

군용 연료전지 적용을 위한 Mg-Graphite 펠렛의 가수분해 반응을 이용한 수소생산

박민선^{1,2)} · 유민규^{1,2)} · 김종수¹⁾ · 권혁상^{*1)}

¹⁾ 한국과학기술원 신소재공학과
²⁾ 대한민국 육군

The Hydrogen Production from the Hydrolysis of Mg-Graphite Pellet for Military Fuel Cells

Minsun Park^{1,2)} · Minkyu Yu^{1,2)} · Jongsoo Kim¹⁾ · Hyuksang Kwon^{*1)}

¹⁾ Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea
²⁾ Army, Korea

(Received 22 September 2014 / Revised 3 February 2015 / Accepted 20 March 2015)

ABSTRACT

On board hydrogen generation from the hydrolysis of an active metal is very attractive due to its economical, convenient, and safe reasons. A Mg-graphite pellet has been designed as a hydrogen source for portable fuel cell. Mg (1 g) + 0.10 g graphite pellet showed an excellent hydrogen generation rate that is equivalent to 15.8 ml/g.min from its hydrolysis. The hydrogen generation rate of the pellet is significantly increased due to the galvanic corrosion by galvanic cells between Mg anode and graphite cathode in a 10.wt. % NaCl solution at a room temperature.

Key Words : Galvanic Corrosion(갈바닉 부식), Hydrolysis(가수분해), Hydrogen Generation(수소생산), Mg-Graphite

1. 서론

연료전지는 연료의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시켜 주는 장치로서 저소음, 고효율 특성으로 인하여 차세대 에너지원으로서 주목받고 있다. 이러한 연료전지는 연료전지 종류에 따라 수소, 메탄올, 메탄

가스 등을 연료로 사용하게 되는데, 소형 에너지원으로 사용되는 고분자전해질 연료전지는 고 순도의 수소를 그 에너지원으로 사용하고 있다. 특히 저소음 특성 때문에 1 ~ 5 kW급 군(軍) 지휘소용 발전시스템으로써 연료전지가 개발되고 있다. 하지만 연료전지를 실제 전장에서 이용하기 위해서는 연료전지의 에너지 원인 수소를 휴대, 저장 및 수송하여야 하는데 현재의 수소 인프라시스템에서는 이러한 저장 및 수송 단계에서 많은 비용과 시간을 요구한다. 탑재형 수소 발생

* Corresponding author, E-mail: hskwon@kaist.ac.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

시스템은 현장에서 직접 수소를 생산하여 연료전지에 공급하는 시스템으로써 저장 및 수송 단계를 거치지 않기 때문에 연료전지 시스템 비용절감 및 단순화에 큰 장점이 있다^[1,2]. 탑재형 수소 발생 시스템은 주로 무인항공기에 적용되어 연구가 이루어져왔으며, 수소 에너지원으로는 NaBH₄와 같은 화학적 수소화물이 주로 사용되었다^[3,4]. 하지만 이러한 화학적 수소화물은 제조 공정이 복잡하며, 비용이 높다. 따라서 고비용의 화학적 수소화물을 대체할 수 있는 대체 수소 에너지원의 개발이 필요하다. 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg)과 같은 활성 금속은 물과 반응하여 수소를 생산하는데 이러한 반응을 가수분해 반응이라 하며, 이러한 가수분해 반응을 이용한 수소 생산 방법을 연료전지 기술과 연계한다면 휴대용 연료전지(portable fuel cells), 웨어러블 연료전지(wearable fuel cells) 등의 저비용화, 소형화가 가능하다. 가수분해 반응을 이용한 수소 생산 장치를 직접 연료전지에 연결하여 일체화하는 연구는 이미 기 보고 되어 가능성을 입증하였으며^[1-5], 개질에 의한 수소 생산방식보다 고순도의 수소가 생산 가능하기 때문에 장점이 있다^[5]. 마그네슘은 매우 가볍고(비중 1.74), 중성의 물에서 수소 생산이 가능하여 수소 생산용 활성 금속으로 매력적이다. 마그네슘은 그 경량 특성으로 인하여 방탄복의 방탄판 소재 및 헬멧 등의 군용물자의 재료로써 사용되며, 항공기의 부품 등으로 널리 사용되고 있다. 마그네슘은 발화점이 낮아 금속으로 가공 시 SF₆ 등의 보호가스를 사용하여야 하는 등 제조공정이 복잡한 편이다. 수소 에너지원용 활성금속 연료는 소모성이기 때문에 제조과정에 전기 에너지가 소요되지 않는 간단한 제조 공정을 갖는 재료를 필요로 하고 있다. 기존의 가수분해를 이용한 수소 생산 논문들은 높은 수소 생산속도를 얻기 위하여 활성금속(Al, Mg) 등의 분말을 이용하였으나^[6-12], 활성금속의 분말은 대기 중에서 폭발의 위험이 있기 때문에 실 적용에 어려움이 많았다. 따라서 본 연구에서는 활성이 강한 Mg 분말을 이용, 에너지 사용 없이 유압 프레스로 펠렛 형태로 제작함으로써 상온에서의 취급 안전성을 갖추면서, 높은 수소생산속도를 갖는 펠렛을 제작하였다. 또한 Mg의 수소 생산속도를 극대화하기 위하여 Graphite를 첨가 하였다.

Graphite는 전기화학적으로 매우 귀하여(noble) 마그네슘과 연결 시 가장 강한 갈바닉 부식을 일으키는 원소로 알려져 있으며^[8], 이를 바탕으로 제조 공정 간 에너지 소모가 없는 펠렛 형태의 금속 연료를 제작하였

으며, Mg-Graphite 간 갈바닉 부식을 통한 수소생산속도를 개선하고 그 특성을 알아보고자 하였다. 기존의 순수한 Mg 금속의 수소 생산은 연료전지에 적용할 수 없을 정도로 매우 느리게 진행되지만 Mg-Graphite 펠렛은 Mg-Graphite 간의 갈바닉 부식과 펠렛의 다공성 구조로 인하여 수소 생산속도가 개선될 것으로 예상된다. 본 연구에서는 가수분해 반응을 통해 수소를 생산하고 이 수소를 연료전지에 공급하여 전기를 생산할 수 있는 휴대용 수소 에너지원으로서의 Mg-Graphite 펠렛을 제작하여 그 수소 생산특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 Mg-Graphite 펠렛의 제작

수소 생산용 Mg-Graphite 펠렛을 만들기 위하여 Mg 분말(일본 JUNSEI사 / 20 ~ 50 mesh)과 Graphite 분말(미국 Aldrich사 / < 20 μm)이 원재료로 사용되었다. 수소 생산특성에 미치는 Graphite 함량의 영향을 살펴보기 위하여 마그네슘은 1 g으로 고정하고 Graphite 함량을 0 ~ 0.20 g로 첨가하여 분말 혼합체를 제작하였으며, 분말 혼합체는 펠렛타이저(Technology power system, TECPOS Press)를 이용하여 210 kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. Mg-Graphite 펠렛의 제작과정은 다음 Fig. 1과 같다.

Fig. 1 a)는 유압식 펠렛타이저의 사진이며, Fig. 1 b)는 압력을 인가하여 분말 혼합체를 성형하여 펠렛을 제작하는 과정이다. 마지막으로 Fig. 1 c)는 최종 성형된 Mg-Graphite 펠렛을 보여준다. 성형된 시험편의 지름은 14 mm, 두께는 4 mm 이었으며, 각 시험편의 특징은 아래 Table 1과 같다.

2.2 분석 방법

제작된 Mg-Graphite 펠렛의 수소 생산 반응 전후 표면 미세조직과 화학적 조성은 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy)과 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X선 회절분석(X-ray diffraction analysis)를 통해 각각 분석하였다. 또한 Mg에 미치는 Graphite 갈바닉 부식의 영향을 분석하기 위하여 10 wt.% NaCl 용액에서 분극 시험(Polarization test)과 갈바닉 시험(Zero Resistance Ammeter test)을 하였다. Mg을 작업전극, 포화칼로멜 전극(SCE : Saturated Calomel Electrode)를 기준전극, Pt를 상대전극으로 3 전극 셀을 구성하여 측

정하였다. Mg 전극의 면적은 0.1256 cm^2 으로 제작하였다. 갈바닉 실험은 Mg을 작업전극으로 Graphite를 상대전극으로 갈바닉 전류를 측정하였으며, 각 전극의 면적은 1.15 cm^2 으로 동일하게 제작하였다.

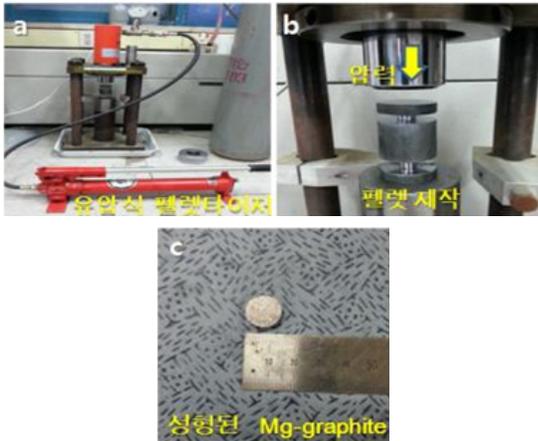


Fig. 1. Manufacturing of Mg-Graphite pellet

Table 1. Specification of Mg-Graphite pellet

재 료	인가압력 (kg/cm^2)	지름 (mm)	두께 (mm)	무게 (g)
Mg (1 g)	210	14	4	1.00
Mg + 0.05 g Graphite	210	14	4	1.05
Mg + 0.10 g Graphite	210	14	4	1.10
Mg + 0.20 g Graphite	210	14	4	1.20

2.3 Mg-Graphite의 수소 생산 특성 측정

Mg-Graphite의 수소생산량 및 수소발생 속도 측정은 자동화 수소발생속도 측정 장치(Automatic measuring system for H_2 generation rate)를 사용하였으며 Fig. 2 b)의 반응관에서 생성된 수소는 a)의 수소 발생속도 측정장치를 통하여 초단위로 누적 수소량이 측정된다. 이 누적 수소량을 시간에 대한 함수로 미분하여 각 재료별 수소 생산속도를 얻었다. 이 수소 발생 실험은 상온에서 10 wt.% NaCl 수용액 100 ml에 제작된 Mg (1 g) + x Graphite(x = 0, 0.05, 0.10, 0.20 g)를 침지하여 Graphite 함량에 따른 수소 발생량을 측정하였다.



Fig. 2. H_2 gas evolution process of Mg-Graphite pellet

3. 실험 결과 및 분석

3.1 Mg-Graphite 펠렛의 미세구조 관찰

성형된 Mg-Graphite 펠렛의 미세구조를 전자주사현미경(SEM)을 통하여 관찰한 결과 Fig. 3 a)는 Mg의 입자들이 압력에 의해 압축되어 다공성 구조를 형성하고 있으며 b)에서 d)로 Graphite의 함량이 증가할수록 다공성 구조 사이에 Graphite가 조밀하게 압축되어 있는 것을 확인할 수 있다.

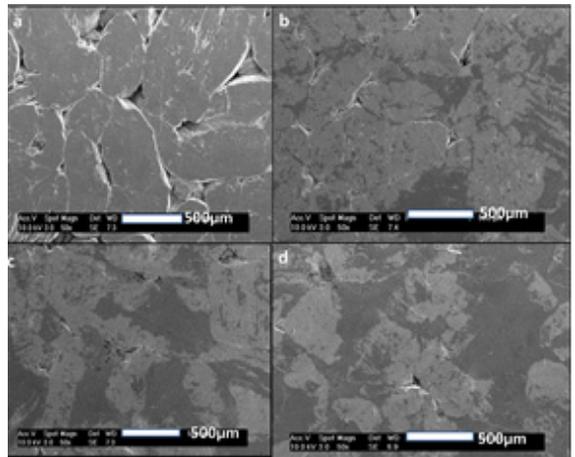


Fig. 3. Surface morphology of Mg-Graphite pellet

3.2 Graphite의 함량이 수소발생특성에 미치는 영향
 각각의 Mg-Graphite 펠렛 시험편의 수소 발생결과는 발생하는 수소의 누적 부피를 시간(분)별로 분석하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

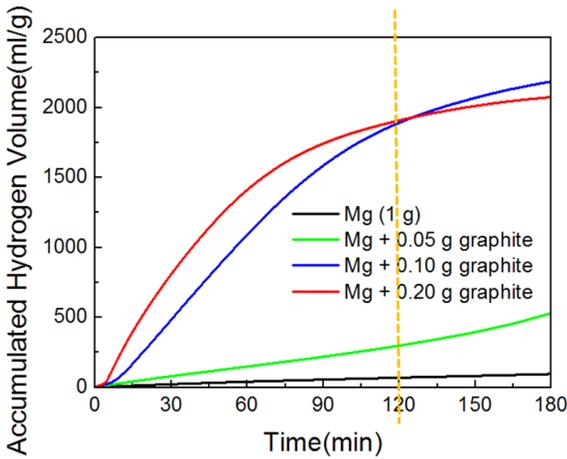
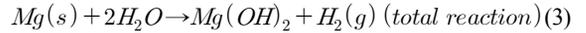
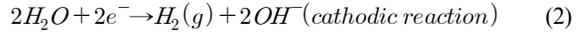
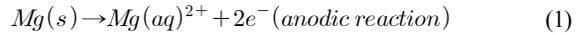


Fig. 4. Amount of accumulated H₂ gas

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Graphite의 함량이 0.05, 0.10, 0.20 g으로 증가할수록 단위 무게당 누적 수소 생산량이 증가한다. Mg의 가수분해 반응은 아래 반응식으로 표현 할 수 있는데^[10], Mg의 가수분해를 통한 수소의 생산은 (2) 반응식에 의하여 이루어지므로 (1) 반응식에서의 Mg의 부식속도가 증가하게 되면 (2) 반응식에서의 수소생산 속도 역시 증가하게 된다. 10 wt.% NaCl 용액에서 Mg의 균일부식에 더하여 Mg 기지와 첨가물로서 Graphite가 갈바닉 부식을 일으켜 부식속도를 증가시킬 수 있다. Fig. 4에서 Mg + 0.1g Graphite의 수소 생산속도가 Mg + 0.5 g Graphite 재료에 비하여 상당히 빠른 편이다. 이는 Graphite가 첨가되어 Mg 기지 재료와 미세한 갈바닉 셀을 다수 형성하여 갈바닉 부식을 일으키는데, 부식속도에 영향을 미칠 정도의 미세 갈바닉 셀을 형성하기 위해서는 임계치 이상의 Graphite가 첨가되어야 하는 것으로 판단된다. 또한 120분 후에 Mg + 0.2 g Graphite 재료의 수소생산속도가 포화되는데 이는 빠른 수소생산속도로 인하여, Mg 기지 재료가 대부분 부식되어 아래 반응식 (1)과 같이 수소생산에 필요한 전자를 생산할 수 없기 때문이다. 반응 2시간 후 단위 무게당 누적 수소 생산량은 순 Mg과 비교하였을 때 Mg + 0.10 g Graphite pellet은 27.3배, Mg + 0.20 g Graphite pellet은

27.5배 증가하였다.



Graphite는 Mg과 해수분위기(3.5 wt.% NaCl)에서 갈바닉 셀을 형성하여 갈바닉 부식을 일으키고 Mg의 부식속도를 증가시키는 역할을 한다고 널리 알려져 있다^[5]. 이러한 Graphite에 의한 부식속도 증가는 캐소딕 반응(반응 (2))속도 증가에 영향을 미쳐서 수소생산 속도를 증가시키기 때문이다.

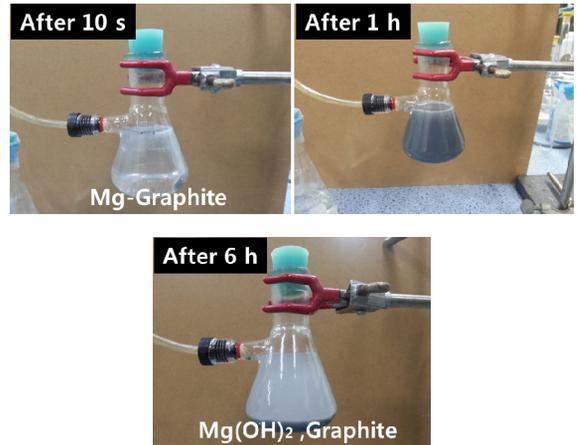


Fig. 5. H₂ gas production from the hydrolysis of Mg + 0.20 g Graphite pellet

Fig. 5는 Mg + 0.20 g Graphite 펠렛의 시간별 가수분해를 통한 수소 생산모습을 보여준다. 빠른 수소생산속도로 인하여 NaCl 수용액에 침지한지 단 몇 초 만에 수소가 발생하며, 반응 종료 후에는 흰색과 검은색의 침전물이 발생하였다. Fig. 6은 이 가수분해 반응을 통해 발생한 침전물의 성분을 XRD로 분석한 결과이다. 위 반응식과 같이 Mg이 가수분해 반응을 통하여 Mg(OH)₂가 생성되었으며, 첨가된 Graphite는 다른 원소와 화합물을 형성하지 않고 그대로 침전물로 남아 있는 것으로 분석되었다. Graphite는 가수분해 반응간 Mg의 부식속도를 증가시키는 촉매로서의 역할, 즉 갈바닉 부식만을 일으키는 요소로 작용하였다.

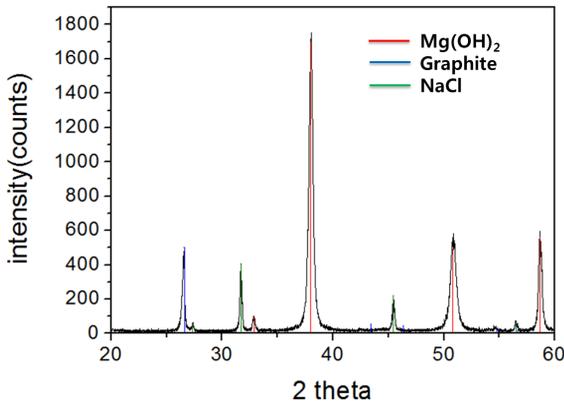


Fig. 6. XRD patterns of Mg + 0.20 g Graphite pellet after H₂ gas production

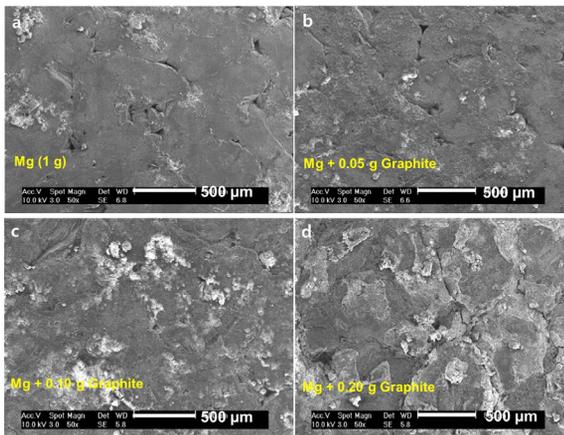


Fig. 7. Surface morphology of Mg-Graphite after H₂ gas production

Fig. 7은 Mg + x Graphite(x = 0, 0.05, 0.10, 0.20 g)의 펠릿을 10 wt.% NaCl 용액에서 10초간 가수분해 반응 후 관찰한 미세조직이다. Graphite의 함량이 증가할수록 표면에서 가수분해 반응이 더 활발하게 일어났음을 볼 수 있다. 이는 Graphite 첨가에 의한 갈바닉 부식현상이 그 원인으로 수소생산이 상당히 증가된 것을 보여준다.

3.3 Mg-Graphite 펠릿의 갈바닉 부식

Graphite 첨가에 따른 갈바닉 부식 영향을 확인하기 위해 분극 시험을 통하여 Mg의 부식 전류를 측정하였고 갈바닉 시험을 통하여 Mg와 Graphite 사이의 흐르는 전류의 값을 측정하여 비교하였다. 측정결과는

Mg 부식전류의 경우 Fig. 8 a)와 같이 $4.39 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 으로 확인되었으며 10 wt.% NaCl 용액에서의 Mg 과 Graphite 간의 갈바닉 전류는 Fig. 8 b)와 같이 $2.26 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되어 갈바닉 전류가 Mg의 부식전류보다 50배 이상 높은 것으로 분석되었다. 이는 Graphite의 첨가로 인하여 생성된 Mg-Graphite 갈바닉 셀로 인하여 갈바닉 부식이 야기되었고, 이 갈바닉 부식은 Mg의 부식속도를 증가시켜 수소생산속도 증가에 영향을 미쳤다.

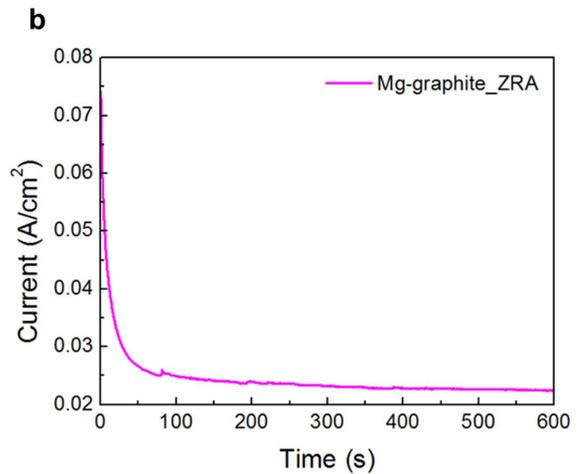
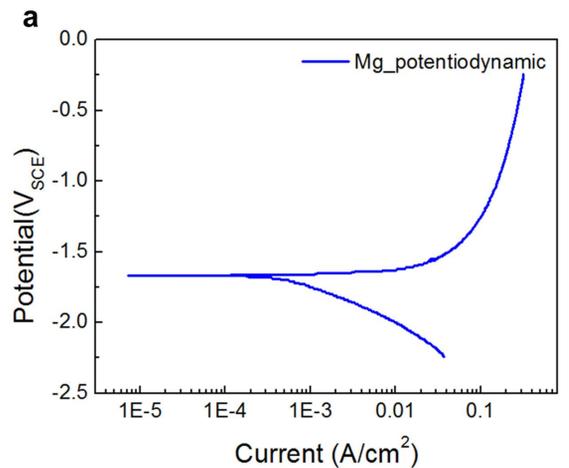


Fig. 8. a) Anodic polarization curve of Mg, b) Galvanic current density of Mg-Graphite

3.4 수소 생산속도 분석

Fig. 9는 Mg-Graphite 펠릿의 단위 무게당 누적 수소 생산량의 곡선을 미분하여 얻은 Mg-Graphite 펠릿의

시간당 수소생산 속도 곡선이다. 순수한 Mg은 0에 가까운 수소생산속도를 보였으나, 0.05 g의 Graphite가 첨가된 펠렛은 2.5 ml/g · min의 수소생산속도를 보였으며, 0.10 g의 Graphite가 첨가된 펠렛은 20 ml/min 이상의 수소생산속도를 50 분 동안 유지하였다. 0.20 g의 Graphite가 첨가된 펠렛 역시 20 ml/min 이상의 속도를 50 분 동안 유지하는 특성을 보였다.

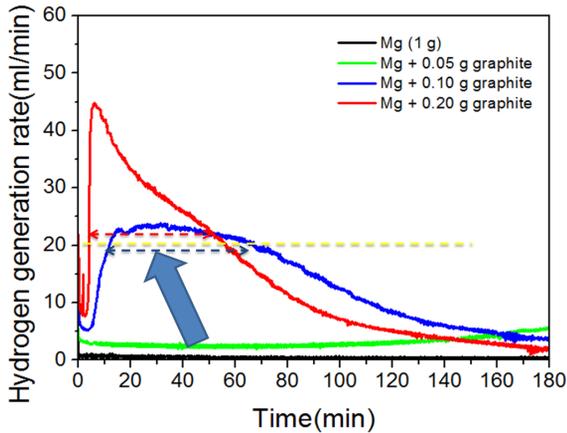


Fig. 9. H₂ gas production rate per gram of Mg-Graphite

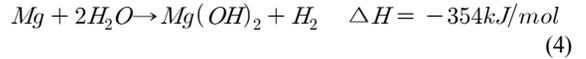
Table 2는 Mg + x Graphite(x = 0, 0.05, 0.10, 0.20 g)의 수소생산 특성을 정리한 것이다. 아래 표에서 볼 수 있듯이 Graphite의 첨가량이 증가할수록 수소생산 속도는 증가되었으며, 특히 0.10 g의 Graphite가 첨가된 펠렛은 순수한 Mg보다 27.3배 증가된 단위 무게당 수소생산 속도를 보였을 뿐만 아니라 0.20 g의 Graphite가 첨가된 펠렛과 비교했을 때 50 % 감소된 Graphite 첨가량에도 불구하고 생산특성이 크게 차이가 없어 더 적합한 첨가량으로 확인된다.

Table 2. H₂ gas production of Mg-Graphite

Graphite (g)	단위무게당 수소생산 누적량 (2h)(ml/g)	단위무게당 H ₂ 생산속도 (ml/g · min)	단위면적당 H ₂ 생산속도 (ml/cm ² · min)
0	69.393	0.5783	0.1752
0.05	298.189	2.4849	0.7907
0.10	1891.45	15.7621	5.3017
0.20	1908.52	15.9044	5.7834

3.5 Mg-Graphite의 기타 특성

Mg-Graphite의 가수분해 반응식^[7]은 아래 식 (4)와 같이 최종 정리 할 수 있으며, 가수분해 반응 간 Graphite는 반응에 참여하지 않고 반응속도만을 높여 주는 일종의 촉매로서 작용하였다.



위 반응식은 발열 반응(exothermic reaction)이기 때문에 가수분해 반응 간 생성되는 열을 이용하여 휴대용 열원(portable heat source)로의 적용이 가능하다는 장점이 있다. 또한 위 가수분해 반응식으로 생산된 수소는 연료전지를 통하여 전기에너지 생산이 가능하므로 군(軍)에서도 다양한 분야에서 적용할 수 있겠다.

4. 결론

본 연구에서는 에너지 사용 없이 Mg 분말과 Graphite 분말을 유압프레스를 이용하여 펠렛 형태로 제작하였으며, 순수 마그네슘의 단위 무게당 수소생산속도 (0.5783 ml/g.min)보다 27.3배 개선된 수소생산속도를 갖는 Mg + 0.10 g Graphite 펠렛을 제작하였다. Mg-Graphite 간 갈바닉 셀이 형성되어 강한 갈바닉 부식을 야기함으로써 빠른 수소생산속도를 얻을 수 있었다. Graphite는 가수분해 반응 간 마그네슘의 수소 생산속도를 개선시키는 촉매의 역할을 하였다. 이러한 Mg-Graphite 펠렛은 간단한 제조공정, 저비용, 그리고 충분한 수소생산속도로 인하여 휴대용 연료전지 또는 웨어러블 연료전지 시스템의 수소에너지원으로서 적용이 가능할 것이라 예상된다.

References

- [1] M. J. Kim, K. S. Eom, J. Y. Kwon, E. A. Cho and H. S. Kwon, "On-Board Hydrogen Production by Hydrolysis from Designed Al-Cu Alloys and the Application of This Technology to Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," J. Power Source, Vol. 217, pp 345-350, 2012.
- [2] K. S. Eom, E. A. Cho and H. S. Kwon, "Feasibility

- of On-Board Hydrogen Production from Hydrolysis of Al-Fe Alloy for PEMFCs,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 12338-12342, 2011.
- [3] A. K. Figen, M. B. Piskin, B. Coskuner, V. Imamoglu, “Synthesis, Structural Characterization, and Hydrolysis of Ammonia Borane(NH_3BH_3) as a Hydrogen Storage Carrier,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 16215-16228, 2013.
- [4] R. Retnamma, A. Q. Novais, C. M. Rangel, “Kinetics of Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications: A Review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 9772-9790, 2011.
- [5] M. K. Yu, M. J. Kim, B. Y. Yoon, S. K. Oh, D. H. Nam and H. S. Kwon, “Carbon Nanotubes/Aluminum Composite as a Hydrogen Source for PEMFC,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 19416-19423, 2014.
- [6] Dupiano. P, Stamatis. D and Dreizin EL. “Hydrogen Production by Reacting Water with Mechanically Milled Composite Aluminum-Metal Oxide Powders,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 4781-4791, 2011.
- [7] Rosenband. V and Gany. A., “Application of Activated Aluminum Powder for Generation of Hydrogen from Water,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 10898-10904, 2010.
- [8] Mahmoodi. K. and Alinejad. B., “Enhancement of Hydrogen Generation Rate in Reaction of Aluminum with Water,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 5227-5232, 2010.
- [9] Yavor Y, Goroshin S, Bergthorson J. M, Frost D. L, Stowe R and Ringuette S, “Enhanced Hydrogen Generation from Aluminum-Water Reactions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 14992-15002, 2013.
- [10] M. C. Turhan, Q. Li, H. Jha, R. F. Singer and S. Virtanena, “Corrosion Behaviour of Multiwall Carbon Nanotube/Magnesium Composites in 3.5% NaCl,” *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 7141-7148, 2011.
- [11] H. P. HACK, *Metals Handbook*, Vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM, MetalsPark, OH, p. 234, 1987.
- [12] M. H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roue and J. Y. Hout, “Hydrogen Production via Hydrolysis Reaction from Ball-milled Mg-Based Materials,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 109-119, 2006.