

독성가스 감지용 센서 기술 동향 리뷰

이장현¹ · 임시형^{2,+}

Review on Sensor Technology to Detect Toxic Gases

Janghyeon Lee¹ and Si-Hyung Lim^{2,+}

Abstract

The excess use and generation of various toxic gases from many industrial complexes and plant facilities have increased the possibility of leakage or explosion accidents, which can cause fatal damage to human beings in the wide range of neighboring area. To prevent the exposure to the fatal toxic gases, it is very important to monitor the leakage of toxic gases using gas sensors in real time. Various types of gas sensors, which can be classified as semiconductor, electrochemical, optical, and catalytic combustion types according to the operating principles, have been developed. In this review, the operation principles of gas sensors are explained and the performance of those sensors is compared. The state-of-the-art gas sensor technologies developed by research institutes or companies are reviewed also.

Keywords: Toxic gases, Gas accident, Gas sensors, Safety

1. 독성가스

독성가스란 공기 중에 일정량 이상 존재하는 경우 인체에 유해한 독성을 가진 가스로서 허용 농도가 200 ppm 이하인 것을 말한다[1]. 국내 독성가스 생산은 여수에서, 저장은 울산에서 가장 많은 가운데 지난 10년간 독성가스 사건은 전국 산업단지에서 36건이 발생했고, 이 중 암모니아 사고가 23건으로 가장 많이 보고되고 있다. 또한, 국내 독성가스 사용량은 연평균 39%로 증가하면서 이 같은 독성가스 사고가 발생할 가능성이 높아지고 있다[2].

일반적으로 독성가스가 인체에 미치는 영향은 눈과 호흡기관의 점막 손상 및 염증, 두통, 구토, 급성 호흡곤란 등이 있으며, 장시간 노출 될 시 흥분, 조직 파괴, 질식, 심하면 사망까지 이르게 할 수 있다. 독성가스의 중독으로부터 회복되었더라도 추

후 여러 가지 후유증이 남을 수 있으므로 사전에 조치하고 예방하는 것이 중요하다. 한편, 독성가스에 노출되었다고 그 농도에 따라 증상이 미비하거나 매우 심각하게 나타날 수 있는데, 일반적으로 독성가스의 인체 허용농도 기준을 정의하기 위해 TLV-TWA (Threshold Limit Value-Time Weighted Average) 수치가 물질 고유 허용치로 활용된다. 이 값은 ‘시간 가중치로서 거의 모든 노동자가 1일 8시간 또는 주 40시간의 평상 작업에서 악영향을 받지 않는다고 생각되는 농도로서 시간에 중점을 둔 유해물질의 평균농도’를 뜻하며, Table 1은 TLV-TWA 수치에 따른 대표적인 독성가스의 인체 허용농도를 나타낸다[3].

하지만 인간의 감각기관으로는 독성가스의 농도를 정량하거나 종류를 거의 판별할 수 없다. 이에 대응하기 위해 그 동안 여러 물질의 물리적, 화학적 성질을 이용한 수많은 가스센서가 연구, 개발 되어 가스의 누설감지, 농도의 측정, 기록 및 경보

¹ 국민대학교 기계설계 대학원 (Department of Mechanics and Design, Kookmin University)

² 국민대학교 기계시스템공학부 (School of Mechanical System Engineering, Kookmin University)
 77 Jeongneung-Ro, Seongbuk-Gu, Seoul, 136-702, Korea

⁺Corresponding author: shlim@kookmin.ac.kr

(Received: Aug. 28, 2015, Revised: Sep. 17, 2015, Accepted: Sep. 21, 2015)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Permissible concentration of typical toxic gases for human body

Toxic Gas	Molecular Formula	Permissible Concentration	Specific Gravity (Air=1)
Sulfur dioxide	SO ₂	2 ppm	2.26
Ammonia	NH ₃	25 ppm	0.60
Chlorine	Cl ₂	1 ppm	2.49
Nitrogen dioxide	NO ₂	3 ppm	1.58
Carbon monoxide	CO	25 ppm	0.97
Hydrogen sulfide	H ₂ S	10 ppm	1.19

등에 사용되고 있다. 최근에는 유해물질을 다루는 화학 공장뿐만 아니라 유동인구가 많은 대형시설 밀집지역이 늘어나고 있어, 화재나 테러 등에 의한 독성가스에 노출 될 경우 짧은 시간 일지라도 치명적인 인명피해를 초래할 수 있다. 따라서 이러한 시설물에 가스센서 시스템을 활용하여 상시 모니터링 하고, 독성 가스를 매우 낮은 농도에서부터 감지하여 재난 발생에 신속하게 대응하는 것이 중요하다.

이에 본지에서는 독성가스를 조기에 감지하여 재난의 발생 또는 확대를 예방 할 수 있는 가스센서의 종류, 구조, 감지 원리 및 물질 등을 개략적으로 기술하고, 최신 연구개발 현황 및 방향에 대해 살펴보고자 한다.

2. 가스센서의 분류

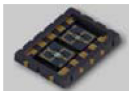



2.1 가스센서의 종류 및 특징

가스센서는 기체와 물질 사이의 상호작용을 이용하는 것으로서 독성가스 감지를 위해 현재 실용화 된 가스센서의 종류에는 반도체식, 전기화학식, 접촉연소식 및 광학식 가스센서 등이 있으며, Table 2와 같이 각각의 장단점을 지니고 있어 이에 맞는 응용 분야에 활용이 가능하다. 이러한 가스센서들은 측정 농도, 온도, 압력 범위 등 용도와 환경에 따라 가스에 대한 감도 (sensitivity), 선택성 (selectivity), 안정성 (stability), 반응속도 (response time) 등의 조건을 만족해야 한다.

2.2 반도체식 가스센서 (Semiconductor type)

최근, 공정상 제조가 간단하고 가격이 저렴한 금속산화물을 이용한 반도체식 가스센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 반도체식 가스센서는 반도체 표면에 가스가 접촉하였을 때 발생하는 전기전도도의 변화를 이용하게 되는데 이 때 주로 대기 중에 가열하여 작동되기 때문에 고온에서 안정한 금속산화물이 주로 사용된다. 금속산화물은 반도체의 성질을 나타내는 것이 많고, 금속원자가 과잉(산소결핍)인 경우에는 n형 반도체, 금속원자가 결핍 인 경우에는 p형 반도체가 된다. 이러한 반도체 중 전기전도도가 크고 용점이 높아, 사용 온도 영역에서 열적으로 안정한 성질을 가진 소자가 센서에 이용 되고 있다. 반도체 가스센서는 대부분 유독 가스, 가연성 가스에 어떤 응답을 나타내어 감지할 수 있는 가스의 종류가 많고, 센서 제작이 용이하고 검출 회로의 구성이 간단하다는 특징이 있다[4]. 그러나 특정 가스만을 검출 할 수 있는 선택성 확보는 어려워, 반도체식 가스센서의 감지물질과 함께 다양한 촉매 등을 활용하거나 조합하고, 센서 동작 온도를 변경함으로써 센서의 선택성 부여를 위한 연구가 아직도 많이 진행되고 있다. 반도체식 가스센서에서 많은 금속산화물이 감지물질로서 연구대상이 되고 있는데, 가장 많이 연구되어 사용 중인 물질로는 SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 등이 있다[5]. Fig. 1 (a) 에 SnO_2 재료 사용 시 가스에 의해 전기 전도도가 변화되는 과정을 개략적으로 나타내었다. SnO_2 의 표면에 공기중의 산소가 흡착되면 자유전자는 입자 표면의 산소 기체에 O-형태로 포획되고 SnO_2 입자들의 접촉면에 전위 장벽

Table 2. Characteristics of different type gas sensors

	Semiconductor	Electrochemical	Infrared	Catalytic
Size	Ultra small	Small	Medium	Small
Structure	Simple	Moderate	Complex	Simple
Sensitivity	High	High	Bad	Medium
Selectivity	Bad	High	High	Bad
Response time	Fast	Fast	Fast	Fast
Recovery time	Fast	Fast	Fast	-
Linearity	Medium	Good	-	Good
Cost	Cheap	Low	Expensive	Medium
Power consumption	Low (~100 mW)	No	Moderate (~500 mW)	Moderate (~400 mW)
Application & General range	Simple detection	Industrial safety, Environment 0-1,000ppm	Environment 0.1~10ppm	Combustible gas 0-100%LEL
Detecting gases	CO , NO_2 , NH_3 , Alcohol, O_2 , CO , H_2S , NH_3 , SO_2 , NO_2 , HF, contaminants	CO , H_2S , NH_3 , SO_2 , NO_2 , HF, Cl_2 , toxics	CO , CO_2	CH_4 , C_3H_8 , etc.
Commercialized product	 MiCS-5524 SGX Sensortech	 Cl_2 sensor series Alphasense	 HighPrecision Gas Sensor Edinburgh Ins.	 MC 112 WINSEN

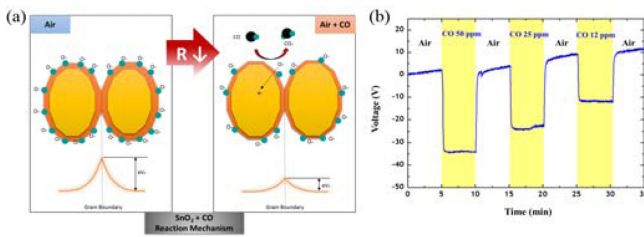


Fig. 1. (a) Reaction mechanism of semiconductor type gas sensor using SnO_2 , (b) Example of experimental results for CO gas.

이 산소의 흡착 전보다 높아진다. 이 때, CO와 같은 환원성 가스가 흡착하게 되면 투입된 CO 가스가 음전하를 띠는 흡착 산소와 반응하여 산화되고, 산소에 포획되었던 전자들이 SnO_2 입자대로 돌아가 전위 장벽이 낮아져 전기전도도가 증가하게 된다. 따라서 가스의 농도 변화에 따른 전기전도도의 변화를 센서 신호로 얻을 수 있다. 반대로 n-형 반도체 가스센서가 산화성 가스인 NO_x 에 노출되면 음전하를 띤 산소 흡착량이 증가하므로 표면의 전자 공핍층이 두꺼워지고 전기전도도는 감소하게 된다. 이러한 원리를 이용하여 저항변화를 측정함으로써 가스를 감지하게 된다. 하지만, 반도체식 가스센서는 습도나 온도 변화에 의해 센서의 저항, 감도, 반응속도 및 회복속도가 크게 떨어진다는 문제점이 있다. 그럼에도 불구하고 감도가 우수하고 구조가 간단하며, 소형화 및 장기 안정성이 좋다는 면에서 점차적으로 널리 보급되고 있는 추세이다.

2.3 전기화학식 가스센서 (Electrochemical type)

특정가스에 반응하는 전기화학식 센서는 다양한 안전 분야에서 CO, H_2S , Cl_2 , SO_2 등 대부분의 일반적인 독성가스를 검출하는데 사용할 수 있다. 전기화학식 가스센서는 크기가 작고 구동을 위한 전력이 매우 낮으며 우수한 선형성과 반복성을 보인다. 반응속도는 보통 30~60초, 최저 검출 농도 범위는 측정대상 가스의 종류에 따라 0.02~50 ppm 이다. 전기화학식 가스센서는 내장된 전극의 작용에 의해 측정 대상 가스가 산화 또는 환원 반응을 일으킬 때 발생하는 전자의 양(전류)을 측정함으로써 가스의 농도를 검지한다[6]. Fig. 2 (a)에 전기화학식 가스센서의 일반적인 구조도를 나타내었다. 가스가 확산되는 3개의 전극은 작동전극 (working electrode)과 대전극 (counter electrode) 사이의 효율적인 이온 전도를 위해 농축된 수용성 산이나 염 용액과 같은 공통적인 전해질에 잠겨 있다. 개별적인 센서에 따라서 작동전극 표면에서 측정 대상 가스는 산화되거나 환원된다. 이런 반응은 기준전극 (reference electrode)에 대한 작동전극의 상대 전위를 변화시킨다. 가스는 외부에 있는 확산 배리어 (barrier)를 통해 센서 내부로 들어가게 되는데, 확산 배리어는 가스가 통과할 수 있지만 액체의 유입과 유출은 차단하는 구조 및 재질로 만들어진다. 이와 같이 전기화학식 가스센서는 산화 및 환

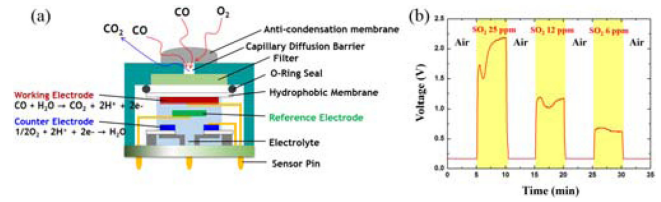


Fig. 2. (a) Schematic of electrochemical type gas sensor, (b) Example of experimental results for SO_2 .

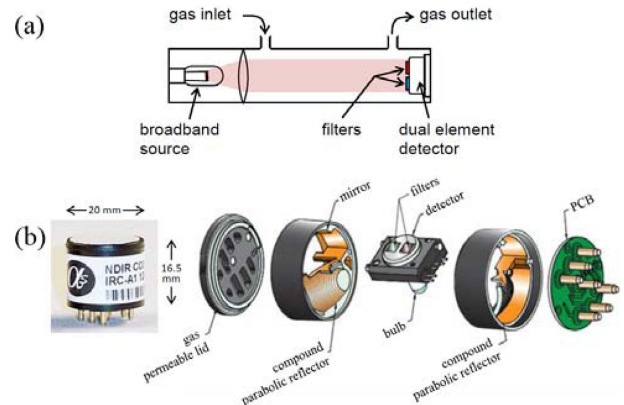


Fig. 3. (a) Schematic diagram of a linear non-dispersive gas sensor (b) Photograph and exploded diagram of a manufactured NDIR sensor device[8].

원의 화학 반응에 의하여 발생하는 에너지를 전기적인 에너지로 변환시켜 가스를 검지한다.

2.4 비분산 적외선 방식 가스센서 (NDIR, Non-dispersive Infrared type)

많은 종류의 가스는 빛의 전자기 스펙트럼 중에서 적외선 영역의 흡수 띠를 가지고 있고, 이러한 적외선 흡수의 원리는 오랜 시간 동안 실험실용 분석기기에 사용되어 왔다. 1980년대부터 전자공학과 광학 기술의 발전은 충분히 낮은 전력과 작은 크기를 가진 장비의 설계를 가능케 하였으며, 이 기술은 산업용 가스검지기 제품들에도 적용되고 있다. 비분산 적외선방식은 대기 중의 독성가스를 선택성 있게 검출 할 수 있는 광학적 방법이다[6]. Fig. 3 (a)에 비분산 적외선 방식 가스센서의 원리를 개략적으로 나타내었다.

적외선 영역은 0.8~35 μm 까지의 파장대를 포함하며 근적외선 (0.8~2.5 μm), 중적외선 (2.5~7.69 μm), 원적외선 (7.69~35 μm)으로 구분된다. 기체분자들이 진동하고 분자들이 더 높은 진동 상태로 여기할 때 자기진동에너지 양자에 해당하는 에너지만을 선택적으로 흡수하게 되는데 기체를 통과하는 빛의 에너지 중 적외선 영역의 에너지가 진동에너지로 흡수된다. 대기 중의 질소와 산소를 제외한 대부분의 오염가스들은 각각 독특한 흡수대를 갖는데, 이 흡수되는 정도는 농도에 따라 달라진다. 농도

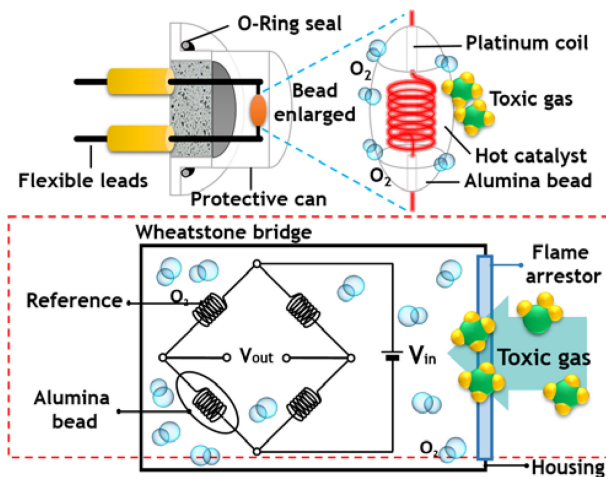


Fig. 4. A catalytic bead sensor consists of a pair of catalytic beads with Pt coils inside.

와 흡수도 사이에는 다음의 Beer-Lambert 법칙이 성립한다.

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)bc \quad (1)$$

여기서 $A(\lambda)$ 와 $\varepsilon(\lambda)$ 는 각각 파장 λ 에서의 흡수도와 흡수계수를 나타내고 b 는 빛의 투과거리, c 는 가스농도를 나타낸다. 비분산 적외선 가스감지장치의 핵심부품은 필터와 적외선 검출기이며 검출기의 종류에 따라 응답 스펙트럼이 달라진다[7]. Fig. 3 (b)에 실용화된 비분산 적외선 방식 가스센서의 사진과 분해도를 나타내었다[8]. 여기서 필터는 센서에 부착되어 특정가스의 흡수파장만 통과하도록 함으로써 타 가스와의 간섭을 배제하는 역할을 한다. 필터를 통과하는 적외선의 양은 가스의 농도에 따라 달라지고 이에 따라 센서의 신호가 변하게 된다.

비분산 적외선 방식의 가스센서는 신속한 반응과 선택성이 우수하며, 오작동이 거의 없고 불활성 기체 및 주변온도, 압력, 습도 등 넓은 범위의 환경 조건에서도 정확하게 작동하는 장점을 지니고 있다.

2.5 접촉연소식 가스센서 (Catalytic Combustion type)

접촉연소식 가스센서는 세라믹형 센서의 한 종류로서 가연성 가스 검출에 널리 사용되고 있는 가장 기본적인 가스센서 방식이다. 전형적인 센서소자는 전열히터 및 전극으로 쓰이는 백금선을 코일로 만들어 Pt 및 Pd 등의 촉매를 균일하게 분산시킨 알루미늄 나이트라이드와 같은 내부 지지층에 집어넣은 것이며, 가연성 가스를 함유한 공기와 접촉 하면 촉매 상에서 가연성 가스와 산소가 반응하여 반응열이 발생하게 된다. 이 반응열에 의해 소자의 온도가 상승하고 이는 백금코일의 전기적 저항을 변화시키는데 이 변화를 측정하여 가스를 검지하는 것이 접촉연소식 가스센서의 원리이다. 또한, 가스 측정센서와 온도 보상센서간의 전기적 신호차이를 측정하여 ‘Wheatstone Bridge Circuit’을 이

용하면, 주위 온도변화에 효율적으로 보상되며, 신뢰성을 높이는 요인이 된다[4]. Fig. 4에 접촉연소식 가스센서의 일반적인 구조도를 나타내었다. 접촉연소식 가스센서는 가스 농도의 변화에 따라 센서의 출력이 선형적으로 변화하는 특징이 있고, 동작이 안정적이며 반복 측정에 대한 재연성이 좋다는 장점이 있지만, 촉매의 산화 능력 저하를 사전에 검지하기가 어렵고, 가연성 가스는 모두 연소반응을 일으키므로 선택성이 다소 떨어진다는 단점이 있다. 하지만 온도, 습도 및 기타 간섭가스의 영향을 적게 받기 때문에 가스경보기로서 가장 많이 사용되고 있다.

3. 국내외 가스센서 시장 및 기술개발 현황

세계 가스센서 시장은 2014년부터 2020년까지 연평균성장률(CAGR, Compound Annual Growth Rate) 5.56%로 2018년 \$2.32 billion, 국내의 경우 \$0.11 billion (CAGR 4.62%) 규모의 시장이 예측되며, 독성가스 검출 센서가 전체 가스센서 시장에서 절반 이상(55%)의 점유율로 큰 수요를 보이고 있어 화학 사고에 대한 방제와 독성가스 안전에 대한 중요성이 끊임없이 대두되고 있음을 시사한다. 전 세계적으로 미국과 일본이 가스센서 시장 대부분을 선점하고 있으며, 고감도, 고기능뿐만 아니라 신호를 회로화시켜 직접 시스템에 연동할 수 있는 회로일체형 가스센서 시장을 매년 다방면으로 확대시켜 나가고 있다[9,10].

3.1 국외 기술개발 현황

최근 미국 등에서 금속나노입자와 탄소나노튜브의 결합에 대한 응용으로 H_2S , CO 및 NO_2 등의 독성가스를 검출하는 반도체식 가스센서 연구가 활발히 진행되고 있다[11].

일본의 오사카 대학에서는 감지 물질로 고체 전해질(이온전도성 고체)을 이용하여 SO_2 , NO_x , NH_3 등의 독성가스를 감지할 수 있고, 신뢰성이 높으며 저가 및 소형화가 가능한 전기화학식 가스 센서를 개발하였다 (Fig. 5). 또한, 이 센서는 다른 가스의 영향을 받지 않으며, 장기적으로 안정적이고 저온에서 작동 가능하다는 특징이 있어 현장에서 독성가스를 감지, 계측하는데 활용성이 높을 것으로 보고하고 있다[12].

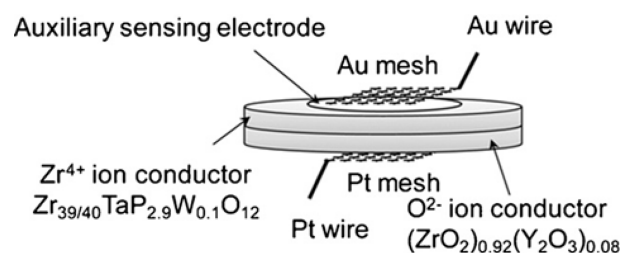


Fig. 5. Overview of the gas sensor cell based on the Zr^{4+} and O^{2-} ion conducting solid electrolytes[12].

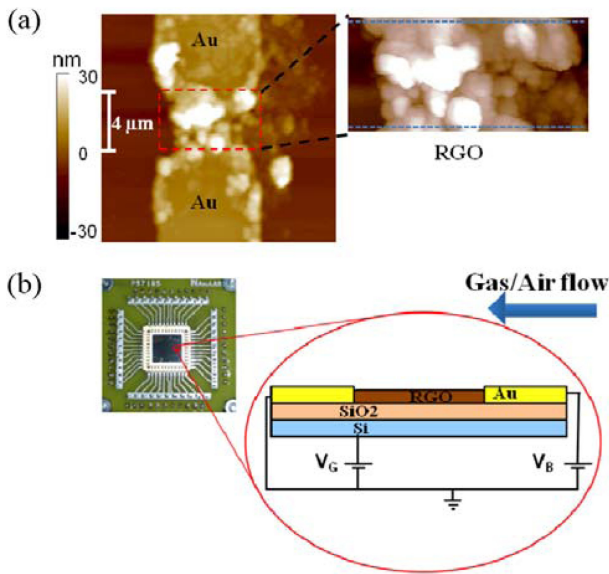


Fig. 6. (a) AFM topographic image of a reduced graphene oxide (RGO), (b) Schematics of the electronic transport and gas sensing setup[13].

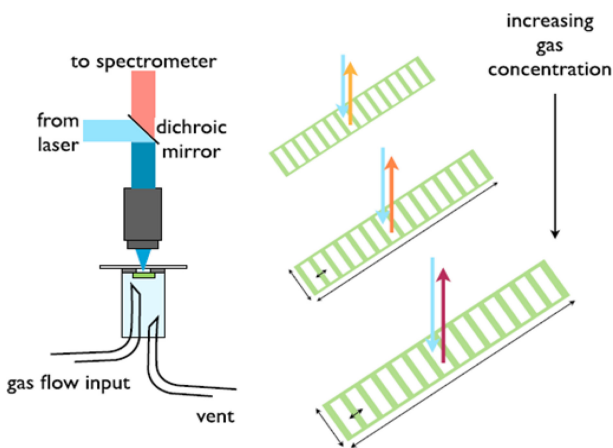


Fig. 7. (a) A conceptual schematic of the operation of this optical gas sensor based on a one-dimensional photonic crystal cavity[14].

미국 Tufts 대학 연구진은 환원된 그래핀 산화물을 이용해서 새로운 반도체식 가스센서를 개발했고, 이 화학 센서는 서로 다른 종류의 환원제를 물속에 분산된 그래핀 산화물에 노출시킴으로써 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 이렇게 생성된 환원된 그래핀 산화물 센서는 탄소 원자의 육각형 격자 내에 카르복실기, 알코올, 산소 기능기가 삽입된 형태로 구성되는데, 이 기능성기는 환원된 그래핀 산화물이 폭넓은 범위의 화학적 분석물과 상호작용을 하도록 도움을 주며, 이러한 상호작용은 가스 감지시 상당한 저항 변화를 불러온다. Fig. 6에 환원된 그래핀 산화물의 AFM 사진과 센서의 개략적인 구조도를 나타내었다. 이렇게 개발된 환원 그래핀 산화물 기반 화학적 센서는 측정된 분석가스에 대해서 높은 선택성과 가역적인 반응을 가지며, NH_3

Table 3. List of major gas sensor companies worldwide

Company name	Detecting gases	Nation	Supply
Futurlec.	CO , CO_2 , O_3	USA	worldwide
Figaro Inc.	CO , Alcohol, NH_3 등	Japan	worldwide
Nemoto Co., Ltd	CO , CO_2 , NO_2 등	Japan	worldwide
FIS	CO , NH_3 , NO , O_3 등	Japan	worldwide
SGX Technology	CO , NO_x , SO_2 , NH_3 , VOCs 등	UK	worldwide
City Technology	CO , SO_2 , O_3 , NO_x 등	UK	worldwide
UST Umweltsensortechnik GmbH	CO , NO_2 , CH_4 등	Germany	Europe, Asia
Hong Kong Diyatel Electronic Co., Ltd	CO , H_2S , NO_x , Combustible gases	Hong Kong	worldwide

등과 같은 독성가스 검출 시험에서 수십 초의 빠른 반응 및 회복시간을 나타냄을 보였다[13].

한편, 광학 센서는 높은 신호대비 낮은 잡음비, 소형화, 경량화 및 전자기 무간섭 등으로 인해 추적 가스 농도를 감지하는데 이상적인 것으로 알려져 있는데, MIT 대학의 연구진은 ~수 ppb 급 농도의 작은 양의 표적 분자들을 감지하기 위한 고감도 및 소형화 된 광학식 가스센서를 개발했다. 이 그룹은 표적가스와 접촉할 때 팽창하는 저가이며 플렉서블한 폴리머인 PMMA를 이용하여 파장 크기의 광결정 공동을 제작했으며, 이 폴리머는 퍼셀 효과라 불리는 과정을 통해 공동의 공명 파장에서 선택적으로 방출하는 형광 염료를 포함할 수 있다고 보고 된다. 이 공동에서 광의 특정 색깔은 빠져나가기 전에 수 천 번에 걸쳐 앞뒤로 반사하는데, 이 때 스펙트럼 필터는 공동의 팽창을 나노미터 이하 수준에서 발생시킬 수 있는 작은 색깔 이동을 감지하고 이를 가스 농도로 예측할 수 있다 (Fig. 7).

이 그룹은 개발된 센서가 대형 화학 공장 내 산업용 감지에 서부터 외부 환경 감지, 독성 가스들을 감지하는 국방 응용, 이 폴리머를 특별한 항체로 처리 할 수 있는 의료 환경까지 매우 많은 잠재적 응용들이 존재한다고 보고하고 있다[14].

그 외에 일본의 Figaro사는 가스센서 제작 경험이 30년 이상인 회사로, 반도체식 가스센서 기술의 선구자 역할을 하고 있으며, 산업용 목적보다는 대부분 상업, 건물 시장에 주력하고 있고, 영국의 Alphasense사는 산소와 독성가스 검출 센서에 주력하고 있으며, 전기화학식, 촉매연소식, 광학식, 반도체식 등 여러 방식의 센서 기술을 섭렵하고 있다. SGX사는 설계, 개발 및 생산 등의 전 과정을 다루고 있으며, 촉매연소식, 적외선식 센서가 주력제품이고, Membrapor사는 스위스에서 독보적인 센서 제조 회사로 전기화학식을 기반으로 하는 유해 가스센서를 개발 및 제작하는 것에 주력하고 있다. 이러한 뛰어난 기술력을 보유하고 있는 대형 기업들은 고전적 방식의 센싱 방법은 유지한 채 초소형 및 저전력 특성향상에 초점을 두고 있다는 점에서 공통점을 지닌다. 기타 국외 가스센서 기술 관련 선진업체

현황을 Table 3에 나타내었다.

3.2 국내 기술개발 현황

국내의 가스센서 관련 산업은 중소기업을 중심으로, 주로 설 치형의 접촉연소식이나 반도체 박막형의 개별 센서 개발에 집 중되어 있으며 센서의 소형화 및 집적화, 어레이형 센서의 개발 은 거의 이루어지지 않고 있다. 또한, 휴대용 센서 등은 수입에 의존하고 있는 추세이다[11].

금속산화물 반도체 가스센서의 경우, 대표적인 기업은 (주)센텍 코리아로 주로 알코올센서를 생산 및 판매하고 있으며, 연구소 로는 KETI, KIST, ETRI 등에서 가스센서 어레이를 이용한 다 종의 가스를 동시에 측정 모니터링 하기 위한 연구개발이 진행 되고 있다. 한국전자통신연구원(ETRI) 그래핀 소자 창의연구센 터에서는 투명하고 유연한 그래핀의 고유한 특성을 유지하면서 그래핀의 센서 기능뿐만 아니라 측정 후 센서의 초기화 단계의 효율적인 동작을 위해 히터로 사용 가능한 그래핀 가스센서 개 발을 진행 하고 있다. 그래핀은 탄소원자들이 벌집모양의 2차원 평면구조를 이루는 형태로 되어있는데, 전기전도도가 매우 높을 뿐만 아니라 여러 독특한 성질로 인해 전자소재로의 연구가 활 발하다(Fig. 8). 이러한 그래핀을 이용하여 만든 가스센서는 500 ppb의 저농도 NO₂ 가스에서도 저항 변화수준이 10% 이상을 보 이는 우수한 검출 성능을 가지고 있다[15].

본 저자의 연구 그룹은 금속산화물을 이용한 독성가스 검출 용 고감도 나노가스센서 원천기술 개발을 위해 산화주석나노선 을 이용하였고, CO, NO_x, NH₃ 및 SO_x 등의 다양한 독성가스 를 ~ 수 백 ppb 급의 저농도 수준에서도 신속하게 검출이 가능 한 반도체식 가스센서를 개발하였다. 또한, 회복속도를 높이기 위해 마이크로 히터를 장착하였고, 감도를 높이기 위한 금속 촉 매 사용 및 반응가스의 정량, 정성 분석이 가능하도록 MCU (Micro Controller Unit), 신호 처리부, 무선 통신 모듈 등을 이 용한 시스템 제작 등 실제 가스 검출을 위한 전반적인 기반기 술을 확보하였다(Fig. 9). 실제 실험을 통해 CO, NO₂ 및 NH₃ 등의 독성가스 검출이 가능함을 확인하였고, 센서의 반응시간이 < 10 sec 정도로 우수한 성능을 보여준다.

이 저가형 시스템 개발로 독성화학물질의 누출 및 발생 여부 를 조기에 경고 할 수 있고, 화재 및 기타 위험징후를 감지하는 시스템의 연구/개발 및 상용화로 확대 적용이 가능하며, 스마트 폰 및 이동기기 수단 등에 장착하여 개인이 주변의 독성 가스, 위험물질 등을 감지하고, 사용자간의 정보 공유로 사전에 재난 을 예방할 수 있을 것으로 보고되고 있다.

한편, 전기화학식 가스센서의 경우 (주)센코에서 개발 및 판매 하고 있으며, KAIST에서도 원천기술에서 응용기술까지 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 광학식 가스센서로는 대표적으로 NDIR방식 가스센서가 있으며, 여러 산학연 기관들에서 연구/개 발을 수행하고 있으며, 주요 측정 가스는 이산화탄소지만, 최근

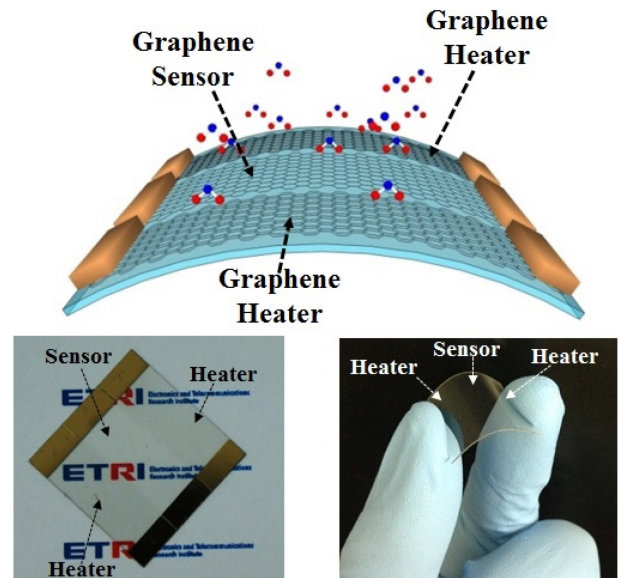


Fig. 8. Flexible and transparent graphene based gas sensor[15].

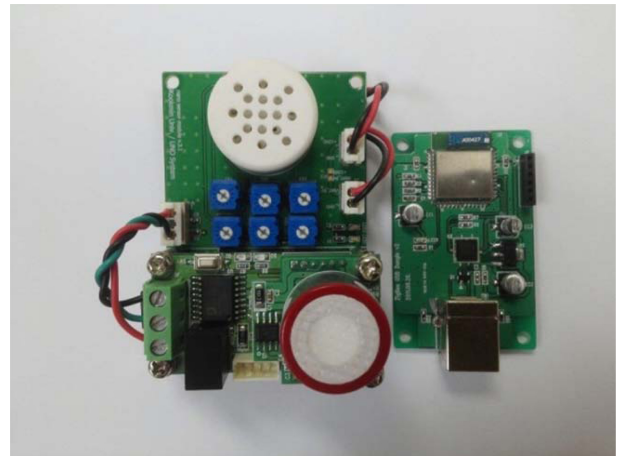


Fig. 9. Wireless sensor platform for toxic gas monitoring. Left: sensor transmitter module (7×5 cm²), Right: receiver module (5×3.5 cm²).

독성가스 등 그 측정 범위를 늘리기 위한 연구가 진행되고 있 다. 광학식 가스센서는 장기 안정성 면에서 유리하나 크기가 여 전히 크고, 가격이 비싼 문제가 있어, 아직까지 다른 방식의 가 스센서에 비해 활용도가 낮은 편이다. 한국생산기술연구원에서 는 파장가변용 다이오드 레이저 시스템을 이용하여 계측하고자 하는 대상 가스의 고유 흡수파장을 가지는 빔을 조사하고, 이 중 흡수되는 양을 측정하는 비교적 간단한 광학식 가스센서를 개발하였다. 이 계측기법은 가시광선부터 적외선까지 광범위한 파장영역에 걸쳐 다양한 독성가스를 계측할 수 있을 뿐만 아니 라, ~ 수 천 ppm에서 ~ 수 ppb까지 정밀한 계측이 가능하다. 또한, 상온에서 구동되는 DFB(distributed feedback) 방식과 면 발광레이저(VCSEL, vertical cavity surface emitting laser) 방식 으로 응답성이 빠르며, 광섬유와 함께 사용되므로 설치 및 유지

Table 4. List of major selected domestic gas sensor companies

Company name	Detecting gases	Location	Note
(주)센코	O ₃ , NH ₃ , H ₂ S, H ₂ 등	경기도	자체 생산, 전기화학식
(주)센텍코리아	CO, Alcohol, LPG 등	경기도	OEM, 자체생산, 반도체식
(주)케이앤씨	Hydrocarbon, Combustible gases	경기도	OEM, 자체생산, 반도체식, 촉매식
(주)성진	CO, O ₂ , H ₂ , CO ₂ 등	부산시	자체 생산
(주)해송	O ₃ , CH ₄ , NO, CO, CO ₂	서울시	수입
(주)태흥엠앤시	Toxic gases, Combustible gases	경기도	-
(주)인피트론	Toxic gases	서울시	-
(주)한국가스기기	Combustible gases	경기도	-
(주)바이텍	Hydrocarbon, Combustible gases	인천시	-

보수가 쉬운 장점이 있다. DFB 방식과 VCSEL 방식의 다이오드 레이저 광원의 특성을 분석하고, CO, NO 및 NO₂ 등의 독성가스를 대상으로 직접 흡수기법과 파장 보조기법을 이용하여 높은 계측 강도 및 감도를 동시에 만족하는 흡수신호 및 신호 검출을 통해 대상 가스를 정량적으로 계측할 수 있다.

접촉연소식 가스센서의 경우, (주)신우전자, (주)KNC 등에서 개발 판매하고 있으며, 연구소로는 에너지기술연구원과 KETI에서 관련연구를 수행하고 있다[11].

최근 국내에서도 다양한 방식의 가스센서 연구가 국가 출연 연구소 및 대학 등에서 이루어지고 있으나, 아직까지 대량생산성 및 균일성 면에서 상용화 수준에 크게 미치지 못하고 있고, 일부 기업은 제품을 상용화하여 외국에 수출하기도 하지만, 선진 기술국에 비하면 아직도 상당히 미흡한 실정이다. Table 4는 국내 가스센서 관련 주요 선발업체 현황을 나타낸 것이다.

4. 결 론

실용적으로 활용되고 있는 가스센서의 종류 및 감지 원리 그리고 개발현황과 활용에 대하여 개괄적으로 살펴보았다. 가스센서는 그 종류가 매우 다양하고 응용범위가 넓을 뿐만 아니라 그 기술발전 방향이 매우 흥미로운 소자이다. 전기화학식, 반도체식, 접촉연소식 및 적외선 방식 가스센서 이외에도 열전도식 등에 대한 기술적·산업적 흥미도 매우 높아지고 있어 앞으로 가스센서분야의 개발 및 실용화 차원에서의 활발한 연구가 기대되고 있다. 최근 가스센서 제작을 완전 국산화한 국내기업이 등장하고는 있지만 대체적으로 가스센서의 기술력은 열악하며, 센서소자의 대부분은 국외(미국, 일본 등)에서 수입하고 있는 상황이다. 이는 위험 가스 감지에 대한 안전 인식 부족과 국내 시장이 협소해 연구개발의 의욕이 상대적으로 낮아진다고 본다. 이를 극복하기 위해 국내 센서기술개발 및 연구에 적극적인 지원이 요구된다. 따라서 소형화, 경량화, 저전력, 지능형, 저가화 및 시스템 연계 등과 함께 고감도, 우수한 선택성과 안정성 그리고 특정 활용분야의 응용성을 고려한 센서 기술개발은 국

가적 과제이며 국가 산업발전 전략에 부합한다고 본다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 및 한국산업기술 평가 관리원 산업핵심기술개발사업(일반예산)의 일환 [No. 10047909, 바이오칩 기반 호흡기 질환 진단/치료 시스템 개발]과 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원 [No. 20132010500010]을 받아 수행하였습니다.

REFERENCES

- [1] “고압가스 안전관리법 시행규칙”에 따른 제 2 조 용어 정의, 산업통상자원부, 2015.
- [2] “최근 10 년간 독성가스 사고현황” 자료, 한국가스안전공사, 2013.
- [3] “독성가스 허용 농도” 자료, 한국가스안전공사, 2000.
- [4] 김기남, “가스센서의 원리와 응용”, 월간 계장기술, 2004.
- [5] Eranna, G., Joshi, B. C., Runthala, D. P., & Gupta, R. P., “Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review”, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 29(3-4), pp. 111-188, 2010.
- [6] <http://www.gasalarm.co.kr> (retrieved on Jul. 27, 2015).
- [7] 이덕동, “화학 센서 기술”, *센서학회지*, Vol. 18, No. 1, pp. 1-21, 2009.
- [8] Hodgkinson, J., Smith, R., Ho, W. O., Saffell, J. R., & Tatam, R. P., “Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2 μm in a compact and optically efficient sensor”, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 186, pp. 580-588, 2013.
- [9] “Global Gas Sensor Market 2015-2020”, Research and Markets, 2015.
- [10] “South Korea Gas Sensor Market 2014-2020”, Research and Markets, 2015.
- [11] 김상일 외 3 명, “주요 산업공정 가스입자상물질 진단 및 평가를 위한 통합관리시스템 기술”, 환경부, 2011.
- [12] Uneme, Y., Tamura, S., & Imanaka, N., “Sulfur dioxide gas

- sensor based on Zr^{4+} and O^{2-} ion conducting solid electrolytes with lanthanum oxysulfate as an auxiliary sensing electrode”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 177, pp. 529-534, 2013.
- [13] Kehayias, C. E., MacNaughton, S., Sonkusale, S., & Staii, C., “Kelvin probe microscopy and electronic transport measurements in reduced graphene oxide chemical sensors”, *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 24, 245502, 2013.
- [14] Clevenston, H., Desjardins, P., Gan, X., & Englund, D., “High sensitivity gas sensor based on high-Q suspended polymer photonic crystal nanocavity”, *Applied Physics Letters*, Vol. 104, No. 24, 241108, 2014.
- [15] “제53호 Newsletter”, 한국전자통신연구원, 2014.