

## 광촉매 플라즈마 반응에 의한 몇가지 VOCs의 제거에 관한 연구

### Study on the Decomposition of Some Volatile Organic Compounds by Photocatalyst Plasma Reaction

허경욱 · 양성봉<sup>1)</sup> · 이성화 · 홍영기 · 신수연 · 강정훈

LG전자 홈어플라이언스연구소, <sup>1)</sup>울산대학교 화학과

(1999년 10월 6일 접수, 2000년 7월 11일 채택)

Kyeong-Wook Heo, Sung-Bong Yang<sup>1)</sup>, Sung-Hwa Lee, Young-Ki Hong,  
Soo-Yeon Shin and Jung-Hoon Kang

Home Appliance Research Laboratory, LG Electronics

<sup>1)</sup>Dept. of Chemistry, Ulsan University, Korea

(Received 6 October 1999; accepted 11 July 2000)

#### Abstract

A new type of photocatalyst plasma air purification filter for decomposition of some VOCs has been developed. The photocatalyst plasma air purification filter employs the pulsed discharge plasma as an energy source of TiO<sub>2</sub> photocatalyst instead of UV light. In closed room (2 m<sup>3</sup>) test, removal efficiency of some VOCs was 80~100% in 15~24 hours. In the initial step of photocatalyst plasma reaction, Acetone and Nitromethane, etc, were detected. But they were completely oxidized to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

**Key words** : volatile organic compounds, photocatalyst plasma reaction, TiO<sub>2</sub> photocatalyst, nonthermal plasma reaction, DNPH, by-product

#### 1. 서 론

현대의 도시인은 생활 속에서 직·간접적으로 다양한 종류의 화학물질 및 유해가스 등에 노출되어 생활하고 있으며, 그 결과 인체와 지구환경 및 지구 생태계에 미치는 영향에 대한 관심이 증대되고 있다. 최근에 실내 환경에서의 Volatile Organic Compounds (VOCs, 휘발성 유기화합물) 및 가스상 오염 물질들을 펄스 코로나 방전을 이용한 방전 플라즈마 화학반응(藤山雄一, 1996; Daisey *et al.*, 1994; Cha-

krabarti, 1993)에 의한 처리 기술들이 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 최근에 수질 및 대기정화 등의 항·살균, 탈취, 유기물 분해 등 다양한 분야에 폭 넓게 응용되어 사용되고 있는 TiO<sub>2</sub> 광촉매(藤嶋昭, 1996; 橋本和仁, 1994)에 적은 에너지를 사용하여 가스상 오염물질들을 제거시키도록 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 에너지원으로 자외선 광원 대신 방전 플라즈마를 사용하였다.

즉, 방전 플라즈마와 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 조합시킨 광촉매 플라즈마 공기정화 필터를 제작하여 여러

VOCs들 중 Acetone, Ethylacetate, Benzene, Toluene, Xylene, Heptanal, Formaldehyde의 총 7가지 성분에 대해서 광촉매 플라즈마 반응에 의한 제거효율을 확인하였으며, 또한 Benzene, Trimethylamine의 2가지 성분에 대한 반응 by-product(2차 생성물) 분석에 관한 결과를 서술하고자 한다.

## 2. 광촉매 플라즈마에 관한 이론

### 2.1 Plasma (플라즈마)

플라즈마는 양전하와 음전하가 같은 양으로 분포하고 있으며, 전체적으로 전기적 중성을 유지하고 있는 입자의 집합체이다(野口公伸, 1997; Nufuku, 1994).

1920년에 Langmuir가 저압방전의 양광주내에서 일어나는 진동을 플라즈마 진동이라 부르기 시작했다. 일반적으로 물질의 상태는 온도를 올려주면 고체, 액체, 기체로 변화되며 극단적으로 고온이 되면 그 일부가 전리하는 플라즈마 상태가 된다.

즉, 플라즈마는 방전에 의해 발생되며 물질의 제4의 상태라고 불리고 있다. 플라즈마를 만드는 방법으로 다음의 두 가지 방법을 들 수 있다. 첫 번째, 기체의 온도를 극단적으로 올리는 경우와 두 번째, 전계를 가하여 방전을 일으키는 경우를 들 수 있다.

첫 번째는 전자이온과 함께 중성 기체원자의 온도도 상승시켜 열 평형에 가까운 플라즈마(고온 플라즈마)가 만들어지며, 두 번째는 전자의 온도만이 현저하게 높은(이온 온도는 낮은) 비열평형 플라즈마(저온 플라즈마)가 된다.

플라즈마를 구성하고 있는 전자, 이온, 원자, 분자 등은 화학적 활성이 풍부하며 플라즈마 중에는 넓은 파장범위의 광자가 존재하기 때문에 광화학 반응이 활발하다.

이런 입자간 및 플라즈마가 접촉하는 물질간의 화학반응은 물질의 분해와 합성 및 가공에 이용할 수 있다(小田哲治, 1996).

### 2.2 광촉매 플라즈마 (Photocatalyst plasma)

광촉매는 빛을 흡수하여 에너지가 높은 상태가 되고 그 에너지를 반응물질에 주어 화학반응을 일으키게 하는 물질을 말한다(竹肉浩士, 1993).

TiO<sub>2</sub> 광촉매는 약 3.2eV 정도의 밴드 갭 에너지

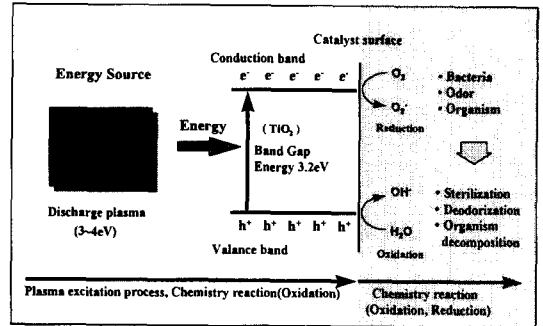


Fig. 1. Reaction mechanism of TiO<sub>2</sub> photocatalyst by discharge plasma.

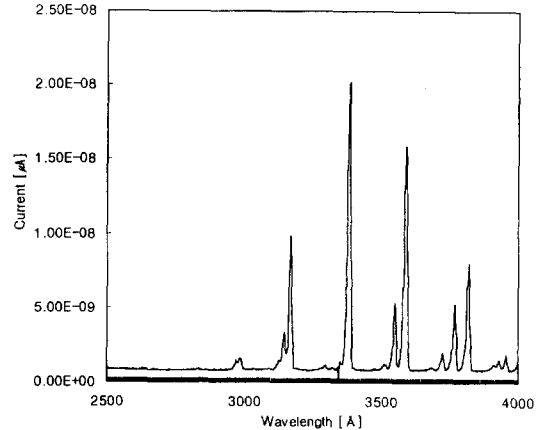


Fig. 2. Spectrum analysis of discharge plasma.

를 가지는 반도체 재료로서 3.2eV보다 큰 에너지를 갖는 자외선 광을 받아서 음전기를 지닌 전자와 양전기를 지닌 정공이 생성된다.

생성된 전자와 정공은 매우 강한 환원력, 산화력을 갖고 있으며, 각종 산화 환원반응에 관여하게 된다. 기존에 자외선 광원에 의해 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 표면을 활성화시키거나 본 연구에서는 방전 플라즈마를 조합시켜 방전 플라즈마 중에서 전리 여기에 의해 생성된 준 안정의 고에너지 입자와 라디칼이 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면에 충돌해서 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면이 활성화되고 대기 중의 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로부터 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH Radical이 생성되어 VOCs 및 각종 유해 가스 성분과 반응하여 제거가 된다.

그림 1은 광촉매 플라즈마 반응 메커니즘을 나타

내며, 그림 2는 펄스 고전압에 의해 발생된 방전 플라즈마의 스펙트럼 분석결과를 나타낸다.

TiO<sub>2</sub> 광촉매의 밴드 갭 에너지는 식 (1)에 의하면 약 390 nm 정도의 파장을 가지는 에너지에 해당되며, 390 nm보다 짧은 파장을 가지는 에너지가 광촉매 반응에 기여한다.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (1)$$

그림 2에서 310~390 nm 파장의 에너지가 방전 플라즈마에서 발생됨을 알 수 있으며, 이는 약 3~4 eV의 광에너지에 해당된다. 그러므로 방전 플라즈마가 자외선 광원의 역할을 대신하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 여기시킬 수 있다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 광촉매 플라즈마 공기정화 필터 (Photocatalyst plasma air purification filter)장치 및 전원장치

본 연구에 사용된 광촉매 플라즈마 공기정화 필터의 전극구조 및 사양은 그림 3과 같다.

그림 3에서 광촉매 플라즈마 발생장치는 선대 평판형 구조로 방전선 전극과 접지전극(SUS 304, 전극 폭 12.5 mm)으로 구성되며, 그 후방에 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 코팅된 Al mesh를 설치하였다.

전원장치로는 고전압 펄스 전원(High voltage pulse power) 장치를 사용하였으며, 인가전압은 DC 고전압 위에 펄스 고전압(18 kpps)을 중첩시킨 6.5

kVp로 하였다.

그림 4는 광촉매 플라즈마 반응에 의한 공기정화 원리를 나타낸 그림이다.

#### 3.2 표준가스의 제조

##### 3.2.1 시약

본 연구에 사용된 표준시약은 Acetone, Ethylacetate, Benzene, Toluene, Xylene, Heptanal, Formaldehyde, TMA의 총 8가지가 사용되었다.

##### 3.2.2 표준가스의 제조

Acetone, Ethylacetate, Benzene, Toluene, Xylene, Heptanal, Formaldehyde의 기상농도 계산식은 식 (2)와 같다.

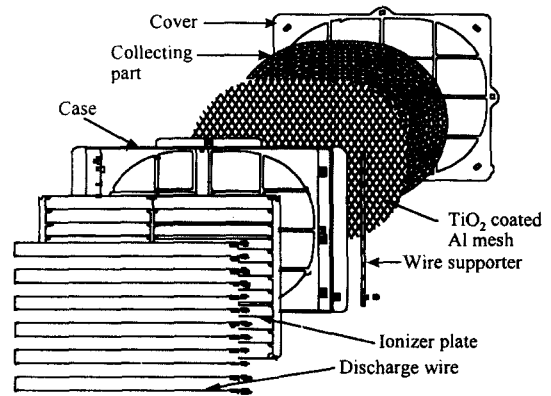


Fig. 3. Schematic diagram of photocatalyst plasma air purification filter.

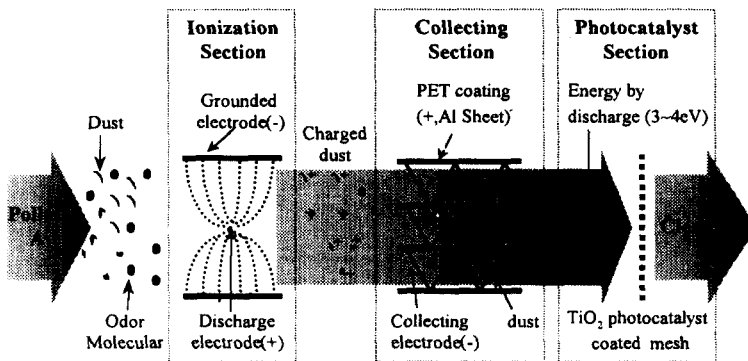


Fig. 4. The schematic diagram of photocatalyst plasma reaction.

$$C [ppm] = \frac{RT \times 1000000 \times d \times v}{g \times V}$$

$$mg/m^3 = \frac{v \times d \times 1000}{V} \quad (2)$$

그림 5에서와 같이 실험은 2 m<sup>3</sup> 밀폐실에서 진행 되었으며 7가지 VOCs 표준시약을 밀폐실에 기지의 농도로 투입, 기화시켜 기화된 VOCs가 밀폐실내에 균일하게 분포되도록 팬을 가동시켰다.

본 연구에 투입된 VOCs별 실제 농도를 표 1에 나타내었다.

그리고 광촉매 플라즈마 반응에 의해 VOCs가 제거되면서 생성될 수 있는 2차 생성물 분석을 위해 FT-IR 분석기기를 사용하였다.

FT-IR의 검출한계는 수천 ppm 이상이기 때문에 저농도의 표준가스 성분분석은 불가능하므로 Benzene과 Trimethylamine의 2가지 성분을 각각 1,000 ppm의 표준가스로 제조하여 실험하였으며, Standard gas cell을 사용하여 2차 생성물 분석을 실시하

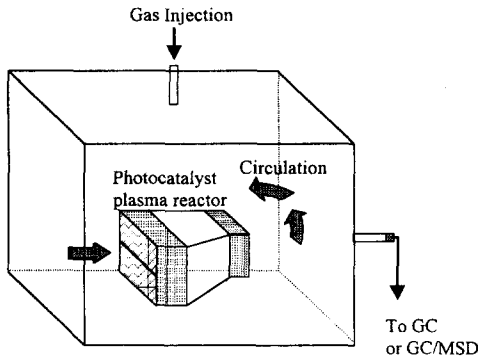


Fig. 5. 2m<sup>3</sup> Closed room test apparatus of photocatalyst plasma air purification filter for VOCs removal efficiency.

Table 1. Injection concentration of VOCs in 2 m<sup>3</sup> closed room.

VOCs	ppm	mg/m <sup>3</sup>	M.W.	V (l)
Formaldehyde	0.15	0.49	30.03	2196
Acetone	0.09	0.22	58.08	
Ethylacetate	0.06	0.21	88.11	
Benzene	0.06	0.20	78.11	
Toluene	0.04	0.16	92.13	
Xylene	0.05	0.20	106.17	
Heptanal	0.04	0.19	114.19	

였다.

### 3. 2. 3 분석 기기 및 장치

본 연구에 사용된 분석 기기 장치도 및 사양은 그림 6 및 표 2와 같다.

표 2에서 시료농축장치 (Sample concentrator, Aerotrap)는 VOCs를 불활성 기체 즉 Purge gas로 추출하여 Trap안의 흡착제에 포집시키고 이를 가열하여 VOCs를 탈착시켜 GC/FID 혹은 GC/NPD로 도입하는 장치로서 극미량 성분분석이 가능하며 분해능이 아주 우수하다.

Table 2. Specifications of analyzer.

Analyzer	Model	Maker	Etc
GC/FID	HP 5890 series II	HP Co. U.S.A	Column
Aerotrap	Aerotrap 6000	Tekmar Co. U.S.A	Ultra 1 (50 m × 0.25 mm × 0.33 μm)
GC/NPD	DS 6200	Donam Instruments	HP-17 (10 m × 0.53 mm × 2.0 μm)
FT-IR	Mattson 5000	Mattson Instruments INS (U.S.A)	Trap Tenax-TA 103

### 3. 3 실험방법

일반 실내 및 대기 중의 VOCs의 농도가 1 ppm 이상으로 존재할 때는 고농도 오염의 경우이며, 보통 수~수백 ppb 정도로 존재한다.

본 연구에서는 일반 실내 및 대기중의 VOCs의 존재농도에 근접하는 표준가스를 제조하여 실험을 진행하였다.

Acetone, Ethylacetate, Benzene, Toluene, Xylene, Heptanal의 6가지 혼합성분을 2 m<sup>3</sup> 밀폐실 내에 표 1에 나타난 기지의 농도로 투입, 기화시킨다. 챔버 내 시료의 교반용 팬을 가동시킨 10분 후 0.3 l/min, 10 l를 Tenax-TA 103 Trap에 흡착시켜 Aerotrap에 장착하여 GC/FID로 초기치를 분석하였다. 그 후 반응기의 전원을 인가시켜 0~24 Hr 경과 후의 광촉매 플라즈마 반응에 의한 경시적인 제거효율을 확인하였다.

그리고 Formaldehyde 성분과 같은 저급 알데히드류는 이상의 분석방법에 의해서는 분석 기기 상에 검출이 되지 않아 그림 7과 같이 별도로 DNPH법

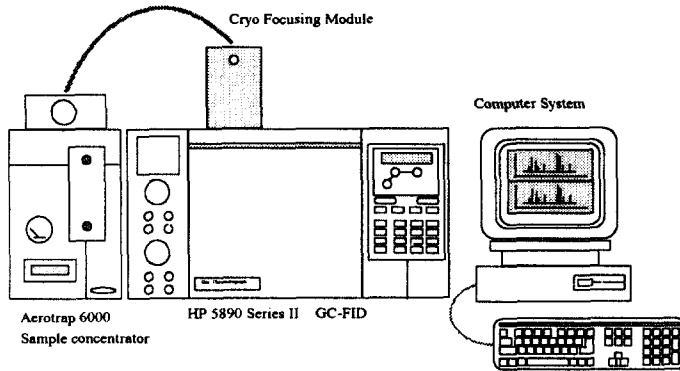


Fig. 6. GC/FID-Aerotrap and Computer system.

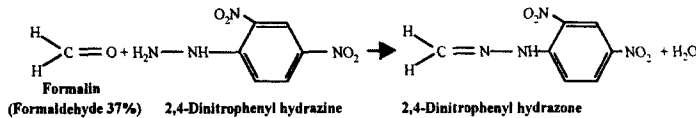


Fig. 7. Reaction mechanism of 2,4-dinitro-phenyl hydrazone.

에 의해 실험을 하였다(양성봉과 이성화, 1994).

그림 7에서 Formaldehyde 37% 수용액 (Formalin) 을 2,4-dinitrophenyl hydrazone 인산용액에 통과시켜 치환시킨 2,4-dinitrophenyl hydrazone 포집액을 CCl<sub>4</sub>로 추출하여 GC/NPD로 분석하였으며, 2//min, 100l 흡착시켜 실험을 진행하였다.

### 3. 4 결과 및 고찰

그림 8은 6가지 성분 각각의 광촉매 플라즈마 반응에 의한 경시적인 농도변화를 나타낸 것이다. 총 6가지 혼합 VOCs 성분 중 Acetone 성분만이 광촉

매 플라즈마 반응이 2~6 Hr 진행될 때까지 초기투입 농도보다 오히려 증가하는 경향을 보였으며, 16 Hr 경과 후 73%, 24 Hr 경과 후에는 약 80% 이상의 제거율을 나타냈으며, 여러 번의 실험결과에서도 동일한 현상을 나타내었다.

이는 혼합 VOCs에 포함된 탄화수소류들이 플라즈마 반응 중간단계에 일부 Acetone 성분으로 생성되다가 반응 최종단계에는 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 산화 분해되는 메커니즘에 기인하는 것으로 추측되지만 아직까지 보고된 바가 없으며 향후 지속적인 연구 검토가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

그림 9는 6가지 혼합 VOCs [1.18 mg/m<sup>3</sup>]에 대한

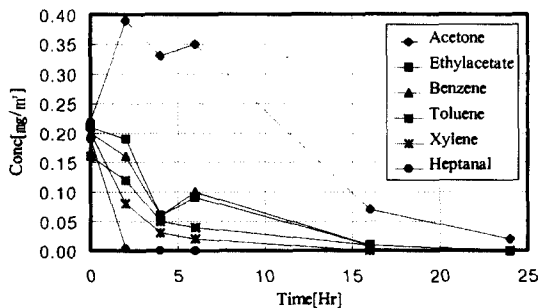


Fig. 8. Residual concentration of various VOCs.

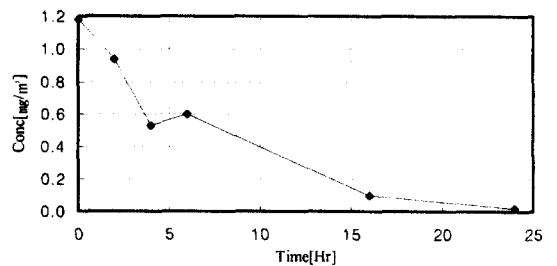


Fig. 9. Residual concentration of total VOCs [1.18 mg/m<sup>3</sup>]

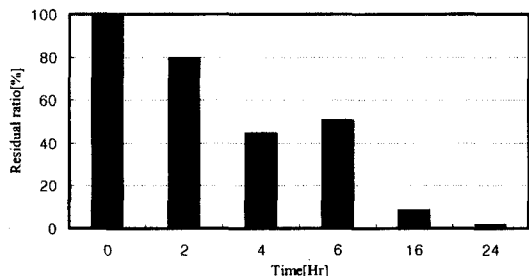


Fig. 10. Residual ratio [%] of Total VOCs.

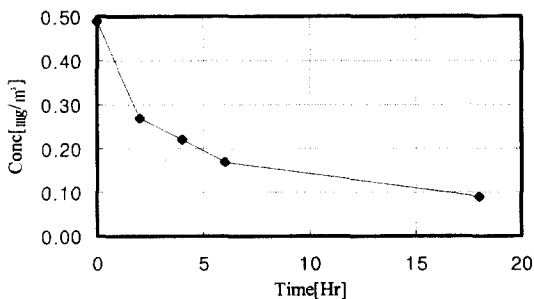


Fig. 11. Residual concentration of 2, 4-dinitro-phenyl hydrazone [0.48 mg/m³].

경시적인 잔존농도 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 초기투입 농도 대비 4Hr 경과 시 약 50%의 제거효율을 보이지만 거의 100% 제거가 되는에는 24 Hr 이상의 시간이 소요됨을 알 수 있다.

즉, 2 m³ 밀폐실 내에 존재하는 혼합 VOCs의 농도가 저농도로 존재하면 광촉매 플라즈마 반응에 의한 VOCs 분자 충돌횟수가 적어져 시간이 많이 소요됨을 알 수 있다.

그림 10은 6가지 혼합 VOCs에 대한 경시적인 잔존율을 나타낸 그림이다. 6가지 혼합 VOCs 성분을 투입 후 24Hr이 경과 해야지만 98~100%의 높은 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

그림 11은 2,4-dinitrophenyl hydrazone의 경시적인 잔존농도 변화를 나타낸 그래프이며, 농도 변화와 시간에 있어서 전형적인 지수 함수적 관계를 나타낸다. 초기 투입농도 대비 18Hr 경과 시 80% 이상의 제거효율을 나타내며 충분한 시간 경과 후에는 완전히 제거시킬 수 있을 것으로 사료된다.

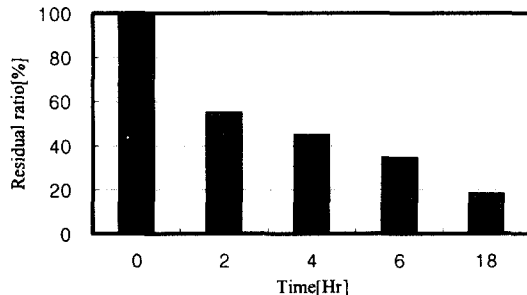


Fig. 12. Residual ratio [%] of 2, 4-dinitrophenyl hydrazone.

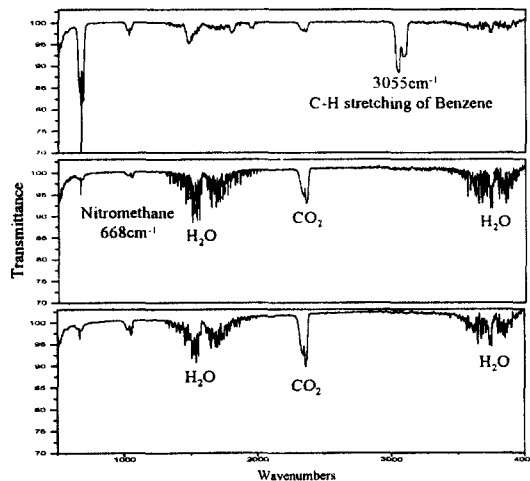


Fig. 13. FT-IR spectrum of Benzene [1,000 ppm] after 0, 2 Hr, 24 Hr reaction.

그림 12에서 최소 18시간 이상 광촉매 플라즈마에 의한 반응을 진행시켜야만 약 80~100%의 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

그림 13에서 고농도(1,000 ppm)의 Benzene을 FT-IR로 분석한 결과 Benzene 분자내의 C-H결합의 감소와 CO₂의 C=O결합 및 H₂O의 O-H결합의 뚜렷한 증가가 확인되었다. 즉, Benzene이 광촉매 플라즈마 반응에 의해 최종적으로 CO₂와 H₂O로 생성됨을 알 수 있었으며, 반응중간 단계에서는 일부 Acetone, Nitromethane 등의 2차 생성물이 생성되었으나 반응이 진행되는 동안 거의 완전히 제거됨을 알 수 있었다.

그림 14의 TMA의 경우에도 그림 13과 같은 동

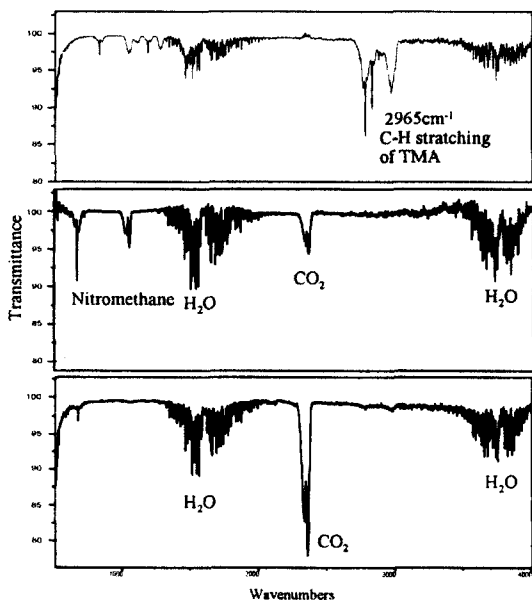


Fig. 14. FT-IR spectrum of TMA [1,000 ppm] after 0, 2 Hr, 24 Hr reaction.

일한 결과를 얻었다. 즉 고농도(1,000 ppm)의 TMA를 FT-IR로 분석한 결과 반응 중간단계에서는 Acetone, Nitromethane 등과 같은 2차 생성물이 생성되었지만 반응이 진행되는 동안 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 산화분해 됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

VOCs에 따라 약간의 차이는 있지만 최소 15~24 Hr 이상 광촉매 플라즈마 반응에 의하면 80~100%의 높은 제거효율을 가질 수 있다.

VOCs의 분해속도와 농도의 관계에 있어서 지수함수적인 관계가 있어서 VOCs가 고농도로 존재하면 어느 정도의 농도까지는 급격히 제거가 되지만 저농도 범위에서는 VOCs 성분과 광촉매 플라즈마 반응에 의한 분자 충돌횟수가 줄어들어 완전히 제거시키는데 많은 시간이 소요된다.

분자 구조상 안정한 화합물인 방향족 탄화수소류(Benzene, Toluene, Xylene)성분들도 존재 농도에 따라 다소 차이는 있지만 광촉매 플라즈마 반응에 의해 제거가 잘 되었으며 충분한 시간(최소 16시간)

경과 후 완전히 제거가 되었다.

사용된 7가지 VOCs 성분 중 Heptanal 성분이 단시간 내에 광촉매 플라즈마 반응에 의한 제거효율이 가장 좋았다.

Benzene 및 TMA에 대한 광촉매 플라즈마 반응시의 2차 생성물 분석결과 7가지 VOCs에 대한 제거효율 실험에서와 같이 반응 중간단계에서는 Acetone, Nitromethane 등과 같은 2차 생성물이 생성되었지만 반응이 진행되는 동안 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 완전 산화분해되었다.

광촉매 플라즈마 공기정화 필터를 사용한 7가지 VOCs 및 무기성 화합물인 TMA에 대한 제거효율 및 반응 2차 생성물에 관한 본 연구에 있어서 공통적으로 반응 중간단계에 Acetone, Nitromethane 등의 2차 생성물이 검출되었으며, 반응이 진행되면 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 산화분해 되었다.

유, 무기성 화합물들이 광촉매 플라즈마 반응에 의해 Acetone이나 Nitromethane 등과 같은 2차 생성물이 생성됨을 증명할 연구보고는 아직까지는 없으며 앞으로 이에 대한 연구가 지속적으로 진행되어야 할 것이다.

광촉매 플라즈마 반응에 의해 생성되는 O<sub>3</sub>의 영향은 본 연구에서는 제외되었지만 본 연구에 사용된 광촉매 플라즈마 공기정화 필터를 제품에 장착하여 20 m<sup>3</sup>에서 24 Hr동안 가동시킨 결과 0.028 ppm이 발생되었으며, UL의 규제농도 0.05 ppm 이하로 유지됨을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

Daisey, J.M., Hodgson, A.T., Fisk, W.J., Mende II, M.J., Ten Brinke, J (1994) Atmospheric environment, 28(22), 3557-3562.

小田哲治, 山下龍一, 能田亞紀子, 高橋正 (1996) 第14回空氣清淨とコンタミネ-ションコントロール研究大會論文集(B-7), 日本空氣清淨協會, pp. 107-112.

Nifuku, M. (1994) Proceeding of 1994 annual meeting of the Institute of Electrostatic Japan, pp. 259-262.

藤嶋 昭 (1996) 酸化チタン光觸媒の新しい流れ, 環境管理, 32(8), 159-164.

藤山 雄一 (1996) プラズマ放電による室内悪臭ガス成分除去, 靜電氣學會講演論文集, pp. 191-194.

Chakrabarti, A (1993) Gas Cleaning with a Pulse-Energized

- Semi-Wet Type Reactor, pp. 1989-1994.
- 野口 公伸 (1997) 室内たばこ煙汚染空氣の總合クリーン  
化技術の開発, 靜電氣學會講演論文集, pp. 163-  
166.
- 竹内 浩士 (1993) 光觸媒による大氣環境淨化, 化學 と工  
業, 46(12), 1839-1841.
- 양성봉, 이성화 (1994) 약취의 성분분석, 동화기술, pp. 1-  
21, 34.
- 橋本 和仁 (1994) 光觸媒による環境淨化, 觸媒, 36(7),  
221-227.