

광촉매가 코팅된 고분자 광섬유(POF)를 이용한 기상산화 반응연구

홍지녀, 하진욱, 주현규*, 하진현**, 이동권***
 순천향대학교 신소재화학공학부,
 한국에너지기술연구원 광화학소재팀*, (주)유진텍21**, (주)엔비오***

The Study of Gas-Oxidation Reaction Using Plastic Optical Fiber(POF) Coated Photocatalyst

Jee-Nyu Hong, Jin-Wook Ha, Hyun-ku Joo*, Jin-Heon Ha**, Dong-Kwon Lee***
 Division of Material and Chemical Eng., Soonchunhyang University,
 Photochemical Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research*,
 Yu Jin Tech21 Co. Ltd.** , Envio Co. Ltd.***

1. 서론

액상 및 기상 오염물 처리에 있어서 고도산화처리기술의 한 분야인 광촉매를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 광촉매는 초기에 수용액에 존재하는 유기물 제거에 많이 이용되어 왔으나, 현재에는 VOC등의 기상처리에 더욱 효과적이라는 것이 입증되었다[2]. 광촉매는 반도체 성질을 띤 물질로서 밴드갭 에너지 이상의 UV를 조사하면 전자(e⁻)와 정공(h⁺)을 생성하고, 이들은 광촉매 표면의 물과 산소와 반응하여 수산화라디칼(\cdot OH)을 형성시켜 독성 물질을 인체에 무해한 이산화탄소와 물로 분해한다. 광촉매의 재료로는 ZnO, ZrO₂, SnO₂, TiO₂, V₂O₃ 등이 있는데 이들 중 입수가 용이하고 활성도가 높으며 가격이 저렴한 TiO₂가 가장 널리 사용되고 있다.

과거에는 오염 물질을 분해시키기 위하여 광촉매 분말을 직접 사용하였다. 이 방법은 효율은 매우 뛰어나지만 반응기 내의 균일한 분포가 어려워 균일한 반응이 이루어지기 힘들고 반응 후 촉매의 침전, 분리, 회수가 어려워 재사용 하는데 어려움이 따른다. 이를 보완하기 위하여 광촉매를 안정한 담체에 고정하여 사용하는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다. 특히 유리, 도기 같은 세라믹 재료나 스테인리스, 알루미늄과 같은 금속 재료에 코팅하는 기술에 대한 연구가 활발히 진행중이다.

지금까지 광촉매 반응 시스템에는 원통형 자외선 램프가 많이 사용되어 왔는데 이는 반응기 형태 및 재질에 따라서 빛의 전달에 문제가 있었으며 이를 보완하기 위한 방법으로 광섬유를 활용한 광화학 반응기가 사용되었다. 광섬유의 clad 층이 제거된 core 표면에 코팅된 광촉매는 광섬유의 한쪽 끝에서 조사된 빛의 굴절율 차이에 의하여 빛을 흡수하여 유기오염물질을 분해하게 되는데, 수많은 광섬유를 사용하면 체적 전체적으로 반응을 유리하게 한다. 광섬유는 core의 재질이 석영인 광섬유(glass optical fiber, GOF)와 core의 재질이 고분자인 플라스틱 광섬유(plastic optical fiber, POF)가 있는데, GOF는 400nm 근처의 파장에서 광손실율이 매우 낮지만 고가이고 외피를 제거하였을 때 쉽게 부러지는 문제점이 있다[3]. 반면 POF는 단가가 저렴하고 외피를 제거하여도 유연하여 다루기 용이하고[4] 380nm 내의 파장에서의 손실율이 GOF와 크게 차이 나지 않는 장점이 있다.

본 실험에서 분해하고자 하는 trichloroethylene(TCE)는 염소계 화합물의 대표적인 용매로써 일반적으로 드라이 클리닝의 용제 또는 고무, 유지, 도료의 용제로 사용되고 있어

우리 생활 주변에서 쉽게 접할 수 있는 유독성 물질이며, 불용성·난연소성 물질이므로 기존의 폐수처리 방법으로는 그 처리가 매우 어렵다. TCE 제거기술로는 광촉매 반응을 이용한 방법이 효과적인 것으로 보고되고 있다.

본 실험에서는 광촉매 P-25를 유·무기 복합 바인더, 수용성 바인더, 무기계 바인더와 배합하여 플라스틱 광섬유(POF)에 코팅하여 각 바인더가 TCE 분해에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험방법

광촉매를 플라스틱 광섬유(POF)에 코팅하여 유기물질의 분해반응을 알아본 실험에서 POF는 M사 제품으로 PMMA 재질의 직경 1.5 mm의 것을 사용하였다. 실험은 POF 전처리, 광촉매 코팅, 반응실험 순으로 이루어지는데, 우선 전처리로 POF를 30cm 단위로 19가닥을 준비하여 외부 폴리머 피복을 20cm 칼로 벗기고 내부 cladding 또한 완전히 제거한 후 PMMA core 부분에 광촉매를 코팅하기 위하여 에탄올을 사용하여 세척하였다. 광촉매는 Degussa 제품의 P-25를 사용하였고 바인더는 무기계 바인더(AIST), 유·무기 복합 바인더(애경화학), 수용성 바인더(애경화학)를 사용하였다. 광촉매 P-25를 각 바인더와 접목시키기 위하여 용매로는 에탄올과 증류수를 이용하였다. 제조한 코팅액을 POF core 위에 딥 코팅방식으로 코팅하였고 경화조건은 80℃, 20min으로 하였다. 광촉매가 코팅된 POF를 Fig. 1에 나타내었다.

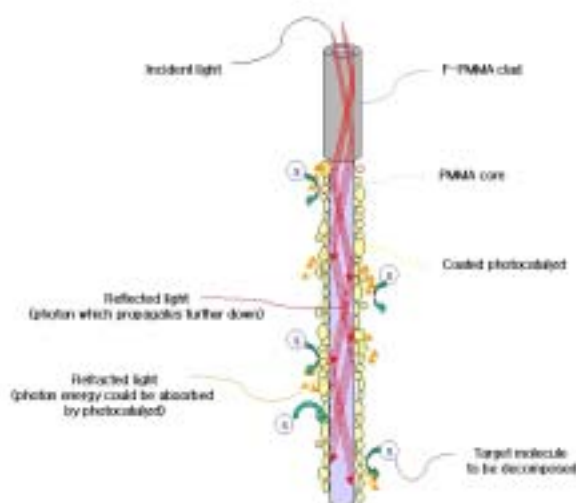


Fig. 1. Plastic optical fiber(POF) coated photocatalyst.

광섬유 POF를 이용한 광화학 반응기를 Fig. 2에 나타내었다. 유리 재질로 구성된 실린더형 반응기는 부피가 650ml로 중간부에는 시료를 채취할 수 있도록 sampling port를 만들었다. 광원은 Oriel instrument사의 Xenon lamp를 사용하였고, 반응물과 생성물의 분석은 HP-5 capillary column이 장착된 GC/MSD(HP 6890 plus)를 사용하였다. 반응물과 생성물 분석 시 carrier gas로는 초고순도 질소를 이용하였으며, column flow는 약 1 ml/min로 하였다.

광촉매가 코팅된 POF 광섬유 19가닥으로 번들을 만들어서 광섬유 반응기 안에 설치하

고 반응기에 TCE를 주입하여 확산이 될 때까지 기다린 후, 확산이 다 일어나 평형상태가 되면, UV 램프를 켜고 광촉매 분해 반응 실험을 수행하였다.

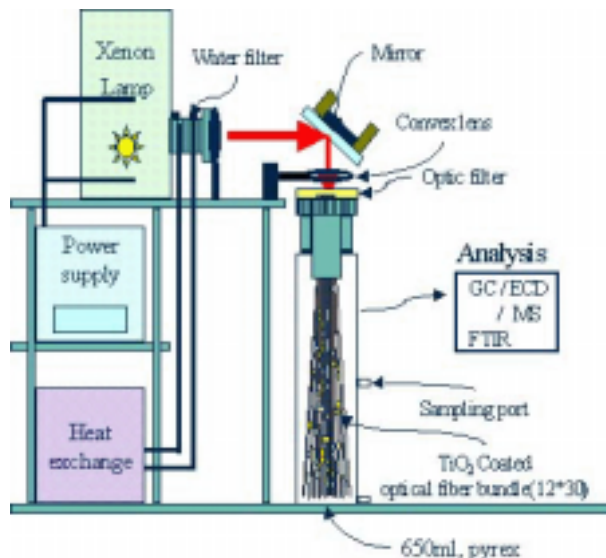


Fig. 2. Schematic illustration of optical fiber reactor coated with TiO_2 photocatalyst.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 에탄올, 증류수를 사용하여 광촉매 P-25를 각 종류별 바인더에 접목하였고, 이렇게 제조된 코팅액을 POF core 부분에 딥 코팅 방법으로 코팅을 하였다. 광촉매가 코팅된 POF의 코팅층 표면상태와 부착력을 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of POF coated photocatalyst

Binder \ Photocatalyst	Inorganic · organic hybrid binder		water soluble binder		Inorganic binder	
	surface	adhesion	surface	adhesion	surface	adhesion
P-25	clear	good	clear	good	clear	bad

결과에서 보듯이 각 종류별 바인더를 사용하여 코팅한 POF의 표면 상태는 모두 깨끗하였고 부착력은 무기계 바인더를 제외한 바인더에서 우수한 것으로 나왔다.

TiO_2 가 코팅된 POF를 이용하여 TCE를 분해하는 실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a)는 P-25와 유·무기 복합 바인더를 배합한 코팅액을 사용하여 코팅한 POF와 수용성 바인더를 배합한 코팅액을 사용하여 코팅한 POF의 활성 테스트 결과를 나타낸 것이다. 유·무기 복합 바인더와 수용성 바인더로 코팅한 POF에서는 초기에 반응성을 보이지 않다가 계속적으로 UV를 조사하였을 경우 바인더가 분해되면서 활성을 나타내었다. 시간이 지나면서 서서히 바인더의 효과가 없어져 코팅이 쉽게 벗겨지는 현상

이 나타났으며 코팅층 색이 누렇게 변하는 황변 현상도 나타났다.

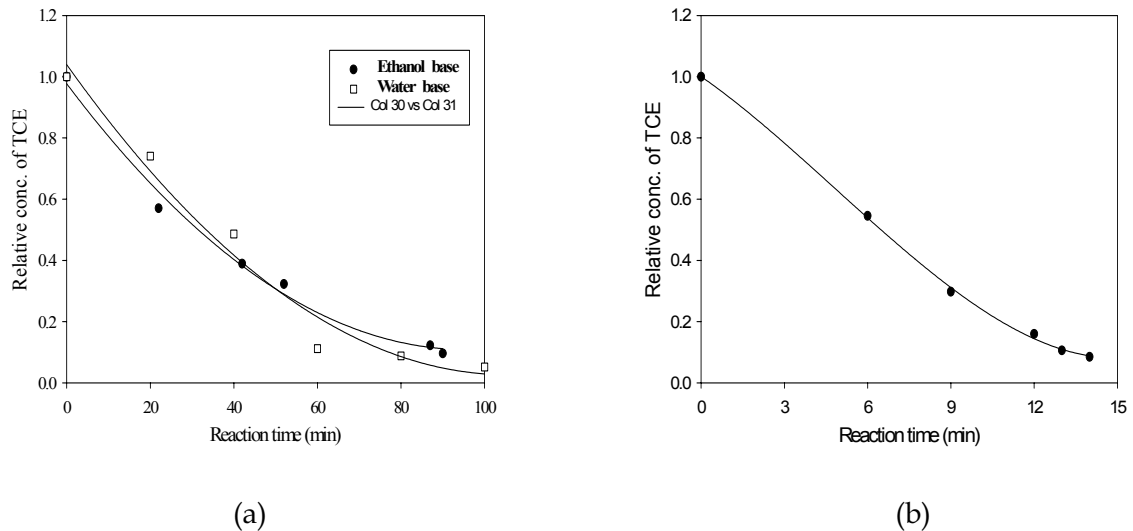


Fig. 3. TCE degradation of POF coated photocatalyst.

(a) Inorganic-organic hybrid binder, water soluble binder (b) Inorganic binder

P-25와 무기계 바인더를 배합한 코팅액을 사용하여 코팅한 POF의 활성 테스트 결과를 Fig. 3 (b)에 나타내었다. 무기계 바인더로 코팅한 POF는 반응 초기부터 활성을 나타내기 시작하며, 유·무기 복합 바인더와 수용성 바인더로 코팅한 POF에 비해 TCE 처리 시간도 매우 단축되었다. 시간이 지나도 코팅층의 변화가 생기지 않았으며 황변 현상 역시 생기지 않았다.

참고문헌

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Y. and Bahnemann, D. W., *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
- Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. Elsevier(1993).
- Hoffmann, M. R. and Peill, N. J., *J. Photochem. and Photobiol. A. Chem.*, **108**, 221(1997).
- Shin, B. G. and Kim, J. J., *Optics and Technology*, Optical Society of Korea, 25, July(2000).