



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 원저작자를 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 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

博士學位論文

저온 플라즈마-촉매 하이브리드 공정을
이용한 휘발성 유기화합물과 CO 동시
제거 특성 연구

濟州大學校 大學院

에너지化學工學 專攻

趙 振 錫

2015年 8月

저온 플라즈마-촉매 하이브리드 공정을 이용한
휘발성 유기화합물과 CO 동시 제거 특성 연구

指導教授 陸 英 善

趙 振 錫

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2015年 8月

趙振錫의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 현 영 진 (印)

委 員 이 상 백 (印)

委 員 이 호 원 (印)

委 員 문 수 형 (印)

委 員 목 영 선 (印)

濟州大學校 大學院

2015 年 8月

Simultaneous Removal of VOCs and CO Using a Nonthermal Plasma–Catalytic Hybrid System

Jin–Oh Jo

(supervised by professor Young Sun Mok)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of
Doctor of Engineering

2015. 8.

This thesis has been examined and approved

Young Jin Hyun

Sang Baek Lee

Ho Won Lee

Soo Hyoung Moon

Young Sun Mok

2015. 08.

Major of Energy & Chemical Engineering
FACULTY OF APPLIED ENERGY SYSTEM
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목차

SUMMARY

LIST OF FIGURS

LIST OF TABLE

I. 서론	1
II. 이론적 배경.....	7
1. 휘발성 유기화합물(VOCs)	7
2. 일산화탄소(CO)	13
3. 촉매	18
4. 저온 플라즈마.....	22
5. 저온 플라즈마-촉매 공정.....	35
III. 재료 및 방법.....	39
1. 촉매 제조	39
2. 실험장치 및 방법.....	40
IV. 결과 및 고찰.....	44
1. 플라즈마 발생 특성	44
1) 방전전력.....	44
2) 플라즈마 발생 현상	47
2. 촉매 특성	51
1) 활성물질의 담지 형태와 산화 구조	51
2) 촉매의 물리적 특성	57
3. n-heptane 제거 특성.....	61
1) 촉매 종류에 따른 n-heptane 제거 특성.....	61
2) 촉매 종류에 따른 n-heptane 분해 부산물	65
3) 수분의 영향.....	69
4) PdO 농도의 영향.....	73

4. 일산화탄소 제거 특성.....	76
5. n-heptane 과 일산화탄소 동시 제거 특성.....	81
1) 촉매의 종류에 따른 영향.....	81
2) 촉매 종류에 따른 n-heptane 과 일산화탄소 분해 부산물.....	84
3) 저온 플라즈마-촉매 공정과 촉매 공정 비교.....	88
4) 저온 플라즈마-촉매 공정의 탄소밸런스.....	91
5) 반응기 내부온도 및 에너지 밀도의 영향.....	95
6) 산소농도의 영향.....	98
7) PdO 농도의 영향.....	101
8) n-heptane 농도의 영향.....	104
9) 일산화탄소 농도의 영향.....	106
 V. 결론.....	 108
 참고문헌.....	 113

SUMMARY

This study dealt with simultaneous removal of volatile organic compounds and carbon monoxide by nonthermal plasma-catalytic hybrid system. Volatile organic compounds and carbon monoxide emitted from many artificial sources (e.g., combustion engines, power plants, incinerators, boilers, etc.) can cause various adverse effects on both environment and human health.

In this work, n-heptane was chosen as the target volatile organic compound. Different catalysts including γ -Al₂O₃, Ag₂O/ γ -Al₂O₃, MnO/ γ -Al₂O₃, RuO₂/ γ -Al₂O₃ and PdO/ γ -Al₂O₃ were prepared to be combined with nonthermal plasma for the simultaneous removal of n-heptane and carbon monoxide. In order to effectively use the heat generated during the plasma discharge for catalytic reactions, the plasma reactor was insulated outside with a glass wool jacket. The increase in the reactor temperature could improve the CO₂ selectivity and extend the lifetime of the catalysts. Nonthermal plasma used in this work was generated by dielectric barrier discharge, which was observed to proceed radially from the high-voltage electrode by gradually increasing the applied voltage.

The effects of temperature, specific energy input, initial concentrations of n-heptane and CO, humidity, concentration of oxygen, and PdO loading on the decomposition efficiency and formation of byproducts were examined. The results from separate removals of n-heptane and carbon monoxide showed that n-heptane was mainly removed

by plasma with a minor influence of the catalysts. Meanwhile, the oxidation of carbon monoxide showed a significant difference and strongly depended on the type of catalysts. By plasma alone, the removal efficiency of CO was found to be less than 20 %. As plasma-catalytic system was used, the CO removal efficiency was greatly enhanced and reached 100 % with PdO/ γ -Al₂O₃ catalyst at a specific energy input of 400 J L⁻¹. The oxidation of carbon monoxide was described as follows: 1) Absorption of oxygen on the surface of the catalyst, 2) Dissociation and activation of oxygen, 3) Reaction of the activated oxygen and carbon monoxide, 4) Generation and desorption of carbon dioxide.

Similarly, for simultaneous removal of n-heptane and carbon monoxide, the change in the n-heptane removal efficiency with different catalysts was insignificant, which was less than 10 %. However, the oxidation of carbon monoxide was found to strongly affected by the catalysts whose catalytic activities followed the order: MnO/ γ -Al₂O₃ < Ag₂O/ γ -Al₂O₃ < RuO₂/ γ -Al₂O₃ < PdO/ γ -Al₂O₃. By loading PdO on γ -Al₂O₃ with 0.005 wt% Pd, about 50 % of carbon monoxide was plasma-catalytically removed. In the hybrid reactor, the mixture of n-heptane and carbon monoxide was mainly converted into carbon dioxide. The removal efficiency of the carbon monoxide was found to decrease with increasing the concentration of the n-heptane. However, the performance for removal of n-heptane was independent on the concentration of carbon monoxide.

In order to confirm the effect of nonthermal plasma, simultaneous

removal of n-heptane and carbon monoxide in the plasma-catalytic system and thermal catalytic system were performed and compared. It was shown that the removal efficiency of n-heptane was higher when using the plasma-catalytic system at the same reactor temperature. For removal of carbon monoxide, similar behavior was observed at the temperature below 190°C. Nevertheless, at more than 190°C, the removal efficiency of the carbon monoxide was higher in the thermal catalytic system. The reason is that n-heptane was effectively decomposed in the nonthermal plasma-catalytic system at low temperature to generate water, which inhibited the oxidation of carbon monoxide. However, the simultaneous removal of n-heptane and carbon monoxide using the nonthermal plasma-catalytic system can be carried out at a much lower temperature than that of the thermal catalytic processes.

LIST OF FIGURS

Fig. 1. Application of nonthermal plasma in environment-related fields [Song, 2006]	5
Fig. 2. Classification of plasmas [Boulos <i>et al.</i> , 1994]	24
Fig. 3. Schematic diagram of electron temperature and gas temperature as a function of pressure in a mercury-vapor discharge [Eliasson and Kogelschatz, 1991]	25
Fig. 4. Voltage-current characteristic of the DC low pressure electrical discharge tube	28
Fig. 5. Classification of atmospheric pressure plasma sources [Tendero <i>et al.</i> , 2006]	31
Fig. 6. Schematic diagram of the plasma-catalytic hybrid system	43
Fig. 7. Waveform of the voltage and charge (applied voltages: 28.0 kV)	45
Fig. 8. Lissajous figure obtained at different applied voltages of plasma catalytic reactor	46
Fig. 9. Scanning electron microscope images of the pellet γ -Al ₂ O ₃ (a) 5,000 magnification and (b) 10,000 magnification.....	48
Fig. 10. Development of the electrical discharge plasma with an increase in the applied voltage	49
Fig. 11. Thermal image of the electrical discharge plasma with an increase in the applied voltage	50
Fig. 12. Scanning electron microscope images of (a) Ag ₂ O/ γ -Al ₂ O ₃ (magnification: 30,000), (b) MnO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (magnification: 25,000), (c) RuO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (magnification: 30,000), and (d) PdO/ γ -Al ₂ O ₃ (magnification: 30,000)	53
Fig. 13. Transmission electron microscope images of (a) Ag ₂ O/ γ -Al ₂ O ₃ , (b) MnO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ , (c) RuO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ , and (d) PdO/ γ -Al ₂ O ₃	54
Fig. 14. EDS spectrum of (a) Ag ₂ O/ γ -Al ₂ O ₃ , (b) MnO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ , (c) RuO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ , and (d) PdO/ γ -Al ₂ O ₃	55
Fig. 15. XRD patterns of the different catalysts.....	56
Fig. 16. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the different catalysts	58
Fig. 17. BJH pore size distribution of the different catalysts	59

Fig. 18. Dependence of the reactor temperature and discharge voltage on the SEI (insulation).....	63
Fig. 19. Effect of SEI on the decomposition of n-heptane for different catalysts	64
Fig. 20. Behavior of the CO distribution for different catalysts on the decomposition of n-heptane	67
Fig. 21. Behavior of the NO ₂ distribution for different catalysts on the decomposition of n-heptane	68
Fig. 22. Effect of humidity on the decomposition of n-heptane when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used	71
Fig. 23. Behavior of the CO distribution for different humidity on the decomposition of n-heptane	72
Fig. 24. Effect of Pd on the decomposition of n-heptane when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used	74
Fig. 25. Behavior of the CO distribution for different concentration of Pd on the decomposition of n-heptane	75
Fig. 26. Effect of SEI on the decomposition of CO for different catalysts...	79
Fig. 27. Comparison of CO ₂ absorbance of the CO-TPO (absorbed CO) and CO-TPO (absorbed O ₂)	80
Fig. 28. Effect of the SEI on the decomposition of n-heptane and CO for different catalysts (a) n-heptane, (b) CO	83
Fig. 29. Behavior of the CO ₂ distribution for different catalysts on the decomposition of n-heptane and CO	86
Fig. 30. Behavior of the NO ₂ and O ₃ distribution for different catalysts on the decomposition of n-heptane and CO (a) NO ₂ , (b) O ₃	87
Fig. 31. Comparison of the plasma-catalytic system and catalytic system on the decomposition of n-heptane and CO (a) n-heptane, (b) CO ...	90
Fig. 32. FTIR spectrum obtained under the different SEI when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used	93
Fig. 33. Carbon balances under the different SEI when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used.....	94
Fig. 34. Effect of SEI and temperature on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used (a) n-heptane, (b) CO.	96
Fig. 35. Behavior of the NO ₂ and O ₃ distribution for effect of SEI and	

temperature on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used (a) NO ₂ , (b) O ₃	97
Fig. 36. Effect of SEI and concentration of O ₂ on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used (a) n-heptane, (b) CO (c) O ₃ and (d)NO ₂	100
Fig. 37. Effect of Pd on the decomposition of n-heptane when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used	102
Fig. 38. Effect of Pd on the decomposition of CO when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used.....	103
Fig. 39. Effect of initial concentration of n-heptane on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used (a) n-heptane, (b) CO and (C)NO ₂	105
Fig. 40. Effect of initial concentration of CO on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/ γ -Al ₂ O ₃ was used (a) n-heptane, (b) CO and (C)NO ₂	107

LIST OF TABLE

Table 1. List of 37 VOCs in regulation (Korea) (Based on 2012)	9
Table 2. VOCs emissions trends classified (Based on 2009)	12
Table 3. Concentration of CO and human body effect as time of exposure.	15
Table 4. Gas phase reactions involving electrons and heavy species [Nehra <i>et al.</i> , 2008]	34
Table 5. Comparison of nonthermal plasma and plasma-catalysis in the decomposition of VOCs [Kim <i>et al.</i> , 2006]	38
Table 6. Physical structure data of the different catalysts.....	60

I. 서론

경제 성장과 함께 산업이 고도화 되면서 삶의 질은 향상되었으나 이에 따른 막대한 에너지 소비와 산업의 다변화로 인한 환경오염이 심각한 수준이다. 특히 대기오염에 대한 심각성은 1950년대 발생한 L.A. 스모그와 런던 스모그로 인해 전문가 및 과학계 뿐만 아니라 대중들의 관심도 급증하기 시작하였다. 우리나라의 이산화탄소 배출량은 세계 9위이며 휘발성 유기화합물(VOCs)의 소비량도 꾸준히 증가하는 실정이다. VOCs는 대기환경을 오염시킬 뿐만 아니라 인간 및 생태학적으로도 악영향을 미치는 물질이다[Aguero *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2014; Vandembroucke *et al.*, 2011]. 미국환경청(EPA)에서는 대기로 배출되는 VOCs의 약 70%이상에서 독성이 의심된다고 하였다[Larsson *et al.*, 1996]. VOCs는 독성으로 인해 알레르기 반응, 두통, 눈, 코, 목의 자극, 의식상실, 경련과 같은 질환을 유발할 수 있으며, 대기 중 공화학반응으로 PAN, 오존 및 에어로졸 등의 2차 오염물질을 형성하고 이로 인해 오존층 파괴, 산성비, 온실효과가 가중된다[Kim *et al.*, 2008; Klett *et al.*, 2014; Larsson *et al.*, 1996; Sano *et al.*, 2006].

또한 대기환경 기준물질 중 하나인 일산화탄소(CO)는 화학적으로 불활성이며 인체에서 헤모글로빈과 친화력이 산소보다 약 200배 이상 강하다. 일산화탄소에 중독될 경우 저산소증과 중추 신경계에 영향을 초래하여 두통, 어지럼증, 구토, 의식불명 등의 증상이 나타나며 심하면 사망에 이르게 된다[Yang *et al.*, 2015; 차, 2012].

이러한 대기오염물질의 배출 및 환경오염을 줄이기 위해 우리나라에서는 1978

년 아황산가스(SO₂)에 대한 대기환경 기준을 최초로 설정하였으며, 1983년 일산화탄소(CO), 이산화질소(NO₂), 입자성 물질(PM), 오존(O₃), 휘발성 유기화합물(VOCs) 등에 대한 환경기준을 설정하였다. 현재 법적으로 규제하고 있는 대기오염물질은 VOCs, CO, NO_x, SO_x, PM 등이 있다. 도시 지역의 대기오염물질 발생원 중 가장 큰 비중을 차지하는 것은 자동차 배기가스이며 자동차에서는 VOCs와 CO, NO_x 등이 배출된다. 또한 VOCs와 CO는 산업시설이나 소각장, 화목보일러 등에서 화석연료 및 바이오 연료의 불완전 연소에 의해 발생된다. 최근에는 탄소배출권 거래제도에 의한 CO₂감축 및 원유값 상승으로 인해 바이오 연료 사용량이 증가하고 있다. 바이오 연료의 경우 식물 성장과정에서 CO₂를 소비하여 화석연료에 비해 CO₂ 감축에 효과적이다. 그러나 바이오 연료는 불완전 연소에 의해 일산화탄소와 VOCs, 미립자 등을 생성하는 것으로 알려져 있다 [Johansson *et al.*, 2004; Tissari *et al.*, 2007, Tschamber *et al.*, 2009].

많은 국가에서는 대기오염물질의 증가로 인한 환경오염의 심각성을 인지하여 오염물질 저감 및 배출제한 등의 규제 제도를 채택하고 있으며, 대기오염물질을 처리하기 위한 많은 연구를 수행하고 있다[Leclercq *et al.*, 2014; Ozil *et al.*, 2009]. 특히, 유럽국가에서는 밀폐된 환경에서 발생하는 VOCs, 일산화탄소의 배출 제한에 대한 관심이 높아지고 있다[Barakat *et al.*, 2014, Lai *et al.*, 2006]. VOCs와 CO를 저감하기 위한 기존의 기술은 열 산화, 촉매 산화, 광촉매, 흡착, 응축 등이 있다. 하지만 기존의 기술은 VOCs 및 CO를 처리하는데 문제점이 많이 발생하고 있다. 흡착법의 경우 흡착제를 재생하기 위해 별도의 에너지가 필요하고, 2차 오염을 유발한 소지가 있다. 광촉매는 반응속도가 느리고 습도가 높은 경우에는 수분이 VOCs 및 CO와 경쟁흡착 하여 반응속도가 감소하는

현상이 발생하게 된다[Ao *et al.*, 2003; Kim and Hong, 2002]. 따라서 보다 효과적으로 VOCs와 일산화탄소를 제거할 수 있는 기술의 개발이 필요하다. 본 연구에서는 VOCs와 일산화탄소를 제거하기 위해 저온 플라즈마-촉매 하이브리드 공정을 이용하였다.

촉매 공정은 VOCs 및 일산화탄소를 제거하는 전형적인 방법으로 열 산화보다 낮은 온도에서 VOCs와 일산화탄소를 산화시킬 수 있다[Chang *et al.*, 2009; Dominguez *et al.*, 2009; Everaert and Baeyens, 2004; Luo *et al.*, 2008]. 촉매 공정은 질소 산화물 환원, CO 산화, 유기화합물의 부분 및 완전 산화반응 등 다양한 반응에 폭넓게 사용되고 있다[Blanco *et al.*, 2004; Duma *et al.*, 2004; Ostroushko *et al.*, 2003].

촉매 공정에서 VOCs 및 일산화탄소의 제거효율은 촉매활성에 의해 좌우되는데 귀금속 촉매의 경우 낮은 온도에서 우수한 활성이 나타나지만 높은 비용과 피독에 대한 민감성 등의 제약을 받는다, 이에 최근에는 구리, 망간, 철 등의 전이금속 산화물 촉매에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[Aguero *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2014; Larsson and Andersson, 2000; Luo *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2003]. 하지만 촉매 공정 역시 300~500℃의 온도를 유지해야 하며, 완전산화가 되지 않을 경우 독성이 있는 부산물이 생성될 수 있다.

저온 플라즈마 공정은 대기압 및 상온에서 운전이 가능하며, 투자비와 운전비용이 저렴한 편이다. 또한 배출개소에 관계없이 여러 가지의 유해 물질을 동시에 제거할 수 있는 장점이 있다[Mizuno, 2007; Zhu *et al.*, 2011]. 저온 플라즈마 공정에서는 플라즈마에 의해 발생하는 1~20 eV의 전자가 배경분자인 질소, 산소 등과 충돌하여 다양한 라디칼 및 이온, 광자 등을 발생시켜 VOCs를 제거한

다[Vandenbroucke *et al.*, 2011]. 저온 플라즈마를 발생시키는 방법은 코로나 방전(corona discharge)과 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge, DBD)이 널리 사용되고 있다. 저온 플라즈마를 이용한 기술은 1850년대 독일의 Siemens가 유전체 장벽방전(DBD)을 이용하여 오존발생기를 실용화하였으며, 1880년도에 Lodge와 Cottrell이 대기압 조건의 코로나 방전에 의해 발생된 이온의 유동을 이용하여 석탄 보일러에서 배출되는 황산 입자를 포집하는 전기집진기를 상용화시켰다. 20세기 초반에는 고농도 화학물질의 전환 및 군사용 유독가스의 분해에 대한 연구가 수행되었다. Fig. 1은 환경분야에 적용된 저온 플라즈마 방전 기술 개발 현황을 간단히 기술한 것이다[Chen *et al.*, 2009; Song, 2006]. 하지만, 저온 플라즈마 공정을 이용하여 VOCs를 제거할 경우 대상물질의 불완전 산화에 의해 유해 부산물이 생성될 수 있다.

따라서 최근에는 저온 플라즈마 공정과 촉매 공정을 결합한 저온 플라즈마-촉매 공정에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 일반적으로 촉매를 플라즈마 발생 공간에 배치할 경우 플라즈마에 의해 생성되는 활성산소, 이온, 라디칼, 전자 등에 의해 촉매활성이 향상되어 제거효율 및 에너지 효율이 증가하게 된다 [Barakat *et al.*, 2014; Schmidt-Szałowski *et al.*, 2011].

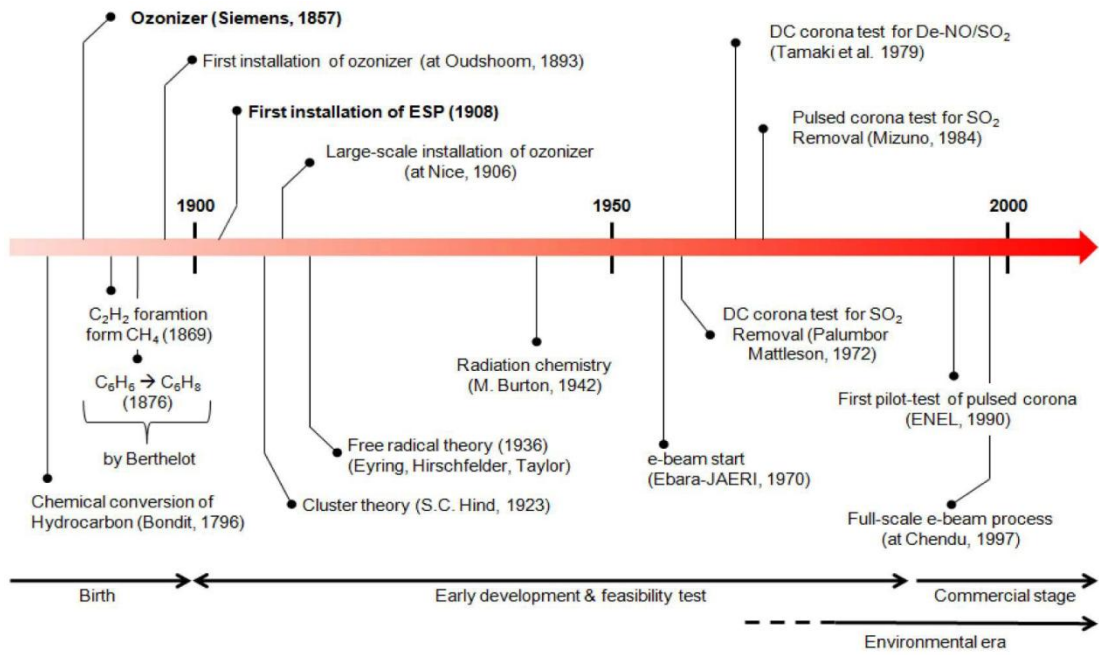


Fig. 1. Application of nonthermal plasma in environment-related fields [Song, 2006]

Kim *et al.* (2006)는 저온 플라즈마-촉매 공정에서 벤젠과 톨루엔의 산화특성을 연구한 결과 촉매의 종류에 따라 CO₂ 선택도가 큰 차이를 보였으며, 특히 Pt/ γ -Al₂O₃를 사용한 경우 CO₂ 선택도가 약 97%로 나타났다고 보고하였다. Lee *et al.* (2011)는 황화수소의 처리효율이 단독 저온 플라즈마 공정보다 저온 플라즈마-촉매 공정에서 향상되었다고 하였다. Vandenbroucke *et al.* (2011)에 의하면 촉매 단독 공정은 유입가스를 300~500°C의 온도로 예열해야 하지만 저온 플라즈마-촉매 공정에서는 기존 촉매 반응에 비해 훨씬 낮은 온도에서도 VOCs가 쉽게 분해된다고 하였으며, Ye *et al.* (2013)는 플라즈마와 촉매를 결합하면 처리효율이 향상될 뿐만 아니라 이산화탄소 선택도가 향상되고 촉매 수명도 연장된다고 보고하였다. 또한 Sano *et al.* (2006)에 의하면 저온 플라즈마-촉매 공정에서 TiO₂와 γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃를 촉매로 사용하여 일산화탄소 산화특성을 비교한 결과 일산화탄소의 산화효율은 TiO₂ < γ -Al₂O₃ < Pt/ γ -Al₂O₃ 순으로 높게 나타났다고 하였다.

이와 같이 저온 플라즈마-촉매 공정에서는 기존의 촉매 공정보다 달리 실온 또는 촉매활성화에 필요한 온도보다 낮은 온도에서 VOCs 및 일산화탄소가 분해된다 [Demidiouk and Chae, 2005]. 따라서 본 연구에서는 저온 플라즈마-촉매 하이브리드 공정을 이용하여 VOCs와 일산화탄소를 동시에 제거할 수 있는 시스템을 구현하고자 한다. 촉매 지지체는 pellet 형태의 γ -Al₂O₃를 사용하였으며, 활성 물질은 Ag₂O, MnO₂, RuO₂, PdO를 사용하였다. 촉매의 종류에 따른 n-heptane과 일산화탄소 각각의 제거 특성을 고찰한 후 최종적으로는 n-heptane과 일산화탄소를 동시에 주입하여 제거 특성을 파악하였다.

II. 이론적 배경

1. 휘발성 유기화합물(VOCs)

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 산업현장 및 실내공기 등 우리가 살고 있는 거의 모든 공간에 존재하는 물질로 아직까지 국제적으로 통일된 정의나 대상물질의 범주가 마련되어 있지는 않다[환경백서, 2012]. 휘발성 유기화합물은 일반적으로 증기압과 끓는점으로 분류하는데 상온에서 증기압이 0.02 psi 이상이거나, 끓는점이 100℃ 미만인 유기화합물로 정의한다.

휘발성 유기화합물은 국가 및 법률에 따라 나라마다 다르게 정의되며, 유럽연합(EU)에서는 휘발성 유기화합물을 293.15K에서 증기압이 0.01 kPa 이상이거나 특정조건의 사용과정에서 휘발성을 갖는 물질로 정의한다. 특정조건이라 함은 유럽연합의 각 나라마다 다르게 정의한다. 미국에서는 광화학반응에 참여하는 탄화수소로 정의하며 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산, 금속산화물 또는 탄산염과 탄산암모늄은 제외한다. 호주의 경우에는 탄소 사슬 또는 고리를 기본으로 수소, 산소, 질소 또는 다른 원소를 포함하며 25℃에서 증기압이 0.27~101.3 kPa인 화합물을 통칭한다고 정의하였다. 하지만 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산, 금속 탄화물, 탄산염을 제외한다. 일본에서는 단일물질의 경우 끓는점이 1기압에서 150℃이하, 혼합물질의 경우 1기압에서 5% 유출되는 온도가 150℃이하인 탄소화합물로 규정하며, 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산 등을 제외한다. 국내의 경우에는 탄화수소 화합물 중 상온에서 증기압이 10.3 kPa 이상인 물질로 정의한다. Table 1은 2012년도 환경부 지정고시 휘발성 유기화합물의 종류를 나타낸 것이다.

휘발성 유기화합물의 규제는 1960년대 미국에서 대기오염의 심각성을 인식하고 세계최초로 시작하였다. 그리고 1990년에는 대기정화법을 개정하여 휘발성 유기화합물에 대한 규제를 체계적으로 확립하여 현재는 휘발성 유기화합물의 배출량이 점차 감소하고 있는 추세이다. 유럽의 경우에는 1984년 산업시설에서 배출되는 대기오염물질의 저감을 위해 법령을 공포하여 가맹국에 입법화를 촉구하였으며, 현재 많은 국가들이 휘발성 유기화합물 규제법을 제정하였다.

Table 1. List of 37 VOCs in regulation (Korea) (Based on 2012)

No	Compound	No	Compound
1	Acetaldehyde	20	Methanol
2	Acetylene	21	Methyl Ethyl Ketone
3	Acetylene Dichloride	22	Methylene Chloride
4	Acrolein	23	Methylene Chloride
5	Acrylonitrile	24	Propylene
6	Benzene	25	Propylene Oxide
7	1,3-Butadiene	26	1,1,1-Trichloroethane
8	Butane	27	Trichloroethylene
9	1-Butene, 2-Butene	28	Gasoline
10	Carbon Tetrachloride	29	Naphtha
11	Chloroform	30	Crude Oil
12	Cyclohexane	31	Acetic Acid
13	1,2-Dichloroethane	32	Ethylbenzene
14	Diethylamine	33	Nitrobenzene
15	Dimethylamine	34	Toluene
16	Ethylene	35	Tetrachloroethylene
17	Formaldehyde	36	Xylene
18	n - Hexane	37	Styrene
19	Isopropyl Alcohol		

휘발성 유기화합물은 증기압이 높아 대기 중에서 쉽게 증발하고, 대기중의 질소산화물 및 다른 화학물질과 광화학반응을 일으켜 인체에 유해한 PAN, 오존 등의 광화학 산화성 물질을 생성시킨다. 휘발성 유기화합물의 광화학반응은 식 (1)~(3)과 같이 OH· (hydroxyl radical) 및 산소와 반응하여 RO₂· (peroxy radical)을 생성하고, RO₂·는 대기중의 NO(nitric oxide)를 NO₂(nitrogen dioxide)로 산화시킨다.



휘발성 유기화합물은 OH· 뿐만 아니라 $h\nu$, 오존(O₃), NO₃· 과도 반응하며, VOC의 일반적인 반응은 식 (4), (5)와 같이 표현된다.



휘발성 유기화합물의 수명은 식 (4)의 반응에 의해 결정되고 α , β , γ , δ 는 휘발성 유기화합물과 NO_x의 비율에 의해 결정된다. 휘발성 유기화합물의 광화학반응의 반응강도는 물질에 따라 다르게 나타나며 일반적으로 에틸렌을 기준 물질로 하여 오존생성능력으로 표현한다[강, 2013; 이, 2012].

휘발성 유기화합물은 다양한 산업(페인트, 용매, 방부제, 산업시설 등)과 자동차, 농업 프로세스 등에서 배출되는데 크게 자연적인 배출원과 인위적인 배출원으로 구분할 수 있다[Durme *et al.*, 2008; Sano *et al.*, 2006]. 자연적인

배출원은 자연환경에서 자체적으로 발생하는 것으로 습지 등의 혐기성 조건에서 박테리아 분해에 의해 발생하는 메탄, 수목류에서 발생하는 terpene, 초지에서 발생하는 ester와 ketone 등이다. 두 번째로 인위적인 배출원은 인간의 활동에 의해 발생하는 것으로 이동 오염원과 고정 오염원으로 나눌 수 있다. 이동 오염원은 인간의 이동수단으로 이용하는 자동차, 배, 비행기 등에서 배출되는 것이고, 고정 오염원은 공장, 화력발전소, 소각장, 화목보일러 등 고정된 공간에서 배출되는 것이다.

또한, 실내에서는 절연재료, 합성가구, 세정제, 방향제, 담배연기 등에서 휘발성 유기화합물이 발생할 수 있으며, 휘발성 유기화합물은 자체 독성에 의해 알레르기 반응, 두통, 눈, 코, 목의 자극, 마른 기침, 현기증과 메스꺼움, 집중력 문제, 피로 등의 건강상 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 휘발성 유기화합물이 인체에 미치는 영향은 노출강도와 시간에 따라 다르게 나타난다. 특히 작업장 근로자와 같이 높은 농도의 휘발성 유기화합물에 노출될 경우 의식상실, 경련, 마비 등의 증상이 나타날 수 있으며, 다환고리 방향족 탄화수소의 경우에는 일부 발암성이 나타나기도 한다[Durme *et al.*, 2007; Ojala *et al.*, 2011, 강, 2013; 박, 2015]. Table 2는 2009년도 국내 주요 배출원별 VOCs의 연간배출량을 나타낸 것이다.

Table 2. VOCs emissions trends classified (Based on 2009)

구분	배출량 (천톤/년)
에너지 산업연소	6 (0.7%)
비산업연소	3 (0.4%)
제조업 연소	3 (0.4%)
생산공정	122 (14.3%)
에너지수송 및 저장	33 (3.9%)
유기용제 사용	532 (62.4%)
도로이동 오염원	89 (10.7%)
비도로 이동오염원	15 (1.8%)
폐기물 처리	48 (1.8%)
계	852 (100%)

2. 일산화탄소(CO)

일산화탄소는 대기중에 약 0.001% 존재하며 유기물의 불완전 연소에 의해 생성되는 무색, 무취, 무자극 가스이다. 일산화탄소는 1776년 Lassonne가 charcoal와 zinc oxide의 혼합물 가열과정에서 발견하였다. 일산화탄소는 납, 먼지, 오존, 황산화물 등과 함께 대기환경 기준물질로 지정되어있다. 전세계 일산화탄소 배출량은 연간 2억 3천만톤에 해당하며 전체 배출량 중 50% 이상은 자동차 배기가스에서 배출된다. 일산화탄소는 자동차 시동 초기 촉매층의 온도가 낮게 형성되어 촉매활성이 나타나지 않는 과정에서 공기중으로 그대로 배출된다 [Luo *et al.*, 2009]. 또한 일산화탄소는 포스젠, 철, 니켈 등의 제조과정에서 배출되며, 코크스를 연료로 사용하는 제련, 석유화학공장, 주물공장 등에서도 배출된다. 실내에서는 취사, 난방, 흡연 등으로 인한 불완전 연소에 의해 발생될 수 있으며, 흡연으로 인한 담배연기 속 일산화탄소의 농도는 약 45,000 ppm에 해당한다[박, 2007]. 이와 같이 일산화탄소는 자동차 배기가스나 난방시설, 목재, 석탄 등의 불완전 연소, 흡연 등 다양한 발생원에 의해 배출된다.

일산화탄소는 화학적으로 불활성이며 대기 중에서의 평균 수명은 약 2.5개월이다. 일산화탄소는 헤모글로빈과 친화력이 산소보다 200배 이상 강하여 산소와 일산화탄소가 공존할 경우 헤모글로빈에 일산화탄소가 결합하게 된다. 그 결과 조직에 산소가 전달되지 않아 저산소증이 발생하게 되고 중독으로 인해 중추신경계에 문제가 발생하게 되면 두통, 어지럼증, 구토, 의식변화 등의 현상이 발생할 수 있다[차, 2012; 최, 2008]. 일산화탄소는 헤모글로빈과의 높은 결합능력이외에도 질소와 유사한 물리적 상성을 가지고 있어 중독될 경우 조직의 저산소증과 세포에 직접적인 손상을 입힐 수도 있다.

과거에는 연탄을 난방 또는 취사용으로 사용하면서 일산화탄소 중독사고가 많이 발생하였으나 최근에는 도시가스 또는 난방유 등을 주로 사용하며, 불완전 연소 및 누출가스를 차단하는 보일러 제작 기술이 발달되면서 일산화탄소 중독사고는 감소하고 있는 추세이다. 하지만 자동차 매연, 그릴이나 가스 오븐 등에서 일산화탄소가 배출되어 중독사고는 꾸준히 발생하고 있다[Yun *et al.*, 2013; 박, 2014]. 최근에도 연탄사용 가정에서 일산화탄소 중독에 의한 사망사고 및 일산화탄소 중독을 이용한 자살소식 등을 심심치 않게 듣게 된다[차, 2013]. 일산화탄소 중독에 의한 사망률은 0~31%로 알려져 있으며 미국에서는 매년 4만명의 환자가 일산화탄소 중독으로 병원을 찾는다. Table 3는 일산화탄소의 노출 농도에 따른 인체에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

일산화탄소의 대기환경기준은 24시간 생활공간에서 10 ppm, 8시간 생활공간에서 20 ppm으로 규정되어 있으며, 선진국 각국에서는 일산화탄소의 배출량을 줄이기 위해 노력 중이다[박, 2007]. 일산화탄소 제거 방법 중 가장 쉬운 방법은 산소와 반응시켜 산화하는 방법으로, 촉매를 이용한 산화반응 연구는 1922년 Langmuir에 의해 시작되었으며, 이후 촉매표면의 흡착, 표면의 해석, 촉매활성 등과 관련된 연구가 진행되고 있다[박, 2007]. 일산화탄소는 과량의 산소에 의해 높은 온도에서 식 (6)과 같이 쉽게 산화될 수 있으나, 낮은 온도에서는 금속 산화물과 같은 촉매가 필요하다.

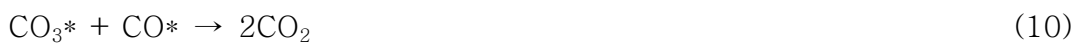


Table 3. Concentration of CO and human body effect as time of exposure

COHb (%)	증상	CO 농도 (ppm)	호흡시간 (hr)
4	건강한 사람은 문제되지 않지만 호흡기계통 질환 등의 환자에게는 영향을 줄 수 있음	9-30	0.2~0.5
5	중추신경에 영향	30	4~6
10		120	1
10	과격한 근육활동시 숨이 참	40	8
20	보통 활동에도 숨이차고 간헐적 두통	400-500	1
30	두통, 신경과민, 피로감, 주의력 산만	1000	1
40~50	두통, 정신혼란	1000	1~2
60~70	의식혼탁, 호흡중추마비	1000	4~5
80	사망	1500-2000	4~5

일산화탄소의 촉매 산화반응 메커니즘은 Langmuir-Hinshelwood(L-H)와 Mars van Krevelen (MvK)이 대표적이다. Langmuir-Hinshelwood(L-H) 반응 메커니즘은 1) 가스 상태의 반응물이 촉매의 표면에 흡착, 2) 촉매표면에 흡착된 분자의 해리, 3) 흡착분자와 원자 사이의 반응, 4) 반응생성물이 기체상으로 탈착된다고 가정하는 것이고, Mars van Krevelen (MvK) 반응 메커니즘은 1) 금속 및 지지체가 서로 독립적으로 산화, 2) 가스상의 CO 분자가 산화물(금속 및 지지체)에 흡착, 3) 흡착된 CO가 산화물 표면의 산소와 반응, 4) 생성된 CO₂가 표면에서 탈착, 5) 촉매표면의 산소가 빈 공간에 가스상의 산소 공급 반응이 진행된다고 가정하는 것이다[Morgan *et al.*, 2010].

또한, Heyne and Toshihisa (1966)는 일산화탄소의 산화 메커니즘을 다음과 같이 3가지로 제안하였다. 첫 번째는 식 (7)~(10)과 같이 산소분자 자체가 활성화되어 활성화된 일산화탄소와 반응하는 것이다.



두 번째는 식 (11)~(13)과 같이 산소분자가 촉매표면에서 2개의 산소원자로 해리되고 해리된 산소원자가 활성화되어 활성화된 일산화탄소와 반응하여 이산화탄소가 되는 것이다.



그리고 마지막은 식 (14)~(15)와 같이 산소분자가 두 개의 산소원자로 해리되면서 활성화되어 일산화탄소와 반응하여 이산화탄소가 발생하는 메커니즘이다.



이와 같이 일산화탄소의 산화 메커니즘은 L-H, MvK, Heyne and Toshihisa (1966) 등이 제안하였으나 CO-O₂ 반응은 연쇄반응으로 통일된 메커니즘 이론은 없다. Liu *et al.* (2012)는 구리촉매를 사용하여 일산화탄소 산화실험을 수행한 결과 CO가 O₂와 직접 반응하는 경우보다 O와 반응하여 이산화탄소로 전환된다고 하였다. 즉, 구리촉매표면에서 산소분자의 해리가 쉽게 일어나 해리된 산소가 일산화탄소를 산화하는 것이다. 또한 Luo *et al.* (2008)는 Pd/Co₃O₄-CeO₂ 촉매를 사용하여 일산화탄소 산화연구를 수행한 결과 일산화탄소는 코발트 산화물(Co₃O₄)과 세륨 산화물(CeO₂)에 위치한 산소에 흡착되고 산소분자는 팔라듐(Pd)에 흡착되어 산소원자로 해리된 후 활성화된 산소원자가 일산화탄소를 산화시킨다고 하였다.

3. 촉매

화학반응은 반응물이 서로 충돌하면서 들뜬 상태에서 화학결합이 끊어지고 이어지는 과정을 거쳐 생성물로 전환되는 일련의 과정을 의미하며, 이러한 과정에 필요한 에너지를 활성화 에너지라 한다. 활성화 에너지가 작아지면 결합이 쉽게 분해되거나 생성물이 쉽게 만들어지므로 반응이 빠르게 진행된다. 촉매는 반응속도를 증진시키는 물질로 반응경로는 복잡하지만 활성화 에너지가 작은 경로로 반응이 진행되도록 하여 반응속도를 향상시키게 된다. 이러한 촉매는 약 90% 이상의 화학공정에서 사용되고 있다[서와 김, 2014].

촉매는 1781년 Parmentier가 전분을 포도당으로 가수분해하는 반응에 무기산을 이용한 기록이 최초로 남아 있으며, 촉매라는 용어는 1836년 스웨덴의 화학자 Berzelius가 처음으로 사용하였다. 이후 다양한 화학물질 제조과정에 촉매를 사용하였으며, 1901년 독일의 화학자 Ostwald가 질산 제조과정에 백금촉매를 이용하여 촉매의 개념을 정의하였다.

촉매 반응을 설명하는 두가지 중요한 메커니즘은 Langmuir-Hinshelwood (L-H)와 Rideal-Eley (R-E)이다. L-H 메커니즘은 반응에 참여하는 반응물 모두 촉매표면에 흡착하고, 활성 사이트에서 반응이 일어난다고 보는 것으로 반응 진행 과정이 흡착, 표면반응, 탈착 단계로 이루어진다[Kim *et al.*, 2008]. L-H 메커니즘은 식 (16)~(19)과 같이 나타낼 수 있다.



여기에서 A와 B는 반응물이고, P는 생성물, *는 촉매표면의 활성점, A*와 B*, P*는 A, B, P가 촉매표면의 활성점에 흡착된 상태이다.

R-E 메커니즘은 하나의 반응물은 촉매표면에 흡착되고, 다른 하나는 가스상에 존재하는 상태에서 반응한다고 보는 것이다. 즉, A반응물은 촉매표면의 활성점에 흡착되지만 B반응물은 흡착되지 않은 상태에서 활성점에 흡착된 A반응물과 반응한다. 반응물의 일부만 촉매에 흡착된다는 점에서 H-L 메커니즘과 다르다 [Kim *et al.*, 2008]. R-E 메커니즘은 식 (20)~(22)과 같이 나타낼 수 있다.



촉매를 구성하는 물질은 크게 활성물질(담지체), 증진제, 지지체로 나눌 수 있다. 촉매에 따라 활성물질은 금속, 산화물, 산, 염기 등 다양하다. 일반적으로 촉매 반응은 반응물이 촉매의 활성점에 흡착된 상태에서 일어나는데 반응물이 촉매에 약하게 흡착되면 반응이 일어나기 어렵고, 너무 강하게 흡착되면 생성물이 탈착되기 어려워 촉매 반응이 느려지게 된다. 증진제는 활성물질의 기능을 증진시켜주는 물질로 증진제의 종류에는 촉매의 활성점과 반응물의 상호작용을 적절하게 제어하여 촉매활성을 극대화 시켜주는 활성증진제와 촉매 활성점의 안정성을 높여주며 활성점의 수를 늘려주는 구조증진제가 있다. 촉매는 활성물질로만 사용하기도 하지만 대부분은 지지체라고 부르는 다공성 세라믹 물질에 활성물질을 담지하여 사용한다. 일반적으로 지지체는 실리카, 활성탄, 제올라이트 등을

많이 사용하며 활성물질을 다공성 세라믹 지지체에 담지하면 다음과 같은 이점이 있다.

첫째 활성물질이 다공성 세라믹 지지체 표면에 얇게 분산되어 적은 양의 사용으로도 표면적이 넓어 활성물질의 단위 질량당 촉매활성을 극대화 시킬 수 있다. 둘째 물질전달과 열전달에 대한 저항이 작고 사용하기 편리한 형태로 제작이 용이하다. 셋째 지지체의 안정성이 우수하여 사용도중 변형이나 소결에 의한 활성 저하가 심하게 나타나지 않는다[서, 2008].

촉매는 석유화학 공업, 올레핀 합성, 수분 개질반응, 연료전지 효율향상, 질소산화물 환원, 휘발성 유기화합물의 산화 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 특히, 자동차에 촉매를 사용하여 자동차에서 발생하는 탄화수소 (HC), 일산화탄소 (CO), 질소 산화물 (NO_x)의 배출량이 90 % 이상 감소하였다[Skoglundh and Fridell, 2004]. 또한, 금 촉매의 경우에는 일반적으로 촉매활성을 나타내지 않지만, 나노 수준의 작은 입자로 분산될 경우 촉매활성이 우수하게 나타난다. 금 나노 입자는 합성 탄화수소, 프로펜의 선택적 산화, 수성 가스의 전환반응 등의 공정에서 높은 활성을 보인다. 몇몇 연구자는 저온 CO 산화반응에 나노 입자의 금 산화물을 촉매로 사용하여 금 촉매의 산화 메커니즘을 연구하기도 하였다[Dominguez *et al.*, 2009; Nikolaev *et al.*, 2015].

촉매 산화공정은 연소장치 내부에 촉매를 충전하며 열 산화공정에 비해 낮은 온도에서 산화반응이 일어난다. 촉매 산화공정은 저농도의 휘발성 유기화합물을 처리할 경우 열 산화공정에 비해 연료소모가 적다. Klvana *et al.* (2002)에 의하면 propane의 경우 열 산화공정에서 활성화 에너지는 25~50 kcal mol⁻¹ 인 반면 촉매 산화공정에서는 10~20 kcal mol⁻¹ 이라고 하였다. 또한 촉매 산화공정

은 열 산화공정에 비해 낮은 온도에서 반응이 진행되기 때문에 NO_x, 다이옥신 등 이차적인 오염물질이 적게 발생한다. 일반적으로 귀금속 촉매의 산화활성이 우수하지만 가격이 비싸다는 단점이 있어 최근에는 구리, 철, 망간과 같은 전이 금속 복합 산화물을 활성물질로 사용하는 경우가 많다[Zou *et al.*, 2009].

4. 저온 플라즈마

기체상태의 물질에 높은 에너지를 가하면 무질서한 운동을 하는 분자 혹은 원자의 집합체가 되는데, 이들은 상호간 혹은 용기의 벽에 충돌하며 충돌전리현상을 일으킨다. 이러한 상태에 있는 기체의 양단에 전극을 설치하여 고전압을 인가하면 절연과괴 현상이 발생하며 전류가 흐르기 쉬운 상태가 되는데 이를 플라즈마 상태라 한다[김과 이, 2012]. 즉, 플라즈마는 전자 또는 이온이 전장에 의해 가속되어 또 다른 전자 또는 이온에 에너지를 전달하고, 중성 기체 및 원자, 분자와 충돌하여 이온화시키는 과정을 의미한다. 플라즈마 상태는 전기적으로 중성의 성질을 가지고 있으나 국부적으로는 음전하를 띠는 전자와 양전하를 띠는 이온으로 분리된 상태이다. 플라즈마라는 용어는 1929년 Langmuir가 이온화된 가스혼합물을 설명하기 위해 처음 사용하였다.

플라즈마의 종류는 전자의 밀도와 온도 및 공급된 에너지와 플라즈마에 전달된 에너지의 양, 플라즈마의 특성변화에 따라 구분한다. 또한, 플라즈마는 발생원의 종류와 압력 등에 따라 전자의 밀도와 온도가 크게 달라지며, 다양한 형태의 플라즈마가 형성된다. Fig. 2는 전자의 밀도와 온도에 따른 플라즈마의 종류를 구분한 것이다[Boulos *et al.*, 1994].

Fig. 3은 수은 증기 방전에서 수은 압력이 증가함에 따라 전자와 배경기체 온도의 관계를 함수로 나타낸 것이다. 여기에서 전자의 온도는 T_e , 배경기체의 온도를 T_g , 전류를 I 이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 저압일 때는 전자의 온도가 배경기체의 온도보다 높은 저온 플라즈마(비 평형 방전) 형태로 나타나고, 고압에서는 전자의 온도와 배경기체의 온도가 같은 열 플라즈마(평형 방전) 형태가 된다[Eliasson and Kogelschatz, 1991]. 압력이 높을 때는 일정한 시간 동안 전

자와 무거운 입자(이온 및 중성기체 등)간의 충돌이 발생되어 전자와 배경기체의 온도가 비슷한 열 플라즈마(평형방전)가 발생된다. 저온 플라즈마는 전자의 온도와 배경기체의 온도가 상의하게 다른 상태를 말하며 저온 플라즈마에서는 reduced field (E/n)가 매우 중요한 매개 변수로 작용한다. Reduced field는 플라즈마의 전자에너지를 결정하는 변수로 플라즈마의 평형 상태 여부를 판단할 수 있다. 또한, reduced field (E/n)는 절연파괴의 척도로 E 는 전기장, n 은 중성기체의 밀도를 의미하며 단위는 타운센드(Townsend, Td)를 사용한다. 1 Td는 10^{-17} V cm²과 같으며 일반적으로 기체(O₂, N₂, Air)의 절연파괴는 100 Td 이상에서 발생된다[Eliasson and Kogelschatz, 1991; 박, 2006].

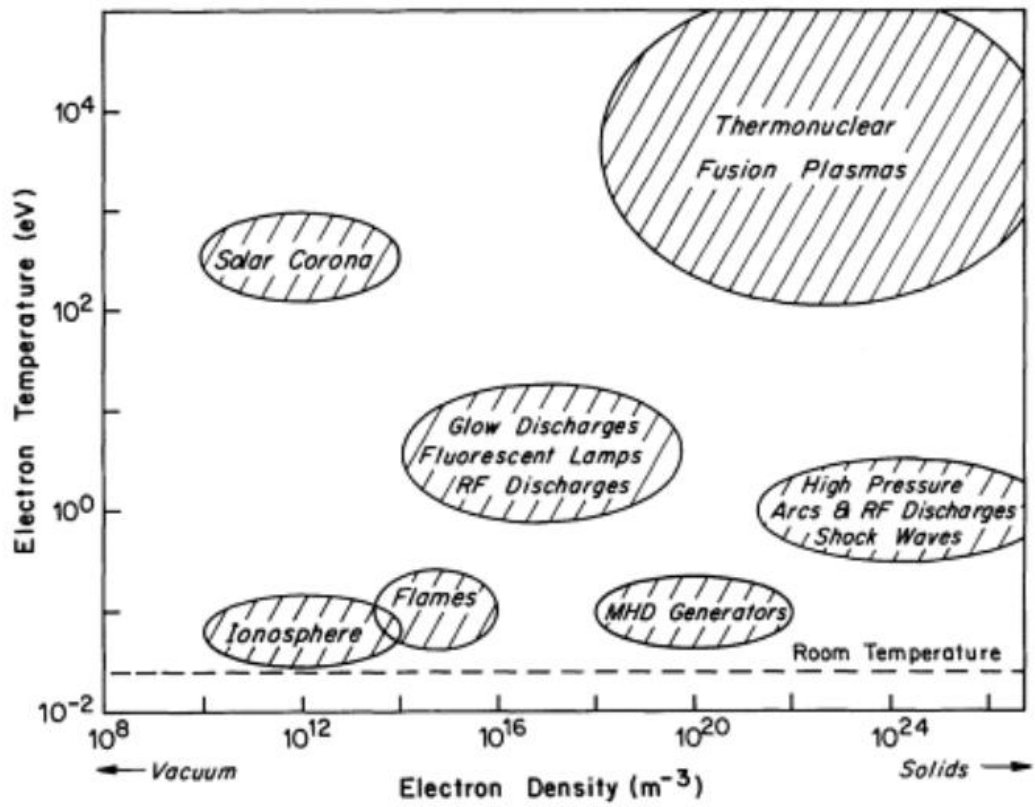


Fig. 2. Classification of plasmas [Boulos *et al.*, 1994]

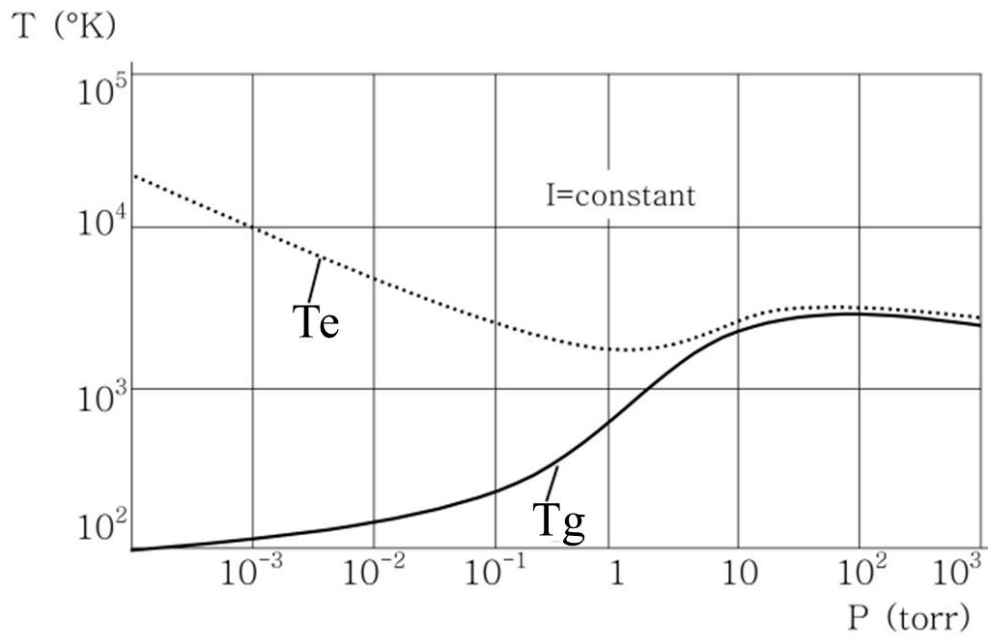


Fig. 3. Schematic diagram of electron temperature and gas temperature as a function of pressure in a mercury-vapor discharge [Eliasson and Kogelschatz, 1991]

일반적으로 저온 플라즈마는 고전압의 전기를 인가하여 발생시킨다. Fig. 4는 DC 전원을 사용할 경우 인가전압에 따른 전류변화 특성을 나타낸 것이다. 인가전압에 따른 전류의 특성변화는 여러 단계로 나타난다. 전압을 인가하지 않은 상태에서는 두 개의 전극 사이에 전류가 흐르지 않지만 전극 사이에 전압을 상승시키면 전계가 형성되고 이로 인해 전자와 이온이 가속되어 전류가 흐르게 된다. 전압이 낮은 저전계 영역(background ionization)에서 전압을 상승시키면 전류는 증가한다.

저전계 영역 이상으로 전압을 상승시키면 전자 및 이온이 더욱 빠른 속도로 가속되어 전극에 도달하는 전자와 이온의 수가 증가하게 된다. 하지만 이온과 전자를 만드는 전리작용은 일정하게 유지되어 단위시간당 공급되는 전자와 양이온의 수는 더 이상 증가하지 않고 동일하게 유지되는 영역(saturation regime)이 발생한다. 즉 전압상승으로 전자와 이온의 속도는 가속 되었으나 공급되는 전자와 이온의 농도는 일정하여 전류는 증가하지 않고 일정하게 유지된다. 전류가 일정하게 유지되는 영역(saturation regime)의 전압 이상으로 증가시키면 이온에 비해 비교적 작은 전자가 전계에 의해 더욱 가속되어 중성기체 분자와 충돌전리를 일으키고, 이때 발생된 전자는 또 다른 중성기체 분자와 충돌전리 되는 연쇄반응이 발생된다. 이와 같은 연쇄반응에 의해 전류가 급격하게 증가하는 영역(townsend regime)이 생기게 된다. 전압을 계속하여 증가시키면 전리속도 이상으로 가속된 전자들이 급격히 증가하여 기체 공간에서 절연파괴를 일으킨다. 이 상태에서는 날카로운 점이나 전극 표면에서 전기장이 집중되면서 corona 방전이 일어나게 된다. Corona 방전이 형성되는 전압 이상으로 전압을 더욱 증가시키면 오히려 전압이 감소하게 되는 영역(background voltage)이 발생하게 되는데, 이

는 전극 주변에 있는 양이온 밀도가 높아짐에 따라 그 주변의 전기장이 강해지고 이로 인해 다른 부위의 전기장은 상대적으로 약해지게 되기 때문이다. 따라서 전극 사이의 전체 전압은 낮아지게 된다. 전극 주변의 양이온 밀도가 높아져 전기장이 강해지는 현상을 전하의 축적효과라고 하고, 이때 발생하는 방전을 glow 방전이라 한다. glow 방전 중에서도 전극 사이의 전압은 변하지 않고 전류만 증가하는 구간을 정상 glow 방전(normal glow)이라고 하고, 이 범위에서는 전류의 증가는 전극의 넓이에 비례한다. 방전이 전극 전체에서 발생하는 상황에서 전류를 증가시키기 위해서는 전극 사이의 전압을 증가시켜야 하는데 이때의 방전을 비정상 glow 방전(abnormal glow)이라 한다. 비정상 glow 방전이 발생하는 영역에서는 방전에 의해 전극의 온도가 상승하고 어느 온도 이상이 되면 열전자가 방출된다. 열전자 방출이 증가하게 되면 전극 주변의 전압 강하가 감소되어 전극 사이의 전압도 다시 높아지게 되는데 이때 glow 방전에서 arc 방전으로 방전형태가 변하게 된다. 전극에서 전자 공급이 열전자 방출에 의해 이루어지는 방전을 arc 방전이라 한다. Arc 방전이 발생되면 전압은 현저하게 감소한다[김과이, 2012; 박, 2006].

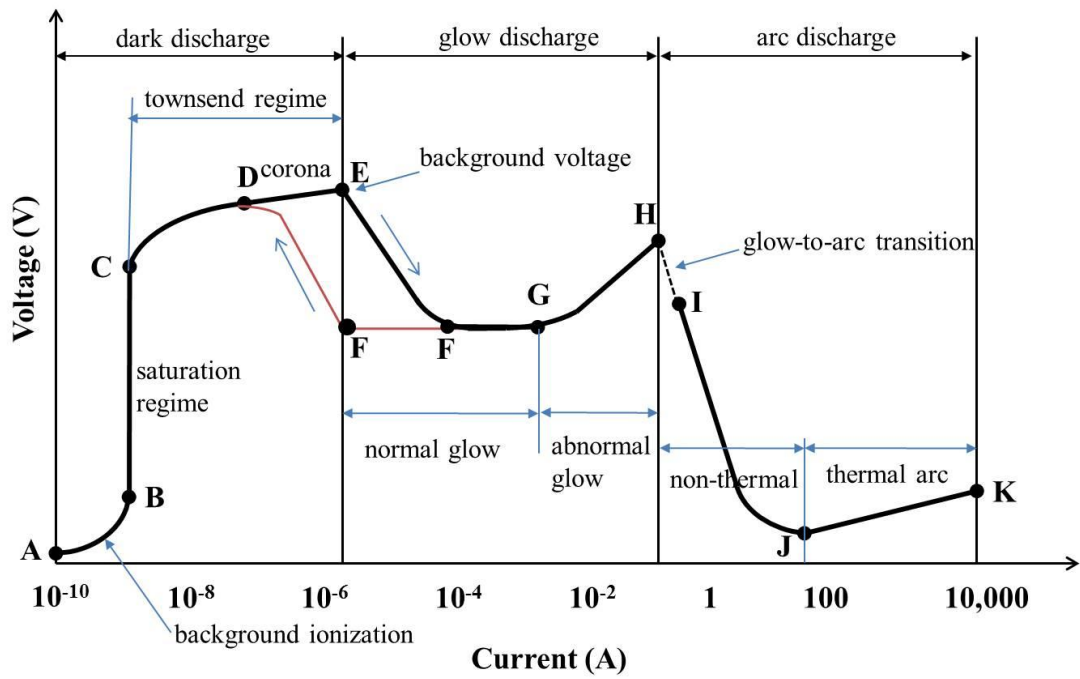


Fig. 4. Voltage–current characteristic of the DC low pressure electrical discharge tube

플라즈마 생성에는 기압의 영향도 크게 작용하며, 기압이 낮을수록 낮은 전압에서 플라즈마가 발생한다. 이전에는 낮은 전압에서 플라즈마를 형성하기 위해 진공 플라즈마를 주로 사용하였으나, 진공 플라즈마는 별도의 진공펌프를 장착하여야 하고 반응기를 밀폐해야 하는 등 구조가 복잡하여 최근에는 대기압 플라즈마를 이용하는 연구가 많이 수행되고 있다[김, 2015].

Fig. 5는 다양한 형태의 플라즈마 중에서 대기압 플라즈마를 전자의 밀도와 온도로 구분한 것이다[Tendero *et al.*, 2006]. 대기압 플라즈마는 corona 방전, glow 방전, 유전체 장벽 방전(DBD), arc 방전 등으로 구분할 수 있다. Corona 방전은 일반적으로 침상구조의 전극과 평판구조의 전극으로 이루어지며 침상 전극 주변에 불균일한 전계가 형성되어 침상 전극에서 판상 전극 방향으로 전계 강도가 급격히 낮아지면서 발생하는 플라즈마 형태로 μA 의 미약한 전류가 흐른다[좌, 2012]. Corona 방전은 전압이 상승하면 전극 끝부분에 밀착된 glow corona에서 corona 방전 소음을 동반하는 crush corona, streamer corona로 변하게 된다. Streamer corona가 맞은편 평판전극에 도달하면 절연이 파괴되어 불꽃방전이 발생한다[표, 2009]. Corona 방전은 기체의 이온을 증가시킬 수 있기 때문에 전기집진기 등에 응용된다. Corona 방전은 여러 형태의 전원을 사용할 수 있으며 특히, 펄스 전원을 사용할 경우 직류 corona 방전의 스파크 전압보다 높은 전압을 순간적으로 인가할 수 있어 고전계 영역을 넓힐 수 있다. 또한, 전압 상승시간이 나노 second로 빠르기 때문에 방전공간에 형성되는 공간전하 전계에 의한 방전 억제효과가 감소한다. 하지만 펄스 고전압은 전원장치를 제작하기 어렵고 장치가 고가라는 단점이 있다.

유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge, DBD)은 오존을 생성하기 위한

목적으로 1857년 독일의 Siemens에 의해 처음 개발되어 상수도 정수와 같은 대량의 오존을 요구하는 분야에 많이 응용되고 있다. 유전체 장벽 방전은 대기압에서 열역학적 비 평형 방전(저온 플라즈마)으로 교류 전원을 사용하여 발생시킬 수 있다. 유전체 장벽 방전은 한 쌍의 전극 사이에 하나 또는 그 이상의 유전체가 위치하는 형태로 저온 플라즈마를 발생시키는 가장 간단한 방법 중 하나이다[장, 2013]. 두 개의 전극은 고전압이 인가되는 방전전극과 상대전극인 접지전극(유도전극)으로 구성된다. 두 개의 전극 사이에 교류 고전압을 인가하면 전계와 평행한 방향으로 무수히 많은 스트리머가 발생된다. 스트리머의 전하는 유전체에 의해 전극으로 통과하지 못하고 유전체 표면에 축적되게 된다. 따라서, 유전체에 축적되는 전하가 증가하고 기체 속의 전계가 떨어지면서 방전은 순간 정지하게 된다. 그리고 다음 반사이클에서 전극의 전계와 유전체에 축적된 전하의 전계가 일치하므로 용이하게 방전이 일어나게 된다. 즉, 한번 방전이 일어나면 그 후에는 방전개시전압보다 낮은 전압에서 방전이 유지될 수 있다[이와 황, 2005].

유전체 장벽 방전을 이용한 샘플의 처리 방법은 direct 형태와 indirect 형태로 구분할 수 있다. 먼저 direct 형태는 두 전극 사이에 유전체와 샘플을 위치하게 하여 샘플이 직접 플라즈마에 노출되는 형태이다. Indirect 형태는 한쪽 전극을 매쉬 형태로 구성하여 플라즈마가 매쉬 형태의 전극과 상대전극 사이에서 발생되고, 샘플은 매쉬 형태의 전극 하단에 위치하게 하는 형태이다. Indirect 형태는 direct 형태와 달리 샘플이 직접 플라즈마에 노출되지 않는다. 즉 플라즈마 방전시 발생된 활성종이 대류 현상에 의해 샘플 쪽으로 확산되어 샘플이 처리되는 형태이다[김, 2015].

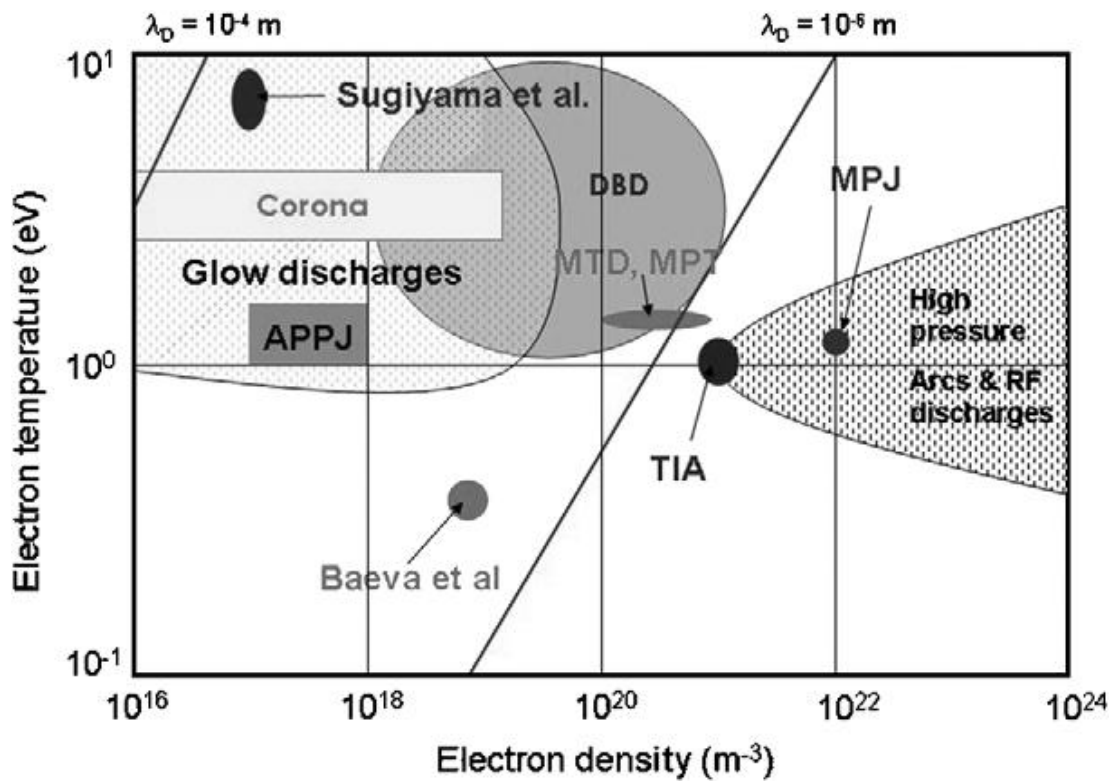


Fig. 5. Classification of atmospheric pressure plasma sources [Tendero *et al.*, 2006]

일반적으로 플라즈마가 발생하면 플라즈마 발생영역에 있는 기체가 절연파괴되어 전자, 양이온, 음이온, 라디칼 및 여기 상태의 원자와 분자 등 다양한 물질이 발생되고, 플라즈마 발생영역에 반응성 기체가 존재할 경우 다양한 화학반응이 일어난다. 플라즈마 발생영역에서 기체의 반응은 Table 4와 같다[Nehra *et al.*, 2008]. 여기에서 e 는 전자를 나타내며, A와 B, M은 전자 이외의 이온, 분자, 원자 등을 나타낸다. 일반적으로 휘발성 유기화합물의 분해는 플라즈마에 의해 생성된 산소원자, 오존, 여기된 질소, 라디칼 등 활성 산화종에 의해 제한된다. 따라서 활성 산화종을 증가시키기 위해서는 방전전력 또는 에너지 밀도(SEI)를 증가시켜야 한다. 플라즈마에 의한 대기오염물질의 제거효율은 다음의 식 (23)으로 나타낼 수 있다[Schiorlin *et al.*, 2013].

$$\eta = 1 - \exp(-k_E \cdot SEI) \quad (23)$$

여기에서 k_E 는 프로세스 효율의 특정 상수이다.

플라즈마에 의해 전자 및 다양한 활성 산화종이 발생과 동시에 자외선 및 가시광선이 발생한다. 플라즈마에 의한 다양한 화학반응에서 여기된 분자 (excited molecule) 또는 원자의 에너지준위가 낮아질 때, 또는 전자와 이온이 재결합 할 때 자외선이나 가시광선이 방출되는데 방전 중 관찰되는 옅은 푸른빛이 바로 잉여의 에너지가 빛으로 방출되는 현상이라고 할 수 있다. 자외선의 강도는 방전공간의 기체성분에 따라 달라진다. 방전공간에 산소를 통과시키면 공기를 주입할 때보다 오존발생량은 증가하는 반면 자외선은 거의 발생되지 않는다. 질소는 11 eV이상의 에너지를 가진 전자와 충돌에 의해 $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ 에서 $N_2(C^3\Pi_u)$ 로 여기

된다. 여기된 질소(N_2)가 방사전이($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$)하게 되면 337.1 nm와 357.7 nm의 광자를 방출하게 된다. 또한, 18.7 eV이상의 에너지를 가진 전자들은 질소 이온 $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ 를 생성시키며, 질소이온(N_2^+)이 전이($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$)되면서 391.4 nm의 광자를 방출한다[Mok *et al.*, 2007].

Table 4. Gas phase reactions involving electrons and heavy species [Nehra *et al.*, 2008]

Name	Reactions	Description
Excitation of atoms or molecules	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ $e + A \rightarrow A^* + e$	Leads to electronically excited state of atoms and molecules by energetic electron impact.
De-excitation	$e + A_2^* \rightarrow A_2 + e + h\nu$	Electronically excited state emits electromagnetic radiations on returning to the ground state.
Ionization	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + e$	Energetic electrons ionize neutral species through electron detachment and positively charged particles are formed.
Dissociation	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$	Inelastic electron impact with a molecule causes its dissociation without ions.
Dissociative attachment	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A + e$	Negative ions are formed when free electrons attach themselves to neutral species.
Dissociative ionization	$e + A_2 \rightarrow A + e$	Negative ions can also be produced by dissociative ionization reactions.
Volume recombination	$e + A + B \rightarrow A + B$	Loss of charged particles from the plasma by recombination of opposite charges.
Penning dissociation	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	Collision of energetic metastable species with neutral leads to ionization penning or dissociation.
Penning ionization	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e$	
Charge exchange	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	Transfer of charge from incident ion to the target neutral between two identical or dissimilar partners.
Recombination of ions	$A^- + B^+ \rightarrow AB$	Two colliding ions recombine to form a molecule.
Electron-Ion recombination	$e + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$	Charge particles are lost from the plasma by recombination of opposite charges.
Ion-ion recombination	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$	Ion-ion recombination can take place through three body collisions

5. 저온 플라즈마-촉매 공정

지난 수십 년 동안 저온 플라즈마 기술은 휘발성 유기화합물을 저감하는 기술로 많은 관심을 받아왔다. 저온 플라즈마는 낮은 온도에서 반응이 일어나며 시스템 운영이 쉽고 소형화할 수 있는 장점이 있다. 그러나 저온 플라즈마는 비 선택적이며, 오존과 NO_x 등과 같은 원치 않는 부산물이 생성되어 산업에 적용하는데 어려운 점이 많다. 이러한 문제를 극복하기 위해 많은 연구자들은 다른 프로세스와 결합하는 복합공정을 연구하고 있다[Huang and Ye, 2009; Klett *et al.*, 2014]. 다양한 복합공정 중 저온 플라즈마-촉매 공정은 1990년대 후반에 많은 연구자에 의해 수행되었으며, 플라즈마와 촉매를 결합하여 반응시킬 경우 처리능이 크게 향상될 뿐 아니라, 부분 산화된 중간생성물과 같은 원치 않는 부산물의 생성을 피할 수 있다[Kim and Ogata, 2011].

저온 플라즈마-촉매 공정은 1976년 미국의 Henis가 등록한 특허에 의해 처음 제시되었다. 그는 NO_x제거를 위한 저온 플라즈마-촉매 반응을 제안하였다. Henis에 의해 제시된 공정은 100℃ 전·후에서 실험이 진행되었으며, 반응기는 알루미늄과 지르코늄, 실리케이트, 산화 코발트, 활성탄, 실리카겔 등의 각종 촉매가 주입되었다. 저온 플라즈마-촉매 공정에서의 촉매 활성화는 상온 또는 기존 촉매 공정에서 요구되는 온도 보다 훨씬 낮은 온도에서 이루어질 수 있어 대기오염 제어장치의 개발에 유용하게 이용될 수 있다[Blackbeard *et al.*, 2009]. 또한, 플라즈마와 촉매가 결합되었을 때 시너지 효과(플라즈마와 촉매를 결합했을 때의 제거효율이 플라즈마와 촉매를 개별적으로 운전했을 때의 제거효율 합보다 더 큰 현상)가 발생하여 전체적인 성능이 향상되기도 한다[Demidyuk and Whitehead, 2007; Mok *et al.*, 2004].

저온 플라즈마-촉매 공정은 플라즈마 발생 영역과 촉매를 다른 공간에 설치하는 방법(Post Plasma Catalysis, PPC)과 촉매를 플라즈마 발생 영역에 충전하는 방법(In Plasma Catalysis, IPC)으로 나눌 수 있다. 일반적으로 PPC 공정은 플라즈마 발생 영역 후단에 촉매반응기를 위치하게 하고, IPC 공정은 bead, pellet, fiber 형태 등의 촉매를 플라즈마 발생 영역에 위치하게 한다.

Durme *et al.* (2007)는 PPC 공정을 이용하면 플라즈마 방전과정에서 발생된 오존이 촉매층에서 분해되어 산화능력이 향상된다고 하였다. 이산화망간 촉매는 PPC 공정에서 오존을 분해하여 활성 산화종을 생성하게 되는데 이때 발생된 활성 산화종에 의해 휘발성 유기화합물의 제거효율 및 CO₂ 선택도가 향상되었다 [Li *et al.*, 2014]. Mok *et al.* (2002)는 PPC 공정을 이용하여 질소산화물 환원 실험을 수행하였다. 플라즈마 반응기에서 NO가 NO₂로 산화되고 후단의 촉매 반응기에서 NO₂가 N₂로 환원되어 제거효율이 향상되었다. 이와 같이 PPC 공정은 플라즈마 반응에서 생성된 부산물을 제거하거나 촉매반응의 효율을 높이기 위해 플라즈마를 전처리 개념으로 적용하는 경우가 많다.

ICP 공정은 플라즈마가 형성되는 공간에 촉매를 충전하는 형태로 촉매가 플라즈마에 노출된다. Whitehead (2010)는 촉매가 충전된 대기압 플라즈마 반응기를 사용하여 다이클로로메테인과 톨루엔 분해연구를 수행하였는데, 플라즈마-촉매 공정을 사용한 경우 플라즈마 단독공정에 비해 제거효율이 증가되었을 뿐만 아니라 운전온도가 낮아지고, 원치 않는 부산물의 생성이 현저히 저감되었다고 보고하였다. Gandhi *et al.* (2013)는 플라즈마 발생 영역에 충전물을 넣은 경우 플라즈마 단독공정에 비해 휘발성 유기화합물 분해성능이 향상되었으며, 다양한 충전물에 대한 비교연구를 통해 알루미늄, 실리카와 같은 흡착성 충전물이 비 흡

작성 충전물보다 우수하다고 보고하였다.

플라즈마-촉매 공정에서 충전물의 종류, 유전상수, pellet 형상 등이 플라즈마 방전 특성과 대기오염물질 분해성능에 미치는 영향은 Chen *et al.* (2008)에 의해 조사된 바 있다. Chen *et al.* (2008)는 플라즈마-촉매 공정을 이용할 경우 플라즈마 단독공정에서 발생하는 여러 문제점들을 극복할 수 있으며, 대기오염물질 처리성능도 1.1~12배 가량 향상된다고 하였다. Reddy *et al.* (2013)는 저온 플라즈마-촉매 반응기를 이용하여 촉매의 종류에 따른 황화수소 제거효율 및 수소생성을 조사하였다. 사용된 촉매 충전물 중에서 알루미나에 담지된 MoO_x와 CoO_x가 가장 높은 성능을 나타냈으며, 플라즈마와 촉매의 결합에 의한 시너지 효과를 관찰할 수 있었다. 허니컴 촉매에 스테인레스 스틸 메쉬망 전극을 설치하여 플라즈마를 생성하려는 시도는 Hensel (2009) 및 Sato and Mizuno (2010)에 의해 이루어졌다. 직류(direct current) 또는 펄스(pulse) 고전압을 사용하여 코로나 방전형태의 플라즈마를 허니컴 촉매 내에서 발생시킬 때, 기존 촉매 공정보다 훨씬 낮은 온도인 130℃에서 NO_x 저감이 효과적으로 일어난다고 보고하였다[Sato and Mizuno, 2010]. Table 5는 플라즈마-촉매 반응 특징을 나타낸 것이다[Kim *et al.*, 2008; 정, 2012].

Table 5. Comparison of nonthermal plasma and plasma-catalysis in the decomposition of VOCs [Kim *et al.*, 2006]

Parameter	Nonthermal plasma alone	Plasma-driven catalysis
	First-order	Zeroth-order
Kinetics*	$d[C]/dE = k_e [C]^1$ $\ln[C]/[C]_0 = k_e E$	$d[C]/dE = k_e [C]^0$ $\Delta [C] = k_e E$
Overall efficiency**	$\eta (\%) = \{1 - \exp(-k_e \cdot E)\} \cdot 100$	$\eta (\%) = (k_e \cdot E/C_0) \cdot 100$
GHSV (residence time)	No influence (energy-dependent)	No influence (energy-dependent)
Carbon balance	Poor	Good
Aerosol formation	Yes	No
DRE vs rate constants of OH and O radicals (IP)***	Highly related (gas-phase radical chemistry)	Unrelated (surface catalytic reaction)
Oxygen content	Minor influence	Large influence

* The rate constant k_e is referred to as energy constant. The unit for first-order and zeroth-order are LJ^{-1} and $ppm \cdot J^{-1}L$, respectively. The superscript indicates the reaction order. E and $[C]_0$ indicate specific input energy and the inlet concentration of VOCs, respectively.

** There are some exceptions.

*** DRE = decomposition removal efficiency, IP = ionization potential. IP is an indirect indicator measuring the reactivity of molecules towards radical species.

III. 재료 및 방법

1. 촉매 제조

일반적으로 저온 플라즈마 공정에서는 산소와 질소의 반응에 의해 오존과 NO_x가 발생되고, 휘발성 유기화합물 분해과정에서 일산화탄소가 생성된다 [Herron, 1999; Jo and Mok, 2014; Mallard *et al.*, 1998]. 따라서, 본 연구에서는 오존 분해촉매로 주로 사용하는 Ag, Mn과 일산화탄소 분해에 많이 이용되는 Ru, Pd를 활성물질로 사용하였다. 촉매 지지체는 pellet 형태의 γ -Al₂O₃(Alfa Aesar, USA)를 사용하였다. Al₂O₃는 촉매 분야에서 가장 널리 사용되는 지지체 중 하나로 비표면적이 넓고 안정한 결정상을 이루고 있다 [Martinez-Huerta *et al.*, 2006]. MnO₂/ γ -Al₂O₃를 제조하기 위해서 우선 γ -Al₂O₃ 50g에 Manganese(II) nitrate hexahydrate (Mn(NO₃)₂ · 6H₂O, Junsei, Japan)를 Mn 기준으로 2wt%가 되도록 증류수에 용해한 후 Mn(NO₃)₂ 수용액을 γ -Al₂O₃에 함침되도록 하였으며, Ag₂O/ γ -Al₂O₃, RuO₂/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃ 역시 같은 방법으로 silver(I) nitrate (AgNO₃, Sigma-Aldrich, USA), ruthenium(III) chloride hydrate (RuCl₃, Sigma-Aldrich, USA), palladium(II) nitrate dehydrate (Pd(NO₃)₂ · 2H₂O, Sigma-Aldrich, USA)를 Ag, Ru, Pd 기준으로 2wt%가 되도록 증류수에 용해한 후 γ -Al₂O₃에 함침시켰다. 이온 형태의 Mn과 Ag, Ru, Pd를 담지한 γ -Al₂O₃는 110°C에서 12 h 동안 건조시킨 후 550°C의 온도에서 공기분위기가 되도록 하여 6 h 동안 소성시켜 제조하였다 [Jo *et al.*, 2013; Trinh and Mok, 2014].

2. 실험장치 및 방법

Fig. 6은 저온 플라즈마-촉매 하이브리드 시스템의 개략도이다. 저온 플라즈마-촉매 반응기는 내경 26 mm(두께: 2 mm)의 석영관, pellet 형태의 촉매, 석영관 중심에 고전압 방전전극, 석영관 외부에 접지전극(유도전극)으로 구성되어 있다. 플라즈마 발생방식은 유전체 장벽 방전(DBD)이며, 고전압 방전전극은 stainless steel 전극(6 mm)을 동측으로 삽입하였다. 석영관 외부에 알루미늄 박막을 감싸서 유도전극으로 사용하였으며, 유도전극을 접지와 연결하였다. 플라즈마는 동측의 stainless steel 전극과 석영관 사이에서 발생하며, pellet 형태의 촉매는 플라즈마 발생영역에 위치하게 하였다. 플라즈마 발생영역은 유도전극(알루미늄 박막)의 크기에 의해 결정되며 본 연구에서는 50 mm로 하였다. 저온 플라즈마-촉매 반응기에 충전하는 촉매의 양은 20 g이며, 공간속도(GHSV)는 $12,000 \text{ h}^{-1}$ 이었다. 플라즈마 방전중에 발생하는 열을 촉매반응에 효과적으로 이용하기 위해 반응기 외부를 유리섬유로 단열하였다. 고전압 방전 전극(stainless steel 전극)에는 교류 고전압(주파수: 400 Hz, 최대피크전압: 32 kV)이 공급되며, 인가되는 전압을 변화하여 에너지 밀도 변화에 따른 영향을 평가하였다. 반응기에 유입되는 기체의 전체유량은 5 L min^{-1} 으로 하였으며, 유량조절기(AFC 500, Atovac, Korea)를 이용하여 산소 10%, 질소 90%, n-heptane 200 ppm, CO 1,000 ppm이 되도록 조절하였다. n-heptane의 농도는 증기압과 유량조절기(AFC 500, Atovac, Korea)를 이용하여 다음과 같이 주입하였다. 우선, n-heptane이 담겨있는 용기를 항온수조(12°C)에 넣어 일정한 증기압(15.2 mmHg)을 유지하도록 하였다. n-heptane이 담겨있는 용기에는 산기관(diffuser)이 담겨 있으며, 산기관을 통해

질소가 용기 내부로 주입되면 n-heptane으로 포화된 질소가 용기 외부로 배출되어 저온 플라즈마-촉매 반응기로 주입된다. 저온 플라즈마-촉매 공정에서 n-heptane과 일산화탄소의 제거효율 및 부산물의 농도를 분석하기 위해 기체크로마토그래프 (Bruker 450 GC, Germany), 푸리에 변환 적외선 분광광도계(FTIR-7600, Lambda scientific, Australia), 기체분석기(Porta Sens II, Analytical Technology, Inc., USA)를 이용하였다.

기체크로마토그래프의 검출기는 불꽃 이온화 검출기(FID)이며, 컬럼은 BR-624 ms(60 m, 0.32 mm, 1.80 μ m, Bruker, Germany)를 사용하였다. 오븐의 온도조건은 50 $^{\circ}$ C에서 시작하여 9 min 후 59 $^{\circ}$ C(승온 속도: 1 $^{\circ}$ C min $^{-1}$)가 되도록 설정하였다. 푸리에 변환 적외선 분광광도계를 이용하여 파수 1,000~4,000 cm^{-1} 의 흡수 스펙트럼을 분석하였으며, resolution은 1 cm^{-1} , 반복횟수는 10회로 설정하였다. 기체 분석을 위한 측정용 cell의 길이는 16 cm, window의 재질은 CaF₂를 사용하였다.

저온 플라즈마-촉매 반응기의 방전과정에서 소비된 전력은 Lissajous 전압-전하 선도를 이용하여 측정하였다[Takaki *et al.*, 2004]. 전압은 디지털 오실로스코프(Tektronix DPO3034)와 1000:1 고전압 프로브(Tektronix P6015)를 이용하여 측정하였으며, 전하량은 capacitor(1.0 μ F)를 저온 플라즈마-촉매 반응기에 직렬로 연결하고 capacitor 양단에 걸리는 전압을 측정하여 계산하였다. 저온 플라즈마-촉매 반응기는 전기적으로 일종의 capacitor로 표현할 수 있으며, 직렬 연결된 각각의 capacitor는 같은 전하량을 가진다는 원리를 이용하였다. Capacitor 양단의 전압 측정에는 10:1 전압 프로브(Tektronix P6139A)가 이용되었다. 식 (24)와 같이 방전 전력과

유량으로부터 에너지 밀도(specific energy input, SEI)를 계산할 수 있다[Jarrige and Vervisch, 2009].

$$SEI(J L^{-1})=60 P/Q \quad (24)$$

여기서 P는 방전전력(W), Q는 기체유량(L min⁻¹), 그리고 60은 시간 단위 min을 s로 바꾸기 위한 상수이다.

저온 플라즈마-촉매 반응기 내부의 온도는 최대 500°C까지 측정 가능한 적외선 온도센서(IR4, E Instruments Group, Italy)를 이용하여 측정하였다. 또한, 플라즈마 발생 특성을 파악하기 위해 디지털 카메라(600D, Canon, Japan)를 이용하여 저온 플라즈마-촉매 반응기의 플라즈마 발생 장면을 촬영하였고, 열화상 카메라(FLIR T-400, FLIR Systems, Sweden)를 이용하여 플라즈마 발생시 반응기 내부의 온도분포를 측정하였다.

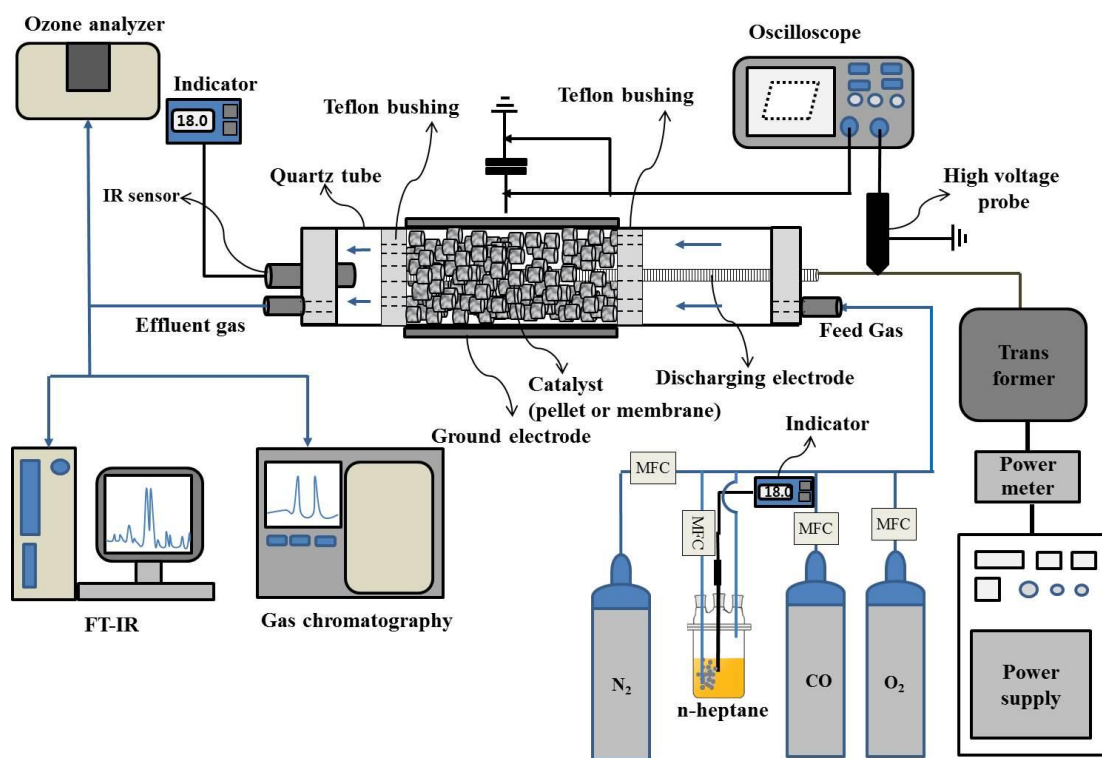


Fig. 6. Schematic diagram of the plasma-catalytic hybrid system

IV. 결과 및 고찰

1. 저온 플라즈마 발생 특성

1) 방전전력

Fig. 7은 저온 플라즈마-촉매 반응기에 28 kV의 고전압을 인가한 상태에서 오실로스코프를 이용하여 반응기에 인가되는 전압과 전하량을 측정한 것이다. 플라즈마 발생 전원의 주파수는 400 Hz이며, 저온 플라즈마-촉매 반응기에 흐르는 전하량은 최대 $\pm 1.3 \mu\text{C}$ 으로 나타났다.

Fig. 8은 오실로스코프를 이용하여 측정한 Lissajous 선도이다. Lissajous 선도는 X축에 전하량, Y축에 전압을 나타내었다. Lissajous 선도의 평형사변형 면적은 한 주기 동안 반응기에 저장되었다가 소모되는 에너지를 의미하며, 방전전력은 다음의 식 (25)를 이용하여 계산할 수 있다[Mok *et al.*, 2002].

$$P = 4fC_d \frac{C_d}{C_d + C_g} V_s(V_0 - V_s) \quad (25)$$

여기에서, f 는 주파수(400 Hz), C_d 와 C_g 는 유전체와 기체(방전전극과 접지전극 사이의 기체층)의 캐패시턴스(F), 그리고 V_s (gas discharge ignition voltage)와 V_0 (peak voltage)는 방전개시전압과 피크전압이다. Fig. 8에서 평형사변형 m_1 의 기울기는 $1/C_d$ 이며, m_2 의 기울기는 $(C_d + C_g)/C_d C_g$ 에 해당한다. 그리고 세로축의 절편은 방전개시전압(V_s)이다.

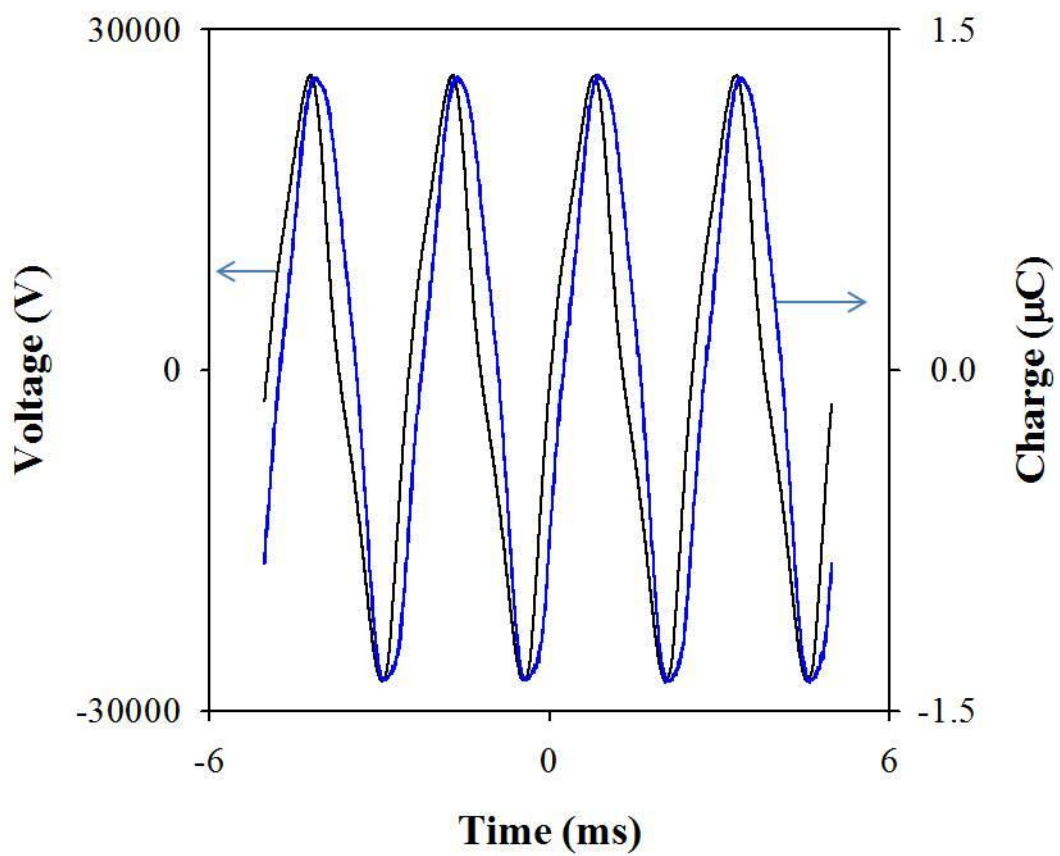


Fig. 7. Waveform of the voltage and charge (applied voltages: 28.0 kV)

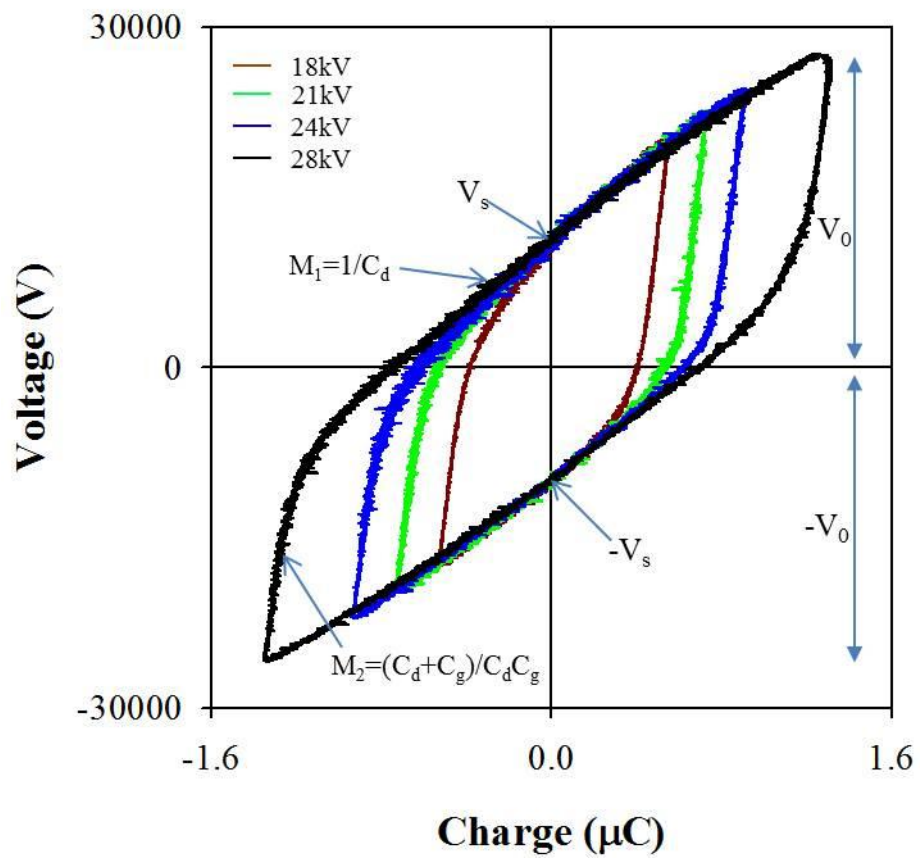


Fig. 8. Lissajous figure obtained at different applied voltages of plasma-catalytic reactor

2) 저온 플라즈마 발생 현상

본 연구에 사용된 촉매 지지체는 길이 3.2~3.5 mm, 지름 3.2 mm의 원통형 pellet이다. pellet 형태의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL JSM-6700F, Japan) 사진은 Fig. 9와 같다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 표면은 비늘 형태의 매끄러운 상태이다. Fig. 10은 pellet 형태의 촉매 지지체를 저온 플라즈마-촉매 반응기에 충전하여 전압을 증가시킴에 따라 발생하는 플라즈마의 형태를 촬영한 것이다. 플라즈마는 스트리머 형태를 하고 있으며 전압을 상승시킴에 따라 중심의 방전전극에서 방사방향으로 플라즈마 발생이 전개되는 것을 볼 수 있다.

플라즈마가 발생하게 되면 유전체와 촉매가 저항 역할을 하게 되어 플라즈마 생성과 함께 반응기 내부의 온도가 상승하게 된다. Fig. 11 은 Fig. 10 과 같은 조건에서 반응기 내부의 온도를 열화상 카메라(FLIR T-400, FLIR Systems, Sweden)를 이용하여 촬영한 사진이다. Fig. 11 에서 보는 바와 같이 방전전압이 14 kV 일 때 반응기 내부의 온도분포는 25~40℃로 상온과 비슷하지만, 방전전압이 32 kV 일 때는 반응기 내부의 온도분포가 30~178℃로 반응기 내부의 온도 편차가 크게 나타났다. 플라즈마가 강하게 발생하는 반응기 중심부의 온도는 높은 반면 접지전극 주변의 온도는 낮게 나타났다.

잘 알려진 바와 같이 플라즈마의 생성은 평균 전기장세기와 밀접한 관련이 있다. 본 연구의 반응기는 전극 간격이 고정되어 있으므로 평균 전기장 세기는 전압의 증가에 비례하여 상승하게 된다. 따라서 저온 플라즈마 반응기 내부에 촉매를 충전하게 되면, 미세 기공에서 발생하는 플라즈마 방전과 촉매표면의 상호 작용에 의해 촉매가 활성화될 수 있다.

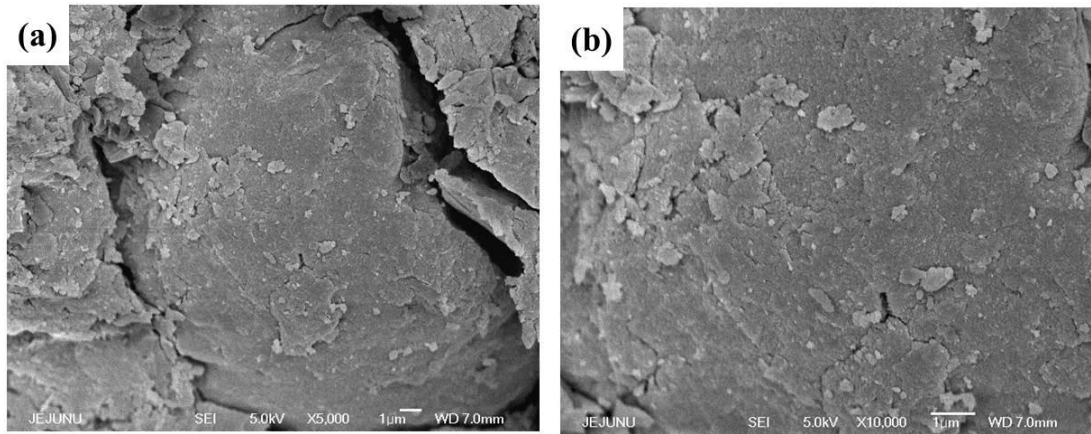


Fig. 9. Scanning electron microscope images of the pellet γ - Al_2O_3 (a) 5,000 magnification and (b) 10,000 magnification

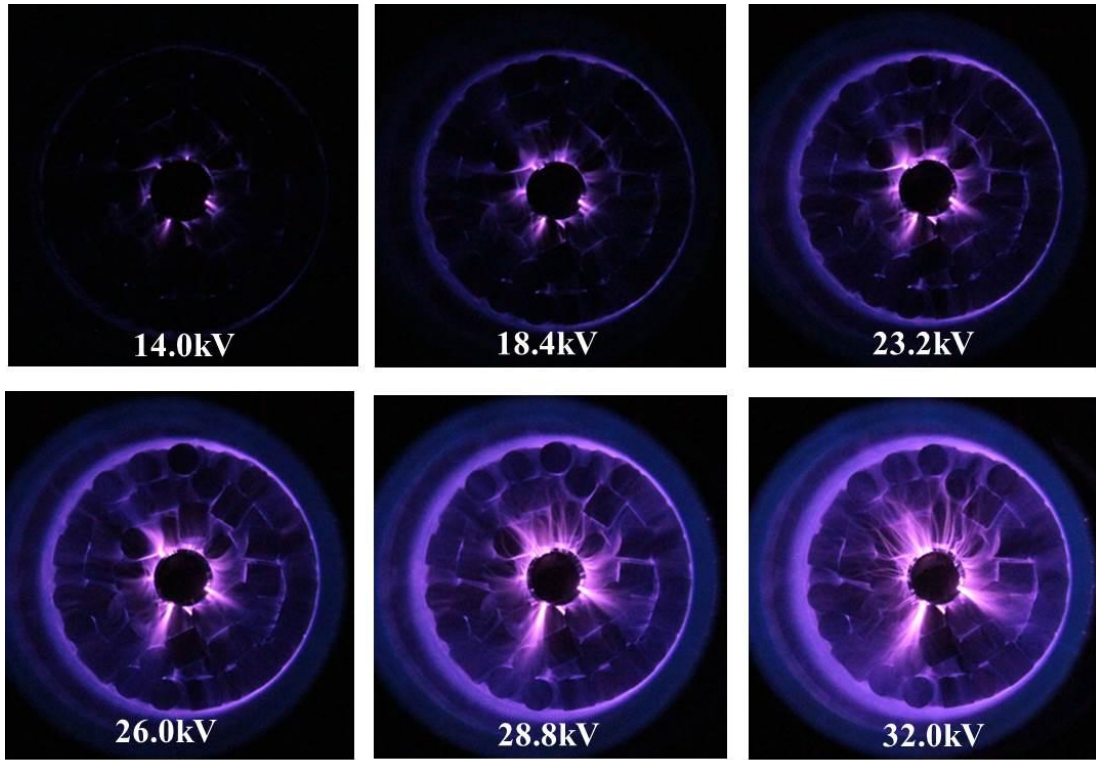


Fig. 10. Development of the electrical discharge plasma with an increase in the applied voltage

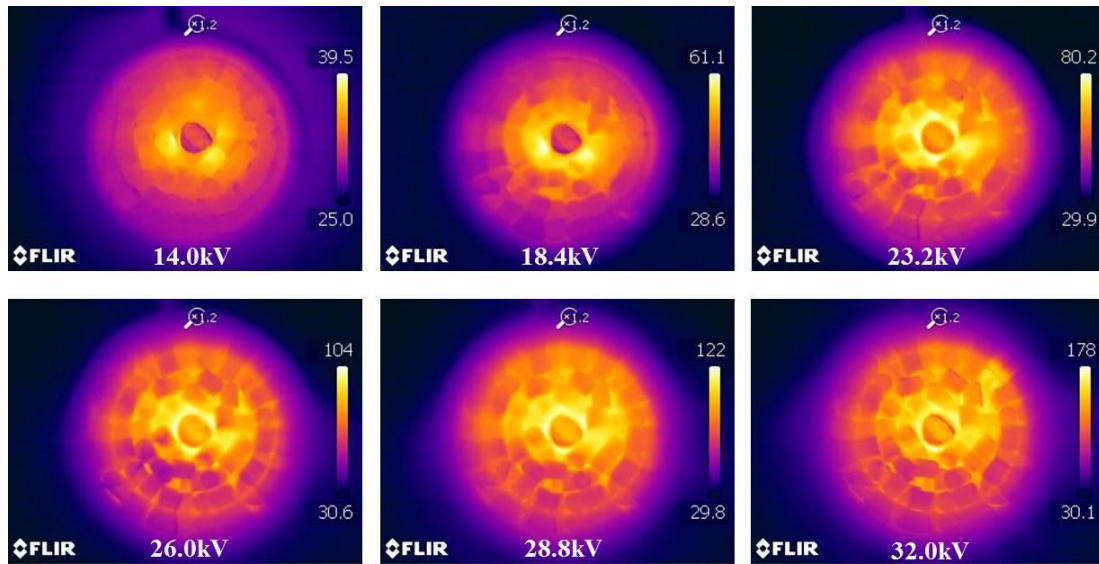


Fig. 11. Thermal image of the electrical discharge plasma with an increase in the applied voltage

2. 촉매 특성

1) 활성물질의 담지 형태와 산화 구조

Fig. 12는 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL JSM-6700F, Japan)을 이용하여 $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 관찰한 것이다. Fig. 12에서 진한회색은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이고, 연한회색 및 흰색으로 보이는 것은 활성물질을 의미한다. $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에는 Ag_2O , MnO_2 , PdO 가 nm 사이즈의 particle 형태로 분포하고, $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 RuO_2 가 nanorod 형태로 분포하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 13은 전계 방사형 투과전자현미경(FE-TEM, JEM-2010, JEOL, Japan)을 이용하여 촉매를 촬영한 사진이다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 Ag_2O 와 MnO_2 는 약 50 nm, PdO 는 약 20 nm의 particle 형태로 존재한다. RuO_2 는 nanorod 형태로 존재하며 nanorod의 크기는 대략적으로 길이 100 nm, 지름 50 nm인 것으로 확인되었다. Fig. 14는 에너지 분산형 X선 검출기(X-Max Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Oxford Instruments, UK)를 이용하여 촉매의 정성분석을 수행한 결과이다. 분석결과 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 원소의 비율이 계산값과 분석결과가 거의 비슷하게 측정되었으나, $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 산소와 금속의 비율이 계산값과 다르게 나타났다. 또한, 촉매의 결정구조를 파악하기 위해 X선 회절분석기(Rigaku, D/MAX2200H, Japan)을 이용하여 촉매의 XRD를 분석한 결과 Fig. 15와 같이 나타났다. X선 회절분석기의 분석 조건은 X-ray source는 Cu, voltage는 40 kV, current는 40 mA, scanning speed는 4° min^{-1} , scanning range는 $20\sim 90^\circ$ 로 설정하였다. XRD 분석결과 $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 기존 XRD

데이터[Huang *et al.*, 2009; Hyun *et al.*, 2010]와 좋은 일치를 보인 반면, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 MnO_2 와 Ag_2O 피크가 보이지 않았다. 일반적으로 MnO_2 와 Ag_2O 의 XRD intensity는 매우 작아 낮은 농도에서는 관찰하기 어렵다[He *et al.*, 2004; Xia *et al.*, 2012].

이와 같이 MnO_2 , RuO_2 , PdO 의 존재는 확인하였으나, Ag_2O 의 존재는 확인하지 못하였다. Ag는 Ag_2O , AgO 로 산화될 수 있다. 하지만 EDS의 분석결과 산소의 농도가 낮게 분석되어 AgO 로 될 가능성이 낮으며, XRD 분석결과 Ag_2O , Ag 피크 모두 관찰되지 않았다. 같은 농도일 때 XRD intensity는 Ag의 피크가 Ag_2O 의 피크에 비해 상당히 크게 나타난다[Wang *et al.*, 2014]. 따라서 활성물질 Ag는 Ag_2O 의 형태로 촉매에 존재할 것으로 판단된다.

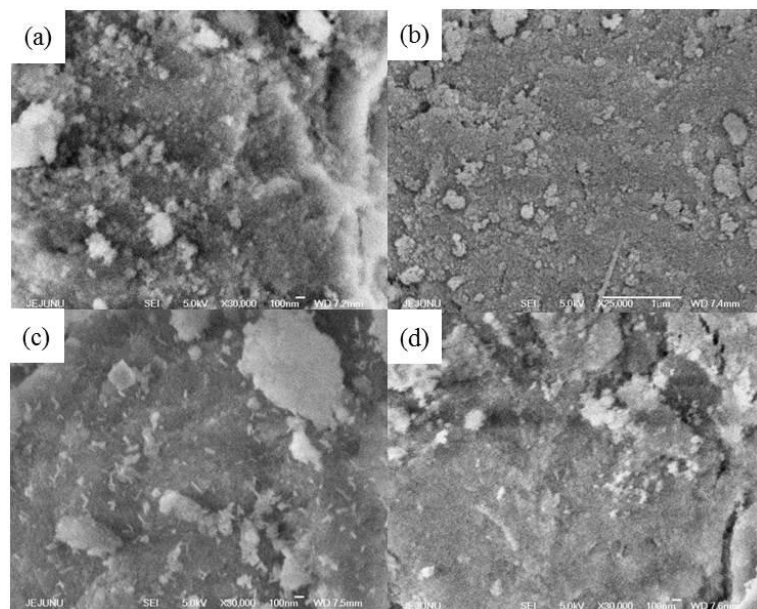


Fig. 12. Scanning electron microscope images of (a) $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (magnification: 30,000), (b) $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (magnification: 25,000), (c) $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (magnification: 30,000), and (d) $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (magnification: 30,000)

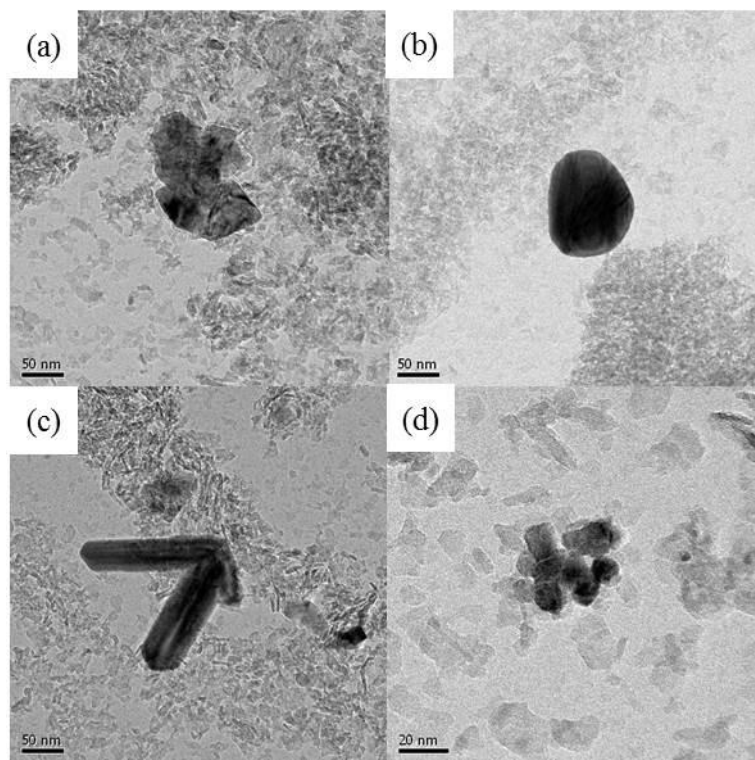


Fig. 13. Transmission electron microscope images of (a) $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and (d) $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

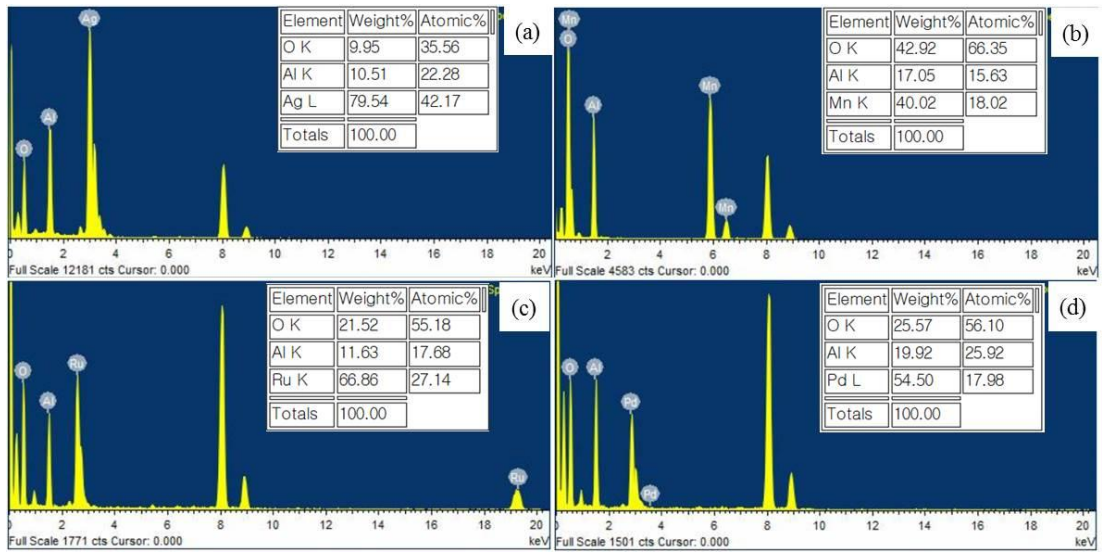


Fig. 14. EDS spectrum of (a) $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and (d) $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

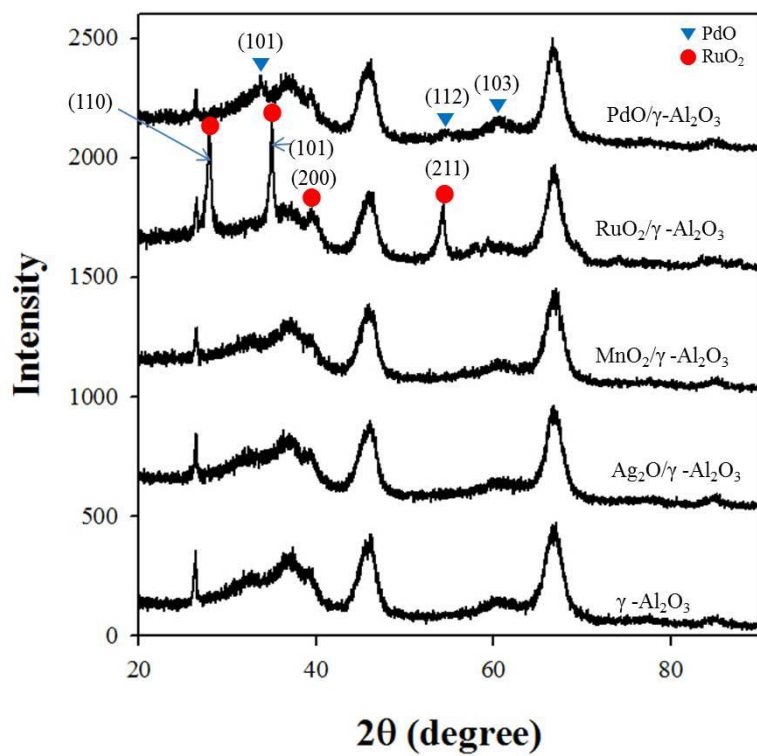


Fig. 15. XRD patterns of the different catalysts

2) 촉매의 물리적 특성

Fig. 16은 비표면적 분석기(Surface Area & Pore Size Analyzer, Autosorb-1-mp, USA)를 이용하여 촉매의 질소 흡/탈착 등온선을 나타낸 것이다. 모든 촉매의 질소 흡/탈착 분기점은 0.5 P/P₀이상의 높은 상대 압력범위에서 관찰되어 IUPAC에 정의된 전형적인 IV형상을 나타내었다[Zou *et al.*, 2009]. IV형상은 실리더 형태의 pore를 의미하며, γ -Al₂O₃에 활성물질을 담지한 경우 질소의 흡/탈착 분기점의 상대압력이 상승하였다. 상대압력 상승은 pore의 직경이 증가한 것을 의미한다. 또한 Ag₂O/ γ -Al₂O₃와 RuO₂/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃는 γ -Al₂O₃에 비해 volume absorbed가 증가하였는데 이는 pore의 전체 부피가 증가한 것을 의미하며, MnO₂/ γ -Al₂O₃의 경우 volume absorbed가 γ -Al₂O₃보다 감소한 것은 pore의 전체 부피가 감소한 것을 나타낸다.

Fig. 17은 촉매의 BJH pore 사이즈 분포를 나타낸 것이다. γ -Al₂O₃의 경우 pore반지름 분포는 2~4 nm로 측정되었으며, 활성물질을 담지한 경우에는 2~6 nm로 나타났다. 또한 pore의 평균 반지름은 γ -Al₂O₃의 경우 2.8 nm에서 Ag₂O/ γ -Al₂O₃ (3.26 nm) RuO₂/ γ -Al₂O₃ (3.26 nm), MnO₂/ γ -Al₂O₃ (3.26 nm), PdO/ γ -Al₂O₃ (3.92 nm)로 증가하였다. 이는 함침법으로 촉매를 제조하는 과정에서 γ -Al₂O₃의 pore에 물이 흡착되어 있다가 소성과정에서 팽창하면서 pore layer가 파괴되거나 pore의 부피가 팽창한 것으로 판단된다. 촉매 종류에 따른 비표면적과 pore반지름 등 물리적 특징은 Table 6에 나타나있다.

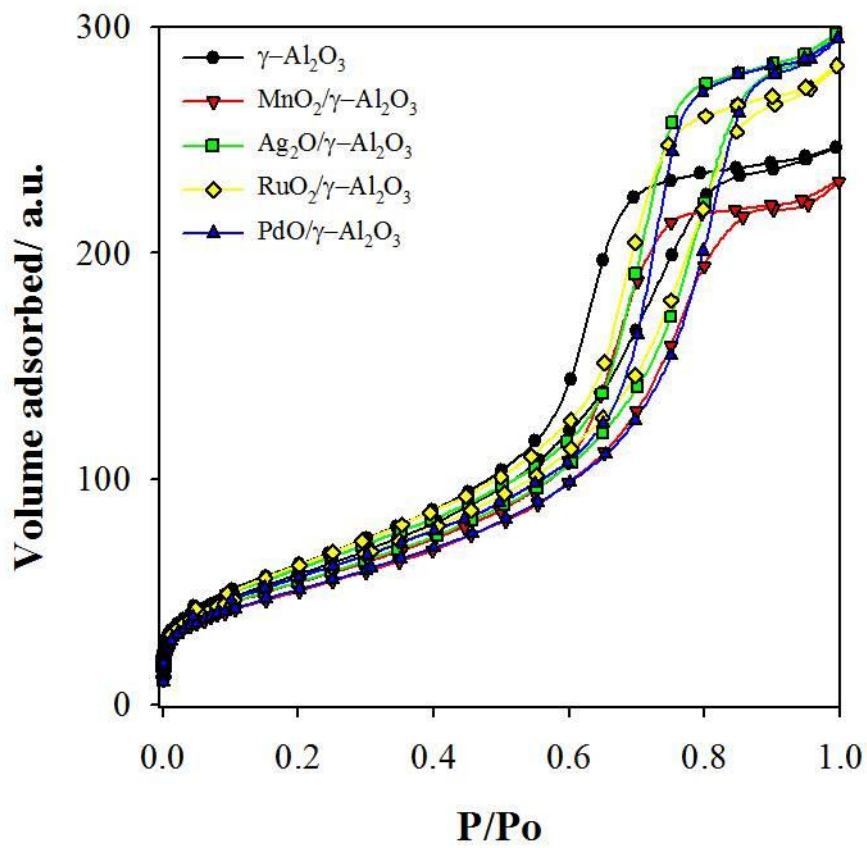


Fig. 16. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the different catalysts

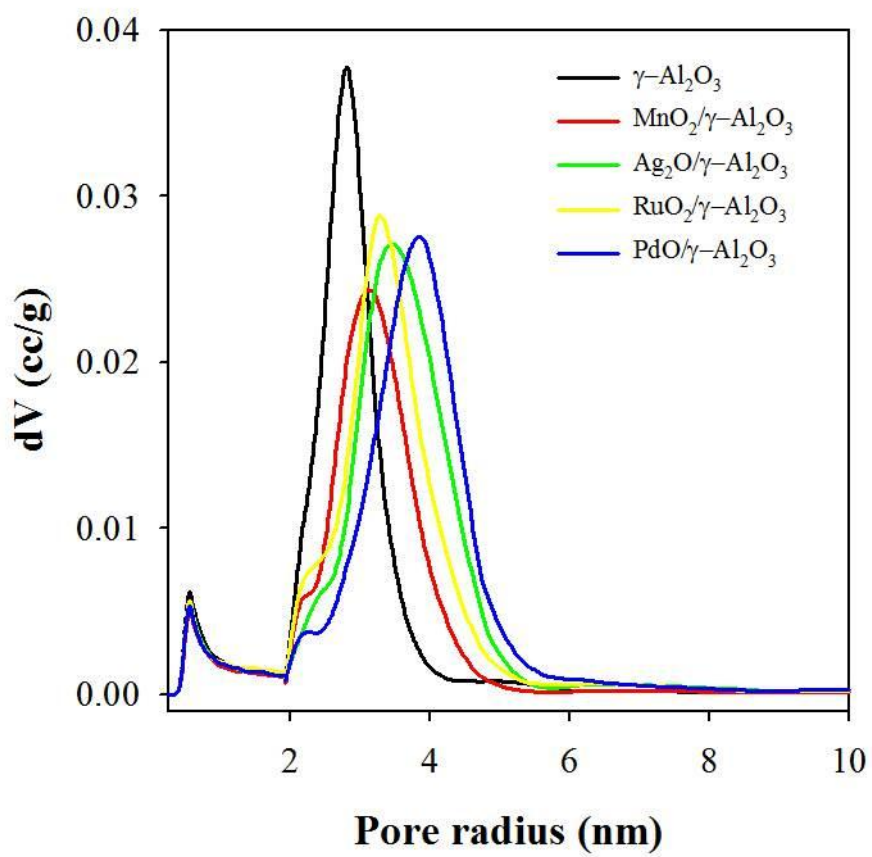


Fig. 17. BJH pore size distribution of the different catalysts

Table 6. Physical structure data of the different catalysts

	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Slope	15.784	18.3480	16.8560	15.8660	18.1550
Intercept	0.2981	0.3012	0.2968	0.3567	0.2939
Correlation coefficient, r	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
C constant	53.949	61.918	57.791	45.478	62.767
Surface Area (m ² /g)	216.54	186.73	203.03	214.66	188.768
Pore Volume (cc/g)	0.388	0.365	0.470	0.445	0.469
Pore Radius Dv(r) (nm)	2.8103	3.2608	3.2595	3.2610	3.9156

3. n-heptane 제거 특성

1) 촉매 종류에 따른 n-heptane 제거 특성

본 연구에서는 반응기 외부로 유리섬유로 단열하여 플라즈마 발생시 생성되는 열이 외부로 방출되는 것을 최소화하였다. Jo *et al.* (2013)에 의하면 반응기를 단열하지 않은 경우 탄소 밸런스가 감소하는데, 이는 탄소가 polymer-like 되면서 고체 침전물이 생성되거나 증기압이 낮은 유기산 등의 화합물을 형성하기 때문이라고 하였다[Gandhi *et al.*, 2013; Schiorlin *et al.*, 2009]. Gandhi *et al.* (2013)는 FT-IR을 이용하여 저온 플라즈마-촉매 반응기를 단열하지 않은 경우 촉매표면에 탄화수소 침전물이 존재하는 것을 확인하였다. 촉매표면에 탄화수소 침전물이 존재하게 되면 촉매활성이 저하되고, 제거효율이 낮아지게 된다. 하지만 저온 플라즈마-촉매 반응기를 단열하여 반응기 내부온도가 높아지게 되면 촉매활성 및 제거효율이 향상되며, 온도상승으로 오존 발생량도 현저하게 감소하게 된다[Jo and Mok, 2014]. 또한 Jo *et al.* (2014)에 의하면 반응기를 단열한 결과 촉매표면에 탄화수소 침전물이 흡착하더라도 고분자화되기 전에 빠르게 산화되어 촉매표면이 깨끗하게 유지된다고 하였다.

Fig. 18은 저온 플라즈마-촉매 반응기 내부에 γ -Al₂O₃를 충전하여 에너지 밀도 증가에 따른 방전전압과 반응기 내부의 온도변화를 측정한 결과이다. 방전전압과 반응기 내부온도는 플라즈마 방전 시작 30분 후에 측정하였다. Fig. 18에서 보는 바와 같이 에너지 밀도가 증가함에 따라 방전전압과 반응기 내부의 온도는 상승하였다. 에너지 밀도가 80 J L⁻¹일 때 피크전압은 18 kV, 반응기 내부온도는 70°C이었으며, 에너지 밀도가 540 J L⁻¹에서는 피크전압 32 kV, 반응기 내부온도는 280°C까지 상승하였다.

Fig. 19는 저온 플라즈마-촉매 반응기에 다양한 촉매를 사용하여 에너지 밀도 변화에 따른 n-heptane 제거 실험을 수행한 결과이다. No catalyst는 플라즈마가 발생하는 영역에 아무것도 충전하지 않은 상태를 의미한다. n-heptane의 제거효율을 아래의 식 (26)과 같이 계산할 수 있다.

$$\text{Decomposition efficiency} = \frac{(\text{n-heptane}_{\text{input}} - \text{n-heptane}_{\text{output}})}{\text{n-heptane}_{\text{input}}} \times 100 \quad (26)$$

Fig. 19에서 보는 바와 같이 No catalyst, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 사용한 경우 n-heptane의 제거효율은 거의 비슷하게 측정되었으며, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 다른 촉매를 사용한 경우에 비해 제거효율이 약 20% 이상 높게 나타났다. $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 제거효율이 상승하는 것은 다른 촉매에 비해 플라즈마 발생강도가 강하게 나타나기 때문인 것으로 판단된다. 플라즈마 발생강도는 방전 갭 사이의 충전물에 의존하며, ICCD 카메라를 이용하여 방전 특성을 확인할 수 있다[Gallon *et al.*, 2011]. Kim and Ogata (2011)에 따르면 ICCD 카메라로 플라즈마 발생장면을 촬영한 결과 촉매의 종류에 따라 발생강도가 차이를 보이며, 플라즈마 발생 강도가 강할수록 제거효율이 향상되었다고 하였다.

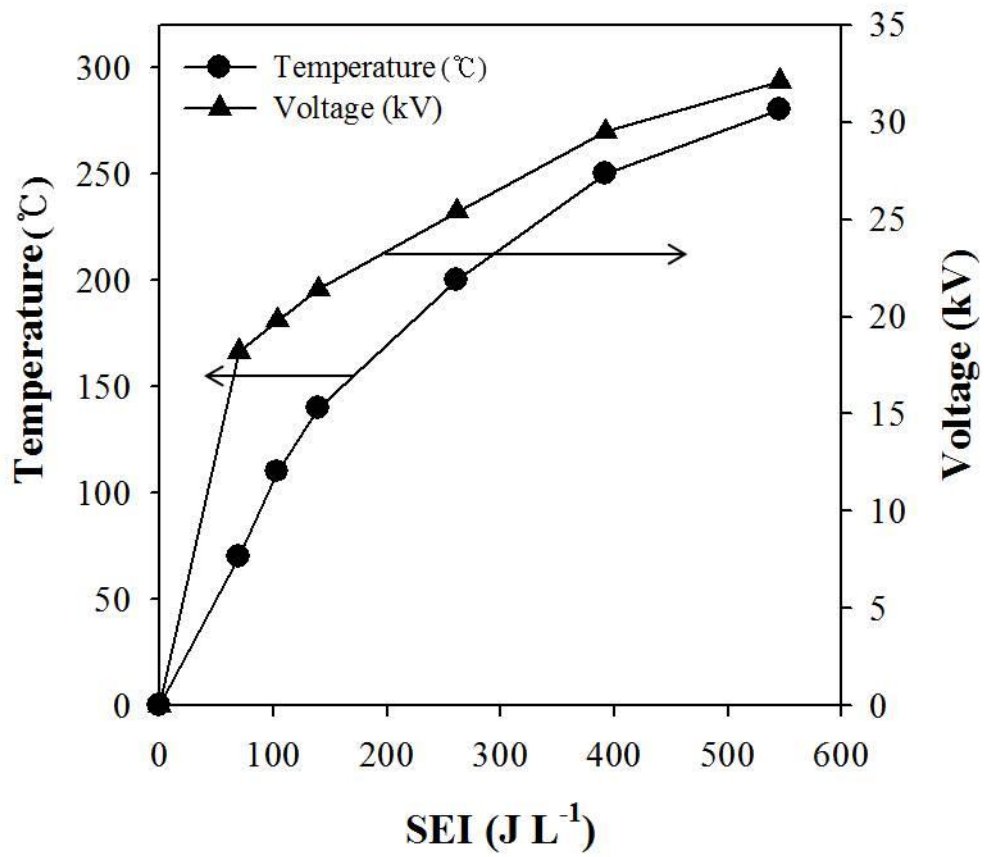


Fig. 18. Dependence of the reactor temperature and discharge voltage on the SEI (insulation)

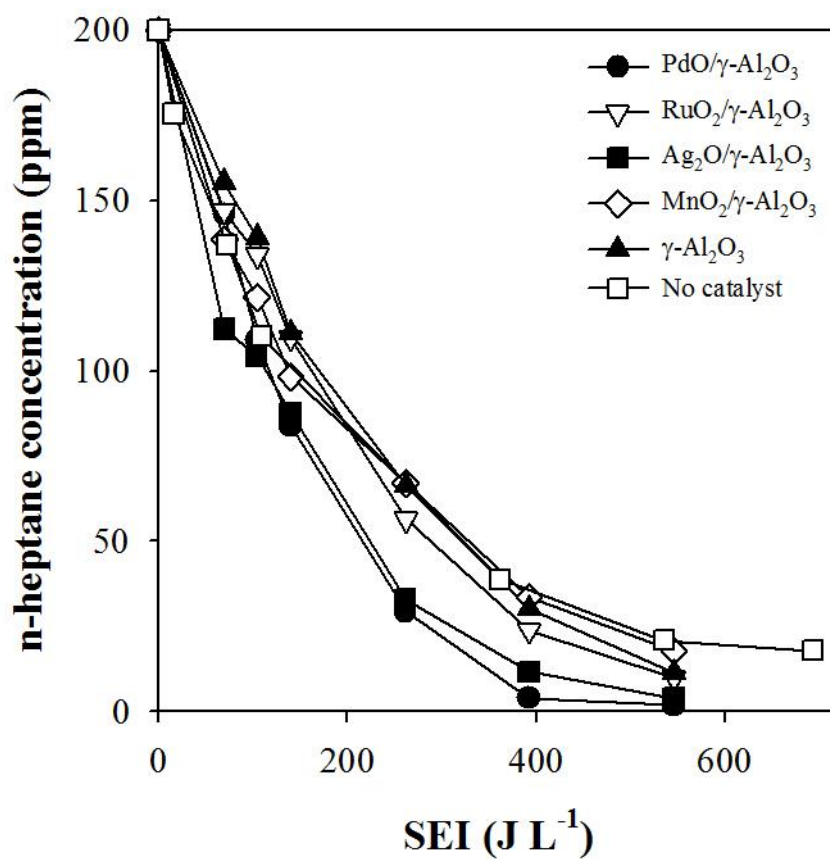
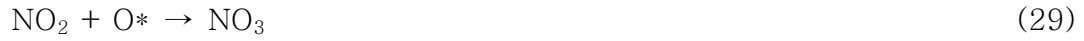


Fig. 19. Effect of SEI on the decomposition of n-heptane for different catalysts

2) 촉매 종류에 따른 n-heptane 분해 부산물

Fig. 20은 Fig. 19의 n-heptane 제거 과정에서 생성된 일산화탄소를 측정한 결과이다. Fig. 20에서 보는 바와 같이 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 에너지 밀도 540 J L^{-1} 에서 일산화탄소 농도가 650 ppm으로 No catalyst, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우와 비슷하게 측정되었으며, $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 450 ppm의 일산화탄소가 발생하였다. $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 에너지 밀도가 낮은 상태에서는 농도가 증가하지만, $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용할 경우 약 400 J L^{-1} 에서, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 250 J L^{-1} 에서 일산화탄소 농도가 감소하는 현상이 발생하였다. 특히, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 일산화탄소 발생량이 50 ppm 이하로 나타났다. $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 n-heptane이 분해하는 과정에서 생성되는 일산화탄소가 감소하는 것은 플라즈마 발생과정에서 촉매활성이 나타났기 때문이다. Fig. 21은 Fig. 19의 n-heptane 제거 과정에서 NO_2 의 농도를 측정한 결과이다. 질소 산화물은 n-heptane의 분해와 독립적으로 일어난다. 공기분위기(산소 20%, 질소 80%)에서 플라즈마를 발생시키면 NO_x 가 생성된다. N_2O 는 O_2 와 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma^+_{g,1})$ 의 반응 및 NO_2 와 N radical 반응에 의해 생성되며, 플라즈마 방전시 공기중에 N_2 와 O_2 가 존재할 경우 반드시 질소 산화물(N_2O , NO , NO_2)이 생성된다[Durme *et al.*, 2007; Harling *et al.*, 2005; Ricketts *et al.*, 2004]. 플라즈마에 의해 발생하는 NO_x 는 에너지 밀도와 온도에 밀접한 관련이 있다. 식 (27)~(36)는 플라즈마에 의해 NO_2 가 생성 및 제거되는 반응을 나타낸 것이다[Durme *et al.*, 2007].



위에서 보는 바와 같이 과잉의 OH라디칼, 오존, 산소 라디칼이 존재하면 NO₂가 생성되지만, 수분이 존재할 경우 수분은 NO_x생성의 방해요인으로 작용하여 NO_x의 생성량이 감소하게 된다[Durme et al., 2007]. Fig. 21에서 보는 바와 같이 MnO₂/γ-Al₂O₃를 사용한 경우 NO₂의 농도가 가장 높았으며, PdO/γ-Al₂O₃와 RuO₂/γ-Al₂O₃를 사용한 경우에는 에너지 밀도가 증가함에 따라 NO₂의 농도가 증가하다가 400 J L⁻¹ 이상에서는 감소하는 현상이 나타났다.

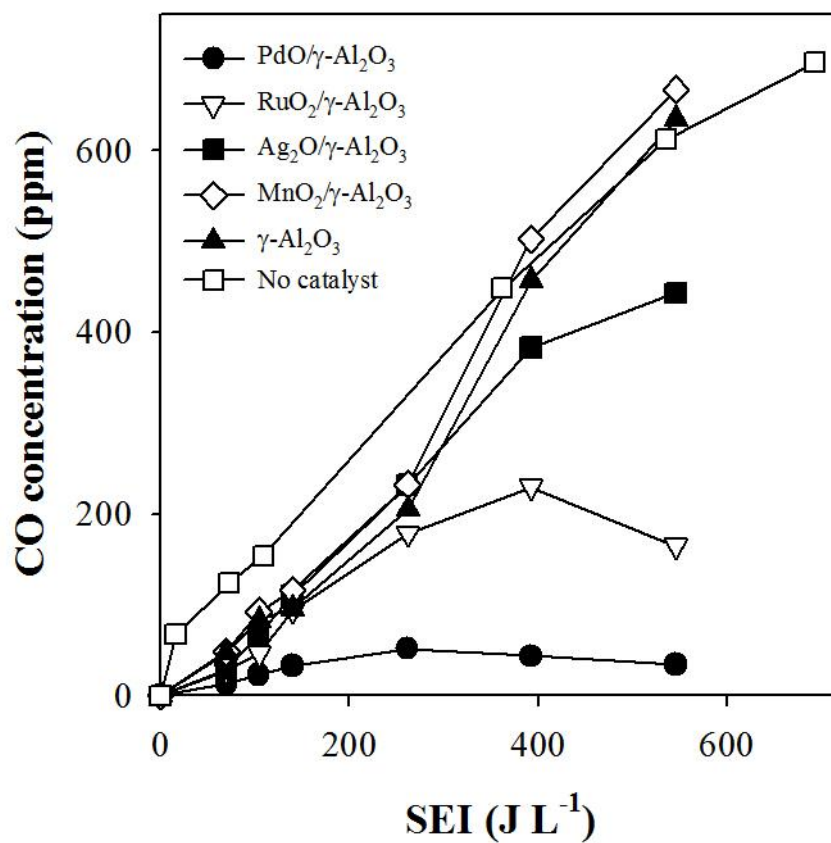


Fig. 20. Behavior of the CO distribution for different catalysts on the decomposition of n-heptane

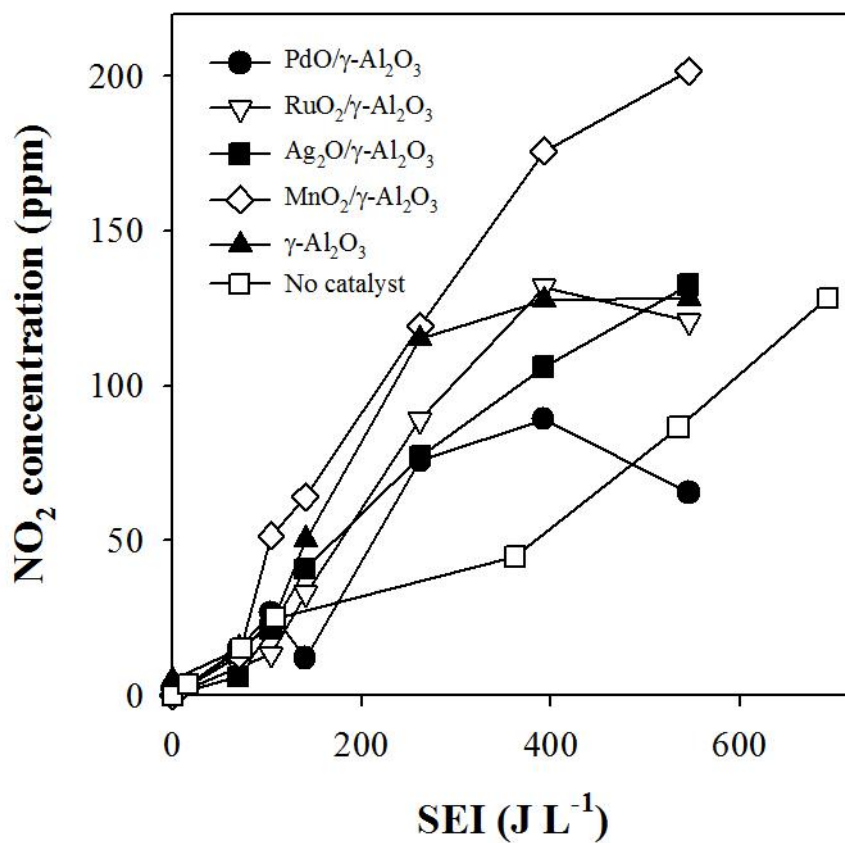
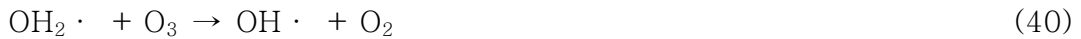
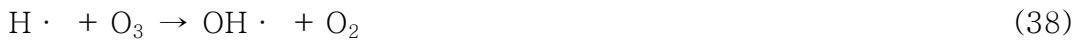


Fig. 21. Behavior of the NO₂ distribution for different catalysts on the decomposition of n-heptane

3) 수분의 영향

Fig. 22은 수분 주입량 변화에 따른 n-heptane의 농도변화를 나타낸 것이다. 촉매는 n-heptane 분해실험에서 가장 우수한 것으로 판단된 PdO/ γ -Al₂O₃를 사용하였다. Fig. 22에서 보는 바와 같이 수분이 주입된 경우 건조한 공기를 사용한 경우에 비해 n-heptane의 제거효율이 0~10% 향상되는 경향을 나타내었다. 하지만 0.3% 이상에서는 제거효율이 거의 비슷하였다. 수분이 존재할 경우 아래의 식 (37)~(40)과 같이 플라즈마 반응에 의해 생성된 오존(Oxidation potential: 2.07 V)이 산화력이 더욱 강한 OH라디칼(Oxidation potential: 2.80 V)로 변하여 휘발성 유기화합물의 산화를 촉진시킬 수 있다[Jiang *et al.*, 2015; Karuppiah *et al.*, 2012].



그러나 한편으로는 수분이 존재할 경우 전계 강도 및 전하 캐리어의 이동을 저하시켜 전자 에너지 및 플라즈마에 의해 생성되는 활성 산화종이 감소하여 대기오염물질 제거효율을 저하시키고, 오존 및 NO_x 등과 같은 부산물의 생성을 억제시킬 수도 있다[Durme *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2015].

Fig. 23은 Fig. 22와 동일한 조건에서 n-heptane의 제거과정에서 생성되는 일산화탄소의 농도를 분석한 결과이다. 분석결과 수분함량이 증가할수록 일산화탄소 발생량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일산화탄소가

촉매표면에 흡착된 산소원자와 반응하여 산화되는 과정에서 수분이 일산화탄소와 경쟁흡착 하여 일산화탄소가 산소원자와 반응하는 것을 방해하기 때문이다. 일산화탄소 산화반응 과정에서 수분이 존재할 경우 수분이 촉매표면에 흡착하여 촉매의 활성점을 막을 뿐만 아니라 표면에서 CO-H₂O 결합을 형성하여 CO전환율을 감소시킨다[엄, 2011].

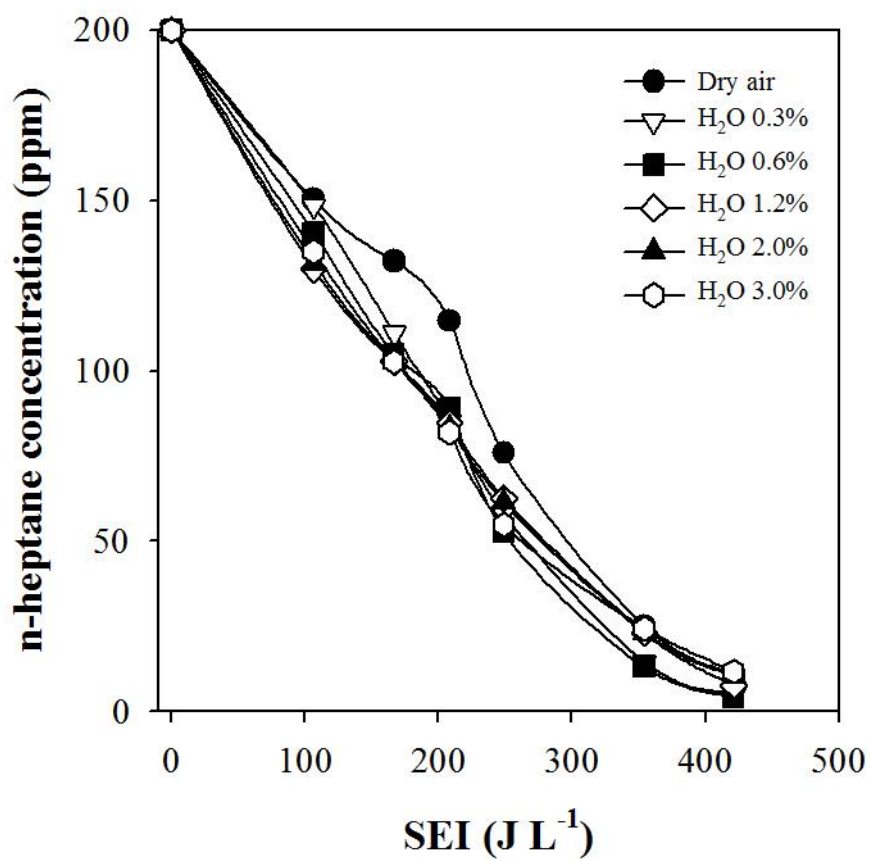


Fig. 22. Effect of humidity on the decomposition of n-heptane when the PdO/ γ -Al₂O₃ was used

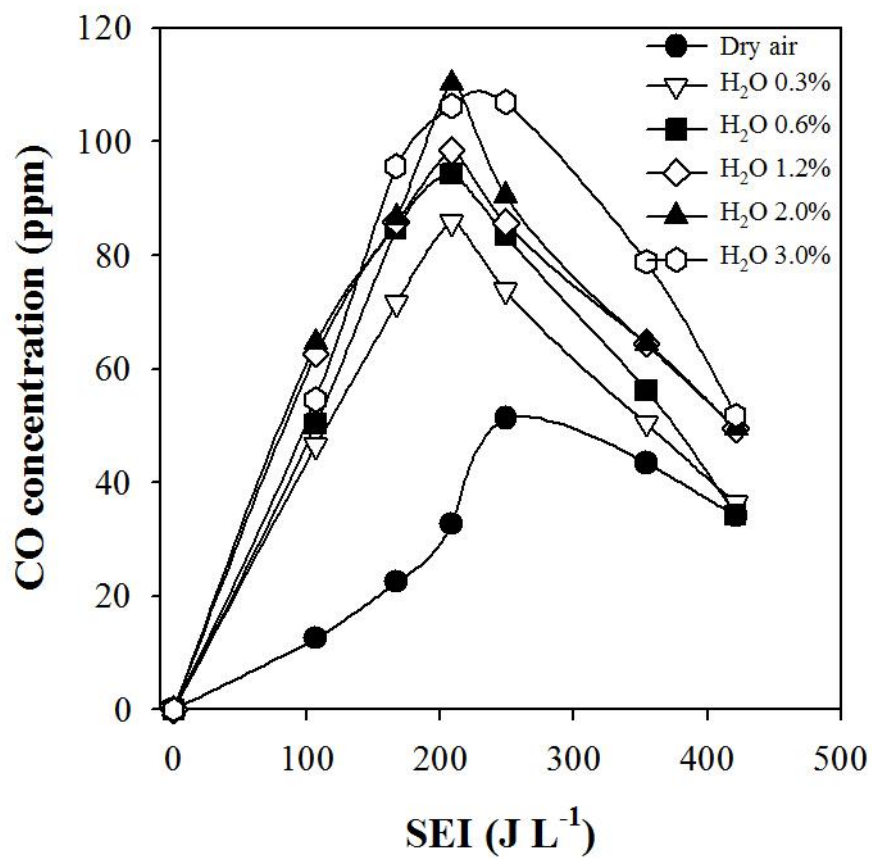


Fig. 23. Behavior of the CO distribution for different humidity on the decomposition of n-heptane

4) PdO농도의 영향

Fig. 24는 PdO/ γ -Al₂O₃의 PdO농도변화에 따른 n-heptane의 농도를 나타낸 그래프이다. Pd는 백금족원소로 가격이 비싸며, 촉매로 사용할 경우 시간이 경과함에 따라 자연소모 되는 현상이 발생하게 된다. 따라서 PdO 담지량을 최소화하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 PdO의 담지량을 Pd기준으로 0.005~2wt%로 하여 n-heptane의 제거실험을 수행하였다. Fig. 24에서 보는 바와 같이 PdO 담지량이 증가할수록 n-heptane의 제거효율은 상승하였으며, γ -Al₂O₃(Pd 0wt%)와 PdO/ γ -Al₂O₃(Pd 2wt%)를 비교한 결과 에너지 밀도 250 J L⁻¹에서 n-heptane 제거량이 최대 40 ppm이상 차이를 보였다. 또한 n-heptane 분해과정에서 발생하는 일산화탄소 농도를 측정한 결과 Fig. 25와 같이 나타났다. γ -Al₂O₃(Pd 0wt%)의 경우 에너지 밀도 540 J L⁻¹에서 일산화탄소 생성량은 650 ppm으로 확인된 반면 Pd 담지량이 0.3~2wt% 일 때 일산화탄소 생성량은 50 ppm으로 나타났다. Pd 담지량이 0.005%로 아주 낮은 농도에서도 γ -Al₂O₃(Pd 0wt%)에 비해 65% 이상의 일산화탄소 감소효과를 볼 수 있었다. 이와 같이 PdO/ γ -Al₂O₃는 시간이 경과함에 따라 발생하는 자연소모 현상에 의해 농도가 낮아지더라도 촉매의 활성을 나타낼 것으로 확인되었다.

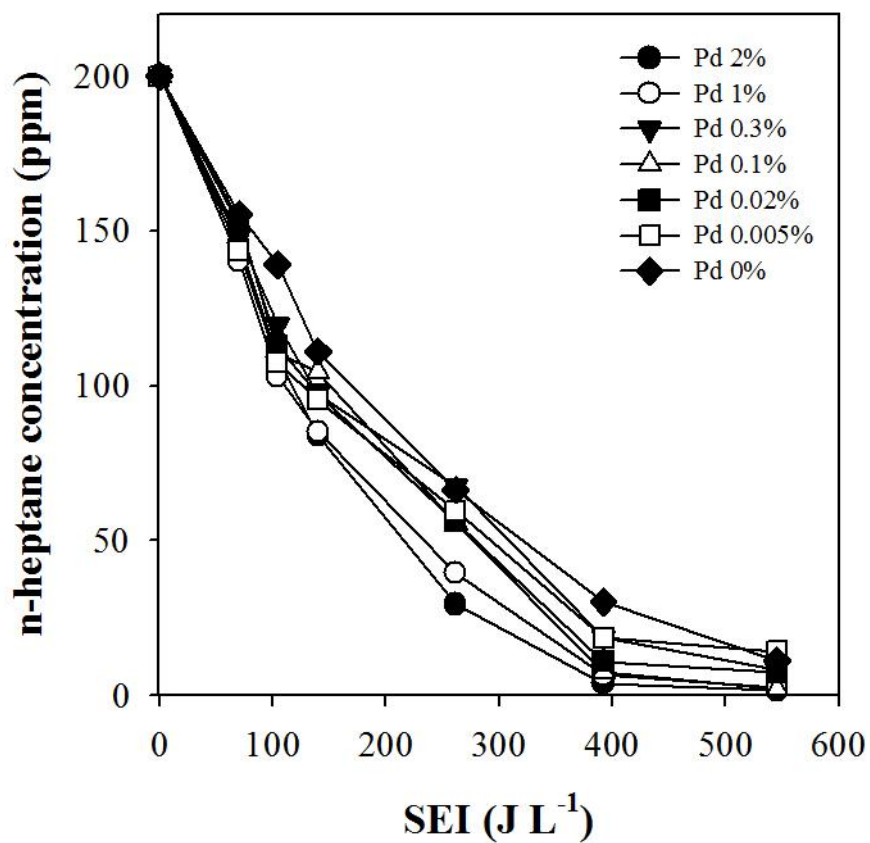


Fig. 24. Effect of Pd on the decomposition of n-heptane when the PdO/ γ -Al₂O₃ was used

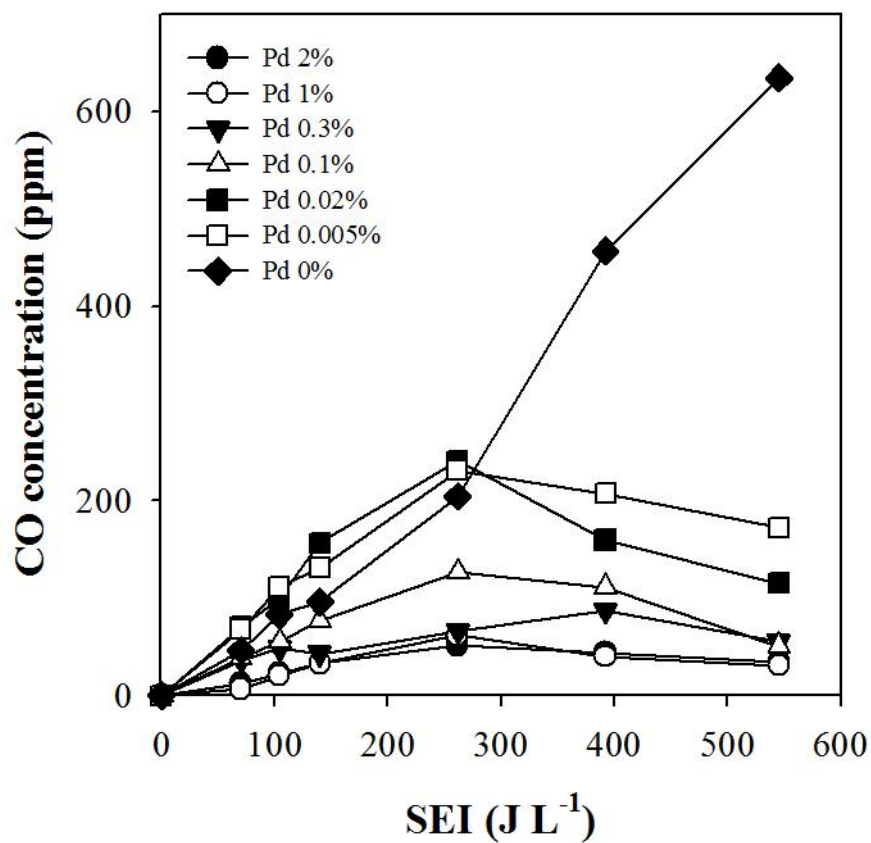


Fig. 25. Behavior of the CO distribution for different concentration of Pd on the decomposition of n-heptane

4. 일산화탄소 제거 특성

저온 플라즈마를 사용하여 휘발성 유기화합물을 제거할 경우 분해 부산물로 오존 및 NO_x와 함께 많은 일산화탄소가 발생된다 [Durme *et al.*, 2008; Jo and Mok, 2014; Jo *et al.*, 2013]. 또한 많은 대기오염물질 배출원에서 휘발성 유기화합물과 일산화탄소가 동시에 배출되는 경우가 많다 [Larsson and Andersson, 1998; Ozil *et al.*, 2009]. 따라서 휘발성 유기화합물 분해과정에서 일산화탄소 및 오존, NO_x의 배출량을 최소화하는 방안을 강구하여야 한다.

본 절에서는 다양한 촉매를 이용하여 일산화탄소의 제거 특성을 파악하였다. 일산화탄소 제거실험은 앞 절의 n-heptane 제거 특성 연구에서 사용한 γ -Al₂O₃, MnO₂/ γ -Al₂O₃, Ag₂O/ γ -Al₂O₃, RuO₂/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃를 사용하였다. 일산화탄소 초기 농도는 1,000 ppm으로 하였으며, 에너지 밀도는 0~540 J L⁻¹으로 변화시켰다. 일산화탄소의 제거효율은 아래의 식으로 계산할 수 있다

$$\text{Decomposition efficiency} = \frac{(\text{CO}_{\text{input}} - \text{CO}_{\text{output}})}{\text{CO}_{\text{input}}} \times 100 \quad (41)$$

Fig. 26은 저온 플라즈마-촉매 반응기에 다양한 촉매를 충전하여 에너지 밀도 증가에 따른 일산화탄소 농도를 나타낸 그래프이다. Fig. 26에서 나타난 것과 같이 일산화탄소의 제거효율은 PdO/ γ -Al₂O₃ > RuO₂/ γ -Al₂O₃ > MnO₂/ γ -Al₂O₃ > (Ag₂O/ γ -Al₂O₃ = γ -Al₂O₃ = No catalyst)로 확인되었다. 저온 플라즈마-촉매 공정을 이용하여 n-heptane을 제거한 경우 에너지 밀도 540 J L⁻¹에서 촉매의 종류에 관계없이 제거효율이 90% 이상으로 나타났으나,

일산화탄소 제거효율은 촉매의 종류에 따라 큰 차이를 보였다. 이는 일산화탄소의 제거 특성이 n-heptane 제거 특성에 비해 촉매의존성이 큰 것을 의미한다. Fig. 26에서 보는 바와 같이 $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 540 J L^{-1} 에서 일산화탄소 제거 효율은 10%이었으며, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 20%이었다. $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 오존 분해 촉매로 사용되는 것으로 일산화탄소 분해과정에 촉매활성이 나타나지 않는다. 따라서 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 플라즈마에 의해 발생된 활성 산화종, 전자 및 라디칼 등에 의해 일산화탄소가 산화된 것이다. 하지만 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 과 $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 에너지 밀도가 증가함에 따라 일산화탄소의 농도가 급격하게 감소하는 현상을 보였다. $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 400 J L^{-1} 에서, $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 540 J L^{-1} 에서 일산화탄소가 거의 100% 제거되었다. 즉, 일산화탄소는 플라즈마에 의해 발생하는 활성 산화종 및 라디칼 등에 의한 산화보다 촉매표면의 촉매활성에 의해 산화되는 것이다.

일반적인 촉매 반응 메커니즘은 반응물(일산화탄소와 산소) 모두 촉매표면에 흡착된 후 활성화 되는 L-H 메커니즘과 반응물 중 하나의 물질만 촉매표면에 흡착된 후 활성화되어 다른 하나의 물질과 반응하는 R-E 메커니즘으로 나눌 수 있다. 이에 따라 일산화탄소와 산소의 흡착 및 산화특성을 확인하기 위해 하나의 물질(일산화탄소 또는 산소)은 촉매에 흡착시키고 다른 하나의 물질(일산화탄소 또는 산소)을 주입하면서 산화특성을 파악하였다. Fig. 27은 반응기 내부에 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 충전하여 온도변화에 따른 일산화탄소 발생량을 측정한 결과이다. 반응기의 온도는 $30\sim 550^\circ\text{C}$ 까지 변화시켰으며, 반응기의 온도가

550°C 이상으로 증가할 경우 γ -Al₂O₃가 α -Al₂O₃로 변형될 우려가 있다. Fig. 27의 붉은 실선은 상온에서 산소 20% (balance Ar) 기체를 30분 동안 50 ml min⁻¹의 속도로 반응기 내부에 주입하여 흡착시킨 후 30분 동안 아르곤 기체를 50 ml min⁻¹의 속도로 주입하여 촉매에 흡착되지 않은 산소를 배출시켰다. 산소가 흡착된 반응기 내부에 일산화탄소 20% (balance Ar) 기체를 20 ml min⁻¹의 속도로 주입하면서 5 °C min⁻¹의 승온조건으로 온도를 상승시키는 과정에서 발생하는 이산화탄소를 측정 한 결과이다.

검은 실선은 위와 같은 조건을 반대로 일산화탄소를 흡착시키고 온도를 상승시키는 과정에서 산소를 주입하면서 발생하는 이산화탄소를 측정 한 것이다. 일산화탄소의 산화에 의해 발생하는 이산화탄소는 FT-IR을 이용하여 측정하였으며 이산화탄소는 파수 2,360 cm⁻¹에서 최대 흡광도를 나타내었다. Fig. 27에서 보는 바와 같이 산소를 흡착시킨 후 일산화탄소를 주입한 경우에는 200°C, 400°C에서 이산화탄소 피크가 확인되었으며, 일산화탄소를 흡착시킨 후 산소를 주입한 경우에는 400°C에서만 이산화탄소의 피크가 확인되었다. 따라서, 200°C에서는 산소가 PdO/ γ -Al₂O₃에 흡착되었다가 촉매활성에 의해 해리되고 활성화된 후 일산화탄소와 반응하여 이산화탄소가 생성된 것으로 판단되며, 400°C에서는 촉매에 화학적 흡착된 산소 또는 일산화탄소가 주입되는 상대 기체와 반응하여 이산화탄소가 발생한 것으로 판단된다. 즉, 200°C에서는 R-E 메커니즘에 의한 반응이 일어난 것이고 400°C에서는 L-H 메커니즘에 의한 반응이 발생하는 것으로 판단된다.

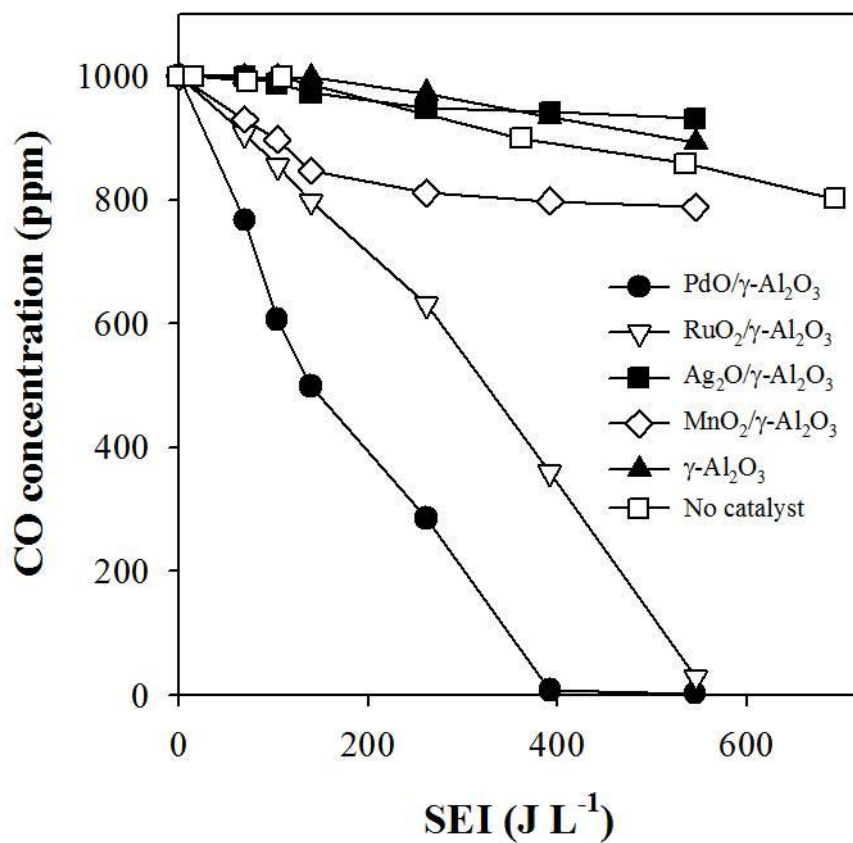


Fig. 26. Effect of SEI on the decomposition of CO for different catalysts

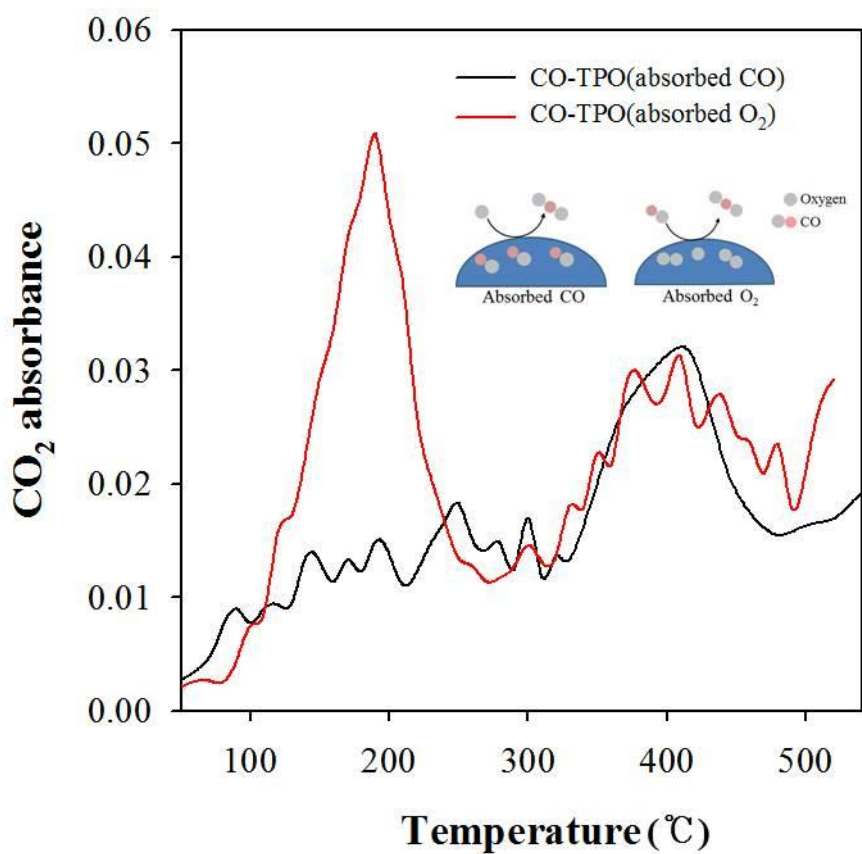


Fig. 27. Comparison of CO₂ absorbance of the CO-TPO (adsorbed CO) and CO-TPO (adsorbed O₂)

5. n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 특성

1) 촉매의 종류에 따른 영향

앞에서 언급한 바와 같이 저온 플라즈마를 이용하여 휘발성 유기화합물을 분해할 경우 부산물로 일산화탄소가 생성되며, 오염물질 배출시설에서 휘발성 유기화합물과 일산화탄소가 함께 배출되는 경우도 많다. 따라서 휘발성 유기화합물과 일산화탄소를 동시에 제거할 필요가 있다.

Fig. 28은 저온 플라즈마-촉매 반응기에 다양한 촉매를 충전하여 에너지 밀도 변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소의 농도를 관찰한 것이다. n-heptane의 초기농도는 200 ppm, 일산화탄소의 초기농도는 1,000 ppm, 산소농도는 10% (balance N₂)가 되도록 설정하였다. 반응기에 주입되는 기체의 전체 유량은 5 L min⁻¹, 반응기에 충전된 촉매의 양은 20 g(공간속도 12,000 hr⁻¹)이었다. Fig. 28 (a)는 n-heptane의 농도를 나타낸 것으로 촉매 변화에 따른 n-heptane의 농도변화는 10%이내로 큰 차이를 나타내지 않았다. Jo *et al.* (2014)에 의하면 반응기를 단열한 상태에서 촉매의 변화에 따른 IPA의 제거효율은 큰 차이가 없었으며, 에너지 밀도의 변화에 의해서만 제거효율의 차이를 보인다고 하였다. Fig. 28 (b)는 일산화탄소의 농도를 나타낸 것으로 촉매 종류에 따른 일산화탄소 농도변화는 큰 차이를 보였다. Ag₂O/ γ -Al₂O₃와 MnO₂/ γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, No catalyst의 경우 에너지 밀도가 증가할 경우 일산화탄소 농도는 초기농도에 비해 오히려 증가하였고, PdO/ γ -Al₂O₃와 RuO₂/ γ -Al₂O₃는 일산화탄소 농도가 감소하였다. Ag₂O/ γ -Al₂O₃와 MnO₂/ γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, No catalyst의 경우에는 n-heptane의 분해과정에서 발생하는 일산화탄소 농도가 플라즈마 방전에 의해 제거되는 일산화탄소 농도보다 많이

생성되어 일산화탄소 농도가 증가하는 것이다. 앞에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 n-heptane과 일산화탄소를 따로 따로 제거실험을 수행한 결과 에너지 밀도 540 J L^{-1} 에서 n-heptane 제거과정에서 발생하는 일산화탄소는 약 650 ppm인 반면, 일산화탄소 제거실험에서 감소한 일산화탄소는 200 ppm에 불과하였다. 따라서 일산화탄소 농도가 상승하게 되는 것이다. PdO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 RuO₂/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 플라즈마 발생과정에서 반응기 내부의 온도 상승으로 인해 촉매가 활성화되어 n-heptane 제거와 동시에 일산화탄소가 산화되었다. PdO와 RuO₂의 촉매활성 온도는 약 150°C이지만 플라즈마가 발생되면 반응기 내부의 온도가 150°C이하에서도 촉매가 활성화되어 일산화탄소가 산화되며, 플라즈마에 의해 생성되는 전자 및 라디칼 등의 영향에 의해서도 일산화탄소가 산화된다.

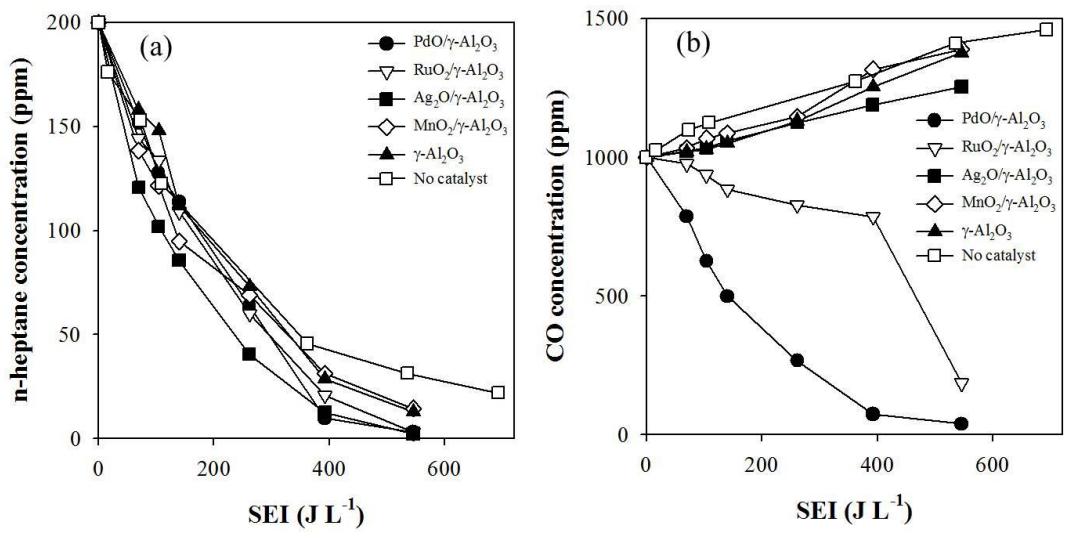


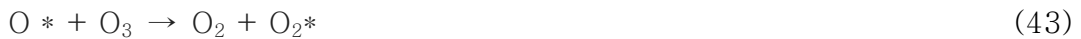
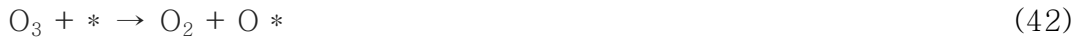
Fig. 28. Effect of the SEI on the decomposition of n-heptane and CO for different catalysts (a) n-heptane, (b) CO

2) 촉매 종류에 따른 n-heptane과 일산화탄소 분해 부산물

Fig. 29는 Fig. 28의 n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 과정에서 발생하는 이산화탄소를 측정된 것이다. Fig. 28에서 No catalyst와 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에 n-heptane과 일산화탄소의 제거효율은 비슷하게 측정되었으나, 이산화탄소 농도는 큰 차이를 보였다. Fig. 29를 보면 에너지 밀도 540 J L^{-1} 에서 $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 이산화탄소의 농도가 1,200 ppm으로 측정되었으나, No catalyst의 경우에는 이산화탄소의 농도가 400 ppm이었다. 즉, $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 n-heptane이 분해되는 과정에서 탄화수소가 대부분 일산화탄소와 이산화탄소로 산화된 반면, No catalyst의 경우에는 n-heptane이 분해되는 과정에서 일산화탄소와 이산화탄소 이외의 중간 생성물로 변환 것으로 판단된다. Fig. 29에서 보면 에너지 밀도 540 J L^{-1} 에서 이산화탄소 선택도는 $\text{No catalyst} < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 순으로 높게 나타났다.

Fig. 30은 n-heptane과 일산화탄소 동시 제거과정에서 발생된 이산화질소(NO_2)와 오존(O_3)을 분석한 결과이다. Fig. 30 (a)는 이산화질소의 발생량을 측정된 것으로 에너지 밀도가 증가함에 따라 농도는 증가하는 경향을 보였다. n-heptane과 일산화탄소 동시 제거과정에서 생성된 이산화질소의 농도는 n-heptane 단독 제거과정에서 생성된 이산화질소의 농도와 비슷하였다. 즉 이산화질소의 농도는 에너지 밀도와 n-heptane의 농도에 의존하는 것으로 판단된다. Fig. 30 (b)는 오존농도를 측정된 것으로 에너지 밀도가 100 J L^{-1} 일 때 발생하는 오존농도가 가장 높았고, 그 이상 에너지 밀도가 증가하면

오존농도가 오히려 감소하였다. 이와 같은 이유는 에너지 밀도가 증가하면서 반응기 내부의 온도가 상승하여 오존이 분해되는 것으로 반응기 내부에 촉매를 충전한 경우 농도차이를 보이기는 하지만 약 400 J L^{-1} (240°C) 이상에서 오존이 모두 분해되었고, No catalyst의 경우 540 J L^{-1} (280°C) 이상에서 오존이 측정되지 않았다. 에너지 밀도가 100 J L^{-1} 일 때 발생하는 오존농도는 No catalyst의 경우 약 210 ppm으로 가장 높았고 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 순으로 나타났다. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 No catalyst에 비해 오존농도가 약 60% 이상 감소하였는데, Sano *et al.* (2006)에 의하면 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 오존분해에 효과적인 촉매라고 하였다. 오존농도는 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 가장 낮았으며 오존농도가 20 ppm 이하로 나타났다. $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 의한 오존 분해 반응은 식 (42)~(45)와 같이 요약 될 수 있다 [Li *et al.*, 1998].



여기서 *는 촉매표면의 활성점을 나타내며, O*는 활성점에 흡착된 상태의 산소원자를 의미한다.

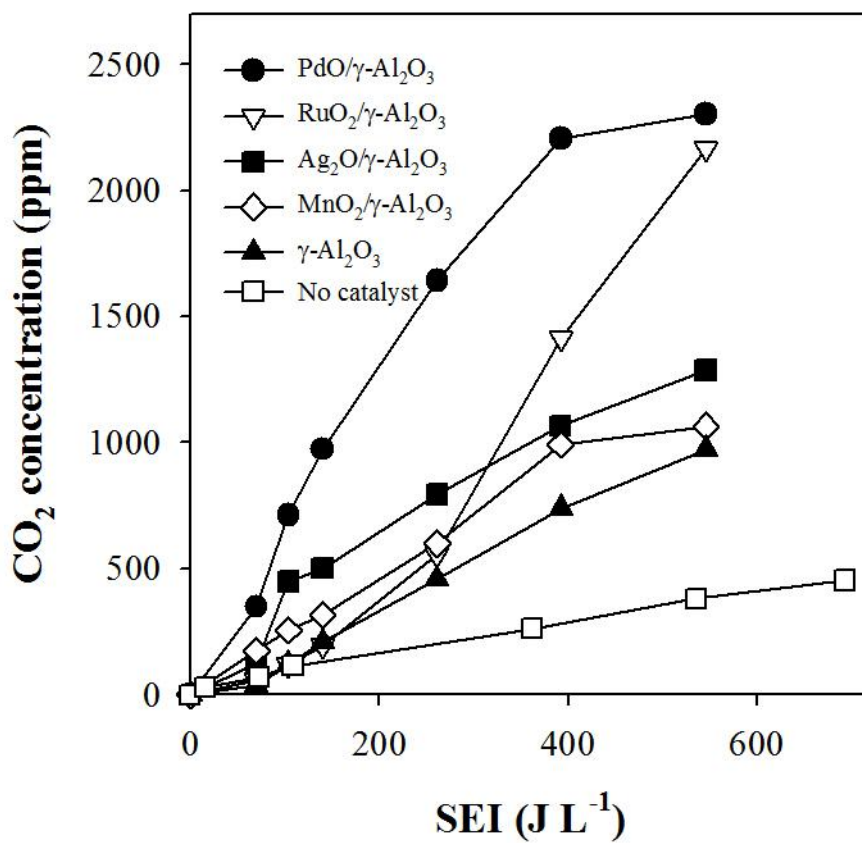


Fig. 29. Behavior of the CO₂ distribution for different catalysts on the decomposition of n-heptane and CO

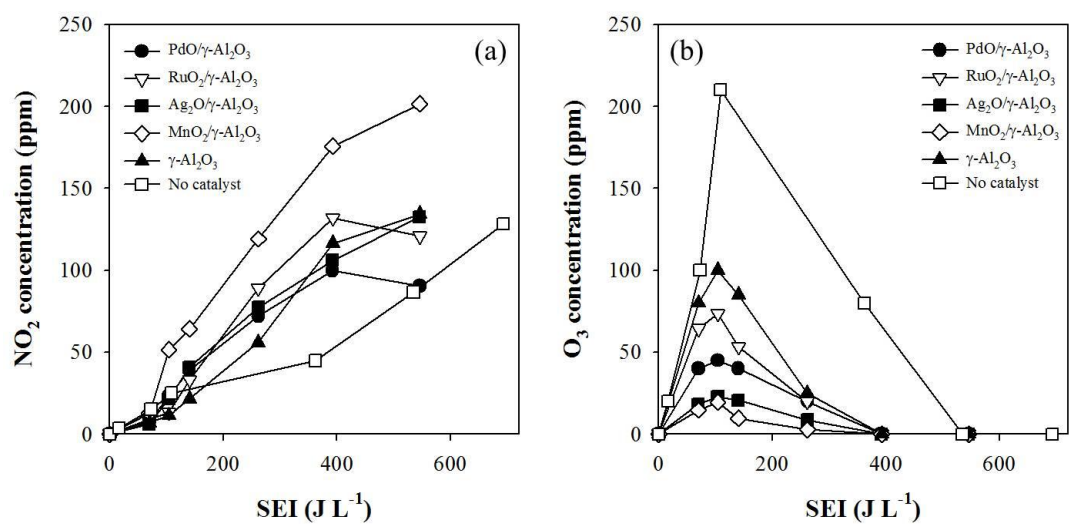


Fig. 30. Behavior of the NO_2 and O_3 distribution for different catalysts on the decomposition of n-heptane and CO (a) NO_2 , (b) O_3

3) 저온 플라즈마-촉매 공정과 촉매 공정 비교

저온 플라즈마-촉매 공정의 효과를 측정하기 위해 PdO/ γ -Al₂O₃를 이용하여 저온 플라즈마-촉매 공정과 촉매 공정을 비교분석 하였다. Fig. 31은 저온 플라즈마-촉매 공정과 촉매 공정에서 n-heptane과 일산화탄소의 제거효율을 비교한 결과이다. n-heptane의 경우 Fig. 31 (a)에서 보는 바와 같이 저온 플라즈마-촉매 공정에서는 반응기 내부온도가 100℃ (100 J L⁻¹)일 때 약 30% 이상의 제거효율을 보였으며, 반응기 내부의 온도가 270℃ (540 J L⁻¹)에서는 제거효율이 95% 이상으로 확인되었다. 하지만 촉매 공정의 경우 반응기 내부의 온도가 270℃에서 n-heptane 제거효율이 20% 미만으로 나타났으며, 400℃에서 제거효율이 90% 이상으로 측정되었다. 저온 플라즈마-촉매 공정에서는 낮은 온도에서 n-heptane이 분해되는 반면 촉매 공정에서는 300℃ 이상의 온도에서 n-heptane이 분해되었다.

일산화탄소의 경우 Fig. 31 (b)와 같이 n-heptane의 제거 특성과는 다르게 나타났다. 190℃ 이하에서는 저온 플라즈마-촉매 공정이 촉매 공정에 비해 일산화탄소 제거효율이 높게 나타났으나, 190℃ 이상에서는 촉매 공정에서 제거효율이 높게 측정되었다. 이와 같은 이유는 저온 플라즈마-촉매 공정에서 n-heptane이 분해되면서 발생하는 수분 및 부산물이 일산화탄소의 산화에 방해물질로 작용하기 때문이다. 앞에서 n-heptane의 제거과정에 수분을 첨가한 경우 일산화탄소 발생량이 증가하는 것을 확인하였다. 즉 저온 플라즈마-촉매 공정을 이용하여 n-heptane과 일산화탄소를 동시에 제거할 경우 n-heptane이 분해되면서 발생하는 수분이 일산화탄소의 산화과정에 방해물질로 작용하여 190℃ 이상에서는 촉매 공정보다 제거효율이 낮게 측정된 것이다.

하지만 저온 플라즈마-촉매 공정을 이용하여 n-heptane과 일산화탄소를 동시에 제거할 경우 300℃에서는 일산화탄소의 제거효율이 촉매 공정과 비슷하며, n-heptane의 제거효율은 촉매 공정보다 높게 나타났다. 또한, 앞에서 언급한 바와 같이 촉매 공정에서는 휘발성 유기화합물의 불완전 산화에 의해 촉매표면에 탄화수소 침전물이 침착될 수 있으나, 저온 플라즈마-촉매 공정에서는 탄화수소 침전물이 존재하지 않았다. 즉, n-heptane과 일산화탄소 동시 제거에 저온 플라즈마-촉매 공정은 촉매 공정보다 우수한 특성을 나타내었다.

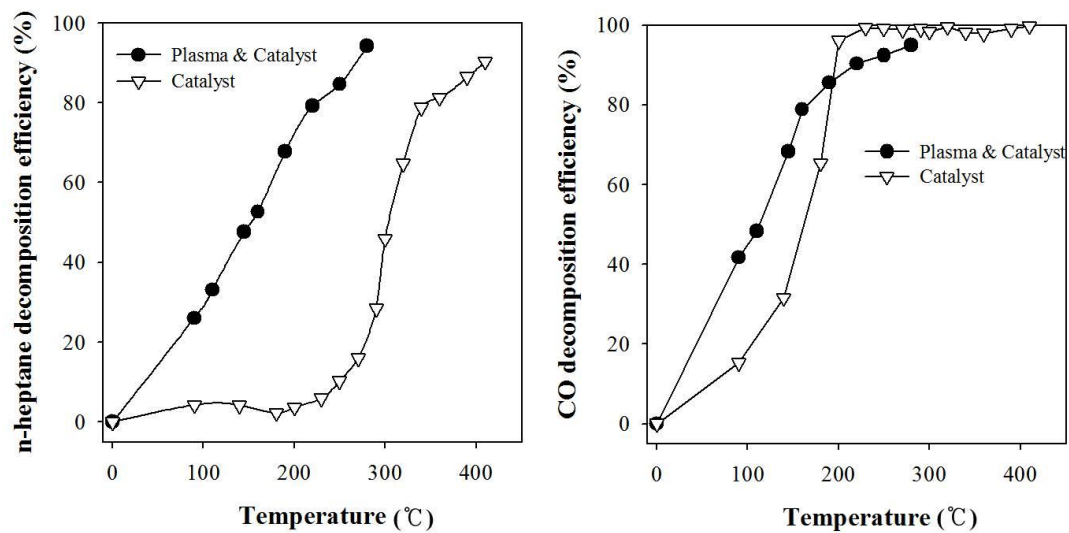


Fig. 31. Comparison of the plasma–catalytic system and catalytic system on the decomposition of n–heptane and CO (a) n–heptane, (b) CO

4) 저온 플라즈마-촉매 공정의 탄소밸런스

저온 플라즈마-촉매 공정에서 다양한 촉매를 사용하여 n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 실험결과 n-heptane 및 일산화탄소의 제거효율, 분해 부산물 생성량 등을 종합적으로 고려할 때 PdO/ γ -Al₂O₃가 가장 우수한 것으로 판단되었다. Fig. 32는 PdO/ γ -Al₂O₃를 사용하여 n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 실험에서 에너지 밀도 증가에 따른 FT-IR spectrum을 측정한 결과이다. n-heptane은 파수 2,932 cm⁻¹에서 최대 흡광도를 나타냈으며, 이산화탄소는 파수 2,360 cm⁻¹, 일산화탄소는 파수 2,169 cm⁻¹, 이산화질소는 파수 1,603 cm⁻¹에서 최대 흡광도를 나타냈다. Fig. 32에서 보는 바와 같이 에너지 밀도가 증가할수록 파수 2,932 cm⁻¹(n-heptane)와 2,169 cm⁻¹(일산화탄소)의 피크는 감소하고 파수 2,360 cm⁻¹(이산화탄소)피크는 증가하는 것을 확인할 수 있다. n-heptane, 이산화탄소, 일산화탄소 등은 적외선 스펙트럼의 자료와 비교하여 확인하였다[Hanst and Hanst, 1993]. Fig. 33은 Fig. 32에서 측정된 n-heptane과 일산화탄소, 이산화탄소의 농도를 이용하여 탄소밸런스를 측정한 결과이다. 탄소의 농도는 식 (46)과 같이 계산하였다.

$$C_1 \text{ concentration (ppm)} = [n\text{-heptane} \times 7] + CO + CO_2 \quad (46)$$

Fig. 33에서 보는 바와 같이 에너지 밀도가 증가할수록 이산화탄소의 농도는 증가하였으며 에너지 밀도 540 J L⁻¹에서는 탄소가 대부분 이산화탄소로 전환되었다. 초기 탄소 농도는 2,400 ppm이며 에너지 밀도와 관계없이 탄소 농도는 약 2,250~2,400 ppm으로 탄소밸런스가 잘 일치하였다. 즉, 탄소

밸런스가 일치한다는 것은 n-heptane과 일산화탄소 제거 과정에서 이산화탄소 이외의 부산물이 거의 발생하지 않는다는 것을 의미한다.

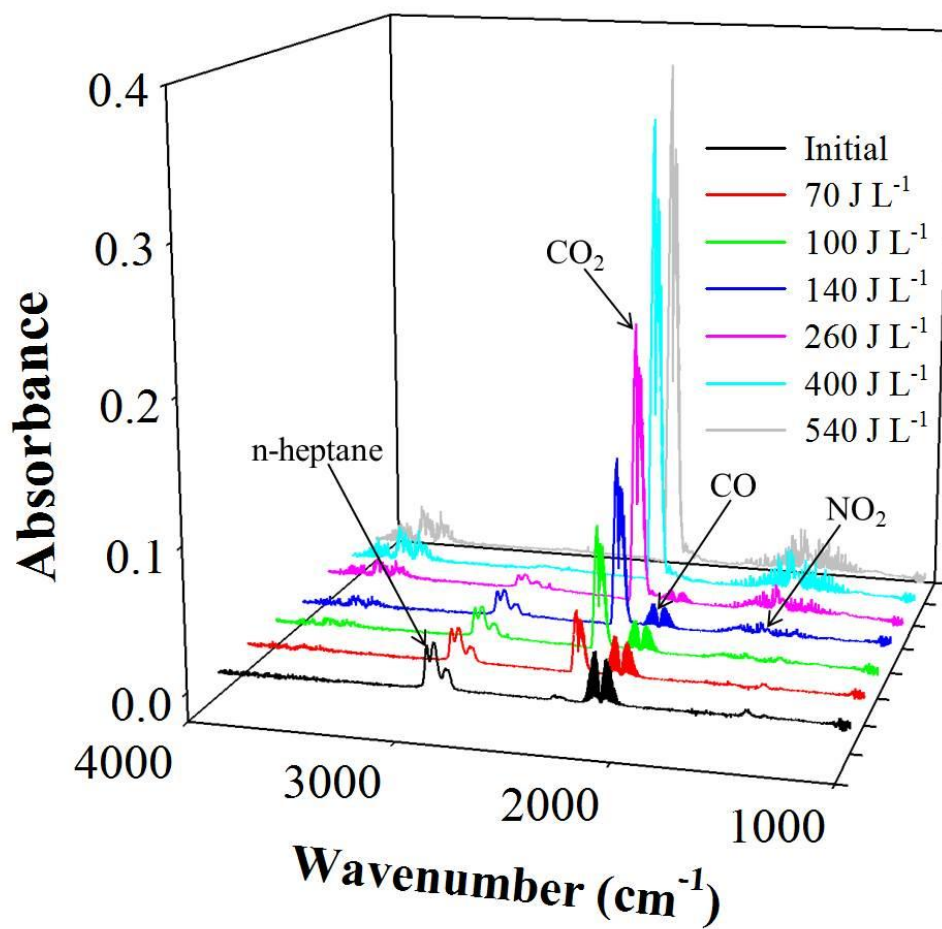


Fig. 32. FTIR spectrum obtained under the different SEI when the PdO/ γ - Al₂O₃ was used

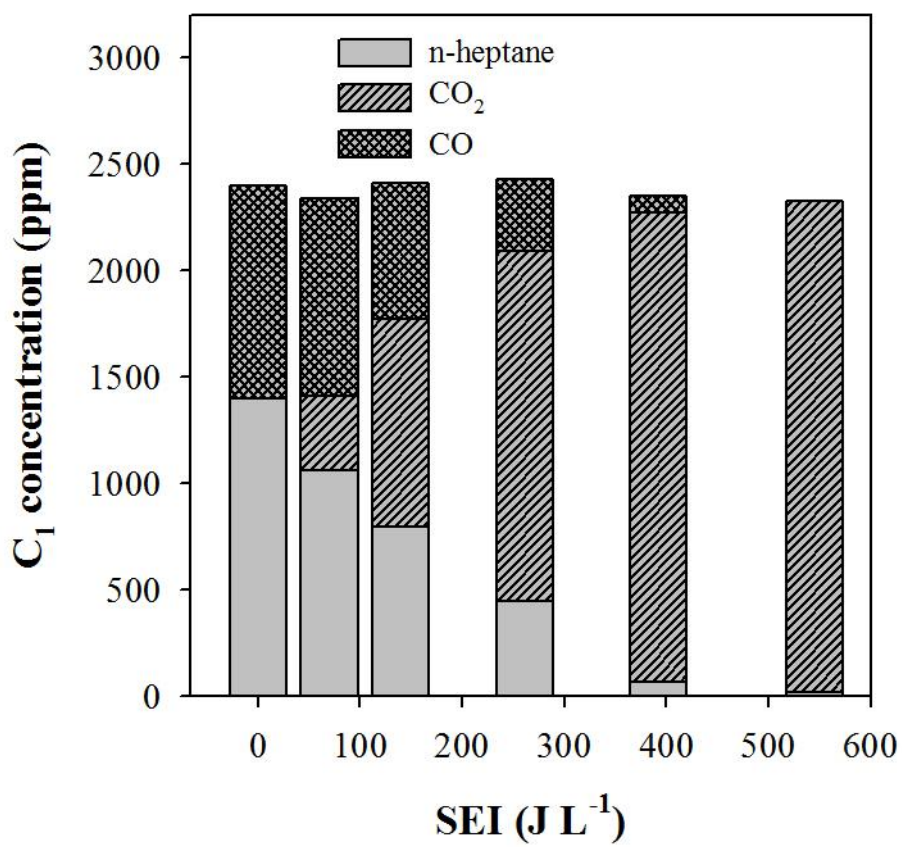


Fig. 33. Carbon balances under the different SEI when the PdO/ γ -Al₂O₃ was used

5) 반응기 내부온도 및 에너지 밀도의 영향

Fig. 34는 저온 플라즈마-촉매 공정에서 반응기 내부온도 및 에너지 밀도 변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소의 제거 특성을 나타낸 것이다. 촉매는 PdO/ γ -Al₂O₃를 사용하였다. Fig. 34 (a)는 반응기 내부온도 및 에너지 밀도 변화에 따른 n-heptane의 농도변화를 나타낸 것으로 n-heptane의 농도는 반응기 내부온도 보다는 에너지 밀도 변화에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 즉, n-heptane은 촉매활성보다는 플라즈마에 의해 생성된 라디칼, 오존 및 전자 등과 같은 활성 산화종에 의해 분해되는 것이다.

일산화탄소 농도변화는 Fig. 34 (b)와 같이 n-heptane과는 반대로 에너지 밀도보다는 반응기 내부의 온도 변화에 더욱 민감하게 변화하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 플라즈마 발생에 의해 반응기 내부온도가 상승하면 촉매가 활성화되어 촉매표면반응에 의해 일산화탄소가 제거된다. Fig. 35는 Fig. 34의 n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 과정에서 발생된 오존과 이산화질소의 농도를 측정한 결과이다. Fig. 35 (a)는 오존농도를 측정한 것으로 반응기 내부의 온도와 에너지 밀도에 영향을 모두 받으며 온도가 낮을수록, 에너지 밀도가 높을수록 오존농도는 높게 나타났다. 오존은 온도가 높을수록 감소하여 200℃이상에서는 오존이 모두 분해되었다. Fig. 35 (b)는 이산화질소의 농도를 측정한 것으로 온도보다는 에너지 밀도에 영향을 많이 받았으며 에너지 밀도가 증가할수록 이산화질소의 농도는 증가하였다. 하지만 200℃이상에서 감소하는 현상이 나타났으며, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 온도가 높은 경우 이산화질소가 NO로 환원되거나, NO₃로 산화되는 것이다.

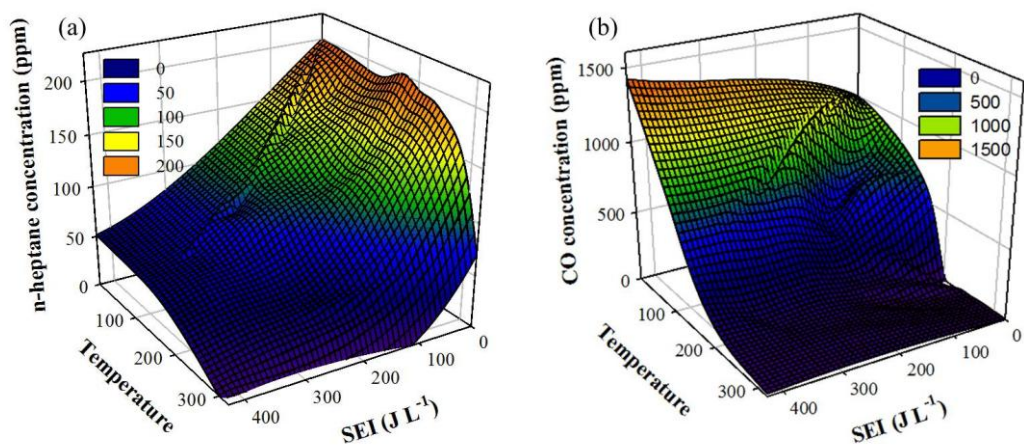


Fig. 34. Effect of SEI and temperature on the decomposition of n-heptane and CO when the $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was used (a) n-heptane, (b) CO

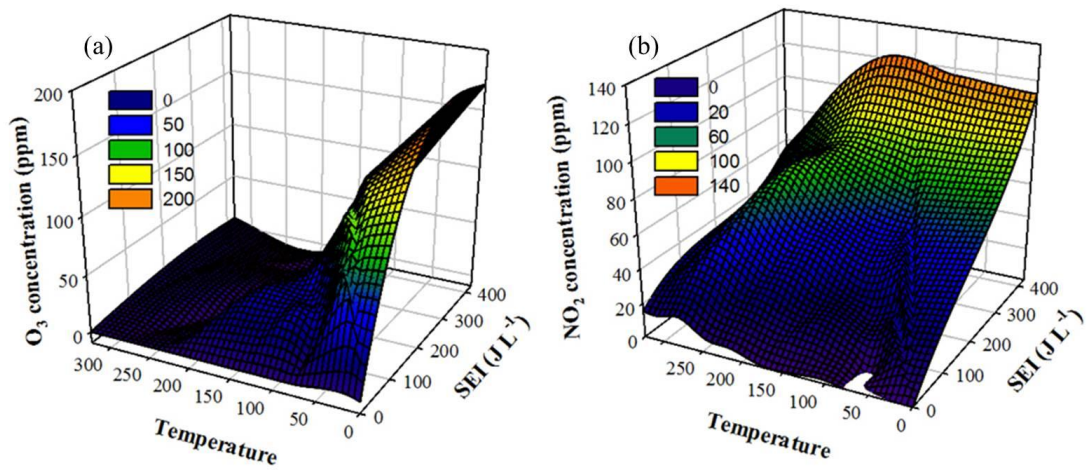


Fig. 35. Behavior of the NO₂ and O₃ distribution for effect of SEI and temperature on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/ γ - Al₂O₃ was used (a) NO₂, (b) O₃

6) 산소농도의 영향

Fig. 36은 산소농도 변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 실험 결과이다. 촉매는 PdO/ γ -Al₂O₃를 사용하였고 산소농도는 1~20%까지 변화시켜 실험을 진행하였다. Fig. 36 (a), (b)에서 보는 바와 같이 산소농도 변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소의 농도변화는 거의 없었다. Lee *et al.* (2014)에 의하면 에틸렌 분해 실험결과 산소가 없는 조건에서도 에틸렌이 약 50% 이상 분해될 수 있음을 시사하였고, 본 실험에서 최소 농도로 설정한 산소농도 1%는 n-heptane과 일산화탄소가 모두 산화하는 데 필요한 농도(2,700 ppm) 이상으로 n-heptane과 일산화탄소가 완전산화 되는데 충분하다. 따라서, 산소농도 변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소의 제거효율이 큰 차이가 나타나지 않은 것으로 판단된다. n-heptane은 산소농도에 관계없이 에너지 밀도 300 J L⁻¹ 이상에서 약 80% 이상 제거되었고 400 J L⁻¹에서는 제거효율이 100%에 가까웠다.

n-heptane과 일산화탄소의 동시 제거과정에서 생성된 오존과 이산화질소의 농도는 Fig. 36 (c), (d)와 같다. 오존농도는 Fig. 36 (c)와 같이 에너지 밀도 약 100 J L⁻¹ 에서 최대이며, 에너지 밀도가 100 J L⁻¹ 이상으로 증가함에 따라 반응기 내부온도의 상승으로 오존농도가 감소하는 경향을 보였다. 같은 에너지 밀도에서 산소농도가 증가할수록 오존농도는 증가하였으며, 에너지 밀도가 100 J L⁻¹ 에서 산소농도 1% 일 때 오존은 측정되지 않았지만, 10% 일 때는 40 ppm, 20%일 때는 약 100 ppm의 오존이 생성되었다. Fig. 36 (d)는 이산화질소의 농도를 측정한 것으로 이산화질소는 플라즈마에 의해 공기중의 질소와 산소가 반응하여 생성되는 물질이다. 이산화질소의 농도는 산소농도 1~8%까지는 산소농도가 증가함에 따라 농도가 증가하였으나, 산소농도 8%

이상에서는 질소와 산소의 반응에 의해 생성되는 이산화질소의 농도가 거의 일정하게 측정되었다.

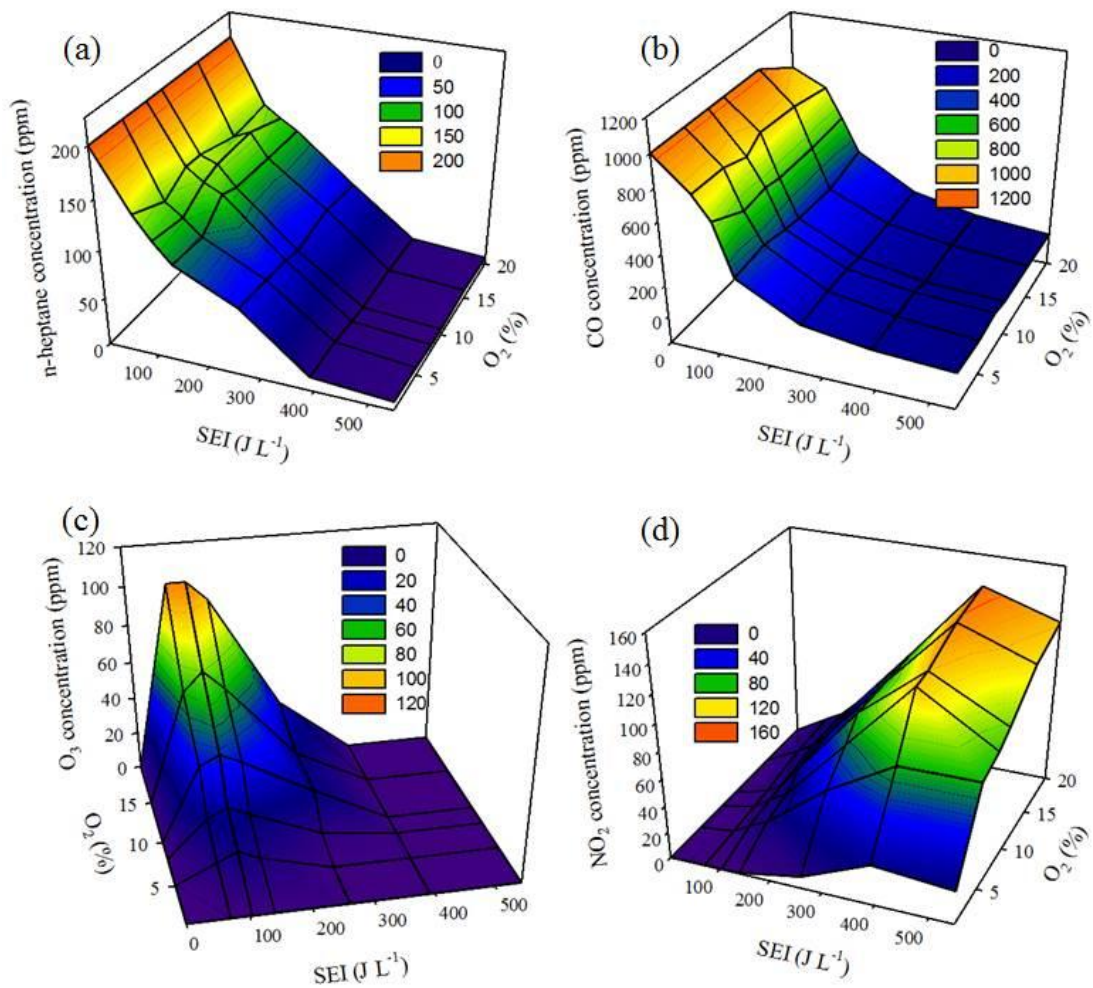


Fig. 36. Effect of SEI and concentration of O₂ on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/ γ -Al₂O₃ was used (a) n-heptane, (b) CO (c) O₃ and (d)NO₂

7) PdO농도의 영향

Fig. 37은 PdO/ γ -Al₂O₃의 PdO농도변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 과정에서 n-heptane의 농도를 분석한 것이다. PdO 담지량은 Pd기준으로 0.005~2wt%로 하였다. Fig. 37에서 보는 바와 같이 n-heptane의 제거효율은 PdO 담지량과 무관하게 거의 일정하였다. n-heptane 단독 제거 과정에서는 PdO 담지량 변화에 따라 제거효율이 약 20%정도 차이를 보였으나, n-heptane과 일산화탄소 동시제거 과정에서는 차이를 보이지 않았다. 이와 같은 이유는 일산화탄소의 혼합으로 인한 영향으로 볼 수 있다. PdO/ γ -Al₂O₃를 이용하여 n-heptane을 제거한 결과와 n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 실험 결과를 비교 분석한 결과 후자의 경우에 n-heptane 제거효율이 다소 감소하는 경향을 보였다.

n-heptane과 일산화탄소 동시 제거과정에서 일산화탄소 농도를 측정된 결과 Fig. 38과 같이 나타났다. γ -Al₂O₃(Pd 0wt%)의 경우 에너지 밀도 증가에 따라 일산화탄소 농도가 초기농도에 비해 오히려 증가하여 에너지 밀도 540 J L⁻¹에서 일산화탄소의 농도가 약 1,400 ppm으로 나타났다. 반면, PdO/ γ -Al₂O₃를 사용한 경우 Pd농도 증가에 따라 일산화탄소의 농도가 감소하는 경향을 보였으며, Pd농도가 0.005%인 경우에도 에너지 밀도 540 J L⁻¹에서 일산화탄소 제거효율이 약 50%(500 ppm)를 나타내었다. 또한 Pd 농도가 0.1% 이상일 경우에는 에너지 밀도 540 J L⁻¹에서 일산화탄소 제거효율이 95% 이상으로 나타났다. 앞에서 언급한 바와 같이 PdO/ γ -Al₂O₃는 시간이 경과함에 따라 자연소모현상에 의해 PdO의 농도가 낮아지더라도 Pd 농도 0.1% 이상에서는 거의 비슷한 제거효율을 보일 것이다.

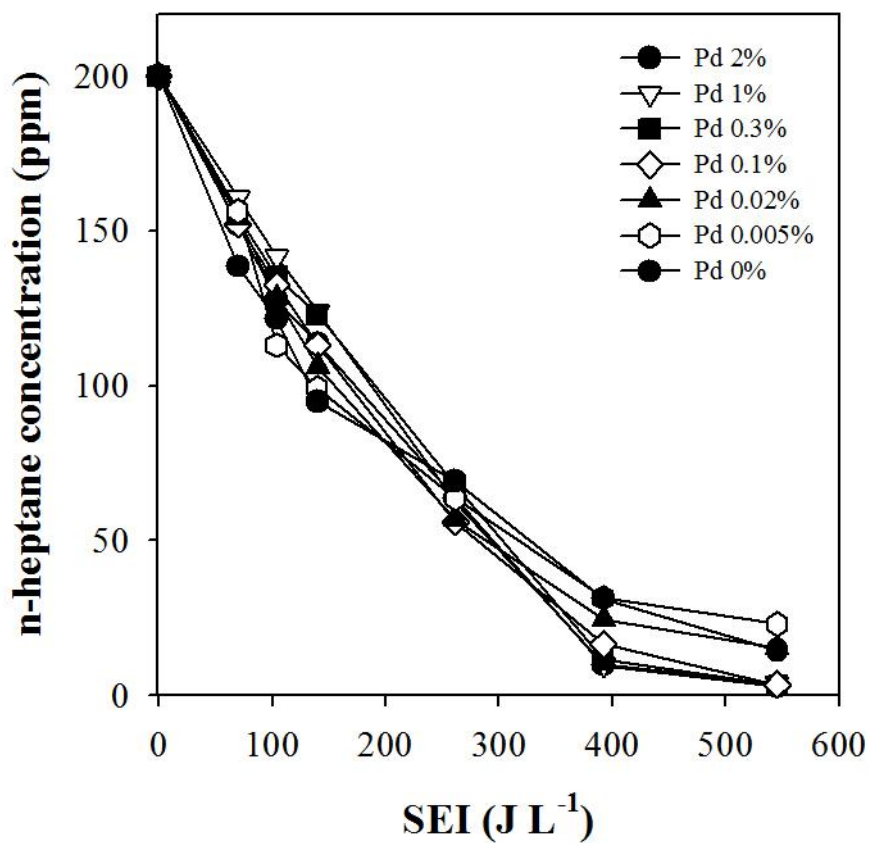


Fig. 37. Effect of Pd on the decomposition of n-heptane when the PdO/ γ -Al₂O₃ was used

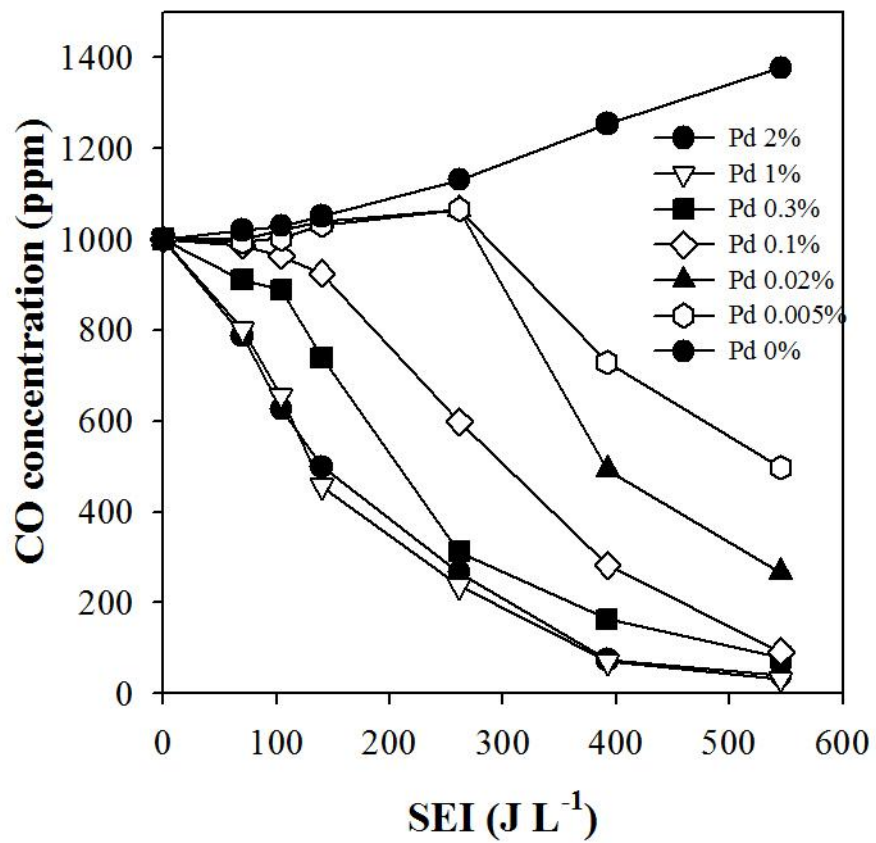


Fig. 38. Effect of Pd on the decomposition of CO when the PdO/ γ -Al₂O₃ was used

8) n-heptane 농도의 영향

Fig. 39는 n-heptane 농도변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소 동시제거 실험결과이다. Fig. 39 (a)에서 보는 바와 같이 n-heptane의 초기 농도가 증가할수록 잔존하는 n-heptane의 농도는 증가하였다. n-heptane의 초기농도가 200 ppm일 경우 에너지 밀도 400 J L^{-1} 에서 n-heptane의 제거효율은 100%에 가까웠으나, n-heptane의 초기농도가 600 ppm일 경우에는 제거효율이 약 85%에 그쳤다. 즉, n-heptane 농도가 증가하게 되면 n-heptane을 모두 제거하기 위해 더 많은 에너지가 필요하다.

Fig. 39 (b)는 일산화탄소의 농도를 측정된 것으로 n-heptane의 초기농도가 증가할수록 제거되지 않고 잔존하는 일산화탄소의 농도도 증가하였다. 이와 같은 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 n-heptane이 산화되면서 생성되는 수분이 일산화탄소 산화에 방해물질로 작용하기 때문이다.

Fig. 39 (c)는 이산화질소를 측정된 것으로 n-heptane의 초기 농도가 증가할수록 이산화질소의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 이유는 식(3)과 같이 n-heptane이 산화되는 과정에서 발생하는 $\text{RO}_2 \cdot$ 가 질소와 산소의 반응에 의해 생성된 NO를 산화시켜 NO_2 를 생성하기 때문이다.

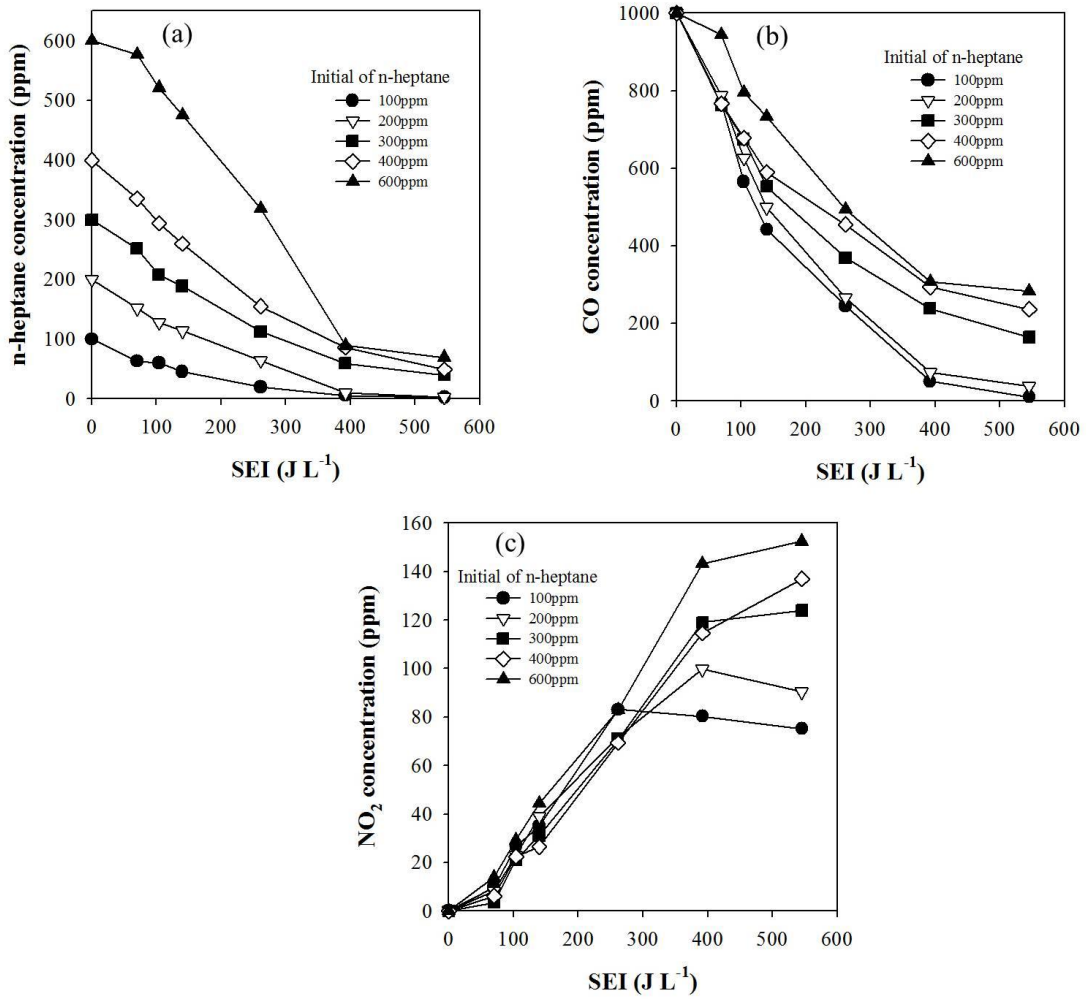


Fig. 39. Effect of initial concentration of n-heptane on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/ γ -Al₂O₃ was used (a) n-heptane, (b) CO and (C)NO₂

9) 일산화탄소 농도의 영향

Fig. 40은 일산화탄소 농도변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소 동시제거 실험결과이다. 일산화탄소의 초기농도는 1,000~10,000 ppm으로 변화시켰다. Fig. 40 (a)는 에너지 밀도 증가에 따른 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다. 에너지 밀도 400 J L^{-1} 이하에서는 일산화탄소 초기농도 변화에 따른 농도변화가 나타났으나 400 J L^{-1} 이상에서는 초기농도에 관계없이 약 100%의 제거효율을 보였다. 이는 n-heptane 초기농도 변화 실험과 다른 결과로 반응기 내부의 온도 상승에 의해 PdO가 활성화되어 일산화탄소의 초기농도에 관계없이 주입되는 일산화탄소 대부분이 산화된 것이다. Fig. 40 (b)는 n-heptane의 농도를 측정한 것으로 일산화탄소의 초기농도 변화와 무관하게 n-heptane의 제거효율은 일정하였다. 즉, n-heptane은 일산화탄소의 농도에 관계없이 에너지 밀도에 의해서만 영향을 받는 것을 의미한다. Fig. 40 (c)는 이산화질소의 농도를 측정한 것으로 n-heptane의 경우와 마찬가지로 일산화탄소의 초기농도변화에 관계없이 농도가 일정하였다. 저온 플라즈마-촉매 공정에서 이산화질소의 생성은 에너지 밀도와 휘발성 유기화합물의 분해과정에서 생성되는 $\text{RO}_2 \cdot$ 에 의해 영향을 받는 것이다.

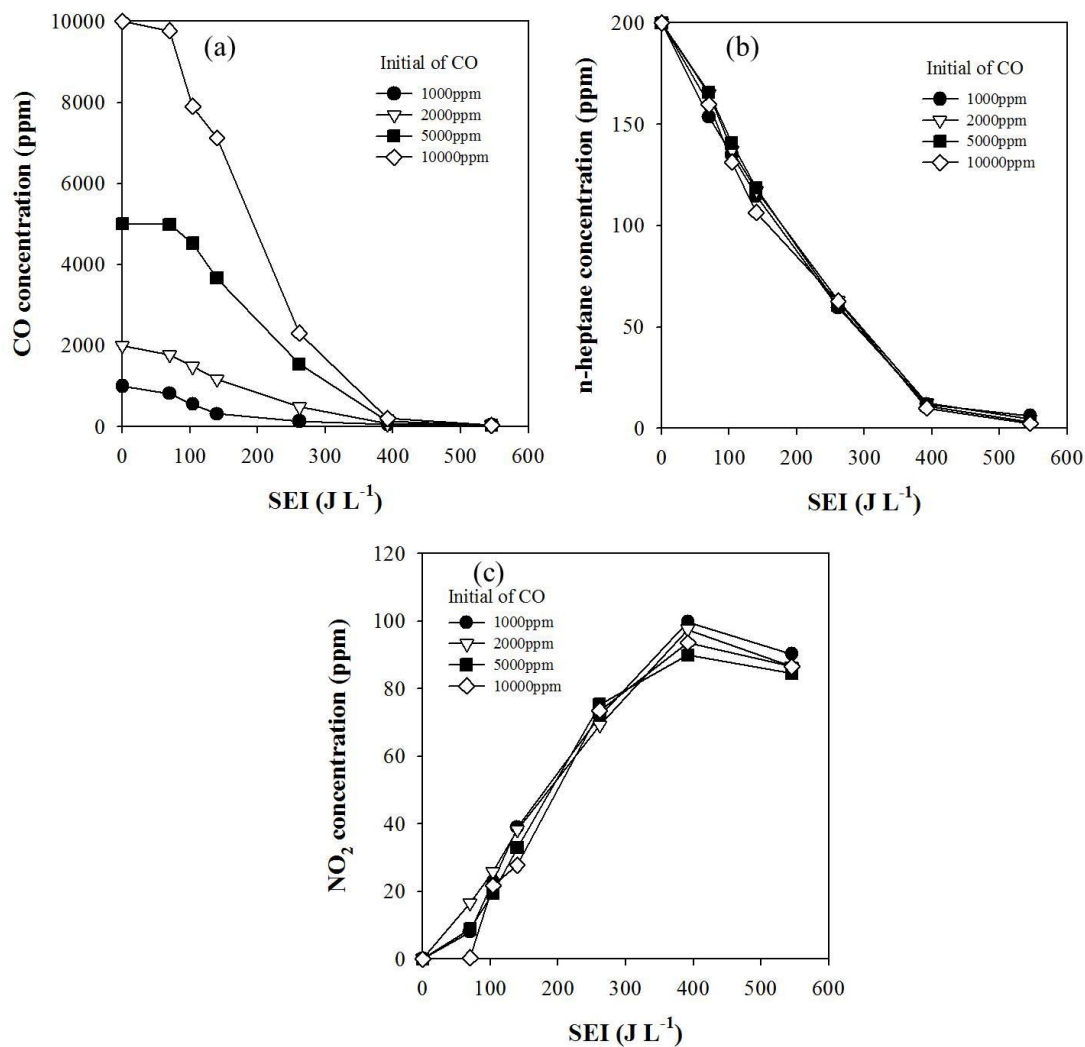


Fig. 40. Effect of initial concentration of CO on the decomposition of n-heptane and CO when the PdO/γ-Al₂O₃ was used (a) n-heptane, (b) CO and (c) NO₂

V. 결론

본 연구에서는 저온 플라즈마-촉매 하이브리드 공정을 이용하여 휘발성 유기화합물과 일산화탄소의 제거 특성을 파악하였다. 휘발성 유기화합물은 다양한 유기용제의 사용, 화석연료의 불완전연소 등에 의해 배출되고, 일산화탄소는 자동차 배기가스, 소각장 및 난방용품, 화석연료의 불완전연소 등에 의해 생성된다. 또한 대기오염물질 배출원에서 휘발성 유기화합물과 일산화탄소가 함께 배출되는 경우도 많다. 이에 본 연구에서는 휘발성 유기화합물과 일산화탄소의 동시 제거를 목적으로 한다. 휘발성 유기화합물은 n-heptane을 선정하여 사용하였고 초기농도는 200 ppm, 일산화탄소의 초기농도는 1,000 ppm으로하여 실험을 수행하였다. 본 연구의 결론은 아래와 같이 정리하였다.

1. 플라즈마 발생 특성

본 연구에서 촉매는 γ -Al₂O₃, MnO₂/ γ -Al₂O₃, Ag₂O/ γ -Al₂O₃, RuO₂/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃를 사용하였으며, 촉매의 특성은 SEM, TEM, EDS, XRD, 비표면적 분석기 등으로 측정하였다. 촉매의 특성을 분석한 결과 촉매의 pore는 실리더 형태이며 함침법에 의해 촉매를 제조하는 과정에서 pore의 부피는 증가하였고 비표면적은 감소하였다. 저온 플라즈마-촉매 반응기는 플라즈마 방전중에 발생하는 열을 촉매반응에 효과적으로 이용하기 위해 반응기 외부를 유리섬유로 단열하였다. 반응기 외부를 단열한 결과 에너지 밀도 540 J L⁻¹에서 반응기 내부온도가 280℃까지 상승하였다. 저온 플라즈마-촉매 공정의 방전전력은 Lissajous 선도를 이용하여 측정하였고, 플라즈마는 인가전압을

증가시킬수록 고전압전극에서 방사방향으로 강하게 나타났으며, 반응기 내부의 온도도 상승하였다. 반응기 내부의 온도 분포는 인가전압 32.0 kV일 때 약 30~178℃로 나타났다.

2. n-heptane 제거 특성

No catalyst, γ -Al₂O₃, MnO₂/ γ -Al₂O₃, RuO₂/ γ -Al₂O₃를 사용한 경우 n-heptane 제거효율은 거의 비슷하게 측정되었으며, PdO/ γ -Al₂O₃와 Ag₂O/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우에는 다른 촉매를 사용한 경우에 비해 제거효율이 약 20% 이상 높게 측정되었다. n-heptane 제거과정에서 생성된 일산화탄소 농도는 (No catalyst= γ -Al₂O₃=MnO₂/ γ -Al₂O₃) > Ag₂O/ γ -Al₂O₃ > RuO₂/ γ -Al₂O₃ > PdO/ γ -Al₂O₃ 순으로 분석되었다. 특히, PdO/ γ -Al₂O₃를 사용한 경우에는 일산화탄소 발생량이 70 ppm 이하로 나타났다.

수분을 주입한 경우 건조한 공기를 사용한 경우에 비해 제거효율이 0~10% 향상되는 경향을 나타내었으나, 수분함량이 증가할수록 n-heptane 제거 과정에서 발생하는 일산화탄소의 농도는 증가하였다. 수분은 일산화탄소 산화반응 과정에서 촉매표면에 흡착하여 촉매의 활성점을 막을 뿐만 아니라 표면에서 CO-H₂O 결합을 형성하여 CO전환율을 감소시킨다.

Pd 담지량 변화에 따른 실험결과에서는 Pd 담지량이 0.3~2wt% 일 때 일산화탄소 생성량은 50 ppm이하로 나타났으며, Pd 담지량이 0.005%로 아주 낮은 농도에서도 γ -Al₂O₃(Pd 0wt%)에 비해 약 65% 이상의 일산화탄소 감소효과가 확인되었다. 즉, PdO/ γ -Al₂O₃는 시간이 경과함에 따라 발생하는 자연소모 현상에 의해 농도가 낮아지더라도 촉매의 활성을 나타낸다.

3. 일산화탄소 제거 특성

일산화탄소 제거 실험 결과 제거효율은 촉매의 종류에 따라 큰 차이를 보였으며, 일산화탄소의 제거효율은 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > (\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{No catalyst})$ 로 순으로 측정되었다. $\text{Ag}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 540 J L^{-1} 에서 일산화탄소 제거 효율은 10%이었으며, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 20%이었다. 하지만, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우에는 제거효율이 100%에 가까웠다. 즉 일산화탄소의 제거 특성은 n-heptane 제거 특성에 비해 촉매 의존성이 큰 것을 의미한다.

또한, 일산화탄소의 분해 메커니즘을 확인하기 위해 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 TPO 실험을 수행한 결과 산소를 흡착시킨 후 일산화탄소를 주입한 경우에는 200°C , 400°C 에서 이산화탄소 피크가 확인되었으며, 일산화탄소를 흡착시킨 후 산소를 주입한 경우에는 400°C 에서만 이산화탄소의 피크가 확인되었다. 즉 200°C 에서는 산소가 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 흡착되었다가 촉매활성에 의해 해리되고 활성화된 후 일산화탄소와 반응하는 R-E 메커니즘에 의한 반응이 일어나며, 400°C 에서는 산소와 일산화탄소 모두 흡착하였다가 활성화되어 반응하는 L-H 메커니즘에 의한 반응으로 판단된다.

4. n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 특성

n-heptane과 일산화탄소의 동시 제거 실험결과 촉매 변화에 따른 n-heptane의 농도변화는 10%이내로 비슷한 경향을 나타냈으나, 촉매 종류에 따른

일산화탄소의 제거효율은 큰 차이를 보였다. 즉 n-heptane은 제거효율은 반응기에서 발생하는 플라즈마의 강도에 의존하며, 일산화탄소의 제거효율은 반응기 내부의 온도에 의존하는 것이다. 이를 확인 하기 위해 에너지 밀도 및, 온도변화에 따른 n-heptane과 일산화탄소 제거효율을 비교한 결과 위 내용과 일치하였다.

또한, n-heptane과 일산화탄소 동시 제거에서 산소농도의 영향을 파악한 결과 산소의 농도 1% 이상에서는 제거효율이 거의 일정하였으며, PdO/ γ -Al₂O₃를 사용하여 활성물질(Pd)의 담지량의 영향을 분석한 결과 n-heptane의 제거효율은 Pd 담지량과 관계없이 일정하였으나, 일산화탄소는 Pd 담지량이 증가할수록 제거효율이 증가하였다. 하지만 일산화탄소의 제거효율은 Pd 담지량 0.1% 이상에서는 거의 일정하였다.

n-heptane의 농도와 일산화탄소의 농도 변화에 따른 제거 특성을 분석한 결과 n-heptane의 제거효율은 일산화탄소의 농도변화에 관계없이 일정하였으나, 일산화탄소의 제거효율은 n-heptane의 농도 증가에 따라 감소하는 경향이 있었다. 이와 같은 이유는 일산화탄소가 산화될 때 n-heptane이 분해되는 과정에서 생성된 수분이 일산화탄소 산화반응에 방해작용을 하기 때문이다.

n-heptane과 일산화탄소 동시 제거 과정에서 플라즈마의 효과를 확인하기 위해 저온 플라즈마-촉매 공정과 촉매 공정에서 각각 n-heptane과 CO의 동시제거 실험을 수행하였다. 실험 결과 n-heptane은 같은 온도에서 저온 플라즈마-촉매 공정을 이용한 경우 제거효율이 높게 나타났고, 일산화탄소는 190℃ 이하에서는 저온 플라즈마-촉매 공정에서, 190℃ 이상에서는 촉매 공정에서 높은 제거효율을 나타냈다. 이와 같은 이유는 저온 플라즈마-촉매

공정에서는 낮은 온도에서 n-heptane이 분해되며, 이때 생성되는 수분이 일산화탄소의 산화반응을 억제하는 역할을 하기 때문이다. 하지만 저온 플라즈마-촉매 하이브리드 공정을 이용할 경우 촉매 공정보다 낮은 온도에서 휘발성 유기화합물과 일산화탄소를 동시에 제거할 수 있다. 또한, 앞에서 언급한 바와 같이 촉매 공정에서는 휘발성 유기화합물의 불완전 산화에 의해 촉매표면에 탄화수소 침전물이 침착 될 수 있으나, 저온 플라즈마-촉매 공정에서는 탄화수소 침전물이 촉매표면에 존재하지 않았다. 즉, n-heptane과 일산화탄소 동시 제거에 저온 플라즈마-촉매 공정은 촉매 공정보다 우수한 특성을 나타낸다.

참고문헌

- Aguero, F.N., B.P. Barbero, L. Gambaro, and L.E. Cadus (2009) Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnOx/Al₂O₃ Catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 91, 108–112.
- Ao, C.H., S.C. Lee, C.L. Mak, and L.Y. Chan (2003) 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, 119–129.
- Barakat, C., P. Gravejat, O. Guaitella, F. Thevenet, and A. Rousseau (2014) Oxidation of isopropanol and acetone adsorbed on TiO₂ under plasma generated ozone flow: Gas phase and adsorbed species monitoring, *Appl. Catal. B: Environ.*, 147, 302–313.
- Blackbeard, T., V. Demidyuk, S. Hill, and J.C. Whitehead (2009) The effect of temperature on the plasma-catalytic destruction of propane and propene: A comparison with thermal catalysis, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 29, 411–419.
- Blanco, J., P. Avila, S. Suárez, M. Yates, J.A. Martin, L. Marzo, and C. Knapp (2004) CuO/NiO monolithic catalysts for NO_x removal from nitric acid plant flue gas, *Chem. Eng. J.*, 97, 1–9.
- Boulos, M.I., P. Fauchais, and E. Pfender (1994) Thermal plasmas: Fundamental and applications, Volume I, Plenum press, New York, ISBN: 978-1-4899-1337-1.
- Chang, C.-L., Y.-C. Lin, H. Bai, and Y.-H. Liu (2009) Applying spray pyrolysis to synthesize MnOx for decomposing isopropyl alcohol in ozone- and thermal-catalytic oxidation, *Korean J. Chem. Eng.*, 26, 1047–1052.
- Chen, H., H. Zhang, and Y. Yan (2014) Fabrication of porous copper/manganese binary oxides modified ZSM-5 membrane catalyst and potential application in the removal of VOCs, *Chem. Eng. J.*, 254, 133–142.
- Chen, H.L., H.M. Lee, S.H. Chen, and M.B. Chang (2008) Review of packed-bed plasma reactor for ozone generation and air pollution control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2122–2130.
- Chen, H.L., H.M. Lee, S.H. Chen, M.B. Chang, and S.J. Yu (2009) Removal of volatile organic compounds by single-sage and two-sage plasma catalysis systems: A review of the performance enhancement

- mechanisms, current status, and suitable applications, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2216–2227.
- Demidiouk, V. and J.O. Chae (2005) Decomposition of volatile organic compounds in plasma–catalytic system, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 33, 157–161.
- Demidyuk, V. and J.C. Whitehead (2007) Influence of temperature on gas phase toluene decomposition in plasma–catalytic system, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 27, 85–94.
- Dominguez, M.I., F. Romero–Sarria, M.A. Centeno, and J.A. Odriozola (2009) Gold/hydroxyapatite catalysts synthesis, characterization and catalytic activity to CO oxidation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 87, 245–251.
- Duma, V., K.E. Popp, M.C. Kung, H. Zhou, S. Nguyen, S. Ohyama, H.H. Kung, and C.L. Marshall (2004) Gas phase oxidation of benzoic acid to phenol over nickel oxide catalysts, *Chem. Eng. J.*, 99, 227–236.
- Durme, J.V., J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, and H.V. Langenhove (2007) Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system, *Appl. Catal. B: Environ.*, 74, 161–169.
- Durme, J.V., J. Dewulf, C. Leys, and H.V. Langenhove (2008) Combining non–thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review, *Appl. Catal. B: Environ.*, 78, 324–333.
- Eliasson, B. and U. Kogelschatz (1991) Nonequilibrium volume plasma chemical processing, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 19, 1063–1077.
- Everaert, K. and J. Baeyens (2004) Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.*, B109, 113–139.
- Gallon, H.J., H.H. Kim, X. Tu, and J.C. Whitehead (2011) Microscope–ICCD imaging of an atmospheric pressure CH₄ and CO₂ dielectric barrier discharge, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 39, 2176–2177.
- Gandhi, M.S., A. Ananth, Y.S. Mok, J.–I. Song, and K.–H. Park (2013) Time dependence of ethylene decomposition and byproducts formation in a continuous flow dielectric–packed plasma reactor, *Chemosphere*, 91, 685–691.
- Hanst, P.L. and S.T. Hanst (1993) Infrared spectra for quantitative analysis of gases, Anaheim, CA, USA: Infrared Analysis Inc.
- Harling, A., J.C. Whitehead, and K. Zhang (2005) NO_x formation in the plasma treatment of halomethane, *J. Phys. Chem. A*, 109, 11255–

11260.

- He, H., C. Zhang, and Y. Yu (2004) A comparative study of Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆, *Catal. Today*, 90, 191–197.
- Hensel, K. (2009) Microdischarges in ceramic foams and honeycombs, *Eur. Phys. J.*, D54, 141–148.
- Herron, J.T. (1999) Evaluated chemical kinetics data for reactions of N(²D), N(²P), and N₂ (A³Σ⁺_u) in the gas phase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28, 1453–1483.
- Heyne, H. and F.C. Toshihisa (1966) Application of infrared spectroscopy and surface potential measurement in a study of the oxidation of carbon monoxide on platinum, *Proc. Roy. Soc. A.*, 292, 460–478.
- Huang, C.–J., F.–M. Pan, T.–C. Tzeng, L.–Chang, and J.–T. Sheu (2009) Growth and field emission of reactive sputtered Pd–PdO core–shell nanoflakes on platinum, *J. Electrochem. Soc.*, 156, J28–J31.
- Huang, H. and D. Ye (2009) Combination of photocatalysis downstream the non–thermal plasma reactor for oxidation of gas–phase toluene, *J. Hazard. Mater.*, 171, 535–541.
- Hyun, T.–S., H. L. Tuller, D.–Y. Youn, H.–G. Kim, and I.–D. Kim (2010) Facile synthesis and electrochemical properties of RuO₂ nanofibers with ionically conducting hydrous layer, *J. Mater. Chem.*, 20, 9172–9179.
- Jarrige, J. and P. Vervisch (2009) Plasma–enhanced catalysis of propane and isopropyl alcohol at ambient temperature on a MnO₂–based catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 90, 74–82.
- Jiang, L., R. Zhu, Y. Mao, J. Chen, and L. Zhang (2015) Conversion characteristics and production evaluation of styrene/*o*–xylene mixtures removed by DBD pretreatment, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 12, 1334–1350.
- Jo, J.–O. and Y.S. Mok (2014) Oxidation of isopropyl alcohol in air by a catalytic plasma reactor system, *Appl. Chem. Eng.*, 25, 531–537.
- Jo, J.–O., S.B. Lee, D.L. Jang, and Y.S. Mok (2013) Plasma–catalytic ceramic membrane reactor for volatile organic compound control, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 41, 3021–3029.
- Jo, J.–O., S.B. Lee, D.L. Jang, J.–H. Park, and Y.S. Mok (2014) Plasma–assisted catalysis for the abatement of isopropyl alcohol over metal

- oxide, *Clean Technol.*, 20, 375–382.
- Johansson, L.S., B. Leckner, L. Gustavsson, D. Cooper, C. Tullin, and A. Potter (2004) Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets, *Atmospheric Environ.*, 38, 4183–4195.
- Karuppiah, J., E.L. Reddy, P.M.K. Reddy, B. Ramaraju, R. Karvembu, and C. Subrahmanyam (2012) Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor, *J. Hazard. Mater.*, 237–238, 283–289.
- Kim, H.H. and A. Ogata (2011) Nonthermal plasma activates catalyst: From current understanding and future prospects, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 55, 13806P1–13806P11.
- Kim, H.H., A. Ogata, and S. Futamura (2006) Nonthermal plasma-driven catalysis of benzene and toluene, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22, 43–51.
- Kim, H.H., A. Ogata, and S. Futamura (2008) Oxygen partial pressure-dependent behavior of various catalysts for the total oxidation of VOCs using cycled system of adsorption and oxygen plasma, *Appl. Catal. B: Environ.*, 79, 356–367.
- Kim, H.H., J.H. Kim, and A. Ogata (2008) Adsorption and oxygen plasma-driven catalysis for total oxidation of VOCs, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 2, 106–112.
- Kim, S.B. and S.C. Hong (2002) Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 35, 305–315.
- Klett, C., X. Duten, S. Tieng, S. Touchard, P. Jestin, K. Hassouni, and A. Vega-González (2014) Acetaldehyde removal using an atmospheric non-thermal plasma combined with a packed bed: Role of the adsorption process, *J. Hazard. Mater.*, 279, 356–364.
- Klvana, D., K.S. Song, and J. Kirchnerova (2002) Catalytic performance of La_{0.66}Sr_{0.34}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite in propane combustion: Effect of preparation and specific surface area, *Korean J. Chem. Eng.*, 19, 932–939.
- Lai, S.-Y., Y. Qiu, and S. Wang (2006) Effects of the structure of ceria on the activity of gold/ceria catalysts for the oxidation of carbon monoxide and benzene, *J. Catal.*, 237, 303–313.

- Larsson, P.-O. and A. Andersson (1998) Complete oxidation of CO, ethanol, and ethyl acetate over copper oxide supported on titania and ceria modified titania, *J. catal.*, 179, 72–89.
- Larsson, P.-O. and A. Andersson (2000) Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethyl acetate and ethanol, *Appl. Catal. B: Environ.*, 24, 175–192.
- Larsson, P.-O., A. Andersson, L.R. Wallenberg, and B. Svensson (1996) Combustion of CO and toluene; characterisation of copper oxide supported on titania and activity comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide, *J. catal.*, 163, 279–293.
- Leclercq, J., F. Giraud, D. Bianchi, K. Fiaty, and F. Gaillard (2014) Novel inductively-heated catalytic system for fast VOCs abatement, application to IPA in air, *Appl. Catal. B: Environ.*, 146, 131–137.
- Lee, J.K., H.G. Kim, C.K. Bong, S.J. Park, M.H. Lee, U.H. Hwang, and J.H. Kim (2011) Characteristics of hydrogen sulfide removal by a catalyst-assisted plasma system, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27, 379–386.
- Lee, S.B., J.-O., Jo, D.L., Jang, and Y.S., Mok (2014) Decomposition of ethylene using a hybrid catalyst-backed bed plasma reactor system, *J. KOSAE*, 30, 577–585.
- Li, W., V. Gibbs, and S.T. Oyama (1998) Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 1. In situ raman spectroscopy and Ab initio molecular orbital calculations, *J. Amer. Chem. Soc.*, 120, 9041–9046.
- Li, Y., Z. Fan, J. Shi, Z. Liu, and W. Shangguan (2014) Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO₂ catalysts, *Chem. Eng. J.*, 241, 251–258.
- Liu, S., P. Jin, C. Hao, D. Zhang, X. Yang, and S. Chen (2012) Reaction mechanism for CO oxidation on Cu (311): A density functional theory study, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 3980–3985.
- Luo, J.-Y., M. Meng, J.-S. Yao, X.-G. Li, Y.-Q. Zha, X. Wang, and T.-Y. Zhang (2009) One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides MO_x-CeO₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for efficient CO and C₃H₈ total oxidation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 87, 92–103.
- Luo, J.-Y., M. Meng, X. Li, X.-G. Li, Y.-Q. Zha, T.-D. Hu, Y.-N. Xie, and J. Zhang (2008) Mesoporous Co₃O₄-CeO₂ and Pd/Co₃O₄-CeO₂ catalysts:

- Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation, *J. Catal.*, 254, 310–324.
- Mallard, W.G., F. Westley, J.T. Herron, and R. Hampson (1998) NIST chemical kinetics database: Version 2Q98. Gaithersburg, MD, USA: NIST.
- Martinez-Huerta, M.V., X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs, J.L.G. Fierro, and M.A. Bañares (2006) Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity, *Catal. Today*, 118, 279–287.
- Mizuno, A. (2007) Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation, *Plasma Phys. Controlled Fusion*, 49, A1–A16.
- Mok, Y.S., H.-C. Kang, S.D. Yim, and I.-S. Nam (2002) Reduction of nitrogen oxides in a dielectric barrier plasma discharge process combined with catalyst, *J. of KSEE*, 24, 2063–2073.
- Mok, Y.S., H.W. Lee, Y.-J. Hyun, S.W. Ham, M.H. Cho, and I.-S. Nam (2002) Influences of packing materials, applied voltage, gas composition and voltage polarity on the decomposition of toluene and the power delivery in a dielectric barrier plasma reactor, *Hwahak Konghak*, 40, 121–127.
- Mok, Y.S., J.O. Jo, and C. Woo (2007) Gaseous electrical discharge-induced degradation of organic compound in wastewater: UV irradiation and ozonation effect, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 10, 439–446.
- Mok, Y.S., M. Dors, and J. Mizeraczyk (2004) Effect of reaction temperature on NO_x removal and formation of ammonium nitrate in nonthermal plasma process combined with selective catalytic reduction, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32, 799–807.
- Morgan, K., K.J. Cole, A. Goguet, C. Hardacre, G.J. Hutchings, N. Maguire, S.O. Shekhtman, and S.H. Taylor (2010) TAP studies of CO oxidation over CuMnO_x and Au/CuMnO_x catalysts, *J. Catal.*, 276, 38–48.
- Nehra, V., A. Kumar, and H.K. Dwivedi (2008) Atmospheric non-thermal plasma sources, *Int. J. Eng.*, 2, 53–68.
- Nikolaev, S.A., E.V. Golubina, I.N. Krotova, M.I. Shilina, A.V. Chistyakov, and V.V. Kriventsov, (2015) The effect of metal deposition order on the synergistic activity of Au-Cu and Au-Ce metal oxide catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 168–169, 303–312.

- Ojala, S., S. Pitkaaho, T. Laitinen, N.N. Koivikko, R. Brahmī, J. Gaalova, L. Matejova, A. Kucherov, S. Paivarinta, C. Hirschmann, T. Nevanpera, M. Riihimaki, M. Pirila, and R.L. Keiski (2011) Catalysis in VOC abatement, *Top Catal.*, 54, 1224–1256.
- Ostroushko, A.A., E. Shubert, A.M. Makarov, V.I. Minyaev, A.E. Udilov, L.V. Elokhina, and V.I. Aksenova (2003) Catalytic activity of complex-oxide perovskite-containing compositions in reactions of oxidation of CO and organic compounds, *Russ. J. Appl. Chem.*, 76, 1253–1259.
- Ozil, F., V. Tschamber, F. Haas, and G. Trouvé, (2009) Efficiency of catalytic processes for the reduction of CO and VOC emissions from wood combustion in domestic fireplaces, *Fuel Process. Technol.*, 90, 1053–1061.
- Reddy, E.L., J. Karuppiah, V.M. Biju, and C. Subrahmanyam (2013) Catalytic packed bed non-thermal plasma reactor for the extraction of hydrogen from hydrogen sulfide, *Int. J. Energy Res.*, 37, 1280–1286.
- Ricketts, C.L., A.E. Wallis, J.C. Whitehead, and K. Zhang (2004) A mechanism for the destruction of CFC-12 in a nonthermal, atmospheric pressure plasma, *J. Phys. Chem. A*, 108, 8341–8345.
- Sano, T., N. Negishi, E. Sakai, and S. Matsuzawa (2006) Contributions of photocatalytic/catalytic activities of TiO₂ and γ -Al₂O₃ in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 245, 235–241.
- Sato, S. and A. Mizuno (2010) NO_x removal of simulated diesel exhaust with honeycomb discharge, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 4, 18–23.
- Schiorlin, M., E. Marotta, M. Rea, and C. Paradisi (2009) Comparison of toluene removal in air at atmospheric conditions by different corona discharges, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 9386–9392.
- Schiorlin, M., E. Marotta, M.D. Molin, and C. Paradisi (2013) Oxidation mechanisms of CF₂Br₂ and CH₂Br₂ induced by air nonthermal plasma, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 542–548.
- Schmidt-Szałowski, K., K. Krawczyk, J. Sentek, B. Ulejczyk, A. Gorska, and M. Młotek (2011) Hybrid plasma-catalytic systems for converting substances of high stability, greenhouse gases and VOC, *Chem. Eng. Res. Des.*, 89, 2643–2651.
- Skoglundh, M. and E. Fridell (2004) Strategies for enhancing low-

- temperature activity, *Top. Catal.*, 28, 1–4.
- Song, Y.-H. (2006) Non-thermal plasma for air pollution control technology, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 17, 1–11.
- Takaki, K., J.-S. Chang, and K.G. Kostov (2004) Atmospheric pressure of nitrogen plasmas in a ferro-electric packed bed barrier discharge reactor. Part I. Modeling, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 11, 481–490.
- Tendero, C., C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince (2006) Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta, Part B*, 61, 2–30.
- Tissari, J., K. Hytönen, J. Lyyräinen, and J. Tokiniemi (2007) A novel field measurement method for determining fine particle and gas emission from residential wood combustion, *Atmospheric Environ.*, 41, 8333–8344.
- Trinh, H.Q. and Y.S. Mok (2014) Plasma-catalytic oxidation of acetone in annular porous monolithic ceramic-supported catalysts, *Chem. Eng. J.*, 251, 199–206.
- Tschamber, F.V., F. Haas, and G. Trouvé (2009) Efficiency of catalytic processes for the reduction of CO and VOC emissions from wood combustion in domestic fireplaces, *Fuel Process. Technol.*, 90, 1053–1061.
- Vandenbroucke, A.M., R. Morent, N.D. Geyter, and C. Leys (2011) Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *J. Hazard. Mater.*, 195, 30–54.
- Wang, J.A., M.A. Valenzuela, S. Castillo, J. Salmones, and M. Moran-Pineda (2003) Studies of zirconia-doped ceria nanomaterials for CO and C₃H₈ oxidation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 26, 879–882.
- Wang, W., T.-S. Bae, Y.H. Park, D.H. Kim, S. Lee, G.i Min, G.-H. Lee, M. Song, and J. Yun (2014) Highly efficient and bendable organic solar cells using a three-dimensional transparent conducting electrode, *Nanoscale*, 6, 6911–6924.
- Whitehead, J.C. (2010) Plasma catalysis: A solution for environmental problems, *Pure Appl. Chem.*, 82, 1329–1336.
- Xia, H., Y. Wang, J. Lin, and L. Lu (2012) Hydrothermal synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO₂ sheath hierarchy architecture for supercapacitors, *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 3–10.

- Yang, F., J. Huang, T.O. Wubah, Y. Hong, M. Du, D. Sun, L. Jia, and Q. Li (2015) Efficient Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation prepared with microwave-assisted biosynthesis, *Chem. Eng. J.*, 269, 105–112.
- Ye, S.Y., Y.C. Fang, X.L. Song, S.C. Luo, and L.M. Ye (2013) Decomposition of ethylene in cold storage by plasma-assisted photocatalyst process with TiO₂/ACF based photocatalyst prepared by gamma irradiation, *Chem. Eng. J.*, 225, 499–508.
- Yun, S.H., H.M. Jung, H.S. Kang, J.H. Kim, S.B. Han, J.S. Kim, and J.H. Paik (2013) A case of delayed carbon monoxide encephalopathy, *J. Korean Soc. Clin. Toxicol.*, 11, 41–45.
- Zhu, T., Y. Wan, H. Li, S. Chen, and Y. Fang (2011) VOCs decomposition via modified ferroelectric packed bed dielectric barrier discharge plasma, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 39, 1695–1700.
- Zou, Z.-Q., M. Meng, L.-H. Guo, and Y.-Q. Zha (2009) Synthesis and characterization of CuO/Ce_{1-x}Ti_xO₂ catalysts used for low-temperature CO oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 163, 835–842.
- 강주영 (2013) 산업공정에서의 휘발성 유기화합물(VOCs) 제어 기술에 관한 특허 동향 분석, 충남대학교, 석사학위논문.
- 김길성 (2013) 유전체 장벽방전 플라즈마 반응기를 이용한 향생제의 분해특성에 관한 연구, 제주대학교, 박사학위논문.
- 김종일, 이명의 (2012) 고전압 방전 플라즈마: 이론 및 응용, 교보문고, 3판.
- 김태수 (2015) 마이크로 DBD 플라즈마의 전기광학특성 및 이를 활용한 고수(coriandrum sativum)의 발아 향상 연구, 광운대학교, 석사학위논문.
- 박미정 (2015) 저온 플라즈마를 이용한 유해 VOCs 분해 연구, 경희대학교, 석사학위논문.
- 박승자 (2006) 코로나 방전 플라즈마에 대한 수치적 연구, 인천대학교, 박사학위논문.
- 박요한 (2014) 다양한 금속(Pd, Au, Ag, Co, Cu, Ni)을 담지한 CeO₂ 촉매의 에탄올과 일산화탄소의 산화반응연구, 영남대학교, 석사학위논문.
- 박재연 (2007) 금속촉매상에서의 일산화탄소 완전산화반응에 대한 연구, 전남대학교, 석사학위논문.
- 서곤 (2008) 촉매 첫걸음, 전남대학교출판부, 2판.
- 서곤, 김건중 (2014) 촉매: 기본개념, 구조, 기능, 청문각, 1판.
- 엄현지 (2011) 고분산된 Ru/ α -Al₂O₃ 촉매의 제조 및 CO 선택적 산화반응

- 특성, 충남대학교, 석사학위논문.
- 이덕출, 황명환 (2005) 고전압 플라즈마 공학, 동일출판사, 5판.
- 이상태 (2012) 합성수지 조각 시 배출가스의 휘발성 유기화합물의 발생 특성 연구, 울산대학교, 석사학위논문.
- 장두일 (2013) 대기압에서 교류고전압 유전체 장벽방전 플라즈마를 이용한 형광체 분말의 소수성 향상, 제주대학교, 박사학위논문.
- 정진국 (2012) 저온 플라즈마-촉매 융합 시스템을 활용한 휘발성 유기화합물 제거에 관한 연구, 고려대학교, 석사학위논문.
- 좌은진 (2012) 저온 플라즈마-촉매 공정을 이용한 탄소산화물의 메탄화 반응 연구, 제주대학교, 석사학위논문.
- 차용성 (2012) 일산화탄소 중독환자에서 심장독성의 특징, 연세대학교, 석사학위논문.
- 최향남 (2008) Cu/Al-Ce 혼합 산화물 촉매의 합성, 특성 연구 및 일산화탄소 산화반응에서의 촉매활성 평가, 충북대학교, 석사학위논문.
- 표진수 (2009) 코로나 방전에 의한 SF₆ 분해가스의 확산메커니즘에 관한 연구, 성균관대학교, 석사학위논문.
- 환경백서 (2012) 환경부.

List of Publications

국제학술지

1. **J.O. Jo**, S.B. Lee , D.L. Jang, and Y.S. Mok, Plasma-Catalytic Ceramic Membrane Reactor for Volatile Organic Compound Control, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 41, (2013) 3021-3029.
2. **J.O. Jo**, S.D. Kim, H.-J. Lee, Y.S. Mok, Decomposition of taste-and-odor compounds produced by cyanobacteria algae using atmospheric pressure plasma created inside a porous hydrophobic ceramic tube, *Chem. Eng. J.*, 247 (2014) 291-301.
3. **J.O. Jo**, S.H. Moon and Y.S. Mok, Non-thermal plasma degradation of dye using an underwater dielectric barrier discharge created inside a porous hydrophobic ceramic tube, *Color. Technol.*, 131, (2015) 1-8.
4. H.Q. Trinh, **J.O. Jo**, S.B. Lee and Y.S. Mok, Preparation of red nitride phosphor from powder mixture of metal nitrides using spark plasma sintering, *Current Applied Physics* 14 (2014) 1051e1056.

국내학술지

1. **조진오**, 김상돈, 임병진, 현영진, 목영선, 플라즈마를 이용한 상수원 이취미 및 독성물질 분해 연구, *Appl. Chem. Eng.*, 24 (2013) 518-524.
2. **조진오**, 이상백, 장동룡, 목영선, 다공질 세라믹지지 촉매 상에서의 플라즈마 방전을 이용한 휘발성유기화합물의 분해, *Appl. Chem. Eng.*, 24 (2013) 433-437.
3. **조진오**, 이상백, 목영선, 수중 유전체장벽방전 플라즈마를 이용한 아조 염색폐수 색도제거, *Appl. Chem. Eng.*, 24 (2013) 544-550.

4. **조진오**, 이상백, 장동룡, 박종호, 목영선, 금속산화물 촉매상에서 플라즈마를 이용한 IPA 저감, *Clean Technol.*, 20 (2014) 375-382.
5. **조진오**, 목영선, 촉매-플라즈마 반응 시스템을 이용한 아이소프로필 알코올 산화, *Appl. Chem. Eng.*, 25 (2014) 531-537.
6. **조진오**, 이호원, 목영선, 코로나 방전 플라즈마를 이용한 화산암재 분말 살균, *Appl. Chem. Eng.*, 25 (2014) 386-391.
7. **조진오**, 최경윤, 김수지, 목영선, 비스페놀 A 수용액의 대기압 플라즈마 처리, *Appl. Chem. Eng.*, 26 (2015) 311-318.
8. 이상백, **조진오**, 장동룡, 목영선, 플라즈마 충전 촉매 시스템을 이용한 에틸렌 저감 연구, *J. KOSAE*, 30 (2014) 577-585.
9. 장두일, 임태현, 쿠양 흥 트린, **조진오**, 목영선, 이상백, 헨리 J. 라모스, 대기압 유전체 배리어 방전 플라즈마를 이용한 형광체 분말 코팅, *Appl. Chem. Eng.*, 25 (2014) 455-462.
10. 이상백, 트린광 흥, **조진오**, 정준범, 임태현, 목영선, 유전체장벽방전 플라즈마 중합을 이용한 양어 사료의 소수성 코팅, *Appl. Chem. Eng.*, 25 (2014) 174-180.
11. 장두일, **조진오**, 고관영, 이상백, 목영선, 플라즈마 소수성 코팅을 이용한 실리케이트계 황색형광체의 내구성 개선에 관한 연구, *Korean Chem. Eng. Res.*, 51 (2013) 214-220.

감사의 글

직장을 다니다 학교로 돌아와 공부를 다시 시작한지도 벌써 3년 6개월의 시간이 지났습니다. 그 동안 많은 분들의 도움으로 이렇게 박사과정을 마무리 할 수 있게 되어 정말 감사합니다.

학교에서 공부할 때나 사회생활을 할 때 언제나 저에게 많은 도움을 주신 목영선 교수님께 감사 드립니다. 제 인생에 교수님을 만나서 큰 힘이 되었습니다. 석사과정 때부터 연구에 대한 열정과 새로운 연구에 대한 많은 조언을 아끼지 않으시고 항상 미흡한 저를 이끌어 주셔서 여기까지 오게 된 것 같습니다. 감사 합니다.

그리고 저에게 학업에 대한 가르침과 조언을 아끼지 않으시고 바쁘신 가운데 저의 논문을 흔쾌히 심사하여 주신 현영진 교수님, 이상백 교수님, 이호원 교수님, 문수형 박사님께도 감사의 말씀을 드립니다. 또한 바쁘신 와중에도 저의 연구에 관심을 가져주신 김민찬 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

내가 고민이 있을 때나 어려운 점이 있을 때 자신의 일 같이 도와주신 장두일 박사님, 김승건 박사님, 힘들 때 서로 의지하며 같이 연구 및 학교생활을 공유한 동홍이, 많은 조언과 격려를 해주신 장동룡 사장님, 호철이 형, 지환이, 은진이, 란영이, 주혜, 진희에게도 감사의 말씀을 드립니다.

연구실에서 같이 고생한 플라즈마 응용 실험실에 흥, 카루피아, 데프코타, MSP, 그리고 우리 실험실에 굶은일을 도 맞아 하는 태헌이, 실험실에 한 명밖에 없는 학부생 경윤이 내가 이것저것 일을 많이 시켜서 미안하고 고맙다.

그리고 내가 대학원 다니는 동안 힘이 되어준 등하야간학교 선생님, 내 친구 태

환이, 안성이, 계성이, 정수, 승건이, 태정이, 연구하는데 도움을 준 제주개발공사에 정환이 형, 성화 형, 상협이, 상욱이, 제주 테크노파크에 종현이 형 정말 감사합니다.

늦은 나이에 공부하는 것을 이해해주신 장모님, 정인어른, 처제들, 동서, 처남, 그리고 저를 전적으로 후원해주시고 믿어주신 엄마, 누나들과 형, 형수, 매형들, 조카들 그리고 지금은 하늘에 계신 아버지에게도 감사의 마음을 전합니다.

그리고 마지막으로 내가 직장을 그만두고 공부하느라 고생을 많이 시킨 내가 가장 사랑하는 나의 아내 정연이, 미안하고 언제나 나와 함께 있어줘서 고마워. 그리고 내가 공부하느라 많이 놀아주지 못해 미안한 내 딸 윤아, 아빠가 많이 사랑하고 예쁘고 씩씩하게 자라줘서 정말 고맙다.

다시 한번 모두에게 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.