creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000256715

2012년 2월
석사학위논문

무인항공기를 위한 고체 $NaBH_4$를 이용한 수소 발생 시스템 연구

조선대학교 대학원

항공우주공학과

이 충 준

무인항공기를 위한 고체 $NaBH_4$를 이용한 수소 발생 시스템 연구

The Study on Hydrogen Generation System from Solid-State $NaBH_4$ for UAV Applications

2012년 2월 24일

조선대학교 대학원

항공우주공학과

이 충 준

무인항공기를 위한 고체 $NaBH_4$를 이용한 수소 발생 시스템 연구

지도교수 김 태 규

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2011 년 10 월

조선대학교 대학원

항공우주공학과

이 충 준

이충준의 석사학위 논문을 인준함

위원장 한국기계연구원 선임연구원 이 대 훈 (인)

위 원 삼성중공업 책임연구원 진 정 근 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 태 규 (인)

2011 년 11 월

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

LIST OF FIGURES ---------- iv

LIST OF TABLES ---------- x

NOMENCLATURE ---------- xii

ABSTRACT ---------- xv

제 1 장 서 론 ---------- 1

제 1 절 연구배경 ---------- 4

제 2 절 국내외 연구동향 ---------- 7

제 3 절 연구목적 및 내용 ---------- 8

제 2 장 기본 이론 및 실험 ---------- 8

제 1 절 수소화 붕소 나트륨($NaBH_4$) ---------- 8

제 2 절 $NaBH_4$의 가수분해 ---------- 10

제 3 절 고체 $NaBH_4$ 분해 실험 ---------- 14

제 4 절 연료전지 구동 실험 ---------- 16

제 5 절 고체 $NaBH_4$ 수소 발생기 ---------- 17

제 3 장 결과 및 토론 ---------- 18

제 1 절 묽은 염산을 이용한 고체 $NaBH_4$ 분해 --------- 18

1. 묽은 염산 주입속도에 따른 수소 발생 성능 ---------- 18

2. 묽은 염산 농도에 따른 수소 발생 성능 ---------- 23

3. 상온 환경 온도에 따른 수소 발생 성능 ---------- 25

제 2 절 연료전지 구동 실험 ---------- 27

1. 고체 $NaBH_4$를 이용한 연료전지 구동 특성 ---------- 28

2. 순차적 부하 변화에 따른 연료전지 구동 특성 --------- 31

3. 급격한 부하 변화에 따른 연료전지 구동 특성 --------- 34

제 3 절 고체 $NaBH_4$ 수소 발생 특성 제어 ---------- 36

1. 압력 및 유량을 이용한 수소 공급의 안정화 ---------- 36

2. 영하 환경에서의 수소 발생 성능 ---------- 42

제 4 장 수소 발생기 설계 및 성능 평가 ---------- 46

제 1 절 기본 구동 실험 ---------- 49

1. 기본 구동 실험 ---------- 49

2. Propylene Glycol 효과 ---------- 53

3. 염산의 Aging 효과 ---------- 55

제 2 절 유량에 따른 시스템 작동 특성 ---------- 56

제 3 절 염산 농도에 따른 시스템 작동 특성 ---------- 59

제 4 절 염산 부동처리에 따른 시스템 작동 특성 -------- 62

제 5 절 염산 저장 용기에 따른 시스템 작동 특성 ------- 65

제 6 절 반응기 냉각에 따른 시스템 작동 특성 ---------- 69

제 7 절 반응기 가압 압력에 따른 시스템 작동 특성 ------ 75

제 8 절 염산 주입 방식 및 반응기 가압에 따른 작동 특성 ---- 80

제 9 절 고체 $NaBH_4$ 수소 발생기를 이용한 연료전지 구동 특성 -- 86

제 5 장 결 론 ---------- 109

참 고 문 헌 ---------- 112

LIST OF FIGURES

Figure 1. William R. Grove. and first fuel cell which he called gas voltaic battery ---------- 1

Figure 2. World first fuel-cell UAV which named Pterosoar and Aeropak which first commercial fuel-cell system for UAV ----------4

Figure 3. Density and system cost of different hydrogen storages ----------6

Figure 4. Picture of the Sodium Borohydride ----------9

Figure 5. Volumetric and gravimetric hydrogen density of some selected hydrides ----------9

Figure 6. Solubility of Sodium Borohydride in water at different temperatures ----------11

Figure 7. Experimental apparatus for hydrogen generation from solid-state $NaBH_4$ ----------14

Figure 8. Water displacement method ----------15

Figure 9. Experimental apparatus for fuel-cell operation ----------16

Figure 10. Hydrogen generation rate from different injection speed of Hydrochloric Acid ----------18

Figure 11. X-Ray Diffraction pattern of $NaBH_4$ after the reaction with 3N Hydrochloric Acid ----------20

Figure 12. EDS pattern of $NaBH_4$ after the reaction with 3N Hydrochloric Acid ----------20

Figure 13. Hydrogen generation rate from different concentrations of Hydrochloric Acid ----------23

Figure 14. Hydrogen generation rate from different temperatures (2N HCl) ----------25

Figure 15. Hydrogen generation rate from different temperatures (3N HCl) ----------26
Figure 16. Operational characteristics of fuel-cells on 0.25A (hydrogen source : high-pressure bottle) ----------28
Figure 17. Operational characteristics of fuel-cells which hydrogen supplied from $NaBH_4$ reactor (without start-up sequence) ----------29
Figure 18. Operational characteristics of fuel-cells which hydrogen supplied from $NaBH_4$ reactor (start-up sequence : 300sec) ----------30
Figure 19. Power-drop situation of fuel-cell ----------32
Figure 20. Comparison of increment load characteristics ----------32
Figure 21. Comparison of rapid load characteristics ----------35
Figure 22. Hydrogen flow rate characteristics of solid-state $NaBH_4$-Hydrochloric Acid reactor ----------36
Figure 23. Experimental apparatus for hydrogen flow control system ----------37
Figure 24. Hydrogen flow characteristics with flow control (flow limit : 900ml/min) ----------38
Figure 25. Hydrogen pressure characteristics with flow control (flow limit : 900ml/min) ----------39
Figure 26. Hydrogen pressure characteristics with pressure control (pressure regulator : 1.2Bar) ----------40
Figure 27. Hydrogen flow rate characteristics with pressure control (pressure regulator : 1.2Bar) ----------41
Figure 28. Hydrogen flow rate characteristics with flow control in -5℃ ----------44
Figure 29. Hydrogen flow rate characteristics with flow control in -35℃ ----------45

Figure 30. Prototype of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$ ----------46
Figure 31. Operation profile of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$ ----------47
Figure 32. Apparatus for operation experiment of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$ ----------49
Figure 33. Flow rate characteristics of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$ ----------50
Figure 34. Pressure characteristics of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$ ----------50
Figure 35. Temperature characteristics of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$ ----------51
Figure 36. Flow rate characteristics of hydrogen generation system which used Hydrochloric Acid with Propylene Glycol ----------53
Figure 37. Pressure characteristics of hydrogen generation system which used Hydrochloric Acid with Propylene Glycol ----------54
Figure 38. Hydrogen supply characteristics of hydrogen generation system (supply flow rate : 200, 400, 600, 800ml/min) ----------57
Figure 39. Hydrogen supply characteristics of each concentrations (HCl : 2.5, 3.0, 3.5, 4.0N) ----------59
Figure 40. Hydrogen generation characteristics about HCl container which consist of Aluminium ----------62
Figure 41. Hydrogen generation characteristics about HCl container which consist of Polyethylene ----------63
Figure 42. Temperature characteristics on overpressure conditions ----------66
Figure 43. Pressure characteristics on overpressure conditions ----------66
Figure 44. Diagram of the different air flow for cooling ----------70

Figure 45. Internal temperatures of the systems on different fan operation environments (Operation voltage : 11.1V) ----------72
Figure 46. Internal temperatures of the systems on different fan operation environments (Operation voltage : 6.0V) ----------72
Figure 47. Internal temperatures of the systems on different fan operation environments (Fan OFF) ----------73
Figure 48. Internal pressure of the systems on fan-off condition ----------73
Figure 49. Hydrogen generation characteristics of the systems when different pressurization conditions (1.6Bar) ----------76
Figure 50. Hydrogen generation characteristics of the systems when different pressurization conditions (1.35Bar) ----------77
Figure 51. Hydrogen generation characteristics of the systems when different pressurization conditions (1.20Bar) ----------78
Figure 52. Temperature characteristics of the systems during the pressure stabilization experiments (Pressurization : 1.20Bar) ----------81
Figure 53. Pressure characteristics of the systems during the pressure stabilization experiments (Pressurization : 1.20Bar) ----------81
Figure 54. Temperature characteristics of the systems during the pressure stabilization experiments (Stand-by time : 3sec) ----------82
Figure 55. Pressure characteristics of the systems during the pressure stabilization experiments (Stand-by time : 3sec) ----------82
Figure 56. Pressure and temperature characteristics on the overpressure situations ----------83
Figure 57. Load patten for the fuel-cell operation experiments ----------86
Figure 58. Load patterns for the overall characteristics of fuel-cell operations ----------89
Figure 59. The V-I slope of the fuel-cell (hydrogen source : high pressure bottle)

----------90
Figure 60. The V-I slope of the fuel-cell (H2 source : Hydrogen generator) ----------92
Figure 61. The V-I slope of the fuel-cell (H2 source : high pressure bottle) ----------93
Figure 62. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (1st cycle) ----------95
Figure 63. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (2nd cycle) ----------95
Figure 64. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (3rd cycle) ----------96
Figure 65. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (4th cycle) ----------96
Figure 66. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (5th cycle) ----------97
Figure 67. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (6th cycle) ----------97
Figure 68. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (7th cycle) ----------98
Figure 69. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (8th cycle) ----------98
Figure 70. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (9th cycle) ----------99
Figure 71. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (10th cycle) ----------99
Figure 72. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (11th cycle) ----------100

Figure 73. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (12th cycle) ----------100
Figure 74. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (13th cycle) ----------101
Figure 75. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (14th cycle) ----------101
Figure 76. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (15th cycle) ----------102
Figure 77. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (16th cycle) ----------102
Figure 78. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (17th cycle) ----------103
Figure 79. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (18th cycle) ----------103
Figure 80. Compare the power drop characteristics on max power condition ----------104
Figure 81. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (max power condition) ----------106
Figure 82. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (cruise condition) ----------106

LIST OF TABLES

Table 1. Properties of Sodium Borohydride ----------8
Table 2. pH versus half-life of Sodium Borohydride ----------12
Table 3. Hydrogen generation rate from different injection speed of Hydrochloric Acid ----------19
Table 4. Hydrogen generation rate from different concentrations of Hydrochloric Acid ----------24
Table 5. Experimental conditions when increment load was applied to fuel-cell ----------31
Table 6. Experimental conditions when rapid load was applied to fuel-cell ----------34
Table 7. Properties of anti-freezing agents ----------43
Table 8. Installation spot of thermocouples ----------49
Table 9. Operation profile of pump and emergency vent valve ----------52
Table 10. Aging effect of the Hydrochloric Acid ----------55
Table 11. Hydrogen Supply Characteristics of Hydrogen Generation System ----------57
Table 12. Compare the hydrogen supply characteristics of hydrogen generation system at each concentrations ----------60
Table 13. Compare the Hydrogen generation characteristics about acid resisting properties of HCl containers ----------63
Table 14. Effect of the different air flow ----------70
Table 15. Hydrogen generation rate when different pressurization conditions ----------78
Table 16. Experiments for internal pressure stabilization ----------80
Table 17. Technical specifications of the H-100 Fuel Cell ----------88

Table 18. Overall characteristics of the fuel-cell (H2 source : high pressure bottle) ----------90
Table 19. Overall characteristics of the fuel-cell (H2 source : Hydrogen generator) ----------92
Table 20. Experiment patterns of the fuel-cell operations ----------94

NOMENCLATURE

Abbreviations

AFC	Alkaline Fuel Cell
APU	Auxiliary Power Unit
BOP	Balance of Plant
CAS No.	Chemical Abstract Service Number
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DC	Direct Current
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
GC	Gas Chromatography
HALE	High-Altitude Long-Endurance
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KAIST	Korea Advanced Institute of Science and Technology
MAV	Micro Aerial Vehicle
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane-Electrode Assembly
MFC	Mass Flow Controller
MFM	Mass Flow Meter
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PE	Polyethylene
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel-Cells
	Polymer Electrolyte Membrane Fuel-Cells
pH	The Power of Hydrogen
PP	Poly-Propylene

SLC	Standard Laboratory Conditions
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
UAV	Unmanned Aerial Vehicle
XRD	X-Ray Diffraction

Chemistry

B	Boron
BH_4	Tetragydridoborate
$CaBH_4$	Calcium Borohydride
H	Hydrogen
H_2O	Hydrogen Oxide [A.K.A Water]
H_3BO_3	Boric Acid
HCl	Hydrochloric Acid
$LiAlH_4$	Lithium Aluminium Hydride
Na	Sodium
$NaBH(OCH_3)_3$	Trimethyl Borate
$NaBH_4$	Sodium Borohydride
NaOH	Sodium Hydroxide
O	Oxygen
$ZnBH_4$	Zinc Borohydride

Subscripts

t1/2	Half-life

ABSTRACT

The Study on Hydrogen Generation System from Solid-State $NaBH_4$ for UAV Applications.

by Lee, Chung Jun
Advisor : Prof. Kim, Taegyu, Ph. D.
Department of Aerospace Engineering,
Graduate School of Chosun University

This paper consists of the two major subjects. One of the subjects is how to direct-decompose the solid-state $NaBH_4$ and which parameters affect the performance of the hydrogen generation. Other one is design and evaluate performance of the solid-state $NaBH_4$ hydrogen generator for UAV applications.

Fuel-cells convert chemical energy directly into electrical energy without the combustion and mechanical energy conversion process. As a result, a fuel cell is not governed by thermodynamic laws, such as the Carnot efficiency associated with heat engines, currently used for power generation. So, this can achieve high efficiencies in energy conversion terms, especially where the waste heat from the cell is utilized in cogeneration situation. This means high power density allows fuel cells to be relatively compact source of electric power, beneficial in lots of applications. And due to their nature of operation, are extremely quiet in operation. This allows fuel cells to be used in residential or built-up areas where the noise pollution is undesirable. For this reasons, fuel-cell power system increase the flight endurance of the UAV and achieve more stealthier operations in battlefields.

Based on this characteristics, fuel-cell power system was commercialized for UAV application. This commercial system using the hydride-catalyst method or compressed hydrogen bottle for hydrogen supply to fuel-cell. But, this hydrogen generation or supply systems has lots of weight and safety penalties.

Direct decomposition method of the solid-state $NaBH_4$ for hydrogen generation was based on physical properties of the $NaBH_4$ between pH and half-life times. When using the diluted hydrochloric acid for decrease the pH, hydrogen was rapidly generated on the reactor. And this hydrogen generation rate was increased with the feed rate and concentration of hydrochloric acid, while not be affected by the reaction temperature. However, internal pressure and flow rate of the generated hydrogen was dramatically changed by hydrogens.

For stabilize this flow characteristics, self-pressurized reactor and flow/pressure limitation systems was applied on hydrogen generator what using the solid-state $NaBH_4$. Supply hydrogen flow rate was stabilized by self-pressurized reactor with flow control method. However, supply pressure still dramatically changed without pressure regulation. By using pressure regulating method, supply pressure was stabilized and damage of fuel-cells was prevented.

Anti-freezing agent was added to the acid for below zero-temperature condition experiment. Hydrogen generation performance was maintained at -35℃, using the solid-state $NaBH_4$ with acid. Hydrogen generation and supply systems what based on solid-state $NaBH_4$ can increase the operation range of the environments for future fuel-cell UAVs. Because this is not governed by environment.

Based on this result, design the hydrogen generation and supply systems and evaluate performance of this systems.

제 1 장 서 론

제 1 절 개 요

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변화시키는 에너지 전환 장치로써, 영국인 판사인 윌리엄 그로브가 물을 산소와 수소로 전기분해하는 과정에서 착안하여 1839년 '그로브 전지'라는 이름으로 처음 소개되었다. 하지만, 당시 그로브 전지가 발생시키는 전기는 미약한 수준이었으며 한 세기가 지나서야 1932년에서야 영국인 기술자인 프랜시스 베이컨에 의해 연료전지의 실용화가 이루어지게 되었다. 그리고 이로부터 약 27년이 지난 1959년에 이르자 2톤 용량의 지게차를 가동할 수 있는 5KW급까지 성능이 개선되기에 이른다. 이후 연료전지는 냉전시대 공격적으로 펼쳐진 우주 개척을 통해 높은 전기 에너지 저장밀도를 가진 차세대 에너지원으로 주목받게 되지만, 냉전시대가 종결되고 우주 개발에 대한 경쟁열기가 식기 시작하면서 당시 풍부하고 인프라 구축이 잘 된 화석연료 환경에 밀려 다시금 관심에서 멀어지게 되었다.

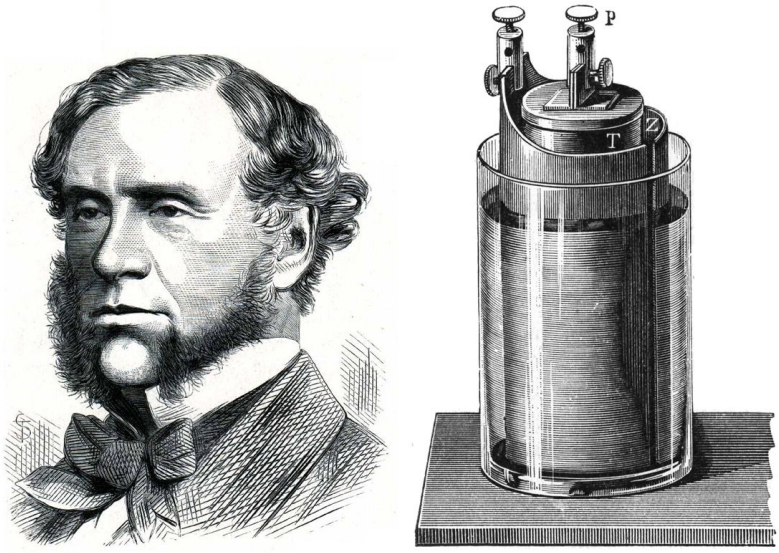

Figure 1. William R. Grove. and first fuel cell which he called gas voltaic battery

하지만, 최근 중동지역 정세 변화에 따른 유가 불안정과 화석 연료 고갈에 대한 위기, 환경 문제 대두와 같은 새로운 시대적 배경으로 인하여 화석연료가 아닌 수소를 주 연료로 사용하고 동시에 높은 에너지 효율을 가지는 특징으로 인하여 연료전지가 다시금 주목을 받기 시작하고 있다.

여기서 주목해야할 부분은 20세기 중반의 경우 AFC(Alkaline Fuel Cell, 알칼리형 연료전지)가 우주 개발과 같은 특수 목적을 위해서만 사용된 것에 비해서 최근 연료전지는 일상생활에 밀접한 보다 가까운 곳에서 사용되고 있거나 차후 활용을 위한 연구 및 상용화가 진행 중에 있다는 것이다.

그 예로 살펴보면 PAFC(Phosphoric Acid Fuel Cell, 인산형 연료전지), SOFC(Solid Oxide Fuel Cell, 고체산화물 연료전지), MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell, 용융탄산염 연료전지)를 이용한 발전, 가정 및 운송 등에 사용되는 PEMFC, 휴대용 기기를 위한 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell, 직접 메탄올 연료전지) 및 DEFC(Direct Ethanol Fuel Cell, 직접 에탄올 연료전지)와 같은 다양한 종류의 연료전지가 일상생활에 가까운 곳에서 사용되고 있으며 점차적으로 그 범위를 넓혀가고 있다.

연료전지가 이처럼 재조명되고 있는 이유를 살펴보면 가장 큰 이유로 연료전지는 수소를 연료로 사용하여 전기를 발생시키고, 그 결과물로 물을 생성하는 친환경적인 특징을 가지고 있는 점을 들 수 있다.

친환경적인 특성 이외에도 에너지 전환 효율이 높다는 것을 들 수 있는데 이를 보다 자세히 설명하자면 다음과 같다. 기존 화석 연료를 연소시켜 얻는 방식의 경우 중간 과정에서 기계적 에너지의 형태로 전환되면서 기계적 마찰과 같은 중간 손실이 발생하는데 비해 연료전지는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 중간 과정 없이 직접 변환하기 때문에 중간 손실이 발생하지 않기 때문에 기존의 에너지를 전환하는 시스템보다 높은 에너지 효율을 가지게 된다.

뿐만 아니라 수소는 우주 질량의 약 75%를 차지할 정도로 풍부하며, 지구상에서도 쉽게 구할 수 있기 때문에 흔히 말하는 미래 사회로 가는데 현재로써는 필수 불가결한 에너지원으로 손꼽히고 있기 때문에 연료전지에 대한 연구가 광범위하게 이루어지고 있다.

화석연료를 이용한 고성능 추진 기관을 동력원으로 사용하는 항공분야 역시 이와 같은 친환경 및 대체에너지 개발에 대한 필요성이 증가되고 있기 때문에 이제 연료전지는 더 이상 먼 이야기라고만 할 수 없다.

특히, 최근 활발히 연구되고 있는 HALE(High-Altitude Long-Endurance) 및 장시간 체공형 무인 항공기에 연료전지의 고효율 특성 등을 적용할 경우 체공시간 증가로 인한 운용범위 확대 및 작전 성능 향상과 같은 파급효과를 기대할 수 있기 때문에 보다 다양한 관점에서 항공기에 적합한 연료전지 시스템 연구가 수행될 필요가 있다.

따라서 본 연구를 통해 연료전지 무인기의 성능 개선을 위해 연료전지의 연료계통이라고 말할 수 있는, 수소 저장 및 공급 장치에 대한 성능 개선의 일환으로 고체 방식의 $NaBH_4$를 이용하는 방법을 제시하고자 한다.

제 2 절 국내외 연구동향

앞 절에서 나열한 연료전지의 특징을 기반으로 항공분야에서도 항공기의 체공시간 및 비행효율 개선에 대한 연구가 진행되고 있는데, 현재 가장 큰 움직임을 보이고 있는 분야는 PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel-Cells or Polymer Electrolyte Membrane Fuel-Cells, 고분자 전해질형 연료전지)를 이용한 장시간 체공 무인항공기를 들 수 있다[1].

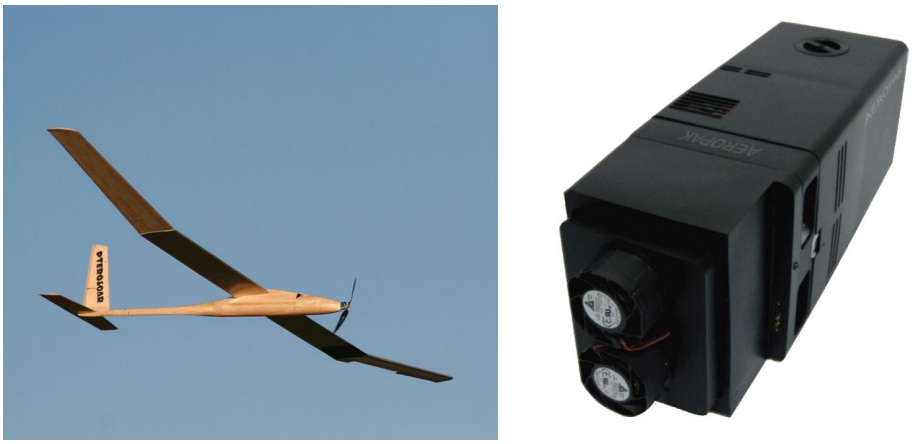

Figure 2. World first fuel-cell UAV which named Pterosoar and Aeropak which first commercial fuel-cell system for UAV

구체적인 예를 들자면 2006년 10월 25일 첫 비행을 성공한 미국의 Pterosoar 연료전지 무인기를 시작으로 이듬해인 2007년 독일에서 선보인 HYFISH 연료전지 무인기가 연료전지 항공기의 최고속도 기록을 갱신하였고[2], 같은 해 미국에서 다시 Pterosoar 연료전지 무인기를 이용한 연료전지 항공기의 최장거리 비행기록 갱신이 이루어지게 된다[3]. 이러한 눈부신 발전을 바탕으로 2009년에는 연료전지 무인기의 저온, 저소음 작동과 같은 특징을 기반으로 미 해군의 Ion Tiger가 공개된다. 그리고 같은 해인 2009년 6월 싱가포르에서는 최초로 무인기 탑재용 연료전지 시스템이 상용화에 성공하여 시장에 출시되었으며[4], 2010년 여름 미국 보잉사에 의해 연료전지를 이용한 고고도 장시간 체공 정찰기인 Phantom Eye가 공개되었다. 이처럼 연료전지 시스템은 항공

분야에서도 차세대 무인기의 새로운 동력원으로 손꼽히고 있으며 대형 터빈 엔진을 장착한 대형 항공기에도 APU(Auxiliary Power Unit)에 대한 적용 연구가 진행되는 등 민/군의 범위를 넘어서 차차 그 범위를 넓혀나가고 있다[5].

국내 항공분야에서도 이러한 움직임을 바탕으로 지난 2007년 KAIST를 중심으로 액상 수소화물을 통해 수소를 저장하는 연료전지 무인기 개발 성공에 이어 점차 체공시간 향상에 대한 연구가 이어지고 있으며[6][7][8], 최근 2011년 4월 재료연구소에서도 고압 저장 용기를 이용해 수소를 저장하는 연료전지 무인기 개발에 성공한 바 있다.

앞서 나열한 국내 항공분야에서의 연료전지는 연료전지와 항공기의 시스템의 통합에 대한 연구가 주를 이루고 있으며, 무인기에 가장 적합한 연료전지인 PEMFC의 MEA(Membrane Electrode Assembly)와 개질기 및 BOP(Balance of Plant)에 대한 연구는 자동차 및 기계 분야 등에서 주로 이루어지고 있다.

따라서 연료전지의 BOP 중에서 항공기의 비행 성능에 큰 비중을 차지하지만, 항공분야 고유의 특성을 고려해야하는 부분을 살펴보면 연료인 수소 저장 및 공급 방식에 대한 개선을 들 수 있는데[9], 현재 실용화 되었거나 연구 중인 수소 저장 방식을 살펴보면 기체수소의 고압 저장방법, 액화 저장방법, 수소저장 합금에 의한 방법, 수소화물을 이용한 저장, 제올라이트를 이용한 저장, 나노구조 탄소소재를 이용한 저장, glass 이용 저장과 같은 다양한 방법 있지만[10], 현재 대부분의 연료전지 무인기는 분야를 막론하고 가장 보편적으로 사용되고 있는 고압 저장 방법을 주로 사용하고 있다.

하지만, 고압 저장 방법을 살펴보면 폭발 위험성을 내포하며 추가적인 시스템 요구로 B.O.P 단가 상승 및 유지/관리 비용의 증가와 같은 문제점을 내포하고 있으며 항공기의 특성상 가장 민감하게 작용하는 무게 증가와도 매우 밀접한 연관을 가지게 된다. 때문에 이를 개선하기 위한 방법 중 하나로 수소화물에 의한 저장방법에 대한 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다[11][12][13][14].

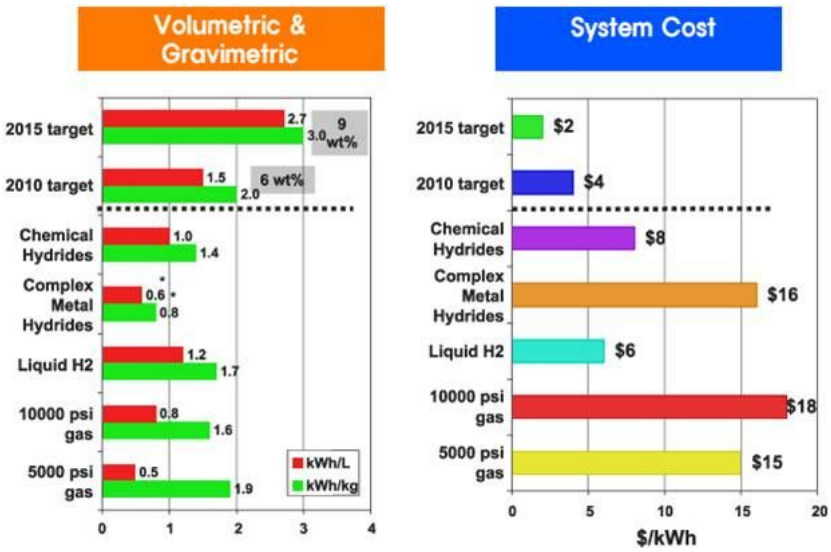

Figure 3. Density and system cost of different hydrogen storages

수소화물에 의한 저장 방법이란 $NaBH_4$, $ZnBH_4$, $CaBH_4$, $LiAlH_4$, $NaBH(OCH_3)_3$와 같이 수소를 포함하고 있는 화학물질의 형태로 저장하고 필요한 경우에만 분해하여 수소를 공급하는 방법을 말하며, 이러한 수소화물에 의한 수소 저장 방법은 Figure 3에서 볼 수 있듯이 앞서 나열한 여러 가지 수소 저장방식들에 비해 에너지 저장밀도가 높고 상대적으로 저렴한 가격으로 시스템을 구성할 수 있다는 특징을 가지고 있다[15][16][17].

특히, 수소화물 중에서도 $NaBH_4$(Sodium Borohydride, 수소화 붕소 나트륨)의 경우 수용액-촉매 방식이 가장 보편적으로 사용되고 있는데 이는 $NaBH_4$를 수용액 형태로 만들어 저장한 뒤 촉매를 이용해 이를 분해하여 수소를 얻는 방법을 말한다[18][19].

이러한 수용액-촉매 방식은 앞서 거론한 상용화에 성공한 무인기 탑재용 연료전지 시스템에서도 사용되고 있으며, 시스템 효율 향상을 위한 촉매 성능 및 내구성 개선에 대한 연구가 각지에서 활발하게 진행 중에 있다[20][21][22].

제 3 절 연구 목적 및 내용

본 논문은 연료전지 무인항공기 적용을 목표로 묽은 염산을 이용하여 고체 상태의 $NaBH_4$를 직접 분해하는 방법을 이용한 수소 발생기에 대한 연구 내용을 수록하고 있다.

$NaBH_4$를 이용하여 수소를 얻는 방법으로는 가수분해(Hydrolysis)를 들 수 있는데, 이는 $NaBH_4$가 물(H_2O)과 접촉하여 1몰의 $NaBO_2$를 반응 결과물로 생성하고 4몰의 수소와 열을 방출하는 것을 화학반응을 말한다[23].

이러한 가수분해 방식을 이용한 수소 발생 방법으로 현재 가장 보편적으로 연구되고 있는 방법은 $NaBH_4$ 수용액과 촉매를 이용한 방법이지만, 이를 살펴보면 $NaBH_4$는 상온에서 고체 상태로 존재하기 때문에 수용액 형태로 상태를 변화시켜야하는 과정과 물과 가수분해를 방지하기 위한 염기성 첨가제 추가 및 촉매 제조 과정으로 인한 추가 비용과 시간이 소모된다. 이러한 시간 및 비용 측면 이외에도 환경 온도변화와 촉매의 운용시간에 따른 성능변화가 발생하며[24][25], 영하환경에서 수용액의 빙결문제로 인하여 운용 환경에 있어서도 큰 제약을 받게 된다.

또한, 연료전지 시스템 측면에서 살펴보더라도 수용액 제조 시 통상적으로 사용되는 NaOH와 $NaBH_4$로 인해 수소 발생과 동시에 발생하는 증기에 다량의 Na^+이온이 함께 포함되기 때문에 연료전지의 멤브레인에 Na^+이온이 전달될 경우 이를 피독시켜 장시간 가동 시 연료전지의 전체적인 출력의 저하와 멤브레인 건조화 현상을 촉진시키게 된다[26].

따라서 보다 수소 저장밀도를 높이고 시스템으로 하여금 연료전지의 내구성과 성능에 직접적인 영향을 주는 요소를 줄임과 동시에 다양한 환경에서 변화에 보다 안정적인 작동을 보장할 수 있는 방법으로 산(Acid)을 이용하여 고체 상태의 $NaBH_4$를 재처리 과정 없이 직접 분해하는 방법과 환경요소에 대한 수소 발생 성능과 연료전지 구동 가능성 및 구동 특성을 확인하였다. 또한, 이러한 기초 연구를 바탕으로 안정적인 유량 공급에 대해 접근해 보았으며, 최종적으로 수소 공급 시스템을 설계하여 보다 다양한 조건에서 그 작동 특성에 대해 제시하였다.

제 2 장 기본 이론 및 실험

제 1 절 수소화 붕소 나트륨

수소화 붕소 나트륨은 1940년대 허만 어빙 슐레진저에 의해 처음 발견되었으며 화학식으로는 $NaBH_4$, 영문으로는 Sodium Borohydride 혹은 Sodium Tetrahydridoborate 라고 표기한다.

Table 1. Properties of Sodium Borohydride

구분	
IUPAC명	Sodium Tetrahydridoborate
계통명	Sodium Boranuide
CAS Number	16940-66-2
성질	
분자식	$NaBH_4$
몰 질량	37.83g/mol
겉보기 용적 밀도	5lb/gal
모양새	백색 결정, 흡습성
밀도	1.0740g/cm^3
수용성	가용 (물과 반응)
가용성	액체 암모니아, 아민, 피린
자연발화점	220℃
녹는점	400℃
끓는점	500℃

기본 특성으로는 상온에서 입방정계의 무색 결정분말 형태를 유지하며, Na^+와 BH_4^-로 이루어진 면심입방격자 구조를 가지고 있으며, 흡수성 성질을 보이며 섭씨 36.4도 이하에서 이수화물(Dihydrate)을 생성한다. 휘발성은 없고 물에 대해 가용 성질을 지니고 있지만 물과 접촉하면 가수분해 반응을 일으키지만 수산화나트륨(NaOH) 등을 물에 녹여 pH를 상승시키면 가수분해 반응을 방지할 수 있다. 하지만, 역으로 pH를 낮추어 산성 환경을 조성하거나 물을 가열하면 가수분해가 촉진된다[27].

Figure 4. Picture of the Sodium Borohydride

연료전지의 연료원인 수소 저장매체로써 $NaBH_4$를 살펴보면 Figure 5에서 보는 바와 같이 무게대비 10.6wt%의 높은 수소 저장밀도를 자랑하며[28], 상온에서 고체 상태로 존재하기 때문에 취급이 용이하다. 또한, 다른 수소화물에 비해 자연발화점이 높아 보다 안전하고, 가수분해 반응을 통해 수소를 방출하는 특징을 지니고 있어서 매우 가능성이 높은 차세대 수소 저장원으로 손꼽히고 있다.

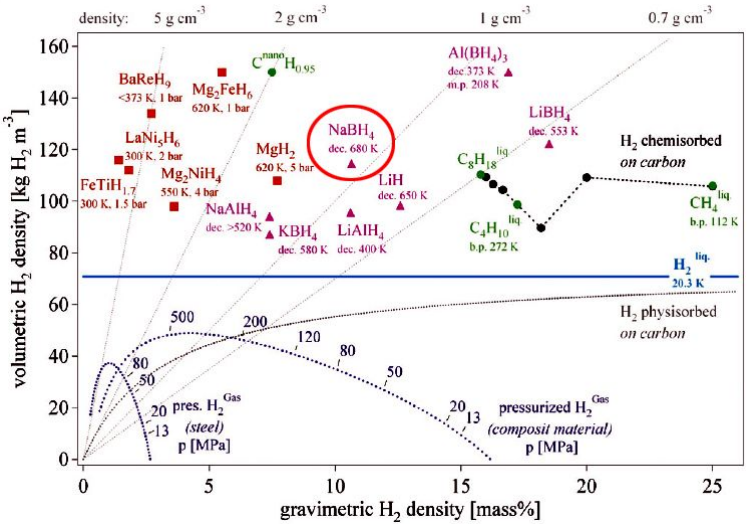

Figure 5. Volumetric and gravimetric hydrogen density of some selected hydrides[29]

제 2 절 $NaBH_4$의 가수분해

고체상태의 $NaBH_4$는 반응식 (1)과 같이 가수분해 반응을 통하여 4몰의 수소와 열을 방출하게 되며, $NaBO_2$를 반응 결과물로 내놓게 된다.

$$NaBH_4 + 2H_2O = NaBO_2 + 4H_2 + Heat \quad (1)$$

하지만, 이는 어디까지나 물을 이용한 이론상의 반응이며 실제로 고체상태의 $NaBH_4$에 물을 떨어뜨리는 방식의 반응기를 이용한 가수분해로는 약 35%정도의 수소만이 분해되어 방출되게 된다. 이는 발생된 수소의 차원에서 접근하면 매우 큰 손실이라고 할 수 있으며 효율 측면에서도 좋은 방법이라고 할 수 없다.

$$NaBH_4 + (2H_2O + xNaOH) = NaBO_2 + xNaOH + 4H_2 + Heat \quad (2)$$

이러한 문제를 해결하기 위해서 현재 보편적으로 사용되는 방법으로는 식 (2)처럼 $NaBH_4$를 수용액으로 만들어 저장하고 필요에 따라서 촉매와 접촉시켜 가수분해 반응을 일으켜 수소를 발생시키는 방법이 사용되고 있다.

하지만, 이와 같은 저장 방법의 경우 $NaBH_4$가 기본적으로는 pH가 중성상태인 물과 접촉할 경우, 앞서 거론한 것처럼 식 (1)과 같은 가수분해를 일으키므로 이를 방지하기 위해 NaOH와 같은 염기성 물질을 먼저 물에 용해시켜 pH를 높인 다음 $NaBH_4$를 용해시키는 방법을 주로 사용되고 있지만, 이와 같은 수용액 상태로 $NaBH_4$를 저장하는 경우 용해도는 한계가 있으며 보다 저장 안정성을 높이기 위해서는 보다 높은 pH환경이 요구되므로 보다 많은 NaOH가 요구되게 된다. 이는 기본적으로 제약이 있는 $NaBH_4$의 수용도를 더욱 낮추는 결과를 불러일으키게 된다.

이러한 외적인 요소를 제외하더라도 $NaBH_4$의 수용도는 Figure 6에서 볼 수 있듯이 온도에 따라서 큰 폭으로 변화하는 단점을 내포하고 있다. 이는 운용환경의 제약을 불러일으킴과 더불어 수소 저장밀도까지 동시에 낮추는 요소로 작용하게 되며, 이외에도 촉매 제작 및 수용액 제작 과정이 추가로 요구되기 때문에 시스템의 준비 시간과 단가 및 유지비용 상승의 원인으로 작용하게 된다.

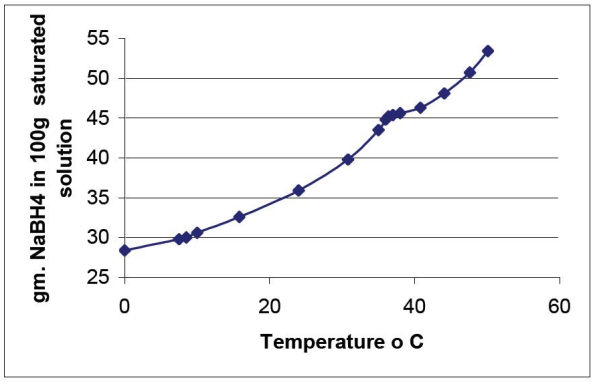

Figure 6. Solubility of Sodium Borohydride in water at different temperatures[30]

이러한 문제들을 해결하기 위해 촉매 이외의 방법으로 $NaBH_4$의 물질적 특성 측면에서 접근해보면 pH와 온도에 의한 가수분해 촉진을 생각해 볼 수 있지만, 알칼리 수용액 상태에서 pH를 추가로 변화시키는 방법은 결과적으로 무게 증가로 연결되기 때문에 이상적인 해답이라고 할 수 없으며, 온도 역시 수용액의 온도를 올리기 위해 추가적인 가열장치와 이를 구동하기 위한 에너지가 요구되며, 앞서 나열한 두 경우 모두 $NaBH_4$를 고체에서 액체로 상태변화를 기본적으로 가정하고 있기 때문에 바람직한 답이라고는 할 수 없다.

그렇기 때문에 고체 상태의 $NaBH_4$에서 촉매와 같은 요소를 배제하고 직접 분해할 수 있는 방법으로써 다시 $NaBH_4$의 물질적 특성 측면에서 접근해보면, $NaBH_4$는 염기성 환경에는 안정적이지만, 산성 환경에서는 쉽게 분해되어 수소를 방출한다는 사실을 확인할 수 있다[31]. 특히, 산성 수용액 중에서도 3N 농도의 HCl(Hydrochloric Acid,

염산)을 1μl/min의 속도로 주입시켜 고체 $NaBH_4$와 반응시키면 이론상 가수분해 반응 대비 97%의 수소를 분해한다고 알려져 있다[32].

$$NaBH_4 + (HCl + 3H_2O) = NaCl + H_3BO_3 + 4H_2 + Heat \quad (3)$$

고체상태의 $NaBH_4$와 염산의 이론상 가수분해 반응은 반응식 (3)과 같이 1몰의 $NaBH_4$가 1몰의 HCl과 3몰의 H_2O로 구성된 염산 수용액과 만나 1몰의 NaCl과 H_3BO_3(Boric Acid, 붕산)을 반응 결과물로 생성하고 4몰의 수소와 열을 방출하게 형태를 가지게 된다.

$$Log_{10}t_{1/2(mins)} = pH - (0.034T - 1.92) \quad (4)$$

이를 $NaBH_4$의 물질적인 특성 중에서도 pH 환경에 대한 반감기 특성 측면에서 보다 자세히 살펴보면 식 (4)와 Table 2와 같으며, 여기서 $t_{1/2}$은 $NaBH_4$의 반감기를 나타내며, T는 온도로써 단위는 K(Kelvin)이다.

Table 2. pH versus half-life of sodium borohydride

pH	$NaBH_4$ Half life
4.0	0.0037 sec
5.0	0.037 sec
5.5	0.12 sec
6.0	0.37 sec
7.0	3.7 sec
8.0	36.8 sec
9.0	6.1 mins
10.0	61.4 mins
11.0	10.2 hours
12.0	4.3 days
13.0	42.6 days
14.0	426.2 days

식에서 볼 수 있듯이 반감기는 온도와 pH와 관계가 있으며, 앞서 거론한 3N 농도의 묽은 염산을 예로 들면 pH는 약 -0.5이며 표준 실험실 환경(Standard Laboratory Conditions, 25℃, 100kPa)하에서 $NaBH_4$와 접촉할 경우 $NaBH_4$의 반감기는 약 1.918ns(0.000000001918227001725 25초)가 된다. 뿐만 아니라 반감기 자체를 이용하여 $NaBH_4$를 분해할 수 있기 때문에 산성용액을 사용할 경우 매우 빠르고 높은 수소 발생률을 보여줄 것이라고 예측해 볼 수 있다.

하지만, 이는 이론상 반응식 (3)에서 볼 수 있듯이 단순한 반감기에 의한 분해만이 아닌 화학반응까지 동시에 발생할 것으로 예상할 수 있기 때문에 주변요소가 수소발생 성능에 영향을 미칠 수 있으며, 이 변화량에 대해서는 정확하게 알려진 바가 없다. 따라서 이와 같은 메커니즘을 이용하여 연료전지 시스템을 구성할 경우 주변 요소에 따른 수소 발생량 변화라는 위험요소를 내포하게 된다.

제 3 절 고체 $NaBH_4$ 분해 실험

묽은 염산을 이용한 고체 상태의 $NaBH_4$ 분해 및 수소발생 실험은 화학반응을 동반하고 있음을 감안하고 고려한 결과 묽은 염산의 주입속도, 농도, 환경온도에 가장 큰 영향을 받을 것이라고 판단되었기 때문에 이에 따른 성능 변화를 확인하는 형태로 진행하기로 하였다. 여기서 말한 성능이란 수소 발생량을 말하는데, 이를 정량적인 수치로 측정하기 위해 Figure 7과 같은 수소 발생량 측정용 실험 장비를 구성하였다. 실험 장비는 묽은 염산 주입장치, 반응기, 수분 제거기, 유량측정기, 온도센서 등을 이용하여 구성하였으며, 주변 환경온도의 영향을 확인하는 실험에서는 중탕된 물을 이용하여 반응기 주변 온도를 일정하게 유지하는 방법을 사용하였다.

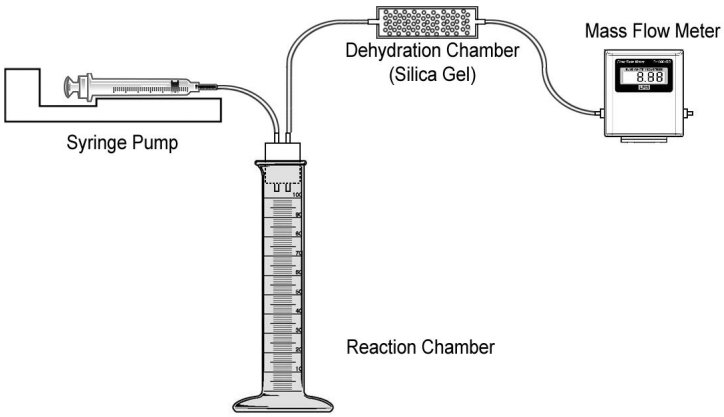

Figure 7. Experimental apparatus for hydrogen generation from solid-state $NaBH_4$

모든 실험은 주변 환경 온도를 바꾸는 것과 같은 특별한 조건을 제외하고는 표준 실험실 환경 하에서 수행되었으며, $NaBH_4$는 순도 98.5%의 $NaBH_4$를 사용하되 사전 실험에서 분말 형태(Powder Type)와 고체 알갱이 형태(Granular Type)의 $NaBH_4$의 성능 비교 실험을 수행한 결과 차이가 없음을 확인하였기 때문에 보다 취급이 보다 용이한 고체 알갱이 형태의 $NaBH_4$를 사용하였다. 또한, 본 실험에서 사용된 염산은 모

두 묽은 염산이며 노르말 농도(N, Normality)를 이용하여 표기하였다.

실험 방법은 $NaBH_4$를 100ml 용적의 매스실린더(Graduated Cylinder) 하부에 넣고 1ml의 묽은 염산을 상부에서 떨어뜨리는 형태로 반응시켜 발생된 수소를 측정하는 방식으로 진행하였으며, 사전 실험에서 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, G.C)를 수행한 결과 순수한 수소만이 발생하는 것을 미리 확인하였다. 또한, 실험을 통해 발생된 수소량에 대해서는 동일한 조건에서 Figure 8과 같은 물 치환방식(Water Displacement)을 통해 측정한 결과 차이가 없음을 확인하였다. 하지만, 본 논문에는 정량적인 수치만을 수록한 관계로 해당 내용은 수록하지 못하였음을 밝혀두는 바이다.

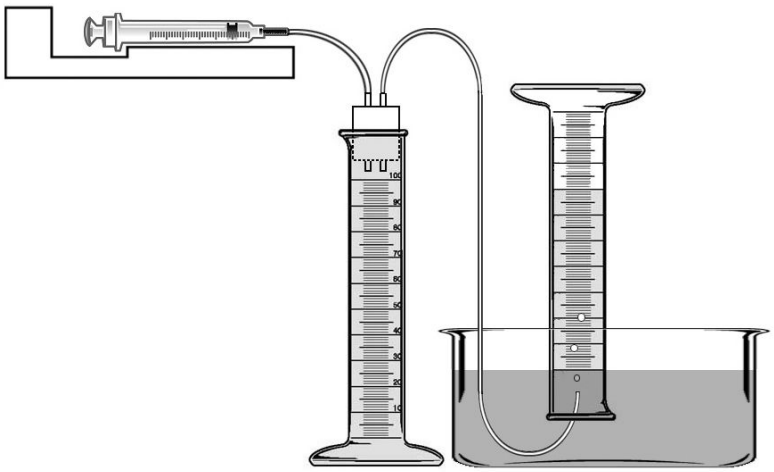

Figure 8. Water displacement method

제 4 절 연료전지 구동 실험

연료전지 구동은 Figure 9와 같이 묽은 염산 주입기, 반응기, 연료전지, 전자로더 등으로 구성된 실험 장비를 통해 수행되었으며, 연료전지는 피독 및 기타 위험요소를 고려하여 선정하였다[33][34].

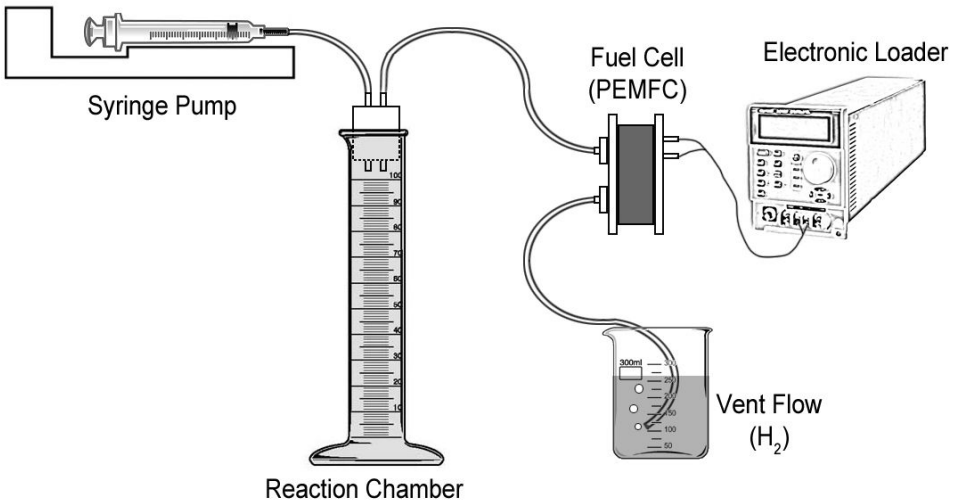

Figure 9. Experimental apparatus for fuel-cell operation

실험은 크게 수소 공급원에 차이를 두어 연료전지의 기본 구동 특성 확인, 순차적인 부하 증가에 따른 출력 특성 비교, 급격한 출력 증가에 따른 출력 특성을 비교하는 형태로 진행하였으며, 여기서 수소 공급원이란 고압 수소 저장용기와 수소 발생기를 말한다.

고압 수소 저장용기의 경우 저장된 수소를 Mass Flow Controller를 이용하여 정해진 유량을 연료전지에 보내는 방식을 사용하였으며 수소 발생기는 고체 알갱이 상태의 $NaBH_4$와 3N 농도의 묽은 염산을 반응시켜 수소를 연료전지에 공급하는 방법을 사용하였으며, 모든 실험은 앞선 실험과 마찬가지로 표준 실험실 환경 하에서 수행하였다.

제 5 절 고체 $NaBH_4$ 수소 발생기

앞서 수행된 기초 연구들을 통하여 본 연구의 최종 목적인 수소발생기 구성을 위한 가능성과 기반 자료들을 얻을 수 있었지만, 이는 수소 발생에 대한 측면을 주로 고려하였기 때문에 이것만을 이용하여 시스템으로 구성하기에는 다소 무리가 있기 때문에 연구의 관점을 전환해 볼 필요가 있었다.

단적인 예로 기초 연구에서 수행된 수소의 발생실험을 살펴보면 산-고체 $NaBH_4$ 방식은 매우 빠르게 분해할 수 있었지만, 시스템의 측면에서 살펴보면 연료전지에 수소를 공급하는 측면에서 살펴보면 빠르게 분해하는 것도 중요하지만 꾸준하고 안정적으로 공급할 수 있는 특성이 확보되어야만 한다. 하지만, 기초 실험에서 염산을 주입기를 통해 일정한 속도로 반응기에 주입하였음에도 불구하고 표면장력에 의해 일정량의 염산이 주기적으로 $NaBH_4$ 위로 떨어지는 형태를 취하였으며, 그 결과로 수소의 발생 역시 일정한 간격을 두고 급격하게 발생하는 형태를 이루게 되었다.

따라서 실제 시스템으로 구성하기 위해서는 안정적인 수소 공급 특성을 확보할 필요가 있다고 판단되어 본 논문에는 모두 수록할 수는 없었지만 발생된 수소를 저장한 후 공급하는 방법, 염산을 미립화 분사하여 지속적으로 일정하게 반응시키는 방법, 고체 $NaBH_4$를 염산에 공급하는 방법, 기존 수용액-촉매 방식과 동시에 사용하는 방법과 같은 다양한 방법에 대한 접근이 시도되었다.

유량제어 이외에도 항공기는 고도 변화에 따른 온도변화와 같은 다양한 환경 하에서 운용되기 때문에 영하 환경에 대한 수소 발생과 같은 측면과 수소 발생 시 생성되는 반응열이 주변에 미치는 영향, 반응기의 냉각 필요성, 염산에 의한 시스템 부식성, 고체 $NaBH_4$ 증가에 따른 반응 특성 변화와 같은 측면에 대해서도 시스템을 구성하기 전에 먼저 고려해 볼 필요가 있었기 때문에 이러한 특성들을 고려하여 수소 발생기 시스템을 구성하였으며, 시스템으로 구성됨에 따라 변화되거나 추가로 확인할 필요가 있는 성능변수와 같은 부분들에 대한 연구도 추가적으로 수행하였다.

제 3 장 결과 및 토론

제 1 절 묽은 염산을 이용한 고체 $NaBH_4$ 분해

1. 묽은 염산 주입속도에 따른 수소 발생 성능

묽은 염산의 주입속도에 따른 수소 분해 성능을 확인하기 위해 0.1g의 $NaBH_4$에 2N 농도의 염산 1ml를 1, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 120ml/h의 속도로 주입하였으며, 이를 통해 발생된 수소의 양과 이론대비 수소 발생률에 대해서 Figure 10과 Table 3에 정리하였다.

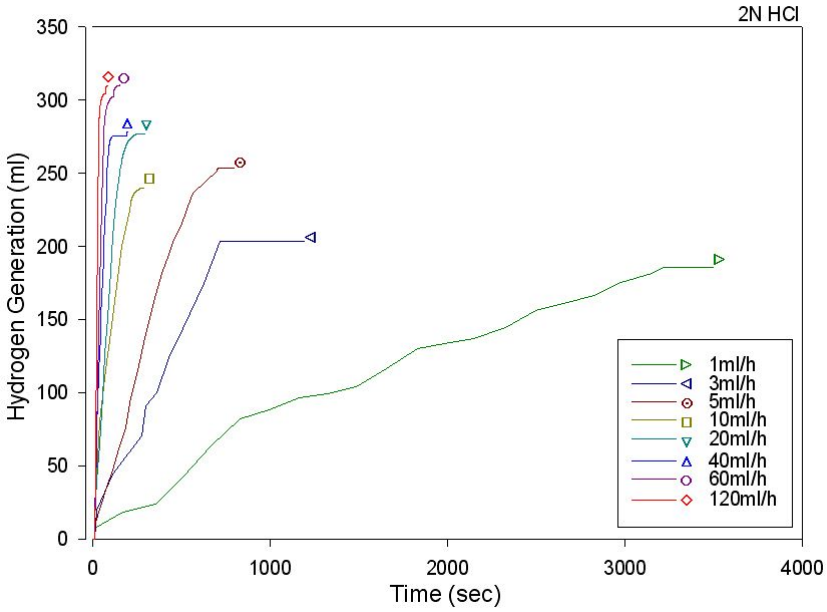

Figure 10. Hydrogen generation rate from different injection speed of Hydrochloric Acid

Table 3. Hydrogen generation rate from different injection speed of Hydrochloric Acid

속도 (ml/h)	발생량 (ml)	발생률 (%)
1	185.72	72.16
3	203.79	79.18
5	253.72	98.57
10	239.90	93.21
20	276.98	107.61
40	278.38	108.16
60	310.21	120.52
120	310.19	120.51

결과에서 볼 수 있듯이 동일한 양의 염산을 이용하였지만 주입속도에 따라서 수소 발생량은 크게 변화한 것으로 미루어보면 수소 발생량은 주입속도와 정비례 관계에 있는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 특이 사항으로써 일정 주입속도 이상에서는 이론상 가수분해 대비 수소 발생량을 기준으로 100%가 넘는 수소 발생량을 확인할 수 있었으며 이 결과는 제 2장의 3절에서 거론한 것처럼 본 논문에는 정량적인 결과만을 수록한 관계로 생략되었지만 물 치환방식 측정법으로 측정한 경우에도 동일한 결과를 보여주었다.

이에 대해서 보다 자세한 원인을 확인해보기 위해 반응 결과물에 대한 XRD(X-Ray Diffraction) 및 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)분석을 수행하여 그 결과를 Figure 11과 Figure 12에 수록하였다.

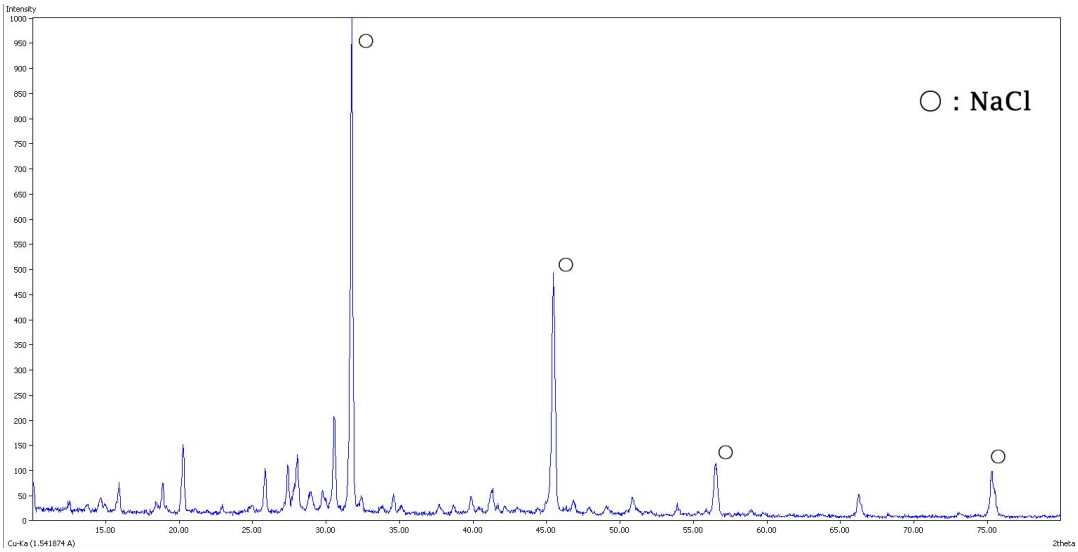

Figure 11. X-Ray Diffraction pattern of $NaBH_4$ after the reaction with 3N Hydrochloric Acid

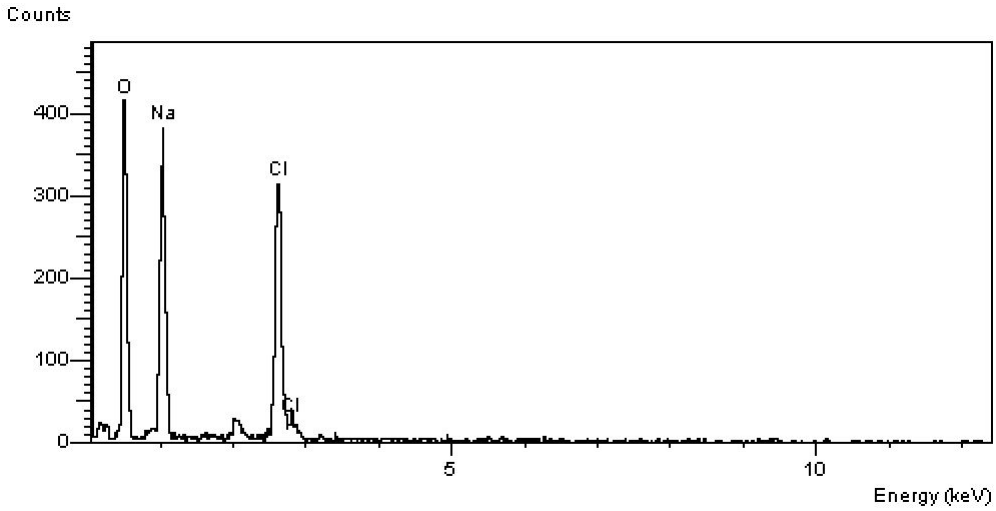

Figure 12. EDS Pattern of $NaBH_4$ after the reaction with 3N Hydrochloric Acid

XRD 및 EDS 분석 결과를 살펴보면 이론상 반응과 달리 붕산(H_3BO_3, Boric Acid)이 검출되지 않는 것을 확인할 수 있으며 다양한 조건에서 반응시킨 반응 결과물에 대해 동일한 분석을 거쳤으나 붕산은 검출되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

하지만, 붕산의 형태는 아닐지라도 Na, B, H, O 등을 포함한 불규칙적인 패턴의 화합물이 일부 결과에서 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 다시 말하자면 이론 반응식에서 기본적으로 결과물로 가정하고 있는 붕산이 형성되지 못하였거나 붕산으로 형성될 것으로 가정한 H, B, O의 일부만이 불규칙적으로 불규칙적인 패턴의 기타 화합물을 생성하게 된다. 따라서 이러한 불규칙적인 패턴의 화합물로도 형성되지 못한 수소들이 방출됨으로써 이론상 가수분해 시 발생할 수 있는 최대 수소의 양을 웃도는 결과를 만들어 냈다고 할 수 있다.

$$NaBH_4 + (HCl + 3H_2O) = NaCl + X + (4H_2 + xH_2) + Heat \qquad (5)$$

이 결과를 다시 정리하면 실제 반응은 식 (5)와 같으며, X는 검출되지 않거나 앞서 거론한 것처럼 매우 불규칙적인 Na, H, B, O의 화합물 형태로 발생하기 때문에 정량적인 이론상 수소 발생량을 확인할 수 없으므로 본 논문에 수록한 모든 수소 발생률은 앞서 제 2장의 3절에 수록한 식 (3)의 이론상 가수분해 기준 수소 발생량을 기준으로 수록하였다.

다시 수소 발생 성능으로 돌아와서, 먼저 살펴본 100%가 넘는 수소 발생률과 반대로 일정 주입속도 이하가 될 경우, 수소 발생 성능이 급격히 저하되는 것을 확인할 수 있다. 이는 수소 저장밀도의 저하를 의미하며, 묽은 염산과 $NaBH_4$를 이용한 수소 공급 시스템을 포함한 연료전지 시스템을 항공기에 적용할 경우 수소 저장밀도를 높이기 위해 일정 이상의 주입속도를 필수적으로 요구하게 된다고 해석할 수 있다. 하지만, MAV 혹은 기체의 부피가 작아질 경우 비행시간에 비례하여 보다 많은 염산과 $NaBH_4$가 요구되므로 수소 저장 밀도 측면에서는 큰 손실이 발생하게 된다.

이러한 문제를 해결하기 위해서는 낮은 염산 주입속도에서도 높은 수소 분해효율 특성을 가져야하기 때문에 해당 변수를 찾아내기 위한 방법으로 묽은 염산의 농도 변

화와 환경 온도에 변화를 주어 수소 발생률을 측정하는 실험을 다음과 같이 진행하였다.

2. 묽은 염산 농도에 따른 수소 발생 성능

염산은 물에 염화수소가 용해된 수용액으로써 염산의 농도 변화는 곧 염화수소와 물의 비율이 변화함을 의미한다. 이는 다시 말하자면 수소 이온 농도(The power of hydrogen, pH)와 물에 따른 무게 변화를 의미하며 이는 각각 $NaBH_4$의 반감기 변화와 물에 의한 무게 증가와 밀접한 연관을 가지게 된다.

물론 단편적으로 접근해보면 농도가 높은 염산을 사용하는 것이 성능 측면에서는 바람직해보이지만, 농도 증가에 따른 염산 증기 발생량 증가와 끓는점이 낮아져 염산과 고체 $NaBH_4$의 반응열 혹은 기타 시스템에서 발생한 열의 영향으로 염산이 끓는점에 도달할 경우 대량의 유독성 증기가 발생하기 때문에 취급이 보다 어려워지고 안전상 문제가 발생하게 된다. 따라서 이러한 문제를 피하고자 묽은 염산의 범위 이내인 1, 2, 3N 농도의 염산만을 사용하여 실험을 수행하기로 하였으며, 가장 수소 발생 성능이 낮았던 주입속도인 3ml/h에 대해 염산의 농도만을 변화시킨 결과를 Figure 13에 정리하고 보다 다양한 주입속도에 대한 결과를 Table 4에 정리하였다.

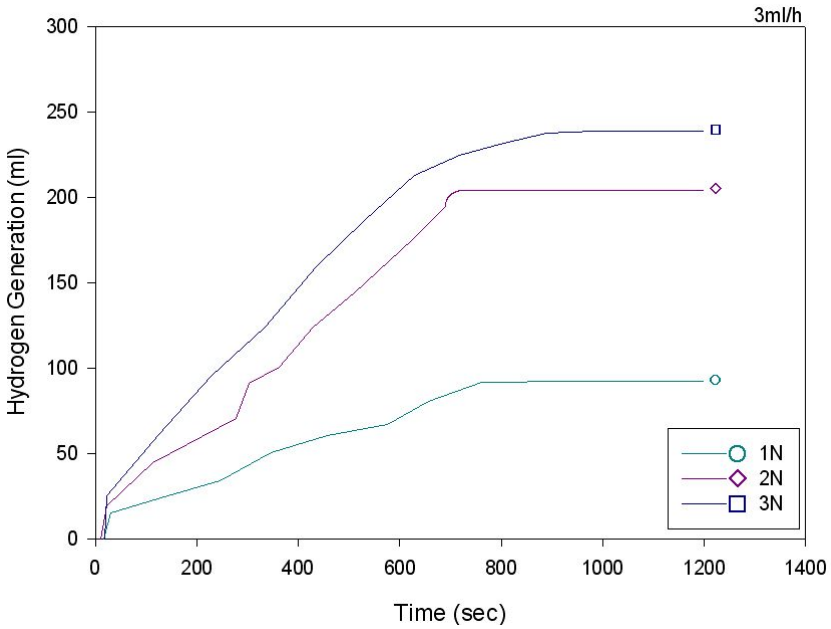

Figure 13. Hydrogen generation rate from different concentrations of Hydrochloric Acid

Table 4. Hydrogen generation rate from different concentrations of Hydrochloric Acid

농 도 (N)	주입속도 (ml/h)	발생량 (ml)	발생율 (%)
1N	3	92.34	35.88
	20	108.37	42.10
	60	145.60	56.57
	120	268.01	104.13
2N	3	203.79	79.18
	20	276.98	107.61
	60	310.21	120.52
	120	310.19	120.51
3N	3	238.54	92.68
	20	332.32	129.11
	60	346.48	134.61
	120	378.62	147.10

결과를 살펴보면 실험 범위내의 주입속도에서 염산의 농도를 증가시킬 경우 수소 발생 성능이 모두 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 3.1.1절에서 문제가 되었던 3ml/h와 같은 낮은 염산 주입속도에서 3N 농도의 묽은 염산을 사용할 경우 수소 발생률이 이론대비 92.68%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과를 비추어 볼 때, MAV와 같은 부피가 작은 항공기에 고체 $NaBH_4$와 묽은 염산을 이용한 연료전지 시스템을 탑재하거나, 불규칙적으로 수소를 발생시켜야 할 경우, 보다 높은 농도의 염산을 사용하거나 다량의 $NaBH_4$와 염산을 단시간 내에 반응시킨 후 발생된 수소를 임시적으로 저장한 뒤 사용하는 방법으로 무게대비 수소 저장 밀도를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

3. 묽은 염산 농도에 따른 수소 발생 성능

지금까지 염산의 주입속도 및 농도에 의한 수소발생 성능의 변화를 확인하였으나, 이는 모두 가수분해라는 화학반응이며, 일반적으로 화학반응은 주변 온도에 영향을 받게 된다고 알려져 있다. 그리고 본 연구 목표 대상인 항공기의 운용 특성을 고려해보면, 항공기 내부에서 발생하는 열, 태양의 복사열과 같은 환경 온도라는 요소에 항상 노출되어 있기 때문에 이에 대한 영향을 확인하는 실험을 구성하였다.

환경온도에 따른 변수를 확인하기 위한 실험은 $NaBH_4$가 저장되는 반응기 주변 온도를 염산의 취급상 안전을 고려하여 25, 40, 55, 70℃의 온도로 유지시킨 이후 1, 2, 3N 농도의 염산을 자체 반응열에 의한 영향을 줄이기 위하여 3ml/h의 낮은 염산 주입속도로 실험을 수행한 결과 중에서 2N과 3N 농도의 염산을 이용한 결과를 Figure 14와 Figure 15에 각각 정리하였다.

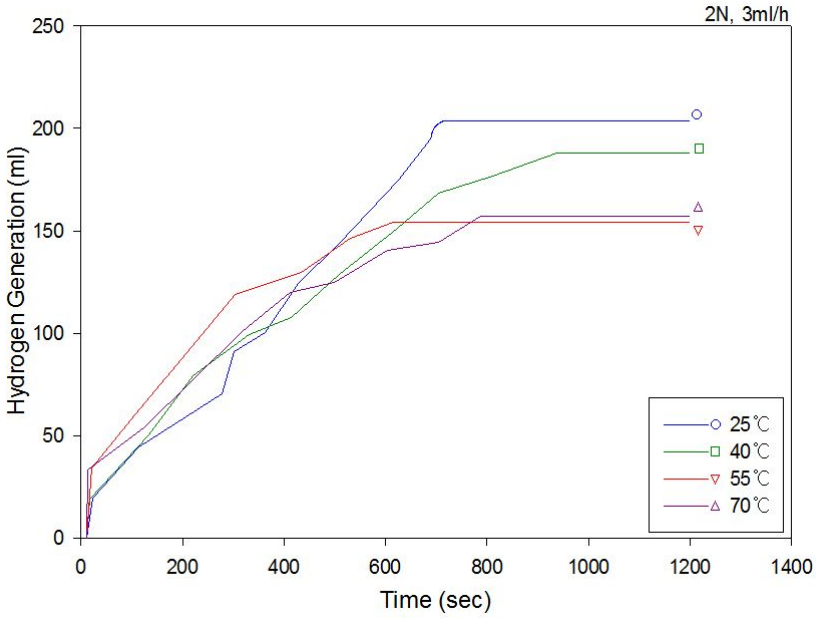

Figure 14. Hydrogen generation rate from different temperatures (2N HCl)

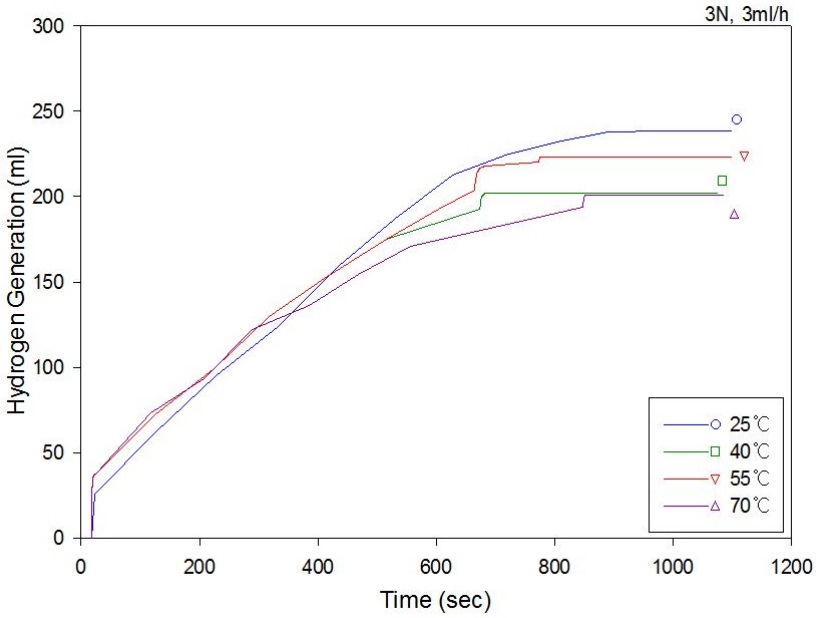

Figure 15. Hydrogen generation rate from different temperatures (3N HCl)

실험 결과를 살펴보면 예상했던 것과 달리 온도에 의한 경향성을 찾아볼 수 없는 것을 확인할 수 있으며, 이 결과로 미루어보아 고체 $NaBH_4$와 묽은 염산을 이용한 수소 발생기를 사용할 경우 기존의 수용액-촉매 방식에 비해 보다 폭넓은 환경에서 시스템의 운용이 가능해 질 것이라고 판단하는 바이다.

하지만, 결과 중에서 최종 발생량에 있어서는 50ml 정도의 차이가 발생하였는데, 이는 주입기기를 사용하였음에도 주입용 원통형 관(Tube) 등에서 발생한 표면장력에 의한 미세한 주입량 변화(0.05~0.15ml)에 기인하여 발생한 결과이며 이 문제를 보다 명확하게 확인하기 위해 보다 많은 $NaBH_4$와 염산을 사용하여 실험을 수행한 결과 온도에 따른 영향을 살펴보기 힘들다는 것을 다시금 재확인할 수 있었다.

제 2 절 연료전지 구동 실험

시스템 측면에서 살펴보면, 고체 $NaBH_4$를 직접 분해하여 수소를 발생시킬 경우 연료전지는 기존의 수용액-촉매 방식에 비해 나은 내구성을 확보할 수 있게 된다. 그 이유에 대해서 살펴보면 우선 기존 수용액-촉매 방식의 경우 $NaBH_4$가 물과 반응하지 않도록 안정화 첨가제로써 NaOH를 첨가하게 되는데 이로 인해 수용액에는 다량의 나트륨(Sodium, Na) 이온이 포함되게 되고, 가수분해 시 수소 이외에도 다량의 나트륨 이온을 포함한 증기가 같이 발생하게 된다. 이 증기에 함유된 나트륨 이온이 수소와 함께 연료전지에 같이 공급될 경우 멤브레인을 직접적으로 피독시키게 되며, 시간이 흐름에 따라서 점차적으로 멤브레인의 저항 증가를 불러일으켜 결과적으로 연료전지의 출력이 감소하는 현상을 초래하게 된다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 수용액 내부의 나트륨 이온을 줄이거나, 나트륨 이온의 매개체인 수소와 함께 발생되는 증기를 효과적으로 관리하는 방법이 있으나 본질적인 해결 방안이라고는 할 수 없다.

따라서, 이러한 문제에 대한 해결 방안으로 지난 2010년 [김현재] 등에 의해 개미산 및 사과산과 같은 수용성 산을 이용하여 분말형태의 $NaBH_4$에서 수소를 발생시킬 경우 나트륨 이온에 의한 멤프레인 피독을 최소화할 수 있으므로 장시간 가동에 있어서 출력저하 문제와 피독에 따른 멤브레인 손상을 방지할 수 있다는 연구가 수행된 바 있다.

하지만, 이는 어디까지나 연료전지의 입장에서 살펴본 특징이므로 수소 공급의 측면에서 연료전지의 안정적인 구동에 대해서 살펴볼 필요가 있다. 산은 제 2장의 2절에서 거론한 것처럼 $NaBH_4$의 반감기를 극도로 짧게 낮추기 때문에 접촉하는 순간 급격한 반응과 함께 다량의 수소를 짧은 시간 내에 방출시키게 된다. 이는 수소의 공급의 측면에 있어서는 매우 불안정한 기본 특성을 가지고 있다고 할 수 있으며, 수소 공급원으로써는 불확실한 요소가 될 수 있다. 따라서 이에 대한 특성을 미리 파악할 필요가 있기 때문에 다음과 같은 실험들을 수행하였다.

1. 고체 $NaBH_4$를 이용한 연료전지 구동 특성

실험을 수행하기에 앞서 기본 구동 특성을 파악하기 위한 비교 대상으로써 고압 수소 저장용기에서 실험에 사용할 연료전지(PEMFC)에 수소를 공급하여 그 특성을 먼저 확인해 보았다. 실험은 약 1W의 출력을 20분 이상 유지하는 수소 유량을 확인하는 형태로 진행하였으며, 작동 결과 중 하나를 Figure 16에 정리하였다.

20분 이상 1W를 유지할 수 있는 최저 수소 유량은 16ml/min으로써 Figure 16에서와 같이 수소 유량 부족과 같은 문제로 출력이 0으로 떨어지는 문제가 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, 약 1W의 출력을 유지시키기 위해서 0.25A의 부하(Load)가 필요하지만, 약 4~5V의 전압이 강하가 발생하며 시간의 흐름에 따라서 지속적으로 출력저하가 발생하는 특성을 확인할 수 있었다.

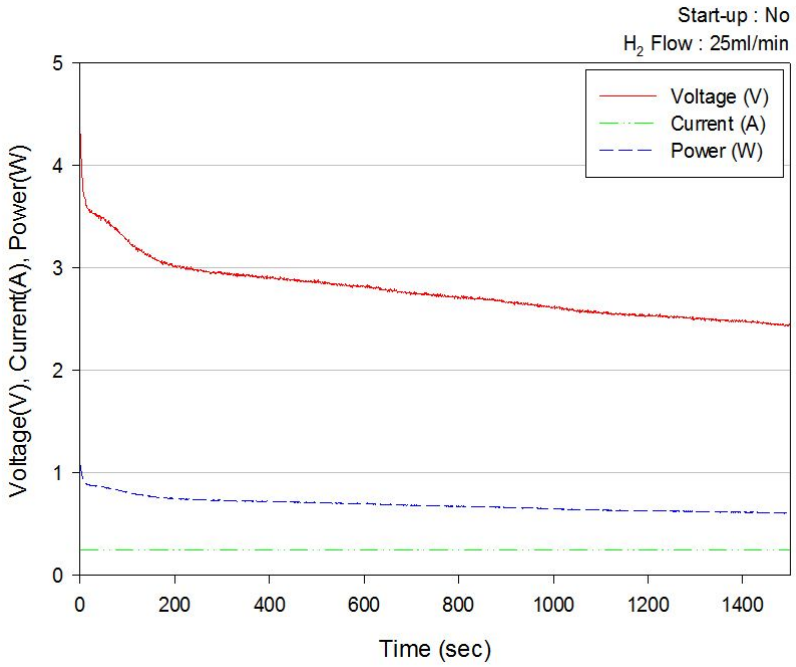

Figure 16. Operational characteristics of fuel-cells on 0.25A (hydrogen source : high-pressure bottle)

하지만, 이는 어디까지나 기존의 안정적인 수소 공급체계를 이용한 결과이기 때문에 고체 $NaBH_4$를 이용하여 수소를 공급하는 비교 실험을 위해 유사한 수소 공급량을 만들어내는 조건을 산출할 필요가 있었다. 이를 위해서 앞서 수행되었던 수소 발생 실험들을 바탕으로 분석한 결과 고체 $NaBH_4$ 0.5g에 3ml의 염산을 5ml/h의 속도로 주입할 경우 약 30분간 유사한 수소 공급량을 만들 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

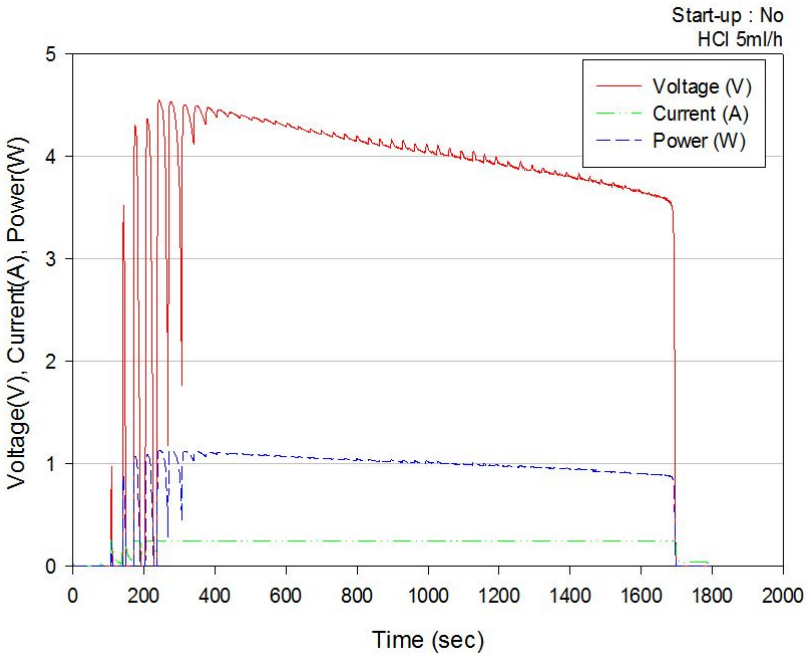

Figure 17. Operational characteristics of fuel-cells which hydrogen supplied from $NaBH_4$ reactor (without start-up sequence)

비교실험에 사용한 연료전지는 고압 수소 저장용기를 이용한 실험에서 사용한 것과 동일한 연료전지를 사용하였으며, 부하 역시 실험 시작과 동시에 0.25A의 부하를 인가하는 형태로 진행하였다. 결과는 Figure 17과 같으며 초반을 제외한 전반적인 작동특성은 양호하였지만, 실험 초반인 0~400초 구간에서 전압 및 출력 불안정이 매우 심하게 발생하는 현상이 발견되었다. 이 불안정한 출력은 400초 이후에는 크게 줄어들었지만 실험이 종료될 때까지 미세하게 지속되는 것을 확인할 수 있었다. 이 불안정한 원

인을 찾아본 결과 수소 공급 불안정이 원인으로 판단되었고, 이를 해결하기 위하여 약 300초의 시동과정(Start-up)을 추가하고 염산의 주입 속도를 1ml/h 높인 6ml/h의 속도로 변경하였다. 이처럼 초반 수소 공급을 원활하게 한 이후 0.25A의 부하를 인가한 실험 결과는 Figure 18에 수록하였다.

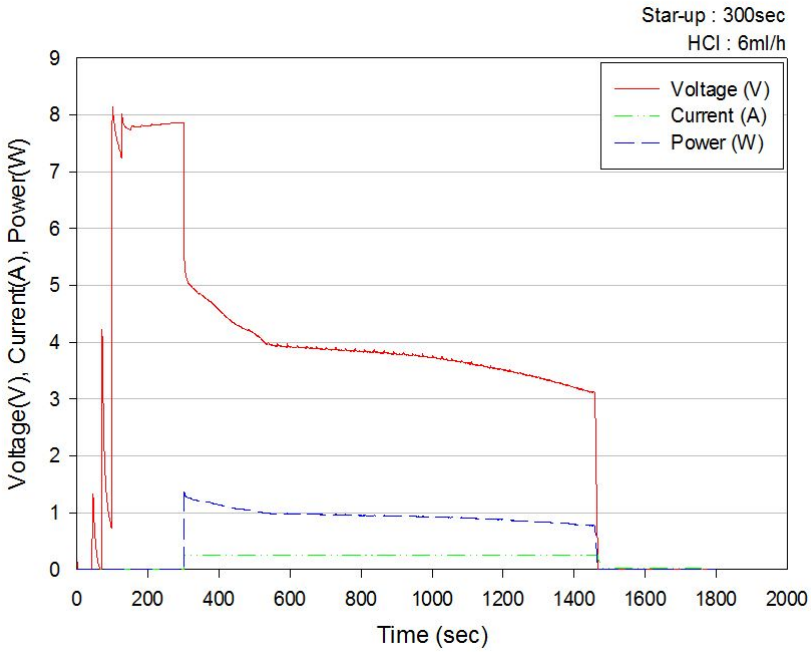

Figure 18. Operational characteristics of fuel-cells which hydrogen supplied from $NaBH_4$ reactor (start-up sequence : 300sec)

결과에서 알 수 있듯이 수소가 원활하게 공급되어 연료전지가 충분히 구동될 때까지 무부하(No-load) 시동과정이 요구되며, 염산의 주입속도는 반응 특성으로 인하여 6ml/h로 상향 조절할 필요성을 확인할 수 있었다.

2. 순차적 부하 변화에 따른 연료전지 구동 특성

기본 구동 실험들에서는 실험에 사용된 연료전지의 작동에 있어서 요구되는 최소 조건은 확인할 수 있었지만 모두 인가하는 부하가 변동되지 않는 조건에서만 수행하게 되었다. 하지만, 항공기와 같은 동적인 대상의 동력원으로 사용할 경우 다양한 형태로 부하가 변화되는 경우가 필연적으로 발생하기 때문에 이에 대한 안정성을 확인하기 위하여 가변부하 조건에서 구동 특성을 확인하는 다음과 같이 실험을 구성하였다. 실험 조건은 Table 5와 같으며, 부하 변동은 초반 300초의 시동과정이 종료된 후 0.05A씩 총 5단계에 걸쳐 증가시키는 형태로 진행하였다.

Table 5. Experimental conditions when increment load was applied to fuel-cell

구분	내 용	
$NaBH_4$	0.5g	
HCl 농도	3N	
HCl 주입속도	6ml/h	
부하 인가	0-300sec	0.00A
	300-400sec	0.05A
	400-500sec	0.10A
	500-600sec	0.15A
	600-700sec	0.20A
	700sec 이후	0.25A

연료전지는 기본적으로 부하가 인가되면 전압 강하 현상을 보이기 때문에 지나치게 과한 부하가 인가되거나 수소 공급량이 부하량에 못 미치는 경우 Figure 19과 같이 급격한 전압 강하로 인해 출력이 0으로 떨어지는 기본 작동 특성을 보유하고 있다.

따라서 산-고체 $NaBH_4$ 방식의 수소 공급 체계를 가진 연료전지 시스템이 동적인 대상의 동력원으로써 사용이 가능한지 확인하기 위해서 수소 저장용기를 이용한 대조 실험도 같이 진행되었다.

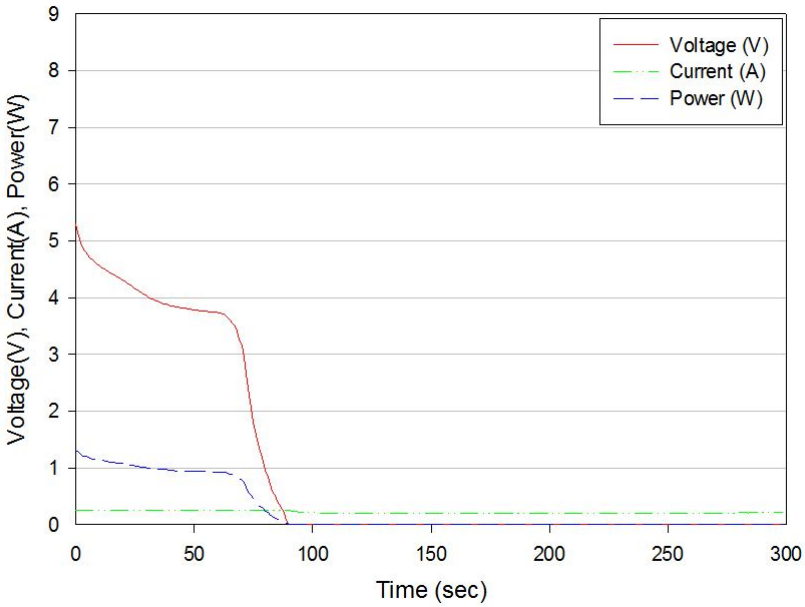

Figure 19. Power-drop situation of fuel-cell

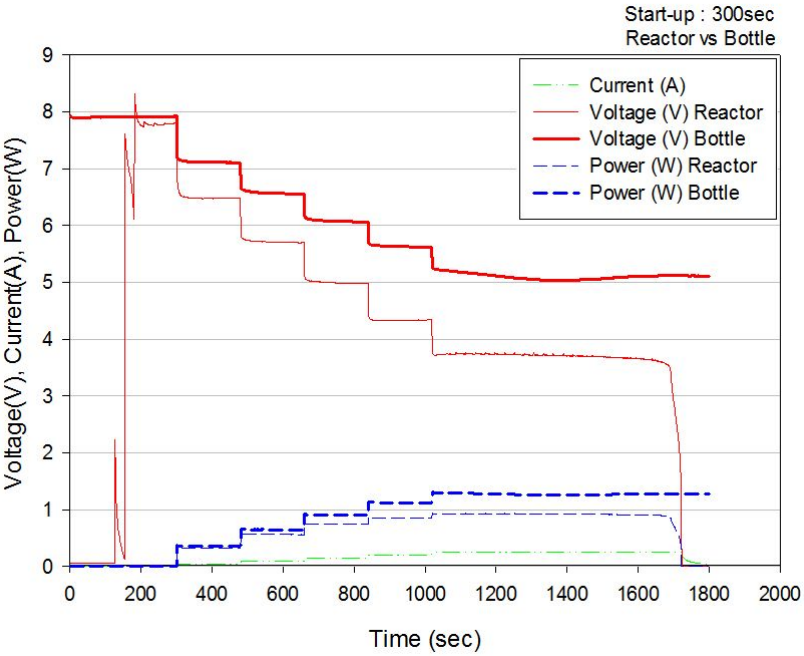

Figure 20. Comparison of increment load characteristics

Figure 20에서 볼 수 있듯이 전반적인 작동 특성에 있어서 수소 발생기를 이용할 경우 안정적인 수소 공급원에 비해서 약 1V 가량의 추가적인 전압강하가 발생하였으며 전체적인 출력은 약 10~15%정도 다소 낮게 나오는 특성을 보였다.

하지만, 전반적인 작동 특성 측면에서 살펴보면 별다른 문제가 발생하지 않고 유사성을 보이는 것으로 볼 수 있는데 이로 미루어보아 기초 실험인 관계로 수소 발생기에 있어 수소 공급 체계에 대한 최적화 요소가 존재하지 않았기 때문으로 보다 큰 전압강하가 발생한 것으로 생각된다.

이 부분을 보다 자세히 설명하자면 수소 발생실험의 환경온도 부분에서 일부 거론한 것처럼 공급되는 염산이 공급관의 표면장력으로 인하여 약0.1~0.2ml씩 일정 주기로 $NaBH_4$ 위에 떨어지게 되고 이 순간마다 급격하게 수소가 발생하여 연료전지로 공급되게 된다. 하지만 지나치게 짧은 시간 이내에 수소가 발생하기 때문에 반응이 일어나지 않는 동안에는 수소가 원활히 공급되지 않아 수소 공급 과/부족이 주기적으로 반복되는 형태를 이루게 된다.

뿐만 아니라 본 실험에 사용된 연료전지는 개방형 수소 공급 체계를 가진 연료전지이기 때문에 과다 공급된 많은 양의 수소가 멤브레인을 거치지 못하고 대부분 외부로 배출(Vent)되었기 때문에 연료전지의 작동 효율저하를 더 크게 발생시킨 것으로 판단된다.

3. 급격한 부하 변화에 따른 연료전지 구동 특성

앞선 실험과 같이 부하가 서서히 변화하는 경우 이외에도, 항공기를 예로 들면 순간적으로 스로틀을 최대로 올리거나 내리는 상황과 같이 부하가 급격하게 변화되는 상황 역시 동적인 대상에 있어서 높은 확률로 발생하게 된다. 뿐만 아니라 이러한 상황에 있어서 요구되는 수소량 역시 급변하기 때문에 이러한 상황에 대한 특성 역시 추가적으로 확인하기 위해서 Table 6과 같은 실험을 구성하였다.

Table 6. Experimental conditions when rapid load was applied to fuel-cell

구분	내 용	
$NaBH_4$	0.5g	
HCl 농도	3N	
HCl 주입속도	6ml/h	
부하 인가	0-300sec	0.00A
	300-540sec	0.05A
	540-600sec	0.25A
	600-840sec	0.05A
	840-900sec	0.25A
	900-1140sec	0.05A
	1140-1200sec	0.30A
	1300sec 이후	0.05A

Figure 21에서 볼 수 있듯이 급격히 부하를 올린 경우 우려했던 출력 자체가 0으로 떨어지는 문제 등은 발생하지 않았으며, 실험이 수행된 범위 이내에서는 안정적으로 작동하는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 이번에도 앞 절에서 거론한 전압강하 문제가 동일하게 발생한 것으로 미루어볼 때 산-고체 $NaBH_4$를 이용한 수소 공급 시스템을 구성하기에 앞서 수소 공급을 안정적으로 제어할 수 있는 요소가 필수적으로 요구된다고 판단되었다.

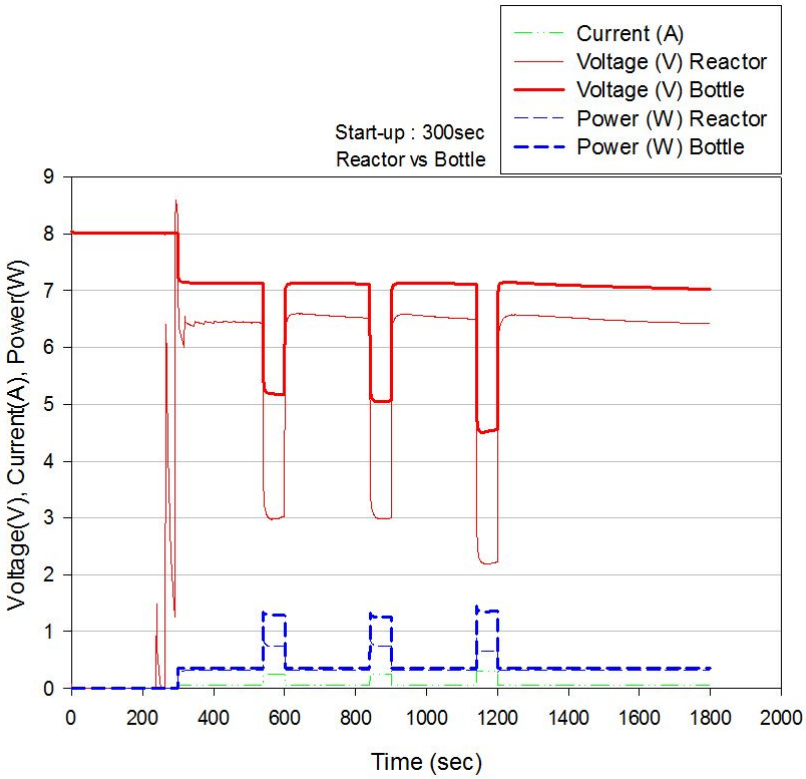

Figure 21. Comparison of rapid load characteristics

제 3 절 고체 $NaBH_4$ 수소 발생 특성 제어

1. 압력 및 유량을 이용한 수소 공급의 안정화

앞서 2절에서 거론한 것처럼 산-고체 $NaBH_4$ 방식은 아무런 유량 제어를 하지 않는 경우 Figure 22와 같이 매우 불규칙적인 수소 공급 특성을 나타내게 된다.

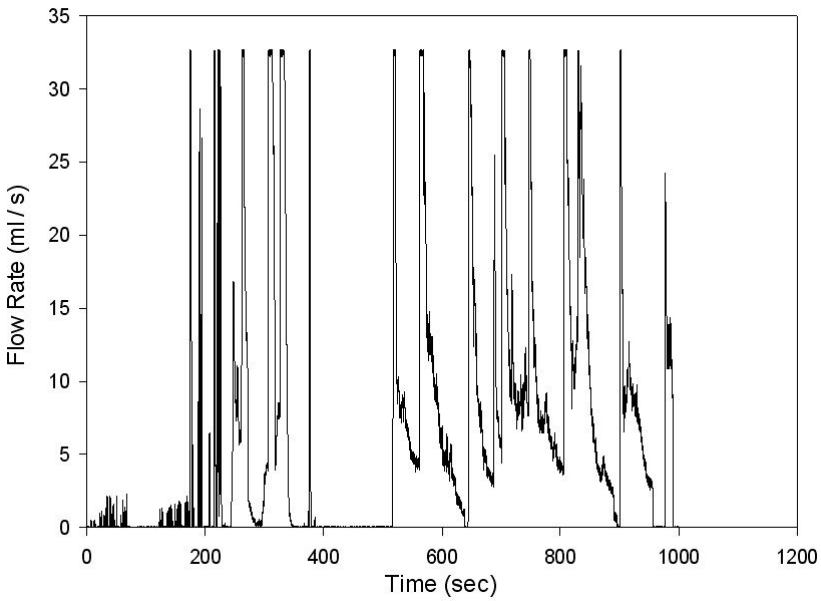

Figure 22. Hydrogen flow rate characteristics of solid-state $NaBH_4$-Hydrochloric Acid reactor

이는 단지 공급 수소량의 문제만으로 볼 수는 없다. 그 이유는 급격히 발생된 수소로 인해 연료전지의 수소 공급 계통이 폐쇄형인 경우 자칫 급격한 압력 변화로 인한 연료전지 손상을 초래할 수 있기 때문이다. 따라서 시스템을 설계하기에 앞서 이에 대한 문제점을 먼저 해결하기 위해 수소 공급 대상인 연료전지에 대해서 살펴볼 필요가 있는데 수소 공급 방식에 따라서 연료전지는 개방형과 폐쇄형으로 나눌 수 있다.

개방형 연료전지는 수소가 과 공급 상황이 될 경우 멤브레인을 거치기 전에 외부로 배출될 수 있기 때문에 급격한 수소 발생에 의한 손상을 입을 위험성은 낮은 반면, 가

변 부하 조건에서도 전지가 요구하는 수소 유량을 정확하게 맞추어 공급해야할 필요가 있다. 따라서 이러한 경우에는 무엇보다도 공급 유량 자체를 조절해서 요구되는 수소량을 정확하게 공급하는 방법이 가장 효과적이라고 할 수 있다.

이와 반대로 폐쇄형은 수소가 과 공급 될지라도 외부로 빠져나가지 못하고 공급 라인에 남아있기 때문에 내부 압력 증가에 따른 손상이 발생할 수 있지만 멤브레인을 통과하지 않고서는 수소가 배출되지 않기 때문에 과 공급으로 인한 수소 낭비를 방지할 수 있다. 이러한 경우는 유량이 아닌 공급 압력을 제어하여 전지에 손상을 막는 것을 최선의 방법이라고 판단되었기 때문에 Figure 23과 같은 실험장비를 구성하고 공급 특성을 제어해보기로 하였다.

특이 사항으로써 반응기 및 염산 용기는 P.P(Polypropylene) 재질을 이용하였으며 불규칙적인 유량 및 압력을 제어하기 위한 실험이므로 염산 공급은 주사기와 체크밸브 및 압력 챔버를 사용하여 직접 제작한 공급 장치를 이용하여 수동으로 공급하였다.

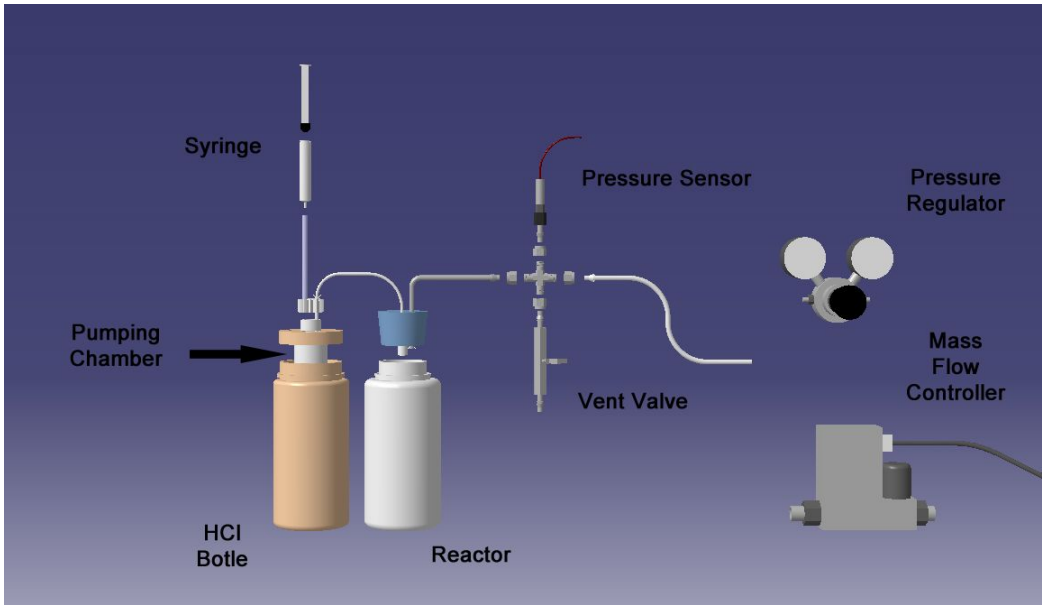

Figure 23. Experimental apparatus for hydrogen flow control system

우선 그 첫 번째로 발생된 수소의 공급 유량을 제어하기 위한 방법으로 연료전지와 반응기 사이 수소 공급라인에 Mass Flow Controller를 장착하여 일부를 차단하는 형태로 실험을 수행한 결과 Figure 24와 Figure 25와 같은 수소 공급 특성을 확인할 수 있었다.

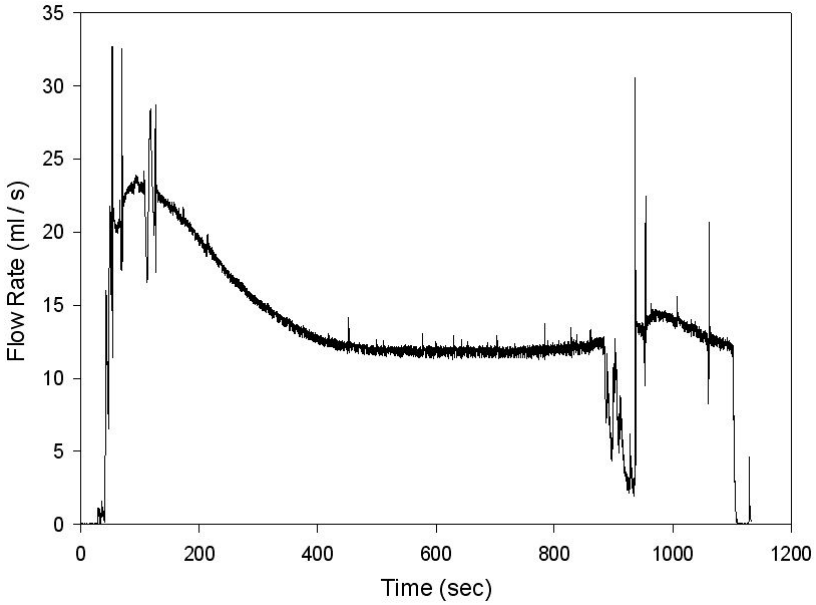

Figure 24. Hydrogen flow rate characteristics with flow control (flow limit : 900ml/min)

Figure 24에서 900초 부근에 발생한 유량 불안정은 염산 공급 불안정으로 수소 발생이 잠시 중단되었기 때문에 발생한 것이며, 이를 제외한 기타 작동 구간에서는 원하는 유량에 맞춰지기까지 다소 시간은 걸렸지만 유량을 제어할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

하지만, Figure 25를 살펴보면 이와 같이 공급 유량만을 제어한 경우 반응기와 공급라인 내부의 압력이 매우 불안정하게 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경우 연료전지의 수소 요구량이 큰 폭으로 빠르게 변화하는 경우 급격한 내부 압력 증가와 연결될 수 있으며, 연료전지에 손상 혹은 피로누적을 초래할 수 있기 때문에 바람직하지

못한 상황이라고 할 수 있다. 따라서 이와 같은 유량 제어 방식은 개방형 연료전지에 적용하는 것이 바람직하다고 판단하는 바이다.

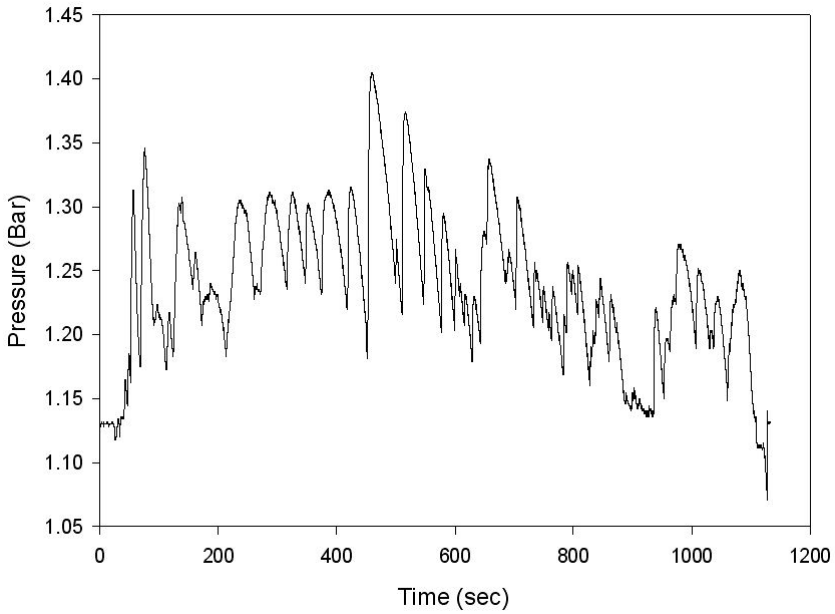

Figure 25. Hydrogen pressure characteristics with flow control (flow limit : 900ml/min)

앞선 유량 제어 방법과 반대로 이번에는 공급 압력을 제어하기 위해 연료전지와 반응기 사이 수소 공급라인에 Pressure Regulator를 장착하여 공급 압력을 제어하기로 하였다. 결과는 Figure 26과 Figure 27과 같으며 결과에서 볼 수 있듯이 공급 압력은 목표치였던 1.2Bar(절대압력, 이후 모두 절대압력으로 표기) 근처에서 유지되었지만, 공급 유량의 경우 매우 불규칙적인 패턴을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

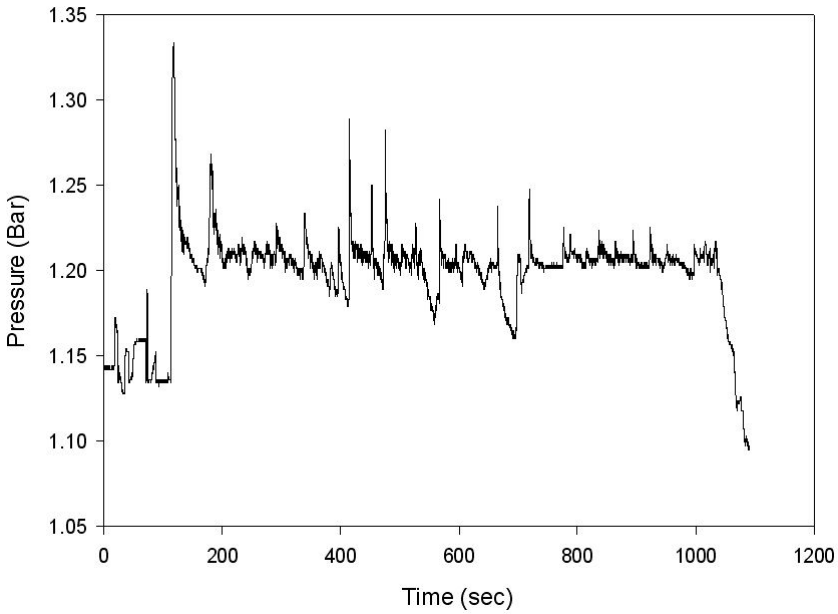

Figure 26. Hydrogen pressure characteristics with pressure control (pressure regulator : 1.2Bar)

따라서 이러한 경우 억지로 유량까지 맞추기 보다는 앞서 거론한 폐쇄형 연료전지에 적용할 경우 연료전지가 사용한 수소만이 멤브레인을 통과하기 때문에 연료전지가 유량제어 역할을 동시에 수행하기 때문에 압력의 급변에 의한 스택 손상을 방지하는 것과 동시에 안정적인 수소 공급이 가능할 것이라고 예상할 수 있다.

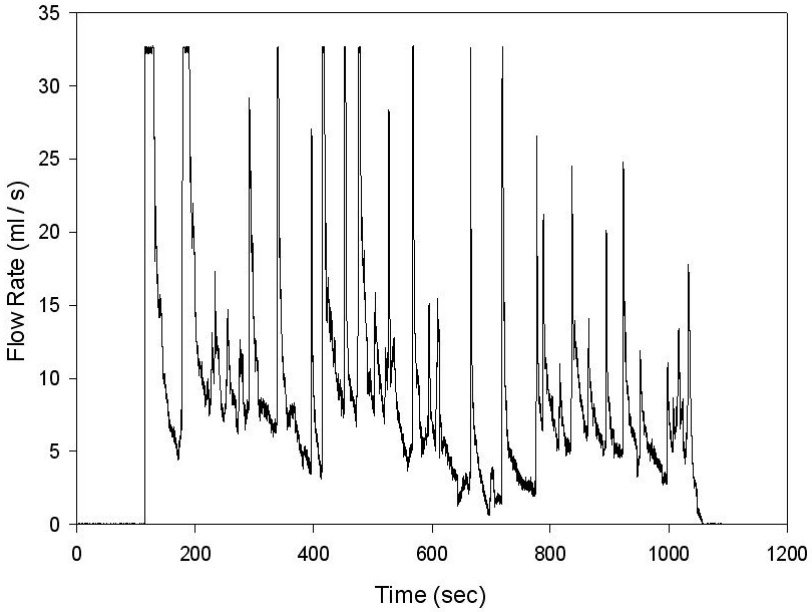

Figure 27. Hydrogen flow rate characteristics with pressure control (pressure regulator : 1.2Bar)

2. 영하 환경에서의 수소 발생 성능

본 절은 내용상으로는 앞선 3.1.3절에 이어져야 맞지만 염산의 빙결 방지 및 기타 문제로 인하여 공급 수소의 안정화 연구가 종료된 이후 수소 유량 제어 실험에 사용한 것과 동일한 형상의 수소 발생기를 통해 수행된 관계로 본 위치에 수록하였음을 밝히는 바이다.

영하 환경에서의 수소 발생 성능의 검증이 필요한 이유는 항공기는 앞선 3.1.3절과 같은 영상의 열에 의한 환경 이외에도 계절과 비행 고도 변화에 따른 영하와 같은 저온 환경에도 노출되는데, 가령 계절에 따른 온도변화가 큰 국내를 기준으로 살펴보면 겨울과 같은 환경에서는 최저 -30℃, 운용 고도에 따라서는 통상 전술 항공기가 주로 활동하는 고도인 25,000ft에서는 약 -35℃, 통상 항공기의 상승 한계 고도인 65,000ft에서는 -56℃에 가까운 극한의 환경에도 노출될 수 있다.

따라서 연료전지 시스템을 항공기에 적용하기 위해서는 이와 같은 저온 환경에서도 작동이 보장되어야 하며, 더 나아가서는 환경 온도와 같은 주변조건에 따른 성능변화가 발생하지 않아야 바람직하다고 할 수 있기 때문에 이러한 저온에서의 작동 특성을 확인하기 위해 간단한 수소발생기를 구성한 다음 영하 환경에 대한 작동 실험을 구성하였다.

실험은 약 2시간 동안 $NaBH_4$와 염산을 영하 환경에 노출시켜 주변 환경과 온도 차이를 제거한 상태에서 실험을 수행하기로 하였으나 사전 실험 과정에서 3N 농도의 염산 용액의 어는점은 약 -17℃인 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 논문에서 다루고 있는 고체 $NaBH_4$의 직접 분해에 필요한 요소인 묽은 염산이 얼어붙을 경우 이를 고체 $NaBH_4$에 공급할 수 없는 관계로 이를 먼저 해결하는 과정을 먼저 수행하였다.

Table 7. Properties of anti-freezing agents

	Propylene Glycol	Diethylene Glycol Monomethyl Ether	Etylene Glycol
CAS Number	57-55-6	111-77-3	107-21-1
화학식	$C_3H_8O_2$	$C_5H_{12}O_3$	$C_2H_6O_2$
어는점	-59℃*1	-70℃*2	-45℃*3
독성	없음	독성 있음	독성 있음
비고	*1 물과 6 : 4(물) 혼합 시 -51℃	*2 항공유 JP-8에 1wt% 미만 첨가	*3 물과 6 : 4(물) 혼합 시 -45℃

일반적으로 사용되는 부동 첨가제에 대해 조사한 결과 Table 7과 같은 물질들이 현재 다양한 분야에서 대표적으로 사용되는 것을 확인할 수 있었지만, Propylene Glycol을 제외한 DiEGME(Diethylene Glycol Monomethyl Ether)와 Ethylene Glycol의 경우 인체에 유해한 독성이 있다고 보고되어 있기 때문에 취급상 보다 용이한 Propylene Glycol을 이용하여 묽은 염산의 부동처리에 사용하기로 하였다.

부동처리는 실험에 사용하는 묽은 염산을 제조하기 위해 순수 염산에 물을 첨가하여 희석하는 방법으로 제조하는 대신 Propylene Glycol을 60%, 물 40% 비율의 수용액으로 염산 용액을 희석하여 실험에 요구되는 염산의 농도를 맞추는 형태로 진행하였으며, 이와 같은 방법으로 부동 처리된 염산이 약 -40℃ 환경에 1개월 이상 노출되어도 빙결이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 사전 실험에서 Propylene Glycol을 이용한 부동처리 된 염산의 경우 일반 묽은 염산을 이용한 경우와 수소 발생 성능에 있어서 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인한 이후 저온환경에 대한 실험을 진행하였다.

영하 환경에서의 수소 발생 실험은 부동 처리된 묽은 염산과 $NaBH_4$를 실험 온도에서 약 2시간 이상 노출시켜 주변 환경과 온도 차이를 최소화 시킨 상태에서 진행하였다. 발생된 수소는 보다 정확한 유량 측정을 위하여 수분 제거기(Water Trap 및 Silica Gel)를 통과시킨 다음 유량 측정기(Mass Flow Meter)로 측정하였으며, 앞선 수소 공급의 안정화 실험에서 사용된 수소 발생기를 통해 진행하였다.

각각의 결과는 Figure 28과 Figure 29와 같으며 수소 발생 성능은 본 논문에 수록한 실험들에서 각각 이론상 가수분해 대비 112.8%(-5℃), 111.17%(-35℃)를 나타냈으며, 온도센서 삽입 등으로 발생한 미세 누설을 모두 제거한 조건에서는 최대 120%에 가까운 수소 발생률을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 산-고체 $NaBH_4$ 직접 분해를 이용할 경우 기존 수용액-촉매 방식과 달리 온도 변화에 따른 수소 발생 성능의 변화가 발생하지 않으며 동시에 영하 40도 환경에서도 안정적인 수소 생성이 가능하고 기타 B.O.P 및 연료전지가 해당 온도에서 정상 작동할 경우 매우 폭넓은 환경 조건에서 운용이 가능하다는 것을 의미한다.

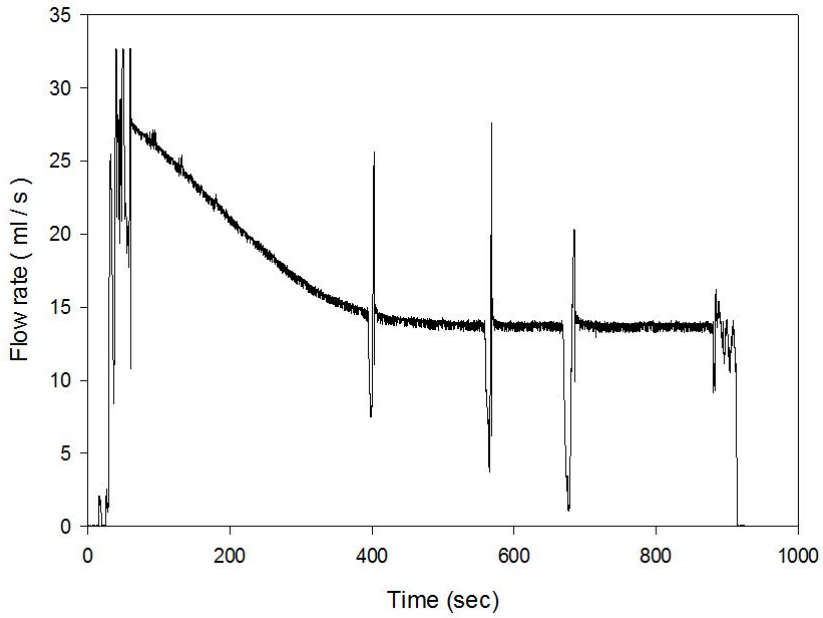

Figure 28. Hydrogen flow rate characteristics with flow control in -5℃

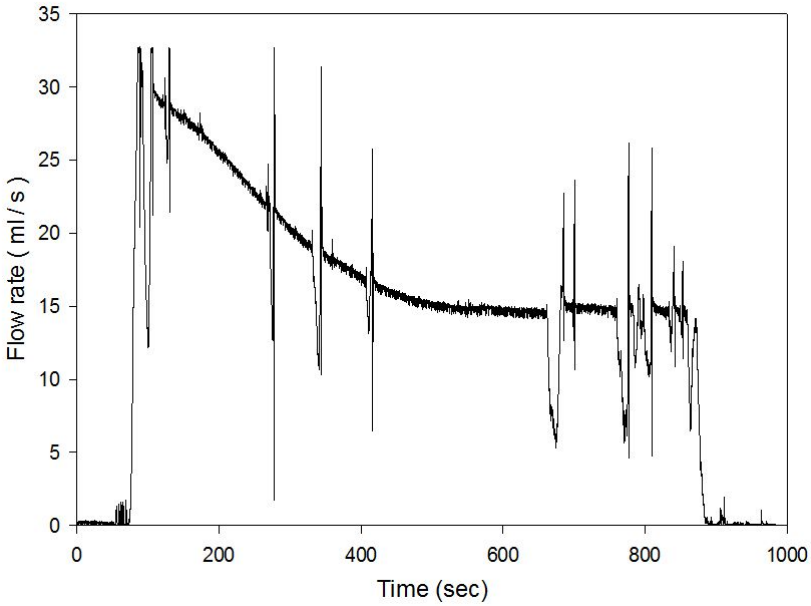

Figure 29. Hydrogen flow rate characteristics with flow control in -35℃

제 4 장 수소 발생기 설계 및 성능 평가

앞선 실험들을 통해 산-고체 $NaBH_4$ 방식의 수소 발생 특성과 연료전지 구동 특성 및 안정적인 유량 제어 방법, 영하 환경에서의 작동 특성과 같은 기반 연구 내용들을 통하여 시스템 구성이 가능하다는 것을 밝혀내었고, 그간 파악한 특징들을 반영하여 수소 발생기를 설계하였다.

수소 발생기는 Figure 30에서 보이는 바와 같이 개/폐 가능한 외부 케이스, 공랭식 팬, 염산 저장용기, 가압식 반응기, 염산 공급 펌프, 압력 레귤레이터, 긴급 배출 밸브, 제어보드로 구성하였으며, 수소 공급부는 폐쇄형 연료전지에 적합한 형태인 압력을 제어하여 공급하는 형태로 구성하였다.

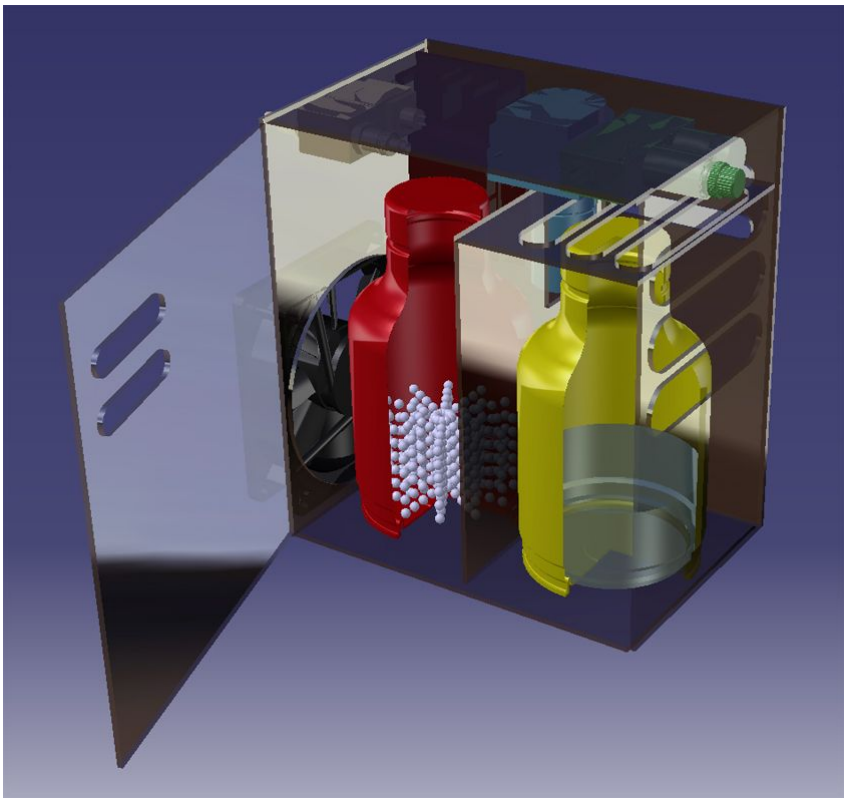

Figure 30. Prototype of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$

각 부분에 대해서 보다 자세히 살펴보면 우선 작동에 필요한 외부 전원은 11.1V DC로써, 이는 전방에 위치한 반응기 냉각용 공랭식 팬과 염산 공급 펌프, 비상배출 밸브로 분배되며, 일부는 5V DC로 정류되어 제어보드에 공급되게 된다. 제어보드는 크게 제어모듈과 압력 센서로 구성되어 있으며, 염산 공급 펌프와 비상 배출 밸브는 내부 가압식 반응기의 내부 압력을 기준으로 작동하도록 구성되어 있지만 내부 냉각용 공랭식 팬은 이와 관계없이 항상 작동하도록 구성하였다.

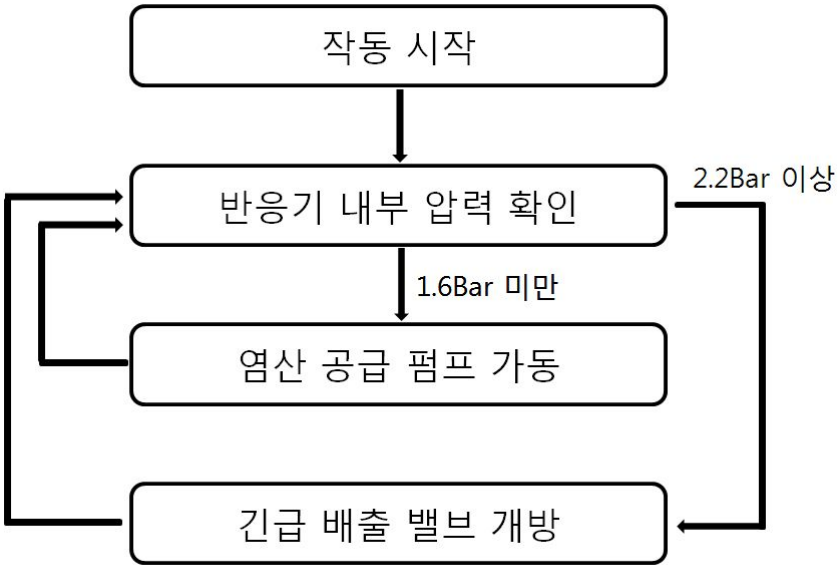

Figure 31. Operation profile of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$

제어보드의 작동 프로파일은 Figure 31과 같으며 수소발생기 전체적으로 보면 다음과 같다. 우선 압력 센서가 반응기 내부의 압력을 감지한 다음 일정 압력 이하일 경우 염산 공급 펌프를 작동시키게 된다. 그리고 염산이 반응기 내부에 공급되기 시작하면 고체 $NaBH_4$와 반응을 거쳐 수소가 발생하여 외부 공급라인을 통해 이동하게 된다. 이 과정에서 발생된 수소는 압력 레귤레이터를 거치게 되는데 설정된 압력보다 과하게 공급될 경우 일부는 레귤레이터를 거치지 못하기 때문에 반응기 내부를 가압하게 되고,

내부가 일정 이상으로 가압되는 것이 압력센서에 의해 감지될 경우 염산 공급 펌프의 작동을 중단시키게 된다.

염산 공급이 중단되더라도 수소는 지속적으로 공급라인을 통해 빠져나가기 때문에 반응기 내부의 수소는 점차적으로 감소하게 되고, 이로 인하여 내부 압력이 일정 이하로 내려가면 다시 염산이 주입되게 된다. 만약 이 과정에서 불안정한 반응이 일어나 내부 압력이 과하게 상승할 경우 외부 배출밸브가 개방되어 강제로 수소를 배출하여 내부 압력을 강제적으로 낮추게 된다.

하지만, 이처럼 내부 가압식 반응기를 이용하여 구성된 산-고체 $NaBH_4$ 방식의 수소 발생기는 앞서 수행한 실험 결과만을 바탕으로 설계되었기 때문에 실제 다양한 조건에서 안정적인 수소 공급이 가능한지 여부는 알 수 없었기 때문에 다음과 같은 요소에 대한 실험들을 수행하기로 하였다.

- 내부 가압식 반응기의 작동 여부
- 염산의 부동처리 및 Aging effect가 시스템에 미치는 영향
- 공급 유량에 따른 시스템 작동 특성
- HCl 농도에 따른 시스템 작동 특성
- Anti-Freezing Agent 첨가에 따른 시스템 작동 특성
- HCl 저장 용기에 따른 시스템 작동 특성
- 공랭식 온도조절에 따른 시스템 작동 특성
- 반응기 가압 압력에 따른 시스템 작동 특성
- 내부 가압치에 따른 시스템 작동 특성

제 1 절 기본 구동 실험

1. 기본 구동 실험

기본 구동 실험에서는 작동 가능 여부와 사전 안정성 검증을 위해 크게 내부 가압식 반응기와 압력 제어를 통한 안정적인 수소 공급 가능 여부, 빙결 방지제인 Propylene Glycol 첨가 시 작동 여부, 염산의 제조 후 시간 경과에 따른 영향을 먼저 확인해보기 위한 형태로 실험을 구성하였다.

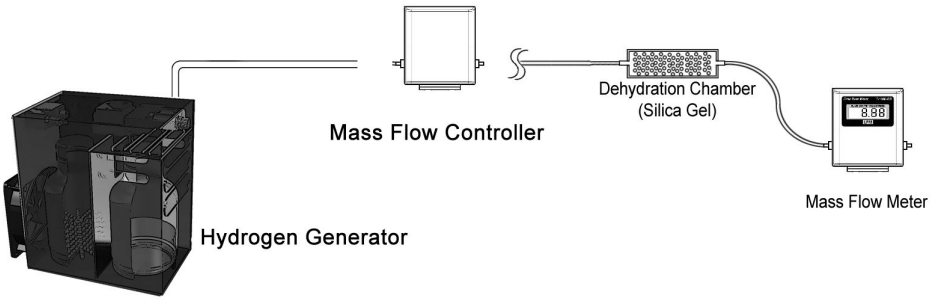

Figure 32. Apparatus for operation experiment of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$

구동실험은 Figure 32와 같이 수소 발생기, 수분 제거기, Mass Flow Controller, Mass Flow Meter로 구성하였으며, Mass Flow Controller는 폐쇄형 연료전지를 묘사하기 위한 가상의 연료전지 역할을 위해 사용되었으며, 수소 발생기 내부 온도 변화를 확인하기 위해 온도 측정용 센서를 Table 8과 같이 설치하였다.

Table 8. Installation spot of thermocouples

No.	설치 위치	비고
Thermocouple 1	반응기 하부	K-Type
Thermocouple 2	제어보드 상부	K-Type
Thermocouple 3	(케이스 내) 전방 상부	K-Type
Thermocouple 4	(케이스 내) 후방 상부	K-Type
Thermocouple 5	염산 저장 용기 하부	K-Type
Thermocouple 6	수소 공급관 내부	K-Type

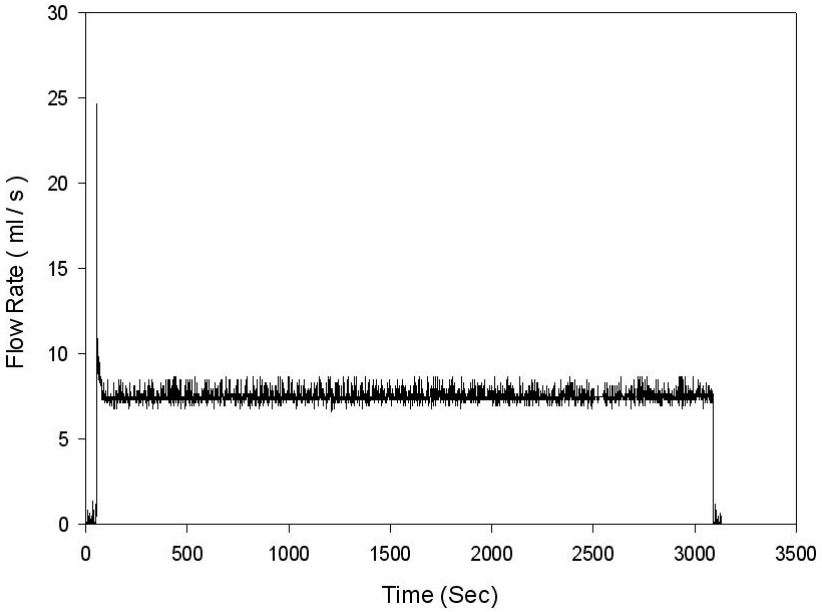

Figure 33. Flow rate characteristics of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$

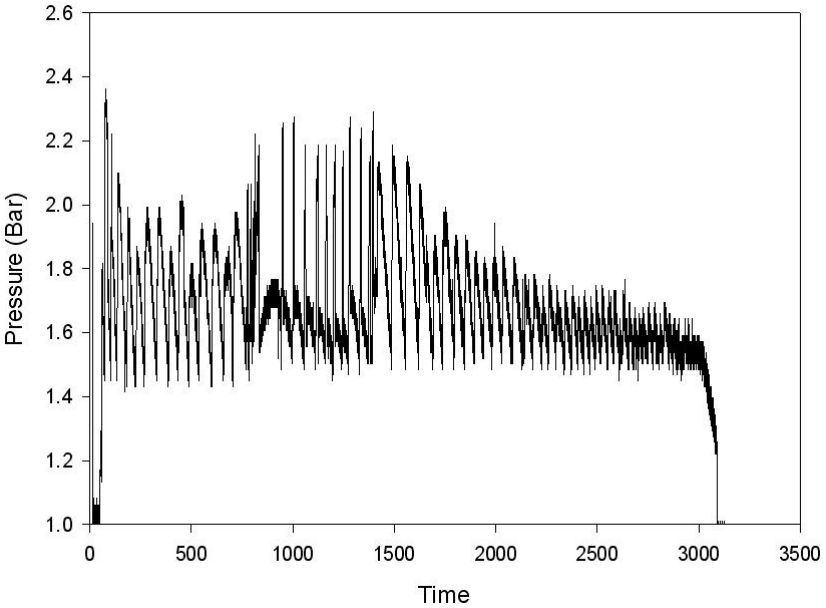

Figure 34. Pressure characteristics of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$

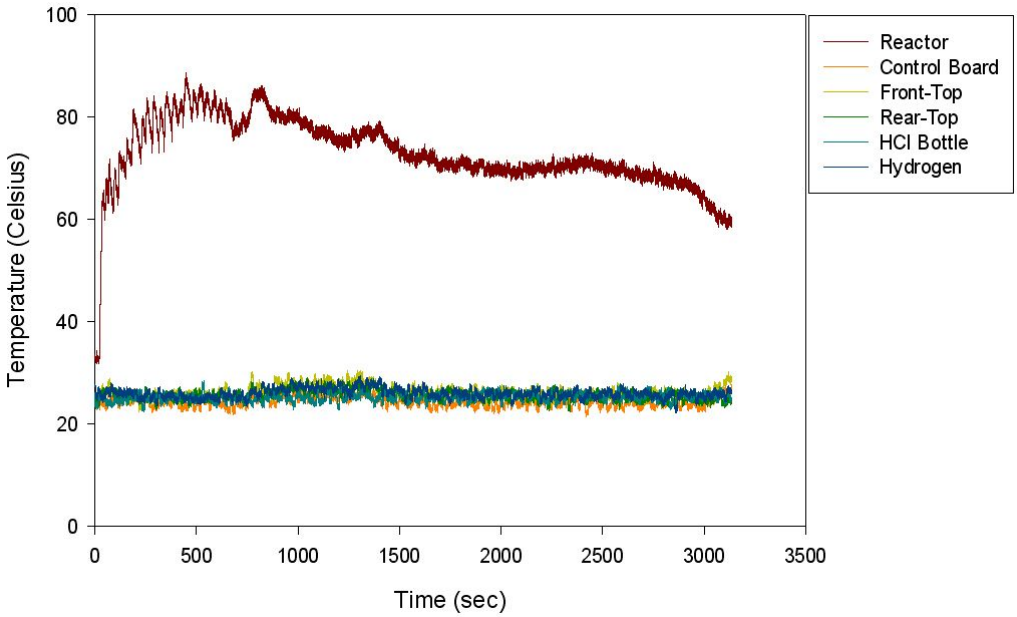

Figure 35. Temperature characteristics of hydrogen generation system which used solid-state $NaBH_4$

기본 구동 결과는 Figure 33부터 Figure 35에 걸쳐 수록하였다. 수소의 공급 압력은 약 1.1~1.2Bar로 설정되었으며 그림 Figure 34의 압력은 공급압력이 아닌 가압형 반응기 내부의 압력으로써 약 1.6Bar를 기준으로 염산 공급이 활성/비활성 되도록 설정한 결과이다.

유량의 경우 초반 500초 간 660ml/min, 이후 500초에서 1000초까지 330ml/min, 이후 660ml/min를 가상연료전지에서 소모하도록 설정한 결과이며, 3.3절에서 사용한 것과 같은 수소발생기에 비해서 초반부터 매우 안정적인 유량이 공급된다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 수소 분해율은 여러 조건에서 사전실험을 수행해 본 결과 3.1절과 같은 기초실험에 비해 다소 낮은 이론 가수분해 대비 약 95%의 수소 분해율을 보이는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 안전 및 유량 제어의 목적으로 추가된 구성요소에서 기인한 것으로 생각된다.

발생된 수소 및 시스템 내부 온도를 살펴보면 약 2.4W의 직경 90mm의 공랭식 팬

을 이용하여 반응기 및 시스템 내부를 냉각시켜 주었음에도 반응기를 제외하고는 모두 상온에 가까운 온도를 유지하는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 목표로 하고 있는 연료전지 무인기에 적용할 경우 비행 중 얻을 수 있는 외부 공기만을 이용해도 주변 환경온도에 가까운 수소를 연료전지에 공급할 수 있으며, 연료전지의 측면에서도 고온의 수소 공급에 따른 멤브레인 손상과 같은 부분에 보다 유리하게 작용할 것으로 생각된다.

이외의 특이 사항으로는 기본 구동 실험을 거친 결과 반응기 내부 압력 변동의 폭이 다소 큰 것을 확인하여 펌프의 구동 형태 및 작동 압력과 강제 배출 압력에 대한 수치를 Table 9과 같이 설정하였다.

Table 9. Operation profile of pump and emergency vent valve

	Pump	Emergency Vent Valve
작동 조건	반응기 내부 압력이 1.6Bar 미만	반응기 내부 압력이 2.2Bar 이상
작동 패턴	2초 작동 후 2초 대기	0.5초 개방 후 0.5초 대기
공급 전압	11.1V DC	11.1V DC
비고	역류 방지 기능 포함, 액체용 펌프	

2. Propylene Glycol 효과

다음으로 Propylene Glycol 첨가 시 작동 여부에 대해서 상온에서 가상 연료전지가 약 660ml/min의 수소를 사용하도록 설정한 이후 실험을 수행하였다.

실험은 약 10분에 걸쳐 수행되었으며 Figure 36과 Figure 37에서 볼 수 있듯이 안정적인 수소 유량 제어 측면에 있어서 큰 문제점은 발생하지 않았지만 Propylene Glycol을 첨가할 경우 일정 시간이 지나면 반응기 내부 압력 변동 폭이 점차적으로 증가하는 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 이러한 현상이 시간이 지남에 따라 다시 안정화되는지 여부는 사전 구동 실험에서는 그 여부는 확인할 수 없었기 때문에 이에 대해서는 보다 자세히 알아보기 위한 실험을 차후 수행하기로 하였다.

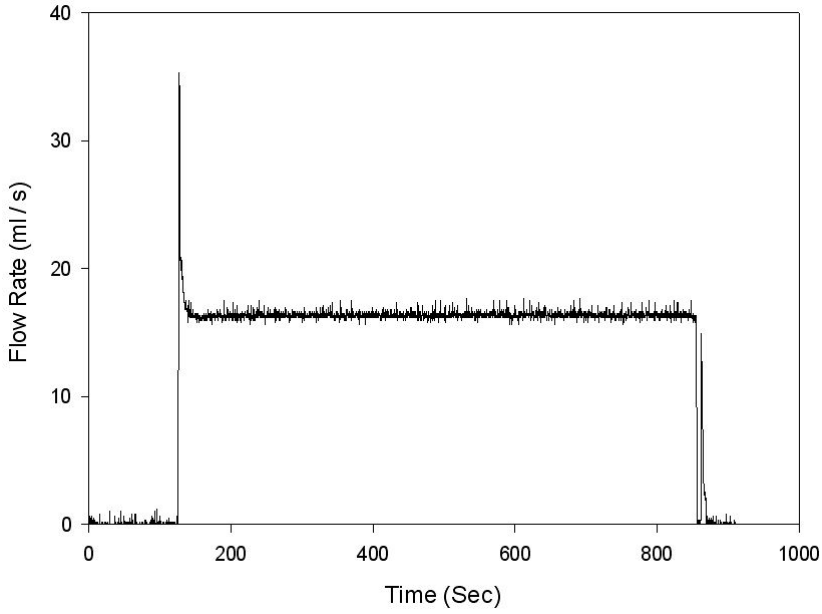

Figure 36. Flow rate characteristics of hydrogen generation system which used hydrochloric acid with Propylene Glycol

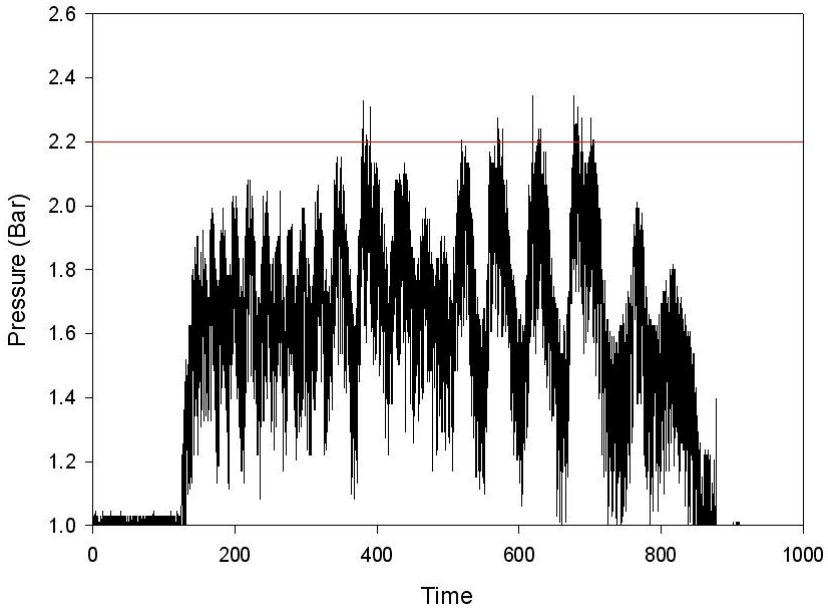

Figure 37. Pressure characteristics of hydrogen generation system which used Hydrochloric Acid with Propylene Glycol

3. 염산의 Aging 효과

앞서 시스템의 수소 발생 효율이 3.3절까지와 달리 시스템으로써의 수소 발생 효율이 다소 낮아진 요인으로 수소발생 실험에서 사용된 염산보다 시스템 구동 실험에서 사용된 염산들의 제조시기가 길게는 2~3개월의 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었는데, 이에 대해서 염산의 Aging Effect에 따른 수소 발생 성능 변화 여부를 확인하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다.

실험은 앞선 시스템 구동 실험에서 사용한 염산들과 달리 실험 직전에 새로 제조한 묽은 염산을 사용하여 가상 연료전지가 850ml/min의 수소를 소모하는 상황에 대해 수소 발생 성능의 변화 및 전반적인 작동 특성 변화 여부에 대해 수행하는 형태로 진행하였으나 작동에 큰 영향을 미치는 요소는 발견되지 않았다.

또한, 발생된 수소량 역시 95.21%로 앞서 수행된 시스템 기본 구동의 평균 수소 발생률 95%의 오차범위 이내에 있음으로 미루어보아 2~3개월 이내에서의 Aging Effect는 무시할 수 있으며, 수소 발생률 변화는 압력 레귤레이터 및 반응기 형상의 변화 등에서 기인한 것으로 판단된다.

Table 10. Aging effect of the Hydrochloric Acid

염산 제조시기	발생량 (ml)	발생률 (%)	비고
1시간 경과	24507.83	95.21	유량 850ml/min
2개월 경과	24394.28	94.77	유량 850ml/min

제 2 절 유량에 따른 시스템 작동 특성

본 논문에 수록한 사전실험과 수록하지 못한 이외의 결과들을 통해 확인한 시스템 기본 구동 특성은 다음과 같다.

- 약 500~900ml/min의 수소 공급 상황에서 수소 발생률은 이론상 가수분해대비 약 95%±3%다.
- Propylene Glycol에 의한 수소 발생율 변화는 없지만 특성은 다소 변화한다.
- 2~3개월 이내에 제조된 묽은 염산은 수소 발생 성능에 영향을 미치지 않는다.
- 고체 상태의 $NaBH_4$를 묽은 염산으로 직접 분해할 경우 다량의 NaCl을 포함한 증기가 발생하지만 필터 추가를 통해 연료전지로의 유입을 방지할 수 있다.
- 시스템의 내부 온도는 간단한 공랭식 팬을 이용하여 상온과 동일하게 유지할 수 있다.

하지만, 이는 어디까지나 기본 작동 특성을 확인하는 과정에서 확인된 것이기 때문에 보다 다양한 변수를 주어 다양한 환경에서의 작동 특성을 파악할 필요성이 있으므로 그 첫 번째로써 가상 연료전지에서 사용하는 수소 유량에 변화를 주는 실험을 수행하였다.

실험을 위한 유량 변경은 가상 연료전지로 사용된 MFC를 통해 이루어졌으며, 3N 농도의 묽은 염산과 약 1시간 동안 작동이 가능한 $NaBH_4$를 이용하여 진행하였으며 그 결과를 Figure 38과 Table 11에 정리하였다.

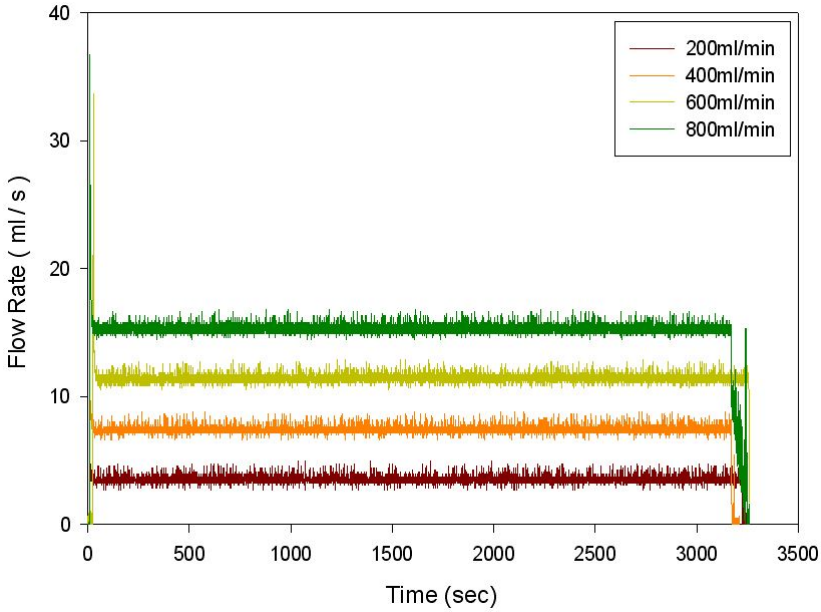

Figure 38. Hydrogen supply characteristics of hydrogen generation system (supply flow rate : 200, 400, 600, 800ml/min)

Table 11. Compare the hydrogen supply characteristics of hydrogen generation system at each supply ratio

공급 속도 (ml/min)	발생량 (ml)	발생률 (%)	$NaBH_4$ 사용량
200	11285.71	87.69	5g
400	23470.77	91.18	10g
600	36974.83	95.77	15g
800	48928.40	95.04	20g

결과에서 볼 수 있듯이 일정 유량(약 400~600ml/min)을 기준으로 그 이상에서는 수소 발생률이 일정하고 그 이하에서는 성능 저하가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이는 공급 유량이 증가할 경우 보다 짧은 주기로 염산이 주입되기 때문에 발생한 것으로 제 3장 1절에 수록한 기초 실험 - 묽은 염산 주입속도에 따른 수소 발생 성능 - 과 동일한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

이는 시스템 측면에서 살펴보면 에너지 저장 밀도 저하가 없는 적용 대상이 약 50W 이상의 시스템으로 제한된다. 따라서 이를 개선하기 위해서는 낮은 반응 속도 환경에서의 산-$NaBH_4$ 반응을 개선하거나 한꺼번에 다량을 빠르게 반응시키거나 보다 다량의 수소를 저장하여 공급하는 방법이 요구하게 되지만, 후자의 경우 반응 용기 및 수소 공급라인이 보다 높은 압력을 지탱할 수 있어야 하기 때문에 보다 시스템의 무게가 증가되는 경우로 직결될 수 있어 바람직하지 못한 결과를 불러올 수 있기 때문에 이에 대한 보다 세부적인 추가적인 연구가 요구된다고 판단하는 바이다.

제 3 절 염산 농도에 따른 시스템 작동 특성

시스템의 운용 측면에서 살펴보면 염산과 같은 액체의 경우 취급 부주의 등으로 불순물에 의한 농도변화가 발생할 수 있다. 또한, 제 4장 2절에서 일정 유량 이하에서 수소 발생 성능이 저하되는 측면 역시 확인되었기 때문에 앞서 수행되었던 기초 실험과 동일하게 염산의 농도에 변화를 주는 실험을 수행하기로 하였으며, 이번에는 수소 발생률만이 아닌 시스템으로써 염산의 농도 변화가 주는 영향을 확인해보기로 하였다.

실험에는 2.5, 3.0, 3.5, 4.0N 농도의 염산이 사용되었으며 약 800ml/min의 수소 유량을 약 1시간 동안 유지할 수 있는 형태로 실험을 수행하였다.

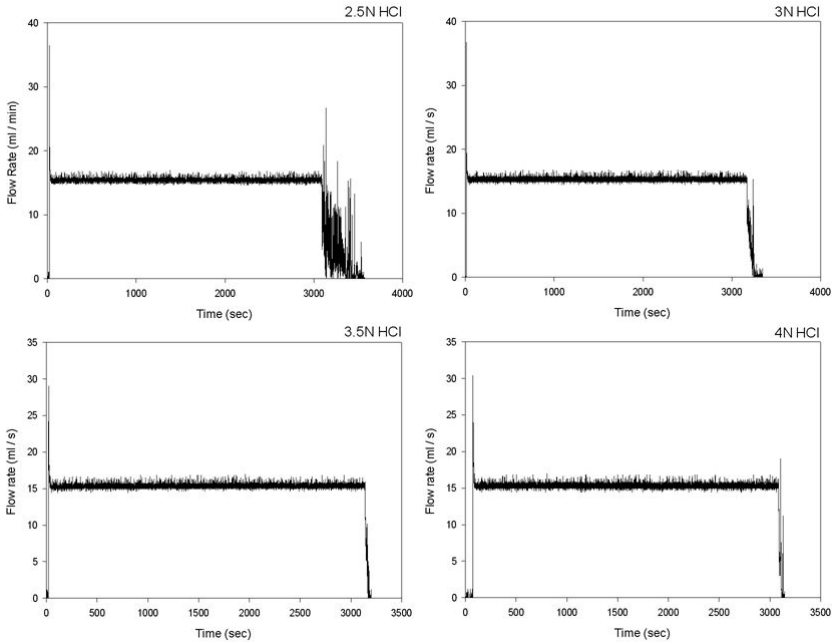

Figure 39. Hydrogen supply characteristics of each concentrations (HCl : 2.5, 3.0, 3.5, 4.0N)

Table 12. Compare the hydrogen supply characteristics of hydrogen generation system at each concentrations

염산 농도 (N)	발생량 (ml)	발생률 (%)	반응 중량비 ($HCl/NaBH_4$)	연료대비 수소 저장밀도 (ml/g)
2.5	47297.62	91.88	5.77	1033.38
3.0	48928.40	95.04	4.80	1092.15
3.5	48121.65	93.48	4.16	1089.71
4.0	46267.59	89.87	3.94	1052.97

결과는 Figure 39와 Table 12에 정리하였으며, 염산을 상부에서 떨어뜨리는 방식으로 공급할 경우 농도가 2.5N에서 3N로 오르면 수소 분해율이 올라갔지만, 3N을 넘어서면 점차적으로 다시 수소 분해 성능이 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

반응 특성을 살펴보면 농도가 오를수록 실험 막바지에 접어들어서 연료라고 할 수 있는 $NaBH_4$가 거의 다 분해된 상태에서 보다 빠르게 수소 발생률이 0에 가까이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 보다 높은 농도의 염산을 사용함으로써 보다 원하는 수소 유량을 꾸준히 유지할 수 있는 것을 의미하며, 반응 자체 측면에서는 보다 빠르게 수소를 분해할 수 있는 것을 의미한다. 하지만 전체적인 수소 발생률의 저하가 발생하는 것으로 미루어보면 수소 이온이 제 2장 2절의 반응 매커니즘에서 거론한 기타 불규칙적인 화합물과 보다 빨리 결합하기 때문에 수소 발생 성능이 낮아진 것으로 판단된다.

또한 농도 변화에 따른 $NaBH_4$와의 반응 비율을 살펴보면 Table 12의 반응 중량비 항목과 같으며 여기서 수소 발생률은 반응이 종료된 상황에서 발생하는 미소한 수소 발생량을 제외한 공급유량(800ml/min)을 지속적으로 공급할 수 있는 상황까지만 측정한 결과를 말한다. 이처럼 농도와 반응 중량비는 반비례 관계에 있는 것을 확인할 수 있으며 이를 수소 저장 밀도 측면에서 살펴보면 Table 12의 연료대비 수소 저장밀도 항목과 같다.

여기서 연료대비 수소 저장밀도에서 연료란 본 논문에서 사용하는 수소 발생 수단이 되는 고체 상태의 $NaBH_4$와 이를 분해하기 위해 사용된 염산을 의미한다.

결과에서 볼 수 있듯이 연료가 되는 $NaBH_4$와 염산의 무게대비 수소 발생량은 3N의 염산에서 1092.15ml/g으로 가장 높은 것을 확인할 수 있지만 염산의 농도를 그 이상인 3.5N과 4N로 증가시킬 경우 2.5N보다는 수소 저장 밀도가 높아지지만 3N에 비해서는 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이를 Table 12에서의 반응 비율 결과를 바탕으로 염산용액($HCl+xH_2O$)에 $NaBH_4$를 녹인 것으로 가정하면 각각 2.5N은 약 17.3%, 3.0N은 약 20.8%, 3.5N은 약 24.0%, 4.0N은 약 25.4%의 $NaBH_4$ 수용액 상태로 환산된다. 이는 현재 통상적으로 사용하고 있는 수용액-촉매 방식이 약 15~20%인 것과 주변 환경에 따른 성능변화가 발생하지 않는다는 측면을 살펴보면 보다 다양한 장점을 확보할 수 있다고 볼 수 있다.

마지막으로 실험을 수행한 농도 범위 이내에서 3N을 기준으로 염산의 농도를 낮추는 것보다 높이는 것이 시스템 측면에서 보다 경량화에 유리하기 때문에 바람직해 보이지만 염산 증기의 발생률이 증가하고 염산의 끓는점이 농도와 반비례하기 때문에 주변 열에 대한 영향과 염산에 의한 부식 문제 등을 고려해야하기 때문에 신중한 접근이 필요하다고 판단되는 바이다.

제 4 절 염산 저장 용기에 따른 시스템 작동 특성

앞서 수행한 염산의 농도에 따른 실험에서는 냉각 성능을 고려하여 내부 부식 방지 처리가 된 금속 저장용기를 통해 묽은 염산을 저장하였지만 3N 이상의 농도의 저장용기를 사용한 경우 불과 1시간 만에 용기가 부식되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 내부 부식 방지를 처리하였다고 할지라도 장시간 저장 및 운용을 고려하면 산에 부식되지 않는 저장 용기가 요구되기 때문에 일반적으로 구할 수 있으며 산과 부식되지 않는 P.E 용기를 이용하기로 하였으며 이에 따른 수소 발생 성능 및 기타 성능에 영향이 발생하는지 확인해보기로 하였다.

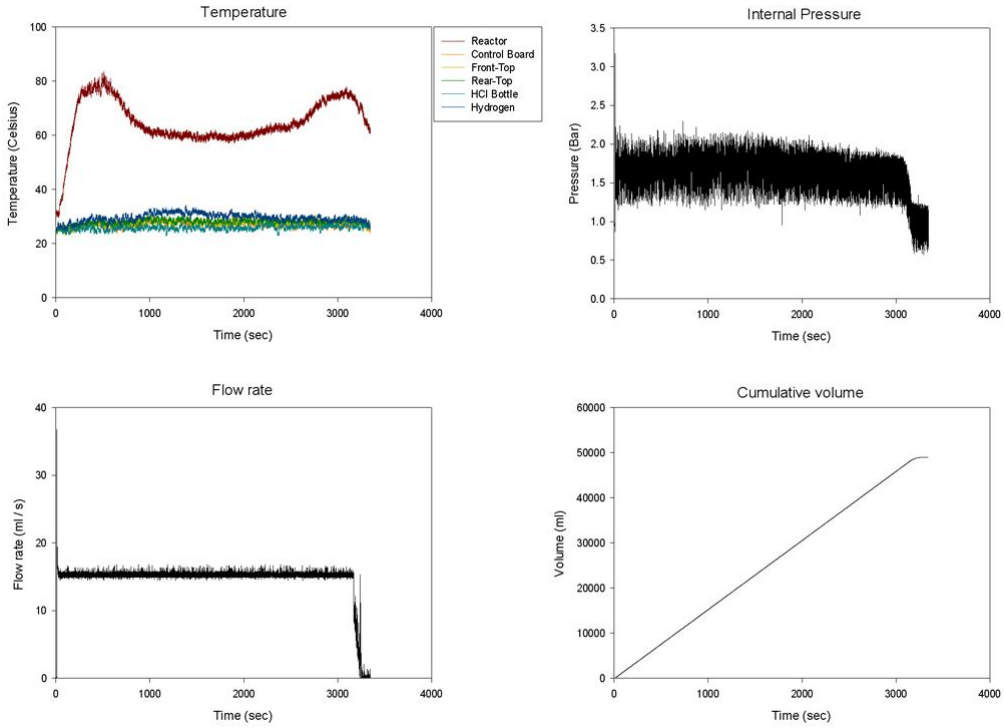

Figure 40. Hydrogen generation characteristics about HCl container which consist of Aluminium

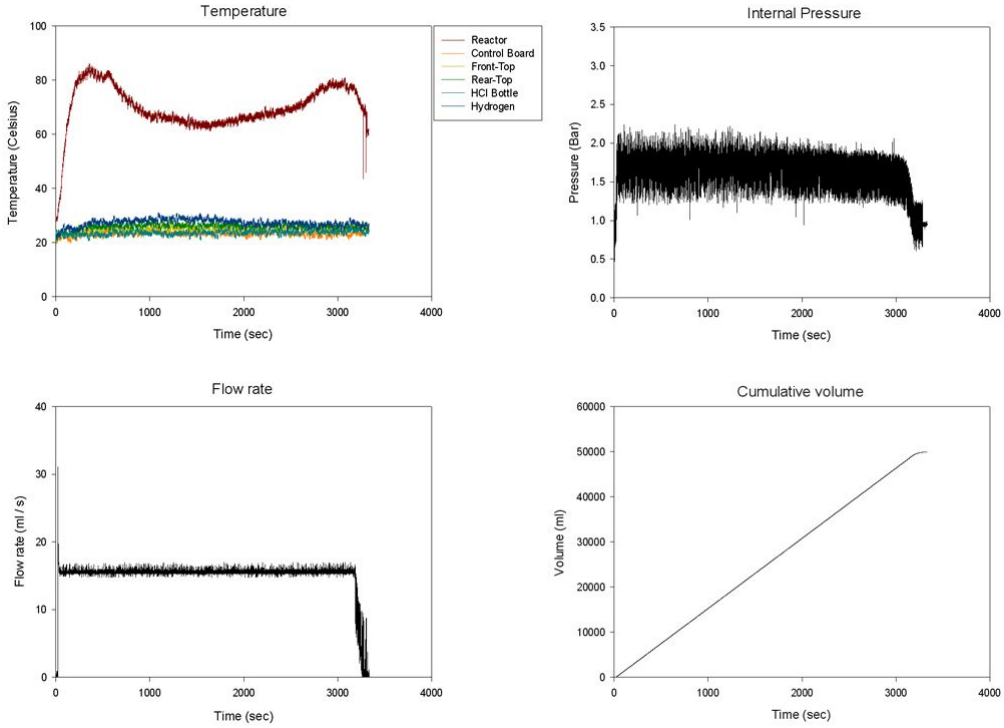

Figure 41. Hydrogen generation characteristics about HCl container which consist of Polyethylene

Table 13. Compare the Hydrogen generation characteristics about acid resisting properties of HCl containers

	Aluminium Container	Polyethylene Container
발생량 (ml)	48928.4	49910.68
발생률 (%)	95.04	96.95
내산성	X	O

실험은 약 1시간 동안 800ml/min의 가상 연료전지 부하 상황에 대해서 Al 및 P.E 재질 용기를 이용하여 염산을 저장하고 실험을 수행하여 Figure 40과 Figure 41에 정

리하였으며, 기타 비고사항에 대해서 Table 13에 정리하였다.

결과에서 볼 수 있듯이 염산 저장용기를 Al 재질에서 PE 재질로 교체할 경우 수소 발생률 및 내부 압력에 대한 영향이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었으며 뿐만 아니라 용기의 부식 문제도 방지할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

하지만, 비금속 용기에 저장할 경우 부식은 방지할 수 있지만 염산 저장용기 내부 온도가 상승할 경우 냉각이 보다 어려워지며, PE 재질의 경우 열 손상 및 열 변형에 보다 취약한 특징을 지니게 된다. 뿐만 아니라 다른 물체와의 충돌에 의한 손상을 입기 쉬워지기 때문에 시스템을 설계하는 과정에서 이러한 문제를 피할 수 있는 위치에 배치하는 등의 고려가 요구된다고 판단하는 바이다.

제 5 절 염산 부동처리에 따른 시스템 작동 특성

앞서 제 3장 3절에서 염산의 부동처리와 -35℃ 조건에서도 상온과 수소 발생률의 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 하지만, 수소 발생률 이외의 특성으로 Propylene Glycol을 첨가한 염산을 사용한 경우 $NaBH_4$의 가수분해 반응이 다소 지연되는 현상이 발견되었다. 이 반응 지연 현상을 보다 자세하게 설명하자면 $NaBH_4$는 염산과 접촉하여 즉시 수소를 내놓는 반응 형태를 지니게 되는데, Propylene Glycol이 첨가될 경우 일정 시간이 지난 상황에서 즉시 수소가 발생하지 않고 서서히 증가하는 형태로 반응하는 현상을 말한다. 결국 이러한 현상은 수소 발생률과 가압식 반응기 내부 압력을 한순간에 급증시키는 결과를 가져오는 상황을 초래한 경우도 있었기 때문에 현 수소 발생기에 있어서 동일한 현상 발생 여부와 구동 방법(펌프 작동 및 유량 제어 방법)에 변화를 줄 경우 이러한 현상을 완화시킬 수 있는지 여부를 확인하기 위한 실험을 다음과 같이 수행하였다.

실험은 Propylene Glycol이 첨가된 3N 농도의 묽은 염산을 이용하여 약 20g의 $NaBH_4$를 분해하여 발생된 수소를 가상 연료전지가 약 800ml/min의 속도로 한 시간가량 소모하는 상황을 가정하여 비교실험을 수행하고 그 결과를 Figure 42 및 Figure 43에 정리하였다.

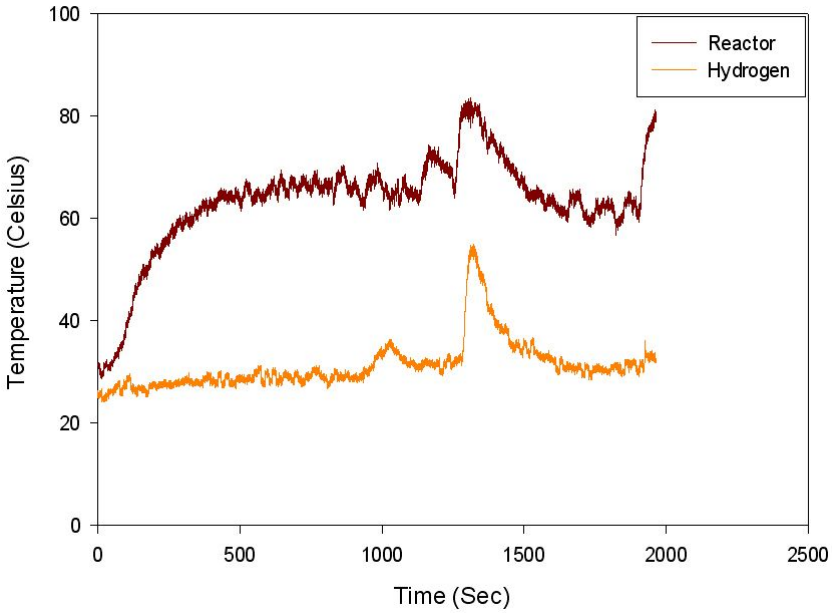

Figure 42. Temperature characteristics at overpressure conditions

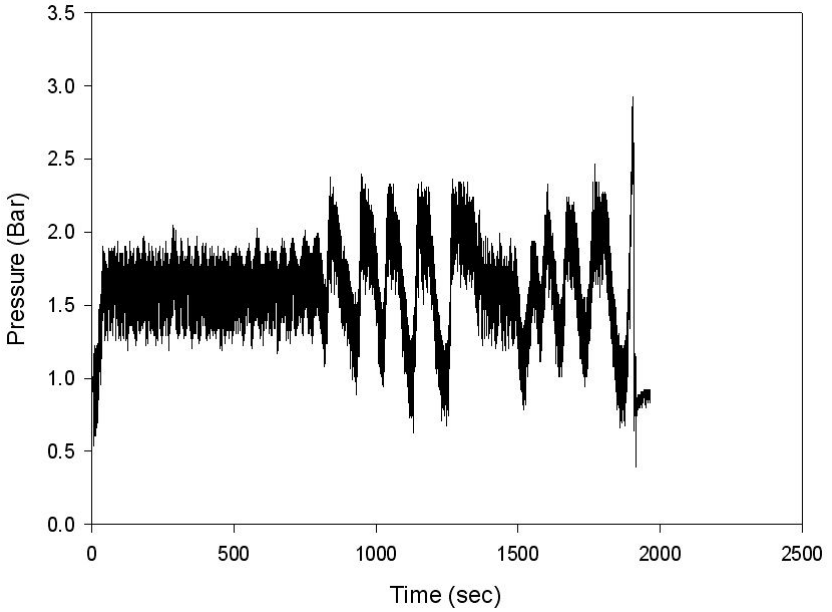

Figure 43. Pressure characteristics at overpressure conditions

결과에서 볼 수 있듯이 약 1,000초 부근에서 반응기 내부의 수소 가압이 급격히 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상의 발생 원인은 염산의 주입이 반응기 내부 압력을 감지하여 결정되기 때문에 Propylene이 첨가된 염산에 의한 반응 지연이 일어나자 압력 센서에 의존하는 제어시스템이 염산을 지속적으로 주입하게 되었으며 이후 다량의 $NaBH_4$가 한꺼번에 반응을 일으켜 다량의 수소를 발생시켜 발생한 현상이었다. 물론 급증한 압력에 의한 폭발 및 파손의 위험을 막기 위한 비상 배출 밸브를 시스템에 설치하였지만 설치한 비상 배출 밸브가 강제로 수소를 외부로 배출하여 내부 압력을 줄일 수는 있었지만 앞서 거론한 반응 지연에 따른 염산 과다공급 상황을 다시 연출할 뿐이었기 때문에 결과적으로 실험 도중 수소 공급 관 일부가 압력에 의해 파손되는 결과를 초래하게 되었다.

이러한 급격한 반응은 온도 측면에서도 관측할 수 있었는데 압력 불안정이 시작된 초기 단계에서는 그다지 많은 양이 반응하지 않았기 때문에 반응기 및 발생된 수소의 온도에 큰 차이가 발생하지 않았지만, 압력 불안정 현상이 점차적으로 심해짐에 따라서 다량의 $NaBH_4$가 순간적으로 반응을 일으켜 반응기 내부의 압력이 한계에 가까운 상황으로 유지된 1,200초 부근에서 반응기와 발생된 수소 온도가 약 25℃가량 상승하였으며 이후 약 1,500초 부근까지 유지된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 반응기 내부 압력에 의해 공급관이 손상되어 실험이 강제 종료되기 직전인 약 2,000초 부근에서도 다시 온도가 급증하는 현상을 다시금 관측할 수 있었다.

이와 같은 압력 불안정 문제는 강제로 배출되는 수소량을 증가시켰을 뿐만 아니라 시스템 일부의 파손까지 초래하였기 때문에 시스템 측면에서 효율 저하 및 위험요소를 내포하게 되므로 바람직하다고 할 수 없다. 따라서 이를 방지하기 위한 방법으로 크게 다음과 같은 측면에 대해 접근하기로 하였다.

- 반응기 내부 가압 최저 압력을 낮추는 방법
- 염산 주입 방법을 변경하는 방법
- 상황을 감지하여 작동 방법을 변경하는 방법

여기서 압력 불안정 상황을 감지하는 방법은 반응기 내부 압력 혹은 온도를 통해 감지할 수 있지만, 온도의 경우 Figure 42에서 볼 수 있듯이 압력 불안정 현상이 발생한 이후에 시간을 두고 급상승하였기 때문에 이를 통한 사전 감지가 불가능하며, 내부 압력을 이용할 경우 역시 압력 변동 패턴을 감지해야하기 때문에 제어 알고리즘이 보다 복잡해지게 된다. 또한 이러한 방법은 수동적인 해결 방법으로써 압력 불안정 현상을 방지하는 것이 아닌 대처 방법이 때문이므로 본질적인 해결 방법은 되지 못한다. 따라서 반응기 내부 가압 최저 압력을 낮추는 방법과 염산 주입 방법을 변경하는 방법에 대한 실험을 구성하기로 하였다.

제 6 절 반응기 냉각에 따른 시스템 작동 특성

고체상태의 $NaBH_4$와 묽은 염산을 이용하여 수소를 발생시킬 경우 수소 발생과 동시에 열이 발생하게 된다. 이는 단순히 살펴보면 열의 방출일 뿐이지만, 시스템의 측면에서 살펴보면 무인기와 같은 플랫폼의 경우 내부 공간이 매우 협소하기 때문에 방출된 열이 주변에 큰 영향을 미치게 된다. 단적인 예로 별도의 냉각을 하지 않고 고체 $NaBH_4$와 묽은 염산을 지속적으로 반응시킬 경우 최대 110~120℃의 반응열이 발생하며 동시에 다량의 고온 증기가 함께 발생하게 된다.

이 고온의 증기는 수소와 함께 연료전지에 공급될 경우 멤브레인에 열 손상을 일으킬 수 있으며 다량의 나트륨 이온을 멤브레인에 직접 실어 나르는 역할을 하게 되기 때문에 연료전지의 피독과 같은 바람직하지 못한 결과를 불러일으키게 된다. 이러한 증기문제 뿐만 아니라 고온의 열이 장시간 발생할 경우 주변에 열이 전달되어 기타 시스템에 대한 오작동 및 열 손상을 불러일으킬 위험성이 있다. 따라서 이에 대한 냉각과 냉각을 통해 발생하는 특이사항에 대해 미리 확인해보는 실험을 구성하였다.

우선 실험을 수행하기에 앞서 수소 발생기에 사용된 반응기는 금속 재질의 원통형 반응기이며, 수소 발생기의 적용 대상이 실제 운용 중 냉각용 공기를 얻기 쉬운 항공기인 관계로 이와 같은 특성을 고려해서 이와 유사한 환경 조성을 위해 팬을 이용한 공랭식 냉각 방법을 시스템 설계 시 반영하게 되었다. 하지만, 냉각 공기의 흐름 방향에 따른 냉각 성능 차이를 알 수 없기 때문에 시스템을 구성하기에 앞서 이를 먼저 확인하기 위한 실험을 Figure 44와 같이 수행한 바가 있으며, 당시의 실험 결과를 Table 14에 정리하였다.

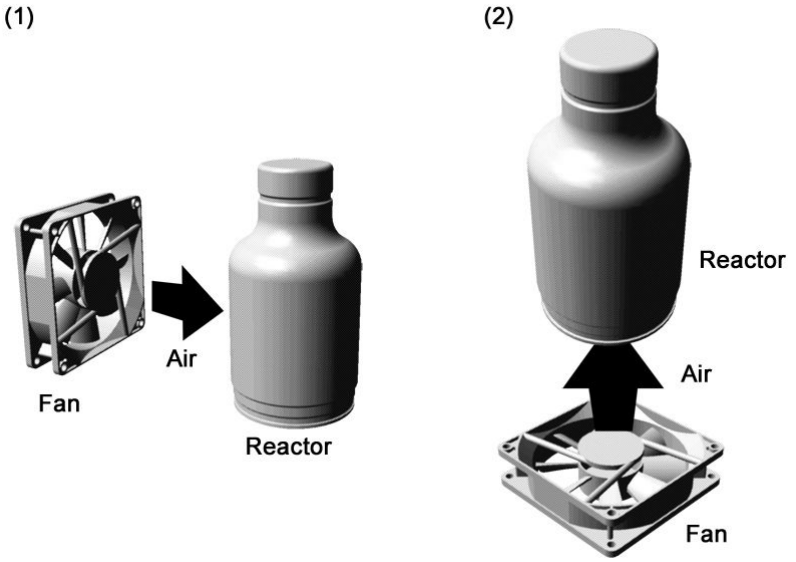

Figure 44. Diagram of the different air flow for cooling

Table 14. Effect of the different air flow

냉각 수단	유동 방향	소모 전력 (W)	냉각 성능 (℃/min)	단위 전력대비 냉각효율 (℃·W/min)
90mm 공랭식 Fan	수평	2.4	2.195	91.46
90mm 공랭식 Fan	수평	0.81	2.13	262.96
90mm 공랭식 Fan	수평	0.42	1.885	448.81
90mm 공랭식 Fan	수직	0.83	2.08	250.6

실험은 금속 반응 용기 내부에 약 80℃ 이상의 고온의 물을 저장한 이후 시간별로 그 냉각 성능을 확인하는 형태로 진행되었으며, 결과에서 볼 수 있듯이 금속 저장용기를 사용할 경우 냉각 성능은 공기의 흐름 방향에 대해서는 큰 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다.

한 가지 특이한 사항은 Table 14에서 볼 수 있듯이 유사한 냉각 환경에서 냉각용 팬이 공급하는 냉각공기의 유속 변경을 위해 전력 공급량에 변화를 준 경우인데, 구체적으로 예를 들자면 본 실험 조건에서 약 0.83W로 구동한 결과와 그 절반 수준인 0.42W로 구동한 결과를 비교하면 냉각성능에 있어서 큰 성능 차이를 확인할 수 없는 것을 들 수 있다. 이는 다시 말하자면 기체의 비행 속도가 일정 이상을 만족할 경우 유입되는 외부 냉각 공기에 따른 냉각 성능 차이는 크지 않기 때문에 별도의 강제 냉각 장치를 장착하지 않아도 된다는 가능성을 나타낸다고 할 수 있다.

이러한 기본 실험 결과들을 바탕으로 시스템의 냉각 계통을 구성하였으며, 시스템 구동 중 반응기 냉각에 따른 특성 실험을 크게 다음과 같은 관점에 맞추어 수행하게 되었다.

- 수소 발생 특성의 변화
- 발생 수소의 온도 변화
- 시스템에 미치는 영향
- 팬 작동에 따른 특성 변화

시스템 내부 온도 센서의 장착 위치는 본 장의 1절에 수록된 Table 8과 동일하며, 시스템 내부 냉각에는 소모 전력은 약 2.4W(12V, 0.2A)의 직경 90mm의 강제 흡기 방식의 팬을 사용하였다. 실험은 이 공랭식 팬을 크게 11.1V, 6V 및 작동시키지 않은 3가지의 경우로 수행하여 Figure 45부터 Figure 48에 걸쳐 정리하였다.

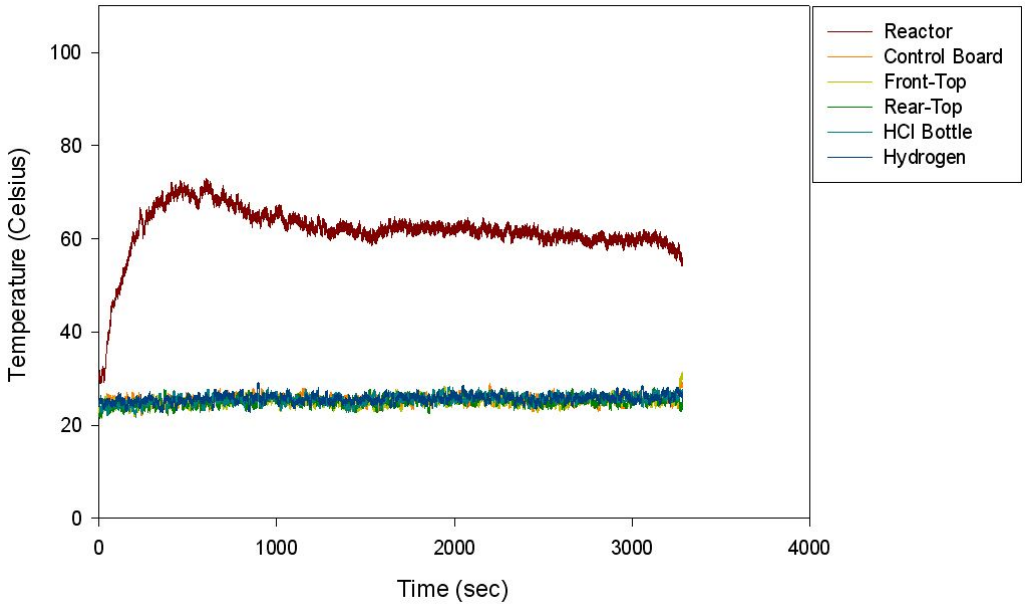

Figure 45. Internal temperatures of the systems on different fan operation environments (Operation voltage : 11.1V)

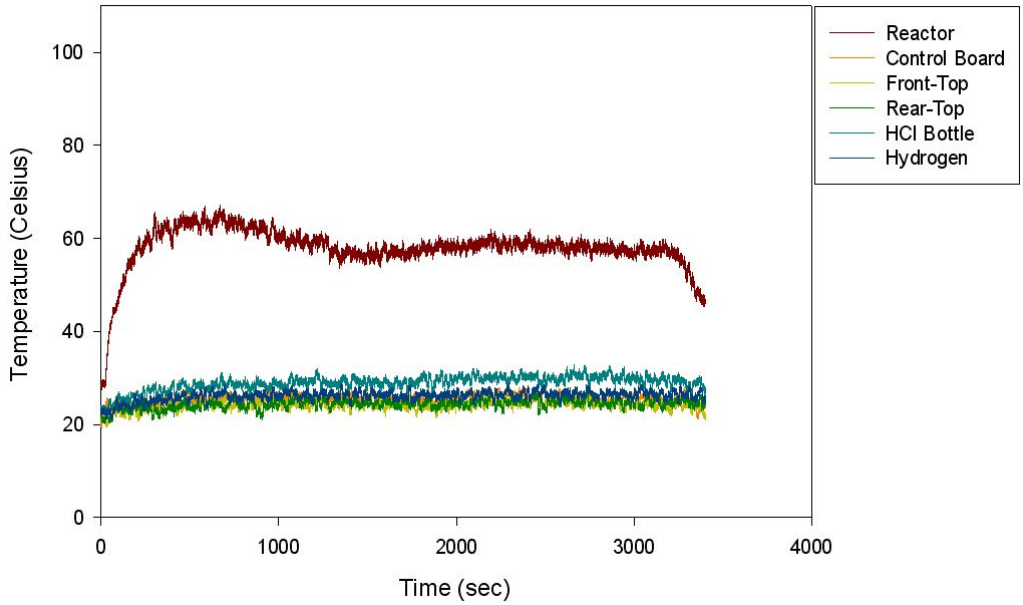

Figure 46. Internal temperatures of the systems on different fan operation environments (Operation voltage : 6.0V)

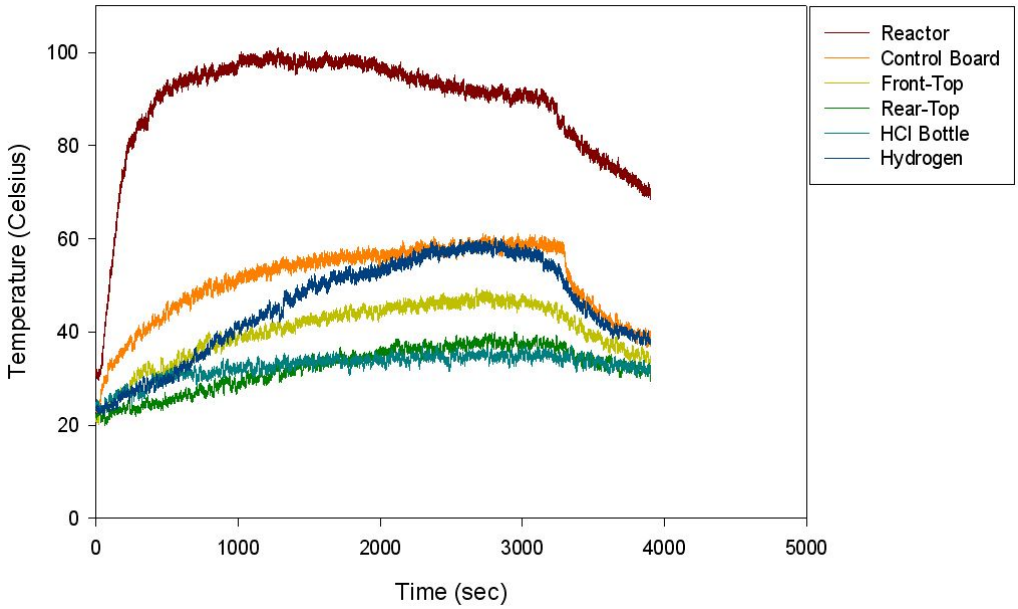

Figure 47. Internal temperatures of the systems on different fan operation environments (Fan OFF)

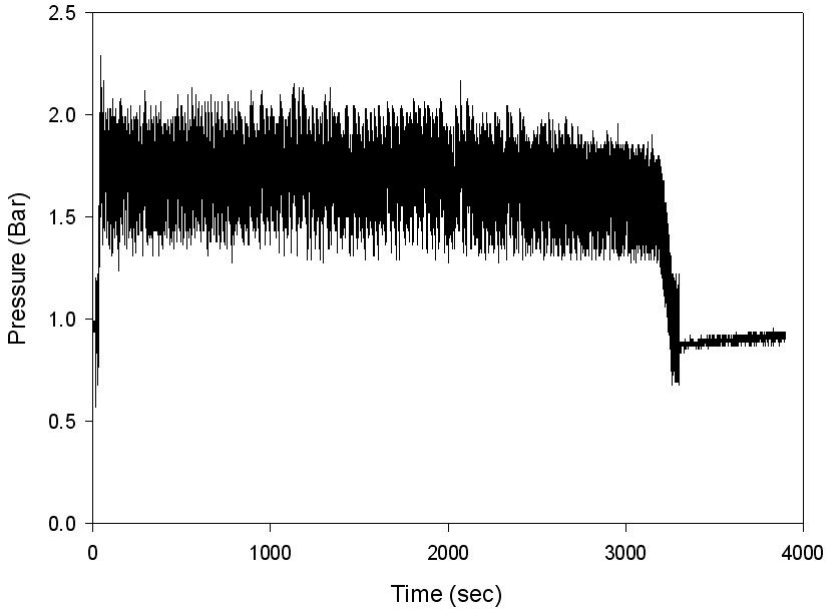

Figure 48. Internal pressure of the systems on fan-off condition

실험은 약 1시간 동안 400ml/min의 가상 연료 작동 조건을 묘사하였으며, 결과에서 볼 수 있듯이 내부 압력과 수소 발생 성능에 있어서 큰 차이를 보이지는 않았지만 시스템 내부 온도에 있어서는 큰 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히 냉각용 팬을 최대로 구동한 경우와 비교해 볼 때 약 절반 수준인 6V로 구동한 경우 반응기 온도는 차이가 발생하지 않았지만 발생 수소의 온도와 시스템 내부 온도에 변화가 미세하게 발생한 것을 확인할 수 있다. 이러한 미세한 온도 차이는 냉각용 팬을 전혀 작동시키지 않을 경우, 보다 차이가 크게 벌어져 발생된 수소의 온도와 반응기에 인접한 제어보드의 온도가 약 60℃까지 상승함과 더불어 내부 온도 역시 크게 상승한 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과들로 미루어보면 고체 상태의 $NaBH_4$는 내/외부적 요소로 환경 온도가 변화할지라도 수소 발생 성능의 변화가 발생하지 않기 때문에 보다 폭넓은 환경에서 운용이 가능하다는 것을 확인할 수 있으며, 외부로 열전도가 빠른 재질의 반응기를 사용할 경우 공랭식 냉각만으로도 발생된 수소를 상온에 가까운 온도로 냉각시켜 공급할 수 있기 때문에 멤브레인의 열 손상 방지에 기여할 수 있을 것으로 판단하는 바이다.

제 7 절 반응기 가압 압력에 따른 시스템 작동 특성

본 논문의 주제인 고체 $NaBH_4$를 직접 분해하는 수소 발생 시스템에서는 자체 가압식 반응기를 이용하여 수소를 가두어두고 일정 유량의 수소를 가져다 쓰는 형태를 취하고 있기 때문에 가압의 수치 변화에 따른 수소 공급 불안정 등의 문제가 발생하는지 확인할 필요가 있었다. 특히 이전 실험에서는 모두 반응기 내부 가압 압력을 약 1.6Bar로 설정하였지만 보다 낮은 가압 압력을 가질 경우 반응기 및 수소 공급 관에 부담되는 피로누적을 낮출 수 있으며 보다 경량화 된 재료를 사용할 수 있는 장점을 동반하기 때문에 이에 대해서 알아보기로 하였다.

실험은 약 1시간 동안 400ml/min의 수소 요구량을 가지는 가상 연료전지 구동 조건에 대해서 반응기 내부 가압 압력을 1.6Bar, 1.35Bar, 1.2Bar 등으로 바꿔가며 그 특징을 확인하는 방향으로 진행하였다.

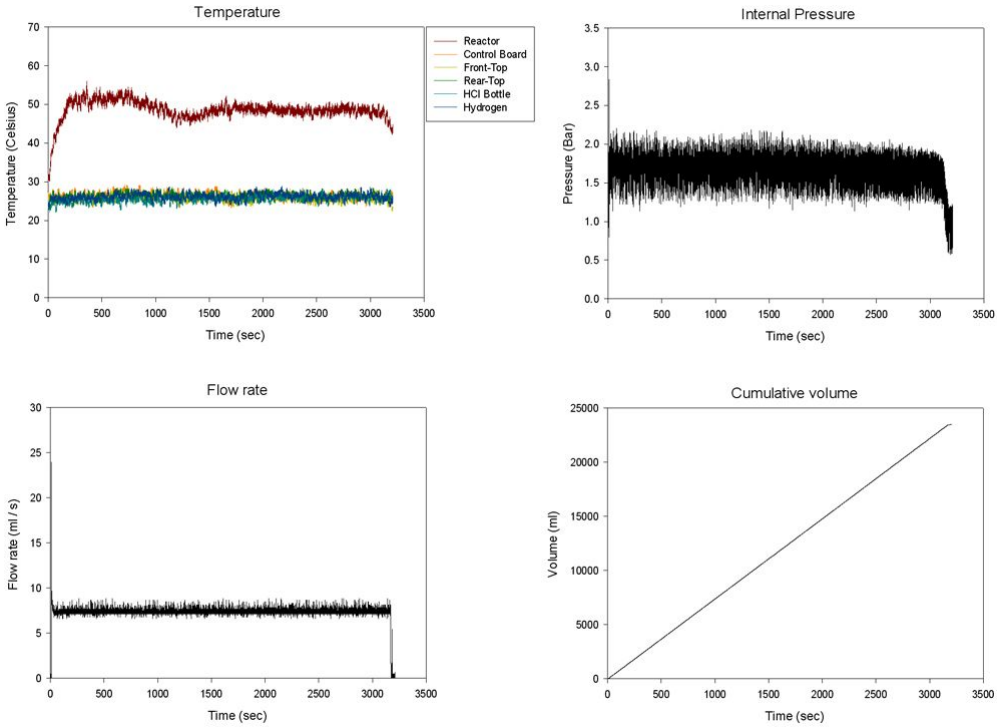

Figure 49. Hydrogen generation characteristics of the systems when different pressurization conditions (1.6Bar)

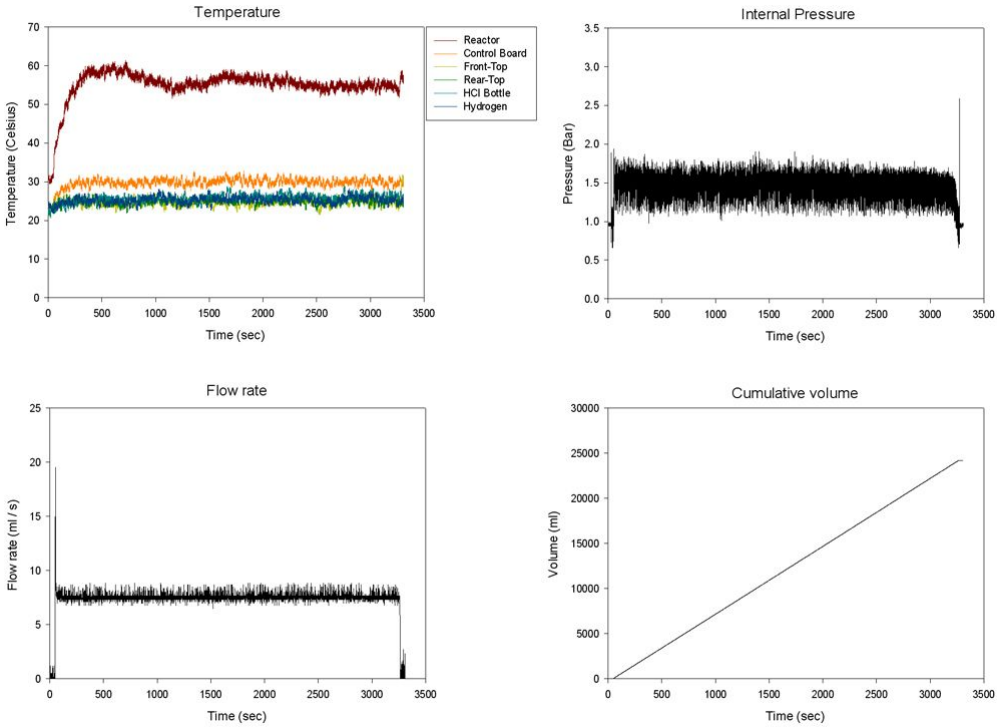

Figure 50. Hydrogen generation characteristics of the systems when different pressurization conditions (1.35Bar)

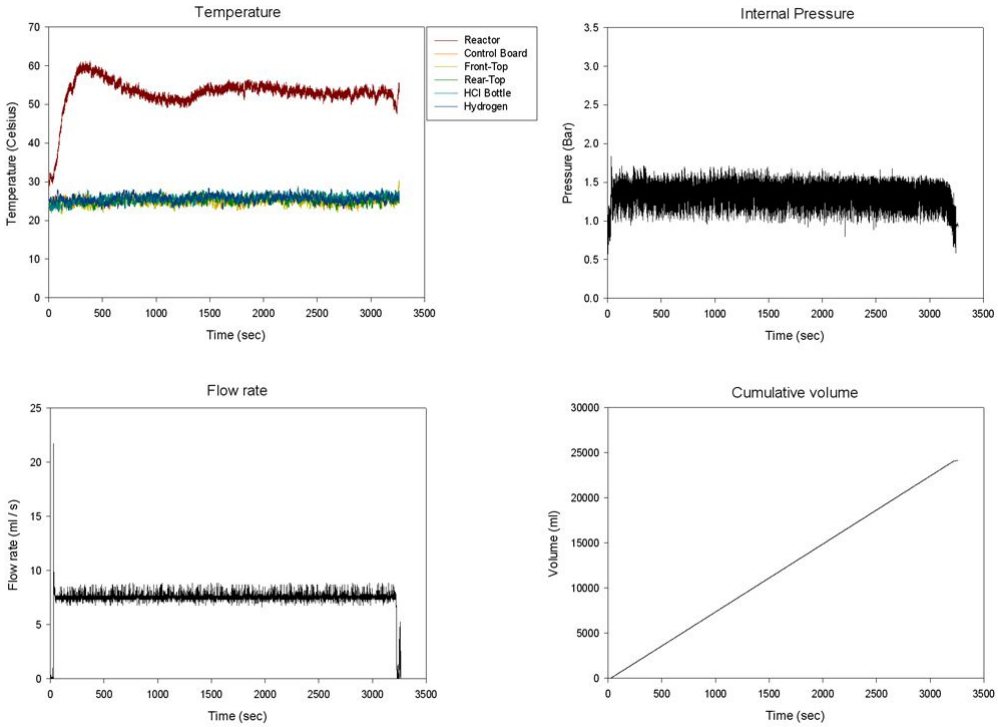

Figure 51. Hydrogen generation characteristics of the systems when different pressurization conditions (1.20Bar)

Table 15. Hydrogen generation rate when different pressurization conditions

가압 압력 (Bar)	발생량 (ml)	발생률 (%)
1.60	23470.77	91.18
1.35	24206.39	94.05
1.20	24143.69	93.80

실험 결과는 Figure 49부터 Figure 51과 Table 15에 걸쳐 정리하였으며 반응기 내부 가압 수치가 변화되더라도 시스템의 작동 온도가 크게 변화하지 않았으며, 앞 절에서 거론한 것처럼 시스템 내부의 온도는 반응기의 재질과 냉각 팬에 의한 내부 공기의 유동에 주로 의존한다는 것을 다시 확인할 수 있었다.

반응기 내부 압력 및 압력 변동 측면 역시 내부 가압수치 변화 때문에 발생한 내부 평균 압력 변화를 제외하고는 압력 불안정 현상 등이 발생하지는 않았으며, 수소의 공급 측면에서는 중간에 수소 공급이 중단되거나 하는 문제를 발견할 수 없었지만 실제 폐쇄형 연료전지는 일정한 수소 공급 압력이 요구되기 때문에 이 부분에 대해서는 연료전지 구동 실험을 구성하여 보다 자세히 검토해보기로 하였다.

제 8 절 염산 주입 방식 및 반응기 가압에 따른 시스템 작동 특성

반응용기 내부 가압 한계를 낮추어도 수소 발생 측면에서는 지장이 없음을 확인할 수 있었기 때문에 이를 기반으로 펌프 작동 형태에 변화를 주어 앞서 본 장의 5절에서 거론한 Propylene Glycol 첨가에 따른 압력 불안정 현상에 대한 해결이 가능한지 여부를 확인하기 위한 실험을 구성하였다.

실험은 크게 아래와 같은 조건들을 비교하는 형태로 구성하였다.

Table 16. Experiments for internal pressure stabilization

	가압 압력 (Bar)	펌프 작동 패턴	비고
실험1	1.60	1초 작동 - 1초 대기	기준 데이터
실험2	1.20	1초 작동 - 1초 대기	가압에 따른 안정 효과
실험3	1.20	1초 작동 - 3초 대기	펌프 작동에 따른 안정 효과

본 실험은 약 1시간 동안 가상 연료전지가 400ml/min의 수소 유량을 요구하는 상황을 가정하였으며, 압력 불안정 현상이 발생하였던 Propylene Glycol을 첨가한 염산을 이용하여 실험을 진행하고 그 결과를 Figure 52부터 Figure 55에 걸쳐 정리하였다.

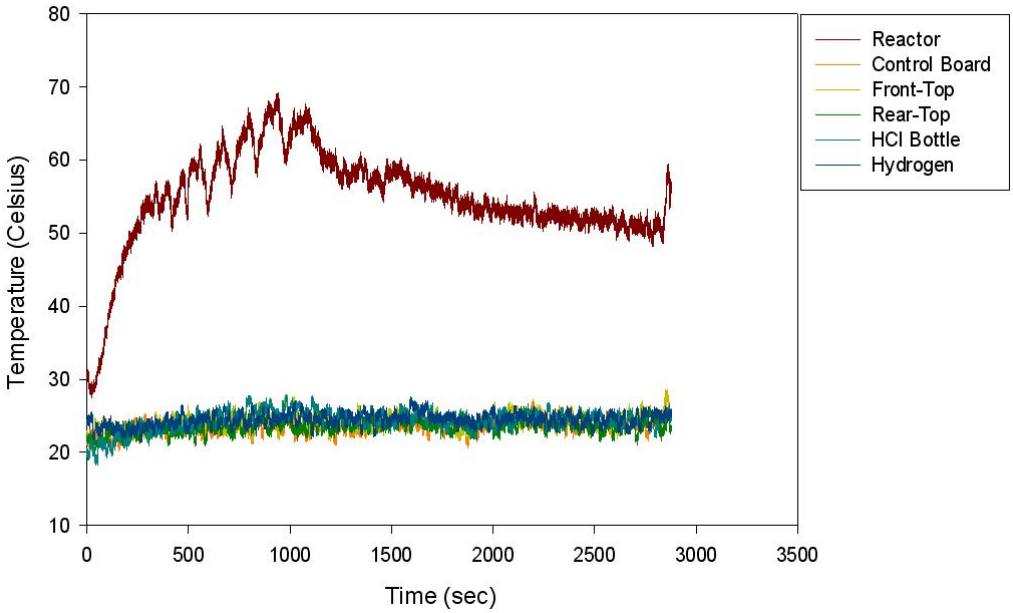

Figure 52. Temperature characteristics of the systems during the pressure stabilization experiments (Pressurization : 1.20Bar)

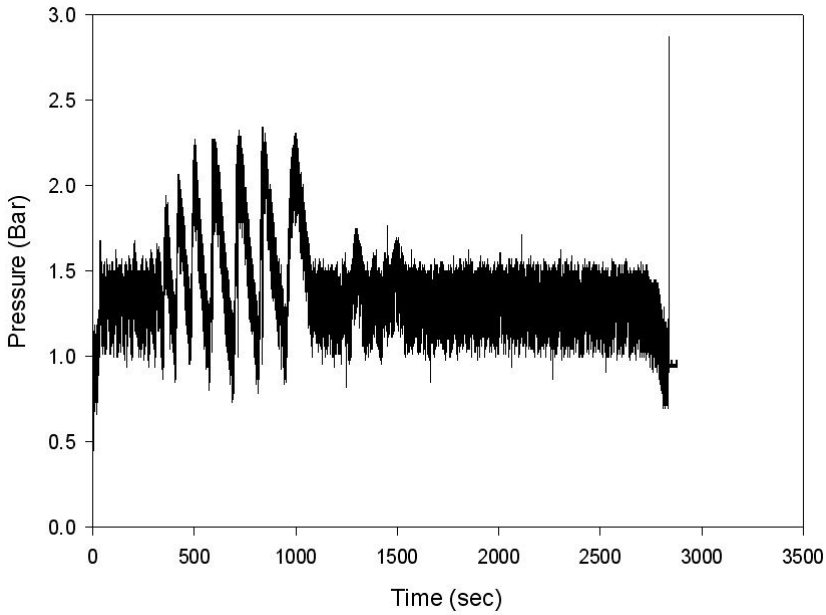

Figure 53. Pressure characteristics of the systems during the pressure stabilization experiments (Pressurization : 1.20Bar)

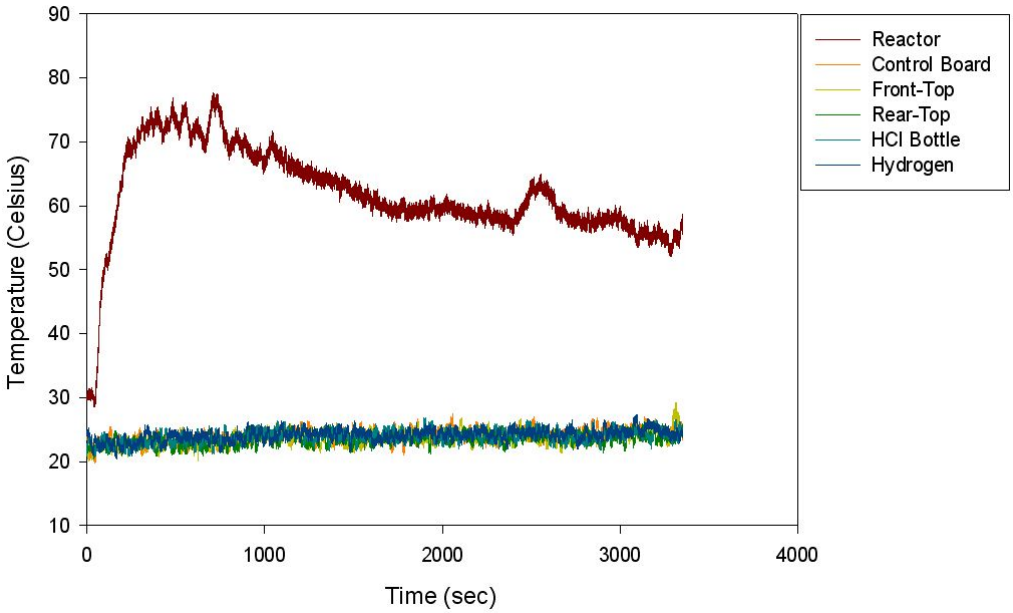

Figure 54. Temperature characteristics of the systems during the pressure stabilization experiments (Stand-by time : 3sec)

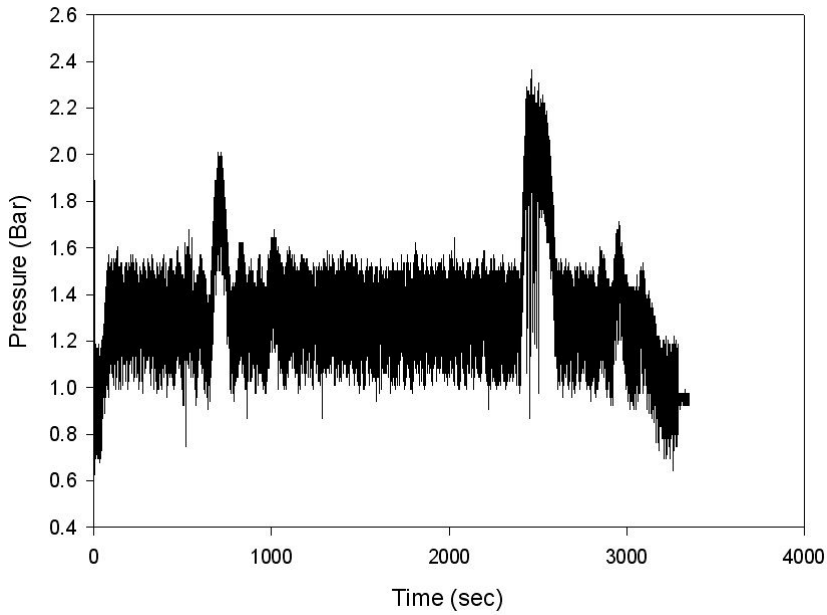

Figure 55. Pressure characteristics of the systems during the pressure stabilization experiments (Stand-by time : 3sec)

Figure 53에서 볼 수 있듯이 내부 가압 압력을 1.6Bar에서 1.2Bar로 낮춘 경우 본장 5절에서 거론한 한계 압력을 초과하여 내부 공급관이 파손되는 상황은 방지할 수 있었지만, 실험 시작 이후 약 300초에서 950초까지 압력 불안정 현상은 동일하게 발생한 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 압력 불안정에 따른 비상 배출 밸브의 작동으로 인하여 약 10%의 수소가 가상 연료전지를 통과하지 못하고 외부로 배출되는 결과를 불러일으키게 되었다.

하지만, Figurer 55와 같이 반응 지연에 따른 염산의 초과 공급을 막기 위해 펌프의 대기 시간을 증가시킨 경우 압력 불안정 현상이 발생하는 것을 방지할 수 있었으며 실험 시작 이후 약 2,400초 부근에서 압력이 잠시 급증한 현상이 일시적으로 발생하였지만 짧은 시간 내에 정상 상태로 되돌아가는 것을 확인할 수 있었다.

일시적으로 발생한 문제이기는 하지만 과거 이와 유사한 갑작스러운 압력 급증 현상이 발견된 바 있기 때문에 이에 대한 몇 차례 검증 실험을 통해 원인을 파악하려고 하였으나 검증 실험에서는 동일한 증상을 재현할 수 없었다.

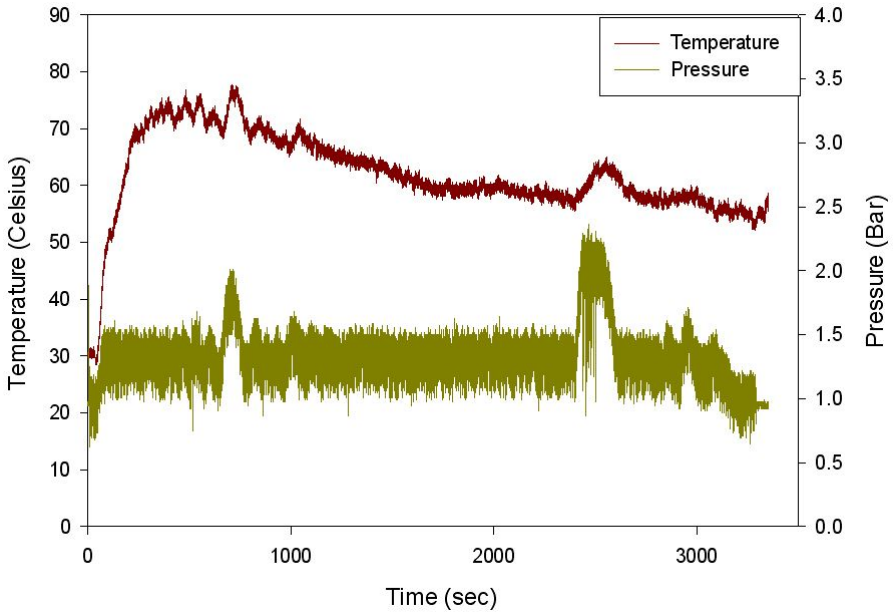

Figure 56. Pressure and temperature characteristics on the overpressure situations

하지만, 실험 당시의 반응기 내부 압력과 온도 변화를 동시에 수록한 Figure 56을 살펴보면 압력과 동시에 온도가 급격히 상승한 것을 확인할 수 있는데, 이는 시스템에 사용된 90mm 공랭식 팬이 반응 용기 냉각 계통으로써 제대로 작동하고 있었고 앞서 수행된 다양한 수소 발생 시스템의 구동 특성과 비교해보아도 통상적으로 발생할 수 없는 상황이라고 할 수 있다. 따라서 이를 보다 자세히 살펴보면 제 2장 2절에서 거론한 것처럼 $NaBH_4$는 분해될 때 열을 방출하게 되는데, 이는 곧 Figure 56의 2,400초 부근에서 다량의 $NaBH_4$가 분해되었고 이로 인하여 다량의 수소가 방출되었다는 것을 의미한다.

그렇다면 반응기 내부에서 다량의 $NaBH_4$가 한꺼번에 반응하게 된 원인을 찾을 필요가 있는데 본 논문에 정량적인 수치화하여 수록하지는 못한 사전에 수행되었던 기초 실험 중에 발생한 덩어리 형태로 뭉쳐진 $NaBH_4$에 의해 발생한 문제를 매우 유력한 원인으로 들 수 있다. 이를 보다 자세히 설명하자면 고체 알갱이 상태의 $NaBH_4$를 장기간 저장하다보면 일부가 뭉쳐져 덩어리 형태를 이루는 경우가 발생하는데 이 덩어리진 $NaBH_4$를 일정 이하의 크기로 분쇄하지 않고 그대로 반응기에 넣고 사용할 경우 시간이 흐르면서 용기 내부에 고이기 시작한 염산을 포함한 액상 물질에 녹아드는 형태로 쏟아져 내리면서 한꺼번에 많은 양이 급격하게 반응하는 상황을 초래하게 된다.

이러한 내용들로 미루어보면 Figure 55에서 발생한 순간적인 압력 급증 현상 역시 $NaBH_4$ 관리 미흡으로 발생한 문제로 판단되는 바이며 실제 시스템으로 운용하게 될 경우 이와 유사한 문제가 발생할 경우 반응 용기 및 수소 공급관이 압력에 의해 손상 혹은 폭발할 위험성을 내포하게 된다. 이는 최악의 경우 주변에 위치한 시스템에 파편 혹은 고온의 증기, 혹은 반응용기 내부에 있는 액체 등이 퍼져나가는 것과 같은 제 2차 피해까지 일으킬 수 있으켜 직/간접적인 손상을 일으킬 수 있다. 그리고 이 문제는 단순히 시스템의 손상만이 아닌 항공기와 같은 플랫폼에게 있어서 수소 공급 중지에 의한 연료전지 정지와 같은 제트 엔진 항공기의 프레임 아웃(Flame-Out)과 동일한 상황을 유발하게 된다.

따라서 이러한 측면을 방지하기 위해서는 시스템으로 하여금 시스템 내부의 허용 압력의 하향 한계와 상향 한계의 차이를 보다 크게 설정하여 압력에 대한 여유 폭을

보다 크게 두는 방법이나 반응기 내부 압력을 실시간으로 감시하여 작동 평균압력이 높아질 경우 수소의 비상 배출량을 증가시키는 방법, 수소 발생 반응을 제어할 수 있도록 고체 상태의 $NaBH_4$가 일정 크기 이하로 유지하거나 반응 특성을 개선하는 등의 연구가 추가적으로 요구된다고 판단하는 바이다.

제 9 절 고체 $NaBH_4$ 수소 발생기를 이용한 연료전지 구동 특성

지금까지 연료전지 구동을 위한 수소 획득의 방법으로써 고체 상태의 $NaBH_4$를 직접 분해하여 수소를 발생시키는 방법, 주변 환경 조건에 따른 수소 발생 성능, 연료전지 기초 구동 실험, 수소 공급량 제어와 같은 연구를 수행하였고, 이를 바탕으로 수소 발생 시스템을 설계하고 특성 파악 및 성능평가를 수행하였다. 하지만 이러한 일련의 과정은 결국 무인기 탑재를 위한 연료전지 시스템 구성을 위한 기반 연구였기 때문에 특성 파악 및 성능평가의 마지막 과정으로 연료전지 구동에 대한 특성을 파악해보는 실험을 구성하게 되었다.

물론, 고체 $NaBH_4$를 직접 분해 후 수소를 공급하여 연료전지를 구동하는 실험은 제 3장 2절에서도 수록한 내용과 같은 실험을 수행한 바 있지만, 당시에는 구동 가능성을 확인하기 위한 실험이었기 때문에 이번 실험에서는 시스템으로서 완성된 수소 발생기를 이용할 경우 연료전지가 안정적으로 구동될 수 있는지에 대한 측면과 그 작동 특성을 파악을 목적으로 실험을 구성하였다.

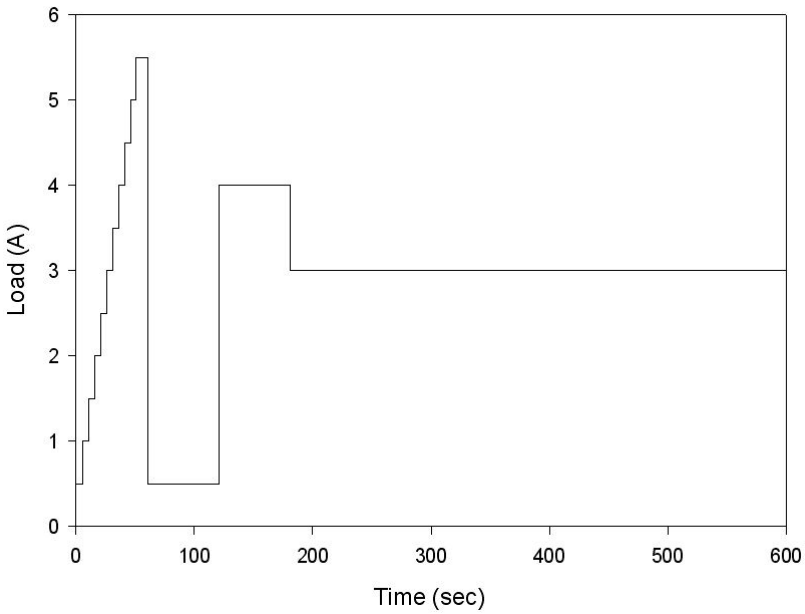

Figure 57. Load patten for the fuel-cell operation experiments

본 실험은 Figure 57과 같이 약 10분을 주기로 구성된 가변 부하 조건을 반복하는 형태로 진행하기로 하였으며, 수소 발생기의 반응기가 쉽게 교체 가능하도록 설계되었기 때문에 이에 대한 중간 교체 특성도 동시에 파악하기 위해서 약 60여분 동안 수소를 발생시킬 수 있는 $NaBH_4$를 넣어두고 약 5~6회(5~60분) 실험을 간격으로 반응기를 교체하였다.

수소 발생기의 구동은 본 장 제 8절에 수록된 Table 16 실험 2와 같이 1.2Bar 이상으로 반응기를 가압하고 염산은 1초 주입 후 1초 대기하는 패턴으로 설정하였다. 공급 수소의 압력은 약 1.3Bar로 공급하도록 설정하되 비상 상황에서 보다 유연한 대처를 위하여 비상시 수소 배출을 0.5초 배출하고 약 0.1초간 대기하는 형태로 변경하였다.

본 논문 제 3장 3절에서 거론한 것처럼 고체 $NaBH_4$를 직접 분해하는 방법은 -35℃ 환경에서도 안정적인 수소 발생이 가능하였지만 실험에 사용한 연료전지와 수소 발생기 구성에 사용된 제어 모듈 및 압력센서 등의 작동 온도 한계로 인하여 연료전지의 손상이나 시스템의 오작동을 염려하여 영하 조건이 아닌 표준 실험실 조건에서만 실험을 수행하게 되었다.

구동 대상인 연료전지를 살펴보면 총 24셀로 구성되어 최대 100W의 출력을 생산할 수 있는 PEM 방식의 연료전지인 Horizon Fuel Cell Technologies社의 H-100 제품을 사용하였으며 이 연료전지에 대해 제조사에서 제공한 기술 제원에 대해서는 Table 17에 수록하였다.

Table 17. Technical specifications of the H-100 Fuel Cell

Type of fuel cell	PEM
Number of cells	24
Rated Power	100W
Performance	14.4V @ 7.2A
H_2 Supply valve voltage	12V
Purging valve voltage	12V
Blower voltage	12V
Reactants	Hydrogen and Air
External temperature	5 to 30℃
Max stack temperature	65℃
H_2 Pressure	0.45~0.55 Bar
Hydrogen purity	≥ 99.995% dry H_2
Humidification	self-humidified
Cooling	Air (integrated cooling fan)
Weight (with fan & casing)	960 grams (±50grams)
controller	400 grams (±30grams)
Dimension	130mm × 112mm × 95mm
Flow rate at max output	1.4ℓ/min
Start up time	≤ 30s at ambient temperature
Efficiency of stack	40% @ 14.4V
Low voltage shut down	12V
Over current shut down	12A
Over temperature shut down	65℃
External power supply	13V (±1V), < 5A

하지만, 본 실험에 앞서 연료전지 자체의 구동 특성을 먼저 파악하기 위해서 고압 수소 저장용기에 저장된 수소를 사용하여 먼저 전체적인 특성을 먼저 파악할 필요가 있기 때문에 이를 먼저 수행하기로 하였다.

사전 실험은 고압 저장 용기에 저장된 수소를 연료전지에 약 0.5Bar의 게이지 압력으로 공급하고 Figure 58과 같이 0~6.0A까지 5초 간격으로 0.5A씩 부하를 증가시킨 후 다시 6.0A에서 0A로 부하를 감소시키는 형태의 실험을 수행하여 그 결과에 대한 V-I 선도를 Figure 59에 정리하였으며 구체적인 수치를 Table 18에 정리하였다.

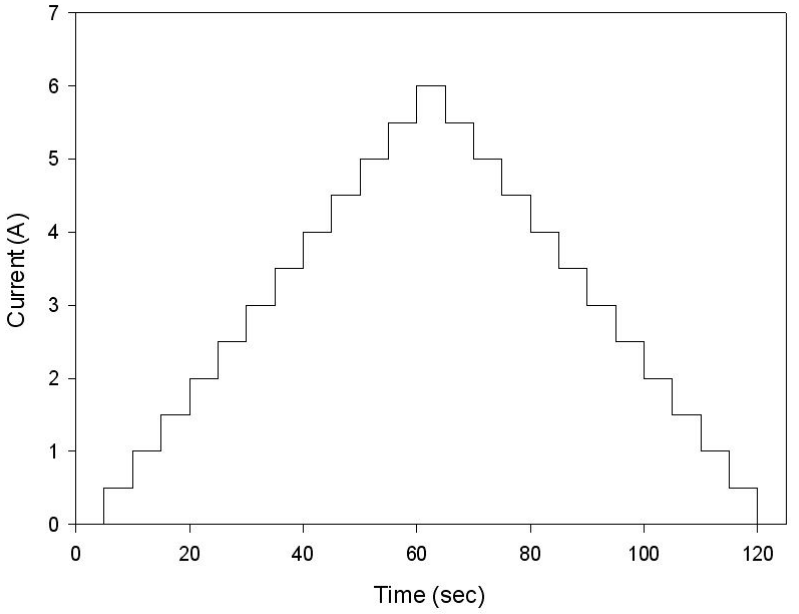

Figure 58. Load patterns for the overall characteristics of fuel-cell operations

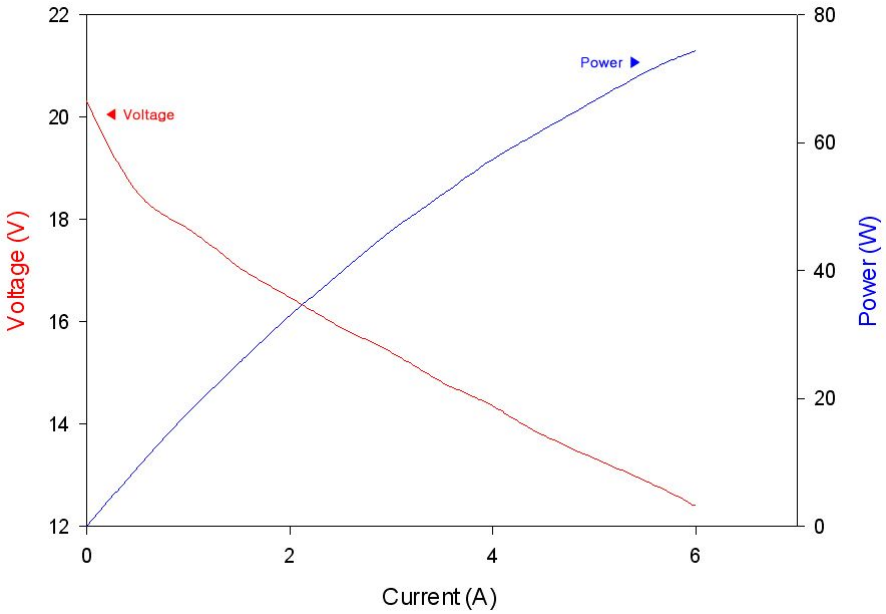

Figure 59. The V-I slope of the fuel-cell (H_2 source : high pressure bottle)

Table 18. Overall characteristics of the fuel-cell (H_2 source : high pressure bottle)

전류(A)	전압(V)	전력(W)
0	20.324	0.02
0.499	18.516	9.254
0.998	17.8176	17.778
1.497	17.0612	25.554
1.996	16.483	32.896
2.495	15.8908	39.646
2.993	15.40775	46.13
3.496	14.8198	51.806
3.9946	14.3624	57.37
4.4946	13.7834	61.95
5.495	12.9	70.882
6.0014	12.393	74.372

결과에서 알 수 있듯이 Shut-down voltage에 가깝게 전압강하가 발생한 6A 부하조건에서 약 74W의 출력을 보여주었으며, 기술 제원인 100W에는 다소 미치지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 전반적인 특성은 통상적인 연료전지의 V-I 선도와 같이 급격한 기울기 변화가 없는 안정적인 형태를 띠는 것을 확인할 수 있으며, 어디까지나 연료전지의 최대 성능에 대한 실험이 아닌 수소 공급원에 따른 원활한 작동 및 전지 피독 문제와 같은 부분을 확인하기 위한 실험이기 때문에 동일한 출력 범위 내에서 수소 공급원을 수소 발생기로 바꿔 대조 실험을 수행하기로 하였다.

대조 실험은 수소 발생기를 이용하여 수소를 공급하여 진행되었으며 공급 압력은 계기 압력으로 약 0.35~0.5Bar를 유지하도록 설정하다. 하지만, 앞서 거론한 것처럼 사전 실험에서 NaCl 유출에 의한 비상 배출 밸브가 막히는 현상이 발생하였기 때문에 이를 방지하기 위해 일반 연료용 필터가 장착되었지만, 기타 필터 및 수분 제거 장치 등은 장착하지 않은 상태로 수소를 직접 공급하는 형태로 실험을 진행하였다.

실험 결과는 Figure 60과 Table 19에 정리하였으며 결과에서 볼 수 있듯이 출력 측면에서는 전반적으로 큰 차이를 보이지는 않았지만, 한 가지 특이 사항으로써 본 실험의 기준 자료인 Figure 59와 Table 18과 달리 최고 출력이 약 5W 상승하였으며 해당 조건에서 전압강하가 약 1V 줄어든 것을 확인할 수 있다. 또한, 전압강하가 수소발생기를 이용할 경우 일정하지 않고 다소 불규칙적인 형태를 이루는 것을 확인할 수 있었다.

이 출력 상승에 대해서는 가장 유력한 원인으로는 수소 발생기에서 공급되는 수소에 별도의 수분 제거를 수행하지 않았기 때문에 발생한 일시적인 효과로 판단하고 있으나 앞서 거론한 것처럼 본 실험은 연료전지의 제원상 최고 출력 여부를 확인하는 것이 아닌 수소 발생기를 이용한 안정적인 연료전지 구동에 대한 것이므로 오차범위 이내로 인정하고 본 실험을 수행하기로 하였다.

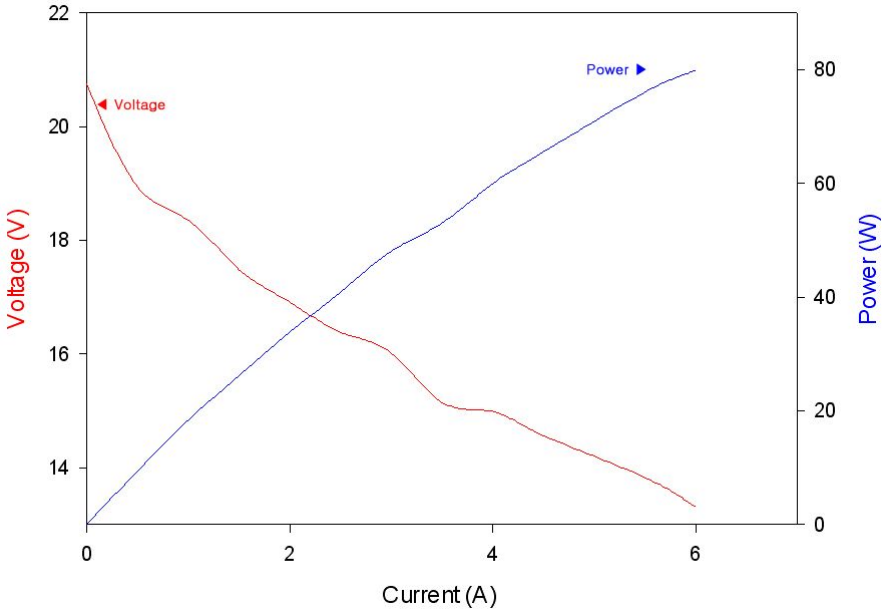

Figure 60. The V-I slope of the fuel-cell (H_2 source : Hydrogen generator)

Table 19. Overall characteristics of the fuel-cell (H_2 source : Hydrogen generator)

전류(A)	전압(V)	전력(W)
0	20.756	0.016
0.499	18.9316	9.462
0.998	18.3532	18.312
1.497	17.4808	26.182
1.996	16.915	33.756
2.495	16.3736	40.846
2.993	16.0245	47.975
3.4958	15.1484	52.952
3.9944	14.993	59.886
4.495	14.565	65.468
5.495	13.8322	76.004
6.002	13.3046	79.85

실질적인 연료전지 구동 실험 역시 기준이 될 수 있는 고압 수소 저장용기를 이용하여 구동 특성을 먼저 파악한 뒤 수소 발생기를 이용하여 10분 간격으로 약 14회 동안 연속으로 연료전지를 구동하여 작동 특성과 안정성을 파악하고, 이후 약 11시간 동안 대기한 뒤 4회간 연료전지를 재구동하여 내부 피독 등에 대한 여부를 확인하는 방법으로 진행하였다.

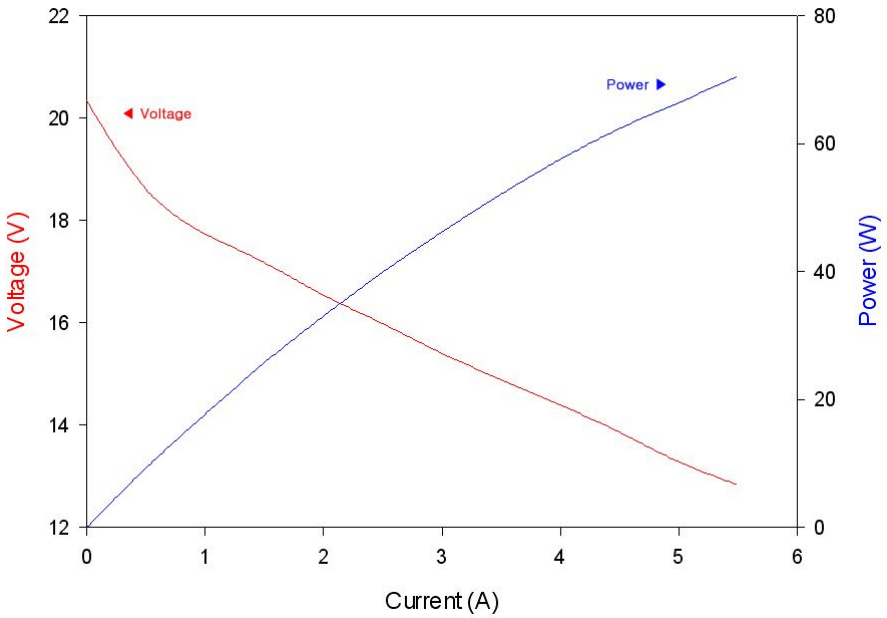

Figure 61. The V-I slope of the fuel-cell (H_2 source : high pressure bottle)

본 실험에서는 사전 실험과 달리 최대 부하를 6.0A에서 5.5A로 낮추었으며, 고압 수소 용기를 이용하여 Figure 57과 같은 본 실험의 부하 패턴을 인가한 결과 초반 순차적인 부하 증가 조건에 따른 V-I 선도는 Figure 61과 같은 형태를 나타냈다.

이외의 사항으로써는 56초부터 120초간 부여된 최대 출력(5.5A) 유지에서는 약 13.06V에서 71.3W의 평균 출력을 유지하였으며, 실험 패턴 후반부에 위치한 약 6분간의 순항 출력(3.0A) 구간에서는 약 15.58V에서 46.58W의 평균 출력을 유지하였다.

Table 20. Experiment patterns of the fuel-cell operations

구분	시간(분)	구동 패턴	비고
1	0~50	10분 간격으로 5회 연속 구동	연속 구동 후 $NaBH_4$ 교체
2			
3			
4			
5			
6	51~110	10분 간격으로 6회 연속 구동	연속 구동 후 $NaBH_4$ 교체
7			
8			
9			
10			
11			
12	111~140	10분 간격으로 3회 연속 구동	수소 공급 압력 상향 조절, 연속 구동 후 $NaBH_4$ 교체
13			
14			
15	141~800	11시간 연속 대기	수소 공급 라인 분리, 전원 차단
16	801~840	10분 간격으로 4회 연속 구동	$NaBH_4$ 교체, 수소 공급 라인 연결, 실험 재시작
17			
18			
19			

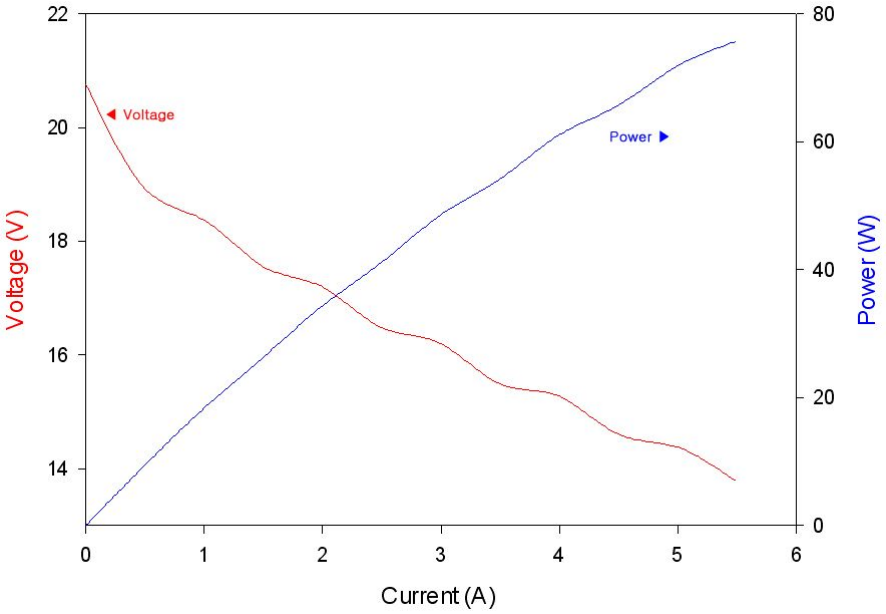

Figure 62. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (1st cycle)

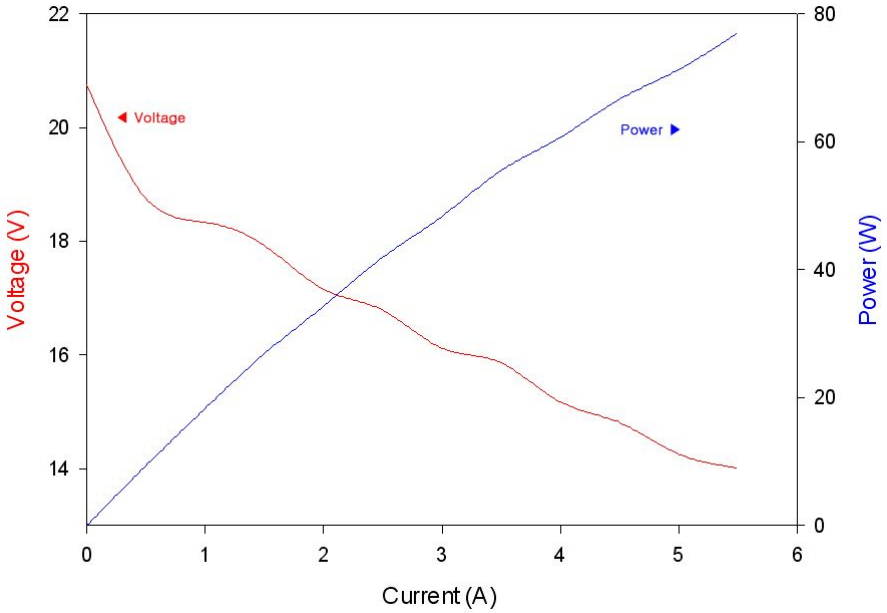

Figure 63. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (2nd cycle)

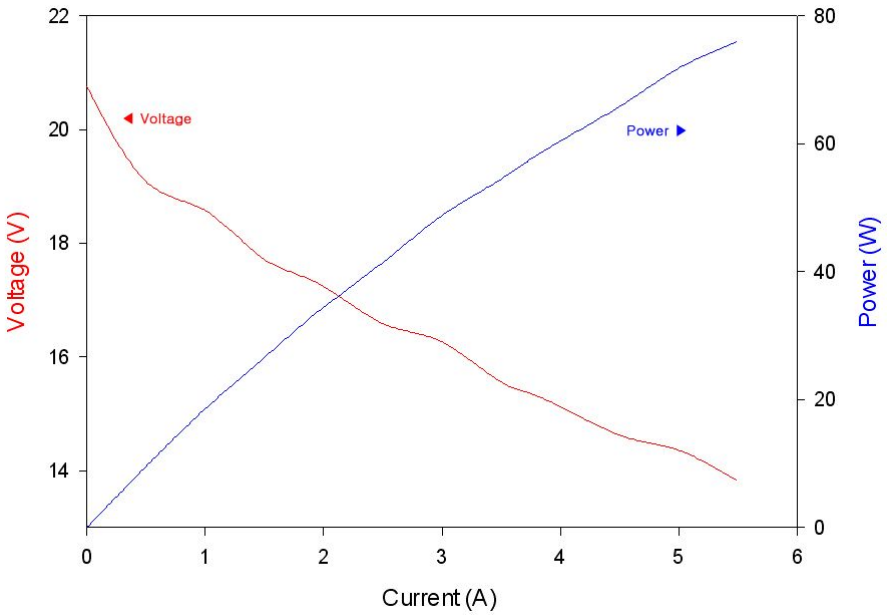

Figure 64. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (3rd cycle)

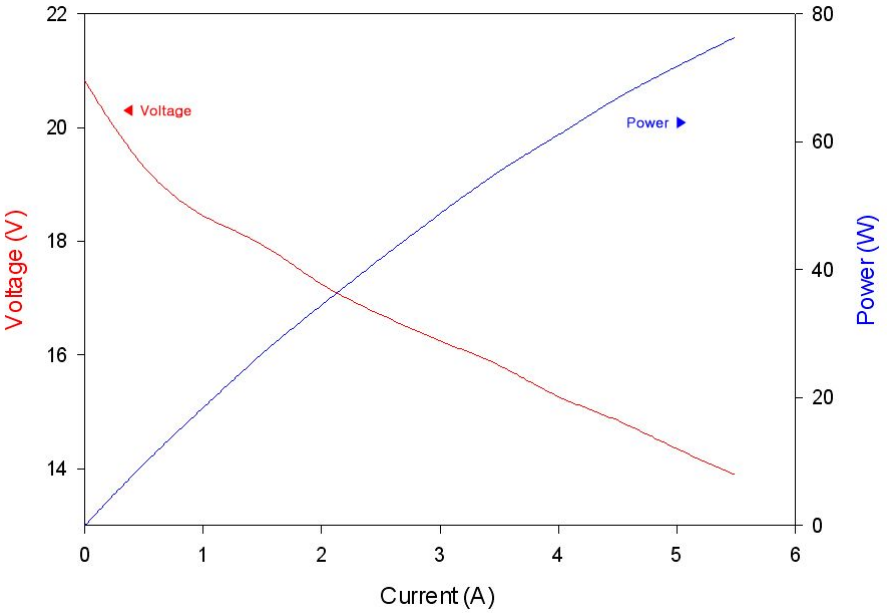

Figure 65. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (4th cycle)

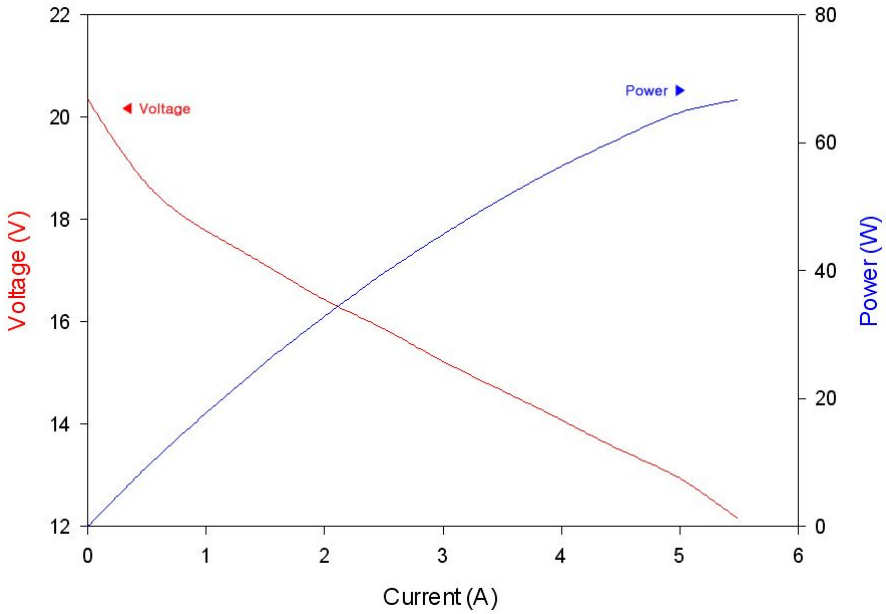

Figure 66. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (5th cycle)

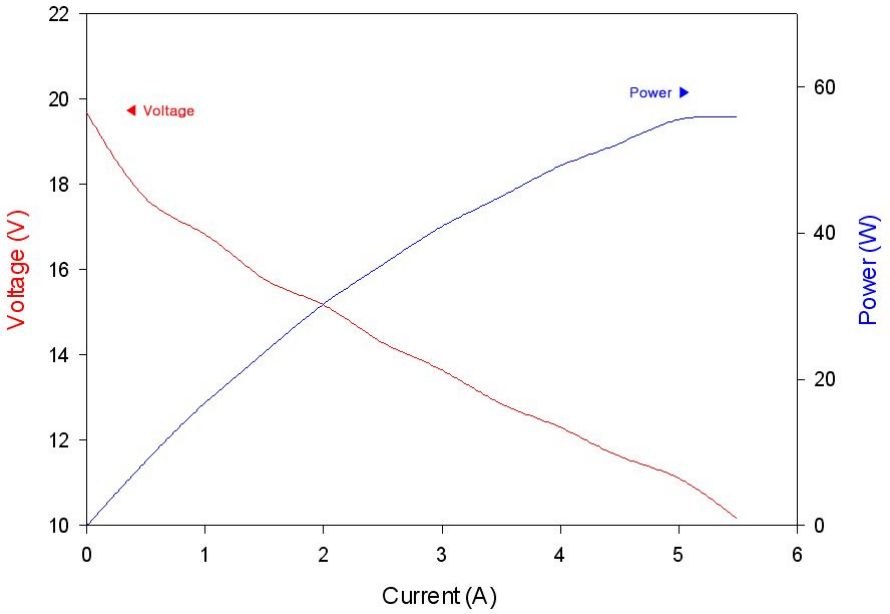

Figure 67. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (6th cycle)

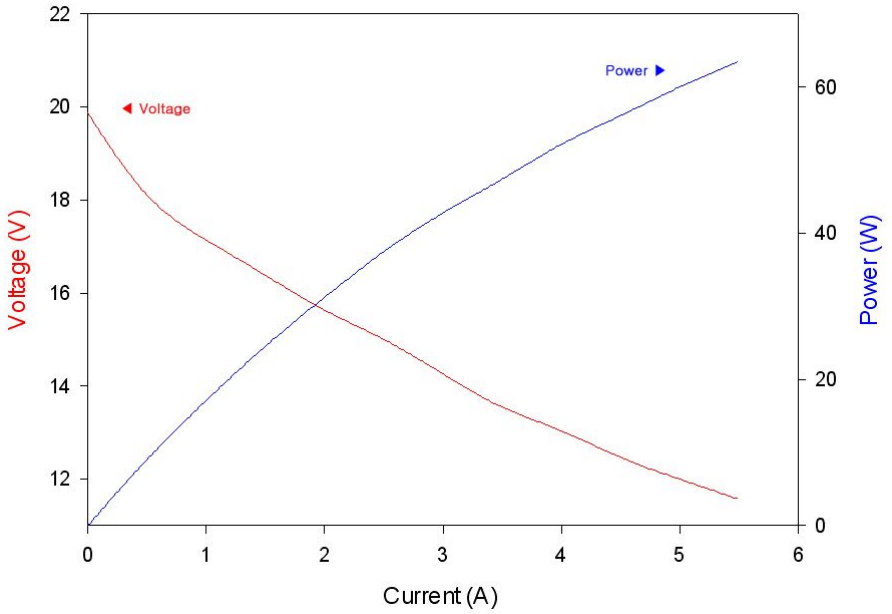

Figure 68. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (7th cycle)

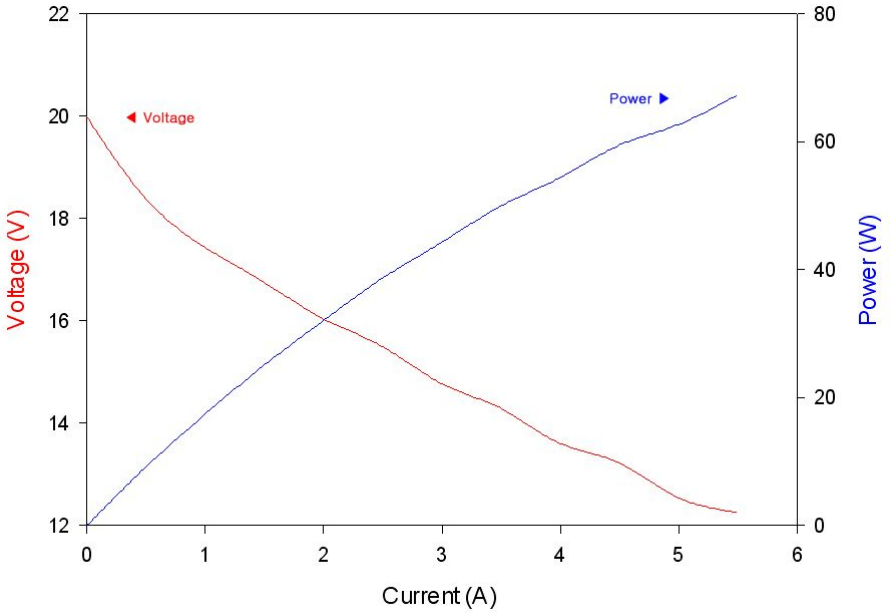

Figure 69. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (8th cycle)

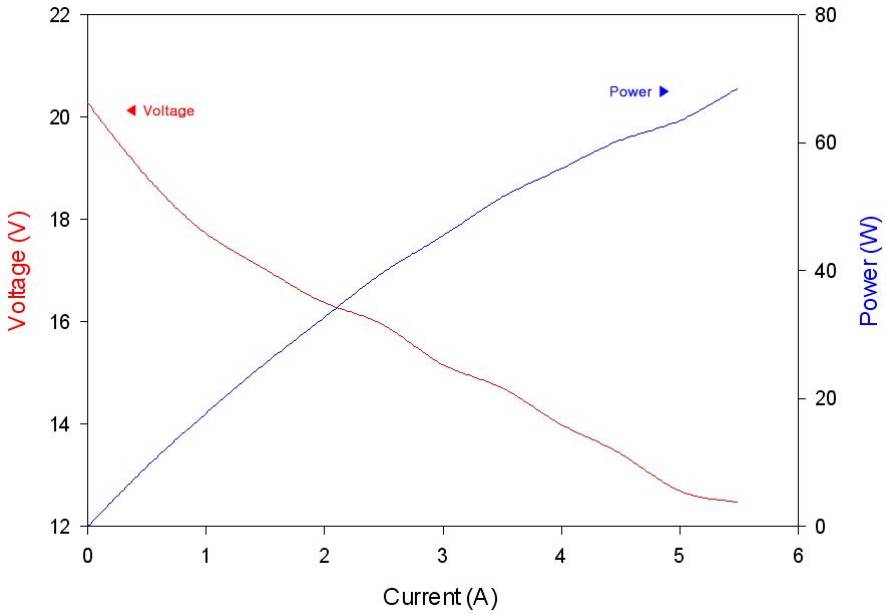

Figure 70. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (9th cycle)

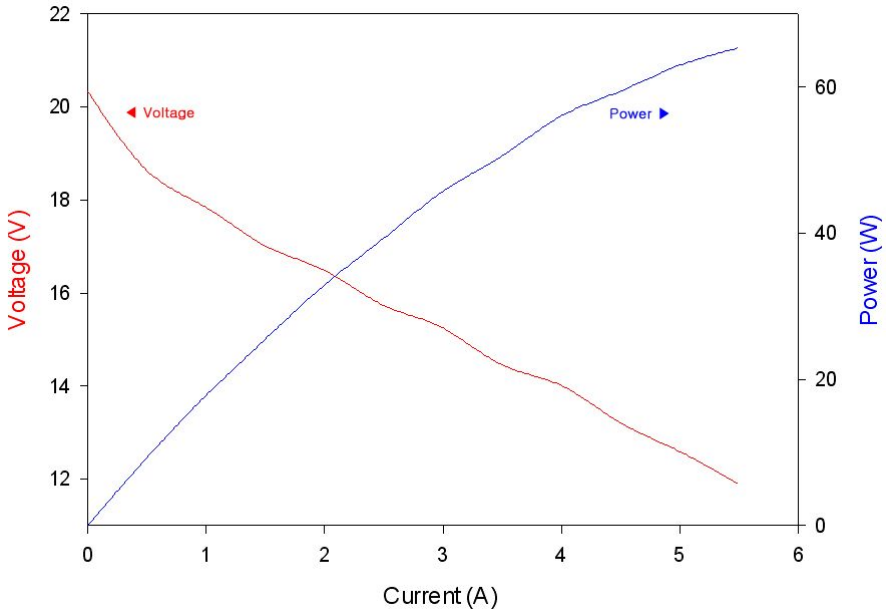

Figure 71. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (10th cycle)

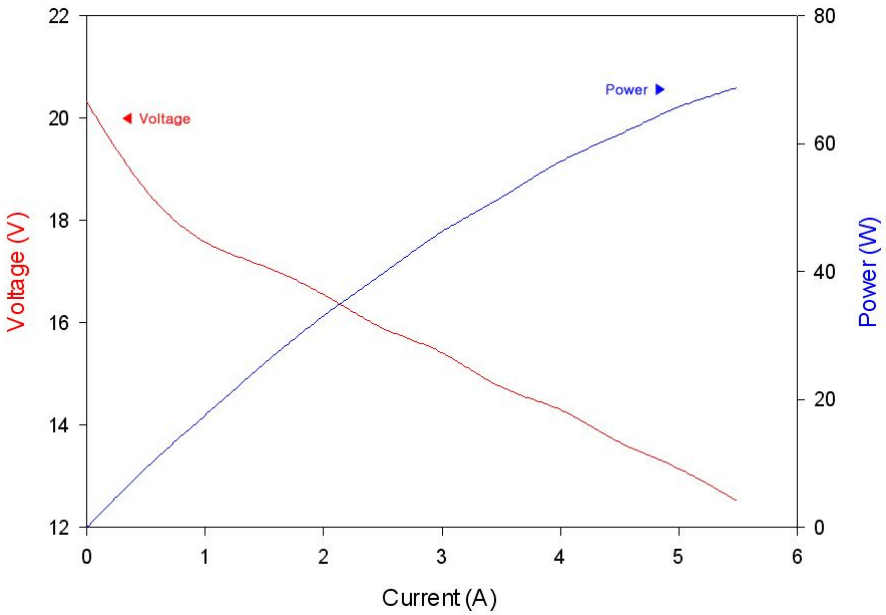

Figure 72. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (11th cycle)

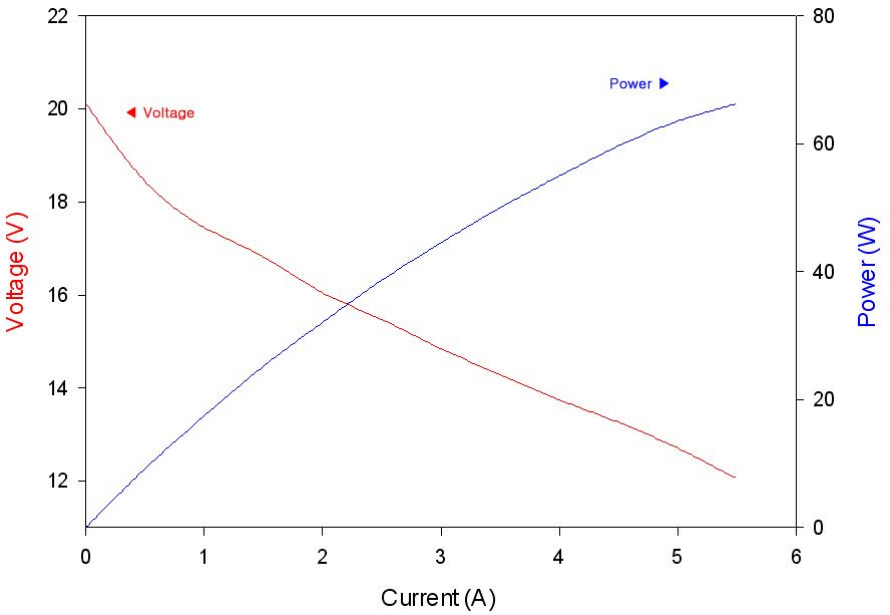

Figure 73. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (12th cycle)

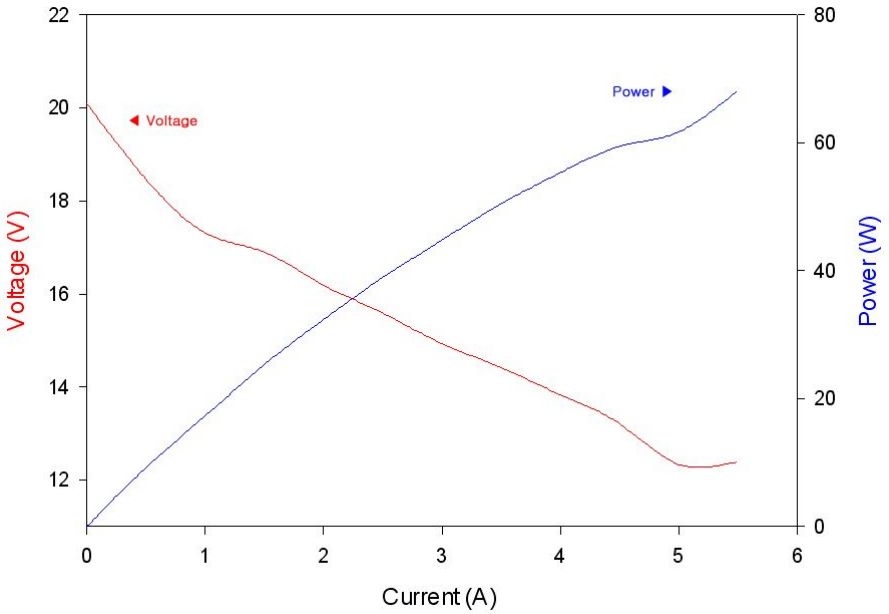

Figure 74. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (13th cycle)

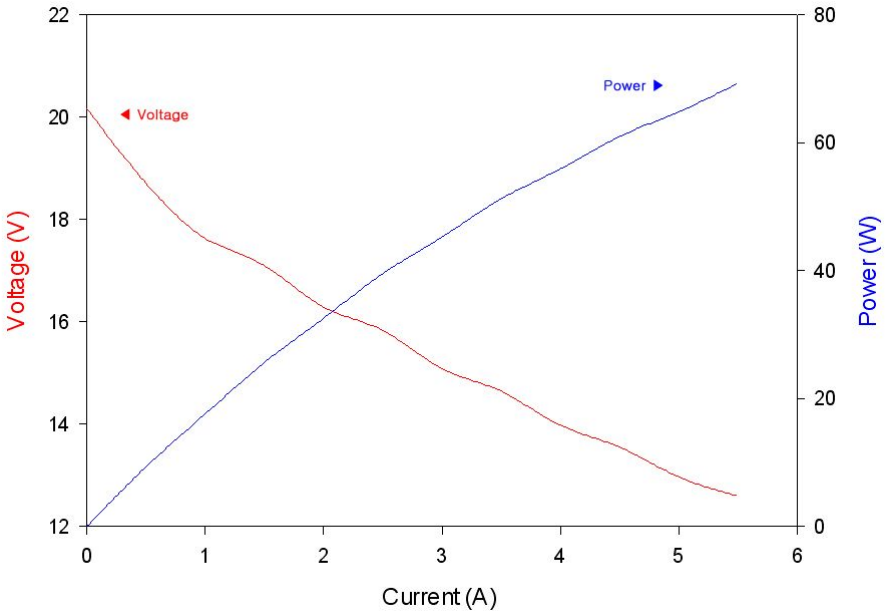

Figure 75. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (14th cycle)

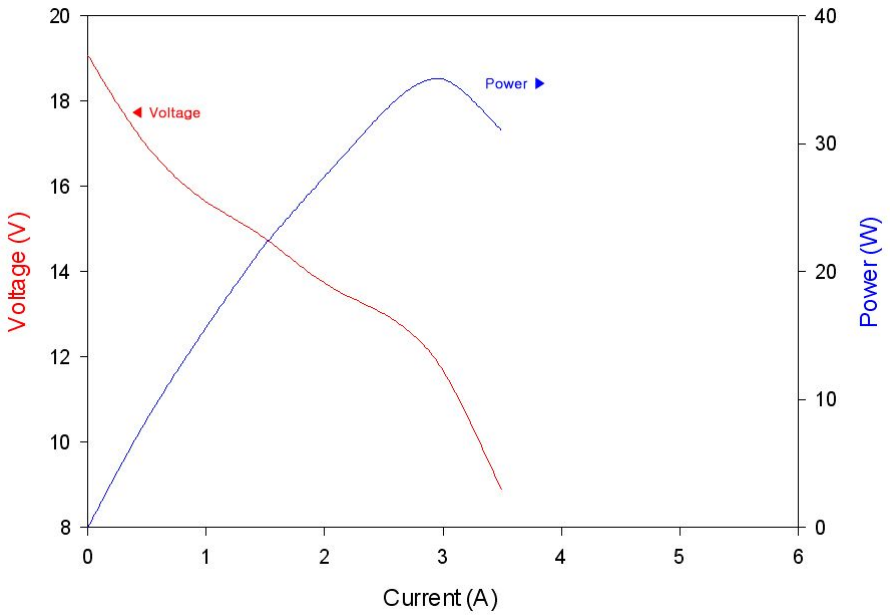

Figure 76. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (15th cycle)

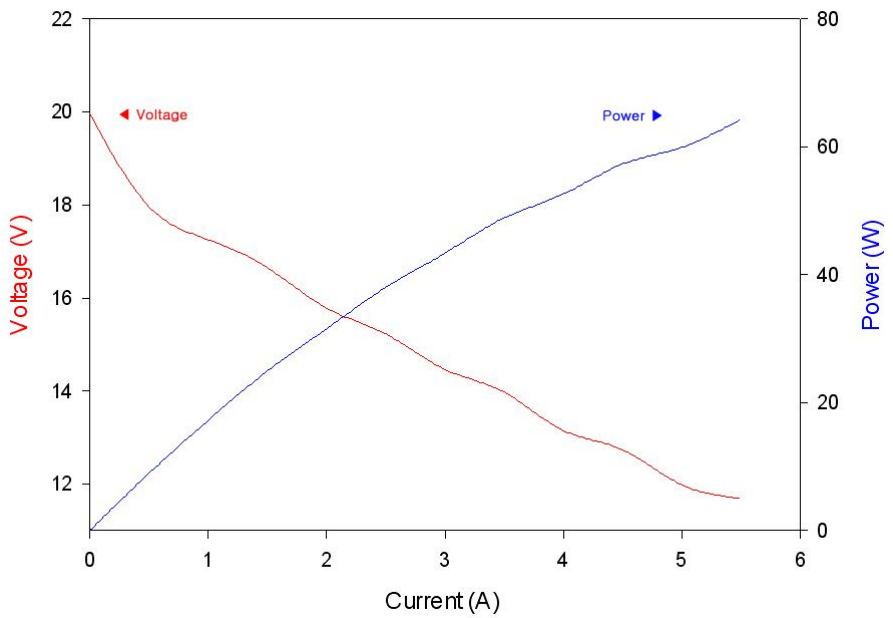

Figure 77. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (16th cycle)

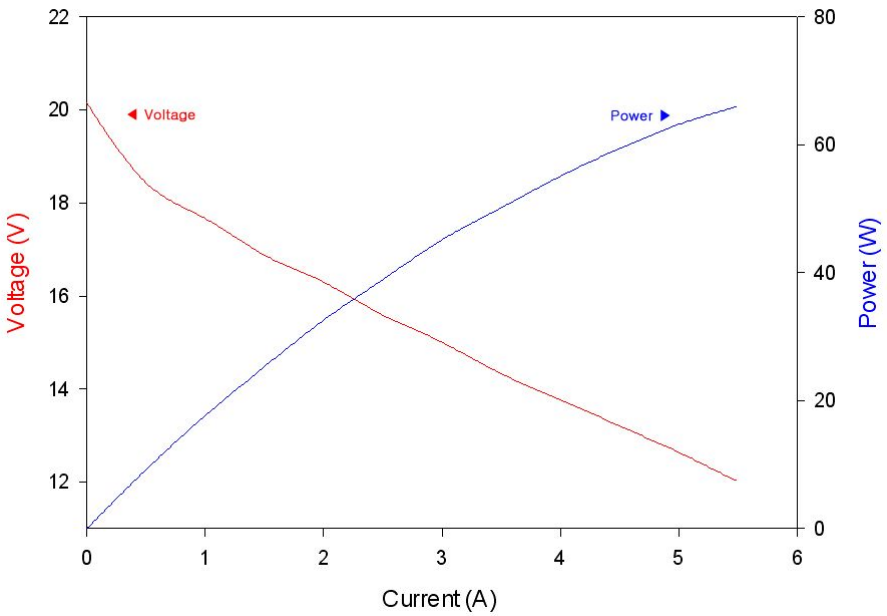

Figure 78. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (17th cycle)

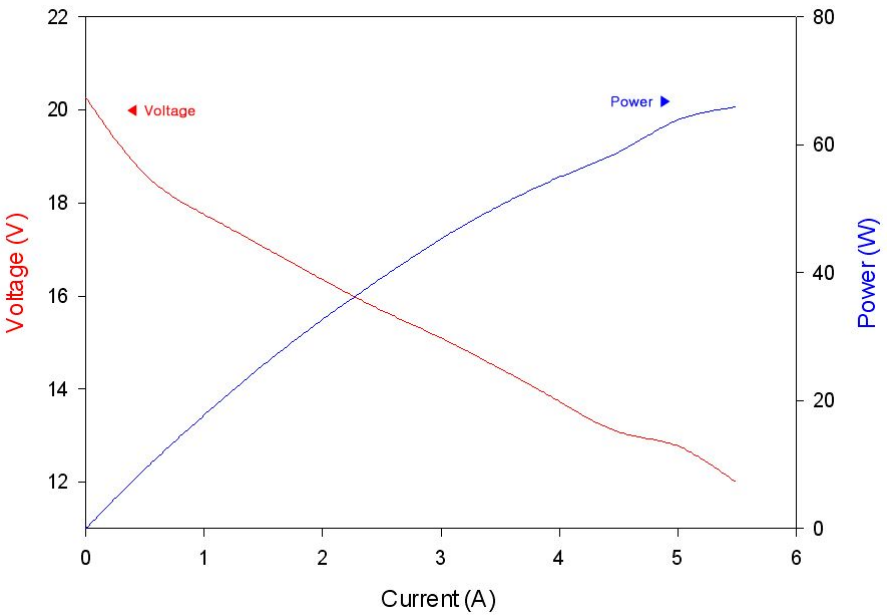

Figure 79. The V-I slope of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (18th cycle)

실험은 Table 20과 같은 형태로 진행되었으며 각각의 결과에 대한 V-I 선도를 Figure 62부터 Figure 79까지 정리하였으며 보다 상세하게 수치로 정리된 자료는 부록장에 수록하였다.

결과를 살펴보면 전반적으로 안정적인 형태를 유지하는 것을 확인할 수 있지만 6, 12, 15번째 사이클에서 전반적인 출력이 다소 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 모두 $NaBH_4$를 교체한 시기와 맞물리며, 최고 출력에서 가장 출력 차이가 크게 발생한 2번 사이클과 6번 사이클을 비교해보면 Figure 80과 같다.

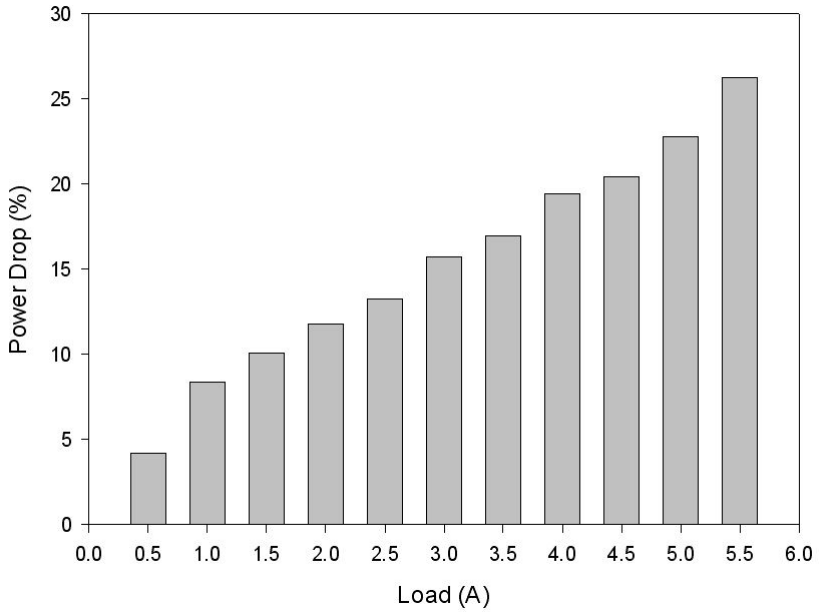

Figure 80. Compare the power drop characteristics on max power condition

Figure 80에서 볼 수 있듯이 출력 저하는 보다 고출력 조건에서 크게 발생하였으며 실험에서 설정한 순항조건인 3.0A보다 최고 출력으로 설정한 5.5A에서 10% 이상 추가적인 출력 저하가 발생한 것을 확인할 수 있다.

이러한 현상은 적용된 대상 시스템으로 하여금 순간적으로 많은 동력이 필요로 하는 상황에 있어서 바람직하지 못한 결과를 불러일으킬 수 있기 때문에 이에 대한 원인을 분석한 결과 반응 초기에 내부 압력이 일정 이상으로 안정되지 않기 때문에 발생한

문제로 파악되었다. 따라서 11번째 사이클과 12번째 사이클 사이에 두 번째 $NaBH_4$를 교체 시 공급 압력을 0.3~0.4Bar에서 0.45~0.55Bar까지 상향시킨 결과 보다 빠르게 안정화 되는 것을 확인할 수 있었다.

이로 미루어보면 $NaBH_4$가 충분한 반응을 일으키지 않은 초반과 거의 고갈된 후반에 있어서의 출력 저하 현상은 보다 반응기 내부 가압 압력을 보다 높게 유지하고 한꺼번에 보다 많은 양을 반응시킨 후 충분한 양의 수소를 빠르게 확보해서 공급하는 형태로 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

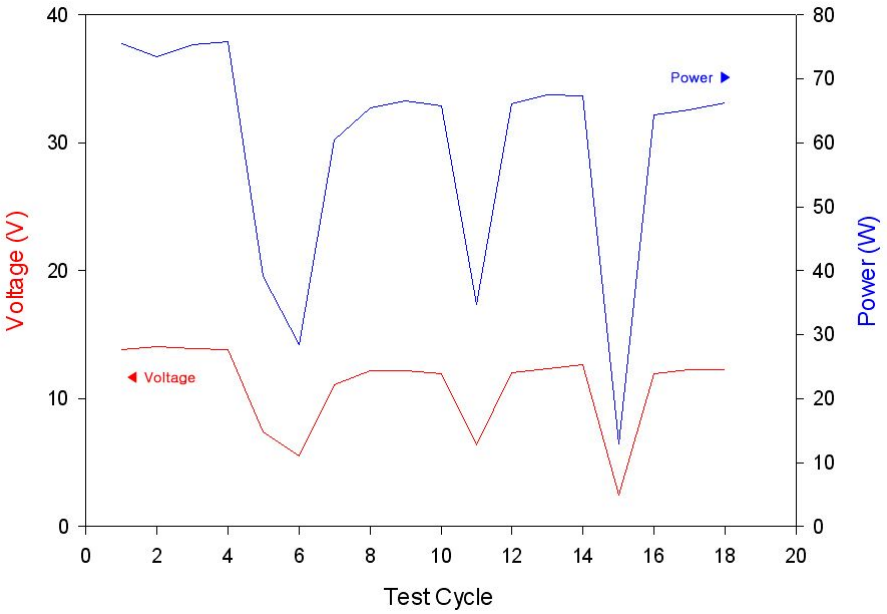

Figure 81. The voltage and power characteristics of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (max power condition)

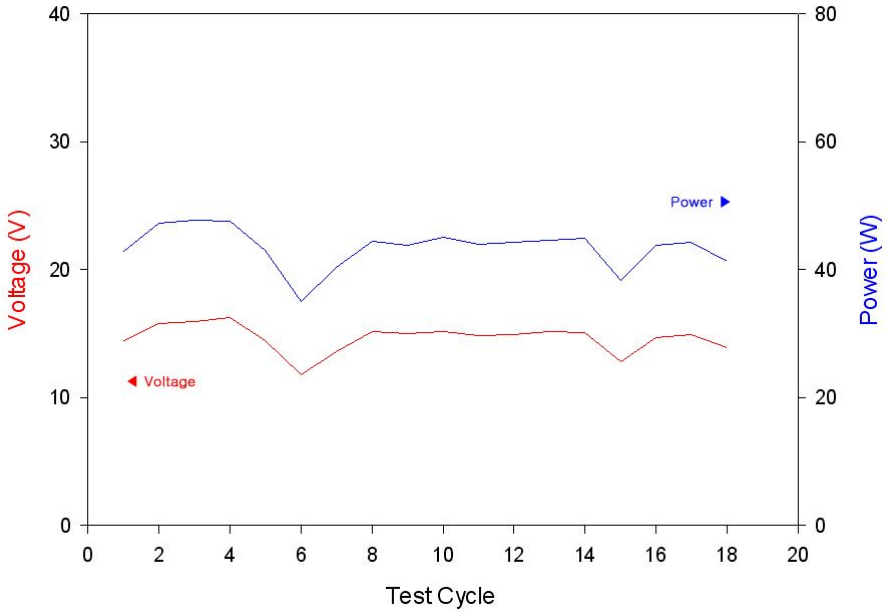

Figure 82. The voltage and power characteristics of the fuel-cell that operated by hydrogen generator (cruise condition)

앞서 거론한 작동 특성들은 모두 짧은 유지 특성에 대한 것이기 때문에 최고 출력(5.5A 부하조건)을 약 1분간 유지한 것과 순항 출력(3.0A 부하조건)에서 약 6분간 유지한 것에 대해 출력과 전압 변화율을 Figure 80과 Figure 81에 정리하였다.

출력을 상대적으로 길게 유지한 경우에도 동일하게 $NaBH_4$가 거의 고갈되어 가는 상황과 이를 교체하여 반응이 시작하는 상황에서 출력저하가 발생한 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 최고 출력 조건보다 순항 출력 조건에서의 전반적인 출력 저하 특성이 적은 것을 확인할 수 있었으며, 실험 초반과 후반을 살펴보면 비교 기준인 고압 수소 용기를 사용한 것에 비해서 다소 높았던 출력이 점차적으로 원래대로 되돌아가는 것을 확인할 수 있었다.

이는 별도의 수분 제거장치를 설치하지 않았기 때문에 연료전지에 수분이 직접 공급되는 것을 육안으로 관측할 수 있었는데 기존 PEMFC 성능 변수에 대한 연구 사례들을 살펴보면 PEMFC는 공급 수소에 포함된 상대습도 증가에 따라서 성능이 증가하지만[35], 채널 내부에 수분이 과하게 누적될 경우 내부 압력 강하의 원인이 되어 고부하/고출력 조건에서 성능저하가 발생하는 것으로 알려져 있다[36]. 따라서 초반에 발생한 출력 증가와 이후 출력 저하는 앞서 나열한 현상처럼 전지 내부로 직접 물이 유입됨에 따라서 초반에 일시적인 가습효과를 얻게 되어 실험 초기에 출력이 증가하였지만, 수분 유입이 지속되자 연료전지 내부 채널에 수분이 과도하게 누적되면서 inlet과 outlet 사이의 압력 강하 현상을 발생시켜 성능이 저하되었던 것으로 판단된다.

이를 검증하기 위해서 실험이 종료된 이후 약 1시간 이상 수분이 존재하지 않는 고압 수소 용기로 연료전지를 약 1시간 동안 연속 가동한 결과 다시 초기 출력으로 복구되는 것을 확인할 수 있었다. 만약 연료전지가 피독되어 성능저하가 발생한 경우라면 이처럼 빠르게 성능이 복구되지 않기 때문에 앞서 거론한 수분의 과 공급에 의해 발생한 것으로 판단하는 바이다.

이와 같은 사실들로 미루어보면 본 논문에서 다루고 있는 고체 $NaBH_4$와 묽은 염산을 이용한 수소 발생기 시스템은 안정적인 연료전지 구동을 위해 필요한 요소는 아래와 같다.

- 연료전지가 요구하는 수소 공급압력 이상으로 반응기를 가압할 것
- 원활한 수소 공급을 위해 충분한 압력으로 반응기를 가압할 것
- 해당 가압 조건에서 Reverse Pressure를 방지할 수 있는 염산 공급 펌프
- 수분과 함께 다량의 NaCl이 유출되기 되는 것을 방지하기 위한 필터
- 연료전지에 수분이 직접 공급되지 않기 위한 물 제거 장치
- 연료전지 손상을 막기 위한 Pressure Regulator

하지만, 반응기 가압 수치와 최대 가압 한계가 높아질수록 반응기 재질 보강에 따른 무게 증가가 요구되며 Reverse Pressure에 의한 염산 공급 펌프의 수명 단축이 우려되기 때문에 적용대상에 대한 명확한 분석을 통해 최적의 조건을 맞추는 것이 요구된다.

NaCl과 물 제거 계통의 경우 NaCl이 수증기 내부에 포함된 상태로 이동을 하는 점을 감안하면 반응기로부터 외부로 물이 이탈하지 못하도록 반응기 상부에 흡습포 혹은 그와 유사한 필터를 거쳐 수소가 공급라인으로 이동하는 구조로 설계할 경우 NaCl과 수분의 과 공급을 방지할 수 있을 것으로 생각되며, 이는 곧 NaCl로 인한 시스템 일부 금속 계통의 부식 및 배출 밸브 등에 누적되어 발생하는 막힘 현상도 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

제 5 장 결 론

수소 연료전지 항공기 성능 개선의 일환으로 고체 상태의 $NaBH_4$를 묽은 염산으로 직접 분해하여 수소 발생시키고 이를 연료전지에 안정적으로 공급하는 방법에 대한 연구를 수행하였다.

연구는 크게 개념검증, 응용, 시스템 설계 및 성능 평가의 순서로 진행되었으며, 그 첫 번째인 개념검증에서는 고체 상태의 $NaBH_4$가 낮은 pH 환경일수록 반감기가 급격히 짧아지는 물질적 특성을 가지고 있는 것에서 착안하여 묽은 염산을 사용하여 빠르게 자연분해 시키는 방법을 사용하여 수소를 얻는 연구를 수행하였다. 이와 같은 반감기를 이용하는 방법은 상온에서 고체 상태인 $NaBH_4$를 수용액과 같은 형태로 상태변화를 시키지 않고 바로 분해해서 수소를 얻을 수 있었으며, 이 때 수소 발생 성능은 고체 상태의 $NaBH_4$에 대한 염산의 주입속도, 주입되는 염산의 농도에 정비례하여 증가하였다. $NaBH_4$와 묽은 염산을 접촉시킬 경우 일부 생성물이 형성되는 화학반응이 발생하였기 때문에 주변 환경온도에 대한 영향 실험을 수행하였지만 수소 발생 성능은 실험을 수행한 상온에서 약 80℃까지의 온도범위 이내에서 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다.

기본적인 수소 발생 가능성과 성능에 대한 변수를 확인한 내용을 바탕으로 수행된 연료전지 구동 가능성에 대한 개념검증 실험에서는 고체상태의 $NaBH_4$와 3N농도의 묽은 염산을 반응시켜 발생된 수소만 이용한 경우에도 연료전지가 문제없이 잘 구동됨을 확인할 수 있었으며 전반적인 작동특성에 있어서도 과부하 및 연료전지 피독과 같은 큰 문제점이 발견되지 않았지만, 고압 수소 저장용기와 같은 안정적인 수소 공급원과의 성능 비교 실험에서는 전압 강하와 상대적으로 다소 낮은 출력 문제를 발견할 수 있었다.

두 번째 과정인 응용 과정에서는 시스템으로써의 완성을 위해 필요한 수소 공급 계통의 설계 및 최적화 방법으로 유량 및 압력 제어방법에 대해 연구를 수행하였다. pH 환경 조절을 통해 $NaBH_4$를 분해하는 방법은 산성 물질과 접촉하여 pH환경이 변화하는 상황에 의존하기 때문에 다소 불규칙적인 조건을 기반으로 작동하게 되며, 이는 수

소 발생 측면에서도 불규칙 적인 유량 특성을 나타내게 된다. 따라서 이러한 단점을 보완하고 안정적으로 수소를 연료전지에 공급하는 방법 중 하나로 반응기에서 발생된 수소를 반응기 내에 가두어 자체 가압시킨 이후, 폐쇄형 연료전지일 경우 압력 레귤레이터를 이용하여 연료전지에 공급되는 수소의 압력을 연료전지의 요구 수치에 맞추어 손상을 막고 안정적인 수소 공급을 유지하는 방법을 제시하였다. 반대로 개방형 연료전지일 경우 공급되는 유량을 제어하여 연료전지가 요구하는 유량의 수소를 꾸준히 안정적인 공급을 유지하는 방법에 대해 제시하였다.

수소의 공급 이외에도 보다 폭넓은 환경에서의 수소 발생 가능성이란 측면으로 영하 환경에서 안정적이고 성능 변화 없는 수소 발생 방법에 대해 연구를 수행하였다. 그 방법 중 하나로써 염산을 묽은 염산으로 희석할 때, Propylene Glycol과 물을 이용하여 희석하는 방법으로 -35℃에서도 염산이 얼지 않는 방법을 고안하였으며, 이를 이용한 영하 환경에서의 수소 발생 실험을 수행하여 -35℃와 같은 극한의 조건에서도 수소를 발생시킬 수 있으며 수소 발생 성능 역시 온도의 영향을 받지 않는 것을 확인하였다.

이와 같은 연구 결과들을 바탕으로 고체 $NaBH_4$와 묽은 염산을 이용한 수소 발생기 및 공급 시스템을 구성하고 그 작동 특성 및 성능 평가를 수행하였다. 작동 특성 및 성능 평가는 공급 유량에 따른 작동 특성, 염산 농도에 따른 작동 특성, 염산의 부동처리에 따른 작동 특성, 염산 저장용기에 따른 작동 특성, 반응기 및 시스템 냉각에 따른 작동 특성, 반응기 가압 조건 변화에 따른 작동 특성, 염산 주입 방식과 가압 조건의 복합적인 변화에 따른 작동 특성, 연료전지 구동 특성 등의 주제에 대한 실험이 수행되었다.

고체 상태의 $NaBH_4$의 반감기 특성을 이용하여 수소 발생시키고 이를 자체 가압형 반응기 등을 조합하여 연료전지에 수소를 공급하는 시스템을 구성할 경우, 기존 수용액-촉매 방식에 비해 연료원이 되는 $NaBH_4$와 묽은 염산의 가공 및 준비 시간이 획기적으로 줄어들고, 금속 촉매 등을 사용하지 않기 때문에 보다 저렴하게 구성이 가능하며, -35℃에서부터 80℃까지의 환경 범위 이내에서 성능변화가 존재하지 않기 때문에 보다 적용 대상의 폭이 넓어질 수 있게 된다는 것을 확인할 수 있었다.

뿐만 아니라 3N 농도의 묽은 염산과 $NaBH_4$의 반응 비율을 살펴보면 약 20.8% 농도의 $NaBH_4$ 수용액과 유사하며, 이는 현재 상용화 연구가 활발하게 진행되고 있는 수용액-촉매 방식이 약 15~20% 농도의 $NaBH_4$ 수용액이 사용되고 있는 것과 비교해 보면 높은 수소 저장밀도 측면에서도 유리한 위치를 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 김근배, "연료전지항공기 기술 동향." 한국항공우주연구원, *항공우주산업기술동향*, 제7권 제2호 2009.12, page(s): 95-105

2. McConnell, V.P., "Military UAVs claiming the skies with fuel cell power." *Fuel Cells Bulletin*, Volume 2007, Issue 12, December 2007, Pages 12-15

3. Elsevier, "Horizon's hydrogen-powered UAV breaks distance record." *Fuel Cells Bulletin*, Volume 2008, Issue 1, January 2008, Pages 4-5

4. Elsevier, "Horizon goes commercial with fuel cell for UAVs." *Fuel Cells Bulletin*, Volume 2010, Issue 8, August 2010, Page 1

5. Elsevier, "Intelligent Energy multi-functional fuel cell for Airbus APU." *Fuel Cells Bulletin*, Volume 2009, Issue 11, November 2009, Pages 4-5

6. 김태규, 심현철, 권세진, "연료전지를 동력장치로 하는 Blended Wing-Body UAV." 한국항공우주학회, *한국항공우주학회 2007년도 춘계학술발표회 논문집*, 2007.4, page(s): 420-423

7. 김태규, 이기성, 권세진, "연료전지 무인 항공기 설계 및 시험 결과." 한국항공우주학회, *한국항공우주학회 2009년도 춘계학술발표회 논문집*, 2009.4, page(s): 508-511

8. 권세진, 김태규, "연료전지 무인기." 한국항공우주학회, KSAS 매거진, 제3권 제2호 2009.7, page(s): 65-72

9. 김서영, 이대영, "PEMFC의 BOP시스템 구성." *유체기계저널 제9권 제2호*, 2006.4, page(s): 5-137

10. 김해진, 한상섭, 황갑진, "차량용 수소저장기술(Ⅱ)." *수소에너지정보 제 8호*, 2005.

11. 오택현, 권세진, "연료전지 무인기를 위한 $NaBH_4$ 가수분해용 Co-P/Ni foam 촉매의 성능 평가." 한국항공우주학회, *한국항공우주학회 2011년도 춘계학술대회*, 2011.4, page(s): 385-390

12. 김진호, 황광택, "$NaBH_4$를 이용한 공기호흡형 수소연료전지에 대한 연구." *한국수*

소 및 신에너지학회 논문집(2009. 8), 제20권 제4호, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2009. 8), Vol. 20, No. 4, pp. 300~308

13. 김려경, 정성욱, 박은희, 김성현, "수소 발생을 위한 NaBH4 가수분해반응의 부산물인 NaBO2의 결정 생성을 첨가제를 이용하여 억제하는 방법에 대한 연구." *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 2004, Vol. 10, No. 2

14. 이재영, 남석우, "붕소수소화물을 이용한 수소생성." *Prospectives of Industrial Chemistry*, Volume 9, No. 4, 2006

15. Riis, Trygve, Sandrock, Gary, Ulleberg, Øystein, Preben, J.S. "Hydrogen Storage - Gaps and Priorities." *HIA HCG Storage Paper*, 2005

16. R.C. Bowman and N.T. Stetson, "On-Board Hydrogen Storage Systems - Projected Performance and Cost Parameters." DOE Hydrogen Program Record #9017, U.S. Department of Energy, August 2010

17. 노순영, 이영우, 강경석, 최상진, 김종욱, "수소저장 기술특성 및 특허분석에 의한 기술동향." *한국수소 및 신에너지학회 논문집(2008. 2)*, 제19권 제1호, pp. 90~102

18. B.H. Liu, Z.P. Li, "A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction." *Journal of Power Sources*, Volume 187, Issue 2, 15 February 2009, Pages 527-534

19. A.M.F.R. Pinto, D.S. Falcão, R.A. Silva, C.M. Rangel, "Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors," *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 31, Issue 10, August 2006, Pages 1341-1347

20. 박대일, 김태규, "Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매에서 NaBH4 가수분해를 통한 수소 발생." *한국수소 및 신에너지학회 논문집(2010. 10)*, 제21권 제5호, pp. 383~389

21. Jianying Liang, Yongliang Li, Yueqiang Huang, Jinyan Yang, Haolin Tang, Zidong Wei, Pei Kang Shen, "Sodium borohydride hydrolysis on highly efficient Co - B/Pd catalysts." *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 15, August 2008, Pages 4048-4054

22. R. Fernandes, N. Patel, A. Miotello, R. Jaiswal, D.C. Kothari, "Stability,

durability, and reusability studies on transition metal-doped Co - B alloy catalysts for hydrogen production." *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 21, October 2011, Pages 13379-13391

23. Eyma Y. Marrero-Alfonso, Joshua R. Gray, Thomas A. Davis, Michael A. Matthews, "Hydrolysis of sodium borohydride with steam." *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 18, December 2007, Pages 4717-4722

24 심우종, 조재영, 최대기, 남석우, 남권필, "$NaBH_4$수용액 저장과정 중 안정성에 관한 연구." *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 48, No. 3, June, 2010, pp. 322-326

25. 박대일, 김성욱, 김동민, 김태규, "연료전지 무인기 탑재용 수소발생기의 성능평가." 한국항공우주학회, *한국항공우주학회지*, 제39권 제7호 2011.7, page(s): 627-633

26. Hyun Jae Kim, Kyoung-Jin Shin, Hyun-Jong Kim, M.K. Han, Hansung Kim, Yong-Gun Shul, Kyeong Taek Jung, "Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride." *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 22, November 2010, Pages 12239-12245

27. 조만, "휴대형전자기기용 연료전지 기술동향." 한국과학기술정보연구원, *2006기술동향보고서*, 2006년 12월

28. Gervasio D, Xu M, Thomas E. Properties of aqueous alkaline sodium borohydride solutions and by-products formed during hydrolysis. Presented at the fuel cell design, fabrication and materials selection workshop, University Illinois Urbana Champaing; 2005

29. A. Züttel., “Materials for Hydrogen Storage.” materialstoday, Sept. 2003, pp. 24-33.

30. Rohm and Hass, "The Sodium Borohydride Digest." 2003

31. O. Akdim, U.B. Demirci, P. Miele, "Acetic acid, a relatively green single-use catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride." *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 17, September 2009, Pages 7231-7238

32. S. Murugesan and V. Subramanian, "Effects of acid accelerators on hydrogen

generation from solid sodium borohydride using small scale devices." *J Power Sources*, 187 2009, pp. 216 - 223.

33. Moore JM, Adcock PL, Lakeman JB, et al. "The effects of battlefield contaminants on PEMFC performance." *Journal of Power Sources*, 85(2), 2000, pp. 254-260.

34. Rune Halseid, Preben J.S. Vie, Reidar Tunold, "Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells." *Journal of Power Sources,* Volume 154, Issue 2, 21 March 2006, Pages 343-350

35. Deryn Chu, Rongzhong Jiang, "Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks Part I. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack." *Journal of Power Sources*, 83, 1999, pp. 128 - 133

36. Pucheng Pei, Minggao Ouyang, Wei Feng, Languang Lu, Haiyan Huang, Jinhui Zhang, "Hydrogen pressure drop characteristics in a fuel cell stack." *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2006, pp. 371-377

부 록

1. 고체 $NaBH_4$ 수소 발생기를 이용한 연료전지 구동 특성

제 4장 9절의 Figure 62부터 Figure 79까지 총 18회에 걸쳐 수행된 연료전지 반복 구동 실험에 대한 V-I 선도를 수록하였다. 하지만 분량이 많은 관계로 그래프 자료만 수록하게 되었기에 본 부록 장을 통해 해당 V-I 선도에 해당하는 정량적인 수치 자료를 수록하였다.

Cycle 1			Cycle 2		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	20.760	0.020	0.000	20.748	0.020
0.499	18.416	9.200	0.499	18.751	9.360
0.998	18.371	18.328	0.998	18.330	18.290
1.497	17.547	26.278	1.497	17.923	26.843
1.996	17.197	34.320	1.996	17.153	34.234
2.495	16.477	41.104	2.495	16.792	41.890
2.993	16.206	48.514	2.993	16.117	48.250
3.496	15.485	54.126	3.495	15.867	55.458
3.995	15.280	61.032	3.994	15.170	60.594
4.494	14.604	65.638	4.495	14.815	66.590
5.003	14.375	71.908	5.003	14.249	71.280
5.495	13.778	75.708	5.495	14.007	76.963

Cycle 3			Cycle 4		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	20.754	0.020	0.000	20.816	0.020
0.499	19.085	9.528	0.499	19.312	9.632
0.998	18.577	18.535	0.998	18.448	18.406
1.497	17.712	26.526	1.497	17.932	26.858
1.957	17.290	33.832	1.996	17.247	34.420
2.495	16.587	41.380	2.495	16.709	41.686
2.993	16.268	48.702	2.993	16.249	48.648
3.496	15.557	54.384	3.496	15.818	55.298
3.851	15.274	58.794	3.994	15.272	61.002
4.495	14.629	65.754	4.495	14.850	66.742
5.003	14.356	71.820	5.003	14.346	71.764
5.495	13.821	75.946	5.495	13.891	76.330

Cycle 5			Cycle 6		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	20.350	0.020	0.000	19.682	0.008
0.399	15.818	7.894	0.499	17.668	8.812
0.998	17.777	17.736	0.998	16.829	16.790
1.497	17.113	25.630	1.497	15.778	23.628
1.996	16.431	32.790	1.996	15.171	30.278
2.495	15.865	39.578	2.495	14.291	35.654
2.993	15.229	45.592	2.993	13.653	40.873
3.451	14.710	50.758	3.495	12.860	44.946
3.994	14.091	56.272	3.994	12.309	49.158
4.495	13.498	60.666	4.494	11.627	52.247
5.003	12.939	64.728	5.002	11.105	55.547
5.495	12.149	66.752	5.495	10.162	55.835

Cycle 7			Cycle 8		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	19.865	0.004	0.000	19.988	0.004
0.499	18.102	9.028	0.499	18.384	9.168
0.998	17.136	17.096	0.998	17.431	17.392
1.497	16.377	24.526	1.497	16.748	25.082
1.996	15.628	31.190	1.996	16.032	31.994
2.495	15.003	37.428	2.495	15.498	38.664
2.993	14.268	42.712	2.993	14.772	44.223
3.495	13.544	47.335	3.495	14.289	49.936
3.994	13.042	52.088	3.994	13.603	54.328
4.494	12.464	56.010	4.494	13.224	59.434
5.002	11.994	59.988	5.002	12.533	62.692
5.494	11.562	63.515	5.494	12.247	67.282

Cycle 9			Cycle 10		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	20.272	0.020	0.000	20.328	0.020
0.499	18.829	9.392	0.499	18.631	9.292
0.998	17.725	17.682	0.998	17.835	17.796
1.497	17.027	25.502	1.497	17.003	25.468
1.996	16.367	32.664	1.996	16.489	32.906
2.495	15.940	39.768	2.495	15.729	39.240
2.993	15.164	45.396	2.993	15.253	45.666
3.495	14.717	51.436	3.495	14.451	50.504
3.994	13.991	55.880	3.994	14.018	55.986
4.494	13.431	60.356	4.494	13.213	59.382
5.002	12.688	63.470	5.002	12.588	62.968
5.495	12.478	68.558	5.494	11.891	65.328

Cycle 11			Cycle 12		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	20.316	0.020	0.000	20.118	0.020
0.499	18.588	9.272	0.499	18.448	9.200
0.998	17.576	17.538	0.998	17.448	17.408
1.497	17.098	25.610	1.497	16.815	25.184
1.996	16.554	33.038	1.996	16.048	32.030
2.495	15.897	39.658	2.495	15.475	38.608
2.993	15.424	46.176	2.993	14.846	44.444
3.495	14.742	51.522	3.495	14.292	49.950
3.994	14.310	57.150	3.994	13.748	54.906
4.494	13.668	61.420	4.494	13.263	59.600
5.002	13.147	65.763	5.002	12.701	63.534
5.494	12.514	68.754	5.494	12.053	66.220

Cycle 13			Cycle 14		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	20.089	0.000	0.000	20.166	0.008
0.499	18.466	9.208	0.499	18.708	9.328
0.998	17.308	17.268	0.998	17.629	17.590
1.497	16.896	25.306	1.497	17.099	25.610
1.996	16.186	32.300	1.996	16.284	32.498
2.494	15.591	38.894	2.495	15.838	39.513
2.993	14.933	44.704	2.993	15.088	45.172
3.495	14.423	50.406	3.495	14.647	51.188
3.994	13.832	55.242	3.994	13.978	55.828
4.494	13.217	59.394	4.494	13.556	60.923
5.002	12.330	61.668	5.002	12.962	64.836
5.494	12.378	68.008	5.494	12.595	69.200

Cycle 15			Cycle 16		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	19.075	0.000	0.000	19.962	0.010
0.499	16.950	8.454	0.499	17.960	8.958
0.998	15.642	15.605	0.998	17.251	17.212
1.497	14.777	22.132	1.497	16.649	24.935
1.996	13.738	27.418	1.996	15.779	31.490
2.495	13.017	32.476	2.495	15.229	37.992
2.993	11.722	35.092	2.993	14.463	43.300
3.496	8.876	31.023	3.496	13.980	48.868
0.000	0.000	0.000	3.995	13.149	52.528
2.711	0.149	0.443	4.495	12.741	57.263
0.000	0.000	0.000	5.003	11.973	59.902
0.032	0.000	0.000	5.495	11.679	64.176

Cycle 17			Cycle 18		
전류	전압	전력	전류	전압	전력
0.000	20.148	0.020	0.000	20.262	0.020
0.499	18.430	9.192	0.499	18.617	9.284
0.998	17.665	17.624	0.998	17.751	17.712
1.497	16.875	25.274	1.497	17.053	25.540
1.996	16.301	32.532	1.996	16.354	32.638
2.495	15.585	38.878	2.495	15.690	39.143
2.985	15.020	44.966	2.993	15.099	45.206
3.496	14.330	50.094	3.496	14.438	50.472
3.995	13.775	55.026	3.995	13.739	54.884
4.495	13.208	59.368	4.495	13.078	58.786
5.003	12.633	63.198	5.003	12.768	63.874
5.495	12.010	65.996	5.495	11.996	65.914

2. 고체 $NaBH_4$ 수소 발생기를 이용한 연료전지 구동시 출력 유지 특성

Figure 81과 Figure 82에 수록된 실험 중 발생한 전압, 전력 변화에 대한 수치적 자료를 본 장에 수록하였다.

a. Maximum load conditions

Cycle	전류	전압	전력
1	5.373	13.853	75.563
2	5.257	14.022	73.362
3	5.299	13.919	75.311
4	5.459	13.796	75.802
5	3.529	7.383	39.168
6	2.552	5.476	28.472
7	5.122	11.089	60.471
8	5.375	12.188	65.392
9	5.446	12.145	66.549
10	5.494	11.956	65.685
11	3.685	6.375	34.656
12	5.460	12.037	66.111
13	5.491	12.303	67.553
14	5.241	12.678	67.384
15	1.778	2.445	12.855
16	5.342	11.904	64.297
17	5.310	12.222	65.055
18	5.348	12.291	66.255

b. Cruising load conditions

Cycle	전류	전압	전력
1	2.799	14.475	42.934
2	2.975	15.823	47.341
3	2.990	15.970	47.764
4	2.935	16.236	47.652
5	2.935	14.459	43.053
6	2.620	11.820	34.931
7	2.839	13.561	40.434
8	2.946	15.120	44.495
9	2.945	14.962	43.853
10	2.951	15.161	45.130
11	2.960	14.834	44.002
12	2.963	14.898	44.251
13	2.943	15.178	44.646
14	2.951	15.041	44.913
15	2.957	12.794	38.383
16	2.965	14.676	43.814
17	2.959	14.933	44.323
18	2.914	13.906	41.295

감사의 글

지난 3년, 다시 돌이켜봐도 한없이 부족하지만 마침내 첫 마침표를 찍게 되었습니다. 이 마침표를 찍기까지 참으로 많은 시련이 있었지만 그 시련을 딛고 일어날 기회를 주시고 격려해주신 많은 분들께 감사의 인사를 이렇게나마 전하고자 합니다.

우선 시련에 쓰러져 있던 제게 다시 일어나 도전할 기회를 주시고 아낌없이 지도해주시고 바로 잡아주신 김태규 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한, 바쁘신 가운데 이렇게 부족한 제 논문 심사에 찾아와주셔서 지적해주시고 심사해주신 이대훈 박사님, 진정근 박사님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학부 시절 항상 응원해주셨던 이재명 박사님 필승! 감사합니다. 언제나 열심히 하겠습니다.

이 부족하고 애정표현이 서투른 아들에게 언제나 열심히 하라고 항상 후원해주시고 묵묵히 응원해주신 아버지, 그리고 항상 믿고 따라주는 동생 충민에게 감사의 말을 전합니다.

실험실에서 멍하니 있고 물정을 잘 모르는 나를 위해 묵묵히 궂은 일 마다하지 않고 옆에서 도와주는 후배 대일이, 이번 학위 심사 통과 축하한다, 항상 고맙고 미안하다. 그리고 예전 실험실에 지냈던 선주, 하승이, 종협이 모두 고맙다. 지금 실험실에서 같이 지냈던 진오, 승주, 병길이, 그리고 현재 같이 고생하는 학부 연구생 진철이, 창욱이, 보람이 바쁜데도 응원해주고 도와줘서 고맙다. 항상 고민할 때 옆에서 응원해 준 친구 영주, 이따금 찾아와주는 금호형님 감사합니다. 가끔 연락해주는 호성이, 웅희에게 감사의 말을 전합니다.

항상 저를 아끼고 응원해주신 할머니, 큰아버지, 큰어머니, 작은아버지, 작은어머니, 고모, 고모부 감사합니다. 그리고 가문 장남인 주홍이형, 고등학교 수험생 시절부터 많이 응원해주신 상은 누님, 항상 친한 친구처럼 허물없이 지내주는 민영이, 요즘 바쁘게 지내는 성수, 세하, 세지 그리고 아래 꼬맹이들 모두 감사합니다. 그리고 이 부족한 몸 항상 훌륭하게 될 것이라고 응원해주신 외가 이모님들과 이모부님들, 그리고 가까이서 항상 챙겨주시는 막내 이모님과 이모부님, 항상 친동생처럼 반겨주시는 건주 형님, 현준 형님 항상 응원해주시고 격려해주셔서 감사합니다.

고등학생 시절부터 친하게 지낸 친구 행진이, 하늘에 대한 열정을 굳건하게 만들 기회를 주신 하늘을 사랑하는 사람들 - 에어크래프트 주인장이신 이상원님, 항상 바쁜 와중에 고민 상담 해주시던 홍수형님, 그리고 에어크래프트 식구들, 가상의 하늘과 현실에서 윙맨처럼 응원해주고 고민 들어주는 현제, 은태님과 막내 편대원 창목이에게 감사의 말을 전합니다. 비록, 온라인/오프라인, 지나치는 인연을 통해 알게 된 사이일지라도 힘들 때 고민 들어주시며 응원해주신 많은 분들과 이렇게 직접 말씀드리지 못한 제 주변의 모든 분들께 감사합니다.

마지막으로 이 결실을 직접 보지 못하고 떠나가신 항상 훌륭한 사람이 될 손자라고 믿고 응원해주신 할아버지, 자주 찾아뵙지 못해도 항상 반가워하시던 외할아버지 생전에 자주 찾아뵙고 건강하시라고 한마디라도 더 해드렸어야 했는데 그렇게 하지 못해서 죄송합니다.

반년 전, 이 못난 아들의 첫 번째 마침표를 못 보시고 떠나가신 그리운 어머니...항상 응원해주시고, 항상 믿어주시고, 항상 돌봐주셨는데 따뜻한 밥 한 끼 대접 못해드리고 떠나보낸 이 불효자가 이제야 첫 결실을 맺었습니다. 곁에 계실 때 사랑한다는 말 한마디, 포옹 한번 부끄럽다고 하지 못한 이 못난 아들 이제야 이렇게나마 글로 하지 못한 말을 눈물과 함께 보내 드립니다.

항상 부끄럽지 않은 자랑스러운 아들이 되도록 정직하고 바르고 열심히 살아가겠습니다.

어머니 감사합니다. 사랑합니다.