

UVLED 광원을 이용한 광촉매 VOC 제거 특성 평가시 온도에 따른 농도 변화에 관한 연구

문지연 · 이규상 · 김선민[†]

전자부품연구원 에너지나노소재연구센터
13509 경기도 성남시 분당구 새나리로 25
(2015년 2월 17일 접수, 2015년 4월 14일 수정본 접수, 2015년 4월 17일 채택)

A Study of the Temperature Dependency for Photocatalytic VOC Degradation Chamber Test Under UVLED Irradiations

Jiyeon Moon, Kyusang Lee and Seonmin Kim[†]

Energy Nano Materials Research Center, Korea Electronics Technology Institute,
25 Saenari-ro, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 13509 Korea
(Received 17 February 2015; Received in revised form 14 April 2015; accepted 17 April 2015)

요 약

광촉매의 VOC 제거 특성 평가에 관한 최근의 연구는 온도 변화가 거의 없는 상태에서 실시되었다. 온도 변화를 적게 하기 위해 광량이 높은 UVLED를 챔버 외부에 배치하게 되면 광촉매와의 거리가 멀어져 그만큼 효율이 감소할 수 밖에 없으며 광촉매의 효율 향상을 위해서는 광원과 광촉매의 거리를 가까이 해야 할 필요가 있다. 본 연구에서는 UVLED 광원과 광촉매와의 거리를 가까이 두어 온도가 변하는 VOC 제거 시스템을 제작하였다. 광촉매로는 자외선 광원에서 반응하는 상용 TiO₂와 vanadium 이온을 도핑시킨 TiO₂를 사용하였으며 제작된 챔버를 이용하여 광촉매 효율을 평가하였다. VOC 제거 평가 시 테스트 전후 온도는 약 20 °C 상승하여 UVLED 광원에 의해 변화된 온도로 VOC의 농도를 보정하여 온도에 따른 VOC 제거 효율 변화를 확인하였다. 보정 전후의 제거 효율을 비교하면 43~46%의 차이를 보였다. 챔버 내 온도 상승이 *p*-xylene의 농도 변화에 큰 영향을 주며 이를 보정하여 광촉매의 VOC 제거 효율을 평가할 필요가 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract – Photocatalytic VOCs removal test in gas phase is generally performed by placing the light source on the outside due to maintaining a constant temperature inside the test chamber. The distance between light source and photocatalysts is important in the VOC degradation test since the intensity of light is rapidly decreased as the distance farther. Especially, for the choice of light source as UVLED, this issue is more critical because UVLED light source emits lots of heat and it is hard to measure the exact concentration of VOCs due to changed temperature in the test chamber. In this study, we modified VOC removal test chamber base on the protocol of air cleaner test and evaluated the efficiency of photocatalyst under UVLED irradiation. Photocatalysts of two different samples (commercial TiO₂ and the synthesized vanadium doped TiO₂) were tested for the *p*-xylene degradation in the closed chamber system and compared with each other in order to exclude any experimental uncertainties. During the VOC removal test, VOC concentrations were monitored and corrected at regular time intervals because the temperature in the chamber increases ~20 °C due to the heat of UVLED. The results showed that the conversion ratio of *p*-xylene has 40~43% difference before and after the temperature correction. Based on those results, we conclude that the VOC concentration correction must be required for the VOC removal test in a closed chamber system under UVLED light source and obtained the corrected efficiencies of various photocatalysts.

Key words: VOC, Photocatalyst, UVLED, Degradation, Calibration

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ksunmin@keti.re.kr

*이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 대기 중에 휘발되어 악취나 오존을 발생시키는 탄화수소화합물을 일컫는 말로, 피부접촉이나 호흡기 흡입을 통해 신경계에 장애를 일으키는 발암물질이다. VOCs로는 벤젠이나 포름알데히드, 톨루엔, 자일렌, 에틸렌, 아세트알데히드 등이 있다. 이들 VOCs는 대개의 경우 낮은 농도에서도 악취를 유발하며, 화합물 자체로서도 환경 및 인체에 직접적으로 유해하거나 대기 중에서 광화학반응에 참여하여 광화학산 화물 등 2차 오염물질을 생성하기도 한다. 또한, 휘발성 유기화합물은 성층권의 오존층을 파괴하여 지구 온난화를 가속시키고 있다[1].

미국 환경청(U.S. Environmental Protection Agency, EPA)은 유해 대기오염물질로써 189가지 물질을 지정하였으며, 이 중 97가지 물질이 VOCs 계열이다. 1990년에 제정된 Clean Air Act는 향후 8년에 걸쳐 유해대기오염물질의 유출을 90%, VOCs의 70%를 줄일 것을 요구하였다. 환경 규제를 위해서는 VOCs의 저감과 제거가 필수적이며 이에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[2,3].

현재 VOCs를 제거하는 방법으로는 연소법[4], 흡착법[5], 생물여과[6], 광촉매산화법 등이 있으나 경제적이고 환경친화적인 측면을 고려하면 광촉매산화법이 가장 이상적인 방법으로 평가되고 있다[7]. 광촉매 재료로 사용되는 금속화합물 중 대표적인 물질로는 TiO_2 (anatase), TiO_2 (rutile), ZnO , ZnS , CdS , ZrO_2 , InTaO_4 등이 있으며 반응 조건과 활성 정도를 비교하였을 때 UV 광원 하에서 광촉매 효율이 가장 좋은 물질은 TiO_2 이다[8,9].

광촉매를 이용한 VOC 제거 시험 챔버는 주로 UV lamp를 이용하여 온도 변화가 거의 없거나 UVLED를 사용하는 경우에는 챔버외부에 배치하여 온도가 상승하지 않도록 제작이 되어 VOC 제거 시험을 실시하는 연구가 보고되었다[10-13]. 하지만 광원과 광촉매 시료의 거리가 멀어지면 광량이 급격히 낮아져 광촉매 효율이 감소하고 이경우 높은 광량을 가진 UVLED를 사용하더라도 챔버 외부에 배치가 되면 광촉매 시료와 거리가 멀어져 광촉매의 효율을 극대화할 수 없게 된다. 그래서 광촉매의 효율을 증대시키고 실험시 편차를 줄이기 위해서는 높은 광량의 광원을 시료와 가깝게 배치시켜야 할 필요가 있다[14]. 본 연구에서는 UVLED를 사용하여 온도가 변하는 VOC 제거 시스템을 제작하고 광촉매로는 자외선 광원에서 반응하는 상용 TiO_2 와 졸-겔법으로 제조된 vanadium 이온을 도핑시킨 TiO_2 를 사용하였다. 광촉매시료는 field emission scanning electron microscope, X-ray diffractometer, 비표면적분석기와 UV-vis spectrophotometer로 분석을 하여 물성을 조사하였고 methylene blue(MB) 수용액을 이용하여 유기물 제거 특성을 확인하였다. 제작된 VOC 제거 시스템을 사용하여 상용 TiO_2 와 vanadium 이온이 도핑된 TiO_2 의 *p*-xylene 제거 효율을 평가하였다. UVLED 사용으로 인한 챔버 내 온도 상승이 주는 온도 변화는 Antoine equation을 이용하여 보정하였으며 *p*-xylene 제거 효율을 온도 보정 전후로 비교하여 VOC 제거 특성 평가 시 온도의 영향을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 광촉매 제조

상용 이산화티탄광촉매와 비교를 위하여 졸-겔법을 사용하여 vanadium 이온이 도핑된 TiO_2 촉매를 제조하였다. 입자형 촉매 제작은

ethyl alcohol(EtOH, 99.9%, Duk San Pure Chemicals Inc.) 용매에 증류수, hydrochloric acid(HCl, 37%, J. T. Baker)가 혼합된 용액과 vanadylacetylacetonate($\text{VO}(\text{acac})_2$, 98%, Sigma-Aldrich)를 첨가한 후 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 글로브 박스(800P, I-Nexus Inc.) 내에서 titanium tetraisopropoxide(TTIP, 97%, Sigma-Aldrich)를 첨가하였으며 이때, 사용되는 시약의 Ti와 V의 molar ratio(V/Ti)는 11%로 하였다. 이 용액을 1시간 동안 교반한 후 80 °C에서 건조시켰고, 전기로(SJ-MF-4, 대성환경ENG)를 이용하여 450 °C에서 소성함으로써 V- TiO_2 광촉매를 제조하였다.

2-2. 광촉매물성 및 특성 평가

제조된 V- TiO_2 의 표면 상태 이미지와 결정형상은 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4300SE, Hitachi)를 이용하여 관찰하였으며 비표면적분석기(BET, BELSORP-max, MP)를 사용하여 상용 TiO_2 와 V- TiO_2 의 비표면적을 비교하였다. 광촉매 시료의 결정 구조를 관찰하기 위해 X-ray diffractometer(XRD, D8 Advance, Bruker)를 사용하여 $2\theta=20\sim80^\circ$ 범위에서 측정하였다. 금속 이온 도핑에 따른 촉매의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis spectrophotometer(V-670, Jasco Inc.)로 diffuse reflectance spectra를 측정하였다.

상용촉매와 제조된 촉매의 광분해특성 평가를 위해 약 10 ppm 농도의 methylene blue(MB, Sigma-Aldrich) 수용액에 광촉매 시료를 0.1 g씩 첨가하여 광촉매 활성도 평가 실험을 하였다[15]. 광촉매가 섞인 MB 수용액은 200 rpm으로 교반을 유지하였으며 광원으로는 Xenon 램프(66902, Newport)를 사용하였다. 그리고 광조사를 시작하여 광조사 후 40분까지 매 10분 간격으로 시료를 분취하여 UV-vis spectrophotometer로 660 nm 파장에서의 흡광도를 측정하였다.

2-3. VOC 제거 시스템 제작 및 평가 방법

기체상의 VOC 제거 효율은 Fig. 1과 같은 실험장치를 제작하여 평가하였다. 챔버의 크기는 60×30×40(cm)으로 제작하였고 소재는 투명한 polymethylacrylate를 사용하였다. 내부에는 알루미늄으로 제작되어 분말형광촉매를 고정시킬 수 있는 샘플 홀더와 UVLED를 광촉매 상단에 고정시켜 놓을 수 있는 받침대를 설치하였다. 내부 기체의 교반 및 순환과 주입된 VOC 농도를 균일하게 유지하기 위해서 뒷면과 좌측 면에 fan을 직교되도록 설치하였다.

VOC 제거 특성 평가 전에 제작된 챔버가 완전히 밀폐가 되는지를 확인하기 위해 gas를 주입하여 가압이 되는 상태에서 챔버의 모서리와 연결된 라인에 비눗물을 떨어뜨려 leak를 확인하였다. 그리고 VOC 제거 테스트 실시하기 전에 사용되는 UVLED(NC4U133A, 365 nm,

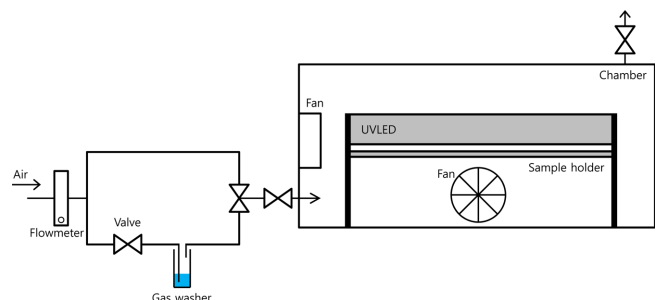


Fig. 1. Schematic diagram of the flow chamber system for degradation of VOCs.

Nichia)의 광량을 versatile laser power/energy meter (NOVA II 7Z01550, OphirOptronics Solutions Ltd.)를 이용하여 확인하고 시간과 거리에 따른 UVLED의 광량 변화를 측정하였다. 밀폐 상태 확인과 UVLED의 광량 측정을 하고 난 후 VOC 제거 특성 평가를 시작하며 평가 방법은 다음과 같다. 광촉매 시료를 담은 샘플 홀더와 UVLED(30 EA)를 챔버 내에 위치하도록 놓고 대상 VOC 물질인 *p*-xylene (98.5%, Junsei Chemical Co.)이 담긴 gas washer를 공기를 carrier gas로 이용하여 챔버에 주입되도록 하였다. 챔버 내 *p*-xylene의 농도는 VOC 측정기 (Mini RAE 3000, RAE Systems)를 이용하여 농도가 ~10 ppm에 도달하였을 때 gas의 주입을 멈춘 뒤 챔버를 밀폐시키고 광조사를 시작하였다. 광조사는 60분간 진행하였고 매 10분 간격으로 *p*-xylene의 농도를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

상용 TiO_2 와 졸-겔법으로 제조된 V- TiO_2 입자의 크기 및 morphology 분석을 위하여 FE-SEM을 사용하여 확인하였다. Fig. 2(a,b)의 SEM 이미지를 통해 상용 TiO_2 는 20~50 nm 크기를 갖는 구형의 입자들이 포도송이와 같이 뭉쳐서 (agglomerate 형상) 이루어져 있는 것을 확인하였으며, Fig. 2(c,d)의 V- TiO_2 는 형상이 비슷한 10 nm 크기의 입자들이 고르게 분포되어 있으며 이 입자들이 뭉쳐서 판상형 결정체를 이루고 있음을 알 수 있었다. 이러한 표면 특성을 통해 입자크기는 V- TiO_2 가 좀 더 적으나 전체 입자의 표면적은 상용 TiO_2 가 좀 더 우세할 것으로 예상되었다.

FE-SEM 이미지를 통해 알아본 시료들의 형태와 입자 크기에 따른 비표면적을 확인하기 위해 BET 분석을 하여 Table 1에 나타내었다. 상용 TiO_2 의 비표면적은 $55.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 V- TiO_2 의 $46.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 비표면적보다 큰 것을 알 수 있다. V- TiO_2 의 입자 크기가 더 작음에도 불구하고 비표면적이 작은 이유는 입자들의 뭉침 때문이라 생각된다. FE-SEM 이미지를 통해 V- TiO_2 시료가 상용 TiO_2 에 비하여 입자의 크기는 작지만 뭉침이 심한 것으로 보였으며 이것이 비표면적에 큰 영향을 준 것으로 보인다.

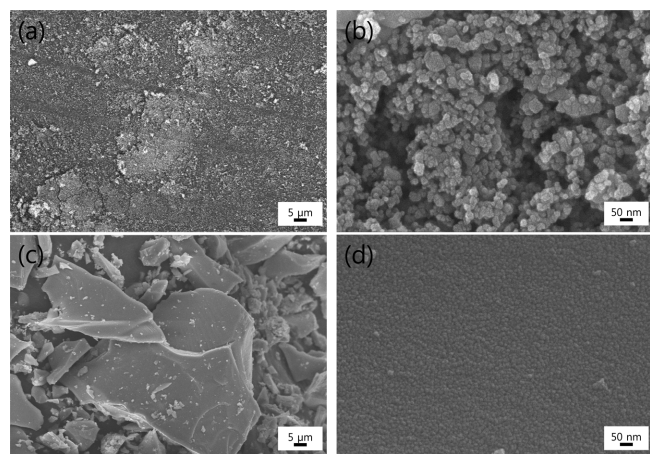


Fig. 2. SEM images and morphology of (a), (b) TiO_2 particle and (c), (d) V- TiO_2 prepared by sol-gel method.

Table 1. BET specific surface areas of pure and doped TiO_2

Sample	$A_{s,BET} (\text{m}^2/\text{g}^{-1})$
Commercial TiO_2	55.6
V- TiO_2	46.8

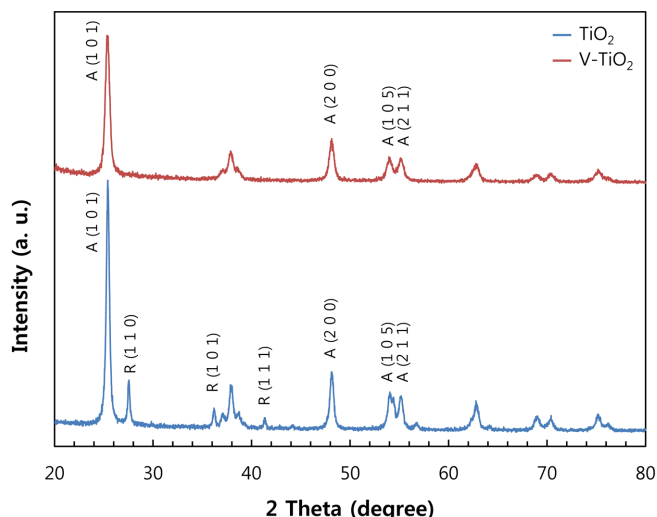


Fig. 3. Comparison of XRD patterns for commercial TiO_2 and V- TiO_2 .

향을 준 것으로 보인다.

상용 TiO_2 와 제조된 V- TiO_2 입자들의 결정구조 및 결정성을 알아보기 위하여 XRD를 측정하였다. Fig. 3은 두 광촉매 입자들의 20° 에서 80° 까지의 XRD 패턴이다. 상용 TiO_2 의 주 peak들은 anatase와 rutile 상의 피크와 일치하였다. Vanadium 이온이 치환된 V- TiO_2 의 경우에도 peak의 위치가 상용 TiO_2 의 peak 위치와 거의 동일하게 나타났다. 이는 titanium 이온의 자리에 vanadium 이온이 위치하더라도 이들의 크기가 비슷하여 TiO_2 의 격자 구조에 큰 영향을 주지 않음을 뜻한다. 하지만 V- TiO_2 는 상용 TiO_2 에 비하여 rutile 상의 peak intensity가 작은 것을 볼 수 있다. Rutile 상은 열처리 온도가 높을수록 증가하는 것으로 알려져 있으며, V- TiO_2 제조 시에 적용된 450°C 의 열처리 온도는 rutile 상의 비율이 높아지기엔 낮은 온도이기 때문에 제조된 V- TiO_2 의 경우에는 rutile 상의 비율이 낮은 것으로 판단된다[16].

Vanadium 이온의 도핑에 따른 촉매의 광학적 특성을 비교하기 위해 적분구가 장착된 UV-Vis spectrophotometer로 분석을 하였다. Fig. 4(a)는 파장에 따른 absorbance 값을 나타낸 것이며 350 nm 이상의 파장 영역대에서 상용 TiO_2 보다 제조된 V- TiO_2 의 광 흡수도가 높은 것을 알 수 있었다. Kubelka-Munk function[17]에서 energy 값은 hc/λ (h : 플랑크 상수, c : 빛의 속도, λ : 파장)로 치환할 수 있으며 파장과 각 파장에 따른 reflectance 값을 이용하여 Fig. 4(b) 그래프에 나타내었다. Fig. 4(b)에서 검은색 점선으로 나타난 것과 같이 흡수단 부근에 직선 구간의 접선이 밴드갭 에너지이다[18]. 상용 TiO_2 시료의 밴드갭은 약 3.3 eV 이고 V- TiO_2 시료의 밴드갭은 2.7 eV 인 것을 도출하였으며, TiO_2 에 금속 이온인 vanadium이 도핑되어 peak가 red-shift 된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 도핑된 시료의 경우 가시광 흡수도가 상대적으로 높아 별도의 vanadium 화합물도 함께 생성된 것이 아닌 지 의심이 되었으나 XRD 데이터상에서는 별도의 물질을 확인할 수 없었다.

$$\alpha^2 = \left[\left\{ \frac{(1-R)^2}{2 \times R} \right\} \times E \right]^2 \quad (1)$$

(R=Reflectance, %, E=Energy, eV)

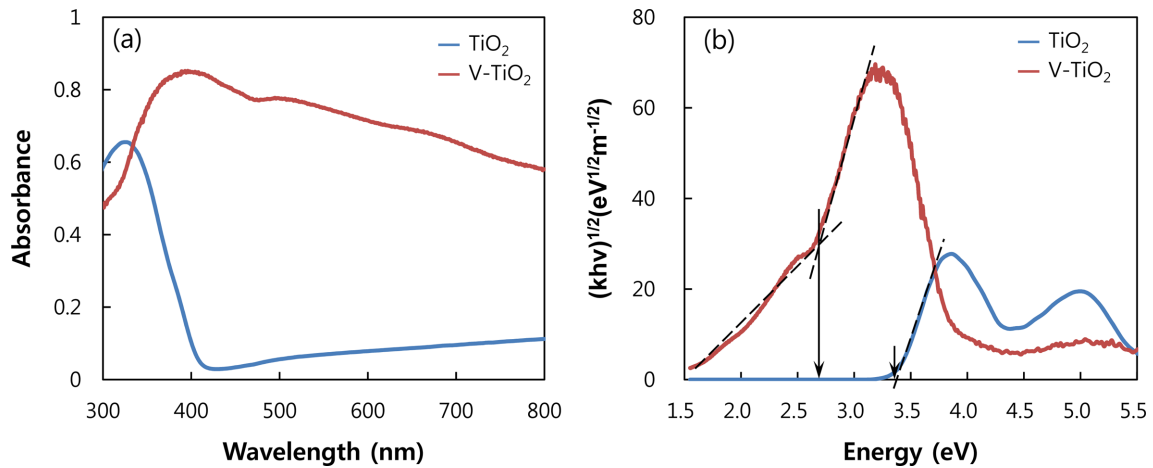


Fig. 4. (a) Absorbance data (b) Kubelka-Munk plot of TiO₂ and V-TiO₂.

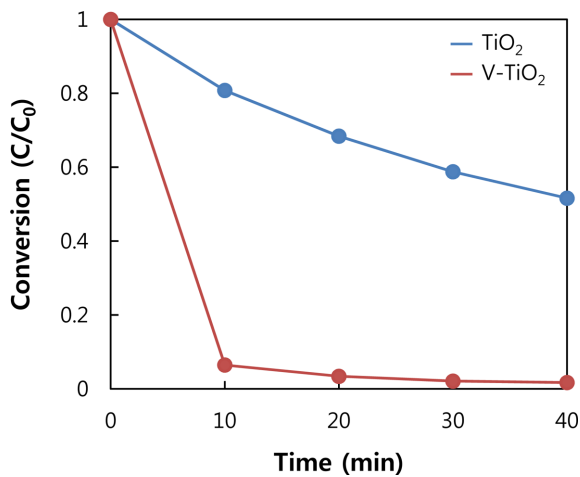


Fig. 5. Comparison of photocatalytic activities of TiO₂ and V-TiO₂ on the degradation of MB solution under xenon light for different times.

물성 측정 결과, 상용 TiO₂와 V-TiO₂의 입자 형상은 등근 모양으로 같았지만 V-TiO₂의 입자 크기가 TiO₂보다 작았다. 하지만 입자들의 뭉침으로 인하여 V-TiO₂는 TiO₂에 비하여 상대적으로 작은 비표면

적을 가진 것을 알 수 있었다. 결정 구조는 거의 비슷하였으나 V-TiO₂는 상용 TiO₂보다 rutile 상의 비율이 낮은 것으로 보였다. Vanadium 이온이 도핑됨으로 인하여 TiO₂보다 V-TiO₂ 시료가 낮은 밴드갭 에너지를 갖는다는 것을 확인하였다.

광촉매 소재의 유기물 분해 특성을 통해 촉매 활성화를 평가하였다. 유기물은 앞서 언급된 MB를 사용하였으며 상용 TiO₂와 vanadium 이온이 도핑된 TiO₂의 MB 제거 특성 결과를 Fig. 5에 나타내었다. MB 수용액의 농도를 xenon light 조사 시간에 따라 측정하였고 MB 제거 특성 평가를 통해 액체 상에서의 광촉매활성도를 비교할 수 있었다. 광조사 40분 후, 상용 TiO₂는 MB를 약 48% 제거하였으며 V-TiO₂는 약 98%의 MB를 제거하였다. 제조된 V-TiO₂ 광촉매가 상용 TiO₂보다 낮은 비표면적을 갖지만 뛰어난 활성도를 가지며, 이는 vanadium 이온이 TiO₂에 도핑됨으로써 TiO₂가 흡수하지 못하는 365 nm 이상의 장파장대의 영역의 빛을 흡수하기 때문에 전파장대의 빛이 나오는 xenon light를 MB 제거 특성 평가에서 사용하였을 때 광분해 성능이 향상된 것으로 판단된다.

VOCs 제거 특성 평가에 앞서서 사용되는 UVLED 광원의 특성 평가를 진행하였다. Fig. 6은 VOC 제거 효율 평가를 실시하기 전에 테스트에 사용되는 UVLED의 광조사 특성을 나타낸 그래프이다. Fig. 6의 (a)는 거리에 따른 UVLED의 광량 변화 그래프이고, UVLED와

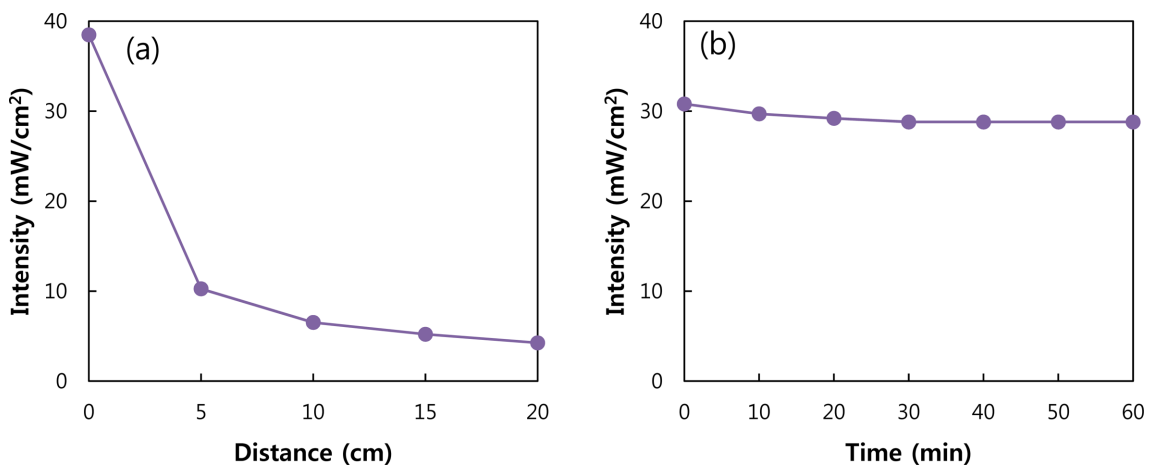


Fig. 6. Intensity of 365 nm UVLED according to (a) distances and (b) times.

광량 측정기를 0, 5, 10, 15, 20 cm 간격으로 거리를 두어 측정하였다. UVLED와 광량 측정기를 밀착시켰을 때는 38 mW/cm^2 이었으며 간격이 멀어짐에 따라 광량이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6의 (b)는 시간에 따른 UVLED의 광량 변화 그래프이며, VOC 제거 테스트시 UVLED와 시료의 거리에 맞춰 UVLED와 광량 측정기의 간격을 2 cm으로 고정하였고 60분 간 광조사를 하여 매 10분 간격으로 측정하였다. 시간에 따른 UVLED의 광량은 60분 간 약 29 mW/cm^2 으로 유지되는 것을 확인할 수 있었고 그 편차는 5% 이내였다. 이를 통해 VOCs 제거 평가 테스트를 챔버에서 진행하는 동안 광원의 조사 세기는 시간에 영향을 받지 아니하고 거리에 의존함을 확인할 수 있었다. 다만, 챔버내의 온도 상승에 따른 UVLED 광특성 변화는 정량하기 어려워 이부분은 고려하지 않았다.

상기의 광원특성을 바탕으로 미리 제작한 closed system을 이용하여 두 가지 광촉매 소재에 대한 VOCs 제거 특성 평가를 진행하였다. Fig. 7은 UVLED를 이용한 챔버에서 VOC 제거 효율을 평가한 결과를 나타낸 것이다. 상용 TiO_2 는 챔버 내의 *p*-xylene의 농도를 60분 동안 4.1 ppm 감소시켜 초기 농도 대비 약 36%의 *p*-xylene을 제거하였다. V- TiO_2 시료의 경우에는 *p*-xylene의 농도를 60분 동안 5.0 ppm 감소시켜 초기농도 대비 약 43% 제거하여 제조된 V- TiO_2 가 상용 TiO_2 에 비하여 높은 활성도를 보였다. 하지만 광조사 30분부터 *p*-xylene의 농도가 상승하는 것으로 나타났다. 이것은 변화된 온도의 영향으로

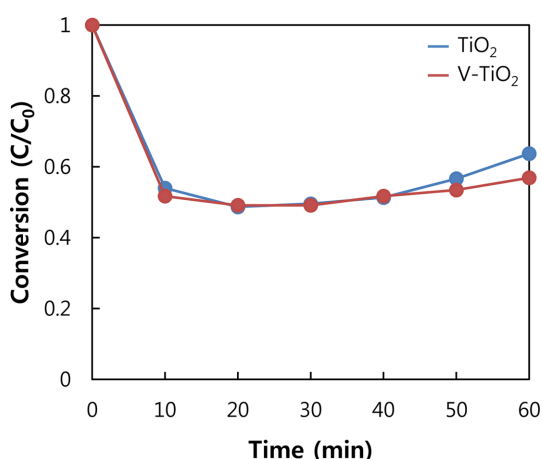


Fig. 7. Photocatalytic effect of TiO_2 and V- TiO_2 before correction.

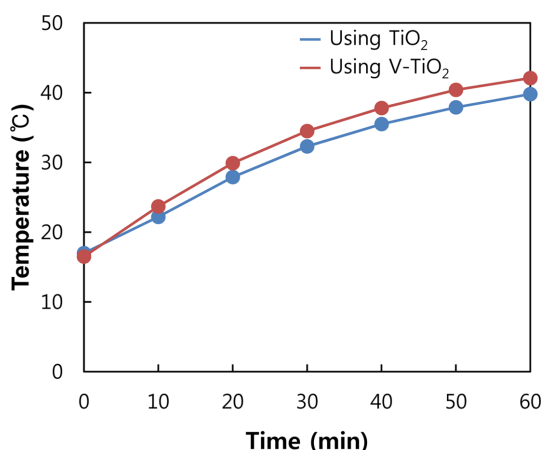


Fig. 8. Changes of temperature during VOC decomposition test.

p-xylene의 농도가 높게 측정이 된 것으로 보였다. Fig. 8은 TiO_2 와 V- TiO_2 시료를 각각 사용하여 VOC 제거 평가시에 챔버 내부의 온도 변화 그래프이며 온도가 약 22°C 이상 상승한 것을 알 수 있다. 이러한 온도 상승은 챔버 내의 VOCs 농도 측정시 서로 다른 온도에서 측정된 온도를 비교하게 되어 제거 효율 평가에 부정확성을 불러 일으킨다. 특히 휘발성이 높은 VOC 물질일수록 이 오차는 증가하게 되며 이를 보완하기 위한 농도 보정이 요구될 것으로 판단하였다. 본 연구에서는 UVLED 사용으로 인한 챔버 내 온도 상승이 *p*-xylene의 농도에 주는 영향을 줄이고자 Antoine equation[19]을 이용하여 온도 상승에 따른 농도 변화를 보정하였다.

$$\log_{10}P = A - \frac{B}{C+T} \quad (2)$$

(P: vapor pressure, mmHg, T: temperature, $^\circ\text{C}$, A, B and C: component-specific constants)

Antoine equation에 의하면 증기압은 온도에 연관된 식임을 알 수 있다. 각각의 온도에서 포화 증기압은 온도에 의존하므로 테스트 초기의 온도가 도중에 변화하는 점을 고려하여 온도 상승에 의한 농도를 보정할 수 있다. 측정된 *p*-xylene의 농도는 측정 시의 온도에 비례하기 때문에 초기 온도(T_0)를 기준으로 보정이 되어야 각 온도에서의 농도를 상대적으로 비교할 수 있다. *p*-Xylene의 A, B, C 값은 각각 6.99052, 1453.43, 215.307이며, 변화된 온도에 따른 증기압을 보정하여 *p*-xylene의 정확한 농도를 계산할 수 있게 된다.

보정 후의 결과는 Fig. 9에 나타난 결과와 같다. 상용 TiO_2 는 *p*-xylene의 농도를 9.3 ppm 감소시켰으며 초기 농도 대비 82% 감소하였고 V- TiO_2 는 10.0 ppm의 *p*-xylene을 제거하여 초기 농도 대비 86%가 감소하였다. 보정 전과는 다르게 60분의 평가 시간 동안 농도가 계속해서 감소하였음을 확인할 수 있었으며 V- TiO_2 시료가 상용 TiO_2 에 비하여 높은 활성도를 나타냄을 알 수 있었다. 이 결과는 수용액상에서 광촉매 특성 비교평가를 수행한 Fig. 5에 나타난 촉매 특성과 일치함을 확인하였다.

UVLED를 사용한 VOC 제거 특성 평가시, 온도 변화에 따른 측정 데이터 보정이 필요함을 본 연구를 통해 확인할 수 있었으며 광촉매 시료의 종류에 따라 보정 전과 후의 값을 비교한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 보정 전, 후로 *p*-xylene 제거 효율이 TiO_2 는 46%, V-

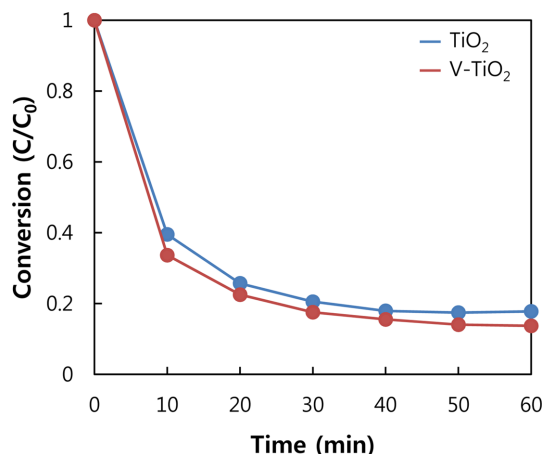


Fig. 9. Photocatalytic effect of TiO_2 and V- TiO_2 after correction using Antoine equation.

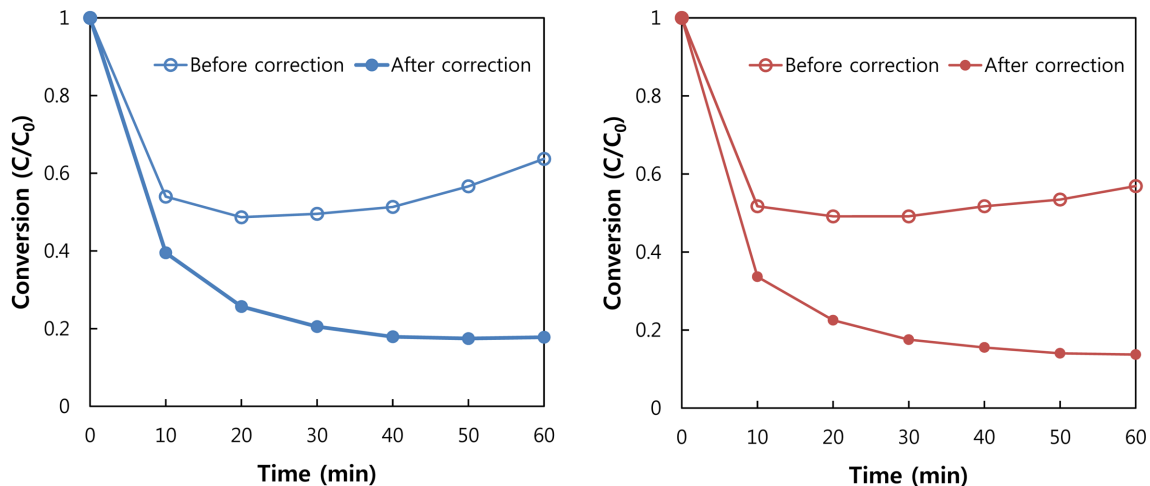


Fig. 10. Comparisons between before and after correction of photocatalytic activity of (a) TiO_2 and (b) V-TiO_2 .

TiO_2 는 43% 증가하였고 상용 TiO_2 와 제조된 V-TiO_2 시료로 실시한 VOC 제거 테스트 결과의 보정전과 후의 그래프 형태에서 같은 양상을 볼 수 있다. 이로써 UVLED 사용으로 인한 챔버 내 온도 상승이 *p*-xylene 제거 효율계산시에 영향을 미치며 이를 보정한광촉매의 VOC 제거 효율을 평가해야 함을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 최근 광촉매 소재의 평가에 사용되는 UVLED 광원을 사용할 때, 광원 자체에서 발생하는 온도를 고려한 농도 측정이 필요하며 특히 실시간 농도 측정시 이러한 부분을 고려한 VOC 제거 효율 계산이 요구됨을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 다양한 형태의 광촉매소재에 UVLED 광원을 이용한 연구시 활용되기를 기대해 본다.

4. 결 론

최근 다양한 연구자들이 UVLED 광원을 이용한 광촉매 소재의 공기중 정화에 관한 연구를 진행중이다. 본 연구에서는 공기청정기 특성 평가시 사용되는 closed chamber system 평가 방법에서 UVLED를 광원으로 사용할 경우 발생할 수 있는 온도변화에 의한 농도 측정시 오차를 보정할 수 있는 방법을 제시하였다. 광촉매 소재로는 상용 이산화티탄 촉매와 졸-겔법에 의해 vanadium 이온이 도핑된 TiO_2 를 제조하였고 기초 물성 분석을 통해서 형상, 입자 크기, 광학적 성질을 측정하였다. 제조된 V-TiO_2 는 구형의 입자가 묻혀있는 형상을 보였고 문침에 의해 상용 TiO_2 보다 비표면적이 적음을 확인하였으며, 상용 TiO_2 와 제조된 V-TiO_2 는 anatase 상과 rutile 상이 모두 존재하였으며 상용 TiO_2 보다 V-TiO_2 시료에서 rutile 상의 비율이 낮았다. V-TiO_2 시료는 360 nm보다 장파장 영역에서도 흡광이 일어났으며 전 영역에서 methylene blue의 제거 특성 결과에서 매우 뛰어난 활성도를 나타냈다. 제작된 밀폐형챔버에서 상용 TiO_2 와 V-TiO_2 시료로 VOC 제거 특성 평가를 수행한 결과 VOC 제거 효율은 30~40% 정도였으며 온도는 지속적으로 상승함을 확인하였다. 이는 UVLED 광원이 조사 중에 발생하는 열로 인하여 챔버 내의 온도가 상승하였으며 이로 인하여 농도 측정시 포화증기압의 증가로 인한 오차가 발생함을 추론할 수 있었다. 이 점을 고려하여 농도 측정시 함께 모니터링된 온도를 기반으로 상대증기압(partial pressure)을 계산하고 이를 바탕으로 농도변화를 측정한 결과, 상용이산화티탄은 VOC 제거율이 ~83%,

V-TiO_2 는 ~87% 정도 나타냄을 확인하였다. 상기의 연구를 바탕으로 UVLED와 같이 사용중 열이 발생하는 광원을 사용할 경우 VOC 제거 특성 평가시 온도에 대한 영향을 고려해 주어야 함을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 미래창조과학부·산업통상자원부가 공동 지원한 '나노융합2020사업(www.nanotech2020.org)'으로 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. [과제명: 금속 산화물 나노복합재를 이용한 일체형 다기능 공기질 개선 시스템 개발/과제고유번호: R201401710].

References

- Alberici, R. and Jardim, W., "Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-phase Using Titanium Dioxide," *Appl. Catal. B: Environ.*, **14**, 55-68(1997).
- Liu, Y., Quan, X., Zhao, Y., Chen, S. and Zhao, H., "Removal of Ternary VOCs in Air Streams at High Loads Using a Compost-based Biofilter," *Biochem. Eng. J.*, **23**, 85-95(2005).
- Kim, H., Ogata, A. and Futamura, S., "Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Plasma-driven Catalysis and Oxygen Plasma," *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, **1**(1), 46-51(2007).
- Everaert, K. and Baeyens, J., "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds," *J. Hazard. Mater. B*, **109**, 113-139(2004).
- Das, D., Gaur, V. and Verma, N., "Removal of Volatile Organic Compound by Activated Carbon Fiber," *Carbon*, **42**, 2949-2962(2004).
- Kumar, T., Rahul, Kumar, M. and Chandrajit, B., "Biofiltration of Volatile Organic Compounds (VOCs) - An Overview," *Research Journal of Chemical Sciences*, **1**(8), 83-92(2011).
- Marira, A., Yeung, K., Lee, C., Yue, P. and Chan, C., "Size Effects in Gas-phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-sized TiO_2 Catalysts," *J. Catal.*, **192**, 185-196(2000).
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hirano, M., Hoson, A. and Oyamada, K., "Preparation of TiO_2 -cased Powders with High Photocatalytic Activities," *J. Mater. Res.*, **12**(3), 607-609(1997).

9. Ha, H. Y. and Anderson, M. A., "Photodegradation of Organic Pollutants in Water Using Metal-supported TiO₂ Catalysts Prepared by Sol-gel Techniques," *J. Korean Institute of Chem. Eng.*, **34**(3), 356-362(1996).
10. Rezaee, A., Pourtaghi, H., Khvanin, A., Mamoory, R., Ghaneian, M. and Godini, H., "Photocatalytic Decomposition of Haseous Toluene by TiO₂ Nanoparticles Coated on Activated Carbon," *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, **5**, 305-310(2008).
11. Kim, M. S., Kim, J. S. and Kim, B. W., "Removal of Gaseous Toluene by Using TiO₂ Film Doped of Ru-dye/Pt in a Pilot Scale Photoreactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(5), 549-554(2012).
12. Jung, J., "Degradation of VOC by Photocatalysts and Dark Discharge Hybrid Systems," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 852-857 (2008).
13. Zuo, G., Cheng, Z., Chen, H., Li, G. and Miao, T., "Study on Photocatalytic Degradation of Several Volatile Organic Compounds," *J. Hazard. Mater. B*, **128**, 158-163(2006).
14. Peng, M. and Cha, W., "Degradation of MEK Using Continuous Single Module Photo-catalytic Reactor," *J. Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, **14**(10), 5304-5309(2013).
15. Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G. and Palmisano, L., "Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO₂," *Royal Society of Chemistry*, 246-247(2010).
16. Hsiang, H. and Lin, S., "Effects of Aging on Nanocrystalline anatase-to-rutile Phase Transformation Kinetics," *Ceram. Int.*, **34**, 557-561(2008).
17. Nainani, R., Thakur, P. and Chaskar, M., "Synthesis of Silver Doped TiO₂ Nanoparticles for the Improved Photocatalytic Degradation of Methyl Orange," *J. Mater. Sci. Eng. B*, **2**(1), 52-58(2012).
18. Sakthivel, S. and Kisch, H., "Daylight Photocatalysis by Carbon-modified Titanium Oxide," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4908-4911 (2003).
19. Brusturean, G., Carré, J., Perju, D. and Todinca, T., "Study of the Influence of Temperature the Venting Depollution Process of Soils Contaminated with Volatile Organic Compounds," *J. Serb. Chem. Soc.*, **71**(12), 1353-1361(2006).
20. Mital, G. and Manoj, T., "A Review of TiO₂ Nanoparticles," *Physical Chemistry*, **56**(16), 1639-1657(2011).