

자동차 내장재에 적용 가능한 광촉매 코팅

박윤철 · 한국생산기술연구원 섬유융합연구부

1. 서론

현재, 광촉매 산화 티탄을 이용하여 여러 방향으로 기술 개발이 진행되고 있다. 광촉매를 사용한 기술은 크게 친수성화와 광분해활성으로 나눌 수 있다. 본 고에서는 주로 광분해 활성에 대하여 논하고자 하며, 친수화 기술에 대해서는 간략하게 다루었다. NOx 등의 대기정화, 폐수처리, VOC와 항균, 항곰팡이 등의 유해물 분해 또한, 암치료 등의 의료기술, 방오 기술(셀프 클리닝 기술)에 있어서 광분해 활성기술이 이용되고 있다. 최근 자동차산업에서는 새차증후군이 문제가 되고 있으며, 내장재로 사용되는 섬유소재, 고분자 물질을 가공하는 과정에서 사용되는 가공약제에 함유된 휘발성 유기화합물 등을 흡착, 분해, 제거하는데 효과가 있으리라 보여진다.

지금까지 대기분야에 있어서 질소화합물 제거기술은 질소산화물(NOx) 농도가 매우 저농도이고 확산되기 쉽기 때문에 어렵다고 생각되어 왔다. 그러나 최근 광촉매 산화티탄을 사용하고 태양광을 이용한 NOx를 제거하는 기술이 개발되면서 NOx의 제거 효과가 있다고 보고되고 있다. 이 방법의 우수한 특징은 태양광을 이용하기 때문에 자연에너지만으로 정화하고 사람이 만든 인공에너지원이 불필요하다는 것이다. 광촉매제품에서는 거의 모든 경우 광촉매로써 이산화티탄(TiO₂)가 이용되고 있다. 그 이유는 첫 번째, 광촉매활성이 높고, 두 번째, 물리적 화학적으로 매우 안정되어 있고, 세 번째, 무해, 무독하며(백색안료와 식품첨가물로 안전성이 확인되어 있음), 네 번째, 비싸지 않고 더욱 가격이 낮아질 가능성이 있으며 또한, 일반적인 환경에서 대량으로 사용가능하기 때문이다.

탈취분야에 대하여 알아보면, 이제까지 탈취에 가장 많이 이용되어 온 활성탄방식에서는 흡착능력에 한계가 있고 각 조건에 따라 악취성분의 탈리가 일어나는 경우가 있었다. 이에 비해 광촉매 방식에서는 저농도 유해물질의 경우에도 광촉매 산화티탄에 흡착이 되면 빛에 의해 유해물질을 분해시키는 성능을 나타내기 때문에 저농도영역에서도 성능저하가 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 광촉매방식은 고농도와

부하변동에 약한 면이 있기 때문에 활성탄과 제올라이트를 병용하는 형태로 가정용 공기정화기 등에 채용되고 있다. 이것은 탈취의 흡착기재로서 비표면적이 크고 폭넓게 흡착능력을 갖는 물질로서 일차적으로 활성탄을 사용하고, 이후 활성탄으로부터 탈리, 이동된 악취성분을 광촉매로 제거분해하는 방식이 채용되고 있다. 필터 구조로는 유입가스와 光과의 접촉면적을 증가시키고 처리가스와의 압력손실을 줄이기 위한 honey comb 구조를 가지고 있는 경우가 많다.

또한, 내장건축자재 용도에도 폭넓게 제품개발이 진행되고 있다. 예를 들면, 천정재, 벽재, table 재료(탁상, 책상 등)에도포하는 코팅재로 광촉매 산화티탄을 배합하는 것으로 담배냄새, 화장실 악취와 VOC(휘발성유기화합물) 등을 흡착하여 분해하는 기능을 갖는 상품이 출시되고 있다. 이외에 광촉매를 안료나 도료화합으로써 섬유소재, 종이, 부직포, 필름 등 다양한 소재에 광촉매를 가공 가능하게 되었기 때문에 조명기구와 카펫, 블라인드, 벽지, 차단차폐재 등 폭넓은 용도가 고려될 수 있다. 특히 최근에는 마무리 단계까지 끝난 후에도 섬유제품에 광촉매를 가공 가능하게 되었기 때문에 소량 다품종에 대한 대응도 가능하다.

기존의 항균제는 약효성분을 방출하여 그에 따라 균의 발육을 저지 또는 사멸시키는 데 반하여, 이 광촉매 산화티탄의 항균작용은 빛이 닿는 것에 의해 활성산소종(OH 라디칼, 옥사이드 음이온)의 발생과 기전력 등에 의한 것이라고 생각된다. 이것은 silver 계 항균제(나노 실버 등)와 비교해 영속적인 항균효과가 기대되며 독소성분도 분해 가능하다는 특징이 있다. 이것들을 이용한 제품으로는 병원용 항균타일, 카펫 또 내외장 인테리어 소재에 사용하는 코팅재 등이 있다.

광촉매 산화티탄은 유기물 오염을 분해가능하기 때문에 셀프 클리닝 재료를 만들 수 있다. 특히 조금씩 부착되는 자동차 배기가스 성분 오염과 담배 냄새 등에 대하여 효과가 크다. 광촉매 코팅막이 태양광 등의 광조사에 의해 친수성이 되면 코팅막위에 미분해 유분오염이 남아 있어도 비와 수분에 의하여 유분의 밑에 수분이 들어가서 유분이 광촉매층으로

부터 이탈하는 현상이 일어난다. 이 친수화 작용을 이용한 제품으로 빌딩용 창문, 차량용 바다, 건축외장재에 적용하는 것이 추진되고 있다.

2. 재료의 기능과 설계

백색 착색 안료로 사용되는 산화티탄은 비교적 촉매활성이 약하며, 루타일(rutile) 구조의 산화티탄을 또한 알루미늄과 실리카 등에서는 그 표면을 코팅하여 안정화시켜 사용하고 있다. 한편, 광촉매로 사용하는 산화티탄은 광활성이 강한 아나타제(anatase) 구조의 산화티탄을 사용하고 있다.

이산화티탄의 결정구조는 세 가지 종류로 나뉘는데, 루타일형은 고온형으로 정방결정계이며, 아나타제형은 저온형으로 정방결정계이며, 부루카이트형은 사방결정계에 속한다. 이 중 일반적인 것은 정방결정계의 두 가지 결정계로서 그 중에서도 도료 등의 공업재료로 사용되고 있는 것은 루타일형 산화티탄이다.

아나타제형의 경우가 루타일형보다 광활성이 높은 이유의 하나는 에너지 구조의 차이를 들 수 있다. 아나타제형의 band gap은 3.2 eV, 루타일형은 3.0 eV으로 아나타제형이 전도대의 위치가 0.2 eV 만큼 높다. 이산화티탄 광촉매의 경우, band gap 이상의 에너지를 갖는 빛이 닿으면 마이너스 전하를 갖는 전자와 플러스 전하를 갖는 정공(正孔, electron hole)이 생성된다. 이 전자는 매우 강한 환원력을 정공은 매우 강한 산화력을 갖기 때문에 물과 용존 산소 등과의 반응에 의해 OH 라디칼과 수퍼 옥사이드 음이온(O₂⁻) 등의 활성산소를 만든다. 그 중에서도 OH 라디칼은 특히 산화력이 커서 약 120 kcal/mol 정도의 에너지를 가지고 있다.

유기물을 구성하는 분자 중의 수소-탄소 결합, 산소-탄소 결합, 탄소-탄소 결합의 결합에너지는 각각 100 kcal/mol 전후로 OH 라디칼의 에너지는 이보다는 상당히 크다. 그 때문에 이러한 분자간 결합을 쉽게 끊을 수 있어서 최종적으로 탄소는 탄산 gas로 수소는 물로 완전히 산화분해하는 것이 가능하다.

또한, OH 라디칼의 산화력은 항균과 소독에 일반적으로 널리 사용되고 있는 염소, 과산화수소, 오존에 비해 크고, 염소의 2배의 산화능력을 갖고 있어서 살균과 소독에도 사용 가능하다. 활성산소가 NO(일산화질소)를 NO₂(이산화질소)로 산화시키고 또한, HNO₃으로까지 산화시킨다. 생성된 산은 광촉매 표면에 잔존하게 되며 계속 남아 있게 되면 NO_x 제거성능을 저하시킨다. 그러나 정기적으로 수세하게 되면 제거성능은 복

구된다. 단, NO₂의 상태에서 일부 광촉매표면으로부터 탈리되는 경우가 있다. 그래서 이를 억제하기 위해 흡착제를 병용하고 있다. 또한, 광촉매 반응에 의한 산화분해는 산화티탄 표면에 흡착된 것에 한정되기 때문에 산화티탄의 표면적을 가능한 크게 할 필요가 있다. 이 때문에 산화티탄 입자는 종래 도료로 사용되고 있는 백색 안료용도의 산화티탄에 비해 초미립자(약 20분의 1 크기)인 것을 사용하는 경우가 많다.

3. 코팅 재료의 설계

광촉매 산화티탄의 우수한 기능을 효과적으로 활용하기 위해서는 넓은 범위에 도포하는 것이 가장 효과적이다. 그러나 산화티탄은 빛을 받으면 접촉하고 있는 범위의 유기물질을 분해하기 때문에 바인더로서는 분해를 시키지 않는 내구성 있는 수지의 선택이 필요하다. 코팅 시의 내구성을 유지하면서 광촉매 티탄을 고농도로 유지하는 것이 요구된다.

기존의 도료용 수지를 비롯하여 내구성이 있는 불소 수지조차 광촉매 산화티탄과 공존하면 분해되어 버리기 때문에 주의하여야 한다. 이제까지의 도료용 바인더로는 분해되기 어렵고 쉽게 열화되지 않는 무기 수지(예를 들면, 규산염계, 인산염계, 금속 알콕사이드, 무기 콜로이드 등)를 사용하는 것이 좋다. 무기 바인더는 그 종류에 따라 일정 온도 이상에서 가열 경화시키는 것과 상온부근에서 경화시키는 것이 있다. 두 가지 모두 장단점이 있지만 상온경화 가능한 바인더 성분으로는 금속 알콕사이드계가 주류이다.

광촉매 작용을 이용한 NO_x 정화도료에 있어서는 그 도막 표면은 NO_x 가스와 광촉매 산화티탄과의 접촉 면적을 증가시키기 위해 광촉매산화티탄을 고농도로 분산시키고 다공질 구조로 하는 것이 유리하다. 또한, 유해물을 효율성 있게 분해하기 위해서는 도막 중의 다공질 층에 유해물질을 확실하게 흡착시킬 필요가 있다. 그래서 흡착 능력이 좋은 무기계 흡착제를 병용하는 경우가 많다. 흡착시킨 유해물질은 곧 표면확산에 의해 광촉매 산화티탄 표면으로 이동하여 광분해된다. 분해생성물은 광촉매, 흡착제 표면에 남아서 축적된다. 그러한 물질의 축적은 NO_x 분해제거성능을 저하시키기 때문에 정기적으로 수세해 주는 좋다. 옥외의 경우, 강우 등으로 씻겨나가 코팅막의 자연재생이 가능해진다.

이외에 광촉매 산화티탄이 가지고 있는 강한 산화력을 이용하여 실내오염의 원인이 되는 포름알데히드의 분해제거를 비롯하여 항균, 탈취, 향곰팡이, 오염방지, 수처리 등을 할 수 있다. 그러나 한가지 광촉매 산화티탄 도료에 모든 기능이 있

는 것이 아니기 때문에 각각의 경우에 대해 최적의 코팅막 설계가 필요하다.

다음과 같이 광촉매 코팅재(NOx 정화물질)를 사용하여 코팅하는 경우 주의사항을 정리해 보았다.

- ① 광촉매산화티탄에 의해 분해, 열화되지 않는 내구성 있는 수지의 선정
- ② 광촉매 반응은 산화티탄 표면에서 일어나는 표면반응이기 때문에 효율이 좋고, 질소산화물의 코팅막상에서의 분해 제거성
- ③ 분해과정에서 발생하는 더 유해한 이산화질소의 발생량 억제
- ④ 최종생성물에 있는 초산 혹은 황산의 주변환경에 미치는 영향
- ⑤ 코팅막으로서의 일반적인 성능(기재 보호 등)을 유지시키는 것
- ⑥ 코팅 작업성(현지 시공성, 제조 라인 적용성)

등을 들 수 있다.

4. VOC 제거성능 평가

광촉매 재료는 오염물질의 분해제거, 탈취, 향균, 방오 등 많은 기능을 나타내므로 최근 적용 범위가 확대되고 있다. 대기정화용 광촉매재료에 있어서는 건축재료와 도로 관련 재료로써 태양광을 이용하는 에너지 절감형 기술이 개발되어 국지적인 고농도 오염에 고심하던 대도시 지역에서의 적용이 검토되고 있다. 이와 아울러 객관적이고 용이한 성능평가 방법도 개발되고 있다.

일본의 경우를 살펴보면, 대기중의 NOx 정화시험 방법에 대해서는 2002년 1월 경제산업성에서 TRZ 0018 [광촉매재료-대기정화 성능시험방법]으로 공표되어 있는 표준정보(TR)을 기초로 하고, 추가 시험을 실시하여 일본공업규격 R 1701-1 [fine 세라믹-광촉매 재료의 공기정화 성능시험 방법-제1부: 질소산화물의 제거성능]으로 2004년 1월에 규정되어 있다. 우리나라의 경우는 일부 연구가 진행되어 있으나 아직 규격화는 하지 못한 것으로 되어 있다.

광촉매를 사용한 NOx 저감재료의 성능평가 시험방법에 대한 제안을 살펴보면 다음과 같다. 광촉매 처리된 시험편의 광조사에 의한 대기오염물질(NOx) 저감능력을 시험하는 것이다. 모의 오염 공기(NO, NOx)를 연속적이고 정상적으로 공급, 기능발현에 필요한 빛을 정량적으로 받는 것이 가능한 밀폐용기(측정셀) 등이 필요한 요소이다.

극저농도의 가스를 취급할 경우, 상기 장치의 재질에는 흡착과 미량가스의 방출 등 측정오차를 발생시키는 원인을 고

려하지 않으면 안 된다. 시험편에 흡착되어 있는 유기물질을 분해하고, NOx 저감 성능의 측정에 영향을 미치지 않도록 시료의 전처리로 block light 조사(10w/m²: 5시간 이상), 정제수 침적(2시간), 60 °C 건조(1시간)의 순으로 처리한다.

측정방법으로는 시험편을 측정셀 내에 설치하고 차광용의 덮개를 부착하여 측정용 가스를 흘려 보낸다. 측정용 가스는 NO 농도 1.0 ± 0.1 ppm, 습도 50.0 ± 10.0%, 온도 25.0 ± 5.0 °C 가 되도록 하고 공기 중에서 희석한다. 측정용 가스의 유량은 시험편에 대한 유속(선속도)가 1.0 m/sec가 되도록 한다. 측정셀 내의 측정용 가스의 온도, 습도가 규정치가 되면 NO 가스 농도변화가 0.05 ppm/min 이하가 된 후, 그 상태에서 30분간 측정용 가스를 흘려 보낸다. 30분 경과 후, 차광되어 있던 덮개를 치우는 동시에 측정을 시작하여 30초마다 데이터를 30분간 구한다. 데이터는 NO, NO₂, NOx, 온도, 습도를 기록한다.

5. 가시광선 응답형 광촉매 개발 동향

최근 연이어 보고되고 있는 가시광선 응답형 광촉매에 관해서도 언급하고자 한다. 현재 광촉매 반응은 태양광의 전체 에너지 내 약간의 자외선 부분을 이용하고 있을 뿐이다. 따라서 가시광선의 이용이 가능하다면 훨씬 편리하고, 효율면에서도 향상될 것으로 예측된다.

환경오염 물질은 일반적으로 저농도이기 때문에 자외선만으로도 충분하다고 생각된다. 그렇지만 상황에 따라서는 반드시 일조량이 충분하지 않을 경우도 있고, 이제까지의 산화티탄과 동등하게 사용 가능한 가시광선 응용형 광촉매가 있다면 그 가치는 높다. 또 실내공간에서의 향균, 방오, 탈취 등의 분야에 있어서는 더 능력을 발휘할 것이다. 이러한 면에서 자동차 내장재에도 적용하려는 시도가 있다.

광촉매의 가시광선 응답화를 위해서 지금까지 많은 시도가 되어 왔으나 모두 자외선 활성을 잃는 등의 단점이 생겼다. 그러나 최근 수년간은 특히 활발하게 연구개발이 이루어지고 있다. 환경정화 용도에 국한해서 살펴보면 모두 산화티탄을 base로 한 것을 알 수 있다. 종래 제품과 비교해도 반응 효율이 수배 이상이므로 시장의 전망이 밝다고 보여진다.

6. 결론

대기 정화 재료 등에 그것을 이용한 정화 장치의 개발에 있어서 지금까지 많은 노력을 해 왔으나, 실용화를 위해서는 새로운 검토 개선이 필요하다. 오염물질의 분해, 제거능력의

항상만이 아니라 각종 용도에 대응 가능하여야 한다.

현재, 시멘트계 재료와 무기계 재료가 많으나 더 다양한 종류가 요구되고 있다. 또한, 색채, 표면형상, 흡착기능 등과 함께 다른 복합기능성들을 보유하도록 개발할 필요가 있다.

현재의 광촉매 기술의 문제점을 알아보면,

- ① 반응속도가 느리다, 효율이 나쁘다
- ② 특정 물질에만 처리 가능하다
- ③ 오염물질의 분해속도가 점차 저하된다(장기 노출에 의한 성능 저하)
- ④ 광촉매 재료의 고정화 기술이 어렵다
- ⑤ 태양광(자외선)이 없으면 기능이 발휘되지 않는다

등을 들 수 있다.

이러한 문제점들을 해결하는 연구가 아래와 같이 진행되고 있으며,

- ① 하이브리드화에 의한 성능 향상
- ② 비표면적의 확대 등 검토
- ③ 목적별 선택 하이브리드화의 연구
- ④ 기재의 구조, 통기성, 통수성의 향상
- ⑤ 이산화탄소의 초친수성, 초발수성의 성능연구
- ⑥ 광원, 광파장과의 관계
- ⑦ NOx의 흡착률 향상 등이 있다.

광촉매의 기초연구는 광화학, 물질화학(화학반응론, 전기화학), 촉매화학, 고체물리학 등의 분야에서 행해져 왔으나 응용연구 단계에서는 재료와 개별 용도 분야로도 확대되고 있

다. 또한, 정화 재료에 있어서 가장 알고 싶은 정보는 어떤 면적의 정화재료를 특정 장소에 처리한 경우에 그 정화 효과는 어느 정도일까 하는 효과 예측 기술이다. 정화 재료의 능력은 바람과 빛 조사량과 같은 기상 조건과 소재 종류, 제품 구조에 따라 큰 영향을 받는다. 조건을 자세하게 설정하여 예측의 정밀도를 높임과 동시에 패턴화한 조건 설정에 의해 간편하게 효과를 예측하는 방법이 필요할 것이다.

자동차 내장재에 적용하는 경우는 서론에서도 언급한 것처럼 새차증후군 문제를 해결할 수 있으며, 자동차 시트커버나 내장재가 오염되는 것을 원천적으로 방지하거나 오염물질의 제거가 용이하도록 하는 기술 개발에 도움이 될 것으로 예측된다.

참고문헌

1. 광촉매공업회(일), 2005년도판 광촉매사업 시장조사, (2006).
2. 橋本和仁 등, 산화티탄광촉매의 모든 것(항균, 방오, 공기정화), 시에무시출판, (1999).
3. 산업기술종합연구소, 竹内浩士, 광촉매비즈니스 최전선, 공업조사회, (2001).
4. 토목연구소자료 제 3853호 [광촉매를 사용한 NOx 저감재료의 적용에 관한 시험조사보고서-광촉매를 사용한 NOx 저감재료의 평가시험 방법, 평성 14년 2월.

• 박 윤 철

1989. 한양대학교 섬유공학과 졸업
 1991. 한양대학교 섬유공학과(석사)
 1997. 한양대학교 섬유공학과(박사)
 1991-1993. 제일모직 연구소
 1998-2001. 산업자원부 기술표준원 섬유과 근무
 2001-2003. NCSU 섬유대학 방문 연구
 2003-현재. 한국생산기술연구원 섬유융합연구부 수석연구원