

광촉매를 이용한 광촉매 성능 측정 표준화의 이해

주현규*, 하진욱**, 조덕호***

*한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부 전환공정센터

**순천향대학교 환경공학과

***산자부 기술표준원

e-mail: hkjoo@kier.re.kr

Standard test method for photo-catalytic activity with optical fiber

Hyunku Joo*, Jinwook Ha**, Dukho Cho***

*Korea Institute of Energy Research

**Soonchunhyang Univ.

***Agency for Technology and Standards

요 약

최근 일본이 광촉매 관련 제품에서의 소비자 보호를 위한 적절한 표준화 규격 제정에 강한 의욕을 보이며, 자국내 JIS 규격 외에 ISO 규격 (ISO/TC 206 fine ceramics)을 제정하기 위하여 노력하고 있다. 이에 국내에서는 산업보호 및 해외시장에서의 종속성을 벗어나기 위하여 2001년부터 선정된 분야에서의 광촉매표준화 시도가 이루어졌다. 그 중의 하나로 본 논문은 광섬유를 빛전달 매개체와 광촉매 코팅 지지체로 이용해서 광촉매 졸을 구성하는 광촉매 자체의 유기물 분해능을 결정하는 방법을 규정하는 과정과 제안과 관련된 것이다. 이 규격은 코팅 가능한 졸이나 졸로 만들 수 있는 자외선 감응 광촉매 재료에 적용하며, 차후 가시광 및 태양광 감응 광촉매 활성 측정 및 비교에도 응용이 가능할 것으로 판단된다.

1. 서론

광촉매 (photocatalyst)란 용어는 "광반응을 가속시키는 촉매"를 지칭하며, 반응에 직접 참여하여 소모되지 않아야 하며 기존의 광반응과 다른 메카니즘 경로를 제공하여 반응속도를 가속시키는 것을 만족시켜야 함을 의미한다. 이러한 광촉매가 작용하는 일련의 과정을 "광화학반응 (photocatalysis)"이라 하며 "catalyzed process implicating light absorption by the catalyst"로 간단히 정의될 수 있다. 광촉매에 의한 광화학반응은, 밴드갭 에너지(Eg) 이상의 에너지를 갖는 빛의 흡수에 의하여 생성된 전하쌍 (전자 e⁻와 정공 h⁺)이 활성종 (hydroxyl radical)을 만들고 이에 의하여 산화/환원이 유발되는 일련의 과정이며, 대부분의 처리 대상 유기물질을 별도의 작용을 하지 않고도 산화시켜, CO₂, H₂O, HCl등으로 분해시키는 것으로 설명될 수 있다. 이러한 이유로

기존의 화학적, 생물학적, 물리적 흡착, 촉매이용 방법 등이 다량의 산화제에 따른 부담감, 미생물의 적용여부, 흡착에 의한 2차 처리, 그리고 고가의 귀금속 촉매 사용에 따른 경제성 등에 문제점이 지적되어 온 이후 더욱 경제적이고 환경친화적인 방법으로 관심을 끌고 있다. 광촉매가 활용될 수 있는 분야는 환경정화 측면에만 국한하여도 수처리 및 기상처리, 실내공기 오염, 자정 건물 외장재 등 매우 광범위함을 알려져 있다 [1]. 또한 광화학 반응을 활용한 환경정화는 가능성의 문제가 아니라, 고효율의 광촉매 및 광화학 반응시스템 제작에 관련된 경제성의 문제로 귀결될 정도로 이론적 배경을 근거로 하는데 실제 산업화를 위하여 국내외적인 기술 개발에 발맞춰 합리적이고 체계적인 성능평가의 표준화가 절실히 필요하다고 여겨진다. 이에 발맞춰 최근 일본이 광촉매 관련 제품에서의 소비자 보호를 위한 적절한

표준화 규격 제정에 강한 의욕을 보이며, 자국내 JIS 규격 외에 ISO 규격 (ISO/TC 206 fine ceramics)을 제정하기 위하여 노력하고 있다. 2002년 9월 30일에 설립된 광촉매표준화위원회는 60여 전문가, 기업체, 소비자를 회원으로 자정, 공기정화, 수질정화, 그리고 항공 분야의 분과위원회 및 광원 표준화 분야에의 작업반 (working group)을 조직되어 3년 반의 프로젝트 기간을 정하여 동을 하고 있다. 이에 국내에서도 산업보호 및 해외시장에서의 중속성을 벗어나기 위하여 2001년부터 선정된 분야에서의 광촉매표준화 시도가 이루어지고 있으며 [(NO 가스 및 VOC, '01.07 ~ '03.06), (자정, '04.01 ~ '04.12), (항공, '04.01 ~ '04.12), (효율, '03.12 ~ '05.11), (광원, '04.10 ~ '06.09) 등], 일본에 의한 독단적인 국제표준화를 방지하기 위하여 '한일광촉매 국제표준화회의'가 2005년 1월에 열려 정례화 방안을 타진하기도 했다 [2].

제안된 본 표준화 방법은, 기존에 국내외 학계에서 수용액 상태에서의 광촉매 효율을 측정하기 위하여 사용한 actinometry법이 기상상태(gas phase)에서 적용하기 어렵고, 과정이 복잡하고 고가의 기기나 재료 등이 필요하여 산업체 등에서 활용하기 곤란하다는 단점을 보완하기 위하여 제안된 것으로 광섬유가 빛을 전달하며, 전달되는 빛들이 클래드(clad)를 제거한 후 코팅된 광촉매로 굴절율(refractive index) 차이에 의하여 흡수되어 활성을 유발할 수 있다는 기본 원리로부터 시작되었다 (Fig. 1). 본 표준화를 위해서는 고정화(immobilization) 용이성 등으로 QOF가 사용되었다. 결과적으로 효율 계산을 위한 식을 정립한 후 계산을 위해 필요한 변수값 측정을 위한 시편제작, 반응기 제작, 실험 및 측정을 위한 전체적인 과정 및 실시 예를 제시함으로써, 제안된 방법이 독창적이고 실용적인 면에서 국내외 규격으로 사용되는 시발이 되고자 한다.

2. 실험

2-1. 광량 측정 장치용 부속 및 반응기 제작

간편하게 빛 전달량 및 흡수량을 측정하기 위해서는 광촉매 활용과 관련된 산학연 기관에서 일반적으로 보유하고 있는 휴대용 광량 측정 장치(portable radiometer)를 활용하는 방법이 모색되어야 하며, 이 경우 외부 빛을 차단하고 수광부에 광섬유 시편을 연결할 수 있게 하는 부속이 필요하다

(Fig. 2). 이 부속은 외부 빛이 수광부에 영향을 미치지 않게 하며, 조사된 빛 중 시료 번들을 통과하여 끝 부분으로 나오는 가능한 모든 빛이 광량 측정 장치 수광부에 조사되도록 해준다. 광량 측정 장치는 범용 휴대용 장치를 사용하고, 검지 범위는 300 ~ 400 nm의 것을 사용한다. 반응기 제작을 위한 선정 작업은 재질 (아크릴 및 pyrex 유리), 바인더의 영향 (A, B, C) 그리고 제작의 용이성을 위한 구조 등을 변수로 수행되었으며, 최종적으로 pyrex 유리 재질의 한쪽 번들형이 채택되었다. 반응기 부피는 176.7 cm³로 길이 25 cm, 직경 3.0 cm이다 (Table 1 & Fig. 3).

2-2. 시편 제조

시험편은 직경 1 mm의 석영 광섬유를 20 cm 정도 잘라서 제작한다. 광촉매가 코팅되는 길이 (클래드 제거 길이)를 10 cm로 하며, 연마를 위해 광섬유 총 길이는 양 쪽을 2~3 mm 정도 여유를 두고 자른다.

a) 자른 광섬유 양 끝단에 광섬유 홀더를 끼우며, 접착제를 홀더 구멍에 넣은 후 광섬유를 넣었다 뺐다 하며 끌고루 발라진 후 고정시켜 건조한다. 접착제는 연마 시, 광섬유의 고정화 및 반응기에 연결했을 때, 시험가스의 leaking을 방지하는 역할을 해 준다. 하지만 광반응 시, 램프의 열에 의해서 바인더 성분이 반응기 안으로 들어와 반응에 영향을 줄 수 있으므로, 접착제에 의하여 반응생성물 농도 측정 장치의 특성피크가 영향을 받지 않는 Red Silicone type 650 (Versachem Co.)과 같은 것을 사용하여야 한다.

b) 광섬유가 홀더에 확실히 고정된 것을 확인한 후 연마를 시작한다. 연마지는 100, 200, 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000번의 순서로 가능한 느린 회전속도로 작업하는 것이 바람직하다. 물은 가능한 많이 뿌려 주면서 작업한다. 자외선 램프를 광원으로 실험했을 경우 석영 광섬유 끝에서 나오는 광량은 20~25 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$ 정도이다. 그 범위의 광량이 나올 때까지 sand paper 2000호로 반복 연마한다.

c) 알코올램프나 초를 이용해서 광섬유의 중앙을 중심으로 해서 10 cm 길이의 클래드를 제거한다. 표면의 이물질이 굴절율에 영향을 미칠 수 있기 때문에, 철저히 제거하여야 한다. 마지막은 아세톤으로 깨끗하게 닦아준다. 80 °C에서 1시간 건조한다. 이 경우 충분한 건조가 필요한데, 이유는 표면에

코팅되는 광촉매 함량이 매우 작고, 수분이 함유된 광섬유가 기준이 되면, 코팅 후와 코팅 전 무게의 차가 음의 값으로 나타나기 때문이다.

d) 광촉매 줄이나 슬러리 액을 1시간 동안 교반 후, 초음파 처리 1시간 그리고 다시 1시간 교반 후 클래드가 제거된 부분에 dip-coating한다. 잘 분산 시켜서, 입자 구별이 어려울 정도까지 시행한다. 코팅 후 80 °C에서 2시간 건조한다. 코팅된 광촉매가 떨어지지 않도록 코팅 부위가 표면과 닿지 않게 주의한다.

2-3. 시험편의 무게 (W) 및 빛 전달량 (L) 측정

연마가 끝난 후, 질량을 달고(W1), 전달되는 빛의 양을 측정한다(L1). 이때 시험편의 질량 측정은 정밀도가 0.1 mg 이상의 정밀도를 갖는 저울을 사용한다. 클래드를 제거한 후 다시 무게를 달고(W2). 전달되는 빛의 양을 측정한다(L2). 광촉매를 고정화 한 후 다시 질량을 측정하고(W3), 전달되는 빛의 양을 측정한다(L3). 시험편을 통해 전달되는 광량 측정의 경우, 부러짐과 굴절률의 변화를 막기 위해 사료가 휘어지지 않게 작업해야 하며, 광촉매가 고정화 된 후 무게 측정할 때는 코팅된 광촉매가 떨어지지 않도록 코팅 부위가 표면과 닿지 않게 주의한다.

2-4. 시험편의 장착 및 반응 시작

시험편의 한쪽 홀더를 반응기 암나사 부분에 끼울 수 있도록 제작된 연결부분으로 반응기에 장착한다. 대상 유기물을 이소프로필알코올 (IPA)로 하고, 마이크로시린지로 채취하여 반응기에 주입한다. 주입량은 240 ppm 정도가 바람직하며, 반응기의 부피 약 176.7 cm³ (직경 : 3.0 cm, 길이 : 25 cm)를 고려하면, 액상의 이소프로필알코올 시료로 0.136 μL 주입에 해당된다. 주입 후 농도 평형이 이루어질 때까지, 대략 60분 정도가 소요되므로 30분이 경과된 후 1회, 그리고 45분경과 후 1회 더 측정하여 GC area가 오차범위 5 % 내로 유지될 때 램프를 켜서 반응을 시작한다. 샘플링 시간은 10 분 간격으로 5회, 총 반응시간 1시간으로 실시한다. 사용한 GC는 (HP 5890 Series II with flame ionization detector, 오븐 온도 100 °C, 주입부 온도 120 °C, 검지부 온도 250 °C) HP-FFAP(crosslinked FFAP, 25m × 0.32 mm × 0.52 μm 필름두께) 컬럼이 장착된 것을 사용하였다. 경우에 따라 반응산물인 CO₂를

측정하기 위하여 HP 6890 Series II (flame ionization detector with methanizer, HP-INNOWAX (crosslinked polyethylene glycol))를 사용하였다 (Fig. 4).

3. 결론

기존의 촉매에서는 좀처럼 기대하기 힘들었던 반응 조건, 즉 실온에서 반응을 불러일으킬 수 있다는 점에서 광촉매는 많은 연구자들과 기업 등에 저항할 수 없는 매력적인 물질로 부상하였다. 이러한 광촉매 관련 연구와 관련하여 본 사업에서 제시하는 광촉매 비효율 측정법 표준화 노력은 다음과 같은 기술적 파급효과를 얻으리라 판단된다.

- 2세대인 실용화단계로 접어든 광촉매의 효율 향상 노력에 정확한 평가기준 미비 보완
- 각자 유리하게 평가받을 수 있는 조건들에서의 비교 분석으로 공신력 저하와 여러 면에서 시간 낭비와 재정낭비 병폐 해소
- 선도적인 성능평가 표준화는 국내외적으로 평가 결과에 대한 시시비비를 종결시킴으로써 광촉매 효율향상에 매진하여 기술적 진보를 앞당기는 효과 기대되며, 증가하는 광촉매 산업에 등대와 같은 효과

참고문헌

- [1] “광촉매 기술시장 및 시장동향“, 산업자원부 기술표준원 (2003. 07)
- [2] “광촉매 시험평가방법 및 표준화 동향“, 산업자원부 기술표준원 (2003. 10)