



Received: 2025/07/21
Revised: 2025/07/31
Accepted: 2025/09/09
Published: 2025/09/30

***Corresponding Author:**

Min-Gyu Jeon

Dept. of Mechanical System Engineering, Republic of Korea Naval Academy
1 Jungwon-ro, Jinhae-gu, Changwon-si, Gyung-sangnam-do, 51704, Republic of Korea
Tel: +82-55-907-5335
E-mail: mgjeon@navy.ac.kr

광학측정기술을 이용한 OH 라디칼 모니터링 기술 연구

A Study on Monitoring OH Radicals Using Optical Measurement Techniques

전민규*

해군사관학교 기계시스템공학과 부교수

Min-Gyu Jeon*

Associate professor, Dept. of Mechanical System Engineering, Republic of Korea Naval Academy

Abstract

2030년까지 온실가스 배출량을 40% 이상 감축하기 위해서는 대기 중 메탄 수명을 정확히 예측하는 것이 중요하다. 메탄은 OH 라디칼과 반응해 분해되며, 이는 지구 복사 균형에 영향을 미친다. 그러나 OH 라디칼은 반응성이 크고 수명이 짧아 측정이 어렵다. 기존 분광법은 감도와 복잡성에 한계가 있다. 본 연구는 TDLAS를 활용해 OH 라디칼을 정밀 측정하고, SD-LBC 기법을 이용하여 흡광도 분석 향상을 도모한다.

Monitoring atmospheric methane is essential to achieve a 40% emission reduction by 2030. Methane reacts with hydroxyl (OH) radicals, which help purify air and influence radiative balance. However, their high reactivity and short lifetime make OH radicals hard to detect. Existing methods like absorption spectroscopy and laser-induced fluorescence face limitations. This study employs tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) and SD-LBC to improve measurement accuracy.

Keywords

OH 라디칼 검출(OH Radical Detection), 메탄 산화(Methane Oxidation), 표준편차-선형기준수정(SD-LBC), 대기 모니터링(Atmospheric Monitoring), 가변 다이오드 레이저 흡수 분광법(TDLAS)

Acknowledgement

본 논문은 2025년 해군사관학교 해양연구소 학술연구과제 연구비의 지원으로 수행된 연구임.

1. 서론

환경에 대한 국내외 다양한 규제가 있다. 이중 파리협정에 따르면 2030년까지 온실가스 배출량을 최소 40% 이상 감축해야 한다. 이러한 목표 달성을 위해서는 온실가스 중 CO₂ 다음으로 많은 비중을 차지하는 대기 중 메탄 수명을 정확히 예측해야 한다. 메탄은 대기 중에서 OH 라디칼과의 반응으로 CO₂와 수증기로 분해된다. 이러한 반응은 지구의 복사 균형에 영향을 미치며, 이러한 이유로 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)에 따르면 2030년까지 지구 전체 메탄 배출량을 2020년보다 낮은 30% - 60% 수준으로 줄여야 한다고 한다. 또한 대한민국은 2050년 탄소중립 달성을 법으로 명시하여 2030년까지 온실가스 총배출량을 2018년 대비 40% 감축하는 중간 목표를 설정한 바 있다. 이러한 복합적인 이유로 온실가스의 정밀 모니터링이 필요하며, OH 라디칼 반응 경로를 포함한 화학 모사 및 검증 또한 요구된다.

OH 라디칼은 산화·환원 경로를 통해 유기분자들을 분해하여 공기를 정화한다. 고급산화공정의 반응 메커니즘은 잔류시간이 매우 짧은 라디칼의 성향으로 인해 모니터링하기 매우 어렵다. OH 라디칼 측정 방법으로는 흡수 분광법(absorption spectroscopy)[1-3]과 형광 분광법(LIF, laser-induced fluorescence)[4-5] 등이 있다. 다만 전자의 경우 OH 흡광도 자체가 매우 작아 정밀 농도 측정이 어렵고 외부 환경 영향에 간섭에 취약하다. 후자는 민감도와 빠른 응답의 장점을 가지고 있으나 시스템이 복잡하고 교정이 어렵다.

이러한 문제들을 해결하기 위해 본 연구에서는 변 다이오드 레이저 흡수 분광법(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)[6-11]를 적용하여 OH 라디칼과 같은 농도가 낮고 반응성이 높은 기체 종의 측정에 이용하고자 한다. 이때 공기정화 기술로 물을 전기분해하여 라디칼 종을 발생[12]시키는 시스템을 이용하여 물 입자와 함께 측정한다. 이 방식은 TDLAS 특정 흡수선에 정밀하게 파장 대역을 고정할 수 있으므로 다른 물질의 간섭없이 OH 라디칼의 농도 측정이 될 것으로 판단된다. 또한 TDLAS는 흡수선 분해가 중요하므로 해당 파장대역에서 OH 라디칼 흡광도만을 추출하기 위한 방식으로 SD-LBC (standard deviation-linear baseline correction)를 이용하여 측정 거리에 따른 OH 라디칼 잔존 여부를 평가하고자 한다.

2. OH 라디칼 광학 측정 이론

OH 라디칼을 측정하기 위해 본 연구는 가스농도 측정에 우수한 성능을 보이는 TDLAS를 적용하고자 한다. TDLAS는 특정 가스 분자가 특정 파장대역에서 에너지를 흡수하는 성질을 이용한 것이다. 일반적으로 H₂O 분자는 1,388 nm 또는 1,395 nm 인근 파장 영역에서 빛의 흡수도가 큰 것으로 알려져 있다. 또한 OH 라디칼은 1,395 nm 파장 영역에서 빛의 흡광도가 큰 것으로 알려져 있으므로 본 연구에서는 H₂O와 OH 라디칼을 동시에 검출하여 비교하고자 1,395 nm 파장 대역을 이용한다. 따라서 1,395 nm의 파장의 광원을 선택적으로 H₂O와 OH 라디칼이 공존하는 가스에 조사하여 흡광도를 평가하는 것이 TDLAS를 이용한 OH 라디칼 검출 측정 원리이다.

H₂O 및 OH 라디칼 분자의 빛의 흡광도 계측에 사용되는 지배방정식은 Lambert-Beer 법칙을 적용한 식 (1)과 같다. 해당 방정식은 특정 파장의 레이저 광원을 대상 가스에 조사하였을 때 입사광과 투과광의 차이를 흡광도로 표현하는 것이다.

$$\begin{aligned} \frac{I_{tr}(\lambda)}{I_{in}(\lambda)} &= \exp\{-A_{\lambda}\} \\ &= \exp\left\{-\sum_i \left(P \cdot n_i \cdot L \sum_j S_{i,j}(T) \cdot G_{vi,j} \right)\right\} \quad (1) \end{aligned}$$

여기서, I_{tr} : 투과광,

I_{in} : 입사광,
 A_{λ} : 흡광도,
 P : 압력,
 n_i : 종밀도,
 L : 측정 길이,
 $S_{i,j}$: 선강도,
 $G_{vi,j}$: 확장함수.

실험에 앞서 H₂O 분자와 OH 라디칼 분자의 대표 흡광도 영역이 1,395 nm 영역에 있는지 여부를 확인해야 한다. 이때 이론적으로 HITRAN database를 이용하여 검증이 가능하며, 각 분자간의 흡광도 간섭 유무를 파악해야 하므로 Fig. 1과 같이 1,395 nm 파장에서의 H₂O와 OH 라디칼의 흡광도를 동시에 보여 비교한다. 이때 1,395.67 nm – 1,395.72 nm 파장 대역에서 OH 라디칼의 흡광도가 단독으로 반응함을 알 수 있다.

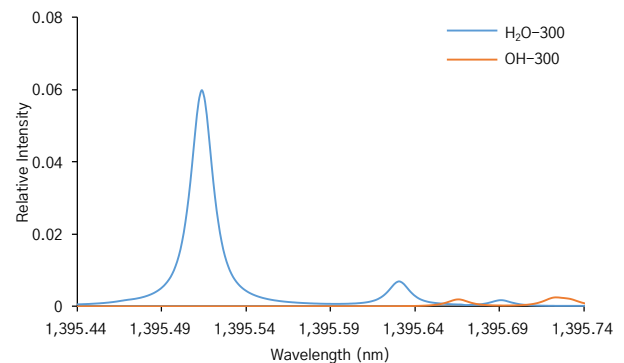


Fig. 1. Interference assessment of molecular absorbance at representative wavelengths

3. OH 라디칼 흡광도 측정 방법

본 연구에서 측정하고자 하는 OH 라디칼은 수소 생산, 오염물질 처리 등의 과정에서 생성되는 반응종이다. 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)는 높은 전기전도성을 이용한 수전해 반응으로 OH 라디칼을 생성하는 촉매 재료로 사용되고 있다. 본 연구에서는 CNT를 이용한 상용 제품으로 발생시킨 OH 라디칼을 미세 물 입자와 함께 분사하여 OH 라디칼을 검출하고자 한다. 이때 사용하는 1,395 nm 파장대역에서 H₂O 분자의 흡광도가 크게 나타나므로 OH 라디칼의 흡광도와와의 간섭을 확인하기 위해 수전해 반응을 일으키지 않은 순수 물 입자만을 분사하여 흡광도를 상

대 비교한다. 이때 사용한 실험 장치의 구성은 Fig. 2와 같으며 Fig. 3는 실제 실험장치 구성을 나타낸다. TDLAS 측정에 사용한 측정 영역의 길이는 23 cm이며, 해당 측정부로부터 물 분사 시스템 사이의 거리는 30 cm, 60 cm, 90 cm로 제한하였다.

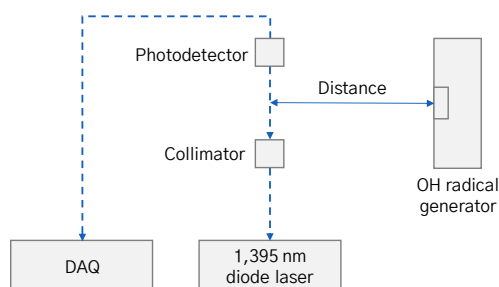


Fig. 2. Schematic diagram of the TDLAS experimental setup



Fig. 3. Experimental measurement of OH radicals under real conditions

4. OH 라디칼 흡광도 거리별 잔존도 분석

OH 라디칼 흡광도 분해를 수행하기 위해서는 실험에서 사용되는 레이저 광원의 파형에 대한 이해가 필요하다. 본 연구에서는 1,395 nm 파장대역의 DFB (distributed feedback laser) 레이저를 이용하였으며 흡광도 분해를 선형 형태의 baseline으로 분해하고자 톱니파형의 function generator를 이용하였다. 일반적으로 TDLAS에서는 흡광도 분석을 하기 위해

DAS (direct absorption spectroscopy)를 많이 활용한다. 하지만 본 연구에서는 미세 물 입자에 OH 라디칼을 함께 분사하여 측정하므로 H_2O 흡광도를 함께 고려해야 한다. 또한 OH 라디칼의 외부환경과의 높은 반응성으로부터 OH 흡광도 영역이 발생하는 위치를 정확히 판단하기 위해 SD-LBC를 이용하였다.

SD-LBC 방식은 1차적으로 실험을 통해 측정된 톱니파형의 광신호로부터 흡수가 일어난 영역을 구분하기 위해 순수 물 흡수 실험과의 표준편차 (standard deviation) 분석을 수행한다. 이때 변화가 크게 나타나는 영역이 상대적 OH 흡광도가 측정된 영역으로 간주할 수 있다. 일반적으로 DAS 방식을 적용한다면 무흡수 실험을 수행하여야 하지만 실험환경에서 동일한 시간대에 무흡수 실험을 수행하고 비교하는 데에는 많은 어려움이 따른다. 따라서 본 연구에서는 SD-LBC 방식을 적용하여 OH 라디칼 흡수 영역을 선별하고 가상의 선형 baseline을 재구성하므로, Fig. 4와 같이 순수 물 실험과 OH 라디칼을 포함한 흡광도를 분해할 수 있다. 해당 결과로부터 OH 라디칼의 측정 영역이 이론과 유사한 1,395.67 nm - 1,395.72 nm에서 측정되었음을 확인할 수 있다.

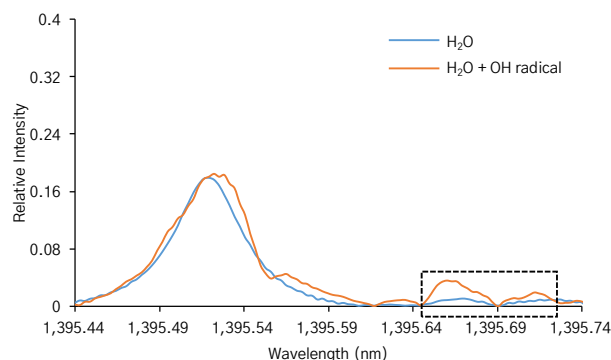


Fig. 4. Delineation of absorption regions using standard deviation

또한 OH 농도를 30 cm, 60 cm, 90 cm 간격으로 측정하여 거리에 따른 OH 라디칼 잔존도 평가를 수행하였다. 이때 비교 평가를 하기 위해 OH 라디칼이 가장 높게 측정된 1,395.67 nm의 강도를 이용하였다. Fig. 5와 같이 측정부와의 거리가 멀어질수록 OH 라디칼의 측정치가 선형으로 줄어들음을 알 수 있으며, 가장 거리가 먼 90 cm에서 순수 물 흡수 실험과 동일한 수준의 흡광도 측정으로 OH 라디칼이 주변과의 반응으로 측정되지 않음을 알 수 있다.

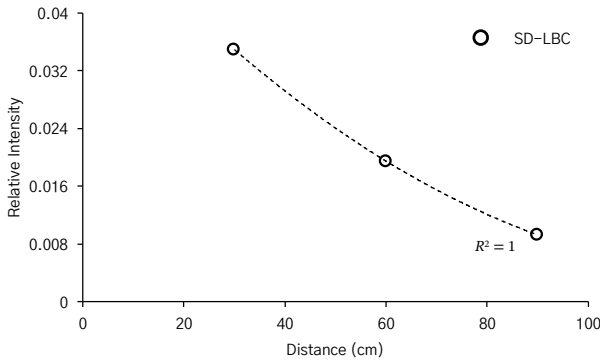


Fig. 5. Absorbance analysis of OH radicals as a function of distance

5. 결론

본 연구는 온실가스 정밀 모니터링의 한 방안으로 OH 라디칼의 농도를 측정하고자 하였다. OH 라디칼의 경우 주변과의 빠른 반응으로 직접 측정하기 매우 어려우므로 광학식 측정법인 TDLAS를 이용하여 거리에 OH 라디칼 잔존도를 함께 평가하였다. 흡광도 분석에서는 흡수영역의 분해과정이 매우 중요하다. 따라서 표준편차를 이용하여 흡수영역을 파악하고 선형 보간하는 SD-LBC 방식을 적용하여 H₂O와 OH 라디칼의 흡광도를 동시에 분해할 수 있었다. 이로써 무흡수 실험이 필요한 DAS법을 대체하는 정확한 흡광도 분석이 가능함을 알 수 있다. 또한 물 분자와 함께 OH 라디칼을 동시에 분사하였을 경우 잔존 거리는 90 cm 내외로 측정되어, 보다 장거리의 운송 수단이 필요함을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] Q. Xiong, A. Yu, Nikiforov, L. Li, P. Vanraes, N. Britun, R. Snyders, X. P. Lu, C. Leys, "Absolute OH Density Determination by Laser Induced Fluorescence Spectroscopy in an Atmospheric Pressure RF Plasma Jet," *Eur. Phys. J. D*, Vol. 66, 281, 2012.

[2] I. Y. Chen, C. W. Chang, C. Fittschen, P. L. Luo, "Accurate Kinetic Studies of OH + HO₂ Radical-Radical Reaction through Direct Measurement of Precursor and Radical Concentrations with High-Resolution Time-Resolved Dual-Comb Spectroscopy," *J Phys Chem Lett*, Vol. 15, No. 14, pp. 3733-3739, 2024.

[3] N. Yang, B. Fang, W. Zhao, C. Wang, F. Cheng, X. Hu, Y. Chen, W. Zhang, W. Ma, G. Zhao, W. Chen, "Optical-feedback Cavity-enhanced Absorption Spectroscopy

for OH Radical Detection at 2.8 μm Using a DFB Diode Laser," *Optics Express*, Vol. 30, No. 9, pp. 15238-15249, 2022.

[4] B. Bottorff, E. Reidy, L. Mielke, S. Dusanter, P. S. Stevens, "Development of a Laser-photofragmentation Laser-induced Fluorescence Instrument for the Detection of Nitrous Acid and Hydroxyl Radicals in the Atmosphere," *Atmospheric Measurement Techniques*, Vol. 14, No. 9, pp. 6039-6056, 2021.

[5] C. Cho, A. Hofzumahaus, H. Fuchs, H. P. Dorn, M. Glowania, F. Holland, F. Rohrer, V. Vardhan, A. Kiendler-Scharr, A. Wahner, A. Novelli, "Characterization of a Chemical Modulation Reactor (CMR) for the Measurement of Atmospheric Concentrations of Hydroxyl Radicals with a Laser-induced Fluorescence Instrument," *Atmospheric Measurement Techniques*, Vol. 14, No. 3, pp. 1851-1877, 2021.

[6] J. K. Magnuson, T. N. Anderson, R. P. Lucht, "Application of a Diode-laser-based Ultraviolet Absorption Sensor for in situ Measurements of Atomic Mercury in Coal-combustion Exhaust," *Energy and Fuels*, Vol. 22, No. 5, pp. 3029-3036, 2008.

[7] T. Kamimoto, Y. Deguchi, Y. Kiyota, "High Temperature Field Application of Two Dimensional Temperature Measurement Technology Using CT Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy," *Flow Measurement and Instrumentation*, Vol. 46, No. A, pp. 51-57, 2015.

[8] D. W. Choi, M. G. Jeon, G. R. Cho, T. Kamimoto, Y. Deguchi, D. H. Doh, "Performance Improvements in Temperature Reconstructions of 2-D Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)," *Journal of Thermal Science*, Vol. 25, No. 1, pp. 84-89, 2016.

[9] M. G. Jeon, Y. Deguchi, T. Kamimoto, D. H. Doh, G. R. Cho, "Performances of New Reconstruction Algorithms for CT-TDLAS(Computer Tomography-tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy)," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 115, pp. 1148-1160, 2017.

[10] M. G. Jeon, D. H. Doh, Y. Deguchi, "Measurement Enhancement on Two-dimensional Temperature Distribution of Methane-Air Premixed Flame Using SMART Algorithm in CT-TDLAS," *Applied Sciences*, Vol. 9, No. 22, 4955, 2019.

[11] M. G. Jeon, J. W. Hong, D. H. Doh, Y. Deguchi, "A Study on Two-dimensional Temperature and Concentration Distribution of Propane-Air Premixed Flame Using CT-TDLAS," *Modern Physics Letters B*, Vol. 34, No. 7n9, 2040020, 2020.

[12] M. Li, L. Bai, S. Jiang, M. Sillanpaa, Y. Huang, Y. Liu, "Electrocatalytic Transformation of Oxygen to Hydroxyl Radicals via Three-electron Pathway Using Nitrogen-doped Carbon Nanotube-encapsulated Nickel Nanocatalysts for Effective Organic Decontamination," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 452, No. 15, 131352, 2023.