



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원 저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리와 책임은 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



공학박사 학위논문

구리 도핑 이산화티타늄이
활성탄소섬유에 결합된
가시광선 광촉매에 의한
휘발성유기화합물 제거 연구

Enhanced photocatalytic removal of
volatile organic compounds by
visible light-driven photocatalyst
combined Cu doped TiO₂ on activated
carbon fiber

울산대학교 대학원
건설환경공학과
김지태

구리 도평 이산화티타늄이
활성탄소섬유에 결합된
가시광선 광촉매에 의한
휘발성유기화합물 제거 연구

지 도 교 수 이 병 규

이 논문을 공학박사학위 논문으로 제출함

2018년 2월

울 산 대 학 교 대 학 원
건설환경공학과
김 지 태

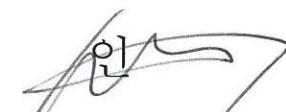
김지태의 공학박사 학위 논문을 인준함

심사위원 박 흥 석 

심사위원 이 병 규 

심사위원 양 성 봉 

심사위원 신 은 우 

심사위원 최 성 득 

울산대학교 대학원

2018년 2월

국 문 요 약

본 연구에서는 가시광선 조사 아래에서 광촉매 산화 반응을 일으키는 광촉매 물질을 합성하여 수질 및 대기 중에서 존재하는 유해성 물질인 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 제거에 적용하고자 하였다. 본 연구에서 사용된 기본 광촉매 물질은 이산화티타늄(TiO_2)이며 이 물질은 현재 다양한 분야에서 광촉매제로 사용되고 있다. 하지만 TiO_2 는 큰 band-gap 에너지(> 3.2 eV)를 가지기 때문에 광촉매 반응을 일으키기 위하여 자외선(Ultraviolet, UV) 영역의 강한 에너지를 가지는 광원을 사용해야함에 따라 경제성 및 적용성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 지구상에 아주 흔하고 쉽게 구할 수 있는 금속 물질인 구리(Cu)를 TiO_2 구조 내에 도핑하여 band-gap 에너지를 낮춤으로써 가시광선 영역의 빛 에너지만으로도 광촉매적 활동을 할 수 있는 물질을 개발하였다. 하지만 Cu가 도핑된 TiO_2 는 가루 형태로 완성되기 때문에 오염물질을 흡착할 수 있는 표면적이 비교적 작고, 실제 현장에 적용하기 힘든 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 sol-gel 방식으로 Cu-TiO₂를 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF) 표면에 정착시켰다. 이러한 종합적인 합성으로 인하여 ACF가 가지고 있는 장점인 큰 표면적 및 공극 부피를 통한 VOCs 물질 흡착 효율을 높이고, 섬유 형태를 가지는 ACF의 특성을 바탕으로 수질 및 대기 환경 등 다양한 분야에 쉽게 적용이 가능하도록 하였다. 합성된 Cu-TiO₂/ACF의 특성을 파악하기 위하여 BET, SEM, EDX, XRD, XPS, UV-Vis과 같은 다양한 분석을 실시하였으며, Cu-TiO₂/ACF의 VOCs 효율에 대한 비교 분석을 위하여 순수한 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF를 함께 합성하여 연구를 진행하였다. BET 분석 결과에서는 각 물질의 표면적 및 공극 부피에 대한 결과를 확인하였으며 Cu-TiO₂/ACF는 1,398 m^2/g 의 표면적과 1.12 cm^2/g 의 공극 부피를 가지고 있었다. 순수한 ACF와 비교하여 표면적은 약 4 % 감소하였지만 공극 부피가 약 23 % 증가한 결과로써 오염물질들의 흡착 효율을 더욱 높일 수 있는 성질을 확인할 수 있었다. SEM 분석 결과 ACF 표면에 정착된 CuO, TiO_2 , Cu-TiO₂의 형태에 파악을 할 수 있었고 EDX 결과를 통하여 각 물질들의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 XRD 분석에서는 Cu-TiO₂/ACF에 존재하는 Cu의 존재 여부와 함께 TiO_2 의 구조적 특징으로 주로 anatase 형태의 TiO_2 에 대한 피크가 크게 나타났으며 rutile 형태의 피크도 확인할 수 있었다. XPS 결과에서도 Cu와 TiO_2 의 존재를 확인할 수 있었으며 Cu의 경우 Cu^{2+} 이온으로 존재함을 알 수 있고 Ti^{4+} 및 Ti^{3+} 의 형태로 존재하는 Ti 이온 또한 확인할 수 있었다. 주로 Ti^{4+} 로 존재하는 Ti 이온은 TiO_2 에 Cu가 도핑됨으로써 구조적 변화에 의하여 Ti^{3+} 이온으로 환원이 되는데 이러한 Ti^{3+} 는 Ti^{4+} 보다 전자를 하나 더 가지기 때문에 광촉매 작용에서 매우 중요한 요소인 여기 전자의 생성에 큰 도움을 준다. UV-Vis 결과에서는 Cu-TiO₂/ACF의 광 흡수 범위를 확인할 수 있었다. TiO_2 자체가 가지는 band-gap 에너지(3.0 ~ 3.2 eV)는 UV 영역의 광원을 흡수하여 큰 광촉매적 효율을 나타내는데

합성된 Cu-TiO₂/ACF의 경우에는 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 결과를 확인할 수 있었다. 또한 흡광도를 이용하여 band-gap 에너지를 도출한 결과 약 2.4 eV의 band-gap 에너지를 가지는 것을 확인하였으며 이는 가시광선 영역의 광 에너지를 사용하여 Cu-TiO₂/ACF의 광촉매적 성능을 기대할 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 기본적인 성상 분석을 바탕으로 하여 수질 및 대기 중에 존재하는 VOCs 물질에 대한 제거 효율 실험을 실시하였다. 수질 속 VOCs 물질 제거 실험에서는 제거 목표 물질로써 벤젠(Benzene), 니트로벤젠(Nitrobenzene), 톨루엔(Toluene)을 사용하였다. VOCs의 효율적인 제거를 위하여 여러 환경 조건을 변화하며 VOCs 제거 효율을 확인하였으며 가시광선 조사 여부, 용액의 pH, 광촉매 물질 사용량, VOCs 물질의 초기 농도 등과 같은 요소를 변화시켰다. VOCs 물질의 제거 효율은 용액의 pH 변화에서 pH 6.0이 가장 높은 효율을 나타내었고 광촉매 물질 사용량에서는 0.1 g의 사용량에서 가장 효율적인 VOCs 제거 효율을 보였으며 VOCs 초기 농도 조건에서는 30 mg/l의 조건에서 가장 효율적인 VOCs 제거 효율을 나타내었다. Cu-TiO₂/ACF 광촉매를 사용한 VOCs 물질들의 최대 제거 효율은 벤젠 76.4 %, 니트로벤젠 94.1 %, 톨루엔 98.1 %로 매우 높게 나타났다. 이는 가시광선을 조사하지 않았을 때의 VOCs 물질 제거 효율과 비교하여 매우 높은 결과값이며 이를 통하여 Cu-TiO₂/ACF 가 가시광선 조사 아래에서 높은 광촉매 성능을 나타낸다는 것을 확인하였다. 마지막으로 실제 현장에서의 적용에서 매우 중요한 요소인 Cu-TiO₂/ACF 광촉매 물질의 재사용 효율에 대하여 실험하였다. 5 회 반복 실험 후 Cu-TiO₂/ACF의 재사용 효율은 첫 실험 결과와 대비하여 벤젠 69.8 %, 니트로벤젠 73.5 %, 톨루엔 82.1 %로 매우 높게 나타났으며 이러한 결과는 Cu-TiO₂/ACF의 경제성 및 효율성을 나타내는 결과이다. 대기 중 VOCs 물질 제거 실험에서는 제거 목표 VOCs 물질로 벤젠과 톨루엔을 사용하였으며, VOCs 물질의 초기 농도, 혼합 공기의 유량, 혼합 공기의 습도를 변화 시키면서 VOCs 제거 효율을 확인하였다. VOCs 초기 농도 변화에 따른 VOCs 제거 효율 결과에서는 초기 농도가 낮을수록 제거 효율이 높게 나타났으며 공기 유량 변화에서는 유량이 낮을수록 VOCs 물질의 제거 효율이 높게 나타났다. 혼합 공기 습도의 변화에 따른 VOCs 제거 효율 결과에서는 습도가 높아질수록 점차 높은 제거 효율을 보이다가 40 %의 습도에서 가장 높은 제거 효율을 보였고 이후 60 %의 습도에서는 다시 제거 효율이 떨어지는 현상을 보였다. 수질 속 VOCs 물질 제거 실험 결과와 같이 광원의 조사하지 않았을 때와 비교하여 가시광선을 조사하였을 때 VOCs 제거 효율이 급속도로 증가하는 경향을 보였다. VOCs 물질들의 최대 제거 효율은 벤젠 82.3 %, 톨루엔 96.5 %로 나타났다.

연구 결과를 종합하여 보면 본 연구에서 합성한 Cu-TiO₂/ACF 광촉매는 가시광선 조사 아래에서 VOCs 물질들의 제거를 위한 충분한 광촉매 산화 작용을 활성화 할 수 있고 그 효율 또한 매우 높다는 것을 알 수 있다. 또한 재사용에 의한 VOCs 제거 효율이 크게 떨어지지 않기 때문에 실제 현장에 적용 시 경제성 및 효율성을 기대 할 수 있다. 결과적으로 일반적인 광촉매인 TiO₂에 Cu를 도핑하고 ACF를 활용

함으로써 광촉매 성능의 향상과 적용성을 높인 본 연구의 광촉매 물질은 수질 및 대기 환경과 같은 다양한 분야에 활용이 가능한 매우 효율적인 광촉매 물질이라고 판단된다.

Contents

제 1 장 서 론	1
1.1. 연구 배경	1
1.1.1. 대기 오염	1
1.1.2. 수질 오염	2
1.1.3. 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)	4
1.2. 연구 목적	11
1.3. 연구 내용	11
제 2 장 이론적 배경	13
2.1. 휘발성유기화합물(VOCs)의 인체 건강 및 환경에 대한 영향	13
2.2. 휘발성유기화합물 제거를 위한 광촉매 산화 기술	19
2.2.1. 이산화티타늄(TiO ₂)	19
2.2.2. 이산화티타늄 도핑 기술	22
2.2.3. 광촉매 산화 반응	27
제 3 장 연구 방법	29
3.1. 연구 재료	29
3.2. Cu/ACF, TiO ₂ /ACF 및 Cu-TiO ₂ /ACF 합성 방법	31
3.2.1. Cu/ACF 합성 방법	31
3.2.2. TiO ₂ /ACF 합성 방법	31
3.2.3. Cu-TiO ₂ /ACF 합성 방법	32
3.3. 특성 분석	33
3.3.1. BET 분석	33

3.3.2. SEM-EDX 분석	34
3.3.3. XRD 분석	35
3.3.4. XPS 분석	36
3.3.5. UV-Vis 분석	37
 3.4. 특성 분석 결과	38
 3.4.1. BET 분석 결과	38
3.4.2. SEM-EDX 분석 결과	39
3.4.3. XRD 분석 결과	41
3.4.4. XPS 분석 결과	42
3.4.5. UV-Vis 분석 결과	44
3.4.6. 결론	46
 제 4 장 수질 속 휘발성유기화합물 제거 연구 결과	47
 4.1. 연구에 사용된 휘발성유기화합물(벤젠, 툴루엔, 니트로벤젠)의 특성	47
 4.2. 실험 설계	48
4.2.1. 흡착 실험	48
4.2.2. 광촉매 산화 실험	48
4.2.3. QA/QC	50
4.2.4. VOCs 증발에 대한 광 영향 분석	51
 4.3. 실험 결과	52
4.3.1. pH 변화에 따른 VOCs 제거 효율	52
4.3.2. 광촉매 물질 사용량에 따른 VOCs 제거 효율	66
4.3.3. VOCs 초기 농도에 따른 VOCs 제거 효율	79
4.3.4. 광촉매 물질별 VOCs 물질 최대 제거 효율 비교	86
4.3.5. 광촉매 물질들의 재사용 효율	89
4.3.6. VOCs 제거 메커니즘	94
 4.4. 결론	95

제 5 장 공기 속 휘발성유기화합물 제거 연구 결과	96
5.1. 실험 설계	96
5.2. 개별 VOCs (Benzene, Toluene) 물질 제거 효율 실험 결과	98
5.2.1. VOCs 초기 농도에 따른 VOCs 제거 효율	98
5.2.2. 공기 유량에 따른 VOCs 제거 효율	108
5.2.3. 습도의 변화에 따른 VOCs 제거 효율	115
5.3. 혼합 VOCs (Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, BTEX) 제거 효율 실험 결과	120
5.3.1. BTEX 물질	120
5.3.2. 실험 방법	121
5.3.3. 혼합 VOCs 초기 농도에 따른 혼합 VOCs 제거 효율	121
5.3.4. 공기 유량에 따른 혼합 VOCs 제거 효율	125
5.3.5. 습도의 변화에 따른 VOCs 제거 효율	129
5.4. 결론	133
제 6 장 종합 결론	134
참고문헌	136
Abstract	153

List of Tables

<Table 1-1> Toxicity of VOCs	4
<Table 1-2> Technological characteristics of VOCs removal methods	8
<Table 2-1> List of sources and health effects of typical VOCs	16
<Table 2-2> Lifetime for volatile organic compounds with respect to photolysis, reaction with the OH radical, reaction with the NO ₃ radical, and reaction with O ₃	17
<Table 2-3> Properties of crystalline forms of TiO ₂	19
<Table 2-4> Properties and applications of TiO ₂	20
<Table 2-5> Doping materials and preparation methods of doped-Titanium dioxide photocatalysts	24
<Table 3-1> BET results of photocatalysts	38
<Table 4-1> Basic properties of Benzene, Toluene, and Nitrobenzene	47
<Table 4-2 (a)> Removal efficiency of Benzene by ACF in pH variation	54
<Table 4-2 (b)> Removal efficiency of Benzene by Cu/ACF in pH variation	55
<Table 4-2 (c)> Removal efficiency of Benzene by TiO ₂ /ACF in pH variation	56
<Table 4-2 (d)> Removal efficiency of Benzene by Cu-TiO ₂ /ACF in pH variation	57
<Table 4-3 (a)> Removal efficiency of Nitrobenzene by ACF in pH variation	58
<Table 4-3 (b)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu/ACF in pH variation	59
<Table 4-3 (c)> Removal efficiency of Nitrobenzene by TiO ₂ /ACF in pH variation	60

<Table 4-3 (d)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu-TiO ₂ /ACF in pH variation	61
<Table 4-4 (a)> Removal efficiency of Toluene by ACF in pH variation	62
<Table 4-4 (b)> Removal efficiency of Toluene by Cu/ACF in pH variation	63
<Table 4-4 (c)> Removal efficiency of Toluene by TiO ₂ /ACF in pH variation	64
<Table 4-4 (d)> Removal efficiency of Toluene by Cu-TiO ₂ /ACF in pH variation	65
<Table 4-5 (a)> Removal efficiency of Benzene by ACF in dosage variation	67
<Table 4-5 (b)> Removal efficiency of Benzene by Cu/ACF in dosage variation	68
<Table 4-5 (c)> Removal efficiency of Benzene by TiO ₂ /ACF in dosage variation	69
<Table 4-5 (d)> Removal efficiency of Benzene by Cu-TiO ₂ /ACF in dosage variation	70
<Table 4-6 (a)> Removal efficiency of Nitrobenzene by ACF in dosage variation	71
<Table 4-6 (b)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu/ACF in dosage variation	72
<Table 4-6 (c)> Removal efficiency of Nitrobenzene by TiO ₂ /ACF in dosage variation	73
<Table 4-6 (d)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu-TiO ₂ /ACF in dosage variation	74
<Table 4-7 (a)> Removal efficiency of Toluene by ACF in dosage variation	75
<Table 4-7 (b)> Removal efficiency of Toluene by Cu/ACF in dosage variation	76
<Table 4-7 (c)> Removal efficiency of Toluene by TiO ₂ /ACF in dosage variation	77

<Table 4-7 (d)> Removal efficiency of Toluene by Cu-TiO ₂ /ACF in dosage variation	78
<Table 4-8 (a)> Removal efficiency of VOCs by ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition	80
<Table 4-8 (b)> Removal efficiency of VOCs by Cu/ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition	81
<Table 4-8 (c)> Removal efficiency of VOCs by TiO ₂ /ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition	82
<Table 4-8 (d)> Removal efficiency of VOCs by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition	83
<Table 4-8 (e)> Removal efficiency of VOCs by TiO ₂ /ACF in initial concentration variation of VOCs under visible light	84
<Table 4-8 (f)> Removal efficiency of VOCs by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation of VOCs under visible light	85
<Table 4-9> The highest removal efficiency of VOCs by synthesized photocatalysts	86
<Table 4-10 (a)> Recycle efficiency of ACF for VOCs	90
<Table 4-10 (b)> Recycle efficiency of Cu/ACF for VOCs	91
<Table 4-10 (c)> Recycle efficiency of TiO ₂ /ACF for VOCs	92
<Table 4-10 (d)> Recycle efficiency of Cu-TiO ₂ /ACF for VOCs	93
<Table 5-1 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (30 ppm)	100
<Table 5-1 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (50 ppm)	101

<Table 5-1 (c)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (100 ppm)	102
<Table 5-1 (d)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (200 ppm)	103
<Table 5-2 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (30 ppm)	104
<Table 5-2 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (50 ppm)	105
<Table 5-2 (c)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (100 ppm)	106
<Table 5-2 (d)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (200 ppm)	107
<Table 5-3 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (50 ml/min)	109
<Table 5-3 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (100 ml/min)	110
<Table 5-3 (c)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (200 ml/min)	111
<Table 5-4 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (50 ml/min)	112
<Table 5-4 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (100 ml/min)	113
<Table 5-4 (c)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (200 ml/min)	114

<Table 5-5> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in humidity variation	116
<Table 5-6> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in humidity variation	118
<Table 5-7> Reaction rate constants of BTEX with OH radicals	121
<Table 5-8 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation (10 ppm)	122
<Table 5-8 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation (30 ppm)	123
<Table 5-8 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation (50 ppm)	124
<Table 5-9 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in air flow rate variation (50 ml/min)	126
<Table 5-9 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in air flow rate variation (100 ml/min)	127
<Table 5-9 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in air flow rate variation (200 ml/min)	128
<Table 5-10 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in humidity variation (20 %)	130
<Table 5-10 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in humidity variation (40 %)	131
<Table 5-10 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in humidity variation (60 %)	132

List of Figures

<Figure 1-1> Annual variation of total amount of VOCs in Korea	7
<Figure 2-1> Sources of VOCs in Europe	14
<Figure 2-2> Sources of VOCs in USA	14
<Figure 2-3> Sources of VOCs in Korea	15
<Figure 2-4> Schematic of the VOC emissions from the product manufacturing to its final use and disposal	15
<Figure 2-5> Structures of TiO ₂	20
<Figure 2-6> Applications of TiO ₂ photocatalysis	21
<Figure 2-7> Effect on band-gap energy by dopant doping in TiO ₂	22
<Figure 2-8> Schematics of mechanism of TiO ₂ photocatalysis : hv1 : pure TiO ₂ , hv2 : metal-doped TiO ₂ and hv3 : nonmetal-doped TiO ₂	23
<Figure 2-9> Schematic of photocatalytic reaction of TiO ₂	27
<Figure 3-1> Properties of used ACF	29
<Figure 3-2> Synthesis method for Cu/ACF	31
<Figure 3-3> Synthesis method for TiOS/ACF	31
<Figure 3-4> Synthesis method for Cu-TiO ₂ /ACF	32
<Figure 3-5> BET analyzer (Model ASAP 2020)	33
<Figure 3-6> SEM-EDX analyzer (Model Hitach S-4800)	34
<Figure 3-7> XRD analyzer (Model D8 advance)	35

<Figure 3-8> XPS analyzer	36
<Figure 3-9> UV-Vis analyzer	37
<Figure 3-10> Results of SEM	39
<Figure 3-11> Results of EDX	40
<Figure 3-12> Results of XRD	41
<Figure 3-13> Results of XPS	43
<Figure 3-14> Results of UV-Vis and band-gap energy	45
<Figure 4-1> Schematic diagram of the photocatalytic reactor to reduce VOCs in water	49
<Figure 4-2> Calibration Curve for VOCs	50
<Figure 4-3> Effect of light for evaporation of VOCs	51
<Figure 4-4 (a)> Removal efficiency of Benzene by ACF in pH variation	54
<Figure 4-4 (b)> Removal efficiency of Benzene by Cu/ACF in pH variation	55
<Figure 4-4 (c)> Removal efficiency of Benzene by TiO ₂ /ACF in pH variation	56
<Figure 4-4 (d)> Removal efficiency of Benzene by Cu-TiO ₂ /ACF in pH variation	57
<Figure 4-5 (a)> Removal efficiency of Nitrobenzene by ACF in pH variation	58
<Figure 4-5 (b)> Removal efficiency of nitrobenzene by Cu/ACF in pH variation	59
<Figure 4-5 (c)> Removal efficiency of Nitroenzene by TiO ₂ /ACF in pH variation	60
<Figure 4-5 (d)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu-TiO ₂ /ACF in pH variation	61

<Figure 4-6 (a)> Removal efficiency of Toluene by ACF in pH variation	62
<Figure 4-6 (b)> Removal efficiency of Toluene by Cu/ACF in pH variation	63
<Figure 4-6 (c)> Removal efficiency of Toluene by TiO ₂ /ACF in pH variation	64
<Figure 4-6 (d)> Removal efficiency of Toluene by Cu-TiO ₂ /ACF in pH variation	65
<Figure 4-7 (a)> Removal efficiency of Benzene by ACF in dosage variation	67
<Figure 4-7 (b)> Removal efficiency of Benzene by Cu/ACF in dosage variation	68
<Figure 4-7 (c)> Removal efficiency of Benzene by TiO ₂ /ACF in dosage variation	69
<Figure 4-7 (d)> Removal efficiency of Benzene by Cu-TiO ₂ /ACF in dosage variation	70
<Figure 4-8 (a)> Removal efficiency of Nitrobenzene by ACF in dosage variation	71
<Figure 4-8 (b)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu/ACF in dosage variation	72
<Figure 4-8 (c)> Removal efficiency of Nitrobenzene by TiO ₂ /ACF in dosage variation	73
<Figure 4-8 (d)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu-TiO ₂ /ACF in dosage variation	74
<Figure 4-9 (a)> Removal efficiency of Toluene by ACF in dosage variation	75
<Figure 4-9 (b)> Removal efficiency of Toluene by Cu/ACF in dosage variation	76
<Figure 4-9 (c)> Removal efficiency of Toluene by TiO ₂ /ACF in dosage variation	77
<Figure 4-9 (d)> Removal efficiency of Toluene by Cu-TiO ₂ /ACF in dosage variation	78

<Figure 4-10 (a)> Removal efficiency of VOCs by ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition	80
<Figure 4-10 (b)> Removal efficiency of VOCs by Cu/ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition	81
<Figure 4-10 (c)> Removal efficiency of VOCs by TiO ₂ /ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition	82
<Figure 4-10 (d)> Removal efficiency of VOCs by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition	83
<Figure 4-10 (e)> Removal efficiency of VOCs by TiO ₂ /ACF in initial concentration variation of VOCs under visible light	84
<Figure 4-10 (f)> Removal efficiency of VOCs by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation of VOCs under visible light	85
<Figure 4-11 (a)> The highest removal efficiency of Benzene by synthesized photocatalysts	87
<Figure 4-11 (b)> The highest removal efficiency of Nitrobenzene by synthesized photocatalysts	87
<Figure 4-11 (c)> The highest removal efficiency of Toluene by synthesized photocatalysts	88
<Figure 4-12 (a)> Recycle efficiency of ACF for VOCs	90
<Figure 4-12 (b)> Recycle efficiency of Cu/ACF for VOCs	91
<Figure 4-12 (c)> Recycle efficiency of TiO ₂ /ACF for VOCs	92
<Figure 4-12 (d)> Recycle efficiency of Cu-TiO ₂ /ACF for VOCs	93
<Figure 5-1> Schematic diagram of the photocatalytic reactor to reduce VOCs in air	97

<Figure 5-2 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (30 ppm)	100
<Figure 5-2 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (50 ppm)	101
<Figure 5-2 (c)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (100 ppm)	102
<Figure 5-2 (d)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (200 ppm)	103
<Figure 5-3 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (30 ppm)	104
<Figure 5-3 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (50 ppm)	105
<Figure 5-3 (c)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (100 ppm)	106
<Figure 5-3 (d)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (200 ppm)	107
<Figure 5-4 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (50 ml/min)	109
<Figure 5-4 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (100 ml/min)	110
<Figure 5-4 (c)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (200 ml/min)	111
<Figure 5-5 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (50 ml/min)	112

<Figure 5-5 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (100 ml/min)	113
<Figure 5-5 (c)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (200 ml/min)	114
<Figure 5-6 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in humidity variation under dark condition	116
<Figure 5-6 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in humidity variation under visible light	117
<Figure 5-7 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in humidity variation under dark condition	118
<Figure 5-7 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in humidity variation under visible light	119
<Figure 5-8 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation (10 ppm)	122
<Figure 5-8 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation (30 ppm)	123
<Figure 5-8 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in initial concentration variation (50 ppm)	124
<Figure 5-9 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in air flow rate variation (50 ml/min)	126
<Figure 5-9 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiOS/ACF in air flow rate variation (100 ml/min)	127
<Figure 5-9 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO ₂ /ACF in air flow rate variation (200 ml/min)	128

<Figure 5-10 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation
(20 %) 130

<Figure 5-10 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation
(40 %) 131

<Figure 5-10 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation
(60 %) 132

제 1 장 서 론

1.1. 연구 배경

1.1.1. 대기 오염

대기 오염은 현대 사회에서 인류의 사회적, 경제적 활동에 의한 결과물로써 매우 다양한 물리화학적 형태를 지니고 있으며, 저농도에서 고농도까지 실내외 어디에서나 존재하는 대표적인 환경오염이다[1-3]. World Health Organization(WHO)을 비롯한 많은 연구 결과에서는 실내외 대기 오염으로 인한 사망자가 전 세계적으로 매년 약 7,000,000명을 넘으며, 매년 최소 800,000명 이상의 조기 사망자를 발생시키는 주요 원인으로 보고하고 있다[4-6]. 이러한 현상은 특히 개발도상국에서 더욱 두드러지는 결과를 나타내고 있는데, 이는 경제 발전 과정 중 지속적으로 증가하는 에너지 사용량, 생산 공장 등이 주된 원인으로 지목되고 있다. 대기 오염물질은 차량, 공장, 발전소, 난방 등과 같은 인위적인 배출원과 화산폭발, 산불 등과 같은 자연 배출원 등 수없이 많은 배출원로부터 발생하여 다양한 형태(가스상, 입자상)로 대기 중에 존재한다[7-10]. 인위적 대기 오염물질 배출원 중 차량은 미세먼지(PM2.5) 및 초미세 먼지($\leq 100 \text{ nm}$) 배출의 가장 주된 원인으로 알려져 있으며, 이러한 미세먼지 및 초미세먼지는 입자상 대기 오염물질로써 인체에 유해한 영향을 미치는 다양한 오염물질을 포함하는 성질을 가지고 있다[11]. 현재 차량에 사용되고 있는 실내 공기 정화용 필터는 이런 미세한 먼지의 제거가 되지 않고 있기 때문에 차량 실내에 탑승하고 있는 운전자 및 동승자의 건강이 위협받고 있는 실정이다. 대기에는 온실가스, 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs), 일산화탄소, 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 암모니아, 무기 이온 성분, 중금속 등 매우 다양한 오염물질들이 존재하고 있다. 이러한 다양한 대기 오염물질 중에서 휘발성유기화합물(VOCs), 다환 방향족탄화수소(Poly aromatic hydrocarbons, PAHs) 등은 발암성 등과 같은 성질을 가지는 인체에 매우 유해한 대기 오염물질로써(Hazardous air pollutants, HAPs) 알려져 있다[12-16].

1.1.2. 수질 오염

수질 오염은 대기 오염과 만찬가지로 인류의 인위적 활동으로부터의 유독 물질 배출로 인한 21세기의 주요 환경 문제 중 하나이다[17-19]. 기존에 알려져 있는 수질 오염물질은 물론이고, 수많은 새로운 화학물질 및 화합물과 그 부산물들이 전 세계 수질 환경에서 지속적으로 검출되고 있다. 수질 오염은 전 세계적으로 중요한 문제이며 사용할 수 있는 수자원이 제한되어 있지만 인류의 증가 및 산업 활동의 증가 등과 같은 원인으로 인한 수자원의 소비량이 증가함에 따라 수자원의 지속적인 사용을 위한 효율적이고 경제적인 수질 정화 방법이 필요하다. 물은 모든 인간 및 지구상의 동식물들의 생존에 중요한 역할을 하지만 유엔아동기금(United Nations Children's Fund, UNICEF)에 의하면 2014년 현재 7억6천8백만 명 이상이 안전하고 깨끗한 식수를 확보하지 못하고 있다. 물 부족 현상은 전 세계적으로 나타나고 있는 실정이기 때문에 깨끗한 물을 생산하는 기술은 지속적으로 개발되어야 하는 인류의 중요한 과제 중 하나라고 할 수 있다. 수질 환경 내 600 종이 넘는 유기 및 무기 오염물질이 생물학적 오염물질과 함께 보고되어 있으며, 이러한 오염물질들 중 특히 독성 중금속물질과 준금속물질 및 유기오염물질 등은 인체 및 환경에 심각한 위해를 가할 수 있는 성분으로써 많은 우려를 낳고 있다[20-24]. 이러한 오염물질들은 산업폐수 뿐만 아니라 식수원에도 존재하고 있기 때문에 전 세계적 환경 규제에 따른 기준치를 만족하면서 최대한 안전하고 사용 가능한 수준으로 관리되어야 한다[25-26]. 물 속 유기 및 무기 오염물질은 수질을 저하시키고 인체 건강 및 수중 생태계에 위협이 되는 물질로 알려져 있다[27-29]. 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb) 등과 같은 준금속 및 중금속들은 전 세계적으로 여러 수원에서 존재하고 있으며 환경 및 인체에 대한 매우 높은 독성을 가지고 있다[30-31]. 또한 유기성 오염물질에는 주로 음식물 쓰레기, 휘발성유기화합물(VOCs), 살충제 및 제초제, 벌목 작업에서 발생하는 나무 및 수풀의 파편, 다환방향족탄화수소(PAHs), 염료, 폐놀 및 세제 등과 같은 물질들이 있으며 이들 물질은 악취를 발생시키고 발암성 등과 같은 인체에 유해한 성질을 가지고 있다. 특히 살충제 및 기타 산업 공정 및 용제, 폴리 염화비닐 및 의약품과 같은 다양산 제품 생산에 사용되는 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic pollutants, POPs)은 환경에서의 자연적 자정작용에 대한 내성이 있기 때문에 수질 환경 내에서 지속적으로 존재하여 장거리 운송이 가능하고 생태계 먹이 사슬에 의한 축적 현상에 의하여 동물체 및 인체의 건강과 환경에 잠재적이며 유의미한 영향을 미친다는 것이 관찰되었다[32-33]. 또한 벤젠, 툴루엔, 부탄올과 같은 휘발성유기화합물(VOCs)들은 연료 생산, 의약품 및 접착제 등과 같은 다양한 화학공업 제품의 제조에서 일반적으로 사용되고 있다. 휘발성유기화합물은 강한 독성을 가지고 있으며 그 중 일부는 발암성, 돌연변이성 및 유아의 기형을 유발하는 특성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다[34-35]. 또한 휘발성유기화합물은 지구 온난화와 오존층의 고갈뿐만 아니라 Ground level에서의 오존 생성에 기여하는 전구물질의 역할을 하여

광화학 스모그 형성에 기여하는 등 다양한 환경적 유해성을 가지고 있다[36-37]. 이러한 휘발성유기화합물들은 폐수 및 식수원에서 비교적 다량 검출되는 물질임에도 불구하고 대기 중 가스상으로 존재하는 휘발성유기화합물에 치우친 연구가 진행되고 있는 실정이다.

1.1.3. 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)

① 휘발성유기화합물 특성 및 위해성

휘발성유기화합물은 낮은 증기압을 가짐으로써 상압 및 상온에서 휘발되어 대기 중에 가스상으로 존재하는 유기화합물질을 주로 의미한다. 휘발성유기화합물은 환경 및 인체에 심각한 손상을 일으킨다고 알려져 있으며 온실효과, 광화학스모그, 성층권 오존 봉괴와 같은 심각한 환경 문제를 일으킨다[38-40]. 특히 몇몇의 휘발성유기화합물은 인간의 건강에 매우 유해한 성질을 가지고 있으며 독성이 강하고 발암성을 가지고 있다고 알려져 있다[41-42]. 또한 휘발성유기화합물은 대기 중에서 질소산화물과 반응하여 ground-level 오존(O_3)를 생성하여 광화학스모그를 발생시키는 원인으로도 잘 알려져 있다.

<Table 1-1> Toxicity of VOCs

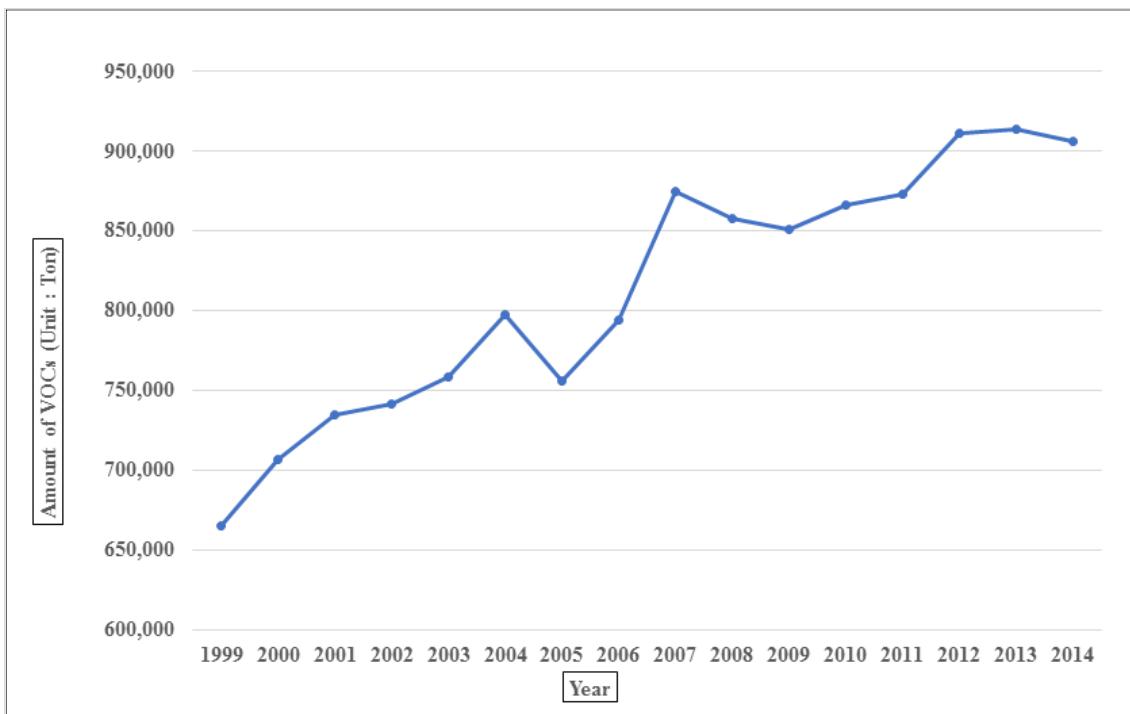
물질명	주요 위해성	비고
아세트 알데하이드	졸음, 의식불명, 통증, 설사, 현기증, 구토	특정대기유해물질
아세틸렌	현기증, 무기력증 및 액체상태로 접촉시 동상	오존 전구물질
아세틸렌 디클로라이드	현기증, 무기력증 및 액체상태로 접촉시 동상	-
아세틸렌	화상, 숨참, 통증, 수포, 복부경련	-
아크릴로니트릴	두통, 구토, 설사, 질식 발암성	특정대기유해물질
벤젠	졸음, 의식불명, 통증, 설사, 현기증, 경련, 구토 발암성 특히 백혈병 유발	특정대기유해물질 오존 전구물질
1,3 - 부타디엔	졸음, 구토, 의식불명, 액체상태로 접촉시 동상 발암성(B2)	특정대기유해물질
부탄	졸음, 액체상태로 접촉시 동상	오존 전구물질
1-부텐, 2-부텐	현기증, 의식불명, 액체상태로 접촉시 동상	오존 전구물질
사염화탄소	현기증, 졸음, 두통, 구토, 복통, 설사 / 발암성 (B2)	특정대기유해물질

클로로포름	졸음, 두통, 통증, 설사, 현기증, 복통, 구토, 의식불명 / 발암성(B2)	특정대기유해물질
사이클로헥산	현기증, 두통, 메스꺼움, 구토	오존 전구물질
1,2-디클로로에탄	졸음, 의식불명, 통증, 설사, 현기증, 구토, 시야가 흐려짐, 복부경련	특정대기유해물질
디에틸아민	호흡곤란, 수포, 고통화상, 설사, 구토, 시력 상실	-
디에틸아민	복부 통증, 설사, 호흡곤란, 고통, 화상, 시야가 흐려짐	-
에틸렌	졸음, 의식불명	오존 전구물질
포름알데히드	호흡곤란, 심각한 화상, 통증, 수포, 복부경련 발암성(B1)	특정대기유해물질
n-헥산	현기증, 졸음, 무기력증, 두통, 호흡곤란, 구토, 의식불명, 복통	-
이소프로필 알콜	현기증, 졸음, 두통, 구토, 시야가 흐려짐	-
메탄올	현기증, 구토, 복통, 호흡곤란, 의식불명	-
메틸에틸케톤	현기증, 졸음, 무기력증, 두통, 구토, 호흡곤란, 의식불명, 복부경련	-
메틸렌클로라이드	현기증, 졸음, 두통, 구토, 의식불명, 화상, 복통, 발암성	-
엠티비이(MTBE)	현기증, 졸음, 두통	-
프로필렌	졸음, 질식, 액체상태로 접촉시 동상	오존 전구물질
프로필렌옥사이드	졸음, 질식, 두통, 메스꺼움, 구토, 화상, 발암성(B2)	특정대기유해물질
1,1,1,-트리클로로에탄	졸음, 두통, 구토, 숨참, 의식불명, 설사	-
트리클로로에탄	현기증, 졸음, 두통, 의식불명, 통증, 복통	특정대기유해물질
휘발유	졸음, 두통, 구토, 의식불명	-

납사	졸음, 두통, 구토, 경련	-
원유	두통, 구토	-
아세트산(초산)	두통, 현기증, 호흡곤란, 수포, 화상, 시력상실, 복통, 설사	-
에틸벤젠	현기증, 두통, 졸음, 통증, 시야가 흐려짐	특정대기유해물질 오존 전구물질
니트로벤젠	두통, 청색증(푸른 입술 및 손톱), 현기증, 구토, 의식불명	-
톨루엔	현기증, 졸음, 두통, 구토, 의식불명, 복통	오존 전구물질
테트라클로로에틸렌	현기증, 졸음, 두통, 구토, 의식불명, 수포, 화상, 복통	특정대기유해물질
자일렌 (o-,m-,p-포함)	현기증, 졸음, 두통, 의식불명, 복통	오존 전구물질
스틸렌	현기증, 졸음, 두통, 구토, 복통	특정대기유해물질

Source : 수도권대기환경청, 환경부

이와 같이 환경 및 인체에 유해한 문제를 일으키는 휘발성유기화합물에 대한 규제를 위하여 국제사회에서는 Gothenburg porotocols을 제안 및 인준하여 국제적인 휘발성유기화합물 규제에 힘쓰고 있다. 이러한 휘발성유기화합물의 배출원은 주로 차량, 살충제 및 제초제, 도료, 석유 및 가스 정제 산업 등이다[43-44]. 우리나라의 연간 휘발성유기화합물 총량은 지속적으로 증가하는 추세를 보이고 있으며(<Figure 1-1> 참고), 2014년 현재 900,000톤/년 이상의 휘발성유기화합물이 배출되고 있는 실정이다. 따라서 휘발성유기화합물에 대한 현실적인 저감 방안이 필요한 시점이지만 여러 기술들의 경제성 및 효율성 등이 떨어지기 때문에 실제 현장에 적용되는 부분이 많지 않다. 또한 차량, 도료, 살충제 등과 같은 이동성 및 비점오염원 등에 대한 통제는 사실상 어렵기 때문에 매우 많은 양의 휘발성유기화합물이 수질 및 대기 환경으로 유입되고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 대기 및 수질 등 주변 환경 어디에나 존재하면서 미량이지만 인체에 매우 유해한 영향을 미치는 휘발성유기화합물의 제거를 위한 연구를 진행하고자 하였다.



<Figure 1-1> Annual variation of total amount of VOCs in Korea

Source : 국가대기오염물질 배출량 서비스, 국립환경과학원

② 휘발성유기화합물 제거 기술

휘발성유기화합물은 대기 및 수질 환경에서의 주된 오염물질 중 하나이다. 이에 따라 많은 휘발성유기화합물 제거 기술이 연구되고 사용되어 왔으며, 제어된 휘발성유기화합물을 회수하여 재사용할 수 있는지 여부에 따라 회수 기술 및 파괴 기술으로 나누어진다. 회수 기술에는 흡착, 응축, 흡수 및 막 분리 등이 있으며 파괴 기술에는 소각, 광촉매 산화, 오존 촉매 산화, 플라즈마 촉매 및 생물학적 분해 기술 등이 있다[45-47]. 파괴 기술은 휘발성유기화합물을 이산화탄소(CO_2)와 물(H_2O)로 전환시킨다. 휘발성유기화합물 제거 기술별 특성을 <Table 1-2>에 요약하였다.

<Table 1-2> Technological characteristics of VOCs removal methods

Methods	Efficiency	Reuse	VOCs concentration
Incineration	>99% (40 min)	No	20%–25%
Condensation	Moderate	Yes	High
Biological degradation	100% (~7 months)	No	<5000 ppm
Absorption	–	Yes	–
Adsorption	>90%	Yes	700–10000 ppm
Plasma catalysis	74%–81%	No	–
Photocatalytic oxidation	100% (15 min)	No	–
Ozone-catalytic oxidation	100% (2 h)	No	–
Membrane separation	–	Yes	<25%

Source : X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, J. Hazardous Materials, 338, 2017, 102-123

이러한 기술들 중 광촉매 산화(Photocatalytic oxidation) 기술은 저온에서 휘발성유기화합물을 완전히 분해하여 이산화탄소(CO_2)와 물(H_2O)로 전환시키는 효율적이고 경제적인 기술이다. 알데하이드, 방향족, 알кан, 올레핀 및 기타 대부분의 오염물질들을 분해할 수 있다[48-49].

③ 광촉매 산화(Photocatalytic oxidation)

반도체 물질을 사용하는 광촉매 산화 기술은 매우 다양한 오염물질에 대한 제거 효율이 입증되어 현재 전 세계적으로 많은 연구 및 실제 오염물질 제거에 사용되고 있다. 이상적인 광촉매는 에너지 전환 효율이 높고, 높은 활성도, 생물학적 및 화학적 비독성, 안정성, 가용성 및 저비용 등의 특성을 가져야 한다. 광촉매 산화 반응 시 나타나는 현상들은 다음과 같이 나눌 수 있다.

- a) 여기(Excitation) : 반도체 표면에서 충분한 에너지를 가지는 광자를 흡수하여 가전자대(Valence band)로부터 전도대(Conduction band)로 전자(-)를

- 여기 시키고 가전자대에 정공(Positive hole, +)을 생성
- b) 흡착(Adsorption) : 광촉매 표면에 물, 산소 및 유기물질들이 흡착
 - c) 재결합(Recombination) : 전자와 정공이 서로 재결합 하여 열을 방출하는 역반응
 - d) 포착 및 라디칼 형성(Trapping and Radical Formation) : 생성된 정공과 전자는 광촉매 표면의 물질들(물, 산소 등)과 산화/환원 반응을 일으켜 라디칼(superoxide, hydroxyl radicals, hydrogen peroxide)을 형성
 - e) 산화(Oxidation) : 광촉매 표면에 생성된 Hydroxyl radical 등과 같은 라디컬에 의하여 유기성 분자를 산화 시켜 최종 생성물인 이산화탄소와 물을 생성

이산화티타늄(TiO_2) 광촉매를 사용하는 광촉매 산화 기술은 최근 사용이 급속히 증가하고 있는 새로운 고급 산화 기술이다. 이산화티타늄은 고에너지 광자에 의하여 여기 된 후 광유도 된 전자와 정공을 생성한다[49-52]. 이러한 전자와 정공은 물속의 산소 및 수산기와 반응하여 다양한 활성 산소($\cdot OH$, $\cdot O_2^-$, H_2O_2 등)를 생성한다. 이렇게 생성된 활성 산소들은 강력한 산화 능력을 가지고 있으며 이에 따라 유기성 오염물질들을 분해 할 수 있다. 하지만 이산화티타늄은 큰 band-gap 에너지(3.2eV)를 가지고 있기 때문에 자외선(Ultraviolet, UV) 영역의 광원에 의해서만 활성화 될 수 있으며 가시광선 영역에서의 이용은 제한적이다. 또한 광원에 의하여 생성된 전자 및 정공은 광촉매 산화 과정에서 재결합하는 성향이 있기 때문에 전체적인 산화 효율을 감소시킨다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 최근에는 금속을 이산화티타늄과 반응시켜 구조적으로 도핑한 후 band-gap 에너지를 줄임으로써, 전자 및 정공의 재결합 속도를 감소시킴과 동시에 자외선보다 낮은 에너지를 가지는 가시광선 영역에서도 높은 광촉매적 성질을 가지도록 하는 연구가 많이 진행되고 있다[53-54]. 본 연구에서는 구리(Cu) 금속을 이산화티타늄에 도핑하여 band-gap 에너지를 감소시킨 후, 가시광선 영역에서의 광촉매 산화 반응 효율을 높이고자 하였다. 구리는 다른 금속 원소들과 비교하여 독성이 낮고 저렴하며 굉장히 쉽게 구할 수 있는 금속 성분이다. $Cu-TiO_2$ 는 여러 문헌에서 상당히 높은 광촉매 성능을 나타내는 것이 확인되었으나, 합성된 $Cu-TiO_2$ 는 파우더 형태로 존재하기 때문에 오염물질의 흡착을 위한 표면적이 작고, 재사용 및 다양한 분야에 효율적으로 적용하는 것에 제한이 있다. 이에 따라 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여 $Cu-TiO_2$ 를 활성탄섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)의 표면에 고정시켜 흡착 및 적용 효율성을 증대시키고자 하였다.

④ 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF) 흡착

활성탄소섬유(ACF)는 700 ~ 1,000°C에서 유기 섬유(Polyacrylonitrile fibers, cellulose

fibers, phenolic resin fibers, pitch fibers 등)의 탄화 및 활성화에 의하여 제조되는 섬유형태의 탄소 재료이다. 활성탄소섬유는 입자상 활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)과 비교하여 더욱 큰 공극 용적 및 미세한 공극 크기 분포를 가짐으로써 오염물질의 흡착에 큰 장점을 가진다[55]. 또한 활성탄과는 다르게 짧고 곧은 미세 기공을 가지는 얇은 섬유 형태로써 오염물질들에 대한 매우 빠른 흡착 속도를 가진다 [55-56]. 활성탄소섬유는 펠트 또는 직물과 같이 원하는 형태로 취급하기가 쉽기 때문에 실제 현장에 적용하기가 매우 용이한 장점을 가지고 있다. 일반적으로 공극의 크기가 작을수록 휘발성유기화합물과 같은 유기물질의 흡착 성능이 뛰어나다고 알려져[57] 있으며, 비극성 휘발성유기화합물에 대한 흡착 능력이 일반적인 활성탄에 비하여 높다고 알려져 있다[58]. 이에 따라 활성탄소섬유는 다양한 유기성 오염물질의 분해 및 처리에 대하여 경제적이고 효율적이며, 고온, 고압 및 pH 변화에 매우 안정성을 가지기 때문에 광범위 활성 물질의 제조를 위한 이상적인 매질이다 [59-60].

1.2. 연구 목적

본 연구에서는 다양한 대기 및 수질 오염물질들 중에서 환경에 미량으로 존재하지만 독성이 매우 높은 휘발성유기화합물의 처리에 대하여 연구하였다. 휘발성유기화합물을 처리하는 기술은 광촉매 산화 기술을 활용하였다. 광촉매 물질인 이산화티타늄과 금속 성분인 구리를 사용하여 Cu-TiO₂ 물질을 합성하고 이를 sol-gel 방식으로 활성탄소섬유 표면에 정착시킴으로써 기존에 가지고 있던 광촉매 물질의 단점을 보완하여, 가시광선 아래에서도 높은 오염물질 제거 효율을 나타내는 광촉매 물질을 개발하였다. 이에 따라 휘발성유기화합물의 처리를 위한 저비용, 고효율 광촉매 물질을 개발하였고, 최종적으로 대기 및 수질 환경 등 다양한 환경 분야에서 존재하는 다양한 오염물질에 경제적, 효율적으로 적용이 가능한 친환경적 오염물질 제거 기술을 개발하는 것에 본 연구의 목적을 둔다.

1.3. 연구 내용

- 본 연구에서는 Cu-TiO₂를 합성하여 활성탄소섬유 표면에 정착시킨 후, 이를 수질 및 대기 중 휘발성유기화합물 분해를 위한 광촉매 물질로 사용하였다.
- 본 연구에서 사용된 휘발성유기화합물은 수질 실험에서는 벤젠(Benzene), 툴루엔(Toluene), 니트로벤젠(Nitro-Benzene), 대기 실험에서는 벤젠, 툴루엔 및 BTEX(벤젠, 툴루엔, 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene))이다. 이들 물질은 환경 중에 비교적 많이 존재하고 있으며, 발암성 등과 같은 인체에 매우 유해한 성질을 가지는 대표적인 휘발성유기화합물이다.
- 최종적으로 합성된 광촉매 물질의 여러 가지 특성을 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM), 에너지 분산분광계(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX), X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD), X선 광전자분광법 분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 자외선/가시광선 분광광도계(UV-Visible Spectroscopy, UV-Vis) 등을 사용하였다.
- 수질 속 벤젠, 툴루엔, 니트로벤젠에 대한 Cu-TiO₂/ACF의 제거 효율 실험을 실시하였다. 최적의 제거 조건을 찾기 위하여 초기 VOCs 농도, 반응 시간, pH, Cu-TiO₂/ACF 사용량 등과 같은 요인들의 변화에 따른 휘발성유기화합물 처리 효율을 확인하였다.
- 대기 속 벤젠, 툴루엔 및 BTEX에 대한 Cu-TiO₂/ACF의 제거 효율 실험을 실시하였다. 최적의 제거 조건을 파악하기 위하여 초기 VOCs 농도, 습도, 공기 유

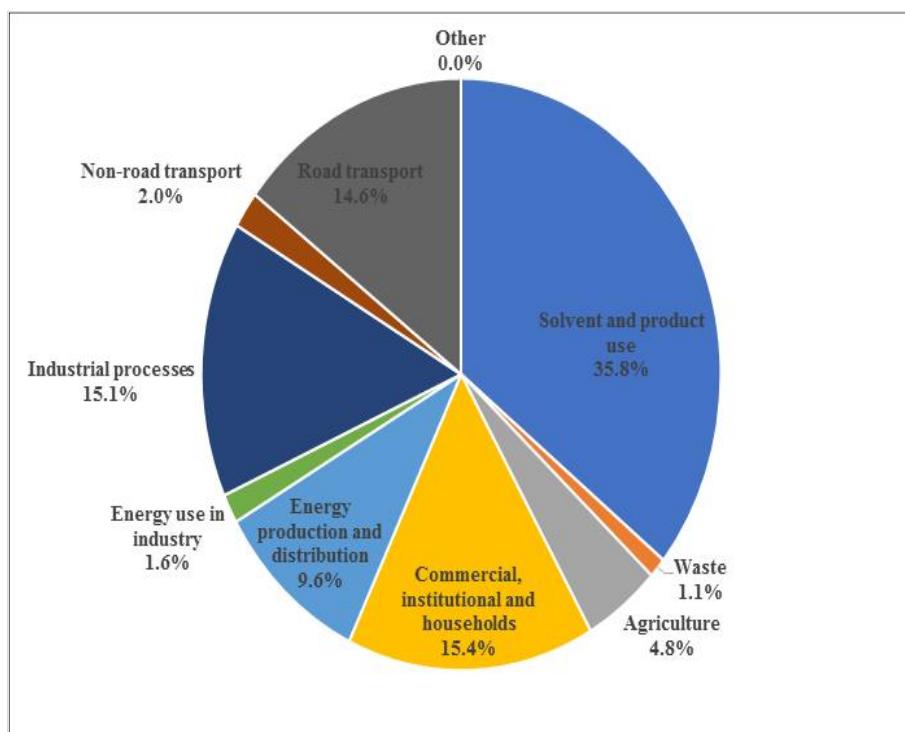
량 등과 같은 조건의 변화에 따른 휘발성유기화합물 처리 효율을 확인하였다.

- Cu-TiO₂/ACF의 재사용 효율과 경제성 및 다양한 환경 분야에 대한 응용 가능성을 확인하였다.

제 2 장 이론적 배경

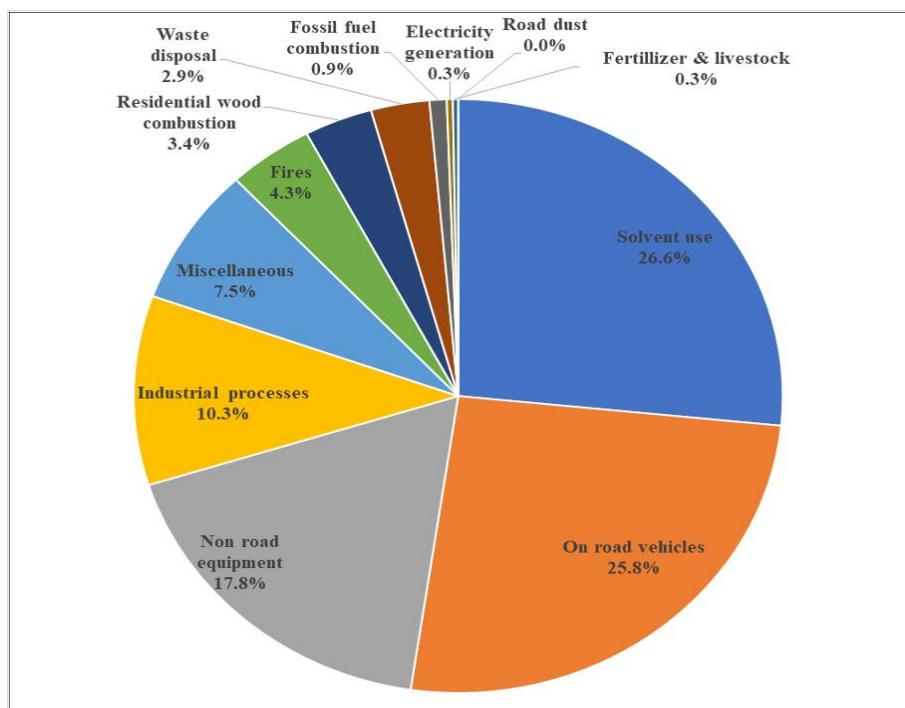
2.1. 휘발성유기화합물(VOCs)의 인체 건강 및 환경에 대한 영향

휘발성유기화합물의 인위적인 배출의 대부분은 화석연료의 저장, 정제, 운송 및 사용으로부터 이루어진다고 알려져 있다[61-63]. 석유의 정제 과정에 따른 배출되는 휘발성유기화합물의 양은 아스팔트 산화공정(Asphalt blowing process)에서 27 kg VOCs/m³, 코킹법(coking)에서 0.4 kg VOCs/m³, 촉매분해공정(Catalytic cracking process)에서 0.25 ~ 0.63 kg VOCs/m³으로 알려져 있다[64-65]. 휘발유와 디젤 연료를 사용할 때 연료로부터 증발되는 주요 휘발성유기화합물들은 이소부텐(isobutene), n-부탄(n-butane), 트렌스-2-부텐(trans-2-butene), n-펜тан(n-pentane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene) 등과 같은 C4 ~ C7의 알칸(alkane)과 알켄(alkene) 및 방향족 물질들로 알려져 있다[66-67]. 문헌에 따르면 휘발유 차량으로부터 발생하는 휘발성유기화합물 중 탄소 원자 수가 10 미만인 화합물의 경우 디젤 차량에서 발생하는 휘발성유기화합물과 화학적 조성이 매우 유사하며, 에틸렌(ethylene), 이소펜탄(isopentane), 벤젠, 톨루엔 등이 주요 배출 물질이다. 알칸 형태의 휘발성유기화합물은 석유화학산업에서 지배적으로 배출되는 휘발성유기화합물이며 헥산(hexane)이 가장 많이 배출되었고 이 후 사이크로헥산(cyclohexane), 펜탄(pentane), 부탄(butane), 이소펜탄(isopentane), n-헵탄(n-heptane), 메틸사이클로헥산(methylcyclohexane), 2-메틸펜탄(2-methylpentane), 프로판(propane) 순으로 많이 배출된다. 건축용 수성 도료에서 발생되는 주요 휘발성유기화합물은 주로 C3 ~ C6 범위의 알칸 물질 및 C9 이하의 방향족 물질들로써 톨루엔, 벤젠, n-부탄, 프로판, n-펜탄 등이 많이 배출되고 있다. 용매 기반의 건축 도료의 경우 주로 m/p-자일렌(m/p-xylene), 톨루엔, o-자일렌(o-xylene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 스티렌(styrene)과 같은 C7 ~ C8 방향족 물질이 배출된다. 소결 공정에서 배출되는 휘발성유기화합물은 톨루엔, 이소펜탄, 벤젠, 1-부텐(1-butene), m/p-자일렌, 에틸벤젠, n-펜탄, 1,2,3-트리메틸벤젠(1,2,3-trimethylbenzene), n-부탄 및 2-메틸펜탄 등이 있다. 열 성형 공정에서는 톨루엔, m/p-자일렌, 1,2,3-트리메틸벤젠, 벤젠, 1-부텐, 에틸벤젠, 스티렌, o-자일렌, 옥탄(octane) 등이 배출되고, 냉간 성형 공정에서는 톨루엔, 벤젠, 이소펜탄, o-자일렌, m/p-자일렌, 에틸벤zen, 스티렌, 1-부텐, n-펜탄 등이 배출된다[12, 68-71].



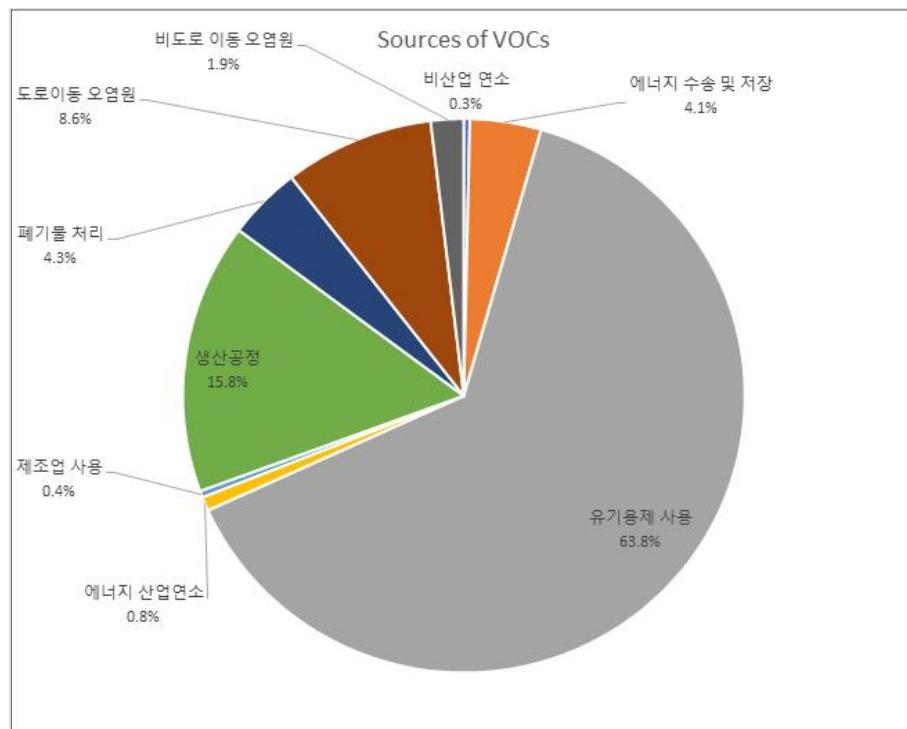
<Figure 2-1> Sources of VOCs in Europe

Source : European Environment Agency (EEA), 2009



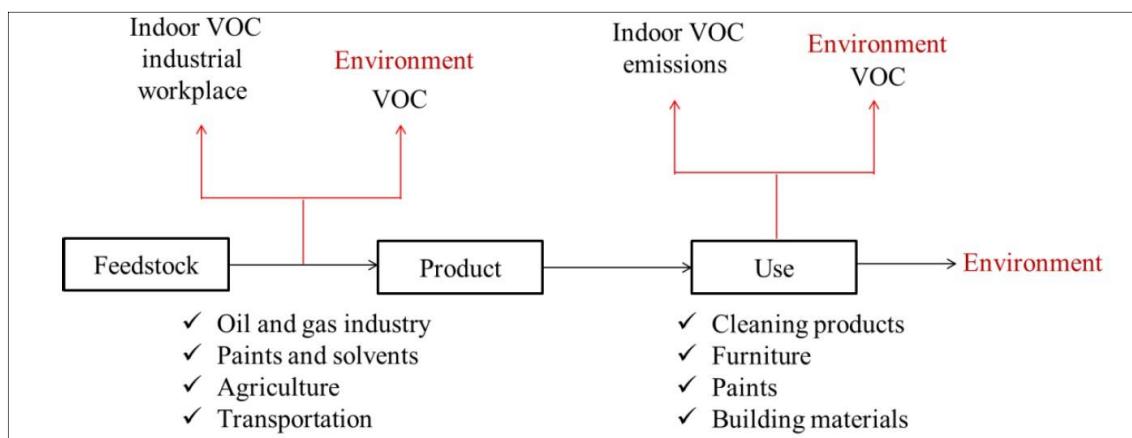
<Figure 2-2> Sources of VOCs in USA

Source : US EPA, 2009



<Figure 2-3> Sources of VOCs in Korea

Source : 수도권대기환경청, 환경부, 2014



<Figure 2-4> Schematic of the VOC emissions from the product manufacturing to its final use and disposal

휘발성유기화합물은 인체 건강 및 생태 환경에 매우 유해한 영향을 미친다고 알려져 있다[72-73]. 특히 알데하이드, 방향족 화합물, 다환방향족탄화수소, 알콜, 케톤 등과 같은 대부분의 휘발성유기화합물들은 인체에 매우 큰 독성 및 발암성을 가지고 있다. 알데하이드는 건축 자재에서 배출되는 포름알데하이드와 아세트알데하이드가 가장 흔히 발생하고 잘 알려져 있는 휘발성유기화합물이며 주로 실내 오염물질로써 잘 알려져 있다. 알데하이드가 저농도로 존재할 때 목의 자극, 호흡 곤란, 눈의 염증, 흉부 압박과 같은 주로 호흡 문제가 발생한다[74-75]. 고농도 또는 저농도라도 장기적으로 인체에 노출이 되면 급성 중독을 일으켜 생명을 위협할 수 있으며, 특히 포름알데하이드는 비인두암, 폐 손상, 백혈병 등과 같은 심각한 질병을 일으킬 수 있다 [76-79]. 방향족 화합물은 벤젠, 툴루엔, 에틸벤젠 등을 포함하는 또 다른 휘발성유기화합물의 그룹이며 이 또한 매우 강한 독성과 발암성을 가진다[80]. 이러한 물질들에 저농도로 노출되면 피로감, 메스꺼움 등과 같은 증상과 더불어 식욕 상실, 기억력 및 시력의 저하를 유발한다. 고농도에 노출되면 의식불명, 어지럼증과 같은 증상을 나타내며 최악의 경우 사망까지 초래하게 된다. 가장 흔한 방향족 휘발성유기화합물인 벤젠은 백혈병과 림프종의 주된 원인으로 알려져 있으며 인체에 매우 유해한 물질로 알려져 있다. 다환 방향족 탄화수소(PAHs)는 여러 개의 벤젠고리를 가지는 휘발성유기화합물질들이다. 발암성을 가지는 것으로 확인이 되어있는 나프탈렌(naphthalene), 폐난트렌(phenanthrene), 피렌(pyrene) 등을 포함한다[43, 80-82]. 에탄올(ethanol), 이소프로판올(isopropanol), n-부탄올(n-butanol) 등과 같은 알코올 성분들은 심각한 신경계 손상을 일으킬 수 있으며 인체와 환경에 유해한 알데하이드나 케톤과 같은 물질의 형성에 기여하는 물질들로 알려져 있다. 특히 케톤은 눈, 코, 목 등에 자극을 유발하며 고농도 흡입 시 중추 신경계통에 영향을 주고 두통 및 메스꺼움 들을 일으킨다[83-84].

<Table 2-1> List of sources and health effects of typical VOCs

Classification	Representatives	Sources	Health effects
Alcohols	Methanol Ethylalcohol Isopropylalcohol	- Antiseptics - Preservative - Cosmetics and personal care products	- Throat irritation and shortness of breath - Eye irritation - Central nervous system depression
Aldehydes	Formaldehyde Acetaldehyde	- Decorative and construction materials - Cosmetics and plastic adhesives fabrics and bio-waste decomposition - Biomass burning - Degradation of VOCs in multiple steps oxidations	- Irritation of the throat, eyes and skin - Nasaltumors - Predecessor of ozone
Alkenes	Propylene Ethylene	- Petrochemical syntheses - Production of varnishes - Syntheticresins, adhesives, printing ink - Organic intermediates of pharmaceutical and perfumes	- Photochemical ozone creativity potential - Potentially carcinogenic and adversely affects the odor and taste of drinking water

Aromatic compounds	Benzene Toluene Ethylbenzene	- Petroleum products - Incomplete combustion of liquid fuels - Adhesives - Lacquers	- Carcinogen - Damage the ozone layer - Produce photochemical smog, and pose mutagenic hazards
Halogenated VOCs	Carbon tetrachloride Chlorobenzene 1,1,2-Trichloroethane 1,1,2,2-Tetrachloroethane Trichloroethylene Tetrachloroethylene Dichloromethane	- Chemical extractant - Paints - Adhesives - Polymersyntheses - Water purification systems	- Strong bioaccumulation potential - Acutetoxicity - Destruction of the ozone - Cause greenhouse gas effects
Ketones	Acetone Ethylbutylketone	- Varnishes, window cleaners, paint thinners, adhesives	- Irritation of eyes, nose, and throat - Central nervous system depression - Headache and nausea
Polycyclic aromatic hydrocarbons	Phenanthrene Pyrene	- Release from creosote and incomplete combustion of organic matter, coal, oil, and biofuels	- Carcinogen

Source : X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, J. Hazardous Materials, 338, 2017, 102-123

이러한 인체에 대한 유해성 외에도 휘발성유기화합물은 성층권 오존 파괴, 지구 온난화, 광화학 스모그 등의 주범으로 알려져 있다[85-86]. 광분해, 물리적 제거, 오존과의 반응 등과 같은 대류권 내 제거 과정에서 파괴되지 않고 성층권까지 이동한 휘발성유기화합물은 성층권의 오존층을 파괴하는 역할을 한다. 특히 할로겐화 휘발성유기화합물이 주로 이러한 역할을 하는데 이 중 폴리클로로메탄(Polychloromethanes, PCMs)는 전형적인 할로겐화 휘발성유기화합물이며 이는 강력한 생물 축적 가능성, 급성 독성 및 분해 저항성 등으로 인하여 환경 생태계에 유해하며, 오존 붕괴와 지구 온난화에 큰 영향을 미친다. 또한 포름알데히드 및 아세트알데히드와 같은 알데히드 휘발성유기화합물과 벤젠 및 톨루엔과 같은 방향족 휘발성유기화합물도 ground-level에서의 오존 형성에 영향을 주는 라디칼 생성의 원인이다 [87-89].

<Table 2-2> Lifetime for volatile organic compounds with respect to photolysis, reaction with the OH radical, reaction with the NO₃ radical, and reaction with O₃

VOCs	Lifetime due to			
	OH ^{a)}	NO ₃ ^{b)}	O ₃ ^{c)}	Photolysis ^{d)}
Propane	10 day	~ 7 yr	>4500 yr	-
n-Butane	4.7 day	2.8 yr	>4500 yr	-
n-Octane	1.3 day	240 day	-	-
2,2,4-Trimethylpentane	3.2 day	1.4 yr	-	-
Ethene	1.4 day	225 day	10 day	-
Propene	5.3 h	4.9 day	1.6 day	-

trans-2-Butene	2.2 h	1.4 h	2.1 h	-
Isoprene	1.4 h	50 min	1.3 day	-
α -Pinene	2.6 h	5 min	4.6 h	-
Limonene	50 min	3 min	2.0 h	-
Benzene	9.4 day	>4 yr	>4.5 yr	-
Toluene	1.9 day	1.9 yr	>4.5 yr	-
m-Xylene	5.9 h	200 day	>4.5 yr	-
1,2,4-Trimethylbenzene	4.3 h	26 day	>4.5 yr	-
Styrene	2.4 h	3.7 h	1.0 day	-
Phenol	5.3 h	9 min	-	-
o-Cresol	3.3 h	2 min	65 day	-
Formaldehyde	1.2 day	80 day	>4.5 yr	4 h
Acetaldehyde	8.8 h	17 day	>4.5 yr	6 day
Butanal	5.9 h	-	-	-
Benzaldehyde	11 h	18 day	-	-
Acetone	53 day	>11 yr	-	~ 60 day
2-Butanone	10 day	-	-	~ 4 day
2-Pentanone	2.4 day	-	-	-
Glyoxal	1.1 day	-	-	5 h
Methylglyoxal	9.3 h	-	>4.5 yr	2 h
2,3-Butanedione	49 day	-	-	1 h
cis-Butanediol	2.6 h	-	-	~ 10 min
cis-3-Hexene-2,5-dione	2.1 h	1.5 day	-	~ 30 min
cis, trans-2,4-Hexadiendial	1.3 h	8.8 day	-	1.9 h
Pinonaldehyde	2.9 h	2.3 day	>2.2 yr	-
Methanol ^{e)}	12 day	1 yr		
Ethanol	3.5 day	26 day	-	-
2-Butanol	1.3 day	17 day	-	-
Dimethyl ether	4.1 day	180 day	-	-
Diethyl ether	11 h	17 day	-	-
Methyl tert-butyl ether	3.9 day	72 day	-	-
Ethyl tert-butyl ether	1.3 day	4.2 day	-	-
tert-Butyl formate	16 day	-	-	-
Methacrolein	4.1 h	11 day	15 day	~ 1 day
Methyl vinyl ketone	6.8 h	>385 day	3.6 day	~ 2 day
Ethyl acetate	6.9 day	10 yr	-	-
tert-Butyl acetate	21 day	-	-	-
Linalool	50 min	3 min	55 min	-
6-Methyl-5-hepten-2-one	50 min	4 min	1.0 h	-
3-Methyl-2-buten-3-ol	2.1 h	3.8 day	1.7 day	-
Methyl hydroperoxide ^{e)}	2.1 day	-	-	~ 5 day
Ethyl nitrate	66 day	-	-	~ 7 day
2-Butyl nitrate	13 day	-	-	15~30 day

a) For a 12-h daytime average OH radical concentration of 2.0×10^6 molecule cm⁻³.

b) For a 12-h nighttime average NO₃ radical concentration of 5×10^8 molecule cm⁻³.

c) For a 24-h average O₃ concentration of 7×10^{11} molecule cm⁻³.

d) For overhead sun.

e) Wet and dry deposition also expected to be important

Source : R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, Atmospheric Environment, 34, 2000, 2063-2101

2.2. 휘발성유기화합물 제거를 위한 광촉매 산화 기술

2.2.1. 이산화티타늄(TiO_2)

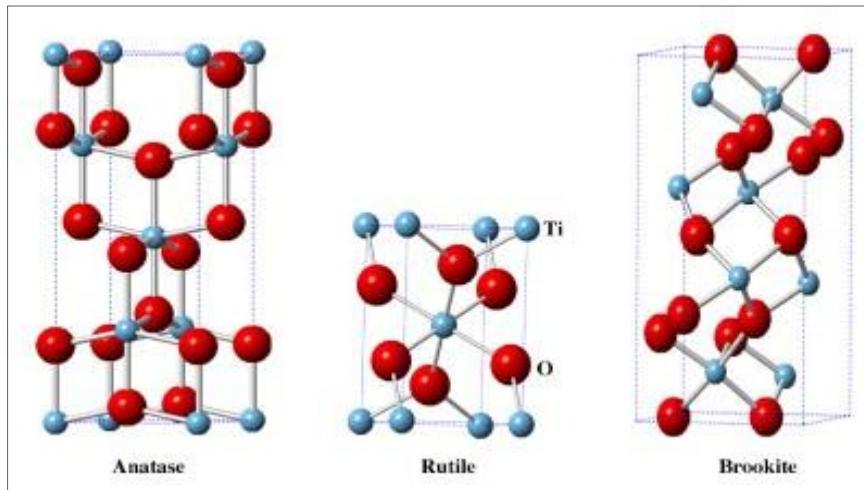
이산화티타늄은 rutile, anatase, brookite와 같은 3가지 주요 구조적 형태를 가진다. 이러한 다양한 화학적 구조는 각 구조별로 상이한 특성과 광촉매 성질을 가지도록 한다. Rutile 구조는 매우 안정한 구조이며, anatase 구조는 11 nm 이하의 입자에서 가장 큰 안정성을 보인다[90-93]. 이러한 이산화티타늄의 구조는 팔면체 영역에서의 티타늄 이온(Ti^{4+})과 산소 이온(O^{2-})의 결합 형태에 따라 달라진다. 각 구조에 따른 특징을 대하여 <Table 2-3>와 <Figure 2-5>에 나타내었다.

<Table 2-3> Properties of crystalline forms of TiO_2

Properties	Crystalline Forms		
	Anatase	Rutile	Brookite
Crystalline structure	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Lattice constants (\AA)	$a=b=3.785$ $c=9.514$	$a=b=4.594$ $c=2.958$	$a=9.166$ $b=5.436$ $c=5.135$
Density (g/cm^3)	3.78	4.23	4.17
Band gap (eV)	3.2	3.0	-
Refractive index (n_D)	2.488	2.609	2.583
Standard heat capacity, C_p	55.52	55.60	-
Dielectric properties	55	110-117	78
Melting point/ $^\circ\text{C}$	Turning into rutile	1,860	Turning into rutile
Boiling point/ $^\circ\text{C}$	2,500 ~ 3,000 at pressure 760 mm Hg		

Sources

1. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/titanium_dioxide#section=Taste
2. https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide
3. N. T. Nolan, M. K. Seery, S. C. Pillai, Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO_2 Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36), 2009, 16151-16157
4. Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(5), 2003, 691-696
5. B. Parasai, B. Cai, M. K. Underwood, J. P. Lewis, D. A. Drabold, Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles, *J. Mater. Sci.*, 47, 2012, 7515-7521



<Figure 2-5> Structures of TiO_2

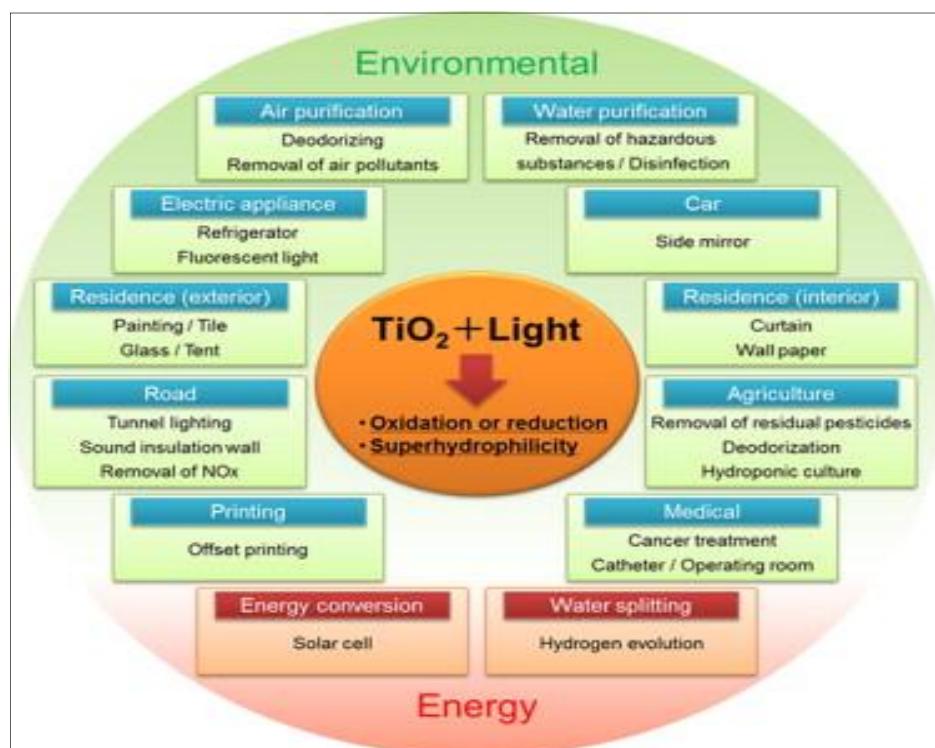
Source : V.Etacheri, C.D.Valentin, J.Schneider, D.Bahnemann, S.C.Pillai, visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: advances in theory and experiments, *J. Photochem. & Photobio. C:Photochem. reviews*, 25, 2015, 1-29

이산화티타늄의 다양한 악조건에서 높은 안정성을 보이는 성질에 따라 열 및 광활성 촉매 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 이산화티타늄은 안정성, 무독성, 저비용, 높은 촉매적 특성, 고굴절률, 고유전율 등과 같은 장점들이 있기 때문에 촉매 분야뿐만 아니라 다양한 분야에서 주목을 받고 있는 물질이다[46, 94-95]. 이러한 이산화티타늄의 성질에 따른 적용 분야에 대하여 <Table 2-4> 및 <Figure 2-6>에 나타내었다.

<Table 2-4> Properties and applications of TiO_2

Properties		Applications
항균, 살균 방취		병원, 화장실, 부엌 등 세균이 있는 곳에 모두 적용 가능
유기물 분해	Easy cleaning	터널전등, 터널벽, 욕실, 각종 주방용품, 가구, 컴퓨터모니터 등
	Self cleaning by rain fall	유리창, 샤시, 타일, 천장, 도로 표지판, 전등, 차음벽, 강판, 벽돌, 유리막, 안내표지판, 진열장 유리, 외창유리, 상판유리, 태양전지, 헤드라이트, 플라스틱/유리 그린 하우스 등
초진수성	Anti-fogging	도로거울, 욕실거울, 장식장 유리, 창내벽, 헬멧, 광학렌즈, 에어컨 열교환기, 자동차 사이드 미러, 백미러, 오토바이 앞유리 등
기타	특수용도	수질 및 해양 오염물질 분해, 토양 오염물 분해
물분해		수소와 산소 분해에 의한 클린 에너지 생성

Source : 유명희, TiO_2 광촉매 반응의 연구, 국민대학교, 2001



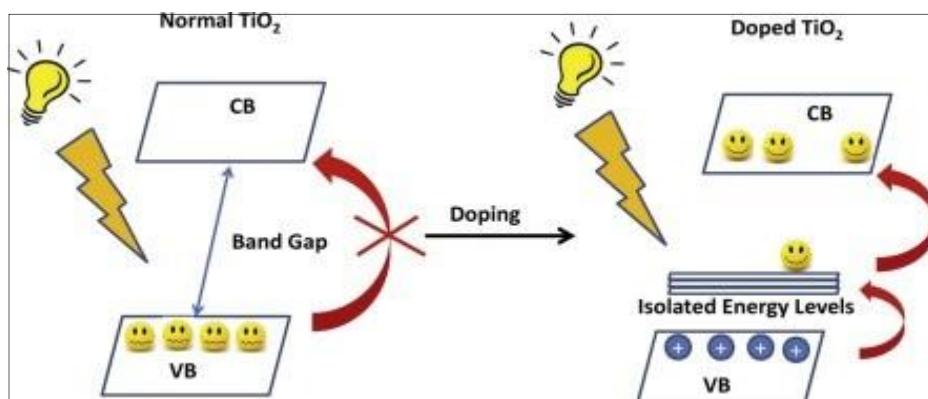
<Figure 2-6> Applications of TiO_2 photocatalysis

Source : K. Nakata, A. Fujishima, TiO_2 photocatalysis : Design and applications, J. of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews, 13, 2012, 169-189

2.2.2. 이산화티타늄 도핑 기술

앞서 언급한 바와 같이 다양한 특성을 가지는 이산화티타늄은 광전지, 물 분리, 환경오염물질 제거, 자가 세척, 항균 및 살균제 등과 같은 다양한 분야에서 활용이 가능하다[96-97]. 그러나 이산화티타늄을 광촉매제로 활용함에 있어서 큰 band-gap 에너지가 필요하기 때문에 자외선 영역의 광원을 사용해야하는 단점이 있고, 전자와 정공 쌍의 빠른 재결합 반응을 일으키는 낮은 안정성으로 인하여 광촉매뿐만 아니라 다른 분야에서 활용되는 것에도 한계점이 있다. 이러한 결점들은 이산화티타늄이 대규모 공정에 사용되는 것을 제한하고 광대한 양의 친환경 에너지인 태양에너지 중 5% 정도의 자외선만을 이용함으로써 에너지 효율적으로 매우 불리하다 [98-99]. 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 이산화티타늄에 미량의 불순물을 첨가하여 도핑한 후 화학적 성질을 변화시킴으로써 band-gap 에너지를 낮추고 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역의 광 에너지 아래에서도 높은 광촉매적 성질을 가지는 물질로 변화시키는 기술이 많은 부분에서 연구되어 그 효율성이 확인되고 있다 [100-102].

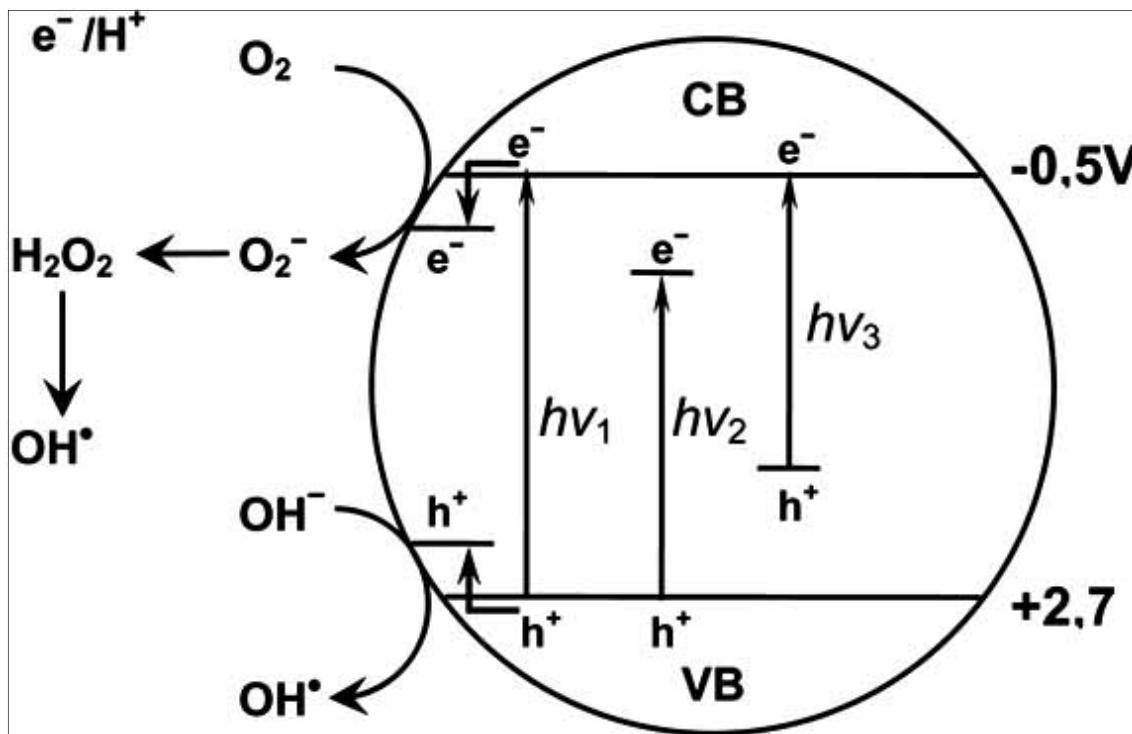
- 금속 및 비금속을 사용한 도핑은 이산화티타늄의 가시광선 영역 광원 아래에서 더욱 효율적인 광촉매 성질을 얻기 위하여 널리 사용되고 있다. 이는 이산화티타늄 구조에 금속 및 비금속 불순물을 합성하여 sub-band gap 결합 상태를 생성하여 전자와 정공을 낮은 band-gap 에너지에서도 유도할 수 있도록 한다.
- 이러한 불순물들은 또한 이산화티타늄 내에 생성된 전자와 정공 쌍의 재결합을 감소시켜 수명을 증가시킴으로써 이산화티타늄 표면에 더 많은 활성 영역을 제공하고 산성도를 추가하는 등 향상된 광촉매 작용을 위한 물리화학적 성질의 변화를 유도한다.



<Figure 2-7> Effect on band-gap energy by dopant doping in TiO_2

Source : V.Etacheri, C.D.Valentin, J.Schneider, D.Bahnemann, S.C.Pillai, visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: advances in theory and experiments, J. Photochem. & Photobio. C:Photochem. reviews, 25,

이산화티타늄은 일반 금속, 전이 금속, 희토류 금속(Fe, Mo, Cr, V, Cu, Ni, Ce, La 등) 등에 의한 티타늄(Ti) 영역에서의 도핑과 비금속 음이온(N, S, F, B, C 등)에 의한 도핑이 가능하다[103-105]. 이들은 전하(전자와 정공) 포집 영역으로의 역할을 하여 전자와 정공의 재결합 속도를 감소시키고 이산화티타늄 band-gap 영역 안에 불순물에 의한 다른 영역을 생성함으로써 가시광선 영역의 낮은 에너지를 효율적으로 흡수하도록 한다. 이에 따라 전자와 정공을 형성하기 위한 band-gap 에너지를 낮추는 효과를 일으켜 결과적으로 가시광선 영역 내에서도 높은 광촉매 성질을 나타내도록 한다.



<Figure 2-8> Schematics of mechanism of TiO_2 photocatalysis : hv_1 : pure TiO_2 , hv_2 : metal-doped TiO_2 and hv_3 : nonmetal-doped TiO_2

Source : A. Zaleska, Doped- TiO_2 : A review, Recent patents on engineering, 2, 2008, 157-164

① 금속 도핑 효과

금속 불순물은 이산화티타늄의 형태 및 광촉매 성능을 향상 시키는데 널리 사용되어왔다. 이전 여러 연구에서는 코발트(Co), 바륨(Ba), 망간(Mn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe)을 비롯한 다양한 금속을 활용하여 이산화티타늄을 도핑한 후 향상된 광촉매 성능과 그 특성에 대하여 분석하였다. 결과적으로 이러한 물질들은 흡수 스펙트럼을 저에너지 영역으로 이동시킴으로써 가시광선 조사 하에서 이산화티타늄의 광촉매 성능을 향상시켰다. 또한 광촉매에서 생성된 전자-정공 쌍의 재결합을 제

한함으로써 광촉매 활성을 지속적으로 유지하기 위한 다양한 접근법이 시도되고 있다[106].

② 비금속 도핑 효과

비금속 음이온에 의한 도핑은 도핑된 비금속의 전자 영역이 이산화티타늄의 가전자대 끝 위에 존재하기 때문에 매우 철저히 조사되었다. 탄소(C), 질소(N), 황(S) 등을 비롯한 다양한 비금속 불순물들이 이산화티타늄의 형태 및 광촉매 성능 향상을 위한 물질들로써 연구되었다. 비금속 음이온의 존재는 이산화티타늄의 anatase 구조의 비율을 증가시키고, 이산화티타늄의 결정 크기의 성장을 억제하며, 비표면적을 증가시킨다. 또한 비금속 음이온으로의 도핑은 전자 구조적으로 이산화티타늄의 band-gap 에너지를 넓히고 도핑된 이산화티타늄의 흡수 스펙트럼의 적색 이동에 영향을 미친다. 이러한 방식으로 이산화티타늄의 파장 민감도를 자외선 영역에서 가시광선 영역으로 이동시켜 이산화티타늄의 광촉매, 광화학, 광전기화학적 성질을 향상시킨다[107-108].

금속 및 비금속에 의한 이산화티타늄 도핑 기술은 이산화티타늄의 광학적 및 전기적 성질을 향상 시킬 뿐만 아니라 광촉매적 활성도를 향상시킴으로써 광촉매적 산화 작용에 의한 오염물질 제거 기술에 중요한 전략이라고 할 수 있다.

<Table 2-5> Doping materials and preparation methods of doped-Titanium dioxide photocatalysts

Kind of dopant	Doped element	Preparation method	Potential application
Metal dopants	Ag	Silver nitrate was mixed with reduction agent (sodium citrate tribasic dihydrate) and the reaction temperature was raised to 80 °C with continuous stirring. Then TIP and HNO ₃ were added and the reaction was maintained at 50 °C for 24 h. The prepared sol was dried at 105 °C for 24 h and calcined at 300 °C.	Degradation of nitrophenol in aqueous phase
	Fe	The reactive magnetron sputtering method: 99.99 % titanium target and 99.9 % iron pieces were placed in the reaction chamber and mixture of argon and oxygen was introduced into the chamber during discharging.	Wastewater decoloring

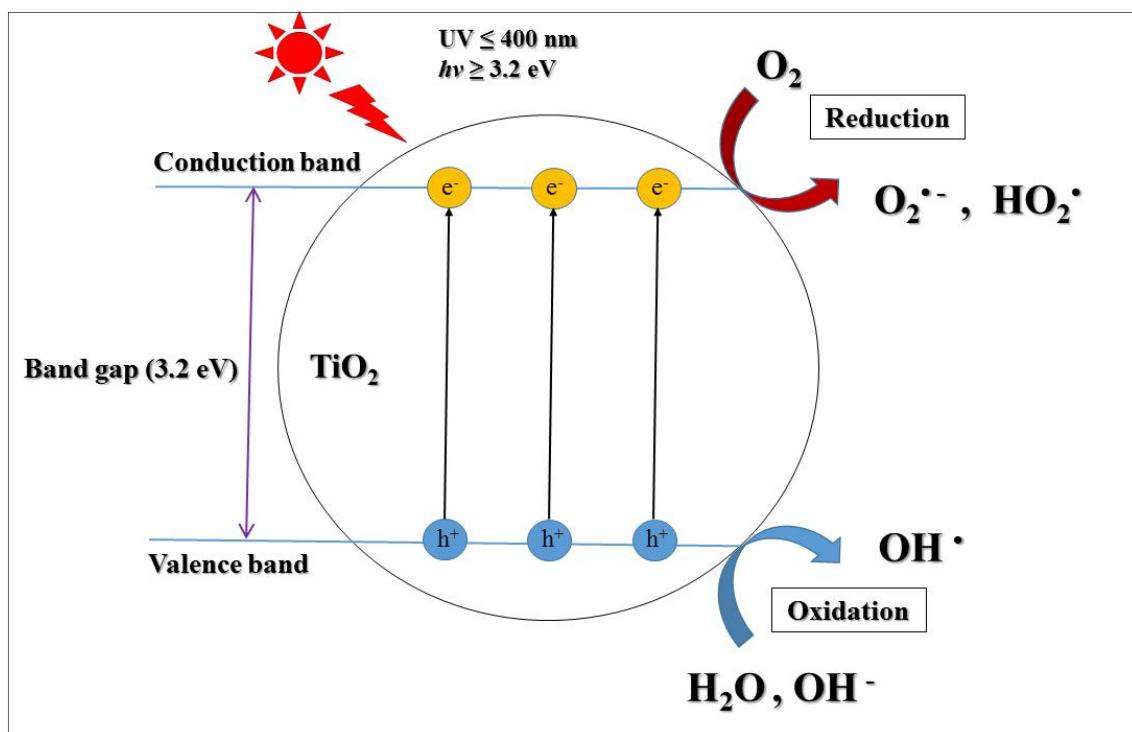
	V	Sol-gel method : Solution 1 (vanadyl acetylacetone dissolved in n-butanol) was mixed with solution 2 (acetic acid in titanium butoxide) and hydrolyzed (24 h) by the water generated via the esterification of acetic and butanol. The suspension was dried at 150 °C, pulverized and calcined at 400°C for 0, 5h.	Wastewater decoloring
	Au	Titanium(IV) butoxide dissolved in absolute ethanol was added to solution containing tetrachloroauric acid ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acetic acid and ethanol. The resulting suspension was aged (2 days), dried under vacuum, grinding and calcinated at 650 °C.	Wastewater decoloring
	Pt	Photoreduction process: TiO_2 was suspended in a mixture of hexachloroplatinic acid in methanol. The suspension was irradiated with a 125 W mercury lamp (60 min.). Pt- TiO_2 was separated by filtration, washed with distilled water and dried at 100 °C for 24 h.	Wastewater decoloring
	N	Titanium nitride (TiN) oxidation : Heating of TiN at 450-550 °C for 2 h in air (heating and cooling temperature rate: 2 °C/min).	Photooxidation of aromatic compounds (e.g. toluene)
		Treating anatase TiO_2 powder ST01 in the NH_3 (67 %)/Ar atmosphere at 600 °C for 3 h.	Photooxidation of acetaldehyde in gas phase
Nonmetal dopants	S	Oxidation annealing of titanium disulfide (TiS_2) at 300-600 °C.	Wastewater decoloring
	N, S	Hydrolysis of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ in NH_3 aqueous solution. Precipitate was centrifuged, washed with distilled water and alcohol. Obtained gels were dried under vacuum at 80 for 10 h and were ground to obtain xerogel. The xerogel was calcinated at 400-800°C in air for 3 h.	Photooxidation of volatile compounds in gas phase (e.g. acetone and formaldehyde)

	C	Sol-gel method: TBOT was hydrolyzed in the presence of ethanol, water and nitric acid; precipitated titanium hydroxide was dried at 110 °C and calcinated in air at 150-200 °C.	Degradation of NOx; Wastewater decoloring
	B	Acid-catalyzed sol-gel process. Alkoxide precursor was dissolved in corresponding alcohol, mixed with hydrochloric acid aqueous solution. Obtained gel was aged for several days and calcinated in air (3 h at 65°C and 3 h at 250 °C) and grounded.	Photooxidation of phenol compounds in aqueous phase
	P	Anatase TiO ₂ powder (ST01) was grinding with boric acid triethyl ester and calcinated in air at 450°C.	Photooxidation of phenol compounds in aqueous phase
		Sol-gel method: TIP was hydrolyzed in the presence of isopropanol and water. After hydrolysis phosphoric acid was added. Dispersion was stirred for 2 h, centrifuged at 3500 rpm and dried at 100 °C. Obtained powder was calcinated at 300 °C.	Photooxidation of phenol compounds in aqueous phase

Source : A. Zaleska, Doped-TiO₂ : A review, Recent patents on engineering, 2, 2008, 157-164

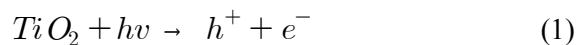
2.2.3. 광촉매 산화 반응

광촉매 산화 반응에서 반응성 라디칼을 생성하기 위해서는 광촉매 물질의 band-gap 에너지와 같거나 그보다 큰 에너지($h\nu$)를 반도체를 향해 조사하여야 하며, 이산화티타늄의 경우 3.2 eV 이상의 에너지가 요구된다[109-110]. 가전자대의 전자는 전자-정공 쌍을 형성하는 전도대로 여기되고 가전자대에 생성된 정공은 광촉매의 표면으로 확산되어 수분 분자와 반응하여 수산기 라디칼을 생성한다(<Figure 2-8> 참고).

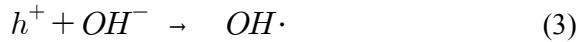
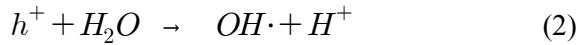


<Figure 2-9> Schematic of photocatalytic reaction of TiO_2

이산화티타늄 근처에 존재하는 유기 분자는 이러한 라디칼들에 의해 산화되며 전도대에 위치하고 있는 전자는 산소 분자와 반응하여 슈퍼옥사이드 라디칼 음이온 ($\text{O}_2^{\cdot-}$)을 형성하는 환원 과정에 관여한다[111-112]. 이러한 일련의 반응들을 아래에 수식으로 표시하였다.



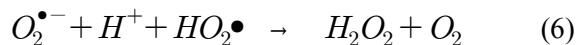
h^+ 는 수분 및 OH^- 와 반응하여 $OH\cdot$ 라디칼을 생성한다.



전도대에서 산소 분자는 전자 수용체의 역할을 하며 반응성 슈퍼옥사이드 음이온 ($O_2^{\bullet-}$)을 생성한다.



생성된 슈퍼옥사이드 음이온은 다음과 같은 반응 일으킨다.



최종적으로 $OH\cdot$ 라디칼은 광촉매 표면에서 휘발성유기화합물을 산화시킨 후 이산화탄소와 물을 생성한다.



전체 진행과정에서 생성된 $OH\cdot$ 라디칼은 매우 큰 반응성을 가지며 적당한 처리 시간 안에서 오염물질 분자를 분해하여 최종적으로 이산화탄소와 물을 포함하는 무기산으로 분해한다. 하지만 이러한 반응은 전자-정공 쌍의 재결합을 통한 광전자 에너지의 열 변환 반응에 의하여 효율이 감소할 수 있다.

제 3 장 연구 방법

3.1. 연구 재료

이산화티타늄 광촉매 합성을 위하여 사용된 화학물질들인 티타늄테트라이소프로포사이드(Titanium tetraisopropoxide, TTIP), 질산구리(Cu(NO₃)₂•6H₂O), 에탄올(C₂H₅OH), 염산(HCl), 아세트산(CH₃COOH), 벤젠(C₆H₆), 툴루엔(C₇H₈), 니트로벤젠(C₆H₅NO₂), 수산화나트륨(NaOH), 과산화수소(H₂O₂)는 대정화학공업(Daejung Chemical and Metals Co. Ltd.)에서 구입하였다. 모든 용액은 탈이온수(Deionized water)를 사용하여 제조되었으며 모든 화학약품은 reagent 등급으로 더 이상의 정제 없이 사용되었다. 활성탄소섬유(ACF)는 일본의 Kuraray Chemical Co., Ltd.에서 구입하였으며 그 성상은 <Figure 3-1>에 나타내었다.

4. PROPERTIES OF KURACTIVE					
1. Typical Properties					
Item	Grade	10	15	20	25
Total Surface Area	m ² /g	1,000	1,500	2,000	2,500
Pore Radius	Å	9	12	16	22
Pore Volume	ml/g	0.22	0.50	0.75	1.20
Benzene Adsorption	wt %	22	45	65	90
Iodine Adsorption	mg/g	950	1,550	2,000	2,400
Methylene Blue Decolorization	ml/g	0	270	340	380
pH	—	7	7	7	7
Ash Content	%	0.03	0.03	0.04	0.05
Ignition Point	°C	470	470	470	470
2. Fiber Properties					
Kuractive, which is even highly activated with total surface area more than 1500 m ² /g, has strong tensile strength as fiber. This is the feature inherent to Kuractive which can not be attained by other activated carbon fibers.					
KURACTIVE					
Fiber Diameter (μ)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Elasticity (kg/mm ²)	Specific Gravity (g/cm ³)	Bulk Density (g/cm ³)
8~10	30~40	2~3	1,200 ~ 1,400	1.5~1.8	0.01~0.2

<Figure 3-1> Properties of used ACF

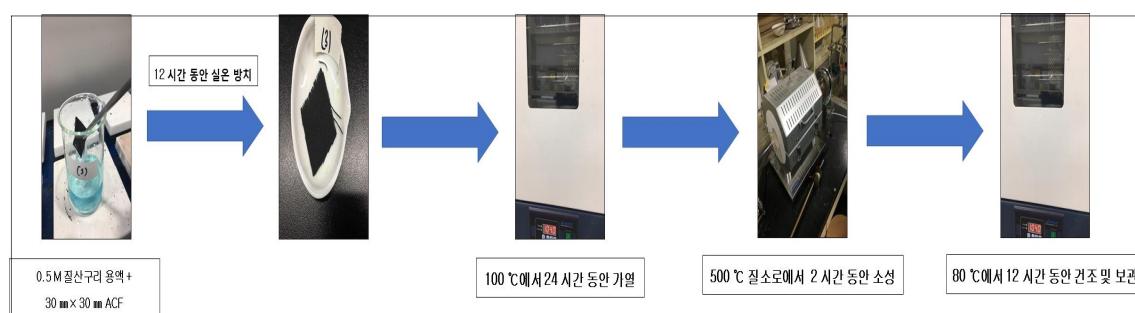
Source : Kuraray Chemical Co., Ltd.

ACF를 광촉매 합성에 사용하기 전 전처리 단계에서 30 mm × 30 mm 크기의 정사각형으로 자르고 초순수로 여러 차례 씻은 후 80 °C에서 12 시간 동안 건조시켰다. 건조된 ACF를 에탄올(99.6 %)에 담그고 초음파 세척기 내에서 30 °C에서 20 분 동안 반응시킨 후, 80 °C의 열풍 오븐에서 5시간 동안 건조시켰다. 건조가 완료된 ACF를 질소로에서 2 시간 동안 200°C 온도로 가열하여 표면의 불순물 제거를 한 후 실제 광촉매 합성에 사용하였다.

3.2. Cu/ACF, TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF 합성 방법

3.2.1. Cu/ACF 합성 방법

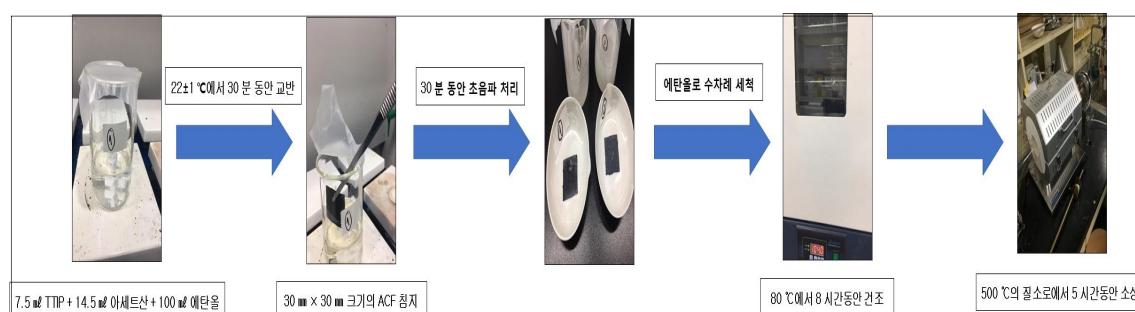
먼저 30 mm × 30 mm 크기의 ACF를 50 mL의 0.5 M Cu(NO₃)₂ 용액에 12 시간 동안 실온에서 방치하여 ACF의 표면에 Cu 이온을 정착시켰다. 이 후 Cu 이온이 정착된 ACF를 100 °C에서 24 시간 동안 가열한 다음 500 °C의 질소로 안에서 2시간 동안 소성시켰다. 이렇게 생성된 Cu/ACF를 80 °C에서 12 시간 동안 건조 및 보관 한 후, 그 성상 및 특성을 확인하고 VOCs 제거 실험에 사용하였다.



<Figure 3-2> Synthesis method for Cu/ACF

3.2.2. TiO₂/ACF 합성 방법

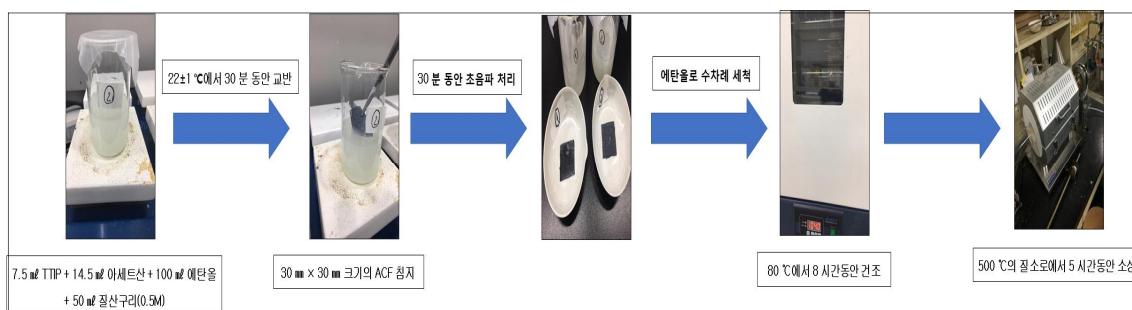
7.5 mL TTIP 용액에 14.5 mL의 아세트산 (99.8 %)을 첨가하고 에탄올 용액 100 mL를 첨가하였다. 용액을 완전히 가수분해 하기 위하여 실온(22±1 °C)에서 30 분 동안 교반하였다. 이 후 30 mm × 30 mm 크기의 ACF를 완성된 균질 용액에 넣은 다음 30 분 동안 초음파 처리를 하였다. 초음파 처리 된 ACF를 에탄올로 여러 차례 세척한 후 80 °C에서 8 시간동안 건조시킨 후 TiO₂의 결정화를 위하여 500 °C의 질소로에서 5 시간동안 소성시켰다.



<Figure 3-3> Synthesis method for TiO₂/ACF

3.2.3. Cu-TiO₂/ACF 합성 방법

이전의 TiO₂/ACF의 합성 방법과 마찬가지로 100 mL 에탄올, 7.5 mL TTIP, 14.5 mL 아세트산 (99.8 %)를 섞은 후 질산구리(0.5 M) 수용액 50 mL를 첨가하여 22±1 °C에서 30 분 동안 교반하였다. 완성된 균질 용액에 30 mm × 30 mm 크기의 ACF를 침지시키고 30 분 동안 초음파 처리를 한 후 ACF를 에탄올로 여러 차례 세척하여 섬유 사이에 존재하는 과량의 TTIP 전구체를 제거한 다음 80 °C에서 8 시간 동안 건조시켰다. Cu-TiO₂의 결정화를 위하여 건조된 Cu-TiO₂/ACF를 500 °C의 질소로에서 5 시간동안 소성시켜 최종적으로 Cu-TiO₂/ACF를 완성하였다.



<Figure 3-4> Synthesis method for Cu-TiO₂/ACF

3.3. 특성 분석

앞선 합성 방법으로 최종적으로 합성된 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF의 특성을 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM), 에너지 분산분광계(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX), X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD), X선 광전자분광법 분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 자외선/가시광 분광광도계 (UV-Visible Spectroscopy, UV-Vis), BET 분석 등의 분석기기들을 사용하였다.

3.3.1. BET 분석

최종적으로 합성된 광촉매 물질들의 비표면적은 BET(Brunauer, Emmett, Teller) 분석기기(Model ASAP 2020)를 통하여 측정하였다. Brunauer, Emmett, Teller의 세 과학자에 의해 개선된 BET 등온선은 일반적으로 다음과 같이 사용된다.

$$V/V_{mon} = c.z / (1-z)[(1-(1-c)z)] \quad \text{with } z = p/p_0 \quad (8)$$

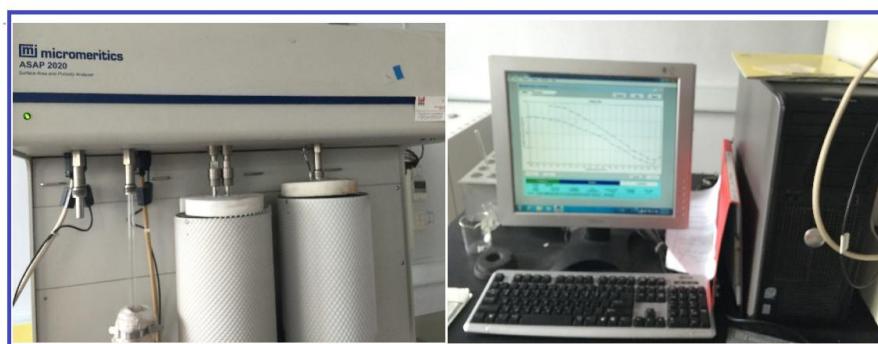
p, p₀ : 평형 및 포화 압력

V_{mon} : 기판 표면상에 단일층을 형성하는데 필요한 흡착물의 부피

V : 흡착된 기체의 부피

c : BET 상수

표면에 단분자층을 형성하는데 필요한 흡착된 기체의 양과 각 기체 분자가 차지하는 영역을 알면 물질의 표면적을 계산할 수 있다. 표면적 측정에 사용된 흡착물은 질소이다. 총 공극 부피는 질소가 물질에 흡/탈착될 때 나타나는 부피와 압력의 차 이를 측정하여 계산한다. 이 상대압력에서 흡착물(질소)은 물질의 공극 내에서 응축된다고 가정한다. 총 공극 부피는 micropore와 mesopore의 합으로 가정한다.



<Figure 3-5> BET analyzer (Model ASAP 2020)

3.3.2. SEM-EDX 분석

주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM, Model Hitach S-4800, 2 kV에서 작동하는 EDX 악세서리가 부착)을 사용하여 합성된 광촉매 물질의 표면 형태 및 원소의 조성을 분석하였다. SEM은 고해상도 및 깊은 피사계 심도(depth-of-field) 이미지를 제공하기 위하여 고에너지 전자빔을 사용하는 분석 장비이며, 물질의 형태(크기 및 모양)에 대한 정보를 얻을 수 있다. 또한 에너지분산분광계(Energy dispersive X-ray spectroscopy)와 결합된 SEM을 사용하여 개별점 또는 작은 영역에 대한 원소 조성 분석을 수행 할 수 있다.



<Figure 3-6> SEM-EDX analyzer (Model Hitach S-4800)

3.3.3. XRD 분석

X선 회절(X-ray diffraction, XRD, Model D8 Advance) 분석은 결정성 화합물의 정성 및 정량 분석에 사용되는 비파괴 기술이다. 결정상의 크기, 결정성, 및 상 조성과 동일상 확인, 단위 셀 치수, 결정 구조 및 기타 구조적 매개 변수에 대한 정보를 얻을 수 있다. XRD 패턴은 40 kV 작동전압, 40 mA 방출전류에서 Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) 방사선을 사용하여 10~80 °의 2 θ 범위에서 X선 회절계에 의하여 분석이 진행된다.



<Figure 3-7> XRD analyzer (Model D8 advance)

3.3.4. XPS 분석

X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Model Thermoscientific K-alpha)은 시료 표면에서 X선을 조사하여 전자가 방출되도록 한 후 그 특성을 분석하는 표면 분석 기법이다. 광전자의 결합 에너지는 전자 에너지 분석기에 의하여 측정된다. 광전자 결합 에너지와 광전자 세기로부터 원소의 동일성, 화학적 상태, 원소의 상대적 농도가 계산 및 측정된다. XPS 분석은 Al K α (1486.6 eV)의 X선을 사용하여 수행되었으며, 분석영역은 300 μm , 조사 스펙트럼 수는 3, 통과 에너지는 200 eV, 스캔 단계는 0.05 eV 이었다. 식별된 요소의 고분해능 스펙트럼을 기록한 후, 스캔 횟수는 10 회, 통과 에너지 50 eV, 스캔 단계 0.1 eV가 사용되었다. 데이터 플로팅은 Advantage (Thermo Scientific) 소프트웨어를 사용하여 수행되었다.



<Figure 3-8> XPS analyzer

3.3.5. UV-Vis 분석

광 흡수 특성은 실온에서 자외선-가시광선 확산 분광법(Ultraviolet-Visible diffuse reflectance spectroscopy, UV-Vis DRS, Model Cary 5000)을 사용하여 200 ~ 800 nm의 파장 영역에서 측정하였고, 그 결과 값을 바탕으로 Plank 공식을 사용하여 band-gap 에너지 값을 계산하였다.

$$E = h \times C / \lambda \quad (9)$$

E : band-gap 에너지(eV)

h : Plank 상수(6.626×10^{-34} J·s)

C : 빛의 속도(3×10^8 m/s)

λ : 광자의 파장(nm)

* 1 eV = 1.6×10^{-19} J

Band-gap 에너지는 또한 Kubulka-Munk 함수를 적용함으로써 확산 반사 스펙트럼으로부터 측정될 수 있으며, 샘플의 광 흡수는 다음의 함수를 사용하여 근사화 될 수 있다.

$$F(R) = (1 - R^2) / 2R \quad (10)$$

R=반사율



<Figure 3-9> UV-Vis analyzer

3.4. 특성 분석 결과

3.4.1. BET 분석 결과

본 연구에서 합성된 모든 광촉매 물질들에 대한 BET 분석 결과를 <Table 3-1>에 나타내었다. 큰 다공성 구조를 가지는 ACF의 비표면적은 $1,450 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 다른 모든 물질들보다 가장 크게 나왔으며, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF의 표면적은 각각 $1,417$, $1,406$, $1,398 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 ACF 표면에 불순물이 첨가됨에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그러나 총 공극 부피는 ACF $0.91 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cu/ACF $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$, TiO₂/ACF $1.08 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cu-TiO₂/ACF $1.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 표면적 결과와 반대로 증가하는 경향을 보였다. 표면적이 감소하는 현상은 전체적으로 감소된 크기가 비율적으로 매우 작기(약 2 ~ 4 %) 때문에 무시해도 될 것으로 판단된다. 이와 반대로 공극 부피의 증가는 최대 23 %가지 증가하였으며 이는 CuO 및 TiO₂가 ACF의 공극을 채우는 현상에 의하여 순수한 ACF 보다 더 많은 공극을 형성함에 따라 전체적인 공극 부피가 증가하는 것으로 판단된다[113-115]. 전체적으로 증감된 비율을 보면 표면적의 경우에는 약 2 ~ 4 % 정도 감소하였으나 공극 부피는 약 13 ~ 23 % 정도 증가하였다. 이러한 결과로 보아 합성된 광촉매 물질들은 오염물질들을 흡착할 충분한 표면적을 보유하고 있고 또한 대폭 증가된 공극 부피로 인하여 오염물질들의 흡착 효율이 순수한 ACF 보다 더욱 높아질 것으로 예상된다[116-119].

<Table 3-1> BET results of photocatalysts

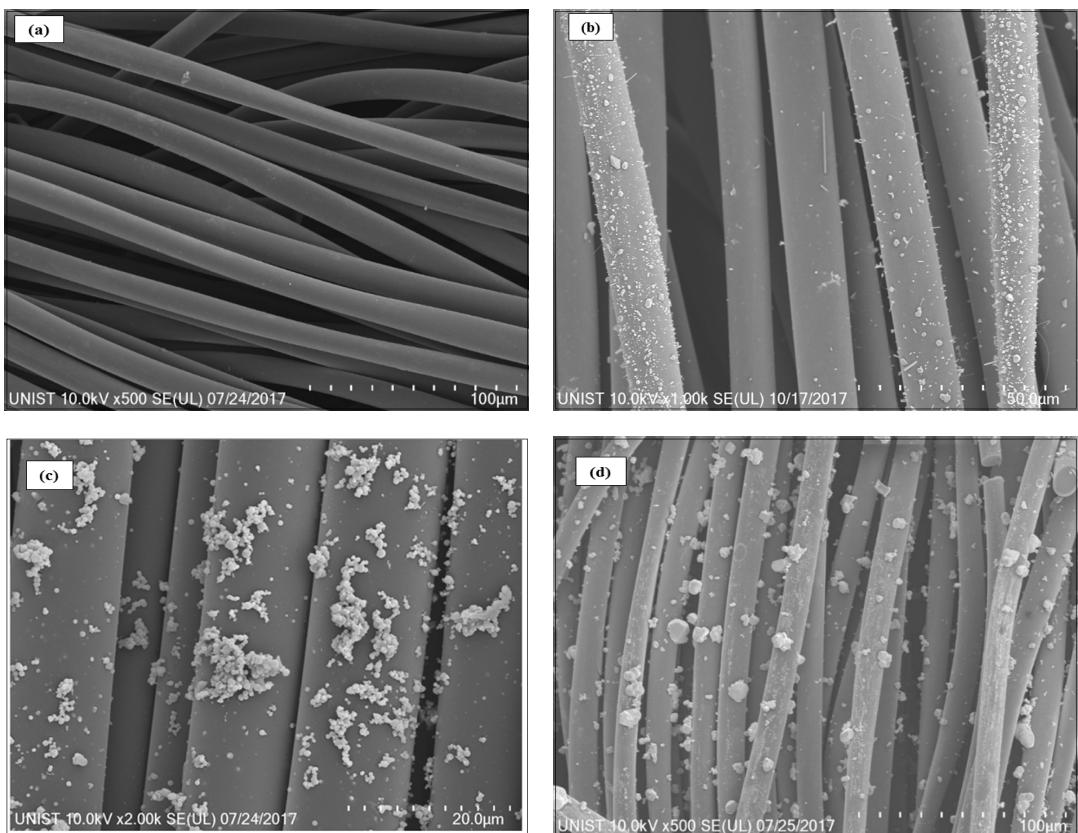
Materials	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{mes} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)
ACF	1,450	1,291	159	0.91	0.68
Cu/ACF	1,417	1,204	213	1.03	0.57
TiO ₂ /ACF	1,406	1,101	305	1.08	0.51
Cu-TiO ₂ /ACF	1,398	997	401	1.12	0.43

S_{BET} : specific surface area, S_{mic} : micropore specific area, S_{mes} : mesopore specific area,

V_t : total pore volume, V_{mic} : micropore volume

3.4.2. SEM-EDX 분석 결과

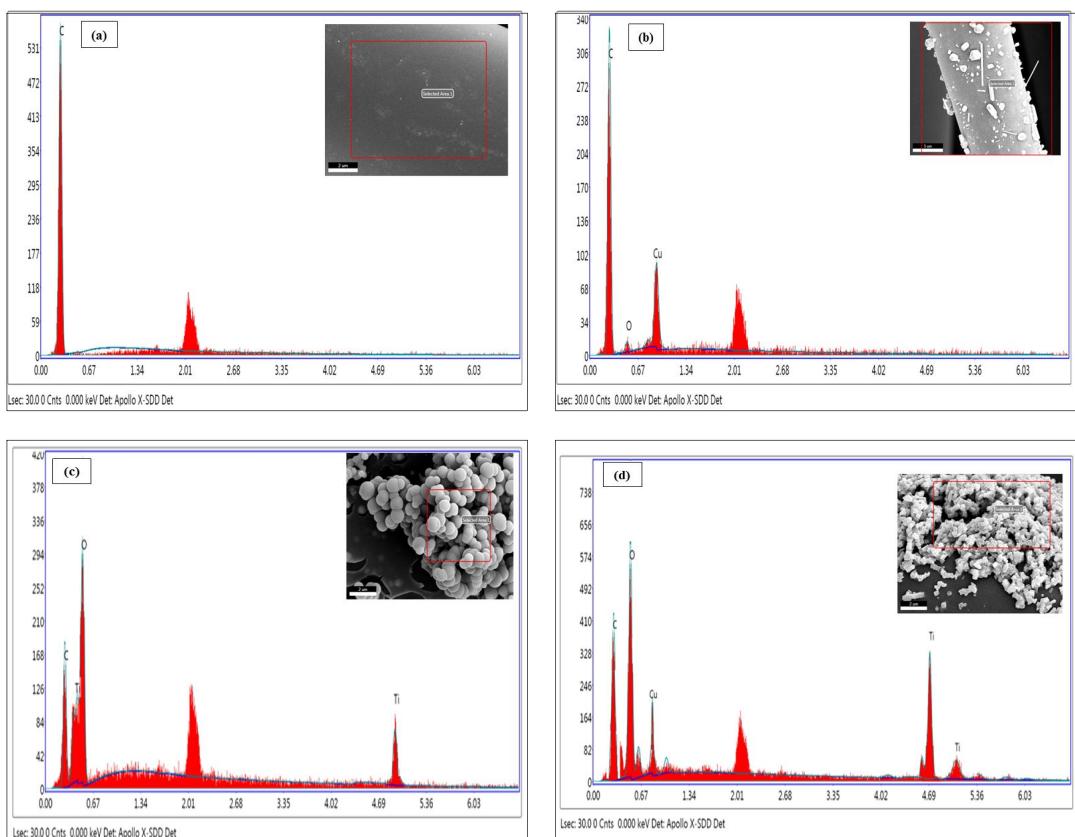
광촉매 물질의 합성 전후의 ACF의 표면 형태를 분석하기 위하여 SEM 분석을 실시하였다. <Figure 3-10>에서 확인할 수 있듯이 순수한 ACF의 표면은 부드럽고 깨끗한 반면, CuO 또는 TiO₂, Cu-TiO₂가 첨가된 ACF에는 다양한 형태의 불순물들이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 불순물들은 광촉매 합성 시 사용된 물질들로 예상이 되며 이들의 성상을 확인하기 위하여 EDX 분석을 실시하였다.



<Figure 3-10> Results of SEM

(a) : ACF, (b) : Cu/ACF, (c) : TiO₂/ACF, (d) Cu-TiO₂/ACF

<Figure 3-11>에는 ACF 표면에 존재하는 물질들에 대한 EDX 분석 결과를 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 ACF에 첨가된 물질에 따라 각 물질에 대한 피크가 나타났으며, ACF 표면에 정착된 Ti, O, Cu의 존재를 확인할 수 있었다. 이에 따라 Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF 합성 과정에서 ACF 표면에 Cu, TiO₂, Cu-TiO₂의 정착이 성공적으로 이루어졌다고 판단된다[120-121].

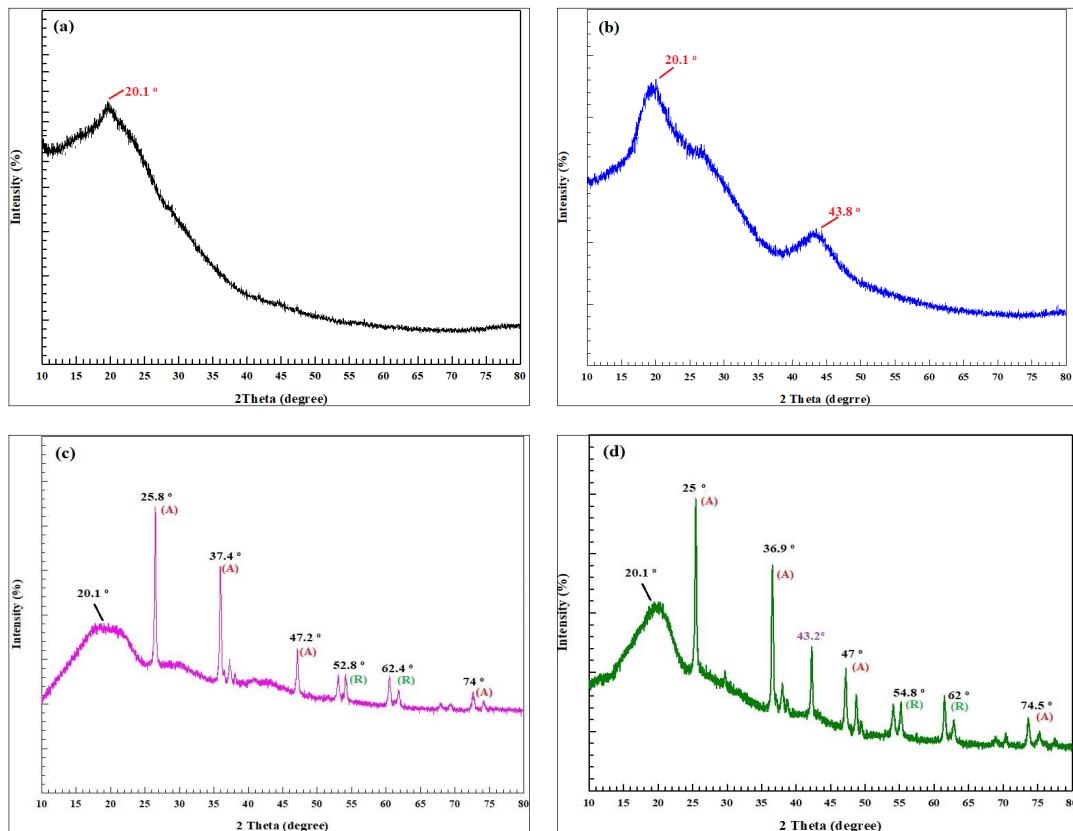


<Figure 3-11> Results of EDX

(a) : ACF, (b) : Cu/ACF, (c) : TiO₂/ACF, (d) Cu-TiO₂/ACF

3.4.3. XRD 분석 결과

XRD 스펙트럼으로 합성된 광촉매/ACF 물질의 상 구조를 파악하였다(<Figure 3-12> 참고). $2\theta = 20.1^\circ$ 에서 피크가 모든 샘플에서 나타났으며 이는 비정질 탄소 결정체로 나타났다[120, 122]. Cu/ACF에서 나타난 $2\theta = 43.8^\circ$ 에서의 피크는 CuO의 특정 피크이다. TiO_2/ACF XRD 결과에서 $25.1^\circ, 37.4^\circ, 47.2^\circ, 74^\circ$ 의 2θ 값에서 강한 피크가 나타났는데 이는 anatase 구조의 TiO_2 를 나타내며, 52.8° 및 62.4° 의 2θ 에서 나타난 피크는 rutile 구조의 TiO_2 를 나타내는 특정 피크이다[123-126]. 이러한 결과는 TiO_2 물질이 ACF 표면에 성공적으로 정착하였음을 의미한다. Cu-TiO₂/ACF의 경우 TiO_2/ACF 에서 나타난 것과 매우 유사한 anatase 및 rutile TiO_2 에 대한 피크가 강하게 나타났으며, 43.2° 의 2θ 값에서 나타난 피크로 CuO의 존재를 확인하였다. 여기에서 2θ 값들이 TiO_2/ACF 의 값들보다 아주 조금씩 좌우로 이동하여 나타나는 경향을 보였는데 이는 Cu와 TiO_2 의 결합으로 인하여 결정격자 내에서 왜곡이 생겼다는 것을 나타낸다[127-129]. 결과적으로 광촉매 물질들이 ACF 표면에 성공적으로 정착하였다는 것을 확인할 수 있었다.



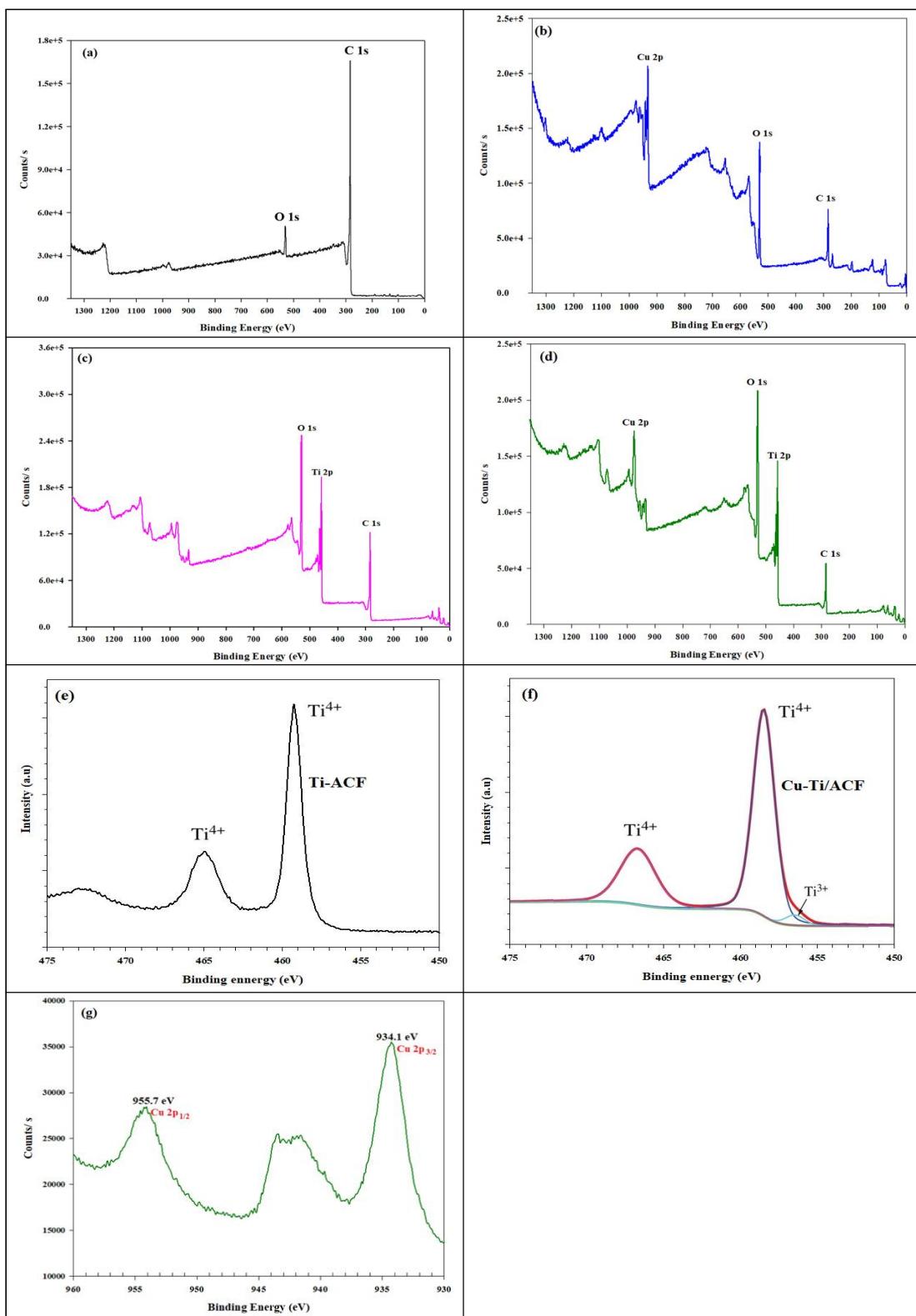
<Figure 3-12> Results of XRD

(a) : ACF, (b) : Cu/ACF, (c) : TiO_2/ACF , (d) Cu-TiO₂/ACF

* (A) : Anatase, (R) : Rutile

3.4.4. XPS 분석 결과

ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF의 화학적 구조 및 산화 상태에 대한 정보를 얻기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. <Figure 3-13>에서 확인할 수 있듯이 순수한 ACF와 비교하여 Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF에서는 Cu 및 Ti 피크가 나타나 이들의 존재를 파악할 수 있었다. <Figure 3-13 (e)>에서 TiO₂/ACF에 대한 결과를 확인해 보면 458.56 eV 및 465.72 eV의 결합에너지에서 강한 피크가 나타났으며 이는 Ti⁴⁺의 형태의 Ti 이온이 존재하는 것을 의미한다. 하지만 <Figure 3-13 (f)>에서 나타낸 Cu-TiO₂/ACF에 대한 XPS 결과에서는 Ti 이온에 대한 피크가 TiO₂/ACF의 피크 보다 조금 넓게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 다중 피크 분석을 실시한 결과 Ti³⁺에 대한 피크를 확인할 수 있었다. Cu의 도핑은 TiO₂ 구조에 결함을 일으켜 산소 결손에 의해 Ti⁴⁺를 Ti³⁺로 환원시키는 작용을 한다[127]. Ti³⁺는 Ti⁴⁺보다 한 개더 많은 전자를 보유하고 있기 때문에 여가된 전자를 더 쉽게 생성할 수 있다. 이렇게 생성된 전자는 광촉매 산화 작용에서 큰 영향을 미치기 때문에 전체적으로 광촉매 성능을 향상시키는 결과를 도출할 수 있다. 또한 <Figure 3-14 (g)>에서는 934.1 eV 및 955.7 eV의 결합 에너지에서 각각 Cu2p 3/2 및 Cu2p 1/2에 대응하는 피크를 확인할 수 있었다. 이에 따라 Cu-TiO₂/ACF에 Cu²⁺ 이온 형태로 Cu가 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.



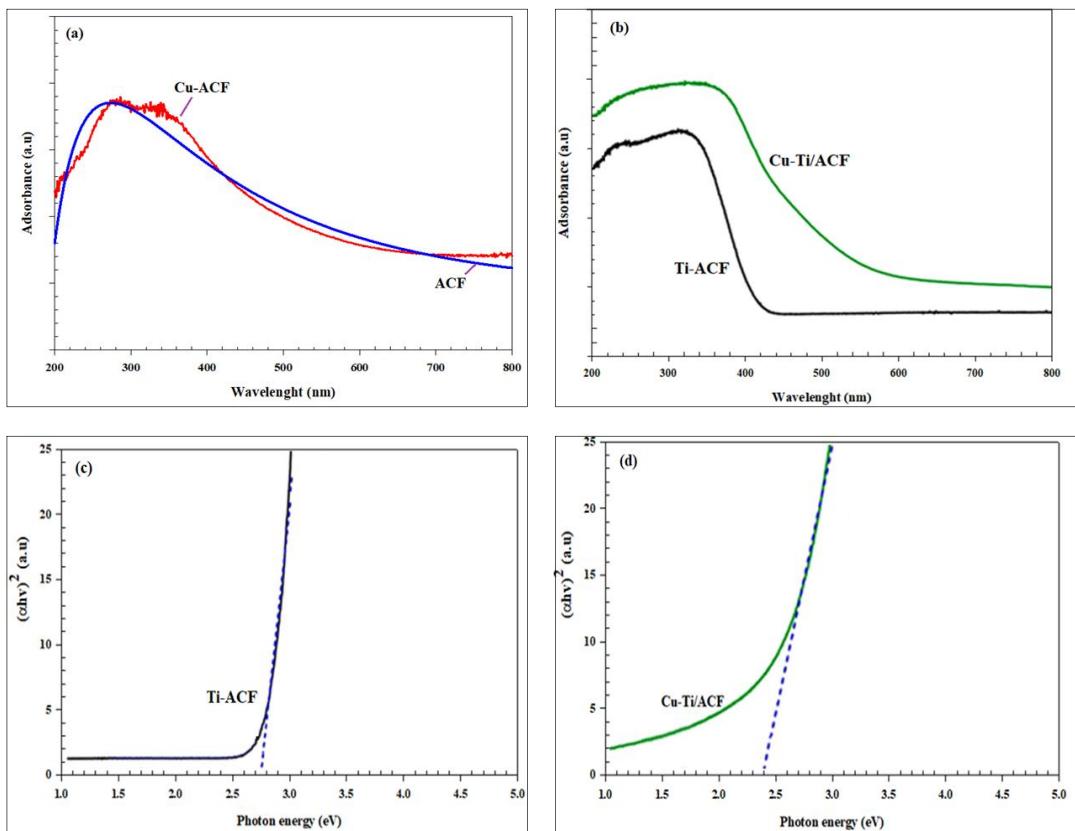
<Figure 3-13> Results of XPS

- (a) : ACF, (b) : Cu/ACF, (c) : TiO₂/ACF, (d) Cu-TiO₂/ACF, (e) Ti in TiO₂/ACF,
 (f) Ti in Cu-TiO₂/ACF, (g) Cu in Cu-TiO₂/ACF

3.4.5. UV-Vis 분석 결과

ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과를 <Figure 3-14>에 나타내었다. <Figure 3 (a)>에서 확인 할 수 있듯이 순수한 ACF 및 Cu/ACF에서는 자외선 및 가시광선 영역의 빛을 모두 흡수하고 있는 것으로 나타났다. 이는 ACF의 표면이 검은색이며 다른 불순물들이 없는 상태이기 때문에 빛을 반사하지 않고 꾸준히 흡수함으로써 나타나는 현상으로 생각된다. 또한 Cu/ACF로 ACF와 비슷한 패턴의 흡광도를 보였는데 이는 ACF 표면에 정착된 Cu 물질이 빛의 흡수 및 반사에 큰 영향을 미치지 않는다는 것으로 파악되며 이는 ACF 표면의 Cu 물질이 광촉매적 역할을 하지 않는다는 것으로 예상할 수 있다. <Figure 3 (b)>에서 TiO₂/ACF와 Cu-TiO₂/ACF의 흡광도 결과를 확인해 보면, TiO₂/ACF의 경우, UV 영역인 400 nm 이하의 영역에서 높은 흡광도를 보였으나, 400 nm 이후의 가시광선 영역에서의 흡광도는 매우 낮은 수준으로 나타나며 빛 흡수가 잘 이루어지지 않고 있다. 이와 반면에 Cu-TiO₂/ACF는 빛 흡수 영역이 400 nm ~ 500 nm 영역 이상까지 확장된 것을 확인할 수 있다. 또한 전체적인 흡광도 패턴이 ACF 및 Cu/ACF와 많이 다르다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 먼저 ACF 표면에 광촉매 물질인 TiO₂ 및 Cu-TiO₂가 충분히 정착되어 ACF 섬유 표면을 잘 감싸고 있기 때문에 ACF 자체의 특성 보다는 광촉매 물질의 특성을 바탕으로 흡광도가 나타나는 것으로 생각된다. 또한 본 연구의 처음 가정대로 Cu를 TiO₂와 합성하여 도핑함으로써, 주로 UV 영역의 빛 에너지를 흡수하여 광촉매 역할을 하는 TiO₂와 달리, 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 광촉매 반응에 사용할 수 있는 물질로 잘 변환되었다는 것을 알 수 있다.

UV-Vis 흡광도 분석 결과를 Kubelka-Munk 함수 및 Tauc 플롯을 사용하여 band-gap 에너지를 확인하였다. <Figure 3 (c), (d)>의 Tauc 플롯을 확인해 보면, TiO₂/ACF의 band-gap 에너지는 약 2.8 eV로 나타났고 Cu-TiO₂에서는 약 2.4 eV로 추정된다. 이러한 결과는 Cu-TiO₂/ACF가 약 500 nm 영역 이상의 가시광선 광원을 효과적으로 흡수 할 수 있을 뿐만 아니라 이를 통한 광촉매적 활성도 향상으로 VOCs의 제거 효율을 향상 시킬 수 있음을 나타낸다.



<Figure 3-14> Results of UV-Vis and band-gap energy

- (a) : ACF and Cu/ACF (UV-Vis), (b) : TiO₂/ACF and Cu-TiO₂/ACF (UV-Vis),
- (c) : TiO₂/ACF (Tauc plot), (d) Cu-TiO₂/ACF (Tauc plot)

3.4.6. 결론

본 연구는 가시광선 조사 하에서 VOCs를 효율적으로 제거하기 위하여 ACF를 매질로 하는 고효율의 광촉매 물질을 개발하는데 목적이 있다. 이러한 물질에 대한 특성, 형태, 구조, 표면적 등에 대한 전체적인 성상을 분석하기 위하여 SEM-EDX, XRD, XPS, UV-Vis, BET 등의 분석 기기들을 활용하여 분석을 진행하였다. 광촉매 물질을 정착시킨 ACF는 표면적 및 공극 부피가 매우 높게 나타나 VOCs 제거를 위한 흡착 효율이 높을 것으로 판단된다. 또한 EDX, XRD, XPS 분석 결과에 따르면 광촉매 물질들이 ACF 표면에 성공적으로 정착되었음을 확인할 수 있었다. UV-Vis 분석에서는 Cu-TiO₂/ACF 물질이 약 2.4 ev의 band-gap 에너지를 가지고 있음을 알 수 있었고, 전체 흡광도 결과에 따라 가시광선 영역의 빛을 이용하여 광촉매 활성도를 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 SEM 분석 결과를 통해 ACF 표면에 광촉매 물질이 존재하고 있는 형태를 파악하였다. 이러한 모든 결과에서 광촉매 물질들이 성공적으로 ACF 표면에 정착하였고, 가시광선 조사 하에서 사용 가능한 광촉매 물질로써 활용이 가능하다는 것을 확인하였다.

제 4 장 수질 속 휘발성유기화합물 제거 연구 결과

4.1. 연구에 사용된 휘발성유기화합물(벤젠, 툴루엔, 니트로벤젠)의 특성

본 연구에서는 많은 유해한 VOCs 중 벤젠, 툴루엔, 니트로벤젠을 제거 연구 목표 물질로 정하였다. 이들은 낮은 농도에서도 인체 건강 및 환경에 매우 유해한 영향을 보이며 VOCs 물질 내에서도 비교적 많은 비중을 차지하는 물질들이다[130-131]. 거에는 벤젠이 접착제 및 도료용 유기 용제로 널리 사용되었지만 벤젠의 발암성이 확인된 이후 상대적으로 독성이 낮은 툴루엔 또는 자일렌으로 대체되었다. 벤젠과 툴루엔의 주요 공급원은 화학공정, 도료, 플라스틱, 고무 및 휘발유의 증발 배출과 자동차 배기가스, 담배 연기 등이 있다[132-134]. 또한 많은 양의 툴루엔은 염료, 물감 잉크, 폭발물 및 의약품의 합성을 위한 기본 화학물질로 사용된다. 발암성 물질인 니트로벤젠은 염료, 폭발물 및 살충제와 같은 여러 유형의 제품 생산에 널리 사용된다. 이는 폭발물 제조, 유기화학물질 및 플라스틱 제조 시 많이 유출되어 수질 속에 존재하며 낮은 농도에서도 생태계 및 인체 건강에 높은 위험을 초래할 수 있다[135-137]. 각 물질에 대한 기본적인 특성을 <Table 4-1>에 요약하였다.

<Table 4-1> Basic properties of Benzene, Toluene, and Nitrobenzene

Characteristics	Benzene	Toluene	Nitrobenzene
Structure			
Molecular weight (g/mol)	78.11	92.13	123.06
Formula	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₆ H ₅ NO ₂
Solubility (mg/L, 20 °C)	1,790	520	1,900

4.2. 실험 설계

4.2.1. 흡착 실험

광촉매 성능을 확인하기에 앞서 본 연구에서는 VOCs에 대하여 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF가 가지고 있는 흡착 성능에 대한 실험을 실시하였다. 흡착 성능에 대한 실험에서는 용액의 pH, 흡착제 투입량, VOCs 초기 농도, 반응 시간 등과 같은 요소의 변화에 따른 VOCs 제거 효율을 확인하고자 하였으며, 모든 실험은 암막 시스템으로 빛을 차단한 후 실행되었다. 흡착 실험 후 모든 시료는 Whatman 45 μm 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. VOCs의 제거 효율은 다음 식(11)에 따라 계산되었다.

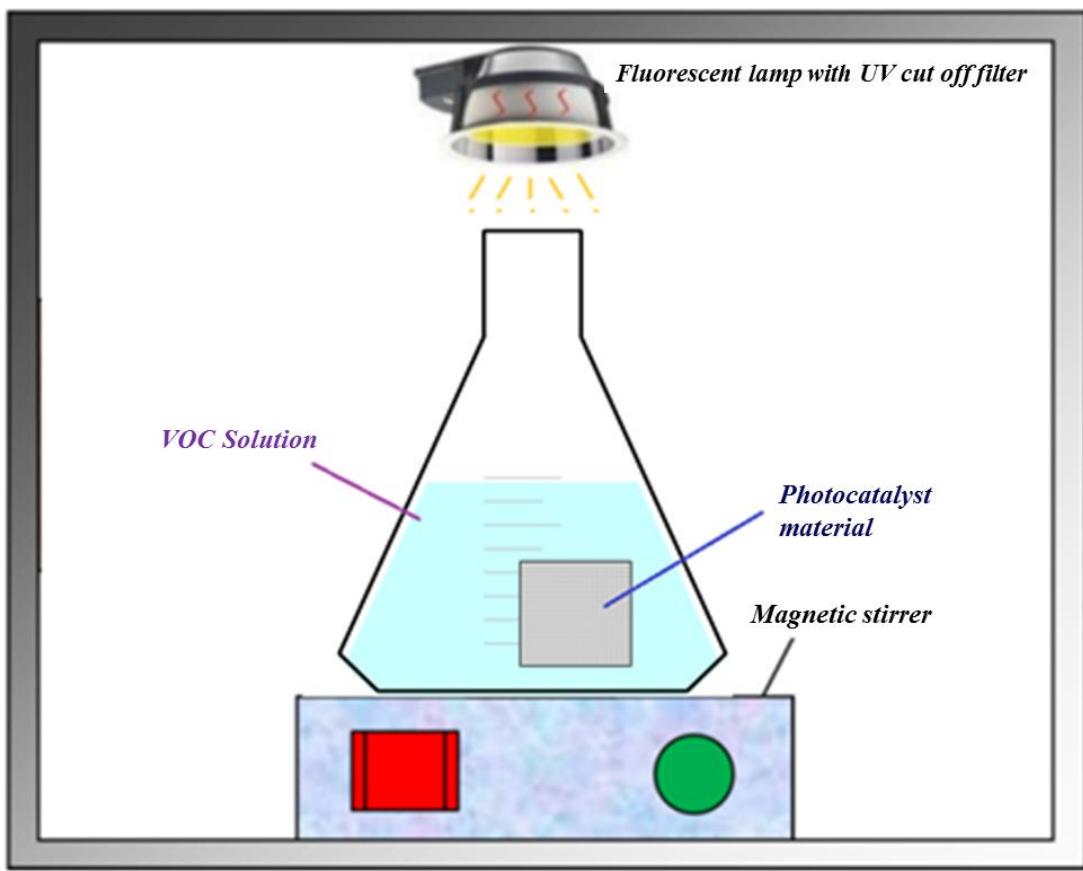
$$\text{제거효율 (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

C₀ : VOCs 초기농도

C_e : VOCs 최종농도

4.2.2. 광촉매 산화 실험

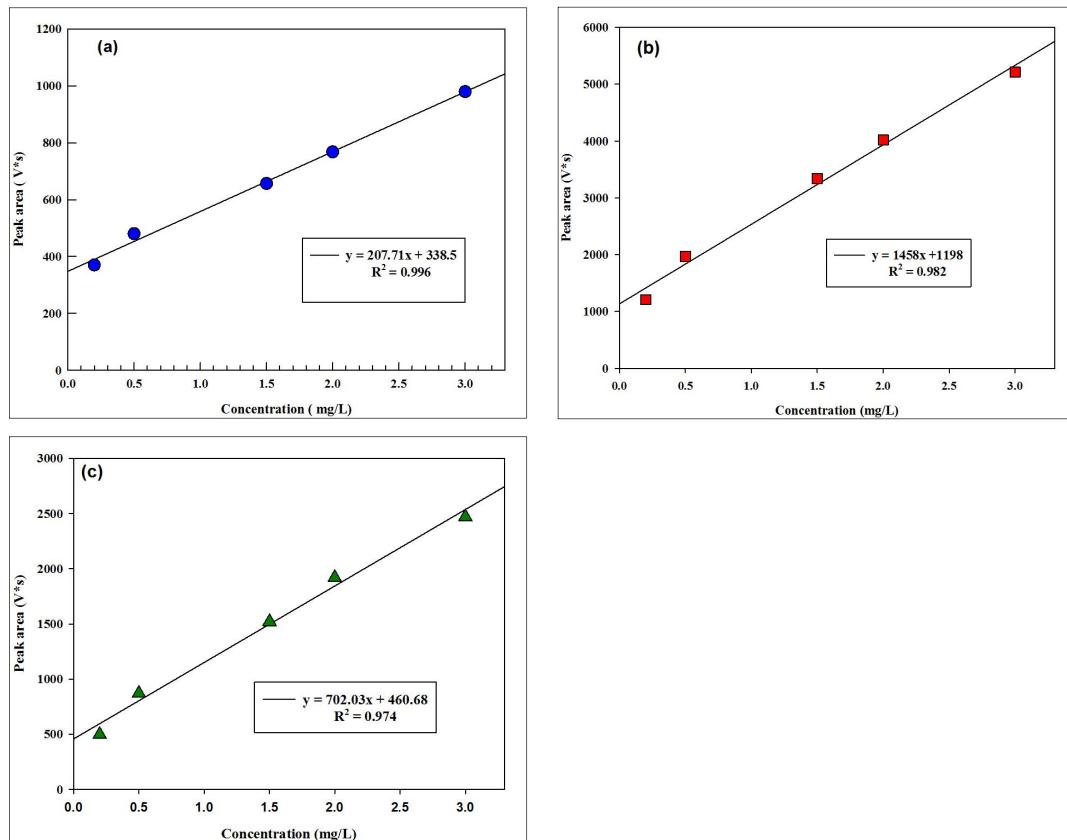
광촉매 산화에 의한 VOCs 제거 실험은 <Figure 4-1>과 같은 광촉매 반응기에서 수행되었다. 먼저 VOCs가 포함된 용액이 담긴 비커에 광촉매 물질을 침지하고 용액 내 VOCs 물질과 광촉매 물질의 접촉성을 높이기 위하여 자기교반기 위에 비커를 설치하였다. 광원은 UV 차단 필터가 설치된 형광등(Thai Toshiba Fluorescent Lamp Co., Ltd)을 사용하였다. 실험 도중 주변 광원의 영향을 받지 않도록 폐쇄된 암막 시스템에서 실험을 진행하였다. 광원을 켜기 전 용액을 암막 시스템 안에서 60 분 동안 교반 시켜 용액 속 VOCs와 합성된 광촉매 물질 간의 흡착을 일으켜 이 후의 광촉매 작용에 흡착이 영향을 미치지 않도록 하였다. 실험이 끝난 후 비커를 꺼내어 Whatman 45 μm 멤브레인 필터를 사용하여 용액을 여과시켰다. 이 후 가스크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)를 사용하여 VOCs들의 농도 변화를 관찰하였다. VOCs의 제거 효율은 식(11)과 같은 방법으로 계산되었다. 마지막으로 광촉매 산화 실험에 사용된 광촉매 물질의 표면에 부착된 잔존 유기화합물의 제거를 위하여 상온 22 ± 1 °C에서 10 % 과산화수소(H₂O₂) 용액 50 mL 속에 광촉매 물질을 120분간 방치하고, 반응이 완료된 광촉매 물질을 증류수로 여러 차례 씻은 후 80 °C에서 5 시간 동안 건조시켜 같은 실험을 반복하였다.



<Figure 4-1> Schematic diagram of the photocatalytic reactor to reduce VOCs in water

4.2.3. QA/QC

ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF를 사용하여 수행된 벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔 제거 실험 전후 VOCs 물질의 정량분석은 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장착된 GC (Agilent 820A, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였다. Dichloromethane을 사용하여 시료에서 벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔을 추출하였으며 2-fluorotoluene을 내부 표준물질로 사용하였다. 컬럼은 Agilent DB-5MS capillary column(30 m 길이, 0.25 mm i.d., 0.25 μm 필름두께)을 사용하였으며, 1.5 mL/min의 유속에서 carrier 가스로 N₂를 사용하였다. GC 분석 시 초기 온도를 50 °C에서 7 분으로 설정한 다음, 5 °C/min으로 110 °C까지 증가시키고 이 후 20 °C/min으로 300 °C까지 증가시킨 후 10 분 동안 유지하였다. 시료의 주입은 split 비율 7에서 온도는 270 °C로 유지 하였고, FID 온도는 300 °C로 설정하였다. 분석된 결과는 GC 피크 면적을 기준으로 정량적 계산을 수행하였다. 벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔에 대하여 0.2, 0.5, 1.5, 2.0, 3.0 mg/L의 calibration 표준 용액을 사용하여 calibration curve를 얻었으며 <Figure 4-2>와 같이 각 물질별로 우수한 상관 계수를 나타내었다.

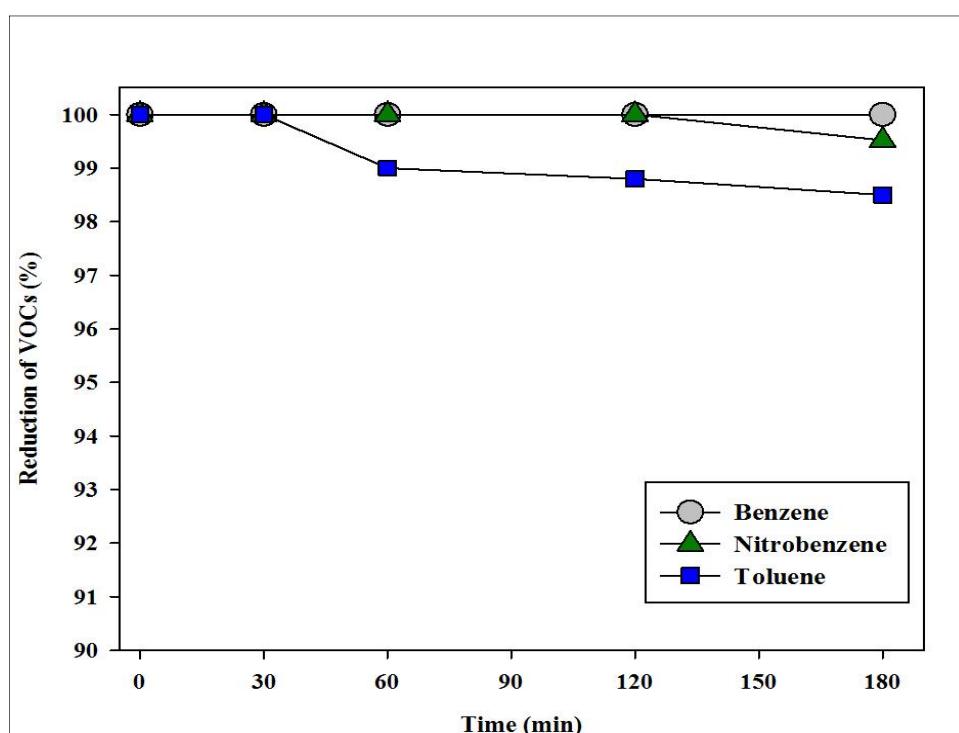


<Figure 4-2> Calibration curve for VOCs

(a) : Benzene, (b) : Nitrobenzene (c) : Toluene

4.2.4. VOCs 증발에 대한 광 영향 분석

수중 VOCs의 증발에 대한 광원의 영향을 알아보기 위하여 광촉매 물질을 추가하지 않고 VOCs 제거 실험을 실시하였다. 광원은 180 분 동안 조사되었으며, VOCs 농도는 50 ml 용액 내에서 30 mg/l로 하여 실험을 진행하였다. <Figure 4-3>에서 결과를 확인해 보면, 광원이 조사되는 시간 동안 벤젠의 농도는 변화가 없었으며, 니트로벤젠 및 툴루엔은 약 1 ~ 1.5 %의 아주 미세한 변동이 있었다. 하지만 그 변화의 양이 크지 않고 VOCs 제거 효율 결과에 대한 오차 범위 안에 있기 때문에 무시해도 될 것으로 판단된다.



<Figure 4-3> Effect of light for evaporation of VOCs

4.3. 실험 결과

4.3.1. pH 변화에 따른 VOCs 제거 효율

VOCs가 포함된 용액의 pH 변화(pH 4.0, 6.0, 8.0, 10.0)에 따른 합성된 광촉매들의 VOCs 제거 효율을 확인하였다. 광촉매 반응을 위한 광원 조사 전에 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF를 흡착 평형 상태로 만들기 위하여 빛 조사 없이 60 분 동안 방치하였다. 암막 상태에서 흡착에 의한 VOCs 제거 효율은 전체적으로 pH 6.0 정도의 산도에서 가장 높은 효율을 나타내었다. 벤젠의 경우 ACF 33.4 %, Cu/ACF 34.2 %, TiO₂/ACF 35.7 %, Cu-TiO₂/ACF 36.1 %의 최대 효율을 보였다. 니트로벤젠에 대한 최대 효율은 ACF 42.1 %, Cu/ACF 44.5 %, TiO₂/ACF 45.7 %, Cu-TiO₂/ACF 47.3 %로 나타났으며, 툴루엔은 ACF 46.8 %, Cu/ACF 47.9 %, TiO₂/ACF 50.2 %, Cu-TiO₂/ACF 52.9 %의 최대 효율을 나타냈다. VOCs 제거 효율은 pH 6.0에서 최대치를 나타내었고 이후 pH가 상승함에 따라 효율이 감소하는 경향을 보였다. Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF는 point of zero charge가 약 6.20 이하의 값을 가지고 있기 때문에 pH 6.0 이하의 용액에서는 각 광촉매 물질의 표면이 양의 전하를 가지게 된다. 이에 따라 벤젠, 니트로벤젠, 툴루엔의 음의 전하와의 정전기적 인력으로 인하여 광촉매 물질과 VOCs이 좀 더 쉽게 접촉할 수 있게 됨으로써 VOCs 제거 효율이 높아지는 것으로 판단된다. 하지만 pH 4.0의 경우 pH 6.0 보다 조금 낮은 제거 효율을 보이고 있는데, 이는 pH가 낮아짐에 따라 H⁺ 이온이 매우 증가하여 포화된 H⁺ 이온으로 인하여 VOCs 물질들의 유동성을 억제하는 효과와 함께, VOCs 물질들과 H⁺ 이온의 상호작용에 의한 음전하의 상쇄가 많이 이루어 질 것으로 예상된다. 이러한 이유로 point of zero charge 부근의 pH인 pH 6.0보다 낮은 제거 효율 결과를 나타내는 것으로 예상된다. 또한 pH가 pH 6.0를 초과하면서부터는 광촉매 물질의 표면이 음전하를 띠게 되기 때문에 VOCs 물질에 대한 반발력이 점차적으로 상승하면서 VOCs와 광촉매 물질 간의 반응을 방해하는 것으로 생각된다 [138-139].

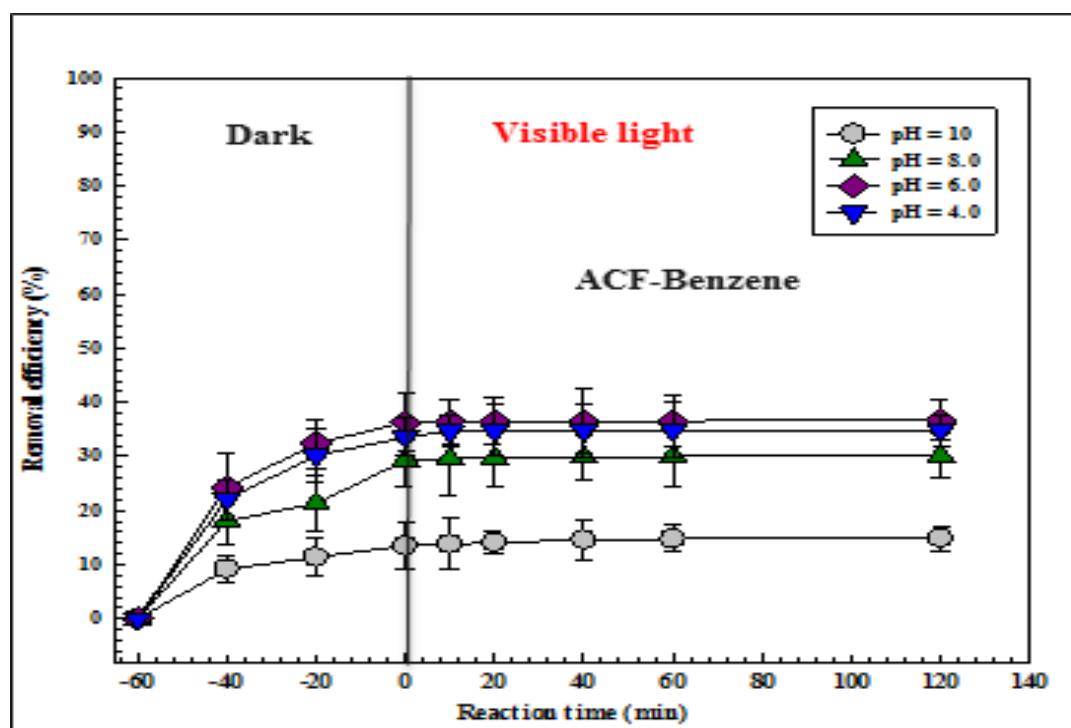
60 분간의 암막 시스템 내에서의 반응으로 흡착 포화 상태에 이른 후 광원을 조사하여 광촉매 물질들의 VOCs 물질들에 대한 제거 효율을 확인하였다. ACF 및 Cu/ACF에서는 광원을 조사하는 중에도 앞서 포화된 흡착 반응 이후의 제거 효율을 유지하였다. 이는 ACF 및 Cu/ACF에 빛 에너지가 도달하여도 어떠한 광촉매적 반응이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF에서는 광원을 조사하는 순간부터 VOCs 제거 효율이 짧은 시간 안에 급속도로 증가하는 경향을 보였다. 120 분 동안의 반응 시간 이 후 벤젠의 최대 제거효율은 TiO₂/ACF 51.5 %, Cu-TiO₂/ACF 72 %를 보였고, 니트로벤젠은 TiO₂/ACF 65.4 %, Cu-TiO₂/ACF 93.1 %를 보였으며, 마지막으로 툴루엔은 TiO₂/ACF 69.3 %, Cu-TiO₂/ACF 97.2 %의 최대 제거효율을 보였다. 이와 같은 가시광선 조사에 따른 광촉매 산화 작용에 의한

VOCs 제거 효율 결과에서는 앞선 광원 조사 없이 암막 시스템에서 실행된 흡착 실험 결과와는 다르게 pH 4.0에서의 제거 효율보다 pH 8.0 및 pH 10.0에서의 VOCs 제거 효율이 높게 나타났다. 이러한 현상은 강한 산성을 가지는 용액 보다는 알칼리 성질을 가지는 용액이 광촉매에 의한 VOCs 분해에 더 적합하다는 것을 나타낸다. 앞서 언급하였듯이 암흑 조건에서는 벤젠, 니트로벤젠, 툴루엔과 같은 VOCs 물질들이 알칼리성 pH에서 나타나는 광촉매 물질 표면의 음전하로 인하여 표면에 흡착되기 어렵다. 하지만 광원이 조사되고 있는 알칼리성 용액에서는 pH가 높아짐에 따라 많아지는 OH⁻ 이온과 광원이 조사됨에 따라 광촉매 물질에서 생성되는 정공(h^+)이 반응하여 활성화된 OH[•] 라디칼을 형성하게 된다. 이렇게 생성된 OH[•] 라디칼에 의하여 VOCs 물질들이 산화됨으로써 전체적인 제거 효율이 높아지는 것으로 판단된다[140-142].

<Table 4-2 (a)> Removal efficiency of Benzene by ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	9.2	18.1	24.3	22.1
	-20	11.4	21.3	32.4	30.2
	0	13.5	29.3	36.4	33.6
Visible light	10	13.8	29.6	36.5	34.7
	20	14.1	29.7	36.6	34.8
	40	14.6	29.9	36.6	34.9
	60	14.8	30.0	36.6	34.9
	120	14.9	30.1	36.8	34.9

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

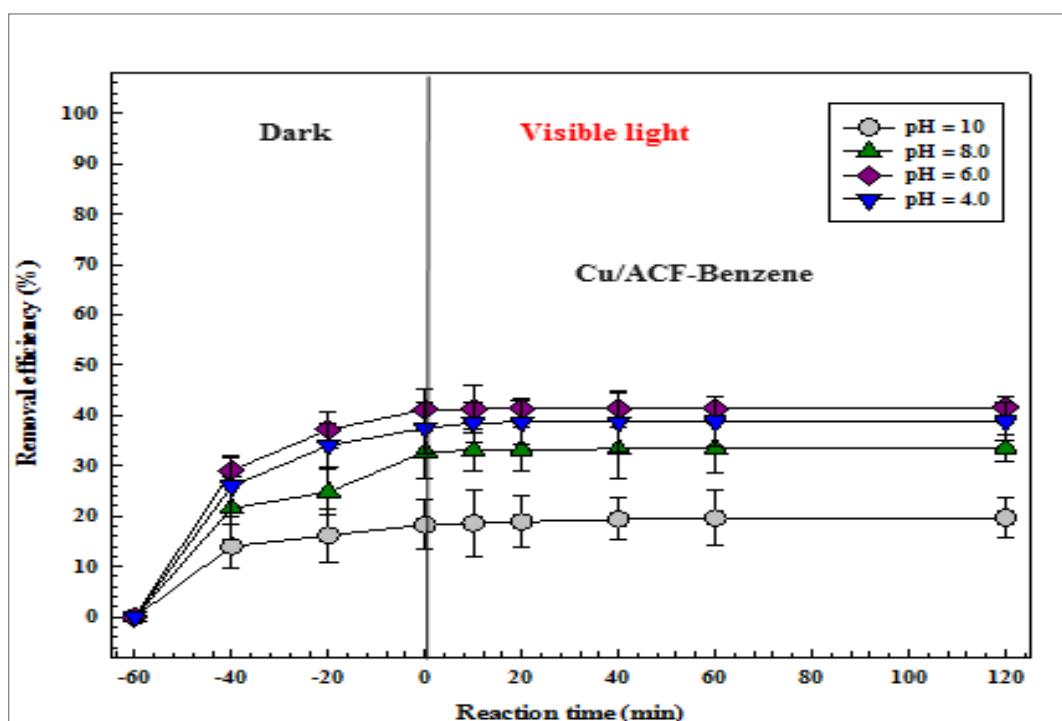


<Figure 4-4 (a)> Removal efficiency of Benzene by ACF in pH variation

<Table 4-2 (b)> Removal efficiency of Benzene by Cu/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	14.0	21.6	29.1	26.0
	-20	16.2	24.8	37.2	34.1
	0	18.3	32.8	41.2	37.5
Visible light	10	18.6	33.1	41.3	38.6
	20	18.9	33.2	41.4	38.7
	40	19.4	33.4	41.4	38.8
	60	19.6	33.5	41.4	38.8
	120	19.7	33.6	41.6	38.8

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

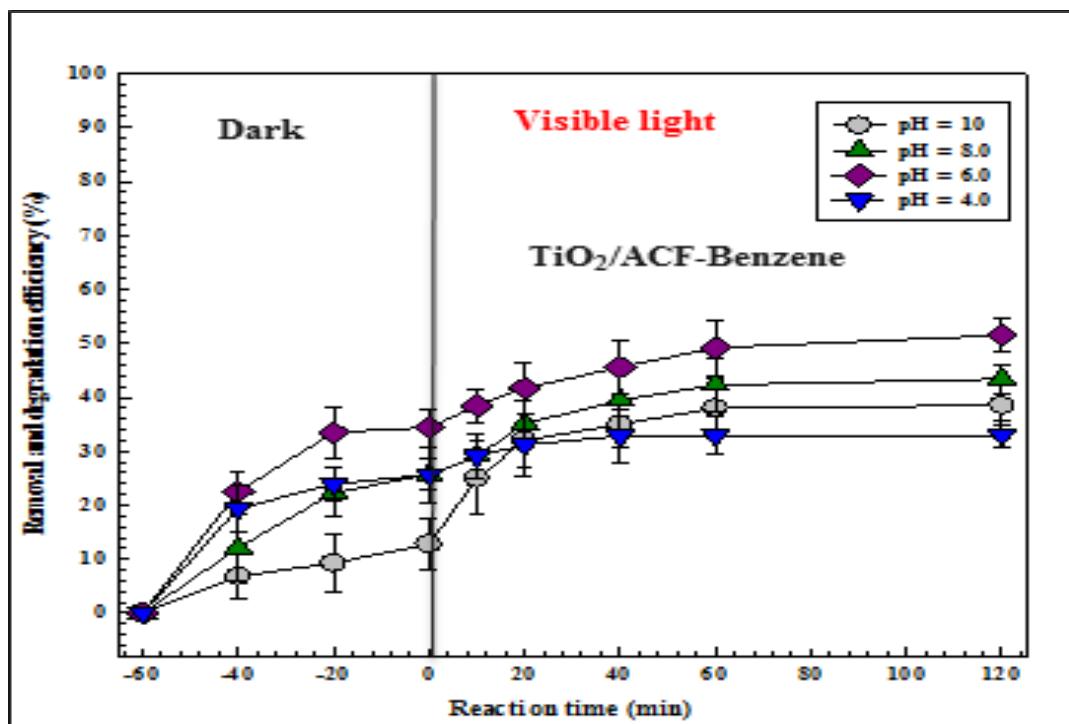


<Figure 4-4 (b)> Removal efficiency of Benzene by Cu/ACF in pH variation

<Table 4-2 (c)> Removal efficiency of Benzene by TiO₂/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	6.8	12.1	22.5	19.4
	-20	9.3	22.3	33.5	23.9
	0	12.8	25.7	34.4	25.7
Visible light	10	25.0	29.1	38.4	29.1
	20	32.0	35.1	41.7	31.2
	40	35.0	39.5	45.6	32.8
	60	38.0	42.3	49.2	32.9
	120	38.5	43.4	51.5	33.0

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, dose = 0.1 g, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm

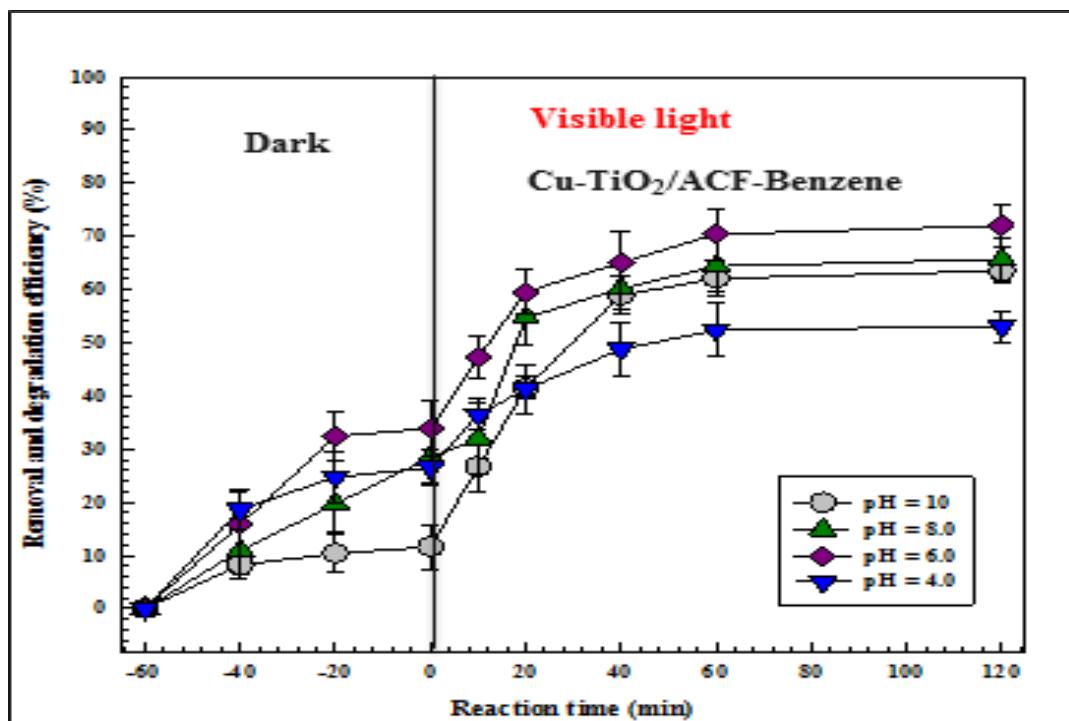


<Figure 4-4 (c)> Removal efficiency of Benzene by TiO₂/ACF in pH variation

<Table 4-2 (d)> Removal efficiency of Benzene by Cu-TiO₂/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	8.2	10.9	15.8	18.6
	-20	10.4	19.7	32.4	24.7
	0	11.6	28.4	33.9	26.5
Visible light	10	26.7	32.0	47.3	36.5
	20	41.5	54.7	59.6	41.3
	40	58.9	60.2	65.1	48.8
	60	62.1	64.4	70.4	52.4
	120	63.5	65.7	72.0	53.1

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light >400 nm

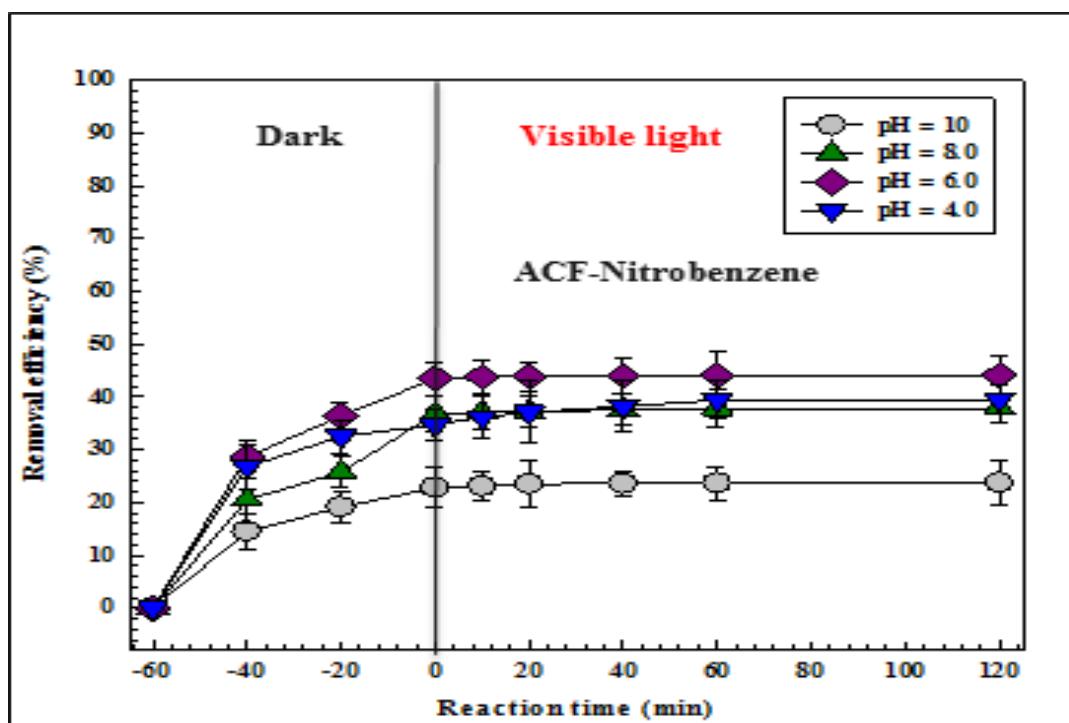


<Figure 4-4 (d)> Removal efficiency of Benzene by Cu-TiO₂/ACF in pH variation

<Table 4-3 (a)> Removal efficiency of Nitrobenzene by ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	14.5	20.5	28.7	26.8
	-20	19.1	25.7	36.4	32.5
	0	22.8	36.8	43.5	34.7
Visible light	10	23.1	37.1	43.8	36.2
	20	23.5	37.2	43.9	37.1
	40	23.6	37.6	44.0	38.2
	60	23.7	37.8	44.1	39.4
	120	23.7	37.9	44.1	39.5

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

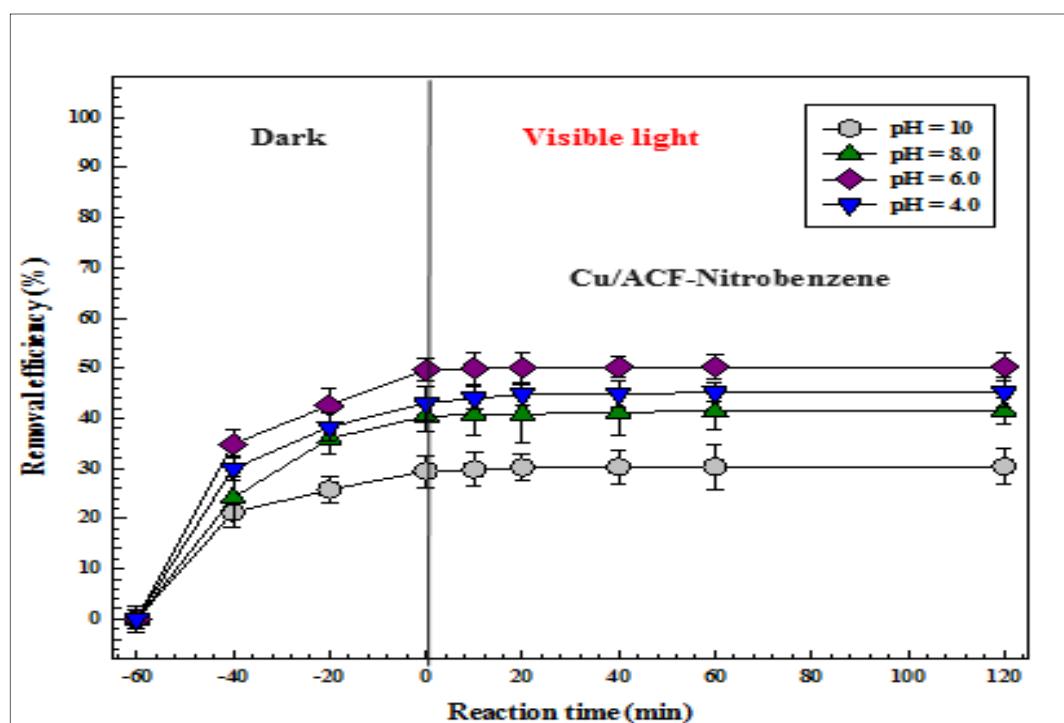


<Figure 4-5 (a)> Removal efficiency of Nitrobenzene by ACF in pH variation

<Table 4-3 (b)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	21.2	24.2	34.9	30.0
	-20	25.8	36.0	42.6	38.3
	0	29.5	40.5	49.7	43.0
Visible light	10	29.8	40.8	50.0	44.0
	20	30.2	40.9	50.1	44.8
	40	30.3	41.3	50.2	44.9
	60	30.4	41.5	50.3	45.2
	120	30.4	41.5	50.3	45.2

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

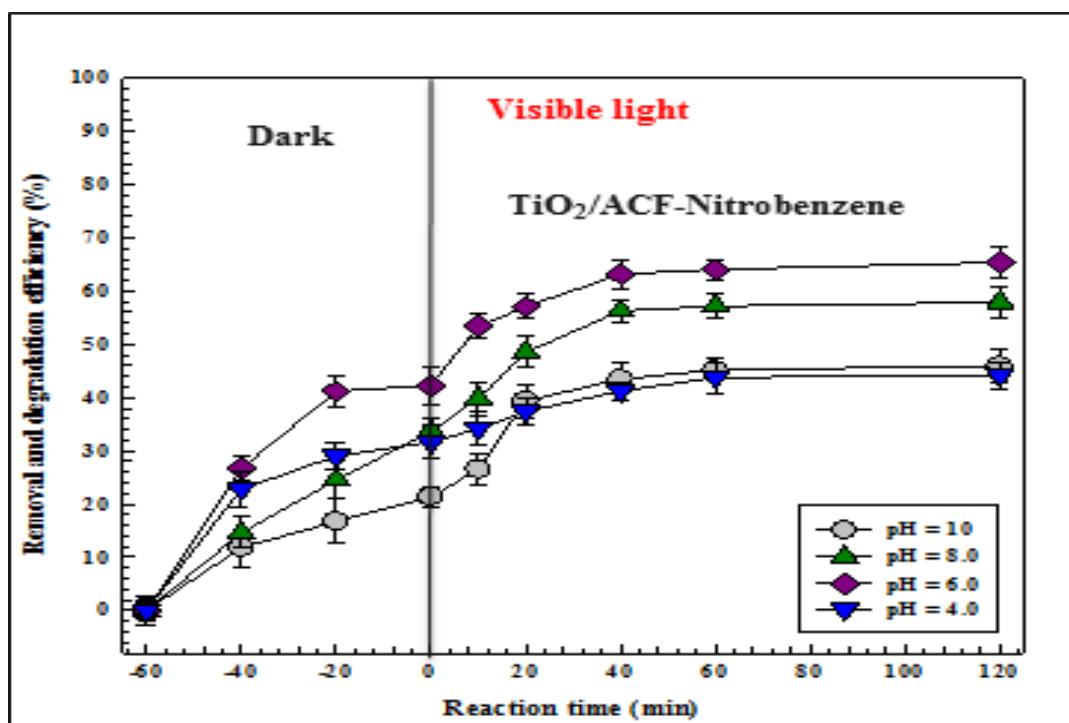


<Figure 4-5 (b)> Removal efficiency of nitrobenzene by Cu/ACF in pH variation

<Table 4-3 (c)> Removal efficiency of Nitrobenzene by TiO₂/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	11.8	14.6	26.7	22.8
	-20	16.7	24.5	41.2	29.0
	0	21.4	33.7	42.3	31.6
Visible light	10	26.5	39.8	53.4	34.2
	20	39.4	48.5	57.1	37.4
	40	43.5	56.3	63.2	41.2
	60	45.2	57.2	64.1	43.8
	120	46.0	57.9	65.4	44.2

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, dose = 0.1 g, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm

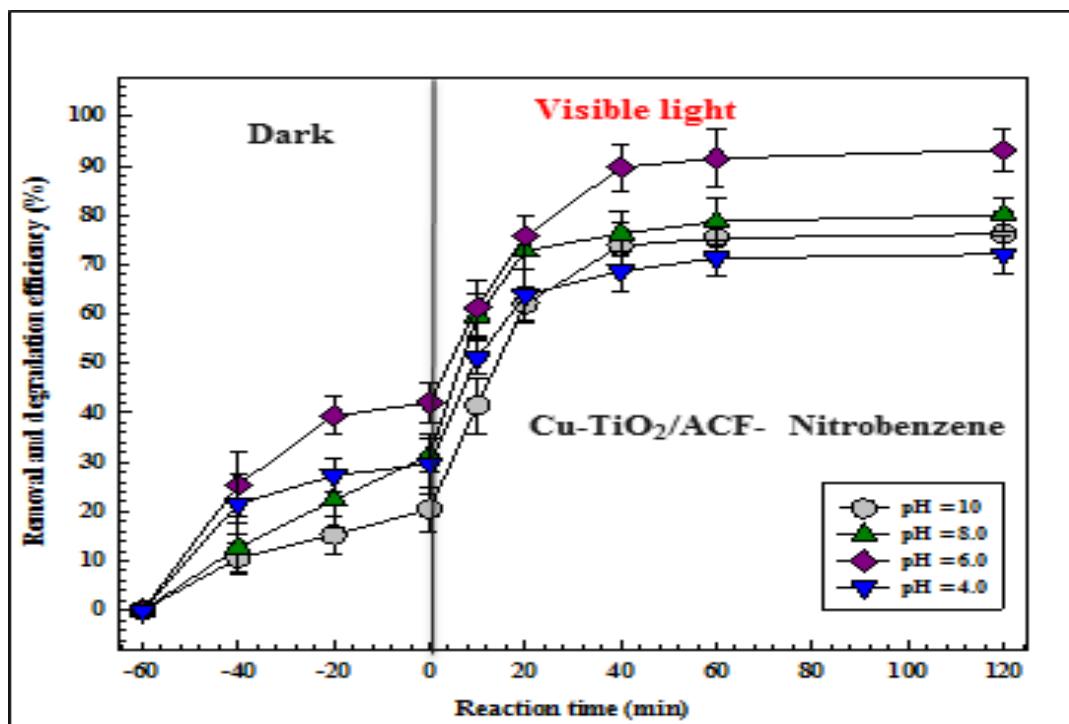


<Figure 4-5 (c)> Removal efficiency of Nitrobenzene by TiO₂/ACF in pH variation

<Table 4-3 (d)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu-TiO₂/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	10.6	12.7	25.4	21.6
	-20	15.3	22.3	39.4	27.3
	0	20.5	31.4	42.1	29.7
Visible light	10	41.5	59.6	61.3	51.1
	20	62.1	72.8	75.8	63.8
	40	73.8	76.3	89.7	68.7
	60	75.4	78.7	91.5	71.3
	120	76.2	80.1	93.2	72.1

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light >400 nm

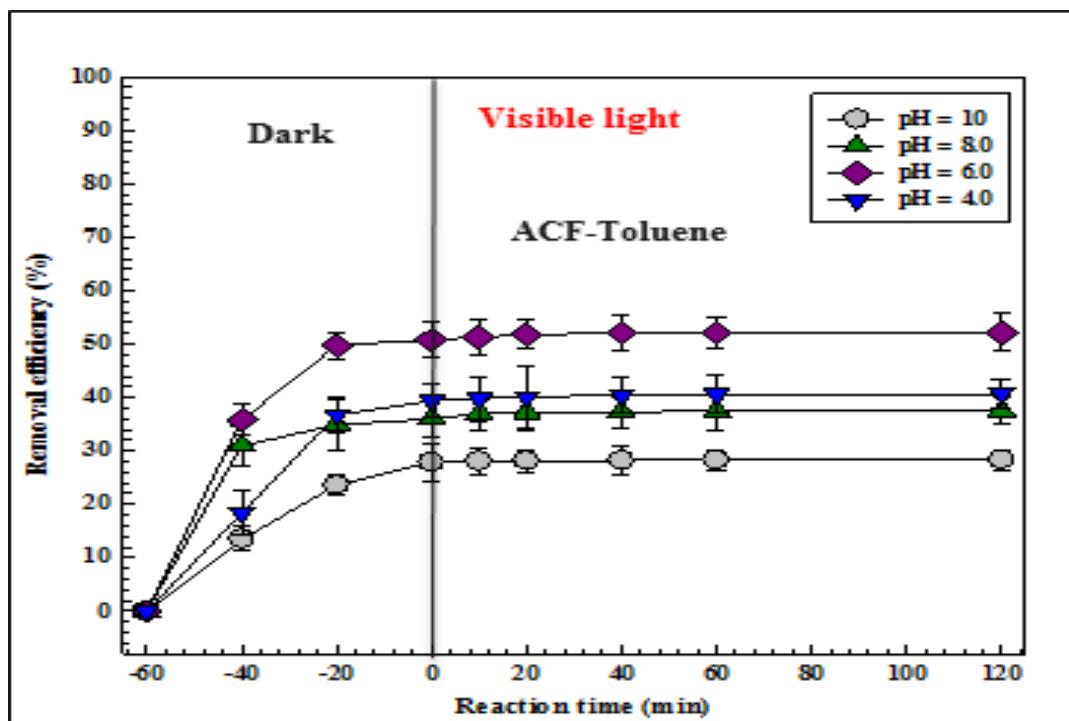


<Figure 4-5 (d)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu-TiO₂/ACF in pH variation

<Table 4-4 (a)> Removal efficiency of Toluene by ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	13.5	31.0	35.8	18.4
	-20	23.6	34.9	49.8	36.8
	0	27.9	36.0	50.8	39.4
Visible light	10	28.1	37.0	51.3	39.8
	20	28.2	37.2	51.8	40.1
	40	28.3	37.3	52.1	40.5
	60	28.3	37.5	52.2	40.6
	120	28.4	37.5	52.2	40.7

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

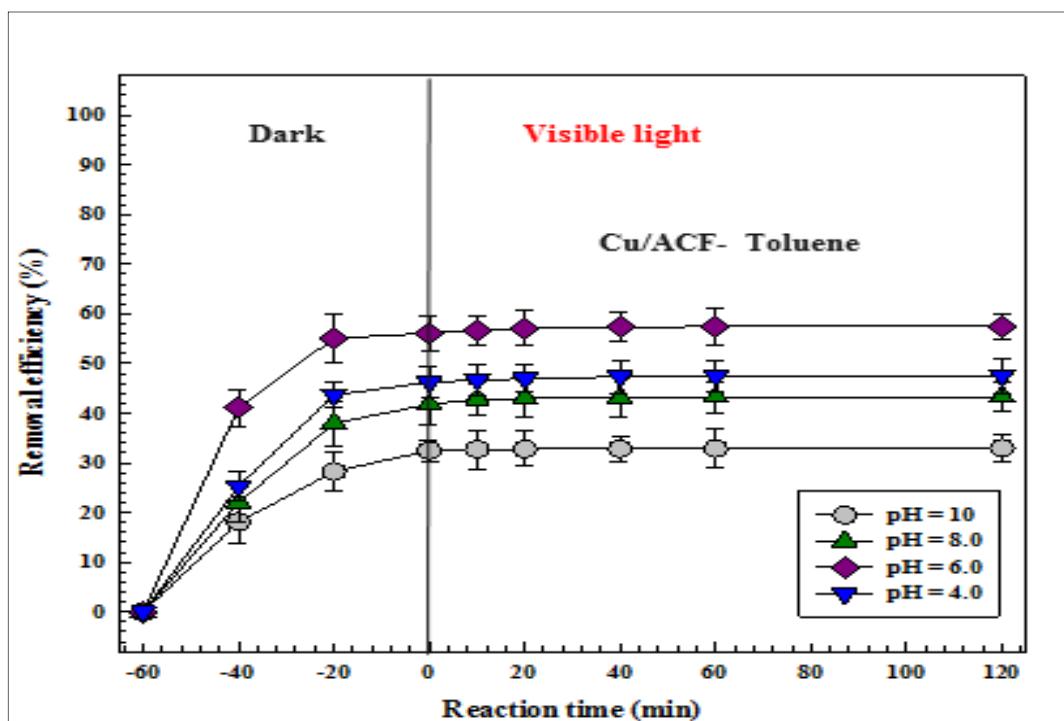


<Figure 4-6 (a)> Removal efficiency of Toluene by ACF in pH variation

<Table 4-4 (b)> Removal efficiency of Toluene by Cu/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	18.1	22.0	41.1	25.2
	-20	28.2	38.0	55.1	43.7
	0	32.5	41.8	56.2	46.3
Visible light	10	32.7	42.8	56.6	46.7
	20	32.8	43.0	57.1	47.0
	40	32.9	43.1	57.4	47.4
	60	32.9	43.3	57.5	47.5
	120	33.0	43.3	57.5	47.6

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

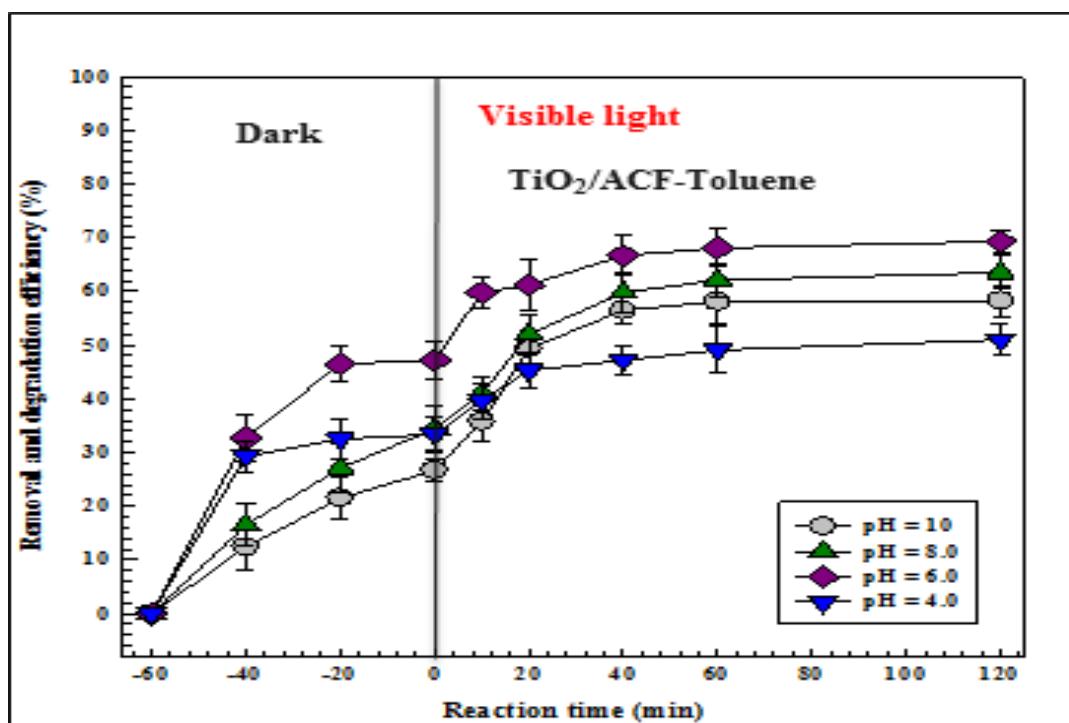


<Figure 4-6 (b)> Removal efficiency of Toluene by Cu/ACF in pH variation

<Table 4-4 (c)> Removal efficiency of Toluene by TiO₂/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	12.4	16.5	32.7	29.3
	-20	21.5	27.1	46.5	32.5
	0	26.7	34.4	47.2	33.4
Visible light	10	35.8	41.0	59.8	39.7
	20	49.3	52.0	61.2	45.3
	40	56.5	59.8	66.7	47.2
	60	58.1	62.1	68.1	49.1
	120	58.3	63.5	69.3	51.0

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light >400 nm

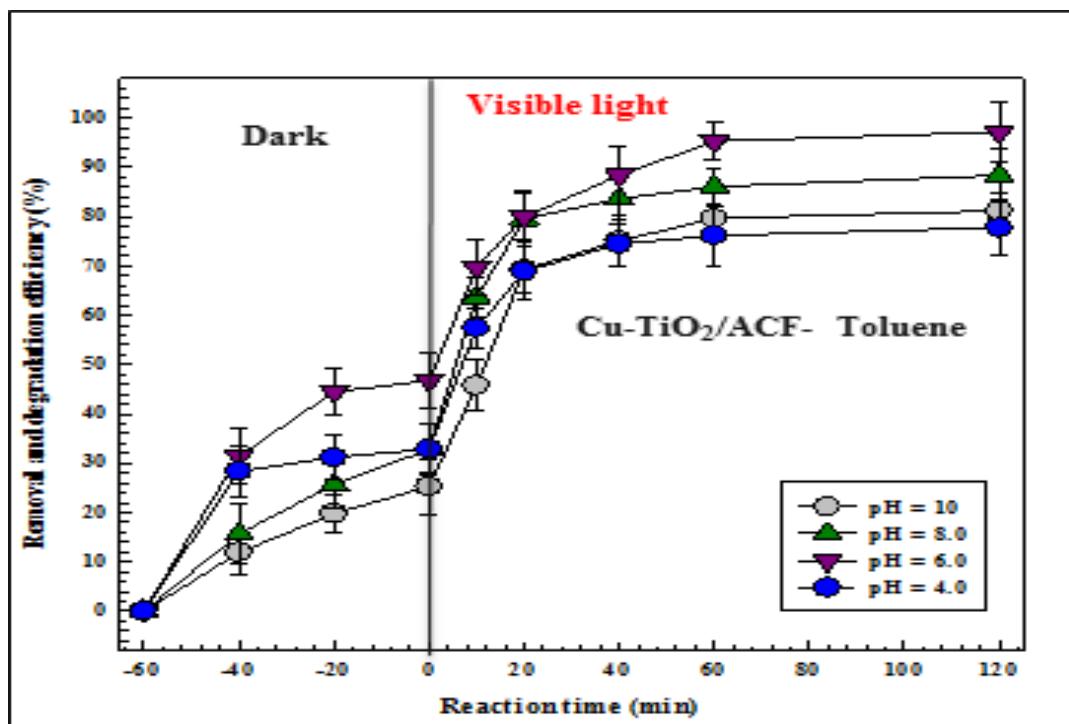


<Figure 4-6 (c)> Removal efficiency of Toluene by TiO₂/ACF in pH variation

<Table 4-4 (d)> Removal efficiency of Toluene by Cu-TiO₂/ACF in pH variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in pH of solution			
		pH 10.0	pH 8.0	pH 6.0	pH 4.0
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	11.9	15.7	31.5	28.4
	-20	19.8	25.7	44.5	31.2
	0	25.3	32.8	46.8	32.9
Visible light	10	45.8	63.7	69.8	57.4
	20	69.3	79.5	80.0	68.9
	40	75.1	83.7	88.4	74.5
	60	79.7	86.1	95.3	76.2
	120	81.2	88.4	97.2	77.8

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light >400 nm



<Figure 4-6 (d)> Removal efficiency of Toluene by Cu-TiO₂/ACF in pH variation

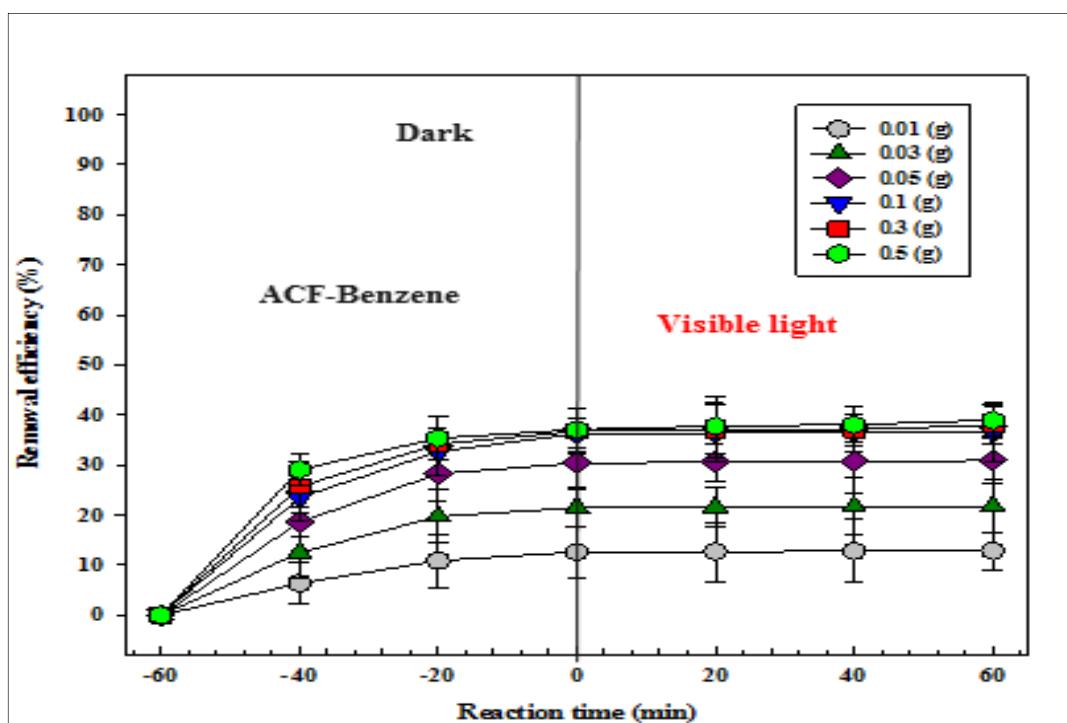
4.3.2. 광촉매 물질 사용량에 따른 VOCs 제거 효율

ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF 광촉매 물질의 사용량에 따른 VOCs(벤젠, 니트로벤젠, 툴루엔) 물질들의 제거 효율을 조사하였다. 용액의 pH, VOCs 물질의 농도 등의 요소들을 일정하게 유지하면서 합성된 광촉매 물질의 사용량을 0.01 g에서 0.5 g으로 변경하여 실험을 진행하였다. 먼저 광원이 조사 되지 않는 암막 시스템에서의 광촉매 물질 사용량에 따른 VOCs 제거 효율을 확인해 보면, 광촉매 물질 사용량이 증가함에 따라 VOCs의 제거 효율이 점차적으로 증가하는 경향인 것을 알 수 있다. 이는 광촉매 물질의 사용량이 증가할수록 벤젠, 니트로벤젠, 툴루엔 등의 VOCs와 접촉할 수 있는 영역이 더욱 커지기 때문에 효율이 전체적으로 증가하는 경향을 보이는 것으로 설명될 수 있다[143-144]. 하지만 0.1 g 이상의 광촉매 물질 사용량에서는 벤젠, 니트로벤젠, 툴루엔의 제거 효율이 크게 증가하지 않는 현상을 나타내고 있는데, 이는 광촉매 물질의 표면이 VOCs 물질들에 의하여 차단되거나 겹쳐지는 현상과 더불어 0.1 g 이상의 더 많은 광촉매 물질이 사용되더라도 흡/탈착 평형상태에 도달하기 때문인 것으로 예상된다[145-146]. 암흑 상태에서의 실험 이후 광원을 조사 시켜 실험을 실시하였다. ACF 및 Cu/ACF에서는 VOCs의 제거 효율에 큰 변화가 없었다. 반면에 TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF의 경우 VOCs 제거 효율이 점점 높아지는 현상을 나타내었다. 광촉매 물질을 0.1 g 사용하였을 때, 벤젠의 경우 TiO₂/ACF 52.4 %, Cu-TiO₂/ACF 71.8 %, 니트로벤젠은 TiO₂/ACF 61.2 %, Cu-TiO₂/ACF 92.8 %, 툴루엔은 TiO₂/ACF 69.3 %, Cu-TiO₂/ACF 95.9 %의 최대 VOCs 제거 효율이 나타났다. 광촉매 사용량의 증가에 기초한 결과는 더 나은 광촉매 활동에 영향을 미치는 전자와 정공의 형성을 향상시킴으로써 VOCs 제거 효율이 상승하는 것으로 생각된다[147-148]. 하지만 광촉매 물질 사용량을 0.1 g 이후 0.5 g 까지 증가하여 진행된 실험 결과에서는 전체적으로 증가하는 경향을 보였으나, 광촉매 물질 사용량의 증가가 VOCs 물질의 제거 효율에 큰 영향을 미치지는 못하였다. 이는 광촉매 물질 내부 전달 저항의 증가 및 반응 시스템으로 들어가는 경로가 감소되어 광촉매 물질 사용량에 비하여 전반적인 반응 속도가 저하되는 현상에 의하여 기인한 것으로 예상된다. 이에 따라 본 연구에서는 0.1 g의 광촉매 사용량을 최적의 조건으로 결정하여 다른 모든 실험에 적용하였다.

<Table 4-5 (a)> Removal efficiency of Benzene by ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	6.4	12.5	18.6	23.5	25.7	29.1
	-20	10.9	19.7	28.3	32.7	34.2	35.4
	0	12.6	21.5	30.4	36.3	36.8	37.1
Visible light	20	12.7	21.6	30.6	36.4	36.9	37.8
	40	12.8	21.7	30.8	36.5	37.1	38.1
	60	12.8	21.8	30.9	36.6	38.0	39.0

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

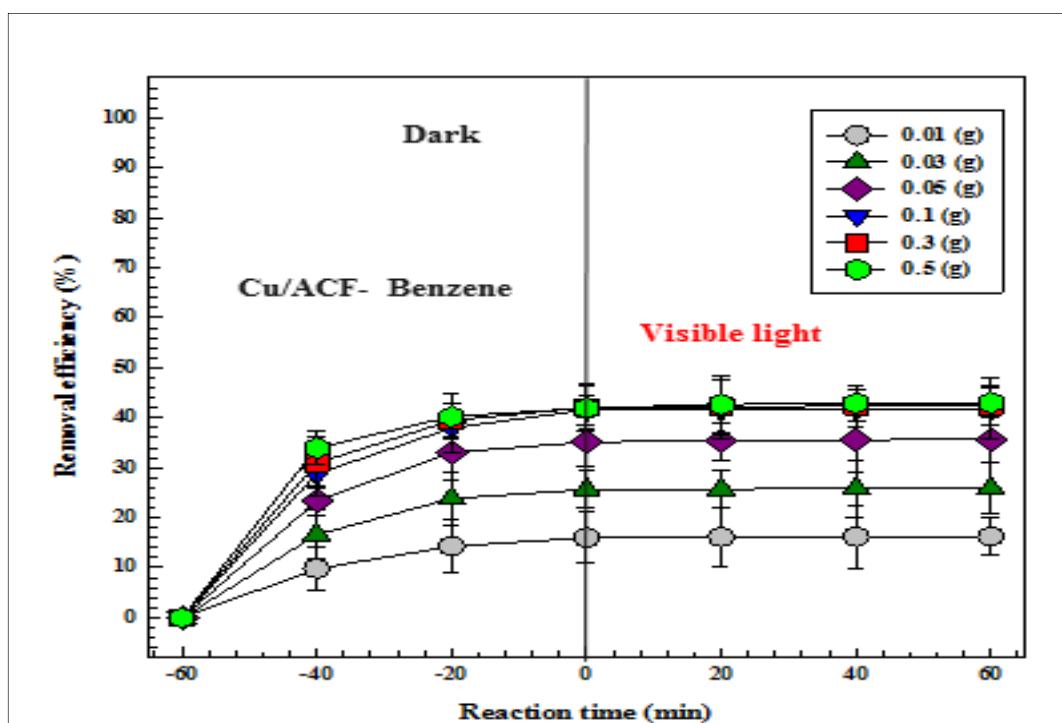


<Figure 4-7 (a)> Removal efficiency of Benzene by ACF in dosage variation

<Table 4-5 (b)> Removal efficiency of Benzene by Cu/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	9.8	16.6	23.4	28.8	31.0	34.0
	-20	14.3	23.8	33.1	38.0	39.5	40.2
	0	16.0	25.6	35.2	41.6	42.0	43.9
Visible light	20	16.1	25.7	35.4	41.7	42.2	44.6
	40	16.2	25.8	35.6	41.8	42.4	44.8
	60	16.2	25.9	35.7	41.9	42.4	44.9

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

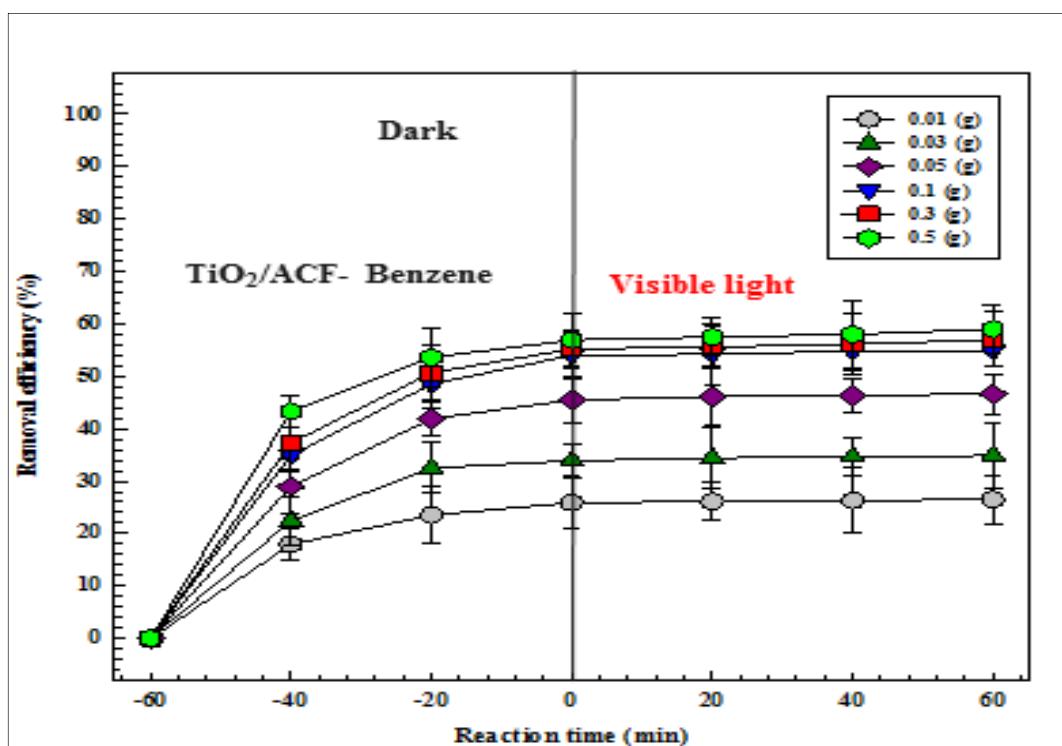


<Figure 4-7 (b)> Removal efficiency of Benzene by Cu/ACF in dosage variation

<Table 4-5 (c)> Removal efficiency of Benzene by TiO₂/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	4.6	9.8	16.5	20.8	26.7	31.0
	-20	7.1	14.7	21.0	28.6	32.2	36.4
	0	8.3	18.2	25.4	34.0	35.5	38.1
Visible light	20	14.6	23.7	39.4	44.0	45.7	47.8
	40	25.8	31.2	43.6	50.0	51.3	52.3
	60	26.5	33.1	44.2	52.4	53.1	53.9

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, pH = 6.0, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm

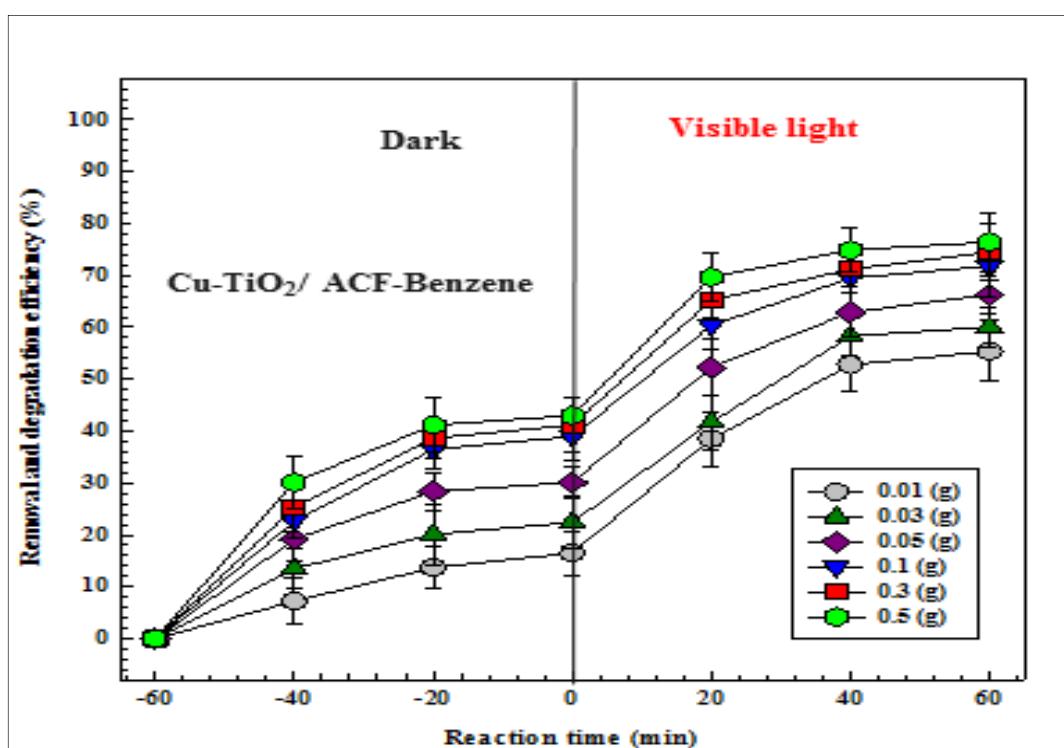


<Figure 4-7 (c)> Removal efficiency of Benzene by TiO₂/ACF in dosage variation

<Table 4-5 (d)> Removal efficiency of Benzene by Cu-TiO₂/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	7.2	13.5	19.2	22.7	25.3	30.1
	-20	13.7	20.1	28.4	36.5	38.7	41.2
	0	16.5	22.4	30.1	39.0	41.2	43.0
Visible light	20	38.5	41.7	52.3	60.4	65.2	69.7
	40	52.8	58.3	62.9	69.5	71.2	74.9
	60	55.4	60.1	66.3	71.8	74.5	76.4

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, pH = 6.0, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm

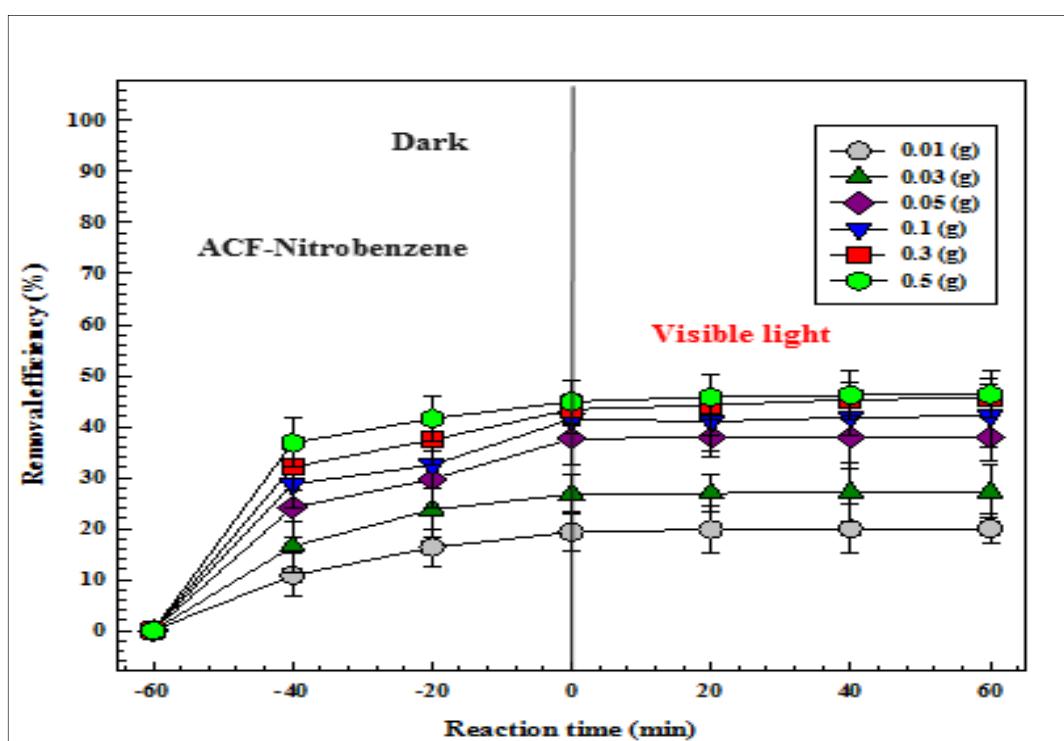


<Figure 4-7 (d)> Removal efficiency of Benzene by Cu-TiO₂/ACF in dosage variation

<Table 4-6 (a)> Removal efficiency of Nitrobenzene by ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	10.8	16.5	24.1	28.7	32.1	36.8
	-20	16.3	23.7	29.7	32.5	37.4	41.6
	0	19.3	26.7	37.6	41.5	43.4	44.9
Visible light	20	19.8	26.9	37.9	41.0	44.2	45.8
	40	19.9	27.1	38.0	41.8	45.3	46.2
	60	20.0	27.2	38.0	42.1	45.6	46.3

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

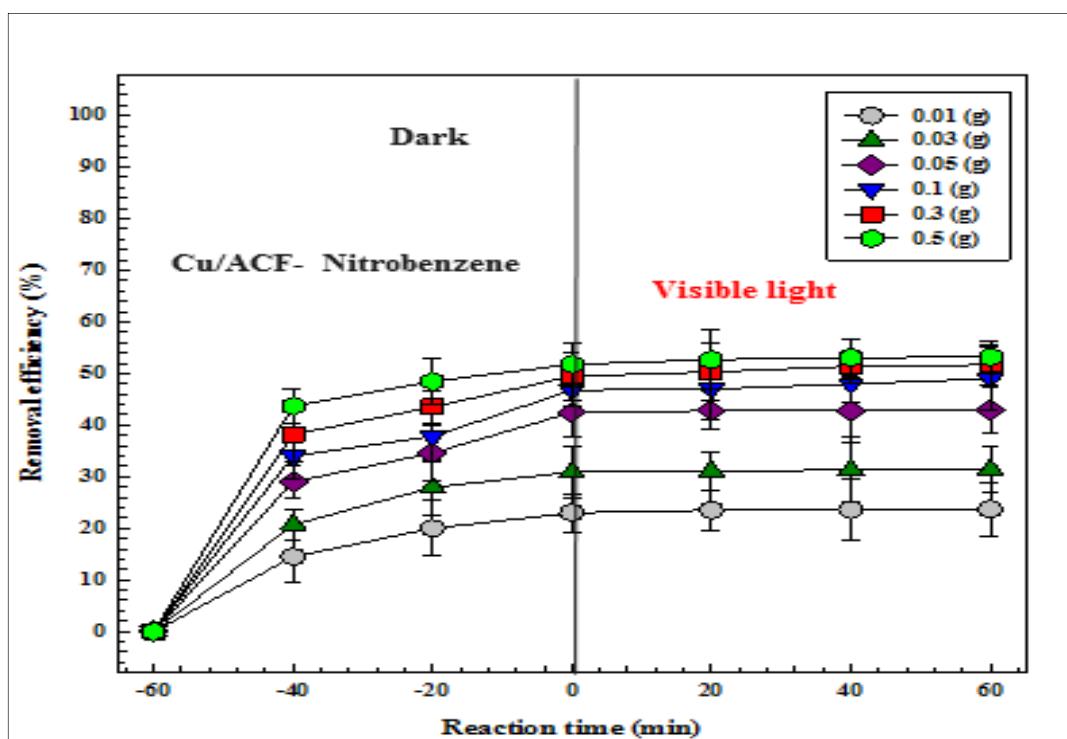


<Figure 4-8 (a)> Removal efficiency of Nitrobenzene by ACF in dosage variation

<Table 4-6 (b)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	14.5	20.7	29.0	34.0	38.2	43.7
	-20	20.0	27.9	34.6	37.8	43.5	48.5
	0	23.0	30.9	42.5	46.8	49.5	51.8
Visible light	20	23.5	31.1	42.8	47.0	50.3	52.7
	40	23.6	31.3	42.9	48.0	51.4	53.1
	60	23.7	31.4	42.9	49.0	51.7	53.2

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

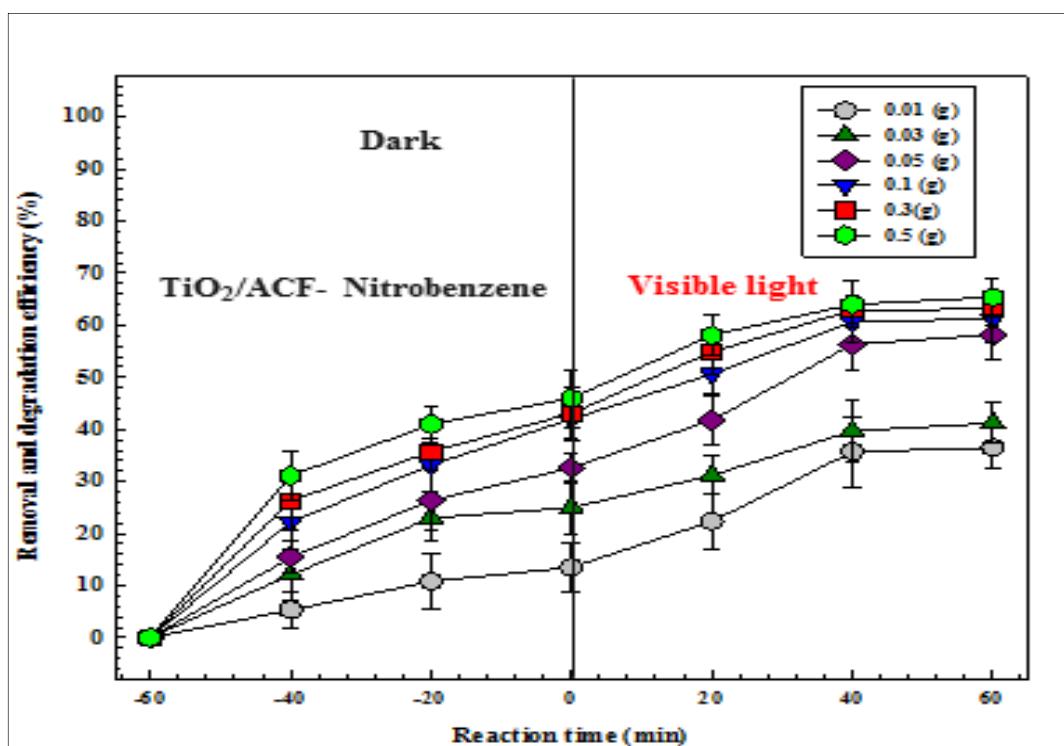


<Figure 4-8 (b)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu/ACF in dosage variation

<Table 4-6 (c)> Removal efficiency of Nitrobenzene by TiO₂/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	5.3	12.1	15.4	22.2	26.3	31.1
	-20	10.8	23.0	26.4	33.2	35.7	41.0
	0	13.5	25.0	32.6	42.0	43.1	46.0
Visible light	20	22.3	31.2	41.8	50.6	54.9	58.1
	40	35.7	39.7	56.3	60.7	62.9	64.0
	60	36.5	41.2	58.2	61.2	63.1	65.4

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, pH = 6.0, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm

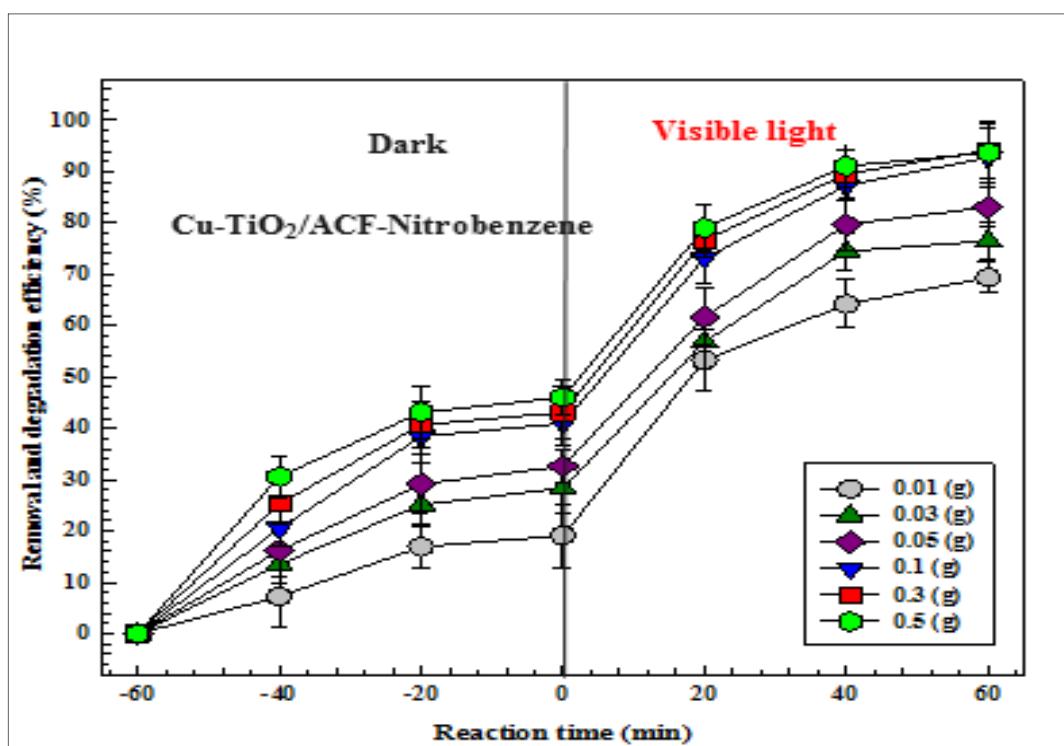


<Figure 4-8 (c)> Removal efficiency of Nitrobenzene by TiO₂/ACF in dosage variation

<Table 4-6 (d)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu-TiO₂/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	7.2	13.5	16.2	20.5	25.3	30.6
	-20	16.9	25.1	29.1	38.4	40.7	43.1
	0	19.1	28.3	32.6	41.0	43.1	46.0
Visible light	20	53.3	56.9	61.7	73.2	76.6	79.1
	40	64.2	74.5	79.7	87.3	89.6	91.1
	60	69.4	76.5	83.1	92.8	94.1	93.7

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, pH = 6.0, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm

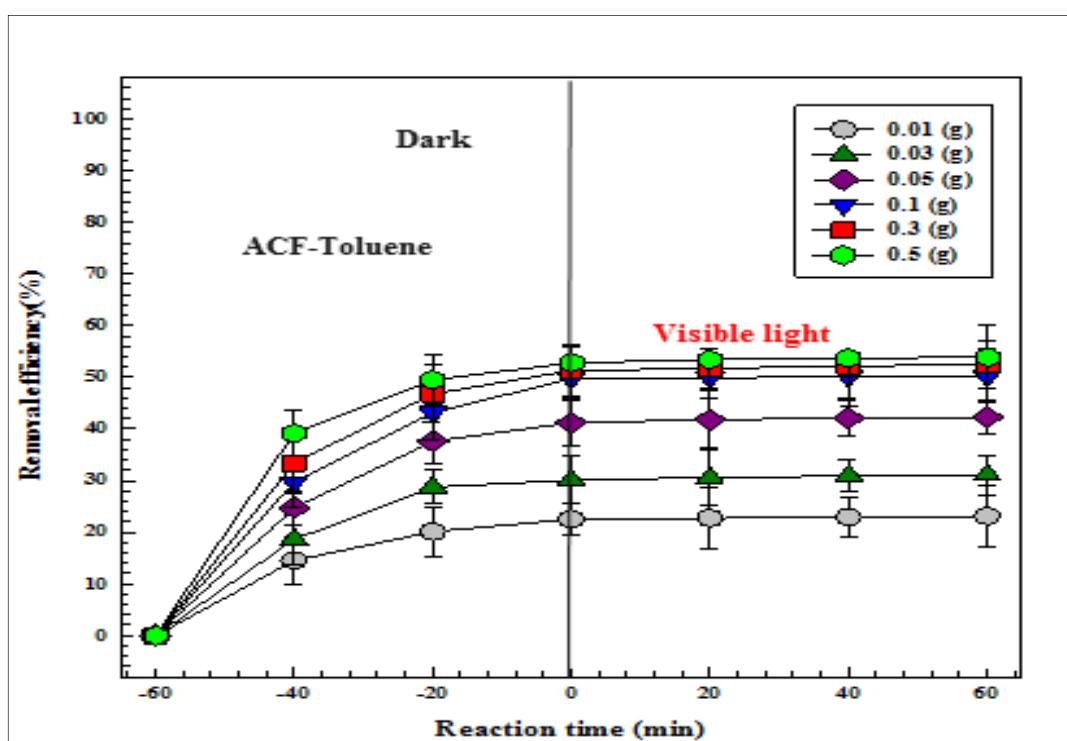


<Figure 4-8 (d)> Removal efficiency of Nitrobenzene by Cu-TiO₂/ACF in dosage variation

<Table 4-7 (a)> Removal efficiency of Toluene by ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	14.5	18.6	24.7	29.7	33.4	39.2
	-20	20.1	28.7	37.6	43.2	46.8	49.5
	0	22.5	30.1	41.2	49.7	51.3	52.8
Visible light	20	22.7	30.6	41.8	49.9	51.7	53.4
	40	22.9	30.9	42.1	50.1	52.2	53.7
	60	23.1	31.1	42.3	50.2	52.4	53.9

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

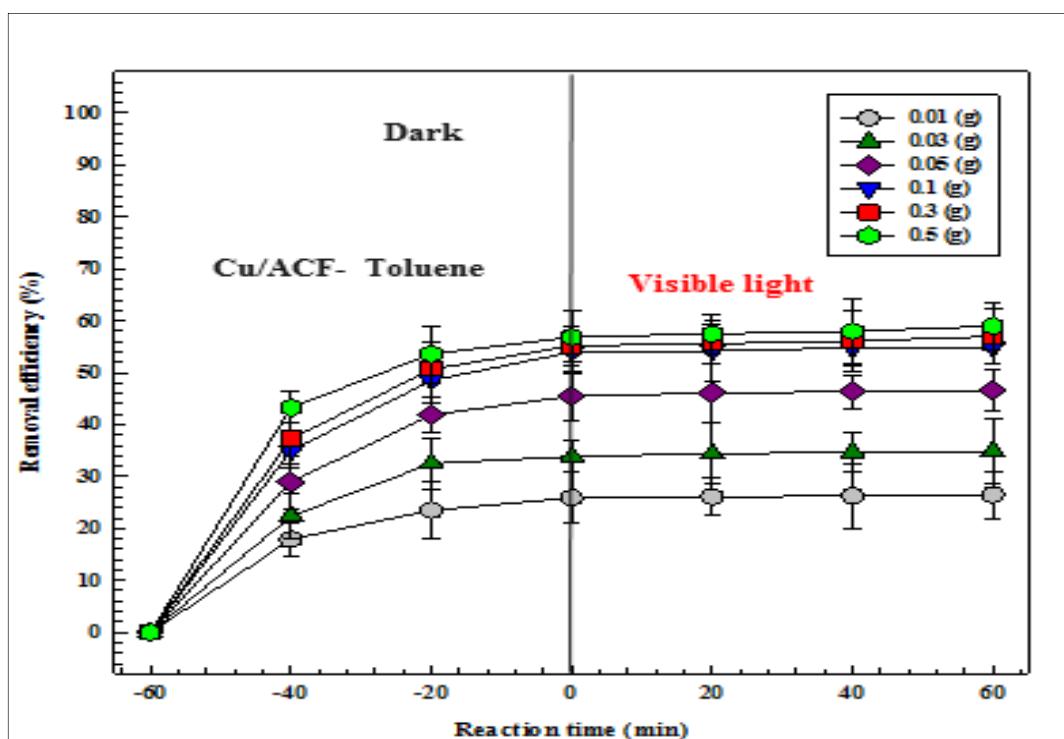


<Figure 4-9 (a)> Removal efficiency of Toluene by ACF in dosage variation

<Table 4-7 (b)> Removal efficiency of Toluene by Cu/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	17.9	22.4	29.0	35.0	37.3	43.3
	-20	23.5	32.5	41.9	48.5	50.7	53.6
	0	25.9	33.9	45.5	54.0	55.2	56.9
Visible light	20	26.1	34.4	46.1	54.2	55.6	57.5
	40	26.3	34.7	46.4	54.8	56.1	58.0
	60	26.5	34.9	46.6	54.9	57.0	59.0

Conditions: $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light $>400 \text{ nm}$

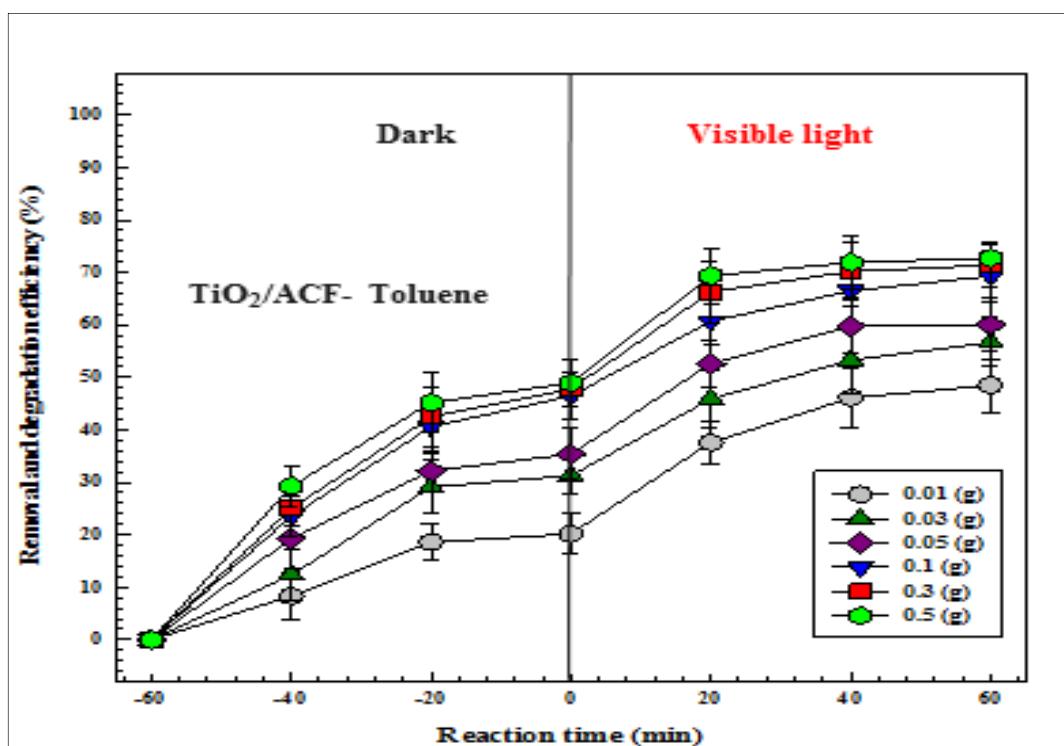


<Figure 4-9 (b)> Removal efficiency of Toluene by Cu/ACF in dosage variation

<Table 4-7 (c)> Removal efficiency of Toluene by TiO₂/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	8.3	12.4	19.3	23.6	25.1	29.3
	-20	18.6	29.1	32.2	40.6	42.5	45.2
	0	20.2	31.3	35.4	46.5	47.8	49.0
Visible light	20	37.6	45.9	52.6	60.7	66.3	69.4
	40	46.1	53.3	59.8	66.5	70.2	71.9
	60	48.5	56.7	60.1	69.3	71.4	72.8

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, pH = 6.0, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm

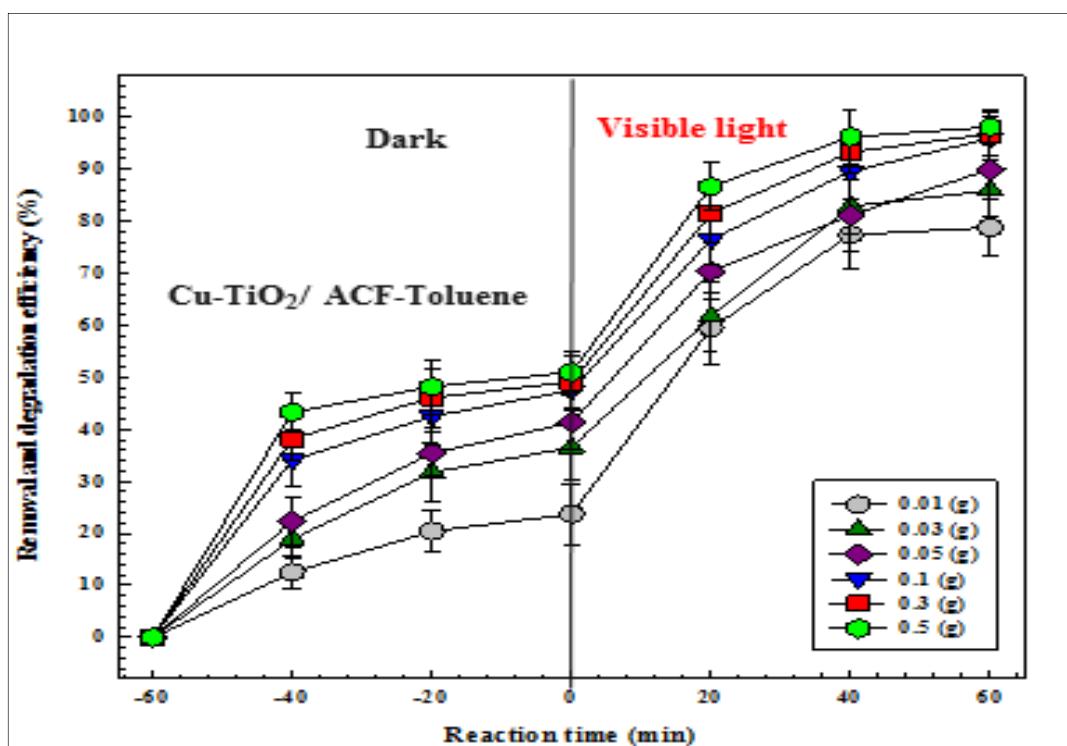


<Figure 4-9 (c)> Removal efficiency of Toluene by TiO₂/ACF in dosage variation

<Table 4-7 (d)> Removal efficiency of Toluene by Cu-TiO₂/ACF in dosage variation

Light condition	Time	Removal Efficiency (%) in Dosage of photocatalysts					
		0.01 g	0.03 g	0.05 g	0.1 g	0.3 g	0.5 g
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	12.5	18.9	22.3	34.1	38.2	43.3
	-20	20.4	31.7	35.4	42.5	46.1	48.2
	0	23.7	36.5	41.3	47.5	49.1	51.0
Visible light	20	59.5	61.7	70.4	76.5	81.5	86.7
	40	77.4	82.9	81.2	89.6	93.3	96.2
	60	78.8	85.9	90.0	95.9	96.8	98.1

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, pH = 6.0, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm



<Figure 4-9 (d)> Removal efficiency of Toluene by Cu-TiO₂/ACF in dosage variation

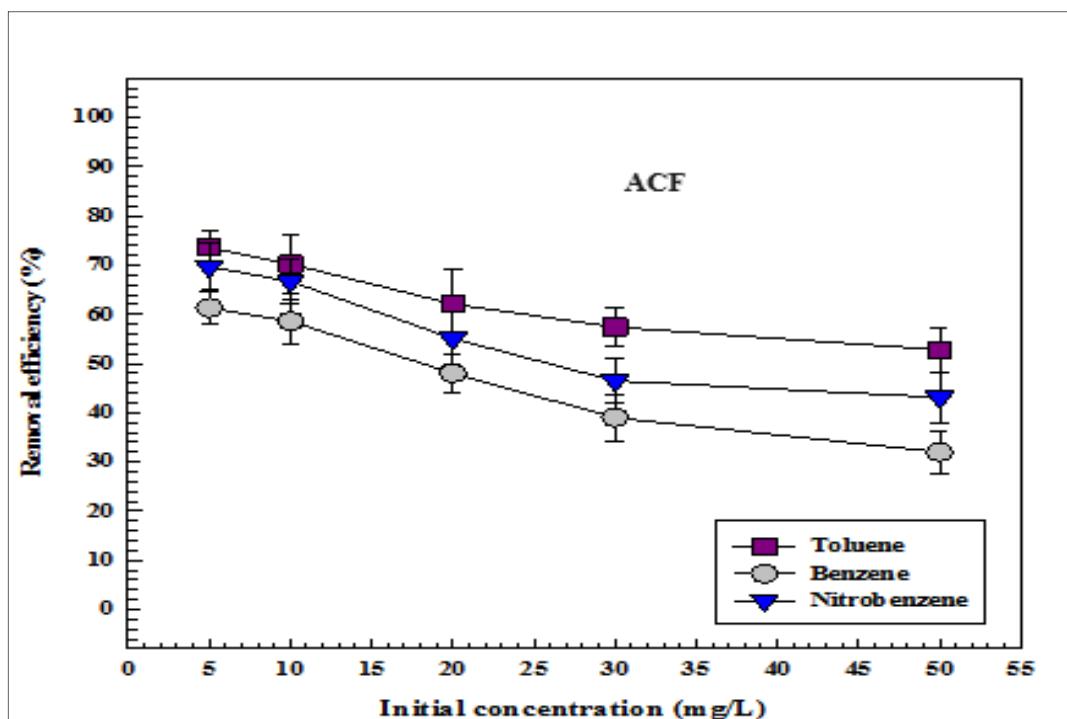
4.3.3. VOCs 초기 농도에 따른 VOCs 제거 효율

용액 속에 존재하는 VOCs 물질들의 초기 농도에 따른 VOCs 물질 제거 효율에 대하여 실험하였다. 먼저 암흑 시스템에서 실험한 결과, 전체적으로 30 mg/l 미만의 낮은 초기 농도에서 벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔 등의 VOCs 물질들의 제거 효율이 비교적 높게 나타났다. 이는 오염물질이 낮은 농도로 존재할 때 광촉매 물질의 표면에 비어 있는 표면적 및 활성 부위가 더 효율적으로 이용 될 수 있다는 것을 의미 한다[149-150]. 그러나 VOCs의 초기 농도가 30 mg/l 초과하면 VOCs 제거 효율이 비교적 많이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 추가 흡착을 위한 모든 활성 영역이 VOCs 물질들에 의하여 거의 점유되었거나 포화상태에 이르렀기 때문인 것으로 예상된다[151-153]. 이 후 광원을 조사하여 실험한 결과에서는 ACF 및 Cu/ACF의 결과값은 거의 일정하게 변동이 없는 반면, TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF에 의한 VOCs 제거 효율은 벤젠의 경우 TiO₂/ACF 85.2 % (5 mg/l) ~ 52.4 % (50 mg/l), Cu-TiO₂ 90.7 % (5 mg/l) ~ 78.3 % (50 mg/l)으로 나타났고, 니트로벤젠은 TiO₂/ACF 87.6 % (5 mg/l) ~ 64.5 % (50 mg/l), Cu-TiO₂/ACF 98.6 % (5 mg/l) ~ 91.5 % (50 mg/l), 톨루엔은 TiO₂/ACF 87.9 % (5 mg/l) ~ 69.3 % (50 mg/l), Cu-TiO₂/ACF 99.6 % (5 mg/l) ~ 95.4 % (50 mg/l)으로 VOCs의 초기 농도가 높아질수록 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 제거 효율 감소 현상은 용액 내에 존재하는 잔존 VOCs와 광촉매 산화반응으로 인하여 생성된 VOCs 부산물간의 경쟁 효과 증가로 인한 효율의 감소일 것으로 예상된다[154]. 다른 모든 실험에서는 초기 VOCs 농도의 기준을 30 mg/l로 정하고 실험을 진행하였다.

<Table 4-8 (a)> Removal efficiency of VOCs by ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition

Light condition	Initial concentration of VOCs (mg/l)	Removal Efficiency (%)		
		Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Dark condition	5	61.3	69.7	73.6
	10	58.6	66.7	70.2
	20	48.0	55.1	62.1
	30	39.0	46.5	57.4
	50	32.0	43.1	52.8

Conditions: $C_0 = 5\text{--}50 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), reaction time = 60 min

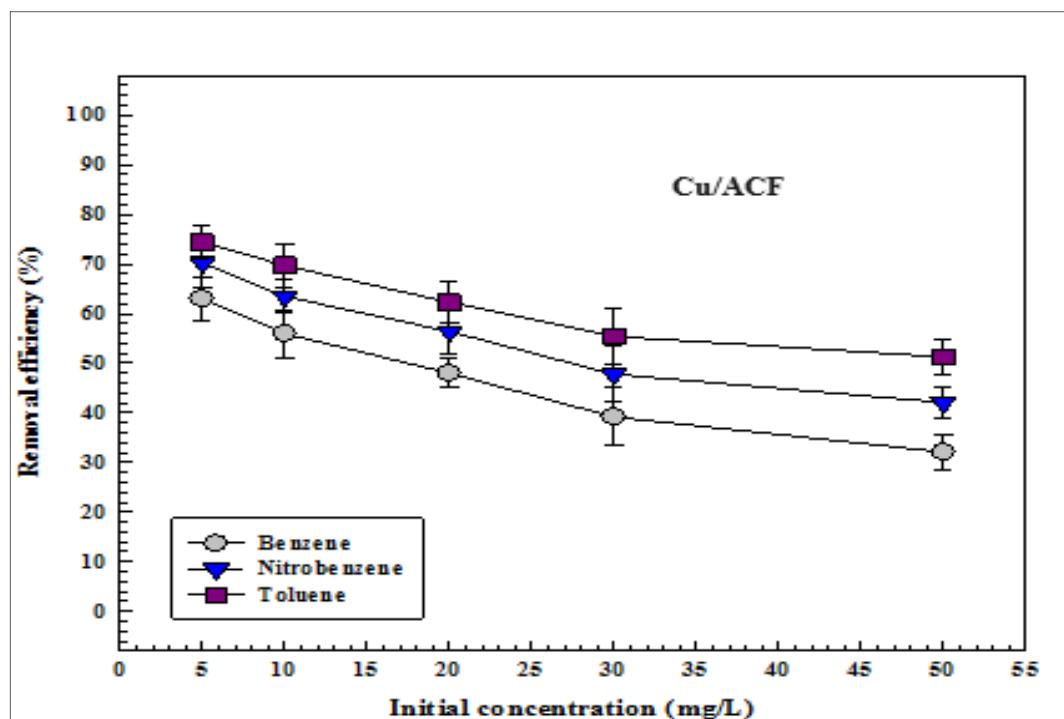


<Figure 4-10 (a)> Removal efficiency of VOCs by ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition

<Table 4-8 (b)> Removal efficiency of VOCs by Cu/ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition

Light condition	Initial concentration of VOCs (mg/l)	Removal Efficiency (%)		
		Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Dark condition	5	63.0	70.2	74.4
	10	56.0	63.5	69.7
	20	48.0	56.4	62.3
	30	39.2	47.8	55.4
	50	32.1	42.1	51.3

Conditions: $C_0 = 5\text{--}50 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), reaction time = 60 min

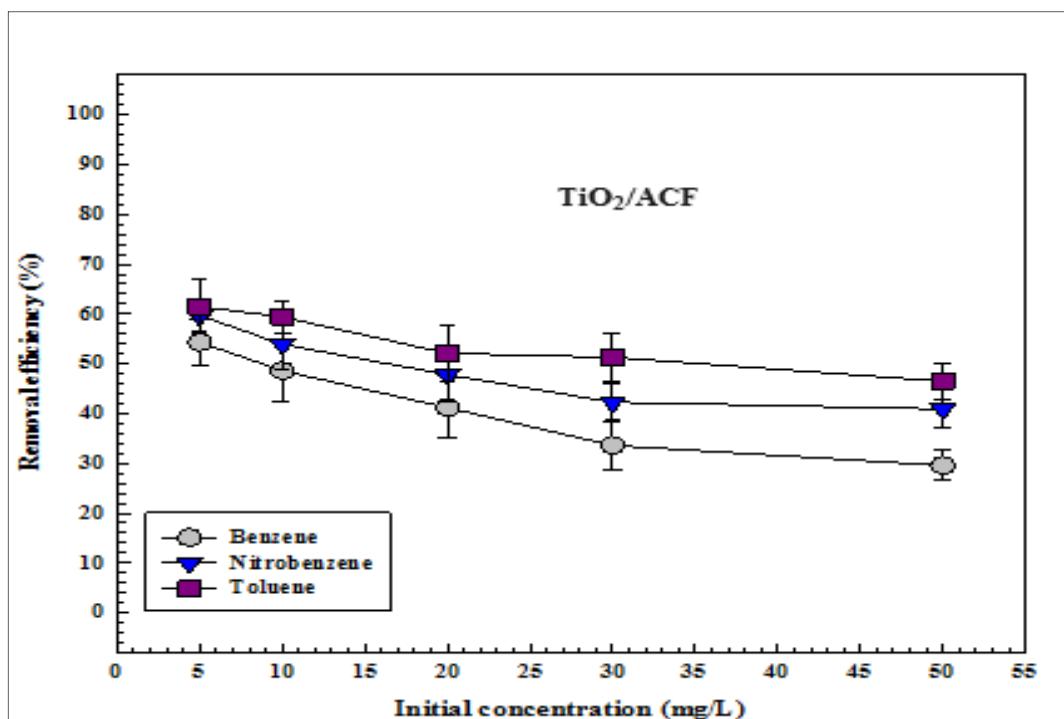


<Figure 4-10 (b)> Removal efficiency of VOCs by Cu/ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition

<Table 4-8 (c)> Removal efficiency of VOCs by TiO₂/ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition

Light condition	Initial concentration of VOCs (mg/l)	Removal Efficiency (%)		
		Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Dark condition	5	54.3	59.7	61.5
	10	48.6	53.9	59.4
	20	41.2	47.8	52.1
	30	33.6	42.3	51.3
	50	29.6	40.9	46.5

Conditions: C₀ = 5~50 mg/l, V = 50 ml, pH = 6.0, dose = 0.1 g, room temperature (22 ± 1 °C), reaction time = 60 min

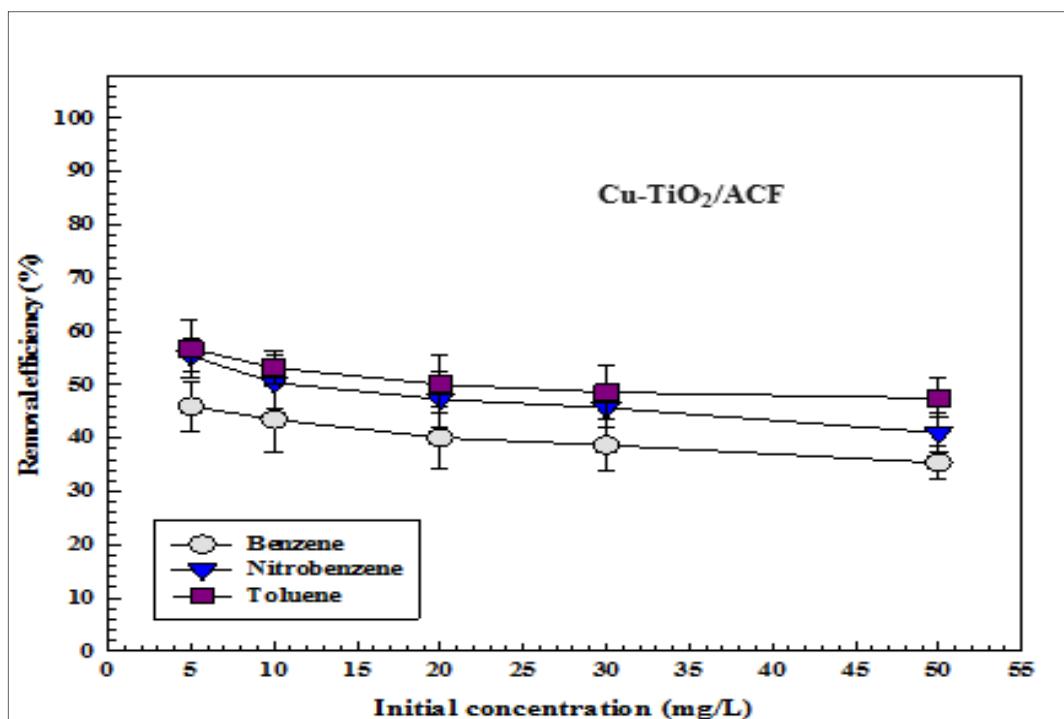


<Figure 4-10 (c)> Removal efficiency of VOCs by TiO₂/ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition

<Table 4-8 (d)> Removal efficiency of VOCs by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition

Light condition	Initial concentration of VOCs (mg/l)	Removal Efficiency (%)		
		Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Dark condition	5	46.0	55.4	56.8
	10	43.5	50.4	53.2
	20	40.1	47.3	50.1
	30	38.7	45.7	48.6
	50	35.4	41.0	47.5

Conditions: $C_0 = 5\text{--}50 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.0$, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), reaction time = 60 min

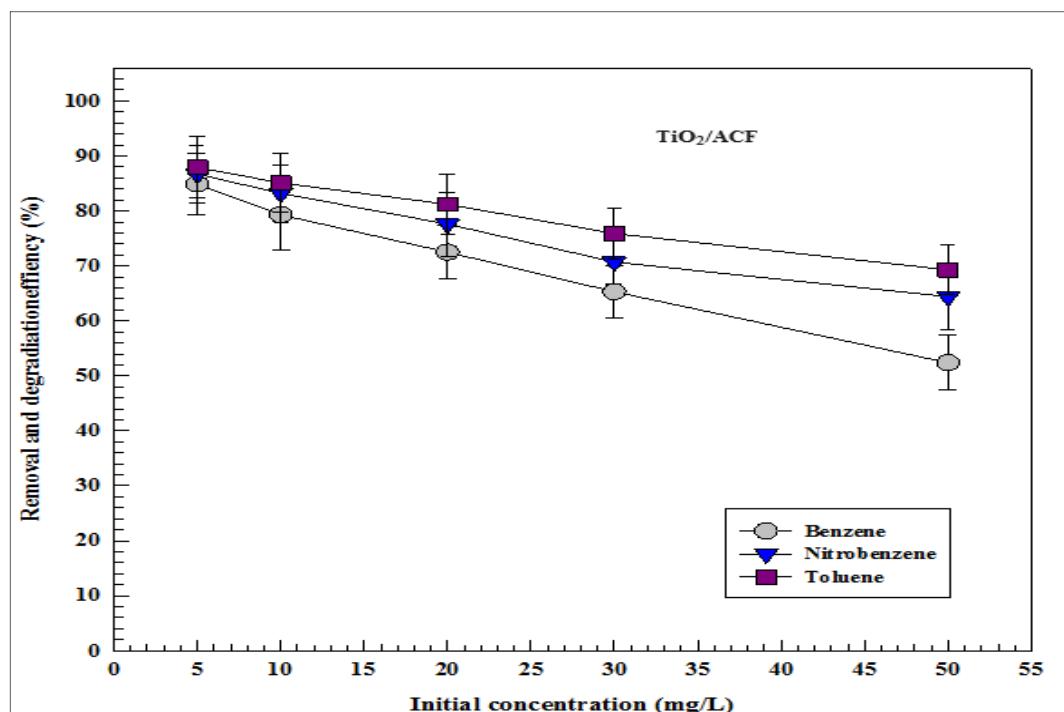


<Figure 4-10 (d)> Removal efficiency of VOCs by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation of VOCs under dark condition

<Table 4-8 (e)> Removal efficiency of VOCs by TiO₂/ACF in initial concentration variation of VOCs under visible light

Light condition	Initial concentration of VOCs (mg/l)	Removal Efficiency (%)		
		Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Visible light	5	84.9	86.7	87.9
	10	79.3	83.2	85.1
	20	72.5	77.6	81.2
	30	65.3	70.7	75.9
	50	52.4	64.4	69.3

Conditions: C₀ = 5~50 mg/l, V = 50 ml, pH = 6.0, dose = 0.1 g, room temperature (22 ± 1 °C), visible light >400 nm, reaction time = 120 min

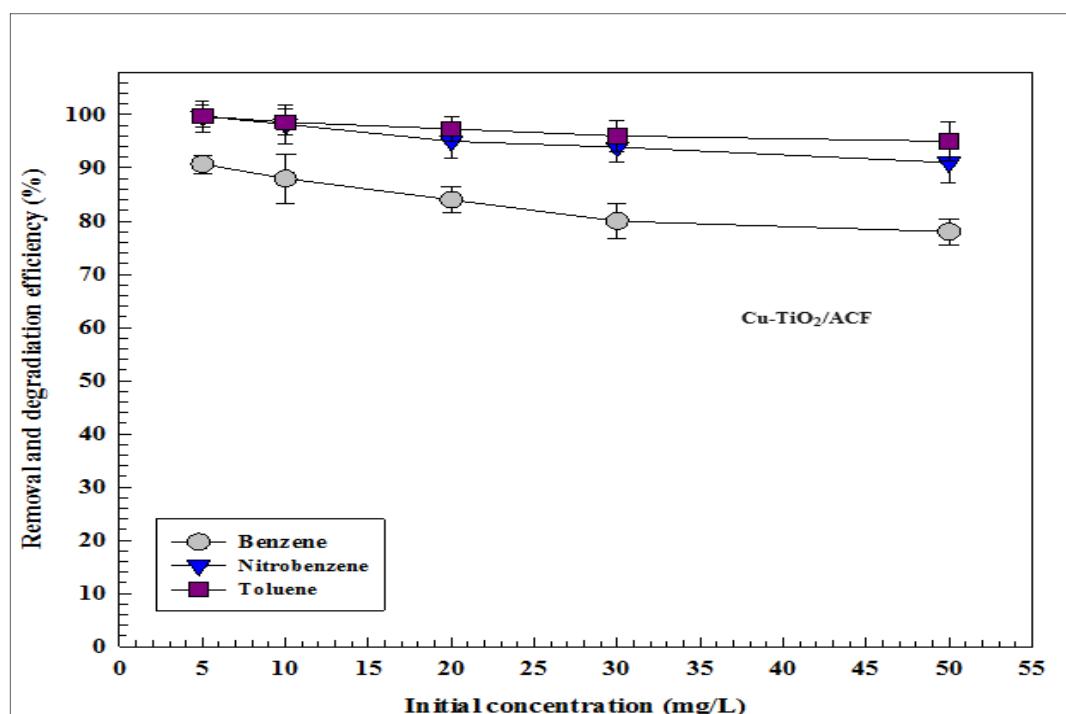


<Figure 4-10 (e)> Removal efficiency of VOCs by TiO₂/ACF in initial concentration variation of VOCs under visible light

<Table 4-8 (f)> Removal efficiency of VOCs by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation of VOCs under visible light

Light condition	Initial concentration of VOCs (mg/l)	Removal Efficiency (%)		
		Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Visible light	5	90.7	99.7	99.7
	10	88.0	98.2	98.6
	20	84.0	95.0	97.3
	30	80.0	93.9	96.0
	50	78.0	91.0	95.0

Conditions: $C_0 = 5\text{--}50 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, pH = 6.0, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), visible light >400 nm, reaction time = 120 min



<Figure 4-10 (f)> Removal efficiency of VOCs by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation of VOCs under visible light

4.3.4. 광촉매 물질별 VOCs 물질 최대 제거 효율 비교

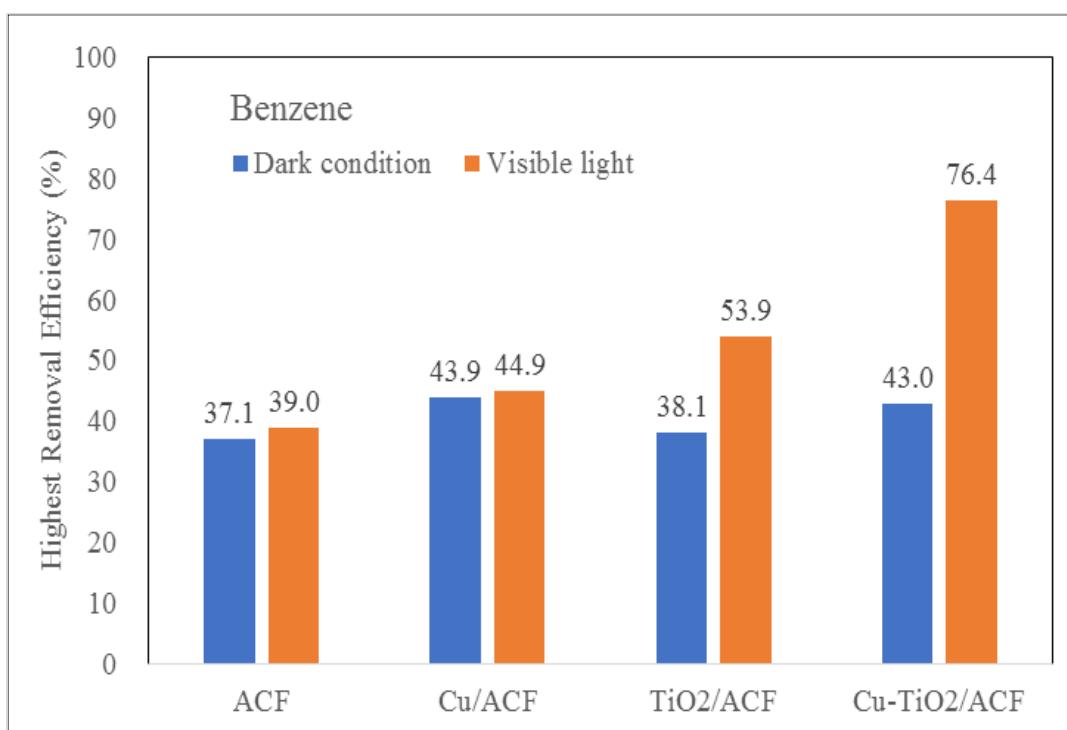
본 연구에서 합성된 광촉매 물질들의 암막 시스템 및 가시광선 조사 아래에서의 벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔 최대 제거 효율을 비교하기 위하여 <Figure 4-11>에 그래프로 나타내었다. 앞선 여러 실험 결과에 따르면 암막 시스템 조건에서는 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF 광촉매 물질의 VOCs 제거 반응은 주로 흡착 반응에 의한 제거가 일어나는 것이 파악되었다. 또한 CuO와 TiO₂의 첨가로 인하여 순수한 ACF 보다 흡착 제거 효율을 보이는 것도 확인이 되었다. 암막 시스템 조건에서의 광촉매 물질별 VOCs 최대 제거 효율은 벤젠의 경우 ACF 37.1 %, Cu/ACF 43.9 %, TiO₂/ACF 38.1 %, Cu-TiO₂/ACF 43.0 %였고, 니트로벤젠은 ACF 44.9 %, Cu/ACF 51.8 %, TiO₂/ACF 46.0 %, Cu-TiO₂/ACF 46.0 %였으며, 톨루엔은 ACF 52.8 %, Cu/ACF 56.9 %, TiO₂/ACF 49.0%, Cu-TiO₂/ACF 51.0 %로 나타났다. 암막 시스템 내에서의 실험 이후 가시광선을 조사하여 광촉매 산화 반응에 의한 VOCs 물질들의 제거 효율을 확인하였다. ACF 및 Cu/ACF의 경우 가시광선을 120 분간 조사하는 실험 동안 광 조사가 없는 상태와 거의 동일한 제거 효율을 유지하였다. 반면에 TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF의 경우에는 각 VOCs 물질별 최대 제거 효율이 매우 상승하는 경향을 보였다. VOCs 물질들의 최대 제거 효율은 벤젠의 경우 TiO₂/ACF 53.9 %, Cu-TiO₂/ACF 76.4 %로 나타났고, 니트로벤젠은 TiO₂/ACF 65.4 %, Cu-TiO₂/ACF 94.1 %으로 나타났으며, 톨루엔은 TiO₂/ACF 72.8 %, Cu-TiO₂/ACF 98.1 %의 결과를 보였다. 이러한 결과는 TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF가 VOCs 물질들의 분해를 위한 광촉매 산화제 역할을 하고 있다는 것을 의미한다. 특히 Cu-TiO₂/ACF는 기존의 광촉매 물질인 TiO₂에 Cu를 도핑함으로써 광 에너지로 생성된 전자 및 정공의 재결합 감소 및 사용 가능한 빛 에너지를 가시광선 영역으로 확장하는 결과를 초래하여 광촉매적 활성도가 증가된 것으로 판단된다.

<Table 4-9> The highest removal efficiency of VOCs by synthesized photocatalysts

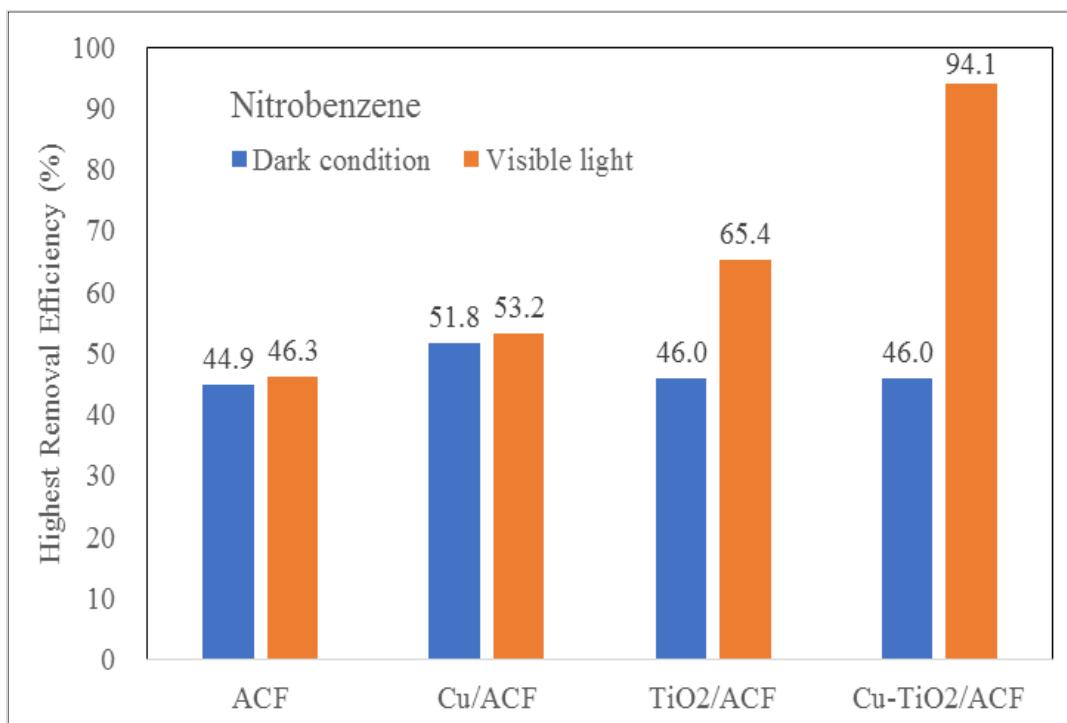
VOCs	Highest Removal Efficiency (%)							
	ACF		Cu/ACF		TiO ₂ /ACF		Cu-TiO ₂ /ACF	
	Dark condition	Visible light	Dark condition	Visible light	Dark condition	Visible light	Dark condition	Visible light
Benzene	37.1	39.0	43.9	44.9	38.1	53.9	43.0	76.4
Nitrobenzene	44.9	46.3	51.8	53.2	46.0	65.4	46.0	94.1*
Toluene	52.8	53.9	56.9	59.0	49.0	72.8	51.0	98.1

Conditions: C₀ = 30 mg/l, V = 50 mL, pH = 6.0, dose = 0.5 g, room temperature (22 ± 1 °C),
visible light >400

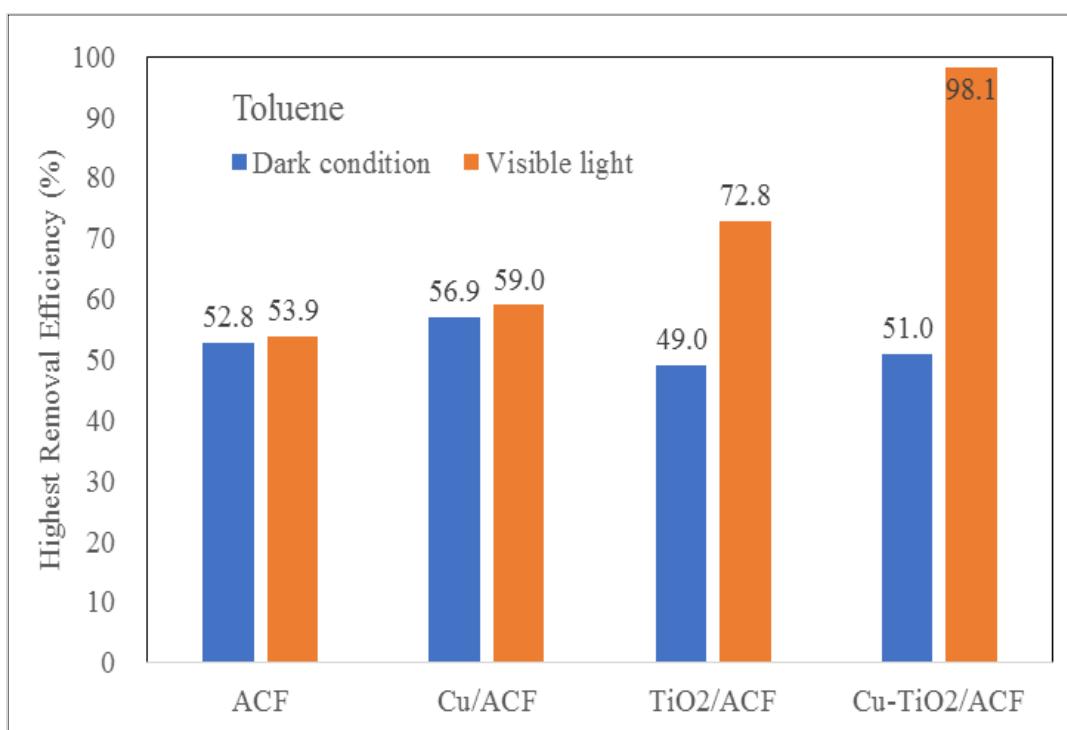
* : dose = 0.3 g



<Figure 4-11 (a)> The highest removal efficiency of Benzene by synthesized photocatalysts



<Figure 4-11 (b)> The highest removal efficiency of Nitrobenzene by synthesized photocatalysts



<Figure 4-11 (c)> The highest removal efficiency of Toluene by synthesized photocatalysts

4.3.5. 광촉매 물질들의 재사용 효율

광촉매 물질의 재사용 안정성 및 효율성은 광촉매 물질의 실제 현장에서의 적용을 위한 매우 중요한 지표이다. ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF의 재사용 안정성 및 효율성은 동일한 조건 하에서 5 회의 반복 실험을 통해 평가되었으며 그 결과를 <Figure 4-12>에 나타내었다. 5 회 반복 실험 후 ACF 및 Cu/ACF의 경우에는 VOCs 물질 제거 효율이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 Cu-TiO₂/ACF의 경우 5 회 반복 실험 이후 각각의 VOCs 물질에 대한 제거 효율이 첫 실험 대비 벤젠 69.8 %, 니트로벤젠 73.5 %, 툴루엔 82.1 %로써 여러 번의 반복 실험에도 불구하고 VOCs 물질에 대한 제거 성능이 매우 높게 나타났다. TiO₂/ACF의 결과에서는 5 회 반복 실험 이후에 첫 번째 실험과 비교하여 벤젠 22.1 %, 니트로벤젠 16.2 %, 툴루엔 17.6 %의 비교적 큰 VOCs 제거 효율 차이를 나타내어 재사용 안정성에서 단점을 보였다. 본 실험 결과에서는 Cu-TiO₂/ACF를 실제 현장에서의 VOCs 제거에 적용하여 경제적 효과를 기대할 수 있는 재사용 안정성 및 효율성을 확인할 수 있었다.

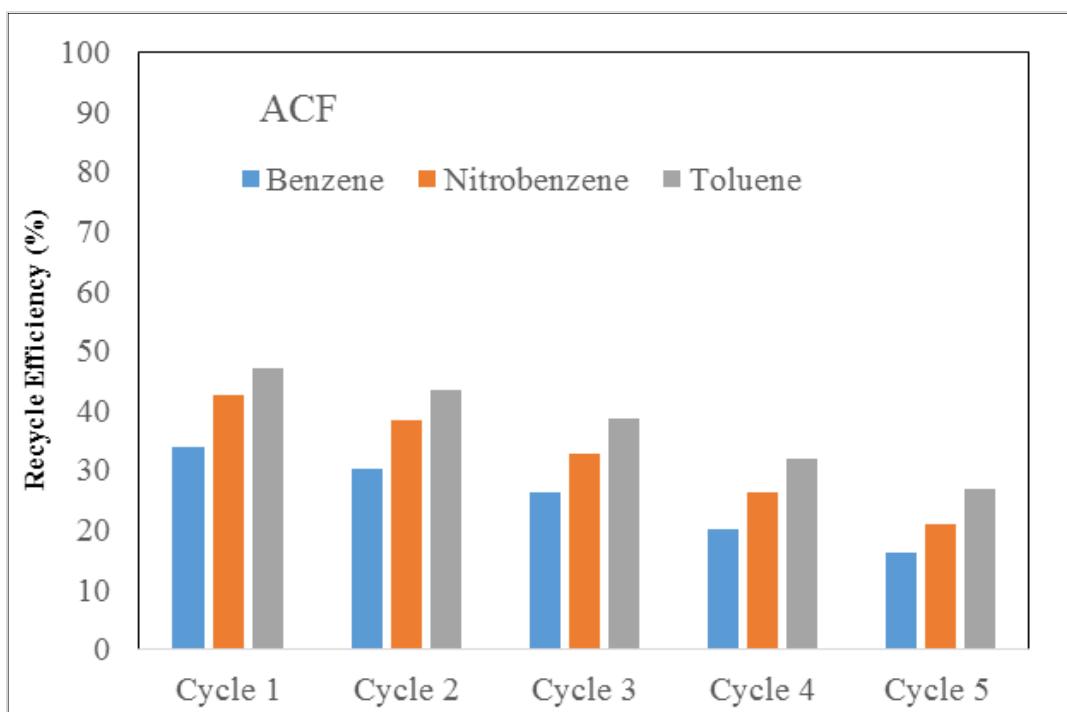
<Table 4-10 (a)> Recycle efficiency of ACF for VOCs

Cycles	Recycle Efficiency * (%)		
	Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Cycle 1	33.8	42.7	47
Cycle 2	30.2	38.5	43.5
Cycle 3	26.4	32.7	38.6
Cycle 4	20.1	26.3	32
Cycle 5	16.3	21.1	26.9

Conditions : $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, pH 6.0, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$),

visible light >400 nm, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50 \text{ ml}$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30 \%$, Time = 180 min

* : First removal efficiency of VOCs (cycle 0) is decided '100 %'



<Figure 4-12 (a)> Recycle efficiency of ACF for VOCs

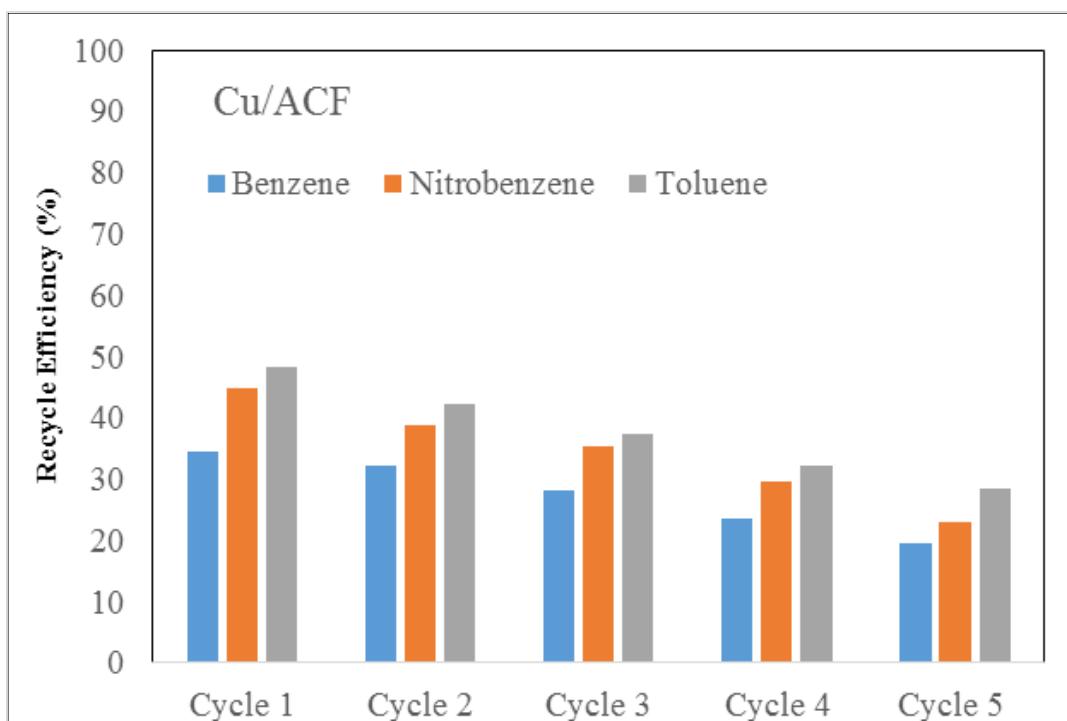
<Table 4-10 (b)> Recycle efficiency of Cu/ACF for VOCs

Cycles	Recycle Efficiency * (%)		
	Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Cycle 1	34.5	44.9	48.2
Cycle 2	32.1	38.7	42.3
Cycle 3	28.3	35.4	37.3
Cycle 4	23.7	29.5	32.1
Cycle 5	19.6	23.1	28.5

Conditions : $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, pH 6.0, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$),

visible light >400 nm, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50 \text{ ml}$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30 \%$, Time = 180 min

* : First removal efficiency of VOCs (cycle 0) is decided '100 %'



<Figure 4-12 (b)> Recycle efficiency of Cu/ACF for VOCs

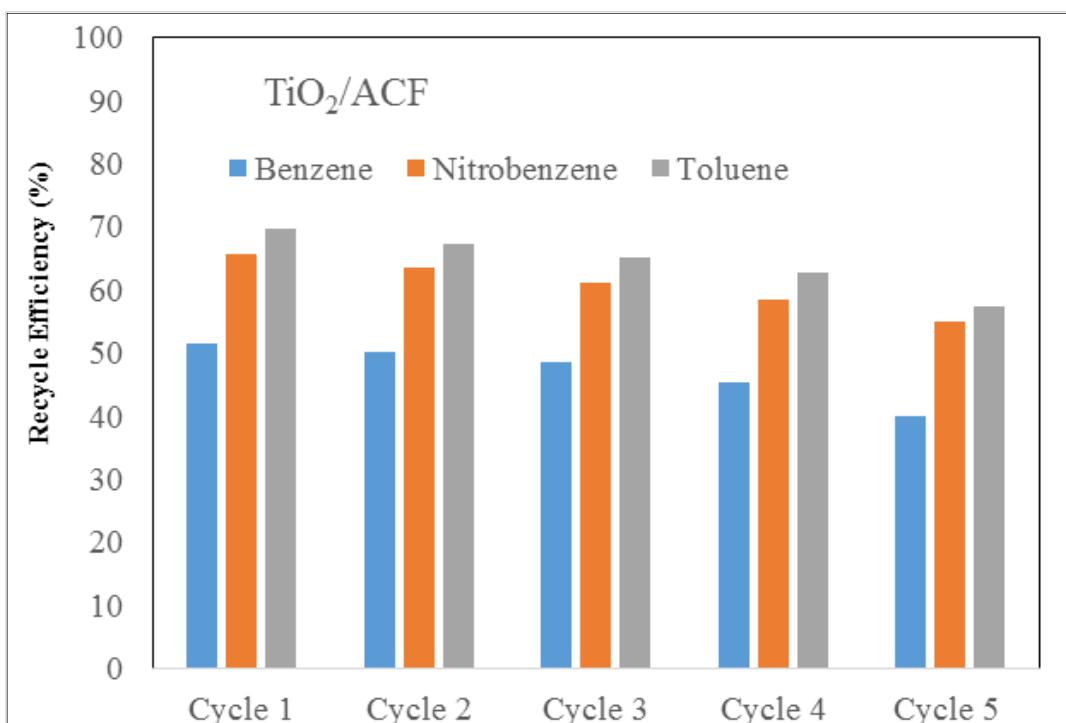
<Table 4-10 (c)> Recycle efficiency of TiO₂/ACF for VOCs

Cycles	Recycle Efficiency * (%)		
	Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Cycle 1	51.5	65.6	69.7
Cycle 2	50.1	63.5	67.4
Cycle 3	48.6	61.2	65.3
Cycle 4	45.3	58.6	62.9
Cycle 5	40.1	55	57.4

Conditions : C₀ = 30 mg/l, V = 50 ml, pH 6.0, dose = 0.1 g, room temperature (22 ± 1 °C),

visible light >400 nm, V_{H2O2} = 50 ml, C_{H2O2} = 30 %, Time = 180 min

* : First removal efficiency of VOCs (cycle 0) is decided '100 %'



<Figure 4-12 (c)> Recycle efficiency of TiO₂/ACF for VOCs

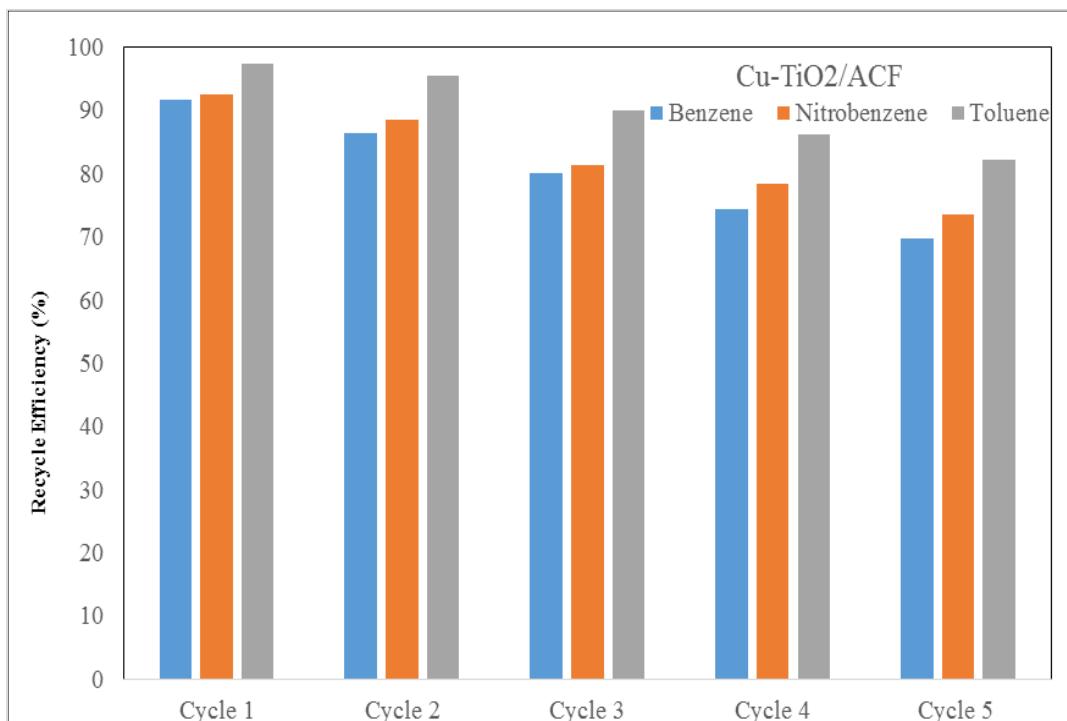
<Table 4-10 (d)> Recycle efficiency of Cu-TiO₂/ACF for VOCs

Cycles	Recycle Efficiency * (%)		
	Benzene	Nitrobenzene	Toluene
Cycle 1	91.8	92.6	97.3
Cycle 2	86.5	88.5	95.4
Cycle 3	80	81.3	90.1
Cycle 4	74.3	78.4	86.3
Cycle 5	69.8	73.5	82.1

Conditions : $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $V = 50 \text{ ml}$, pH 6.0, dose = 0.1 g, room temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$),

visible light >400 nm, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50 \text{ ml}$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30 \%$, Time = 180 min

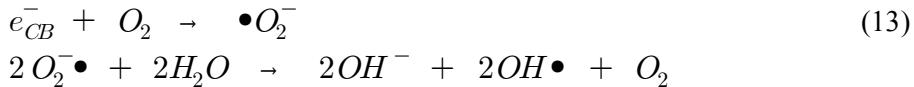
* : First removal efficiency of VOCs (cycle 0) is decided '100 %'



<Figure 4-12 (d)> Recycle efficiency of Cu-TiO₂/ACF for VOCs

4.3.6. VOCs 제거 메커니즘

흡착 및 광촉매 산화 작용에 기초한 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF에 의한 VOCs의 제거 메커니즘에 대하여 조사를 하였다. VOCs 물질들에 대한 흡착은 흡착 제의 표면적, 전기적 인력, Van der Waals 힘, 분자 크기, 분자의 전하, 표면 작용기 등과 같은 요소들에 의하여 일어난다[155-156]. 본 연구에서 사용한 ACF 및 광촉매 물질이 정착된 ACF들은 제 3 장에서의 BET 결과에서 확인 가능하듯이 흡착 공정에서 가장 중요하다고 알려져 있는 표면적 및 공극 부피가 매우 크기 때문에 VOCs 흡착을 위한 충분한 공간을 가지고 있다. 특히 ACF의 표면에 정착되어 있는 CuO, TiO₂, Cu-TiO₂와 같은 물질들은 ACF의 공극 부피를 더욱 크게 만드는 역할을 하여 흡착 효율을 더욱 향상시켰다. 광 에너지에 의한 광촉매 성질의 활성화를 통한 VOCs 물질들의 제거에서는 광촉매 산화 작용의 확실한 증거를 찾을 수 있었다. 여러 가지 조건에서의 VOCs 제거 효율 실험 결과를 확인해 보면, 가시광선을 조사하였을 때 ACF 및 Cu/ACF에서는 암막 시스템에서의 흡착 제거 효율과 거의 동일한 결과를 나타내어 이들 물질들은 광 에너지에 의한 반응이 없다는 것을 알 수 있었다. 반면에 TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF 물질들에 가시광선을 조사하였을 때는 VOCs 물질들의 제거 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었고 특히 Cu-TiO₂/ACF 실험에서는 VOCs 물질들이 급속도로 제거되는 현상을 확인하였다. 제 3 장에서 분석한 XPS 와 UV-Vis 분석 결과에서는 Cu의 TiO₂로의 도핑이 성공적으로 이루어짐과 함께 TiO₂의 band-gap 에너지(3.0 ~ 3.2 eV)가 성공적으로 감소(Cu-TiO₂/ACF 약 2.4 eV)하였다는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 감소한 band-gap 에너지는 UV(<400 nm)보다 작은 광 에너지를 가지는 가시광선 영역(>400 nm)의 광원으로도 Cu-TiO₂/ACF 광촉매 내에서 가전자대로부터 전도대로의 전자 이동 및 가전자대 내 정공의 형성이 가능하도록 한다[50, 157-158]. 이렇게 생성된 전자와 정공은 산소 및 물과 같은 물질과 반응하여 활성산소물질 및 OH 라디칼을 형성하여 강력한 산화 반응을 일으킨다. 전체적인 광촉매 산화 반응 메커니즘을 다음 수식들로 표현하였다.



4.4. 결론

본 연구에서는 수질 내에 존재하는 벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔 등과 같은 VOCs 물질들의 제거를 위하여 가시광선 조사 하에서 강력한 광촉매 산화 성질을 나타내는 TiO_2 합성 물질들을 합성하여 사용하였다. 암흑 시스템 내에서 광원 없이 진행한 실험에서 광촉매 물질의 VOCs 물질에 대한 흡착 성능을 확인하였고, 이후 가시광선을 조사하여 광촉매 반응의 여부를 확인할 수 있었다. 가시광선을 조사 하에서 Cu-TiO₂/ACF는 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF와 비교하여 매우 탁월한 VOCs 물질들의 광촉매 산화 분해 성능을 나타내었다. 본 연구에서의 실험 결과에 따르면 VOCs 제거를 위한 최적의 용액 pH는 pH 6.0으로 나타났으며 반응 시간은 60 분, 광촉매 물질 사용량은 0.1 g의 조건에서 최적의 VOCs 제거 효율을 나타내었다. 이러한 조건에서 Cu-TiO₂/ACF의 VOCs 제거 효율은 벤젠 72.0 %, 니트로벤젠 93.2 %, 톨루엔 97.2 %로 확인 되었다. 광촉매 물질의 재사용 안정성 및 효율성 실험에서는 5 회의 사이클 동안 테스트 되었으며 5 회의 재사용에도 매우 높은 VOCs 제거 효율을 나타내어 경제성 및 현장 적용성이 뛰어나다는 것을 확인하였다. 이러한 결과에 따라 Cu-TiO₂/ACF는 낮은 광 에너지를 가지는 가시광선 조사 하에서도 폐수 및 수질 내 VOCs 물질을 분해하기 위한 광촉매 물질로 활용될 수 있는 매우 유망한 물질이다고 판단된다.

제 5 장 공기 속 휘발성유기화합물 제거 연구 결과

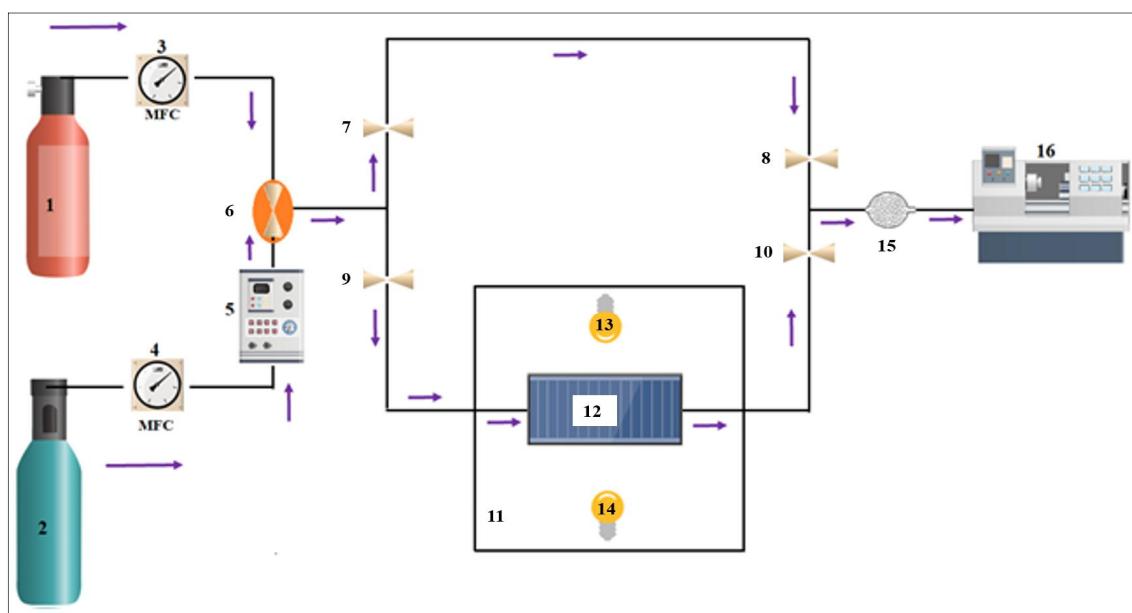
5.1. 실험 설계

본 장에서는 본 연구에서 합성한 광촉매 물질들을 사용하여 공기 속에 존재하는 VOCs 물질들에 대한 제거 효율을 살펴보았으며, 제거 실험에 사용된 VOCs 물질들은 벤젠과 툴루엔이다. 전체적인 실험 형태는 <Figure 5-1>에 표시하였다. 먼저 200 ppm의 벤젠과 툴루엔 가스(1)를 혼합 공기(2)를 사용하여 희석하여 일정한 농도로 변화 시킨 후 실험에 사용하였다. VOCs의 유량과 농도의 조절을 위하여 정밀 유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC, (3), (4))를 사용하였고 습도의 조절을 위하여 습도 조절기(5)를 설치하였다. 이 후 모든 가스 및 수분은 가스 혼합 챔버(6)로 이동하여 혼합된다. 실험 시작 전 by-pass 라인으로 샘플을 이동시키기 위하여 (7), (8) 밸브는 열고 (9), (10) 밸브는 닫은 채로 혼합된 가스를 바로 가스크로마토그래피(GC)로 이동시킨 후 농도를 측정하였다. 혼합 가스의 VOCs 농도가 안정화 되면 (7), (8) 밸브를 닫고 (9), (10) 밸브를 열어서 광촉매 반응 챔버로 통과 시키게 된다. 빛이 없는 암흑 시스템을 위한 박스 형태의 반응 챔버(25 cm × 50 cm × 50 cm, (12))의 중앙에 광촉매 반응을 위한 직경 20Φ(2 cm), 길이 15 cm의 투명한 원통형 석영 커먼(13)을 설치하였으며 혼합가스는 이 커먼을 통과하게 된다. 반응 챔버(12) 안에는 광촉매 반응을 일으키기 위한 광원((13), (14))을 설치하였으며, 이 광원은 UV 차단 필터가 설치된 형광등(Thai Toshiba Fluorescent Lamp Co., Ltd)을 사용하였다. 광촉매 반응 챔버를 지난 VOCs 혼합 가스를 수분 제거를 위한 수분 트랩(15)을 지나 최종적으로 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 설치된 GC 시스템(Column : Porapak Q 80/100 2 m × 2 mm, (16))으로 이동시킨 후 VOCs 물질들의 농도를 측정하였다. 광촉매에 의한 공기 속 VOCs 제거 실험은 반응 챔버 내 광원을 끄거나 켰을 때를 기준으로 빛을 차단한 상태와 가시광선 조사 상태를 구분하였으며 반응 시간은 (10) 밸브를 여는 순간부터 측정 되었다. 전체적인 VOCs의 제거 효율은 다음 식에 기초하여 계산하였다.

$$Removal\ efficiency\ (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (16)$$

C₀ : 반응 시작 시간 (t = 0)에서의 VOCs 농도

C_t : 반응 시간 t 후에서의 VOCs 농도



<Figure 5-1> Schematic diagram of the photocatalytic reactor to reduce VOCs in air

5.2. 개별 VOCs(Benzene, Toluene) 물질 제거 효율 실험 결과

본 연구에서 합성한 광촉매 물질들의 VOCs 물질들의 제거에 대한 최적의 조건을 조사하기 위하여 VOCs 초기 농도(30 ppm ~ 200 ppm), VOCs 혼합 가스의 유량(50 ~ 500 mL/min), 습도의 변화(10 ~ 60 %) 등과 같은 요소의 변화에 따른 VOCs 제거 효율을 측정하였다.

5.2.1. VOCs 초기 농도에 따른 VOCs 제거 효율

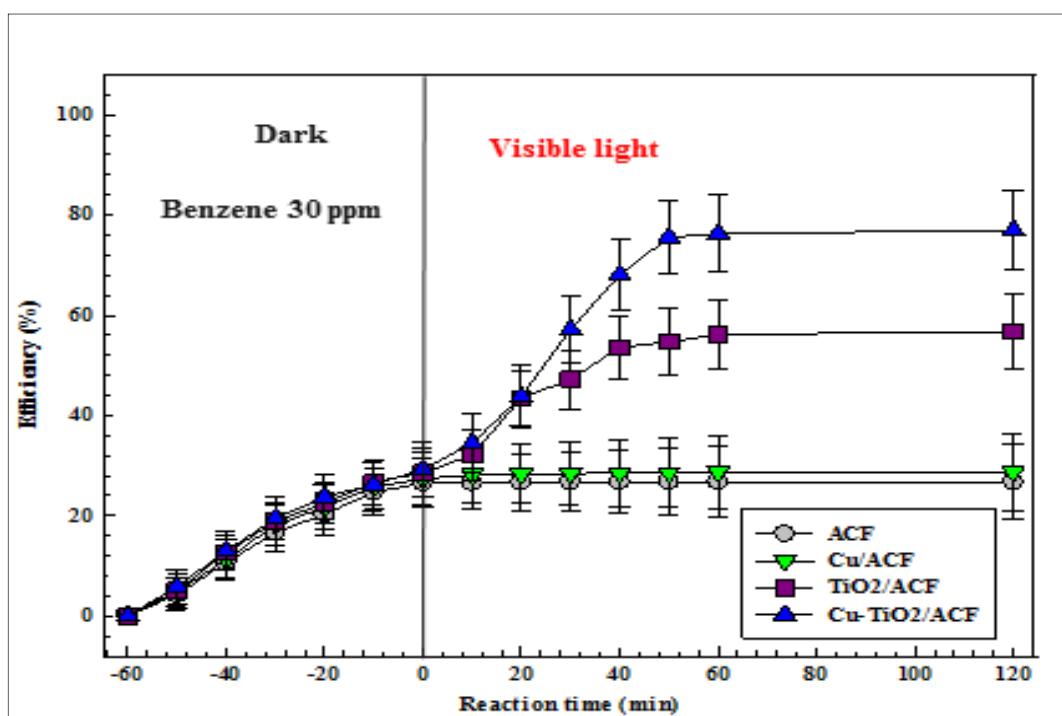
공기 속 VOCs 물질들의 초기 농도에 따른 VOCs 제거 효율을 알아보기 위하여 VOCs 초기 농도를 30, 50, 100, 200 ppm으로 변화 시키면서 실험을 진행하였으며 그 결과를 <Figure 5-2>에 나타내었다. VOCs의 초기 농도가 30 ppm에서 200 ppm으로 증가함에 따라 VOCs의 제거 효율은 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 암흑 시스템 내에서 흡착에 의한 VOCs 제거 효율은 벤젠의 경우 ACF 26.5 %에서 16.4 %, Cu/ACF 27.4 %에서 19.1 %, TiO₂/ACF 28.6 %에서 20.1 %, Cu-TiO₂/ACF 29.3 %에서 21.9 %로 감소하였다. 툴루엔의 경우에는 초기 농도가 30 ppm에서 200 ppm으로 증가할 때 흡착에 의한 제거 효율은 ACF 34.6 %에서 21.9 %, Cu/ACF 37.5 %에서 24.6 %, TiO₂/ACF 41.3 %에서 27.1 %, Cu-TiO₂/ACF 44.8 %에서 35.8 %로 감소하였다. 암흑 상태에서의 흡착에 의한 VOCs 제거 실험 이 후 광원을 조사하여 가시광선에 의한 광촉매 성능을 활성화 시킨 후 VOCs 제거 효율을 확인해 보았다. 벤젠의 경우 초기 농도가 30 ppm에서 200 ppm으로 증가할 때 ACF 26.8 %에서 16.7 %, Cu/ACF 28.7 % ~ 20.4 %, TiO₂/ACF 56.8 %에서 44.7 %, Cu-TiO₂/ACF 77.0 %에서 62.8 %로 벤젠의 제거효율이 감소하는 현상을 나타내었다. 툴루엔의 경우에도 ACF 35.1 %에서 22.4 %, Cu/ACF 37.9 %에서 26.0 %, TiO₂/ACF 65.3 %에서 47.2 %, Cu-TiO₂/ACF 92.4 %에서 67.8 %로 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 광원 조사 여부에 관계없이 낮은 초기 농도의 VOCs에서 제거 효율이 높게 나타났다. 이는 합성된 광촉매 물질이 가지는 제한된 흡착 용량에 따라 지속적으로 이동하는 공기 중 VOCs 물질에 대한 흡착량이 제한되기 때문인 것으로 예상된다. 또한 VOCs 분해과정에서 발생하는 부산물의 생성은 초기 농도가 높을수록 더욱 많아지기 때문에 이들이 VOCs 분해에 방해요소로 작용하여 벤젠 및 툴루엔의 제거 효율을 감소시키는 원인으로 예상된다[148, 159-162]. ACF와 Cu/ACF의 경우에는 광원 조사 여부에 상관없이 벤젠과 툴루엔 제거 효율에 큰 변화가 없었다. 이는 앞선 제 3 장 및 제 4 장에서 살펴본 바와 같이 이 두 물질에서는 광촉매적 성능이 없고 오직 흡착에 의한 VOCs 제거 성능을 가지기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF에서는 가시광선을 조사함으로써 벤젠 및 툴루엔의 제거 효율이 급속도로 증가하는 결과를 나타내었다. 특히 VOCs 물질들의 초기 농도가 30 ppm 일 때 벤젠의 경우 TiO₂/ACF 56.8 %, Cu-TiO₂/ACF 77.0 %로 나

타났고 툴루엔의 경우 TiO_2/ACF 65.3 %, $\text{Cu-TiO}_2/\text{ACF}$ 92.4 %로 나타났다. 이러한 결과에 따라 TiO_2/ACF 및 $\text{Cu-TiO}_2/\text{ACF}$ 는 공기 중 가스 형태로 존재하는 VOCs 물질들의 제거에도 높은 광촉매 산화 작용을 일으킬 수 있으며, 그 효율 또한 매우 높다는 것을 확인할 수 있었다[163-165].

<Table 5-1 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (30 ppm)

Light condition	Time	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-50	4.3	4.8	5.1	5.9
	-40	10.6	11.3	12.6	13.0
	-30	16.7	18.2	18.9	19.4
	-20	20.3	21.7	22.5	23.8
	-10	24.7	25.8	26.7	26.2
	0	26.5	27.4	28.6	29.3
Visible light	10	26.6	28.2	32.1	34.5
	20	26.7	28.3	43.5	43.8
	30	26.8	28.4	47.2	57.2
	40	26.8	28.5	53.6	68.1
	50	26.8	28.6	54.7	75.6
	60	26.8	28.7	56.2	76.3
	120	26.8	28.7	56.8	77.0

Conditions: C₀ = 30 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

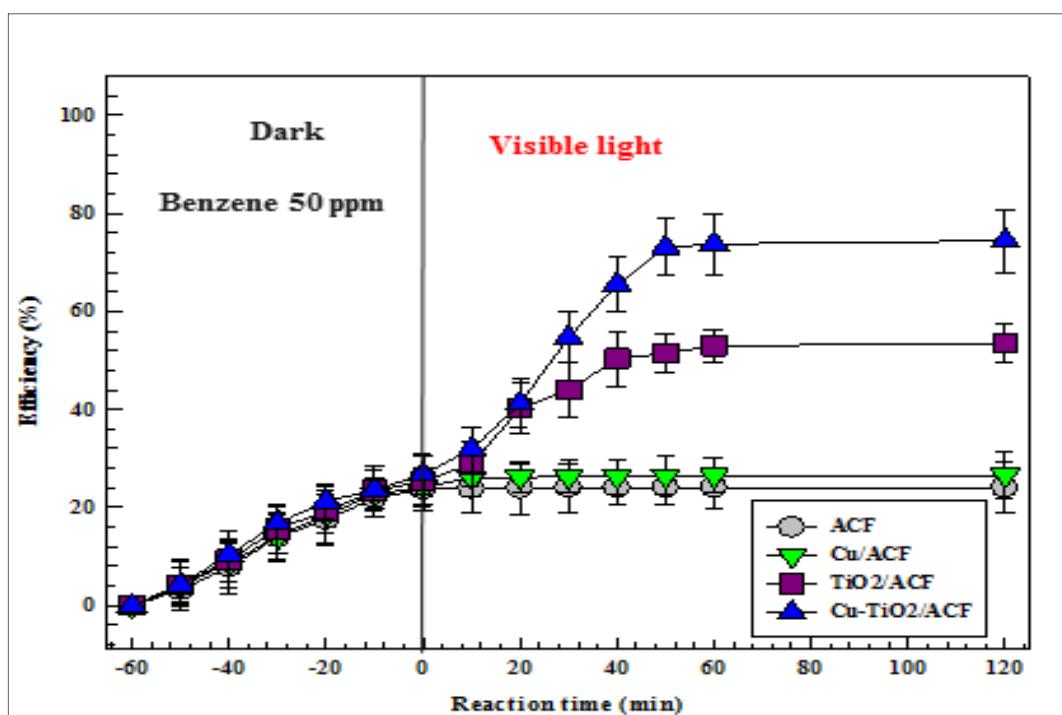


<Figure 5-2 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (30 ppm)

<Table 5-1 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (50 ppm)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-50	3.2	4.1	4.2	4.3
	-40	7.8	8.7	9.4	10.4
	-30	13.9	14.1	15.7	16.8
	-20	17.5	18.6	19.3	21.2
	-10	21.9	22.7	23.5	23.6
	0	23.7	24.3	25.4	26.7
Visible light	10	23.8	26.1	28.9	31.9
	20	23.9	26.2	40.3	41.2
	30	24.0	26.3	44.0	54.6
	40	24.0	26.4	50.4	65.5
	50	24.0	26.5	51.5	73.0
	60	24.0	26.6	53.0	73.7
	120	24.0	26.6	53.6	74.4

Conditions: C₀ = 50 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

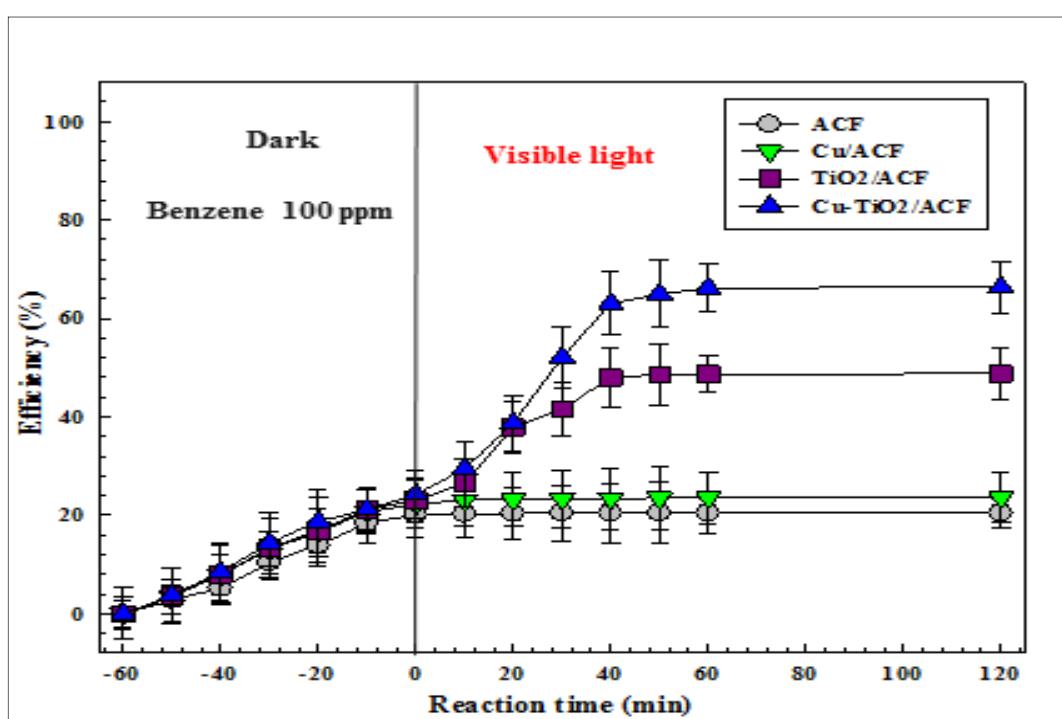


<Figure 5-2 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (50 ppm)

<Table 5-1 (c)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (100 ppm)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-50	2.8	3.5	3.6	3.8
	-40	5.2	7.9	8.0	8.5
	-30	10.4	13.1	13.3	14.4
	-20	14.0	16.6	16.9	18.8
	-10	18.4	20.7	21.1	21.2
	0	20.2	22.3	23.0	24.3
Visible light	10	20.3	23.1	26.5	29.5
	20	20.4	23.2	37.9	38.8
	30	20.5	23.3	41.6	52.2
	40	20.5	23.4	48.0	63.1
	50	20.5	23.5	48.6	65.0
	60	20.5	23.6	48.7	66.2
	120	20.5	23.6	48.8	66.4

Conditions: C₀ = 100 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

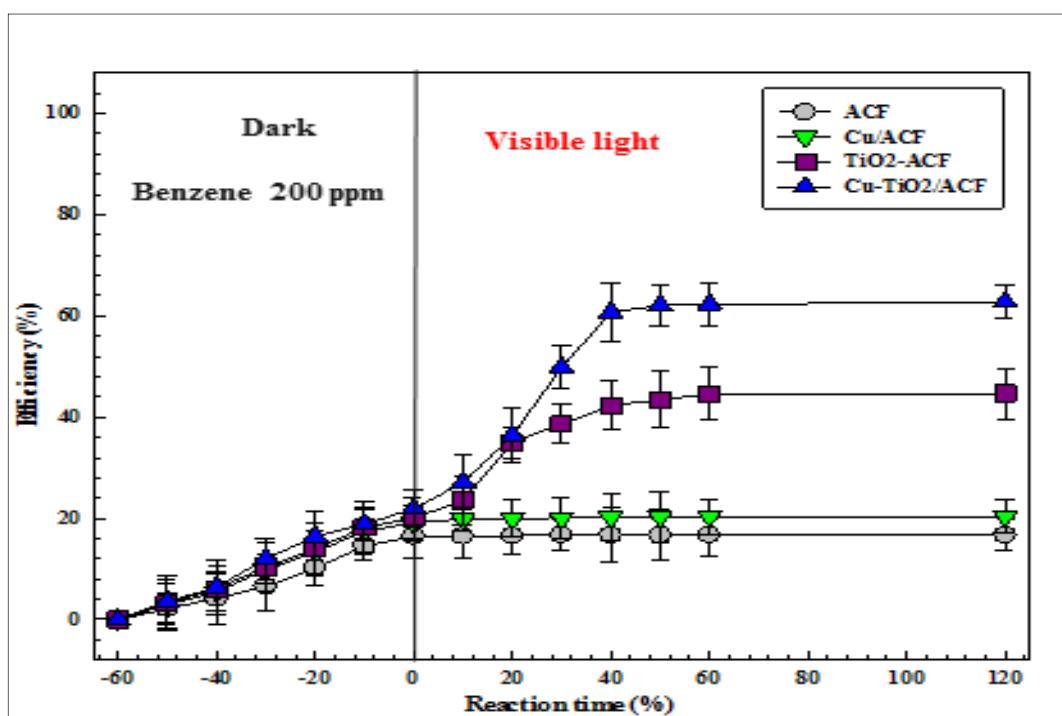


<Figure 5-2 (c)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (100 ppm)

<Table 5-1 (d)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (200 ppm)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-50	2.2	3.0	3.2	3.6
	-40	4.2	5.4	6.1	6.4
	-30	6.6	9.9	10.4	12.0
	-20	10.2	13.4	14.0	16.4
	-10	14.6	17.5	18.2	18.8
	0	16.4	19.1	20.1	21.9
Visible light	10	16.5	19.9	23.6	27.1
	20	16.6	20.0	35.0	36.4
	30	16.7	20.1	38.7	49.8
	40	16.7	20.2	42.3	60.7
	50	16.7	20.3	43.5	62.1
	60	16.7	20.4	44.6	62.3
	120	16.7	20.4	44.7	62.8

Conditions: C₀ = 200 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

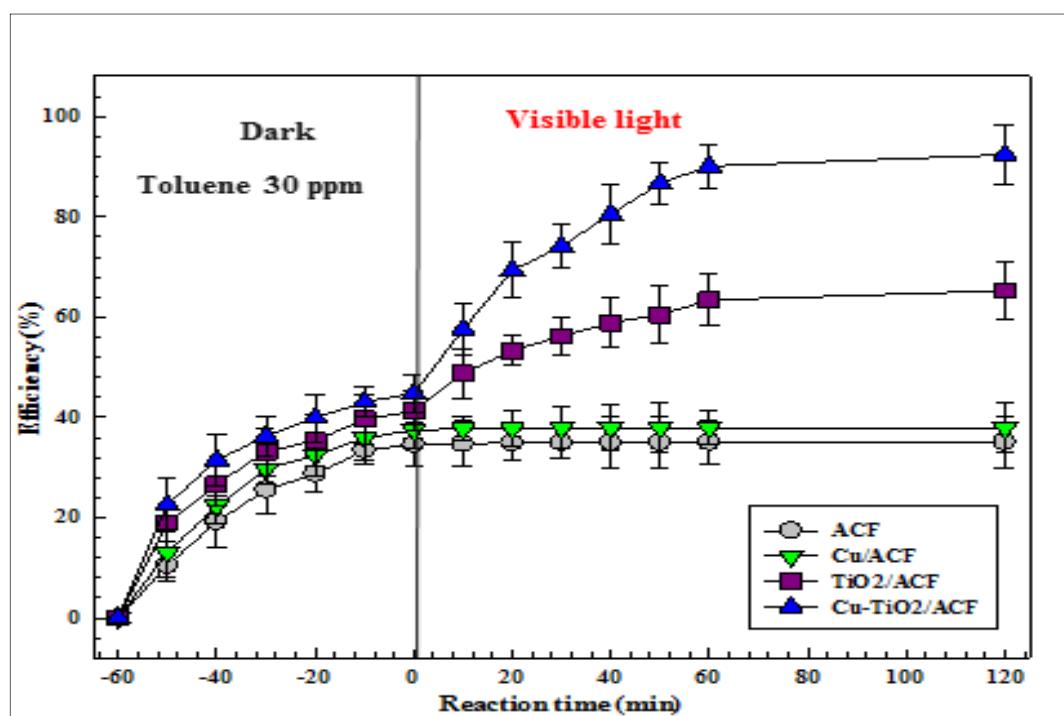


<Figure 5-2 (d)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in initial concentration variation (200 ppm)

<Table 5-2 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (30 ppm)

Light condition	Removal Efficiency (%)				
	Time (min)	ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-50	10.5	13.1	19.0	22.6
	-40	19.2	22.3	26.7	31.5
	-30	25.6	29.7	33.2	36.3
	-20	28.7	32.5	35.4	39.9
	-10	33.5	35.9	39.6	43.1
	0	34.6	37.5	41.3	44.8
Visible light	10	34.8	37.8	48.7	57.6
	20	34.9	37.9	53.4	69.3
	30	35.0	37.9	56.2	74.2
	40	35.0	37.9	58.9	80.5
	50	35.1	38.0	60.5	86.7
	60	35.1	38.0	63.4	90.1
	120	35.1	37.9	65.3	92.4

Conditions: C₀ = 30 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

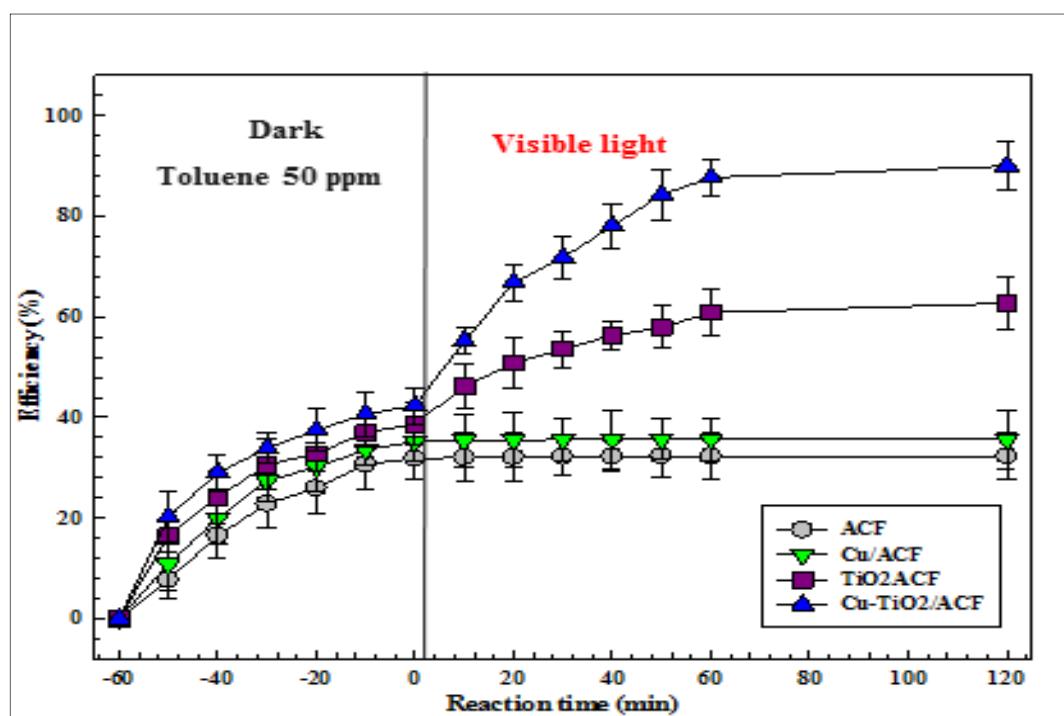


<Figure 5-3 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (30 ppm)

<Table 5-2 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (50 ppm)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-50	7.8	10.8	16.4	20.2
	-40	16.5	20.0	24.1	29.1
	-30	22.9	27.4	30.6	33.9
	-20	26.0	30.2	32.8	37.5
	-10	30.8	33.6	37.0	40.7
	0	31.9	35.2	38.7	42.4
Visible light	10	32.1	35.4	46.1	55.2
	20	32.2	35.6	50.8	66.9
	30	32.3	35.6	53.6	71.8
	40	32.3	35.6	56.3	78.1
	50	32.3	35.7	57.9	84.3
	60	32.3	35.7	60.8	87.7
	120	32.3	35.6	62.7	90.0

Conditions: C₀ = 50 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

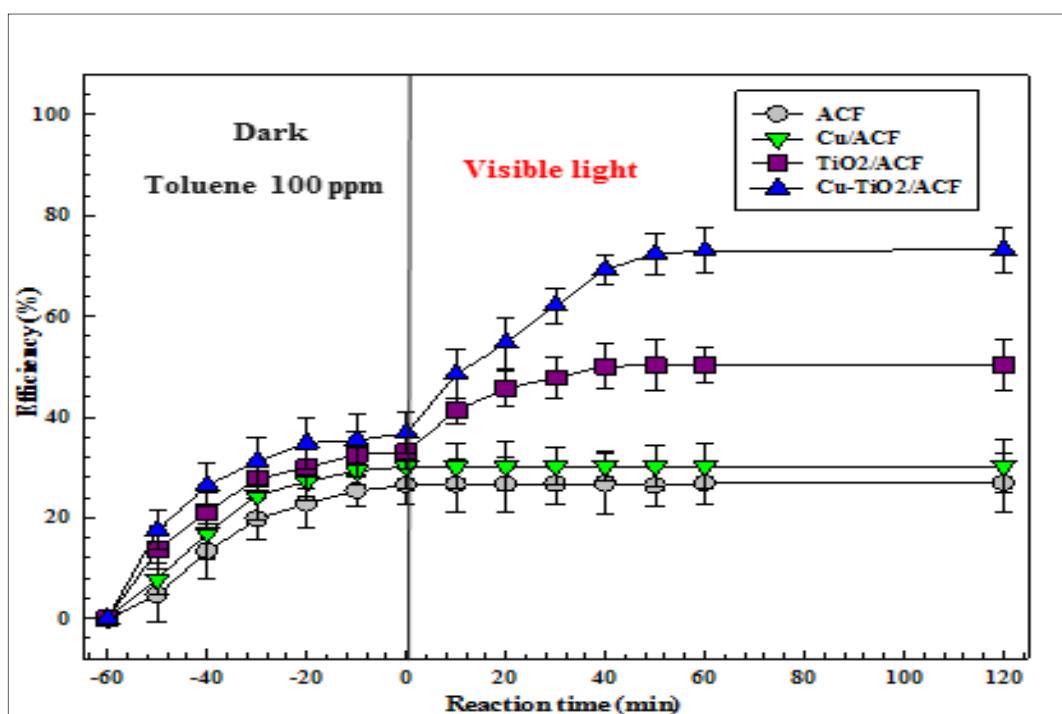


<Figure 5-3 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (50 ppm)

<Table 5-2 (c)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (100 ppm)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-50	4.6	7.8	13.5	17.5
	-40	13.3	17.0	21.2	26.4
	-30	19.7	24.4	27.7	31.2
	-20	22.8	27.2	29.9	34.8
	-10	25.3	29.3	32.5	35.4
	0	26.4	30.1	33.1	36.8
Visible light	10	26.5	30.1	41.3	48.5
	20	26.6	30.2	45.7	54.7
	30	26.7	30.2	47.8	62.1
	40	26.7	30.2	50.1	69.3
	50	26.3	30.2	50.2	72.4
	60	26.8	30.2	50.3	73.0
	120	26.8	30.2	50.3	73.2

Conditions: C₀ = 100 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

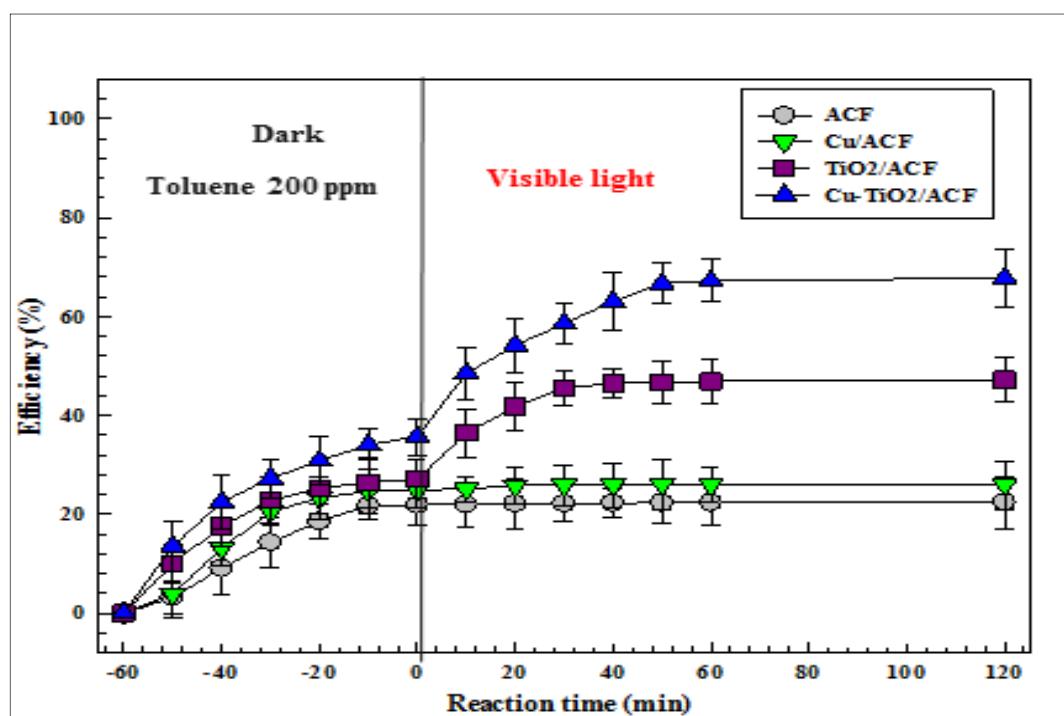


<Figure 5-3 (c)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (100 ppm)

<Table 5-2 (d)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (200 ppm)

Light condition	Removal Efficiency (%)				
	Time (min)	ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-50	3.2	3.9	10.0	13.6
	-40	9.1	13.1	17.7	22.5
	-30	14.3	20.5	22.8	27.3
	-20	18.6	23.3	25.3	30.9
	-10	21.7	24.7	26.4	34.1
	0	21.9	24.9	27.1	35.8
Visible light	10	22.0	25.1	36.5	48.6
	20	22.1	25.8	41.8	54.2
	30	22.2	25.9	45.6	58.6
	40	22.3	25.9	46.5	63.1
	50	22.3	26.0	46.7	66.7
	60	22.4	26.0	46.9	67.2
	120	22.4	26.0	47.2	67.8

Conditions: C₀ = 200 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %



<Figure 5-3 (d)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in initial concentration variation (200 ppm)

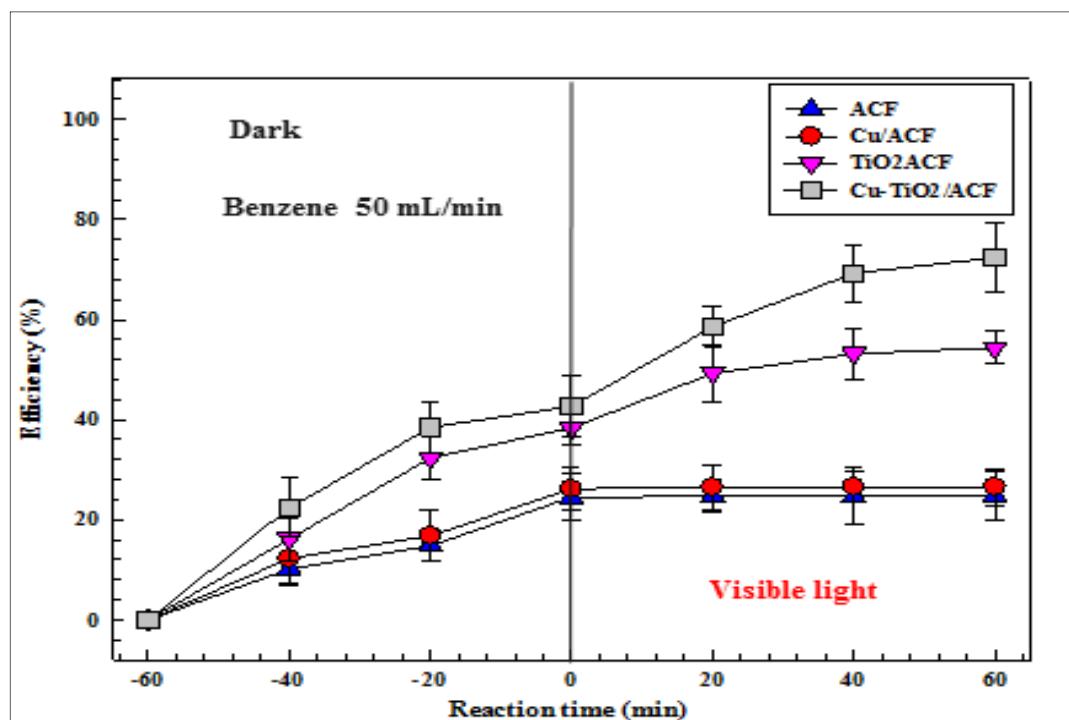
5.2.2. 공기 유량에 따른 VOCs 제거 효율

공기 유량은 VOCs의 광촉매적 제거에 큰 영향을 미치는 핵심 요소이며 일반적으로 유량의 변화에 따른 부정적인 효과는 크게 두 가지로 알려져 있다. 첫 번째로 흡착 및 광촉매 산화에 의한 VOCs 제거에 필요한 반응 시간을 줄임으로써 전체적인 VOCs 제거 효율을 감소시키고, 두 번째로 VOCs와 광촉매 물질 사이의 물질 전달 속도를 증가시킴으로써 광촉매 물질 내 VOCs 물질의 전환율을 향상시켜 산화 작용이 일어나기 전 다시 새로운 물질로 전환됨으로써 전체적인 VOCs 제거 효율을 감소시키게 된다. 이에 따라 VOCs 제거를 위한 최적의 유량을 파악하기 위하여 공기 유량을 50 mL/min에서 200 mL/min으로 변화시키면서 VOCs 제거 효율을 살펴보았다. 가시광선을 조사하지 않았을 때 흡착에 의한 VOCs 제거 효율은 유량이 50 mL/min에서 200 mL/min으로 변화하였을 때 벤젠의 경우 ACF 24.5 %에서 16.5 %, Cu/ACF 26.2 %에서 19.4 %, TiO₂/ACF 38.4 %에서 21.3 %, Cu-TiO₂/ACF 42.7 %에서 23.4 %으로 감소하는 경향을 보였다. 툴루엔의 경우 ACF 33.5 %에서 22.9 %, Cu/ACF 36.9 %에서 26.6 %, TiO₂/ACF 40.7 %에서 30.3%, Cu-TiO₂/ACF 43.2 %에서 32.9 %로 벤젠과 마찬가지로 감소하는 현상을 나타내었다. 가시광선을 조사한 후 VOCs 제거 효율은 유량이 50 mL/min에서 200 mL/min으로 변화하였을 때 벤젠의 경우 ACF 24.8 %에서 16.6 %, Cu/ACF 26.6 %에서 19.7 %, TiO₂/ACF 54.4 %에서 40.8 %, Cu-TiO₂/ACF 72.4 %에서 52.7 %로 나타났고, 툴루엔의 경우 ACF 33.7 %에서 23.1 %, Cu/ACF 37.2 %에서 26.9 %, TiO₂/ACF 65.1 %에서 49.8 %, Cu-TiO₂/ACF 91.3 %에서 72.0 %로 모든 결과에서 유량이 높아질수록 VOCs 제거 효율은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 VOCs를 포함하는 혼합 공기가 같은 크기의 반응 커먼을 통과하는 하고 있는 상황에서 유량이 상승하면 이동하는 공기의 유속이 점차 증가하면서 반응 시간 및 체류 시간이 감소함에 따라 VOCs 물질들이 광촉매 물질 표면에 흡착될 기회가 줄어들기 때문인 것으로 예상된다[166-168]. 또한 빠른 유속에 의하여 VOCs의 탈착이 증가하여 광촉매 표면에 흡착되는 VOCs 물질들이 광촉매 산화 작용을 일으키기 전에 다시 새로운 VOCs 물질로 전환됨으로써 전체적인 VOCs 물질들의 제거 효율이 낮아지는 것으로 생각된다[148, 169].

<Table 5-3 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (50 mL/min)

Light condition	Removal Efficiency (%)				
	Time (min)	ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	10.2	12.3	16.2	22.4
	-20	14.8	16.8	32.4	38.5
	0	24.5	26.2	38.4	42.7
Visible light	20	24.7	26.5	49.3	58.6
	40	24.7	26.6	53.2	69.3
	60	24.8	26.6	54.4	72.4

Conditions: $C_0 = 50$ ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

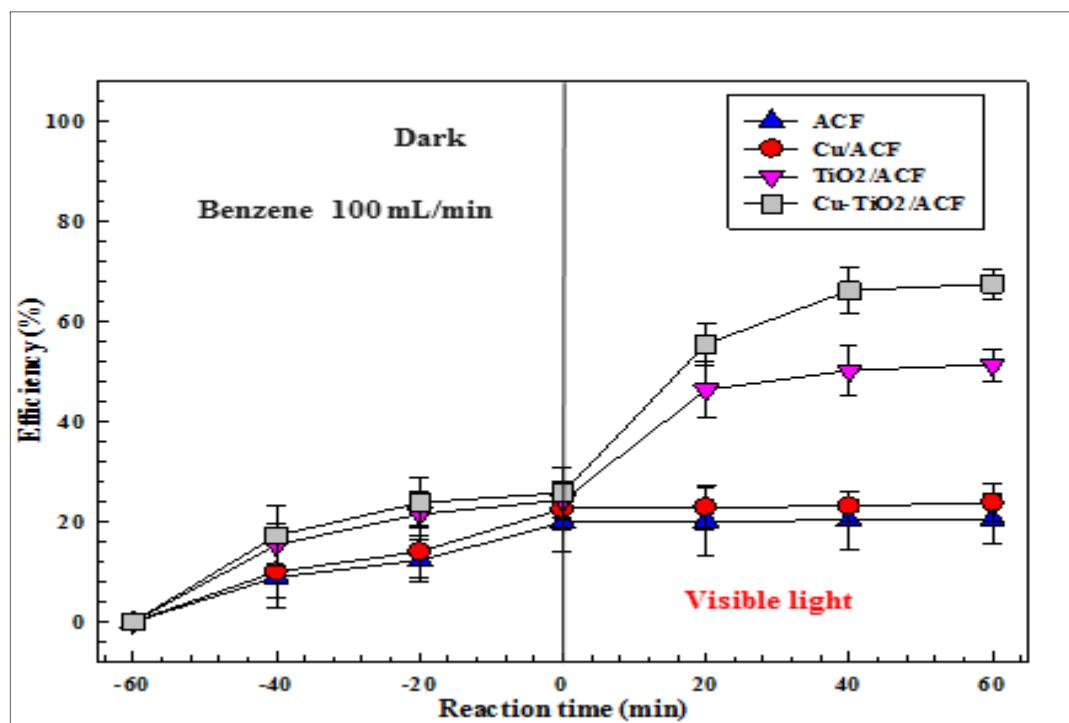


<Figure 5-4 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (50 mL/min)

<Table 5-3 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (100 mL/min)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	8.9	10.0	15.4	17.2
	-20	12.3	14.1	21.5	23.8
	0	19.8	22.6	24.3	25.8
Visible light	20	20.1	22.9	46.3	55.5
	40	20.3	23.1	50.2	66.2
	60	20.5	23.9	51.4	67.5

Conditions: $C_0 = 50$ ppm, flow rate = 100 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

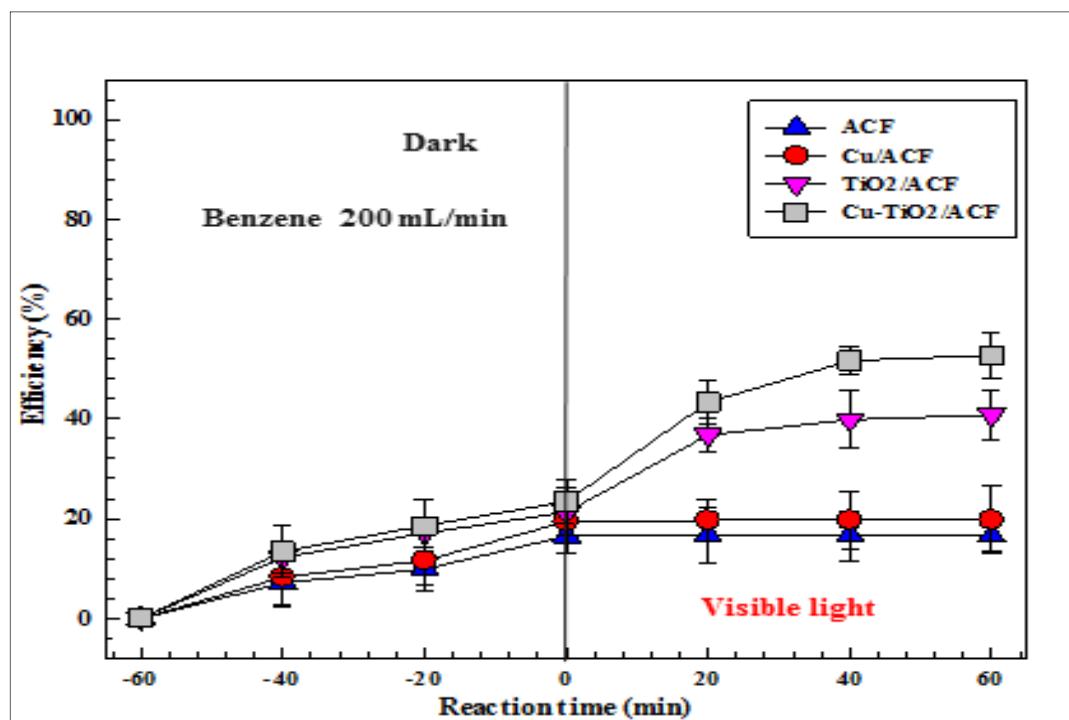


<Figure 5-4 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (100 mL/min)

<Table 5-3 (c)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (200 mL/min)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	7.1	8.3	12.2	13.4
	-20	9.8	11.6	17.1	18.6
	0	16.5	19.4	21.3	23.4
Visible light	20	16.6	19.6	36.8	43.3
	40	16.6	19.7	39.9	51.7
	60	16.6	19.7	40.8	52.7

Conditions: $C_0 = 50$ ppm, flow rate = 200 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g
humidity = 40 %

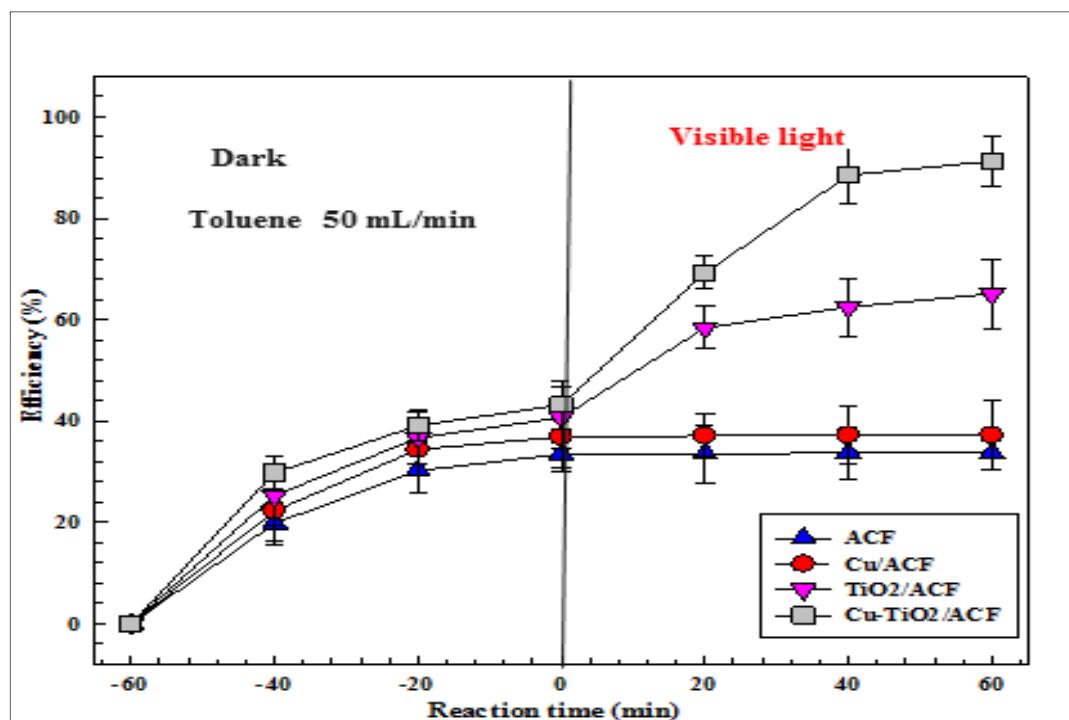


<Figure 5-4 (c)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in air flow rate variation (200 mL/min)

<Table 5-4 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (50 mL/min)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	19.8	22.3	25.3	29.8
	-20	30.2	34.4	36.7	39.1
	0	33.5	36.9	40.7	43.2
Visible light	20	33.6	37.1	58.4	69.3
	40	33.7	37.2	62.5	88.5
	60	33.7	37.2	65.1	91.3

Conditions: $C_0 = 50$ ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %

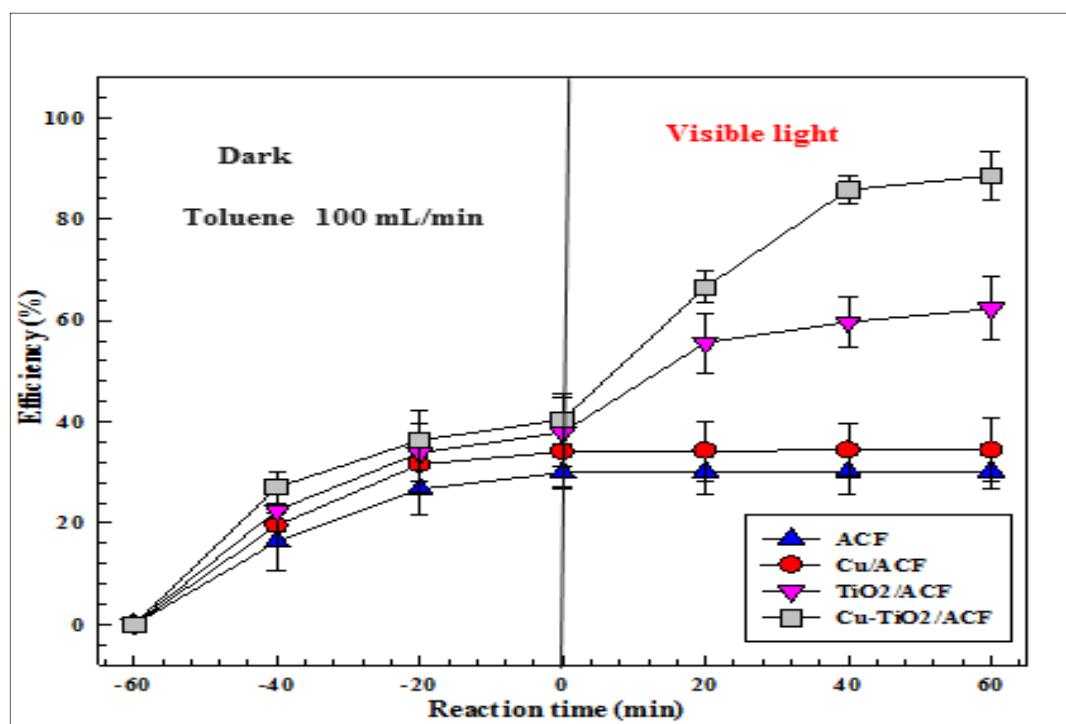


<Figure 5-5 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (50 mL/min)

<Table 5-4 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (100 mL/min)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	16.3	19.5	22.5	27.1
	-20	26.7	31.6	33.9	36.4
	0	30.0	34.1	37.9	40.5
Visible light	20	30.1	34.3	55.6	66.6
	40	30.2	34.4	59.7	85.8
	60	30.2	34.4	62.3	88.6

Conditions: $C_0 = 50$ ppm, flow rate = 100 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g, humidity = 40 %

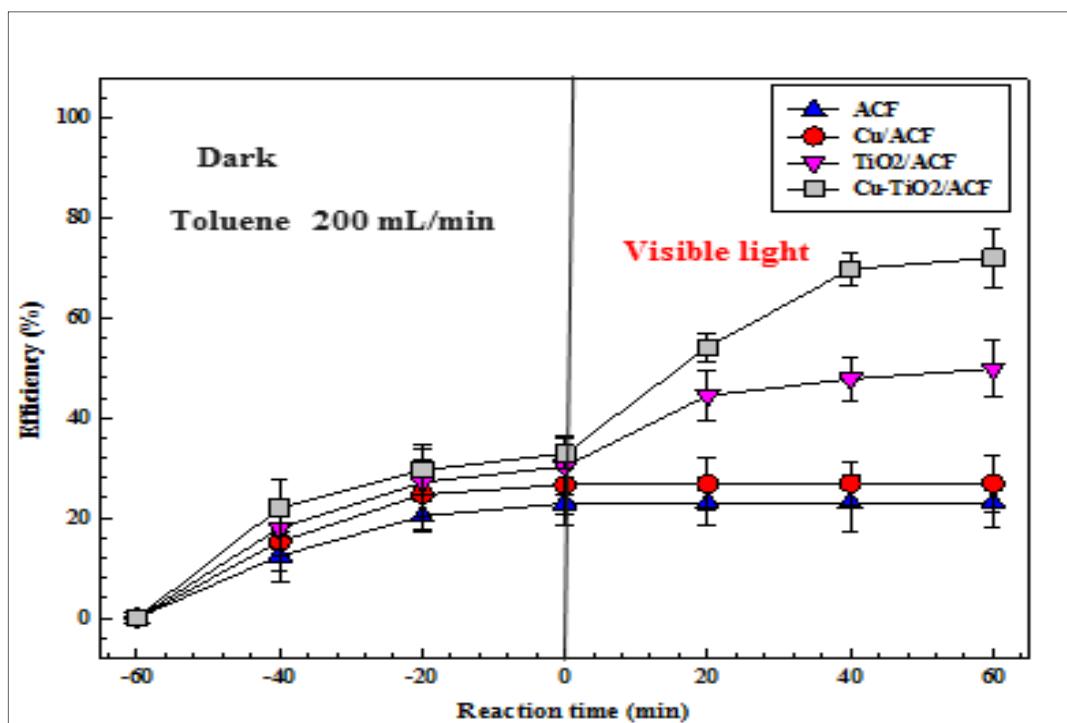


<Figure 5-5 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (100 mL/min)

<Table 5-4 (c)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (200 mL/min)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		ACF	Cu/ACF	TiO ₂ /ACF	Cu-TiO ₂ /ACF
Dark condition	-60	0.0	0.0	0.0	0.0
	-40	12.4	15.2	18.0	22.0
	-20	20.4	24.7	27.1	29.6
	0	22.9	26.6	30.3	32.9
Visible light	20	23.0	26.8	44.5	54.1
	40	23.1	26.9	47.8	69.7
	60	23.1	26.9	49.8	72.0

Conditions: $C_0 = 50$ ppm, flow rate = 100 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g humidity = 40 %



<Figure 5-5 (c)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in air flow rate variation (200 mL/min)

5.2.3. 습도의 변화에 따른 VOCs 제거 효율

VOCs를 포함하는 혼합 공기의 습도 변화에 따른 VOCs 제거 효율을 살펴보았다. 수분의 존재는 광촉매 산화 반응에서 수산기 라디칼을 형성하는 매우 중요한 요소이며, 이는 전체적인 VOCs의 제거 효율에 매우 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 공기 중 습도는 0 %에서 60 %까지 변화 시키면서 VOCs 제거 효율을 확인하였다. 먼저 광원을 조사하지 않은 암흑 시스템 내에서의 VOCs 제거 효율은 벤젠의 경우 습도가 0 %에서 60 %로 증가할 때 ACF 24.2 %에서 12.1 %, Cu/ACF 25.9 %에서 14.5 %, TiO₂/ACF 27.1 %에서 17.2 %, Cu-TiO₂/ACF 29 %에서 19.6 %로 점차 감소하는 경향을 보였다. 툴루엔의 경우 ACF 33.6 %에서 18.7 %, Cu/ACF 37.1 %에서 20.5 %, TiO₂/ACF 40.2 %에서 31.0 %, Cu-TiO₂/ACF 43.5 %에서 34.5 %로 벤젠과 동일하게 제거 효율이 점차 감소하였다. 전체적으로 습도가 증가함에 따라 암흑 시스템에서의 VOCs 제거 효율이 감소하는 결과를 나타내었는데 이러한 결과는 공기 중 물 분자가 광촉매 물질 표면에 흡착되어 VOCs 물질들이 흡착되어야 하는 표면 또는 공극을 차단함으로써 VOCs 물질들의 흡착을 방해함에 따라 나타나는 현상으로 예상된다[47, 170]. 광원을 조사한 이후에는 습도가 0 %에서 60 %로 증가할 때 벤젠의 경우 ACF 24.6 %에서 12.4 %, Cu/ACF 26.1 %에서 14.7 %, TiO₂/ACF 26.3 %에서 64.7 %, Cu-TiO₂/ACF 27.8 %에서 76.8 %로 나타났으며, 툴루엔의 경우 ACF 33.2 %에서 18.4 %, Cu/ACF 36.8 %에서 20.1 %, TiO₂/ACF 38.6 %에서 61.3 %, Cu-TiO₂/ACF 40.1 %에서 87.4 %로 나타났다. 결과에서 확인할 수 있듯이 ACF 및 Cu/ACF에서는 광촉매 작용이 일어나지 않고 흡착 반응에 의한 VOCs 제거만이 일어나기 때문에 앞선 암흑 시스템의 결과와 같이 VOCs 제거 효율이 점차 감소하는 경향을 보였다. 하지만 TiO₂/ACF 및 Cu-TiO₂/ACF의 경우에는 VOCs 제거 효율이 매우 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 물 분자는 광촉매에 의하여 생성되는 강력한 산화 물질인 수산기 라디칼의 생성을 위한 자원으로써 광촉매 산화 반응의 핵심적인 요소이다. 본 실험 결과를 통하여 공기 중 습도를 높임으로써 충분한 물 분자를 확보하고 이 후 가시광선 조사에 의하여 광촉매 반응을 일으켜 충분한 수산기 라디칼이 생성됨으로써 VOCs 물질들의 제거에 영향을 줄 수 있다는 것이 확인되었다 [155, 171]. 반면에 공기 중 습도가 40 %에서 60 %로 변화할 때 VOCs 물질들의 제거 효율이 감소하는 현상을 확인할 수 있었다. 이는 혼합 공기중 물 분자의 과다로 인하여 VOCs 물질과 물 분자의 경쟁 흡착에서 물 분자가 광촉매 표면 및 공극을 차단함으로써 일어나는 VOCs 물질의 흡착 방해 현상으로 인한 결과로 예상된다 [172].

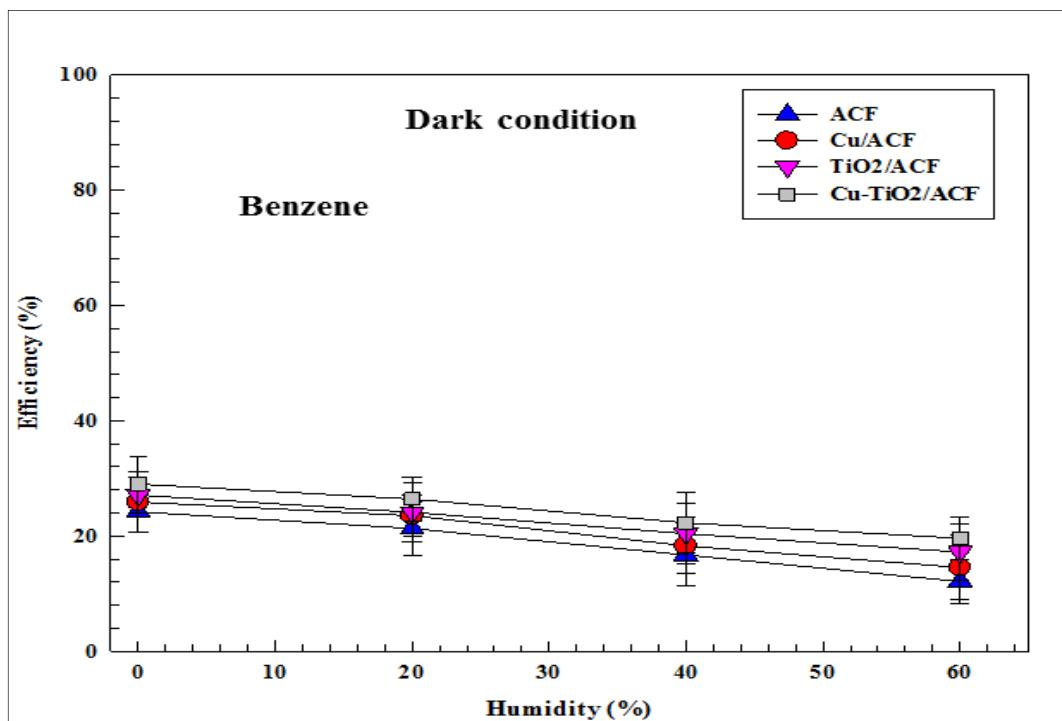
<Table 5-5> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in humidity variation

Humidity (%)	Removal Efficiency (%)							
	ACF		Cu/ACF		TiO ₂ /ACF		Cu-TiO ₂ /ACF	
	DC*	VL**	DC	VL	DC	VL	DC	VL
0	24.2	24.6	25.9	26.1	27.1	26.3	29.0	27.8
20	21.3	21.5	23.5	23.3	24.1	43.5	26.4	58.7
40	16.7	17.2	18.3	18.6	20.4	68.5	22.3	82.3
60	12.1	12.4	14.5	14.7	17.2	64.7	19.6	76.8

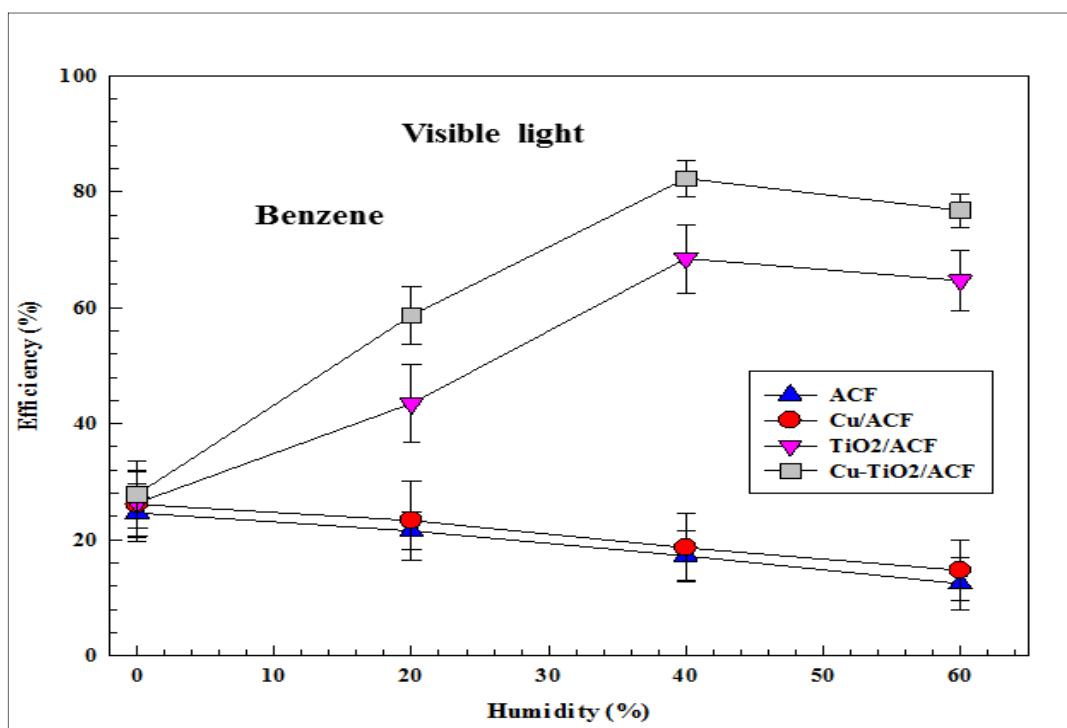
Conditions : C₀ = 50 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g, humidity = 0 ~ 60 %

* : Dark condition

** : Visible light



<Figure 5-6 (a)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in humidity variation under dark condition



<Figure 5-6 (b)> Removal efficiency of Benzene by photocatalysts in humidity variation under visible light

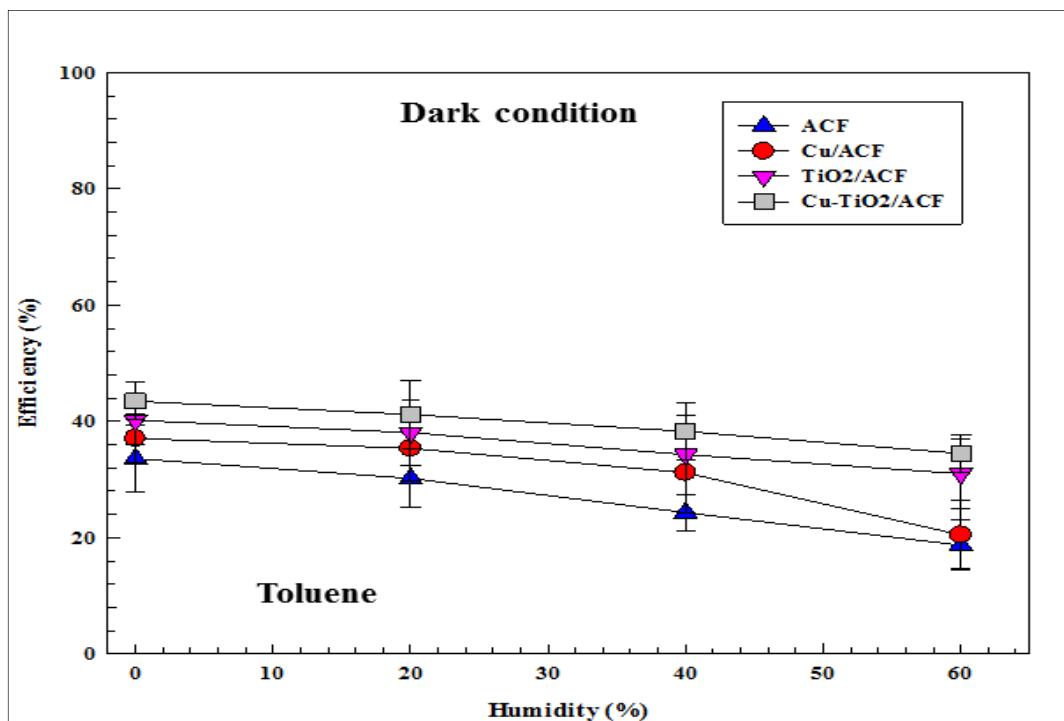
<Table 5-6> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in humidity variation

Humidity (%)	Removal Efficiency (%)							
	ACF		Cu/ACF		TiO ₂ /ACF		Cu-TiO ₂ /ACF	
	DC*	VL**	DC	VL	DC	VL	DC	VL
0	33.6	33.2	37.1	36.8	40.2	38.6	43.5	40.1
20	30.2	29.8	35.4	34.7	38.1	59.2	41.2	64.3
40	24.3	23.9	31.2	31.5	34.3	74.2	38.3	96.5
60	18.7	18.4	20.5	20.1	31.0	61.3	34.5	87.4

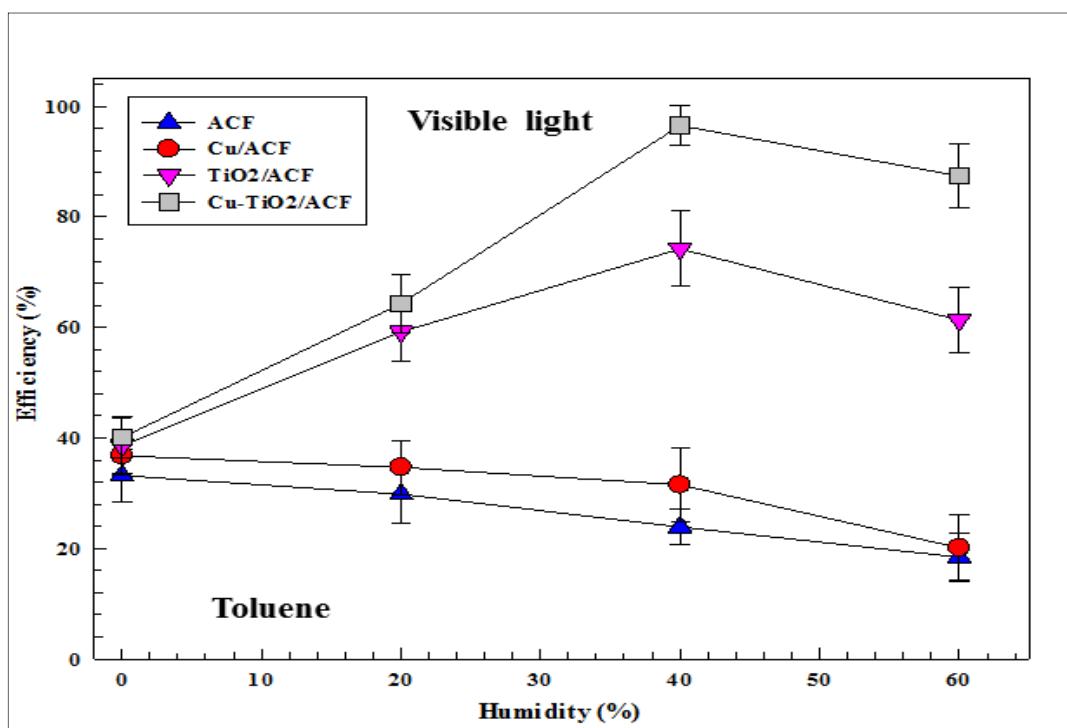
Conditions : C₀ = 50 ppm, flow rate = 50 mL/min, room temperature (22 ± 1 °C), dose = 0.1 g, humidity = 0 ~ 60 %

* : Dark condition

** : Visible light



<Figure 5-7 (a)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in humidity variation under dark condition



<Figure 5-7 (b)> Removal efficiency of Toluene by photocatalysts in humidity variation under visible light

5.3. 혼합 VOCs(Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, BTEX) 제거 효율 실험 결과

5.3.1. BTEX 물질

화석 연료의 정제 과정에서 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(BTEX)가 배출되며 이러한 물질들은 휘발유 첨가제와 같은 소비재 및 공업 제품의 용매로 다양하게 사용된다[173]. 또한 접착제, 코팅제, 탈지제, 세제, 염료, 폭발물, 연료, 잉크, 래커, 도료, 살충제, 광택제, 수지, 고무, 시멘트, 용제 등 기업, 가정, 학교 등과 같은 다양한 분야에서 다양한 제품에 사용되기도 한다[174]. BETX는 또한 화학 및 제약 산업, 제품 제조 분야에서 수많은 다른 유기 화합물을 합성하는 중간체로도 널리 사용되고 있다. 대기 중 BTEX 물질의 농도는 가솔린 및 디젤 연료의 연소에 의한 배출이 가장 큰 기여를 하고 있으며 원유의 가공 및 저장 과정에서 증발하여 배출되는 농도도 매우 높다[175]. 실외 공기의 BETX 배출량의 5~10 %만이 비이동식 배출원에서 배출되고 있다. 실내 BTEX는 가정용 세제, 직물 및 가죽 트리트먼트, 자동차 제품 등 다양한 제품에서 휘발되어 배출된다. 최근 미국환경보호국(US EPA)의 보고서에 따르면 에틸벤젠은 장난감, 가구, 놀이터 및 운동기구, 플라스틱 및 고무 제품 등과 같은 어린이 제품에서 배출되는 상위 10 가지의 화학물질 중 하나이며, 톨루엔은 주로 연료, 도료 및 코팅제와 같은 일반적인 소비재에서 발생하는 상위 10 가지의 화학물질 중 하나이다[176-178]. 이러한 물질들의 제거를 위하여 물리적, 생물학적, 화학적 방법을 통한 많은 연구가 진행되어 왔다.

본 연구에서는 Cu-TiO₂/ACF 물질을 활용한 광촉매 산화 방법으로 공기 중에 복합적으로 존재하는 BETX의 제거 효율을 확인하고자 한다. 앞서 실시한 개별 VOCs (벤젠, 톨루엔) 물질들의 제거 효율 실험과 같이 VOCs 물질들의 초기 농도, 혼합 공기 유량, 습도를 변경하여 최적의 제거 조건을 확인할 것이며 개별 VOCs 및 혼합 VOCs 물질들의 제거 효율을 비교분석해 보고자 한다.

5.3.2. 실험 방법

혼합 VOCs 물질(BTEX)에 대한 제거 효율 실험은 앞서 실시한 개별 VOCs 물질 실험과 동일한 시스템(5.1. 실험 설계 참고)으로 실시되었다. 또한 VOCs 물질들의 제거 최적화를 위하여 VOCs 물질의 초기 농도, 혼합 공기의 유량, 습도를 변화시키면서 제거 효율을 관찰하였으며 광촉매 물질을 Cu-TiO₂/ACF만을 사용하였다.

5.3.3. 혼합 VOCs 초기 농도에 따른 혼합 VOCs 제거 효율

VOCs 물질들의 초기 농도의 변화에 따른 제거 효율 실험 결과에서는 초기 농도가 증가함에 따라 제거 효율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 본 연구에서 합성한 광촉매 물질이 가지는 제한된 흡착 용량에 의하여 공기 중 각각 같은 농도로 존재하는 BTEX에 대한 흡착량이 제한되기 때문인 것으로 예상된다. 또한 고 농도의 BTEX의 적용 시 촉매 표면에 BTEX가 흡착되는 것을 방해하는 요소인 분해 부산물 및 중간체의 농도가 증가함에 따라 전체적으로 제거 효율이 낮아지는 것으로 예상된다. 본 실험 결과에서는 혼합된 VOCs 물질들의 제거에서 각 물질별로 상이한 반응성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 각 물질별 최대 제거 효율은 10 ppm의 초기 농도에서 벤젠 53.1 %, 톨루엔 68.9 %, 에틸벤젠 81.2 %, 자일렌 91.3 %로써 전체적인 제거 효율은 벤젠<톨루엔<에틸벤젠<자일렌 순으로 점차 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 다른 VOCs 제거 연구에서도 유사하게 나타났으며 광촉매 공정에 의하여 형성된 수산기 라디칼과 BTEX의 반응 속도로 설명이 가능하다[179-180].

<Table 5-7> Reaction rate constants of BTEX with OH radicals

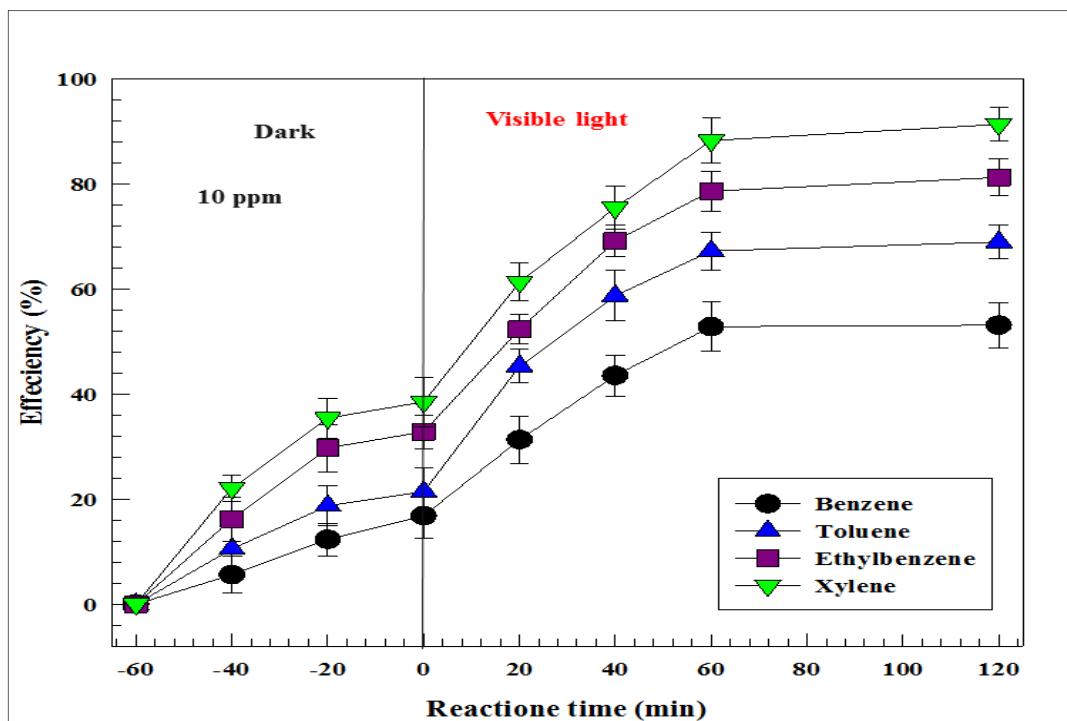
Compound	Rate constant k ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Benzene	1.22
Toluene	5.63
Ethylbenzene	7.0
o-Xylene	13.6
m-Xylene	23.1
p-Xylene	14.3

Source : R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chem. Rev. 103 (2004), 4605-4638

<Table 5-8 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation (10 ppm)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	5.6	10.5	16.2	22.1
	-20	12.3	18.7	29.7	35.4
	0	16.8	21.4	32.8	38.5
Visible light	20	31.3	45.3	52.3	61.3
	40	43.5	58.7	69.1	75.4
	60	52.8	67.2	78.6	88.2
	120	53.1	68.9	81.2	91.3

Conditions : C_o = 10 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 50 mL/min, humidity = 40 %

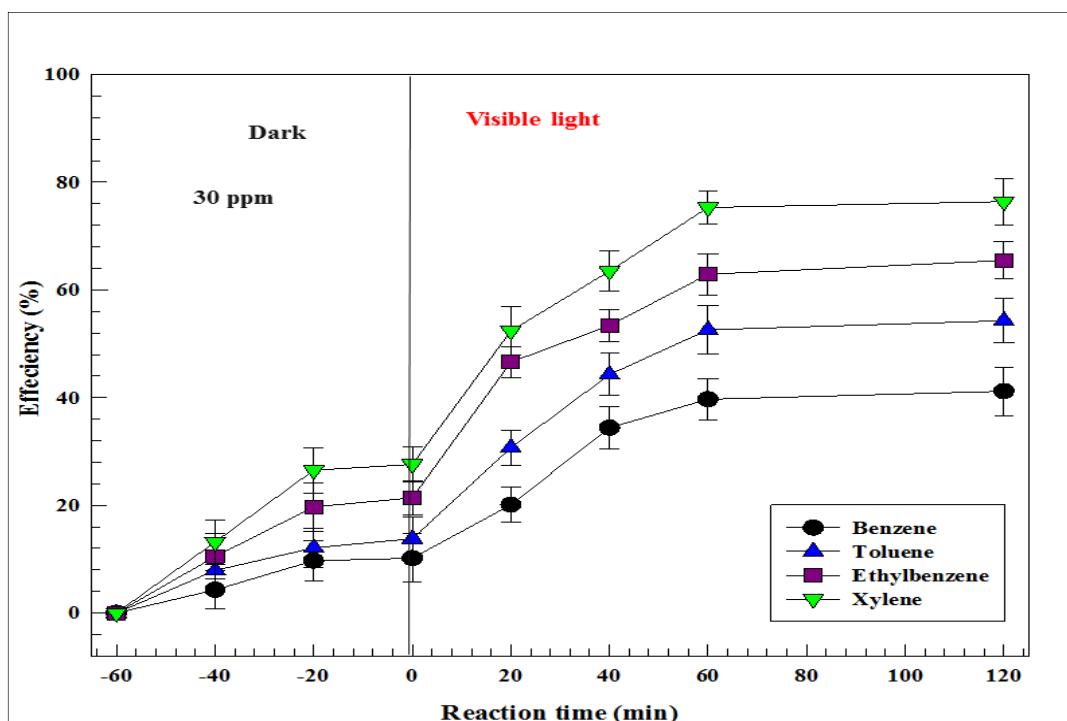


<Figure 5-8 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation (10 ppm)

<Table 5-8 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation (30 ppm)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	4.3	7.9	10.5	13.2
	-20	9.7	12.1	19.7	26.5
	0	10.2	13.8	21.4	27.6
Visible light	20	20.1	30.7	46.6	52.4
	40	34.4	44.3	53.4	63.5
	60	39.7	52.6	62.9	75.3
	120	41.2	54.3	65.5	76.4

Conditions : C_o = 30 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 50 ml/min, humidity = 40 %

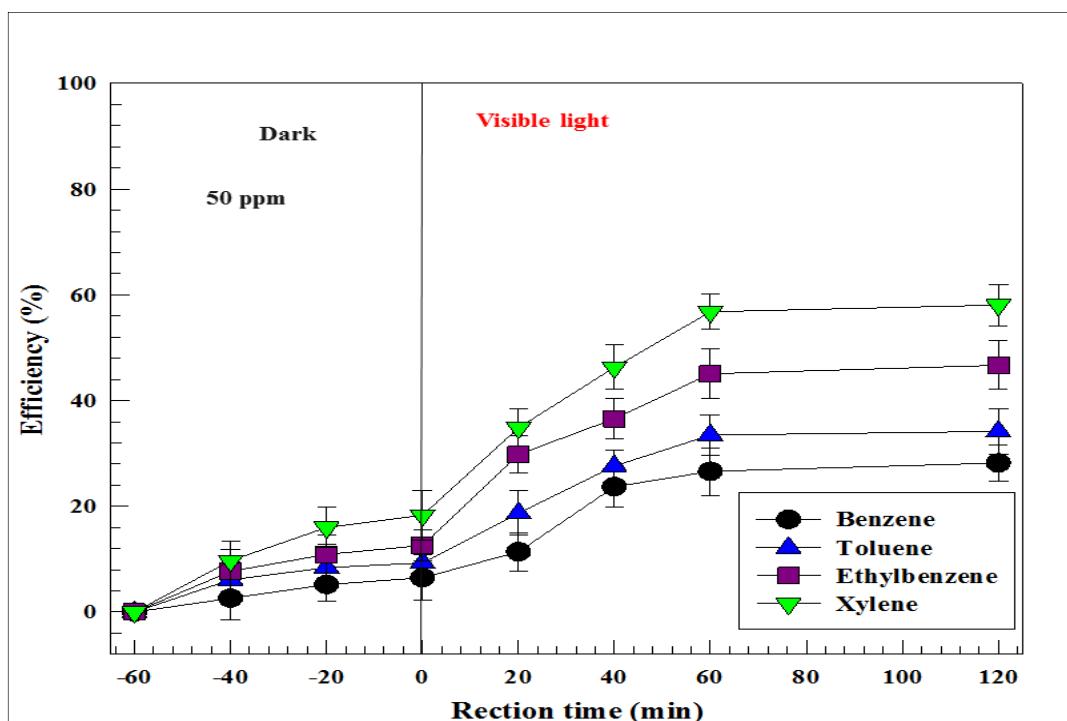


<Figure 5-8 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation (30 ppm)

<Table 5-8 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation (50 ppm)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	2.6	6.1	7.7	9.7
	-20	5.2	8.4	10.9	16.0
	0	6.5	9.3	12.6	18.3
Visible light	20	11.4	18.7	29.8	34.9
	40	23.7	27.6	36.6	46.3
	60	26.6	33.5	45.1	56.8
	120	28.2	34.2	46.7	58.1

Conditions : C_o = 50 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 50 mL/min, humidity = 40 %



<Figure 5-8 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in initial concentration variation (50 ppm)

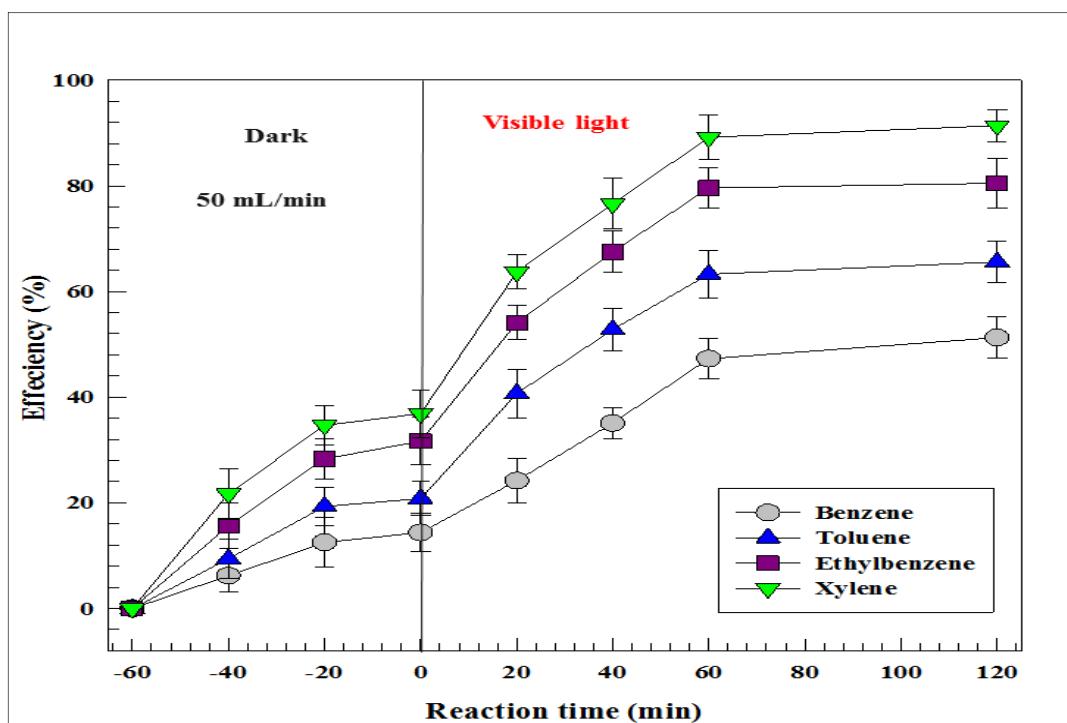
5.3.4. 공기 유량에 따른 혼합 VOCs 제거 효율

공기 유량의 변화에 따른 혼합 VOCs의 제거 효율을 살펴보았다. 공기의 유량이 50 mL/min 에서 200 mL/min 으로 증가함에 따라 BTEX의 제거 효율은 감소하는 경향을 나타내었다. 벤젠의 경우 50 mL/min 에서 51.3 %의 제거 효율을 보였으나 200 mL/min 의 유량에서는 28.4 %의 제거 효율을 나타냈으며, 톨루엔의 경우 50 mL/min 에서 65.5 %의 제거 효율에서 200 mL/min 36.6 %로 제거 효율이 감소하였다. 에틸벤젠은 50 mL/min 의 유량에서 80.5 %의 제거 효율을 보였고 200 mL/min 에서 42.8 %로 감소하였으며 자일렌은 91.4 %의 높은 제거 효율을 50 mL/min 의 유량에서 나타내었으나 200 mL/min 의 유량에서 51.5 %까지 감소하였다. 이러한 결과는 개별 VOCs 물질들의 제거 효율과 마찬가지로 같은 크기의 반응기에서 점차적으로 유량이 증가하게 되면 공기의 유속이 증가함에 따라 산화 반응을 위한 라디칼과 VOCs 물질간의 반응 시간이 짧아지기 때문인 것으로 예상된다[181]. 또한 유속이 빨라짐에 따라 낮은 유량에서보다 광촉매 물질 표면에서의 흡착량이 감소하고 강한 힘에 의하여 산화 반응 전 탈착될 가능성이 증가함으로써 전체적으로 VOCs 물질들의 제거 효율을 감소시키는 것으로 생각된다[182].

<Table 5-9 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in air flow rate variation (50 mL/min)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	6.2	9.4	15.7	21.7
	-20	12.5	19.3	28.3	34.7
	0	14.4	20.8	31.7	36.9
Visible light	20	24.2	40.7	54.1	63.7
	40	35.1	52.8	67.5	76.6
	60	47.3	63.3	79.6	89.2
	120	51.3	65.6	80.5	91.4

Conditions : C₀ = 10 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 50 mL/min, humidity = 40 %

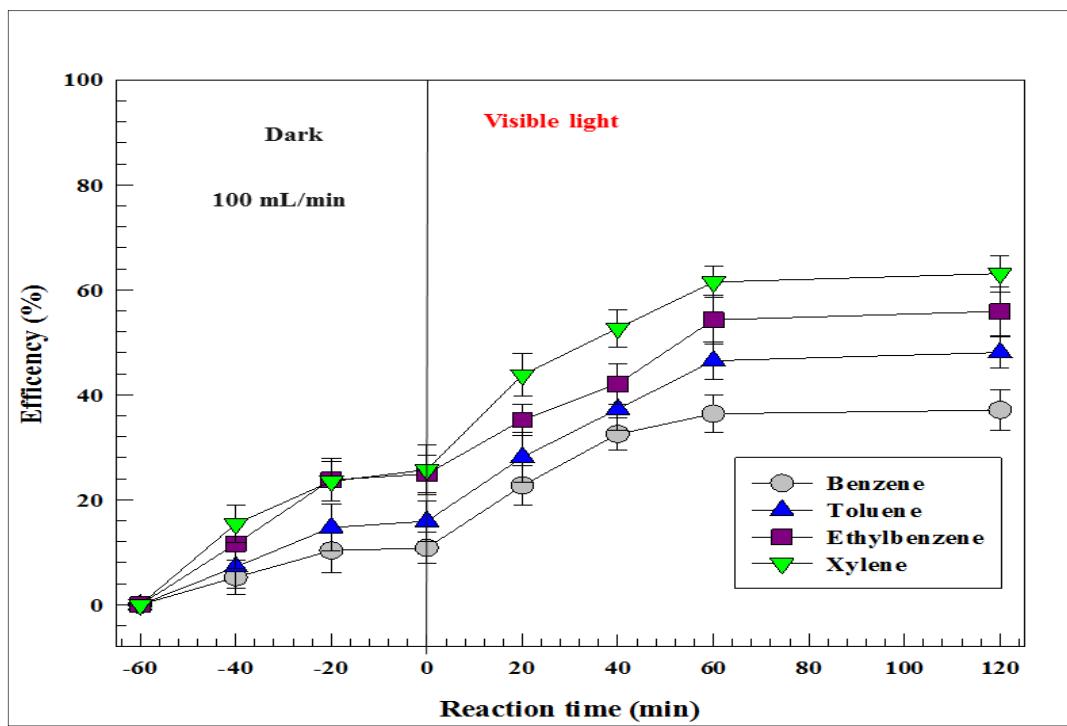


<Table 5-9 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in air flow rate variation (50 mL/min)

<Table 5-9 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in air flow rate variation (100 mL/min)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	5.2	7.2	11.6	15.4
	-20	10.3	14.7	23.8	23.5
	0	10.8	15.9	24.9	25.7
Visible light	20	22.7	28.1	35.2	43.8
	40	32.5	37.3	42.1	52.7
	60	36.4	46.5	54.3	61.5
	120	37.1	48.1	55.9	63.1

Conditions : C₀ = 10 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 100 mL/min, humidity = 40 %

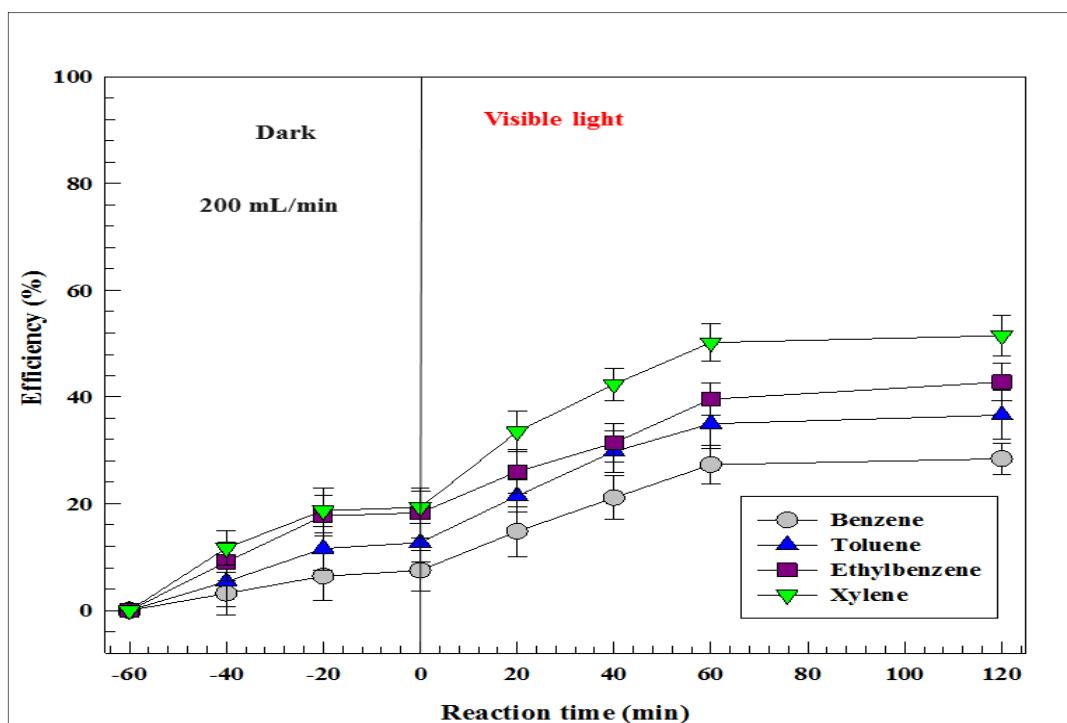


<Figure 5-9 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in air flow rate variation (100 mL/min)

<Table 5-9 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in air flow rate variation (200 mL/min)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	3.2	5.4	9.1	11.7
	-20	6.4	11.6	17.7	18.7
	0	7.5	12.7	18.3	19.3
Visible light	20	14.8	21.5	26.0	33.5
	40	21.1	29.8	31.4	42.4
	60	27.3	35.0	39.6	50.2
	120	28.4	36.6	42.8	51.5

Conditions : C₀ = 10 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 200 mL/min, humidity = 40 %



<Figure 5-9 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in air flow rate variation (200 mL/min)

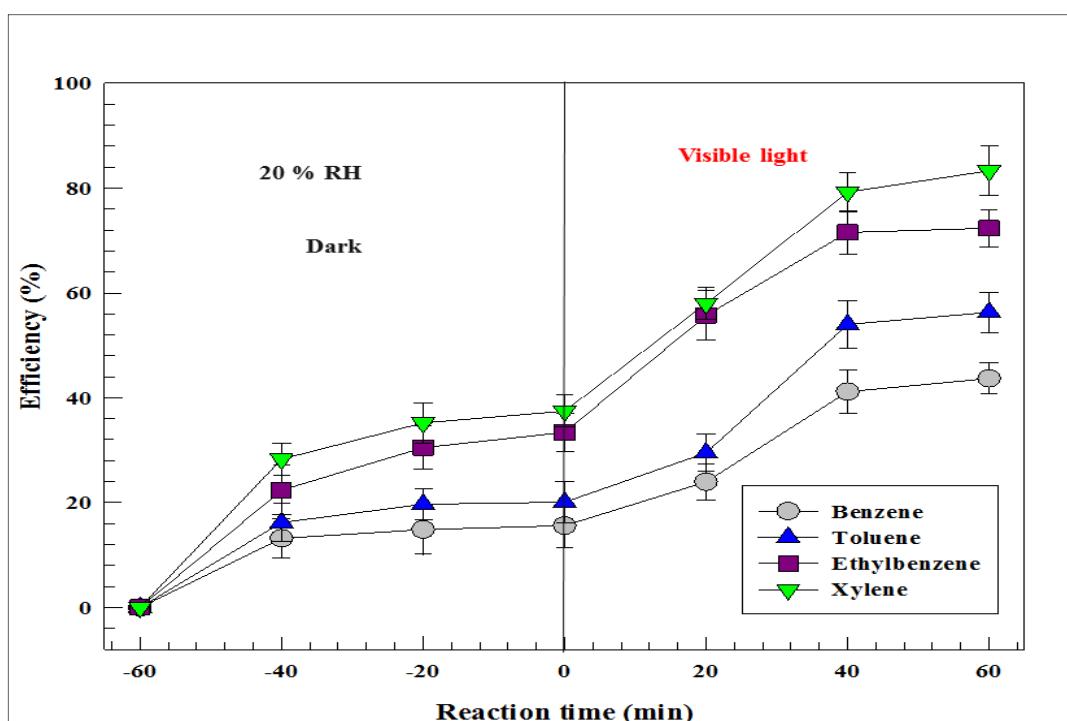
5.3.5. 습도의 변화에 따른 VOCs 제거 효율

암흑 시스템 내에서 가시광선 조사 없이 진행한 습도의 변화에 따른 혼합 VOCs 물질의 제거 효율 결과에서는 20 %의 습도에서 가장 높은 결과를 나타내었다. 하지만 가시광선을 조사한 이 후의 BTEX의 제거 효율에서는 40 %의 습도에서 가장 높은 결과를 나타내었고, 벤젠, 툴루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 제거 효율은 각각 52.3 %, 64.5 %, 81.2 %, 90.4 %로 나타났다. 이 후 60 % 습도에서는 BTEX 제거 효율이 전체적으로 감소하는 경향을 보였으며, 벤젠 37.1 %, 툴루엔 51.8 %, 에틸벤젠 68.7 %, 자일렌 74.8 %로 나타났다. 암흑 시스템과 비교를 하여 볼 때 공기 중 수분의 증가가 광촉매 산화 반응에 의한 VOCs 물질들의 제거에 도움을 준다는 것을 확인 할 수 있다. 수분의 존재는 광촉매 작용에 의한 수산기 라디칼의 생성에 도움을 주기 때문에 이에 따른 광촉매 산화 작용의 증가로 VOCs 물질들의 제거가 활발해 진다는 것을 알 수 있었다. 그러나 최적 수준 이상의 습도는 광촉매 표면의 흡착 영역에서 VOCs 물질과 수분 간의 흡착 경쟁으로 인한 악영향을 미쳐 전체적으로 VOCs 제거 효율이 감소된 것으로 생각된다[164, 183].

<Table 5-10 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation (20 %)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	13.2	16.2	22.4	28.3
	-20	14.9	19.7	30.5	35.2
	0	15.6	20.1	33.4	37.5
Visible light	20	24.0	29.5	55.7	58.0
	40	41.2	54.0	71.5	79.2
	60	43.7	56.3	72.4	83.3

Conditions : C₀ = 10 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 50 mL/min, humidity = 20 %

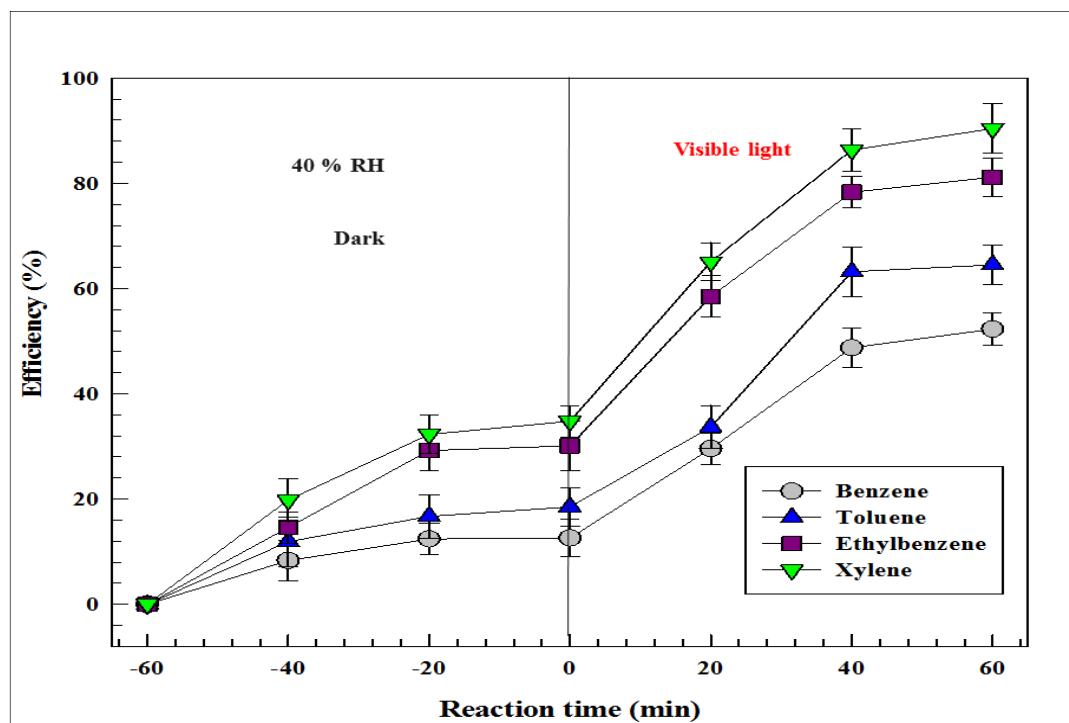


<Figure 5-10 (a)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation (20 %)

<Table 5-10 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation (40 %)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	8.3	11.9	14.6	19.8
	-20	12.4	16.7	29.2	32.3
	0	12.6	18.5	30.1	34.8
Visible light	20	29.6	33.7	58.5	65.1
	40	48.8	63.2	78.3	86.3
	60	52.3	64.5	81.2	90.4

Conditions : C₀ = 10 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 50 mL/min, humidity = 40 %

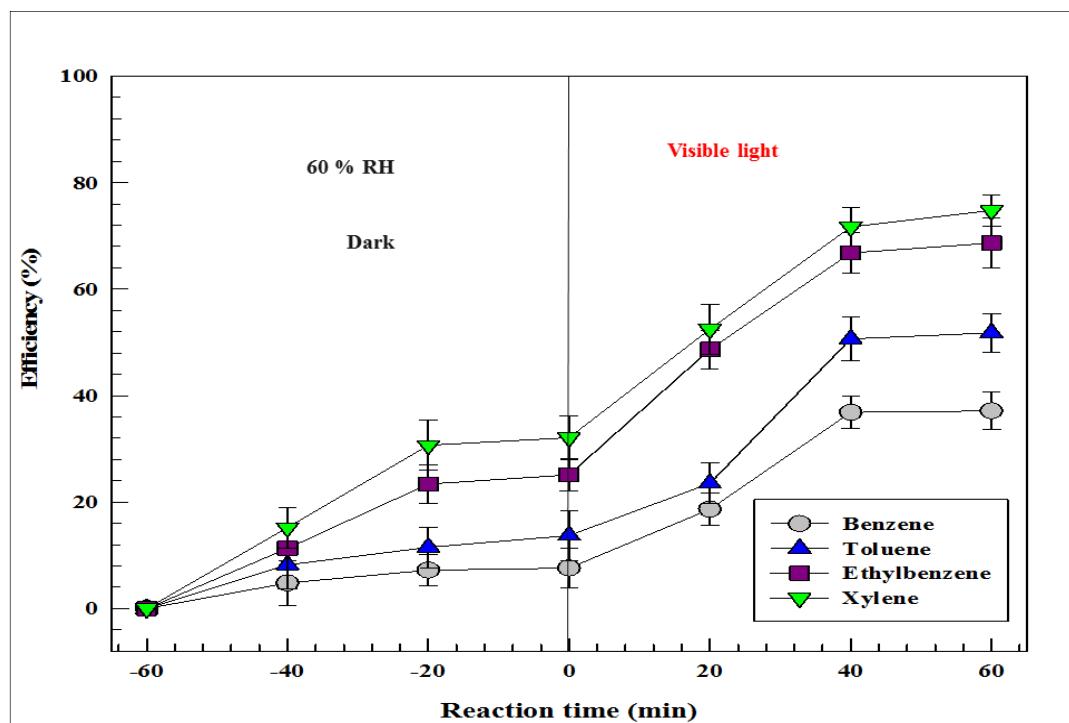


<Figure 5-10 (b)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation (40 %)

<Table 5-10 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation (60 %)

Light condition	Time (min)	Removal Efficiency (%)			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Dark condition	-60	0	0	0	0
	-40	4.8	8.2	11.3	15.2
	-20	7.2	11.5	23.4	30.7
	0	7.6	13.7	25.1	32.1
Visible light	20	18.7	23.5	48.7	52.5
	40	36.9	50.7	66.8	71.7
	60	37.1	51.8	68.7	74.8

Conditions : C₀ = 10 ppm, dosage = 0.1g, flow rate = 50 mL/min, humidity = 60 %



<Figure 5-10 (c)> Removal efficiency of BTEX by Cu-TiO₂/ACF in humidity variation (60 %)

5.4. 결론

본 연구에서는 공기 중 VOCs 물질들에 대한 광촉매 산화 제거 효율에 대하여 확인해 보았다. 먼저 개별 VOCs 물질들(벤젠, 툴루엔)에 대하여 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF, Cu-TiO₂/ACF 물질들을 사용하여 제거 효율을 관찰하였으며, 혼합 VOCs(BETX)에 대하여 Cu-TiO₂/ACF 물질을 사용하여 제거 효율을 확인하였다. 두 실험 모두에서 광촉매 산화 반응의 증거를 찾기 위하여 광원의 조사 여부를 변경하면서 VOCs 물질의 제거 효율을 관찰하였으며, VOCs 물질의 초기 농도, 혼합 공기의 유량 및 습도의 변화에 따른 VOCs 물질들의 제거 효율을 확인하였다. 먼저 VOCs 물질의 초기 농도가 변화할 때에는 VOCs 물질의 초기 농도가 증가할수록 제거 효율이 감소하는 경향을 보였으며, 혼합 공기의 유량이 증가할수록 제거 효율이 감소하는 현상을 나타내었다. 혼합 공기 중 습도의 변화에 따른 VOCs 제거 효율의 변화는 암흑 시스템 내에서는 습도가 높아질수록 VOCs 제거 효율이 감소하였고 가시광선 조사 아래에서는 제거 효율이 증가하는 경향을 보였으나, 습도가 최적의 조건을 벗어나 더욱 높아지면 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 물 분자의 존재는 광촉매 반응에서 수산기 라디칼의 생성에 반드시 필요하며 최적의 조건을 구성한다면 공기 중 VOCs 물질들의 제거에 매우 큰 효과를 나타내는 것으로 판단된다. 혼합 VOCs 물질들의 제거 실험에서는 자일렌>에틸벤젠>툴루엔>벤젠 순으로 제거 효율이 낮아지는 현상을 나타내었는데 이는 각 물질과 수산기 라디칼 간의 반응 속도가 다르기 때문인 것으로 생각된다(<Table 5-7> 참고). 이러한 결과를 통하여 본 연구에서 합성한 광촉매 물질인 Cu-TiO₂/ACF는 가시광선 조사 아래에서 공기 중 VOCs 물질들의 제거에 효율적으로 사용 가능한 광촉매 물질로써 확인할 수 있었다.

제 6 장 종합 결론

본 연구에서는 수질 및 공기 중에 존재하는 VOCs 물질들의 제거를 위한 효율적이고 경제적인 광촉매 산화 물질을 개발하고 여러 가지 환경조건에서의 제거 효율을 확인하여 광촉매 산화 반응의 최적 요소들을 확인하였다. 수질 속 VOCs 제거에서는 수용액의 pH 변화, 광촉매 물질 사용량, VOCs 초기 농도 등과 같은 요소의 변화에 따른 VOCs 제거 효율을 확인하였고, 공기 중 VOCs 제거에서는 VOCs 초기 농도, 혼합 공기의 유량, 혼합 공기의 습도 등과 같은 요소에 변화를 주면서 VOCs 제거 효율의 변화를 확인하였다. 기본이 되는 광촉매 물질은 현재 다양한 분야에 널리 사용되고 있는 TiO₂ 물질이며, 본 연구에서는 UV 영역의 고에너지 광원을 사용하는 TiO₂의 광촉매적 단점을 보완하고자 Cu를 TiO₂에 도핑하여 가시광선 조사 아래에서도 높은 광촉매 반응이 일어나도록 하였다. 또한 Cu가 도핑된 TiO₂의 단점을 보완하기 위하여 ACF를 사용함으로써 VOCs 물질의 흡착을 위한 표면적 및 공극 부피를 증가시키고 수질 및 대기 환경 등과 같은 다양한 분야에서 효율적 및 경제적으로 사용이 가능하도록 적용성을 향상 시켰다. 또한 Cu-TiO₂/ACF의 VOCs 제거 효율성을 확인하기 위하여 순수한 ACF, Cu/ACF, TiO₂/ACF를 함께 사용하여 연구를 진행함으로써 비교분석 결과를 제시하였다. 제 4 장 및 제 5 장에서 확인 가능하듯이 Cu-TiO₂/ACF의 수질 및 공기 중에 존재하는 VOCs 물질들에 대한 제거 효율이 매우 높게 나타났다. 수질 속에서는 pH 6.0 일 때 가장 높은 제거 효율이 나타났으며 광촉매 물질 사용량이 0.1 g, VOCs 물질의 초기 농도가 약 30 mg/l 일 때 가장 좋은 효율성을 나타냈다. Cu-TiO₂/ACF의 VOCs 물질들에 대한 최대 제거 효율은 벤젠 72.0 %, 니트로벤젠 93.2 %, 톨루엔 97.2 %로 매우 높게 나타났다. 이는 광원을 조사하지 않았을 때의 최대 효율과 비교하여 매우 높은 결과였으며 이로 인하여 Cu-TiO₂/ACF가 가시광선 조사 아래에서 광촉매적 반응을 일으킨다는 증거를 확인하였다. 또한 Cu-TiO₂/ACF 물질의 재사용 효율에서는 5 회 재사용 후 VOCs 제거 효율이 첫 제거 대비 벤젠 69.8 %, 니트로벤젠 73.5 %, 톨루엔 82.1 %로 매우 높게 나타났으며 이러한 결과로 Cu-TiO₂/ACF의 높은 경제성을 확인할 수 있었다. 공기 중 VOCs 물질 제거 실험에서는 개별 VOCs 물질(벤젠, 톨루엔) 및 혼합 VOCs 물질들(BTEX)의 제거 효율 결과에서 VOCs 물질의 초기 농도가 낮을수록, 혼합공기의 유량이 낮을수록, 공기 습도가 높을수록 점차적으로 VOCs 제거 효율이 높아지는 경향을 보였다. 공기 습도 조건의 경우 0 %에서 40 %까지는 VOCs 제거 효율이 높아졌으나 60 %의 습도 조건에서는 40 %에서의 VOCs 제거 효율 보다 다시 낮아지는 현상을 보였다. 공기 중 VOCs 물질의 최대 제거 효율을 확인해 보면 벤젠 82.3 %, 톨루엔 96.5 %로 매우 고효율로 VOCs 물질을 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과들을 종합하여 보면, 본 연구에서 합성한 Cu가 도핑된 TiO₂를 정착시킨 ACF(Cu-TiO₂/ACF)는 수질 및 대기와 같은 다양한 환경에 존재하는 VOCs 물질

들에 대한 높은 제거 효율성을 보이고 있으며 ACF의 사용으로 인한 광촉매 물질의 적용성이 향상되어 다양한 분야에 다양한 형태로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 Cu-TiO₂/ACF의 재사용 효율이 매우 높기 때문에 실제 산업 현장에서의 활용에 있어서 경제성이 탁월할 것으로 판단되며 다양한 환경 속 VOCs 제거를 위한 광촉매제로의 활용 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] K. Chay, M. Greenstone, Does air quality matter? Evidence from the housing market, *J. Polit. Econ.*, 113, 2005, 376-424
- [2] K. Y. Chay, M. Greenstone, The impact of air pollution on infant mortality: evidence from geographic variation in pollution shocks induced by a recession, *Q. J. Econ.*, 118 (3), 2003, 1121-1167
- [3] J. Lelieveld, J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, A. Pozzer, The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Nature*, 525, 2015, 367-371
- [4] H. Asikainen, P. Carrer, S. Kephalopoulos, O. Fernandes Ede, P. Wargocki, O. Hanninen, Reducing burden of disease from residential indoor air exposures in Europe (HEALTHVENT project), *Environ Health*, 15 (Suppl 1), 2016, 35
- [5] G. Hoek, R. M. Krishnan, R. Beelen, Long-term air pollution exposure and cardio-respiratory mortality: a review, *Environ Health*, 12, 2013, 43
- [6] World Health Organization (WHO), Burden of disease from the joint effects of Household and ambient Air pollution for 2012, Public Health, Social and Environmental Determinants of Health Department, 2014
- [7] F. Laden, L. M. Neas, D. W. Dockery, J. Schwartz, Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six US cities. *Environ Health Perspect*, 108, 2000, 941-947
- [8] G. Hoek, B. Brunekreef, S. Goldbohm, P. Fischer, P. A. van den Brandt, Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study, *Lancet*, 360, 2002, 1203-1209
- [9] European Environment Agency (EEA): Air Quality in Europe – 2016 Report, EEA Report No. 28, 2016
- [10] J. He, H. Liu, A. Salvo, Severe Air Pollution and Labor Productivity: Evidence from Industrial Towns in China, 2016
- [11] R. W. Atkinson, S. Kang, H. R. Anderson, I. C. Mills, H. A. Walton, Epidemiological time series studies of PM_{2.5} and daily mortality and hospital admissions: a systematic review and meta-analysis, *Thorax*, 69, 2014, 660-665
- [12] L. A. Wallace, Personal exposure to 25 volatile organic compounds Epa's 1987 team study in Los-Angeles, California, *Toxicol. Ind. Health*, 7, 1991, 203-208
- [13] H. Tang, C. Y. Chan, X. M. Wang, L. Y. Chan, G. Y. Sheng, J. M. Fu, Volatile organic compounds in a multi-storey shopping mall in guangzhou, South China, *Atmos. Environ.*, 39, 2005, 7374-7383

- [14] H. I. Yoon, Y.-C. Hong, S.-H. Cho, H. Kim, Y. H. Kim, J. R. Sohn, M. Kwon, S.-H. Park, M.-H. Cho, H.-K. Cheong, Exposure to volatile organic compounds and loss of pulmonary function in the elderly, *Eur. Respir. J.*, 36, 2010, 1270-1276
- [15] G. Wieslander, D. Norback, E. Bjornsson, C. Janson, G. Boman, Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces, *Int. Arch. Occup. Env. Hea.*, 69, 1997, 115-124
- [16] H. Guo, N. H. Kwok, H. R. Cheng, S. C. Lee, W. T. Hung, Y. S. Li, Formaldehyde and volatile organic compounds in Hong Kong homes: concentrations and impact factors, *Indoor Air*, 19, 2009, 206-217
- [17] M. A. Browne, S. J. Niven, T. S. Galloway, S. J. Rowland, R. C. Thompson, Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity, *Curr. Biol.*, 23, 2013, 2388-2392
- [18] Directive 2006/7/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 Concerning the Management of Bathing Water Quality and Repealing Directive 76/160/EEC, Official journal of the European Union, 2006
- [19] CDC, Surveillance for waterborne disease and outbreaks associated with recreational water-United States 2003-2004, *MMWR*, 55 (SS-12), 2006, 1-24
- [20] S. Belayutham, V. A. González, T. W. Yiu, The dynamics of proximal and distal factors in construction site water pollution, *J. Clean. Prod.*, 113, 2016, 54-65
- [21] K. Bunzel, M. Kattwinkel, M. Liess, Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities, *Water Res.*, 47, 2013, 597-606
- [22] A. Farenhorst, R. Li, M. Jahan, H. M. Tun, R. Mi, I. Amarakoon, Bacteria in drinking water sources of a first nation reserve in Canada, *Sci. Total. Environ.*, 575, 2016, 813-819
- [23] E. Asuquo, I. Ewa-Oboho, E. F. Asuquo, P. J. Udo, Fish species used as biomarker for heavy metal and hydrocarbon contamination for Cross River, Nigeria, *Environmentalist*, 24 (1), 2004, 29-37
- [24] D. Bonen, S. L. Sarkar, The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials, *J. Hazard. Mater.*, 40, 1995, 321-335
- [25] J. H. Feng, H. E. Pin-Jing, Q. K. Cao, T. J. Cai, C. G. Zhang, Heavy metals distribution and leaching characteristics in MSWI APC residues with various particle sizes, *Res. Environ. Sci.*, 18, 2005, 63-65
- [26] S. H. Hu, Stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration ash using mixed ferrous/ferric sulfate solution, *J. Hazard. Mater.*, 123, 2005, 158-164

- [27] O. Karnitz, L. V. A. Gurgel, J. C. P. de Melo, V. R. Botaro, T. M. S. Melo, R. P. de Freitas Gil, Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresour. Technol.*, 98, 2007, 1291-1297
- [28] U. Garg, M. P. Kaur, G. K. Jawa, D. Sud, V. K. Garg, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass, *J. Hazard. Mater.*, 154, 2008, 1149-1157
- [29] D. Deng, P. Jia, Construction and characterization of a photosynthetic bacterium genetically engineered for Hg^{2+} uptake, *Bioresour. Technol.*, 102 (3), 2011, 3083-3088
- [30] D. Mohan, H. Kumar, A. Sarwat, M. Alexandre-Franco, C. U. Pittman, Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars, *Chem. Eng. J.*, 236, 2014, 513-528
- [31] P. L. Homagai, K. N. Ghimire, K. Inoue, Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010), 2067-2069
- [32] W. T. Tsai, C. Y. Chang, S. L. Lee, A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation, *Bioresour. Technol.*, 64, 1998, 211-217
- [33] M. Kılıç, Ç. Kırbıyık, Ö. Çepeliogullar, A. E. Pütün. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.*, 283, 2013, 856-862
- [34] S. Wahid, B. J. Tatarchuk, Catalytic material with enhanced contacting efficiency for volatile organic compound removal at ultrashort contact time, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 2013, 15494-15503
- [35] J. J. Spivey, Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1987, 2165-2180
- [36] M. Panyakpo, S. Soontornchai, P. Paopuree, Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water, *J. Environ. Sci.* 20, 2007, 372-378
- [37] E. McKone, Human exposure to volatile organic compounds in household tap water: the indoor inhalation pathway, *Environ. Sci. Technol.*, 21 (12), 1987, 1194-1201
- [38] Agency for Toxic Substances & Disease Registry, U.S. Department of Health & Human Services
- [39] L. McCarty, Organics in water – an engineering challenge, *J. Environ. Eng. Div.*, 106 (1), 1980, 1-17

- [40] R. Hariz, J. del Rio Sanz, C. Mercier, Absorption of toluene by vegetable oil–water emulsion in scrubbing tower: experiments and modeling, *Chem. Eng. Sci.*, 157, 2017, 264-271
- [41] D. Kupryianchyk, S. Hale, A. R. Zimmerman, Sorption of hydrophobic organic compounds to a diverse suite of carbonaceous materials with emphasis on biochar, *Chemosphere*, 144, 2016, 879-887
- [42] Z. Abdelouahab-Reddam, Platinum supported on highly-dispersed ceria on activated carbon for the total oxidation of VOCs, *Appl. Catal. A: Gen.*, 494, 2015, 87-94
- [43] T. Ohura, T. Amagai, X. Shen, S. Li, P. Zhang, L. Zhu, Comparative study on indoor air quality in Japan and China: characteristics of residential indoor and outdoor VOCs, *Atmos. Environ.*, 43, 2009, 6352-6359
- [44] D. Choi, K. Choi, S. Yi, Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of a metropolitan city and a background site in South Korea: sources and health risk potentials, *Atmos. Environ.*, 45, 2011, 7563-7573
- [45] M Piumetti, D Fino, N Russo, Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs, *Appl. Catal. B*, 163, 2015, 277-287
- [46] D. F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *C. R. Acad. Sci.*, 3, 2000, 405-411
- [47] T. D. Pham, B. K. Lee, Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO₂/PU under visible light, *J. Hazard. Mater.*, 300, 2015, 493-503
- [48] J. Wang, H. Li, S. Meng, L. Zhang, X. Fu, S. Chen, One-pot hydrothermal synthesis of highly efficient SnO_x/Zn₂SnO₄ composite photocatalyst for the degradation of methyl orange and gaseous benzene, *Appl. Catal. B: Environ.*, 200, 2017, 19-30
- [49] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, Y. Zhu, J. J. Lamson, R. Zhao, Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene, *Appl. Catal. B: Environ.*, 89, 2009, 570-576
- [50] S. Weon, W. Choi, TiO₂ nanotubes with open channels as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 2016, 2556-2563
- [51] M. Kong, Y. Li, X. Chen, T. Tian, P. Fang, F. Zheng, X. Zhao, Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 2011, 16414-16417

- [52] H. Huang, G. Liu, Y. Zhan, Y. Xu, H. Lu, H. Huang, Q. Feng, M. Wu, Photocatalytic oxidation of gaseous benzene under UV irradiation over TiO₂/zeolites catalysts, *Catal. Today*, 281, 2017, 649-655
- [53] H. Huang, H. Huang, Q. Feng, G. Liu, Y. Zhan, M. Wu, H. Lu, Y. Shu, D. Y. C. Leung, Catalytic oxidation of benzene over Mn modified TiO₂/ZSM-5 under vacuum UV irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 203, 2017, 870-878
- [54] J. Jeong, K. Sekiguchi, W. Lee, K. Sakamoto, Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 169, 2005, 279-287
- [55] Y. W. Lu, D. H. Wang, C. F. Ma, H. C. Yang, The effect of activated carbon adsorption on the photocatalytic removal of formaldehyde, *Build. Environ.*, 45, 2010, 615-621
- [56] H. Fallou, N. Cimetière, S. Giraudet, D. Wolbert, P. Le Cloirec, Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths—Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations, *J. Environ. Manag.*, 166, 2016, 544-555
- [57] J. Li, D.H. Ng, P. Song, C. Kong, Y. Song, P. Yang, Preparation and characterization of high-surface-area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for Congo red adsorption, *Biomass Bioenergy*, 75, 2015, 189-200
- [58] C. H. Ooi, C. L. Ang, F. Y. Yeoh, The properties of activated carbon fiber derived from direct activation from oil palm empty fruit bunch fiber, *Adv. Mater. Res.*, 686, 2013, 109-117
- [59] Y. Zhao, J. Han, T. Z. Ma, Experimental study on simultaneous desulfurization and denitrification by supporting TiO₂ on activated carbon fiber, *Proc CSEE*, 29 (11), 2009, 44-49
- [60] F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, Z. Wu, Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO₂ nanomaterials prepared by a green synthetic approach, *J. Phys. Chem. C*, 115, 2011, 13285-13292
- [61] Wang, L. Nie, J. Li, Y. Wang, G. Wang, J. Wang, Z. Hao, Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries, *Chin. Bull.*, 58, 2013, 724-730
- [62] WHO, WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants, Tech. rep. WHO Regional Office for Europe Regional Publications, Copenhagen., 2010

- [63] D. A. Olson, D. M. Hammond, R. L. Seila, J. M. Burke, G. A. Norris, Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways, *Atmos. Environ.*, 43 (35), 2009, 5647–5653
- [64] C. Wang, X. Yang, J. Guan, Z. Li, K. Gap, Source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in aircraft cabins. *Build. Environ.*, 81, 2014, 1-6
- [65] J. Guan, K. Gao, C. Wang, X. Yang, C. Lin, C. Lu, P. Gao, Measurements of volatile organic compounds in aircraft cabins. Part I: methodology and detected VOC species in 107 commercial flights, *Build. Environ.*, 72, 2014, 154-161
- [66] Gradko, Technical Data Sheet: TDS 8, Volatile Organic Compounds, 2012
- [67] W. Wei, S. X. Wang, J. M. Hao, S. Y. Chen, Projection of anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emissions in China for the period 2010-2020, *Atmos. Environ.*, 45, 2011, 6863-6871
- [68] B. Hoffmann, S. Moebus, S. Mohlenkamp, A. Stand, N. Lehmann, N. Dragano, A. Schmermund, M. Memmesheimer, K. Mann, R. Erbel, K. H. Jockel, Heinz Nixdorf Recall Study Investigative Group, Residential exposure to traffic is associated with coronary atherosclerosis, *Circulation*, 116 (5), 2007, 489-496
- [69] A. B. Hansen, F. Palmgren. VOC air pollutants in Copenhagen, *Sci. Total Environ.*, 189–190, 1996, 451-457
- [70] R. G. Derwent, T. J. Davies, M. Delaney, G. J. Dollard, R. A. Field, P. Dumitrescu, P. D. Nason, B. M. R. Jones, S. A. Pepler, Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996, *Atmos. Environ.*, 34, 2000, 297-312
- [71] T. L. Conner, W. A. Lonnemann, R. L. Seila, Transportation-related volatile hydrocarbon source profiles measured in Atlanta, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 45, 1995, 383-394
- [72] G. de Gennaro, L. de Gennaro, A. Mazzone, F. Forcelli, M. Tutino, Indoor air quality in hair salons: screening of volatile organic compounds and indicators based on health risk assessment, *Atmos. Environ.*, 83, 2014, 119-126
- [73] D. Neubert, Multicenter field trial on possible health effects of toluene. II. Cross-sectional evaluation of acute low-level exposure, *Toxicology*, 168, 2001, 159-183

- [74] F. Pariselli, M. G. Sacco, J. Ponti, D. Rembges, Effects of toluene and benzene air mixtures on human lung cells (A549), *Exp. Toxicol. Pathol.*, 61, 2009, 381-386
- [75] Y. L. Won, Y. Ko, K. H. Heo, K. S. Ko, M. Y. Lee, K. W. Kim, The effects of long-term, low-level exposure to monocyclic aromatic hydrocarbons on worker's insulin resistance, *Saf. Health Work*, 2, 2011, 365-374
- [76] H. Fujimaki, S. Yamamoto, Tin-Tin-Win-Shwe, R. Hojo, F. Sato, N. Kunugita, K. Arashidani, Effect of long-term exposure to low-level toluene on airway inflammatory response in mice, *Toxicol. Lett.*, 168, 2007, 132-139
- [77] K. S. Na, Y. P. Kim, Chemical mass balance receptor model applied to ambient C2-C9 VOC concentration in Seoul, Korea: effect of chemical reaction losses, *Atmos. Environ.*, 41, 2007, 6715-6728
- [78] J. H. Tsai, K. H. Lin, C. Y. Chen, N. Lai, S. Y. Ma, H. L. Chiang, Volatile organic compound constituents from an integrated iron and steel facility, *J. Hazard. Mater.*, 157, 2008, 569-578
- [79] J. G. Watson, J. C. Chow, E. M. Fujita, Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmos. Environ.*, 35, 2001, 1567-1584
- [80] P. Zhang, Y. Xu, Characteristics and correlations of VOC emissions from building materials, *Int. J. Heat. Mass Tran.*, 46, 2003, 4877-4883
- [81] M. L. Calvo-Muñoz, T. T. Truong, T. H. Tran-Thi, Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol-gel materials: kinetics of trapping of the pollutants and sensitivity of the sensor, *Sens. Actuators B*, 87, 2002, 173-183
- [82] C. W. Chung, M. T. Morandi, T. H. Stock, M. Afshar, Evaluation of a passive sampler for volatile organic compounds at ppb concentrations, varying temperatures and humidities with 24-hour exposures II: sampler performance, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1999, 3666 – 3671
- [83] D. G. Crosby, Environmental Toxicology and Chemistry, Oxford University Press, New York, 1998
- [84] G. de Gennaro, G. Farella, A. Marzocca, A. Mazzone, M. Tutino, Indoor and outdoor monitoring of volatile organic compounds in school buildings: indicators based on health risk assessment to single out critical issues, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 10, 2013, 6273-6291
- [85] W. P. L. Carter, Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 44, 1994, 881-899

- [86] A. L. Bolden, C. F. Kwiatkowski, T. Colborn, New look at BTEX: are ambient levels a problem? *Environ. Sci. Technol.*, 49, 2015, 5261-5276
- [87] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.*, 103 (12), 2003, 4605-4638
- [88] W. P. L. Carter, Development of the saprc-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales, Final Report to the California Air Resources Board Contract No.03-318, Air Pollution Research Center and College of Engineering, Center for Environmental Research and Technology, University of California, Riverside, California, USA, 2008
- [89] F. Haghishat, L. De Bellis, Material emission rates: literature review, and the impact of indoor air temperature and relative humidity. *Build. Environ.*, 33, 1998, 261-277
- [90] R. M. Alberici, W. F. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, 14, 1997, 55-68
- [91] D. S. Tsoukleris, T. Maggos, C. Vassilakos, P. Falaras, Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules, *Catal. Today*, 129, 2007, 96-101
- [92] W.-K. Jo, J.-H. Park, H.-D. Chun, Photocatalytic destruction of VOCs for in-vehicle air cleaning, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148, 2002, 109-119
- [93] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V. K. Pareek, S. Wang, A review on photocatalysis for air treatment: from catalyst development to reactor design, *Chem. Eng. J.*, 310, 2017, 537-559
- [94] D. R. Park, J. Zhang, K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo, Photocatalytic oxidation of ethylene to CO₂ and H₂O on ultrafine powdered TiO₂ photocatalysts in the presence of O₂ and H₂O, *J. Catal.*, 185, 1999, 114-119
- [95] Z. Zhang, Z. Jiang, W. Shangguan, How phase composition influences of photoelectronic and photocatalytic properties of TiO₂, *Catal. Today*, 264, 2016, 270-278
- [96] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, 1999, 89-114
- [97] E. Y. Bae, W. Y. Choi, Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/TiO₂ under visible light, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2003, 147-152
- [98] B. Sun, A. V. Vorontsov, P. G. Smirniotis, Role of platinum deposited on TiO₂ in phenol photocatalytic oxidation. *Langmuir*, 19, 2003, 3151-3156
- [99] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffman, The Role of Metal Ion Dopant in Quantum-sized TiO₂: Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.*, 98, 1994, 13669-13679

- [100] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, 2001, 269-271
- [101] G. K. Zhang, X. M. Ding, F. S. He, X. Y. Yu, J. Zhou, Y. J. Hu, Preparation and photocatalytic properties of TiO₂-montmorillonite doped with nitrogen and sulfur, *J. Phys. Chem. Solids.*, 69, 2008, 1102-1106
- [102] X. Wang, F. Li, Y. Hao, S. Liu, M. Yang, TiO₂/SBA-15 composites prepared using H₂TiO₃ by hydrothermal method and its photocatalytic activity, *Mater. Lett.*, 99, 2013, 38-41
- [103] A. Kassiba, B. Pattier, M. Henderson, M. Makowska-Janusik, P. Mei, A. Gibaud, Titanium oxide based mesoporous powders and gels: doping effects and photogenerated charge transfer. *Mater. Sci. Eng. B*, 177 (16), 2012, 1446-1451
- [104] R. López, R. Gómez, M. E. Llanos. Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts, *Catal. Today*, 148 (1-2), 2009, 103-108
- [105] G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.*, 67 (1-2), 2006, 41-51
- [106] C. He, Y. Xiong, J. Chen, C. Zha, X. Zhu, Photoelectrochemical performance of Ag-TiO₂/ITO film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 157 (1), 2003, 71-79
- [107] M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, C.S. Gopinath, Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst, *Chem. Mater.*, 17 (25), 2005, 6349-6353
- [108] Y. Cong, J. L. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity, *J. Phys. Chem. C.*, 111, 2007, 6976-6982
- [109] H. Lachheb, O. Ahmed, A. Houas, J. P. Nogier, Photocatalytic activity of TiO₂-SBA-15 under UV and visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 226, 2011, 1-8
- [110] A. M. Dashliborun, R. Sotudeh-Gharebagh, M. Hajaghazadeh, Modeling of the photocatalytic degradation of methyl ethyl ketone in a fluidized bed reactor of nano-TiO₂/c-Al₂O₃ particles, *Chem. Eng. J.*, 226, 2013, 59-67
- [111] S. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, Mechanistic studies of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene with visible-light-driven N-doped TiO₂ catalysts, *Chem. Eur. J.*, 12, 2006, 5526-5534
- [112] A. Khalilzadeh, S. Fatemi, Modification of nano-TiO₂ by doping with nitrogen and fluorine and study acetaldehyde removal under visible light irradiation, *Clean Technol. Environ. Policy*, 16, 2014, 629-636

- [113] A. G. El-Deen, J. Choi, K. A. Khalil, A. A. Almajid, N. A. Barakat, A TiO₂ nanofiber/activated carbon composite as a novel effective electrode material for capacitive deionization of brackish water, RSC Adv., 4, 2014, 64634-64642
- [114] R. L. Ramos, J. Ovalle-Turribiartes, M. A. Sanchez-Castillo. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon, Carbon, 37, 1999, 609-617
- [115] L. Peng, Y. Chen, H. Dong, Q. Zeng, H. Song, L. Chai, J. Gu, Removal of trace As (V) from water with the titanium dioxide/ACF composite electrode. Water Air Soil Pollut., 226, 2015, 1-11
- [116] M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Behavior of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations, Carbon, 43, 2005, 1758-1767
- [117] A. Adachi, H. Ozaki, I. Kasuga, T. Okano, Use of beer bran as an adsorbent for the removal of organic compounds from wastewater, J. Agric. Food Chem., 54, 2006, 6209-6211
- [118] P. Liu, L. Chung, C. Ho, H. Shao, T. Liang, R. Horng, M. Chang, C. M. Ma, Effects of activated carbon characteristics on the electrosorption capacity of titanium dioxide/activated carbon composite electrode materials prepared by a microwave-assisted ionothermal synthesis method, J. Colloid Interf. Sci., 446, 2015, 358-364
- [119] M. C. Basso, A. L. Cukierman, Arundodonax based activated carbons for aqueous phase adsorption of volatile organic compounds, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 2005, 2091-2100
- [120] H. K. Son, S. Sivakumar, M. J. Rood, B. J. Kim, Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth, J. Hazard. Mater., 301, 2016, 27-34
- [121] A. Sharma, B. K. Lee, Growth of TiO₂ nano-wall on activated carbon fibers for enhancing the photocatalytic oxidation of benzene in aqueous phase, Appl. Catal. A, 287, 2017, 113-121
- [122] A. Sharma, B. K. Lee. Structure and activity of TiO₂/FeO co-doped carbon spheres for adsorptive-photocatalytic performance of complete toluene removal from aquatic environment, Appl .Catal. A, 523, 2017, 272-282
- [123] G. B. Baur, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, Activated carbon fibers modified by metal oxide as effective structured adsorbents for acetaldehyde, Catal. Today, 249, 2015, 252-258

- [124] Y. Yao, G. Ciston, S. Li, R.M. Lueptow, K. A. Gray, Photoreactive TiO₂/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity, Environ. Sci. Technol., 42, 2008, 4952-4957
- [125] Y. K. Kim, E. B. Kang, S. H. Kim, S. M. Sharker, B. Y. Kong, I. In, K. D. Lee, S. Y. Park, Visible-light-driven photocatalysts of perfluorinated silica-based fluorescent carbon Dot/TiO₂ for tunable hydrophilic-hydrophobic surfaces, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 2016, 29827-29834
- [126] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders, Chem. Mater., 14, 2002, 3808-3816
- [127] T. D. Pham, B. K. Lee, C. H. Lee, The advanced removal of benzene from aerosols by photocatalytic oxidation and adsorption of Cu-TiO₂/PU under visible light irradiation, Appl. Catal. B:Environ., 182, 2016, 172-183
- [128] A. M. Ebrahim, J. Jagiellob, T. J. Bandosz, Enhanced reactive adsorption of H₂S on Cu-BTC/S- and N-doped GO composites, J. Mater. Chem. A, 3, 2015, 8194-8204
- [129] H. H. Tseng, M. Y. Wey, Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts, Carbon, 42, 2004, 2269-2278
- [130] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, Atmos. Environ., 34, 2000, 2063-2101
- [131] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles, Science, 276, 1997, 1045-1052
- [132] V. L. Cunningham, S. P. Binks, M. J. Olson, Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment, Regul. Toxicol. Pharmacol., 53, 2009, 39-45
- [133] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – a review, Atmos. Environ., 140, 2016, 117-134
- [134] E. Gallego, F. J. Roca, J. F. Perales, X. Guardino, Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement, Build. Environ., 67, 2013, 14-25
- [135] Z. Zhang, Z. Jiang, W. Shangguan, Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: a state-of-the-art review, Catal. Today, 264, 2016, 270-278
- [136] J. Palau, M. Colomer, J. M. Penya-Roja, V. Martínez-Soria, Photodegradation of toluene, m-xylene, and n-butyl acetate and their mixtures over TiO₂ catalyst on glass fibers, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 2012, 5986-5994

- [137] Y. Zhang, K. Zhang, C. Dai, X. Zhou, H. Si, An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 244, 2014, 438-445
- [138] M. A. Hernandez, J. A. Velasco, M. Asomoza, S. Solis, F. Rojas, V. H. Lara, Adsorption of benzene, toluene, and p-xylene on microporous SiO_2 , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2004, 1779-1787
- [139] R. Kaplan, B. Erjavec, G. Dražić, J. Grdadolnik, A. Pinta, Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO_2 nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants, *Appl. Catal. B Environ.*, 181, 2016, 465-474
- [140] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.*, 114, 2014, 9919-9986
- [141] Q. Huang, S. Tian, D. Zeng, X. Wang, W. Song, Y. Li, W. Xiao, C. Xie, Enhanced photocatalytic activity of chemically bonded TiO_2 /graphene composites based on the effective interfacial charge transfer through the C-Ti bond, *ACS Catal.*, 3, 2013, 1477-1485
- [142] W. Guo, C. Xu, X. Wang, S. Wang, C. Pan, C. Lin, Z. L. Wang, Rectangular bunched rutile TiO_2 nanorod arrays grown on carbon fiber for dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2012, 4437-4441
- [143] J. Chen, G. Li, Z. He, T. An, Adsorption and degradation of model volatile organic compounds by a combined titania-montmorillonite-silica photocatalyst, *J. Hazard. Mater.*, 190, 2011, 416-423
- [144] A. Hamad, M.E. Fayed, Simulation-aided optimization of volatile organic compounds recovery using condensation, *Chem. Eng. Res. Des.*, 82, 2004, 895-906
- [145] E. Dumont, G. Darracq, A. Couvert, C. Couriol, A. Amrane, D. Thomas, Y. Andrès, P. Le Cloirec, VOC absorption in a countercurrent packed-bed column using water/silicone oil mixtures: influence of silicone oil volume fraction, *Chem. Eng. J.*, 168, 2011, 241-248
- [146] X. Xiao, B. Yan, J. Fu, X. Xiao, Absorption of gaseous toluene in aqueous solutions of some kinds of fluorocarbon surfactant, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 65, 2015, 90-98
- [147] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, Synergetic effect of MoS_2 and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H_2 production activity of TiO_2 nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2012, 6575-6578

- [148] Y. J. Cho, H. Kim, S. Lee, W. Y. Choi, Dual-functional photocatalysis using a ternary hybrid of TiO₂ modified with graphene oxide along with Pt and fluoride for H₂-producing water treatment, *J. Catal.*, 330, 2015, 387-395
- [149] S. Wang, L. Zhang, C. Long, A. Li, Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents, *J. Colloid Interf. Sci.* 428, 2014, 185-190
- [150] R. Serna-Guerrero, A. Sayari, Applications of pore-expanded mesoporous silica. 7. Adsorption of volatile organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2007, 4761-4766
- [151] R. H. Bradley, Recent developments in the physical adsorption of toxic organic vapours by activated carbons, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 29, 2011, 1-28
- [152] F. Delgado, P. Charles, K. Glucina, C. Morlay, The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-a review, *Sci. Total Environ.*, 435-436, 2012, 509-525
- [153] M. A. Lilo-Ródenas, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration, *Carbon*, 44, 2006, 1455-1463
- [154] Y. Zhang, Z. Zhao, J. Chen, L. Cheng, J. Chang, W. Sheng, C. Hu, S. Cao, C-doped hollow TiO₂ spheres: in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, 165, 2015, 715-722
- [155] J. Z. Lyu, L. Z. Zhu, C. Burda, Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO₂, *Catal. Today*, 225, 2014, 24-33
- [156] X. Qian, M. Ren, D. Yue, Y. Zhu, Y. Han, Z. Bian, Y. Zhao, Mesoporous TiO₂ films coated on carbon foam based on waste polyurethane for enhanced photocatalytic oxidation of VOCs, *Appl. Catal. B: Environ.*, 212, 2017, 1-6
- [157] M. Hussain, N. Russo, G. Saracco, Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO₂ nano particles, *Chem. Eng. J.*, 166, 2011, 138-149
- [158] D. Huang, X. Fu, J. Long, X. Jiang, L. Chang, S. Meng, S. Chen, Hydrothermal synthesis of MSn(OH)₆ (M=Co,Cu,Fe,Mg,Mn,Zn) and their photocatalytic activity for the destruction of gaseous benzene, *Chem. Eng. J.*, 269, 2015, 168-179
- [159] J. Peral, D. F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *J. Catal.*, 136, 1992, 554-565

- [160] M. L. Sauer, M. A. Hale, D. F. Ollis, Heterogenous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 88, 1995, 169-178
- [161] F. Moulis, J. Krýsa, Photocatalytic degradation of several VOCs (n-hexane, n-butyl acetate and toluene) on TiO₂ layer in a closed-loop reactor, *Catal. Today*, 209, 2013, 153-158
- [162] C. Raillard, V. Héquet, P. L. Cloirec, J. Legrand, TiO₂ coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase, *Appl. Catal. B Environ.*, 59, 2005, 213-220
- [163] C. Young, T. M. Lim, K. Chiang, J. Scott, R. Amal, Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide, *Appl. Catal. B Environ.*, 78, 2008, 1-10
- [164] T. Guo, Z. Bai, C. Wu, T. Zhu, Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation, *Appl. Catal. B Environ.*, 79, 2008, 171-178
- [165] T.-D. Pham, B.-K. Lee, Selective removal of polar VOCs by novel photocatalytic activity of metals co-doped TiO₂/PU under visible light, *Chem. Eng. J.*, 307, 2017, 63-73
- [166] B. Dou, Q. Hu, J. Li, S. Qiao, Z. Hao, Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry, *J. Hazard. Mater.*, 186 (2), 2011, 1615-1624
- [167] Y.-H. Chu, Preparation of mesoporous silica fiber matrix for VOC removal, *Catal. Today*, 74 (3), 2002, 249-256
- [168] Z. Zhao, X. Li, S. Huang, Q. Xia, Z. Li, Adsorption and diffusion of benzene on chromium-based metal organic framework MIL-101 synthesized by microwave irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (4), 2011, 2254-2261
- [169] S. Xian, Y. Yu, J. Xiao, Z. Zhang, Q. Xia, H. Wang, Z. Li, Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101 (Cr) in humid atmosphere. *RSC Adv.*, 5 (3), 2015, 1827-1834
- [170] S. Brosillon, M. H. Manero, J. N. Foussard, Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: experimental and theoretical breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2001, 3571-3575
- [171] F. Qu, L. Zhu, K. Yang, Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH), *J. Hazard. Mater.*, 170, 2009, 7-12

- [172] J. Fang, X. Chen, Q. Xia, H. Xi, Z. Li, Effect of relative humidity on catalytic combustion of toluene over copper based catalysts with different supports, Chin. J. Chem. Eng., 17 (5), 2009, 767-772
- [173] T. M. Sack, D. H. Steele, K. Hammerstrom, J. Remmers, A survey of household products for volatile organic compounds, Atmos. Environ., 26 (6), 1992, 1063–1070
- [174] S. O. Baek, R. A. Jenkins, Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere—Volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons, Atmos. Environ., 38 (38), 2004, 6583– 6599
- [175] Y. M. Kim, S. Harrad, R. M. Harrison, Levels and sources of personal inhalation exposure to volatile organic compounds, Environ. Sci. Technol., 36 (24), 2002, 5405–5410
- [176] M. Stranger, S. S. Potgieter-Vermaak, R. Van Grieken, Comparative overview of indoor air quality in Antwerp, Belgium. Environ Int., 33, 2007, 789-797
- [177] M. Caselli, G. de Gennaro, A. Marzocca, L. Trizio, M. Tutino, Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy), Chemosphere, 81 (3), 2010, 306–311
- [178] L. Laokiat, P. Khemthong, N. Grisdanurak, P. Sreearunothai, W. Pattanasiriwisawa, W. Klysubun, Photocatalytic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) using transition metal-doped titanium dioxide immobilized on fiberglass cloth, Korean J. Chem. Eng., 29, 2012, 377-383
- [179] A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor, Appl. Catal. B Environ., 61, 2005, 90-97
- [180] C. H. Ao, S. C. Lee, C. L. Mak, L. Y. Chan, Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO, Appl. Catal. B Environ., 42, 2003, 119-129
- [181] J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications, (2nd ed.), Academic Press, 2000
- [182] H. Yu, K. Zhang, C. Rossi, Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst, J. Photochem. Photobiol. A., 188, 2007, 65-73

- [183] G. Marcì, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. García-López, V. Loddo, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 160, 2003, 105-114
- [184] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications-a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77 (1), 2002, 102-116
- [183] S. Salvador, J. M. Commandré, Y. Kara, Thermal recuperative incineration of VOCs: CFD modelling and experimental validation, *Appl. Therm. Eng.*, 26, 2006, 2355-2366
- [184] W. Choi, J. Y. Ko, H. Park, J. S. Chung, Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone, *Appl. Catal. B Environ.*, 31, 2001, 209-220
- [185] M. Ouzzine, A. J. Romero-Anaya, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts, *Carbon*, 67, 2014, 104-118
- [186] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J. G. Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper, *J. Hazard. Mater.*, 157, 2008, 209-219
- [187] R. Enriquez, B. Beaugiraud, P. Pichat, Mechanistic implications of the effect of TiO₂ accessibility in TiO₂-SiO₂ coatings upon chlorinated organics photocatalytic removal in water, *Water Sci. Technol.*, 49, 2004, 147-152
- [188] Z. Liu, P. Fang, S. Wang, Y. Gao, F. Chen, F. Zheng, Photocatalytic degradation of gaseous benzene with CdS-sensitized TiO₂ film coated on fiberglass cloth, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 363–364, 2012, 159-165
- [189] W. Sangkhun, L. Laokiat, V. Tanboonchuy, P. Khamdahsag, N. Grisdanurak, Photocatalytic degradation of BTEX using W-doped TiO₂ immobilized on fiber glass cloth under visible light, *Superlattices Microstruct.*, 52 (4), 2012, 632-642
- [190] L. Zhong, C.-S. Lee, F. Haghight, Adsorption performance of titanium dioxide (TiO₂) coated air filters for volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.*, 243, 2012, 340-349
- [191] B. Wang, R. Karthikeyan, X. Y. Lu, J. Xuan, M. K. H. Leung, High photocatalytic activity of immobilized TiO₂ nanorods on carbonized cotton fibers, *J. Hazard. Mater.*, 263, 2013, 659-669
- [192] W. Wang, Y. Ku, The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles, *Chemosphere*, 50, 2003, 999-1006

- [193] L. Zhou, L. Wei, Y. Yang, X. Xia, P. Wang, J. Yu, T. Luan, Improved performance of dye sensitized solar cells using Cu-doped TiO₂ as photoanode materials: band edge movement study by spectroelectrochemistry, *Chem. Phys.*, 475, 2016, 1-8
- [194] J. Navas, C. Fernández-Lorenzo, T. Aguilar, R. Alcántara, J. Martín-Calleja, Improving open-circuit voltage in DSSCs using Cu-doped TiO₂ as a semiconductor, *Phys. Stat. Sol. A*, 209, 2012, 378-385
- [195] G. M. Elshafei, F. Z. Yehia, O. I. Dimitry, A. M. Badawi, G. Eshaq, Ultrasonic assisted-Fenton-like degradation of nitrobenzene at neutral pH using nanosized oxides of Fe and Cu, *Ultrason. Sonochem.*, 21, 2014, 1358-1365
- [196] M. You, T. G. Kim, Y.-M. Sung, Synthesis of Cu-doped TiO₂ nanorods with various aspect ratios and dopant concentrations, *Cryst. Growth Des.*, 10, 2009, 983-987
- [197] G. B. Baur, I. Yuranov, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: the role of surface morphology, *Adsorption*, 21, 2015, 479-488
- [198] X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *J. Hazard. Mater.*, 338, 2017, 102-123
- [199] N. T. Nolan, M. K. Seery, S. C. Pillai, Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts, *The J. Physic. Chem. C*, 113 (36), 2009, 16151-16157
- [200] Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles, *J. Euro. Ceramic Socie.*, 23 (5), 2003, 691-696
- [201] B. Parasai, B. Cai, M. K. Underwood, J. P. Lewis, D. A. Drabold, Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles, *J. Mater. Sci.*, 47, 2012, 7515-7521
- [202] V. Etacheri, C. D. Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S. C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments, *J. Photochem. & Photobio. C:Photochem. reviews*, 25, 2015, 1-29
- [203] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis : Design and applications, *J. of Photochemistry and Photobiology C : Photochemicstry Reviews*, 13, 2012, 169-189
- [204] A. Zaleska, Doped-TiO₂ : A review, *Recent patents on engineering*, 2, 2008, 157-164
- [205] 수도권대기환경청, VOC 물질별 위해성, 환경부,
- [206] 국가대기오염물질 배출량 서비스, 국립환경과학원, 2014
- [207] 유명희, TiO₂ 광촉매 반응의 연구, 국민대학교, 2001

Abstract

In this study, photocatalytic materials which cause photocatalytic oxidation under visible light irradiation were synthesized and applied to the removal of volatile organic compounds (VOCs), which are harmful substances in water and air. The basic photocatalyst material used in this study is titanium dioxide (TiO_2), which is currently being used as photocatalyst in various areas. However, since TiO_2 has a large band-gap energy (>3.2 eV), it has some disadvantages that it is not economical and applicable because it needs to use a light source having a strong energy in ultraviolet (UV) region in order to cause a photocatalytic reaction. To overcome these disadvantages, this study used metal doping method which is synthesizing with copper (Cu) and TiO_2 to make lower the band-gap energy of TiO_2 causing photocatalytic reaction under visible light irradiation. Cu is a very common and easily available metal in the world and it has low price and low toxicity. However, synthesized Cu doped TiO_2 has relatively small surface area, which means lower adsorption capability for pollutants and a disadvantage to apply in actual industrial sites due to its powder phase. In order to compensate these drawbacks, Cu-TiO₂ was fixed on the surface of activated carbon fiber (ACF) by sol-gel method in this study. Due to this overall synthesis, the efficiency of adsorption of VOCs through large surface area and pore volume, which is an advantage of ACF, can be improved and it can be easily applied to various fields such as water quality and atmospheric environment based on the characteristics of fiber type ACF. For investigating the characteristics of synthesized Cu-TiO₂/ACF, various analyses such as BET, SEM, EDX, XRD, XPS, and UV-Vis were performed. To compare removal efficiency of VOCs by Cu-TiO₂/ACF, pure AC, Cu/ACF, and TiO₂/ACF were synthesized together. The results of BET analysis confirmed the surface area and pore volume of each material. Cu-TiO₂/ACF had a surface area of $1,398 \text{ m}^2/\text{g}$ and a pore volume of $1.12 \text{ cm}^3/\text{g}$. Compare to pure ACF, the surface area of Cu-TiO₂/ACF decreased about 4 %, but the pore volume increased about 23 %, confirming the ability to increase the adsorption efficiency of contaminants. As a result of SEM analysis the shpares of CuO, TiO₂, and Cu-TiO₂ fixed on the surface of ACF could be grasped and the presence of each substance could be confirmed through EDX results. The XRD analysis showed the presence of Cu present in Cu-TiO₂/ACF. In addition, the structural characteristic of TiO₂ showed a large peak for anatase-type TiO₂ and a rutile-type peak was also confirmed. XPS results showed the existence of Cu and TiO₂. Cu was present as Cu²⁺ ion, and Ti ions present in the form of Ti⁴⁺ and Ti³⁺ were confirmed as well. In the TiO₂ structure, Ti ions, which are mainly Ti⁴⁺ ions, are reduced to Ti³⁺ ions by the structural change by doping Cu into TiO₂. Since Ti³⁺ has one more electron than

Ti^{4+} , it can help the formation of excited electron which is very important material to react as photocatalyst. UV-Vis results confirmed the optical absorption range of Cu-TiO₂/ACF. TiO₂ needs UV light to react as photocatalyst due to its high band-gap energy (>3.2 eV). However, in the result of UV-Vis, synthesized Cu-TiO₂/ACF is able to absorb visible light. Moreover, the band-gap energy of Cu-TiO₂/ACF was deduced from the absorbance and it was confirmed that it has band-gap energy of 2.4 eV. This means that the photocatalytic performance of Cu-TiO₂/ACF can be expected by using light energy in the visible light region. Based on the analysis of these basic characteristics, the removal efficiency of VOCs in water and air was tested. Benzene, Nitrobenzene, and Toluene were used as the target materials for removal of VOCs in water. In order to find efficient removal factors of VOCs, various environmental conditions were changed such as visible light irradiation, pH of solution, dosage of photocatalyst material, and initial concentration of VOCs. The removal efficiency of VOCs showed the highest efficiency at pH 6.0 in the factor of pH variation of the solution. In addition, 0.1 g of dosage of photocatalyst material and 30 mg/l of initial concentration of VOCs showed the most effective removal efficiency of VOCs. The maximum removal efficiency of VOCs using CuTiO₂/ACF photocatalyst was 76.4 % for benzene, 94.1 % for nitrobenzene, and 98.1 % for toluene under visible light irradition. It was confirmed that Cu-TiO₂/ACF exhibits high photocatalytic performance under visible light irradiation compared with the removal efficiency of VOCs without light source. Finally, the reuse efficiency of Cu-TiO₂/ACF photocatalyst material, which is a very important factor in actual field application, was tested. The reuse efficiency of Cu-TiO₂/ACF after 5 repetition experiments was very high as 69.8 % of benzene, 73.5 % of nitrobenzene, and 82.1 % of toluene compared to the first experiment. These results show that Cu-TiO₂/ACF is economical and effective to use in actual field application. For experiment of removal of VOCs in the atmosphere, benzene and toluene were used as the target VOCs. VOCs removal efficiency was verified by varying the initial concentration of the VOCs, the flow rate of the mixed air, and the humidity of the mixed air. The removal efficiencies of VOCs were to be higher with lower initial concentration of VOCs. In the factor of flow rate variation, the removal efficiencies of VOCs showed lower when flow rate is getting higher. The removal efficiencies of VOCs according to the variation of the mixed air humidity were higher as the humidity increased until 40 %, and got lower again at 60 % of humidity. As a results of VOCs removal experiment in water, VOCs removal efficiency increased rapidly when visible light was irradiated compared to when no light source was irradiated. The maximum removal efficiency of VOCs was 82.3 % for benzene and 96.5 % for toluene.

Every results show that the synthesized Cu-TiO₂/ACF photocatalyst can activate enough

photocatalytic oxidation for the removal of VOCs under visible light irradiation and its efficiency is also very high for aqueous and atmospheric environment. In addition, since the removal efficiency of VOCs by regeneration dose not decrease much, economical efficiency can be expected in actual field application. As a result, the photocatalyst material of this study, which has improved the photocatalytic performance and applicability by synthesizing Cu, TiO₂, and ACF, is considered to be a highly efficient photocatalyst material that can be utilized in various fields such as water quality and atmospheric environment.