

Special

# Thema | 광촉매 박막제조기술 연구동향

정 상철 교수  
(순천대 환경공학과)

## 1. 서론

산화티타늄이나 산화아연과 같은 금속산화물에 빛이 조사되면 산소의 흡착과 함께 산화반응이 일어나는 광촉매작용은 1950년대부터 알려져 있었다. 이렇게 오랜 역사를 가지고 있지만 광촉매는 기존의 촉매에 대한 고정관념 때문에 실용화가 되지 못하였다. 보통 촉매는 화학공업에 사용되어 새로운 화학제품을 제조한다든지 종래의 화학제품을 값싸게 대량으로 생산하는데 이용되었다. 기존의 촉매는 물건을 만드는 도구로써 대량의 물질을 처리하는데 사용된다는 고정관념 때문이었다. 50년대 광촉매연구는 실용화는 생각지도 못하고 간단한 기초연구 밖에 이루어지지 않았는데, 당시 광촉매는 물건을 대량생산하는데 이용할 수 없는 효율이 나쁘고 자외선 밖에 사용할 수 없어 연구가치가 없는 것으로 생각되었다.

그러나 산화티타늄은 강한 산화력을 가지고 있으며, 실온에서 유기물을 완전히 산화시킨다는 것을 알게 되었다. 이것은 일반적인 촉매에서는 불가능한 것으로 소량의 물질, 특히 유해한 물질을 완전히 분해하는 목적으로 사용하면 실용화가 가능하다는 것을 깨달은 연구자들이 1980년대 후반부터 나타나기 시작하였다. 이러한 발상의 전환으로부터 1990년 동경대의 후지시마교수와 하시모토조교수가 TOTO와 공동연구를 하여 산화티타늄 광촉매의 실용화에 성공함으로써 오늘날 21세기 환경산업을 이끌어갈 물질로 주목받게 되었다.

산화티타늄은 통상 매우 미세한 백색 분말로 사용되어왔다. 그 상태로는 공기를 깨끗하게 하여도 바람이 불 때에는 날려 흩어져 버리며, 물을 정화하여도 물에 혼합한 후에는 좀처럼 분리·회수가 어렵다. 이 때문에 취급하기 쉬운 커다란 물체에 간단히 떨어지지 않는 방법으로 설치할 필요가 있다. 이러한 것을 고정화(固定化)라고 하는데, 실제로 이것은 대단히 어렵다. 산화티타늄의 광촉매 작용이 아주 오래전부터 알려져 왔지만 이러한 고정화의 어려움 때문에 실용화가 늦어졌다고도 한다. 본 보고서에서는 현재 보고 되어 있는 산화티타늄을 박막으로 고정하는 기술에 관하여 설명하고, 광촉매 박막의 장래에 관하여 보고한다.

## 2. 광촉매 박막제조기술 소개

이제까지 적용되었거나 개발 중인 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 박막으로 고정하는 기술들에 관하여 표1에 구분하여 간단하게 기술하였다. 다음으로 표1에 나타난 여러 박막제조기술들 중에서 현재 활발하게 응용이 되고 있는 기술들을 중심으로 기술동향에 대하여 살펴보기로 한다.

### 2.1 분말혼합법

TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용하면 인공의 에너지나 사람의 손을 거치지 않고 환경오염물을 정화할 수 있다. 환경오염이 문제가 되어있는 과밀한 대도시에는 환경정화 재료를 새롭게 설치할 장소가 없기 때문에 이미 있는 건물이나 도로 등에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 부착시키는 것이 중요하다. 이러한 대기정화재료는 분말의 이산화티타늄을 바인더에 혼합하는 방법으로 벽판(壁板), 차음판(遮音板), 보강재료(補裝材料) 등으로 가공되어 적용되고 있다.

TiO<sub>2</sub> 광촉매 분말을 고정하는 것은 매우 어렵지만 그림 1에 나타난 불소수지시트, 콘크리트 및 무기계 도료 등이 개발되어 사용되고 있다. 이러한 제조방법은 쉽게 넓은 면적을 제조할 수 있지만, 바인더에 의해 작용이 가능한 활성표면의 감소에 의해 성능이 떨어지고, 유효표면적을 증가시키기 위하여 바인더 양을 줄이면 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분말이 단단하게 고정되지 않아 쉽게 떨어져 버리는 문제점을 가지고 있다.

또 하나의 문제는 바인더의 내구성으로 이산화티타늄은 오염물질만을 구별하여 분해·제거할 수 없

기 때문에 바인더가 열화 되어 버린다. 활성산소를 생성하여 그 활성산소는 대부분의 유기물을 분해하여 이산화탄소나 물이라는 무기물로 변화 시킨다. 따라서 기본적으로 유기물의 바인더는 내산화성이 큰 불소수지 중에서 Polytetra Ethylen Fluoride 정도만이 사용할 수 있었다.

최근에는 유기물에 보호층으로 무기재료를 미리 코팅함으로써 유기물에도 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 부착하는 것이 가능하게 되었다. 종이의 경우는 이산화티타늄 입자를 분산 시키지 않고 이용하여, 종이의 섬유와 이산화티타늄 입자의 접촉 면적을 적게 함으로서 종이의 열화를 억제하여 사용된다. 종이는 일반적으로 값싼 광촉매 재료를 제공하는 것을 목적으로 하므로 수명이 짧아도 괜찮다.

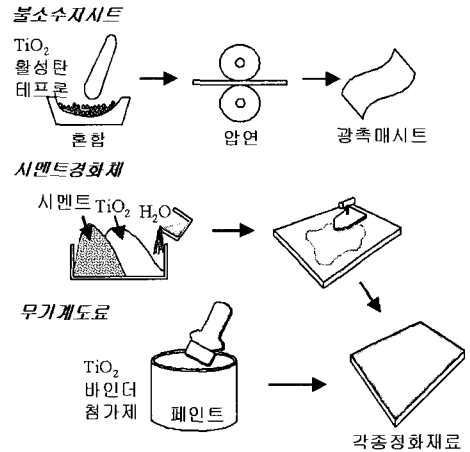


그림 1. TiO<sub>2</sub> 광촉매 분말 혼합에 의한 광촉매 정화재료 제조방법.

표 1. 주요 TiO<sub>2</sub> 광촉매 고정기술의 특징.

구분	방법	실용화에	특징	문제점
분말 혼합법	압연, 도포, 분산 등의 방법을 이용하여 산화티타늄 분말을 고정 시킨다	도료·코팅제, 종이, 부직포, 유리 섬유, 불소수지시트, 시멘트경화제	제조가 간편하여 가격이 저렴하고, 큰 면적에 고정할 수 있다	바인더에 의한 활성표면의 감소, 분말의 탈착, 바인더의 열화
표면 산화법	금속티타늄·티타늄합금 판의 표면을 산화시켜 산화티타늄 표면을 획득	산화티타늄전극(공기 중에서 가열), 티타늄건재(양극산화)	금속판상의 치밀한 박막을 간단히 얻을 수 있다	비표면적이 작고 막의 두께가 얇아 성능이 떨어짐
액상법	dip, spin, spray 등의 방법을 이용하여 티타니아졸을 도포하여 박막을 부착	각종 생활유리용기, 세라믹제품, 필터, 전구 등 가장 많이 실용화 되었다	기재 선택의 폭이 넓고, 큰 면적의 박막을 얻을 수 있다	비표면적이 크지 않고, 여러 단계의 공정이 필요하며 부착력이 작다
기상법	PVD·CVD법으로 진공장치 중에서 원자·분자 상태로 부착	중정화필터, 타일, 생활용기 및 도구 등 고성능을 요구하는 제품에 적용	두께·조성 등의 정밀한 제어가 가능하고, 표면적이 큰 결정을 증착	제조장치가 고가이며, 3차원 코팅이 어렵다

환경 중에 사용되는 광촉매 재료로서 바인더는 무해·무독하여야 하며, 옥외에서는 일광·풍우 등에 대하여 내구성이 필요하다. 건축재료 원래의 재료가 갖고 있는 성능(강도, 단열성, 차음성 등)을 손상시켜서는 안 되며, 색이나 표면형상의 다양성 그리고 의장성 등도 유지하여야 한다.

그림2에 TiO<sub>2</sub> 광촉매분말을 혼합하여 제조한 시멘트모르타르를 전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 광촉매분말의 첨가량을 증가시키면 광촉매활성은 증가하였으나 여러 가지 구조강도특성이 나빠졌다. 부피조성으로 30% 정도가 광촉매활성과 구조강도특성을 동시에 고려할 때 최적이었다.

### 2.2 표면산화법

이 방법은 금속티타늄 또는 티타늄합금 판의 표면을 산화시켜 산화티타늄 표면을 얻는 것을 말한다. 혼다-후지시마효과가 발표되고 수소를 대량생산하기 위한 실험에서 후지시마교수가 동경대공대 옥상에 설치한 장치에 사용된 광촉매막으로 버너를 이용하여 티타늄 금속판을 공기 중에서 가열하여 만든 산화피막이다. 이 실험은 경제성 때문에 실패로 돌아갔으며, 가열하여 산화티타늄 피막을 얻는 방법도 현재 거의 이용되지 않고 있다.

티타늄은 공기 속에 노출되면 표면이 산화물(자연적 산화피막)로 덮이게 된다. 그러나 산화피막은

피막두께의 한계로 공업적 이용가치가 적으므로 자연의 산화피막을 전기적, 인공적인 방법으로 더욱더 두껍게 해서 두께가 10 μ이상이 되는 산화물 등을 만들어 사용한다. 양극산화피막(Anodizing)은 일반도금 방법과 반대로 Ti을 전해액 중에서 양극으로(이때 발생기 산소에 의한 산화피막 형성), 음극은 불활성 재료를 사용하며, 전해액은 여러 가지 있으나 주로 황산을 사용한다. 현재 히타치에서 알루미늄의 양극산화기술을 응용하여 큰면적의 담체를 제조하여 높은 광촉매활성을 나타내는 제품의 기술개발에 성공하였다.

한편, 치과용 임플란트에 응용을 위해 여러 가지 티타늄의 표면처리 기술이 개발되었다. 생체재료의 표면처리는 인체에서 창상치유와 새로운 골 및 주위조직의 생성과 유도에 영향을 줄 수 있기 때문에 다양한 표면처리 방법이 진행되어 현재 티타늄의 표면처리는 그림3에 나타난 것과 같은 방법들이 있다.

### 2.3 액상법

유기티타늄화합물의 용액 등을 여러 가지 방법으로 기재에 도포하고 소성하여 이산화티타늄으로 변화시키는 방법을 액상법이라 하여 가장 많이 광범위하게 이용되고 있다. 유기티타늄화합물로서는 티타

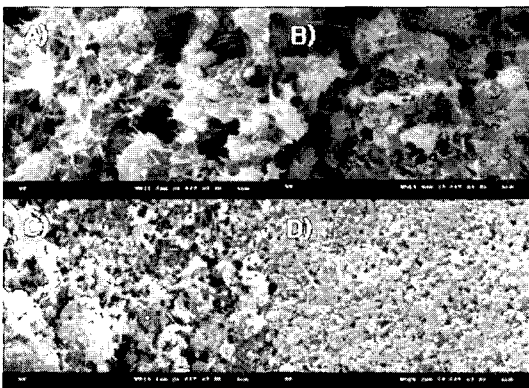


그림 2. TiO<sub>2</sub> 광촉매분말을 혼합한 시멘트모르타르 전자현미경사진. A)TiO<sub>2</sub> 0%, B)TiO<sub>2</sub> 10%, C)TiO<sub>2</sub> 30%, D)TiO<sub>2</sub> 40%.

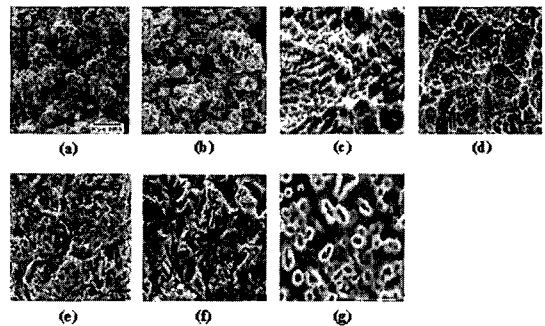
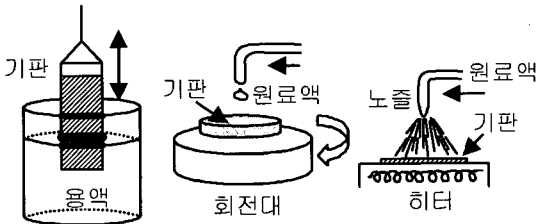


그림 3. 여러 가지 표면처리방법으로 산화된 산화티타늄 표면의 전자현미경사진. (a)HA coating, (b)TPS(titanium plasma spray), (c) acid etching(HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (d)SLA(sandblasted large grit and acid etching),(e) RBM(resorbable blast media), (f)TiO<sub>2</sub> blasting, (g)anodizing oxidation.

늄에 알코올을 결합시킨 알콕시드(이소프로폭시도, 브록사이드 등)나 아세틸아세트나이트 등을 이용하고 있다. 이러한 졸-겔 용액을 그림4에 나타낸 딥(Dip), 스핀(Spin), 스프레이(Spray) 등의 방법으로 도포한다.



Deep coating Spin coating Spray pyrolysis

그림 4. 티타늄화합물 용액의 액상도포방법.

이러한 액상용액을 만드는 방법을 일반적으로 졸-겔법이라 하여 실용화되어 여러 형태의 제품들이 시판되고 있다. 졸은 10~1,000 Å의 고체입자(콜로이드)가 매체 중에 분산되어 있는 상태이고, 겔은 콜로이드가 집합하여 망목상(網目狀) 구조의 고체화된 것을 말한다. 방법은 우선 가수분해와 중합법으로 금속의 유기 또는 무기화합물의 용액을 금속산화물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸로 제조하고, 반응을 계속 진행시켜 입자의 움직임을 빼앗아 두유가 굳어져서 두부가 되는 것처럼 겔을 제조하며, 이 다공질의 겔을 기재에 도포하고 가열하여 비정질 또는 다결정체의 산화티타늄 광촉매 박막을 획득하는 것이다. 이러한 가수분해와 축중합의 빠르기는 주위의 습도나 유기물의 혼합 등에 의해 변화하므로, 다공질로부터 치밀한 막 그리고 투명한 것부터 불투명한 막까지 여러 가지 졸-겔 용액을 제조할 수 있다. 그림5에 CVD법과 졸-겔법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막을 전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. CVD법과는 달리 단면이 매끄럽고 표면이 평탄하여 비표면적이 적은 것을 알 수 있다.

2.4 기상법

기상법은 물리적 방식을 이용하는 Physical Vapor Deposition(PVD)과 화학적 방식을 이용하는

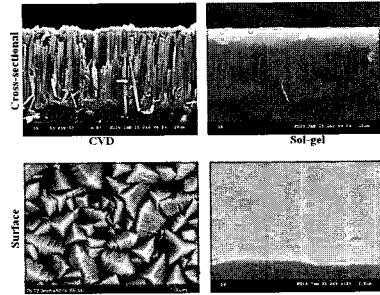


그림 5. CVD법과 졸-겔법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막.

Chemical Vapor Deposition(CVD)로 분류될 수 있다. 이 방법들은 진공증착장치에서 원료를 활성화시켜 분자 또는 원자상태로 기판에 막을 성장시키는 것으로 순수하고 양질의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막을 얻을 수 있다. PVD는 CVD법에 비해 작업조건이 깨끗하고, 진공상태에서 저항 열이나 전자 Beam, Laser Beam 또는 Plasma를 이용하여 고체상태의 물질을 기체 상태로 만들어 기판에 직접 증착시키는 박막제조 방식으로 여러 형태의 막을 제조할 수 있다. 한편, 물리적인 힘으로 막을 성장시키기 때문에 CVD법에 비하여 결함이 많이 생성되며 또한 기상 중에 생성된 파티클이 활성종과 함께 동시에 막으로 성장되어 이러한 결함과 파티클에서 정공과 전자의 재결합이 일어나 성능이 떨어진다. CVD법에 비교하여 비표면적이 큰 박막을 제조하기는 어렵다.

CVD법은 원료를 기상 활성화종으로 증발하여 기재 표면으로 이동시켜 기상반응과 표면반응으로 박막을 증착시키는 방법으로, 상압 또는 감압조건에서 열, 플라즈마, 광 등을 이용하여 성막 시킨다. CVD법은 고 순도의 막을 얻을 수 있으며, 막 특성을 정밀 조절하여 비표면적이 큰 양질의 막을 얻을 수 있다. 이 방법은 3차원의 막을 코팅하기는 어려웠지만, 최근 유동층 반응기법을 적용하여 유리나 알루미늄 비드 등의 직경이 작은 구형 담체에 성막 할 수 있게 되었다. 그림6에 CVD법 성막기구에 대하여 그림으로 나타내었다.

그림7에 CVD법과 졸-겔법으로 두께를 달리하는 TiO<sub>2</sub> 광촉매 막을 제조하여 메틸렌블루수용액의 광

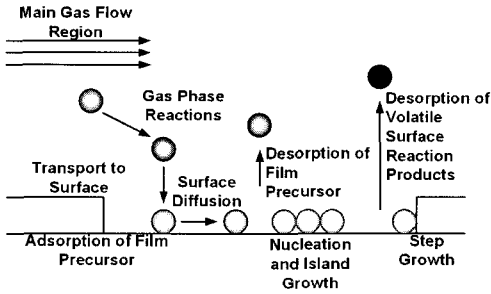


그림 6. CVD법에 의한 막의 성장기구에 대한 개념도.

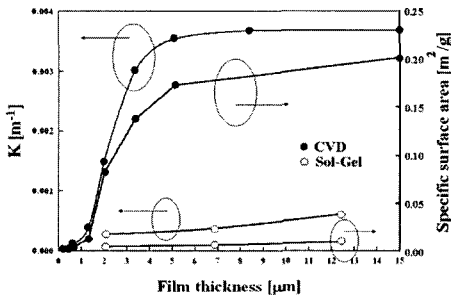


그림 7. CVD법과 Sol-Gel법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 막의 반응속도상수와 비표면적.

산화분해실험과 BET표면적 분석에 의하여 얻어진 속도상수 및 비표면적을 비교하여 나타내었다. CVD법으로 제조한 광촉매 막은 두께가 두꺼워짐에 따라서 광촉매활성과 비표면적이 비선형적으로 변화하고 있으나 졸-겔법으로 제조한 광촉매 막은 CVD법에 비교하여 상대적으로 광촉매활성과 비표면적이 매우 적고 두께의 변화에도 일정한 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 한편, 그림 5에 나타낸 전자현미경 사진에서도 표면적의 차이를 알 수가 있었다.

### 3. 박막광촉매의 실용화를 위하여

근본적으로 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 환경에 적용하기 위해서는 분말로 사용하기가 어려워, 적용 장소 및 방법에 적합한 기재에 박막으로 고정한 광촉매를 사용하여야 한다. 또한 실용재료로서 이용되기 위하여 이산화티타늄 광촉매는 더욱 반응이 빠르고, 더욱 약

한 광으로도, 더욱 효율이 좋고, 더욱 여러 가지의 물질(또는 특정의 물질)의 처리를, 더욱 여러 가지의 재료에, 더욱 장시간 사용할 수 있도록 등과 같은 여러 가지의 개선해야 할 문제점들이 많이 있다. 이러한 문제점들 중에서 여러 가지를 박막광촉매 제조기술들의 발달에 의해 해결될 수 있다. 첫째, 광촉매반응은 속도가 느다. 광촉매는 광이 닿는 곳도, 산화재가 생성되는 곳도 그리고 오염물질이 처리되는 곳도 모두 표면이다. 그러므로 알루미늄 양극산화기술로 제조한 비표면적이 큰 담체를 이용 한다든지, CVD법과 같은 비표면적이 큰 광촉매 막을 제조하여 표면반응속도를 증가시키면, 이 문제는 개선 될 수 있다. 둘째, 효율이 낮다. 전자-정공대가 재결합에 의해 소멸하여 광촉매의 효율이 낮기 때문이다. 그러므로 재결합의 중심이 되는 격자결함을 줄일 수 있는 불순물이 없고 치밀한 결정성이 우수한 막을 제조하면 된다. 이것은 액상법·기상법 중에서 적층시간, 온도, 압력, 원료공급농도, 산화제농도 등의 공정변수의 최적화를 이룩하면 상당히 개선될 수 있다. 셋째, 광이 약하면 처리속도가 저하한다. 광촉매는 문자 그대로 광이 닿아 처음으로 기능을 발휘하므로 광이 없으면 도움이 되지 않는다. 광촉매 박막을 제조할 때, 항균제(은(銀))를 첨가하여 광이 없는 상태에서도 항균력을 갖게 한다든지, 가시부의 광을 흡수하기 위하여 산화크롬, 질소, 철 등의 불순물을 박막에 이온주입 또는 공정의 원료에 포함하여 직접 소량을 첨가 시키면 자외선 광이 약한 조건에서도 이용할 수 있다. 넷째, 장시간 사용에 의해 성능이 저하한다. 광촉매의 표면이 오염되고, 표면으로부터 탈착되어 성능이 낮아지기 때문이다. 광촉매 막의 내구성이 요구되는 적용 장소에는 기상법으로 기재에 강력하게 부착된 광촉매 막을 사용하면 가능하고, 기계적 청소, 수세, 산세척에 의해 활성표면 회복 작업에도 지속적으로 사용가능하게 CVD법 등으로 두껍게 코팅한 막을 사용하면 개선될 수 있다.

### 4. 결론

광촉매는 처리 후에 불필요한 유해물질은 발생시키지 않고, 안전하여 환경 분야에서 폭넓게 응용할

수 있기 때문에 환경의 세기라고 하는 21세기에서 특히 기대되는 기술 중의 하나이다. 현재, 고성능 광촉매 박막의 제조기술이 개발되어 실용화가 급속히 진행되고 있다. 또한 광촉매는 어린이부터 노인에 이르기까지 누구라도 간단하고 안전하게 사용할 수 있어 빛이 있는 곳이라면 어디서라도 사용이 가능하기 때문에 선진국, 개발도상국을 불문하고 세계 어디에서도 이용할 수 있으며, 광촉매의 새로운 용도 개발도 기대되고 있기 때문에 향후 거대한 시장으로 성장할 것으로 예상된다.

현재 출시되고 있는 국내외 광촉매 제품들은 아직까지는 낮은 광효율 등의 기술적 과제와 광촉매 효과라는 것이 눈으로 볼 수 없기 때문에 소비자에게 직감적으로 어필하기 어렵다는 등의 애로점을 가지고 있는 실정이다. 때문에 좋은 성능을 지닌 광촉매와 최적의 시스템을 갖춘 광촉매 관련 제품을 생산할 수 있다면 무궁한 시장성을 가진 광촉매 산업에서 기술적 우위를 바탕으로 국내 및 세계시장을 점유할 수 있는 가능성을 아직 가지고 있다.

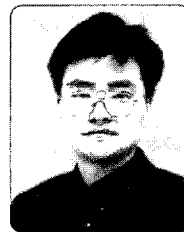
### 참고 문헌

- [1] 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣, “光触媒の世界” 工業調査회, 1998.
- [2] 窪川 裕, 本多健一, 芥藤泰和, “光触媒” 朝倉書店, 1998.
- [3] 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡辺俊也, “光触媒のしくみ” 日本実業出版社, 2000.
- [4] 竹内浩士, 指宿堯嗣, “光触媒ビジネス最前線” 工業調査회, 2001.
- [5] 埜田博史, “トコトンやさしい光触媒の本” 日刊工業新聞社, 2002.
- [6] Ong JL, Prince CW, Raikar GN, et al. Effect of surface topography of titanium on surface chemistry and cellular response, *Implant Dent*, Vol. 7, p. 72, 1996.
- [7] Sang-Chul Jung, Sun-Jae Kim, Nobuyuki Imaishi, Yong-Ick Cho, Effect of TiO<sub>2</sub> thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor

deposition on photocatalytic activities, *Applied Catalysis*, Vol. 55, p. 253, 2004.

- [8] Sang-Chul Jung, Byung-Hoon Kim, Sun-Jae Kim, Nobuyuki Imaishi, Yong-Ick Cho, Characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalyst films deposited by CVD method and its photocatalytic activity, *Chem. Vap. Deposition*, Vol. 11(3), p. 137, 2005.

### 저자|약력



성명 : 정 상철

◆ 학력

- 1989년 전남대 공업화학공학과 석사
- 1991년 전남대 대학원 공업화학공학과 공학석사
- 1995년 큐슈대 대학원 총합이공학연구과 공학박사

◆ 경력

- 1995년 ~ 1997년 LG반도체 기반기술연구소 선임연구원
- 1998년 ~ 현재 순천대 환경공학과 교수