

마이크로 연료전지용 수소발생 장치의 개발 Development of Hydrogen Generation System for Micro Fuel Cells

*정창렬, 장재혁, 구보성, 이흥렬, 채경수, 김성한

*C. R. Jung (changryul.jung@samsung.com), J. H. Jang, B. Ku, H. R. Lee, K. S. Chae, S. H. Kim
삼성전기 (주) 중앙연구소

Key words: Fuel cell, Hydrogen generation system, Aluminum, Water

1. 서론

연료전지 (Fuel Cell)는 차세대 에너지원으로 현재 여러 분야에서 연구가 활발히 진행 중이다. 특히 휴대폰이나 휴대용 기기의 전원 사용량이 증가함에 따라 기존의 배터리를 대체하기 위하여 마이크로 연료전지 (Micro-Fuel cells)의 개발이 절실히 요구되고 있다 [1]. 마이크로 연료전지로 개발 중인 연료전지는 수소를 연료로 이용하는 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC)와 메탄올, 포름산 같은 액체 연료를 직접 연료로 이용하는 직접 액체 연료전지 (Direct Liquid Fuel Cells, DLFC), 그리고 고온에서 작동하는 마이크로 고체 산화물 연료전지 (Micro Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)가 있다. SOFC는 현재 각 전극물질과 전해질 물질의 개발이 진행 중에 있으며, 800°C 이상의 고온에서 작동되기 때문에 휴대용 전자기기의 전원으로 직접 이용하기는 어려울 것으로 생각되며, 액체 연료를 직접 이용하는 DLFC는 구조를 간단하기 때문에 소형화에 유리하나, 메탄올, 포름산 등과 같은 액체 연료의 crossover와 같은 문제로 인하여 성능과 효율이 떨어지는 단점이 있으며, 성능 향상을 위해 개선해야 할 부분이 많이 있다. 이에 반해 PEMFC는 80°C 이하의 온도에서 작동이 가능하고, 시동시간이 빠르며, 에너지 밀도가 높기 때문에 휴대용 전원으로 적합하며, 성능이나 효율이 높은 장점이 있다. 그러나, 수소를 생산하여 공급할 수 있는 수소 발생 장치를 포함하여야 하며, 이로 인해 DLFC에 비해 부피가 커지는 단점이 있다 [2, 3].

수소를 직접 연료로 이용하는 PEMFC의 경우 수소를 직접 공급하여 운전하는 것이 가장 우수한 성능을 보이나, 현재까지는 수소를 저장, 분배하는 기술이 확립되어 있지 않으며, 현재에도 수소를 저장하기 위한 금속 Hydride 나 Carbon에 수소를 저장하는 연구가 활발히 진행 중이며, Chemical Hydride에서 수소를 발생하는 연구도 많이 진행 중이다. 또한 연료를 직접 개질하여 수소를 생산하고 이를 공급하는 시스템도 연구[4]되고 있으며, 이런 개질 방법으로는 연료를 물과 반응하여 수소를 생산하는 수증기 개질반응 (Steam Reforming Reaction, SR)과 산소와 반응하는 부분 산화반응 (Partial Oxidation, POX), 마지막으로 두 반응을 동시에 수행하는 자열 개질반응 (Auto-Thermal Reaction, ATR)이 있다. 이 외에도 물로부터 수소를 발생하는 방식에 대한 연구도 진행 중이다.

본 연구에서는 물과 알루미늄을 이용한 화학반응을 통하여 수소를 발생할 수 있는 수소발생 장치를 개발하기 위한 연구를 수행하였으며, 이를 위하여 flow type의 반응기를 제작하였으며, 2W급 연료전지에 공급할 수 있는 수소를 발생시킬 수 있었다.

2. 실험

수소 발생 장치는 기계 가공을 통하여 Stainless Steel을 Serpentine 형태로 제작하였다. 연료인 물은 펌프를 이용하여 공급하였으며, 공급량을 조절하여 발생하는 수소의 양을 조절하고자 하였다. 또한 알루미늄 (SAMCHUN CHEMICAL, 200 mesh, 99.0%)은 반응성을 고려하여 pellet 형태로 제조하였으며, Fig. 1에 도시하였다.

태로 제조하였으며, Fig. 1에 도시하였다.

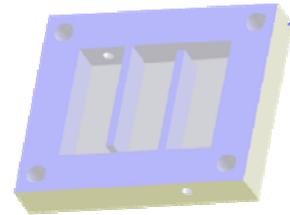


Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen generation system.

반응에 사용한 알루미늄 pellet은 1.5 g 분말을 이용하여 1500 kg/cm²의 압력으로 제조하였으며, 반응기에 공급되는 액체 연료의 공급속도는 0.2 cc/min으로 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

순수한 물과 알루미늄을 연료로 이용하여 수소를 발생 시키면 그 반응 속도가 아주 느리기 때문에 발생하는 수소의 양이 아주 미미하다. 반응 속도를 증가시키기 위하여 수소화 나트륨 용액을 이용하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였으며 Fig. 2에 15 wt% 수산화 나트륨을 공급한 경우의 시간에 따른 수소 발생량과 온도를 도시하였다.

Table 1. Summary of hydrogen generation with various NaOH concentration

NaOH concentration	Total amount of H ₂ generation	Tmax, °C	Conversion
5 wt%	1.47 L	49.7	26.3%
10 wt%	2.05 L	52.4	36.6%
15 wt%	2.65 L	58.2	47.3%
20 wt%	1.15 L*	53.7*	-

* Flow field of reactor was blocked.

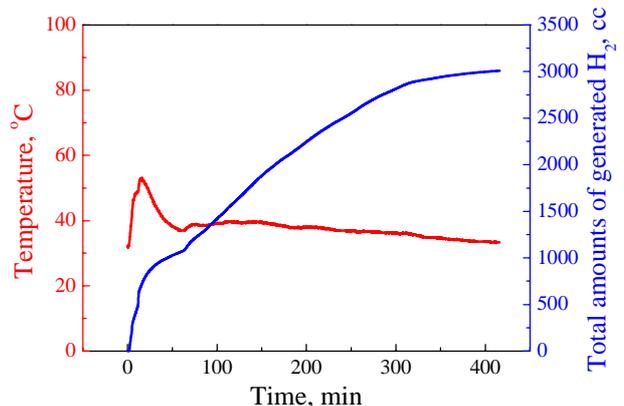


Fig. 2. Temperature of reactor and total amount of hydrogen generation with 15 wt% NaOH solution.

수산화 나트륨을 첨가함으로써 물과 알루미늄의 반응속도가 증가하였으며, 수소의 발생량도 증가하였다. 그러나 20 wt%의 수산화 나트륨 수용액을 공급한 경우, 그 반응속도가 너무 빠르게 진행되어 반응기 유로가 막히는 현상을 보였으며, 이로 인해 반응기 출구부분의 알루미늄은 거의 반응을 진행하지 못하였다.

또한 15 wt% 수산화 나트륨 수용액을 이용하여 반응을 진행한 경우, 초기 반응이 급격하게 진행하여 온도가 58°C 까지 증가하였다가 다시 감소하여 이후에는 40°C 정도를 유지하였으며, 이 구간에서는 수소의 발생속도가 거의 일정하게 발행하였다.

알루미늄 분말에 첨가제를 포함시켜 pellet 을 제조함으로써 반응기의 온도를 증가시켜 반응 속도를 증가시켜 보고자 하였으며, 그 결과를 Table 2 에 정리하였다. 첨가제의 영향을 관찰하기 위하여 5 wt% 수산화 나트륨 수용액을 이용하였으며, 공급속도는 0.2 cc/min 으로 일정하게 공급하였다.

Table 2. Summary of hydrogen generation with various amount of additives

Ratio (A*/Al)	Total amounts of H ₂ generation	Tmax, °C	Conversion
0	1.47 L	49.7	26.3%
0.1	3.22 L	74.6	63.3%
0.3	2.82 L	81.1	65.4%
0.5	2.78 L	84.5	74.4%

* A: additive

첨가제를 포함한 경우, 첨가제의 양이 증가함에 따라 발생하는 수소의 양은 volcano curve 를 그리고 있으며, 첨가제와 알루미늄의 비가 0.1 일 때 가장 많은 수소가 발생하였다. 그러나, 반응기의 온도는 첨가제가 포함된 경우, 거의 75°C 이상을 유지하였으며, 첨가제 양이 증가함에 따라 같이 증가하는 경향으로 보였으며, 전환율의 경우에도 수소 발생량과는 달리 계속 증가하는 결과를 보였다. 첨가제의 비가 증가함에 따라 수소의 발생량은 감소하는 경향을 보였으나, 전환율이 증가하는 것은 반응에 이용되는 알루미늄의 양이 감소하기 때문이다. 첨가제의 양은 전환율 뿐만 아니라 수소 발생량과 직접적인 관계가 있기 때문에 적정량을 선정해야 할 것이다.

알루미늄 분말을 이용하여 pellet 을 제조할 때의 압력에 따른 반응활성을 관찰하기 위하여 첨가제를 0.3 의 비율로 첨가한 분말을 이용하여 pellet 제조시의 압력 의존성을 살펴보고, 그 결과를 Table 3 에 정리하였다.

Table 3. Summary of hydrogen generation with various palletized pressures

Pressure	Total amount of H ₂ generation	Conversion
1000 kg _f /cm ²	2.56 L	59.4%
1500 kg _f /cm ²	2.82 L	65.4%
2000 kg _f /cm ²	3.17 L	73.5%
2500 kg _f /cm ²	2.91 L	67.5%

Pellet을 제조할 때의 압력에 따라 발생하는 수소의 양은 volcano curve를 그리고 있으며, 2000 kg_f/cm²의 압력으로 pellet을 제조하였을 때 가장 높은 전환율을 보였다. 이는 반응에 소모되는 알루미늄이 반응 후에 수산화 알루미늄으

로 변화됨에 따라 부피가 증가하기 때문으로 생각되며, 압력이 높아짐에 따라 pellet 내부의 알루미늄이 반응에 참여하지 못하기 때문으로 생각된다.

마지막으로, 반응기의 액체 연료를 공급하는 부분을 반응기 후면에서 열교환할 수 있게 반응기를 제작하였으며, 그 결과를 Fig. 3 에 도시하였다.

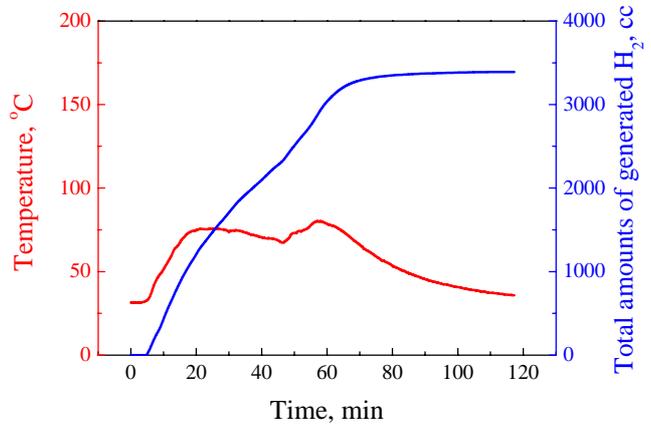


Fig. 3. Temperature of reactor and total amount of hydrogen generation with new designed reactor.

반응기의 구조를 변화시켜 수소를 발생시킨 결과, 발생한 수소의 총량은 3.39 L 이며, 78.6%의 전환율을 얻을 수 있었다. 반응 온도는 거의 80°C를 유지하였으며, 50분 이후에 반응기 온도가 다시 증가하는 것은 반응기 구조적인 문제로 세 번째 유로에 있는 알루미늄 pellet 이 반응에 포함되기 때문으로 추정된다.

4. 결론

휴대용 전자기기의 전원으로 이용하기 위한 고분자 전해질 연료전지의 원료 공급 장치인 수소 발생장치를 개발하였으며, 물과 알루미늄을 원료로 이용하였다. 순수한 물과 알루미늄을 이용한 경우 반응활성은 미미하였으나, 수산화 나트륨과 첨가제를 첨가한 경우 그 반응성이 현저하게 증가하였으며, 알루미늄 분말을 pellet 으로 제조할 때의 압력도 반응활성에 영향을 주었다. 반응기 구조를 변화하여 액체 연료가 공급될 때 열교환을 시켜줌으로써 반응기의 온도는 거의 영향을 받지 않았으나, 전환율은 78.6%까지 증가하였으며, 반응기의 구조 개선을 함으로써 휴대 전자기기용 고분자 전해질 연료전지의 수소 공급장치로 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

후기

이 연구는 한국기계연구원 (Korea Institute of Machinery and Materials)과 산업자원부 (Ministry of Commerce Industry and Energy)의 지원을 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Nikkei Electronics, **889**, pp.103~129, 2004.
2. J. Larminies, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2th, John Wiley & Son, 2002
3. J. Hallmark, R. Kelley, "Portable 20W reformed methanol-to-hydrogen fuel cell system prototype", Proceedings of the 6th Small Fuel Cells for portable applications, pp. 199 ~214, 2005
4. R.A. Lemons, "Fuel cells for transportation", J. Power Sources, **29**, pp 251~264, 1990.