

pH 감응성 고분자/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트의 광촉매 분해 특성

임민지 · 박지현 · 송지은 · 김형일[†]

충남대학교 응용화학공학과

(2018년 7월 26일 접수, 2018년 8월 9일 수정, 2018년 8월 9일 채택)

Photocatalytic Decomposition Characteristics of pH-Responsive Polymer/TiO₂/MWCNT Nanocomposite

Minji Lim, Jihyun Park, Jieun Song, and Hyung-Il Kim[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received July 26, 2018; Revised August 9, 2018; Accepted August 9, 2018)

초록: TiO₂를 광촉매로 사용하고 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 전자전달체로 사용하여 폐수정화용 광촉매를 구성하였다. 이를 친수성 폴리비닐알코올(PVA) 및 pH 감응성 폴리아크릴아미드(PAM)로 구성된 하이드로젤에 분산시켜 고분자 나노컴포지트를 제조하였다. PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트의 특성을 SEM, XRD, FTIR 및 UV분광분석기를 사용하여 조사하였다. PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트에 있어서 MWCNT의 전자전달 효과로 인하여 유기 염료에 대한 광촉매 분해 특성이 현저히 향상되었다.

Abstract: Photocatalyst for wastewater purification was prepared by using TiO₂ as a photocatalyst and MWCNT as an electron transferring additive. Polymer nanocomposite was prepared by dispersing the photocatalyst in the hydrogel consisting of hydrophilic poly(vinyl alcohol) (PVA) and pH-responsive polyacrylamide (PAM). Characteristics of PVA/PAM/TiO₂/MWCNT nanocomposite were investigated by SEM, XRD, FTIR, and UV spectrometer. Electron transferring effect of MWCNT played an important role in the significant improvement of photocatalytic decomposition of organic dye by PVA/PAM/TiO₂/MWCNT nanocomposite.

Keywords: photocatalyst, carbon nanotube, pH-responsive hydrogel, nanocomposite.

서론

수질오염은 실생활에 밀접한 관련이 있고, 침출수 등 일반인의 관심이 큰 분야로서 최근 들어 가장 시급히 해결해야 할 환경문제 중 하나로 대두되고 있다. 산업체에서 사용되는 화학물질은 4만 3천여종으로 다양한 화학물질이 자연계로 배출되었을 경우 완전히 분해되지 않고 잔존하여 인간과 동물을 위협하는 등 여러 가지 환경문제를 야기할 수 있다.¹ 이러한 산업 폐수를 처리하는 기존의 방법으로는 화학적 방법, 생물학적 방법, 오존 산화방법 및 자외선과 오존을 함께 사용하는 방법 등이 있는데, 기존의 화학적 처리의 경우 오염물질을 제거하기 위하여 폐수에 또 다른 물질을 첨가하여야 하는 본질적인 약점뿐만 아니라 정화를 위한 처리 비용이 많이 든다는 단점이 있다.² 이러한 본질적인 단점을 해결하기 위해

오염물질 분해 방법에 대한 연구개발이 폭넓게 이루어지고 있는데 오염물질의 효과적인 분해를 위한 방법의 하나로 광촉매를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

광촉매는 광반응을 가속시키는 촉매로 반응에 직접 참여하지 않고 소모되지 않으면서 기존의 광화학 반응과는 다른 반응기구를 통해 반응속도를 증가시키는 촉매이다. 대표적 광촉매인 TiO₂는 반도체 물질로서, 빛에너지를 받아 생성된 공유띠 정공과 여기된 전도띠 전자가 계면에서 전자 전이를 일으킴으로써 빛에너지를 화학에너지로 변환시킨다. 광촉매 기술은 에너지, 환경 측면에서 대표적인 미래기술 중의 하나로 알려져 있다.^{3,4}

하이드로젤은 3차원 그물 구조를 갖는 가교된 고분자로서 독특한 열역학 및 생체 의학적 특성으로 인하여 응용 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 하이드로젤은 수소결합 관능기 또는 이온 관능기로 인하여 물에 쉽게 팽윤되지만 용해되지 않는 특성을 나타낸다. 또한 온도, pH, 전기 에너지 등 외부 자극에 대한 응답성을 나타낼 수도 있는데 이러한 고분자를 자극 응답성 또는 지능형 고분자라고 한다.⁵

[†]To whom correspondence should be addressed.
hikim@cnu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-6975-1126
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 높은 기계적 강도, 큰 표면적, 속이 비어 있고 층으로 이루어진 구조 및 높은 화학적, 열적 안정성 등을 지니고 있어 폐수의 오염물질을 제거하기 위한 흡착제와 같은 첨단 기능성 소재로써 그 중요성이 대두되고 있다.^{6,9} 하지만, 나노소재 특성과 낮은 생분해성 때문에 물 속에 잔류할 경우 안전성 문제가 대두된다. CNT의 나노 크기 때문에 기존의 분리 방법을 이용해 CNT를 물 속에서 효과적으로 제거하기가 어려워 이를 사용하는 데에 많은 제한이 따른다.¹⁰⁻¹² 이를 해결하기 위해 CNT의 고정화 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 폐수 속에 포함되어 있는 유기오염원을 분해하기 위하여 광촉매로 TiO_2 를 사용하였다. 광촉매 효율을 감소시키는 요인으로서 활성화 후 나타나는 전자와 정공의 재결합의 문제를 해결하기 위한 간편한 방법으로 전도성이 우수한 CNT를 TiO_2 와 함께 적용하였다. 또한 나노소재 사용 후 회수 문제를 해결하기 위하여 이러한 광촉매 복합체를 하이드로젤에 고정하여 나노컴포지트로 제조함으로써 회수 용이성 뿐만 아니라 나노소재의 잔류에 의한 이차적인 오염을 방지하고자 하였다. 또한 pH에 감응하는 고분자를 하이드로젤 소재로 이용하여 수질 환경조건에 따른 광촉매 분해 선택성을 조절하고자 하였다.

실 험

재료. 나노컴포지트용 하이드로젤 제조를 위해서 친수성 고분자로서 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA, 분자량 89000~98000, Sigma-Aldrich, 99+% 가수분해)을 기본 소재로 사용하였으며, pH 감응성 고분자로서 폴리아크릴아미드(polyacrylamide, PAM, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. PVA를 가교시키기 위한 가교제로는 glutaldehyde(GA, Acros, 25 wt% 수용액)가 사용되었다. 광촉매로서 이산화티탄(TiO_2 , Acros, 99% anatase 분말, 직경 100-300 nm)을 사용하였다. 전자전달체로는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, Sigma-Aldrich, 직경 110-170 nm, 길이 5-9 μm , 90+%)가 사용되었다. 광촉매 분해 특성을 확인하기 위해서 유기염료 물질로 메틸렌블루(MB, Acros)를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약 및 용매는 추가적인 정제없이 사용하였다.

PVA/PAM/ TiO_2 /MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤 제조. 증류수와 PVA의 무게비를 9:1로 하여 90 °C에서 3시간 동안 용해하여 PVA 10 wt% 수용액을 제조하였고 증류수와 PAM의 무게비를 24:1로 하여 PAM 4 wt% 수용액을 제조하였다. 제조된 PVA 10 wt% 수용액과 PAM 4 wt% 수용액을 무게비 3:1로 혼합하였다. MWCNT와 TiO_2 를 각각 증류수에서 초음파로 분산 처리한 후, PVA/PAM 고분자 무게 대비 MWCNT 0, 0.3, 0.7 및 1 wt%와 TiO_2 3 wt%가 되도록 MWCNT 및 TiO_2 분산액을 고분자 혼합용액에 넣고, 15분간 초음파로 분

산 처리하였다. 그 후 PVA의 가교제인 GA를 첨가하여 30분간 교반해주었다. 이렇게 제조된 PVA/PAM/ TiO_2 /MWCNT 혼합 용액을 70 °C에서 1시간 동안 가교반응 진행시켜 PVA/PAM/ TiO_2 /MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤을 제조하였다.

기기분석. MWCNT 함량을 변화시키며 제조한 나노컴포지트 하이드로젤의 표면을 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, Merlin Compact, Zeiss, Germany)로 조사하여 분산되어 있는 TiO_2 와 MWCNT를 관찰하였다. 모든 시료는 이온 스퍼터를 이용하여 진공상태에서 백금 코팅 처리를 하였고 가속 전압 15 kV에서 관찰하였다. X-ray diffraction(XRD, D8 Advance, Bruker AXS, Germany)을 통하여 anatase형 TiO_2 와 PVA/PAM/ TiO_2 /MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤에 존재하는 TiO_2 결정구조를 확인하였다. 모든 시료는 2 θ 값을 5°에서 90°까지 0.02° step size와 3초 step time으로 측정하였다. Fourier-transform infrared spectrometer(FTIR, Vertex 80v, Bruker, Germany)를 이용하여 500-4000 cm^{-1} 범위에서 나노컴포지트 하이드로젤에 존재하는 관능기를 조사하였다.

팽윤도. 하이드로젤의 팽윤도는 다양한 버퍼 용액에서의 중량 변화를 측정하여 확인하였다. 건조된 나노컴포지트 하이드로젤을 가로, 세로, 두께를 각각 15 mm로 절단한 후 무게를 측정된 뒤, 실온에서 각각 pH 2, pH 7 및 pH 10 버퍼 용액에 담근 후, 일정 시간마다 시료를 건져내어 표면에 붙어 있는 수분을 제거한 후 무게를 측정하여 팽윤특성을 조사하였다. 팽윤도(%)는 식 (1)에 의해서 구하였다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

W_1 : 건조 시료의 무게 (g)

W_2 : 팽윤 시료의 무게 (g)

광촉매 분해 특성. pH 환경변화에 따른 광촉매의 분해 특성을 조사하기 위해 각각 pH 2, pH 7 및 pH 10로 변화시키며 염료분해 특성을 파악하였다. 150 mL 실험용 반응기에 10 ppm의 MB 수용액(농도 C_0) 100 mL을 넣고 이어서 나노컴포지트 하이드로젤을 넣은 후 UV 램프(365 nm, 800 W)를 이용하여 UV를 조사하였다. pH 2, pH 7 및 pH 10으로 조절된 MB 수용액에서 MB 분해를 파악하기 위해 일정시간마다 UV spectrometer(Optizen 2120, Mecasys, Korea)로 665 nm에서의 흡수도로 MB 농도(C)를 측정하였다. 염료 분해 거동은 시간에 따른 C/C_0 의 변화로 확인하였다.

결과 및 토론

형태학적 특성. PVA/PAM/ TiO_2 /MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤의 단면 형태학적 특성을 Figure 1에 나타내었다.

TiO₂ 입자들이 부분적인 뭉침현상에도 불구하고 MWCNT 함량 변화에 상관없이 하이드로젤 매트릭스 내에서 비교적 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 하이드로젤 매트릭스 내에 분산된 TiO₂ 입자 및 MWCNT들이 UV 조사에 의해 광촉매 분해 특성을 충분히 나타낼 수 있을 것으로 판단되었다.

광촉매 결정특성. XRD에 의하여 조사된 PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤의 구조 특성을 Figure 2에 나타내었다. 광촉매로 주로 사용되는 TiO₂ 중에서 anatase형 TiO₂가 더욱 우수한 광촉매 활성을 가지는 것으로 보고되었고,^{13,14} 따라서 anatase형 TiO₂를 광촉매로 사용하여 나노컴포지트 하이드로젤을 제조하였다. Figure 2에서 확인된 바와 같이 anatase형 TiO₂의 나노결정구조가 나노컴포지트 하이드로젤 내에서 변하지 않는 것으로 보아 우수한 광촉매 특성이 발현될 수 있을 것으로 판단되었다.

화학적 구조특성. PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤의 화학적 구조를 FTIR로 조사하여 Figure 3에 나타내었다. 3300-3500 cm⁻¹ 범위에서 PAM의 NH₂ 피크가 확인되었다. 또한 3200-3550과 1680-1740 cm⁻¹ 범위에서 PVA와 GA의 화학적 가교결합에 의해 생성된 OH 피크와 C=O 피크가 확인되었다. 하이드로젤의 이러한 관능기들을 통해 pH

변화에 감응할 수 있는 화학적 구조가 형성되어 있는 것이 확인되었다.

팽윤도. pH 및 MWCNT 함량 변화에 따른 PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤의 팽윤 거동을 Figure 4에 나타내었다. pH가 산성으로 변화함에 따라 하이드로젤의 팽윤도가 훨씬 큰 폭으로 증가하였다. 이는 하이드로젤 구성 성분 중 PAM의 아미드 관능기가 pH변화에 따라 프로톤에 대해 서로 다르게 감응하기 때문이었다. pH 2의 산성 조건에서는 프로톤을 받아들여 아미드 양이온 형태로 되어 PAM 사슬간에 형성된 아미드 양이온이 서로 척력을 일으키게 되었기 때문인 것으로 판단되었다.^{15,16} 따라서 pH 2의 조건에서

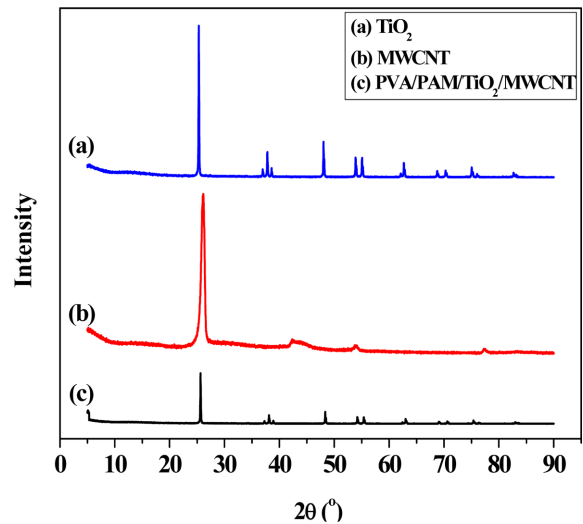


Figure 2. XRD spectra of TiO₂, MWCNT, and PVA/PAM/TiO₂/MWCNT nanocomposite hydrogel (MWCNT 0.7 wt%).

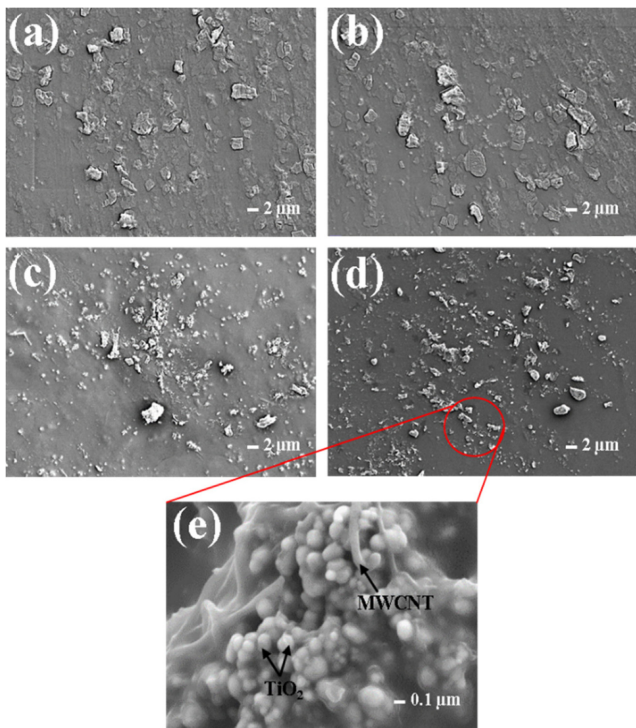


Figure 1. FTE-SEM micrographs of PVA/PAM/TiO₂/MWCNT nanocomposite hydrogel: (a) MWCNT 0 wt%; (b) MWCNT 0.3 wt%; (c) MWCNT 0.7 wt%; (d) MWCNT 1 wt%; (e) magnified image of MWCNT 1 wt%.

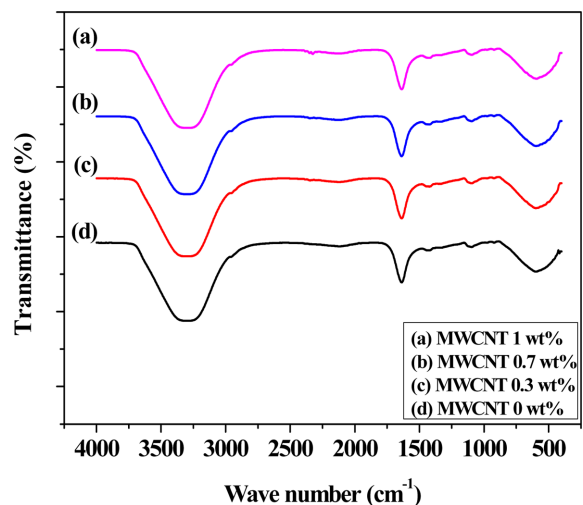


Figure 3. FTIR spectra of PVA/PAM/TiO₂/MWCNT nanocomposite hydrogel.

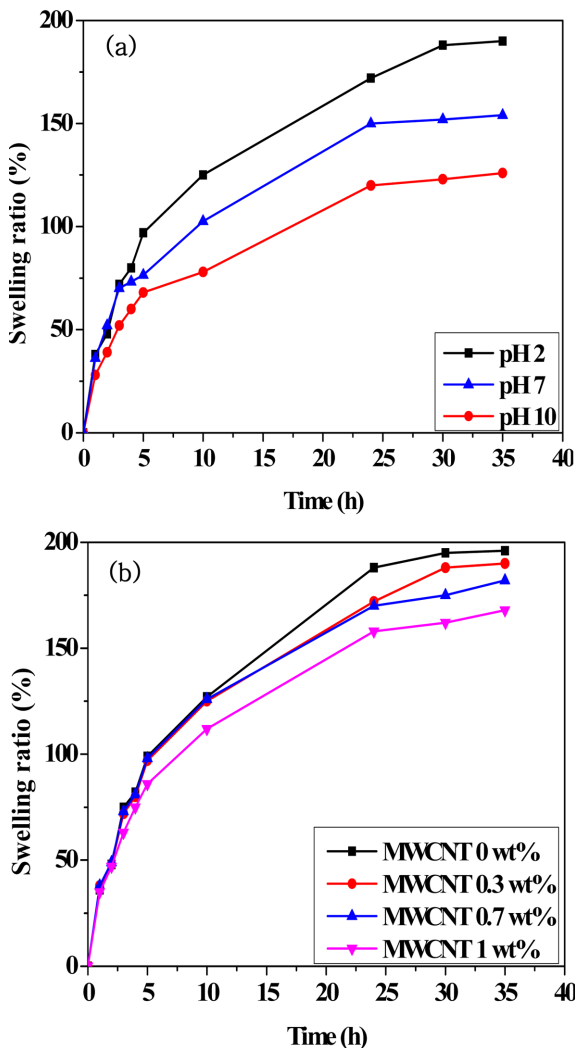


Figure 4. Swelling behavior of PVA/PAM/TiO₂/MWCNT nanocomposite hydrogel: (a) MWCNT 0.3 wt% at various pHs; (b) various MWCNT contents at pH 2.

가장 높은 팽윤도를 나타내게 되었다. 또한 pH 2의 동일한 산성 조건에서 MWCNT 함량변화에 따른 하이드로젤의 팽윤 거동을 조사한 결과, MWCNT 함량이 증가함에 따라 하이드로젤의 팽윤도가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 MWCNT에 의해 하이드로젤의 팽윤이 부분적으로 방해되었기 때문인 것으로 판단되었다.¹⁷

광촉매 분해특성. PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤의 광촉매 분해특성을 조사하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤(MWCNT 1 wt%)의 pH 변화에 따른 광촉매 분해특성 조사 결과, pH 2인 산성조건에서 가장 우수한 광촉매 분해특성이 발현되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 산성 조건에서 하이드로젤 구성성분인 PAM 아미드 관능기의 이온

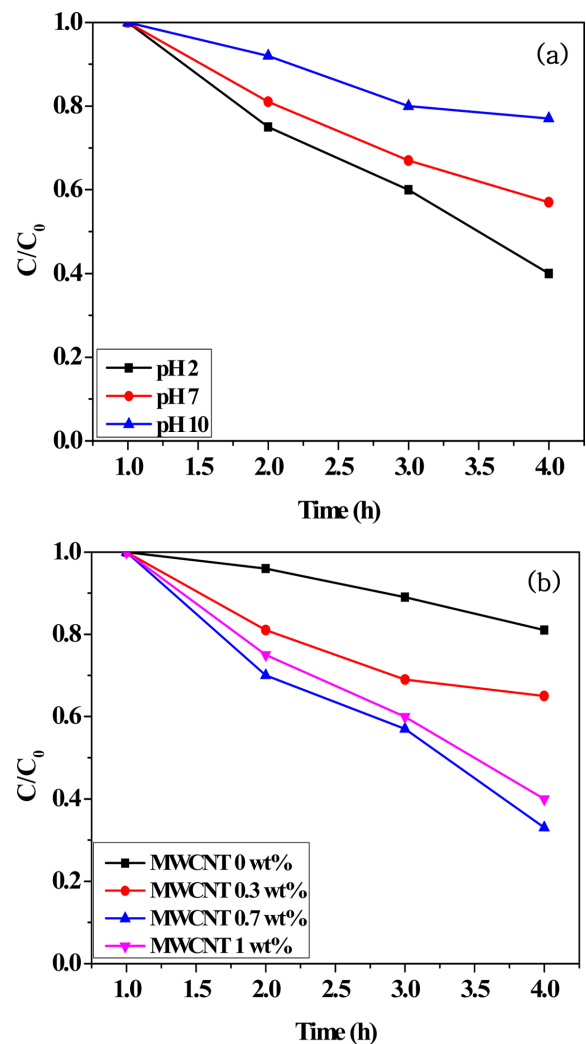


Figure 5. Photocatalytic dye decomposition behavior of PVA/PAM/TiO₂/MWCNT nanocomposite hydrogel: (a) MWCNT 1 wt% at various pHs; (b) various MWCNT contents at pH 2.

화로 인한 정전기적 반발로 하이드로젤이 크게 팽윤되었고 이러한 팽윤으로 인해 광촉매 TiO₂와 염료의 접촉이 촉진되어 광촉매 분해특성이 향상된 것으로 판단되었다. 또한 pH 2의 동일한 산성 조건에서 MWCNT 함량변화에 따른 PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트 하이드로젤의 광촉매 분해특성을 조사한 결과, MWCNT 함량이 증가함에 따라 광촉매 분해특성이 현저히 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 광촉매 TiO₂와 MWCNT간에 형성된 네트워크로 인해 UV조사에 의해 TiO₂에서 형성된 전자가 MWCNT로의 이동이 효과적으로 진행되면서 TiO₂에서 전자와 정공의 재결합을 막아 TiO₂의 광촉매 활성이 감소하는 현상을 효과적으로 억제하였기 때문인 것으로 판단되었다.¹⁸ 하지만, MWCNT의 함량이 1 wt%인 경우는 0.7 wt%를 사용한 경우보다 오히려 광촉매

분해특성이 감소하는 현상이 나타났는데, 이는 과도한 양의 MWCNT를 사용한 경우에는 오히려 광촉매 TiO₂에 대한 UV 조사가 방해되어 광촉매 분해특성이 감소하는 현상이 발생하는 것으로 판단되었다.

결 론

폐수에 포함된 유기오염원을 분해처리 하기 위해 pH 감응 특성의 하이드로젤에 광촉매 TiO₂를 분산고정시키고 아울러 광촉매 분해효율을 향상시키기 위하여 전자전달체 MWCNT를 첨가하여 PVA/PAM/TiO₂/MWCNT 나노컴포지트를 제조하였다. 이러한 나노컴포지트의 광촉매 분해특성에 대해 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 산성용액의 조건에서 PAM 아미드 관능기의 이온화로 인해 하이드로젤 팽윤이 증가되어 광촉매 분해효율이 향상되었다.
- 2) UV조사에 의해 TiO₂에서 형성된 전자가 MWCNT로의 이동이 진행되어 MWCNT 함량이 증가함에 따라 광촉매 분해특성이 현저히 향상되었다.
- 3) MWCNT 첨가가 과도한 경우에는 광촉매에 대한 UV 조사를 방해하여 광촉매 분해특성이 효과적으로 향상되지 않았다.

참 고 문 헌

1. H. N. Yoo, K. G. Song, J. S. Lee, K. J. Choi, and S. W. Hong, *J. Hazard. Mater.*, **258**, 124 (2013).
2. W. Y. Jung, S. H. Lee, and S. S. Hong, *J. Environ. Sci.*, **4**, 511 (2011).
3. M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahneman, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
4. K. Kominami, J. Kato, Y. Takada, Y. Doushi, and B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **46**, 235 (1997).
5. A. S. Huffman, A. Afrassiabi, and L. C. Dong, *J. Control. Release*, **4**, 213 (1986).
6. Y. H. Li, Y. Q. Zhu, Y. M. Zhao, D. H. Wu, and Z. K. Luan, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 90 (2006).
7. C. H. Yun and H. S. Lee, *Polym. Sci. Technol.*, **18**, 4 (2007).
8. J. T. Han, H. J. Jeong, and K. W. Lee, *Electr. Electron. Mater.*, **22**, 29 (2009).
9. D. S. So, K. H. Kim, H. S. Lee, and J. H. Seo, *KIC News*, **10**, 20 (2007).
10. A. Simon-Deckers, B. Gouget, M. Mayne-L'Hermite, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, and M. Carriere, *Toxicol.*, **253**, 137 (2008).
11. H. Hyung, J. D. Fortner, J. B. Hughes, and J. H. Kim, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 179 (2007).
12. Y. Li, F. Liu, B. Xia, Q. Du, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, and Y. Xia, *J. Hazard. Mater.*, **177**, 876 (2010).
13. H. D. Jang and S. K. Kim, *KIC News*, **3**, 41 (2000).
14. A. Scitani, L. Palmisano, and E. Davi, *New J. Chem.*, **14**, 265 (1990).
15. S. E. Park, Y. C. Nho, Y. M. Lim, and H. I. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 636 (2004).
16. J. Yun and H. I. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 902 (2009).
17. J. Yun, J. S. Im, Y. S. Lee, T. S. Bae, Y. M. Lim, and H. I. Kim, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **368**, 23 (2010).
18. X. Li, J. Liu, J. Zhang, H. Li, and Z. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2453 (2003).