

# 배기가스 플라즈마에서의 레이저유기형광법(LIF)에 의한 NO<sub>x</sub> 측정

(NO<sub>x</sub> Measurement of Exhaust Gas plasma by Laser Induced Fluorescence Spectroscopy)

전용우\* · 하장호 · 박원주 · 이광식 · 최상태\*\* , 윤영대\*\*\*

( \* 영남대학교, \*\* 경주대학교, \*\*\* 포항1대학 )

Yong-Woo Jun\* · Jang-Ho Ha · Won-Zoo Park · Kwang-Sik Lee · Sang-Tae Choi\*\* · Young-Dae Yoon\*\*\*

( \* Yeungnam University, \*\* Kyungju University, \*\*\* Pohang college )

## Abstract

This paper describes preliminary discussions on spatial distribution of NO density, which is mostly contained in simulated NO<sub>x</sub> exhaust, between a wire-cylinder geometry discharge gaps by using Laser Induced Fluorescence(LIF) Spectroscopy. Spatial distribution of NO density will be measured with varying NO concentrations from 166 to 644[ppm] and diameters of central electrode from 6 to 10mm. Pulsed Nd:YAG laser, Optical Parametric Oscillator(OPO), and Frequency Doubler are used to excite NO molecules to their excited state.

## 1. 서 론

최근, 화석연료 등의 연소에 의해 생기는 탄소산화물(CO<sub>x</sub>), 유황산화물(SO<sub>x</sub>) 및 질소산화물(NO<sub>x</sub>)에 의한 대기오염이 매우 큰 문제가 되고 있어, 근래에 방전을 이용하여 이들 대기오염물질을 분해·무해화하려는 시도가 행해지고 있다. 대기오염의 요인 중 NO<sub>x</sub>는 최근 급속히 증가하고 있는 차량의 배기가스의 대부분을 차지하고 있다. NO<sub>x</sub>를 줄이기 위한 대책으로, (1) 엔진본체에서 생성되는 NO<sub>x</sub>를 제어하기 위해 에멀전(emulsion) 연료를 사용하거나, (2) 엔진 내에서의 연료의 분사시기를 늦춘다든지, (3) 배기되어진 NO<sub>x</sub>를 암모니아 탈소법에 의해 처리하거나, (4) 전기방전에 의해 생성되는 비열플라즈마를 이용한 처리법 등의 방법이 있다.

이 중 비열플라즈마인 코로나방전을 이용한 NO<sub>x</sub>의 분해기술은 低에너지, 低비용, 공간을 적게 차지하는 등의 이점을 가지고 있어 화학적인 처리법에 비해 상당히 효과적이라고 알려져 있다<sup>[1],[2],[3]</sup>.

이러한 비열플라즈마의 방전 메커니즘을 파악하기 위한 레이저계측법 중에서 LIF(Laser Induced Fluorescence)법은 화학종(radical)에 대해 선택적인(species selective) 측정 및 insitu 측정이 가능하고, 공간분해능이 우수하며, 다른 레이저계측법에 비해 신호대 잡음 비(S/N ratio)가 커 측정감도가 우수한 걸로 알려져 있다. 또한 측정대상이 되는 입자들에게 비접촉적(nonintrusive)이므로 측정

결과에 대한 우수한 신뢰성을 가지고 있다. 레이저 흡수분광법의 최저 측정 가능 밀도가 10<sup>11</sup>cm<sup>-3</sup> 인 것에 비해 LIF법은 10<sup>6</sup>cm<sup>-3</sup> 으로서 우수하여 원자 및 분자의 밀도 측정에 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다<sup>[8]</sup>.

본 연구에서는 선대 원통 전극구조에서 발생되는 비열플라즈마를 이용하여 리액터 내에서의 NO의 공간적인 밀도분포를 LIF법<sup>[4]-[7]</sup>을 사용하여 측정하고자 한다. 이는 NO<sub>x</sub> 제거용 리액터 제작 및 분해 프로세스에 관한 연구에 체계적인 정보를 제공하리라 생각된다.

## 2. 관련이론

### 2.1 레이저 유기 형광법

본 연구에서는 여러 가지 레이저계측법중에서 NO입자계측에 있어서 가장 효율이 좋다고 알려진 LIF법을 사용하여 측정을 행하고자 한다. 표1에 여러 가지 입자들에 대한 레이저계측법의 적용대상을 나타내었다. 표1에서 알수있듯이 LIF법은 NO입자를 계측하는 가장 좋은 레이저 계측법이라고 할 수 있다. 또한, LIF법은 레이저 분광법 중의 하나로 원자 또는 분자의 밀도측정에 매우 효과적인 방법이다.

표 1. 여러 가지 입자들에 대한 레이저 측정법의 적용  
(Table 1. Application of laser measurements for many radicals)

측정방법	측정입자
Rayleigh산란법	$N_2, O_2$ (압력)
Mie산란법	미립자 (입자 $0.1 - 10 \mu m$ )
Raman산란법	$N_2, O_2, CO_2$ 연소가스성분 ( $H_2, CH_4, CO$ )
레이저유기형광법(LIF)	$OH, NO, H, O, CO,$ $CH, C_2, CN$
적외레이저흡수법 (IRAS)	배기가스성분
비선형분광법 Coherent Anti-Stokes Raman산란법(CARS)	$N_2, O_2, CO_2, CO$
DFWM	$OH, NH_3, H_2, CO, H_2O,$ $O_2, NO_2, NH$

형광은, 원자, 분자 또는 래디컬의 에너지 준위가 여기상태에서 바닥상태로 전이되는 과정에서 광자를 방출하는 현상이다. 이 때 입자들의 에너지 상태를 바닥상태에서 여기상태로 만들기 위해 가열, 화학반응 등 여러 형태의 에너지 공급방식이 필요한 데, 특히 레이저에 의해 공급된 광자의 흡수와 자연방출(spontaneous emission)에 의한 광자의 방출 현상이 레이저 유도 형광이다. 레이저 유도 형광에 의한 자발 방출 신호의 강도는 여기 상태 분자의 밀도에 비례하며, 다른 레이저 분광 신호들(라만, 레일리 산란 등)에 비하여 감도가 매우 좋다. 레이저 유기 형광의 기본원리를 그림 1에 나타내었다. 바닥상태( $E_1$ )의 분자는 광자( $h\nu_{12}$ )의 공진흡수(resonance absorption)에 의하여 여기상태( $E_2$ )로 된다. 여기상태로 된 분자는 크게 다섯 가지의 경로를통하여 에너지 준위로 전이가 일어나게 된다. 첫번째로 LIF에 이용되는 광자( $h\nu_{12}$ )의 자연방출에 의한 형광이 있으며 이때 형광의 파장  $\nu_{12}$ 는 공진흡수 파장인  $\nu_{12}$ 와 같거나 또는 다를 수 있다. 그 밖의 경로로는 외부에서의 광자 자극에 의한 유도방출(stimulated emission), 분자

간의 충돌에 의한 에너지 손실인 quenching( $Q_{21}$ ), 에너지준위 재분배에 의한 에너지 준위의 변화 및 화학반응에 의한 분자성분의 변화 등이 있다.

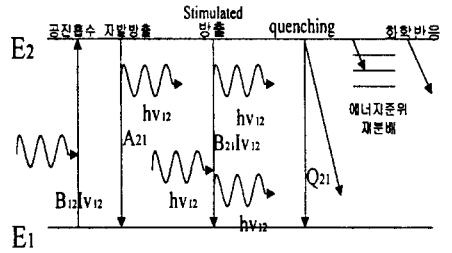


그림 1. 레이저유도 형광(LIF)의 기본원리  
Fig. 1 Basic principle of LIF

이때 자연방출 경로만이 LIF강도에 기여를 하게 되며, LIF강도  $I_f$ 는 다음과 같다.

$$I_f = h\nu_{12}A_{21} \frac{\Omega_c}{4\pi} V_c B_{12} I\nu_{12} N_{tot} \quad (1)$$

여기서,  $h$ 는 플랑크 상수,  $\nu_{12}$ 는 에너지준위 전이에 따른 주파수(파장),  $A_{21}$ 은 자연방출 아인슈타인 계수,  $\Omega_c$ 는 수광부의 입체각,  $V_c$ 는 측정체적(빔의 단면적  $\times$  관측길이),  $B_{12}$ 는 광자흡수 아인슈타인 계수,  $I\nu_{12}$ 는 단위 주파수당 입사레이저강도,  $N_{tot}$ 는 구하고자 하는 분자( $NO$ )의 밀도이다. 아인슈타인 계수는 분광데이터로부터 계산할 수 있다<sup>[9]</sup>. 그림 2는  $NO$ 의 여기파장 및 방출파장을 개략적으로 나타내고 있다.

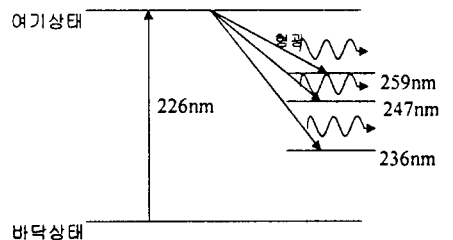


그림 2  $NO$ 의 여기파장 및 방출파장 개략도  
Fig. 2 Schematic diagram of excitation and emission wavelengths of  $NO$

형광을 측정하기 위해서는 먼저 레이저를 이용하여 대상이 되는 입자를 여기시킬 필요가 있다.

NO를 여기시키기 위해서는 다른 입자들에 의한 영향(interferences)을 최소화시킬 수 있는 여기파장을 선택하여야 한다. 즉, 대기압에서  $1\text{cm}^{-1}$  이내에는 다른 여기파장이 있으면 안되며, 신호대 잡음(signal-to-noise)비를 최대화할 수 있는 충분한 강도를 가져야 한다<sup>[6]</sup>.

대기압에서 LIF측정을 하는데 있어, 간섭을 최소화할 수 있는 가장 적당한 NO의 여기파장은  $226\text{nm}$ 이며, 여러 방출 파장 중 가장 감도가 좋은 형광방출파장은  $259\text{nm}$ ,  $247\text{nm}$ ,  $236\text{nm}$  이 세 가지로 알려져있다.<sup>[10]</sup>

### 3. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용될 실험장치의 구성을 그림 3에 나타내었다.

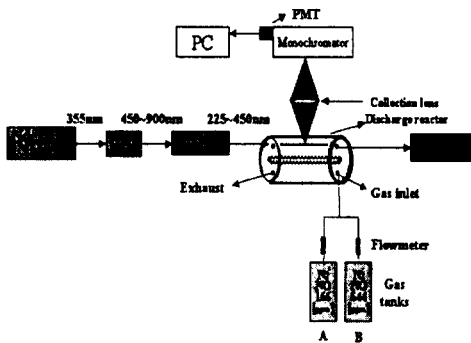


그림 3 실험장치의 구성도

Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup

실험장치는 크게 네 부분으로 구성된다. 첫 번째로, pulsed Nd:YAG 레이저, OPO, Frequency doubler 로 구성된 여기부분이다. 이 여기부를 통해서  $1064\text{nm}$ 의 레이저 입사파장을 NO의 파장인  $226\text{nm}$ 에 맞게 변환할 수 있다. 두 번째로, 방전관 안으로 조사된 레이저광에 의해 방출되는 형광을 검출하기 위한 검출부이다. 다음으로 가스탱크와 Flowmeter로 구성된 가스공급부이다. 실험에 사용할 모의가스는 flowmeter를 통해서 일정하게 공급된다. 그리고 마지막으로 데이터 처리부분이다.

그림 4는 본 연구에서 사용될 방전관의 개략도를 나타내고 있다. 방전관의 직경은  $9\text{cm}$ , 길이는  $30\text{cm}$ 이다. 중심전극은 직경  $6\sim 10\text{mm}$ , pitch간격이  $1\text{mm}$ 인 나선형 전극을 사용한다. 외부전극의 재질은 스테인레스 스틸(stainless steel)을 사용한

다. 관의 입구에는 pyrex glass를 사용한다. pyrex glass의 상부에는 레이저를 조사시키기 위한 창을, 하부에는 샘플가스를 주입하기 위한 창을 관의 양쪽 끝면에 만든다. 그림 3에서처럼 외부전극표면에는 밀도분포를 관의 축방향에 따라 측정하기 위해 창을 만든다

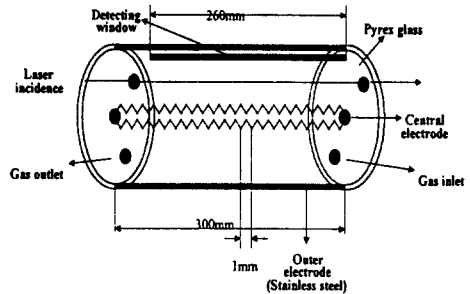


그림 4 방전리액터의 구성도

Fig. 4 Schematic diagram of discharge reactor

Pulsed Nd:YAG 레이저(Continuum Powerlite 8000)의 repetition rates은  $10[\text{Hz}]$ , 펄스지속시간은  $\sim 10[\text{ns}]$ 이다. 에너지는  $310[\text{mJ}]$ ( $355\text{nm}$ 의 경우), 빔 발산각은  $0.45[\text{mrad}]$ 이다. OPO는 레이저에서 발진된 제 3고조파( $355\text{nm}$ )를 받아 다시 시그널파( $\lambda_{\text{sig}}$ ;  $450\sim 710\text{nm}$ )와 아이들러파( $\lambda_{\text{id}}$ ;  $710\sim 900\text{nm}$ )로 분리시킨다. Frequency doubler는 (시그널파 에너지는  $5[\text{mJ}]$ , 아이들러파 에너지는  $3[\text{mJ}]$ )이며, 발산각은  $1.5[\text{mrad}]$   $450\text{nm}$  이상의 파장을 가진 레이저원을 자외선대( $225\sim 450\text{nm}$ )의 파장폭까지 변화시킨다. 즉 원하는 파장의 레이저 빛을 얻기 위해 Nd:YAG 레이저에서 나온 빛의 파장을 OPO와 Frequency doubler를 통해 변화시키는 것이다. 레이저 펄스 에너지는 Joulemeter에 의해 측정된다.

실험에 사용되는 샘플가스로는, 모의 배기가스를 2개의 가스탱크를 이용하여 일정한 비율로 혼합·공급받는다. 각각의 가스탱크의 구성성분을 아래에 나타내었다.

가스탱크 A :  $\text{N}_2$  Balance gas, NO  $166[\text{ppm}]$   
 가스탱크 B :  $\text{N}_2$  Balance gas, NO  $644[\text{ppm}]$ ,

이들 농도를 선택한 이유는 이들 농도가 디젤차량 배기가스의 농도에 해당되기 때문이다<sup>[11]</sup>. 중심전극을  $6\sim 10\text{mm}$ 까지 변화시켜 가면서 일어나는

밀도의 변화를 공간적으로 측정하고자 한다.

방전관 속으로 샘플가스를 주입한 후 DC 전원을 인가하여 방전을 일으킨다. 이때 레이저를 방전이 일어나는 공간속으로 입사시켜, 레이저 광이 방전공간 속에 있는 NO 입자들을 여기시키고, 여기된 입자들이 아래준위로 전이되는 과정에서 생기는 광자의 방출인 자연방출(형광)을 검출하게 된다. 외부전극 표면에 있는 창을 통해 나오는 형광은 레이저 입사방향과 직각을 이루었을 때 가장 감도가 좋으므로 레이저의 진행방향과는 직각방향에서 검출을 하게 되며, 렌즈에 의해 집광된 형광은 monochromator에 의해 나누어지고 이를 지나 photomultiplier(PMT)로 들어가는 광신호는 PMT를 거치면서 전기적 신호로 바뀌게 된다. 최종적으로 이 전기적 신호를 컴퓨터를 이용하여 NO 밀도를 구한다. 신호는 매우 많은 레이저펄스수(예, 1000펄스수)에 대해 평균화되며, 평균화된 데이터를 NO밀도의 분석을 위해 GPIB카드를 거쳐 컴퓨터로 보내지게 된다.

#### 4. 검토 및 전망

LIF법은 측정방법이 비접촉적(nonintrusive)이며 감도가 우수하고 공간적인 분해능이 뛰어난 장점을 가지고 있는 반면, 측정된 신호를 밀도값으로 정확하게 바꾸는 데 있어서는 측정대상과 같이 분포되어 있는 다른 입자들 및 배경 노이즈 등으로 인한 영향을 받을 우려가 있으므로 이러한 영향을 최소화하는 것이 LIF법에 의한 실험결과에 대한 신뢰성을 증가시킬 수 있을 것이다. 다행히 본 실험은 LIF법의 주요 변수인 온도 및 압력의 영향이 배제되어 측정신호의 밀도로의 변환만 원활히 이루어 진다면 실험결과에 대해 만족할 수 있을 것이다. 또한, 본 실험을 통한 결과는 차후 NO<sub>x</sub> 제거용 리액터 제작시 보다 체계적인 자료로 활용될 수 있으리라 생각된다.

#### 참 고 문 헌

[1] NATO Advanced Research Workshop on Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Cambridge University, England, Sept. 21-25, 1992, pp.1-8  
[2] M. Higashi, S. Uchida, N. Suzuki and K. Fujii, "Simultaneous reduction of soot and NO<sub>x</sub> in a diesel engine exhaust by discharge plasma", T.IEE Japan, Vol.111-A, No.5, pp.467-473, 1991

[3] A. C. Gentile, M. J. Kushner, "Microstreamer dynamics during plasma remediation of NO using atmospheric pressure dielectric barrier discharge", J. Appl. Phys., Vol.78, No.3, pp.2074-2085, 1995  
[4] C. Schulz, V. Sick, J. Heinze and W.Stricker, "Laser-induced-fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames with A-X(0,2) excitation", Appl. Opt., Vol.36, No.15, pp.3227-3232, 1997  
[5] A. V. Mokhov, H. B. Levinsky and C. E. van der Meij, "Temperature dependence of laser-induced-fluorescence of nitric oxide in laminar premixed atmospheric-pressure flames", Appl. Opt., Vol.36, No.15, pp.3233-3243, 1997  
[6] D. D. Thomson, F. F. Kuligowski, and N. M. Laurendeau, "Background corrections for laser-induced-fluorescence measurements of nitric oxide in lean, high-pressure, premixed methane flames", Appl. Opt., Vol.36, No.15, pp.3244-3252, 1997  
[7] T. Nielsen, F. Bormann, M. Burrows and P. Andresen, "Picosecond laser-induced-fluorescence measurement of rotational energy transfer of OH A2 $\Delta$ +(v=2) in atmospheric pressure flames", Appl. Opt., Vol.36, No.30, pp.7960-7969, 1997  
[8] 레이저응용 연소진단기술 연구회, "레이저 응용 연소진단기술", pp.129  
[9] C. O. Laux and C. H. Kruger, "Arrays of radiative transition probabilities for the N<sub>2</sub> first and second positive, NO beta and gamma, N<sub>2</sub> first negative, and O<sub>2</sub> Schumann-Runge band systems", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 48, 9-24, 1992  
[10] John A. Dean, Theodore C. Rains, "Flame emission and atomic absorption spectroscopy" pp.309-312, 1975  
[11] R. Bendahan, K. Fujii and M. Higashi, "Nitrogen Oxides Decomposition Using A Dielectric Barrier Discharge Reactor", T.IEE Japan, Vol.118-A, No.4, pp.380-386, 1998