

수소누출 감지 센서의 연구개발현황과 전망

The Present State of Research and Prospect of Hydrogen Sensor

한치환, 한상도

한국에너지기술연구원 센서소재연구센터

1. 수소 센서의 중요성

인류가 불을 발견한 이래 문명사회는 에너지의 사용과 함께 발전되어 왔으며 어떤 에너지를 사용하는가가 인류 문명사회의 생활방식을 결정하는 중요한 요인이 되어왔다. 18세기 초의 산업혁명이후로 인류는 화석연료를 중요 에너지원으로 사용하고 있으며 이로 인한 여러 가지 부작용이 시작되면서 대체에너지, 신재생에너지란 말들이 나오기 시작하고, 현재의 화석에너지의 단점을 보완할 수 있는 새로운 에너지에 대한 연구가 시작되었다. 현재 가장 가능성 있는 미래의 화석연료 대체 에너지는 수소에너지이며, 많은 전문가들이 앞으로 수십 년 내에 수소에너지시대가 올 것으로 예측하고 있다.

수소는 환경적인 측면이나 에너지 효율측면에서 화석연료보다 나은 연료이자 공업용 기초 원료이지만, 비점이 -253°C (20K)로 매우 낮아 상온, 상압에서는 기체로 존재하며, 양자역학 적으로 보았을 때 penetration 이 일어날 수 있을 만큼 작은 기체이기 때문에 저장에 어렵고, 누출될 경우, 화염속도가 빨라서 역화현상(불꽃이 연료가 새어나오는 방향으로 타들어가는 현상)이 일어날 수 있기 때문에 폭발의 위험성이 있음으로 취급이 매우 까다로운 단점을 지니고 있다. 수소의 누출은 용기와 배관 등의 이음쇠부분에서 많이 발생된다. 또한 기기의 장기 사용으로 인한 시스템의 마모, 외부 충격에 의한 파손 및 내·외부의 압력차동에 의해서도 일어나고, 소수는 사용자의 취급 부주의에서 발생되기도 한다. 수소는 폭발 농도 범위가 크고(4~75%), 다른 가연성가스에 비해서 폭발사고에 의한 피해가 큰 편이다. 특히 액체수소는 분자가 작고 점도가 극히 적기 때문에 아주 작은 구멍이나 간격에도 누출되고, 누출 량이 소량이라도 이것이 기화하면 수백 배의 저온 기체수소가 되어 폭발하기 때문에 수소의 제조/수송/저장/이용시 누출안전 사고를 각별히 조심해야 한다.

수소감지 센서를 이용하면 수소기체의 누출에 의한 사고를 예방할 수 있다. 하지만 수소의 누출안전사고 예방용 수소센서는 아직도 많은 단점을 가지고 있어 현재까지도 미국의 DOE나 NASA에서도 연구개발을 추진하고 있다. 또한 수소의 제조/수송/저장/이용에 각각 목적에 맞는 다양한 수소센서의 개발이 필요하지만 실용적 보급 및 이용이 가능하

기 위해서 대략 적으로 필요한 요구조건을 살펴보면 약 10ppm에서 LEL인 약 4%이상의 저농도/고농도 검출이 가능하여야 하고, 수소이외의 가스, 수증기, 온도에는 영향을 받지 않아야 하며, 5년 이상의 장수명, 높은 정확성, 낮은 동작온도, 대량생산, 작은 크기, 낮은 소모전력, 저렴한 가격 등을 갖추어야 한다.

수소에너지 시대에 진입하기 위해서 이러한 수소센서의 개발은 필요조건이다. 다시 말해서 수소센서의 개발에 의해서 수소에너지 시대에 진입할 수는 없고, 수소 관련 제조/수송/저장/이용의 모든 분야의 기술개발이 골고루 이루어져야 하지만 모든 기술 개발이 이루어진다고 해도 수소센서의 개발 등에 의한 안전이 보장되지 않는다면 아마 수소에너지시대를 이루는데 많은 어려움이 있을 것으로 판단된다.

2. 수소센서 개발현황

수소 기체의 감지에 관한 연구는 수소에너지의 저장 및 이용 기술과 병행되어 선진국인 미국 일본 독일 등의 국가에 의해서 주도적으로 연구되고 있다. 미연방국의 경우에는 미연방국 Department of Energy(DOE)의 지원 하에 National Aeronautics and Space Administration(NASA)의 Lewis Research Center, Oak Ridge National Laboratory(ORNL), National Renewable Laboratory(NREL) 등의 연구 기관에서 광섬유형 수소센서, Micro-Electro-Mechanical System(MEMS)에 기초한 팔라듐 합금과 열판결합형 수소센서, 수소를 연료로 사용하는 자동차의 연료 라인에 이용 가능한 Pd/Ag 합금 고체상 수소센서 등의 연구과제가 수행되었다. 특히 MEMS에 기초한 팔라듐 합금과 열판결합형 수소센서는 미 우주 왕복선 STS-95(1998년 10월에 출항)과 STS-96(1999년 5월에 출항)에 적용되어 우주선 뒷부분에 설치되어 수소가스를 성공적으로 모니터 하였다. 일본의 경우 New Energy and Industrial Technology Development(신 에너지 산업기술 종합개발 기구, NEDO)의 지원 하에 '수소 안전 이용 등 기반기술 개발사업'을 실시하여 Kyushu대학교, Tokyo대학교, Osaka 공업시험소, New Cosmos사 등의 연구기관에서 반도체 및 고체 전해질형 수소센서 등의 연구와 액화수소의 누출, 확산, 폭발 현상의 시험분석 및 시뮬레이션에 대한 연구과제가 수행되었다. 미국 일본 외에도 독일의 SWB와 프랑스의 CNRS 등의 기관의 지원 아래 수소 기체의 감지에 대한 연구가 진행되고 있다.

국내의 경우 1985년부터 1990년까지 과학기술부 지원 하에 한국과학기술원에서 Pd/LaF/sub3 고체전해질 게이트 FET를 이용한 수소기체감지 센서 개발에 관한 과제연구와 1996년에 전력연구원의 지원 하에 경북대 센서기술연구소에서 Pd/Pt 게이트 MISFET 혹은 Pd/NiCr 게이트 MISFET를 이용한 수소센서를 변압기의 유증가스 감지용으로 개발한 과제연구가 보고되었다. 수소 이외의 유사 가연성 기체 감지기술에 관한 연구보고서는 '반도체 가스센서 제조기술 개발'(한국에너지기술연구원, 과학기술부), '금속산화물 반도체 이용 탄화수소계 기체 감지'(청주대학교, 과학기술부), '주석산화물 반도체 박막 이용 탄화수소계 기체 감지'(한국과학기술원, 과학기술부), '초미립상 주석산화물 분말 이용 탄화수

소계 기체 감지(고려대학교, 과학기술부) 등이 있다. 국내의 수소기체감지 연구는 감도가 좋지만 고농도 영역에서의 정량적 감지 능력이 떨어지는 단점을 가지고 있는 Pd/Pt 게이트 FET형에 치우쳐 있으며, 보다 넓은 수소기체농도를 감지 할 수 있는 다양한 형태의 수소센서에 대한 연구가 필요하다.

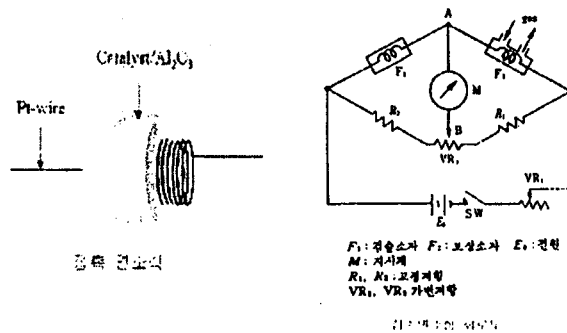
현존하는 수소기체 감지 기술은 크게 세라믹/반도체식, 반도체 소자식, 광섬유식, 전기 화학식으로 나눌 수 있다. 각각의 센서의 구성 및 장단점을 다음 <표 1>에 나타내었고, 중요 기술사항인 접촉연소형, MISFET형, 그 외 광검출식과 전기화학식 및 MEMS 기술과 신소재 수소센서에 대하여 자세히 알아보았다.

<표 1> 대표적인 수소기체 감지 기술의 분류

기술명	세부형태	원리	구성	장단점
세라믹/ 반도체식	접촉연소형	수소의 표면 촉매 연소열 차	반도체 촉매연소열을 Wheatstone bridge 회로로 검출	-고농도 측정에 적합 -온도/습도에 영향없음 -5년 이상 긴수명 -MEMS 공정 적용 가능 -저농도 측정이 불가능
	금속산화물 반도체형	수소 흡탈착의 전도도차	막/Bead의 SnO ₂ 표면에 수소 흡탈착에 의한 저항변화 검출	-MEMS 공정 적용가능 -저농도 측정이 곤란 -선택적 반응성이 약함
반도체 소자식	MISFET형	수소 dipole의 게이트 전압차	Pd/Ni 등 촉매/저장 특성을 가진 코팅된 Floating 게이트 구조를 한 FET소자	-저농도 감도/반응속도/선택성이 극히 우수함 -MEMS 공정으로 저가격/대용량 생산 가능 -고농도 측정 곤란 -5년의 장수명을 위해 개발요
	MOS형	수소에 의한 전압차	수소 농도에 의해 저항이 변하는 팔라듐 혹은 백금 합금	-고농도에 출력이 매우 적음 -온도에 민감함
광검출식	광섬유센서형	광섬유 투과도 차	광섬유 말단에 수소에 민감한 물질 코팅, 수소농도에 의한 투과도 변화	-감지 속도가 느림 -장치가 크고 고가 -타 가스에 의해 간섭받음 -장수명 보장이 어려움
전기 화학식 (고체산화물형)	전압형	수소이온 이동의 기전력	구리 전극과 수소이온 전도성 전해질	-고온 (700℃) 작동 -장치가 크고 고가 (약60만원) -단 수명(평균 1년) -타가스에 간섭받음
	전류형	수소이온이동의 기전력	백금 전극과 pumping cell	상동

2-1. 접촉연소형 가스센서

산화반응에 촉매활성을 가진 물질로 백금선조를 피복한 것에 가연성 가스를 함유한 공기를 접촉 시키면 촉매 상에서 가연성 가스와 산소가 반응하여 반응열이 발생한다. 접촉연소에 의해서 생기는 반응열은 완전연소가 이루어지는 범위 내에서는 가스의 농도에 비례한다. 이 반응열에 의하여 소자의 온도가 상승하고, 금속선의 전기저항이 증가하는데 이를 전기신호로 바꾸고 가스를 감지하는 것이 접촉연소식이다. 기존의 접촉연소식 센서의 Wheatstone bridge회로와 형태를 다음 [그림 1]에 나타내었다.



[그림 1] 접촉연소식 센서 및 브리지 회로도

원리는 기본적으로 백금선 코일에 세라믹 Alumina계 물질을 소결하고 그 위에 백금족 촉매금속을 코팅한 감지 소자와 불활성물질을 코팅한 보상소자 및 한 쌍의 고정저항으로 브릿지 회로를 구성하여 가스가 없을 때는 전체의 밸런스가 유지되고 가스가 발생하면 감지소자의 저항치가 상승하여 브릿지의 밸런스가 깨어지고 이것을 측정하여 가스량을 알아내는 것이다.

기존의 접촉연소형 가스센서는 대부분 석유화학 플랜트, 화력발전소, 염료, 도료, 인쇄 등 화학공자 등에서의 가연성 가스, 독가스 등의 가스 누설의 감지에 사용되고 이다. 수소, 메탄, 프로판 등과 같은 폭발 재해를 야기하는 가연성 가스 감지 경보기는 보통 폭발 하한계(Lower Explosion Limit, LEL)를 100%로 한 농도 눈금으로 감시된다. 다음 <표 2>에 대표적인 가스의 폭발하한계를 나타내었다.

〈표 2〉 대표적 가연성 가스의 폭발하한계

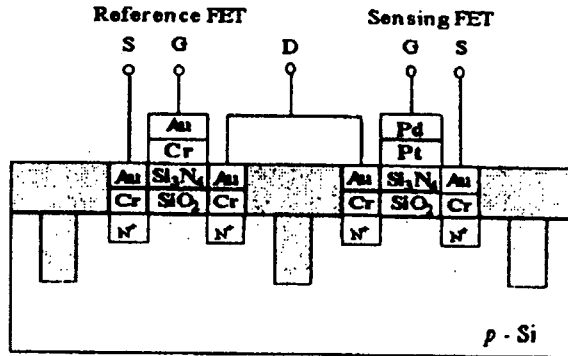
물질명	하한%	물질명	하한%	물질명	하한%	물질명	하한%
메탄	5.3	프로필렌	2.0	블루엔	1.2	가솔린	1.4
이소부탄	1.8	아세틸렌	2.5	아세톤	2.5	헥산	1.2
프로판	2.1	벤젠	1.2	MEK	1.8	LP가스	2.0
수소	4.0	도시가스	6.0	에틸렌	3.1	부타디엔	2.0

수소의 폭발하한계는 4.0으로 메탄, 도시가스를 제외하고는 가장 높은 수치이며, 이러한 수소기체의 특성상 고농도의 수소를 감지하는 기술의 확립이 필수적이다. 따라서 고농도의 수소를 정확하게 측정 할 수 있는 접촉연소식은 수소기체의 센서로 적합한 이점을 가지고 있다. 또한 MEMS 공정의 적용가능성, 5년 이상의 긴 수명 등의 장점도 가지고 있지만, 온도나 습도변화에 무관하는 장점이 있지만, 가연성 기체에 모두 반응하여 선택성이 좋지 않다는 단점을 가지고 있다. 수소 기체에 대한 선택성이 좋은 다른 수소 감지 기술과 접촉연소식의 병용은 이러한 단점을 해결할 수 있을 것으로 예측된다.

접촉연소형 수소센서에 대한 기술은 일본이 가장 앞서 있다. 특히 일본의 (주)리켄은 접촉연소식과 열전식을 병합한 수소센서를 개발하여 가스 농도의 전 영역을 검출하는 기술을 개발하였고, 야자키사는 전열효과차단형 접촉연소식 센서를 개발하여 안정된 센서출력을 얻을 수 있는 기술을 개발하였다.

2-2. MISFET형 수소센서

백금 및 팔라듐과 같은 촉매 금속은 수소기체를 흡착하는 성질을 가지고 있다. 이러한 성질을 이용하여 스웨덴의 Lundstrom은 1975년에 팔라듐을 게이트 물질로 하는 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor)형 가스센서를 제작 발표하였다. 이후 게이트 전극물질들을 바꾸거나, 게이트 표면형상을 바꾸는 등의 많은 연구가 이루어져 왔으며, 근래에는 이러한 촉매금속을 MISFET(Metal Insulator Semiconductor Field-Effect Transistor)의 게이트 금속으로 사용한 수소감지 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 기존의 MISFET형 수소센서의 구조를 다음 [그림 2]에 나타내었다.



MISOFET 형 센서

[그림 2] 차동형 게이트의 MISOFET형 수소센서 구조도

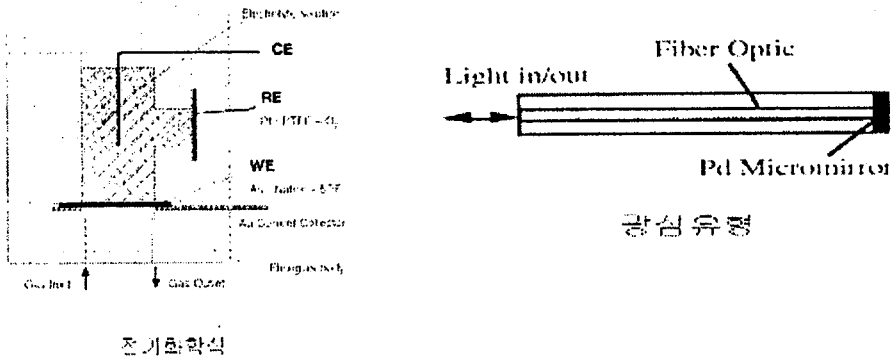
기본적인 원리는 게이트에 수소기체가 흡착되면 전위차가 발생하고 이 전위차는 수소 기체의 농도에 따라서 변화하게 된다. 이 전위차의 변화가 문턱전압(Threshold Voltage)의 변화를 가져와 유효게이트 전압(Effect gate voltage)의 변화를 유발하고, 이는 전장효과에

의하여 채널전도도를 변화시킴으로써 드레인 전류의 변화를 일으킨다. 이 드레인 전류의 변화량을 측정함으로써 수소기체의 농도를 감지하게 되는 것이다.

이 기술은 저 농도의 수소 기체를 감지하는 데 매우 탁월한 성능을 보이고, 제작방법이 간단하며 소형, 저가, 정확한 온도조절 그리고 실시간 측정가능 등의 장점을 가지고 있지만, 수명을 짧고, 고 농도의 수소 기체에 대해서는 감지 능력이 떨어지는 단점이 있다.

2-3. 전기화학식과 광 섬유식 수소센서

접촉연소식과 반도체 소자식 수소센서 외에 대표적인 수소센서로는 광섬유센서와 전기 화학식 센서를 들 수가 있다. 광섬유센서는 광섬유 말단에 수소기체에 민감한 백금족 금속을 거울 형태로 코팅하여 반사되어 나온 빛의 세기를 측정하여 보내준 빛의 세기와 차이에 의해서 수소 기체의 농도를 측정하는 기술이고, 전기화학식 센서는 고온에서 수소 기체가 수소이온과 전자로 분리되면서 생기는 기전력을 측정하여 수소기체를 감지하는 기술이다. 수소기체가 수소이온과 전자로 분리되면서 생성되는 기전력은 수소기체의 농도에 비례하기 때문에 수소 기체농도의 감지가 가능하다. 기존의 광섬유센서와 전기화학식 수소센서를 다음 [그림 3]에 나타내었다.



[그림 3] 전기화학식과 광섬유식 수소센서

전기화학식 수소센서의 경우에는 유럽에서 이미 양산화 되었고 미국에서는 촉매 확산 형과 반도체식 Pd합금 게이트 FET형이 양산화에 성공하였다. 현재 양산되고 있는 수소 센서들을 아래 <표 3>에 나타내었다.

<표 3> 현재 양산화된 수소센서

제조회사	제조국	제품명	형태	수소감지농도	사용기간
	독일	H2 2E 2000	전기화학형	0-2000 ppm	14개월
		H2 3E 1%		0-1%	14개월
		H2 3E 4%		0-4%	14개월
	독일	H2-6809685	전기화학형	500-3000 ppm	1년
	영연방	7HYE Citicel	전기화학형	0-1000 ppm	1년
	미연방	11120001	Pd합금 저항체와 Pd/Ni 게이트 FET 혼합형	10ppm-100%	
		11320018		0.5-100%	
	미연방	Fuelcellsensor	촉매확산	0-10000ppm	

광섬유센서의 경우에는 감지 속도가 느린 단점에도 불구하고 가격이 낮아서 양산화 가능성이 있지만 아직까지 양산화가 이루어지지는 않았다.

유럽의 국가들에 의해 양산화 된 전기화학 방식의 경우에는 높은 작동온도(700℃)를 요구하고, 펌프장치나 계측장치들이 요구되어 자체의 크기가 크고 가격이 높으며, 수명이 짧

고 선택성이 좋지 않은 단점을 가지고 있다. 특히 독일의 Drager 회사의 제품은 매 6개월마다 한번씩 보정을 해주어야 하고, 사용하기 전에 기기를 켜 후 15분을 기다려야 하며 정확한 수소 농도의 감지를 위해서는 최소한 1시간을 기다려야 하는 단점이 있다. 영연방의 City Technology 회사의 제품도 사용기간이 1년으로 짧고, 20 °C 이상의 온도에서는 정상작동을 하지 않을 수도 있는 단점들이 있다. 따라서 전기화학식 수소 센서의 경우에는 대량생산이 힘들 뿐만 아니라 수소에너지 시대의 가장 중요한 수속장치인 연료전지형 자동차에 적용하기 힘들 것으로 예측된다.

2-4. 그 외의 수소센서

대표적이 가스센서인 반도체식 가스센서도 감지물질과 촉매를 잘 선정하면 수소에 선택성을 가지는 수소센서가 될 수 있다. 미국 펜실베니아 주립대학의 Craig A. Grimes 교수 연구진은 타이타니아 나노튜브를 이용한 반도체식 수소센서에 대한 연구결과를 보고 하였다. Craig A. Grimes 교수 연구진이 합성한 타이타니아 나노튜브를 [그림 4]에 나타내었다.



[그림 4] 수소센서에 적용된 타이타니아 나노튜브



[그림 5] 열전식 수소센서의 구조

연구결과에 따르면 1000ppm의 수소분위기에서 만 배정도의 저항변화를 가역적으로 나타내어 고농도 수소센서로써 매우 적합한 것으로 나타났으며 특히, 타이타니아가 광촉매 특성을 갖는 성질을 이용하여 자외선을 조사하기만 하면 센서표면이 처음상태로 되돌아가기 때문에 센서의 수명이 길고 보정작업이 간편한 장점을 가지고 있다.

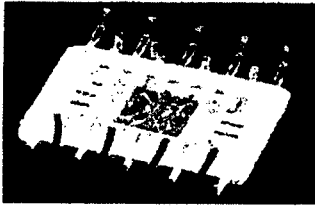
고농도 수소센서로써 전망이 좋은 또 하나의 수소센서는 열전식 수소센서이다. 비교적 최근에 많이 연구되어지고 있는 열전식 수소센서는 수소센서로써의 조건들의 상당부분을 만족하고 있으며 앞으로 MEMS 공정을 이용한 마이크로화가 이루어진다면 가장 가능성 있는 수소센서 중의 하나이다. 열전식 수소센서는 온도가 변하면 저항이 변하는 열전물질을 알루미늄이나 기판위에 코팅하고, 그 위에 수소기체를 흡착하면 열을 발생하는 Pt를 코팅한 매우 단순한 구조이다. [그림 5]에 열전식 수소센서의 구조를 나타내었다.

현재 열전식 수소센서의 열전물질로는 SiGe와 NiO가 연구되고 있으며 특히 NiO는 알칼리 금속을 도핑함에 따라 전도도가 증가하는 성질이 있어 전도도를 조절하는 것이 쉽기 때문에 수소센서용 열전물질로 가능성이 매우 높다. 이러한 열전식 수소센서의 경우 구조 및 회로가 간단하기 때문에 잔고장의 염려가 적고 수명이 길다는 장점이 있다.

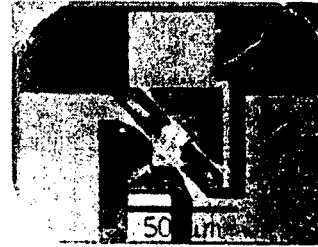
2-5. MEMS 기술을 이용한 수소센서 기술

1970년대 이후 IC 등 소형부품의 개발에 의하여 소회로 제조 기술의 발전이 비약적으로 이루어졌으며, 이러한 기술을 기반으로 초정밀 가공기술을 이용한 초소형 회로제조 기술에 의한 전반적인 초소형정밀기계 제조 기술을 Micro-Electro-Mechanical System(MEMS)라 하며, 마이크로 시스템, 마이크로 머신, 마이크로 메카트로닉스 등의 동의어와 혼용되어 사용되고 있다. MEMS는 실리콘 가공기술에서 시작되었으며 최초의 연구는 실리콘 기판에 미세기계요소 즉 밸브, 모터, 펌프, 기어 등의 부품을 2차원 평면으로 제작한 것이 시초였다. 이후 이방성 에칭을 이용하여 3차원 구조를 만들 수 있게 되었고, 현재 LIGA, LASER, 전기방전 등등의 여러 가지 제작 기술이 개발되어 다양한 마이크로 머신이 제작되었지만 실용화 된 분야는 대부분 센서 기술 분야로 자동차 에어백용 충돌감지 센서, 압력센서 등은 이미 세계적인 상품으로 시장을 형성하고 있다.

현재 미연방국의 수소센서 관련 DOE 과제들 중 가장 기대를 받는 기술 또한 MEMS 기술이 채용된 MOS형 관련 기술이다. 이 기술은 앞서도 언급했듯이 우주 왕복선에 적용이 되어 그 성능이 입증 되었다. 또한 H2scan 회사의 경우에도 Pd/Ni 합금을 이용한 MOS형과 Pd를 게이트 물질로 사용한 FET형을 혼합한 방식을 MEMS 기술을 이용하여 제조한 수소센서로 10 ppm에서 100 %까지 거의 모든 영역의 수소농도를 측정할 수 있는 기기를 시판 중이다. 이렇게 두 가지 형태의 수소센서를 혼합하는 이유는 한 가지 타입으로 수소의 전 영역을 감지하는 센서를 만들기가 매우 어렵기 때문이다. FET형은 저농도와 선택성에 있어서 매우 큰 장점을 가지고 있고, MOS형은 고농도와 안정성 면에서 큰 장점을 가지고 있기 때문에 두 형태의 수소센서를 혼합하여 수소센서를 구성하는 것이다. 두 센서를 혼합하면 장치가 커지기 때문에 MEMS기술을 적용하여 크기를 작게 하는 것은 매우 중요하다. 크기가 작아지면 적은 에너지를 사용하기 때문에 휴대용으로도 제작이 가능하고, 설치 될 경우에도 훨씬 유리하다. 또한 이러한 MEMS 기술을 이용한 센서는 대량생산이 이루어지고 가격이 싸기 때문에 양산화에도 유리한 장점을 가지고 있다. NASA에서 개발한 MEMS 기반 수소센서를 [그림 6]에 나타내었다.



[그림 6] NASA에서 개발한 MEMS형 수소센서



[그림 7] 세주엔지니어링에서 개발한 MEMS형 센서기판

국내에서는 세주엔지니어링이 MEMS 기술에 의한 휴대용 알콜감지 센서를 개발하여 국내외에 판매를 할 정도로 충분한 기술축적이 되어 있다. 특히 세주엔지니어링에서 개발한 MEMS형 센서 기판은 cavity를 형성하여 전극과 히터가 공중에 뜬 형태로 제작하였기 때문에 전력소비가 매우 적어 전지 한 개로 작동이 가능하여 휴대용 가스센서를 만들기 매우 유리하다. [그림 7]에 세주 엔지니어링에서 개발한 마이크로 센서 기판을 나타내었다.

2-6. 국내 수소센서 기술수준

수소감지센서의 국내 양산화는 아직까지 이루어지지 않았다. 관련 기술인 기체 감지 기술의 양산화는 세주ENG(주)에서 MEMS 기술을 이용한 센서로 알코올의 양을 측정할 수 있는 기기를 시판 중에 있고, 앞서서도 언급했다시피 경북대의 이덕동 교수 연구팀에서는 MEMS 기술을 이용한 센서를 이용하여 암모니아 기체를 감지 할 수 있는 기술과 센서어레이 기술을 개발하였다. LG 전자에서는 접촉연소식 가연성 기체를 감지 할 수 있는 소자를 시판하고 있으며, 대신전자, 선택코리아, 성화전자 등에서 일산화탄소 및 가연성 기체를 감지 할 수 있는 기기를 시판 중에 있다. 이러한 기체센서의 제법에 있어서는 가장 앞서 있는 국가인 일본과 비교하여 세부적인 기술과 다양성에서 크게 뒤지지 않지만 기술의 응용성에서는 많이 뒤떨어져 있는 것으로 보인다. 수소기체의 감지 기술의 경우에는 미국 및 유럽에서 양산화가 이루어진 반면 국내에서는 아직까지 실험실 수준의 기술만을 보유한 형편이다.

하지만 이미 국내에서 일산화탄소 및 가연성 기체감지기술의 양산화가 이루어져 있기 때문에 수소기체에 선택성을 가지는 다양한 수소센서 기기의 양산화 기술도 수년 내에 이루어 질 것으로 예상된다.

3. 수소센서 전망

수소를 가장 잘 흡착하는 물질은 백금족 원소인 팔라듐이다. 여러 수소센서가 팔라듐을

이용하여 수소를 감지하고 있다. FET형 수소센서는 게이트 물질을 Pd를 사용하고, 광학식 수소센서는 광섬유 말단에 팔라듐을 코팅하여 수소흡착에 의한 광특성 변화로 수소를 감지한다. 반도체식 수소센서도 팔라듐 합금(주로 팔라듐과 니켈합금)을 반도체 물질로 사용하여 팔라듐합금의 저항 변화를 측정하여 수소를 감지한다. 하지만 팔라듐은 수소와 반응을 하게 되면 표면이 들뜨는 문제점이 있다. 이러한 문제점 때문에 팔라듐을 기초로 하는 수소센서의 경우 가역적으로 수소센서를 사용할 수 없어 수명이 짧은 단점이 있으며, 현재 많은 연구가 이러한 팔라듐의 들뜸현상을 극복하기 위해서 진행되고 있지만 근본적인 해결책을 찾기가 쉽지 않다. 하지만 FET 수소센서의 경우 낮은 농도의 수소감지와 수소 선택성에 있어서 월등히 다른 수소센서들 보다 좋기 때문에 Pd의 게이트 들뜸현상을 극복한다면 수소를 이용하는 다양한 분야에 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 예측된다.

유럽에서 상용화가 많이 이루어진 전기화학식 수소센서의 경우 장치가 복잡하고 고가인 반면 매우 정확히 수소의 농도를 측정할 수 있고, 수소에 대한 선택성이 좋다는 장점을 가지고 있다. 수소에너지 시대가 오면 수많은 분야에 수소센서가 적용되게 될 것이며 현재의 전기화학식 수소센서와 같이 정확한 농도를 요구하는 수소센서분야에는 장치의 크기나 부피, 가격에 상관없이 사용될 수 있겠지만, 수소연료전지 자동차를 비롯한 많은 수소이용분야에서는 사용되기 힘든 조건을 가지고 있다. 따라서 크기와 부피 가격적인 면에서 유리한 범용화 될 수 있는 수소센서의 개발이 요구된다.

여러 가지 조건들, 이를테면 MEMS 기술 적용가능성, 가격경쟁성, 센서 수명, 신뢰성 및 선택성 등을 고려할 때 가장 가능성이 있는 것은 반도체식 수소센서이다. 하지만 반도체식 수소센서의 가장 큰 문제점인 수소기체의 선택적 감지 기술과 수소기체의 넓은 영역 감지 기술 문제를 해결하여야 한다. 문제점을 해결하는 방법은 여러 가지가 있을 수 있겠지만 한 가지 방법은 새로운 감지물질의 합성이다. 앞서서도 언급했듯이 타이타니아 나노튜브 감지물질은 새로운 수소감지물질로 인정받고 있다. 다른 방법으로 array를 구성하는 방법이 있을 수 있다. 현재 전자코 시스템으로도 잘 알려져 있는 센서 array 방식은 하나의 센서를 사용하였을 때보다 정확도가 월등히 높아진다. 가격과 크기에서 매우 유리한 반도체식 센서이기 때문에 서로 다른 여러 개의 수소센서를 array화하는데 큰 무리가 없다.

안정적인 고농도 수소센서로서는 접촉연소식 수소센서와 열전식 수소센서가 가능성이 있다. 수소는 폭발한계가 상당히 높은 물질이기 때문에 저농도의 감지도 중요하지만 고농도의 감지도 매우 중요하다. 접촉연소식이나 열전식 수소센서는 수소가 백금에 흡착할 때 생성되는 발열을 감지하는데 그 발열에 의한 온도상승이 수소의 농도와 비례하기 때문에 고농도의 수소감지가 가능하다. 서로 다른 두 개의 타입을 복합화한 수소센서는 서로 다른 타입의 단점을 보완하여 좋은 수소센서가 될 수 있다. 일례로 선택성과 저농도 감지 성능이 좋은 FET형과 고농도를 안정적으로 감지할 수 있는 접촉연소식 또는 열전

식 수소센서를 결합시킨다면 매우 다양한 분야에 적용될 수 있을 것이다.

수소에너지 시대에는 다양한 기능의 수소센서가 요구될 것이다. 수소발생장치의 최적화를 위해서는 0-100%를 매우 정확한 농도로 감지하는 수소센서가 필요할 것이고, 단지 수소에 의한 폭발방지가 필요한 작업장 같은 경우에는 정확히 3% 정도의 수소를 매우 신뢰성 있게 감지할 수 있는 수소센서가 필요할 것이다. 현재의 수소센서 기술은 한 가지 타입이 완벽하지 못하고 장단점을 가진 여러 형태의 센서가 병행되어 개발되고 있으며 이러한 각각의 센서는 각각의 장점에 맞는 적용분야를 찾을 것으로 예측된다. 전반적인 경향을 보면 FET타입, 반도체타입과 같은 MEMS 기술과 나노 테크놀로지를 결합한 마이크로 수소센서가 여러 분야에 범용으로 사용될 가능성이 많다.

참고자료

1. <http://www.sandia.gov/mstc/technologies/microsensors/techinfo.html>
2. <http://www-ee.knu.ac.kr/~ddlee/ensl/>
3. <http://sensors.lbl.gov/sensors.html>
4. <http://www.sensors.or.kr/index.html>
5. <http://www.sensoric.de/index2.html>
6. <http://www.draeger.com/ST/internet/CS/en/index.jsp>
7. <http://www.h2scan.com/>
8. <http://www.theargusononline.com/>
9. <http://www.kisti.re.kr/kisti/index.jsp>
10. <http://www.dti.gov.uk/sensors/programmes/projects/apostles.shtml>
11. http://europa.eu.int/comm/research/energy/index_en.html
12. <http://www.alpha-mos.com/tecprinciple.php>
13. <http://cvranosciences.com/>
14. <http://www.h2.re.kr>
15. <http://www.ica-pvps.org/>
16. <http://www.sciencedirect.com>
17. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09254005>
18. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09244247>
19. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/02506874>