Appl. Chem. Eng., Vol. 31, No. 6, December 2020, 668-673
https://doi.org/10.14478/ace.2020.1090

Article

폴리에틸렌 테레프탈레이트의 해중합을 위한 초음파 박리법 기반의 코발트 수산화물 나노시트의 제조

진세빈[1] · 손선규[1] · 정재민*,† · 최봉길†

강원대학교 화학공학과, *캘리포니아대학 샌디에고 캠퍼스 나노공학과
(2020년 10월 27일 접수, 2020년 11월 11일 수정, 2020년 11월 17일 채택)

Synthesis of Cobalt Hydroxide Nanosheets based on Sonication-induced Exfoliation for Depolymerization of Polyethylene Terephthalate

Se Bin Jin[1], Seon Gyu Son[1], Jae-Min Jeong*,† and Bong Gill Choi†

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea
**Department of Nanoengineering, University of California San Diego, La Jolla, California 92093, United States*
(Received October 27, 2020; Revised November 11, 2020; Accepted November 17, 2020)

초 록

본 논문에서는 수산화코발트[$Co(OH)_2$] 층간 소재를 초음파(sonication) 액상 박리 공정을 사용하여 얇은 2차원 나노시트(nanosheet)로 박리하였다. 상기의 $Co(OH)_2$ 촉매는 27.5 m^2 g^{-1}의 넓은 비표면적을 갖는 한 장의 육각 나노시트로 박리 되었다. 또한, 특성 분석 및 PET 해중합(depolymerization) 반응의 촉매로서 사용되어 고활성을 증명하였다. 해당 촉매를 사용한 PET 해중합 반응은 200 ℃에서 30 min 이내에 100%의 높은 PET전환율과 100%의 높은 BHET 수율을 보여주었다. 박리된 $Co(OH)_2$의 재사용성을 확인하기 위해 반응 후 필터를 사용해 촉매를 회수하여 PET 해중합 반응을 진행하였다. 총 4번의 재사용 동안 100%의 PET 전환율과 100%의 BHET 수율을 보여주어 촉매의 우수한 안정성을 증명하였다.

Abstract

In this work, ultrathin and two-dimensional (2D) cobalt hydroxide [$Co(OH)_2$] nanosheets were synthesized by a sonication assisted liquid-phase exfoliation of bulk $Co(OH)_2$. The resulting exfoliated $Co(OH)_2$ is a hexagonal mono-layered nanosheet with a high specific surface area of 27.5 m^2 g^{-1}. The depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) based on glycolysis reaction was also performed using an exfoliated $Co(OH)_2$ catalyst. Excellent catalytic reaction performances were demonstrated; a high PET conversion and bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) yield of both 100% using the nanosheet catalyst were achieved within a reaction time and temperature of 30 min and 200 ℃, respectively. The long-term stability of exfoliated $Co(OH)_2$ catalysts was also demonstrated by recyclability tests of the catalyzed glycolysis reaction of PET over four cycles, showing both 100% of high PET conversion and BHET yield.

***Keywords**: Sonication, $Co(OH)_2$, Exfoliation, Polyethylene terephthalate, Glycolysis*

1. 서 론

Polyethylene terephthalate (PET)는 가공이 쉽고 투명하며 높은 내구성과 저렴한 가격으로 오랜 기간 인류와 함께 다양한 분야에 사용되어 왔으며, 현재에 이르러서는 일상생활에 없어서는 안 될 중요한 물질로서 자리 잡고 있다[1]. 인류의 편의성에 따라 여러 종류의 PET제품이 사용되고 있지만 많은 양의 폐플라스틱은 심각한 환경 및 생태 문제를 야기 시키고 있다[2]. 실제로 폐기되는 PET의 일부만이 재활용되고 있으며 대부분이 소각이나 매립의 방법으로 처리되고 있다[3]. 이렇게 폐기된 PET는 미세 플라스틱과 대기 및 해양오염 같은 환경오염을 초래하고 자원의 최종적 폐기에 의한 경제적인 손실도 가져온다[4]. 이러한 환경 문제의 심각성에 비해 플라스틱 폐기물 처리에 대한 대중의 인식과 현대 기술이 따라가지 못하고 있으며, 이는 앞으로 다가올 심각한 세계적인 기후 문제를 생각하면 PET의 재활용 문제에 대해서 중요하게 생각하지 않을 수 없다.

† Corresponding Authors: B. G. Choi: Kangwon National University, Department of Chemical Engineering, Samcheok 25913, Republic of Korea; J. M. Jeong: University of California San Diego, Department of Nanoengineering, La Jolla, California 92093, United States
Tel: B. G. Choi: +82-33-570-6545; J. M. Jeong: +858-822-1588
e-mail: B. G. Choi: bgchoi@kangwon.ac.kr; J. M. Jeong: j1jeong@ucsd.edu

[1] These authors contributed to this work equally.

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2020 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

PET의 재활용은 물리적으로 분쇄 후 재 성형을 통해 새로운 제품을 만드는 기계적 재활용과 화학물질 하에 촉매와 온도 및 압력을 통해 PET를 단량체(monomer)로 분해하거나 에너지를 생산하는 화학적 재활용으로 나뉘어 수행되고 있다[5,6]. 그 중 PET와 ethylene glycol (EG)을 넣어 촉매 하에 고분자 사슬을 끊어 단량체로 분해시키는 글리콜첨가분해(glycolysis)반응이 가장 널리 연구된 공정이다[7,8]. 또한 PET해중합 반응은 반응 온도, 촉매, 농도, 반응 시간 등 외부요인에 의해 반응 효율이 크게 변화하는 반응이다[9,10]. 촉매 없이는 반응이 진행되지 않을 정도로 촉매 의존도가 높으며 촉매의 종류와 사이즈에 따라서도 반응성이 크게 변화한다[11,12]. 여러 문헌들 에서도 이러한 접근법으로 대부분 새로운 촉매 물질을 개발하여 반응의 활성을 높이는 방향으로 연구되고 있다. 기존 PET해중합(depolymerization) 반응의 촉매로서는 금속 아세테이트(metal acetate)[13], 티타늄 포스페이트(titanium phosphate)[14], 고체 과산(solid peroxy acid)[15] 등과 같은 균일 촉매(homogeneous catalyst)를 사용하였는데, 이러한 촉매들은 회수 불가능, 독성, 환경오염, 생성물의 분리 등과 같은 단점들이 존재한다[16]. 앞의 단점들을 보완하기 위해 독성이 없는 금속 물질의 선택과 그러한 금속들의 비균질(heterogeneous) 촉매화를 생각해 볼 수 있고, 반응 특성상 높은 온도와 압력에도 잘 견딜 수 있는 안정성을 갖추고 있는 촉매의 개발이 가장 중요하다.

본 연구는 수산화코발트[$Co(OH)_2$] 층간 소재를 초음파(sonication) 기반 액상 박리 공정을 사용하여 얇은 나노 시트(nanosheet)로 박리하였고 최종적으로 PET 해중합 반응의 촉매로서 응용하였다. 벌크(bulk) 형태의 수산화코발트는 육각형의 얇고 넓은 형태의 판이 적층되어 만들어진 다층구조로 되어있다. 다층구조의 수산화코발트를 박리하기 위한 적절한 용매로서 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 선택하였고 박리는 강한 외부 초음파에 의해 진행되었다. 상기 제조된 수산화코발트 나노 시트는 단결정의 육각 시트 형태를 띠고 있으며 박리 전 벌크 형태보다 더 넓은 비표면적을 갖고 있다. 박리된 수산화코발트 나노 시트를 사용한 PET 해중합 반응은 빠른 시간(30 min) 내에 우수한 수율(100%)과 전환율(100%)을 보여주었고, 반응 후 필터를 사용해 간단히 회수하였고 몇 번의 반응 동안 좋은 활성으로 재사용이 가능하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

촉매 합성을 위해 수산화 코발트는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였고 NMP는 JUSNEI사에서 구입하였다. PET 해중합 실험에서 Goodfellow사의 PET 분말(300 μm)을 원료로 이용하였고 해중합 반응을 위해 EG은 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. HPLC 분석을 하기 위해 표준물질로 Sigma-Aldrich사의 tetrahyrofuran (THF)을 사용하였다.

2.2. 수산화코발트 나노 시트 촉매 합성

수산화 코발트의 불순물제거와 함께 순도를 높이기 위해 상기 시약 1 g을 증류수80 mL 분산한 후 2 h 동안 교반 및 초음파 처리한다. 전처리된 수산화코발트를 4500 rpm에 1 h 동안 원심분리 후 60 ℃에서 건조하여 분말을 얻어냈다. 건조된 침전물은 NMP 80 mL 용액과 혼합하여 12 h 초음파 처리를 하였다. 혼합된 용액은 2 h 동안 원심분리하여 6 h 동안 60℃ 진공 건조하여 나노 시트 형태를 가진 박리된 수산화코발트를 제조하였다.

2.3. 특성 분석

촉매 구조를 관찰하기 위해 주사전자 현미경(FE-SEM, Magellan 400, FEI company)과 투과전자 현미경(TEM, FEI Titan 80-300)을 이용하였다. 고분해능 엑스선회절분석기(XRD, D/Max-2500V)의 Cu방사선이 촉매의 결정구조 조사에 사용되었다. 비표면적분석기(BET, ASAP-2010)의 질소 흡-탈착 분석을 통하여 촉매의 비표면적을 측정하였다. 단량체[bis(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET] 수율을 측정하기위해 고성능 액체크로마토 그래프(HPLC, Dionex Ultimate 3000)를 사용하였다. 분석을 위해 Phenomenex C-18 칼럼과 water : THF (50 : 50)의 이동층을 사용하였고, 칼럼 온도 25 ℃의 flow late 1 ml/min에서 254 nm의 UV 파장으로 분석을 진행하였다.[17]

2.4. PET 분해 반응

PET 글리콜 첨가분해반응은 환류 장치가 연결된 3구 라운드플라스크반응기에 PET 분말을 에틸렌글리콜과 촉매 수산화코발트(0.01 wt%)를 투입하였다. 반응의 효과적인 최적조건을 확인하기 위해 PET/EG의 무게 비는 55.5, 27.8, 13.9, 6.7, 3.5, 온도는 150, 180, 200 ℃, 시간은 1~60 min 동안 반응을 진행하였다. 또한 최적의 조건에서 60 min 동안 반응한 용액을 여과하여 촉매를 다시 얻어내 총 4회 실험을 반복하여 재사용성(reusability)을 측정하였다. 반응이 완료된 용액은 충분히 냉각 후에 BHET 단량체를 회수하기 위해 증류수 500 mL에 분산하여 5 ℃에서 12 h 동안 냉장 시 약장에 보관하였다. 뷰흐너 깔때기(Büchner funnel)와 멤브레인 필터(membrane filter)를 사용하여 결정화된 침전물을 여과시킨 뒤 데시케이터(desiccator) 상온에서 6 h 동안 건조하였다. 건조된 고체 분말은 정밀 전자저울을 사용하여 무게를 측정하였다. PET 전환율은 다음의 식 (1)로 계산하였다[18,19].

$$\text{Conversion percentage of PET} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

여기서 W_0는 PET 시료의 초기 질량, W_1는 분해반응 이후의 PET 시료의 질량을 말한다.

BHET 단량체의 정량적 분석을 위해 반응물을 THF 용매에 녹여 HPLC 분석을 수행하였다. BHET 수율은 다음의 식 (2)로 계산하였다[18,19].

$$\text{Yield (\%)} = \frac{W_{BHET} / M_{BHET}}{W_0 / M_{PET}} \times 100\% \quad (2)$$

위 식의 W_{BHET}는 최종적으로 얻어낸 BHET 시료의 질량, M_{BHET}는 BHET의 몰 질량을 의미하며, M_{PET}는 PET의 몰 질량을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

수산화코발트는 주로 α-$Co(OH)_2$와 β-$Co(OH)_2$의 두 가지 상(phase)을 갖고 있으며 각각의 구조들은 서로 다른 특성을 갖고 있다[20]. 먼저 파란색을 띠고 있는 α-$Co(OH)_2$는 그 구조가 다소 불안정하지만 표면적이 넓어 배터리 전극 및 oxigen evolution reaction (OER)의 촉매로 주로 사용되며, 페인트, 광택제, 잉크 등의 넓은 분야에서 사용되고 있다[21]. 옅은 분홍색을 띠고 있는 β-$Co(OH)_2$는 육각형의 시트가 적층된 층상 형태의 구조를 갖고 있어 전기화학적으로나 화학적으

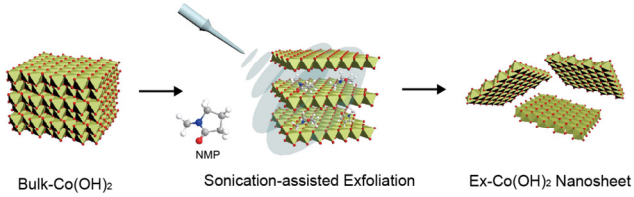

Figure 1. Schematic illustration of the preparation of exfoliated $Co(OH)_2$ nanosheet.

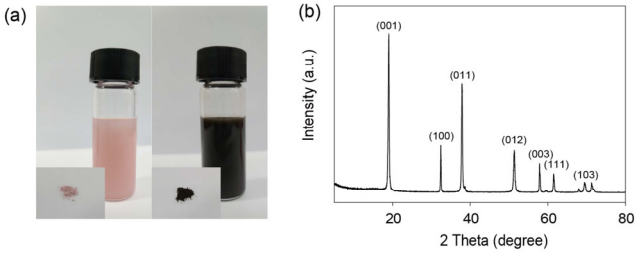

Figure 2. (a) Photograph images of solution and powder samples of the bulk-$Co(OH)_2$ and Ex-$Co(OH)_2$. (b) XRD patterns of bulk-$Co(OH)_2$.

로 굉장한 안정성을 보여준다[22]. 하지만 층상 구조의 안정성은 표면의 낮은 자유 전자 에너지에 의해 얻어지는 것으로 이는 촉매로서 사용될 경우 우수한 성능을 얻어내기 쉽지 않다는 것을 의미한다. 표면 에너지에 의한 낮은 촉매 활성도 현상을 해결하기 위해 층상 구조인 벌크 수산화코발트[bulk-$Co(OH)_2$]를 초음파 공정을 통해 2차원 나노 시트의 형태의 박리된 수산화코발트[Ex-$Co(OH)_2$]로 박리하여 이를 해결하였다. Bulk-$Co(OH)_2$에서 Ex-$Co(OH)_2$로의 박리는 다음과 같은 절차를 진행되었다(Figure 1). 박리 전 Bulk-$Co(OH)_2$는 불순물제거와 함께 순도를 높이기 위해 초음파를 사용하여 전 처리를 하였다. 효율적인 용액 기반 박리 공정을 진행하기 위해서는 수산화코발트 층상 물질의 표면장력과 표면 에너지가 동일 또는 유사하게 하여 안정적인 분산 능력을 확보할 수 있는 용매의 선택이 매우 중요하다. 지금까지 여러 문헌에서 액상 박리를 위한 용매 선정에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 여러 용매들이 박리에 사용되어왔다[23,24]. 그 중 NMP는 코발트를 포함한 여러 전이금속의 액상 박리에 가장 좋은 효율을 보여준다[25]. NMP가 갖는 표면장력은 ~40 mJ m^{-2}으로 흑연(graphite), molybdenum disulfide (MoS_2), boron nitride (BN) 등과 같이 층상으로 존재하는 여러 물질들의 표면에너지와 일치하여 층상 물질의 층과 층 사이의 공간으로 빠르게 확산된다[26]. 실제로 NMP에 넣은 bulk-Co$(OH)_2$는 초음파 처리에 의해서 잘 분산되었고, 오랜 시간 동안 가라앉지 않고 콜로이드(colloid) 상태를 유지하였다(Figure 2a). 층간 사이로 확산된 NMP는 초음파에 의해 팽창하고 결국 기포가 터지면서 bulk-Co$(OH)_2$의 층상 구조를 약하게 함으로써 얇은 시트 형태의 Ex-$Co(OH)_2$를 생성한다. 또한, 육안으로 확인하였을 때 옅은 분홍색을 띄고 있는 bulk-$Co(OH)_2$는 박리가 진행됨에 따라 색이 점점 탁하게 변하여 짙은 녹색의 콜로이드 용액으로 변한다. 이러한 색상의 변화는 최종적으로 촉매를 건조시켜 파우더와 시킨 뒤에도 동일하게 관찰되었다.

XRD 회절 패턴분석을 통해서 박리에 사용된 bulk-$Co(OH)_2$의 상을 확인하였다(Figure 2b). XRD를 통해 분석한 bulk-$Co(OH)_2$는 2θ = 19.04, 32.45, 37.9, 51.37, 57.89, 61.49, 69.5 및 71.35의 회절 값을 나타내고 있으며 이 값은 β-$Co(OH)_2$의 전형적인 XRD 회절 패턴과 일치하였다[27]. 또한 상기의 값들 중 19.04의 피크가 강하게 나타나 있다. 이는 평면의 격자 구조 (001)를 나타내는 피크 값이며 각 층들의 사이에 물이나 다른 음이온을 포함하지 않는 순수하게 적층된 육각형의 β-$Co(OH)_2$의 위상임을 나타낸다.

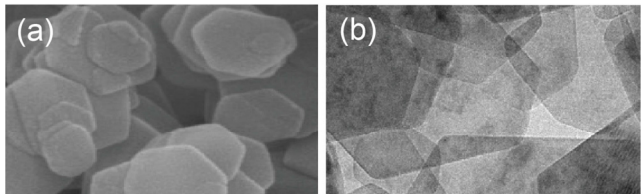

Figure 3. (a) SEM and (b) TEM images of Ex-$Co(OH)_2$.

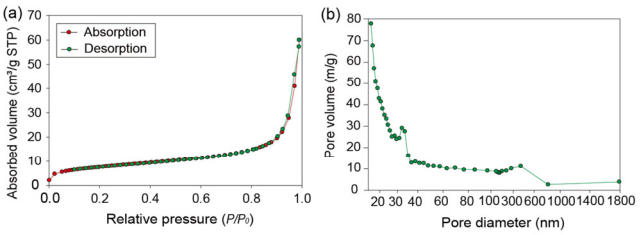

Figure 4. (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distribution for Ex-$Co(OH)_2$.

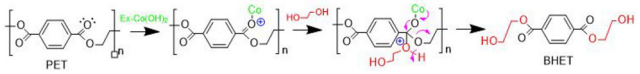

Figure 5. Reaction mechanism of PET Glycolysis.

주사 전자 현미경(FE-SEM)과 투과 전자 현미경(TEM)의 이미지는 Ex-$Co(OH)_2$의 표면 구조와 시트의 형태를 나타내고 있다(Figure 3). Bulk-$Co(OH)_2$는 초음파 공정을 통해 판이 적층 된 다층구조에서 얇은 육각형의 단일 층으로 박리 되었다. 주사 전자 현미경의 이미지에서 Ex-$Co(OH)_2$는 넓은 육각 형태의 시트로 확인되었으며, 평균 시트 사이즈(lateral size)는 약 123.25 nm로 박리되었다는 사실을 알 수 있었다. 또한 투과 전자 현미경을 통해 Ex-$Co(OH)_2$이 매우 얇은 단일 층으로 형성되어 있는 점이 드러났다. Figure 5는 비표면적 분석기를 통한 질소 흡착/탈착 등온선과 Ex-$Co(OH)_2$의 기공 크기 분포를 나타낸다. Figure 4a의 질소 흡착/탈착 등온선에서는 H3-type의 전형적인 히스테리시스(hysterisis)가 관찰되었다[28]. 이는 다량의 중간 및 거대 기공이 존재하기 때문에 나타난다. 또한 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 분석법을 사용하여 Ex-$Co(OH)_2$의 기공의 크기 분포를 확인하였다 (Figure 4b). 기공은 대부분 40 nm 이하로 존재하여 좁은 기공 크기 분포를 나타내었고 BET 표면 분석으로 나타난 비표면적은 27.5 m^2 g^{-1}로 우수한 값을 나타내었다.

상기 제조된 Ex-$Co(OH)_2$의 활성을 알아보기 위해 불균일계 촉매 기반의 PET 글리콜 첨가분해반응을 선택하여 실험하였다. PET 글리콜 첨가분해반응에서 Ex-$Co(OH)_2$촉매는 PET의 카보닐기(carbonyl group) 부분에 존재하는 한 쌍의 자유 전자와 상호작용하여 전자의 전하 비편재화(charge delocalization)를 유도하는 역할을 한다. 그에 따라 해당 카보닐기 부분은 친핵성 공격에 더 취약하게 되며 결과적으로 EG와 쉽게 반응할 수 있게 된다(Figure 5). Ex-$Co(OH)_2$를 사용한 PET 해중합 반응 후 PET가 주요 단량체인 BHET로 잘 분해되었는지 확인하

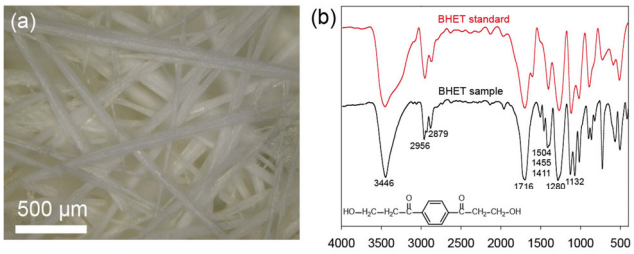

Figure 6. (a) Optical microscope image of the BHET product obtained from PET glycolysis using the Ex-Co(OH)$_2$ catalyst. (b) FT-IR spectra of the BHET standard and BHET products.

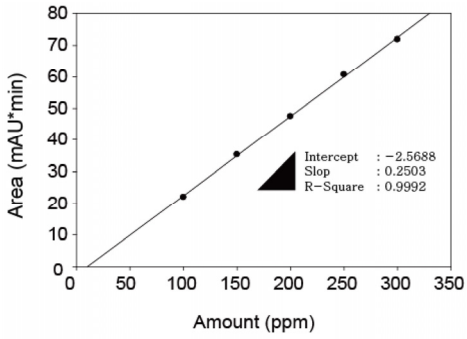

Figure 7. HPLC calibration curve of standard BHET.

기 위해 FT-IR로 분석을 하였으며, 분석에 앞서 반응이 끝난 생성물에서 BHET를 분리하였다. 반응이 끝난 후, 생성물을 4 ℃에서 냉각을 시켜주면 상대적으로 어는점이 낮은 BHET가 결정의 형태로 석출된다(Figure 6a). 석출된 BHET를 필터를 통해 분리한 뒤, 상온에서 24 h 건조시켜 분석에 사용하였다. FT-IR을 통해 BHET 표준 샘플과 Ex-Co(OH)$_2$ 촉매의 PET 해중합 반응을 통해 만들어진 BHET 샘플을 비교하였다. Figure 6b의 FT-IR 스펙트럼을 확인한 결과 BHET 표준 샘플과 실제 PET 해중합 반응을 통해 분해한 BHET 샘플의 피크가 정확하게 일치하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이는 Ex-Co(OH)$_2$ 촉매를 사용한 PET 해중합 반응이 성공적으로 PET를 분해 시켰고 또이를 불순물 없이 잘 분리시켜 순수한 BHET를 얻었음을 의미한다.

생성물인 BHET 단량체의 수율 및 PET 전환율을 HPLC 분석을 통하여 촉매의 성능을 평가하였다. HPLC 분석의 표준 실험을 위하여 순수한 표준 BHET를 용해한 용액의 HPLC 측정 후 그래프 면적의 검정 곡선을 사용하여 분석하였다(Figure 7). 실제 반응은 온도, 시간, PET : EG 비율의 조건을 달리하여 Ex-Co(OH)$_2$ 촉매가 PET 해중합 반응에서 각각 인자들에 대해 어떠한 영향을 미치는지 관찰하였다. Figure 8a, b는 각각 시간의 변화에 따른 BHET 단량체의 수율과 PET 전환율을 나타낸다. 시간이 증가함에 따라 bulk-Co(OH)$_2$와 Ex-Co(OH)$_2$에서 비슷한 상승 추이를 보여주었지만, Ex-Co(OH)$_2$에서의 BHET 수율은 10 min에서 74.9%, 30 min에서 98%를 도달하여 반응이 완료되었다. 또한 PET 전환율은 10 min 에서 59.1%, 30 min에서 100%에 도달하였다. 이에 반해, bulk-Co(OH)$_2$는 30 min에서 BHET 수율 81.2%와 PET 전환율 81%로 반응이 완결되지 않았다. 본 비교 실험은 Ex-Co(OH)$_2$ 촉매가 박리 효과에 의해서 넓은 비표면적으로 인한 촉매의 반응 속도가 빨라졌다는 것을 의미한다. 또한 같은 조건에서 촉매가 없는 PET 해중합 반응은 60 min 동안 BHET 수율과 PET 전환율 모두 10% 미만의 값을 나타내었고, 이는 촉매 없이 온도만으로는 반응이 진행

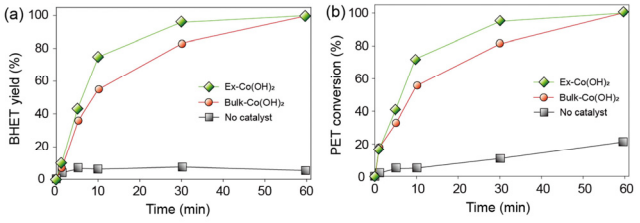

Figure 8. (a) BHET yields and (b) PET conversion for bulk-Co(OH)$_2$, Ex-Co(OH)$_2$, and EG (no catalyst) obtained at different reaction times (0~60 min).

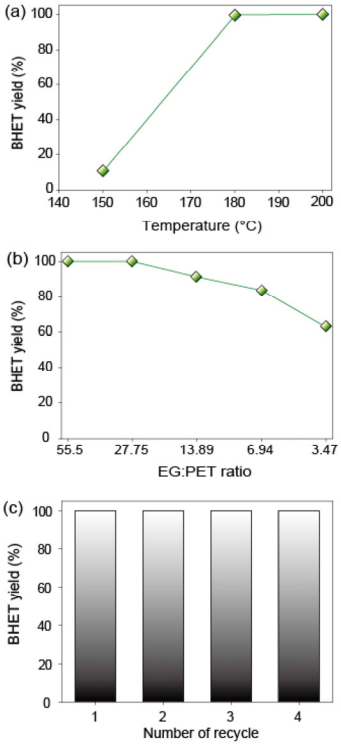

Figure 9. BHET yields of the used Ex-Co(OH)$_2$ catalyst at different (a) temperature (150~200 ℃) and (b) weight ratio of EG : PET (55.5~3.47). (c) Recycling test of Ex-Co(OH)$_2$ in a glycolysis reaction of 200 ℃ for 30 min.

되지 않는다는 사실을 나타낸다.

Ex-Co(OH)$_2$ 촉매의 온도에 대한 영향을 알아보기 위해 같은 조건에서 온도 감소에 따른 PET 해중합 반응을 진행하였다(Figure 9). 200과 180 ℃에서 높은 BHET 수율(100%)을 나타내었다. 하지만, 보다 낮은 온도인 150 ℃에서는 BHET 수율이 10%로 매우 낮은 촉매 활성을 보여주었다(Figure 9a). PET : EG의 비율에 대한 PET 해중합 반응의 촉매 활성 또한 관찰하였다. 온도 200 ℃, 반응시간 60 min 조건에서 PET : EG의 비율을 55.5, 27.75, 13.89, 6.94, 3.47로 낮춰가며 촉매 활성을 관찰하였다. 이러한 낮은 비율은 PET 로딩 양(mass loading)이 상대적으로 높아짐을 의미한다. 27.75까지는 높은 BHET 수율(100%)로 좋은 활성을 보여주었지만 비율이 낮아짐에 따라 수율 또한 점점 감소하였고 최종적으로 3.47 비율에서 65.7%까지 떨어지는 모습을 보여주었다(Figure 9b). 이러한 결과들로 미루어 보았을 때, Ex-Co(OH)$_2$ 촉매를 사용한 PET 해중합 반응은 180 ℃ 이상의 온도와 27.75 이상

의 PET : EG 비율에서 60 min 이내로 반응이 종결된다는 사실을 알 수 있다.

마지막으로 PET 해중합 반응에서 Ex-$Co(OH)_2$ 촉매의 재사용 가능성을 테스트하기 위해 PET 해중합 반응을 완료한 뒤, 촉매를 수거하여 동일한 조건하에 다시 반응을 진행시켜 BHET 수율을 반복적으로 분석하였다. Ex-$Co(OH)_2$ 촉매는 4번의 재사용에도 눈에 띄는 BHET 수율의 감소 없이 좋은 촉매 활성을 보여주었다. 이는 Ex-$Co(OH)_2$ 촉매가 재사용에 의한 경제성과 높은 안정성을 갖고 있음을 나타낸다 (Figure 9c).

4. 결 론

우리는 초음파 액상 박리법을 사용하여 손쉽고 빠르게 bulk-$Co(OH)_2$ 층상 물질을 Ex-$Co(OH)_2$로 박리하는데 성공하였다. Ex-$Co(OH)_2$는 육각형의 나노 시트 형태로 박리 되었으며, 매우 얇은 단일 시트로 넓은 비표면적(27.5 $m^2\ g^{-1}$)을 보였다. 상기의 나노 시트 촉매는 PET 해분해 반응에서 우수한 활성을 나타내었다. Ex-$Co(OH)_2$ 나노 시트를 사용한 PET 해중합 반응은 빠른 시간(30 min) 내에 우수한 수율(100%)과 전환율(100%)을 보여주었고, 또한 180 ℃의 온도에서도 활성이 떨어지지 않았으며 높은 PET 로딩양(PET : EG 비율 27.75)에서도 수율 100%로 안정적인 촉매 활성을 보여주었다. 반응 후 촉매는 필터를 사용해 간단히 회수할 수 있었으며, 4번의 재사용에도 좋은 촉매 활성(100%)을 나타내었다.

감 사

이성과는 2020년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2018R1A2A3075668). SEM 형상 이미지와 XRD 결정구조 실험을 삼척공동실험실습관(Central Laboratory of Kangwon national University)의 지원을 받아 수행하였음.

References

1. Plastic Insight, https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyethylene-terephthalate/.
2. A. Rahimi and J. M. Garcia, Chemical recycling of waste plastics for new materials production, *Nat. Rev. Chem.*, **1**, 46-56 (2017).
3. X. Zhang, M. Fevre, G. O. Jones, and R. M. Waymouth, Catalysis as an enabling science for sustainable polymers, *Chem. Rev.*, **118**, 839-885 (2018).
4. H. K. Webb, J. Arnott, R. J. Crawford, and E. P. Ivanova, Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate), *Polymers*, **5**, 1-18 (2013).
5. V. Tournier, C. M. Topham, A. Gilles, B. David, C. Folgoas, E. Moya-Leclair, E. Kamionka, M.-L. Desrousseaux, H. Texier, S. Gavalda, M. Cot, E. Guémard, M. Dalibey, J. Nomme, G. Cioci, S. Barbe, M. Chateau, I. André, S. Duquesne, and A. Marty, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **580**, 216-220 (2020).
6. A. B. Raheem, Z. Z. Noor, A. Hassan, M. K. A. Hamid, S. A. Samsudin, and A. H. Sabeen. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review, *J. Clean. Prod.*, **225**, 1052-1064 (2019).
7. F. Awaja and D. Pavel, Recycling of PET, *Eur. Poly. J.*, **41**, 1453-1477 (2005).
8. D. Carta, G. Cao, and C. D, Angeli, Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **10**, 390-394 (2003).
9. M. Khoonkari, A. H. Haghighi, Y. Sefidbakht, K. Shekoohi, and A. Ghaderian, Chemical recycling of PET wastes with different catalysts, *Int. J. Polym. Sci.*, **11**, 1-11 (2005).
10. C. H. Chen, C. Y. Chen, Y. W. Lo, C. F. Mao, and W. T. Liao, Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. Influences of glycolysis conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 943-948 (2001).
11. G. R. Lima, W, F, Monteiro, R. Ligabue, and R. M. C. Santana, Titanate nanotubes as new nanostrutured catalyst for depolymerization of PET by glycolysis reaction, *Mater. Res.*, **20**, 588-595 (2017).
12. M. Imran. D. H. Kim, W. A. Al-Masry, A. Mahmood, A. Hassan, S. Haider, and S. M. Ramay, Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis, *Polym. Degrad. Stab.*, **1**, 904-915 (2013).
13. M. Ghaemy and K. Mossaddegh, Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol, *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 570-576 (2005).
14. K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi, and I. Gitsov, A novel catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1148-1152 (2013).
15. M. Zhu, Z. Li, Q. Wang, X. Zhou, and X. Lu, Characterization of solid acid catalysts and their reactivity in the glycolysis of poly (ethylene terephthalate), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 11659-11666 (2012).
16. J. M. Thomas and R. Raja, The advantages and future potential of single-site heterogeneous catalysts, *Top. Catal.*, **40**, 1-4 (2006).
17. H. Hwang, B. Kim, D. Woo, and M. Han, Depolymerization of PET by Ethylene Glycol, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 683-687 (2009).
18. M. R. Nabid, Y. Bide, N. Fereidouni, and B. Etemadi, Maghemite/nitrogen-doped graphene hybrid material as a reusable bifunctional catalyst for glycolysis of polyethylene terephthalate, *Polym. Degrad. Stab.*, **144**, 434-441 (2017).
19. S. Ugduler, K. V. Geem, R. Denolf, M. Roosen, N. Mys, K. Ragaert, and S. D. Meester, Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis, *Green Chem.*, **22**, 5376-5394 (2020).
20. P. Jash, P. Srivastava, and A. Paul, Selective synthesis of single layer translucent cobalt hydroxide for efficient oxygen evolution reaction, *Chem. Commun.*, **55**, 2230-2233 (2019).
21. Y. Surendranath, M. W. Kanan, and D. C. Nocera, Mechanistic studies of the oxygen evolution reaction by a cobalt-phosphate catalyst at neutral pH, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16501-16509 (2010).
22. H. Cui, Y. Zhao, W. Ren, M. Wang, and Y. Liu, Large scale selective synthesis of α-$Co(OH)_2$ and β-$Co(OH)_2$ nanosheets through a fluoride ions mediated phase transformation process, *J. Alloys Compd.*, **562**, 33-37 (2013).
23. Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li, and W. Cai, Liquid-phase exfoliation of graphene: An overview on exfoliation media, techniques, and challenges, *Nanomaterials*, **8**, 942 (2018).
24. A. Amiri, M. Naraghi, G. Ahmadi, M. Soleymaniha, and M. Shanbedi, A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of puregraphene, wrinkled, crumpled and functionalized

graphene and challenge, *Flatchem*, **8**, 40-71 (2018).
25. A. Yang, D. Wang, X. Wanga, D. Zhang, N. Koratkar, and M. Rong, Recent advances in phosphorene as a sensing material, *Nano Today*, **20**, 12-32 (2018).
26. X. Zhang, A. C. Coleman, N. Katsonis, W. R. Browne, B. J. van Wees, and B. L. Fering, Dispersion of graphene in ethanol using a simple solvent exchange method, *Chem. Commun.*, **46**, 7539-7541 (2010).
27. J. T. Sampanthar and H. C. Zeng, Arresting butterfly-like intermediate nanocrystals of β-$Co(OH)_2$ via ethylenediamine-mediated synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6668-6675 (2002).
28. T. Zhou, Z. Cao, H. Wang, Z. Gao, L. Li, H. Mab, and Y. Zhao, Ultrathin Co-Fe hydroxide nanosheet arrays for improved oxygen evolution during water splitting, *RSC Adv.*, **7**, 22818-22824 (2017).

Authors

Se Bin Jin; Master Course, Researcher, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; tpqls1230@gmail.com

Seon Gyu Son; Master Course, Researcher, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; tjsrb84@gmail.com

Jae-Min Jeong, Ph.D., Researcher, Department of Nanoengineering, University of California San Diego, La Jolla, California 92093, United States; asurpur777@gmail.com

Bong Gill Choi; Ph.D., Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; bgchoi@kangwon.ac.kr