

수소 연료생산의 효율 향상을 위한 초음파 응용에 관한 연구 (LSV에 의한 과전압 저감 중심으로)

주은선*, 박영철**, 송민근***, 손승우***

*경상대학교 기계항공공학부, 항공기 부품 기술 연구 센터, 공학연구원,

경상대학교 응용화학공학부, *경상대학교 대학원

A Study on the Ultrasonic Application for the Efficiency Elevation of Hydrogen Fuel Production (On the Decrease of Overpotential by LSV)

Eunsun Ju*, Youngchul Park**, Minguen Song***, Seungwoo Son***

*School of Mechanical and Aerospace Engineering, Gyeongsang Nat. University, R.R.C. for
Aircraft Parts Technology, Engineering Research Institute

* **Division of Applied Chemical Engineering, Gyeongsang Nat. University

***Graduate School, Gyeongsang Nat. University

ABSTRACT

The production of hydrogen fuel depends basically on the water electrolysis. The study on the decrease of overpotential which activates the hydrogen production is the core to elevate the hydrogen production efficiency on principle. Characteristics on the overpotential decrease are observed through the micro reaction by ultrasonic in electrolytic cell. For the above, the electrochemical analyzer, i.e., BAS is applied. Experiments with ultrasonic forcing into 4 kinds of solution such as city water, city water plus nitrogen, distilled water, and distilled water plus nitrogen are carried out. And concentrations of KOH are 0%, 10%, 20% and 30%. The basic characteristics of the overpotential decrease are obtained through the analysis by LSV technique in sweep technique. In results, it is clarified that the ultrasonic influences the decrease of overpotential to obtain the efficiency elevation of hydrogen fuel production.

주요기술용어 : Ultrasonic Application(초음파 응용), Efficiency Elevation(효율향상), Hydrogen Fuel Production(수소연료생산), Electrochemical Analyzer(전기화학 분석기)

1. 서 론

수소 연료 자동차는 지구 환경 오염원이 되

고 있는 자동차 매연을 근본적으로 해결해 주는 청정 무공해 차이다. 또한 GM등 미국의 빅

3, 일본의 닛산, 마쓰다, 독일의 벤츠, BMW 등 세계의 유수한 자동차 회사에서 철저한 보안을 유지하면서 개발하고 있는 최첨단 자동차이다. 이를 실용화하기 위해 많은 연구자들이 오래 전부터 연구해 오고 있으며, 여기에는 수소의 저렴한 생산과 안전 이용이 전제 조건이 된다. 이는 또한 수소가 궁극적 청정 대체 에너지원이 되기 위한 필수 조건이기도 하다.

수소생산의 근본은 물의 전기분해이며, 많은 연구자들은 전해 재료의 개선에 의해 수소 생산의 효율 향상을 기하고 있다. 예로서 Giz¹⁾ 등은 수소방출반응(HER)을 위한 Ni-P-Co합금에 의해 과전압을 200 mV로 낮추는 저감효과를 얻었고, Uehara²⁾ 등은 물전해조 장치에 대한 최적 전류밀도를 알카리 전해조와 고체고분자 전해질 등에 의해 비교 실험하였다. Avaca³⁾ 등은 Ni-Co 다공성 전기 침전 연구에서 Raney-Ni 합금이 음극재료로서 성능과 안정성이 우수함을 보였다. Streicher⁴⁾ 등은 권형판 전극과 석면 자유 니켈 산화격막을 가진 2극 전지형을 소개했고, Rosa⁵⁾ 등은 새로운 격막으로 물전기분해에 의한 수소생산이 80~90% 고효율임을 보고했다. Kirk⁶⁾ 등은 알카리성 전기분해에 대해 촉매물질로서 Ni-base 비결정합금이 전기 촉매 활동성임을 보였고, Koshiro⁷⁾ 등은 고체산화증기 분해전지로 1000℃ 고온에서 증기분해에 의한 H₂생성에 관해 보고하는 등 그 외 많은 연구가 있다.

상기 대부분이 전해재료의 개선에 관한 연구가 주류를 이루며, 이를 통해 수소 생산 효율 향상을 위한 과전압저감 개선을 어느 정도 달성하고 있으나, 전해 재료만의 개선에는 그 한계가 있다.

초음파가 액체에 가해지면 물의 전기 분해에서 과전압 저감에 영향을 준다는 보고가 있다.⁸⁾⁹⁾ 초음파에 의한 경유의 개질¹⁰⁾ 및 수소 엔진¹¹⁾ 등 초음파나 수소에 관한 각각의 연구들은 많이 있으나, 초음파를 물전해에 가하므로

수소생산 효율향상을 위한 과전압 저감에 관한 연구는 미미하다.

본 연구에서는 전해재료만의 개선에 의한 수소생산 효율 향상의 한계를 개선하기 위해 전기화학 분석기를 동원하여 전해에서 초음파에 의한 과전압 저감에 관한 기초 특성을 조사하고자 한다.

이를 위해 초음파 진동자로는 저주파로서 28 kHz와 38.5 kHz 및 고주파로서 2 MHz의 3가지 종류를, 전해액으로는 수돗물, 수돗물+질소, 증류수 및 증류수+질소의 4종류를, 전해질로는 KOH로서 그 농도가 0%, 10%, 20% 및 30% 4종류를, 측정 방법으로는 전기 화학 분석기인 BAS시스템 100B/W에서 LSV(Linear Sweep Voltammetry) 기법을 동원하였다.

2. 이 론

과전압은 전류가 흐르는 경우의 전극전위와 평형 전위와의 차이를 과전압(η)이라고 한다. 이는 전극에 흐르는 전류값에 의존하며 Fig. 2의 그래프에서 볼 수 있다.¹²⁾ LSV(Linear Sweep Voltammetry)에서 전위는 초기전위(Init E)에서 최종전위(Final E)까지 일정한 비율로 선형적으로 가해지고 그에 따라 흐르는 전류를 측정하여 가해진 전위에 대한 전류 변화를 표시한다. I-V curve 형태는 여러 가지 요소에 의해 결정되는데, 전하이동 과정에서나 확산에 의한 물질이동 과정의 경우에는 가장 중요한 요소가 I_p (Peak current)와 E_p (Peak potential)의 크기이다. 산화 환원 반응에서의 I_p 는 다음과 같은 Randles-Sevcik 공식으로 설명된다.

$$I_p = 269 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

본 실험에서는 $I_p = I_d$ (I_d : 한계전류밀도)이다.

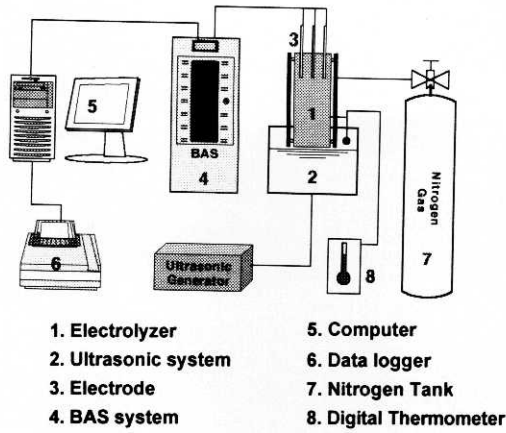


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical analyzer system.

3. 실험 장치 및 방법

초음파에 의한 수소 발생의 미시적 관찰을 위해 전기화학분석기(BAS 100B/W)를 이용하여 과전압저감을 조사·분석 가능한 실험 장치를 구성하였다. Fig. 1은 상기 실험 장치의 개략도이다. 이는 전해조(1,3), 초음파 system(2), BAS system (4), 자료획득 장치(5,6) 및 질소탱크(7) 등으로 구성되어 있다. 전해조에는 지시

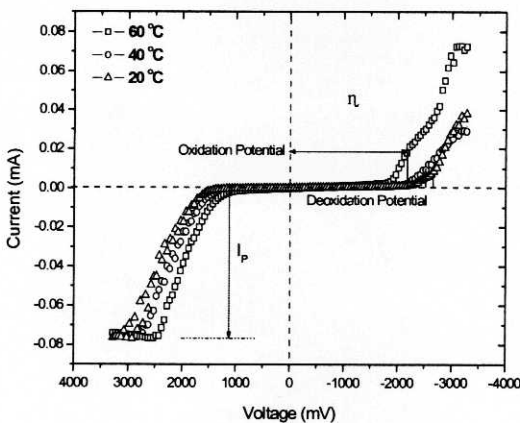


Fig. 2. Comparison of the overpotential decrease according to the change of temperature with the 38.5kHz ultrasonic forcing into the KOH 10% city water+N.

전극, 참조전극, 작용전극 등 3극을 설치하였다.

BAS 100B/W는 전기 화학 분석기로서 다양한 전기화학 분석법을 제공해 준다. 예로서, Sweep Technique, Pulse Technique, Step Technique등 8종류의 기법을 가지고 있으며, 특히 Sweep Technique 에서는 LSV(Linear Sweep Voltammetry), CV(Cyclic Voltammetry), CYCLE(Cycle Logic Output) 및 LOGI(Logi Tafel) 등이 있다. 또한 자동분석 기능, Display 기능, Control 기능, 정량·정성 분석 기능, 제어조건 입력 및 다양한 데이터 처리 기능 등을 가지고 있다. BAS실험에서는 High E=3276 mV, Low E= -3276 mV, Scan Rate=200 mV/s, 500 mV/s, Sensitivity= 10 μ A/V, 10mA/V 등의 조건에서 상기 Sweep Technique 에서 LSV기법을 사용하였다.

초음파에 의한 수소 발생량 실험에 동원되는 용액은 KOH로서, 그 농도는 0%, 10%, 20%, 30%의 네 종류로 하였다. 용액종류는 수돗물, <수돗물+질소>, 증류수, <증류수+질소> 의 4 가지이다.

초음파 진동자로는 PZT BLT형 전왜 진동자, π 형 자왜 진동자 및 압전형 진동자를 사용하고, 주파수대는 고주파로서 2 MHz이며 저주파로서 28 kHz 와 38.5 kHz이다.

4. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 초음파 적용시 온도에 따른 과전압저감을 비교하고 있다.

이 때 초음파 주파수는 38.5 kHz이고 용액은 KOH 10%의 <수돗물+질소>이고 초음파 출력은 60%로 하였다. 초음파 가지는 연속이 아닌 pulse 방법으로 단속적으로 가하여 졌다.

초음파로 인한 과전압저감 요인인 온도증가, 물질전달 및 세정효과 중에서 원초적으로 중요 요인인 온도가 높을 때 과전압저감 효과가 크게 나타나고 있다. 이는 전해액이 고온일수록

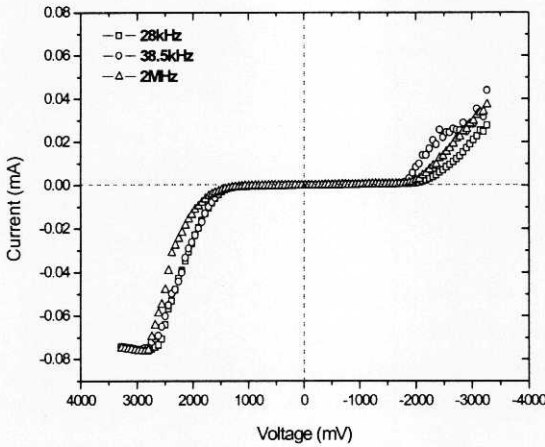


Fig. 3. Comparison of overpotential decrease according to bands of ultrasonic frequency.

전해작용이 활발해지는 원리에 부합된다.

Fig. 3은 KOH 30% 수돗물에서 주파수 대역 별로 과전압저감을 비교하고 있다. 38.5 kHz일 때의 과전압저감이 가장 우수하게 나타나고 있다. 이때 38.5kHz 초음파는 연속적이 아닌 pulse형의 단속 가진인 경우이다. 이는 초음파 가진형태가 단속적임이 연속 가진 보다 과전압저감에 더 친화적임을 말해준다.

Fig. 4는 <수돗물+질소>의 KOH 30%용액에서 초음파 비가진시, 38.5 kHz초음파 가진시 초음파 38.5 kHz초음파 가진시 초음파 출력별 및 초음파 가진 후 일 때 과전압저감을 비교하고 있다. 초음파 가진시에서 출력 60%일 때가 과전압저감이 가장 양호한 것으로 나타나고 있다.

Fig. 5는 KOH 0% 즉 무전해질 용액 증류수에서 2 MHz 초음파 가진 유무 및 초음파 가진 직후에 따른 과전압저감을 비교하고 있다. 여기서는 초음파 가진시가 과전압저감이 가장 우수하게 나타나고 있다. 이는 초음파 가진이 과전압저감에 친화적임을 말해준다. 그 다음은 초음파 가진 직후로서 이는 초음파가 액체에 가진됨으로서 전해액이 구조상 초음파 가진 친화

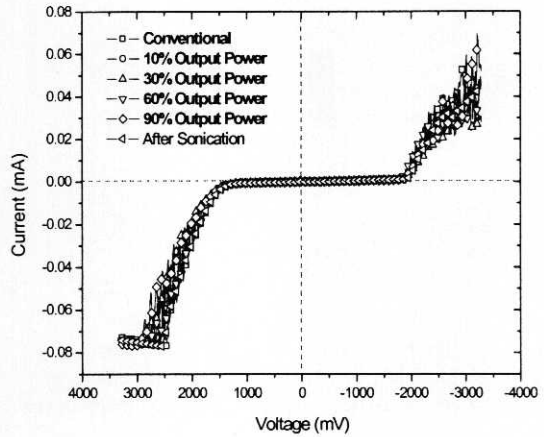


Fig. 4. Comparison of overpotential decreases according to the 38.5 kHz outputs in the KOH 30% solution of city water plus N.

성을 가지게 됨을 의미한다.

Fig. 6은 KOH 농도 30%의 <증류수+질소> 용액 에 2 MHz 초음파의 가진 유무 및 가진 직후의 과전압 변화를 보이고 있다.

산화반응에는 초음파 가진 때와 직후의 과전압이 유사했고 환원반응에서는 초음파 직후가

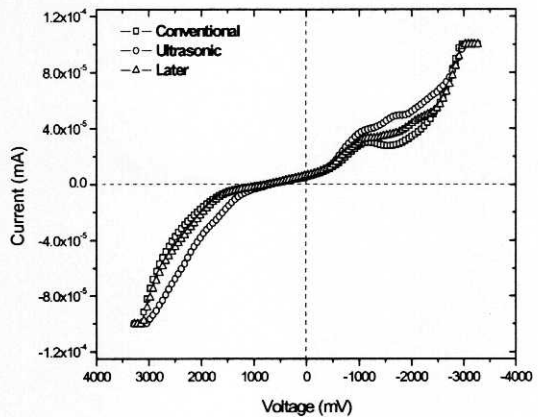


Fig. 5. Comparison of the overpotential decrease among 3 cases of no ultra, ultra, and later ultra in the KOH 0% solution of distilled water.

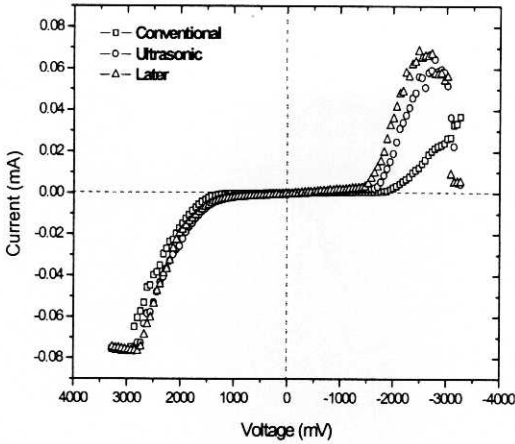


Fig. 6. Comparison of the overpotential decreases among 3 cases of no ultra, ultra, and later in the KOH 30% solution of <distilled water + N>.

과전압저감이 가장 양호했음을 볼 수 있다.

이는 초음파가 용액에 일단 가진되면 그 용액은 과전압저감 친화성으로 그 용액 구성이 개질된 것으로 사료된다. 이는 개질법의 유효성을 말해준다.

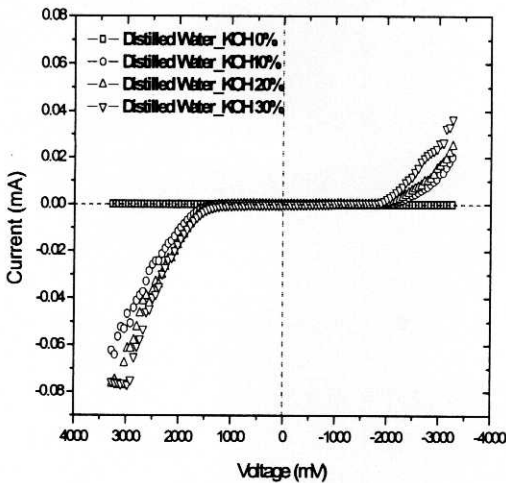


Fig. 7. Comparison of changes of the overpotential decrease according to the KOH concentration of distilled water with N.

Fig. 7은 2 MHz 초음파 가진시 증류수의 KOH 농도에 따른 과전압저감을 비교하고 있다. 여기서 환원시 과전압 η_d 가 산화시 과전압 η_o 보다 크게 나타나고 있는데 이는 탄소재질로 제작된 작용전극에 기포가 발생되었기 때문으로 사료된다. KOH 농도가 높아질수록 과전압 저감효과가 증가하였다.

Fig. 8은 2 MHz 초음파를 적용했을 때 <수돗물+질소>용액의 KOH농도에 따른 과전압저감을 비교하고 있다. 상기와 같이 KOH농도가 높을수록 과전압저감이 커짐을 볼 수 있다.

Fig. 9는 2 MHz 초음파 가진시 8종류의 용액에 따른 과전압저감을 비교하고 있다. 전반적으로 KOH 농도가 높을수록 과전압저감이 우세한 것으로 나타나고 있다. 수돗물과 증류수 두 용매(0%)에 3가지 농도(10%, 20%, 30%)에 의한 8가지 전 용액에 걸쳐서 증류수 KOH 30% 용액이 가장 과전압저감이 우수한 것으로 나타나고 있다. 이는 용액이 순수할수록, 농도가 한계농도 범위 내에서 높을수록 과전압저감에 친화적인 것으로 해석된다.

Fig. 10은 상기 실험 조건에서 용액에 질소를

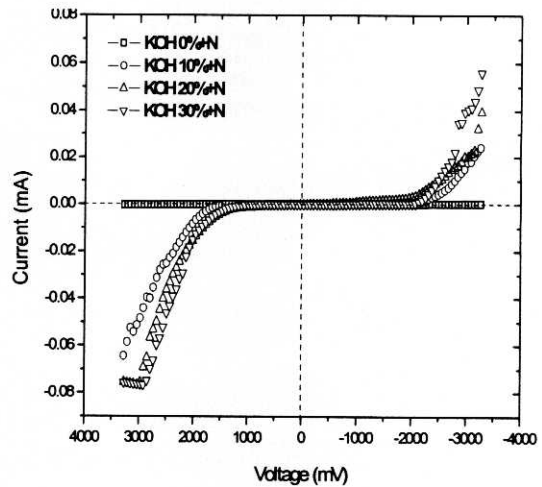


Fig. 8. Comparison of the overpotential decrease according to the KOH concentration change of <City water + N> solution.

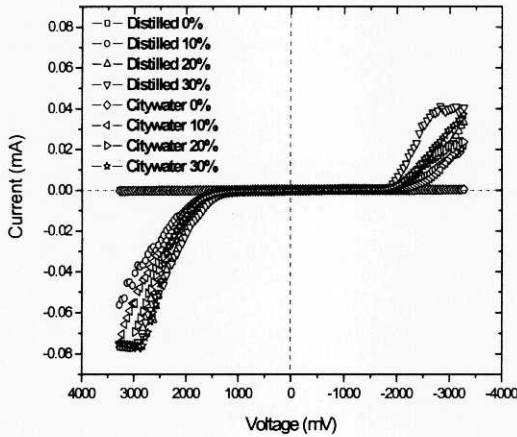


Fig. 9. Comparison of overpotential decrease according to 8 kinds of solutions with 2 MHz ultrasonic forcing.

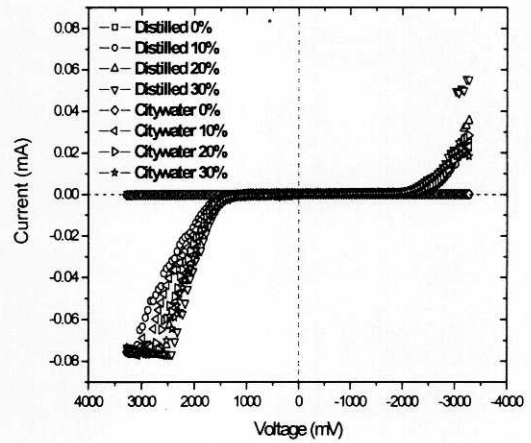


Fig. 11. Comparison of overpotential decrease according to 8 kinds of solutions with the 28 kHz ultrasonic forcing.

투입했을 때의 8가지 용액에 따른 과전압저감을 비교하고 있다. 상기의 질소를 주입하지 않은 경우와 유사한 결과를 보이고 있다.

Fig. 11은 28 kHz 초음파 가진시 상기와 같은 8가지 용액에 따른 과전압저감을 비교하고 있다. 농도가 클수록 과전압저감이 우세하고, 증류수 KOH농도 30%인 경우의 과전압저감이 가장 우세하게 나타난 것은 2 MHz때와 유사하

다.

Fig. 12는 상기와 같은 조건에서 질소를 주입한 경우의 결과이다. 상기의 질소를 주입하지 않았을 때와 역시 유사하게 나타나고 있다.

5. 결 론

물 전해에서 초음파에 의한 과전압저감 효과를 LSV기법으로 실험, 분석한 결과로 나타난 기초적 특성들은 다음과 같다.

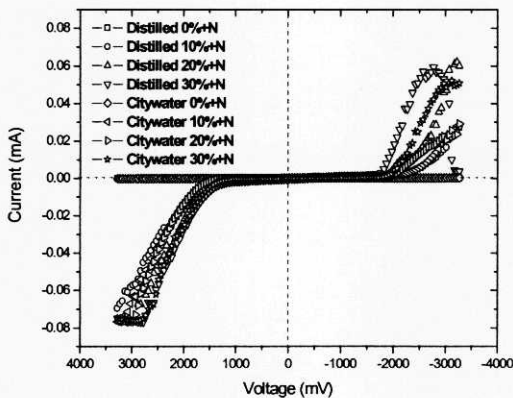


Fig. 10. Comparison of overpotential decreases according to 8 kinds of solutions with nitrogen by 2 MHz ultrasonic forcing.

- 1) 전해액에 초음파 가진시 온도 상승이 일어나며, 고온 상태에서 과전압저감이 더 우세하게 나타났다.
- 2) 초음파 주파수에 따른 과전압저감 비교에서 Pulse형인 38.5 kHz일 때 과전압저감이 가장 우세하게 나타나고 있다. 이는 초음파의 연속적 가진 보다 단속적인 가진이 과전압저감에 효과적임을 말해준다.
- 3) 초음파 출력 비교에서는 출력60%가 과전압저감에 가장 우세함을 보였다.
- 4) 초음파 비가진, 가진 및 가진 직후 비교에서 초음파 가진 경우에서 과전압저감이 우세함을 보였다. 이는 초음파가 수소생산에 친

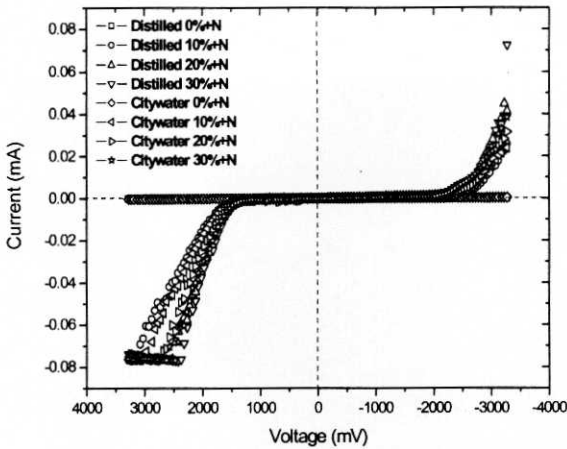


Fig. 12. Comparison of overpotential decrease according to 8 kinds of solutions plus nitrogen with the 28kHz ultrasonic forcing.

화적임을 말해 준다. 또한 초음파 가진 후에도 과전압저감 친화성이 나타나고 있는데, 이는 초음파 가진에 의한 용액구조의 과전압저감 친화성으로의 개질성을 말해준다.

- 5) 용액의 농도가 농도 한계 내에서 높을수록 과전압저감이 증대함을 보이고 있다. 이는 Randles-Sevick공식을 만족한다. 또한 용매로서 증류수와 수돗물의 동시 비교에서 증류수 용매 KOH 30%인 경우가 과전압저감이 가장 우세한 것으로 나타났다. 이는 순수 용매가 과전압저감에 더 친화적임을 말해준다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R05-2000-000-00305-0)의 지원으로 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Giz, M. J., G. Tremiliosi-Filho,

E.R.Gonzalez, S. Srinivasan, A. J. Appleby, "The Hydrogen evolution Reaction on Amorphous Ni and Co Alloys", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference(David L. Block and T. Nejat Veziroglu), Hydrogen Energy Progress X, Vol.1, 1994, pp. 587-595.

- 2) 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(David L. Block and T. Nejat Veziroglu), Hydrogen Energy Progress X, Vol.1, 1994, pp. 607-615.
- 3) 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(David L. Block and T. Nejat Veziroglu), Hydrogen Energy Progress X, Vol.1, 1994, pp.623-630.
- 4) Streicher, R. , M. Oppermann, "Results of a R&D Program for an Advanced Pressure Electrolyzer", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference (David L. Block and T. Nejat Veziroglu), Hydrogen Energy Progress X, Vol.1, 1994.
- 5) Rosa, V.M., M.B.F. Santos, E.P. da Silva, "New Materials for Water Electrolysis Diaphragms", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference(David L. Block and T. Nejat Veziroglu), Hydrogen Energy Progress X, Vol.1, 1994, pp. 665-672.
- 6) Kirk, D.W., S.J. Thorpe, H. Suzuki,

- "Ni-Base Amorphous Alloys as Electro Catalysts for Alkaline Water Electrolysis", Proceeding of the 10th World Hydrogen Energy Conference(David L. Block and T. Nejat Veziroglu), Hydrogen Energy Progress X, Vol.1, 1994, pp. 673-682.
- 7) Koshiro, I., H.Miyamoto, M. Sumi, K. Mori, "The Improvements of the Solid Oxide Steam Electrolysis Cell Components", Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference(David L. Block and T. Nejat Veziroglu), Hydrogen Energy Progress X, Vol.1 , 1994, pp. 695-702.
- 8) Fujimori, F., "Easy Application of Ultrasonic", Sanhou Publishing Co., 1980.
- 9) Chiba, C., "Ultrasonic Spray", Sankaidou Publishing Co., 1990.
- 10) Lee, B.O., Ryu, J.I., "A Study on Relationship between Fuel Characteristics and Combustion Characteristics of Reformed Diesel Fuels by Ultrasonic Irradiation (I) -Relationship between Chemical Structure and Higher Heating Value", Transactions of the Korean Society of Automotive Engineers, Vol. 10, No. 6, 2002, pp. 72~79.
- 11) YI, H.S., Lee, S.J., Lee, J.H., Yoo, J.S., Kim, E.S., "The Performance and Emission of the Intake Port Injection Type Hydrogen Fueled Engine", Transactions of the Korean Society of Automotive Engineers, Vol. 1, No. 2, 1993, pp. 27~33.
- 12) Kousuke Izutsu, "Electrochemistry of Nonaqueous Solutions", Baifukan Co. Ltd., 1994.