광촉매의 원리, 종류, 특성(성능) 및 개발현황

최 원 용 | 포항공과대학교 환경공학부 부교수
E-Mail : wchoi@postech.ac.kr
이 재 상 | 포항공과대학교 환경공학부 연구원
E-Mail : lee39@postech.ac.kr

1. 머리말

광촉매에 관한 연구는 1970년 초반 태양에너지를 이용하여 화학연료를 합성(특히, 물의 광분해에 의한 수소 제조)하려는 목적으로 시작되었으며, 그 후 에너지 전환 뿐 아니라 다양한 난분해성 환경오염 물질의 분해, 광촉매의 기능성(초친수성, 자정, 항균 기능)에 착안된 코팅 소재로서의 적용 등으로 그 연구 분야가 확대, 심층되어 발전해 왔다. 특히, 환경정화용으로서의 TiO_2 광촉매에 관한 연구는 1990년대에 적용가능성 타진의 측면에서 진행되었다면, 최근의 기술개발은 보다 효율을 높이기 위한 실용화 단계에서의 접근이 이루어지고 있으며, 그 실효의 근거로서 실제 VOC 및 NO_x를 제거 대상으로 하는 대기정화 부분에서는 상업적으로 판매 가능한 제품들이 시판되고 있다. 또한 광촉매 응용제품은 항균성 혹은 초친수성을 갖는 코팅소재로서의 기능을 주 대상으로 하고 있으며, 의료용품, 주방 및 주거 용품, 각종 건자재, 건축물, 자동차 용품, 의류 등은 일일이 열거하기 어려울 정도의 구체적인 적용 사례라 할 수 있다.

1999년 미쯔비시 종합연구소는 2005년 광촉매 시장 규모를 1조엔이라고 예측하였으며, 그로부터 5년이 지난 2004년 일본의 광촉매 관련 제품 시장의 규모는 500억엔 수준으로, 특히 수처리보다는 대기정화와 관련하여 방오나 탈취 살균 등의 분야를 중심으로 그 시장 규모가 커지고 있다. 반면, 국내에서는 소규모 기업들이 후발 주자로서 광촉매 관련 산업에 뛰어들고 있으나 그 투자 규모와 개발 성과가 미미하여, 향후 시장 성장에 따른 일본 기업의 국내 진출에 위협을 받고 있는 실정이다. 본고에서는 대기정화기술로서의 광촉매의 원리와 특성 그리고 개발현황을 간단히 개관하고자 한다.

2. 대기정화기술로서의 TiO_2 광촉매

2.1 TiO_2 광촉매의 원리 및 특성

반도체의 에너지 띠중 전자에 의해 완전히 점유된 가장 높은 에너지의 band를 공유띠(valence band, VB), 전자에 의해 점유되지 않은 가장 낮은 에너지의 band를 전도띠(conduction band, CB)라고 한다. 이러한 VB와 CB의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 공유띠 가장자리(valence band edge, E_{vb})와 전도띠 가장자리(conduction band edge, E_{cb})라고 부르며 이들의 차이(E_{cb}-E_{vb})가 띠간격 에너지, E_g에 해당한다. 광촉매 반응은 이러한 반도체의 띠간격(band gap, E_g) 에너지에 해당하는 광자의 흡수에 따른 전하쌍의 생성과 뒤이어 일어나는 계면에서의 전자전달에

기초하므로 원론적으로 모든 반도체 물질이 광촉매로 사용될 수 있다. 그러나 실제적으로 광촉매로 효용성이 있는 반도체는 VB(valence band)와 CB(conduction band)의 위치, 화학적 안정성, 비용의 저렴성 등을 고려하여 그 종류가 제한되며 그 중 TiO_2가 광촉매로 가장 널리 쓰이고 있다. TiO_2 광촉매는 특히 난분해성 오염물질의 분해반응에 있어서 그 성능을 인정받아 환경정화용 촉매로서 각광을 받고 있는데, 이는 주로 TiO_2상에서 형성되는 VB 정공이나 활성산소종(O_2^- 혹은 OH 라디칼)의 강력한 산화력에 근거한다. 즉, 정공과 난분해성 오염물과의 직접 반응(reaction 2)과 OH 라디칼의 생성을 통한 간접적 반응(reaction 3-5)에 의해 TiO_2상에서의 오염물의 산화반응이 진행된다.

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow h_{vb}^+ + e_{cb}^- \quad (1)$$

$$Substrate + h_{vb}^+ \rightarrow Oxidized\ substrate \quad (2)$$

$$Ti\text{-}OH + h_{vb}^+ \rightarrow Ti\text{-}OH^+ \quad (3)$$

$$H_2O + h_{vb}^+ \rightarrow OH\bullet + H^+ \quad (4)$$

$$Substrate + OH\bullet \rightarrow Oxidized\ substrate \quad (5)$$

$$O_2 + e_{cb}^- \rightarrow O_2\bullet^- \quad (6)$$

OH 라디칼 생성은 TiO_2 광촉매 산화력의 핵심으로 많은 광촉매 산화반응이 정공과의 직접적인 반응보다는 OH 라디칼과의 반응에 의해 개시된다. 특히, 이런 이유에서 TiO_2 광촉매 기술은 O_3/H_2O_2 혹은 O_3/UV, H_2O_2/UV, Fe^{2+}/H_2O_2와 함께, OH 라디칼을 이용한 환경정화기술을 통칭하는 AOP(Advanced Oxidation Process)의 대표적 공정형태라 할 수 있다. OH 라디칼의 산화력은 $E^0(OH^-/OH\bullet)$ = 1.9 V(vs NHE)이므로, OH 생성반응은 광촉매 VB 위치가 이보다 양의 값을 가져야 열역학적으로 가능하며, 따라서 Si, SiC와 같이 VB 위치가 1.9 V에 대해 작은 값을 갖는 경우 OH 생성이 일어나지 않는다. 한편, 정공에 의한 산화반응은 CB 전자의 효율적 제거가 동반되어야만 가능하며, 대부분의 광촉매 반응들에 있어서 O_2가 "전자받개 (electron acceptor)"의 역할을 수행한다(reaction 6). 일반적으로 TiO_2 광촉매 계면상에서 정공의 전달반응 보다는 전자의 전달반응이 훨씬 느린 율속단계이므로, VB 정공의 전위가 특정한 물질을 산화시키기에 충분한 양(positive)의 값을 가진다 하더라도 CB 전자의 전위가 O_2의 환원전위와 맞지 않으면 전체 산화반응은 진행되지 않는다. O_2의 환원전위는 $E^0(O_2/O_2\bullet^-)$ = -0.33 V(vs NHE)이고 TiO_2 CB의 가장자리 위치보다 약간 양의 값을 가지므로 reaction 6이 열역학적으로 허용된다. 요약하면, 특정 반도체 물질이 환경정화용 광촉매로 유용하기 위해서는 정공에 의한 직접산화나, OH 라디칼 생성을 통한 간접산화 반응, 그리고 O_2에 의한 전자의 제거 반응 등이 모두 열역학적으로 허용되어야 하며 TiO_2는 이러한 조건들을 만족시킨다.

VB와 CB 에너지 준위의 위치적 적합성 뿐 아니라 TiO_2가 광촉매로 널리 쓰이는 또 하나의 대표적 이유는 화학적 안정성을 들 수 있다. TiO_2는 강산, 강알카리 조건에서 매우 안정하며 빛이 조사되는 조건 하에서 전하쌍이 고체격자 이온들과 직접 반응하여 반도체 물질 자체를 분해시키는 광부식 현상(photocorrosion)이 거의 없다. 반면, 대표적 광촉매 물질인 CdS, ZnO, 혹은 Fe_2O_3는 광반응 도중 격자이온들의 용액으로의 이탈(dissolution)이 관찰되므로 환경정화용 촉매로서의 적용에 상당한 제약이 따른다. 이러한 화학적 안정성과 함께 TiO_2는 독성이 없고 식료품이나 의약품에 흰색을 착색시킬 필요가 있을 경우 첨가되기도 하므로, 환경정화용 촉매로 사용하기에 매우 안전한 물질이다. 또한 경제적 타산성 측면에서 TiO_2는 공업적으로 이미 대량생산되고 있는 물질로 가격이 매우 싸고 구하기

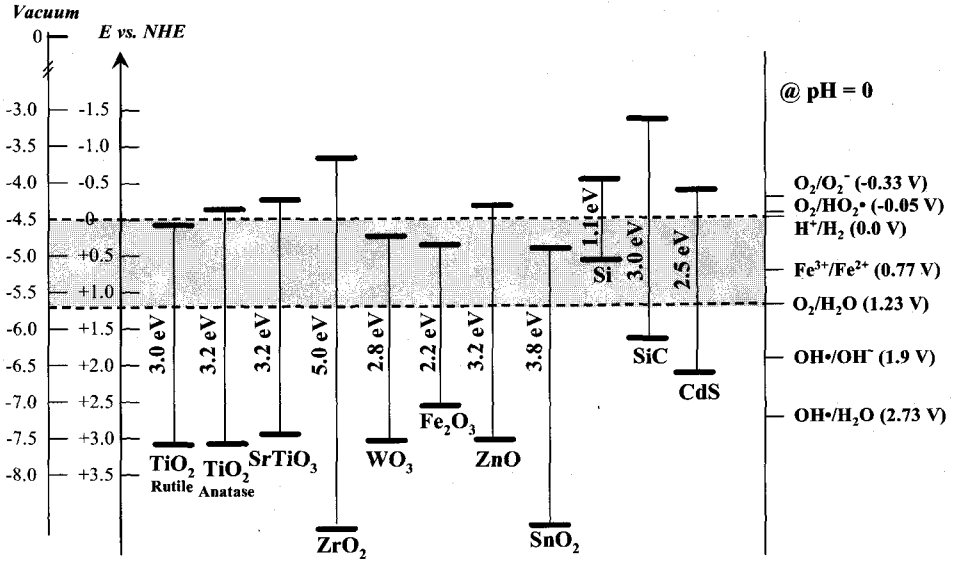


그림 1. 여러가지 반도체들의 CB/VB 가장자리 위치(pH 0일때)와 주요 산화환원 전위들의 비교

쉬우며 실험실에서도 졸-겔법에 의해 간단히 합성될 수 있다.

2.2 TiO_2 광촉매의 성능

TiO_2 광촉매는 여러 종류의 상용화된 제품이 구입 가능하며, 특별히 광촉매용으로 많이 쓰이는 제품에는 Degussa P25, Hombikat UV 100, Aldrich Anatase, Millenium PC 100, Ishihara ST-01 등이 있다. 대부분 anatase 상이 주종을 이루고 Degussa P25의 경우 anatase와 rutile 상이 8:2 정도로 혼합되어 있다. 앞서 언급했듯이, 효과적인 TiO_2 광촉매의 오염물질 분해능은 주로 표면에서 생성된 OH 라디칼의 산화력에 기인한다. 실제 OH 라디칼의 산화력은 매우 강력하여, H_2O_2, Cl_2, 혹은 O_3과 같은 기존에 사용되어 오던 산화제에 비해 효율적인 산화능을 갖고 있다. 특히, OH 라디칼은 오염물질과 반응 후 H_2O로 전환되므로, Cl_2을 사용했을 경우 나타날 수 있는 TMHs(Trihalomethanes), 혹은 O_3을 해양수에 적용했을 경우 형성될 수 있는 bromate와 같은 2차 오염물질이 생성되지 않는 가장 환경친화적인 산화제라 할 수 있다. 사실 OH 라디칼은 자연의 산화제이며, 대부분의 대기정화 작용은 OH 라디칼에 의해 수행되어진다. 대기 중에 미량 존재하는 O_3이 태양광에 의해 분해되면 활성화된 O 원자를 생성하고 이것이 즉시 수증기와 반응하여 OH 라디칼을 만드는 것이다. 이렇게 생성된 OH 라디칼의 대기 중 평균 농도는 10^6 radicals /cm^3 정도로 추정된다. 이런 맥락에서 보면, 자연의 광화학적 자정작용과 TiO_2 광촉매의 오염정화 메커니즘은 태양광 에너지를 OH 라디칼의 산화력으로 전환시켜 수행된다는 점에서 매우 유사하다. 광촉매 반응 이외에도 OH 라디칼은 다양한 물리화학적 방법(예: 펜톤 반응, 오존 분해, H_2O_2 광분해, 플

표 1. 유기화합물질과 OH 라디칼과의 2차 반응 속도상수 비교

Organic Compounds, M	$k_{M,OH}$ (10^9 $M^{-1}s^{-1}$)
Benzene	7.8
Toluene	6.8
Tricholoethylene	4.0
Tertrachloroethylene	2.3
Vinyl Chloride	7.1
Pyridine	3.8
n-Butanol	4.6

라즈마, 전자빔, 초음파 등)에 의하여 생성될 수 있으며 효율적인 OH 라디칼 생성법은 곧 유용한 환경정화기술로 응용될 수 있다. 특히, 광촉매 공정은 빛만 있으면 상온상압의 온건한 조건 하에서 OH 라디칼을 생성시켜 분해반응을 유도한다는 점이 실용적 환경정화기술로서의 커다란 장점이다. 몇 가지 예외적인 경우를 제외하고는 거의 모든 유기물질들이 OH 라디칼과의 반응에 의해서 분해될 수 있다(표 1).

OH 라디칼과 유기화합물과의 반응속도상수는 많은 경우 diffusion-limited 값(~10^9 $M^{-1}s^{-1}$)에 가까우며 반응결과 carbon-centered radical(C)을 생성한다. 이들은 생성 즉시 O_2와 결합하여 peroxyl radical을 만들고 뒤따르는 연쇄적인 라디칼 반응들의 결과 최종적으로 유기물을 CO_2로 전환시킨다. 그러나 광촉매 반응은 OH 라디칼에 의해서만 수행되는 것은 아니고 다른 여러가지 산소 라디칼 종들이 관여하여 전체적인 메커니즘은 매우 복잡하다. 또한 대부분의 광촉매 반응은 O_2가 존재하지 않는 조건에서는 속도가 매우 느리거나 거의 진행하지 않는데, 이는 CB 전자를 효율적으로 제거하는 전자 받개가 없으면 대부분의 전자-정공쌍이 재결합되기 때문이다. O_2는 또한 유기물을 산화시키는데 있어서 필수적인 반응물질이므로 O_2가 없이는 완전 산화반응이 일어날 수 없다. 유기물의 탄소를 CO_2로 전환시키기 위해서는 탄소원자 1몰 당 산소분자 1몰의 공급원이 필요하며 이들 산소는 H_2O가 아니라 O_2로부터 공급된다. 즉, 광촉매를 이용한 오염물질 분해반응은 본질적으로 광에너지를 이용하여 유기물탄소를 공기 중의 산소와 결합시키는 연소반응인 것이다.

2.3 광촉매의 개발현황

2.3.1 금속담지 광촉매

TiO_2 광촉매의 효율을 증진시키기 위한 방안의 하나로 금속 담지를 통한 광촉매의 개질을 얘기할 수 있다. TiO_2상에 전자에 대한 친화성이 높은 백금 계열의 금속(Au, Ag, Pt, Pd)의 담지는 CB 전자의 효과적 trap을 통해, 광조사시 형성되는 CB 전자와 VB 정공간의 재결합속도를 느리게 하고, CB 전자의 계면 전달을 촉진하여 TiO_2상에서의 다양한 산화, 환원반응을 원활하게 촉진할 수 있다.

특히, 우수한 촉매물질로 알려진 Pt를 담지시킨 TiO_2 광촉매의 경우 다양한 오염물질에 대해 탁월

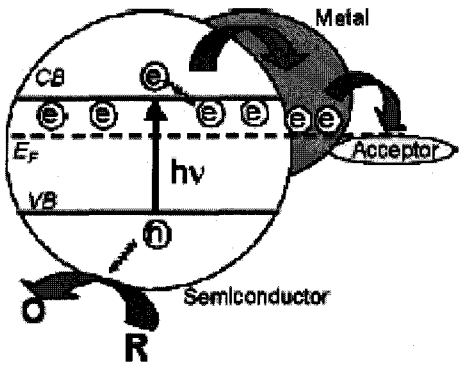


그림 2. Noble Metal 담지를 통한 광촉매 개질

한 분해효능을 나타냈으며, 광촉매 반응시 전자와 정공의 재결합속도를 방해함으로써 얻어지는 효과 뿐 아니라 열촉매로서의 Pt의 작용을 통해, 암모니아의 기체 질소로의 전환반응이나 CO의 산화반응에 매우 유용한 것으로 알려져 있다. 반면, Pt/TiO_2 광촉매를 TCE(trichloroethylene)의 분해에 적용한 경우, 오히려 광활성을 저하시키는 경우도 보고되어 왔으며, 이는 실험조건과 분해대상에 따라 다르게 발현되는 Pt의 역할의 복잡성에 기인한다.

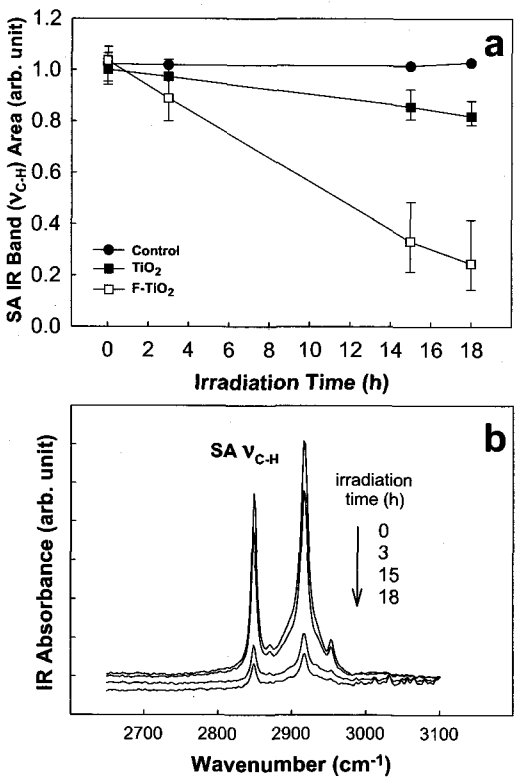


그림 3. (a) TiO_2와 $F-TiO_2$상에서의 Stearic Acid(SA)의 원격 광촉매 산화(remote photocatalytic oxidation) 분해 비교. 본 실험에서 TiO_2 표면과 SA가 코팅된 유리표면은 30 μm 떨어져 있다. (b) $F-TiO_2$상에서의 SA 원격 광분해시 시간에 따른 SA의 C-H stretching band의 감소추이

2.3.2. 불소화 광촉매 (Fluorinated TiO_2)

비교적 낮은 pH 영역에서 F-를 첨가하게 되면, TiO_2 표면의 OH group과 빠른 ligand exchange 반응(reaction 7)이 일어남으로써, TiO_2 표면의 불소화가 이루어진다.

$$Ti-OH + F^- \leftrightarrow Ti-F + OH^- \quad (7)$$

일반적으로 TiO_2 표면이 F로 치환되었을 경우, 열역학적으로 정공과 표면 F group과의 직접 반응이 불가능하므로, reaction 8에 의해 자유 OH 라디칼의 형성이 촉진되는 것으로 알려져 있다.

$$Ti-F + H_2O + h_{vb}^+ \rightarrow Ti-F + OH\bullet_{free} + H^+ \quad (8)$$

따라서 표면이 불소화된 $F-TiO_2$ 광촉매의 경우, 표면 OH 라디칼 혹은 직접적인 정공과의 반응에 의해 진행되는 오염물질의 분해 속도를 저해하는 반면, phenol, 4-chlorophenol, TMA(tetramethylammonium), AO7 dye와 같이 자유 OH 라디칼과의 반응에 의해 효과적으로 분해되는 오염물질의 제거를 촉진시키게 된다.

$F-TiO_2$상에서의 자유 OH 라디칼의 효과적 생성은 특히, 대기정화와 관련된 기상 반응에서의 $F-TiO_2$의 적용 전망을 밝게 한다. 그림 3에서 볼 수 있듯이, SA의 remote oxidation은 pure TiO_2에 비해 $F-TiO_2$에서 효과적으로 진행되었으며, 이는 앞서 언급했듯이 자유 OH 라디칼의 생성이 촉진됨으로써 이루어진 보다 높은 농도의 자유 OH 라디

칼의 확산에 기인한 것이다. 특히, F-TiO_2에 의한 SA의 remote oxidation은 반복 실험에 있어서도 안정적으로 그 분해능이 유지되었다.

2.3.3 표면전하 개질 광촉매

광촉매 반응에 있어서 오염물질의 광촉매 표면으로의 흡착은 전체 광촉매 산화, 환원반응의 효율을 결정할 정도로 중요한 요인이라 할 수 있다. 따라서, 광촉매 표면의 전하를 개질함으로써 반대 전하를 띤 오염물질의 접근성을 용이하게 하여, 광촉매에 의한 분해능을 증진시키려는 시도 또한 널리 적용되고 있는 광촉매 개선 방안중 하나이다. 특히, silica나 nafion polymer 혹은 boehminte 등을 TiO_2 표면에 도입함으로써 이러한 표면 전하의 개질을 달성할 수 있다. Silica와 nafion을 TiO_2에 적용하였을 경우, 대부분의 pH 영역에서 TiO_2 표면은 anionic charge를 띠게 되며, 따라서 cationic pollutant의 분해를 촉진하게 된다. 반면, boehmite와 같은 phase를 TiO_2 표면에 도입하는 경우, 그림 4에서 볼 수 있듯이 pure TiO_2에 비해 상대적으로 넓은 pH 영역에서 cationic charge를 띠게 된다.

따라서, boehmite/TiO_2의 경우 음전하를 띤 bromate(BrO_3^-)의 광촉매 환원 반응에 의한 제거에 있어서 향상된 분해능을 나타내었다.

2.3.4 가시광 광촉매

개질되지 않은 순수 TiO_2 광촉매의 가장 큰 약점은 3.2 eV 이상의 광자에너지, 즉 380 nm 이하 영역의 빛에너지 하에서만 거동한다는 것이며, 이는 바로 가시광 활성이 없다는 것이다. 이런 순수 TiO_2의 약점을 극복하고자 다양한 시도가 진행되었는데, 보다 작은 띠간격을 갖는 다른 광촉매와의 coupling, TiO_2 광촉매 격자내로 Cr, Fe, V 혹은 S, N, C과 같은 이온의 doping, 그리고 가시광을 흡수할 수 있는 광감응제의 도입 등이 그러한 예라 할 수 있다.

그림 5는 광감응제로서 Ru-complex를 TiO_2 표면에 도입하였을 경우, 가시광 영역의 흡수 파장이 형성됨을 보여주며, 그림 6는 이렇게 개질된 가시광 광촉매상에서의 CCl_4의 환원 메카니즘에 의한 분해 과정을 나타낸 것이다.

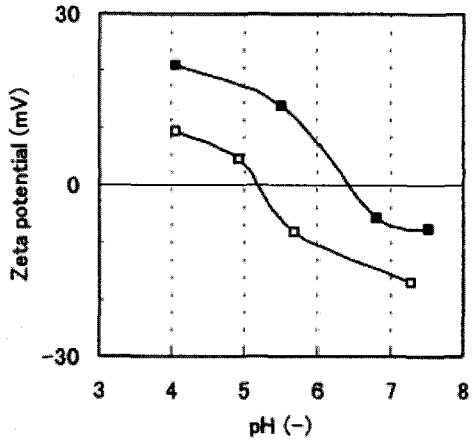


그림 4. boehmite/TiO_2(■)와 TiO_2(□)의 Zeta potential 비교

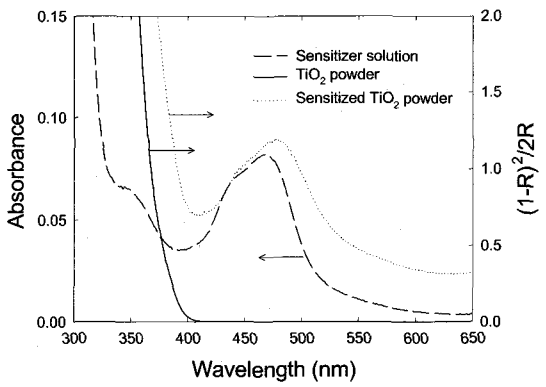


그림 5. 광감응제 도입에 의한 TiO_2의 가시광 흡수 영역 형성

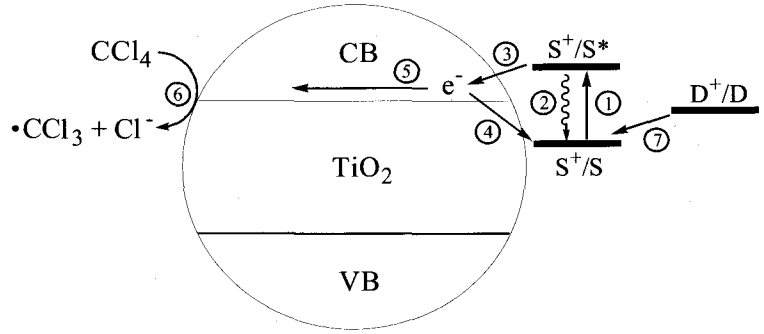


그림 6. 광감응제를 도입한 TiO_2상에서 가시광을 이용한 CCl_4 분해, ① 광감응제의 excitation ② excited 광감응제의 quenching ③ CB band로의 전자 전달 ④ 역전자 전달 ⑤ 격자내에서의 전자 이동 ⑥ CCl_4로의 전자 전달 ⑦ 광감응제 재생

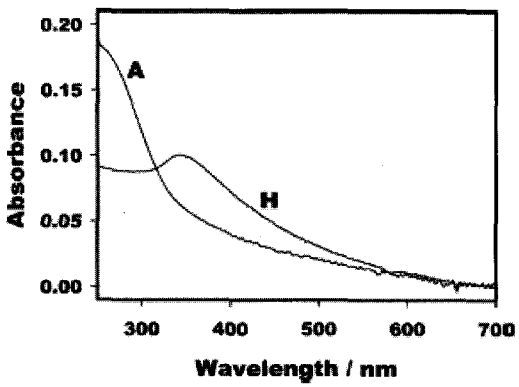


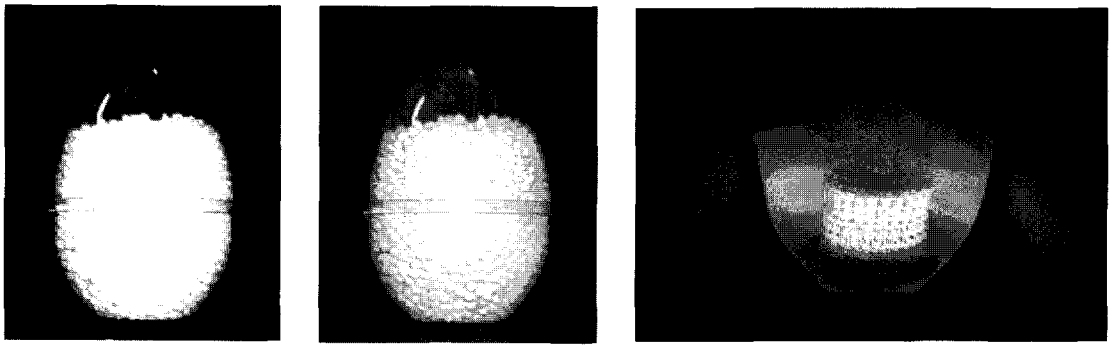
그림 7. 액상 N-doped TiO_2의 UV-vis 흡수 스펙트럼 (A) 실온에서 제조, (H) 고온에서 제조

Doping에 의한 가시광 광촉매에 관한 보고는 여러 건이 있지만, Ti-O-N계 가시광 광촉매는 그 개발 이후로 지금까지 커다란 주목을 받고 있다. Ti-O-N계 가시광 광촉매는 아세트알데히드 및 메틸렌블루에 대하여 가시광 분해 특성을 보여주는 것으로 알려져 있으며, 산화티탄 광촉매와는 달리 실내 형광등 하에서 표면친수 특성이 유지되며 특히, 여러가지 다양한 균에 대한 가시광 하에서의 항균 특성 또한 보고되고 있다.

2.4 대기정화기술로서의 광촉매

환경정화용 광촉매 응용 분야 중 상용화에서 접근해 있는 분야는 보다 많은 연구가 진행되었던 수처리 분야가 아니라 공기 정화 분야이다. 광촉매를 이용하여 분해할 수 있는 기상 오염물질들은 각종 방향족 화합물(벤젠, 톨루엔), 할로겐 화합물(클로로포름, 클로로메탄, 사염화탄소), 탄화수소, 질소 또는 황 함유 화합물, 악취물질, 담배연기 등 매우 다양하다.

다이킨 공업㈜가 개발 2003년 8월 발매한 [플레쉬스트리머 광크리엘] 공기청정기는 스트리머방전 기술과 광촉매 티탄아파타이트 필터를 동시에 사용함으로써 탈취, 제균 및 VOC 제거에 뛰어난 성능을 보여준다. 유한회사 KWK기술연구소에서는 산화티탄 발포입자와 가시광 및 자외선 LED를 광원으로 하는 공기청정기를 개발하여 시판하고 있다. 이 장치의 최대 특징은 광촉매 발포립을 향해 공기



(a) (b) (c)

그림 8. 산화티탄 발포입자 및 광촉매 공기청정기
(a) TiO_2 발포입자, (b) 가시광형 TiO_2 발포입자, (c) 고휘도 LED형 광촉매 공기정정기 (ABL01-01)

를 송풍하는 팬에 의해 오염된 공기가 원통 용기내에 들어오며 자외선 LED에 의해 활성화되어 부유하는 촉매발포립 사이를 통과함으로써 효율 좋게 악취를 제거하는 것이다. 또한 광촉매 발포립에 형광제 및 축광재를 섞은 광촉매 발포립을 혼합함으로써 색다른 분위기를 연출할 수 있는 장점이 있다.

3. 맺음말

광촉매는 자외선 영역의 빛에너지에 의해 활성화됨으로써, 다양한 반응 산소종(주로 OH 라디칼)을 형성할 수 있으며, 이를 이용하여 다양한 매체(대기, 수질, 토양)내의 유기, 무기 오염물질을 제거, 무해화시킬 수 있다. 최근 이미 획득된 광촉매의 기능적 특성을 보다 극대화하거나 혹은 광촉매 운용 공정에서의 난점을 개선하고자 다양한 개질 광촉매 기술이 개발되었으며, 앞서 언급되었던 금속 담지, 표면전화 개질, 불소화, 가시광 광촉매들이 그러한 실례라 할 수 있다. 특히, 이런 개질 기술로 개발된 광촉매의 경우, 그 효용성은 여러 문헌을 통해 입증되고 있으나 실제 적용된, 혹은 상용화된 실례는 드물다. 따라서 보다 효율성을 지닌 개질 기술의 개발과 함께 상용화를 위한 노력 또한 경주되어야 할 것이다.

- 참고문헌 -

1. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev., 95, 69 (1995).
2. 최원용, 반도체 광촉매의 원리와 특성, 촉매, 14(2), 25 (1998).
3. 최원용, TiO_2 광촉매 반응 연구, 한국공업화학회지, 14(8), 1011 (2003).
4. Ollis, D. F., Al-Ekabi, H., Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, eds. Elsevier, Amsterdam (1993).
5. Ashahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, Science, 293, 269 (2001).