

Special

Thema | 광촉매의 전자제품 응용연구동향

이 상훈 교수
(한양대 공학대학원 환경공학과)

1. 서론

20세기를 지나오며 우리 인간들은 전례 없는 인구의 증가와 급격한 경제발전, 그리고 통제 불능의 환경변화를 경험하였다. 1900년부터 2000년까지 지난 100년 동안 세계 인구는 약 4배정도 증가하였고, 세계 실질 국내총생산(GDP)은 같은 기간 동안 20배에서 40배 증가하였다. 따라서 이러한 급속한 세계 실질 국내총생산의 증가는 우리 인류에게 인구의 증가로 인한 물질적 필요를 만족시켰을 뿐 아니라, 의·식·주 모든 기본 생활권에 걸쳐 높은 생활수준에 대한 욕구를 성취할 수 있게 하였다. 특히 나날이 급격하게 발전하고 있는 우리 인간들의 주거환경 변화는 새로운 욕구를 충족하기 위한 신소재들의 등장과 함께 각종 전자제품들의 기능화·고급화·차별화를 강하게 요구하고 있는 실정이다.

그런데, 최근 몇 년간 선진 각 국에서 새로 신축했거나 개축 또는 리모델링한 주택에 입주한 사람들이 갑자기 혼수상태에 빠진 사고가 잇따라 보고되고 있다. 특히 열효율을 높이기 위해 알루미늄새시나 시스템창호를 이용하면서 단열, 밀폐성이 높아져 밀폐된 공간에서의 주택 알레르기 현상이 일어날 확률이 높아지고 있다. 이러한 두통, 현기증, 구토증 등 각종 신체현상을 가리켜 일명, 「Sick House 증후군」, 「화학물질과민증」 혹은 「신축병」이라고 하는데, 이 신축 알레르기현상은 지붕, 벽, 바닥 등에 사용한 건자재나 새로 들여 놓은 가구에 포함된 화학물질들이 그 원인인 것으로 밝혀지고 있다. 이러한 신축병의 최대 원인은 포르말린의 원료인 포름알데히드(CH₂O, Formaldehyde)로서, 자극적인 가연성 기체로 접착제에 주로 포함 되어있다. 따라서 이러한 접착제를 사용한 베니어합판, 바닥재, 벽 등 어디에서나 포름알데히드는 나온다. 포름알데히드에 과도하게 노출되면 눈의 자극으로부터 불쾌감, 두통, 간지러움, 기침, 구토증 호흡곤란 등의 증상이 생기는 것으로 알려져 있다. 신축병으로 민원이 발생하고 보상을 해야 하는 사례도 많아지자, 일본 주택회사들은 지난해부터 합판과 건재에 사용하는 접착제의 사용량을 줄여 「저(低)포름알데히드 건재」사용을 확대하고 있다. 또한 국내에서도 올해부터는 우리 인간들의 주거생활 환경 공간을 구성하는 모든 건축 내장재들에게 품질 인증 제도를

도입하겠다는 발표도 있어, 나날이 이 분야에 대한 관심도가 증폭되고 있는 실정이다.

주거 공간 내에서 발생하는 유해한 화학물질로는 포름알데히드 외에도, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 휘발성 유기화합물(VOCs)이 지목되며, 일본 『건강 주택연구소』는 설계-시공 가이드라인과 사용자 매뉴얼 등에 이러한 유해 화학물질 규제를 추진하고 있다. 독일, 캐나다, 미국 등 환경선진국들은 일찍부터 이런 유해 화학물질을 규제하고 있다. 반면 한국은 공중위생법에서 먼지, 이산화탄소, 온도, 산소 등을 열거하고 있을 뿐 실내의 유해 화학물질에 대한 대비는 아직 없는 형편이다.

쾌적하고 건강한 실내 공기환경(IAQ, Indoor Air Quality)의 확보는 최근 전 세계적으로 관심이 집중되고 있는 환경문제와 결부되어 매우 중요하게 다루어져야 한다. 특히 현대인이 하루 중 80% 이상을 실내에서 생활하고 있음을 감안할 때, 실내공간의 대부분을 차지하는 건물 내에서의 IAQ문제는 국민건강과 복지측면에서 우선적으로 고려되어야 할 것이다.

한편, 산화티탄의 광반도체특성을 이용하는 광촉매 반응에 관한 연구는 산화티탄 전극을 이용한 물의 광분해반응이 발견된 뒤부터 수많은 연구가 행하여져 왔는데, 그 경향은 크게 두 가지로 나누어진다.

하나, 대체에너지 관련분야로서 물을 분해하여 수소를 추출해내고자 하는 연구로 대표되는 태양에너지를 화학에너지로 변환시키는 분야이다. 최근에는 Grätzel Cell이라고 불리고 있는 색소증감 광전지가 주목받게 됨으로써 화학에너지가 아니라 전기에너지로의 변환연구가 이루어지고 있기도 하다.

또 하나의 연구 동향은, 동일 반응을 화학에너지로 변환시키는 대신에 화학반응을 야기 시켜, 물질을 합성한다든지 물이나 공기 중의 유기 오염물질을 산화·분해시키는 목적의 연구 분야이다.

상기한 종래의 연구 분야들은 산화티탄 분말을 이용하는 경우가 많았고, 강한 자외선 조사 조건에서의 연구 분야 이므로 그 응용에 있어서는 어느 정도의 한계점이 입증되고 있었다. 그러나 최근에 들어서 “광촉매”라고 하는 용어가 일본, 한국을 중심으로 새삼스럽게 본격적으로 다시 대두되면서 우

리들의 주목을 강하게 요구하고 있는 이유는, 산화티탄 분말만이 아니라 박막으로 담지시킨 재료를 사용하여, 생활공간에 존재하는 미약한 자외선만으로도 쾌적한 주거생활환경을 조성하고자 하는 목적을 충분히 만족시킬 수 있는 가능성이 속속 밝혀지고 있기 때문이다. 이는, 강한 광조사 조건하에서도, 약한 광조사 조건하에서도 광반응을 일으키는 특징, 즉 파장이 동일하면 광자 1개가 갖는 에너지는 동일하다는 성질을 이용하고 있다. 하수처리나 태양에너지의 변환 등 대량의 물질을 처리하고자 하는 목적이 아니라, 환경정화를 위해 미량의 오염 물질을 분해하는 경우에는 소량의 자외선만으로도 이러한 광반응 특성을 효율적으로 이용할 수 있기 때문이다. 이와 같이 약한 광을 이용한 산화티탄 광촉매 반응 즉, 항균·탈취·공기청정 등의 기능을 갖는 전자제품들이 현재 속속 개발·시판되고 있다. 또, 최근에는 실내·외의 미약한 가시광선 조사조건하에서도 어느 정도는 기대치 이상의 특성발현이 가능한 소재들도 개발되고 있어, 앞서 밝힌 인간의 주거환경 정화용 목적으로의 전자제품용 응용은 그 기대치가 상당히 크리라 사료되며, 현재 실질적으로 우리 주변에 직접 응용되고 있는 광촉매 응용 제품의 대명사가 바로 다양한 공기청정기류라 해도 과언이 아닐 것이다.

따라서 본고에서는 앞서 밝힌 주거생활 환경 개선을 위한 새로운 개념의 TiO_2 광촉매 전자제품 관련 연구 및 응용분야를 중심으로, 먼저 광촉매 반응의 기초 원리를 밝힌 뒤, 전자제품 응용분야를 중심으로 그 전반적인 용도를 개략적으로 정리하고자 한다.

2. 광촉매반응의 원리

최근의 광촉매 반응은, 크게 분류하여, 산화분해형과 친수성형으로 분류할 수 있으나 양자는 전혀 다른 반응 기구를 갖고 있다. 그러나 모두 태양전지의 일종인 반도체 전극 반응과 밀접한 관계가 있다. 또, 최근에는 동일한 산화티탄 표면에서 친수성과 소수성이 모두 공존하는 양친매성이 있음을 알게 되었고, 이것이 건축분야 광촉매 연구의 새로운 전기

를 마련하고 있다.

2.1 반도체 광전극 반응의 원리

반도체에 자체 Band Gap이상의 Energy를 갖는 빛을 조사하면 전도대(Conduction Band)에 전자가 발생하고, 가전자대(Valence Band)에 정공이 형성된다. 이 전자·정공대를 그 어떤 방법으로도 분리하여, 전자를 외부 회로로 끄집어내면 빛으로 전류를 얻는 것이 가능하다. 이것이 태양전지의 원리이다. 통상의 태양전지에서는 반도체의 pn접합으로 내부에 전위구배를 형성시키고 그것에 의해 음전하를 갖는 전자와 양전하를 갖는 정공을 분리하고 있다. 외부로 통한 전자는 역할을 다하고(Potential이 낮아져), 정공과 재결합한다.

한편, 광 전극에서는 반도체를 전극으로 이용하고, 전해질 용액과 접촉시켜 작용 극으로서 이용한다. 반도체와 전해질 용액의 접촉에 의해, 반도체의 계면 부위에 전위구배(Schotkey 장벽)가 형성된다. n-형 반도체의 경우, 계면에 빛을 조사하면, 정공은 용액 계면에, 전자는 반도체 내부를 통과하여 대극에 도달한다. 대극에는 백금 등의 통상의 금속 전극을 사용하는 경우가 많다. 반도체의 가전자대의 위치가 물의 산화 전위(산소 발생 전위)보다도 정이고, 동시에 전도대가 물의 환원 전위(수소 발생 전위)보다도 부이면, 원리적으로는 광 조사에 의해 물을 수소와 산소로 분해할 수 있게 된다. 이것이 인공 광합성형 광전기 화학 전지(화학에너지로의 변환)의 원리이다. 여기서, "원리적으로는"이라고 일부러 한정시킨 것은, 다음과 같이 대부분의 반도체에서는 물을 산화시키는 대신에, 자기 자신을 산화시켜 용해 반응(광 Collosion)이 진행하기 때문이다. 산화티탄에서는 이와 같은 광 Collosion 반응은 절대로 일어나지 않고 안정되게 물을 분해시켜 산소를 발생하는 점에서 대단히 우수하다. 한편, I_2/I_3^- 등의 적당한 가역 산화·환원종을 전해질 중에 집어 넣어주면 광에너지를 화학에너지로의 변환은 불가능하나, 전기에너지로서 외부회로로 방출할 수 있다. 이 반도체 광전지의 경우는, 산화·환원 반응을 보다 순탄하게 즉, 과전압을 작게함과 동시에 안정되게 일으킬 수 있고, 사용하는 전극의 가능성도 광범위하고 에너지 변환 효율 측면에서도 매우 유효하다. 산화티탄을

이용한 태양 전지의 Grätzel Cell은 이 타입에 속한다.

2.2 반도체 광촉매 반응(산화·분해형)

전술한 반도체 광 전극 반응에서는 광에너지를 이용하여 반도체 전극 및 금속 전극 표면에서 화학 반응을 유도 발생시키고 있다.

만일, 외부로부터 전압을 가해주지 않고 반응이 진행되는 것이라면, 이러한 반도체 광 전극 반응과 광촉매 반응과의 상관관계를 도식화한 그림1의 (a)→(b)에 표시한 바와 같이 외부 회로를 제거하고, 반도체와 금속을 직접 접촉시켜도 동일한 반응이 일어난다. 또, 이 반도체·금속 접촉재료를 점점 작게 해 그림1의 (c)와 같은 미분체로 하여도, 광조사에 의해 산화·환원 반응을 발생시킬 수 있다. 반도체가 n-형일 경우는, 반도체 표면이 산화 반응 Site로, 금속 표면이 환원 반응 Site로 된다. 이것이 금속단지 분말 광촉매이다.

탈산소된 물에 백금단지 산화티탄 분말을 현탁시켜 자외선 광조사를 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 물중에 유기물이 존재하면 유기물의 산화 반응과 물의 환원 반응이 진행되고, 역반응이 억제되기 때문에 반응 효율은 현저히 상승한다. 또, 산소가 존재하면 산소의 환원은 용이(과전압이 작다)하기 때문에, 수소발생 반응에 대신하여 산소의 환원

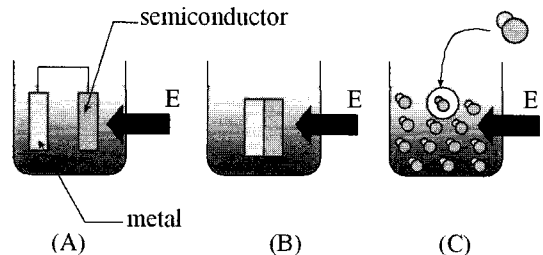


그림 1. Schematic diagram for the relationship of semiconductor photoelectrode reaction(A) and photocatalytic reaction(B, C).

반응이 진행된다. 특히, 이 경우는 금속이 없어도 유기물의 산화반응은 효율적으로 진행된다. 즉, 산화티탄의 표면에서 산화·환원 양 반응이 일어나게 되는 것이다.

2.2.1 산화티탄 광촉매의 특징

오래전부터 기존의 다른 용도에서 광범위하게 사용되던 소재로서의 산화티탄은, 입수가 용이하고 내마모성이 우수하며 산·알칼리에 불용성으로 화학적으로 안정된 특성을 갖고 있음과 동시에, 분말은 백색이나 미립자 박막은 투명하다는 물리·화학적 장점을 갖고 있는 기초 소재로 널리 알려져 있다.

한편, 최근에는 태양광이나 형광등에 포함되어 있는 광원 에너지 ($\lambda \leq 380\sim 400\text{ nm}$)만으로도 충분한 전자 여기 반응을 발생시킬 수 있다는 사실이 밝혀지면서 새로운 분야의 광촉매 반응 소자로 인식되어 그에 대한 연구개발이 꾸준히 진행되고 있다. 또 그림2에 표시한 에너지 그림으로부터 추정되는 바와 같이, 380~400 nm이하의 광원 조사에 의해 형성된 산화티탄의 가전자대 정공의 산화력은 대단히 높기 때문에(수소 기준 전위로 약 +3 V인바, $\text{H}_2\text{O} : +1.23\text{ V}$, 염소 : +1.40 V, 오존 : +2.07 V 등과 비교해보면 그 강도를 알 수 있다) 모든 유기물 등은 완전히 산화·분해되고(그림4), 그 구성 원소(탄소, 수소, 유황, 질소)는 최종적으로 탄산 Gas, 물, 황산, 질산으로 산화된다. 또, 광에너지는 양자화 되어있기 때문에 빛이 강하거나 약하거나에 관계없이 파장이 일정하면 각각의 광자가 갖는 에너지는 동일하다.

산화티탄을 광조사했을 때 생기는 에너지를 열에너지와 비교하면, 그 특징이 보다 명확해 진다. 즉, 400 nm의 광자가 갖는 에너지는 약 36,000 K의 열에너지에 상당한다. 다시 말하면, 어떠한 약한 자외선 조건하에서도 산화티탄 표면에서는 36,000 K에서 진행되는 화학 반응을 일으킬 수가 있다는 이야기이고, 결국, 이 표면에 존재하는 유기물질은 바로 산화되어 이산화탄소와 물로 된다.

물론, 실제로 산화티탄 표면이 고온으로 될 수는 없다. 이것은 1개의 광자가 갖는 에너지의 절대치는 고체 물질의 열용량으로부터 보면 현저하게 작은 것이기 때문에 흡수된 광에너지가 열에너지로 확산되어도 그 온도상승은 완전히 무시할 수 있는 정도이

기 때문이다. 그러나 활성 높은 광촉매 표면에서는 흡수된 광에너지가 높은 에너지 상태를 유지한 그대로 화학반응에 이용되어 비교적 긴 수명을 갖고 표면을 확산하는 ·OH등의 반응 활성종을 만들어 낸다. 그리고 최대로 조사된 자외선의 광자 분량만큼 반응을 일으킬 수 있게 되는 것이다.

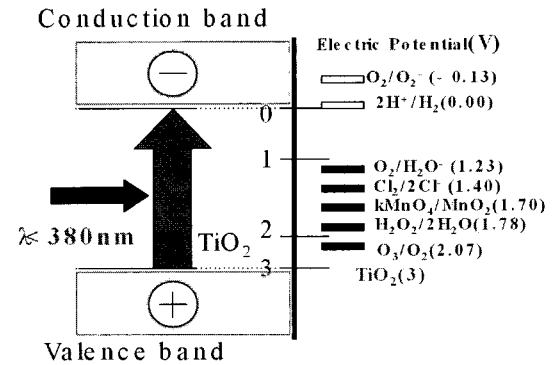


그림 2. Energy level structure of TiO2 and oxidation potentials of other oxides.

2.2.2 반응 활성종

고체 표면반응인 광촉매는 그 반응기구에 대하여 명확하게 밝혀지지 않은 것이 많다. 그러나 일반적으로 고려되고 있는 것은, 그림3에 나타난 바와 같이, 가전자대의 정공(h⁺)이 물과 반응하여 수산화(·OH)를 생성하고($\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$), 전도대의 광여기 전자의 환원반응으로 공기 중 산소의 환원이 일어나 활성산소(Super Oxide anion, O_2^-)가 생성되어($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$), 이것들이 반응 활성종으로서 흡착 유기물과 반응한다는 이론이 지배적이다. 그런데, 종래 산화티탄 위에서의 반응 활성종의 검출에는 전자스핀공명(ESR)법등이 주로 이용되는 일이 많았으나, 상온에서의 측정과 검출감도 상에 한계가 있고 실제 반응조건에서 이것들을 검출하기는 곤란하였다. 따라서 일본의 동경대학 교분화인 교수 등은 공기 중에서 자외선광을 조사한 산화티탄 박막위에 생성되는 활성산소종의 동정 및 수명측정 등을 가능케 하는 화학발광법을 개발함으로써 관련 연구의 발전에 지대한 공헌을 하고 있다. 이는, 산화티탄

의 투명 박막에 자외선광을 조사하고, 조사광 차단 후에 Luminol(헬헬검출시약)용액을 적하하면, 화학발광이 검출되는데, 그 발광강도는 광차단시부터의 시간(Delay Time)을 길게하면 감소한다는 원리를 이용한 방법이다.

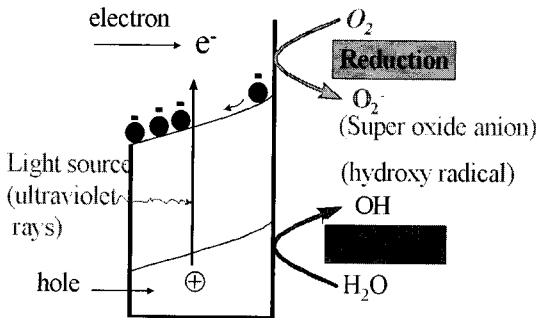


그림 3. Schematic diagram for the formation of the photocatalytic reaction activities.

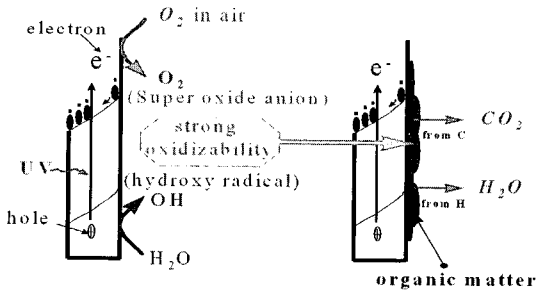


그림 4. Schematic diagram for the photocatalytic oxidation-decomposition reaction.

2.2.3 양자 효율

광촉매 반응에서는 촉매라는 단어가 들어있으나 통상의 촉매 반응과는 다르고 촉매의 이용효율 대신에, 광의 이용효율(양자효율)로 반응의 효율을 기술한다. 여기서, 양자효율(θ)은 $\theta = [\text{화학반응에 관여한 광생성 전자(정공수)}] / [\text{입사 광자수}]$ 로 기술한다.

이것은 광을 충분히 흡수할 수 있는 촉매가 존재할 때는 촉매량을 많이 해도 반응량은 광량(Photon, 광자수)으로 결정되므로, 통상은 이와 같은 광량률속(광량이 반응속도를 지배)의 상태에서 사용됨을 의미한다.

2.3 산화티탄 표면의 광유기 초친수성

산화티탄 표면에 자외선광을 조사하면 표면이 대단히 강한 친수성으로 된다. 물의 접촉각으로 이 친수성을 평가하면 5° 이하로, 조건을 최적화하면 거의 0° 로 된다. 이 상태는 광조사를 멈추어도 수 시간으로부터 1주일정도 지속되고, 서서히 광조사전의 소수적인 상태로 돌아간다. 또한, 소수성으로 된 후에도 자외선 광조사에 의해 다시 초친수성은 회복한다. 즉, 항상 광조사를 하지 않고도, 간헐적인 광조사에 의해 표면을 초친수성으로 유지시킬 수 있다. 직감적으로는 이 현상은 산화티탄 표면에 흡착한 유기분자의 광촉매 분해 반응과 유관하다고 예상된다. 즉, 순수한 산화티탄 표면에는 화학흡착수가 있고 친수적이지만, 공기 중에 존재하는 유기 불순물이 흡착됨으로서 표면이 소수적으로 변화되는 것이고, 이 유기물이 광촉매 반응에 의해 산화·분해되기 때문에 광조사에 의해 친수성이 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 어두운 곳에 산화티탄막을 보존해 두면 서서히 화학흡착수의 양은 감소해 가고 한편으로는 자외선 조사에 의해 화학흡착수는 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, 이러한 광유기 초친수성은 그림5에 도식적으로 나타낸 바와 같은 화학흡착수 탈착에 의한 것으로 고려된다.

즉, 정상상태의 TiO_2 표면에서는, Ti와 Ti를 산소가 가교(가교산소)하여 안정화 되어 있고, 이 상태에서는, 표면이 소수성을 나타낸다. 이 표면에 자외선을 조사하면, 일부의 가교산소가 이탈하여 산소결합이 형성되고 이 산소결합에 공기 중의 물분자가 해리·흡착함으로써, 화학흡착수(표면수산화기)가 생성됨으로써 친수성으로 변한다는 이론이다.

따라서, 산화티탄 표면에 자외선 조사에 의해 유기되는 초친수성의 발현기구는 표면흡착 분자의 산화·환원 반응을 일으키는 통상의 광촉매 반응과는 전혀 다르고, 산화티탄 표면자체의 광유기 반응에

기인한 현상이라고 추정된다. 게다가 최근 이 광조사후의 표면은 기름에 대해서도 대단히 친화성이 높아 초친유적인 성질도 병행해서 갖는 것이 발견되었다. 즉, 광조사에 의해 산화티탄 표면은 양친매성으로 된다(그림6).

이는, 소수성 표면 중에 친수성 Domain이 생성되어, 친수부와 소수부로 혼재되어 이루어진 모자이크 구조를 형성하는 것이라 추찰된다. 그 결과, 표면에 떨어진 물이나 기름등이 2차원적인 모세관 현상에 의해, 수적이나 유적으로 잔류하지 않고 표면에 순간적으로 넓게 퍼지게 되는 것이다.

광유기 초친수성의 발견에 의해, 광촉매 연구는 새로운 단계를 맞이하였다. 최근의 연구결과에 의하

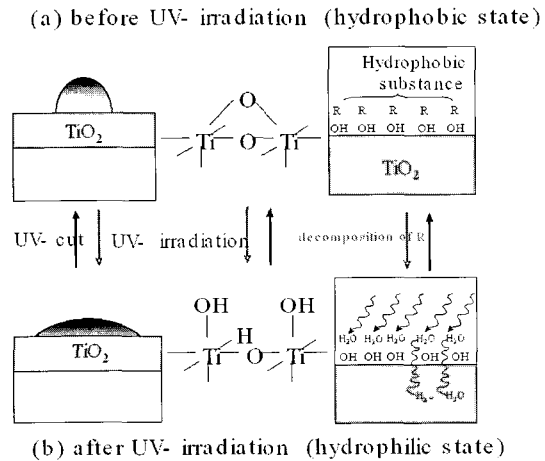


그림 5. Schematic diagram for the photocatalytic super-hydrophilic property.

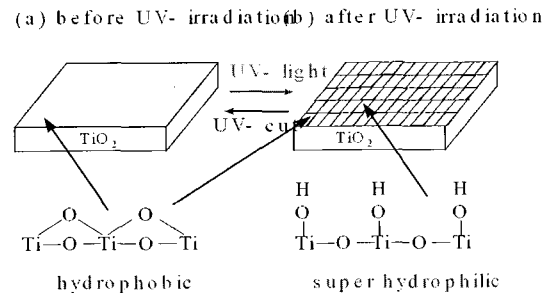


그림 6. Principle of the photocatalytic super-hydrophilic property revelation.

면 초친수성에서는 광여기에 의해 산화티탄 내부에 생성된 전자가 산화티탄 자체의 표면을 환원시키는 과정이 반응의 초기과정에 포함되어 있음이 밝혀졌다. 한편, 산화·분해형 반응에서는 광조사에 의해 생성된 정공에 의한 산화반응이 본질이다. 즉, 산화·분해형 반응과 초친수성형 반응은 결과 속의 관계에 있다는 것이다.

따라서 그림7에 도식적으로 표현한 바와 같이, TiO₂ 박막 표면은 먼지나 이물질들이 오염되기 어렵고, 오염되었다 하더라도 광촉매 산화·분해 반응에 의해 이물질이 작게 분해되고, 이후 자연 강우에 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 표면 등에 넓게 응용될 수 있으리라 사료된다.

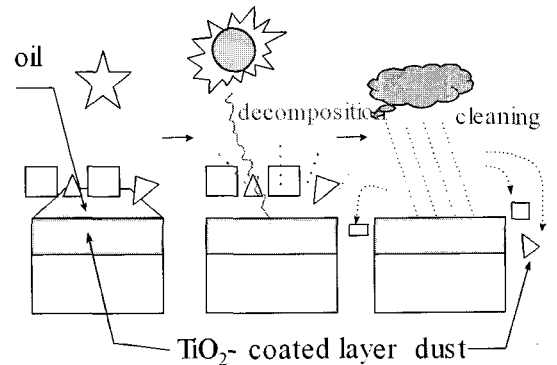


그림 7. Schematic diagram for the self-cleaning effect of the TiO₂-photocatalysis.

3. 광촉매의 전자제품 응용

광촉매 반응이 대단히 약한 빛에 의해서도 높은 효율을 나타낼 수 있는 유용성이 인식된 것은 비교적 최근의 일이다.

통상적으로 UV-light라 일컫는, Black Light는 발광영역이 약 300~400 nm이기 때문에 TiO₂의 여기광원(勵起光源)으로서 최적의 조건을 갖는다. 이에 비

해, 가정용 백색 형광등에서는 TiO_2 -광촉매 반응에 이용 가능한 380~400 nm 이하의 자외선 광량은 약 30분의 1, 도색형광등에서는 약 40분의 1밖에 포함되어 있지 않다.

그러나 일본의 각 관련 연구소나 대학 등의 실험 data에 의하면, 생활환경중의 악취 반응 물질의 농도가 초기 농도 5 ppm이하로 낮을 때에는, TiO_2 표면에 도달하는 반응물질의 분자수가 Black Light에 포함되어 있는 광자수보다도 적기 때문에 Black Light로부터의 광자 대부분은 이러한 악취물질 분해를 위한 광촉매 반응에 기여할 필요가 없게 됨을 알 수 있었다.

한편, 백색 형광등 등의 실내등에 포함되어 있는 자외선량은 이보다 매우 적은 양이기 때문에 이들로 부터 방출되는 광자들은 높은 효율을 갖고 이러한 일반 생활환경 조건하의 광촉매 반응에 사용되어, 높은 량자효율로 반응이 진행되리라 사료된다.

통상, 우리 주변에서 문제가 되고 있는 악취 가스 등의 농도영역은 보통 1 ppm이하로 대단히 낮기 때문에, 실내등에 포함되어 있는 자외선량으로도 충분히 그 제거 효과가 기대될 수 있는 것이다.

한편, 현재에는 투명한 TiO_2 -박막을 유리나 플라스틱 등의 내열성 기판재료, 비내열성 기판재료에 관계없이, 효과적으로 고정화 시키는 기술이 이미 국내외적으로 확립되어 있는 바, 이 기술을 이용하여 우리 생활공간의 수많은 부분을 TiO_2 -광촉매로 코팅한다면, 특별한 에너지원의 도입 없이 실내등에 포함되어 있는 약한 광원으로도, 광범위한 면적에서 실내에 존재하는 미량의 유해물질을 높은 효율로 제거할 수 있는 새로운 공기정화 System 구축이 가능하리라 기대된다.

그럼에도 불구하고, 이러한 광촉매 반응은 광에너지를 이용한 반응인 것만은 틀림없는 사실이고, 아무리 약한 광원에서 높은 효율로 반응이 진행될 수 있다 하더라도 그 광원이 자외선 영역이 아닐 경우에는 절대로 반응이 일어날 수조차 없다는 것은 주지의 사실이다.

따라서 광촉매 반응의 이러한 한계점을 극복하기 위해서는 활성탄 및 Zeolite 등의 흡착제와 TiO_2 를 혼합하여 사용할 수 있는 방안과 또 다른 반응촉매

인 Pt, Ag, Cu 등과의 복합재료 등도 속속 고안되어 실용화 되고 있는 실정이다. 이는 기재위에 우리가 목표로 하는 분해물질을 흡착제 위에 쉽게 흡착시켜 이후의 표면화산 반응에 의해 TiO_2 위로 물질이 이동되고, 이동된 반응물질이 TiO_2 의 광촉매 반응에 의해 분해될 수 있다는 점과, 광원공급이 없을 경우에도 Pt, Ag, Cu 등이 그 분해반응을 보완한다는 점에서 그 효율과 효용도를 극대화 시킨 것이기도 하다.

이와 같이 광촉매를 이용한 우리 주변 생활공간의 환경정화 System 구축의 실용성은, 주변의 사소한 문제점 몇 가지를 원활하게 해결해 주면 대단히 높아지리라 기대되는 바, 일본의 TOTO기기(주)가 밝힌 그 응용분야를 다음 그림8에 나타낸다.

이 그림에서도 알 수 있듯이, 광촉매를 응용할 수 있는 분야는 무궁무진하다. 지구의 대기 및 수질 오염에 대해 특별한 에너지를 가하지 않고 빛만으로도 오염물질을 분해시킬 수 있는 유해 유기물의 광분해와 대기 오염물질의 광산화 · 환원 · 각종 병원균의 내성증가로 위협받고 있는 위생 문제에 있어서도 광촉매의 살균 · 항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어 여러 분야에서 응용될 수 있다. 또한 물을

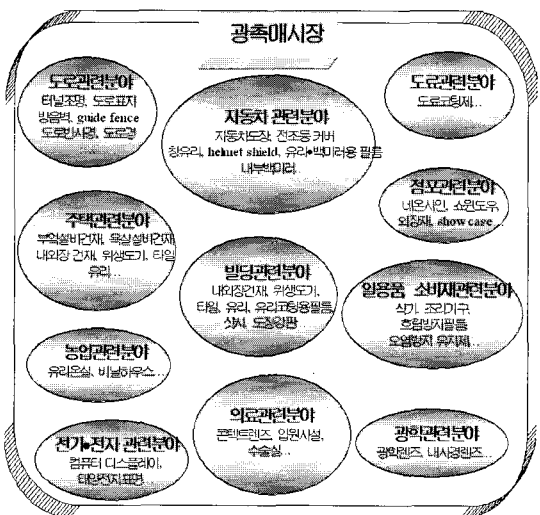


그림 8. TiO_2 -photocatalysis market.

광분해시켜 수소와 산소를 생산함으로써 차세대 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있으며 기타 다양한 분야에서 획기적인 수요 증대를 가져올 것으로 예상된다.

광촉매의 응용 분야는 크게 기능별과 산업별로 구분하여 볼 수 있으며 그 기능별 및 산업별 응용 분야를 아래 표1과 표2에 나타낸다.

현재 광촉매를 가장 활발하게 적용하고 있는 회사는 일본의 TOTO기기(주)이다. TOTO는 용도 특허로 특허망을 구축하여, 각 분야마다 최종 제품 생산 회사와 개별적으로 제휴하는 전략을 채택하고 있다. 다음 그림9에 광촉매를 적용한 대표적인 제품들을 제시하였다. 이들은 현재 일본에서 적용되고 있는 분야에 대하여 기술한 것이고, 적용가능성을 고려한다면 그 범위는 무궁무진하다.

3.1 항균·살균·방취기능을 이용한 주거생활 환경 개선에의 응용

광촉매 기술은 다양한 분야에서 응용이 기대되지만 특히 주목되는 효과중의 하나가 항균 작용이다. 광촉매에 의해 발생된 수산 Radical과 Super-oxide

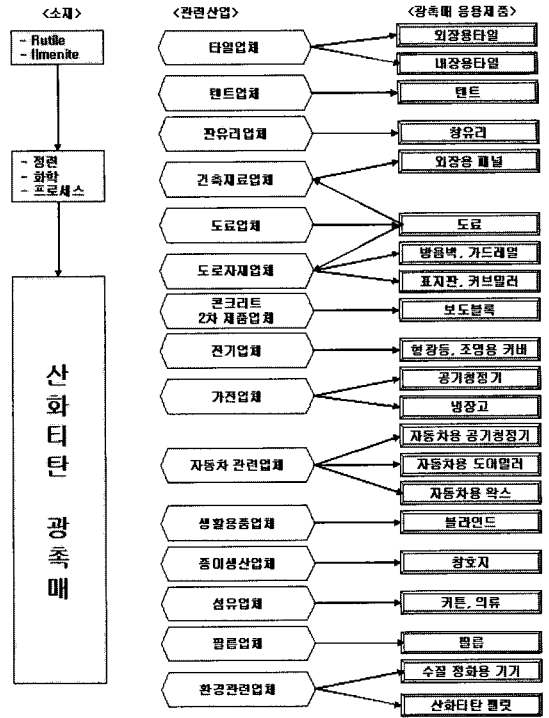


그림 9. 일본 광촉매 산업 분야별 응용 현황(자료 출처: 일본 경제생산성생산기술조사, 2002년).

표 1. 광촉매 응용 분야(기능별).

구분		응용 분야
항균, 살균, 방취		병원, 화장실, 부엌 등 세균의 영향이 예상되는 곳에 적용
유기물 분해	Easy Cleaning	터널전등, 터널벽, 욕실, 주방용품, 가구, 컴퓨터 모니터 등
	Self Cleaning by Rain Fall	유리창, 새시, 타일, 천장, 도로 표지판, 전등, 차음벽, 굴절 유리판, 강판, 알루미늄 패널, 벽돌, 유리막, 안내 표지판, 진열장 유리, 외장유리, 태양전지 상판 유리, 헤드라이트, 플라스틱/유리 그린 하우스 등
초친수성	Anti-Fogging	도로 거울, 욕실 거울, 장식장 유리, 창내벽, 헬멧, 광학렌즈, 에어컨 열교환기, 고전압 케이블, 자동차 사이드 미러, 백미러, 오토바이 앞유리 등
기타	특수용도	수질·해양 오염물질 분해, 토지 오염물 분해
물분해	물분해	수소와 산소 분해에 의한 크린 에너지 생성

표 2. 광촉매 응용분야(산업별).

분야	용도	목적
생활용품	위생도기, 조리기구, 화장품, 공기 청정기, 청소기, 냉장고, 에어컨, 놀이기구	항균, 탈취, 오염방지, NOx 제거 공기정화
의료용품	항균타일, 의료기구, 무좀약, 암 치료제, 건강음료	항균, 건강보조
주택설비	부엌설비 부재, 욕실설비 부재, 내·외장 타일, 벽지, 바닥재, 유리	항균, 탈취, 오염방지, NOx 제거
점포설비	네온사인, 간판	오염방지
도로설비	터널 조명 기구, 도로 표지판, 방음벽, 다리난간 가드레일, 도로 반사경	NOx 제거, 오염방지, 흐림 방지
자동차용품	차량도장, 전조등, 커버, 창유리, 사이드 미러, 냉동·냉장차	오염방지, 항균, 탈취, 흐림 방지
대기정화	NOx, Dioxin, VOC 제거, 디젤엔진 배기가스	정화처리, 오염방지
수질정화	하수, 지하수, 폐수, 침출수, 기름띠 수영장, 수족관, 어항	정화처리, 탈취, 오염방지

이온이 박테리아 세포막에 달라붙어 산화, 분해함으로써 세포막을 파괴하여 살균 및 방취 효과를 나타낸다. 광촉매는 한번에 대량의 물질을 분해하기에는 부적합하지만 세균이나 바이러스처럼 최초에는 적지만 서서히 증가해 가는 것에는 매우 큰 효과가 있다.

일반적으로 항균제는 어떤 물질이나 그 주변의 박테리아가 접촉을 했을 때 효과를 나타내지만 광촉매는 표면에 빛에너지를 받아 Electron이 계속해서 여기 된 뒤 장소를 이동하고 있으므로 Hole이 한곳에만 형성되지 않는다. 따라서 Hole에 의해 생성된 수산 Radical과 Electron에 의해 생성된 Super-oxide 이온은 표면 전부분에 생성되므로 박테리아의 접촉 가능성이 높고 항균·살균 및 방취 성능이 통상의 항균제보다 뛰어나다 할 수도 있다.

일반 항균제는 일정시간이 경과한 후에는 항균효과가 떨어지는 경향이 있으나 광촉매의 경우에는 설치 후 그 기능이 반영구적이며 유지 보수가 거의 필요가 없다.

현재 사용 중인 은(銀)계 항균제의 경우 세균을 죽일 수는 있으나 그 잔존물들은 그대로 남아 오염의 원인이 된다. 이러한 2차 오염에 의해 표면이 오염되면 살균 작용이 떨어지게 되는 현상을 보인다. 그러나 광촉매의 경우 이러한 오염원까지도 분해하기 때문에 잔존물에 대한 오염을 막을 수 있다.

예컨대, 대장균의 경우 사멸한 후에 Endo-toxin이라는 독소가 나와 발열을 일으키고 최악의 경우 죽음에 이르게 하지만 광촉매는 살균과 동시에 이 독소도 분해할 수 있음이 밝혀졌다.

다음 표3은 이러한 각종 항균제별 특징을 비교 설

명하고 있다.

3.1.1 대표적인 응용 전자제품들

가) 공기청정기

각종 오염과 악취는 세균 활동과 관련이 깊다. 특히 최근에는 작은 분자인 악취성분에서부터 화분, 진드기의 배설물, 담배연기, 세균, 바이러스 등의 입자까지 여러 가지 물질들의 종합적인 제거가 요구되고 있다. 다음 표4에서는 이러한 악취의 원인이 되는 요인과 주요 성분들, 표5에는 그러한 악취 성분이 주는 영향을 나타내었다.

일반 항균제의 경우 시간이 지남에 따라 살균력이 떨어지고 2차적인 오염이 우려되지만 광촉매를 이용한 공기청정기의 경우에는 살균력이 거의 반영구적이고 2차 오염이 발생하지 않기 때문에 항균·방취·살균에 탁월한 능력을 갖고 있다.

광촉매의 오염 방지, 방취 및 살균 등의 효과 중 공기청정기에 요구되는 특성으로는 탈취, 유해 가스 제거 및 항균 등이 있고 종래의 공기청정기의 성능을 능가하는 광촉매 필터를 사용하여 많은 기업에서 제품화되고 있다.

광촉매 필터를 이용한 공기청정기 제품은 1997년 일본의 Daikin Ind社가 처음으로 도입하여 최근에는 Matsushita Electric Works, Sony, Matsushita Electric Ind 등의 일본 업체와 국내에서는 웅진코웨이, 삼성전자, 청풍 등에서 응용하고 있으며 점차로 응용이 확대되고 있다.

개발 초기에는 가정용 공기청정기, 에어컨으로 응용이 선행되었지만 현재는 업무용의 대형 공기청정 장치로의 응용 개발도 활발히 이루어지고 있으며, 이 미 승용차의 차내용에도 본격적으로 적용되고 있다.

표 3. 각종 항균제별 비교.

구분	유기계 항균제	은계 항균제	광촉매 항균제
물성	· 유기 염소화합물, 유기질소계 화합물을 이용한 항균효과	· Ag, Zn을 silica나 유기 킬레이트 화합물 형태로 제조	· 광화학반응에 의한 살균
장점	· 초기 항균력 우수 · 투명 기재에 사용가능	· 항균력 안정적	· 기재의 균사체까지 분해 · Endo-toxine 까지 분해 · 영구적인 항균력
단점	· 항균 지속성이 떨어짐 · 균사체가 기재 표면에 잔존 · Endo-toxine 발생	· 균사체가 기재 표면에 잔존 · 기재변색 [은 산화] · 균사체에서 Endo-toxine 발생	· 광원이 필요

표 4. 악취의 원인이 되는 요인 및 주요성분.

대상	담배 연기	음식쓰레기	애완동물	화장실	신건축재료	NOx	Smoking, 세균 등
주요 성분	암모니아						광촉매 막 위에 부착된 세균의 세포막을 파괴 하여 세균의 활동 억제
	아세트 알데히드	유화수소 메틸메르캅탄		포름 알데히드	질소 산화물		
	초산						

표 5. 악취의 원인이 되는 성분과 악취가 미치는 영향.

암모니아	- 코, 목을 자극 눈과 접촉 시 결막 및 각막염증 - 장기 폭로: 폐렴, 기관지염증 유발 - 고농도 가스: 두통, 경련 유발
포름 알데히드	- 흡입: 호흡곤란, 기침 폐병 - 음용: 입과 식도가 타는 듯한 느낌, 메스꺼움, 구토 증상 수반 - 쥐에 대한 흡입실험: 치사율이 높음
황화수소	- 흡입: 눈, 코, 목안의 점막, 후각마비 - 고농도: 두통, 현기증, 불규칙 보행, 호흡장애, 의식불명 호흡마비 - 저농도: 두통, 현기증, 멀미, 구토, 후각기능 간헐적 손실, 눈, 코, 목의 자극 수반
아세트 알데히드	- 눈, 코, 목을 자극 - 고농도: 마취작용, 의식혼탁, 기관지염, 현기증, 폐수종 등 - 장시간 폭로: 눈, 피부자극 등
초산	- 눈, 코, 목, 폐 자극 - 고농도: 코, 목, 폐 심한 손상, 시력저하, 사망 - 만성폭로: 피부 검화, 코, 목, 기관지 염증

나) 조명기구 및 주방용기

광촉매를 코팅한 유리 표면에서는 부착된 기름 얼룩 등이 분해되어 최종적으로 이산화탄소로 되며 이렇게 오염이 자연적으로 소멸되는 효과인 셀프클리닝 효과(Self Cleaning: 자정 효과)를 응용할 수 있는 분야 중에서 대표적인 것은 조명 분야이다. 실제로 일본에서는 고속도로의 터널 등에 이미 적용되고 있으며 터널내부에 설치된 조명은 자동차에서 배출된 배기가스에 의해 오염되기 때문에 정기적으로 청소가 필요하나 위험을 수반하므로 일본 도로 공단 측은 향후 개통하는 고속도로의 터널 조명은 모두 광촉매 기능을 부여한 램프를 설치할 예정이다.

수돗물 악취의 원인 중 하나가 염소화합물로 인한 것으로 알려져 있는데 이에 대한 대책의 하나로 유리컵 등과 같은 주방용기의 내면에 광촉매를 코팅하여 상품화 하는 것도 있다.

3.2기타 특수용도

3.2.1 수돗물과 폐수처리

물속의 유기 오염물을 제거하기 위한 방법에는 활성탄 흡착법, 탈기법(Air Stripping), 고급 산화법(Advanced Oxidation Process) 등이 있다. 그러나 이와 같은 처리 방법들은 2차 오염물 발생과 고가의 화학물질을 사용하기 때문에 처리비용이 많이 드는 것이 가장 큰 문제점이다. 그러나 광촉매를 사용하여 폐수를 처리할 경우 태양광으로 폐수를 처리할 수 있기 때문에 에너지 소비가 거의 없고 2차 오염 문제가 없으며 고가의 화학물질을 사용할 필요가 없기 때문에 폐수처리에 있어 획기적인 방법이라 할 수 있다.

그러나 이러한 획기적인 방법에도 불구하고 상업화가 본격적으로 이루어지지 않고 있는데 이는 폐수처리 시스템 일부의 처리 방식을 바꾸는 것이기 때문에 전후 시스템이 고려되어야 하고, 폐수의 성격에 따라 처리 단계가 달라 적절한 단계에 적합한 시스템을 설치하는 것이 쉽지 않기 때문이다.

3.2.2 대기오염 제거

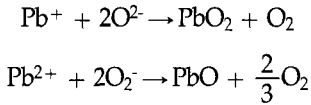
광촉매의 뛰어난 산화력이 각종 유기물을 분해할 뿐만 아니라 NOx, SOx를 제거하는데 있어서도 탁월한 성능을 갖고 있다. 일본의 경우 광촉매 블록 및 타일을 제조하여 일본 도로공사와 공동으로 도로 및 고가도로 기둥, 터널 내벽에 부착시킴으로써 자동차 배기가스를 정화하는 실험을 통해 NOx, SOx가 90%가량 제거되는 효과를 확인하였다.

또한 자동차 대기오염의 주범인 질소화합물을 분해·제거할 목적으로 광촉매 시트를 사용하는 실험도 계속 진행되고 있다.

3.2.3 중금속 제거

Super-oxide 이온에 의해 수은, 납 등 인체에 유해

한 중금속을 산화, 침전 시켜 80~90% 정도를 제거할 수 있다. 납 이온을 산화하는 과정을 나타내면 아래와 같다.



3.2.4 다이옥신 분해 제거

환경오염의 원인 중 다이옥신의 문제가 심각한 문제로 제기되고 있는 가운데 대규모 쓰레기 소각장 등 환경유해 시설에 대한 대책이 조급히 세워져야 할 시점이지만 실제 소규모 쓰레기 소각장에서는 이러한 대책이 전무한 실정이다.

일본에서 환경 정화재료를 플라스틱과 같은 유해한 쓰레기에 산화티탄 광촉매를 소량 첨가하여 소각 시 발생하는 유해 화합물을 흡착시켜 분해하는 시스템도 고안하였다. 첨가된 산화티탄을 비정질로 하여 활성이 없는 상태로 사용함으로써 플라스틱 재료의 사용 시에는 열화 될 염려가 없고, 소각 시에 결정화하여 분해 활성을 갖게 된다. 이러한 『자동 무독화 재료』의 실현 가능성이 활발히 연구되고 있으며, 향후 기업의 참여를 통해 응용 연구가 추진될 전망이다.

4. 결론

광촉매 소재 분야에 관심과 매력을 갖고 연구개발하고 있는 기업들은 현재 일본 내에서만 1000개 회사를 상회하고 있으며, 국내에서도 점차 그 수가 증가되리라 기대된다. 그렇게 될 경우, 진정한 광촉매 응용 제품이 아니라 단지 이미지 효과만을 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 표준 평가법을 확립하고, 대중화시의 인간에 대한, 환경에 대한, 보다 더 확실한 안전성 확인 여부를 가름할 수 있는 공식적인 기준을 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 준비 작업에 그 박차를 가하고 있기도 하다.

인간이 존재하는 한, 또 영원히 존속하기 위해서는 향후 모든 산업 활동과 그를 위한 기초 연구 분야가 ECOISM에 기초한 환경친화적인 관점에서 고려되어야 할 것이며, 이를 위한 가장 적절하고도 그 미래가 기대되는 소재, "TiO₂-광촉매!", 본인 등은 이 분야에 종사하기 시작하면서, 그 어떤 사명감마저도 느끼고 있는 심정인 바, 앞으로도 보다 더 조심스럽게 그러면서도 신중하게 접근해 갈 것을 다짐해 본다.

참고 문헌

- [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リカ球狀の開発", 日本資源素材學會, Vol. 115, p. 107, 1999.
- [2] Fujishima, A., Honda, K. : Nature, 238, 37, 1972.
- [3] Hashimoto, K., Kawai, T., Sakata, T. : J. Phys. Chem., Vol. 88, p. 4083, 1984.
- [4] O' Regan, B., Gratzel, M. : Nature, Vol. 353, p. 737, 1991.
- [5] Ollis, D. F., Pelizzetti E., Serpone, N. : Environ. Sci. Technol., Vol. 25, p. 1523, 1991.
- [6] Tunesi, S., Anderson, M. A. : J. Phys. Chem., Vol. 95, p. 3399, 1991.
- [7] Uchida, H., Itoh, S., Yoneyama, H. : Chem. Lett., 1995, 1993.
- [8] D' Oliveira, J.-C., Guillard, C., Maillard, C., Pichat, P. : J. Environ. Sci. Health. Vol. A28(4), p. 941, 1993.
- [9] Izumi, I., Fan, Bard, A.J. : J. Phys. Chem., Vol. 85, p. 218, 1981.
- [10] 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也 : 光クリン革命, シ-エムシ-, 1997.
- [11] 橋本和仁, 藤嶋昭ら : セラミックス, Vol. 31,

p. 815, 1996.

[12] Watanabe, T., Kitamura, A., Kojima, E., Nakayama, C., Hashimoto, K., Fujishima, A. : In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Ollis D. E., Al-Ekabi, H., Eds., Elsevier, New York, p. 747, 1993.

[13] Matsubara, H., Takada, M., Koyama, S., Hashimoto, K., Fujishima, : Chem. Left., p. 767, 1995.

[14] Negishi, N., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A. : Chem. Left., p. 841, 1995.

[15] Heller, A. : Acc. Chem. Res., Vol. 28, p. 503, 1995.

[16] Sitkiewitz, S., Heller, A. : New J. Chem., Vol. 20, p. 233, 1996.

[17] Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A. : J. Photochem. Photobiol. A : Chem., Vol. 106, p. 51, 1997.

[18] Ohko, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A. : J. Phys. Chem., B, Vol. 101, p. 8057, 1997.

[19] Sawunyama, P., Jiang, L., Fujishima, A., Hashimoto, K. : J. Phys. Chem., B, Vol. 101, p. 11000, 1997.

[20] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Watanabe, T. : Nature, Vol. 388, p. 431, 1997.

[21] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Watanabe, T. : Adv. Mater., Vol. 10, p. 135, 1998.

[22] Ishibashi, K., Nosaka, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A. : J. Phys. Chem., B, Vol. 102, p. 2117, 1998.

[23] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. : Chem. Rev., Vol. 95, p. 69, 1995.

[24] Salama, S. B., Natarajan, C., Nogami, G., Kennedy, J. H. J. Electrochem. Soc., Vol. 142, p. 806, 1995.

[25] 橋本和仁, 石橋賢一, 藤嶋昭 : レーザ-研究, Vol. 25, 405, 1997.

[26] 渡部俊也 : セラミックス, Vol. 31, p. 837, 1996.

[27] 藤嶋昭 : 光技術コンタクト, Vol. 35(11), p. 626, 1997.

저자약력



성명 : 이 상훈

◆ 학력

- 1982년 한양대 무기재료공학과 공학사
- 1986년 한양대 대학원 무기재료공학과 공학석사
- 1995년 한양대 대학원 무기재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1989년 ~ 1990년 일본통상산업성 공업기술원 구주 공업기술연구소 객원연구원
- 1992년 ~ 1992년 SWEDEN SALA기술연구소 객원연구원
- 1998년 ~ 1998년 일본과학기술청 STA fellow-researcher
- 1986년 ~ 2005년 대한광업진흥공사 기술연구소 Project manager
- 2001년 ~ 2005년 한양대 공학대학원 겸임교수
- 현재 한양대 공학대학원 환경공학과 교수