

다중침전극형 플라즈마 반응기를 이용한 수소발생 특성

The Hydrogen Generation's Characteristics using Plasma Reactor of Multi-needle Electrode Type

박재윤¹, 김종석^{1,a}, 정장근¹, 고희석¹, 박상현¹, 이현우¹

(Jae-Yoon Park¹, Jong-Seok Kim^{1,a}, Jang-Gun Jung¹, Hee-Seok Goh¹, Sang-Hyun Park¹, and Hyun-Woo Lee)

Abstract

This paper is investigated about the effect of carrier gas type and the humidity for generating hydrogen gas. The vibration of the water surface is more powerful with increasing applied voltage. In this experimental reactor which is made of multi-needle and plate, the maximum acquired hydrogen production rate is about 3500 ppm. In the experimental result of generating hydrogen gas by non-thermal plasma reactor, the rate of generating hydrogen gas is different with what kind of carrier gas is. We used two types of carrier gas, such as N₂ and He. N₂ as carrier gas is more efficient to generate hydrogen gas than He because N₂ is reacted with O₂, which is made from water dissociation. In comparison with water droplet by humidifier and without water droplet by humidifier, the generation of hydrogen gas is decreased in case of water droplet by humidifier. That is the result that the energy for water dissociation is reduced on water surface because a part of plasma energy is absorbed at the small water molecular produced from humidifier.

Key Words : Hydrogen gas, Water surface, Carrier gas, Humidity, Taylor cone

1. 서론

대체, 청정에너지로 그 중요성이 부각되고 있는 수소는 21세기 에너지 시스템을 실현할 수 있는 높은 가능성을 가지고 있다[1]. 그러나, 수소는 에너지 시스템 차원에서 볼 때 1차 에너지원 즉, 천연가스, 석유, 석탄 등과 같은 에너지원이 아니고 석탄, petroleum, 천연가스, biomass, alcohols, 그리고 물 같은 근원적인 에너지원으로부터 생산되어지는 2차적 에너지원이다[2]. 따라서 1차 에너지원을 통해서 제조되기 때문에 에너지 시스템으로

활용하기까지는 제조, 수송, 저장, 변환 및 이용 등의 모든 분야에서 해결해야 할 문제가 많다. 즉 수소는 가장 경제적인 방법으로 대량으로 제조, 저장 및 수송하여야 하며, 활용 측면에서도 소비자 편리에 맞는 안전성을 확보하여야 하는 연소기법 개발, 차세대 발전 시스템인 연료전지의 에너지원으로 가시적인 접근 방법이 끊임없이 개발되어야 한다. 특히 석유회사의 크래킹 공정에 크게 의존하는 국내의 수소 수요처의 개발이 선행되어야 한다.

현재의 수소는 주로 화석연료로부터 Partial Oxidation steam Reforming 방식에 의해 생산되어지고 있으나, 이러한 방법들은 수소발생과 동시에 CO₂를 발생시킴으로써 지구온난화에 큰 영향을 미친다[3-6]. 따라서 이러한 단점을 보완하고자 물로부터 수소를 얻는 노력을 활발하게 하고 있다. 물에서 수소를 발생시키는 방법으로는 전기분해

1. 경남대학교 전자전기공학부
(경남 마산시 월영동 449)

a : Corresponding Author : jskim00@kyungnam.ac.kr

접수일자 : 2004. 7. 19

1차 심사 : 2004. 8. 24

심사완료 : 2004. 10. 13

[7], 광촉매를 이용한 광화학적 방법, 플라즈마를 이용하는 방법 등이 있다. Vladimir Lipovetsky는 물의 전기분해에 의해 수소뿐만 아니라 전력을 동시에 발생시킬 수 있는 반응기내 메카니즘 분석을 연구하였으며, 물의 해리에 영향을 미치는 것은 전류가 아니고 물의 온도와 부극성 영역의 크기라고 보고한바 있다[8]. 또한 플라즈마를 이용한 수소제조방법으로써 침대 평판형 반응기를 고안하고 DC 전압을 인가하여 실험을 하였으며, 그 결과 극성에 따라 수소 발생량이 차이가 있으며 최대 수소 발생량은 음극이 액체상에 놓인 상태에서 47 ml/min 이 발생되었다[9].

본 연구에서는 전기분해와 광촉매를 이용한 광화학적 방법이 아닌 플라즈마를 이용한 방법이 수소발생에 미치는 영향을 알아보기 위해 다중침전극형 플라즈마 반응기를 제작하고, 제작된 플라즈마 반응기에 60 Hz 상용전압을 인가하여 발생된 스트리머 방전이 수소 발생에 미치는 영향에 대하여 실험하였다. 또한 스트리머 방전 분위기에서 캐리어 가스, 습도 등이 수소발생에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치를 그림 1에 나타내었다. 실험장치는 +DC 100 kV, AC 100 kV, impulse 발생기의 출력전압은 최대 ± 600 kVp, 유효 +480 kVp이고 파형은 IEC표준 $1.2 \times 50 \mu s$ 의 일본 Pulse사의 고전압 발생 장치, 캐리어 가스량을 조절할 수 있는 MFC(Mass Flow Controller), 수소 발생시 소비되는 전력 측정을 위한 전력계, 비열플라즈마 반응기(Reactor), 발생되어지는 수소량 측정 및 부산물 분석을 위한 GC(Gas Chromatograph)로 구성되어 있다. 실험에 사용된 GC는 PDD방식으로 Sample loop는 2 ml, 1/16 inch를 사용하였다. 또한 LeCroy사의 LC334A (입력임피던스 $1 M\Omega \pm 1 \%$, 최대 샘플비 1 G sample/sec) 오실로스코프를 사용하여 플라즈마 반응기에서 방전시 전류파형을 관측함으로써 시간에 따른 플라즈마의 진전과 그에 따른 수소발생의 경향을 측정하였다.

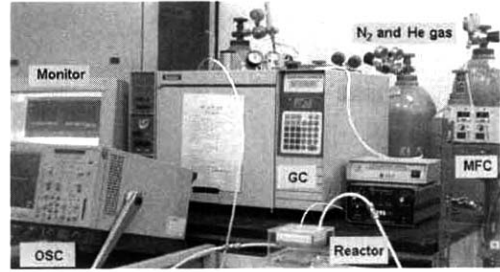


그림 1. 실험장치 구성.
Fig. 1. The experimental system.

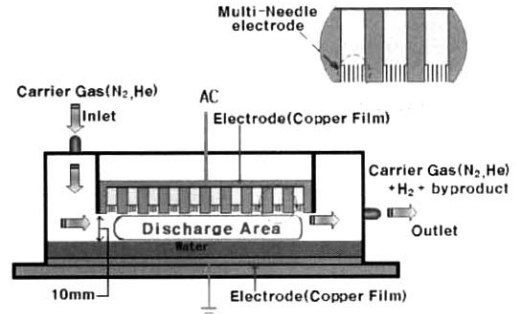


그림 2. 다중침전극형 플라즈마 반응기.
Fig. 2. Multi-Needle electrode type plasma reactor.

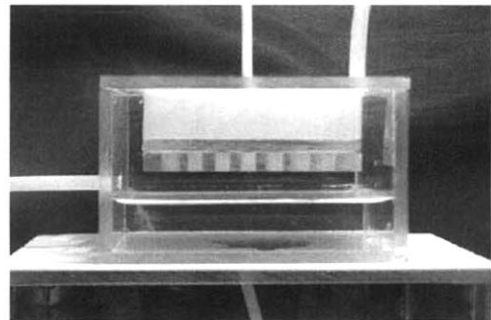


그림 3. 다중침전극형 플라즈마 반응기.
Fig. 3. Multi-Needle electrode type plasma reactor.

그림 2와 그림 3은 본 실험에 사용된 비열플라즈마 반응기를 나타내었다. 다중침전극 선단의 강한 전계집중에 의해 발생된 스트리머방전 에너지를 직접 유전장벽 사이에 위치한 물 표면에 가함으로써 효과적으로 수소를 발생시킬 수 있도록 설계되었다.

2.1 실험방법

두 전극간의 간격을 10 mm로 고정한 반응기에 60 Hz AC전원을 인가하였다. 대기압 상태의 이 반응기에 캐리어 가스로써 MFC에 의해 조절된 N₂와 He 가스를 10 sccm의 일정 유량으로 통과시켰다. 반응기 내에서 발생된 수소가스와 부산물들은 반응기 후단에 연결된 GC를 통하여 실시간으로 측정 및 분석하였다. 또한 FTIR을 이용하여 반응기 내에서 발생된 부산물들의 종류를 분석하였다. 매회 실험 후 순수 N₂ 및 He 가스를 충분히 흘려 노즐이나 반응기 내에 잔류하는 가스를 제거함으로써 실험오차를 줄였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 방전형태와 캐리어 가스의 효과

본 실험에 사용된 플라즈마 반응기내의 방전초기는 글로우 상태이지만 인가전압상승과 방전지속시간의 증가와 더불어 강한 스트리머 방전형태로 전환되었다. 반응기내에 형성된 스트리머 방전과 강한 전계에 의해 기중 벌크 및 수표면방전이 발생되었다. 물분자와 반응가스에 수표면방전과 기중 스트리머 방전이 발생되면 물분자의 해리와 수많은 활성종들이 반응기내에 발생하게 된다. 또한 반응기내에 형성된 스트리머 방전과 강한 전계에 의해 수표면에서는 불규칙한 돌출부(Taylor cone)와 다량의 수적(droplet)[10,11]들이 발생된다.

돌출부와 수적은 반응기내 분위기에서 전계집중을 가중시키는 형상을 가지고 있기 때문에 돌출부와 수적 쪽으로 방전이 집중될 뿐 아니라 방전경로도 돌출부와 수적 쪽으로 이행하게 된다. 수표면의 돌출부에서 강한 표면방전이 발생되며 수적이 전계를 집중시켜 초기 방전이 발생되며 수적에 의해 발생된 방전은 주위 수적이 전로 역할을 하여 수적을 따라 체적파괴가 일어난다. 이처럼 다중침전극에 의한 방전은 수표면의 돌출부에 의한 강한 수표면 방전과, 수적간의 체적방전이 동시에 발생되므로 수소를 발생시키기 위한 물분자에 보다 효

율적으로 방전에너지를 주입하는데 효과적인 것으로 사료된다.

그림 4는 실험에 사용된 플라즈마 반응기에 캐리어 가스로써 N₂, He을 사용하였을 때의 수소 발생량을 나타낸 것이다.

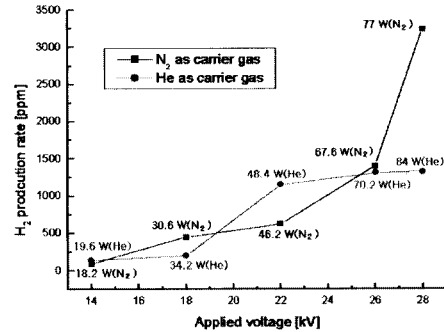


그림 4. N₂, He 캐리어 가스에서 인가전압 증가에 따른 수소 발생량.

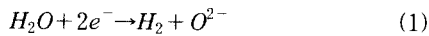
Fig. 4. Hydrogen concentration of gas generation using N₂, He as carrier gas.

그림에서 볼 수 있듯이 캐리어 가스로 N₂, He을 사용한 모든 경우 인가전압 상승에 따라 수소 발생량이 증가됨을 알 수 있다. 이는 인가전압 상승에 따라 강한 스트리머 방전의 형성과 전기장의 세기가 커짐에 따라 플라즈마 에너지 증가와 수표면 진동에 의해 형성되는 돌출부(Taylor cone) 및 수적의 증가에 의해 기인된 것으로 사료된다.

다중침전극 선단에 글로우 방전이 형성된 인가전압 14 kV (18 W)에서는 수소발생은 거의 없었지만 스트리머 진전이 시작된 18 kV (30 W)부터 수소발생이 증가됨을 알 수 있다. 14 kV의 경우 전극에서 수표면 까지 연결되는 전로를 형성시키지 못하고 전극 끝단 주위만 활성화되는 글로우방전이 발생하기 때문으로 사료된다. 글로우방전의 경우 방전영역이 좁고 물 해리에 필요한 에너지가 충분하지 못한 것으로 사료된다. 18 kV 이상에서 발생된 스트리머방전의 경우 글로우방전에 비해 진행경로가 현저히 길 뿐 아니라, 수표면으로 진행하면서 수적에 전계가 집중되어 수적을 분해하면서 진행하기 때문에 글로우방전에 비해 높은 수소를 발생시키는 것으로 사료된다.

인가전압이 상승하면 스트리머의 성장으로 방전이 영역 확장되어 수표면까지 진전되어 수표면 돌

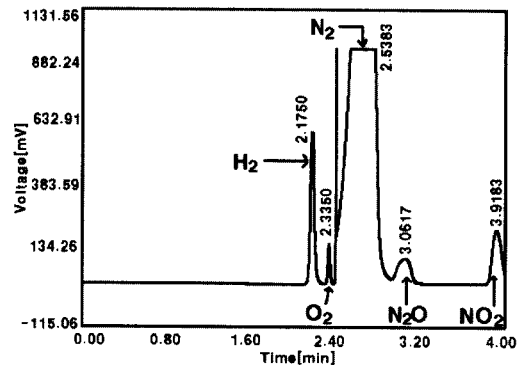
출부에 의한 수표면 방전이 반응기 내에 복합적으로 일어나기 때문에 수소 발생량이 증가되는 것으로 사료된다. 반응기내의 물 표면에 물의 표면장력과 중력에 비해 큰 전계가 인가되면 물 표면에서는 물입자의 진동이 발생된다. 이러한 물 입자의 진동으로 수표면에서는 조밀한 돌출부(Taylor cone)의 형성과 수적의 방출이 증가하게 된다. 따라서 전계집중을 야기하는 수적의 증가가 더욱 강한 전계를 집중시켜 물 해리에 필요한 충분한 에너지가 물분자에 가해지게 된다. 특히 수표면의 돌출부에서 발생한 수적들은 물의 표면장력특성에 의해 구형 유전체 역할을 하여 평등전계화 된다. 평등전계에 의해 더욱 집중된 스트리머가 수표면 돌출부에 발생되어 일반적인 스트리머보다 높은 에너지가 물 분자에 인가되어 수소 발생량을 증대시킨 것으로 사료된다. 수소는 플라즈마에 의해 발생한 전자가 유전장벽내의 물분자와 충돌하여 아래와 같은 반응식에 의해서 생성된다.



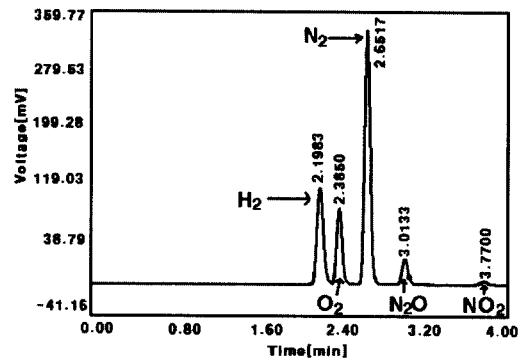
안정된 상태에서 H₂O를 효과적으로 해리하기 위해서는 플라즈마 반응기 내부에 강한 에너지를 균일하게 가해줘야 한다. 플라즈마내에 페닝효과를 가지는 He을 캐리어 가스로 주입하면 플라즈마내 전자밀도를 증가시켜 물분자를 쉽게 이온화시킴으로써 수소 발생에 효과적 이어야 하지만, 그림에서 볼 수 있듯이 28 kV의 전압을 플라즈마 반응기에 인가한 경우 캐리어 가스로써 He을 사용하였을 때 수소 발생량은 약 1300 ppm정도였다. 이는 캐리어 가스로써 N₂를 사용한 경우 발생되어지는 3500 ppm에 비해 상대적으로 매우 적었다. 이것은 방전 영역내에서 물분자의 해리를 통해 발생되어지는 활성 산소종들이 H₂와 재결합을 하여 H₂O로 환원되어 발생되는 수소의 양을 감소시키기 때문인 것으로 사료되어진다.

그림 5는 28 kV에서 N₂와 He을 캐리어 가스로 사용한 경우 GC 스펙트럼을 나타낸 것이다. 캐리어 가스로 N₂와 He을 사용한 경우의 부산물 발생량의 차이가 큰 것을 알 수 있다. N₂ 캐리어가스의 경우 N₂O와 NO₂의 생성이 He 캐리어가스의 경우보다 큰 것을 알 수 있다. 방전영역내에 H₂O와 공기가 존재할 경우 공기중의 산소와 수표면에서 발생하는 산소에 의해 활성 산소종인 O, O⁻, O²⁻, O₃

가 발생된다. N과 O의 반응으로 생성된 NO₂는 H₂O와 쉽게 반응하여 제거되지만 본 실험에 사용된 반응기 방전 특성은 수표면 방전과 기중방전이므로 NO₂와 물의 반응이 미흡하여 GC 스펙트럼에서 NO₂가 측정된 것으로 사료되어진다[12-14].



(a) GC spectra using N₂ carrier gas at 28 kV



(b) GC spectra using He carrier gas at 28 kV

그림 5. 캐리어 가스에 따른 GC 스펙트럼(28 kV).
Fig. 5. GC spectra using N₂, He carrier gas at 28 kV.

방전영역내에서 플라즈마 에너지에 의해 발생하는 활성 산소종들(O, O⁻, O²⁻, O₃)과 캐리어 가스인 N₂의 라디칼들이 결합하여 활성 산소종을 감소시켜 수표면방전을 통해 발생되는 O₂를 감소시킴으로 발생한 H₂와의 재결합 반응을 줄여 수소 발생량을 증가시킨다고 사료되어진다.

He을 캐리어 가스로 사용한 경우 발생되는 부산

물의 양은 N₂인 경우에 비해 매우 적은 양이다. 이는 반응기내에서 패닝가스인 He에 의한 강한 플라즈마 에너지에 의해 수표면 방전영역에서 발생된 활성 산소종들이 방전영역의 수표면에서 발생되는 H₂ 또는 라디칼들과 직접 산화반응하여 H₂O로 변환되므로 적은 H₂의 양이 발생되는 원인이라 사료되어진다.

3.2 가습의 영향

그림 6과 그림 7은 인가전압 28 kV와 N₂ 캐리어 가스인 조건하에서 반응기에 가습기를 이용하여 가습을 한 경우의 수소 발생량과 GC 스펙트럼을 나타낸 것이다. 반응기 내에 수표면에서 발생된 수적만 있는 경우인 비가습 조건과 인위적으로 물 입자를 반응기 내에 주입한 가습조건에 대한 영향을 비교 실험 한 결과 N₂를 캐리어 가스로 사용하고 가습하지 않은 경우 수소 발생량은 3500 ppm 이었고, 가습한 경우는 100 ppm 이하의 수소 발생량을 나타내어 큰 차이가 나타났다. 이는 방전영역에서 발생하는 플라즈마 에너지가 수소 발생의 주영역인 수표면까지 이르지 못했기 때문이라 사료되어진다. 수많은 미립 물분자들에 의해서 수표면의 물 해리에 사용되어야 할 플라즈마 에너지가 흡수되어 수표면에 충분한 해리 에너지를 물분자에 가할 수 없기 때문인 것으로 사료되어진다. 그림 6에서 수소와 부산물 피크가 매우 작고 산소 피크가 상대적으로 큰 것을 알 수 있다.

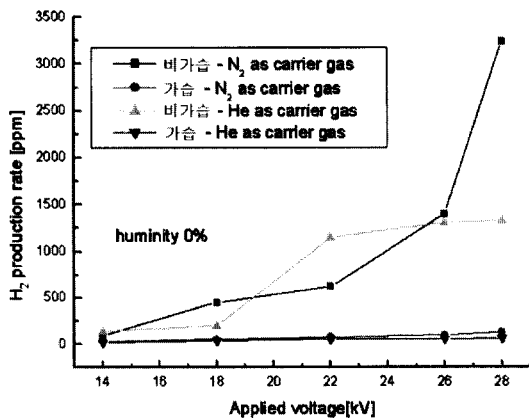


그림 6. 가습의 영향.

Fig. 6. The rate of hydrogen generation by humidity.

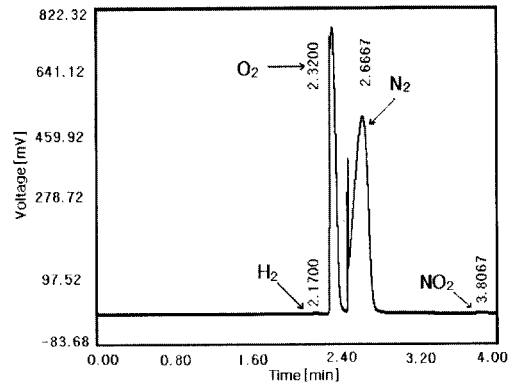


그림 7. 가습한 경우의 GC 스펙트럼.

Fig. 7. GC spectra of humidity at N₂ carrier gas.

4. 결론

본 연구에서는 다중침전극형 비열플라즈마 반응기를 제작하여 인가전압, 캐리어가스 (N₂, He), 가습이 수소 발생량에 미치는 영향을 측정된 결과 다음과 같음을 알 수 있었다.

1. 반응기내에서 발생하는 반응성 플라즈마 기체인 O₂와 결합할 수 있는 N₂를 캐리어 가스로 사용했을 때 수소 발생특성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 수소 발생률을 높이기 위해서는 물해리시 발생하는 활성 산소종들과 반응을 통해 환원될 수 있는 기체를 캐리어 가스로 사용하여야 될 것으로 사료된다.
2. 가습한 경우 수소 발생량이 현저히 저하되었다. 이는 방전영역내의 물분자를 해리시키기에 충분한 플라즈마 에너지를 공급할 수 없기 때문으로 사료되어진다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라구축 지원사업으로 수행된 논문입니다.

참고 문헌

[1] Mi-Sun Kim, "광 생물학적 물 분해 및 CO₂ 고정화에 의한 수소생산", J. of the Korean

- Hydrogen Energy Society Vol. 12. No. 1, 2001.
- [2] Shigeru Futamura, "Hydrogen Generation From Water, Methane, and Methanol With Nonthermal Plasma", IEEE Transactions on Industry applications, Vol. 39, No. 2, 2003.
- [3] Steinberg M and Cheng H. "Modern and prospective technologies for hydrogen from fossil fuels", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 14, No. 11, 1989.
- [4] Muradov N.Z., "How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 18, No. 3, 1993.
- [5] Fulcheri L. and Schwob Y., "From methane to hydrogen, carbon black and water", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20 No. 3, 1995.
- [6] Gaudernack B. and Lylum S., "Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 12, 1998.
- [7] N. Nagai, M. Takeuchi et. al, "Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, 2003.
- [8] Vladimir Lipovetsky, "Gaseous hydrogen production by water dissociation method", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 2 p. 8, 2003.
- [9] 강구진, 이용부, "물-수증기 계면을 통한 전기 방전에 의한 수소제조", 한국수소에너지학회 지, 8권, 4호, p. 155, 1997.
- [10] G. Taylor, "Disintegration of water drops in an electric field", proc. R. S. Lond. A, Math. Phys. Sci., Vol. 280, p. 383, 1964.
- [11] James A. Robinson and Maurice A. Bergognou, "A new type of ozone generator using taylor cons on water surfaces", IEEE Transactions on Industry applications, Vol. 34, No. 6, 1998.
- [12] 이현수, 박재윤, "전자계-축매형 플라즈마 반응기의 질소 산화물 제거 특성", 전기전자재료 학회논문지, 15권, 7호, p. 640, 2002.
- [13] H. S. Koh and J. Y. Park, "Removal of NO_x by pulsed streamer discharge", J. of KIEEME (in Korean). Vol. 10, No. 8, p. 807. 1997.
- [14] 박재윤, 김종식, "금속파티클-Al₂O₃ Barrier 반

응기의 NO_x 제거에 미치는 유전체 영향", 전기전자재료학회논문지, 16권, 3호, p. 247. 2003.