

팔라듐이 코팅된 광섬유 수소 검출 센서 제작과 응용

김광택^{1,a}, 이상원¹, 김동근¹, 최누리¹, 이종력¹, 백세종²

¹ 호남대학교 전자공학과

² 에스제이포토닉스주식회사

Fabrication and Application of Palladium Coated Fiber-Optic Hydrogen Detection Sensor

Kwang Taek Kim^{1,a}, Sang Won Lee¹, Dong Geun Kim¹, Nu Ri Choi¹, Jong Ryeok Lee¹,
 and Se Jong Baik²

¹ Department of Electronics Engineering, Honam University, Gwangju 62399, Korea

² SJ Photonics Co., Ltd., Gwangju 61008, Korea

(Received January 08, 2018; Revised January 25, 2018; Accepted January 25, 2018)

Abstract: We have proposed a hydrogen detection sensor based on a Pd (palladium)-coated, single-mode, optical fiber. The experimental results demonstrated that the sensor could detect hydrogen in air as well as in insulation oil. The influence of Pd film thickness and environmental temperature on response time and sensitivity was analyzed. The reflected optical power at the optical-fiber/Pd interface decreased as the concentration of hydrogen increased, in both air and the insulation oil. The sensor showed 0.75 dB of optical power variation when the concentration of dissolved hydrogen was saturated in the insulation oil.

Keywords: Hydrogen sensor, Single mode optical fiber, Palladium film, Insulation oil

1. 서론

미래 친환경 에너지원으로 수소가 많이 사용될 것으로 예상된다. 특히 미래의 친환경 수소자동차의 시장 성장가능성은 매우 크다. 하지만 수소는 대기 중 4% 이상의 농도를 가지면 산소와 결합하여 자연발화하거나 폭발할 수 있는 위험한 물질이다. 따라서 수소의 생산·보관·사용할 때, 혹시 있을 수 있는 수소 유출을 감지할 수 있는 시스템이 갖추어지지 않고서는 수소연료의 광범위한 사용이 불가능할 것이다. 한편 특별고압

변압기에 절연유(insulation oil)가 사용되며 부분 방전이나 아크로 인해 절연유에 수소와 탄화-수소계 가스들이 발생하는데 이때 발생하는 수소 농도를 측정하여 절연유의 열화 상태를 파악할 수 있다 [1-4]. 수소 센서의 종류는 반도체형, 열전대형 및 광섬유형 등이 알려져 있다 [5]. 특히 광섬유형 수소 센서는 전기가 직접 흐를 필요가 없기 때문에 전기 방전에 의한 수소 폭발의 위험이 없어 현존하는 센서의 결점을 해결할 수 있다. 수소 검출 멤브레인으로 팔라듐(palladium, Pd)은 수소에 대한 선택성이 높아 다양한 형태의 광섬유형 수소 센서에 적용되고 있다 [6-8].

본 논문에서는 단일모드 광섬유 끝단에 팔라듐을 코팅한 소자 구조를 이용하여 수소 센서를 제작하고 공기에서와 절연유에 포함된 수소 검출 능력을 분석하였다. 팔라듐 박막의 두께의 영향, 주위 온도의 영향을

a. Corresponding author; ktkim@honam.ac.kr

측정하고 분석하였다.

2. 실험 방법

본 논문에서는 그림 1과 같이 단일모드 광섬유의 한 쪽 끝에 Pd 박막을 코팅한 소자구조를 이용하였다. 수소 원자가 Pd 내부에 확산되면 Pd의 부피가 커지고 자유 전자의 농도가 감소하게 되어 Pd의 광학적 특성이 변한다. Pd는 복소 유전율을 가지며 Pd가 수소에 노출되면 매질의 유전율 다음과 같은 수식으로 표현된다 [9].

$$\epsilon(\%C) = h(c)\epsilon(0) \quad (1)$$

여기서 ϵ 는 유전율, c 는 수소의 농도를 의미한다. $h(c)$ 는 수소 농도의 의존하는 계수로서 실험적으로 얻어진 계수이다. 수소가 농도가 증가하면 h 값은 비선형적으로 감소하는 것으로 알려져 있다 [9]. 예를 들어 질소 속에 4% 수소가 포함된 경우 $h(0.04)$ 은 약 0.8이다. Pd에 수소가 침투하면 Pd의 광학적 특성이 변하여 Pd 표면에서 빛의 반사도가 줄어든다 [10]. Pd는 1,550 nm 파장에서 $\epsilon(0) = -53.5 + i54.0$ [11]인 복소수로 주어진다.

그림 1에서 Cr층은 광섬유에 Pd가 바로 증착 시 두 층 사이의 접착력을 높여 주기 위한 것이다. 이러한 다층구조에서 광신호는 투과, 반사 및 흡수가 발생한다. 다층구조에서 광 반사도는 식 (2)와 같이 주어진다. 반사도는 각 층의 굴절률과 두께에 영향을 받는다. 접합층으로 작용하는 Cr층은 가능한 얇게 하는 것이 바람직하다. Pd가 수소에 노출되면 광학 상수가 변화하기 때문에 경계 면에서 광 반사도가 바뀌게 된다. Cr과 광섬유 끝단 경계에서 광 반사도는 다음과 같이 주어진다.

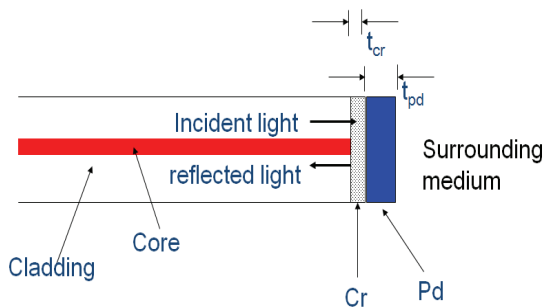


Fig. 1. Structure of proposed fiber optic hydrogen sensor.

$$R = \left| \frac{r_1 + r_2 e^{-i\delta_{cr}} + r_3 e^{-i(\delta_{cr} + \delta_{pd})} + r_1 r_2 r_3 e^{-i\delta_{pd}}}{1 + r_1 r_2 e^{-i\delta_{cr}} + r_1 r_2 e^{-i(\delta_{cr} + \delta_{pd})} + r_1 r_3 e^{-i\delta_{pd}}} \right|^2$$

$$r_1 = \frac{n_{co} - n_{cr}}{n_{co} + n_{cr}}$$

$$r_2 = \frac{n_{cr} - n_{pd}}{n_{cr} + n_{pd}}$$

$$r_3 = \frac{n_{pd} - n_{su}}{n_{pd} + n_{su}} \quad (2)$$

그리고 각 층에 의한 위상 변화량은 다음과 같이 주어진다.

$$\delta_{cr} = 4\pi n_{cr} t_{cr} / \lambda$$

$$\delta_{pd} = 4\pi n_{pd} t_{pd} / \lambda \quad (3)$$

식 (2)에서 n_{co} , n_{pd} , n_{cr} 및 n_{su} 은 광섬유 코어, Pd, Cr 및 외부물질의 굴절률을 각각 의미한다. Pd와 Cr의 굴절률은 계산에서 사용한 1,550 nm 파장에서 각각 1.449, $3.35 + i8.06$ 및 $3.14 + i9.09$ 이다 [9]. 실제 Cr 박막의 두께를 5 nm로 가정하면 Pd의 두께에 따른 반사도를 식 (2)를 적용하여 계산하면 그림 2와 같다. 여기서 반사도란 입사파(incident wave)와 반사파(reflected wave)의 광파워 비를 의미한다.

그림 2로부터 Pd박막의 두께가 반사도에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 즉 박막의 두께가 광의 표피 깊이(skin depth) 이하에서는 광이 Pd 박막을 투과하기 때문에 분석된다. 센서 외부 물질(surrounding medium)의 굴절률이 반사도에 미치는 영향은 Pd 박막의 두께가 증가할수록 감소한다. 그림에서 공기의 굴절

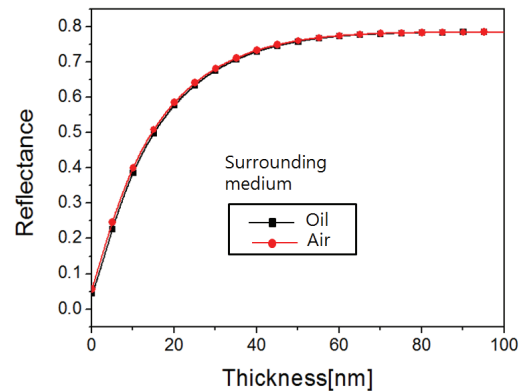


Fig. 2. Optical reflectance in accordance with thickness of Pd.

률은 1.0, 절연유의 굴절률은 1.45로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공기 중 수소 농도 측정

먼저 Pd를 증착하기 전에 접착력을 높이기 위하여 Cr을 5 nm 두께로 광섬유 끝단에 먼저 증착하고 Pd를 10 nm, 30 nm 및 50 nm 증착한 세 종류 센서를 준비하였다. 먼저 공기 중에 포함된 수소 농도에 따른 특성을 측정하기 위하여 그림 3과 같이 측정 장치를 구현하였다. 광원으로 매우 안정적 특성을 가지고 있으며 넓은 스펙트럼(1,300~1,700 nm)을 가지고 있는 S-LED 광원을 이용하였다. 광원의 스펙트럼이 넓기 때문에 여러 연결지점에 간섭효과를 제거할 수 있다. 센서의 특성을 측정하기 위하여 순수 질소와 수소와 질소 혼합 가스를 교대로 센서에 노출시켜 센서로부터 검출되는 광파워(optical power)의 변화량을 시간상에서 측정하였다.

본 실험에서 질소 속에 수소가 순수 질소 100%와 1% 및 4% 및 10% 혼합된 가스를 순차적으로 바꾸어 가면서 센서 신호의 변화의 양과 반응 시간을 측정하였다. 그림 4에서 N(100%), H(1%), H(4%) 및 H(10%)는 순수 질소와 3종류의 질소와 수소 혼합 가스를 의미한다. 세로축은 광파워메타에서 검출한 광파워를 매초 표시하여 나타낸 그림이다. 순수 질소가스에 노출되었을 때와 수소와 질소 혼합가스에 노출되었을 때 광파워의 변화량을 같이 보여 주고 있다.

Pd 막의 두께에 따라 반응감도가 차이가 있음을 알 수 있다. 여기서 반응감도란 그림 4에 나타나 있듯이

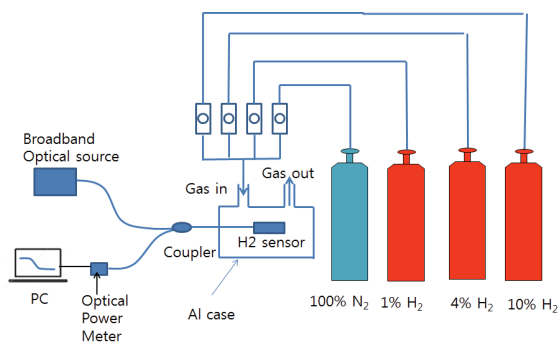


Fig. 3. Experimental set-up to measure sensor response in the air.

센서로부터 반사되어 돌아오는 광파워의 변화량을 dB 단위로 나타낸 값이다. Pd 막이 가장 얇은 소자가 반응감도와 반응속도가 가장 우수하였지만 반사되는 광의 Pd 막이 두꺼운 소자가 반응속도가 느린 이유는 수소가 Pd 전체로 침투하는 데 걸리는 시간이 길어지기 때문으로 분석된다. 반응이 완료되는 시간은 막의 두께에 따라 다소 차이가 있지만 수십 초 정도 소요됨을 알 수 있다. 수소 1% 주입 시 Pd 두께가 10 nm일 때 1.0 dB, 30 nm일 때 0.6 dB, 50 nm일 때 0.4 dB의 반사광의 광파워 값이 변화하는 것을 확인하였다. 반면 수소 10%가 포함된 가스 주입 시 반응감도는 1.75, 1.2, 0.8 dB의 광량의 변화를 보였다. Pd 박막이 얇은

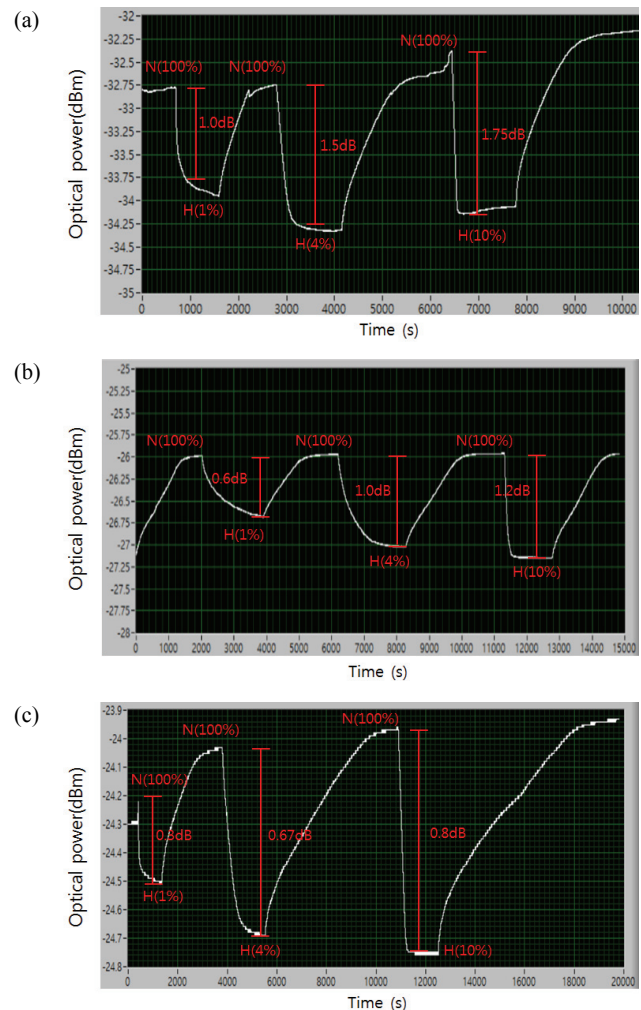


Fig. 4. Sensor responses in the air for different hydrogen concentrations and different Pd thickness (a) Pd thickness 10 nm, (b) Pd thickness 30 nm, and (c) Pd thickness 50 nm.

소자는 반응감도와 반응속도에서 박막이 두꺼운 소자보다 우수한 특성을 보였지만 반사도가 작아 출력이 큰 광원이 요구되는 단점을 가진다. 한편 제안된 센서는 CO와 CO₂에 노출하여 반응을 측정할 결과 이들 가스에서는 제작된 센서가 반응하지 않음을 실험으로 확인하였다.

3.2 절연유 속의 수소 검출 측정

제작된 광섬유형 수소 센서가 절연유 속에 녹아 있는 수소를 검출할 수 있는지를 실험으로 확인하였다. 광섬유 끝단에 Pd 두께가 30 nm로 증착된 센서 소자를 실험에 이용되었다. 그림 5와 같이 0.75 L의 절연유에 수소와 질소 혼합가스(질소 96% + 질소 4%)를 주입하면서 시간에 따른 센서의 반응을 검출하였다. 유량계를 통해 주입되는 가스량은 분당 약 0.2 L가 되도록 유량조절기로 조절하였으며, 핫플레이트로 절연유의 온도를 조절하였다. 수소 가스를 절연유에 골고루 침투시켜 빠르게 녹이기 위해 구멍이 여러 개 파인 관을 이용해 절연유 속으로 침투시켰다. 시간이 지나면 절연유속의 수소가 포화될 때까지 수소 농도가 서서히 증가한다. 절연유가 담긴 용기 내부 기압은 대기압 상태로 유지되도록 하였다. 그림 6은 수소 센서가 검출한 신호이다. 21°C에서 수소 주입 후 포화되는 데까지 5시간 이상 소요됨을 알 수 있다. 시간이 지남에 따라 수소 농도가 변압기용 절연유에 포화 상태로 되었을 때 광검출기에 검출되는 광파워는 초기 값에 비해 0.75 dB가 감소함을 보였다. 앞서 공기 중에서도 마찬가지로 수소 노출로 반사되는 광량이 줄어들음을 확인

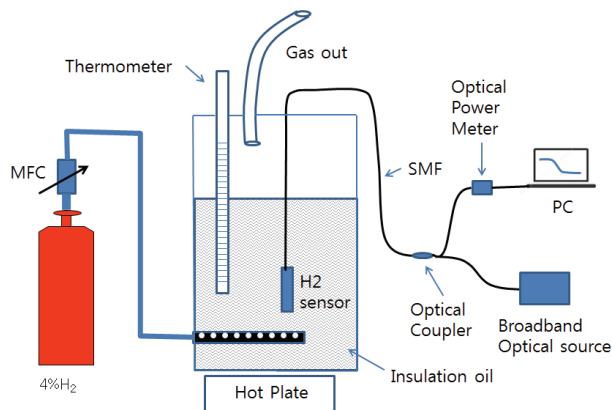


Fig. 5. Experimental set-up to measure sensor response in the insulation oil.

였다. 불행히도 국내에 절연유 속에 수소 농도를 측정해 줄 수 있는 서비스 기관을 찾지 못하여 절연유에 녹아 있는 수소 농도는 측정하지 못하였다.

다만 본 실험과 동일한 조건에서 실험한 연구결과에 따르면 절연유에 녹은 수소의 포화 농도는 1,500 ppm으로 보고되었다 [2]. 이를 적용하면 본 논문에서 제작된 수소 센서는 0.5×10^{-4} dB/ppm의 감도를 가지는 것으로 추정할 수 있다. 실제 변압기에 적용하기 위해서는 절연유 속의 녹아 있는 수소 농도가 500 ppm 이하로 측정이 가능하여야 하며 제작된 센서는 이러한 농도의 수소 검출이 가능한 것으로 판단된다. 이런 관점에서 보면 제안된 수소 센서는 변압기 내 수소 농도의 이상 유무를 판단하는 데 충분히 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 그림 6에서 알 수 있듯이 절연유의 온도를 21°C에서 28°C로 올리고 그 후 40°C로 올리면서 감지되는 센서 신호의 변화를 측정하였다.

절연유 속에 포화수소 농도는 온도가 올라가면 약간 증가함에도 광 반사량의 변화량이 줄어드는 현상은 센서 자체의 온도 의존성 때문이다. 기존 팔라듐 기반 수소 센서의 온도 의존성 분석 결과 온도가 올라가면 반응 속도는 증가하는 반면 반응 감도는 줄어드는 결과를 보였다 [5]. 온도를 일정하게 유지하면서 수소 주입을 차단하면 수소가 절연유 밖으로 누출되어 광 반사량은 점점 증가하여 초기 값으로 이동하는 현상을 보였다. 즉 초기 방향으로 이동함을 보였다. 제안된 센서는 구조가 간단하면서 광섬유를 이용하기 때문에 원거리 측정이 가능하며 전기적 간섭을 받지 않기에 변압기 내부의 변압기 내 절연유에 내장시켜 연속적인 수소 농도 감시에 적용 가능할 것으로 사료된다.

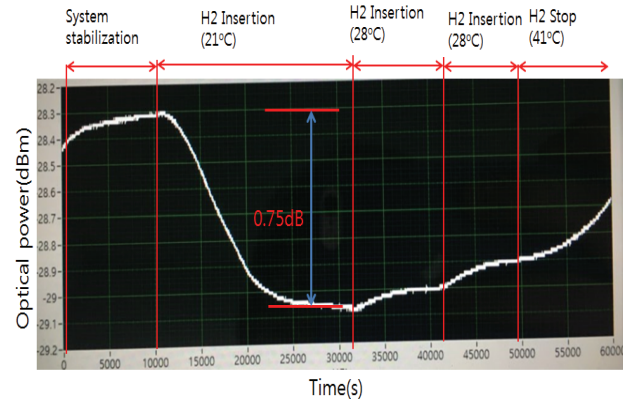


Fig. 6. Detected hydrogen sensor signal along with temperature variation.

4. 결론

본 논문에서는 광섬유 끝단에 Pd을 코팅한 구조의 수소 센서를 제안하고 이를 공기 중과 절연유 속에 포함된 수소를 검출할 수 있음을 실험으로 검증하였다. 수소 농도가 증가하면 팔라듐의 광학적 특성의 변화로 광섬유와 팔라듐 박막 사이의 광 반사량이 줄어드는 현상을 보였다. Pd 박막이 얇은 소자가 더 빠른 응답과 높은 감도를 보였으나 절대 광 센서 신호의 크기는 더 작았다. 절연유 속에서 측정 감도는 0.5×10^{-4} dB/ppm 정도로 측정되었으며 신뢰성만 확보되면 현장에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지역신산업선도인력양성사업 성과임(NRF-2016H1D5A1910658).

REFERENCES

- [1] J. Bodzenta, B. Burak, Z. Gacek, W. P. Jakubik, S. Kochowski, and M. Urbańczyk, *Sens. Actuators, B*, **87**, 82 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00221-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00221-6)]
- [2] T. Mak, R. J. Westerwaal, M. Slaman, H. Schreuders, A. W. van Vugt, M. Victoria, C. Beolsma, and B. Dam, *Sens. Actuators, B*, **190**, 982 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.080>]
- [3] J. Jiang, G. M. Ma, C. R. Li, H. T. Song, Y. T. Luo, and H. B. Wang, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **27**, 1453 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LPT.2015.2425894>]
- [4] G. M. Ma, J. Jiang, C. R. Li, H. T. Song, Y. T. Luo, and H. B. Wang, *Rev. Sci. Instrum.*, **86**, 045003 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4918802>]
- [5] S. D. Han, *J. Sens. Sci. Technol.*, **19**, 67 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.5369/JSS.2010.19.2.067>]
- [6] M. Tabib-Azar, B. Sutapun, R. Petrisk, and A. Kazemic, *Sens. Actuators, B*, **56**, 158 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00177-X)]
- [7] D. Zalvidea, A. Diez, J. L. Cruz, and M. V. Andrés, *Sens. Actuators, B*, **114**, 268 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.05.010>]
- [8] K. T. Kim, H. S. Song, J. P. Mah, K. B. Hong, K. Im, S. J. Baik, and Y. I. Yoon, *IEEE Sens. J.*, **7**, 1767 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2007.909924>]
- [9] X. Bévenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, and M. Clément, *Sens. Actuators, B*, **67**, 57 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00407-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00407-X)]
- [10] K. T. Kim, S. O. Park, S. HwangBo, J. P. Mah, S. J. Baik, K. G. Im, T. U. Kim, and H. J. Kim, *Korean J. Opt. Photon.*, **18**, 389 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.3807/HKH.2007.18.6.389>]
- [11] M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander, and C. A. Ward, *Appl. Opt.*, **22**, 1099 (1983). [DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.22.001099>]