

## Raman Spectroscopy를 이용한 SF<sub>6</sub> 혼합 하이드레이트의 분광학적 해석에 관한 연구

\*신 형준<sup>1)</sup>, 문 동현<sup>2)</sup>, 김 민철<sup>3)</sup>, 김 영석<sup>4)</sup>, 서 용원<sup>5)</sup>, \*\*이 강우<sup>6)</sup>

### A Study on Spectroscopic Analysis by using Raman Spectrometer of Multi-Guest Mixed Hydrates Containing SF<sub>6</sub>

\*H.J. Shin, D.H. Moon, M.C. Kim, Y.S. Kim, Y.W. Seo, \*\*G.W. Lee

**Key words** : hydrate(하이드레이트), SF<sub>6</sub>(sulfur hexafluoride, 육불화황), Raman Spectroscopy  
(라만분광법)

**Abstract** : 하이드레이트는 저온·고압에서 저분자량의 게스트(guest)가 호스트(host)인 물분자 속에 포획되어 만들어지는데 일련의 과정은 물리적 반응을 통해 생성된다. 본 연구에서는 CO<sub>2</sub>보다 지구온난화지수(Global Warming Potential)가 23,900배 높은 SF<sub>6</sub>의 회수 및 정제기술로써 하이드레이트화를 이용하는 신기술 개발의 일환으로 분광학적 접근을 통해 SF<sub>6</sub> 혼합 하이드레이트의 정성 및 정량분석을 수행하였다. Raman Shift 분석 결과 SF<sub>6</sub>의 770cm<sup>-1</sup>에서 ν<sub>1</sub> 진동주파수를 확인함으로써 하이드레이트 내 SF<sub>6</sub>가 안정적으로 포집됨을 확인하였고 혼합가스 내 SF<sub>6</sub> 농도별로 만들어진 샘플의 Raman Shift를 통해서 SF<sub>6</sub>의 하이드레이트 전환율을 가늠할 수 있었다.

### 1. 서론

SF<sub>6</sub>는 보통 상태에서 불활성, 무취, 무독성 가스이고 500℃ 이하에서는 분해되지 않으며 절연력은 공기의 약 2.5배이고 3기압 하에서는 절연력과 같은 절연력을 갖는 성질을 이용해 주로 절연체 용으로 초고압가스 개폐기, 차단기 등에 쓰이고 있으며 초고순도 가스는 화학 laser나 반도체 etching에 충격 흡수용 가스로 사용되고 있다.

이와 같이 SF<sub>6</sub>는 전기적 성질의 우수성 때문에 전기 및 전자기 분야에서 넓게 사용될 뿐만 아니라 의약품부터 항공연구에 이르기까지 다양한 분야에 사용되고 있다. 하지만 SF<sub>6</sub>는 대기 중에 물리 화학적으로 중요한 온실인자로 증명됨으로써<sup>(1)-(3)</sup> 전 세계적으로 규제대상이 되는 온실 가스에 포함될 예정이다. 우리나라의 온실가스 배출추이를 살펴보면 1990년 이후 매년 평균 5.1%의 증가세를 나타내며 특히 불화가스 배출량의 증가율이 연 평균 12~20%로 매우 높다.<sup>(7)</sup> 더욱이 대기 중 잔류기간은 3200년 정도로 매우 길며<sup>(4)-(5)</sup> 온난화지수가 CO<sub>2</sub>에 비해 약 23,900배로 기후변

화에 미치는 영향이 크다. 그러므로 산업공정이나 배전기 등에서 배출되는 SF<sub>6</sub>를 효율적으로 회수하여 처리하거나 정제·재사용하여야 한다. SF<sub>6</sub>의 처리방법에는 산화, 촉매산화, 플라즈마 분해, 약제처리, 흡착제거방법과 저온냉동법이 있는데 산화 및 플라즈마에 의한 방법은 HF, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> 등 유독

- 
- 1) (주)유성 중앙연구소  
E-mail : t1sgudwns@hanmail.net  
Tel : (052)240-7356 Fax : (052)240-7359
  - 2) (주)유성 중앙연구소  
E-mail : moonhdh@kmu.ac.kr  
Tel : (052)240-7354 Fax : (052)240-7359
  - 3) (주)유성 중앙연구소  
E-mail : neokmc@dreamwiz.com  
Tel : (052)240-7352 Fax : (052)240-7359
  - 4) 한국생산기술연구원  
E-mail : kimtree@kitech.re.kr  
Tel : (051)974-9276 Fax : (051)974-9299
  - 5) 창원대학교 화공시스템공학과  
E-mail : yseo@changwon.ac.kr  
Tel : (055)213-3757 Fax : (055)283-6865
  - 6) (주)유성 중앙연구소  
E-mail : gapsan@dreamwiz.com  
Tel : (052)240-7355 Fax : (052)240-7359

성 가스가 발생되고 약제처리와 저온냉동은 경제적인 면을 고려해야하며 흡착제거는 진공이나 고온조건이 필요하다. 그래서 본 연구에서는 기존의 처리방법에는 많은 제약과 위험요인이 존재하므로 보다 친환경적이고 경제적으로 SF<sub>6</sub>의 회수를 통해 산업 활동에서 배출되는 SF<sub>6</sub>의 양을 최소화함과 동시에 정제하여 재사용하고자 하였다. 회수 및 정제기술로써 하이드레이트화를 이용하는 신기술을 개발함에 있어 본 연구에서는 라만분광법을 이용하여 SF<sub>6</sub> 혼합 하이드레이트의 분자진동을 연구함으로써 하이드레이트 내 게스트분자의 포집여부, 포집율 등의 정량·정성분석을 수행하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 Raman Spectroscopy

빛이 매질을 통과할 때 빛의 파장을 변화시켜 일부는 진행방향에서 이탈해 다른 방향으로 진행하는 현상을 산란(scattering)이라 하고 빛의 파장을 변화시키는 산란을 라만산란(Raman scattering or Raman effect)라고 한다. 이러한 라만산란은 비탄성 광산란이며 상온에서 대부분의 분자는 진동 바닥상태이므로 stokes scattering이 anti-stokes scattering보다 크므로 대부분의 라만분광법은 stokes를 측정한다. 그리고 분자의 진동 에너지는 적외선이 가지는 에너지와 같으며 고유하므로 분자 진동에너지보다 큰 에너지의 빛(가시광선 or 자외선)을 투과시켜 산란광을 관찰하게 된다. 산란광은 분광계(spectrometer)로 관측하게 되는데 산란된 빛의 세기를 주파수에 따른 스펙트럼(spectrum)을 이용하여 분자의 고유한 진동 스펙트럼을 측정함으로써 정성 및 정량 분석에 이용되며 최근에는 의학영역에서도 이용이 가능하게 되었다.

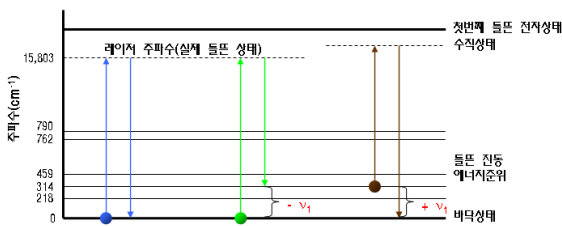


Fig. 1. Rayleigh and Raman scattering of CCl<sub>4</sub> by He-Ne laser

### 2.1 Raman Experiment

본 연구에서 사용된 라만분광기는 Bruker사의 sentinel model로 prove가 multi-channel이고 532nm의 Ar-레이저를 사용하여 250mW까지의 레이저

강도를 가지며 측정가능한 wavelength의 범위가 80~3200cm<sup>-1</sup>이다.

라만측정을 위한 하이드레이트 샘플을 만들기 위해 hydrate kinetic apparatus를 이용하여 SF<sub>6</sub>+N<sub>2</sub>(SF<sub>6</sub>의 함량이 10%, 50%, 99.9%) gas와 pure water(HPLC grade, 99.999%)를 반응시켜 SF<sub>6</sub> 혼합 하이드레이트를 생성시킨 후 질소분위기에서 100μm이하의 결정크기로 분쇄하여 파우더로 샘플링 하였다.

우선 하이드레이트 Raman shift의 background data를 얻기 위해 ice powder를 측정하였다. 3130 cm<sup>-1</sup>부근에서 O-H진동과 220cm<sup>-1</sup>부근에서 O...H 진동의 peak를 확인할 수 있으며 2330cm<sup>-1</sup>에서 N<sub>2</sub>의 peak가 관측된 것은 ice powder를 라만측정시 간동안 저온으로 유지하기 위해 질소분위기에서 측정하기 때문이다. 이후 라만측정에서는 액체질소 분위기가 아닌 저온을 유지하는 용기를 사용하여 측정하였다.(Figure 2.)

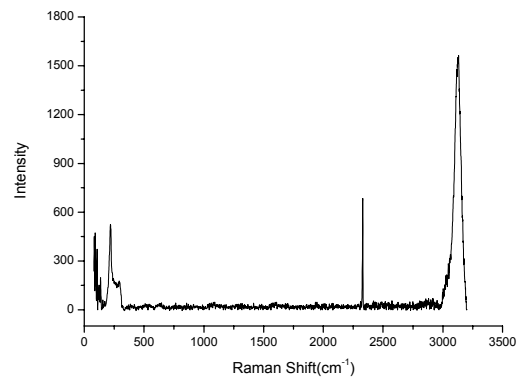


Fig. 2. Raman shift of ice powder

SF<sub>6</sub> 혼합 하이드레이트 샘플의 라만측정 결과 Figure 3.에서 확인할 수 있듯이 ice powder의 라만 측정결과와 비교하여 볼 때 O-H와 O...H의 peak를 같은 위치에서 확인할 수 있다. SF<sub>6</sub>의 분자의 ν<sub>1</sub>에너지준위는 775cm<sup>-1</sup>로 알려져 있으나<sup>(6)</sup> 본 연구에서는 770cm<sup>-1</sup>에서 SF<sub>6</sub>의 ν<sub>1</sub> peak가 관찰되었다. 측정 주파수가 차이나는 이유는 선행연구와 사용 레이저의 파장이 다르고 필터, 디텍터, 초점 등 외부요인의 작용 때문이다.

혼합가스의 SF<sub>6</sub>조성이 증가하면서 SF<sub>6</sub> peak의 intensity가 점점 증가하는 결과를 얻음으로써 하이드레이트 내에 SF<sub>6</sub>의 농도가 증가함을 알 수 있다. 그리고 SF<sub>6</sub>는 그 분자크기로 인해 sII 하이드레이트의 큰 동공만 차지할 수 있으므로 작은 동공에는 N<sub>2</sub>가 포집됨을 확인하였다.

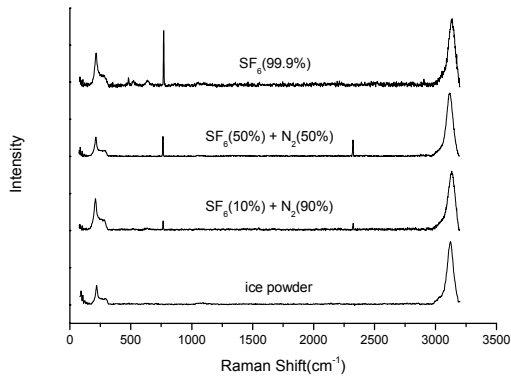


Fig. 3. Raman Shift of ice powder and hydrate of SF<sub>6</sub>(10%)+N<sub>2</sub>(90%), SF<sub>6</sub>(50%) + N<sub>2</sub>(50%) and SF<sub>6</sub>(99.9%)

### 3. 결론

본 연구에서는 SF<sub>6</sub>의 회수 및 정제기술로써 새로운 메커니즘과 친환경적인 기술개발에 있어 라만분광법을 이용하여 정성 및 정량분석을 하였다. SF<sub>6</sub> 혼합 하이드레이트의 Raman Shift를 통해 SF<sub>6</sub> peak를 확인함으로써 하이드레이트 내에 SF<sub>6</sub>가 포집된 것을 확인하였고 혼합가스의 조성에 따라 정량분석을 수행하였다. 하지만 Raman Shift만으로는 정확한 정량분석이 힘들며 또한 하이드레이트 구조분석이 어려우므로 추후 GC를 통한 정량·정성분석과 XRD를 이용한 구조분석이 필요하다고 사료된다.

### 후기

본 과제는 에너지관리공단의 에너지·자원기술개발사업의 지원으로 수행된 과제임을 밝힙니다.

### References

- [1] T. Reddmann, R. Ruhnde, and W. Kouker, *J. Geophys. Res.* 106, 14 525-14 537, 2001
- [2] M.Khalil, *Annu. Rev. Energy Environ.* 24, 645-661, 1999
- [3] C. Dervos and P. Vassiliou, *Air Waste Manage. Assoc.* 50, 137-141, 2000
- [4] L. Geller, J. Elkins, J. Lobert, A. Clarke, D. Hurst, J. Butler, and R. Myers, *Geophys. Res. Lett.* 24, 675-678, 1997
- [5] C. Volk, J. Elkins, D. Fahey, G. Dutton, J. Gilligan, M. Loewenstein, J. Podolske, K. Chan, and M. Gunson, *J. Geophys. Res.* 102, 25 543-25 564, 1997
- [6] Y. Le Duff, J.-L. Godet, T. Bancewicz and K. Nowicka, *J. Chemical Physics*, 118, 24,