

## 휘발성 유기화합물 저감을 위한 금속산화물 기반 광촉매-활성탄 복합체 개발

고재락<sup>1</sup>, 장예원<sup>1</sup>, 전호영<sup>1</sup>, 배환진<sup>2</sup>, 이주현<sup>2</sup> 최창호<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>경상국립대학교 화학공학과  
52828 경상남도 진주시 진주대로 501  
<sup>2</sup>(주) 태강  
52541 경남 사천시 서포면 외금로 158

(2022년 8월 23일 접수; 2022년 9월 20일 수정본 접수; 2022년 9월 21일 채택)

## Development of Metal Oxide-based Photocatalyst Coated on Activated Carbon for Removing Volatile Organic Compounds

Jae-Rak Ko<sup>1,2</sup>, Yewon Jang<sup>1</sup>, Ho Young Jun<sup>1</sup>, Hwan-Jin Bae<sup>2</sup>, Ju-Hyun Lee<sup>2</sup>, and Chang-Ho Choi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University  
501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52828 Republic of Korea  
<sup>2</sup>TaeKang Co., Ltd.

158, Oegeum-ro, Seopo-myeon, Sacheon-si, Gyeongsangnam-do, 52541 Republic of Korea

(Received for review August 23, 2022; Revision received September 20, 2022; Accepted September 21, 2022)

### 요 약

대기 오염의 주요 원인인 휘발성유기화합물(VOCs)의 배출을 저감하기 위한 방법으로 주로 활성탄 흡착탑이 활용되고 있다. 하지만 활성탄의 짧은 수명과 잦은 교체 주기의 단점이 있어 이를 극복하기 위한 다양한 기술이 개발되고 있으며, 광촉매-활성탄 복합체는 이러한 활성탄의 단점을 극복할 수 있는 방법임을 입증하였다. 광촉매-활성탄 복합체는 활성탄 표면에 금속산화물 광촉매를 코팅하여 광촉매 효과와 활성탄의 흡착능력 효과를 동시에 확보할 수 있는 휘발성유기화합물 저감 물질이다. 미세유체공정을 이용하여 ZnO, 은(Ag) 나노입자를 동시에 합성한 후 실시간으로 ZnO와 은(Ag) 나노입자 용액을 활성탄이 채워진 충전층 반응기에 주입하여 Ag-ZnO 활성탄 복합체를 합성하였다. 합성 반응시간에 따른 광촉매 복합체의 증착량을 분석했으며, 다양한 분석 방법을 통해 광촉매가 활성탄의 기공을 막지 않고 활성탄 표면에 선택적으로 증착 되었음을 확인하였다. 톨루엔 가스백 시험과 흡착 파괴시간 시험을 통해 광촉매-활성탄 복합체가 순수한 활성탄보다 우수한 저감 효과와 지속성을 가지는 것을 확인하였다. 본 연구를 통해 개발된 공정은 광촉매-활성탄 복합체를 효율적으로 생산할 수 있는 방법으로 대량 생산을 위한 스케일 업 공정을 통해 국내의 VOCs 저감 물질 가격 경쟁력을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 금속산화물 광촉매, 휘발성유기화합물, 나노복합체, 활성탄, 미세유체공정

**Abstract :** Adsorption tower systems based on activated carbon adsorption towers have mainly been employed to reduce the emission of volatile organic compounds (VOCs), a major cause of air pollution. However, the activated carbon currently used in these systems has a short lifespan and thus requires frequent replacement. An approach to overcome this shortcoming could be to develop metal oxide photocatalysis-activated carbon composites capable of degrading VOCs by simultaneously utilizing photocatalytic activation and powerful adsorption by activated carbon. TiO<sub>2</sub> has primarily been used as a metal oxide photocatalyst, but it has low economic efficiency due to its high cost. In this study, ZnO particles were synthesized as a photocatalyst due to their relatively low cost. Silver nanoparticles (Ag NPs) were deposited on the ZnO surface to compensate for the photocatalytic deactivation that arises from the wide band gap of ZnO. A microfluidic process was used to synthesize ZnO particles and Ag NPs in separate reactors and the solutions were continuously supplied with a pack bed reactor loaded with activated carbon powder. This microfluidic-assisted pack bed reactor efficiently prepared a Ag-ZnO-activated carbon composite for VOC removal. Analysis confirmed that Ag-ZnO photocatalytic particles were successfully deposited on the surface of the

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ch\_choi@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1781; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2022.28.4.285 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

activated carbon. Conducting a toluene gasbag test and adsorption breakpoint test demonstrated that the composite had a more efficient removal performance than pure activated carbon. The process proposed in this study efficiently produces photocatalysis-activated carbon composites and may offer the potential for scalable production of VOC removal composites.

**Keywords :** Metal oxide photocatalysis, Volatile organic compounds (VOCs), Activated carbon, Microfluidics

## 1. 서 론

산업이 점차 발달함에 따라 대기권으로 배출되는 오염 물질의 양도 계속해서 증가하고 있으며 미세먼지와 같은 대기오염을 유발하고 있어, 이를 해결하기 위해 다양한 대기오염 저감 기술이 개발되고 있다. 대기를 오염시키는 다양한 물질 중 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 질소산화물과 광화학반응을 통해 미세먼지 농도를 증가시키는 주범으로 알려져 있다[1-3]. VOCs는 도장공정, 세정공정, 생산공정에서 주로 발생하며 전체 배출량의 약 40%가 도장공정에서 발생한다. 도장공정에서 VOCs 배출량을 감소하기 위해 주로 습식세정 및 활성탄 흡착탑에 의존하고 있으며, 활성탄 흡착탑의 경우 총 탄화수소 농도 및 유입 유량을 고려하기 때문에 고유량/저농도와 저유량/저농도로 배출되는 비연속식 도장공정에만 사용되고 있다[4-6]. 현재 상용화된 활성탄은 수명이 짧아 잦은 교체를 해야 하며 이로 인한 사용량의 증가로 인해 가격 경쟁력이 떨어진다. 이러한 흡착탑 활성탄의 한계를 극복하고자 많은 노력이 시도되었으며, 광촉매를 활용하여 VOCs를 분해하는 것이 대표적인 사례이다[7-10]. 광촉매를 통한 VOCs 저감 기술은 점차 증가하는 추세를 보이고 있으며 타 기술과 비교하여도 높은 성장률과 시장성을 보여주고 있다[11,12].

TiO<sub>2</sub> 및 ZnO를 포함한 금속 산화물 광촉매는 높은 안정성과 활동성을 비롯한 무독성의 장점을 가지고 있어 친환경 광촉매로서 많은 곳에서 활용되고 있다[13-16]. TiO<sub>2</sub> 대비 저렴한 가격으로 생산이 가능한 ZnO 입자는 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭과 비슷하여 TiO<sub>2</sub>를 대체할 수 있는 물질로 주목받고 있다. 그러나 ZnO는 넓은 밴드갭으로 인하여 주로 자외선 영역에서 광촉매 효과가 활성화되고 표면에서 생성된 전자와 정공이 빠르게 재결합하여 낮은 양자 효율을 보이는 단점이 있다[17]. 이러한 단점을 극복하기 위해 ZnO 입자 표면에 다양한 종류의 금속 물질을 증착 하여 가시광선 영역에서도 ZnO 광촉매가 활성화될 수 있도록 하는 연구가 진행되었다[18-21]. 그 중 은(Ag) 나노입자를 증착 하는 경우 플라즈몬 공명효과로 인해 ZnO가 가시광선 영역에서 강한 상호작용을 할 수 있도록 한다[22]. 또한, ZnO 입자 표면에서 은(Ag) 나노입자가 쇼트키 장벽을 형성하여 전자와 정공이 재결합하는 속도를 늦추는 효과가 있어 효율을 더욱 높일 수 있다[23]. 일반적인 화학적 용액 증착법(chemical solution deposition, CSD)은 저비용으로 고품질의 금속-금속산화물 나노복합체를 합성할 수 있어 많이 사용되는 방법이다[24,25]. 다만 ZnO 입자와 은(Ag) 나노입자의 성장 속도를 조절하기가 어려우며 균일한 형태의 입자를 성장하기도 어렵다. 균일한 입자 형태는 높은 광촉매 활성화를 위해 매우 중요하다. 위와 같은 일반적인 화학적 용액 증착법의 단점을 보완하기 위해 미세유

체공정을 이용하여 ZnO 입자와 은(Ag) 나노입자의 성장 속도를 조절하여 최적화된 광촉매를 합성할 수 있다[26]. 미세유체공정을 기반으로 한 금속-금속산화물 광촉매를 활성탄에 증착하여 VOCs 분해 효율을 높이고 광분해 효과를 활용하여 활성탄의 파괴시간을 늦춤으로써 잦은 교체 주기를 보완할 수 있다.

본 연구에서는 미세유체공정을 사용하여 은(Ag) 나노입자와 ZnO 입자를 합성하고 충전층 반응기(packed bed reactor, PBR)에 충전 되어 있는 활성탄에 합성된 입자 용액을 실시간으로 공급하여 Ag-ZnO 활성탄 복합체 VOCs 저감 소재를 개발하였다. 미세유체반응기를 통해 ZnO 입자와 은(Ag) 나노입자 합성을 공간적으로 분리된 상태에서 동시에 합성할 수 있었으며, 이러한 공정상의 특징을 바탕으로 상대적으로 균일한 Ag-ZnO 광촉매를 생산하였다. 이렇게 생산된 광촉매 용액을 충전층 반응기에 있는 활성탄에 실시간으로 공급함으로써 활성탄 표면에 Ag-ZnO 복합체를 연속적으로 생산할 수 있었다. Ag-ZnO 복합체 활성탄은 광촉매의 VOCs 물질 분해능과 활성탄의 우수한 흡착력을 모두 활용할 수 있는 VOCs 저감 물질이다. 이러한 특성을 검증하기 위해 Ag-ZnO 복합체 활성탄의 VOCs 제거 효율을 가스백 내의 톨루엔을 제거하는 실험과 흡착 파괴 실험을 통해 측정하였고, 순수한 활성탄에 비하여 VOCs 제거 효율이 개선되었음을 증명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 활성탄 표면에 Ag-ZnO 복합체 증착

Figure 1은 활성탄 표면에 Ag-ZnO 복합체를 합성하기 위한 공정을 나타낸 흐름도이다. 복합체 합성 공정은 크게 미세유체반응기 내에서 ZnO 입자를 합성하는 공정과 은(Ag) 나노입자를 합성하는 공정, 두 입자를 활성탄에 증착 시키는 공정으로 구성되어 있다. 미세유체공정의 (a)와 (b) stream을 통해 ZnO 입자 합성을 위한 용액이 공급되며 (c)와 (d) stream을 통해 은(Ag) 나노입자를 합성하기 위한 용액이 공급된다. 마이크로 펌프를 통해 zinc acetate (0.025 M, Sigma-Aldrich) 수용액과 NaOH (0.2 M, Sigma-Aldrich) 수용액을 10 mL min<sup>-1</sup>의 부피 유속으로 1.3 m 길이의 타이곤 튜빙(1.59 mm i.d., Saint-Gobain) 모세관 반응기에 혼합하여 ZnO 입자를 형성하도록 하였다. ZnO 입자의 반응 속도를 증가하기 위하여 80°C 항온조를 이용하여 반응기에 열을 가해주었다. 은(Ag) 나노입자를 합성하기 위하여 silver nitrate (0.014 M, Sigma-Aldrich) 수용액과 ammonium hydroxide (0.19 M, Sigma-Aldrich) 수용액이 혼합된 용액을 미세유체반응기에 흘려주었으며 (d) 스트림에는 35 mL formaldehyde (36 vol%, Sigma-Aldrich)/50 mL 증류수

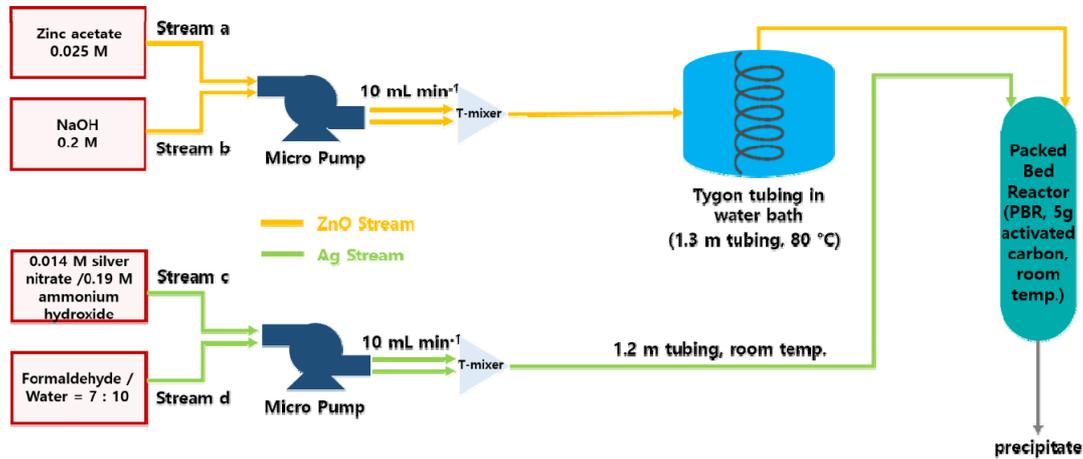


Figure 1. Flow diagram of the process for coating Ag-ZnO nanocomposite on activated carbon.

수용액을 흘려주었다. 은(Ag) 나노입자는 ZnO 입자와 동일한 부피유속( $10 \text{ mL min}^{-1}$ )으로 1.2 m 길이의 모세관 내에서 형성되었다. ZnO 입자와 은(Ag) 나노입자를 합성한 각각의 stream은 활성탄이 충전된 PBR에 동시에 공급되었다. PBR은 5 g의 순수한 활성탄으로 충전되었으며, PBR 내의 활성탄이 충분히 합성 용액으로 적셔지도록 한 후, PBR의 밸브 조절을 통해 최대한 정상상태를 유지하였다. 반응에 의한 압력구배 감소와 균일한 증착을 위하여 지속적으로 용액과 활성탄을 물리적으로 혼합하였다. 반응 시간에 따른 증착 정도를 분석하기 위해 활성탄과 용액의 반응 시간을 각각 10 min 과 30 min 동안 진행하였다. 복합체를 합성 후 실온에서 24 h 동안 건조 후,  $100^\circ\text{C}$ 에서 12 h 동안 열처리하였다.

## 2.2 분석 방법

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM JEOL (JMS-7610F))을 통하여 활성탄 표면에 증착된 Ag-ZnO 복합체 및 순수한 활성탄의 입자의 크기와 모양을 확인하였고 에너지 분산형 X-선 분광법(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)을 통하여 은(Ag) 나노입자와 ZnO 입자의 조성비를 확인하였다. 가스흡착법(brunauer-emmett-teller, BET, specific surface area analyzer, micromeritics (3Flex))를 통해 Ag-ZnO 복합체 활성탄과 순수한 활성탄의 비표면적을 분석하였다. X-선 회절법 분석(X-ray diffractometer, XRD Bruker D8 Advance A25)을 통해 활성탄에 증착된 Ag-ZnO 복합체의 결정화도를 분석하였다.

## 2.3 Ag-ZnO 복합체 활성탄의 오염물질 저감 성능

Ag-ZnO 복합체 활성탄의 VOCs 제거 성능은 가스백 탈취 실험과 흡착 파괴시간 측정 시험(adsorbent breakpoint test, ABT)을 통해 분해된 톨루엔의 양을 측정하여 정량적으로 평가하였다. 가스백 탈취 실험은 0.01 g의 순수한 활성탄( $40 \times 60$  mesh)과 동일한 양의 복합체를 3 L 가스백에 투입하였다. 300 ppm 톨루엔 가스를  $0.5 \text{ min}^{-1}$ 의 유속으로 정량 펌프를 통하여 가스백에 주입하였다. 광촉매의 촉매 효과를 유발하기 위해 가스백에서 20 cm 떨어진 곳으로부터 LED 가시광( $450 \text{ nm}$ ,  $1150$

Table 1. Condition of adsorbent breakpoint test system.

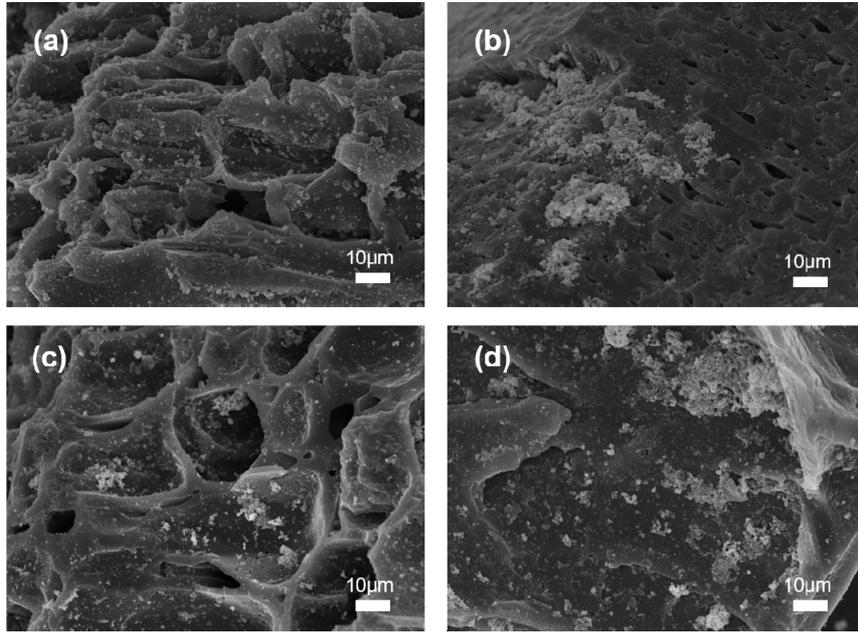
Category	Condition
Pure activated carbon & Ag-ZnO-AC packing mass	10 g
Input flow rate	$0.6 \text{ L min}^{-1}$
Input flow velocity	$0.3 \text{ m s}^{-1}$
Output velocity	$0.1 \text{ m s}^{-1}$
Duration time in packing bed	1 s
Gas generator temperature	20
Concentration of Toluene	200 ppm

루멘, 오스람)을 조사하여 30 min 간격으로 가스검지관을 통해 잔여 톨루엔의 농도를 측정하였다. 측정된 잔여 톨루엔의 농도 분석을 통해 복합체의 성능을 분석하였다.

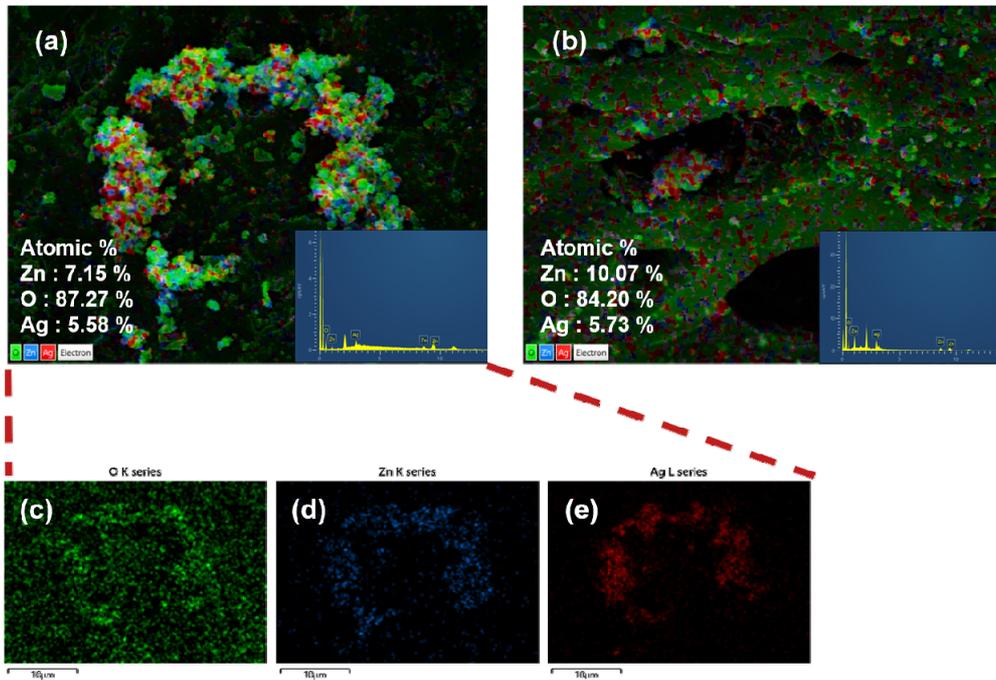
흡착 파괴시간 측정 실험은 Table 1과 같은 조건 하에 시행되었으며 ABT 시스템의 구성은 Figure 2와 같다. 순수한 활성탄과 Ag-ZnO 복합체 활성탄의 양은 10 g, 톨루엔 가스의 유입 유량은  $0.6 \text{ L min}^{-1}$ , 유입 속도는  $0.3 \text{ m s}^{-1}$ 로 설정하였으며 배출 속도는  $0.1 \text{ m s}^{-1}$  이하가 되도록 하였다. 충전 층내 체류 시간은 1 s이며 가스 발생기 내부 온도는  $20^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 유수분 필터를 통과하여 나온 공기 방울을 통해 톨루엔 가스를 발생시켰다. 발생된 가스는 불유량 조절계를 통해 희석 공기의 양을 조절하여 주입되는 농도가 200 ppm이 되도록 결정하였다. 30 min 간격으로 TVA-100B 측정기로 총탄화수소의 완전 파괴시간까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구의 목적은 순수한 활성탄에 ZnO-Ag 광촉매를 합성하여 VOC 저감 효율을 강화하고 제거 시간을 늘리는 것에 있다. 미세유체공정을 이용하여 ZnO의 반응 속도를 조절하고 그에 따른 입자 형태를 조절할 수 있으며 결과적으로 광촉매의 성능이 결정된다[27-30]. 선행 연구에 따르면, 넓은 표면적을 가지는 꽃모양의 ZnO 입자가 광촉매 활성을 높이는데 유리하



**Figure 4.** SEM image of the pure activated carbon (a), top products for 10 min reaction time (b), middle products for 10 min reaction time (c) and bottom products for 10 min reaction time.



**Figure 5.** EDS mapping and atomic percentage of the Ag-ZnO composite coated on activated carbon for (a, c, d, e) 10 min and (b) 30 min.

며, 따라서 본 연구에서도 같은 구조의 ZnO 입자를 합성하는 공정 조건을 채택하였다[27]. SEM을 통해 Ag-ZnO 광촉매의 형상을 분석하였으며, 꽃모양의 Ag-ZnO 광촉매가 활성탄 표면에 증착 되었음을 확인하였다(Figure 3a). 꽃 모양의 Ag-ZnO 입자는 미세유체공정을 이용해서 합성 할 수 있는 나노복합체로서 구조 특성, 광학 특성, 광촉매 특성은 이미 보고 된바 있다[27]. 또한 EDS 원소 분석 결과도 은(Ag) 나노입자와 ZnO 입자가 활성탄 표면에 개별적으로 분포 되지 않고 복합체 형태로 증착됐음을 보여주고 있다(Figure 3b~d). XRD 분석을 통해

활성탄 표면에 증착된 Ag-ZnO 복합체의 구조를 분석하였다. 복합체가 활성탄 표면에 산발적으로 증착되기 때문에 XRD 피크의 강도가 세지 않지만 피크의 위치를 볼 때 고 순도의 은(Ag) 나노입자와 ZnO 입자가 생성됨을 추정 할 수 있다(Figure 3e)[27]. 충전층 반응기에 충전된 활성탄의 위치에 따른 광촉매 증착 정도를 알아보기 위해 반응기 상단부분, 중간부분, 하단부분 각각에서 합성된 복합체의 표면분석을 시도하였다(Figure 4). ZnO 입자와 은(Ag) 나노입자 용액을 충전층 반응기에 10 min 정도 흘려 증착을 진행 시 반응기내 위치에 상관없이 광촉

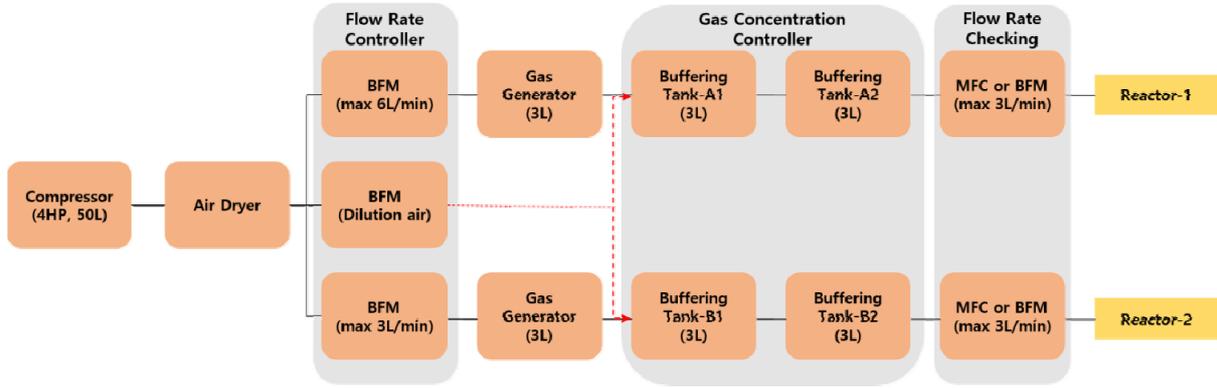


Figure 2. Scheme of adsorbent breaking point test system (BFM: ball flow meter, MFC: mass flow controller).

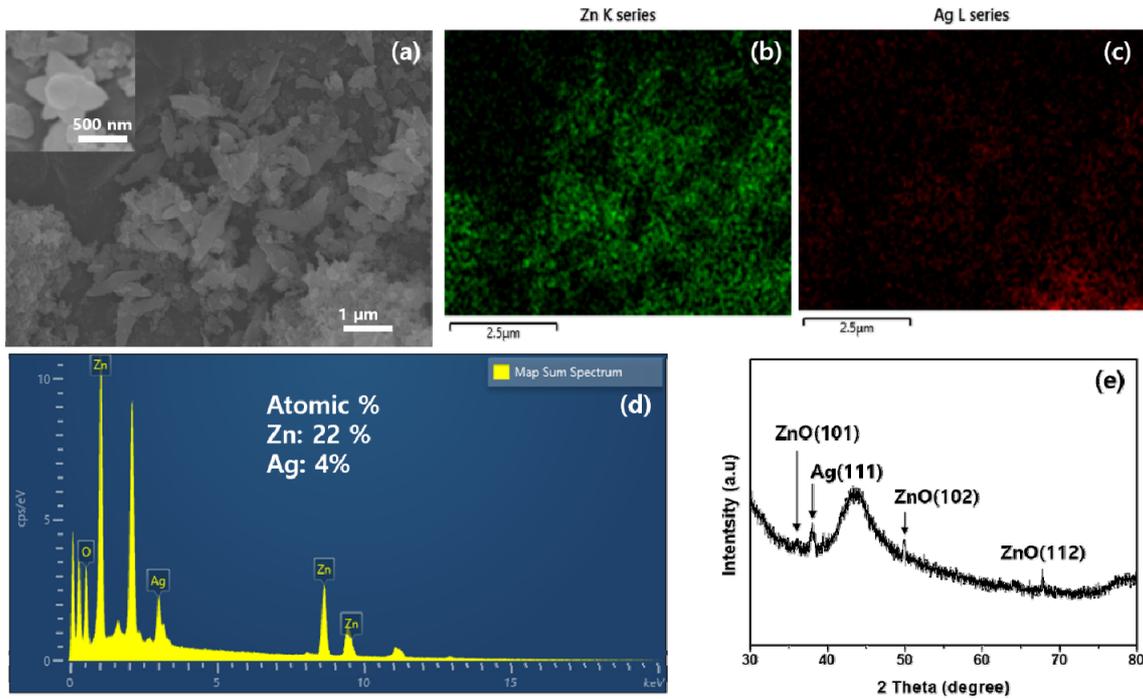


Figure 3. SEM images of (a) Ag-ZnO particles coated on activated carbon for 10 min in PBR (inset: Ag-ZnO Flower-like structure), EDS mapping image of (b) Zn and (c) Ag atom, and (d) EDS spectrum of Ag-ZnO particles with atomic ratios, and (e) XRD pattern of Ag-ZnO coated on activated carbon.

매가 활성탄 표면에 균일하게 증착 되었음을 확인하였으며, EDS 분석을 통하여 은(Ag), 아연(Zn) 과 산소(O) 원소의 원자량 비율을 분석하였다(Figure 5). 반응 시간에 따른 광촉매의 증착 정도를 파악하기 위해 충전층 반응기의 반응 시간을 10 min과 30 min으로 설정하여 생성된 복합체의 구성 성분을 비교하였다. EDS 분석 결과 비교에 따르면, Zn와 Ag의 비율이 각각 7.15%, 10.07% 그리고 5.58%, 5.73%로 반응 시간에 따라 크게 차이가 나지 않음을 확인하였다. 이는 반응시간 과 관계 없이 동일한 비율로 Ag-ZnO 복합체가 생성됐음을 의미한다. 또한 EDS 분석을 통해 Ag-ZnO 입자가 활성탄 표면에 상대적으로 고르게 퍼져 있음을 확인할 수 있었다. 10 min 의 반응시간 동안 증착된 복합체 양은 활성탄 대비 0.19 wt%, 30 min 반응 시간의 경우 0.65 wt%로 활성탄의 양에 비해서는 그 양이 미비하나 반응시간이 증가함에 따라 증착된 복합체 양이 증가

했음을 알 수 있다. 10 min 의 반응시간에도 광촉매가 활성탄 표면에 증착된 점은 Ag-ZnO 활성탄 복합체를 짧은 공정시간 내에 생산할 수 있는 공정의 장점을 보여주고 있다. Ag-ZnO 입자 증착으로 인한 활성탄의 흡착력 변화를 예측하기 위해 순수한 활성탄과 복합체의 표면적을 BET로 측정하였다(Figure 6). 표면적 분석 결과 Ag-ZnO 복합체 활성탄의 표면적은 1014  $m^2 g^{-1}$  로 순수한 활성탄의 표면적인 1030  $m^2 g^{-1}$ 와 큰 차이가 없음을 확인하였다. 이는 Ag-ZnO 입자들이 광촉매 표면에 선별적으로 증착 되고 활성탄의 흡착점인 기공에는 증착 되지 않음을 보여주는 것으로 활성탄 본연의 흡착능력이 유지됨을 기대 할 수 있다.

미세유체공정과 충전층 반응기를 기반으로 생산된 Ag-ZnO 복합체 활성탄과 순수한 활성탄의 VOC 제거 성능을 평가하기 위하여 톨루엔 가스백 시험을 진행하였다. Table 2은 톨루엔

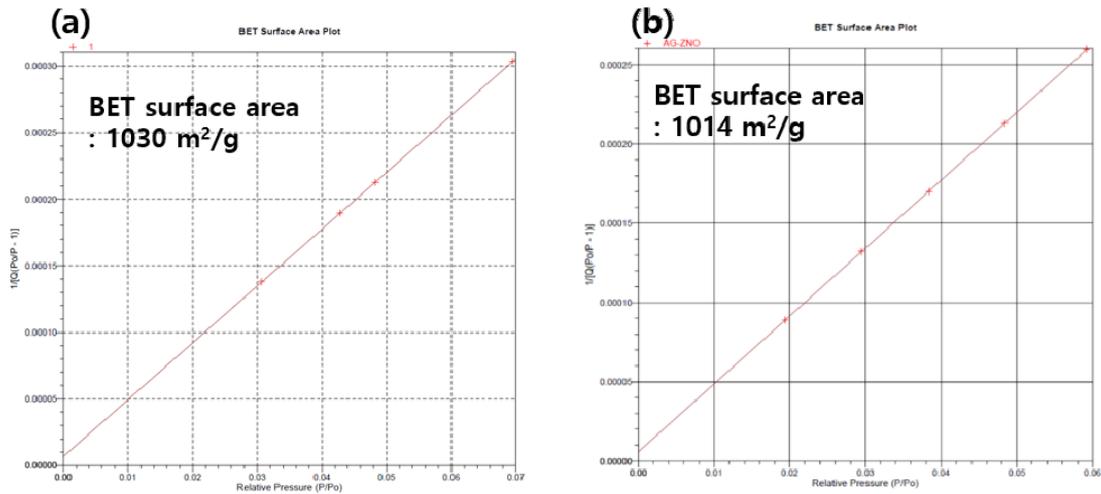


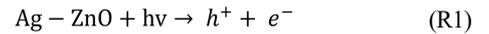
Figure 6. The results of BET surface area measurement of (a) pure activated carbon (b) and Ag-ZnO coated on activated carbon for 10 min in PBR.

Table 2. Deodorization results in toluene gas bag test

Sample	Time	0 min	30 min	60 min	90 min	Removal efficiency (%)
Pure Activated Carbon		300 ppm	100 ppm	80 ppm	80 ppm	73.30
Ag-ZnO-AC Composites		300 ppm	50 ppm	35 ppm	25 ppm	91.70

가스백 실험의 결과를 정리한 표이다. 순수한 활성탄과 Ag-ZnO 복합체 활성탄을 비교하였을 때, 결과적으로 순수한 활성탄의 저감 효율은 73.3%, Ag-ZnO 복합체 활성탄의 저감 효율은 91.7%로 약 18% 이상 차이 나는 것을 확인하였다. 이는 활성탄의 톨루엔 분자 흡착력과 함께 광촉매의 광분해 효과가 동시에 작용하여 톨루엔을 좀더 효율적으로 제거하기 때문으로 사료된다. 가스백 시험 이외에 표준화된 검사를 진행하기 위하여 흡착 파괴시간 시험을 수행하였다. Table 2는 ABT 시스템의 내부 조건을 나타낸 것이며 총탄화수소를 측정하여 완전 파괴 시간까지 측정하였다. Figure 7은 순수한 활성탄과 Ag-ZnO 복합체 활성탄이 완전 파괴되기까지 걸리는 시간을 비교한 결과이며 그림에서 나타난 것과 같이 Ag-ZnO 복합체 활성탄의 파괴시간이 순수한 활성탄에 비하여 약 2 h 가량 긴 것으로 확인되었다. 이는 광촉매를 활성탄 표면에 증착 시킴에 따른 광촉매의 활성 효과로 VOCs 물질의 제거 지속성이 증가함을 보여

주고 있으며, 따라서 활성탄의 교체 주기를 줄일 수 있을 것으로 판단된다. Ag-ZnO 광촉매에 의한 톨루엔 분해 기작은 다음과 같이 사료된다[31].



LED 램프에서 생성된 광자(photon)가 Ag-ZnO 광촉매 입자와 반응하면 전자( $e^-$ )와 정공( $h^+$ )이 생성된다(R1). 전자는 대기 중의 산소와 반응하여 초과산화물 라디칼 (superoxide radical)을 생성하고(R2), 정공은 물 분자와 반응하여 하이드록실 라디칼 (hydroxyl radical)을 생성한다(R3). 이때 생산된 라디칼들은

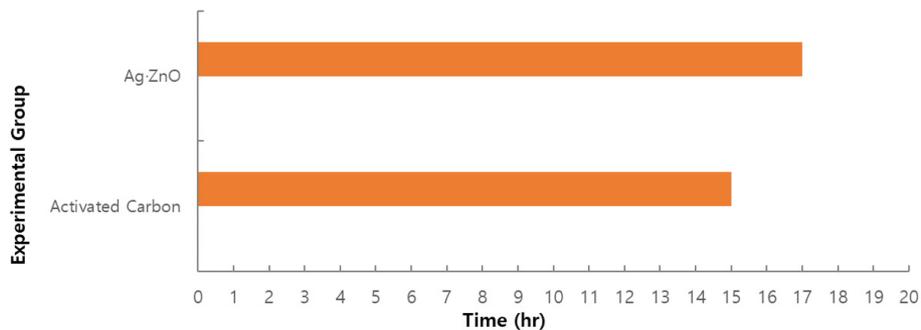


Figure 7. The results of toluene adsorption durability tested by ABT system.

톨루엔 분자들을 분해하고 연속적인 반응을 통해 이산화탄소와 물 분자를 생성하게 된다. Figure 8은 시간에 따른 순수한 활성탄과 Ag-ZnO 복합체 활성탄의 파괴곡선을 나타낸 결과이다. 파괴곡선을 분석한 결과 모든 시료가 전반적으로 등은 흡착 평형이 완만한 2차 곡선을 이루고 있으며, 순수한 활성탄은 곡선의 기울기가 급격히 증가하는 양상을 보이는데, 이는 톨루엔 흡착량이 늘어남에 따라 빠른 파괴가 온 것으로 판단된다. 반면 Ag-ZnO 복합체 활성탄의 경우에는 순수한 활성탄에 비해 물리적 흡착뿐 아니라 광촉매에 의해 분해되는 효과가 있어 지속시간이 증가함으로 판단된다. 광촉매의 양을 늘리는 방법에 대한 연구를 통해 Ag-ZnO 복합체 활성탄의 저감 효율과 지속 시간을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 또한 연속 공정으로 설계된 본 연구의 공정을 기반으로 VOCs 저감을 위한 광촉매-활성탄을 효율적으로 대량 생산할 수 있는 기틀을 마련할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

미세유체반응기를 통해 은(Ag) 나노입자와 꽃모양의 ZnO 입자를 합성하고 이를 층진층 반응기에 실시간으로 흘려주어 활성탄 표면에 Ag-ZnO 광촉매를 증착 하였다. 이는 광촉매의 VOCs 분해 효능 과 활성탄의 흡착능을 동시에 활용할 수 있는 소재로서 VOCs 제거 효율 성능을 연구하였다. SEM, EDS, BET 분석을 통해 Ag-ZnO 입자가 활성탄의 기공을 막지 않고 표면에 고르게 분포된 것을 확인하였다. 가스백 탈취 실험과 ABT를 통해 VOCs 제거 실험을 수행하였고, 광촉매-활성탄 복합체가 순수한 활성탄에 비해 VOCs 제거 효율이 18% 가량 향상되고 제거 지속 시간이 2 h 가량 증가함을 확인하였다. 이는 VOCs의 물리적 흡착뿐 아니라 광촉매에 의한 분해 효과로 인해 저감 성능 향상이 개선되는 것을 입증하는 것이다. 광촉매-활성탄 복합체의 우수한 VOCs 제거 능력을 바탕으로 대량 생산을 통해 기존 흡착탑 활성탄의 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감 사

본 과제(결과물)는 교육부와 한국연구재단의 지원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다. 본 과제(결과물)는 2022년도 교육부의 지원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다(2021RIS-003).

#### References

- Li, B, Ho, S. S. H., Li, X. Guo, L., Chen, A., Yang, Y., Chen, D., Lin, and A., Fang, X., "A comprehensive review on anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emission estimates in China: Comparison and outlook," *Environ. Int.*, **156**, 106710 (2021).
- Suzuki, N., Nakaoka, H., Nakayama, Y., Tsumura, K.,

- Takaguchi, K., Takaya, K., Eguchi, A., Hanazato, M., Todaka, E., and Mori, C., "Association between sum of volatile organic compounds and occurrence of building-related symptoms in humans: A study in real full-scale laboratory houses," *Sci. Total Environ.*, **750**, 141635 (2021).
- Zhang, T., Li, G., Yu, Y., Ji, Y., and An, T., "Atmospheric diffusion profiles and health risks of typical VOC: Numerical modelling study," *J. Clean. Prod.*, **275**, 122982 (2020).
- Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., and Li Y., "Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review," *J. Hazard. Mater.*, **338**, 102 (2017).
- Kim, B. R., "VOC emissions from automotive painting and their control: A review," *Environ. Eng. Res.*, **16**, 1 (2011).
- Laskar, I. I., Hashisho, Z., Phillips, J. H., Anderson, J. E., and Nichols, M., "Modeling the Effect of Relative Humidity on Adsorption Dynamics of Volatile Organic Compound onto Activated Carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **53**, 2647 (2019).
- Cheng, Q., and Zhang, G. K., "Enhanced photocatalytic performance of tungsten-based photocatalysts for degradation of volatile organic compounds: a review," *Tungsten*, **2**, 240 (2020).
- Rao, Z., Lu, G., Chen, L., Mahmood, A., Shi, G., Tang, Z., Xie, X., and Sun, J., "Photocatalytic oxidation mechanism of Gas-Phase VOCs: Unveiling the role of holes,  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{O}_2^-$ ," *Chem. Eng. J.*, **430**, 132766 (2022).
- Zhu, L., Shen, D., and Luo, K. H., "A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods," *J. Hazard. Mater.*, **389**, 122102 (2020).
- Kim, J. and Lee, B. K., "Enhanced photocatalytic decomposition of VOCs by visible-driven photocatalyst combined Cu-TiO<sub>2</sub> and activated carbon fiber," *Process Saf. Environ. Prot.*, **119**, 164 (2018).
- Shah, K. W. and Li, W., "A review on catalytic nanomaterials for volatile organic compounds VOC removal and their applications for healthy buildings," *Nanomaterials*, **9**, 910 (2019).
- Gandolfo, A., Marque, S., Temime-Roussel, B., Gemayel, R., Wortham H., Truffier-Boutry, D., Bartolomei, V., and Gligorovski, S., "Unexpectedly High Levels of Organic Compounds Released by Indoor Photocatalytic Paints," *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 11328 (2018).
- Kato, H. and Kudo, A., "Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts codoped with antimony and chromium," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5029 (2002).
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., and Fernández-González, C., "Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview," *Water*, **12**, 102 (2020).
- Raizada, P., Sudhaik, A., and Singh, P., "Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review," *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2**, 509 (2019).

16. Ong, C. B., Ng, L. Y., and Mohammad, A. W., "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **81**, 536 (2018).
17. Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., and Wang, X., "Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances," *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5234 (2014).
18. Hong, E., Choi, T., and Kim, J. H., "Application of content optimized ZnS-ZnO-CuS-CdS heterostructured photocatalyst for solar water splitting and organic dye decomposition," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 424 (2015).
19. Li, J., Zhao, Y., Xia, M., An, H., Bai, H., Wei, J., Yang, B., and Yang, G. "Highly efficient charge transfer at 2D/2D layered P-La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> contact heterojunctions for upgraded visible-light-driven photocatalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, **261**, 118244 (2020).
20. Veerakumar, P., Sangili, A., Saranya, K., Pandikumar, A., and Lin, C. K., "Palladium and silver nanoparticles embedded on zinc oxide nanostars for photocatalytic degradation of pesticides and herbicides," *Chem. Eng. J.*, **410**, 128434 (2021).
21. Drmosh, Q. A., Wajih, Y. A. A., Alade, I. O., Mohamedkhair, A. K., Qamar, M., Hakeem, A. S., and Yamani, Z. H., "Engineering the depletion layer of Au-modified ZnO/Ag core-shell films for high-performance acetone gas sensing," *Sensors Actuators, B Chem.*, **338**, 129851 (2021).
22. Han, Z., Ren, L., Cui, Z., Chen, C., Pan, H., and Chen, J., "Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance," *Appl. Catal. B Environ.*, **126**, 298 (2012).
23. Cerrón-Calle, G. A., Aranda-Aguirre, A. J., Luyo, C., Garcia-Segura, S., and Alarcón, H., "Photoelectrocatalytic decolorization of azo dyes with nano-composite oxide layers of ZnO nanorods decorated with Ag nanoparticles," *Chemosphere*, **219**, 296 (2019).
24. Ren, C., Yang, B., Wu, M., Xu, J., Fu, Z., Lv, Y., Guo, T., Zhao, Y., and Zhu, C., "Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance," *J. Hazard. Mater.*, **182**, 123 (2010).
25. Ha, L. P. P., Vinh, T. H. T., Thuy, N. T. B., Thi, C. M., and Van, V. P. "Visible-light-driven photocatalysis of anisotropic silver nanoparticles decorated on ZnO nanorods: Synthesis and characterizations," *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 105103 (2021).
26. Jun, H. Y., Chang, C. H., Ahn, K. S., Ryu, S. O., and Choi, C.-H. "Microfluidics-enabled rational design for Ag-ZnO nanocomposite films for enhanced photoelectrochemical performance," *Cryst. Eng. Comm.*, **22**, 646 (2020).
27. Ko, J.-R., Jun, H. Y., and Choi, C.-H., "Microfluidic assisted synthesis of Ag-ZnO nanocomposite for enhanced photocatalytic activity," *Clean Technol.*, **27**, 291 (2021).
28. Hao, N., Xu, Z., Nie, Y., Jin, C., Closson, A. B., Zhang, M., and Zhang, J. X. J., "Microfluidics-enabled rational design of ZnO micro-/nanoparticles with enhanced photocatalysis, cytotoxicity, and piezoelectric properties," *Chem. Eng. J.*, **378**, 122222 (2019).
29. Choi, C.-H., and Chang, C.-H., "Aqueous synthesis of tailored ZnO nanocrystals, nanocrystal assemblies, and nanostructured films by physical means enabled by a continuous flow microreactor," *Cryst. Growth Des.*, **14**, 4759 (2014).
30. Hao, N., Zhang, M., and Zhang, J. X. J., "Microfluidics for ZnO micro-/nanomaterials development: Rational design, controllable synthesis, and on-chip bioapplications," *Biomater. Sci.*, **8**, 1783 (2020).
31. Mull, B., Möhlmann, L., and Wilke, O., "Photocatalytic degradation of toluene, butyl acetate and limonene under UV and visible light with titanium dioxide-graphene oxide as photocatalyst," *Environments*, **4**, 9 (2017).