

광촉매 코팅 광섬유의 IPA 분해 특성 연구

유동식¹, 주현규², 하진욱^{1*}

A Study on the Degradation of Isopropyl Alcohol with TiO₂-Coated Plastic Optic Fibers

Dong-Sik Yu¹, Hyun-Ku Joo² and Jin-Wook Ha^{1*}

요약 본 연구에서는 광촉매 TiO₂/P-25를 POF에 코팅하여 IPA 분해 활성을 고찰한 결과, 코팅 시 용매의 조건은 에탄올에서 IPA의 분해효율이 가장 우수하였고 무기바인더(KR-400), 유기바인더(A-9540) 및 무·유기 복합바인더(GPTMS, TMOS)중에서 유기 바인더인 A-9540을 사용했을 때 효율이 가장 우수한 것으로 나왔다. 유기 바인더는 광분해반응에 의하여 바인더 자체가 분해되고 무기 바인더는 부착성이 떨어졌다. 유·무기 복합 바인더 중에서 광분해 효율이 뛰어난 TMOS를 바인더로 선정하여 TMOS/P-25의 비율을 0.05부터 1로 바꾸어 광분해 실험을 수행한 결과, 바인더로서 TMOS의 첨가는 IPA분해 효율을 낮게 하였다.

Abstract The degradation of IPA according to coating conditions was examined by TiO₂/P-25-coated POF. In the photoactivity of TiO₂-coated POF, ethanol solvent was higher activity than other solvents. Inorganic(KR-400), organic(A-9540) and inorganic·organic hybrid(GPTMS, TMOS) resins were used as binder. Organic binder(A-9540) showed the highest activity for degradation of IPA, but organic binder was decomposed by TiO₂. Inorganic binder had lower binder ability than others, and lower adhesive than organic binders. In TMOS as inorganic·organic hybrid binder, activity of IPA degradation was decreased by addition of TMOS when the ratio of TMOS and P-25 was changed from 0.05 to 1.

Key words : TiO₂, POF, IPA, VOC, Binder, Degradation, Coating

1. 서론

광촉매는 실용목적으로 기초연구나 응용연구측면에서 많은 주목을 받고 있다. 광촉매를 이용한 오염물질의 광분해는 환경문제 관련하여 상당한 관심을 불러일으키고 있는 상태다[1-3]. 수종의 광촉매 중에서도 이산화티탄(TiO₂)은 환경정화분야에서 그 잠재적 효용이 높은 것으로 평가 받고 있다. 최근 이산화티탄을 분말이나 코팅방법으로 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)을 광분해하여 환경개선에 상업적으로 접근하고 있는 추세다[4]. 광촉매를 이용한 방법들은 밴드에너지 갭(band energy gap)보다 높은 빛 에너지를 흡수하여 생성된 전자와 정공(electron-hole)쌍에 의한 산화와 환원 반응을 이용한다[5]. 최근에는 광촉매의 고정화 기술을

이용한 연구가 많은 편으로 이는 분말형태의 이산화티탄보다 반응성은 낮지만 촉매 피독으로 인한 성능의 저하가 없고 2차 오염물질에 대한 부수적인 처리시설이 필요 없으며 미량의 유해 물질제거에 용이하다. 고정화의 대상으로는 금속, 플라스틱 소재 등 다양하다. 본 연구에서 광촉매를 이용한 환경 정화 시스템에 유리 광섬유보다 다 루기가 용이하고 가격이 낮아 잠재적 가능성이 있는 플라스틱 광섬유(plastic optical fiber, POF)를 이용한 것이다. 상당수의 유기화합물은 이산화티탄에 의한 광분해가 일어나며 이에 대한 연구는 아세톤, 1-부탄올, 부탄올, 포름알데하이드 및 메타-자이렌 등과 같이 산소가 포함된 유기화합물이 그 대상으로 한 경우가 많다[6].

본 연구에서 VOC물질 중에서도 알코올 관능기가 포함된 사슬형태의 비교적 간단한 분자인 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)을 모델로 선정하여 POF상에 광촉매를 코팅하여 코팅조건에 따른 IPA의 광분해 특성을 고찰하였다.

¹순천향대학교 화학공학·환경공학과

²한국에너지기술연구원

*교신저자: 하진욱(chejwh@sch.ac.kr)

2. 실험

2.1 시약 및 바인더

사용 시약은 에탄올, 이소프로필 알코올(IPA), tert-부틸 알코올, 아세톤, 1-옥탄올은 aldrich제품을 이산화티탄은 degussa의 P-25를 사용하였다. 그 외 광섬유와 바인더로서 binder(A[®]-9540, KR[®]-400, GPTMS; 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, TMOS; tetramethyl orthosilicate)을 사용하였다.

2.2 TiO₂ 코팅액 제조

코팅액은 선택된 용매에 바인더와 혼합하고 TiO₂를 부가하여 2시간 동안 볼 밀(ball mill)하여 제조하였다(그림 1).

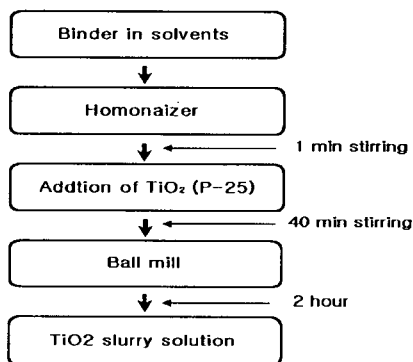


그림 1. TiO₂ 코팅액 제조 과정

2.3 POF의 전처리

POF의 전처리는 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.

2.4 딥 코팅

광섬유(POF)의 코팅은 위에서 제조된 코팅액에 상온에서 침지 방법에 의한 실시하여 80℃에서 2시간 건조하였다.

2.5 광분해장치

광분해 장치는 그림 2와 같이 광원(Sankyo Denki, 8W, BLB UV lamp, 2EA), 실린더형 반응기(730ml, cylinder

cell type), 온도조절기, 기체 크로마토그래피(GC: Young Rin, column: HP-1, 30m × 0.321mm × 0.25 μm, 60℃ to 325℃, oven temp. 30℃, injector temp. 150℃, detector temp. 200℃), 운반 기체(N₂/O₂/H₂), 검출기(FID)와 분석용 소프트웨어(autochro 2000)가 설치된 PC, 반사판 및 냉각팬으로 구성하였다.

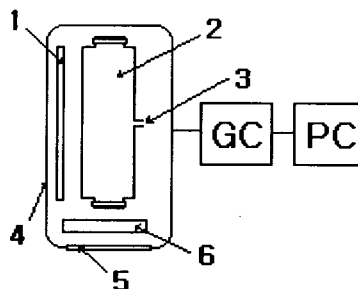


그림 2. 광분해시스템 1. UV lamp; 2. 실린더형 광반응기; 3. 시료출입구; 4. 반사판; 5. 냉각팬; 6. 온도조절기

2.6 광분해 실험

코팅액은 무기바인더인(KR-400), 유기바인더 (A-9540) 및 무·유기바인더(GPTMS 및 TMOS)를 각각 사용하였다. 그리고 무·유기바인더 중 TMOS와 TiO₂의 무게 비율을 0.05에서 1까지 변화시켜 P-25의 함량비가 15wt%를 유지되도록 하였다. 각각의 코팅액으로 POF(plastic optical fiber)을 코팅하여 20가닥을 반응기 안에 안치시킨 후 반응기의 시료 출입구를 통하여 IPA(isopropyl alcohol) 430ppm을 주입한 다음 확산이 다 일어나 평형상태가 되면 UV lamp를 켜고 광촉매 분해 반응 실험을 하였다. 이때 반응기 내부의 온도는 25℃로 일정하게 유지하였다. IPA의 광분해 정도를 정량적 분석하기 위하여 gas chromatography(영린기기, M600D)를 사용하였다. 0.5ml의 시료를 채취하여 일정 시간 마다 GC에 주입하여 POF에 코팅된 광촉매에 대한 IPA의 분해 효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂양의 효과

예비실험으로 광섬유 대신 PMMA(polymethyl methacrylate)표면상에서 TiO₂양에 따른 IPA의 분해효과를 알아보았다. 그림 3에서 보는 바와 같이 사용된 TiO₂ 양을 0.01g, 0.02g, 0.03g증가함에 따라 IPA의 분해 효과가 증가하였다.

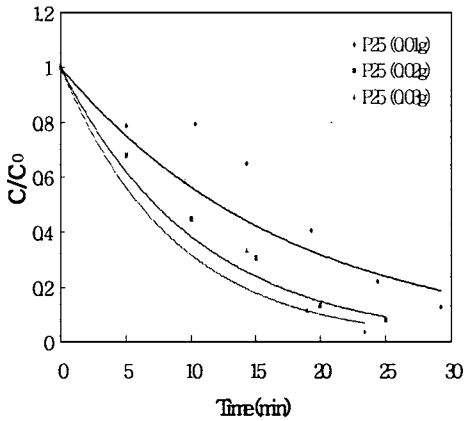


그림 3. TiO₂양(0.01g, 0.02g, 0.03g)에 따른 IPA의 광분해

3.2 IPA농도 효과

선행실험 결과, 0.02g의 이산화티탄(TiO₂) P-25를 가지고 IPA(isopropyl alcohol)의 농도를 215ppm, 430ppm, 1000ppm으로 변화하여 광분해 효율을 고찰하였다. 그림 4에서 보듯이 215ppm의 IPA는 9분 30초 만에 80%이상 분해 되었고 1000ppm의 IPA는 24분 만에 거의 분해 되는 것을 볼 수 있었다.

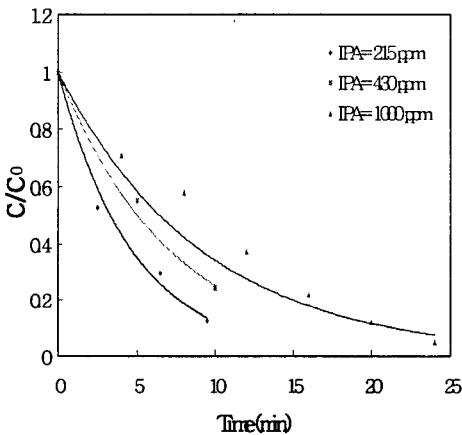


그림 4. IPA 농도 영향(TiO₂ 0.02g)

3.3 TiO₂ 분산 용매의 영향

광촉매 코팅 희석제로 ethanol, tert-butylalcohol, 1-octanol을 사용하여 용매의 종류에 따른 IPA(isopropyl alcohol)의 분해활성 차이를 비교하였다. P-25의 함량은 무게비 15wt%로 하였으며 희석제로는 하여 불밀로 분산 하였다. 이 실험은 바인더 성분이 없는 평가로써 POF

(plastic optical fiber)를 사용하지 않고 앞 실험에서와 같이 POF와 재질이 같은 PMMA(poly methyl methacrylate) 판을 사용하여 활성 변화를 고찰하였다. 그림 5에서 보듯이 ethanol을 희석제로 사용한 실험이 활성이 가장 우수 하였다.

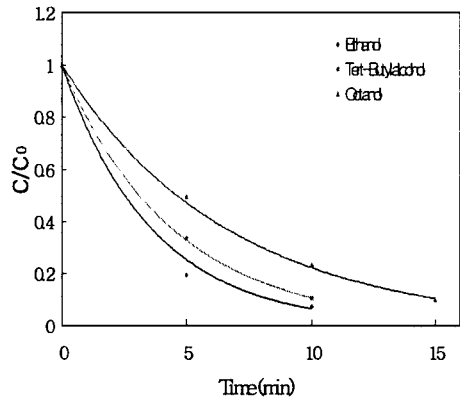


그림 5. TiO₂ 분산 시 용매의 영향

3.4 바인더의 영향

희석제로 분해활성이 우수한 에탄올에 분산시킨 P-25에 네 가지 다른 바인더 즉 유·무기 바인더(GPTMS, TMOS), 무기 바인더(KR-400), 유기 바인더(A-9540)를 각각 사용하고 P-25의 함량은 무게비 15wt%로 고정하였다. 그림 6에서 보듯이 P-25와 바인더 GPTMS를 사용하였을 때 효율이 가장 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 PMMA에 코팅된 광촉매가 UV를 받아 활성을 일으킬 때 활성을 방해 할 수 있는 바인더의 chain길이, 탄소 수 또는 UV의 흡수, 반사등의 특성차이 때문인 것으로 생각된다.

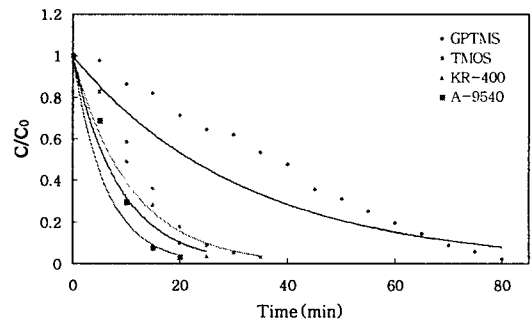


그림 6. 바인더의 영향 (15wt% P-25 /에탄올)

3.5 TMOS양의 영향

광촉매 코팅액 배합 시 TMOS양에 따른 IPA(isopropyl alcohol)의 분해활성 비교를 그림 7에 나타내었다. 바인더의 양에 따른 IPA분해 실험 시 유기바인더는 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.

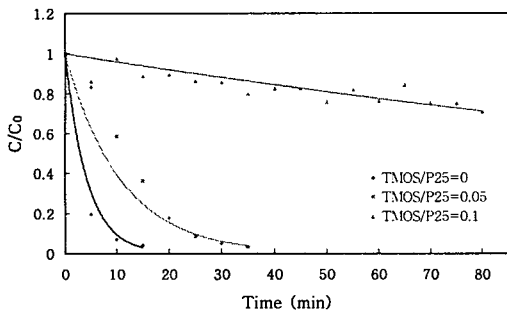


그림 7. IPA분해 활성에 있어 TMOS의 영향

결과에서 보듯이 TMOS/P-25를 0.1로 제조한 코팅 액을 사용하였을 때 효율이 가장 떨어졌으며 TMOS의 양을 적게 배합할수록 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.

3. 결 론

본 연구에서 광촉매 TiO₂(P-25)를 POF에 코팅하여 IPA 분해활성을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코팅 희석제로 사용되는 용매의 경우 에탄올에서 IPA의 분해효율이 우수하였다.
2. 유기(A-9540), 무기(KR-400), 유·무기 복합 바인더(GPTMS, TMOS)중에서 유기 바인더인 A-9540을 사용했을 때 효율이 가장 우수한 것으로 나왔다.
3. 바인더 자체가 분해가 적고 접착력이 확보되는 조건에서의 광분해 효율이 뛰어난 TMOS를 바인더로 선정된 유·무기 복합 바인더 중에서 TMOS/P-25의 비율을

0.05부터 1로 바꾸어 광분해 실험을 수행한 결과, 바인더의 첨가량이 적을 때 IPA분해 효율이 가장 우수하였다.

참고문헌

- [1] T. Hisanaga, K. Harada, K. Tanaka, "Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO₂," J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 54, pp. 113, 1990
- [2] A. Bouzaza, A. Laplanche, "Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports," J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 150, pp. 207, 2002
- [3] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, "Water-purification by semiconductor photocatalysis," Chem. Soc. Rev., 22, pp. 417, 1993
- [4] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, "Comparison of the processes induced by nitrogen dilution on the photodissociation of silane and disilane at 193 nm," J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 148, pp. 257, 2002
- [5] A.J. Bard, "The Design of Semiconductor Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion," J. Phys. Chem., 86, pp. 172, 1982
- [6] J. Péral, D.F. Ollis, "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation," J. Catal., 136, pp. 554, 1992

하 진 욱(Jin-Wook Ha)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1990년 8월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과(공학석사)
- 1993년 5월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과(공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 환경공학과 부교수

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기·수질 정화

주 현 규(Hyun-Ku Joo)

[정회원]



- 1993년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1997년 6월 : Auburn 대학교 화학공학과(공학박사)
- 1997년 4월 ~ 현재 : 한국에너지기술연구원 선임연구원

<관심분야>

광촉매, 광화학반응, 수소제조.

유 등 식(Dong-Sik Yu)

[정회원]



- 1984 2월 : 동아대학교 화학과 (학사)
- 1986년 2월 : 부산대학교 화학과 (이학석사)
- 2005년 ~ 현재 : 순천향대학교 박사과정, 경운대학교 강의 전담 교수

<관심분야>

기능성 코팅, 광촉매, 안경재료