

<논문> SAE NO. 2000-03-0087

## 광촉매를 이용한 탄화수소 저감 연구

### A Study of Hydrocarbon Reduction with Photocatalysts

손건석\*, 고성혁\*, 김대중\*, 이귀영\*  
Geon Seog Son, Seong Hyuk, Ko, Dae Joong Kim, Kwi Young Lee

#### ABSTRACT

To overcome the shortage of conventional TWC that is activated at high temperature, higher than 250°C, photocatalyst is considered as a new technology. Because the photocatalytic reaction of photocatalyst is not a thermo mechanical reaction, it is not necessary to heat the system to start the reaction. It can be activated just by ultra violet light that includes wavelengths shorter than 400 nanometers even at ambient temperature. In this study photocatalytic reduction of hydrocarbon was investigated with a model gas test. To understand the effects of co-existence gases on the hydrocarbon reduction by photoreaction, CO and NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O gases those are components of exhaust gases of gasoline engine are supplied with C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/N<sub>2</sub> to a photoreactor. The photoreactor contains TiO<sub>2</sub> photocatalyst powders and a UV bulb. The results show that oxygen is the most important factor to reduce HC emission with photocatalyst. Photocatalyst seems to have a good probability for automotive application to reduce cold start HC emissions.

주요기술용어 : Photocatalyst(광촉매), Co-existence Gas(공존 가스), Hydrocarbon Reduction(탄화수소 저감), UV Lights(자외선), TiO<sub>2</sub> Powder(이산화티타늄 분말)

#### Nomenclature

*c* : light velocity  
*h* : Frank constant  
eV : electron volt  
W : Watt

nm : nanometer  
 $\lambda$  : wave lengths

#### 1. 서론

북미와 서유럽을 중심으로 강화되는 배기규제는 국내 자동차 업계에 대한 보이지 않는 수출장벽 역할뿐만 아니라 기술 수입을 강요하고 있다. 기존 후처리 시스템의 핵심인 삼원촉매는 활

---

\* 회원, 고등기술연구원 설계기술연구실

성화되는데 많은 양의 열 에너지를 필요로 하여 활성화된 후에는 95% 이상의 정화율을 보이나 활성화되기 이전인 냉시동 초기에는 엔진 배기를 아무 정화과정 없이 대기로 방출한다. 이 때 배출되는 양에 의해 강화되는 규제 만족이 어려우며, 이를 저감하기 위한 연구가 다양한 방면에서 시도되고 있다.<sup>1,2)</sup>

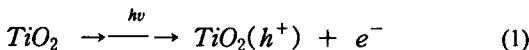
산화와 환원이 가능한 촉매 재료 중 광촉매는 광 에너지만 존재하면 여기가 되어 활성화된다. 즉 현 삼원촉매인 귀금속 촉매와 달리 활성 조건으로 광을 필요로 하는 특성을 지녀 단 시간에 활성이 가능하다. 광촉매 재료로는 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)이 널리 사용되며, 광 에너지로는 자외선(UV, Ultra Violet) 영역인 360 nm 이하의 파장이 필요하다. 광 공급원으로는 자연광, UV 램프, 저온 플라즈마 등이 사용되고 있으나 현재 삼원촉매의 대체로 사용되고 있는 세라믹 허니콤의 이용은 광이 허니콤 셀 안으로의 침투가 어려워 그 사용이 제한되고 있다.<sup>3)</sup>

고온 활성 촉매인 현 삼원촉매의 단점을 극복하기 위한 방법으로 본 연구에서는 광촉매(TiO<sub>2</sub> 분말)를 사용하였다. 광원으로는 360 nm 영역의 UV 램프를 사용하여 광반응을 유도하였으며, 광촉매의 차량 적용을 위한 연구로 차량 배기 내 성분을 모사하기 위해 수분, 산소, 일산화탄소, 질소산화물 등이 공존하는 경우 광반응이 탄화수소 저감에 미치는 영향을 평가하였다.

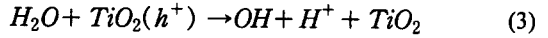
## 2. 이론적 배경

### 2.1 광촉매 상에서의 광반응

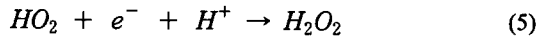
광촉매가 광원에 의해 여기되어 산화, 환원반응에 관여하는 과정은 다음과 같이 이산화티타늄에 조사된 광에 의해 전자(e<sup>-</sup>)가 밖으로 나오고 그 자리에 정공(positive electron hole)이 발생하면서 시작된다.<sup>4)</sup>



튀어나온 전자는 배기 중에 존재하는 산소에 작용하고 정공도 배기 중에 존재하는 수분에 작용하여 수산화기와 이온화된 수소를 만들고 이산화티타늄은 본래의 원자가를 갖는다.



전자를 얻은 산소와 전자를 잃은 수소는 각각 반응하여 과산화수소가 되며 이는 다시 이웃한 전자와 이온화 수소와 함께 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 생성하고 이는 다시 빛에 의해 OH 라디칼로 발전한다. 이러한 일련의 반응은 매우 짧은 시간에 발생하며, 반응 중간 생성물인 불안정한 이온화 원자 또는 라디칼에 의해 산화와 환원 반응이 발생한다.



이론적 고찰에 의하면 배기 내 산소와 수분은 광반응에 긍정적인 역할을 할 것으로 예측된다.

### 2.2 광반응을 위한 광

상기와 같은 광반응이 광촉매 상에서 발생하기 위해서는 일정 파장 영역을 갖는 광원이 필요하며, 이는 각 광촉매 재료의 BGE(Band Gap Energy)에 의해 결정된다. 본 실험에 사용한 아나타제 TiO<sub>2</sub>의 경우 BGE는 3.2 eV이다. 식 (7)에 의해 아나타제 TiO<sub>2</sub>를 여기하는데 필요한 파장은 388 nm 이하임을 알 수 있다.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (7)$$

여기서 E는 에너지를, h는 Frank 상수를, c는 빛의 속도를, λ는 파장을 각각 나타낸다. 식 (7)에서 얻은 값은 388 nm 이하 밴드의 끝단에서는 흡광도가 낮기 때문에 주 흡광 영역은 360

nm이다.<sup>3)</sup>

### 3. 실험 및 방법

#### 3.1 실험 장치

본 실험에서는 Degussa P25 TiO<sub>2</sub> 분말을 광촉매로 사용하였으며, 광촉매 정화 특성을 평가하기 위해 모델가스 평가법을 이용하였다. 시험 전 분말은 150 °C 전기로에서 2시간 동안 건조하여 분말 내 수분을 제거하고 분체를 이용하여 75 ~ 100 μm 크기의 입자를 선별하여 실험에 사용하였다.

본 연구에 사용한 실험장치는 크게 가스공급부, UV반응부, 분석부로 나눌 수 있으며, 전체적인 실험장치도는 Fig. 1과 같다. 47L 고압용기에 저장된 고순도(99.999%)의 5000 ppm 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>)과 21%의 산소(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), 2500 ppm 일산화질소(NO/N<sub>2</sub>), 2.0% 일산화탄소(CO/N<sub>2</sub>), 질소(N<sub>2</sub>) 가스를 MFC(Mass Flow Controller)로 유량을 조절하여 혼합가스의 전체유속을 2 L/min로 조절하였다. 반응가스 내 수분의 공급

은 증발기 내부를 일정온도로 설정하고 이때의 증발수증기압을 이용하는 이중탕법을 사용함으로써 원하는 수분의 농도가 공급되도록 하였다. 반응실험에 도입된 가스 성분은 프로판 500 ppm, 산소 0.84%~10%, 수분 2%~12%, 일산화질소 100~1000 ppm, 일산화탄소 0.2~1.0%로 각 공존 성분의 농도를 달리하여 촉매층에 공급하였다. 이러한 방법으로 조성된 혼합가스는 반응기로 공급되기 이전에 일부 배출되도록 하여 반응에 참여하는 가스의 유속을 일정하게 유지되도록 하였다.

#### 3.2 광반응

광촉매 활성화에 필요한 광원으로는 200 W, 주파장 360 nm의 수은이 충전된 UV 램프를 사용하였다. Fig. 2는 실험에 사용한 UV 램프의 파장대역에 따른 분광도를 나타낸다. 반응기는 외경 10 mm, 길이 250 mm의 석영관으로, 반응기 중간에 TiO<sub>2</sub> 분말을 적층할 수 있는 석영 필터를 장착하여 사용하였다.

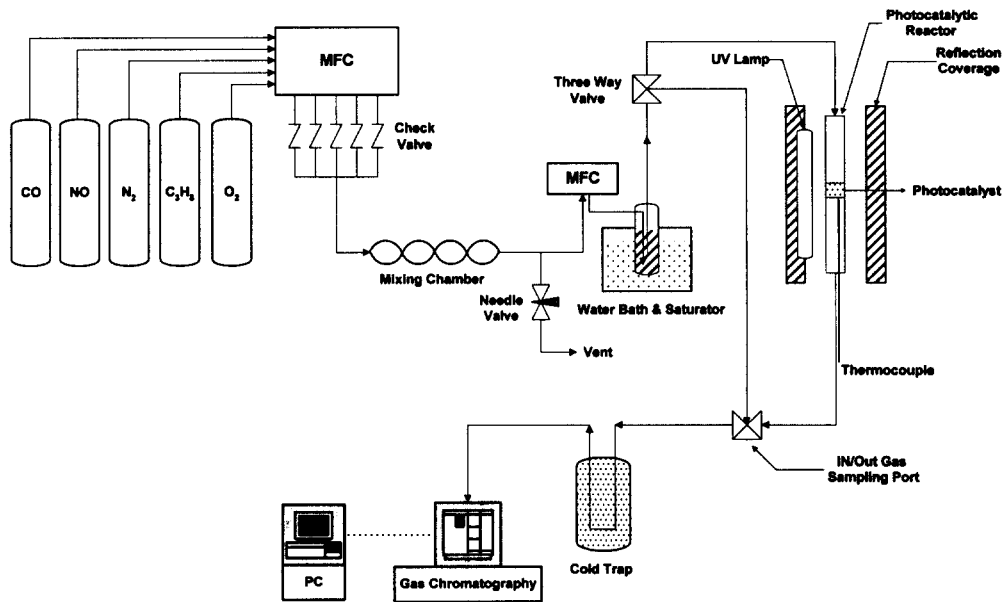


Fig. 1 Schematic Diagram of Model Gas Test for Photocatalytic Oxidation

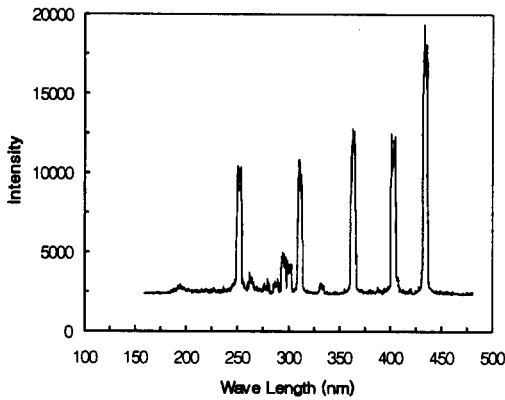


Fig. 2 Wave Spectrum of UV Lamp

석영관과 UV 램프를 중심으로 하는 타원형의 반사갓을 반응기 외부에 설치하여 반응기의 UV 수광 효율을 높였다. 반응기 내부로 유입되는 반응가스의 유속은 30 cc/min, 촉매의 양은 0.05 g 으로, 이때의 공간속도(SV, Space Velocity)는 110,000 1/hr로 현 삼원촉매의 공간속도 범위로 설정하여 모든 실험에 대하여 동일하게 적용하였다. UV 램프로부터 방출되는 열에 의한 반응온도의 급상승을 억제하기 위해 램프 주위에 공기를 흘려주었다. 매 실험 후 TiO<sub>2</sub> 분말을 반응기로부터 제거하고 반응기를 소제한 후 새로운 분말을 충전하여 다음 실험을 진행하였다.

Table 1 Analysis Conditions of GC

Column	1/8" $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Packed
Detector Temp.	FID, 200 °C
Injector Temp.	100 °C
Oven Temp.	150 °C Isotherm
Carrier Gas	He, 30cc/min
Sampling Part	6-Port Valve, Interval 2min

반응 전·후의 프로판의 농도변화는 FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 GC를 이용하여 분석하였고 분석조건은 Table 1과 같다.

## 4. 실험 결과 및 고찰

### 4. 1 공존 산소 영향

Fig. 3은 프로판 정화에 대한 산소 공존 영향을 광촉매 온도에 대해 나타낸다. 산소 농도가 증가할수록 프로판 정화성능도 증가한다. 또한 광촉매 온도가 증가할수록 프로판 정화성능도 증가하여 온도 영향이 존재함을 알 수 있다. 자동차 배기 산소농도에 해당하는 0.84, 1.04% 산소 공존 반응에서 최고 정화성능이 50%정도에 불과하나 산소가 5% 이상 존재할 경우, 최고 정화성능이 70%를 상회하여 식 (2)의 반응이 활발하게 존재하는 산소농도가 본 실험조건에서는 5% 이상임을 의미한다. 광촉매 없이 UV 광으로만 정화를 한 경우, 최고 정화율이 5%에도 미치지 못하여 광촉매가 정화에 절대적인 몫을 담당함을 알 수 있다.

### 4. 2 공존 수분 영향

Fig. 4와 5는 프로판 정화에 대한 수분 공존 영향을 산소 농도 0.84, 2.1%에 대해 각각 나타낸다. Fig. 4에서 산소 없이 수분만 존재하는 경우, 산소가 함께 존재하는 경우에 비해 정화율이 매우 낮음을 알 수 있어 식 (2)의 반응이 탄화수소 정화에 중요한 역할을 담당함을 알 수 있다.

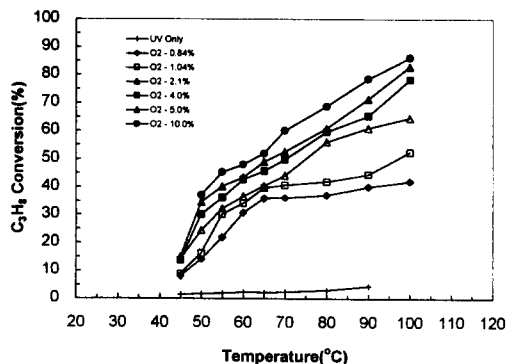


Fig. 3 O<sub>2</sub> Coexistence Effects on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Conversion

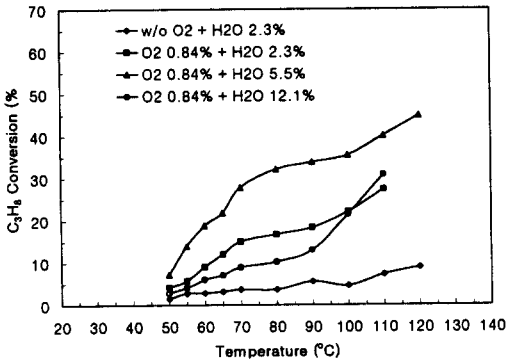


Fig. 4 H<sub>2</sub>O Coexistence Effects on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Conversion at 0.84% O<sub>2</sub> Concentration

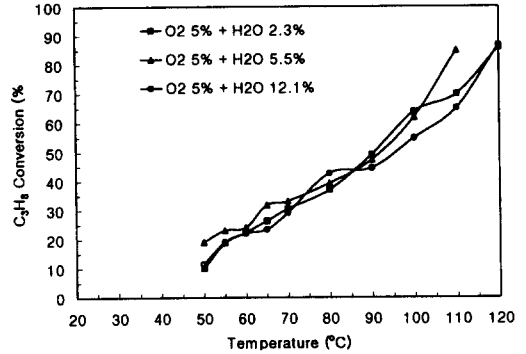


Fig. 6 H<sub>2</sub>O Coexistence Effects on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Conversion at 5.0% O<sub>2</sub> Concentration

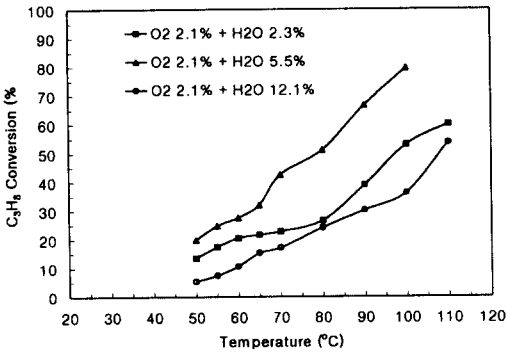


Fig. 5 H<sub>2</sub>O Coexistence Effects on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Conversion at 2.1% O<sub>2</sub> Concentration

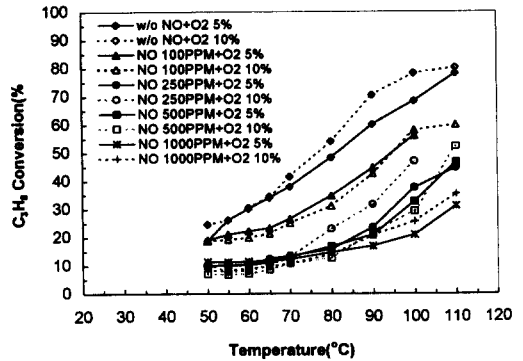


Fig. 7 NO Coexistence Effects on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Conversion at 5.0, 10.0% O<sub>2</sub> Concentration

Fig. 4와 5에서 수분이 2.3%와 10.0% 존재할 경우, 정확율이 매우 낮으나, 수분이 5.5%인 경우에는 정확율이 오히려 높게 나타나고 있어 식 (3)~(6)의 반응이 원활히 발생하기 위한 적정 수분 농도가 있음을 알 수 있다. 산소가 5% 존재하는 Fig. 6의 경우, 수분농도 영향이 거의 없다. 따라서 광반응에는 산소농도가 가장 중요한 반응 인자이며, 산소농도에 따라 수분의 영향이 긍정적 혹은 부정적일수도 있으며, 반응에 적절한 농도가 존재함을 알 수 있다. 수분이 정공에 비해 적은 경우, 식 (3)의 OH 라디칼 생성이 적고 TiO<sub>2</sub>의 재생이 더디며, 수분이 많은 경우, 수분이 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착하여 프로판의 흡착, 정확 성능이 저하된 것으로 사료된다.

### 4. 3 공존 질소산화물 영향

Fig. 7은 산소농도 5, 10%에서 일산화질소 가스의 공존이 프로판 정확에 미치는 영향을 나타낸다. 산소농도 10%에서 산소농도 5%보다 다소 높은 정확율을 보이기는 하나 일산화질소가 다량일수록 정확 성능이 감소하여 질소산화물 공존은 부정적 역할을 함을 알 수 있다. 이는 식 (1)의 전자와 식 (2)의 산소 라디칼이 일산화질소를 이산화질소로 산화시키고 여기에 수분에서 발생한 식 (3)의 OH 라디칼이 작용하여 HNO<sub>3</sub>로 반응함에 따라 프로판의 정확에 사용될 반응기 (e<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>e-</sup>, OH)들이 소모되었기 때문인 것으로 추정된다.<sup>5,6)</sup>

#### 4. 4 공존 일산화탄소 영향

Fig. 8은 산소농도 5%에서 일산화탄소 가스의 공존 농도가 프로판 정화에 미치는 영향을 나타낸다. 일산화탄소가 존재하지 않는 경우에 비해 정화율이 다소 감소하는 경향을 보이거나 일산화탄소 농도에는 비례하지 않는다. 이는 일산화탄소가 광촉매에 의해 발생한 작용기를 놓고 프로판과 경쟁 반응을 하나, 경쟁 반응 정도가 한정되어 크게 영향을 미치지 않는 것으로 볼 수 있다.

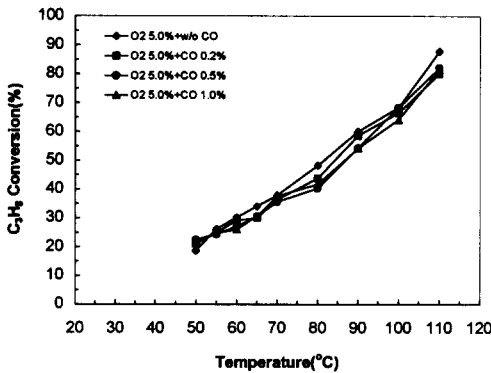


Fig. 8 CO Coexistence Effects on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Conversion at 5.0% O<sub>2</sub> Concentration

#### 5. 결론

자동차의 냉시동 배기 정화용으로 저온촉매인 광촉매를 이용하고자 광촉매의 프로판 정화성능을 공존가스 영향에 대해 모델가스 평가법으로 수행한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 프로판의 광 산화반응에는 산소가 절대적인 영향을 미치며, 산소농도가 높을수록 정화율은 증가한다. 이는 광촉매로부터 여기된 자유전자가 산소와 반응한 산소 라디칼이 프로판 산화에 직접 관여하였기 때문이다.

2) 산소농도에 따라 수분의 공존은 부정적, 혹은 긍정적 영향을 미치며, 산소농도가 고정되었을 경우, 프로판의 높은 정화를 위해서는 적정 수분농도가 존재한다. 이는 광촉매의 자유전자에

서 출발한 산소 라디칼과, 광촉매의 정공에서 출발한 수산화 라디칼이 프로판 정화에 밀접한 관계가 있기 때문인 것으로 판단된다.

3) 산소농도에 크게 관계없이 일산화질소가 존재할 경우, 프로판의 정화성능은 급격히 감소하며, 이는 광에 의해 발생한 자유전자가 일산화질소 산화에 사용되기 때문인 것으로 판단된다.

4) 일산화탄소가 존재할 경우, 프로판의 정화성능은 일산화탄소의 공존 농도에 관계없이 미소하게 감소한다. 이는 일산화탄소가 광촉매에 의해 발생한 작용기를 놓고 프로판과 경쟁 반응을 하나, 그 정도가 제한적이기 때문인 것으로 판단된다.

5) 공존 가스 종류 및 농도에 관계없이 100 °C까지의 온도 상승에 따라 프로판 정화성능이 비선형적이기는 하나 함께 증가하는 경향을 보였다. 이는 광촉매도 귀금속촉매와 같이 온도 영향이 존재함을 의미한다.

#### 후 기

본 연구 수행은 G7 차세대자동차기술개발사업에서 지원한 연구비로 수행한 결과이며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) G.S. Son, S.H. Ko, D.J. Kim, E. R. Choi, K.Y. Lee, "Hydrocarbon Adsorber Systems for the LEV Program," The 15th Internal Combustion Engine Symposium (International) in Seoul, JSAE 9935824, pp437-442, 1999.
- 2) G.S. Son, D.J. Kim, E.R. Choi, Y.W. Kim, K.Y. Lee, "A Study on the Practicability of a Secondary Air Injection for Emission Reduction," SAE 1999-01-1540, 1999.
- 3) A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis,

Fundamentals and Applications, BKC Inc., pp. 130-139, 1999.

- 4) 石崎有義, 劑藤德兩, 砂田香失乃, 竹内浩士, 橋本和仁, 藤嶋昭, 道本忠憲, 宮下洋一, 村澤貞夫, 渡部俊也, “酸化チタン光觸媒のすべて -抗菌,防汚,空氣淨化のために-,” シーエムシー, pp47-53, 1998.
- 5) A. Fujishima, K. Hashimoto and T.

Watanabe, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC Inc., pp. 97-99, 1999.

- 6) 石崎有義, 劑藤德兩, 砂田香失乃, 竹内浩士, 橋本和仁, 藤嶋昭, 道本忠憲, 宮下洋一, 村澤貞夫, 渡部俊也, “酸化チタン光觸媒のすべて -抗菌,防汚,空氣淨化のために-,” シーエムシー, pp285-288, 1998.