

수소연료 생산의 효율향상을 위한 고주파수 초음파 응용 (극간격과 온도 중심으로)

송민근, 손승우, 주은선**

*경상대학교 대학원, **경상대학교 기계항공공학부, 항공기 부품 기술 연구센터, 공학연구원

An Ultrasonic Application with High Frequency for the Efficiency Elevation of the Hydrogen Fuel Production (On the Pole Interval and the Temperature)

Min-Geun Song*, Seung-Woo Son*, Eun-Sun Ju**

**Graduate School, Gyeongsang National University*

***School of Mechanical and Aerospace Eng., R.R.C. for Aircraft Parts Tech., Engineering Research Institute, Gyeongsang National University*

ABSTRACT

A Study on the application of ultrasonic with high frequency is carried out as a plan to rise the efficiency of the hydrogen fuel production in an electrolysis of water. KOH is selected as an electrolyte and concentrations are 0 %, 10 %, 20 %, and 30%. The solvent is city water. A measurable device of buoyancy by an electronic balance and a measurable device of voltage with a sensor of pressure are planned newly as a measuring device to measure the quantity of hydrogen production. An ultrasonic transducer with high frequency of 2 MHz is selected to give them the ultrasonic forcing.

In results, it is clarified that ultrasonic influences the decrease of overpotential in the electrolytic solution. And basic data according to the pole interval and the temperature are obtained.

주요기술용어 : Ultrasonic application(초음파 응용), High frequency(고주파수), Overpotential (과전압), Electrolysis(전기분해), Hydrogen fuel(수소 연료)

1. 서 론

21세기는 수소연료를 이용한 수소자동차에 의하여 전 지구촌이 환경청정을 유지하면서 쾌적한 삶을 영위할 때이다. 수소 연료전지를 이용한

전기를 자동차의 구동에너지로 사용하려는 시도는 오래 전부터 있어왔다. 수소연료전지는 수소와 산소를 융합해 물을 만드는 화학반응에서 부산물로 나오는 전류를 동력으로 하기 때문에 뜨거운 열과 물만 배출할 뿐 오염물질을 내놓지

않으므로 친환경적이다. 미국에서는 '프리덤 카' 프로젝트로 수소연료전지 자동차개발에 착수중이며, 이로서 화석연료인 석유의존도를 벗어나면서 환경오염문제를 종식시키려 하고있다. 독일의 벤츠사에서 90년대 초에 25 kW급 연료전지 10개를 사용한 버스를 선보였으며, GM사도 몇 가지 시제품을 개발한 바 있다. 현대에서도 철저한 보안을 유지하면서 많은 진전을 보이고 있다¹⁾ 수소자동차를 실현시키기 위해서는 수소연료의 저렴한 생산과 안전하고 편리한 이용이 전제 조건이 된다. 이를 위해 수소의 생산, 저장, 운반, 동력화에 꾸준한 연구가 계속되어 많은 난제들을 해결해 가고 있다.

수소는 기본적으로 물의 전기분해로 얻는다. 물의 전기 분해에 의한 수소생산의 효율향상을 위해서는 전해 에너지의 변환효율을 향상시키는 모든 방안을 모색해야 하는데, 그 중에서 전해 원리상 수소생성을 활발케 하는 과전압의 저감 연구가 핵심이다. 전해조는 기본적으로 2개의 전극과 전해질로 구성되며 격막이 첨가된다. 이 전해조는 수 십년간의 연구에 의해 전문기술을 축적하고 있는 선진제국의 우수한 회사들, 즉 Electrolyzer Corp., BBC, Norsk Hydro., De Nora, Lurgi등에 의해 꾸준히 개선 발전되고 있다²⁾. 수소에너지 국제학회를 통해서 수소의 생산·이용에 관한 많은 연구발표 등이 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 고안하는 등 대개 연구자들은 전해조의 구성요소의 전해질, 전극, 격막 등의 재료들을 수많은 실험을 통해서 합금, 촉매, 다공성, 비결정성, 고분자성 등 다양한 특성 및 형태의 개선 또는 혼성·조합하므로 상기의 과전압 저감 개선을 어느 정도 달성하여왔다. 그러나 여기에는 재료개선의 한계점에 부딪치고

있다. 초음파가 전해액에 가해지면 온도상승, 물질전달, 세정효과 및 기타 작용에 의해 과전압 저감에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다⁸⁾.

본 연구에서는 상기의 재료개선에 의한 과전압 저감의 한계점을 초음파의 진동에 의해 개선해 보고자 한다. 이를 위해 2 MHz의 고주파수 초음파 진동자를 사용하여 농도 및 초음파 가진 유무에 따른 수소생산 효율향상을 비교·검토하고자 한다. 용매로는 수돗물, 전해질로는 KOH를 사용하였다.

2. 이 론

과전압은 기대한 전압과 걸어준 전압과의 차이로 정의되고 있다. 또한 과전압 η 는 전극의 실제전위 E 와 평형전위 E_0 과의 차로도 주어진다⁹⁾.

$$\eta = E - E_0 \quad (1)$$

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

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (2)$$

여기서 음극 과전압이 큰 경우는

$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \ln J_0 - \frac{RT}{\beta F} \ln J \quad (3)$$

로, 양극 과전압이 큰 경우는

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\beta)F} \ln J_0 + \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln J \quad (4)$$

로 주어진다. 과전압이 적은 경우는

$$\eta = \frac{RT}{J_0 F} J \quad (5)$$

로 주어진다.

Tafel의 식은

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

로 주어지며, 정상물질 확산에서 전류 및 과전압과의 관계는

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

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 전기전도 과정에서 ohmic drop (η_{iR})로 알려지고 있다²⁾.

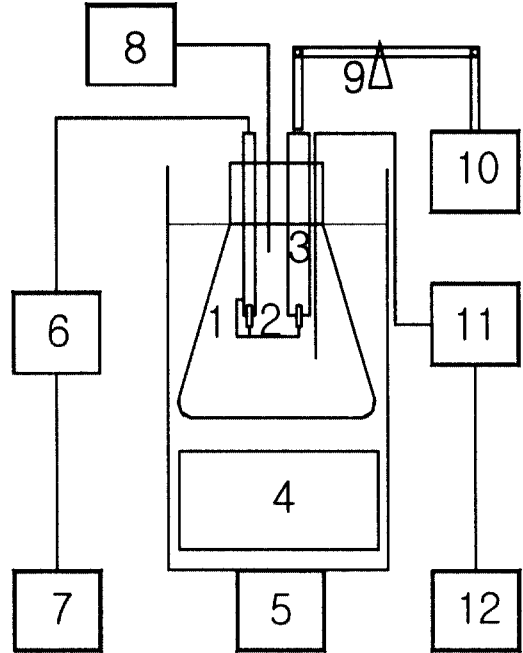
3. 실험 장치 및 방법

Fig. 1은 초음파에 의한 수소 발생량 측정 시스템의 개략도이다. 이는 전해조(1, 2, 3), 초음파 시스템(4, 5), 전원 공급 및 A-V 측정장치(6, 7), 수소 발생량 측정장치(9, 10) 및 용액의 공급, 배수장치(8, 11, 12)등으로 구성되어 있다. 전해조의 양극은 백금봉으로 되어있고 초음파 transducer는 2 MHz 고주파수 초음파를 발진 회로에 의해 발진한다.

초음파 동력의 전달로서 매질을 통한 초음파 전달법을 고안하여 사용하였으며, 이는 접속의 어려움을 면하게 해준다.

DC power supply는 일정한 전압을 보내며, 용액 중에 흐르는 전류를 측정하는 기능을 가진 PRP-9303TP를 사용하여 농도에 따른 비교 가능한 최적 전압·전류를 선택한다.

수소 발생량을 측정하기위해 수압에 의한 부력 측정법과 압력센스에 의한 전압 측정법 등 두 가지 방법을 새로 고안하여 사용하였다. 전자는 -극에 길이 14 cm의 수소 포집투명아크릴 원통을 수직으로 세우고 수소발생량 증가에 따라 원통이 자유롭게 수직 상승하도록 만들고, 그 위에 지렛대를 장치하여 수압에 의한 수소발생량



- | | |
|--------------------------|----------------------|
| 1. Electrolyzer | 7. A-V meter |
| 2. Electrode | 8. Liquid tank |
| 3. Collection tube | 9. Lever |
| 4. Ultrasonic transducer | 10. Electric balance |
| 5. Ultrasonic generator | 11. Vacuum pump |
| 6. DC power supply | 12. Vacuum chamber |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

증가에 따른 부력을 10^{-2} g정도의 디지털 전자저울에 전달되도록 한 장치이다. 이는 뷰렛에 의한 수소발생량부피 측정의 불확실성을 없애주는 효과를 가져오는 장치이다. 후자는 초정밀 압력 센서를 사용하여 수소 발생량을 기체압으로 감지하여 전압으로 바꾸는 장치이다.

Fig. 2는 상기 압력 센서의 증폭회로도를 나타내고 있다. 수소발생에 따른 미소압력 차이를 측정하기 위해 Honeywell사의 DUXL10D 고감도 압력센서를 사용하였다.

상기 센서는 250 Pa 범위의 상대압력을 측정할 수 있으며, 전체 측정 영역에서 4 mV의 전압변위가 출력된다. A/D변환시 센서에서 출력되는 전압의 분해능을 높이고 SNR를 줄이기 위해

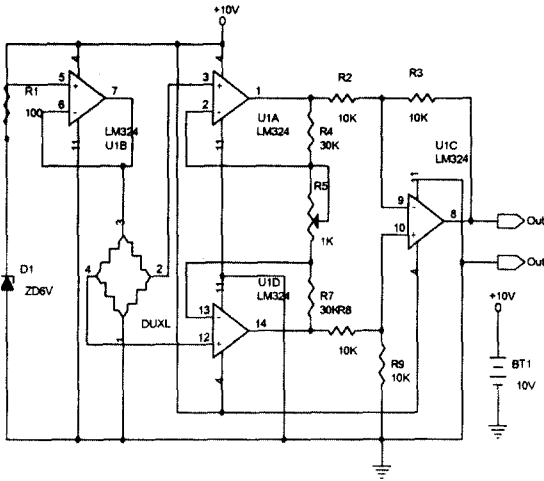
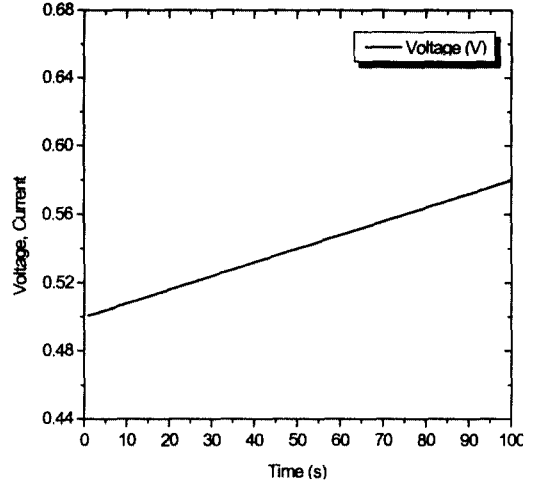
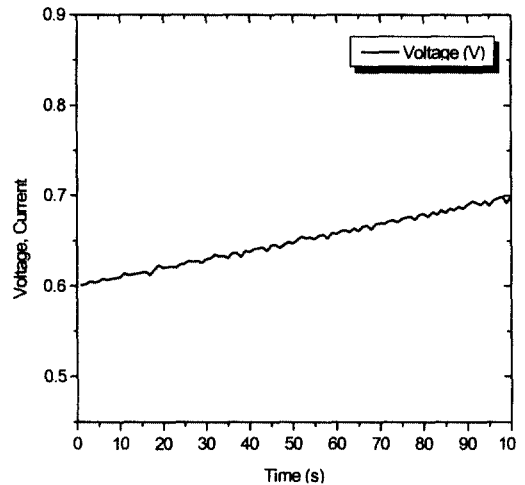


Fig. 2. Circuit diagram of pressure sensor.



(a) no ultrasonic



(b) ultrasonic

Fig. 3. Comparison of change of voltage with or without ultrasonic forcing.

OPAMP를 이용하여 미소 출력 전압을 증폭하여 NI社의 DAQ Card(AT- MIO-16E-10)로 연결하였다. DAQ에서 받은 신호처리 및 분석은 NI社의 LABVIEW를 이용하여 데이터 로그를 작성하여 사용하였다.

용매로서는 수돗물을, 전해질로는 KOH를, 농도로는 0 %, 10 %, 20 %, 30 %의 네 가지로 하였다. 상기 4가지 농도에서 초음파 가진시와 비가진시의 수소발생량을 측정하여 초음파에 의한 수소발생량의 영향에 관한 기초특성들이 극간격과 온도 변화를 중점으로 하여 조사 분석된다.

4. 결과 및 고찰

Table 1. Comparison of hydrogen production quantity according to interval(I) between both poles in 20% KOH solution

t(min) I (cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5cm	1.4151	1.5188	1.6049	1.7062	1.7982	1.8903	1.9728	2.0761	2.1795	2.2755
10cm	1.2136	1.3167	1.4045	1.5072	1.5969	1.6971	1.7913	1.8768	1.9736	2.0557

Fig. 3은 초음파를 가진하기 전후의 전압 상태를 비교하고 있다. 초음파 가진 전은 거의 매끄러운 선형으로 나타나고 있으나, 초음파 가진 후에는 심한 난조를 보이고 있다. 초음파 압력이 액체에 가해 졌음을 볼 수 있다. 여기에는 전해 친화성과 비친화성 요소가 공존하는 것으로 사료된다.

Table 1은 전류가 0.21A, 전압이 30.7V일 때 전극 간격에 따른 수소 생산량의 비교를 보이고 있다. 최소 자승법으로 나타낸 선식은 극 간격이 5cm일 때 $y=0.09464x + 1.3232$ 으로, 극 간격이 10cm일 때 $y=0.09388x+1.1269$ 로 나타나고 있다. 작은 극 간격의 큰 간격에 대한 기울기 비율이 1.008로서 1보다 크게 나타나고 있다.

Fig. 4는 상기 선식을 그래프로 나타내고 있다. 극 간격이 5cm일 때가 극 간격 10cm일 때보다 경사가 약간 급하게 나타나고 있다. 이는 양극의 극간격이 좁을 때 전하량 이동이 전해에 좀 더 친화적임을 의미한다.

Table 2는 농도 0% 즉 무전해질 용액인 수돗물에서 초음파 가진 유무에 따른 온도의 변화를

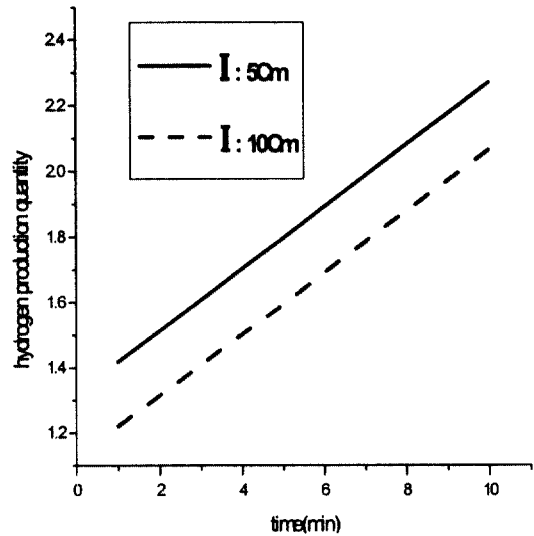


Fig. 4. Graph of table 1.

보이고 있다. 이때 극 간격은 2cm이고 전류는 0.03A, 전압은 30.4V이다. 초음파 비가진시의 선식은 $y=0.02363x+20.067$ 로, 초음파 가진시는 $y=0.04272x+20.034$ 로 나타나고 있다. 초음파를 주었을 때 온도 변화율이 초음파 비가진시에 비

Table 2. Comparison of temperature change according to no ultra and ultra in KOH 0% solution

no ultra or ultra	t(min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	nu (°C)		20.1	20.1	20.1	20.2	20.2	20.2	20.2	20.3	20.3	20.3
u (°C)		20.1	20.1	20.2	20.2	20.2	20.3	20.3	20.4	20.4	20.4	20.5

Table 3. Comparison of temperature change according to no ultra and ultra in KOH 10% solution

no ultra or ultra	t(min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	nu (°C)		22	22	22	22	22	22	22	22.1	22.1	22.1
u (°C)		22	22.1	22.3	22.4	22.5	22.6	22.7	22.8	22.9	23	23.1

Table 4. Comparison of change of the hydrogen production quantity and the temperature in city water of KOH 0%

no ultra or ultra	t(min) Q/T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		nu	Q	5.02	5.14	5.31	5.61	5.71	5.88	5.93	6.40	6.53	6.66	6.80	6.84
	T(°C)	24.6	24.6	24.5	24.5	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6
u	Q	5.06	5.21	5.57	5.72	5.83	6.08	6.11	6.56	6.80	7.04	7.25	7.37	7.49	7.63
	T(°C)	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7

해 약 1.8로서 1보다 크게 나타나고 있다.

이는 초음파 가진시가 비가진시에 비해 용액의 온도가 점증함을 말해 주고 있다.

Table 3은 KOH농도 10% 용액에서 전류 0.03A, 전압 2.2V일 때 초음파가진 유무에 따른 전해 용액의 온도 변화를 보이고 있다.

초음파 비가진시의 선식은 $y=0.01272x+21.96$ 로, 가진시는 $y=0.1081x+21.932$ 로 나타나고 있으며 초음파 가진시의 온도 상승률이 비가진시

에 비해 8.51배로 나타났으며 이는 상기의 농도 0% 즉 무전해질인 수돗물일 때의 온도 상승률보다 4.72배나 훨씬 높게 나타나고 있다. 이는 전해질 수용액이 무전해질 수용액에서 보다 초음파에 의한 온도 상승률이 큼을 의미한다.

무전해질용액인 수돗물일지라도 전압을 높여 줄 때 작은 전류나마 흐르는 것은 증류수와 달리 전하이동 물질이 다소나마 용존하고 있음으로 사료된다. 전해질이 주어질때는 전하이동 물

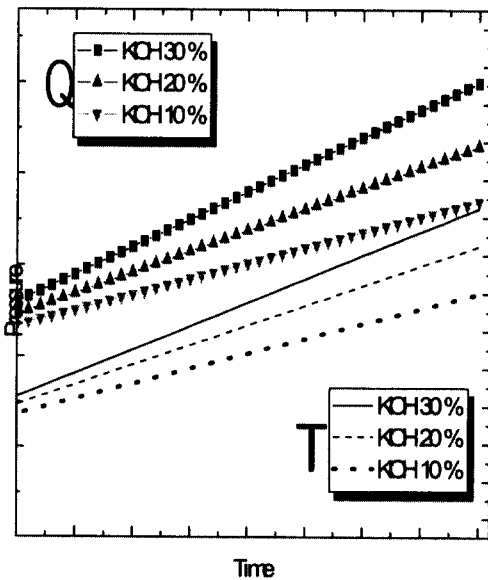


Fig. 5. Comparison of changes of the hydrogen production quantity (Q) and the temperature(T) among KOH 10 %, 20 %, and 30 % at 0.03 A and 2.1 V.

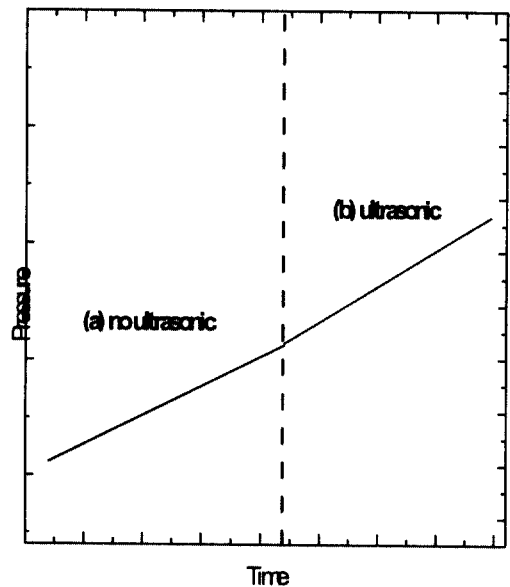


Fig. 6. Comparison of quantities of hydrogen production between both with or without ultrasonic forcing in KOH 20 % solution.

질이 급격히 많아지며, 이들이 초음파 진동에 의해 온도 상승에 친화적 역할을 하는 것으로 사료된다.

Table 4는 KOH 농도0%, 즉 수돗물에 초음파 가진 유무에 따른 수소 발생량을 비교하고 있다. 이때는 전류는 0.03A, 전압은 27.5V이다. 온도는 초음파 비가진시는 24.5~24.6°C 범위에서, 초음파 가진시는 온도 상승을 예상하여 23.6°C에서부터 측정하였다.

여기서 초음파 비가진 선식은 $y=0.1671x+4.880$ 으로, 가진시는 $y=0.2067x+4.858$ 로 나타나고 있다. 초음파 비가진시에 대한 초음파 가진시의 기울기의 비는 약 1.237배로서 1보다 크게 나타나고 있다. 이는 초음파가 전해질 농도 0%인 수돗물에서 수소 생산량에 친화적 영향을 끼침을 말해주고 있다.

Fig. 5는 전류 0.03 A, 전압 2.1 V일 때 KOH 농도 10 %, 20 %, 30 % 간에 초음파 가진시의 수소 생산량과 온도 변화의 비교 그래프를 나타낸 것이다. 농도가 클수록 수소 생산량 그래프의

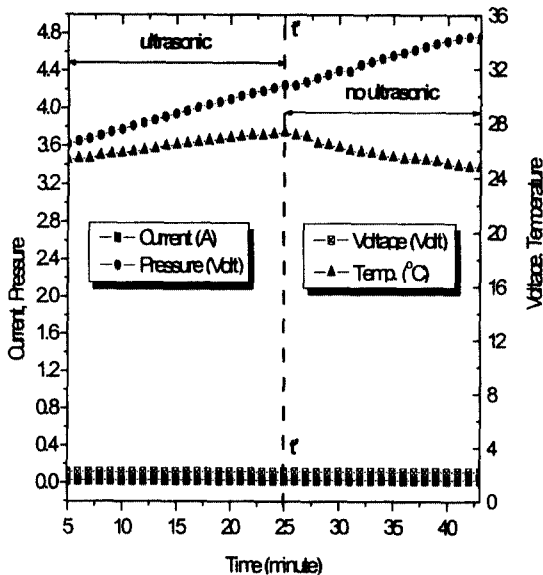


Fig. 7. Comparison of changes between the quantities of hydrogen production and the temperatures at KOH 10 %, 0.03 A and 2.1V.

기울기가 조금 커짐을 볼 수 있다. 이는 큰 차이는 없으나 농도가 높을 때 전해가 좀더 우세함을 말해 주고 있다. 온도도 농도가 클 때 초음파로 인한 온도 상승이 조금 우세한 것으로 나타내어지고 있다. 이는 농도가 높을 때 많아진 용질의 많은 마찰에 의한 온도 상승 친화성의 증가로 사료된다.

Fig. 6은 전류가 0.03 A, 전압이 2.2 V이고, KOH농도 20 %일 때 초음파 가진 유·무 때의 연속적인 수소생산량을 비교하여 나타낸 것이다.

(a)는 초음파 비가진시 그래프로써 선식은 $[y_{no\ ult} = 0.0355x + 1.42]$ 로 나타나고 (b)는 초음파 가진시로서 선식은 $[y_{ult} = 0.0367x + 1.40]$ 로 나타남을 보인다. 여기서 초음파 비가진시에 대한 초음파 가진시의 기울기 비는 1.0338로 나타나고 있다. 이는 Table 4에서 농도 0 % 즉 무전해질 용액 수돗물에서의 초음파 가진시의 비가진시에 대한 기울기 비인 1.237에 비해 다소 낮은 값을 보이고 있다. 이는 무전해질 용액일 때는 초음파의 전해 친화성이 크게 나타나고, 전해질이 용존한 용액일 때는 초음파의 전해 친화성이 작게 나타남을 보이고 있다.

Fig. 7은 KOH 농도가 10 %일 때 초음파 가진의 유·무에 따른 수소 생산량과 온도 변화를 나타낸 것이다. 이때 극 간격은 2cm이고, 전류는 0.03 A, 전압은 2.1 V이다.

초음파 가진시 온도가 점진적으로 상승하다가 초음파 가진을 멈춘 시기인 t' 에서 부터는 온도가 감소함을 볼 수 있다. 반면에 수소 발생율은 그대로 유지되고 있음을 볼 수 있는데 이는 초음파가 일단 가진된 용액은 전해 친화성 구조로 변질된 것으로 해석되나 더 상세한 고찰이 요구된다.

5. 결 론

수소 연료 생산의 효율향상을 위한 한 방안으로 고주파수 초음파를 전해에서 4가지 농도 용액에 가진한 결과로 얻은 기초자료는 다음과 같다.

- 1) 전해의 극 간격이 작을 수록 전해가 우세했으며, 0.03 A 전류가 흐르는데 농도 0 %인 무전해질인 수돗물에서의 장벽전위는 25 V 이상으로서 KOH농도 10% 이상의 전해질 용액에서의 장벽전위 2.1 V에 비해 10배 이상 높게 나타났다.
- 2) 전해질, 무전해질 용액을 막론하고 초음파를 가진했을 때에는 온도의 점증현상이 나타났다. 이 때 온도의 상승은 수소발생량의 증가에 반드시 비례하지는 않음을 보였다. 온도의 하강폭에 비해서 수소발생율은 격감하지 않았다.
- 3) 초음파를 가진했을 때 수소 발생율이 높게 나타남을 보였는데 무전해질인 농도 0%인 수돗물에서의 수소발생율의 증가율은 뚜렷이 나타났으나, KOH농도 20%인 전해질 용액에서의 증가율은 작게 나타남을 보였다. 이는 무전해질 용액에서 초음파의 과전압 저감효력이 전해질이 용존한 용액일 때 비해 훨씬 큼을 의미한다.
- 4) 동일한 조건에서 농도가 높을수록 수소증가율이 큰 차이는 아니나 조금 우세하게 나타났으며, 초음파 가진을 멈춘 후에 온도가 하강하는데도 수소발생율은 여전히 계속되는데, 이는 수소 발생량이 온도만의 함수가 아님을 보이는 것이며, 또한 초음파를 받은 용액이 구조적으로 전해 친화성화 된 것에 기인하는 것으로 사료된다. 여기에는 추후 상세한 조사 및 연구가 요구된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R02-2000-00305)지원으로 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 중앙일보(2002. 1. 11).
- 2) 小澤昭彌, "現代の 電氣化學", 1990
- 3) Giz, M.J., G. Tremiliosi-Filho, E.R.Gonzalez, "The Hydrogen evolution Reaction on Amorphous Ni and Co Alloys", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol.1,1994, pp. 587-595.
- 4) Uehara, I., H.Tanaka, K. Oguro, H.Takenaka, M.Kato, S.Maezawa, "Examination of Optimum Current Densities for Water Electrolysis Plants", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol.1,1994, pp. 607-615.
- 5) Avaca, L.A., S.A.S. Machado, P.de lima Neto, J. Tiengo, "Cathodic Performance of Newly Developed Ni-Co Porous Electrodes for Water Electrolysis", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol.1,1994, pp. 623-630.
- 6) Streicher, R., M. Oppermann, "Results of a R&D Program for an Advanced Pressure Electrolyzer", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol.1,1994
- 7) Rosa, V.M., M.B.F. Santos, E.P. da Silva, "New Materials for Water Electrolysis Diaphragm", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress X, Vol.1,1994, pp. 665-672.
- 8) 藤森聰雄, "やさしい 超音波の 應用", 産報出版, 1980
- 9) 李柱性, "電氣化學", 普成文化社., 1998