

레이저 유도 플라즈마 생성 방법이 수소 검출에 미치는 영향

장 정 익* · 김 기 범**

* 충북대학교 기계공학부

Effect of Methodologies for Laser-Induced Plasma Creation on Hydrogen Sensing

Jung-Ik Jang* and Ki-Bum Kim**

* Dept. of Mechanical Engineering, Chungbuk Nat'l Univ.

(Received April 22, 2015 ; Revised September 29, 2015 ; Accepted October 29, 2015)

Key Words: Laser Induced Breakdown Spectroscopy(레이저 유도 붕괴 분광법), Leakage(누설), Hydrogen(수소)

초록: 미래의 화석연료를 대체할 가능성이 큰 에너지원으로써, 수소는 인류의 궁극적인 연료로 주목받고 있으나, 작은 분자 크기로 인하여 저장 용기의 작은 틈으로부터 쉽게 누설된다. 본 연구에서는 수소 누설을 탐지하기 위하여 레이저 유도 붕괴 분광법(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)을 사용하였고, 플라즈마 생성 방법에 따른 본 기술의 적합성을 평가하였다. 금속 표면에 플라즈마를 일으켜 수소 원자광을 얻는 방법은 플라즈마를 작은 레이저 출력 (295mW)에서 유도 할 수 있지만, 수소 기체에 직접 플라즈마를 유도하는 방법은 약 2.6배 높은 레이저 출력이 필요하였다. 두 방법 모두 픽 투 베이스(Peak to Base) 비율이 수소농도에 대하여 선형적인 경향을 보였으며, 공기 중 수소의 농도가 5% 미만인 경우 본 기술은 수소 누설 검출에 적합한 기술로 판단된다.

Abstract: As promising future energy source, hydrogen has been drawing much attention; however, it is easily leaked from the small gap in any storage container due to its find molecule size. In this study, Laser induced breakdown spectroscopy(LIBS) was used for hydrogen leak detection, and feasibility of the scheme was evaluated based on different way for plasma generation. Laser power of 295 mW was required for generating plasma on metal surface to measure hydrogen atomic emission while approximately 2.5 times higher laser power was needed for plasma formation directly in the hydrogen gas stream. It was shown that peak to base ratio increased linearly with increasing the concentration of hydrogen. It can be concluded that LIBS is a viable technique for hydrogen sensing when the concentration of hydrogen is less than 5%.

1. 서 론

전 세계적인 산업 발전으로 인하여 인류의 에너지 소비는 점점 증가해 현재 화석 연료 의존도는 최고 수준에 도달하였다. 화석 연료는 대기 오염 물질, 특히 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 많이 배출하기 때문에, 이를 억제하기 위한 배기규제(교토의정서 등)가 발효되면서 화석연료의 소비억제도 불가피하게 되었다. 또한, 현재 한정된 화석연료의 매장량 때문에 에너지 소비가 증가함에 따라 에너지 고갈이라는 위험에 직면하고 있기에 환경에 해가 없는 대체에너지원 개발이 시급한 실정이다.

수소 에너지는 개발 가능성이 큰 대체 에너지 중 하나로서 주목받고 있는데, 이는 다른 에너지원에 비해 연료전지와 내연기관의 연료로서의 접근성이 좋으며 연소 후 생성되는 생성물이 약간의 질소산화

† Corresponding Author, kimkb11@chungbuk.ac.kr

물을 제외하곤 다른 공해물질의 배출이 없다. 또한, 물의 전기분해에 의해 쉽게 얻을 수 있기 때문에 생산과 소비의 순환이 가능한 대표적인 재생 에너지라 할 수 있다.

위와 같은 수소의 장점으로 인하여 수소에너지는 항공우주 및 다양한 산업분야에서 주목받고 있으며, 향후 화력과 원자력을 대체 할 에너지, 그리고 자동차의 궁극적인 단계인 전기자동차의 상용화를 실현 시켜줄 에너지로서 잠재력이 풍부하다.⁽¹⁾ 하지만, 활발한 연구에도 불구하고 수소 에너지가 일상생활에서 널리 상용화되지 못하는 이유는 수소의 몇 가지 특징 때문이다.

수소는 일반적으로 대기 중에 4~75%의 농도에서 쉽게 발화하여 폭발하는 것으로 알려져 있으며 수소의 작은 분자 크기는 미세한 균열에도 쉽게 누설된다는 특성이 있다. 따라서 수소의 수송, 보관 과정에서 안전조치를 강구하여 수소의 누설을 예방하고, 만일 수소가 유출 되었을 때 이를 감지 할 수 있는 감지 시스템을 갖추지 않고서는 수소 에너지의 상용화는 불가능할 것으로 판단된다. 현재 상용화 된 수소 감지 기술은 접촉 연소식, 반도체식, 전기화학식이 대표적으로 사용되고 있다. 하지만 위의 대표적인 기술들은 전력소모가 크고, 낮은 안정성과 외부의 영향을 크게 받는다는 단점들을 가지고 있다.⁽²⁾

하지만, 레이저 유도 붕괴 분광법(LIBS)을 이용하면 이러한 단점들을 보완하는 것이 가능하다. 이 분광법은 레이저의 고 에너지를 이용하여 물질의 네 번째 상태라고 불리는 플라즈마를 생성하고, 검출하고자 하는 물질을 이온상태로 붕괴시킨다. 여기 된 전자가 바닥상태로 돌아오는 과정에서 발생하는 고유의 원자광, 즉 스펙트럼을 분석하면 검출하고자 하는 물질의 정성적, 정량적 분석이 가능하다. 따라서 레이저 유도 붕괴 분광법을 이용한 수소 누설 검출 시스템은 이러한 특성과 레이저의 특성상 실시간 및 원거리 측정이 가능하다는 장점을 가지게 된다.^(3,4)

레이저 유도 붕괴 분광법을 이용한 수소 누설 검출 시스템에는 금속 표면을 이용하여 플라즈마를 생성시키는 방법과 금속 표면 없이 수소 기체에 직접 플라즈마를 유도하는 두 가지 방법이 있는데, 본 연구에서는 위의 두 가지 플라즈마 생성 방법에 따른 분광 신호의 변화를 비교하고 수소 누설에 적합한 방법을 선정하기 위해 연구를 수행 하였다.

2. 실험방법

2.1 스테인리스강의 표면을 이용한 수소 원자광 검출

Fig. 1은 금속 표면을 이용한 수소 누설 검출 시스템 실험 구성도이다. 입사 레이저로는 1065nm Q-switched Nd:YAG 고체 레이저 시스템을 사용하였으며, 레이저와 챔버 (Chamber) 사이에 초점렌즈를 설치하여 빔을 집속시켜 레이저 출력 대비 플라즈마 생성에 필요한 고 에너지가 집적 될 수 있도록 하였다.

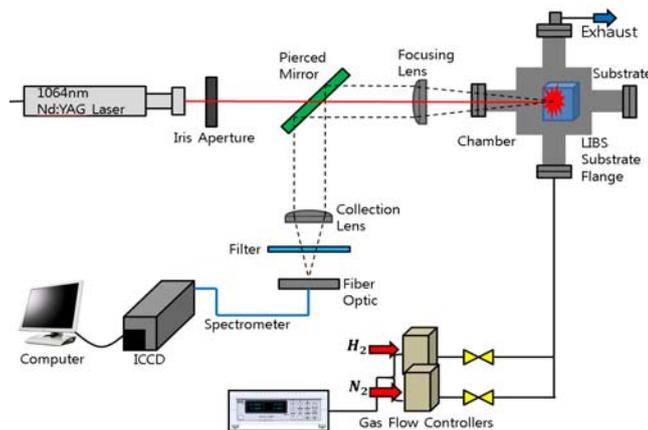


Fig. 1 Schematics of LIBS Experiment for plasma generation on metal substrate

기체 유량 제어기 (Gas Flow Controller, GFC)를 통하여 질소는 기체 유량 제어기의 최대 공급치인 29.7 L/min을 챔버 안으로 공급 하였고, 수소는 기체 유량 제어기의 최소치인 0.2 L/min부터 최대치인 10 L/min까지 순차적으로 증가시키며 공급하였다. 이때 레이저의 출력은 평균 295mW로 일정하게 조사하였다. 초점 렌즈를 통하여 집적된 레이저가 스테인리스강 (구성성분 Ni:8~10%, Cr:18~20%, Fe:69%, Mn:2%, Si:1%) 표면에서 플라즈마를 일으키면, 고온의 플라즈마에 의해 챔버 내부의 수소분자들 또한 전자와 양이온 상태로 붕괴한다. 들뜬상태의 수소원자 및 이온은 일정 수명 이후 에너지를 방출하며 다시 바닥상태로 돌아가는데, 이때 수소의 고유 파장을 방출한다. 이 스펙트럼의 세기를 이용하여 수소의 정량분석이 가능하다. 수소 원자광은 라이먼(Lyman), 발머(Balmer), 패션(Pashen) 계열에서 나타나는데, 본 연구에서는 발머 계열의 656.27nm 파장에서의 스펙트럼을 선택하였다. 이 스펙트럼은 다른 수소 원자광들에 비하여 상대적으로 세기가 강하며, 파장주위에 다른 원자광에 의한 스펙트럼이 존재 하지 않아 분별이 쉬운 장점이 있다.

챔버 내에서 방출되는 수소 원자광은 정면부에 설치되어 있는 구멍이 난 거울에 의해 반사되어 파이버 옵틱(Fiber Optic)을 거쳐서 스펙트로미터(Spectrometer)를 통해 모니터로 출력된다. 추후 신호 분석 처리 과정을 거쳐 스펙트럼의 세기 대비 질소 중 수소의 농도를 분석하였다. Table 1은 수소 유량에 따른 챔버 내부의 수소 농도를 보여준다.

2.2 수소 기체에 직접 플라즈마를 생성하여 수소 원자광 검출

Fig. 2는 수소 기체에 직접 플라즈마를 유도하여 수소 원자광을 검출하기 위한 실험 장치도이다. 앞의

Table 1 Concentration of Hydrogen(%)

Hydrogen flux (L/min)	Hydrogen in nitrogen(29.7L/min)(%)
0.2	0.67
0.4	1.33
0.8	2.62
1.6	5.11
3.2	9.73
6.4	17.73
10	25.19

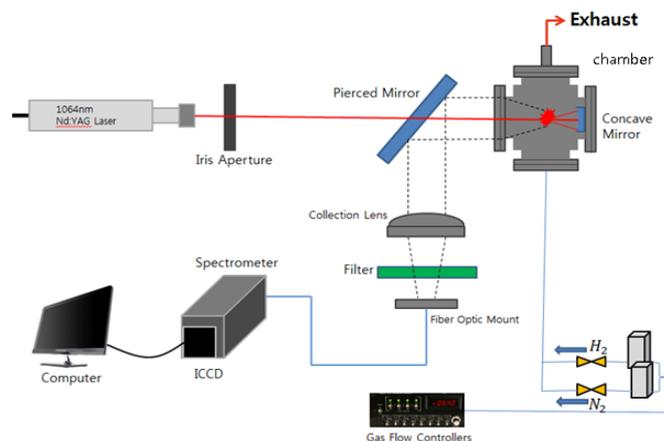


Fig. 2 Schematics of LIBS Experiment for Plasma formation directly in the Hydrogen gas stream

실험에서는 초점 렌즈를 이용한 금속 표면에 레이저를 집속시켜서 플라즈마를 생성하였지만, 이 실험에서는 기체 중에 플라즈마를 유도하여 수소 원자광을 발생시키기 때문에, 공기 분자의 밀집을 위하여 내부 공간이 작은 챔버를 실험에 사용하였다. 또한, 볼록렌즈의 초점거리가 챔버의 중심거리 보다 길기 때문에 플라즈마 유도에 부적합하였으므로, 앞의 실험에서의 볼록렌즈보다 초점거리가 짧고, 굴절각이 큰 오목거울을 사용하였다. 레이저의 출력은 앞의 실험보다 높은 평균 750mW로 일정하게 챔버 내의 수소 기체에 조사하였다. 챔버 내부의 수소 농도는 앞의 실험과 같다.

2.3 LIBS 신호 분석 및 비교

본 실험의 수소 누설 탐지 시스템은 공기 중 수소의 농도가 수소 원자광의 세기에 비례하기 때문에, 측정된 수소 원자광의 세기와 수소 농도의 변화가 선형적 관계를 갖는 것이 중요하다. 수소 스펙트럼의 순수한 세기만 비교하였을 경우, 시스템 구성 옵션의 배열 및 레이저 출력 변화에 따라 큰 실험적 오차가 발생할 수 있기 때문에, 수소 원자광인 피크(Peak)와 피크 주변의 스펙트럼인 베이스(Base)의 상대적인 P/B 비율(Peak to Base Ratio)을 이용하여 실험적 오차를 최소화하였다.

3. 결 과

3.1 스테인리스강 표면을 이용한 수소 원자광 검출

Fig. 3은 스테인리스강(SUS) 표면에 생성된 플라즈마를 이용하여 수소 분자 붕괴 후 발생한 수소 원자광의 세기를 챔버 내로 공급된 수소의 유량에 따라 나타낸 것이다. 앞서 언급한 바와 같이 발머계열의 656.27nm 파장에서 수소 원자광의 스펙트럼을 볼 수 있다.

분광계를 이용하여 검출한 수소 원자광의 세기가 챔버 내의 수소 농도에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만, 검출된 원자광의 세기는 수소 농도뿐만 아니라 광학 장비의 품질 및 배열의 정밀도, 그리고 미광 등의 영향을 받기 때문에 광학 장비의 노쇠화 및 미광 등의 변화에 따라 측정 시마다 계측 오차가 발생할 수 있다. 이러한 계측오차는 P/B 비율을 사용하여 최소화할 수 있는데, 이는 계측 오차를 야기하는 요인들이 수소 원자광의 세기뿐만 아니라 베이스의 세기에도 영향을 미치기 때문이다.

Fig. 4는 챔버 내의 수소 유량에 따른 P/B 비율을 보여준다. 수소의 공급 유량이 증가함에 따라 챔버 안의 수소 농도는 증가하게 되고, 비교적 작은 수소 농도에 대하여 P/B 비율 또한 선형적으로 증가하는

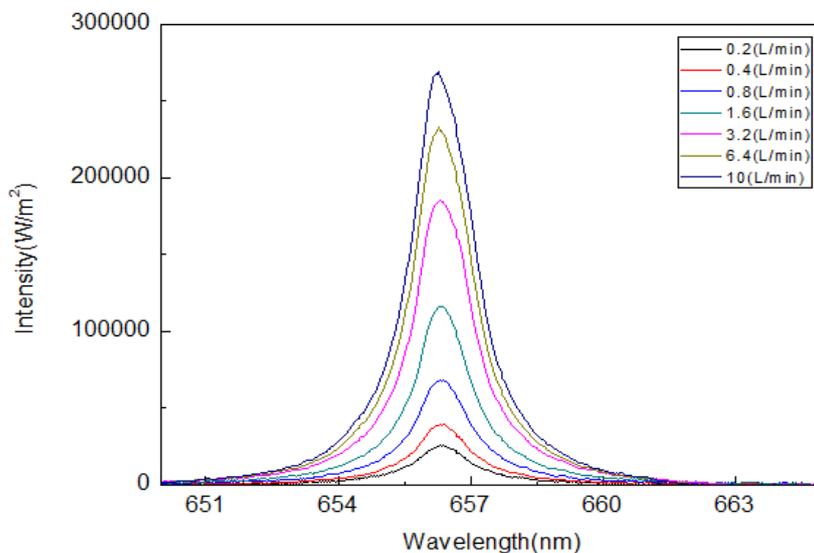


Fig. 3 Background-subtracted LIBS spectra corresponding to different Hydrogen flow rate, The spectra were gained by generating Plasma on SUS substrate

것을 알 수 있다. 수소 유량이 1.6 L/min을 넘는 시점부터 P/B 비율의 선형성이 사라지면서, 하나의 값으로 수렴하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 원자광 스펙트럼의 세기가 포화상태에 이르러 픽이 수소 농도가 증가함에 따라 옆으로도 넓어지게 되는 스타크 브로드닝(Stark Broadening)의 영향 때문이다. 따라서 본 기술의 수소 기체 탐지 영역은 질소 안의 수소 농도가 5% 미만 일 때 신뢰성을 가진다. 공기 중 수소 기체의 농도가 5% 이상일 때는 연소가 일어날 수 있는 조건이므로 이 영역에서는 기존 센서로 검출이 가능하다.

3.2 수소 기체에 직접 플라즈마를 생성하여 수소 원자광 검출

Fig. 5는 수소 기체에 플라즈마를 생성시켜 수소분자 붕괴 후 얻어진 수소 스펙트럼의 세기를 보여준다. 앞의 실험에서와 같은 신호처리 과정을 통해 검출한 수소 원자광의 세기는 수소 유량이 증가할수록 비례적으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

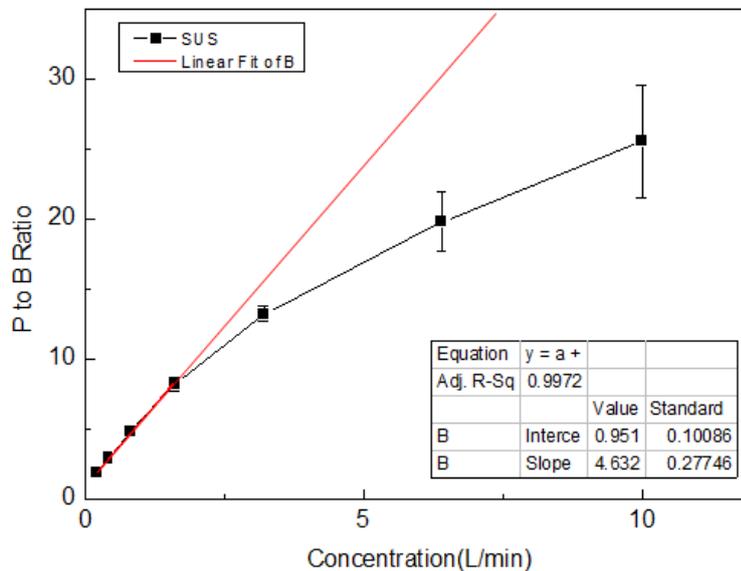


Fig. 4 P/B Ratio as a function of Hydrogen flow rate for Plasma formation on the SUS substrate

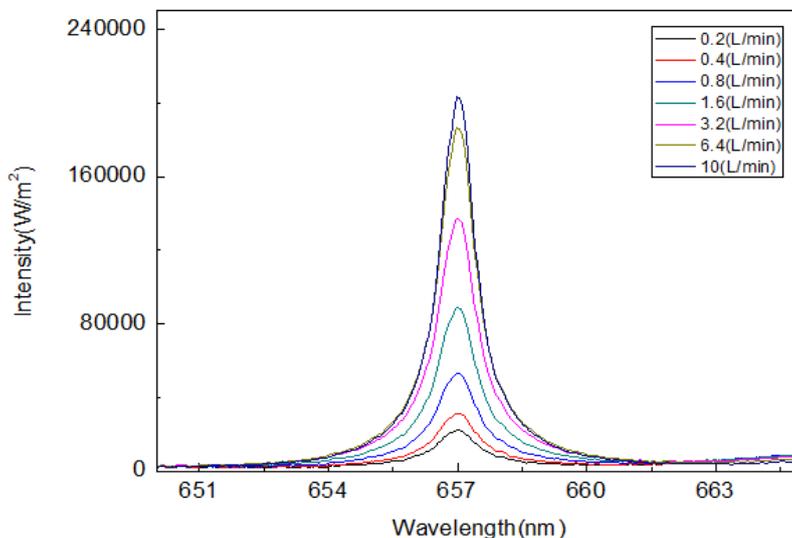


Fig. 5 Background-subtracted LIBS spectra corresponding to different Hydrogen flow rate. The spectra were gained by generating Plasma directly in the Hydrogen gas stream

Fig. 6은 챔버 내의 수소유량에 따른 P/B 비율을 보여준다. 앞선 실험과 마찬가지로 챔버 내부의 질소 대비 수소의 농도가 5% 이상일 경우 원자광의 세기가 포화상태가 되어 스타크 브로드닝이 발생하고 본 기술의 수소 누설 탐지 영역을 벗어남을 알 수 있다. 따라서 본 기술에서 수소 누설 탐지 영역은 P/B 비율이 선형적 경향을 유지하는 영역에서만 신뢰성 있는 검출(Sensing)이 가능하다.

3.3 두 가지 방법에 의한 립스 신호의 비교

Fig. 7은 두 가지 다른 플라즈마 생성 방법으로부터 측정된 분광 스펙트럼의 P/B 비율을 비교한 것이다.

측정된 스펙트럼의 세기는 스테인리스강 표면을 사용했을 경우가 더 크지만, 수소 농도에 따른 P/B 비율의 기울기는 스테인리스강 표면을 사용하지 않는 경우가 더 크다. 기울기가 크다는 의미는 더욱 정밀한 농도 측정이 가능할 수 있다는 것이다. 하지만 수소 기체에 직접 플라즈마를 생성하는 방법은 플

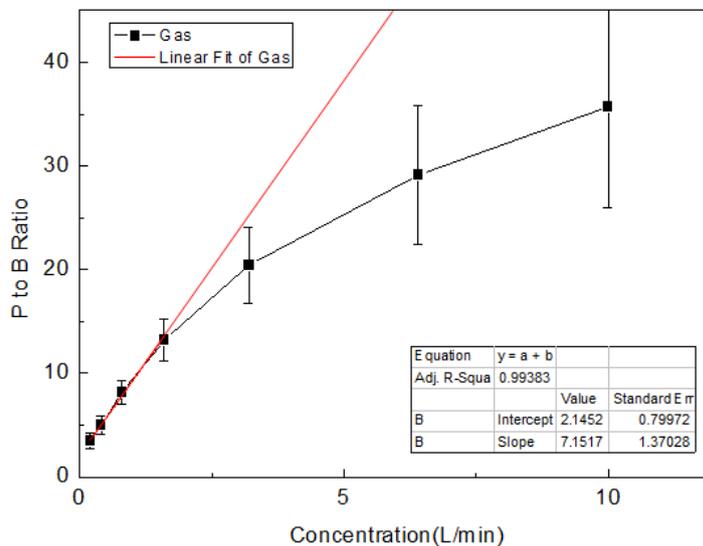


Fig. 6 P to B Ratio as a function of Hydrogen flow rate for Plasma formation directly in the Hydrogen gas stream

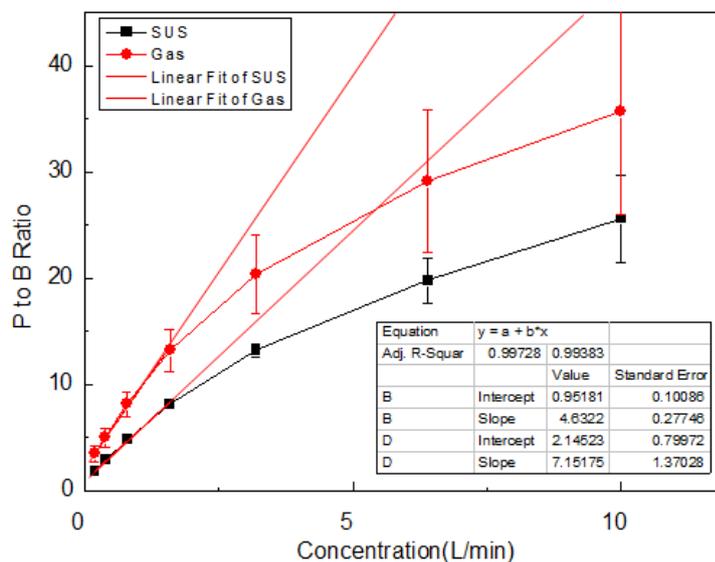


Fig. 7 Comparison of P to B Ratios gained based on two different approaches for Plasma formation

라즈마 생성 조건이 수소 기체의 농도에 영향을 받기 때문에 데이터의 표준편차가 심한 것을 볼 수 있다. 또한, 본 기술의 탐지 영역에서 P/B 비율의 선형성은 커브 피팅(Curve Fitting)의 신뢰도를 기반으로 두 방법 모두 큰 차이가 없는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 수소의 누설을 탐지하기 위하여 레이저 분광법 중 하나인 레이저 유도 붕괴 분광법의 적정성을 조사하였다. 레이저로 플라즈마를 유도하기 위하여 금속 표면을 이용하는 것과 수소 기체에 직접 플라즈마를 유도하는 두 가지 방법의 비교를 통하여 누설 탐지의 정밀성과 효용성에 대해 평가하였다.

첫 번째 실험인 스테인리스강 표면에 플라즈마를 유도하여 수소 원자광을 탐지하는 방법은 금속 표면의 높은 자유전자밀도와 고온의 플라즈마에 의해 증발된 금속증기의 높은 온도로 인하여 비교적 낮은 레이저 출력(295mW)으로도 연속적으로 플라즈마가 발생하여 수소 원자광을 쉽게 탐지할 수 있었다.

두 번째 실험은 기체 중의 수소 분자에 직접 레이저를 조사하여 플라즈마를 유도하는 방식으로 296mW의 레이저 출력으로는 플라즈마가 발생하지 않았기 때문에, 기체 상태의 수소에 플라즈마를 유도하기 위해 첫 번째 실험보다 약 2.6배 더 큰 레이저 출력(750mW)이 필요 하였다. 수소 기체의 농도 별 스펙트럼의 세기는 비교적 변화의 차이가 명확하였다.

측정된 스펙트럼 세기의 절대적인 값은 스테인리스강을 사용 했을 경우가 더 크지만, 수소 농도에 따른 P/B 비율의 기울기는 스테인리스강 표면을 사용하지 않는 경우가 크기에 더욱 정밀한 농도 측정이 가능하였다. 하지만, 기체에 플라즈마를 생성하기 위하여 고출력의 레이저가 필요하므로 시스템 개발비가 높은 단점이 있어 실용화에 어려움이 있으며, 누설된 가스의 농도에 따라서 플라즈마 발생 지점에 달라져 측정 신호의 왜곡을 초래할 수 있다. 반면, 금속 표면에 플라즈마를 유도하는 방법은 고온의 플라즈마로 인한 금속 표면 손상에 대한 우려가 존재하지만, 본 연구에서 사용한 레이저 유도 플라즈마 분광법은 단시간에 가스 누설 검출이 가능하여 표면에 한 두 번의 레이저 조사 펄스수로도 측정이 가능하다. 장시간 한 지점에 집중적으로 레이저를 조사하지 않는 한 금속 표면의 손상은 크게 우려할 수준이 아니므로 플라즈마를 금속 파이프나 연료 저장 탱크 표면에 유도하는 방법이 가스에 직접 유도하는 방법보다 좀 더 실용적이라 사료된다.

후 기

본 논문은 한국연구재단 일반연구자 지원사업(2012R1A1A1002577)의 지원과 2014년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌 (References)

- (1) In, M.-J., 2006, "Study on the Revitalization of Domestic Policy And The Future Of Alternative Energy, Hydrogen Energy," Knowledge-Based Energy Technologies Korea Polytechnic University Graduate, first edition, pp.1~2.
- (2) Jo, Y.-J., 2007, "Fabrication and Characteristics of Hydrogen Leakage Detection Sensor," thesis for a degree pp.1~3.
- (3) Kim, S.-H., 2007, "A Study On The Improvement Of The Accuracy LIBS Through Modulation Of Local Plasma Generation," Thesis for a degree, pp.1-3.
- (4) Jang, S., 2014, "Effect of Surface Damage of Metal Substrate on LIBS Signal," Korea Academic Society, pp.1259~1260.