고분자 연료전지 수소센서
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Type Hydrogen Sensor

이상헌, 박구곤, 이원용, 김창수
한국에너지기술연구원 연료전지연구센터

1. 서론

수소센서는 수소를 사용하거나 생산하는 제조공장에서 수소 누설을 탐지하거나 개질가스 중 수소의 순도를 측정하기 위해 사용한며, 연료전지 기술의 완성에 힘입어 저가의 고성능 센서가 앞으로 많이 보급될 전망이다. 연료전지로 운행되는 자동차에서 수소 누설로 야기되는 폭발을 미연에 방지하고 시스템의 수소와 산소의 적정 혼합비율을 감시하기 위해 정밀한 수소센서가 필요하다. 또한 공공시설의 주차장이나 변압기, 원자로 반응기 등의 곳에서 수소의 축적을 미연에 탐지하기 위한 수단으로도 저전, 무선, 전지구동 같은 이점을 갖는 센서가 요구 되고 있다 [1, 2].

고분자 연료전지 수소센서는 수소 이온 교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지의 원리를 이용한 것으로, 수소와 산소가 고분자 전해질 표면에 담지된 촉매/탄소층에서 산화 및 환원 반응을 각각 일으켜 생성하는 전기의 세기로 수소의 농도를 측정할 수 있다 [3, 4].

본 연구에서는 고분자 연료전지의 원리를 이용한 수소센서의 작동 성능을 실험하였으며, 연료전지 자동차에 적용 가능한 정밀한 Safety Hydrogen Sensor의 개발을 위하여 저농도의 수소가스에 대한 전류크기 이외에도 감응시간과 반복적인 반응값의 재현성을 비교하였다. 또한, 각기 다른 저농도의 수소가스에 대한 반응값의 선형성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연료전지 수소센서의 감응실험은 자체 제작한 단위 셀을 사용하였으며, 전극의 전체 외형은 아크릴로 가공, 제작하였다. 고분자 전해질막은 지름 30 mm의 원형 형태로 Nafion^{TM} 112를 사용하였으며 전기집전판으로는 구리를 사용하였다. 단위 셀의 가스 공급은 길이 20 mm, 지름 0.10 mm SUS 재질로 제작된 캐필러리 형태의 주입구를 사용하였다.

감응실험은 유동식으로 하였으며 운반가스로는 질소가스를 사용하였다. 연료극 쪽으로는 순수한 질소가스와 100, 500, 1000 ppm의 질소-수소 혼합가스를 상온에서 10, 50, 100 cc/min의 유량으로 흘려주었다. 그리고 공기극은 공기 중에 노출시켜 자기호흡 방식을 사용하였다.

반응이 일어나면서 나오는 전위값과 전류값은 Scopemeter (FLUKE model 99B, USA)와 Data Acquisition (AGILENT model 34970A, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

연료전지를 이용하여 센서로 적용하기 위해서는 초기에 수소에 대한 감응신호가 안정적이어야 하는데, 일반적으로 고분자 전해질 표면에 담지된 촉매/탄소층에서 충분한 삼상계면이 형성되어야 한다. 본 연구에서 개발된 수소센서는 초기 운전부터 균일한 삼상계면이 형성되어 안정적인 감응신호를 얻을 수 있었다.

수소농도를 각각 100, 500, 1000 ppm으로 하고 유량을 10, 50, 100 cc/min으로 하여 질소-수소 혼합가스를 셀에 주입하면, 일정 시간 후 그림 1과 같이 OCV가 형성된다. 그림 1은 상온에서 1000 ppm의 질소-수소 혼합가스를 100 cc/min으로 고정하였을 때의 OCV와 재현성을 보여주고 있다. 이 때 1000 ppm 질소-수소 혼합가스에 대한 OCV는 약 320 mV, 감응시간은 약 100 초 정도였으며, 그림에서 나타난 바와 같이 우수한 재현성을 보였다. 또한 다른 농도에 대한 OCV는 농도에 비례하여 증가하였으며, 재현성 역시 우수하였다. 본 결과를 통해 개발한 수소센서가 낮은 농도 범위에서도 합리적인 감응시간과 안정적인 수소감지 성능을 보여주는 것으로 사료되었다.

그림 1처럼 OCV가 형성되면 외부부하를 걸어주어 각각 전위값과 전류값을 측정하여 농도와 유량에 따른 반응크기를 조사하였다. 하지만 유량이 10 cc/min인 경우에는 농도에 관계없이 재현성을 확인하기 어려웠다. 이는 셀 구조 상 해당 유량에 대한 유체 유동의 불안정성에 기인하는 것으로 사료되며, 본 연구에서 사용한 시스템에서는 그 이상의 유량을 적용하여 실험을 진행하였다.

그림 2는 100, 500, 1000 ppm의 질소-수소 혼합가스를 100 cc/min의 유량으로 흘려주었을 때의 제한전류의 감응값을 보여주고 있다. 본 연구에서 적용한 수소가스의 농도 범위가 매우 낮음에도 불구하고 우수한 선형성을 나타내었으며, 이러한 선형성을 바탕으로 낮은 농도 범위의 수소가스도 정확한 정량화가 가능하였다.

4. 결론

본 연구에서는 수소의 폭발 한계 농도인 4~72.4% 보다 훨씬 낮은 100, 500, 1000 ppm의 저농도에서의 수소가스 농도에 따른 전위값과 전류값을 조사함으로써 아주 적은 수소의 누출에도 신속하게 반응할 수 있는 센서의 동작을 파악하는데 주안점을 두었다.

저농도에서 정밀하게 반응하는 수소센서로 인하여 연료전지 자동차 내부나 변압기, 원자로 같이 안전을 요하는 장소에서 수소가 누설하여 발생할 수 있는 위험을 미연에 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Y.-J. Hong, S.-M. Oh, *"Fabrication of polymer electrolyte fuel cell H_2 sensors"*, Sensors and Actuators B 32 (1996) 7-13.
2. C. Ramesh, G. Velayutham, N. Murugesan, V. Ganesan, K. S. Dhathathreyan, G. Periaswami, *"An improved polymer electrolyte-based amperometric hydrogen sensor"*, Journal of Solid State Electrochemistry Current Research and Development in Science and Technology, 7 (2003) 511-516.
3. Y.-C. Liu, B.-J. Hwang, I.-J. Tzeng, *"Solid-state amperometric hydrogen sensor using Pt/C/Nafion composite electrodes prepared by a hot-pressed method"*, Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002) H173-H178.
4. Y. C. Liu, B. J. Hwang, W. C. Hsu, *"Improvement in anti-aging of metallized Nafion hydrogen sensors modified by chemical vapor deposition of polypyrrole"*, Sensors and Actuators. B, Chemical, 87 (2002) 304-308.

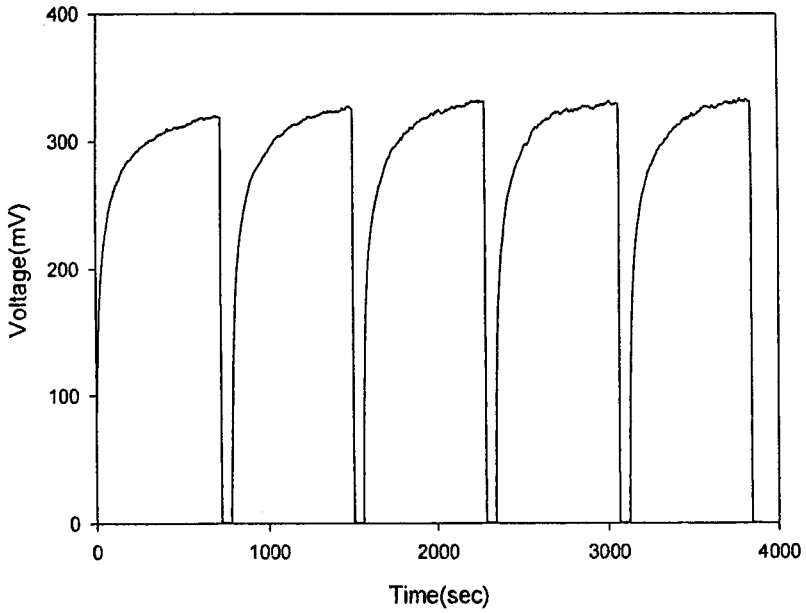

Fig. 1. Response curve of the sensor for concentration of 1000ppm, 100cc/min H_2 in N_2.

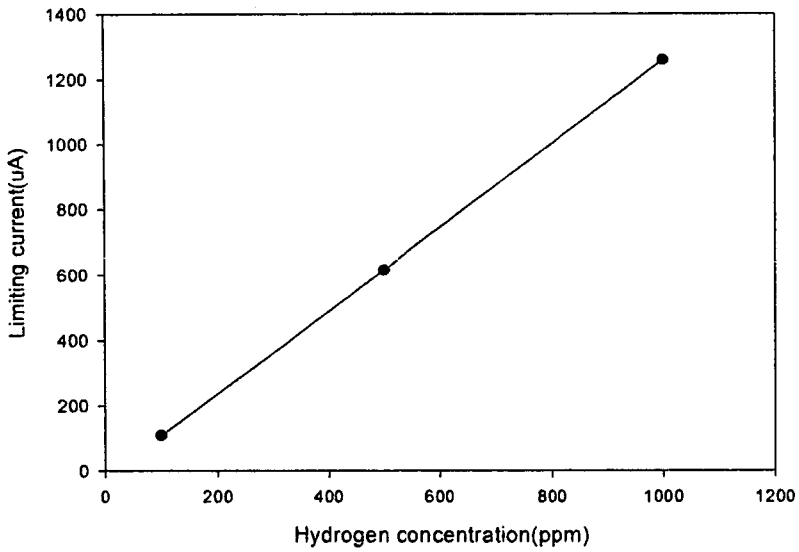

Fig. 2. Calibration plot showing dependence of limiting current against hydrogen concentration (100 cc/min).