

제올라이트 광촉매 (Photocatalysis by Zeolite)



박 상 언
(한국화학연구소 공업촉매연구실)

- '75 - '88 서울대 응용화학과(학사)
- '77 - '81 한국과학기술원 화학과(석·박사)
- '77 - '84 전엔지니어링연구소 차장
- '84 - '86 미국 Texas A&M대 화학과 Research Associate
- '87 - 현재 한국화학연구소 화학기술연구단 책임연구원



이 철 위
(한국화학연구소 공업촉매연구실)

- '80 서강대 화학과(학사)
- '83 서강대 화학과(석사)
- '89 서강대 화학과(박사)
- '90 - '93 미국 Texas Houston대 화학과(Post-doc)
- '93 - 현재 한국화학연구소 화학기술연구단 책임연구원



김 대 성
(한국화학연구소 공업촉매연구실)

- '95 고려대 화학과(학사)
- '95 - '97 한국화학연구소-고려대 (이학석사)
- '97 - 현재 한국화학연구소-고려대 (박사과정)

1. 서 론

광반응은 자연에서 흔히 볼 수 있는 하나의 현상으로 학문적인 관점에서 빛과 물질 사이에서 발생하는 물리학, 화학, 생물학 등의 학문세계를 포괄하는 현대과학의 한 분야이다. 지난 20여년 동안 수많은 유기분자, 배위화합물, 유기금속 화합물 등의 광화학적, 광물리적 현상에 많은 연구의 진전을 이룩하였는바, 적절한 이론적 연구를 토대로 들뜬 (excited) 분자의 구조적, 에너지적, 동적인 성질을 실현할 수 있게 되었다.

광촉매 반응에 관련된 측면에서 태양 빛은 크게 두 가지로 활용될 수 있다. 하나는 광합성과 정에서처럼 에너지원이고 다른 하나는 시각 인지과정에서와 같은 정보전달 소지자로서의 활용이다. 태양 에너지는 특히 신 에너지원 가운데 깨끗하면서도 무한한 활용가능성을 갖고 있다. 21세기에 석유를 비롯한 화석연료의 고갈이 예견되면서 대체 에너지로서의 중요성을 더하고 있다. 지구상의 식물은 생유기체의 작동으로 태양에너지를 이용하여 자연계에 풍부하지만 낮은 에너지 물질을 유효 에너지를 갖는 가치 있는 화합물로 변환시키고 있다. 그러나 아직 인류의 과학은 자연계 광합성 공장의 개략적 공정 즉 구조적으로 물을 산화시키는 막과 이산화탄소로부터 탄수화물로 전환시키는 복잡한 단백질 혼합물로 된 막 등과 망간 포함 효소 및 빛 수확 안테나 등으로 구성된 정도를 알고 있을 따름이며, 더구나 부분적인 모방에도 매우 어려운 상황

이다. 이러한 상황에서 빛 에너지를 화학적 에너지로 전환하는 형태의 에너지 활용과정으로 수소모방 촉매 시스템과 함께 화학 및 촉매에 의한 접근이 많이 시도되고 있다. 특히 자연계의 광합성은 빛에너지 활용의 모델이 되며 또, 최근 지구 온난화 문제와 화석연료의 부족 문제를 동시에 해결할 수 있는 가능성을 제시할 수 있다.

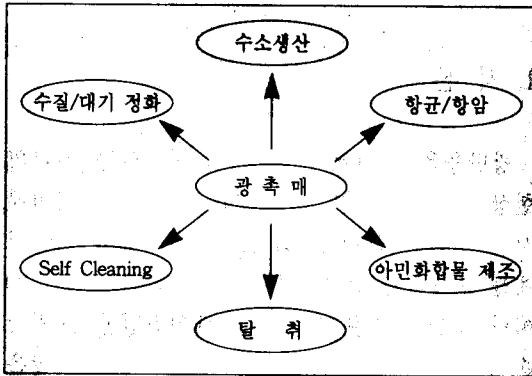


그림 1. 광촉매 반응의 다양한 응용 예

광촉매는 그림 1에 보는 바와 같이 탈취, 살균, 오염방지, 수처리, 폐수처리, 유기반응, 암치료 등에 광범위하게 적용된다.^[1, 2] 자연계에 존재하는 광반응 기구를 모사하여 시작된 광촉매의 개발 및 유사 및 모사 적용을 통해서 효율적인 광에너지의 화학 및 전기에너지로의 변환을 가능하게 하고 변환된 에너지를 이용해서 다양한 유기물 및 환경오염물질 등을 즉, 탄화수소류, 일산화탄소, 이산화탄소 등을 환원 및 유용한 기초 유기화합물로의 전환뿐만 아니라 전기 화학적 방법, 광촉매를 이용한 전환연구 등 광범위한 응용이 가능하다. 환경분야 대표적으로는 폐수처리 및 대기오염 방지 분야에서 유해성 기체 혹은 유기화합물의 제거 분해 등의 처리에 광촉매의 적용이 매우 유망할 것으로 예상된다. 한편으로는 광촉매 자체가 갖는 전도성 및 반도체성에 근거한 전자 전달체로서의 기능을 활용하여 반도체 물질 및 전극센서 등의 전기 화학적 분야로의 응용 가능성도 있으며, 산화-환원의 과정을 구조 내에서 반복하는 반응기구에의 적용이 가

능한 모든 화학적 변환이 광촉매 연구의 최종 목표가 될 것이다.

2. 제올라이트 광촉매 기술 개요

2.1 제올라이트와 광촉매 역할

1940년대 Barrer에 의하여 합성 제올라이트가 처음 보고^[3]된 이후, 이 물질은 탄화수소의 전환 공정, 기체분리, 기체정화, 탈수 및 흡착공정 등에 널리 사용되어 오고 있으나, 몇 가지 종류의 제올라이트만이 실제 공정에 사용되어 왔지만, 지난 10여 년 간 수많은 제올라이트의 구조, 물리 화학적 성질 등에 관하여 많은 연구결과가 보고되었다. 그 결과 지난 수년간 제올라이트를 고기능성 소재로 활용하기 위한 많은 연구결과가 보고되었으며, 활용성에 있어서 반도체, 전지, 화학센서, 레이저, 투과선택성 막막으로의 다양한 영역으로 연구가 진전되고 있다.

제올라이트는 결정성 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)로서 그 입자의 크기는 0.1~10 μm이며, 규칙적이며 주기적인 채널과 동공을 가지고 있다. 세공크기가 분자단위인 결정구조를 갖고 있기 때문에 형상선택성을 갖고있는 분자체(molecular sieve)로 이용될 수 있다. 세공의 크기에 따라 미세세공(3-14Å)과 메조세공(15-100Å)^[4-7]의 다양한 크기를 지니고 있으며, 세공의 형태도 2, 3차원의 다양성을 띠고 있다. 또한, 새로운 제올라이트를 합성한다는 측면에서 제올라이트의 골격을 구성하는 원소인 Al과 Si을 Ge, Ti, V, Mn, Zr 및 여러 전이금속 등을 이용하여 다양한 분자체가 합성 보고되고 있다. 특히, 제올라이트를 금속이온, 금속 착화합물, 금속 클러스터 등 촉매활성을 갖는 손님(guest) 화합물을 담지할 수 있는 주인(host)으로서의 이용과, 메조세공 물질들을 이용하여 효소, 단백질과 같은 거대분자들을 손쉽게 분리, 정제하거나, 고분자, 반도체 등의 다양한 유기, 무기 재료들의

입자 크기를 조절함으로써 기존 물질과 전혀 다른 새로운 물성을 갖는 재료들을 합성할 수 있는 가능성 때문에 촉매 관련 연구자들뿐만 아니라 화학, 물리, 재료, 생물학 등 여러 분야의 많은 연구자들로부터 관심의 대상이 되고 있다.^[5]

제올라이트의 광화학적 응용은 낮은 에너지 준위가 없으면, 대부분 광화학적 진행은 제올라이트 내의 손님물질과 깊은 관계가 있다. 제올라이트는 실험실에서 사용하는 유리기구의 조성과 같아서, 분자크기의 작은 반응기로 생각할 수 있다.^[8] 손님물질의 광화학적 과정을 결정지어주는 인자들로써는 주인물질인 제올라이트와 손님물질 사이의 구조적 관계 및 화학적 상호작용을 꼽을 수 있는데, Si : Al 비와 교환 가능한 양이온을 구조내 세공속에 함유함으로써 산성을 띠며 전자 받게로서의 역할을 할 수 있다. 또한 물이나 산소와 같은 흡착물질의 양, 전자주게-받게 자리 역할을 할 수 있는 구조적 결합, 전하분포에 의한 전자장 구배, 채널의 위상 그리고 손님물질이 갖는 고유한 광화학적 성질 등이 있다. 제올라이트 내에서 광전자 전이에 있어서는 환원전위를 어느 정도 조절할 수 있고, 감광제 역할까지도 기대할 수 있다. 또한 구조선택성을 지녔을 뿐만 아니라 여러 종류의 세공크기를 지닌 물질을 설계해 낼 수 있어 분자들의 자유로운 포접이 가능하다. 제올라이트 내에서의 광화학적 과정에는 '수동적' (passive) 현상과 '능동적' (active) 현상으로 구별할 수 있다.^[9] 수동적 현상이란 전자적으로 들뜬 화합물의 구조적 가능성을 제올라이트가 제한하는 것으로써 이는 입체적 상호작용 (steric interaction)에서 기인된 것이고, 능동적 현상이란 기질의 전자구조와 반응성을 제올라이트가 섭동시키는 것을 말한다. 그리고 그 자체가 음이온 몸체일 뿐만 아니라 양이온을 구조내 세공 속에 함유할 수 있어 산성을 띠며 전자 받게로서의 역할과, 제올라이트 세공내에는 마치 균일게처럼 전기장을 유지 할 수 있어 용매로서의 역할까지 수행할 수 있다.

2.2 제올라이트 광촉매 설계

광촉매 현상은 촉매인 고체표면과 빛의 상호작용에 의해 생성되는 전자-정공의 거동과 촉매 표면에 도입된 반응물들간의 화학적인 변화를 동시에 고려하여야 한다. 이제까지 진행되어온 광촉매상에서의 전이금속성분의 도입의 효과에 관한 연구 결과 이들 전이금속이 반도체 구조에서 빛에 의해 생성되는 전자-정공의 쌍을 표면에서 안정화(Trapping)시키는 역할과 반응물이 흡착반응이 진행되는 활성점으로서의 역할을 하는 것으로 보고되었다.^[10, 11] 또한, 광촉매를 개발하기 위해 양자 수율(quantum yield)을 향상시킬 수 있는 감광제(photosensitizer) 등을 제올라이트에 도입하여 높은 분산 효과를 지니며, 제올라이트 광촉매에 적합한 용매를 사용하여 효과적인 정공의 포착제(scavenger)로서 작용하여 전자-정공의 쌍을 안정화시킬 수 있는 역할을 기대할 수 있다. 한편, 광촉매 연구의 과정에서 다양한 기초재료의 개발과 함께 이들 기초재료의 보다 고차원적인 구조화에 의한 효율향상을 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다. 이를 위해서 물질의 크기, 모양 차원뿐만 아니라 혼입제(dopant)의 결합, 불순물의 종류, 농도 등이 엄격히 조절된 나노상 물질이 필요하게 될 것으로 예상된다. 최근 화학자들이 시도하는 일정공간의 규칙적 배열에 의한 나노상 물질의 합성은 물리학이나 공학에서 이루지 못한 한계를 극복할 수 있는 하나의 대안으로 제시할 수 있다. 또한 다공성 고체화합물 속에 서로 다른 산화, 환원 성질을 갖는 분자를 함께 배치시키면 반도체와 유사한 기능을 갖는 소자나 입자를 설계할 수 있다. 이와 같은 방법으로 다공성 고체화합물과 원하는 이온성 분자들의 이온교환 성질과 크기 효과를 적절히 활용하여 제올라이트와 수용액 계면에서 분자정류기으로써 이용할 수 있을 것이다. 기술 선진국들에서 연구되어진 줄겔 반응이나 다른 화학적 반응에 의해 만들어진 초분자 혹은

나노화합물들은 벌크(bulk)물질보다 많은 원소들이 드러나게 되며 이로 인한 dangling 결합을 하여 반응성이 매우 큰 물질이 합성할 수 있다. 이 합성된 신물질들은 특히 기존의 유기고분자 물질과 비교하여 열 적, 화학적, 광화학적으로 안정하고 무기물질에 혼입된 분자는 유기고분자에 혼입된 것보다 잘 보호되어 있어 광분해 반응 등에 대해 매우 안정하며, 혼입된 분자가 내부에 존재하는 경우에는 전 가시광선 영역과 일부 자외선 영역의 빛을 통과하기 때문에 광화학, 광물리 등 빛을 활용하고자 하는 광 흡수재료 및 발광재료 등의 분야에 활용할 수 있는 무한한 개발가능성을 가지고 있다.

2.2.1 포접화 (Encapsulation)

금속착물을 주입하는데 주로 사용되는 Y 제올라이트는 세공크기가 8Å이고 금속이 포함된 phophyrin의 크기는 10~14Å이므로 이온교환법이나 함침법으로는 금속착물을 제올라이트에 직접 주입할 수 없다. 따라서 제올라이트 cage내에 금속착물을 주입하는 새로운 방법이 필요하다.

최근에는 다양한 종류의 착물이 다른 종류의 제올라이트에 주입되어 반응에 적용할 수 있는 방법들이 보고되고 있다.^[12] 제올라이트에 금속착물을 주입하는 방법으로 최근에 주로 사용되는 방법은 ship-in-a-bottle법이다. 크기가 큰 착물을 상대적으로 크기가 작은 제올라이트 세공내에 주입할 수 있는 것은 세공내 더 큰 제올라이트 cage가 있는 경우, 세공 내에서 착체 형성이 일어나는 경우 가능하다. 이것은 이른바 ship-in-a-bottle 개념으로서 이를 이용하는 접근 방법은 Bedioui에 따르면 flexible ligand법, template synthesis법, zeolite synthesis법으로 크게 분류할 수 있다.^[12]

Flexible ligand 방법은 비교적 유연한 리간드가 제올라이트 세공으로 자유투입 가능하게 확산할 수 있어야 한다. 이 리간드는 이미 제올라이트에 이온교환된 금속과 세공 내에서 착체 형성 반응을 함으

로써 제올라이트 cage에 고정된다. 이 방법은 금속-SALEN 착물(salen-N, N-bis (salicylaldehyde) ethylene diimine)의 제올라이트 주입시 많이 적용되는데 그 이유는 SALEN 리간드가 적절한 flexibility를 갖고 있기 때문이다. 이 방법을 이용하면 Y 제올라이트의 supercage에서 코발트, 망간, 철 및 팔라듐의 SALEN 착물을 제올라이트 cage에 도입할 수 있다.

Template synthesis법은 intrazeolite metallo-phthalocyanine제조에 의하여 증명될 수 있다.^[13] 이 방법은 제올라이트 세공으로 확산할 수 있는 4개의 디시아노벤젠이 필요하고 이 리간드는 이미 이온교환된 금속주변에서 착물이 형성된 후 제올라이트 cage에서 고정된다.

금속착물 제조를 위한 출발물질로서 tetrahalophthalonitrile을 사용하여 intrazeolite hexadecahalophthalocyanine의 합성이 보고되고 있다. 제올라이트에 주입된 Fe(CO)₅는 열을 가함으로써 쉽게 분해되어 금속 클러스터가 형성되고, 일단 형성된 금속 클러스터는 금속이 산화되면서 디시아노벤젠과 반응하여 착물을 형성한다. VPI-5와 같은 양이온 교환능력이 없는 분자체를 이용한 주입방법도 소개되고 있는데

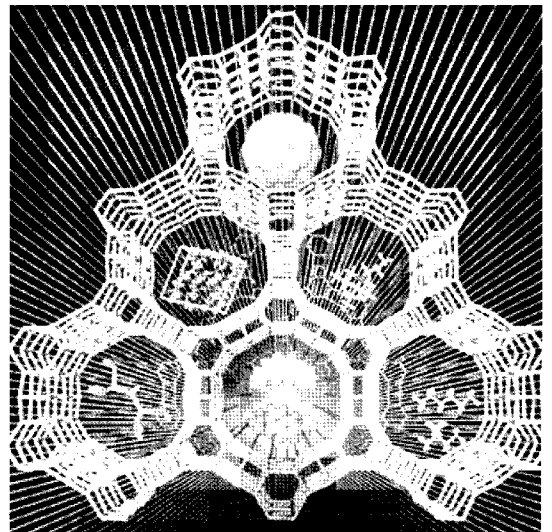


그림 2. VPI-5 제올라이트 포접화

ferrocene 착물이 분자체 내부에서 성공적으로 제조된다고 보고하고 있다. 그림 2는 VPI-5 제올라이트내에 여러 가지 화합물들이 이상적으로 포접화된 것을 보이고 있다.

제올라이트에 금속착물을 주입하는 최근의 방법은 제올라이트 합성의 결정화과정에서 template의 역할로써 금속착물을 첨가하는 것이다. 제올라이트 합성법은 template synthesis법과 비교해서 여러 가지 장점을 갖고 있는데 첫째, 적절한 조건에서 합성이 가능하고, 둘째는 잘 정의된 intrazeolite 금속착물을 제조할 수 있다.

한편 최근에는 촉매로의 적용뿐만 아니라 제올라이트내 염료 분자, 전도성 고분자, 금속 클러스터 등의 포접화 연구도 소재로의 응용을 위해 활발히 연구되고 있다.^[14-18] 제올라이트 세공내 활성물질의 포접화는 대부분 주인인 제올라이트와 손님인 활성물질간의 주인-손님 상호작용에 기초하여 일어난다. 예를 들면, polyacetylene, polypyrrole, polyaniline과 같은 전도성 고분자의 제올라이트 세공내의 포접화가 시도되고 있는데, 이 경우 세공크기가 큰 메조세공 제올라이트가 응용에 특히 유리하다.^[6] 전도성 고분자를 제올라이트 내에 포접화 방법에서는 주로 손님인 단량체를 기체상태로 주인인 제올라이트 세공 내에 흡착시킨 후 내부의 제올라이트의 산점이나 외부에서 촉매에 의해 중합시켜 제조한다. 제올라이트내 금속 클러스터 생성, 예를 들면 반도체 클러스터나 알칼리금속 클러스터의 포접화 연구도 시도되고 있다.^[14]

2.2.2 나노물질 제조

다공성 분자체내 나노미터크기 반도체 설계분야 연구과제에 있어서는 최근 산업의 발달과 더불어 고급화되어가고 환경친화적이며 에너지 절약형의 화학 반응들이 요구되는 추세에 맞추어 기술적인 수요를 충족시키기 위해 많은 새로운 연구들이 구미 기술선진국들에서 국가적 차원의 지원을 받아 진행되고 있다. 다공성 분자체내 나

노물질은 수 Å에서 수백 Å의 크기를 갖고 있어 양자 효과가 나타난다. 기존의 벌크재료들의 특성 또한 양자화에 따른 에너지 밴드갭의 변화 (blue shift)로 새로운 현상을 나타내어 광 및 전자소재로의 응용가능성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 더 작게, 더 빠르게, 더욱 선택적이며 효율적인 생성물이나 공정을 추구하는 오늘날의 연구는 순수한 물질이나 복합소재를 잘 정돈된 공간에 미세조립할 수 있는 능력이 분자 수준의 전자, 광, 자기소자를 창출하는데 점점 중요해지고 있다. 한가지 미세구조를 조립 (assemble) 하거나 조절하는 흥미 있는 방법은 다공성 고체 주인격자 속에 나노메타 크기의 구조들을 조립하는 것이다. 이러한 관점에서 제올라이트는 나노메타 크기의 창, 채널, 동공을 가진 다공성 분자전자소재 (microporous molecular electronics material)로써 혁신적인 연구개발의 기회를 제공할 수 있는 고체화학분야의 신소재라고 할 수 있다.

나노메타 크기의 반도체 입자를 제올라이트 구멍 속에 채워 넣으려는 연구도 많이 시도되었는데 그 한 예가 소달라이트(sodalite)에 CdS를 성장시키는 연구로써 (이론적인 모양을 그림 3에 보임), 실험결과는 우리가 예상한 것과 일치

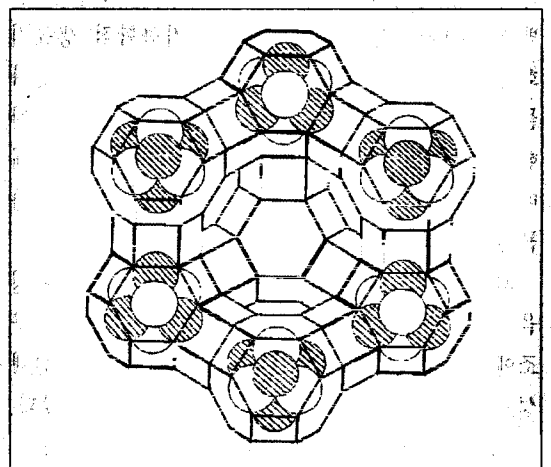


그림 3. 제올라이트 Y의 sodalite내에 형성된 CdS 입방체 구조

하고 있는바, CdS 담지량이 감소할수록 흡수띠가 단파장쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. Bulk CdS가 약 570 nm에서 빛을 흡수하는 반면 1.1 중량%가 담지된 Y-제올라이트는 약 330 nm에서 빛을 흡수한다. Y 제올라이트에 Cd²⁺이온을 교환시킨 후 H₂S로 처리하면 CdS가 성장된 제올라이트를 만들 수 있다. CdS이외에 PbS, TiO₂, Ga₃P, ZnO 등과 같이 반도체적 성질을 갖는 물질을 제올라이트의 빈자리에 성장시키려는 연구가 많이 진행되고 있으나, 아직 이해하지 못하는 부분이 많이 남아 있다.^[19-23]

3. 광촉매 반응의 기술 동향

3.1 제올라이트 광화학 연구

다공성 지지체인 제올라이트를 이용한 광화학 연구는 크게 두 연구진에 의해 진행되고 있는데, 미국 듀폰사의 V. Ramamurthy 그룹, 미국 콜롬비아 대학의 N.J. Turro 그룹에서 최근에 진행되고 있는 '제올라이트 세공내 광화학' 연구는 한정된 제올라이트 세공을 유기 반응물의 'Cage'로 이용하여 생성물의 선택도를 개선하는데 활용되고 있다.^[24, 25] 주로 비공유적 결합에 의해 형성되는 기능성 거대분자 즉, 초분자 물질은 단백질, 비타민 등과 같은 복잡한 기하학적 생유기 화합물의 인공합성에 이용할 수 있는데, 초분자 물질의 광촉매 연구도 비교적 최근에 활발히 진행되고 있다. 그러나 기존 광활성물질의 포접에 비해 게스트인 복잡한 유기화합물로 된 초분자 물질의 설계가 쉽지 않다.

최근에는 한정된 제올라이트 구조내에 광활성을 갖는 초분자 물질을 포접하여 제올라이트 구조에서의 원활한 전자전달 과정과 광반응 선택성 향상을 기대하는 연구가 보고되고 있다. benzyl-viologen²⁺로 이온 교환된 제올라이트 L의 donor-acceptor assembly. 기작에 의한 빛에 의한 전자전이 반응의 예를 나타내고 있으며, 이와 같

은 감광제의 제올라이트 세공내 포접으로 빠른 전자전이 과정과 라디칼 생성이 일어날 수 있는 특징을 보인다.

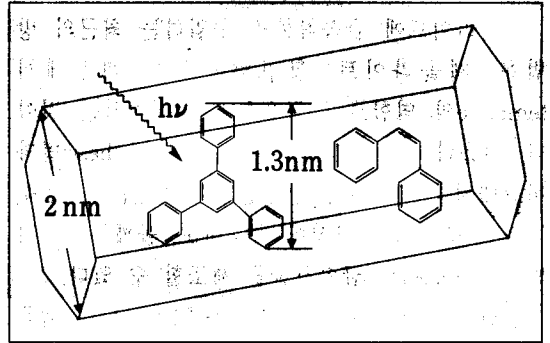


그림 4. AIMCM-41에서 2,4,6-Triphenylpyrylium의 광전자 전달 반응^[26]

1994년 Corma그룹에서 처음으로 메조 세공 AIMCM-41물질 내에서의 효율적인 광전자 전달 반응을 보고한 바 있다(그림 4). 그들의 실험 결과에 의하면 AIMCM-41의 메조세공(2.1nm) 내 이온 교환된 2,4,6-triphenylpyrylium(TP⁺) 양이온의 광전자 전달 반응을 통한 cis-stilbene(CS)의 trans-stilbene으로의 이성질화 반응의 효율성이 제올라이트 Y나 실리카-알루미나에서보다 AIMCM-41내에서 더 높게 나타났다. 그 이유는 메조 세공내에서 TP⁺와 stilbene의 용이한 확산으로 광전자 전달 반응의 결과로 TP⁺와 CS⁺·의 ion-pair가 효과적으로 생성되기 때문으로 설명된다. 그 외 porphyrins, phthalocyanine, rhodamin B 등의 광활성 분자들을 여러 종류의 메조 세공 MCM-41 물질내에 포접시켜 이들의 광화학적 연구가 수행되고 있다.^[27] 특히, TiMCM-41을 사용한 경우 정사면체의 배위를 갖는 티타늄(Ti⁴⁺)과 이들 광활성체들의 선택적인 상호작용에 의하여 이들 광활성 분자들을 메조 세공내에 보다 균일하게 분산시킬 수 있으며, 광활성체들의 광화학적 특성과 반응을 제어할 수 있다고 보고 된 바 있다. 1998년도에 vanadia(VOx), MoO₃, WO₃ 또는 SiO₂로 구성된 MCM-41물질내에 phthalocyanine

을 효과적으로 도입하기 위하여 계면활성제 용액에 phthalocyanine을 녹인 후에 MCM-41을 합성함으로써 메조 세공 내의 손님 분자포접화에 자기조립 개념을 응용하였다.

3.2 제올라이트 광촉매반응

현재까지 TiO₂나 페롭스카이트(perovskite) 계열의 재료들이 광촉매로 많이 활용되어 오고 있으며, 줄겔법에 의한 광촉매로서의 물성의 변화를 시도해 왔다. 그러나 재료합성연구에 한계점과 응용분야에 있어서 유기물 분해에 국한될 수밖에 없으며 반응활성에 있어서도 크게 향상되기는 어려운 형편이다. 이러한 환경하에서 선진 각국은 다양한 형태의 광촉매 및 응용 연구를 장기적으로 꾸준히 수행해오고 있으며 나라마다 고유의 기술적인 방향을 형성하고 있다. 이를 위해 광촉매 재료를 보다 고차원으로 구조화하여 효율적으로 사용할 수 있는 방안이 연구되어야 하며, 기존의 연구자들이 주로 시도하고 있는 단순 침전, 이온교환 방식을 탈피한 표면 친화성과 변형의 정도가 더욱 강한 표면 반응형 및, 제올라이트의 다공질 결정성 물질을 이용할 수 있다. 그림 5는 제올라이트 광촉매하에서의 청정기술의 이론적 모델을 보여주고 있다. 일본 M. Anpo 그룹 등에 의해 시도되고 있는 '제올라이트 세공내 광촉매' 연구에서는 반도체 특성을 갖는 활성점을 제올라이트 세공 내에 포접시켜 광촉

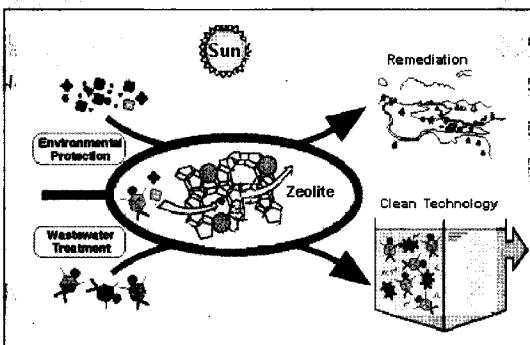


그림 5. 제올라이트 광촉매를 이용한 청정기술

매로 활용하고 있다.^[28, 29] 이산화탄소와 물을 이용한 메탄을 제조연구가 시도되고 있지만 효율이 매우 낮으며, 태양에너지의 직접적 활용이 어렵다는 것이 문제점으로 지적되고 있다. 국내적으로는 제올라이트를 이용한 광촉매 연구가 미진한 상태이나 최근 서서히 광촉매반응의 응용 연구에 관심이 모아지고 있는 실정이다.

3.2.1 이산화탄소의 활성화^[30-34]

광촉매 분야의 가장 중요한 적용대상 가운데 하나가 이산화탄소의 활성화이다. 주로 태양에너지를 이용한 이산화탄소의 고정화에는 여러 가지 경로가 있는데 태양광을 이용한 전형적인 이산화탄소의 광화학적 환원으로써 CO₂를 CO, HCOO⁻, CH₃OH, CH₄ 등으로 전환시키는 것이고, 그것은 자연계에서 식물성장의 가장 중요한 과정인 광합성 현상이 초분자체 촉매인 엽록소에 의해 이산화탄소와 물을 이용해 진행되기 때문이다. 수 십년 전부터 광합성을 모사하려는 시도가 광촉매 연구자들에 의해 많이 시도되었지만 만족할만한 수준에 도달하지 못하고, 연구가 답보상태에 이르렀지만 최근에 대기중의 이산화탄소 농도증가로 이상기후와 지구 온난화 현상이 전세계적으로 심각한 문제로 인식됨에 따라, 이산화탄소의 광촉매 전환 분야에 대한 관심이 새로이 고조되고 있다. 이산화탄소의 화학적 전환연구 가운데 광촉매 전환연구는 지구상에 가장 풍부한 에너지원인 태양에너지를 활용한다는 측면에서 매우 가능성 높은 방법으로 간주되고 있다. 세계적으로는 미국, 일본, 유럽 각국 등을 중심으로 이러한 이산화탄소 고정화 및 재처리에 광촉매를 활용한 광화학 기술의 적용이 매우 유망한 것으로 보고되고 있고, 실제로 많은 연구가 수행되고 있다.

반도체 광촉매상에서 일어나는 광반응은 가장 기본적인 단계인 반응물의 화학흡착 단계에 크게 의존한다. 광촉매로서 가장 널리 사용되고 있

는 TiO_2 및 TiO_2 담지 촉매상에서 이산화탄소의 화학흡착연구는 환원된 Pt/TiO_2 에서 FT-IR연구로부터 bidentate carbonate 구조가 제안되고 있다. 이산화탄소의 흡착에 뒤이어 빛에 의해 들뜬 반도체 촉매로부터 표면의 흡착분자로의 전자 및 hole이 전달되며, 경우에 따라서는 용액 속에서 매우 반응성이 큰 중간체가 생성되기도 한다.

이산화탄소의 Photoassisted reduction 연구에서 많은 경우 주요 생성물은 포름산이나 일산화탄소이며, 메탄이나 메탄올이 주생성물인 경우도 있다. 용액속에서 진행되는 이산화탄소의 광분해 반응에 관한 실험결과로부터 광촉매상에서 이산화탄소의 활성화 과정을 추적할 수 있으며 CO 와 O_2 분해되는 것을 알 수 있다. 광촉매 반응에서는 일반적인 촉매상에서 이산화탄소 해리 흡착 과정과는 달리 주로 라디칼 상태에서 전자이동 및 전하이동에 의해 활성화되는 것을 볼 수 있으며, 흡착된 CO 는 반도체 표면에서 더욱 환원되어 포름알데히드나 메탄올까지 환원될 수 있다.

한편 이제까지 이산화탄소의 광합성 모방 연구는 광화학 환원(photochemical reduction)에 의해 수행되어 왔으며, 감광제, 전자전달 매개체(예, methyl viologen), 전자주개(예, 3차 아민) 등을 포함하는 반응계에서 가능하다. 광화학 환원의 경우에도 CO 나 포름산이 주요 생성물이다. 주로 사용되는 Photosensitizer로는 porphyrin이나 bipyridine 유도체, 아민계 유도체들이 금속착화합물 형태로써 주로 이용되고 있으며, $Ru(2,2'-bipyridine)_3^{2+}$ 가 대표적인 예이다. 그리고 반응은 주로 균일계반응 시스템에서 연구되고 있다.

광화학 및 광촉매를 이용한 이산화탄소의 활성화 연구분야에 있어 가장 활동적인 그룹으로는 전세계적으로 볼 때 이스라엘 Weizmann 연구소의 M. Halmann 그룹과 스위스의 M. Gratzel 그룹, 일본에서는 오사카 부립대학의 M. Anpo 그룹과 야마구치 대학의 K. Ogura 그룹 등을 들 수 있다.

광촉매에 의한 이산화탄소의 광환원 연구는 주로 포름산, 일산화탄소, 메탄, 메탄올 등의 유기화합물 합성에 집중되어 있다. 또한 촉매로는 일반적으로 TiO_2 나 티타늄계 산화물이 광촉매로서 널리 사용되고 있으며, 이산화탄소의 광환원 생성물의 수율을 높이기 위해 촉매를 수식하는 효과들이 시도되고 있다. 일례로 페롭스카이트 구조를 갖는 $SrTiO_3$ 산화물에 $LaCrO_3$ 를 첨가물로 도입할 경우, 생성물로서 포름산, 메탄올, 포름알데히드, 아세트알데히드, 에탄올이 관찰된다. $SrTiO_3$ 를 촉매로 사용한 경우 포름산의 생성이 가장 현저하며, 0.5%의 $LaCrO_3$ 를 $SrTiO_3$ 에 doping할 경우 포름산의 생성은 감소한 반면에 메탄올 생성은 증가하였다. 수용액과 0.1M $LiHCO_3$ 전해질을 함유한 수용액 속에서 이산화탄소의 광환원반응을 비교할 때 $LiHCO_3$ medium 속에서 포름알데히드와 메탄올의 생성속도가 증가한 반면에 수용액 속에서는 포름산의 생성속도가 우세하게 나타난다. 한편 이산화탄소의 메탄으로의 광환원반응에서 TiO_2 에 금속을 담지할 경우에 반응성의 상승효과를 관찰할 수도 있다. Pd이 담지될 경우에 TiO_2 그 자체에 비해 10배 이상의 활성 향상이 관찰되었으며, 귀금속류 담지시에는 $Pd > Rh > Pt > Ru$ 의 순으로 메탄 생성속도가 증가되는 결과를 보인다.

Halmann 등은 자연광을 이용한 이산화탄소의 Photoassisted reduction 연구를 수행한 바 있다. 태양광을 $1 \times 0.5m^2$ 면적에 유리나 PMMA로 재질의 coverplate로 구성되는 집광판을 이용하여 빛을 모아 반응에 사용하며, 이때 광촉매가 코팅된 정방향의 알루미늄판을 수용액속에 담가 이산화탄소를 bubbling시켜 광반응을 수행하였다. 이들의 결과에서 포름산 제조에 대한 활성은 $SrTiO_3/0.5\% LaCrO_3 > SrTiO_3 > TiO_2$ 순으로 나타났다. 한편 감광제로서 사용한 광화학 환원의 연구에서는 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, (2,2'-bpy) tricarbonyl chlororehenium 등을 감광제로 사용하여 CO 및 포름산으로의 광화학적 전환이 보고되고 있다.

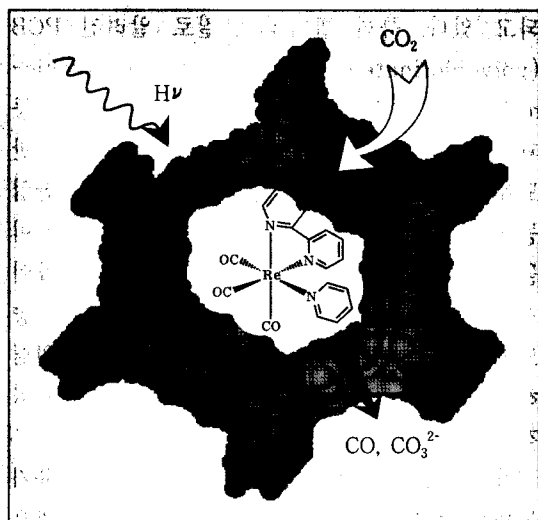


그림 6. Al-MCM-41분자체안에서의 $[Re(I)(CO)_3(bpy)(py)]^+$ 의 광반응에 의한 이산화탄소의 활성화

한편, 일반적인 화학반응에 제올라이트 광촉매 혹은 광반응 개념을 적용하는 연구 분야는 거의 전무한 실정이다. 최근에는 광합성을 모방하여 이산화탄소를 환원 변환시키는 촉매개발을 위해 제올라이트내 유기금속 광활성 물질의 포접 및 광반응에의 응용연구가 서서히 관심을 끌고 있다. 본 연구실에서는 그림 6에서 보는 바와 같이 $[Re(I)(CO)_3(bpy)(py)]^+$ 을 AlMCM-41, NaY에 이온교환 방법을 이용하여 포접화 시킨 후, CO₂의 활성화 연구를 하고 있다.^[17] 이에 대한 광화학반응은 Photoluminescence, UV-DRS, FT-IR, EPR등을 이용하여 CO₂에서 carbonates 종들로 전환되는 과정을 규명한 바 있으며, 또한 기체크로마토그래피를 통하여 CO₂에서 CO로 전환되는 것을 확인한 바 있다.

3.2.2 질소 산화물 저감

환경에 대한 더 많은 관심이 집중되면서 환경친화적인 광촉매 반응을 통한 다양한 응용이 확대되어 왔다. 특히, 지구 대기의 오염을 감소시

키기 위한 문제는 현실화되었으며, 실제적인 응용을 논하기에는 아직 이르다고 볼 수 있으나 보다 긍정적인 방향으로 진행되고 있다. 최근에 촉매반응을 통한 NO_x, SO_x 등의 유독성 물질을 감소시키기 위하여 선택적인 촉매 환원 반응(selective catalytic reaction), 흡착(sorption), 직접분해(directly decomposition) 등의 많은 연구가 진행되고 있다. V₂O₅/TiO₂ 촉매상에서 deNO_x 반응에 적용에 왔으나, 바람직한 반응은 상온 상압에서 암모니아 없이 NO_x를 직접분해하는 촉매 반응이다. 가장 널리 활용되고 있는 TiO₂는 강력한 산화능력을 가지고 있어서 형성 단계에서 산소를 생성할 수 있는 능력이 있다. 일본의 공업기술원 자원환경기술 종합연구소는, 기존의 TiO₂ 광촉매를 이용하여 콘크리트나 도료에 광촉매인 TiO₂를 혼합시켜, 산성비의 원인이 되는 대기중의 NO_x, SO_x를 산화시켜 초산이온으로 변화시키는 작용을 갖게 했다. 또한 Anpo그룹은 Cu, Ag, V 등을 제올라이트 골격구조와 세공내에 이온교환 등을 이용하여 제조하였으며 이 광촉매를 DeNO_x 광촉매 반응에 적용하였다. Cu(I)가 이온교환된 ZSM-5 제올라이트 상에서 직접분해에 의해 NO_x를 자외선으로 조사하면 N₂와 O₂가 생성되는데, 이는 자외선 조사 시간에 비례하며, N₂/O₂는 1의 비율로 생성된다. Cu(I)이 NO를 분해시키는 반응경로는 진공처리에 의해 생성된 여기된 Cu(I) 양이온(3d⁹4s¹)으로부터 NO 분자의 π-결합 오비탈로 전자가 이동하면서 N-O 결합이 끊어진다. 그 결과 광화학적 경로를 거쳐 N₂와 O₂로 분해된다.^[35] 이온교환된 Ag(I)/ZSM-5 촉매를 이용한 경우에는, 자외선 조사에 의하여 NO를 N₂, N₂O와 NO₂로 광촉매 전환을 유도하였다. 이 광촉매는 Cu(I) 양이온 보다 약 10배 빠른 광분해 반응속도를 보여준다. 광촉매 분해반응시 사용되는 유효한 빛은 200-250nm 파장이 유리하다.

또한, 그림 7에서 보인 바와 같이 VS-2 제올

라이트 촉매하에서 고정된 바나듐 산화물에 자외선을 쬐이면 실온에서 질소가 생성되는 것을 관찰할 수 있으며, 질소 생성량은 조사시간에 비례한다.^[36] 반면, 위 광 반응을 77K에서 실시하면 N_2O^- 음이온 라디칼이 형성된다. 이 화학종에 산소를 접촉시키면 O_2^- 화학종의 농도가 증가하면서 N_2O^- 음이온 라디칼의 농도는 감소하는데(그림 7), 이는 N_2O^- 로부터 O_2 로 전자가 이동함을 뜻한다. 이때 광 반응온도를 77K에서 300K로 증가시키면 N_2O^- 로부터 기인한 ESR 피크의 세기는 감소함과 동시에, 질소가 발생한다. 이를 기반으로 하여 오사카 부립대학의 Anpo 그룹은 1995년 이후부터 NO_x 제거 연구에 집중하여 왔으며, 이를 실용화하기 위한 방법으로 건물이나 도로 등에 직접 적용해왔다. 이 광촉매는 TiO_2 와 실리카를 이용하여 도로주변의 NO_x 농도의 저감에 의한 청정효과를 관찰하였으며, NO_x 를 광반응에 의하여 연구를 계속해 오고 있다.

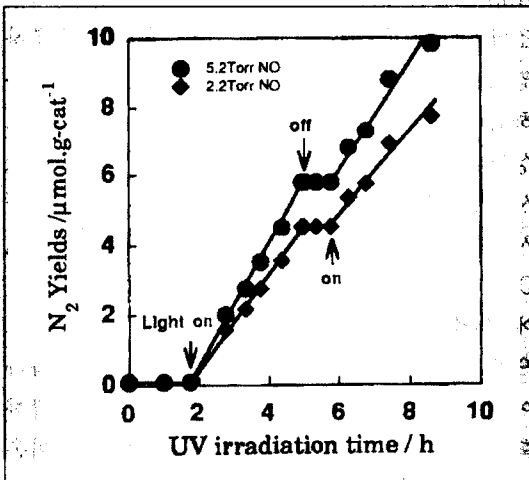


그림 7. VS-2 촉매상에서 NO를 N_2 로 광촉매 분해

3.2.3 수질오염 정화기술

세계적으로 산업 구조의 고도화가 이루어짐에 따라 급속한 속도로 오염되고 있는 환경 문제는 날로 심각성이 두드러지고 있다. 각종 산업체, 드라이 클리닝공장, 심지어는 각 가정에서 배출되는 폐수에서 많은 종류의 유기물질들이 검출

되고 있다. 특히 발암성 물질로 알려진 PCB (polychlorinated biphenyl), PCP(polychlorophenyl), TCE(trichloroethylene), phenol류 등과 같은 chlorinated aliphatic compounds 들은 반도체공업, 전자공업, 정밀화학공업, 농의학산업 등으로부터 다량 배출되고 있다. 지난 수년간 이들 배출 물질들을 처리하기 위한 많은 공정들이 개발되어 왔으나, 수 ppb(parts per billion)의 농도만으로도 지구의 환경과 인류의 생명을 위협하는 유독성 폐기물에 대한 처리기술 개발은 심각하게 고려되어야 한다.

현재까지는 여러 가지 방법을 이용하여 유기물들을 처리하기 위한 방법들이 고안되어 왔으나 다단계 공정에 의한 경제적인 비용 부담도 가중된다. 생물학적 처리방법의 경우는 기술적인 타당성이 밝혀져 있으나 유해성분 및 화학반응으로 인한 2차 부산물 등이 미생물의 생명에 치명적일 때는 사용할 수 없는 단점이 있다. 따라서 선진국의 여러 나라에서는 처리 효율이 높고 경제적 타당성이 우수한 새로운 처리기술 개발의 필요성이 제시되면서 연구 개발에 서두르고 있는 실정이다.

최근에는 태양에너지와 같은 무공해 에너지를 구동력으로 활용하여 유독성 유기물을 분해하는 방법이 제시되고 있다. 그러나 산업폐수, 오염된 지하수 등에 포함되어 있는 대부분의 유독성 유기물질들은 자체적으로 태양광을 흡수하여 분해되지 못하므로, 유독성 유기물질을 상온에서 완전히 분해하지 위해서는 필요한 파장대의 태양광을 흡수하여 광에너지에 의한 화학적 반응을 일으킬 수 있는 광촉매가 필요하다.

광촉매를 이용한 폐수처리 연구에서 광촉매 재료로는 수많은 반도체 물질이 연구되었으며, TiO_2 가 주로 폐수처리용으로는 가장 적합한 것으로 평가받고 있다.^[37] 특히, 중요한 반응기 형태는 두 가지로 분류할 수 있는데, 첫 번째는 촉매를 슬러리 상태로 사용하여 처리된 물과 촉매를 필터를 통해 분리하는 방법이고, 두 번째는

광촉매를 다양한 미디어에 담지시켜 사용함으로써 촉매 분리공정이 생략되는 기술이다. 초기에는 슬러리 타입의 광반응기를 중심으로 많은 연구가 이루어 졌으며, 외국의 경우 pilot plant 규모 이상의 상업화 공정이 설치된 사례가 있다. 특히 이러한 연구는 일본을 중심으로 한 연구결과가 다수 보고되고 있으며, 국내에서도 일부 특허가 출원되어 있는 실정이다. 광촉매를 이용한 폐수처리의 적용사례를 표 1에 정리하였다.

표 1. 광촉매를 이용한 수처리 응용 분야

대 상	기 능
-상수도, 중수도	-유해물질, 악취물질 분해
-하수처리	-유기염소화합물 분해, 살균
-산업폐수, 침출수처리	-난분해성 물질 분해
-축산폐수 처리	-질소/인 분해, 악취제거
-항만, 항구	-누출원유 분해
-양어장, 호수	-살균

의약품 공정에서 발생하는 폐수는 대개 항생물질의 농도가 높고 염소화합물의 분해에 따른 염산 생성이 수반되므로 기존 기술로는 처리가 매우 어려운 폐수인데, 광촉매 반응을 통해 먼저 유기 화합물질을 분해한 후 응집처리를 통해 염소이온을 제거함으로써 화학적 산소 요구량(COD) 제거율을 95% 까지 달성할 수 있다.

특히, 흡착성능이 우수한 제올라이트를 이용하여 염색폐수를 흡착을 통하여 처리가 가능하며 이와 동시에 COD 제거율을 높일 수 있다. 미세세공 NaY, NaX와 메조세공 MCM-41의 경우 유기물인 벤젠, 톨루엔 등의 흡착능에 대하여도 이미 널리 알려져 있으며, 제올라이트의 소수성이나 친수성능을 변화시켜서 폐수 정화에 효율적으로 이용이 가능하다. 또한 제올라이트내에 나노크기를 가진 금속 산화물로서 TiO₂, ZnO₂ 등을 나노크기로 분산능을 높일 경우 광촉매 반응의 활성을 극대화 할 수 있을 것으로 기대된다.

3.2.4 대기오염 정화기술

광촉매 반응에 대한 연구는 1981년 이후 2000

여 편 이상의 논문이 발표될 정도로 그 관심이 증가하고 있는데, 초기에는 주로 파라핀, 올레핀, 알콜 등의 산화반응에 대한 연구가 주로 수행되었으나, 최근 약 270여종의 화합물들에 대한 광촉매 반응결과가 보고되고 있는바, 특히 폐놀 유도체, BTEX, 염소계 화합물 등에 대해 많은 연구가 이루어 지고 있다. 광촉매를 이용한 대기 오염처리 분야에서 중요하게 연구되고 있는 물질 중의 하나로 TCE(trichloroethylene)을 들 수 있는데, 이것은 유기화학제품의 생산공정과 의약품 제조 공정, 도료용 용매 및 드라이 크리닝 세제 등 광범위한 산업 분야에서 사용되는 물질로써, 대기오염과 지표수 오염을 야기시키는 중요한 화합물의 하나로 알려져 있다. 기존 기술로 해결하기 어려운 이러한 난분해성 유기화합물은 광촉매를 이용할 경우, 저농도의 TCE 뿐만 아니라 과량의 수분이 포함되어 있어도 제거가 용이한 것으로 알려져 있다.^[38, 39] 한 예로서, 1993년 미국 에너지성에서 페인트 공장을 대상으로 실시한 현장시험 결과에 의하면 에탄올, 톨루엔, MEK 등과 같은 휘발성 유기화합물들이 500-3000ppm의 오존 농도, 1-2.4mW/cm²의 자외선 하에서 1-7초 만에 99%가 제거됨을 알아내었다.

광촉매의 원리는 광촉매 표면에 자외선을 조사하면 촉매표면에 전자-정공쌍이 생성되며, 대기오염물질이 접촉하여 직접 산화/환원되거나 정공에 의한 물의 산화 반응에 의해 생성된 OH 라디칼이 오염물질을 산화시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 아직도 광촉매 반응에 대한 주요 메카니즘이나 공정 설계를 위한 공정 변수들에 대한 연구가 미흡하고 특히 신규 광촉매를 제조하기 위한 이론적 체계가 완전히 확립되어 있지 않기 때문에 이론적 연구와 더불어 공정 실용화를 위한 노력과 개발이 뒤따라야할 것이다.

VOC는 산업현장 이외에 공공건물이나 일반주택의 건축자재 및 가정용품에서도 발생되고 있는데, 최근 빌딩증후군(SBS : sick building syndrom)과 관련해 세계적으로 주목받고 있다.

주요 관심 대상은 질소산화물, 황화합물, 알데히드, 지방산 들인데 이들을 제거하는 방법으로 흡착이나 촉매를 이용한 방법들이 제시되고 있지만, 흡착능 및 촉매 활성의 한계 때문에 큰 성과를 보이지 못하고 있는 실정이다. 이에 대한 대안으로써 광촉매를 나무, 종이, 섬유 등에 고정화하거나 도료의 형태로 만들어 타일에 도장하여 탈취, 항균 재료로 응용한 연구사례 등이 있다. 이들 재료는 태양광이나 실내 조명등을 광원으로 하기 때문에 특별한 장치가 필요하지 않고 경제성이 뛰어난 잇점을 가지고 있다고 주장하고 있으나, 아직 학계에서 체계적으로 입증된 수준은 아니며 앞으로 많은 연구가 진행될 것으로 기대되는 분야이다.

3.2.5 물분해 반응

물분해 반응에 관련된 연구는 1972년 Fujishima 와 Honda^[40]가 TiO₂를 전극에 도포시켜서 광반응에 적용하였을 때 물로부터 수소와 산소가 분리된다는 사실을 발견하였다. 물분해 반응의 경우는 반도체 전위에 있어서 산화 환원력을 동시에 가지고 있어서 수소와 산소를 방출하기에 쉬운 SrTiO₃, TiO₂, CdS 등과 같은 물질들이 있으며, 강력한 산화력을 지니고 있어서 물을 산화만 시킬 수 있는 WO₃, Fe₂O₃, MoS₂, Bi₂O₃ 등이 있다. 주로 초기연구는 광촉매 재료로서 TiO₂와 ZnO 등의 단일 산화물 반도체에 일관된 연구였으며 반응 면에서 낮은 효율을 보였다. 그 후 페롭스카이트 형태의 입방 결정체인 SrTiO₃를 이용하여 반응에 적용하였으나 수소 발생 효율이 너무 낮아서 반응 메카니즘에 관한 기초적인 연구단계에 머물러 있었다. 이 부분에 대해 단순 TiO₂에 전이금속 성분들을 doping 할 경우 다양한 표면 특성이 나타남을 규명하였고, 광반응에 의한 광촉매에 생성된 전자 정공의 쌍의 재결합을 방지할 수 있는 표면 특성 제어의 활성에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 보고하였다.^[10, 11] 이러한 이론적 바탕을 근거로 Gratzel

그룹은 TiO₂에 여러 가지 전자전달물질을 도입하여 광촉매 효율을 높일 수 있는 방향을 제시하였다. 최근 Domen 그룹에서 K₄Nb₆O₁₇ 등의 여러 층상 페롭스카이트 계열의 광촉매를 사용하여 물분해 반응을 적용하였으며, 기존의 TiO₂나 SrTiO₃ 등의 입방결정체보다 뛰어난 고활성을 나타냄을 관찰하였다.^[41] 이들의 연구는 층상 페롭스카이트 계열에 Pt, Ni 등의 전이금속을 Doping 할 경우에 고활성이 나타남을 보고하였으며, 이는 전자 정공이 재결합하지 않고 전이금속 표면에 trap되면서 나타남을 알 수 있다. Inoue 그룹은 tunnel구조를 가진 BaTi₄O₉ 등의 층상 titanate를 광촉매로 사용하여 물분해 반응에 적용하였다.^[42] 이와 같이 주로 층상구조나 tunnel구조를 지닌 광촉매가 고활성을 보였다. 한편 국내적으로는 층상 페롭스카이트 화합물인 Sr₂Nb₂O₇ 촉매를 자외선하에서 조사하여 물을 분해하는 광촉매 반응을 시도하였다.^[43]

제올라이트 세공내에서의 광촉매 연구는 나노 화합물과 같은 격자결합을 지닌 물질이나 photosensitizer를 세공내에 포접화시킴으로써, 높은 활성점을 지닌 광촉매 물질을 합성할 수 있다.

그림 8은 Zeolite L 세공내에서 Zn계 porphyrin 화합물과 Methylviologen, EDTA간의 trimolecular

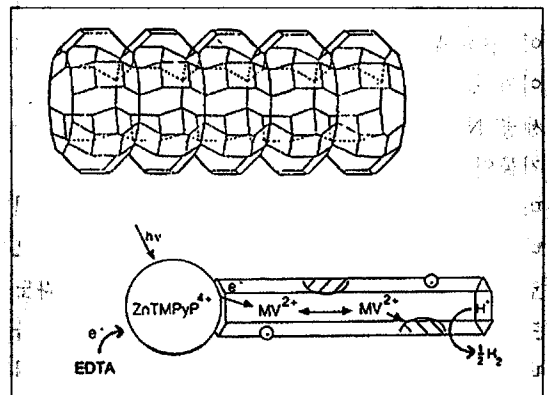


그림 8. 물분해 반응의 제안된 메카니즘하에서 제올라이트 L 안에서의 [zinc tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin]⁴⁺, [MV]²⁺와 EDTA의 trimolecular assembly.

assembly 과정에 의한 성공적인 물분해 반응 광촉매를 예시하고 있다.^[44-46] 이에 대하여 제올라이트를 이용한 물분해 반응에 있어서는 국내적으로는 미진한 상태이며, 제올라이트를 이용한 광촉매 물질에 대한 합성 연구는 아직 본격적으로 시도되지 못하고 있는 실정이다.

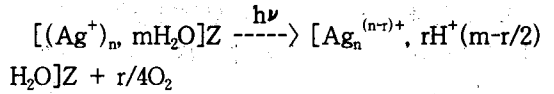
3.2.6 인공광합성

빛에너지를 화학적 에너지로 전환하는 형태의 에너지 활용과정으로 효소모방 촉매시스템과 함께 화학 및 촉매에 의한 접근이 많이 시도되고 있고 또 가장 바람직한 방법 가운데 하나이다. 식물에서의 광합성이 일어나기 위해서는 엽록소라고 하는 생화학촉매의 역할이 핵심이다. 지금까지 식물의 광합성을 화학적으로 모방하고자 하는 많은 시도가 성공하지 못하였는데 그것은 엽록소와 같은 거대 분자를 효과적으로 포접할 수 있는 기질과 포접방법의 개발이 이루어지지 못하였기 때문이다.

이제까지의 연구들은 광활성 유기분자의 포접에 의한 일반 광화학적 연구가 대부분이며, 또 최근의 제올라이트를 광촉매로 사용하는 경우에도 반도체 특성을 주입하거나 하여 빛에 투명한 제올라이트를 이용한 광반응들이 주이다. 또한 이산화탄소와 물로부터의 메탄, 메탄올 등의 합성에 있어 아직 최소한의 가능성을 엿보는 단계에 불과하다.

인공광합성은 다음 세 부분으로 나누어 생각할 수 있다. 즉, 물을 산화시켜 산소를 만드는 반응, 물이 환원되어 수소를 생성하는 반응, 그리고 산소와 수소를 생성하는 반응이다. 본 절에서는 은이온을 갖는 제올라이트를 예로하여 인공광합성을 모사하는 실험결과를 서술코자 한다.^[47]

산화반응의 경우는, 수용액에 분산된 Ag-제올라이트에 빛을 조사하면 Ag^+ 가 산화되고 산소가 발생한다.^[48, 49] 아래 반응식에서 Z는 음이온으로 하전된 제올라이트 골격을 뜻한다.



이 반응이 이루어지기 위해서 370nm영역의 빛이 필요하다. 위 반응에서 형성된 은이온은 bulk 상태의 은보다 더 강력한 환원제이다. 그러나 우리는 아직도 광화학적으로 생성된 은의 크기, 배위상태, 전자구조, 및 산화/환원 전위와 경로와 관련된 제올라이트의 역할에 관하여 정확히 이해하지 못하고 있다.

환원반응은 그림 9의 반응 3에 관하여는 이미 많은 연구가^[50, 51] 이루어져 상당부분이 이해되고 있는데, 주로 반도체 입자와 전이금속 착물을 이용하여 연구하고 있고, 어느 화합물이 더 좋은 후보인지는 알 수 없다. 가장 잘 알려진 연구로서 Lehn 등에 의해 제시된 광촉매 $[Re(bpy)(CO)_3X]$, $X=Cl, Br$ 는 CO_2 를 CO로 선택적으로 환원시킨다.^[52]

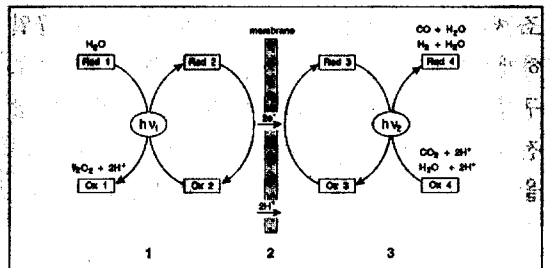


그림 9. 이산화탄소 환원과 물의 분해를 위한 장치도

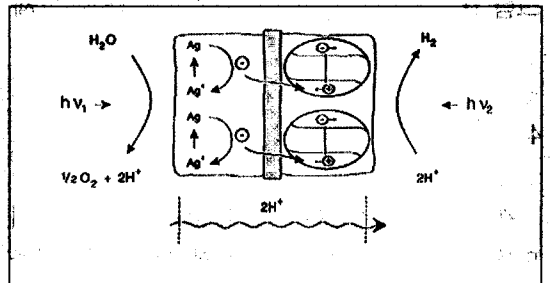


그림 10. Ag 제올라이트하에서의 산화와 제올라이트안에 포접화된 반도체 입자의 환원을 통한 산화환원 반응의 결합

또한, 산화/환원반응의 각 반쪽반응을 묶어 보면 그림 9와 같이 나타낼 수 있다. 두 반쪽반응 사이에 있는 막(membrane)은 산화반응 쪽에 있는 Ag-제올라이트와 환원반응 쪽에 있는 반도체 나노입자가 포접된 제올라이트를 서로 엮어주는 역할을 한다. 반도체 입자를 여기시키면 물을 환원시키는데 필요한 전자가 전달된다. 이 과정에서 생성된 정공은 환원된 Ag-제올라이트의 전자와 재결합하게 된다. 그런데 문제는 어떻게 두 반쪽반응을 하나로 묶어 원활하게 반응이 진행되도록 하느냐이다.

최근 Goto는 그림 11의 층상 실리카에서 유도 합성된 메조세공 분자체인 FSM-16의 세공을 포접된 Mo-tetraphenylporphyrin에 의한 메조 세공 내의 산소의 UV-light sensitized transfer 과정을 연구 보고하였으며, 이러한 산소의 photosensitive 흡탈착 과정은 자연계의 chlorophyll에 의한 광합성 과정과 유사하며, 생체 모방 인공 광합성계의 연구의 또 하나의 가능성을 제시하고 있다.^[53] 메조 세공 내에 거대 손님 분자들을 포접하여 균일하게 분산시킴으로써, 이들 주인-손님 분자들로 구성된 초분자체의 광화학적 특성을 조절하여 광전자 전달 반응의 효율성 향상에 메조 세공 물질을 유용하게 이용할 수 있음을 암시한다.

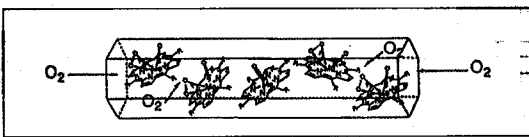


그림 11. Porphyrin이 포접된 메조세공 FSM-16 세공내에서 O₂ 전달과정

4. 결 론

광촉매 반응은 촉매화학의 새로운 분야로써 다른 분야에 비하여 무궁무진한 태양에너지로부터 비교적 값싸고, 재생 가능한 에너지원과 화학적으로 유용한 물질을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 환경과 에너지적인 측면에서 환경친화적 촉

매로써 발전 가능성이 풍부하다.^[54] 제올라이트 광촉매 연구에 있어서 한국은 아직까지 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에 비해 그 수준이 매우 낮은 상태이며, 특히 다른 촉매 분야에 비해 선진국과의 격차는 매우 큰 실정이다. 특히, 태양광 및 인조 조명하에서도 가능한 장파장을 이용하여야 하며 고효율의 광촉매 재료의 개발이 시급한 실정이다. 광촉매 응용기술은 공정, 재료, 광학, 화학 분야 등에서 첨단기술의 융합이 필요하며, 최근 선진국에서 활발한 연구가 진행되고 있는 분야로써 기술 개발을 통해 시장 선점 및 장기적 경쟁력 우위 확보가 가능하며 기존 기술에 비해 초기 투자비 및 운전비가 저렴하고 유지관리가 용이한 장점을 갖고 있어 향후 시장성숙이 매우 클 것으로 예상되는 기술이다. 또한 다가오는 21세기에는 새로운 광촉매 응용기술을 통해 가전제품, 고기능성 수지, 전자재, 전지 등 고기능성 응용제품 개발로 신규시장 개척이 가능하고 신물질 합성, 신에너지 생산분야 등의 미래 핵심기술로 발전할 가능성이 높은 것으로 평가된다.

참 고 문 헌

- [1] 日本化學會編, “光が關わる觸媒化學”, 23, 學會出版 center 1994.
- [2] 설용건, 김현중, “TiO₂ 광촉매, 그 소재적 측면과 응용”, 촉매, 14(2), 1998, 36.
- [3] R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolite, Academic Press, New York, 1972.
- [4] 박상언, 박용기, “제올라이트의 특성 및 응용”, 촉매정보, 25, 1997, 17.
- [5] 박상언, “메조포러스 분자체의 활용”, 박상언, 화학세계, 38(11), 1998, 30.
- [6] S.-E. Park, D.S. Kim, J.-S. Chang, and W.Y. Kim, “Synthesis of MCM-41 Using Microwave Heating with Ethylene Glycol”, Catal Today, 44, 1998, 301.

- [7] H.-S. Roh, J.-S. Chang, and S.-E. Park, "Synthesis of Mesoporous Silica in Acidic Condition by solvent Evaporation Method", *Korean J. Chem. Eng.*, 16(3), 1999, 331.
- [8] N.J. Turro, *Pure Appl. Chem.* 58, 1986, 1219.
- [9] R.G. Weiss, V. Ramamurthy, and G.S. Hammond, *Acc. Chem. Res.*, 26, 1993, 530.
- [10] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100(19), 1978, 5985.
- [11] G.A. Ozin, *Adv. Mater.* 4, 1992, 612.
- [12] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* 39, 1995, 144.
- [13] N. Herron, *J. Coord. Chem.* 19, 1998, 25.
- [14] T. Bein et al., *Chem. Mater.* 5, 1993, 905.
- [15] G.D. Stucky et al., *US Pat.* 5,364,797 1994.
- [16] S.-E. Park, J.W. Yoo, W.J. Lee, J.-S. Chang, and C.W. Lee, *Proc. 12th Inter. Zeolite Conf., MRS, Washington, Vol. 2*, p. 1253, 1999.
- [17] H.M. Sung-Suh, W.Y. Kim, J.-S. Chang, C.W. Lee, and S.-E. Park, *Proc. 12th Inter. Zeolite Conf., MRS, Washington, Vol. 3*, p. 2187, 1999.
- [18] M. Ledney, P.K. Dutta *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1995, 7687.
- [19] K. Moller, T. Bein, N. Herron, W. Mahler, and Y. Wang *Inorg. Chem.* 28, 1988, 2914.
- [20] Y. Wang, N. Herron *J. Phys. Chem.* 91, 1987, 257.
- [21] R.C. Burns, R.J. Gillespie, W.C. Luk, and D.R. Slim *Inorg. Chem.* 18, 1979, 3086.
- [22] J.E. Mac Dougall et al *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1989, 8006.
- [23] T. Bein, R.F. Carver, R.D. Farlee, and G.D. Stucky *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1988, 4546.
- [24] K. Pitchumani, M. Warrier, and V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 1996, 9428.
- [25] N.A. Kaprinidis, M.S. Landis, and N.J. Turro, *Tetrahedron Letters*, 38(15), 1997, 2609.
- [26] Corma, A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 9767.
- [27] R. Hoppe, A. Ortlam, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, *Microporous Mater.* 8, 1997, 267.
- [28] M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, Y. Ichihashi, S.G. Zhang, D.R. Park, S. Ehara, S.-E. Park, J.-S. Chang, and J.W. Yoo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 114, 1998, 177.
- [29] H. Yamashita, S. Kawasaki, M. Takeuchi, Y. Fujii, Y. Ichihashi, Y. Suzuki, S.-E. Park, J.-S. Chang, J.W. Yoo, and M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 114, 1998, 561.
- [30] T.J. Meyer *Acc. Chem. Res.* 22, 1989, 163.
- [31] K. Ogura, C.T. Migita, and K. Wadaka *J. Mol. Catal.* 67, 1991, 161.
- [32] M. Halmann, *Nature* 275, 1978, 30.
- [33] O. Ishitani, M.W. George, T. Ibusuki, F.P.A. Johnson, K. Koike, C. Pac, J.J. Tuner, and J.R. Westwell *Inorg. Chem.* 33, 1994, 4712.
- [34] G.B. Balazs and F.C. Anson *J. Electroanal. Chem.* 322, 1992, 325.
- [35] M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yashima, E. Giamelle, C. Morterra, M. Che, H.H. Patterson, S. Webber, and S.

- Ouellette, J. Phys. Chem. 98, 1994, 5744.
- [36] M. Anpo, S. G. Zhang, H. Mishima, M. Matsuoka, and H. Yamashita 'Design of photocatalysts encapsulated within the zeolite framework and cavities for the decomposition of NO into N₂ and O₂ at normal temperature', Catal. Today 39, 1997, 159.
- [37] A. Mills, R.H. Davies, and D. Worsley, Environ. Sci. Technol., 27(9), 1993, 417.
- [38] K. Rajeshwar et al., J. Electrochem. Soc. 143(5), 1996, 1562.
- [39] "Photocatalysis and Environment Trends and Application" ed. M. Schiavello, Kluwer Academic pub. Dordrecht, 1988.
- [40] A. Fujishima, and K. Honda, Nature(London), 238, 1992, 37.
- [41] K. Domen, A. Kudo, A. Shinozaki, A. Tanaka, K. Maruya, and T. Onishi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 356.
- [42] Y. Inoue et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90, 1994, 797.
- [43] 김현규, 이재성, "층상 Perovskite 화합물의 구조화 광촉매적 성질", 촉매, 14(2), 1998, 48.
- [44] Z. Li, and T.E. Mallouk, J. Phys. Chem. 91, 1987, 643.
- [45] D. Rong, Y.I. Kim and T.E. Mallouk Inorg. Chem. 29, 1990, 1531.
- [46] P.G. Pickup, W. Kutner, C.R. Leidner and R.W. Murray J. Am. Chem. Soc. 106, 1984, 1991.
- [47] R. Beer, G. Calzaferri, J. Li and B. Waldeck Coord. Chem. Rev. 111, 1991, 193.
- [48] G. Calzaferri and B. Sulzberger J. Photochem. 19, 1982, 321.
- [49] G. Calzaferri, S. Hug, Th. Hugentobler, and B. Sulzberger J. Photochem. 26, 1984, 109.
- [50] R. Memming Topics in Current Chemistry 143, 1988, 79.
- [51] C.A. Craig, L.O. Spreer, J.W. Otvos and M. Calvin J. Phys. Chem. 94, 1990, 7957.
- [52] J. Hawecker, J.-M. Lehn, and R. Ziessel J. Chem. Soc., Chem. Commun. 536, 1983 ; 328, 1984
- [53] Y. Goto et al., 13th. Meeting of the Japan Association of Zeolite, Nagasaki, Nov. 1997, Abst., pp 77, B3.
- [54] 박상언, 이철위, "초분자화학 제올라이트 광촉매", 촉매, 14(2), 1998, 60.