

## 수소 가스 검출용 라만 라이다 측정기의 성능 평가를 위한 기초 연구

조원보<sup>1</sup> · 임윤규<sup>2</sup> · 김양균<sup>3</sup> · 박병직<sup>3†</sup>

<sup>1</sup>(주)빔텍, <sup>2</sup>(주)일진테크, <sup>3</sup>한국건설기술연구원

### A Basic Study for the Performance Evaluation of a Raman LiDAR Detector for Detecting Hydrogen Gas

WONBO CHO<sup>1</sup>, YUNKYU LIM<sup>2</sup>, YANGKYUN KIM<sup>3</sup>, BYOUNGJIK PARK<sup>3†</sup>

<sup>1</sup>VIMTEC, 127 Gunjacheon-ro, Siheung 15091, Korea

<sup>2</sup>Ii-Jin TECH, 839-62 Gwanmun-ro, Oedong-eup, Gyeongju 38206, Korea

<sup>3</sup>Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, 283 Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang 10223, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
templer83@kict.re.kr

Received 7 February, 2023

Revised 4 March, 2023

Accepted 5 April, 2023

**Abstract** >> Hydrogen gas is light and diffuses very quickly. Therefore, when a leakage accident occurs, the damage is great, so a technology that can quickly measure the leakage in the air at a long distance is needed. In order to develop hydrogen gas leaked in the atmosphere in a non-contact manner, an experiment was performed to measure hydrogen gas using a lidar technology using the Raman effect. Hydrogen Raman signals were detected using a UV LED light source, which is a Raman light source, and a spectrometer in the ultraviolet region including an optical filter in the 400-430 nm band. To develop this, a Raman lidar optical structure was designed to measure the hydrogen Raman signal at a certain distance, and the hydrogen Raman spectrum was confirmed using a standard gas to evaluate the performance of this optical structure. The linearity was found to be 0.99 using hydrogen standard gas (10, 50, 100, 500, 1,000 ppm). Accordingly, a Raman lidar capable of measuring hydrogen gas rapidly diffusing in the air in an open state was developed to improve the limitations of existing hydrogen sensors.

**Key words** : Hydrogen safety(수소 안전), Hydrogen gas(수소 가스), LiDAR(라이다), Raman detector(라만 감지기), Hydrogen leak(수소 누출)

## 1. 서론

수소 에너지는 친환경적인 에너지로서 지속적으로 사용할 수 있는 친환경 에너지 중 하나이다. 하지만

이러한 수소 에너지는 공기보다 가볍고 폭발 하한계(lower explosive limit)가 낮기 때문에 사용하는 데 있어 주의가 필요하다<sup>1,2)</sup>. 수소 안전 분야는 주로 제트 화염(jet fire)이나 폭발(explosion) 사고 시나리오를

기반으로 위험성 평가 프로그램을 이용하여 시뮬레이션 해석<sup>3)</sup>을 수행하거나 실험실<sup>4,5)</sup>을 통해서 안전 이격거리를 제시하는 연구가 진행되었다. 수소 누출 특성에 대한 연구는 수소 충전소<sup>6)</sup>, 수소 자동차<sup>7,8)</sup>, 수소 주택<sup>9)</sup>을 대상으로 진행되었으며, 접촉식 센서를 이용하여 수소 감지에 대한 연구가 진행되었다<sup>10,11)</sup>.

수소 가스 누출 사고가 발생한 경우에는 누출용 감지 센서를 이용하여 확인이 가능하다. 수소 가스는 다른 가스와 비교하면 무색, 무취이고, 화학적으로 안정화되어 공기 중에 섞여 있기 때문에 다른 가스에 비해 선택적 인식이 어려워 측정 오차율이 증가할 수 있다<sup>12)</sup>. 기존의 수소 가스 측정 방식은 주로 접촉 방식의 센서를 사용하여 측정하였다. 접촉 방식의 센서로는 전기 화학식 방법과 전열 접촉식 방법 등이 있으며, 접촉식 센서는 가스가 직접 접촉하여 측정이 가능하지만, 수소 가스는 확산 속도가 너무 빠르기 때문에 접촉되어 감지될 확률이 매우 낮다. 따라서 접촉식 가스 센서는 밀폐 공간 내에서 수소 가스가 누출된 곳 부근에서는 측정이 가능하지만 거리가 멀어지거나 개방 공간에서는 접촉식 센서에 의한 수소 감지는 어렵다. 이에 따라 비접촉식 개방형으로 수소를 감지하는 방법이 필요하다.

라이더 기술을 적용한 라만 효과를 이용한 수소 감지 방식은 가시광선부터 자외선 영역까지 다양한 파장 영역을 대상으로 하고 있다. 초기에는 Voronina 등<sup>13)</sup>에 의하여 523 nm 파장의 레이저를 이용하여 이론적으로 수소 가스 분자 검출의 가능성이 제안되었다. 또한 미국의 Ball 등<sup>14)</sup>과 일본의 Asahi 등<sup>15)</sup>에 의하여 수소 가스 원격 계측이 가능한 라만 라이더 시스템이 개발되었다.

본 논문에서는 이러한 라만 라이더 기술을 사용하여 비접촉식 방법으로 수소 가스를 감지할 수 있도록 외부 광원의 영향이 적으면서 낮은 전류에 높은 휘도가 나올 수 있는 자외선 LED와 검출기를 사용하여 측정 수소 가스와 감지 센서를 정렬해서 수소 가스의 측정 면적을 최적화할 수 있는 수소 가스 검출용 센서를 개발하였다. 기초 연구를 위하여 분광기를 사용하였으며, 수소 가스 정량 분석을 위하여 다

중 회귀곡선을 사용하였다.

## 2. 실험

### 2.1 분광기(spectrometer)를 적용한 라이다 기반 수소 측정용 라만 라이더 센서

비접촉식 수소 가스를 측정하기 위하여 개방된 일정 영역에 있는 수소 가스를 광 확대기(beam expanders)를 이용하여 360 nm 자외선(ultraviolet) LED를 라만 광원으로 사용하였다. 광학 필터(425 nm, 400 nm)와 수집 렌즈(collimating lens)를 이용하여 라만 신호를 검출하였으며, 광 파이버(optical fiber, core diameter 400 um, material quartz)와 분광기(spectrometer, UV-VIS range; Ocean Insight, Orlando, FL, USA)를 사용하여 라만 신호를 측정하였다.

측정된 라만 신호 세기는 아날로그-디지털 변환 회로(analog to digital converter)를 통해서 디지털 값 단위(counts)로 계산하여 측정하였다. Fig. 1과 같이 분광기로 200-1,100 nm까지 측정하고자 오목 회절발(concave grating)과 광다이오드 배열 검출기(photo-diode array detector)를 사용하여 실시간으로 측정하였다.

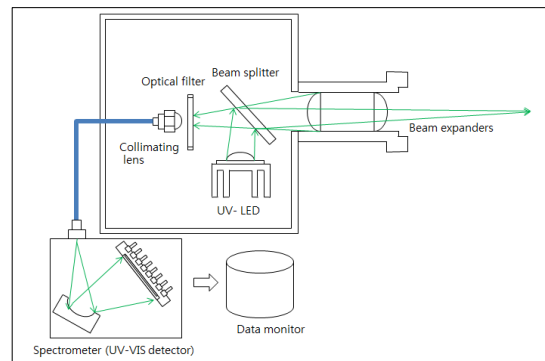


Fig. 1. Schematic diagram of optic configuration for raman lidar with spectrometer

## 2.2 측정 방법

수소 가스를 정량적으로 분석하기 위하여 대기 중의 수소 표준 가스를 일정한 농도로 유지하도록 챔버(직경 100 mm, 길이 210 mm)를 사용하였다. 챔버 재질은 스테인리스를 사용하였으며 라만 광원 투과, 후방 산란 라만 신호 검출을 위하여 석영 재질의 창이 있는 구조로 제작하였다(Fig. 2). 그리고 광원과 검출기는 반사 방법을 사용하기 때문에 Fig. 3과 같이 한쪽 면에는 석영 재질의 창을 장착하고 반대쪽은 스테인리스 반사판(직경 100 mm, 두께 5 mm)을 구성하였다.

표준 가스는 수소-질소 혼합 가스에서 수소 함량이 10, 50, 100, 500, 1,000 ppm인 표준 가스탱크(Ligaseu, Daejeon, Korea)를 사용하여 일정한 압력(3 bar)으로 주입하였고, 주입과 동시에 외부에 나갈 수 있도록 하여 압력 변화에 대한 농도 변화를 최소화하였다. 일정 시간 동안 표준 가스를 주입하고 1분이 경과한 후에 라만 라이더를 측정하였다.

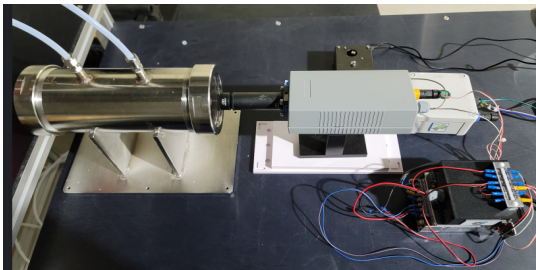


Fig. 2. Photograph of Raman lidar test system

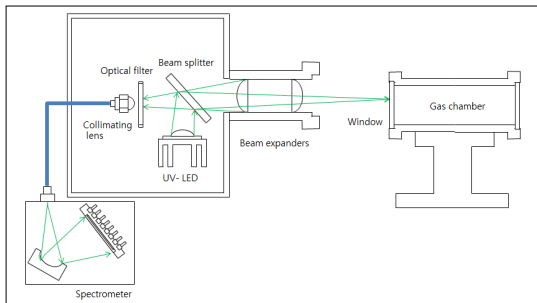


Fig. 3. Schematic diagram of test system with gas chamber and Raman lidar module

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 수소 라만 스펙트럼 측정

라만 라이더 시스템을 사용하여 수소 라만 스펙트럼을 측정하였다. 수소 이원자 분자를 조화 진동자로 근사하고, 선형 회전자임을 고려한 선택 규칙을 따르는데, 라만 분광법에서는 수소 진동 선택 규칙에  $\Delta J=0$ 인 경우가 추가되고,  $\Delta J=0$ 에 해당하는 진동-회전 스펙트럼을 Q branch라고 부른다. 그리고 Q branch를 기준으로 J 값이 2 증가하게 되면 S branch가 된다. 이러한 수소 진동 선택 규칙에 따라 Fig. 4에서와 같이 수소의 이원자 분자에서만 나타나는 Q branch와 S branch를 확인하였다.

가스 챔버에 일정한 농도의 가스를 주입한 후에 연속적으로 수소 라만 스펙트럼을 측정하여 라만 라이더 시스템의 안정성을 확인하였다. 이를 위하여 100 ppm 표준 농도 가스를 사용하여 연속적으로 측정하였다. 전체 수소 스펙트럼에서 434 nm 파장 대역이 가장 높은 라만 세기를 가지고 있어서 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 측정하였다. 이때 라만 세기의 절대표준편차는 7.69 counts로 계산되었으며, 평균은 1,520 counts로 확인되었다. RSD는 (절대표준편차/평균) × 100으로 계산하였으며 0.5%로 측정되었고 매우 높은 재현성을 확인할 수 있었다. Fig. 5는 100 ppm에서 연속적으로 측정할 때의 수소 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

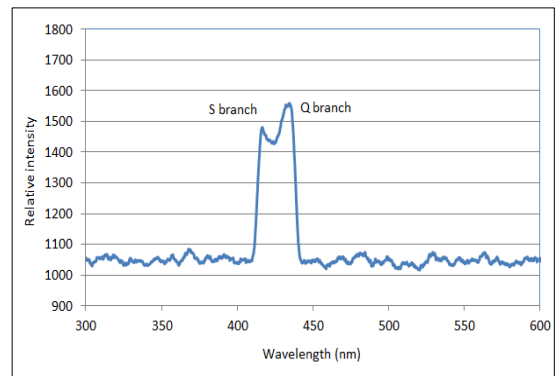


Fig. 4. Raman spectrum of hydrogen gas at 100 ppm

### 3.2 농도별 수소 라만 스펙트럼 변화 측정

수소 표준 가스를 농도별(10, 50, 100, 500, 1,000 ppm)로 사용하여 라만 라이다 시스템으로 측정하였다. 측정된 라만 라이다 스펙트럼은 Fig. 6과 같다.

분광기 파장 대역은 200-1,000 nm이며 수소 가스는 400-441 nm 파장 대역에서 스펙트럼이 확인되었다. 수소 가스는 416 nm와 434 nm에서 가장 높은 세기가 측정되었으며 그 외 파장 대역에서는 농도 변화에 따른 세기 변화가 확인되지 않았다(Fig. 6). 이러한 결과를 통해서 수소 라만 스펙트럼에서 바탕선을 안정화시키고, 400-441 nm를 스펙트럼을 농도에 따른 라만 세기에 대한 선형성이 있는지 확인하였다.

전체 수소 라만 스펙트럼을 1차 미분을 통해서 바

탕선 보정한 후에 400-441 nm에서 농도별 스펙트럼을 확인할 수 있었으며(Fig. 7), 두 번째 그래프(Fig. 8)에서는 이 파장 대역에서 420 nm와 430 nm 사이에서 농도와의 선형성을 보였다. 420 nm와 430 nm 부분은 농도에 따라서 라만 세기가 감소하였는데 이는 해당 영역에서 바탕선 보정이 제대로 되지 않았으며, 425 nm에서는 바탕선 보정이 되었기에 농도에 따라 상승하는 선형성을 가지는 것으로 확인되었다. 결과를 통해서 농도에 따라서 다른 선형성을 확인할 수 있었기 때문에 정량 분석에 있어서는 다변량 분석 기법을 통해서 정량 분석하였다.

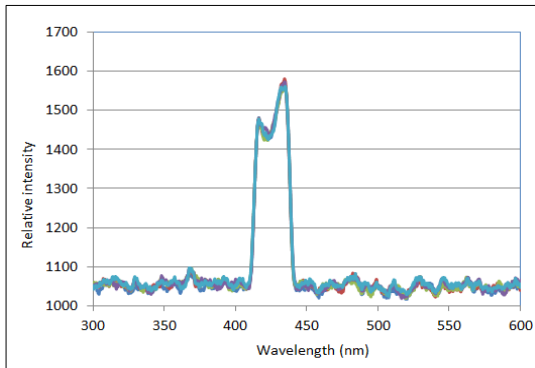


Fig. 5. Reproducibility of hydrogen raman spectra at 100 ppm standard sample

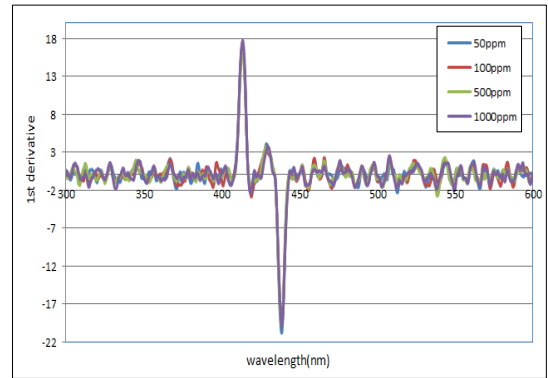


Fig. 7. Raman 1st derivative spectra of hydrogen at 10, 50, 100, 500, and 1,000 ppm standard sample

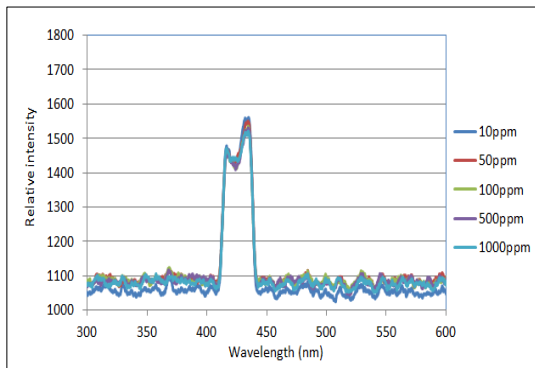


Fig. 6. Raman raw spectra of hydrogen at 10, 50, 100, 500, and 1,000 ppm standard sample

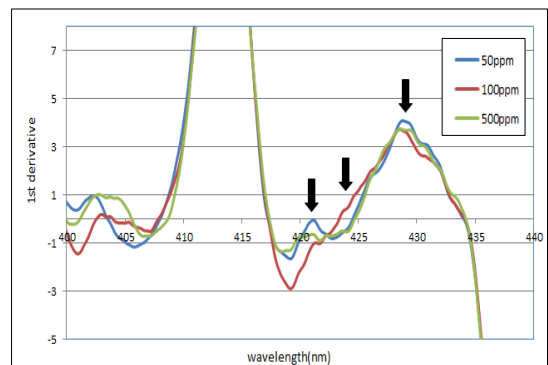


Fig. 8. Raman 1st derivative spectra of hydrogen within from 400 to 440 nm

### 3.3 다변량 분석 방법을 통한 수소 라만 스펙트럼 정량 분석

회귀분석이란 객관적으로 나타난 자료를 바탕으로 독립변수(independent variable)와 종속변수(dependent variable) 간의 상호관계(선형, 비선형관계 등)를 분석하는 기법이다. 종속변수 Y를 설명하는데 k개의 독립변수인  $X_1, X_2, \dots, X_k$ 를 도입할 때 다중 회귀모형은 다음과 같이 정의한다<sup>16)</sup>.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_{1i} + \beta_2 \cdot X_{2i} \dots \beta_k \cdot X_{ki} + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, 3, 4, \dots, n \quad (1)$$

여기서  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ 는 회귀계수 또는 매개변수를 의미하고,  $\varepsilon_i$ 는 서로 독립이고 동일한 분포  $N(0, \sigma^2)$ 을 따르는 오차항이다.  $\beta_j (j=1, \dots, k)$ 는 j번째 독립변수  $X_j$ 의 회귀계수(기울기)를 의미하는데,  $X_j$ 를 제외한 다른 모든 독립변수의 값이 고정된 상태에서  $X_j$ 의 값이 한 단위 증가할 때의 Y값의 평균 변화량을 나타낸다. 그리고  $X_{ji}$ 는 독립변수  $X_j$ 의 i번째 관측값을 의미한다. 다중 선형 회귀모형은 식 (2)와 같은 간단한 형태로 나타낼 수 있다.

$$Y = X + \beta \varepsilon \quad (2)$$

표준 수소 가스 농도와 수소 라만 스펙트럼과의 다중 선형 회귀분석을 통해서 정량 분석하였다. 다중 회귀곡선은 400 nm부터 441 nm 영역으로 선택한 후 수소 라만 스펙트럼과 농도를 다중 회귀곡선을 위한 소프트웨어(Unscrambler; Camo Software, Oslo, Norway)로 정량 분석하였다. 정량 분석 결과 Fig. 9와 같이 0.99의 선형성이 계산되었다.

예측한 모델의 정확성을 확인하기 위해 식 (3)과 같이 제공합의 평균의 제공근으로 검량선(calibration curve)의 차이값과 예측값의 차이를 나타내었다.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{(N - A - 1)}} \quad (3)$$

여기서  $\hat{y}$ 는 검량선(calibration curve) 세트 내의 y 값이 검량선 식에 의해 예측된 값이며, A는 분석하고자 하는 성상의 수이다.

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_{CV,i} - y_i)^2}{N}} \quad (4)$$

여기서  $\hat{y}_{cv,i}$ 는 샘플이 제외된 calibration 식에서  $y_i$ 를 예측한 값이다. 본 실험에서는 standard errors of calibration (SEC)가 20.05 ppm, standard errors of prediction (SEP)는 44.52 ppm이고 Bias는 0.0016으로 계산되었다. 즉 선형성은 0.99이고, 20.05 ppm의 예측값 차이로써 1,000 ppm까지 정량 분석하였다.

### 4. 결론

개발된 수소 가스를 비접촉식으로 측정하기 위하여 라이다 기반의 라만 시스템을 활용해 광학적으로 설계한 뒤에 수소 가스에 대한 감지 및 정량 분석을 통해서 비접촉식 측정 장비로 성능 평가를 위한 기초 연구를 실시하였으며, 기초 연구를 위하여 라이다

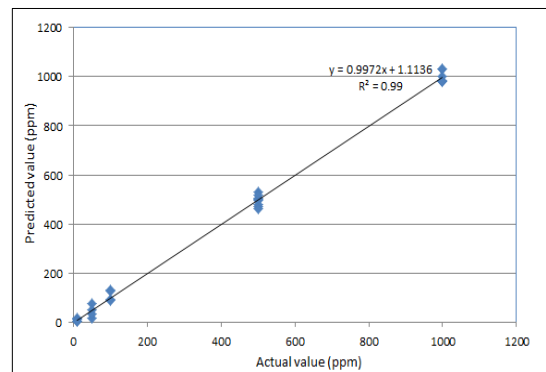


Fig. 9. Multiple linear regression plot between actual value and predicted value

기반 라만 광학기에 스펙트럼을 특성을 평가하기 위하여 분광기를 사용하였다. 분광기 전단에는 수소 신호만 필터링하기 위하여 광학적인 필터를 425 nm로 설정해서 수소 스펙트럼을 확인하였다. 425 nm에서 수소 라만 스펙트럼 특징인 두 가지 Q branch와 S branch가 확인되었다. 그리고 각 농도별 정량 분석을 실시하였고, 그 결과를 Q branch와 S branch 모두 사용하는 다변량 분석 방법 중 다중 회귀곡선으로 정량 분석하였으며, 그 결과 선형성은 0.99와 다중 회귀곡선의 모델의 정확도인 root-mean-standard errors of calibration (RMSEC)은 20 ppm으로 충분히 표준 농도에 대한 농도별 측정값으로 감지 할 수 있는 능력을 가지는 것으로 확인되었으며, 이러한 선형성을 가지고 1,000 ppm 이상에서도 이를 유지하기 때문에 고농도까지 비접촉식 방법으로 수소 가스를 검출하는 것이 충분히 가능성이 있음을 보여 주었다.

추후 연구에서는 수소 사고 현장에서 소방관 및 관리자가 휴대용으로 사용할 수 있는 수소 라이다 센서와 적외선 열화상 이미지를 일체화한 복합 감지기 기술을 개발하고자 한다.

## 후 기

본 연구는 소방청 ESS·수소시설 화재안전기술 연구개발사업(과제번호: 20019150)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## References

1. A. M. Helmenstine, "Flame temperatures table for different fuels", ThoughtCo., 2019. Retrieved from <https://www.thoughtco.com/flame-temperatures-table-607307>.
2. D. A. Crowl and Y. D. Jo, "The hazards and risks of hydrogen", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 20, No. 2, 2007, pp. 158-164, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.02.002>.
3. B. Park, Y. Kim, S. Paik, and C. Kang, "Numerical and experimental analysis of jet release and jet flame length for qualitative risk analysis at hydrogen refueling station", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 155, 2021, pp. 145-154, doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.016>.
4. B. Park, Y. Kim, and I. Hwang, "An experimental study on the explosion hazards in the fuel cell room of residential house", *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 36, No. 4, 2021, pp. 71-79, doi: <https://doi.org/10.14346/JKOSOS.2021.36.4.71>.
5. Y. Kim and B. Park, "Experimental and analytical study on hydrogen-air deflagrations in open atmosphere", *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 36, No. 1, 2021, pp. 64-71, doi: <https://doi.org/10.14346/JKOSOS.2021.36.1.64>.
6. B. Park, J. Kim, O. K. Lim, and Y. Kim, "A numerical study on jet release from off-site and mobile hydrogen refueling station for separation distance", *Fire Science and Engineering*, Vol. 35, No. 6, 2021, pp. 75-84, doi: <https://doi.org/10.7731/KIFSE.65ac91d8>.
7. H. K. Kim, Y. M. Choi, S. H. Kim, J. H. Shim, and I. C. Hwang, "The evaluation of hydrogen leakage safety for the high pressure hydrogen system of fuel cell vehicle", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 23, No. 4, 2012, pp. 316-322, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.4.316>.
8. J. Choi, N. Hur, M. Lee, H. Chang, K. Lee, and G. Yong, "A numerical analysis of hydrogen diffusion for hydrogen leakage from a fuel cell vehicle in a long road tunnel", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 23, No. 6, 2012, pp. 588-597, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.6.588>.
9. T. H. Nam, D. H. Kim, J. W. Lee, S. K. Lee, and Y. J. Lee, "A study on characteristics of hydrogen leakage in hydrogen town governor room", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 27, No. 6, 2016, pp. 685-692, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2016.27.6.685>.
10. Y. Kim, D. Shin, T. Chung, J. Nam, Y. Kim, and J. Lee, "An experimental study on the sensor response at hydrogen leakage in a residential fuel cell system", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 20, No. 5, 2009, pp. 378-383. Retrieved from <https://koreascience.kr/article/JAKO200908856859391.pdf>.
11. C. H. Lee and C. O. Park, "The H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S sensing characteristics of Pd and Pd-Rh gate MOS sensor", *Journal of the Korean Hydrogen Energy Society*, Vol. 8, No. 4, 1997, pp. 145-154. Retrieved from <https://koreascience.kr/article/JAKO199721040976867.pdf>.
12. T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, and U. Banach, "Hydrogen sensors - A review", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 157, No. 2, 2011, pp. 329-352, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.070>.
13. E. I. Voronina, V. E. Privalov, and V. G. Shemanin, "Probing hydrogen molecules with a laboratory Raman lidar", *Technical Physics Letters*, Vol. 30, No. 5, 2004, pp. 178-179, doi: <https://doi.org/10.1134/1.1707159>.
14. A. J. Ball, V. Hohreiter, and D. W. Hahn, "Hydrogen leak detection using laser-induced breakdown spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, Vol. 59, No. 3, 2005, pp. 348-353, doi:

- <https://doi.org/10.1366/0003702053585282>.
15. I. Asahi, S. Sugimoto, H. Ninomiya, T. Fukuchi, and T. Shiina, "Remote sensing of hydrogen gas concentration distribution by Raman lidar", *Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII*, Vol. 8526, 2012, pp. 85260X, doi: <https://doi.org/10.1117/12.977348>.
  16. S. Y. Choi, K. Y. Han, and B. H. Kim, "Comparison of different multiple linear regression models for real-time flood stage-forecasting", Vol. 32, No. 1B, 2012, pp. 9-20, doi: <https://doi.org/10.12652/Ksce.2012.32.1B.009>.