

# 수소가스 센서

수소에너지의 실용화를 위해 필수적인 수소가스 안전센서의 기술현황에 대해 소개한다.

정 현 식

서강대학교 물리학과(hcheong@sogang.ac.kr)

1937년 5월 6일 미국 뉴저지 주에 있는 레이크허스트(Lakehurst) 공군기지에 착륙하던 독일의 비행선 힌덴부르크 호는 갑자기 화염에 싸이며 폭발하여 30여 초 만에 모두 타버리는 사고를 당하였다. 당시 화재의 원인이 비행선의 부양재로 사용된 수소가스 때문인지, 아니면 가연성의 비행선 외벽 때문인지는 아직도 논란거리이지만, 많은 일반인들은 이 사건으로 인해 수소는 위험하다는 인식을 갖게 되었다. 최근에 들어 수소가 차세대 청정에너지원으로 새로이 부각되면서 많은 관심을 끌고 있지만, 일반인들 중에는 아직도 수소라고 하면 힌덴부르크의 사고를 연상하며 '위험하지 않은가' 라고 반문하는 사람이 많은 실정이다. 이러한 일반인의 인식 때문에, 수소를 본격적으로 에너지원으로 사용하기 위해서는 수소의 사용이 안전하다는 인식을 전파하는 것이 무엇보다도 우선되어야 한다. 이것은 일반인을 대상으로 하는 캠페인이나 교육을 통해서도 가능하지만, 수소의 관리에 있어서 통상적으로 요구되는 것보다 훨씬 엄격한 안전조치를 취함으로써 수소의 이용이 확실하게 안전하다는 것을 보여줄 필요가 있다. 수소는 대기 중 농도가 4% 이상이 되면 발화할 수 있기 때문에 수소의 제조, 수송, 저장, 이용의 전 과정에 있어서 수소의 누출을 검출하여 차단하는 안전시스템의 개발이 필수적이다. 이러한 안전시스템의 핵심은 수소의 누출을 검출하는 수소센서이다. 그러나 아직까지 수소에너지 시대에 광범위하게 사용되기 위해 필요한 고성능과 저가격을 갖춘 센서기술은 개발되

지 않았으며, 장차 본격적인 수소에너지 시대가 도래할 경우 엄청나게 큰 시장을 형성할 이러한 센서 기술의 개발을 위해 국내외에서 치열한 연구개발 경쟁이 이루어지고 있다.

## 수소센서의 분류

수소센서는 그 용도에 따라, 수소의 생산과정에서 사용되는 공정용 센서와 미량의 수소 누출을 검출하는 센서로 크게 구별할 수 있으며, 다시 수소의 누출을 검출하는 센서는 수소 용기나 배관 등의 가스 누출을 검사하는 데 사용되는 누출검지(leak detection) 센서와 일정한 공간에 수소의 농도가 일정 수준에 이르면 작동하는 안전센서로 구분할 수 있다. 공정용 센서는 공정의 각 과정에서 수소의 농도를 제어하기 위해 사용되므로 대략 전 농도 범위(0~100%)에서 작동하여야 하며, 농도의 정확성과 재현성이 중요하다. 누출검지 센서의 경우는 누출 테스트(leak test)를 할 때만 사용하며, 미량의 누출도 조기에 검지하기 위해서는 수십 ppm 정도의 저농도에서도 작동하는 높은 감도(sensitivity)가 요구된다. 안전센서는 수소의 누출이 우려되는 곳에 장착하여 항상 작동하여야 하며, 오랜 기간이 지난 후에도 수소가 누출될 경우 바로 검지하여야 하기 때문에 장기간에 걸쳐 연속적으로 작동할 수 있는 안정성과 높은 신뢰도가 요구된다. 또한, 4% 미만의 수소는 발화하지 않으므로 너무 저농도에서 작동하

면 잦은 오경보(false alarm)의 위험이 있으므로 적당한 농도 이상에서만 작동하도록 하는 것이 중요하다. 일반적으로 1% 내외의 농도에서 경보를 발령하고, 농도가 4%에 이르기 전에 가스 차단 등의 조치를 하게 되므로 약 1 내지 4%에서 신뢰성 있게 작동하는 것이 가장 중요하다. 수소에너지가 본격적으로 상용화될 경우 가장 많이 사용하게 될 것도 바로 이러한 안전센서이다. 공정센서나 누출검지 센서의 경우 특수한 용도에 전문가에 의해서 사용되게 되므로 가격이 높다든지 사용방법이 까다롭다고 하여도 크게 문제가 되지 않는 반면에, 안전센서의 경우 소비자 레벨에서 다량으로 사용하게 되므로 저렴한 가격과 간단한 구조 및 신뢰도가 무엇보다도 중요하다. 수소에너지가 상용화될 경우 가장 먼저 형성될 시장이 자동차부문이 될 것으로 예상되는바, 수소연료 자동차에 사용될 안전센서가 가장 시급하게 개발되어야 한다. 또한 자동차 한 대에 10개 이상의 센서가 사용될 것으로 예상되므로 이러한 센서의 시장규모 또한 매우 커서, 기술적, 경제적으로 가장 중요한 개발과제이다. 이 글에서도 안전센서를 중심으로 기술의 현황과 전망을 살펴보기로 한다.

### 수소 안전센서의 요구사항

수소 안전센서에 대한 세계적인 기준은 아직 확정되지 않았지만, 미국의 에너지성(Department of Energy)에서는 수소 연료 자동차용 안전센서의 요구사항을 다음과 같이 제시하고 있다.

- 측정범위 0.1 ~ 10%
- 정확도 5% 이내
- 온도범위 (-30℃ ~ +80℃)
- 반응속도 : 1초 이내
- 수명 : 5년
- 측정환경 : 상대습도 10 ~ 80%
- 다른 가스에 대한 선택성 (예: 탄화수소)

### 수소센서의 작동원리에 따른 분류

수소센서는 전기로 신호를 검출하는 방식과 빛으로 신호를 검출하는 방식이 있다. 현재 상용화된 센서는 모두 전기로 신호를 검출하는 방식을 택하고

있다. 수소센서를 작동원리에 따라 분류하면 여러 방식으로 나눌 수 있으나, 여기서는 가장 대표적인 방식에 대해 알아본다. 먼저 팔라듐(Pd)이나 백금(Pt)과 같이 수소가 흡착되면 비저항이 변하는 금속을 사용하여, 저항값을 모니터하는 방식이 있다. 이 방식은 그 원리는 간단하나 사용하는 저항선의 온도나 외부 습도에 의해서도 비저항이 변할 수 있기 때문에 복잡한 보정회로가 필요하고, 수소 이외의 가스가 흡착되어도 비저항은 변하기 때문에 선택성이 좋지 않은 문제가 있다. 금속산화물(metal oxide) 반도체 센서는 수소와 산화물 내의 산소 사이의 결합에 의해 비저항이 변화하는 것을 검출하는 방식인데, 일반적으로 상온보다 높은 온도에서 작동하기 때문에 온도를 일정하게 유지하는 것이 중요하다. 전기화학적 센서는 양극과 음극의 두 전극 사이에 전해질이 있고, 전해질을 수소가 통과할 때 발생하는 전류를 검지한다. 구조적으로 복잡하고, 주위의 화학적 환경에 민감한 것이 흠이다. FET(Field Effect Transistor; 전계효과 트랜지스터) 센서는 일반적인 FET의 게이트(gate) 전극에 팔라듐과 같이 수소와 반응하는 금속을 사용함으로써, 수소에 노출되었을 때 게이트의 퍼텐셜이 변화하게 되고, 그 변화를 소스(source)와 드레인(drain) 사이의 전류의 변화로 읽는 방식이다. 이 또한, 게이트에 수소가 아닌 다른 가스가 흡착되어도 퍼텐셜이 변하기 때문에 선택성이 좋지 못하다. 이상의 방식들은 대부분 1,000 ppm 이하의 저농도에서 좋은 특성을 보이지만, 안전센서에 있어서 가장 중요한 범위인 1% 내외의 농도에서는 감도가 포화되어 제대로 작동하지 않는다. 이에 반해 접촉연소식 또는 촉매연소식(catalytic combustion) 센서는 수 퍼센트에서도 작동을 한다. 이 방식은 높은 온도로 유지되는 촉매의 표면에 수소와 산소가 공급되면 수소가 연소하면서 촉매의 온도가 상승하는 현상을 이용한다. 실제 센서에서는 두 개의 와이어를 사용하는데, 하나는 Pt나 Pd같은 촉매로 코팅하고 다른 하나는 촉매로 코팅하지 않고 사용한다. 두 와이어를 고온으로 유지하면서 휘트스톤 브리지(Wheatstone bridge) 회로의 각 라인에 연결하면, 수소와 산소에 노출되었을 때 촉매로 코팅된 와이어의 온도가 올라가게 되고, 이에 의한 와이어의 저항값의 변화 때문에 발생하는 브리지 회로의



불균형으로부터 수소를 검지하게 된다. 이 또한 와이어를 고온으로 유지해야 하고, 실제로 수소를 태우는 것이므로 갑자기 다량의 수소가 공급되었을 때 센서에 의해 수소가 인화될 가능성이 있으며, 연소를 전제로 하기 때문에 반드시 수소와 산소가 함께 존재하는 상황에서만 작동한다. 또한 수소 이외의 가연성 가스에 의해서도 연소반응이 일어나기 때문에 가연성 가스가 존재할 수 있는 환경에서는 주의가 필요하다.

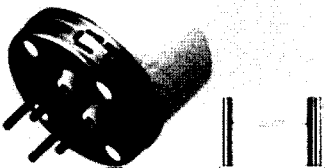
### 국내의 최신 수소센서 연구동향

위에서 살펴본 바와 같이 현재 상용화된 수소센서는 대부분 고가이고 너무 크며, 구조가 복잡하고 선택성이 취약하여 대량으로 사용되는 안전센서로는 부적합하다. 따라서 가격이 저렴하며 사이즈가 작고 구조가 간단한 센서기술을 개발하려는 노력이 세계적으로 이루어지고 있다. 우리나라에서도 과학기술부와 과학재단의 지원을 받는 프론티어 21 사업단인 고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술개발사업단(약칭 수소사업단; 단장 한국에너지기술연구원 김종원 박사)를 중심으로 본격적인 수소센서 기술개발이 이루어지고 있다.

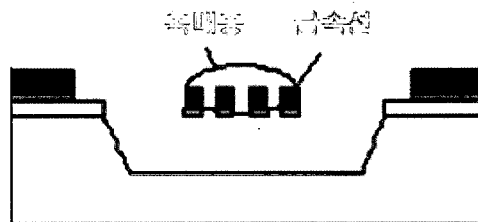
여기서는 수소사업단에서 개발하고 있는 대표적인 수소센서 기술 두 가지를 소개한다. 이외에도 팔라듐 나노와이어를 이용한 수소센서 기술도 국내에서 연구되고 있지만, 아직까지 성능면에서는 여기에 소개하는 두 가지 기술에 못 미치는 현실이다. 먼

저 MEMS(Microelectromechanical systems) 방식의 접촉연소식 센서는<sup>1)</sup> 앞에서 설명한 접촉연소식 센서의 원리를 활용하되, 반도체를 이용한 MEMS 기술을 접목하여 센서의 크기를 획기적으로 줄이고, 그에 따라 반응속도도 향상시킨 것이다. MEMS란 반도체 가공기술을 기본으로 하여 초미세 3차원 기계구조를 가공하는 기술로서 나노기술분야에 포함되어 있다. 잉크젯프린터의 잉크 카트리지에 붙어 있는 노즐판, 자동차 에어백시스템의 충돌감지센서, 엔진의 공연비 제어를 위한 압력센서 등 이미 우리 주변에서 광범위하게 사용되고 있는 기술이다. 일반적으로 접촉연소식 수소센서는 그림 2에서 보는 것처럼 공중에 매달려 있는 촉매층과 금속선의 구조로 이루어져 있다. 수소가 공기 중에 존재하면 촉매층에서 수소가 연소되면서 열이 발생하게 되고 발생된 열은 금속선에 전달되어 금속선의 온도를 상승시킨다. 모든 금속은 온도가 상승하면 저항값이 증가하므로 본 금속선의 저항값도 증가하게 되며, 이렇게 증가된 저항값을 적당한 전기회로를 이용하여 측정하면 공기 중에 포함되어 있는 수소의 양을 알 수 있게 되는 것이다.

수소사업단에서 개발하고 있는 센서는 이러한 접촉연소식 수소센서의 원리를 이용하되, 여기에 필요한 와이어나 센서의 구조를 MEMS 기술을 사용하여 초소형으로 제작하는 것이다. 일반적으로, 물체의 크기가 작아질수록 부피에 비해서 표면적이 커지게 된다. 접촉연소식 수소센서 역시 작게 만들수록 금속선의 두께가 작아져 열손실은 줄고 촉매층의 표면



[그림 1] 일본 Seiko사에서 시판하는 접촉연소식 수소 센서 헤드



[그림 2] 접촉연소식 수소센서의 개념도

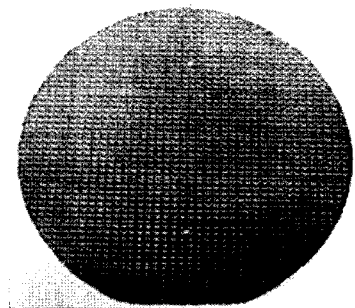
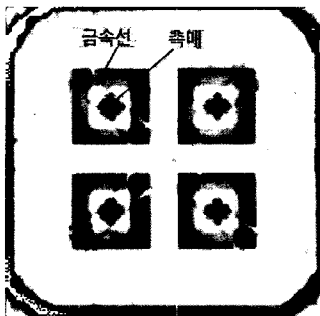
1) MEMS 방식의 접촉연소식 센서에 관한 내용은 세주엔지니어링(주) 기술연구소장 이호준 박사님의 도움으로 이루어졌음을 밝힙니다.

적이 부피에 비해 커져 수소감지성능이 향상되게 된다. 또, 크기가 작아지면 열이 촉매층에서 금속선으로 전달되는 거리도 작아지므로 감지속도도 향상된다. 본 수소센서는 MEMS기술을 사용하여 초소형으로 제작되어 극미량의 수소를 가장 빠르게 감지할 수 있는 성능을 갖추게 되었다. MEMS 기술을 적용하여 제작한 접촉연소식 수소센서를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보이는 것처럼 센서칩의 크기는 2 mm × 2 mm에 불과하며, 금속선은 폭 0.01 mm (10 μm), 두께 0.002 mm (2 μm)의 초소형으로 가공되었다. 또한, 촉매층은 0.1 mm × 0.1 mm 면적에 두께 0.01 mm로서, 기존의 접촉연소식 센서에 비하여 수백분의 일 이하로 작아진 크기이다.

이 방식의 수소센서의 장점은 다음과 같다. 먼저, 저농도에서의 탁월한 감도를 들 수 있다. 기존의 접촉연소식 수소센서는 0.1%의 수소농도를 감지하는 것이 한계였으나, 이 센서는 0.002%(20 ppm)의 극미량의 수소까지 감지할 수 있다. 이는 그 어떤 수소센서 기술과 비교하여도 월등한 성능이며, 수소 계측기와 같은 고부가가치 상품에 적용되기에도 충분한 성능이다. 다음으로는 빠른 감지속도를 들 수 있다. 기존의 수소센서는 수초 이상의 감지속도를 나타내나, 이 센서의 감지속도는 0.025초(25 msec)에 불과하다. 이는 수소의 누출을 즉각 검출하는데 매우 유리한 특성이다. 또한 전력소모가 매우 작다. 기존의 접촉연소식 수소센서가 수백 mW의 전력을 소모하는 데 반하여 이 센서의 소모전력은 10 mW 이

하이다. 따라서 전지를 사용하는 수소감지기 제작이 가능해져 전력을 공급하기 위하여 전선을 연결해야 하는 기존의 거추장스러움을 없앨 수 있게 되었다. 한편, 4개의 센서소자로 구성된 자기보정회로가 내장되어 있어 온도, 습도의 영향을 받지 않으므로 매우 정확한 감지결과를 얻을 수 있다. 그리고 무엇보다도 생산성이 우수하고 가격이 낮다. 센서의 크기가 2 mm × 2 mm에 불과하여 손바닥만한 4인치 실리콘 웨이퍼에서 1,500개 이상의 센서를 동시에 생산할 수 있을 정도로 양산성이 훌륭하다. 이에 따라, 적은 비용으로 대량의 센서를 공급하는 것이 가능하게 되었다.

지금까지 설명한 센서들은 모두 전기적인 방법으로 신호를 검지하는 방식에 해당된다. 필자의 연구실에서는 새로운 개념의 센서로서 빛을 이용해서 수소를 검지하는 광학적 방식의 수소센서 기술을 개발하고 있다. 이는 미국의 에너지성 산하 국립연구소인 National Renewable Energy Laboratory(국립재생에너지연구소, NREL)에서 처음 개발된 기술로서<sup>2)</sup>, 수소에 노출되면 색깔이 변하는 물질을 이용하여, 색깔 변화를 광학적으로 검지하는 방식이다. 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>), 산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 산화루테튬(RuO<sub>2</sub>) 등의 전이금속 산화물은 전기화학 셀을 구성하여 전기장을 가하면 색깔이 변하는 전기채색(electrochromism) 또는 전기변색 현상을 보인다. 이들 물질의 색깔이 변하는 것은 전기화학적으로 양이온과 전자가 주입되면서 전이금속이 산화



[그림 3] 수소센서 칩(2 mm × 2 mm)과 한 장당 1,500개 이상의 수소센서를 제작할 수 있는 4인치 실리콘 웨이퍼

2) U.S. Patent 5,708,735

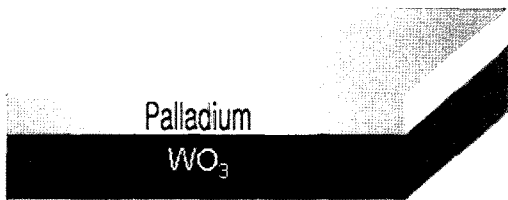


또는 환원되면서 산화기에 따른 전자구조의 변화에 의한 것이다. 이런 전기채색 산화물 위에 얇은 팔라듐 층을 코팅해주면, 수소에 노출되었을 때 팔라듐에 의해 수소기체 내의 수소분자가 수소이온(양성자)과 전자로 해리된다. 팔라듐은 양성자와 전자를 잘 통과시키므로, 이렇게 표면에서 발생한 양성자와 전자는 확산을 통해 팔라듐층 아래의 전기채색 산화물에 도달하게 된다. 이렇게 양성자와 전자가 전기채색 산화물에 주입되면 전기채색과 동일한 원리에 의해 산화물의 색깔이 변하게 되고, 박막의 광

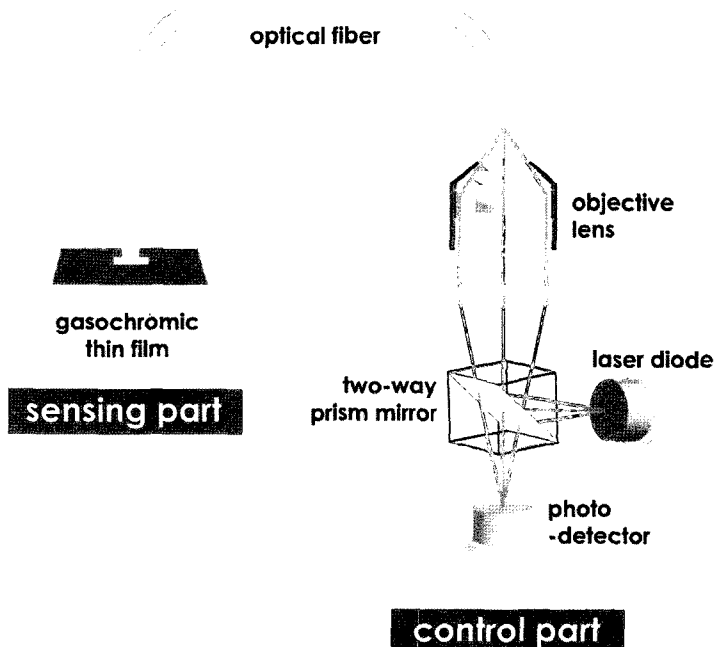
투과도(transmittance)를 측정하여 색깔변화를 모니터링하면 수소의 유무를 탐지할 수 있다. 이렇게 가스에 의해 박막의 색깔이 변하는 현상은 가스채색(gasochromism)이라고 한다.

이런 광학식 수소센서는 다음과 같은 장점을 가지고 있다. 먼저, 전류와 달리 빛은 광섬유를 통해 전달될 때 먼 거리를 가더라도 세기가 거의 감소하지 않고, 외부의 전자기파에 의한 간섭현상도 없으므로 광섬유를 통해 색깔변화를 측정하면 센서부와 제어부를 분리한 원격검지가 가능하다. 또한, 수소가 누출될 우려가 있는 공간에는 센서박막과 광섬유만이 존재하게 되므로 만에 하나 전기방전에 의해 수소폭발을 야기할 우려가 전혀 없다. 또한, 팔라듐이 단순히 촉매의 역할만을 하는 것이 아니라 양성자와 전자의 확산층이 되기 때문에, 단순히 팔라듐 표면에서 반응만 하는 다른 가스에 의해서는 전기채색 박막의 색깔이 변하지 않아서 타 가스에 대한 선택성이 매우 우수하다.

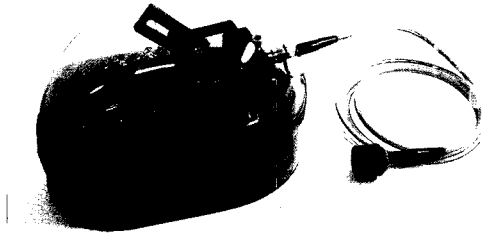
그림 5는 광학식 수소센서의 작동 개요를 보여준다. 레이저 다이오드에서 나온 빛은 프리즘 빛살가



[그림 4] 광학식 수소센서에 사용되는 박막의 구조



[그림 5] 광학식 수소센서의 작동 개요



[그림 6] 광학식 수소센서 시제품

르개(two-way prism mirror)에서 반사되고 대물렌즈를 통해 광섬유로 보내진다. 광섬유를 통과한 빛은 센서박막에 의해 반사되는데, 이때 센서박막의 색깔에 따라 반사되는 빛의 양이 달라진다. 반사된 빛은 다시 광섬유로 들어가서 제어부로 보내지고, 광섬유에서 나온 빛은 다시 대물렌즈를 통해 포토다이오드에 의해 전기신호로 변환된다. 여기서, 센서박막이 있는 센서부(sensing part)만이 수소의 누출이 우려되는 공간에 위치하게 되고, 제어부(control part)는 안전한 곳에 위치해서 원격적으로 수소누출을 모니터링한다. 따라서 센서부는 거의 광섬유의 굵기에 해당하는 1 mm 내외의 크기까지 줄이는 것이 가능해서, 센서부를 초소형으로 만드는 것이 가능하다. 또한 제어부의 광학계는 CD-ROM 드라이브나 DVD 플레이어에 사용되는 광픽업과 구조적으로 동일하기 때문에 기존에 개발된 광픽업 기술을 차용하면 소형화와 저가화가 쉽게 이루어질 수 있다. 본 연

구실에서는 이러한 원리를 이용하여 수소검지 광센서의 실현가능성(feasibility)을 확인하기 위한 시제품을 개발하였다. 그림 6은 시중에서 구할 수 있는 기성 부품만을 사용하여 제작한 시제품이다. 이 시제품으로 0.01%(100 ppm)에서 4%의 수소 농도에서 1초 내외의 반응속도로 수소를 검지하는 데 성공하였다. 현재는 이러한 수소 센서의 장기 내구성과 신뢰성을 향상하는 연구를 진행 중이다.

## 전망

수소경제시대의 실현을 위해 선진 각국에서 수소에너지 연구에 주력하고 있고, 수소센서는 수소에너지 기술의 핵심 요소기술이므로 집중연구를 통해 조만간 상용 가능한 센서기술이 등장할 것으로 예상된다. 현재 경쟁적으로 개발되고 있는 여러 종류의 센서기술 중 단일 기술만이 생존할 가능성은 낮으며, 적용범위에 따라 여러 종류의 센서를 병행해서 사용할 가능성이 높다. 즉, 초저농도에 적합한 센서, 누출 모니터링을 위한 안전센서, 공정용 센서 등 사용 용도에 따라 적합한 센서를 사용하여야 하며, 같은 용도라고 하더라도 구체적인 응용분야에 따라 다른 종류의 센서를 병행해서 사용할 수도 있다. 따라서 현재의 단계에서는 국내에서 다양한 센서기술을 적극적으로 연구하고, 상용화가 가능한 기술은 조기에 시장에 진입할 수 있도록 지원하는 것이 필요하다. ⑤