

수소연료 생산의 효율향상을 위한 초음파응용에 관한 연구

(용액과 농도 중심으로)

송민근*, 이상범*, 손승우*, 주은선**

*경상대학교 대학원

**경상대학교 수송기계공학부, 항공기 부품기술연구센터, 생산기술연구소

A Study on the Ultrasonic Application for the Efficiency Elevation of the Hydrogen Fuel Production

(On solution and concentration)

Min-Geun Song*, Sang-Bum Lee*, Seung-Woo Son* and Eun-Sun Ju**

*Graduate school, Gyeongsang Nat. Univ.

**School of Transport Vehicle Eng., R.R.C. for Aircraft Tech.,
Research Institute of Industrial Tech., Gyeongsang Nat. Univ.

Abstract

An investigation on the A/V(ampere/volt) gradient according to the concentration and the kind of solution in a electrolyzer is carried out to obtain the basic data on the ultrasonic application for the efficiency elevation of the hydrogen fuel production.

KOH is selected as an electrolyte and concentrations are 0%, 10%, 20% and 30%. The solutions are city water, city water with nitrogen, distilled water and distilled water with nitrogen. The Electrochemical analyzer(BAS Co.) is used as a measuring device to observe the A/V gradient. And the limit of volt is from -3000mV to +3000mV. The 28kHz magnetic transducer is selected to give them ultrasonic forcing.

In results, it is clarified that ultrasonic influences the A/V gradient in the electrolytic solution.

1. 서론

20세기까지는 화석연료를 사용한 가솔린 및 디젤 자동차에 의하여 일부 선진국이 환경오염을 초래하면서 풍요롭고 편리한 삶을 이루었다면, 21세기는 수소연료를 이용한 수소차에 의하여 전 지구촌이 환경 청정을 유지하면서 쾌적한 삶을 영위 할 때이다. 수소 연료 자동차는 GM등 미국의 빅3, 일본의 닛산, 마쓰다, 독일의 벤츠, BMW등 선진자동차 메이커에서 철저한 보안을 유지하면서 개발되고 있는 최첨단 자동차이다.¹⁾ 우리나라 현대자동차에서도 많은 연구를 하고 있다. 수소차를 현실화 시키기 위해서는 수소 연료의 저렴한 생산과 안전하고 편리한 이용이 전제 조건이 된다. 이를 위해 많은 연구자들이 수소의 생산, 저장, 운반, 동력화에 대한 수많은 어려운 점들을 해결해 가고 있다.

수소는 기본적으로 물의 전기분해로 얻는다. 물의 전기 분해에 의한 수소생산의 효율 향상을 위해서는 전해 에너지의 변환효율을 향상시키는 모든 방안을 모색해야 하는데, 그 중에서 전해 원리상 수소생성을 활발케 하는 과전압의 저감연구가 핵심이다. 전해조는 기본적으로 2개의 전극과 전해질로 구성되며 격막이 첨가된다. 이 전해조는 수십년간의 연구에 의해 전문기술을 축적하고 있는 선진제국의 우수한 회사들, 즉 Electrolyzer Corp., BBC, Norsk Hydro., De Nora, Lurgi등에 의해 꾸준히 개선 발전되고 있다.²⁾ 수소에너지 국제학회를 통해서 수소의 생산·이용에 관한 많은 연구발표등이 있다. 예로서 Giz³⁾등은 HER을 위한 Ni-P-Co 합금에 과전압 저감효과를 연구했고, Uehara⁴⁾등은 Alkalie 전해조와 SPE 등에 의해 비교실험을 하였다. Avaca⁵⁾등은 Ni-Co porous electrodeposits의 연구에서

Raney-Ni 합금의 우수함을 보였고, Streicher⁶⁾등은 bipolar cell 형에 대해, Rosa⁷⁾등은 새로운 diaphragm을 고안하는등 대개 연구자들은 전해조의 구성요소의 전해질, 전극, 격막등의 재료들을 수많은 실험을 통해서 합금, 촉매, 다공성, 비결정성, 고분자성등 다양한 특성 및 형태의 개선 또는 혼성·조합하므로 상기의 과전압 저감 개선을 어느 정도 달성하여왔다. 그러나 여기에는 재료개선의 한계점에 부닥치고 있다.

초음파가 액체에 가해지면 액체분자의 분산작용, 공동현상, 점도 및 비중저하, 분자구조의 변화⁸⁾, 분자량의 저하 및 산화·환원 작용등 물리적·화학적 변화를 가져오는 것으로 보고되고 있다. 또 초음파에 의한 기포의 진동은 기포의 압력상승을 가져오고 이는 고체면에서의 충격력을 유발하여 분산작용을 일으키므로 과전압 저감에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 초음파에 의한 과전압저감에 이론적 근거를 두고, 상기의 재료개선에 의한 과전압 저감의 한계점을 초음파의 기계적 진동에 의해 개선해 보고자 한다. 이를 위한 기초 실험으로서 전해질로 KOH를 사용하고 용액으로 수도수·증류수를 택하고 여기에 질소주입유무에서 초음파유무에 따른 전압과 전류와의 관계를 조사하고자 한다.

2. 이론

과전압은 기대한 전압과 걸어준 전압과의 차이로 정의되고 있다. 또한 과전압 η 는 전극의 실제전위 E 와 평형전위 E_0 과의 차로도 주어진다.¹⁰⁾

$$\eta = E - E_r \quad (1)$$

전극반응에 관한 기본식인 Butler-Volmer식은 과전압과 전류밀도의 관계를 보이며 다음과 같이 나타내었다.

$$J = J_o \left\{ \exp\left[-\frac{\beta F \eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (2)$$

여기서 음극 과전압이 큰 경우는

$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \ln J_o - \frac{RT}{\beta F} \ln J \quad (3)$$

로, 양극 과전압이 큰 경우는

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\beta)F} \ln J_o + \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln J \quad (4)$$

로 주어진다. 과전압이 적은 경우는

$$\eta = \frac{RT}{J_o F} J \quad (5)$$

로 주어진다.

Tafel의 식은

$$\eta = a - b \log(J_-) \quad (6)$$

로 주어지며, 정상물질 확산에서 전류 및 과전압과의 관계는

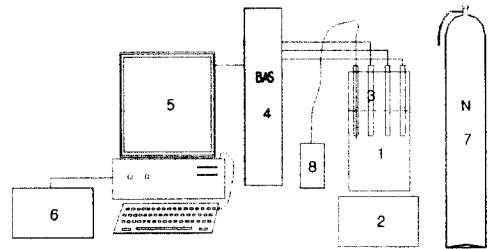
$$\eta = -b \log J_o + \frac{2.303RT}{a + nF} \log J - \frac{2.303RT}{a + nF} \log \frac{C_x}{C_x^0} \quad (7)$$

로 주어진다. 제1항과 2항은 활성화 과전압이고 제 3항은 농도 과전압이다.

과전압을 지배하는 인자로는 전하이동 과정에서 활성화 과전압 (η_a), 물질이동 과정에서 농도 과전압 (η_{con}) 및 기전도 과정에서 ohmic drop (η_{IR})로 알려지고 있다.

3. 실험 장치 및 방법

Fig.1은 실험계의 개략도이다. 이는 전해조와 초음파 system 및 측정장치인 BAS system으로 구성되어 있다. 전해조에는 기준전극, 보조전극, 작업전극등 3극이 꽂혀 있다.



- | | |
|----------------------|------------------------|
| 1. Electrolyzer | 5. Computer |
| 2. Ultrasonic system | 6. Data printer |
| 3. Electrode | 7. Nitrogen Tank |
| 4. BAS system | 8. Digital Thermometer |

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system.

초음파장치는 28kHz의 자왜진동자를 사용하였으며 발진회로가 내장되어 있다. BAS는 전기화학 분석기로서 다양한 전기 화학 분석법을 가지고 있다.

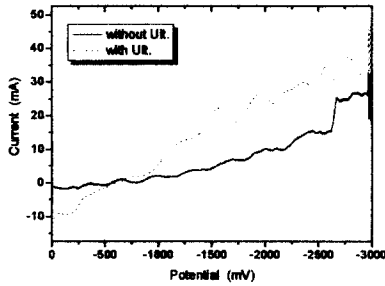
예로서, sweep technique, pulse technique, step technique 등 8종류의 technique를 가지고 있으며, 자동분석기능, display 기능, control 기능, 정량, 정성 분석 기능, 제어조건 입력 그리고 다양한 데이터 처리기능 등을 가지고 있다. 초기전압=0mV, 고전압=3000mV, 저전압=-3000mV, 전압율 (mV/s)=100, sweep segments=3 등의 조건에서 실험이 진행된다. 전해질은 KOH로서 삼각 플라스크속에 0%, 10%, 20%, 30%의 4가지 농도에서 측정이 된다. 용액으로는 수도와 증류수를 사용하여, 질소를 주입하여

산소를 제거한 경우와, 그렇지 않은 경우 등을 실험·비교한다.

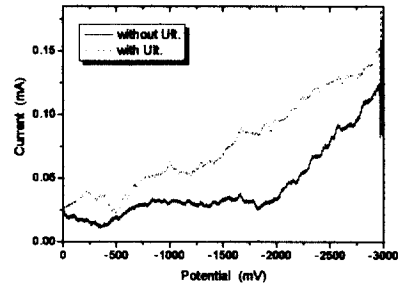
따라서 본 연구에서는 4가지 용액 및 4가지의 농도의 경우에서 초음파 가진시와 비가진시의 실험이 행해지고, 비교·검토됨으로 초음파에 의한 과전압영향에 관한 기초자료를 얻고자 한다.

4. 실험결과 및 고찰

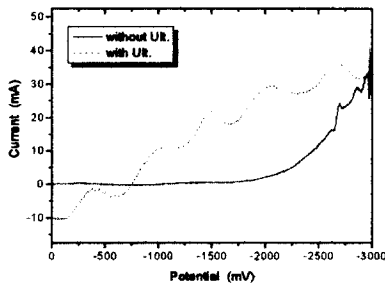
Fig.2는 수도수(20°C)에서 초음파의 비가진 및 가진시의 전압에 따른 전류의 증가를 보이고 있다.



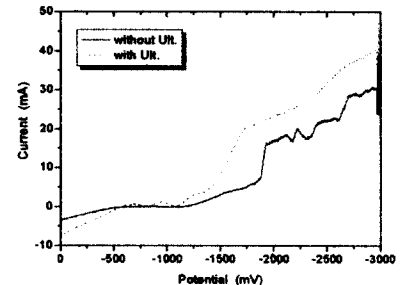
(a) $c = 10\%$



(a) $c = 0\%$



(b) $c = 20\%$



(b) $c = 10\%$

Fig.2 Comparison of A/V gradients with and without ultrasonic forcing in the case of city water.

(a)는 KOH 농도 10%인 경우로서 초음파 가진시의 경우가 -600mV 지점에서 비가진시보다 전압/전류변화 구배가 커지며 우세함을 보이고 있다. (b)는 KOH농도 20%인 경우로서 -700mV 에서 초음파 가진시의 전압에 따른 전류의 변화구배가 비가진시보다 커지며 우세함을 보이고 있다. (a), (b) 모두에서 초음파 가진시 용액속의 전류흐름이 많아짐을 보이고 있다. 이는 수소 생산을 위한 초음파에 의한 과전압저감을 기대하게 한다

Fig.3은 수도수에 질소를 주입하여 산소를 몰아낸 (수도수+N) 경우에서 비가진 및 가진시의 전류/전압의 변화 구배를 보이고 있다.

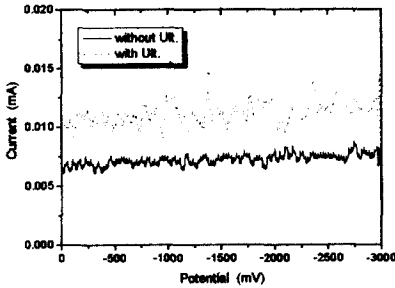
Fig.3 Comparison of A/V gradients with and without ultrasonic forcing in the case of city water with nitrogen (city water+N).

(a)는 농도 0% 즉 KOH 전해질이 없는(수도수+N)용액에서 가진시의 전압/전류 변화구배가 비가진시에 비해 0V부근에서 커져서 우세함을 보이고 있다. (b)는 농도 10%에서 초음파 가진시의 전류/전압 변화구배가 비가진시에 비해 -750mV부근에서 커지면서 우세함을 보이고 있다. 이는 상기한 바와 같이 초음파를 가진하는 것이 전압에 대한 전류를 많이 흐르게 하는 것임을 보이고 있다.

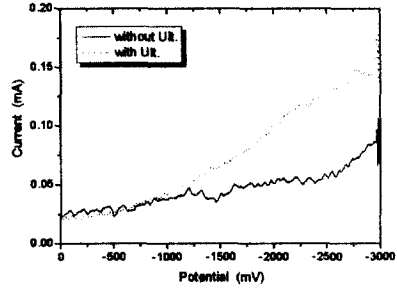
Fig.4는 증류수(22℃)에서 초음파의 가진시와 비가진시의 전류/전압 구배를 비교하고 있다. (a)는 농도 0%, 즉 KOH 전해질이 전혀 없는 증류수에서 전압에 따른 전류의 변화를 보이고 있다. 이 그래프의 특징은 앞에서와 같이

교점이 없이 평행폭을 유지하고 있는데 이에 대한 정밀한 실험이 요구된다. 또한 대단히 작은 전류흐름 탓으로 노이즈가 크게 보이고 있다. (b)는 농도 10%에서 초음파 가진시와 비가진시의 전압/전류 구배를 비교하고 있다. -1800mV 부근에서 초음파 가진시의 구배가 비가진시보다 커지며 우세해짐을 볼 수 있다. (a), (b) 모두에서 상기와 같이 초음파가 전류를 많이 흐르게 함을 보이고 있으며, 이는 과전압 저감에 좋은 영향으로 작용할 것으로 사료된다.

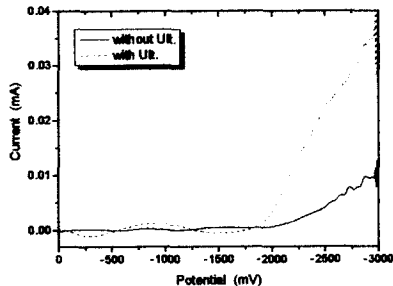
Fig.5는 증류수에 질소를 주입한(증류수+N)인 경우에서 초음파 비가진시 및 가진시의 전류/전압 구배를 비교하고 있다. (a)는 농도 0% 즉 KOH용질이 전



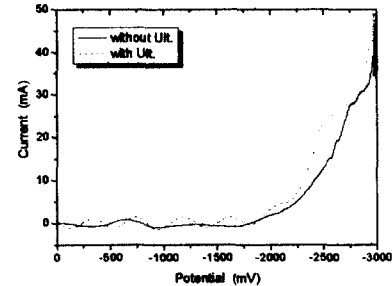
(a) c = 0%



(a) c = 0%



(b) c = 10%



(b) c = 30%

Fig.4 Comparison of A/V gradients with and without ultrasonic forcing in the case of distilled water.

Fig. 5 Comparison of A/V gradients with and without ultrasonic forcing in the case of distilled water with nitrogen(distilled water+N).

혀 없는 (증류수+N)용액에서 가진시의 구배가 비가진시에 비해 -750mV부근에서 커져서 우세함을 보이고 있다. (b)는 KOH농도 30%인 (증류수+N)용액에서 초음파 가진시와 비가진시의 구배를 비교하고 있는데, 가진시 구배가 약간 앞서 증가되기는 했으나, 구배 크기는 비가진시와 거의 비슷하게 발전하고 있음을 보이고 있다. 이는 농도가 커질 때 초음파의 영향이 크지 못함을 의미하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 수도수(23℃)에 초음파 가진시 농도에 따른 전류/전압구배를 비교 하고 있다. 농도가 10%와 20%인 경우는 -750mV부근에서 구배가 나타나며 비슷한 발전을 보이고 있다. 농도가 30%인 경우는 -2000mV부근에서 전류흐름이 나타나고 있다. 농도가 0%일 때는 흐르는 전류가 미미하게 나타나고 있다. 0~-3000mV범위에서는 농도가 작은 경우(10%정도)에 초음파 가진시 전류의 흐름이 우세함을 보이고 있다.

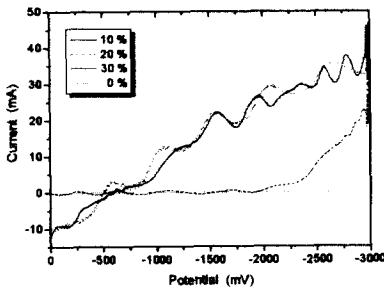


Fig. 6 Comparison of A/V gradients according to concentration in the case of city water with ultrasonic forcing.

Fig. 7은 증류수(23℃)에 비가진시 농도에 따른 전류/전압 구배를 비교하고 있다. 농도가 30%, 20%, 10% 모두에서 -1900mV부근에서 구배가 나타나 농도가 큰 순서 즉 30%>20%>10% 순으로 구배 크기가 발전하고

있다. 이는 초음파 비가진시는 전해질이 많을 수록 전류의 흐름이 많음을 보이고 있으며 농도 0%인 경우는 구배가 0에 가까움을 볼 수 있다. 상기의 초음파를 가진한 Fig.6 수도수인 경우에는 농도가 작은 경우가 큰 구배를 가지고 있는데, 이는 초음파에 영향을 받지 않는 Fig.7 증류수인 경우에서의 농도에 비례하는 구배가 초음파의 영향을 받았음을 의미한다.

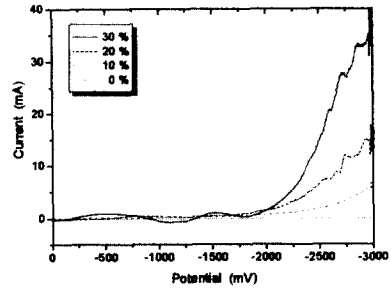


Fig. 7 Comparison of A/V gradients according to concentrations in the case of distilled water without ultrasonic.

Fig. 8은 초음파 가진시 농도 0%에서 용액 종류에 따른 전류/전압 구배의 비교를 보이고 있다. (증류수+N)인 경우가 0V 근처에서 -2200mV 까지는 우세하다가 그 이후로는 수도수와 (수도수+N)와 비슷하게 발전하고 있다. 수도수는 0V에서 -1500mV까지는 (수도수+N)에 비해 약간 우세함을 보이다가 그 이후로는 비슷하게 발전하고 있다. 증류수인 경우는 전류의 흐름이 아주 작게 구배 0으로 나타나고 있는데 이는 증류수에는 전하이동 이물질이 극소함을 의미한다.

용액종류에 따른 구배 크기의 순서는 (증류수+N) > 수도수 > (수도수+N)>

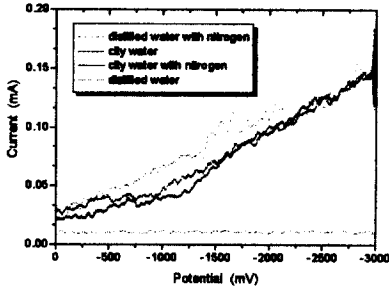


Fig. 8 Comparison of A/V gradients according to kind of solvent in the case of c=0% with ultrasonic.

중류수 순으로 나타나는 바 초음파 가진 및 비가진을 막론하고 중류수인 경우가 전류가 가장 작게 흐름을 보이고 있음은 기본이론에 일치한다.

Fig. 9는 초음파 비가진시 농도 20%인 경우에서 용액 종류에 따른 전류/전압 구배를 비교하고 있다. (수도수+N)용액인 경우는 -500mV부근에서 구배가 발전하고 있으며, (중류수+N)와 수도수 용액인 경우는 -2200 mV부근에서 구배가 발전하고 있다. 중류수인 경우에는 -2400mV근방에서 완만히 발전하고 있다. 구배 크기 순서는 (수도수+N) > (중류수+N) > 수도수 > 중류수 순으로

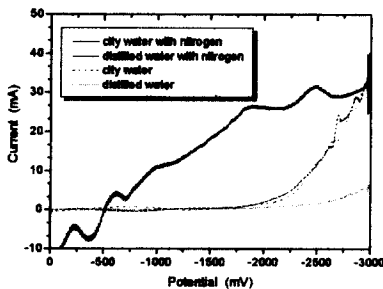


Fig. 9 Comparison of A/V gradients according to kind of solvent in the case of c=20% (KOH) without ultrasonic.

나타나고 있다. 초음파 가진시에는 (수도수+N) > 수도수 > 중류수 > (중류수+N) 순으로서 나타나고 있으며, 초음파 유무에 관계없이 (수도수+N)용액이 가장 큰 구배를 나타내고 있다. 이외의 경우들은 초음파의 영향을 받아 구배 크기 순서가 바뀌고 있는데 이에 대한 더욱 정밀한 실험이 요구된다.

5. 결론

수소연료 생산의 효율향상을 위한 초음파 영향의 기초자료로서 4가지 농도와 4가지 용액에 대한 전류/전압 구배를 측정 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 초음파 가진 유무비교에서 수도수에서는 농도 0%, 10%, 20%에서, (수도수+N)와 중류수에서는 0%, 10%에서, (중류수+N)에서는 0%에서 초음파 가진인 경우의 전류/전압 구배가 우세하게 나타났고, 4용액에서 농도 30% 일때는 초음파 가진 경우가 비가진에 비해 비슷하거나 열세로 나타났다.

2. 농도별 비교에서 수도수와 (수도수+N)인 경우는 초음파 가진과 비가진 공히 농도가 작을수록 전류/전압 구배가 크게 나타났다. 중류수에서는 비가진 일때는 농도가 클수록 가진시는 농도가 작을수록 구배가 크게 나타났다. (중류수+N)에서는 좀 난조를 보였고, 농도 0%에서는 즉 전해질의 미주입시는 전반적으로 전류의 흐름은 극히 작게 나타났다.

3. 용액별 비교에서 농도 0%에서는 비가진시는 수도수, 가진시에는 (중류수+N)에서, 농도 10%에서는 가진·비가진 공히 수도수에서, 농도 20%에서는 (수도수+N)에서, 농도 30%에서는 비가진시는 중류수에서, 가진

시에는 (증류수+N)에서 전류/전압 구배가 크게 나타났다.

4. 전반적으로 초음파가 전류/전압 구배에 영향을 미침은 확실하나, 구배의 우열은 일괄적이지 아니며, 미세한 경우를 추출하는 과정이 앞으로 연구대상이다.

후기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30400-008-2)지원으로 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. 조선일보, (1997, 6, 2)
2. 小澤昭彌 “現代の 電氣化學”(1990)
3. M. J. Giz, G. Tremiliosi-Filho and E. R. Gonzalez, : Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol. 1, (1994), 587

4. I. Uehara, H. Tanaka, K. Oguro, H. Takenaka and M. Kato : Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol. 1, (1994), 607
5. L. A. Avaca, S. A. S. Machado, P. de Lima Neto and J. Tiengo : Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol. 1, (1994), 623
6. R. Streicher and M. Oppermann : Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol. 1, (1994)
7. V. M. Rosa, M. B. F. Santos and E. P. da Silva : Hydrogen Energy Progress X, Vol. 1. (1994), 665
8. D. Laljit : Indian Journal of Technology, Vol. 23, (1985), 315
9. 森藤聰雄:“やさしい 超音波の 應用”,産報出版(1980)
10. 李柱性:“電氣化學”普成文化社,(1982)