

광촉매 일반이론



이 상 훈
대한광업진흥공사 기술연구소 Project Manager
(한양대학교 환경대학원 겸임교수)

■ 1. 序論



산화티탄의 光半導體特性을 이용하는 光觸媒 反應에 관한 研究는 산화티탄 電極을 이용한 물의 光分解反應이 발견된 뒤부터 수많은 연구가 행하여져 왔는데, 다음 Fig.-

1에 나타냈듯이, 그 傾向은 크게 두 가지로 나누어진다.

하나는, 대체에너지 관련분야로서 물을 분해하여 수소를 추출해내고자 하는 연구로 대표되는 태양에너지를 화학에너지로 변환시키는 분야이다. 최근에는 Gratzel cell이라고 불리워지고 있는 色素增感 光電池가 주목받게 됨으로써 화학에너지가 아니라 전기에너지로의 변환연구가 이루어지고 있기도 하다.

또 하나의 연구 동향은, 동일 반응을 화학에너지로 변환시키는 대신에 화학반응을 야기 시켜, 물질을 合成한다든지 물이나 공기 중의 有機 汚染物質을 酸化分解시키는 목적의 연구 분야이다.

상기한 종래의 연구 분야들은 산화티탄 분말을 이용하는 경우가 많았고, 강한 紫外線 照射 조건하에서의 연구 분야 이므로 그 응용에 있어서는 어느 정도의 한계점이 인정되고 있었다. 그러나 최근에

들어서 “光觸媒”라고 하는 用語가 일본을 중심으로 새삼스럽게 본격적으로 다시 대두되면서 우리들의 주목을 강하게 요구하고 있는 이유는, 산화티탄 분말만이 아니라 薄膜으로 擔持시킨 材料를 사용하여, 생활공간에 존재하는 미약한 자외선만으로도 쾌적한 주거생활환경을 조성하고자 하는 목적을 충분히 만족시킬 수 있는 가능성이 속속 밝혀지고 있기 때문이다.

이는, 강한 光照射 조건하에서도, 약한 光照射 조건하에서도 光反應을 일으키는 특징, 즉 파장이 동일하면 光子 1개가 갖는 에너지는 동일하다는 성질을 이용하고 있다. 하수처리나 태양에너지의 변환 등 대량의 물질을 처리하고자 하는 목적이 아니라, 環境淨化를 위해 미량의 오염 물질을 분해하는 경우에는 소량의 자외선만으로도 이러한 광반응 특성을 효율적으로 이용할 수 있기 때문이다. 이와 같이 약한 光을 이용한 산화티탄 光觸媒 反應 즉, 항균·탈취·공기청정·self cleaning 등의 기능을 갖는 제품들이 현재 국내외를 중심으로 속속 개발·시판되고 있다. 또, 얼마 전부터는 산화티탄 표면에서 超兩親媒性 특성도 발견되어 세리방지, 오염방지 등의 기능도 함께 갖는 것도 밝혀졌다.

한편, 본 저자등도 과거 수년간, 모든 기초 재료 위에 손쉽게 효과적으로 TiO₂ 薄膜을 형성시킬 수

있는 coupling agent로서의 TiO_2 -sol 제조 연구에 몰두해 온 바, 최근에는 국내에서도 모든 산업분야에 적용 기초연구를 수행할 수 있게 되었다.

따라서, 본고에서는 이러한 새로운 개념의 TiO_2 광촉매 반응의 基礎·一般原理를 개략적으로 정리하고자 한다.

■ 2. 光觸媒反應의 原理

최근의 光觸媒反應은, 크게 분류하여, 酸化分解型和 超親水性型으로 분류할 수 있으나 양자는 전혀 다른 反應機構를 갖고 있다. 그러나, 모두 太陽電池의 일종인 半導體電極反應과 밀접한 관계가 있다. 또, 최근에는 동일한 산화티탄 표면에서 親水

性和 親油性(疎水性)이 모두 공존하는 兩親媒性이 있음을 알게 되었고, 이것이 본 光觸媒研究의 새로운 전기를 마련하고 있다.

가. 半導體光電極反應의 原理

半導體에 자체 band gap 이상의 energy를 갖는 빛을 照射하면 傳導帶(conduction band)에 電子가 발생하고, 가전자대(valence band)에 正孔이 형성된다. 이 電子·正孔쌍을 그 어떤 방법으로든 분리하여, 電子를 외부 회로로 끄집어내면 光으로 電流을 얻는 것이 가능하다. 이것이 太陽電池의 원리이다. 통상의 太陽電池에서는 半導體의 pn接合으로 내부에 電位勾配를 형성시키고 그것에 의해 음전하를 갖는 전자와 양전하를 갖는 정공을 분리하고 있

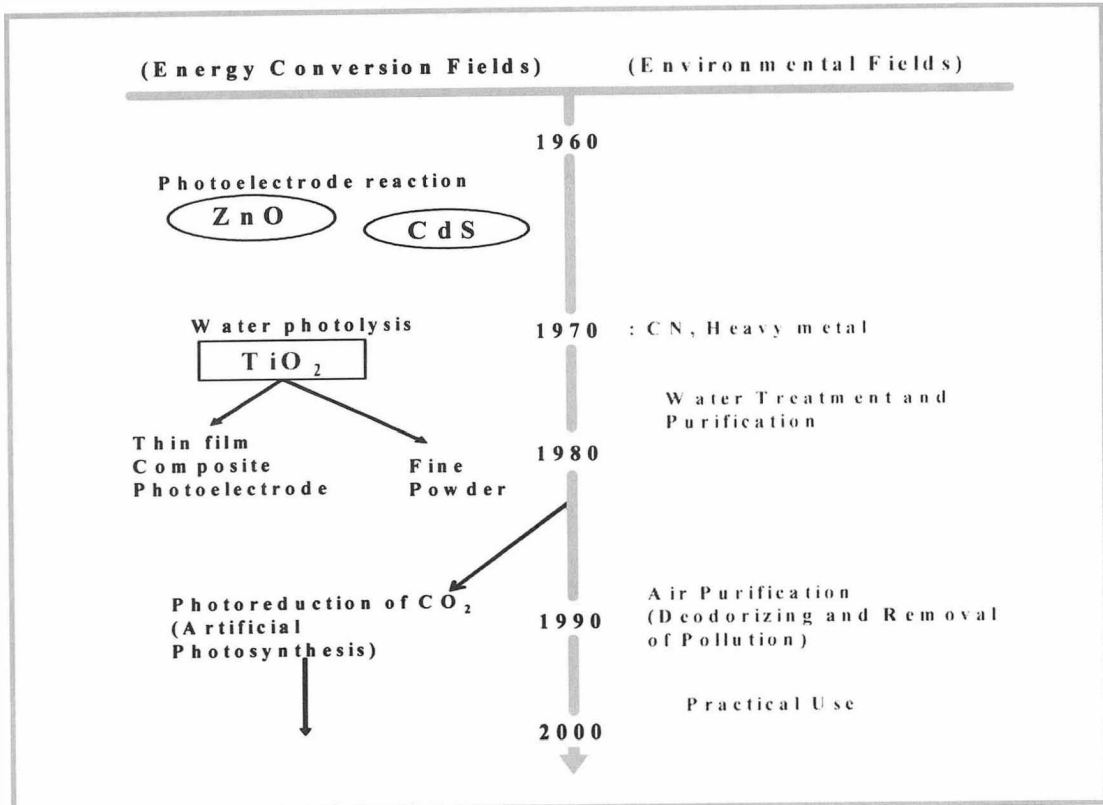


Fig.-1 R&D History of TiO_2 Photocatalysis

다. 외부로부터 전자는 역할을 다하고(potential이 낮아져), 정공과 재결합한다.

한편, 光電極에서는 半導體를 電極으로 이용하고, 電解質 溶液과 접촉시켜 作用極으로서 이용한다. 半導體와 電解質 溶液의 접촉에 의해, 半導體의 界面部位에 電位句配(Schoftkey 障壁)가 형성된다. n-형 半導體의 경우, 界面에 빛을 照射하면, 正孔은 溶液 界面에, 電子는 半導體 내부를 통과하여 帶極에 도달한다. 帶極에는 백금 등의 통상의 금속 전극을 사용하는 경우가 많다. 半導體의 가전자대의 위치가 물의 酸化 電位(酸素 發生 電位)보다도 正이고, 동시에 傳導帶가 물의 還元 電位(水素 發生 電位)보다도 負이면, 原理적으로는 光 照射에 의해 물을 水素와 酸素로 分解할 수 있게 된다. 이것이 人工 光合成型 光電氣 化學 電池(화학에너지로의 변환)의 原理이다. 여기서, "원리적으로는"이라고 일부를 한정시킨 것은, 다음과 같이 대부분의 半導體에서는 물을 酸化시키는 대신에, 자기 자신을 酸化시켜 溶解 反應(光 collosion)이 진행하기 때문이다. 산화티탄에서는 이와 같은 光 collosion 반응은 절대로 일어나지 않고 안정되게 물을 분해시켜 산소를 발생하는 점에서 대단히 우수하다. 한편, I_2/I_3^- 등의 적당한 可逆 酸化還元種을 電解質 중에 집어 넣어주면 光에너지를 化學에너지로의 변환은 불가능하나, 電氣에너지로서 외부회로로 방출할 수 있다. 이 半導體 光電池의 경우는, 酸化還元 反應을 보다 순탄하게 즉, 過電壓을 작게함과 동시에 안정되게 일으킬 수 있고, 사용하는 電極의 가능성도 광범위하고 에너지 변환 효율 측면에서도 매우 유효하다. 산화티탄을 이용한 太陽 電池의 Gratzel cell은 이 타입에 속한다.

나. 反導體光觸媒 反應(酸化·分解型)

前述한 半導體 光 電極 反應에서는 光에너지를 이용하여 半導體 電極 및 金屬 電極 表面에서 化學 反應을 유도 발생시키고 있다.

반일, 외부로부터 전압을 가해주지 않고 반응이 진행되는 것이라면, 이러한 半導體 光 電極 反應과 光觸媒 反應과의 상관관계를 도식화한 Fig.-2의 (a) (b)에 표시한 바와 같이 외부 회로를 제거하고, 반도체와 금속을 직접 접합시켜도 동일한 반응이 일어난다. 또, 이 반도체·금속 접합재료를 점점 작게 해 Fig. 2의 (c)와 같은 微粉體로 하여도, 光照射에 의해 酸化還元 反應을 발생시킬 수 있다. 반도체가 n-형일 경우는, 반도체 표면이 酸化 反應 site로, 금속 표면이 還元 反應 site로 된다. 이것이 金屬 担지 粉末 光觸媒이다.

脫酸素된 물에 白金 持 산화티탄 粉末을 현탁시켜 紫外線 光照射을 행하면 물이 분해되어 수소와 산소가 얻어진다. 여기서 이 효율은 일반적으로는 대단히 낮다. 그것은, 생성한 수소와 산소가 역반응에 의해 물분자로 재합성 되어 버리기 때문이다. 그러나, 이 불충에 有機物이 존재하면 有機物의 酸化 反應과 물의 還元 反應이 진행되고, 역반응이 억제되기 때문에 반응 효율은 현저히 상승한다. 또, 산소가 존재하면 산소의 환원은 용이(過電壓이 작다)하기 때문에, 수소발생 반응에 대신하여 산소의 환원반응이 진행된다. 특히, 이 경우는 금속이 없이도 유기물의 산화반응은 효율적으로 진행된다. 즉, 산화티탄의 표면에서 酸化還元 양 반응이 일어나게 되는 것이다.

1) 산화티탄 光觸媒의 特徵

오래전부터 기존의 다른 용도에서 광범위하게 有

用되던 素材로서의 산화티탄은, 입수가 용이하고 耐 磨耗性이 우수하며 산·알칼리에 不溶性으로 화학 적으로 안정된 특성을 갖고 있음과 동시에, 분말은 백색이나 미립자 박막은 투명하다는 물리·화학적 인 장점을 갖고 있는 기초 소재로 널리 알려져 있다.

한편, 최근에는 태양광이나 형광등에 포함되어 있는 광원 에너지 (380~400nm)만으로도 충분한 電子 勵起 反應을 발생시킬 수 있다는 사실이 밝혀 지면서 새로운 분야의 光觸媒 反應 素子로 인식되어 그에 대한 연구개발이 꾸준히 진행되고 있다. 또 Fig-3에 표시한 에너지 로부터 추정되는 바와 같이, 380~400nm이하의 光源 照射에 의해 형성된 산화티탄의 電子帶 止孔의 酸化力은 대단히 높기 때문에(水素 基準 電位로 약 +3V인바, H_2O : +1.23V, 염소 : +1.40V, 오존 : +2.07V 등과 비교해 보면 그 강도를 알 수 있다) 모든 有機物 등 은 완전히 酸化分解되고(Fig-5 참조), 그 구성 원 소(탄소, 수소, 유황, 질소)는 최종적으로 탄산 gas, 물, 황산, 질산으로 산화된다. 또, 광에너지는

양자화 되어있기 때문에 빛이 강하거나 약하거나에 관계없이 파장이 일정하면 각각의 光子가 갖는 에 너지는 동일하다.

산화티탄을 光照射했을 때 생기는 에너지를 열에 너지와 비교하면, 그 특징이 보다 명확해 진다. 즉, 400nm의 光子가 갖는 에너지는 약 36,000K의 열 에너지에 상당한다. 다시 말하면, 어떠한 약한 紫外 線 조건하에서도 산화티탄 표면에서는 36,000K에 서 진행되는 化學 反應을 일으킬 수가 있다는 이야 기이고, 결국, 이 표면에 존재하는 有機物質은 바로 酸化되어 이산화탄소와 물로 된다.

물론, 실제로 산화티탄 표면이 고온으로 될 수는 없다. 이것은 1개의 光子가 갖는 에너지의 절대치 는 고체 물질의 열용량으로부터 보면 현저하게 작 은 것이기 때문에 흡수된 광에너지가 열에너지로 확산되어도 그 온도상승은 완전히 무시할 수 있는 정도이기 때문이다. 그러나, 활성 높은 광촉매 표면 에서는 흡수된 광에너지가 높은 에너지 상태를 유지한 그대로 화학반응에 이용되어 비교적 긴 수명

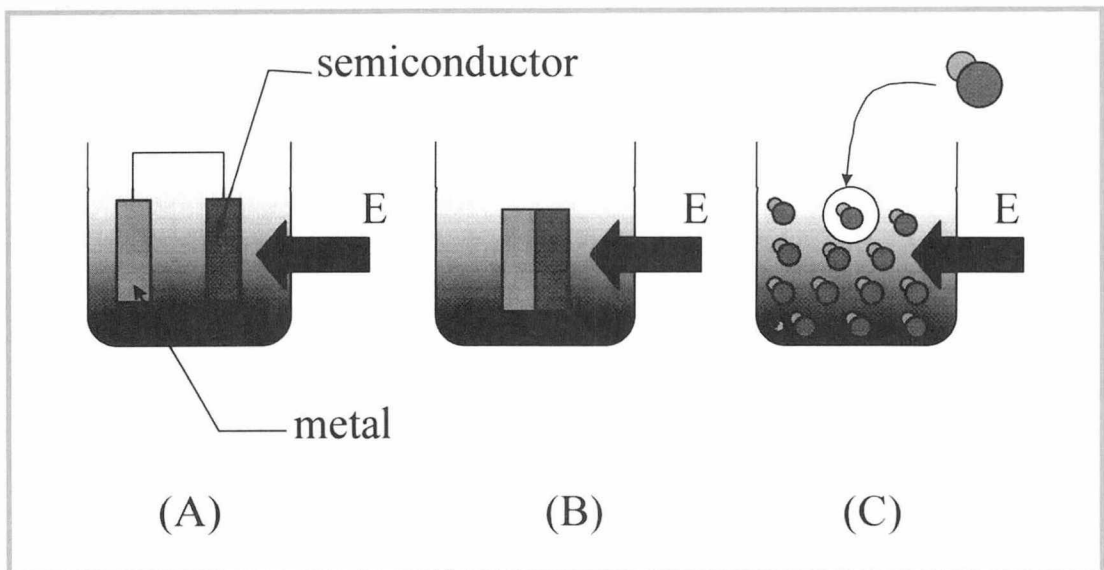


Fig-2. Schematic Diagram for the Relationship of Semiconductor Photoelectrode Reaction(A) and Photocatalytic Reaction(B,C)

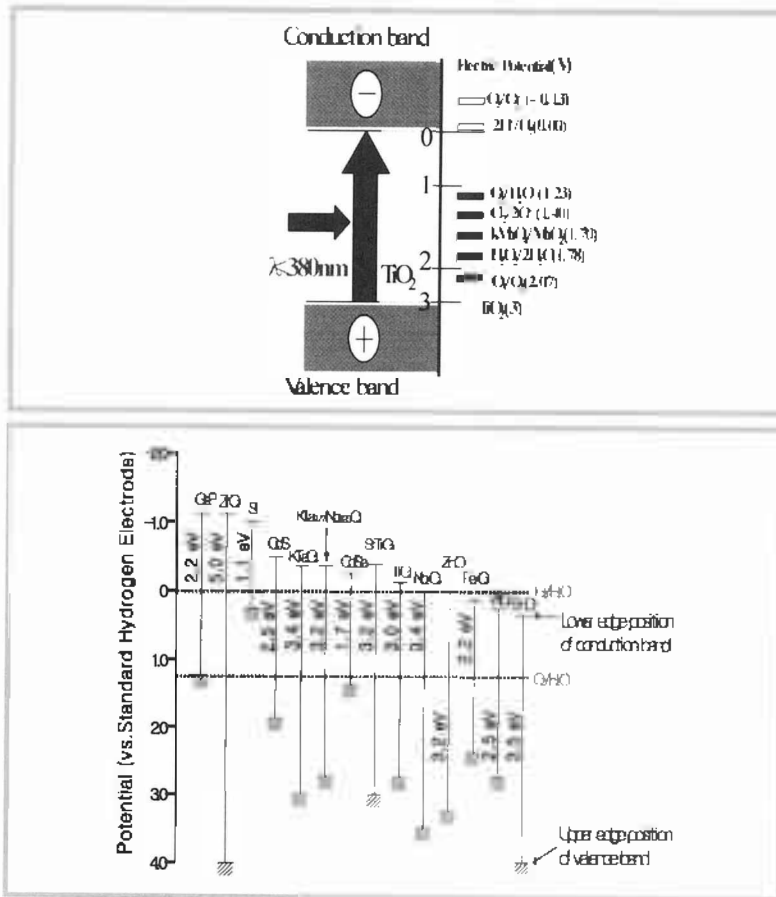


Fig. 3 Energy Diagrams for Typical Semiconductors

을 갖고 표면을 확산하는 ·OH 등의 반응 활성종을 만들어 낸다. 그리고 최대로 照射된 자외선의 光子分量만큼 반응을 일으킬 수 있게 되는 것이다.

2) 反應 活性種

固體 表面反應인 光觸媒는 그 反應機構에 대하여 명확하게 밝혀지지 않은 것이 많다. 그러나 일반적으로 고려되고 있는 것은, Fig-4에 나타낸 바와 같이, 가전자대의 정공(h⁺)이 물과 반응하여 수산화(·OH)를 생성하고(H₂O + h⁺ ·OH + H⁺), 전도대의 光勵起 電子의 환원반응으로 공기 중 산소의 환원이 일어나 活性酸素(super oxide

anion, O₂⁻)이 생성되어(O₂ + e⁻ O₂⁻), 이것들이 反應 活性種으로서 흡착 유기물과 반응한다는 이론이 지배적이다. 그런데, 종래 산화티탄 위에서 반응 활성종의 검출에는 전자스핀공명(ESR)법등이 주로 이용되는 일이 많았으나, 상온에서의 측정과 검출감도 상에 한계가 있고 실제 반응조건에서 이것들을 검출하기는 곤란하였다. 따라서, 일본의 동경대학 橋本和仁 교수 등은 공기 중에서 紫外線光을 照射한 산화티탄 薄膜위에 생성되는 活性酸素種의 동정 및 수명측정 등을 가능케 하는 化學發光法을 개발함으로써 관련 연구의 발전에 지대한 공헌을 하고 있다. 이는, 산화티탄의 투명 薄膜에 紫外

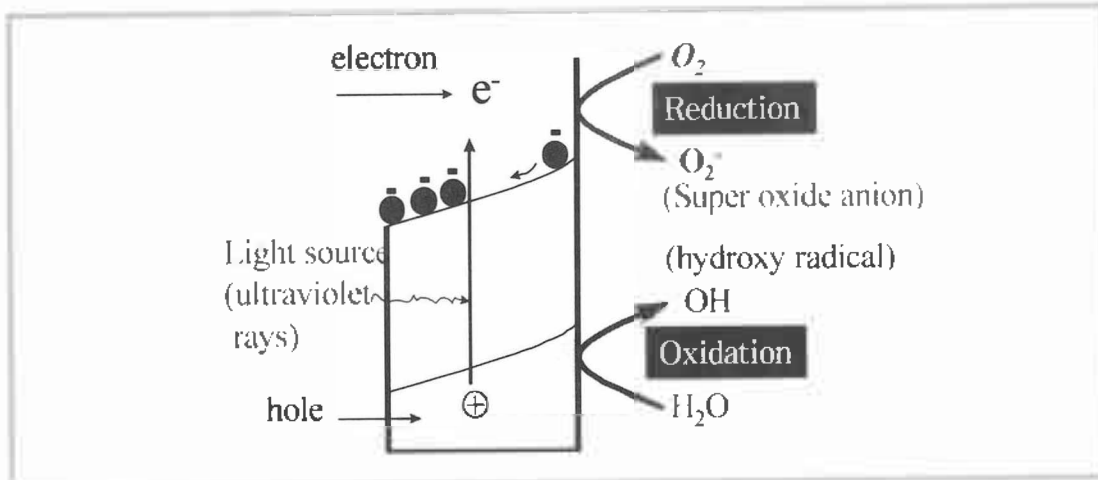


Fig-4 Schematic Diagram for the Formation of the Photocatalytic Reaction Activities

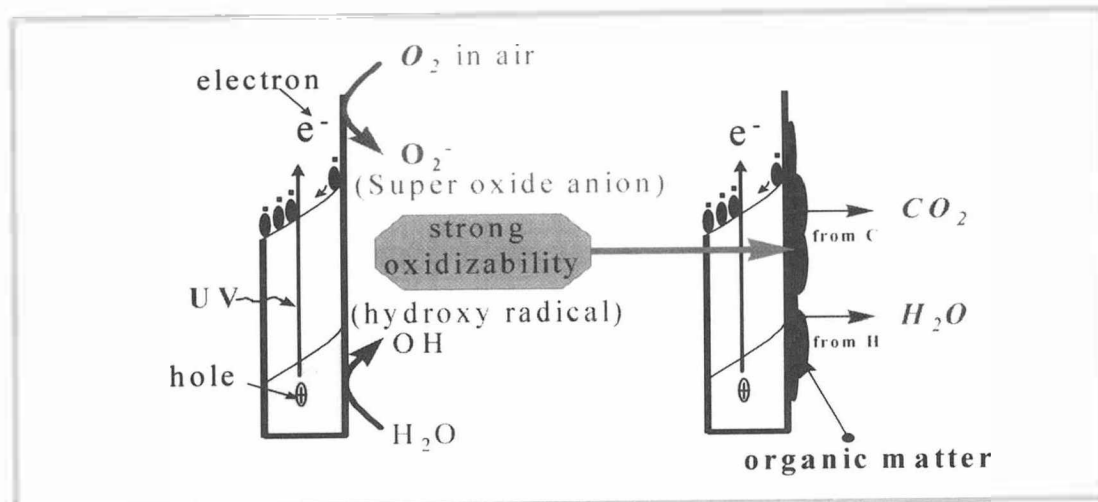


Fig-5 Schematic Diagram for the Photocatalytic Oxidation-Decomposition reaction

線光을 照射하고, 照射光 遮斷후에 luminol(혈흔검출시약)용액을 적하하면, 化學發光이 검출되는데, 그 발광강도는 光遮斷時로부터의 시간(delay time)을 길게 하면 감소한다는 원리를 이용한 방법이다.

다. 酸化티탄 表面의 光誘起 超親水性

산화티탄 표면에 자외선광을 照射하면 표면이 대단히 강한 親水性으로 된다. 물의 접촉각으로 이 친

수성을 평가하면 4 이하로, 조건을 최적화하면 거의 0로 된다. 이 상태는 光照射를 멈추어도 수시간으로부터 1주일정도 지속되고, 서서히 光照射前의 疎水的인 상태로 돌아간다. 또한, 疎水性으로 된 후에도 紫外線 光照射에 의해 다시 超親水性은 회복한다. 즉, 항상 光照射를 하지 않고도, 간헐적인 光照射에 의해 표면을 超親水性으로 유지시킬 수 있다. 직감적으로는 이 현상은 산화티탄 표면에 흡착한 유기분자의 광촉매 분해 반응과 유관하다고 예

상된다. 즉, 순수한 산화티탄 표면에는 화학흡착수가 있고 친수적이지만, 공기 중에 존재하는 유기 불순물이 흡착됨으로서 표면이 疎水的으로 변화되는 것이고, 이 유기물이 광촉매 반응에 의해 산화·분해되기 때문에 光照射에 의해 親水性이 발현된다는 반응 기구이다. 이 반응기구에 의하면, 전술한 산화·분해의 효율과 초친수성의 정도에는 강한 상관관계가 보일 수도 있다고 하겠다. 그러나, 실제로는 전혀 산화·분해 활성이 없는 산화티탄막에서도 초친수성이 보여진다.

또, FT-IR로 화학흡착수의 양을 조사하면, 공기 중 어두운곳에 산화티탄막을 보존해 두면 서서히 화학흡착수의 양은 감소해 가고 한편으로는 자외선 照射에 의해 화학흡착수는 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, 이러한 光誘起 超親水性은 Fig-6에 도식적으로 나타낸 바와 같은 화학흡착수 탈착에 의한 것으로 고려된다.

즉, 정상상태의 TiO_2 표면에서는, Ti와 Ti를 산소가 가교(架橋酸素)하여 안정화 되어 있고, 이상태에서는, 표면이 疎水性을 나타낸다. 이 표면에 紫外線을 照射하면, 일부의 가교산소가 이탈하여 산소결합이 형성되고 이 산소결합에 공기중의 물분자가 解離吸着함으로써, 화학흡착수(표면수산기)가 생성됨으로써 親水性으로 변한다는 이론이다.(Fig-7)

따라서, 산화티탄 표면에 紫外線 照射에 의해 誘起되는 超親水性의 발현기구는 표면흡착 분자의 산화·환원 반응을 일으키는 통상의 광촉매 반응과는 전혀 나르고, 산화티탄 표면자체의 光誘起 反應에 기인한 현상이라고 추정된다. 게다가 최근 이 光照射後의 표면은 기름에 대해서도 대단히 친화성이 높아 超親油的인 성질도 병행해서 갖는 것이 발견

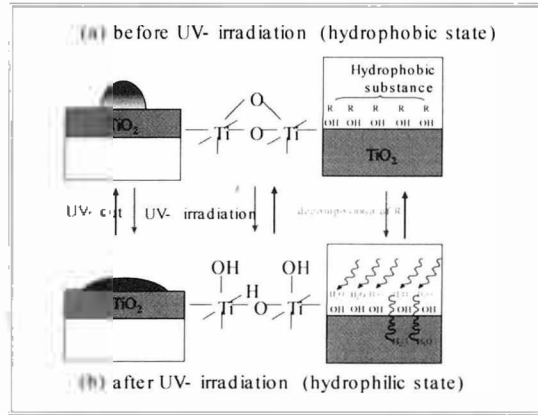


Fig-6 Schematic Diagram for the Photocatalytic Super-Hydrophilic Property

되었다. 즉, 光照射에 의해 산화티탄 표면은 兩親媒性으로 된다(Fig-8 참조).

이는, 疎水性 표면 중에 親水性 domain이 생성되어, 親水部和 疎水部로 혼재되어 이루어진 모자이크 구조를 형성하는 것이라 추찰된다. 그 결과, 표면에 떨어진 물이나 기름등이 2차원적인 모세관 현상에 의해, 水滴이나 油滴으로 잔류하지 않고 표면에 순간적으로 넓게 퍼지게 되는 것이다.

光誘起 超親水性의 발견에 의해, 광촉매 연구는 새로운 단계를 맞이하였다. 최근의 연구결과에 의하면 초친수성에서는 光勵起에 의해 산화티탄 내부에 생성된 전자가 산화티탄 자체의 표면을 환원시키는 과정이 반응의 초기과정에 포함되어 있음이 밝혀졌다. 한편, 산화·분해형 반응에서는 光照射에 의해 생성된 정공에 의한 산화반응이 본질이다. 즉, 산화·분해형 반응과 초친수성형 반응은 결과속의 관계에 있다는 것이다.

따라서, Fig. 9에 도식적으로 표현한 바와 같이, TiO_2 박막 표면은 먼지나 이물질들이 오염되기 어렵고, 오염되었다 하더라도 광촉매 산화·분해 반응에 의해 이물질이 작게 분해되고, 이후 자연 降雨

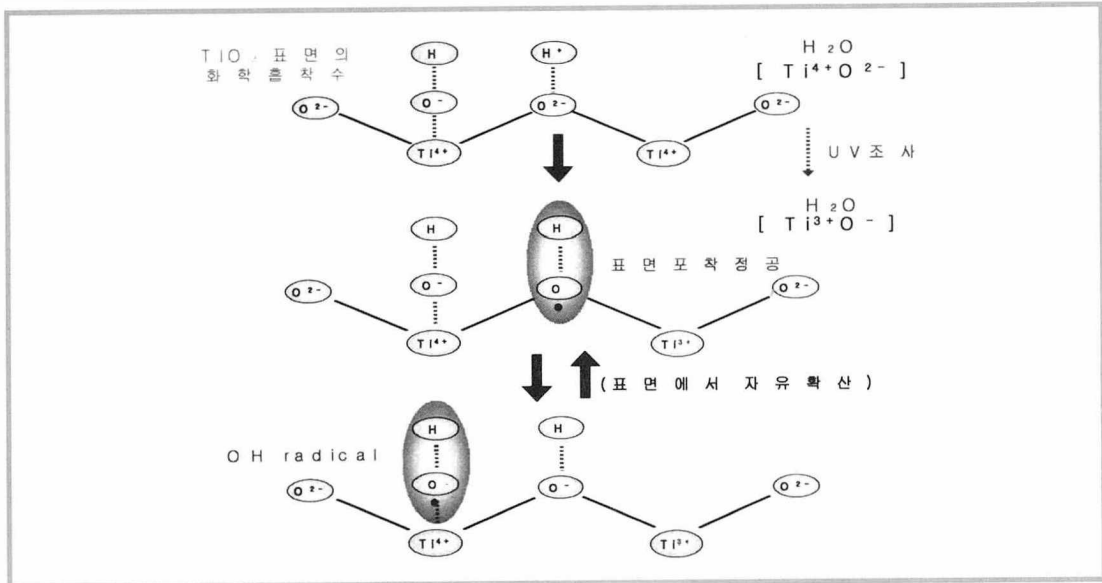


Fig-7 Schematic Diagram for the Formation of the OH-Radicals on the TiO₂ Surface

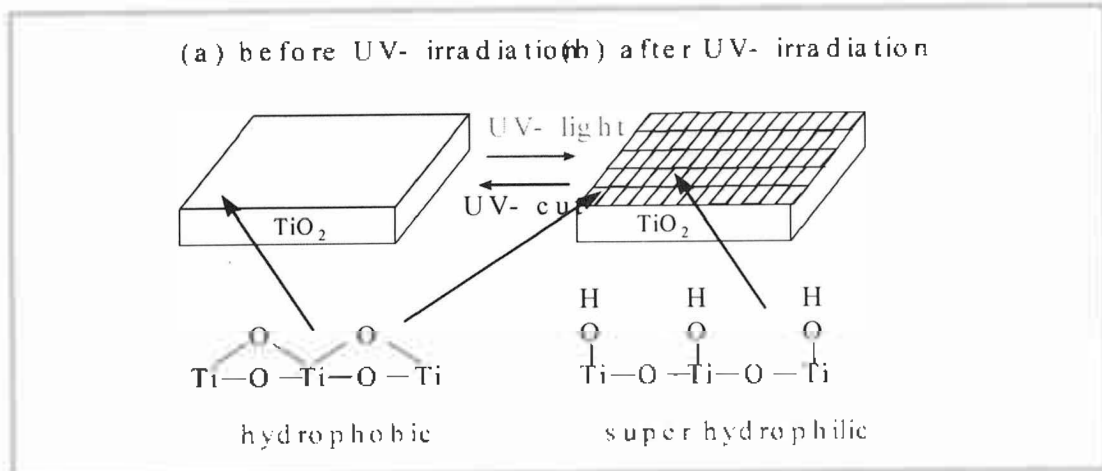


Fig-8 Principle of the Photocatalytic Super-Hydrophilic Property Revelation

에 의해 상기한 초친수적 특성에 의해 쉽게 세척되어 버리는 현상도 기대될 수 있다. 이를 우리는 "self-cleaning effect"라고 칭할 수 있는 바, 건물의

창유리, 자동차 창유리, 백미러, 차체, 위생변기 표면등에 넓게 응용될 수 있으리라 사료된다.

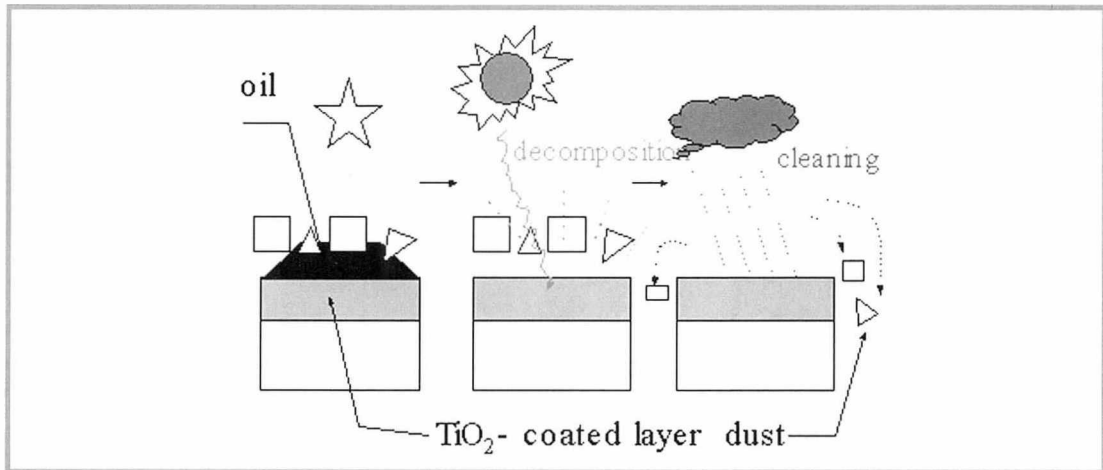


Fig-9 Schematic Diagram for the Self-Cleaning Effect of the TiO₂-Photocatalysis

■ 3. 結論

광촉매 소재 분야에 관심과 매력을 갖고 연구개발하고 있는 기업들은 현재 일본 내에서만도 1000개 회사를 상회하고 있으며, 국내에서도 점차 그 수가 증가되리라 기대된다. 그렇게 될 경우, 진정한 광촉매 응용 제품이 아니라 단지 이미지 효과

과만을 노리는 가짜 저질 상품들이 속속 대두될 가능성도 잔존한다.

따라서, 향후, 이 분야의 지속적인 발전을 위하여, 이 발전이 진정한 지구환경 복원에 기여할 수 있도록 하기 위해서는 광촉매 기능의 標準 評價法을 확립하고, 대중화시의 인간에 대한, 환경에 대한, 보다 더 확실한 안전성 확인 여부를 가름할 수 있는 公式的인 基準을 작성해 나가는 것이, 현재로서는 가장 시급하고도 필수 불가결한 선결과제라 할 수 있을 것이다. 이에 현재 우리나라와 일본을 중심으로 각 정부 연구기관들이 참여하고 협력하는 협조조직을 구성하고 ISO 규정 등록 및 표준화 준비작업에 그 박차를 가하고 있기도 하다.

인간이 존재하는 한, 또 영원히 존속하기 위해서는 향후 모든 산업 활동과 그를 위한 기초 연구 분야가 ECOISM에 기초한 環境親和的인 관점에서 고려되어야 할 것이며, 이를 위한 가장 적절하고도 그 미래가 기대되는 소재, "TiO₂-光觸媒!",

본인 등은 이 분야에 종사하기 시작하면서, 그 어떤 사망감마저도 느끼고 있는 심정인 바, 앞으로도 보다 더 조심스럽게 그러면서도 신중하게 접근해 갈 것을 다짐해 본다.

參考文獻

- 1) 李 尙勳, 木林 邦夫 : "Tetra-n-Butoxy Titanium からの加水重合體の加熱分解法による酸化チタン被覆中空シラス球狀体の開發", 日本資源素材學會, 115, pp.107-110 (1999)
- 2) Fujishima, A., Honda, K. : Nature, 238, 37-38(1972)
- 3) Hashimoto, K., Kawai, T., Sakata, T. : J. Phys. Chem., 88, 4083-4088 (1984)

- 4) O'Regan, B., Gratzel, M. : Nature, 353, 737-740 (1991)
- 5) Ollis, D. F., Pelizzetti E., Serphone, N. : Environ. Sci. Technol., 25, 1523-1529(1991)
- 6) Tunesi, S., Anderson, M. A. : J. Phys. Chem., 95, 3399-3404 (1991)
- 7) Uchida, H., Itoh, S., Yoneyama, H. : Chem. Lett., 1995-1998 (1993)
- 8) D'Oliveira, J.-C., Guillard, C., Maillard, C., Pichat, P. : J. Environ. Sci. Health. A28(4), 941-962 (1993)
- 9) Izumi, I., Fan, Bard, A.J. : J. Phys. Chem., 85, 218-223 (1981)
- 10) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也 : 光クリン革命, シンエムシ, (1997)
- 11) 橋本和仁, 藤嶋昭ら : セミナー, 31, 815-840 (1996)
- 12) Watanabe, T., Kitamura, A., Kojima, E., Nakayama, C., Hashimoto, K., Fujishima. : In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Ollis D. F., Al-Ekabi, H., Eds., Elsevier, New York, 747-751 (1993)
- 13) Matsubara, H., Takada, M., Koyama, S., Hashimoto, K., Fujishima, : Chem. Lett., 767-768 (1995)

