

Thema | 광촉매용 나노분말 제조 기술

이 남희 박사과정
(세종대 나노공학과)
김 중희 석사과정
(세종대 나노공학과)
오 효진 석사과정
(세종대 나노공학과)
윤 초롱 학사과정
(세종대 나노공학과)
김 선재 교수
(세종대 나노공학과)

1. 서론

광촉매 중 가장 대표적인 TiO_2 는 백색도/ 착색력이 뛰어난 고품질 재료로서 종래부터 페인트, 잉크, 플라스틱, 제지, 고무와 섬유의 광택도 조절, 화학섬유 및 합성섬유의 내구성 향상, 그리고 화장품에서 자외선 차단제 등으로 사용되어 왔다. 용도마다 차이가 있지만 일반적으로 사용되는 분말의 순도는 약 98.0% 이상, 입자크기는 0.25 ~ 0.35 μm 정도인 분말을 많이 사용해왔다.

Ti 계 산화물은 환경오염 물질의 분해·제거에 이용하는데 있어 가장 유망한 물질로 다양한 티탄-산소비를 가져 종류도 다양하지만, 실용적으로 가장 중요한 것은 $TiO_2(IV)$ 이다. 일반적으로도 TiO_2 는 아나타제(Anatase), 브루카이트(Brookite), 루틸(Rutile)과 같이 3가지 결정 구조를 갖는다. 결정학적으로 아나타제와 루틸상 TiO_2 는 정방정계의 기본적인 구조를 가지나 Ti 이온의 산소원자와 결합 방식에 따라 각기 다른 결정상을 갖는다[1]. 한편, 준안정상으로 알려진 브루카이트상 TiO_2 는 결정학적으로 사방정계에 속하며, 산소원자와의 결합방식에 있어서 아나타제나 루틸상이 1 종류 즉 상호 대칭적인 구조에 있는 산소와 결합하는 반면 브루카이트상은 비대칭적인 구조의 산소원자와 결합하는 결정구조를 갖는다. 그러나 현재 상업적으로나 공업적으로 사용되는 대부분의 TiO_2 의 결정상은 아나타제와 루틸이다. 열역학적으로 루틸이 전체 온도 범위에서 안정한 상이고, 나머지는 준안정상이다.

이러한 TiO_2 는 공업적으로 알콕사이드를 주원료로 하는 졸겔법(Sol-gel Method), 사염화티탄($TiCl_4$)이 주원료로 쓰이는 염소법, 그리고 $TiSO_4$ 를 주원료로 하는 황산법의 3가지로 대별할 수 있다[2]. 졸겔법은 사용되는 원료가 고가이며 공정이 매우 복잡하고 변수들이 많아 제조단가가 높다는 단점이 있으며, 염소법은 Ti 원석에 염소 가스를 이용하여 고온에서 반응시킴으로서 사염화티탄을 얻는 것으로, 이것을 고온에서 산화시켜 이산화티탄을 제조한다. 그러나 이 공정은 고온 고압에서 반응이 이루어지기 때문에 특별한 장치가 필요하며 취급물질인 염소 가스가 인체에 위험하다는 문제점을 안고 있다. 한편, 황산법은 일메나이트광을 진한 황산

에 녹여 철분을 황산철(FeSO_4)로 분리함으로써 얻어진 황산티탄(TiOSO_4)을 더욱 가수분해하여 합수 이산화티탄을 제조한 후 이것을 산소분위기에서 가열하여 이산화티탄을 생성하는 방법이다. 그러나 황산법은 오랜 역사를 가지고 있으며 제조공정기술도 안정화단계에 있으나 광활성이 좋지 않고 색상이 변색된 이산화티탄을 얻는다는 단점이 있다.

따라서 지난 10여 년간 광조사에 의한 표면반응이 증가 되는 광촉매의 광활성을 증가시키기 위해 다양한 분말 제조 방법들이 소개 되어 왔으며, 본 고에서는 초미분체의 일반적인 제조방법을 바탕으로 대표적인 광촉매 나노분말의 제조방법과 성능 개선을 위한 광촉매 분말의 다양한 처리 방법에 대해 소개하고자 한다.

2. 광촉매 나노분말 제조방법

2.1 액상법

액상 반응법으로는 염화물이 많이 이용되고 염화물은 마그네슘과 티탄의 정련법으로 오래전부터 확립되어진 기술이다. 현재는 파인 세라믹스의 원료로서 주목되고 있는 질화규소의 합성법으로서 연구되고 있다. 금속 할로겐화물은 높은 온도에서 기화하고 산소와도 용이하게 반응하기 때문에 금속 산화물의 초미립자 제조방법으로서도 적용성이 높고 생산성도 높지만, 염화물을 만들기 쉬운 물질이 한정되어 있다.

초미립 세라믹 소재의 제조법에는 주로 액상법을 사용하게 되는데 그것은 임의의 농도조절이 쉽고 조성적으로 균일한 고순도의 최종생성물을 얻기 쉬운 장점을 지니고 있기 때문이다. 그 대표적인 방법으로는 침전법, 가수분해법, 콜로이드 화학법, 용매 제거 휘발분해법, 수증방전법, 수열법 등이 있다.

액상법에 의해 세라믹스 분말을 합성할 때 합성방법에 따라 얻어지는 분말의 조성, 입자의 모양이나 크기, 분포 등이 현저히 달라진다. 이러한 최종 생성물의 특성을 예측하기 위해서는 물론, 단분산 구형분말을 제조하는 방법을 새로 개발하거나 개선시키기 위해서는 액상 중에 어떠한 화학반응을 통해 침전이 발생하는가에 대한 화학적인 면과 함께, 형

성되는 입자가 액상 내에서 어떠한 힘에 의해 상호작용 하는가에 대한 물리적인 면의 이해가 있어야 한다. 여기서는 액상 내에서 콜로이드 입자간의 상호작용과 현재 단분산 구형입자의 형성기구로 가장 널리 받아들여지고 있는 핵생성-성장 기구와 핵생성-응집 기구에 대해 간략히 살펴보기로 한다.

금속 염과 같은 이온성 전구체나 알콕사이드와 같은 비 이온성 전구체는 가수분해와 축합과정을 거쳐 일차입자를 형성하고, 이들의 성장이나 응집에 의해 이차입자가 형성되게 된다. 용액 중에 존재하는 이러한 콜로이드 입자 사이에는 브라운 운동, 반데르발스 인력, 정전기적 반발력, 입체 상호작용, 용매화 에너지와 같은 여러 가지 상호작용력이 존재하게 된다.

두 원자가 멀리 떨어져 있을 때는 각 원자에 속한 전자들 사이의 상호관계가 없지만 두 원자가 서로 접근하게 되면 계의 에너지를 낮추기 위해 전자가 재분포하게 된다. 이로 인해 순 영구 쌍극자 모멘트는 없지만 순간적인 쌍극자가 형성되어 인력이 작용하게 되는데 이를 반데르발스 인력이라 한다. 두 입자간에 작용하는 반데르발스 인력은 입자를 구성하는 각 원자간의 힘의 합으로 표시된다. 반데르발스 인력은 일반적으로 입자 표면으로부터 나노미터 크기에 걸쳐 형성되는데, 응집을 방지하고 콜로이드 입자의 안정성이 유지되기 위해서는 이 범위에서 작용하는 유사한 크기의 반발력이 형성되어야 한다. 이러한 역할을 하는 힘이 정전기적 반발력과 용매화 에너지에 기인한 반발력 및 상호작용에 의한 반발력이다. 수용액과 접촉한 입자는 표면전하를 띠고, 확산 이중층이 입자표면에 형성되어 입자간에 정전기적 상호작용에 의한 반발력이 발생한다. 수용액에 분산된 산화물 입자를 예로 들면, 수용액 중의 산화물 입자는 대부분 H^+ 이나 OH^- 로 흡착되어 하전을 띠게 된다. 하전을 띠지 않는 pH를 ZPC(등전하점, Zero Point of Charge)라고 하며 $\text{pH} < \text{ZPC}$ 인 경우는 음의 하전을 가지며, $\text{pH} > \text{ZPC}$ 인 경우는 양의 하전을 가진다. 계 전체는 중성이기 때문에 표면전하의 반대이온은 입자표면 주위에 더 과잉으로 존재하며 전기 이중층을 형성하게 된다. 전기 이중층은 전기장 하에서 물과 반대이온이 입자에 단단히 결합되

어 입자와 같이 움직이는 Stern 층과 반대이온이 자유롭게 확산되는 확산 이중층으로 구성된다. 이 두 층간의 전단표면 사이의 전위를 제타전위라 하고 제타전위가 0인 pH를 등전점이라고 한다.

정전기적 반발력에 의한 콜로이드 입자의 안정성은 DLVO 이론으로 잘 설명된다. 용액 내의 입자간의 힘은 반데르발스 인력과 정전기적 반발력의 합에 의해 결정되므로 입자 근처에는 반데르발스 인력에 의한 최저에너지 영역이 존재하고, 입자로부터 멀어짐에 따라 정전기 이중층으로 인한 최대에너지를 갖는 장벽이 존재한다. 이 에너지 장벽이 약 10 kT(k는 Boltzmann's Constant) 이상이 되면 브라운 운동으로 인한 충돌에 의해 이 장벽을 넘을 수 없으므로 응집이 되지 않는다. 그러나 지금까지의 여러 가지 실험결과, 반데르발스 인력과 정전기적 반발력으로는 콜로이드 입자간의 상호작용력을 충분히 설명할 수 없었다. 예를 들면, 등전점에서는 입자간의 반발력이 작기 때문에 응집이 발생해야 하는데도 불구하고 실리카 입자는 등전점에서조차 응집이 되지 않고 안정할 수 있다든지, 표면에너지가 일정하다면 큰 입자보다 작은 입자가 불안정한데도 불구하고 일정한 크기로 성장하기 전에 안정하던 입자가 그 이후에 응집이 발생한다든지 하는 점이다. 이와 같이 DLVO 이론으로는 설명할 수 없는 현상에 대해 Zukoski[3] 등은 정전기적 반발력뿐만 아니라 용매화 에너지라고 하는 근거리 반발력이 존재하며 콜로이드 입자가 일정한 크기 이하로 작은 경우에는 특히 이 힘이 우세하게 작용함을 보였다. 용매화 에너지란 콜로이드 입자 사이의 간격이 용매분자 크기단위로 줄어들면 매질의 구조가 벌크 상태의 주조보다 배열성이 뛰어나고 표면에 강하게 결합되어 있기 때문에 입자들이 반데르발스 인력에 의해 접근되는 것을 방해하는 반발력에 상응하는 힘으로 보면 된다.

또, 한 가지 중요한 반발력은 입체상호작용에 의한 것으로 입자표면의 고분자 흡착에 의해 발생하며 이때 두 입자간에 형성되는 입체장벽의 형성은 흡착층이 서로 접근할 때 발생하는 엔트로피의 감소와 엔탈피의 증가로 설명된다. 즉, 두 입자가 접근하여 고분자 흡착층이 중첩될 때 고분자 사슬의 이동 자유도가 감소하므로 계의 엔트로피가 감소한다. 동시

에 고분자 사슬을 둘러싼 용매분자가 빠져 나와야 하므로 삼투압에 해당하는 에너지가 요구되므로 계의 엔탈피가 증가한다. 효과적인 장벽으로 작용하기 위해서는 흡착층은 다음과 같은 요구조건을 만족해야 한다.

- (a) 흡착층이 입자표면을 완전히 덮을 것
- (b) 고분자 사슬의 한 끝단이 입자표면에 완전히 고정되어서 브라운 운동에 의한 충돌로 이탈되지 않을 것
- (c) 입자간 최소 접근거리가 반데르발스 인력의 범주를 벗어난 만큼 흡착층이 두꺼울 것(> 3 nm)
- (d) 고분자 사슬이 고정되지 않는 끝단은 액체에 의해 잘 용매화 될 것

정전기적인 반발력이 동시에 존재할 경우는 입자간의 반발력은 이 두 가지 힘의 합에 의해 결정된다.

이상에서 콜로이드 입자가 용액 내에서 존재할 때 작용하는 입자간의 상호작용력에 의해 결정되는 전체 퍼텐셜 에너지에 의해 안정한 졸로 분산될 수 있고 서로 응집되어 침전 또는 겔화될 수도 있다. 단분산 구형입자를 제조하기 위해서는 전해질의 종류와 양을 조절하여 정전기적 반발력을 증가시키거나 분산제를 첨가하여 입체장벽에 의한 반발력을 증가시킴으로써 입자간에 작용하는 반발력이 일정한 값 이상이 되도록 유지하여야만 한다. 상호작용력이 적절한 조건으로 조절되지 않으면 심한 응집에 의한 불균일한 침전이 형성되기도 하고 이차입자가 구형을 갖지만 입자사이에 Neck이 심하게 형성되기도 한다.

2.1.1 침전법

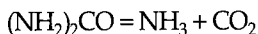
성분원자를 용액상태로 혼합한 후 용액에 적당한 침전제를 가하여 전구체 입자를 만들어 반응시키는 것이 침전법의 일반적인 방법이다. 용액중의 침전은 보통 여과 조작에 의해 용액에서 분리시킨다. 침전은 여과하기 쉽게 만드는 것이 필요하고 이렇게 하기 위해서는 1차입자의 입경을 크게 할 필요가 있다. 침전의 입경은 핵생성과 핵성장의 상대적인 속도에 의존한다. 핵생성의 속도가 핵성장의 속도에 비하여

작게 되면 생성되는 입자수가 적게 되기 때문에 한 개의 입경은 크게 된다. 일반적으로 침전의 용해도가 적은 경우 침전의 입경이 작고, 용액의 과포화도가 작으면 비교적 큰 입경으로 되는 것이 경험적으로 알려져 있다. 침전 생성조건을 조절하는 것은 실제적으로 어렵고, 생성한 침전을 크게 하는 것으로 하여 입경을 조절하는 기술이 행해지고 있다. 이 침전법에는 직접침전법, 균일침전법, 공침법, 화합물 침전법 등이 있지만 침전 시료 조성의 균일성에 대해서 주의를 해야 한다.

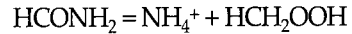
현재 상용되고 있는 침전공정에는 여러 반응물(염용액, 침전제)을 직접 혼합하여 과포화 시킴으로써 불용성 염을 만든다. 따라서 이들 공정에 필수적으로 계재되는 과도한 농도 구배는 균일한 입자를 재현성 있게 제조할 수 없는 주원인이 된다. 따라서 입자의 균일성과 재현성을 높이기 위해서는 고상 입자들이 출발용액 전체에 걸쳐 동시에 균일하게 형성될 수 있어야 한다. 이러한 목적을 위해 개발된 방법이 균일침전법이다. 균일침전법의 기본원리는 용해도 한계까지 리간드(OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻)를 계 내부로 천천히 도입시킴으로써 양이온과의 반응을 계 전반에 걸쳐 균일하게 한다는 것이다. 만약 전체 부피에 걸쳐 반응이 균일하게 행해진다면 계의 모든 부위에서 입자들이 동시에 균일하게 형성된다. 균일침전법은 침전체의 종류나 침전반응에 참여하는 리간드의 종류에 따라 여러 가지 방법으로 세분할 수 있다.

2.1.2 요소 및 포름아미드 가수분해법

암모니아와 CO₂를 동시에 형성시키기 위해서 가열을 통해 요소를 천천히 분해시키는 방법이다. 요소의 분해반응은 다음과 같이 진행되며 70 ℃ 이상에서는 급속히 진행되지만, 상온에서는 정지되므로 반응온도 및 시간을 조절하므로 용액의 pH를 용이하게 조절할 수 있다.



침전제로 요소를 대신에 포름아미드를 사용하여도 유사한 결과를 얻을 수 있다. 포름아미드의 분해반응은 다음과 같다.



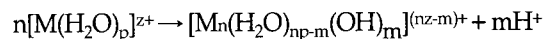
요소는 분해시에 CO₂ 가스를 방출하지만 포름아미드는 가스의 방출이 없어 밀폐용기에서의 제조가 가능하므로 불순물의 오염도를 낮출 수 있으며, 요소는 pH 변화속도가 시간에 따라 점차 빨라지는 반면에 포름아미드의 경우는 분해초기의 pH 변화속도가 빠르고 점차 느려지기 때문에 pH 조절이 용이하여 단분산 구형입자를 제조하는데 보다 유용하다. 요소나 포름아미드의 분해에 의한 과포화 정도는 크지 않기 때문에 초기에 형성되는 입자는 균일하게 성장하며, 새로운 입자는 거의 형성되지 않는다. 이러한 침전제를 이용한 균일침전법은 단일 핵생성을 이용한 공정으로 균일하고 단분산 입자를 얻는 중요한 방법으로 제안되어져 있다. 이 방법을 이용하여 단분산구형의 TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ 등의 분말의 제조가 가능하다.

2.1.3 금속착체 분해법

이 방법은 침전제가 음이온을 방출하는 대다수의 균일침전법과는 달리 금속을 포함하는 킬레이트 화합물을 강염기성 용액에 용해한 후, 열분해하여 금속양이온을 용액 내에 일정한 속도로 방출함으로써 용액 내의 금속수화물의 농도가 반응한계에 도달하면 침전이 발생하는 원리를 이용한 것이다. 가수분해 속도는 착화물의 분해속도에 의해 결정되므로 금속수화물의 농도가 핵생성 한계농도 이상이 되면 핵이 형성되고 용액의 농도는 더 이상의 핵생성 없이 성장만 일어나는 조건으로 감소하여 성장반응이 지속된다. 이 방법을 이용하여 균일한 크기의 구형 나노 분말의 제조가 가능하다.

2.1.4 가열 가수분해법

이 방법은 침전제를 첨가하는 방법이 아니라 주로 산성영역에서 금속염의 비교적 희박한 용액을 가열하여 가수분해를 촉진시킴으로써 단분산 입자를 얻을 수 있는 가장 간단한 방법이다. 가열 가수분해반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이 방법에 의해 여러 가지 금속 염으로부터 단분

산 분말을 제조할 수 있지만 용액농도, 가수분해 온도, 용액의 pH, 음이온의 종류 등에 따라 입자의 크기, 형상, 결정성 등이 달라지며 특히 고온에서 장시간 숙성을 하여야 하기 때문에 경제성이 전혀 없는 방법이다. 예를 들어, 알루미늄 황화물 용액을 가열 가수분해하면 초기 농도가 10^{-2} M 정도로 낮아야만 단분산 분말이 제조되고 반응수율 또한 15 ~ 25 % 정도로 매우 낮았다.

2.1.5 알코올-물 혼합용액의 가열에 의한 방법

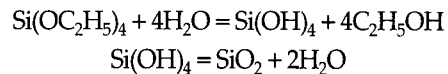
이상에서 금속 염용액을 여러 가지 균일침전법에 의해 단분산 구형분말을 제조하는 방법들은 염용액의 농도, pH, 음이온의 종류 및 특성, 반응온도 등의 여러 인자에 대해 매우 민감할 뿐만 아니라 특히 0.02 M 미만의 저농도가 아니면 형상 및 크기의 제어가 불가능한 방법이기 때문에 실용화는 아직 힘들다. 지금까지 대부분의 금속 염을 출발물질로 하는 침전법은 물만을 용매로 사용하고 침전제를 첨가하는 방법인데 최근에 물과 알코올을 혼합용매로 사용하고 온도에 따른 용매의 특성변화를 이용함으로써 단분산 구형입자를 제조하는 방법도 개발되었다. 이 방법에서는 알코올과 물의 혼합비를 증가시키거나 온도를 증가시킴에 따라 알코올-물 혼합용매의 유전상수를 변화시킴으로써 계 전반에 걸쳐 균일하게 침전을 유도한다. 또한, 입자사이의 상호작용력은 알코올의 첨가나 온도의 변화에 따른 매질의 유전상수를 변화시켜 정전기적 반발력을 조절하거나 Hydroxypropyl Cellulose와 같은 분산제를 첨가하여 입체상호 작용에 의한 반발력을 변화시키면 용이하게 조절된다.

2.1.6 알콕사이드의 가수분해-축합반응을 이용한 졸-겔 법

출발원료에 물을 가하여 분해시켜 수산화물 또는 합수산화물을 얻고 이것을 하소시켜 세라믹스 미립자를 얻을 수 있다. 출발원료의 품질에 따라 고순도의 미립자를 제조할 수 있다. 가수분해법의 특징은 화학조성이 균일하고 반응에 의해 입경이 10 ~ 100 nm 정도의 1 차 산화물 입자를 얻을 수 있다. 알콕사이드 가수분해법은 금속 알콕사이드의 가수분해에 의해 함수 비정질을 얻고 가열에 의해 미립자를 얻는 방법으로서 침전물은 콜로이드 사이즈의 1 차 입

자의 2 차 응집체로 된다. 온도, 이온농도, 시간, 가수분해의 프로세스에 의해 가수분해 생성물은 변화한다.

Stober, Fink, Bohn[4]는 물과 알코올의 균질용액 하에서 NH_4OH 를 촉매로 TEOS를 가수분해 및 축합반응을 조절하여 단분산된 구형 실리카 분말을 제조하는 SFB 공정을 개발하였다. 이 방법은 졸-겔 법으로서 분말을 제조하는 연구에서는 아직도 널리 이용되는 방법으로서, 가수분해와 축합의 전체반응은



으로 각각 나타낼 수 있다. 입경은 가수분해제로 작용하는 물의 양, 알콕사이드의 농도와 알코올의 종류를 변화시키는 것에 의해 조절된다. 금속 알콕사이드의 가수분해를 제어하여 구형분말을 제어하려는 일련의 연구는 그 후에도 많은 연구자들에 의해 계속 진행되어 TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 등에서도 좋은 결과를 얻었다. 또한, 이 방법에 의해 적절하게 금속 알콕사이드의 종류와 농도, 가수분해조건, 입자의 숙성조건을 선택함에 의해 조성이 균일하고 입경이 조절된 LiTiO_3 , $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, LiAlO_2 , $(\text{Zn},\text{Sn})\text{TiO}_4$ 등의 복합산화물 입자를 형성할 수 있으며 최근에는 Phenyl-trimethoxysilane 나 Methyltrimethoxysilane 를 졸-겔법의 출발물질로 사용함으로써 실리카와 탄소원자가 원자단위로 혼합된 전구체 분말을 형성하고 이를 열탄화 환원시키는 방법에 의해 단분산, 구형을 갖는 SiC , Si_3N_4 와 같은 비산화물의 합성에도 성공하였다.

그러나 알콕사이드를 출발물질로 하는 졸-겔 법은 실리콘 알콕사이드를 제외하고는 금속속 반응속도로 인해 가수분해 축합 속도를 제어하기가 어렵다. 또한, 반응조건이나 반응물의 선택에 매우 민감하며, 단분산, 구형분말을 제조 가능하게 하는 한계농도는 0.3 M 정도로서 Matijevic 등의 금속염으로부터 분말을 제조하는 방법에 비해서는 월등히 높지만 상업적으로 이용하기에는 아직 낮은 수준이다. 또한, 출발물질이 매우 고가이기 때문에 실제 적용에는 아직도 많은 제약이 있다.

2.1.7 용매증발법

이 방법에는 분무건조법, 분무열분해법, 에멀전법 등이 큰 범위로 포함되는 것으로서 단분산, 구형 입자를 제조하는 것이 가능하다. 이 방법들은 앞에서 설명한 방법들과는 달리 구형의 미소 액적을 기상 내에 균일하게 분산시키거나 다른 액상 내에 에멀전화 시킨 후 이 액적에서 침전반응이 일어나게 함으로써 형상과 크기를 제어하는 방법이다. 건조가 급속하게 진행되기 때문에 여러 가지 복잡한 상과 조성을 갖는 경우에도 조성과 상의 분리를 방지하는 것이 가능하며 액적의 크기로 최종입자의 크기를 결정할 수 있는 장점이 있지만 액적의 크기가 클 경우에는 용액의 농도, 점성의 조절과 액적의 분산을 소홀히 하면 원하는 치밀한 구형입자가 합성되지 않고 입자내부가 빈 중공이 되거나 불규칙한 모양으로 깨어지는 단점이 있다.

2.1.8 수열법

수열법으로는 고온고압의 물, 수용액 또는 증기 등의 유체가 관여하는 처리방법으로서 그 처리방법에 의하여 산화법, 침전법, 분해법, 결정화법 등이 있다. 생산성도 높지만 순도와 입경제어 등이 가능한 방법으로 알려지고 있다. 액상법의 하나로 수용성 염용액을 혼합, 반응시켜 난용성 염을 침전시켜 미립자를 제조하는 방법이다. 일반적인 수열합성법은 고온, 고압조건에서 염수용액을 가열, 가수분해시키는 방법으로서 수율이 높고 대부분의 액상침전법과는 달리 바로 결정질 분말이 형성되기 때문에 열처리가 필요 없는 분말을 제조할 수 있다는 것이 큰 장점이다. 또한, 균일한 입자모양과 입도 분포를 갖는 미세한 분말을 얻을 수 있고, 성형 및 소결특성 또한 우수하기 때문에 현재 부분적으로 실용화 단계에까지 발전되어 있는 방법이지만 대량생산에는 고온고압 조건의 유지가 관건이므로 앞으로 풀어야 할 과제가 많은 분야이다.

2.2 기상법

기상법을 이용한 초미립자의 제조방법은 최근 신재료로서 초미립자에 대하는 기대와 같이 여러 분야에서 그 제조하는 방법에 대하여 자세히 검토되고 연구가 행하여지고 있다. 기상법에서의 초미립자의 제조방법은 증발응축법과 기상반응법으로 크게 분

류할 수 있다.

증발응축법은 원료를 가열, 용해하여 그의 표면에서 증발시켜 급랭에 의해 응축으로 초미립자를 생성시킨다. 기상반응법은 금속증기 또는 화합물의 기상에서의 화학반응에 의해 초미립자를 생성한다.

초미립자 자체에 대한 흥미와 기대는 기계, 전기, 요업, 고분자, 금속, 분말야금 등 광범위한 분야에서 미립자에 대한 특성, 생산기술 등에 지대한 관심을 가지고 있다. 기상법에서는 생성반응 조건의 조절에서 입경의 컨트롤이 용이하고, 입도 분포가 양호하며, 깨끗한 표면을 갖는 등의 장점이 있는 반면, 초미립자 레벨(입경 100 nm 이하)에서는 입자 생성후의 입도 선별이 곤란하다는 최대 단점이 있다. 최근 이들에 대한 문제점을 해결하기 위하여 재료학자, 화학, 화공학자들은 기상법에 의한 초미립자의 형상, 형태, 구조 등의 물성연구와 이들을 이용한 응용개발에 박차를 가하고 있다.

2.2.1 기상반응에 의한 초미립자의 제조

성분증기의 응축과 기체성분의 화학반응에 의해 각종 형태의 고체를 석출시킬 수가 있다. 석출물의 형태에는 고체 표면상에서의 불균일 핵생성과 성장에 의해 생성하는 입자가 있다. 입자 생성법으로서의 기상반응법은 금속증기 또는 화합물의 기상에서의 화학반응에 의해 미립자를 생성하는 방법이다.

기상반응에는 단일 화학종의 열분해 $A(g) \rightarrow B(s) + C(g)$ 와 두 종류 이상의 화학종 간의 반응 $A(g) + B(g) \rightarrow C(s) + D(g)$ 이 있다. 전자는 목적원소를 함유한 적당한 화합물이 존재해야 되는데 반하여 후자에서는 여러 가지의 화합물을 만들 수 있는 가능성이 있다.

염류의 열분해법과 침전법에 비교하여 기상반응법은 다음의 특징을 갖는다.

- (1) 원료금속 화합물이 휘발성으로 정제가 용이하고, 생성된 분체는 분쇄가 불필요하기 때문에 고순도로 만들 수 있다.
- (2) 생성조건의 제어에 의해 입도 분포가 좋고, 입경이 1 μm 이하의 초미립 분체를 용이하게 얻을 수 있다.
- (3) 반응 분위기의 제어가 용이하고 산화물 외에 액상법에서는 직접 합성이 곤란한 금속, 질화

물, 탄화물, 붕화물 등의 비산화물에도 적용할 수 있다.

기상반응의 원료에는 제조가 용이하고, 증기압이 높고, 반응성도 비교적 높은 금속염화물이 이용되고 있지만 그 밖에 금속 증기, 옥시염화물(MO_nCl_m), 알콕사이드 $[M(OR)_n]$, 알킬화합물 $[M(R)_n]$ 등이 이용된다. 공업적으로는 탄화수소의 열분해에 의해 카본블랙이 얻어지고, 아연증기의 산화에 의한 ZnO, 금속염화물 증기의 산소분해 또는 가수분해에 의해 TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 등을 얻는다.

표 1. 기상반응에 의한 초미립자 생성 예.

기상반응	온도	생성물
염화물, 옥시염화물의 NO ₂ 산화	~ 400℃	MoO ₃ , WO ₃ , V ₂ O ₅
	175 ~ 500℃	Al ₂ O ₃
염화물의 산소산화	1000 ~ 1700℃	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnO, SiO ₂
염화물, 옥시염화물의 산소산화	> 5000K	δ-Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃
비휘발성금속할로겐화물의 가수분해	H ₂ -O ₂ flame	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ -Al ₂ O ₃
금속알콕사이드증기의 열분해	320 ~ 450℃	TiO ₂
금속알킬의 연소		Al ₂ O ₃
금속증기의 산화	~ 1000℃	ZnO, MgO

2.2.2 증발응축법에 의한 초미립자의 제조

증발현상을 이용한 금속, 금속화합물 등의 초미립자 생성법을 표2에 나타내었다. 증발응축법은 가열의 방법, 증발시의 분위기, 용융, 증발시의 반응상황 등에 따라서 여러 가지 특징이 있지만, 초미립자 원료의 용융된 표면에서 원자상으로 도출되어 나오고 그 직후에 가스분자와 충격으로 초미립자가 형성된다.

2.3 TiO₂ 광촉매의 개선기술

2.3.1 TiO₂ 표면의 금속도금

TiO₂에 귀금속을 도금하여 광촉매 반응의 속도를 증가시키거나, 반응생성물을 변화시킬 수 있다. 금속이 도금된 광촉매는 전자-정공 쌍이 생성된 후, 전자가 금속으로 이동하여 전자-정공의 재결합이 지연되며, 정공은 자유롭게 반도체 표면으로 이동해 산화 반응에 참여하게 된다(그림1).

금속담지 TiO₂ 광촉매는 주로 물분해 반응을 위해서 개발되어졌다. 대표적인 금속 담지 반도체 광

표 2. 증발응축법의 종류와 원리.

제조방법	생성원리
저압가스증 증발법	저압의 알곤, 헬륨 등의 불활성 가스 중에서 금속을 증발하고 가스 중에서 응축하여 초미립자를 생성한다.
활성수소-용융금속반응법	수소가스 혼합분위기중의 아크가열 용탕면에서 초미립자를 방출, 활성가스 중에서 세라믹 초미립자를 생성한다.
스퍼터링법	이온충격으로 비용융 상태의 Target에서 증발하여 초미립자를 생성한다. 아크, 플라즈마 가열용융 Target 표면에 금속초미립자를 생성한다.
유동유면상 진공증착법	고진공 중에서 증발한 금속을 유동유면 내에서 극초미립자를 생성하고 분산상태로 보존한다.
통전 가열증발법	탄소봉 전극을 금속과 접촉하고 통전가열에 의해 금속을 용해, 고온의 탄소와 반응하여 탄화물로서 증발한다.
하이브리드 플라즈마법	RF플라즈마에 DC플라즈마를 조합한 하이브리드 방식으로 금속 및 세라믹스의 초미립자를 생성한다.

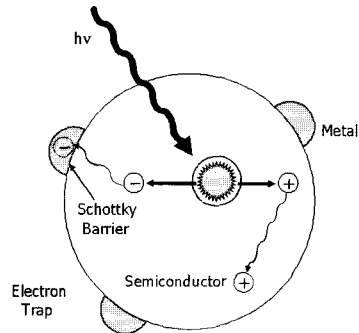


그림 1. Surface-modified TiO₂ photocatalysts by metal deposition.

촉매는 Pt/TiO₂로서 순수한 TiO₂ 광촉매가 물분해 반응에 거의 활성이 없는 것으로 밝혀지자 개발된 시스템으로, 대부분의 반응에서 TiO₂보다 높은 효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 이와 같은 금속 담지 광촉매를 이용한 물의 광분해 반응은 금속상에서의 역반응($2H_2 + O_2 = 2H_2O$)으로 인해서 효율이 떨어지므로 메탄올과 같은 희생시약을 정공소비제로 첨가하여 역반응을 억제하여 양자수율을 크게 증가시킬 수 있다[5]. 이외에도 SrTiO₃에 NiO를 함침시켜 만든 금속 담지 광촉매인 NiO-SrTiO₃이 제조되어 현재 대부분의 물분해 광촉매 시스템은 SrTiO₃/Pt/KOH이 사용되고 있다. 이 광촉매 시스

템은 SrTiO₃에 백금을 담지시켜 촉매로 사용하고 이 촉매를 1 N의 KOH 수용액에 분산시킨 것으로 촉매의 비활성 없이 수소가 꾸준히 생성된다[6]. 생성된 수소량으로부터 이 광촉매는 흡수한 광에너지의 약 5%를 수소생성에 이용하는 것으로 보고 되고 있다. 빛을 조사하지 않은 동안에 생성된 수소와 산소가 줄어드는 것으로 관찰되었는데 이는 역반응에 의해 다시 물로 재결합하기 때문인 것으로 알려져 있다.

물분해 반응에 가시광을 이용하기 위해 많은 금속 담지 기술들이 개발되기도 했다. Borgarello 등은 RuO₂가 담지된 TiO₂ 촉매에 Cr 금속이온을 담지했을 때 가시광을 이용할 수 있음을 보고하였다[7]. 즉, Cr가 담지 되지 않은 촉매는 가시광에 전혀 활성을 보이지 않는 반면, Cr³⁺가 담지된 촉매는 가시광을 흡수하였고, 이때 최대 흡수파장은 450 nm이었다. 이 결과는 Cr³⁺의 전자가 흡수된 가시광에 의해서 여기되면서 TiO₂의 전도띠로 전이되기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 Cr를 담지한 촉매의 열처리 온도가 높아짐에 따라 가시광에 대한 흡수도가 증가하였다. Serpone 등은 TiO₂에 Cr³⁺, Fe³⁺, V⁵⁺ 등의 금속을 각각 담지시킨 촉매를 제조하였고, 이들의 촉매 모두 가시광 활성이 있음을 보고하였다[8]. 이 금속이온들 중 Cr³⁺가 담지 되었을 경우 가시광 흡수도가 가장 우수하였으며 약 600 nm에서 최대 흡수도를 보였다.

2.3.2 복합 TiO₂의 광촉매

복합 TiO₂ 광촉매는 전하의 분리효과를 증가시키고, 광에 의해 여기되는 에너지의 범위를 넓혀주는 작용을 한다는 점에서 매우 흥미로운 연구 분야이다.

그림2은 CdS-TiO₂ 복합반도체 시스템에서의 광여기 과정을 보여주고 있다. 이 CdS-TiO₂ 시스템에서, 입사된 광에너지는 TiO₂(3.2 eV)부분을 활성화시키기에는 너무 작지만, CdS(2.5 eV)의 전자를 여기시키기에는 충분히 높은 에너지이다. 따라서 CdS의 공유띠에서 전도띠로 여기된 전자는 TiO₂의 전도띠로 이동하게 되고, CdS의 공유띠에 생성된 정공은 그대로 CdS에 남게 된다[9]. CdS에서 TiO₂로의 전자 이동은 전하의 분리 효과를 증가시켜 광촉매 반응의

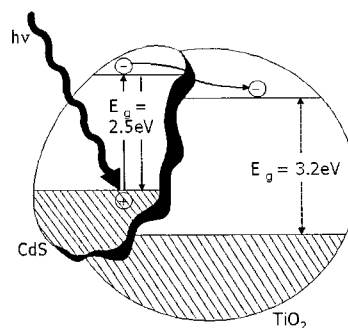


그림 2. Photoexcited Composite TiO₂ photocatalyst.

효율을 향상시킨다. 이미 CdS-TiO₂를 이용하여 Methylviologen의 환원 실험에서 양자수율이 거의 1에 다다른 결과를 얻은 바 있다[10, 11].

복합 반도체 광촉매 역시 물분해 반응을 효과적으로 촉진시키기 위한 목적으로 다양하게 개발되었다. Kakuta 등은 물분해에 가시광선을 이용하기 위해 복합 반도체를 연구하였다. Kakuta 팀은 Nafion이나 SiO₂에 담지된 ZnS · CdS 광촉매에, 유리필터로 440 nm 이상의 파장을 가진 빛만 조사하였을 때 물분해 활성이 있음을 보고하였다. 기존의 광촉매가 적당한 금속을 담지 시켜야 비로소 가시광에 대한 활성을 보였다는 점에서 볼 때, 이 촉매는 금속 담지 없이도 가시광의 활용이 가능하다는 점을 제시하였다는 점에서 의의가 크다.

Sobczynski 등은 물분해 반응에 CdS/SiO₂ + Pt/TiO₂ + H₂O/CH₃OH 시스템을 사용하였다. 가시광 흡수결과 CdS의 전도띠에 생성된 전자가 상대적으로 띠 간격이 큰 TiO₂의 전도띠로 입자간 전자 이동을 하고 담지된 금속 Pt으로 이동한다. 이러한 일련의 전자전달반응은 CdS에 생성된 전자와 정공을 효과적으로 분리해서 CdS의 광부식을 막는 역할을 할 뿐만 아니라, 결과적으로 물분해 활성을 높인 데 기여한다[12].

2.3.3 광감응체를 이용한 광촉매

광감응체를 반도체 표면에 화학적 혹은 물리적으로 흡착을 시키면 반도체 광촉매의 광여기를 효율적으로 일으킬 수 있고 이용 가능한 빛 에너지 파장이

넓어진다. 광감응체는 보통 유기염료(Methylene Blue, Phenosafrainin, Rose Bengal, Diphenylisobenzofuran 등) 또는 금속착물을 주로 사용한다.

Ruthenium 착화합물은 빛을 흡수하는 특성 때문에 이미 다른 분야에서 많이 연구되고 있던 물질이었지만 이것을 광촉매 반응의 광감응제로 이용한 연구는 비교적 최근의 일이다. 현재 태양광을 전기에너지로 바꾸는 가장 유망한 기술은 Ruthenium Bypyridyl 착화합물/TiO₂ 시스템으로 이에 대한 연구는 Grtzel이 1991년에 Nature 지에 논문을 발표한 이후 많은 연구자들이 이 시스템에 대하여 연구를 시작하였다[13].

주로 사용되는 광감응체는 cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) Ruthenium(II) (X=Cl, Br, I, CN⁻, SCN⁻ 등) 이다. 특히 cis-bis(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) Ruthenium(II)는 빛의 흡수와 전하 전달에서 매우 뛰어나 효과를 보여서 550 nm의 빛 영역을 받았을 때에는 거의 80%에 이르는 빛 에너지의 전기전환 효율을 보였다. 이후 광감응형 태양전지의 연구는 TiO₂ 입자에 가능한 한 많은 수의 광감응 분자가 붙도록 하기 위하여 나노크기의 TiO₂ 입자를 제조하는데 기울여졌다. Ruthenium 착화합물은 산화형과 환원형이 매우 안정하며, 산화와 환원공정이 가역적이므로 재생이 가능한 장점이 있고 이로 인해 반응을 계속 지속시킬 수 있어 매우 유용하다. 이 물질은 자외선 영역의 빛과 가시광선 영역의 빛을 잘 흡수하므로, 태양광을 감광제로 이용한 광촉매 반응에 매우 효과적이다.

Ru(bpy-COOH)₃²⁺이 광감응체로 작용하여 TiO₂ 촉매로 전자를 전달하기 위한 전제 조건은 TiO₂에 흡착이 잘 일어나야 한다는 것이다. 그런데 일반적으로 TiO₂의 표면은 pH에 따라 표면의 전하가 달라져서 이온성물질의 흡착은 pH에 의존한다. pH 5 이하의 산성조건에서 본 광감응체는 TiO₂에 흡착이 잘 일어나 빛을 받으면 전자를 TiO₂ 표면에 전달해 줄 수 있다. 그러나 pH가 너무 낮으면 물에 대한 용해도가 급격히 감소한다.

표면광감응체의 반응기작은 아래 그림에서 보는 바와 같이 빛 조사 하에 감응체에서 광여기가 발생

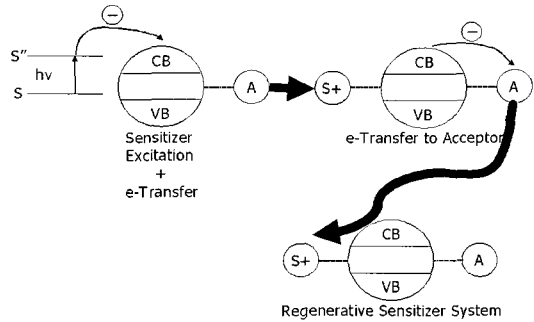


그림 3. The surface reaction of photocatalytic by photo-sensitized TiO₂.

하고 이어 감응체의 전자가 광촉매에 전달되면 광촉매는 다시 전자수용체에 전달하여 전자수용체를 환원시킨다(그림3).

2.3.4 기타 개선기술

반도체의 에너지 띠 간격 사이에 산화·환원 전위를 갖는 금속이온을 도핑시킬 경우 이 금속이온은 격자 내에서 전자 또는 정공의 Trap Site로 작용하여 전하쌍 재결합 속도를 변화시킬 수 있다. 반도체 광촉매 연구에서 흔히 이용되는 전이 금속의 도핑 효과는 전자를 Trapping하여 전자-정공의 재결합을 지연시키고자 하는 것이다. 몇몇 전이금속이온이 전자-정공의 재결합을 지연시키며, 매우 적은 양이 도핑 되었을 때만 효과를 나타내고, 많은 양이 도핑 되었을 경우 오히려 역효과를 내는 것으로 알려져 있다. 그러나 반도체 광촉매에 금속이온을 도핑하여 광활성을 높이려는 연구는 광촉매의 개선 방법 중 가장 흔히 찾아볼 수 있는 사례이다. 그러나 수많은 도핑 연구 사례들 같이 일치된 경향성을 찾아보기가 힘들며 동일한 금속이온에 대하여도 서로 상반되는 연구결과를 흔히 접할 수 있는데 이는 주로 시료를 제조하는 방법이 크게 다른데서 기인하는 것으로 생각되고 있다.

또한 전이금속 외에 음이온을 도핑하여 광촉매 성능을 개선하는 연구가 진행 중이며, 대표적인 예는 Ohno 등에[14] 의해 Titanium Isopropoxide에 Thiourea를 혼합한 후 가열하는 방법으로 sulfur 이온이 도핑된 노란색의 TiO₂ 분말을 얻을 수 있었으

며 UV-Vis 측정결과 500 nm 이상의 가시광 영역에서도 광흡수도를 나타낸다고 보고 하였다. 또한, Anpo 등에 [15] 의해 이온주입기를 이용하여 Nitrogen, Metal-ion 등을 직접 주입하여 광촉매의 성능을 개선시키고자 하는 연구가 진행 중이다.

3. 결론

이상에서 광촉매 나노분말의 간단한 제조방법과 현재 진행 중인 대표적인 개선기술에 대해 정리 하였다. 1972년 Fujisima-Honda가 광촉매의 개념을 발표한지 20여년이 지났지만 광촉매의 입경, 입자크기, 결정상, 밴드갭 에너지 등의 변화를 통한 광촉매 성능 개선에 대한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행 중에 있으며 과학이 발달함에 따라 새로운 분말 합성법이 지속적으로 개발되고 있다. 따라서 우수한 특성을 갖는 광촉매 개발을 위해서는 학-연-산의 협력과 함께 광촉매 시장 개척, ET, BT 등과의 관련기술을 접목시켜야 할 것이다.

참고 문헌

- [1] X. Bokhimi, A. Morales, J.A. Torado-Antonia, and F. Fedraze, Local order in titania polymorphs, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, Vol. 26, p. 1279, 2001.
- [2] 신동우, 김법진, 김용태, 나노입자 이산화 티탄 (TiO_2) 광촉매의 개발 및 상용화, *공업화학전망* 제4권, 제6호, 18-27, 2001.
- [3] D.F. Rosenbaum, P.C. Zamora, and C.F. Zukoski, Phase behavior of small colloidal particles with attractions, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, p. 150, 1996.
- [4] W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Coll. Interf. Sci.*, Vol. 26, p. 62, 1988.
- [5] S. Sato and J. M. White, "Reactions of water with carbon and ethylene over illuminated Pt/ TiO_2 ," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 70, p. 131, 1980.
- [6] D. E. Aspnes, and A. Heller, Photoelectrochemical hydrogen evolution and water photolyzing semiconductor suspensions: properties of platinum group metal catalyst-semiconductor contacts in air and in hydrogen, *J. Phys. Chem.*, Vol. 87, p. 4919, 1983.
- [7] S. C. Tsai, and C. C. Kao, Photoassisted water-gas shift reaction over Pt/ $\text{TiO}_2(100)$, *J. Catal.*, Vol. 79, p. 451, 1983.
- [8] K. Yamaguti, and S. Sato, Pressure dependence of the rate and stoichiometry of water photolysis over platinized TiO_2 [anatase and rutile] catalysts, *J. Phys. Chem.*, Vol. 89, p. 5510, 1985.
- [9] J. Kiwi, and M. Gratzel, Optimization of conditions for photochemical water cleavage. Aqueous platinum/ TiO_2 (anatase) dispersions under ultraviolet light, *J. Phys. Chem.*, Vol. 88, p. 1302, 1984.
- [10] D. N. Furlong, D. Wells, and W. H. F. Sasse, Colloidal semiconductors in systems for the sacrificial photolysis of water. 2. Hydrogen production with platinum/titanium dioxide catalysts, *J. Phys. Chem.*, Vol. 89, p. 1922, 1985.
- [11] K. Watanabe, K. Ichimura, N. Inoue, and I. Matsuura, Separation factor in the photoassisted catalytic decomposition of tritiated water by platinum/titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, Vol. 90, p. 866, 1986.
- [12] A. Sobczynski et al.: Photoassisted hydrogen generation: platinum and cadmium sulfide supported on separate particles, *J. Phys. Chem.*, 91, 3316-3320, 1987.
- [13] N. Serpone, and E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, 1st, John Wiley & Sons, New York, p. 292, 1989.

[14] T. Ohno, T. Tsubota, Y. Nakamura, K. Sayama, Preparation of S, C cation-codoped SrTiO₃ and its photocatalytic activity under visible light Appl. Catal, A, Vol. 288, p. 74, 2005.

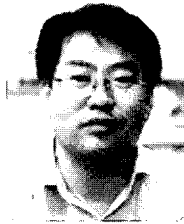
[15] M. Anpo, M. Takeuchi, K. Ikeue, S. Dohshi, Design and development of titanium oxide photocatalysts operating under visible and UV light irradiation.: The applications of metal ion-implantation techniques to semiconducting TiO₂ and Ti/zeolite catalysts, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 6, p. 381, 2002.



성명: 윤 초롱

◆ 학력

· 현재 세종대 나노공학과 학사과정

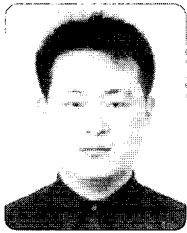


성명: 김 선재

◆ 학력

· 1986년 서울대 금속공학과 공학사
· 1988년 한국과학기술원 재료공학과 공학석사
· 1992년 한국과학기술원 재료공학과 공학박사

저자|약력



성명: 이 남희

◆ 학력

· 2000년 조선대 재료공학과 공학사
· 2002년 조선대 대학원 재료공학과 공학석사
· 현재 세종대 대학원 나노공학과 박사과정

◆ 경력

· 1995년 ~ 1998년 충남대 강사
· 1992년 ~ 2001년 한국원자력연구소 선임연구원
· 2001년 ~ 현재 세종대 나노공학과 교수
· 2001년 ~ 현재 세종대 나노신소재공학연구소 소장



성명: 김 중희

◆ 학력

· 2003년 서울산업대 신소재공학과 공학사
· 현재 세종대 대학원 나노공학과 석사과정



성명: 오 효진

◆ 학력

· 2004년 영동대 전자공학과 공학사
· 현재 세종대 대학원 나노공학과 석사과정