

[요약문]

현재 날로 심각해 지는 환경오염문제와 에너지 문제로 인하여 광촉매 기술이 하나의 대안으로 떠오르고 있다. 1970년대 초 일본에서 시작된 광촉매 관련 연구 개발은 90년대와 2000년대를 거쳐 오면서 다양한 상업화 과정을 시도하고 있고, 그 활용 가치가 높아 지고 있다. 광촉매 응용 기술은 일상생활에서 사용하는 각종 공기정화기, 살균기 등의 제품부터 산업계와 도시의 환경개선을 위한 수처리장치 등의 적용시장이 점차로 증가하고 있다. 최근 가시광 반응 광촉매, 광촉매 고정화기술 등의 연구개발과 제품 개발이 학계와 기업을 통하여 활발히 진행되고 있으며, 이는 국가 경쟁력을 높이게 될과 동시에 쾌적한 환경을 만드는데 큰 도움이 될 것으로 기대된다.

1. 서론

산업의 발달에 따른 가속화된 환경오염은 지구 온난화 등의 세계적인 문제뿐만 아니라 개인의 삶의 질에도 막대한 영향을 미치고 있으나 자연 정화로는 한계가 있다. 인위적인 정화방법으로 물리적, 화학적, 생물학적 방법들이 있으나 고비용, 오염물질의 분해 잔류물 등의 문제가 있어 최근에는 오염물질을 유해 잔류물 없이 완전히 분해하는 방법에 대한 연구개발이 세계적으로 집중되고 있다. 특히, 황사, 자동차의 증가 등에 의한 대기 오염이 날로 심각하여 지고 아파트 등 주거 공간과 사무실이 고밀도로 집중되어 있는 빌딩 등의 대중 이용 공간은 고유가에 따른 에너지 절약을 위하여 더욱 밀폐되고 있어 실내 공기의 질이 심각하게 악화되고 있다. 따라서 오염원에 대한 규제도 아울러 강화되고 있으며, 오염물질을 제거하기 위한 여러 가지 방법들의 중요성이 더욱 커지고 있다. 한편, 최근의 조류독감, 신종 인플루엔자로 인해 공기를 통한 세균 감염의 위험이 높은 병원과 냄새가 상존하는 식당 및 주방, 화장실 등에서도 공기 중의 병원균 제거와 탈취 등을 통한 보다 위생적이고 쾌적한 실내 공간의 확보에 관심이 높아 지고 있으며, 이는 삶의 질 향상에 중요한 요소로 작용하고 있다. 우리나라에서도 환경부를 중심으로 환경 오염문제의 규제와 해결을 위하여 최근 (2004. 5) 실내공기질관리법을 제정, 시행함과 동시에, 다양한 환경 오염 방지/해결을 위한 연구개발을 차세대 환경 기술 개발사업을 통하여 집중적으로 수행하고 있다.

이산화티탄 (TiO_2)으로 대표되는 광반도체 소재를 이용하는 광촉매 반응은 광에너지를 화학에너지로 변환하여 물의 완전한 분해와 유기오염물질을 제거하는 등의 이용이 광범위하게 연구되어지고 있다. 최초의 광촉매 반응은 1972년 일본의 후지시마 (Fujishima)와 혼다 (Honda)가 이산화티탄을 이용하여 물을 수소와 산소로 분해하는 현상을 발견한 이후, 많은 연구자들에 의해 꾸준히 연구가 확대 되었고, 특히 최근 10여년 사이의 폭발적인 연구가 일본을 중심으로 이루어 지고 있다. 이는 최근 지구의 환경오염이 심각히 악화됨과 동시에 에너지 문제 또한 심각해져서, 무한한 에너지원인 태양에너지를 실제적으로 이용하는 환경 정화 소재로서의 장점 때문이다.

광촉매 재료는 유기물 분해기능이외에도, 광유도 친수화기능 등으로 인해 공기정화, 수질정화, 향균, 방오, 자외선 차단 등의 효과가 있기 때문에 사회적인 관심이 점차 높아지고 있는 재료이다. 따라서 최근 다양한 광촉매 재료를 이



용한 공기 살균기, 공기청정기 등의 대기정화 응용제품들 (그림 1) 이나 파일롯크기의 수처리 장치 등 (그림 2)이 속속 개발되어 판매되고 있고, 그 시장도 매년 확대 되고 있다.

본 고에서는 광촉매의 기본적인 반응 매커니즘과, 주요한 연구 개발 동향, 본 연구그룹에서 진행하고 있는 상온 분사 공정을 이용한 광촉매 박/후막의 주요 연구 개발 결과 및 앞으로 나아가야 할 연구 개발 방향을 제시하고자 한다.

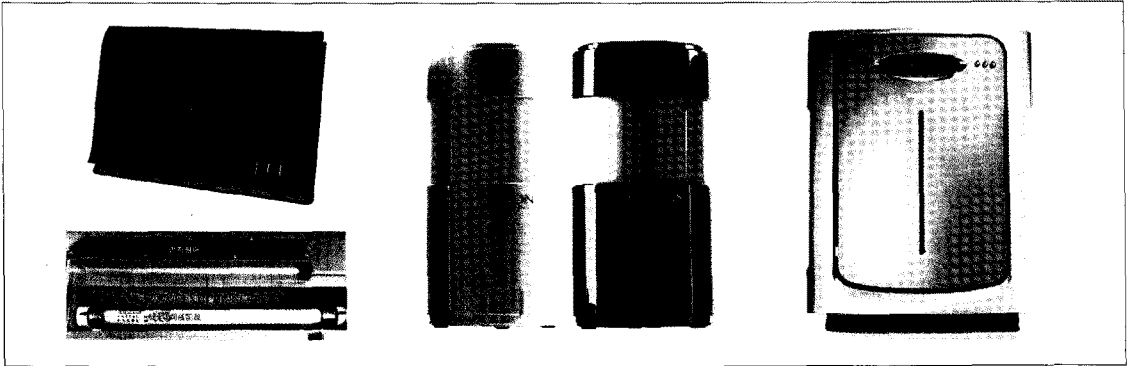


그림 1. 광촉매 필터가 적용되어 국내 판매중인 다양한 공기살균기, 청정기

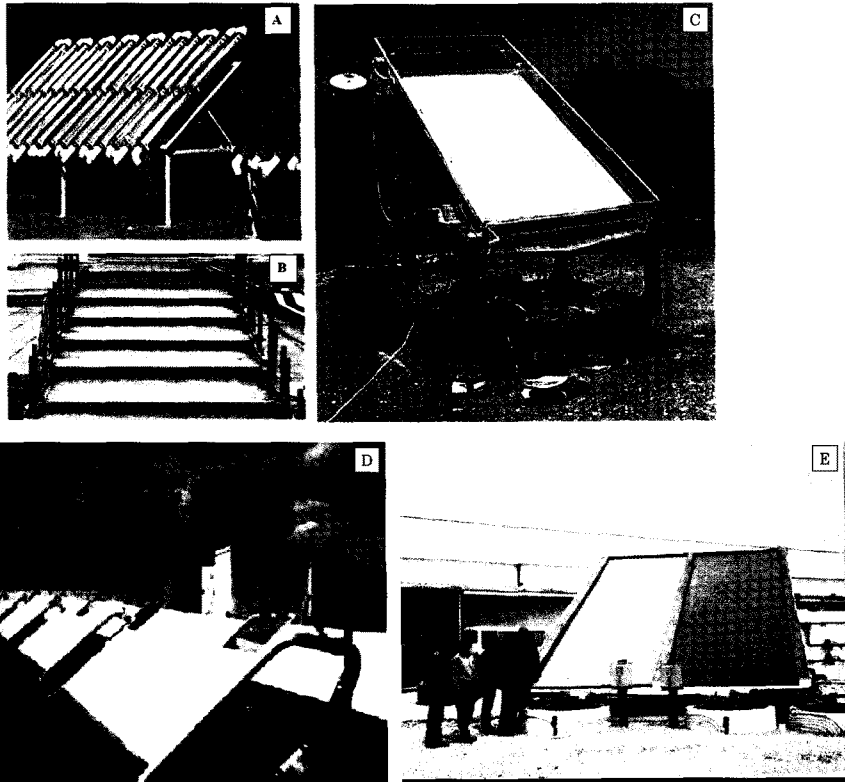


그림 2. 광촉매 재료가 적용된 수처리 장치 (a) 튜브형, (b) 평판형, (c) 스페인 D. Bocklmann 에 의해 개발된 TFFBR형 수처리 장치, (d) Volkswagen사 Wolfburg 공장에 설치된 DSSR형 수처리 장치, (e) Hannover대학의 Hufschmidt 에 의해 개발되어 섬유공장에 설치된 TFFBR형 수처리 장치.

2. 광촉매의 정의 및 반응 매커니즘

광촉매란 용어는 매우 광범위하게 사용되고 있지만, 정확한 정의는 광반응을 가속시키는 촉매(Catalyst of photoreaction)를 지칭할 때 사용된다. 즉 광촉매는 반응에 직접 참여하여 소모되지 않아야 하며 기존의 광반응에 다른 메커니즘 경로를 제공하여 반응속도를 가속시키는 것을 의미한다. 이산화티탄으로 대표되는 광촉매는 반도체 물질로서, 빛을 받음으로써 생성된 공유티 정공과 여기된 전도띠 전자가 계면에서 전자전이를 일으킴으로써 빛에너지를 화학에너지로 변환한다. 대부분의 광촉매는 반도체 물질로서 이의 광화학적 활성을 설명하기 위해서는 일반적으로 고체물질의 전자구조를 설명할 때 사용되는 “띠 이론(band theory)”를 이용한다. 반도체 물질에서는 공유티와 전도띠의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계의 차이인 에너지 밴드갭 (Eg)이 존재한다. 주요 반도체의 에너지 밴드갭을 표 1에 정리하였다. 반도체에 빛이 조사 될 경우, 그 반도체의 에너지 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 광자 ($h\nu \geq E_g$) 가 흡수되어 공유티에서 전도띠로 전자여기 (electron excitation)를 일으키고, 이때 공유티에서는 정공(hole)이, 전도띠에서는 전자가 생성된다. 이를 전자-정공쌍 생성 (electron-hole pair generation) 이라고 한다. 이산화티탄과 같이 에너지 밴드갭이 큰 (아나타제 경우 3.2eV) 반도체는 자외선 (UV)와 같은 짧은 파장의 빛만을 흡수하고, 태양에너지의 대부분을 흡수하지 못한다. 그림 3에 광촉매 반응의 매커니즘을 도식화 하여 나타내었다. 빛에너지에 의해 여기된 전자와 정공은 매우 강한 환원력, 산화력을 갖고 있고, 광촉매의 표면 주변의 산소나 수분 등과 결합하여 OH 라디칼이나 슈퍼 옥사이드 음이온 (O_2^-) 등의 활성산소를 형성하게 되는데, 이들 OH 라디칼, 또는 슈퍼 옥사이드 음이온 등은 소독이나 살균에 널리 사용되고 있는 염소나 차아염소산, 과산화수소, 오존 등 보다 훨씬 강한 산화력을 가지고 있어 유기 오염물질의 분해, 탈취, 항균 등에 있어서 탁월한 환경정화 기능을 나타내게 된다. 광촉매상에서의 오염물질 분해 반응은 대부분의 경우 표면에서 생성된 OH라디칼의 강력한 산화력에 기인하나, 전체적인 매커니즘은 OH라디칼뿐만 아니라 공유티 정공, 전도대 전자, 산소 분자 등이 관련되는 일련의 산화환원 표면반응이 복잡하게 연계되어 일어나므로, 광촉매 분해 반응 매커니즘은 대상 물질에 따라 매우 다양한 양상을 보이며 일반화 시키기 매우 어렵다. 광촉매의 산화작용은 순간적으로 30,000℃에서의 연소에 해당하는 강력한 것으로 다른 오염물질 제거방법과 달리 세균을 포함한 오염물질을 유해한 잔류물 없이 완전히 제거하며 별도의 에너지가 필요 없이 빛을 이용함으로써 다른 어떤 환경 정화 방법에 비하여 환경친화적 공정이다. 하지만, 광촉매에 의한 오염물질 제거속도는 다른 환경정화 방법에 비하여 느린 편으로 고농도의 오염물질 제거에는 적합하지 않으나, 저농도의 오염물질 제거에는 탁월한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다. 공기나 물의 오염물질들은 대부분 ppb 수준의 저농도이고 이를 제거함으로써 삶의 질을 현저하게 향상시킬 수 있으므로 환경산업적인 효과가 매우 크다고 할 수 있다.

표 1. 주요 반도체 재료의 밴드갭 에너지 (0 K)

Semiconductors	Bandgap energy (ev)	Semiconductors	Bandgap energy (ev)
Diamond	5.4	WO ₃	2.76
CdS	2.42	Si	1.17
ZnS	3.6	Ge	0.744
ZnO	3.436	Fe ₂ O ₃	2.3
TiO ₂	3.03	PbS	0.286
CdS	2.582	PbSe	0.165
SnO ₂	3.54	ZrO ₂	3.87
CdSe	1.7	Cu ₂ O	2.172

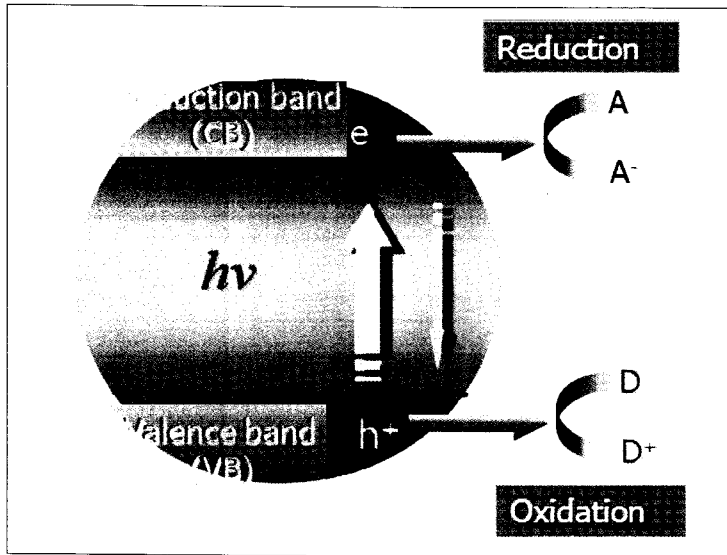


그림 3. 광촉매 반응의 메커니즘

3. 광촉매 연구 개발의 역사적 흐름

앞서 설명한 바와 같이 이산화티탄 등의 반도체 물질의 광촉매 특성에 관한 연구는 1972년 일본의 혼다와 후지시마에 의해 처음 보고된 이후, 표 2와 같은 주요한 발전을 이루며 연구개발되어 왔다. 초기의 광촉매 연구는 주로 태양 에너지의 전환, 저장에 관련한 연구들이 80년대 초반까지 이루어 졌으나, 점차 빛에너지를 이용한 유기물의 분해와 같은 다른 분야에서의 성공적인 연구가 그 후 보고 되기 시작하였다. 즉, 태양 에너지를 화학 에너지로 전환하는 초기의 주 연구분야의 개발 진척이 답보 상태에 빠진 반면, 오염된 물이나 대기의 정화에 광촉매를 이용할 시 우수한 효과를 가지는 것으로 보고되면서 최근에는 오히려 이러한 환경문제로의 응용이 광촉매의 주 연구 영역이 되었다. 최근의 주요한 연구결과를 보면, 광촉매의 초친수성 (super-hydrophilic) 성을 이용한 자기 정화 기능 (self cleaning), 도핑이나 에너지 밴드갭이 다른 물질을 혼합하여 가시광에서도 활성을 보이는 가시광 반응 광촉매, 제올라이트나 인산칼슘과 같은 흡착제를 첨가하여 초기 반응 광촉매 반응 속도를 높인 복합 광촉매, 나노 입자나 현탁액 형태의 광촉매의 단점을 극복함과 동시에 광촉매 활성을 최대한 발휘할 수 있는 박막/후막 기술들이 많은 연구그룹들을 통하여 연구개발이 진행되고 있는 것으로 파악된다.

4. 광촉매 재료의 종류

광촉매에 사용할 수 있는 물질로는 TiO_2 (anatase), TiO_2 (rutile), ZnO, CdS, ZrO_2 , V_2O_5 , WO_3 등과 페롭스카이트형 복합 금속산화물 (SrTiO_3) 등이 있다. 이중 TiO_2 는 화학적으로 안정하여 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으로 사용이 가능한 데 반해, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 분해에 탁월한 효과를 가지고 있는 ZnO와 CdS는 빛을 흡수함으로써 촉매 자체가 빛에 의해 분해되어 유해한 Zn, Cd 이온을 발생하는 단점을 가지고 있다. 또한 TiO_2 는 모든 유기물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해하지만, WO_3 는 특정 물질에 대해서만 광촉매로서 효율이 좋고, 그 외에는 효율이 TiO_2 만큼 좋지 않아 사용할 수 있는 영역이 매우 제한되고 있다. 이와같이 산화환원 반응에 사용되는 반도체 물질의 종류는 다양하지만, 실제 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체 물질은 극히 소수이고, 다음과 같

표 2. 광촉매 연구개발의 주요 연구 결과

년도	주요 내용	연구그룹
1972	Photosensitization effect of a TiO ₂ electrode	Honda and Fujishima
1977	A short-circuited photoelectrochemical cell	Bard
1980	Decomposition of H ₂ O on Pt-loaded TiO ₂ powder	Sato and White
1980	Photoelectrochemical and photocatalytic reaction for the decomposition of H ₂ O	Som orjai
1984	Development of highly active Ti-oxide single site photocatalysts on SiO ₂ porous glass	Anpo and Kubokawa
1986	Size quantization effect of TiO ₂ nanoparticles	Anpo and Kubokawa
1991	Wet system solar cells using TiO ₂ nanoparicles and Ru-dye molecules	Grätzel
1994	Design of highly active Ti/zeolite photocatalysts for the direct decomposition of NO into N ₂ and O ₂	Anpo and Yamashita
1994	Metal ion-doped TiO ₂ photocatalysts	Choi and Hoffmann
1995	Application to environmental issues	Hashimoto and Fujishima
1997	Photocatalytic reduction of CO ₂ with H ₂ O on Ti-oxide single site photocatalysts prepared within the framework of silica thin film photocatalysts	Anpo and Ikeue, et al
1997	Super-hydrophilic property of TiO ₂ thin films	Hashimoto and Fujishima
1998	Second-generation TiO ₂ enabling absorption and operation under visible light irradiation (by applying a metal ion-implantation synthesis method)	Anpo and Yamashita
2001	Anion doping of TiO ₂ with N, C, S	Asahi
2002	Oxysulfide Sm ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ as a stable photocatalyst for water oxidation and reduction under visible light irradiation	Domen
2002	Preparation of visible light-responsive TiO ₂ thin film photocatalysts by RF magnetron sputtering deposition method	Takeuchi and Anpo, et al
2004	Separation evolution of H ₂ and O ₂ from H ₂ O using visible light-responsive TiO ₂ thin films under solar light irradiation	Anpo and Matsuoka, et al
2005	Development of more effective and efficient visible light responsive N-substituted TiO ₂ thin film photocatalysts	Kitano and Anpo, et al
2006	Application of visible light-responsive TiO ₂ thin film photocatalysts for the large scale decomposition of H ₂ O into H ₂ and O ₂	Kitano and Anpo, et al
2008	Photocatalytic TiO ₂ thin films without binder by aerosol-deposition at room temperature	Ryu and Park, et al

은 요구조건을 충족하여야 한다. 1) 광학적으로 활성이 있으면서 광부식이 없어야 함, 2) 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 함, 3) 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 할 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 저렴해야 함. 따라서, 광촉매의 사용 조건과 활성을 고려해 볼 때 빛을 받아도 자신은 변화하지 않아 반영구적으로 사용할 수 있고, 염소나 오존보다 산화력이 높아 살균력이 뛰어나며, 모든 유기물을 이산화탄소와 물로 분해할 수 있는 능력을 갖고 있는 이산화티타늄이 대표적인 광촉매 물질로 가장 널리 사용되고 있다. TiO₂는 광촉매로서 내구성, 내마모성이 우수하고, 촉매로서의 기능을 하기 때문에 자신은 변하지 않고, 그 자체는 안전, 무독물질이며, 폐기하여도 2차 공해에 대한 염려가 없는 장점을 가지고 있다. 그림 4에 광촉매로 사용가능한 반도체 재료들의 에너지 밴드갭의 크기와 위치를 도시하였다.

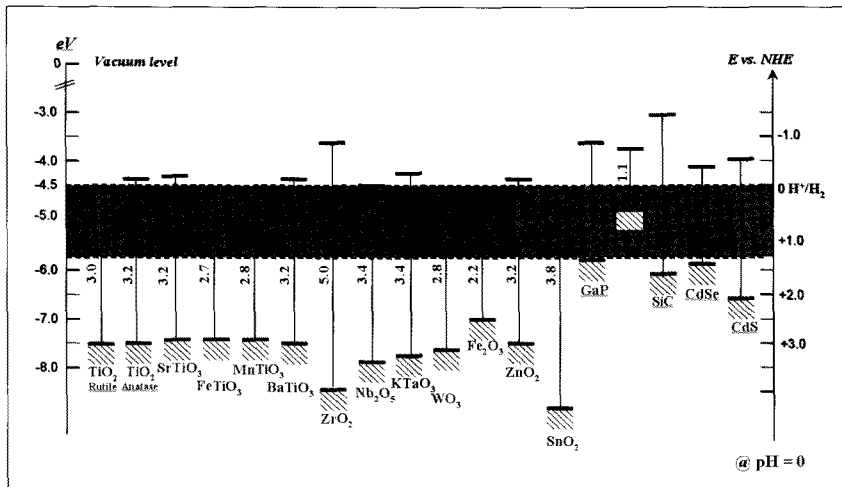


그림 4. 광촉매로 사용가능한 반도체 재료들의 에너지 밴드갭 위치

최근 부각이 되고 있는 가시광 반응 광촉매를 살펴보면, 일반적으로 좁은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체는 가시광선을 흡수할 수 있으나 화학적, 광화학적으로 불안정하여, 장기간의 광촉매 사용에 부적합하다. 반면 이산화티탄과 같은 넓은 에너지 밴드갭의 산화물계 반도체는 안정하나 가시광선을 흡수하지 못하여 가시광에 반응을 하지 못한다. 따라서 대부분의 가시광 광촉매는 에너지 밴드갭이 넓은 이산화티탄과 같은 산화물계 광촉매 표면에 광감응 분자를 지지시켜 만든다. 그러나 이 경우 광감응 분자의 안정성이 문제가 되며 오랜 시간동안 빛에 조사될 경우 광감응 분자자체가 광분해 되는 문제점이 있다. 따라서 광화학적으로 안정한 내구성 있는 광감응 시스템을 개발하는데 다양한 시도가 이루어 지고 있으며, 대표적으로는 이산화티탄에 N, C 등의 도핑, 에너지 밴드갭이 좁은 반도체와 에너지 밴드갭이 넓은 반도체와의 복합의 의한 가시광 반응, Fe, V, Mo, Ru, W 등의 전기금속을 도핑하여 에너지 밴드갭을 조절하는 등의 연구가 진행되고 있다. 하지만, 수많은 연구 사례들에서 광반응에 대한 일치된 경향성을 찾기는 매우 어려운데, 이는 주로 시료를 제조하는 방법에 의해서도 광반응이 크게 달라지는데서 기인하는 것으로 받아들여 진다.

5. 광촉매의 활용 분야

광촉매 기술은 에너지, 환경 측면에서 대표적인 미래기술 중의 하나로 볼 수 있다. 또한 기술의 상용화 및 시장창출에 있어서도 사회적 요구에 의한 창출이 아니라 기술적인 발전에 따라 수요의 창출이 많이 이루어지고 있다. 광촉매의 적용분야는 대부분 환경에 관련되어 있으며, 우리 일상생활에 밀접한 영역도 많다. 지구의 대기 및 수질 오염에 대해 특별한 에너지를 가하지 않고 빛만으로 오염물질을 분해시킬 수 있기 때문에, 유해 유기물의 광분해와 대기 오염물질의 광산화, 환원, 각종 병원균의 내성 증가로 위협받고 있는 위생문제에서도 광촉매의 살균 및 항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어서 여러 분야에서 응용될 수 있다. 또한 물을 광분해시켜 수소와 산소를 생산함으로써 차세대 에너지와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있으며, 기타 다양한 분야에서 획기적인 수요 증대를 가져올 것으로 예상된다. 광촉매가 일상 제품으로 응용되기 시작한 것은 90년대 일본의 TOTO사에서 도기 제품에 광촉매를 도포하는 실용화 단계에 들어서면서부터 이다. 환경 분야에서 제거가 힘들었던 VOCs, NOx, SOx, 미세먼지 등에 광촉매의 제거 효율이 높아 공기청정기에 광촉매의 이용이 증가하고 있다. 수질분야에서는 광촉매가 물속의 유기물, 계면활성제 등을 분해할수 있어 하수도 및 정수기 등에 광촉매를 많이 사용한다. 우리나라

라에도 실내의 건축물에 광촉매 코팅사업이 한창이다. 실내의 경우 새집에서 나타나는 VOCs 및 실내공기 오염을 광촉매 코팅으로 제거할 수 있다. 실외는 광촉매의 친수성 및 자정작용을 이용하여 항상 깨끗한 건물을 유지할 수 있다. 또한 광촉매를 이용한 블라인드, 커튼, 새시 등 건축물 및 실내용으로 응용제품이 개발되고 있다. 2000년대 이후로 가전제품에 광촉매의 적용이 늘어 나고 있으며, 특히 에어컨, 공기 정화기, 냉장고, 전자렌지 등의 냄새, 세균과 관련한 가전제품으로의 광촉매 적용은 거의 필수적인 수준에 까지 이르렀다. 에어컨의 경우 기존의 필터에 광촉매의 적용으로 공기정화기능이 향상되고 냉장고의 경우 음식물 보존기간을 늘릴 수 있다. 또한 가전제품의 외부에 광촉매를 코팅하면 깨끗하고 청결한 제품을 만들 수 있다. 광촉매를 농업용 비닐하우스에 적용하면 비닐하우스 천정에 물방울을 방지하여 농작물의 용도에 맞추어 비닐하우스 내부 및 외부에 적용이 가능하다. 또한 공기로 전염되는 농작물 전염병에도 광촉매의 항균력을 이용하여 막을 수 있다. 광촉매를 토양 살균제나 살충제 등으로 응용하면 토양의 균이나 해충을 제거 할 수 있다. 방음막, 터널, 가드레일, 반사경, 표지판, 도로조명등, 신호등 등 도로주변에는 많은 먼지와 자동차 매연으로 인한 오염으로 정기적인 청소나 파손 등이 우려된다. 그러나 광촉매를 적용한 제품의 경우 자정작용과 초 친수성으로 인해 깨끗한 외관을 유지시켜 줄 수 있고 자동차로 인한 환경오염을 줄일 수 있다. 표 3에 우리의 일상생활과 관련하여 사용될 수 있는 광촉매의 주요 적용기능 예를 요약하였다.

표 3. 일상생활에 적용할 수 있는 광촉매의 응용 예

	주요 적용처	광촉매 효과
가정	천정, 벽지, 주방, 욕실, 거실, 베란다	공기정화, 탈취, 항균
사무실 / 공장	벽면, 흡연실, 집기류, 식품공장, 화학공장	공기정화, 담배냄새, 유해물질 제거
식품 / 창고	식당, 레스토랑, 대형급식소, 냉장고, 주방, 창고	식중독예방, 탈취, 항균, 항곰팡이
아동 / 노인복지시설	유치원, 카펫, 침구류, 커튼, 유니폼, 노인시설	질병감염예방, 탈취, 항균
건물외벽 / 유리창	외벽, 유리, 간판, 텐트, 도로표지판	외벽의 방오, 곰팡이 방지
자동차	승용차, 화물차, 택시, 버스, 냉장차	차내 탈취, 방오, 담배냄새, 항균, 항곰팡이
병원 / 동물병원	입원실, 수술실, 침구류, 바닥, 벽면, 커튼, 환자복	병원내 감염예방, 탈취, 항균, 멸균
유흥업소 / 숙박시설	노래방, 주점, 여관, 호텔, 침구류, 카펫, 커튼, 가구류	담배, 향수냄새, 항균, 탈취, 항곰팡이

6. 광촉매 연구개발의 동향

일본 동경대학의 혼다-후지시마 연구실에서 1960년대에 연구를 시작한 이래 지속적으로 연구개발을 수행하고 있으며, 광촉매 소재나 응용기술에 대해서 세계적으로 가장 활발한 연구개발 및 상용화 실적을 가지고 있는 곳이 일본이다. 일본은 정부 차원에서도 광촉매의 연구개발을 적극 지원하고 있으며 2003년부터 3년간 광촉매 이용 고기능 주택용 부재 프로젝트를 수행한바 있다. 일본의 광촉매 업체는 1,000여개 이상으로 원료인 광촉매 이산화티탄 나노분말을 생산하는 곳만 Ishihara산업, Sakai Chemical 등 9개 이상으로 세계 광촉매 시장의 주도권을 가지고 있다. 실용화에 있어서도 일본이 가장 적극적이며 1995년 Toto사가 광촉매 항균 타일을 상업화한 이래 건물의 외장벽, 도로의 방음판 및 터널 내부의 타일과 조명, 간판, 자동차의 미러, 탈취용 조화 등을 통하여 2006년 4,000억원 이상의 시장을 형성한 것으로 알려져 있다.

일본에서 최근 개발된 광촉매 기술을 몇 가지 예로 들면, 동경대학과 Fujitsu는 인산칼슘계 에퍼타이트 (인회석)의 칼슘 일부를 티탄으로 대체한 티탄 에퍼타이트 분말을 개발하여 세균의 흡착 및 살균 성능이 뛰어난 광촉매를 개발하고 이를 Daikin사에 기술이전 하였다. 이것은 세균에 대한 인회석의 우수한 흡착특성과 광촉매의 살균 특성을 동시에 활용한 것으로 추가적인 연구 결과가 지속적으로 나오고 있다. 또한, Toyota Central R&D Center의 Asahi

등은 reactive sputtering 방법을 통하여 질소를 첨가한 가시광 작동 광촉매 이산화티탄 세라믹 코팅 및 분말을 개발하였고, AIST에서는 이산화티탄 광촉매 코팅액, 가시광 작동 광촉매 분말, 수산화인회석이 코팅된 광촉매 분말 등을 개발하고 이들 광촉매 분말을 고강도 탄화규소 다공질 체의 표면에 부착한 필터를 개발한바 있다. 나고야 공업대학의 Miao 등은 sputtering으로 제작된 이산화티탄 세라믹 코팅의 살균시험을 통하여 아나타제상의 이산화티탄이 루타일상의 이산화티탄보다 살균효과가 우수하였고 $400\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 자외선 램프에 2시간 동안 조사한 후 93%멸균율을 나타내는 등의 결과를 보고 하는 등 소재에서부터 각종 응용에 이르기 까지 일본의 광촉매 관련 기술을 자타가 공인하는 세계최고라 할 수 있다.

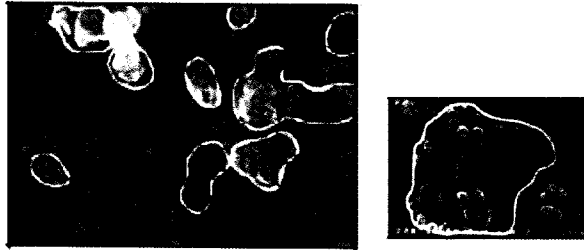


그림 5. 광촉매의 바이러스 및 미생물 흡착 (좌) 인플루엔자 바이러스, (우) 황색포도구균

반면, 미국과 유럽에서는 소재의 측면 보다는 수처리용 광촉매 반응기 등 응용에 관한 연구개발이 주로 진행되어 오고 있으며 연간 수백억원의 연구비를 투자하여 지하수 수질 개선과 농약 사용에 의한 소하천 오염 제거, 공장 폐수 처리 등을 집중 연구 개발하고 있다. 대부분의 연구개발은 아직 상용화 단계에는 미치지 못한 것으로 보이며, 파일롯 크기의 반응기 정도가 일반적인 연구 개발 단계인 것으로 판단된다.

국내의 광촉매 기술개발 동향은 최근 광촉매를 새집증후군의 해소에 사용하는 것에 관련한 연구 결과가 많이 발표되고 있다. 앞서 언급한 바와 같이 광촉매는 반응속도가 느리고, 효율이 낮거나, 오염물질의 분해 속도가 점차 저하되고, 장기화에 의한 성능이 저하되는 문제가 있다. 또한 고정화 원료를 선택하기 어렵고, 자외선이나 가시광선 등의 조사 없이는 반응이 없으며, 특정 물질만 선택적으로 처리할 수 없다는 기술적 한계가 있으므로, 국내에서는 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구를 중심으로 수행되고 있다. 국내에서 많은 중소기업체들이 학교, 연구소 등과 공동 연구를 진행하고 있다. 하지만, 기술의 깊이가 아직은 선진기술에 못 미치고 있으며, 아직 기술이나 제품의 성능 등이 규격화, 표준화되지 못하고 있다.

광촉매 응용분야의 연구개발은 LG화학, 삼성전자, 현대자동차, 대우자동차 등의 대기업에서 주로 수행되고 있다. LG화학에서는 전기오븐의 자가세척 및 탈취를 위하여 광촉매를 적용한 바 있고, 냉장고, 진공청소기 등의 가전제품에 항균, 탈취를 위하여 광촉매를 적용한 제품을 개발 중이다. 삼성전자에서는 광촉매를 포함하는 디스플레이 필터를 연구하며, 현대와 대우 자동차는 차내 공기정화를 위한 광촉매 적용 연구를 수행하고 있는 것으로 알려져 있다. 광촉매 전자제품 설비류의 연구개발은 금강고려화학, 삼성전자, 금호전기, 미미전기 등에서 진행하고 있고, 연구가 가장 활발한 가전제품 분야에는 LG전자, 삼성 SDI, 삼성전자, 대기처리분야에는 대림화학, 쌍용양회, (주)나노, 수처리 분야는 SK, 동아건설, 한국정수공업 등이 연구개발을 진행하고 있다.

7. 광촉매소재의 고정화 기술

광촉매 응용에 있어서 가장 큰 문제중의 하나는 광촉매 입자의 고정화로 무바인더 광촉매 세라믹 코팅과 같은 층

분한 내구성을 가지는 광촉매 고정화 기술개발이 필수적이고 시급한 실정이다.

광촉매의 연구개발 초기에는 반도체 나노입자를 수용액에 분산시켜 현탁액을 이용하여 연구 개발이 수행되어 왔다. 광촉매 현탁액을 사용하는 것은 반응에 이용할 수 있는 촉매의 표면적이 크다는 점에서 효율적이고, 실제 이산화티탄 현탁액을 이용한 파일롯 스케일의 수처리 장치도 개발되어 사용되고 있을 만큼 광촉매 효과가 우수하다. 하지만, 이러한 나노분말과 현탁액을 이용한 광촉매 정화장치는 정화처리 후에 촉매를 반응기에서 제거해야 할 필요성이 있기 때문에, 후속공정으로 고상-액상의 분리단계가 필수적이다. 따라서 장치 전체의 설비비와 유지비가 추가되어야 한다. 또한 광촉매 나노분말을 담체에 부착시켜 사용하거나 (그림 6), 나노분말과 유기기 바인더를 혼합하여 스프레이 하는 방법 (그림 7) 등이 사용되어져 왔는데, 이러한 방법은 표면 경도가 약하고, 표면 세척시 바인더와 입자들이 벗겨지는 등의 문제점이 있어 내구성과 실용화에 제한적이다.

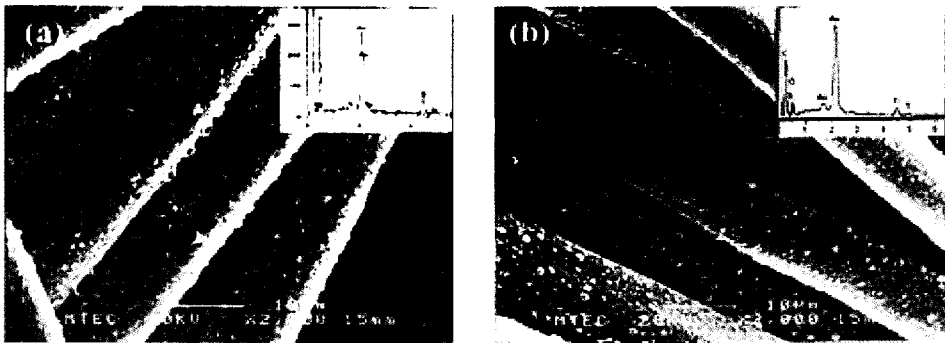


그림 6. 직물을 담체로 사용하여 이산화티탄 입자들을 부착시킨 경우; (a) 부착직후, (b) 세척후

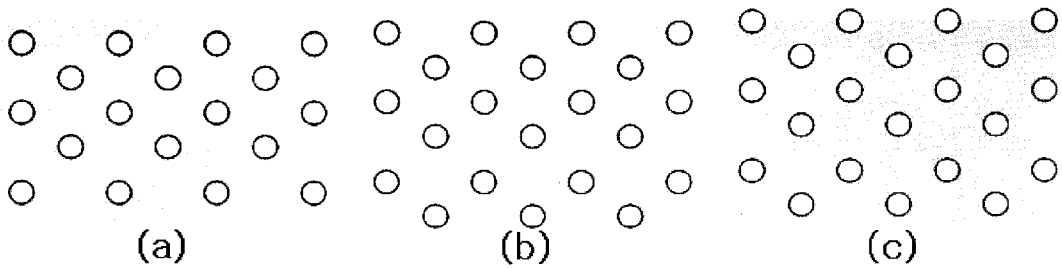


그림 7. 바인더와 함께 용제 중에 혼합하여 스프레이한 이산화티탄 입자들의 모식도; (a) 입자들이 바인더에 매몰된 경우, (b) 최적화된 경우, (c) 입자들이 쉽게 탈락되는 경우

또한 현재 상용화되어 시판되고 있는 광촉매를 이용한 공기정화기, 살균기, 에어컨 등에는 스프레이 방식이나, 솔-젤법으로 제작된 광촉매 필터가 적용되고 있으나 시간의 흐름에 따라 필터 표면에 먼지 등이 부착되어 성능이 심각하게 저하되는 잠재적인 문제를 가지고 있다. 또한, 이러한 방법에 의해 제조된 광촉매 필터는 세척할 수 없는 문제점이 있어 제품의 성능 저하를 해결할 수가 없다. 따라서, 많은 연구그룹들에 의해 바인더를 사용하지 않고 이산화티탄 광촉매를 모재에 고정화(코팅) 하는 연구가 최근에 활발히 이루어 지고 있다. 지금까지 개발된 광촉매 이산화티탄의 고정화 방법은 Sputtering, 화학증착(CVD) 등의 방법이 있으며, 이들 방법으로 제작된 이산화티탄 박막은 매우 치밀한 무바인더 세라믹 코팅(그림 8)으로 표면경도가 높고 모재와의 결합력도 우수하여 내구성에는 문제가 없는 것으로 판단된다. 따라서 세척을 통한 재활용이 가능하여 광촉매의 내구성에 있어서는 바인더를 이용한 스프레이 법에 비하여 비교할 수 없을 정도로 우수한 것으로 보고되고 있지만, 오염물질과 접촉할 수 있는 비표면적이 분말

상의 광촉매에 비하여 열등하여 광촉매 활성은 분말상에 비하여 그리 우수하지 않은 것으로 알려져 있다. 한편, 일반적인 광촉매 세라믹 박막의 성능은 촉매 반응이 발생하는 코팅의 유효 표면적에 비례하며, 따라서 코팅의 표면조도가 매우 중요한 인자임이 여러 연구자들에 의해 밝혀진바 있다. 즉, 표면조도가 클수록(표면이 거칠수록) 광촉매 성능은 우수하며, 이산화티탄 세라믹 코팅층의 결정상이 아나타제인 경우가 루타일인 경우보다 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다.(그림 9).

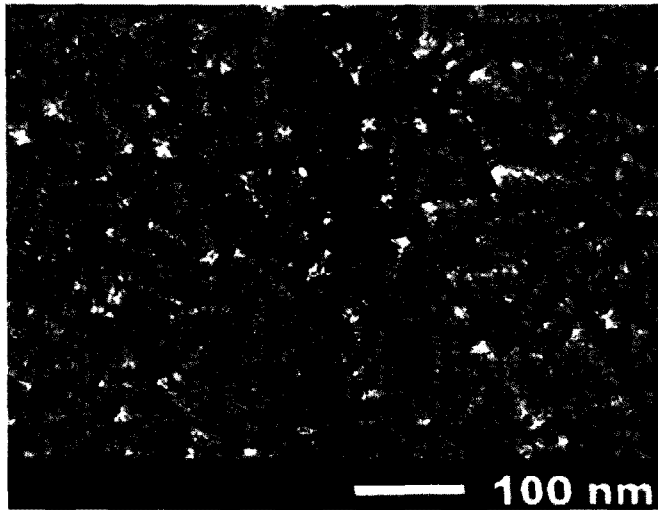


그림 8. CVD에 의해 제작된 무바인더 광촉매 이산화티탄 세라믹 코팅의 표면; 평균표면조도 2.2nm.

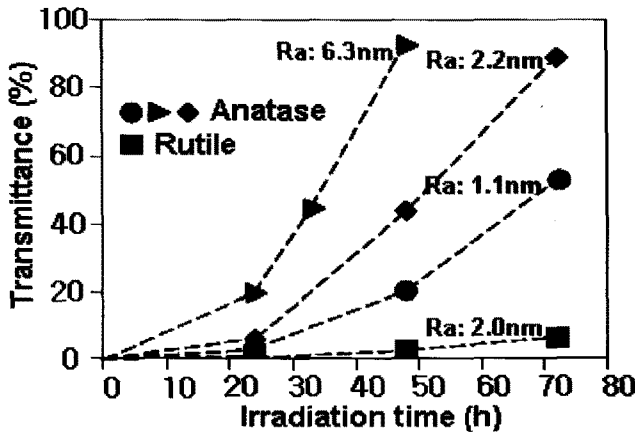


그림 9. Sputtering에 의해 제작된 무바인더 이산화티탄 세라믹 코팅의 표면 거칠기에 따른 Methylene Blue (MB)의 분해; 광투과도 (transmittance)는 MB의 분해정도, Ra는 평균 표면조도

무바인더 광촉매 세라믹 코팅에 대한 연구는 최근들어 sputtering, CVD, sol-gel 코팅법 등의 다양한 방법으로 대학과 연구소에서 진행되고 있으나 코팅속도가 늦고 고가의 장비를 사용해야 하므로 제품의 가격 경쟁력 확보가 어렵고, 코팅할 수 있는 제품의 크기나 재질에 제한이 있다는 공정에 관련한 문제점과, 제조된 광촉매 막의 특성이 분말에 비하여 활성이 좋지 못한 소재에 관한 문제점이 공존하고 있어 이를 해결할 수 있는 새로운 방법에 의한 무바인

더 광촉매 세라믹 코팅소재의 개발이 필요하다. 아울러, 활성면적의 극대화와 흡착 기능의 부여 등을 가진 무바인더 광촉매 세라믹 복합 코팅소재를 적극적으로 개발할 필요가 있으나 국내에서는 아직 이를 위한 연구개발이 수행되지 못하고 있다. 최근, 본 연구그룹에서는 새로운 세라믹 코팅공정인 상온 진공 분말 분사공정을 적용하여 나노구조의 무바인더 세라믹 코팅소재를 환경부 지원의 차세대 환경기술 개발사업으로 통하여 연구개발하고 있으며, 개발된 세라믹 코팅소재는 기존의 무바인더 세라믹 코팅소재 보다 250배 이상의 표면 거칠기를 가지며 상온에서 코팅이 이루어지므로 금속, 유리 뿐 아니라 플라스틱 모재를 사용할 수 있어 광촉매 세라믹 코팅에 적용할 경우 기존 무바인더 세라믹 코팅소재의 문제점들을 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 다음 절에서 상온 분사 공정을 이용한 광촉매 박막의 연구개발 결과를 간단히 살펴보겠다.

8. 상온 분사 공정을 이용한 광촉매 박막의 제조 및 특성

본 연구그룹에서는 2008년부터 환경부 차세대 환경기술개발사업을 통하여 무바인더 광촉매 박막을 상온 분말 분사공정을 이용하여 개발하고 있다. 이 방법은 코팅층의 내구성을 획기적으로 향상시키며 기존 바인더 사용 스프레이 코팅소재의 문제점인 낮은 경도와 세척이 불가능하다는 점을 완전히 해결할 수 있는 기술을 의미한다. 또한, 기존 무바인더 광촉매 세라믹 코팅소재로는 sputtering 또는 CVD 등의 방법에 의해 제작된 코팅소재가 있으나 이들은 코팅 속도가 낮고 표면조도가 수 nm 수준으로 낮으며 고가의 장비를 사용하여 실험실적으로는 활용이 가능하나 실용화를 위한 경제적 타당성을 확보하기 어려운 문제점이 있었다. 이와 대조적으로 본 연구개발에 사용된 상온 진공 분말 분사 코팅법은 마이크론 크기의 이산화티탄 분말과 저진공의 장비를 사용하고 기존 방법의 10배 이상의 속도로 고속 코팅하므로 경제적 타당성이 확보된 무바인더 광촉매 세라믹 코팅소재(그림10)가 개발 가능하였다. 그림 11에서 보인 바와 같이 표면조도도 수백 nm 이상으로 기존 무바인더 광촉매 세라믹 코팅소재 대비 매우 거친 표면을 가지는 광촉매 막을 제조할 수 있다. 아울러 기존의 방법으로는 얻을 수 없는 매우 높은 모재와의 밀착력(30MPa 이상)을 가지므로 세척이 가능하다. 그림 12는 상온 분사 공정에 의해 제조된 광촉매 박막의 유기물 분해거동을 평가한 결과로서 MB 수용액을 이용한 광촉매 활성 테스트에서도 기존의 광촉매 박막 대비 우수하여 3시간내에 거의 완벽하게 MB 수용액 분해를 할 수 있음을 보여준다. 아울러 광촉매의 대표적인 장점중 하나인 살균 능력에서도, 대장균을 이용한 평가에서 모재의 종류에 관계 없이 1시간의 UV 조사후에 96%이상의 우수한 살균능력을 보여주었다.

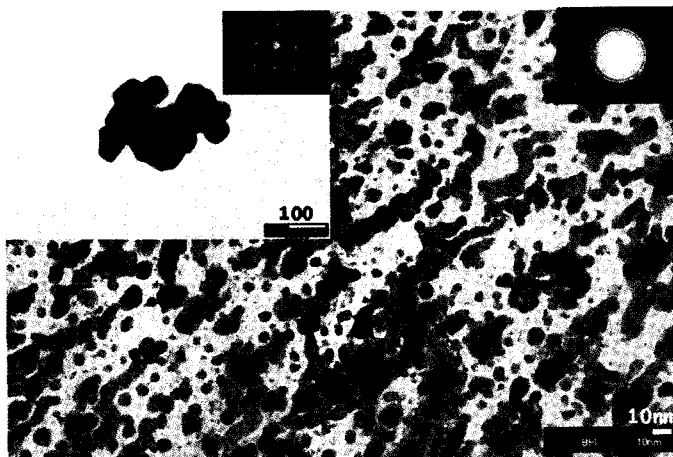


그림 10. 상온 분사 공정에 의해 제조된 이산화티탄 광촉매 박막과 원료분말의 TEM 미세구조 사진. 수 나노미터의 결정립으로 이루어 졌음을 확인할 수 있다.

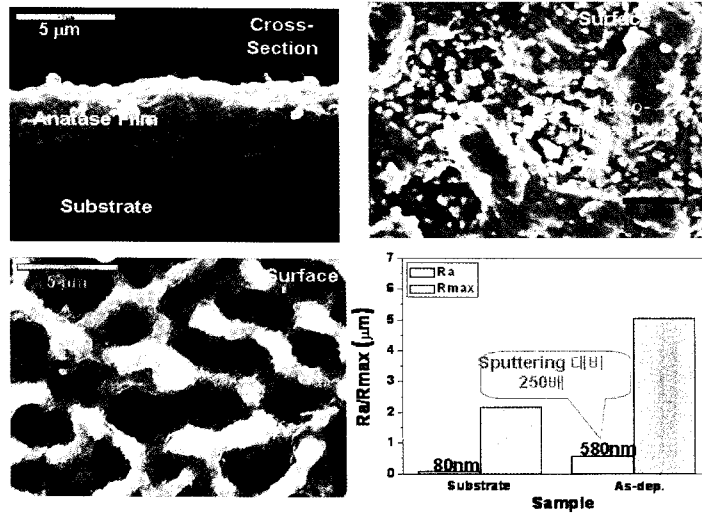


그림 11. 상온 분사 공정에 의해 제조된 이산화티탄 광촉매 박막 SEM 미세구조 사진과 표면 거칠기 측정 결과

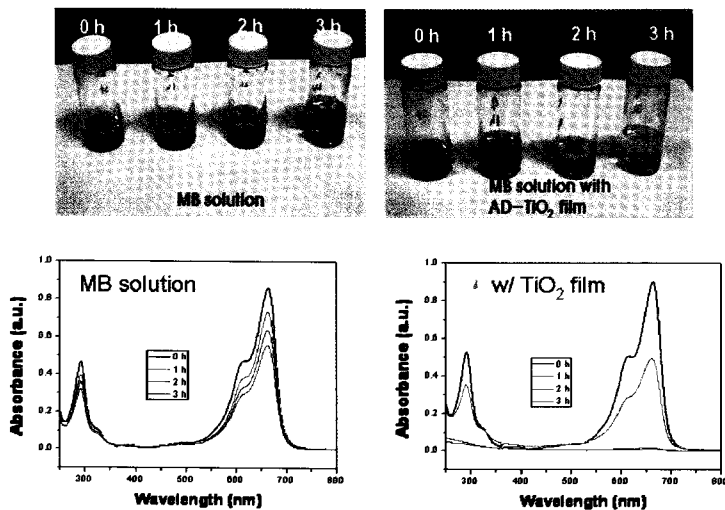


그림 12. 상온 분사 공정에 의해 제조된 이산화 티탄 광촉매 막의 유기물분해 (MB 수용액) 분해 거동 평가 결과

기존 무바인더 광촉매 세라믹 코팅소재는 세균의 흡착성능이 우수한 인회석 등과의 복합 코팅이 어려우나 본 상온 분사 공정에 의한 광촉매 코팅소재는 인회석 분말과 광촉매 세라믹 분말을 혼합하여 분사함으로써 간단히 복합 코팅소재를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그림 13은 상온 분사 공정에 의해 제조된 인회석-이산화 티탄 광촉매 막의 TEM 미세구조를 보여주며, 흡착제로 역할을 하는 인회석이 나노결정립의 이산화티탄 광촉매 기지안에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이렇게 제조된 복합광촉매 박막은 MB 분해 거동에서 인회석의 유기물 흡착능력으로 인해 짧은 시간의 UV 조사에서도 빠른 광촉매 활성을 보여주는 장점이 있다.

이상에서 보인 상온 분사 공정에 의한 이산화티탄 광촉매 박막의 제조 및 주요결과를 종합하여 보면, 종래의 기술의 한계인 적용 소재의 제한, 고진공 성막, 낮은 성막속도, 열처리, 낮은 모재와의 밀착력등의 문제점을 본 기술로 극복할 수 있음을 보여준다. 아울러 이 방법은 단일상의 이산화티탄 광촉매 박막 뿐만 아니라, 흡착기능이 강화된 복합

광촉매 박막의 제조에도 적용이 가능하며, 종래 기술이 적용되지 못하였던 광촉매 응용분야로 적용 확대가 가능할 것으로 기대 된다.

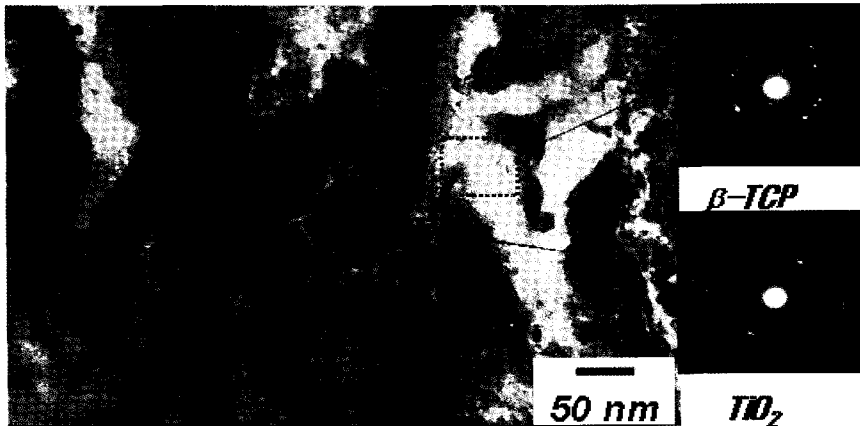


그림 13. 상온 분사 공정에 의해 제조된 이산화 티탄 광촉매 막의 유기물분해 (MB 수용액) 분해 거동 평가 결과

9. 맺음말

1970년대 초 일본에서 시작된 광촉매 관련 연구 개발은 90년대와 2000년대를 거쳐 오면서 다양한 상업화 과정을 시도하고 있다. 현재 날로 심각해 지는 환경오염문제와 에너지 문제로 인하여 다양한 부분에서 그 활용 가치가 높아지고 있다. 특히 최근의 조류독감, 신종 인플루엔자와 같은 새로운 바이러스에 대한 문제가 발생하고 있는 상황에서 광촉매의 빛 에너지를 사용한 유해 유기물 분해 능력은 환경개선과 동시에 친환경 소재로서 주목을 받고 있다. 광촉매 응용 기술은 일상생활에서 사용하는 각종 공기정화기, 살균기 등의 제품부터 산업계와 도시의 환경개선을 위한 수처리장치 등의 적용시장이 점차로 증가하고 있다. 광촉매는 그 적용성이 광범위하고 그 효과가 우수하기 때문에 향후 발전 가능성이 매우 높은 소재이고, 그 응용 기술은 매우 다양하다. 업계와 학계에서 가시광 반응 광촉매 고정화기술 등의 연구개발과 제품 개발을 통해 광촉매 기술을 발전시켜 국가 경쟁력을 높이게 됨과 동시에 쾌적한 환경을 만드는 데 큰 도움이 될 것으로 기대된다.

❁ 참고 문헌

- [1] R. Thiruvengatachari et al, Korean J. Chem. Eng., 25 (1), 64-72 (2008)
- [2] K. Kitano et al, App. Catal. A, 325, 1-14 (2007)
- [3] 이규환 외, 기계와 재료, 11 (3), 94-104 (1999)
- [4] 최원용, 기계와 재료, 11 (3), 117-130 (1999)
- [5] 김명호 외, 기계와 재료 11 (3) 105-116 (1999)
- [6] 정현석, 박사학위논문, 서울대학교 (2004)
- [7] http://www.postech.ac.kr/lab/see/epa/k_index.html
- [8] D. Bahnemann, Solar Energy 77, 445-459 (2004)



- [9] http://www.toto.co.jp/hydro_e/hydro_e4.html
- [10] 한국과학기술정보연구원, 광촉매 응용분야, (2006)
- [11] J. Ryu et al, Appl. Catal. B, 83 [1] 1-7 (2008)
- [12] J. Ryu et al, Catal. Comm, 11 [5] 596-599 (2009)



류 정 호

- 재료연구소 기능세라믹연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : 지능형 소재 및 소자, 센서용 박막 소재, 광촉매 박막소재
- E-mail : jryu@kims.re.kr



박 동 수

- 재료연구소 기능재료연구본부 본부장
- 관심분야 : 신코팅 공정, 기능성 세라믹 코팅소재
- E-mail : pds1590@kims.re.kr