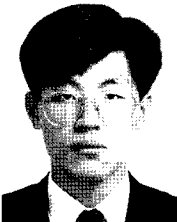


광촉매 고정화기술 연구동향



이 규 환

(KIMM 표면기술연구부)

- '84 - '88 한양대학교 재료공학과(학사)
- '89 - '91 한양대학교 재료공학과(석사)
- '91 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



장 도 연

(KIMM 표면기술연구부)

- '72 - '76 한양대학교 재료공학과(학사)
- '76 - '78 한양대학교 재료공학과(석사)
- '81 - 현재 한국기계연구원 책임연구원



정 용 수

(KIMM 표면기술연구부)

- '76 - '80 경북대학교 금속공학과(학사)
- '80 - '82 경북대학교 금속공학과(석사)
- '85 - '94 영국 UMIST공학대학 부·방식센터(박사)
- '92 - '93 영국 Salford대학 전자·전기과 연구조원
- '82 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서 론

TiO₂로 대표되는 광반도체 분말을 이용한 광촉매 반응은 광에너지를 화학에너지로 변환하는 획기적인 공정으로써 주목을 받으며 물의 완전한 분해와 유기합성 등으로의 이용이 검토되어왔다.

최근 지구의 환경이 심각하게 악화됨에 따라 청정하면서도 무한정한 에너지원인 태양광을 이용 가능하게 하는 "환경조화형 촉매로서의 광촉매"가 다시 주목을 받고 있다. 광촉매를 환경정화에 이용함으로써 지구 온난화의 원인이 되는 CO₂의 환원, NO_x, SO_x의 직접분해, 악취제거, 오염하천과 호수의 청정화가 고려되고 있고, 특히 광촉매에 의한 공기와 물의 정화는 큰 관심을 불러일으키고 있다.

광촉매 응용 제품의 시장 상황은 아직 활성화되지 못한 유년기의 상태이고, 기존의 다양한 제품군에 기능추가적 성격으로 사용되므로 체계적으로 조사한 시장 조사 보고서는 없다. 그러나 관련 저널의 기사중 시장 상황에 관하여 예측한 부분을 간추려 보면 다음과 같다.

- TOTO사는 초친수성 광촉매 기술 응용 분야의 시장이 향후 세계적으로 2조 5천억엔(미국 1조엔, 유럽, 일본, 아시아 각각 5천억엔)에 이를 것으로 예측하고 2001년까지 이 중 일본내 8%, 전세계 3%의 Market Share를 목표로 연간 천억엔의 매출을 기대한다.(Comline Chemicals & Materials 98/2/2)
- 광촉매 기술의 응용으로 VOC(Volatile Organic Compound : 휘발성 유기물)까지 정화

가능한 공기 정화기의 시장이 "Sick-House Syndrome"과 더불어 수조엔의 시장을 형성할 것으로 예상된다. (Comline Chemicals & Materials 98/9/3)

- Dai Nippon Toryo는 공기중의 NOx를 제거하는 광촉매를 첨가한 고기능, 고부가가치를 지닌 Paint를 개발하고 목표 매출을 10억엔 규모로 예상하고 있다. (Comline Chemicals & Materials 98/1/12)
- Nippon Soda는 Titanium Dioxide를 기초한 광촉매 사업에 투자한다. 이미 광촉매를 도포한 투명 PET film을 setup하고 오염제거, 탈취, 항균 등의 용도를 개발하여 3년내 50억엔, 5년내 100억엔의 sales목표를 설정하고 있다. (Comline Chemicals & Materials 97/10/10)

이러한 기사들을 종합해 보면, 2000년 초에는 수십조엔 규모의 시장이 될 것으로 기대되며, 앞으로도 지속적인 응용 분야가 개발될 것이 틀림없기 때문에 광촉매 시장은 계속적으로 증가할 것으로 예상된다.

이렇게 거대한 잠재적인 시장규모를 가지고 있는 광촉매의 환경정화로의 실용화에 있어서는 고활성을 갖는 촉매의 개발뿐 아니라 촉매가 사용하기에 적합한 형태를 갖도록 하는 것도 중요하다. 그러므로 보다 높은 활성을 지닌 광촉매를 제조하기 위해서는 그 활성의 발현, 반응기구 등에 대한 분자크기 영역에서의 해석이 요구되며, 촉매의 형태를 제어하기 위해서는 광촉매를 각종 담체의 표면에 고정시키는 기술의 확립이 필요하게 된다.

지금까지의 광촉매 연구는 주로 TiO_2 등 반도체 분말을 수용액에 분산시킨 현탁액을 이용하여 수행되어왔다. 광촉매 현탁액을 사용하는 것은 반응에 이용할 수 있는 촉매의 표면적이 크다는 점에서 효율적이고, TiO_2 현탁액을 채용한 pilot scale 수처리 장치도 개발된 것으로 보고되고 있다. 그러나 이러한 slurry reactor는 정화처

리 후 촉매를 반응기로부터 제거해야할 필요성이 있다. 정화처리의 후속공정으로 고상-액상의 분리단계가 필요하기 때문에 장치 전체의 설비비와 유지비가 추가되어야 한다. 그러므로 이와 같은 경제적인 결점을 해결하기 위해서는 촉매 분리단계를 없애고 촉매를 적합한 고체 지지체에 고정화시켜야 한다.

광촉매의 고정화는 공학적, 실용적인 관점에서 매우 중요한 것임에도 불구하고 최근까지 거의 대부분의 광촉매연구는 반응공정에 관한 것이 대부분이었다. 특히 고정화된 광촉매를 이용한 연구에 있어서도 고정화된 광촉매의 오염물 분해효율과 같은 광촉매효율에 대한 결과만 발표되었을 뿐 고정화된 광촉매의 비표면적, 기공도 및 화학적 안정성 등 재료적 특성과 밀착력 등 기계적인 특성 등 실용화와 직접적인 관련이 있는 특성에 관한 보고는 거의 없다.

그러므로 본고에서는 광촉매의 고정화에 관한 연구동향을 알아보고 앞으로 나아가야 할 연구 개발 방향을 제시하고자 하였다.

2. 배경

수처리를 예로 들면, 반도체 입자가 빛에 의해 활성화되어 수용액내에 존재하는 오염물질과 접촉하면 오염물을 이산화탄소, 염산 및 물과 같은 무해한 물질로 산화 분해시킨다. 근본적으로 이 반응은 광촉매 반도체의 해당 밴드갭 에너지 ($TiO_2=3.2eV$)이상의 에너지를 갖는 빛(예: TiO_2 에서는 자외선에 해당)을 흡수하면 반도체의 가전자대와 전도대에서 홀/전자쌍이 생성하는 것이다. 에너지화된 전자와 정공은 재결합되거나 에너지를 잃어버리기도 하며 표면에 흡착된 오염 물질을 donor 혹은 acceptor로 하여 산화환원반응이 일어나도록 할 수도 있다.

재결합이 되지 않은 전하운반자쌍은 반도체/액상 계면에서 고상측에서 생성된 전기장에 의해 분리되는데, 이 전기장으로 인해 반도체 표면

에서 빛이 조사되는 부분으로의 정공이동과 빛이 조사되지 않는 부분으로의 전자이동을 용이하게 한다. 반도체 표면에서 정공의 trapping에 의해 극히 반응성이 큰 라디칼(OH⁻ 등)이 형성되고 이것에 의해 오염물질이 분해된다는 것이 일반적으로 알려진 주요 반응단계이다. 용존 산소분자나 다른 전자 donor로부터 유도되어 반도체 표면에 산소가 흡착되어 환원이 되면서 전자를 소모하기 때문에 반응 전체에 있어서 전하의 균형은 유지된다.

아직도 불균일 광화학 반응시스템에 대한 메카니즘이 완전히 이해되지 않았지만, 이미 기술적으로는 응용 가능성을 나타내는 것들이 개발되고있다. 이들은 주로 광촉매 미립자를 수용액에 슬러리 형태로 분산시키거나 fixed bed, fluidized bed에 부착시킨 형태의 반응기들이다. 실험실적 수준의 연구로부터 얻어진 여러 연구에 의하면 슬러리 형태의 반응기가 고정화 촉매 반응기보다 효율이 더 높다. 그러나 엔지니어링 관점에서 슬러리형 반응기는 촉매의 재활용과 정화된 물을 방출하기 위해 정화 처리후 촉매입자를 유체로부터 분리해야하는 결점이 있다. 기존 제조된 광촉매 입자는 매우 작기(30-300nm 크기) 때문에 분리에 필요한 비용이 상당히 커지므로, 태양을 이용한 정화공정으로 에너지를 절약하는데는 부적절하다.

그러나 촉매가 고정화되면 필연적으로 반응에 이용될 표면적이 감소하고 물질이동에 제한성이 생기게된다. 게다가 촉매는 반응기 내부의 지지체에 부착이 되어야 하므로 기판이 자외선에 투명하지 않으면 반응기의 설계는 광학적인 제약도 받게된다. 그러므로 촉매가 고정화된 반응기는 슬러리형 반응기에 비해 반응효율이 낮아지는 단점이 발생한다.

3. 광촉매 고정화의 중요성

광촉매는 일반적으로 활성, 선택성, 안정성을

높이기 위해서 적당한 지지체에 고정화(immobilization)한다. 본고에서 고정화라고 하는 것은 이미 제조된 광촉매 분말을 binder와 함께 지지체에 부착시키거나 지지체 표면위에 직접 코팅을 하거나하여 성막화하는 모든 과정을 통틀어서 칭하는 것이다.^[1] 그림 1은 광촉매 입자 반도체와 클러스터 및 벌크 반도체의 에너지 준위의 구조를 나타낸 것이다. 입자가 매우 미분이 되어 양자화된 초미립자는 벌크 반도체의 밴드갭 에너지보다 큰 광에너지를 흡수해야 하므로 광촉매로써는 그 산화력과 환원력이 커지게 된다. 반대로 벌크의 반도체는 밴드갭 에너지가 상대적으로 작기 때문에 좀더 파장이 긴 빛에서도 활성을 띌 수 있으므로 실용적인 측면에서는 초미립자보다는 유리하다. 그러므로 광촉매를 고정화할 때에는 밴드갭 에너지의 측면에서 박막표면의 형상제어 등이 고려되어야 할 것이다.

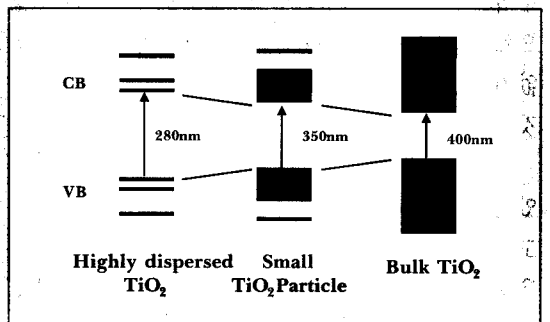


그림 1. 벌크반도체와 미립자 반도체의 에너지 밴드 구조

또 고정화촉매를 이용하면 표면활성 사이트의 구조와 배위상태에 관한 관찰 및 반응의 in-situ 관찰에 의한 반응중간체의 검출과 그 dynamics에 관한 정보를 얻기 쉽다고 하는 이점이 있다.

고정화된 TiO₂ 광촉매에 요구되는 물성^[2]은 전하분리효율이 높아야 한다는 것 이외에도

- ① 광을 흡수할 수 있는 적당한 두께를 가질 것
- ② 충분히 경도를 가질 것
- ③ 기판에 대한 밀착성이 높은 것
- ④ 가능하면 투명할 것

등이 있다.

또한, 일반적으로 광촉매 TiO_2 에 대한 우수한 지지체는 다음과 같은 요구사항을 만족해야 한다.

- ① UV광에 투명할 것
- ② 광촉매의 활성저하없이 표면에서 TiO_2 입자와 강한 화학적, 물리적 본딩을 이룰 것
- ③ 높은 비표면적을 제공할 것
- ④ 분해대상인 유기화합물에 대한 우수한 흡착능을 가질 것
- ⑤ 궁극적으로 액체-고체상 분리를 쉽게할 수 있는 물리적인 형상을 가질 것
- ⑥ 물질이동과정이 용이한 반응기의 설계가 가능하도록 할 것
- ⑦ 화학적으로 불활성일 것

촉매의 지지체로서는 이미 여러 가지가 제안되어 있는데 이들 대부분은 원재료가 SiO_2 이다. 즉, 유리판, 모래, 실리카겔, 석영 광섬유, 유리광섬유(메쉬, 섬유, 천 형태), 유리구슬과 미세 다공성 멤브레인들이다. 한편 알루미늄이나 제올라이트 및 스테인레스 스틸, 산화철과 폴리에틸렌 필름 등도 지지체로서 제안되고있다.

코팅의 관점에서 이상적인 경우는 다음의 두 가지 조건에 의해 주어진다.^[3]

- ① 촉매/지지체간의 우수한 접착력
- ② 부착과정에서 촉매활성의 감소가 없을 것

첫째의 조건은 필수적이다. 왜냐하면 지지체-촉매간의 접합은 반응기내의 환경에서 입자와 입자, 입자와 유체간의 기계적인 상호작용에서 유래하는 응력과 변형을 견뎌야 지지체로부터 촉매 입자의 탈락이나 분쇄되는 것을 피할 수 있다.

촉매활성은 확실히 그리고 매우 중요한 것이지만 다음과 같은 여러 요인에 의해 영향을 받는다.

- 지지체와의 화학적 결합이나 필름화로 인한 TiO_2 의 에너지 밴드 구조의 변화
- 촉매의 결정구조의 변화(열처리 과정 등에서 유래)
- 촉매 입자간의 뭉침이나 지지체와의 결합에 의한 촉매의 활성표면적의 감소

- 광조사가 불가능한 지지체의 오목한 부위로 촉매 입자의 트랩핑

어떤 적당한 지지체위에 TiO_2 를 고정하기 위하여 크게 두가지 방향의 연구가 수행되고 있다. 하나는 이미 제조된 촉매 분말(Previously Made Titania Powder)을 고정화하는 방법이고, 다른 방법은 직접 촉매를 지지체상에서 합성, 코팅하는 방법이다.

4. TiO_2 촉매 분말 고정법

촉매 코팅층을 얻는데 이미 만들어진 촉매 분말을 사용하는 방법은 촉매 코팅층을 얻는데 가장 용이한 출발점인 듯하다. 이 방법의 기본적인 공정은 다음과 같다.

- ① TiO_2 의 수용성 현탁액과 지지체의 혼합 (통상적으로 나노~마이크로사이즈의 분말 형태)
- ② 고체와 유체의 분리(여과, 증발 기타 분리법)
- ③ 부착된 촉매 건조
- ④ 미부착 촉매 제거
- ⑤ 건조
- ⑥ Calcining

위의 접근법에 대한 여러 가지 방법이 연구되어 왔는데, 주요기술은 다음과 같다.

4.1 지지체 담지법

알콜, 수용액 및 알콕사이드의 용액 등에서 TiO_2 를 분산시킨 뒤, 지지체를 이 현탁액에 침적하여 담지한 다음, 건조 및 소성을 하면 TiO_2 입자가 담지된 지지체가 제조된다. 이 방법은 지지체가 섬유상 조직을 가지고 있거나 종이 및 다공성을 띤 지지체에 적용하는 가장 간단한 방법이지만 밀착력이 매우 불량하여 입자의 탈락과 박리가 쉬운 결점이 있다.

입자와 지지체간의 결합기구는 명확히 밝혀진 것은 없으나, 현탁 용액내에서 분산된 입자사이

의 정전기적 작용이나 어떤 종류의 화학적 결합도 동시에 일어날 수 있을 것이다. Shffert와 Metzger^[4] 등은 섬유(fiber)와 루타일 입자간의 aggregate 사이에는 Van der waals힘이 관련되어 있고, 섬유들 사이에서는 정전기적 힘이 지배적으로 작용되고 있어 각각의 입자들이 서로 부착되어 있다는 것을 관찰하였다.

4.2 바인더법

분말상 TiO₂를 바인더와 혼합하여 지지체에도포하는 방법이다. 바인더는 무기바인더와 유기바인더가 있다. 무기바인더는 주로 Si가 원재료인 것이 사용되고 있다. 이것은 광촉매의 지지체가 Si를 원재료로 하는 유리나 석영 등의 형태이기 때문에 지지체와 바인더간의 화학적 결합력이 높을 것으로 생각되기 때문이다.

무기계 바인더법의 일례로 Silane Couplig(SC) method는 해양에서의 기름유출사고 처리를 대비한 것으로 triethoxysilane(TES)를 기존의 TiO₂ 촉매와 borosilicate 혹은 aluminosilicate 유리 중공(中空) 구슬의 바인더로 이용한 것이 있다. Silane은 촉매나 지지체 표면에서 수산화그룹(hydroxide group)과 반응하여 결합다리를 형성한다.

유기바인더를 이용할 경우에는 좀더 신중하여야 한다. 왜냐하면 TiO₂에 의해 유기바인더 자체가 광분해 되기 때문이다. 그러나 PTFE 수지의 경우 광분해에 매우 강하기 때문에 적당한 분산제와 함께 PTFE 수지에 TiO₂분말을 분산하여 현탁액으로 도포한 뒤, baking을 한다.

광촉매를 고정화하는데 제안된 바인더는 매우 많지만 실용화를 위해서는 다음과 같은 특성을 가지고 있어야 한다.

- ① 광촉매 작용에 대한 안정성
- ② 광촉매 입자의 강고한 보지
- ③ 광촉매 입자 표면의 최대한 노출
- ④ 큰 비표면적을 주는 구조
- ⑤ 내수성, 내후성 등

- ⑥ 무해, 무독성
- ⑦ 건재 등 기판소재의 원래성능 유지
- ⑧ 표면에 관계되는 다양한 의장성 확보

위의 ②, ③은 상호 모순하는 조건이지만 양립시키지 않으면 안된다. 즉, 광촉매를 지지체에 강력하게 부착시키기 위해서는 바인더와 입자간의 접촉면적이 커야 하지만, 반응면적이 작아져서 광촉매 작용이 감소하며, 극단적으로는 바인더에 의해 광촉매 표면이 완전히 덮혀서 광활성을 잃어버리게 된다. 빛이 비치는 기하학적인 표면적은 한정되어있기 때문에 오염물질의 분해, 제거 등의 반응속도를 높이기 위해서는 다공질화하거나 표면조도를 크게하는 것도 중요하다. 실외의 환경중에서 사용할 때에는 ⑤, ⑥에 관해서도 고려하지 않으면 안된다. ⑦, ⑧은 건재 등의 실용재료에 복합화시키는 경우에 필수요건이다.

4.3 전기영동법^[5]

전기영동법의 원리를 이용하여 TiO₂ 분산액으로부터 nano-colloidal TiO₂의 다공성 박막을 얻는 방법이다. 이방법은 TiO₂/메탄올 현탁액(1%)에서 Ti, Ti-4V-6Al 합금판이나 SUS, 주석코팅된 유리 등 도전성이 있는 지지체를 음극으로 하여 -10~-30V의 전압을 인가하여 입자를 지지체에 코팅한 후, 열처리를 하여 지지체와의 밀착력을 향상시키는 것이다. 전기영동법에 의해 얻어진 코팅층은 나노크기의 다공성이기 때문에 고효성 및 고비표면적을 가지고 있고, 특히 인가전압과 인가시간을 조절함으로써 촉매층의 두께를 자유롭게 조절할 수 있고, 그 시간은 수초단 위이기 때문에 상업화가 용이한 방법으로 주목을 받고 있다. 표 1은 여러 지지체상에 전기영동법과 담지법(spray coating)으로 코팅을 하여 그 부착량을 비교한 것이다. 표에서 나타나듯이 스프레이 코팅법은 코팅과 건조를 10회 적용한 것인데 비하여 전기영동법은 코팅시간이 불과 15초인 것이 주목할 점이다.

표 1. 전기영동법과 spin coating의 부착량 비교

Substrate	Mean TiO ₂ loading (mg/cm ² ± 0.12)	
	Electrophoretic Coating (25V, 15s)	Spray Coating (Coats × 10)
Ti	1.5	
Ti-6V-4Al	1.6	3.0
SUS	1.7	2.9
Tin oxide coated glass	1.2	

4.4 초임계 유체 코팅법^[6]

초임계 유체를 이용한 박막 증착법의 원리는 초임계 유체가 노즐을 통해 초음파 제트로 분사될 때, 순간적인 유체 팽창으로 용질이 석출되는 것을 응용한 것이다. 무기물 박막도 금속산화물(SiO₂, Al₂O₃)을 고온(약 450°C) 고압(300 bar 이상)의 초임계수를 용매로 하면 얻을 수 있다. 코팅 공정은 순간적으로 이루어지는 단일팽창 과정이기 때문에 얻어지는 코팅층은 비정질상이 된다.

Metal-beta diketonate와 같은 유기 금속 유도체 등을 유기용매에 용해하여 초임계 유체로 만든 뒤, 600-800°C로 가열된 기판 표면에서 분사하고 그후 산소 플라즈마에 내에서 산화 변태시킨다.

최근에는 초임계유체에 용해된 전구체를 용액의 팽창없이 가열된 기판위에서 산화물로 바로 분해하는 새로운 방법이 제안되었다. 이것은 균일하고 결정화된 TiO₂ 박막을 저온(300°C 이하)에서 CVD법보다 훨씬 높은 증착속도로 얻을 수 있는 장점이 있다. 전구체로 금속-알콕사이드와 titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 사용한 CO₂-isopropanol 초임계 유체에서 200~400nm 크기의 입자로 이루어진 1~5µm 두께의 박막이 300°C 이하에서 10분이내에 코팅이 가능하다. 이 코팅층은 비교적 큰 비표면적과 안정화된 아나타제 상을 가지고 있으며 열처리시 균열발생도 적은 것으로 보고되고 있다.

5. 코팅법

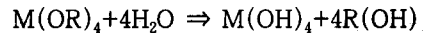
지지체 상에 직접 TiO₂를 합성, 코팅하는 방법으로는 대표적인 것은 sol-gel법, PVD, CVD 및 이온교환법이 있다.

5.1 Sol-gel 코팅법

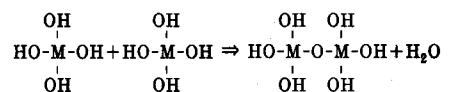
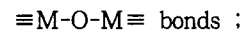
Sol-gel법은 높은 반응성과 높은 비표면적 및 분자레벨 정도의 균질성을 갖는 고순도의 금속산화물을 제조하는 공정의 하나로 다양한 용도에 응용되고 있다. 일반적으로 전구체로서 금속계 알콕사이드와 물의 가수분해 및 축중합반응을 이용하는 방법이 가장 많이 이용되고 있다.

금속계 알콕사이드의 sol-gel 화학반응은 크게 가수분해(hydrolysis), 축중합(condensation)반응으로 구분할 수 있으며, 그림 2에 공정의 흐름도를 나타내었다.^[7]

① Hydrolysis



② Condensation by forming



(여기서 M : Metal, R : hydrocarbon fraction)

③ Polycondensation : 여러개의 M-O-M 결합이 네트워크를 형성함.

④ Gelatin formation : 입자크기와 cross-linking 정도에의해 특성이 결정됨.

⑤ Molding or Coating

⑥ Dehydration and densification : 열처리(수백 ~ 1700°C)

Ti-알콕사이드의 sol-gel 화학반응은 Ti-알콕사이드의 농도 및 종류, 용매의 종류, 반응온도, sol의 pH, 물/Ti(in alkoxide)의 비, 각종 화학첨가제, 촉매의 종류 및 첨가량 등에 의존하여 복잡

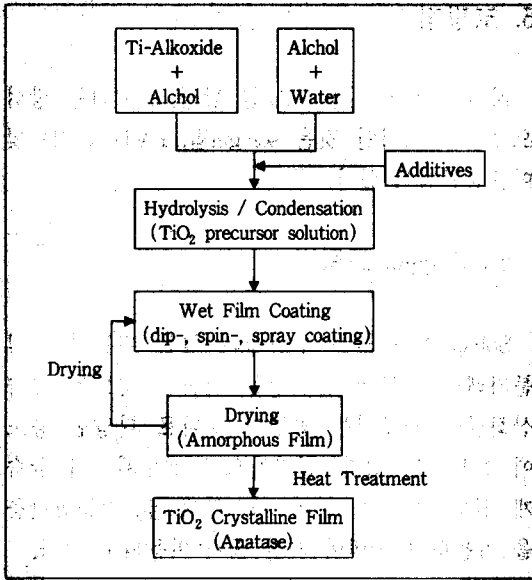


그림 2. Sol-gel 코팅공정의 흐름도

하게 전개된다. 또한 acetic acid, acetylacetone, diethanolamine 등과 같은 화학첨가제는 Ti-알콕사이드와 분자적 수준에서 결합하여 가수분해-축중합반응을 변화시켜 gel 구조 및 특성을 변화시킬 수 있다. 따라서 이러한 화학 첨가제를 사용하면 많은 양의 물을 첨가할 수 있어 sol의 점

도를 조절하는 것이 가능하여 sol의 안정성 향상 및 박막두께의 정확한 제어가 가능하다. 표 2는 TiO₂ sol-gel 제조공정에서 사용되는 성분들의 종류와 화학식 그리고 반응시의 주요 기능을 나타내었다.^[8]

Sol-gel법을 사용한 박막제조방법으로는 dip coating, spin coating등이 대표적이다. Sol-gel법으로부터 얻어진 코팅층은 CVD, PVD 등 진공증착법으로 얻어진 것에 비하여 기공의 부피, 기공의 크기 및 표면적등과 같은 미세구조를 정밀하게 제어할 수 있다는 장점이 있다. 또한 지지체의 크기나 형상이 문제되지 않기 때문에 복잡한 형상이나 큰 지지체의 코팅도 용이하다. 그러나 축중합과 건조, 열처리시 발생하는 큰 응력으로 코팅층의 박리가 일어날 우려가 있다. 또한 진공증착법보다 밀착성면에서 떨어지며 전구체의 높은 반응성 때문에 공정시 습기나 가수분해 조건과 장시간 조업하거나 보관을 할 때 환경의 엄격한 조절이 요구된다. 또한 한번에 코팅되는 두께가 매우 얇기 때문에 수회~수십회의 코팅과 건조 및 열처리 공정을 반복해야 하기 때문에 작업시간이 매우 많이 소요되고, 이러한 긴

표 2. TiO₂ sol-gel 코팅공정에 사용되는 성분의 종류와 기능

성분	종류	화학식	주요기능
Ti-alkoxide	Ti-tetraethoxide Ti-isopropoxide	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ Ti(OC ₃ H ₇) ₄	전구체
알콜 용매	메탄올 에탄올	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH	물과 Ti-알콕사이드의 공통용매
물	증류수	H ₂ O	용매
촉매	염산 질산 등	HCl HNO ₃	가수분해 반응속도 조절 및 Peptization
화학첨가제	Acetic acid Acetylacetone Diethanolamine	CH ₃ COOH CH ₃ COOH ₂ COOH ₃ NH(C ₂ H ₄ OH) ₂	Ti-alkoxide의 chemical modification을 통한 반응속도 조절 및 sol 안정화
화학첨가제	Ethylene Glycol Hexylene Glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH C ₆ H ₁₄ O ₂	Sol 안정화 및 gel 구조 조절
DCCA	Formamide Oxalic acid	NH ₂ CHO HOOC-COOH	Gel의 건조공정 조절

작업시간과 고가의 전구체 가격으로 인해 경제적으로도 불리하다.

5.2 Physical Vapor Deposition 법

광촉매 코팅층을 얻는데 주로 이용되고 있는 물리 진공 증착법으로는 reactive electron beam deposition과 ion-assisted deposition과 sputtering 법이 있다. 증착법으로 제조된 TiO₂ 박막은 가시광선 투과성과 UV 차단효과 및 유리와의 계면 접합성이 우수하여 광학재료로 많이 사용되어왔다. 특히 sputtering법은 상대적으로 낮은 온도에서 TiO₂를 제조할 수 있기 때문에 PVD 방법중에서 가장 주목을 받고 있다. PVD법으로 얻어진 TiO₂ 박막은 기판과의 밀착력이 뛰어나기 때문에 수처리와 가혹한 조건에서 사용이 기대되고 있으나 진공증착의 고유한 결점인 고비용과 코팅층의 크기, 형태 및 두께에 있어서 제약을 받는다.

5.3 Chemical Vapor Deposition법

CVD법은 sol-gel법과 PVD법의 제약들을 극복할 수 있기 때문에 가장 널리 사용되는 방법이다. 대부분의 경우 알콕사이드와 같은 유기금속 전구체를 저압에서 증발시킨 뒤 적당한 기판위에서 열분해하는 MOCVD법이 주로 연구되고 있다.

전구체로는 반응성이 높은 유기금속착체(알콕사이드)나 금속카보닐(M(CO)₆), 금속염소화합물(TiCl₄, TiCl₃) 등이 이용된다. 이 전구체 들은 불활성기체와 함께 흘려보내거나 ultrasonic atomization에 의해 생성된 에어로졸 입자속에 전구체 분자를 함께 흘려 보내는 방법이다.

MOCVD법은 비교적 낮은 온도에서 수십분 이내에서 수 μm 두께의 TiO₂ 박막을 균일하게 증착할 수 있고 지지체 형상의 제한도 적다. 또한 얻어진 광촉매 박막의 광활성도 우수하다. 증착시

기판의 온도와 진공도 및 산소분압에 따라 결정 구조를 조절할 수 있다. 그림 3은 실리카겔상에 MOCVD법으로 TiO₂ 박막을 코팅할 때의 증착 과정을 개념도로 나타낸 것이다.^[9]

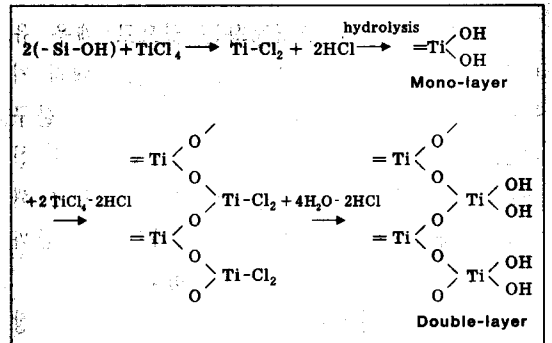


그림 3. CVD를 이용한 TiO₂ 코팅의 개념도

5.4 이온교환법^[9]

그림 4는 이온교환법을 이용한 TiO₂ 광촉매 고정화의 개념도이다. 이온교환이란 고상과 액상의 2상간에 가역적으로 이온의 교환이 일어나는 현상을 말한다. 촉매담체로 사용된 제올라이트는 이온교환능을 가지고 있다. 이온교환 사이트 -Si⁻O⁻에 H⁺와 Ti³⁺(TiO²⁺)의 이온반응에 의해 TiO₂ 박막이 생성된다. 이온교환 사이트는 한정되어 있고, 비교적 간단한 조작만으로 균일하게 재현성이 좋은 고분산 담지가 가능하게 된다.

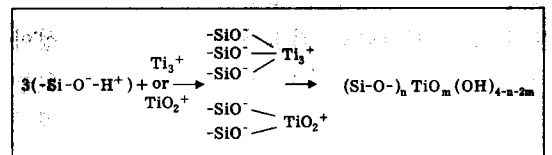


그림 4. 이온교환법을 이용한 TiO₂ 고정화 개념도

지금까지 언급한 방법 이외에도 많은 고정화법들이 제시되고 있다. 이중 TiO₂ 분말을 고정화하는 방법에 대해서 그 부착기구나 밀착력의 기원에 대하여 밝혀진 바는 아직 없다. 또한 지금까지의 연구방향이 대부분 오염 대상물의 분해 공정에 관심을 두고 있었기 때문에 고정화 촉매의

특성이나 재료적, 기계적 안정성이나 내구성에 관한 연구결과는 극히 적다.

6. 광촉매 연구동향

광촉매를 이용한 환경정화는 앞으로 매우 유망한 것으로 주목받고 있다. 그러나 광촉매의 기능에 대한 이해가 많이 발전을 하였음에도 불구하고 공학적인 관점에서 정말로 상업적으로 현실화가 가능한 방법인지에 대하여는 명확히 해야 할 문제점들이 아직도 많이 남아있다. 지금까지 살펴본 결과를 정리해보면 다음과 같다.

- 기계적 안정성과 광촉매 활성면에서 가장 편리한 고정화 방법 및 지지체가 명확히 밝혀진 것은 없다.
- 현재까지 제안된 촉매 고정화 방법중에서 기계적 안정성과 광촉매 활성면에서 둘다 충족시키는 방법은 없었다.
- 일반적으로 촉매/지지체간의 밀착력과 그때의 촉매능과는 역비례의 관계를 보인다.
- 물질이동의 제한조건과 광조사 가능 영역의 분포가 중요하다.

지금까지는 유해물질의 분해공정에 관한 연구가 집중적으로 수행되어 온 것이 사실이다. 그러나 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 여러 분야의 전공자들이 함께 공동연구를 하지 않으면 안된다. 즉, 광활성과 화학적 안정성이 뛰어난 광촉매 소재개발과 적절한 지지체상에 활성이 저하되지 않으면서 기계적으로 안정성이 있는 고정화법이나 코팅법의 개발 및 광학적, 유체역학적인 시스템 설계기술 개발과 함께 오염물질 분해공정의 전후처리 등의 공정기술개발 등이 총체적으로 뭉쳐져야 한다. 이러한 종합적인 연구를 위해서는 정부차원의 대형 프로젝트를 개발하는 것이 바람직하다. 현재 선진국의 연구개발 동향을 보면, 민간연구기관이나 기업체에서는 광촉매의 탈취나 자정효과 등을 이용한 상품개발에 주력하고 있는데 반해, 폐수처리와 정화,

대기정화 등 환경정화 분야에 관해서는 정부가 주도하여 나가고 있는 것을 볼 수 있다.

미국에서는 주로 DOE가 주관이 되어 다음과 같이 산업계와 연구기관이 공동으로 광촉매를 이용한 수처리에 관한 공동 연구 프로그램을 마련하여 수행중에 있다.^[10] 이들 연구는 자외선이 아닌 태양광을 이용하는 대형 처리 시스템을 개발하는 것을 주요 목표로 하고 있다.

- Superfund Innovative Technology Evaluation(SITE) Program : EPA
- Solar Industrial Program 중 Solar Deoxygenation program : DOE
- Energy Technology Program : DOE

이들 연구 프로그램은 SUN Lab, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Sandia National Laboratory와 N. M. Research등 국가연구소가 주관이 되어 수행되고있다.

또한, 일본에서의 광촉매 관련 연구 프로그램으로는

- Special Research and development for Pollution Control 중의 'New Advanced Techniques for Treatment of Solid Industrial Wastes Containing Hazardous Chemical' program(통상산업성)
- Utilization and Energy Technology 중의 'Photochemical Method for Environmental Protection' program(통상산업성)
- Reaction and Separation Technology 중의 'Study on the Reaction Mechanism of Photochemical Reactions' program(통상산업성)
- New Sunshine Project중의 'Studies on Photocatalyst' program(통상산업성)
- STA Program 등이 있다.

일본의 광촉매 연구의 특징은 광촉매가 가진 특성을 채 이해하기도 전에 먼저 실용화가 시작되었다는 것으로, 환경이 매우 중요시 여겨지는 사회현상을 잘 이용한 일본인들의 상술이 돋보인다. 또한 국가나 지방자치 기관에서는 SOx,

NOx등의 대기오염 정화에 대한 장기적인 계획을 마련하고 대기정화 장치를 고속도로 등의 대기오염이 심한 곳에 설치하여 현장시험을 운영 중에 있다. 이 분야의 연구는 그 필요성에 비하여 경제성 문제로 공공기관이 아니고서는 수행 불가능한 공공 복지에 관련되는 사항이다. 이와 같이 일본은 상용화와 공공복지 분야에 대한 영역설정을 정부기관과 기업이 잘 분업화한 시스템으로 운영되고 있다. 표 3은 일본의 광촉매 대기정화재료의 평가계획을 정리한 것이다.

7. 결론 및 전망

국내에서도 광촉매가 알려진 것은 90년대 초반인 것으로 생각된다. 1989년 국책연구개발사업인 '수소제조기술 개발' 사업중 광촉매를 이용한 물로부터의 수소 제조 연구에서 시작되었으나 실용화되지는 못했다. 그 후 광촉매에 대한 종합적인 대형 연구 프로그램은 없었고, 최근에 들어서야 공업기술개발사업과 청정생산기술개발 사업 등에 단발성 과제로서 광촉매 관련 과제가

표 3. 일본의 광촉매 대기정화재료의 평가계획

주관기관	시 기	명 칭	내 용
환경청대기보전국	1997	국지오염개선계획대책정비	자동차 NOx법에 관련되는 6도부현에서 광촉매 및 토양에 의한 대기정화의 적용성 검토
오사카부환경보전부환경국	95~	NO _x 고농도오염대책추진검토위원회 광촉매부회	오사카시 국도변에 정화건대 설치, 시험편의 통기폭로시험에 의한 성능, 내구성 평가
나고야현환경부	96~	광촉매를 이용한 질소산화물정화조사	세라믹계 시작정화재료를 이용한 연도공기정화시험
동경도환경보전국	97~	광촉매성능조사검토위원회	불소수지텐트설치, 대기오염 제거성능평가
시나카와현 환경국	97~	국지오염대책검토회의	대기정화도료 개발
기타마환경생활부	97~	질소산화물국지오염대책검토위원회	토양 및 광촉매에 의한 대기정화시스템의 실현화 가능성 검토
치바현환경국	98~	미정	
효코현	97~	미정	
사카바시구자원환경부	97~	광촉매도료에 의한 NO _x 제거실용화 시험	도로교차점에서 시험편의 대기폭로, 매주회수, 세정에 의한 제거성능 시험
치바현	97~	-	재개발지역에 대기정화 블럭설치 (1000㎡)
시나카와 가와사끼시	98~	미정	
건설성토목연연구소	97~	광촉매를 이용한 도로의 적용성에 관한 검토	상온건조형 광촉매 도료에 관한 실내의 NO _x 제거 및 방오성능시험
건설성판동지부건설국	97~	대화정교차점 환경대책	가드레일 등 1,700㎡에 광촉매도료 적용
수도고속도로공단계획부	97~	대화정교차점 환경대책	광촉매에 의한 대기정화재료의 적용 검토
한신도로공단	97~	광촉매도료실험시험(방오목적)	중앙분리대 콘크리트블럭에 약 1,500㎡를 시멘트계 및 무기계 도료로 도포

고시되고 있는 실정이다.

전세계적으로도 아직 광촉매 관련 시장은 태동기라고 할 수 있다. 그러나 산업화로 인한 공해는 날로 심각하고 인간은 더욱 쾌적한 환경을 추구하기 때문에 시장규모는 상당히 클 것으로 예상된다. 또한 광촉매와 관련된 기술은 전세계적으로도 아직 성숙기에 이르지 못하고 있기 때문에 적극적인 지원에 의한 기술개발로 기술우위를 선점한다면 수십조엔이나 되는 세계시장을 장악할 수 있을 것으로 기대된다.

현재 우리나라에 등록된 광촉매 관련 특허는 약 60건으로 조사되었다. 그러나 그중 23건이 외국기업에 의해 등록이 되었고 특히 그중 20건이 일본에 의해 등록이 되어있다. 국내의 광촉매 관련 산업은 이제 태동기인데도 불구하고, 벌써 국내특허의 40% 가까이가 일본에 의해 등록이 된 것으로 벌써 우리시장을 침범하기 시작한 것으로 판단되며, 이에 대한 대책으로 체계적이고 종합적인 광촉매 관련 연구프로그램이 조속히 마련되어야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] Carey et. al. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 16, 1976, p.697.
- [2] 橋本和仁, 酸化チタン光觸媒のすべて, シーエムシー, 東京都 1998.
- [3] R. L. Pozzo, et. al., Catalysis Today, 39, 1997, p.219.
- [4] B. Siffert, M. Metzger, Colloids and Surfaces, 53, 1991, p.79.
- [5] J. A. Byrne et. al., Applied Catalysis B : Environmental, 17, 1998, p.25.
- [6] J. F. Bocquet et. al., Surface and Coatings Technology, 70, 1994, p.73.
- [7] R. W. Mathews, J. Phys. Chem., 91, 1987, 3328.
- [8] 조직호, 최진호, 이원재, 技術現代, 17, 1997, p.53.
- [9] H. Yamashita et. al., 表面科學, 16, 1995, p.194.
- [10] Daniel M. Blake, 'Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air' update number 2, NREL/TP-430-22197, 1997.