

TiO₂의 광촉매 특성을 이용한 대기 정화 기술의 현황



김 명 호
(창원대학교 세라믹공학)

- '72 - '79 고려대학교 재료공학과(학사)
- '79 - '81 고려대학교 재료공학과(석사)
- '81 - '87 독일 Erlangen University(박사)
- '93 - '94 독일 생산 기술연구소(방문교수)
- '89 - 현재 창원대학교 세라믹공학과 정교수



백 승 봉
(창원대학교 세라믹공학)

- '88 - '96 창원대학교 재료공학과(학사)
- '96 - '98 창원대학교 재료공학과(석사)
- '98 - 현재 창원대학교 공작기계기술연구센터 인턴 연구원

1. 서 론

광에너지를 이용하여 전기 및 화학에너지를 얻기 위한 광전기 화학반응에 대한 연구는 1970년대 부터 에너지 변환의 방법으로 광범위하게 연구되고 있다. 특히 산화티탄의 광 반도체 특성을 이용한 광촉매 반응에 관한 연구가 산화티탄 전극을 이용한 물의 광분해 반응이 발견된 이후로 수많은 연구팀에 의해 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 오염물질의 제거를 위한 환경문제 해결법의 유력한 수단으로 광전기 화학반응이 주목받고 있다.

최근 전세계적으로 환경 문제의 심각성이 부각되면서 많은 유기물의 분해를 촉진하는 작용을 갖고 있는 이산화티탄을 색소의 분해만이 아니라 유기폐수의 처리 등에도 널리 응용하고 있다. 특히 반도체성 분말과 photon energy와의 광화학 반응을 이용한 폐수처리^[1]가 관심을 끌고 있다. 이는 폐수내에 분산되어 있는 광촉매가 자신이 지니고 있는 band gap energy 이상의 에너지 흡수에 의해 생성된 전자 및 정공이 용액 내에 용해되어 있는 유독성 유기물과의 반응에 기인한다. 광촉매의 응용에 있어서 연구자들은 대기보다는 수질분야에 집중적으로 기초연구 및 상품화를 위한 개발연구를 하여 왔으나, 최근에는 일본에서 주도적으로 대기정화 기술분야에 연구가 활발히 진행되어 상품화되고 있다. 특히 병원이나 노인시설내의 환경오염이 문제가 되고 있는데, 대부분의 발생물질이 효과를 보지 못하

는 메티실린 내성 황색포도구균(이하 MRSA)의 출현이 매우 심각한 문제가 되고 있다.

최근의 신문이나 TV 등의 보도에 의하면, 전국 다수의 병원시설 등이 MRSA에 오염되어 있다고 한다. 병원감염이 발생하면 저항력이 있는 건강인에게는 문제가 없어도 저항력이 저하된 환자는 생명에 영향을 미치는 심각한 사태에 빠지게 된다. 이러한 문제는 쾌적 공간을 만들어 내는 광촉매기능을 갖는 건축 재료를 이용함으로써 자연스럽게 해결할 수 있을 것이다. 몇 해 전 O-157 소동 이후에 항균상품의 개발붐은 급속히 진행되고 있는데, 이와 같이 산화티탄 광촉매 반응을 이용한 항균, 항곰팡이, 탈취, 공기정화, 서리방지, 오염물분해, 자기세정 등의 기능을 갖는 제품들은 특히 일본에서 꾸준히 개발되어 상품화되고 있으며 국내에서도 서서히 증가 추세에 있다.

본고에서는 태양광을 이용한 광촉매특성을 활용하여 오염된 대기를 정화하고, 자신은 변화 없는 촉매를 이용함으로써 자원의 절약 효과를 기대할 수 있는 대기정화 기술인 TiO_2 의 광촉매 현상에 대해 살펴보고 이를 이용한 일상생활에서의 활용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 환경 친화적인 재료

2.1 은 및 제오라이트

일반적으로 항균효과를 지닌 금속으로서는 Pt, Cu, Ag, Bi(비스무스) 등이 있지만, 이 중 높은 항균성이 있는 구리에 착안해 구리를 다량으로 함유시킨 스테인리스강을 토대로 제조과정에서 특수처리를 행하여 구리의 항균효과를 이끌어내고 있다. 은의 항균성은 오래 전부터 알려지고 있는데 은식기 등은 그 때문에 사용되어 왔다. 주로 은이온을 항균제의 구성 요소로 하는 무기계 항균제는 1985년경부터 각 방면에서 이용되기 시작했다. 최초는 제오라이트에 은이온을 담

지 시킨 소위 은제오라이트이다. 그후, 아파타이트, 티타니아, 인산지르코늄, 실리카 겔, 유리, 점토광물 등에 은을 담지시킨 무기계 항균제도 개발되어 현재에 이르고 있다. 그러나 실제 사용하는데 있어 항균성능 및 수명의 확보, 용출되는 은 농도의 제어, 내열성능의 향상, 내변색성의 개선, 입경의 제어 같은 모든 요소를 만족하는 항균제는 그다지 많지 않다.

오늘날 은제오라이트는 다양한 산업분야에서 이미 이용되고 있다. 가령 식품분야에서는 식품포장필름, 선도 유지 봉투, 식품용 트레이, 플라스틱 필름제 장갑, 도마, 식품용 컨테이너 등에 이용되고 있다. 가정 전기기기 분야에서는 냉장고부재료, 식기 건조기, 온수변기, 초음파식 가습기 등에 이용되고 있다.

2.2 광촉매 현상의 TiO_2

2.2.1 광촉매 현상

광촉매란 빛을 받아 유기물 등을 분해하는 기능을 촉진하는 물질이다. 광에너지를 흡수하면 광촉매가 이온화 산소분자를 발생시켜 이것이 유기물 등을 산화 분해하게 된다. 촉매 작용이 강한 산화티탄이 대표적인 물질이다.

광촉매라는 것은 빛을 흡수하여 에너지가 높은 상태가 되고 그 에너지를 반응물질에 주어 화학반응을 일으키게 하는 물질을 말한다. 산화티탄은 반도체 산화물로 백색안료로서 널리 사용되고 있는 값싸고 내구성이 우수하며 산, 알칼리에 불용성으로 화학적으로 안정된 특성을 갖고 있으며 동시에 분말자체는 백색이나 미립자 박막은 투명하다는 물리화학적인 장점을 가진 물질이다. 여기에 빛을 조사하면 태양전지에 사용되고 있는 실리콘 등과 같이 음전하를 지닌 전자와 양전하를 지닌 정공이 생성된다. 이 전자와 정공은 매우 강한 환원력, 산화력을 갖고 있고 물, 용존 산소 등과의 반응에 의해 OH라디칼이나 슈퍼 옥사이드이온(O_2^-) 등의 활성산소를

발생한다. 이 OH 라디칼 등은 소독이나 살균에 널리 사용되고 있는 염소나 차아염소산, 과산화수소, 오존 등 보다 훨씬 강한 산화력을 갖고 있어 항균 항곰팡이 용도로 사용될 수 있다.

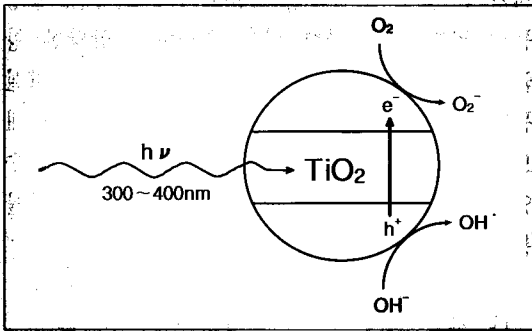


그림 1. TiO₂의 광촉매 과정

2.2.2 TiO₂의 특징

(1) TiO₂의 일반적인 특징 : TiO₂는 rutile (tetragonal), anatase(tetragonal) 및 brookite (orthorhombic)의 세가지 결정구조를 가지고 있다. brookite는 매우 불안정하여 상업적으로 거의 사용되지 않고, anatase와 brookite는 일정온도 이상이되면 모든 온도 영역에서 안정한 rutile로 상전이를 한다. rutile의 밀도는 4.2g/cc인 반면 anatase는 3.9g/cc의 밀도를 가진다. 이러한 차이는 결정구조의 차이로 설명할 수 있다. 즉, rutile은 anatase 보다 더욱 최밀 충전(closed packed)되기 때문이다. TiO₂는 안료로서 가장 중요하게 이용되는 백색의 물질로 화학적으로 유전특성과 높은 UV 흡착 및 높은 안정성이 있다. 또한 산소부족형인 비화학양론의 n형 반도체인 TiO_{2-x}는 온도 및 산소분압에 따라 화학양론의 부족을 의미하는 x가 변화하여 전기전도도가 급격히 증가/감소하는 성질을 이용하여 산소센서로 이용하려는 연구와 반도체적 성질을 이용하여 수소 가스를 제조하기 위한 산화물 전극으로 응용하려는 연구도 진행중인 재료이다.^[2-4]

(2) TiO₂의 광촉매 특성 : 광촉매 효율은 rutile

보다는 anatase에서 더 높다. rutile과 brookite는 anatase보다 적은 각각 2.18eV 및 3.0eV의 band gap 에너지를 가지지만, 그것은 rutile 특히 brookite에서 전자의 이동도가 감소하여 광조사에 의해 형성된 전자-홀의 재결합 속도가 증가하기 때문이다. 광촉매로 가장 널리 쓰이는 anatase 상의 TiO₂는 band gap energy가 3.2eV로 비교적 크지 않고 수용액에서의 안정성이 우수하다.

광촉매 TiO₂에 UV(ultraviolet light)를 조사하게 되면 수중에서 활성산소를 공기중에서는 산소를 형성한다. 이러한 과정은 염록소가 태양광을 받게 되면 물과 CO₂가 산소와 포도당으로 바뀌는 광합성과 비슷하다. 이렇게 형성된 활성산소는 유기물이나 악취를 산화시키거나 분해하고 박테리아를 죽인다. 특히 이렇게 광여기된 TiO₂가 암치료^[5]에도 응용되고 있다.

광촉매에 강한 빛이 조사될 경우, 그 자체에 갖고 있는 강한 산화력을 이용해서 환경 오염물질의 산화 분해가 진행된다. 반대로 환원 반응은 수중에 있는 공기중의 산소의 환원에 있다. 산화티탄을 사용한 물과 공기중의 유기물의 광촉매 분해에 관한 연구는 아직도 계속되고 있는데, 광분해 내용의 원리는 우리들이 10년 이상 전에 밝혀진 것과 유사한 것으로서 산화티탄을 광조사했을 때 생긴 정공을 가진 산화력을 이용해서 유기물을 분해하는 것이다. 이전과 달라진 것은 실용화를 주안점에 둔 연구가 대단히 많아졌다는 점이다.

광촉매를 기관재료의 표면에 피복 한다든지 도료에 혼합해 도포해 놓으면 광을 조사하는 것만으로도 재료표면에 유기물을 분해하는 작용을 갖게 할 수 있다. 즉, 산화티탄에 광조사를 했을 때 어떤 약한 자외선 조건 하에서도 산화티탄의 표면에서는 화학반응이 일어날 수 있기 때문에 표면에 존재하는 유기물이 바로 산화되어 이산화탄소와 물로 변한다.^[6] 또한, 촉매는 장기간 이용하더라도 열화되지 않고 오래 사용할 수 있

므로, 더러워지기 쉬운 유리나 타일, 변기 등에서 실용화가 시작되고 있다. 공기중의 질소화합물을 분해하는 광촉매나 물을 분해해 에너지원으로 되는 수소를 발생하는 광촉매도 개발이 진행되고 있어 장래에는 여러 가지 용도에서의 이용이 기대된다. 이산화티탄은 대기 오염의 주된 원인이 되는 질소화합물을 분해하는 작용도 갖고 있어 전자재 등에 광촉매를 도포하여 질소산화물을 줄이려는 시도 역시 진행중이다.

산화티탄 광촉매계 항균성 제품은 다음과 같은 특징을 가지고 있다.

가. 산화티탄에 빛이 닿지 않으면 항균 효과를 발생하지 않는다. 따라서 산화티탄이 담체속에 묻혀 있으면 빛이 도달하기 어려우므로 항균효과가 낮다.

나. 항균성을 갖는 산화티탄 자체는 치약이나 화장품에도 사용되고, 식품 첨가물로서도 인정되고 있는 안전 무독한 물질이다.

다. 산화티탄은 촉매(광촉매)로 작용할 뿐이며 자신은 변화하지 않기 때문에 원리적으로는 반영구적으로 사용할 수 있다.

라. 산화티탄에 광을 조사하여 발생하는 OH 라디칼은 120kcal/mol 상당의 커다란 에너지를 가지고 있다. 그러나 유기물을 구성하는 분자중의 탄소-탄소, 탄소-수소, 탄소-질소, 탄소-산소, 산소-수소, 질소-수소 결합의 결합에너지는 각각 83, 99, 73, 84, 111, 93kcal/mol이기 때문에, OH 라디칼의 에너지는 그들에 비해 훨씬 크므로 이와 같은 결합을 절단하여 분해할 수 있다. 이 작용에 의해 유기물을 분해하고 탄산가스 등의 무독한 물질로 변화시킬 수 있다. 이와 같이 유기물의 결합을 분해하기 때문에 환경정화를 할 수가 있다.

지금까지 산화티탄 광촉매는 분말이 사용되고 있어 취급이 곤란하고 산화티탄 광촉매계 항균성 세라믹스 제품의 항균성은 산화티탄의 표면에서만 발생하기 때문에 좀처럼 실용화에 어려움이 있었으나, 최근 이러한 문제점을 개선한 천

이나 타일, 유리 식기에 담지된 것이 개발되어 상품화가 추진되고 있다.

산화티탄의 밴드 갭은 약 3.2eV로 태양광이나 블랙라이트 등의 자외선을 많이 포함한 광에너지가 큰 빛을 조사하면 항균효과가 크지만, 형광등의 빛과 같은 약한 빛을 조사해도 상당한 항균효과를 나타냄을 알 수 있다. 그러므로 거실 등에서 사용해도 항균, 항곰팡이 효과를 나타내므로 실내공간의 청정화에 유용하게 활용될 수 있다. 산화티탄 광촉매계 항균성 세라믹스의 활용범위는 다음과 같다.

가. 항균 항곰팡이

나. 화학물질이나 악취물질의 분해 무해화
다. 대기오염물질인 NOx나 SOx의 무해화
라. 폐수처리

마. PCB 등 난분해성 화학물질의 분해

바. 바다에 유출된 원유의 태양광에 의한 분해
사. 담배진이나 가정의 부엌 기름때, 벽 등의 더러움 분해 등

산화티탄 광촉매를 이용해 환경오염물질을 분해할 경우, 그 농도가 높을 경우에는 시간이 걸리지만 악취 등의 저농도인 것이나 매일 조금씩 부착해 나가는 더러움이나 곰팡이 균 등의 처리는 용이하다. 그러므로 생활환경에서 산화티탄 광촉매계 항균성 세라믹스 제품을 사용하면 항곰팡이나 항균특성 이외에도 악취나 더러움 등을 포함한 전체적인 환경정화를 기대할 수 있다.

일반적으로 악취나 균, 곰팡이, 기름때 등의 처리에 방향제나 세정제 등의 화학약품을 사용하지만, 방향제의 냄새가 식품 등으로 옮기거나 세정제를 사용한 사람이 기분이 나빠지는 등 쾌적한 환경을 만들기 위해 화학약품을 사용하여 오히려 환경을 오염시키는 일이 빈번하게 일어나고 있다. 산화티탄 광촉매는 이러한 분해되기 어려운 여러 가지의 유기화학물질이나 악취, 균, 곰팡이, 기름때 등을 유독한 약품 등을 사용하지 않고 빛을 이용하는 것만으로 분해 처리할 수 있다. 광조사에 의해 발생하는 활성산소의 수명

은 매우 짧고 금방 소멸해 버리기 때문에 안전하게 사용할 수 있다. 그러므로 산화티탄 광촉매는 항균제로서 뿐만 아니라 환경에 유익한 환경정화제로서 크게 기대되고 있다.

2.2.3 TiO₂를 이용한 연구 방향

광촉매 TiO₂와 관련된 연구 방향은 다음의 몇 가지 분야로 구분될 수 있다. 폐수 처리 등 수중에서 광촉매 현상을 이용하고자 할 경우에 TiO₂를 분말 형태로 이용하게 되는데, 이것은 분말의 비표면적을 크게 함으로서 광촉매 효율을 극대화 하려는 것이다. 비표면적을 크게 하는 방법으로는 분말의 제조방법^[7-9]을 변화시키거나, SiO₂^[10]와 같은 첨가제를 분말 제조시 첨가하여 비표면적을 크게 하는 것이다. 그러나, 많은 연구 결과에 의하면 비표면적보다는 결정형태에 따른 광촉매에 의한 분해반응이 일반적으로 더 지배적이다. 따라서 바나듐(V)을 첨가^[9, 11]하여 anatase가 rutile로 상전이하는 온도^[12]를 높여 응용 범위를 넓히려는 것이다.

대기 정화 및 건축용 등으로 광촉매를 이용하고자 하는 목적일 경우에는 분말보다는 박막이나 후막^[9]의 형태가 요구된다. 광촉매 효과는 산화티탄 박막의 제작방법에 따라 효율의 차이가 있지만 표 4에서 알 수 있듯이 막 형성방법은 방법에 따라 장단점이 있다. 특히 박막으로 형성되면 투명하기 때문에 기존에 이용하던 재료의 색에 아무런 변화를 일으키지 않는다는 장점이 있거나 밀착력의 향상이 선결과제가 될 것으로 생각된다. 밀착력을 향상시키기 위해서는 박막의 증착 및 열처리온도를 높여야 하는데, 일정온도 이상에서는 광촉매 효율이 우수한 anatase가 rutile로 상전이 하게되므로, 기술적으로 어려움이 있을 것으로 예상된다.

3. 대기 정화용 광촉매의 현황과 동향

환경청정화법의 유력한 기술로 주목 받고 있

는 광촉매 반응은 1980년대에 폐수 및 대기 정화를 위한 연구로 활발히 진행 중이며, 근래 곰팡이나 균에 의한 생활환경 오염의 개선이나 청결 봄 등을 반영하여, 여러 가지 항균상품이 판매돼 국내에서도 멀지 않아 폭발적으로 인기를 누릴 것으로 예상된다. 아직까지는 화학약품이나 은 등 금속의 항균 작용을 이용한 것이 많지만, 최근 항균특성 이외에도 대기정화 효과를 기대할 수 있는 산화티탄의 광촉매 효과를 이용한 상품이 일본에서 많이 등장하고 있다. 여기서는 그러한 산화티탄 광촉매계 항균 및 대기정화성 세라믹스 제품의 연구 동향을 소개한다.

3.1 일본의 기술 동향

일본, 중국^[13], 인도^[14] 및 이스라엘 등의 아시아 국가들도 환경 문제의 심각성을 인식하여 산화티탄을 이용하여 대기 정화를 위한 연구가 진행 중이다. 특히 일본에서는 건축자재, 식기 등을 이용하여 병원 등 특수 집단에서 상용화되어 있으며, 서서히 일반 가정용으로도 그 이용 범위를 확대해 나가고 있다. 일본에서 광촉매 TiO₂를 이용한 상품화의 노력은 아시아에서 뿐만 아니라 세계적으로도 가장 활발한 것으로 보인다.

일본의 철강업체인 일신제강이 항균성이 뛰어난 획기적인 항균 스테인리스강을 개발하였고, 히타치제작소의 세탁기(스테인레스 세탁조)에 채용되었다. 일반적으로 항균효과를 지닌 금속으로서 은, 동, 백금, 비스무스 등이 있지만, 이중 높은 항균성이 있는 구리에 착안해 구리를 다량으로 함유시킨 스테인레스강을 토대로 제조 과정에서 특수처리를 하여 구리의 항균효과를 이끌어 내고 있다.

일본 공업기술연구원 자원환경기술종합연구소의 다께우찌 광이용연구팀은 빌딩의 벽면에 바르는 것만으로 대기중의 NOx를 저감하는 도료와 터널이나 지하주차장 내의 NOx를 제거하는 에너지 절약형 장치를 개발했다. 모두 이산화티

탄을 주성분으로 하는 광촉매를 사용한 것으로 NOx 제거율은 각각 약 80%에 이르렀다. 도료중의 광촉매가 태양광의 자외선만으로도 가능해 대기중의 NOx를 질산으로 변환해 제거하였다. 동시에 SOx도 황산으로서 제거하였다. 질산이나 황산은 도료 표면에 축적되어 비가 내리면 씻겨져 되풀이 사용이 가능하다는 것이다. 건조물의 외벽이나 고속도로의 차음벽 등에 도포해 놓으면 대기 오염 물질을 자연스럽게 제거할 수 있다. 질산이나 황산의 생성량은 적어, 지하에 침투하더라도 그다지 문제가 없다고 한다.

산화티탄 광촉매계 항균성 세라믹스 제품으로서 그 밖에 東陶1機器가 항균타일을 제조·판매하고 있다. 이것은 타일표면의 유약에 산화티탄을 담지 다시 은이나 동을 첨가한 것이다. 화장실이나 목욕탕 병원 등에 시공되어 원내 감염의 원인으로서 문제시 되고 있는 MRSA 등의 살균이나 방곰팡이 미끄럼 방지 등의 효과를 얻고 있다. 일본의 미쓰비시공업은 최근 차량 배기가스에서 나오는 주요 오염물질인 산화질소를 정화할 수 있는 콘크리트 보도블록 개발에 성공했다. 콘크리트 블록 표면에 산화 티타늄이 입혀진 이 보도블록은 햇빛을 받으면 촉매반응을 일으켜 대기중의 산화질소를 80%까지 제거한다.

나고야 공업기술연구소의 지도로 KMC 광촉매 연구소가 개발한 광촉매 기능성 유리제품은 빛의 간섭에 의한 무지개 빛으로 유리그릇의 표면에 투명한 산화티탄 광촉매가 증착되어 있어 항균 효과와 더불어 빛의 아름다움도 만끽할 수 있는 제품이다.

TOTO는 광촉매에 의한 항균 상품을 주택을 위해 적용하였다. 이제까지 식품 공장이나 의료 시설용으로 한정 생산하고 있던 광촉매 항균타일을 일반주택을 위해 개발하여 욕실이나 화장실의 바닥, 현관, 부엌등에 적용하여 일반 가정에서 항균, 방취효과를 개선하였다. 산화물 광촉매는 종래의 은 성분 항균 방법에 비해 높은 항균력을 갖고 있을 뿐 아니라 형광등 아래에서도

1시간에 99%이상의 대장균이나 MRSA를 사멸시키는 강한 항균력을 가져 반영구적인 효과가 있다. 주택을 위한 상품화는 강한 항균력과 함께 200 Lux 조명도가 있는 장소에서 방오염성이나 방취성 등에도 뛰어난 광촉매의 특성을 살려 주택용 광촉매 타일을 보급하였다. 욕실이나 화장실용은 방취성, 현관의 바닥용이나 부엌의 벽면용은 기름때 등이 붙기 쉬워 방오염성을 필요로 하기 때문이다. 이와같이 광촉매 기술을 이용해 표면을 산화티탄의 박막으로 덮은 항균 방취 기능을 갖춘 주택용 타일은, 초년도에 월 2만평방미터 년간 10억엔의 매출을 보고 있고 3년 후에는 연간 24억엔의 판매를 목표로 하였다.

INAX는 주방 욕실 화장실 등에 항균 캠페인을 전개하여 적극적인 매출공세를 가하고 있다. 이 회사에서는 지금까지 병원이나 복지시설 등 특정용도용으로 변기 등의 항균상품을 판매해 왔지만, 일반 사용자에게도 청결 위생지향의식이 고조되고 있다고 판단, 주택용으로 항균상품을 공급하기 시작했다. 지난해 항균상품의 수주가 전년대비 두자리 수의 신장을 나타내고 있어 출발은 호조를 띠고 있다.

광촉매는 환경분야에서도 주목되고 있다. 이산화티탄은 대기 오염의 주범이 되는 질소화합물을 분해하는 작용을 갖고 있어, 전자재 등에 광촉매를 사용해 질소 산화물을 줄이려는 시도이다. 일본 공업기술원의 자원환경 기술 종합연구소는 광촉매를 포함한 특수한 도료를 개발하고 있다. 벽이나 보도에 광촉매를 사용한 건재를 설치, 태양의 광에너지로 질소 산화물을 감소시키는 실험에 나서고 있다.

INAX, 東陶1機器 모두 개발한 항균기술은 MRSA에 의한 원내 감염에 대한 대책이라는 공통점을 가지고 있다. 이 MRSA는 1980년대부터 현저히 증가하고 지금은 병원 내에서 발생하는 감염증의 원인균으로서 주류를 차지하게 되었다. INAX의 항균기술은 올리고디나미효과(일종의 분말상태인 금속이온이 지닌 살균작용으로 은이

은 동이온 등에 그 작용이 강하다는 것이 확실히 나타나고 있음)로서, 은이온을 사용하는 것이다. 또한 통상의 유약을 칠한 후에 항균제로서 스미토모 시멘트가 개발한 특수 세라믹(은 함유 항균세라믹스)을 더해 소성하는 항균가공기술을 개발, 고온에서 소성해도 항균성을 상실하지 않고 도자기 표면에 은이온을 고정시킬 수 있게 되었다. 한편 東陶1機器의 항균기술은 항균작용을 하는 광촉매(산화티탄)를 타일 위생도기 표면에 소성, 고정화하고 다시 광촉매의 환원력을 이용하여 항균효과를 지닌 등, 은 등의 금속화합물을 고밀도로 광촉매 위에 고정화한다. 이 두가지 고정화 기술이 이번에 개발된 것이다. 광촉매 피막의 광활성은 형광등에 포함된 미약한 자외선 하에서도 기능을 발휘하는데 어두울 때는 효과가 약해지기 때문에 항균효과가 있는 금속화합물을 표면에 고정하여 어두운 때도 현저한 항균효과를 얻을 수 있게 한 것이다. 일본 소다, 도쿄대학 등의 공동 연구그룹은 부착된 오물을 자연 분해하는 유리를 개발하고 있다.

중국, 호주, 인도, 이스라엘 등의 아시아 국가들도 anatase에서 rutile로의 상전이를 억제하면서 고정화 박막을 형성하여 폐수나 오염된 물, 대기를 정화하려는 연구가 진행중이다.

3.2 유럽 및 미국 등의 기술 동향

미국의 CTC사는 가정, 병원, 호텔, 사무실, 극장 및 작업장에서 이용할 수 있는 실내 공기 정화기를 산화티탄의 광촉매를 이용하여 판매하고 있다. 이 공기 정화기는 내부에 UV 광원을 포함하고 있어 요리나 담배에 의해 발생하는 오염원을 86~99%까지의 정화효율을 나타내며 공기중의 박테리아를 72% 제거하였다. 또한, 미 환경보호국(EPA)은 1986년 설립한 SITE 프로그램으로 1995년 폐수와 지하수 속의 유해한 유기물질을 TiO₂ 광촉매를 이용하여 제거하였다. 텍사스 대학에서는 NO_x을 NH₃나 O₃와 같은 반응물

없이 분해하는 등 폐수 뿐 아니라 대기 정화에도 많은 연구를 수행하고 있다. 실내공기 중의 에틸렌을 제거하기 위하여 장치 내부에 0.5 μ m의 TiO₂를 sol-gel 딥 코팅으로 제조하여 상온에서 산화시켜 제거하는 장치를 개발하는 등 대기정화를 위해 TiO₂ 광촉매 특성을 활발히 이용하고 있다. 스페인에서는 바나듐을 TiO₂에 첨가^[11]하여 anatase에서 rutile로의 상전이 온도를 높이면서 비표면적이 높은 분말을 만들어 내려는 연구를 수행하고 있으며, 분말의 제조 방법에 따른 광촉매 특성이 우수한 결정구조(anatase)를 유지하면서 결정성이 우수하고 미세한 분말을 합성하려는 연구^[7]도 진행중이고, 실험실 단계에서의 연구를 산업화에 적용하기 위한 광원, 농도 및 반응물의 형상 등에 관한 체계적인 연구를 수행중에 있다. Australia에서는 일반적으로 폐수에 많이 포함되어 있는 폐놀을 수중에서의 태양광에서 TiO₂ 분말을 이용하여 분해하였다. 연구팀에 의하면, 10ppm의 폐놀이 80분만에 10ppb로 감소하였다. 또한 이탈리아, 독일, 스위스, 프랑스 등에서도 결정구조(rutile-anatase 상전이), 입자의 크기, 표면 및 도핑 등에 따른 광촉매 특성을 파악하여 폐수나 오염된 물을 정화시키려는 연구가 진행중이고, 전도성 유리에 TiO₂ 박막을 형성하여 외부에서 전계를 인가함으로써 광촉매 반응을 가속시키는 연구와 투명한 유리에 TiO₂를 코팅하여 지방산이면서 요리 과정에서 종종 발생하여 유리의 표면에 지문이나 지방에 의한 얼룩으로 나타나는 팔미틴산(palmitic acid)을 제거하는 연구등 광촉매 특성을 21세기 "Green Technology"로 이용하려는 연구가 활발히 진행중이다.

3.3 한국의 기술 동향

우리나라에서도 자동차 안전벨트·의자 제조업체인 (주)삼승에서 최근 시트커버를 항균처리한 어린이용 카시트를 개발하는 등 항균 제품

제조에 많은 관심을 보이고 있으며, 광촉매 활성이 우수한 분말을 제조^[15]하려는 연구도 진행 중이다. 대성세라믹 연구소는 인체의 생화학적 원료인 본차이나계의 세라믹스에 금속이온을 치환시킨 무기계 항균세라믹으로 미생물의 호흡계 및 전자전달계의 파괴로 우수한 항균능력을 나타내는 파인세라믹 소재인 PLA-CERA를 시판중인데 생수통, 종이, 식기, 범랑, 크레파스 등에서 항균 방취 mark인 SF를 획득하였다. PLA-CERA는 인체에 무해한 고기능성 항균 세라믹스로 곰팡이, 세균, 냄새 제거용 신소재라고 소개하고 있다.

또한, 일부 연구소에서 TiO₂를 이용한 폐기물의 분해에 대한 연구^[16-17], Sol-Gel법으로 광촉매 특성이 우수한 분말의 제조 조건^[15]과 Nb₂O₅ 등을 첨가하여 광여기에 의한 산화 및 환원 반응에 대한 연구^[17], TiO₂를 CVD로 박막화하여 항균 특성^[18]을 평가하는 등 많은 관심을 보이고 있지만, 전반적인 연구의 방향이 폐수 처리 등의 수계에서의 내용으로 대기 정화와 관련된 연구 결과는 매우 희박하다. 그러나, 21세기 지구의 환경 오염 문제 해결에 일익을 담당하게 될 태양에너지 이용하여 대기 오염 문제를 경감시키는 체계적인 연구가 절실히 요구 된다.

4. 대기정화용 광촉매 개발의 전망과 문제점

4.1 전망

실제의 반응으로 중요한 것은 반응물질(예를 들면 악취성분 가스 등)의 초기 농도가 높은 경우에는 블랙라이트 등의 자외선을 많이 포함한 광원이 필요하지만 농도가 100ppm 정도 이하가 되면 통상의 형광등에도 블랙라이트의 1/3-1/4 정도의 속도로서 탈취가 진행된다는 점이다. 산화티탄의 이용 가능한 380nm 이하의 자외광량은 블랙라이트가 백색 형광등보다도 30배정도

높다. 그러나 반응물질의 농도가 100ppm 이하로 낮게 되어지면 백색 형광등에 포함되어진 자외선 영역으로 양지 효율의 상승을 보여주며, 블랙라이트와 백색 형광등으로의 반응 속도의 변화는 3, 4배밖에 변하지 않았다. 향기에 대한 인간의 감도는 대단히 높으며, 일반적인 문제가 되는 악취의 농도 영역은 대개 10ppm이다. 이 농도 영역은 백색 형광등에 포함되어져 있는 자외선량으로 충분히 탈취효과가 가능하다는 점이다. 실내의 벽, 천장, 유리창, 마루 등을 무색 투명의 산화티탄으로 코팅하면 실내 조명 및 창문으로 부터 들어오는 태양광을 이용해서 환경 친화적인 쾌적한 생활공간을 얻을 수 있을 것이다. 형광등에 포함되어져 있는 자외선을 가장 효율성 있게 사용하는 것은 형광등 커버에 산화티탄 박막을 코팅하는 방법도 생각 할 수 있다.

TOTO와 동경 대학은 광촉매 막의 표면에 빛을 조사하여 물과 접촉하고 있는 광촉매 표면의 접촉각이 점차 감소하는 현상을 발견했다. 충분히 빛에 노출되어진 후에는 표면이 초친수성을 나타내어 물방울의 형태로 존재하지 않고 표면에 퍼지게 되었다. 이러한 광촉매 친수성은 반안개 땀막(anti-fogging), 자기세정특성에 광범위하게 이용이 가능한데 기능에 따라 응용 가능한 분야를 표 2에 정리하였다.

표 1. 반도체 TiO₂의 표면에서 광화학반응

- (1) $TiO_2 + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB}$
- (2) $H_2O_2 + e^-_{CB} \rightarrow OH^- + OH^\cdot$
- (3) $H_2O_2 + O_2 \rightarrow OH^\cdot + OH^- + O_2$
- (4) $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^\cdot$
- (5) $OH^\cdot + organic \rightarrow organic^\cdot$
- (6) $h^+ + organic \rightarrow organic^+$
- (7) $e^- + organic \rightarrow organic^-$
- (8) $H_2O + h^+ \rightarrow OH^\cdot + H^+$
- (9) $O_2 + e^- \rightarrow O_2^\cdot$
- (10) $O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$

표 2. 초친수성을 이용한 응용분야

비교항목	기 능	응 용
도로용	세척의 편의성	터널의 조명 및 벽면
	비에 의한 자기 세척	신호등, 가로등, 방음벽, 난간(guardrail), 안내표지판, 반사경
	반 안개 맺힘	반사경
가정 및 모든 건물용	세척의 편의성	요리기구, 욕조, 변기, 가구
	비에 의한 자기 세척	외장 타일, 각종 창 및 창틀
	반 안개 맺힘	욕실과 장식장의 거울 및 유리
가게용	세척의 편의성	유리진열장
농업용	세척의 편의성	간판, 안내판, 진열창, 창고의 외부
	반 안개 맺힘	냉장창고의 진열창
	비에 의한 자기 세척	온실의 외부
	이슬 방울 형성 방지	온실의 내부
전기·전자제품용	세척의 편의성	TV 및 컴퓨터의 화면
자동차용	비에 의한 자기 세척	절연체
	이슬 방울 형성 방지	에어콘의 열교환기, 고전압 전선, 측면 및 후면 거울, 각종 전등 및 창
	비에 의한 자기 세척	각종 전등 및 창외부, 차체
	반 안개 맺힘	각종 전등이나 창외부, 헬멧의 바이저
광학 산업용	반 안개 맺힘	광학 렌즈
의학용	생체 친화성	콘택스 렌즈

4.1.1 반 안개 맺힘(anti-fogging) 특성 : 공기 중에 있는 습기의 냉각에 의해 물질의 표면에 수많은 물방울이 형성되기 때문에 증기(steam)는 거울이나 유리에 쉽게 안개를 형성한다. 하지만, 광촉매의 초친수성 코팅을 이용하면 물방울 형태로 존재하지 않고, 평탄하게 퍼진(spreading) 형태로 존재하게 되어 바람의 힘이나 진동이 없이도 반영구적으로 안개를 형성하지 않는 깨끗한 유리나 거울을 유지할 수 있다. 따라서 광촉매 초친수성 유리는 저비용으로 쉽게 투명한 유리나 거울을 유지할 수 있게 한다.

4.1.2 비에 의한 자기 세정(self-cleaning) : 일반적으로 합성수지(resin)로부터 세제를 사용하지 않고 기름을 제거하는 것은 매우 어렵다. 그렇지만, 초친수성 코팅을 이용한 표면은 오일보다는 물과의 친화력이 훨씬 크므로 오일은 쉽게 표면에서 제거될 수 있다. 이러한 방법으로 오일

이 세제를 사용하지 않고 물만으로 세척하여 쉽게 제거될 수 있다. 또한, 도시의 실외벽면에 쌓여있는 대부분의 먼지는 자동차나 공장의 배기가스에 의한 것이다. 이러한 먼지들도 비를 이용한 자기 세정을 이용하면 반영구적으로 깨끗한 벽면을 유지할 수 있다.

4.1.3 기타 : 앞서 언급한 초친수성의 이용 이외에도 많은 곳에 응용할 수 있다. 창유리나 온실의 내부에 형성되는 이슬방울의 형성을 억제함으로써 이슬방울에 의해 농작물의 부패를 막을 수도 있다. 그밖에 방염 및 살균 효과, VOC 및 다이옥신 분해, NOx 및 SOx 분해, 실내공기 정화 및 탈취 효과 등 다양하게 응용되리라 생각되어진다.

4.2 상업화에 따른 문제점 및 선결 과제

대기정화용으로 TiO₂ 광촉매를 이용하기 위해

표 3. 원료로 사용 가능한 티타늄 화합물^[5]

Ti-계 원리		형상형태	용 해 성		대표화합물
			유기용액	수	
유 기 계	Titanium Alkoxide	액체	용해	가수분해	Ti(OR) ₄ , R=Et, Pt, Bu 등
	Titanium chelate	고체	용해	일부만 분해	Ti(OR) _n · (chelate) _{4-n} R=pr, Bu ch.=acetyl acetonite, 2-ethyl hexanoate, tri-ethanol amine 등
무 기 계	Titanium chloride(IV)	액체	용해	냉수에 서서히 분해	TiCl ₄
	Titanium nitride	수용액상 (고체)			TiO(NO ₃)
	Titanium sulfate	수용액상 (고체)			TiO(NO ₄)
	sol	수분산액 수현탁액			TiO ₂ (anatase)
	powder	고체			TiO ₂ (anatase) TiO ₂ (rutile)

표 4. 내열성 기판재료 위의 막 형성법^[5]

막 형성방법		주요특성	장 점	단 점
분 무 법	spray법	분무범위 대 (air nozzle spray)	양산성	불균일성, 평판형 처리 주
	Pyrosol법	분무범위 소, 균일 (초음파 분무)	정밀성, 균일성	특수장치 요
	CVD법	원료화합물 증기를 기재위에서 열분해	정밀성, 균일성	특수장치 요
도 포 법	Dipping법	용액농도 및 인출속도로 막두께 제어	간편성, 복잡형태 처리가능	양산 불가
	Spin-coat법	회전수 및 용액점도로 막두께 제어	간편성, 도포액 소량	불균일성, 평판형 처리, 주기판크기의 제한성
	Roll-coat법	롤러에 용액을 전사하여 기판에 도포	양산성	도포액 개발곤란, 평판형 처리 주
	Screen법	체망의 크기로 막두께 제어	양산성, 균일성	도포액 개발곤란, 평판형 처리 주

서는 분말의 형태보다는 막(film)을 다공질로 제조하여 광촉매 반응 site를 많게 하는 방법이 요구되는데 증착에 필요한 티타늄 화합물의 종류

를 표 3에 유기계 및 무기계에 분류하여 정리하였으며 표 4에는 내열성 기판재료에 막을 증착시키는 고정화 방법의 주요특징과 장단점을 비

교하였다. TiO₂ 막은 투명도가 높아 투명판 특히 유리 제품에 도포 하면 유리제품의 투명성에 손상 없이 광촉매 박막 형성이 가능한데 막을 두껍게 증착할 경우 크랙형성이 되거나 막이 쉽게 박리될 수 있다. 산화티탄은 강한 촉매활성이 있어, 수지를 분해시키기 때문에 유리나 타일 등의 튼튼한 소재 이외에는 이용하기 어려운 점도 해결해야 할 과제로 남아있다. 또한 밀착력이 우수한 막을 형성하기 위해서는 증착과정에서 가열이나 증착 후 열처리를 행하게 되는데 anatase는 일정 온도 이상에서 rutile로 상전이를 하므로 도너나 억셉터 등의 첨가제를 이용하여 anatase에서 rutile로의 상전이 온도를 높여줌으로써 응용 범위를 넓게 하는 것도 TiO₂ 광촉매 연구에 중요한 분야라 하겠다. 따라서 우수한 광촉매 특성을 나타내게 하기 위해서는 이 상전이 온도 이하에서 증착 및 열처리를 행하여 우수한 밀착력을 갖게 하는 것이 중요하다. 또한, TiO₂의 광촉매 특성은 광여기에 의한 전자-홀에 기인하는데 rutile의 band gap 에너지가 더 작으나 광촉매 특성은 anatase에서 더 우수한 것으로 알려져 있다. 이와 같이 TiO₂의 광촉매 특성은 재료의 결정상과 도펀트 첨가에 따라 차이가 있으므로 이 같은 변수에 대한 체계적인 양자효율의 연구도 필요하다.

4. 맺음말

전세계적으로 급격한 에너지 소비의 증가에 의해 환경오염문제의 심각성이 대두되면서 환경친화적인 태양광을 이용한 대기오염 정화에 대한 연구가 주목을 받고 있다. 본 고에서는 대기정화를 위해 2차 오염이 발생되지 않는 광에너지를 이용한 TiO₂ 광촉매 응용기술의 현황과 개발전망 및 문제점들을 정리하였다. 일상생활에서 대기 오염물질의 감소를 일으키는 광촉매 효과를 응용한 제품들이 국내에서도 빠른 속도로 시장에 등장될 것으로 예상되는데, 근년에 겪고 있

는 원적외선을 이용한 난립된 개발상품의 우를 되풀이 하지 않기 위해서도 광촉매 기능의 평가 방법의 정립이 우선적으로 필요하다. 광촉매를 이용한 가정용도 및 대기정화 기술의 제품화를 위해서는 경제성이 있으며 안정적인 TiO₂ 광촉매 원료개발과 고정화의 기술개발이 요구되며 조성 및 상변화에 따른 양자효율의 체계적인 연구도 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] R. W. MATTEWS and S. R. McEVOY, "Destruction of phenol in water with sun, sand, and photocatalysis", *Solar Energy*, Vol. 49, No. 6, pp. 507-513, 1992.
- [2] M. H. Kim, S. B. Baek, U. Paik, S. Nahm, and J. D. Byun, "Electrical conductivity and oxygen diffusion in nonstoichiometric TiO₂-x", *J. Kor. Phys. Soc.*, Vol. 32, S1127-30, 1998.
- [3] 백승봉, 김명호, "반도성 rutile의 전기적 성질 및 점결합 형태", *한국재료학회*, Vol. 8, No. 10, p. 931-937, 1998.
- [4] 백승봉, 이순일, 김명호, "W를 도핑된 TiO₂의 미세구조 및 전기적 성질", *한국재료학회*, Vol. 9, No. 1, p. 57-64, 1999.
- [5] Y. Kubota, C. Kawasaki, T. Shuin, M. Hosaka, N. Sakai, K. Hashimoto, A. Fujishima, "Application of photoexcited TiO₂ particle to cancel treatment: a new approach", *日本 應用物理*, Vol. 12, No.11, 1993.
- [6] 이상훈, 임형섭, "TiO₂-광촉매 반응의 원리 및 응용", *월간 세라미스트*, 제2권 제2호 p.79-89, 1999.
- [7] M. V. Regi, J. Pena, A. Martinez, J. M. G. Calbert, "Selection of structure type and particle size in titanium(IV) oxide", *J.*

- Mater. Res., Vol. 8, No. 9, 1993.
- [8] L. E. Depero, P. Bonzi, M. Zocchi, C. Casale, and G. D. Michele, "Study of the anatase-rutile transformation in TiO_2 powders obtained by laser-induced synthesis", J. Mater. Res., Vol. 8, No. 10, pp. 2709-2715, 1993.
- [9] M. Musci, M. Notaro, F. Curcio, C. Casale and D. D. Michele, "Laser synthesis of vanadium-titanium oxide catalysts", J. Mater. Res., Vol. 7, No. 10, 1992.
- [10] T. Kasuga, M. Hiramatsu, M. Hirano, A. Hoson, and K. Oyamada, "Preparation of TiO_2 -based powders with high photocatalytic activities", J. Mater. Res., Vol. 12, No. 3, pp. 607-609, 1997.
- [11] M. A. Banares, L. J. Alemany, M. C. Jimenez, M. A. Larrubia, F. Dedado, M. L. Granados, A. M. Arias, J. M. Blasco, "The role of vanadium oxide on the titania transformation under thermal treatments and surface vanadium states", J. solid state chemistry, 124, 69-76, 1996.
- [12] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "An efficient TiO_2 thin-film photocatalyst : photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation", Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 98, 79-86, 1996.
- [13] X. Ding and X. Liu, "Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders", J. Mater. Res., Vol. 13, No. 9, 1998.
- [14] B. K. Sharma, R. Ameta, J. Kaur and S. Ameta, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide over ferrocynide-coated titanium dioxide powder", International Journal of Energy Research, Vol. 21, 923-929, 1997.
- [15] 김동형, 이태규, 김광복, 이승원, "Sol-Gel법으로 제조한 TiO_2 의 광촉매 활성도", 한국재료학회지, Vol. 6, No. 3, pp. 282-290, 1996.
- [16] 이태규 외, "유독성 폐기물 분해용 초고온 태양반응기 개발 II", 과학기술처, 한국에너지기술연구소 보고서, 1992.
- [17] 김광복, "산화-환원 반응 유발을 위한 광촉매 제조공정 연구", 공학석사학위 논문, 충남대학교, 1995.
- [18] 윤희연, "MOCVD법으로 제작된 TiO_2 박막의 항균성 연구", 이학석사학위 논문, 창원대학교, 1998.