

# 반도체 광촉매의 제조 및 개선 기술



최 원 용(포항공과대학교 환경공학부)

- '84 - '88 서울대학교 공업화학과(학사)
- '88 - '90 포항공과대학교 화학과(석사)
- '91 - '96 California Institute of Technology, Chemistry(박사)
- '96 - '98 NASA Jet Propulsion Laboratory, Postdoc
- '98 - 현재 포항공과대학교 환경공학부 조교수

## 1. 서 론

에너지 문제가 점차 심각해져 감에 따라 태양 에너지를 실제적으로 이용 가능한 형태의 에너지로 전환하려는 다양한 시도가 이루어져 왔다. 현재 빛에너지를 유용한 에너지원으로 전환하는 방법은 크게 세 가지로 나눌 수 있다. 자연의 광합성이 그 첫째로 지구상의 모든 생명을 지탱하는 근본 에너지원은 바로 이것이라 할 수 있다. 두 번째는 광전지(Photovoltaic cell)로 이는 빛 에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 장치이다. 현재의 광전지 제조기술은 상당히 진보된 수준에 도달하여 최대 25%의 입사 태양에너지를 전기에너지로 전환시킬 수 있다. 전세계적으로 청정 에너지원으로서의 광전지의 중요성은 날로 커지고 있으며 그 시장은 급속히 팽창하고 있다. 세 번째 방법으로 반도체 전극, 분말, 콜로이드 등을 빛에너지 흡수에 이용하는 광촉매를 들 수 있다. 1972년 후지시마(Fujishima)와 혼다(Honda)가  $TiO_2$ 를 이용하여 물을 수소와 산소로 분해한 이후 이 분야의 연구는 그 결과의 엄청난 잠재성으로 인해 폭발적으로 연구되었고 현재도 꾸준히 연구되고 있다. 반도체 광촉매는 빛을 흡수함으로써 생성된 공유띠 정공과 전도띠 전자가 계면에서 전자전이를 일으킴으로써 빛에너지를 화학에너지로 전환한다.

초기 광촉매 연구는 주로 태양에너지의 전환·저장에 관련된 일들이 주종을 이루었으나 점차 다른 분야로의 성공적인 응용 사례가 보고되기 시작하였다. 태양에너지를 화학연료로 전환하는 주 분야의 연구실적이 담보 상태에 빠진

반면 타 분야, 특히 오염된 물이나 공기의 정화에 광촉매를 이용하는 분야가 각광을 받고 있는데 최근에는 오히려 이러한 환경문제로의 응용이 광촉매의 주 연구 영역이 될 정도로 활발하다. 본고에서는 반도체 광촉매의 원리와 종류를 개관하고 반도체 광촉매의 제조 및 개선기술에 관한 국내외 기술동향을 살펴보기로 하겠다.

## 2. 개요

### 2.1 광촉매의 정의

'광촉매'란 용어는 매우 광범위하게 사용되고 있어서 만족스럽고 일치된 정의를 찾아보기가 힘들다. '광촉매' 용어 자체는 '빛이 촉매로 작용'하는 것 같은 어감을 주기도 하지만 사실은 '광반응을 가속시키는 촉매 (catalyst of photoreactions)'를 지칭할 때 사용된다. 이는 매우 넓은 의미의 정의로서 '광촉매'가 되기 위해서는 일반적인 '촉매'로서의 조건을 만족시켜야 함을 암시한다. 즉, 광촉매는 반응에 직접 참여하여 소모되지 않아야 하며 기존의 광반응에 다른 메카니즘 경로를 제공하여 반응속도를 가속시킨다. '광감응체' (photosensitizer)란 용어가 '광촉매' (photocatalyst)란 용어와 뚜렷한 구별 없이 동일한 의미로 쓰이는 경우가 많으나 주로 '광감응체'가 좀더 넓은 의미를 내포한다. 빛을 직접 흡수하여 다른 분자의 반응에 영향을 미치는 경우만을 '광감응체'라고 하지만 '광촉매'는 촉매가 직접 빛을 흡수하지 않는 경우도 포함한다. 혹은 전체 광반응의  $\Delta G > 0$ 인 경우를 '광감응 반응',  $\Delta G < 0$ 인 경우를 '광촉매 반응'으로 구분하기도 한다. 이러한 정의에 따르면 유기 물질을 광분해시키는 데 사용되는 산화물계 반도체 물질은 '광촉매'로 분류되나 동일한 반도체 물질이 물의 광분해 반응을 비롯한 여러 화학연료 광합성 반응에 사용될 경우 광촉매가 아닌 '광감응체'라고 불려야만 옳다. 본 글에서는

두 경우를 구분하지 않고 모두 '광촉매'라고 칭하기로 한다. 광촉매는 분자 상태로 용액 중에 존재하는 균일계 광촉매(예: 각종 전이금속 착물)와 주로 반도체 물질로서 매질에 입자상으로 분산되어 있는 불균일계 광촉매로 분류할 수 있는데 본 글에서는 불균일계 광촉매만을 대상으로 다루기로 한다.

### 2.2 반도체 광촉매의 원리

불균일계 광촉매는 대부분 반도체 물질이다. 반도체는 무기 고체화합물로서 이의 광화학적 활성을 설명하기 위해서는 우선 고체물질의 전자구조를 설명할 때 흔히 사용되는 "띠 이론 (band theory)"을 도입할 필요가 있다.<sup>[1]</sup> 분자궤도 이론(molecular orbital theory)에 의하면 분자궤도(molecular orbitals)는 원자궤도(atomic orbitals)들의 선형 결합에 의해 표현될 수 있으며 구성 원자의 수가 증가할수록 분자궤도 간의 에너지 차이가 줄어든다. 고체를 구성하는 원자는 무수히 많으므로 분자궤도 간의 에너지 차이는 무시할 만큼 작아져서 결국 연속적인 에너지의 띠(band)를 형성한다. 이렇게 하여 형성된 띠와 띠 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠간격(band gap,  $E_g$ )이 존재한다. 그림 1에 반도체의 에너지 띠구조를 간략히 나타내었

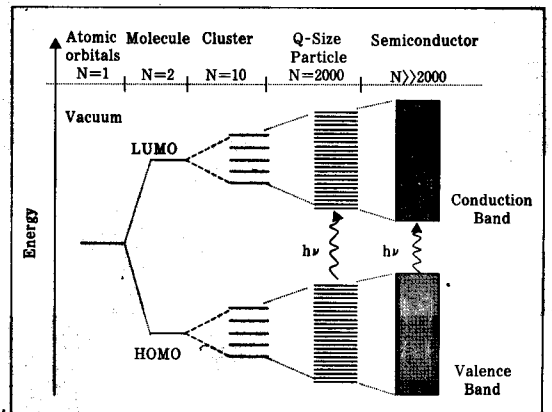


그림 1. 반도체의 에너지 띠구조

다. 반도체의 에너지 띠 중 전자에 의해 가득 차게 점유된 가장 높은 에너지의 띠를 공유띠 (valence band, VB), 전자에 의해 점유되지 않은 가장 낮은 에너지의 띠를 전도띠(conduction band, CB)라고 한다.

공유띠와 전도띠의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 공유띠 가장자리 (valence band edge,  $E_{vb}$ )와 전도띠 가장자리 (conduction band edge,  $E_{cb}$ )라고 부르며 이들의 차이 ( $E_{cb} - E_{vb}$ )가 띠간격 에너지,  $E_g$ 에 해당한다.

반도체에 빛이 조사될 경우, 그 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자( $h\nu \geq E_g$ )가 흡수되어 공유띠에서 전도띠로 전자여기(electron excitation)를 일으키고 이때 공유띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자가 생성되는데 이를 전자-정공쌍 생성(electron-hole pair generation)이라고 한다.  $TiO_2$ 와 같이 띠간격이 큰 반도체는 짧은 파장의 빛만을 흡수하고 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선을 흡수하지 못하는 반면, Si와 같이 띠간격이 작은 반도체는 가시광선을 흡수하여 여기될 수 있다. 이러한 반도체의 광여기(photoexcitation)는 빛에너지가 전기나 화학에너지로 전환되는 첫 번째 단계이다. 그림2에 보인 바와 같이 금속도 빛을 흡수하여 여기되나 전도띠 내의 에너지 준위가 연속적이어서 전자와 정공의 재결합이 엄청나게 빠르다. 이런 상황에서는 흡수된 빛에너지가 다른 형태의 에너지로 전환될 시간적 여지가 전혀 없다. 전자와 정공이 재결합할 때는 여분의 에너지가 다시 빛으로 방출되거나(fluorescence), 격자 진동(lattice vibration)의 열에너지로 변환된다. 그러나 반도체의 경우 에너지 띠간격이 존재하여 양쪽 띠 가장자리에 위치한 전자와 정공의 빠른 재결합을 막아준다.

결과적으로 반도체내의 전자와 정공의 일부는 재결합을 피해 표면으로 이동할 수 있을 만큼 충분히 긴 lifetime을 가지며 반도체의 표면에 흡착된 적절한 전자주개(electron donor) 분자(D)

나 전자받개(electron acceptor) 분자(A)가 존재할 경우 전자 전이를 일으킨다. 이와 같은 반도체 광촉매(SC)를 이용한 광산화·환원 반응의 일반적 경로를 아래 반응식으로 나타내었다.

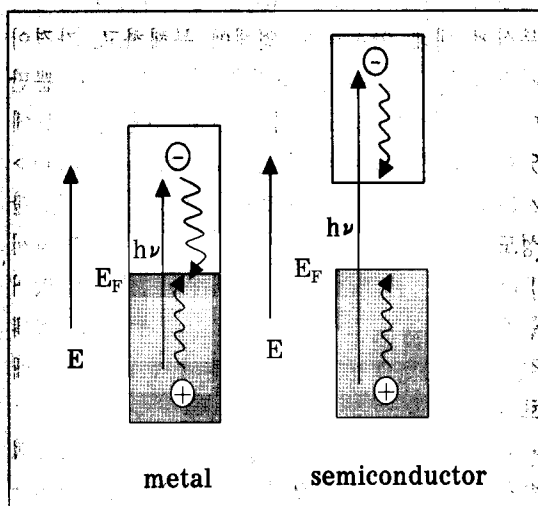
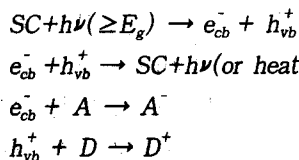


그림 2. 금속과 반도체의 빛과의 interaction 비교

### 2.3 반도체 광촉매의 종류

#### 2.3.1 금속산화물

현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서  $TiO_2$ (3.2eV),  $WO_3$ (2.8eV),  $SrTiO_3$ (3.2eV),  $\alpha-Fe_2O_3$ (2.2eV),  $SnO_2$ (3.5eV),  $ZnO$ (3.2eV) 등이 있다. 또한, 금속황화물 계통인  $CdS$ (2.4eV),  $ZnS$ (3.6eV),  $MoS_2$ (1.2eV) 등도 반도체 광촉매로서 연구되고 있다. 팔호 안의 값은 띠간격,  $E_g$ 를 나타낸다. 앞에서 기술하였듯이 일반적으로 반도체 광촉매가 가져야 할 조건은 산화·환원시키고자 하는 물질의 산화·환원 전위가 띠간격 영역안에 존재해야 한다는 점과 장시간 광반응 중에도 안정해야 한다는 것이다. 이

런 점으로 볼 때 금속황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물 ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\delta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다.<sup>[2]</sup> ZnO의 경우 용액 속에 존재할 때 ZnO 표면에서 Zn(OH)<sub>2</sub>를 형성하여 일정 시간 후에는 비활성화되고 산에 약한 단점이 있다.<sup>[3-5]</sup> 반면 TiO<sub>2</sub>는 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며, 인체에 무해하고, 가격이 저렴하다는 경제적인 강점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 TiO<sub>2</sub>(anatase) > TiO<sub>2</sub>(rutile) > ZnO > ZrO<sub>2</sub> > SnO<sub>2</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로, TiO<sub>2</sub>가 가장 큰 활성도를 보이고 있다. 이러한 여러 가지 측면에서 TiO<sub>2</sub>는 광촉매로서 우수한 특성을 지니고 있어 현재까지 가장 광범위하게 사용되고 있고 실제적 응용 측면에서는 TiO<sub>2</sub>가 거의 유일한 광촉매로 인식되고 있다.

TiO<sub>2</sub>는 실험실에서 sol-gel 법에 의해 비교적 손쉽게 합성될 수 있으며 상업적으로는 Degussa社의 P-25가 광촉매로서 가장 널리 사용되고 있다. P-25는 다른 상업 brand의 TiO<sub>2</sub>에 비하여 일반적으로 높은 광활성을 보이고 있어 광촉매 반응을 테스트하는데 있어 거의 표준 광촉매 물질처럼 인식되고 있다. P-25는 비다공성 입자로, 결정 구조는 anatase와 rutile이 대략 7:3의 비율 이루며, BET 표면적은 55±15m<sup>2</sup>/g이고, 평균 입자의 크기는 30nm에 0.1 $\mu$ m의 지름을 가진 집합체를 이루고 있다.

### 2.3.2 페로프스카이트(Perovskite) 화합물

물을 분해하여 산소와 수소를 생성시키는 반응에 있어서, 최근 TiO<sub>2</sub> 반도체 광촉매보다 활성이 매우 우수한 층상구조의 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매가 개발되었다.<sup>[6, 7]</sup> 층상구조의 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매는 기존의 산화물 반도체(TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>)들과 다른 구조의 반응 활성을 가지고 있는 것이 특징이며, 매

탄올과 같은 정공 소비제를 첨가할 경우 수소 발생속도는 매우 높게 나타난다. 층간을 이용하여 물을 산소와 수소로 분해하는 새로운 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매의 발견은 광촉매 연구분야에 활력소가 되고 있다.<sup>[8-10]</sup>

이온 교환이 가능한 층상 구조를 가진 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>에 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 전구체를 담지시켜 산화·환원 처리하면 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매의 상층에 약 5 Å의 Ni가 도입되어 지고, 하층에는 Ni가 도입되어 있지 않는 구조를 형성한다.<sup>[7, 11]</sup> UV광이 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매에 조사되어지면, 광촉매는 UV광을 흡수하여 e<sup>-</sup>와 h<sup>+</sup>를 생성한 다음 서로 다른 성질을 가진 두 층에서 물을 분해하는데, 상층에서는 Ni로 이동한 e<sup>-</sup>와 물이 반응하여 수소가 발생하고 하층에서는 물과 h<sup>+</sup>이 반응하여 산소가 생성된다. K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매는 기존의 물분해 산화물 광촉매와는 다른 활성위치, 즉 층간에서 산화·환원 반응을 발생시키며 그 성능이 훨씬 우수하다. 대표적인 페로프스카이트 광촉매는 Niobium계 층상 화합물이며 그 종류로는 KLa<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, PbLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CsLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KCa<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, RbCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, CsCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, KSr<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, KCa<sub>2</sub>NaNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 등이 있다.<sup>[12]</sup>

### 2.3.3 제올라이트 광촉매(Zeolite photocatalyst)

제올라이트는 미세 다공질 결정성 무기물로서 여러 가지 크기의 유기분자들과 착물을 이루거나, 흡수할 수 있다. 그 입자의 크기는 0.1~10 $\mu$ m이며, 규칙적이며 주기적인 채널과 동공을 가지고 있다. 유기물과 제올라이트가 착물을 형성할 때 제올라이트 결정의 내부와 외부에 모두 형성될 수 있다. 제올라이트 내부에 착물을 형성한 경우는 guest 물질이 채널이나 동공으로 확산되어 일어나며 크기와 모양이 선택적이다.<sup>[13-15]</sup>

제올라이트를 활용하는데 가장 중요한 역할을 하는 것은 전하를 띠거나 중성 화학종을 선택적으로 제올라이트의 빈 공간에 넣을 수 있다는 특이한 구조 때문이다. 즉, 제올라이트는 SiO<sub>4</sub>와

$\text{AlO}_4$ 의 사면체가 삼차원 공간 내에서 서로 산소를 공유하면서 다양한 구조가 생성되는데, 이때 각  $\text{AlO}_4$ 로 인하여 하나의 음전하가 생성된다. 이러한 사면체가 연결되는 방법에 의하여 선형 혹은 유사선형구조를 갖는 4.2~7.4Å 크기의 채널이 형성되거나 직경 6.4~12Å인 주머니(cage) 모양의 구멍과 2.3~13Å 크기인 창(windows)이 형성된다. 제올라이트의 골격을 구성하는 원소인 Al과 Si을 Ga, Ge, B, P 및 여러 전이 금속 등의 다른 원소로 대체함으로써 소위  $\text{AlPO}_4$ 나 SAPO 계열의 분자체가 합성 보고되었으며, 다양한 종류의 원자, 이온으로부터 금속-금속 복합물(cluster), 배위화합물 및 유기 금속화합물 등을 제올라이트의 동공 내에 들어 세울 수 있다.

최근 제올라이트 동공 내에 광활성을 갖는 guest 물질을 포접하여 빛을 조사하면 선택적 광촉매 반응을 일으킬 수 있다는 연구가 보고되고 있다. 제올라이트 구조 내에서의 광여기 전자전달 과정은 host와 guest 사이의 구조적 관계 및 화학적 상호작용, Si : Al비, 교환 가능한 양이온의 전하와 위치, 전자주개-받개 역할을 하는 구조적 결합, 전하분포에 의한 전자장 구배 등 여러 가지 인자들의 영향을 받는다. 제올라이트 광촉매를 이용한 물분해 반응, 이산화탄소 환원 반응 등이 시도되고 있지만 아직은 효율이 매우 낮은 단계이다.

### 3. 국내외 제조 및 개선 기술 개발 현황

#### 3.1 반도체 광촉매 제조 기술

무기 재료공학적 측면에서 미세한 입자나 분말을 제조하는 방법은 크게 두 가지 방법으로 대별된다.

분할법 - 큰 덩어리를 곱게 분할하는 방법으로 크기 감소과정(size reduction process) 또는 파쇄 과정(breaking down process)으로 불리기도 한다.

조립법 - 작은 입자를 키워서 크게 하는 방법으로 입자 성장과정(particle growth process) 또는 build-up process로 불리기도 한다.

조립법은 이온 또는 분자로부터 시작하여, 이것을 크게 키우는 것으로서, 여러 가지 유효한 방법이 개발되었고, 원하는 특성을 지닌 미세분말 및 입자를 얻기가 분할법보다 용이하고 제어가 가능하므로 널리 쓰이고 있다.

반도체 광촉매를 포함한 금속 산화물들의 제조기술 및 합성법은 조립법을 이용한 것으로 크게 액상과 기상 제조법으로 구별되어진다. 액상에서의 합성법은 다시 침전법, 균일침전법, 졸-겔법(sol-gel method), 용매증발법 등으로 분류될 수 있다. 기상으로부터의 합성법은 증발/응축법, 기상합성법, 화학증착법, 기상산화법, 기상분해법, 기상환원법 등이 있다.

#### 3.1.1 액상 반도체 광촉매 제조기술

반도체 광촉매를 액상에서 제조하는 방법은 주로 sol-gel법이다. Sol-gel법은 출발물질을 가수분해/중·축합반응을 시켜 1 $\mu\text{m}$ 크기 이하인 콜로이드 입자가 분산되어 있는 sol 상태의 화합물로 만든 후 이 입자들이 3차원적으로 결합된 망목구조를 갖는 gel을 형성시킨 다음 calcination 또는 pyrolysis하여 산화물 또는 복합산화물을 만드는 방법이다. Sol-gel법의 출발원료는 가용성의 알콕사이드(alkoxide), 염, 산화물, 수산화물 및 착물들이 있지만<sup>[16]</sup> 이중 가장 보편적으로 사용되고 있는 것은 알콕사이드이다. 금속알콕사이드는 쉽게 가수분해되고 연이어 중합되어 gel을 형성한다. 금속알콕사이드는 일반적인 유기용매에 잘 녹고, 입자 성장시 화학반응에 의한 속도조절이 가능하다.<sup>[17]</sup> 금속알콕사이드의 가수분해에 의하여 금속산화물을 합성하는 연구는 1960년대 Mazdiyasn이 이끄는 Air Force Material Lab.에서 99.95% 순도 이상의 금속산화물 합성을 목적으로 연구가 시작되었다. 그 이후 1968년에 Stober, Fink, Bohn (SFB법)은 TEOS

(Tetraethyl orthosilicate)를 알콜 용매중에서 암 모니아수와 반응시켜 단분산 구형 SiO<sub>2</sub> 미립자를 얻는데 성공하였다. 그 후 SFB법에 따라 각종 금속알콕사이드로부터 응집이 없는 미립자를 얻기 위한 많은 연구가 계속되어 왔다.<sup>[18]</sup>

Sol-gel법을 이용하면 고도의 화학적 균질성을 가진 다성분의 분말을 얻을 수 있다. 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빨라 반응속도를 조절해야 하고, 또 가격이 비싼 점이 흠이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도 분포가 아주 균 일한 구형의 분말 입자를 합성할 수 있다. 여러 가지 반도체 콜로이드(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[19, 20]</sup>, WO<sub>3</sub><sup>[21]</sup>, ZnO<sup>[4]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[22-24]</sup>)가 sol-gel 법에 의해서 합성되어 그 특성이 연구되었다. 특히, TiO<sub>2</sub> 광촉매를 실험실에서 합성하여 사용하는 경우 대부분이 sol-gel 법에 의해 만들어지며 출발물질로는 TiCl<sub>4</sub>나 Ti(OCH(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>가 주로 사용된다.

### 3.1.2 기상 반도체 광촉매 제조기술<sup>[25]</sup>

기상에서의 분말제조법은 대개 증발 응축법(승화법), 기상합성법, 기상산화법, 기상분해법으로 나뉜다.

#### (1) 증발·응축법

초미립자를 만드는 이 방법은 원리적으로 진공증착장치와 같다. 장치내를 10<sup>-5</sup>torr 이하의 진공으로 배기한 다음에 Ar이나 He의 고순도 불활성 가스만으로 또는 불활성 기스와 반응가스의 혼합가스로 일정 압력(0.1내지 수십 torr)까지 채운 다음, 시료 즉 Zn과 같은 증기압이 큰 금속을 넣은 알루미늄 도가니를 저항선으로 가열하면, 시료가 용해하고 증발하면서 ZnO 입자가 발생한다. 이렇게 만들어진 초미립자는 용기내의 벽에 응축 부착하며 이를 솔이나 전기 집진기 등으로 포집한다. 시료의 가열방식에는 도가니 가열 이외에 고주파 유도 가열, 아크(Arc)방전, 플라즈마 제트, 전자 beam, CO<sub>2</sub> laser 등이 있다. 이 방법으로 ZnO와 기타 산화물, 질화물, 황화

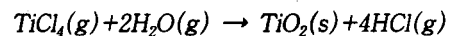
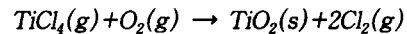
물 등을 얻을 수 있다.

#### (2) 기상합성법

이 방법은 휘발하기 쉬운 금속염화물, 수소화물 등의 화학반응을 이용하여 탄화물, 질화물 등의 비산화물계의 미분말을 만든다. 출발물질 중, 상온에서 기체인 것은 그대로, 액체인 것은 carrier gas로 증기를 유도하여, 고체인 것은 가열에 의하여 기화시켜서, 반응가스와 화학반응을 일으키게 함으로써 분말을 얻는다.

#### (3) 기상 산화법

증기압이 높고, 반응성이 비교적 큰 휘발성의 염화물(AlCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> 등) 또는 옥시 염화물(Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, FeOCl 등)의 기체를 수증기와 산소, 또는 CO와 O<sub>2</sub>의 산화 분위기 중에서 분해하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 얻는 방법으로 산소 분해법이라고도 한다. 이 방법으로 99.9% 이상의 고순도의 미분말을 얻을 수 있다. TiO<sub>2</sub>의 미분말을 이 방법으로 합성하는 기본 반응식은 다음과 같다.



광촉매로 널리 쓰이고 있는 Degussa사의 P25 TiO<sub>2</sub>는 이와 같은 방법으로 제조되고 있다.

#### (4) 기상 분해법

휘발성의 금속이온의 산소산염 또는 유기화합물을 열분해하여 산화물을 석출시키거나, CO/H<sub>2</sub>의 환원분위기에서 환원시켜 기상에서 저급 산화물이나 탄화물 또는 금속을 석출시키는 방법이다. 먼저 것을 기상 열분해, 나중 것을 기상 환원이라고 한다.

## 3.2 반도체 광촉매의 개선기술

광촉매 반응 연구에서 가장 활발한 분야 중

하나가 태양광, 즉 가시광선을 이용할 수 있는 시스템의 개발과 높은 광효율을 갖는 반도체 광촉매의 개발이다.<sup>[26-29]</sup> 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 일반적으로 띠틈격이 커서 가시광선을 흡수하지 못한다. TiO<sub>2</sub> anatase의 경우 띠틈격 3.2eV에 해당하는 파장 388nm 이하의 빛만을 흡수하여 광활성을 보인다. 이는 태양광 에너지의 아주 작은 부분만을 이용할 수 있음을 의미한다. 광촉매 반응의 효율은 일반적으로 매우 낮아서 몇%를 넘지 못한다. 이는 반도체 격자 내에서의 빠른 전자-정공쌍의 재결합에 기인한다.

반도체 개질은 위와 같은 반도체 광촉매의 제한을 극복하고자 하는 목적으로 다양한 방법들이 시도되어 왔다. 현재까지 반도체 광촉매의 개질 연구는 주로 세 가지 방면에서 연구되어졌다. (1) 전자-정공의 분리를 증가시켜 재결합을 막아 광촉매의 효율을 향상시키고, (2) 가시광선에 의해 활성을 나타내도록 반도체의 띠틈격을 좁히며, (3) 특정 생성물의 선택도나 수율을 증가시킨다. 이들은 크게 반도체 표면의 금속도금(metalization on semiconductor), 복합 반도체 광촉매(composite or coupled semiconductor), 전이 금속 도핑(transition metal doping), 표면 감광용(surface sensitization) 기술 등으로 나눌 수 있다.

가시광 이용 연구는 주로 염료 분자를 감광제(sensitizer)로 이용하여 sensitized 광촉매를 제조하는 일이 많이 되어 왔으며 최근에는 이를 이용한 습식 태양 전지 연구가 좋은 성과를 보이고 있다. 전이금속 도핑에 의해서도 반도체의 가시광선 흡수율을 높일 수 있다. 한편, 광촉매의 효율을 높이기 위하여 전하쌍 재결합 속도를 늦추고 계면에서의 전자전이 속도를 높이는 다양한 방법들이 연구되어 왔다. 전이금속 도핑 연구는 이와 같은 시도의 대표적 사례라고 할 수 있다. 반도체 표면에 Pt, Pd과 같은 귀금속을 도금하는 기술이나 다른 종류의 반도체 입자를 접합하여 복합 반도체를 제조하는 기술, 표면착물을

반도체에 지지하는 기술 등도 전하쌍 재결합 속도를 늦추고 광촉매의 광효율을 높이는 연구라고 할 수 있다.

### 3.2.1 반도체 표면의 금속 도금(Semiconductor Metallization)

반도체 표면에 귀금속을 도금하여 광촉매 반응의 속도를 증가시키거나, 반응생성물을 변화시킬 수 있다. 금속이 도금된 광촉매는 전자-정공쌍이 생성된 후, 전자가 금속으로 이동하여 전자-정공의 재결합이 지연되며, 정공은 자유롭게 반도체 표면으로 이동해 산화 반응에 참여하게 된다.[그림 3]

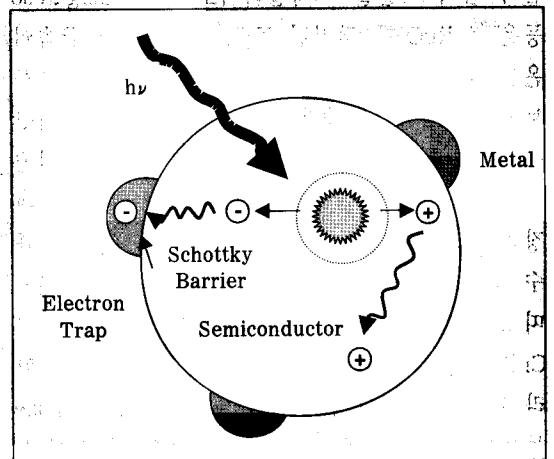


그림 3. 표면 도금을 통한 반도체 광촉매의 개선

금속 담지 반도체 광촉매는 주로 물분해 반응에 응용되기 위해서 개발되어졌다. 대표적인 금속 담지 반도체 광촉매는 Pt/TiO<sub>2</sub>로서 순수한 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 물분해 반응에 거의 활성이 없는 반면 Pt/TiO<sub>2</sub>는 비교적 높은 물분해 효율을 보인다. 그러나, 이와 같은 금속 담지 광촉매를 이용한 물의 광분해 반응은 금속 상에서의 역반응(2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>=2H<sub>2</sub>O)으로 인해서 효율이 떨어지므로 메탄올과 같은 희생시약을 정공 소비제로 첨가하는 것과 같이 역반응을 억제함으로써 양자수율을 증가시키는 연구가 수행되어 왔다.<sup>[30-38]</sup> 이

외에도 SrTiO<sub>3</sub>에 NiO를 함침시켜 만든 금속 담지 광촉매인 NiO-SrTiO<sub>3</sub>가 제조되었다. 현재 대표적인 물분해 광촉매 시스템은 SrTiO<sub>3</sub>/Pt/KOH이다. 이 광촉매 시스템은 SrTiO<sub>3</sub>에 백금을 담지시켜 촉매로 사용하고 이 촉매를 1 N의 KOH 수용액에 분산시킨 것으로 촉매의 비활성 없이 수소가 꾸준히 생성되어진다.<sup>[39]</sup> 이 광촉매는 흡수한 광에너지의 약 5%를 수소생성에 이용하는 것으로 보고되고 있다. 빛을 조사하지 않은 동안 생성된 수소와 산소가 줄어드는 것으로 관찰되었는데 이는 역반응에 의해 다시 물로 재결합하기 때문인 것으로 알려져 있다.

물분해 반응에 가시광을 이용하기 위해 많은 금속 담지 기술들이 개발되기도 했다. Borgarello 등은<sup>[40]</sup> RuO<sub>2</sub>가 담지된 TiO<sub>2</sub> 촉매에 Cr 금속이온을 담지했을 때 가시광을 이용할 수 있음을 보고하였다. Cr이 담지 되지 않은 촉매는 가시광에 전혀 활성을 보이지 않는 반면, Cr이 담지된 촉매는 가시광을 흡수하였고, 이때 최대 흡수파장은 450nm이었다. 이 결과는 Cr<sup>3+</sup>의 전자가 흡수된 가시광에 의해서 여기되면서 TiO<sub>2</sub>의 전도띠로 전이되기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 Cr을 담지한 촉매의 열처리 온도가 높아짐에 따라 가시광에 대한 흡수도가 증가하였다. Serpone 등은<sup>[41]</sup> TiO<sub>2</sub>에 Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup> 등의 금속을 각각 담지시킨 촉매를 제조하였고, 이들 촉매 모두 가시광 활성이 있음을 보고하였다. 이 금속이온들 중 Cr<sup>3+</sup>가 담지 되었을 경우 가시광 흡수도가 가장 우수하였으며 약 600nm에서 최대 흡수도를 보였다.

### 3.2.2 복합 반도체 광촉매 (Composite semiconductor photocatalysts)

복합 반도체 광촉매는 전하쌍의 분리효과를 증가시키고, 광에 의해 여기되는 에너지의 범위를 넓혀주는 작용을 한다는 점에서 매우 흥미로운 연구분야이다.

그림 4는 CdS-TiO<sub>2</sub> 복합반도체 시스템에서의

광여기 과정을 보여주고 있다. 이 경우 입사된 광에너지는 TiO<sub>2</sub>(3.2eV)부분을 활성화시키기에는 작지만, CdS (2.5eV)의 전자를 여기시키기에는 충분히 높다. 따라서, CdS의 공유띠에서 전도띠로 여기된 전자는 에너지 사면을 따라 TiO<sub>2</sub>의 전도띠로 이동하게 되고, CdS의 공유띠에 생성된 정공은 그대로 CdS에 남게된다.<sup>[42]</sup> CdS에서 TiO<sub>2</sub>로의 전자 이동은 전하의 분리 효과를 증가시켜 광촉매 반응의 효율을 향상시킨다. 이미 CdS-TiO<sub>2</sub> 시스템을 이용하여 methylviologen의 광환원 실험에서 양자수율이 거의 1에 다다른 결과를 얻은 바 있다.<sup>[43, 44]</sup>

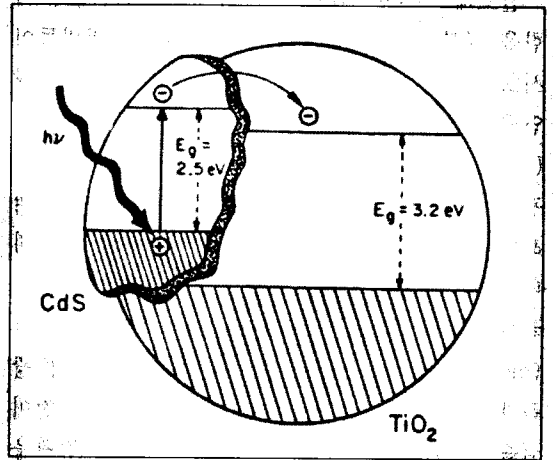


그림 4. 복합반도체 광촉매의 반응기작

복합 반도체 광촉매 역시 물분해 반응을 효과적으로 촉진시키기 위한 목적으로 다양하게 개발되었다. Kakuta 등은 물분해에 가시광선을 이용하기 위해 복합 반도체를 연구하였다.<sup>[45]</sup> Kakuta 팀은 Nafion이나 SiO<sub>2</sub>에 담지된 ZnS·CdS 광촉매에, 유리필터로 440nm 이상의 파장을 가진 빛만 조사하였을 때 물분해 활성이 있음을 보고하였다. 기존의 광촉매가 적당한 금속을 담지시켜야 비로소 가시광에 대한 활성을 보였다라는 점에서 볼 때, 이 촉매는 금속 담지 없이도 가시광의 활용이 가능하다는 점을 제시하였다는 점에서 의의가 크다. Sobczynski 등은 물분



해 반응에 「 $\text{CdS}/\text{SiO}_2+\text{Pt}/\text{TiO}_2+\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ 」 광촉매 시스템을 사용하였다. 가시광 흡수 결과 CdS의 전도띠에 생성된 전자가 상대적으로 띠간격이 큰  $\text{TiO}_2$ 의 전도띠로 입자간 전하이동을 하고 담지된 금속 Pt으로 이동한다. 이러한 일련의 전자 전달반응은 CdS에 생성된 전자와 정공을 효과적으로 분리해서 CdS의 광부식을 막는 역할을 할 뿐만 아니라, 결과적으로 물분해 활성을 높이는데 기여한다. Sato 등은 CdS와 ZnS의 복합 반도체를 제조하였는데, 역시 가시광 활성을 보이고 있다.<sup>[46]</sup> 사용된 복합 반도체 광촉매는  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 이고, 안정성을 높이기 위해서  $\text{Na}_2\text{S}$  희생시약을 사용하였다. Arora 등은  $\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  광촉매 역시 물분해 반응에 대한 가시광 활성이 존재함을 보고하였다.

### 3.2.3 전이금속 도핑(Transition metal doping)

반도체의 에너지 띠간격 사이에 산화 환원 전위를 갖는 금속이온을 도핑시킬 경우 이 금속이온은 격자내에서 전자 또는 정공의 trap site로 작용하여 전하쌍 재결합 속도를 변화시킬 수 있다. 반도체 광촉매 연구에서 흔히 이용되는 전이금속의 도핑 효과는 전자를 trapping하여 전자-정공의 재결합을 지연시키고자 하는 것이다. 몇몇 전이금속 이온이 전자-정공의 재결합을 지연시키며, 매우 적은 양이 도핑되었을 때만 효과를 나타내고, 많은 양이 도핑되었을 경우 오히려 역효과를 내는 것으로 알려져 있다. Fe(III)을 도핑한  $\text{TiO}_2$ 는  $\text{N}_2$ 와 methyl viologen의 광환원 반응에서 양자수율을 향상시키고 전자-정공의 재결합 속도를 늦추는 것으로 보고되었다. Ti(IV)의 원자가(valency)보다 높은 원자수를 가진 양이온을 도핑한  $\text{TiO}_2$ 는 그 광활성이 증가함을 보였다. 또한 순수한  $\text{TiO}_2$ 보다 넓은 파장대의 빛을 이용하기 위해 Fe원자의 함량이 0.1~50%까지 되는 Ti/Fe의 혼합 산화물이 제조되었다.<sup>[47]</sup> 이를 이용한 DCA(dichloroacetic acid)의 광분해가 연구되었는데 Fe의 함량이 2.5 atom%일때 광활성이

최대가 되었으며 순수  $\text{TiO}_2$ 보다 4배나 향상되었다.  $\text{TiO}_2$  구조 내의 철이온은 UV에 의해 생성된 전자-정공쌍의 재결합을 늦춰주는 것으로 생각되고 있다. 그러나  $\text{Cr}^{3+}$ 와 같은 dopant는 전자-정공의 재결합을 촉진시키는데, 이는 전이금속 자체가 재결합이 일어날 수 있는 acceptor와 donor를 생성하기 때문인 것으로 추정된다.

Hoffmann 교수 연구팀은 양자크기(quantum-sized)의  $\text{TiO}_2$  콜로이드에 여러 종류의 금속이온을 도핑하여 각각이 광화학적 반응에 미치는 영향을 연구하였다. 서로 다른 21개의 금속 이온이 양자 크기의  $\text{TiO}_2$ 에 도핑되었을 때의 클로로포름( $\text{CHCl}_3$ ) 광산화 반응과 사염화탄소( $\text{CCl}_4$ ) 광환원 반응에 미치는 영향을 보면 Fe(III), Mo(IV), Ru(III), Os(III), Re(V), V(IV), Rh(III)이  $\text{TiO}_2$ 에 0.5 atom% 도핑되었을 때 최대의 광활성을 보였다.<sup>[48, 49]</sup> Dopant 농도가 0.5 atom%를 넘어가면 광활성이 감소하였다. 여러 금속이온 중 Fe(III)가 도핑되었을 때 가장 큰 광활성을 보였다. 이러한 광활성의 증가는 일반적으로 금속이온 site가 전자를 trap하여 계면 전자 전이의 중계자로 작용하기 때문인 것으로 설명되고 있다.

반도체 광촉매에 금속이온을 도핑하여 광활성을 높이려는 연구는 광촉매 개선 방법 중 가장 흔히 찾아볼 수 있는 사례이다. 그러나 수많은 도핑 연구 사례들 간의 일치된 경향성을 찾아보기가 힘들다. 동일한 금속이온에 대하여도 서로 상반되는 연구 결과를 흔히 접할 수 있는데 이는 주로 시료를 제조하는 방법이 크게 다른데서 기인하는 것으로 생각되고 있다.

### 3.2.4 표면 광감응(surface sensitization)

광감응체를 반도체 표면에 화학적 혹은 물리적으로 흡착을 시키면 반도체 광촉매의 광여기를 효율적으로 일으킬 수 있고 이용 가능한 빛 에너지 파장이 넓어진다. 광감응체로는 보통 유기염료(methylene blue, phenosafrainin, rose

(Tetraethyl orthosilicate)를 알콜 용매중에서 암모니아수와 반응시켜 단분산 구형 SiO<sub>2</sub> 미립자를 얻는데 성공하였다. 그 후 SFB법에 따라 각종 금속알콕사이드로부터 응집이 없는 미립자를 얻기 위한 많은 연구가 계속되어 왔다.<sup>[18]</sup>

Sol-gel법을 이용하면 고도의 화학적 균질성을 가진 다성분의 분말을 얻을 수 있다. 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빨라 반응속도를 조절해야 하고, 또 가격이 비싼 점이 흠이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도 분포가 아주 균일한 구형의 분말 입자를 합성할 수 있다. 여러 가지 반도체 콜로이드(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[19, 20]</sup>, WO<sub>3</sub><sup>[21]</sup>, ZnO<sup>[4]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[22-24]</sup>)가 sol-gel 법에 의해서 합성되어 그 특성이 연구되었다. 특히, TiO<sub>2</sub> 광촉매를 실험실에서 합성하여 사용하는 경우 대부분이 sol-gel 법에 의해 만들어지며 출발물질로는 TiCl<sub>4</sub>나 Ti(OCH(CH<sub>3</sub>))<sub>4</sub>가 주로 사용된다.

### 3.1.2 기상 반도체 광촉매 제조기술<sup>[25]</sup>

기상에서의 분말제조법은 대개 증발 응축법(승화법), 기상합성법, 기상산화법, 기상분해법으로 나뉜다.

#### (1) 증발·응축법

초미립자를 만드는 이 방법은 원리적으로 진공증착장치와 같다. 장치내를 10<sup>-5</sup> torr 이하의 진공으로 배기한 다음에 Ar이나 He의 고순도 불활성 가스만으로 또는 불활성 기스와 반응가스의 혼합가스로 일정 압력(0.1내지 수십 torr)까지 채운 다음, 시료 즉 Zn과 같은 증기압이 큰 금속을 넣은 알루미늄 도가니를 저항선으로 가열하면, 시료가 용해하고 증발하면서 ZnO 입자가 발생한다. 이렇게 만들어진 초미립자는 용기내의 벽에 응축 부착하며 이를 솔이나 전기 집진기 등으로 포집한다. 시료의 가열방식에는 도가니 가열 이외에 고주파 유도 가열, 아크(Arc)방전, 프라즈마 제트, 전자 beam, CO<sub>2</sub> laser 등이 있다. 이 방법으로 ZnO와 기타 산화물, 질화물, 황화

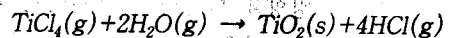
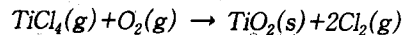
물 등을 얻을 수 있다.

#### (2) 기상합성법

이 방법은 휘발하기 쉬운 금속염화물, 수소화물 등의 화학반응을 이용하여 탄화물, 질화물 등의 비산화물계의 미분말을 만든다. 출발물질 중, 상온에서 기체인 것은 그대로, 액체인 것은 carrier gas로 증기를 유도하여, 고체인 것은 가열에 의하여 기화시켜서, 반응가스와 화학반응을 일으키게 함으로써 분말을 얻는다.

#### (3) 기상 산화법

증기압이 높고, 반응성이 비교적 큰 휘발성의 염화물(AlCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> 등) 또는 옥시염화물(Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, FeOCl 등)의 기체를 수증기와 산소, 또는 CO와 O<sub>2</sub>의 산화 분위기 중에서 분해하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 얻는 방법으로 산소 분해법이라고도 한다. 이 방법으로 99.9% 이상의 고순도의 미분말을 얻을 수 있다. TiO<sub>2</sub>의 미분말을 이 방법으로 합성하는 기본 반응식은 다음과 같다.



광촉매로 널리 쓰이고 있는 Degussa사의 P25 TiO<sub>2</sub>는 이와 같은 방법으로 제조되고 있다.

#### (4) 기상 분해법

휘발성의 금속이온의 산소산염 또는 유기화합물을 열분해하여 산화물을 석출시키거나, CO/H<sub>2</sub>의 환원분위기에서 환원시켜 기상에서 저급 산화물이나 탄화물 또는 금속을 석출시키는 방법이다. 먼저 것을 기상 열분해, 나중 것을 기상 환원이라고 한다.

## 3.2 반도체 광촉매의 개선기술

광촉매 반응 연구에서 가장 활발한 분야 중

성하기보다는 P25를 구입하여 쓰기를 선호하고 있다. 그러나 현재 흔히 사용되고 있는 반도체 광촉매 물질들은 모두 절대적으로 낮은 광효율을 극복하지 못하고 있으며 고효율의 새로운 광촉매 물질 개발이 절실한 실정이다. 또한 광촉매의 응용분야는 매우 다양해지고 있어 이에 부응하기 위해서도 계속해서 새로운 기능의 광촉매 물질이 개발되어야 한다.

실용적인 광촉매가 되기 위해서는 일반적으로 다음과 같은 조건들을 만족시켜야 한다. 첫째로 광반응에 대한 높은 양자수율을 보여야 한다. 산화물계 반도체를 이용하는 광촉매 반응의 양자수율은 대개의 경우 매우 낮아서 몇 % 미만이다. 이는 격자 내에서 전하쌍의 재결합이 계면에서의 전자전이 속도보다 훨씬 빠르는데 기인한다. 앞에서 기술한 다양한 광촉매 개선 기술들은 대부분 전하쌍 재결합 속도를 늦추고 양자수율을 높이기 위한 방법들이다. 둘째로 태양광 중의 가시광선을 흡수하여 광화학적 활성을 나타낼 수 있도록 적당한 띠틈격을 가져야 한다. 대부분의 산화물계 반도체 광촉매는 넓은 띠틈격을 가져 가시광을 흡수하지 못하는 치명적인 약점을 가지고 있다. 반도체 광촉매로 가장 널리 쓰이는  $TiO_2$ 는 3.0 eV의 띠틈격을 가진 반도체로서 태양에너지의 불과 5% 정도를 차지하고 있는 파장 400nm 이하의 자외선 빛에 의해서만 활성을 띠게 된다. 광촉매를 활성화시키기 위하여 자외선 램프를 사용할 경우 전력 소모와 램프 교체 및 관리에 상당한 운용 비용이 들게된다. 또한 자외선은 인체에 유해하므로 관리에 안전 문제가 뒤따른다. 따라서 광촉매 반응의 가장 이상적인 조건은 태양광 이용이라고 하겠다. 마지막으로 광촉매는 화학적·광화학적으로 안정하여 광반응 중에 분해되지 말아야 하며 널리 쓰이기 위해서는 가격이 저렴해야 한다.  $TiO_2$ 는 가시광 흡수 조건을 제외하면 대체적으로 이러한 조건들을 잘 만족시켜 주므로 광촉매로 가장 널리 사용되고 있다. 이상과 같이 반도체 광촉매 제조

개선 기술의 핵심은 가시광을 흡수하여 높은 광화학적 활성을 보이는 안정한 촉매 물질을 만드는 것으로 요약할 수 있다. 이 분야의 핵심 기술과 각 기술의 개발 방향을 아래와 같이 정리해 보았다.

#### 4.1 산화물계/비산화물계 광촉매 제조기술

반도체 광촉매는 액상 sol-gel법, 기상 합성법 등 여러 가지 방법으로 합성되어 왔다. 이에 관한 문헌들은 많이 찾아볼 수 있으며 앞으로도 이 분야의 연구는 꾸준히 진행될 것이다. 현재 이 분야 연구에서 주 관심사로 논의되고 있는 주제는 나노크기 광촉매 입자의 제조기술이다. 나노크기 입자는 비표면적이 극대화되고 물리·화학적으로 독특한 성질을 보여 주목의 대상이 되고 있다. 특히, 몇몇 반도체 나노 입자에서는 띠틈격이 넓어지는 '양자크기 효과'(quantum-size effect)가 관찰되는데 이는 곧 계면 전자 전이에 대한 열역학적 구동력을 증가시켜 광반응의 양자수율을 높인다. 반도체 광촉매 입자들의 양자크기 효과를 극대화시키는 방안도 연구되어야 할 것이다. 또한 요즘 mesoporous 물질에 관한 연구가 활발한데 mesoporous 광촉매를 합성하여 그 광활성을 측정하는 연구도 앞으로 수행되어야 할 전망있는 과제이다.

#### 4.2 기존의 광촉매 개선 기술

앞에서 설명한 다양한 기술들(금속이온 도핑, 금속 도금, 표면착물, 복합 반도체 등)이 이 범주에 속한다. 대부분의 경우 산화티타늄( $TiO_2$ ) 촉매를 기본으로 이를 변형하여 광효율을 높이는 것에 초점을 맞추고 있다. 이 분야에 관한 연구는 수많은 문헌에서 찾아볼 수 있음에도 불구하고 광촉매의 효율을 획기적으로 개선시키는 만족할 만한 방법은 찾아보기 힘들다. 각각의 개선 기술들은 대개 특정한 반응 시스템에서의 효과만

을 시험하여 보고되고 있으며 학문적인 흥미 이상으로 발전되는 예가 흔치 않다. 물론, 특정 개선 기술이 광촉매의 다양한 기능성을 모두 향상시키는 결과는 기대하기 힘들다. 앞으로 이 분야 연구는 광촉매의 응용분야에 따른 특정 기능성 향상에 초점을 맞추어 진행되어야 할 것이다.

#### 4.3 고효율의 새로운 광촉매 제조 기술

이는 기존의 광촉매와는 다른 새로운 개념의 광촉매 제조기술을 의미한다. 요즘 물분해 광촉매로 관심을 끌고 있는 층상 구조의 페로프스카이트계 화합물, 제올라이트 광촉매 등이 이 범주에 속한다고 할 수 있다. 기존의 산화물계 반도체 광촉매는 널리 쓰이고 있음에도 불구하고 양자수율을 높이는데 근본적인 한계를 가지고 있다. 광촉매 연구의 도약을 위해서는 전혀 새로운 개념의 고효율 광촉매의 출현이 절실히 요구되고 있다. 광촉매 연구 중 가장 창의적인 아이디어를 필요로 하는 분야이다.

#### 4.4 가시광 이용 가능 광촉매 제조 기술

좁은 띠틈간격을 가지는 반도체는 가시광선을 흡수할 수 있으나 일반적으로 화학적, 광화학적으로 불안정하다. 넓은 띠틈간격의 산화물계 반도체는 안정하나 가시광선을 흡수하지 못한다. 따라서 대부분의 가시광 광촉매는 산화물계 광촉매 표면에 광감응 분자를 지지시켜 만든다. 그러나 이 경우 광감응 분자의 안정성이 문제가 되며 오랜 시간 동안 빛에 조사될 경우 광감응 분자 자체가 광분해 된다. 광화학적으로 안정한 내구성 있는 광감응 시스템을 개발하는데 노력이 기울여져야 할 것이다.

#### 4.5 광촉매 코팅 기술

대부분의 광촉매 응용기술은 광촉매 콜로이드

나 분산된 입자를 이용하는 것이 아니라 지지체에 코팅된 광촉매를 이용한다. 지지체로 사용되는 물질은 유리, 세라믹, 금속, 플라스틱 등 매우 다양하다. 지지체에 내구성 있는 광촉매 필름을 코팅하는 기술은 실제적 광촉매 응용에 필수적이다. 지지체에 코팅된 광촉매가 물이나 공기 중의 오염물질을 분해·제거하는 광반응기 내에 설치되면 광촉매의 분리·수거 공정이 불필요하다.  $TiO_2$ 의 자정 작용, 살균 작용을 이용한 위생 제품의 개발, antifogging 성질을 갖는 초친수성  $TiO_2$  박막 제조도 내구성있고 미려한 코팅 기술의 확보가 핵심이다. 특히, 나노크기의 광촉매 입자로 박막을 제조하는 기술은 담지된 광촉매의 표면적을 극대화시킨다는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Cox, P.A. The Electronic Structure and Chemistry of Solids : Oxford Science Publications, Oxford, 1986.
- [2] S. Pehkonen, R. Siefert, S. Webb, M.R. Hoffman : Environ. Sci. Technol., 26, 2056, 1993.
- [3] E.R. Carraway, A.J. Hoffman, M.R. Hoffman : Environ. Sci. Technol., 28, 786-793, 1994.
- [4] D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffman : J. Phys. Chem., 91, 3789-3798, 1987.
- [5] J.K. Burdett : Inogr. Chem., 24, 2244, 1985
- [6] K. Domen et al : J. Chem. Soc. Chem. Commun., 356, 1986.
- [7] K. Kudo, K. Domen : J. Catal., 111, 67, 1988.
- [8] J. Yoshimura et al : Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2439, 1995.
- [9] Y. Ebina et al : Chem. Mater., 8, 2534, 1996.

- [10] T. Takata and K. Domen : Chem. Mater., 9, 1063, 1997.
- [11] K. Kudo et al : J. Catal., 120, 337, 1989.
- [12] T. Tanaka, K.N. Kondo and K. Domen : J. Mat. Res. Soc., in Press.
- [13] S.L. Suib : Chem. Rev., 93, 803, 1993.
- [14] K.B. Yoon : Chem. Rev., 93, 321, 1993.
- [15] V. Ramamurty, D.R. Corbin and D.F. Johnston : Chem. Commun., 1213, 1989.
- [16] N. Nogami, Y. Moriya : Yogyo-Kyokai-Shi, 87, 37, 1979.
- [17] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, P.D. Gaur : Metal Alkoxides, Academic Press, New York, 1978.
- [18] L.L. Hench, J.K. West : Chem. Rev., 90, 33-72, 1990.
- [19] R.D. Stramel, J.K. Thomas : J. Colloid Interface Sci, 110, 121, 1986.
- [20] J.H.G. Penners, L.K. Koopal : Colloids Surf. 19, 337, 1986.
- [21] H. Suda, J. Iami : J. Colloid Interface Sci, 14, 204, 1985.
- [22] D. Duonghong, J. Ramsden, M. Gratzel : J. Am. Chem. Soc. 104, 2977, 1982.
- [23] D. Bahenmann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel : J. Phys. Chem. 88, 709, 1984.
- [24] D. Bahenmann, A. Henglein, L. Spanhel : Faraday Discuss. Chem. Soc. 78, 151, 1984.
- [25] 김종근, 무기재료원료공학, 반도출판사, pp.388-398, 1985.
- [26] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, eds. : Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [27] D.F. Ollis : Environ. Sci. Technol. 19, 480, 1985.
- [28] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone : Environ. Sci. Technol., 25, 1523, 1991.
- [29] R.W. Matthews : J. Phys. Chem., 91, 3328, 1987.
- [30] S. Sato, J.M. White : J. Catal. Soc., 102, 7206, 1980.
- [31] D.E. Aspnes, A. Heller : J. Phys. Chem., 87, 4917, 1983.
- [32] S.C. Tsai, C.C. Kao : J. Catal., 79, 451, 1983.
- [33] K. Yamaguti, S. Sato : J. Phys. Chem., 89, 5510, 1985.
- [34] J. Kiwi, M. Gratzel : J. Phys. Chem., 88, 1302, 1984.
- [35] D.N. Furlong, D. Wells, W.H.F. Sasse : J. Phys. Chem., 89, 1922, 1985.
- [36] K. Watanabe, K. Ichimura, N. Inoue, I. Matsuura : J. Phys. Chem., 90, 866, 1986.
- [37] A. Sobczynski et al : J. Phys. Chem., 91, 3316, 1987.
- [38] S. Sato : J. Chem., 12, 859, 1988.
- [39] N. Serpone, E. Pelizzetti : In "Photocatalysis: Fundamentals and Applications", 1st, John Wiley & Sons, New York, p.292, 1989.
- [40] E. Borgalleo, J. Kiwi, M. Gratzel, E. Pelizzetti : J. Am. Chem. Soc., 104, 2996, 1982.
- [41] N. Serpone, N. Lawless, D. Disdier : Langmuir, 10, 643, 1994.
- [42] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates : Chem. Rev., 95, 735-758, 1995.
- [43] K.R. Gopidas, M. Bohorquez, P.V. Kamat : J. Phys. Chem., 94, 6435, 1990.
- [44] L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein : J. Am. Chem. Soc., 110, 1216, 1988.
- [45] N. Kakuta, K.H. Park, M.F. Finlayson : J. Phys. Chem., 89, 732, 1985.
- [46] T. Sato, K. Masaki, K. Sato : J. Chem. Tech, Biotechnol., 67, 339, 1996.

- [47] B. Bockelmann, R. Goslich, D. Bahnemann : In Solar Thermal Energy Utilization, 6, 397-429, 1992.
- [48] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann : Chem. Rev., 95, 69, 1995.
- [49] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffman : J. Phys. Chem., 98, 13669, 1994.
- [50] B. O'Regan, M. Gratzel : Nature, 353, 737, 1991.