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]I804:24011-200000256826

2012년 2월
석사학위논문

연료전지 무인기를 위한 화학수소화물 기반 수소 발생기

조선대학교 대학원

항 공 우 주 공 학 과

박 대 일

연료전지 무인기를 위한 화학수소화물 기반 수소 발생기

Chemical Hydride-based Hydrogen Generator for Fuel Cell Unmanned Aircraft

2012 년 2 월 24 일

조 선 대 학 교 대 학 원

항 공 우 주 공 학 과

박 대 일

연료전지 무인기를 위한
화학수소화물 기반 수소 발생기

지도교수 김 태 규

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2011 년 10 월

조 선 대 학 교 대 학 원

항 공 우 주 공 학 과

박 대 일

박대일의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김 재 수 (인)

위 원 한국기계연구원 선임연구원 이 대 훈 (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 iii

LIST OF TABLES vi

ABSTRACT vii

제 1 장 서 론 1

제1절 개 요 1

제2절 문헌 조사 7

1. PEMFC 7

2. 그 외 연료전지 11

3. 수소저장방식 14

제3절 수소화붕소나트륨($NaBH_4$) 17

제4절 연구 내용 및 범위 19

제 2 장 연료전지 무인기용 촉매 개발 20

제1절 촉매/지지체 제조 및 특성 20

제2절 촉매 반응 특성 23

1. $NaBH_4$ 농도에 따른 촉매 반응 특성 24

2. NaOH 농도에 따른 촉매 반응 특성 25

2. 촉매의 내구성 26

제 3 장 수소발생기의 온도환경 성능평가 28

제1절 수소 발생기 및 온도환경 실험장치 구축 28

제2절 온도환경 실험 조건 31

제3절 온도환경 실험 결과 32
1. 20wt.% $NaBH_4$에서의 온도 환경 실험 32
2. 25wt.% $NaBH_4$에서의 온도 환경 실험 34
3. 온도 환경에 따른 수소 발생기 성능 저하 원인분석 36
제 4 장 수소 발생기의 컴팩트화 연구 40
제1절 챔버 구성에 따른 수소 발생 성능평가 42
제2절 컴팩트 수소 발생기의 펌프 전압별 성능 46
제3절 컴팩트 수소 발생기의 $NaBH_4$ 농도에 따른 성능 48
제4절 컴팩트 수소 발생기 보완 50
1. 실험 결과 51
제 5 장 연료전지 시스템 실험 54
제1절 실험 조건 및 장치 구축 54
제2절 전류에 따른 연료전지 시스템 성능평가 55
제3절 장시간 테스트 56

제 6 장 결 론 57

참 고 문 헌 59

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Operating altitude for UAV classfication 2

Fig. 2 Global Hawk (HALE) 3

Fig. 3 MQ-1 Predator (MALE) 3

Fig. 4 Georgia Tech PEMFC UAV 4

Fig. 5 Ion-Tiger PEMFC UAV 4

Fig. 6 NRL(Naval Research Lab) Fuel Cell UAV 5

Fig. 7 BlueBird Aero Systems Boomerang 5

Fig. 8 Horizon 900Wh Aeropak 5

Fig. 9 Aerovironment Inc PUMA 5

Fig. 10 AV Inc Global Observer 6

Fig. 11 KAIST PEMFC UAV 6

Fig. 12 Configuration of PEMFC 7

Fig. 13 Principles of PEMFC 9

Fig. 14 Hydrogen mass density 17

Fig. 15 Sequence of catalyst coating 20

Fig. 16 Catalyst coating before and after image 21

Fig. 17 EDS analysis of Co-Ni-P-B/Ni foam 22

Fig. 18 SEM image of Co-Ni-P-B/Ni foam 22

Fig. 19 Schematic diagram of catalyst reaction test 23

Fig. 20 Effect of $NaBH_4$ concentration on the H_2 generation volume at the fixed NaOH concentration 24

Fig. 21 Effect of NaOH concentration on the H_2 generation volume at the fixed $NaBH_4$ concentration 25
Fig. 22 Durability of the Co-Ni-P-B/Ni foam catalyst 26
Fig. 23 Cyclic performance of the Co-Ni-P-B/Ni foam 27
Fig. 24 Schematic of the $NaBH_4$ hydrogen generator 28
Fig. 25 Experimental setup for performance evaluation of hydrogen generator 29
Fig. 26 Hydrogen generation rate of reaction time at 20wt.% 33
Fig. 27 Hydrogen generation volume of reaction time at 20wt.% 33
Fig. 28 Hydrogen generation rate of reaction time at 25wt.% 34
Fig. 29 Hydrogen generation volume of reaction time at 25wt.% 35
Fig. 30 SEM images of catalyst before and after the experiments (A: pure catalyst, B, C, D: $NaBO_2$ deposition on the catalyst surface) 37
Fig. 31 Reactor and borate temperature as a function of chamber temperature at 20wt.% and 25wt.% $NaBH_4$ solution(A : Reactor temperature, B : Borate temperature) 38
Fig. 32 $NaBO_2$ deposition on the catalyst 39
Fig. 33 Catalyst loss and $NaBO_2$ crystallization 39
Fig. 34 Volume of the compact and existing chamber hydrogen generator 40
Fig. 35 Schematic of the existing chamber hydrogen generator 42
Fig. 36 Schematic of the compact hydrogen generator 43
Fig. 37 Hydrogen generation & Reactor temperature as a function of reaction time at compact and existing Chamber(A: Hydrogen generation, B: Reactor temperature) 44
Fig. 38 Hydrogen generation as a function of reaction time at Voltage 47
Fig. 39 Hydrogen generation as a function of reaction time at $NaBH_4$ concentration . 49
Fig. 40 Schematic of the upgrade compact hydrogen generator 50

Fig. 41 Compare of test result 52

Fig. 42 Silica gel case of after the test 53

Fig. 43 Fuel cell system 54

Fig. 44 Fuel cell system test result 55

Fig. 45 1hr fuel cell system test result 56

LIST OF TABLES

Table 1 Types of Fuel cell 13

Table 2 Hydrogen storage methods 15

Table 3 Test conditions 31

Table 4 Reactor and Borate separate cartridge Temperature 37

Table 5 Test result of compact and existing Chamber 45

Table 6 Test result of voltage 47

Table 7 Test result of $NaBH_4$ concentration 48

Table 8 Test result 51

ABSTRACT

Chemical Hydride-based Hydrogen Generator for Fuel Cell Unmanned Aircraft

by Park, Daeil

Advisor : Prof. Kim, Taegyu, Ph. D.

Department of Aerospace Engineering,

Graduate School of Chosun University

Unmanned Aircraft utilizing electric motors have various advantages and disadvantages. Electric motors are superior to internal combustion engines in that they are quiet and are free of unwanted vibrations. However, electric motors offer a shorter flight time due to the battery's low energy density. To solve this problem, various studies on fuel cells are currently in progress. This study considers the application of an efficient hydrogen supply system and the PEMFC system to UAV's power system with low mass and stable operation. sodium borohydride ($NaBH_4$) has been intensively studied as a hydrogen storage material because of its advantages of nonflammability and stability in air, easily controlled hydrogen generation rate, side product recyclability, and high H_2 storage efficiency. In this study, Co-Ni-P-B catalysts supported on Ni foam were prepared using electroless plating. The surface morphology of the catalysts/Ni foam was observed using SEM and EDS analysis. Also, the characteristics of hydrogen generation with Co-Ni-P-B/Ni foam catalyst was investigated at the variety of $NaBH_4$ and NaOH concentrations. Durability test was performed, resulting in the stable hydrogen generation for long hours.

Secondly, Performance of a hydrogen generator for a fuel cell unmanned aircraft

was evaluated as the change of temperature environment. The hydrogen gas was generated by the hydrolysis reaction using a catalytic reactor. Reaction chambers were set up with the range of temperatures from -20 to 40 °C. The hydrogen generation rate and temperatures changes of reactor and separator were measured at the $NaBH_4$ concentrations of 20 and 25wt.%.

Finally, performance of two kinds hydrogen generator for under the same conditions was evaluated. Based on this, performance of one chamber for the fuel concentration, pump voltage and so on such as hydrogen generator was evaluated. And high efficient and a lightweight fuel cell system for application as the propulsion system for a UAV was to utilize its safety and stability in a long-term bench test.

제 1 장 서 론

제 1 절 개 요

연료전지는 1839년에 윌리엄 그로브(William Grove, 1811-1896)의 최초 공개실험을 통해 입증되었다. 1965년에 미국의 유인 우주계획에 최초로 연료전지가 성공적으로 적용되면서부터 연료전지 개발이 본격적으로 시작되었고, 최근에는 환경문제가 크게 대두되면서 연료전지에 대한 관심이 더욱 확대되었다. 그러나 효과적인 동력 발생장치로써 연료전지의 타당성이 입증되기 시작한 것은 비교적 최근의 일이다. 이미 일부 자동차에 적용되어 타당성이 입증되었으며, 최근에는 소형화도 진행되어 2차 전지를 대체하기 위한 수단으로 사용되고 있다.

최근에는 연료전지를 무인기에 적용하려는 시도가 이루어지고 있다. 감시, 정찰 임무를 수행하는 소형 무인기의 경우, 전투 효용성 증대 및 인명손실 최소화를 위해 핵심적인 무기체계이다. 이러한 체계를 개발할 수 있는 제반 요소 기술들은 이미 성숙한 단계에 이르렀으나, 아직도 이들 소형 무인기가 널리 배치되지 않는 가장 큰 이유는 이들을 구동할 수 있는 동력원이 개발되어 있지 않기 때문이다.

가장 보편적인 동력발생 장치는 내연기관이다. 내연기관은 연료의 연소과정에서 발생되는 열을 기계적 동력으로 변환하는 장치로, 일반적인 탄화수소 연료의 에너지 밀도가 높기 때문에 고출력이 요구되는 장치에 적합하다, 그러나 소형무인기에 적용할 정도로 크기가 작아지면 과도한 열손실로 인해 효율이 떨어진다. 이러한 이유로부터 대부분 소형 무인기는 배터리를 동력원으로 사용한다. 배터리는 크기가 작아져도 성능 면에서 손실이 없는 반면, 에너지 밀도가 낮다는 문제점을 가지고 있다. 하지만 연료전지는 연료의 화학적 에너지를 직접 전기 에너지로 변화하기 때문에 장치가 단순하고 연료전지의 반응과정은 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 주위로의 열손실이 낮다. 프로펠러 구동에도 전기모터를 사용하기 때문에 엔진의 경우보다 훨씬 추진 효율이 높다. 또한 구동부가 없어 정숙성이 높고, 액체 연료를 사용할 경우 에너지 밀도가 높다. 이러한 이유로 미국 등 선진국을 중심으로 연료전지 무인기 개발이 활발히 이루어지고 있다.

이러한 무인기 시장에서 체공시간 및 임무장비 탑재능력을 향상시킴으로써 경제성과 운용 효율성을 향상시키려는 것으로 Fig. 1과 같은 중/고고도 정찰용 무인기가 주목 받고 있다. 무인기는 유인기에 비해 운용비용이 적고 연속 정찰시간이 길

며 위험지역 운용 시에도 인명피해 부담이 없는 등 장점이 뚜렷하기 현재 운용 중인 대부분의 유인정찰기를 대체할 것으로 예상된다. 현재 미국에서 운용중인 HALE(High Altitude Long Endurance)급 무인기인 Global Hawk와 MALE(Medium Altitude Long Endurance)급 무인기인 Predator는 대표적인 대형 정찰용 무인기이다. Fig. 2의 Global Hawk는 임무장비 능력과, 탑재능력, 체공시간을 연장하는 성능개선사업이 지속적으로 수행되고 있고, Fig. 3의 Predator 역시 임무장비 탑재능력과 체공시간 및 운용고도를 향상시키는 개조형이 지속적으로 개발되고 있으며 특히 공대지 미사일을 장착하여 단순 정찰용에서 벗어나 이라크 전에서 보여주듯 Hunter-Killer 분야로 임무영역을 확장시켜 나가고 있다.

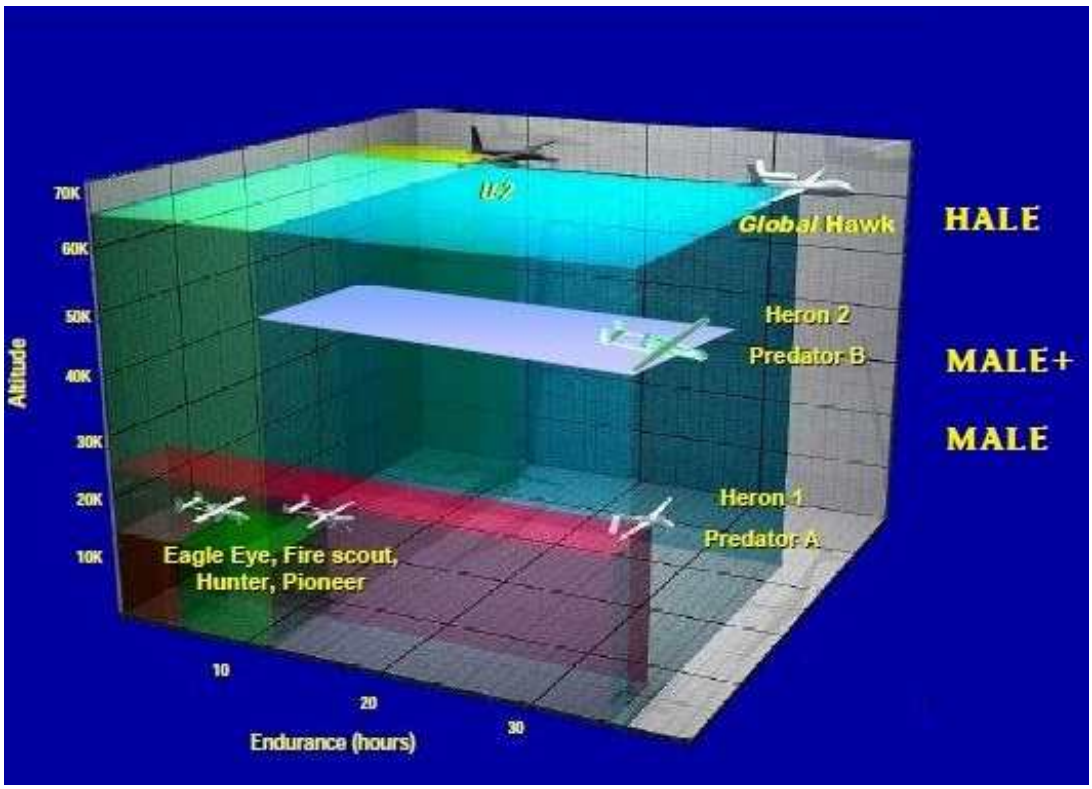


Fig. 1 Operating altitude for UAV classfication

Fig. 2 Global Hawk (HALE)

Fig. 3 MQ-1 Predator (MALE)

최근의 무인기 동향은 중고도, 고고도 무인기로 장시간 체공하여 인공위성을 대체하는 것이 목적이다. 이러한 고고도 무인기의 운용은 인공위성보다 비용이 적고 필요한 지역의 정찰을 더욱 세밀하게 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 고고도 무인기는 장시간의 임무 수행을 위하여 기존의 화석연료를 이용한 추진보다는, 낮에는 태양에너지를 이용하고 밤에는 연료전지로부터 동력을 끌어내는 등 체공시간의 확장을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

Boeing과 Aurora Flight Sciences사는 성층권에서 4일간 체공이 가능한 Orion HALL(High Altitude Long Loiter) 무인기를 개발하고 있으며, NASA의 Helios에 기반을 두어 액체수소를 연료로 사용하는 AeroVironment사의 Global Observer는 성층권에서 7일간 체공하는 것을 목표로 개발되고 있고, Northrop Grumman사는 한달간 체공이 가능한 U-HALE(Ultra-HALE) 초장기체공 무인기 개념을 연구하고 있다. 최근 DARPA는 태양전지를 이용하여 5년이상 체공이 가능한 무인기를 개발하는 Vulture 프로그램을 시작하였다.

또한 이러한 무인기의 동력원을 대체하는 연구는 국가연구기관 및 대학에서 많이 이뤄지고 있는데 2006년 미국 Georgia Tech에서는 Fig. 4과 같은 날개길이 6.7m의 항공기에 500W 출력을 발휘하는 수소 연료전지 시스템을 탑재하여 무인항공기의 시험비행을 성공적으로 수행하였다[1]. 현재까지 비록 연료전지가 상용 여객기에 사용되는 추진시스템을 위한 충분한 출력을 제공하진 못해도 무인항공기와 같은 소형의 상대적으로 느린 항공기에는 충분한 동력을 제공할 수 있다. 연료전지 항공기는 일반적인 항공기에 비해 몇 가지 장점을 갖고 있다. 기본적으로 공해물질

Fig. 4 Georgia Tech PEMFC UAV

Fig. 5 Ion-Tiger PEMFC UAV

배출이 없으며, 전자기기들을 운용하기 위한 발전기를 별도로 구비하지 않아도 되고 열, 소음, 진동 등의 유해한 환경을 최소화할 수 있다. 반면에 비용, 중량 면에서 아직 기존의 일반적인 항공기에 비해 불리한 측면이 있으며, 이와 관련하여 현재 중량감소를 위한 재료 선택, 중량 대비 출력 증가, 저비용의 재료 선택, 단순화, 온도 제한조건의 최소화, 효율적인 설계 및 제작공정 개선 등을 통해 비용과 중량 문제를 개선하기위한 노력이 진행되고 있다. 2009년 10월 미 해군연구소에서 개발한 수소연료전지 무인항공기 Ion Tiger는 총 23시간 17분의 장시간 비행 신기록(비공식)을 세웠다. Ion Tiger는 Protonex Technology사와 하와이대학교 그리고 HyperComp Engineering사가 참여하여 개발한 총 중량 16kg의 소형기로서 550W 연료전지를 탑재하였다. 탑재된 연료전지는 동등한 수준의 내연기관에 비해 약 4배의 효율성을 나타내며, 동일한 무게의 배터리보다 약 7배의 에너지를 제공한다. 위 Fig. 5는 비행 중인 Ion Tiger의 모습이며, 왼쪽 하단에 550W의 연료전지가 나타나 있다[2].

또한, NRL(Naval Research Lab)에서는 Protonex Technology Corporation과 협력하여 XFC (eXperimental Fuel Cell) 정찰용 무인기를 개발하고 Fig. 6과 같이 2009년 6월 6시간의 비행시험을 성공하였다. 소형 무인항공기는 감시정보 수집에서 통신 연결까지 다양한 활용범위를 제공하기 때문에 군용에서의 중요성이 증가하고 있으며, Ion Tiger와 같이 높은 동력과 효율적인 연료전지 시스템, 경량 수소 저장탱크, 효과적인 시스템 통합 등의 기술을 통해 장기간의 비행이 가능하게 되었다. 한편, 이보다 앞서 2008년 10월 미국 미시건대학교에서 개발한 중량 5.3kg의 Endurance 무인항공기가 Adaptive Material사가 제공한 고체산화물 연료전지(SOFC)와 배터리를 조합한

Fig. 6 NRL(Naval Research Lab) Fuel Cell UAV

Fig. 7 BlueBird Aero Systems Boomerang

하이브리드 시스템을 탑재하고 그 당시 가장 긴 10시간 15분의 비행기록을 세웠다. Fig. 7은 BlueBird Aero Systems사의 Boomerang은 중량 9kg의 세계 최초의 상용 수소연료전지 무인항공기로서, Horizon Fuel Cell Technologies의 수소-전기 동력시스템을 사용하여 9시간 이상 비행할 수 있다. 여기에 사용된 Fig. 8의 Aeropak 연료전지 시스템은 900Wh의 동력을 공급할 수 있는 2kg의 PEM 연료전지 시스템을 탑재하여 비행시간을 늘리고 소음과 크기는 최소화하였다. 한편, 미국의 AeroVironment Inc.는 2008년 3월 Puma 연료전지 무인항공기를 이용하여 9시간 이상의 장기 체공 비행에 성공하였다. 이는 Puma의 표준 배터리 운용시간의 3배 이상에 달하는 기록이다. Fig. 9의 Puma는 약 5.7kg의 중량을 갖고 있으며, Protonex Technology's Pulse UAV 연료전지 시스템의 연료전지/배터리 하이브리드 시스템을 기반으로 순항 중에 일정한 동력을 항공기에 공급하며, 리튬-이온 배터리가 이륙 및

Fig. 8 Horizon 900Wh Aeropak

Fig. 9 Aerovironment Inc PUMA

Fig. 10 AV Inc Global Observer

Fig. 11 KAIST PEMFC UAV

급기동 비행 시에 최대 출력을 제공한다. 또한, 미국 Aerovironment사에서는 최대 65,000ft(20km)의 성층권에서 최소 7일 이상 체공할 수 있는 Global Observer를 개발하고 있다. Fig. 10의 Global Observer는 40kW의 수소 연료전지를 탑재하고 액체 수소 탱크를 사용하며 115kt의 속도를 낼 수 있다. 그 외 미국의 Boeing에서도 장기 체공 무인항공기인 Vulture 시스템에 Versa Power Systems 사에서 개발한 SOFC 연료전지를 탑재하는 프로그램을 진행하고 있다. 국내에서는 근래에 들어 액상의 화학수소화물에서 수소를 발생시켜 연료전지를 구동하는 방식으로 소형무인항공기에 적용하려는 노력이 진행되고 있다. 화학수소화물에서 생성된 수소는 순도가 높고 제어가 용이하며, 특히 수소붕소화나트륨($NaBH_4$)은 상대적으로 수소 함량이 높고 안정한 물질로 주목받고 있다. 2007년 KAIST에서는 $NaBH_4$를 이용한 50W급의 PEMFC를 탑재한 Fig. 11과 같은 무게 2.5kg급의 소형 무인항공기를 개발하여 1시간 32분의 시험비행에 성공하였다[3]. 한국과학기술연구원, 조선대학교, 한국항공대학교, 한국항공우주연구원에서도 2009년부터 본격적으로 화학수소화물 방식의 수소 저장 방법을 이용한 무인항공기의 연료전지 추진 시스템을 개발하고 있다.

제 2 절 문헌 조사

1. PEMFC

고분자 전해질 연료전지는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 Solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC), solid polymer fuel cell (SPFC), polymer electrolyte fuel cell (PEFC), 또는 proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) 등의 다양한 이름으로 불리며 1960년대 미국의 General Electric(GE)사가 NASA 최초의 유인 우주선에 사용하기 위해 개발하였다. 고분자전해질은 저온에서 동작하므로 PEMFC를 빠르게 시동시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또 다른 장점은 부식의 위험이 있는 액체가 없으며, 셀을 전후 좌우 상하 어느 방향으로 놓아도 동작한다는 것이다. 이러한 특성 때문에 PEMFC는 특히 자동차용과 휴대용으로 적당하다[4].

고분자 전해질막 연료전지는 비교적 단순한 구조로, 고분자 전해질막(membrane), 전극(electrode), 기체 확산층(GDL, Gas Diffusion Layer), 분리판(bipolar plate)으로 구성되어 있다. Fig. 12는 고분자 전해질 연료전지의 개략적인 구조를 보여주고 있

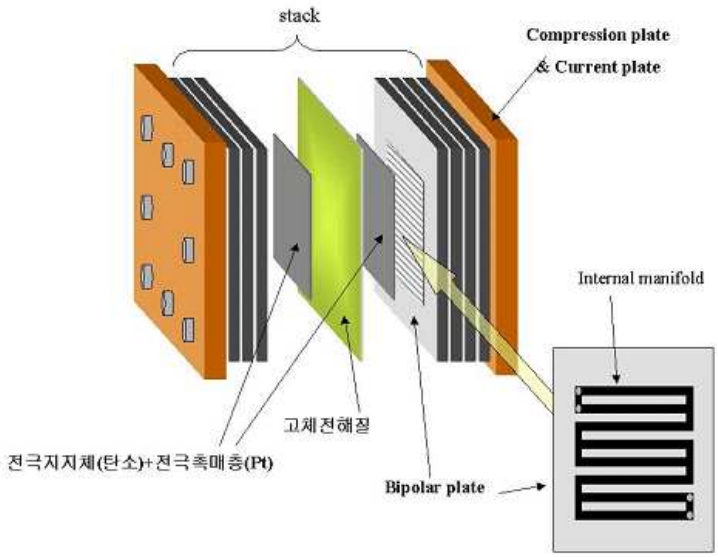


Fig. 12 Configuration of PEMFC

으며 고분자 전해질 막을 중심으로 양쪽에 다공질의 anode와 cathode가 부착되어 있는 형태로 되어있는 것을 볼 수 있다. Anode(산화전극 또는 연료극)에서는 연료인 수소의 전기화학적 산화가, cathode(환원전극 도는 공기극)에서는 산화제인 산소의 전기화학적 환원이 일어나 이때 발생되는 전자의 이동으로 인해 전기에너지가 발생된다. 각 전극에서의 기본 반응과 총 반응은 식 (1)-(5)와 같다.

Anode : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (1)

Cathode : $\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$ (2)

Overall : $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ (3)

$$\Delta G = -W = -(nFE) \quad (4)$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (5)$$

고분자전해질 연료전지의 전해질은 H^+를 전달하는 고분자 이온교환막을 사용한다. 고분자막은 anode와 cathode 사이에서 수소이온의 전달체 역할을 하는 동시에 산소와 수소의 접촉을 막는 역할도 한다. 따라서 고분자 전해질 막은 수소이온전도성은 높아야 하는 대신 전자의 전도성은 낮아야 하고 이온의 이동에 비하여 반응기체나 물의 이동이 적어야 하며 기계적 및 화학적 안정성을 가지고 있어야 한다. 현재 DuPont사에서 개발한 perfluorinated sulfonic acid계통의 Nafion 막이 주로 사용되고 있는데, 현재 개발되어 있는 고분자전해질 막은 어느 정도 이상 수화되어야 수소이온 전도성을 나타낸다. 고분자 막이 수분을 잃고 건조해 지면 수소이온 전도도가 떨어지게 되고 막의 수축을 유발하여 막과 전극 사이의 접촉저항을 증가시킨다. 반대로 물이 너무 많으면 전극에 flooding 상이 일어나 전극 반응속도가 저하된다. 따라서 적절한 양의 수분을 함유하도록 유지하기 위한 물관리가 매우 중요하다. 이는 전체 시스템을 복잡하게 할 뿐만 아니 라 화학적 안정성 문제와 함께 고분자 전해질 연료전지의 운전온도를 100℃ 이하로 제한하는 원인이 된다. 이러한 문제들을 극복하기 위해 수분이 없어도 높은 수소이온전도성을 갖는 분자전해질 및 130℃ 이상의 온도에서도 작동하는 고분자전해질 개발이 진행되고 있다.

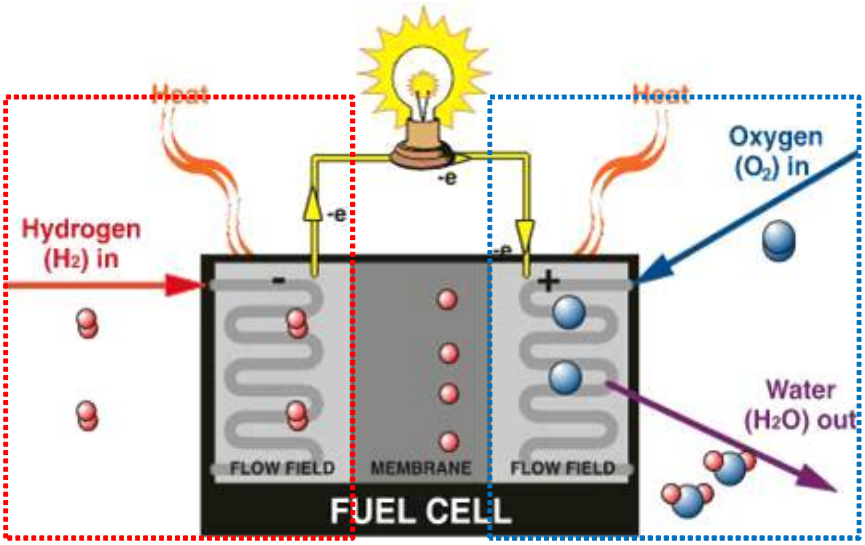


Fig. 13 Principles of PEMFC

전압-전류밀도 곡선의 특징적인 형태는 4개의 주요한 비가역성이 원인이다. 이 비가역성들을 간단히 설명하면 다음과 같다[5].

1. 활성화 손실(activation losses)

이것은 전극의 표면에서 일어나는 반응이 늦어지기 때문에 생겨난다. 전극 쪽으로 또는 전극으로부터 전자를 이동시키는 화학반응을 진행시키는데 발생전압의 일부가 손실된다.

2. 연료교차(fuel crossover)와 내부전류(internal currents)

연료교차는 연료가 이온화되지 않은 채 전해질을 통과해 버림으로써 발생하는 에너지 손실이다. 또한 좁은 범위로는 전해질을 통한 전자의 이동(내부전류)으로 인해 발생한다. Fig. 13에 나타난 것처럼 전해질은 셀을 통해서 이온만을 통과시켜야 한다. 그러나 전해질을 통해 어느 정도의 연료의 확산과 전자의 흐름은 항상 있을 수 있다. 직접메탄올 연료전지(DMFC : direct methanol fuel cell)의 경우를 제외하고는, 연료손실과 내부전류는 작기 때문에 이 효과는 일반적으로 그렇게까지 중요하지 않다.

3. 저항손실(ohmic losses)

이 전압강하는 전해질을 통한 이온의 흐름에 대한 저항은 물론이고 전극이나 각종 연결부를 통과하는 전자의 흐름에 대한 직접적인 저항으로 인해 발생한다. 이

전압 강하는 기본적으로는 전류밀도에 비례하고 선형이므로 저항손실이라 부른다.

4. 물질수송손실(mass transport loss) 또는 농도손실(concentration loss)

화학반응에 의해 연료가 소비될 때 전극표면에서 반응물질의 농도가 변화하기 때문에 발생하는 것이다. 연료의 농도는 발생전압에 영향을 미치기 때문에 이 형태의 비가역성을 농도손실이라 부르고 있다. 농도의 감소는 충분한 반응물질을 전극표면으로 수송할 수 없기 때문에 발생하는 것으로 물질수송손실이라고도 불린다.

이러한 전압강하로 이어지는 각 손실은 연료전지를 다룰 때 중요한 변수로 작용하며 DC-DC Converter를 사용하지 않는 연료전지 시스템을 구성할 때 운전 전압 구간 설정에 유의해야 한다.

2. 그 외 연료전지

PEMFC 이 외에도 다양한 종류의 연료전지가 있는데, Fig. 14에서 보듯이 인산형 연료전지(PAFC), 알칼리 연료전지(AFC), 용융탄산염형 연료전지(MCFC), 고체산화물형 연료전지(SOFC), 직접메탄올형 연료전지(DMFC) 등이 있다.

인산형 연료전지 기술은 20년 이상 개발되고 개선되어 왔고, 전기 생산에 비교적 순수한 수소(70% 이상)를 요구한다. 인산형 연료전지 내의 전극은 탄소 지지체의 표면적 위에 촉매로써 백금이나 백금 혼합물을 포함한다.

인산형 연료전지의 운전 온도는 약 200℃ 이다. 이것은 인산 전해질의 안정도를 위하여 허용하는 최대값이다. 이 기술로 현재까지 순수한 발전 효율은 40~50% 정도이다. 이 수준 보다 높은 효율을 갖기 위해서는 전지와 스택 구성품의 지속적인 개발에 의한 종합시스템 제어에 의존하여야 한다. 일례로 인산형 연료전지의 반응이 발열 반응이므로 연료전지가 반응온도인 200℃로 유지함이 최적의 운전 조건이 된다. 따라서 연료전지 반응시 반응열을 냉각시켜야 하며 이때 생성되는 반응열을 이용하면 효율을 70%이상 높일 수 있다.

인산은 저온 연료전지를 위한 전해질로써 필요한 수명을 가진 그런 유일한 물질로 알려져 있다. 이것이 낮은 이온 도전율을 가지고 있다 할지라도 이것의 안정도는 전류 상태를 증진시키는 전지 개발에 기여하였다. 인산형 연료전지 응용은 휴대용, 자동차용 및 고정용 전원을 포함한다.

알칼리 연료전지는 전해질로써 수산화칼륨과 같은 알칼리를 사용한다. 연료로서 순수 수소를 쓰며, 산화제로써는 순수 산소를 쓴다. 운전 온도는 대기압에서 60~120℃이다. anode의 촉매는 니켈망에 은을 입힌 것 위에 백금-납을 사용하고, Cathode는 니켈망에 금을 입힌 것 위에 금-백금을 쓴다. 알칼리 연료전지의 고효율화의 기본적인 목적은 자동차 산업의 전원 공급용이다. 알칼리 연료전지는 알칼리가 이산화탄소에 민감하기 때문에 인산형 연료전지의 개발보다 늦게 개발되었다.

알칼리 연료전지 시스템에서 수소의 저장과 이산화탄소의 경제적인 제거는 알칼리 연료전지의 상업화에 가장 중요한 요소이다. 자동차의 경우에 알칼리 연료전지가 확보할 수 있는 시장 비율은 경쟁성 기술에 의하여 영향을 받을 것이다. 알칼리 연료전지 기술 전망은 수소 저장과 대규모 상업화를 시작하기 전에 유통망(distribution)의 개량을 필요로 한다. 과학자들에 의하여 오랫동안 주장되어 온 수소를 기초한 미래 자동차의 경제성은 알칼리 연료전지의 상업화를 선호하게 될 것

이다.

용융탄산염형 연료전지의 전해질은 낮은 용융점을 가지는 탄화리튬과 탄화포타슘의 혼합물이다. 전극은 다공성 니켈로 만든다. 전극의 부식성과 내구성은 아직 개발에 중요한 애로점이다.

용융탄산염형 기술의 산 또는 알칼리 연료전지 기술 보다 뚜렷한 장점은 일산화탄소, 이산화탄소 및 수소에 대하여 내성이 있는 점이다. 이것은 일산화탄소와 이산화탄소를 분리하는 공정을 필요로 하는 다른 것들보다 초기 투자비가 낮고 시스템 설계가 매우 단순해지는 결과를 가져온다. 용융탄산염형 연료전지의 운전 온도는 약 650℃이고, 전지 스택의 열로 전지 내부의 탄화수소 기체의 개질을 허용한다. 내부 개질의 장점은 30% 또는 그 이상의 비용을 감소시킨다.

용융탄산염 연료전지를 상업화하기 전에 내구성과 신뢰도를 개량시킬 필요가 있다. 운전온도가 높아 정상운전 되는 동안 용융탄산염 전해질의 결핍과 증발로 인하여 양이 줄어들기 때문이다. 이것이 운전의 안정성과 현재 용융탄산염형 연료전지의 유효 수명의 제한점이다.

고체산화물형 연료전지의 특징은 탄화수소를 직접 전기로 변화시킬 수 있는데 있다. 전해질은 안정화된 산화이트늄으로 가스가 스며들지 않은 산 이온이 효율적으로 접촉하고 있는 얇은 산화지르코늄 층이다. Cathode는 안정된 산화이트늄으로 된 지르코늄으로 만들어졌고, anode는 니켈-지르코늄 세라믹 합금으로 만들어졌다. 고체산화물형 연료전지의 가장 독특한 특성은 운전 온도는 약 1000℃ 로써 매우 높다는 것이다. 이 온도에서는 수소와 일산화탄소의 전기 화학적 산화 반응이 일어나고 촉매없이 연료가 개질된다. 운전 온도 1000℃에서 금속 재료의 적당한 열적-기계적 강도를 요구하기 때문에 가스 누출 방지가 가장 중요한 애로 사항이다. 세라믹 재료 기술의 개발은 고체산화물형 연료전지가 상업적으로 발전을 시작하기 전에 필요한 기술이다. 고체산화물형 연료전지는 상업적으로 자동차 응용에 연구되어지고 있다. 자동차에 사용하기 위한 이 전지 기술의 모형화가 밧데리 전원 공급형 자동차가 아닌 전위밀도를 요구하는 것과 접목시키는 것이 궁극적인 목적이다.

직접 메탄올 연료전지는 메탄올을 직접, 전기화학 반응시켜 발전하는 시스템이다. 전해질은 이온 교환막에 인산을 담지시킨 것이다. 작동 온도는 150℃로 비교적 저온이다. PEFC와 비교하여 개질기를 제거할 수 있으며, 시스템의 간소화와 부하 응답성의 향상이 도모될 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나 반응 속도가 낮은 것이 의한 저출력 밀도, 다량의 백금 촉매의 사용과 메탄올과 산화제의 Cross Over(고

체 고분자 막을 통과하는 것) 등의 단점도 있다.

종류/특징	고온형 연료전지		저온형 연료전지			
구분	용융탄산염 연료전지 (MCFC)	고체산화물 연료전지 (SOFC)	인산염 연료전지 (PAFC)	알칼리 연료전지 (AFC)	고분자전해질막 연료전지 (PEMFC)	직접메탄올 연료전지 (DMFC)
작동온도	550~700℃	600~1000℃	150~250℃	50~120℃	50~100℃	50~100℃
주 촉매	Perovskites	니켈	백금	니켈	백금	백금
전해질의 상태	Li/K alkali carbonates mixture	YSZ GDC	H_3PO_4	KOH	이온교환막	이온교환막
전해질 지지체	immobilized liquid	Solid	immobilized liquid	-	Solid	Solid
전하전달 이온	CO_3^{2-}	O^{2-}	H^+	OH^-	H^+	H^+
가능한 연료	H_2, CO (천연, 석탄가스)	H_2, CO (천연, 석탄가스)	H_2, CO (메탄올, 석탄가스)	H_2	H_2 (메탄올, 석탄가스)	메탄올
외부연료 개질기의 필요성	No	No	Yes	Yes	Yes	Yes
효율 (%LHV)	50~60	50~60	40~45	-	<40	-
주용도	대규모발전, 중소사업소 설비	대규모발전, 중소사업소 설비, 이동체용전원	중소사업소설비, biogas plant	우주발사체 전원	수송용 전원, 가정용 전원, 휴대용 전원	휴대용 전원
특징	발전효율 높음, 내부개질 가능, 열병합대응가능	발전효율 높음, 내부개질 가능, 복합발전 가능	CO내구성 큼, 열병합대응 가능	-	저온작동 고출력밀도	저온작동 고출력밀도
과제	재료부식, 용융염휘산	고온열화, 열파괴	재료부식, 인산유출	전해질에서 누수현상 방지	고온운전 불가능, 재료비/가공비 높음(고가의 촉매 및 전해질), 낮은 효율 (30~50%)	고온운전 불가능, 재료비/가공비 높음, 메탄올 크로스 오버 문제

Table. 1 Types of Fuel cell

3. 수소저장방식

PEMFC은 수소를 연료로 사용한다. 따라서 가장 핵심적인 기술적 난제는 수소를 어떤 방식으로 저장 및 공급 할 것인가 하는 문제이다. 수소는 가장 높은 비에너지(단위 질량 당 에너지)를 가지는 반면, 에너지 밀도(단위 부피 당 에너지)는 가장 낮기 때문에 고밀도로 수소를 저장 하는 것이 쉽지 않다. Table. 2는 수소 저장 기술을 보여주고 있는데, 가장 단순한 방식은 기체 상태의 수소를 압축용기에 저장하는 것이다. 이 방식은 가장 확실하지만, 통상 700기압의 고압으로 압축해야 하기 때문에 재충전 및 안정성에 문제가 있다.

다음으로 액화하는 방식이 있지만 LPG와 부탄과 달리 압축시켜도 액화가 되지 않고, 액화시키기 위해서는 약 22K까지 냉각시켜야하므로 장치가 커지고 비싸다.
다음으로 사용할 수 있는 것이 수소저장합금이다. 수소 화합물을 형성하는 성질이 있는 금속에 수소를 접촉시키면, 수소분자는 금속의 표면에 흡착한다. 그 중 일부는 수소원자로 분해되고, 금속 결정격자 내부의 틈새로 침투하여 다량의 수소를 저장할 수 있다. 이 방식을 이용하면 금속원자의 1-2배의 수소분자를 저장할 수 있지만, 저장 매체인 금속이 무겁기 때문에 저장된 수소의 질량비율이 낮은 문제점이 있다.

다음 방식은 액체연료의 개질을 통해서 수소를 발생하는 방식이다. 메탄의 경우 수소 함량이 상대적으로 높지만 통상 500°C 이상의 고온이 필요하고, 수소 생성 시 필연적으로 발생되는 소량의 일산화탄소는 연료전지의 전력을 발생하는 부분인 전극의 백금 촉매를 피독하기 때문에 제거해야 한다. 이런 이유로 시스템이 복잡해져서 소형 연료전지 시스템에서는 이를 구현하기가 매우 어렵다.

마지막으로 최근 높은 수소 저장 용량 때문에 많은 연구가 되고 있는 분야가 화학적 수소화물(chemical hydrides)이다. 이는 수소를 포함하고 있는 화학물질에서 수소를 분리하여 이용하는 방법으로, 별도의 수소 저장 과정이 필요하지 않으며, 물질 자체에서 수소가 차지하는 양에 의해 저장량이 결정된다. 현재까지 알려진 화학적 수소화물은 크게 알라네이트 수소화물(alanate hydrides), 알칼리금속 수소화물(alkali metal hydrides), 그리고 붕소계 수소화물(metal hydro- borates) 등 3가지로 구분할 수 있다.

이중 알라네이트 수소화물은 $NaAlH_4$, $LiAlH_4$ 등이 있으며, 가역적인 수소 저장 용량이 5 - 6wt.% 수준으로 비교적 경제적이다. 반면에 알칼리금속 수소화물은 알

칼리 금속과 수소와 결합된 합금으로 CaH_2, LiH, KH 등이 있으며, 비가역적으로 반응하는 반면 약 10wt.%의 높은 수소 저장 용량을 가진다. 또한 알칼리금속 수소화물은 물과의 가수분해 반응을 통해 수소를 발생시키며, 수소의 절반을 물로부터 얻음으로써 발생하는 수소량은 수소화물의 수소 저장 용량의 두 배가 된다는 장점을 지니고 있다. 화학적 수소화물 중에서 붕소계 수소화물은 단위 부피/질량당 에너지 밀도가 높기 때문에 가장 효과적인 수소 저장 매체로 인식되어 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. 대표적인 붕소계 수소화물인 $NaBH_4$는 수소 저장 용량이 21.3wt.%(가수분해에 의한 물로부터 공급되는 수소를 고려할 경우)이고, $LiBH_4$는 37.0wt.%로 대체로 큰 수소저장용량을 지니고 있어 적은 양의 화합물을 사용하여

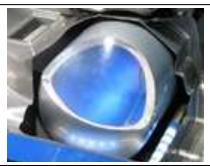
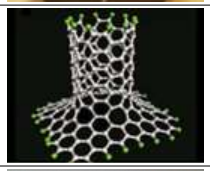
수소저장방식		질량(%)	밀도(kg · H_2/m^3)	비고
압축수소		100	40	· 현재 연료전지 자동차에 사용 · 낮은 수소 밀도 · 높은 수소충전압력 · 불연성 · 취급 및 재충전 불편
액체수소		100	70	· 높은 중량저장밀도 · 낮은 작동온도(-253 °C) · 높은 가격, 수소누출문제
금속수소화물		1.4~7.7	60	· 높은 부피저장밀도 · 저장 안정성 · 낮은 중량저장밀도
탄화수소개질		25	100	· 가볍고 안정적 수소저장 · 복잡한 제조공정 · 낮은 재생산성
화학수소화물		10.9	110	· 높은 수소 함량 · 낮은 반응 온도

Table. 2 Hydrogen storage methods

고효율의 수소저장시스템을 설계할 수 있다. 300기압 이상의 고압에서 저장하는 고압 기체 수소 저장이나 -200°C 이하에서 저장하는 저온 액체 수소 저장 방법 등과 같은 저장 방법은 안전을 위한 부대장치가 필요하지만 화학수소화물은 반응에 의한 열량이 많지 않기 때문에 상온과 상압에서 필요한 양의 수소를 저장/공급 할 수 있는 시스템을 구축할 수 있는 매우 안전한 저장 방법이다. 반응 메커니즘 상, 알칼리 용액에 녹여서 안정한 상태로 저장 및 운반이 가능하며, 액상이나 고상으로 사용 가능하므로 재충전이 쉽다. 또한 수소 발생시 생성되는 반응열이 낮고 촉매를 사용하는 구조이기 때문에 수소 발생의 조절을 용이하게 할 수 있다. 문제점으로는 알칼리금속 수소화물과 같이 비가역적 반응을 하며, 화합물 가격이 비교적 높다는 점이 있다. 하지만 $NaBH_4$ 등은 낮은 수준의 화합물 가격을 형성하고 있기 때문에 다른 저장 방법에 비해 상용화 가능성 훨씬 높다.

제 3 절 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)

수소화붕소나트륨($NaBH_4$)은 연료전지의 수소저장 및 공급 매체로서 유망한 재료로 인식되고 있다. Fig. 14에서 보듯이 $NaBH_4$는 10.8wt.%(가수분해에 의한 물로부터 공급되는 수소를 고려시 21.3wt.%)로서 $LiBH_4$ (13.8wt.%) 보다는 낮지만 KBH_4 (8.6wt%H) 보다는 큰 수소저장용량을 지니고 있다. 또한 보로하이드계 수소화물 중에서 가장 낮은 합금가격을 형성하고 있으며, 낮은 반응열($NaBH_4$: 40.3kJ/kg-alloy, $LiBH_4$: 54.7kJ/kg-alloy, LiH : 92.2kJ/kg-alloy)을 가지고 있어 시스템의 안정성이 매우 우수하다. 또한 가수분해 반응의 제어가 용이하고 친환경적이며, 재생가능한 연료로써 순수한 수소 생성이 가능하고, 재충전이 용이하다는 장점이 있다. $NaBH_4$로부터 수소 발생은 아래와 같은 화학반응을 통해 가능하다[6-7].

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 + 217kJ(heat) \quad (6)$$

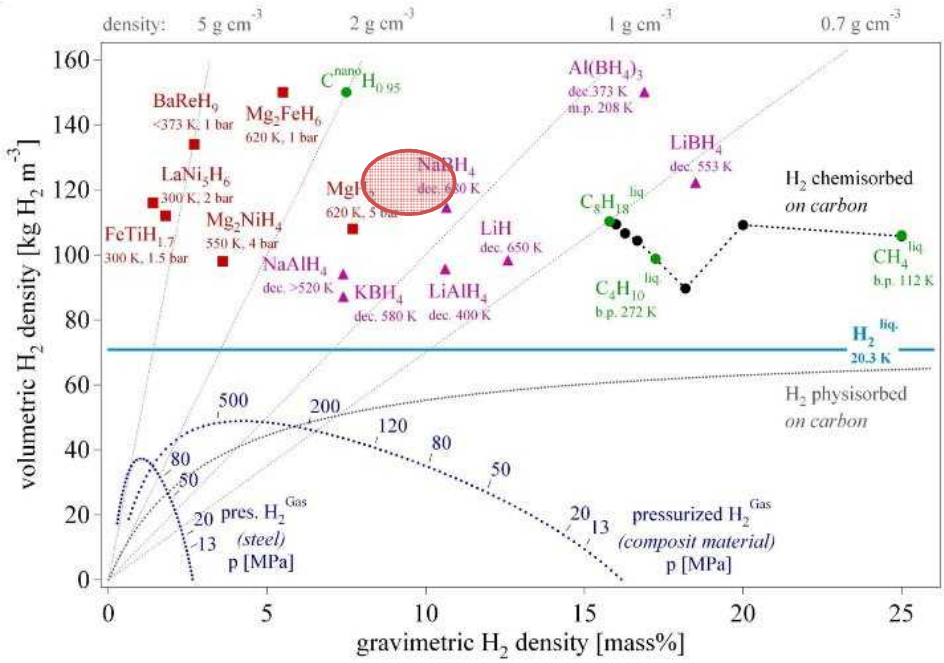


Fig. 14 Hydrogen mass density

화학 반응식에서 알 수 있듯이 반응 후 기상 생성물은 수소뿐이므로 높은 순도의 수
소를 얻을 수 있고, 액상의 부산물인 $NaBO_2$는 고압 수소 열처리 공정을 통해 원래 연료인 $NaBH_4$로 재생가능하다. 또한 상온 발열 반응이기 때문에 추가적인 열공급이 필요 없어 장치가 간단하다.

제 4 절 연구 내용 및 범위

현재 무인기의 추진기관으로 사용하는 왕복기관이나 가스터빈기관은 오랫동안 기술발전을 해왔으며 엔진회사들은 고효율, 고성능의 제품을 생산하고 있다. 그러나 앞으로 무인기는 중/고고도 정찰용 무인기가 주목받고 있으며 이것은 동력계통에 변화를 가져 오고 있다. 전 세계적으로 정찰용 무인기는 장시간 체공을 위하여 기존의 화석연료를 이용한 추진보다는 낮에는 태양에너지를 이용하고 밤에는 연료전지로부터 동력을 끌어내는 등 신재생에너지를 이용하여 체공시간을 확장하려는 연구가 진행되고 있다. 이러한 시대적 흐름에 맞춰, 본 연구에서는 무인항공기 추진용 연료전지 시스템을 구축하는 것이 목표이며 높은 에너지 밀도를 갖는 수소 저장방법을 선택하여 장시간 체공을 지향한다. 본 연구의 수소 저장 방법은 불연성의 알카리 수용액을 이용하여 저장 및 취급이 용이하고 $NaBH_4$를 혼합하여 상대적으로 높은 수소 함량을 가질 수 있다. 알카리 수용액에 의해 안정화된 화학적 수소화물을 촉매에 의한 가수분해반응으로 수소를 발생시키는 방법으로 상온에서 안정하고 응답특성이 빠르며, 촉매를 통해서만 반응이 일어나기 때문에 수소 발생량을 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 반응물과 생성물이 비가연성이라는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 액상의 화학수소화물을 사용하여 새로운 촉매의 개발과 개발된 촉매의 성능 비교를 실시하였으며, 촉매를 사용하여 수소 발생기를 설계 및 제작 한 후, 저온과 고온에서의 수소 발생기 성능평가를 진행 하였다. 하지만 무인기의 경우 공간적 제약을 많이 받기 때문에 소형화 및 휴대성을 높이기 위해 수소 발생기를 수정 보완한 후 연료전지에 연계하여 최종 성능평가를 수행하였다.

제 2 장 연료전지 무인기용 촉매 개발

제 1 절 촉매/지지체 제조 및 특성

$NaBH_4$를 물에 용해하여 저장된 수소를 꺼내 쓰기 위해서는 $NaBH_4$ 수용액과 촉매를 접촉시켜야 한다. 많은 연구에서 $NaBH_4$ 가수 분해 반응을 위해 Ru, Pd, Pt, Pt-Pd, Pt-Ru alloys[8-12] 등의 귀금속 촉매가 사용되었다. 하지만 위의 귀금속 촉매들을 수소 발생기에 적용하기에는 가격 경쟁력이 떨어지는 큰 단점이 있다. 한편, 비 귀금속 촉매로는 Ni, Co가 활성을 나타내지만 Pt 또는 Ru과 비교하여 낮은 성능을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 하지만 수소 공급 시스템이 경제성 및 안정성을 위하여 Pt 또는 Ru을 대체할 고성능의 비귀금속 촉매가 요구된다. 따라서 본 연구에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 Co와 Ni 전구체를 사용하여 촉매를 제조 하였다. 하지만 분말형태의 촉매를 반응기에 그대로 사용할 경우, 큰 압력손실과 촉매 유실등의 문제를 유발할 수가 있다. 따라서 촉매는 다공성 구조와 낮은 밀도, 고온 및 화학적 안정성 등의

Fig. 15 Sequence of catalyst coating

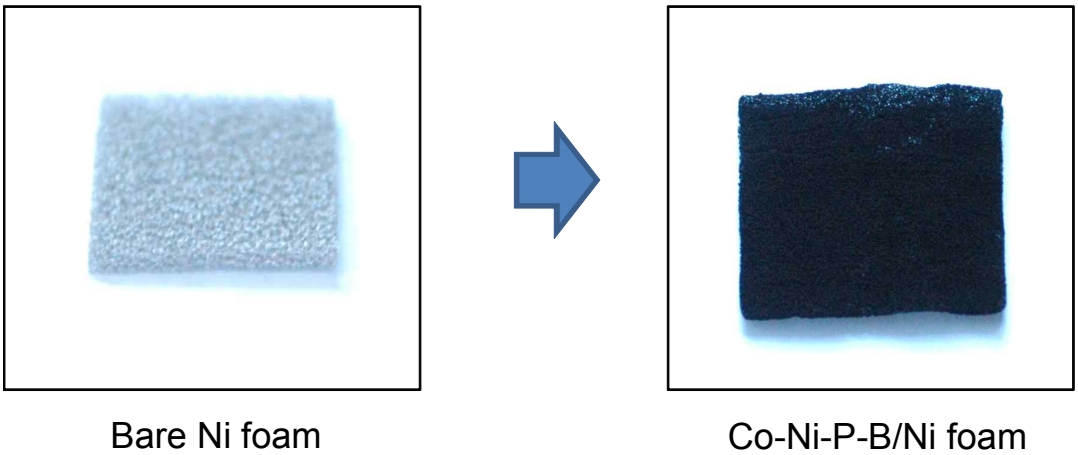


Fig. 16 Catalyst coating before and after image

장점을 가지고 Ni foam을 촉매지지체로 사용하였다. 사용한 Ni foam은 약 1.20mm의 두께와 100ppi의 기공크기를 가진 것을 사용하였다. 촉매를 제조하기에 앞서 Ni foam을 에탄올에 담가 10분동안 Ultrasonic을 사용하여 세척한 후 10wt.%의 HCl(염산)에 1분동안 넣어 불순물 제거를 하였다[13].

Ni foam에 Co-Ni-P-B 촉매를 무전해 도금하기 위하여 $NaBH_4$가 환원제로 사용되었고, 촉매전구체로 $CoCl_2$, NaH_2PO_2, $NiCl_2$를 각각 사용하였다. Ni foam을 3가지 혼합전구체에 담근 후 $NaBH_4$ 수용액에 환원반응을 시켜 촉매를 Ni foam에 도금하였다. 무전해 도금을 통해 제조된 촉매는 120°C에서 12시간동안 건조 후, 300°C 질소 분위기에서 2시간 하소시켜 제조한다. 자세한 제조 방법은 Fig. 15에 나타냈으며, Fig. 16은 제조된 촉매의 사진이다.

본 연구에서 제작된 촉매의 표면 특성은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)과 에너지 분산 분광분석기(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 통하여 분석하였다. Fig. 17에서 보듯이 EDS 분석결과 Ni foam 표면에 형성된 입자가 Co-Ni-P-B 촉매임을 확인하였다. 촉매의 경우 단위질량당 표면적이 넓을수록 성능이 우수해 지는데, 이는 응집이 적을수록 단위질량당 표면적이 넓어져 $NaBH_4$ 가수분해반응에 참여하는 촉매의 양을 효과적으로 증가시킬 수 있기 때문이다. Fig. 18의 Co-Ni-P-B/Ni foam의 SEM사진을 보면 응집이 적고 표면에 넓게 분포되있는 것을 확인할 수 있다[14-15].

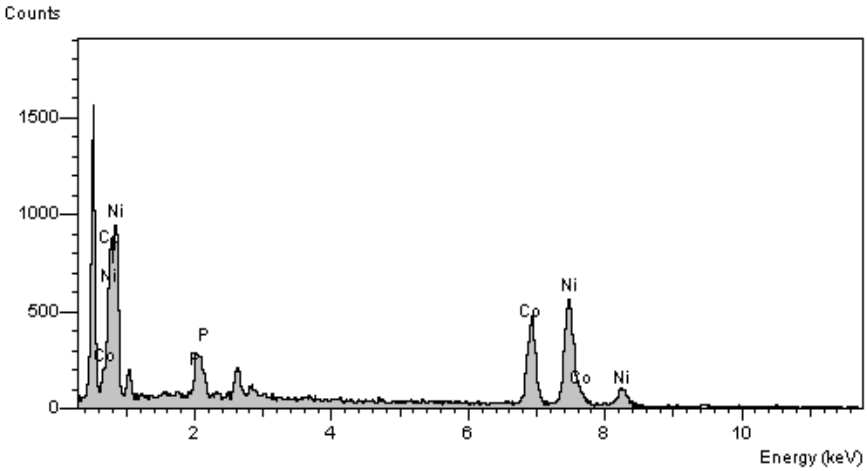


Fig. 17 EDS analysis of Co-Ni-P-B/Ni foam

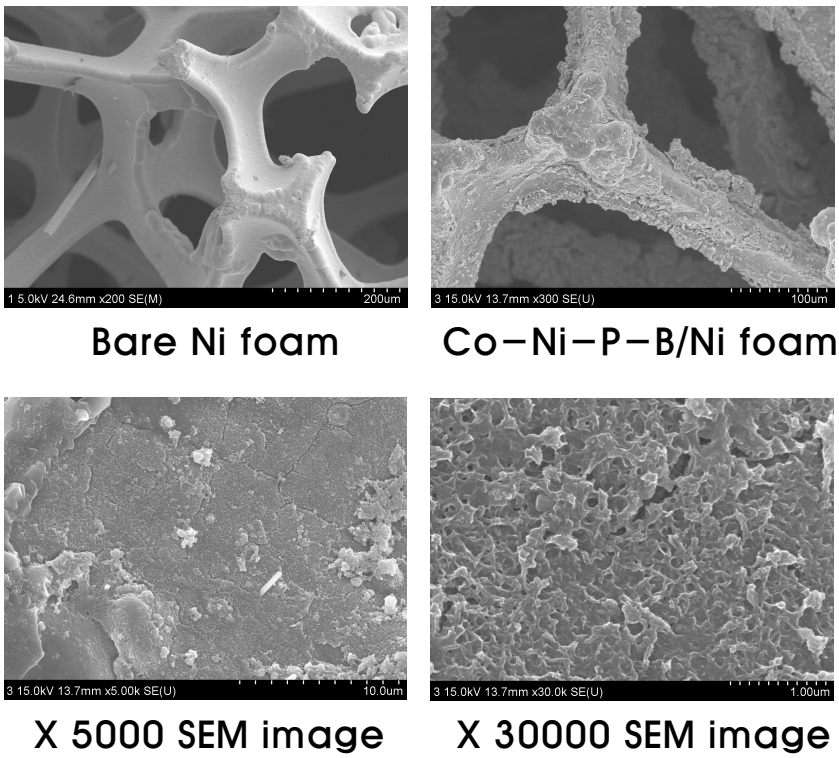


Fig. 18 SEM image of Co-Ni-P-B/Ni foam

제 2 절 촉매 반응 특성

$NaBH_4$ 농도, NaOH농도에 따른 촉매 수소 발생기의 촉매 분해 특성 실험을 수행 하였다. 제조된 촉매는 수소 생성 성능 평가를 위해 Fig. 19와 같이 반응기, 방습제(silica gel), 워터 트랩(water trap) 질량 유량계의 구성으로 실험 장치를 설치하였다. 연료로는 5wt.% $NaBH_4$ + 5wt.% NaOH 수용액을 사용하였으며, 실린지 펌프를 사용하여 공급하였다. 실험에 사용된 촉매는 2cm × 2cm 크기의 촉매를 사용하였으며, 촉매 반응시 나오는 수소의 유량을 측정 하였다.

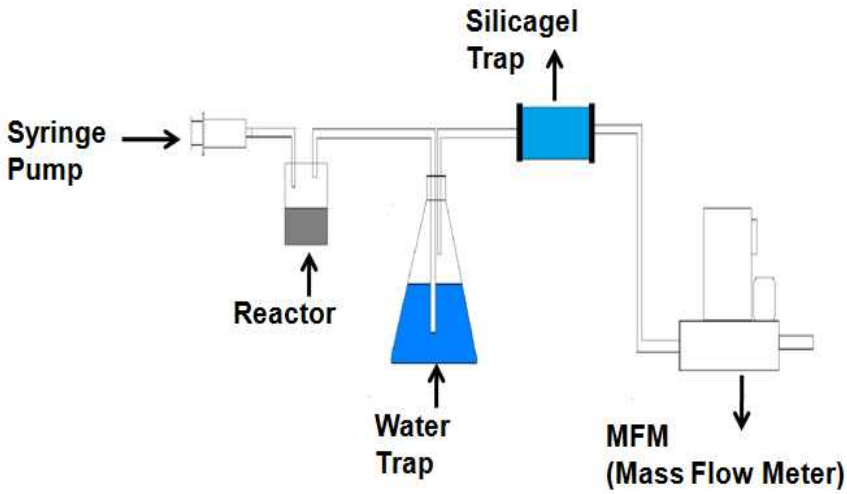


Fig. 19 Schematic diagram of catalyst reaction test

1. $NaBH_4$ 농도에 따른 촉매 반응 특성

Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매의 $NaBH_4$의 농도에 따른 수소 발생 실험을 수행 하였다. 실험 조건은 각각 5, 10, 15wt.%의 $NaBH_4$와 5wt.%의 NaOH 수용액으로 실험을 수행 하엿으며 Fig. 20과 같은 결과를 나타내었다. $NaBH_4$의 농도가 낮으면 수소 발생률은 높지만 그만큼 $NaBH_4$가 가지고 잇는 수소 밀도는 낮기 때문에 고농도의 $NaBH_4$보다 수소 발생량은 적은 것으로 나타났다. 실험결과 15wt.%의 농도를 가진 $NaBH_4$ 수용액이 5wt.%의 $NaBH_4$ 수용액보다 3배정도의 수소가 발생 되는 것으로 확인 하였으며, 이로써 $NaBH_4$의 농도에 증가에 따른 촉매의 수소발생 성능 저하가 크지 않음을 확인하였다. 수소 발생 곡선의 기울기가 저농도에 비해 고농도가 낮게 나타나는 이유로는 반응 생성물인 $NaBO_2$가 석출 되면서 촉매 표면에 도포되기 때문이라고 판단된다.

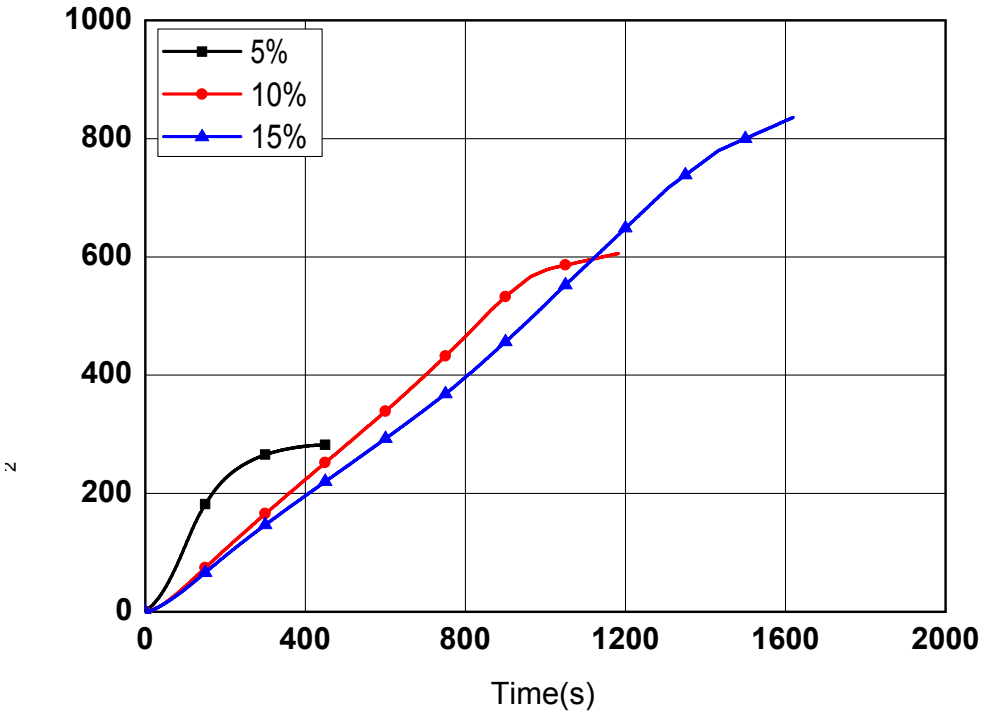


Fig. 20 Effect of $NaBH_4$ concentration on the H_2 generation volume at the fixed NaOH concentration

2. NaOH 농도에 따른 촉매 반응 특성

NaOH 농도가 촉매 반응 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 15wt.% 로 고정시킨 $NaBH_4$에 NaOH의 농도를 3, 5, 7wt.%로 나누어 각각 실험을 진행하였다.

그 결과 Fig. 21과 같은 실험 결과를 보였다. $NaBH_4$의 농도가 동일하기 때문에 전체적인 수소 발생량은 비슷하였다. 하지만 NaOH 농도에 따라 수소 발생 곡선의 기울기 차가 생기는 것을 확인하였다. NaOH의 농도가 저농도에서 고농도로 갈수록 기울기가 점차 커짐을 알수가 있다. 기울기가 커진다는 것은 수소 발생속도가 저농도 일 때 보다 고농도 일 때 더 빠르다는 것을 의미하며, 또한 NaOH는 $NaBH_4$를 수용액화 시켰을 때 자연분해를 막기위해 알칼리화를 만드는 기능도 가지고 있는데 이를 통해 PH가 높아 질수록 수소 발생 속도가 빠르다는 것을 추측할 수 있다.

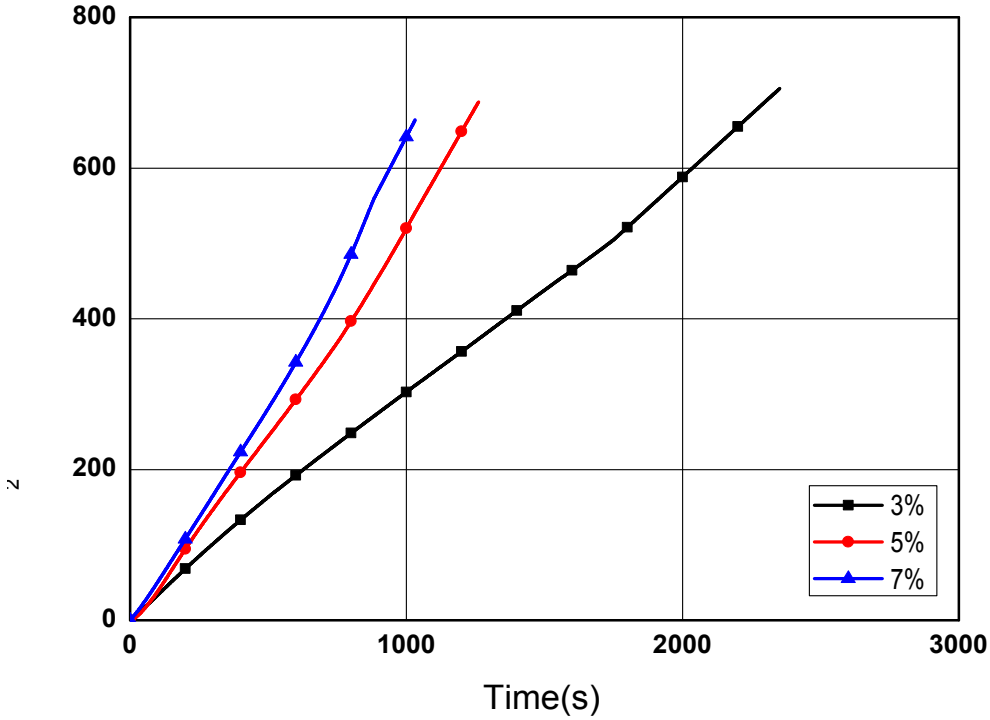


Fig. 21 Effect of NaOH concentration on the H_2 generation volume at the fixed NaBH4 concentration

3. 촉매의 내구성

촉매를 소형 무인기나 로봇에 사용하기 위해서는 장시간 사용 후에도 쉽게 촉매의 성능이 저하되지 않고 유지 되어야 한다. 촉매의 내구성 및 고농도 연료를 사용하는 수소 발생 시스템의 문제점을 사전에 확인 하기 위하여 수소 발생 테스트를 실시하였다. 내구성 테스트를 위해 3cm × 2.5cm 크기의 Co-Ni-P-B/Ni foam촉매를 제조 하였으며, 15wt.% $NaBH_4$ + 5wt.% NaOH 수용액을 1cc/min의 속도로 흘려 25분씩 총 15회의 실험을 수행하였다.

그 결과 Fig. 22에서 보듯이 총 6시간 이상 촉매의 성능저하 없이 지속적인 수소 발생이 이루어 지는 것을 확인하였다. 이를 통하여 Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매의 내구성이 확보됨을 보일 수 있다. 또한 15회의 실험동안 Fig. 23에서 보는 바와 같이 각 실험의 수소 유량의 변화가 크지 않은 것을 확인 할수 있다. 오차 범위내의 수소 생성량 차이가 있기는 하지만 실험당시의 조건이나 연료의 주입에 따라 틀려

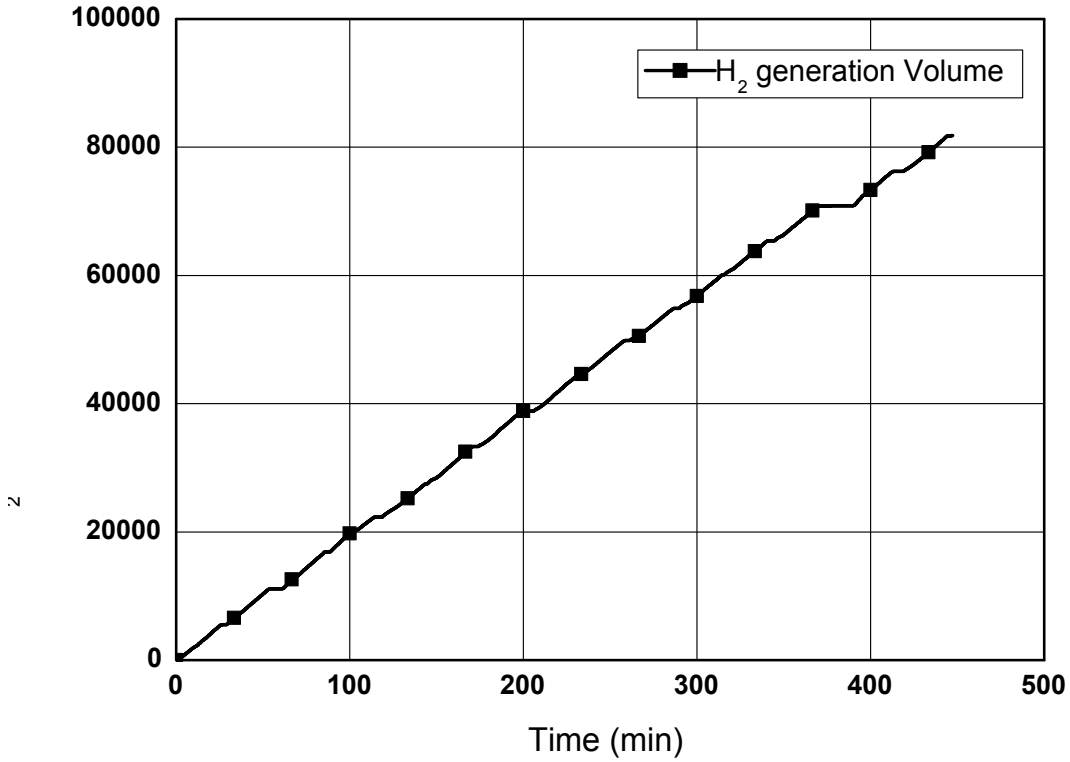


Fig. 22 Durability of the Co-Ni-P-B/Ni foam catalyst

질수 있기 때문에 촉매의 수소 발생성능도 큰 변화가 없다고 판단 할수 있다.

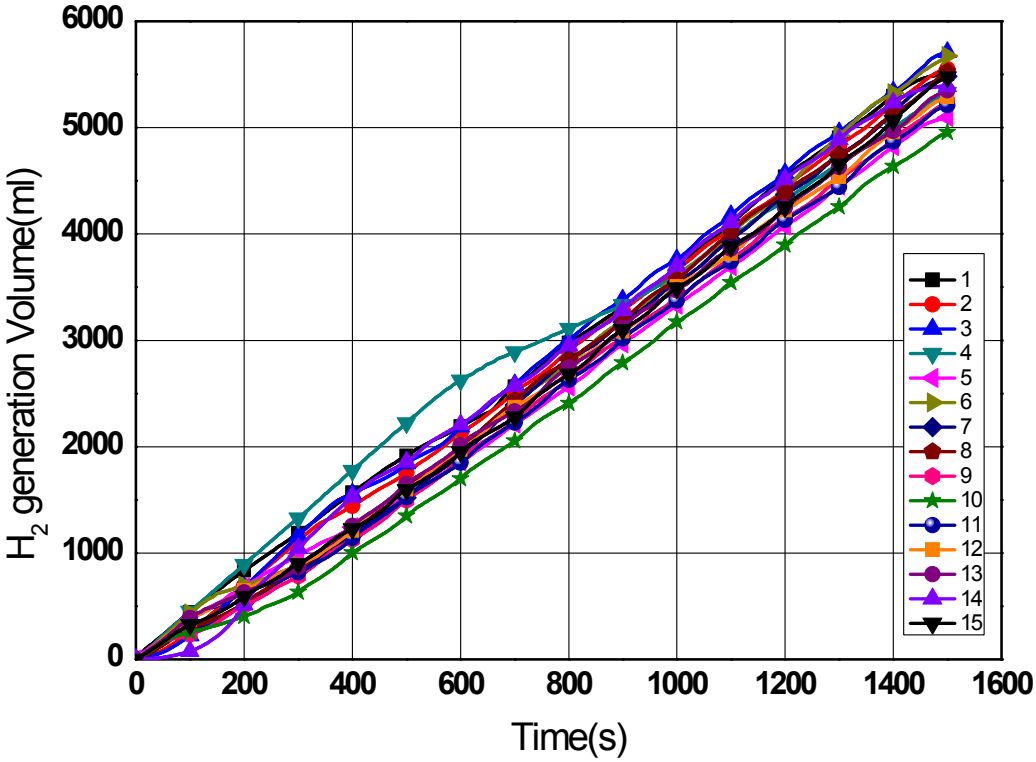


Fig. 23 Cyclic performance of the Co-Ni-P-B/Ni foam

제 3 장 수소발생기의 온도환경 성능평가

제 1 절 수소 발생기 및 온도환경 실험장치 구축

촉매화학반응을 통한 수소발생특성은 온도, 압력, 진동에 매우 민감한데, 특히 무인기의 경우 고도변화에 따라 온도와 압력이 크게 변화되며, 비행 중 비행체 및 모터에 의한 진동도 매우 심하다.

온도변화는 수소 발생률에 직접적으로 영향을 주게 되며, 진동은 촉매 내구성 및 시스템 신뢰성에 문제를 유발할 수 있다. 무인기는 겨울이나 극지방 혹은 여름이나 사막에서도 운용이 가능해야 하는데, 너무 낮은 온도로 인해 수소 발생기가 결빙되어 작동이 되지 않거나, 너무 높은 온도로 인해 연료전지 무인기 내부가 과열되면서 폭발의 위험성도 있을 수 있기 때문에, 온도환경이 수소 발생기에 미치는 영향을 알아보기 위해 먼저 Fig. 24와 같은 수소 발생장치를 구성하였다. 수소 발생 장치는 실린지 펌프, 촉매 반응기, $NaBO_2$ 분리카트리지, 수분 제거기로 구성 되어있다. 실린지 펌프는 연료의 공급유량을 정밀하게 조절할 수 있으며, 반응기 압력상

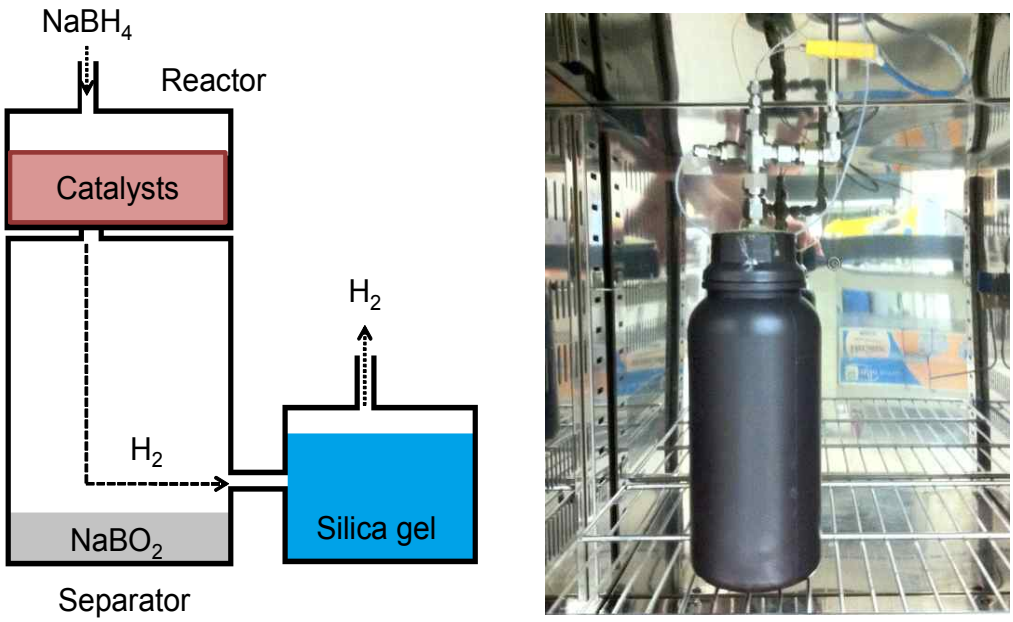


Fig. 24 Schematic of the $NaBH_4$ hydrogen generator

승으로 인한 공급유량의 변화가 없다. 촉매 반응기에는 Co-Ni-P-B/Ni foam촉매가 삽입되며 반응 후 수소가스와 부산물인 $NaBO_2$를 분리 카트리지로 배출시켜 $NaBO_2$를 분리 시킨 후 수분이 함유된 수소 가스를 수분제거기를 통해 제거 시킨 후 수소 유량계를 통하여 측정하였다.

위와 같이 구성된 수소 발생기의 온도 환경 변화를 위한 반응챔버로는 고온용으로는 대류 오븐을 사용하였으며, 저온용으로는 산업용 냉동고를 사용하여 환경 실험을 수행하였다. 또한 수소 발생기 내부의 온도 변화를 관찰하기 위하여 반응기, 분리 카트리지, 수분 제거기, 반응챔버의 온도를 실시간으로 모니터링 하였다 [16-17].

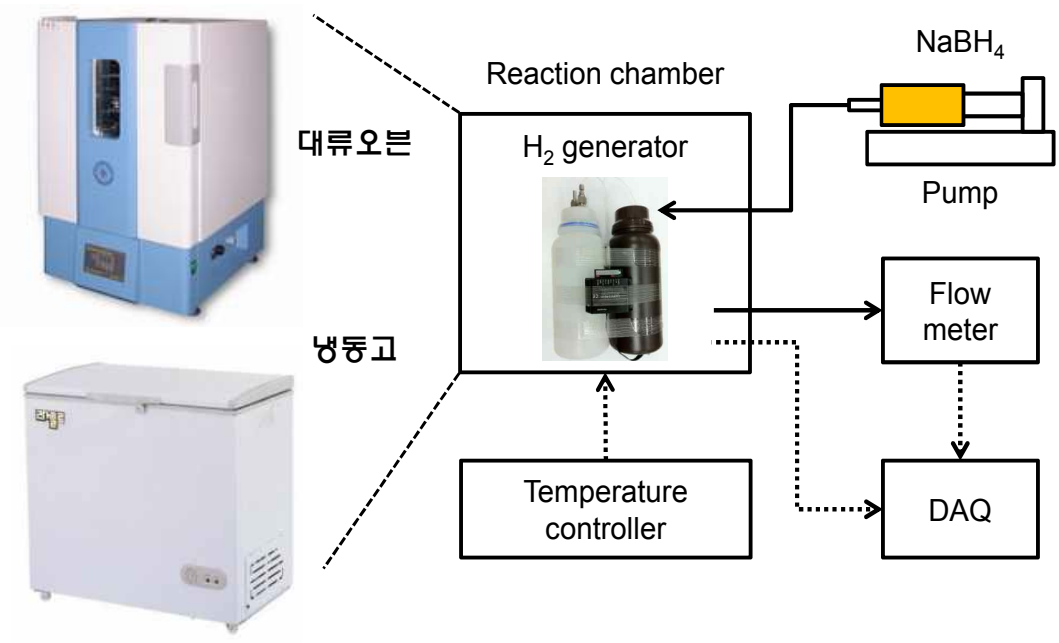
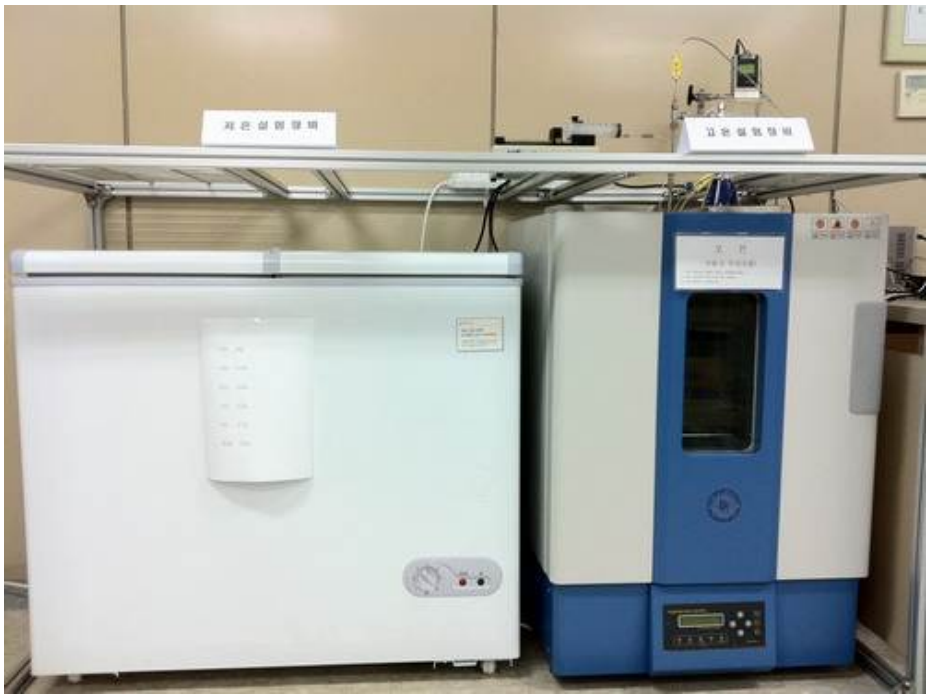


Fig. 25 Experimental setup for performance evaluation of hydrogen generator


저온실험장비
고온실험장비

제 2 절 온도환경 실험 조건

온도 환경에 대한 실험조건은 Table. 3과 같이 다양한 온도 범위에서 수소 발생기의 성능을 평가하였다.

고온의 경우 대류오븐의 온도 변화를 통해 20°C - 40°C까지의 범위에서 실험을 수행 하였으며, 저온은 산업용 냉동고를 사용하여 -20°C에서 실험을 수행 하였다. 연료의 경우 20wt.%와 25wt.%의 $NaBH_4$와 5wt.%의 고정된 NaOH로 실험을 진행하였다. 고온실험을 통해서는 수소 발생 성능/특성과 촉매반응 특성, 촉매 내구성을 평가하였으며, 저온환경에서는 수소발생 성능/특성과 연료 냉각특성, 재시동 특성 등을 평가하였다. 공급 유량은 $NaBH_4$ 20wt.%에서는 2.9cc/min, $NaBH_4$ 25wt.%에서는 2.3cc/min으로 공급 하였는데 농도에 따라 유량이 틀려지는 이유로는 동일한 수소 이론 수소 발생량으로 비교하기 위함이다.

	$NaBH_4$ 20 wt.%	$NaBH_4$ 25 wt.%
공급유량	2.9 ml/min	2.3 ml/min
공급방법	50 ml, 3회 주입	
NaOH	5%	
온도범위	-20, 20, 40 °C	
수소유량	1.3 L/min	
작동시간	1 hr	
연료공급온도	상온	
촉매	Co-Ni-P-B/Ni form 5.5g	

Table. 3 Test conditions

제 3 절 온도환경 실험 결과

1. 20wt.% $NaBH_4$에서의 온도 환경 실험

Fig. 26은 20wt.% $NaBH_4$에서 반응챔버 온도 환경 변화에 따른 평균 수소 발생률을 나타내었다. 1회 반응주기는 약 17분으로 실린지 펌프를 이용하여 50ml의 $NaBH_4$를 2.9ml/min의 속도로 1시간 동안 촉매 반응기에 주입시켰다.

실험 결과 저온에서 고온으로 온도가 올라갈수록 평균 수소 발생률이 저하되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 27에서 보듯이 -20°C의 경우 $NaBH_4$와 촉매의 반응이 일어나기 까지 약 1분의 시간이 필요하다는 것을 확인할수 있다. 하지만 1000s(약 17분)이 지나면서 3가지 조건의 누적 수소 발생량이 동일하였다. 이는 초기반응은 늦었지만 다른 온도 조건에 비해 더 많은 수소를 생성한다고 판단된다. 약 17분 이후부터는 챔버의 온도가 높을수록 누적 수소 발생량이 천천히 감소 되는 것을 확인할 수 있으며, 그에 반해 -20°C와 20°C는 꾸준한 누적 수소 발생량을 보였다.

40°C에서 지속적으로 누적 수소 발생량이 감소하는 이유로는 다른 두 조건에 비해 촉매 유실이 심하여 촉매 반응의 저하가 일어나며, 또한 부산물인 $NaBO_2$가 촉매 도포를 심화시킴에 따라 촉매 성능이 떨어지면서 최종적으로 수소 발생률이 저하되는 것으로 판단된다. 가장 높은 수소 발생률을 보인 -20°C의 경우 다른 경우와 마찬가지로 촉매의 유실이 일어나면서 반응이 저하되지만 주변의 낮은 온도로 반응기를 냉각시키면서 촉매 유실이 20°C와 40°C에 비해 상대적으로 적어지면서 수소 발생률을 유지 할수 있었던 것으로 판단된다.

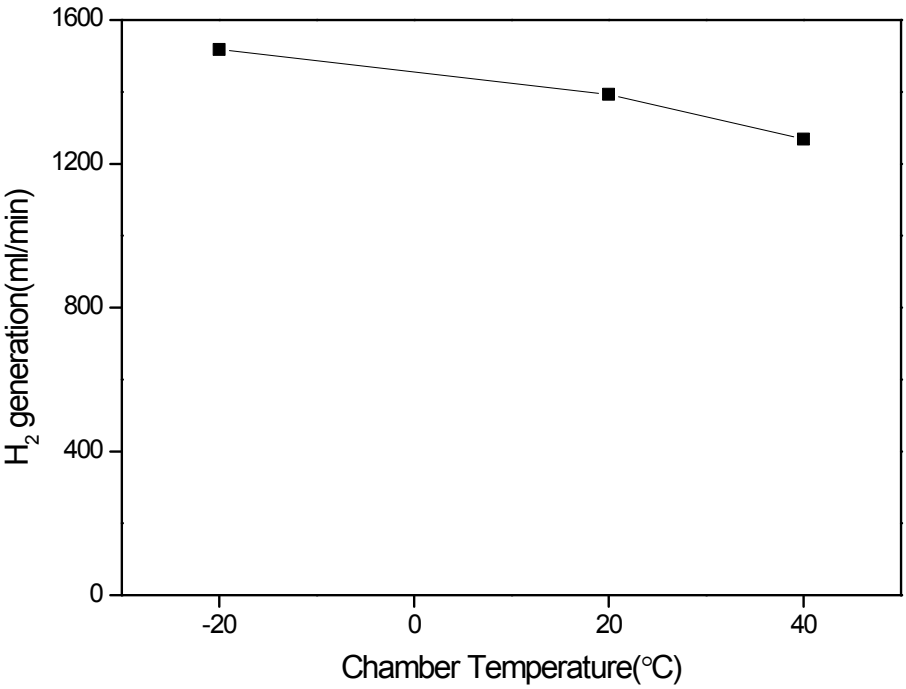


Fig. 26 Hydrogen generation rate of reaction time at 20wt.%

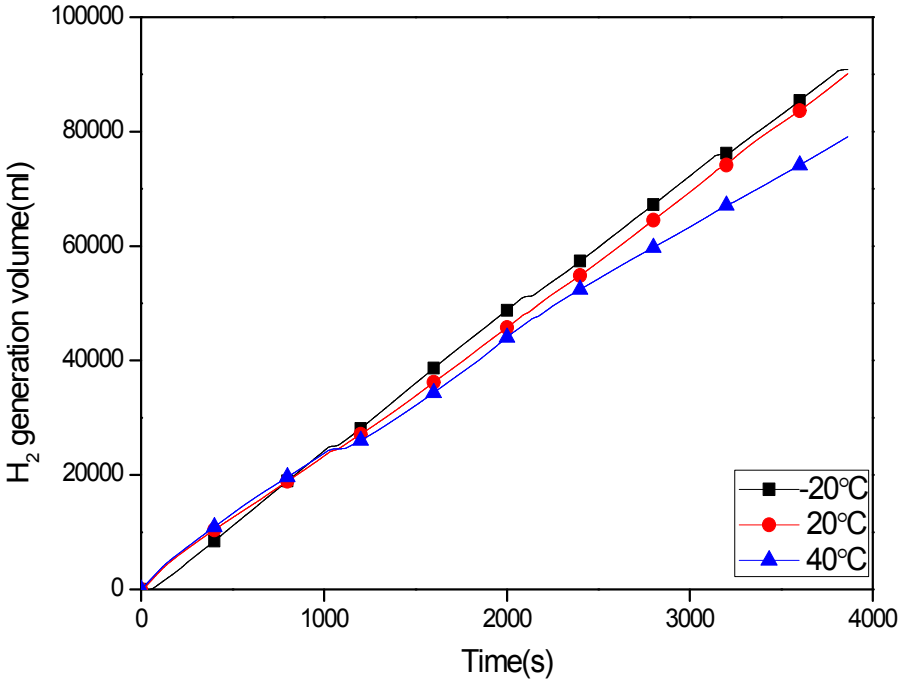


Fig. 27 Hydrogen generation volume of reaction time at 20wt.%

2. 25wt.% $NaBH_4$에서의 온도 환경 실험

Fig. 28은 25wt.% $NaBH_4$에서 온도변화에 따른 수소발생률을 반응주기별로 나타내었다. 1회 반응주기는 약 21분으로 실린지 펌프를 이용하여 50ml의 $NaBH_4$를 2.3ml/min의 속도로 1시간동안 촉매 반응기에 주입시켰다.

25wt.%에서는 -20°C와 20°C의 조건에 대해서만 실험을 진행 하였으며, 20wt.%와 동일한 경향을 보이는 것을 확인하였다. 약 25분 가량 비슷한 누적 수소 발생량을 보였지만 이 후 부터는 20°C의 누적 수소 발생량이 하강 곡선이 그려지는 것을 확인할 수 있다. 초기에는 $NaBH_4$가 고농도이기 때문에 수소 발생률의 저하가 비슷하게 이루어 지지만 시간이 지나갈수록 저온에서의 반응기 냉각효과가 누적 수소량의 차이를 보이게 된다고 판단된다. 하지만 워낙 고농도의 $NaBH_4$이기 때문에 -20°C에서도 실험이 진행될수록 $NaBO_2$의 도포가 심각해져 누적 수소 발생량의 감소가 진행되었다.

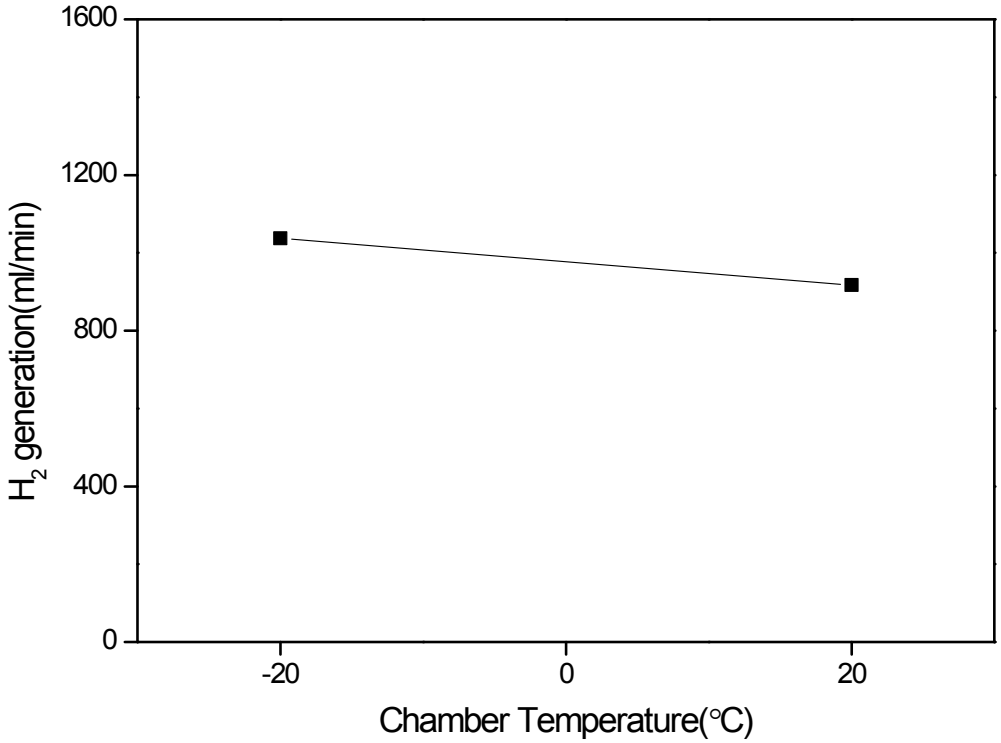


Fig. 28 Hydrogen generation rate of reaction time at 25wt.%

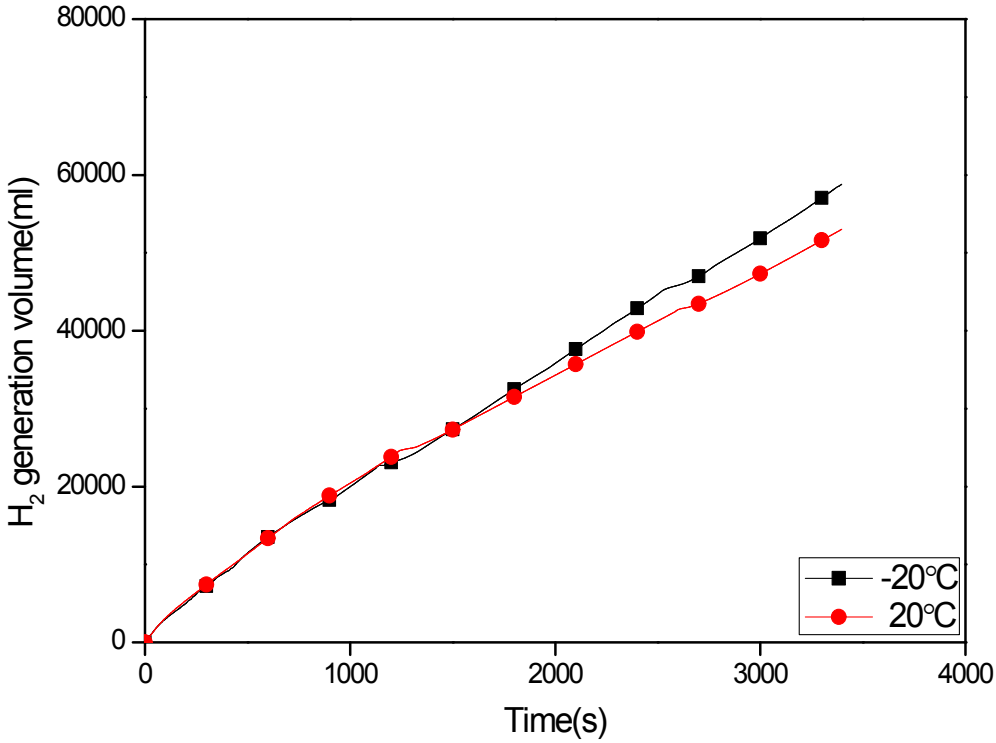


Fig. 29 Hydrogen generation volume of reaction time at 25wt.%

3. 온도 환경에 따른 수소 발생기 성능 저하 원인분석

실험결과를 통해 시간 경과에 따른 수소발생기 성능저하의 원인을 분석해 보았다. 그 중 가장 큰 요인 중 하나는 반응이 진행되면서 촉매 표면에 도포되는 $NaBO_2$인 것으로 판단되었다. 이를 확인하기 위하여 Fig. 30과 같이 SEM을 통하여 실험 전·후 촉매 표면을 관찰하여 $NaBO_2$의 도포 정도를 확인하였다. Fig. 30(A)는 실험 전 촉매의 사진으로 Ni foam 표면에는 촉매를 제외한 물질이 없는 것을 확인할 수가 있다. 하지만 Fig. 30(B), Fig. 30(C), Fig. 30(D)로 진행되어 갈수록 촉매 표면에 $NaBO_2$ 도포가 심화되기 시작하는 것을 볼 수 있다. $NaBO_2$에 의해 촉매 활성점이 물리적으로 도포되면 촉매작용을 할 수가 없게 되는데, 이는 수소발생량 감소로 이어지게 된다. 이는 저 농도에서 고농도 $NaBH_4$로 갈수록 심화되는데, 고농도로 갈수록 촉매의 내구성이나 반응성이 떨어지게 되는 원인 중 한가지이다.

Fig. 31과 Table 4는 촉매반응기와 $NaBO_2$ 분리 카트리지의 평균 온도를 나타내었다. 챔버 온도가 올라갈수록 전체적인 반응기의 온도도 상승하는 것을 볼 수 있다. 또한 20%에 비해 25% $NaBH_4$가 더 높은 반응기 온도를 나타냈다. 이를 통해 반응기와 챔버의 온도가 높을수록 촉매유실이 심각해져 수소발생량 감소가 일어날 수 있다고 판단된다. 하지만 -20°C는 반응기의 온도는 높지만 $NaBO_2$ 분리 카트리지 온도가 다른 조건에 비해 상당히 낮은데, 이는 냉각효과에 의해 촉매유실이 적은 것으로 판단된다. 나머지온도의 경우 분리 카트리지에서 미반응된 $NaBH_4$가 유실된 촉매와 반응하기 때문에 추가적인 가수분해가 발생하게 되는데, 이때 발생된 열로 인해 분리 카트리지 온도가 상승된 것으로 판단된다. Fig. 32와 33은 반응 후의 촉매 반응기와 $NaBO_2$분리기에서 꺼낸 촉매 유실 양과 $NaBO_2$의 결정화 모습을 보여주고 있다.

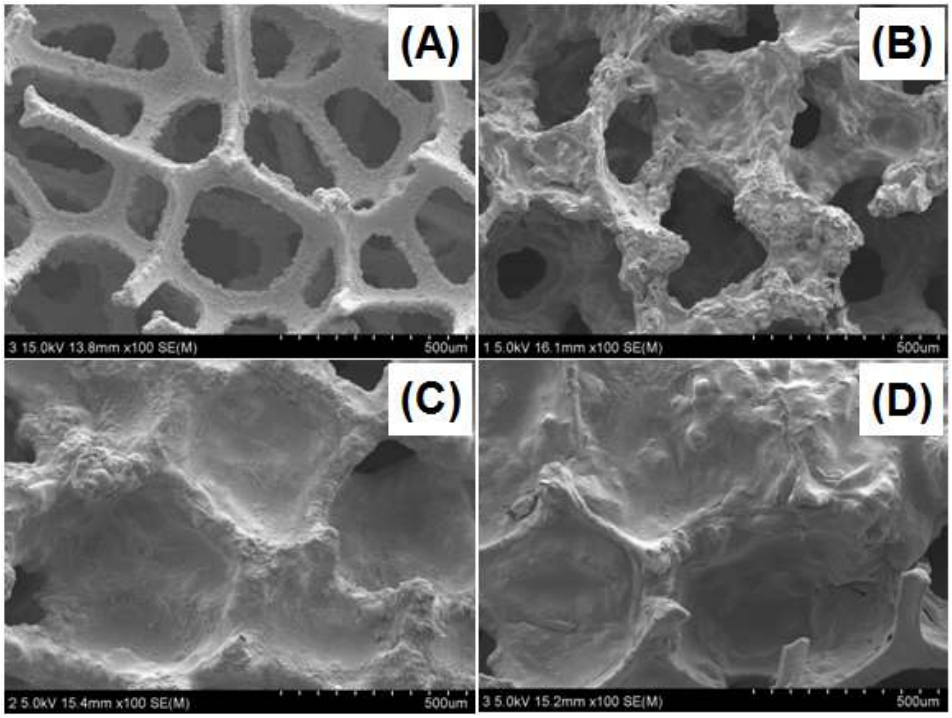


Fig. 30 SEM images of catalyst before and after the experiments (A: pure catalyst, B, C, D: $NaBO_2$ deposition on the catalyst surface)

	챔버온도 (°C)	반응기 온도 (°C)	분리기 온도 (°C)
20wt.% $NaBH_4$	-20	104.7	53.1
	20	99.9	83.4
	40	100.4	76.0
25wt.% $NaBH_4$	-20	108.6	54.2
	20	108.3	73.6

Table 4 Reactor and Borate separate cartridge Temperature

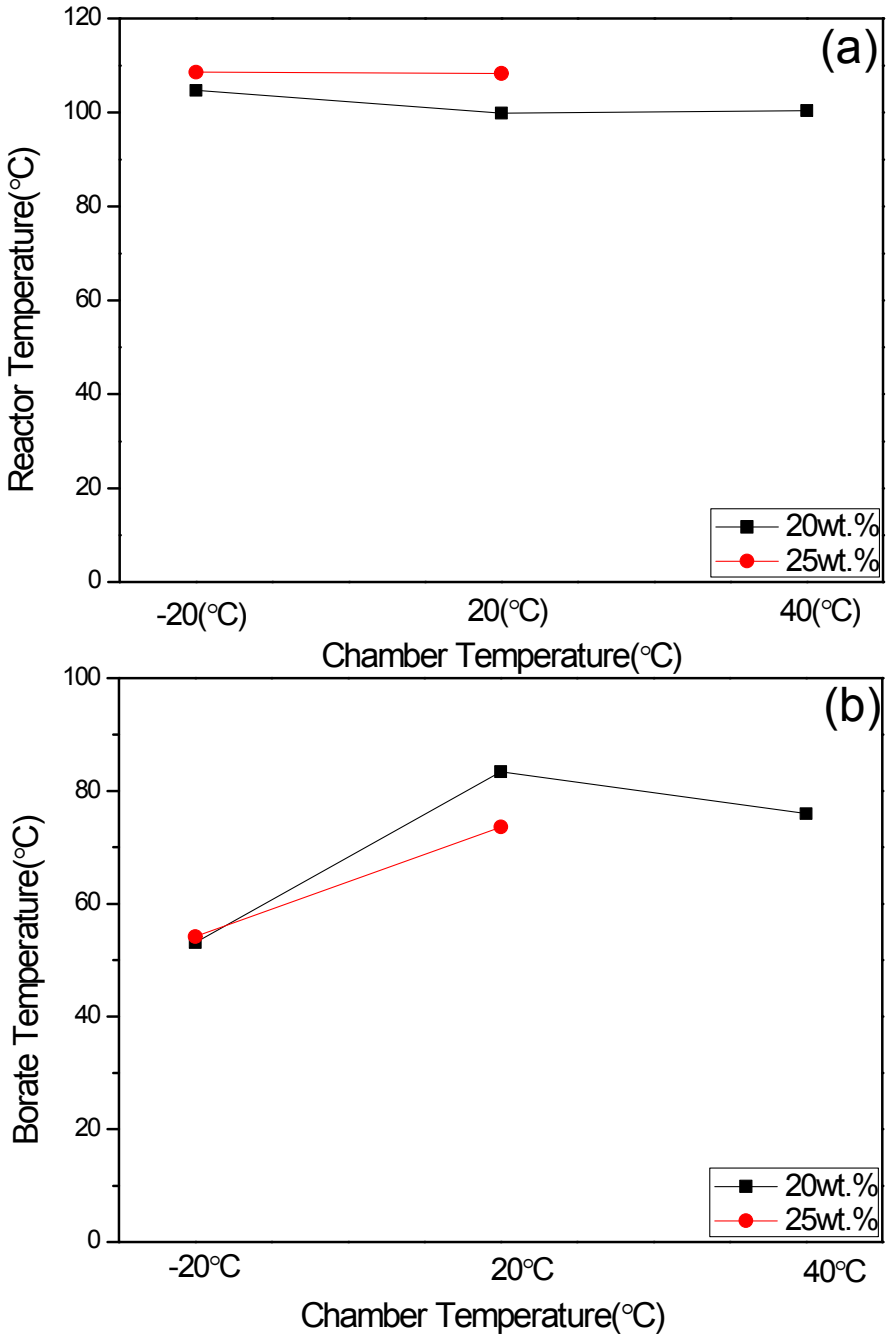


Fig. 31. Reactor and borate temperature as a function of chamber temperature at 20wt.% and 25wt.% $NaBH_4$ solution (A : Reactor temperature, B : Borate temperature)

Fig. 32 $NaBO_2$ deposition on the catalyst

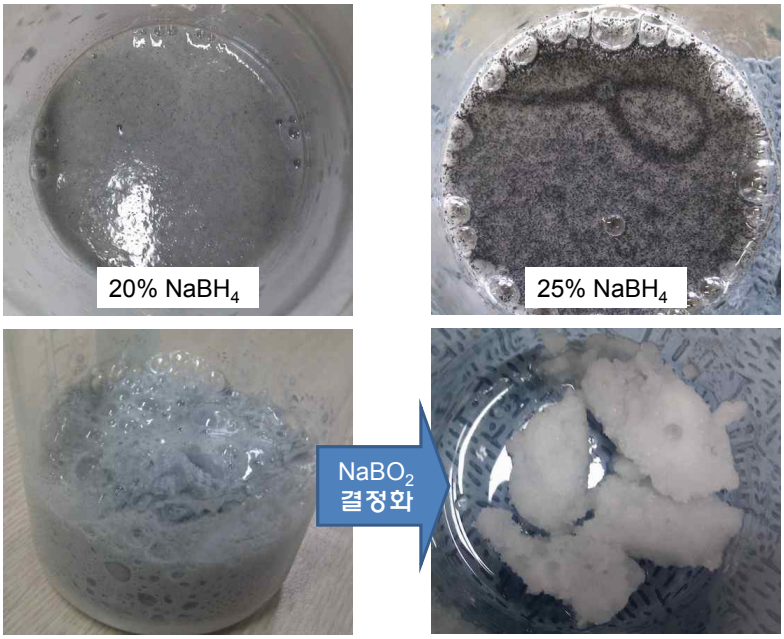


Fig. 33 Catalyst loss and $NaBO_2$ crystallization

제 4 장 수소 발생기의 컴팩트화 연구

일반적으로 촉매를 사용하는 수소 발생기의 경우 펌프, 촉매 반응기, $NaBO_2$ 카트리지를 하나의 구성으로 사용하며, $NaBH_4$ 연료 카트리지를 별도의 구성품으로 사용하여 총 2개의 구성품을 사용하게 된다.

하지만 무인기의 경우 2가지 구성품의 탑재를 위한 공간적 제약을 많이 받게 된다. 이를 개선하기 위하여 4가지 구성요소를 하나의 구성품으로 제작하여 사용하게 되면 무인기의 소형화 및 휴대성이 비약적으로 상승하게 된다. Fig. 34에서 보듯이 수소 발생기를 컴팩트화 시킨다면 동일 부피 일시 기존의 수소 발생기 보다 에너지 저장률을 30%이상 증가 시킬 수 있어 기존에 비해 장시간 비행이 가능해진다는 장점이 생긴다.

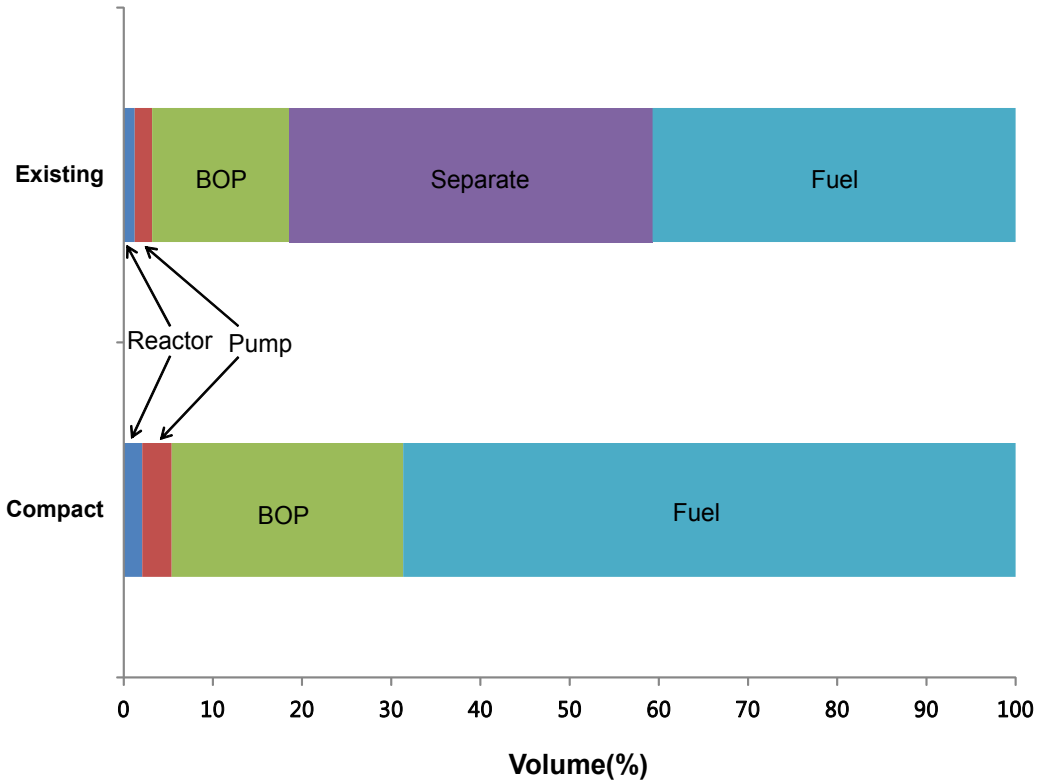


Fig. 34 Volume of the compact and existing chamber hydrogen generator

하지만 컴팩트화를 시켰을 때와 기존의 수소 발생기의 수소 발생 성능 차이를 알 수가 없는데, 2가지 수소 발생기에 대해 동일 조건에서 성능 평가를 수행 한 후 비교 하였다. 이 후 기존과 컴팩트 수소 발생기의 수소 발생 성능이 큰 차이가 없다고 판단 되면 컴팩트화 된 수소 발생기를 다양한 조건들에 대해 성능 평가를 수행하였다.

제 1 절 챔버 구성에 따른 수소 발생 성능평가

구성 챔버 수에 따른 수소 발생 성능을 알아보기 위해 Fig. 35과 Fig. 36와 같은 수소 발생기를 구성하였다. 기본적인 촉매 반응기, $NaBO_2$ 분리 카트리지, 펌프 및 컨트롤러의 구성은 동일하며, $NaBH_4$ 카트리지의 분리 유무 차이가 생긴다. 촉매 반응기에는 약 7g의 촉매를 삽입 후 동일한 펌프 전압으로 20wt.% $NaBH_4$ +5wt.% NaOH를 공급하여 실험을 수행하였다. 구성품 수에 따른 $NaBH_4$ 공급량과 전환률을 비교하여 두 가지 조건 중에 어떠한 조건이 더 우수한 성능을 나타내는지 확인하였다.

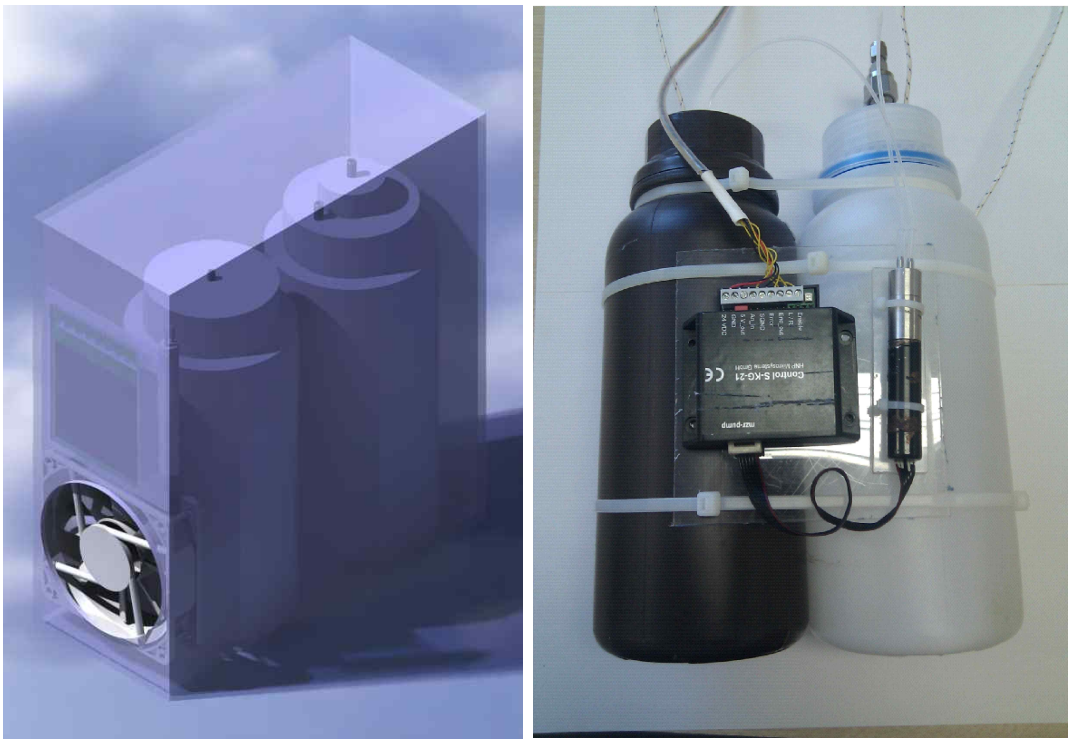


Fig. 35 Schematic of the existing chamber hydrogen generator

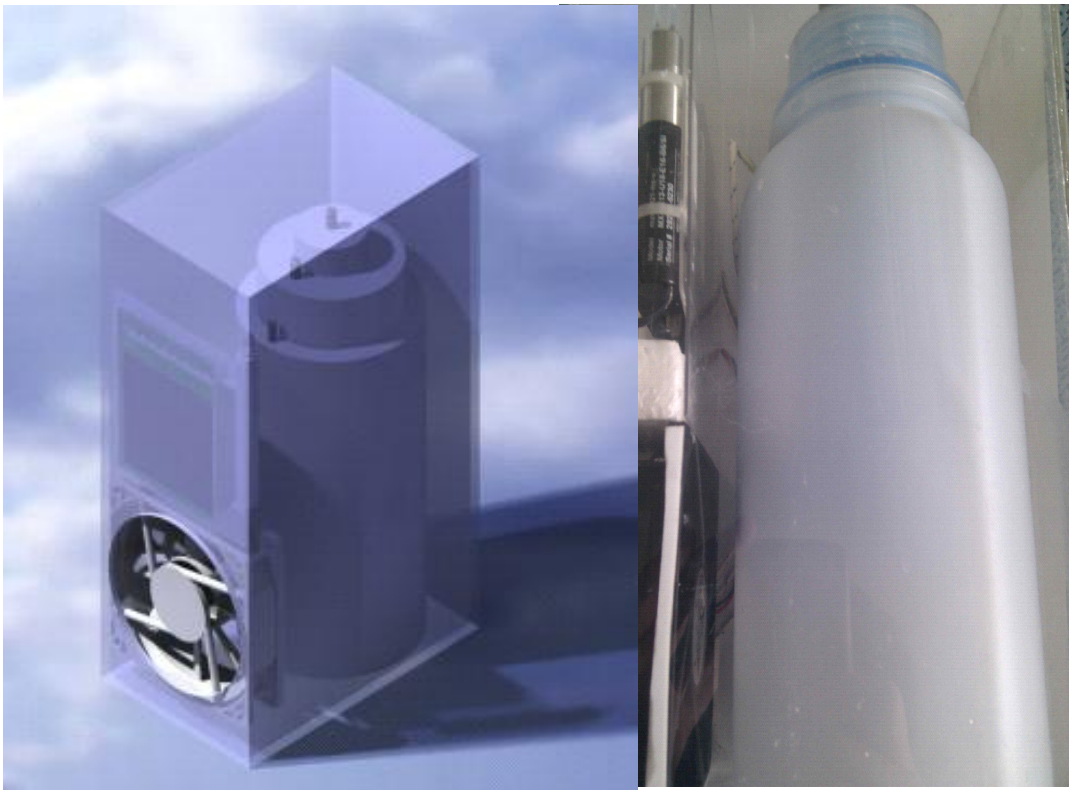


Fig. 36 Schematic of the compact hydrogen generator

실험 결과 Fig. 37과 Table. 5과 같은 실험결과를 확인하였다. Fig. 37 (A)를 보면 컴팩트 챔버가 기존의 챔버에 비해 더 많은 수소 발생량을 발생하였다. 연료 공급 유량을 살펴본 결과 컴팩트 챔버의 경우 3.54ml/min, 기존 챔버는 3.37ml/min이 공급 되었다. 동일 전압으로 구동하였지만, 실제적으로 촉매 반응기에 공급 된 유량은 서로 다른 것을 확인할 수 있었다. 펌프의 전압이 동일하더라도 챔버내에 가해지는 압력에 의해 펌프의 유량이 틀려져 서로 다른 공급 유량을 나타낸 것으로 확인된다. 이를 바탕으로 최종 수소 발생량의 차이가 생겼으며, 이때 평균 수소발생률은 컴팩트 챔버가 1.66L/min, 2챔버는 1.42L/min이 발생하였다. 연료 공급 유량에 따른 전환율을 보면 컴팩트 챔버는 약 89.8%, 기존 챔버는 82.7%로 기존 챔버가 동일한 연료유량을 보였다 하더라도 전환율에서 컴팩트 챔버가 기존 챔버에 비해 더 좋은 성능을 나타내었다.

컴팩트 챔버가 더 좋은 성능을 보인 이유를 살펴보면 Fig. 37 (B)에서 보듯이 기

존 챔버에 비해 촉매 반응기 온도가 높게 나타나 촉매와의 반응이 더 활발히 이루어짐을 알 수 있다. 하지만 높은 온도가 오래동안 지속 될 경우 기존 챔버에 비해 촉매 유실이 심각해 질수도 있다는 단점이 생기기도 한다. 이를 통해 챔버 부피 감소에 따른 성능저하가 이루어지지 않았으며, 오히려 성능이 향상된 것을 볼 수 있다.

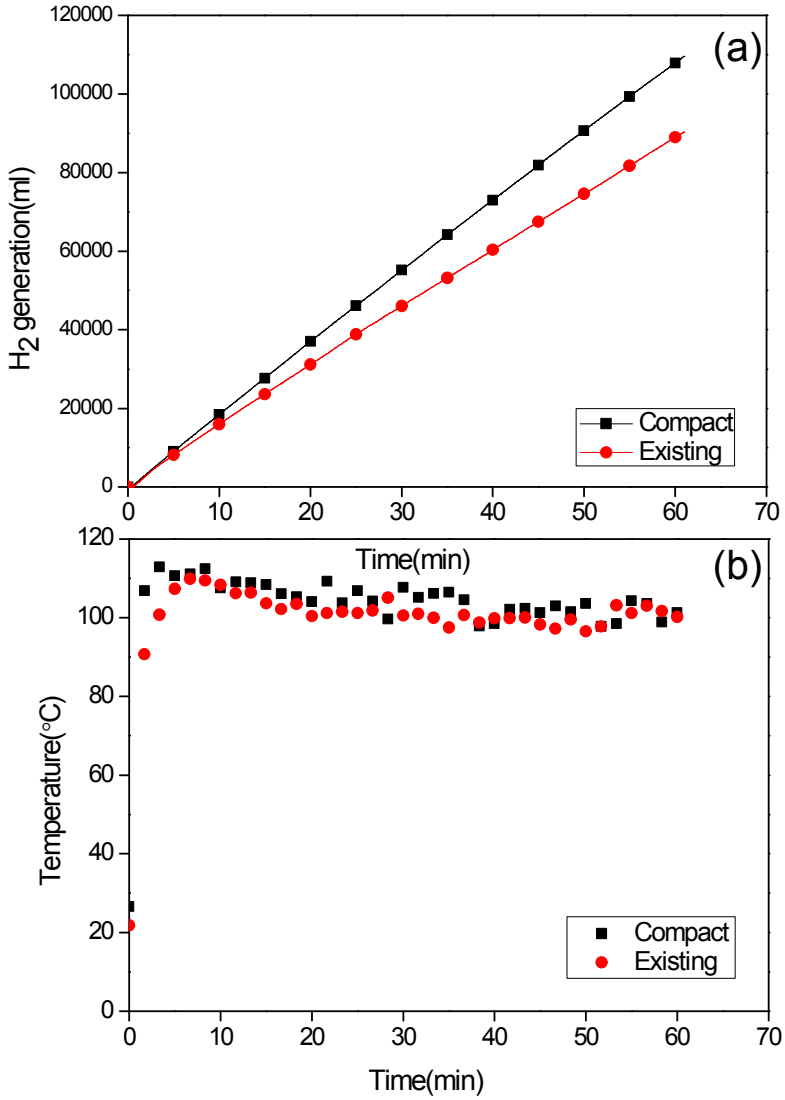


Fig. 37 Hydrogen generation and Reactor temperature as a function of reaction time at compact and existing Chamber (A: Hydrogen generation, (B) Reactor temperature)

	compact Chamber	existing Chamber
$NaBH_4$농도 (wt.%)	20wt.% $NaBH_4$ + 5wt.% NaOH	
공급유량 (ml/min)	3.54	3.37
평균 수소발생량 (ml/min)	1655.2	1420.5
전환율(%)	89.8	82.7
평균 촉매 반응기온도 (°C)	102.9	99.9

Table 5 Test result of compact and existing Chamber

제 2 절 컴팩트 수소 발생기의 펌프 전압별 성능

Fig. 38와 Table 6는 20wt.% $NaBH_4$를 1.5V~2.5V까지 0.5V간격을 두고 전압 변화에 따른 수소 발생량과 실험 결과 값을 나타내었다.

$NaBH_4$ 공급 유량을 살펴보면 전압이 상승 될수록 공급 유량 또한 상승하였으며, 이를 통해 평균 수소 발생량 또한 증가 하는 것을 볼 수 있다. 평균 촉매 반응기의 온도를 보면 3가지 조건 모두 비슷한 온도를 볼 수 있지만 $NaBO_2$ 카트리지의 경우 전압이 상승할수록 온도가 급격히 상승하는 것을 볼 수 있는데 이는 전환율과 연관을 지어 설명할 수 있다.

1.5V는 촉매와 $NaBH_4$가 98.3%의 높은 전환율을 보이며 반응을 하였으며, 거의 모든 연료가 반응을 하게 된다. $NaBO_2$ 카트리지에서 미 반응된 $NaBH_4$와 유실된 촉매의 반응이 일어나지 않아 카트리지 내부의 온도 또한 낮게 나타난다. 2V에서는 급격히 저하된 전환율이 2.5V에서는 다시 상승 된 것을 확인할 수 있다. 이는 2V는 NaBO2 카트리지의 온도가 63°C이며, 2.5V는 약 76°C의 차이에서 온다. $NaBH_4$는 약 60~70°C의 열이 공급 되면 자체 반응을 통하여 수소를 발생하게 되는데, 2.5V는 약 76°C의 온도를 보여 카트리지 내부에서 미 반응된 $NaBH_4$가 자체 반응을 하여 수소가 발생하여 전환율에 영향을 주었다고 판단된다.

결과적으로 전압이 높을수록 평균 수소발생량은 높게 나타나지만 공급 연료량에 대한 전환율은 가장 낮은 전압인 1.5V가 높은 성능을 보였으며, 2V는 가장 낮은 전환률이 나타남을 볼 수 있다.

	1.5V	2.0V	2.5V
$NaBH_4$농도 (wt.%)	20	20	20
공급유량 (ml/min)	1.19	2.60	3.54
평균 수소발생량 (ml/min)	606.6	1167.2	1747.0
전환율(%)	98.3	86.3	94.8
평균 촉매 반응기온도 (°C)	100.3	99.1	102.9
평균 분리기온도 (°C)	38.1	63.1	75.8

Table 6 Test result of voltage

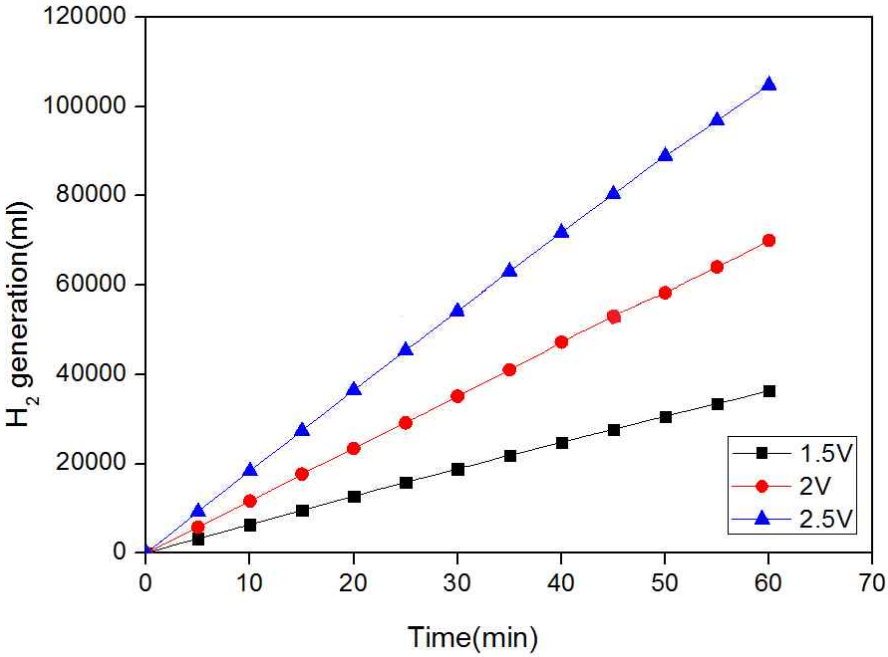


Fig. 38 Hydrogen generation as a function of reaction time at Voltage

제 2 절 컴팩트 수소 발생기의 $NaBH_4$ 농도에 따른 성능

Fig. 39와 Table 7은 펌프전압을2V로 고정시킨 후 15wt.%~25wt%까지 5wt.%간격을 두고 $NaBH_4$농도에 따른 수소 발생량과 실험 결과 값을 나타내었다.

$NaBH_4$농도가 증가할수록 공급 유량은 감소하는 것을 볼 수 있는데, 농도 증가에 따른 점성이 커져 감소되는 것으로 판단된다. 공급 유량이 감소함에 따라 평균 수소 발생량 또한 감소함을 보였는데, 25wt.%는 15, 20wt.%에 비해 절반 이하로 떨어진 전환율을 보였다. 농도가 올라감에 따라 전환율이 급격히 떨어진 이유를 보면 촉매 표면에 $NaBO_2$ 도포가 일어나 수소 발생량이 감소하였으며, 전환율 또한 낮게 나타났다. 고농도로 갈수록 평균 촉매반응기 온도가 상승 된 것을 볼 수 있는데, 15wt.%는 두 조건에 비해 낮게 형성 되어 열로 인한 촉매의 손실이 적고, 최종적으로 100%의 전환율을 보이게 되었다. 평균 분리기의 온도는 60°C에서 분포 되었는데 유실된 촉매와 미반응된 $NaBH_4$가 분리 카트리지 내에서 반응을 하였다면 고온이 되기 때문에 이를 통해 추가적인 수소 발생은 없다고 판단된다.

결과적으로 $NaBH_4$농도가 낮을수록 동일 전압이더라도 점성에 의해 공급 유량이 상승 하였으며 고농도로 갈수록 전환율이 급격히 하락하는 것을볼 수 있다.

	15wt.%	20wt.%	25wt.%
펌프 전압(V)	2	2	2
공급유량 (ml/min)	3.14	2.60	1.82
평균 수소발생량 (ml/min)	1225.6	1167.2	519.5
전환율(%)	100	86.3	44.4
평균 촉매 반응기온도 (°C)	85.1	99.1	102.8
평균 분리기온도 (°C)	59.3	63.1	62.7

Table 7 Test result of $NaBH_4$ concentration

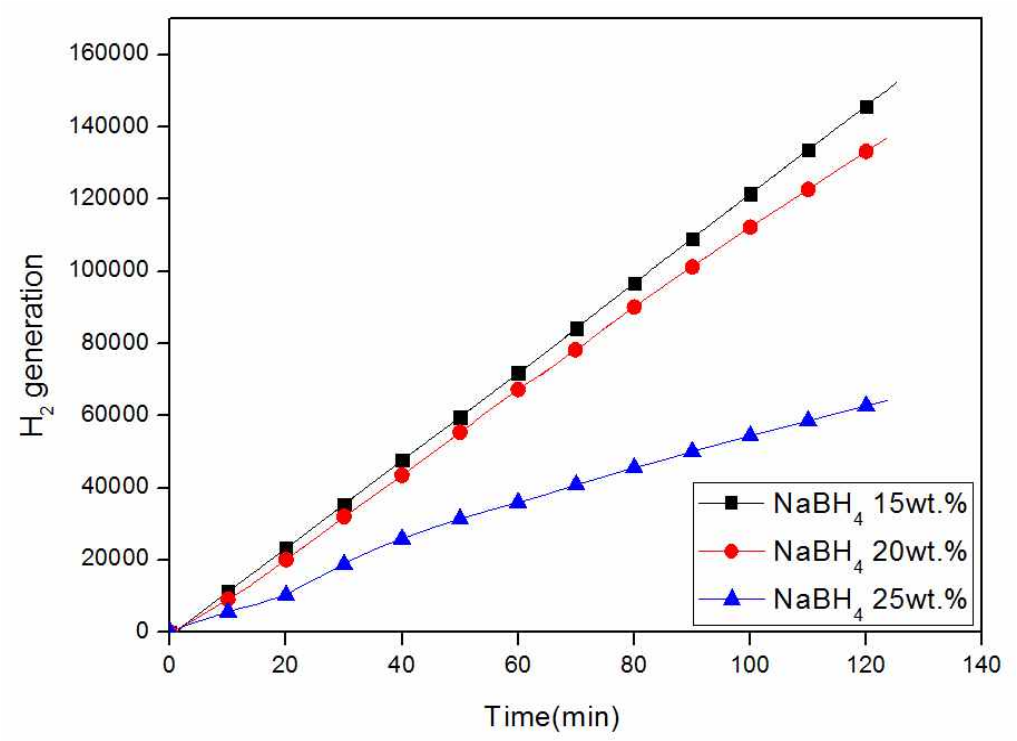


Fig. 39 Hydrogen generation as a function of reaction time at $NaBH_4$ concentration

제 3 절 컴팩트 수소 발생기 보완

기존의 Fig. 36의 컴팩트화된 수소 발생기를 Fig. 40과 같이 보완 수정하였다. Lab scale에서는 삼각 플라스크에 Silica gel과 Water trap을 사용하여 불순물과 수분을 제거 하였지만 무인기에 싣기 위해서는 하나의 구성품으로 만들 필요가 있다. 이를 위해 그림과 같이 하나의 케이스를 반으로 나누어 아랫 부분에는 수소와 함께 나오는 물을 모으고 위의 Silica gel로 증기화된 수분을 제거하여 Stack에 수분이 최소화될수 있게 하였다. 또한 모아진 물은 촉매 반응이 종료된 후 촉매 세척용으로 사용할 수 있도록 설계하였다. 또한 촉매 반응기에서 생성되는 수소의 경우 온도가 100°C가 넘는 고온으로 발생되는데, 이를 Stack에 직접 공급할 경우 membrane이 쉽게 건조되어 Stack의 성능을 저하시키기 때문에 열전도율이 높은 구리관을 사용하여 촉매 반응기에서 발생된 수소를 수분 제거기까지 가는 동안 냉각하여 Stack에 입히는 손상을 최소화 하였다.

Silica gel과 water trap을 수소 발생기의 구성품으로 추가 시켰기 때문에 전반적인 수소 발생에 문제가 없는지를 실험을 통하여 실험하였으며, 또한 마지막 촉매

Fig. 40 Schematic of the upgrade compact hydrogen generator

세척을 위한 촉매 반응 후 생성되는 물의 양을 측정 하였다.

1. 실험 결과

Fig. 40을 실험한 결과와 기존의 compact 수소 발생기 실험결과를 Fig. 41과 Table 8에 비교하여 나타내었다.

공급 유량을 동일하게 실험한 결과 평균 수소 발생량에서도 큰 차이가 없었다. 하지만 전환률에서는 0.03ml/min적게 들어간 Fig. 40이 약간 높은 전환률을 보였으며, 촉매 반응기의 온도 또한 약 8°C정도 높게 형성 되었다. 하지만 기존의 compact 수소 발생기는 삼각 플라스크로 된 water trap을 거쳐야만 수소와 수증기 온도를 낮출 수 있기 때문에, 별도의 삼각 플라스크를 사용하였지만, upgrade 수소 발생기는 구리관을 사용하였기 때문에 수소와 수증기가 구리관을 흐르면서 팬에 의한 차가운 공기에 냉각 되면서 silica gel케이스 쪽에 물로 응축되게 되며, 냉각된 수소는 silica gel을 거치면서 최종적으로 Stack에는 깨끗한 수소만 들어가게 된다.

실험이 끝난 후 촉매를 세척하지 않고 그대로 방치 한다면 Fig. 32와 같이 $NaBO_2$가 결정화 되면서 촉매를 도포시키기 때문에 silica gel케이스에 응축된 물을 사용하여 세척을 할 수가 있다. 이를 통해 촉매를 다음 실험에 재사용할수 있다는 장점이 있다.

	Compact	Upgrade
공급유량 (ml/min)	2.60	2.57
평균 수소발생량 (ml/min)	1167.2	1165.2
전환율(%)	86.3	86.9
평균 촉매 반응기온도 (°C)	99.1	106.9

Table 8 Test result

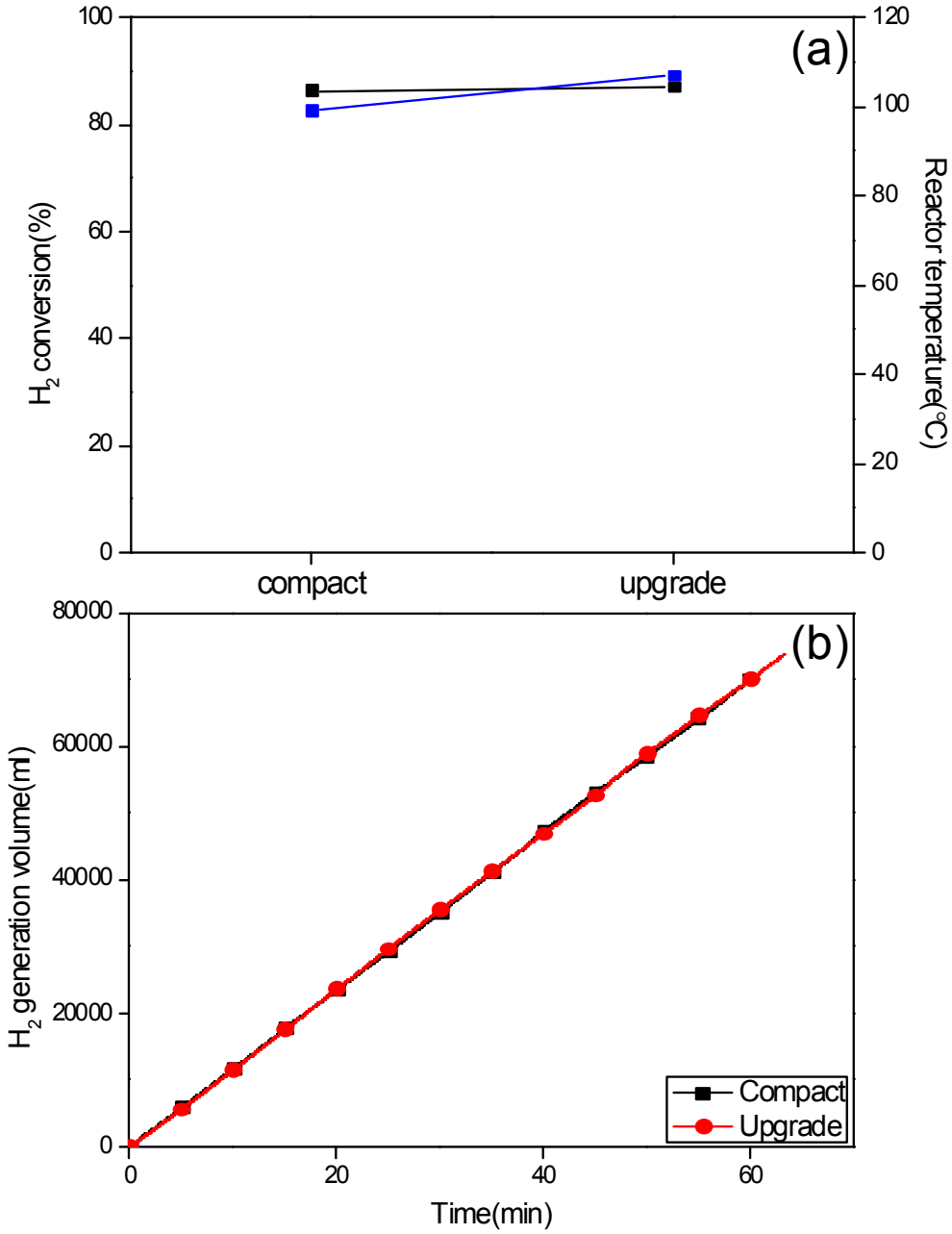


Fig. 41 Compare of test result

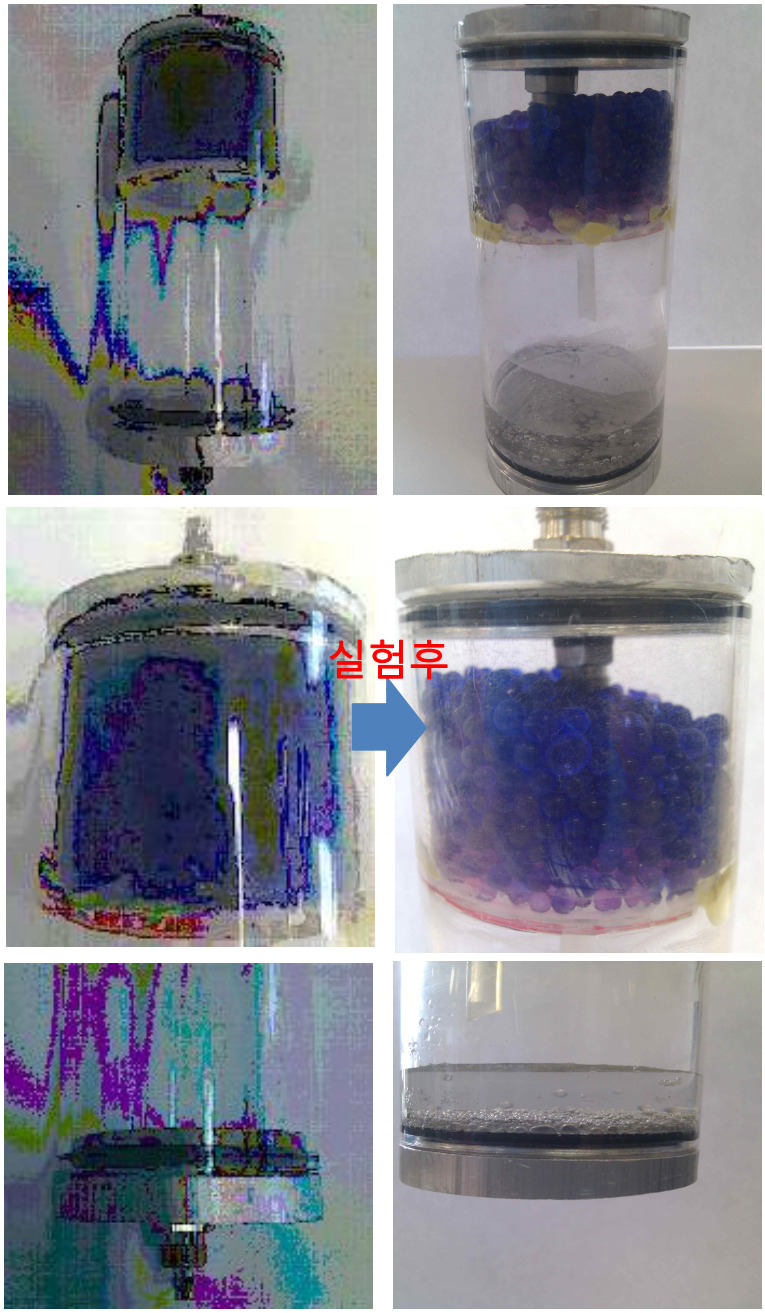


Fig. 42 Silica gel case of after the test

제 5 장 연료전지 시스템 실험

제 1 절 실험 조건 및 장치 구축

이전 실험을 통하여 컴팩트화 된 수소 발생기에서 꾸준한 수소가 발생되는 것을 확인하였다. 하지만 발생되는 수소를 이용하기 위해서는 연료전지를 연계하여 전력을 생산 할수 있어야 한다. 이를 위하여 Fig. 43과 같은 실험 장치를 구축 하였다.

지금 까지의 실험을 통하여 꾸준한 수소를 발생시킬 수 있는 수소 발생기와 Horizon사의 100W급 Fuel cell stack(H-100)과 실험 데이터를 저장하기 위한 PC, 마지막으로 Fuel cell stack에 일정한 부하를 걸어주기 위한 Load cell로 구성이 되어있다.

수소 발생기에서 발생되는 수소의 낭비를 막기 위해 수소 발생기 내부에 일정 압력이 걸리게 되면 연료의 공급을 멈추도록 제어를 하였다. Fuel cell stack이 dead-end 타입이기 때문에 Stack 끝단에 달려있는 Purge valve를 주기적으로 On/Off하게 되는데, 그 이유는 Cathode에 쌓이는 H_2O를 제거하기 위함이다. Load cell을 통하여 Stack에 걸리는 전류를 0-4A까지 단계별로 부하를 걸어 발생되는 전력을 측정 하였으며, 1시간 동안 꾸준한 전류를 흘려 연료전지 시스템과 수소 발생기사이의 문제가 없는 지를 파악 하였다.

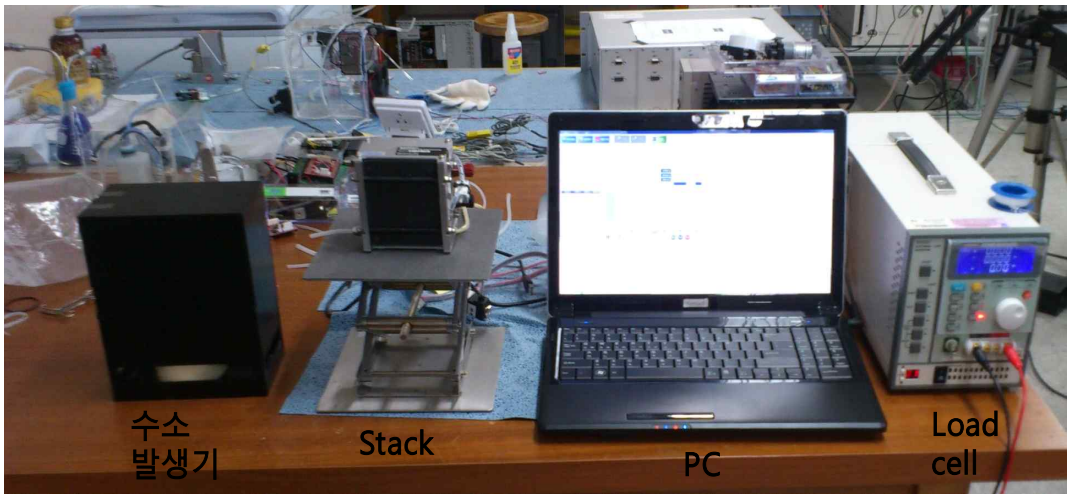


Fig. 43 Fuel cell system test

제 2 절 전류에 따른 연료전지 시스템 성능평가

전류에 따른 연료전지 시스템을 평가하기 위해서 전류를 0-4A의 범위에서 0.5A 단위로 상승 시켜 발생되는 전력과 전압을 측정하였으며, 수소 발생기 가동 시간에 따른 시스템 성능도 동시에 검증 하였다. 실험 결과는 Fig. 44와 같다. 전류가 증가함에 따라 전압은 감소하고 반대로 전력은 상승하는 것을 볼 수 있는데 이는 연료전지의 부하에 따른 손실 특성이다.

또한 초기에 연료전지 시스템은 4A에서 약50-54W의 전력 양을 보였지만, 1시간이 지난 후 약 46-48W로 감소 된 것을 볼수가 있다. 1시간의 실험 동안 전력이 떨어지는 이유로는 촉매 반응기에서 지속적인 반응으로 인해 촉매 유실과 $NaBO_2$ 도포가 조금씩 일어 나면서 stack으로의 수소 공급이 약간씩 불안정해지면서 초기 보다 전력 전압이 감소 된다고 판단된다. 특히 전류가 커지면 커질수록 발생되는 전력과 전압의 차이는 점점 더 심해진다.

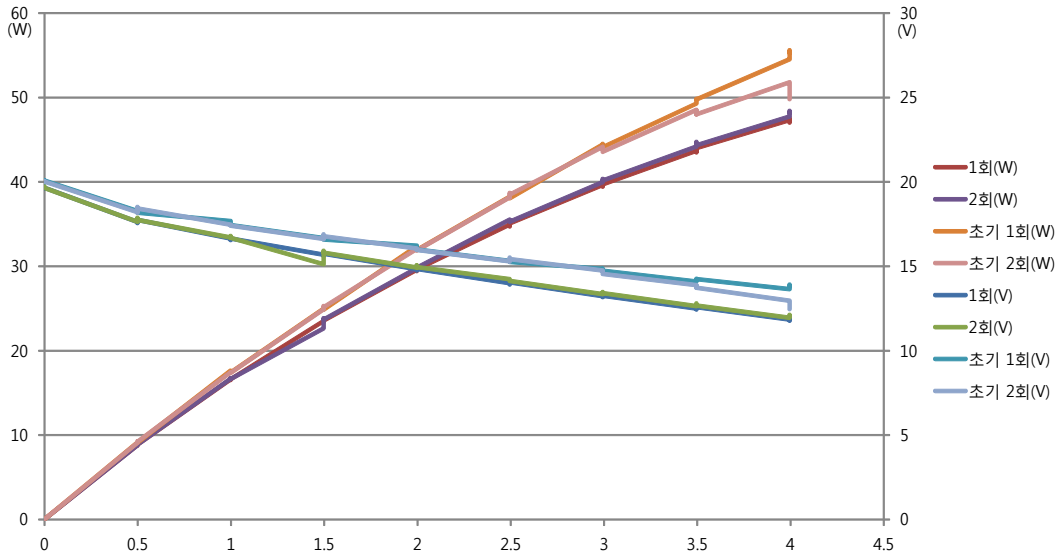


Fig. 44 Fuel cell system test

제 3 절 장시간 테스트

본 연구에서 설계 및 제작된 촉매 및 수소 발생기를 Fuel cell stack과 연계하여 장시간 안정성 평가를 진행하였다.

실험 결과는 Fig. 45와 같은데 1시간동안 지속 작동 시킨 결과 실험 초기에 비해 실험 후반부로 갈수록 약간의 전력의 감소를 볼 수가 있다. 이는 전에 언급 하였듯이 20wt.%의 고농도 $NaBH_4$를 사용 하다 보니 촉매 유실과 $NaBO_2$가 촉매에 도포되면서 수소 발생이 불안정해지면서 전력이 불규칙하게 변하며 약간의 감소를 일으키는 것으로 판단된다. 하지만 1시간 동안 구동 하였음에도 90%이상의 성능을 유지하는 것을 통해 어느정도의 장시간 안정성을 확인할수 있다. 그리고 1시간의 실험과 그 외의 30분동안 실험을 진행 하는데 소모된 $NaBH_4$의 양은 약 500g을 소모 하였는데 이를 통해 촉매 반응기 내부에는 약 5.56ml/min의 연료가 공급되었다고 확인 된다.

결과를 통해 수소를 1시간 이상동안 안정되게 공급 하기 위해서는 촉매 반응기에 공급되는 연료의 양을 조절하여 촉매의 내구성을 오랫동안 유지하는게 주요 요인으로 판단된다.

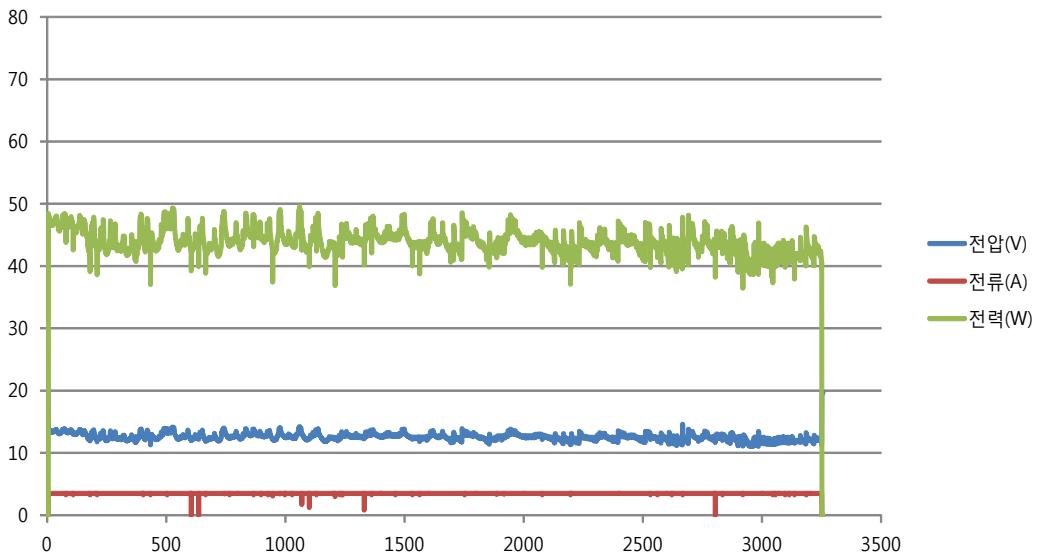


Fig. 45 1hr fuel cell system test

제 6 장 결 론

본 논문에서는 연료전지 무인기를 위한 화학수소화물 기반의 수소발생기 연구를 위하여 수소 발생 성능 향상을 위한 촉매 개발과 기본적인 반응기, 설계연구를 진행하였다. 기존의 분말 촉매를 연료전지에 적용시키기 위해 지지체를 사용하여 촉매를 제작 하였으며 촉매의 성능 테스트를 통해 성능을 입증하였으며, 무인기 탑제를 위한 온도환경 테스트와 연료전지 시스템 중 가장 많은 부피와 무게를 차지하는 수소 발생기의 최적화시켜 수소 발생기의 컴팩트화에 대한 연구를 수행하였다.

본 연구의 1장에서는 연료전지 무인기에서 가장 많이 쓰이고 있는 PEMFC와 그 외의 연료전지에 대한 설명과 PEMFC을 사용하기 위한 수소 저장 방식중 하나인 화학수소 화물중 수소화붕소나트륨에 대하여 설명하였다. 2장에서는 분말 촉매를 Ni foam지지체에 올려 $NaBH_4$와 NaOH농도에 관한 성능평가와 촉매 내구성 테스트를 진행하였으며, 3장에서는 성능 확인을 마친 촉매를 수소 발생기에 넣어서 온도 환경에 대한 다양한 조건에서 실험한 결과를 나타내었다. 그리고 마지막으로 4장에서는 수소발생기의 컴팩트화 시켜 성능비교를 통해 수소 발생기를 수정 보완하는 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 분말 촉매로써 성능을 입증 받은 Co-Ni-P-B촉매를 연료전지 무인기에 적용시키기 위해 Ni foam지지체에 올려 성능을 검증하였다. 그 결과 $NaBH_4$와 NaOH의 농도가 증가 함에 따라 수소 발생 성능이 증가 하는 것을 확인하였으며, 무인기의 장시간 비행을 위한 촉매 내구성 테스트를 진행한 결과 6시간 동안 촉매의 수소 발생 성능 저하는 나타나지 않았다.

성능 검증을 마친 Co-Ni-P-B/Ni foam촉매를 수소 발생기에 넣어 -20°C-40°C까지의 온도 범위에서 다양한 조건으로 실험을 수행하였다. 그 결과 -20°C에서 가장 높은 수소 발생량을 보였으며, 고온으로 올라갈수록 수소 발생률이 감소하는 것을 확인할수 있었다. -20°C의 경우 낮은 외부 온도로 인해 반응기가 지속적으로 냉각되기 때문에 촉매의 유실이 다른 온도 조건에 비해 적어 수소 발생량이 높은 것으로 판단된다. 그에 반해 40°C는 반응 시의 높은 열과 주변에서의 열공급으로 인해 촉매 유실이 심화되어 현저히 떨어지는 수소 발생량을 보였다. 그 외 실험시 발생된 문제로는 $NaBO_2$ 분리 카트리지에서 촉매 반응기의 유실된 촉매와 미반응된 $NaBH_4$가 반응하여 추가적인 수소를 발생함에 따라 수소 유량제어에 문제가 발생

할 수 있었다. 또한 분리 카트리지에서 추가적인 가수분해를 통해 발생된 열로 카트리지 온도가 상승되면서 $NaBO_2$의 석출이 심화됨을 확인하였다.

그리고 연료전지 무인기의 소형화 및 휴대성을 높이기 위해 연료전지 시스템중 가장 많은 부피와 무게를 차지하는 수소 발생기를 컴팩트화 할 경우 에너지 저장률을 30% 향상 시킬수 있다는 장점이 있다. 하지만 수소 발생기를 컴팩트화 시킴에 따라 수소 발생성능에는 문제점이 발생되지 않는 지를 확인하였으며, 그 결과 오히려 컴팩트화 된 수소 발생기가 우수한 성능을 보였다. 이를 바탕으로 컴팩트 수소 발생기에 대해 다양한 조건에서 실험을 수행하였다. 실험 결과 공급 유량이 적고, $NaBH_4$의 농도가 낮을수록 높은 수소 전환률을 보였다.

이 후 별도로 설치한 Silica gel과 water trap을 수소 발생기의 하나의 구성품으로 만들어 추가적인 실험을 진행하였으며, 결과 기존의 삼각 플라스크를 사용한 실험결과와 큰 차이가 없는 것을 확인 할수 있었다. 하지만 Silica gel케이스에 응축된 물을 실험이 끝난 후 촉매 세척을 위해 사용할 수 있다는 장점이 생겼다.

마지막으로 최종적으로 완성된 수소 발생기를 Fuel cell stack와 연계하여 전류에 따른 연료전지 시스템 성능을 평가하였다. 그 결과 초기 실험에 비해 1시간 동안 실험후에 측정한 실험결과를 비교하였을 때 전류가 커지면 커질수록 전압과 전력의 차이가 심해지는 것을 확인할 수가 있다. 또한 1시간 동안의 장시간 실험에서도 초기에 비해 후반부에서 전력이 떨어진 것을 통해 수소 발생기의 촉매 유실과 촉매에 NaBO2 도포에 의해 촉매 성능이 떨어져 stack에 수소가 불안정하게 공급되기 때문에 전력과 전압의 하강이 된다고 판단된다. 이를 통해 장시간 구동을 하기 위해서는 연료의 공급을 좀더 세밀하게 제어할 필요가 있으며, 이를 뒷받침할 촉매의 내구성 또한 확보 되어야 한다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. Thomas h. Bradley, Blake A. Moffitt, Dimitri N. Mavris, David E. Parekh, "Development and experimental characterization of a fuel cell powered aircraft", Journal of Power Sources 171 793~801, 2007
2. 김근배, "연료전지항공기 기술동향", 항공우주산업기술동향 7권2호 (2009) pp95~105
3. 김태규, 이기성, 권세진, "연료전지 무인 항공기 설계 및 시험 결과", 한국항공우주학회 2009년도 춘계 학술대회 논문집, pp508~511, 2009
4. 조은애 "고분자 전해질 연료전지 기술개발 동향", 한국과학기술연구원 연료전지 연구센터
5. James Larminie, Andrew Dicks, "Fuel Cell Systmes Explained 2/e" WILEY, 2003
6. S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, M.T. Kelly, P.J. Petillo, and M. Binder, "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solution and Ru Catalyst", J. power sources, Vol. 85, 2000, pp. 186-189.
7. H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hockstra, and E.K. Hyde, "Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen", J. Am. Chem. Soc. Vol. 75, 1953, pp.215-219.
8. S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, N.C. Spencer, M.T. Kelly, P.J. Petillo, and M. Binder, "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", Int. J. Hydrog. Energy, 25, 2000, pp. 969-975.
9. G. Guella, C. Zanchetta, B. Patton, A. Miotello, "New Insights on the Mechanism of Palladium- Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from 11B NMR Measurements", J. Phys. Chem. B 110, 2006, pp. 17024-17033.
10. R. Pena-Alonso, A. Sicurelli, E. Callone, G. Carturan, R. Raj, "A picoscale

catalyst for hydrogen generation from NaBH4 for fuel cells", J. Power Sources 165, 2007, pp. 315-323.

11. Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, H. Hayashi, "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide", Int. J. Hydrogen Energy, 27, 2002, pp. 1029-1034.
12. V.I. Simagina, P.A. Storozhenko, O.V.Netskina, O.V. Komova, G.V. Odegova, T.Y. Samoilenko, A.G. Gentsler, "Effect of the nature of the active component and support on the activity of catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride", Kinet. Catal. 48, 2007, pp. 168-175.
13. Yan Liang, Ping Wang, Hong-Bin Dai, "Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe-Co-B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", Journal of Alloys and Compounds, Volume 491, Issues 1-2, 18 February 2010, pp. 359-365.
14. 박대일, 김태규, "$NaBH_4$ 수용액에서의 수소 발생을 위한 Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매의 연구", 2010 한국수소 및 신에너지 학회 춘계학술대회 논문집, 2010, pp. 29-32.
15. 박대일, 김태규, "Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매에서 $NaBH_4$ 가수분해를 통한 수소 발생", 2010 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 제 21권 제 5호, 2010, pp. 383-389.
16. 박대일, 김태규, "고온 및 저온 환경에서 화학 수소화물 수소 발생장치의 성능평가", 한국수소 및 신에너지학회 2010년도 추계학술대회, 2010, pp. 49-52.
17. 박대일, 김성욱, 김동민, 김태규, "연료전지 무인기 탑재용 수소발생기의 성능평가", 한국항공우주공학회지, 제 39권 제7호, 2011, pp. 627-633.