

레이저 유기형광법을 이용한 펄스 배리어 방전 공간에서의 NO분자에 대한 시·공간적 밀도변화 측정

(A Spatio-Temporal Density Measurement of NO Molecules in Pulsed Barrier Discharge
Using Laser Induced Fluorescence)

한상보*

(Sang-Bo Han)

요 약

본 논문은 대기압 펄스 배리어 방전을 이용하여 NO 가스를 무해한 물질로 환원시키기 위하여 방전공간에서의 NO 분자의 생성 및 제거과정에 대하여 레이저 유기형광법을 이용하여 시·공간적인 밀도변화를 측정 및 분석하였다. 사용된 펄스 배리어 방전리액터는 진전속도가 $2.7 \times 10^6 [m/s]$ 인 1차 스트리머가 음극 표면에 도착한 이후에 2차 스트리머가 양극 부근에 발생되었다. 그리고, 펄스 레이저에 의하여 NO 분자만을 효율적으로 상위준위로 여기시키기 위하여 Nd:Yag 및 염료 레이저를 복합하여 226[nm]의 자외광을 방전공간으로 도입하였으며, NO 분자만을 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ 으로 여기시키고, 여기된 분자들이 낮은 준위 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(0,2), (0,3)$ 로 복귀됨에 따라 방출되는 주요한 형광신호를 측정하였다. NO 분자의 시·공간적 변화 측정결과로부터 NO 가스를 효율적으로 제거하기 위해서는 산소농도를 가능한 2 [%]이하로 낮추고, 2차 스트리머 진전에 의해서 충분하게 방전공간에서 NO 환원반응을 유발할 수 있도록 제어하는 것이 필요하다고 판단된다.

Abstract

This paper tried to find out NO generation and removal mechanisms in the space of the atmospheric pulsed barrier discharge using laser induced fluorescence method, which is a very effective approach to the measurement of spatio-temporal density of specific molecules. The propagation velocity of the primary streamer reaches about $2.7 \times 10^6 [m/s]$ and the secondary streamer is produced in the vicinity of positive electrode after the primary streamer finished. In this work, pulse Nd:Yag and Dye lasers are used for generating the specific wavelength of 226[nm], which is possible to excite NO molecules into $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ and fluorescence signals as the transition of $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(0,2), (0,3)$ is measured. For the effective removal of NO molecules in the plasma discharge process, the lower oxygen contents are needed and the influence of secondary streamer for the reduction mechanism of NO molecules is important.

Key Words : Laser Induced Fluorescence, NO, Pulsed Barrier Discharge, Rotational Temperature

* 주저자 : 경남대학교 전기공학과

Tel : 055-249-2635, Fax : 055-249-2839, E-mail : hansangbo@kyungnam.ac.kr

접수일자 : 2010년 2월 26일, 1차심사 : 2010년 3월 2일, 심사완료 : 2010년 3월 16일

1. 서 론

플라즈마 프로세스에서는 전자와 가스분자와의 충돌에 의하여 이온 및 라디칼과 같은 다양한 화학종들이 생성되며, 이들 화학종들은 기존의 화학적 처리방법에서는 불가능한 새로운 화학반응을 저온에서 짧은 시간에 유도할 수 있다는 큰 특징을 가지고 있다.

따라서, 대기압 방전 플라즈마 프로세스의 효율을 향상시키기 위해서는 프로세스 내의 다양한 화학종들의 밀도 및 변화를 조사하여 화학반응과정을 이해할 필요가 있다.

특히, 플라즈마 내부의 라디칼들은 반응성이 강하고 불안정하며, 수명이 상당히 짧기 때문에 GC-MS 또는 FTIR과 같은 분석기법으로는 측정이 불가능하다.

플라즈마 내의 여러 화학종의 거동을 이해하기 위한 방법으로서 자체 발광하는 화학종인 경우에는 일반적인 분광분석법(OES, Optical Emission Spectroscopy)을 이용하여 해석할 수 있지만, 비발광 화학종 및 수명이 짧은 라디칼인 경우에는 레이저 유기형광법(Laser-Induced Fluorescence: LIF), 라만분광법, 레이저 흡수법 등을 이용해야만 한다. 그 중에서도 LIF 측정법이 감도가 매우 높고, 시·공간 분해능이 높기 때문에 수명이 짧은 라디칼들을 분석하는데 가장 적절하다고 볼 수 있다.

LIF를 이용하여 ArF 펄스 레이저를 이용한 화염중의 NO 분자 측정[1], 화염 중 NO 분자의 2차원 회전온도 측정 [2], Nd : Yag 레이저를 이용한 부극성 스트리머 진전 후의 방전공간 NO 분자의 2차원분포 측정[3], RF 방전 내부의 N₂ 분자에 대한 준안정상태($A^3\Sigma_u^-$) 밀도 측정[4], KrF 엑시머 레이저를 이용한 대기압 펄스방전 내부의 NO 형성 메카니즘 분석[5] 등 다양한 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 LIF의 원리를 설명하고, 사용된 펄스 배리어 방전 리액터의 방전특성을 논하였으며, NO 분자의 절대밀도를 산출하기 위한 회전온도 산출을 통하여 방전 공간에서의 NO 분자의 시·공간적 밀도변화를 조사하여 NO의 효율적인 제거방법에 대하여 제안하였다.

2. 본 론

2.1 레이저 유기형광법의 원리

레이저 유기형광법은 기체, 고체, 액체를 비롯하여 플라즈마 내부를 구성하고 있는 성분들의 농도를 비접촉으로 측정가능하기 때문에 다양한 분야에서 폭넓게 이용되고 있으며, 그 원리로는 레이저의 파장을 수 [nm] 이하로 가변시켜 특정 분자의 천이에 공명시킴으로서 분자를 전자 기저준위로부터 전자 여기준위로 여기시킨 후 기저상태로 복귀할 때에 방사되는 형광을 측정하는 방법이다.

그림 1에 보인 것처럼 분자의 에너지 준위도를 보면, 준위 2와 1의 에너지 차에 해당하는 파장의 레이저를 조사하면, 준위 1의 분자는 레이저를 흡수하여 준위 2로 여기된다. 이때의 단위시간당 여기확률은 준위 1에서 2로의 아인슈타인 흡수계수 B_{12} 와 레이저 에너지 밀도(I_L)의 곱으로서 $B_{12}I_L$ 으로 나타낼 수 있으며, 준위 2로 여기된 분자는 자연방출, 유도방출 및 퀸칭(Quenching)에 의해 아래의 준위로 천이한다. 자연방출은 자발적인 발광을 동반한 천이로서 준위 1로의 천이확률은 아인슈타인 자연방출계수(A_{21})로 나타낼 수 있으며, 유도방출은 레이저 조사에 의해 유도적으로 생성된 천이로서 천이확률은 $B_{21}I_L$ 로 나타낼 수 있다. 즉, 레이저 에너지밀도에 의존한다. 또한, 퀸칭은 발광이 없는 천이로서 주위분자와의 충돌에 의해 다른 준위로 천이하는 것을 의미하며, 퀸칭에 의해 임의의 준위 i 로 천이하는 확률은 Q_{2i} 라 할 수 있다.

레이저 조사 중($t \leq T_L$)에 준위 1과 2에서의 시간에 따른 밀도변화는 아래의 식 (1), (2)와 같으며, 준위 2의 밀도는 식 (3)과 같이 도출된다. (초기조건 $N_2(0) = 0$)

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N_1}{g_1} \right) = A_{21} \frac{N_2}{g_2} - B_{12} I_L \left(\frac{N_1}{g_1} - \frac{N_2}{g_2} \right) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N_2}{g_2} \right) = -(A_2 + Q_2) \frac{N_2}{g_2} + B_{12} I_L \left(\frac{N_1}{g_1} - \frac{N_2}{g_2} \right) \quad (2)$$

$$N_2(t) = \frac{g_2}{g_1} \frac{B}{K} N_1(0) \{ e^{-(2B+Z_2-K)t/2} - e^{-(2B+Z_2+K)t/2} \} \quad (3)$$

여기서, $A_2 = \sum_i A_{2i}$, $Q_2 = \sum_i Q_{2i}$, $Z_2 = A_2 + Q_2$,

$B = B_{12}I_L$, $K = \sqrt{Z_2^2 + 4B_{12}^2 I_L^2 + 4A_{21}B_{12}I_L}$ 이다.

레이저 조사 이후($t > T_L$)에는 유도흡수가 존재하지 않으므로 아래의 식 (4), (5), (6)과 같이 변형된다.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N_1}{g_1} \right) = A_{21} \frac{N_2}{g_2} \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N_2}{g_2} \right) = -(A_2 + Q_2) \frac{N_2}{g_2} \quad (5)$$

$$N_2(t) = N_2(T_L) e^{-Z_2(t-T_L)} \quad (6)$$

이때, 레이저 조사에 의해 측정된 형광신호, 즉 LIF 신호강도는 레이저 조사 중 및 조사 이후로 분리하여 아래 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_{LIF} = cV \int_0^\infty A_{23} N_2(t) dt \quad (7)$$

$$= cVA_{23} \left(\int_0^{T_L} N_2(t) dt + \int_{T_L}^\infty N_2(t) dt \right)$$

또한, NO 분자에 대한 임의의 회전준위(i)의 분자밀도($N_i(0)$)는 아래의 식 (8)에 의해 계산될 수 있다.

$$N_i(0) \approx \frac{g_{J''}}{g_{J'}} \frac{I_{LIF} \times \sum (A_{V'-V''} + Q_{V'-V''})}{V \times B_{V''-V'} \times T_L \times \sum cA_{V'-V''}} \quad (8)$$

“수식의 각 기호설명은 본 논문 끝에 주석으로 표기하였다.”

2.2 NO분자의 회전온도 및 밀도측정법

2원자 분자의 에너지 준위는 전자준위, 진동준위, 회전준위의 3가지로 구별되며, NO 분자의 전자여기 에너지 준위도를 그림 2 (a)에 나타내었다. NO 분자의 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ 전자천이를 위해서는 225~227

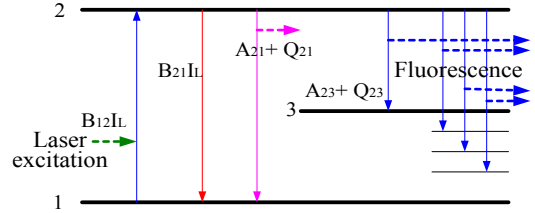
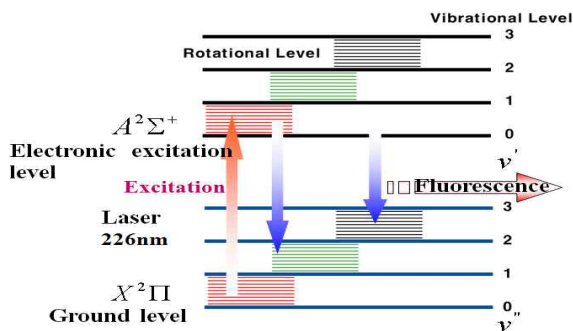


그림 1. 레이저 유기형광법의 분자여기 및 형광과정
Fig. 1. Excitation and fluorescence process by LIF method

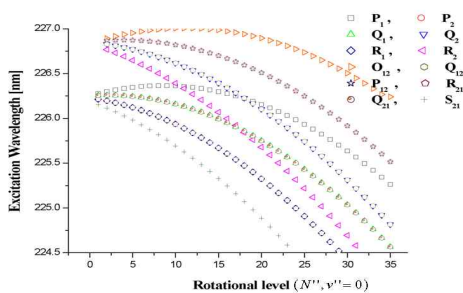
[nm] 부근에 다수의 천이준위가 존재하여 효율적으로 여기시키는 것이 가능하다. 괄호안의 숫자는 진동준위를 의미한다. 천이규칙으로서 서로 다른 준위로 천이할 때에는 회전준위 변화(ΔJ)는 -1, 0, +1이 허용되며, 전자스핀을 제외한 회전준위변화(ΔN)는 -2, -1, 0, 1, 2을 모두 만족해야만 천이가 가능하다. 각각에 대하여 O, P, Q, R, S라 불린다. 전자 스핀의 방향을 아래첨자 1, 2를 이용하여 전자스핀의 변화가 있는 경우와 변화가 없는 경우로서 12개의 천이가 존재한다. (P11, P22, Q11, Q22, R11, R22, O12, P12, Q12, Q21, R21, S21) 첨자가 동일한 경우는 전자스핀의 변화가 없는 경우를 의미한다. 예를들어, 여기회전준위 22번째(N')이고, 전자스핀(s)이 +1/2이라고 가정했을 때, P11인 경우는 기저회전준위 23번째(N'')이며, 동일한 전자스핀(s) +1/2으로 천이한다는 것을 의미한다. 각각의 천이는 ${}^{\Delta J} \Delta N_{FF''}(N'')$ 으로 간략하게 나타낼 수 있다.

이처럼, NO 분자를 225~227[nm] 영역의 레이저 빔을 이용하여 $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+(0,0)$ 으로 천이시킬 때, 그림 2 (b)에서와 같이 기저상태의 다양한 회전준위(N'')에 대하여 적절한 유도흡수 파장들이 존재하는데, 동일한 파장에 대하여 소수의 회전준위만을 여기시킬수 있는 준위 P22(22)와 P12(22)를 선택하여 실험을 진행하였다.

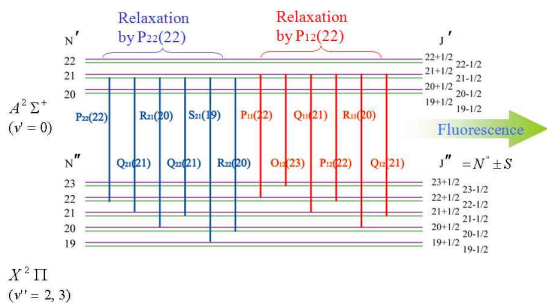
두 개의 회전준위로의 여기에 따른 형광 파장의 천이양상을 그림 2 (c)에 나타내었으며, 이때의 주요한 형광 파장은 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(0,1)$ (237[nm]),
 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(0,2)$ (248[nm]),
 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(0,3)$ (258[nm]),
 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(0,4)$ (272[nm])이 존재한다.



(a) NO 분자의 여기 및 형광과정



(b) $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ 천이에 대한 회전준위별 여기파장



(c) $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(0,2)(0,3)$ 천이에 따른 형광

그림 2. NO 분자에 대한 레이저 유기형광법의 여기 및 형광과정

Fig. 2. Excitation and fluorescence process of NO molecules by LIF method

그리고, 방전공간이 열평형상태라고 가정하였을 때, 임의의 준위(i)의 분자밀도(N_i)는 식 (9)와 같이 볼츠만 분포에 의해 결정할 수 있다.

$$N_i = Z(T)g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (9)$$

식 (3)에서 g_i 를 이항하고, 양변에 로그를 취하면,

$$\ln\left(\frac{N_i}{g_i}\right) = \ln Z(T) - \frac{E_i}{kT} \quad (10)$$

로 된다.

식 (10)을 이용하여 볼츠만 플롯의 기울기로부터 회전온도를 산출할 수 있다. 이렇게 계산된 회전온도를 이용하여 이미 알고 있는 표준가스의 농도와 비교함으로써 측정가스 중에 존재하는 NO 분자의 절대밀도를 아래와 같이 계산할 수 있다.

임의의 준위의 밀도 N_i 가 전체 분자밀도 N 에서 차지할 비율은 식 (11)과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{Z(T)g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i Z(T)g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (11)$$

표준가스 및 측정가스에 대하여 위첨자 s 및 g 를 각각 추가하여 식 (11)을 다시 정리하면, 아래 식 (12)에 의해 절대밀도를 산출할 수 있다.

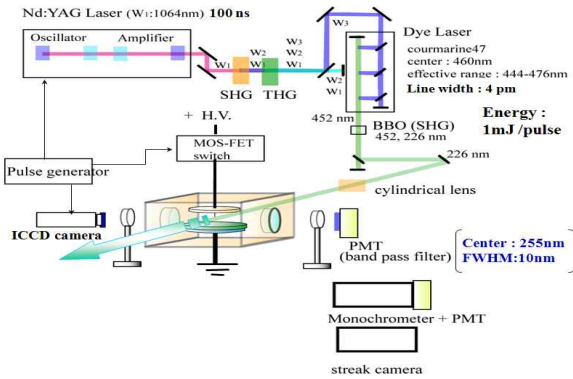
$$N^g = N^s \frac{N_i^g}{N_i^s} \exp\left\{-\frac{E_i}{k} \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T^g}\right)\right\} \quad (12)$$

(여기서, T^s : 298[K])

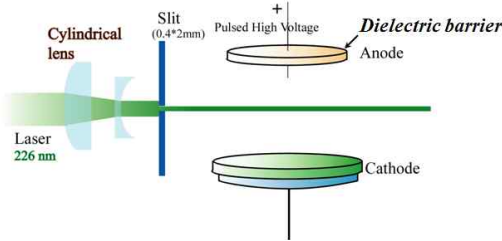
3. 실험장치 및 구성도

그림 1의 원리에서와 같이 NO 분자를 여기시켜 형광을 측정하기 위하여 그림 3 (a)에서와 같이 레이저 분광분석 시스템을 구성하였다. Nd : Yag 펄스 레이저(Continuum, 10[Hz])에서 100[ns]의 1,064[nm] 파장이 발진되고, SHG(Second Harmonic Generation) 및 THG(Third Harmonic Generation) 결정소자를 통과하면서 기본파(1,064[nm]) 이외에 532[nm] 및 266 [nm] 파장의 새로운 빛이 발생된다. 이렇게 발생된 3 개의 파장 중에서 반사경을 통하여 266[nm]만을 염료 (Dye, Coumarine 47) 레이저(Lambda Physik, Scan-

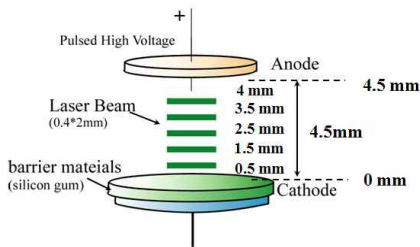
mate)에 도입시켜 452[nm]의 파장을 새롭게 발생시킨다.



(a) NO 분자에 대한 LIF 실험장치의 구성도



(b) 방전 리액터로 도입된 레이저 빔의 측면



(c) 방전 리액터로 도입된 레이저 빔의 정면

그림 3. LIF 실험장치의 구성도
Fig. 3. Experimental setup for LIF measurement

그리고 452[nm]의 파장은 다시 SHG 소자(BaB_2O_4 결정)를 통과하면서 226[nm]의 파장을 발생시킨다[6]. 다음으로 226[nm] 파장만을 반사경으로 분기시켜, 실린더형 렌즈 및 슬릿을 통해 방전공간으로 1[mJ] 에너지의 레이저를 도입시켰다. 방전공간으로 도입된 레이저 빔의 측면과 정면도를 그림 3 (b) 및 (c)에 나타내었다. 레이저 빔의 발생 및 형광 측정시스템은 펄스

발생기(Stanford Research Systems, DG535)를 통하여 동기시켰으며, 측정 장치로는 Monochromater (Hamamatsu, C5095), PMT(Photomultiplier tube, R928), ICCD 카메라(IntraSpec V), Streak 카메라(C2830) 등을 이용하였다. 그리고, 방전 리액터의 인가전압은 30[kV]까지 가변 양극성 펄스전압을 사용하였으며, 가스유량은 N_2 분위기 가스에 O_2 및 NO를 추가하면서 5[L/min]로 고정된 상태에서 실험을 진행하였다. 방전 리액터는 침대 평판 구조(갭 : 4.5[mm])로 배리어 방전을 발생시키기 위해 하단의 음극 상부에 테프론 시트(두께 : 3[mm])로 절연시키고, 레이저 빔을 그림 3 (c)에서와 같이 시트모양(0.4×2[mm])으로 방전공간에 도입시켰다.

공간적인 변화를 측정하기 위하여 레이저 빔의 위치는 고정시키고 방전 리액터의 높이만을 음극으로부터 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4[mm]로 조절하면서 NO 분자의 밀도 및 온도변화를 측정하였다.

또한, 방전리액터에 레이저 빔과 동기된 고전압 펄스를 발생시키기 위하여 그림 4에서와 같은 펄스발생 회로를 제작하여 실험하였다. 회로는 직류 고전압원을 이용하여 콘덴서에 충전시키고, MOS-FET 스위치(BEHLKE, HT S652-03-LC)를 동작시킴에 의하여 콘덴서에 충전된 전압을 순간적으로 방전시킴으로서 침전극에 양극성 펄스 전압이 인가되도록 구성하였으며, 실제 방전에 인가되는 전압은 고전압 프로브(Tektronix, P6015A)를 이용하여 측정하였으며, 방전 전류는 로고우스키 코일(Pearson, 2878)을 이용하여 측정하였다.

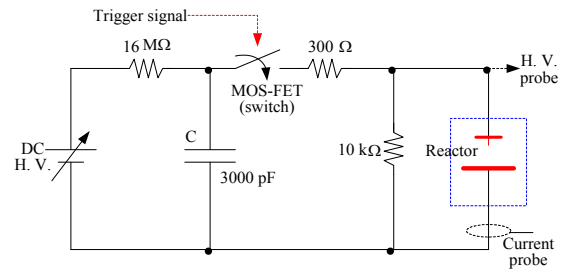
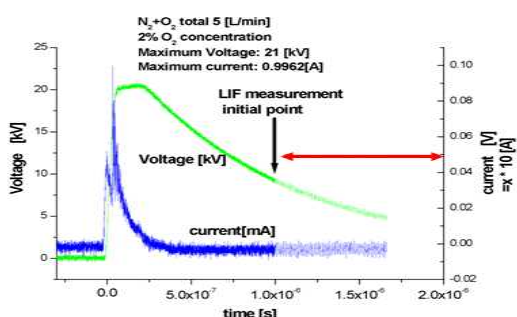


그림 4. 방전리액터의 펄스발생 회로
Fig. 4. Pulse generation circuit of the discharge reactor

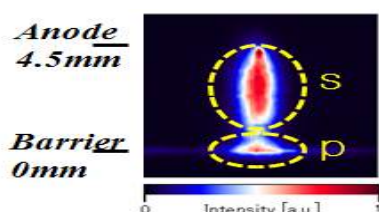
4. 실험 결과 및 고찰

4.1 펄스 배리어 방전의 특징

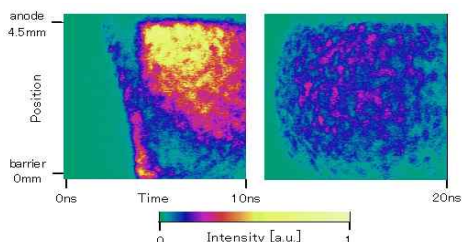
아래의 그림 5는 전압 21[kV]를 인가하였을 때, 펄스 배리어 방전의 전압·전류파형 및 ICCD 카메라에 의한 전 발광 및 스트리머 진전속도 측정결과를 나타낸 것이다.



(a) 펄스 배리어 방전의 전압 및 전류 파형



(b) ICCD 카메라에 의한 전 발광 측정결과 (필터 없음)



(c) Streak 카메라에 의한 1, 2차 스트리머 측정결과

그림 5. 펄스 배리어방전의 전압·전류관계 및 발광측정 (표기 p : 1차 스트리머, s : 2차 스트리머)

Fig. 5. The correlation between applied voltage and discharge current, and discharge emission

그림 5 (a)에서 방전전류 파형에 있어서 두 개의 피크가 나타나는데, 첫 번째 피크는 1차 스트리머가 진전하여 음극에 도달했을때의 전류를 나타내며, 두 번째 피크는 방전공간에 남아있던 양이온으로부터의 2차 스트리머에 의한 전류를 의미한다.

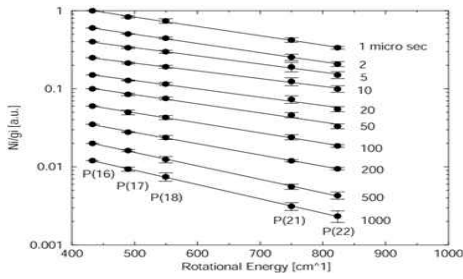
LIF 측정 시간영역은 1, 2차 스트리머 진전이 완료된 방전 개시 후 1[μ s]부터 100[ms]까지의 시간에 대하여 측정하였다. 그림 5 (b)에서와 같이 양극과 음극에 걸쳐서 전체적으로 발광을 하고 있지만, 실제적으로는 1차 스트리머와 2차 스트리머가 겹쳐 있는 것을 의미하며, 그림 5 (c)로부터 이들 각각에 대한 스트리머 진전과정을 보면, 1차 스트리머가 음극에 도착한 이후(약 5[ns])에 2차 스트리머가 양극 부근에 나타났으며 방전이 개시된 후 약 20[ns]에서 방전이 종료됨을 알 수 있다. 아울러, 1차 스트리머의 진전속도는 약 2.7×10^6 [m/s]임을 알 수 있다.

4.2 NO 분자의 회전온도에 대한 시·공간적 변화측정

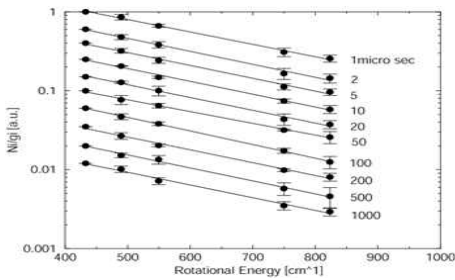
NO 분자에 대한 한 개의 회전준위만을 여기시킬 수 있는 천이로서 P12(22), P12(21), P12(18), P12(17), P12(16)(각 천이에 대하여 스핀변화 없는 경우 포함)을 이용하여 방전 개시 이후의 회전온도를 측정하였다. ($A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$)

침전극 양극 부근과 방전공간의 중심부근에서의 시간적 변화에 따른 각 회전준위별 밀도변화를 그림 6 (a) 및 (b)와 같이 측정하고, 측정된 결과에 대한 기울기를 이용하여 회전온도의 시·공간적 변화를 그림 6 (c)와 같이 도출하였다.

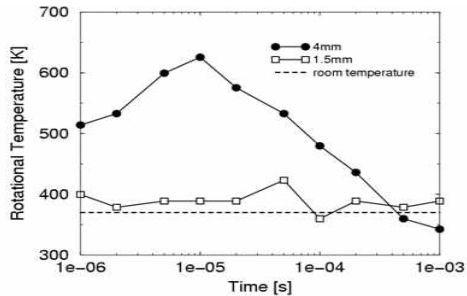
침전극 부근에서의 회전온도는 10[μ s]시점에서 약 620[K]에 이르렀으며, 그 이후는 서서히 감소하였다. 하지만, 방전영역 중간부근에서는 약 400[K] 정도로서 상온(298[K])보다 약간 높음을 알 수 있다. 각 시간에 따른 온도 측정결과와는 절대 밀도를 측정하는데 활용하였다.



(a) 시간에 따른 침전극 부근의 NO 밀도변화 (음극으로부터 4[mm] 위치)



(b) 시간에 따른 방전영역 중간 부근의 NO 밀도 변화(음극으로부터 1.5[mm] 위치)



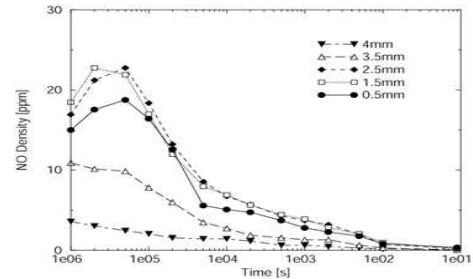
(c) NO 분자의 시·공간적 회전온도 변화

그림 6. NO 분자의 시·공간적 회전온도변화 측정결과 (N₂ : O₂ = 80 : 20[%], NO : 0[ppm], 인가전압: 28[kV])

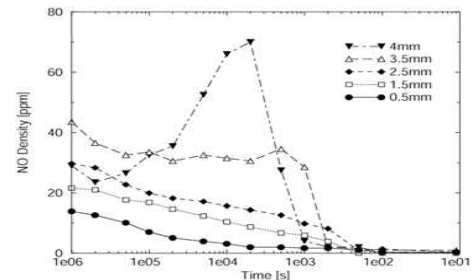
Fig. 6. Results on the change of spatio-temporally rotational temperature of NO molecules

그림 7은 초기에 NO가 존재하지 않는 경우에 산소 농도를 변화시키기에 따른 NO 분자의 시·공간적 변화를 보인 것으로서, 그림 7 (a)에서 NO 분자의 농도가 방전공간의 중간 이하부근에서 5[μs]시점까지 활발하게 생성되고 있음을 알 수 있다. 특히, 음극 부근에서의 NO 밀도가 증가되고 있는데 이것은 2차 스트리머의 확산에 의해 방전공간 내에서 NO 생성에 관여하고

있는 것으로 판단된다. 이때의 주요한 화학반응으로는 아래의 반응식 (13)~식 (16)이 고려된다. 하지만, 5[μs] 이후에는 100[ms]까지 급속하게 NO 밀도가 전 공간에서 감소되고 있음을 보였으며, 음극부근에서 감쇠속도가 양극에 비해 다소 느림을 알 수 있다. 산소 농도를 10배 증가시킨 그림 7 (b)에서는 1 [[μs]에서 침전극 부근의 농도가 음극부근에 비해 2배 이상 높으며, 양극 근처 부근(역삼각형)에는 서서히 증가하여 200[μs]에서 약 70[ppm]까지 증가하고, 그 이후에는 급격하게 감소되고 있다. 이렇게 NO 밀도가 증가되는 것은 2차 스트리머에 의하여 산소분자가 해리되어 아래의 반응식 (14) 및 (15)와 같은 화학반응에 의한 것으로 사료된다.



(a) 산소농도가 2[%]인 경우



(b) 산소농도가 20[%]인 경우

그림 7. 산소농도에 따른 NO 분자의 밀도 변화 (초기 NO 농도 : 0[ppm], 인가전압 : 28[kV])

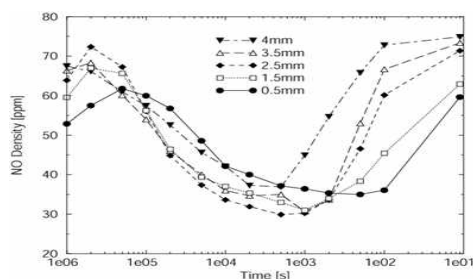
Fig. 7. The change of NO density according to oxygen concentration

그림 8은 방전공간에 초기부터 NO 분자가 70[ppm] 존재할 경우에 대하여 산소농도의 변화에 따른 NO 분자 밀도의 시·공간적 변화를 보인 것이다. 그림 8 (a)의 경우에는 방전 이후 1[μs]에서 음극 부분의 농도가

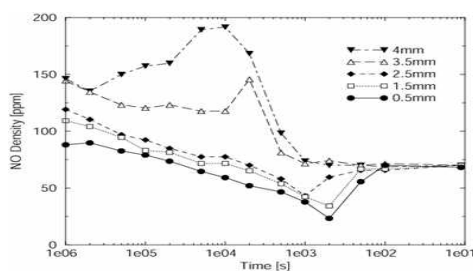
초기 NO 농도보다 환원 또는 산화반응에 의하여 10~20[ppm]정도 감소되었으며, 그 이후 4[μ s]까지 서서히 증가하다가 그림 7 (a)에서와 같이 감소되는 경향을 나타내었다. 500[μ s] 이후에 NO 밀도가 증가하는 것은 NO 가스가 측정영역으로 확산되기 때문으로 사료된다.

그림 8 (b)에서는 1[μ s] 시점에서 모든 공간에서의 NO 분자가 증가되었음을 알 수 있으며, 2[μ s]시점에서 침전극 부근(역삼각형)의 NO 분자의 밀도가 급격하게 증가한 후 400[μ s] 시점에서 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 음극 부근에서는 2[ms]에 이르기까지 계속적으로 감소되고, 그 이후 서서히 초기 NO 농도로 포화되어가는 경향을 나타내었다.

본 실험 조건에서는 약 500[μ s]를 전후해서 가스의 확산영향이 나타나고 있는 것으로 사료되며, 500[μ s] 이전의 밀도변화는 공간에 존재하는 2차 스트리머에 의한 공간중의 양이온과 구성 성분과의 반응에 의해 NO 분자의 밀도 변화를 초래하고 있는 것으로 사료된다.



(a) 산소농도가 2[%]인 경우



(b) 산소농도가 20[%]인 경우

그림 8. 산소농도에 따른 NO 분자의 밀도변화
(초기 NO 농도 : 70[ppm], 인가전압 : 28[kV])
Fig. 8. The change of NO density according to oxygen concentration

따라서, NO 분자를 효율적으로 제거하기 위해서는 그림 8 (a) 결과와 같이 산소농도를 가능한 2 [%]이하로 낮추고, 환원반응이 활발하게 일어날 수 있는 시간적인 여유를 두고(방전직후 500[μ s]) 반복적으로 펄스를 인가하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 이때, 2차 스트리머 진전에 의해서 충분히 방전공간에서 NO 환원반응을 유발할 수 있도록 제어하는 것이 효율을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

아래의 반응식들은 NO 분자에 대한 생성, 산화, 환원의 주요한 반응들을 나타낸 것이다.

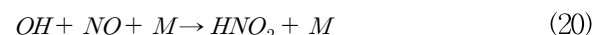
i) 생성반응



ii) 환원반응



iii) 산화반응



5. 결 론

본 논문에서는 레이저 유기형광법을 이용하여 NO 분자에 대한 방전공간의 시·공간적인 밀도변화를 측정 및 분석하였으며, 주요한 결과는 다음과 같다.

- 1) 대기압 펄스 배리어 방전에서 1차 스트리머가 도착한 이후에 2차 스트리머가 양극 부근에 나타났으며 방전이 개시된 후 약 20[ns]에서 방전이 종료되었고, 1차 스트리머의 진전속도는 약 2.7×10^6 [m/s]이었다.
- 2) NO 분자의 밀도를 산출하기 위한 회전온도의 시·공간적인 변화는 방전개시 후 침전극 부근(10[μ s])에서 약 620[K]에 이르렀으며, 중간부근에서는 약 400[K] 정도로서 상온(298[K])보다 약간 높았다.
- 3) NO 분자를 효율적으로 제거하기 위해서는 산소

농도를 가능한 낮추고, 2차 스트리머의 진전에 의해서 충분하게 방전공간에서 NO의 환원반응을 유발할 수 있도록 제어하는 것이 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 논문은 2010학년도 경남대학교 학술연구장려금 지원에 의한 것임.

References

[1] A. M. Wodtke, L. Huwel, H. Schluter, G. Meijer, and P. Andersen, "High-sensitivity detection of NO in a flame using a tunable ArF laser", *Optics Letters*, Vol. 13, No. 10, 910-912, 1988.

[2] Masafumi Yorozu, Yasuhiro Okada, and Akira Endo, "Two Dimensional Rotational Temperature Measurement by Multiline Laser Induced Fluorescence of Nitric Oxide in Combustion Flame", *Optical Review*, Vol. 3, No. 4, 293-298, 1996.

[3] Gregory J. Roth and Martin A. Gundersen, "Laser-Induced Fluorescence Images of NO Distribution After Needle-Plane Pulsed Negative Corona Discharge", *IEEE Trans. Plasma Science*, Vol. 27, No. 1, 28-29, 1999.

[4] S De Benedictisy, G Dilecceyand M Simekz, "LIF measurement of N2 population density in a pulsed rf discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 31, 1197-1205, 1998.

[5] Ryo Ono and Tetsuji Oda, "NO formation in a pulsed spark discharge in N2/O2/Ar mixture at atmospheric pressure", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 35, 543-548, 2002.

[6] S De Benedictisy, G Dileccey and M Simekz, "The NO(A $^2\Sigma^+$) excitation mechanism in a N2-O2 pulsed RF discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 30, 2887-2894, 1997.

주 석

- V : 측정영역의 체적 [m^3] (=0.8 mm^3)
- g_i : 준위 i 의 축퇴($g = 2J+1$)
- N_2 : 여기준위의 분자밀도 [m^{-3}]
- T_L : 레이저 조사시간 [s] (=10 ns)
- $A_{V'-V''}$: V' 과 V'' 사이의 자연발광계수 [s^{-1}]
- $Q_{V'-V''}$: V' 에서의 퀘칭 상수 [$cm^3 s^{-1}$]
- $B_{V''-V'}$: V'' 과 V' 사이의 유도흡수계수 [$s^{-1}J^{-1}m^2$]
- J' : 전자여기준위의 스핀을 포함한 전각운동량
- J'' : 기저준위의 스핀을 포함한 전각운동량
- E_i : 회전준위 i 의 에너지 [J] k : 볼츠만 상수 [JK^{-1}]

◇ 저자소개 ◇



한상보 (韓尙甫)

1972년 9월 22일생. 1998년 경남대학교 공대 전기공학과 졸업. 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2004년 동경대학교 전자공학과 졸업(박사). 2005~2008년 한국전기연구원 선임연구원. 현재 경남대학교 공대 전기공학과 교수.