

그래핀 기반 광촉매 담지 세라믹필터에서 질소산화물(NO_x)의 제거

김용석 · 김영호[†]

환경대학교 식품생명화학공학부 화학공학전공
(2022년 10월 19일 접수, 2022년 11월 13일 수정, 2022년 11월 21일 채택)

Removal of NO_x from Graphene based Photocatalyst Ceramic Filter

Yong-Seok Kim and Young-Ho Kim[†]

Department of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Republic of Korea
(Received October 19, 2022; Revised November 13, 2022; Accepted November 21, 2022)

초 록

V₂O₅-WO₃-TiO₂ 촉매를 담지하여 그래핀(graphene) 기반 세라믹필터를 제조하였으며, 이를 활용하여 질소산화물(NO_x)의 제거실험을 수행하였다. 산화그래핀(graphene oxide, GO)은 흑연(graphite)을 이용하여 Hummer's method에 의해 제조하였고 환원제로 히드라진(N₂H₄)을 통해 환원 산화그래핀(reduced graphene oxide, rGO)을 제조하였다. 제조된 그래핀을 세라믹필터 표면에 유-무기 하이브리드 원리를 이용하여 코팅하였으며, 여기에 광촉매물질을 담지하였다. 광촉매물질은 바나듐(V), 텅스텐(W), 티타늄(Ti)를 사용하여 sol-gel법에 의해 코팅 후 350 °C 소성 공정을 통하여 광촉매 담지 세라믹필터를 제조하였다. UV광을 제조된 필터에 조사하여 NO_x의 제거 실험을 수행하였으며, NO_x의 제거 효율은 기존의 세라믹필터보다 GO 및 rGO가 코팅된 경우가 우수하였다. 이는 코팅된 그래핀에 의한 흡착성의 향상 때문으로 판단되며, 그래핀의 농도가 증가함에 따라 보다 높은 NO_x의 제거효율을 확인하였다.

Abstract

In this study, nitrogen oxide (NO_x) removal experiments were performed using a graphene based ceramic filter coated with a V₂O₅-WO₃-TiO₂ catalyst. Graphene oxide (GO) was prepared by Hummer's method using graphite, and the reduced graphene oxide was produced by reducing with hydrazine (N₂H₄). Vanadium (V), Tungsten (W), and Titanium (Ti) were coated by the sol-gel method, and then a metal oxide-supported filter was prepared through a calcination process at 350 °C. A NO_x removal efficiency test was performed for the catalytic ceramic filters with UV light in a humid condition. When graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) were present on the filter, the NO_x removal efficiency was superior to that of the conventional ceramic filter. Most likely, this is due to an improvement in the adsorption properties of NO_x molecules on graphene coated surfaces. As the concentration of graphene increased, higher NO_x removal efficiency was confirmed.

Keywords: Graphene oxide (GO), Reduced graphene oxide (rGO), Ceramic filter, NO_x reduction, Photocatalyst

1. 서 론

경제발전 및 산업성장에 따라 환경오염에 대한 문제가 세계적으로 주목받고 있으며, 특히 고정오염원 화력발전소와 이동오염원 자동차, 항공 등에서 배출되는 오염물질은 주로 질소산화물(NO_x)로 인체에 해로운 미세먼지, 초미세먼지 등의 발암물질과 스모그현상을 발생시키는 주원인으로 알려져 있다[1,2]. 가스상 오염물질로 NO_x는 이산화탄소(CO₂), 황산화물(SO_x), 암모니아(NH₃), 휘발성 유기화합물(VOCs) 등의 다른 가스상 오염물질과 화학반응을 통해 2차 오염물질인 초미

세먼지(PM_{2.5})를 생성한다. 2차 오염물질의 생성은 빛 에너지에 의해 광화학반응을 통해 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄) 등의 중간생성물을 거쳐 암모니아(NH₃)와 반응하게 되어 질산암모늄, 황산암모늄 등 2차 오염물질이 생성된다. 생성된 2차 오염물질(PM_{2.5})은 인체 호흡기 질환의 원인으로 알려져 있다[3-6]. 이러한 질소산화물(NO_x)의 제거방법으로 연소조건 개선 등의 전처리 기술과 질소산화물(NO_x)을 제거하는 선택적 촉매환원법, 광화학반응 등이 있다. 광화학반응을 통한 질소산화물(NO_x)의 제거를 위해 대표적인 광촉매로 V₂O₅, WO₃, TiO₂ 등이 알려져 있다. 금속원소의 경우 여러 산업에서 수요가 끊임없이 증가하고 있으며, 그에 따라 가격 또한 상승하고 있는 추세이다. 최근 질소산화물(NO_x) 제거를 위해 광촉매를 적용시키는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 도로포장재 및 콘크리트 등 다양한 건축재료에 사용되기도 한다[7]. 광촉매의 성능 향상을 위해 담체로서 넓은 비표면적과 광촉매의 분산성을 높이는 것이 매우 중요하다[8-9]. 이러한 점에서 기계적 특성이 우수하며, 전기전도도가 매우 높은 그래핀(graphene)을

[†] Corresponding Author: Hankyong National University
Department of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Anseong 17579, Republic of Korea
Tel: +82-31-670-5205 e-mail: ynhkim@hknu.ac.kr

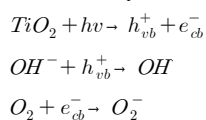
광촉매 물질과 접합하는 연구가 진행되고 있다. 그래핀은 넓은 비표면적을 가지며, 광화학반응에서 전자와 정공의 재결합을 방지하는 역할을 한다. 따라서 그래핀에 의해 광촉매활성을 향상시킬 수 있다 [10-13]. 화학적 박리법으로 Hummer's method에 의해 제조되는 산화 그래핀(graphene oxide, GO)은 그래핀과 유사한 육각형 형태의 탄소로 이루어져 있지만 히드록실기(-OH), 알콕시기(C-O-C), 카르복실기(-COOH) 및 산소 기반의 작용기들이 다수 존재한다. 이러한 산소 기반의 작용기들을 통해 다양한 나노복합재료에 사용할 수 있는 가능성을 지닌다[14-18]. 또한 산소 기반의 작용기들을 최소화하여 기존의 그래핀의 성질을 갖게 하기 위해 GO를 환원시키는 방법이 있다. 환원 산화그래핀(reduced graphene oxide, rGO)은 환원제를 이용한 환원 및 열적환원 등의 방법으로 제조하며, C/O 비율의 감소 및 산소 기반의 작용기들의 제거, GO의 표면 결함 치유 등의 목적으로 GO를 환원시켜 사용한다. 또한 본래의 그래핀의 성질로 되돌아가게 되면서 우수한 전기전도도에 의해 광촉매 활성이 향상된다[19-22]. 광촉매의 담체로써 사용되는 물질들은 세라믹과 알루미늄 등이 있으며, 기계적 강도가 높고 열적으로 안정하다. 그러나 알루미늄의 경우 촉매의 수명을 단축시키는 단점이 존재한다. 배기가스 정화에 있어 다양한 산업 현장에서 다공성의 세라믹필터를 사용하며, 최근에는 제약, 반도체, 촉매 담체 등의 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다[23]. Heidenreich와 Choiet는 V₂O₅, WO₃, TiO₂ 촉매들을 다공성 세라믹필터에 결합하여 NO_x를 제거하는 연구를 진행하였으며, 300 °C의 고온에서 98%의 NO 전환에 성공하였다. 또한 Darvishi는 TiO₂를 rGO에 접합시켜 광촉매의 활성을 향상시킬 수 있음을 보여주었으며, GO보다 rGO의 경우에서 더욱 효율적인 NO_x의 제거가 가능함을 나타내었다[24-27]. 그러나 기존 연구에서 그래핀을 세라믹필터에 접합시켜 광촉매를 담지하고 NO_x를 제거하는 연구에 대해서는 아직 부족하다.

따라서 본 연구에서는 광촉매의 NO_x의 제거효율을 높이고자 그래핀을 세라믹필터 지지체에 코팅하고 광촉매물질을 담지하여 세라믹필터를 제조하였다. 그래핀은 화학적박리법으로 Hummer's method를 통해 GO과 환원제로써 히드라진(N₂H₄)을 사용하여 rGO를 제조하였으며, 이를 통해 광촉매와 그래핀의 농도에 따른 NO_x의 제거효율을 비교하였다.

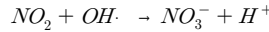
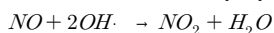
1.1. 광촉매의 화학반응 과정

광촉매는 빛에 의해 촉매반응을 일으키는 물질로써 대표적으로 ZnO, Cds, WO₃, TiO₂, V₂O₅ 등이 있다. 밴드갭 에너지에 해당되는 빛 에너지를 흡수하여 산화 환원반응을 통해 NO_x를 제거할 수 있다. 광촉매가 빛에너지를 흡수하면 conductive band (CB)와 valenced band (VB)에 전자와 정공이 형성되며, -OH radical과 활성산소를 생성하게 된다. 생성된 -OH radical과 활성산소의 산화반응에 의하여 광촉매 표면에 흡착한 NO_x를 분해하게 된다. 광촉매의 반응 메커니즘은 다음과 같다[27,28].

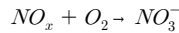
1. Photocatalysis reaction



2. Oxidation reaction by hydroxyl radical



3. Oxidation reaction by active oxygen(O²⁻)



2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 산화그래핀(GO) 제조를 위해 흑연(graphite powder), DAEJUNG 사의 제품을 사용하였으며, sulfuric acid (95.0%), sodium nitrate (98.0%), potassium persulfate (99.3%), hydrogen peroxide (34.5%)는 SAMCHUN 사의 제품을 사용하였다. 제조된 GO를 환원시키기 위해 hydrazine (64.0%) ACROS ORGANICS 사의 제품과 증류수(distilled water, DW)를 사용하였다.

세라믹 필터 지지체의 하이브리드화를 위해 실란커플링제로 APTES (3-Aminopropyltriethoxysilane, 97.0%) Sigma Aldrich사의 제품과 가수분해를 위해 ethanol (99.5%) SAMCHUN 사의 제품을 사용하였다. 사용된 세라믹필터는 직경 60 mm의 Drache Umwelttechnik GmbH사의 제품을 사용하였다.

광촉매 담지 세라믹필터를 제조하기 위해 광촉매는 바나듐(V), 텅스텐(W), 티타늄(Ti)을 사용하였다. TiO₂의 전구체 용액으로는 TTIP (titanium isopropoxide, 99.0%)와 isopropanol (99.8%) SAMCHUN 사의 제품을 사용하였으며, 바나듐 수용액 제조를 위해 ammonium vanadate (99.0%)와 oxalic acid(99.0%) SAMCHUN 사의 제품을 사용하였다. 텅스텐 수용액의 제조는 ammonium metatungstate hydrate (99.99%) Sigma Aldrich 사의 제품과 증류수를 사용하였다.

2.2. 산화 그래핀(graphene oxide, GO), 환원 산화 그래핀(reduced graphene oxide, rGO)의 제조

본 연구에서는 GO 제조를 위해 문헌에서 알려진 Hummer's method로 화학적 박리법을 통해 제조하였다. 흑연과 산화제인 과망간산칼륨, 질산나트륨을 강산인 황산용액에 넣고 0 °C에서 과망간산칼륨을 천천히 첨가하여 교반시켰다. 이후 온도를 50 °C에서 24시간 동안 교반하고 과산화수소와 증류수를 일정량 투입하여 갈색에서 노란색의 용액으로 변화되는 것을 확인하고 반응을 종결시켜 순수한 산화그래핀을 제조하였다. 이후 제조된 GO 수용액에 히드라진 3 ml를 첨가하여 90 °C에서 8시간 교반을 통해 rGO를 제조하였다.

2.3. 그래핀 기반 광촉매 담지 세라믹필터의 제조

그래핀(GO, rGO)과 세라믹필터 표면에 SiO₂가 하이브리드가 이루어지도록 하였다. 실란커플링제인 APTES를 ethanol과 증류수로 가수분해하고 제조된 APTES 수용액에 세라믹필터를 함침하여 24시간 상온에서 교반 이후 50 °C에서 12시간 건조하였다. 이후 그래핀 수용액에 표면이 개질된 세라믹필터를 함침하여 GO, rGO 세라믹 복합체를 제조하였다.

이후 TiO₂, V₂O₅, WO₃ 촉매를 담지하여 그래핀 기반 촉매담지 세라믹필터를 제조하였다. 먼저 제조된 그래핀 기반 세라믹필터 표면에 Sol-Gel법을 통해 TiO₂를 코팅하였고 이때 TTIP와 isopropanol의 몰비율을 1:30으로 하여 졸 용액을 제조하였다. 제조된 TiO₂ 졸 용액에 세라믹필터 지지체를 함침하여 코팅한 후 60 °C에서 4시간 동안 건조하였다. 이후 TiO₂가 코팅된 세라믹필터 지지체에 V₂O₅를 담지하였다. 지지체에 V₂O₅를 담지시키기 위해 바나듐 수용액을 제조하였으며, 수용액은 Ammonium vanadate와 증류수 및 원활한 용해를 위해 Oxalic

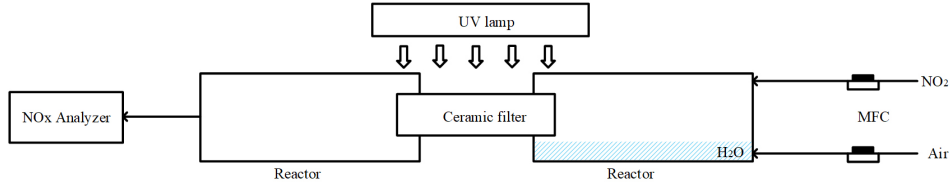


Figure 1. Schematic of NO_x reduction efficiency reactor.

acid을 첨가하였다. 이때 세라믹필터 지지체를 바나듐수용액에 함침하여 세라믹필터 내부와 표면에 담지되도록 하였다. 이후 60 °C에서 4시간 건조하여 WO₃를 코팅하였다. ammonium metatungstate hydrate를 수용액상태로 만들어 제조한 필터를 함침하여 제조하였다.

2.4. 분석 방법 및 NO_x 제거효율 실험

흑연을 이용해 화학적 박리법을 통해 제조된 GO와 rGO의 작용기의 변화를 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광계(Fourier transform infrared spectroscopy, JASCO FT/IR-4700)를 사용하였다. 세라믹 필터 지지체 표면에 그래핀 및 광촉매의 결합을 확인하기 위해 에너지분산형 분광분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 통해 분석하였으며, HITACHI사의 S-3500N제품을 사용하였다.

Figure 1은 NO_x 제거효율 실험 장치 모식도를 나타내었다. NO_x 제거효율 실험은 다음과 같은 내용으로 진행되었다. 먼저 실험 장치는 세라믹필터 기준으로 가스 유입부와 배출부로 구성하였으며, 각각의 챔버는 가로, 세로, 높이가 각각 20 cm인 정육면체 챔버로 구성하였다. 두 챔버 사이에는 직경 20 cm의 원형관으로 연결하였고 그 사이에는 원형의 평판형 세라믹필터가 고정되도록 하였다. 또한 챔버 내부에는 일정량의 수분을 주입하였고 유입부에 외부로부터 Air, NO₂ 기체가 주입되도록 하였다. 사용되는 가스는 정제된 NO₂ 20ppm, Air 99.99%를 사용하였다. 각 기체들은 일정 압력과 일정 유량조절이 가능하도록 질량유량 조절계(mass flow controller, MFC) Linetech사의 제품을 사용하였으며, 배출부에는 실시간으로 NO_x를 측정하도록 NO_x 가스 분석기 Testo사의 testo340 제품을 설치하였다. 또한 광촉매 반응을 일으키기 위해 365 nm 단파장의 자외선 램프 BesTec사의 제품을 설치하여 NO_x 제거효율 측정 시 이를 작동시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 그래핀(GO, rGO)의 특성 분석

Figure 2는 Hummer's method로 합성한 산화그래핀(GO)과 환원 산화그래핀(rGO), 흑연의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. GO와 rGO의 경우 O-H peak(3200~3650 cm⁻¹), C=C peak(1600~1700 cm⁻¹), C-O peak(1000~1250 cm⁻¹)를 확인할 수 있으며, GO의 경우 O-H peak (3200~3650 cm⁻¹)와 C-O peak (1000~1250 cm⁻¹)가 rGO보다 높은 강도의 peak가 확인되었다. 이는 그래핀에서 나타나는 공통적인 peak이며[29], 흑연의 경우 O-H peak (3200~3650 cm⁻¹)와 C-O peak (1000~1250 cm⁻¹)에서 미세한 파장을 나타내었다. O-H peak (3200~3650 cm⁻¹)와 C=O peak (1500~1700 cm⁻¹)의 강도의 변화는 GO가 환원제에 의해 환원되어진 것을 의미하며, 흑연의 경우에는 미세한 강도의 C=C peak (1600~1700 cm⁻¹)를 나타낸 것에 비해 GO와 rGO의 경우 동일한 peak를 형성하였다. 이는 Hummer's method에 의해 GO가 잘 제조되었고 히드라진을 통해 제조한 rGO의 peak가 다수의 작용기를 가지는 GO에 비해 peak의 세기가 약해진 것으로 보아 환원이 잘 이루어진 것으로 판단된다.

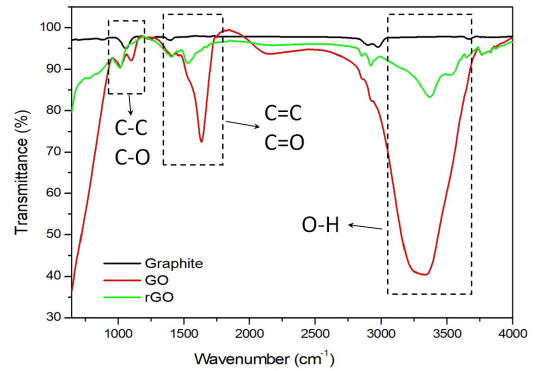


Figure 2. Comparison of the FT-IR spectrum of GO and rGO and Graphite.

3.2. 세라믹필터 표면 특성 분석

그래핀 및 광촉매물질이 담지된 세라믹필터 표면의 경우 최종적으로 표면에 탄소와 광촉매성분이 존재하게 된다. 이를 확인하기 위한 EDS 분석 결과를 Figure 3와 Table 1에 나타내었다.

EDS 분석결과 Figure 3(a)의 경우 사용된 세라믹필터의 표면은 실리콘(Si) 및 산소(O)가 33.84 at%, 31.33 at%으로 확인되었으며, 그 외의 성분은 기존 세라믹필터의 구성 성분으로 판단된다. Figure 3(b)는 세라믹필터 표면에 환원 rGO가 코팅된 경우이다. 분석 결과 그래핀의 주 원소인 탄소(C)가 표면에 9.73 at% 정도 차지하고 있는 것으로 보이며, 또한 실리콘(Si)은 확인되지 않았다. 이로 보아 rGO가 세라믹필터 표면에 코팅되어 실리콘(Si)이 확인되지 않았고 rGO의 코팅이 잘 이루어진 것으로 판단된다. Figure 3(c)의 경우 환원 rGO가 코팅된 세라믹필터에 광촉매물질을 담지 시킨 경우이다. Figure 3(b)과 마찬가지로 실리콘(Si)은 rGO가 코팅되면서 관찰되지 않았다. 또한 바나듐(V), 텅스텐(W), 티타늄(Ti) 성분이 표면에 존재하며, 각각 atomic percent는 5.65 at%, 1.10 at%, 0.05 at%로 확인되었다.

그래핀이 세라믹필터에 코팅되면서 기존 세라믹필터의 주성분인 실리콘(Si)은 확인되지 않고 탄소(C) 성분이 관찰되는 것으로 보아 그래핀 기반 세라믹필터가 성공적으로 제조된 것으로 판단된다. 또한 광촉매를 담지시킨 경우 표면에 존재하는 것으로 확인되었으며, 이는 그래핀 기반 세라믹필터에 광촉매의 담지가 잘 이루어진 것으로 판단된다.

3.3. 질소산화물(NO_x) 제거효율 실험

NO_x 제거 실험은 합성한 산화그래핀(GO)과 환원 산화그래핀(rGO) 기반 세라믹필터와 광촉매물질이 담지된 그래핀 기반 세라믹필터에 대해 진행하였다. 실험 결과 및 질소산화물(NO_x) 제거효율은 아래의 식과 같이 계산하였으며, 다음 Figure 4와 Table 2에 보인 바와 같다.

$$NO_{x \text{ reduction efficiency}} (\%) = \frac{NO_{x \text{ in}} - NO_{x \text{ out}}}{NO_{x \text{ in}}} \times 100 \quad (1)$$

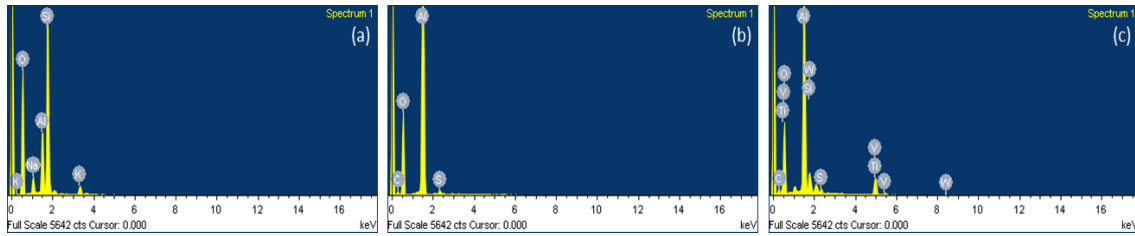


Figure 3. EDS analysis of (a) Ceramic filter, (b) rGO-Ceramic filter, (c) V/W/Ti@rGO-Ceramic filter.

Table 1. Atomic(%) of Ceramic Filter by EDS Analysis

Element	C	O	Al	S	V	W	Ti	Na	Si	K
Ceramic filter base	ND	31.33	25.11	ND	ND	ND	ND	8.01	33.84	1.71
rGO / Ceramic filter	9.73	46.04	43.65	0.58	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1.5V-0.5W-1Ti@ 5wt% rGO / Ceramic filter	6.87	53.61	30.04	0.82	5.65	1.10	0.05	ND	1.83	ND

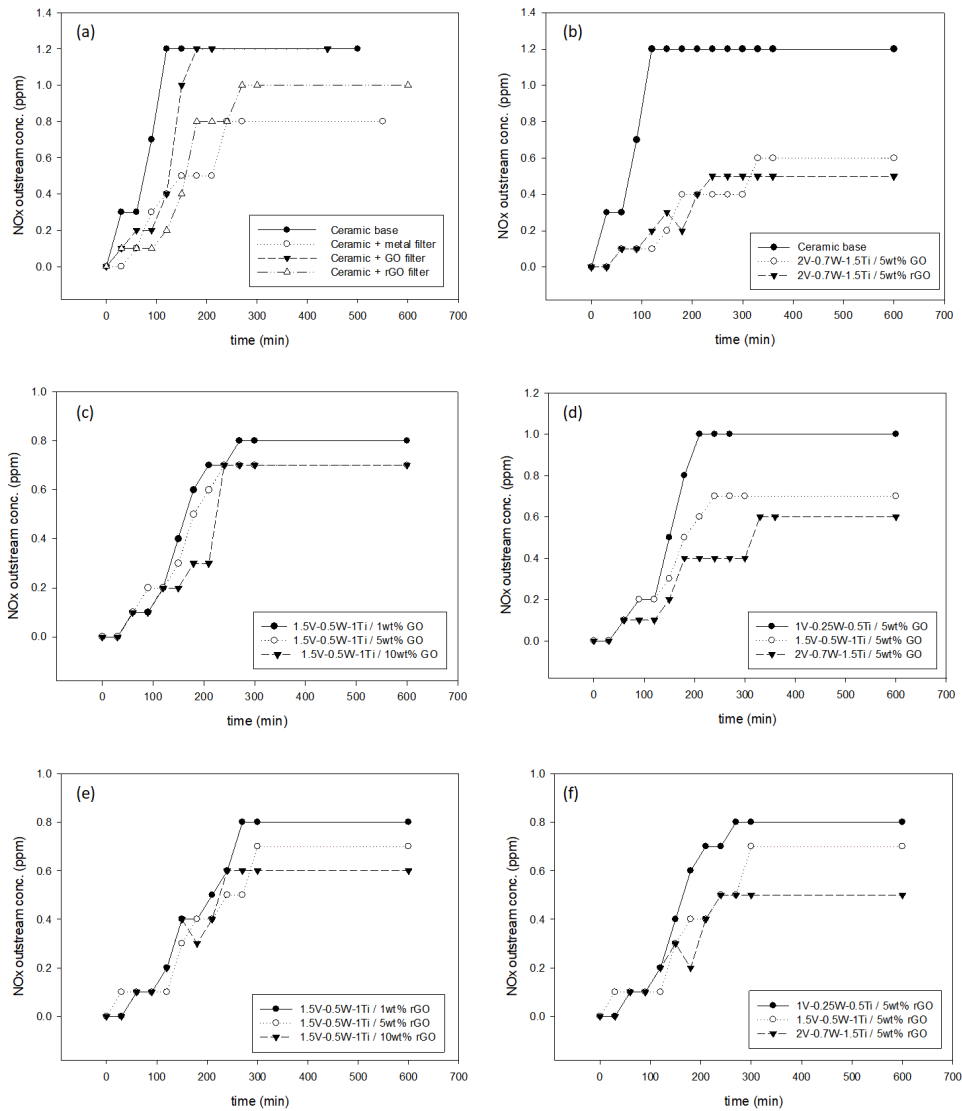


Figure 4. NO_x removal efficiency by according to type of ceramic, (a) base, metal, GO, rGO, (b) base, metal / GO@Ceramic, metal / rGO@Ceramic, (c) concentration by 1, 5, 10wt% GO, (d) concentration by metal and 5wt% GO, (e) concentration by 1, 5, 10wt% rGO, (f) concentration by metal and 5wt% rGO.

Table 2. NO_x Reduction Efficiency Results

	Sample	NO _x in(ppm)	NO _x out(ppm)	Reduction efficiency(%)
Ceramic	base	2.0	1.2	40
	+ GO		1.2	40
	+ rGO		1.0	50
	+ metal		0.8	60
1V-0.25W-0.5Ti	+ 5wt% GO	2.0	1.0	50
	+ 5wt% rGO		0.8	60
1.5V-0.5W-1Ti	+ 1wt% GO	2.0	0.8	60
	+ 5wt% GO		0.7	65
	+ 10wt% GO		0.7	65
	+ 1wt% rGO		0.8	60
	+ 5wt% rGO		0.7	65
	+ 10wt% rGO		0.6	70
2V-0.7W-1.5Ti	+ 5wt% GO	2.0	0.6	70
	+ 5wt% rGO		0.5	75

Figure 4(a)에 의하면 기존 세라믹필터의 경우 약 120 min에서 평형 농도에 도달하는 것을 볼 수 있다. 또한 배출부의 NO_x의 농도는 1.2 ppm으로 확인되었다. 이를 기준으로 기존 세라믹필터에 광촉매, GO, rGO를 각각 코팅하여 제조한 필터의 경우 약 240 min, 160 min, 260 min에서 평형농도에 도달하였으며, NO_x의 최종농도는 약 0.8 ppm, 1.2 ppm, 1.0 ppm으로 확인되었다. Figure 4(b)의 경우 기존 세라믹필터와 그래핀 기반 광촉매 담지 세라믹필터의 경우이다. 기존 세라믹필터가 약 120 min에서 평형농도에 도달한 것에 비해 GO 기반의 필터의 경우 약 320 min에서 NO_x의 농도는 약 0.6 ppm으로 확인되었다. 또한 rGO 기반의 필터는 약 220 min에서 평형농도에 도달하였으며, 배출부의 NO_x의 농도는 0.5 ppm으로 측정되었다. Figure 4(c)의 경우 일정량의 광촉매를 담지시키고 GO의 농도를 변수로 하였으며, Figure 4(d)의 경우 담지시킨 광촉매의 농도를 변수로 하여 일정량의 GO로 제조된 필터에 대해 NO_x 제거실험을 수행한 결과이다. GO의 농도가 증가할수록 필터에서의 NO_x 흡착량은 증가한 것으로 보이며, 1 wt% GO의 경우 배출부의 NO_x농도가 0.8 ppm로 측정되었다. 또한 5 wt%, 10 wt% GO의 경우 0.6 ppm으로 확인 되었다. 그러나 GO의 함량이 5 wt% 이상에서 효율이 더 이상 증가하지 않았다. 또한 담지 되는 광촉매의 농도를 달리하였을 경우 2 V-0.7 W-1.5 Ti / 5 wt% GO의 배출부 NO_x 농도는 0.6 ppm으로 1 V-0.25 W-0.5 Ti / 5 wt% GO 및 1.5 V-0.5 W-1 Ti / 5 wt% GO에 비해 좋은 효율을 나타내었다. Figure 4(e)와 Figure 4(f)는 rGO를 기반으로 제조된 세라믹필터의 경우이다. 1 wt%, 5 wt%, 10 wt% rGO 각각 배출부의 NO_x 농도는 0.8 ppm, 0.7 ppm, 0.6 ppm으로 확인되었으며, 평형농도까지 도달하는데 걸린 시간은 각각 약 260 min, 290 min, 220 min으로 측정되었다. 또한 Figure 4(f)로 보아 1 V-0.25 W-0.5 Ti / 5 wt% rGO 경우에서 배출부의 NO_x 농도가 0.8 ppm인 것에 비해 1.5 V-0.5 W-1 Ti / 5 wt% rGO 및 2 V-0.7 W-1.5 Ti / 5 wt% rGO 경우 각각 배출부의 NO_x 농도는 0.7 ppm, 0.5 ppm으로 확인되었다. 담지된 광촉매와 rGO의 농도가 증가함에 따라 NO_x 제거효율도 증가하는 것으로 확인되었다. 또한 같은 농도의 광촉매 존재하에 그래핀의 농도가 증가되는 경우 NO_x 제거효율 또한 증가하는 것으로 나타났다.

NO_x 제거실험 결과 기존 세라믹필터에 비해 그래핀 기반 광촉매

담지 세라믹필터의 경우 높은 NO_x 제거효율을 나타내었으며, 같은 함량의 광촉매를 담지하였을 경우 그래핀의 농도가 증가함에 따라 NO_x 제거효율이 우수하였다. 또한 Figure 4(b)로 보아 rGO 기반 세라믹필터의 경우 배출부의 NO_x 농도는 0.5 ppm으로 GO 기반 필터가 0.6 ppm인 것에 비해 보다 높은 NO_x 제거효율을 나타내었다. 이로보아 rGO가 본래의 그래핀 성질을 갖게 되면서 표면 흡착성이 증가되어 광촉매반응이 원활히 이루어진 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 그래핀 기반 세라믹필터 표면에 광촉매물질을 담지시켜 높은 효율의 질소산화물(NO_x) 제거방법을 제시하였다.

흡연을 통해 제조한 산화그래핀(GO) 및 히드라진을 통해 환원시켜 제조한 환원 산화그래핀(rGO)의 FT-IR 분석결과 제조된 GO와 rGO의 O-H peak (3200~3650 cm⁻¹), C=C peak (1600~1700 cm⁻¹)와 C-O peak (1000~1250 cm⁻¹)를 확인하였으며, rGO의 경우 O-H peak (3200~3650 cm⁻¹)와 C-O peak (1000~1250 cm⁻¹)의 강도가 감소한 것으로 나타났다. 해당 peak들은 그래핀의 공통적인 peak이며, 이로보아 Hummer's method를 통해 GO가 성공적으로 제조된 것으로 판단된다. 또한 다수의 산소기반 작용기를 포함하는 GO가 히드라진에 의해 환원됨으로써 산소기반 작용기들의 peak가 감소되었고 이는 산소기반 작용기들이 제거된 것으로 판단된다.

NO_x 제거효율 실험 결과 그래핀(GO, rGO)이 함유된 세라믹필터의 경우가 보다 높은 NO_x 제거효율을 나타내었다. 즉 광촉매물질만 담지된 경우에 비해 그래핀이 첨가된 경우에서 NO_x 제거효율이 더 우수한 것으로 나타났으며, GO보다 rGO가 기반으로 되었을 때 높은 NO_x 제거효율이 확인되었다. 이는 rGO의 경우 흡착성이 향상되었고 NO_x의 표면반응성이 증가된 것으로 판단된다. 그래핀의 농도가 증가함에 따라 같은 함량의 광촉매 존재 하에 보다 높은 NO_x 제거 효율을 나타내었다.

References

1. H. R. Anderson, R. W. Atkinson, S. A. Bremner, and L. Marston, Particulate air pollution and hospital admissions for cardiorespiratory diseases: Are the elderly at greater risk?, *Eur. Respir. J.*, **21**, 39s-46s (2003).
2. H. R. Anderson, Air pollution and mortality: A history, *Atmospheric Environ.*, **43**, 142-152 (2009).
3. Y. P. Kim, Research and policy directions against ambient fine particles, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **33**, 191-204 (2017).
4. M. Kim, H. Kim, and J. Park, Empirical NO_x removal analysis of photocatalytic construction materials at real-scale, *Materials*, **14**, 5717 (2021).
5. J. Huang, C. Zhou, X. Lee, Y. Bao, X. Zhao, J. Fung, A. Richter, X. Liu, and Y. Zheng, The effects of rapid urbanization on the levels in tropospheric nitrogen dioxide and ozone over East China, *Atmospheric Environ.*, **77**, 558-567 (2013).
6. B. H. Jeong, J. H. Song, and J. D. Chung, Evaluation of SNCR performance on NO_x removal by different injection points of reductant in a coal-fired CFBC boiler, *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **37**, 133-140 (2020).
7. B. R. Jeong, H. S. Lee, E. S. Kim, and H. D. Kim, De-NO_x evaluation of SCR catalysts adding vanadium-graphene nanocomposite, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **25**, 252-256 (2015).
8. J. H. Park, J. J. Park, H. J. Park, and K. B. Yi, Investigation on the preparation method of TiO₂-mayenite for NO_x Removal, *Clean Technol.*, **26**, 304-310 (2020).
9. G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamt, TiO₂-graphene nanocomposites uv-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, *ACS Nano*, **2**, 1487-1491 (2008).
10. C. Prasad, Q. Liu, H. Tang, G. Yuvaraja, J. Long, A. Rammohan, and G. V. Zyryanov, An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications, *J. Mol. Liq.*, **297**, 111826 (2020).
11. Y. S. Han, H. J. Kim, and J. K. Park, Characteristics of NO_x reducing using V₂O₅-TiO₂ catalyst coated on ceramic foam filter, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **20**, 773-781 (2004).
12. M. Kim, The characteristics of Mn-TiO₂ catalyst for visible-light photocatalyst, *Anal. Sci. Technol.*, **24**, 493-502 (2011).
13. K. Y. Jeon, S. U. Son, C. J. Lee, G. Kim, and W. J. Kim, A study to improve photocatalysts for purification NO_x, *Architectural Institute of Korea*, **28**, 51-58 (2012).
14. S. Pei and H. M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, **50**, 3210-3228 (2012).
15. M. Yi and Z. Shen, A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 11700-11715 (2015).
16. W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339-1339 (1958).
17. A. K. Geim, Graphene: Status and prospects, *Science*, **324**, 1530-1534 (2009).
18. F. Pendolino and N. Armata, *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process*, 16-21, Springer, Berlin, Germany (2017).
19. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, W. S. Ji, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924 (2010).
20. O. C. Compton, D. A. Dikin, K. W. Putz, L. C. Brinson, and S. T. Nguyen, Electrically conductive 'alkylated' graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper, *Adv. Mater.*, **22**, 892-896 (2010).
21. A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, and K. Watanabe, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano Lett.*, **11**, 2396-2399 (2011).
22. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, **321**, 385-388 (2008).
23. M. M. Ballari, M. Hunger, and H. J. H. Brouwers, NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, **95**, 245-254 (2010).
24. M. Darvishi and J. S. Yazdi, Characterization and comparison of photocatalytic activities of prepared TiO₂/graphene nanocomposites using titanium butoxide and TiO₂ via microwave irradiation method, *Mater. Res. Express*, **3**, 085601 (2016).
25. J. H. Kim, J. H. Choi, and A. D. Phule, Development of high performance catalytic filter of V₂O₅-WO₃/TiO₂ supported-SiC for NO_x reduction, *Powder Technol.*, **327**, 282-290 (2018).
26. S. Heidenreich, M. Nacken, M. Hackel, and G. Schaub, Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams, *Powder Technol.*, **180**, 86-90 (2008).
27. R. Wu, J. Jin, K. Li, L. Zhao, and H. Zhang, High-performance Fe₃Ti₅O_x catalyst loaded on ceramic filter for NO_x reduction, *Mater. Res. Express*, **8**, 045509 (2021).
28. M. Kim, The characteristics of Mn-TiO₂ catalyst for visible-light photocatalyst, *Anal. Sci. Technol.*, **24**, 493-502 (2011).
29. C. Zhang, D. M. Dabbs, L. M. Liu, L. A. Aksay, R. Car, and A. Selloni, Combined effects of functional groups, lattice defects, and edges in the infrared spectra of graphene oxide, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18167-18176 (2015).

Authors

Young-ho Kim; Ph.D, Professor, Department of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Republic of Korea; ynhkim@hknu.ac.kr

Yong-seok Kim; B.Sc., Graduate Student, Department of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Republic of Korea; yongseok0314@hknu.ac.kr