

[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol. 21, No. 2, 2001

광촉매 반응 시스템을 위한 광섬유 광특성 조사

정희록*, 주현규**†, 박상은***, 전명석**, 오정무**, 문 일*

* 연세대학교 화학공학과

** 한국에너지기술연구원, 태양에너지변환연구센터

*** 연세대학교 환경공학과

Study on the characteristics of optical fiber for photocatalytic system

Heerok Jeong*, Hyunku Joo**†, Sang Eun Park***, Myung Seok Jun**,
Chungmoo Auh**, Il Moon*

* *Department of Chemical Engineering, Yonsei University*

** *Photocatalysis and Photoelectrochemistry Research Center, Korea Institute of Energy Research*

*** *Department of Environmental Engineering, Yonsei University*

Abstract

In this study, the characteristics of optical fibers for the application in photocatalytic system was investigated using the intentionally designed accessories for spectrometer and radiometer to resolve the problems associated with the conventional system such as cost and structural restrictions from artificial lamp usage, to broaden the application fields into underground, and to utilize solar light in the future. To do this two kinds of optical fibers, plastic optical fiber (POF) and quartz optical fiber (QOF) were compared in terms of characteristics related with light transmittance and

† : To whom correspondence should be sent (hkjoo@kier.re.kr)

absorption and reactivity in TCE degradation.

Keyword : Plastic optical fiber(POF), Photocatalytic system, Trichloroethylene, TiO₂

1. 서 론

현재까지의 광촉매 활용 시스템에는 반응기 내 외부에의 코팅과 원통형 램프의 사용 등의 정형화된 시스템 구성 시도로 인하여 반응기 형태 및 재질에 대한 제약과 빛의 전달에 대한 문제점이 있었는데¹⁾, 이를 해결하려는 방법으로 광섬유가 사용되기 시작하였다^{2)~3)}. 광섬유가 광촉매를 활용한 환경정화 광화학반응에 사용되는 이유는 광촉매반응의 기본 필수 조건인 광을 전달할 수 있는 성질을 가지고 있어 위에 언급된 문제 해결은 물론, 반응기 부피 전체에서의 반응 유발 및 기존에 적용되기 어려웠던 장소로의 응용이 가능해지기 때문이다. 광섬유의 빛의 전달 원리는 높은 굴절율을 가진 매질(core)에서 낮은 매질(clad)로 입사시킬 때 점차로 입사각을 증가시키면 특정한 각 이상이 되었을 때 빛이 전반사를 일으키게 된다. 이때의 각을 임계각이라 하며, 빛이 임계각보다 큰 입사각으로 들어오면 모두 전반사를 하게 된다. 굴절각은 입사각이 임계각보다 낮은 경우(매질 접합면과 수직방향에 근사한 쪽)에 일어난다. 그러나 core의 굴절율(n_1)이 clad의 굴절율(n_2)보다 작으면 모든 입사각에 대해서 굴절이 일어나게 되며, 이러한 일례가 clad가 제거된 표면에 광촉매인 TiO₂가 코팅되었을 때이다. 광섬유의 core보다 높은 굴절율을 가진 TiO₂^{4)~5)}를 clad가 제거된 표면에 코팅하면 코팅된 광촉매의 표면에서는 광섬유의 한쪽 끝에서 조사된 빛을 흡수하여 유기 오염물질을 분해할 수 있는 광화학 반응이 일어날 수 있게된다. 그림 1은 광섬유의 빛 전달에 의한 광촉매 반응 원리 개념을 나타내었다. 이렇게 되면 반응부분과 떨어진 광원의

빛을 사용할 수 있게 되며, 번들로 묶어진 광섬유 각각이 반응기 내에 골고루 분산될 수 있으므로 물질전달의 제약 및 면적이 아닌 부피반응으로 전환할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 현재까지 광화학 반응에 사용되고 있던 광섬유는 core 재질이 석영으로(QOF) 외피(buffer와 clad)가 제거되었을 경우 쉽게 부러질 수 있으며, 취급이 매우 어렵고, 단가가 매우 비싼 단점이 존재하였다^{6)~7)}.

이러한 QOF가 가지는 단점을 보완하고자 본 실험에서는 조명 및 장식용으로 주로 사용되는 core 재질이 폴리머인 플라스틱 광섬유(plastic optical fiber, POF, refractive index of 1.492)를 광화학 반응에의 빛 전달매체로 사용하는 연구를 수행하였다. POF는 단가가 저렴하고(고순도 광학용 석영 원가의 30 % 생산비 약 0.12 \$/m) clad가 제거되었을 경우도 매우 유연하여 취급이 매우 용이하며, C-H 결합의 진동흡수에 의한 적외선 영역의 손실이 클뿐, 광촉매 분해 반응에 사용되는 380 nm 내의 근자외선 영역에서는 손실이 QOF와 비교하여 크게 차이가 나지 않는다⁸⁾. 본 실험에서는 POF를 광촉매 반응에 활용하기에 앞서 기존 QOF와 POF에 광촉매를 코팅한 후 빛 전달 특성과 각각을 번들로 제작하여 TCE의 광촉매 분해 반응을 비교하였다. 유기염소화합물에 대해 많은 연구 그룹에서 액상과 기상에 대한 광촉매 분해반응 효과를 많이 보고했다^{9)~15)}. 분해 대상물질인 TCE는 석유화학산업의 생성물로 탈유제 및 드라이클리닝의 용매로서 넓은 범위에서 사용되었다. 또한 인체에 유해한 발암물질로 알려져 있고, 최근 지하수 오염문제와 결부되어 큰 사회문제가 되고 있기에 선택되었다.

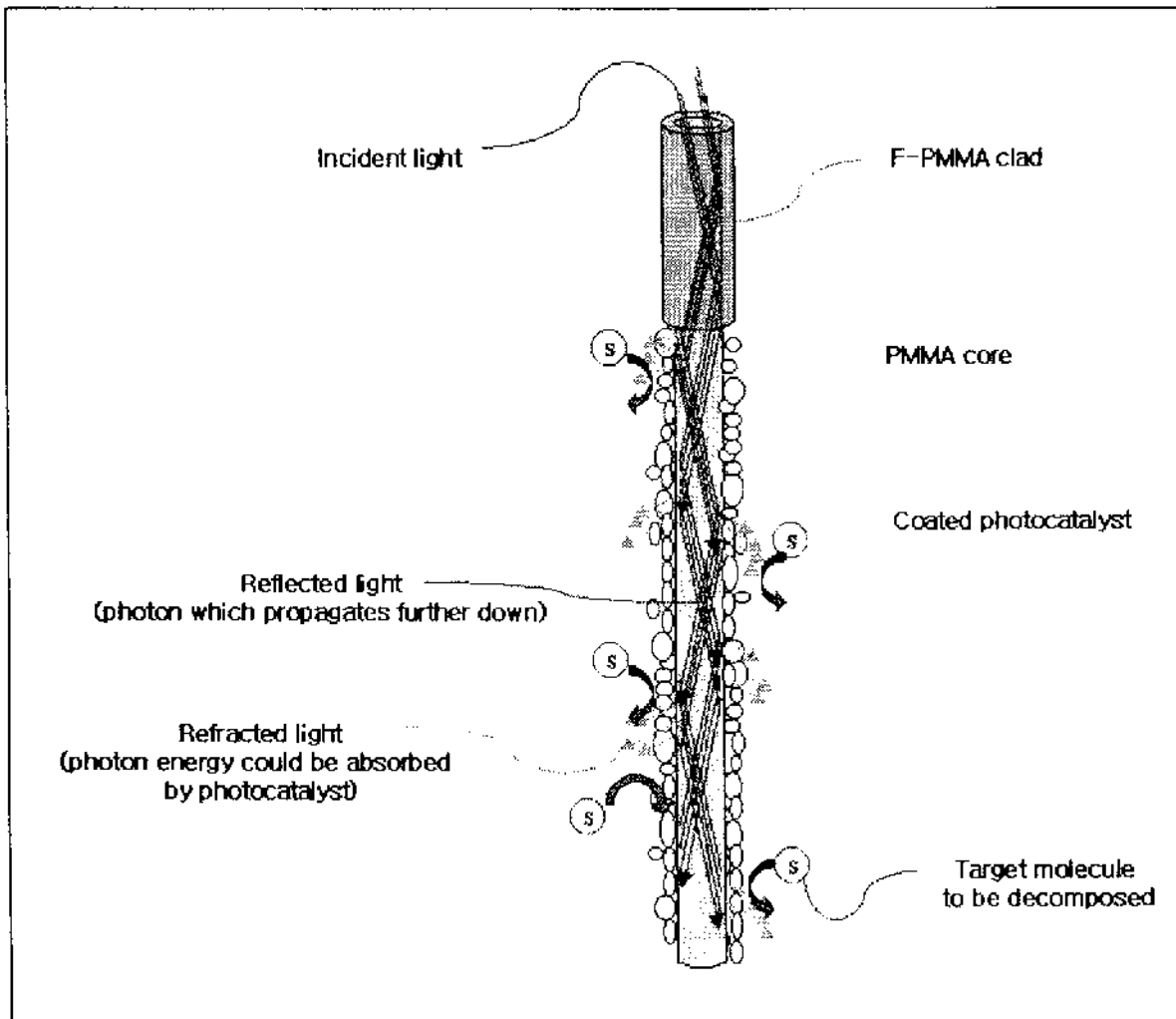


Fig. 1. Schematic diagram of POF in the photocatalysis.

2. 실험 방법

POF(ESKA, CK series, I.D. 0.75, 1.0, 1.5 mm)를 활용한 유기물 분해 실험은 크게 POF 전처리, 광촉매 코팅, 번들제작, 그리고 반응실험 등으로 구성되어 있다. 기본적으로 모든 시약은 reagent grade를 사용하였고, TiO_2 는 분말상태의 Degussa 제품의 P25를 사용하였으며, wt %별로 Milli-Q plus 시스템을 이용하여 제조된 증류수(저항 18 M Ω cm)에 혼합시켜 졸상태로 만든 후 QOF와 POF의 core 위에 코팅하였다. P25외의 광촉매 사용의 경우 다른 조건으로 제조된 용매 내에 분산되어 PMMA 재질의 POF core에 코팅되었으나 본 연구결과에는 포함하지 않았다. 광원으로는 0.2 ~ 1 kW의 출력이 가능한 제논 램프(Oriel)가 사용되었다.

QOF와 POF의 광전달 특성과 clad를 제거한

후 광촉매가 코팅되었을 때의 광흡수 특성을 위해서 자체적으로 고안한 accessory가 활용된 UV/VIS spectrometer(KMAC, SpectraView 2000)과 uv-radiometer(Minolta, UM-10)을 이용하였다. 또한 TCE의 분해반응의 정량적 분석을 위하여 GC/ECD(HP 5890 series II)를 사용하였으며, 정성적 분석을 위해서 FTIR과 GC/FID(HP 5890 series II)를 이용하였다. TCE의 광촉매 분해 반응에 대한 분석기와 분석조건은 이미 제출한 논문에 자세히 언급되어 있다¹⁶⁾⁻¹⁷⁾.

2.1 POF와 QOF의 전처리

QOF에 대한 전처리는 이미 제출한 논문에 자세히 설명되어있으며¹⁶⁾, 사용한 POF의 외피(clad)제거는 외피의 재질이 불소가 치환되어 있는 poly(methyl methacrylate) (F-PMMA)인 관 계로 화학적으로 제거를 시도하였다. 물리적인 제

거 시도는 표면에 불균일성 및 오염가능으로 인하여 제외되었다. 일반적으로 고분자물질이 어느 한계까지 용해되느냐 하는 문제는 저분자의 경우처럼 이론적으로 확인하기는 어려운데, 이것은 고분자 물질이 몹시 크고, 다분자성이며, 점도가 크고, 결정영역의 영향 등이 있기 때문으로 알려져 있다. 그러나 일반적으로 여러 가지 경험을 종합해보면 화학구조가 유사한 것은 상용되기 쉽고, 용해도 파라미터(SP)가 유사한 것이 잘 용해된다는 것이다. 이러한 현상은 다음의 두 식에서 확인될 수 있으며, 여기서 $(SP_1 - SP_2)$ 차가 몹시 크면 $\Delta H > T\Delta S$ 가 되고 즉 $\Delta G > 0$ 이 되며, $(SP_1 - SP_2)$ 가 유사하면 $\Delta H < T\Delta S$ 가 되고 즉 $\Delta G < 0$ 이 되기 때문이다.

$$\Delta H = v_1v_2(SP_1^2 - SP_2^2)^2 \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

(v : 부피분율, SP : 용해도 파라미터, $_1$: 용매, $_2$: 고분자)

그러나 이러한 조건은 항상 만족하는 것은 아니며, 용매와 고분자간의 상호작용에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에 쓰인 F-PMMA(SP=9.1로 가정)를 위한 용매 선정에 있어서 acetone(SP=9.71), acetonitrile(12.10), 그리고 acetylacetone 용매에는 빠른 시간 내에 POF clad가 제거되었으나, 그 외의 n-hexane(7.24), ethylether(7.50), carbon tetrachloride(8.58), toluene(8.93), benzene(9.15), n-butanol(11.40), ethyl alcohol(12.70), methyl alcohol(14.50), nitrobenzene, 그리고 water(23.40)에는 POF clad가 용해되는 시간이 오래 걸리거나, 제거되지 않았다. 여기서 우리가 고려해야될 사항은 POF clad를 용해시키는 용매에는 CH_3CR (R ; O 또는 N 등의 극성원소들) 그룹이 공통적으로 존재하였다는 것이다. 단 이러한 용매들의 사용조건은

POF의 clad만을 제거하여야하며, core에 손상을 주어 POF의 빛 전달능력을 감소시키지 말아야한다¹⁸⁾. 이러한 관점에서 본 연구에서는 아세톤을 선택하여 제거할 길이만큼 잠기게 한 후 시간별로 측정된 SEM 사진을 통하여 가장 적당한 제거 시간을 조사하였으며 이는 3분으로 관찰되었다¹⁷⁾. 이 결과에 의하여 모든 POF들은 제거할 길이만큼 아세톤에 3분 동안 담근 후 빼내어 흐르는 2차 증류수(Milli-Q, 18M.Ω)로 3 ~ 4회 세척하였다.

2.2 광촉매 코팅

외피(clad)가 제거된 POF에의 광촉매 코팅은 TiO_2 파우더(P25, Degussa GmbH)를 사용하여 5 wt %로 제조된 용액을 사용하여 음파(sonication)와 혼합(stirring)으로 분산시킨 후 수행하였다. 이러한 코팅(초기 결합)의 원리는 수화된 플라스틱과 TiO_2 가 pH 2에서 6.6 사이에서 양성(amphoteric)을 가지기 때문에 발생한 정전기작용(electrostatic interactions)에 기인하며, 실제 사용된 TiO_2 용액의 pH는 4.5이었다. 용액에서 제거된 POF들은 약 24시간의 실온 건조과정을 거쳐 번들로 만들어지며, 코팅두께를 증가시키기 위해서 위의 과정을 반복하였다.

2.3 광촉매가 코팅된 광섬유의 빛 전달 특성

POF 자체와 POF core에 코팅된 광촉매에 의한 광흡수율의 변화를 측정하기 위하여 사용된 UV-radiometer와 UV/VIS spectrometer에 자체 고안된 accessory를 사용하여 특성을 파악하였다. 그림 2는 광섬유의 광전달 특성을 측정하기 위한 UV/VIS spectrometer의 개념도이다. 이 기구의 측정영역은 200 ~ 1100 nm이고 'quartz line'인 QOF의 직경은 0.2 mm이며, 길이는 1.2 m이었다. 광전달 특성을 측정하기 위해 사용된 QOF와 POF는 50 cm 길이로 제작되어 한쪽 끝은 'quartz line'에 연결되어 광원으로부터 빛을 전달

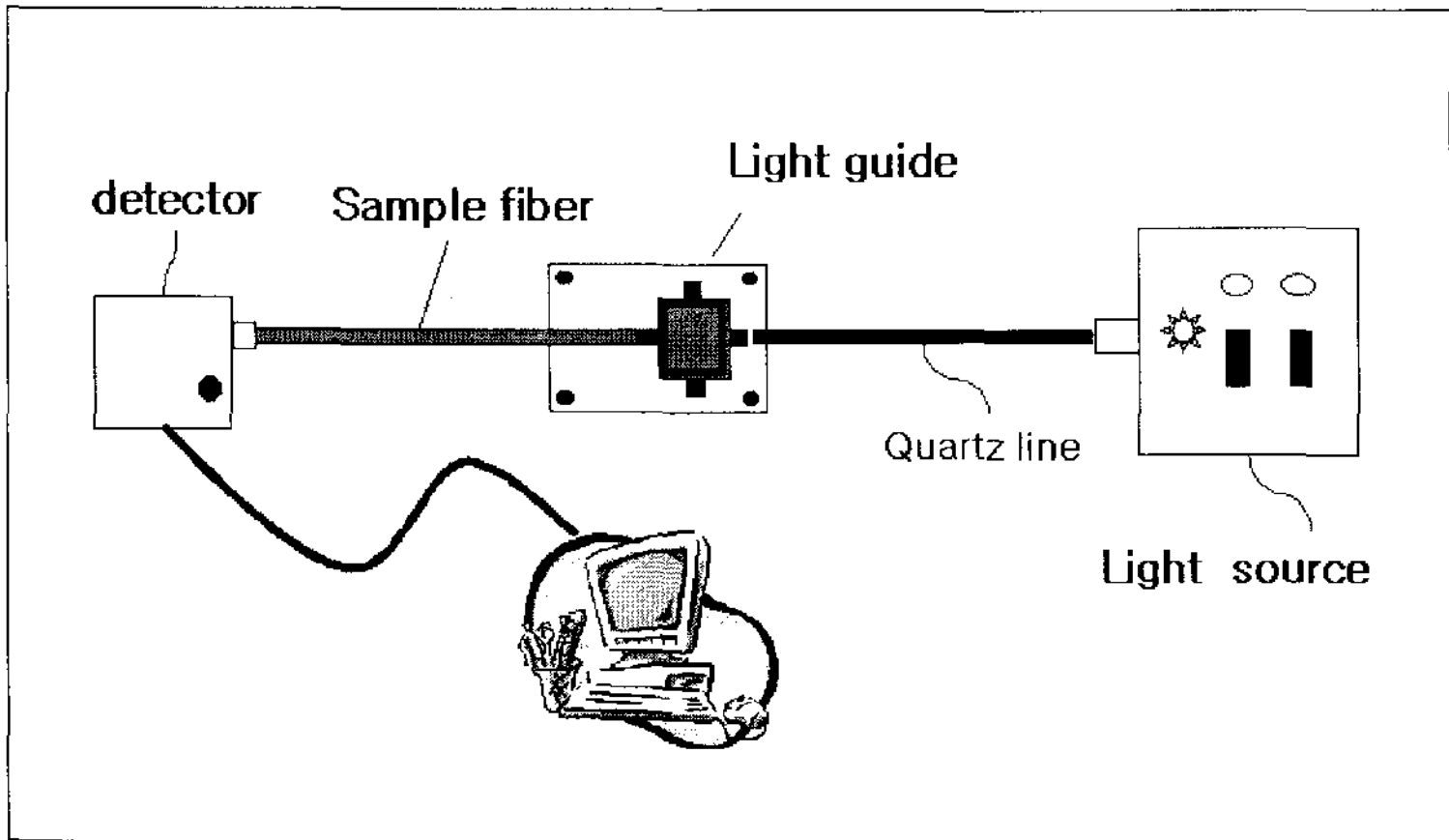


Fig. 2. Schematic diagram of UVVIS spectrometer for light transmittance measurement.

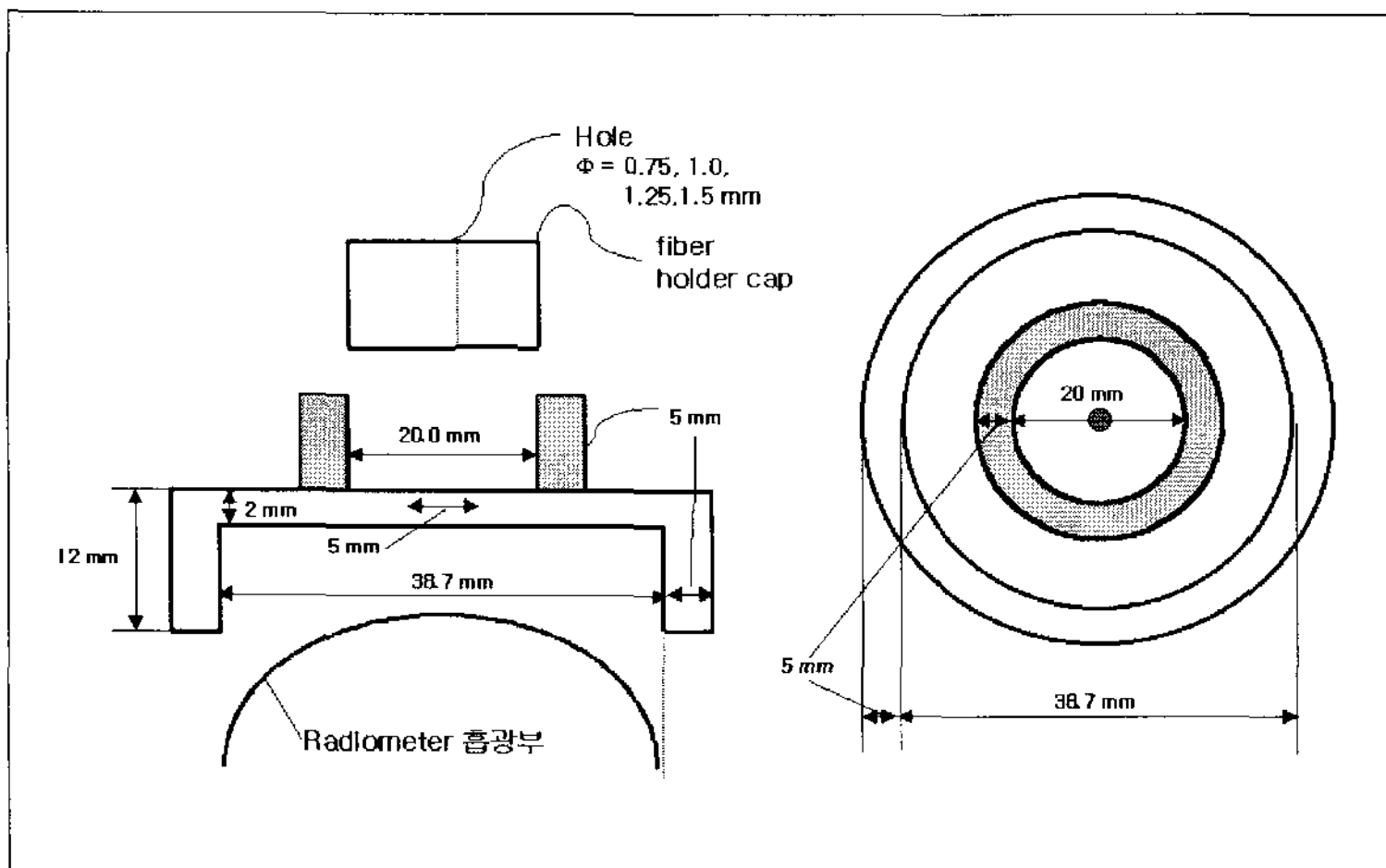


Fig. 3. Designed uv-radiometer accessory for light transmittance measurement.

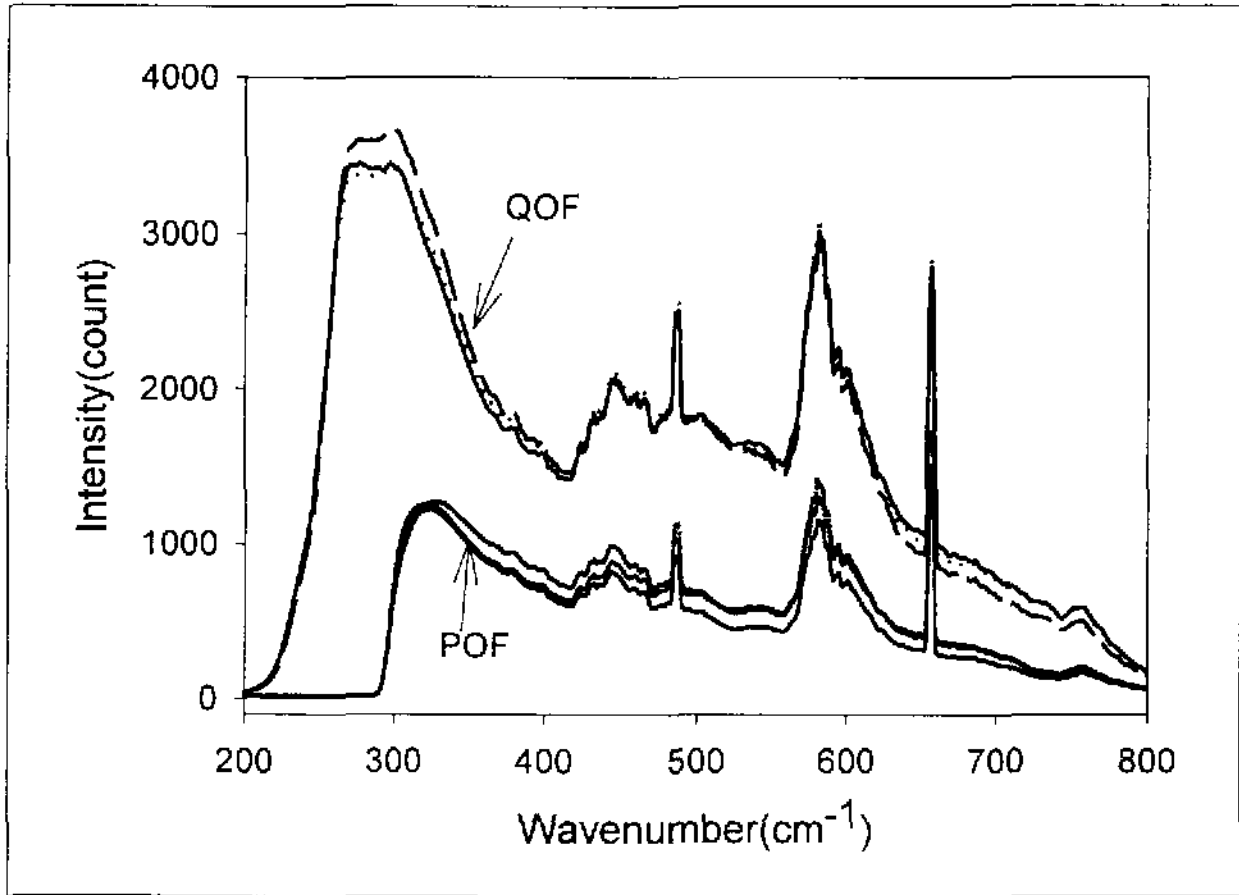


Fig. 4. The comparison of transmittance spectrum between QOF and POF(40 cm fiber, I.D. 1 mm).

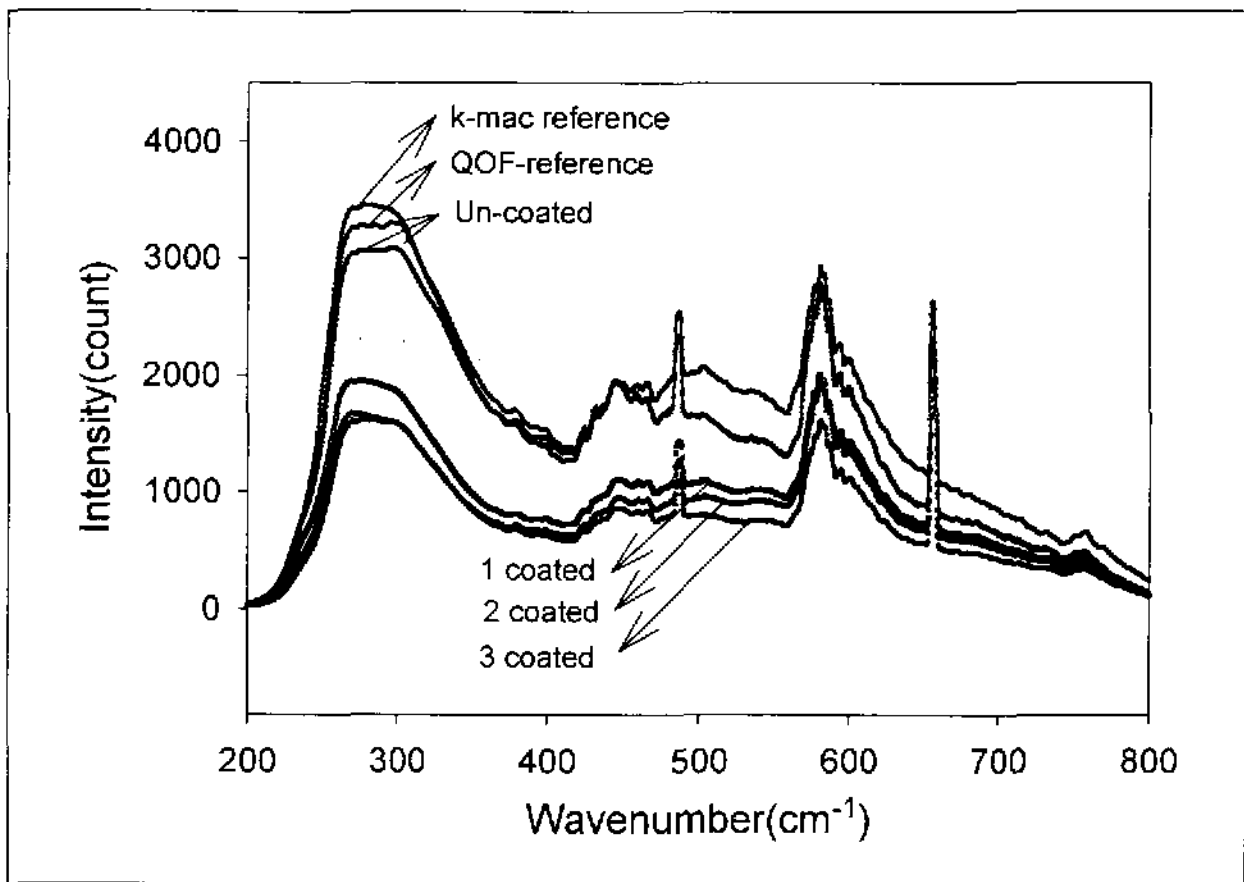


Fig. 5. The change in light transmittance with coating conditions(10 cm stripped fiber).

받고, 그 반대쪽의 팁은 기구 detector에 연결되어 전달되는 다양한 파장의 빛의 전달량의 변화를 측정할 수 있게 된다. 본 실험에서는 single fiber에 대해서 빛의 특성을 광섬유의 원본과 clad가 제거된 광섬유 그리고 TiO₂가 코팅된 광섬유에 대해서 측정하였다. 그러나 이 기구의 경우 사용된 광원 세기가 제한적이며, detector의 한계에 의해 본 실험에서 사용된 제논 램프의 경우는 결과를 측정하지 못했다. 그러므로, 본 실험에 이용된 제논 램프(0.2 ~ 1 kW)의 빛을 이용해 광전달 특성을 측정하고자 또 다른 하나의 방법을 제안하였는데, 이것이 그림 3에 나타난 uv-radiometer에 부착될 accessory를 이용하여 광섬유의 팁에서 나오는 광양을 측정하는 방법이다. 이때 사용된 광섬유의 길이는 앞서와 같이 50 cm 단위로 하였다.

2.4 번들(bundle) 제작

위와 같이 각각의 광섬유들은 원하는 수만큼 단위의 다발로 묶어지는데, 이는 clad를 제거한 부분 이외의 여분의 clad를 제거하지 않은 부분을 이용하여 만들어진다. 각각의 광섬유들을 원하는 수만큼 스테인레스 스틸 (또는 테플론 등) 재질의 캡(ϕ 25, ϕ 36)의 직경 5~10 mm의 구멍에 clad가 제거되지 않은 부분을 넣은 후 에폭시를 넣고 10시간 건조한 후 끝 면을 polishing하여 제작한다. 광섬유는 여러 직경들이 존재하며(0.75, 1.0, 1.5 mm 등) 제작 방법은 동일하다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 기존의 QOF의 단점을 보완하고자 POF를 광촉매 분해반응에 응용하기 위한 광전달 특성을 비교·관찰하였다. 각각의 광섬유에 대해서 clad(및 buffer) 제거의 경우와 제거 후 광촉매가 코팅된 경우 UV/VIS spectrometer

를 이용하여 빛 전달 특성을 측정하였다. 이는 실제로 광섬유 활용의 경우 여러 가지 처리의 결과에 따라 어떻게 광의 전달과 흡수 성능이 변하는가를 확인할 수 있는 실험이다. 그러나 UV spectrometer의 경우 사용된 기구의 광원 세기가 제한적이며, detector의 한계에 의해 본 실험에서 사용된 제논 램프의 경우는 결과를 측정하지 못했다. 그러나 이 방법은 광섬유에 적합한 측정 module과 원하는 세기에서 작동되는 spectrometer만 있다면 실제 관련 연구 및 산업 응용에서 매우 유용하게 사용될 수 있는 측정 방법이라 사료된다.

그림 4는 QOF와 POF 간의 빛의 전달성 비교로 이미 예측한 대로 POF가 QOF보다 낮았으며, 특징적으로 300 nm 이하에서 POF의 경우 빛의 전달이 없음을 확인할 수 있었다. 이는 PMMA가 300 nm이하의 고에너지 파장을 모두 흡수하기 때문이며, 이러한 흡수는 PMMA 구조의 변화를 가져오는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. PMMA core부분의 구조변화를 피하기 위하여 본 실험에 사용되는 제논 램프에 대해서는 cut-off optic filter (WG-320S)를 사용하였다.

그림 5는 QOF를 활용하여 buffer와 clad를 제거한 것과 광촉매를 코팅했을 경우의 빛의 전달 특성을 나타낸다. 원 QOF와 buffer와 clad가 제거되었을 경우에는 공기의 상대적으로 낮은 굴절률 때문에 전반사에 의하여 빛의 전달에 있어서 차이가 없음을 확인하였으며, 광촉매가 코팅되었을 경우 빛의 전달이 감소되었는데, 이는 광촉매에 의하여 굴절된 빛이 흡수되는 것이라 볼 수 있다. 다중 코팅에서는 확연한 빛의 감소는 없었으나, 반응성의 비교에서는 3번의 코팅이 가장 좋았다¹⁷⁾. 이것은 광촉매가 빛을 가장 효율적으로 이용하는 적정 두께가 있다는 것을 의미한다.

그림 6은 특수하게 자체 제작된 uv-radiometer accessory를 이용하여 실제 반응에 사용된 제논 램프의 측정된 빛의 전달성능 실험 비교 결과를

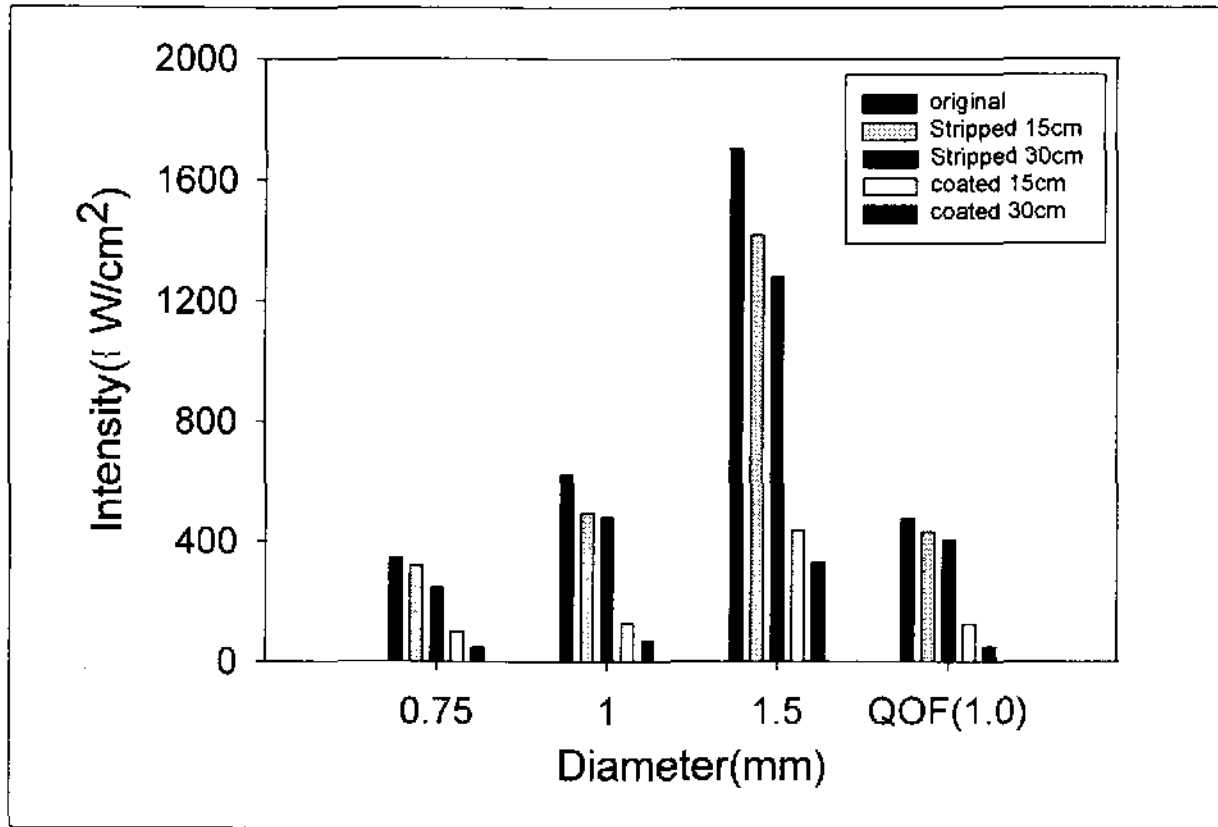


Fig. 6. The comparison of light transmittance with optical fibers(using the intentional designed uv-radiometer accessory).

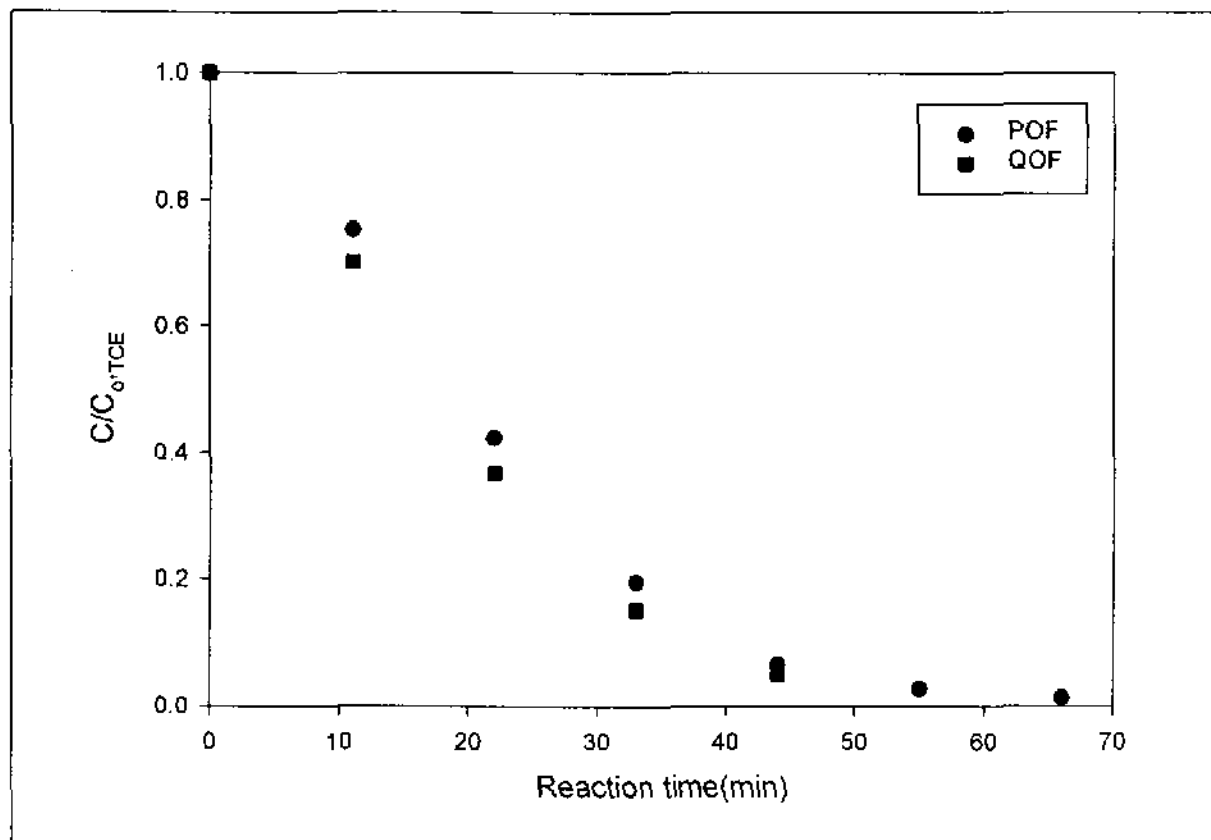


Fig. 7. The comparison of reactivity for TCE degradation between QOF and POF (1.0 μ l TCE in 650 ml reactor, 5 wt % P25 TiO₂ sol, 320 nm cut-off filter, ca. 32 mW/cm² at 360 nm, 12 of 30 cm fiber).

나타낸다. 직경이 증가할수록 이론적으로 전달되는 빛의 세기가 증가하고, 역으로 반사횡수의 감소를 야기한다. 본 실험의 결과 또한 이론과 같은 결과를 얻었다. 또한 코팅길이가 길어질수록 빛의 전달량이 줄어들었는데, 이는 전달길이에 의한 손실을 증가와 광촉매에 의한 흡수를 증가에 따른 결과로 해석된다. 이는 직경과 길이, 코팅양을 조절하여 광촉매에 의한 빛 흡수를 최적화시킬 수 있음을 의미한다. 직경 1 mm의 경우 POF와 QOF 간에 흡수/전달되는 유사한 빛의 양을 확인 할 수 있었다.

그림 7은 QOF와 POF를 활용하여 TCE의 광촉매 분해 반응성을 비교한 실험 결과이다. 이 실험의 결과로 수 킬로미터가 아닌 수 미터 내외의 fiber를 사용한 번들로서는 크게 반응성의 차이를 나타내지 않음을 확인하였다. 사용된 650 ml 용량의 실린더형 반응기에서는 410 ppm의 TCE를 90% 이상 분해하는데 40분 정도가 소요되었으나, 이 처리 시간은 반응기 크기 및 최적화된 번들 수의 확인작업을 거치게 되면 앞당겨질 수 있는 요소이다. 아울러 본 실험에 사용된 제논 램프(600 W) 빛의 양은 uv-radiometer(360 nm)로 입사되는 고정 위치에서 32 mW/cm^2 이며, 이 값은 일반적으로 지표상에 도달하는 모든 빛의 양이 100 mW/cm^2 중의 360 nm 파장의 빛의 양보다 다소 높은 수치이나, 10 sun 내외의 집광된 빛의 세기와 유사하다는 판단으로 차후의 태양광 활용 실내공기 정화시스템에의 적용이 가능하리라 해석할 수 있다^{20)~21)}. 사용된 제논 램프의 출력세기별 TCE의 분해반응 결과는 $900 \text{ W}(57 \text{ mW/cm}^2) > 600 \text{ W}(32 \text{ mW/cm}^2) \gg 300 \text{ W}(10 \text{ mW/cm}^2)$ 순으로 나타났다.

4. 결 론

TiO₂(P25, Degussa)가 코팅된 POF의 광촉매

반응에 응용하기 위하여 기존 QOF와 빛의 전달 특성을 비교하였으며, 본 실험 조건하에서 다음과 같은 결과를 얻었다. 첫째로, POF는 QOF와 달리 300 nm이하의 빛을 모두 흡수하여 PMMA의 구조적 변화를 유발 하지만, 태양광을 이용시 태양광에서는 300 nm 이하의 빛이 나오지 않는 것을 감안할 때 그 사용성이 충분히 있다고 판단된다. 둘째로, QOF의 빛 전달 특성을 살펴보면 clad가 제거된 경우와 원본의 경우 큰 차이가 없었음을 확인하였으며, 또한 clad가 제거된 부분에 광촉매를 코팅하였을 경우 빛 전달량이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 광촉매가 빛을 흡수했기 때문이다. 셋째, POF의 지름을 증가 시켰을 경우 빛의 세기가 증가하였으며, 역으로 반사횡수의 감소가 있는 것을 확인하였다. 1 mm의 POF와 QOF를 비교하였을 경우, 빛 전달량에서 큰 차이가 없었으며, 또한 같은 조건의 번들을 제작하여 TCE의 광촉매 분해 반응을 통해서도 거의 일치하는 것을 확인하였다. 본 실험을 통하여 기존 QOF의 단점을 POF가 충분히 보완시킬 수 있다고 판단된다.

감사의 글

본 실험은 (주)엔비오와의 기업 수탁과제 (KIER A0-5157) 형식으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Moon, S. -C., Mametsuka, H., Tabata, S., and Suzuki, E.: Catalysis Today, 58, 125 (2000)
2. Ollis, D. F., and Marinangell, R. E.: AIChE J., 23, 415(1977)

3. Ollis, D. F. and Marinangeli, R. E.: *AIChE J.*, 26, 1000(1980).
4. Peill, N. J. and Hoffmann, M. R.: *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2974(1995).
5. Jeff Hecht: "Understanding Fiber Optics", Prentice Hall(1999)
6. Hoffmann, M. R., and Peill, N. J.: *Environ. Sci. Tech.*, 30, 2806(1996)
7. Hoffmann, M. R., and Peill, N. J.: *J. Photochem. and Photobiol. A:Chem.*, 108, 221(1997)
8. 심부건, 김장주: *광학과 기술*, 4, 25(2000)
9. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Y., and Bahnemann, D. W.: *Chem. Rev.* 95, 69(1995).
10. Ollis, D. F., and Al-Ekabi, H.: "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier (1993)
11. 주현규, 전명석, 이태규: *대한환경공학지*, 21 (6), 1231(1999)
12. Utsuna, S. K., Ebihara, Y., Nakamura, K. and Ibusuki, T.: *Atmospheric Environment*, 27, 599(1993)
13. Nimlos, M. R., Jacoby, W. A., Blake, D. M. and Milne, T. A.: *Environ Sci. Technol.* 27, 732(1993)
14. Kim, J. S., Joo, H. K., Lee, T. K., Itoh, K. and Murabayashi, M.: *J. of Catalysis*, 194 (2), 484(2000)
15. 윤재경, 윤우석, 주현규, 전명석, 이태규: *화학공학*, 38, 288(2000)
16. 정희록, 김종순, 주현규, 오정무, 이태규, 문일, 윤우석: *화학공학*, accepted(2001)
17. 정희록, 주현규, 박상은, 오정무, 전명석, 이태규, 문 일: *화학공학*, submitted(2001)
18. 이동권, 김희연, 주현규, 정희록, 이태규: *대한민국 특허출원*, 출원번호 01-25829
19. Yoon, W. S., Joo, H. K., Kim, J. S., and Lee, T. K.: *AOTs-TiO₂ International Conference* (2000).
20. Granqvist, C. G.: "Materials Science for Solar Energy Conversion System", Pergamon Press (1991)
21. Peill, N. J. and Hoffmann, M. R.: *J. Sol. Energy Eng.*, 119, 229(1997).