

고순도 수소가스내에 존재하는 불순물의 분석 연구: 대기압 이온화 질량분석기의 이용

이효석*, 이택홍**†

* (주) 아토, **호서대학교 환경안전공학부 화학공학과

An impurity analysis study in ultra high purity Hydrogen stream: The utilization of Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer

H. S. Lee*, T. H. Lee**†

* Atto Co., Ltd, Kyunggi-Do, Siheoung-city, Jungwang-Dong, IC 3DA,

**Hoseo University, department of chemical engineering,

29-1 Sechul-ri Baebang-myun, Asan, Chungnam, 330-713, KOREA

ABSTRACT

For the application of fuel cell, the content and concentration of impurities in hydrogen stream must be classified. The purpose of this study is to provide analysis tool for the determination of impurities in hydrogen with ultra high purity. To produce UHT hydrogen, we purified hydrogen gas by both getter-based cartridge and liquid-nitrogen soaked cartridge. We compare two methods and propose new method to know about what is in hydrogen stream.

주요기술용어 : APIMS, Getter (게터), Gas Prification (가스정제)

1. 서 론

우주에 가장 많이 존재하고 가장 근본되는 원자로 이루어진 수소는 미래에 에너지원으로 가장 활용성이 높고 다양한 분야에서 이용가능성이 있으며 다루기는 까다로운 분자이다. 미래의 에너지 공급수단으로의 연료전지와 이에 수반되는 연

료인 수소의 불순물은 엄격한 관리와 통제가 필요하며 개질기에서의 이러한 불순물의 영향은 반드시 앞으로 규명되어야 한다. 또한 반도체산업의 발전에 따라서도 이러한 가스의 순도에 대한 정확한 분석요구는 더욱더 엄격해 지고 있으며 이제 sub-ppb level에서 ppt level의 불순물 제어까지 이르고 있다¹⁾. 특히 수소의 경우에는 정제에 요구되는 비용이 상대적으로 매우 높다. 일반적인 흡착방식으로는 제거가 불가능한 CO, CH₄, N₂ 등

† Corresponding author : taeklee@empal.com

고순도 수소가스내에 존재하는 불순물의 분석 연구:
대기압 이온화 질량분석기의 이용

을 제거하기 위해 게터방식^{2,6)}과 저온흡착방식이 주로 사용되고 있지만 모두 고가의 설비 및 유지 비용이 필요하여 상대적인 효율성이 떨어진다고 볼 수 있다. 현재 수소의 생산방식을 보면 석유화학류의 원료를 가지고 생산되는 수소의 경우, 이를 연료로 사용하는 연료전지에 불순물은 그 수명에 치명적인 영향을 주고있어 이에 대한 정제와 정확한 불순물의 동정과 농도의 파악은 매우 중요하다^{7,8)}.

본 연구에서는 대표적인 정제방식인 게터방식과 저온흡착방식을 ppt level까지 수소를 정제하고 고정밀의 APIMS 분석기를 활용하여 특성을 비교하여 연료전지용 수소제조방식에 적용 및 효율성이 높은 새로운 분석모델을 개발하기 위한 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험내용및 방법

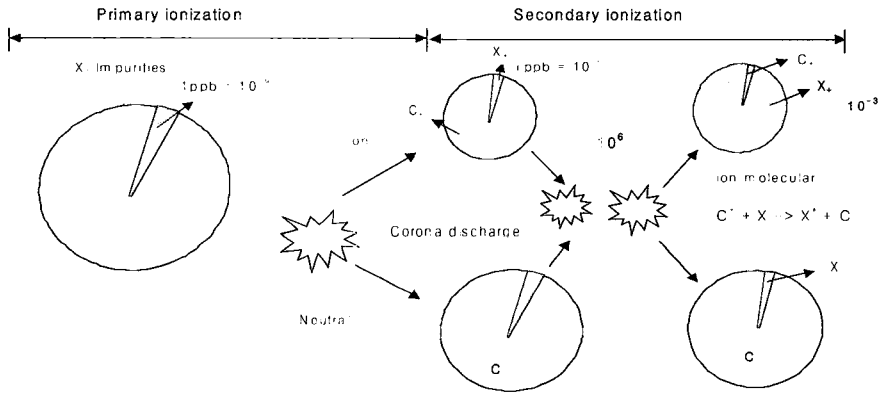


Fig. 1. Principle of atmospheric pressure ionization

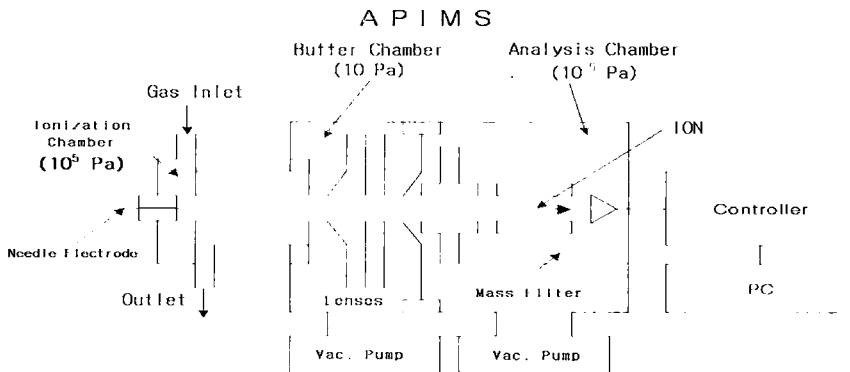


Fig 2. Schematic of APIMS and chambers

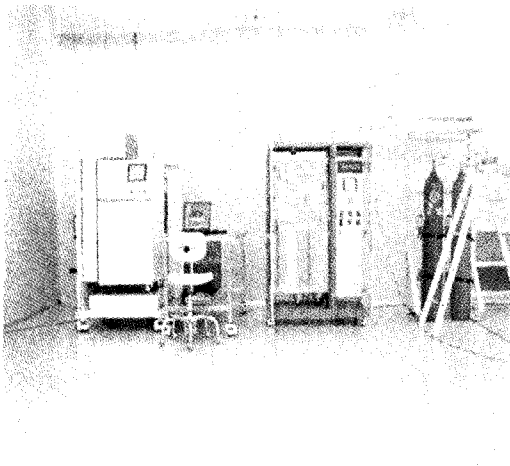


Fig. 3. APIMS System

APIMS 분석 및 시스템 구성

본 연구에서 사용한 APIMS(Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer) 분석장비는 히타치사의 UG-510P 모델로서 2차 이온화를 이용한 성능 향상된 정량적 정밀 가스분석장비이다. 이 장비는 LDL이 10ppt에 이르는 정밀도를 가짐으로서 sub-ppb level의 분석뿐만 아니라 ppt level까지도 분석을 할 수 있는 특징이 있다.

Fig. 1과 Fig. 2는 APIMS 분석장비의 이온화과정을 통한 분석정밀도를 높이는 개념과 chamber 구성도를 나타낸 것이다. 기존의 1차 이온화만을 이용하던 기존 APIMS 모델에 비해서 본 연구에서 사용한 UG-510P 신형 모델은 2차 이온화를 통하여 불순물의 이온의 양을 증폭하여 분석의 감도를 높여 ppb level의 분석을 ppt level까지 높게 된다. APIMS 분석기는 sub-ppb level의 고정밀 측정이 가능한 점과 정량적인 측정이라는 점에서 더욱 신뢰성이 높다. 특히 거의 실시간적으로 연속분석이 가능하므로 다양한 상황에 대한 측정과 추정이 가능하고 응용범위가 높다. 다만 측정하는 단위가 아주 고정밀이고 측정 핵심센서인 quadrupole mass spectrometer가 진동과 오염에 매우 민감하므로 정밀한 측정 환경적인 요인이 요구되는 단점을 가진다.

Table 1. Specification of APIMS System

Models	UG-510P
Items	
Sample gas	N2, Ar, He, H2
Ions	Positive
Mass range	m/z = 3 ~ 200
Sensitivity	Positive) S/N>1,000 at 50ppb O2 peak in N2 gas
Resolution	M/ΔM=2M (ΔM is peak width at 10% of peak height)
Ion source	Atmospheric pressure ionization (API method)
Mass spectrometer	Quadrupole-pole mass spectrometer
Ion Monitoring	Differential pumping by turbo molecular and rotary pumps
Vacuum system	220V, 50/60Hz, 4kVA, single phase
Dimensions & weight	600(W) x 700(D) x 1,200(H)

본 연구에서는 수소에 포함되어 있는 불순물 중 특히 수분과 같은 일반적인 불순물보다는 CO 등과 같이 제거가 어려운 불순물에 초점을 맞추어 Getter의 온도에 따른 정제성능의 변화와 불순물 종류별 특성을 조사하고 저온흡착의 경우도 분석하여 비교하였다. 특히 본 연구에서는 저온흡착의 기존방식을 사용하지 않고 cold trap 방식으로 제작된 초저온 칼럼을 통과한 수소가스를 분석하여 특성을 비교함으로써 기존의 정제방식이 가지는 고가의 설비 및 유지비용이 필요한 단점을 보완하였다.

Table 1은 본 연구에 사용된 UG-510P 모델의 제원을 나타내었고, Fig. 3은 분석을 위한 시스템 구성에 대한 사진자료이다. 본 연구에서 중점을 둔 Carbon 계열(CO, CH₄ 등) 불순물에 대한 분석의 정밀도를 높이기 위해 수분흡착을 통하여 1차적으로 수분을 sub-ppm level로 정제를 한 이후 실험을 실시하였다.

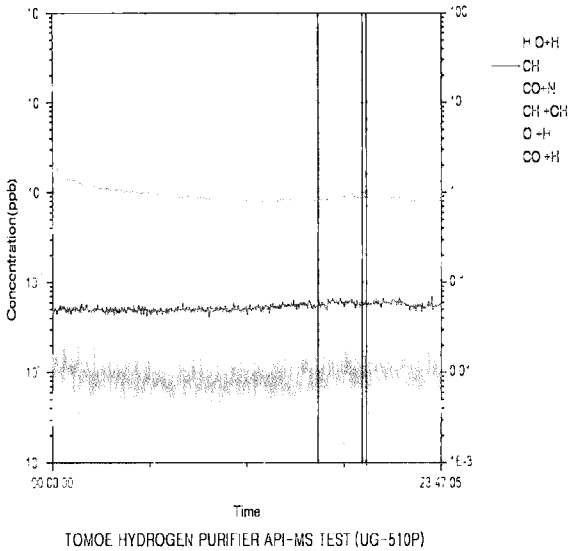


Fig. 4. APIMS results of impurity levels for various Getter temperatures. (200°C ~ 350°C)

3. 결과 및 고찰

Getter를 사용한 정제방식은 고온으로 가열된 Getter를 활성화하여 불활성가스를 제외한 모든 가스와 물리적 및 화학적인 흡착을 통하여 제거

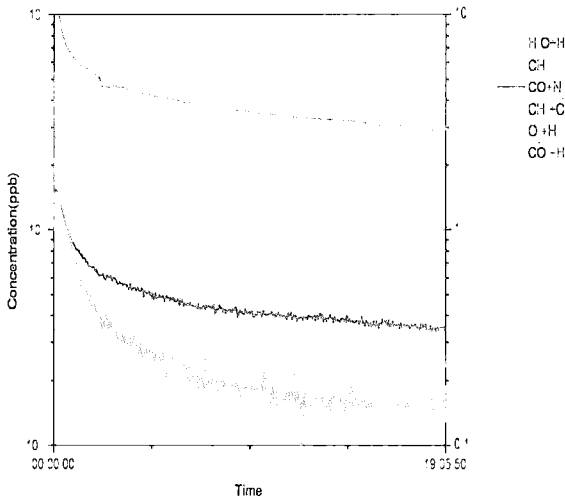


Fig. 5. APIMS results for impurity levels by Liquid Cold Trap purification.

하는 방식으로 온도에 따른 정제능력이 크게 차이가 난다.

Fig. 4는 Getter의 온도를 충분히 가열하여 활성화한 이후 섭씨 200도에서 350도까지 온도를 증가하면서 불순물의 정제능력을 테스트한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 Getter에 의한 정제능력의 분석에서는 특성상 산소 및 산소화합물과는 활발한 반응성을 보인 반면 Carbon계열에서는 정제능력이 떨어지는 결과를 보였다. 섭씨 200도의 낮은 온도에서도 산소불순물은 0.1 ppb이하의 아주 낮은 수준을 보였다. 수분(H₂O)의 경우는 배관에 흡착되어 잔류된 불순물에 의해 아주 천천히 감소하는 모습을 보였다. 불순물 CO와 N₂ 그리고 CH₄의 경우는 온도에 민감하게 반응하는 모습을 관찰하였다. APIMS의 분석특성상 같은 분자량을 가지는 경우는 분리가 되지 않으므로 CO와 N₂는 합쳐진 값으로 측정되었다. 충분히 Getter가 활성화 된 이후 전반적으로 정제능력이 뛰어난 것으로 관측되었지만 상대적으로 CH₄와 CO 그리고 N₂의 경우 정제능력이 낮은 것으로 관측되었다. Getter의 경우는 불순물의 오염이 많은 경우 수명이 짧아지는 문제와 높은 온도에서 활성화되어서 사용됨으로서 가지는 유지비용의 부담이 단점으로 지적되고 있다.

Fig. 5는 액체질소로 냉각된 Cold Trap을 통한 정제된 수소가스에 대한 APIMS 분석결과이다. 흡착재를 사용하지 않은 단순한 Cold Trap 방식이지만 빠르게 안정화된 모습으로 우수한 정제성능을 보였다. 수분(H₂O)의 경우는 배관의 오염이 덜 제거된 관련으로 상대적으로 높은 수준인 수 ppb level을 유지하였으나 다른 모든 불순물은 1ppb이하의 sub ppb level을 유지했다. 상대적으로 거의 모든 불순물에 비슷한 정제능력을 보였고 특히 CH₄와 CO 및 N₂의 경우 Getter의 실험결과보다 나은 결과를 보였다. 여기서 저온흡착의 경우 CO와 CH₄ 등 Carbon계열의 정제에서 응용이 우수한 것으로 예측된다. 특히 본 연구결과에서 주목하는 것은 흡착재를 사용하지 않은 구조적인 Cold Trap방식만으로도 상당히 오랜기

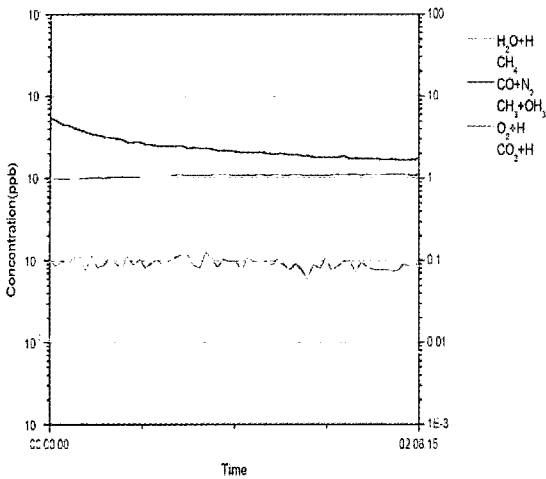


Fig. 6. APIMS results of impurity levels for Getter temperature increase.(150℃ ~ 200℃)

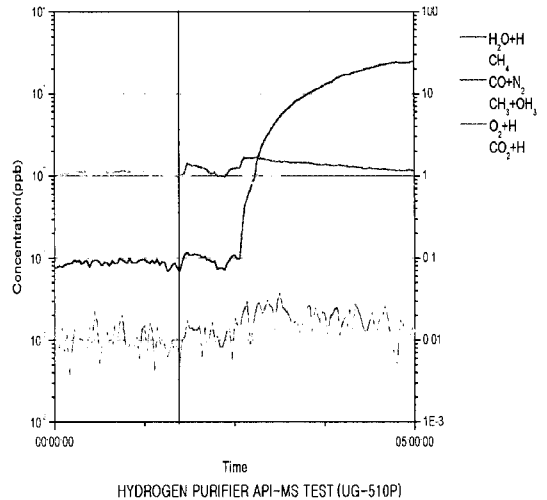


Fig. 7. APIMS results of impurity levels for Getter temperature decrease.(300℃ ~ 32℃)

간 정제능력이 유지되고 성능이 뛰어난 점이다. 본 결과를 응용하여 기존의 저온흡착방식이 가지는 가열재생에 의한 높은 유지비용과 설비비를 혁신적으로 감소할 새로운 정제방식의 개발에 활용하고자 한다.

Fig. 6은 Getter 칼럼의 온도를 높이면서 측정된 데이터이다. 섭씨 150도에서 200도가 되는 동안 다른 불순물에 비해 CO와 N₂의 불순물 농도가 빠르게 변화하는 모습을 보이고, 이것은 역으로 한 경우에도 동일하다.

Fig. 7은 섭씨 350도로 가열된 Getter 칼럼을 상온으로 식히면서 APIMS 분석한 결과이다. 히팅을 중단한 이후 칼럼의 온도가 섭씨 200도가 된 이후부터 급격하게 CO와 N₂의 불순물 농도가 높아지는 것을 관측되었다. 그리고 상대적으로 다른 불순물의 정제는 큰 변화가 없었다. 특히 O₂의 경우는 상온에서도 상당한 정제능력을 그대로 유지하였고 이것은 이미 활성화된 Getter 표면에서의 반응효과로도 예측된 결과와 일치했다.

4. 결 론

본 연구에서는 APIMS 분석기를 사용하여 수

소중의 sub-ppb level로 존재하는 불순물을 정량적으로 분석하였다. 저온흡착 정제방식과 게터 정제방식을 통하여 고순도의 수소를 얻을 수 있었으며 불순물 또한 sub-ppb에서 정확하게 동정과 분석을 하였다. 특히 저온 정제방식의 경우 기존의 흡착제를 사용하지 않고 cold trap 방식으로도 carbon 계열의 불순물을 완벽히 제거할 수 있었으며, 이를 응용하면 기존의 정제방식이 가지는 고가의 설치비용과 유지비용을 절감할 수 있는 정제기를 개발하기 위한 기초 자료로 활용이 가능하리라 본다. 본 연구에서는 에너지 산업에 기본재료로서 활용이 높은 수소에 대한 정제에 대한 연구를 수행함으로써 활용가치를 높이고자 했다. 수소를 기반으로 한 에너지 연구가 활발하게 이루어지고 특히 에너지로 변환은 연료전지를 활용하는 것이 대세로 되고 있지만 수소의 생산에 활용되는 천연가스를 이용한 제조기술은 연료전지의 성능에 치명적인 불순물을 포함하고 있고 특히 CO 등 carbon계열의 정제에 대해서는 경제적인 정제방식이 제안되고 있지 못하다. 이 연구에서 제안된 정제방식으로 대부분의 불순물제거와 대기압 질량분석기의 적용으로 불순물의 동정 및 분석이 sub-ppb 에서도 가능하였다.

참 고 문 헌

- 1) 이택홍, 천영기 : “수소와 불활성 가스 중 일산화탄소 이산화탄소, 메탄 제거에 관한 연구 - 연료전지에의 적용 가능성”, 한국 수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 220~227.
- 2) SAES Getters : "Getter materials capable of being activated at low applied temperature", US Pat. No. 6013195, 1997
- 3) BOC Edwards : [http://www.bocedwards.com/index.cfm?semiconductor_subsystems/semiconductor-market.cfm~conter.\(\)](http://www.bocedwards.com/index.cfm?semiconductor_subsystems/semiconductor-market.cfm~conter.())
- 4) Ken Gilleo, Steve Corbett : "Getters - Molecular Scavengers for Packaging", High Density Interconnect Online, January, 2001, pp. 26~29.
- 5) John Newey : "Gas Purifiers Earn Their Place in MOCVD Material Growth", Compound Semiconductor Net Magazine, December, 2001 (<http://www.compoundsemiconductor.net/articles/magazine/7/12/7/2>)
- 6) Hans Funke, Dan Fraenkel, Jon Welchans, David Lawrence, Mark Raynor and Virginia Houlding : "New Purifier Material for Hydrocarbon Removal from Process Gases", Semi Technical Symposium, Innovations in Semiconductor Manufacturing, Semicon West, 2001, pp. 733-739
- 6) 손재익 : “수소·연료전지 기술”, 화학공학, Vol. 42, No. 1, 2004, pp. 1~9.
- 7) 오영삼 : “개질기 관련 기술개발 현황 및 소형 수소제조장치 개발”, 공업화학전망, Vol. 6, No. 3, 2003, pp. 11~29.