발간등록번호: 11-B5529894-000518-01

최종보고서(일반과제용)

보안등급: 일반[✔], 보안[ ]

중앙행정기관명	국토교통부	사업명	사업명	국토교통기술촉진연구사업	
전문기관명	국토교통과학기술진흥원		내역사업명	국토교통기술혁신연구(기반연구 유형)	
공고번호	공고-제00호	연구개발과제번호		11-B5529894-000518-01	
국가과학기술 표준분류	EF0609	80%	EF0610	20%	00%
연구주제	(대분류) 재난재해예방 등 안전기술 개발	(중분류) 도로교통 이용자 보호시스템	(소분류) 선제적 사고예방처리시스템		

연구개발과제명	국문	수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 누출 안전 확보를 위한 수소 제거 촉매 시스템 개발		
	영문	Development of hydrogen removal catalyst system to secure hydrogen leakage in hybrid railway vehicles with hydrogen fuel cells		
주관연구개발기관	기관명	경기대학교 산학협력단	사업자등록번호	135-82-10872
	주소	(16)경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42, 경기대학교	법인등록번호	135871-0005863
연구책임자	성명	이상문	직위	조교수
	연락처	직장전화	휴대전화	
		전자우편	국가연구자번호	
연구개발기간	전체	2020. 04. 13 ~ 2021. 12. 31(1년 9개월)		
	1년차	2020. 01. 01 ~ 2020. 12. 31(년 9개월)		
	2년차	2021. 01. 01 ~ 2021. 12. 31(1년 개월)		

연구개발비 (단위 : 천원)	정부지원 연구개발비	기관부담 연구개발비		그 외 기관 등의 지원금				합계			연구개발비 외 지원금
				지방자치단체		기타( )					
	현금	현금	현물	현금	현물	현금	현물	현금	현물	합계	
총계	360,000	11,000	99,000	-	-	-	-	371,000	99,000	470,000	-
1년차	150,000	4,000	36,000	-	-	-	-	154,000	36,000	190,000	-
2년차	210,000	7,000	63,000	-	-	-	-	217,000	63,000	280,000	-

공동연구개발기관 등	기관명	책임자	직위	휴대전화	전자우편	비고	
						역할	기관유형
공동연구개발기관	한국철도기술연구원	이재영	책임(팀원)				연
	(주)에니텍	최진식	차장				산

연구개발담당자 실무담당자	성명		직위	
	연락처	직장전화	휴대전화	
		전자우편	국가연구자번호	

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재 처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2022 년 03 월 16 일

연구책임자 : 이상문 (직인)

주관연구개발기관의 장 : 경기대학교 산학협력단 문여경 (직인)

공동연구기관의 장 : 한국철도기술연구원 한석윤 (직인)

공동연구기관의 장 : (주)애니텍 이주열 (직인)

국토교통과학기술진흥원장 귀하

본 서식은 「국가연구개발혁신법」 시행('21.01.01) 이전에 최종 협약하여 '21.01.01 이후에 최종평가를 시행하는 일반과제용 입니다.

< 요 약 문 >

※ 요약문은 5쪽 이내로 작성

<table>
<tr><td colspan="2">사업명</td><td colspan="2">국토교통기술촉진연구사업</td><td rowspan="2">연구개발과제번호</td><td rowspan="2">20CTAP-C157653-02</td></tr>
<tr><td colspan="2">내역사업명</td><td colspan="2">국토교통기술혁신연구</td></tr>
<tr><td colspan="2">국가과학기술표준분류</td><td colspan="4">EF0609 80% EF0610 20%</td></tr>
<tr><td colspan="2">연구주제</td><td colspan="2">(대분류) 재난·재해예방 등 안전기술 개발</td><td>(중분류) 도로교통 이용자 보호시스템</td><td>(소분류) 선제적 사고예방·처리시스템</td></tr>
<tr><td colspan="2">연구개발과제명</td><td colspan="4">수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 누출 안전 확보를 위한 수소 제거 촉매 시스템 개발</td></tr>
<tr><td colspan="2">전체 연구개발기간</td><td colspan="4">2020. 04. 13 - 2021. 12. 31(1년 9개월)</td></tr>
<tr><td colspan="2">총 연구개발비</td><td colspan="4">총 470,000 천원
(정부지원연구개발비 : 360,000 천원, 기관부담연구개발비 : 110,000 천원,
지방자치단체 : 천원, 그 외 지원금 : 천원)</td></tr>
<tr><td colspan="2">연구개발단계</td><td colspan="2">기초[ ] 응용[✔] 개발[ ]
기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[ ]</td><td>기술성숙도</td><td>착수시점 기준(3)
종료시점 목표(4)</td></tr>
<tr><td colspan="2">연구개발과제 유형</td><td colspan="4">지정공모 [ ] 자유공모 [✔]</td></tr>
<tr><td colspan="2">연구개발과제 특성</td><td colspan="4">기반연구</td></tr>
<tr><td rowspan="4">연구개발목표 및 내용</td><td>최종 목표</td><td colspan="4">상온 구동형 수소 산화촉매 기반 수소 연료전지 안전기술 및 열 회수 시스템

1. 상온 구동형 수소 산화촉매 제조법 확립 및 성능 증진 연구
2. 수소열차용 촉매-열 회수 통합시스템 설계
3. 폐열을 이용하기 위한 열 회수 시스템 검토 및 평가</td></tr>
<tr><td>전체 내용</td><td colspan="4">○ 미반응 수소의 안정적 처리를 위한 상온산화촉매 개발 및 성능증진 연구
○ 자발적 수소 촉매산화반응을 이용한 1%이하 수소 제거 및 조업조건 최적화
○ 연료전지 내 미반응 수소 배출환경 조사 및 검토
○ 수소 산화촉매 운영조건 핵심인자 도출 및 최적화
○ 제조된 촉매(powder)의 모듈화를 위한 촉매 구조체 및 코팅 방법 최적화
○ 수소의 촉매산화반응 중 발생한 발열량(열에너지) 회수 및 폐열 활용 시스템 검토</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1년차</td><td>목표</td><td colspan="4">1) 상온 구동형 수소 산화촉매 제조 레시피 확립
2) 시스템 설계를 위한 철도차량 내 연료전지 및 수소 제거 촉매 시스템 설치공간 조사 및 검토
3) 폐열 회수 시스템 이용방안 조사</td></tr>
<tr><td>내용</td><td colspan="4">○ 수소 산화촉매 제조방법 적용 및 물리화학적 특성 분석
- 촉매표면 활성금속의 물리화학적 특성(valance state, electron density, bimetal) 연구
- 촉매 제조방법이 수소 상온 산화촉매 성능에 미치는 영향 평가
- Pd, Pt 등 귀금속 함량별 성능 비교를 통한 최적 함량 도출

○ 시스템 설계 인자 도출을 위한 기초 조사
- 수소 제거 촉매 시스템 설치공간 확보를 위한 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내·외부 환경 검토
- 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매-열회수 시스템 설계 요구사양 분석 및 도출

○ 폐열 회수를 위한 열 교환기 조사</td></tr>
</table>

			- 연료전지 적용을 위한 열 교환기 종류, 재질 등 확인
	2년차	목표	1) 촉매 성능 극대화 및 모듈화 연구 2) 10 LPM급 이상 촉매-열 회수 통합시스템 설계 및 성능 평가 3) 열 회수 시스템의 효율 평가
		내용	○ 수소 산화촉매 성능 증진을 위한 promoter 첨가 연구 - CeO_2, La_2O_3, SiO_2 등 다양한 promoter 첨가에 의한 성능 증진 연구 - Promoter 최적 함량 및 반응특성 분석 ○ 최적 제조 촉매의 경제성 비교 분석 - 제조 방법(기상환원, 액상환원)에 따른 촉매 경제성 비교 분석 - 가장 널리 알려진 Pt/Al_2O_3 귀금속 촉매와 최적 제조 촉매와의 경제성 비교 분석 ○ 연료전지 후단 미반응 수소 농도 조사 및 성능 평가 - 연료전지 후단 미반응 수소가 1~6% 배출된다고 보고됨에 따라, 다양한 수소 농도 범위(1~6%)에 따른 촉매 성능 평가 - 수소 농도에 따른 최적 촉매 함량 선정 ○ 촉매 설계 및 적용을 위한 모듈화 연구 - binder 종류 및 함량별 코팅 촉매의 성능 평가 - 최적 코팅법을 바탕으로 다양한 구조체 적용 평가 ○ 시스템 적용방안 제시 - 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매 시스템 적용방안 도출 - 수소 제거 촉매 -열회수 시스템 실용화를 위한 관련 제도 검토 및 성능시험 절차 마련 ○ 연료전지-열 교환기 연계 연구 - lab scale 규모 폐열회수 시스템 구축
연구개발성과			1) 지적재산권 (특허 출원) 목표 2건; 달성 2건 2) 학술적성과(SCI 게재) 목표 3건; 달성 4건 3) 학술적성과(비SCI 게재) 목표 1건; 달성 1건 4) 학술적성과(학술발표) 목표 2건; 달성 2건
연구개발성과 활용방안 및 기대효과			○ 밀폐된 시스템 상에 잔존할 수 있는 수소 제어를 위한 산화촉매 확보 ○ 수소의 산화 반응 중 발생하는 열 에너지(폐열)를 활용한 에너지 절감 및 안정적 기술 대비 경제성 확보 가능 ○ 구축 시스템의 통합 운전을 통한 최적 운전 조건 도출

<예상되는 연구개발성과 유형>

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설·장비	기술요약 정보	소프트웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
예상성과 (N/Y)	Y	Y	Y								

○ 귀금속 기반 수소 산화촉매의 원천 기술 확보
○ 수소열차의 안전화 기술 개발

연구개발성과의 비공개여부 및 사유	해당없음

연구개발성과의 등록·기탁 건수	논문	특허	보고서 원문	연구시설·장비	기술요약 정보	소프트웨어	표준	생명자원		화합물	신품종	
								생명 정보	생물 자원		정보	실물
	5	2	1									

연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황	구입기관	연구시설·장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	ZEUS 등록번호

국문핵심어 (5개 이내)	수소열차	연료전지	촉매	수소 안전	폐열
영문핵심어 (5개 이내)	Hydrail	Fuel cell	Catalyst	Hydrogen safety	Waste heat

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요 ····· 01

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용 ····· 05

3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도 ····· 15

4. 목표 미달 시 원인분석(해당없음) ····· 71

5. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도 ····· 71

6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획 ····· 72

7. 참고 문헌 ····· 73

별첨자료(성과 증빙자료 등)

1. 연구개발과제의 개요

1) 연구개발과제의 최종 목표

1) 연구개발과제의 최종 목표

구분	내용 및 설정근거
최종 목표	상온 구동형 수소 산화촉매 기반 수소 연료전지 안전기술 및 열 회수 시스템
세부 목표	1. 상온 구동형 수소 산화촉매 제조법 확립 및 성능 증진 연구 2. 수소열차용 촉매-열 회수 통합시스템 설계 3. 폐열을 이용하기 위한 열 회수 시스템 검토 및 평가

구분		연구착수	연구종료	단계별 설명
기초연구 단계	TRL 1	□	□	TRL 1 이론적 연구단계
	TRL 2	□	□	TRL 2 기술적 개념정립 단계
실험 단계	TRL 3	■	□	TRL 3 실험적 증명 단계
	TRL 4	□	■	TRL 4 실험실 성능평가 단계
시작품 단계	TRL 5	□	□	TRL 5 유사환경 시험 단계
	TRL 6	□	□	TRL 6 유사환경 기술시범 단계
실용화 단계	TRL 7	□	□	TRL 7 실제환경 시작품 데모 단계
	TRL 8	□	□	TRL 8 시제품 설치 및 성능시험 단계
사업화 단계	TRL 9	□	□	TRL 9 현장적용/사업화 단계

최종성과물	기술성숙도(TRL)		설정근거
	연구시작시	연구종료시	
수소 산화촉매 제조 기술 및 촉매 시스템	TRL 3	TRL 4	-(연구시작시) 기존에 개발된 귀금속 촉매를 이용하여 수소 산화반응의 선행연구를 수행함. -(연구종료시) 수소열차 연료전지 내 촉매 시스템 설치를 위해 모듈화 촉매 개발과 열 회수 및 촉매시스템 적용방안 검토

2) 연구개발과제의 연차별 목표

1) 1차 연도

① 개발 목표

- 주관연구기관(경기대학교 산학협력단): 상온 구동형 수소 산화촉매 제조 레시피 확립
- 참여기관 1(한국철도기술연구원): 시스템 설계를 위한 철도차량 내 연료전지 및 수소 제거 촉매 시스템 설치공간 조사 및 검토
- 참여기관 2((주)애니텍): 폐열 회수 시스템 이용방안 조사

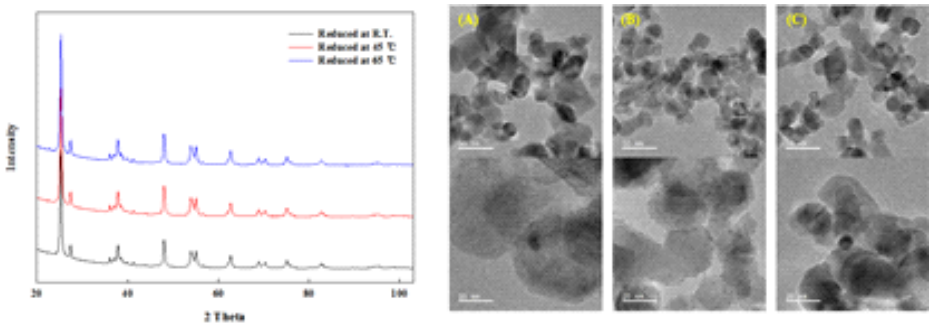
② 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(경기대학교 산학협력단)

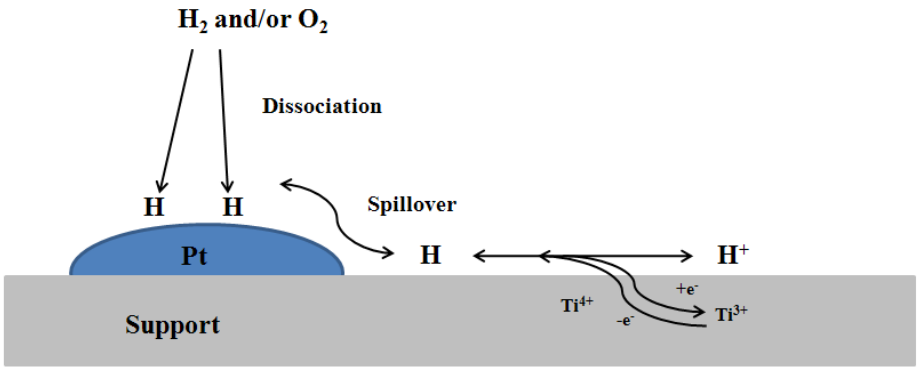
○ 수소 산화촉매 제조방법 적용 및 물리화학적 특성 분석

- 촉매표면 활성금속의 물리화학적 특성(valance state, electron density, bimetal) 연구

- 촉매 제조방법이 수소 상온 산화촉매 성능에 미치는 영향 평가
- Pd, Pt 등 귀금속 함량별 성능 비교를 통한 최적 함량 도출



<그림 2> 촉매 활성금속의 particle size 및 결정구조 분석.



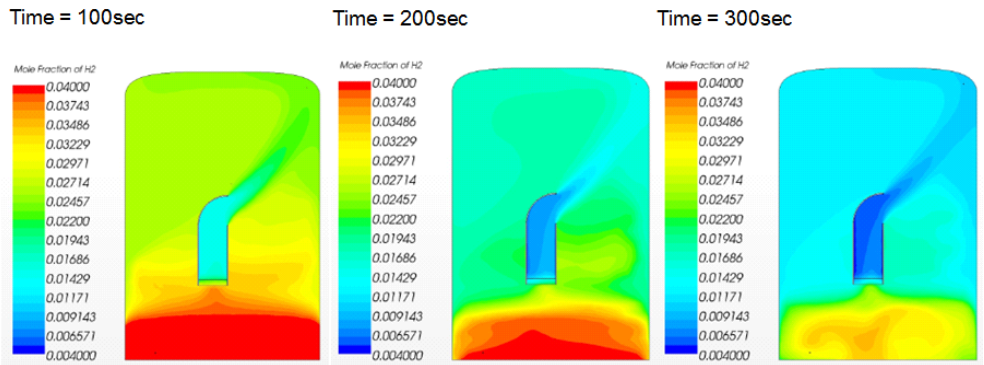
Spill over effect: The reducible support is participated in the specific reaction.

<그림 3> 촉매의 환원 특성에 따른 반응 민감도 및 특성.

- 참여기관 1(한국철도기술연구원)

○ 시스템 설계 인자 도출을 위한 기초 조사

- 수소 제거 촉매 시스템 설치공간 확보를 위한 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내·외부 환경 검토
- 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매-열회수 시스템 설계 요구사양 분석 및 도출



<그림 4> 유동해석을 통한 수소 농도 분포(예시).

- 참여기관 2((주) 애니텍)

○ 폐열 회수를 위한 열 교환기 조사

- 연료전지 적용을 위한 열 교환기 종류, 재질 등 확인

2) 2차 연도

① 개발 목표

- 주관연구기관(경기대학교 산학협력단): 촉매 성능 극대화 및 모듈화 연구
- 참여기관 1(한국철도기술연구원): 10 LPM급 이상 촉매-열 회수 통합시스템 설계 및 성능 평가
- 참여기관 2((주)애니텍): 열 회수 시스템의 효율 평가

② 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(경기대학교 산학협력단):

○ 수소 산화촉매 성능 증진을 위한 promoter 첨가 연구
- CeO_2, La_2O_3, SiO_2 등 다양한 promoter 첨가에 의한 성능 증진 연구
- Promoter 최적 함량 및 반응특성 분석

○ 최적 제조 촉매의 경제성 비교 분석
- 제조 방법(기상환원, 액상환원)에 따른 촉매 경제성 비교 분석
- 가장 널리 알려진 Pt/Al_2O_3 귀금속 촉매와 최적 제조 촉매와의 경제성 비교 분석

○ 연료전지 후단 미반응 수소 농도 조사 및 성능 평가
- 연료전지 후단 미반응 수소가 1~6% 배출된다고 보고됨에 따라, 다양한 수소 농도 범위 (1~6%)에 따른 촉매 성능 평가
- 수소 농도에 따른 최적 촉매 함량 선정

○ 촉매 설계 및 적용을 위한 모듈화 연구
- binder 종류 및 함량별 코팅 촉매의 성능 평가
- 최적 코팅법을 바탕으로 다양한 구조체 적용 평가

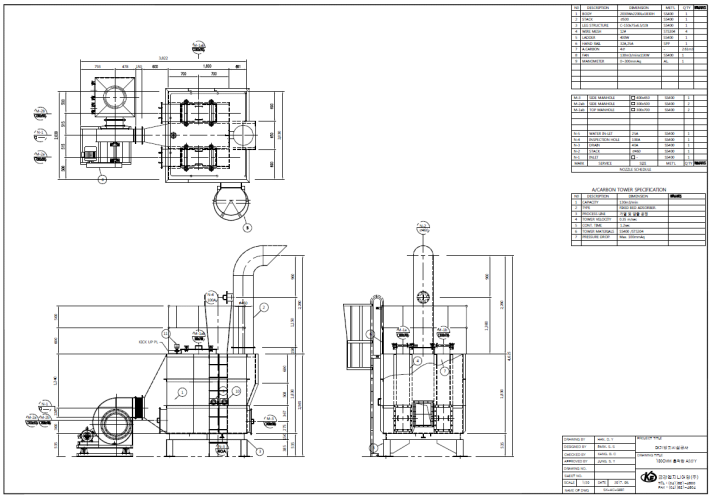


<그림 5> Dip 코팅 및 열처리 등을 이용한 촉매 모듈화.

- 참여기관 1(한국철도기술연구원)

○ 시스템 적용방안 제시

- 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매 시스템 적용방안 도출
- 수소 제거 촉매-열회수 시스템 실용화를 위한 관련 제도 검토 및 성능시험 절차 마련

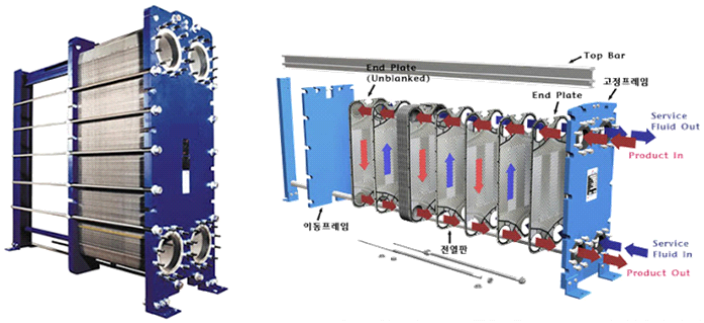


<그림 6> 개발 시스템 P&ID 도출(예시).

- 참여기관 2((주) 애니텍)

○ 연료전지-열 교환기 연계 연구

- lab scale 규모 폐열회수 시스템 구축



<그림 7> 폐열회수 시스템 제안도(예시).

- 다양한 조업조건에 따른 폐열회수 시스템 효율 평가

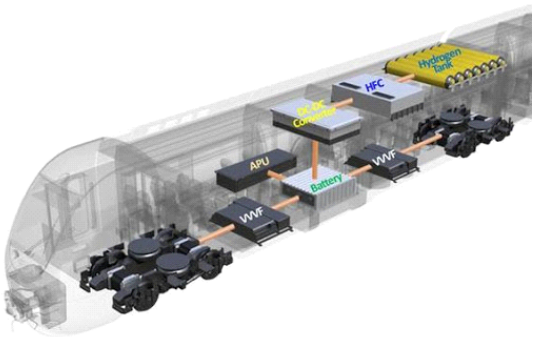
구분	연구개발목표	핵심 연구개발성과 (연구개발성과물)	현재 국내・외 기술수준	연구개발 목표치	목표치 설정 근거	가중치 (%)
1년차 (2020)	수소 산화 촉매	Powder 형태의 수소 산화촉매 성능	90%	85%	문헌 조사	60
	수소열차 내 촉매-열 회수 통합시스템	P&ID 도면	-	1건	-	-
		촉매 시스템 발열온도	280 ℃	250 ℃	문헌 조사	30
	폐열 회수 및 에너지 활용 방안	열 회수 시스템의 활용방안 보고서	-	40%	문헌 조사	10
2년차 (2021)	수소 산화 촉매	모듈화 수소 산화촉매 성능	90%	95%	문헌 조사	60
	수소열차 내 촉매-열 회수 통합시스템	촉매 시스템 발열온도	280 ℃	280 ℃	문헌 조사	30
	폐열 회수 및 에너지 활용 방안	폐열 회수 시스템의 열 회수율 평가	60%	60%	문헌 조사	3
		폐열 회수 유체 온도 평가	-	40 ℃	문헌 조사	7

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

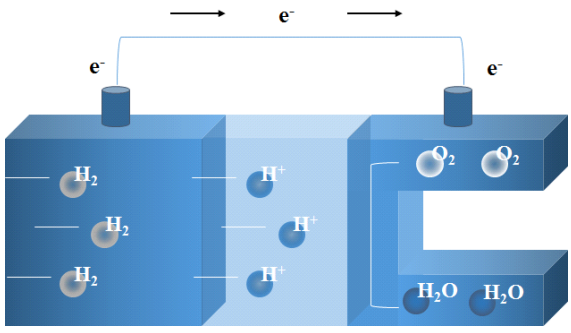
1) 연구개발의 개요

○ 운송 분야에서 수소에너지의 중요성이 점차 커지고 있으며 차량, 열차, 선박 및 건설기계 등 다양한 운송 수단에 수소 연료전지를 적용한 제품들이 개발 및 상용화되고 있음. 특히 최근에는 수소 열차가 디젤열차와 비교하여 성능과 탑승 가능 승객수가 큰 차이가 없는 수준으로까지 발전했고 이미 전 세계적으로 수소 열차 개발 및 상업운행이 이루어지고 있음. 일본은 2006년에 세계 최초로 100 kW급 철도차량용 연료전지 개발에 성공하였고 중국 또한 2017년 10월부터 수소 연료전지 하이브리드 트램(tram)의 상업운행을 개시하였음.

○ 한국철도기술연구원에 따르면 수소 열차는 아래 그림 1과 같은 형태로 제작될 전망이며, 열차 상부에 설치된 연료전지를 이용하여 열차의 동력을 생산하는 형태임. 기본적으로 연료전지는 수소와 산소의 전기화학반응을 통해 전기가 발생하며 부산물로 순수한 물만 배출되는 청정기술임(그림 2). 수소 열차는 연료전지의 전기 생산에 필요한 수소는 탱크에 보관하고 산소는 대기 중에서 유입시켜 사용될 예정임.



<그림 8> 수소 연료전지 열차의 주요 장치 예상도(한국철도기술연구원).



<그림 9> 수소 연료전지 원리.

○ 현재 한국철도기술연구원은 국토교통과학기술진흥원의 연구사업으로 수소철도차량을 개발중임. 연료전지 하이브리드 동력시스템, 철도차량용 전력변환장치, 수소충전소 구축방안 및 철도차량 기술기준(안) 등을 개발하고 충북 오송의 철도종합시험선로에서 안정성과 효율성 등에 대한 성능검증을 2022년까지 완료할 계획임. 또한 현대자동차의 수소 연료전지 기술을 바탕으로 2025년까지 고속열차 개발 완성을 목표로 개발 중이며 수소전기차와 마찬가지로 수소 누설 감지센서가 장착될 것으로 보임. **또한 연료전지 후단 수소농도가 매우 낮게 배출될 수 있는 연료전지 개발이 계속적으로 이루어지고 있으나, 연료전지 후단 또는 전체 시스템 내 비상사고 발생시 수소 누출 및 순간적인 농축 폭발사고가 발생할 수 있음. 따라서 연료전지의 미반응 수소 및 사고발생시 발생한 수소를 안정적으로 산화시키는 촉매 기술 개발이 필요함.**

○ 최근 국내외적으로 수소 폭발사고가 발생함에 따라 국민들의 수소 연료전지 기술에 대한 불안감이 증폭되고 있음. 국내 강릉 수소탱크 폭발사고의 경우, 정부 연구과제 실증사업 도중에 발생하였으며 해당 수소탱크는 '고압가스 안전관리법'에 따라 제조·설치 검사를 받은 것으로 보도됨. 따라서 실증사업 등에 활용되는 수소 생산 및 저장탱크에 대한 세심한 안전관리가 강조되고 있음. 또한 작년 노르웨이에서는 수소 연료 충전소가 폭발하는 사고가 발생하였고 조사 결과, 차량 고압 탱크 파이프의 접합 부분에서 가스가 누출되어 점화에 이른 것으로 밝혀짐.



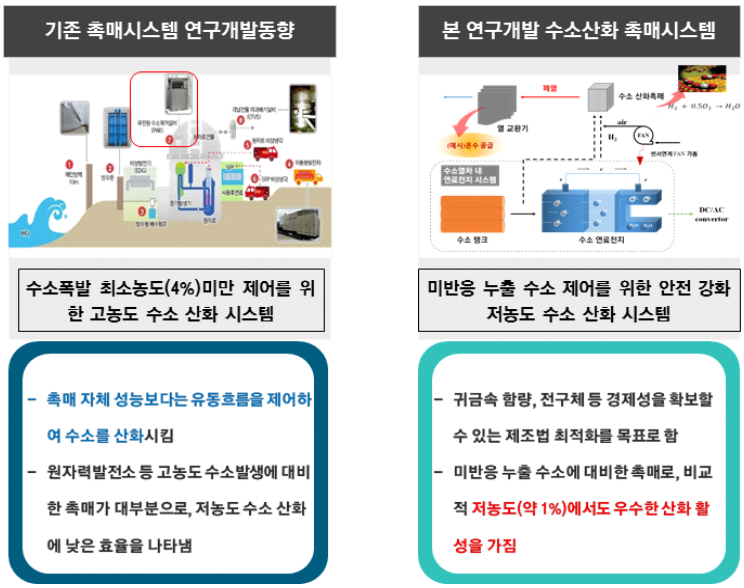
<그림 10> 강릉 수소탱크 폭발사고(출처: 연합뉴스).



<그림 11> 노르웨이 오슬로 인근 수소충전소 폭발사고(출처: NRK).

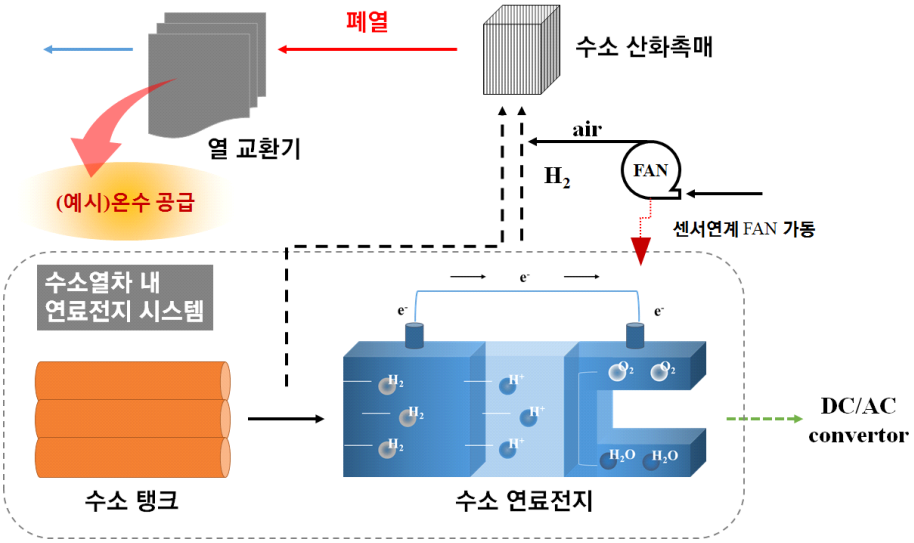
○ 현재 개인들이 사용하는 수소전기차와 달리 수소 열차가 상용화될 경우, 기존 열차들을 대체하게 되면서 다수의 시민들이 이용하게 될 것임. **따라서 수소 열차는 안전관리 기준 및 안정성 평가가 이루어짐과 동시에 근원적으로 수소 폭발 사고에 대한 예방 시스템을 설치하여 사용자의 안정성을 보장해야함**.

○ 수소 안전기술은 이미 원자력 발전소에서도 그 중요성이 제기되어 왔음. 원자력 발전소는 수소 연료전지와 마찬가지로 오염물질 배출이 적고, 전력생산효율이 높아 전 세계적으로 운용되는 시설임. 그럼에도 불구하고 원자력 발전소는 일본 히로시마 원전사고처럼 수소 농축 문제로 인해 현재까지 안정성에 대한 의문이 제기되고 있음. 이에 따라 유럽 원자력 발전소를 중심으로 피동형 수소 재결합기(PAR)를 설치해서 대기 중 산소와 수소를 물로 전환시킴으로써 수소를 제어하는 방식을 채택하고 있음. 해당 장치는 촉매를 이용하여 별도의 에너지 주입 없이 상온에서도 반응이 진행되며, **촉매가 높은 활성을 가지기 위해 귀금속 물질을 활성금속으로 사용하는 형태임.**



<그림 12> 기존 수소 산화촉매 시스템과의 차이점.

○ PAR 촉매와 같이 **상온에서 수소를 제어하는 촉매는 연료전지 시스템에도 적용이 가능함.** 아래 그림 6은 본 연구에서 제안하는 열 교환기와 촉매 시스템이 결합된 연료전지의 개략도이며 연료전지 가동 중 배출되는 미반응 수소가 촉매 시스템을 통과하면서 물로 전환되어 수소 제어가 가능한 형태임. 또한 해당 촉매반응은 1~8% 농도의 수소 결합에 의한 발열량이 존재하여 높은 온도를 가진 가스가 무방비로 배출되어 폐열이 발생하게 됨. 이에 따라 고온의 배가스를 열 교환기에 통과시킴으로써 폐열을 회수하고 이를 열차 내·외부적으로 사용할 수 있는 에너지원으로 활용하고자 함.



<그림 13> 열교환기와 상온 수소 산화촉매가 적용된 연료전지 시스템.

○ 본 PAR 시스템은 수소의 농도가 높을수록 빠른 반응이 가능하며, 낮은 농도일수록 산화가능한 수소와 촉매와의 접촉이 어려워 반응이 낮아진다는 특징이 있음. 이에 따라 **저농도의 수소 조건에서도 촉매표면에서 반응물인 수소와 산소의 흡탈착을 용이하게 하며, 산화반응이 잘 진행될 수 있는 촉매 개발**이 시급한 실정임.

○ **본 연구팀은 연료전지의 미반응 수소 및 사고발생시 발생한 수소를 안정적으로 산화시키는 촉매를 개발하고 폐열 회수 및 이를 활용하는 열 교환 시스템을 적용하고자 함.**



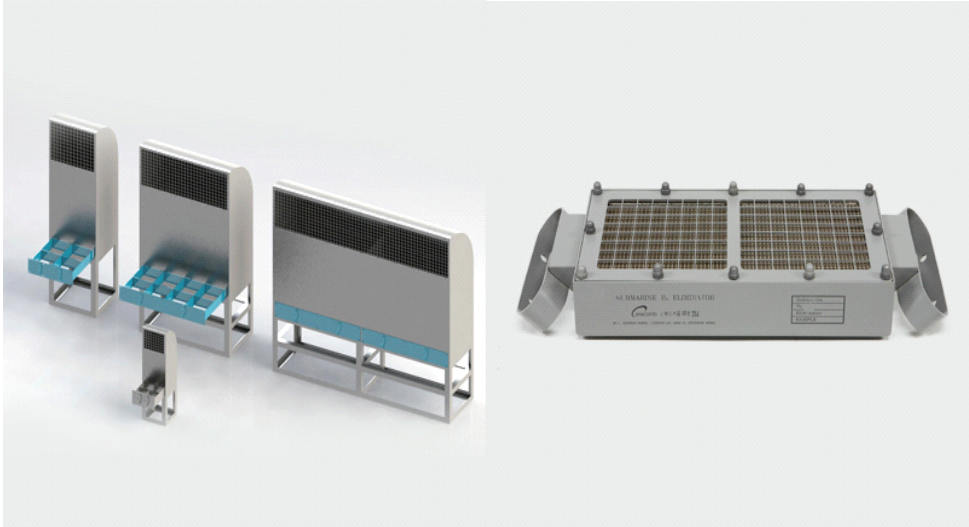
<그림 14> 제안시스템 개요.

2) 연구개발 대상의 국내 · 외 현황

<국내 기술 개발 현황 및 시장조사>

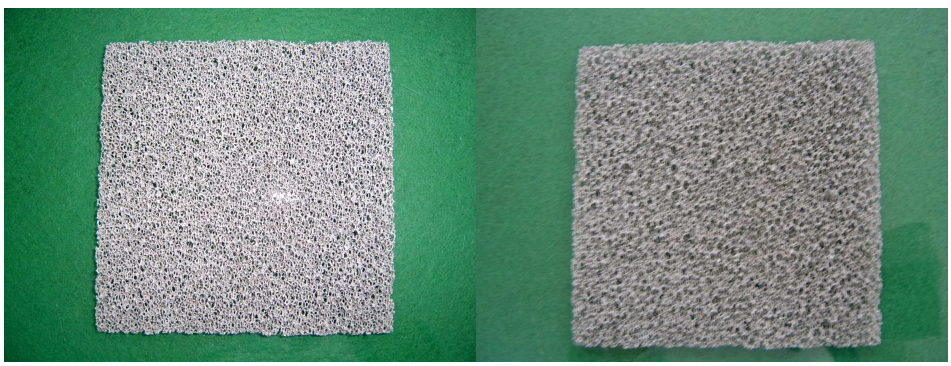
○ 수소 산화촉매

- 대표적인 수소 산화촉매로 PAR이 있으며, 국내 촉매 제조사 중 PAR 촉매를 개발하여 제조 및 판매하고 있는 곳은 C사와 K사 등이 있음. 특히 대표적으로 C사의 PAR 기술은 한국 수력원자력(주) 품질표준 Q 등급을 획득하였으며 국내 가동 원자력발전소 18호기에 공급하였음. 또한 해당 촉매를 이용하여 잠수함 내 배터리에서 배출되는 수소를 제거하는 잠수함용 수소제거 장치를 국내 잠수함과 인도네시아 수출 잠수함에 공급하였음. 이때 PAR과 잠수함용 수소제거 장치 모두 Pt 촉매를 코팅한 honeycomb type 촉매로 확인됨.



<그림 15> C사 촉매
(좌: 피동촉매형 수소 재결합기, 우: 잠수함용 수소제거기).

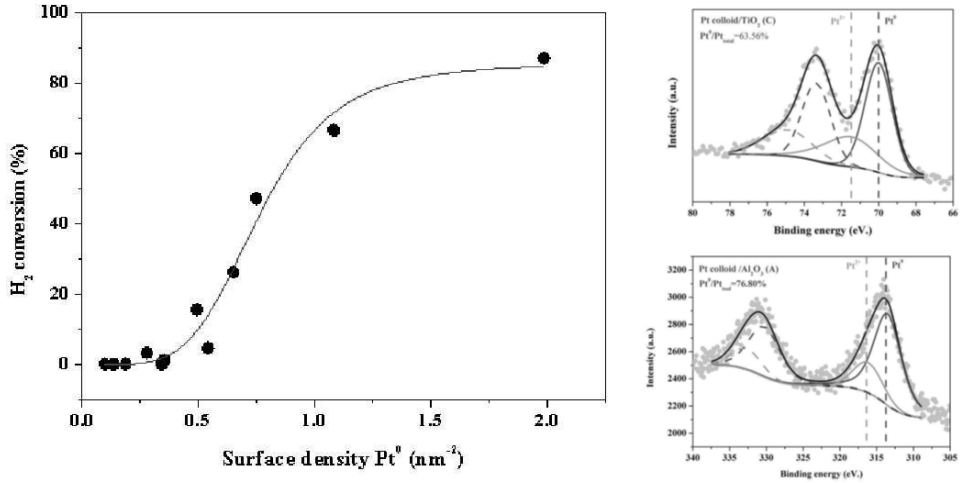
- 국내외적으로 PAR 촉매는 세라믹 재질의 honeycomb에 코팅되어 사용되는 것으로 조사되었음. 하지만 (주)한국원자력기술은 수소와 반응하는 촉매의 반응면적을 극대화시키기 위해 honeycomb 대신 메탈폼(metal foam) 코팅 촉매를 제안하였음. 메탈폼에 알루미나 등 금속산화물을 침적시키고 Pt를 코팅하는 형태임. 또한 촉매 반응환경에서 수분에 의한 침투됨에 따라 수소 제거효율이 낮아지는 문제점을 해결하기 위해 탄소, 불소, 실리콘 등의 소수성 물질을 도포하는 것이 특징임.



<그림 16> ㈜한국원자력기술의 메탈폼 형태의 수소 재결합기
(좌: 알루미나 코팅, 우: Pt 코팅).

- 수소 산화촉매 관련하여 대학 연구실 중 경기대학교가 서울대학교와 함께 상온 산화촉매 연구를 수행한 바가 있음. 상온 산화촉매를 이용한 passive type의 수소 제거 시스템(PAR)에 관한 연구이며 촉매 소재와 전체 시스템이 함께 개발되었음. 상기 설명과 같이 PAR 시스템은 추가 에너지가 전혀 소요되지 않으며 원자로 내부에 설치하여 공기의 자연대류를 유도함으로써 수소 산화반응이 연속적으로 진행됨. 이러한 자연대류 현상은 수소가 물로 산화될 때 발생하는 열에 의하여 닫힌 시스템 내부에 온도 구배가 형성되어 발생함. 서울대학교에서는 공기의 순환 및 온도 구배를 원활히 하는 시스템 개발을 담당하였음. 열 발생 측면에서 전체 시스템 구동의 시작은 촉매의 수소 산화반응이며 경기대학교는 이러한 상온 산화촉매 개발을 담당하였고 관련 국내특허 및 논문을 다수 보유하고 있음.

- 수소 산화촉매는 Pt와 같은 귀금속을 사용하여 우수한 활성을 가질 수 있는 것으로 조사됨. 국내 특허(출원: 10-2014-0182570)에 따르면 Pt를 TiO_2에 담지한 촉매를 이용하여 상온에서 수소를 제거할 수 있는 것으로 나타남. 또한 활성금속인 Pt의 metallic 밀도와 TiO_2의 비표면적, honeycomb 격자 크기, 평균기공 크기를 조절하여 우수한 수소 제거 활성을 나타내는 Pt 촉매를 제조하는 것이 가능한 것으로 확인됨. 해당 특허의 Pt 촉매의 물리화학적 특성과 수소 농도간의 상관관계를 보면 metallic Pt (Pt^0)의 표면밀도가 크고 원자 비율이 높을수록 저농도 수소 반응에 유리함.

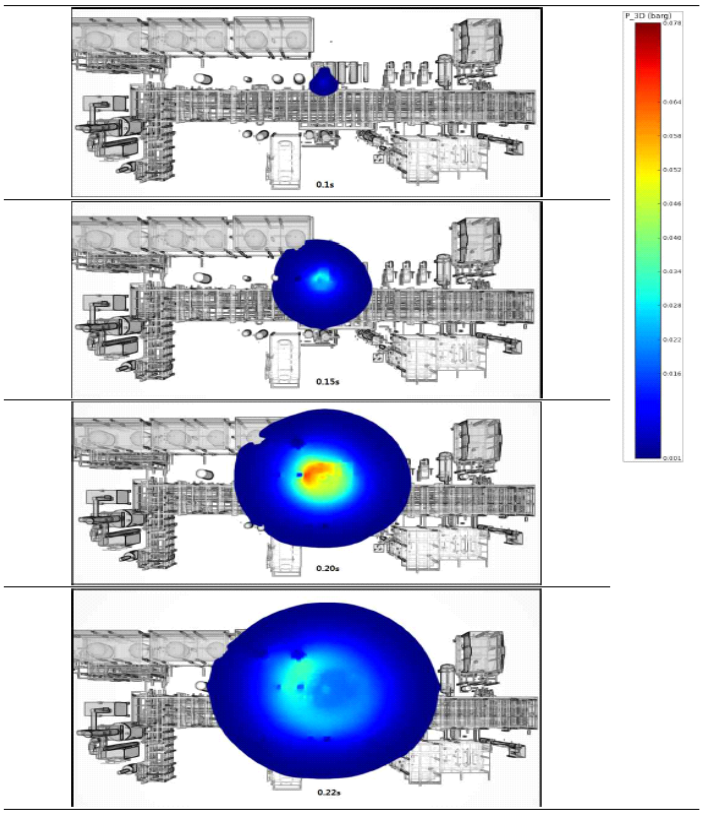


<그림 17> 상온에서 수소를 제거할 수 있는 Pt계 촉매(특허 10-2016-0073797).

○ 수소제어 시스템 최적화를 위한 유동흐름 분석

- PAR 촉매를 사용한 원자력 발전소에서는 격납구조로 이루어져 있어 내부 수소제어기구 (HMS, Hydrogen Mitigation System)에 대한 연구가 진행되어 왔음. 수소제어기구로는 PAR과 수소점화기 (Igniter)가 있으며, 해당 장치들이 수소를 제거하는 효율을 내부형상에 따라 분석하기 위해 CFD 프로그램을 활용하고 있음. PAR의 내부형상을 변경하여 수소 자연발화를 막으면서 효율을 증진시키거나 유체 거동을 변화시키는 가이드 등을 설치하였을 때의 상황을 시뮬레이션하는 것이 가능함.

- 또한 CFD를 통해 도출된 가상적 예측 결과에는 수소 폭발과 같이 리스크 분석 (Risk Analysis)이 요구되는 공정의 특성이 잘 반영되어 있음. 이를 이용한 사례로 화학사고 예방연구가 있으며, 화학물질을 취급하는 공정에서 화학사고 예방을 위한 사고 피해결과 분석 및 대책방안을 CFD를 통해 제시하였음. 또한 화학사고 발생시 과학적 원진 조사를 위한 접근방법을 도출하는 것이 가능한 것으로 보고됨. CFD와 같은 시뮬레이션 분석에는 필수적으로 형상을 구성하는 단계가 존재하며, 3D scanning 기술과 접목되어 더욱 정밀한 형상을 얻어서 보다 정확한 분석이 가능함.



<그림 18> CFD 분석을 이용한 폭발사고 시뮬레이션.
(출처: 시뮬레이션 기법을 활용한 화학사고 예방연구)

○ 폐열 회수를 위한 열 교환기

- 열 교환기는 한 물질에서 다른 물질로 열을 효율적으로 교환하거나 전달하도록 설계된 장치로 일반적으로 온도가 높은 물체에서 낮은 물체로 열이 빠르게 이동함. 열 교환기는 구조에 따라 cell&tube, 플레이트, 공기 냉각, 냉각탑 열 교환기 등으로 분류됨. 국내 열 교환기 시장은 2016년 1억 9,830만 달러에서 연평균 성장률 6.1%로 증가하여, 2022년에는 2억 8,170만 달러에 이를 것으로 전망됨(Marketsandmarkets, Heat Exchangers Market, 2017).

- 연료전지와 열 교환기 시장 모두 성장 중에 있으며, 이에 따라 국내 대표적인 열 교환기 생산업체인 대흥라디에터가 수소충전소 및 연료전지용 열 교환기에 투자할 것으로 발표하였음. 최근 정부가 에너지 정책 중 하나로 수소경제를 선택하여 수소 로드맵을 발표 하는 등 시장 활성화를 위한 정책을 발표한 영향도 큰 것으로 분석됨. 수소전기차량의 충전인프라인 수소충전소와 분산전원인 연료전지의 보급이 확대될 것으로 예상되기 때문에 열 교환기의 수요는 빠르게 증가할 것으로 예상됨. 따라서 대흥라디에터와 같은 해외수출 경험과 알루미늄 열 교환기 국산화 기술을 보유한 업체가 연료전지 시장에 참여함에 따라 본 연구개발 기술과의 산업 협력도 기대할 수 있을 것으로 보임.

<국외 기술 개발 현황 및 시장조사>

○ 수소 산화촉매

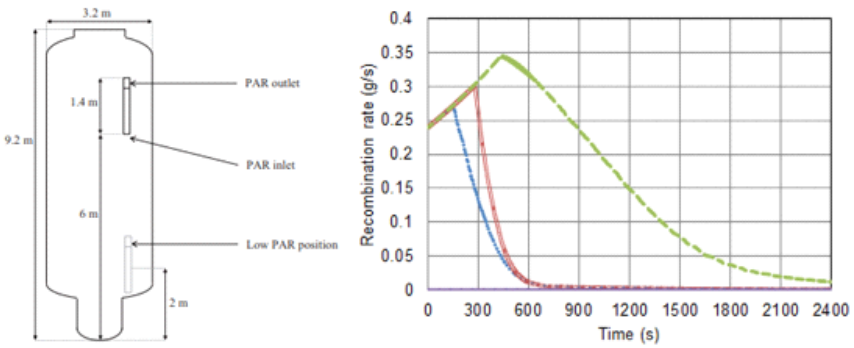
- AREVA사는 수소의 재결합이 가능한 판형 피동 촉매형 재결합기의 설계를 특허로 보유하고 있음. 자연대류 등의 유체흐름을 용이하게 하기 위해 metal plate를 사용하였음. 또한 수소의 재결합이 가능하도록 metal plate에 Pt나 Pd를 직접 코팅하여 사용함. metal plate 외에도 AECL사는 자연대류를 원활히 할 수 있는 스테인레스 스틸에 촉매의 활성금속을 직접 코팅하였음. 국내외 PAR 촉매 연구들 대부분이 Pd, Pt 등의 귀금속과 Al_2O_3 또는 TiO_2 지지체를 사용하는 것으로 나타남. 촉매 성능 증진 연구보다는 유체흐름을 고려한 소재를 사용한 시스템을 개발하였음. 다만 귀금속 촉매 자체는 그 활용도가 높아서 타 분야에서도 널리 사용되며, 촉매 적용을 위한 물성 및 반응특성 연구가 진행되고 있음.

<표 5> 해외 업체별 PAR 시스템 및 촉매 조성

구분	AREVA Co.	AECL Co.
Composition	Pt, Pd, Al_2O_3	Noble metal, Al_2O_3
Catalysts type	Stainless steel	Stainless steel
Photograph		

○ 수소제어 시스템 최적화를 위한 유동흐름 분석

- 일본 히로시마 사고 이후 원자력 발전소 내 PAR 설치가 증가하고 있음. 또한 중대사고에 대한 실험적 결과외에도 CFD를 이용한 리스크 분석과 공정모사를 다수 수행하고 있음. Hoyes 등은 PAR 성능과 설치 위치, 초기 수소 분포 및 수소 농도에 따른 CFD 결과를 발표하였음(Nuclear Engineering and Design 310, 2016). 해당 연구에서는 NEA/OECD SETH2 MISTRA 실험으로 얻은 자료를 사용하여 CFD 모델이 원자로 격납건물 내 수소 성층화(Hydrogen stratification)를 예측하였음.



<그림 19> PAR 위치에 따른 수소제거 결과(Nuclear Engineering and Design 310, 2016).

○ 폐열 회수를 위한 열 교환기

- 세계 열 교환기 시장의 주요 기업으로는 KELVION HOLDINGS GMBH(독일), Alfa Laval(스웨덴), DANFOSS A/S(덴마크), SPX CORPORATION(미국), XYLEM INC(미국), API HEAT TRANSFER INC(미국), GUNTNER GMBH&CO KG(독일) 등이 있음. 특히 연료전지용 열 교환기를 주로 공급하고 있는 업체로 KAORI와 TRAD 등이 있으며, 연료전지에서 열 교환기의 역할은 cathode 전극으로부터 배출되는 고온의 수증기를 함유한 배출가스를 처리하여 연료전지 시스템의 안전성을 높이는 것임. 이러한 열 교환기를 통해 연료전지의 열과 수분을 제어할 수 있고 BPHE 등에서는 비용 절감 효과까지 기대되는 것으로 나타남.

<표 6> 주요 열 교환기 업체 현황

업 체	제 품 동 향
KELVION HOLDINGS GMBH	○ GEA 그룹 회사로 다양한 열 교환기 제조
Alfa Laval	○ 열 전달, 분리, 공정 솔루션 및 유체 취급 분야의 제품을 공급하는 세계적인 선도 기업임
DANFOSS A/S	○ 브레이징 판형 열 교환기, 마이크로 채널 열 교환기, 마이크로 플레이트 열 교환기, 내부 열 교환기, 납땜 열 교환기 및 HVAC용 냉각 열 교환기 등을 제공
SPX CORPORATION	○ 다양한 열 교환기를 제공하는 다국적 기업으로 R&D 개발에 많은 금액을 투자하고 있음 ○ 자회사인 SPX FLOW에서는 HVAC, 전력, 탐지 및 측정에 대한 기술 및 제품을 제공하고 있음
XYLEM INC	○ BPX2 이중벽 브레이징 플레이트 열 교환기를 출시, 누수 방지가 가능하며 안전성 및 열 효율이 뛰어남
API HEAT TRANSFER INC	○ TTP, Schmidt, Covrad, Basco 및 Airtech를 통해 열 교환기를 제공하며 공기냉각 열 교환기, 쉘 및 튜브 열 교환기, 플레이트 열 교환기, 유체 및 문산 제품 등을 제공함
GUNTNER GMBH&CO KG	○ 증발식 유체 냉각기를 출시하였으며, 냉각기 산업에 진출

3) 연구개발 추진전략 · 방법

- 본 연구는 총 2년에 걸쳐 수행할 예정이며 촉매 소재개발과 시스템 설계로 구분됨. 연구개발의 핵심이 되는 촉매 소재 개발을 주관기관이 담당하며, 공동기관(한국철도기술연구원, (주)애니텍)에서 통합시스템 적용을 위한 기초조사 및 활용방안을 검토하고자 함. 또한 최종적으로 lab scale (1 LPM) 규모에서 성능 증진이 확인된 촉매를 적용할 수 있는 scale up (10 LPM) 연구를 수행하고자 함.



<그림 20> 연구개발 업무분장 개요.

- 촉매는 다양한 활성금속, 지지체 및 promoter를 이용하여 성능 증진 및 제조방법 최적화를 진행하고, 이에 발생되는 반응열을 에너지원으로 사용하기 위한 폐열 회수 시스템을 검토하고자 함.

4) 연구개발 추진체계

- 본 연구는 다음과 같이 주관기관(경기대학교 산학협력단)과 공동기관(한국철도기술연구원, (주)애니텍)이 참여하였으며, 각 기관의 연구분장은 다음과 같음.

연구개발과제		총 참 여 연 구 원
(총괄)과제명	수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 누출 안전 확보를 위한 수소 제거 촉매 시스템 개발	주관연구책임자 (이상문)외 총 16 명

기 관 별 참 여 현 황		
구 분	연구기관수	참여연구원수
대 기 업		
중견기업		
중소기업	1	5
대 학	1	8
국공립(연)	1	4
출 연 (연)		
기 타		

경기대학교 산학협력단
수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 누출 안전 확보를 위한 수소 제거 촉매 시스템 개발
연구책임자명 (이상문)외 7 명
담당기술개발내용
- 수소 산화 촉매시스템 구축 및 기술 · 연구 동향 조사 - 수소 산화촉매 제조방법 최적화 및 산화 효율 평가 - 제조방법(금속 함량, 지지체 특성, 열처리 온도 등)에 따른 수소 산화 촉매의 물리화학적 특성 분석

[공동연구기관] 한국철도기술연구원	[공동연구기관] ㈜애니텍
수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매 시스템 적용방안 연구	수소 제거 촉매 시스템 연계 폐열 회수 적용성 연구
연구책임자명 (이재영)외 3명	연구책임자명 (최진식)외 4 명
담당기술개발내용	담당기술개발내용
- 수소 제거 촉매-열회수 통합시스템 적용방안 수립	- 폐열 회수를 위한 수소산화촉매 연계 폐열 회수 시스템 개발

5) 추진일정

- 본 연구는 총 2차년도로 구성되어 있으며, 각 차년도별 수행하고자 한 연구 추진일정은 다음과 같음.

1차년도															
일련번호	연구내용	추진 일정												연구개발비 (단위: 천원)	책임자 (소속 기관)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1	수소 산화 촉매 기술·연구동향 조사 및 전문가 자문														경기대학교 산학협력단/한국철도기술연구원/(주)애니텍
2	다양한 귀금속을 활용한 최적 촉매 제조 및 기초 성능평가														경기대학교 산학협력단
3	수소 상온산화 반응 및 물리화학적 특성 평가														경기대학교 산학협력단
4	수소열차 내외부 환경 검토														한국철도기술연구원
5	촉매-열 회수 시스템 설계를 위한 요구사항 검토														한국철도기술연구원
6	폐열 회수 방안 검토														㈜애니텍
2차년도															
1	수소 산화촉매 성능/내구성 증진을 위한 promoter 첨가 연구														경기대학교 산학협력단
2	촉매 모듈화를 위한 코팅 조건 최적화														경기대학교 산학협력단
3	통합시스템 철도차량 적용방안 검토														한국철도기술연구원
4	통합 시스템 성능 평가 및 도출된 문제점 해결방안 검토														한국철도기술연구원
5	폐열 회수 시스템 적용 및 평가														(주)애니텍

3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

1) 연구수행 결과

(1) 정성적 연구개발성과

○ 촉매 제조 방법

- 촉매는 기상환원법과 액상환원법으로 분류되며 다음과 같은 순서에 따라 제조하였음. 또한 사용된 시약 정보는 <표 9>와 같음.

[기상환원 기반 촉매 제조 방법]

① 활성금속을 목표한 중량만큼 계산하고 증류수와 혼합하여 모두 녹을 때까지 충분히 교반함.

② 500 ml 둥근 플라스크에 지지체를 담은 후 모두 용해된 활성금속 용액을 함침 및 1시간 교반하여 슬러리(slurry)상태로 둠.

③ slurry 상태의 용액을 rotary vacuum evaporator로 감압 증류하였으며, 잔여 수분을 제거하기 위해 105 ℃ dry oven에서 충분히 건조함.

④ 충분히 건조된 촉매는 둥근 플라스크 표면에 굳어져 있으며, 이를 약 스푼으로 긁어 세라믹 보트에 담음.

⑤ 균일한 촉매 사이즈로 체거름한 뒤, furnaces로 수소 열처리를 진행함.

[액상환원 기반 촉매 제조 방법]

① 활성금속을 목표한 중량만큼 계산하고 증류수와 혼합하여 모두 녹을 때까지 충분히 교반함.

② 500 ml 비커에 지지체를 담은 후 모두 용해된 활성금속 용액을 함침 및 1시간 교반하여 슬러리(slurry) 상태로 둠. 이 때, water bath를 사용하여 교반 온도를 달리할 수 있음.

③ slurry 상태의 용액에 환원제인 N_2H_2를 활성금속:환원제=1:10의 비율로 주입 및 2시간 교반함.

④ 교반 후 slurry를 여과장치를 이용해 세척을 진행하며, 세척 후 여과된 고체 촉매에 100 ml의 증류수를 주입한 후 1시간 교반함. 해당 과정을 5회 반복 세척함.

⑤ 세척된 촉매는 rotary vacuum evaporator를 이용하여 감압 증류함.

⑥ 잔여 수분을 제거하기 위해 105 ℃ dry oven에서 충분히 건조하여 사용하였음.

○ 촉매 활성 방법 및 장치 구축

- 촉매의 수소 산화 반응을 위해 고정층 반응기를 사용하였음. 공급된 가스는 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 유량을 조절하였음. 가스의 총 유량은 1,000 cc/min이었으며, 가스 구성은 H_2, O_2, N_2로 하였음. 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로써 내경 8 mm, 외경 10 mm. 높이 600 mm인 석영관으로 제작하였음. 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였고, 수소 산화 시 방출되는 온도를 측정하기 위해 촉매층 표면에 K-type 열전대를 접촉하여 연속적인 온도 변화를 측정하였음. 반응가스인 H_2와 O_2의 반응 후 미반응 H_2의 농도를 측정하기 위하여 H_2 analyzer를 설치하였음. 또한 촉매가 반응기에 충진되었을 때 압력손실을 피하기 위하여 제조된 촉매를 40 ~ 50 mesh 크기로 sieving하여 촉매를 얻었으며, 얻어진 촉매를 사용하여 다음과 같은 방법으로 반응실험을 진행함.

① 촉매 일정량을 quartz wool이 고정된 반응관에 충진함.

② 촉매의 불순물 및 잔여수분을 제거하고 촉매의 산화 상태를 균일하게 유지하기 위하여 O_2를 포함한 N_2 분위기 상에서 30분 purging을 진행함.

③ 충분한 purging 후, 일정량의 가스를 반응기 내로 주입한 후, 각 수소 농도별 후단 미반응 수소의 농도

가 일정해질 때까지 15분 지켜본 후, 이 때의 농도와 촉매 온도를 기록함.

<표 7> 산화촉매 제조에 사용된 물질 및 정보

Hydrogen oxidation catalyst		
No.	Materials	manufacturer
1	Palladium chloride	Alpha aesar
2	Platinum chloride	Sigma-Aldrich
3	hydrazine	Sigma-Aldrich
promoter	materials	manufacturer
1	Silica nitrate	Sigma-Aldrich
2	Cerium nitrate	Sigma-Aldrich
3	Lantanum nitrate	Sigma-Aldrich
support information	materials	manufacturer
1	TiO_2(DT51)	TRONOX
2	TiO_2(P25)	AEROXIDE
3	TiO_2(G5)	TRONOX
4	Al_2O_3(gamma phase)	Alpha aesar

○ 분석 방법

- 본 연구에서 제조한 촉매는 XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), H_2-Chemisorption, SEM (Scanning electron microscopy) 분석을 통해 물리·화학적 특성을 분석하였음.

① XRD (X-ray diffraction)

- 촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 RIGAKU Co.의 Smartlab을 이용하여 XRD 분석을 수행하였음. Radiation source는 Cu. Ka (45 kV, 200 mA)가 사용되었으며 2θ = 5 ~ 90° 의 범위에서 6° /min의 주사속도로 측정함.

② XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

- 귀금속의 oxidation state를 분석하기 위한 XPS 분석은 Thermo scientific Co.의 K-alpha plus를 사용하였음. Excitation source로써 Al Ka monochlomatic (1486.6 eV)를 사용하였음. 촉매는 105 ℃ dry oven에서 24시간 이상 건조하여 수분을 모두 제거한 후 목표하는 원소에 대하여 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인함.

③ H_2-Chemisorption

- Chemisorption 분석은 Micrometrics Co,의 Autochem II 2920을 사용하였으며, 분석 type은 pulse chemisorption, 흡착 가스는 H_2를 이용하였음. 측정 시 유량은 50.06~50.11 cm^3/min으로 하였으며, sample mass는 0.0782~0.0911 g을 충진하였음. 액상환원법의 특성상 고온 열처리공정이 수행되지 않기 때문에 전처리를 수행하지 않았으며, HCHO 산화반응이 상온에서 진행되므로, chemisorption 분석 시 설정 가능한 최저온도인 35 ℃에서 수행함.

④ SEM (Scanning electron microscope)

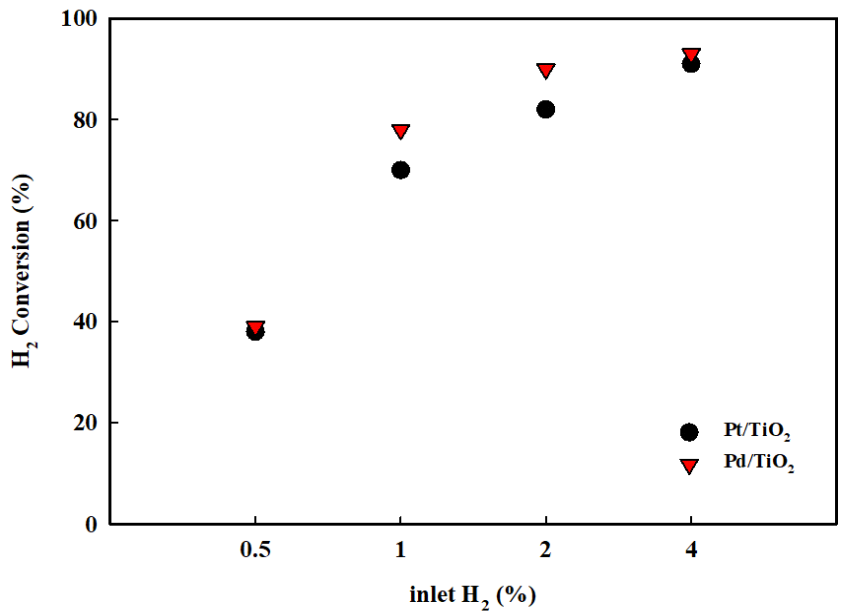
- 일반 광학현미경으로 관측이 어려운 시료의 미세 영역을 고분해, 고배율(x 200,000)로 확대하여 표면구조 및 형태를 확인하는 측정 방법임. Hitach社의 S-4800을 이용하여 시료를 carbon tape에 고정하여 촉매 코팅 여부 및 두께에 관한 SEM 분석을 수행함.

○ 촉매 제조방법이 수소 상온 산화 촉매 성능에 미치는 영향 평가

- 기상환원은 일반적인 촉매 제조방법 중 하나로, 수소 가스를 이용하여 500 ~ 600 ℃의 고온 열처리를 통하여 환원성 촉매를 제조하는 방법임. 그러나 산업 공정에 직접적으로 적용하기 위해 대량으로 제조될 경우, 수소 가스를 이용한 열처리가 매우 어려운 상황임. 따라서 열원을 제공하지 않고 환원성 촉매를 제조할 수 있는 액상환원 촉매를 제조한다면, 산업화 적용에 매우 용이함.
- 본 연구에서는 기상환원을 기반으로 제조한 촉매와 액상환원을 기반으로 제조한 촉매와의 다양한 반응 조건에서의 반응 특성을 비교하였음.

1) 수소산화를 위한 최적 귀금속 선정

- 기상환원으로 Pt, Pd별로 제조한 귀금속 촉매를 0.5%~4%의 수소 조건에서 활성을 평가한 결과, Pd 귀금속을 이용해 제조했을 때 보다 우수한 활성을 나타냄을 확인하였음. Pd는 표면 산소종의 흡착을 향상시킬 수 있으며, 표면 OH기의 수를 증진시켜 다수의 active site를 유도할 수 있어 수소 산화에 성능 증진이 가능함을 확인하였음(<그림 20>).



<그림 21> 기상환원 촉매의 수소 상온산화 성능 평가
(실험조건: 0.5~4% H_2, 21% O_2, N_2 bal; 1,000 cc/min flow; room temperature; 0.1 g catalyst)

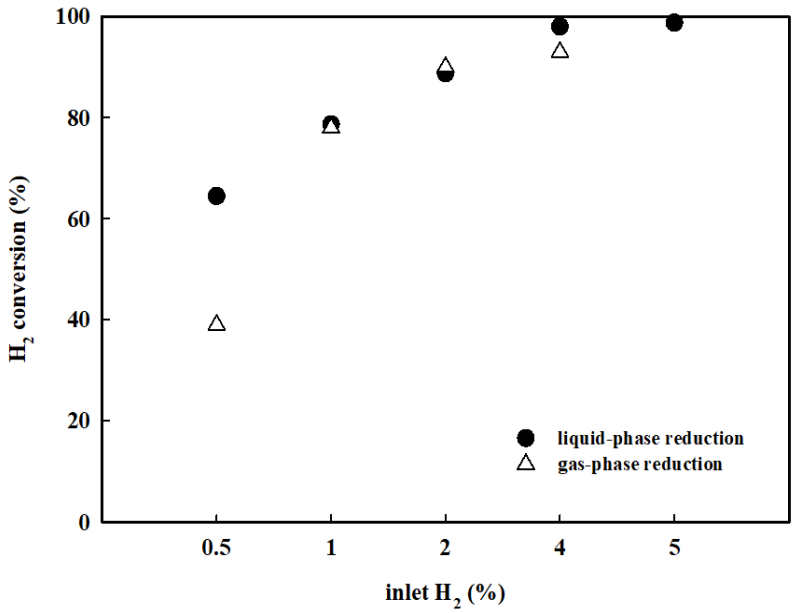
- 또한 기상환원 촉매의 metallic state 형성을 위하여 수소 가스를 이용한 환원 열처리가 필요함. 환원 열처리의 온도에 따라 최적의 metallic state 및 기공 조성이 가능함에 따라, 환원 열처리온도를 400 ℃부터 800 ℃까지 다양화하여 BET 분석을 수행하였음.
- 그 결과, 온도의 증가에 따라 BET 수치가 급격히 감소함을 확인하였으며, 특히 700 ℃ 온도 이상에서 평균 기공 크기가 매우 감소하였음을 확인하였음. 또한, 600 ℃에서 환원할 경우 매우 높은 분산도(20.76)가 관찰되었고, metallic 상태의 모든 기공상태가 우수한 형태로 조성됨을 확인하였음. 따라서 기상환원 촉매의 경우 600 ℃의 환원성 열처리가 가장 최적의 조건임을 확인하였음.

<표 8> 환원온도별 촉매 특성 분석

TiO_2	Cat. Reduced at 400 ℃	Cat. Reduced at 500 ℃	Cat. Reduced at 600 ℃	Cat. Reduced at 700 ℃	Cat. Reduced at 800 ℃
BET (m^2/g)	121.1	72.4	54.7	7.0	1.5
Pore volume (cm^3/g)	0.39	0.31	0.23	0.10	0.60
Average Pore Diameter (nm)	134.2	171.1	165.0	590.2	1554.1
Metal Dispersion	4.92	13.32	20.76	14.59	14.09
Metallic Surface Area: sample	0.11	0.30	0.46	0.32	0.31
Metallic Surface Area: metal	21.9	59.4	92.5	65.0	62.8
Active Particle Diameter (hemisphere)	22.78	8.41	5.40	7.69	7.95
Cubic Crystallite Size	18.99	7.01	4.50	6.40	6.63

2) 다양한 제조 방법에 따른 촉매 활성 비교 평가

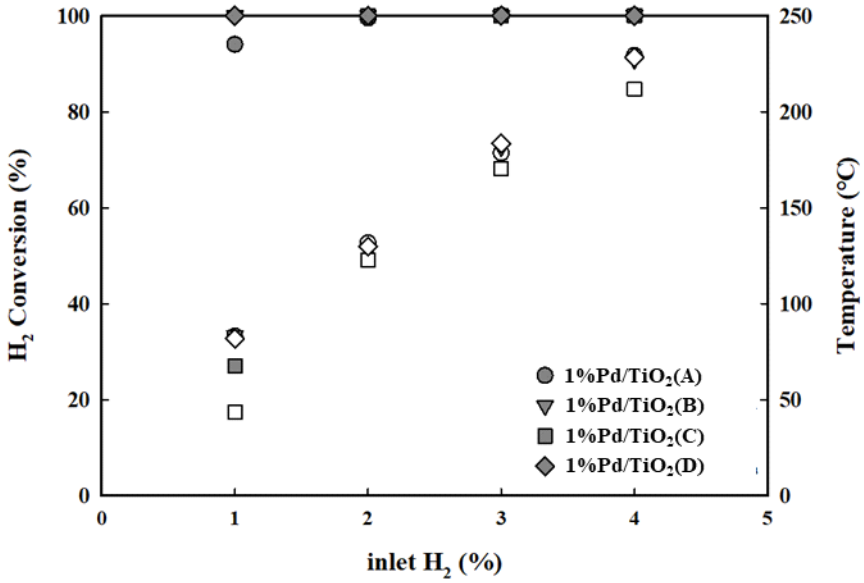
- 우수한 Pd 귀금속을 상기 언급된 바와 같이 액상환원법과 기상환원법을 나눠 활성 성능을 비교한 결과, 0.5%의 수소 조건에서 액상환원 기반으로 제조된 촉매가 약 65%의 전환율을 가졌음. 따라서 낮은 농도의 수소 조건에서도 성능의 증진이 가능함을 확인하였음(<그림 21>).



<그림 22> 제조방법별 Pd 촉매의 귀금속별 성능평가
(실험조건: 0.2~4% H_2, 21% O_2, N_2 bal; 1,000 cc/min flow; room temperature; 0.1 g catalyst)

3) 촉매 지지체 종류에 따른 촉매 활성 비교 평가

- 본 연구에서 사용된 지지체는 매우 다양하게 조성되어 있음. <그림 20>의 지지체는 G5를 사용하였고, <그림 21>의 지지체는 P25를 사용하였음. <표 10>와 같이 지지체의 제어 방법에 따라서 특성이 매우 상이함에 따라, 지지체의 특성을 이해하고 성능의 변화를 주의 깊게 관찰할 필요가 있다고 판단하였음. 따라서 <그림 22>과 같이 첨가물의 존재가 거의 없는 **TiO_2(DT51, P25, G5)와 Al_2O_3를 지지체로 선정**하여 액상환원 성능을 비교하였음.
- 그 결과, **G5 지지체를 이용한 Pd/TiO_2 촉매만 1%의 수소 농도에도 약 30% 미만의 낮은 전환율이 관찰되어 최적 촉매 지지체로 적합하지 않다고 판단**하였음.



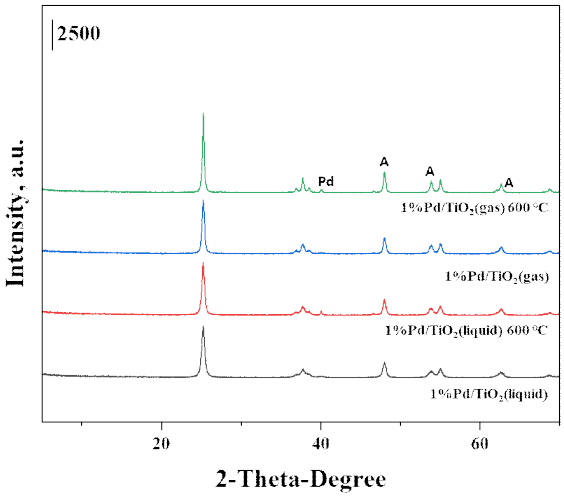
<그림 23> 액상환원 Pd 촉매의 지지체 종류별 성능평가
(실험조건: 1~4% H_2, 21% O_2, N_2 bal; 1,000 cc/min flow; room temperature; 0.1 g catalyst)
opened: temperature; closed: hydrogen conversion

○ 수소 산화촉매의 반응열에 의한 성능 영향 검토

- 상기 결과와 같이 수소의 상온 산화를 위한 촉매 제조 방법으로써 액상 환원과 기상환원 방법을 구분하여 성능 평가를 수행하였고, 그 결과 Pd/TiO_2 촉매의 경우 기상환원법보다 액상환원법을 사용하는 것이 우수한 성능을 가질 수 있음을 확인하였음.
- 수소의 산화 반응 중 발생되는 발열 반응은 촉매의 소결이 일어나 성능 저하를 야기할 수 있음. 특히 열원을 한번 노출시켰던 기상 환원 촉매와는 달리 액상환원은 열원 노출이 없어 발열 반응에 더욱 취약할 수 있음. 본 연구 목표인 하이브리드 철도차량 내 수소연료전지 후단 연속적인 미반응 수소 산화를 위해서는 장시간 운전이 필요하므로, 지속적인 수소 산화를 통한 발열반응에 내구성을 확인하고자 함.
- 이에 따라 열원 노출의 영향을 확인하기 위해 액상 환원, 기상 환원으로 제조된 $1\%Pd/TiO_2$ 촉매를 600 ℃의 온도에서 질소 분위기로 24시간 노출하여 수소 상온 산화 성능을 확인하였음(<그림 23>).
- 그 결과, 두 촉매 모두 열 노출 시 수소 산화 성능이 감소함을 확인하였음. 그러나 액상환원으로 제조된 촉매의 경우 1%의 수소 농도 이상에서 수소 전환 성능이 회복됨을 확인하였고, 기상환원으로 제조되었을 경우 4% 이상의 수소 농도를 가질 경우에만 기존 성능까지 회복할 수 있음을 확인하였음. 즉, 액상환원으로 제조되었을 때 열충격에 보다 높은 저항성을 가질 수 있음을 확인하였음.<그림 24>은 제조된 촉매 및 열노출 후의 촉매 표면 결정성장도를 확인하기 위한 XRD 분석 결과임. 제조 직후의 촉매는 모두 TiO_2를 나타내는 XRD pattern만이 관찰되었으나, 열 노출 후 Pd peak가 관찰됨에 따라 나노 구조로 분산됨에

따라 관찰되지 못했던 Pd particle이 열 노출에 의한 소결 및 결정성장도가 상승했다고 판단하였음. <표 12>은 촉매의 비표면적 및 금속 분산도를 관찰하기 위한 BET와 H_2-chemisorption 분석 결과임. 열 노출 후 두 촉매 모두 비표면적 및 활성금속 사이즈가 커짐을 확인하였으며, 이는 XRD 분석 결과에서 Pd peak가 상승한 것과 동일한 의견을 나타내고 있음.

- 즉, 열노출에 의해 수소 전환 성능이 감소한 것은 활성금속의 크기 증가 및 비표면적 감소에 의한 것으로 판단할 수 있음. 큰 이는 액상환원과 기상환원 제조 방법의 차이가 열 노출 이후에 큰 성능 차이를 일으킨 것으로 판단할 수 있음. 그러나 XRD와 BET 분석 결과에서 기상환원으로 제조된 촉매가 절반에 가까이 비표면적이 적은 것을 확인할 수 있었고 단순히 비표면적과 활성금속의 여부가 성능 증진과 정비례하는 것은 아님을 확인할 수 있었음. <그림 27-28>과 <표 13>는 촉매의 활성에 관여하는 Pd 금속의 산화가 상태를 분석할 수 있는 XPS 결과를 나타내었음. 그 결과, 기상환원으로 제조된 촉매의 경우 metallic Pd가 액상환원 촉매의 metallic Pd보다 많은 양을 나타냈으며, 열처리 후 감소하는 metallic 양 또한 약 40%로 4배 이상 많았음. 이에 따라 존재하는 활성금속의 이온 양이 더욱 많음을 알 수 있었음. 이러한 결과에 따라 촉매의 활성은 단순 물리·화학적 특성 뿐 만 아니라 촉매 내 Pd 이온의 양에 따라서도 관여됨을 확인하였으며, 액상환원은 metallic Pd보다 비표면적 및 나노구조로 분산된 Pd에 따라 성능을 유지함을 확인할 수 있었음.



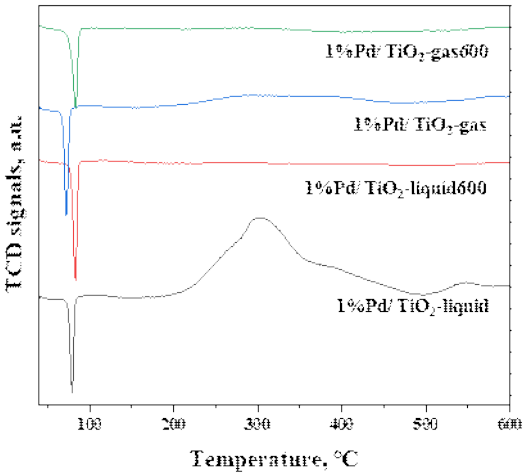
<그림 24> 환원방법 및 고온 노출(600 ℃) 후 Pd/TiO_2 촉매의 수소 산화 성능 평가.

<그림 25> 환원방법 및 고온 노출(600 ℃) 후 Pd/TiO_2 촉매의 XRD 분석 결과.

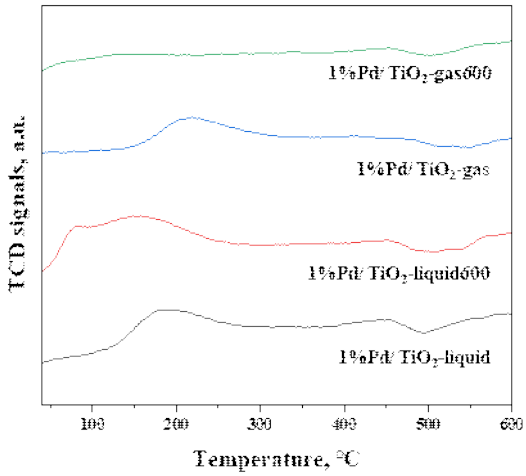
(실험조건: 0.3~4% H_2, 21% O_2, 1,000 cc/min flow, room tempearature)

<표 9> 환원방법 및 고온 노출(600 ℃) 후 Pd/TiO_2 촉매의 BET 및 H_2-chemisorption 분석 결과

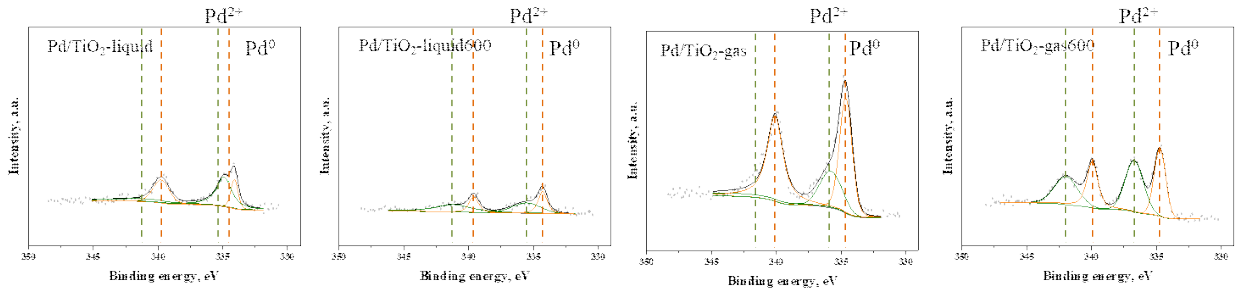
	Surface area	Pore volume	Pore size	metal dispersion	metallic surface area	active particle diameter
1%Pd/TiO_2-liquid	84.83	0.36	14.75	0.56	2.47	201.78
1%Pd/TiO_2-liquid600	40.04	0.26	18.75	0.37	1.65	301.21
1%Pd/TiO_2-gas	42.05	0.27	24.45	0.40	1.80	277.04
1%Pd/TiO_2-gas600	11.30	0.15	26.67	0.27	1.21	411.43



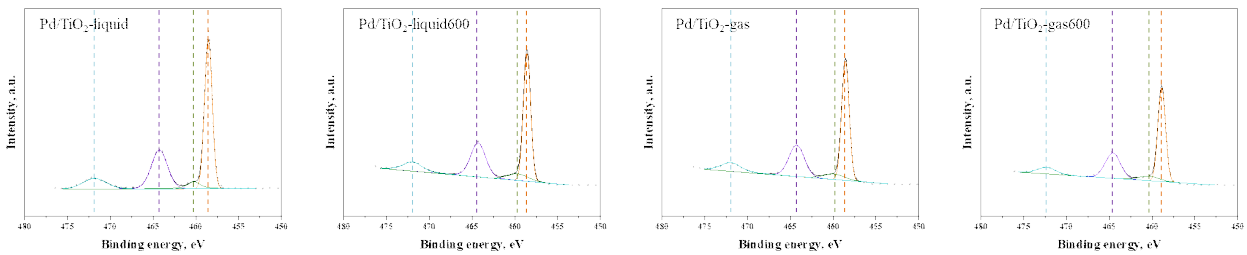
<그림 26> 환원방법 및 고온 노출(600 ℃) 후 Pd/TiO_2 촉매의 H_2-TPD 분석 결과. (Signal inverted)



<그림 27> 환원방법 및 고온 노출(600 ℃) 후 Pd/TiO_2 촉매의 H_2-TPO 분석 결과. (Signal inverted)



<그림 28> 환원방법 및 고온 노출(600 ℃) 후 Pd/TiO_2 촉매의 XPS 분석 결과(Pd).



<그림 29> 환원방법 및 고온 노출(600 ℃) 후 Pd/TiO_2 촉매의 XPS 분석 결과(Ti).

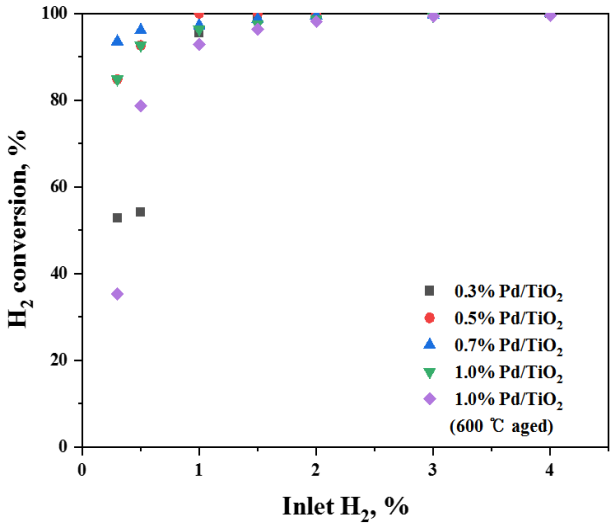
<표 10> 환원방법 및 고온 노출(600 ℃) 후 Pd/TiO_2 촉매의 XPS 분석 결과

sum					
Catalysts	Pd^0	Pd^{2+}	Pd0/total Pd	감소 비율	Pd^{2+}/total Pd
Pd/TiO_2-gas	1384.15	490.07	73.85	35.87%	26.15
Pd/TiO_2-gas600	577.27	642.25	47.36		52.66
Pd/TiO_2-liquid	254.78	383.32	39.93	9.67%	60.07
Pd/TiO_2-liquid600	172.65	265.69	36.07		63.93

○ 활성금속의 함량 제어에 따른 수소 산화 촉매의 경제성 평가 및 비교 분석

1) 활성금속 함량 제어에 따른 수소 산화 성능 평가

- 본 연구에서는 하이브리드 철도차량 내 적용된 수소연료전지 후단 미반응 수소를 안전하게 산화하기 위한 촉매 산화 시스템을 고안하는 것임. 이에 따라 촉매의 성능 증진과 함께 촉매의 경제성(제조 단가 등)을 고려하는 것이 반드시 필요함. <그림 29>는 활성금속인 귀금속 Pd의 함량에 따라 제조된 액상환원 촉매의 수소 산화 성능을 비교한 결과임. 저농도 수소 구간인 0.3%와 0.5%에서는 수소 함량이 낮아질수록 성능의 감소가 관찰되어 0.7% 이상의 Pd이 반드시 필요함을 확인하였음. 그러나 1% 이상의 수소 농도, 즉 비교적 높은 농도의 수소가 존재할 경우 0.3%의 Pd 귀금속이 담지된 촉매 또한 95% 이상의 수소 산화가 가능함을 확인하였음. 이에 따라 수소 연료전지의 평균 배출 농도에 따라 적절한 수소 산화 촉매를 제안하도록 경제성 평가를 수행하였음.



<그림 30> 활성금속(Pd) 함량별 수소 산화 성능 평가.

실험조건: 0.3~4% H_2, 21% O_2; 1,000 cc/min flow; room temperature; 0.05 g catalyst)

2) 최적 제조 촉매의 경제성 비교 분석

- 본 연구에서 개발된 최적 촉매는 1%Pd/TiO_2 촉매로써, 단순 제조에 필요한 시약뿐만 아니라 제조 과정에 사용되는 열처리, 가스 등의 제조 비용을 복합적으로 산출하였고, 제조된 촉매의 성능을 함께 고려하여 최종 경제성 분석을 수행하였음. 본 개발촉매와의 첫 번째 비교군은 수소 상온 산화 촉매로 널리 알려져 있는 5%Pt/Al_2O_3, 5%Pt/TiO_2 촉매임. 이후 액상환원법과 기상환원법의 제조법 차이에 따른 경제성 비교(전기로, 시약, 가스 등) 및 Pd 함량별 경제성 비교를 순차적으로 진행하였음.

- 각 촉매별 경제성 평가에 앞서, 제조 과정에 필요한 제조 비용인 전력소요량(muffle furnace, tube furnace)을 우선적으로 산출하였고, 이후 시약 단가와 산화 성능을 복합적으로 고려하여 최종 경제성 평가를 수행하였음.

- 전기로, 즉 furnace는 muffle과 tube 형태로 나뉘게 됨. muffle furnace는 공기 분위기에서 소성(calcination)하는 열처리 장치이며, tube furnace는 원하는 가스 분위기에서 열처리할 수 있는 장치임. 예를 들어, 본 연구에서의 기상 환원을 위해서는 수소 분위기에서 고온 열처리가 필요하므로, tube furnace를 이용하여 환원처리를 진행해야 함. 각 furnace의 전력소요량 계산을 위한 산출 식은 다음과 같음(<표 13>).

<표 11> 전기로 전력소요량 조건

전기로 전력소요량 산출식
$P=Ca^{0.9}\Theta^{1.55}t^{-0.5}\alpha$
P=로의 설비 전력량(kW) C=로의 사용내화재 종료 *내화연와(Insulating Brick)인 경우 25 *내화보다(Ceramin Fiber Board)인 경우 18 a=로 내 면적(m^2) Θ=로 내 사용 또는 최대온도(X10× ℃) t=공 로(empty)상태에서의 승온시간(H) α=여유율(피열물의 적재량 및 방열 고려 선정) *일반 batch식 전기로의 전기용량

- muffle furnace의 전력용량을 산정하기 위해 다음과 같은 조건(<표 14>)을 가정하였으며, 앞서 제시된 전기로 전력 소요량 산출식에 각 조건을 대입하면 다음과 같이 계상할 수 있음.

<표 12> Electricity capacity calculation

조건	상태
저항로의 상태	공로 상태
피열물 처리 온도	1500 ℃
로 내 유효수치	400 W×400 D×300 H (㎜)
승온시간 (1100 ℃까지)	4시간
여유율(피열물 적재량 고려)	1.3배
사용내화재 종류	Ceramic fiber board

내화제 계수: 18

로 내면적(m^2): 0.818 < $[\{(0.4 \times 0.4) + (0.4 \times 0.3) + (0.4 \times 0.3)\}X2]^{0.9}$

사용온도: $1.5^{1.55}=1.87$

승온시간(h): $4^{-0.5}=0.5$

여유율(피열물 적재량): 30% 추가=1.3

즉, P= 18×0.818×1.87×0.5×1.3 = 17.8 kW

- muffle furnace를 이용하기 위해서는 약 17.8 kW의 전력용량이 필요함을 확인하였음. 기상환원을 위해 사용하는 tube furnace의 전력용량을 산정하기 위해 다음과 같은 조건(<표 15>)을 가정하였으며, 앞서 제시된 전기로 전력 소요량 산출식에 각 조건을 대입하면 다음과 같이 계상할 수 있음.

<표 13> Power Consumption Calculation Factors

조건	상태
저항로의 상태	공로 상태
피열물 처리 온도	1100 ℃
로 내 유효수치	Φ80 × 600 (mm)
승온시간 (1100 ℃까지)	2시간
여유율(피열물 적재량 고려)	1.3배
사용내화재 종류	Ceramic fiber board

내화제 계수: 18

로 내면적(m^2): 0.818 < $[\{(\pi \times 0.08 \times 0.08) \times 6\}^{0.9}$ =0.15

사용온도: $1.1^{1.55}$=1.16

승온시간(h): $2^{-0.5}$=1.414

여유율(피열물 적재량): 20% 추가=1.2

P= 18×0.15×1.16×1.414×1.2 = 5.314 kW

- 즉, 밀폐형 전기로의 경우 17.8 kW, 튜브형 전기로의 경우 5.314 kW 이상의 전기용량을 갖는 전기로를 사용했다고 가정함. 산출된 전기용량(kW)을 이용하여 열처리에 필요한 총 전력량을 산정하여 전기요금을 계산할 수 있음.

전력량=전력×시간

- 위 식은 전기로의 전력과 온도 상승을 위한 시간을 고려하는 것이며, 온도 상승 시간은 10 ℃/분의 승온 시간을 고정하여 상승시켰다고 가정함. 위 식을 이용하여 muffle furnace와 tube furnace의 필요 전력량은 다음과 같으며(<표 16>), 2021년 기준 산업용 전기요금 기준(<그림 30>)을 고려하여 열처리에 필요한 전기요금을 산출하고자 함.

<표 14> The wattages required

전기로 종류	필요 온도	필요 시간	필요 전력량
밀폐형 전기로	400 ℃	40 min	17.8 kW × 0.67 h = **7.12 kWh**
튜브형 전기로	300 ℃	30 min	5.314 kW × 0.5 h = **2.657 kWh**
	600 ℃	60 min	5.314 kW × 1 h = **5.314 kWh**

산업용(갑) I

광업, 제조업 및 기타사업에 전력을 사용하는 계약전력 4kW 이상 300kW 미만의 고객에게 적용

적용일자 : 2021년 1월 1일

구분		기본요금 (원/kW)	전력량 요금(원/kWh)		
			여름철(6~8월)	봄·가을철(3~5,9~10월)	겨울철(11~2월)
저압전력		5,550	76.0	54.2	74.3
고압A	선택 I	6,490	84.6	60.9	84.5
	선택 II	7,470	79.8	56.3	78.0
고압B	선택 I	6,000	83.4	59.8	83.0
	선택 II	6,900	78.7	55.2	76.9

<그림 31> Industrial electricity rates of 2021.

<표 15> Furnace operating conditions

조건	상태
사용 일수	240일
사용 시간 및 횟수	매일 2회
사용 가스	튜브형 전기로: 10%, 30% H_2/N_2 bal
	밀폐형 전기로: air

- 본 연구에 사용되는 전력은 220 V의 저압전력을 사용하므로 산업용(갑) I의 저압전력을 선택하여 요금을 산출하였음. 또한 대량생산을 목적으로 함에 따라 매일 2회씩 총 240일 가동하는 것(<표 17>)을 목표로 함. 이에 따라 촉매의 열처리에 필요한 전기요금은 다음과 같음(<표 18>).

<표 16> Amount of watt required for catalyst heat treatment

전기로 종류	필요 전력량 (kWh)	기본요금 (원/kWh)	계절별 요금(원/kWh)				총 요금*
			봄	여름	가을	겨울	
밀폐형 전기로	7.12	5,500	54.2	76	54.2	74.3	90,369
튜브형 전기로	2.657	5,500	54.2	76	54.2	74.3	33,723
	5.314	5,500	54.2	76	54.2	74.3	67,447

*(1원 미만 단위 절삭, 매일 2회 사용 기준)

- 따라서 기상환원 촉매 제조 중 발생하는 전기요금은 1년 기준 191,539원고, 촉매 1개를 제조하는데 필요한 단가는 399원으로 산정되었음.
- 촉매의 제조 방법은 앞서 제시되었는데, 그 중 액상환원으로 제조할 경우 <표 19>와 같은 시약이 필요함. 기상환원의 경우 hydrazine을 제외한 나머지를 이용해 제조함.

<표 17> Reagent Pricing Information

시약	판매되는 gram	판매 금액(원)	원/g
$PdCl_2$*	10	1,716,000	171,600
$PtCl_4$*	5	1,034,000	206,800
TiO_2**	20000	2,500,000	125
hydrazine***	2,000	638,100	319.05

*Alfa Aeasar

**Tronox

***Sigma Aldrich

- 기상환원 제조 시 사용되는 가스의 종류는 다음 <표 20>과 같음. 47 L 기준 가스당 50회 열처리를 진행할 수 있다고 가정하였음.

<표 18> Price by type of gas used for reduction

가스	판매 금액(원)	용량(L)	원/1회
10% H_2/N_2 balance	385,000	47	7,000
30% H_2/N_2 balance	385,000	47	7,000

- 따라서 앞서 계산하였던 전기요금과 사용된 시약요금을 종합하여 각 촉매를 제조하기 위해 필요한 총 단가를 계산하면 <표 21>와 같음. 단, 촉매의 시약을 용해하기 위한 교반 전기요금, 증류수 요금(수도요금)은 액상환원법, 기상환원법 제조에 모두 공통되는 항목이므로 단가 산출에서 제외하였음.

<표 19> Total catalyst unit cost

촉매	촉매 제조에 필요한 시약 단가(원)	열처리 가스(원)	전기요금(원)	총 촉매 단가
5%Pt/TiO_2	1,825,035	7,000	399	1,832,434
5%Pd/TiO_2	1,450,155	7,000	399	1,457,554
1%Pd/TiO_2	311,231	7,000	399	318,630

<표 20> Comparison of total catalyst unit cost by active metal loading amount

환원 방법	촉매	촉매 제조에 필요한 시약 단가(원)	열처리 가스(원)	전기요금(원)	총 촉매 단가
기상	1%Pd/TiO_2	311,231	7,000	399	318,630
액상	1%Pd/TiO_2	302,527	0	0	302,527
	0.7%Pd/TiO_2	215,482	0	0	215,482
	0.5%Pd/TiO_2	157,451	0	0	157,451
	0.3%Pd/TiO_2	99,421	0	0	99,421

- 수소 상온 산화에 주로 이용되는 촉매는 5%Pt 귀금속을 이용한 촉매임. 지지체는 Al_2O_3와 TiO_2를 사용함. 촉매 제조 단가는 1,832,434원으로, <표 21>를 참고하여 5%Pd/TiO_2와 비교하였을 때 374,880원 더 높은 가격을 형성하고 있음. 본 연구에서 0.3~4%의 H_2 농도조건에서 1%Pd/TiO_2가 5%Pt/TiO_2 유사한 성능을 나

타내었음. 촉매 제조 방법인 기상환원과 액상환원을 비교하였을 때 액상환원이 더 우수한 성능을 보였고 위 <표 22>를 참고하였을 때 1%Pd/TiO_2기준 단가가 16,103원 더 저렴한 것을 알 수 있음.

- TiO_2에 Pd의 함량을 다르게 담지하여 촉매를 액상으로 제조하고 수소 상온 산화 실험을 수행하였음. <그림 29>에서 1~4%의 H_2에 대한 성능은 거의 비슷하였으며, 1% 이하에서부터 담지량에 따른 차이가 발생함을 확인함. 이를 토대로 발생되는 H_2농도가 1% 이상인 곳에는 0.3%Pd/TiO_2를 이용하고 1%이하인 경우에는 가장 우수한 활성을 보인 0.7%Pd/TiO_2촉매를 이용하여 비용을 계산하였음.

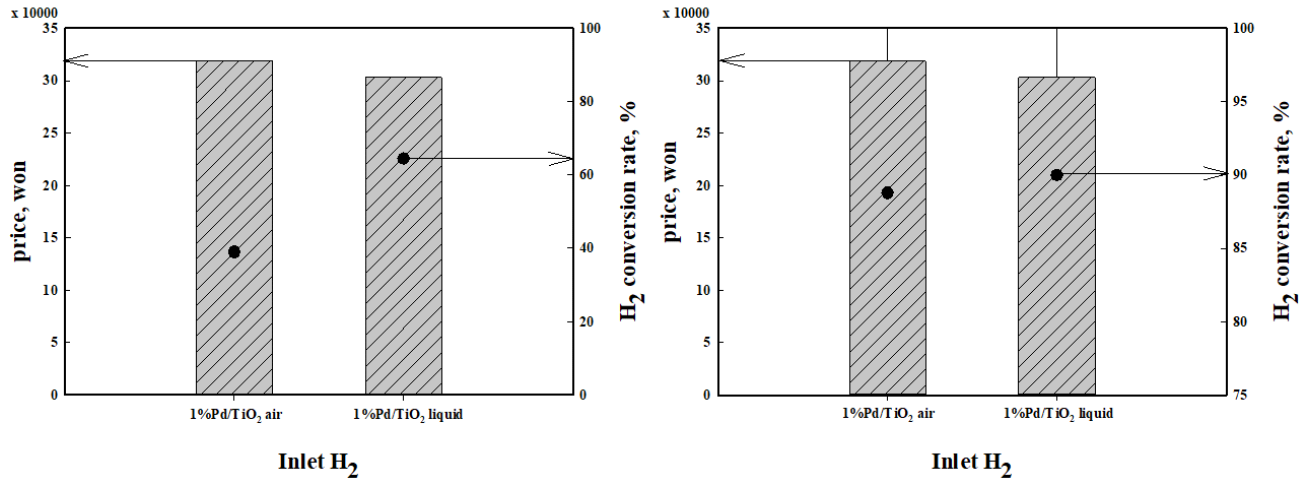
- 1% H_2 이상의 농도에서 개발 촉매와 5%Pt/TiO_2를 비교하였을 때 절감할 수 있는 비용은 다음과 같음.

1,832,4340원 (5%Pt/TiO_2비용) - 99,421원 (0.3%Pd/TiO_2비용) = 1,733,013원

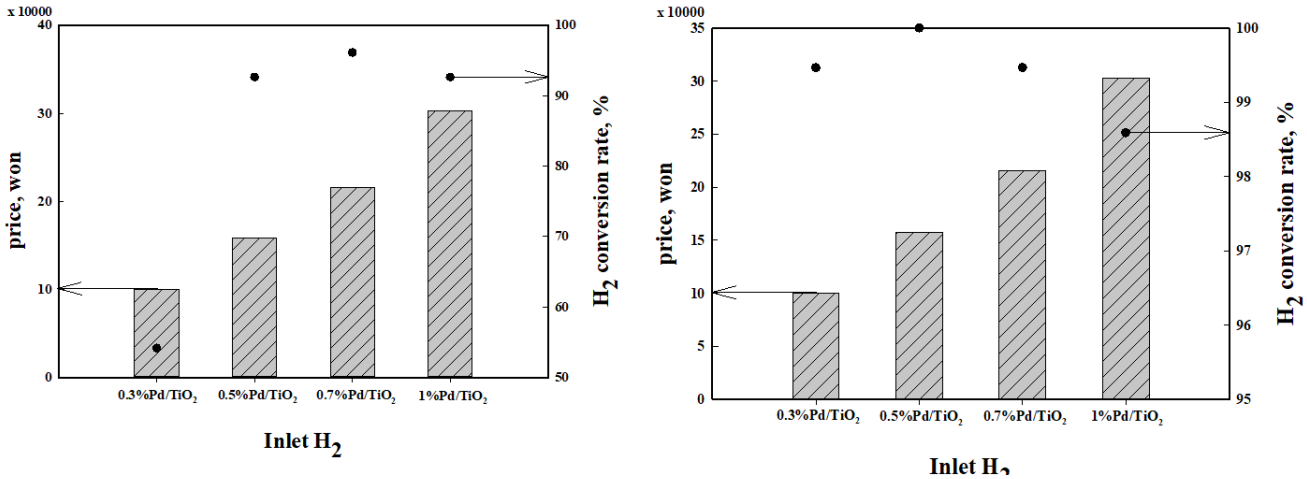
- 1% H_2 이하의 농도에서 개발 촉매와 5%Pt/TiO_2를 비교하였을 때 절감할 수 있는 비용은 다음과 같음.

1,832,4340원 (5%Pt/TiO_2비용) - 215,482원 (0.7%Pd/TiO_2비용) = 1,616,951원

- 따라서 발생되는 H_2 농도가 1% 이상, 이하일 때 각각 1,733,013원, 1,616,951원의 경제성을 확보할 수 있을 것으로 판단됨.



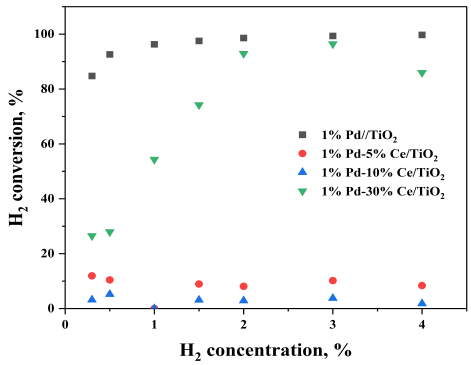
<그림 32> 촉매 제조 조건별 경제성 평가(좌: 저농도; 우: 고농도)



<그림 33> Pd 함량별 제조 촉매의 경제성 평가(좌: 저농도; 우: 고농도)

○ 조촉매 첨가에 의한 수소 상온 산화 성능 극대화

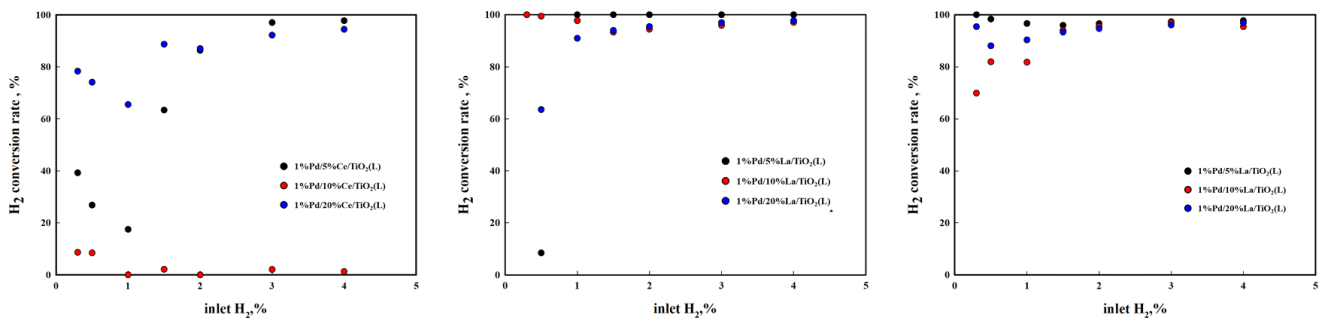
- 앞서 1%Pd/TiO_2 촉매를 이용하여 우수한 수소 활성을 확인하였음. 앞선 결과 중 <그림 22>에서는 다양한 TiO_2 지지체에 따른 활성을 관찰한 바 있음. 다양한 상용 TiO_2에는 W, La, Si 등과 같은 불순물이 포함되어 있는데, 이들은 촉매의 열 내구성 증진 혹은 산화·환원 성능 증진 등의 효과를 이끌어 낼 수 있다는 다수 연구가 보고되어 왔음. 이에 따라 단순히 상용 지지체에 포함되어 있는 불순물을 이용하기 보다는, TiO_2 내 조촉매 역할로써 직접 활성금속을 제어할 경우 촉매의 성능을 극대화할 수 있다고 판단하였음. 조촉매로써 활용하고자 한 금속은 열 내구성 및 산화·환원 성능이 우수한 Ce, La, Si을 선택하였음.
- <그림 33>는 산화 환원 성능이 뛰어나다고 알려져 있는 Cerium을 조촉매로써 다양한 함량별로 첨가한 결과임. 그 결과, Ce을 넣지 않은 Pd/TiO_2가 가장 성능이 우수하였으며, Pd와 함께 Ce를 혼합하는 것은 활성을 감소시킬 수 있음을 확인하였음.



<그림 34> 조촉매(Ce) 첨가에 의한 수소 산화 성능 평가.

실험조건: 0.3~4% H_2, 21% O_2; 1,000 cc/min flow; room temperature; 0.05 g catalyst)

- <그림 34>는 Ce, La, Si를 다양한 함량에 따라 혼합하여 제조한 후 수소 상온 산화 성능을 평가한 결과임. 그 결과, Ce 대비 La과 Si를 첨가하였을 때 우수한 성능을 나타내었으며, 너무 적거나 과도한 함량보다는 약 10%의 적절한 함량을 혼합하였을 때 가장 우수한 산화 성능이 관찰되었음.
- 또한 promoter첨가에 및 열처리 공정 추가에 의한 비표면적 변화가 발생했을 것으로 추정되며, 비표면적은 수소 산화 성능과 밀접한 연관을 가짐에 따라 각 촉매의 비표면적 분석을 수행하였음(<표 23>). 그 결과, Si를 첨가하였을 때 비표면적의 감소가 가장 크게 발생하였음을 확인하였음. 이는 촉매의 성능 평가 결과와 상이하며, 단순 비표면적과의 관계가 아닌 산화·환원과의 관계, 수소와 산소의 촉매 표면 흡·탈착 메커니즘과 연관성이 있을 것이라고 판단하였음.



<그림 35> 조촉매(Ce, La, Si) 첨가에 의한 수소 산화 성능 평가.

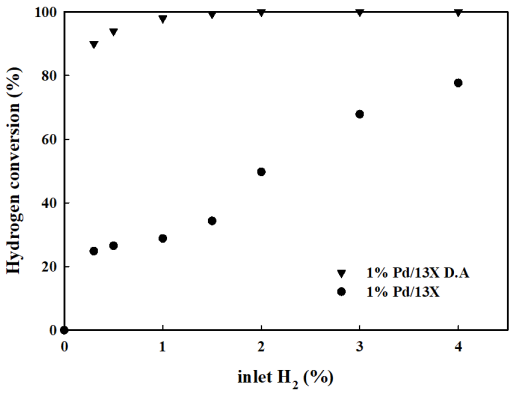
실험조건: 0.3~4% H_2, 21% O_2; 1,000 cc/min flow; room temperature; 0.05 g catalyst)

<표 21> 조촉매(Ce, La, Si)첨가에 의한 비표면적 분석 결과

Catalyst	BET Surface area
1%pd/5%Ce/TiO_2	84.4467 m^2/g
1%pd/10%Ce/TiO_2	85.4412 m^2/g
1%pd/20%Ce/TiO_2	78.7927 m^2/g
1%pd/5%La/TiO_2	95.1515 m^2/g
1%pd/10%La/TiO_2	82.3297 m^2/g
1%pd/20%La/TiO_2	38.4755 m^2/g
1%pd/5%Si/TiO_2	38.4755 m^2/g
1%pd/10%Si/TiO_2	54.9440 m^2/g
1%pd/20%Si/TiO_2	52.8359 m^2/g

○ 제올라이트를 이용한 수소 상온 산화 성능 증진 연구

- 앞서 TiO_2 지지체를 이용한 액상환원 기법을 사용할 때 저농도 수소 조건에서 우수한 성능이 관찰되었음. 600 ℃의 열노출에도 1% 이상의 수소 농도에서 전환 성능이 회복되는 것을 확인할 수 있었음. TiO_2를 이용해 높은 온도에서도 열저항성을 갖는 촉매를 개발했으나, 장기적으로 고려하였을 때 metallic Pd의 감소 및 XRD에서의 결정성장도 증가는 성능의 감소가 이루어질 것이라고 판단하였음. 이에 따라 지지체 자체에 열 내구성을 갖는 촉매를 개발하는 것이 필요하다고 판단하여, 높은 열내구성을 갖는 zeolite를 이용한 촉매 개발 연구를 수행하였음.
- 또한 수소 산화 반응은 산소의 존재 하에 물을 생성하는 산화 반응으로써, 생성물인 물이 빠르게 탈착되어야 반응물간의 산화 반응 또한 빠르게 진행될 수 있음. 따라서 친수성 물질인 13X zeolite를 소수성화하여 생성물인 물을 선택적으로 탈착되도록 제조할 경우 성능의 증진(빠른 반응 속도)을 유도할 수 있다고 판단하였음. 개질 방법인 산처리는 13X zeolite 구조 중 Al을 제거시켜 Si/Al 비율을 높이는 방법으로, 대표적인 제올라이트 소수성화 처리방법임. 소수성화된 제올라이트는 촉매의 비활성화 원인 중 하나인 H_20와의 흡착을 억제할 수 있으며 산세기를 조절할 수 있음. 문헌 조사 결과, 다양한 zeolite지지체에 산처리하여 H_20와의 흡착능력을 조절할 수 있음을 사전 확인하였고, 이에 따라 제올라이트상 Pd를 고분산화하는 과정에서 H_20의 흡착을 낮추고 수소의 해리 흡착능력을 증진시키고자 함.
- 따라서 13X zeolite 지지체의 소수성화(개질)에 따른 수소 산화 성능을 비교한 결과를 <그림 35>에 나타내었으며, 제조 방법 중 열처리(400~600 ℃) 조건에 따른 성능 차이를 <그림 36>에 나타내었음. 그 결과, 저농도(0.3%)에서 95%이상의 수소산화능력을 가짐과 동시에, 높은 농도의 수소 농도에도 100% 산화 성능을 유지함을 확인하였음. 또한 개질된 zeolite 촉매 소성온도를 다양화하여 촉매 성능을 확인했을 때(<그림 36>) 400 ℃에서 제조한 촉매의 성능이 가장 우수함을 확인하였으며, 열처리 조건이 성능변화에 영향을 미침을 확인하였음. 특히 300 ℃보다 400 ℃까지의 열처리는 촉매의 최적 열처리 선정정도로 큰 성능 차이를 보이지 않았으나, 600 ℃의 비교적 높은 온도에서의 열처리 시 촉매의 산화 성능이 향상되지 못함을 확인하였음. 이는 열처리 온도가 600 ℃로 증가함에 따라 활성금속의 agglomeration이 발생했다고 추측할 수 있으며, 적절한 촉매의 열처리 조건이 필요하다고 판단함.

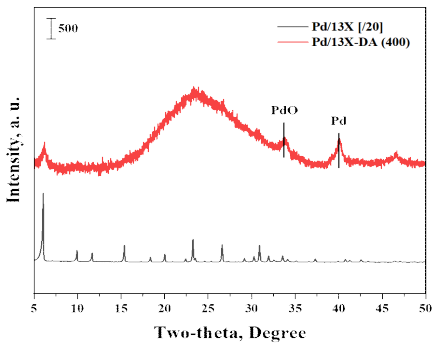


<그림 36> 13X zeolite 개질별 성능 평가

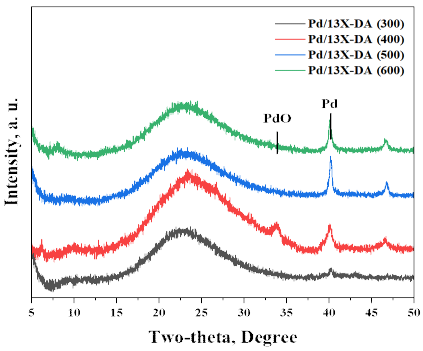
<그림 37> 13X zeolite 개질 온도별 성능 평가

실험조건: 0.3~4% H_2, 21% O_2; 1,000 cc/min flow; room temperature; 0.05 g catalyst)

- <그림 37>부터 <그림 39>는 13X zeolite를 개질 전·후, 그리고 Pd를 담지한 후 XRD 분석 결과임. 13X zeolite는 6.2, 15.6, 20.1, 23.3, 26.7, 31° 등에서 고유의 13X zeolite peak가 나타남. 하지만 산처리로 개질된 제올라이트는 13X zeolite의 구조를 확인할 수 없었으며, Pd 활성금속의 peak만 확인되었음. 그러나, 개질되지 않은 13X zeolite 촉매의 경우 13X zeolite의 구조만이 확인되었고 오히려 Pd 금속의 XRD 피크가 뚜렷이 나타나지 않았음. 기존 조사한 문헌 결과로는, 13X zeolite의 산처리에 따라 Si/Al 비율을 증진시키는데 성공하였으며, 산처리에 따른 zeolite 결정화 구조가 변화한다고 보고하였음. 따라서 XRD 분석을 통해 산처리 및 과정 후 열처리를 진행하였을 때 13X zeolite구조를 붕괴시킬 수 있음을 확인함.



<그림 38> 13X zeolite 개질 및 열처리 후 XRD 분석 결과.



<그림 39> 13X zeolite 개질 유·무 및 Pd 담지 후 XRD 분석 결과.

<그림 40> 13X zeolite 개질 촉매 제조 조건별(열처리 온도) XRD 결과.

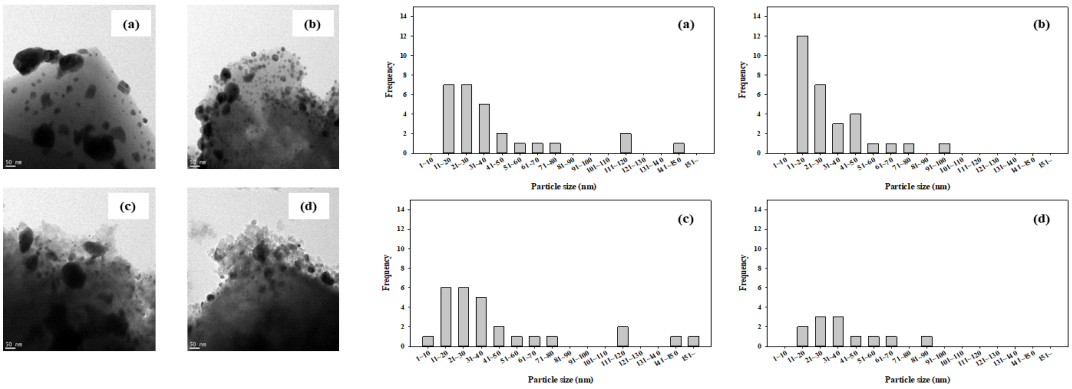
- 촉매의 비표면적을 확인하기 위해 BET분석을 수행하였음. 그 결과, 기공 사이즈는 거의 유사하였으나, 온도가 증가할수록 기공 볼륨은 증가하고, 비표면적은 감소하는 경향을 보임. 특히 dealumination과는 관련없이 400 ℃에서 약 2배 높은 비표면적을 가지고 있어 Palladium을 적절하게 코팅하기 위해서는 400 ℃의 열처리 조건이 필요함을 확인하였음. 이후, Pd의 metal 분산도 및 size를 확인하기 위하여 H_2-Chemisorption 분석을 수행하였음. 제조된 촉매의 비표면적은 귀금속의 분산도와는 연관성을 갖지 않고, 오히려 13X zeolite의 개질 방법에 따라 metallic Pd의 분산도가 높아지는 것을 알 수 있었음. Burris et al. (2016)의 연구에서는 zeolite를 산처리했을 때 zeolite의 10 nm 이하의 미세기공이 향상됨을 보고하였음. 400 ℃로 열처리된 1%Pd/13X zeolite, 1%Pd/13X zeolite D.A. 촉매는 모두 37 m^2/g 이상이 비표면적을 가졌으나, 개질된 제올라이트 지지체를 갖는 1%Pd/13X D.A. 촉매만이 금속 분산도가 향상되었으며, 개질되지 않은 1%Pd/13X zeolite 촉매는 1.7%만의 금속 분산도를 가짐을 확인함. 이는 위 연구 결과와 유사함.
- 이 분석으로 인해, 제올라이트의 구조적 비표면적은 큰 상관성능을 보이지 않고, metallic Pd의 분산도

및 크기가 수소 산화에 큰 영향을 미치는 인자라고 판단하였음.

- TEM과 H_2-chemisorption 분석은 효율이 다른 촉매의 원인을 확인하기 위해 수행되었음. 그 결과를 <표 24>와 <그림 40>에 나타내었음. 모든 촉매의 입자는 샘플에 균일하게 분포되어 있었고, 촉매 표면에 형성된 활성 금속의 평균 크기는 TEM 분석을 통해 계산되어 <그림 40>에 나타내었음. 즉, 1%Pd/13X D.A. (400) > 1%Pd/13X D.A. (300) > 1%Pd/13X D.A. (500) > 1%Pd/13X D.A. (600). 이는 제공된 분산도 및 metallic size를 열처리 단계에서 제어할 수 있음을 알 수 있었음.

<표 22> 개질된 13X zeolite상 Pd가 담지된 촉매의 BET 및 H_2-chemisorption 분석 결과

catalysts	Surface area (m^2/g)	Pore volume	Pore Radius (nm)	metal Dispersion	metallic surface area (m^2/g)	active particle diameter (nm)
Pd/13X	38	0.086	19.1	1.7	0.08	64.4
Pd/13X-DA (300)	19	0.087	19.0	5.6	0.25	20.0
Pd/13X-DA (400)	39	0.080	19.2	7.6	0.34	14.8
Pd/13X-DA (500)	28	0.098	19.0	10.4	0.46	10.8
Pd/13X-DA (500)	24	0.090	19.1	4.6	0.20	24.6

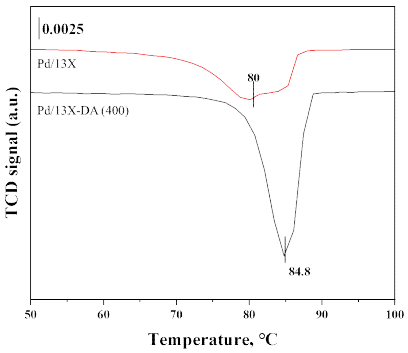


<그림 41> 13X zeolite 개질 지지체를 이용한 촉매 제조 조건별(열처리 온도) TEM.

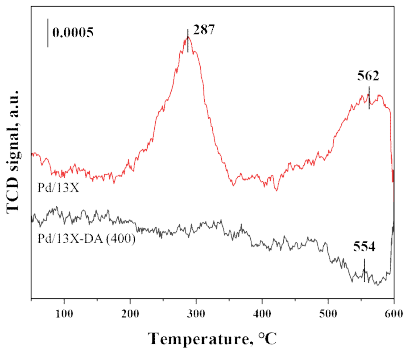
- 개질된 촉매의 수소산화 성능을 확인하기 위하여 H_2-TPD 및 H_2-TPO 분석을 수행하였음. 본 연구의 H_2-TPOR 분석 기기는 cooling의 문제로 약 40 ℃이하로 감소되지 않는 문제가 발생함. 이에 따라 40 ℃의 온도부터 100 ℃온도까지의 H_2-TPD 및 H_2-TPO분석을 수행함(<그림 41-43>). 13 zeolite 지지체의 개질 및 열처리 온도에 따라 제조된 촉매의 H_2-TPD 분석 결과(<그림 41, 43>), 약 80도의 온도에서 negative peak가 관찰되었음. 수소산화 반응은 상온에서 활성금속과 접촉하여 수소를 산화하며, 수소가 해리되어 PdH로 화학결합함. 이는 저농도의 수소농도에도 산화 능력이 매우 높아 주입된 수소가 모두 산화되어 음의 값을 나타낼 수 있었다고 판단됨. 이 때 가장 높은 음의 값을 나타낸 개질된 400 ℃ 촉매가 가장 높은 산화 능력을 가지고 있음을 알 수 있었음. 또한 개질되지 않은 400 ℃ 제올라이트 촉매가 가장 낮은 음의 값을 나타내어 비교적 낮은 수소 산화 능력을 가지고 있음을 확인하였음. 이는 앞서 확인하였던 수소 전환 성능과 동일한 결과임.

- <그림 42>은 H_2를 충분히 흡착시킨 후 O_2/N_2 가스와 반응하여 산화 상태를 확인하는 H_2-TPO분석임. 이 분석을 통해 수소 상온산화 촉매 특성상 이미 촉매에 결합되어 있는 O분자와 H_2가 반응하여 촉매 내 수소를 흡착하지 못하고 모두 반응시킴을 알 수 있었음. 이는 수소 산화능력이 우수한 개질 제올라이트 촉매가 대부분 signal이 나타나지 않거나 음의 값을 나타냈다는 것으로 알 수 있었으며, 또한 수소 산화능력이 다소 좋지 않은 일반 제올라이트 촉매는 양의 값을 나타내었음을 확인할 수 있었음. 제조된 촉매는 개질한 제올라이트에 팔라듐을 담지했을 때 Pd가 촉매 표면에 작은 입자로 고도분산되어 있었고, 400 ℃로

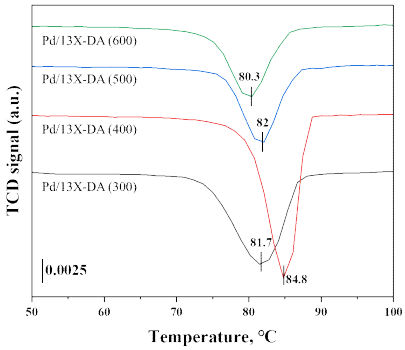
개질한 촉매가 가장 높은 해리 수소 흡착 능력을 나타내었음. 이러한 특성으로 저농도 수소 반응에서 우수한 반응 활성을 나타냄을 확인함. 대조적으로, 개질하지 않은 일반 제올라이트 촉매의 경우 다른 촉매보다 TPOR 값이 작다는 것을 발견함.



<그림 42> 13X zeolite 개질 및 열처리 후 H_2-TPD 분석 결과.

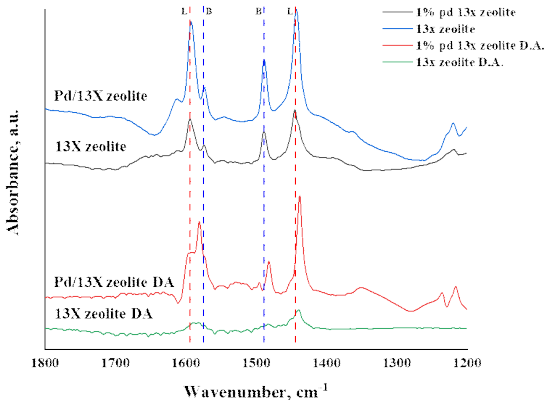


<그림 43> 13X zeolite 개질 및 열처리 후 H_2-TPO 분석 결과.



<그림 44> 13X zeolite 개질 및 열처리 조건별 H_2-TPD 분석 결과.

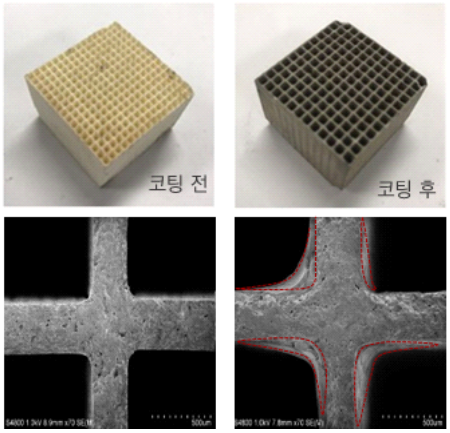
- 제조된 13X zeolite의 촉매 성능 결과는 앞선 Pd/TiO_2 결과와 매우 유사함. 지지체와 촉매의 산점 분석을 위해 피리딘을 흡착하여 FT-IR 분석을 진행한 결과를 <그림 44>에 나타내었음. 13X zeolite의 경우 1600~1630, 1500, 1450 cm^{-1}, 부근에서 루이스 산점과 브뢴스테드로우리 산점이 확인된 반면 13X zeolite DA의 경우 산점이 관찰되지 않은 것을 확인하였음. 이는 zeolite개질을 통한 소수성으로 인한 것으로 판단됨. zeolite에 Pd를 담지하였을 때 Pd/13X zeolite의 경우 피크가 더 상승한 반면, Pd/13X zeolite DA의 경우 루이스, 브뢴스테드로우리 산점이 관찰되나 개질 전 Pd/13X zeoltie와 비교하였을 때 피크가 낮은 것을 확인하였음. 제올라이트 개질시 소수성으로 인한 피크감소로 Pd를 담지하여도 같은 양상을 나타는 것을 통해 개질로 인한 피크 감소로 판단됨.



<그림 45> 13X zeolite 이용 지지체 및 촉매(개질 전/후)의 FT-IR 결과.

○ 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매-열회수 시스템 설계 요구사양 분석 및 도출

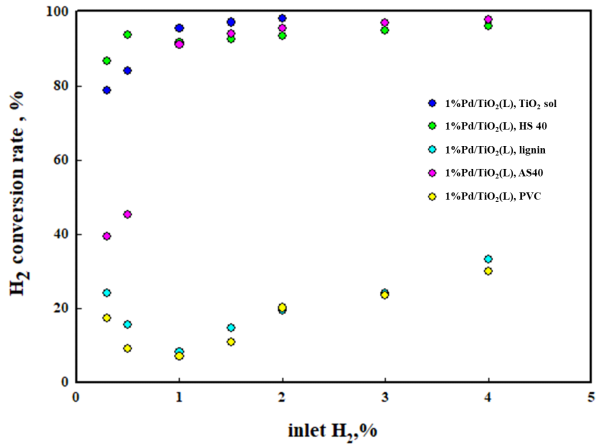
- 본 연구를 통해 하이브리드 철도차량의 수소연료전지 적용 및 수소산화 시스템을 연계하는 방안을 검토하였으며, 특히 발생된 200 ℃ 이상의 열원을 회수하여 사용할 수 있는 통합 시스템을 구축하고자 하였음.
- 기존 기상환원으로 제조한 **1%Pd/TiO_2촉매를 150*150*50 mm 규격의 허니컴 모듈에 코팅하여 SEM 분석한 결과, 허니컴 모듈과 촉매가 잘 결합되어 있음을 확인**하였음(<그림 45>).
-



<그림 46> 기상환원을 기반으로
제조된 1%Pd/TiO_2 촉매의 코팅 전 · 후
사진 및 SEM 분석 결과

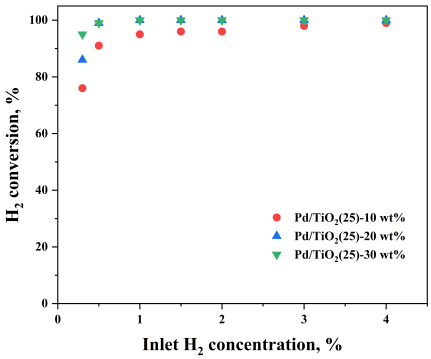
○ 촉매 설계 및 적용을 위한 모듈화 연구

- 현재까지 보고되고 있는 수소 산화/산소 제거 촉매는 일정 열원이 공급되거나, 고농도의 수소 조건에서 산화할 수 있는 촉매 연구가 대부분이며, 저농도에서의 수소 산화 성능도 실제 공정에 적용하기 힘든 파우더 형태의 연구가 대부분임. 또한 보고되고 있는 모듈 촉매는 파우더를 압축시켜 제조한 펠렛 타입의 촉매로써, 상온 산화를 위해 사용되는 귀금속 촉매의 경우 경제성을 고려하여 압축 · 성형보다 접촉면적을 높여 효율을 극대화할 수 있는 허니컴 형태의 지지체에 촉매를 코팅하는 것이 바람직함. 이에 따라 본 연구에서는 수소 상온 산화의 실 공정 적용 검토를 위해 허니컴 촉매 코팅 조건을 제시하고자 함.
- 허니컴에 촉매를 코팅하기 위해서 가장 검토해야할 점은 촉매의 부착강도임. 촉매를 허니컴 지지체에 코팅하기 위해서는 촉매와 허니컴 간 부착할 수 있는 용매가 필요하며, 이를 바인더라 일컫고 있음. 바인더 종류에 따라 허니컴 촉매의 부착강도가 상이할 수 있으며, 바인더 종류에 따라 제조된 허니컴 촉매의 수소 상온 산화 결과를 <그림 46>에 나타내었음.
- 그 결과, 바인더 종류에 따라 수소 전환율 차이가 관찰되었으며, 특히 유기성 바인더인 리그닌을 첨가했을 때 40% 미만의 수소 산화 성능을 가짐을 확인함. 이에 반해 TiO_2 기반의 졸을 첨가했을 때, 실리카 기반의 바인더인 AS-40을 첨가했을 때 0.5%의 수소 농도에서도 각각 80%, 90% 이상 수소 산화가 가능함을 확인하였음. 기존 연구에서 TiO_2 sol보다 바인더를 사용했을 때 건조 · 소성 후 다공성 형상을 나타내었고, 이로 인해 촉매 활성을 증진시킬 수 있음을 보고하였음. 이는 본 연구 결과의 TiO_2 sol과 Si 바인더 사용에 따라 촉매 활성 차이가 발생함에 대한 근거로써 활용될 수 있음을 판단하였음.

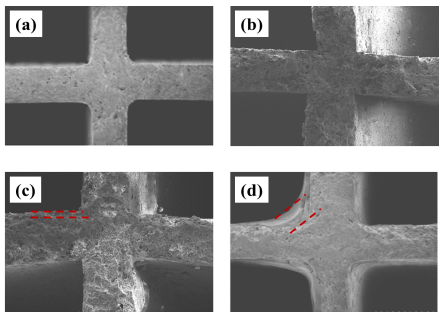


<그림 47> 최적 촉매의 코팅 바인더 종류별 수소
산화 성능 평가.

- 다양한 바인더 중 AS-40을 이용했을 때 가장 우수한 수소 상온 산화 성능을 가질 수 있음을 확인하였음. 그러나 기존 파우더형 촉매와 비교하였을 때 저농도 수소 조건에서 약 20%의 성능 차이가 관찰되었으며, 이를 최소한으로 줄이기 위하여 지지체와 촉매와의 부착강도를 증진시킴이 필요함을 확인함. <그림 47>은 허니컴 상 동일한 중량의 촉매를 코팅할 때 코팅용액 내 존재하는 AS-40 바인더의 함량에 따라 촉매의 성능 차이를 비교하고자 한 결과임. 바인더 함량이 증가할수록 수소 산화 성능이 증가하였으며, 특히 바인더 30 wt%를 혼합하여 허니컴 촉매를 제조하였을 때 파우더형 촉매와 유사한 수소 산화 성능을 관찰할 수 있었음. 이는 코팅 후 바인더를 제거하는 소성 과정에서 바인더의 함량이 적을수록 약한 부착강도로 인해 촉매 입자가 떨어져 나갈 수 있으며, 이는 장기적인 촉매 내구성 측면에서 보완이 필요함. 즉, 바인더 함량이 증가할수록 허니컴에 부착된 촉매의 함량을 높게 유지시킬 수 있음을 시사함. 그 결과, 바인더 함량이 10 wt%일 때 약 80%의 촉매가 부착되어있지만, 바인더 함량이 20 wt%이상 혼합되었을 때 90% 이상의 촉매가 부착되어 있음을 확인하였음. 따라서 0~30 wt% 범위 내에서 바인더 함량이 증가할수록 부착된 촉매의 함량을 증진시킬 수 있음을 확인하였음. 또한, 허니컴 상 촉매의 부착 정도를 SEM 분석으로 관찰한 결과(<그림 48>), 바인더 함량이 증가함에 따라 허니컴 표면에 부착되어 있는 촉매의 두께가 증가함을 확인할 수 있었음. (b)의 SEM결과 촉매가 담지된 부분이 일부 관찰되었으나, 허니컴 두께 증가는 관찰되지 않았으며, (c) 그리고 (d)로 갈수록 점차 촉매의 담지량이 많아짐을 확인할 수 있었음. 코팅 시 동일한 촉매 중량을 담지했음에도 불구하고 표면 상 코팅된 촉매의 두께 차이가 관찰된 것은 앞서 추측하였던 소성과정에서 충분한 바인더가 존재하지 않아 소실 가능성이 있다는 것과 일치하는 결과임. 따라서 촉매 성능 유지를 위해서는 10 wt% 이상의 바인더 담지가 필요하며, 그 중에서도 20 wt% 이상 바인더 담지 시 우수한 수소 상온 산화 허니컴 촉매를 제조할 수 있다고 판단됨.

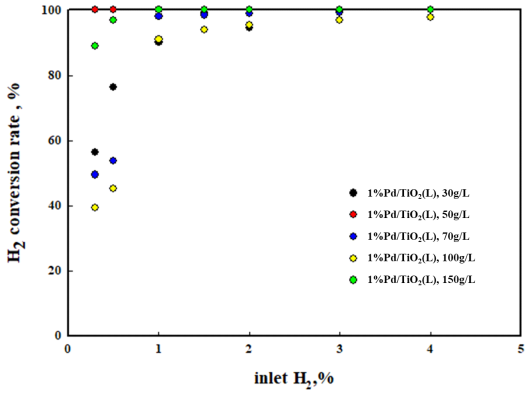


<그림 48> 최적 촉매의 코팅 바인더 함량별 수소 산화 성능 평가.

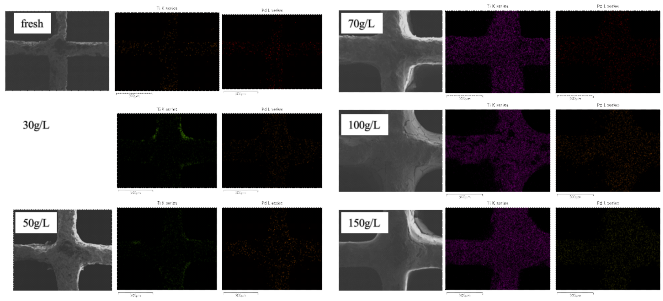


<그림 49> 최적 촉매의 코팅 바인더 함량별 SEM 분석 결과.

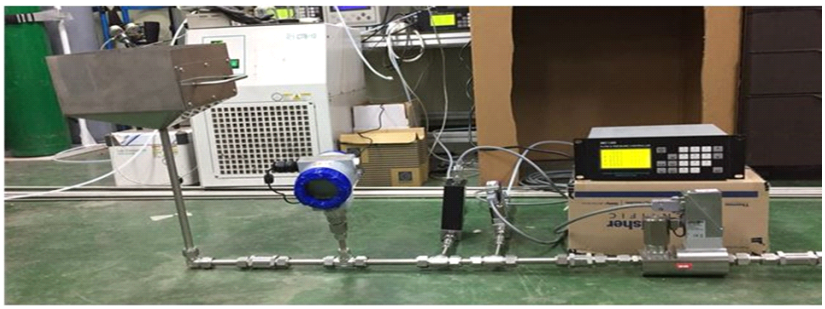
- 앞서 선정된 최적 바인더 종류(AS-40)와 함량(20 wt%)을 이용해 촉매 코팅 시 우수한 수소 산화 활성 및 부착 강도를 가짐. 이를 lab-scale이 아닌 실제 연료전지 후단에 적용하였을 경우 성능 차이를 관찰하고자 하였음. 그 결과(<그림 49>), 기존 70 g/L와 100 g/L 코팅 보다 150 g/L로 코팅하였을 때 보다 저농도 수소구간에서 우수한 활성을 나타냄을 확인하였음. 특히 <그림 50>과 같이 촉매의 코팅 후 표면을 관찰하였을 때 70 g/L 이상 코팅하였을 때 촉매의 높은 촉매 부착 강도를 확인할 수 있었고, 그 미만의 경우에는 촉매의 코팅이 부족할 수 있음을 확인하였음.



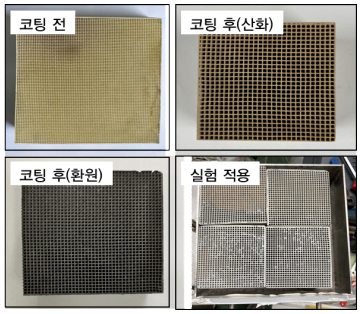
<그림 50> 최적 촉매의 코팅량별 수소 산화 성능 평가.



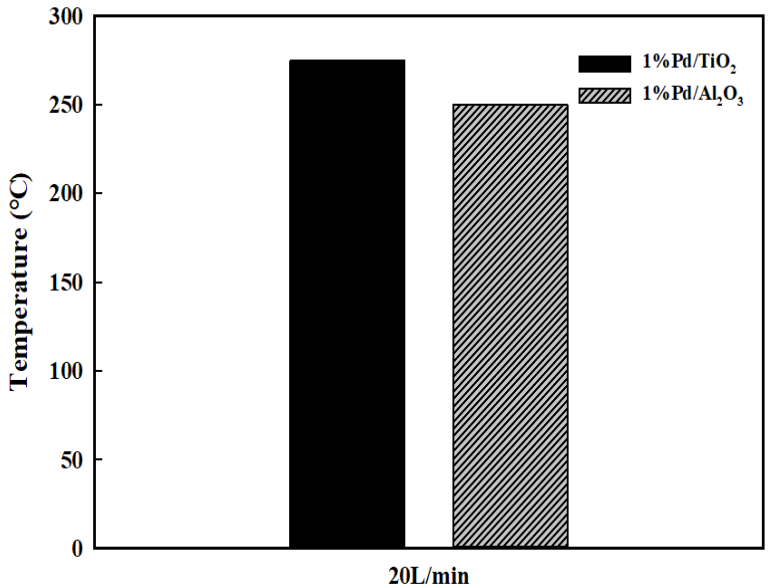
<그림 51> 최적 촉매의 코팅량별 코팅 정도 분석(SEM/EDS).



<그림 52> 허니컴 모듈 촉매의 온도 측정 장치.



<그림 53> 허니컴 모듈 촉매의 코팅 및 적용.

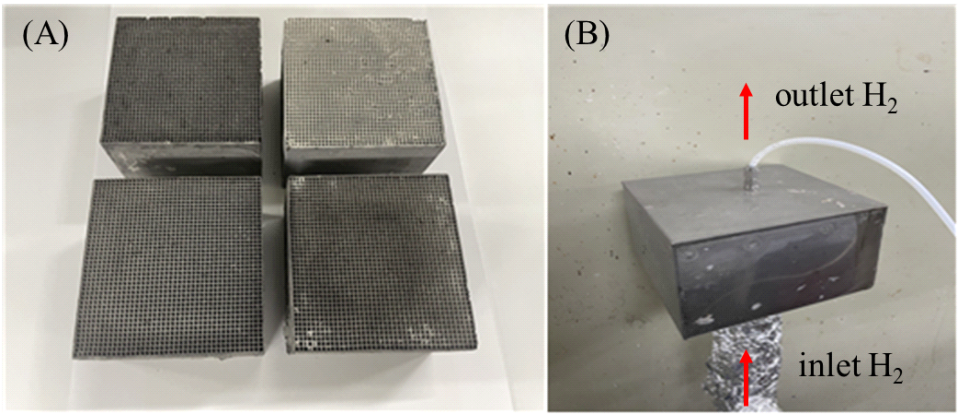


<그림 54> 기상환원을 기반으로 제조된 Pd 촉매 모듈(허니컴)의 수소 산화 발열 온도 측정 결과
(실험조건: 4% H_2, 21% O_2, N_2 bal; 20 L/min flow; room temperature)

- 이에 따라 개발된 최적 촉매가 코팅된 허니컴 모듈 촉매를 이용(<그림 54>)하여 공인 시험기관에 의뢰 및 목표 성능달성 여부를 평가받고자 하였음. 목표 성능은 산화 성능 및 산화 성능을 측정하였음. 측정은 촉매 시스템이 구축되어 있는 경기대학교에 공인 기관 분석자가 직접 방문하였으며, 실험 진행과정을

함께 지켜보며 직접 샘플을 포집하였음.

- <그림 55>는 10 LPM 조건에서 촉매 산화 성능을 평가한 결과이며, 약 **0.5%의 농도를 갖는 저농도의 수소가 유입되었을 때 0.01%의 수소가 배출되어 약 98%의 산화 성능을 확보**할 수 있었음. 이보다 다소 높은 농도인 1.01%의 수소가 유입되었을 경우 또한 95% 이상의 산화 성능을 가지므로, **본 연구에서 목표하고자 하는 10 LPM에서 95% 이상의 수소 산화 성능을 확보**할 수 있었음.



<그림 55> 수소 산화를 위한 (a)허니컴 종류 및 (b)수소 산화 장치(10 L/min 이상).

- <그림 56-60>은 수소 흐름 조건에서 모듈화 촉매(허니컴)의 산화 시 촉매의 발열온도를 공인 기관(검증기기 이용)을 통해 확인한 결과임. 그 결과, 최적 촉매(1%Pd/TiO_2)를 적용하였을 때 **10 L/min의 유량에서 약 최대 400 ℃ 이상, 최저 300 ℃까지 발열함을 확인하였음.**
- 이에 따라 본 연구에서 목표하는 허니컴 촉매의 발열 온도 목표를 잘 달성할 수 있음을 확인하였음. 특히 기상환원 촉매보다 우수한 성능을 갖는 액상환원 촉매의 최적 코팅을 통해 높은 열원 배출 및 열회수를 통한 통합 시스템 효율 증진을 기대할 수 있을 것이라고 예상됨.

BEYOND ASIAN HUB, TOWARD GLOBAL WORLD

TEST REPORT

우 13810 경기도 과천시 교육원로 98(중앙동) TEL (02)2164-0011 FAX (02)2634-1008

성적서번호 : TBK-2021-005706
대 표 자 : 윤여강
업 체 명 : 경기대학교 산학협력단
주 소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42, 1층(이의동, 경기대학교)

접 수 일 자 : 2021년 08월 24일
시험완료일자 : 2021년 09월 29일

시 료 명 : 용역시험

시 험 결 과

시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
수소(#1_Inlet)	cmol/mol	1	0.62	KS I ISO 6974-6 : 2002 (준용)
수소(#1_Outlet)	cmol/mol	2	0.01	KS I ISO 6974-6 : 2002 (준용)
수소(#2_Inlet)	cmol/mol	3	1.02	KS I ISO 6974-6 : 2002 (준용)
수소(#2_Outlet)	cmol/mol	4	0.05	KS I ISO 6974-6 : 2002 (준용)

1. 시료채취일자 : 2021.08.24
2. 시료채취장소 : 경기대학교 리서치센터
3. 시료채취시설 : 수소산화설비
4. 시료채취자 : 한국화학융합시험연구원 박동규
5. 참고사항 : 의뢰자가 제시한 아래 실험 조건하에 시료채취 진행함

〈수소촉매 조건〉
- 유량 : 10 L/min
- 반응온도 : 25 ℃(상온)
- 촉매 : 1% Pd/TiO_2 액상환원(25 ℃)
- 공간속도
  (#1) 1,200,000 h^{-1}
  (#2) 600,000 h^{-1}
- 용 도 : 품질관리용

- 다음 페이지 -

Park Dong Kyu
작성자 : 박동규
Tel : 02-2092-3837

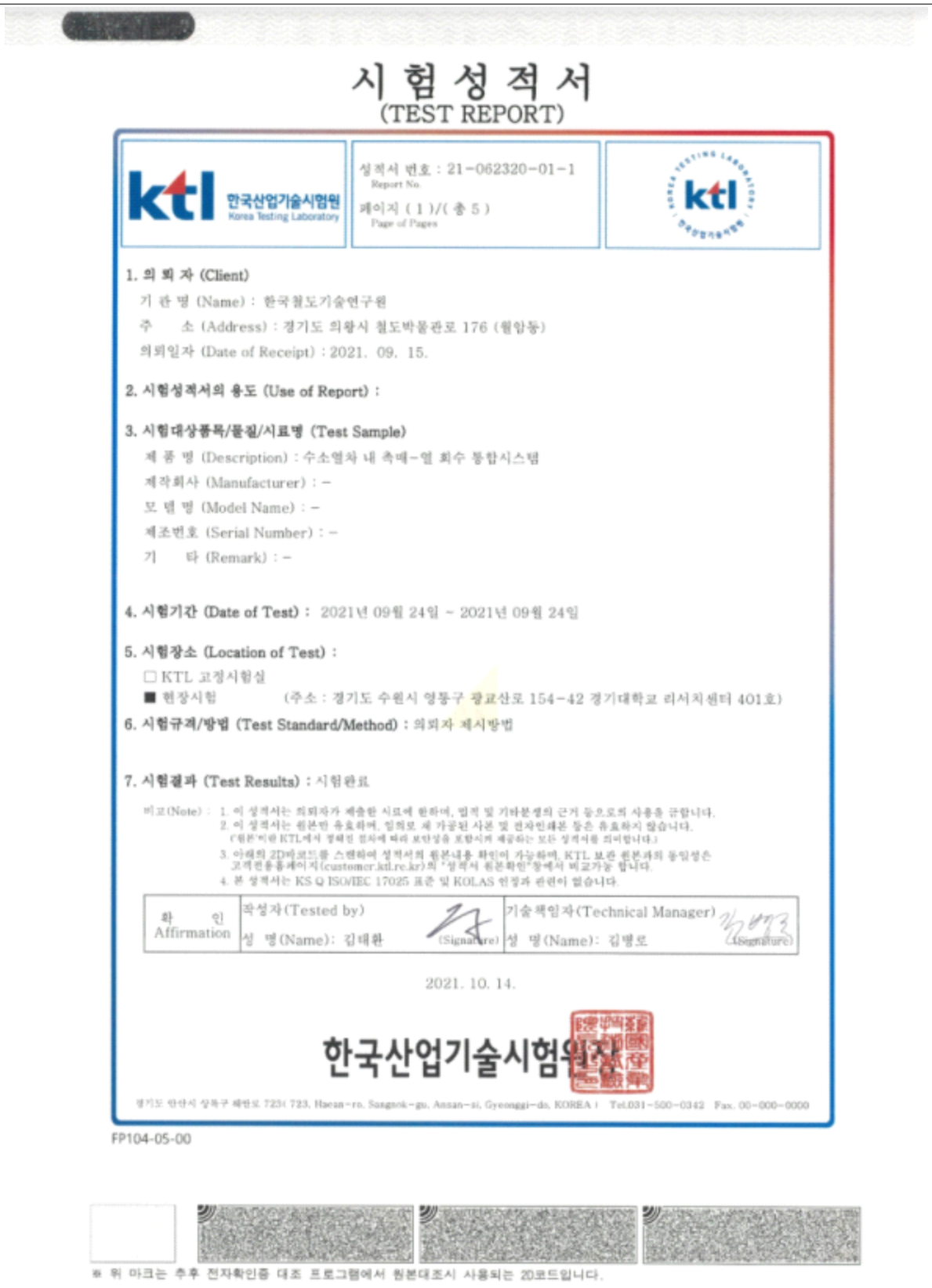
Chang-Seok Jeong
기술책임자 : 정창석
Tel : 1577-0091(ARS ①→④)

2021년 09월 29일

KTR 한국화학융합시험연구원장

위변조 확인용 QR code

<그림 56> 허니컴 모듈 촉매의 수소 산화 성능 평가 결과.



시 험 성 적 서
(TEST REPORT)

ktl 한국산업기술시험원 Korea Testing Laboratory

성적서 번호 : 21-062320-01-1
Report No.

페이지 (1)/(총 5)
Page of Pages

1. 의 뢰 자 (Client)

기 관 명 (Name) : 한국철도기술연구원

주 소 (Address) : 경기도 의왕시 철도박물관로 176 (월암동)

의뢰일자 (Date of Receipt) : 2021. 09. 15.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) :

3. 시험대상품목/물질/시료명 (Test Sample)

제 품 명 (Description) : 수소열차 내 촉매-열 회수 통합시스템

제작회사 (Manufacturer) : -

모 델 명 (Model Name) : -

제조번호 (Serial Number) : -

기 타 (Remark) : -

4. 시험기간 (Date of Test) : 2021년 09월 24일 ~ 2021년 09월 24일

5. 시험장소 (Location of Test) :

☐ KTL 고정시험실

■ 현장시험 (주소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42 경기대학교 리서치센터 401호)

6. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 의뢰자 제시방법

7. 시험결과 (Test Results) : 시험완료

비고(Note) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제출한 시료에 한하며, 법적 및 기타분쟁의 근거 등으로의 사용을 금합니다.
2. 이 성적서는 원본만 유효하며, 임의로 재 가공된 사본 및 전자인쇄본 등은 유효하지 않습니다.
(원본'이란 KTL에서 정책된 절차에 따라 보안성을 포함시켜 제공하는 모든 성적서를 의미합니다.)
3. 아래의 2D바코드를 스캔하여 성적서의 원본내용 확인이 가능하며, KTL 보관 원본과의 동일성은 고객만족홈페이지(customer.ktl.re.kr)의 '성적서 원본확인'창에서 비교가능 합니다.
4. 본 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 표준 및 KOLAS 인정과 관련이 없습니다.

확 인 Affirmation	작성자(Tested by) 성 명(Name): 김태환 (Signature)	기술책임자(Technical Manager) 성 명(Name): 김병로 (Signature)

2021. 10. 14.

한국산업기술시험원장

경기도 안산시 상록구 해반로 723(사동) 723, Haean-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, KOREA) Tel.031-500-0342 Fax. 00-000-0000

FP104-05-00

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

<그림 57> 허니컴 모듈 촉매의 수소 산화 시 발열 온도 측정 시험 성적서 #1.

[redacted]

ktl 한국산업기술시험원 Korea Testing Laboratory

성적서 번호 : 21-062320-01-1
Report No.

페이지 (2)(총 5)
Page of Pages

시 험 결 과 (Test Results)

0. 시험개요

: 본 시험은 의뢰자가 제공한 시험품 및 시험방법에 따라 시험을 실시

시 험 항 목	성능평가 개요
측매시스템 발열온도	시스템 작동 후 측매시스템 온도 측정 및 기록

0.1 시험장소 : 경기대학교
0.2 주소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42 경기대학교 리서치센터 401호

1. 시험품

1.1 품명 : 수소열차 내 측매-열 회수 통합시스템
1.2 수량 : 1 대

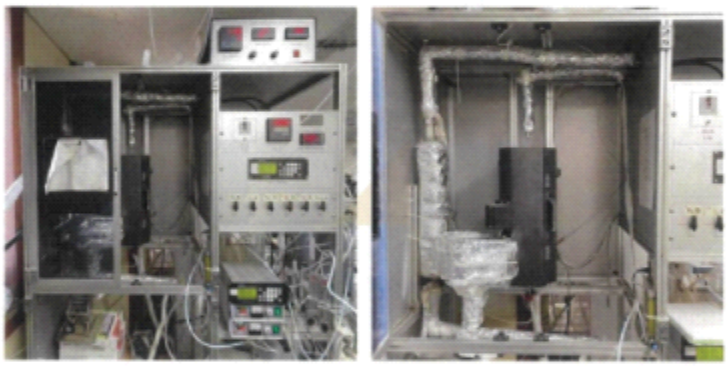


그림 1. 시험품 외관

2. 시험장비

장비명	제조사	모델명 / 기기번호	교정유효일자
열전식온도기록계	GRAPHTEC	GL220 / H40824850	2022.08.12
비금속 열전대(K타입)	-	TC-K / 15-2	2022.09.23
시간간격 측정기	CASIO	HS-3 / -	2022.10.21
줄자	KOMELON	KMC-25RJ / -	2022.02.06

FP104-06-00

[redacted]

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

<그림 58> 허니컴 모듈 촉매의 수소 산화 시 발열 온도 측정 시험 성적서 #2.

3. 시험방법

3.1 폐열회수 유체온도

3.1.1 시험조건

- 촉매 : 허니컴 구조, 80 × 80 × 55 mm
- 촉매 갯수 : 4 개
- 분위기 가스 : 수소 4%, 산소 21%, 질소 75%
- 시험시작조건 : 150℃ 미만
- 온도기록 : 1회 / 10초

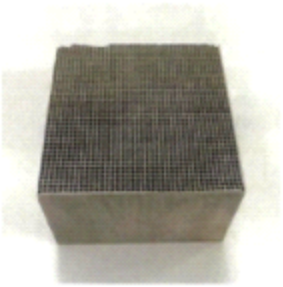


그림 2. 촉매 외관



그림 3. 촉매 시스템 내부



그림 4. 촉매 및 열전대 장입

3.1.2 시험방법

- 열전대를 촉매시스템 내 3군데에 배치
- 장치 작동 후 30 분간 온도를 기록
- 위의 과정을 3회 반복

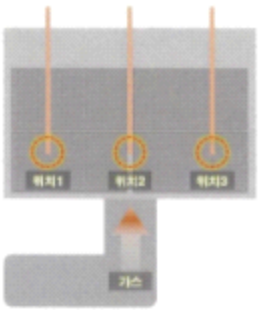


그림 5. 촉매시스템 단면 모식도



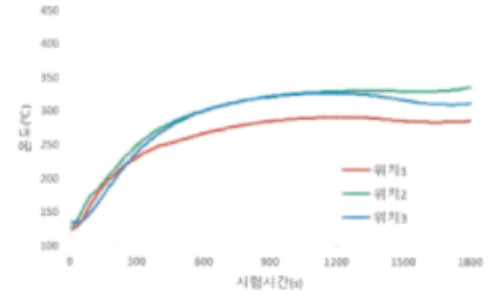
그림 6. 시스템 내부 온도기록

※ 위 마크는 추후 전자확인을 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

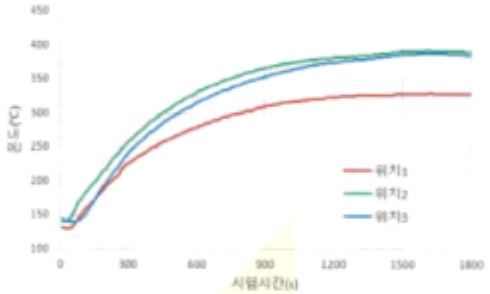
<그림 59> 허니컴 모듈 촉매의 수소 산화 시 발열 온도 측정 시험 성적서 #3.



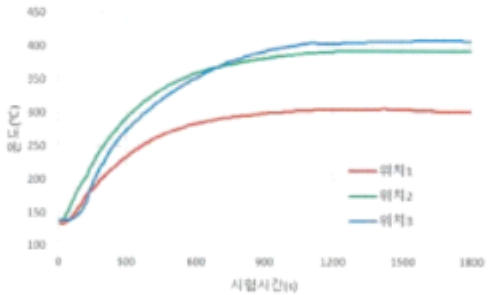
4. 시험결과



#1



#2



#3

FP104-06-00



※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

<그림 60> 허니컴 모듈 촉매의 수소 산화 시 발열 온도 측정 시험 성적서 #4.

온도(℃)		위치 1	위치 2	위치 3
#1	초기	125.4	127.3	136.8
	최종	287.9	337.3	313.9
#2	초기	132.1	145.6	141.2
	최종	327.8	390.2	385.5
#3	초기	134.9	138.2	140.3
	최종	303.3	392.9	407.8

- 끝 -

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

<그림 61> 허니컴 모듈 촉매의 수소 산화 시 발열 온도 측정 시험 성적서 #5.

○ **폐열회수 시스템 적용 검토 방안 조사**

- 많은 산업체에서 폐기되는 폐열의 양은 매우 막대하며 계속적으로 버려지고 있음. 이와 유사하게 하이브리드 철도 시스템의 연료전지 및 **수소 산화 시스템에서 배출되는 열 또한 이와 같이 버려지게 됨. 본 연구에서는 버려지는 폐열을 회수하여 다른 방향으로 사용할 수 있는 방안을 검토**하고자 하였음.

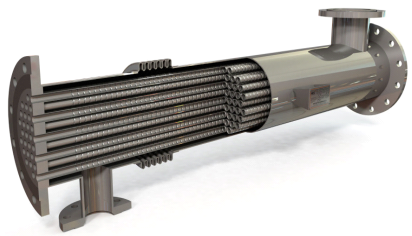
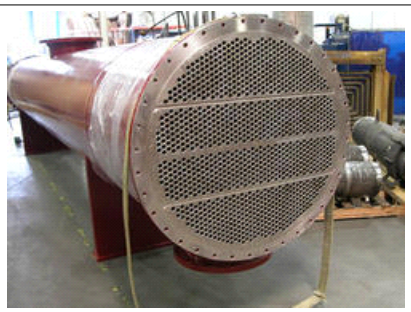
- 폐열회수 시스템을 적용하기 위한 검토 방안을 세분화 하여 <표 25>과 같이 나타냄.

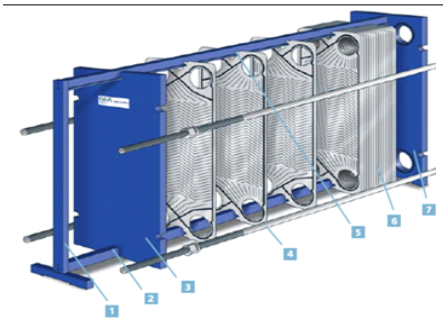
<표 23> 폐열회수 시스템 적용 검토 방안 조사

단계	구분	검토 항목
1	폐열원의 선정	어떤 공정, 어떤 시설의 폐열을 대상으로 검토하는가
2	폐열회수 검토사항 체크	1. 목표한 폐열 온도 회수량 (온도 구배 등) 2. 폐열원(가스)의 회수 방법 선정(유체, 가스)
3	폐열원의 실태 파악 및 검토	1. 배출패턴 조사(배출 시간대, 배출 장소 등) 2. 실제 폐열량의 온도 추정 3. 발생 폐열의 상태조사(부식성, 분진의 양, 성분 등)
4	폐열 이용처 조사	1. 회수 이용처에 대한 가능성 조사 2. 이용시간대, 열량, 온도 조사 및 이용처와 장래 수요처 파악
5	폐열회수 시스템 구성	1. 열 또는 동력 회수장치의 선정 2. 폐열의 성상 감안 및 선정 3. 열수송방법 및 열매체의 적정 선정 검토

○ **폐열 회수를 위한 열 교환기 조사**

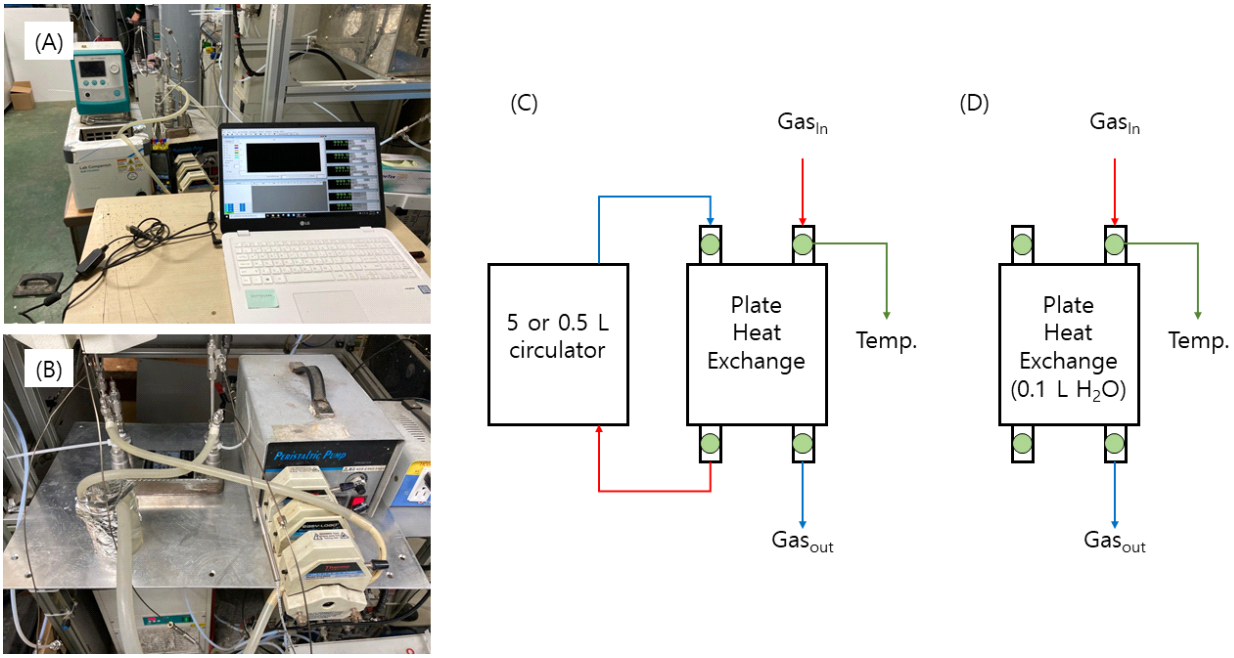
- 판형 열교환기는 한정된 공간에서 가장 효율이 높은 열교환기 형태 중 하나로 다양한 산업에서 폭넓게 사용되고 있는 교환기 중 하나임. 본 연구는 하이브리드 철도 차량에서 미반응 수소를 산화하면서 발생된 폐열을 회수하여 기타 장치에 적용할 수 있는 방안을 검토하고자 함.
- 대표적인 열 교환기는 총 다섯가지로 나뉠 수 있으며, 조사한 바를 요약하면 다음과 같음.

이중관 열교환기	밀집형 열교환기	각-관 열교환기
지름이 서로 다른 두 동심관으로 구선됨. 이중관 열교환기의 한 유체는 작은 관 속을 흐르고, 다른 유체는 두관 사이의 환형 공간 속을 흐름	단위 부피당 열교환 면적이 특별히 크도록 설계된 열교환기로써 면적밀도(열교환기의 부피에 대한 열교환 면적의 비)가 700 m^2/m^3 (또는 200 ft^2/ft^3)이 hl는 열교환기를 밀집형으로 분류됨.	shell에 평행하게 장착된 많은 수의 관이 존재함. 한 유체가 관 내를 흐르는 동안 다른 유체는 관외 각측을 흐르는 과정에서 열전달이 발생됨. 각 안에는 보통 유체가 각을 가로지르며 흐르게 하여 열전달을 촉진시키며, 또 관 사이의 간격을 일정하게 유지시키기 위해 격벽(baffle)을 설치함.
		
<그림 62> 이중관 열교환기의 예	<그림 63> 밀집형 열교환기의 예	<그림 64> 각-관 열교환기의 예

평판형 열교환기	재생형 열교환기	
- 고온과 저온 유체가 통로들에 번갈아 유입되어, 각 저온 유체는 두 고온 유체로 둘러싸여 매우 효과적인 열전달이 이루어짐. 또한 평판을 단순하게 쌓음으로써 열전달을 증가시킬 수 있음.	- 정적형 재생 열교환기: 고온 유체가 흐르는 동안 고온 유체로부터 재생 열교환기의 matrix로 열이 전달되고, 저온 유체가 흐르는 동안 매트릭스로부터 저온 유체로 열이 전달되는 원리임.	- 동적 열교환기: 회전 드럼을 가지고 있으며, 드럼의 서로 다른 부분을 통해 고온 유체와 저온 유체가 연속적으로 흐르게 됨. 드럼의 각 부분은 주기적으로 고온 흐름 영역을 지나며 열을 저장하고, 저온 영역을 지나면서 저장된 열을 방출함. 여기서 드럼은 고온 유체에서 저온 유체로 열을 수송하는 매체로 작용함.
		
<그림 65> 판형 열교환기 개략도	<그림 66> 재생형(정적) 열교환기의 예	<그림 67> 재생형(동적) 열교환기의 예

○ **열교환기 폐열회수 가능성 검토**

- 선정된 판형 열교환기를 이용하여 다양한 유체유량의 열교환 성능을 평가하고자 하였음. 열매체는 상수 돗물을 사용하였으며, 3 L 유체의 열교환 장치를 구축하여 온도 상승률을 평가하였음.
- 구축된 장치는 <그림 67>과 같이 다양한 용량의 열매체, 즉 **물이 순환할 수 있는 장치를 두 가지로 세분화하여 구축하였으며, 이에 대한 열회수 가능성을 평가**하였음.



<그림 68> 구축된 2가지 타입의 lab-scale 열교환 시스템 및 개략도
(A) 5 L 용량의 열교환 시스템; (B) 0.5 L의 열교환 시스템; (C) 순환식 열회수 시스템 개략도;
(D) 비순환식 열회수 시스템 개략도

- 열 회수 시스템은 공기의 유입 및 유출 온도 차이와 해당 온도의 밀도, 유량에 따라 회수 가능한 폐열의 양에 차이가 있음. 따라서 본 연구에서 구축한 열회수 시스템은 순환식, 비순환식으로 나뉘며, 주입된 유량의 inlet, outlet을 측정하여 다음 식으로 계산되었음.

○ $Q=m \cdot Cp \cdot (t_2-t_1)$ ·····식(1)

○ 폐열 회수율(%)=(열회수 시스템 적용 후 활용된 폐열량)/열회수 시스템을 적용한 운전 시간동안 발생한 폐열량)*100 ····· 식(2)

측정된 각 열회수 장치의 온도 변화는 다음과 같이 산출됨.

<표 25> 교환된 열용량 및 열회수율(물 기준)

구분		5L/min 열교환 시스템	0.5 L/min 열교환 시스템	0.1 L 열교환 시스템
m, L/min		5	0.5	0.5
Cp, kJ/kg · K		4.184	4.184	4.184
t2, K	미회수	295.27	292.65	286.95
	회수	294.35	293.02	288.45
t1, K	미회수	293.35	291.85	285.85
	회수	294.15	291.95	286.15
Time, min		120	120	120
Q(H20), kJ/kg · K	미회수	480.5845494	200.2435622	55.06697962
	회수	500.6089056	267.8257645	115.1400483
회수 시 활용된 열량		20.02436	67.5822	60.07307
열 회수율 (%)		**4**	**25.23**	**52.17**

- 본 연구에서 수행한 열회수기는 판형 열회수기로, 공기의 inlet, oulet 측정 및 주입된 물의 inlet, oulet 온도를 측정하여 그 열량을 비교 · 계산하였음. 그러나 공기의 outlet 온도는 판형 열회수기의 열손실, outlet 직전 열온도 보존 불가 등의 문제로 온도의 측정이 불가하였음. 따라서 실제 열 회수 및 공정에 활용되는 물질은 주입된 물이므로, 물에 전달된 열량을 계산하여 실제 열 회수율을 계산하였음. 그 결과, 높은 물 용량을 순환할 경우 공기의 열량이 물을 가열하기 충분치 못하였으며, 실제 열 회수율은 평균 4%를 기록하였음. 이를 뒷받침할 수 있는 근거로 물 유량이 작을수록 물 온도 상승 및 열 회수율의 증가를 확인할 수 있었음. 또한, 비순환 방식으로 물 용량을 최소화한 경우 52.17%로 충분히 열회수가 가능함을 확인하였음. 또한 본 연구의 폐열은 소성로, 전기로와 같은 높은 열원 후단이 아닌 중온(250~280 ℃)이며, 이러한 배출열을 효율적으로 회수하기 위해서는 가열 유체의 최소화 작업 및 순환 시스템 속도를 늦추는 것이 최적의 방법이라고 판단됨.
- 이에 대한 결과는, 특히 빠져나온 공기 유량(1000 cc/min)이 공통됨에 따라 많은 물 용량에 열을 보관하기에 과다한 물의 양이 투입된 경향이 있어, 높은 유량과 물순환식 물 용량의 열회수가 가능한 size-up 판형 열회수기를 추가로 구축하는 것이 필요하다고 판단함.
- 따라서 2차년도 연구 목표인 열회수율 60%를 달성하기 위하여 scale up 열회수 장치 구축 및 온도 측정을 확인하고자 하며, 특히 비순환식 열회수 방식을 사용할 경우 높은 효율의 열회수가 가능함에 따라, 비순환식 열회수기를 적용할 수 있는 방안을 검토하고자 함.

○ 열회수 장치 검토를 통한 열회수 장치 선정: 브레이징 타입 판형 열교환기

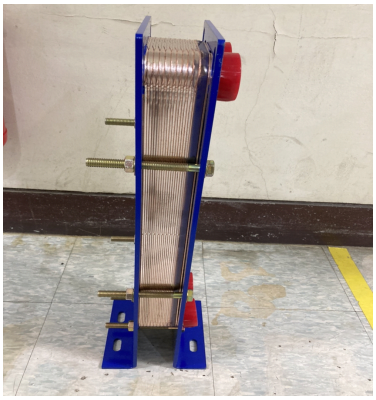
- 앞선 판형 열교환기를 이용하여 열회수율을 평가한 결과, 작은 사이즈로 인해 충분한 열교환이 불가하였고 보다 scale up된 열교환기를 장착하여 순환식(연속식) 폐열회수가 가능한 방안을 검토하고자 하였음. 그 결과, 판형 열교환기 중에서도 브레이징 타입 열교환기를 사용할 경우 높은 열회수와 비교적 작은 크기의 시스템을 구축할 수 있음을 조사하였으며, 다음과 같은 열교환기(<그림 68-69>)를 이용하여 촉매산화 연계 열교환기 장치 구축을 시도하였음.
- 동일 용량의 쉘 앤 튜브 방식의 열교환기 대비 부피 및 중량을 85-90% 감소 가능

▶ 하이브리드 철도차량 수소 연료전지 후단 장착이 목적이므로, 부피차지를 최소화하는 것이 필요함을 검토하였고, 최종적으로 브레이징 타입 판형 열교환기가 적합하다고 판단하였음.

- 고온(+185 ℃), 고압(180 kg/cm^3), 저온(-160 ℃), 저압(2×10-5 torr, 진공압)에서의 사용 가능 ▶ 운전 조건에서 자유로움
- SUS 스테인스틸 소재의 사용으로 H_2O의 존재에 따른 이물질(물때, 녹 등) 발생 저하
- 브레이징 타입 자체가 단순한 설계로 이루어져 손쉬운 단열작업이 가능함(단열 비용 절약)

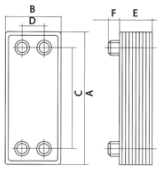


<그림 69> 브레이징타입 판형 열교환기 전면



<그림 70> 브레이징타입 판형 열교환기 측면

<표 27> 열회수기 스펙

특징	규격
모양	
용량(kcal/hr)	100,000
규격(mm×mm)	503×123
전열면적(m^2)	1.152
접속구경(A)	25A or 32A socket
최대 사용압력 (kg/cm^3)	30

○ lab scale 규모 폐열회수 시스템 구축

- 본 시스템은 하이브리드 철도차량 내 탑재되어 있는 수소연료전지 후단 미반응 수소가 산화반응 후 발생된 열을 회수하는 구조임. lab-scale의 폐열회수 시스템은 다음과 같이 수소 산화 촉매가 설치된 반응기 후단 열회수 장치를 이용하는 것임.
- 열교환기 전단 촉매반응시스템 연계 및 반응기를 구축하기 위해서는 “단열”과 “안전”을 고려해야 함. 열회수는 발생된 열을 회수하는 것이므로 촉매반응 후 발생된 열을 최대한 보존하는 것이 필요함. 따라서 촉매 반응 후단 고온 가스(생성물)을 빠르게 열회수 장치에 주입하는 것이 필요하다고 판단되었음. 또한, 이동하는 구간에 단열장치를 구축하여 열 손실을 최소화하였음(<그림 71>).
- 판형 열회수 장치는 유체간 열전달을 위해 시스템 내 압력을 대기압 이상으로 높게 유지해야 함. 따라서 압력 상승으로 인한 가스 역류 방지용 filter를 설치하여 safety를 확보하였음(<그림 72>).

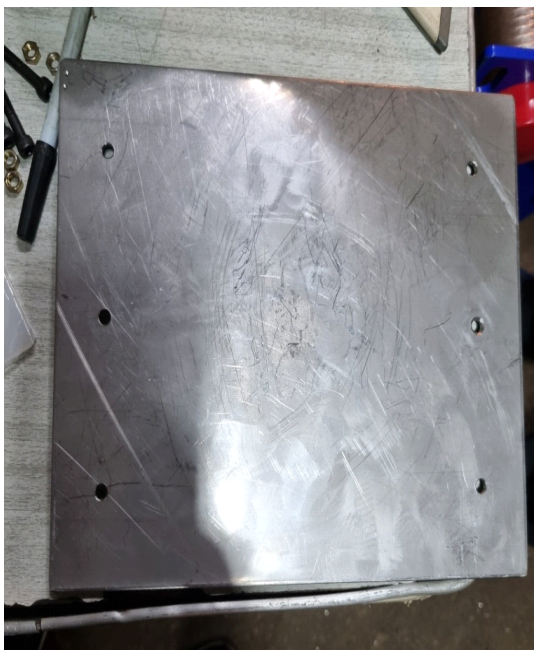


<그림 72> 촉매 반응기 후단 gas 관 길이 조정



<그림 73> 촉매 반응기 후단 역류방지 filter 설치

- 촉매는 1 L 이상의 허니컴(수소 산화 촉매 코팅)이 탑재되며, 촉매 반응기 고정에도 일부 틈새가 관찰되었음. 고압을 유지하기 위해 틈새를 제거해야 하며, 해당 구간의 가스 누출을 막기 위해 촉매 반응기 상단 stainless plate를 덧대어 강하게 고정하였음(<그림 73-74>).



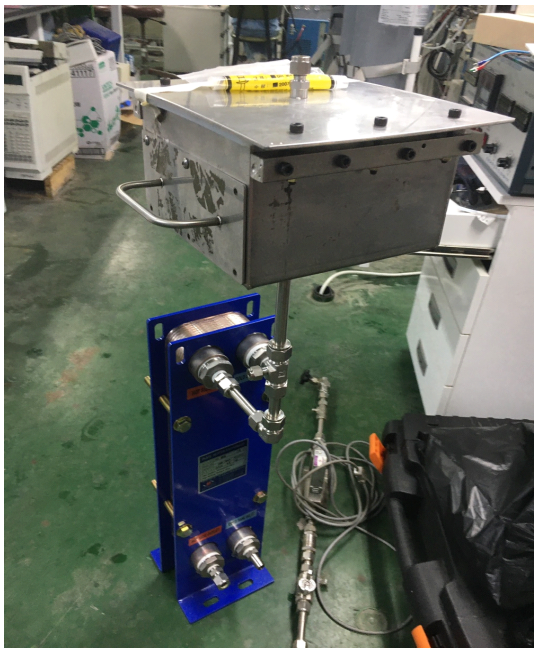
<그림 74> 촉매 장치 상단 가스 누출 방지용 stainless plate 설치



<그림 75> stainless plate 고정 나사



<그림 76> 촉매 반응기 후단 열회수기 연계



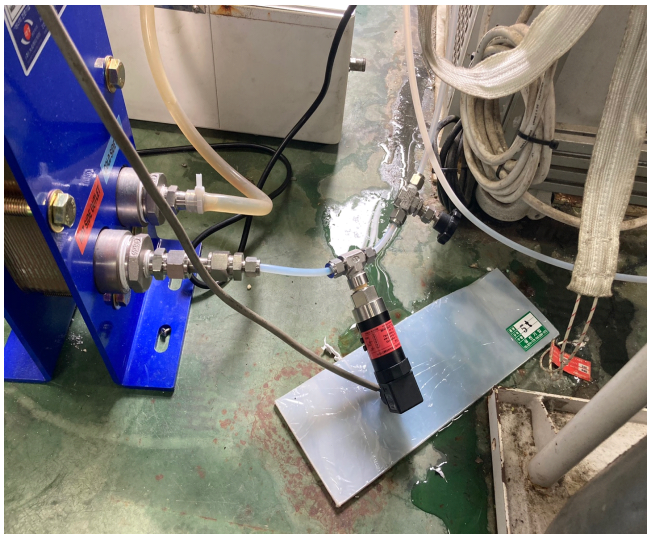
<그림 77> 촉매반응-열회수 연계 장치 1차 구축



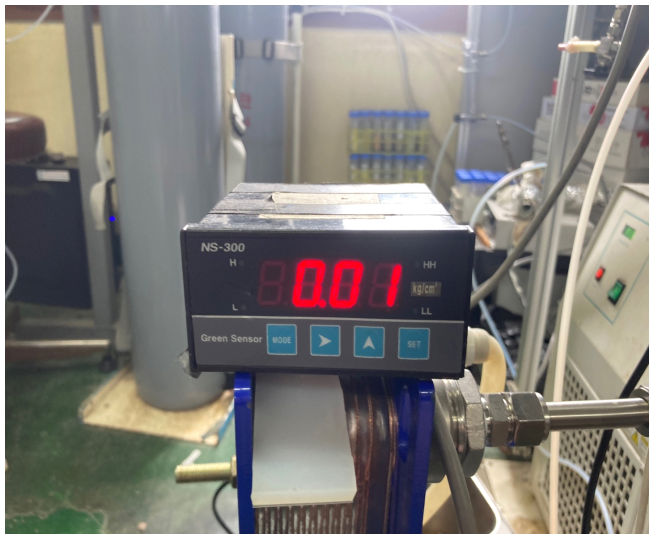
<그림 78> 열회수 장치 구축 세부1 (gas in/out, H_20 in/out)



<그림 79> 열회수 장치 연계 서큘레이터 (온도 측정용)



<그림 80> 열회수 장치 구축 세부2
(열회수를 위한 유량조절밸브 및 압력센서)



<그림 81> 열회수 장치 구축 세부3
(열회수를 위한 압력계측: 최대 6 kgf/cm^2)

- 유연하지 않은 금속 plate 특성상 stainless plate 및 나사를 이용한 강한 고정에도 일부 틈새가 발견되어 가스가 누출됨을 확인하였음. 이에따라 고무를 덧대어 밀착시켰고, 1차 보완 후 열교환기 전단/후단 유량은 다음과 같음(<표 32>).

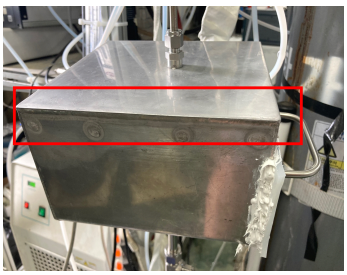
<표 30> 1차 보완 후 열회수기 전 · 후단 유량

1차 보완 후	inlet	outlet
유량	100 L/min	40 L/min

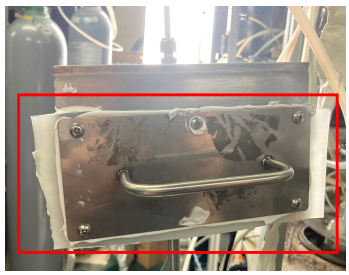
- 1차 보완 후 상압에서의 가스 누출은 관찰되지 않았음. 그러나 열교환을 위해 촉매의 유연하지 않은 금속 plate 특성상 stainless plate 및 나사를 이용한 강한 고정에도 일부 틈새가 발견되어 가스가 누출됨을 확인하였음. 이에 따라 완전 밀착을 위해 상단 stainless steel plate를 용접한 후 고무-stainless steel plate 사이 실리콘을 접착하여 완전 밀착시킴. 그 결과, 4 bar 이하의 압력에서는 가스 누출이 관찰되지 않았음. 또한 유량 및 압력별 실험을 통해 온수 온도 상승을 측정하고자 하며, 이후 최적 운전 조건을 선정하여 열회수율을 확보하고자 함.

<표 31> 2차 보완 후 열회수기 전 · 후단 유량

2차 보완 후	inlet	outlet
유량	100 L/min	95 L/min



<그림 82> 촉매 반응기
상단 stainless plate 용접



<그림 83> 허니컴 촉매 투입부 고무+실리콘 접착



<그림84> 촉매반응-열회수 연계 장치 2차 구축

○ 브레이징 타입 판형 열회수기를 이용한 폐열회수 가능성 검토

- scale up된 브레이징 판형 열교환기를 이용하여 3 LPM에서의 열교환 성능을 평가하고자 하였음. 열매체는 상수돗물을 사용하였으며, 운전 압력은 1 bar, 2 bar, 3 bar로 세분화하여 상승하는 열온도 속도를 확인하였음. 또한, 열회수율은 가장 우수한 효율을 가졌던 3 bar를 기준으로 계산하였으며, 상승된 온도 속도를 무시하고 열회수기를 사용하지 않았을 경우와 사용했을 경우의 각 유입·출 공기 온도, 순환되는 물의 온도변화를 이용하여 단순 열회수율을 계산하였음(<표 35>).

<표 33> 열회수에 따른 수온 측정 및 열회수율(물 기준)

(단위: ℃)

Time	0 bar	1 bar	2 bar	3 bar
0	19	22.1	27	26.2
0.5	19.1	22.5	27.4	30.3
1	19	24	29	33.7
1.5	19.3	24.7	30.2	37.5
2	19.2	26	32	38.2
2.5	20	27	34	39.7
3	20.1	27.5	34.8	41.2

구분		수치
m, L/min		3
P, bar		3.03
Cp, kJ/kg·K		4.184
t2, K	미회수	295.27
	회수	314.35
t1, K	미회수	293.35
	회수	299.35
Time, min		120
Q(H20), kJ/kg·K	미회수	13,460.445
	회수	40,381.335
회수 시 활용된 열량		26,920.89
열 회수율 (%)		**66.67%**

○ **수소 산화열 및 폐열회수간 에너지 효율 평가**

- 본 연구는 수소연료전지 후단 미반응된 수소를 산화하는 촉매 시스템을 개발하였으며, 산화 중 발생된 열을 회수하여 온수 또는 온풍으로 활용할 수 있는 폐열회수 시스템을 연계하였음. 이 때 실제 발생된 산화에너지와 폐열 회수 중 소모되는 에너지를 비교하여 실제 폐열 회수의 효율을 평가하고자 하였음.
- 수소 산화 식은 다음과 같으며, 1 mol의 H_2는 2g의 H_2로 계산할 수 있어 1 kg의 H_2를 산화하는데 142,900 kJ의 열량이 발생됨을 알 수 있음. 물 순환의 에너지는 순환하는 시간에 따라 차이가 있음에 따라, 10 LPM급 시스템 내 저농도(1%) 수소 배출 또는 고농도(6%) 수소 배출의 경우로 나누어 비교하였음.

$$H_2(g)+0.5O_2(g)\rightarrow H_2O(g), \qquad \Delta H=-285.8\ kJ$$

- 그 결과, 물 자체의 온도를 가열하는 것이 아닌 단순 펌프 전력은 기존 설계된 10 LPM 대비 3배의 물 순환이 가능한 시스템임. 펌프 소요 전력을 극한조건으로 설정했음에도 불구하고 산화에너지 대비 매우 낮음(40 W)에 따라, 물 회수에 소요되는 에너지는 무시할 수 있음을 확인하였음. 즉, 산화열 대비 펌프의 에너지 비가 10배 이상 대비됨에 따라, 본 수소 산화-폐열 회수 시스템은 효과적으로 운전될 수 있음을 확인하였음.

<표 34> 수소 농도별 산화 에너지 및 열회수 에너지 비교

구분	저농도 수소(1% H_2/min) 배출	고농도 수소(6% H_2/min)
수소 산화열	142,900 kJ	
서큘레이터(펌프) 전력량 ※spec: 2000L/h	40 Wh (=144 kJ)	
1 kg H_2 산화에 소요되는 시간	83 h	17 h
1 kg H_2 산화열 회수 에너지 (펌프 소요 에너지)	11,952 kJ	2,448 kJ
회수 에너지	130,948 kJ	140,452 kJ
산화열/펌프 에너지 비	11.9	71.45

- 또한, <표 36>은 열회수 효율을 100%로 고려한 결과로써 이론상 회수가능한 에너지를 나타낸 바임. 따라서 기계의 에너지 손실을 고려하여 저농도(1%) 수소 배출 환경에서 수소 산화 에너지 및 열회수 에너지를 비교한 결과를 <표 37>에 나타내었음. 그 결과, 열 회수 효율을 100%(이론)대비 60%, 40%로 가정했을 때 122,980 kJ(60%), 113,020 kJ(40%)회수가 가능함을 확인하였음.

<표 35> 열 회수 효율별 산화 에너지 및 열회수 에너지 비교

구분	이론상 에너지 효율	에너지 손실 고려	
수소 산화열	142,900 kJ		
서큘레이터(펌프) 전력량 ※spec: 2000L/h	40 Wh (=144 kJ)		
1 kg H_2 산화에 소요되는 시간	83 h		
열회수 효율	100%	60%	40%
1 kg H_2 산화열 회수 에너지 (펌프 소요 에너지)	11,952 kJ	19,920 kJ	29,880 kJ
회수 에너지	130,948 kJ	122,980 kJ	113,020 kJ
산화열/펌프 에너지 비	11.96	7.17	4.78

○ **다양한 조업조건에 따른 폐열회수 시스템 효율 평가**

- 본 연구를 통해 촉매 산화 시 발생하는 열에너지를 유체(물)의 온도 증가에 활용될 수 있음을 확인하였음. 실제 상승하는 유체의 온도를 검토하고자 공인 시험 기관에 의뢰하여 상승한 유체의 온도를 관찰하였음. 그 결과, **초기 30 ℃ 미만의 수온을 90분 이내에 43.6 ℃까지 증가**시킬 수 있었으며, 연구 목표인 40 ℃를 초과함을 확인함(<그림 84-87>).

시 험 성 적 서
(TEST REPORT)

ktl 한국산업기술시험원 Korea Testing Laboratory

성적서 번호 : 21-062317-01-1
Report No.
페이지 (1)/(총 4)
Page of Pages

ktl KOREA TESTING LABORATORY

1. 의 뢰 자 (Client)

기 관 명 (Name) : (주)에너텍

주 소 (Address) : 경기도 수원시 영통구 신원로 88,101동 1301호(신동, 디지털엠파이어2)

의뢰일자 (Date of Receipt) : 2021. 09. 15.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) :

3. 시험대상품목/물질/시료명 (Test Sample)

제 품 명 (Description) : 수소열차내 촉매-열 회수 통합시스템

제작회사 (Manufacturer) : -

모 델 명 (Model Name) : -

제조번호 (Serial Number) : -

기 타 (Remark) : -

4. 시험기간 (Date of Test) : 2021년 09월 24일 ~ 2021년 09월 24일

5. 시험장소 (Location of Test) :

☐ KTL 교정시험실

■ 현장시험 (주소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42 경기대학교 리서치센터 401호)

6. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 의뢰자 제시방법

7. 시험결과 (Test Results) : 시험완료

비고(Note) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제출한 시료에 한하며, 법적 및 기타분쟁의 근거 등으로의 사용을 금합니다.
2. 이 성적서는 원본만 유효하며, 임의로 제 가공된 사본 및 전자인쇄본 등은 유효하지 않습니다.
('원본'이란 KTL에서 절취된 필차에 따라 보안성을 포함시켜 제공하는 모든 성적서를 의미합니다.)
3. 아래의 2D바코드를 스캔하여 성적서의 원본내용 확인이 가능하며, KTL 보관 원본과의 동일성은 고객전용홈페이지(customer.ktl.re.kr)의 "성적서 원본확인"창에서 비교가능 합니다.
4. 본 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 표준 및 KOLAS 인정과 관련이 없습니다.

확 인 Affirmation	작성자(Tested by) 성 명(Name): 김태환 (Signature)	기술책임자(Technical Manager) 성 명(Name): 김병로 (Signature)

2021. 10. 14.

한국산업기술시험원장

경기도 안산시 상록구 해안로 723(723, Haean-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, KOREA) Tel.031-500-0342 Fax. 00-000-0000

FP104-05-00

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

<그림 85> 촉매-열회수 장치 연계를 통한 유체 온도 상승(열회수) 시험 성적서#1.

[redacted]

ktl 한국산업기술시험원 Korea Testing Laboratory

성적서 번호 : 21-062317-01-1
Report No.

페이지 (2)/(총 4)
Page of Pages

시 험 결 과 (Test Results)

0. 시험개요

: 본 시험은 의뢰자가 제공한 시험품 및 시험방법에 따라 시험을 실시

시 험 항 목	성능평가 개요
폐열회수 유체온도	시스템 작동 후 회수유체의 온도 측정 및 기록

0.1 시험장소 : 경기대학교
0.2 주소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42 경기대학교 리서치센터 401호

1. 시험품

1.1 품명 : 수소열차내 촉매-열 회수 통합시스템
1.2 수량 : 1 대

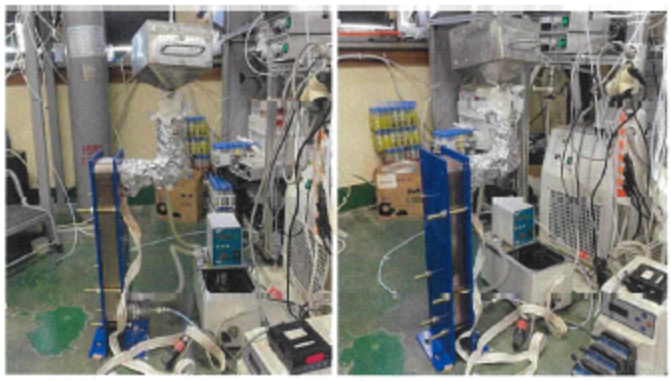


그림 1. 시험품 외관

2. 시험장비

장비명	제조사	모델명 / 기기번호	교정유효일자
열전식온도기록계	GRAPHTEC	GL240 / C51032409	2022.01.18
비금속 열전대(T타입)	-	TC-T / -	2022.01.12
시간간격 측정기	CASIO	HS-3 / -	2022.10.21
줄자	KOMELON	KMC-25RJ / -	2022.02.06

FP104-06-00

[redacted]

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

<그림 86> 촉매-열회수 장치 연계를 통한 유체 온도 상승(열회수) 시험 성적서#2.

3. 시험방법

3.1 폐열회수 유체온도

3.1.1 시험조건

- 물 양 : 3.03 L
- 시험시작조건 : 수온 30 ℃ 미만
- 온도기록주기 : 1회 / 1분

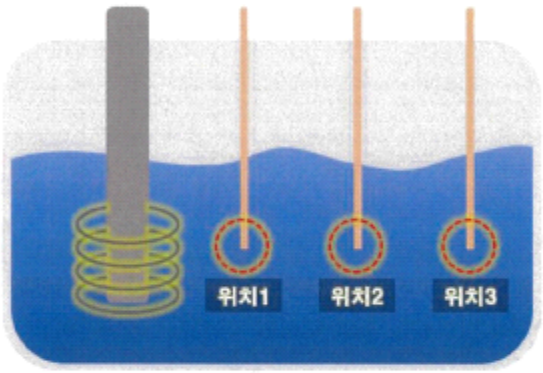


그림 2. 비금속 열전대(T타입)

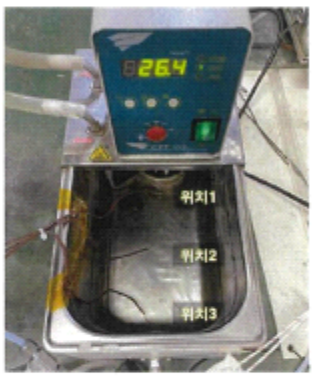


그림 3. 열전대 배치

3.1.2 시험방법

- TC를 수조 내 3군데에 배치
- 장치 작동 후 90 분간 온도기록
- 위의 과정을 2회 반복

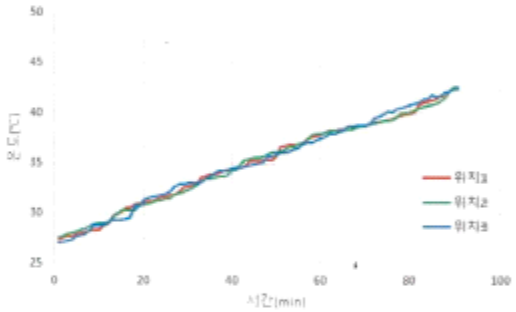


그림 4. 수조 내부 온도기록

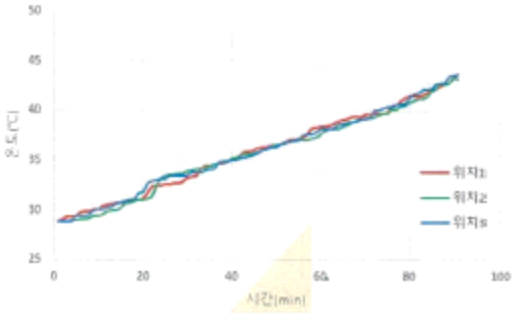
※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

<그림 87> 촉매-열회수 장치 연계를 통한 유체 온도 상승(열회수) 시험 성적서#3.

4. 시험결과



#1



#2

온도(℃)		위치 1	위치 2	위치 3
#1	초기	27.4	27.6	27.1
	최종	42.5	42.6	42.4
#2	초기	28.9	28.8	28.8
	최종	43.6	43.2	43.6

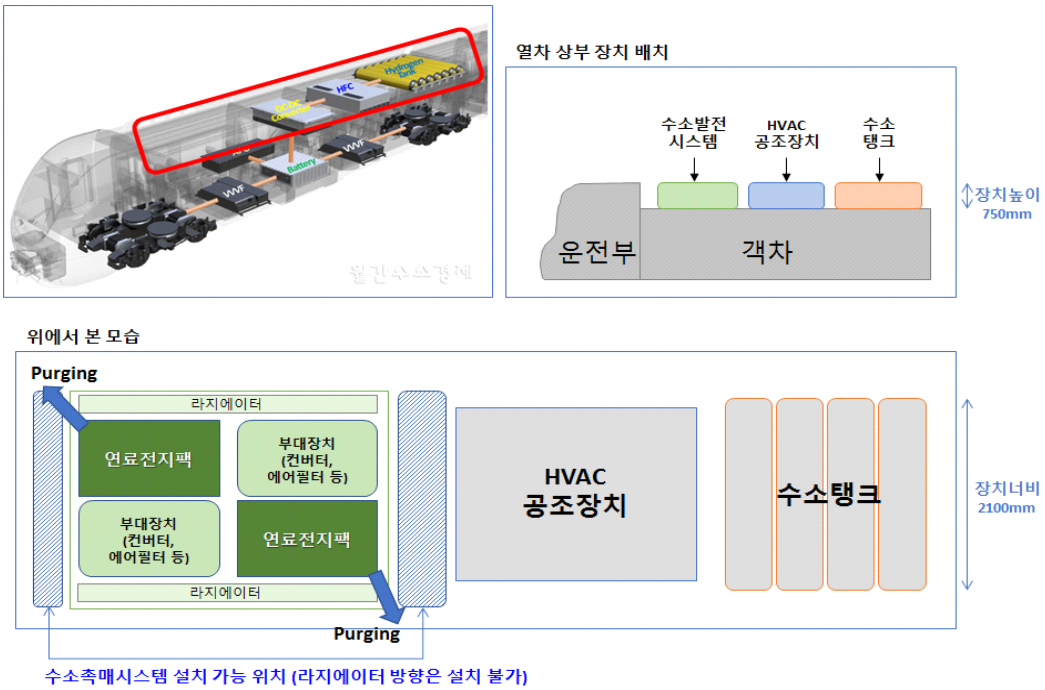
- 끝 -

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

<그림 88> 촉매-열회수 장치 연계를 통한 유체 온도 상승(열회수) 시험 성적서#4.

○ **수소 제거 촉매시스템 설치공간 확보를 위한 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내·외부 환경 검토**

- 현재 국내에서 개발 예정인 수소연료전지 하이브리드 철도차량은 수소연료전지 스택이 차량 지붕에 탑재되는 구조로 **수소연료전지에서 누출되는 수소를 배출하기 위해 구성된 위치에 일부 공간이 있어 수소 제거 촉매 시스템의 설치가 가능할 것으로 판단**됨(<그림 88>).



<그림 89> 국내 개발 중인 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소연료전지 위치 및 개념도

○ **수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매-열회수 시스템 설계 요구사양 분석 및 도출**

- 촉매 산화 시스템과 열회수 시스템의 연계공정에서 주요하게 고려되어야 하는 사항은 크게 성능과 안정성 두 가지로 구분할 수 있음. 우선 수소 연료전지에서 미반응된 수소를 90% 이상 제거해야하며, 산화된 후의 유체는 외부로 유출되지 않고 열회수기로 이동해야 함. 또한 반응기 내부 수소 농축에 의한 반응기의 화재를 고려하여 안정성을 확보해야 함. 성능 및 안정성을 모두 확보하기 위하여 scale-up된 촉매-열회수기 반응기를 이용하여 압력 및 유량별 성능을 확인하였음. 또한, 설계 중 및 운전에 앞서 실제 수소 산화 촉매 시스템의 주 소재인 허니컴형 촉매의 충진 형태에 따라 촉매의 산화 성능 및 안전성이 확보될 수 있음. 이에 따라 CFD분석을 통해 반응기 내부의 촉매 층 충진 정도를 시뮬레이션하여 철도 내 안전을 확인하고 도출된 인자의 검증을 수행하고자 함(<그림 89>).
- CFD분석은 기존 설계되어 있던 일반적인 수소 산화 장치를 기준으로 수행하였음. 초기 분석은 반응기의 형상 분석으로 장치의 운전조건과 최대한 유사한 조건을 가정하였음. 설계인자의 도출을 위해서는 다양한 case를 평가해야 하기에 반응기 내부를 정상상태로 가정하였음. 그 결과를 요약하면 다음과 같음.
- 동일 촉매 부피를 서로 다른 형태로 충진할 경우 압력구배가 일부 완화되었으며, 적당한 촉매의 두께가 정류자 역할을 하여 유동이 안정적임.
- 덕트에 충진되는 촉매의 부피가 클수록 압력구배와 속도구배가 커졌으며, 속도구배의 경우 일정 부피 이상에서 급격히 증가하는 경향을 보임.
- 촉매의 부피에 따라 공간속도가 달라지며, 성능에 직접적인 영향을 미치므로, 실제 공정의 운전을 통해 성능과 유동간 적절한 타협점의 도출이 요구됨.

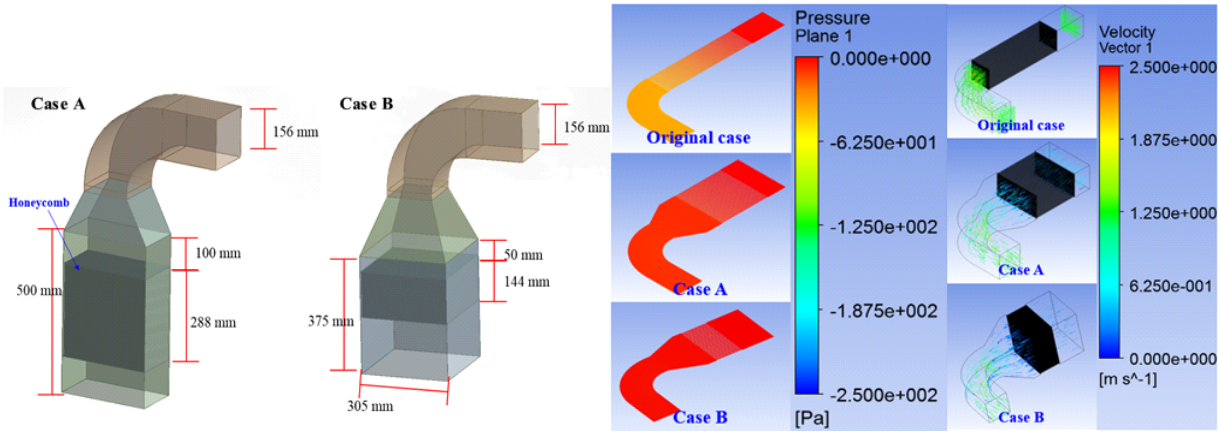


Table. 촉매 충진 형태에 따른 ΔP 단위: **pa**

Volume, cc	Original	Case A	Case B
$\lvert P_{inlet} - P_{outlet} \rvert$	39.526	10.523	4.254

Table. 촉매 충진 형태에 따른 ΔV 단위: **m/s**

Volume, cc	Original	Case A	Case B
$\lvert V_{max} - V_{min} \rvert$	2.158	1.681	1.691

<그림 90> 허니컴 촉매 충진 형태에 따른 압력분포 및 속도벡터.

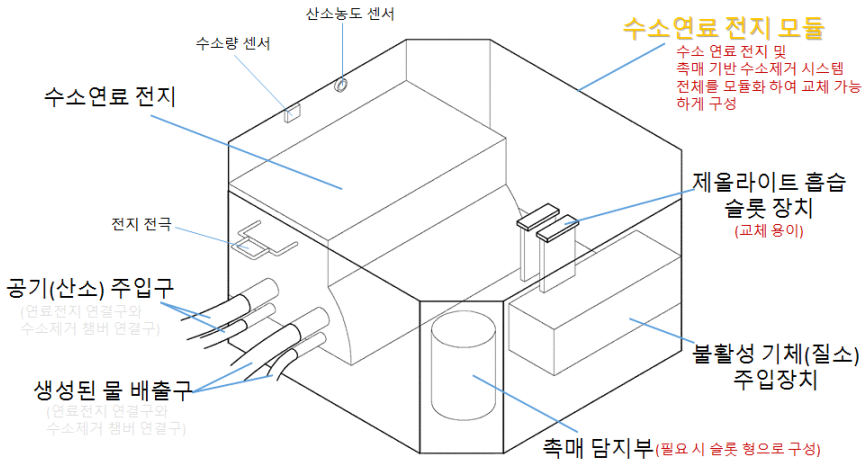
○ 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매 시스템 적용방안 도출

- 본 연구를 통해 개발하는 수소 제거 촉매시스템과 관련된 특허 분석을 통해 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 탑재하기 위한 기술 구성방안 및 주요 개선 요소를 도출하였음(<그림 90-92>).

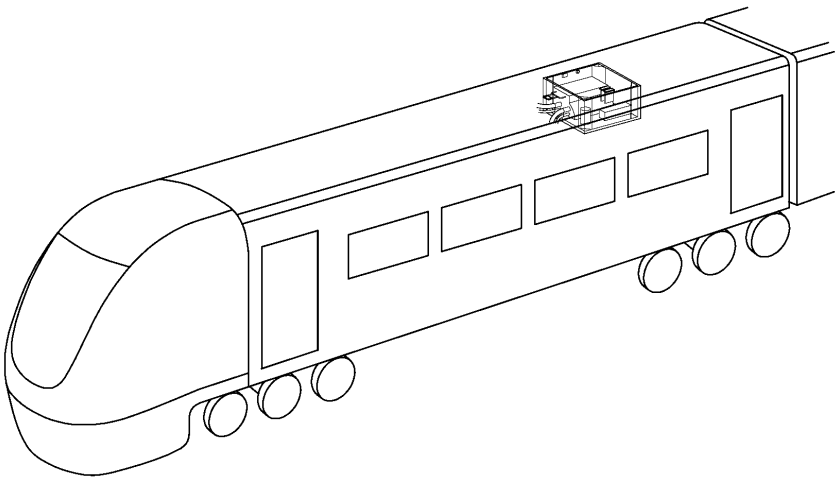


<그림 91> 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 제거 촉매 시스템 적용을 위한 기술구성

- 수소연료전지가 위치한 수소 제거 촉매시스템의 결합 및 해체 등이 용이하도록 모듈로 구축
- 수분 제거 제올라이트 기재를 슬롯으로 구성하고, 필요 시 촉매 부문도 슬롯화하여 교체가 용이하게 함.
- 철도차량 이동 시 발생하는 진동으로 인한 영향을 최소화하기 위해 진동억제장치 구성



<그림 92> 수소 제거 촉매시스템의 적용 시 기술 구성(안)



<그림 93> 수소 제거 촉매시스템 설치 예상 모습(안)

- 현재 국내에서 개발 예정인 수소연료전지 하이브리드 철도차량은 수소연료전지 스택이 차량 지붕에 탑재되는 구조로 **수소연료전지에서 누출되는 수소를 배출하기 위해 구성된 위치에 일부 공간이 있어 수소 제거 촉매 시스템의 설치가 가능할 것으로 판단**됨.

○ 수소 제거 촉매-열회수 시스템 실용화를 위한 관련 제도 검토 및 성능시험 절차 마련

1) 수소 제거 촉매-열회수 시스템 실용화를 위한 관련 제도 검토

- 국내 연료전지자동차의 경우에는 국토교통부 '자동차 및 자동차부품의 성능과 기준에 관한 규칙' 에 의거, 제17조제2항에 따라;
  ① 자동차의 배기구에서 배출되는 가스의 수소농도는 평균 4%, 순간 최대 8%를 초과하지 아니할 것
  ② 차단밸브 이후의 연료장치에서 수소가스 누출 시 승객거주 공간의 공기 중 수소농도는 1% 이하일 것
  ③ 차단밸브 이후의 연료장치에서 수소가스 누출 시 승객거주 공간, 수하물 공간, 후드 하부 등 밀폐 또는 반밀폐 공간의 공기 중 수소농도가 2±1% 초과 시 적색경고등이 점등되고, 3±1% 초과 시 차단밸브가 작동할 것

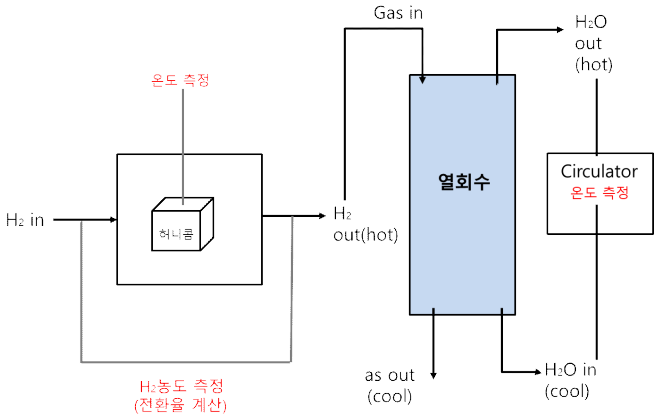
  규정하고 있으며, 수소누출감지기에 대한 기술기준은 마련되어 있으나, 수소 제거 촉매-열회수시스템의 설치에 대한 의무사항은 없음.
- 반면, 수소철도차량에 직접적으로 관련된 국내외 기준/표준이 작성된 사례는 없음. 국내의 경우, 국토교통부 국가R&D '수소연료전지 하이브리드 철도차량 추진시스템 최적화 및 기술기준(안) 개발(2018~2022) 과제를 통해, 기술기준(안)을 마련하는 연구가 진행 중으로, 수소자동차 및 수소 관련 타 산업분야 등에서 기 규정된 사항을 참고하고 있음.
  • 자동차 및 자동차 부품의 성능과 기준에 관한 규칙(제2조, 제17조, 제91조, 제111조)

- 고압가스안전법(수소관련 안전기술기준)
- 철도차량 기술기준
- 선박용 연료전지 시스템 지침(2015)

- 이에 본 연구를 통해 개발된 수소 제거 촉매-열회수시스템의 실용화를 위한 후속 연구 시 수소연료전지 철도차량에 적용하기 위한 기술기준이 추가적으로 검토되어야 함.

2) 수소 제거 촉매-열회수 시스템 성능시험 절차

- 촉매-열회수 시스템의 성능시험 절차는 표준화가 되어있지 않음에 따라 구체적인 성능 검사 절차를 마련함이 필요함. 개발된 시스템은 수소의 산화반응과, 순환되는 유체의 온도상승의 이중 측정이 이루어져야 하며, 그 절차는 다음과 같음.



<그림 94> 촉매산화-열회수 시스템 개요

- 전단 수소(일정 농도의 수소 흐름)를 촉매 시스템 내 투과 → 촉매산화 및 발열
- 열회수 주입 전 valve open/close를 통해 산화 후 수소 농도 측정(TCD 이용)
- 촉매산화 후 발생된 열 및 반응 후 유체를 열회수기에 주입
- 열회수 중 손실되는 열을 방지하기 위해 열보존 시설 구축(동파방지선 등)
- 열회수 시스템 내 압력은 3 bar 이상으로 유지
- 순환된 H_20의 온도를 검 · 교정된 온도계를 이용하여 3 point 이상 측정 및 최저값-최고값 기록

(2) 정량적 연구개발성과

○ 특허 2건 (한국철도기술연구원, 경기대학교)

- 출원번호: 10-2021-0010345

- 출원명: 수소연료전지 차량의 누출 수소 제거 시스템

- 본 연구를 통해 수소연료전지 연계가 가능한 수소 산화 촉매 시스템을 하이브리드 철도차량 내 탑재할 수 있는 구조적 대안을 제공하였음. 구체적으로는 수소가 주입되면 수소이온과 전자로 분리되고, 그 분리된 전자가 이동하며 전력을 공급하는 수소연료전지 후단에 반응이 불충분하거나 미반응하여 수소 자체로 남아 유출되는 사례가 있음. 누출된 수소는 화재 혹은 폭발의 위험이 있으며, 연료전지의 효율을 감소시키기 때문에 반드시 제거해야 해 수소 상온 산화 촉매를 결합시키는 시스템을 고안하였음.

관인생략

출원번호통지서

출원일자	2021.01.25
특기사항	심사청구(유) 공개신청(무)
출원번호	10-2021-0010345 (접수번호 1-1-2021-0097281-71) (DAS접근코드FFB5)
출원인 명칭	한국철도기술연구원(3-1998-098792-0) 외 1명
대리인 성명	특허법인 아이퍼스(9-2013-100041-7)
발명자 성명	이재영 김보경 이철규 이강원 이상문 김성수 장영희
발명의 명칭	수소연료전지 차량의 누출 수소 제거 시스템

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
※ 제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-특허마당-PCT/마드리드
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.
8.기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

- **출원번호: 10-2021-0178749**
- **출원명: 수소 상온산화 촉매가 결합된 열회수 시스템**
- 본 연구를 통해 수소연료전지 후단 미반응 수소를 산화하며 발생하는 열에너지를 폐열로 방출하는 것이 아닌 열회수를 이용하는 시스템에 대한 것임. 구체적으로는 수소공급장치의 누출 수소를 상온 중에서 촉매 반응을 일으켜 제거하고, 누출 수소를 제거하면서 생성된 고온가스의 열을 회수하여 온수를 제조할 수 있는 수소 상온산화 촉매 결합 열회수 시스템에 관한 것임.

관인생략

출원번호통지서

출원일자	2021.12.14
특기사항	심사청구(유) 공개신청(무)
출원번호	10-2021-0178749 (접수번호 1-1-2021-1448364-29) (DAS접근코드C8C5)
출원인 명칭	주식회사 애니텍(1-2006-042100-3)
대리인 성명	특허법인 아이퍼스(9-2013-100041-7)
발명자 성명	최진식 김정훈
발명의 명칭	수소 상온산화 촉매가 결합된 열회수 시스템

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-지식재산제도

○ SCI 4건, 비SCI 1건, 학술발표 2건

- Hanki Eom, In-hyuck Hwang, Dong yoon Lee, Sang Moon Lee, Sung Su Kim, “Preparation of Liquid-Phase Reduction Method-Based Pt/TiO_2 Catalyst and Reaction Characteristics during HCHO Room-Temperature Oxidation”, Idustrial & engineering chemistry research, 15489-15496 (2020)

- 게재된 논문은 상온산화를 위한 액상환원 촉매(연구개발 내용에 포함된 레시피 중 하나)에 대한 Pt / TiO_2 촉매 제조 조건을 최적화하고 촉매 적용에 따른 포름 알데히드 (HCHO)의 상온 산화 특성을 분석하기 위해 수행되었음. 촉매 제조시 촉매 활성을 결정하는 주요 요인은 액상 환원에 사용되는 온도, Pt / N_2H_4 비율, pH 였으나 환원 시간과 알칼리 금속 첨가는 유의 한 효과가 없음을 발견함. 또한 일반적인 방법 (기상 환원)을 통해 얻은 촉매의 HCHO 산화 성능에 비해 액상 환원을 통해 얻은 촉매의 성능이 우수함을 확인함. 이 결과는 HCHO의 반응 중간체로의 전환이 가속화되고 흡착 사이트 역할을하는 수산기가 회복됨에 따라 액상 환원법 기반 촉매를 사용할 때 H_2O가 촉매 활성 향상에 크게 기여함을 확인하였음. 이는 수소 상온 산화 이전 가장 대표적인 상온 촉매 반응을 확인하는데 주로 사용되는 포름알데히드 물질로 확인하였으며, 최적 액상환원 제조방법을 연계해 귀금속 함량, 담지비율, 지지체 조건을 다양화하여 수소 상온촉매의 최적 레시피를 도출하는데 크게 기여하였음.

- Younghee jang, Hanki Eom, Soon Woong Chang, Sang Moon Lee, Sung Su Kim, “The correlation between surface species on the heating material and heating performance for improving dry efficiency in thermal sewage sludge process”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 105805 (2021)

- 본 연구의 목표 중 열교환기를 이용한 열회수 및 열재생을 위한 방안이 검토되고 있었으며, 그 중에서도 에너지효율을 높이고 온도를 증가시킬 수 있는 건조시스템에 대해 가능성이 있다고 판단하였음. 열회수율의 높은 효율을 갖기 위해서는 건조 시스템의 온도를 최대한 증진시킬 수 있는 아이디어가 필요하였고, 저에너지에서 자가발열이 가능한 소재를 개발하였음. 따라서 목표하고자 한 건조시스템의 온도를 더욱 증진시킬 수 있는 소재임을 확인하여 이 개발된 소재에 관해 논문으로 발표하였음.

- Ye Hwan Lee, Younghee Jang, Dong Hee Han, Sang Moon Lee, Sung Su Kim, “Palladium-copper membrane prepared by electroless plating for hydrogen separation at low temperature”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 106509 (2021)

- 본 연구는 수소사회에서 수소 연료를 사용하기 위한 인프라 구축 중 연료전지 후단 미반응 수소를 제거하는 촉매를 개발하고자 하였음. 최종적으로 수소연료전지와 연계된 촉매시스템을 구축하고자 하였음. 미반응수소농도를 최소한으로 낮추기 위해서는 수소연료전지를 고효율로 운전함이 필요하였으며, 이를 위해서는 수소농도의 고순도화가 필요하다는 정보를 확인하였음. 따라서 본 연구의 최종 목표인 수소인프라 구축 및 미반응수소 산화 촉매까지 연계를 위해, 수소연료전지에서 활용될 수 있는 수소를 생산한다는 아이디어로부터 고순도 분리막 제조 레시피를 제안하는 논문을 발표하였음.

- Younghee Jang, Sang Moon Lee, Sung Su Kim, “Effect of a modified 13X zeolite support in Pd-based catalysts for hydrogen oxidation at room temperature”, RSC Advances, 38047-38053 (2021)

- 본 연구의 목표는 수소사회의 인프라구축을 위한 수소연료전지 후단 미반응 수소산화 촉매를 개발하는 것임. 이에 따라 다양한 수소 상온 산화 촉매들 중, 지지체 개질을 통해 저농도에서도 높은 효율로 산화할 수 있는 촉매를 개발하는데 성공하였음. 지지체 개질에 따라 수소 상온 산화 성능이 증진될 수 있는 원인을 다양한 물리화학적 분석을 통해 확인하였고, Pd의 나노분산화를 통해 성능 증진이 가능함을 확인하였음. 따라서 본 연구목표인 저농도 수소산화가 가능하였으며, 수소연료전지 후단 미반응 수소를

제거하는데 충분한 레시피로써 활용될 수 있다고 판단됨.

- 장영희, 이상문, 김성수, “수소 활용공정 안전성 확보를 위한 Pd/TiO2 수소 상온산화 촉매의 제조 및 허니컴 구조의 코팅 조건 최적화 연구”, Journal of the korea organic resources recycling association, 47-54 (2021)

- 본 연구는 수소 연료전지 연계 하이브리드 철도차량 후단 미반응 수소로 인한 안전사고를 예방하기 위해 에너지원이 필요하지 않은 시스템을 구축하고자 하였음. 게재된 연구논문은 안전시스템으로 제시한 수소상온산화 촉매의 제조 방법에 대한 내용으로써, 구체적으로는 기상과 액상방법 그리고 코팅방법을 최적화한 것에 있음. 본 연구를 통해 단순 파우더 촉매의 수소 산화 성능 평가 연구에서 벗어나 수소 인프라 구축을 위한 실 공정 적용 연구의 기초 단계를 수행하였다고 판단하였음.

- 2021년 한국 공업화학회 춘계 학술대회(발표: 2021.05.13.), “환원 방법에 따라 제조된 Palladium 기반 상온 산화 촉매의 성능 증진 연구”

- 수소는 수소연료전지 등을 통해 전력을 생산하며, 약 1~6%의 미반응 수소를 후단에 배출하게 됨. 수소 에너지 인프라 구축을 위하여 이러한 수소 공정에 안전성을 100% 확보해야 하며, 본 연구에서 제조한 수소 상온 산화 촉매는 누출된 수소를 상온에서 접촉만으로 산화할 수 있는 촉매이며, 수소 환원처리를 통해 산화 성능을 확보할 수 있음. 단, 기상환원은 높은 수소 농도를 고온에서 주입하기 때문에 대량생산 및 화학공정 적용이 어려움. 액상환원은 수소를 이용한 고온 열처리가 없어, 대량생산이 용이하여 안전성을 갖는 촉매 제조가 가능함. 본 연구는 상온산화를 위한 촉매를 제조하기 위하여 기상 및 액상 환원 기반 촉매를 제조하고 촉매 활성을 평가하였음. 그 결과, 기상 환원을 통해 얻은 촉매 대비 액상 환원 촉매의 활성이 우수하였음. 본 연구는 H_2, HCHO 등 환원 촉매를 사용하는 공정에서 화재 위험을 방지할 수 있는 촉매 레시피를 도출하는 초석이 될 수 있음을 판단하였음.

- 2021년 한국 공업화학회 춘계 학술대회(발표: 2021.05.14.), “A Study on optimal Preparing Method of Pd/TiO_2 Catalytic Oxidation at Room Temperature”

- 본 연구에서는 수소를 상온에서 산화할 수 있는 촉매를 기상 또는 액상환원 조건에 따라 제조한 후 활성 특성을 분석하였음. 그 결과, 액상환원 촉매는 1% 수소 농도 조건에서 99.9%의 활성을 나타내었으며, 액상 환원에 의한 성능향상 근거를 확인하기 위하여 다양한 분석을 수행하였음. 특히 동일한 상온 산화 물질인 HCHO를 이용해 FT-IR분석을 수행한 결과, H_2O 물질이 흡착 사이트 역할을 하는 하이드록실 그룹으로 복원시키는 역할로써 활용되었음을 밝혀내었음. 또한 수소 산화 중 발생한 발열에 노출되어 성능의 감소 가능성이 존재함에 따라, 촉매의 열내구성을 비교하기 위해 600 ℃, 24 h 열충격 후 활성을 비교하였음. 도출된 촉매 제조 방법은 예측되지 못한 수소 농축 및 안전 사고에 대비할 수 있는 기술로 활용될 수 있으며, 특히 수소에너지 인프라를 구축하고 있는 현 기술 수준에서 저농도의 수소 환경에도 안전성을 확보할 수 있는 대표기술로 자리잡을 수 있다고 판단하였음.

(3) 세부 정량적 연구개발성과

[과학적 성과]

□ 논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율
1	Preparation of Liquid-Phase Reduction Method-Based Pt/TiO_2 Catalyst and Reaction Characteristics during HCHO Room-Temperature Oxidation	Industrial & engineering chemistry research	Hanki Eom	59		Elsevier	SCIE	2020.10.16.	0888-5885	100
2	The correlation between surface species on the heating material and heating performance for improving dry efficiency in thermal sewage sludge process	Journal of Environmental Chemical Engineering	Younghee Jang	9		Elsevier	SCIE	2021.10.15.	2213-3437	100
3	Palladium-copper membrane prepared by electroless plating for hydrogen separation at low temperature	Journal of Environmental Chemical Engineering	Ye Hwan Lee; Younghee Jang	9		Elsevier	SCIE	2021.12.23.	2213-3437	100
4	Effect of a modified 13X zeolite support in Pd-based catalysts for hydrogen oxidation at room temperature	RSC Advances	Younghee Jang	11		Elsevier	SCIE	2021.12.23.	2046-2069	100
5	수소 활용공정 안전성 확보를 위한 Pd/TiO_2 수소 상온산화 촉매의 제조 및 허니컴 구조의 코팅 조건 최적화 연구	Journal of the korea organic resources recycling association	장영희	29		한국유기성학회	비SCIE	2021.12.30.	1225-6498	100

□ 국내 및 국제 학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표 내용	발표자	발표 일시	장소	국명
1	한국 공업화학회 춘계 학술대회	환원 방법에 따라 제조된 Palladium 기반 상온 산화 촉매의 성능 증진 연구	장영희	2021.05.13.	부산 벡스코	대한민국
2	한국 공업화학회 춘계 학술대회	A Study on optimal Preparing Method of Pd/TiO_2 Catalytic Oxidation at Room Temperature	장영희	2021.05.14.	부산 벡스코	대한민국

□ 기술 요약 정보

번호	연도	기술명	요약 내용	기술 완성도	등록 번호	활용 여부	미활용사유	연구개발기관 외 활용 여부	허용방식

□ 보고서 원문

번호	연도	보고서 명	발간일	등록 번호

□ 생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물

번호	생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물 명	등록/기탁 번호	등록/기탁 기관	발생 연도

[기술적 성과]

□ 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신품종, 프로그램)

번호	구분	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원			등록			기여율	활용 여부
				출원인	출원일	출원번호	등록인	등록일	등록번호		
1	특허	수소연료전지 차량의 누출 수소 제거 시스템	한국	이재영, 김보경, 이철규, 이강원, 이상문, 김성수, 장영희	2021.01.25	10-2021-0010345				100%	미활용
2	특허	수소 상온산화 촉매가 결합된 열회수 시스템	한국	최진식, 김정훈	2021.12.14.	10-2021-0178749				100%	미활용

ㅇ 지식재산권 활용 유형

번호	제품화	방어	전용실시	통상실시	무상실시	매매/양도	상호실시	담보대출	투자	활용 예정	기타
										√	

□ 저작권(소프트웨어, 서적 등)

번호	저작권명	창작일	저작자명	등록일	등록번호	저작권자명	기여율

□ 신기술 지정

번호	명칭	고시일	보호기간	지정번호

□ 기술 및 제품 인증

번호	인증 분야	인증기관	인증 내용		인증 획득일	국가명
			인증명	인증번호		

□ 표준화

ㅇ 국내표준

번호	인증구분	인증여부	표준명	표준인증기구명	제안주체	표준종류	제안/인증일자

ㅇ 국제표준

번호	표준화단계 구분	표준명	표준기구명	표준분과명	의장단 활동여부	표준특허 추진여부	표준개발 방식	제안자	표준화 번호	제안일자

[경제적 성과]

□ 시제품 제작

번호	시제품명	출시/제작일	제작업체명	설치장소	이용분야	사업화 소요 기간	인증기관 (해당 시)	인증일 (해당 시)

□ 현장적용

번호	적용기술명	적용일	발주기관명	적용 연구개발기관명	적용현장명(장소)

□ 기술 실시(이전)

번호	기술 이전 유형	기술 실시 계약명	기술 실시 대상 기관	기술 실시 발생일	기술료	
					발생 연도	발생액(천원)

□ 사업화 투자실적

번호	연도	투자 자금 성격*	추가 연구개발 투자(천원)	설비 투자(천원)	기타 투자(천원)	합계(천원)

□ 사업화 현황

번호	사업화 방식	사업화 형태	지역	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (달러)		

□ 매출 실적(누적)

번호	사업화명	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
			국내(천원)	국외(달러)		
합계						

□ 사업화 계획 및 무역 수지 개선 효과

성과					
사업화 계획	사업화 소요기간(년)				
	소요예산(천원)				
	예상 매출규모(천원)		현재까지	3년 후	5년 후
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년 후	5년 후
		국내			
		국외			
	향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획				
무역 수지 개선 효과(천원)	수입대체(내수)		현재	3년 후	5년 후
	수 출				

□ 고용 창출

번호	사업화명	사업화 업체명	고용창출 인원(명)		합계(명)
			yyyy년	yyyy년	
합계					

□ 고용 효과

구분			고용 효과(명)
고용 효과	개발 전	연구인력	
		생산인력	
	개발 후	연구인력	
		생산인력	

□ 비용 절감(누적)

번호	사업화명	발생 연도	산정방법	비용 절감액(천원)
합계				

□ 경제적 파급 효과

(단위 : 천원/년)

구분	사업화명	수입 대체	수출 증대	매출 증대	생산성 향상	고용 창출 (인력 양성 수, 명)	기타
해당 연도							
기대 목표							

□ 산업 지원(기술지도)

번호	내용	기간	참석 대상	장소	인원(명)

□ 기술 무역

(단위 : 천원)

번호	계약 연월	계약 기술명	계약 업체명	계약업체 국가	총 계약액	기 징수액	해당 연도	징수액	향후 예정액	수출/ 수입

[사회적 성과]

□ 법령 반영

번호	구분 (법률/시행령)	활용 구분 (제정/개정)	명 칭	해당 조항	시행일	관리 부처	제정/개정 내용

□ 정책활용 내용

번호	구분 (제안/채택)	정책명	관련 기관 (담당 부서)	활용 연도	채택 내용

□ 설계 기준/설명서(시방서)/지침/안내서에 반영

번호	구 분 (설계 기준/설명서/지침/안내서)	활용 구분 (신규/개선)	설계 기준/설명서/ 지침/안내서 명칭	반영일	반영 내용

□ 신진연구자 채용

번호	채용 연구개발기관명	채용일	근로기간	채용인원(명)	채용인원 중 청년인력(명)

□ 전문 연구 인력 양성

번호	분류	연도	현황(명)										
			학위별				성별		지역별				
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타

□ 산업 기술 인력 양성

번호	연도	프로그램명	프로그램 내용	교육 기관	교육 개최 횟수	총 교육 시간	총 교육 인원

□ 다른 국가연구개발사업에의 활용

번호	연도	중앙행정기관명	사업명	연구개발과제명	연구책임자	연구개발비(천원)

□ 국제화 협력성과

번호	구분 (유치/파견)	기간	국가	학위	전공	내용

□ 홍보 실적

번호	홍보 유형	매체명	제목	홍보일

□ 포상 및 수상 실적

번호	종류	포상명	포상 내용	포상 대상	포상일	포상 기관

[인프라 성과]

□ 연구시설・장비

번호	구축 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	개발여부 (○/×)	연구시설・장비 종합정보시스템* 등록여부	연구시설・장비 종합정보시스템* 등록번호	구축일자 (YY.MM.DD)	구축비용 (천원)	비고 (설치 장소)

[그 밖의 성과](해당 시 작성)

(4) 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항(해당 시 작성)

2) 목표 달성 수준

연 구 개 발 목 표	달 성 내 용	달성도(%)
○ 수소산화 촉매 - powder 형태의 수소 산화촉매(성능 85%) - 모듈화 수소 산화촉매(성능 95%)	○ powder 형태의 수소 산화촉매(목표: 성능 85%) - 수소를 안전하게 산화할 수 있고, 산업공정에서도 열처리 공정 없이 손쉽게 제조할 수 있는 있는 최적 촉매 레시피를 구축하였음. 또한 이를 활용해 1% 미만의 수소 농도에서 85% 이상의 산화성능을 확보하여 연구목표를 달성함(자체평가, p.17). ○ 모듈화 수소 산화촉매(목표: 성능 95%) - 선정된 최적 촉매 레시피를 세부적인 코팅 조건을 이용해 촉매의 담지량을 증진시킬 수 있는 최적 코팅 방법을 선정하였음. 코팅된 촉매를 이용하여 10 LPM 촉매 성능 평가 결과 1% 농도 조건에서 99% 이상의 산화 성능을 달성하였음(공인성적서 발급, p.31).	100
○ 수소열차 내 촉매-열 회수 통합 시스템 - P&ID 도면(1건) - 촉매 시스템 발열온도(280 ℃)	○ P&ID 도면(목표: 1건) - 본 연구를 통해 개발하는 수소 제거 촉매시스템과 관련된 특허 분석을 통해 수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 탑재하기 위한 기술 구성방안 및 주요 개선 요소를 도출하였음(p. 49~50). ○ 촉매 시스템 발열온도(목표: 280 ℃) - 촉매-열 회수 통합시스템 구축을 위해 기존 설계된 수소열차와의 연계성을 충분히 검토하였으며, 이에 대한 연계 가능성을 확인함. 또한 촉매 열회수 시스템 구축을 위해 촉매 시스템의 온도 증가(10 LPM 기준 300 ℃ 이상)를 확인함.(p. 32~36)	100
○ 폐열 회수 및 에너지 활용 방안 - 폐열 회수 시스템의 열 회수율 평가(성능 60%) - 폐열 회수 유체 온도 평가(성능 40 ℃)	○ 폐열 회수 시스템의 열 회수율(목표: 성능 60%) - 열 교환기를 통해 회수된 폐열을 열차 내외부적으로 에너지원으로 사용하는 방안을 검토하여, 도출된 결과를 바탕으로 에너지 절약 효과가 기대됨. 또한 10 LPM의 유량 흐름 상태와 3 L기준의 물 용량에서 순환식 열회수 수행 결과, 약 66.67%%의 열회수율을 확인하였음(p. 48). ○ 폐열 회수 유체 온도 평가(목표: 성능 40 ℃) - 열 교환기를 통해 폐열을 회수한 유체의 온도를 초기와 실험 후를 각각 측정하였으며 약 90분 후 최대 43.6 ℃의 유체 온도를 확인하였음(p. 43~46).	100

4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성)

1) 목표 미달 원인(사유) 자체분석 내용

2) 자체 보완활동

3) 연구개발 과정의 성실성

5. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

○ 국내 · 외 수소연료전지 활용 증진에 따른 안전 시스템 기술

- 향후 석유경제 시대가 수 십년 안으로 종료될 것으로 예측되고 있는 가운데, 대체될 수 있는 에너지로 수소가 가장 유력함. 하지만 국내외적으로 여러 수소 폭발사고로 인해 안정성 문제를 지속될 것임.
- 본 연구 개발을 통해 수소에너지를 활용할 수 있는 기술 중 가장 유망한 기술은 연료전지임. 이러한 연료전지 기술에 직접적으로 적용할 수 있는 수소 산화 촉매 시스템을 개발함으로써 향후 수소연료전지 결합형 기술인, 미래를 선도하는 안전한 수소 에너지기술로써 자리 잡을 수 있음. 또한 수소연료전지를 포함한 다양한 수소 발생시설에 적용할 수 있는 시스템 및 소재 기술로 예상함. 전 세계적으로 연료전지 시장이 성장하고 특히 수송형 연료전지의 비율이 증가하는 추세인 것을 감안했을 때, 본 연구개발은 선제적 대응 기술이 될 수 있음. 수소 에너지 기술의 고도화된 발전에도 불구하고 최근까지 발생한 폭발사고로 인해 수소 안전성 문제가 계속해서 제기되는 현 실정에 본 연구개발 기술은 원자력 발전소의 LOCA 및 SA와 같은 큰 사고를 막을 수 있는 수소 직접 제거기술로 활용될 수 있음.수소 연료전지에 대한 관심이 점차 높아지고 있음. 따라서 개발된 시스템은 정부주도의 수소경제 개발 및 안전화에 기여할 수 있음.

- 연료전지 기술은 2020년 7월 EU 집행의원전략 발표 직후 더욱 성장하고 있음. 특히 연료전지 시스템은 선박이나 열차, 도심형 항공기, 빌딩, 발전소 등 일상의 모든 영역과 군사용으로 활용이 가능하다고 보고되고 있음. 따라서 수소 연료 수요가 계속해서 증가함에 따라 수소의 안전 시스템인 수소 산화 촉매 시스템에 대한 수요도 비례하게 증가할 것으로 판단됨.

6. 연구개발성과 관리 및 활용 계획

○ 본 연구개발을 통해 앞으로 개발 및 생산되는 수소 열차의 안전사고를 예방할 수 있는 수소 안전화에 대한 원천 기술이 될 것으로 기대됨. 또한 아직까지 수소 열차 내 연료전지에서의 수소 유동흐름 분석과 열 교환기 시스템 활용 방안이 제시되지 않았으며, 본 연구개발 이후 본격적인 사업계획이 이루어졌을 때 선도적인 위치를 점유할 수 있을 것으로 기대됨.

○ 수소 산화촉매

- 귀금속 기반 촉매의 물리화학적 성질과 반응특성간의 상관관계를 확인하여, 귀금속 촉매 개발 연구의 기초자료로 활용 가능함.
- PAR 등에 한정되어 있는 수소 산화촉매를 다양한 금속산화물을 적용 및 개발하여, 촉매 성능을 증진시킴으로써 다양한 농도로 배출되는 수소 발생시설에 적용 가능함.
- 기술성 검토가 완료된다면, 실증화 및 안정성 검토를 거쳐 수소연료전지를 사용하는 다양한 수소발생원에 적용·활용할 수 있음.

○ 수소열차 내 촉매-열 회수 통합시스템

- 국내외 수소열차 연료전지에 적용 가능한 수소 제어 기술이며, 촉매-열 회수 통합시스템을 최적함으로써 수소열차 안전기술로 활용될 수 있을 것으로 판단됨.

○ 열회수 장치 연계에 따른 폐열 회수 및 에너지원으로의 활용 방안

- 본 연구를 통해 하이브리드 철도 차량과 연계되는 수소 산화 촉매의 열에너지를 회수하여 유체 온도 증진을 도모하였음. 실제 누출된 수소를 안정적으로 산화하기 위한 시스템이므로 에너지원을 사용하지 않는다는 것이 필요함. 열회수 시스템의 경우에도 물의 순환 외 별도의 에너지가 들어가지 않도록 에너지 사용을 최소화하였음. 보고된 연구결과에 따르면, 약 33 LPM급 펌프에 소요되는 전력은 40 W(144 kJ)이며, 1 kg H_2를 산화 및 이를 열회수에 필요한 에너지 차이를 비교하였을 때 약 130,000 kJ 이상임(1% 저농도 수소 발생 기준). 이에 따라 폐열 회수 시스템으로부터 도출된 온수는 에너지 효율적으로 활용이 가능하다고 판단됨. 회수된 열은 온수 또는 온풍 등으로 제공할 수 있음으로써 시민의 만족도를 상승시킬 수 있다고 판단됨.

○ 본 연구개발의 결과로 도출되는 지적재산권(특허) 및 논문은 관련 업무추진시의 좋은 참고자료가 될 수 있으며, 일부 지적재산권의 기술이전은 관련 산업체의 기술력 확보에도 기여할 수 있음.

○ 타 연구 등 후속 연구로의 응용(철도차량 외 산업기술과의 적용 방안)

- 수소경제 기본계획을 수립·시행·점검하는 컨트롤타워인 수소경제위원회는 '세계 1위 수소경제 국가'비전을 담은 수소경제 활성화 로드맵에 이어 최근 수소산업 생태계 경쟁력을 강화하는 정책을 제시하고 있음. 이에 따라 오는 2030년 수소 충전소 660기 구축, 수소차 85만 대 보급 목표를 실현하고자, 수소 충전소와 같은 수소 저장시설을 활발히 구축 중에 있음. 그러나 이런 수소경제 인프라 구축 중, 충북 청주 도원수소충전소가 다량의 가스 누출로 긴급히 가동을 멈춘데 이어 동일한 설비로 시공된 또 다른 지역의 수소충전소들이 잇따라 가동을 중단하고 있음. 이러한 누출 원인을 원천적으로 차단하는 것도 중요하지만, 긴급한 사고 상황에서 큰 피해로 확대되지 않도록 본 연구의 수소 상온 산화 시스템 적용이 가능하다고 판단됨. 이에 따라, 본 수소 상온 산화 시스템은 향후 안전성 확보를 위해 다양한 수소 활용 시스템과 연계된 연구 수행이 가능함. 특히 수소 저장소에서 계절에 따른 온도변화, CLOSED, OPENED 시스템에 따른 대류 및 유동해석 결과가 필수적이며, 이를 이용한 시스템 scale-up 연구결과를 도출하여 수소 산화 시스템과 결합할 수 있음.

○ 후속 연구로의 계획

- 본 연구는 수소연료전지를 사용하는 하이브리드 철도 차량에 적용될 수 있는 수소 산화 촉매 시스템에 관한 연구임. 이로 인해 열적 내구성 및 저농도 수소에서도 우수한 산화 성능을 갖는 촉매 레시피를 개발하였음. 본 연구는 촉매 산화 시스템을 lab-scale로써 그 성능을 확인하는데 집중하였으며, 이러한 연구결과를 바탕으로 실 공정 적용을 위한 scale up 연구가 필요함. 이에 따라 후속 연구로써 수소 연료전지 후단 연계를 위한 통합 공정을 설계하고, 실공정에서의 IoT 기반 수소 센서 및 팬 연계를 통한 자동 운전 및 유동 해석 연구를 수행한다면 추후 청정연료인 수소에너지 기술에 매우 유익한 안전 시스템으로 활용될 수 있다고 판단됨.
- 또한 스케일 업을 통한 폐열 회수 시스템을 연계하여 온수 제공을 위해 실 공정 적용 중 폐열 회수 시 소요되는 전력량을 기록하여 경제성 평가가 이루어질 수 있는 후속 연구가 필요함.

7. 참고 문헌

< 별첨 >

별첨 자료
1. 총 연구개발기간 성과점검기준표 및 증빙자료

<별첨 1> 총 연구개발기간 성과점검기준표 및 증빙자료

성과점검기준표(최종)

구분	핵심 성과물 (CTE)		단위 성과물		성과점검기준								
					질적 성과지표		목표치	달성치	측정 방법	검증 방법	가중치	해당 기관	(
주관	A	수소 산화촉매	A-1	모듈화 수소 산화촉매	①	개발된 촉매에 대한 lab scale 연속흐름식 반응기 내 수소모사가스의 유입농도 대비 전환율 평가	95%	99% 이상	lab scale 연속흐름식 반응기에서 촉매 전단/후단 농도 비교 =[(전단 수소 농도)-(후단 수소 농도)]/(전단 수소 농도)*100	공인성적서 제출	60	경기대학교 산학협력단	
공동	B	수소열차 내 촉매-열 회수 통합시스템	B-1	촉매 시스템	①	촉매 시스템 후단 발열온도 확보	280 ℃	300 ℃ 이상	P&ID 상세 도면 설계 공인성적서 제출 (촉매시스템 후단 온도센서를 이용한 촉매 수소산화 온도 측정)	공인성적서 제출	30	한국철도기술연구원 한국철도기술연구원	
공동	C	폐열 회수 및 에너지 활용 방안	C-1	폐열 회수 시스템	①	폐열 회수 시스템의 열 회수율 평가	60%	66% 이상	열교환기 유입 열량대비 열 교환 후 유출 열량 비교	자체평가	3	㈜애니텍	
			C-2	폐열 회수 유체 온도 평가	②	폐열 회수 유체 온도 평가	40 ℃	42℃ 이상	열교환기 유입 열량대비 열 교환 후 유출 열량 비교	공인성적서 제출	7	㈜애니텍	
계											100		

주관 A. 모듈화 수소 산화 촉매의 전환율 평가(inlet, outlet 수소 농도 측정)

BEYOND ASIAN HUB, TOWARD GLOBAL WORLD

TEST REPORT

우 13810 경기도 과천시 교육원로 98(중앙동) TEL (02)2164-0011 FAX (02)2634-1008

성적서번호 : TBK-2021-005706
대 표 자 : 윤여강
업 체 명 : 경기대학교 산학협력단
주 소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42, 1층(이의동, 경기대학교)

접 수 일 자 : 2021년 08월 24일
시험완료일자 : 2021년 09월 29일

시 료 명 : 용역시험

시 험 결 과

시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
수소(#1_Inlet)	cmol/mol	1	0.62	KS I ISO 6974-6 : 2002 (준용)
수소(#1_Outlet)	cmol/mol	2	0.01	KS I ISO 6974-6 : 2002 (준용)
수소(#2_Inlet)	cmol/mol	3	1.02	KS I ISO 6974-6 : 2002 (준용)
수소(#2_Outlet)	cmol/mol	4	0.05	KS I ISO 6974-6 : 2002 (준용)

1. 시료채취일자 : 2021.08.24
2. 시료채취장소 : 경기대학교 리서치센터
3. 시료채취시설 : 수소산화설비
4. 시료채취자 : 한국화학융합시험연구원 박동규
5. 참고사항 : 의뢰자가 제시한 아래 실험 조건하에 시료채취 진행함

〈수소촉매 조건〉
- 유량 : 10 L/min
- 반응온도 : 25 ℃(상온)
- 촉매 : 1% Pd/TiO_2 액상환원(25 ℃)
- 공간속도
  (#1) 1,200,000 h^{-1}
  (#2) 600,000 h^{-1}
- 용 도 : 품질관리용

- 다음 페이지 -

Park Dong Kyu
작성자 : 박동규
Tel : 02-2092-3837

Chang-Seok Jeong
기술책임자 : 정창석
Tel : 1577-0091(ARS ①→④)

2021년 09월 29일

KTR 한국화학융합시험연구원장

위변조 확인용 QR code

공동 B. 촉매 시스템 후단 발열온도 측정

시 험 성 적 서
(TEST REPORT)

ktl 한국산업기술시험원 Korea Testing Laboratory

성적서 번호 : 21-062320-01-1
Report No.

페이지 (1)/(총 5)
Page of Pages

1. 의 뢰 자 (Client)

기 관 명 (Name) : 한국철도기술연구원

주 소 (Address) : 경기도 의왕시 철도박물관로 176 (월암동)

의뢰일자 (Date of Receipt) : 2021. 09. 15.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) :

3. 시험대상품목/물질/시료명 (Test Sample)

제 품 명 (Description) : 수소열차 내 촉매-열 회수 통합시스템

제작회사 (Manufacturer) : -

모 델 명 (Model Name) : -

제조번호 (Serial Number) : -

기 타 (Remark) : -

4. 시험기간 (Date of Test) : 2021년 09월 24일 ~ 2021년 09월 24일

5. 시험장소 (Location of Test) :

☐ KTL 고정시험실

■ 현장시험 (주소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42 경기대학교 리서치센터 401호)

6. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 의뢰자 제시방법

7. 시험결과 (Test Results) : 시험완료

비고(Note) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제출한 시료에 한하며, 법적 및 기타분쟁의 근거 등으로의 사용을 금합니다.
2. 이 성적서는 원본만 유효하며, 임의로 재 가공된 사본 및 전자인쇄본 등은 유효하지 않습니다.
(「원본」이란 KTL에서 정확한 검사에 따라 보안성을 포함시켜 제공하는 모든 성적서를 의미합니다.)
3. 아래의 2D바코드를 스캔하여 성적서의 원본내용 확인이 가능하며, KTL 보관 원본과의 동일성은 고객만족홈페이지(customer.ktl.re.kr)의 '성적서 원본확인'창에서 비교가능 합니다.
4. 본 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 표준 및 KOLAS 인정과 관련이 없습니다.

확 인 Affirmation	작성자(Tested by)		기술책임자(Technical Manager)	
	성 명(Name): 김태환	(Signature)	성 명(Name): 김병로	(Signature)

2021. 10. 14.

한국산업기술시험원장

경기도 안산시 상록구 해안로 723(723, Haean-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, KOREA) Tel.031-500-0342 Fax. 00-000-0000

FP104-05-00

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

시 험 결 과 (Test Results)

0. 시험개요

: 본 시험은 의뢰자가 제공한 시험품 및 시험방법에 따라 시험을 실시

시 험 항 목	성능평가 개요
측매시스템 발열온도	시스템 작동 후 측매시스템 온도 측정 및 기록

0.1 시험장소 : 경기대학교
0.2 주소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42 경기대학교 리서치센터 401호

1. 시험품

1.1 품명 : 수소열차 내 측매-열 회수 통합시스템
1.2 수량 : 1 대

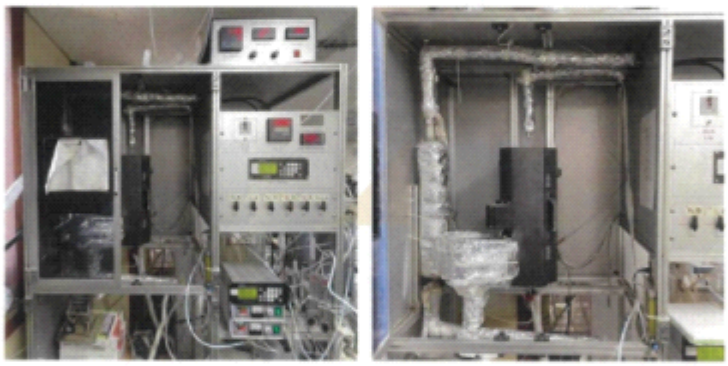


그림 1. 시험품 외관

2. 시험장비

장비명	제조사	모델명 / 기기번호	교정유효일자
열전식온도기록계	GRAPHTEC	GL220 / H40824850	2022.08.12
비금속 열전대(K타입)	-	TC-K / 15-2	2022.09.23
시간간격 측정기	CASIO	HS-3 / -	2022.10.21
줄자	KOMELON	KMC-25RJ / -	2022.02.06

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

3. 시험방법

3.1 폐열회수 유체온도

3.1.1 시험조건

- 측매 : 허니컴 구조, 80 × 80 × 55 mm
- 측매 갯수 : 4 개
- 분위기 가스 : 수소 4%, 산소 21%, 질소 75%
- 시험시작조건 : 150℃ 미만
- 온도기록 : 1회 / 10초

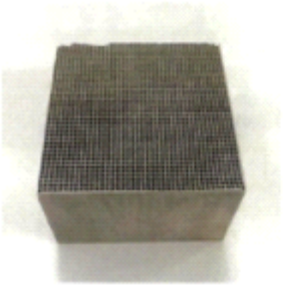


그림 2. 측매 외관



그림 3. 측매 시스템 내부



그림 4. 측매 및 열전대 장입

3.1.2 시험방법

- 열전대를 측매시스템 내 3군데에 배치
- 장치 작동 후 30 분간 온도를 기록
- 위의 과정을 3회 반복

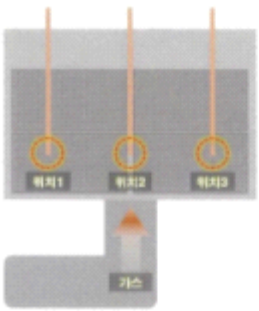


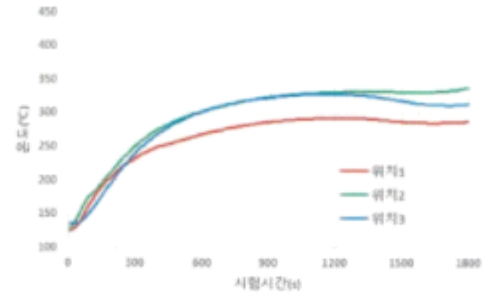
그림 5. 측매시스템 단면 모식도



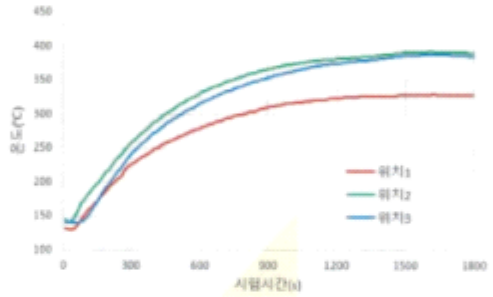
그림 6. 시스템 내부 온도기록

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

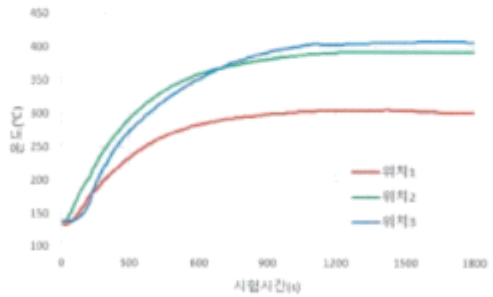
4. 시험결과



#1



#2



#3

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

온도(℃)		위치 1	위치 2	위치 3
#1	초기	125.4	127.3	136.8
	최종	287.9	337.3	313.9
#2	초기	132.1	145.6	141.2
	최종	327.8	390.2	385.5
#3	초기	134.9	138.2	140.3
	최종	303.3	392.9	407.8

- 끝 -

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

공동 C-1. 폐열 회수율 평가(자체 평가)

※ 최종보고서 p. 51 수록

Time	0 bar	1 bar	2 bar	3 bar
0	19	22.1	27	26.2
0.5	19.1	22.5	27.4	30.3
1	19	24	29	33.7
1.5	19.3	24.7	30.2	37.5
2	19.2	26	32	38.2
2.5	20	27	34	39.7
3	20.1	27.5	34.8	41.2

구분		수치
m, L/min		3
P, bar		3.03
Cp, kJ/kg · K		4.184
t2, K	미회수	295.27
	회수	314.35
t1, K	미회수	293.35
	회수	299.35
Time, min		120
Q(H20), kJ/kg · K	미회수	13,460.445
	회수	40,381.335
회수 시 활용된 열량		26,920.89
열 회수율 (%)		**66.67%**

공동 C-2. 폐열 회수 유체 온도 평가

시 험 성 적 서
(TEST REPORT)

ktl 한국산업기술시험원 Korea Testing Laboratory

성적서 번호 : 21-062317-01-1
Report No.

페이지 (1)/(총 4)
Page of Pages

KOREA TESTING LABORATORY ktl 한국산업기술시험원

1. 의 뢰 자 (Client)

기 관 명 (Name) : (주)에너텍

주 소 (Address) : 경기도 수원시 영통구 신원로 88,101동 1301호(신동, 디지털엠파이어2)

의뢰일자 (Date of Receipt) : 2021. 09. 15.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) :

3. 시험대상품목/물질/시료명 (Test Sample)

제 품 명 (Description) : 수소열차내 축매-열 회수 통합시스템

제작회사 (Manufacturer) : -

모 델 명 (Model Name) : -

제조번호 (Serial Number) : -

기 타 (Remark) : -

4. 시험기간 (Date of Test) : 2021년 09월 24일 ~ 2021년 09월 24일

5. 시험장소 (Location of Test) :

☐ KTL 교정시험실

■ 현장시험 (주소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42 경기대학교 리서치센터 401호)

6. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 의뢰자 제시방법

7. 시험결과 (Test Results) : 시험완료

비고(Note) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제출한 시료에 한하며, 법적 및 기타분쟁의 근거 등으로의 사용을 금합니다.
2. 이 성적서는 원본만 유효하며, 임의로 제 가공된 사본 및 전자인쇄본 등은 유효하지 않습니다.
('원본'이란 KTL에서 정해진 절차에 따라 보안성을 포함시켜 제공하는 모든 성적서를 의미합니다.)
3. 아래의 2D바코드를 스캔하여 성적서의 원본내용 확인이 가능하며, KTL 보관 원본과의 동일성은 고객전용홈페이지(customer.ktl.re.kr)의 "성적서 원본확인"창에서 비교가능 합니다.
4. 본 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 표준 및 KOLAS 인정과 관련이 없습니다.

확 인 Affirmation	작성자(Tested by) 성 명(Name): 김태환 (Signature)	기술책임자(Technical Manager) 성 명(Name): 김병로 (Signature)

2021. 10. 14.

한국산업기술시험원장

경기도 안산시 상록구 해안로 723(723, Haean-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, KOREA) Tel.031-500-0342 Fax. 00-000-0000

FP104-05-00

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

시 험 결 과 (Test Results)

0. 시험개요

: 본 시험은 의뢰자가 제공한 시험품 및 시험방법에 따라 시험을 실시

시 험 항 목	성능평가 개요
폐열회수 유체온도	시스템 작동 후 회수유체의 온도 측정 및 기록

0.1 시험장소 : 경기대학교
0.2 주소 : 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42 경기대학교 리서치센터 401호

1. 시험품

1.1 품명 : 수소연료차내 폭매-열 회수 통합시스템
1.2 수량 : 1 대

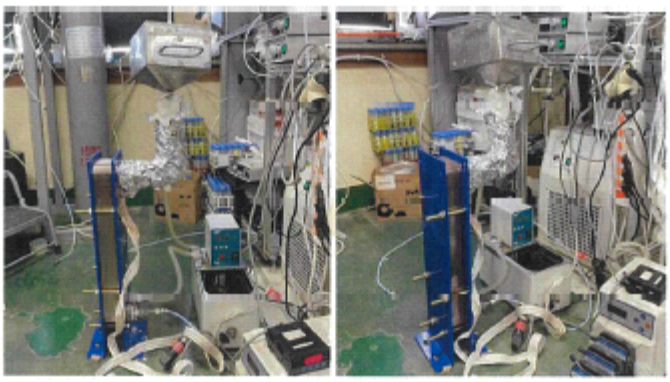


그림 1. 시험품 외관

2. 시험장비

장비명	제조사	모델명 / 기기번호	교정유효일자
열전식온도기록계	GRAPHTEC	GL240 / C51032409	2022.01.18
비금속 열전대(T타입)	-	TC-T / -	2022.01.12
시간간격 측정기	CASIO	HS-3 / -	2022.10.21
줄자	KOMELON	KMC-25RJ / -	2022.02.06

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

3. 시험방법

3.1 폐열회수 유체온도

3.1.1 시험조건

- 물 양 : 3.03 L
- 시험시작조건 : 수온 30 ℃ 미만
- 온도기록주기 : 1회 / 1분

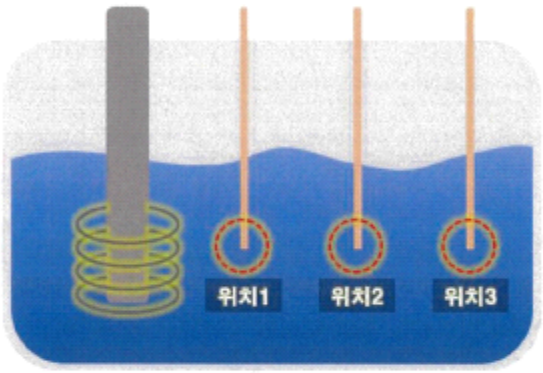


그림 2. 비금속 열전대(T타입)

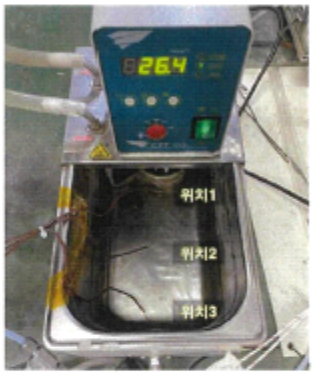


그림 3. 열전대 배치

3.1.2 시험방법

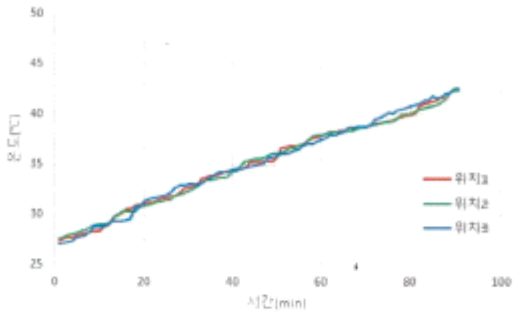
- TC를 수조 내 3군데에 배치
- 장치 작동 후 90분간 온도기록
- 위의 과정을 2회 반복



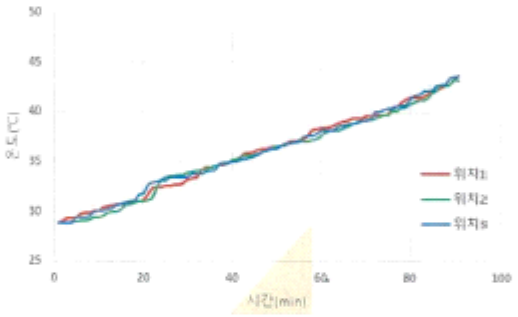
그림 4. 수조 내부 온도기록

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

4. 시험결과



#1



#2

온도(℃)		위치 1	위치 2	위치 3
#1	초기	27.4	27.6	27.1
	최종	42.5	42.6	42.4
#2	초기	28.9	28.8	28.8
	최종	43.6	43.2	43.6

- 끝 -

※ 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

논문 1

- 저자: Hanki Eom, In-hyuck Hwang, Dong yoon Lee, Sang Moon Lee, Sung Su Kim
- 제목: Preparation of Liquid-Phase Reduction Method-Based Pt/TiO_2 Catalyst and Reaction Characteristics during HCHO Room-Temperature Oxidation
- 저널지 및 게재일: Idustrial & engineering chemistry research, 15489-15496 (2020)

I&EC research
Industrial & Engineering Chemistry Research
pubs.acs.org/IECR
Article

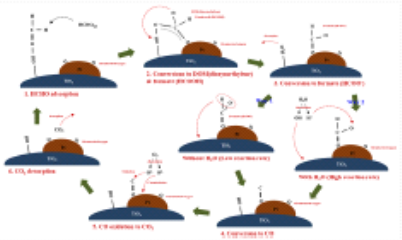
Preparation of Liquid-Phase Reduction Method-Based Pt/TiO_2 Catalyst and Reaction Characteristics during HCHO Room-Temperature Oxidation

Hanki Eom, In-hyuck Hwang, Dong Yoon Lee, Sang Moon Lee,* and Sung Su Kim*

Cite This: Ind. Eng. Chem. Res. 2020, 59, 15489−15496
Read Online
ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations

Downloaded via KYONGGI UNIV on October 20, 2020 at 02:47:39 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

ABSTRACT: This study was conducted to investigate the conditions used to prepare Pt/TiO_2 catalysts via a liquid-phase reduction method and to analyze the room-temperature oxidation characteristics of formaldehyde (HCHO) upon application of the catalysts. We found that the major factors determining the catalyst activity during catalyst preparation were the temperature used in liquid-phase reduction, the Pt/N_2H_4 ratio, and pH, whereas the reduction time and the addition of alkali metal had no significant effect. In addition, compared to the HCHO oxidation performance of catalysts obtained via the general method employed (gas-phase reduction), that of the catalysts obtained via liquid-phase reduction were superior. This result indicates that H_2O significantly contributes to enhancing the catalytic activity when using liquid-phase reduction method-based catalysts as the conversion of HCHO into reaction intermediates is accelerated and the hydroxyl groups serving as adsorption sites are restored.



1. INTRODUCTION

Formaldehyde (HCHO) is a toxic and odorless gas that can be generated from the decomposition of insulation used in building materials, and it is thus a primary indoor air pollutant that degrades the indoor air quality (IAQ).[1−6] Many people globally spend more than 85% of their day in indoor spaces and are exposed to contaminated indoor air for long durations. HCHO causes diseases such as bronchitis, skin ailments, emotional anxiety, and memory loss, and it is thus imperative to develop effective technologies for removing HCHO from the indoor environment.[7]

Some common methods currently used to remove HCHO include ventilation, adsorption, incineration, and the use of catalysts, and most of these have limitations. For example, although ventilation can decrease the indoor HCHO levels to a certain extent, it is not completely effective.[8] Adsorption-based devices have a simple process configuration, are easy to operate, and can effectively remove HCHO; however, secondary pollutants, such as volatile organic compounds (VOCs), can be generated during operation, and the devices are also expensive because the adsorbents need to be continuously replaced.[9−11] Incineration enables the complete combustion of HCHO into CO_2 and H_2O at high temperatures of approximately 700−900 °C, and no secondary pollutants are generated during the process. However, the conditions for complete combustion, such as temperature and time, need to be appropriately satisfied. In addition, the greatest disadvantage of this method is that it requires a large amount of space to house the incinerator and is thus not suitable for controlling the IAQ.[12] In contrast, recent research has suggested that the most useful technique for controlling the IAQ is catalytic oxidation using catalysts.[13] It has been ascertained that room-temperature catalytic oxidation completely oxidizes HCHO to CO_2 and H_2O at ambient temperatures, which makes this technique suitable for use in indoor environments with a limited space.

Catalyst types can be divided into noble metals and nonnoble metals, and they have been the focus of many studies to date. The common noble metal catalysts used for the room-temperature oxidation of HCHO include Pt/TiO_2,[14−17] Pt/Al_2O_3,[18] Pt/CeO_2,[19] Pt/Fe_2O_3,[20,21] Pt/SiO_2,[22] Au/CeO_2,[23,24] Au/Al_2O_3,[25,26] Au/SiO_2,[27] Pd/TiO_2,[28,29] Ag/TiO_2,[30] and Rh/TiO_2;[31,32] however, most previous studies have reported that catalysts using platinum (Pt) provide the best activity among the noble metals. The activity of noble

Received: April 24, 2020
Revised: June 12, 2020
Accepted: July 13, 2020
Published: July 13, 2020



ACS Publications
© 2020 American Chemical Society

https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02059
Ind. Eng. Chem. Res. 2020, 59, 15489−15496

논문 2

- 저자: Younghee jang, Hanki Eom, Soon Woong Chang, Sang Moon Lee, Sung Su Kim
- 제목: he correlation between surface species on the heating material and heating performance for improving dry efficiency in thermal sewage sludge process
- 저널지 및 게재일: Journal of Environmental Chemical Engineering, 105805 (2021)

Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 105805

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

The correlation between surface species on the heating material and heating performance for improving dry efficiency in thermal sewage sludge process

Younghee Jang [a], Hanki Eom [b], Soon Woong Chang [b], Sang Moon Lee [b], Sung Su Kim [b,*]

[a] Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea
[b] Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Editor: Dr. Z. Wen

Keywords:
Microwave
Sludge drying process
$Li_5Fe_5O_8$
$NiFe_2O_4$
Heating performance

ABSTRACT

Various metal oxides were added to prepare an exothermic heating material for microwave assisted sludge drying system. The highest heating performance was found when 10 wt% nickel was added to $LiNO_3$:6Fe_2O_3:ZnO(molar ratio). Thermal performance and reproducibility were improved when $Li_5Fe_5O_8$ and $NiFe_2O_4$ were formed on the surface of the heating material. During sludge drying process using exothermic heating block, the moisture content in sludge was reduced to under 1% after 5 min. By applying Li-Fe-Zn based heating material during the microwave drying, a drying efficiency of 43% was achieved.

1. Introduction

Dehydration and drying process must be preceded in order to efficiently treat sewage sludge with high moisture content. With The result of significant reduction in volume and mass of the sewage sludge by thermal drying process, substantial reduction of labor and transportation costs can be achieved, which are typically over half of the total cost for waste disposal. Also, It helps to minimize the damage to the environment by preventing leachate. The conventional sludge drying process is carried out hot air drying technology, which currently accounts for about 70% of the total drying technology [1,2] due to its simplicity of drying device and operation. However, heat dissipation to unwanted direction due to difficulties on heat flux control results in low drying efficiency and consequently high energy consumption with longer drying time during the process [1,3]. Furthermore, because of the uneven distribution of moisture content inside of the sludge, often excessive drying process is required to ensure sufficient degree of moisture removal [4,5]. On the other hand, low temperature drying process, typically below 60 °C, also has been widely used for reducing moisture content while avoiding high energy consumption. However, the low temperature method demand much longer drying period due to slow evaporation of moisture. In addition, the process often suffers from poor quality of result caused by moisture gradient through the thickness of the sludge. It is a common issue because internal moisture content is extremely difficult to remove.

Recently, a microwave-assisted moisture removal technique draw attention for overcoming the challenges [2,3,6–13]. The level of energy consumptions of various technology including hot air drying and microwave drying have been reported in previous works. According to work by various research, the hybrid system of microwave drying and hot air drying system increases energy conservation and thermal efficiency compared to that of hot-air drying process [2,14–17]. The technique utilized the conversion of electromagnetic energy into thermal energy, and the thermal efficiency depends on the magnetic properties of the material [6,18–21].

The magnetic materials such as iron, nickel and cobalt typically generate heat when exposed to microwave. The thermal behavior of these materials under microwave exposure is affected by both electric field and magnetic fields. The electric field imparts motion to the free electrons, whereas the magnetic field affects the electron spin, domain wall and orientation of domains. The heat loss mechanisms in magnetic materials exhibit conduction losses with additional magnetic losses such

* Corresponding author.
E-mail addresses: yhjang39@kyonggi.ac.kr (Y. Jang), hkeom@kyonggi.ac.kr (H. Eom), swchang@kyonggi.ac.kr (S.W. Chang), leesangm@kyonggi.ac.kr (S.M. Lee), sskim@kyonggi.ac.kr (S.S. Kim).

https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105805
Received 26 May 2020; Received in revised form 30 May 2021; Accepted 2 June 2021
Available online 5 June 2021
2213-3437/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

논문 3

- 저자: Ye Hwan Lee, Younghee Jang, Dong Hee Han, Sang Moon Lee, Sung Su Kim
- 제목: Palladium-copper membrane prepared by electroless plating for hydrogen separation at low temperature
- 저널지 및 게재일: Journal of Environmental Chemical Engineering, 106509 (2021)

Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 106509

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Palladium-copper membrane prepared by electroless plating for hydrogen separation at low temperature

Ye Hwan Lee [a,1], Younghee Jang [a,1], Dong Hee Han [a], Sang Moon Lee [b,*], Sung Su Kim [b,*]

[a] Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea
[b] Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Editor: Dr. Z. Wen

Keywords:
Pd-Cu membrane
Electroless plating
Low temperature
Permeability
Durability

ABSTRACT

Pd-based membranes are often used to purify hydrogen, but often fail as a result of phase changes at low temperatures. In this study, an electroless plated Pd-Cu membrane was produced to purify hydrogen generated during various low temperature processes. The membrane was fabricated by sequential electroless plating of Pd and Cu with hydrazine as a reducing agent, followed by alloying in a hydrogen atmosphere. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed that the Pd-Cu layer was successfully alloyed, and thickness of the alloy layer was 23.74 μm. The hydrogen permeability of the Pd-Cu membrane prepared in this work was significantly increased compared to the previously published results. The hydrogen permeation flux of 0.6 $m^3\ m^{-2}\ h^{-1}$ for the Pd-Cu membrane was stable over a period of 10 h at 175 °C without suffering hydrogen embrittlement and was stable over a temperature cycle. Finally, hydrogen temperature-programmed desorption (H_2-TPD) confirmed that the desorption properties of hydrogen were changed by using this Pd-Cu alloy.

1. Introduction

Hydrogen purification processes include techniques such as pressure swing adsorption, thermal swing adsorption, cryogenic distillation, and the use of getters and membranes. Currently, pressure swing adsorption and cryogenic distillation are the most used processes. Although these processes can purify large amounts of hydrogen, they are economically unfavorable because of their low hydrogen purification efficiency [1]. In contrast, hydrogen purification using membranes consumes less energy and is relatively easy to operate [2–4]. Moreover, recent studies have investigated the use of membranes because of their production advantages such as continuous operation, low investment cost, high-purity hydrogen production, and efficient operation by applying a simultaneous reaction-separation process [5].

Hydrogen can be purified using porous or dense membranes. A porous membrane consists of a metal, a dispersed metal, or a ceramic-coated ceramic, and hydrogen can be separated by the molecular sieve effect, surface diffusion, or Knudsen diffusion. The permeability of a porous membrane is high, but its selectivity is low [6]; therefore, it is difficult to apply to an actual process. Conversely, a dense membrane can separate high-purity hydrogen. Hydrogen molecules are adsorbed onto the dense membrane surface, and then the hydrogen atoms permeate the metal lattice, where they are finally bound and desorbed from the opposite side of the film [7–9]. Metals that are permeated by hydrogen are niobium (Nb) [10], vanadium (V) [11], zirconium (Zr) [12], tantalum (Ta) [13], and other Group 4 and 5[14] elements, and palladium (Pd)-based metals. Among these metals, Nb, V, and titanium (Ti) are body-centered cubic (BCC) crystal structures, which contributes to a 10–15 times higher hydrogen permeability than face-centered cubic (FCC) metals like pure palladium (Pd), copper (Cu), and nickel (Ni). However, the chemical stability of the former type is inferior and hinders the adsorption and desorption of hydrogen, limiting their use as hydrogen membranes [15,16].

Pd-based hydrogen membranes are widely used because of their high selective permeability of hydrogen and excellent thermal and chemical properties. Pd-based membranes are manufactured using various technologies such as electroless plating, physical vapor deposition [17], and chemical vapor deposition [18]. Electroless plating is advantageous for many reasons: (1) the equipment is inexpensive; (2) it produces a high flux and H_2/N_2 selectivity; (3) an electrical source is not required; and

* Corresponding authors.
E-mail addresses: leesangm@kyonggi.ac.kr (S.M. Lee), sskim@kyonggi.ac.kr (S.S. Kim).
[1] *These authors equally contributed to this work.*

https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106509
Received 24 December 2020; Received in revised form 2 October 2021; Accepted 2 October 2021
Available online 5 October 2021
2213-3437/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

논문 4

- 저자: Younghee Jang, Sang Moon Lee, Sung Su Kim

- 제목: Effect of a modified 13X zeolite support in Pd-based catalysts for hydrogen oxidation at room temperature

= 저널지 및 게재일: RSC Advances, 38047-38053 (2021)

RSC Advances

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Open Access Article. Published on 25 November 2021. Downloaded on 12/23/2021 4:57:28 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Check for updates

Cite this: RSC Adv., 2021, 11, 38047

Effect of a modified 13X zeolite support in Pd-based catalysts for hydrogen oxidation at room temperature

Younghee Jang,[a] Sang Moon Lee*[ab] and Sung Su Kim*[b]

Received 24th August 2021
Accepted 8th November 2021

DOI: 10.1039/d1ra06395b

rsc.li/rsc-advances

This study investigated the effect of a modified 13X zeolite to Pd/zeolite catalyst on the oxidation of hydrogen to ensure safety from hydrogen leakage. The catalytic activity of Pd/zeolite catalysts was significantly affected by acid treatment of 13X zeolite support and various calcination temperatures (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C) of the Pd/zeolite catalyst. To understand the correlation between the activity and physical properties of the catalysts, activity test, XRD, BET, TEM, TPR, and TPO were performed; Pd/13X (400) was shown to have a high catalytic activity, which depended on the dispersion and particle size of palladium. Also, a strong PdH on the catalyst surface was formed, and a high catalytic activity at a low hydrogen concentration was obtained.

1. Introduction

Hydrogen is a clean energy source that does not generate pollution and has the highest calorific value (150 kJ kg^{-1}) among fuels. Recently, policies have emerged to actively utilize hydrogen as a fuel. In particular, hydrogen can be produced from various hydrogen-containing fuels and can be stored in various forms, which enables stable transportation.[1–3] Currently, hydrogen vehicles exemplify the successful commercialization of hydrogen fuel. Therefore, numerous companies are actively looking to enter the hydrogen vehicle market. In addition, hydrogen fuel applications are expanding to all means of transportation, including in industrial[4] and household electricity,[5] ships,[6] and railways.[7,8] Despite these advantages, people are reluctant to use hydrogen in daily life owing to its low volumetric density and safety. In particular, it exhibits explosive properties at a concentration of 4% or higher, which may lead to critical safety issues due to hydrogen leakage.[9–11] Owing to its low molecular weight and rapid diffusion, a ventilation system is used as the main safety device in most technologies. However, an unexpected safety accident, such as sudden failure of ventilation in a closed space, such as underground, may lead to concentration of hydrogen, and therefore, cause explosion. So, strong safety systems must be in place to prevent such accidents and enable the stable and steady use of hydrogen energy. Room-temperature catalysis, widely employing noble metal catalysts, such as platinum and palladium, is applied to prevent hydrogen leakage at room temperature.[9–13] In this technique, unlike the gas oxidation reaction, which has excellent efficiency as the target concentration is lower, the reaction becomes more active as the hydrogen concentration increases. Also, a lot of research showed that the noble metal catalyst was dispersed in the form of nano particles on the support. However, the uniform dispersion of Pd is very challenging in the context of heterogeneous catalysts.[14–16] Therefore, to overcome the limitations of noble metal nanoparticles, a reducing support capable of expressing the SMSI effect is used to help to highly disperse Pd. Owing to the low pressure drop of the honeycomb catalyst, Uda *et al.* proposed it as an alternative to the existing particle catalysts.[17] The exothermic reactions and catalyst deactivation due to the product (water) are the most representative catalyst performance degradation factors. Therefore, studies related to catalyst performance need to be conducted. Iwai *et al.* confirmed the performance of Pt catalysts, which could remove tritium in a nuclear power plant under water vapor partial pressure conditions.[18,19] Lomot *et al.* found that the catalyst performance of the Pt/Al_2O_3 catalyst was significantly reduced with the production of water, but it regenerated on drying.[20] Most studies focused on the influence of water, but the studies on the physical properties of the catalyst and their reaction activities are required. Recently, catalyst studies using a Pt–Pd bimetal as an active metal have been reported. An oxidation performance of 99.9% or more was confirmed at 1% hydrogen concentration using a Pd–Pt catalyst by Kim *et al.*[21] Tanaka *et al.* showed hydrogen or methane oxidation performance using a Pd–Pt catalyst, and the hydrogen conversion was 100% at 100 °C.[22] However, to date, no study has confirmed the activity of catalysts at both low hydrogen concentrations of less than 0.5% and high hydrogen concentrations of 2% or higher.

[a]Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, Korea
[b]Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, Korea. E-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

© 2021 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

논문 5

- 저자: 장영희, 이상문, 김성수
- 제목: 수소 활용공정 안전성 확보를 위한 Pd/Ti02 수소 상온산화 촉매의 제조 및 허니컴 구조의 코팅 조건 최적화 연구
- 저널지 및 게재일: Journal of the korea organic resources recycling association, 47-54 (2021)

Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association, 29(4), pp.47-54 (2021)
ISSN 1225-6498 eISSN 2508-3015 https://doi.org/10.17137/korrae.2021.29.4.47

Original Paper

수소 활용공정 안전성 확보를 위한 Pd/TiO_2 수소 상온산화 촉매의 제조 및 허니컴 구조의 코팅 조건 최적화 연구

장영희[a], 이상문[a], 김성수[a†]

A optimization study on the preparation and coating conditions on honeycomb type of Pd/TiO_2 catalysts to secure hydrogen utilization process safety

Young hee Jang[a], Sang Moon Lee[a], Sung Su Kim[a†]

(Received: Nov. 23, 2021 / Revised: Dec. 9, 2021/ Accepted: Dec. 10, 2021)

ABSTRACT: In this study, the performance of a honeycomb-type hydrogen oxidation catalyst to remove hydrogen in a hydrogen economy society to secure leaking hydrogen. The Pd/TiO_2 catalyst was prepared based on a liquid phase reduction method that is not exposed to a heat source, and it was showed through H_2-chemisorption analysis that it existed as very small active particles of 2–4 nm. In addition, it was found that the metal dispersion decreased and the active particle size increased as the reduction reaction temperature increased. It was meant that the active metal particle size and the hydrogen oxidation performance were in a proportional correlation, so that it was consistent with the hydrogen oxidation performance reduction result. The prepared catalyst was coated on a support in the form of a honeycomb so that it could be applied to the hydrogen industrial process. When 20 wt% or more of the AS-40 binder was coated, oxidation performance of 90% or more was observed under low-concentration hydrogen conditions. It was showed through SEM analysis that long-term catalytic activity can be expected by enhancing the adhesion strength of the catalyst and preventing catalyst desorption. It is a basic research that can secure safety in a hydrogen society such as gasification, organic resource, and it can be utilized as a system that can respond to unexpected safety accidents in the future.

Keywords: hydrogen catalytic oxidation, Pd/TiO_2, liquid-phase reduction, room temperature, safety

초 록 본 연구는 수소 경제 사회에서 누출·농축 수소에 대한 안전성 확보를 위해 Pd/TiO_2 촉매를 허니컴 형태로 코팅하여 그 성능을 평가하였다. 열원에 노출되지 않는 액상환원법을 기반으로 촉매를 제조하였으며, 2–4 nm의 매우 작은 활성입자로 존재함을 H_2-chemisorption 분석을 통해 확인하였다. 또한 환원반응온도가 증가할수록 metal dispersion 감소 및 활성입자 크기가 증가함을 확인하였으며, 활성금속 입자 크기와 수소 산화 성능은 비례관계에 있음에 따라 수소 산화 성능 감소결과와 일치함을 확인하였다. 제조된 촉매를 실 공정에 적용할 수 있도록 허니컴 형태의 지지체에 코팅하였을 때, AS-40 바인더를 20 wt%이상 코팅하였을 때 저농도 수소 조건에서 90% 이상의 산화 성능을 관찰하였다. 이는 촉매의 부착강도를 증진시키고 촉매 탈리를 방지하여 장기적인 촉매 활성을 기대할 수 있음을 SEM 분석을 통해 확인하였다. 본 연구를 통해 가스화 등과 같은 유기물 자원화를 통해 수소 생산 및 수소 인프라 구축 사회에서 안전성을 확보할 수 있는 기초연구로, 추후 예측하지 못한 안전사고를 대응할 수 있는 시스템으로써 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어: 수소 산화 촉매, Pd/TiO_2, 액상환원, 상온, 안전성

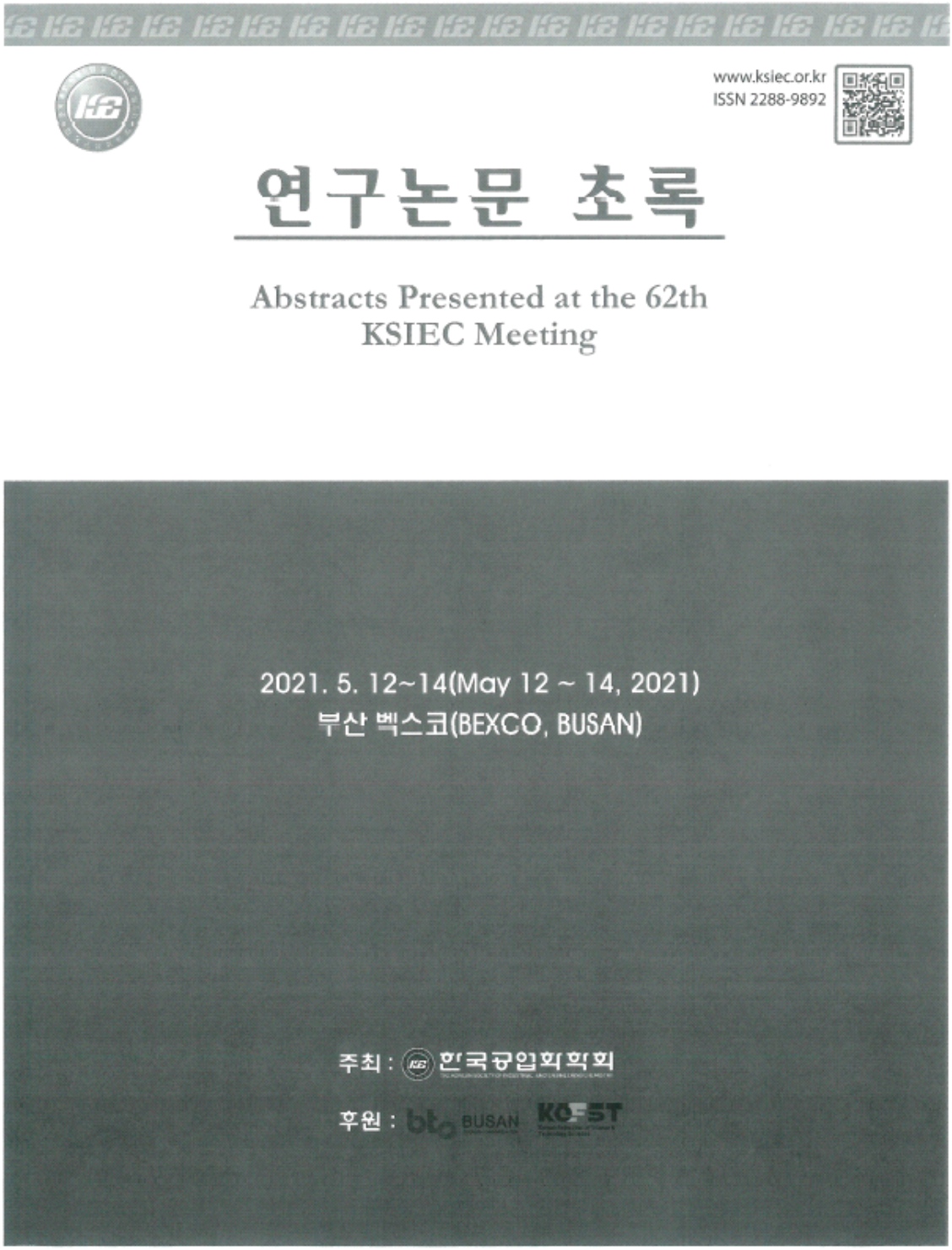
[a] 경기대학교 환경에너지공학과 부교수(Associate Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University)

† Corresponding author(e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr)

www.kci.go.kr

학술발표 1

- 발표처: 2021년 한국 공업화학회 춘계 학술대회
- 제목:환원 방법에 따라 제조된 Palladium 기반 상온 산화 촉매의 성능 증진 연구
- 발표일: 2021.05.13.



scopy (XPS) and Diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The photodegradation efficiency of TiO_2 is significantly increased from 37.1% to 94.4% in 120 min via CF_4 plasma treatment of TiO_2. In addition, TiO_2 treated with CF_4 plasma exhibits a photodegradation rate constant of 0.0239 min^{-1}, which is 5.75 times higher than that of TiO_2[0.0041 min^{-1}]. It is, thus, determined that CF_4 plasma treatment effectively improves the photocatalytic effect of TiO_2. The enhanced photocatalytic activity is attributed to the narrow band gap energy of TiO_2 treated with CF_4 plasma.
Keywords: Titanium dioxide, Fluorination, Rhodamine B, Plasma

1P-692

소형사업장 내 휘발성유기화합물(VOCs) 저감을 위한 유도가열형 촉매 개발 연구

이예환·장명희·정현수·김준오·곽지영·최예지·황은정·김미성·이상문·김성수†
경기대학교 (sskim@kyonggi.ac.kr†)

전국적으로 휘발성유기화합물(VOCs)의 배출량은 약 105만 톤으로 집계되었으며, 특히 VLR을 포함한 대기오염물질 배출시설은 대부분 소규모 사업장(전체 사업장의 약 80% 이상)이다. VOCs를 배출하는 소규모 사업장에는 세탁, 도장, 미용, 인쇄업체 등이 있으며 인체 노출 시 눈, 피부 자관지 자극, 혈액장해 및 백혈병 유발 등 유해성을 나타낸다. 하지만 소규모 사업장의 경우 사업장 수 대비 점검인력의 한계와 영세 사업자의 기술력 부족에 실효적인 관리에 어려움을 겪고 있다. 현재 소규모 사업장은 대부분 흡착법에 의존하고 있지만 흡착법의 경우 고농도의 VOCs 처리 시 배출규제를 만족하기 어려울 수 있으며 고농도의 VOCs가 흡착된 활성탄의 경우 폭발 가능성이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하고자 유도가열형 VOCs 살화 촉매 시스템을 제작하였으며, 핵심 소재인 촉매의 최적 레시피 확립, 물리화학적 분석으로 통한 영향인자 도출을 수행하였다.
Keywords: 휘발성유기화합물, 유도가열, 차성물질, 촉매산화

1P-693

유도가열을 통한 차성물질이 포함된 촉매의 발열 및 수소 생산 특성 연구

이예환·장명희·정현수·김준오·곽지영·황은정·김미성·최예지·이상문·김성수†
경기대학교 (sskim@kyonggi.ac.kr†)

본 연구에서는 소수 기술 서두 공이라는 금가 비차에 대한 유도 가열 시스템을 통해 수소를 생산하는 촉매를 개발하고 성능 증진을 위한 근원적 인자 도출하고자 하였다. 일반적으로 수소 생산의 경우 천연가스(메탄) 개질 기술이 알려져 있으나 흡열반응이라는 특성으로 높은 반응온도가 요구되기 때문에 운전비용이 높다. 또한 촉매층 가열에 오랜 시간이 요구되며 정밀한 온도조절이 어렵기 때문에 사고 발생 시 시스템 제어에 어려움이 있을 수 있다. 이러한 문제를 해결하고자 본 연구에서는 기존의 촉매 가열 방식이 아닌 에너지 효율이 우수하고 간헐적 운전이 가능한 유도가열 시스템을 적용하였다. 특히 유도가열 방식에 적용하기 위해 차성물질이 필수적이기 때문에 차성과 촉매로써의 활성을 갖는 물질을 선정하고 최적 레시피 확립, 물리화학적 분석으로 통한 영향인자 도출을 수행하였다.
Keywords: 유도가열, 메탄, 수소생산

1P-694

VOCs removal properties of CuO doped activated carbon fibers by electroless plating

이혜원*·김민지**·이란은*·임체훈*·김대섭*·김석진*·이영석*,***,†
*동남대학교, **환경부 화학물질안전원, ***탄소융복합 기술연구소
(youngslee@cnu.ac.kr†)

Benzene gas is harmful gas to the human body. inhalation of benzene can induce cancer of the blood. To remove harmful gas through an adsorption technique is important in environmental and human health. The capacity of gas adsorption is related to the surface properties. In this study, CuO particles were doped by electroless plating to enhance the removal characteristics of benzene gas. As the result of X-ray photoelectron spectroscopy data, it shows that the amount of CuO on activated carbon fibers surface increased with increased plating time. Removed at 100 ppm benzene gas untreated activated carbon fibers (ACFs) takes for 5 h, while CuO-doped ACFs have increased by fourfold. This result shows that CuO particles improve the benzene removal efficiency.
Keywords: Activated carbon fiber, VOCs, Adsorption, Surface treatment

1P-695

화학물질의 등록 및 평가 등에 관한 법률 이행 상 화학물질 안전관리 사각지대

임지은·천영우†·황용우 인하대학교 (ponychon@idoum.net†)

화학물질의 등록 및 평가 등에 관한 법률(이하 화평법)이 시행되면서, 유해성 및 위해성 정보가 없는 화학물질의 국내 제조 및 수입을 개인이나가 화학물질의 등록 제도를 도입하였다. 2018년까지 잠차적으로 510종 등록대상기존화학물질 중 340여 종의 등록대상기존화학물질 등록이 완료됐고, 이후 개정을 통해 국내 연 1톤 이상 제조 수입되는 기존화학물질 신고를 받아 등록 유예기간을 부여하여, 2021년 현재 기존화학물질 등록을 순차적으로 실행하고 있다. 주할 신규화학물질의 신고 및 등록, 제품에 함유된 중점관리물질 신고 등을 통해 국내 화학물질 관리 사각지대를 최소화하기 위한 노력을 경주하고 있다. 그러나, 이러한 노력에도 불구하고 관리에서 제외될 수 밖에 없는 사각지대는 존재한다. 본 연구에서는 화평법 상의 관리에도 불구하고 발생하게 되는 화학물질 데이터 관리의 사각지대를 규명하고 발생의 원인 및 합리적 개선방안에 대하여 제안하고자 한다.
Keywords: 화학물질안전관리, 화평법, 화학물질정보, 화학물질규제

1P-696

환원 방법에 따라 제조된 Palladium 기반 상온 산화 촉매의 성능 증진 연구

장명희·이예환·김준오·정현수·곽지영·김미성·최예지·황은정·이상문·김성수†
경기대학교 (sskim@kyonggi.ac.kr†)

수소는 수소연료전지 등을 통해 차량을 생산하며, 약 1~4wt.%의 미반응 수소를 포함해 배출하게 된다. 수소에너지 인프라 구축을 위하여 미반한 수소 공정에 안전성을 100% 확보해야 하며, 본 연구에서 제조한 수소 상온 산화 촉매는 누출된 수소를 상온에서 접촉만으로 산화할 수 있는 촉매이며, 수소 환원처리를 통해 산화 성능을 확보할 수 있다. 단, 기상환원은 높은 수소 농도를 고온에서 주입하기 때문에 대량 생산 및 화학공정 적용이 어렵다. 액상환원은 수소를 이용한 고온 열처리가 없어, 대량생산이 용이하여 안전성을 갖는 촉매 제조가 가능하다. 본 연구는 상온산화를 위한 촉매를 제조하기 위하여 기상 및 액상환원 기반 촉매를 제조하고 촉매 활성을 평가하였다. 그 결과, 기상 환원을 통해 얻은 촉매 대비 액상 환원 촉매의 활성이 우수하였다. 본 연구는 H_2, HCHO 등 환원 촉매를 사용하는 공정에서 화재 위험을 방지할 수 있는 촉매 레시피를 도출하는 초석이 될 수 있음을 판단하였다.
Keywords: 상온 산화, 액상 환원, 수소 화재, 수소 안전성, Pd/TiO_2

1P-697

The effect of biomass contain general radon inflow blocking materials by using gamma-irradiation

정성민† · 이창건 · 오용현 · 박중석 · 임윤묵
한국원자력연구원 (sjeong@kaeri.re.kr†)

* 미발표

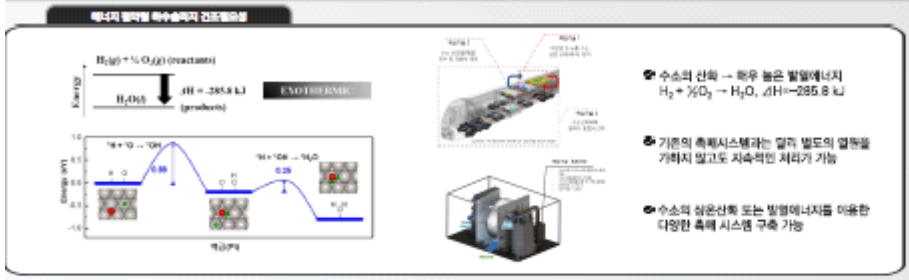
환원 방법에 따라 제조된 Palladium 기반 상온 산화 촉매의 성능 증진 연구

A Study on the Performance of Palladium-Based Catalytic Oxidation at Room Temperature Prepared by Reduction Method

장영희[1], 이예환[1], 김준오, 정현수, 곽지영, 김미성, 최예지, 황은정, 이상문, 김성수†

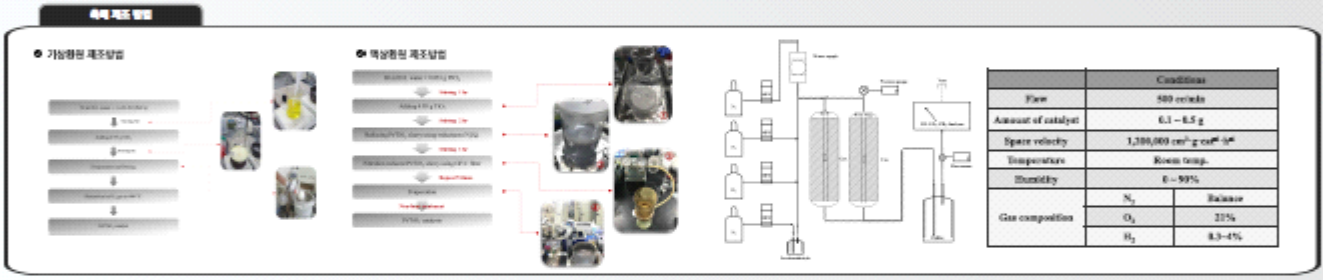
경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과[1], 경기대학교 환경에너지공학과

Introduction

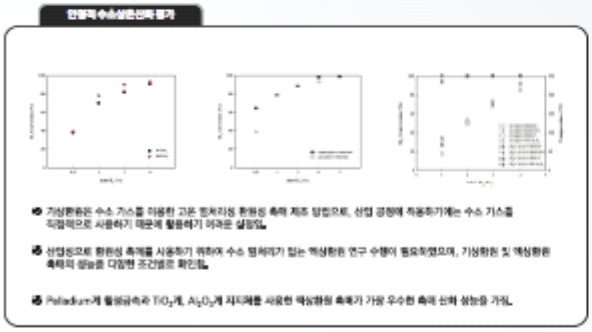


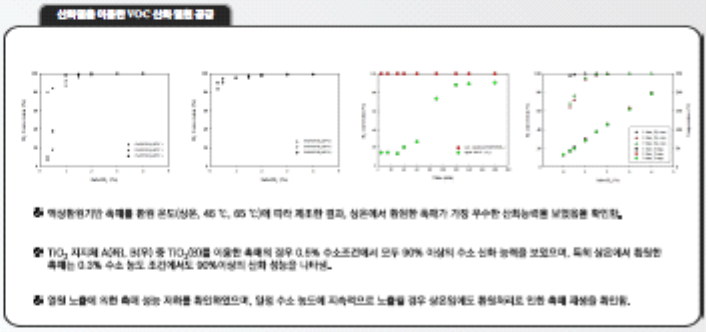


Methods



Result & Discussion





Conclusion

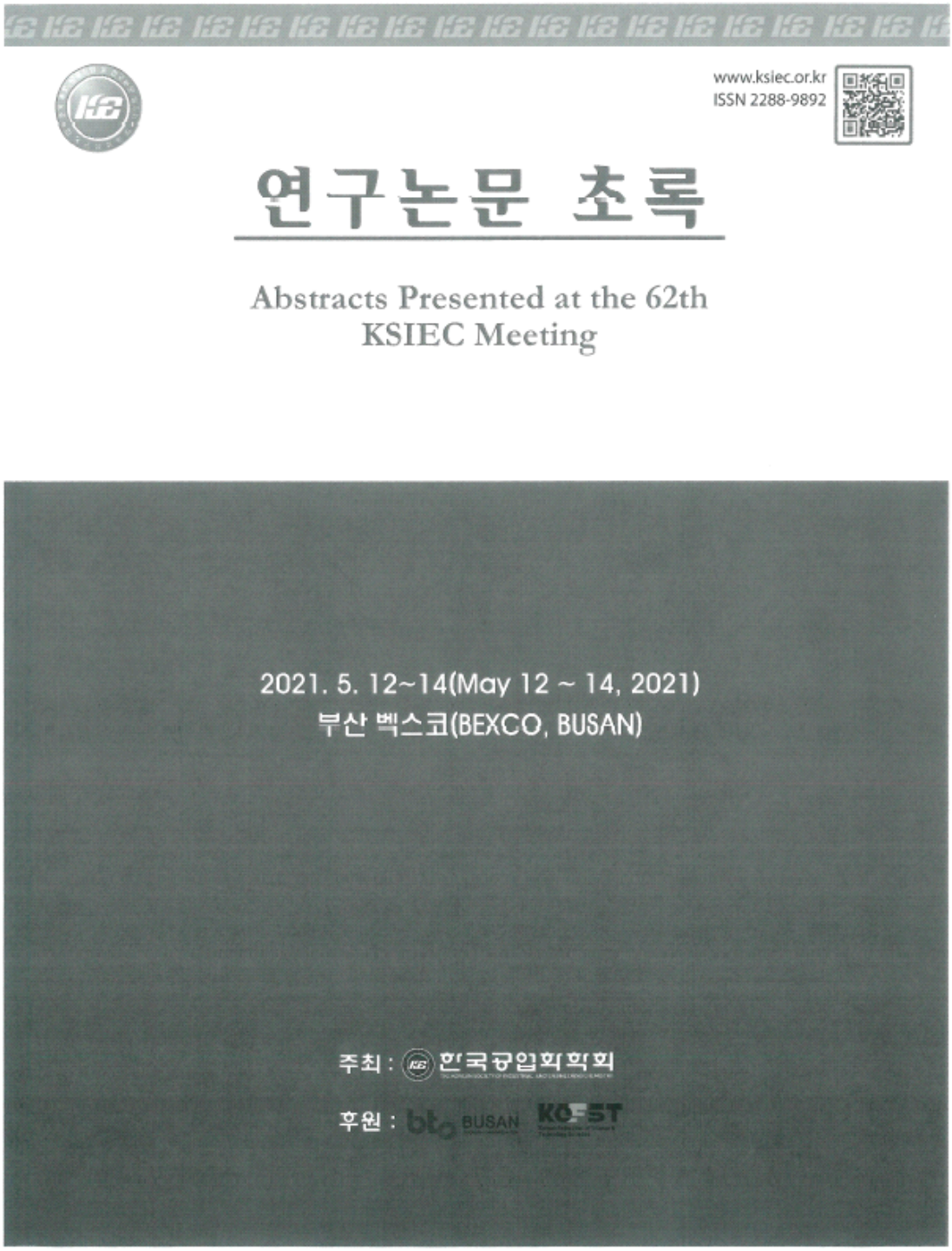
- 수소 연료전지 후단 순간적인 농축사고를 대비하기 위한 safety system 구축이 필요하며, 열원이 없는 상온산화 촉매 시스템 적용이 합리적임.
- 기상환원 대비 액상환원으로 제조된 Palladium 촉매가 0.5% 수소 조건에서 약 20%의 수소 산화 성능 증진이 가능함을 확인함.
- 액상환원의 최적 제조조건을 확인하여 0.3% 수소 조건에서 90% 이상의 산화 성능을 확보하였으며, 열원 노출에도 60%이상의 성능을 유지함.

KYONGGI UNIVERSITY

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 21CTAP-C157653-02)

학술발표 2

- 발표처: 2021년 한국 공업화학회 춘계 학술대회
- 제목:A Study on optimal Preparing Method of Pd/TiO_2 Catalytic Oxidation at Room Temperature
- 발표일: 2021.05.14.



Chairperson



김주헌
2003 중앙대학교 화학공학과 박사
2005 Univ. of Texas at Austin 박사후연구원
현 계 명대학교 화학신소재공학부 교수



박재형
2002 광주과학기술원 공학박사
2004 미국 코넬대학교 박사후연구원
현 계 성균관대학교 화학공학(고분자공학)부 교수



심봉섭
2009 U. of Michigan 화학공학 학사
2009 U. of Delaware 박사후연구원
현 계 인하대학교 화학공학과 부교수



홍성철
1996 서울대학교 공학박사
2000 Carnegie Mellon University 박사후연구원
현 계 세종대학교 나노신소재공학과 교수



박종혁
2004 KAIST 생명화학공학과 공학박사
2014 Stanford 객원 방문교수
현 연세대학교 화공생명공학과 교수



이정진
2009 서울대학교 화학생물공학부 공학박사
2009 University of Michigan 박사후연구원
현 계 충남대학교 응용화학공학과 부교수

학생우수논문발표 2

(Presentation Award for Graduate Students 2)

Chairperson : 김주헌(중앙대학교), 박재형(성균관대학교)

12:30~12:40 2LG-1 이승현, 심봉섭† (인하대학교)
Eco-degradable PEDOT:PSS/Clay composites for green-electronics

12:40~12:50 2LG-2 이정현*, 이찬량*, 박재철, 정한샘, 조병기, 김태원*,† (한국생산기술연구원, *광주과학기술원, **전남대학교)
Manganese fluoride nanoparticles synthesized by microwave irradiation in binary mixtures of ionic liquid and ethylene glycol

12:50~13:00 2LG-3 이존정, 안광진† (울산과학기술원)
Structural evolution of ZIF-67 derived catalysts for furfural hydrogenation

13:00~13:10 2LG-4 이태호, 박희범† (한양대학교)
Defect engineering in metal-organic frameworks: a novel approach to design advanced mixed matrix membranes for C_3F_6/C_3H_8 separation

13:10~13:20 2LG-5 이현호, 장덕수, 장일† (성균관대학교)
Transport behavior of short and medium chain carboxylic acids in PVDF membrane contactor: Effects of extractant-filling, feed pH, membrane pore

13:20~13:30 2LG-6 임석인, 정광운† (건북대학교)
Crystal engineering of azobenzene-based organic paints with metallic coloration for road marking

13:30~13:40 2LG-7 임은미*, 문건대*,† (*한국생산기술연구원, **울산과학기술원)
"Water-in-salt" and NASICON electrolyte-based Na-CO_2 battery

13:40~13:50 2LG-8 장예희, 김준오, 곽지영, 이상문, 김성수† (경기대학교)
A study on optimal preparing method of Pd/TiO_2 catalytic oxidation at room temperature

13:50~14:00 2LG-9 장효호, 이은비, 김현철† (서강대학교)
Development of exosome-embedded microbubbles for longer diagnosis and improved drug delivery

Chairperson : 심봉섭(인하대학교), 홍성철(세종대학교)

14:00~14:10 2LG-10 전재민, 홍민의, 장원석*, 심상준† (고려대학교, *한국지역난방공사)
Enhanced biomass through a repeated sequential auto-and heterotrophic culture mode in *Chlorella protothecoides*

14:10~14:20 2LG-11 정진호, 정우재† (성균관대학교)
Filamentous anti-influenza agents wrapping around viruses

14:20~14:30 2LG-12 조경국, 유원철*, 이근형† (인하대학교, *한양대학교)
Ionic liquid-based gel electrolytes for high performance capacitive energy storage

14:30~14:40 2LG-13 차상학, 정규열†, 임현규, 권석우, 강제원 (POSTECH)
Mutualism in synthetic microbial consortia for stable conversion of carbon monoxide to value-added biochemicals

14:40~14:50 2LG-14 최혁, 유미, 허현우, 강은지, 김상우*, 정우철*, 김현유† (충남대학교, *KAIST)
Preferential oxidation of CO under H_2-rich conditions catalyzed by Pt single-atoms

14:50~15:00 2LG-15 한슬기*, 이진희, 박지훈**,† (*한국화학연구원, **UST)
Oxidation-carbonylation catalyst for phosgene-free dicarbamates synthesis: a novel catalytic methodology that overcomes the formation of the poly-urea intermediates

15:00~15:10 2LG-16 한윤희, 양진아, 임종원, 서상우† (서울대학교)
Synthetic protein quality control to enhance full-length translation in bacteria

15:10~15:20 2LG-17 황승규, 허윤석† (인하대학교)
Hybrid supercapacitors based on rGO/POM//MXene for high energy density

15:20~15:30 2LG-18 황윤정, 허아구, 장성구*, 신내철† (인하대학교, *울산대학교)
Interface engineering of 1D PbI_2 - 2D $MoSe_2$ van der Waals heterostructures

Chairperson : 박종혁(연세대학교), 이정진(충남대학교)

15:30~15:40 2LG-19 신재승*,**, 강성준*,**,† (*경희대학교, **BK21 Four)
Study on efficient quantum-dot light-emitting diodes using metal-doped inorganic hole injection layer

15:40~15:50 2LG-20 이금연*, 예보라*, 이명진*, 임한규*, 정보라*, 제정호**, 김홍대*, 김태욱*,† (*한국생산기술연구원, **부산대학교)
Effect of surface-treated V_2O_5-WO_3/TiO_2 for NH_3-SCR reaction over a wide temperature range

15:50~16:00 2LG-21 위인봉*,**, 최선혁*, 이승용*, 최태호*, 이덕한*,† (*한국생산기술연구원, **부산대학교)
Synthesis of highly efficient selective catalytic reduction catalyst with the control of catalyst crystallinity

16:00~16:10 2LG-22 이정재*,**, 박지훈*,† (*한국화학연구원, **고려대학교)
The positional effect of methyl functional group in de/hydrogenation of N-heterocycle based liquid organic hydrogen carrier systems

16:10~16:20 2LG-23 이지수, 홍성기† (DGIST)
Single-step naked-eye detection of biomarkers through the enzymatic gelation of catechol-conjugated polymers

16:20~16:30 2LG-24 정재훈, 김현철†, 한은경, 오경연 (서강대학교)
Development of high intensity focused ultrasound-activated oxygen carrying nanodroplet for sonodynamic therapy of hypoxic tumors

16:30~16:40 2LG-25 최수빈, 신미경† (성균관대학교)
Injectable and reversibly conductive hybrid hydrogels through phenyl-phenyl coupling for electrophysiological assist of biological tissues

16:40~16:50 2LG-26 홍서희, 박진환, 황석호† (단국대학교)
Fabrication and foaming behavior of lignin-reinforced low-density polyethylene biocomposites

hierarchical superstructures and chemical functional group, we can produce brush-paintable polymer composites with brilliant gold color. When AgCl crystals are mixed with poly (vinyl alcohol), these materials can be used in lane marking of the road and optoelectronic device.

** This work was supported by BK21 FOUR program, Basic Research Laboratory Program (2020R1A4A1018259).

Keywords: Azobenzene, Crystal engineering

2LG-7

"Water-in-salt" and NASICON Electrolyte-Based Na-CO_2 battery

임은미[*,**]·문건대[*,†]
*한국생산기술연구원, **울산과학기술원(UNIST) {gmoon@kitech.re.kr†}

Super concentrated electrolytes, referred to as "water-in-salt (WiS) electrolytes", have been received attention due to their wide electrochemical stability window, cost-effectiveness, and non-flammability. However, the free water molecules present in WiS electrolytes prevent the use of Na-metal as the anode for Na-gas batteries. In this study, we develop a Na-CO_2 battery with WiS and Na-super-ionic conductor (NASICON) electrolytes that were used as energy storage cells and CO_2 gas utilization. The WiS electrolyte and NASICON separator allow us to not only expand the electrochemical window without electrolyte decomposition, but also successfully use Na metal as the anode in Na-CO_2 battery. Furthermore, we introduce a nano-sized Ru catalyst to the current collector using Joule heating method for reducing the overpotential gap.

Keywords: Water-in-salt electrolytes, NASICON, Na-CO_2 battery, CO_2 capture, Ru catalyst

2LG-8

A Study on Optimal Preparing Method of Pd/TiO_2 Catalytic Oxidation at Room Temperature

장영희·이예환·김준모·곽지영·이상문·김성수†
경기대학교 {sskim@kyonggi.ac.kr†}

본 연구에서는 수소를 상온에서 산화할 수 있는 촉매를 기상 또는 액상환원 조건에 따라 제조한 후 활성 특성을 분석하였다. 그 결과, 액상환원 촉매는 1% 수소 농도 조건에서 99.0%의 활성을 나타내었으며, 액상 환원에 의한 성능향상 근거를 확인하기 위하여 다양한 분석을 수행하였다. 특히 동일한 상온 산화 물질인 HCHO를 이용해 FT-IR분석을 수행한 결과, H_2O 물질의 흡착 사이트 역할을 하는 하이드록실 그룹으로 복원시키는 역할로써 활용되었음을 밝혀내었다. 또한 수소 산화 중 발생한 발열에 노출되어 성능의 감소 가능성이 존재함에 따라, 촉매의 열내구성을 비교하기 위해 600°C, 24 h 열처리 후 활성을 비교하였다. 도출된 촉매 제조 방법은 예측되지 못한 수소 농축 및 안전 사고에 대비할 수 있는 기술로 활용될 수 있으며, 특히 수소에너지 인프라를 구축하고 있는 현 기술 수준에서 저농도의 수소 환경에도 안전성을 확보할 수 있는 대표기술로 차별점을 가질 수 있다고 판단하였다.

Keywords: 수소 상온 산화, 액상 환원, 수소 안전성, Pd/TiO_2

2LG-9

Development of Exosome-embedded Microbubbles for Longer Diagnosis and Improved Drug Delivery

장윤호·이은비·김현철† 서강대학교 {hyuncheol@sogang.ac.kr†}

Microbubbles (MBs) are widely used as ultrasound contrast agent and has been actively investigated as drug carriers. However, the short half-life in blood stream of MBs is a bottleneck in ultrasound diagnostic and drug delivery. The exosome, a type of extracellular vesicles released from cells, has a stable membrane. In this study, exosome-embedded microbubbles (Exo-MBs) were developed to overcome the low stability of MBs by embedding the exosome membrane proteins into MBs. As a result, the stability of Exo-MBs is improved over the conventional MBs. On the same principle that microbubbles are cavitated and self-assembled into liposomes under the exposure of ultrasound, Exosomes are also self-assembled into exosome-embedded liposomes (Exo-Lipos). The Exo-Lipos showed favorable accumulation properties for the target cells because of the enhanced stability from exosome membrane proteins. As a result, the improved stability of Exo-MBs enhanced the efficacy of cancer diagnosis and treatment.

Keywords: Ultrasound, Microbubbles, Exosomes, Drug Delivery

2LG-10

Enhanced biomass through a repeated sequential auto-and heterotrophic culture mode in *Chlorella protothecoides*

전재민·홍민의·장원석*·심상준†
고려대학교, *한국지역난방공사 {aimsj@korea.ac.kr†}

There is a limit to the increase in biomass productivity under autotrophy, as continuous light decreases photosynthetic efficiency. Mixotrophy has major challenges to address, such as reducing absorption of organic carbon, reduced photosynthetic efficiency, and cost of supplying organic carbon sources. To solve this problem, repeated sequential auto-and heterotropic culture mode, autotrophy is applied in the light cycle, and heterotrophy is used in the dark cycle, was used. This culture mode not only increases biomass productivity compared to typical mixotrophic mode (higher than 32.3%), but also preserves carbon dioxide reduction efficiency while maintaining carbon fixation rate. New culture mode can maintain conversion efficiency of organic carbon sources to biomass by keeping the concentration of low organic carbon sources under the dark cycle. In addition, it is not necessary to supply high concentrations of organic carbon sources, so it is possible to achieve economic feasibility.

Keywords: Repeated sequential auto-and heterotrophic culture mode, biomass, Chlorella protothecoides

2LG-11

Filamentous anti-influenza agents wrapping around viruses

정진효·정우재† 성균관대학교 {wjchung@skku.edu†}

An anisotropically extended filamentous nanostructure can serve as an effective scaffold for maximum inhibition of viral cell attachment has not been investigated. In this study, the preparation of a series of sialyllactose-conjugated filamentous bacteriophages (SLPhages), with controlled loading levels, ligand valencies, and two types of sialyllactose [α2,3' and α2,6'], is demonstrated. With optimal ligand loading and valency, SLPhages showed inhibitory activity (in vitro) against influenza A viruses at concentrations of tens of picomolar. This remarkable inhibition is due to the strong interaction between the SLPhage and the virus; this interaction is adequately potent to compensate for the cost of the bending and wrapping of the SLPhage around the influenza virus. Our study may open new avenues for the development of filamentous anti-viral agents, in which virus-wrapping or aggregation is the primary feature responsible for the blocking of cell entry.

Keywords: filamentous bacteriophage, sialyllactose, influenza A viruses, anti-influenza agents, entry blockers, multivalent effect

2LG-12

Ionic Liquid-based Gel Electrolytes for High Performance Capacitive Energy Storage

조경국·유원철*·이근형† 인하대학교, *한양대학교 {kh.lee@inha.ac.kr†}

The low energy density (E) of a supercapacitor (SC) prevents the more

1. 연구필요성 | 연구개발의 개요

수소연료전지 기술 개발의 확대

기존 수소산화시스템 대비 저농도(약 1%)에도 우수한 수소산화 활성을 갖는 수소산화 성능 확인

| catalyiic oxidation

ATO(auto-atalytic the·mal oxidation)
: 촉매를 이용하여 가상의 산소와 수소를 결합해 수소를 제거하는 기술
: 기존의 촉매시스템과는달리 별도의 열원을 가하지 않고도 지속적인 처리가 가능함

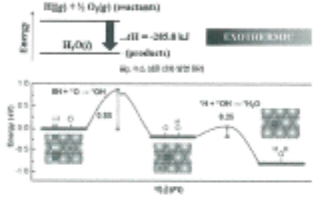


Fig. 44 표면상 일어나는 수소 산화 단계

수소 산화촉매 성능비교

기존 수소 산화는 4% 범위에만 우수한 활성을 나타냈으나, 본 촉매는 2% 이상 수소농도 적용 시 90% 이상의 산화효율, 1% 수소농도 적용 60%이상 산화효율을 유지 가능함.

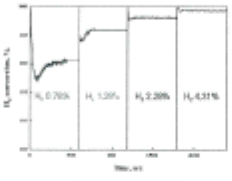
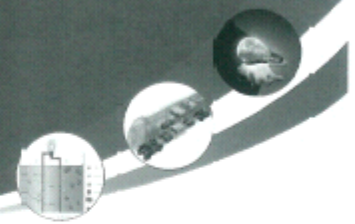


Fig. 개발촉매의 수소 농도별 산화 성능 비교

한국공업화학회 춘계학술대회 "박사과정 구두발표 // 2021.05.14.

A Study on optimal Preparing Method of Pd/TiO_2 Catalytic Oxidation at Room Temperature

2021.05.14.
경기대학교 환경에너지공학과
장영석 · 이예환 · 김성수 † · 이성문 †



KGU KRI

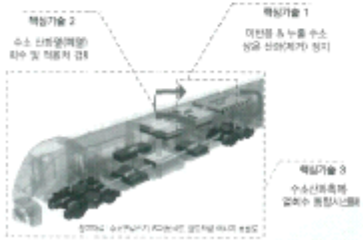
본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었습니다. (과제번호 21CTAP-C152653-02)

2. 연구의 초종 및 세부목표

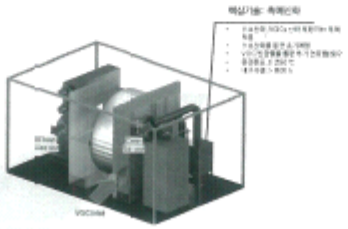
수소산화 촉매 적용 시스템

수소의 상온산화 반응을 이용한 다양한 환경·에너지 시스템

[연료전지 후단 수소 산화 시스템]



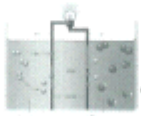
[발전 공급용 수소 산화 시스템]



1. 연구필요성 | 연구개발의 개요

수소연료전지 기술 개발의 확대

수소연료전지 기술 개발 및 철도차량 적용



〈연료전지〉

전해질 내에서 H_2O를 H_2와 O_2로 분해하면서 전기를 발생

화석연료를 대체할 수 있는 연료전지 적용 연구 증가



2022년 수소연료전지 하이브리드 철도차량 성능검증 예정

수소연료전지를 이용한 하이브리드 철도차량 내 수소연료전지 적용에 따른 안정적 수소 운영 방안 확보 필요

수소 누출 위험성

수소 가스의 안전성 확보 필요

- 현재 연료전지 후단 이번을 수소 농도센서를 통한 모니터링 및 자연환기를 이용하고 있음.
- 누출 수소의 농축 등 순간적인 폭발 위험에 자유롭지 못한 상황이며 원전 폭발사고를 비롯하여 20~0년에도 수소충전소 등의 폭발사고가 계속해서 보고되고 있음.
- 따라서 비상시고 등에 의한 수소 누출 및 순간적인 농축 폭발사고를 대비하기 위한 수소제거 시스템이 필요함.



안전관리 : I준 및 안정성 평가 외 누출 수소의 safety 확보 필요

특허 1

- 출원번호: 10-2021-0010345
- 출원명: 수소연료전지 차량의 누출 수소 제거 시스템
- 출원인: ㈜애니텍

관인생략

출원번호통지서

출원일자	2021.12.14
특기사항	심사청구(유) 공개신청(무)
출원번호	10-2021-0178749 (접수번호 1-1-2021-1448364-29) (DAS접근코드C8C5)
출원인 명칭	주식회사 애니텍(1-2006-042100-3)
대리인 성명	특허법인 아이퍼스(9-2013-100041-7)
발명자 성명	최진식 김정훈
발명의 명칭	수소 상온산화 촉매가 결합된 열회수 시스템

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-지식재산제도

특허 2

- 출원번호: 10-2021-0010345
- 출원명: 수소연료전지 차량의 누출 수소 제거 시스템
- 출원인: 한국철도기술연구원, 경기대학교 산학협력단

관인생략

출원번호통지서

출원일자	2021.01.25
특기사항	심사청구(유) 공개신청(무)
출원번호	10-2021-0010345 (접수번호 1-1-2021-0097281-71) (DAS접근코드FFB5)
출원인 명칭	한국철도기술연구원(3-1998-098792-0) 외 1명
대리인 성명	특허법인 아이퍼스(9-2013-100041-7)
발명자 성명	이재영 김보경 이철규 이강원 이상문 김성수 장영희
발명의 명칭	수소연료전지 차량의 누출 수소 제거 시스템

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
※ 제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-특허마당-PCT/마드리드
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.
8.기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

[뒷면지]

주 의

1. 이 보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통과학기술 연구개발사업 '국토교통기술촉진연구사업' 연구개발과제 최종보고서이다.

2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 국토교통부(국토교통과학기술진흥원)에서 시행한 국토교통과학기술 연구개발사업의 결과임을 밝혀야 한다.

3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 된다.