TiO_2 나노 입자를 이용한 휘발성 유기 화합물의 광분해에 관한 실험적 연구

이주용† · 김성찬 · 안영철 · 황유진 · 이재근 · 황정성* · 김태호*

An Experimental Study on the Photodegradation of Volatile Organic Compounds(VOCs) using TiO_2 Nano Particles

Juyong Lee, Seongchan Kim, Youngchull Ahn, Eugene Hwang, Jaekeun Lee, Jungsung Hwang* and Taeho Kim*

Key Words : Photocatalyst(광촉매), TiO_2(이산화 티타늄), UV(자외선), VOCs(휘발성 유기화합물), p-Xylene(크실렌), Band Gap Energy(에너지 전위차), Electron-hole Pair(전자-정공 쌍)

Abstract

In this experiment, the oxidations of p-Xylene (140-180 ppmv), one of the air pollutants as a VOC, using UV/TiO_2 photocatalyst is studied. In order to increase the specific surface area, the filter is coated by nano TiO_2 particles. The photodegradation system consists of a VOCs generator, a photocatalyst filter and a measuring equipment. Illumination is generally provided by two of 20 W black light lamps with 380 nm of wavelength. The filter coated by nano TiO_2 particles has a passing efficiency over 80% but a pressure drop of 9.0 mmH_2O at 0.45 cm/s. The filter endurance is better than activated carbon at the same pressure drop.

1. 서 론

최근들어 산업의 발달에 따른 대기중 오염물질로서 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds)의 발생과 그로 인한 공기오염은 지속적으로 증가되어져 오고있다. 하지만 기존의 전통적인 일반 필터에 의한 여과 방식 및 활성탄의 흡착과 이오나이저 등을 이용한 공기정화 방식은 휘발성 유기화합물 제거에 있어 많은 애로점을 보이고 있다. 산업 활동에서 발생하는 휘발성 유기화합물은 탄화수소 화합물로서 대기중의 질소산화물 및 다른 화학물질과 광화학 반응(Photochemical Reaction)을 통하여 광화학 스모그의 원인이 되는 오존(O_3)을 발생시키게 된다. 고정원에서 배출되는 휘발성 유기화합물질 중에서는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 염화탄화수소가 주를 이루고 있으며, 현재 사용되고 있는 휘발성 유기화합물의 제거 기술로서는 직접 연소법, 흡착법, 촉매 연소법 및 광촉매에 의한 제거법 등이 있다. 그중 광촉매에 의한 제거법에서는 TiO_2, ZnO, CdS, Fe(III)-doped TiO_2 등의 순 금속 산화물 반도체가 광촉매로서 사용되어진다. 특히 TiO_2 는 다양한 유독성 유기물질을 비유독성으로 완전히 산화, 분해시킬 수 있는 능력이 있고 안정성도 비교적 우수할 뿐만 아니라 Band gap energy 가 3.0~3.2 eV 로 비교적 크지 않고 안정되어 기상 또는 수용액 중의 반응물의 고체상 촉매 흡착이 잘 이루어지는 것으로 나타나있어 광촉매는 물론 광전극으로도 많이 채택되어져 많은 연구가 진행되어지고 있다.

† 부산대학교 기계공학과
E-mail : regullus@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-3085 FAX : (051)512-5236
* 삼성전자 생산기술팀 오염제어기술 PJT

2. 광촉매 TiO_2와 UV 이론

어떠한 물질이 광에너지를 흡수하지 못하고 통과시킨다면 광에 의한 화학반응은 발생할 수 없다. 왜냐하면 광반응이 일어나기 위해서는 물질

Table. 1 Specification of filter coated with nano TiO_2 particles

Column	Specification
Filter Type	Mesh
Filter Size	120× 120 mm
Number of Filter	20 ea
Coating Material	TiO_2

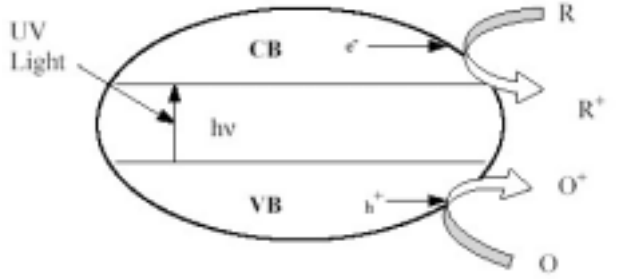


Fig. 1 The schematic of TiO_2 UV photo-excitation process (R=reduction; O=oxidation)

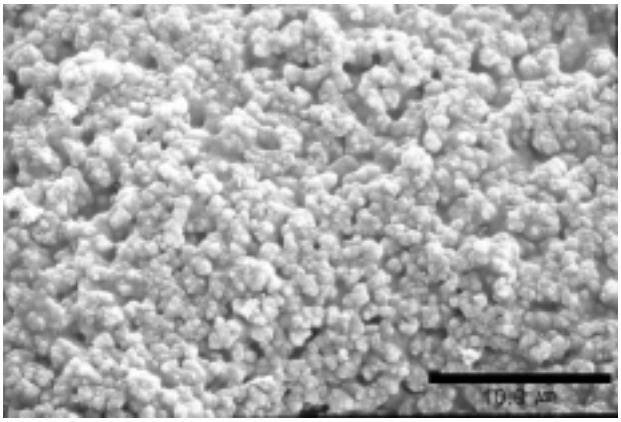


Fig. 2 Scanning electron micrograph of filter coated with nano TiO_2 particles

의 분자들에게 최소한의 활성화에너지 이상의 광에너지 $h\nu$ 가 필요하기 때문이다.[1] (h: 플랑크 상수, v: 진동체의 진동수)

Fig. 1 에서는 광촉매의 활성화 에너지를 이용한 촉매 반응 과정을 나타내고 있다. 광촉매 반응에 있어서의 중요한 단계는 전자-전공 쌍(Electron-Hole Pair)의 형성으로 가전자대(VB, Valence Band)와 전도대(CB, Conduction Band) 사이의 에너지 준위차 이상의 에너지를 가지는 파장의 빛으로 광촉매를 여기시키는데 있다. 이렇게 생성된 전자(Electron)와 정공(Hole)이 반도체 표면으로 이동하여 산화/환원 과정을 거쳐 OH radical 을 생성하고 OH radical 은 강력한 산화력으로 반도체 표면의 유기물 등을 분해하게 되는데, 이를 광촉매 반응이라고 한다. 일반적인 활성 에너지원으로는 자외선(UV, Ultra-Violet)이 사용된다.[2]

대기중에서의 UV/TiO_2 는 많은 유기 오염물을 완벽하게 분해할 수 있다. 자외선에 의한 TiO_2 의 활성화는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \quad (1)$$

위의 반응에서 정공(h^+)과 전자(e^-)는 강력한 산화력과 환원력을 가지게 된다. 산화와 환원 반응은 다음과 같이 표현된다.

산화 반응(Oxidative Reaction):

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH \quad (2)$$

환원 반응(Reductive Reaction):

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \quad (3)$$

이렇게 TiO_2 의 자외선 조사에 의해 정공(Hole)과 전자(Electron)가 생성되어 정공(Hole)은 유기물을 산화시키고 전자(Electron)는 정공(Hole)과 다시 재결합을 하거나 산화제를 환원시킨다. 이때, 산소(O_2)는 전자와 정공의 재결합을 방해하는 역할을 하게 되어 광촉매 활성에 도움을 주게 된다.

결국 완전한 광촉매 산화반응에서는 최종적으로 유기 오염물을 분해하여 CO_2, H_2O 등과 같은 물질을 생성하게 된다.[2]

$$OH + pollutant + O_2 \rightarrow CO_2,\ H_2O, etc. \quad (4)$$

3. 실 험

일반적으로 촉매반응의 활성도는 촉매의 표면적에 비례한다. 그러나 TiO_2 광촉매의 경우에는 빛에 닿는 부분만 반응에 참여하는 이유로 표면적과 분해효율은 관계가 없다고 알려져 왔다[3, 4]. 그러나 근래에 들어서 아주 미세한 입자의 경우, 표면적이 증가하기 때문에 촉매의 효율이 증가한다는 보고가 있었으며[5], 반면에 비표면적이 감소할수록 효율이 증가한다는 보고도 있다.[6]

본 연구에서는 나노 입경의 TiO_2 입자를 이용하여 촉매의 반응 표면적을 증가 시켜 유기물질의 분해효율을 실험하였다.

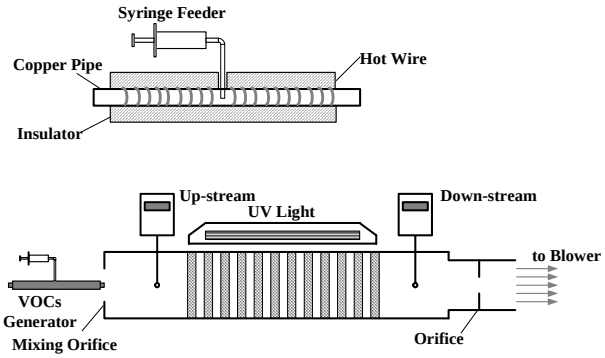
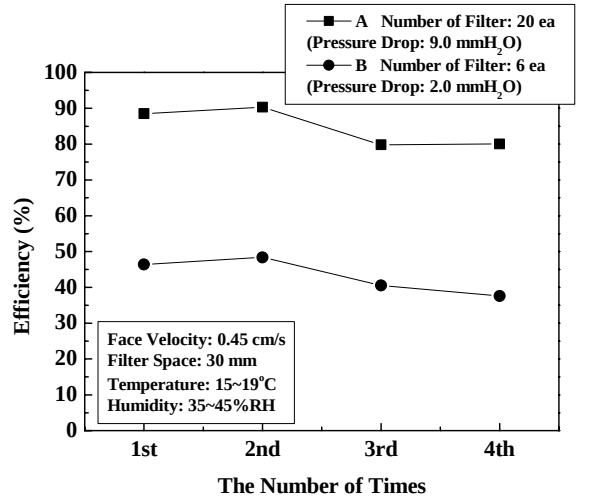
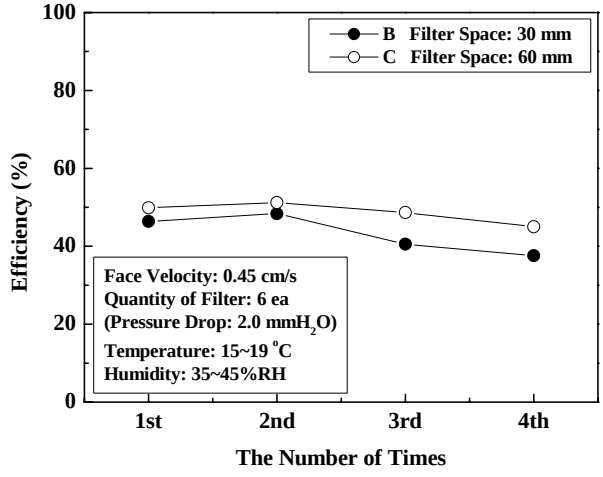


Fig. 3 Schematic representation of the experimental apparatus



(a) Comparison of efficiency among the number of filter



(b) Comparison of efficiency among the filter

Fig. 4 Efficiency of filter among the variable

3.1 실험필터의 제작

Fig. 2 는 나노 입경의 TiO_2 광촉매가 코팅 되어 있는 필터의 전자현미경 분석 사진으로 메쉬 형태의 필터에 코팅되어져 있는 나노 TiO_2 광촉매가 균일하게 분포되어 있음을 볼 수 있다.

Table. 1 은 휘발성 유기화합물인 p-Xylene 을 제거하기 위한 테스트 필터의 사양을 나태내고 있다. 필터는 120㎜ 120 mm 크기의 메쉬 형태의 필터에 나노 입경의 TiO2 입자가 코팅 되어져 있다.

3.2 실험 장치 구성 및 방법

Fig. 3 은 나노 TiO_2 광촉매를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거 실험을 위한 장치 구성도로 휘발성 유기화합물의 공급부와 필터부 그리고 필터 상하류측의 휘발성 유기화합물의 농도를 측정하기 위한 측정부로 크게 구성되어있다.

실험 물질인 휘발성 유기화합물 p-Xylene 의 장치내 공급은 실린지 펌프(Cole-Parmer, Syringe Pump), 구리 파이프와 열선을 이용하여 기체 상태로 공기중에 포함시켜 일정 농도로 공급하였으며, 오리피스(Orifice)를 이용하여 필터 평가 장치 내부에서의 VOC 가 균일한 농도분포를 가지도록 하였다. 유량에 따른 필터의 압력손실은 마이크로 마노메타(Furness Control, Micro-Manometer)를 이용, 필터의 상하류 측의 차압을 측정하였고, 필터의 VOC 제거 효율은 실험장치 내부에 공급되어지는 VOC 의 농도를 필터의 상하류 측에서 각각 VOCs 측정 장치(MSA, Passport PID II)를 이용하여 필터에 의한 VOC 제거 효율을 측정하였다. 광촉매 TiO_2 의 활성 에너지 공급을 위한 광원으로는 20 W 급의 UV(380 nm) 램프 2 개를 사용하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서는 나노 입경의 TiO_2 가 코팅되어 있는 필터의 p-Xylene 제거 특성을 필터의 간격과 개수를 변수로 하여 실험하였다. 그리고 현재 사용되어지는 활성탄 필터를 이용하여 각각의 내구성을 비교 평가하였다. 실험 A, B, C 는 동일한 필터를 사용하였으며, 이때 실험 A 와 B 는 각각 20 개와 6 개의 필터를 직렬로 30 mm 의 간격을 두어 설치하였고, 실험 C 는 6 개의 필터와 60 mm 의 필터 간격을 두어 설치하였다.

4.1 TiO_2 필터의 변수에 따른 성능 평가 결과

Fig 4(a)는 필터 평가장치의 입구측에 대상 VOC 인 p-Xylene 을 공기 중에 포함시켜 일정 농도로 공급하고, 필터부에 UV(380 nm) 램프 2 개를 조사하여 면속도 0.45 cm/s 에서 필터 개수에 따른 압

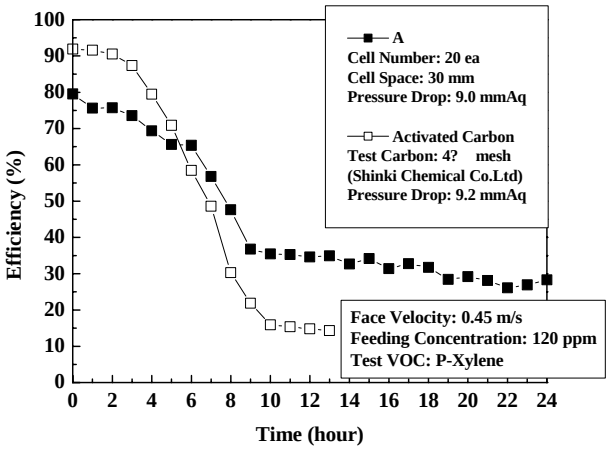


Fig. 5 Comparison of endurance test between photocatalytic filter and activated carbon at the same pressure drop

력손실 변화 및 광촉매 TiO_2 의 p-Xylene 분해 효율을 측정한 것이다. 실험결과 필터의 개수가 20 개인 실험 A 의 경우 초기 p-Xylene 제거 효율이 80% 이상으로 높은 제거효율을 나타내었지만 압력손실은 9.0 mmH_2O 로 높게 측정되었다. 또한 필터의 개수가 6 개인 실험 B 의 경우, 압력손실은 2.0 mmH_2O 로 낮게 나타났지만 p-Xylene 제거 효율은 40% 전후로 크게 감소함을 알 수 있다. 실험 A, B 의 p-Xylene 의 분해 효율 차이는 광촉매 TiO_2 필터를 통과하는 여과시간에 따른 영향임을 알 수 있다.

Fig. 4(b)는 필터의 간격에 따른 영향으로, 실험 B 와 C 에서 필터 간격에 따라서 약 5% 내외의 효율 차이를 보이고 있음을 알 수 있으며 이는 필터 간격에 따른 UV 광 조사의 영역이 영향을 받고 있음을 보여주고 있다.

4.2 필터의 내구성 비교 평가 결과

Fig. 5 는 실험 A 와 활성탄에 의한 p-Xylene 의 내구성 비교 실험 결과를 나타내고 있다. 필터는 초기 p-Xylene 제거 성능이 80%대로 나타나는 실험 A 를 대상으로 하여 같은 압력손실(9.0 mmH_2O)을 가지는 활성탄의 내구성 실험을 병행하여 그 결과를 비교하였다.

내구성 평가는 상류측에 120 ppmv 의 농도로 24 시간동안 지속적으로 p-Xylene 을 공급, 1 시간 간격으로 필터의 효율을 측정하였다.

실험결과 실험 A 의 경우 초기 효율 80% 대에서 4 시간 이후 약 10%의 효율 저하를 가져왔고, 9 시간 이후에는 40% 이하의 제거효율로 급격히 떨어졌으며 이후에는 제거효율이 점차적으로 낮아져 24 시간 이후에는 약 28%의 제거효율을 나타내었다. 같은 압력손실(9.0 mmH_2O)을 기준으로 한 활성탄에 대한 내구성 평가 결과는 초기 90% 이상의 제거 효율에서 4 시간 이후 약 80%의 효율을 그리고 10 시간 이후에는 20% 이하의 급격한 효율 저하를 보였다.

이 결과로부터 UV Light 를 광원으로 하는 TiO_2 광촉매로 코팅되어진 필터의 내구성이 일반 활성탄에 비해 우수함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 실험을 통해 VOCs 제거에 있어 UV Light 를 광원으로 하는 TiO_2 광촉매를 이용한 오염물질의 분해가 급격한 효율 저하를 보이는 기존의 활성탄(Activated Carbon)의 흡착에 의한 오염물질 제거에 비해, 그 효율 지속 시간이 상대적으로 길어 내구성이 우수함을 알 수 있었다. 또한 약 5%의 효율 차이를 보이는 필터의 간격을 변수로한 실험 B, C 의 결과로 부터에 필터 표면에 코팅 되어있는 광촉매 TiO_2 는 UV Light 광원의 조사 면적에도 영향을 받음을 알 수 있었다.

참고문헌

(1) Jae-Kyung Yoon, Joon-Wun Kang, Tai-Kyu Lee, Myung-Seok Jeon and Hyun-Ku Joo, 1999, “Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas Phase using TiO_2/UV”, J. KSEE Vol. 21, No. 5, pp. 1004
(2) Juan Zhao and Xudong Yang, 2003, “Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: a Literature Review”, Building and Environment Vol. 38 pp 645-646
(3) Kyriaki Karakitsou and Xenophon E. Verykios, 1995, “Definition of the Intrinsic Rate of Photocatalytic Cleavage of Water over Pt-RuO2/TiO_2 Catalysts”, J. Catalysis Vol. 152, pp. 360-367
(4) Vincenzo Augugliaro, Vittorio Loddo, Leonardo Palmisano and Mario Schiavello, 1995, “Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Operational Variables on Photoactivity of Aqueous Suspension of TiO_2”, J. Catalysis Vol. 153, pp. 32-40
(5) Hiromi Yamashita, Yuichi Ichihashi, Masaru Harada, Gina Stewart, Marye Anne Fox and Masakazu Anpo, 1996, “Photocatalytic Degradation of 1-Octanol on Anchored Titanium Oxide and on TiO_2 Powder Catalysts”, J. Catalysis Vol. 158, pp. 97-101
(6) Keiichi Tanaka, Mario F. V. Capule and Teruaki Hisanaga, 1991, “Effect of Crystallinity of TiO_2 on its Photocatalytic Action”, Chemical Physics Letters Vol. 187, pp. 73-76