

흡입용 PEMWE형 수소 발생기에서 증류수 공급 방법이 성능에 미치는 영향

유인수* · 배현우** · 김준현*** · 성재용†

Effect of Distilled Water Supply Method on Performance of PEMWE Typed Hydrogen Generators for Inhalation

In-Soo You*, Hyunwoo Bae**, Joon Hyun Kim***, and Jaeyong Sung†

Abstract The present study has investigated the performance of hydrogen gas generators for inhalation purposes based on polyelectrolyte membrane water electrolysis (PEMWE). The system applied two watering methods. One is pumped water (pumping system) and the other is gravity-fed water without a pump (non-pumping system). The cell efficiencies were compared by measuring the cell voltage and temperature in the hydrogen gas generator, respectively. The results show that the cell voltage and temperature increase with the cell current. The cell temperature is lower in the pumping system than that in the non-pumping system at a given cell current. Even though the amount of hydrogen production is the same regardless of the pumping system, the cell efficiency of the hydrogen gas generator in the non-pumping system is better than that in the pumping system.

Key Words : Hydrogen gas generator(수소 발생기), Distilled water supply(증류수 공급), Water electrolysis(수전해), Cell efficiency(셀 효율), Cell temperature(셀 온도)

1. 서론

수소는 석유산업, 연료전지, 화학공업 등 다양한 분야에서 사용되며, 신에너지로서 수소가 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원으로 각광을 받고 있다⁽¹⁾. 최근에는 수소를 산업용 또는

일상용이 아닌 의료용으로 활용하려는 시도가 있으며, 그중 하나가 산화 스트레스(oxidative stress)로 인한 여러 질병을 치료하기 위해 기존의 항산화제를 대체할 수 있는 수소 치료법에 대한 임상 발표가 관심을 받고 있으며 세계적인 문제점으로 겪고 있는 COVID-19의 치료 임상 예조차 66.6% H₂와 33.3% O₂의 비율로 적용하는 사례도 있다⁽²⁾.

산화 스트레스는 과도한 활성 산소에 의한 것으로서 반응성 중간생성물을 해독하거나 손상을 복구하는 생물학적 능력 사이의 불균형을 반영하며 이는 신체의 여러 기관에 작용한다. Ohsawa 등⁽³⁾이 분자 수소 (H₂)가 항산화 요법에 사용될

† Department of Mechanical & Automotive Engineering, SeoulTech, Professor
E-mail: jysung@seoultech.ac.kr

* Gootz, CEO

** SEMES, Senior Researcher

*** NDT Research Center, SeoulTech, Research Professor

수 있다고 보고 한 이후 산화 스트레스⁽⁴⁾ 외에도 염증(inflammation)⁽⁵⁾, 세포자멸사(apoptosis)⁽⁶⁾, 지질 대사(lipid metabolism)⁽⁷⁾ 및 신호 전달 경로(signaling pathways)⁽⁸⁾에서 유의한 효과가 있는 것으로 많은 임상 연구에서 발표되었다.

수소수는 경구 섭취하거나 H₂가 풍부한 식염수의 정맥 점적 주입, 또는 2~4% 농도의 H₂ 가스를 포함하는 공기 흡입을 통해 임상적으로 투여된다⁽⁹⁾. 이와 같은 방식으로 안전한 사용을 위해 H₂를 섭취할 수 있는 다양한 방식의 장치들이 개발되어 오고 있다. 수소수와 같은 방식은 물에 수소를 포집시키는 효율이 떨어지는 반면 흡입 방식은 농도에 맞게 임상적으로 안정적인 관리만 된다면 수소를 신체 내 기관에 가장 효과적으로 전달하는 수단이 된다.

현재 산업용 수소 발생장치에 관한 연구⁽¹⁰⁾는 연료 전지 시스템과 연관되어 진행되는 반면에 일반/의료용으로 사용되는 순수 소형 수소 가스 발생기의 상용화는 보편적으로 이루어진 상태이나 체계적으로 뒷받침되는 단계의 연구는 미비하다. 특히 전기분해 방식이 요구되는 의료용 수소 가스 발생기는 전기 발생으로 인한 전기적 특성과 유로, 기구설계와 같은 기계적 특성이 함께 갖춰진 복합적인 장치이고 의료용으로 쓰임에 따라 기기의 내구성과 안전성 또한 매우 중요하게 고려되어야 한다.

의료용 수소는 산업용에 비해 소량의 고품질 수소를 사용하여야 하므로 대부분 수전해 방식을 이용하여 생산한다. 수전해 전기분해는 전해질이나 구동 조건에 따라 크게 알칼라인 수전해(AWE, alkaline water electrolysis), 고체 산화물 수전해(SOE, solid oxide electrolysis), 미생물 수전해(MEC, microbial electrolysis cells), 그리고 고분자전해질 수전해(PEMWE, polyelectrolyte membrane water electrolysis)로 구분된다^(11,12). 이 중에서 Fig. 1과 같은 원리의 고분자전해질 수전해 방식은 다른 방식에 비해 교환막(membrane)과 백금(Pt) 촉매가 비싼 단점이 있지만, 수소의 순도가 가장 좋으면서 전류밀도가 2 A/cm² 이상으로 높아 시스템 크기를 줄일 수 있다. 또한 구동 온도가 낮으며 시동 소요 시간도 10 s 이내로

짧다. 이러한 고분자전해질의 특성을 이용한 장치를 콤팩트하게 만들 수 있다는 장점이 있어 환자 개인의 치료용 기기로서 적합하다⁽¹³⁾.

고분자전해질 수전해의 수소 가스 발생기는 전기분해를 위해 증류수가 공급되어야 한다. 발생기 내에서 증류수는 전기분해 소재(산화) 역할 뿐만 아니라 전극에서 발생하는 열을 억제하는 역할도 한다. 증류수를 공급하는 방법은 펌프를 이용한 자동형 급수방식과 수소 가스 발생기보다 증류수 탱크를 상단에 위치시켜 높이차에 의해 급수되도록 하는 수동형 급수방식이 있다. 펌프 급수방식은 수소 발생기의 운용조건에 맞게 증류수 유량을 조절할 수 있고 수동형 급수방식보다 비교적 많은 양의 증류수를 순환시킬 수 있어 열을 보다 효과적으로 제어할 수 있다. 반면에 수동형 급수방식은 펌프가 존재하지 않기 때문에 의료용으로서 장치 구성이 간단해지고 펌프 소음으로부터 자유로운 장점이 될 수 있다.

이처럼 급수방식에 따라 각각의 장단점이 있으나 단위 셀을 구성하는 요소와 인가 조건 등의 변화에 따른 급수방식의 차이가 수소가스 생성량 및 효율적 측면에서 어떠한 차이점이 있는지에 대한 관련 연구는 필요하다. 특히 산업에서 사용되는 대용량 수전해 장치와 달리 10~80 ml/min 급의 수소 발생량을 만드는 소형 시스템 구성에서 증류수 공급방식에 따른 효율성과 내구성 동반 검토에 대한 성능 비교가 따라야 한다.

본 연구에서는 적정 수소 발생률을 40~60 ml/min으로 맞추어 셀 구성요소와 사용 인가 조건을 좁은 범위로 제한하고 증류수 공급방식에 따른 고분자전해질 수전해 타입의 소형 수소 가스 발생기에 대한 성능을 실험적으로 고찰하고자 한다. 정해진 셀 모듈을 적용하고 펌프가 없는 수동형 급수방식과 자동형인 펌프 급수방식으로 시스템을 구성하여 각각 180 min 동안 가동하여 시간별로 발생하는 온도와 수소 가스 생성량을 관찰한다. 또한 수소 가스 발생기의 효율을 분석하기 위하여 획득한 실험 결과값을 이용하여 전압 효율과 전류 효율에 대한 이론적인 평가를 통하여 소형 수소 가스 발생기에 적합한 증류수 공급방식에 대해 논의한다.

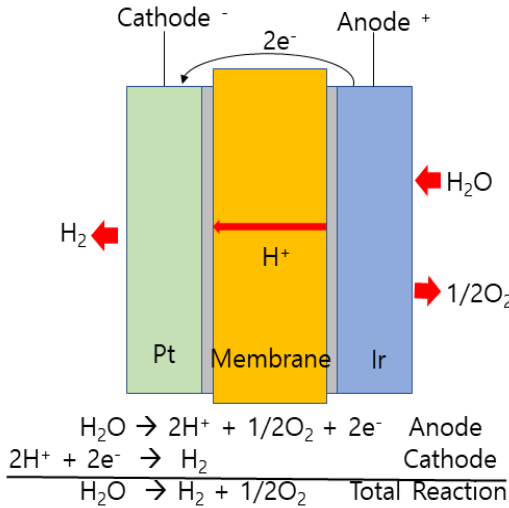
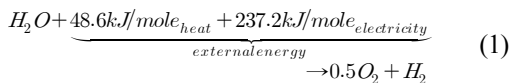


Fig. 1. Schematic of PEM electrolysis⁽¹³⁾.

2. 이론 배경

2.1 수전해 전기 화학반응

수전해 전기화학 반응은 증류수에 외부에서 인가된 열(E_{heat})과 전기적($E_{electricity}$) 에너지를 인가하여 수소와 산소를 생성하는 것으로서 전체 반응식은 식 (1)과 같다⁽¹³⁾.



고분자 전해질 수전해 방식에서는 음극과 양극 사이에 나피온(nafion) 재질의 박막을 주로 사용하며, 나피온의 물리적 특성으로 인해 구동 온도를 80°C 이하로 낮게 유지해야 하기 때문에 부족한 열에너지를 대신하여 추가적인 전기에너지가 공급되어야 한다. 이러한 상황에서 수전해가 일어날 수 있는 최소 전위값을 열적평형 전위값(thermal neutral voltage, E_{TN})이라 하며 다음과 같이 계산된다⁽¹⁴⁾.

$$E_{TN} = \frac{\Delta H}{nF} = 1.48 \text{ V} \quad (2)$$

여기서 ΔH 는 엔탈피이고 n 은 반응 중에 이동한 전자 수인 2이며 F 는 패러데이 상수(Faraday's constant)로서 96,485 C/mol이다.

하지만, 실제 수전해 장치에 전류가 인가되면 음극과 양극에서 전기화학반응을 위한 과전압(overpotential)과 다양한 인자로 구성된 셀 저항으로 인해 1.48V보다 더 많은 전압이 요구된다. 즉, 실제 셀에 인가되는 전압 E_{cell} 은 셀에 흐르는 전류 I 에 대해 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$E_{cell} = E_{anode} - E_{cathode} + IR_{anode} + IR_{cathode} + IR_{cell} \quad (3)$$

여기서 E_{anode} 와 $E_{cathode}$ 는 각각 양극과 음극 전위를 나타내고, R_{anode} 와 $R_{cathode}$ 는 각각 양극과 음극에서의 과전압에 의한 저항이다. R_{cell} 은 전해질, 산소 또는 수소의 기포 등으로 인한 부수적인 저항들의 합이다. 셀에 인가되는 총 전압은 양극과 음극의 전위차에 다양한 셀 저항에 의한 과전압을 더한 값으로 나타난다. Fig. 2는 고분자 전해질 수전해 장치에서 나타나는 전압-전류 특성곡선⁽¹⁵⁾을 보여주고 있다. 전류와 상관없이 가역전압은 항상 1.23V로 일정하지만, 전류가 증가할수록 과전압과 셀 저항에 의한 전압강하가 점점 증가하여 더 많은 전압이 인가되어야 함을 알 수 있다.

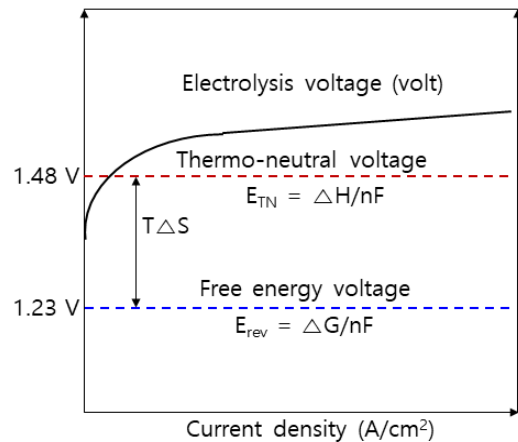


Fig. 2. Schematic of I-V characteristics for polyelectrolyte membrane water electrolysis (PEMWE).

2.2 셀 효율

수소 발생기의 셀 효율(η_{cell} , cell efficiency)은 열적 평형 전위값을 기준으로 정의되는데 전압 효율(η_v , voltage efficiency)과 전류 효율(η_I , current efficiency)의 곱으로 다음과 같이 산정한다.

$$\eta_{cell} = \eta_v \cdot \eta_I \quad (4)$$

전압 효율은 열적 평형 전위값인 1.48V를 기준으로 수전해에 사용되는 실제 전압의 비로 다음과 같이 나타낸다.

$$\eta_v = \frac{1.48}{E_{cell}} \quad (5)$$

여기서 E_{cell} 은 수소 발생기에서 측정된 실제 전압으로서 식에서도 알 수 있듯이 인가전류와는 상관없이 계산된다.

한편, 전류 효율은 패러데이 효율(Faraday's efficiency)이라고도 불리며 외부에서 전류가 인가되었을 때 실제로 전자가 전기분해를 위하여 얼마나 이동하여 사용되었는지를 나타낸다. 따라서 식 (6)과 같이 인가전류에 따른 실제 수소 발생량($\forall H_{2, measured}$)을 전기분해식과 패러데이 법칙으로부터 계산된 수소 생성량($\forall H_{2, predicted}$)으로 나누는 것으로 정의된다.

$$\eta_I = \frac{\forall H_{2, measured}}{\frac{I}{nF}} = \frac{\forall H_{2, measured}}{\forall H_{2, predicted}} \quad (6)$$

이론값은 전기분해에 사용된 전자의 수와 패러데이 상수, 전기 분해 시간에 기초하여 패러데이 2 법칙에 의해 계산되며, Kumar와 Himabindu⁽¹³⁾의 논문에서 사용된 식 (7)을 사용하여 수소 가스 생성량에 대한 이론식을 산출하였다.

$$\forall H_{2, predicted} = \forall H_{2, ideal} (time) \left(\frac{I}{2F} \right) \quad (7)$$

여기서 *time*은 시간이며 $\forall H_{2, ideal}$ 은 이상기체 식 (8)로부터 계산된다.

$$\forall H_{2, ideal} = \frac{R(273.15 + T_{cell})}{P} \quad (8)$$

R 은 이상기체 상수로서 0.0821 atm/(K · mol)이고, T_{cell} 은 셀 온도, P 는 압력이다. 실제 수소 가스 생성량은 실린더를 이용한 기체 포집이나 기체 크로마토그래프를 이용한 방법 등⁽¹⁶⁾이 있는데, 본 연구에서는 기체 유량계를 사용하여 수소 가스 생성량을 측정하였다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1 실험 장치 구성

나피온 재질의 고분자전해질을 사용하는 수소 가스 발생기 셀 모듈을 수소포집부, 제어부를 갖춘 시스템에 장착하여 나타나는 성능 효율을 실험적으로 고찰하기 위하여 독자적으로 제작된 의료용 소형 PEM 셀 모듈의 구체적인 형상은 Fig. 3(a)에 나타내었다. PEM 셀은 음극과 양극, 전해질 막 그리고 분리판(bipolar plate)으로 구성된다.

PEM용 교환막은 현재 많이 사용되는 Dupont사의 나피온(Nafion, 모델명 N-117)을 사용했고 열적, 기계적, 화학적 안정성이 검증된 이온전도성을 가지는 합성고분자로 대표적인 이오노머(ionomer)에 해당하며, 기공 구조를 갖는 이온 교환막으로 양이온(H^+)의 이동은 자유로우나 음이온(O_2^-)은 억제하는 특성을 갖는다. 나피온의 화학식과 그 구조에 대한 개략도는 참고문헌⁽¹⁷⁾에서 확인되며, 친수성의 특성을 갖는 황산기로 이루어진 이온 채널의 구조를 가졌다.

전해조(reactor)는 전해질막으로 분리된 양극부와 음극부로 구성되며, 조립 시에 지지대 역할을 할 수 있도록 리브(rib)가 형성되어 있다. 전극에서 수전해 반응이 일어나기 위해서는 촉매가 반드시 필요하며, 본 연구에서는 백금이 0.1 mm 두께로 코팅된 전극을 사용하였다. Fig.

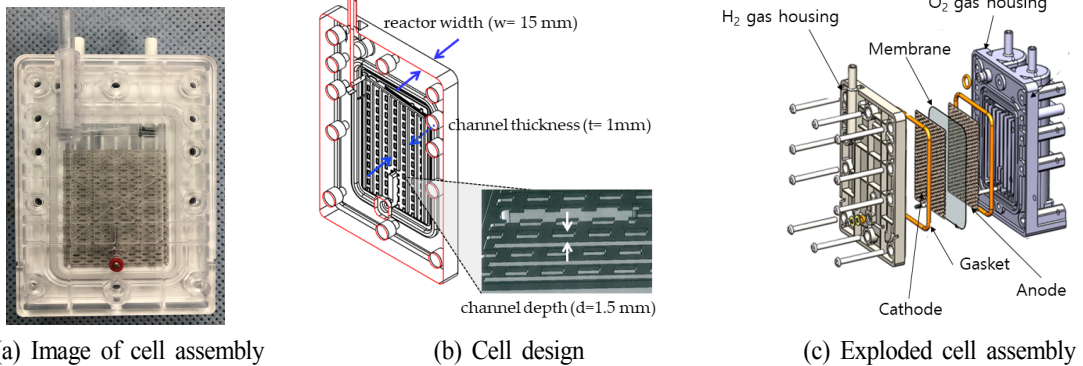


Fig. 3. Schematic of the PEMWE typed hydrogen gas generator.

3(b)는 셀의 형상을 보여주고 있다. 셀의 전체 크기는 $46 \times 57 \text{ mm}^2$, 폭(w)은 15 mm을 가지며, 분리판의 유로 형상은 격자 형태이다. 유로의 깊이(d)는 1.5 mm, 두께(t)가 1 mm이다. Fig. 3(c)는 펼쳐진 상태의 조립도이다.

3.2 실험 방법

셀의 형태 및 제원을 상기와 같이 정하고 증류수 공급 방식에 따라 펌프 급수(자동형) 방식 (operation with pump)과 비펌프(수동형) 급수방식 (operation without pump)으로 구별하고 여기서 인가 조건(전류)의 변화를 주어 실험을 수행하였다. 각각에 대한 수소 발생 셀 모듈을 장착한 전체 시스템에 대한 실험 구성도는 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의 펌프 급수방식은 펌프를 이용하여 증류수를 순환시키는 방식으로 전기분해 과정에서 생성된 발열을 효과적으로 제거하기 위하여 분리조 앞단에 쿨러(cooler)를 구비하였다. 이때 주입되는 물 유량은 300 mL/min 으로 일정하다. 반면에 Fig. 4(b)의 비펌프 급수방식은 펌프가 없이 위치에 의한 중력의 힘으로 물이 공급되는 방식이다. 증류수가 수소 가스 발생기 셀 내부에 채류해 있는 상태에서 전기분해가 일어나게 되면 물 분자가 수소가스와 산소가스로 분리됨에 따라 증류수가 점점 감소하는데 이를 별도의 장치 없이 물 탱크와 분리조의 수면 차에 의하여 자연적으로 급수가 이루어진다. 이때, 증류수 소모량은 2 mL/hr 내외로 아주 작다.

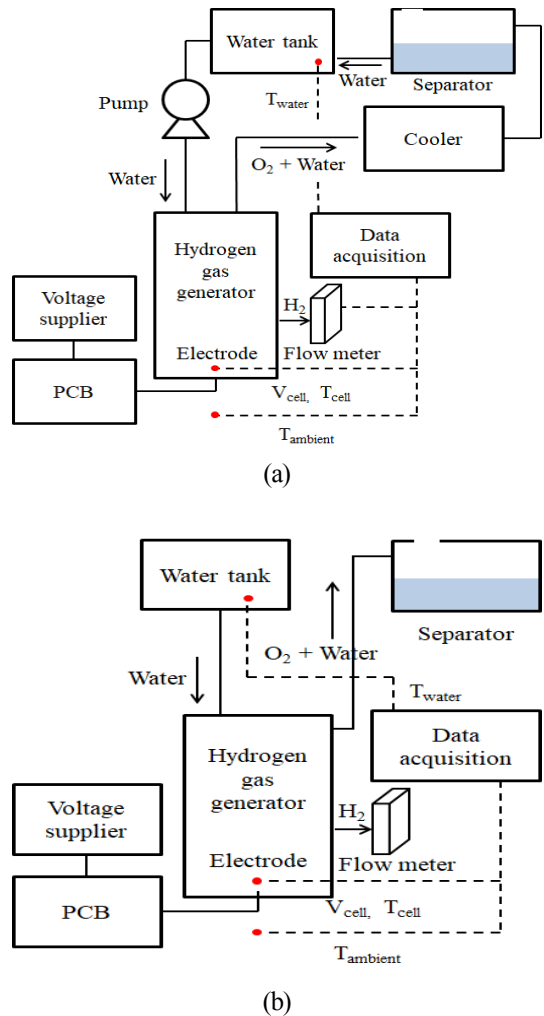


Fig. 4. Experimental setups according to the water supply method; (a) pumping system and (b) non-pumping system.

수소 발생기에 인가되는 전류는 4.5, 5.0, 6.0, 7.0 A로 4개의 다른 조건을 차등적으로 적용하였으며, 인가전류와 구동 방식(펌프 사용 유무)에 따라 총 8가지의 실험을 수행하였다. 수소 가스 발생기는 열화로 인해 성능이 저하되지 않는 수준에서 장시간 동안의 성능 변화를 보기 위하여 180 min 동안 작동시켰다. 전류와 급수방식에 따라 동일한 실험을 3번 반복 수행하여 데이터를 평균하였다. 각 실험 간에는 발열을 고려하여 1 hr의 충분한 휴식기를 가졌고, 막과 전극에 열화로 인한 피해가 없음을 확인 후 다음 실험을 진행하였다.

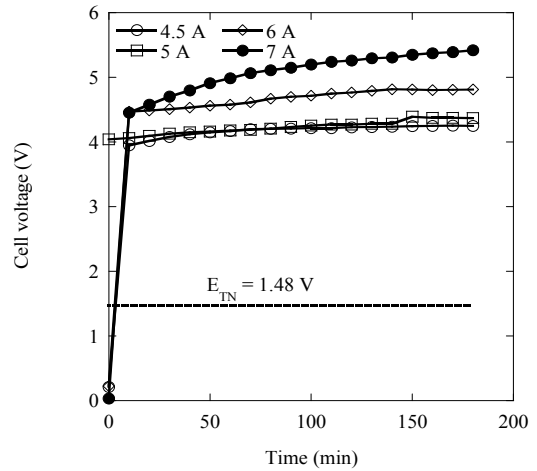
각 실험 조건에서 시간에 따른 수소 발생기의 운전 특성을 분석하기 위하여 셀의 전압(V_{cell})과 온도(T_{cell}), 주변 온도($T_{ambient}$), 물 탱크의 증류수 온도(T_{water}) 및 수소 가스 생성량을 측정하였다. 모든 데이터는 10 min에 한 번씩 수집하였고, 결과 분석을 위해서는 3번의 반복 실험으로부터 평균한 데이터를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

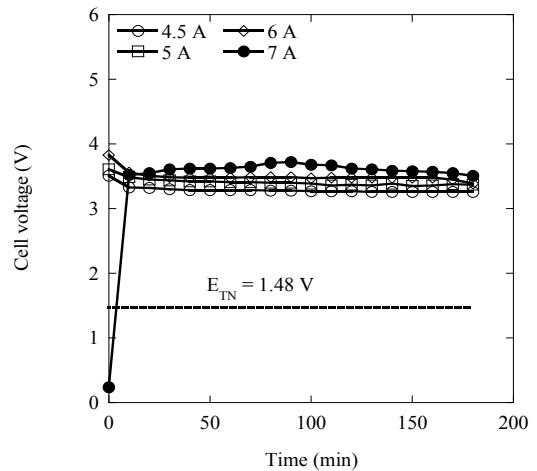
4.1 셀 온도 및 셀 전압 측정 비교

소형 수소 발생기에 적용되는 40 ml/min 수소 발생량 기준으로 산정된 셀 사양을 기준으로 펌프 급수방식과 비펌프 급수방식으로 구별하여 구동된 수소 가스 발생기에 대한 성능적인 실험 결과를 비교하였다. 장치에 인가되는 전류에 따라서 각각 180 min 동안 가동하고 시간에 따른 인가전압 및 셀과 장치 주변, 공급되는 정제수에 대한 온도를 측정하였다.

식 (5)에서 셀 전압은 고분자 전해질 수전해 시스템에서 전압 효율을 결정짓는 인자로서 펌프 급수방식과 비펌프 급수방식으로 구분되어 인가전류에 따라 측정되어 Fig. 5와 같이 나타났다. Fig. 5(a)의 펌프 급수방식을 보면 4.5A와 5.0A의 경우에는 작동시간이 경과 하여도 전압이 거의 일정하게 유지되었다. 하지만, 인가전류가 6.0A 인 경우부터는 서서히 증가하는 경향이 나타났으며, 인가전류가 가장 큰 7.0A 경우



(a)



(b)

Fig. 5. Time-history of the cell voltage according to the water supply method; (a) pumping system and (b) non-pumping system.

에는 증가하는 폭이 더욱 커졌다. 표준조건에서 물을 분해하기 위한 열역학적 전압은 1.48V이지만 실제 전기분해는 펌프 급수방식에서는 셀 전압이 4.0~5.5V 범위에서 측정되었다. 한편, Fig. 5(b)의 비펌프 급수방식에서는 인가되는 전류에 큰 영향을 받지 않으면서 셀 전압이 3.5~3.8V 범위에서 거의 일정하게 나타났다. 또한 비펌프 급수방식이 펌프 급수방식에 비해 작동 이후 빠르게 안정화에 도달하는 것임을 알 수

있다. 결국 동일한 전류에서의 결과를 비교해보면, 과전압에 의한 차이가 존재하고 있으며 급수방식에 의해 많은 증류수 공급으로 인해 내부 저항이 크게 증가한 것으로 분석된다. 물을 전기분해하는 과정에서 발생하는 전해 전압손실(과전압)은 열역학적 전압 1.48V를 초과하여 소요되는 전압이고, 펌프 급수방식에서는 이 값이 약 2.5~4.0V였으나 비펌프 급수방식에서는 약 2.0~2.3V로 최대 42% 줄어든 것으로 나타났다. 과전압 손실은 식 (3)에서 표현한 바와 같이 전극이나 셀에서 발생하는 추가적인 전압으로 전극의 도금 상태, 접촉 전기저항, 기포 등에 의해 나타난다. 이는 PEMWE형 수소발생기 설계에 있어 중요한 사항이며, 추후 연구에서는 이를 개선하는 기술이 필요하다.

셀 온도도 수전해 시스템에서 매우 중요한 인자이다. 셀 온도가 증가하면 인가전류가 같더라도 수전해에 필요한 인가전압이 낮아지므로 작은 전압으로도 수소를 생산할 수 있다⁽¹⁸⁾. Fig. 6은 수소전극 모듈에서의 온도 측정 위치를 나타내고 있다. 측정 위치는 수소전극 단자이며 가장 열을 높게 발열하는 위치이다. Fig. 7은 펌프 급수와 비펌프 급수방식의 전류에 따른 셀 온도를 비교한 그래프이다. 공통적으로 전류가 증가함에 따라 셀 온도가 증가하지만, 작동시간에 따른 결과는 다르게 나타난다. Fig. 7(a)의 펌프 급수방식의 경우 셀 온도는 30 min 이후에는 대

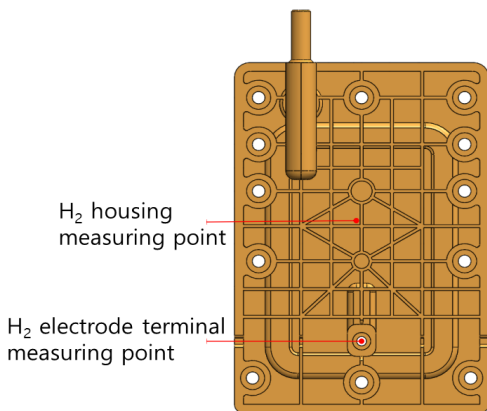
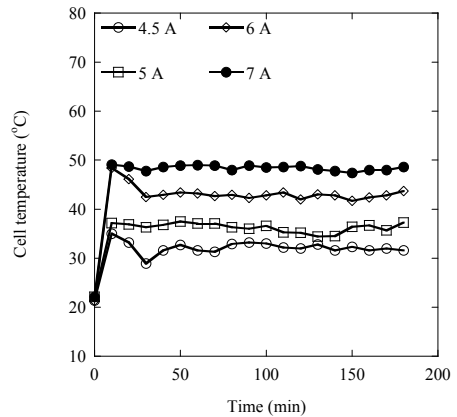
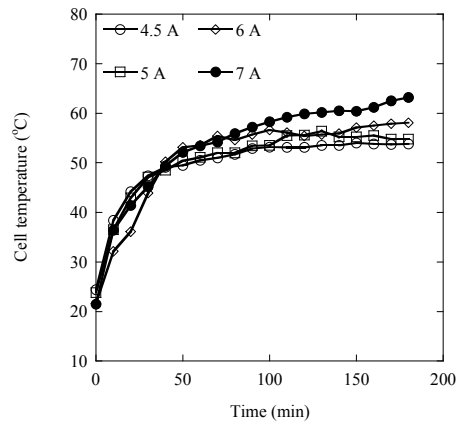


Fig. 6. Heating temperature measuring points at hydrogen gas module.



(a)



(b)

Fig. 7. Time-history of the cell temperature according to the water supply method; (a) pumping system and (b) non-pumping system.

체로 거의 일정하게 유지되는 반면에 Fig. 7(b)의 비펌프 급수방식에서는 셀 온도가 일정해지는데 더욱 긴 시간이 걸린다. 한편, 동일한 전류에서의 셀 온도는 펌프 급수방식이 상대적으로 낮게 나타났는데, 이는 비펌프 급수방식보다 더 많은 양의 물이 순환됨에 따라 대류에 의한 열 전달이 더욱 활발하게 일어났기 때문이다. 결과적으로 펌프 급수방식에서는 인가되는 전류가 증가함에 따라 셀 온도가 증가하며, 비펌프 급수방식에서는 전류와 상관없이 비슷한 온도가 나타났고 시간이 충분히 지난 후의 셀 온도는 펌프 급수방식보다 높게 유지되었다. 이는 Fig.

5의 셀 전압이 펌프 급수방식에서는 전류에 따라 달라지고, 비펌프 급수방식에서는 전류와 상관없이 거의 일정하게 나타나는 이유이다. 셀 온도를 높이는 것이 전기분해에 필요한 전압을 낮춰 과전압 손실을 줄일 수 있으나 셀 온도가 너무 높으면 나피온 재질의 박막에 열화현상이 나타날 수 있어 적절한 제어가 중요하다.

4.2 수소생성량 비교

Fig. 8은 펌프 급수방식과 비펌프 급수방식에서 생성된 수소가스 생성량에 대한 측정과 식 (7)에 의한 이론적인 값과의 비교 그래프이다. Fig. 에서 측정된 결과를 보면, 인가전류가 증가함에 따라 수소가스 생성량이 거의 선형적으로 증가하는데, 이는 수전해 과정에서 생성되는 기체의 양은 패러데이 법칙에 따라 전류에 비례하기 때문이다. 동일한 전류에서 실제 수소가스생성량은 급수방식과 상관없이 동일하지만 이론값은 펌프 급수방식과 비펌프 급수방식에서 서로 다르게 나타났다. 이론값이 다른 이유는 식 (7)과 (8)에서 이론값을 결정하는 요소인 전류, 시간, 패러데이 상수, 기체 상수, 압력은 같으나 측정된 셀 온도가 다르기 때문이다. 비펌프 급수방식은 셀 온도가 높기 때문에 실제 수소가스생

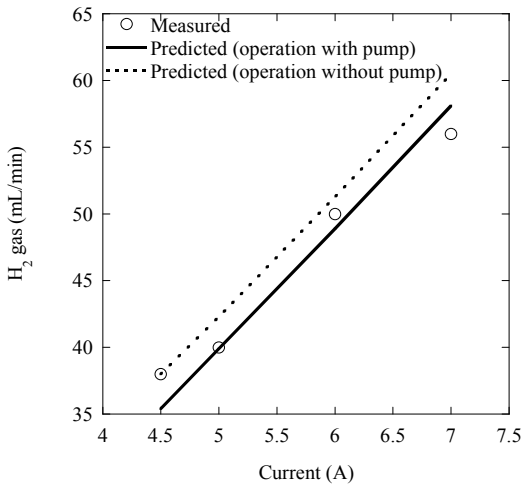


Fig. 8. Comparison of measured and predicted hydrogen gas production by the water supply method.

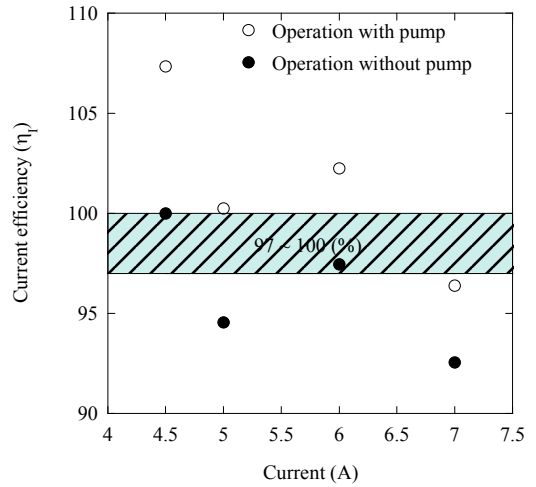


Fig. 9. Current efficiency according to the current and water supply method.

성량이 이론값 보다 작고, 펌프 급수방식은 셀 온도가 낮아 실제 수소가스생성량이 이론값보다 크다. 즉, 셀 온도가 높을수록 이론적으로 생산할 수 있는 수소량보다 실제 생성되는 수소량이 작다. 이러한 이론값과 실제값의 차이는 가스 배출에 따른 전류 손실 및 생산된 가스의 반대극으로의 투과로 인해 나타나며, 셀 온도를 무조건 높이는 것이 반드시 좋은 것만은 아니다.

Fig. 9는 펌프 급수방식과 비펌프 급수방식에 따라 수행된 실험을 통하여 획득된 실제 수소발생량($\nabla H_{2, measured}$)과 셀 온도를 적용한 식 (6)을 이용하여 전류 효율에 대한 계산 비교를 했다. 전류 효율은 구동 방식과 상관없이 전체적으로 인가전류가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 구동 방식 자체로 비교했을 때 전류 효율은 비펌프 급수일 때가 상대적으로 낮지만, 수치상으로는 여전히 90% 이상 높게 나타났다. 고분자전해질 수전해 방식에서 전류 효율은 97~100%의 효율을 가지는 것이 일반적이지만⁽¹⁹⁾, 일부 실험 결과를 보면 100%를 상회하는 전류 효율이 나타나는 경우가 보인다⁽²⁰⁾. Fig. 9의 전류 효율 데이터가 100%를 초과하는 경우가 있는데, 이는 측정 오차로 분석되며, 그 원인은 다음과 같다. 고분자전해질 수전해 방식에서는 전해질로서 나피온을 사용하므로 수소가스가 토

출될 때 알칼리 수전해와 같이 다른 이온이 섞이지 않고 고순도의 수소가 만들어진다. 본 시험과 별도로 시행된 두 번의 채취 시료의 수소 가스 순도 측정 분석 자료에 의하면 수소 순도는 99.66, 99.47 cmol/mol이며 나머지는 산소 질소 등으로 분석되었다. 하지만, 수소가스가 배출될 때 미량의 증기가 함께 배출됨에 따라 실제 수소가스 생성량보다 더욱 많은 양의 기체가 포집될 수 있다. 따라서 이를 위해서는 Lee 등⁽²⁰⁾의 연구에서와 같이 생성된 수소가스를 건조시킬 수 있는 별도의 장치가 필요하다. 하지만 대부분의 이전 연구들은 수전해의 목적이 그린 수소를 생산하여 연료전지 등과 같은 산업에서 재사용하기 위함이므로 건조 장치가 반드시 필요하지만, 본 연구의 수소 가스 발생기는 사람이 곧바로 흡입할 수 있도록 고안되는 목적이므로 실제 제품에 건조 장치는 불필요한 상황이다. 하지만, 후속 연구에서는 좀 더 정확한 전류 효율을 측정하기 위하여 건조 장치를 사용하는 것이 필요하다.

Fig. 10은 펌프 급수와 비펌프 급수방식에 의한 전압 효율을 비교한 그래프이다. 공통적으로 인가전류가 증가함에 따라 전압 효율은 감소하는 형태이지만 전압 효율은 펌프 급수보다 비펌프 급수를 적용했을 때 효율면에서 더 높게 나타났다.

전압 효율은 수소의 고위발열량으로 계산된 열적증류전압 $E_{TN} = 1.48 \text{ V}$ 대비 실제 셀 전압의 비로 계산되는데, 펌프 급수방식보다 비펌프 급수방식의 셀 전압이 낮게 나타남에 따라 전압

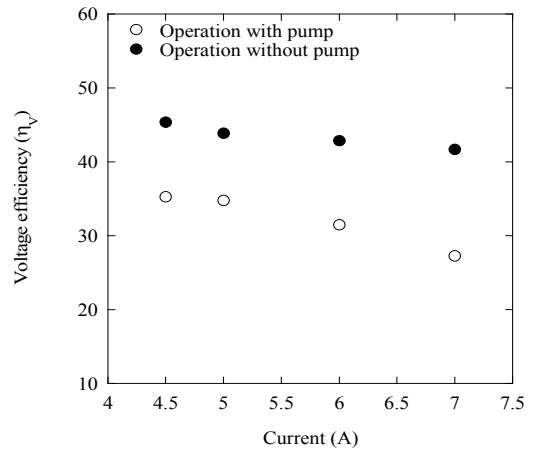


Fig. 10. Voltage efficiency according to the current and water supply method.

효율이 더욱 높게 나타난 것이다.

앞서 논의된 증류수 공급방식에 따른 수소 가스 생성량, 셀 전압 등의 실험 결과를 Table 1에 함께 비교하였으며 이 결과들을 이용하여 셀 효율을 계산하였다. 각 공급방식에 따라 획득한 결과를 비교해보면 전류 효율은 펌프 급수방식이 우수한 반면에 전압 효율은 비펌프 급수방식이 좋게 나타났다. 동일한 인가전류에서 구동 방식에 따른 전류 효율의 차는 약 4~7%로 보이는 반면에 전압 효율은 9~14%로 나타났다. 이러한 전압 효율에서의 더 큰 차이로 인해 비펌프 급수에서의 셀 효율이 펌프 급수방식보다 전류에 따라 약 5~11% 더욱 좋게 나타났다.

따라서 고분자전해질 수전해 타입의 소형 수소 발생기에 구성되는 셀의 작동 효율 측면에서 비펌프 급수방식이 더 유리한 것으로 나타났다.

Table 1. Experimental results for hydrogen gas production and cell efficiency according to water supply operation; w/: with pump w/o: without pump.

Current (A)	H2 gas production (mL/min)		Cell voltage (V)		Cell temperature (°C)		Voltage efficiency (%)		Current efficiency (%)		Cell efficiency (%)	
	w/	w/o	w/	w/o	w/	w/o	w/	w/o	w/	w/o	w/	w/o
4.5	38		4.19	3.26	32.0	53.8	35.3	45.4	107.3	100	37.9	45.4
5	40		4.25	3.37	36.2	55.1	34.8	43.9	100.3	94.6	34.9	41.5
6	50		4.70	3.45	42.8	58.1	31.5	42.9	102.3	97.5	32.2	41.8
7	56		5.42	3.55	48.4	61.8	27.3	41.7	96.4	92.6	26.3	38.6

펌프 급수방식은 실험에서도 확인했듯이 열제어 능력이 우수함에도 불구하고 셀 전압이 높게 나타나 전체적인 효율이 낮았다. 이는 물 유량이 증가함에 따라 내부 저항이 증가한 것으로 판단된다. 실제로 셀 전압을 상승시키는 다양한 요인이 존재하므로 후속 연구에서는 적용하는 셀 형태에 대한 펌프 급수방식에 따른 증류수 유량이 수소 가스 발생기에 미치는 영향을 규명하고 이를 제어하는 후속 연구가 필요하다.

5. 결론

본 연구는 증류수 급수 방법에 따른 고분자전해질 수전해(PEMWE) 방식의 소형 수소 가스 발생기(백금 전극층 0.1 mm 두께, 셀의 크기 46 mm x 57 mm x 15 mm)에 대해 실험/이론적으로 성능을 비교 계산하였다. 증류수 급수 방법으로 펌프 급수와 중력 급수방식을 각각 적용하였으며, 수소 가스 발생기 셀 내부의 온도, 셀 전압 및 수소 가스 발생량(38~56 mL/min)을 측정하여 셀 효율을 분석하였다.

인가전류(4.5A에서 7.0A)가 증가할수록 셀 전압(180 s 운동동안 펌프식은 5.4V, 비펌프식은 3.7 까지)과 셀 온도(펌프식은 50°C, 비펌프식은 65°C 까지) 증가했다. 동일한 전류에서 급수방식에 따른 셀 온도와 셀 전압을 비교해보면, 셀 온도는 펌프 급수방식에서 더욱 낮았지만 셀 전압은 비펌프 급수방식일 때 더 낮게 나타났다. 수소 가스는 급수방식과 상관없이 동일한 전류에서 모두 같은 양이 발생했지만, 셀 효율을 고려했을 때 비펌프 급수방식으로 구동되는 수소가스 발생기의 효율이 펌프 급수방식으로 구동될 때보다 약 5~11% 더욱 우수한 것으로 확인되었다.

후 기

이 연구는 전기분해에 의한 소독제 생성과 연관되어 진행된 사전 수행으로 2022년 한국연구재단 개인기초연구사업(기본연구) 과제번호 2022R1F1A1071016와 IoT제어기반의 혈관성치매 치료보조용 수소가스 흡입장치 개발을 위해 진행된 연구로 2021

년 중소기업벤처기업부 중소기업기술개발지원사업(과제번호 S3079758)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCE

- 1) Shin, H. J. and Park, G. W., 2019, "CFD Analysis of a 2-Stage Air Compressor for a Hydrogen Electric Car," Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, Vol. 28(6), pp.453-459.
- 2) Guan, W.-J., Wei, C.-H., Chen, A.-L., Sun, X.-C., Guang-Yun Guo, G.-Y., Zou, X., Shi, J.-D., Lai, P.-Z., Zheng, Z.-G. and Zhong, N.-S., 2020, "Hydrogen/Oxygen Mixed Gas Inhalation Improves Disease Severity and Dyspnea in Patients with Coronavirus Disease 2019 in a Recent Multicenter," Journal of Thoracic Disease, Vol. 12(6), pp.3448-3452.
- 3) Ohsawa, I., Ishikawa M., Takahashi K, Watanabe M, Nishimaki K, Yamagata K, Katsura, K.-I., Katayama, Y., Asoh, S. and Ohta, S., 2007, "Hydrogen Acts as a Therapeutic Antioxidant by Selectively Reducing Cytotoxic Oxygen Radicals," Nature Medicine, Vol. 13, pp.688-694.
- 4) Li, J., Wang, C., Zhang, J. H., Cai, J.-M., Cao, Y.-P. and Sun X.-J., 2010, "Hydrogen-Rich Saline Improves Memory Function in a Rat Model of Amyloid-Beta-Induced Alzheimer's Disease by Reduction of Oxidative Stress," Brain Research, Vol. 1328, pp.152-161.
- 5) Xie, K., Yu, Y., Zhang, Z., Liu, W., Pei, Y., Xiang, L., Hou, L. and Wang, G., 2010, "Hydrogen Gas Improves Survival Rate and Organ Damage in Zymosan-Induced Generalized Inflammation Model," Shock, Vol. 34(5), pp.495-501.
- 6) Yang, Y., Li, B., Liu, C., Chuai, Y., Lei, J., Gao, F., Cui, J., Sun, D., Cheng, Y., Zhou, C. and Cai, J., 2012, "Hydrogen-Rich Saline Protects Immuncytes from Radiation-Induced Apoptosis," Med Sci Monit., Vol. 18(4), pp.BR144-148.

- 7) Song, G., Li, M., Sang, H., Zhang, L., Li, X., Yao, S., Yu, Y., Zong, C., Xue, Y. and Qin, S., 2013, "Hydrogen-Rich Water Decrease Serum Low-Density Lipoprotein Cholesterol Levels and Improves High-Density Lipoprotein Function in Patients with Potential Metabolic Syndrome," *Journal of Lipid Research*, Vol. 54(7), pp.1884-1893.
- 8) Itoh, T., Fujita, Y., Itoh, M., Masuda, A., Ohno, K., Ichihara, M., Kojima, T., Nozawa, Y. and Ito, M., 2009, "Molecular Hydrogen Suppresses FceRI-Mediated Signal Transduction and Prevents Degranulation of Mast Cells," *Biochem Biophys Res Commun*, Vol. 389(4), pp.651-656.
- 9) Ishibashi, T., Ichikawa, M., Sato, B., Shibata, S., Hara, Y., Naritomi, Y., Iwamoto, Y., Koyanagi, S. and Hara, H., 2015, "Improvement of Psoriasis-Associated Arthritis and Skin Lesions by Treatment with Molecular Hydrogen: A Report of Three Cases," *Molecular Medicine Reports*, Vol. 12(2), pp.2757-2764.
- 10) Kim, D., Zhu, L., Shannon, M. A. and Masel, R. I., 2008, "A Micro PEM Fuel Cell System Including a Hydrogen Generator," *Korean Society for New and renewable Energy Spring Conference*, pp.558-559.
- 11) Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. and Wang, Y., 2009, "An Overview of Hydrogen Production Technologies," *Catalysis Today*, Vol. 139(4), pp.244-260.
- 12) Rashid, M. M., Al Mesfer, M. K., Naseem, H. and Danish, M., 2015, "Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis," *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, Vol. 4(3), pp.80-93.
- 13) Kumar, S. S. and Himabindu, V., 2019, "Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review," *Materials Science for Energy Technologies*, Vol. 2(3), pp.442-454.
- 14) Millet, P., Mbemba, N., Grigoriev, S.A., Fateev, V.N., Aukauloo, A. and Etiévant, C., 2011, "Electrochemical Performances of PEM Water Electrolysis Cells and Perspectives," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36(6), pp.4134-4142.
- 15) Kai, J., Saito, R., Terabaru, K., Li, H., Nakajima, H. and Ito, K., 2019, "Effect of Temperature on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis: Numerical Analysis of Electrolysis Voltage Considering Gas/Liquid Two-Phase Flow," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 166(4), pp.F246-F254.
- 16) Nagai, N., Takeuchi, M., Kimura, T. and Oka, T., 2003, "Existence of Optimum Space between Electrodes on Hydrogen Production by Water Electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28(1), pp.35-41.
- 17) Andrada, H. E., Franzoni, M. B., Carreras, A. C. and Chávez, F. V., 2018, "Dynamics and Spatial Distribution of Water in Nafion 117 Membrane Investigated by NMR Spin-Spin Relaxation," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43(18), pp.8936-8943.
- 18) Moseley, P. T. and Garche, J., 2015, "Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing, Ch. 8 Hydrogen Production from Renewable Energies," Elsevier, Amsterdam.
- 19) Baldwin, R., Phan, M., Leonida, A., McClroy, J. and Nalette, T., 1990, "Hydrogen-Oxygen Proton-Exchange Membrane Fuel Cells and Electrolyzers," *Journal of Power Sources*, Vol. 290(3-4), pp.399-412.
- 20) Lee, S.-H., Moon, I.-S., Kim, C.-H., Kang, K.-S., Park, C.-S. and Bae, K.-K., 2006, "A Study on the Efficiency of Hydrogen-Oxygen Mixture Gas Generation Stack," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 170(4), pp.409-417.