

광촉매가 코팅된 플라스틱 광섬유(POF)의 이소프로필 알코올(IPA) 광분해 특성 고찰

유동식, 하진욱*
 순천향대학교 신소재화학공학부
 (chejwh@sch.ac.kr*)

Characteristics of Photocatalytic Degradation of Isopropyl Alcohol on TiO₂-coated Plastic Optical Fiber(POF)

Dong-sik Yu, Jin-Wook Ha*
 Division of Material and Chemical Eng., College of Eng.,
 Soonchunhyang University
 (chejwh@sch.ac.kr*)

1. 서론

과학기술과 산업이 발달함에 따라 다양하고 새로운 종류의 화학물질이 대량으로 생산, 사용되고 있으며, 이에 따라 환경오염물질이 증가하는 추세이다. 이러한 화합물질들은 대부분 생화학적으로 분해가 어려운 난분해성 물질로서 여러 경로로 우리 주위에 배출되어 수질 및 대기 환경에 문제를 일으키고 있다.

난분해성 물질을 처리하는 방법으로서 광촉매를 이용한 고급산화 방법이 활발히 연구되고 있다. 광촉매 반응은 크게 산화물반도체를 이용하는 불균일계 광촉매 반응과 유기 금속 화합물을 이용하는 균일계 광촉매 반응으로 구분할 수 있다. 불균일계 광촉매에 속하는 TiO₂는 정공과 Hydroxy라디칼(\cdot OH)의 강한 산화력에 의해 반도체 표면에 흡착된 유기물질을 분해 시켜 줌으로써 2차 오염원을 줄여주고, 반영구적으로 사용할 수 있다. 분해 물질의 독성이나 오염물질의 농도, pH에 대한 영향을 거의 받지 않으며, 상온 및 상압에서 처리가 가능하고, 낮은 농도에서도 분해 속도가 감소하지 않으므로 미량의 유해물질의 제거에 적합하다.

광촉매 반응에 대한 연구는 1972년 Fujishima와 Honda[1]가 전압을 걸어준 TiO₂ 단결정 전극상에 자외선을 쬐이면 물이 수소와 산소로 광분해 되는 것을 발견한 것으로서 출발한다. 1980년대에는 이러한 산화-환원반응이 에너지 저장기술 뿐만 아니라 독성물질의 분해에도 사용이 가능하다는 것을 인식하게 되었고, 최근까지 환경 청정 기술로써 활발한 연구가 진행되고 있다. 광촉매에 의한 화학적 분해는 광촉매 분말을 그대로 사용하는 방법과 촉매를 지지체에 고정화시키는 방법이 있다. 분말 형태로 사용하는 방법은 우수한 효율을 가지고 있으나 처리 후 광촉매 분말을 다시 회수해야하는 문제점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위한 방법으로 TiO₂를 고정상인 담체에 부착시키는 연구가 시작되었다[2].

현재까지의 광촉매 활용 시스템에는 원통형 램프의 사용으로 인하여 반응기 형태 및 재질에 대한 제약과 빛의 전달에 대한 문제점이 있었는데, 이를 해결하려는 방법으로 광섬유가 사용되기 시작하였다[3][4].

본 연구에서는 광촉매 TiO₂를 플라스틱 광섬유(Plastic optical fiber, POF)에 고정화시켜 대기오염을 일으키는 VOC(Volatile organic compounds)물질 중 하나인 IPA(Isopropyl alcohol)의 분해에 대한 광분해 효율을 알아보고자 한다.

2. 실험

기본적으로 TiO_2 는 파우더 상태의 Degussa 제품인 P-25를 사용하였고, 희석제로는 ethanol, tert-butyl alcohol, 1-octanol을 사용하였으며, 그 중 가장 효율이 좋은 희석제를 선택하여 광촉매 코팅액 배합 시 바인더 종류에 따른 분해 효율을 고찰하였다. 또한 광촉매 코팅액 배합 시 P-25와 바인더 비율에 따른 분해 효율을 고찰하였다. POF(Plastic optical fiber)전 처리는 core에 코팅하기 위하여 불소가 치환되어 있는 F-PMMA(Fluorinated Polymethyl methacrylate)의 외부 clad 부분을 화학적으로 제거하였다. POF를 30cm 단위로 준비하여 아세톤에 90초 동안 침적 후 빼내어 흐르는 증류수로 3~4회 세척하여 외부 clad를 완전히 제거하였다.

2.1 광촉매 코팅

POF(Plastic optical fiber) 표면에 광촉매를 코팅하기 위하여 TiO_2 : 바인더(유기계, 무기계, 유·무기계): 에탄올을 질량비로 0.05: 1: 5.6 배합하여 TiO_2 의 함량을 무게비 15wt%로 제조하였다. 또한 네 개의 바인더 중 부착력과 분해 효율이 모두 우수한 바인더(TMOS)를 선택하여 TMOS/P-25의 질량 비율을 0.05부터 1로 바꾸어 코팅액을 제조하였다. 이때 P-25의 함량은 무게비 15wt%를 유지하였다. 이렇게 제조된 TiO_2 코팅액을 2시간 동안 300rpm으로 볼밀 하여 core가 제거된 POF 표면에 dip-coating 방식으로 코팅하였다. 코팅된 POF는 drying oven에서 80°C, 2시간으로 경화 시켜 POF의 코팅 표면을 관찰하였다.

2.2 광분해 실험

실린더형 반응기 안에 광촉매가 코팅된 POF(Plastic optical fiber) 20가닥을 설치한 후 반응기의 sampling port를 통하여 IPA(Isopropyl alcohol) 430ppm을 주입하여 확산이 일어나 평형상태가 되면 UV lamp를 켜고 광촉매 분해 반응 실험을 하였다. 이때 반응기 내부의 온도는 25°C로 일정하게 유지하였다. 사용한 IPA와 잔여 IPA의 정량적 분석을 위하여 Gas chromatography(영린기기, M600D)를 사용하였다. 0.5ml의 시료를 채취하여 일정시간 마다 GC에 주입하여 POF에 코팅된 광촉매에 대한 IPA의 분해 효율을 측정하였다. 분석에 사용된 GC의 분석조건은 Column은 HP-1, 30m × 0.321mm × 0.25 μm, 60°C to 325°C, 온도는 Oven Temp. 30°C, Injector Temp. 150°C, Detector Temp. 200°C로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 P-25 파우더 양에 따른 IPA의 분해활성 비교

광촉매의 양에 따라 IPA(Isopropyl alcohol)의 분해 효율을 알아보기 위해 P-25파우더의 양에 따른 IPA 분해 효율을 고찰하였다. POF(Plastic optical fiber)와 재질이 같은 PMMA(Polymethyl methacrylate)판 위에 P-25의 양을 0.01g, 0.02g, 0.03g으로 변화하며 IPA 광분해 실험을 한 결과, Figure 1에서 보듯이 촉매의 양이 많을수록 활성이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

3.2 IPA 농도에 따른 광촉매 분해활성 비교

선행실험 결과, 0.02g의 P-25를 가지고 IPA(Isopropyl alcohol)의 농도를 215ppm, 430ppm, 1000ppm으로 변화하여 광분해 효율을 고찰하였다. Figure 2에서 보듯이 215ppm의 IPA는 9분 30초 만에 80%이상 분해되었고 1000ppm의 IPA는 24분 만에 거의 분해되는 것을 볼 수 있었다.

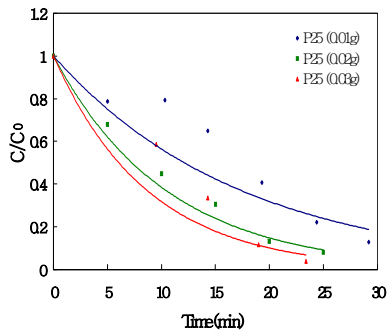


Figure 1. P-25 파우더 양에 따른 IPA의 분해활성 비교

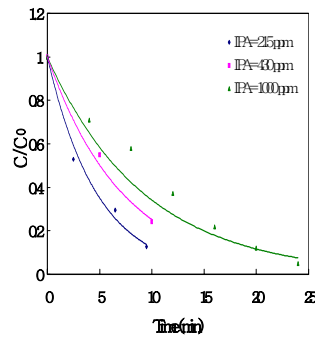


Figure 2. IPA 농도에 따른 광촉매 분해활성 비교

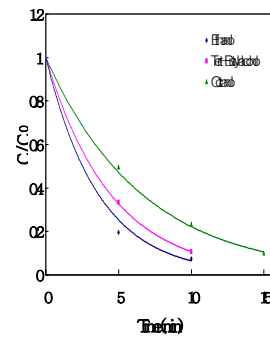


Figure 3. 광촉매 분산 시 용매에 따른 IPA의 분해활성 비교

3.3 광촉매 분산 시 용매에 따른 IPA의 분해활성 비교

광촉매 코팅 시 희석제는 P-25 파우더의 분산 매체로 사용되며, 이 실험에서는 chain 길이와 탄소 수가 다른 세 가지 용매를 사용하여 용매의 종류에 따른 IPA(Isopropyl alcohol)의 분해활성 차이를 비교하였다. P-25의 함량은 무게비 15wt%로 하였으며 희석제로는 ethanol, tert-butylalcohol, 1-octanol을 사용하여 12시간 불빛로 분산하였다. 코팅은 바인더 성분이 없기 때문에 POF(Plastic optical fiber)를 사용하지 않고 앞 실험에서와 같이 POF와 재질이 같은 PMMA(Poly methyl methacrylate)판을 사용하여 활성 변화를 고찰하였다. Figure 3에서 보듯이 ethanol을 희석제로 사용한 실험이 활성이 가장 우수하였다. 이는 희석제의 탄소 chain 길이의 영향으로 생각되며, 탄소 chain의 길이가 긴 경우 광분해 활성을 방해하는 것으로 생각된다.

3.4 코팅액 배합 시 바인더에 따른 IPA의 분해활성 비교

앞선 실험 결과, ethanol을 희석제로 사용한 것이 가장 분해활성이 우수하였기 때문에 ethanol에 분산시킨 P-25에 네 가지 다른 바인더를 사용하여 코팅액을 배합하였다. 실험에서는 유·무기 바인더(GPTMS, TMOS), 무기 바인더(KR-400), 유기 바인더(A-9540)를 사용하였으며, P-25의 함량은 무게비 15wt%로 고정하였다.

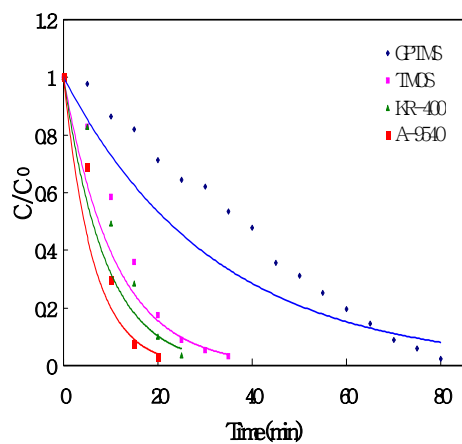


Figure 4. 코팅액 배합 시 바인더에 따른 IPA의 분해활성 비교

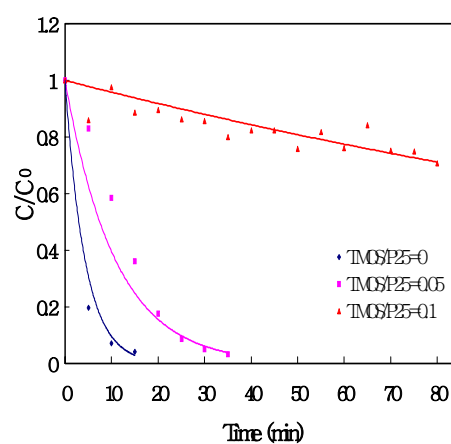


Figure 5. 코팅액 배합 시 TMOS양에 따른 IPA의 분해활성 비교

Figure 4에서 보듯이 P-25와 ethanol에 바인더 GPTMS를 사용하였을 때 효율이 가장 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 PMMA에 코팅된 광촉매가 UV를 받아 활성을 일으킬 때 활성을 방해할 수 있는 바인더의 chain길이, 탄소 수 또는 UV의 흡수, 반사등의 특성차이 때문인 것으로 생각된다.

3.5 코팅액 배합 시 TMOS양에 따른 IPA의 분해활성 비교

광촉매 코팅액 배합 시 TMOS양에 따른 IPA(Isopropyl alcohol)의 분해활성 비교를 Figure 5에 나타내었다. 바인더의 양에 따른 IPA분해 실험 시 유기 바인더는 광분해 반응에 의하여 바인더 자체가 분해 되고 무기 바인더는 접착성이 떨어져 유·무기 복합 바인더 중에서 광분해 효율이 뛰어난 TMOS를 바인더로 사용하였다. P-25의 함량은 무게비 15wt%로 하였고 용매는 에탄올을 사용하였으며 바인더(TMOS)/P-25의 비율을 0.05~0.1까지 바꾸어 배합하여 코팅 액을 제조하였다.

결과에서 보듯이 TMOS/P-25를 0.1로 제조한 코팅 액을 사용하였을 때 효율이 가장 떨어졌으며 TMOS의 양을 적게 배합 할수록 광분해 효율이 좋게 나타났다. 또한, 바인더를 전혀 넣지 않은 것이 효율이 가장 우수하게 나왔다. 이러한 결과는 P-25를 POF에 코팅 시, 바인더가 필요하지만, 많은 양의 바인더는 IPA의 광분해를 저해하는 것으로 이해된다.

4. 결론

본 실험에서 광촉매 P-25를 POF에 코팅하여 IPA 분해활성을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 유추해 낼 수 있었다.

1. Solvent 종류에 따른 IPA의 분해효율은 chain길이가 가장 짧고 탄소 수가 가장 적은 ethanol의 효율이 가장 우수 하였다.
2. 유기(A-9540), 무기(KR-400), 유·무기 복합 바인더(GPTMS, TMOS)를 사용하여 코팅한 POF의 표면 상태는 모두 깨끗하였고 유기 바인더인 A-9540을 사용했을 때 효율이 가장 우수한 것으로 나왔다.
3. 선행 실험결과, 유기 바인더는 광분해반응에 의하여 바인더 자체가 분해되고 무기 바인더는 접착성이 떨어져 유·무기 복합 바인더 중에서 광분해 효율이 뛰어난 TMOS를 바인더로 선정하였다. TMOS/P-25의 비율을 0.05부터 1로 바꾸어 광분해 실험을 수행한 결과, 바인더의 첨가량이 적을 때 IPA분해 효율이 가장 우수하였다.

참고문헌

1. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238, 37(1972)
2. T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films*, 351, 260(1999)
3. N. J. Peill, M. R. Hoffmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108, 221(1997)
4. R. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 136, 111(2000)