

PEM 연료전지 등급 수소 내 영구 가스 불순물의 Micro GC 분석

SAE J2719, ISO 14687, EN 17124 및 ISO 19880-8에 따른 분석

저자

Shannon Coleman,
Rob de Jong, Brandon Jones,
Kelly Beard 및 Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Senia McPherson 및
Aaron Gatzke
Bureau Veritas Fuels,
Edmonton, Alberta, Canada

개요

양성자 교환막(PEM) 연료 전지용 수소에서 특정 불순물을 분석하기 위해 Agilent 990 Micro GC를 활용한 견고한 분석 솔루션이 개발되었습니다. 헬륨(He), 아르곤(Ar), 산소(O₂), 질소(N₂) 및 메탄(CH₄)에 대한 정확도, 정밀도 및 검출 레벨은 SAE J2719에 명시된 요구 사항을 충족합니다. SAE J2719에 명시되어 있지는 않지만 네온(Ne)도 낮은 ppm 수준에서 정량할 수 있습니다. 이 분석법을 이용한 분석 시간은 5분 미만이므로, 품질 관리 작업의 처리량을 크게 높일 수 있습니다.

소개

수소 순도에 대한 품질 요구 사항은 적용 분야에 따라 다릅니다. 양성자 교환막(PEM) 연료 전지 수소는 가장 엄격한 사양을 요구하는 응용 분야입니다. 주거용이나 산업용과 같은 다른 용도에 대한 수소 순도 사양은 일반적으로 특정 오염물질을 더 많이 허용합니다.

PEM 연료 전지용 수소의 품질을 관리하는 데에는 몇 가지 핵심적인 분석법이 있습니다. 일부 분석법은 다른 범위도 포괄할 수 있지만, PEM 연료 전지 등급 수소와 관련된 경우에는 순도 수준에 대한 특정 요구 사항과 특정 오염물질의 농도 제한에 맞춰져 있습니다.

- **SAE J2719**는 수소 자동차와 같은 PEM 연료 전지 차량용 수소 연료의 품질 요구사항을 규정합니다.
- **ISO 14687**은 주거용, 상업용, 산업용, 고정식 시스템 및 차량용을 포함한 다양한 용도에 대한 수소 연료의 최소 품질 특성을 규정합니다.
- **EN 17124**는 수소 충전소에서 PEM 연료 전지 차량 시스템에 공급하는 수소 연료의 품질 특성을 규정합니다.
- **ISO 19880-8**은 수소 분배 시설 및 수소 충전소에서 도로 차량용 PEM 연료 전지에 공급하는 수소 가스의 품질을 규정합니다.

표 1은 다양한 사양에 대한 구체적인 품질 관리 요구 사항을 나타냅니다. 광범위한 범위를 포괄하기 위해서는 다양한 대체 측정 솔루션이 필요합니다.

Micro GC는 초고순도(UHP) 수소에 포함된 영구 가스(산소, 질소, 아르곤, 헬륨 및 메탄)를 분석하는 데 적합한 기술입니다. Agilent 990 Micro GC에는 내부 부피가 작은 MEMS 기반 μ TCD가 사용되었기 때문에 일반 TCD에 비해 검출 한계를 더 낮출 수 있으며, 이를 통해 오염물질을 한 자릿수 ppm 범위까지 검출할 수 있습니다. 암모니아, 일산화탄소, 이산화탄소 및 포름알데히드도 Micro GC로 검출할 수 있지만, 추가적인 컬럼이나 다른 컬럼이 필요할 수 있습니다. 1ppm 미만의 감도 요구 사항을 충족하려면 대체 기술이 필요할 수 있습니다.

표 1. 품질 관리 요구 사항.

| 성분 | SAE J2719 (ppm) | DIN EN 17124 (ppm) | ISO 14687 타입 I/II 등급 D(ppm) | ISO 19880-8 (ppm) | 기법 |
|-------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|-------------|
| 질소(N ₂) | 300 | 300 | 300 | 300 | μ GC |
| 산소(O ₂) | 5 | 5 | 5 | 5 | μ GC |
| 아르곤 | 300 | 300 | 300 | 300 | μ GC |
| 헬륨 | 300 | 300 | 300 | 300 | μ GC |
| 메탄 | 100 | 100 | 100 | 100 | μ GC |
| 총 탄화수소 | 2 | 2 | 2 | 2 | GC-FID |
| 이산화탄소(CO ₂) | 2 | 2 | 2 | 2 | GC-Meth-FID |
| CO | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | GC-Meth-FID |
| 물(H ₂ O) | – | 5 | 5 | 5 | – |
| 총 황 함량(S1 eq.) | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | GC-SCD |
| 포름알데히드(HCHO) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | TD-GC-SQ |
| 포름산(HCOOH) | – | – | 0.2 | 0.2 | – |
| 암모니아 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | GC-NCD |
| 총 할로겐 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | TD-GC-SQ |
| 입자 | – | 1mg/kg | 1mg/kg | 1mg/kg | – |

실험

개발된 분석법은 SAE J2719뿐만 아니라 기본적으로 ISO 14687, ISO 19880-8 및 EN 17124에 정의된 영구 가스를 포괄합니다. 990 Micro GC 시스템은 애질런트 응용 자료 5994-2138EN에 설명된 분석법과 유사하게 설정되었습니다.¹ 수소 운반 가스에 20m 길이의 MS5A 직선형 채널을 사용했습니다. 표 2는 분석법 개발을 위한 실험 조건을 나타냅니다. 20m Molsieve는 낮은 ppm 농도에서 아르곤/산소 피크 쌍을 충분히 분리합니다.² 최상의 결과를 얻기 위해 컬럼을 30°C의 낮은 온도에서 작동시켰습니다. 수소를 운반 가스로 사용하여 벌크 수소의 매트릭스 피크를 완전히 마스킹함으로써 헬륨 운반 가스와 유사한 감도를 유지하면서 헬륨과 네온을 베이스라인 분리할 수 있었습니다.³ 수소 운반 가스를 사용하면 헬륨(He), 아르곤(Ar), 산소(O₂), 질소(N₂), 메탄(CH₄)은 물론 네온(Ne)까지 필요한 농도로 측정할 수 있습니다. Molsieve 컬럼에서 용출되는 일산화탄소(CO)는 분석 범위에 포함되지 않습니다. SAE J2719에서는 이러한 물질을 ppm 미만 수준으로 측정하도록 요구하는데, 이는 Micro GC로 측정하기에는 너무 낮은 수준입니다. 표 3에는 사용된 검량 가스의 조성이 나와 있습니다. 단일 포인트 검량을 사용하여 시스템을 검량했습니다.

표 2. SAE J2719를 고려한 Agilent 990 Micro GC의 실험 조건.

| 채널 유형 | 20m MS5A, 직선형 |
|---------|---------------|
| 운반 가스 | 수소 |
| 컬럼 압력 | 120kPa |
| 주입기 온도 | 50°C |
| 컬럼 온도 | 30°C |
| 주입 시간 | 200ms |
| 백플러시 시간 | N/A |
| 샘플링 시간 | 연속 흐름 |

표 3. 검량용 표준 가스의 조성.

| 성분 | 농도(ppm) |
|-----------------|---------|
| He | 277.4 |
| Ar | 284.9 |
| O ₂ | 4.637 |
| N ₂ | 298.2 |
| CH ₄ | 98.57 |
| H ₂ | 균형 |

결과 및 토의

그림 1은 검량 가스의 크로마토그램이며, He/Ne 및 Ar/O₂ 분리 부분을 확대하여 나타내었습니다. (A)에서 볼 수 있듯이, 이 낮은 컬럼 온도에서는 He/Ne 쌍이 완전히 베이스라인 분리되며, 예상대로 수소 벌크 피크는 운반 가스에 의해 완전히 마스킹되었습니다. (B)는 산소와 아르곤을 100% 베이스라인 분리할 수는 없지만, 20m Molsieve에서 달성된 분리는 300ppm 아르곤이 존재하는 환경에서 낮은 ppm 농도의 산소를 허용 가능한 정밀도로 정량하기에 충분함을 보여줍니다.

검량 가스를 사용하여 시스템의 회수율과 반복성을 측정했습니다. 동일한 분석자가 같은 날에 8회 분석을 수행하여 반복성을 확인했습니다. 현장 정밀도는 20일간의 측정 기간에 걸쳐 추가로 8회의 분석을 수행하여 도출했습니다. 회수율은 99-100%로 거의 완벽했으며, O₂를 제외한 모든 성분의 반복성은 0.1-0.4%로 나타났습니다. 예상되는 검출 한계에 비해 산소의 테스트 농도가 낮다는 점을 고려할 때, 산소에 대해 확인된 1.8%의 반복성은 통계적으로 예상되는 결과입니다. 또한, 공기 중 O₂의 존재량을 고려할 때 1.8%는 낮은 농도의 O₂에 대해 상당히 양호한 수치입니다. 현장 정밀도는 반복성보다 약간 높은 0.2-0.4%이고, O₂에 대해서는 2.2%였습니다. 이 두 번째 정밀도 수치는 990 Micro GC의 장기적인 안정성을 보여줍니다. 분석법 검출 한계(MDL)는 EPA CFR-2011-40에 따라 결정되었습니다(10회 분석 실행, 동일 날짜, 동일 분석자, MDL = Student t-계수 × 표준 편차). 모든 성분을 고려하여 계산한 MDL은 2ppm 미만입니다. 이 솔루션은 가장 중요한 성분인 산소의 MDL이 0.3ppm으로 적합한 수준이며, SAE J2719에 명시된 5ppm 제한을 충족합니다. 가스 표준물질에 포함된 헬륨, 아르곤, 질소, 메탄의 농도가 상대적으로 높아 이 분석법을 이용한 MDL 평가 시, MDL 값이 실제보다 높게 나올 수 있다는 점에 유의해야 합니다. 하지만 계산된 값은 달성 가능한 수준을 보여주는 지표로 활용할 수 있습니다.

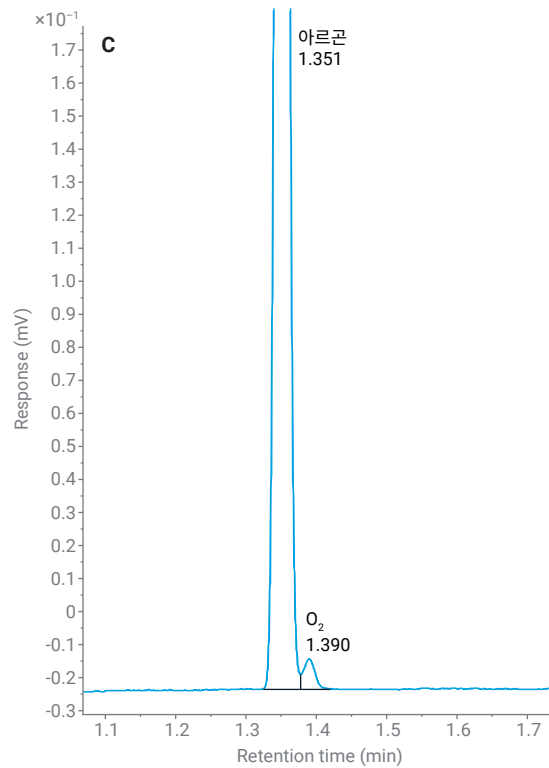
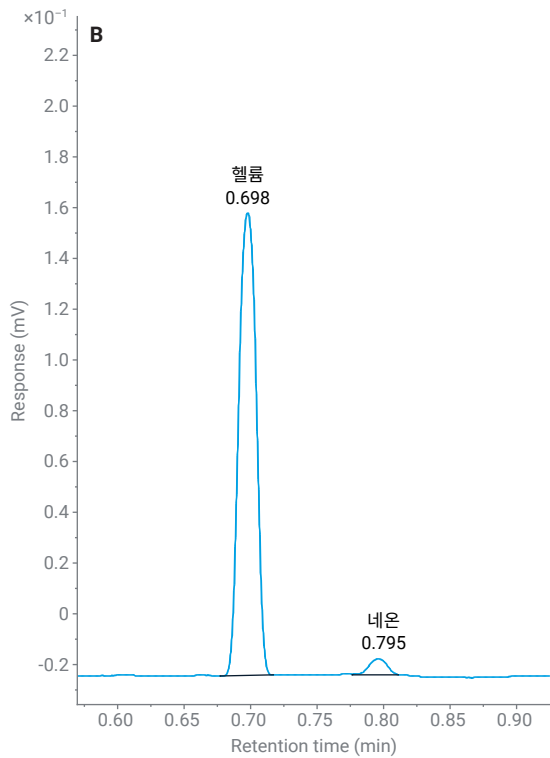
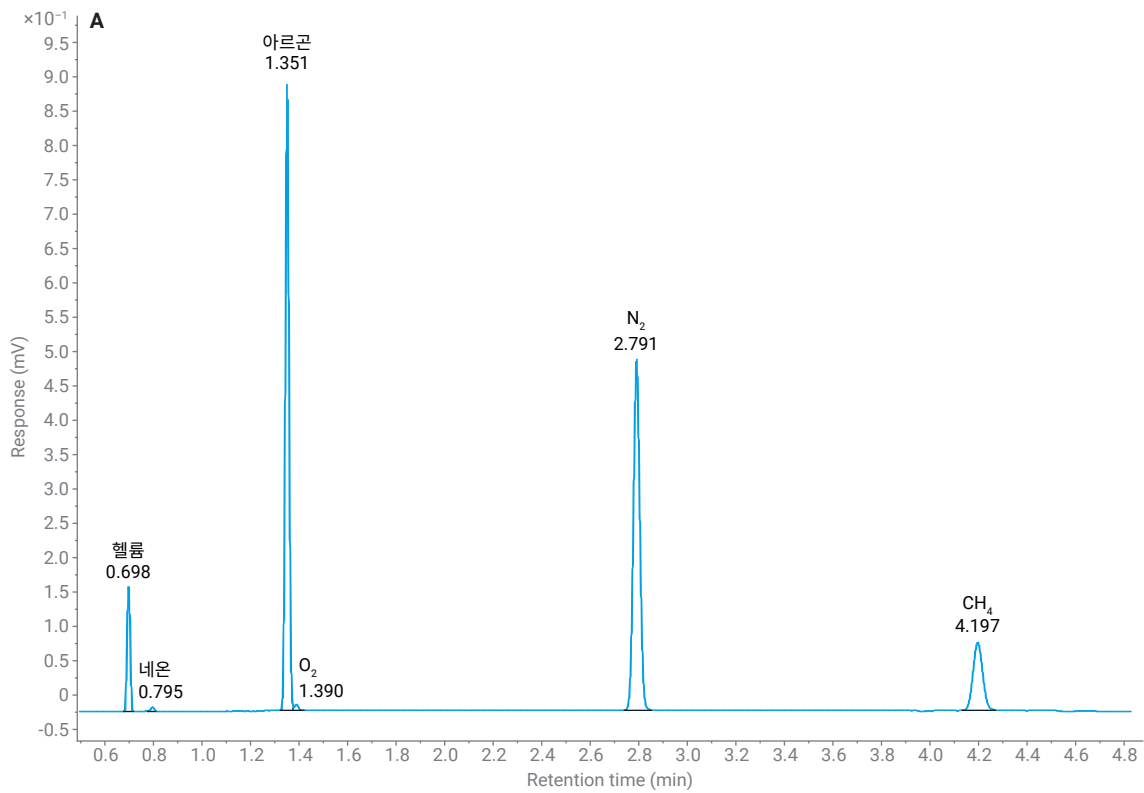


그림 1. (A) 20m MS5A 채널에서 300ppm 농도의 오염물질 5종을 포함하는 수소 검량 가스의 크로마토그램. (B) 헬륨/네온, (C) 아르곤/산소에 대해 확대한 부분.

표 4. 분석법 검증 결과 요약.

| 성분 | 인증 농도 (ppm) | 회수율 (%) | MDL (ppm) | 반복성 (%) | 현장 정밀도 (%) | 사양 한계 (ppm)* |
|----------------|-------------|---------|-----------|---------|------------|--------------|
| He | 277.4 | 99.9 | 1.6 | 0.12 | 0.23 | 300 |
| Ar | 284.9 | 99.8 | 0.3 | 0.04 | 0.31 | 300 |
| O ₂ | 4.637 | 98.6 | 0.3 | 1.80 | 2.2 | 5 |
| N ₂ | 298.2 | 100.1 | 0.8 | 0.19 | 0.27 | 300 |
| 메탄 | 98.57 | 99.6 | 1.8 | 0.40 | 0.37 | 100 |

* SAE J2719

결론

수소 운반 가스를 사용하는 20m 직선형 Molsieve 컬럼 하나로 구성된 Agilent 990 Micro GC 시스템은 특정 영구 가스(He, Ar, O₂, N₂, CH₄)에 대한 SAE J2719 및 기타 유사한 UHP 수소 분석법에서 요구하는 수소 품질 기준을 충족할 수 있습니다. 핵심 성분인 산소는 요구되는 5ppm 수준 이하로 안정적으로 측정할 수 있습니다. 모든 성분에 대해 정밀도와 정확도가 탁월하며, 5분이라는 짧은 실행 시간으로 시간당 10-12회의 분석을 수행할 수 있습니다. SAE J2719에 명시된 다른 성분(예: 암모니아 또는 CO/CO₂)을 검출하려면 다른 장비가 필요합니다.

감사의 글

본 응용 자료에 설명된 분석법 개발 작업은 캐나다 앨버타주 에드먼턴에 위치한 Bureau Veritas Fuels에서 수행했습니다.

Senia McPherson, Tony Woo, Justin Sharun, Ash Dixit, Christopher Kelly, Aaron Gatzke, 그리고 에드먼턴에 있는 Bureau Veritas Fuels Hydrogen 팀에게 감사의 말을 전합니다.

참고 자료

1. Bu, T. Hydrogen Impurity Analysis Using the Agilent 990 Micro GC. *Agilent Technologies application note*, publication number **5994-2138EN, 2020**.
2. Bajja, M.; van Loon, R. Permanent Gas Analysis – Separation of Argon and Oxygen on a MolSieve 5Å Column using the Agilent 490 Micro GC. *Agilent Technologies application note*, publication number **5990-8700EN, 2011**.
3. van Loon, R. Permanent Gas Analysis-Separation of Helium, Neon and Hydrogen a MolSieve 5Å Column using the Agilent 490 Micro GC. *Agilent Technologies application note*, publication number **5990-8527EN, 2011**.

www.agilent.com

DE-011065

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 12월 3일, 한국에서 인쇄
5994-8830KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

 **Agilent**
Trusted Answers