor stack", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 45, No. 56, 2020, pp. 31452-31465, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.164.
- M. Hamdan, "Electrochemical compression", DOE Hydrogen & Fuel Cells Program Annual Merit Review Meeting Proceeding, 2019. Retrieved from https://www.hydrogen. energy.gov/pdfs/review19/in005_hamdan_2019_o.pdf.
- S. J. Kim, B. S. Lee, S. H. Ahn, J. Y. Han, H. Y. Park, S. H. Kim, S. J. Yoo, H. J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, S. W. Nam, T. H. Lim, S. K. Kim, W. Huh, and J. H. Jang, "Characterizations

of polybenzimidazole based electrochemical hydrogen pumps with various Pt loadings for H₂/CO₂ gas separation", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 38, No. 34, 2013, pp. 14816-14823, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.142.

- 24. S. J. Kim, H. Y. Park, S. H. Ahn, B. S. Lee, H. J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, S. W. Nam, S. H. Kim, S. J. Yoo, and J. H. Jang, "Highly active and CO₂ tolerant Ir nanocatalysts for H₂/CO₂ separation in electrochemical hydrogen pumps", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 158–159, 2014, pp. 348–354, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.016.
- 25. X. Wu, J. Benziger, and G. He, "Comparison of Pt and Pd catalysts for hydrogen pump separation from reformate", Journal of Power Sources, Vol. 218, 2012, pp. 424-434, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.002.
- A. Rico- Zavala, F. V. Matera, N. Arjona, J. A. Rodriguez-Morales, J. Ledesma-Garcta, M. P. Gurrola, and L. G. Arriaga, "Nanocomposite membrane based on SPEEK as a perspectives application in electrochemical hydrogen compressor", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 44, No. 10, 2019, pp. 4839-4850, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.174.
- 27. M. Nordio, M. E. Barain, L. Raymakers, M. V. S. Annaland,

M. Mulder, and F. Gallucci, "Effect of CO₂ on the performance of an electrochemical hydrogen compressor", Chemical Engineering Journal, Vol. 392, 2020, pp. 123647, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123647.

- M. Nordio, F. Rizzi, G. Manzolini, M. Mulder, L. Raymakers, M. V. S. Annaland, and F. Gallucci, "Experimental and modelling study of an electrochemical hydrogen compressor", Chemical Engineering Journal, Vol. 369, 2019, pp. 432–442, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.106.
- B. L. Kee, D. Curran, H. Zhu, R. J. Braun, S. C. DeCaluwe, R. J. Kee, and S. Ricote, "Thermodynamic insights for electrochemical hydrogen compression with proton-conducting membranes", Membranes, Vol. 9, No. 7, 2019, pp. 77, doi: https://doi.org/10.3390/membranes9070077.
- S. Huang, T. Wang, X. Wu, W. Xiao, M. Yu, W. Chen, F. Zhang, and G. He, "Coupling hydrogen separation with butanone hydrogenation in an electrochemical hydrogen pump with sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone) membrane", Journal of Power Sources, Vol. 327, 2016, pp. 178-186, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour. 2016.07.025.