

광촉매를 이용한 섬유, 필터, 타일에서의 원적외선 방사, 항균, 탈취효과

군산대학교 자연과학대학 화학과
유 수 창

1. 연구의 목적 및 내용

본 연구의 목적은 원적외선 방사 및 항균, 탈취작용을 하는 광촉매 TiO_2 의 광분해 원리와 그의 제조 및 여러 분야에서의 적용사례를 들어 광촉매의 특성을 알아보는데 있다.

1) 광촉매 반응의 원리

광촉매란 광여기상태로 여러 가지 촉매반응을 일으키는 화합물군을 지칭하며, 가장 널리 이용되고 있는 무기반도체 이산화티탄 광촉매와 같이 광여기에 의해 발생하는 전공과 전자에 의한 산화/환원 반응을 행한다.^[1-4]

식물의 광합성에 관련된 광화학 반응은 가장 잘 알려진 광촉매 반응이지만, 이것은 2종의 광여기체(클로로필)와 산화촉매(이산화탄소의 고정환원에 의한 탄수화물의 생성)가 다수의 전자전달계에 매개되어 결합한 것으로, 복잡한 시스템 전체가 하나의 유기체 광촉매로서 기능하고 있다. 이러한 광합성의 전부를 인공적으로 모방하는 것은 불가능하다고 해도 필요한 기능만을 추출, 단순화하여 인공계를 구축하고, 광학적으로 태양에너지를 변환하고, 미래의 신에너지 자원으로써 자리매김하고 있으며, 광촉매는 이외에 환경정화, 합성반응, 광전변환을 이용하는 센서 등으로도 활발한 연구가 진행되고 있으며, 특히 광화학 반응에 의한 환경정화 기능을 이용한 산업분야의 응용에 널리 이용되고 있다.^[5-7]

광촉매 반응은, 크게 분류하여, 산화분해형과 초친수형으로 분류할 수 있으나 양자는 전혀 다른 반응 기구를 갖고 있다. 그러나, 모두 태양전지의 일종인 반도체

전극 반응과 밀접한 관계가 있다.^[8, 9] 또, 최근에는 동일한 산화티탄 표면에서 친수성과 친유성(소수성)이 모두 공존하는 양친매성이 있음을 알게 되었고, 이것이 본 광촉매 연구의 새로운 전기를 마련하고 있다.

가. 산화. 환원반응(분해반응)의 원리

고체 표면반응인 광촉매는 그 반응기구에 대하여 명확하게 밝혀지지 않은 것이 많다. 그러나 일반적으로 고려되고 있는 것은, 그림1에 나타낸 바와 같이, 가전자대의 정공(h^+)이 물과 반응하여 수산화기($\cdot OH$)를 생성하고 ($H_2O + h^+ \rightarrow \cdot OH + H^+$), 전도대의 광여기 전자의 환원반응으로 공기중 산소의 환원이 일어나 활성산소(super oxide anion, O_2^-)가 생성되는 ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$) 기본 반응기구로서, 이는 바로 광촉매반응에 의한 물분해 반응의 기본원리이기도 하다.^[10-12]

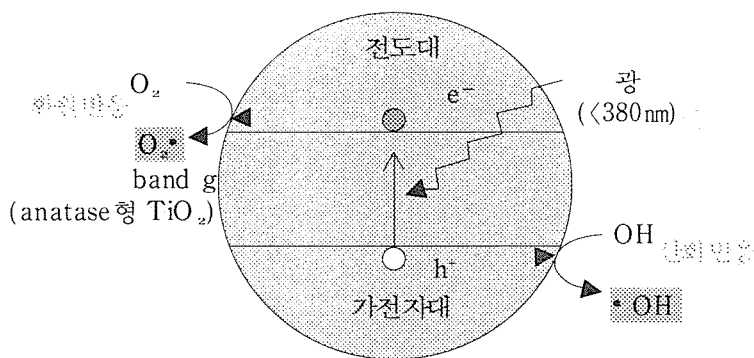


그림 1. 산화환원반응
(TiO_2 광촉매는 반영구적)

한편, 이렇게 형성된 반응 활성종들은, 그림2와 같이, 촉매 표면에 흡착된 유기물등과 직접 반응하여 이들이 갖는 강한 산화/환원반응으로 불순물을 분해/제거시킨다. 광촉매 반응에서는 촉매라는 단어가 들어있으나 통상의 촉매 반응과는 다르고 촉매의 이용효율 대신에, 광의 이용효율(양자효율)로 반응의 효율을 기술한다.^[13,14]

여기서, 양자효율(ϕ)은 $\phi = [\text{화학반응에 참여한 광생성 전자(정공)수}] / [\text{입사광자수}]$ 로 기술한다. 이것은 광을 충분히 흡수할 수 있는 촉매가 존재할 때는 촉매량을 많이 해도 반응량은 광량(photon, 광자수)으로 결정되므로, 통상은 이와 같은 광량률속(광량이 반응속도를 지배)의 상태에서 사용됨을 의미한다.

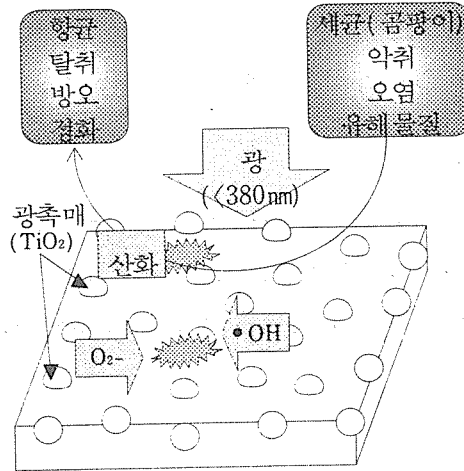


그림 2. 제거원리

나. 광유기 초친수성 반응의 원리

산화티탄 표면에 자외선광을 조사하면 표면이 대단히 강한 친수성으로 된다. 물의 접촉각으로 이 친수성을 평가하면 5° 이하로, 조건을 최적화 하면 거의 0° 로 된다. 이 상태는 광조사를 멈추어도 수시간으로부터 1주일 정도 지속되고, 서서히 광조사전의 소수적인 상태로 되돌아간다. 또한, 소수성으로 된 후에도 자외선 광조사에 의해 다시 초친수성으로 회복된다. 즉, 항상 광조사를 하지 않고도, 간헐적인 광조사에 의해 표면을 초친수성으로 유지시킬 수 있다.

직감적으로는 이 현상은 산화티탄 표면에 흡착된 유기분자의 광촉매 분해 반응과 유관하다고 예상된다. 즉, 순수한 산화티탄 표면에는 화학흡착수가 있고 친수적이지만, 공기중에 존재하는 유기 불순물이 흡착됨으로써 표면이 소수적으로 변화되는 것이고, 이 유기물이 광촉매 반응에 의해 산화·분해되기 때문에 광조사에 의해 친수성이 발현된다는 반응 기구이다. 이 반응기구에 의하면, 전술한 산화·분해의 효율과 초친수성의 정도에는 높은 상관관계가 있다고 할 수 있다.

그러나, 실제로는 전혀 산화/분해 활성이 없는 산화티탄막에서도 초친수성이

보여진다. 또, FT-IR로 화학흡착수의 양을 조사한 결과에 의하면, 공기중 어두운 곳에 산화티탄막을 보존해 둘때 서서히 화학흡착수의 양은 감소해 가고 다시 자외선을 조사하면 화학흡착수의 양이 증가하는 것을 알 수가 있었다. 즉, 이러한 광유기 초친수성은 화학흡착수의 탈착에 의한 것으로 그림3에 도식적으로 나타낸 바와 같은 정상상태의 TiO_2 표면에서는, Ti와 Ti를 산소가 가교(가교산소)하여 안정화 되어 있고, 이 상태에서는, 표면이 소수성을 나타낸다. 하지만 이 표면에 자외선을 조사하면, 일부의 가교산소가 이탈하여 산소결합이 형성되고 이 산소결합에 공기 중의 물분자가 해리/흡착됨으로써, 화학흡착수(표면수산기)가 생성됨으로써 친수성으로 변한다.

따라서, 산화티탄 표면에 자외선 조사에 의해 유기되는 초친수성의 발현기구는 표면흡착 분자의 산화/환원 반응을 일으키는 통상의 광촉매 반응과는 전혀 다르고, 산화티탄 표면자체의 광유기 반응에 기인한 현상이라고 추정된다.

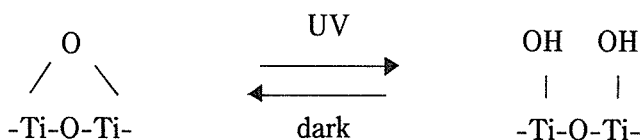


그림 3. 초친수성 반응

2) 광촉매용 산화티탄(TiO_2) 소재

광촉매로서 사용 가능한 화합물로 많은 물질들이 보고되고 있으나, 실질적으로는 화학적 안정성, 취급의 용이성, 안전성, 가격 등을 기준으로 총괄적으로 판단해 보면, 현재로서는 이산화티탄이 가장 유망한 소재로 알려져 있으며, 원료로서 사용가능한 화합물은 표1에 나타낸 바와 같이, 유기계와 무기계 원료로 크게 분류된다.

표 1. Raw materials for Titania

Ti-계 원료		형상/형태	용해성		대표 화합물	
			유기용제	물		
유기계	Titanium alkoxide	액체	용해	가수용제	Ti(OR) ₄ , R = Et, Pr, Bu 등	
	Titanium chelate	고체	용해	일부만 용해	Ti(OR) _n , R = Et, Pr, Bu 등, (chelate) _{4-n} Ch = acetyl acetone, 2-ethyl hexanoate, tri-ethanol amine 등	
무기계	Titanium (IV) chloride	액체	용해	냉수에 서서히 용해	TiCl ₄	
	Titanium nitrate	수용액상 (고체)	가수용제 일정량까지 첨가가능	-	TiO(NO ₃)	
	Titanium sulfate	수용액상 (고체)		-	TiO(SO ₄)	
	Titania	Sol	수분산액 수현탁액		-	TiO ₂ (anatase, rutile)
		Powder	고체	-	-	TiO ₂ (anatase, rutile)

유기계는 주로 내열성 기판에 도포소성하여 고정화할 때 원료 화합물로서 채택되어 사용되고, 무기계인 이산화티탄 분말 및 sol 원료는 주로 저온에서 도포건조하여 고정화 시킬때 원료 화합물로서 채택되어 사용된다.

이중, 티타늄 알콕사이드는, 반응성이 가장 우수하여 공기중이나 용제중의 적은 수분만으로도 급속히 가수분해하여 수산화물을 형성하고, 비교적 저온의 가열 건조에

의해 고효성 광촉매 TiO_2 를 형성시킴이 가능하나, 가격이 비싸다는 큰 단점을 갖고 있다. 티타늄 킬레이트는, 수분에 안정한 물질이 많고 취급도 용이하지만, 결정화 온도가 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 범위로 약간 높다는 결점이 있다.^[15] 한편, 4염화티탄, 질산티타늄, 황산티타늄등은 알칼리 가수분해나 가열 가수분해 공정 도입이 필수적인 바, 가장 저가이면서도 취급이 불편한 결함이 있다. 이에 반해, TiO_2 분말 및 sol 원료는 다양한 형태를 손쉽게 구입하여 이용할 수 있으나, 분말의 경우 수중에서의 분산이 불충분할 경우 1차입자의 응집현상이 심하게 표출될 수 있고, 이러한 분말 분산액 도포시 백색 불투명막이 형성될 우려가 있어 주의를 요한다. sol 원료의 경우는, 기재의 재질이나 형상에 관계없이 적당한 primer sol과 함께 혼용할 수 있어, 현재 가장 기대되는 소재원료로 각광받고 있다.

3) 광촉매 TiO_2 의 제조

광촉매의 제조방법은 분말형태나 또는 지지체에 코팅하는 형태의 여러가지가 있으나 여기에서는 나노 사이즈 크기의 TiO_2 를 균일하게 유리슬라이드에 코팅시키는 방법을 한 예로 소개한다. 이러한 방법은 타일등에 광촉매를 코팅시킬 때 이용될 수 있다.

가. Reverse micell solution 제조

바이알 또는 비이커에 Triton X-100(0.2M) 4.63 ml + H_2O (0.4M)0.07 ml + Cyclohexane 5.3ml을 넣고 약간 Turbid할 때까지 강하게 교반한다. 이 용액에 Titanium isopropoxide(0.2M) 0.6 ml을 넣고 약간의 황색을 띠는 투명한 겔이 형성될 때까지 다시 약 2시간이상 강하게 교반한다.

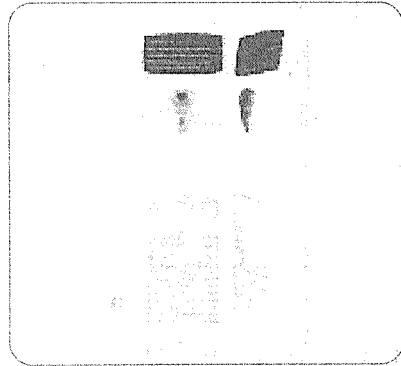
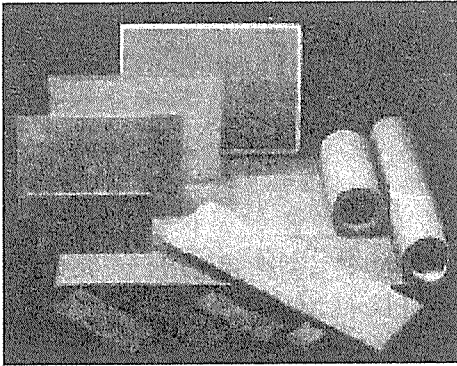
나. Dipcoating and Heating

LB을 이용하여 glass 표면에 TiO_2 을 코팅한 다음 코팅된 glass를 전기회화로에 450°C 까지 가열한다. 450°C 에서 약 20분 동안 유지한 뒤 실온으로 떨어질 때까지 기다렸다가 glass를 꺼낸다. 코팅 및 열처리를 3번 정도 반복한다.

2.응용사례 및 특성평가

1) 공조기용 Air Filter

(대기정화-악취, VOC, Dioxin, NOx 제거, 항균기능)

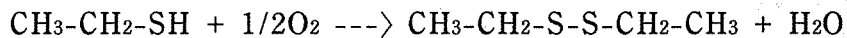


소취제는 가정 등에 있어서 쾌적성 향상, 소규모 발생 원인에 대한 악취 대책으로 활용이 증가하고 있지만, 작업 환경의 개선이나 환경 보전을 도모하기 위해서 산업계에서의 요망도 증가하고 있다.

악취의 발생 원인은 일상 생활 속에서의 냉장고, 화장실 등에서 일반 생산공장, 가축사육장, 오수처리장에 이르기까지 광범위하게 미치고 있고, 병원, 레스토랑에 있어서도 악취라고까지는 말하지 않더라도 특유한 냄새를 갖는 것이 많다. 이들은 주로 동물이나 식물 등의 유기물이 부패, 분해한 것으로 암모니아, 아민류 등의 염기성 성분과 황화수소, 메르캅탄 등의 산성 성분이 그 주요한 성분이다. 악취 방지법에서의 악취 물질로는 암모니아, 메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메탄, 이황화메탄, 트리메틸아민, 아세트알데히드, 스틸렌, 노말락산, 이소길초산, 노말길초산, 프로피온산이 지정되고 있다.

이들의 악취를 제거하는 방법으로, 활성탄이나 제올라이트 등의 다공질 물질을 이용하여 취기 물질을 물리적, 화학적 흡착 제거하는 방법, 산이나 알칼리 물질을 이용하여 중화시키는 방법, 혹은 악취보다 강력한 취기 물질을 발산시켜 악취를 가리는 방법 등이 실용화되고 있으나 여기에서는 광반도성촉매인 광촉매 이산화티탄의 소취특성과 소취기구에 대하여 설명하고자 한다.

광반도성 colloid상 무기 소취제의 작용기구는 종래의 물리흡착, 화학흡착과는 다른 촉매반응(산화반응)에 의한 것이다.^[16-18] 이러한 촉매반응을 확인하기 위하여 순수한 ethylmercaptan 2 ml에 colloid상 무기 소취제의 건조품 0.5g을 실온에서 6시간 직접 접촉시켜 광반도성 colloid상 무기 소취제와 ethylmercaptan을 반응시킨 전후의 gaschromato 질량분석을 실시하였다. 반응 전은 순수한 ethylmercaptan의 peak가 확인되었지만 반응 후에 있어서는 ethylmercaptan의 peak 이외에도 다른 하나의 peak가 확인되었다. 이 peak의 수치가 높은 것에서 이 peak는 diethylsulfide라고 지정되었다. 이 gaschromato 질량 분석 결과로부터 이 취기의 반응기구는 아래와 같다.



ethylmercaptan의 thiol기가 탈수소화되어 diethylsulfide가 생성하는 상온에서의 반응으로 흥미로운 것으로 온도를 올리거나 자외선을 조사하는 것에 의해 여기되어 반응 속도가 증가하는 특징이 있다. 또한 질소계 취기의 반응에 대해서는 10 l의 tetrapack에 암모니아와 광반도성 colloid상 무기 소취제의 건조품을 넣어 방치한 결과 서서히 질소산화물이 확인되어 암모니아가 산화된다는 것을 알 수 있었다.

이상에서 나타난 것처럼, 이 광반도성 colloid상 무기 소취제의 소취작용은 종래의 물리흡착, 화학흡착, 중화 및 masking과는 다른 촉매작용(산화작용)으로 발현되는 것이 확인되었다.

공조기용 필터에서의 광촉매 효과

한국의 B회사 제품 광촉매 이산화티탄과 수입(일본의 Y사) 광촉매 이산화티탄을 공조기용 Air filter에 각각 처리하여 소취 및 항균력을 비교하였다.

가. 소취효과의 평가

- 평가방법: 가스검지관법
- 사용약취가스: 암모니아, 트리메틸아민, 메틸메르캅탄
- 소취시험결과: B회사의 광촉매 필터는 수입 광촉매 필터에 비하여 광원이 있는 경우 14~78%, 광원이 없는 경우 6~78% 정도의 현저한 차이를 보임.

나. 항균력 및 곰팡이 저항성

- 평가방법: Shake Flask Method, KS A 0702
- 사용공시균주: 대장균(O-157), 포도상구균, Aspergillus niger
- 시험결과: B회사의 광촉매 필터는 광원의 유무와 관계없이 90%이상의 우수한 항균특성을 나타내었으며, 수입 광촉매 필터에 비하여 광원이 있는 경우 73~87%, 광원이 없는 경우 66~77% 정도의 현저한 차이를 보였으며, 수입 광촉매 필터는 광원이 없는 경우 곰팡이에 대한 저항성이 광원이 있는 경우보다 한단계 떨어지짐.

표2. 광촉매 필터의 소취효과 비교시험 Data

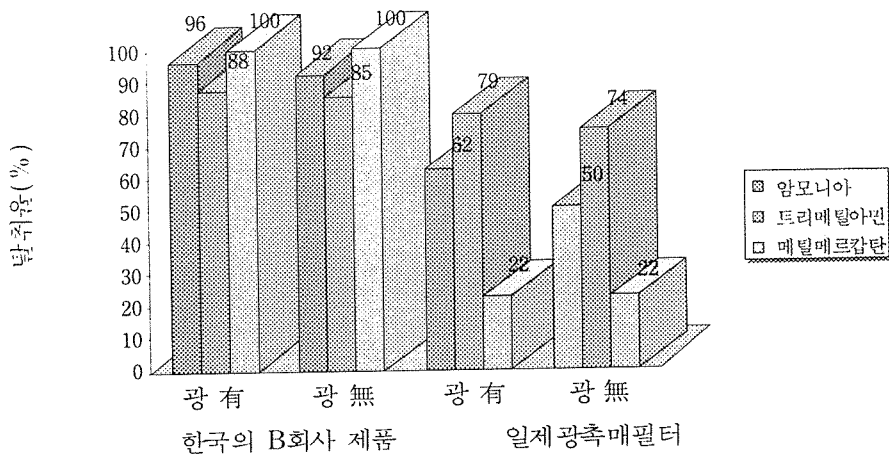
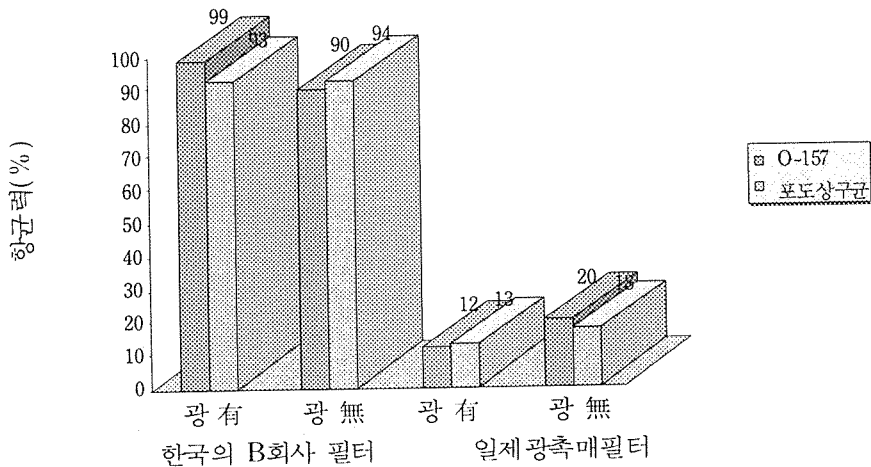


표3. 광촉매 필터의 항균력 비교시험 Data



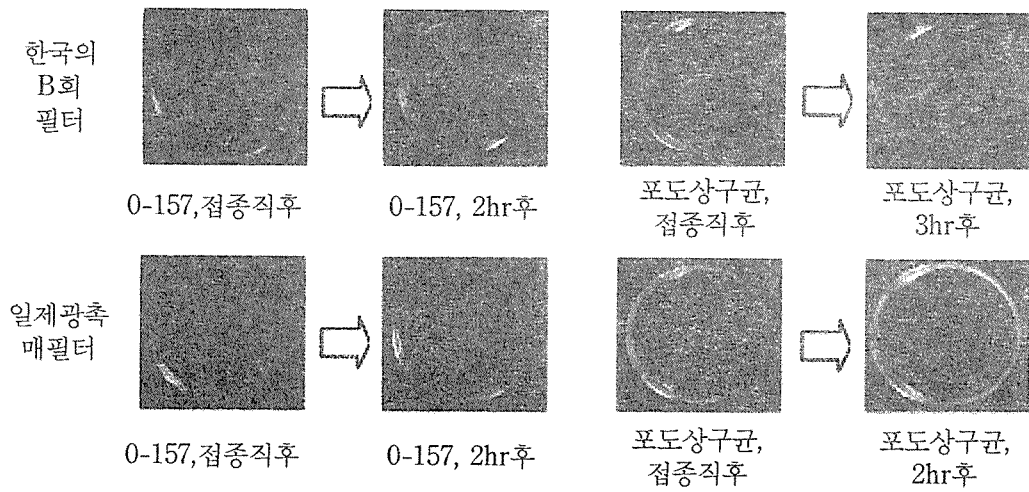
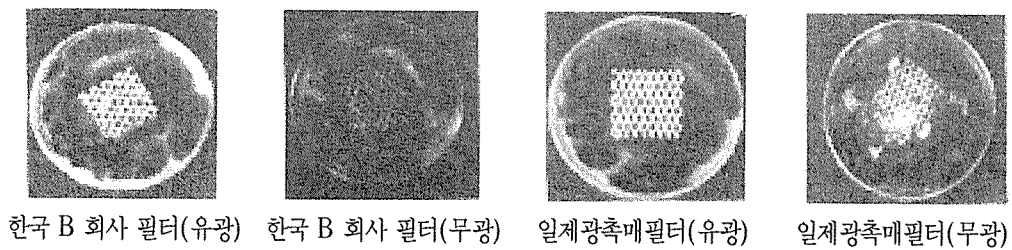
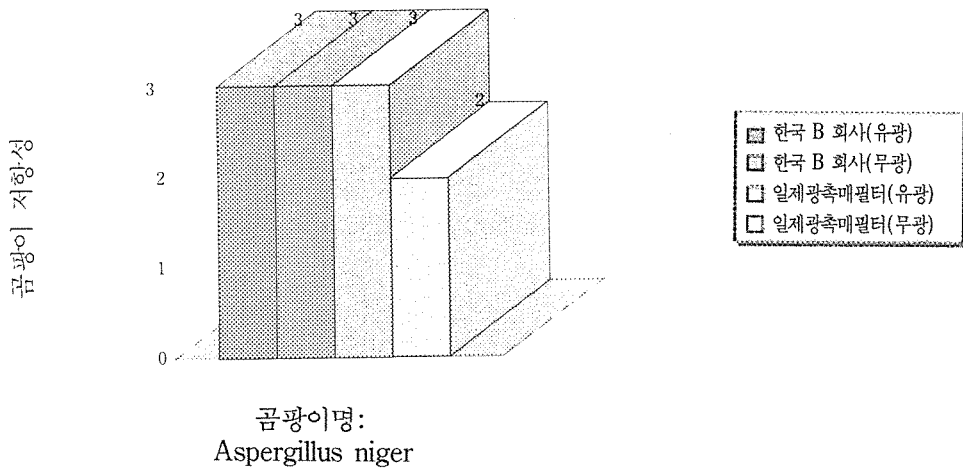


표4. 광촉매 필터의 곰팡이 저항성 비교시험 Data



2) 타일, 유리, 거울 (흐림방지, 방오, 자정, 항균기능)

앞에서 언급한 바와 같이 산화티탄 소재로 고정화시킨 matrix 표면에 광을 조사하면 강한 친수성(親水性, hydrophilic)으로 된다는 것은 수년전부터 널리 알려져 왔다. 그러나, 최근 이 광조사후의 표면이 기름에 대해서도 대단히 친화성이 높아 친유적인 성질도 병행해서 갖는다는 것이 발견되었다. 그 결과, 표면에 떨어진 물이나 기름 등이 2차원적인 모세관 현상에 의해, 수적이나 유적으로 잔류하지 않고 표면에 순간적으로 넓게 퍼지게 되는 것이다. 이러한 산화티탄의 광유기 초친수성(양배성)의 발견에 의해, 광촉매 연구는 새로운 단계를 맞이하였다. 최근의 연구결과에 의하면 초친수성에서는 광여기에 의해 산화티탄내부에 생성된 전자가 산화티탄 자체의 표면을 환원시키는 과정이 반응의 초기과정에 포함되어 있음이 밝혀졌다.

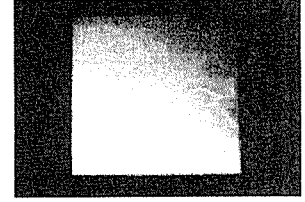
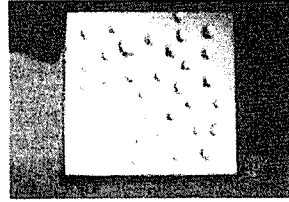
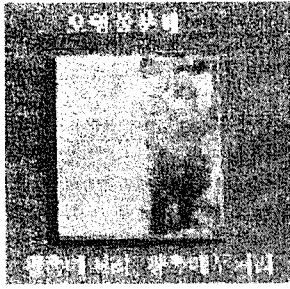
TiO₂ 박막 표면은 먼지나 이물질들이 오염되기 어렵고, 오염되었다 하더라도 광촉매 산화/분해 반응에 의해 이물질이 작게 분해되고, 이후 자연 강우에 의해 상기한 초친수적 특성에 의해 쉽게 세척되어 버리는 현상도 기대될 수 있다. 이러한 효과를 “self-cleaning effect”라고 칭할 수 있는 바, 건물의 창유리, 자동차 창유리, 백미러, 차체, 위생변기 표면등에 넓게 응용될 수 있으리라 사료된다.

타일에서의 광촉매 효과

광촉매 타일의 효과를 확인하기 위하여 광촉매 코팅층을 구비한 세라믹 타일(광촉매 타일)과 코팅층을 구비하지 않은 일반 세라믹 타일(비교예)를 이용하여 (주)바이오세라의 광촉매와 수입광촉매의 기능을 비교하였다.

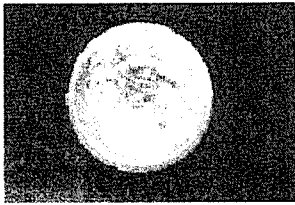
표5. 광촉매 타일의 기능비교

구 분	비 교 예	한국 B 회사 광촉매 타일	일제 광촉매 타일
색상의 변화(L, ΔE)	93.26	93.45(0.19)	92.64(0.93)
오염물 분해 (Methylene Blue, %)	20.0	90.5	38.3
항균기능(대장균, %)	20.6	100.0	73.5
초친수성(접촉각,도)	43	3	-
악취제거 (암모니아, %)	7	92	-

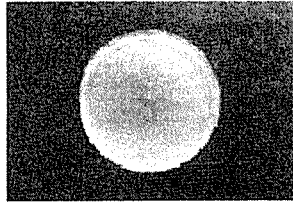


광촉매 처리전

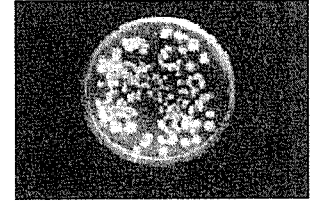
광촉매 처리후
친수성효과



비 교 예



한국 B 회사
광촉매 처리전



일 제
광촉매 처리전

3) 내의, 커튼 등 섬유류 (항균, 소취, UV차단, 원적외선방사 기능)

한국 B 회사 광촉매를 면섬유에 함침가공하여 광촉매를 처리하지 않은 비교예와 백색도, 항균기능, 악취제거, UV차단, 원적외선 방사기능을 비교하였다.

표6. 광촉매 섬유의 기능비교

구 분	비 교 예	한국 B 회사 광촉매 타일
백색도(Whiteness)	160.7	156.8
항균기능(대장균,%)	-	99.8
악취제거(암모니아,%)	54.3	98.9
원적외선 방사율(%)	88.6	90.1
방사에너지(W/m ² ·μm, 37°C)	3.42*10 ²	3.47*10 ²
UV-A 차단율(%)	66.4	74.7
UV-B 차단율(%)	62.7	92.9

References

1. M. A. Fox, M. T. Dulay, Chem. Rev, 1993, 93, 341
2. A. M. Linsebigler, G.Lu, Chem. Rev, 1995, 95, 735
3. D. W. Bahnemann, M.Hilgendorff, R.Hemming, J. Phys. Chem. 1997, 101, 4265
4. L. Sun, J. R. Bolton, J. Phys. Chem. 1996, 100, 4127
5. R. W. Matthews, Wat. Res. 1986, 20, 569
6. R. W. Matthews, J. Phys. Chem. 1987, 91, 3328-3333
7. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, Chem. Rev, 1995, 95, 69-96
8. C. J. Brinker, G. W. Schere, Academic Press. Inc. 1991
9. H. N. Rahaman, Dekker Inc. 1995
10. Pruden, D. F. Ollis, J. Catalyst. 1983, 60, 604
11. E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, M. Gratzel, New J. Chem. 1991, 15, 351-359
12. D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, Solar Energy Materials 1991, 24, 564-583
13. M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, G. L. Whetten, J. Phys. Chem. 1997, B101, 3706
14. B. R. Weinberger, R. B. Garber, Appl. Phys. Lett. 1995, 66, 2409
15. H. Yanagi, S. Mashiko, L. A. Nagahara, H. Tokumoto, Chem. Mater. 1998, 10, 1258
16. A. L. Pruden, D. F. Ollis, Environ. Sci. Tech. 1983, 17, 628
17. D. F. Ollis, Environ. Sci. Tech. 1985, 19, 480
18. H. Hidaka, et al, J. Photochem, Phoatobiol A. Chem. 1998, 42, 375