

가시광 응답형 광촉매 제조와 이를 활용한 실내공기환경 개선 적용 타당성 조사

Feasibility Study of IAQ Enhancement by Visible Light Photocatalyst

이 태 규***	윤 우 석*	김 동 형**
Lee, Tai-Kyu	Yoon, Woo-Sug	Kim, Dong-Hyung
황 철 순*	임 지 훈*	윤 정 호*
Hwang, Chul-Soon	Lim, Ji-Hun	Yoon, Jung-Ho
		김 영 미*
		Kim, Young-mi

Abstract

New visible photocatalyst(Nanovis[®]) has been synthesized to overcome the barrier of limitation of UV light utilization of current TiO₂ photocatalyst. It was found that red shift of absorption spectrum to 550nm was achieved. Its physical properties were characterized by XRD, BET and TEM. It is also observed that Nanovis[®] has a photocatalytic activity for photodegradation of Trichloroethylene under visible light irradiation. V,VII group doped into substitutional sites of TiO₂ has proven to be indispensable for band-gap narrowing and photocatalytic activity. These test results lead us to conclude that Nanovis[®] can be used for IAQ improvemen and for photocatalytic water splitting to hydrogen.

Keywords : Visible light active photocatalyst, Doping, Titanium dioxide, IAQ, water splitting

1. 서 론

최근, 주택의 기밀성의 향상과 화학물질을 발산하는 건축자재의 사용 등에 의한 신축과 리모델링을 한 주택에 입주한 사람들에게 나타나는 현상으로 눈이 따끔거리나 목이 아프고 현기증, 구토, 두통 등의 「sick house증후군」이 문제가 되고 있다. 일본의 경우 2000년도에 국토교통성에 의하여 이루어진 약4500가구의 실태파악 조사에 의하면 약27%의 주택에서 포름알데히드 농도가 후생노동성의 지침치(0.08ppm)을 초과하고 있는 결과로 나타났으며sick house문제와 관련된 주택분쟁처리지원센터에 상담건수 등도 증가하고 있는 등(1999년도203건 →2001년도411건), sick house문제에 긴급한 대책이 필요하게 되었다. 이에따라 일본 개정 건축기준법에 기준한 sick house 대책으로 거실내의 화학물질 발산에 대한 위생상의 조치에 관한 규제를 도입하기 위하여 거실에 대한 일정의 기술기준을 만족하도록 건축재료 또는 환기설비에 대하여 정해진 개정건축기준법이 2003년7월1일에 시행되었다.[1] 국내의 경우 1998년 이후부터 일부 기준치를 개정하여 실내공기질에 대한 관리 기준을 강화하기 시작했다. 2004년 5월부터는 “다중이용시설 등의 실내공기질 관리법”이 시행될 예정이며, 새집증후군의 주원인 물질인 포름알데히드가 신규

기준에 포함되어 새로 증축되는 다중이용시설 및 공동 주택에 적용될 예정이다.

이러한 sick house문제의 대응안으로 광촉매가 대두되고 있다. 광촉매의 소재는 주로 이산화티탄과 같은 반도체 물질이다. 고체 물질의 전자구조는 흔히 띠-이론(band-theory)으로서 설명하는데 반도체의 경우에는 전자에 의해 가득 채워진 가장 높은 에너지 띠인 공유 띠(valence band)와 전자가 점유하지 않아 비어있는 전도 띠 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠 간격(band gap Eg)이 존재한다. 고체는 주로 전기 전도도에 따라 전도체, 반도체, 절연체로 분류되는데 이는 근본적으로 보면 에너지 띠의 전자 점유 양식에 의해 점유된 경우로 전자가 에너지 띠 내에서 자유로이 움직일 수 있다. 반도체와 절연체는 전자 점유양식은 기본적으로 같으나 Eg의 크기가 0.3~3.5eV에 걸쳐 있으며 반도체, 그 이상이면 절연체로 분류된다. 반도체는 띠 간격 이상의 에너지를 갖는 광자($h\nu \geq E_g$)를 흡수하여 공유 띠에서 전도띠로 전자 여기를 일으키고 이때 공유 띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자가 생성된다. 이때 TiO₂같이 띠 간격이 큰 반도체(3.0~3.2eV)는 짧은 파장의 빛만을 흡수하고 태양 에너지의 대부분을 차지하는 가시광을 흡수하지 못한다.[2] TiO₂는 화학적, 광화학적으로 매우 안정하며 그 용도가 다양하여 공업적으로 대량으로 생산되어 현재 광촉매로 가장 널리 사용된다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 TiO₂는 자외선을 받지 않으면 촉매로서의 활성을 나타내지 않는다는 제

* (주) 나노팩

** (주) 나노팩 부사장

*** (주) 나노팩 대표

약이 있다. 자외선은 태양광에는 3~4%밖에 포함되어 있지 않으며, 형광등에는 조금밖에 포함되어 있지 않다. 따라서 실내용도로 광촉매의 효율을 극대화 하기 위해서는 가시광으로도 활성이 있는 광촉매의 실용화가 불가결하다. 현재 가시광으로 작동하는 광촉매로서는 산소 결핍형과 금속이온 도프형, 질소 도프형 등의 산화티탄 광촉매가 일본에서 개발되어 이미 시판이 개시되고 있다. 이것을 이용하여 벽지 등에 직접 적용하는 개발이 진행되고 있으며 앞으로 씨크하우스 대책 등 실내용도를 중심으로 가시광 광촉매의 이용이 크게 늘어날 것으로 예상된다. 본 연구에서도 이러한 가시광 응답형 광촉매(Nanovis[®])를 자체 제조하고 이를 실내 공기환경개선으로의 적용 가능성을 검토하였다.

이와함께 앞으로 지구상의 에너지 문제를 해결시킬 수 있는 청정 무한한 수소에너지의 제조를 위하여 Nanovis[®] 와 가시광선을 활용한 광화학적 물분해 수소시스템 개발에 활용될 수 있다.

2. 실험방법

가시광 응답형 광촉매 Nanovis[®]는 Titanium tetra chlorid (TiCl₄)를 질소이온이 첨가된 수용액 중에 가수분해-aging-정제의 일련의 과정을 통하여 제조하였다. 제조된 Nanovis[®]의 가시광선 영역대에서의 광흡수율을 조사 분석하기 위하여 UV-VIS spectrophotometer (DRS, U-3501, HITACHI)를 사용하였고, 결정구조는 XRD (Rigaku Mdel D/MAX-III B)로 분석하였다. 표면적 및 기공크기는 BET(ASAP 2010, Micro-metrics)로 분석하였으며 입자크기는 TEM (JEM-4010, JEOL)으로 확인하였다. 이때 가속전압 400kV이고 point resolution 0.14nm 조건으로 수행하였다.

가시광에서의 활성은 830ppm농도의 기상 Trichloro-ethylene (TCE) 분해로 확인하였으며 반응물 농도의 변화는 FT-IR spectrometer를 사용하여 측정하였다. 본 실험을 위하여 in-situ 광화학반응기로 130cm³의 cylindrical Pyrex glass를 사용하였다. 광화학 반응기 내부 아래쪽에는 slid glass plate에 샘플(1.5x2cm)을 코팅하여 장착시켰다.

광원으로는 10 Blue-light-emitting diodes (BLED, main wavelength 472nm) 또는 실내 조명용 형광등(20W 급)을 사용하였다. 형광등 사용시에는 400nm Cut-on optic filter (Oriol)로 방출되는 자외선을 차단하였다.

3. 결과 및 검토

Figure 1은 Nanovis[®]와 Degusa-P25 TiO₂의 광흡수 스펙트럼을 비교하여 나타냈다. P25는 400nm이하에서 광흡수가 일어나는 반면 Nanovis[®]는 가시광 영역으로 red-shift하여 약 550nm부터 광흡수가 일어나는 것을 확인하였다. Nanovis[®]는 TiO₂ 격자 내에 V, VII족 이온의 도핑효과로 Band 구조를 modification해서 나타나는 것으로 낮은 에너지인 가시광 이용할 수 있는 근거가 된다.[3]

Nanovis[®]의 결정구조는 광촉매 TiO₂ 결정구조인 아나

타제 구조를 유지하고 있으며, 20~30Å의 메조포어 기공을 가지면서 비표면적은 320m²/g으로 P25보다 약 6배 증가하였다.

일반적으로 광촉매 산화반응에서 활성에 영향을 줄 수 있는 요인으로는 비표면적과 기공크기 및 부피, 결정구조

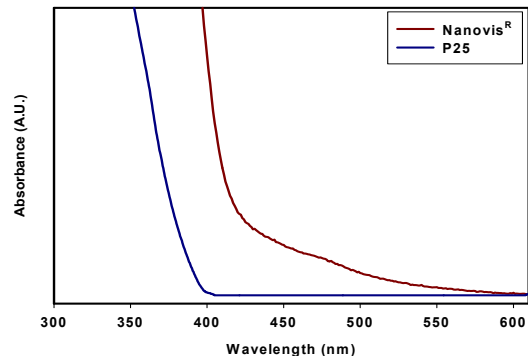


Figure 1. Optical property of Nanovis[®] compared with P25

및 결정크기, 표면수산화기의 양 등을 들 수 있다.[4] 이 중에서 촉매의 표면적과 기공크기가 활성에 주는 영향은 아직 확실히 알려져 있지 않다. 이와같은 현상에 대한 이유는 보통의 촉매반응의 경우 표면적이 커지면 활성이 증가되는데 반해, 광촉매 산화반응의 경우에는 빛이 촉매의 활성점에 조사되어야 활성종인 수산화라디칼이 생성되고, 동시에 산화반의 반응물이 촉매 표면까지 확산되어야 반응이 진행된다, 큰 비표면적을 갖는 촉매의 기공은 상대적으로 크기가 작은 미세기공으로 이루어져 있어 기공내부로의 빛의 조사와 반응물의 확산이 어렵기 때문에 그 영향을 확실히 파악할 수 없다.

Nanovis[®]는 비표면적이 크고 메조포어를 갖는 특성을 가지고 있어 실내 공기환경 개선으로 접목시에 초기 반응속도를 증가시킬 수 있다. Table 1은 Nanovis[®] 입자의 물성 데이터를 나타낸 것이다. 또한 입자는 Figure 2에서 보는 바와 같이 일정한 방향성을 가지는 사선들은 TiO₂입자 하나의 격자를 나타내고 그 크기는 10nm이하로 관찰되었다.

이러한 srl본 데이터를 확보한 후 실제로 Nanovis[®]가 가시광을 받아들여 VOC군의 성분이고 유독한 TCE를 분해시키는 실험을 실시하였으며, 순수 TiO₂인 P25도 동일 조건하에서 비교실험을 수행하여 그 결과를 Figure 3에 나타냈다.

Table 1. Physical property of Nanovis[®]

Properties	Units	Values
Particle size	nm	<10nm
BET surface area	m ² /g	320
Pore Diameter	Å	23
Type	-	Anatase

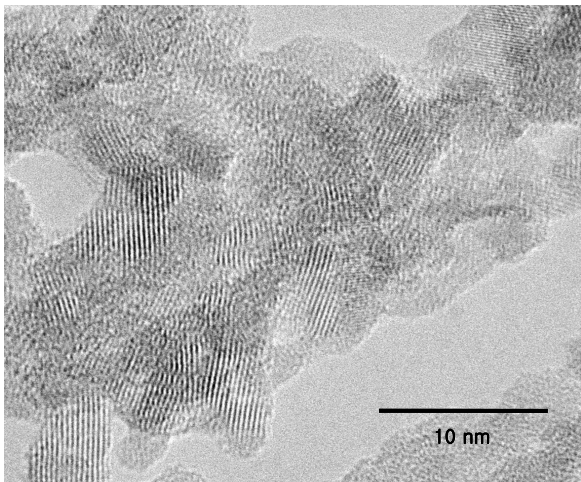


Figure 2. TEM image of Nanovis®

본 실험에서 광원으로 사용된 BLED(Blue LED) 광의 세기를 조절하며 실험하였으며 초기 270분까지는 3.5V (122 μ W/cm² at 472nm)로 광화학반응을 진행시키다가 그 이후로 5.5V(164 μ W/cm² at 472 nm)로 광의 세기를 증가시켰다. 그 결과 Nanovis®의 활성도는 광의 세기에 영향을 받기 때문에 TCE 광화학반응 속도가 증가됨을 관찰할 수 있다.

한편 자외선에 의하여 활성을 나타내는 P25의 경우에는 광의 세기에 관계없이 가시광 하에서는 광화학반응이 발생하지 않아서 측정농도가 일정하게 유지됨을 확인할 수 있다. BLED의 광세기에 따라 반응속도가 변하는 것은 흡착 등 다른 영향없이 순수한 광화학반응에 의해서만 진행되는 것을 알 수 있다.

이와함께 가시광에서의 활성을 근거로 IAQ 향상을 위한 내장요으로서의 타당성을 평가하기 위하여 기존의 국내의 상용화 되어있는 실내건축자재 시공용 광촉매 코팅제

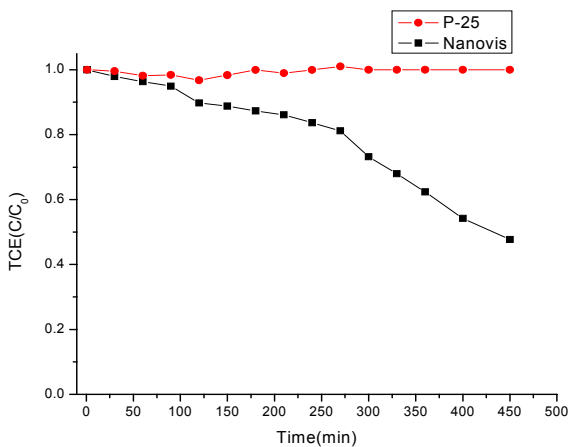


Figure 3. Photocatalytic decomposition of Trichloroethylene as function of irradiation time when the BLED is used as illumination source ($\lambda \sim 472\text{nm}$, Intensity = 122-164 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)

3종류와 Nanovis®를 코팅하여 비교실험을 실시하였다. 광원으로는 일반 가정용 20W급 형광등을 사용하여 조사 시간에 따른 TCE분해로 평가해 본 결과 Figure 4와 같이 Nanovis®의 활성도와 기존의 시장에 나와있는 광촉매들의 활성도에 있어서 현저한 차이를 보이고 있다. Figure 4에서 각각의 광촉매들의 초기흡착은 제외하고 순수한 광화학 반응만을 확인하였으며 기존의 광촉매 코팅용 sol은 광촉매가 순수 TiO₂로 구성되어 있는 반면 Nanovis®는 TiO₂ 격자 내에 V, VII족 이온의 도핑효과로 Band 구조를 modification해서 나타나는 것으로 낮은 에너지인 가시광 이용하여 효율이 나타나는 것으로 확인되었다. 이는 본 실험에서 제조한 가시광 광촉매가 실내공기질의 개선에 활용될 수 있는 기술적 타당성을 잘 제시

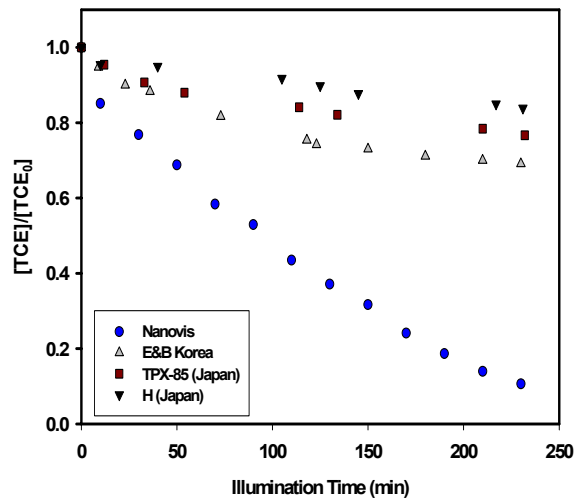


Figure 4. Comparison of the vis-activity among selected photocatalysts.

하여주고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

TiO₂에 V, VII족 이온의 도핑으로 Band 구조를 modification해서 가시광 응답형 광촉매를 제조가 성공적으로 달성되었다. 제조된 광촉매는 550nm이하의 가시광에서 활성을 나타내고 있으며 광화학적으로 활성이 증가할 수 있는 조건의 물성을 가지고 있음을 파악하였다. 실내의 채광 및 조명이 대부분 가시광선 영역이라는 것을 고려해 볼때 Nanovis®는 실내공기환경개선을 위한 광촉매로서 효율적으로 사용될 수 있다.

또한 본 가시광 광촉매는 태양에너지를 활용하여 물로부터 수소를 생산시키는 광화학적 물분해 수소제조 시스템에 연계 활용이 가능할 것으로 판단되며, 이에 관한 연구 결과도 곧 발표할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행되는 21세기 프런티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행한 연구의 일부결과입니다.

참고문헌

1. 일본국토교통성 주택국 건축지도과, 일본공업신문사 월간 지구환경, 12월호 (2003).
2. M. S. Jeon, W. S. Yoon, H. Joo, T. K. Lee, H. Lee, *Applied Surface Science*, 165, 209-216 (2000)
3. T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40(2), 561 (2001)
4. A. Scalfani, L. Palmisano, and M. Shiavello, *J. Phys. Chem.*, 94, 829 (1990).