

| 전자제품 응용을 위한 광촉매 효율 측정기술

주 현규 선임연구원
 (한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부)
 조 덕호 과장
 (산업자원부 기술표준원 생물환경표준과)
 김 세기 선임연구원
 (요업기술원 전자소재기술개발사업단)

1. 소개

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 국내에서도 산업보호 및 해외시장에서의 종속성을 벗어나기 위하여 2001년부터 선정된 분야에서의 광촉매제품 성능 표준화 시도가 이루어지고 있다. 본 논문은 광촉매 분야에서 광촉매 파우더나 졸 자체의 성능 평가에 사용되는 기술을 소개하고, 이 원리를 응용하여 산학연의 기관에서 공통적으로 활용할 수 있는 범용 기술을 제안하고자 한다. 이러한 시도는 코팅 가능한 파우더나 졸로 만들 수 있는 자외선 감응 광촉매 재료에 적용하며, 차후 가시광 및 태양광 감응 광촉매 활성 측정 및 분석비교에 응용이 가능할 것으로 판단된다.

2. 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 전자쌍(전자 e⁻와 정공 h⁺)이 활성종(Hydroxyl Radical)을 만들고 이에 의하여 산화/환원이 유발되는 일련의 과정이며, 대부분의 처리 대상 유기물질을 별도의 작업을 하지 않고도 산화시켜, CO₂, H₂O, HCl 등으로 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 귀금속촉매 사용에 따른 경제성 등에 문제점이 지적되어 온 이후 더욱 경제적이고 환

경친화적인 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. 특히 2002년 9월 30일에 설립된 광촉매표준화위원회는 60여 전문가, 기업체, 소비자를 회원으로 자정, 공기정화, 수질정화, 그리고 항균 분야의 분과위원회 및 광원표준화 분야에의 작업반(working group)을 조직되어 3년 반의 프로젝트 기간을 정하여 활동을 하고 있다. 이에 국내에서도 산업보호 및 해외시장에서의 종속성을 벗어나기 위하여 2001년부터 선정된 분야에서의 광촉매표준화 시도가 이루어지고 있으며 [(NO 가스 및 VOC, '01.07 ~ '03.06),(자정, '04.01 ~ '04.12),(항균, '04.01 ~ '04.12),(효율, '03.12 ~ '05.11),(광원, '04.10 ~ '06.09) 등], 일본에 의한 독단적인 국제표준화를 방지하기 위하여 '한일광촉매국제표준화회의'가 2005년 1월에 열려 정례화 방안을 타진하기도 했다[2].

여기에서는 현재까지 주로 학문적 목적으로 학계에서 주로 사용되고 있는 반도체 광촉매의 평가기술을 소개하고, 공통적으로 적용되는 원리에 입각한 새로운 평가기술을 제안하고자 한다. 기존 방법은 광화학적 평가와 광물리적 평가로 나누어 질 수 있으며[3], 수용액 상태에서의 광촉매 효율을 측정으로 인한 기상상태(Gas Phase)에서 적용하기 어렵고, 과정이 복잡하고 고가의 기기나 재료 등이 필요하여 산업체 등에서 활용하기 곤란하다는 단점이 지적될 수 있다. 그래서 제안된 방법은 액상, 기상 측정이 가능하고, 고가의 장비 사용이 제한되는 전제로 구상되어 광전달이 가능하고 그 빛이 광촉매로 굴절을

(Refractive Index) 차이에 의하여 흡수되어 활성을 유발할 수 있다는 기본 원리로부터 시작되었다(그림 1). 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 평가 기술로 사용되는 시발이 되고자 한다.

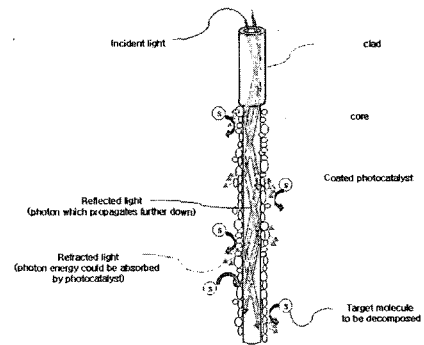


그림 1. Schematic View of Optical Fiber-applied Photocatalysis.

3. 반도체 광촉매의 평가기술

반도체 광촉매의 성능 평가는 광화학적 평가와 광물리적 평가로 나누어 볼 수 있다. 광화학적 평가는 특정 조건하에서 반도체 광촉매를 이용한 특정 광화학 반응의 효율을 측정하는 것이다. 광물리적 평가는 매우 여러 가지 방법으로 수행되는데 UV/Vis 흡광 스펙트럼 측정이 가장 보편적이고 용이하다. 광전도도(Photoconductivity), 레이저 분광학적 방법을 이용한 전하쌍 재결합 속도(또는 계면 전자전이속도) 측정, 현광 스펙트럼 측정 등이 쓰인다. 이러한 기술은 측정되는 값이 광촉매의 활성에 중요한 영향을 미치기 때문에 사용되는 것이다.

3.1 광화학적 평가기술

일반적으로 광화학반응을 좀더 정량적으로 기술하기 위해서 사용되는 개념이 반도체 광촉매를 이용한 반응에도 동일하게 적용된다. 화학반응의 양론이 분자의 개수 개념(mole 개념)에 기초를 둔 것 같이,

광반응의 양론은 빛의 입자성에 근거하여 광자 하나를 반응물 분자 하나와 같이 다룬다. 따라서 조사한 빛의 양을 광자의 개수(Einstein : 광자 1 mole)로 표시하며 광반응의 효율을 양자수율(Quantum Yield, Φ)로 나타낸다.

$$\Phi = \frac{d[P]/dt}{I_{abs}}$$

여기서, P는 광반응 결과 생성된 분자개수(mole 수/부피), I는 조사된 빛의 양(Einstein 또는 mole photon/부피)이다.

실험적인 방법으로 양자수율을 구하기 위해서는 I_{abs} 를 측정해야 하는데 이는 주로 화학광량계(Chemical Actinometer)를 이용하여 수행한다. 화학광량계는 양자수율이 정확히 알려져 있는 표준 광반응의 반응속도를 측정함으로써 I_{abs} 를 역으로 계산해내는 방법이다. 흔히 쓰이는 화학광량계로는 Ferrioxlate($Fe(C_2O_4)_3^{3-}$), uranyl oxalate($UO_2C_2O_4$) 등이 있으며 Photochromic 유기화합물이 사용되기도 한다. 불균일계 광촉매에서 정확한 양자수율을 구하는 일은 현실적으로 매우 어려운데 이는 불균일계 시스템에 조사되는 빛의 일부가 입자에 의해서 산란되기 때문이다. 따라서 대부분의 반도체 광촉매 반응에 대해서 보고 되는 양자수율을 '겉보기 양자수율' 이고 이는 흡수된 빛의 양(I_{abs})에 기초하는 것이 아니라 조사된 빛의 양(I_{inc})에 기초한다. 흡수된 빛의 양은 조사된 빛의 양보다 항상 적으므로 반도체 광촉매 반응의 '겉보기 양자수율'은 진짜 양자수율의 하한선(Lower Limit)이라고 볼 수 있다. 대부분의 반도체 광촉매 반응은 양자수율이 매우 낮아서 보통 몇 % 미만에 그치고 있다. 광여기에 의해 생성된 전자/정공쌍은 대부분 격자내에서 재결합하여 아무런 화학반응을 일으키지 못하고 적은 부분만이 계면으로 이동하여 전자전이를 일으키는 것이다. 이는 반도체 광촉매 응용의 가장 치명적 약점으로 지적되고 있으며 광촉매 연구의 가장 큰 핵심은 이 양자수율을 높이는 것이다. 반도체 광촉매의 광화학적 평가기술이 핵심을 바로 양자수율을 측정하는 것이며 이는 동일한 광촉매에 대하여도 측정하고자 하는 광반응의 종류, 반응 조건(촉매량, 빛의 파장, 초기

농도, 온도, 광량 등)에 따라 큰 차이를 보인다. 각각의 반응조건에 따른 광촉매 반응속도에 영향은 다음과 같다.

광촉매 반응에서의 초기 활성은 일정한 정도까지는 촉매량에 비례하고, 그 이상의 촉매량에서는 더 이상 증가하지 않는다. 일반적인 비균질 촉매 반응에서는 표면적이 클수록 반응속도가 증가하나 광촉매의 경우는 빛에 조사되는 표면적만이 활성을 보이므로 대개의 광촉매 반응의 경우 표면적의 크기에 의해서가 아니라 조사된 빛의 양에 의해서 반응속도가 결정된다. 따라서 광촉매의 량(즉, 표면적)이 조사된 빛의 양에 비해 많을 경우 촉매량의 증가는 반응속도를 증가시키지 않는다. 또한 촉매입자 농도가 높아지면 산란되는 빛의 양도 증가하여 빛이 효율적으로 흡수되는 것을 방해한다.

반도체는 띠틈격(E_g) 이상의 에너지를 가지는 광자만을 흡수하여 격자 내에서 전자/정공쌍을 형성한다. 따라서 E_g 보다 낮은 에너지를 갖는 장파장의 빛은 강도에 관계없이 광촉매를 활성화시키지 못한다. E_g 부근에서는 파장이 짧아짐에 따라 광활성이 급격히 증가하고 그 이상의 단파장 에너지에서는 광활성이 파장에 무관하다.

비균질 광촉매 반응은 표면반응이므로 일반적으로 반도체 광촉매 반응은 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따르며, 반응속도(r)는 다음과 같이 기질의 농도(C), 속도상수(k), 흡착평형상수(K)의 함수로 나타낼 수 있다.

$$r = k \frac{KC}{1 + KC}$$

기질의 농도가 낮은 경우($KC \ll 1$)에는 표면 활성자리가 완전히 점유되지 않아 반응속도는 농도에 대하여 1차가 되고, 농도가 크게 되면($KC \gg 1$) 표면활성자리가 완전히 점유되어 반응속도는 농도에 대해서 0차가 된다. 기상반응에 있어서도 농도 대신에 부분압력을 사용한 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따른다.

반도체 광촉매 반응은 광에 의한 활성화과정이기 때문에, 원칙적으로 광반응 자체는 온도의 영향을 받지 않는다. 광촉매 반응은 일반적으로 상온에서

수행될 수 있으며, 낮은 온도에서는 속도제한단계가 (Rate-determining Step) 반응 생성물의 탈착이 되는 경우가 있다. 예를 들면 Pt/TiO₂ 광촉매상에서의 알콜의 탈수소화반응에 의한 수소생성반응의 경우, 저온에서는 금속상에서 생성된 수소의 탈착이 속도제한단계가 된다는 보고가 있다. 반면에 70 °C이상의 고온에서는 대부분의 광촉매반응의 활성은 감소한다. 이것은 고온에서는 반응물의 흡착이 속도제한단계가 된다는 것을 의미한다. 결과적으로 최적의 반응온도는 상온을 포함한 20~80 °C 범위로 볼 수 있다. 이 밖에 표면적, pH, 경쟁 흡착제의 양 등의 영향도 조사되었다.

실제적으로 반도체 광촉매의 광화학적 활성을 평가하기 위하여 이용되는 반응의 종류는 다양하며, 물분해 반응의 경우는 발생하는 수소량이나 발생속도를, 유기물 분해 반응의 경우는 유기물 자체의 분해반응속도나 유기물이 산화되어 최종 산물로 발생하는 CO₂의 발생 속도를 측정하기도 하며, 때에 따라서는 코팅된 유기물의 무게 감량이나 두께 감소 등도 측정한다. 또한 유기염소화합물 분해의 경우 염소 이온의 발생량이나 발생속도를 측정하기도 한다.

3.2 광물리적 평가기술

반도체는 띠틈격 이상의 에너지를 갖는 광자만을 흡수하여 활성화되므로 반도체 광촉매의 광물리적 평가기술중 가장 기본은 흡광스펙트럼을 측정하여 Eg를 결정하는 것이다. 일반적으로 고체물질에 의한 빛의 흡수거동은 다음과 같이 표현되는 Beer의 법칙으로 기술된다.

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = al$$

여기서, A는 Absorbance, I₀ 입사한 빛의 강도, I 투과한 빛의 강도, a Absorption Coefficient, l 광투과 거리이다.

a의 역수(a⁻¹)를 광투과 깊이(Optical Penetration Depth)라고 부르는데 이는 반도체내부로 투과한 빛이 표면에 입사한 빛 강도의 1/e에 도달하는데 까지 걸리는 거리이다. 분자분광학에서는 빛의 흡수에 의한 특정한 에너지 준위로의 전자여기가 선택법칙

(Selection Rule)에 의하여 허용되거나 금지되는 것과 같이 반도체의 공유티로부터 전도띠로의 광여기도 선택법칙의 지배를 받는다. 띠틈격 전자여기가 허용되는 반도체를 직접 띠틈격 반도체(Direct Band-gap Semiconductor), 원칙적으로 허용되지 않는 반도체를 간접 띠틈격 반도체(Indirect Band-gap Semiconductor)라고 부른다. 간접 띠틈격 반도체인 Si(Eg=1.12 eV)은 광에너지 1.3 eV에서 10² cm⁻¹의 a값을 가지는 반면, 직접 띠틈격 반도체(예: GaAs)는 Eg보다 0.1-0.2 eV 높은 광에너지에서 대략 10⁴ cm⁻¹의 a값을 갖는다. 이는 곧, 간접 띠틈격 반도체와 직접 띠틈격 반도체의 광투과 깊이가 매우 상이함을 의미한다. 반도체로 빛을 효율적으로 흡수하기 위해서는 반도체의 두께가 적어도 광투과 깊이 이상을 되어야 하는데, Si의 경우 반도체의 두께가 100 μm 이상이 되어야 하지만 GaAs는 1-2 μm 두께이면 충분히 빛을 흡수할 수 있는 예기이다.

반도체 격자 내에서 광흡수에 뒤따르는 전하쌍의 생성 및 소멸 과정은 매우 복잡하다. 그러나 각 주요 단계를 전하쌍 생성 및 분리 단계, 전하쌍 Trapping, 전하쌍 재결합, 전하쌍 계면 전이로 요약할 수 있다. 각 단계별 반응은 매우 빨라 ps~ns 내에 진행된다. 격자 내에서의 전하쌍 재결합 속도와 계면 전하전이에 의해 시작되는 광촉매 반응의 양자수율을 밀접히 연관되는데 일반적으로 재결합 속도가 빠를수록 양자수율은 작다. 전하쌍의 재결합 속도를 측정하기 위해서는 레이저를 이용한 Time-resolved Spectroscopy 기법이 흔히 사용된다. 격자 내에 trap된 전자 및 정공은 넓은 파장영역에 걸친 흡광도를 가지는 것으로 알려져 있으며(예; Blue Electron) 이들의 Transition Absorption을 시간에 따라 측정함으로써 재결합 Dynamics를 조사할 수 있다. 전하쌍의 재결합 Dynamics는 반도체의 결정화도, Defect Sites, Surface Sites, 반도체 입자의 크기, 표면 흡착물의 종류 및 농도 등에 큰 영향을 받는다. 레이저 분광학을 이용한 전하쌍 재결합 Dynamic의 이해는 반도체 광촉매의 물리적 평가기술의 핵심이라고 할 수 있다.

광촉매 평가 기술은 평가하고자 하는 성질이나 평가대상물의 존재 형태에 따라 그 방법이 매우 다

양해 질 수 있다. 이 기술은 광촉매 연구에 있어서 필수적으로 수행되어야 하는 핵심기술임에도 불구하고 국내외 적으로 기술 수준이 낮고, 객관적이고 합리적인 기술이 정립되어 있지 않다. 그래서 연구진들이 생각하는 평가 기술의 조건 또는 연구되어야 하는 분야들을 기술하면 다음과 같다. 우선 다양한 광반응들에 대하여 재현성 있는 양자수율(또는 광효율)을 비교적 손쉽게 측정할 수 있는 기술이 필요하다. 여기에는 측정 방법의 표준화가 절대적인데 여러 실험실에서 측정된 양자수율 데이터를 객관적으로 비교할 수 있어야 하기 때문이다. 불균일하게 광촉매를 사용하는 경우 흡수된 양을 알기 위해서 산란된 빛의 양을 측정하는 것이 관건이며, 이전에 조사된 빛의 양을 측정하는 화학광량계법에서는 기상 반응이 알려져 있지 않고 액상에서만 가능한 문제점이 있다. 이에 현재 많이 상업화 및 연구가 진행 중인 기상반응용 양자수율 측정법 개발이 필요하다. 광물리적 기술로는 콜로이드 형태의 졸 측정시 용액에 의한 가시광선이 심하게 산란되는 문제점을 해결할 기술, 고가의 장비와 숙련된 운용 기술이 필요한 레이저광 펄스에 의한 반도체 격자 내의 생성된 전자쌍 실시간 측정법 등이 요구된다 하겠다.

본 리뷰에서는 광화학적 평가 기술로서 위에 언급된 문제점을 일부나마 해결할 수 있는 손쉽게 저가의 장비로 측정 가능한 기상반응용 양자수율 및 반응속도를 측정을 이용한 광촉매 평가 기술을 소개하고자 한다.

4. 실험

4.1 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(그림2). 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(표1 & 그림3).

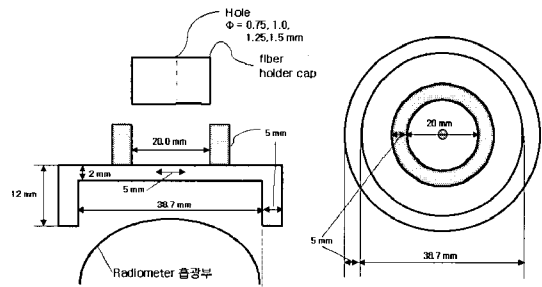


그림 2. Accessory for Portable Radiometer.

표 1. Specification of the tested reactors.

RA	36.76 cm ³ (D: 1.5 cm, L: 21 cm)	Glass	양쪽 번들형, 번들을 O링으로 잡는다.
RB	85.42 cm ³ (D: 2.3 cm, L: 20 cm)	Acryl	양쪽 번들형, 번들을 O링으로 잡는다.
RC	43.26 cm ³ (D: 1.8 cm, L: 17 cm)	Acryl	양쪽 번들형, fiber를 O링으로 잡는다.
RD	14.14 cm ³ (D: 1.0 cm, L: 18 cm)	Glass	한쪽 번들형, 번들을 O링으로 잡는다.
RE	176.7 cm ³ (D: 3.0 cm, L: 25 cm)	Glass	한쪽 번들형, 번들을 O링으로 잡는다.

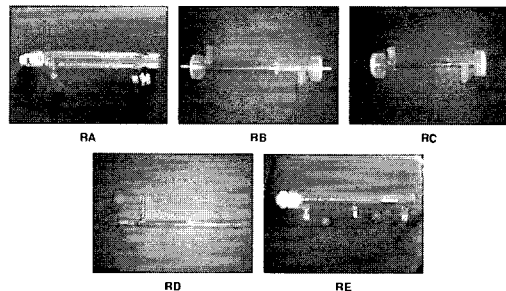


그림 3. Real View of the Tested Reactors.

4.2 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 골고루 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 중양을 중심으로 해서 10 cm 길이의 클래드를 제거한다. 표면의 이물질이 굴절율에 영향을 미칠 수 있기 때문에, 철저히 제거하여야 한다. 마지막은 아세톤으로 깨끗하게 닦아준다. 80 °C에서 1 시간 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.

4.3 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). 시편을 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.

4.4 시험편의 장착 및 반응 시작

시험편의 한쪽 홀더를 반응기 안파사 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 cm^3 (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 반응시

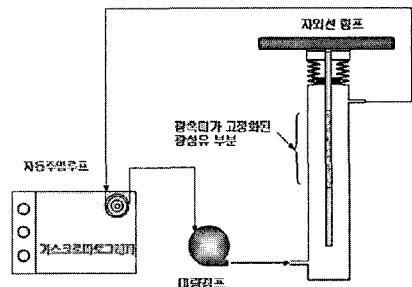


그림 4. Experimental setup for photocatalytic IPA degradation.

간 1시간으로 실시한다. 사용한 GC는(HP 5890 Series II with Flame Ionization Detector, 오븐 온도 100 ℃, 주입부 온도 120 ℃, 검지부 온도 250 ℃) 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(그림4).

5. 결과 및 고찰

1 mm 직경, 10 ~ 50 cm 길이의 플라스틱광섬유(Plastic Optical Fiber, POF)의 한 쪽으로 빛을 조사할 경우 다른 끝에서 길이에 관계없이 300 nm 이상의 빛들이 거의 유사하게 측정됨을 알 수 있다. POF의 경우 빛 전달 손실율(Transmittance Loss)이 400 nm 근처에서 0.3 dB/m 내외로 1 m 전달시 약 7% 정도 감소하기 때문이다. 석영광섬유(Quartz Optical Fiber, QOF)의 경우는 약 0.05 dB/m로 전처리를 전혀 하지 않았을 경우 단거리에서는 거의 빛의 전달 손실이 없다. 광섬유의 클래드를 제거한 후와 거기에 광촉매를 코팅하였을 경우 빛 흡수 변화는 클래드가 제거되었을 경우 이론적으로 공기의 굴절률이 낮아 빛 손실이 없어야 하는데, 오염물과 표면 흡집 등의 원인으로 빛이 산란/흡수 되어 빛의 손실이 일부 발생하며, 광촉매가 코팅되었을 경우 급격히 흡수가 일어나 끝단에서 측정되는 빛의 양이 감소함을 알 수 있다. 본 표준화에 쓰이는 Portable Radiometer를 활용한 실험에서도 유사한 결과가 확인되었으며, 직경별 코팅 여부에 따라 빛의 전달량이 달라짐을 확인할 수 있었다(그림5, 그림6).

바인더는 폴리싱의 경우 QOF의 고정화 및 반응기에 연결했을 때, Probe 가스의 Leaking을 방지하는 역할을 해 준다. 하지만 광반응 수행 시, 램프의 열에 의해서 바인더 성분이 반응기 안으로 들어와 반응에 영향을 줄 수 있음을 확인 했다. 바인더 A와 바인더 B의 경우, GC Peak 체류시간(Retention Time, RT)이 IPA(1.83 min)과 거의 같은 위치인 1.88과 1.80 min 정도에서 반응기 설치 후 30분 ~ 1시간

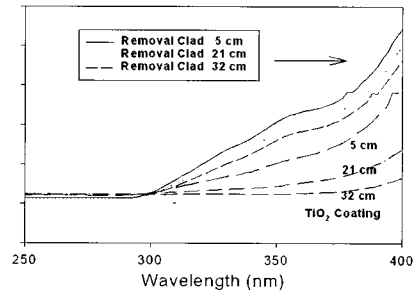
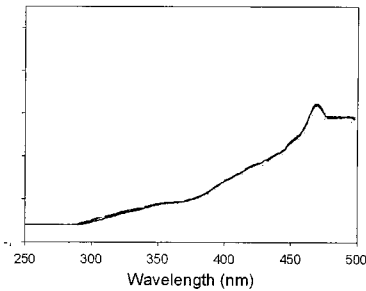


그림 5. Change in the amount of transmitted light through optical fiber(top: before treatment by length, bottom: treated by length).

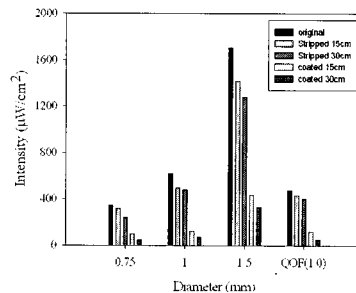


그림 6. Change in the amount of transmitted light through optical fiber measures with portable radiometer.

후부터 GC area가 점점 증가하기 시작한다. 그래서 IPA 농도를 나타내는 GC area에 영향을 미칠 뿐만 아니라 그 가스들이 광촉매 표면에 흡착 되었을 때 광반응에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단되었다. 바인더 C의 경우, 3시간 후부터 1.653, 2.064 min 정도의 체류시간에서 Peak가 나타난다. 램프 주위를 외부 광원에 노출시키지 않기 위하여 알루미늄 호일

로 가렸기 때문에 램프 온도가 100 °C 이상 올라가는 것을 확인 하였다. 그래서 램프를 공기 중에 완전 노출 시킨 후 광 조사를 한 결과 부산물의 출현 시간이 1시간 정도 늦춰졌다(4 시간 이후 Peak보임). 바인더 C의 경우 4시간 이전에서 아무 Peak도 나타나지 않는 바인더 C를 사용하여 두 종류의 반응기에서 실험을 했다. RA 반응기는 기존의 유리 반응기이고, RB 는 Fiber의 부러짐을 방지하기 위해 개량한 아크릴 반응기이다. 아래 표에서 보듯이 두 반응기에서 부산물 Peak(1.603, 2.064 min)은 4시간 이후에 나타났고, RB 반응기에서는 2.11 min에서 한 개의 부산물 Peak가 더 나타났다. 2.11 min에 나타난 Peak가 바인더의 영향으로 생각되어 번들이 반응기에 들어가지 않는 Fiber를 오링(O-ring)으로 잡아줄 수 있는 반응기 RC를 테스트 해 보았다. 그런데 램프를 켜기 전부터 2.11 min Peak가 시간에 따라 계속 증가 했다. 2.11 min의 Peak은 반응기 RB와 RC의 제작 시 사용되는 Chloroform과 Acryl과의 반응에서 나오는 가스로 추정되었다. 그래서 반응기는 다시 유리로 교체 하고, 광반응 실험이 1시간 이전에 마무리 된다는 것을 이용하여 부산물이 4시간 이후에 나오는 바인더 C를 사용하기로 결정했다. 또한 Fiber의 부러짐을 개량하기 위해 한쪽 번들은 반응기 속에 완전히 넣는 방식의 새로운 반응기 RD를 설계하여 실험해 보았다. 또한, 번들 하나는 바인더를 꼭 채우고, 다른 하나는 램프와 바인더가 닿지 않게 번들 안 쪽에만 바인더를 채워서, 두 번들을 각각 RD 반응기에서 실험해 보았다. 4시간 이전에는 어떤 Peak도 나타나지 않았으며, 4시간 이상에서 1.063, 2.064 min 정도에서 Peak이 증가하기 시작했다. 활성 Test 는 1시간 이내에 끝나기 때문에 바인더 C에서 나오는 부산물이 반응에 아무런 영향도 미치지 못할 것으로 판단된다. 또한, 한 방향에서 번들을 안전하게 넣을 수 있는 D 반응기를 설계 하였다. 하지만 D반응기의 경우 너무 작아 IPA 초기 농도 설정의 어려움으로 반응기 부피를 키운 RE 반응기를 선택하여 실험 했다. 사용한 바인더와 반응기의 규격을 아래에 나타내었다.

흡수된 빛의 양과 IPA 분해실험이 종료되면, 다음과 같은 계산 과정에 의하여 효율을 계산한다. 아래

에 실제로 제조, 제작, 측정, 실험의 전 과정을 통하여 얻은 결과의 한 예를 나타내었다.

① 대상물질 반응속도

$$N_{cpr} = \frac{V_{IPA} \times d_{IPA}}{MW_{IPA}} \times k \quad (1)$$

여기에서 N_{cpr} : 대상물질 반응속도(mol/s), V_{IPA} : 주입 IPA 부피(ml), d_{IPA} : IPA 밀도(g/ml), MW_{IPA} : IPA 몰분자량(g/mol), k : 분해속도상수(s^{-1}).

② 광흡수량

$$N_{aph} = \frac{E \times A_d}{U_\lambda} \quad (2)$$

여기에서 N_{cpr} : 대상물질 반응속도(mol/s), E : 광축매 고정화 전후 감소된 광량($\mu W/cm^2$), A_d : Radiometer 수광부 면적(cm^2), U_λ : 대표 파장 λ 의 mol photon(Einstein) 에너지(J/mol photon)

$$U_\lambda = \frac{hc \times N_A}{\lambda} \quad (3)$$

h : 플랑크 상수($6.6260755 \times 10^{-34} J \cdot s$), c : 진공 속 광속($3 \times 10^8 m/s$), N_A : 아보가드로수($6.0221367 \times 10^{23} mol^{-1}$), λ : 조사된 광원의 대표파장(386 nm).

③ 비효율 계산(SPE)

$$\Phi = \frac{N_{cpr}}{N_{aph}} \quad (4)$$

여기에서 N_{cpr} : 대상물질 반응속도(mol/s), N_{aph} : 광 흡수량(mol photon/s).

실제로 P25 TiO_2 를 가지고 d_{IPA} 0.78505 g/ml, MW_{IPA} 60.09 g/mol, IPA 주입양 0.068 μl , A_d 6.28 cm^2 의 자료를 가지고 수행해 본 결과, 빛 흡수량은 $21.5 \mu W/cm^2$ 이었으며 IPA 분해 1차 속도 상수(k)는 $0.0035 min^{-1}$ 로 측정되었다. 이 경우 N_{cpr} 은 식(1)에 의하여 $5.18228 \times 10^{-11} mol/s$, N_{aph} 는 식(2)와(3)에

의하여 4.305×10^{-10} mol/s로 계산되므로 효율은 식 (4)에 따라 11.9 %가 나오게 된다. 일반적으로 광촉매 활용 효율이 1% 이내인 점과 비교하면, 액상보다는 기상반응이 조사된 빛의 양으로 계산된 것보다 흡수된 빛의 양으로 계산된 효율이 커짐은 자명한 사실이므로, 측정된 결과 효율은 상당히 합리적인 수치로 판단된다. 다만 결과 효율의 절대적 수치에 의미를 두기 보다는 아래에 언급하는 것처럼 동일 조건에서의 상대적 효율 비교에 적용하는 것이 더욱 타당하리라 판단된다.

P25 농도에 따른 IPA 분해능과 SPE를 확인하기 위해서 5 wt %와 7 wt % 농도의 코팅 액을 제조하여 활성을 시험해 보았다(그림7).

변들 2가 변들 1 보다 코팅 무게가 약 0.0001g, 흡

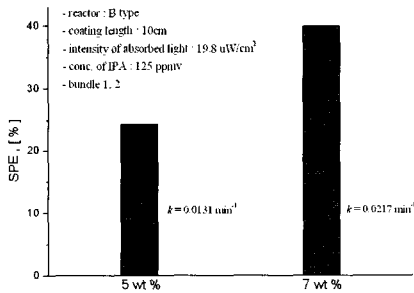


그림 7. Effect of P25 concentration on SPE.

수한 광량 0.2 uW/cm² 더 크게 나타났으며, 결과적으로 속도상수 값 그리고 SPE 값 또한 크게 나타나, P25의 농도가 예상된 바대로 IPA 분해능과 SPE에 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 코팅된 길이에 대한 영향성 확인을 위해서 변들 2와 4를 반응기에서 실험한 결과, 예상과는 다르게 8cm가 코팅된 변들 4가 더 나은 활성을 보였다(그림8).

코팅된 무게는 변들 2가 0.0003 g 더 많고, 흡수한 광량은 변들 4가 1.6 uW/cm² 더 많다. 분해 물질의 초기농도에 따라 절대값은 다르지만 사용된 광촉매 질량 범위에서 어느 정도까지는 흡수된 광량이 많을 경우 사용된 광량의 범위 내에서는 분해 속도상수가 커짐을 알 수 있었다(효율 \propto 광량^{1/2}). 반응기 안에 주입되는 IPA 농도에 따른 속도상수와 SPE에의 영향을 확인하기 위해서 농도를 60, 120, 240 ppmv

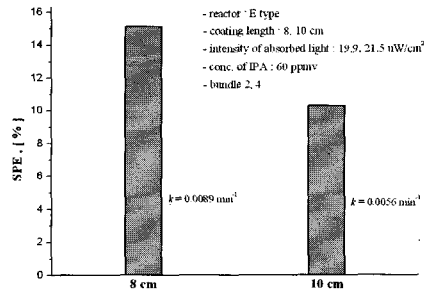


그림 8. Effect of coated length on SPE.

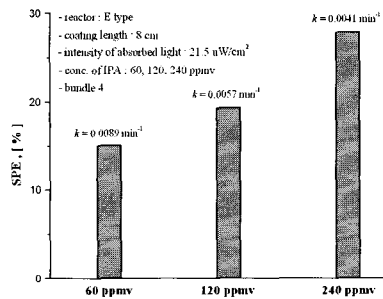


그림 9. Effect of IPA concentration on SPE.

별로 시험해 보았다(그림9).

그래프에서 보듯이 농도가 낮을수록 속도상수가 컸으나, 농도 증가비율(100%씩)을 따라가지는 결과적으로 SPE는 농도가 높을수록 증가하였다. 또한 Batch형과 연속형 장치로 동일한 조건(반응기 타입, 농도, 빛 흡수량 등)에서 테스트하여 비교한 결과, 연속형의 경우 GC와의 On-line 연결에 의하여 전체 반응 부피가 늘어 Batch형 보다 상대적으로 작은 농도의 실험과 유사한 결과(SPE 감소)를 얻었으나 전체적인 경향은 동종 반응기 형태 내에서는 유사하였다(그림10).

실험 시스템의 라인에 열선(Heating Line)을 사용했을 경우(Hombikat T, 39.3 %) 안했을 경우(Hombikat T, 28.2 %)보다 SPE 값이 약 40 % 증가하였는데, 이는 IPA의 물질전달의 효과로 해석할 수 있다. Hombikat의 UV100은 7 wt%의 경우 41.5%(240 ppm), 72.6 %(480 ppm)로 P25보다 높은 효율을 보여주었다. Hombikat T 제품의 경우 동일한 7 wt%의 경우 39.3%(240 ppm), 53.2%(480 ppm)을 보여 주어 UV100보다는 약간 낮은 효율을 보여주었다.

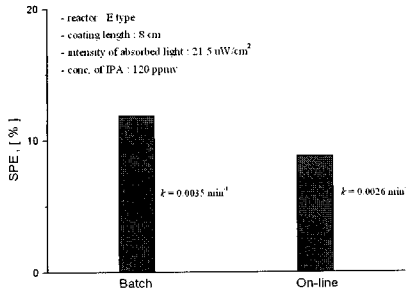


그림 10. Effect of system type on SPE.

6. 결론

기존의 촉매에서는 좀처럼 기대하기 힘들었던 반응조건, 즉 실온에서 반응을 불러일으킬 수 있다는 점에서 광촉매는 많은 연구자들과 기업 등에 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

감사의 글

이 연구는 산자부 표준화사업과 과학기술부 지원 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] “광촉매 기술시장 및 시장동향“, 산업자원부 기술표준원(2003. 07)
- [2] “광촉매 시험평가방법 및 표준화 동향“, 산업자원부 기술표준원(2003. 10)
- [3] “’98 에너지 기술개발 동향 - 광화학에너지 변환 및 활용기술(오정무, 이정원 편저)“, KISTEP 조사자료 99-05, 1999.

저자약력



성명 : 주 현규

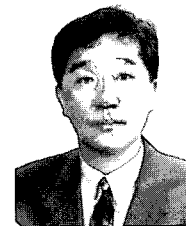
◆ 학력

- 1993년 연세대 화학공학과 공학사
- 1997년 美 Auburn Univ. 화학공학과 공학박사

◆ 경력

- 1997년 ~ 현재

한국에너지기술연구원
수소연료전지연구부 선임연구원



성명 : 조 덕호

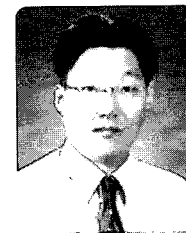
◆ 학력

- 1977년 연세대 요업공학과 공학사
- 1987년 연세대 대학원 요업공학과 공학석사
- 1993년 명지대 대학원 무기재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 현재

산업자원부 기술표준원 생활환경표준과 과장



성명 : 김 세기

◆ 학력

- 1987년 연세대 요업공학과 공학사
- 1990년 연세대 대학원 요업공학과 공학석사
- 1995년 동경대 공학계연구과 응용화학전공 공학박사

◆ 경력

- 2003년
- 2004년 ~ 현재

세종대 나노기술연구소
한국요업기술원 전자소재기술개발사업단 선임연구원