수소센서 기술의 고찰과 최근동향

한 상 도^{*}

Review and new trends of hydrogen gas sensor technologies

Sang-Do Han^{*}

Abstract

Hydrogen is emerging as clean fuel and important industrial raw materials. The hydrogen gas is not sensed by the human olfactory system, But the combustion characteristics of hydrogen is that the ignition is very easy, the propagation speed of the flame is very fast and explosion limits is a wide range of 4 %~75 %. Therefore it is extremely in danger, and the need for its leakage detection technologies is especially important in places such as a production, transportation, storage and usage. The hydrogen sensors are classified with ceramic type, semiconductor type, optical type, electrochemical type and so on. Hydrogen sensors and their technologies are reviewed in detail for materials, fabrication process, sensing characteristics, good point and faults, and production and utilization of sensors be discussed.

Key Words : gas sensor, hydrogen sensing, hydrogen safety

1. 서 론

수소가 미래청정연료나 주요 공업의 원료로 각광을 받고 있으나, 수소 누출사고 예방측면에서 수소센서는 아직도 완전하지 못해 최근까지 미국의 DOE나 NASA 에서도 연구개발을 추진하고 있는 실정이다. 이유는 수소가스의 특수한 물성 때문으로, 유사한 가연성 가스(CH_4 , C_3H_8 등) 검출 센서에 비해 더 정밀하고 완벽한 센서 특성과 기능이 요구되기 때문이다. 최근 인류는 화석 에너지 시대로부터 수소 에너지 시대로의 진입을 위하여 많은 연구를 수행하고 있다. 수소는 화염속도가 가장 빨라서 공기 중에 소량이라도 누출되면 조그만 착화열에도 쉽게 폭발하는 특성이 있다. 따라서 수소에 대한 안정성 확보는 필수적인데, 누출되는 수소 기체의 검지에 관한 연구는 수소에너지의 다양한 생산, 수송/저장 및 여러 분야의 이용 기술 개발과 병행되어지고 있으며, 선진국인 미국 일본 독일 등의 국가에 의해서 주도적으로 연구되고 있다.

일반적인 수소 검출센서는 세라믹 센서(접촉연소식,

열선식 및, 열전식 등), 반도체 소자식 센서(MISFET, MOS), SAW식, 광학식 센서 및 전기화학식(potentiometric/ampereometric)등으로 구분된다.

이는 Table 1에서 보는 바와 같이 각 센서는 장점과 단점이 분명하게 구분되는데, 연구개발은 단점을 보완하는데 주로 역점을 두고 있다. 수소센서는 저농도/고농도 검출이 가능하여야 하고, 수소이외의 가스, 수증기, 온도에는 영향을 받지 않아야 하고, 5년 이상의 긴 수명, 높은 정확성, 신속한 반응속도, 높은 신뢰성, 낮은 동작온도, 대량생산, 작은 크기, 낮은 소모전력, 저렴한 가격 등을 고루 갖추어야만 실용적 보급과 이용이 가능하다^[1-8]. 현재까지 선진국에서도 완벽하게 이러한 조건을 모두 갖추고 있는 수소센서의 개발이 이루어지지 않고 있어서 매우 다양한 형태의 수소센서가 개발되고 있다.

본 고찰에서는 현재 생산되거나 연구개발되고 있는 수소검출센서에 대해 기술별 조사와 검토를 주로 하면서 수소가스의 물성과 수소센서의 활용분야를 포함한 수소센서 전반에 대한 연구개발 동향분석을 하고자 한다. 전반적으로 전기화학식이나 접촉연소식과 같이 일부 센서기술은 알려진지 수십년이 지났지만 계속적으로 성능개선이 시도되고 있으며, 다른 센서기술들은 최근에 활발히 개발되고 있다.

한국에너지기술연구원(Korea Institute of Energy Research)

^{*}Corresponding author : sdhan@kier.re.kr

(Received : January 25, 2010, Accepted : March 11, 2010)

2. 수소가스의 특징^[9-12]

수소센서의 개발이나 활용을 잘 하기 위해서는 먼저 수소의 물성과 특징을 정확히 파악하는 것이 중요하다고 본다. 수소 기체는 수소원자 두개가 결합하여 형성하는 단 분자로 그 크기가 지구상에 존재하는 기체분자 중에서 가장 작고 산소와의 급격한 반응에 의해서

폭발을 할 수 있기 때문에, 생산, 저장/수송이나 이용에 신중함이 필요하다. 특히 수소에너지의 취급에 앞서 꼭 선행되어야 할 과제는 수소에너지에 대한 안전 확보이며, 그 중심에 수소센서의 개발이 위치한다. 수소는 연소후 공해를 내지 않고, 깨끗하면서, 고온을 내는 화염 등 여러 면에서 완전한 연료이다. 그러나 수소는 비점이 $-253^{\circ}\text{C}(20\text{ K})$ 로 낮아서 상온, 상압에서는 기체로

Table 1. Characteristics and classification of hydrogen sensors

	Types	Principle	Structure/Materials	Features/Remarks
Ceramics/ Semiconductors	Catalytic combustion	Pt Resistance(ΔR) by H_2 catalytic combustion	-Catalyst coated ceramic bead with Pt core wire -Sensing as Wheatstone bridge circuit	- Excellent to high concentration - Free to temperature/moisture - Long life time(over 5 years) - Available to MEMS process
	Hot wire	Thermal conductivity(ΔI) by adsorption/desorption	Catalyst doped of SnO_2 semiconductor film or bead	- Difficult to measure low concentrations H_2 - Poor to selectivity/stability
	Thermal conductivity	emf of TC. by H_2 combustion	Thermocouple emf by H_2 combustion on Pt film	- Simple device structure - Easy to high concentration
Semiconductors	Thin film semiconductor/MISFET	Gate potential by interface dipoles and H_2 ions permeation	FET device of Pd(Ni) metal/ Silicon Dioxide/ Silicon substrate	- Excellent to low concentration /response time/selectivity - Difficult to measure high concentrations H_2 - Poor to stability/long life time
	MOS	Resistance variation by H_2 adsorption/desorption	Catalyst doped oxide semiconductor of thin/thick film or tube	- Depends on temperature/moisture - Poor to selectivity - Difficult to measure high concentrations H_2
	Potentiometry	emf by hydrogen ion movement	Potential difference between selective membrane and electrodes	- High sensitivity, wide range - Short life time(within 2 years) - Interference due to temperature/moisture/other gases
Electro chemical	Amperometry	emf by hydrogen ion movement	Current sensing in H_2 electrolysis solution	- High sensitivity, good linearty - Short life time(within 2 years) - Interference due to temperature/moisture/other gases
	Optical fiber	Color and reflectance change by hydrogen ions permeation	Light source and electrochromic device of Pd and alloy metal	- Slow sensing - Poor to sensitivity and reliability - Large scale
Metal resistance/ others	Film Resistance	Resistance(ΔR) by H_2 adsorption and permeation	Coated nano Pd film device	- Excellent to sensitivity, selectivity, response time - Require to high reliability - Difficult to measure high concentrations H_2
	SAW	Sonic propagation and wave frequency change due to Pd adsorption and permeation	Pd coated device with dielectric material substrate	- Excellent to sensitivity, selectivity, response time - Require to high reliability - Difficult to measure high concentrations H_2

Table 2. Properties comparison of H₂ and CH₄^[9-11]

	Hydrogen /H ₂	Methane/CH ₄	Remarks
Minimum ignition energy	0.019 mJ	0.28 mJ	Easy Explosion
Ignition temperature	530 °C	645 °C	
Maximum flame propagation speed	3.46 m/sec	0.43 m/sec	Backfire, Combustion Explosion
Flame temperature	2,323 K (2,050 °C)		Exceedingly high
Combustion Limit	4~75 H ₂ vol% (air)	5.0~15.0	

존재한다. 특성상 가스로 누출될 가능성도 아주 높고, 또한 폭발의 위험성도 크기 때문에 취급이 매우 까다로운 단점을 지니고 있다. Table 2에서는 수소의 물성을 나타내었다. 이 표에서 보는 바와 같이 최소인화 에너지가 수소는 0.019 mJ로 낮고, 화염속도가 가장 빨라서 역화나 폭발이 쉽게 일어날 수 있다.

따라서 수소를 잘 활용하기 위해서는 안전한 생산, 저장/수송기술이 필요하지만, 이를 예방/제어할 수 있는 수소 안전 시스템의 핵심인 센서개발도 매우 중요한 일이다. 수소의 특이한 물성중 하나는 수소의 취성을 들 수 있다. 수소는 일반금속을 침투해서 들어가서 처음에는 없었던 pin hole이나 crack 등이 형성하게 할 수 있다. 수소폭발의 원인으로는 저장/수송파이프의 유연성으로 충격, 굴절로 인한 pin hole 또는 crack의 위험성이 있는데도 수소센서를 부착하지 않음으로 수소의 누출을 미연에 방지하지 못하게 되기 때문일 수 있다. 또한, 수소의 누출은 용기와 배관 등의 이음쇠부분에서 많이 발생되며, 폭발 농도 범위가 커서(4%~75%) 제조/수송/저장/이용 시 누출안전 사고를 각별히 조심하여야 한다. 특히 수소의 경우에는 LEL이 4%로 다른 기체에 비해서 큰 편이기 때문에 미세한 정전기에도 쉽게 폭발사고가 발생할 수 있고, 대부분 대형사고가 된다(Table 3).

한편, 수소의 장점은 연소시 극소량의 질소산화물만을 발생할 뿐 다른 공해물질이 생기지 않는 청정에너지라는 점이다. 수소를 직접 연소시켜 에너지를 얻을 수도 있고, 향후 이용할 수 있는 범위도 산업용의 기초 소재로부터 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모

Table 3. Low Explosion Limit(LEL) of some combustible gases^[9-11]

gas	LEL, %	gas	LEL, %
Methane	5.3	LPgas	2.0
Isobutane	1.8	Gasoline	1.4
Propane	2.1	Benzene	1.2
Hydrogen	4.0	City gas	6.0

Fig. 1. Structure of bead type catalytic combustion hydrogen sensor(pellistor).

든 분야에 이용될 가능성을 지니고 있다.

3. 수소센서 종류와 기술

3.1. 세라믹형 수소센서

3.1.1. 접촉연소식 수소센서^[13-20]

접촉연소식 수소센서(Fig. 1)는 산화반응에서 Pt나 Pd 등의 촉매(catalyst)활성을 가진 물질을 표피층에 그리고 알루미늄이나 같은 내부지지층을 백금선 코일에 피복한 것으로 수소와 같은 가연성 가스를 함유한 공기를 접촉 시키면 촉매상에서 가연성 가스와 산소가 반응하여 반응열이 발생한다. 접촉연소에 의해서 생기는 반응열은 완전 연소가 이루어지는 범위 내에서는 가스의 농도에 비례한다. 이 반응열에 의하여 소자의 온도가 상승하고, 백금코일의 전기저항이 증가하는데 이를 전기신호로 바꾸고 가스를 검지하는 것이 접촉연소식 수소가스센서이다. 촉매연소는 가스가 더 낮은 온도에서 원활하게 연소하는 것을 돕는다. 기존의 가연성 가스용 접촉연소식 센서와 같이 Wheatstone bridge측정회로(Fig. 2)는 같다.

일반적인 접촉연소식 센서는 백금 코일의 직경이 50 μm이고, 코일직경은 0.2 mm~0.5 mm이며, 코일수는 약10회 정도이다. 백금을 사용하는 이유는 열-전기 저항변화가 안정적이고 직선성이 우수하고, 신호가 크기 때문이다. 측정회로는 기본적으로 백금선 코일에 세라믹 Alumina계 물질을 소결하고 그 위에 백금족 촉매

Fig. 2. Measuring circuit diagram(wheatstone bridge) of catalytic combustion hydrogen sensor.

금속을 코팅한 검지 소자와 표면에 불활성물질을 코팅한 보상소자 및 한 쌍의 고정저항으로 브리지 회로를 구성한다. 가스가 없을 때는 전체의 밸런스가 유지되고 가스가 발생하면 검지소자의 저항치가 상승하여 브리지의 밸런스가 깨어지고 이것을 측정하여 가스량을 알아내는 것이다(Fig. 2).

기존의 접촉연소식 가스센서는 대부분 석유화학 플랜트, 화력발전소, 염료, 도료, 인쇄 등 화학공장 등에서 가연성 가스, 독가스 등의 가스 누설의 검지에 사용되고 있다. 수소, 메탄, 프로판 등과 같은 폭발 재해를 야기하는 가연성 가스 검지 경보기는 보통 폭발 하한계(lower explosion limit, LEL)를 100 %로 한 농도 눈금으로 감시된다(Table 3).

접촉연소식 센서는 1923년 미국의 J&W사가 처음으로 제작하여 연료가스에 적용하였으며, 이후 일본에서는 광명이화학공업이 1958년 처음으로 소자를 제작하여 사용하였다. 한국은 1987년에 시제품을 제조하여 사용했다. 접촉연소식 센서는 LPG같은 연료가스용으로 사용하다가, LNG로 발전하였고, 지금은 수소검출 센서용으로 개발이용이 활발하다. 앞서 언급한 것과 같이 수소의 연소특성과 이용방법 등에서의 차이는 그대로 센서개발에 반영되고 있다. 수ppm의 미량 누출검지 용도 필요하고, 4 % 이상의 고농도를 쉽게 검출이 가능하여야 하며, 메탄보다도 신속한 검출기술도 필요하다. 따라서 원리적으로 고농도 가스 측정이 우수한 접촉연소식은 고농도 수소기체의 센서로 아주 적합한 이점을 가지고 있다. 또한 MEMS 공정의 적용가능성, 5년 이상의 긴 수명, 온도나 습도변화에 무관한 장점이

(a)

(b)

Fig. 3. Photo of flat type catalytic combustion hydrogen sensor(a) using sensing material of nano TiO_2 , Pt and alumina powders(b, SEM).

있지만, 가연성 기체에 모두 반응하여 선택성이 좋지 않다는 점도 가지고 있다. 그렇지만 이점은 모든 가연성 가스가 폭발가능성이 있으므로 꼭 단점이라 볼 이유가 크지 않다.

접촉연소식 수소센서의 최근 개발동향은 센서의 감도증대, 반응시간 축소, 장수명화, 고신뢰성 확보, 소비 전력 저감, 반도체소자 제조공정 적용, 대량생산 기술 개발 등을 나열할 수 있다. 백금코일의 직경을 20 μ 정도로 줄이든가 금속산화물촉매를 첨가하여서 감도향상과 반응속도를 3초이내로 줄이는 효과, 소비전력 저감하는 기대를 달성하고 있다. 촉매나 촉매지지층 물질을 TiO_2 나 SnO_2 등의 반도체 분말을 혼합하여 사용하기도 한다. 또한 이 물질을 nano particle화 하여서 비표면적을 극대화하는 연구도 수행되었다^[13-15].

한편으로는 구형(bead)으로 된 접촉연소식을 지양하고 평판형으로 하는 연구개발이 다양하게 진행되고 있다^[17-22]. Fig. 3의 (a)는 초소형 알루미늄 4각 기판에 screen printing 방법이나 진공증착방법으로 백금코일형 히터를 제작하고, Fig. 3의 (b)에서 보는 것과 같은 촉매가 함유된 알루미늄 및 nano- TiO_2 같은 금속산화물 촉매

Fig. 4. H₂ sensitivity of flat type catalytic combustion hydrogen sensor using the alumina substrate.

Fig. 5. Structure of catalytic combustion hydrogen sensor using Si wafer substrate.

체를 보강하는 지지층 검지물질층을 코팅하는 방법으로 센서를 제조한다. 감도, 반응속도, 소비전력, 대량생산 등에서 기존 것보다 성능개선 효과가 있다(Fig. 4).

Silicon wafer에 접촉연소식 수소센서를 올리는 연구도 활발하다(Fig. 5). 실리콘 기판에 접촉연소식 센서에 필요한 백금코일히터를 형성하는 것으로 백금막 혹은 금속/백금막을 먼저 코팅하고, 나중에 heater pattern을 전면예칭이나 후면에칭으로 형성하고 검지물질층을 도포하여 완성하는 방법이 있다. 다른 방법으로는 복합검출 방식으로 실리콘 기판위에 절연막을 형성하고 백금막을 코팅한 후, 휘스톤 브릿지형 회로를 구성한 것으로 촉매연소식도 가능하지만, 수소이온의 침투에 따른 저항변화를 보는 경우가 더 많다.

3.1.2 열선식 수소센서^[2,21,22]

열선식(hot wire type)수소센서는 접촉연소식과 반도체식을 혼합한 형태이다. 저항이 변하는 열선으로 백금

Fig. 6. Structure of hot wire type hydrogen sensor.

Fig. 7. Structure of thermoelectric type hydrogen sensor.

코일이나 thermistor를 사용하고, 검지층으로는 SnO₂같은 금속산화물을 사용하는데, 표면에는 SiO₂ 같은 보호막을 코팅하여 수소의 강한 환원성 때문에 검지물질의 전기적 및 구조적 안정성이 나빠지는 것을 방지하며, 또한 수소의 선택성을 향상하는 효과도 있다. 보호막은 수 10 μm정도이고 주로 0.1 μm정도의 SiO₂가 사용된다. 출력신호는 접촉연소식과 같이 Wheatstone bridge로 기준 저항을 대비해서 얻는다. 대표적인 열선형 소결체 수소센서의 모양을 Fig. 6에 보여준다. 참고로 열선식과 다른 열전도식(thermal conductivity type) 가스센서가 있는데, 이는 백금열선과 같은 열원이 주위로 열전달이 될 때, 단일 가스대비 불순물 가스가 있으면, 열전도가 달라지는 원리를 이용한 것으로 수소에 대비한 다른 가스의 농도를 보는 것이다. 고순도 수소에서의 불순물 가스나 혹은 그 반대를 측정하는데 주로 사용한다.

3.1.3 열전식 수소센서^[23-27]

열전식(thermoelectric type)수소센서는 열에 의해서 기전력(EMF)이 생기는 원리(seebeck effect)를 이용한 것으로 Fig. 7과 같은 구조를 가진다. 수소가 촉매금속과 산화반응하여 열을 발생하면 이 촉매금속과 접촉된 열전소자의 전압출력이 생기게 된다. 열전층으로는 대표적으로 큰 기전력의 SiGe박막을 사용하고, 촉매층으로는 Pt나 Pd를 이용한다. 1%수소에 대해 7 mV의 출력이 보고되고 있다. 일반적으로 실온에서도 동작이 가능하고, 비교적 수소 검출농도범위가 넓고, 안정적이며, 반응속도가 양호하다. 온도가 올라가면 출력이

Fig. 8. Output of thermoelectric type hydrogen sensor. The output depends upon Pt thickness

더 좋아진다. 열전층으로 Li이 도핑된 NiO도 가능하다. 이 재료의 경우 수소 3 %에서 6 mV의 출력을 보였다. 소자의 출력은 상부 촉매(백금)의 두께에 의한 영향도 있고(Fig. 8), 열전물질을 어느 것을 선택하는냐에 좌우된다.

3.2 반도체형(metal oxide semiconductor/MOS)

수소센서

3.2.1 후막반도체식 수소센서^[28-33]

반도체식 수소센서는 SnO₂, TiO₂와 같은 반도체 산화물이 수소를 흡착할 경우 입자 표면의 전자 밀도가 달라져서 저항이 변화하는 성질을 이용하여 수소를 감지하는 센서이다. 반도체식 가스센서는 주로 금속산화물 반도체의 열선식 소결체와 연결막, 혹은 후/박막 등으로 되는 감응체부 그리고 그것을 가열하는 히터 및 방폭용 네트로 되어 있다. 매우 다양한 종류의 금속산화물 반도체가 감지물질로 쓰일 수 있으며, 금속산화물 종류에 따라 다양한 가스의 감지가 가능하다. Table 4에서 보듯이 금속산화물을 이용한 수소센서는 박막형, 후막형이 CO나 다른 가연성가스 센서와 같은 형태를 갖는다. 사용재료와 센서구조에 따라 동작온도, 감도, 선택성, 반응속도의 차이가 크다. Fig. 9은 전통적인 박막가스센서의 구조로 수소센서를 제조한 것을 보여준다. 이 형태의 수소센서는 저농도에 대한 감도가 우수

Table 4. List of semiconductor hydrogen sensors

Material of work body	Operating temperature range (°C)	Range of detection limit	Sensing element form	Sensor physical parameter	Response time
Al ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃	450	9 %	Thin film(TF)	Electrical resistance (R)	< 1 min
Fe ₂ O ₃	420	0.05 v/% ~0.5 v/%	Porous	R	30 s
Cr ₂ O ₃ , NiO-Pd	300~640	1000 ppm	Paste	R	—
NiOx	30	—	TF(MBE)	Work function	< 1 min
CdO	450	2.1 %	TF	R	5 s~90 s
CeO	500	2.1 %	TF	R	10 s~60 s
In ₂ O ₃	350	1000 ppm	TF	R	—
SnO ₂	25~575	50 ppm~1000 ppm	Paste onto Pt wire coil	R	12 s~25 s
SnO ₂ (Sb ₂ O ₅)	20~300	1500 ppm	Al ₂ O ₃ Paste onto tube	R	30 s
SnO ₂ (CdO)	150~450	0.1 ppm~1000 ppm	Al ₂ O ₃ tube		—
SnO ₂ (Bi ₂ O ₃)	200~700	1 %			1 min
SnO ₂	250~400	500 ppm	Pellets	R	6 s~20 s
SnO ₂	200~600	0.32 v/%	TF	R	1 min~2 min
SnO ₂ -Sn	150~250	100 ppm~5000 ppm	TF	R	—
SnO ₂ -Pd	200~450	0.5 v/%	Films	R	5 s~7 s
SnO ₂ (Cu)	—	435 ppm	TF	R	10 s~20 s
SnO ₂ (Cu)	270~320	400 ppm~1000 ppm	TF	R	—
SnO ₂ (In)	50~250	500 ppm~3000 ppm	TF	R	
SnO ₂ (Pd/PdO)	RT	40 ppm~1000 ppm	TF	R	5 min ~20 min
SnO ₂ (TiO ₂)	450~650	500 ppm~10,000 ppm	Bulk and TF	R	< 1 min

Table 4. continued

Material of work body	Operating temperature range (°C)	Range of detection limit	Sensing element form	Sensor physical parameter	Response time
SnO ₂ -Bi ₂ O ₃ -K ₂ PtCl ₄	220~320	100 ppm	Paste	R	
TiO ₂ (Pd/Pt)	25~60	14 ppm~1.5 %	TF	SchD	2 min
	150~300	100 ppm~1000 ppm	TF	SchD	2 min
Au-WO ₃	250~350	200 ppm~5000 ppm	TF	R	1 min
ZnO	267~600	1 ppm~100 ppm	Pellets, Xls	R	2 min
	200~400	1.0 %	Disks	R	30 s
ZnO/Pt	300~450	Up to 8000 ppm	Thick	F	—
ZnO(Ru, Ag)	100~400	0.2 0%	Paste	R	—
ZnO(Al,In)	200~350	2 ppm~1000 ppm	TF	R	2 min~5 min
SrGe _{0.95} Y _{0.05} O ₃	1000	3 %~100 %	Nano TF	R	60 s~500 s
SnO ₂	150~400	500 ppm~3000 ppm	TF, S-G	R	7 s~85 s
SnO ₂ /Pt,Pd	300~600	1 %~2 %	TF	R	
	200~400	Up to 2 %	TF	R	
SnO ₂	150~250		TF	R, WF	
SnO ₂ /Si	250	10.6 ppm~100 ppm	TF	WF, CVC	1 m~4 m
SnO ₂ -Co ₃ O ₄	200~250	1000 ppm	TF	R	
TiO ₂ -Nb, Pd	200~250	1000 ppm	TF, S-G	R	
ZnO	300		TF	R	
SnO ₂ -ZnO-CuO	HT			R	
Fe ₂ O ₃ ~6 wt%	320	500 ppm ~2000 ppm	TF	R	4 s
Ag ₂ O				R	
In ₂ O ₃	350		Por TF		10 s~60 s
Ga ₂ O ₃ ~SiO ₂	700	12.5 ppm ~500 ppm	TF	R	30 min
Ga ₂ O ₃	600	500 ppm	TF	R	
	300~900		Porous F	R	
NiO-TiOx	250~300	1000 ppm	F	R	2 m~2.3 m
MoO ₃ -SiO ₂ -Si	300	2000 m~9000 ppm	TF	R	10 s~40 s
MoO ₃ ~V ₂ O ₅	150	1000 ppm~10,000 ppm	TF	R	20 s
TiO ₂ {2 % Al}	200~400	500 ppm~1000 ppm	Porous TF	R	5 s
TiO ₂ ~WO ₃	200		S-G TF	R	1 m~20 m
Pt~SnO ₂	RT~50	100 vol%~4 vol%	S-G Porous	R	
SnO ₂ {F}			n-XI TF	R	
TiO ₂ nanotube	25~250	1000 ppm	Porous TF	R	30 s

하고, 출력이 선형적이며, 제작이 쉬운 장점들이 있으나, 온습도 영향을 쉽게 받으며, 유사 가스에 대한 선택적 반응성이 부족한 면이 있다.

이 센서에서의 가스검지원리는 물리적 흡착과 화학적 흡착에 의해서 이루어진다. 물리흡착은 van der Waals흡착이라고도 불리며 흡착열은 -20 KJ/mol정도이며, 결합력이 강하지 못하다. 또한 활성화에너지가 거

의 필요가 없기 때문에 흡착평형에 도달하는 속도가 매우 빠르다. 물리적 흡착 다음에는 화학적 흡착이 일어나며 흡착열은 -40 KJ/mol~400 KJ/mol 정도이며 많은 경우 상당히 큰 활성화에너지를 필요로 한다. 화학적 흡착시 흡착 가스는 고체 표면에 존재하는 원자의 전자와 강하게 결합하며 많은 경우 그 결합력이 고체 원자들 간의 결합력과 비슷하다. 수소가스가 고체표면

Fig. 9. Structure of flat type semiconductor hydrogen sensor.

(SnO_2)에 흡착 될 때 가스의 흡착량을 좌우하는 요소는 고체표면의 상태, 표면적 가스의 압력, 흡착물의 상태 및 주위의 온도 등이다. 즉 고체표면에 결합상태가 많다면 가스분자들이 흡착하여 총 에너지가 더욱 낮아지기 쉽다. 또한 주위의 온도가 높은 경우는 화학흡착에 필요한 활성화 에너지 장벽을 극복하는 것이 쉬우므로 화학흡착이 일어나기 쉬운 면도 있으나 온도가 어느 정도 이상 높게 되면 표면으로부터 가스의 탈착 역시 활성화되기 쉬우므로 안정된 흡착과 탈착이 반복적으로 수행되기 위해서는 최적온도 영역이 존재하게 된다(센서의 최적 동작온도).

이 센서의 제조에서 중요한 것 중의 하나는 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 로 유지하는 heater를 어느 곳에 형성하는냐 이다. 기판의 뒷면도 가능하고 검지층의 옆면(Fig. 9) 혹은 그것의 밑면에도 가능하다. 밑면에 히터를 형성할 경우, 구조나 공정이 간단할 수도 있지만, 전극과 검지층에 상호영향이 없도록 잘 조치를 하여야 한다. 흡착과 탈착을 위한 센서온도 조절외에도 약 2% 이내의 표면촉매분산, 약 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 높은 비표면적 확보(나노입자 혹은 큰 기공을 가진입자) 등이 중요한 요소이다.

Fig. 10은 SnO_2 에 산소가 흡착하는 형태와 산소가 흡착된 SnO_2 에 H_2 가 다시 흡착하여 산화되어 탈착하는 과정을 나타내고 있다. 먼저 SnO_2 표면에 수증기 H_2O 가 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 로 해리해서 생긴 수산기 OH와 산소 O가 흡착된 상태를 표시한다. 이 상태의 SnO_2 표면에 H_2 가 접촉했을 때 H_2 는 수산기 OH의 영향을 받아서 그 근방의 흡착 산소와 반응해서 H_2O 로 된다. 이 반응에서 알 수 있듯이 SnO_2 표면이 H_2 와의 반응으로 흡착 산소가 빠진 상태로 되어 있다. 그래서 SnO_2 와 H_2 가 반응한 후에 다량의 O_2 가 흡착하게 된다. 이런 반응으로 n형 금속산화물의 반도체(SnO_2 , TiO_2 등)는 수소 흡탈착에 의해 전도전자가 증가하면서 저항이 감소한다.

Fig. 10. Chemically adsorbed stated SnO_2 of with H_2O .

Fig. 11. Structure of MISFET type hydrogen sensor.

3.2.2 박막반도체형 수소센서^[34-45]

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 촉매 금속을 MISFET(metal insulator semiconductor field-effect transistor)의 게이트 금속으로 사용한 수소감지 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다^[41-44].

기존의 MISFET형 수소센서의 구조를 다음 Fig. 11~12에 나타내었다. 원리는 Source, Drain과 Gate로 구성된 FET소자에서 Gate금속을 Pd같은 귀금속촉매로 하면 수소가스에 여기에 흡착되면, 한개의 수소분자가 2개의 수소가이온으로 되어서 확산하여 이 금속과 절연체의 계면에 전기쌍극자층을 형성한다. 이것이 MISFET의 Gate 문턱전압으로 변화시키는 요소로 이용하는 것

Fig. 12. MISFET type hydrogen sensor.

이다(capacitor, FET, or schottky diode).

Pd 게이트 MISFET는 수소에 대한 우수한 감도와 선택성, 신속한 반응성 등의 특성과 소형화, 대량생산 등의 장점이 있지만, 장기 안정성이 낮은 것이 단점이다. 이 불안정은 드리프트와 Pd gate 금속의 blister(들뜸현상) 등이 주요 원인이다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 연구가 다양하게 추진되어 왔다. 수소화산의 반복에 의해 격자가 팽창하는 Pd에 Ni, Ag 등 다른 금속을 합금(alloy)화 하는 연구, Ni/Cr/Ti등과 다박층막을 형성하는 연구개발이 많이 이루어졌고, 성능개선도 만족할 정도로 향상되었고, 절연층에 SiO_2 , Si_3N_4 등을 사용하는 연구도 많이 연구되어 졌다^[36-40].

기본적인 원리는 게이트에 수소기체가 흡착되면 전위차가 발생하고 이 전위차는 수소기체의 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, 수명이 5년 정도 길게 하는 연구와, 고 농도의 수소 기체에 대해서는 감지 능력이 떨어지는 단점의 보완이 필요하다. 대다수 수소센서는 공기 중에 작동하도록 만들어지는데, 이 소자는 진공중 혹은 질소나 액체중에서도 작동하는 좋은 방식이다.

3.3 전기화학식 수소센서^[1,2,7, 46-48]

3.3.1 Potentiometric수소센서

금속(전자반도체)과 용액(이온반도체)이 접촉하면 기전력(전극전위)이 발생하는데, 이것은 전극경계면에서

Fig. 13. Basic structure of ISFET sensor.

금속이 전자를 용액중으로 잃어버려 양이온화($M \rightarrow M^+ + e^-$)하는 전기화학반응이 일어나는 것으로 용액이 양전극이고 금속층이 음전극으로 전위차를 발생시키는 것과 용액중의 양이온이 전자를 수용하여 금속으로 되는 것이 있다. 한편 서로 다른 용액이 접촉하면, 양이온과 음이온이 확산속도차에 의해서 고농도가 음극이고 저농도가 양극으로서 기전력차가 생긴다. 또 이런 용액에서 이온선택성 막을 끼어 넣으면 막전위차가 발생한다. 전기화학센서는 측정 이온농도를 막전위로 검출하는 전압검출용(potentiometry)방식과 전해전류를 검지하는 전류 검출형(amperometry)으로 대별된다.

전기화학식 가스센서는 수소를 포함한 대다수의 가스 검출이 가능하나, 특정가스에 대한 전해액와 전극 등이 구분되어야 한다. 이러한 점은 전기화학식이 타가스에 대한 간섭성이 있음이 불리하나, 심한 것은 아니다. 또한 고감도, 선형성 등이 우수하나, 수명이 2년정도로 짧고, 자주 calibration하여야 하는 단점이 있다. 이를 개선하는 연구개발이 많이 진행되는데, 전해액을 용액에서 반고체, 고체전해질로 개선하는 방법도 있다. 물론 전극재료나 분리막도 개선하는 기술개발이 진행중이기도 하다.

Potentiometric 수소센서는 기본적으로 구성되는 것이 금속전극/측정액/분리막/표준액/전극금속(기준전극)으로 구성된다. 막전위의 크기는 Nemst 식에 따른다. 이 원리로는 격막형, 이온/pH측정, ISFET, 고체전해질형 등이 있다. Fig. 13은 ISFET센서의 기본 구조를 보여준다. 실리콘 웨이퍼에 반도체 공정으로 소자를 설계/제작이 가능하고, 기준전극을 사용하는 것을 볼 수 있다. 용액중의 M^+ 농도(수소이온농도)에 상응하는 기전력이 발생하는데 이것이 Gate와 Source간의 전압차로 되어 Channel폭을 제어함으로 변화하는 전류크기를 측정한다.

Fig. 14. Schematic diagram of the hydrogen sensor structure, operated in mode of fuel cell. (1) PTFE membrane; (2) Pt/Ru mesh (embedded into the catalyst layer); (3) working electrode (Pt/C catalyst thin layer); (4) Nafion-117 membrane; (5) counter electrode; (6) reference electrode; (7) insulator.

Fig. 15. Concentration plots of the absolute EMF values of sensors in air at different temperature.

3.3.2 Amperometric 수소센서

이 방식은 전위를 제어하여 수소가스와 전해액의 반응전해전류의 변화를 검지하는 방법으로, 전해반응이 분해전압을 초과하는 일정전압에서의 전해전류는 전해액중의 이온의 종류와 농도에 따라서 그 값이 다르다. 표준용액에서의 이들 값을 측정해 두면, 임의의 용해액 중에서 전압으로부터 이온의 종류를, 전류의 크기로부터 이온의 농도를 알 수 있다. 격막형, 정전위 전해형, Galvanic 전지형 등의 센서 종류가 있다. Potentiometric 센서는 검출폭은 넓으나, 반응출력이 지수함수적이기 때문에 높은 농도에서 정확성이 부족하지만, Amperometric 수소센서는 출력이 아주 선형적이고 정밀도가 높은 것이 특징이다. Fig. 14와 15는 수소연료전지 구

Table 5. Solid state hydrogen sensors operating room temperature^[46]

Sensor structure (remarks)	Objective gas	Conc. range
Pt, H ₂ /β,β"-alumina/Pt (disc type)	H ₂ in N ₂ O ₂ in N ₂	5%~80 % 20 %~100 %
Pd ref./β,β"-alumina /Pt (thin-film type)	H ₂ in N ₂	0.01 %~10 %
Pt, H ₂ /HUO ₂ PO ₄ .4H ₂ O(HUP)/Pt (disc type)	H ₂ in N ₂	1 %~10 %
Pd ref./HUP thick-film/Pt	H ₂ in N ₂	0.01 %~10 %
H _x WO ₃ /HUP disc/Pd	H ₂ in Ar	30 ppm~6000 ppm
PdH _x /PVA with H ₃ PO ₄ /Pt	H ₂ in N ₂	0.02 %~100 %
PbO ₂ /HUP disc/Pt black	H ₂ in N ₂	10-12-1atm
TiH _x /Zr(HPO ₄) ₂ .H ₂ O(ZrP)/Pt (thick-film type)	H ₂ in N ₂ H ₂ in air	10 ppm~10 % 10 ppm~1 %
Pt, air/NAFION/Pt black	H ₂ in air	0.02 %~2 %
Ag ref./ZrP disc/Pt black	CO in air	20 ppm~1000 ppm
Pt ref./Sb ₂ O ₅ .4H ₂ O(AA)/Pt (amperometric type)	H ₂ in air	~1.5 %
Pt ref./AA/Pt (four-probe type)	H ₂ in air	0.05 %~1.3 %
Au or Pt/AA thick film/Pt	H ₂ in air CO in air	200 ppm~1 % 20~1000 ppm

조형의 수소센서를 보여준다. 잘 알려진대로 Nafion 분리막을 사용하고, 연료전지와 같은 구조로 전극을 결합했다. 이 cell의 모든 변수를 고정하고 오직 반응수소의 농도가 변화도록 하면 충분히 센서의 기능이 가능해진다. 수소농도에 따라 외부 출력전류의 크기가 달라진다.

3.3.3 고체전해질 수소센서

양전극사이에 사용되는 세라믹형 고체로 된 이온전도체를 사용하여 수소의 농도를 검출하는 것이다. 특징은 all-solid-state structure로서 micro-fabrication, mass production, small power consumption, ambient-temper-

Fig. 16. The solid electrolyte type hydrogen sensor structure and reaction.

Fig. 17. Output of solid electrolyte type hydrogen sensor.

ature operation, cordless/portable sensor 등의 장점이 있지만, 습도에 따라 전기전도도가 영향을 받고, 경우에 따라서는 온도를 높여야 양호한 작동을 하고, 선택적 반응성도 다소 문제점이 있다. Hydrogen uranyl phosphate(HUP), Zirconium phosphate(ZrP), Antimonic acid(AA), Nafion membrane 등이 고체 전해질로 이용되고, sensing electrode로는 Pt, counter electrode로는 Ag, PdH_x, TiH_x, HMO_x, HWO₃ 등이 사용된다. 이들에 대한 재료와 특성은 Table 5에 나타내었다.

또한, Fig. 16은 H₂/Pd/PVA-H₃PO₄/Pt/O₂로 된 고체 전해질 센서를 보여주며, 출력특성은 Fig. 17과 같다. 고체 전해질은 Nafion과 같은 고분자형도 있고, Alumina같은 세라믹형도 있다.

3.4 금속흡수식 수소센서

3.4.1 Palladium-저항식 수소센서^[49-54]

수소의 금속흡착은 2종류로 나뉜다. r-type이라고 하는 흡착은 금속표면에 M⁺-H⁻로 2개의 원자배열이 직선/근접적으로 형성하는 것으로 금속의 work function과 전기저항은 증가한다. 다른 형태로 s-type으로 수소이온이 금속에 0.5 Å정도 들어가서 양자와 전자로

Fig. 18. The adsorption and penetration of hydrogen on the palladium metal.

Features: size: <1 mm²,
power: < 1μW
sensitivity: < 10 ppm,
response time: <1 s (depends on T)
operating T: 25-200°C

Fig. 19. The palladium metal type hydrogen sensor.

해리되어 원자간의 중간에 위치하며 양성분극 모멘트를 가지고 있어서 work function과 전기저항은 감소한다. 수소분자는 금속을 파고들어가는 취성이라는 특성이 있지만, 특히 수소분자가 palladium 금속에 흡착하면, 이 금속의 촉매작용에 의해 한 분자가 쉽게 2개의 수소이온으로 분해되어 수소이온상태로 되어서 금속에 존재한다(Fig. 18). 이 경우 palladium 금속은 600배 까지 부피가 증가하든가, 색상이 변하게 되든가, 저항이 변화하는 특징이 있다. 특히 저항은 증가하는데, Pd의 결정격자가 distortion되거나 thermal scattering이 일어나기 때문이다. 이러한 원리를 이용한 수소센서는 저항형과 앞서 말한 MOS, MIS형, 광검출형으로 구분된다. 장점들은 반응속도가 밀리초(m-second)로 빠르고, 저농도 측정이 용이하고, 수소의 선택성이 양호하며, 소형제작이 가능하나, 문제점으로는 수소를 함유한 palladium은 고농도이든가 반복사용함에 따라서 들뜸 현상(blistering)이나 부서짐(brittle)현상이 생기는데 이

Fig. 20. H₂ sensing signal of Pd alloy resistor sensor.

Fig. 21. Hydride formation (swelling) of Pd nano clusters and nano wire.

는 수소센서의 수명과 신뢰성에 문제를 주는 것이고, 또한 효과적인 소자작동을 위해 동작온도를 100°C 정도 높여야 되는 문제도 있다. 이러한 문제점 해결과 성능개선을 위해서 Figs. 19~20에서 보는 것과 같이 nickel, silver 등과 alloy를 하거나, 다층막화, nano소재화, MEMS구조화 등이 연구되고 있다^[50-54].

한편, nano palladium 입자나 이의 합금입자, 혹은 고분자 혼합한 복합 소재를 이용해서 수소센서를 제조하기도 한다. palladium 합금을 100 nm 정도의 나노 입자를 이용한 센서는 수소를 흡수하면 상변화에 의해 부피가 10% 정도 커져 이들 입자간의 전기적 접촉이 일어나서 저항이 급격히 작아진다. Fig 21은 wire형 palladium입자에 수소가 흡착되면 부피가 팽창하여 개별입자가 서로 연결되는 것을 보여준다.

3.4.2 Palladium-광검출식 수소센서^[55-58]

광학식 수소센서는 광섬유 말단에 수소기체에 민감

Fig. 22. Pd-optical hydrogen sensor and output.

한 백금족 금속 혹은 이 금속에 다층박막을 형성한 것으로 수소이온이 침투되면 색이 변하는 백금족과 거울 역할로 코팅된 금속막에서 투사광이 반사되어 나온 빛의 세기를 측정하여 처음 빛의 세기와와의 차이에 의해서 수소 기체의 농도를 측정하는 센서기술이다. 즉, 수소 흡착에 따라 광투과도가 변화하는 가스채색 물질을 사용한 광센서는 센서에 직접 전기가 흐를 필요가 없기 때문에 전기방전에 의한 수소 폭발의 위험을 줄일 수 있고, 센서 물질과 센서회로 사이에 빛이 통하기만 하면 되기 때문에 원격적인 수소검출이 가능하고, 또한 센서 물질과 센서회로를 광섬유로 연결할 경우 센서부의 크기를 광섬유의 직경 정도인 수mm 이하로 소형화할 수 있다는 장점이 있다. 가스채색 물질로는 Pd, WO₃, NiO, V₂O₅ 등 이용한 수소 광센서 물질을 연구 중이다^[56-58]. 이러한 방식은 미국 에너지성 산하 연구소인 National Renewable Energy Laboratory(NREL)에서 처음 개발되었다. 센서물질로는 팔라듐만 사용할 수도 있으나, 감도를 높이고 내구성을 향상시키기 위해 수소에 의해 광투과도가 많이 변하는 WO₃와 같은 전기채색(electrochromic)산화물을 팔라듐과 적층구조로 사용하는 경우도 있다. Fig. 22는 Pd/Ni-Mg을 유리판에 코팅하고, Laser beam으로 수소침투량에 따른 Pd의 색상변화가 반사율 차이로 보는 연구 장치도와 출력특

Fig. 23. Structure of Surface Acoustic Wave type hydrogen sensor.

Fig. 24. Signal propagation mechanism of Surface Acoustic Wave.

성을 보여준다. 이 방식은 비교적 새로운 기술이기 때문에 내구성 등의 측면에서 아직까지 연구해야 할 내용이 많다.

3.4.3 Palladium-SAW 수소센서^[2, 59-61]

SAW(surface acoustic wave)수소센서는 기존의 SAW 센서에서 검지층을 수소흡착이 잘 되는 Pd금속으로 박막코팅한 것이 특징이다. 이 형태의 센서는 감도가 우수하고, 튼튼하며, 측정치의 신뢰성이 높은 것으로 보고되고 있다^[61]. 그러나 검지막이나 기판/전극은 온도와 습도에 영향을 받기 때문에 소자설계시 이를 충분히 고려하여야 한다. 센서 구조는 Fig. 23와 같이 기판은 piezo-electric transducer재질로 하고, inter-digit 전극사이에 검지층으로 Pd박막을 코팅하는 것으로 구성되며, acoustic wave의 진행이 이 Pd에 수소침투농도에

따라 주파수나 진폭이 달라진다(Fig. 24). Pd가 코팅되지 않은 기준 소자와 출력신호를 비교해서 측정한다. 압전재료로는 LiNbO₃, LiTaO₃, Li₂B₄O₇, Quarts, PZT, GaN, AlN, ZnO 등이 사용되고, 검지막은 Pd이외에도 수소를 흡수하는 금속, 금속산화물, 고분자, 유기 복합소재 등이 적용가능하다.

4. 기술전망과 활용

4.1 MEMS기술의 적용^[62-65]

Micro Electro Mechanical System(MEMS)기술은 초정밀 기계가공기술과 IC 등 소형부품에 이용되는 초소형 회로제조기술의 결합이며, 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 실용화된 분야는 대부분 센서 기술 분야로 자동차 에어백용 충돌감지 센서, 압력센서 등은 이미 세계적인 상품으로 시장을 형성하고 있다.

수소센서에서의 MEMS기술적용은 센서의 고감도화, 소형화, 저에너지 소비형, 대량생산 등의 특성개선과 생산성 향상 등에 있다. MEMS기술을 적용한다고 하여, 새로운 원리의 센서가 탄생되는 것은 아니고, 앞서 소개된 대다수 기술과 소재, 원리들을 적용한 소자형태가 된다.

현재 미국의 수소센서 관련 DOE 과제들 중 가장 기대를 받는 기술 또한 MEMS 기술이 채용된 MOS형 관련 기술이다(Fig. 25). 이 기술은 우주 왕복선에 적용이 되어 그 성능이 입증되었다. 또한 H2Scan 회사의 경우에도 Pd/Ni 합금을 사용하는 MOS형과 Pd/Ni 합금게이트 FET형을 혼합한 방식을 MEMS 기술을 이용하여 제조한 수소센서로 10 ppm에서 100 %까지 거의 모든 영역의 수소농도를 측정할 수 있는 기기를 시판 중이다. 이러한 MEMS 기술을 이용한 센서는 대량생산이 이루어지고 가격이 싸기 때문에 양산화에 유리한 장점을 가지고 있다.

4.2 Nano 소재기술의 적용^[66-71]

수소검지 센서기술중 접촉연소식, 열선식, 열전식, 반도체 흡착식, Pd금속 침투식 같은 형에서는 입자형

Fig. 25. MEMS type hydrogen sensor and its output

재료를 검지물질로 사용한다. 이 경우는 재료의 비표면적이 큰 것이 감도면에서 상당히 우수하다. 비표면적이 크게 되는 방법은 입자의 표면에 미세기공이 많거나, 분말재료 자체가 나노 크기로 작을수록 유리하다. 또한 이런 소재는 촉매를 표면에 고르게 분산하는데도 아주 유리함으로 역시 감도향상에 기여한다.

접촉연소식의 알루미늄 분말 검지층 물질에 Pt/Pd 촉매가 잘 분산/혼합된 nano TiO₂를 사용하여 감도와 반응속도를 향상한 연구가 수행되었다. 합성된 알루미

Fig. 26. SEM photo of nano sensing material and output of sensor using the nano-material.

나, Pt/Pd촉매, 나노튜브 형태의 TiO₂로 된 접촉연소식 검지물질의 SEM 표면사진과 이것으로 만든 센서의 출력특성을 Fig. 26에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 제작된 Pt/titanate와 Pd/titanate nanotubes 들의 직경은 50 nm 이하였으며 각각의 nanotubes는 서로 엉켜져 있고, 큰 분말은 알루미늄 기체이고, 길이가 긴 것이 TiO₂, 아주 작은 분말이 Pd/Pt촉매 분산형태이다. 이들 검지재료로 접촉연소식 수소센서를 제조하여 감도측정을 하였는데, 나노소재가 우수함을 알 수 있다.

SnO₂와 같은 금속산화물 분말소재, Pd와 같은 금속의 nano particle, nano crystalline, nano rod/tube 등이 수많은 연구개발되어 다양한 수소센서의 여러 특성을 개선하는데 적용되고 있는 보고가 많다.

4.3 수소센서 생산과 응용분야

4.3.1 항공우주분야^{72,73)}

이 분야 수소센서는 인공위성에 사용되는 Ni-H₂수소 전지의 고압수소용기를 모니터링하는 것에 주로 사용된다. 미국을 주축으로 한 항공우주분야용 수소센서 개

Fig. 27. Photos of aero-craft system using hydrogen sensor.

발은 비교적 활발하다. 2007년 DOE의 수소센서 workshop에서 소개된 것에 의하면, 미국에만 75개 이상의 수소센서 연구개발 기관/기업이 있고, NASA의 수소센서 성능시험에 여러 업체가 참여했다. 즉 H2Scan(Pd film type sensor), Applied Sensors(MOFET), ATMI(Pd film/MEMS), Figaro(MOx), C-squared(thermo-conductivity), RKL(catalytic bead), TTI(electro chemical), Nemoto Environmental(catalytic bead), Synkera(MOx type sensor) 등이다. 이들 센서를 종류별, 회사별로 분류해서 Analytical Specification(sensitivity, selectivity, linear range, response time, repeatability, environmental) 6개 항목과 Logistic Specification(maturity level, size, power, maintenance, lifetime, matrix effects) 6개 항목으로 정밀 시험검사 결과를 보고한 바 있다. 미국의 경우에는 DOE의 지원 하에 Sandia National Lab., National Aeronautics and Space Administration(NASA)의 Lewis Research Center, Oak Ridge National Laboratory(ORNL), National Renewable Laboratory(NREL) 등의 연구 기관에서 마이크로 접촉연소식 수소센서, FET식 수소센서, 광학식 수소센서, Micro-Electro-Mechanical-System(MEMS)에 기초한 팔라듐 합금과 열판 결합형 수소센서, 수소를 연료로 사용하는 자동차의 연료

Table 6. The performance requirement data of hydrogen sensor(PEM) in the USA

Measurement range	-100 ppm~2 % H ₂ (±25 %) in standard gas(3 sets) (1000 ppm~8 % H ₂ for FC vehicle safety)
Selectivity	-± 10 % variation of measured value (methane, propane, isobutene, 2 %)
Stability	-Short-term: ± 10 % variation -Long-term: ± 30 % variation(3 months)
Response time	-Response : 20 sec or less at 90 % saturation -Recovery : 30 sec or less at 10 % saturation
Pressure	-± 30 % variation of measured value (80 kPa~110 kPa) (require more wide range)
Humidity	-± 30 % variation of measured value at 20 °C, 50 %RH(0 %RH~90 %RH)(5~100 %RH)
Poisoning	-± 10 % variation of measured value (methane, propane, butene, 2 %) (mixed gas; 1 %H ₂ + 1 %CH ₄ in air balance)
Temperature range	-± 20 % variation of measured value at 20 °C (-10 , 20 , and 50 °C)
Power variation	-± 10 % variation of measured value

라인에 이용 가능한 Pd/Ag 합금 고체상 수소센서 등의 연구과제가 수행되었다. 특히 MEMS기술에 기초한 팔라듐 합금과 평판형 수소센서는 미 우주 왕복선 STS-95(1998년 10월에 출항)와 STS-96(1999년 5월에 출항)에 적용되어 우주선 뒷부분에 설치되어 수소가스를 성공적으로 모니터 하였으며, 팔라듐 합금과 FET식을 결합한 수소센서의 경우 양산화에 성공하였다(Fig. 27).

일본의 경우 New Energy and Industrial Technology Development(신에너지 산업기술 종합개발 기구, NEDO)의 지원 하에 '수소 안전 이용 등 기반기술 개발사업'을 실시하여 AIST, Kyushu대학교, Tokyo대학교, Osaka 공업시험소, New Cosmos사 등의 연구기관에서 접촉연소 열전식 마이크로 수소센서, 반도체 및 고체 전해질형 수소센서 등의 연구와 액화수소의 누출, 확산, 폭발 현상의 시험분석 및 시뮬레이션에 대한 연구과제가 수행되었다. 미국 일본 외에도 독일의 SWB와 프랑스의 국립과학기술연구원(CNRS) 등의 기관의 지원 하에 수소 기체의 검지에 대한 연구가 진행되고 있다.

4.3.2 연료전지/자동차 분야^[72,73]

수소 연료 전지는 발전용, 휴대 전원용, 운송용으로 개발 중에 있으며 발전용은 저공해, 고효율, 폐열을 이용할 수 있다. 하지만 경제성을 개선해야 하며 수명이 길어야 하는 해결과제를 떠안고 있다. 휴대 전원용은 고

- Detecting range : 0~1 %
- Operating temp. : -10~80°C,
- Operating humidity : 95 RH%
- Operating Voltage : 12~24 DCV

Fig. 28. Sensor and module of catalytic combustion type for hydrogen fuel cell automotive.

성능 전원 등에 대한 수요 증대가 기대되며 상업화 시 기존 2차전지 시장 판도에 크게 영향을 미칠 것으로 예상하고 있다. 하지만 안정성 확보, 소형화하는데 아직 해결 과제가 남아 있다.

미국의 경우, DOE는 2002년~2005년 수소 연료 전지 자동차용 수소센서의 개발과 성능시험 규격을 연구 개발 완성한 바 있다. 앞서 언급된 여러 종류의 센서를 제조개발하였고, 성능시험을 하여서, 사용에 관한 규격을 다음 Table 6과 같이 보고하였다. 규격은 주택, 차량 및 측정용에 따라서 조금씩 차이가 있다. 또한 국제 표준규격(ISO/CD26142)와도 차이가 다소 있다.

운송용으로는 고압 수소가스통(700기압)을 탑재한 연료전지 차량을 제작하여 시운전중이며, 이런 차량에는 Fig. 28과 같은 수소누출검지 센서 모듈이 2개~4개가 소요된다. 그림의 중간에 있는 것이 소형 접촉연소식 수소센서이다.

4.3.3 발전기/변압기 용존수소분야^[34~36]

Pd Gate전압 조절용 MISFET센서가 변압기내에 용존수소를 감지하기 위한 센서로 개발 이용되고 있다. 주성분이 탄화수소화합물인 절연유는 고온의 아크방전에 의해 여러 종류의 가스(H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO , CO_2 등)가 발생하게 되고 이러한 가스의 영향으로 절연성이 저하되어 변압기의 이상을 초래하게 된다. 기존의 변압기 이상유무를 판별하는 방법은 주기적으로 절연유를 추출하여 가스분석기로 용존 수소량을 분석하는 방법이 있는데, 이 방법은 비용이 많이 들고 비연속적인 단점이 있다. 따라서 변전소의 자동화/무인화 및 변압기의 폭발과 정전 등의 사고를 방지하는 자동이상 진단 시스템을 위해서는 고성능의 유중 용존 수소검지용 수소센서가 사용된다(Fig. 29).

Fig. 29. Sensor module using MISFET type hydrogen sensor for transformer monitoring(피에스디테크(주) 자료 제공).

원자력 발전소나 화력발전소에도 용존수소를 검지할 수소센서가 필요하다. 발전기의 스테이터 카파코일의 가열을 방지하기 위하여 정류수를 흘려 냉각시키고 있다. 즉 고정된 스테이터와 회전하는 로터 사이에 수소가 스를 흘려서 냉각하고 있다. 로터의 고속회전, 마찰, 이물질 유입 등으로 스테이터 코일에 pin hole이 발생하여 고압수소가 냉각제인 정류수속으로 침투하게 된다. 따라서 이 정류수속의 수소농도의 모니터링은 원자력발전기의 안전운전을 위해서 대단히 중요하며, 고성능 MISFET 수소센서가 필수적으로 이용된다.

4.3.4 산업시스템분야

물의 전기분해에 의한 수소제조장치, 석유화학공정에서 부생수소제조, 수소용접, 금속의 주조/환원, 수소 기구에 의한 기상관측 등 산업공정과 계측분야에 소규모이나 다양하게 수소가 이용되고 있는 곳에서도 안전과 품질관리를 위해서 수소센서가 필요하다.

예로, 알루미늄(합금) 주조 제품을 생산할 때 제품의 질을 좌우하는 용탕 내 수소의 함량을 제어하기 위하여 알루미늄 용탕의 용존 수소량을 실시간으로 모니터링을 한다. 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금)용탕 관리용으로는 고체전해질($Ti/TiH_2/TiO$ 와 $Ca/CaH_2/CaO$) 전기화학식 수소센서를 주로 사용한다.

5. 결 론

멀지않은 미래에 청정연료인 수소가 핵심 에너지원으로 사용될 가능성이 높다. 이렇게 될 경우 수소센서는 수소의 위험성을 경감하는 주요한 기술적 역할을

Table 6. Sensitivity comparison of various type hydrogen sensors

Table 7. Response time comparison of various type hydrogen sensors

담당하게 될 것이다. 수소를 검출하는 방법은 전통적인 화학센서기술을 기초로 하는 전기화학식, 접촉연소식, 금속산화물 반도체식 센서 뿐만아니라 물리센서기술을 기반으로하는 MISFET, 광검출방식과 SAW방식 등도 유망한 것으로 조사되었다. 대체적으로는 화학식이 실용화가 잘 되어 있는 편이며, 물리센서식 검출소자는 산업용으로 실용화하는데는 다소 미흡한 편이다. 모든 방식의 센서가 감도, 반응속도, 측정농도범위 및 장기안정성 등에서 기술발전이 필요하지만, 특히 물리센서기술을 기반으로 하는 일부 기술은 더 많은 연구개발이 필요한 것으로 평가된다.

Table 6과 7은 유럽연합(EU)에서 공동연구한 자료가

다. 현재 시제품이상으로 나와 있는 수소센서를 수집하여 여러가지 특성과 성능을 비교시험한 자료중 감도와 반응속도에 관한 자료를 보여준다^[74]. 감도 측면에서는 전기화학식이 3 ppm~4 ppm까지 저농도 측정이 가능한 것으로 가장 우수하고, 반응속도는 SAW나 FET방식이 1초정도로 우수하다. 그러나 잘 알다시피 센서는 이런 한두 가지만 보고 사용을 결정하지 않으며, 특히 출력값의 신뢰성(외부 환경영향 및 자체 물성변화)과 수명은 중요한 요소이다.

모든 전자소재와 부품이 그러하듯, 수소센서도 시대의 요구와 산업의 수요에 신속히 잘 대응하는 것이 중요하다 고 판단된다.

감사의 글

저자는 본 논문작성에 있어서 문헌의 정리와 조사에 도움을 준 김찬우군에게 감사를 표합니다.

참고 문헌

- [1] 千原国宏, 센서공학, 東逸出版社, 1987.
- [2] 이덕동, 대기환경센서기술, 경북대학교출판부, 2007.
- [3] Gerard C. M. Meijer, *Smart Sensor Systems*, John Wiley & Sons, INC, 2008.
- [4] S. M. Sze, *Semiconductor Sensors*, John Wiley & Sons, INC, 1994.
- [5] H. Baltes, W. Gpel and J. Hesse, *Sensors Update*, WILEY-VCH, 2001.
- [6] Ursula E. Spichiger, *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*, WILEY-VCH, 2004.
- [7] 손병기 외, 센서공학, 일진사, 1996.
- [8] Craig A. Grimes, Elizabeth C. Dickey and Michael V. Pishko, *Encyclopedia of Sensors*, American Scientific Publishers, 2006.
- [9] 太田時男, 水素エネルギー最先端技術, NTS, 1995.
- [10] 심규성 외, 수소의 안전대책 및 물성에 관한연구(I), 과학기술부 보고서, 1991.
- [11] 太田時男, 水素에너지, 21세기문화사, 1988.
- [12] Cutlerj. Cleceland, *Encyclopedia of Energy*, Elsevier Inc, vol. 3, 2004.
- [13] 한상도 외, “고성능 수소검지 센서개발에 관한 연구”, 교육과학기술부 보고서, 2009.
- [14] 한상도 외, “고성능 수소검지 센서 기술 개발”, 과학기술부 보고서, 2006.
- [15] 한상도 외, “수소 시스템의 안전 모니터링용 핵심 소자 개발”, 한국에너지기술연구원 보고서, 2007.
- [16] 이대식, 이상문, 남기홍, 한상도, 이덕동, “접촉연소식 가스센서의 탄화수소계 가스 감응 특성”, 센서학회지, 제8권, 제4호, pp. 327-332, 1999.
- [17] 홍대웅, 한치환, 한상도, 광지혜, 이상렬, “TiO₂광촉매와 UV LED를 이용한 접촉연소식 수소센서”, 센서학회지, 제16권, 제1호, pp. 7-10, 2007.
- [18] 박효덕, 이재석, 김진년, 박종완, 신상모, “탄화수소계 가스 감지용 접촉연소식 가스센서의 제조”, 센서학회지, 제3권, 제3호, pp. 9-15, 1994.
- [19] 한상도, 홍대웅, 한치환, 전일수, “나노 결정 SnO₂와 백금 박막히터를 이용한 접촉연소식 마이크로 가스 센서의 감응특성 연구”, 센서학회지, 제17권, 제3호, pp. 178-182, 2008.
- [20] 김찬우, 광지혜, 전일수, 한상도, 최시영, “평판형 접촉연소식 마이크로 수소센서의 감지특성 향상”, 센서학회지, 제18권, 제3호, pp. 202-206, 2009.
- [21] A. Katsuki and K. Fukui, “Hydrogen selective gas sensor based on SnO₂”, *Sensors Actuators B*, vol. 52, pp. 30-37, 1998.
- [22] Zili Zhan, Denggao Jiang, and Jiaqiang Xu. “Investigation of a new In₂O₃-based selective H₂ gas sensor with low power consumption”, *Material Chemistry and Physics*, vol. 90, pp. 250-254, 2005.
- [23] W. S. Shin, Masahiko Matsumiya, Noriya Izu and Norimitsu Murayama, “Hydrogen-selective thermoelectric gas sensor”, *Sensors and Actuators B*, vol. 93, pp. 304-308, 2003.
- [24] W. Shin a, M. Matsumiya a,1, F. Qiua,b, N. Izua, and N. Murayamaa, “Thermoelectric gas sensor for detection of high hydrogen concentration”, *Sensors and Actuators B*, vol. 97, pp. 344-347, 2004.
- [25] N. Sawaguchi, W. S. Shin, N. Izu, I. Matsubara, and N. Murayama, “Effect of humidity on the sensing property of thermoelectric hydrogen sensor”, *Sensors and Actuators B*, vol. 108, pp. 461-466, 2005.
- [26] J. S. Zhang, W. Luan, H. Huang, Y. Qi, and S.-T. Tu, “Preparation and characteristics of Pt/ACC catalyst for thermoelectric thin film hydrogen sensor”, *Sensors and Actuators B*, vol. 128, pp. 266-272, 2007.
- [27] H. Huang, W. Luan, J.-S. Zhang, Y.-S. Qi and S.-T. Tu, “Thermoelectric hydrogen sensor working at room temperature prepared by bismuth-telluride Pt/couples and Pt/γ-Al₂O₃”, *Sensors and Actuators B*, vol. 128, pp. 581-585, 2008.
- [28] Seiyama T. and Kagawa S. “Study on a detector for gaseous components using semiconductive thin films”, *Anal Chem.*, vol. 38, no. 73, p. 1069, 1966.
- [29] Tianshu Z, Hing P, Li Y and Jiancheng Z. “Selective detection of ethanol vapor, and hydrogen using Cd-doped SnO₂-based sensors”, *Sensors Actuators B*, vol. 60, no. 15, p. 208, 1999.
- [30] Shimizu Y, Kanazawa E, Takao Y, and Egashira M. “Modification of H₂ sensitive breakdown voltages of SnO₂ varistors with noble metals”, *Sensors Actuators B*, vol. 52, no. 4, p. 38, 1998.
- [31] Shimizu Y, Kuwano N, Hyodo T, and Egashira M. “High H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ film contacted with Pd”, *Sensors Actuators B*, vol. 83, no. 1, p. 195, 2002.
- [32] Moon WJ, Yu JH, and Choi GM. “The CO and H₂ gas selectivity of CuO-doped SnO₂-nO composite gas sensor”, *Sensors Actuators B*, vol. 87, p. 464, 2002.
- [33] Wang J, Tang M, Wang X, Ma Y, Liu D, Wu J., “Preparation of H₂ and LPG gas sensor”, *Sensors*

- Actuators B*, vol. 84, p. 95, 2002.
- [34] 백태성, 이재곤, 최시영, “유중 용존수소 감지를 위한 Pd/Pt Gate MISFET 센서의 제조와 그 특징”, *센서학회지*, 제5권, 제4호, pp. 41-46, 1996.
 - [35] 조용수, 손승현, 최시영, “수중 수소 감지를 위한 MISFET형 센서제작과 그 특성”, *센서학회지*, 제9권, 제2호, pp. 113-118, 2000.
 - [36] 김갑식, 이재곤, 함성호, 최시영, “유중 용존수소 감지를 위한 Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서의 제작”, *센서학회지*, 제6권, 제3호, pp. 221-226, 1997.
 - [37] 강기호, 조용수, 한상도, 최시영, “Pd-balck촉매금속 이용한 고성능 MISFET형 수소센서”, *센서학회지*, 제15권, 제2호, pp. 90-96, 2006.
 - [38] S.-Y. Choi, K. Takahashi, and T. Matsuo, “No blister formation Pd/Pt double metal gate MISFET hydrogen sensors”, *IEEE Electron Device Lett*, vol. EDL-5, no. 1, pp. 14-15, 1984.
 - [39] I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundqvist, “A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, pp. 55-56, 1975.
 - [40] J. C. Barton, F. A. Lewis, and I. Woodward, “Hysteresis of the relationships between electrical resistance and the hydrogen content of palladium”, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 58, pp. 1201-1207, 1962.
 - [41] P. Frjes, Cs. Dcs, M. dm, J. Zettnerb, and I. Brsony, “Thermal characterisation of micro-hotplates used in sensor structures”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 35, no. 64, p. 455, 2004.
 - [42] S.M. Lee, D.C. Dyer, and J.W. Gardner, “Design and optimisation of a high-temperature silicon micro-hotplate for nanoporous palladium pellistors”, *Microelectronics Journal*, vol. 34, 2003.
 - [43] Ingemar Lundstrm, Hans Sundgren, Fredrik Winquist, Mats Eriksson, Christina Krantz-Ricker, and Anita Lloyd-Spetz, “Twenty-five years of field effect gas sensor research in Linkping”, *Sensors Actuators B*, vol. 121, pp. 247-262, 2007.
 - [44] 정귀상, 안정학, “Pd/다결정 3C-SiC쇼트키 다이오드형 수소센서의 제작과 그 특성”, *센서학회지*, 제18권, 제3호, pp. 222-225, 2009.
 - [45] 김창교, 이주현, 이영환, 최석면, 조남인 “Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 수소 가스 감응 특성”, *센서학회지*, 제8권, 제6호, pp. 448-453, 1999.
 - [46] Philippe Colomban, *Proton conductors Solids, membranes and gels-materials and devices*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1992.
 - [47] G. Korotcenkov, S.-D. Han, and J. R. Stetter, *Review of electrochemical hydrogen sensor*, CHEMICAL REVIEWS, vol. 109, no. 3, 2009.
 - [48] I. Treglazov, L. Leonova, Y. Dobrovolsky, A. Ryabov, A. Vakulenko, and S. Vassiliev, “Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-temperature superprotonics”, *Sens. Actuators B*, vol. 106, pp. 164-169, 2005.
 - [49] J. Ravi Prakash, A.H. McDaniel, M. Horna, L. Pili-one, P. Sunal, R. Messier, R.T. McGrath, and F.K. Schweighardt, “Hydrogen sensors: Role of palladium thin film morphology”, *Sensors and Actuators B*, vol. 120, no. 46, pp. 439, 2007.
 - [50] Min Wang and Ying Feng, “Palladium-silver thin film for hydrogen sensing”, *Sensors and Actuators B*, vol. 123, no. 6, pp. 101, 2007.
 - [51] K.J. Stevens, B. Ingham, M.F. Toney, S.A. Brown, and A. Lassesson, “Structure of palladium nanoclusters for hydrogen gas sensors”, *Current Applied Physics*, vol. 8, no. 46, p. 443, 2008.
 - [52] Shufang Yu, Ulrich Welp, Leonard Z. Hua, Andreas Rydh, Wai K. Kwok, and H. Hau Wang, “Fabrication of palladium nanotubes and their application in hydrogen sensing”, *Chem. Mate*, vol. 17, pp. 3445-3450, 2005.
 - [53] E. C. Walter, F. Favier, and R. M. Penner, “Palladium mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches”, *Anal. Chem*, vol. 74, pp. 1546-1553, 2002.
 - [54] Pushpendra Kumar and L.K. Malhotra, “Palladium capped samarium thin films as potential hydrogen sensors”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 88, no. 9, p. 106, 2004.
 - [55] K. Yoshimura, K. Nomura, T. Kanai, S. Nakabayashi, K. Harada, and N. Uchiyama, “Hydrogen sensor using reflectance change of switchable mirror thin film”, *The Electrochemical Society*, 2009.
 - [56] Zhouying Zhao, Mark Knight, Sumit Kumar, Eric T. Eisenbraun, and Michael A. Carpenter, “Humidity effects on Pd/Au-based all-optical hydrogen sensors”, *Sensors and Actuators B*, 2007.
 - [57] Donato Luna-Moreno and David Monzn-Hernndez, “Effect of the Pd-Au thin film thickness uniformity on the performance of an optical fiber hydrogen sensor”, *Sensors and Actuators B*, vol. 253, pp. 8615-8619, 2007.
 - [58] Hamagami Jun-ichi, Oh. Yong-Su, Watanabe. Yui-chi, and Takata. Masasuke, “Preparation and characterization of an optically detectable H₂ gas sensor consisting of Pd/MoO₃ thin film”, *Sensors and Actuators B*, vol. B13, pp. 281-283, 1993.
 - [59] A. D'Amico, A. Palma, and E. Verona, “Palladium-surface acoustic wave interaction for hydrogen detection”, *Appl. Phys. Lett.* vol. 41, p. 300, 1982.

- [60] A. D'Amico, A. Palma, and E. Verona, "Surface acoustic wave hydrogen sensor", *Sensors and Actuators*, vol. 3, p. 31, 1982.
- [61] V. I. Anisimkina, I. M. Kotelyanskiia, P. Verardib, and E. Veronab, "Elastic properties of thin-film palladium for surface acoustic wave(SAW) sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 23, Issues 2-3, 1995.
- [62] Frank DiMeo Jr. and Barry Chen, "Micro-hotplate based H₂ gas sensors", *Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review*, NREL / CP - 570 - 28890.
- [63] Frank DiMeo Jr, I.-S. Chena, Philip Chen, Jeffrey Neuner, Andreas Roerhl, and James Welch, "MEMS-based hydrogen gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 117 no. 6, p. 10, 2006.
- [64] P. Frjes, Cs. Dcs, M. dm, J. Zettnerb, and I. Brsony, "Thermal characterisation of micro-hotplates used in sensor structures", *Superlattices and Microstructures*, vol. 35, no. 64, p. 455, 2004.
- [65] Isolde Simon, Nicolae Brsan, Michael Bauer, and Udo Weimar, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", *Sensors and Actuators B*, vol. 73, pp. 1-26, 2001.
- [66] Chaudhari GN, Bende AM, Bodade AB, Patil SS, and Sapkal VS., "Structural and gas sensing properties of nanocrystalline TiO₂: WO₃ -based hydrogen sensors", *Sensors Actuators B*, vol. 115, p. 297, 2006.
- [67] Shukla S, Seal S, Ludwig L, and Parish C. "Nanocrystalline indium oxidedoped tin oxide thin film as low temperature hydrogen sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 97, no. 5, p. 256, 2002.
- [68] Shukla S., Agrawal R., Cho H.J., and Seal S., "Effect of ultraviolet radiation exposure on room-temperature hydrogen sensitivity of nanocrystalline doped tin oxide sensor incorporated into microelectromechanical systems device", *J Appl Phys*, vol. 97, p. 054307, 2005.
- [69] Zhang S.P., Cho H.J., Rahman Z., Drake C., and Seal S., "Hydrogen discriminating nano-crystalline doped tin oxide room-temperature microsensor", *J Appl Phys* vol. 98, p. 104306, 2005.
- [70] Han C.-H., Han S.-D., Singh I., and Toupance T., "Micro-bead of nanocrystalline F-doped SnO₂ as a sensitive hydrogen gas sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 109, p. 264, 2005.
- [71] Shufang Yu, Ulrich Welp, Leonard Z. Hua, Andreas Rhdh, Wai K. Kwok, and H. Hau Wang, "Fabrication of palladium nanotubes and their application in hydrogen sensing", *Chem. Mater*, vol. 17, pp. 3445-3450, 2005.
- [72] K. J. Stevens, B. Ingham, M. F. Toney, S. A. Brown, and A. Lassesson, "Structure of palladium nanoclusters for hydrogen gas sensors", *Current Applied Physics*, vol. 8, pp. 443-446, 2008.
- [73] Shufang Yu, Ulrich Welp, Leonard Z. Hua, Andreas Rhdh, Wai K. Kwok, and H. Hau Wang, "Fabrication of palladium nanotubes and their application in hydrogen sensing", *Chem. Mater*, vol. 17, pp. 3445-3450, 2005.
- [74] P. Castello, "Hydrogen sensors for on board diagnostics", *European Joint Research Centre Report*, 2006.

한 상 도

- 경북대학교 물리학과 졸업(1975년)
- 프랑스 보르도(Bordeaux) 1대학교 화학과 졸업(고체화학/박사)
- 현, 한국에너지기술연구원, 책임연구원
- 한국센서학회 회장
- 충남대학교 대학원 겸임교수(전자공학)
- 금성반도체주식회사 근무
- 전자기술사
- 에너지변환 소재/소자, 센서/전자부품 연구개발