팔라듐이 코팅된 단일모드 광섬유 센서를 이용한 수소 경보 시스템 구현

문남일 · 양병철 · 김광택[†] · 김태언*

Implantation of portable hydrogen alarm system based on palladium coated single mode optical fiber sensor

Nam Il Mun, Byung Cheol Yang, Kwang Taek Kim[†], and Tae Un Kim*

Abstract

In this paper, a study on a portable hydrogen alarm system based on the palladium coated single mode fiber sensor has been reported. The fabricated hydrogen sensor exhibited 0.14 dB, 0.41 dB and 0.54 dB optical intensity variation when it was exposed by the nitrogen and hydrogen mixed gas containing 0.5 %, 1 % and 4 % of the hydrogen concentration, respectively. The fabricated sensor exhibited 20 second of response time and 120 second of recovery time for 4 % hydrogen containing gas. The fiber optics layout and software algorithm for detection of hydrogen leakage have been presented. The implanted portable hydrogen alarm system successfully generated an alarm signal when a 4 % hydrogen containing gas was leaked out.

Key Words : hydrogen sensor, optical fiber sensor, palladium, hydrogen detection

1. 서 론

지구 온난화의 주요 원인인 이산화탄소를 발생시키는 에너지원인 화석 에너지를 대체할 차세대 친환경 에너지원의 하나로 수소가 주목을 받고 있으며, 최근 자동차를 비롯한 여러 산업 분야에 수소 에너지를 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 수소를 에너지원으로 사용하는데 있어서 장애 요인의 하나는, 수소가 누출하여 대기 중 수소 농도가 4 % 이상이 되면 산소와 결합하여 자연 발화하거나 폭발하기 쉽다는 것이다. 따라서 수소의 생산·보관·사용 과정에서, 있을 수 있는 수소 유출을 감지할 수 있는 신뢰성이 높은 경보 장치가 없이는 수소를 에너지원으로 광범위하게 사용하기는 쉽지 않다.

전기를 이용하는 반도체 및 열전대 형 수소센서와 빛을 이용하는 광섬유 형 수소센서가 잘 알려져 있다^[1].

광섬유 수소센서는 수소 감지 부위에 전류가 흐르지 않기 때문에, 전기 방전에 의한 수소의 폭발 위험이 없다. 팔라듐은 수소에 대한 선택성이 높아, 다양한 형태의 광섬유 형 수소센서에 응용되고 있다. 광섬유 형 수소센서로는 광섬유 반사 형 구조^[2], 코어를 노출시킨 광섬유 구조^[3], 광섬유 격자 구조^[4], 테이퍼 광섬유 구조^[5], 및 측면 연마 광섬유 구조^[6,7]가 적용되었다. 광섬유 끝단에 팔라듐을 코팅한 반사 형 센서는 구조가 간단하고 편광의 영향을 받지 않는다는 점에서 시스템 적용에 용이한 장점을 가지고 있다. 최근에 반사 형 광섬유 수소센서를 이용한 수소 누출 검출 시스템이 보고되기는 하였으나^[8], 다양한 형태와 크기의 수소 에너지 시스템에 적용하기가 용이하지 않아 실용성이 떨어진다.

본 논문에서는 휴대가 가능한 수소 누출 경보 시스템을 구현하기 위하여, 필요한 광학계를 설계 제작하고, 검출된 신호를 처리하여 경보 신호를 발생하기 위한 전자회로 및 프로그램을 개발하였다. 센서 감도와 광원의 안정성이 경보 시스템의 성능에 가장 중요한 영향을 미친다. 본 논문에서 구현한 수소 경보 시스템은 수소 농도가 4 % 이상이 되었을 때, 안정적으로 경보 신호를 발생함을 확인하였다.

호남대학교 광전자공학과(Department of Optoelectronics, Honam University)
* 한국광기술원 광소자팀(Korea Photonics Technology Institute, Optical Device Team)

[†]Corresponding author: ktkim@honam.ac.kr
(Received : March 6, 2009, Revised : May 8, May 25, 2009
Accepted : May 29, 2009)

Fig. 1. Schematic structure of the fiber optic hydrogen sensor.

Fig. 2. Picture of fabricated fiber optic hydrogen sensor.

2. 광섬유 센서의 제작 및 특성 측정

수소 분자(H_2)가 Pd 표면에 접근하면, 두 개의 수소 원자로 나누어져 Pd 내부로 확산하여 Pd의 부피가 늘어난다. 그 결과 Pd 내부의 자유전자 농도가 감소하여 Pd의 유전율이 증가하는 것으로 알려져 있다^[9]. 수소 누출에 따른 Pd의 유전률 변화는 광학적 관점에서 Pd 표면에서 광 반사도의 변화로 귀결된다. 이러한 팔라듐의 수소 반응특성을 광섬유로 감지하기 위한 센서 구조가 Fig. 1에 나타나 있다. 본 논문에도 도입된 센서는 금속 플랜지 양쪽에 두 개의 페룰(ferrule)이 고정된 형태의 센서 구조를 가진다.

Fig. 1과 같은 반사형 광섬유 수소센서의 제작과정은 다음과 같다. 단일모드 광섬유(SMF28, 코닝사)의 코팅을 제거한 후 광섬유를 페룰(ferrule)속에 에폭시로 고정하고 소자의 양쪽 끝단을 정밀하게 연마한다. 연마된 광섬유 끝단을 메탄올로 초음파 세척한다. 전자빔 증착기로 준비된 소자의 한쪽 끝단에 Cr과 Pd를 연속적으로 증착시킨다. Cr은 광섬유와 Pd의 접착력을 증가시키는 역할을 한다. 제작된 수소 센서의 사진은 Fig. 2

(a)

(b)

(c)

Fig. 3. Response of fabricated hydrogen sensor by expose of hydrogen and nitrogen mixture gas (a) 0.5 % of hydrogen concentration, (b) 1 % of hydrogen concentration, and (c) 4 % of hydrogen concentration.

에 제시 되어 있다. 제작된 센서의 특성을 파악하기 위하여 질소 속에 수소가 몰(mol) 농도로 0.5 %, 1 %, 및 4 %가 혼합된 가스를 준비하였다.

보고된 연구 결과^[7]를 토대로 반응시간과 반응 감도를 고려하여 Pd 박막의 두께(t_{Pd})를 30 nm로 설계·제

Fig. 4. Layout of hydrogen alarm system.

작하였으며, Cr 막의 두께는 5 mm로 하였다. Fig. 3은 수소 농도에 따른 반응 특성이다.

수소 농도가 0.5 %, 1 %, 4 %일 때, 반사 광의 감쇄는 각각 0.14 dB, 0.41 dB, 0.54 dB이었다. Fig. 3(c)로부터 센서의 반응 시간과 회복 시간을 알 수 있다. 수소 4 %가 포함된 혼합가스에서 센서의 반응이 완료되는 시간은 약 20초, 그 후 다시 순수한 질소가스 환경으로 되돌아갔을 때, 회복 시간은 120초로 측정되었다. 수소에 노출 후 다시 순수 질소에 노출되면 센서의 출력은 다시 초기 상태로 돌아옴을 알 수 있다. 그러나 실험 횟수가 증가할수록, 즉, 센서가 수소에 노출 되는 횟수가 증가할수록, 반응 속도가 느려지고 반응 감도는 낮아지는 퇴화 현상이 관찰되었다. 본 논문에서 제시한 수소센서는 온도 및 습도 등 여러 요인에 의해 특성이 변할 수 있어 수소가스 농도를 정확히 측정하기 위한 계측용으로는 사용하기 힘들지만^[5], 수소가스의 누출 여부를 감지하기 위한 목적으로는 충분할 것으로 판단된다. 비록 팔라듐은 고가 이지만, 제안된 수소센서는 대량생산이 용이하고, 쉽게 교체할 수 있기 때문에, 1 회용으로 사용하더라도 충분한 경제성과 운용성을 확보할 수 있다.

3. 수소 누출 경보를 위한 시스템의 구현

휴대용으로 적합한 수소 누출 경보 시스템이 갖추어야 할 조건으로 (1) 간단한 광학계와 (2) 저렴한 가격을 들 수 있다. 측면 연마 광섬유 센서 소자처럼^[6,7] 편광을 이용한 센서는 고가의 편광기와 편광유지 광섬유 광학계가 필요하고, 광섬유 격자 센서처럼^[4] 스펙트럼을 이용한 센서는 고가의 스펙트럼메타(spectrometer)

Fig. 5. The output variation of the LD in accordance with time.

가 필요하기 때문에 휴대용으로는 부적합하다.

반사형 수소 센서를 이용할 경우 안정화된 LD 광원, 광섬유 커플러, 광섬유 아이솔레이터, 및 반도체형 광검출기로 Fig. 4와 같이 간단하게 광학계를 구성할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이 시스템에서는 광신호가 광섬유 내에서 이동하거나 제어되기 때문에, 시스템 구현시 복잡한 광학 정렬과정이 필요 없고, 시스템의 특성이 진동이나 흔들림의 영향을 거의 받지 않는다^[10]. 아이솔레이터는 반사광이 다시 레이저다이오드로 입력되는 것을 방지하는 역할을 한다.

휴대용 수소 경보 시스템의 성능은 수소센서의 감도와 더불어 광원의 안정성이 매우 중요하다. 광원의 세기가 흔들리면 그것은 잡음 역할을 한다. 즉 광원의 출력의 변화가 센서의 감도보다 더 크면 경보 시스템은 오작동을 할 수 있기 때문이다. 본 논문에서 사용한 광원은 열안정회로가 부착된 DFB(분포 반사형) 레이저

Fig. 6. Software algorithm for generating alarm signal.

Fig. 7. Realized portable hydrogen alarm system.

다이오드이다. 실험에 사용한 레이저다이오드 출력의 안정화 특성을 측정한 결과는 Fig. 5에 제시되어 있다. 1시간 동안 출력되는 LD의 광파워의 변화는 0.15 dB 이하로 측정되었다.

광검출기로부터 전기신호를 받아 경보를 발생시키기 위한 알고리즘은 Fig. 6에 제시하였다. 최초 전원이 ON 된 후 5 msec의 샘플링 주기로 20번의 데이터를 평균한 값을 기준으로 하고, 이후 5 msec 샘플링 주기로 40번 데이터를 획득한 후 평균값을 구한다. 기준 값과 평균값의 차이가 10 % 이상 나면 수소가 누출되었음을 부저음으로 출력해 준다. 수소가 누출되기 전의 광검출기의 신호를 평균을 취하여, LD 신호의 약간의 흔들림과 주위의 기계적 진동 등으로 인한 노이즈의 영향을 최소화한다.

Fig. 7과 같이 광섬유 광학계와 전자회로를 구성하여 수소 경보 시스템을 구현하였다. 센서를 수소 농도 4 %의 혼합가스에 노출시켰을 때, 수초 이내 성공적으로

경보 시스템이 동작하는 것을 확인 하였다. 센서 자체의 반응이 완료되기 전에 구현된 시스템은 경보를 발생시킬 수 있음을 의미한다. 제안된 수소 경보 시스템의 성능 개선을 위해서는 센서의 감도, 광원의 안정성 및 신호의 후처리 부분의 개선이 필요할 것으로 사려된다.

4. 결 론

본 논문에서는 반사형 광섬유 수소센서를 이용하여 휴대용 수소 경보 시스템을 구현하였다. 연구 결과로 제시한 광섬유 수소센서는 사용회수가 증가함에 따라 성능이 저하하는 현상을 보였지만, 초기 수소 누출을 감지하는 경보 시스템으로 사용할 수 있음을 확인하였다. 실험 결과 수소 농도가 4 % 이상 되었을 때, 수초 이내에 경보가 발생하였다.

수소 누출 경보 시스템의 성능에 영향을 미치는 요인으로는 (1) 수소센서의 반응 감도 (2) 광원의 안정성 및 (3) 광검출 신호의 후처리 기법이 중요하다. 광원의 안정성확보를 위한 기법과 광학계를 간단하게 구성하는 방법을 제시하였으며, 광검출기의 출력신호를 가공 및 재생하여 경보신호를 발생시키는 알고리즘을 개발하였다.

참고 문헌

- [1] 고효율 수소에너지 제조·저장·이용기술 개발 사업단, 수소센서 기술의 동향, 수소에너지정보, 제1호, 2004.
- [2] M. A. Bulter, "Micromirror optical-fiber hydrogen sensor", *Sen. & Act B.*, vol. 22, pp. 155-163, 1994.
- [3] M. Tabib-Azar, B. Sutapun, R. Petrisk and Kazemi, A. "Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions", *Sen. & Act B.*, vol. 58, pp. 158-163, 1999.
- [4] B. Sutapun, M. Tabib-Azar, and A. Kazemi, "Pd-coated elastootic fiber Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensors", *Sen. & Act B.*, vol. 60, pp. 27-34, 1999.
- [5] D. Zalvidea, A. Diez, J. L. Cruz, and M. V. Andres, "Hydrogen sensor based on a fibre-taper with improved time-response", *Sen. & Act B.*, vol. 114, pp. 286-274, 2006.
- [6] 송현석, 신은수, 김덕기, 박선옥, 김광택, 윤양일, 백세종, 임기건, "Pd 박막이 코팅된 측면 연마 광섬유를 이용한 수소센서", *Photonics Conference 2006*,

- F3D2, pp. 326-327, 2006.
- [7] K. T. Kim, H. Y. Song, J. P. Mah, K. B. Hong, K. Im, S. J. Baik, and Y. I. Yoon, "Hydrogen sensor based on palladium coated side-polished single mode fiber", *IEEE Sensor Journal*, vol. 7. no. 12, pp. 1767-1771, 2007.
- [8] 김광택, 박선옥, 황보승, 마재평, 백세중, 임기진, 김태언, 김희중, "Pd이 코팅된 단일모드 광섬유 센서를 이용한 수소 검출 시스템", 한국광학회지, 제18권, 제6호, pp. 389-394, 2008.
- [9] P. Tobiska, O. Hugon, A. Trouillet and H. Gagnaire, "An integrated optic hydrogen sensor based on SPR on palladium", *Sen. & Act B*, vol. 74, pp. 168-172, 2001.
- [10] 백세중, 권일범, 정철, "광섬유 ROTDR센서를 이용한 침입 탐지기법의 개발", 센서학회지, 제11권, 제4호, pp. 209-219, 2002.

문 남 일

- 2008년 2월 호남대학교 광전자공학과(공학사)
- 2008년 3월~현재 호남대학교 대학원 전기전자공학과 재학

양 병 철

- 2007년 2월 호남대학교 전자공학과(공학사)
- 2007년 2월 호남대학교 대학원 전자전기공학과 석사과정

김 광 택

- 1989년 2월 경북대학교 전자공학과(공학사)
- 1991년 2월 경북대학교 대학원 전자공학과(공학석사)
- 2000년 2월 경북대학교 대학원 전자공학과(공학박사)
- 현재 호남대 광전자공학과 교수

김 태 언

- 2002년 2월 전남대학교 무기재료공학과(공학사)
- 2005년 2월 전남대학교 무기재료공학과(공학석사)
- 2005년 1월~현재 한국광기술원 광소자팀 위촉연구원
- 2006년 2월~현재 전남대학교 대학원 광공학협동과정 박사과정 재학
- 현재 한국광기술원 광소자팀