Polydopamine (PDA)-TiO₂ 코팅 유리섬유 직물을 이용한 VOCs의 저감 성능 및 항균성 연구

박서현 , 최예인 , 이홍주 , 박찬규*

한국산업기술시험원 환경기술본부

Reduction of VOCs and the Antibacterial Effect of a Visible-Light Responsive Polydopamine (PDA) Layer-TiO₂ on Glass Fiber Fabric

Seo-Hyun Park, Yein Choi, Hong Joo Lee, and Chan-gyu Park*

Environmental Technology Division, Korea Testing Laboratory

ABSTRACT

Background: Indoor air pollutants are caused by a number of factors, such as coming in from the outside or being generated by internal activities. Typical indoor air pollutants include nitrogen dioxide and carbon monoxide from household items such as heating appliances and volatile organic compounds from building materials. In addition there is carbon dioxide from human breathing and bacteria from speaking, coughing, and sneezing.

Objectives: According to recent research results, most indoor air pollution is known to be greatly affected by internal factors such as burning (biomass for cooking) and various pollutants. These pollutants can have a fatal effect on the human body due to a lack of ventilation facilities.

Methods: We fabricated a polydopamine (PDA) layer with Ti substrates as a coating on supported glass fiber fabric to enhance its photo-activity. The PDA layer with TiO₂ was covalently attached to glass fiber fabric using the drop-casting method. The roughness and functional groups of the surface of the Ti substrate/PDA coated glass fiber fabric were verified through infrared imaging microscopy and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The obtained hybrid Ti substrate/PDA coated glass fiber fabric was investigated for photocatalytic activity by the removal of ammonia and an epidermal *Staphylococcus aureus* reduction test with lamp (250 nm, 405 nm wavelength) at 24°C.

Results: Antibacterial properties were found to reduce epidermal *staphylococcus aureus* in the Ti substrate/PDA coated glass fiber fabric under 405 nm after three hours. In addition, the Ti substrate/PDA coated glass fiber fabric of VOC reduction rate for ammonia was 50% under 405 nm after 30 min.

Conclusions: An electron-hole pair due to photoexcitation is generated in the PDA layer and transferred to the conduction band of TiO₂. This generates a superoxide radical that degrades ammonia and removes epidermal *Staphylococcus aureus*.

Key words: Polydopamine, anti-bacterial, VOC reduction, photosensitive material

Received October 26, 2021

Revised December 7, 2021

Accepted December 10, 2021

Highlights:

- A polydopamine layer with Ti-substrates (Ti/PDA) was developed for supporting glass fiber fabrics.
- Their biocidal capabilities and VOCs elimination were tested under various conditions.
- Photoexcitation of the Ti/PDA reduced epidermal *S. aureus* and VOCs at 405 nm (λ) within 3 hr and 0.5 hr, respectively.

*Corresponding author:

Environmental Technology Division,
Korea Testing Laboratory, 87 Digital-ro
26-gil, Guro-gu, Seoul 08389, Republic of Korea

Tel: +82-2-860-1208

Fax: +82-2-860-1689

E-mail: pcg6189@naver.com

I. 서 론

최근 신규 주택의 실내공기 오염 즉, '새집증후군'이 실내공기 오염문제로 항상 대두되고 있다. 새집증후군은 주택 내의 건축 자재나 가구, 가정용품, 그리고 벽지 등을 부착하기 위하여 사

용되는 접착물질 등으로부터 주택의 좁은 실내에 복합적인 화학물질이 배출되어 두통·구토 등을 유발하고, 각종 환경성 질환(아토피, 천식 등)의 원인이 되는 것을 말한다.¹⁾ 발생하는 화학물질로는 난방기구와 같은 생활용품에서 나오는 이산화질소와 일산화탄소, 건축자재의 폼알데하이드, 휘발성 유기화합

물 등이 주범으로 꼽힌다. 아울러 인간 호흡에 의한 이산화탄소, 대화나 기침, 재채기 등에 의한 세균 등이 있다.

실내공간 내 적합하지 않은 환기시설, 외부오염물질 유입에 의한 내부적인 원인이 복합적으로 작용함으로써 실내공기가 오염된다. 이러한 새집증후군 문제를 해결하기 위해서 여러 방법이 연구되고 있으며 그 중 하나의 방법으로 광촉매를 응용한 연구가 진행되고 있다.

이에 정부에서는 「제4차 실내공기질 관리 기본계획(2020~2024)」을 통해 정부 차원의 중장기적 실내공기 관리정책 추진 방향을 제시하고 있으며, 점차 실내공기 오염도는 감소하고 있다.

현재 실내공기의 미세먼지(PM₁₀) 평균농도는 42.6 µg/m³ 총부유 세균 300 CFU/m³, VOCs (폼알데하이드) 34.8 µg/m³ 수준이다. 또한, 학계에서 실내공기 관련하여 연구된 공기 제어 관련 연구로는 실내 공기질 관리 대상인 미세먼지(PM_{2.5}, PM₁₀), 이산화질소, 오존 등을 측정 관련 연구들이 많으며,²⁻⁴⁾ 근본적인 실내공기 오염 제어와 관련된 연구는 현재 활발하게 진행 중에 있다. 실내 공기질 문제를 해결하기 위해서 여러 방법들이 연구되고 있으며 그중 하나의 방법으로 광촉매를 응용한 연구가 진행되고 있다.⁵⁾

광촉매 연구는 혼다그룹을 시작으로 활발해 졌으며,⁶⁾ 광촉매는 탈취, 항균, 초친수성의 장점이 있고 이를 이용한 코팅 소재개발 등 여러 방면으로 연구가 진행되고 있다.^{7,8)} 광촉매 중에서 Titanium dioxide (TiO₂)가 가장 많이 사용되며, 이는 무독성의 촉매로서 3.2 eV의 band gap을 가지며 반도체 재료 등으로 널리 연구되고 있다. TiO₂는 자외선을 받게 되면 가전도대(valence band, VB)와 전도대(conduction band, CB)에서 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 형성되며, 최종적으로 hydroxy 라디칼과 superoxide anion을 생성함으로써, 이는 강력한 산화력과 환원력을 가지며 유기물을 분해한다.⁹⁾

하지만 TiO₂는 자외선(200~400 nm)에서 활성화되기 때문에, 제품에 적용 후 TiO₂ 활성을 통한 유해가스 저감 및 항균특성을 실용화하기에는 문제가 있었다. 따라서 UV 파장 내에서도 장파장에 해당하는 UV-A 영역이나 그 이상의 가시광 영역과에서도 감응하는 가시광 촉매에 관한 연구가 가시광 감응형 광촉매의 연구를 수행하고 있고 상품화도 이루어지고 있다. 특히 UV-A 파장의 경우 주택 내에서의 세기가 낮고 변화가 심할 뿐 아니라 안전성 문제로 인해 UV-A 파장으로 활성화되는 광촉매 기술을 적용하는 것은 한계가 있다.

이러한 한계를 극복하기 위하여 탄소, 질소, 은 또는 구리를 TiO₂ 결정구조 표면이나 내부와 결합시켜, UV-A 영역이나 그 이상의 가시광 영역과에서도 광촉매 활성화가 일어날 수 있도록 하는 연구들이 진행되고 있다.

Chakraborty 등¹⁰⁾은 Fe³⁺, W⁵⁺를 TiO₂에 도핑하여 아세탈데하이드의 분해 연구에 적용하였다. Park 등¹¹⁾은 sol-gel 방법을

통하여 전이금속을 TiO₂에 도핑하는 연구를 발표하였다. 또한, 섬유고분자 내의 투입에 의한 방법과 표면 코팅에 의한 방법으로 섬유에 TiO₂를 sol-gel 방법을 통하여 코팅하였다. 이러한 광촉매로 코팅된 섬유는 건축 소재인 블라인드, 커튼 등의 내장재에 응용되어 태양이나 형광등과 같은 광으로 자연대류를 이용하는 방법과 공기청정기와 같이 자외선램프와 팬을 조합하여 공기를 정화할 수 있다.¹²⁻¹⁴⁾

본 연구에서는 가시광 감응성을 갖는 폴리도파민 코팅층을 TiO₂와 같이 도핑시켜 TiO₂의 band gap 에너지 한계를 극복하며 가시광과 자외선에서 광촉매 활성을 하도록 한 UV/VIS 감응형 Polydopamine-TiO₂ 코팅액을 블라인드 등에 사용되는 유리섬유직물에 코팅하였다. 그리고 광촉매가 코팅된 유리섬유직물에 대하여 항균성 및 VOC 분해 특성을 알아보았다. 또한, 코팅된 유리섬유직물을 infrared imaging microscope을 통하여, 표면의 거칠기 및 기능기를 확인하였으며, FE-SEM으로도 관찰한 표면상태도 고르게 코팅되어 있음을 확인하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료 및 시약

본 연구에서는 폴리도파민-TiO₂졸을 합성하기 위해 Alfa Aesor에서 구매한 Dopamine hydrochloride과 tris (hydroxymethyl) aminomethane와 Ethanol (C₂H₆O, 99.5%, SAMCHUN), TiO₂ (NJ, USA), Methanol (Sigma-Aldrich, USA) 및 1.0 M HCl (삼천 순수 화학)을 사용하였다.

실험 전에, tri-base 버퍼 용액은 tris (hydroxymethyl) aminomethane, MeOH 및 DI를 이용하여 15 mM 농도로 제조되었고 1.0 M HCl 용액을 이용하여 pH 8.5로 조정하였다.

2. 유리섬유직물에의 Polydopamine-TiO₂ 코팅액 처리

코팅용액의 제조: 증류수에 0.05 g/mL 비율로 Dopamine hydrochloride 용액을 준비한다. 위의 용액 2 mL를 15 mM의 tris base buffer 용액 100 mL에 넣고 60°C에서 2시간 동안 교반 한 후, 0.5 g TiO₂ 넣은 후 60°C에서 2시간 동안 교반하였다. 이 졸을 'PDS-TiO₂ 코팅액'으로 표시하였다.

유리섬유 직물의 PDS-TiO₂ 코팅액 처리: 유리섬유직물(5 cm×5 cm)에 PDS-TiO₂ 코팅액을 drop casting 방식을 이용하여 코팅한 후, 80°C에서 24시간 건조시켰다. Polydopamine 코팅층의 유/무에 따라 광감응에 의한 성능 차이를 비교하기 위해, 비교군 샘플을 준비하였다. 이는 TiO₂ 0.5 g과 ethanol 100 mL를 60°C에서 4시간 동안 교반한 후 코팅용액을 제조하였다. 유리섬유직물(3 cm×3 cm)에 TiO₂ 코팅액을 drop-casting 방식을 이용하여 코팅한 후, 80°C에서 24시간 건조시켰다.

3. 측정 및 분석

X-선 회절분석기를 이용하여 흡착제의 X-선 회절 패턴을 분석하였다(40 kV, 40 mA). 인하대학교 표준분석연구원의 SEM (S-4300 SE)으로 표면의 코팅 상태를 확인하였다. Thermo Fisher Scientific사의 장비인 Nicolet iN10 infrared imaging microscope을 이용하여 코팅표면의 기능기와 거칠기를 확인하였다. VOC 분해 성능을 확인하기 위하여 MIDAS corporation사의 분석 장비인 I-Series gas analysis system을 이용하여 실시간 VOC 농도를 측정하였다(I-Series).

4. 균주 배양 및 항균 활성

Staphylococcus epidermidis ATCC12228 균주를 ATCC (American Type Culture Collection, USA)에서 구매하여 사용하였다. 균주는 FT (Fluid Thioglycollate Medium, DifcoCo, USA) 액체 배지에 0.1 mL 접종한 후, 37°C 배양기에서 18시간 동안 정치배양 하였다. 실험에 사용할 표준 용액의 농도는 인산 완충생리식염수(Phosphate buffered saline, PBS, Gibco, USA)으로 희석하여 최종 농도를 1×10^4 cfu/mL 설정하였다.

TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체에 대한 항균효과 확인을 위해 정량시험법인 aatcctest method100 (contact assay in liquid)을 활용하여 항균효과를 확인하였다. 사용된 균주는 gram-positive-bacteria인 *Staphylococcus epidermidis* ATCC12228을 사용하였다. TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체는 1 cm×1 cm로 절단 후 사용하였다. 광촉매 반응을 유도하기 위해 Petri dish에 절단한 유리섬유직물을 담고 표준 용액 1 mL를 접종하여 UV-A LED 램프(wavelength=405 nm, 8 W), UV-C 램프(wavelength=254 nm, 8 W) 빛에 3시간 동안 조사하여 반응을 시켰다. 반응이 완료된 용액 0.1 mL를 TSA (Tryptic Soy Agar, DifcoCo, USA) 고체 배지에 평판도말하였다. 37°C 배양기에서 18시간 동안 배양시킨 뒤, CFUs (Colony-forming units)를 계

수하여 정량하였다. 실험장비 및 구성은 Fig 1a에 나타내었다.

유해가스 분해성능: TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체에 대하여 유해가스분해성능을 평가하기 위한 장비는 MIDAS corporation사의 분석 장비인 I-Series gas analysis system을 이용하였다. 실험은 PDS-TiO₂ 코팅액이 처리되지 않은 유리섬유직물과 PDS-TiO₂ 코팅액이 처리된 유리섬유직물을 대상으로 UV-A LED 램프(wavelength=405 nm, 8 W), UV-C 램프(wavelength=254 nm, 8 W)를 사용하여 21±2°C, 습도 45%, 0.5 시간의 조건으로 수행하였다. 가스분해성능의 대상 가스를 암모니아로 하였다. 시험편을 각각 50 mm×50 mm 크기로 하여 각각을 반응기에 넣고 7 ppm의 암모니아를 주입한 다음 0.5 L/min의 유량으로 연결된 I-Series gas analysis system에 30분 동안 통과하게 하였다. 반응 시간 동안 암모니아의 농도는 실시간으로 I-Series gas analysis system을 통하여 알 수 있다. 유해가스저감 성능 실험의 장비와 구성은 Fig 1b에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체의 표면특성

코팅용액으로 제조된 TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체 시료의 X-ray diffraction (XRD) 결과와 적외선 이미징 현미경 분석 결과를 각각 Fig. 2에 나타냈다. TiO₂-PDA 광촉매 시료의 결과로 2θ= 25.1°에서 anatase 피크 [102]가 최대로 나타났으며, 37.6°에서 [004] 피크와 48.0°에서 [200] 피크가 나타났다. 또한 2θ=27.6°에서 rutile [110] 피크도 약하게 나타났다. TiO₂의 anatase 상(JCPDS NO. 84-1286) 피크와 대부분 일치하였으며, Fig. 2a 결과를 통해서 코팅액 속의 TiO₂ 입자의 구조는 PDA 코팅용액 첨가에 따른 구조적 변화에 대한 영향을 거의 받지 않았다는 것을 알 수 있었다.

적외선 이미징 현미경 분석법은 Fig. 2b와 같이 표면 기능성

Fig. 1. Experimental schemes. (a) Configuration of Antibacterial test, (b) ammonia gas reduction performance test

Fig. 2. Surface characteristics of the hybrid Ti substrate/PDA coated glass fiber fabric. (a) X-ray diffraction (XRD) spectra; (b) FT-IR spectra indicating hydroxyl and catechol groups - (1), C-H functional group - (2), C=O stretching mode of polymer layer - (3), and TiO₂ - (4); (c) FT-IR surface images of TiO₂-PDS-glass fiber fabric composite

Fig. 3. FE-SEM and visual image of glass fiber fabric. (a) and (c) for glass fiber fabric; (b) and (d) for TiO₂-PDA-glass fiber fabric with polydopamine

성분과 표면의 코팅된 상태 및 거칠기 등을 확인하기 위해 사용되었다. TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체의 스펙트럼은 다양한 피크를 보여준다. 1,735 cm⁻¹ 위치(3)의 밴드는 폴리머층의 C=O stretching 모드에 의해 나타나는 피크이며, 3,300~3,500 cm⁻¹에서 관찰된 대역(1)은 PDA 코팅과 TiO₂로 인해 작용화된 직물 표면에 하이드록실그룹과 카테콜그룹이 존재함을 증명하

는 -OH의 stretching vibration에 해당한다. 2,800~2,900 cm⁻¹에서 관찰된 대역(2)은 폴리머층의 C-H 기능을 나타낸다. 837 cm⁻¹에서 관찰된 피크(4)는 TiO₂의 격자진동을 나타낸다.

또한, 대표 샘플 TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체의 표면을 적외선 이미징 현미경으로 관찰하였다(Fig. 2c). 표면 형태는 거의 모든 구역 균질하고 코팅된 것을 보여준다.

TiO₂-PDA-유리섬유복합체의 미세구조와 코팅 상태를 FE-SEM으로 관찰하였다. Fig. 3a~3c는 코팅되기 전의 유리섬유복합체의 표면을 나타낸다. 코팅하지 않은 상태이기 때문에 매끈한 표면상태로 관찰되었다. Fig. 3b, 3d의 FE-SEM 이미지는 polydopamine-TiO₂ 코팅층을 나타내며 표면 형태는 모든 지역에서 응집된 비구형 입자로 균질하게 코팅된 것으로 관찰되었다.

2. TiO₂-PDA-유리섬유복합체의 항균성 테스트

Polydopamine과 TiO₂ 상호작용에 의한 광원별 항균성 차이를 알기 위해 대조군을 준비하였다. 대조군은 따로 polydopamine이라는 코팅층 없이 같은 양의 TiO₂를 2.5 mL의 규산나트륨(Na₂SiO₃)과 50 mL의 에탄올에 넣은 후, 40°C에서 4 시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 뒤, 위의 용액을 유리섬유복합체에 drop-casting 방법으로 코팅하였다.

광원별 polydopamine 층이 없는 시험편(대조군)과 polydopamine 층이 있는 시험편 각각 1 cm×1 cm로 절단 후 채취하여 aatctest method100 (contact assay in liquid)을 활용하여 고안한 항균 시험 방법으로 UV-A LED 램프(wavelength=405 nm, 8 W), UV-C 램프(wavelength=254 nm, 8 W) 하에서 살균시험을 실시하였다.

aatctest method100 (contact assay in liquid)을 활용하여 고안한 항균시험 방법은 Fig. 4에 나타났다. 공시균은 표피포도상구균(*Staphylococcus epidermidis*, ATCC12228)으로 하였으며, 이때 사용된 균주는 37°C에서 18 시간 배양한 뒤 활성을 가져야 한다(Fig. 4).

Table 1은 코팅하지 않은 유리섬유복합체와 TiO₂를 Si binder를 이용하여 직접적 방법으로 유리섬유복합체에 코팅한 대조군 시료와 TiO₂와 PDA를 이용하여 코팅한 TiO₂-PDA-유리섬유복합체를 광원을 조사하지 않은 상태와 각 광원(UV-C 램프, UV-A LED 램프)에 따른 항균성 실험에 관한 결과이다. UV-C 램프 및 UV-A 램프의 광조사를 180분 동안 하였으며, *S.epi*에 대한 항균력은 Table 1과 Fig. 5에 나타났다.

아무 코팅도 되지 않은 유리섬유복합체로 항균력 실험을 했을 경우, 3.09 logCFUs/mL에서 2.88 logCFUs/mL (빛이 없는 경우), 2.56 logCFUs/mL (UV-C 램프), 2.70 log CFUs/mL (UV-A 램프)로 나타났고, 각각 6.6% (빛이 없는 경우), 17.2% (UV-C 램프) 그리고 12.5% (UV-A 램프)의 항균력을 나타냈다.

TiO₂-유리섬유복합체일 경우, 3.09 logCFUs/mL에서 2.92 log CFUs/mL (빛이 없는 경우), 1.60 logCFUs/mL (UV-C 램프),

Fig. 4. Antibacterial test method designed using atctest method100 (contact assay in liquid)

Table 1. *Staphylococcus epidermidis* antibacterial test according to catalysts and light sources (Unit: Log (CFUs/ mL))

Irradiation time (min)	Catalyst	C ₀	Light source		
			Black test	UV-C lamp	UV-A lamp
180 min	Glass fiber fabric	3.086	2.881	2.556	2.699
	TiO ₂ -glass fiber fabric	3.091	2.919	1.602	1.778
	TiO ₂ -PDA Layer-glass fiber fabric	3.093	2.869	1.477	1.000

1.778 logCFUs/mL (UV-A 램프)로 나타났고 각각 5.5% (빛이 없는 경우), 48.2% (UV-C 램프) 그리고 42.5% (UV-A 램프)의 항균력을 나타냈다. 실리카 바인더가 사용하여 코팅한 TiO₂-유리섬유직물의 경우에는 UV-C 램프에서 효율성이 좋았으며 UV-A 램프에서도 항균성을 나타냈다. 이는 TiO₂와 실리카층 사이의 상호작용으로 인해 생성된 실리카층의 다공성 구조로 인해 표면적이 증가함으로써 광활성이 증가함을 알 수 있다.

TiO₂-PDA-유리섬유직물의 경우에는, 3.09 logCFUs/mL에서 2.87 logCFUs/mL (빛이 없는 경우), 1.48 logCFUs/mL (UV-C 램프), 1.00 logCFUs/mL (UV-A 램프)로 감소하였고 각각 7.2% (빛이 없는 경우), 52.3% (UV-C 램프) 그리고 67.6% (UV-A 램프)의 항균력을 나타냈다.

Fig. 5에 따르면, TiO₂-PDA-유리섬유직물이 UV-A 램프를 조사했을 때 높은 항균 효과를 보여주고 있다. 이 때 UV-A LED 램프(405 nm)에 3시간 동안 TiO₂-PDA-유리섬유직물과 *S.epi*를 노출한 결과, *S.epi* 제거효율은 약 67.6%에 달한다. UV-C 램프(약 52.3%)에서 UV-A LED 램프(약 67.6%)로 변화하며 효율에 변화가 생긴 것을 볼 수 있다.

UV-C 램프광을 조사했을 때는, TiO₂-유리섬유직물과

Fig. 5. Removal trends of *S.epi* according to catalysts (Time: 3 hours, unit: log (CFUs/mL))

Fig. 6. Removal efficiency of ammonia gas according to catalysts and light sources a) 254 nm b) 405 nm (Reaction time: 30 min)

TiO₂-PDA-유리섬유직물은 비슷한 *S.epi*에 대한 항균효과를 나타낸다. 같은 실험 조건에서 조사광을 UV-A LED 램프(405 nm)로 바꿨을 때는 TiO₂-유리섬유직물의 항균효과보다 TiO₂-PDA-유리섬유직물의 항균효과가 더욱 증가하였으며, 약 25.1% 정도 항균효과가 증가한 것을 알 수 있다.

이는 UV-A LED 램프(405 nm) 파장에서 장파장에서 감응하는 PDA의 다른 흡수율과 PDA 코팅층에 의한 전자이동 효과 때문에, 장파장에서 개선된 항균 효과를 보여주고 있다. 가시광감응형 polydopamine 코팅층과 광촉매 TiO₂가 코팅 처리된 유리섬유직물 표면의 전자와 정공에 의해 활발하게 생성된 하이드록시 라디칼과 superoxide anion이 접촉된 세균과 접촉 및 반응하여 세균의 세포막을 파괴함으로써 뛰어난 항균효과를 보인다.¹⁵⁾

UV-A LED 램프(405 nm)파장에서의 높은 항균력은 기존의 UV-C 램프의 단점인 인체 유해성과 유기물을 분해할 수 없다는 한계를 보완할 수 있으며 특히 안전한 가시광선 영역의 빛을 이용하여 광촉매 반응을 이용하여 다양한 항균효과를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

3. TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체의 암모니아 분해 성능 연구

코팅되지 않은 유리섬유직물, TiO₂-유리섬유직물 및 TiO₂-PDA-유리섬유직물 복합체를 이용하여 UV-C 램프, UV-A LED 램프의 광 조사 하에서 암모니아 가스의 분해효율을 확인하였으며, Fig. 6에 나타냈었다.

암모니아 농도는 실시간으로 VOC 농도(ppm)를 측정할 수 있는 I-Series gas analysis system을 이용하며, 30분의 반응 시간 동안 10초의 간격으로 농도의 변화를 측정하였다. 분해효율의 경우 아래의 식에 의해 계산되었다. C₀는 초기 암모니아 농도이며 C_t는 반응시간(t) 후 암모니아 농도이다.

$$\text{암모니아 분해효율} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100$$

Fig. 6a는 UV-C 램프의 광 조사 하에서 각 표본의 성능에 의한 농도의 변화를 실시간으로 보여준다. 암모니아 가스에 대한 UV-C 램프의 광의 영향을 결정하기 위해 같은 조건에서 코팅되지 않은 유리섬유직물을 이용하여 수행했으며, 그 결과, 유리섬유직물의 경우에는 5% 감소를 나타낸다. UV-C 램프의 광 조사 하에서 TiO_2 -PDA-유리섬유직물 복합체의 광촉매 성능은 28% 감소율로 나타나며 대조군인 TiO_2 -유리섬유직물의 경우 19%의 감소율을 나타냈다. 이 결과, TiO_2 -PDA-유리섬유직물의 polydopamine 코팅층이 TiO_2 의 광촉매 효율을 증가시킨다는 것을 확인시켜준다. 향상된 효율성은 polydopamine 코팅층이 TiO_2 와의 상호작용으로 인해 기존 TiO_2 의 특정 작용을 증가시킴으로 인해 발생할 수 있다.

Fig. 6b는 UV-A LED 램프하에서 시간 변화에 따른 TiO_2 -PDA-유리섬유직물과 대조군의 암모니아 가스에 대한 광분해 반응을 나타낸 그래프이다. 결과를 살펴보면 UV-A LED 램프 하에서도 polydopamine 층이 없는 TiO_2 -유리섬유직물의 경우 24%의 감소율을 보이며 기존의 UV-C 램프에서의 제거율과 비슷하게 나타났다. TiO_2 활성화를 시키기 위해서는 3.2 eV 이상의 큰 에너지가, 즉 400 nm 이하의 파장이 조사되어야 한다. 따라서, UV-C 램프 및 UV-A LED 램프의 대부분 영역이 energy를 공급할 수 있으므로, UV-A, UV-C 램프 영역에서 암모니아가 분해 효과가 있다고 생각한다. 또한, 대조군을 코팅할 때 실리카 바인더와 함께 사용하기 때문에, TiO_2 와 Si층의 결합으로 생기는 다공성 구조 등이 TiO_2 의 광 활성이 일어날 수 있는 표면적을 증가시킴으로 인해서, UV-A LED 램프 하에서도 암모니아를 분해할 수 있다고 사료된다.¹⁶⁾

특히, TiO_2 -PDA-유리섬유직물에 UV-A 램프 광 조사시간이 증가할수록 암모니아 농도가 UV-C 램프에 비해 빠르게 감소하였다. TiO_2 -PDA-유리섬유직물의 암모니아 제거효율은 50%로 나타났다. 최적화된 PDA Layer 층은 가시광에 가까운 UV-A LED 램프의 영역에서 감광제 역할을 한다. 따라서 TiO_2 입자들이 분포되어있는 PDA에서 광촉매 활성이 증가하는 이유는, 표면에 분포한 PDA 코팅층에 의해 광촉매의 에너지 밴드갭이 좁아지면서 장파장에서도 빛을 흡수하는 능력이 향상되기 때문이다. 또한, PDA 코팅층에서 photoexcitation된 e^- 는 같이 코팅된 TiO_2 의 CB Band로 transfer된다. 이는 TiO_2 와의 결합으로, 전자와 정공의 재결합(recombination)을 억제하여 가능한 많은 전자와 정공이 광촉매 반응에 참여할 수 있으므로 광촉매 효율이 향상되는 것으로 생각된다. 대상 가스인 암모니아를 위의 과정에서 생성된 라디칼($\cdot\text{OH}$)과 superoxide anion($\cdot\text{O}_2^-$)이 분해 및 제거한다.

IV. 결 론

본 연구에서는 세균(*S.epi*)과 유해가스(암모니아) 제거를 위해

TiO_2 -PDA-유리섬유직물 복합체를 개발하였으며, 다양한 변수조건에 따라 항균력과 VOC 분해율을 비교 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Polydopamine 층의 유/무에 따른 세균(*S.epi*)의 제거율을 비교 분석한 결과, UV-A LED 램프(405 nm) 파장에서 TiO_2 의 흡수율과 장파장에서 감응하는 PDA의 다른 흡수율과 PDA 코팅층에 의한 전자기동 효과 때문에, 장파장에서 개선된 항균 효과를 보여주고 있다. UV-A LED 램프(405 nm) 파장 범위에서 광활성을 나타내는 TiO_2 의 흡광특성과 Polydopamine 코팅층과 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났으며, 유리섬유 직물, TiO_2 -유리섬유직물, TiO_2 -PDA-유리섬유직물 복합 광촉매의 순서로 증가하였다.

2) Polydopamine 층의 유/무에 따른 암모니아의 분해율을 비교 분석한 결과, Polydopamine 층이 있는 TiO_2 -PDA-유리섬유직물 복합체 상태에서 UV-A LED 램프(405 nm) 파장에서 조사하였을 때, 30분 동안 50%의 광분해 효율을 보인 반면 TiO_2 -유리섬유직물의 경우에는 24%의 광분해 효율을 보였다. 이 결과는 TiO_2 -PDA-유리섬유직물 복합 광촉매의 polydopamine 코팅층과 TiO_2 상호작용이 전체적으로 광촉매 효율을 증가시킨다는 것을 확인시켜준다.

감사의 글

이 논문은 국토교통촉진사업 “태양광 활용 극대화 광산화/광열전환 융합촉매기반 미세먼지 전구체제거용 건설·복합재료 개발(과제번호: Grant 20CTAP-C157292-01)”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Conflict of Interest

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

References

1. Lee YG, Kim CN. A field survey on indoor air quality of the existing apartment houses. *J Archit Inst Korea Plan Des.* 2004; 20(11): 327-334.
2. Kim KH, Ho DX, Jeon JS, Kim JC. A noticeable shift in particulate matter levels after platform screen door installation in a Korean subway station. *Atmos Environ.* 2012; 49: 219-223.
3. Son YS, Dinh TV, Chung SG, Lee JH, Kim JC. Removal of particulate matter emitted from a subway tunnel using magnetic filters. *Environ Sci Technol.* 2014; 48(5): 2870-2876.
4. Kim DU, Jung SH, Shim SH, Kim JT, Lee SS. Flow distribution in an electrostatic precipitator with a perforated plate. *Clean Technol.* 2019; 25(2): 147-152.

5. Kim TK. Photocatalyst technology application products and photocatalyst market status. *Air Clean Technol.* 2005; 18(2): 9-20.
6. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature.* 1972; 238(5358): 37-38.
7. Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn J Appl Phys.* 2005; 44(12): 8269-8285.
8. Park JH, Kwon SY. Solar photochemical degradation and toxicity reduction of trichloroethylene (TCE). *Clean Technol.* 2006; 12(4): 244-249.
9. Boschloo GK, Goossens A, Schoonman J. Investigation of the potential distribution in porous nanocrystalline TiO₂ electrodes by electrolyte electroreflection. *J Electroanal Chem.* 1997; 428(1-2): 25-32.
10. Chakraborty AK, Chai SY, Lee WI. Photocatalytic behavior of WO₃/TiO₂ in decomposing volatile aldehydes. *Bull Korean Chem Soc.* 2008; 29(2): 494-496.
11. Park S, Ju H, Kim Y, Jeon M. Effects of transition metal ion doping on the photocatalytic reactivity and physical properties of TiO₂. *Hwahak Konghak.* 2003; 41(4): 542-548.
12. Choi SY. A study on the functional properties of polyester fiber treated titanium dioxide photocatalyst. *Elastomers Compos.* 2014; 49(4): 336-340.
13. Yoo SE, Yun JH, Kim TE. Standardization trends of VOCs emission analysis method for the automotive indoor air and interior parts. *Auto J.* 2011; 33(8): 18-25.
14. Choi SY. A study on the volatile organic compounds analysis method for visible light-responsive photocatalyst treated vehicle interior materials. *Elastomers Compos.* 2013; 48(3): 221-224.
15. Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2003; 156(1-3): 227-233.
16. Zou L, Luo Y, Hooper M, Hu E. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. *Chem Eng Process.* 2006; 45(11): 959-964.

〈저자정보〉

박서현(주임연구원), 최예인(연구원), 이흥주(연구원),
박찬규(책임연구원)