

논문

고도산화기술을 적용한 실내공간 휘발성유기화합물 분해 연구

Decomposition of Volatile Organic Compounds in Indoor Spaces Using a Combined Advanced Oxidation Process

이준하^{1),2)}, 조영민²⁾, 김상범^{1),*}

¹⁾한국생산기술연구원 친환경융합소재 연구부문, ²⁾경희대학교 환경응용과학과

Jun-Ha Lee^{1),2)}, Young-Min Jo²⁾, Sang Bum Kim^{1),*}

¹⁾Green Process and Material R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 31056, Republic of Korea

²⁾Department of Environmental Science & Environmental Engineering, Kyung Hee University, Yongin 17104, Republic of Korea

접수일 2023년 4월 6일
수정일 2023년 4월 25일
채택일 2023년 5월 8일

Received 6 April 2023
Revised 25 April 2023
Accepted 8 May 2023

*Corresponding author
Tel : +82-(0)41-589-8673
E-mail : sbkim@kitech.re.kr

Abstract Plasma technology with dielectric barrier discharge (DBD) is one of advanced oxidation processes (AOP) plausible for the treatment of volatile organic compounds. In this study, a combined process of DBD plasma and ultra-violet photocatalytic reactor was experimentally reviewed for decomposition of low-concentration volatile organic compounds. A test photocatalytic reactor was prepared by coating TiO₂-sol, which was synthesized in our lab, on the surface of electrodes. As a result, combination of two AOP processes improved the removal efficiency of MEK, IPA, and Toluene from 20.94%, 3.6%, and 13.27% by a simple DBD plasma to 83.21%, 92.59%, and 68.74%, respectively. Addition of UV-catalytic process remarkably reduced by-products such as organic intermediates and ozone, and increased mineralization for more ultimate decomposition.

Key words: Plasma, Photocatalyst, VOCs, DBD, Advanced oxidation process

1. 서 론

과학기술의 발전으로 실내에서 활동하는 시간이 길어짐에 따라 최근 실내환경에 대한 관심이 증가하고 있다. 밀폐된 실내공기의 특성상 오염물질이 희석되기 어렵고, 실내에서 발생하거나 외부로부터 유입된 오염물질이 배출되지 않고 농축될 수 있는 환경인 만큼 현대인의 삶에서 실내공기질의 관리는 필수적이다. 작업환경이나 다중이용 실내공간의 주된 오염물질은 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)이다. 환경부에서는 휘발성유기화합물을 비점이 낮아서 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기화합물의 총칭으로 정의하고 있다.

발생원이나 공간에서 VOCs를 제어하는 방법으로

는 흡착, 흡수, 열 산화, 응축, Bio filtration 등이 있다(Son, 2017). 이러한 방법들은 산업현장에서 VOCs 제어를 위해 사용되고 있지만, 장치 설치를 위해 넓은 면적이나 고온 조건이 필요하여 실내 공기에 저농도로 존재하는 VOCs를 처리할 때는 비효율적이다. 예를 들면 흡착제는 재사용하기 위해서 포화된 피흡착물을 탈착시켜야 하며, 탈착된 가스는 재처리가 필요하고, 열산화는 고온 조건을 필요로 하여 많은 양의 에너지가 소비된다. 최근에는 실내공간에서 실제로 발견되는 저농도 VOCs 제어를 위해 광촉매, 플라즈마 산화, 전자빔 등 고도산화기술(Advanced Oxidation Process, AOP)이 연구되고 있다(Calinescu *et al.*, 2008). 이 중 플라즈마 산화 기술은 낮은 VOC 농도에 적합하고 작동이 용이하며 특정 VOC에 대한 선택성이 없기 때문

에 여러 종류의 VOC가 저농도로 존재하는 실내공기 제어에 적용하기 적합하다(Adelodun, 2020).

저온 비열플라즈마 분위기에서 발생하는 전자의 온도는 이온 및 중성 입자의 온도보다 훨씬 높다. 이렇게 활발한 분자는 기체 분자와 비탄성 충돌하여 전자, 이온, 라디칼, 여기된 분자를 생성한다. 이러한 생성물은 높은 화학적 활성을 바탕으로 VOCs를 CO₂와 H₂O로 산화시킨다. 비열플라즈마는 보통 글로우 방전, 코로나 방전, 유전체 장벽 방전 (dielectric barrier discharge, DBD), 무선주파수 방전 및 마이크로파 방전으로 생성되며, 이 중 유전체 장벽 방전은 적어도 하나 이상의 유전체가 전극 사이에 삽입된 구조로 전하의 이동을 제한하여 스파크 또는 아크로의 전이를 방지할 수 있다(Ragazzi *et al.*, 2014). 또한, 작동이 용이하고 대기압에서 안정적인 플라즈마를 생성할 수 있는 장점이 있어 대기오염 처리분야에서 널리 연구되고 있다(Adelodun, 2020; Mohanty *et al.*, 2015; Holzer *et al.*, 2002).

광촉매는 반도체로서 빛 에너지를 흡수하여 가전자대에 정공(h⁺)을 생성하고 전도대로 전자를 방출한다. 생성된 전자-정공 쌍의 대부분은 재결합하는 반면 일부 다른 쌍은 촉매 표면에 흡착된 화합물을 산화 또는 환원시킬 수 있다(Neyts, 2016). 특정 오염물질을 직접 산화 환원하기도 하고, 대기 중 산소와 물과 반응하여 산소 라디칼이나 하이드록시 라디칼을 생성하기도 한다(Nakata and Fujishima, 2012). 광촉매에 사용할 수 있는 물질로는 대표적으로 TiO₂, ZnO, CdS, ZrO₂, V₂O₃, WO₃ 등과 페롭스카이트 형 복합금속산화물 등이 있다. ZnO나 CdS는 빛을 흡수함으로써 촉매 자체가 빛에 의해 분해되어 유해한 Zn과 Cd 이온을 발생하는 단점을 가지고 있다. WO₃는 특정 물질에만 선택성이 있어 여러 오염물질에 사용하는 것이 적합하지 않다. TiO₂는 거의 모든 유기물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해할 수 있고, 광촉매로서 내구성, 내마모성이 우수하고 자체로는 인체에 해가 없는 무독성 물질로 2차 공해에 대한 염려가 없기 때문에 널리 사용되고 있다.

광촉매 공정은 일반적으로 다른 VOC 분해 공정에 비해 높은 광물화 성능을 갖지만 분해율은 낮은 편이고, 플라즈마 공정은 VOC 분해율은 높지만 부산물의 생성이나 높은 에너지 소비 등이 문제가 된다. 이 두 가지 공정을 결합하면 광촉매의 높은 광물화 성능과 동시에 플라즈마의 높은 분해율을 얻을 수 있다(Khezami *et al.*, 2021).

이에 본 연구에서는 광촉매와 플라즈마를 하나의 반응기에 융합형으로 구성하여 낮은 에너지 소모량을 통해 상대적으로 우수한 VOCs 분해율과 산화물 형태의 부산물을 억제하는 플라즈마/광촉매 하이브리드 시스템을 개발하고, 이들의 시너지 효과를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 광촉매 합성

본 연구에서는 일반적으로 많이 사용하는 sol-gel 합성방법을 이용하여 TiO₂ 광촉매 입자를 준비하였다. Titanium isopropoxide (TTIP, Aldrich, 97%)의 가수분해 속도를 조절하기 위해 acetic acid (Daejung Chemicals & Metals Co., 99.5%)를 첨가하여 acetate 개질을 수행한 후 DI water에 개질된 TTIP를 천천히 첨가하여 25°C에서 72시간 동안 교반하였다. 합성에 사용된 TTIP:acetic acid:DI water의 몰비는 1:20:400이다. 생성된 TiO₂ sol을 100°C에서 50시간 동안 건조시킨 후 막자사발로 균질화하고, 4시간 동안 소성시켰다. 소성온도는 200~800°C까지 변화시키며 소성된 TiO₂의 결정성을 XRD (XRD-6100, Shimadzu, Japan)를 통해 분석하였다. 합성된 TiO₂는 FE-SEM (JSM-6701F/INCA, JEOL, Japan)으로 표면을 분석하고, FT-IR (Nicolet 6700, Thermo Fisher, USA)로 화학성분을 분석하였다.

한편 광촉매의 기초 성능 시험을 위해 메틸렌블루 (Methyleneblue, 1% wt/vol aqueous solution, Alfa Aesar, Korea)를 적용하였는데 즉, 합성한 광촉매를 플

라즈마와 결합하기 전에 최적의 소성온도를 결정하기 위한 시험 대상 유기오염물질로서 메틸렌블루를 이용하여 분해 실험을 진행하였다(Aamer *et al.*, 2021). 메틸렌블루를 증류수로 희석하여 10 ppm 용액을 제조한 후, 25 mL를 취하여 합성된 TiO_2 분말 0.1 g을 넣고 254 nm의 UV를 조사하면서 천천히 교반하며 반응시켰다. 15분 동안 반응시킨 후 용액을 원심분리기(VS-5000i, Vision scientific Co., Korea)에 3,500 rpm으로 20분 동안 원심분리시킨 후 상층액을 취하여 분광광도계용 석영 큐벳에 넣고 UV-vis (Ultraviolet-visible spectroscopy, CARY 300 Bio, Varian)로 메틸렌블루 흡광도에 해당하는 664 nm 파장에 대한 흡수 스펙트럼을 분석하여 메틸렌블루 잔여 농도를 분석하였다. 분해효율은 식 (1)에 따라 계산하였다(Kim *et al.*, 2021).

$$\text{MB Decomposition efficiency (\%)} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

여기서 C_0 는 초기 메틸렌블루 용액의 흡광도이고, C 는 분해 반응이 끝난 메틸렌블루 용액의 흡광도이다.

2.2 반응기 설계 및 제작

2.2.1 플라즈마 발생기

그림 1은 플라즈마 발생기의 형태와 구성을 나타낸 것이다. 플라즈마 발생기는 전력 공급 로드와 유전체, 전극 두 개로 구성되어 있는 DBD 플라즈마 발생기이다. 플라즈마 발생기는 한쪽 끝이 돔형이고 다른 쪽 끝이 고정된 원통형 석영 유리관(외경 38 mm, 내경 36 mm, 길이 240 mm)으로 구성되어 있으며, 이 유리관은 유전체 역할을 한다. 유전체 내부에는 구멍이 뚫린 알루미늄 판 형태의 고전압 전극이 유전체와 밀착되어 있고 유전체 외부에는 스테인리스 스틸 와이어 메쉬 형태의 접지전극이 유전체와 밀착되어 유전체 표면에 고르게 퍼지는 표면 유전체 방전을 유도한다. 고전압 AC는 유전체 장벽 내부의 알루미늄 막대에 의해 고전압 전극으로 전달된다(Baik, 2010). 220 V, 60 Hz의 입력전압은 전극으로 전달되기 전 플라즈마 장비

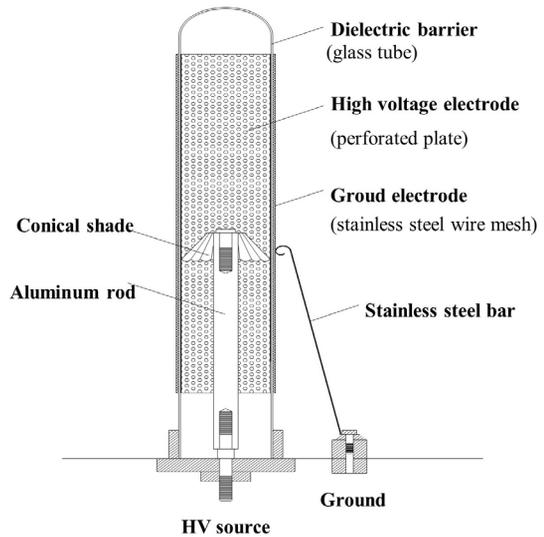


Fig. 1. Schematic of plasma generator (Nguyen *et al.*, 2018).

에 장착된 변압기를 통해 4.3 kV로 승압되었다. 고전압프로브(Tektronix P6015A, USA)가 장착된 오실로스코프(Tektronix TBS2104, Newark, Indiana, USA)를 사용하여 DBD 발생기의 방전전압을 측정하고 반응기에 수집되는 전하를 측정하기 위해 1 μF 용량의 캐패시터를 DBD 발생기의 접지에 직렬로 연결하고 양단의 전압을 측정하였다. 측정된 데이터를 Lissajous figure에 나타내고 Manley method로 방전전력을 계산하였다(Manley, 1943).

2.2.2 광촉매 코팅

플라즈마와 광촉매의 시너지 효과를 위해 플라즈마 발생기의 유전체 표면 및 스테인리스 스틸 와이어 메쉬에 광촉매를 dip-coating method로 코팅하였다. 에탄올(Aldrich, 99.5%)과 DI water를 7:3으로 혼합한 뒤 소성까지 완료된 TiO_2 분말을 5 wt% 넣어 코팅액을 제조하였다. 분산이 잘되게 하기 위해 HNO_3 (Aldrich, 70%)를 첨가하여 pH를 3으로 조절한 뒤, 8 시간 동안 초음파 처리하였다. 플라즈마 발생기의 유전체 역할을 하는 석영 유리관 및 스테인리스 스틸 와이어 메쉬를 먼저 에탄올과 증류수로 세척한 뒤, 제조

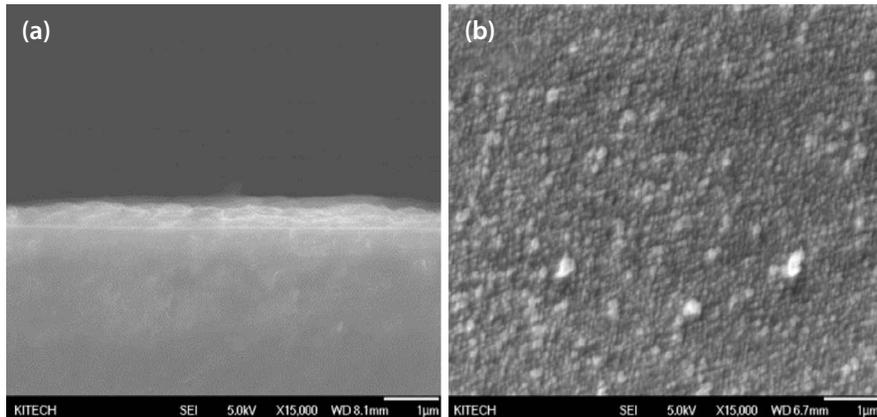


Fig. 2. FE-SEM image of TiO_2 powder coated on dielectric barrier discharge reactor; (a) cross section, (b) surface.

된 코팅액에 담그고 5 mm/min의 일정한 속도로 코팅하였다. 코팅된 유전체의 FE-SEM 이미지는 그림 2에 나타내었다.

2. 2. 3 Plasma/photocatalyst hybrid reactor

설계 및 제작

플라즈마/광촉매 결합 반응기는 플라즈마와 광촉매 사이의 시너지 효과를 위해 plasma zone 안에 광촉매가 위치하는 in-plasma catalysis (IPC) 형태로 설계하였다. 유전체에 코팅된 광촉매에 UV가 고르게 조사될 수 있도록 120° 간격으로 254 nm 파장의 UV 램프 (TUV 8 W, Philips, The Netherlands)가 배치된 스테인리스 재질 원통형 반응기 (내경 105 mm, 외경 130 mm, 높이 440 mm)의 중심에 플라즈마 발생기를 위치시켰다. UV 램프와 광촉매가 코팅된 유전체 사이 거리는 10 mm이다. 반응기의 전체적인 형상은 3D 이미지로 그림 3에 나타내었다.

2. 3 VOCs 분해 실험

플라즈마/광촉매 결합 시스템의 성능을 확인하기 위하여 VOCs 가스 분해 실험을 진행하였다. 그림 4는 VOCs 분해 실험장치 구성도를 나타낸 것이다. 시험 대상 VOCs 가스는 케톤류, 알코올류, 방향족류의 대표물질로 각각 methylethylketone (MEK), isopropyl

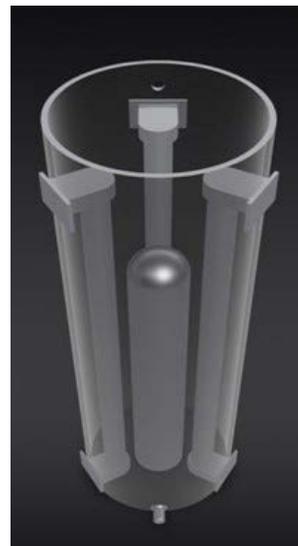


Fig. 3. 3D image of a combined reactor with plasma/photocatalyst.

alcohol (IPA), Toluene으로 선정하였으며, 일반적인 주거용 실내환경보다 오염물질의 농도가 높은 산업용 작업환경에서의 농도를 고려하여 20~100 ppmv로 설정하였다. VOCs 가스는 일정 농도의 가스 실린더 (Deokyang Co., Korea)로 공급되며, mass flow controller (MFC)에 의해 계산된 비율로 static mixer에서 공기로 희석하여 일정한 농도 (20~100 ppm)를 유지

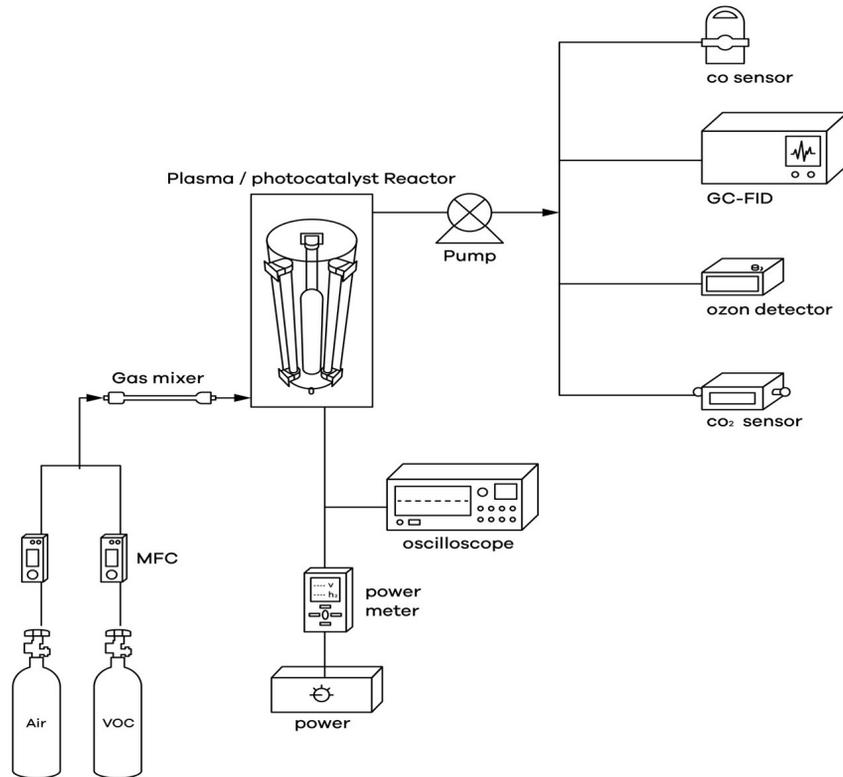


Fig. 4. Schematic diagram of VOC decomposition experiment set-up composed of DBD and photocatalyst reactor.

시켰다. 반응기를 통과한 가스는 VOC 농도 분석을 위해 불꽃 이온화 검출기(FID)가 있는 가스크로마토그래피(GC, Shimadzu 2010, Japan)로 분석되었다. GC 분석 컬럼은 Restex GC Columns의 Rtx-5 (cat. # 10287)을 사용하였다. 모든 가스 분석은 4~5번 반복하여 GC 분석 값이 일정해질 때까지 반복하였다. 반응이 끝난 가스의 부산물 성분을 검출하기 위해 측정범위 4~400 ppm의 오존 검지관(Gastec NO. 18M, Japan)과 측정범위 0.025~3 ppm의 오존 검지관(Gastec NO. 18L, Japan)으로 오존 농도, CO₂ 센서(Gascard NG, Edinburgh Instruments, UK)로 CO₂ 농도, CO 센서(SENKO SP2nd, Korea)로 CO 농도를 측정하였다. 모든 VOCs 가스에 대해서 제거효율은 UV-광촉매만 사용한 경우, 플라즈마만 사용한 경우, 플라즈마/광촉매 결합을 사용한 경우를 비교하였고, MEK

Table 1. Experimental conditions of VOCs decomposition experiment.

Parameter	Value and domain
Temperature	Room temperature (298 K)
Pressure	Atmospheric pressure (1 atm)
Applied voltage	4.3 kV
Applied frequency	60 Hz
Flowrate	1 L/min
Target gas	methylethylketone(MEK), isopropyl alcohol(IPA), toluene
UV lamp power	8W × 3
UV lamp wavelength	254 nm
Inlet concentration	20, 50, 70, 100 ppm
Relative humidity	40%

가스에 대해서는 UV만 사용한 경우와 UV 없이 플라즈마와 광촉매만 사용한 경우를 추가로 비교하였다. 가스 분해 실험에서 적용된 변수 및 실험 조건은 표 1

에 표시하였다.

2.4 VOCs 분해성능 평가

VOCs 분해 실험에서 분해효율 (Removal efficiency, RE)은 식 (2)에 의해 정의된다.

$$RE (\%) = \frac{[VOC]_b - [VOC]_a}{[VOC]_b} \times 100\% \quad (2)$$

여기에서 $[VOC]_a$ 와 $[VOC]_b$ 는 각각 분해 후와 분해 전 VOCs 가스의 농도이다. CO_2 선택도 (CO_2 selectivity, CS)와 탄소수지 (Carbon balance, CB)는 다음과 같이 식 (3)과 (4)의 정의로부터 계산하였다 (Xu *et al.*, 2020).

$$CS (\%) = \frac{([CO_2]_a - [CO_2]_b)}{n \times ([VOC]_b - [VOC]_a)} \times 100\% \quad (3)$$

$$CB (\%) = \frac{([CO_2]_a - [CO_2]_b) + [CO]}{n \times ([VOC]_b - [VOC]_a)} \times 100\% \quad (4)$$

이 식에서 $[CO_2]_a$ 는 분해 후 배출가스에서의 CO_2 농도이고, $[CO_2]_b$ 는 초기 CO_2 농도이다. n 은 화학양론적 계수, $[CO]$ 는 분해 후 배출가스에서의 CO 농도이다.

반응기의 에너지 소비량은 식 (5)의 정의로부터 SED (Specific energy density) 값으로 나타내어 표시하였다 (Santos *et al.*, 2020).

$$SED (J/L) = \frac{60 \times P (W)}{Q (L/min)} \quad (5)$$

$$P (W) = F (Hz) \times E (J) \quad (6)$$

식 (5)의 P 는 교류 한주기당 방전에너지와 주파수의 곱으로 나타내어지는 방전전력이고, Q 는 가스 유량이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성 광촉매의 특성 분석

일반적으로 상용 TiO_2 는 황산염 방법과 $TiCl$ 증기

상 산화 방법으로 제조된다. 이 방법들은 산업용 대량 생산에 적합하지만 순도와 형상, 크기 및 분포를 조절하기에는 단점이 있다 (Kanna and Wongnawa, 2008). 이러한 방법에 비해 졸-겔법은 상대적으로 전구체 물질이 비싸고, 제조시간이 오래 걸린다는 단점이 있어서 대량 생산은 어렵지만, 간단한 장비구성과 낮은 반응온도에서 고순도로 합성할 수 있으므로 실험실 규모의 연구에서 많이 사용되고 있다 (Ullattil and Periyat, 2017). 따라서 본 연구에서는 졸-겔법으로 TiO_2 광촉매를 합성하여 플라즈마/광촉매 결합 반응기에 적용하였다.

3.1.1 물리화학적 특성

합성된 TiO_2 광촉매의 화학적 특성을 관찰하기 위해 XRD 및 FT-IR로 결정상 및 화학 작용기를 분석하였다. 그림 5와 그림 6은 각각 합성된 광촉매의 소성 온도별 XRD 패턴 및 FT-IR 데이터를 나타낸 것이다. 소성온도가 높아질수록 anatase 피크가 다수 발견되었고, $600^\circ C$ 부터 rutile의 결정이 나타나는 것으로 미루어 보아 anatase에서 rutile로의 결정구조 변화는 약 $600^\circ C$ 에서 시작되는 것으로 판단된다 (Alam and Cameron, 2002). $800^\circ C$ 에서는 준안정 상태의 anatase

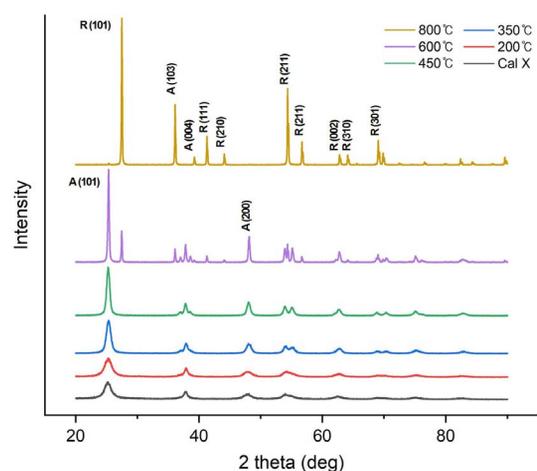


Fig. 5. XRD diffractogram with TiO_2 calcination temperature (A: anatase, R: Rutile).

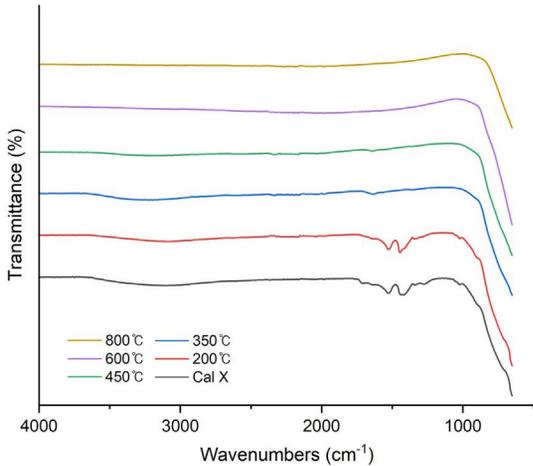


Fig. 6. FT-IR spectra with TiO₂ calcination temperature.

결정은 거의 보이지 않았고, 열적으로 안정한 상태인 rutile이 대부분인 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 600°C를 최적 열처리 온도로 설정하고, 촉매시료를 준비하였다.

촉매 입자를 구성하는 작용기를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였다. 그림 6에 얻어진 결과를 보면 소성온도 200°C까지는 1,450 cm⁻¹에서 나타나는 메틸기의 C-H에 의한 피크의 존재로 유기 잔여물이 남아있는 걸 확인할 수 있었으나, 350°C 이상에서는 400~800 cm⁻¹ 범위의 Ti-O 및 Ti-O-Ti 결합을 나타내는 피크만이 남아있는 것으로 미루어 보아 불순물이 포함되지 않은 것으로 추측할 수 있다. 따라서 anatase를 구성하는 티타늄과 산소의 결합이 주요 구성 작용기인 것으로 판단하였다.

3.1.2 광활성 실험

합성한 TiO₂의 유기물 분해성능을 확인하기 위하여 메틸렌블루를 이용하여 소성온도에 따른 광촉매의 광활성을 고찰하였다. 그림 7은 광촉매의 소성온도별 메틸렌블루 분해효율을 나타낸 것이다. 광촉매 반응에 의한 분해효율은 anatase가 주요 결정으로 존재하는 600°C의 소성온도까지는 증가하다가 온도가 800°C까지 상승하면 오히려 감소하는 경향을 보였

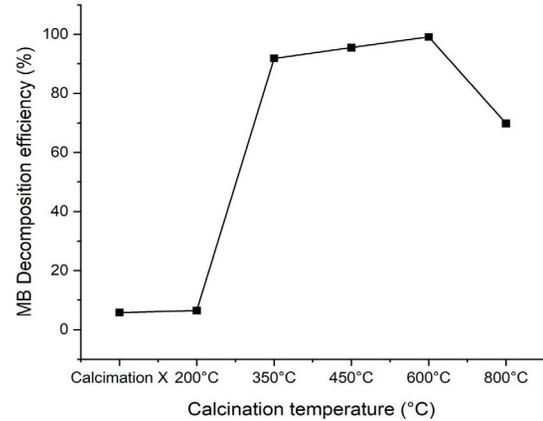


Fig. 7. Decomposition efficiency of methylene blue according to TiO₂ calcination temperature.

다. 촉매의 광활성이 높은 결정상의 형태에 대한 다양한 연구가 진행 중이지만, anatase와 rutile이 적절히 혼합되어 있을 때 활성이 높아진다는 결과가 많다 (Žerjav *et al.*, 2022; Guimarães *et al.*, 2016b; Kafizas *et al.*, 2012; Yan *et al.*, 2005). Anatase에서 rutile의 전도대와 가전자대의 상대적 에너지 차이에 의해 anatase 전도대에서 rutile로의 전하이동이 0.2 eV만큼 낮은 것으로 알려져 있다. 따라서 두 결정상이 혼합된 형태의 촉매는 더 낮은 에너지 상태로의 전자 전달에 의해 광여기 상태에서 전자-정공 재결합 비율이 낮아지고, 광촉매 활성이 증가한다 (Guimarães *et al.*, 2016a; Carneiro *et al.*, 2011).

따라서 본 연구에서 플라즈마 반응기에 적용할 TiO₂의 소성온도는 anatase와 rutile이 혼합되어 있고, anatase 결정이 가장 많은 상태에서 메틸렌블루에 대한 제거효율이 가장 높은 600°C로 결정하였다.

3.2 VOCs 분해 실험

3.2.1 VOCs 제거효율

그림 8은 반응기의 유형별로 분해 대상 가스의 유입 농도에 대한 제거효율을 나타낸 것이다. 모든 유형에서 분해 대상 가스의 초기 유입농도가 증가할수록 분해효율은 감소하였다. 플라즈마 및 UV 에너지는 고정

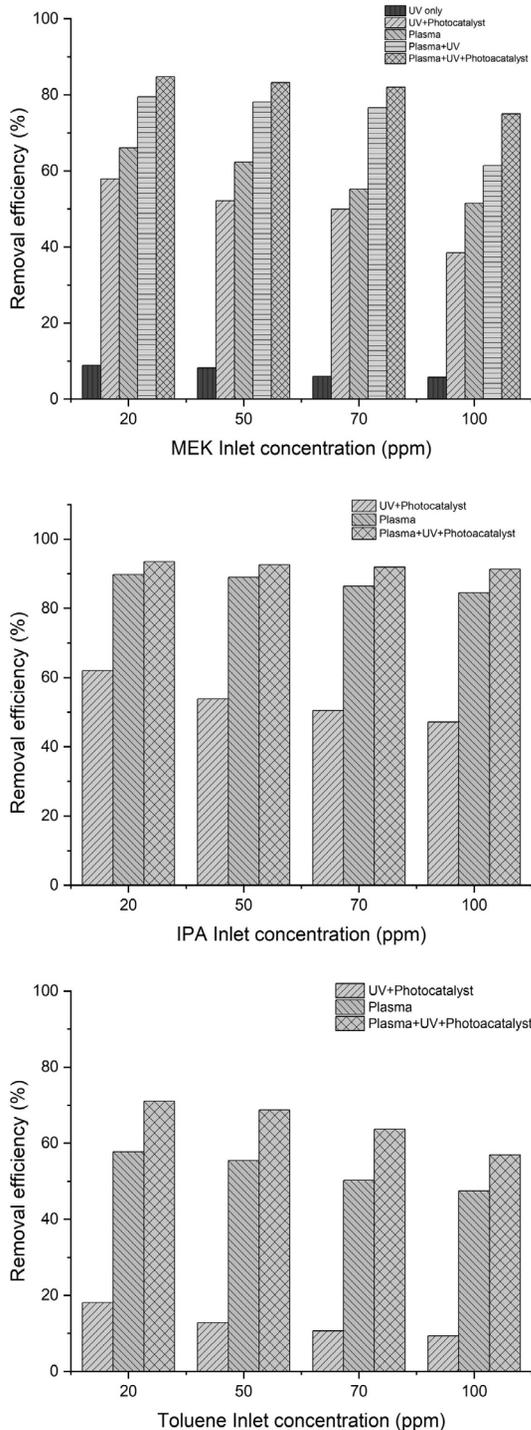


Fig. 8. Removal efficiency with inlet concentration in a hybrid process of plasma and photocatalyst.

되어 있기 때문에 반응기 내부 공간의 고에너지 전자 및 라디칼과 같은 활성종의 양은 일정하다. 따라서 VOCs의 농도가 높아지면 오염물질과 반응할 수 있는 전자 및 활성종이 부족해지므로 실질적인 분해효율이 감소한다(Li *et al.*, 2020).

MEK 분해에서 촉매가 코팅되어 있지 않은 반응기에 UV램프를 설치하여 시험한 결과, 분해효율은 유입농도가 20, 50, 70, 100 ppm일 때 각각 8.9%, 8.24%, 6.02%, 5.8%로 UV에 의한 광산화 반응은 매우 낮은 분해효율을 보였다. 그러나 광촉매가 적용된 환경에서는 제거효율이 가스 유입농도별로 각각 57.92%, 52.18%, 49.94%, 38.46%로 증가하였다. 즉 UV에 의한 빛 에너지 강도가 MEK의 분자결합 에너지를 넘어서지 못하지만, 촉매가 도입됨으로써 빛에 의한 활성이 급격히 향상되어 궁극적으로 분해효율을 향상시킬 수 있는 것으로 판단된다. 한편, DBD에 의해 발생하는 이온들에 의한 플라즈마 분위기에서는 제거효율이 각각 66.11%, 62.27%, 55.2%, 51.46%로 「UV/광촉매」 공정보다 다소 높은 제거효율을 보였다. 참고로 광촉매가 코팅되지 않은 반응기에 플라즈마와 UV만을 인가한 상태로 제거효율을 관찰하였을 때 각각 79.47%, 78.12%, 76.59%, 61.37%로서 플라즈마 반응기에서 자외선 에너지의 역할이 일정 부분 존재하는 것을 확인하였다.

「플라즈마/광촉매」 결합 반응기에서는 제거효율이 각각 84.73%, 83.21%, 82%, 75.03%로 모든 반응기 유형 중 가장 높은 분해효율을 보였고, 유입되는 VOCs의 농도가 증가하더라도 제거효율의 감소량은 다른 유형의 반응기보다 낮게 나타났다.

IPA와 Toluene에 대해서도 MEK와 유사한 경향을 보였다. 「플라즈마/광촉매」 반응기를 「UV/광촉매」 공정과 「플라즈마」 단독으로 사용했을 때와 비교해 보면 유입농도 50 ppm 기준으로 MEK 제거효율이 각각 31.03%, 20.94% 증가하였고, IPA는 각각 38.75%, 3.6% 증가, Toluene은 각각 55.95%, 13.27% 증가하였다. 본 연구에서 설계한 복합적인 고도산화기술(AOP)에서 시험 대상 휘발성유기화합물의 가스에 대한 분해효율은 IPA, MEK, Toluene 순으로 높았다. Toluene은 3개

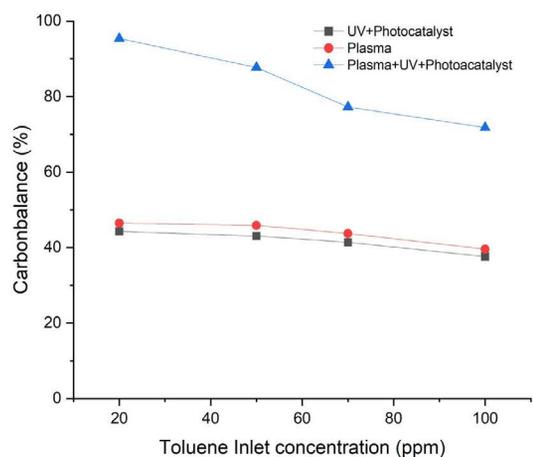
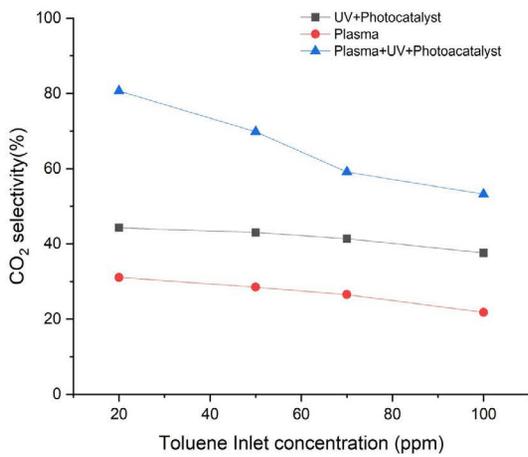
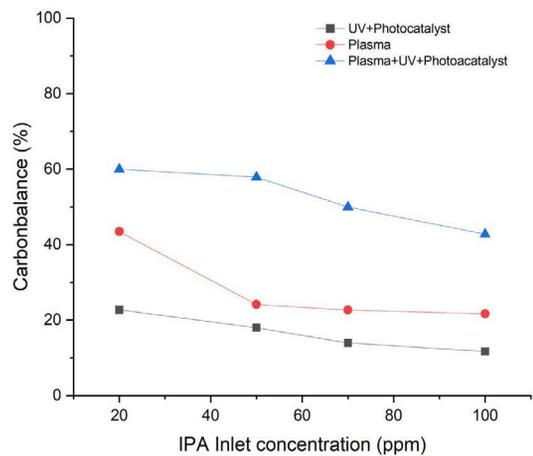
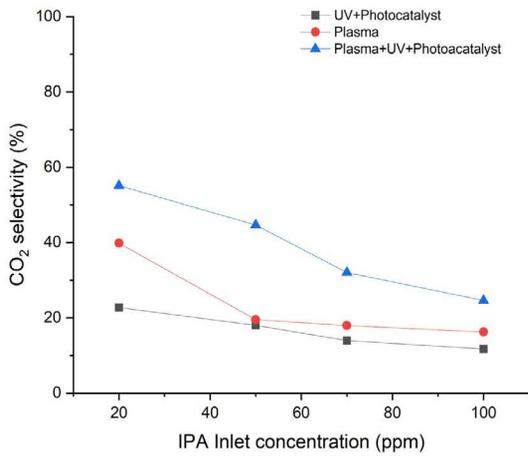
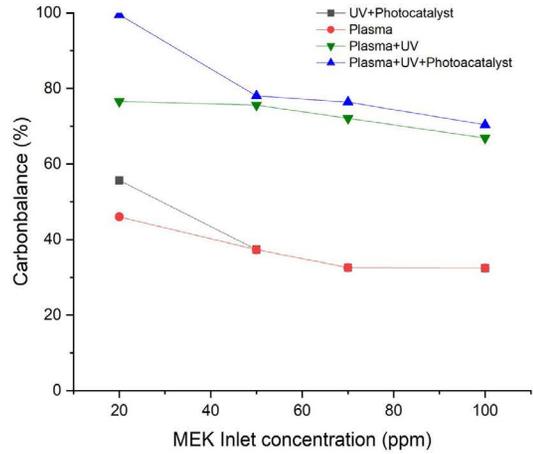
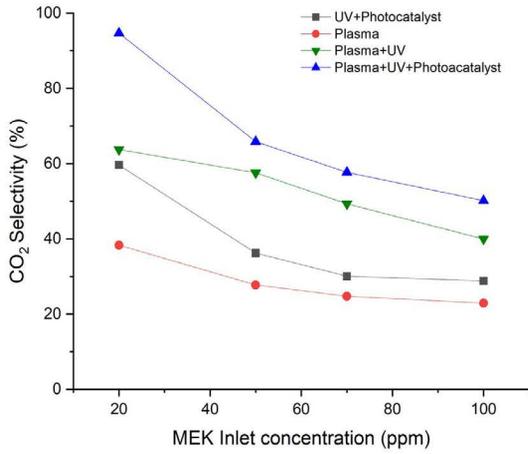


Fig. 9. CO₂ selectivity with inlet concentration of test VOCs.

Fig. 10. Carbon balance according to inlet concentration of test VOCs.

의 견고한 이중결합으로 구성되어 있으므로 활성이온이나 라디칼 등에 의한 산화분해가 상대적으로 어려운 구조일 것으로 판단된다(Mohanty *et al.*, 2015).

3.2.2 CO₂ 선택도와 탄소수지

VOCs 가스는 DBD 반응기에서 생성되는 라디칼 및 이온에 의해 CO₂와 H₂O로 최종 분해된다. 분해과정에서 완전히 분해되지 못한 가스로 유기부산물 형태의 중간체가 존재하게 되고, 이러한 부산물 제어는 제거효율만큼 중요한 지표이다. 때문에 단순한 제거효율만이 아닌 CO₂로의 완전한 분해를 나타내는 선택도와 탄소수지는 플라즈마 반응기를 비롯한 고도산화기술을 평가하는 데 꼭 필요한 지표가 된다. 그림 9와 10은 MEK, IPA, Toluene의 분해 실험에서 배출가스의 CO₂ 선택도와 탄소수지를 유입농도별로 나타낸 것이다. 모든 가스에서 「플라즈마/광촉매」 결합은 다른 유형보다 CO₂로의 분해 선택도와 탄소수지가 상대적으로 높게 나타났다. MEK와 Toluene 분해 실험 결과에서는 CO₂ 선택도와 탄소수지 모두 「플라즈마/광촉매」 - 「광촉매」 - 「플라즈마」 순으로 높았고, IPA 분해 실험 결과에서는 광촉매보다 플라즈마 반응기에서 CO₂로의 선택도가 더 높았다. 이는 「플라즈마/광촉매」 하이브리드 유형이 분해효율뿐만 아니라 유기부산물을 덜 생성하고, CO₂ 및 CO, H₂O로의 보다 완전한 분해를 더 촉진시킨다는 사실을 의미한다.

3.2.3 오존 생성 고찰

DBD로부터 발생하는 고에너지 전자는 공기 중의 산소분자를 산소원자로 해리시키고, 이 산소원자와 산소분자가 반응하여 오존이 부산물로서 생성될 수 있다. 오존은 플라즈마 반응기에서 공급가스 구성이나 공급 전압, 가스 온도 및 유전체와 전극 구성에 따라 영향을 받는다(Li *et al.*, 2020). 오존이 실내공간에 일정 수준 이상 존재할 경우, 인체에 유해한 영향을 줄 수 있으므로 오존의 배출농도 제어는 반응공정을 설계함에 있어서 중요한 요소 가운데 하나이다. 그림 11은 MEK, IPA, Toluene의 분해 실험에서 배출되는 오

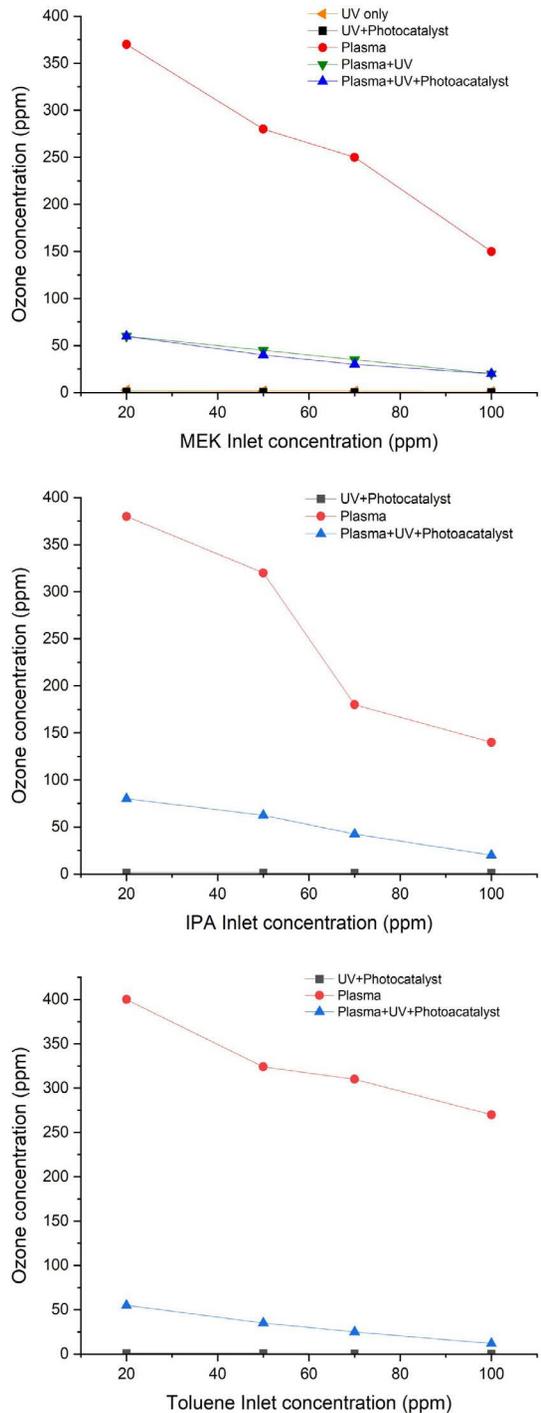
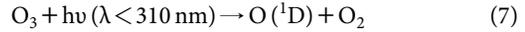


Fig. 11. Ozone emission concentrations according to VOCs inlet concentrations.

존의 농도 변화량을 나타낸 것이다. 일반적으로 VOCs 유입농도가 증가하면 오염물질을 분해하는 데 소모되는 오존의 양이 증가하기 때문에 배출가스에 포함된 오존 농도는 감소한다. 오존 농도는 세 가지 가스 분해 실험 결과, 모두 「플라즈마/광촉매」 하이브리드 유형의 공정이 「플라즈마」를 단독으로 사용했을 때보다 크게 감소하였다.

유입가스가 MEK 50 ppm일 때, 「플라즈마」 반응기에서 배출되는 오존 농도는 약 275 ppm이고, 「플라즈마/UV」 유형에서는 약 55 ppm으로 크게 감소하였다. 「플라즈마/광촉매」 하이브리드 유형은 「플라즈마/UV」 반응기와 큰 차이가 없었다. 참고적으로 310 nm 이하의 자외선 파장은 식 (7)과 (8)에서와 같이 오존을 분해하여 수산화 라디칼을 형성시킬 수 있는 것으로 알려져 있다 (Yu and Lee, 2007; Matsumi and Kawasaki, 2003). 이렇게 형성되는 반응성 높은 OH·는 가스상 휘발성유기화합물을 분해하는 데 기여한다.



3.2.4 에너지 소비량 고찰

그림 12는 인가전압에 따른 전하량을 나타내는 Q-V Lissajous figure이다. 이 그래프의 면적은 교류한 주기당 방전전력을 의미하며 인가전압이 증가할수록 방전전력이 증가하는 것을 확인할 수 있다 (Manley, 1943). DBD에서 소모되는 에너지는 인가전압, 주파수, 반응기의 형상, 전극 사이의 거리, 유전체의 유전율 등 플라즈마의 방전 특성을 변화시킬 수 있는 여러 가지 변수에 영향을 받는다 (Li et al., 2020). 광촉매 코팅 여부에 방전전력의 차이가 있는지 확인하기 위해 그림 13에 광촉매를 코팅한 반응기와 코팅하지 않은 반응기의 Q-V Lissajous figure를 나타내었다. 코팅 여부와 관계없이 두 그래프의 면적은 거의 동일했으며 TiO₂의 코팅은 방전전력에 큰 영향을 주지 않는 것

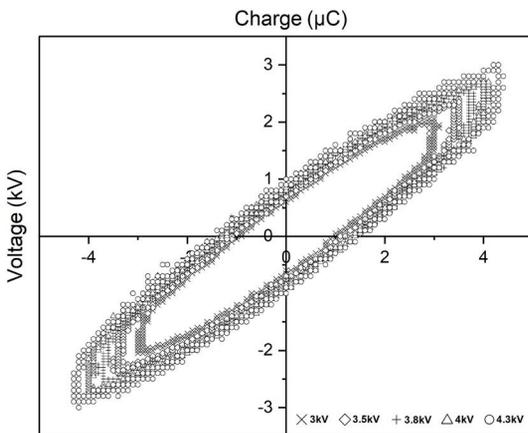


Fig. 12. Lissajous figures for different applied voltage (Frequency = 60 Hz).

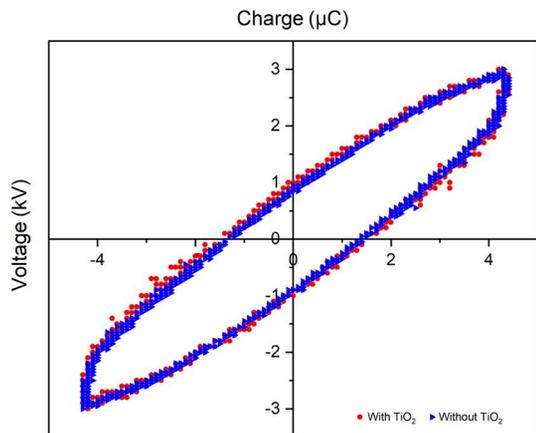


Fig. 13. Lissajous figures for with/without photocatalyst coating (Voltage = 4.3 kV, Frequency = 60 Hz).

Table 2. Specific energy density value based on the voltage applied.

	Applied voltage				
	3 kV	3.5 kV	3.8 kV	4 kV	4.3 kV
DBD reactor SED (J/L) (with TiO ₂)	63.56	77.74	91.62	113.95	133.61
DBD reactor SED (J/L) (without TiO ₂)	-	-	-	-	138.67

Table 3. Overview of published papers on VOC removal with DBD plasma.

Reference	DBD Reactor type	Target VOC	Input VOC level	SED (J/L)	Removal efficiency (%)
(Jiang <i>et al.</i> , 2016)	Packed-bed plasma	Benzene	400 ppmv	400	96
(Kim <i>et al.</i> , 2005)	Catalyst-assisted DBD	Formic acid, benzene, toluene	100 ppmv	240	>90
(Lu <i>et al.</i> , 2015)	Catalyst-assisted DBD	Toluene	100 ppmv	284	>95
(Byeon <i>et al.</i> , 2010)	DBD	Toluene	50~200 ppmv	2064	60
(Bo <i>et al.</i> , 2020)	DBD	Toluene		382	40
(Karuppiah <i>et al.</i> , 2010)	Catalyst-assisted DBD	IPA	100 ppmv	195	99
(Karuppiah <i>et al.</i> , 2014)	Catalyst-assisted DBD	Benzene	250 ppmv	320	80
(Cai <i>et al.</i> , 2019)	Catalyst-assisted DBD	Ethyl acetate	100 ppmv	584	90
(Chang <i>et al.</i> , 2019)	Catalyst-assisted DBD	Toluene	125 ppmv	600	94
(Magureanu <i>et al.</i> , 2007)	DBD	Trichloroethylene	200 ppmv	480	99
(Lu <i>et al.</i> , 2006)	Catalyst-assisted DBD	Benzene	300~380 ppmv	170	17
(Delagrangé <i>et al.</i> , 2006)	Packed-bed plasma	Toluene	240 ppmv	172	36
(Lee <i>et al.</i> , 2004)	Packed-bed plasma	Benzene	100 ppmv	300	75

으로 파악됐다.

그림 12와 그림 13의 Lissajous figure상의 전압·전하 수치를 분석하여 플라즈마/광촉매 결합 반응기와 코팅하지 않은 DBD 반응기의 소비 전력량을 SED 값으로 계산하여 표 2에 나타내었다.

본 실험에서 플라즈마의 인가전압을 4.3 kV로 고정하여 실험하였기 때문에 플라즈마/광촉매 결합 반응기에서 소비되는 전력량은 133.61 J/L이다. 광촉매를 코팅한 반응기에서 SED 값은 코팅하지 않은 반응기에 비해 조금 감소하였다. 이러한 현상은 방전 구역 내부에 유전율을 가진 다른 물질이 추가된 다른 연구들에서도 확인할 수 있다(Yu *et al.*, 2019; Chang *et al.*, 2005). 또한 에너지 소비량에 따른 분해효율을 비교할 수 있는 다른 문헌들을 표 3에 정리하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 실내에 저농도로 존재하는 VOCs를 제어하기 위해 DBD 플라즈마와 광촉매를 결합하고, VOCs 분해효율 및 부산물 제어 측면에서 시너지 효과를 관찰하였다. 그 결과, 플라즈마/광촉매 결합 반응기는 두 고도산화기술이 단독으로 사용될 때보다 분해효율이 증가하였고 부산물을 적게 생성하였다. 초

기 농도 50 ppm의 실험 조건에서 「플라즈마/광촉매」 반응기에서의 MEK, IPA, Toluene의 제거효율은 각각 83.21%, 92.59%, 68.74%였다. 이는 플라즈마 단독 반응기에 비해 각각 20.94%, 3.6%, 13.27% 증가한 수치이고, 「광촉매」 단독 반응기에 비해서는 각각 31.03%, 38.75%, 55.95% 증가한 수치이다. 제거효율뿐 아니라 CO₂ 선택도 및 탄소수지도 VOCs의 종류에 상관없이 증가하였고, 이는 「플라즈마/광촉매」 반응기가 기존 공기정화 플라즈마 장치에서 처리 면적당 높은 에너지 소모와 오존과 유기 중간체 등 부산물 생성 등의 단점을 해결할 수 있는 방안으로의 가능성을 보여준다. 또한 고전압하에서 형성될 수 있는 오존도 분해하는 부수적인 기능을 보여줌으로써 「플라즈마/광촉매」 하이브리드형 고도산화기술을 실내공간에 존재하는 휘발성유기화합물 제거에 적용할 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원(KITECH)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호: PEH23106).

References

- Aamer, H., Heo, S., Jo, Y.M. (2021) Characterization of multifunctional PAN/ZnO nanofibrous composite filter for fine dust capture and photocatalytic activity, *Journal of Applied Polymer Science*, 138(26), 50607. <https://doi.org/10.1002/app.50607>
- Adelodun, A.A. (2020) Influence of operation conditions on the performance of non-thermal plasma technology for VOC pollution control, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 92, 41-55. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.026>
- Alam, M., Cameron, D. (2002) Preparation and characterization of TiO₂ thin films by sol-gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 25(2), 137-145.
- Baik, L. (2010) Plasma Generating Apparatus for Air Cleaning and Sterilizing. KR Patent, 1010037290000.
- Bo, Z., Yang, S., Kong, J., Zhu, J., Wang, Y., Yang, H., Li, X., Yan, J., Cen, K., Tu, X. (2020) Solar-enhanced plasma-catalytic oxidation of toluene over a bifunctional graphene fin foam decorated with nanofin-like MnO₂, *ACS Catalysis*, 10(7), 4420-4432. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04844>
- Byeon, J.H., Park, J.H., Jo, Y.S., Yoon, K.Y., Hwang, J. (2010) Removal of gaseous toluene and submicron aerosol particles using a dielectric barrier discharge reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 417-422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.022>
- Cai, Y., Zhu, X., Hu, W., Zheng, C., Yang, Y., Chen, M., Gao, X. (2019) Plasma-catalytic decomposition of ethyl acetate over LaMO₃ (M = Mn, Fe, and Co) perovskite catalysts, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 447-452. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.007>
- Calinescu, I., Bulearca, A., Ighigeanu, D., Martin, D., Matei, C., Trifan, A. (2008) Hybrid technology with microwaves, electron beams and catalysts for VOCs removals, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 43(3), 4-11. <https://doi.org/10.1080/08327823.2008.11688615>
- Carneiro, J.T., Savenije, T.J., Mouljin, J.A., Mul, G. (2011) How phase composition influences optoelectronic and photocatalytic properties of TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5), 2211-2217. <https://doi.org/10.1021/jp110190a>
- Chang, C.-L., Bai, H., Lu, S.-J. (2005) Destruction of styrene in an air stream by packed dielectric barrier discharge reactors, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 25, 641-657. <https://doi.org/10.1007/s11090-005-6818-8>
- Chang, T., Lu, J., Shen, Z., Huang, Y., Lu, D., Wang, X., Cao, J., Morent, R. (2019) Simulation and optimization of the post plasma-catalytic system for toluene degradation by a hybrid ANN and NSGA-II method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 107-119. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.025>
- Delagrangé, S., Pinard, L., Tatibouët, J.-M. (2006) Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(3-4), 92-98. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.002>
- Guimarães, R.R., Parussulo, A.L., Araki, K. (2016a) Impact of nanoparticles preparation method on the synergic effect in anatase/rutile mixtures, *Electrochimica Acta*, 222, 1378-1386. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.114>
- Guimarães, R.R., Parussulo, A.L., Toma, H.E., Araki, K. (2016b) Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells, *Electrochimica Acta*, 188, 523-528. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.040>
- Holzer, F., Roland, U., Kopinke, F.-D. (2002) Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds: Part 1. Accessibility of the intra-particle volume, *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(3), 163-181. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00040-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00040-1)
- Jiang, N., Hu, J., Li, J., Shang, K., Lu, N., Wu, Y. (2016) Plasma-catalytic degradation of benzene over Ag-Ce bimetallic oxide catalysts using hybrid surface/packed-bed discharge plasmas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 355-363. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.044>
- Kafizas, A., Carmalt, C.J., Parkin, I.P. (2012) Does a Photocatalytic Synergy in an Anatase-Rutile TiO₂ Composite Thin-Film Exist? *Chemistry - A European Journal*, 18(41), 13048-13058. <https://doi.org/10.1002/chem.201201859>
- Kanna, M., Wongnawa, S. (2008) Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method: characterization and photocatalytic study, *Materials Chemistry and Physics*, 110(1), 166-175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.037>
- Karuppiah, J., Linga Reddy, E., Manoj Kumar Reddy, P., Ramaraju, B., Subrahmanyam, C. (2014) Catalytic nonthermal plasma reactor for the abatement of low concentrations of benzene, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(2), 311-318. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0218-z>
- Karuppiah, J., Sivachandiran, L., Karvembu, R., Subrahmanyam,

- C. (2010) Catalytic nonthermal plasma reactor for the abatement of low concentrations of isopropanol, *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 194-199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.017>
- Khezami, L., Nguyen-Tri, P., Saoud, W.A., Bouzaza, A., El Jery, A., Nguyen, D.D., Gupta, V.K., Assadi, A.A. (2021) Recent progress in air treatment with combined photocatalytic/plasma processes: A review, *Journal of Environmental Management*, 299, 113588. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113588>
- Kim, H.-H., Ogata, A., Futamura, S. (2005) Atmospheric plasma-driven catalysis for the low temperature decomposition of dilute aromatic compounds, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8), 1292. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/029>
- Kim, M.G., Kang, J.M., Lee, J.E., Kim, K.S., Kim, K.H., Cho, M., Lee, S.G. (2021) Effects of calcination temperature on the phase composition, photocatalytic degradation, and virucidal activities of TiO₂ nanoparticles, *ACS Omega*, 6(16), 10668-10678. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00043>
- Lee, B.-Y., Park, S.-H., Lee, S.-C., Kang, M., Choung, S.-J. (2004) Decomposition of benzene by using a discharge plasma-photocatalyst hybrid system, *Catalysis Today*, 93, 769-776. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.069>
- Li, S., Dang, X., Yu, X., Abbas, G., Zhang, Q., Cao, L. (2020) The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124275>
- Lu, B., Zhang, X., Yu, X., Feng, T., Yao, S. (2006) Catalytic oxidation of benzene using DBD corona discharges, *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 633-637. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.012>
- Lu, M., Huang, R., Wu, J., Fu, M., Chen, L., Ye, D. (2015) On the performance and mechanisms of toluene removal by FeOx/SBA-15-assisted non-thermal plasma at atmospheric pressure and room temperature, *Catalysis Today*, 242, 274-286. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.026>
- Magureanu, M., Mandache, N.B., Hu, J., Richards, R., Florea, M., Parvulescu, V.I. (2007) Plasma-assisted catalysis total oxidation of trichloroethylene over gold nanoparticles embedded in SBA-15 catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(3-4), 275-281. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.030>
- Manley, T. (1943) The electric characteristics of the ozonator discharge, *Transactions of the Electrochemical Society*, 84(1), 83. <https://doi.org/10.1149/1.3071556>
- Matsumi, Y., Kawasaki, M. (2003) Photolysis of atmospheric ozone in the ultraviolet region, *Chemical Reviews*, 103(12), 4767-4782. <https://doi.org/10.1021/cr0205255>
- Mohanty, S., Das, A., Das, S. (2015) DBD non-thermal Plasma for decomposition of Volatile Organic Compounds, *Chemical Science Review and Letters*, 4(15), 889-911.
- Nakata, K., Fujishima, A. (2012) TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169-189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- Neyts, E.C. (2016) Plasma-surface interactions in plasma catalysis, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36, 185-212. <https://doi.org/10.1007/s11090-015-9662-5>
- Nguyen, H.P., Park, M.J., Kim, S.B., Kim, H.J., Baik, L.J., Jo, Y.M. (2018) Effective dielectric barrier discharge reactor operation for decomposition of volatile organic compounds, *Journal of Cleaner Production*, 198, 1232-1238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.110>
- Ragazzi, M., Tosi, P., Rada, E.C., Torretta, V., Schiavon, M. (2014) Effluents from MBT plants: Plasma techniques for the treatment of VOCs, *Waste Management*, 34(11), 2400-2406. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.026>
- Santos, C.A., Phuong, N.H., Park, M.J., Kim, S.B., Jo, Y.M. (2020) Decomposition of indoor VOC pollutants using non-thermal plasma with gas recycling, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37, 120-129. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0406-8>
- Son, Y.-S. (2017) Decomposition of VOCs and odorous compounds by radiolysis: a critical review, *Chemical Engineering Journal*, 316, 609-622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.063>
- Ullattil, S.G., Periyat, P. (2017) Sol-gel synthesis of titanium dioxide, *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, 271-283. https://doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4_9
- Xu, W., Chen, B., Jiang, X., Xu, F., Chen, X., Chen, L., Wu, J., Fu, M., Ye, D. (2020) Effect of calcium addition in plasma catalysis for toluene removal by Ni/ZSM-5: Acidity/basicity, catalytic activity and reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 387, 122004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.122004>
- Yan, M., Chen, F., Zhang, J., Anpo, M. (2005) Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(18), 8673-8678. <https://doi.org/10.1021/jp046087i>
- Yu, D., Tian, Z., Waqas, M., Jin, Z., El Kasmi, A., Tian, D., Kouotou,

- P.M. (2019) Toluene abatement by non-thermal plasma coupled with thin film of Cu-Co binary oxide coated on stainless steel mesh, *ES Energy & Environment*, 5(2), 75-84. <https://doi.org/10.30919/esee8c301>
- Yu, K.-P., Lee, G.W. (2007) Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃, and UV/O₃), *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(1-2), 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.03.006>
- Žerjav, G., Žižek, K., Zavašnik, J., Pintar, A. (2022) Brookite vs. rutile vs. anatase: Whats behind their various photocatalytic activities?, *Journal of Environmental Chemi-*

cal Engineering, 10(3), 107722. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107722>

Authors Information

이준하 (한국생산기술연구원 친환경융합소재 연구부문 학생연구원, 경희대학교 환경응용과학과 석사과정)
(lion199637@kitech.re.kr)

조영민 (경희대학교 환경응용과학과 교수)
(ymjo@khu.ac.kr)

김상범 (한국생산기술연구원 친환경융합소재 연구부문 수석연구원)
(sbkim@kitech.re.kr)