

UV lamp와 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한  
공기 정화에 관한 연구  
A Study of Air Freshening by UV lamp and  
TiO<sub>2</sub> Catalyst

이 건 덕\* · 우 인 성\* · 황 명 환\* · 이 인 북\* · 김 관 중\* · 박 화 용\*  
Gun-Duck Lee\* · In-Sung Woo\* · Myung-Hwan Hwang\* · In-Buk Lee\*  
Kwan-Jung Kim\* · Hwa-Young Park\*

Abstract

On this study, the test for air-purification was executed as using the UV lamp and the UV lamp on which the TiO<sub>2</sub> catalyst had been deposited with glass fiber in the reactor chamber. It aimed at the basic data of air-purifier as assessing the features of removing abilities for various contaminants including CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>, NO, and SO<sub>2</sub> as varying the number of TiO<sub>2</sub> coating, the wave of UV lamp, and the amount of additive CaO as variables.

**Keywords** : UV lamp, Air Purification, TiO<sub>2</sub>

1. 서 론

최근에 산업의 발달로 인하여 공장의 수가 증가하고 자동차의 증가로 인한 대기오염 문제가 점차 심각해지면서 실내공기정화, 공장 배기가스 중의 유기 오염물질 제거, 폐수정화, 음용수 정화 등의 분야에 광촉매를 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 1) 독성물질 제거기술로서 자외선(Ultraviolet)을 이용한 제거기술이 전 세계적으로 주목을 받아오고 있고, 2) 대표적인 예가 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)의 광촉매 반응을 이용한 산화분해로서 오염물질의 분해반응이 상온/상압 하에서 이루어지고, 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환되기 때문에 경제적, 환경적으로 효과적인 기술로서 인식되고 있다. 3)

---

\* 인천대학교 안전공학과

또한 광촉매 물질의 활용에 있어서 높은 광학적 활성, 가시광선이나 자외선 영역에서의 높은 광 흡수능, 반응에 적당한 에너지 영역, 생물학적, 화학적으로 비활성, 광학적 안정성, 저렴한 가격 등의 여러 가지 조건들이 요구되는데 이러한 광촉매로 사용될 수 있는 물질 중에서 TiO<sub>2</sub>가 가장 효과적인 물질로 알려져 있다. 4) 광촉매로서의 응용분야는 향균 효과(세균이나 대장균의 성장 억제), 탈취 기능(실내 오염 공기의 정화), 자외선 차단 효과(기재의 변색방지-고분자의 황변 방지), 방오, 친수 효과(오염물 방지, 김서림 방지), 난분해성 유해물질 분해(VOCS, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 제거) 등 여러 분야에서 응용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 UV lamp와 인체에 무해하고 각종 오염물질을 무해한 물질로 변화시켜 주는 것으로 알려진 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용하여 공기 정화에 관한 성능을 연구하였다. TiO<sub>2</sub>의 지지체(supporting material)로는 유리섬유(glass fiber)를 도입하고 TiO<sub>2</sub>의 고정화 과정은 Sol-Gel 방법을 이용하였으며, 이 방법으로 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하였다. TiO<sub>2</sub>의 코팅횟수, UV lamp 파장, 첨가물질(CaO)의 양등을 변화시켜 다양한 오염물질인 CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>, NO 및 SO<sub>2</sub>에 대한 제거능력을 평가하고자 하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1 촉매

촉매란 화학반응 중에 소모되지 않는 물질을 첨가해 반응속도를 변화시키는 작용으로 자기 자신은 변화하지 않으면서 다른 물질의 화학반응을 촉진시키거나 지연시키는 물질을 말한다. 촉매는 평형에 영향을 미치지 않고 다만 반응속도만을 변화시키는 물질이다. 또한 자신은 반응에 참여하지만 생성되거나 소멸되지 않는 특징을 갖는다. 예를 들면  $A + B \rightarrow C + D$  로 표시되는 반응식으로 간단히 설명하자면, 화살표를 기준하여 왼쪽의 항 A, B는 반응물을 의미하며 오른쪽 C, D는 생성물을 의미한다. 이 반응식의 평형식은

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

K:평형상수,  $K > 1$  정반응,  $K = 1$  : 평형상태,

$K < 1$  역반응 [A],[B] : 반응물의 농도(mole), [C],[D] : 생성물의 농도(mole)

이 평형상수는 온도에 의존하며 반응온도에 따라 달라진다. 촉매를 사용하면 매우 낮은 온도에서 반응을 생성물 쪽으로 진행시킬 수 있기 때문이다. 100℃의 열만으로도 우리가 원하는 물건을 1,000개 이상을 만들어 낼 수 있다. 적은 에너지와 시간으로 우리가 원하는 생성물을 얻게 할 수 있는 것이 촉매이다.

현재 우리들이 행하는 대부분의 화학반응은 촉매를 사용함으로써 반응을 조절할 수 있고, Fig. 1에서 나타난 바와 같이 경우에 따라서는 반응을 느리게 하는 경우도 있다. 촉매는 반응물에서 생성물로 넘어가는 활성화 에너지를 낮춤으로써 이러한 현상을 가

능하게 한다.

공기 중이나 물중에 있는 유기물(또는 오염물)은 일반적인 조건에서는 분해되기가 매우 어렵다. 분해가 되어 우리에게 해가 없는 물질로 변하기 위해서는 매우 긴 시간이 소요된다. 예를 들면 우리가 쓰레기를 매립할 경우 땅속에서 그 물질이 변하여 무해한 물질(화석화)로 변하는데 필요한 시간은 그 종류에 따라 짧게는 일주일 길게는 100년 또는 그 이상이 필요하다. 물질을 분해하는데 소요되는 시간은 너무 길기 때문이다.

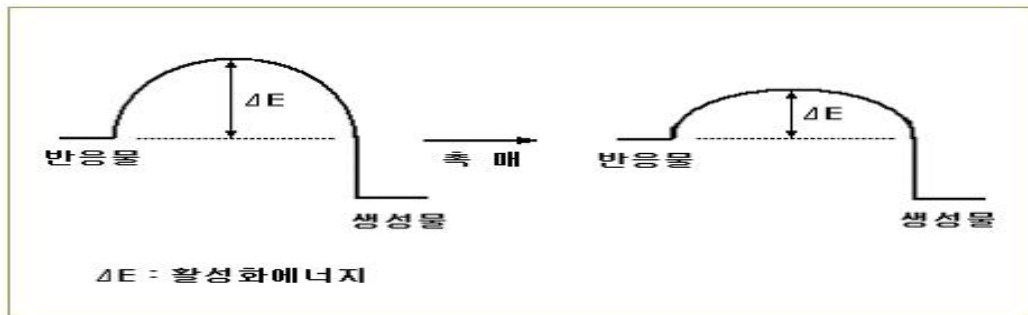


Fig. 1 Energy of Revitalization

우리가 생활하는 공간에 있는 유해물 역시 분해하는데 너무 많은 시간이 필요하다. 그러면 우리가 이러한 오염물을 빨리 그리고 효과적으로 제거하는 방법으로 촉매를 적용하여 제거할 수 있다.

## 2.2 산화티탄(Titanium oxide, TiO<sub>2</sub>)의 생성원리와 특성

### 2.2.1 산화티탄(Titanium oxide, TiO<sub>2</sub>)의 생성원리

산화티탄은 빛이 닿으면 마이너스 전기를 띠는 전자와 플러스 전기를 띠는 미세구멍(정공)을 만든다. 이 전자와 정공은 매우 강한 환원력과 산화력을 갖고 있어 대기중의 물과 산소로부터 수산화기(OH<sup>-</sup>)와 과산소이온(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)생성과정과 같이 활성산소인 수산화기(OH)와 과산소이온(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 생성한다.

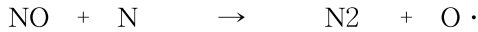
생성된 수산화기와 과산소이온이 강력한 산화, 환원력을 갖고 있어 살균, 유기물분해 등에 작용한다.

생성된 수산화기와 과산소이온의 일부는 과산화수소로 변하여 산화에 참여하기도 한다. 전자와 정공에서의 반응식은 다음과 같다.



이에 따라 NO의 분해반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.

가. 라디칼 N 에 의한 NO의 환원반응



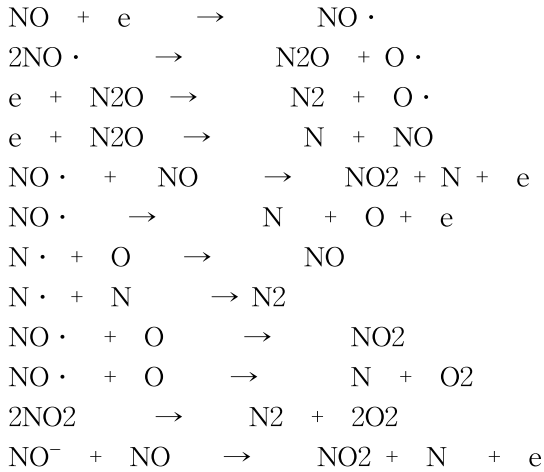
이 반응은 매우 빠른 반응이며, 가스온도에 거의 무관 하다.

나. 라디칼 O 에 의한 NO의 산화반응



다. 자유전자와 NO의 반응 및 부반응

Breault와 McLarnon<sup>14)</sup>은 자유전자 및 라디칼 반응에 의하여 다음 반응을 제안하였다.



라. 산소와 NO의 반응



마. 라디칼 NO· 와 OH· 의 반응



### 2.2.2 산화티탄(Titanium oxide, TiO<sub>2</sub>)의 특성

화학적식은 TiO<sub>2</sub>이고 화학식은량은 79.9이다, 산화티탄, 티탄산무수물 티타니아라고도 한다. 녹는점은 1,825℃, 분해온도는 3,000℃ 이상이며 비중은 4.17이다. 티탄의 산화물 중 가장 안정하다. 티탄의 수산화화물을 강열(強熱)하면 얻어지는 무색분말이며, 천연적으로는 금홍석(金紅石; rutile)브루카이트, 아나타제 등 각각 결정구조가 다른 광물로서 산출된다.

결정구조가 다른 3종류의 변형이 존재하며 광물로서는 금홍석(루틸; 정방정계), 예추석(아나타제; 정방정계), 판티탄석(브루카이트; 사방정계)이 알려져 있다. 티탄철석의 주성분이기도 하다. 비중은 아나타제형(型) 3.84, 루틸형 4.26, 브루카이트형 4.17이다. 티타니아는 양쪽성산화물로서, 가열된 진한황산에 녹아 황산티탄(IV) Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 된다. 냉수, 온수, 진한염산, 진한아세트산에는 잘 녹지 않는다. 수산화티탄(IV)을 4가의 티탄염수용액 속에서 가열시켜 얻는다. 티탄(IV)염수용액에 암모니아를 첨가하면 얻어지는 콜로이드상 침전은 수산화화물 TiO·nH<sub>2</sub>O인데, 티탄산이라고도 하며 염산이나 약한산에도 녹는다. 은폐력(피복력)이 큰 백색안료로 널리 쓰이고, 티타니아자기(磁器)·금속티탄의

제조원료, 금속제품의 연마제, 의약품 계통에서는 보호제나 자외선방지제로 쓰이고 있다.

천연으로는 브루카이트, 예추석(銳錐石), 판(板)티탄석, 일메나이트(티탄철석) 등의 광물로서 존재한다. 티탄과 산소의 화합물, 티탄의 산화수에 따라 산화티탄(II), 산화티탄(III), 산화티탄(IV)등 구조가 다른 3종의 산화물이 알려져 있는데, 고온에서 안정한 형을 루틸형, 저온에서 안정한 형을 예추형, 중간 온도에서 안정한 형을 브루카이트형이라고 하며, 루틸형은 각종 무기산, 유기산, 알칼리, 가스 등에 침식되지 않으며, 열에 대해서도 1,800℃까지 용해하지 않는다. 금속티탄을 공기 속에서 강열하면 생기는데, 공업적으로는 일메 나이트 등의 광물을 분쇄 · 건조시켜 진한 황산을 가하고, 여과액에 쇠 부스러기를 가하여 위에 뜬 액체를 냉각시킨 후 물을 가해서 침전시켜 800~900℃에서 배소하여 얻는다.

이산화티타늄 광촉매는 n형 반도체로서 자외선(400nm)을 받으면 전자(Electron), 전공대(Electron Hole)가 형성되어 강한 산화력을 가진 하이드록시 라디칼(-OH)과 슈퍼옥사이드를 생성한다. 이 하이드록시 라디칼과 슈퍼옥사이드가 유기 화합물을 산화 분해하여 물과 탄산가스로 변화시킨다. 이런 원리로 공기 중의 오염물질을 산화, 분해하여 무해한 물과 탄산가스로 변화시키고 수중의 오염 물질인 유기화합물을 분해하여 물과 탄산가스로 변화시키게 된다. 또한 세균도 유기 화합물이므로 광촉매의 강한 산화작용에 의해 산화분해 되어 살균된다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 실험장치

본 장에서는 UV lamp와 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용하여 공기 정화에 관한 실험을 하였다. TiO<sub>2</sub> 코팅횟수, UV lamp 파장, 첨가물질(CaO)의 양등을 변화시켜 다양한 오염물질인 CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>, NO 및 SO<sub>2</sub>에 대한 제거능력을 평가했다.

본 연구에 사용된 실험장치에서는 Fig.2와 같이 특수 제작된 반응용기에 4개의 UV lamp를 사용하여 실험할 수 있도록 설치하였다. 실험전에 내부를 확인 할 수 있게 상부는 아크릴 판으로 설치하였으며, 실험중에는 외부의 빛을 차단하였다. Photo 1, 2는 실제 제작된 반응용기이며 작은 반응용기(80cm × 60cm × 20cm)와 큰 반응용기(150cm × 80cm × 105cm)로 재질은 철판으로 제작하여 사용하였다.

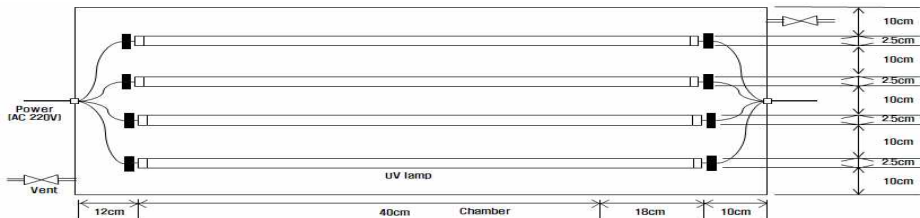


Fig. 2 Experimental equipment

### 3.2 실험재료

#### 3.2.1 TiO<sub>2</sub> 코팅된 유리섬유의 제조

TiO<sub>2</sub>는 SAMCHUN사의 Anatase form, 98.5%를 사용하였으며, 유리섬유를 이용하여 격자 형태로 직조하여 램프의 둘레에 씌워지도록 원통형 형상으로 이루어진 필터이다. 각각의 유리 섬유는 불순물 제거를 위해 전기로에서 400℃로 10시간 처리하였다. 제조된 5wt% sol 용액에 유리 섬유를 1분간 dip coating(30.00cm/min)한다. 1회 코팅 후 상온에서 완전히 건조하여 전기로에서 500℃로 1시간 동안 구워냈고, 이와 같은 방법으로 1~5회 동안 반복 코팅하였다. TiO<sub>2</sub> 코팅된 유리섬유의 제조 과정은 Fig. 3에 요약하였다.

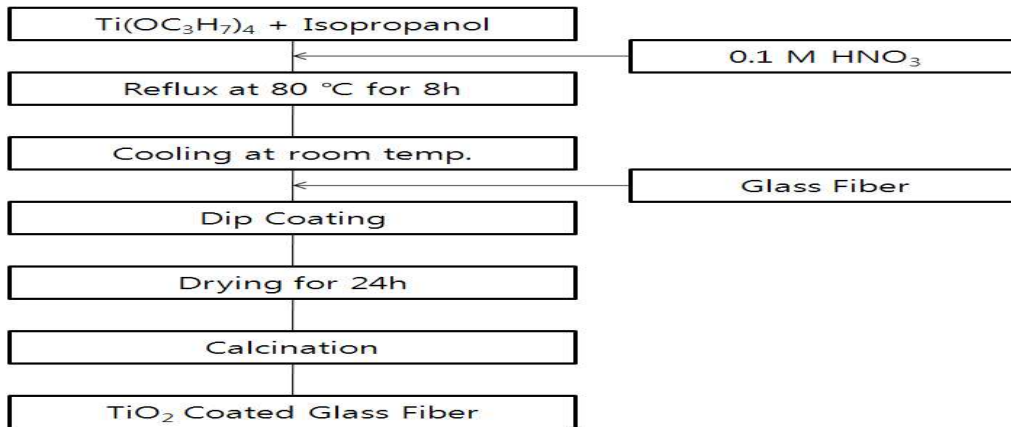


Fig. 3 Dip coating procedure of TiO<sub>2</sub> on glass fiber.

#### 3.2.2 UV lamp

실험에 사용된 UV lamp는 SANKYO DENKI사 제품으로 350nm와 254nm파장을 사용하였다. 격자로 된 유리섬유를 Fig. 4의 상단과 같이 램프의 둘레에 씌워지도록 원통형 형상으로 만들어 졌으며 Fig. 4의 중간과 같은 UV lamp에 유리섬유를 씌어 Fig. 4의 하단과 같은 형태의 UV lamp를 만들었다.

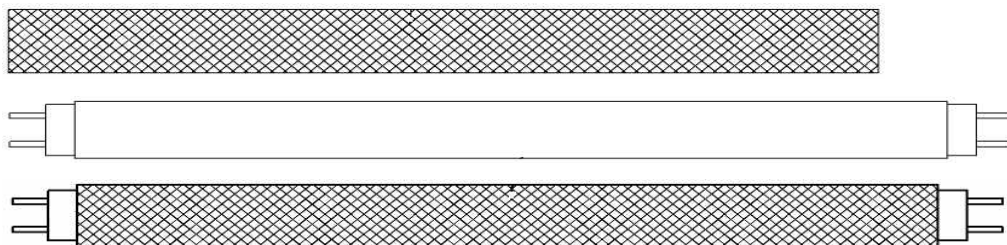


Fig. 4 Wrap up glass fiber in UV lamp

### 3.3 실험방법

본 실험에 사용된 시료 가스는 초기농도가 100ppm인 CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>, NO, SO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> base 99.95%)를 사용하여 실험하였다. 가스의 농도는 순도 99.95%의 N<sub>2</sub>가스와 시료가스를 혼합하여 100ppm으로 하여 Chamber에 주입한 후 30분간 유지시킨 후 실험하였다. 시료가스 주입 전에 Glass fiber를 씌운 UV lamp를 반응용기에 설치하였고, 이 가스의 분석은 GC/MS 및 가스 분석기로 농도를 측정 하였다.

실험은 상온, 대기압 하에서 하였으며 시료가스가 누출되는 것을 방지하기 위하여 테프론 Chamber를 밀봉하였으며, UV lamp에 의한 빛 이외에는 차단하여 실험하였다. 실험변수는 TiO<sub>2</sub> 코팅횟수를(1, 2, 3, 4, 5회)로 변화시켰고, UV lamp 파장은(350, 254nm)를 사용하였고, CaO 농도(1, 2, 3, 4wt%), 첨가물질(TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> + CaO)의 농도비를 변화시켰고, 이들 실험변수의 기준 값은 코팅횟수 5회(CaO의 농도를 변화시킨 실험에는 코팅횟수 3회), 350nm의 UV lamp 파장, CaO 농도 3wt%, 시료가스 100ppm의 농도로 하였다. 이들 실험변수 중 기준 값을 고정하고 한 개의 변수만을 변화시키면서 CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>, NO, SO<sub>2</sub>의 남은 양을 측정 GC/MS 와 가스분석기로 측정하였다. 물질의 분석을 위하여 사용된 가스분석기는 ECOM사의 RBR-ECOM-JR를 이용하여 NO, SO<sub>2</sub>를 측정 하였다. Photo. 3은 실제 사용된 가스 분석기를 나타내었다.



Photo. 3 Gas detector

또한 CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>의 분석을 위해 사용된 GC/MS는 SHIMADZU사의 GCMS-QP2010S 이며, 선택적 이온 모니터링 분석법인 SIM(Selected Ion Monitoring) 모드로 정량분석하였다. GC/MS에 사용한 Column 및 분석조건은 Table. 1에 나타내었고, Photo. 4는 실제 사용된 GC/MG이다.

Table. 1 GC/MS analysis conditions

Column	Rtx-5 (30m × 0.25mm × 0.25um)
Oven Temp	30°C(4min) → 15°C/min → 180°C(2min), Post Run: 200°C(4min)
Injection Temp.	100°C
Injection mode	Split
Carrier Gas	Helium(99.999%) 1.5ml/min
Solvent delay	3min



Photo. 4 Gas chromatograph

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 유리섬유 코팅횟수의 영향

먼저 선행실험으로서 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 유리 섬유유리의 분해제거능력에 미치는 영향을 알아보기 위해 48시간 동안 실시하였다. Fig.5은 CH<sub>3</sub>COOH을 50ppm 반응용기에 넣은 후 그 양을 GC/MS로 2day(48hour)간 측정된 결과이다. 측정결과 초기 5시간까지는 급격한 감소를 보였으나 5시간 이후에는 CH<sub>3</sub>COOH의 양의 변화가 조금씩 줄어든다. 48시간 이후에는 0.07ppm으로 변화하여 공기청정이 완전히 이루어 짐을 알 수 있다.



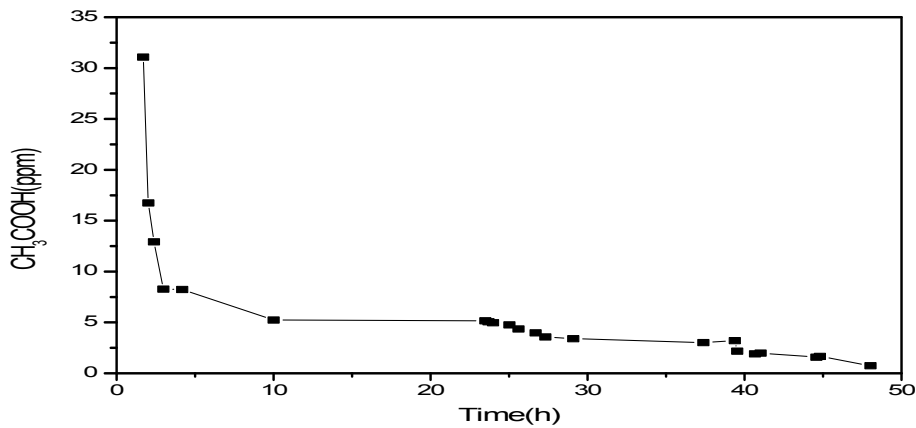


Fig. 5 Decrease of CH<sub>3</sub>COOH with TiO<sub>2</sub> catalysis

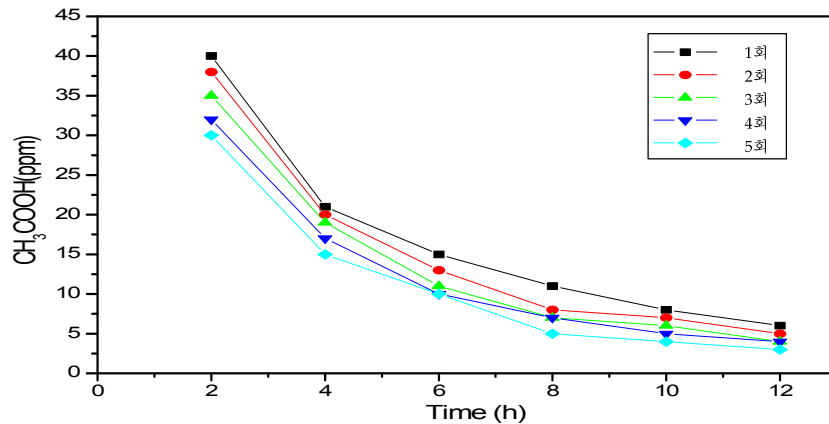


Fig. 6 Decrease of CH<sub>3</sub>COOH with TiO<sub>2</sub> catalysis

Fig. 6은 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 유리 섬유가 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 동일한 크기의 용기에 각각의 유리섬유 (TiO<sub>2</sub>가 1~5회 코팅된 유리섬유)를 썬 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 아세트산을 주입하여 2시간 간격으로 아세트산의 농도를 GC/MS로 측정하였다.

실험결과 5회 코팅된 유리섬유를 사용하였을 때 94%로 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, CH<sub>3</sub>COOH의 경우 코팅횟수가 증가함에 따라 분해 제거율이 높게 나타났다. 이는 일반적으로 광촉매를 이용한 공정에서는 사용된 광촉매의 양이 증가함에 따라 제거효율이 증가한다고 알려져있다. 하지만 정기원<sup>15)</sup>, Hong<sup>16)</sup>등은 TiO<sub>2</sub>촉매를 이용하여 BTX(Benzen, Toluene, Xylene), VOC(Volatile Organic Compound)를 제거한 연구로부터 알 수 있듯이 TiO<sub>2</sub>의 코팅의 두께가 어느 정도 증가하고 촉매의 양이 어느 정도 증가하면 오염물질의 제거효율이 증가하지 않게 된다. 이것은 일정 수준 이상으로 광촉매를 사용하였을 경우 이미 반응에 필요한 촉매가 충분히 존재하기 때문이고 지나치게 많은 양의 촉매를 코팅하게 되면 코팅된 두께로 인해 광에너지의 흡수와 투

과를 방해하며 그 이상의 광촉매 활성을 나타내지 않게 되기 때문이라고 보고하였다.15) 하지만 본 연구에서는 코팅한 양에 따라 제거효율이 증가함을 알 수 있었다. 이는 본 실험에서는 코팅된 두께가 광에너지의 흡수와 투과를 방해할 정도로 많은 양이 코팅된 것이 아닌 것으로 사료 된다.

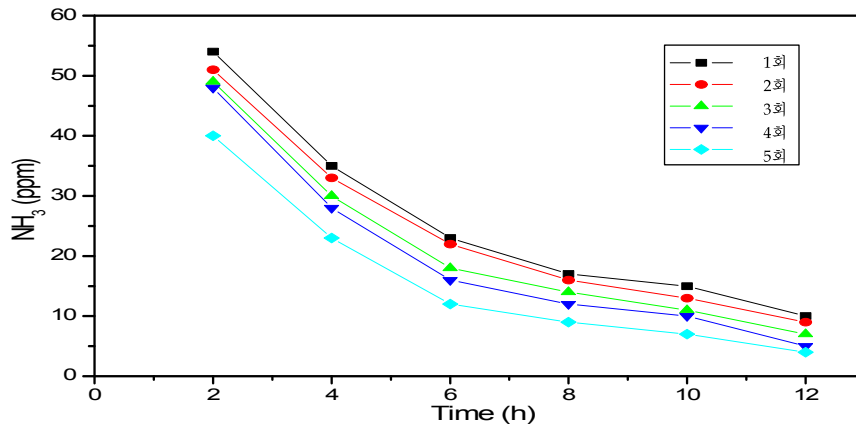


Fig. 7 Decrease of NH<sub>3</sub> with TiO<sub>2</sub> catalysis

Fig. 7은 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 유리 섬유가 NH<sub>3</sub>의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 동일한 크기의 용기에 각각의 유리섬유 (TiO<sub>2</sub>가 1~5회 코팅된 유리 섬유)를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NH<sub>3</sub>을 주입하여 2시간 간격으로 NH<sub>3</sub>의 농도를 GC/MS로 측정하였다.

실험결과 5회 코팅된 유리섬유를 사용하였을 때 96%로 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, NH<sub>3</sub>의 경우도 코팅횟수가 증가함에 따라 분해 제거율이 높게 나타났다. 이는 Fig. 6의 실험과 같이 코팅된 두께가 광에너지의 흡수와 투과를 방해할 정도의 양이 코팅된 것이 아니기 때문으로 사료된다.

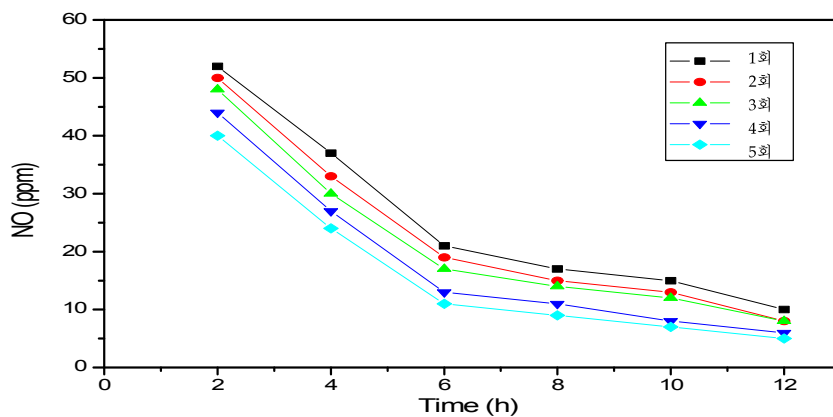


Fig. 8 Decrease of NO with TiO<sub>2</sub> catalysis

Fig. 8은 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 유리 섬유가 NO의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 동일한 크기의 용기에 각각의 유리섬유 (TiO<sub>2</sub>가 1~5회 코팅된 유리 섬유)를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NO을 주입하여 2시간 간격으로 NO의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다.

실험결과 5회 코팅된 유리섬유를 사용하였을 때 95%로 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, NO의 경우도 코팅횟수가 증가함에 따라 분해 제거율이 높게 나타났다. 이는 Fig. 6의 실험과 같이 코팅된 두께가 광에너지의 흡수와 투과를 방해할 정도의 양이 코팅된 것이 아니기 때문으로 사료된다.

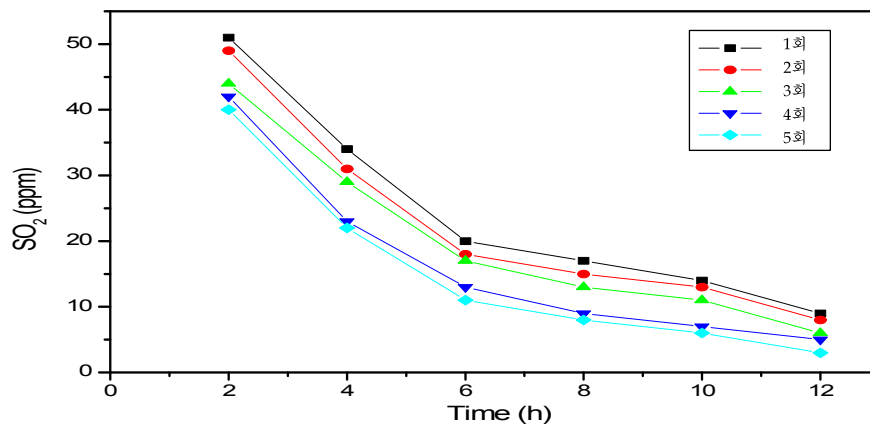


Fig. 9 Decrease of SO<sub>2</sub> with TiO<sub>2</sub> catalysis

Fig. 9은 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 유리 섬유가 SO<sub>2</sub>의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 동일한 크기의 용기에 각각의 유리섬유 (TiO<sub>2</sub>가 1~5회 코팅된 유리 섬유)를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 SO<sub>2</sub>을 주입하여 2시간 간격으로 SO<sub>2</sub>의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다.

실험결과 5회 코팅된 유리섬유를 사용하였을 때 97%로 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, SO<sub>2</sub>의 경우도 코팅횟수가 증가함에 따라 분해 제거율이 높게 나타났다. 이는 Fig. 6의 실험과 같이 코팅된 두께가 광에너지의 흡수와 투과를 방해할 정도의 양이 코팅된 것이 아니기 때문으로 사료된다.

## 4.2 CaO 촉매의 영향

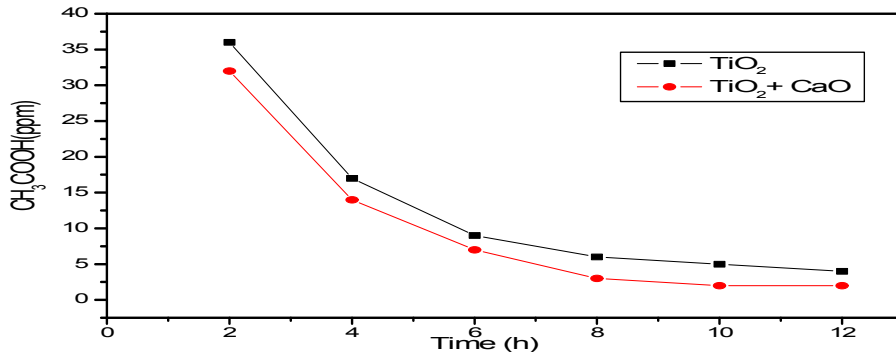


Fig. 10 Decrease of CH<sub>3</sub>COOH with TiO<sub>2</sub> catalysis, TiO<sub>2</sub> and CaO

Fig. 10은 TiO<sub>2</sub>에 CaO를 담지시켰을 때의 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 TiO<sub>2</sub>에 CaO(3wt%)를 담지시키고 이 담지시킨 TiO<sub>2</sub>를 유리섬유에 5회 코팅한 후 코팅된 유리섬유를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 CH<sub>3</sub>COOH을 주입하고 2시간 간격으로 CH<sub>3</sub>COOH의 농도를 GC/MS로 측정하였다. 비교 실험을 위해 위와 같은 방법으로 유리섬유에 5회 코팅된 TiO<sub>2</sub>만을 사용했을 경우의 농도를 측정하였다.

실험결과는 TiO<sub>2</sub>와 CaO를 첨가하였을 때 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거율은 98%로서 TiO<sub>2</sub>만 넣었을 때의 분해제거율 96%보다 2%높게 나타났다. CaO가 담지된 경우 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 산화금속이 담지됨으로써 자외선의 조사에 의해 생성된 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소키기 때문이다. 그러므로 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다.

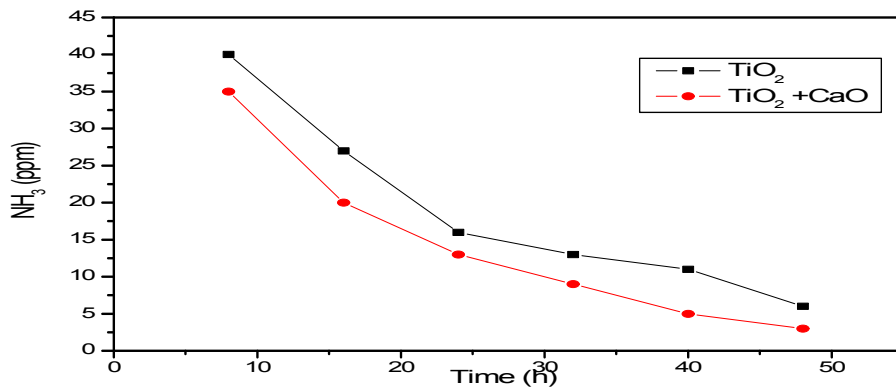


Fig. 11 Decrease of NH<sub>3</sub> with TiO<sub>2</sub> catalysis, TiO<sub>2</sub> and CaO

Fig. 11은 TiO<sub>2</sub>에 CaO를 담지시켰을 때의 NH<sub>3</sub>의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 TiO<sub>2</sub>에 CaO(3wt%)를 담지시키고 이 담지시킨 TiO<sub>2</sub>를 유리섬유에 5회 코팅한 후 코팅된 유리섬유를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NH<sub>3</sub>을 주입하고 2시간 간격으로 NH<sub>3</sub>의 농도를 GC/MS로 측정하였다. 비교 실험을 위해 위와 같은 방법으로 유리섬유에 5회 코팅된 TiO<sub>2</sub>만을 사용했을 경우의 농도를 측정하였다.

실험결과는 TiO<sub>2</sub>와 CaO를 첨가하였을 때 NH<sub>3</sub>의 분해제거율은 97%로서 TiO<sub>2</sub>만 넣었을 때의 분해제거율 94%보다 3%높게 나타났다. 그 이유는 Fig. 10에서 설명한 바와 같이 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다.

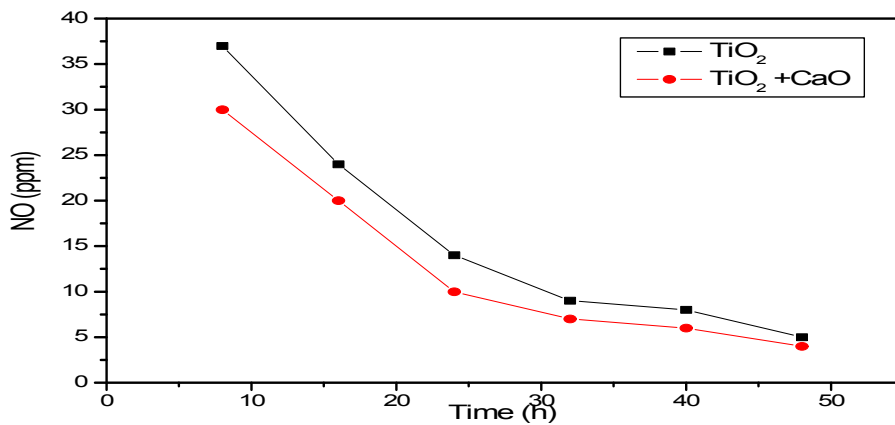


Fig. 12 Decrease of NO with TiO<sub>2</sub> catalysis,  
TiO<sub>2</sub> and CaO

Fig. 12은 TiO<sub>2</sub>에 CaO를 담지시켰을 때의 NO의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 TiO<sub>2</sub>에 CaO(3wt%)를 담지시키고 이 담지시킨 TiO<sub>2</sub>를 유리섬유에 5회 코팅한 후 코팅된 유리섬유를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NO를 주입하고 2시간 간격으로 NO의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다. 비교 실험을 위해 위와 같은 방법으로 유리섬유에 5회 코팅된 TiO<sub>2</sub>만을 사용했을 경우의 농도를 측정하였다.

실험결과는 TiO<sub>2</sub>와 CaO를 첨가하였을 때 NH<sub>3</sub>의 분해제거율은 96%로서 TiO<sub>2</sub>만 넣었을 때의 분해제거율 95%보다 1%높게 나타났다. 그 Fig. 10에서 설명한 바와 같이 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다.

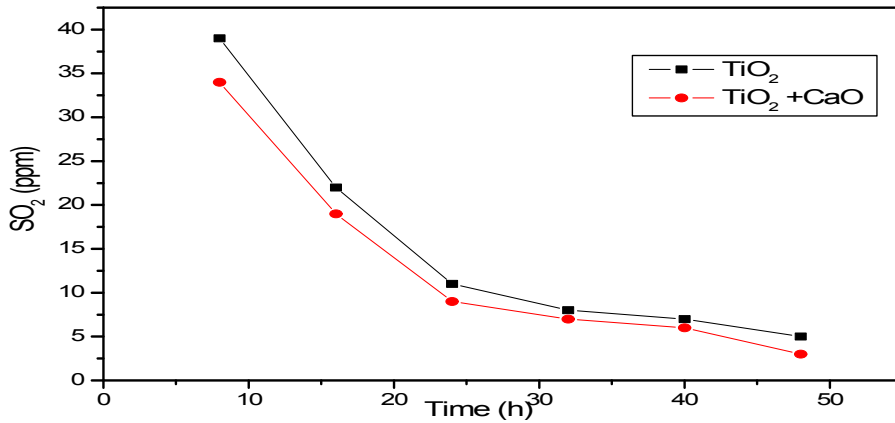


Fig. 13 Decrease of SO<sub>2</sub> with TiO<sub>2</sub> catalysis, TiO<sub>2</sub> and CaO

Fig. 13은 TiO<sub>2</sub>에 CaO를 담지시켰을 때의 SO<sub>2</sub>의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 TiO<sub>2</sub>에 CaO(3wt%)를 담지시키고 이 담지시킨 TiO<sub>2</sub>를 유리섬유에 5회 코팅한 후 코팅된 유리섬유를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 SO<sub>2</sub>을 주입하고 2시간 간격으로 SO<sub>2</sub>의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다. 비교 실험을 위해 위와 같은 방법으로 유리섬유에 5회 코팅된 TiO<sub>2</sub>만을 사용했을 경우의 농도를 측정하였다.

실험결과는 TiO<sub>2</sub>와 CaO를 첨가하였을 때 SO<sub>2</sub>의 분해제거율은 97%로서 TiO<sub>2</sub>만 넣었을 때의 분해제거율 95%보다 2%높게 나타났다. 그 Fig. 10에서 설명한 바와 같이 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다.

### 4.3 UV lamp 파장의 영향

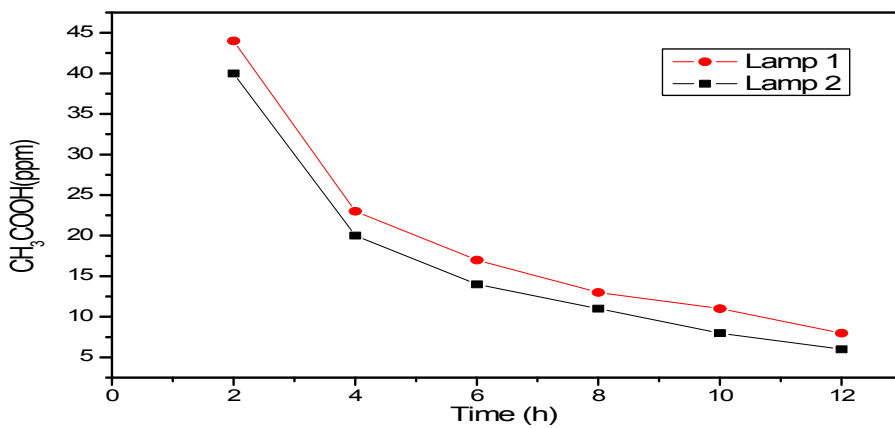


Fig. 14 Decrease of CH<sub>3</sub>COOH with UV lamp wavelength

Fig. 14은 파장이 다른 두 램프(lamp1 : 350nm, lamp2 : 254nm)를 이용하였을때 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>를 5회 코팅한 후 파장이 350nm와 254nm인 자외선 램프 4개를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 CH<sub>3</sub>COOH을 주입하고 2시간 간격으로 SO<sub>2</sub>의 농도를 GC/MS로 측정하였다.

실험결과는 lamp 2(254nm)일때 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거율은 97%로서 lamp1(350nm)일 때 95%보다 2%높게 나타났다. 이것은 TiO<sub>2</sub> 표면에 광(빛) 에너지의 조사가 이루어지면 원자가 띠에 있는 전자가 전도띠로 전이되고 원자의 띠에는 전자가 비어있는 정공(h<sup>+</sup>)이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠간격(band gap)에 해당하는 약 3.2eV 정도의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400nm이하이다.<sup>18)</sup> 그러므로 400nm이하의 자외선을 조사하면 반응이 진행되고 350nm, 254nm분해제거 실험에서 설명한 바와 같이 파장이 짧은 쪽이 분해 제거효율이 높은 것을 알 수 있다.

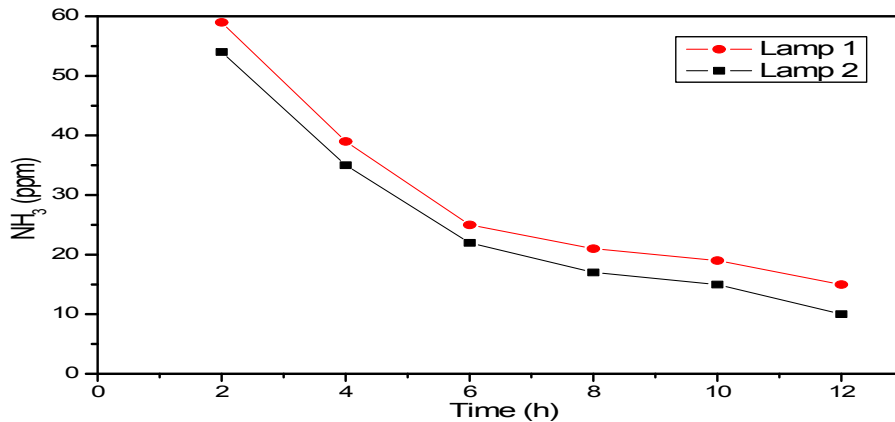


Fig. 15 Decrease of NH<sub>3</sub> with UV lamp wavelength

Fig. 15은 파장이 다른 두 램프(lamp1 : 350nm, lamp2 : 254nm)를 이용하였을때 NH<sub>3</sub>의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>를 5회 코팅한 후 파장이 350nm와 254nm인 자외선 램프 4개 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NH<sub>3</sub>을 주입하고 2시간 간격으로 SO<sub>2</sub>의 농도를 GC/MS로 측정하였다.

실험결과는 lamp 2(254nm)일때 NH<sub>3</sub>의 분해제거율은 97%로서 lamp1(350nm)일 때 95%보다 2%높게 나타났다. 그 이유는 Fig. 14의 분해제거 실험에서 설명한 바와 같이 파장이 짧은 쪽이 분해 제거효율이 높은 것을 알 수 있다.

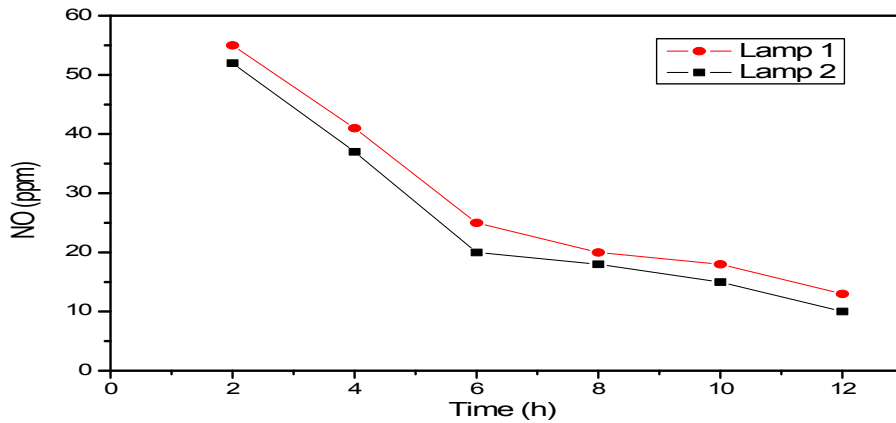


Fig. 16 Decrease of NO with UV lamp wavelength

Fig. 16은 파장이 다른 두 램프(lamp1 : 350nm, lamp2 : 254nm)를 이용하였을 때 NO의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>를 5회 코팅한 후 파장이 350nm와 254nm인 자외선 램프 4개를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NO를 주입하고 2시간 간격으로 NO의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다.

실험결과는 lamp 2(254nm)일 때 NO의 분해제거율은 97%로서 lamp1(350nm)일 때 95%보다 2%높게 나타났다. 그 이유는 Fig. 14의 분해제거 실험에서 설명한 바와 같이 파장이 짧은 쪽이 분해 제거효율이 높은 것을 알 수 있다.

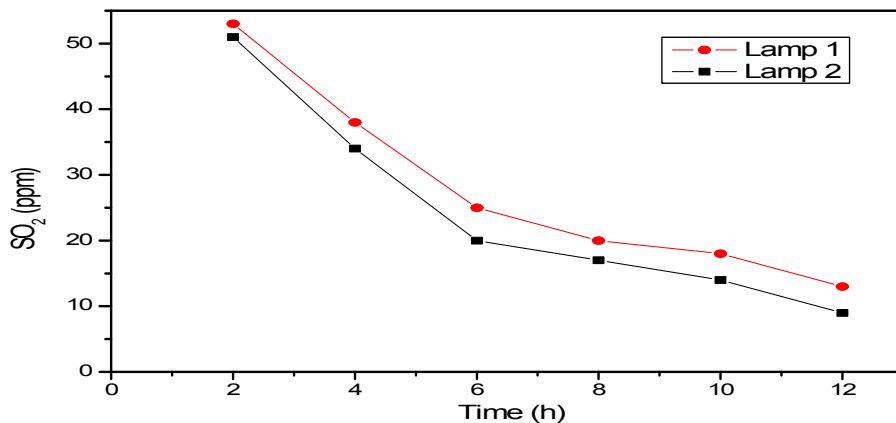


Fig. 17 Decrease of SO<sub>2</sub> with UV lamp wavelength

Fig. 17은 파장이 다른 두 램프(lamp1 : 350nm, lamp2 : 254nm)를 이용하였을 때 SO<sub>2</sub>의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>를 5회 코팅한 후 파장이 350nm와 254nm인 자외선 램프 4개를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 SO<sub>2</sub>를 주입하고 2시간 간격으로 SO<sub>2</sub>의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다.



실험결과는 lamp 2(254nm)일때 SO<sub>2</sub>의 분해제거율은 97%로서 lamp1(350nm)일 때 95%보다 2%높게 나타났다. 그 이유는 Fig. 14의 분해제거 실험에서 설명한 바와 같이 파장이 짧은 쪽이 분해 제거효율이 높은 것을 알 수 있다.

#### 4.4 CaO 양의 영향

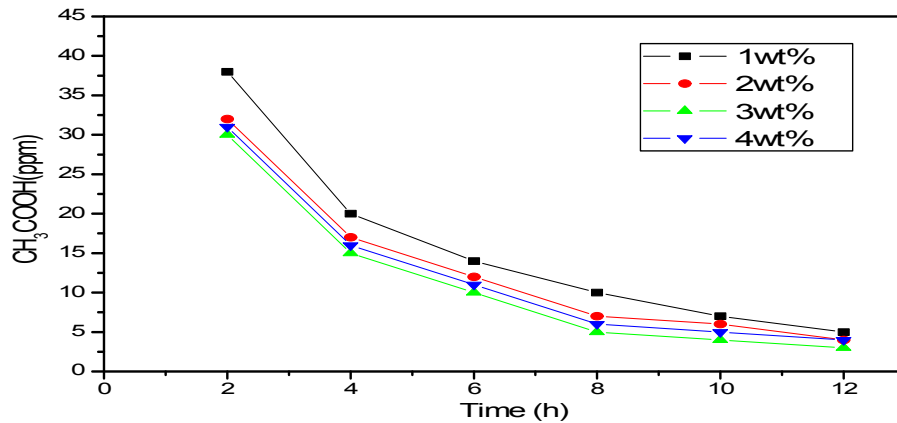


Fig. 18 Decrease of CH<sub>3</sub>COOH with CaO weight percent

Fig. 18은 CaO의 농도에 따른 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>와 CaO(1~4wt%)를 3회 코팅한 후 파장이 350nm인 UV lamp 4개를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 CH<sub>3</sub>COOH를 주입하고 2시간 간격으로 CH<sub>3</sub>COOH의 농도를 GC/MS로 측정하였다.

실험결과는 TiO<sub>2</sub>와 3wt%의 CaO를 첨가하였을 때 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거율은 97%로서 TiO<sub>2</sub>와 1wt%의 CaO를 넣었을 때의 분해제거율 95%보다 2%높게 나타났다. 3wt%의 CaO를 담지 시켰을 경우 CH<sub>3</sub>COOH의 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 산화금속이 담지됨으로서 자외선의 조사에 의해 생성된 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시킨다. 그러므로 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다. 그러나 4wt%의 CaO를 첨가시켰을 경우 반응속도가 감소하는데 그 이유는 CaO 담지가 너무 많이 증가하면 산화티탄 표면에 CH<sub>3</sub>COOH 광분해 반응에 중요하게 작용하는 OH-1 radical등을 가려 분해제거율이 낮아지게 되는 것으로 사료 된다.

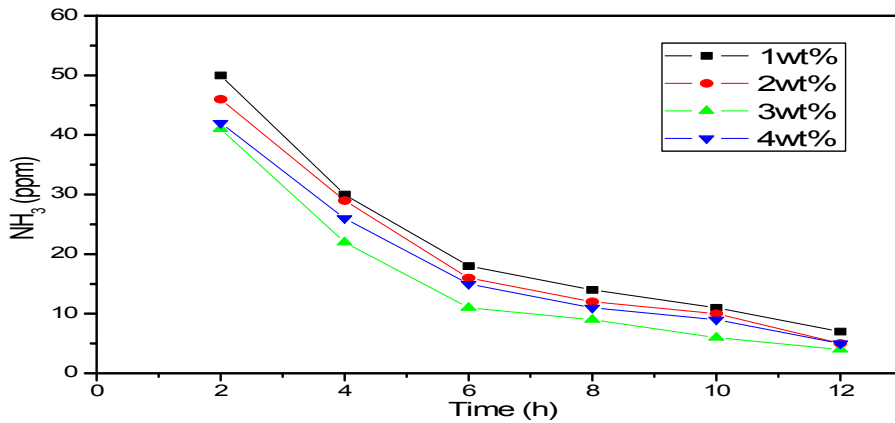


Fig. 19 Decrease of NH<sub>3</sub> with CaO weight percent

Fig. 19은 CaO의 농도에 따른 NH<sub>3</sub>의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>와 CaO(1~4wt%)를 3회 코팅한 후 파장이 350nm인 UV lamp 4개를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NH<sub>3</sub>을 주입하고 2시간 간격으로 NH<sub>3</sub>의 농도를 GC/MS로 측정하였다.

실험결과는 TiO<sub>2</sub>와 3wt%의 CaO를 첨가하였을 때 NH<sub>3</sub>의 분해제거율은 96%로서 TiO<sub>2</sub>와 1wt%의 CaO를 넣었을 때의 분해제거율 93%보다 3%높게 나타났다. 3wt%의 CaO를 담지시켰을 경우 NH<sub>3</sub>의 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 Fig. 18의 초산 분자증기의 분해제거 연구에서 설명한 바와 같이 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시킨다. 그러므로 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다. 또한 4w%의 CaO를 첨가시켰을 경우 반응속도가 감소하는데 그 이유는 CaO 담지가 너무 많이 증가하면 OH-radical등을 가려 분해제거율이 낮아지게 되는 것으로 사료 된다.

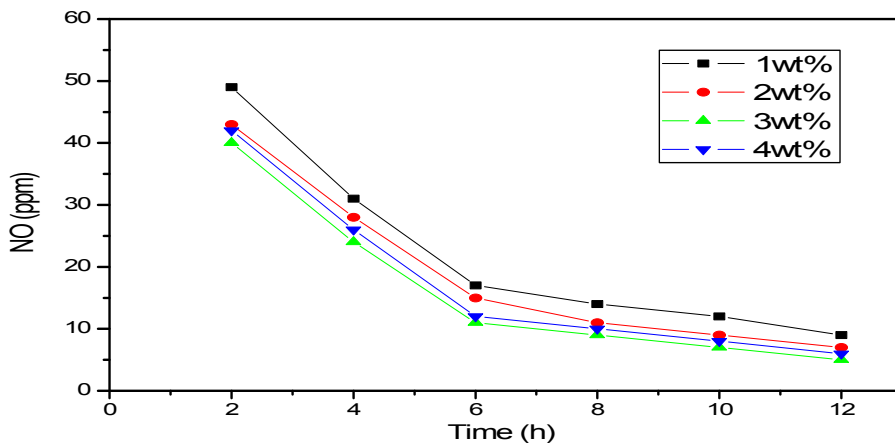


Fig. 20 Decrease of NO with CaO weight percent

Fig. 20은 CaO의 농도에 따른 NO의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>와 CaO(1~4wt%)를 3회 코팅한 후 파장이 350nm인 UV lamp 4개를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NO를 주입하고 2시간 간격으로 NO의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다.

실험결과는 TiO<sub>2</sub>와 3wt%의 CaO를 첨가하였을 때 NH<sub>3</sub>의 분해제거율은 95%로서 TiO<sub>2</sub>와 1wt%의 CaO를 넣었을 때의 분해제거율 91%보다 4%높게 나타났다. 3wt%의 CaO를 담지 시켰을 경우 NO의 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 초산분자증기의 분해제거 연구에서 설명한 바와 같이 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시킨다. 그러므로 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다. 또한 4w%의 CaO를 첨가시켰을 경우 반응속도가 감소하는데 그 이유는 CaO 담지가 너무 많이 증가하면 OH<sup>-</sup> radical등을 가려 분해제거율이 낮아지게 되는 것으로 사료 된다.

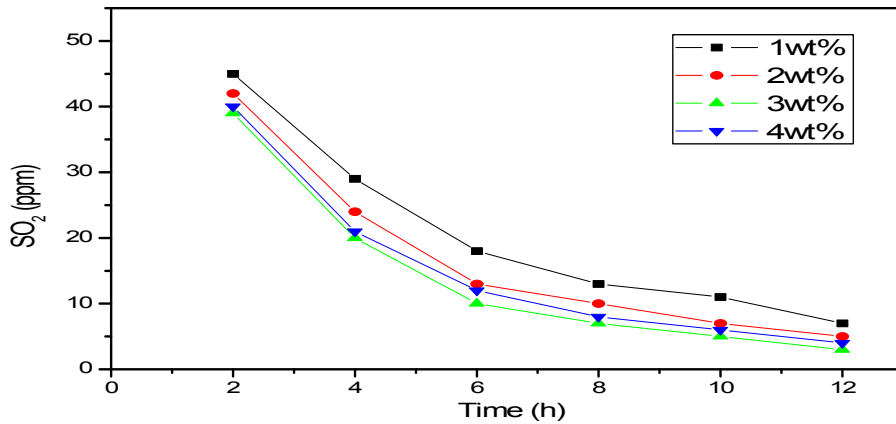


Fig. 21 Decrease of SO<sub>2</sub> with CaO weight percent

Fig. 21은 CaO의 농도에 따른 SO<sub>2</sub>의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO<sub>2</sub>와 CaO(1~4wt%)를 3회 코팅한 후 파장이 350nm인 UV lamp 4개를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NO를 주입하고 2시간 간격으로 SO<sub>2</sub>의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다.

실험결과는 TiO<sub>2</sub>와 3wt%의 CaO를 첨가하였을 때 SO<sub>2</sub>의 분해제거율은 97%로서 TiO<sub>2</sub>와 1wt%의 CaO를 넣었을 때의 분해제거율 93%보다 4%높게 나타났다. 3wt%의 CaO를 담지 시켰을 경우 SO<sub>2</sub>의 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 초산분자증기의 분해제거 연구에서 설명한 바와 같이 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시킨다. 그러므로 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다. 또한 4w%의 CaO를 첨가시켰을 경우 반응속도가 감소하는데 그 이유는 CaO 담지가 너무 많이 증가하면 OH<sup>-</sup> radical등을 가려 분해제거율이 낮아지게 되는 것으로 사료 된다.



Fig. 22 Typical GC/MS spectrum of CH<sub>3</sub>COOH with UV lamp and TiO<sub>2</sub>

Fig. 22은 산화티탄(TiO<sub>2</sub>) catalysis reactor와 5회 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 Glass fiber를 UV lamp에 쬐어 CH<sub>3</sub>COOH를 20시간 반응시킨 후 SHIMADZU사의 GC/MS로 측정 한 데이터로 약 2분 19초에 CH<sub>3</sub>COOH의 peak를 확인 할 수 있었으며 시간이 지남에 따라 CH<sub>3</sub>COOH 감소함을 알 수 있다.



Fig. 23 Typical GC/MS spectrum of NH<sub>3</sub> with UV lamp and TiO<sub>2</sub>

Fig. 23은 산화티탄(TiO<sub>2</sub>) catalysis reactor와 5회 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 Glass fiber를 UV lamp에 쬐어 NH<sub>3</sub>를 20시간 반응시킨 후 SHIMADZU사의 GC/MS로 측정 한 데이터로 약 3분 에 NH<sub>3</sub>의 peak를 확인 할 수 있었으며 시간이 지남에 따라 NH<sub>3</sub>가 감소함을 알 수 있다.

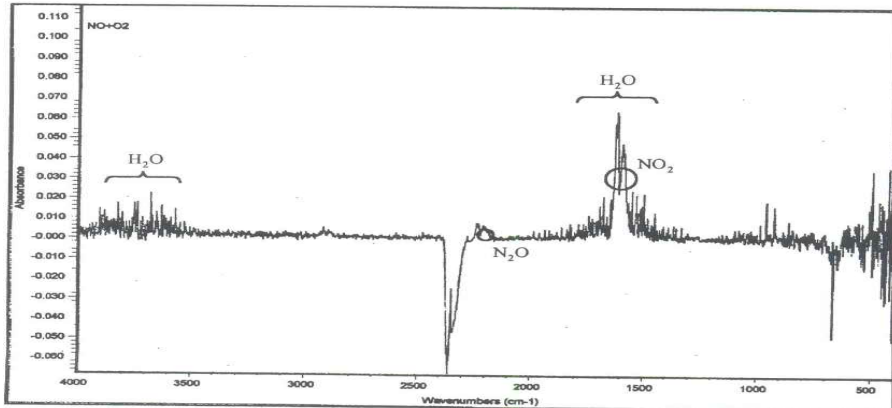


Fig. 24 Typical FT-IR spectrum for treatment of NO

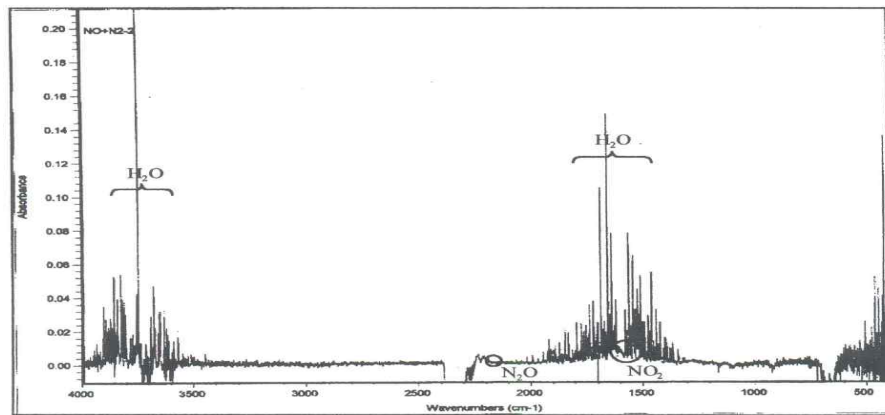


Fig. 25 Typical FT-IR spectrum for treatment of NO

Fig.24과 Fig.25는 100ppm인 NO가스를 90%의 분해제거율로 분해된 생성물의 FT-IR 흡수 스펙트럼이다. 1,600 ~ 1,500 cm<sup>-1</sup>에서 NO가스의 흡수 피크로서 두개의 신축진동이 나타났고, 2,178.4 cm<sup>-1</sup>에서는 N<sub>2</sub>O, 1,696과 3,854 cm<sup>-1</sup>에서 H<sub>2</sub>O(g)를 확인하였다. 여기서 NO 가스는 N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> 및 수증기로 분해되는 것을 나타내고 있다.

## 5. 결론

본 연구에서는 광분해 반응의 촉매로 널리 이용되고 있는 TiO<sub>2</sub>를 Sol-Gel 방법으로 도입하여 유리섬유를 제조하여 다양한 오염물질인 CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>, NO 및 SO<sub>2</sub>에 대한 제거능력을 코팅 횟수, 첨가물질 CaO의 농도, UV lamp의 파장에 대한 영향을 평가하였다. 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 5회 코팅된 유리섬유를 사용하였을 때 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, 코팅 횟수가 증가함에 따라 분해 제거율이 높게 나타났다. 이는 일반적으로 광촉매를 이용한 공정에서는 사용된 광촉매의 양이 증가함에 따라 제거효율이 증가함을 알 수 있다.
2. CaO가 담지되었을 경우 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 산화금속이 담지됨으로서 자외선의 조사에 의해 생성된 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시켜 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가됨을 알 수 있다.
3. UV lamp 파장이 254nm일때가 UV lamp 파장이 350nm 일 때 보다 높게 나타났는데, 파장이 짧은 쪽이 분해 제거효율이 높은 것을 알 수 있다.
4. 3wt%의 CaO를 첨가하였을 때 1wt%의 CaO를 넣었을 때의 분해제거율 보다 높게 나타났다. 이는 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시켜 분해제거율이 증가된다. 또한 많은 양의 CaO를 침지시켰을 경우는 OH<sup>-</sup> radical등을 가려 분해제거율이 낮아지게 된다.

## 6. 참 고 문 헌

- [1] Y. J. Chung, W. H. Roo, and C. H. Yang, J. of Korean Oil Chem. Soc, 21, 140, 2004.
- [2] 정주영, 정중수 “단파장자외선/TiO<sub>2</sub> 공정에 의한 가스상 톨루엔의 분해 및 습식세정장치에 의한 분해생성물의 제거” 한국환경과학회지, Vol16 No.4, pp433. 2007
- [3] Zhao j., Yang, X., Build. Env. “Photocatalytic oxidation for indoor air purification; a literature review” NO.1 38, pp, 645-654. 2003
- [4] S. J. Teichner and M. Formenti, “Fundamentals and Developments of Photocatalytic and Photoelectrochemical Processes”, edited by M. Schiavello, NATO ASI Series, Series C, Vol.146, pp. 457, 1985.
- [5] 타오다 히로시, 알기쉬운 광촉매 이야기, 전남대학교 출판부, 2004.
- [6] D.-W. Park, and S.-M Oh, Thermal Plasma Processing with Applications, 124 Inha University Press, 2004.
- [7] Y. Suda, H. Kawasaki, J. Namba, K. Iwatsuji, K. Doi, and K. Wada, “Surface & Coatings Technology”, pp. 174-175, 1293, 2004.
- [8] Feiyan C., Pehkonen S. O., Ray M.B. Kinetics and mechanisms of UV-photo degradation of chlorinated organics in the gas phase, Water Res., 36, pp. 4203-4214, 2002.
- [9] Wang J. H., Ray M. B., Application of ultraviolet photooxidation to remove organicpollutants in the gas phase, Sep. Purif. Technol., 19, pp. 11-20, 2000.
- [10] Anpo M., M. Natsuoka, H. H. Patterson, : Coordinate Chemistry Reviews, pp. 175, 1998.

- [11] Ibusuki T., Takeuchi K. : J. of Mol. Catal., pp. 88-93, 1994.
- [12] Thampi K. R., Ruterana P., Gratzel M. : J. of Catal, 572. pp. 126, 1990.
- [13] In-Sung Woo, Joong-Hee Lee, Seong-Kuk Park. Myong-Hwan Hwang, Byong-Suk Kim "Reduction and decomposition of hazardous SOx by discharge plasma with TiO<sub>2</sub>", Korea Safety Management & Science, Vol. 12, 2010
- [14] R. .W. Breault and C. McLarnon, "Reaction Kinetics for Flue Gas Treatment of NOx", NATO ASI Series, G34, Part B, pp. 239~259, 1993.
- [15] 정기원, 이승범, 홍인권, "UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 공정을 이용한 BTX의 분해특성, 공업 화학, 13(6), 524~530, 2002.
- [16] Kim, S.B. and Hong, S.C., "Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst," Appl. Catal. B:Environ., 35, 305~315, 2000.
- [17] Tak Hyoung Lim 외 1명, "산화티탄 및 CaO가 담지된 산화티탄을 이용한 NO의 광촉매 반응특성", 한국에너지공학회, 2000년도 추계 학술발표회 논문집 pp. 233-236, 2000
- [18] M. El-Maazawi, A. N. Finken, A. B. Nair, and V. H. Grassian, J. of Catalysis, pp.191, 2000