

촉매법을 적용한 오존 저감형 플라즈마 기기

전신영, 김동준, 김종엽, 권진구, 전용민, 도계령, 이성의 

한국산업기술대학교 신소재공학과

A Study on the Ozone Reduction of Plasma Devices by Catalyst Method

Sin Young Jeon, Dong Jun Kim, Jong Yeop Kim, Jin Gu Gwon, Young Min Jeon,
 Gye Ryung Do, and Seong Eui Lee

Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung 15073, Korea

(Received October 16, 2020; Revised October 17, 2020; Accepted October 29, 2020)

Abstract: In this study, we created a DBD plasma device and a MnO_2 catalyst mesh filter for evaluating ozone reduction of devices via the catalyst method. The DBD plasma device was manufactured by applying Ag paste to soda lime glass via the screen-printing method. The MnO_2 catalyst mesh filter was manufactured by mixing MnO_2 powder with binder with a 10% difference in concentration from 10% to 50% and then applying it using the dip-coating method. Finally, we sintered a MnO_2 catalyst mesh filter in an electric furnace. We evaluated the characteristics of ozone generation according to the Ar gas flow of DBD plasma devices, the opening ratio, and ozone reduction performance of the MnO_2 catalyst filters. Ozone reduction performance was approximately 20.4% at MnO_2 10 wt%, 37.8% at MnO_2 30 wt% and 50% at MnO_2 50 wt%.

Keywords: Ozone reduction, Catalyst method, Plasma discharge device

1. 서론

플라즈마 기술은 현재 4차 산업 및 전자소자 산업 분야에서 널리 응용되고 있다 [4,5,7]. 특히 반도체, 디스플레이 분야의 핵심기술로 활용되고 있다. 상압 저온플라즈마(non-thermal plasma) 기술에서 DBD (dielectric barrier discharge) 플라즈마는 현재 공간 플라즈마(volume plasma) 기술로서 유해가스 처리에 많이 사용되고 있다 [6,7]. 이 외에도 바이오산업, 의료기기 및 미용기기 분야에서도 적용이 확대되고 있다 [2-5].

DBD 플라즈마는 높은 전자에너지를 갖는 특성을 갖고

동시에 오존의 발생량이 커서, 오존 생성 기술로 많이 이용된다 [9-11]. 고농도의 HAPs (hazardous air pollutants)의 처리에 응용이 되지만, 공기청정 분야, 의료기기 분야, 미용기기 분야 등의 저농도의 HAPs가 존재할 경우 잔류 오존의 제거는 반드시 필요하다 [6,11-13].

잔류 오존은 인체에 치명적인 악영향을 끼친다. 오존은 0.02 ppm만 존재해도 냄새를 감지할 수 있으며, 0.3~5 ppm의 환경에 장시간 노출될 경우 시력 감소, 폐 기능 저하 등의 영향을 끼칠 수 있다 [6,9]. 이에 따라 미국에서는 실내용 공기 청정기에서 발생하는 오존의 양을 0.05 ppm 이하로 규제하고 있으며, 국내의 국가기술표준원에서도 실내 오존 발생 전기제품에서 배출 오존농도를 0.05 ppm 이하로 규제하고 있다 [6,7].

오존 제거의 방법은 크게 열분해법과 촉매분해법 2가지가 존재한다. 열분해법을 이용할 경우, 오존 발생

✉ Seong Eui Lee; [cwjin9403@kpu.ac.kr](mailto:cwjn9403@kpu.ac.kr)

량이 상온에서보다 약 20% 감소한다는 연구 결과가 존재한다 [1]. 촉매 분해법을 이용할 경우, 오존이 포함된 기체가 촉매부를 통과하며 화학 반응을 통해 분해된다 [8-10,13].

본 연구에서는 DBD 플라즈마 방전 소자를 제작하고, 오존 분해 촉매 물질 중 하나인 MnO_2 nano powder를 이용하여 촉매 filter를 제작하여 오존 저감 방안을 제안하였다. Ti mesh에 MnO_2 paste를 deep-coating 방식으로 도포하여 소성을 진행한 후, paste의 MnO_2 함량별 mesh의 opening ratio를 계산하고, 각 함량별 오존 저감 정도를 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 DBD 플라즈마 방전소자 제작

그림 1(a)는 방전소자의 공정을 도식화하여 나타낸 것이다. 공정 단순화를 위해 각 공정마다 screen printing, 열풍 건조 및 소성 공정을 진행하였다.

방전 전극은 ㈜에이디엠티사의 Ag paste를 screen printing법을 이용하여 Marienfeld사의 soda lime glass 기판 위에 형성하였다. Soda lime glass 2개에 각각 ‘ㄱ’자 모양의 전극과 가로로 평행한 5개의 전극을 각각 형성시켰다. ‘ㄱ’자 모양의 전극은 방전부위에 전력을 원활하게 공급하기 위해 최대한 길게 제작하였다. 그림 1(b)는 각 전극 모양의 크기를 나타낸다. Screen printing 진행 후, 막의 균일성을 위해 1분간 levelling을 진행하였다. 이후 수분 제거를 위해 열풍 건조로에서 120°C에서 10분간 건조를 진행한 후, 승온 속도 5°C/min로 설정하여 450°C에서 30분, 550°C에서 60분 동안 소성을 진행하였다 [1].

두 개의 전극이 마주 보는 형식으로 있기 때문에 플라즈마 방전 시 전기적 간섭에 의한 오방전을 방지하기 위해 ‘ㄱ’자 모양의 전극에 절연층을 형성하였다. 절연층은 폴리염화비닐 물질을 고무 수지를 이용하여 적층시켰다. 이때, 절연층은 ‘ㄱ’자 모양의 전극의 윗부분을 충분히 덮을 정도로 적층시켰다.

최종적으로 소성과 적층이 완료된 전극을 서로 마주 보게 하여 최종 방전 소자를 제작하였다. 이때 두께 1 mm의 soda lime glass를 가로 5 mm, 세로 76 mm의 형태로 절단하여 두 전극 사이의 방전 gap을 형성하였다. 이때, 방전 gap은 1 mm로 설정하였다. 또한, 원활한 전력 공급을 위해 각 전극의 끝부분에 Cu 전

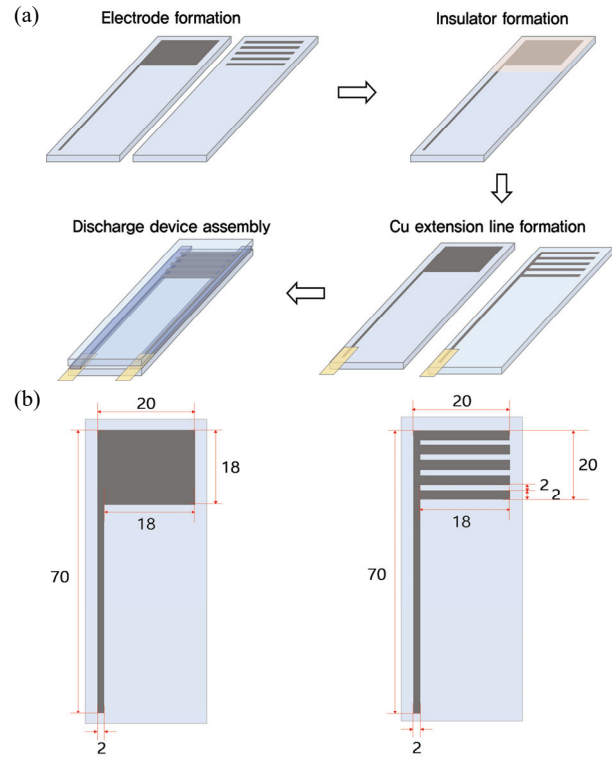


Fig. 1. (a) Discharge device formation flow and (b) schematic structure of discharge electrode.

극을 부착하였다 [6].

제작이 완료된 플라즈마 방전 소자에 대하여 방전개시전압, 방출 spectrum, 시간에 따른 오존 발생량에 대한 특성 평가를 진행하였다.

2.2 촉매 mesh 제작

그림 2는 촉매법 적용을 위한 촉매물질 mesh 제작 공정을 도식화하여 나타낸 것이다. 공정 단순화를 위해 촉매 물질과 binder, α -terpineol을 혼합하여 제작한 paste를 Ti mesh에 도포하였다. 이때, Ti mesh를 binder에 deep-coating 방식을 통해 촉매 물질을 도

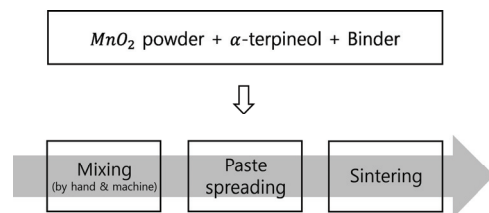


Fig. 2. Catalyst mesh filter formation flow.

포하였다. 마지막으로 고온 소성 과정을 거쳐 촉매 mesh를 제작하였다.

촉매물질은 MnO_2 를 사용하였는데, MnO_2 는 KRT사의 순도 98%, 입경 50 nm의 powder를 사용하였다. Binder는 NET (Nissl El Tech)사의 NBP-210 모델을 사용하였고, α -terpineol은 Kanto Chemical사의 제품을 사용하였다. Binder와 MnO_2 의 비율은 MnO_2 를 10 wt%에서 50 wt%까지 10 wt%씩 늘려서 각각 5가지 조건의 paste를 제작하였고, 각각의 paste에는 α -terpineol을 약 0.5% 첨가하였다. 이후 hand-mixing을 3분간 진행한 후, paste mixer 장비로 2분씩 2번 mixing을 하였다.

Ti mesh는 0.25 mm의 wire 직경을 가지고 있고, opening은 20 mesh (0.045 in)였다. 본 Ti mesh를 가로, 세로가 각각 25 mm의 크기의 정사각형 모양으로 절단한 후, deep-coating 방식을 통해 촉매 물질을 도포하였다. 이후, 각 조건에 대하여 동일하게 350°C에서 30분을 유지하고 585°C에서 60분을 유지하여 소성을 진행하였다. 이때 각각의 승온 속도는 5°C/min이었다 [6,8].

제작이 완료된 촉매 mesh에 대하여 현미경을 이용하여 MnO_2 의 분율에 따른 촉매 형성 현상을 관찰하고, auto-counting 기능을 사용하여 opening ratio를 계산하였다.

2.3 방전 소자의 방전 및 오존 저감 특성 평가

그림 3은 자체 제작한 방전 소자에 전압 인가 시, 플라즈마의 발생을 도식화하여 나타낸 것이다. 두 개의 마주 보는 전극 사이에 Ar 기체가 흐르면, 전압 인가 시 Ar 기체가 절연 파괴 현상이 발생하면서 플라즈마

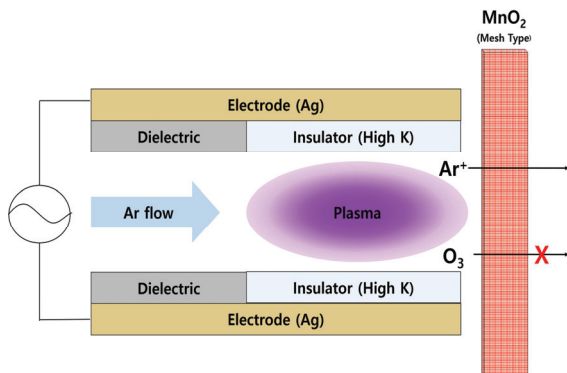
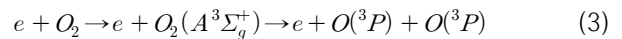
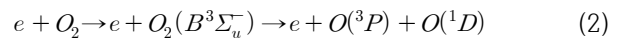
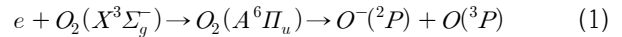


Fig. 3. Discharge process of device.

가 발생하게 되고, 플라즈마에 의해 산소 원자 간 반응이 일어나서 오존 기체가 발생하게 된다.

이때 DBD 플라즈마는 외부 전계에 의해 가속된 전자가 산소 분자와의 충돌에 의해 산소 원자 라디칼(O)이 생성되고, 이러한 산소원자 라디칼은 식 (1)~(4)의 반응들을 통하여 오존을 생성시킨다.

(1단계) 산소 분자의 전자 충돌에 의한 분해 과정



(2단계) 제3체 충돌반응에 의한 오존 생성 반응



여기서 M은 오존을 생성하는 방향으로 화학 반응을 도와주는 제3의 물질을 의미한다 [7,8].

그림 4는 방전 소자의 특성평가 과정을 도식화하여 나타낸 것이다. AC power supply (Ftlab사 HPI 1500)를 이용하여 방전 소자의 인가전압을 조절하였고, MFC를 이용하여 Ar 기체의 유량을 조절하였다. 오존 발생량 측정은 electrochemical ozone monitor (Meggram사 cz-10)를 이용하였고, 흡입구는 방전 소자로부터 끝부분으로부터 0.5 cm 이격된 거리 위치했다. 또한 spectrometer (Hamamatsu사 minispectrometer)를 이용하

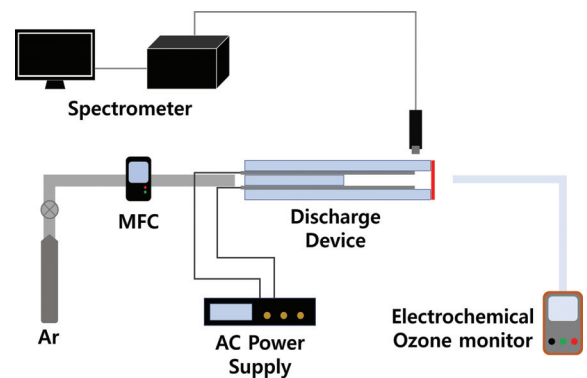


Fig. 4. Schematic structure of discharge device characteristic and ozone concentration evaluation.

Table 1. Discharge condition of device.

Classification	Unit	Value
Voltage	V	1,350
Frequency	Hz	20,000
Duty	%	10
Pressure	atm	1
Temperature	℃	25
Flow rate	sccm	30
Time	min	1

여 플라즈마 방전 시의 스펙트럼을 측정하여 오존 발생 여부를 확인하였다. 플라즈마 특성 및 오존 발생량 특성 확인을 위해 표 1과 같은 조건을 설정하였다. 조건의 항목은 인가전압, Ar 기체의 유량으로 분류하였다 [1].

그림 4의 과정을 통해 촉매 mesh의 유무 및 MnO₂ 함량에 따른 플라즈마 발생 장치에서의 오존 저감량을 확인하였다. 플라즈마 방전이 발생한 후, 최초 1분이 지난 후부터 오존 발생량을 측정하여 1분을 측정하였다. 이때, 촉매 mesh의 MnO₂ 함량에 따라 각각 10%, 20%, 30%, 40%, 50%에서 오존 저감 정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ar 기체의 유량에 따른 DBD 플라즈마 방전 소자의 오존 발생 특성 평가

본 연구에서는 자체 제작한 DBD 플라즈마 소자의 오존 발생 특성을 평가하기 위해 Ar 기체를 20~60 sccm 범위에서 20 sccm 단위로 조절하였고, 방전 조건은 상기의 표 1과 같은 조건으로 진행하였다.

그림 5(a)는 Ar 기체 유량에 따른 DBD 플라즈마 소자의 오존 spectrum을 측정한 그래프이다. 실험 환경은 open system에서 진행되어, 방전 시 별도의 O₂ 기체 첨가가 없이 진행되었다. 오존은 337 nm 파장의 spectrum을 방출하는데, 그림 5(a)에서 나타나듯이, 기체의 유량에 상관없이 오존의 방출 spectrum이 관측되었다. 이는 DBD 플라즈마 방전 소자가 상압 플라즈마 방전이 진행될 때, 생성된 플라즈마에 의해 주변의 산소 기체가 반응하여 오존이 생성된 것으로 사료된다 [1].

이때, 그림 5(b)에서 보면 알 수 있듯이, Ar 기체의

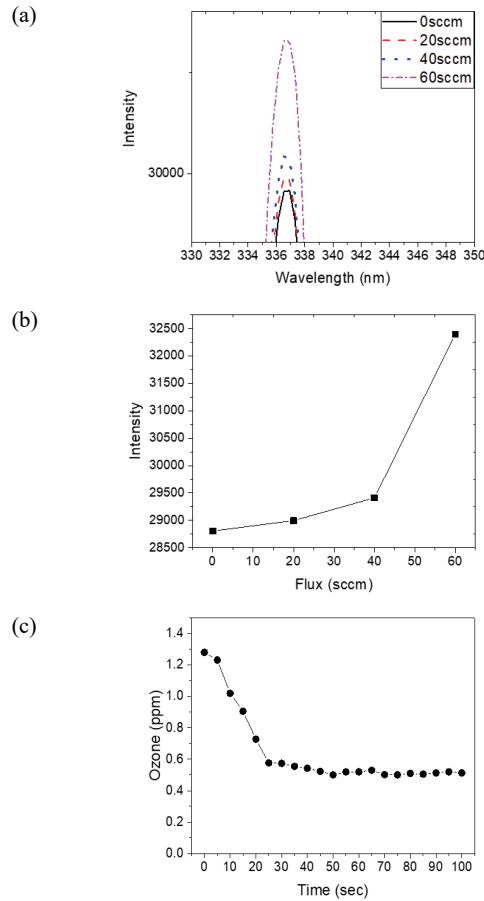


Fig. 5. (a) Ozone spectrum intensity with flow rate of Ar gas, (b) ozone spectrum intensity at 337 nm, and (c) ozone concentration with time at 30 sccm.

유량이 증가할수록 오존 생성량은 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 Ar 기체의 유량이 증가할수록 절연 파괴 되는 기체의 양이 증가하여 플라즈마 밀도가 증가한 것에서 기인한 것으로 사료된다. 오존은 대기 중 산소분자가 플라즈마와 반응하면 생성될 수 있다. 이때, 플라즈마 밀도가 증가하게 된다면, 산소에서 오존으로 변환되는 분자가 증가하게 되고, 결과적으로 오존의 생성량이 많아져, 오존의 spectrum 강도가 증가한 것으로 사료된다 [1].

그림 5(c)는 Ar 기체의 유량을 30 sccm으로 고정한 후, 오존 발생량을 시간에 따라 측정한 결과이다. 초기에는 1.281 ppm의 오존이 발생했으나, 약 25초가 지난 후에는 평균 약 0.525 ppm의 오존이 지속적으로 발생하였다. 이것은 소자의 오존 발생량이 안정화되며 나타난 현상으로 사료된다. 시간이 지남에 따라 소자는

aging이 진행이 되며, 특정 유량에서 발생할 수 있는 최적의 오존이 발생하게 되어 위와 같은 발생량이 측정된 것으로 사료된다.

3.2 MnO₂ 촉매 필터 형성 결과

본 연구에서는 paste의 MnO₂ 함량에 따른 필터 형성 정도를 알아보기 위해 MnO₂의 함량을 10 wt%에서 50 wt%까지 10 wt%씩 증가시켜 각각 5가지 조건의 paste를 제작하여 Ti mesh에 deep-coating 방식으로 도포 후, 소성을 진행하여 필터를 제작하였다.

그림 6은 형성된 MnO₂ 촉매 필터 중 opening ratio를 측정하는 auto-counting system의 전 과정을 나타낸 모식도이다. 50배율의 현미경 사진을 얻은 후, opening ratio를 계산할 사각형의 한 부분을 고른다. MnO₂ 촉매 부분과 Ti mesh를 제외한 다른 부분을 색을 반전시켜 명확한 색 대비를 보이도록 조정한다. 이후, 현미경 제어 프로그램 내부의 auto-counting 기능을 이용하여 선택된 전체 넓이 중, MnO₂와 Ti를 제외한 넓이의 비를 계산한다.

그림 7은 그림 6의 과정을 통해 도출한 opening ratio의 값을 그래프로 나타낸 것이다. 10 wt%와 20 wt%의 경우 각각 1.4%와 15.5%의 opening ratio를 가지지만, MnO₂의 함량이 30 wt%가 넘어가면서 opening ratio가 50% 아래로 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. Opening ratio가 적으면 발생하는 오존을 물리적으로 차단하는 효과도 있지만, 오존과의 접촉면적을 크게 하여 촉매 반응이 더 많이 발생하게 하는 효과도 있기 때문에 opening ratio를 줄이는 것은 중요하다.

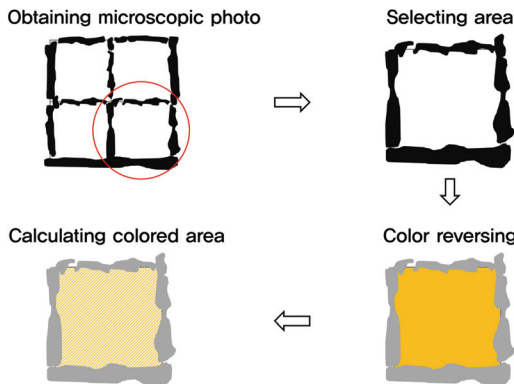


Fig. 6. Process of auto-counting system.

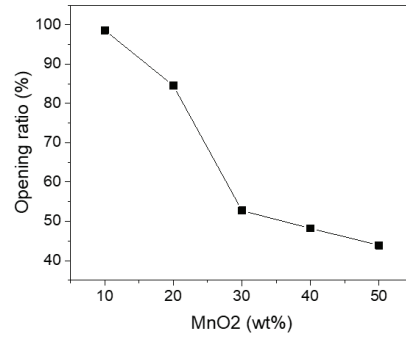


Fig. 7. Opening ratio with MnO₂ concentration of paste.

3.3 MnO₂ 촉매 필터에 대한 오존 저감 특성 결과

본 연구에서는 MnO₂ 촉매 필터 유무에 따라 DBD 플라즈마 방전 소자의 오존 저감 특성 평가하였다. 상기 표 1과 같은 방전 조건에서 10 wt%에서 50 wt%까지 함유량이 다른 5가지 조건에서 1분간 방전을 지속시키며 오존 농도를 측정하였다. 이때 각 조건에서 25초간의 aging time을 가진 후, 1분간 측정을 진행하였다.

그림 8은 MnO₂ 촉매의 오존 분해 메커니즘을 나타낸 모식도이다. MnO₂ 촉매에 오존이 흡착하게 되면, Mn에 흡착된 상태에서 오존이 O와 O₂로 분해하게 된다. 생성된 O₂는 대기 중으로 날아가고, Mn에 남아있는 O는 주변의 또 다른 오존을 흡착한다. 다시 흡착하게 된 오존은 또다시 O와 O₂로 분해하고, 분해된 O와 Mn에 남아 있던 O가 결합을 하여 대기 중으로 날아가고, 또 다른 분해된 O₂ 분자 역시 대기 중으로 분산된다 [8].

그림 9(a)는 시간에 따른 오존 농도의 변화를 측정된 것이다. 촉매 필터에 사용된 Ti mesh 자체의 opening ratio로 인한 물리적인 오존 흐름 방해 효과를 알기

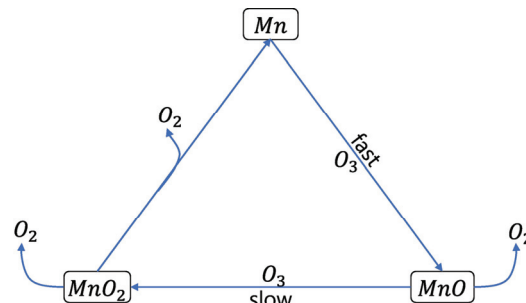


Fig. 8. Ozone decomposition mechanism with MnO₂.

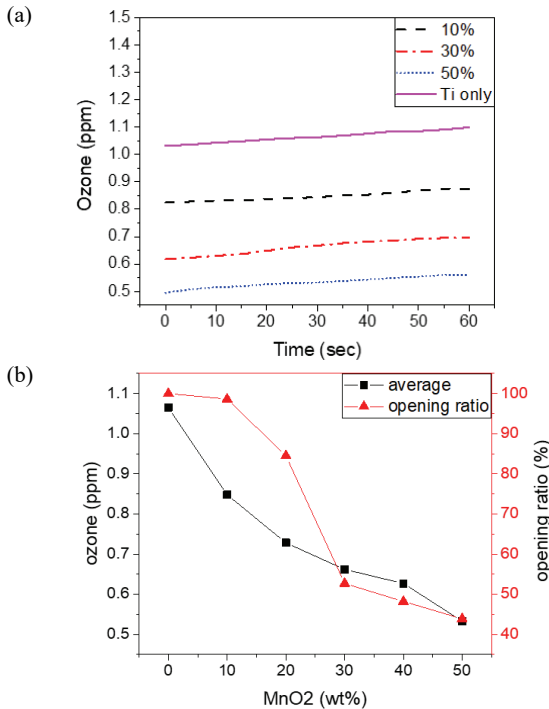


Fig. 9. (a) Ozone concentration with time and MnO_2 concentration and (b) ozone concentration and opening ratio with MnO_2 concentration

위해, 어떠한 촉매도 형성시키지 않은 Ti mesh만의 조건도 실험을 진행하였다. Ti mesh만 존재하였을 때, 방전 후 약 1분이 지난 후에 1.099 ppm으로 제일 많은 발생량을 보였다. MnO_2 촉매가 형성된 필터를 사용할 경우, MnO_2 10 wt%의 함유량을 갖는 촉매 필터에서 1분 방전이 지속되었을 때 0.875 ppm으로 제일 높은 오존 발생량을 보였다. 이 외의 다른 조건에서는 MnO_2 30 wt%에서는 0.695 ppm, MnO_2 50 wt%에서는 0.56 ppm으로 오존 발생량이 감소되었다. 이것은 Ti mesh만을 사용했을 때에 비해, 10 wt%, 30 wt%, 50 wt%에서 각각 20.4%, 37.8%, 50%의 오존 저감을 보이므로, Ti mesh의 물리적인 오존 흐름의 방해 효과 외에도 MnO_2 의 오존 저감 효과가 있다고 할 수 있다.

그림 9(b)는 9(a)의 MnO_2 의 함량에 따른 오존 발생량의 평균값과 그림 7의 MnO_2 의 함량에 따른 촉매 필터의 opening ratio를 나타낸 그래프이다. MnO_2 함량이 30 wt%가 넘어가게 되면 오존 저감의 요인이 opening

ratio의 급감이 원인인지 확실하지 않다. 다만 MnO_2 30 wt% 이전의 함량이라면, 그래프 상에서 오존 저감과 opening ratio의 수치가 극명한 차이를 보이기 때문에 순수하게 MnO_2 촉매에 의한 오존 저감 효과라고 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 DBD 플라즈마 방전소자와 MnO_2 촉매 필터를 제작하여 플라즈마 소자의 오존 발생량을 측정하고 MnO_2 촉매 필터의 오존 저감 효과에 대해 연구하였다.

제작한 DBD 플라즈마 방전 소자의 오존 발생 여부를 알아보기 위해, Ar 기체의 유량을 20~60 sccm 범위에서 조절하며 방전을 진행한 결과, 유량이 증가할수록 오존 발생량은 0 sccm을 기준으로 20 sccm에서는 0.7%, 60 sccm에서는 11.1% 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 Ar 기체의 유량이 증가함에 따라, 절연 파괴 되는 기체의 양이 많아져 플라즈마 밀도가 증가하여 산소 분자가 더 많이 반응하여 오존 발생량이 증가한 것으로 사료된다.

MnO_2 촉매 필터를 제작할 경우, paste에 MnO_2 함량이 10~50 wt% 범위에서 증가할수록 opening ratio가 감소하는데 30 wt%가 되면서 급감하는 것으로 나타났다. 이를 통해 MnO_2 함량이 증가할수록 촉매 필터는 오존과 많은 접촉 면적을 갖는 것으로 나타났다.

촉매 필터의 MnO_2 함유량에 따른 오존 저감 효과를 확인한 결과, MnO_2 함유량이 10~50 wt% 범위에서 증가할수록 오존 MnO_2 50 wt%에서 50%의 저감 효과를 보이는 것으로 나타났다. 다만, MnO_2 30 wt% 이상에서는 opening ratio가 급감하기 때문에, 이 함량 이하에서 Ti mesh의 물리적인 유량 흐름 방해를 제외한, 순수하게 MnO_2 촉매의 오존 저감 효과가 있다고 할 수 있다.

ORCID

Seong Eui Lee

<https://orcid.org/0000-0002-1396-8534>

감사의 글

This work was supported by Priority Research Centers Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the ministry of Education (NRF-2017R1A6A1A03015562).

REFERENCES

- [1] W. J. Choi, E. H. Choi, H. S. Sung, J. G. Kwon, and S. E. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **32**, 320 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2019.32.4.320>]
- [2] I. H. Won, S. K. Kang, J. Y. Sim, and J. K. Lee, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **42**, 2788 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1109/tps.2014.2320266>]
- [3] K. H. Song, Y. S. Ko, and W. C. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **9**, 1427 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.13067/jkiecs.2014.9.12.1427>]
- [4] H. H. Son, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 261 (2011).
- [5] W. Y. Lee, D. J. Jin, Y. J. Kim, G. H. Han, H. K. Yu, H. C. Kim, S. W. Jin, J. H. Koo, D. Y. Kim, and G. Cho, *J. Korean Vac. Soc.*, **22**, 111 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.5757/JKVS.2013.22.3.111>]
- [6] J. H. Byeon, J. H. Hwang, J. H. Ji, and S. H. Kang, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng.*, **B27**, 524 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.3795/KSME-B.2003.27.4.524>]
- [7] B. K. Koo, Y. C. Kim, M. G. Jang, J. H. Kim, J. Y. Park, and S. B. Han, *J. Korean Inst. Illum. Electr. Install. Eng.*, **25**, 116 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.5207/JIEIE.2011.25.10.116>]
- [8] J. M. Tatibouët, S. Valange, and H. Touati, *Appl. Catal., A*, **569**, 126 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.026>]
- [9] I. Jang and Y. Shin, *The Korean Society of Mechanical Engineers* (2013) p. 403.
- [10] S. B. Han, J. Y. Park, and S. H. Park, *J. Korean Inst. Illum. Electr. Install. Eng.*, **22**, 142 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.5207/JIEIE.2008.22.12.142>]
- [11] S. B. Han, *Trans. Korean Inst. Electr. Eng.*, **59**, 932 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.5370/KIEE.2010.59.5.932>]
- [12] M. Yamaguma and J. W. Choi, *J. Korean Soc. Saf.*, **15**, 92 (2000).
- [13] M. Seo, M. Lee, S. Lee, S. Cho, and S. Uhm, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 193 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2016.1130>]