



가스의 온도 및 습도 변화에 따른 수소 센서 응답 특성에 대한 실험적 연구

김영두 · 정태용[†] · 신동훈 · 남진현 · 김영규* · 이정운*

국민대학교 기계공학과, 한국가스안전공사*

(2009년 7월 7일 접수, 2009년 10월 30일 수정, 2009년 10월 30일 채택)

An Experimental Study on the Transient Response of Hydrogen Sensors Dependent on Gas Temperature and Humidity

Young Doo Kim · Tae Yong Chung[†] · Dong Hoon Shin · Jin Hyun Nam · Young Gyu Kim* · Jung Woon Lee*

Dept. of Mechanical Engineering, Kookmin University, Korea Gas Safety Corporation*

(Received 7. July. 2009, Revised 30. October. 2009, Accepted 30. October. 2009)

요 약

본 연구에서는 반도체식, 전기화학식, 접촉연소식의 가장 많이 사용되는 세 가지 수소센서 타입에 대하여 수소의 갑작스런 노출에 대한 과도응답을 실험적으로 연구하였다. 실험은 1% 농도의 수소-질소 혼합가스를 표준가스로 하여, 혼합가스의 온도 및 상대습도를 25°C~50°C 및 50%~100%로 변화시키며 수행되었다. 혼합가스의 온도는 수소센서 출력신호의 크기에 영향을 미치며, 특히 접촉연소식 타입에 더 크게 영향을 미치는 것으로 판명되었다. 그러나, 혼합가스의 상대습도가 센서응답에 미치는 영향은 본 실험 연구에서는 나타나지 않았다. 따라서, 수소의 정확한 농도결정이 중요한 경우에는, 함께 측정된 온도에 기초하여 수소센서의 신호레벨을 보정할 필요가 있다.

Abstract - In this study, the transient responses of hydrogen sensor against abrupt hydrogen release was experimentally studied for three most common types of hydrogen sensors, i.e. the semiconductor type, electrochemical type, and catalytic combustion type. The experimental study was conducted using a 1% hydrogen - 99% nitrogen mixture gas as the standard gas, while the temperature and relative humidity (RH) of the mixture gas was varied from 25°C to 50°C and from 50% to 100%, respectively. The temperature of the mixture gas was found to influence the output signal levels of hydrogen sensors, especially the catalytic combustion type. However, the effect of RH on the sensor response was not noticeable in the present experimental study. Thus, the signal levels of hydrogen sensors, in case of catalytic gas sensor need to be calibrated dependent on gas temperature, when the accurate determination of hydrogen concentration is important.

Key words : hydrogen sensor, transient response, sensor signal level, hydrogen concentration

기호 설명

P_{sat} : 포화 수증기 압력

T_{bath} : 수조 내 물의 온도

T_{out} : 센서에서 측정되는 수소 가스의 온도

LEL : 폭발 하한치(lower explosive limit)

[†]연락처:tychung@kookmin.ac.kr

I. 서론

연료전지는 수소를 이용하여 전기를 생산하는 발전 시스템으로 화석에너지 고갈과 대기 오염의 확산을 막기 위해 개발 중인 친환경적 발전시스템이다[1-3]. 가정용 연료전지 시스템은 연료전지 시스템을 소형화, 단일화 시킨 것으로 가정의 실내 혹은 실외에 설치되어 전기 생산과 온수 및 난방에 사용된다.

연료전지는 누출이 쉽고 폭발의 위험성을 가지고 있는 수소를 사용하기 때문에 수소 센서의 설치가 권장되며 수소의 사용에 있어 누출에 대비한 수소 농도 모니터링이 필요하다[4-6]. 특히 외부에 설치된 가정용 연료전지 시스템의 경우 수소 센서는 계절의 변화 및 대기 환경의 변화에 따라 온도, 습도에 의한 영향을 받는다. 따라서 수소 누출 시 센서에서 출력되는 수소 가스 농도 신호의 크기가 온도, 습도의 변화에 영향을 받는지 확인이 필요하다.

본 연구는 가정용 연료전지 시스템 내부에서 수소 농도 모니터링의 역할을 하는 수소 센서를 실험을 통해 평가하였다. 가스 감지 원리에 의한 센서 종류에 따라 수소 혼합 가스의 온도 및 습도 조건에 변화를 주어 센서에서 검출되는 농도 신호의 크기를 비교하였다.

II. 실험

외부 환경 변수로 온도와 습도를 선정하였으며 각 조건이 변화함에 따라 센서에서 출력되는 수소 농도 신호를 기록하고 특징적으로 나타나는 현상을 비교하였다.

2.1 실험 장치

수소 센서는 반도체식, 전기화학식, 접촉연소식의 3가지 센서가 사용되었다. 이 세가지 센서는 수소 감지를 위해 일반적으로 널리 사용되고 있는 수소 센서로서 수소 가스와 반응하는 메커니즘에 의해 구분된다. Table 1에 각 센서의 제원을 나타내었다.

Table 1. Specification of hydrogen sensors

Type	Output	Response time	Range	Accuracy	Sampling method	Maker
Semiconductor	4-20mA/full scale	T90 < 10sec	0-100%LEL (H2 0-4%)	±3%/Full scale	diffusion	SensoriC
Electrochemical	4-20mA/full scale	T90 < 90sec	0-100%LEL (H2 0-4%)	±3%/Full scale	diffusion	SensoriC
Catalytic	4-20mA/full scale	T90 < 10sec	0-100%LEL (H2 0-4%)	±3%/Full scale	diffusion	SensoriC

실험 장치 전체의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 혼합 가스는 질소와 수소를 99:1의 비율로 섞은 수소 농도 1%의 혼합 가스이다. 습도 조절은 기포식 가습 장치를 이용하였다. 수소 혼합 가스는 Mixer를 통과하며 완벽하게 혼합된 후 가습 장치로 들어간다. 가습장치는 온도 조절이 가능한 물이 들어있는 수조로서 혼합 가스는 수조의 바닥 부분에서 작은 기체 방울로 형성되어 수면으로 떠오르는 동안 100% 가습 된다. 이렇게 100% 가습된 혼합 가스는 히팅 챔버를 거치며 가열되어 상대 습도 조절 및 온도 조절이 가능하도록 실험 장치를 구성하였다. 가스에 포함될 수 있는 수분의 양은 가스의 온도에 의존한다. 따라서 100% 가습되어 있는 혼합 가스 온도의 포화압력을 기준으로 측정 직전 혼합 가스 온도의 포화압력 비로 상대습도를 결정하였다. 이것을 다음의 식(1)에 나타내었다.

$$\phi = \frac{P_{sat}(T_{bath})}{P_{sat}(T_{gas})} \quad (1)$$

센서(Germany, SensoriC)는 수소 농도(0-4%)에 비례하는 전류 신호(4-20mA)를 출력한다. DAQ(cDAQ-9178, NI) 장비를 이용하여 출력 신호를 자동으로 기록하고 이에 비례하는 수소 농도로 변환하였다.

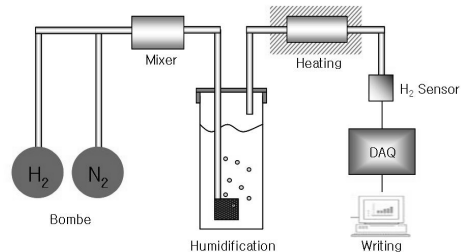


Fig. 1. Diagram of experimental apparatus

Table 2. Experimental conditions.

RH=100%	T(°C)			
	25	30	40	50
T=40°C	RH(%)			
	50	75	100	

2.2 실험 방법

상대습도와 온도에 따라 Table 2와 같은 실험 조건을 만들었으며 총 실험 경우의 수는 7가지이다.

실험의 순서는 혼합 가스가 설정된 온도 값에서 안정된 상태를 유지하도록 하여 장치를 통과 시키며 일정 시간 이상 배출 시키고 기습 장치 및 히팅 장치에서의 온도 값이 설정 값과 동일 할 때 실험을 수행하였다. 수소 센서는 DAQ에서 데이터 기록 시작 20sec 후에 혼합 가스에 노출 시켰으며 이후 300sec 동안 농도 변화를 기록하고 센서로 유입되는 가스를 제거 시켰다.

III. 실험 결과

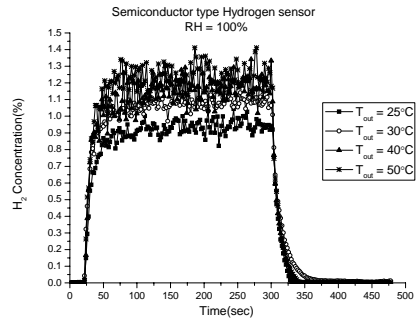
3.1 동일 습도에서 혼합가스 온도의 영향

상대습도 100%일 때 출구 온도 변화(T(°C)=25, 30, 40, 50)에 따라 수소 센서에서 출력되는 농도 신호를 Fig. 2에 나타내었다. 세 가지 센서 모두 혼합 가스에 노출 된 직후 곧바로 수소를 검출하여 농도가 높아지는 모습을 확인할 수 있다. 혼합 가스가 제거된 300sec에서 반도체식 수소 센서와 접촉연소식 수소 센서는 농도의 크기가 급격히 감소하는데 비하여 전기화학식 수소 센서는 농도가 감소하는데 약 180sec가 걸려 다른 센서에 비해 느린 반응을 나타내었다. 이는 응답 속도를 나타내는 시정수를 구하여 비교하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 접촉연소식 수소 센서는 $\tau=7.19$ sec로 가장 빠르며 전기화학식 수소 센서는 다른 두 센서에 비하여 약 40sec의 반응 시간 차이를 보여 가장 느린 것을 알 수 있었다.

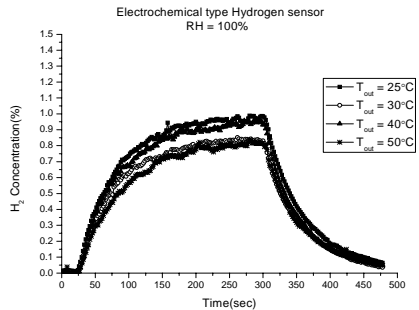
Fig. 2 (a)의 반도체식 수소 센서의 경우 상대 습도가 100%로 일정한 상태에서 혼합 가스의 온도가 25°C에서 50°C로 변화함에 따라 수소 센서에서 출력하는 농도 신호의 크기는 0.9%에서 1.3%로 증가하는 것으로 나타나 농도 신호가 점점 커짐을 알 수 있었다. Fig. 2 (b)의 전기화학식 수소 센서의 경우 혼합 가스의 온도가 변화함에 따라 센서에서 측정하는 농도 신호의 크기는 0.85%에서 1% 사이의 값을 나타내었다. Fig. 2 (c)의 접촉연소식 수소 센서의 경우 센서에서 출력되는 농도 신호의 크기는 0.3%에서 1.1% 사이의 값을 나타내며 가장 큰 변위를 나타내었다. 상대습도가 100%로 일정할 때 혼합 가스 온도 변화

Table 3. Time constants of three different type hydrogen sensors.

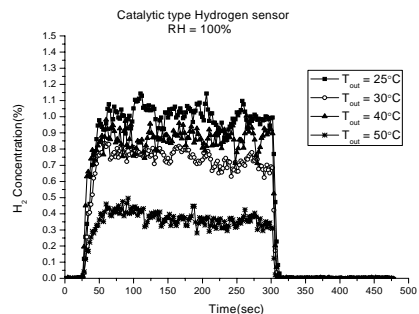
	Semi conductor type	Electro chemical type	Catalytic type
τ (sec)	9.7	55.46	7.19



(a) semiconductor type



(b) electrochemical type

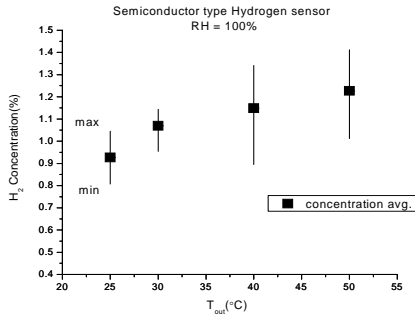


(c) catalytic type

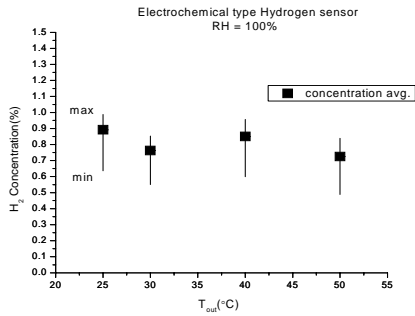
Fig. 2. Effect of temperature on H₂ sensor

에 따른 농도 신호의 평균값을 Fig 3에 나타내었다. 혼합 가스의 농도 신호의 평균값을 구한 구간은 80초 후부터 수소 가스를 완전히 제거시키는 300초 사이이다. Fig. 3. (a)의 반도체식 수소 센서의 경우 혼합 가스의 온도가 높아짐에 따라 정상상태로 지정한 구간(80~300sec)내에서 측정되는 평균 농도 신호의 크기는 점점 높아지는 것을 확인할 수 있다. 또한 온도가 높아질수록 최대값과 최소값의 범위가 점점

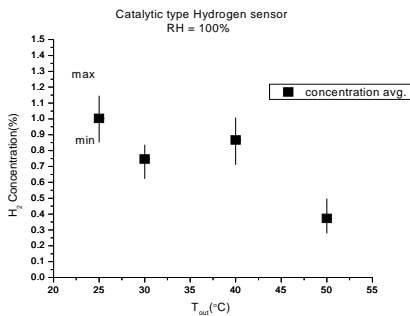
커져 오차 범위가 확대되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3 (b)의 전기화학식 수소 센서의 경우는 가스의 온도가 높아질수록 정상 상태에서 수소 농도 신호의 평균값이 낮아지는 경향을 나타내었다. Fig. 3 (c)의 집축연소식 수소 센서의 경우 혼합 가스 온도가 높아짐에 따라 정상 상태에서 농도 신호의 평균값이 낮아지는 경향을 나타내며 가장 큰 변화 폭을 보였다.



(a) semiconductor type

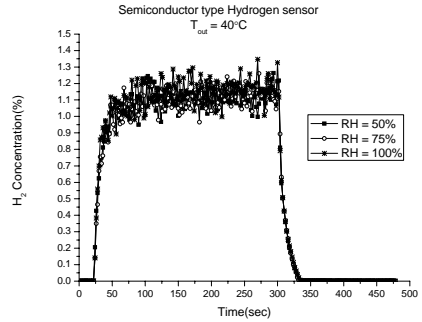


(b) electrochemical type

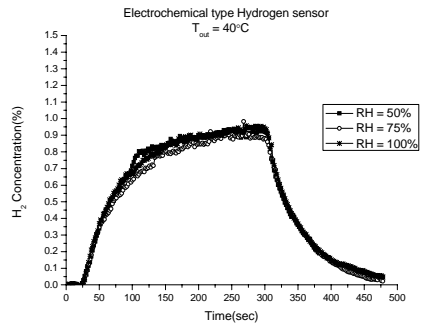


(c) catalytic type

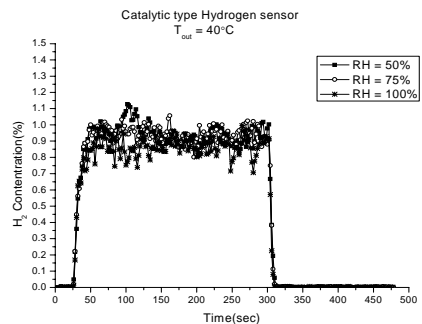
Fig. 3. H₂ concentration average depending on temperature



(a) semiconductor type



(b) electrochemical type



(c) catalytic type

Fig. 4. Effect of RH on H₂ sensor

3.2 동일 온도에서 혼합가스 습도의 영향

출구 온도는 같고 상대 습도가 변화(RH(%) = 50, 75, 100)할 때 시간의 변화에 따른 수소 센서에서 농도 신호의 크기를 Fig. 4에 나타내었다. 각 온도별 상대 습도의 영향은 거의 미미한 것으로 나타났으며, 한 예로 Fig. 4에 40°C에서 결과를 도시하였다. 모든 타입의 센서에서 습도가 변화함에 따라 검출되는 농도 신호의 크기가 변화하지 않았다.

IV. 결론

본 실험은 가정용 연료전지 시스템에 설치되는 수소 센서에서 외부 환경의 변화가 수소 가스 검출에 미치는 영향을 확인하기 위해 수행되었다. 이를 위해 질소와 수소를 섞은 혼합가스를 만들고 온도와 습도를 변화 시키며 센서에서 발생하는 농도 신호의 특성을 파악하고 비교하였다. 실험을 통해 세 가지의 다른 방식 수소 센서는 혼합 가스 온도에 의해 농도 검출 특성에 영향을 받을 수 있었다. 반도체식 수소 센서는 혼합 가스의 온도가 상승함에 따라 센서에서 출력되는 농도 신호의 크기가 실제 농도보다 높게 출력되는 결과를 나타내었다. 전기화학식 및 접촉연소식 수소 센서는 혼합 가스 온도가 높아짐에 따라 출력되는 농도 신호의 크기가 실제 농도보다 낮게 출력되는 결과를 나타내었다. 한편, 동일 온도 조건에서 습도의 변화는 센서에서 검출되는 농도 신호의 크기에 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이에 따라 외부에 설치되는 가정용 연료전지 시스템은 온도에 영향을 받는 수소 센서의 특성을 고려하여 적정온도 유지를 위한 장치 혹은 센서에서 출력되는 농도 신호 크기의 보정이 필요하다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 국민대학교 교내 연구 지원비와 산업자원부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2006-N-HY12-P-01)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Dunn, S., "Hydrogen future : toward a sustainable energy systems", *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 235-264, (2002)
- [2] Winebrake, J.J. and B.P. Creswick, "The future of hydrogen fueling systems for transportation: and application of perspective-based scenario analysis using the hierachy process", *Technol. Forecast Soc. Change*, **70**, 359-384, (2003)
- [3] Larminie, J. and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons, (2003)
- [4] Hord, J., "Is hydrogen a safe fuel?", *Int. J. Hydrogen Energy*, **3**, 157-176, (1978)
- [5] Swain, M.R., P. Filoso, E.S. Grilliot and M.N. Swain, "Hydrogen leakage into simple geometric enclosures", *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 229-248, (2003)
- [6] Swain, M.R., E.S. Grilliot and M.N. Swain, "Experimental verification of a hydrogen risk assessment method", *Chem. Health Safety*, **6**, 28-32, (1999)