



# 광촉매의 정의와 장단점

# 광촉매란

- 정의: 빛을 받아들여 화학반응을 촉진시키는 물질을 말하고 이러한 반응을 광화학반응이라고 한다.  
(대표적인 예로는 산화타이타늄  $\text{TiO}_2$ 이 있다.)
- 기존 촉매와의 차이점: 기존 촉매는 자신의 상태는 그대로 유지한 채 반응 속도를 빠르게 하거나 느리게 하는 물질을 의미한다. 그러나 광촉매는 빛이 기존의 촉매의 역할을 하는 것이 아니라 광촉매라고 불리는 몇몇 물질들이 빛을 받아서 촉매로써의 역할을 한다는 점에서 기존의 촉매 반응과는 차이가 있다.

# 광촉매로 쓰이는 물질

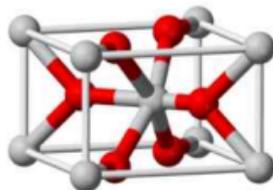
## ■ 사용 조건

- 광학적으로 활성이 있으면서도 광부식이 없는 물질
- 가시광선이나 자외선 영역의 빛 등 다양한 종류의 빛을 이용할 수 있는 물질
- 경제적인 측면에서 저렴한 물질

## ■ 가장 적합한 물질(이산화 타이타늄( $\text{TiO}_2$ ))

- 이산화 타이타늄은 빛을 쬐어도 자신은 변하지 않고 그대로 있기 때문에 반영구적인 사용이 가능
- 내구성, 내마모성이 뛰어나기 때문에 경제적인 측면에서 유리
- 또한 염소나 오존보다 산화력이 높기 때문에 뛰어난 살균력을 갖고 있어 모든 유기물질을 이산화탄소와 물로 분해할 수 있는 능력.
- 마지막으로 이산화 타이타늄은 그 자신이 환경에 부정적인 영향을 끼치지 않는 안전한 무독 물질이기 때문에 폐기했을 때 2차 공해에 대한 우려 없음.

이산화 타이타늄



일단 광촉매 반응은 대상 물질에 따라서 다양한 메커니즘.

다양한 광촉매 반응들에서 공통적으로 나타나는 기본적인 반응 원리

# 광촉매의 장점 및 한계

- **장점**
- **친환경적**
- 광촉매 반응은 자연광 또는 인공광을 이용하여 유해 물질을 무해한 물질로 변환
- 예를 들어, 광촉매를 이용한 공기 정화는 유해한 휘발성 유기 화합물(VOCs)이나 질소 산화물(NOx)을 이산화탄소와 물로 분해
- **재사용 가능:**
- 광촉매는 반응 과정에서 소모되지 않기 때문에 반복적으로 사용할 수 있습니다. 이는 경제적이며 지속 가능한 특징을 제공.
- **에너지 절약:**
- 태양광을 이용한 반응은 외부 에너지 공급이 필요 없으므로 에너지 절약 측면에서 매우 유리.
  
- **단점**
- **광 흡수 범위의 제한:** 많은 광촉매 물질은 자외선 영역에서만 활성화됩니다. 이는 태양광의 약 5%에 불과하므로 효율성이 제한.
- **반응 속도:** 일부 광촉매 반응은 상대적으로 느리게 진행될 수 있으며, 이는 실용적 응용에 있어서 문제를 야기함.
- **비용 문제:** 고성능 광촉매 물질의 합성 및 제조 비용이 높을 수 있다.

# 광촉매 시장 동향

- **시장 성장:**
  - 2021년 기준으로, 글로벌 광촉매 시장 규모는 약 30억 달러에 달했으며, 연평균 성장률(CAGR)은 약 10% 이상으로 예측.
- **주요 응용 분야:**
  - **환경 정화:** 광촉매는 대기 및 수질 오염 제거에 효과적, 특히, 공기 청정기, 자가 세정 건축 자재, 폐수 처리 등에서 많이 사용.
  - **에너지 변환:** 태양광을 이용한 수소 생산, 태양 전지 등에서 광촉매의 응용이 증가.
  - **의료 및 헬스케어:** 항균 코팅, 암 치료 등에서 광촉매 기술이 적용.
- **주요 기업 및 기술 개발:**
  - **주요 기업:** Tronox Limited, Kronos Worldwide, Inc., Evonik Industries AG, The Chemours Company 등.
  - **기술 개발:** 나노 기술을 활용한 고효율 광촉매 개발, 다양한 파장대에서 작동하는 광촉매 소재 연구 등이 활발히 진행되고 있음.
- **미래 전망:**
  - **환경 규제 강화:** 전 세계적으로 환경 규제가 강화됨에 따라, 광촉매의 수요는 더욱 증가할 것으로 예상됨.
  - **기술 혁신:** 지속적인 연구 개발을 통해 더 효율적이고 저렴한 광촉매 소재가 개발될 것으로 기대됨.
  - **새로운 응용 분야 개척:** 기존의 환경 정화, 에너지 변환 외에도 다양한 새로운 응용 분야가 개척될 가능성이 큼.

# 광촉매를 이용한 암 치료 기술, 광역학 치료

- 이 기술은 특정 파장의 빛과 광감작제(photosensitizer)를 이용하여 암세포를 선택적으로 파괴하는 방법
- **광역학 치료(PDT)의 원리**
- 광감작제 주입:
  - 환자에게 광감작제를 주입합니다. 이 물질은 암세포에 선택적으로 축적되는 특성을 가짐.
- 광감작제 축적:
  - 광감작제가 주입된 후, 일정 시간이 지나면 광감작제가 암세포에 축적. 정상 세포에도 일부 축적될 수 있으나, 암세포에 더 많이 축적되는 경향이 있다.
- 특정 파장의 빛 조사:
  - 광감작제가 축적된 부위에 특정 파장의 레이저나 LED 빛을 조사. 이때 사용되는 빛의 파장은 광감작제가 활성화될 수 있는 파장.
  - 일반적으로 적색광(600-700nm)이나 근적외선(700-1000nm) 영역의 빛이 사용.
- 활성 산소 생성:
  - 빛을 흡수한 광감작제가 활성화되면서 주변 산소와 반응하여 활성 산소를 생성합니다. 활성 산소는 매우 반응성이 높아 세포 구조를 파괴.
  - 암세포는 이러한 활성 산소에 의해 선택적으로 파괴.
  - **광역학 치료의 장점**
- 선택적 암세포 파괴
- 외과적 절개 없는 치료.
- 다양한 암종에 적용 가능

# 광촉매 응용분야

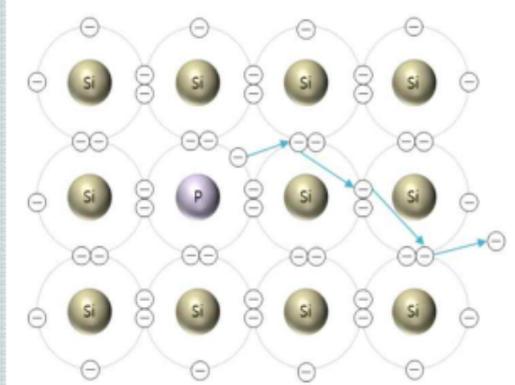
# Semiconductor(반도체)

반도체형 광촉매에는  $\text{TiO}_2$ 부터 Si,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , CdS 등 다양한 화합물들이 사용됨

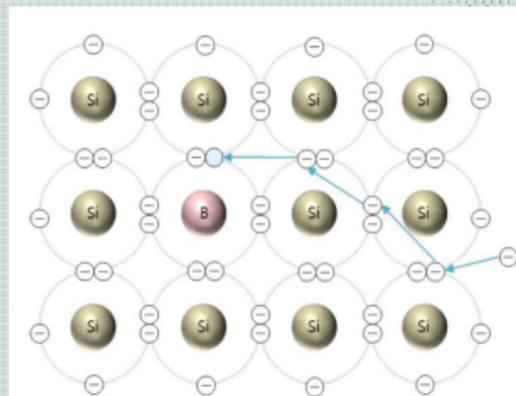
전하 분리 시 생성되는 전자와 정공의 상대적인 양에 따라 n형 반도체와 p형 반도체로 나뉨

전자의 양이 많으면 n형, 정공(양공)이 많으면 p형 반도체라 함

이바저오르 n형 반도체가 p형 반도체보다 더 안정



N형 반도체

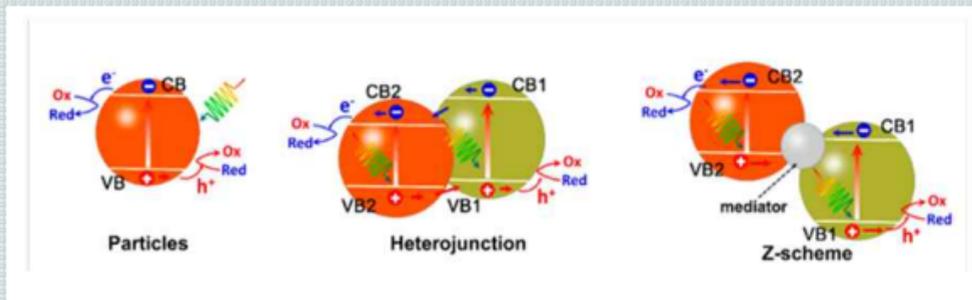
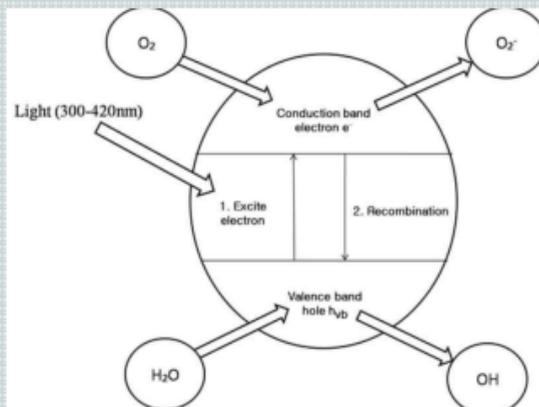


P형 반도체

# Semiconductor(반도체)

반도체형 광촉매는 전하 분리 효율이 높으며 산업적으로 다양하게 이용된다는 장점이 존재

그러나 Energy gap에 해당하는 제한된 빛의 흡수 범위, 도핑에 필요한 높은 비용 및 13족, 15족 등 일부 독성을 나타내는 화학종들이 포함되어 인체에 해롭다는 단점이 존재

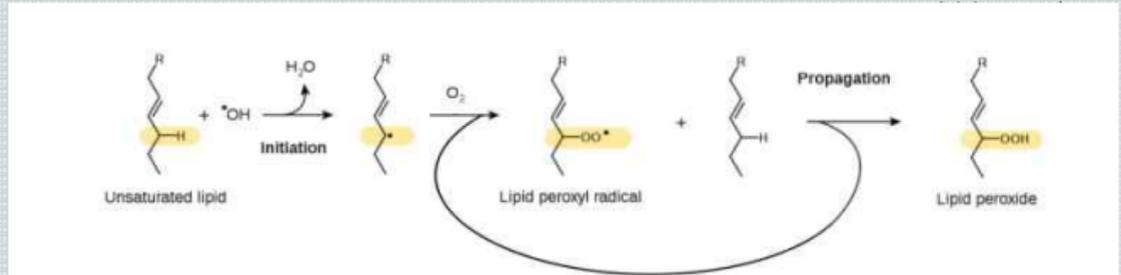
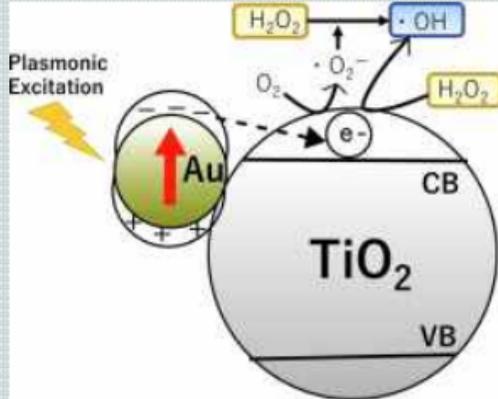


# Semiconductor(반도체)-활용

TiO<sub>2</sub> 등의 반도체형 광촉매를 통해 생성되는 OH라디칼(OH+홀전자) 및 슈퍼옥사이드 음이온(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)은 살균작용에 탁월해 여러 산업분야에서 많이 사용됨

특히 하이드록실 라디칼(OH라디칼)은 유기물질을 산화분해할 수 있는 능력이 매우 뛰어나 악취, 바이러스, 세균 등을 분해하는데 탁월함

공기중에 매우 짧은 시간동안만 존재하기 때문에 인체에 해롭지는 않음



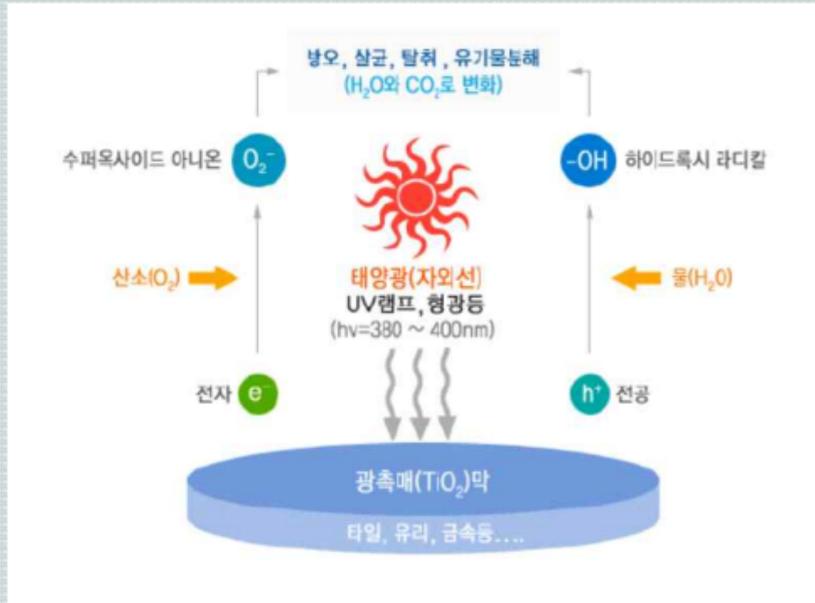
OH라디칼이 불포화지방과 반응하여 Lipid peroxide를 생성, 지방산의 친수성이 높아져 세포막의 구조가 불안정해져 분해됨.->세균 용해 가능

# 광촉매 기술 개발 사례

: 생물입자의 불활성화를 위한 이산화티  
타늄 광촉매의 응용

# 생물입자의 불활성화를 위한 이산화티타늄 광촉매의 응용

이산화티타늄: 이산화티타늄을 기초로 한 광촉매 반응은 상온/상압에서 태양광을 사용하여 활성화 가능



## <광촉매의 살균 메커니즘>

이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )의 광 에너지 흡수

표면에서 전공( $h^+$ )과 전자( $e^-$ )쌍 생성

이들이 반응하여 OH 라디칼, 슈퍼옥사이드 이온, 과산화수소 등과 같은 반응성이 높은 화학종(활성산소종) 생성

화학종은 세포막의 인지질을 과산화, 세포 내 조효소 산화, DNA/RNA의 직접적 손상을 통해 세포 파괴

# 생물입자의 불활성화를 위한 이산화티타늄 광촉매의 응용

## 1) 박테리아에 대한 효과

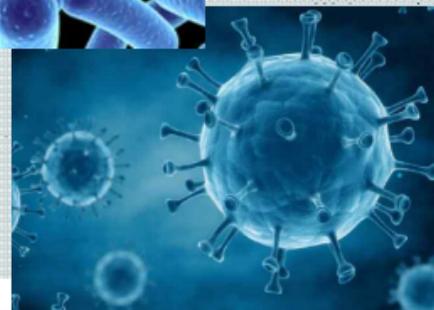
-E. Coli균 > 그람음성균 > 대장균균 > 장구균 > 그람양성균 순

(박테리아 살균 속도 세포벽 두께에 비례)

-세포벽의 두께와 살균 속도는 무관

--> 항생제/자외선으로 힘든 박테리아 살균 가능, 오존/염소에 의한 살균보다 효과 우수

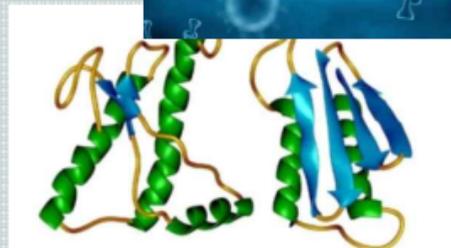
반면, 광촉매로 완전한 살균은 어렵다는 연구결과 존재



## 2) 바이러스와 프리온에 대한 효과

다른 생물입자보다 광촉매 반응에 민감

OH 라디칼과 슈퍼옥사이드 이온에 의한 바이러스의 단백질 껍질 손상을 내부의 DNA/RNA 파괴



--> 2006년 연구결과에 의하면 장파장 자외선 영역: P-25 이산화티타늄 광촉매와 과산화수소 수용액으로 변형 프리온 12시간에 완전 파괴

# 생물입자의 불활성화를 위한 이산화티타늄 광촉매의 응용

## 1) 이산화 티타늄의 독성?

이산화티타늄은 생물학적으로 비활성이며 독성이 없다고 알려져 왔으나, 최근 IARC

(International Agency for Research on Cancer)에서 이산화티타늄 먼지입자를 발암가능성이 있는 물질로 분류  
실험쥐를 대상으로 한 실험에서 입자의 염증성 폐질환, 알레르기, 신경세포의 손상 초래 확인

## 2) 이산화티타늄의 응용사례 및 결론

이산화티타늄 광촉매의 항균효과는 항균섬유, 건물 벽의 코팅 재료, 세제 등을 통한 상업적 이용

이산화티타늄 광촉매의 생물입자 비활성화 효과

: 바이러스 > 그람음 성균 > 그람양성균 > 내생포자 > 곰팡이류 순

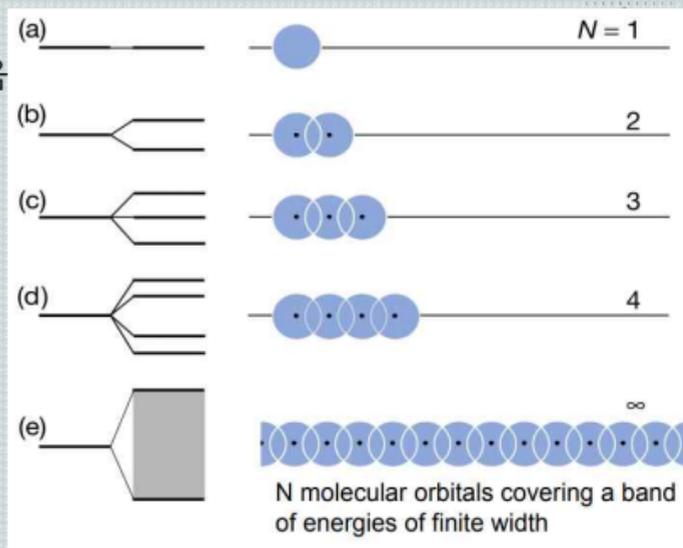
○ 이산화티타늄은 경제성과 효율성 측면(가시광선에서도 광촉매 역할 수행)에서 이익이나, 나노크기의 이산화  
티타늄 입자의 유독성에 관한 고려가 필요

# Quantum dot(양자점)

퀀텀 닷은 반응의 전반적인 과정은 반도체형 광촉매와 유사하지만, 크기가 수 나노미터 크기의 초미세 반도체임. 반도체형 광촉매와 광화학적으로 큰 차이가 남

분자의 수가 많아질수록 에너지 갭이 점점 커져 연속적인 형태로 변하게 되며, 이에 따라 결정형 고체는 광화학적 반응을 통해 넓은 범위의 빛이 방출됨. -> 반대로 분자수가 적어져 크기가 작아질수록 에너지 준위가 매우 좁아지게 됨

따라서 퀀텀닷은 에너지 준위들이 양자화 되어있음  
(일반적으로 가시광선 영역대 파장의 빛을 흡수)



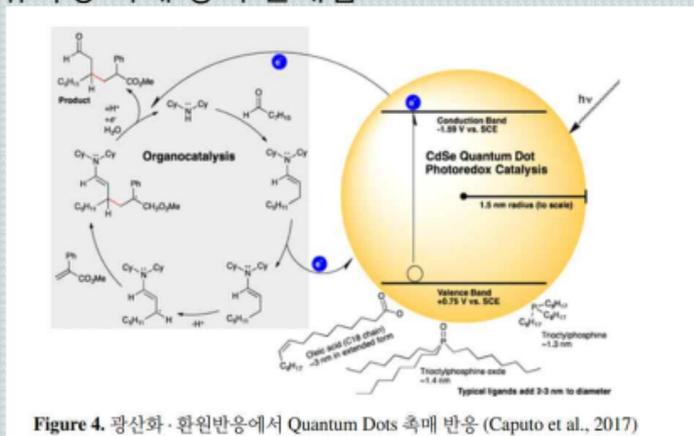
# Quantum dot(양자점)

이렇게 양자화된 쿼텀닷의 에너지 준위 사이 갭을 조절하여 대상 화합물의 분자 궤도와 일치시켜(화합물이 내뿜는 전자의 에너지 준위를 HOMO와 일치시켜) 광촉매로 작용할 수 있음

광촉매의 예시로는 Carbon dots, Graphene dots, CdSe QDs, CdTe QDs 등이 존재

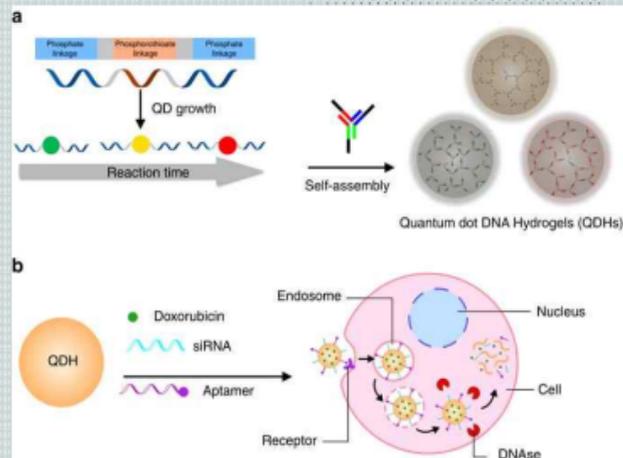
쿼텀 닷 광촉매는 에너지 갭을 연속적으로 조절 가능한 것, 이를 보어 반경 근처의 크기로 조절해 빛 흡수 파장대를 맞춤 디자인 할 수 있다는 점, 그리고 양자 억제 효과(quantum confinement effect)로 고전하 분리 효율이 높은 것 등의 장점이 있음

하지만 낮은 안정성, 대량 생산의 어려움, 많은 유독성 사례 등이 존재함

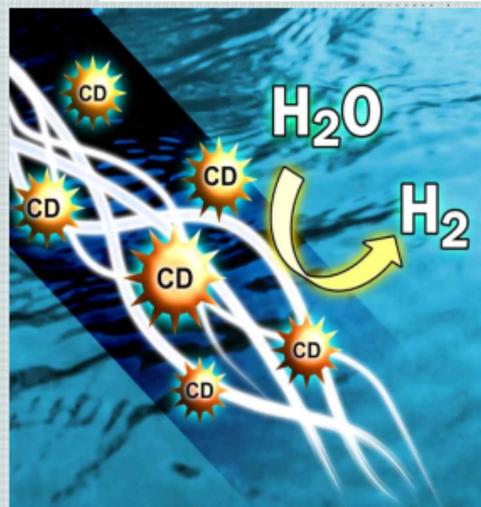


# Quantum dot(양자점)-활용

생명공학에서 이용되며, 양자점을 특정 단백질 또는 다당류에 부착하여 효소 반응성 약물 전달 세포 특이적 표적화를 비롯한 여러 응용 분야에서 다양하게 사용됨



무금속 올레산 유래 탄소 양자점(CQD)의 경우 수소환원반응(HER)의 동역학을 개선하여 광촉매로서 효과적으로 작용한다는 최신 연구 결과가 나오면서 친환경 소재로서 떠오르고 있음



# 광촉매 반응 CO<sub>2</sub> RR & HER process

1306 현지원

# CO2 Reduction Reaction Process(CO2 저감 반응과정)

[이산화탄소 환원 반응(CO2 RR)이란?]

이산화탄소가 광촉매 표면에 그림과 같은 여러 형태로 흡착된 후 광촉매에 의해서 제공되는 전자의 수, 즉 광촉매가 빛을 흡수했을 때 전도 띠로 이동한 전자 수에 따라 연료 등의 여러 종류의 고부가가치 화합물로 변환되는 반응

[지속가능한 이유]

- 자외선 혹은 가시광선과 같은 태양광 에너지를 촉매 반응을 위해 사용함
- 이산화탄소 발생량이 많은 기존 화학 산업의 배기가스 포집 및 전환 반응과 접목시켜 탄소 중립을 실천하고, 그 과정에서 경제성과 활용성이 높은 연료 생산을 통해 순환 경제 사이클을 만들 수 있음

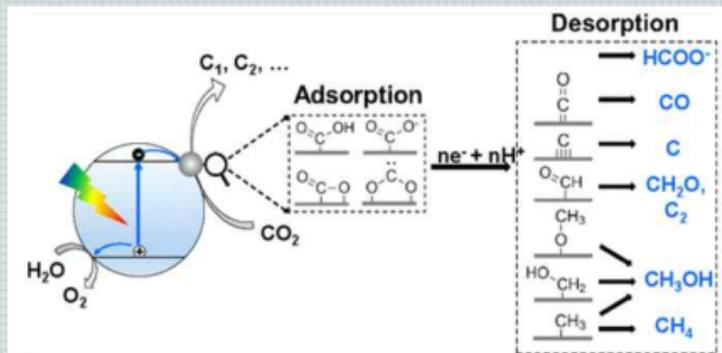


Figure 7. 광촉매 기반 이산화탄소 환원 반응 (CO2 RR) (Wang et al., 2022)

# 광촉매를 이용한 이산화탄소 환원 반응 경로

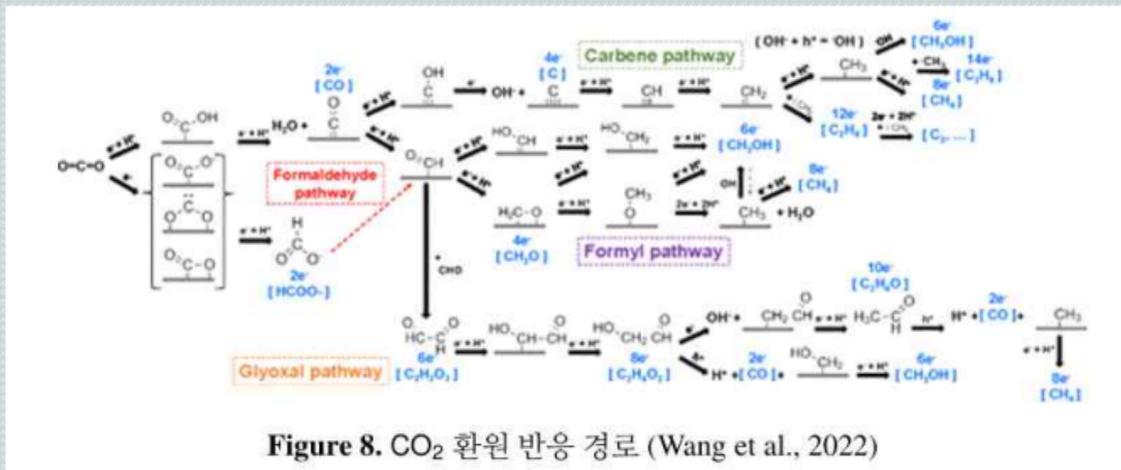
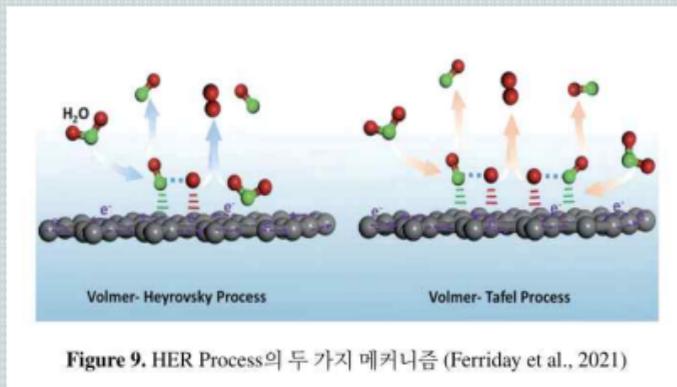


Figure 8. CO<sub>2</sub> 환원 반응 경로 (Wang et al., 2022)

각 경로는 이산화탄소가 광촉매에 의해서 포알데하이드(formaldehyde), 카벤(carbene), 글리옥살(glyoxal), 포르밀기(formyl pathway)를 비롯한 다양한 중간체 형태로 변하는 것으로 구분됨 -> C1(탄소 수 1개), C2(탄소 수 2개) 생성물을 만들기 위한 재료로 사용 됨

# Hydrogen Evolution Reaction Process(수소 진화 반응 과정)



[HER process이란?]

- 물을 광촉매를 통해 반응시켜 (두 가지 메커니즘이 존재함) 수소와 산소를 생성물로 가지는 반응
- 정공에 의한 화학 반응에 의해 물이 산화되어 산소와 양성자를 생성하고, 양성자들의 환원 반응으로 그린 수소를 생산하여 포집한 후 에너지를 생산, 저장하는 데에 응용하기 위한 광화학적 수전해 반응

# Hydrogen Evolution Reaction Process(수소 진화 반응 과정)

## [지속가능한 이유]

- 기존의 수소 생산 반응은 천연가스(메테인)를 반응물로 하여 Gray 혹은 Brown 수소를 생산하기 때문에 이산화탄소의 배출이 불가피하다. HER process는 빛 에너지와 물을 기본 원료로 이용하기 때문에 온실가스 배출을 절감할 수 있음

## [HER process의 이용]

- 아직 태양광의 수소 연료로의 전환 효율이 약 7% 정도이지만 25% 정도의 효율을 가지는 반응 시스템 개발이 되면 수소 시대가 가능함
- 분해되기 어려운 폐플라스틱 등의 유기물을 광분해하는 과정에서 최종 생산물로 수소를 생산하는 등 다른 반응과 병행할 수 있음

## 또 다른 광촉매 반응

유기 오염물들은 생분해되기가 어려워 환경오염을 시키지 않는 형태로 전환시켜 주어야 함

-> 화학공정에서 주로 발생하는 유기물 형태의 오염물을 분해하기 위해서 광촉매를 활용함 (Advanced Oxidation Process, AOP)

: 과산화수소, 물, 오존 등을 반응성이 높은 산화제인 라디칼 형태로 만듦 (이 물질들은 오염물을 산화시켜 오염도와 유해성을 낮춰줌)

이외에도 플라스틱 광분해와 같이 화학적으로 안정된 물질을 지속가능한 방식으로 분해하는 데에 광촉매가 응용됨!

# Plasmonic Metal

1316 이희서

# Plasmonic Metal 플라즈몬 금속 광촉매

Plasmon?

플라즈몬(plasmon)이란 금속 내의 자유전자가 집단적으로 진동하는 유사 입자

금속의 나노 입자에서는 플라즈몬이 표면에 국부적으로 존재하기 때문에 표면 플라즈몬(surface plasmon)이라 부름

Plasmonic Metal?

플라즈몬 금속 광촉매는 표면 플라즈몬으로 알려진 빛에 의해 여기될 때 자유 전자의 집합적인 진동으로 인해 독특한 광학 특성을 나타내는 물질 (주로 Au, Ag)

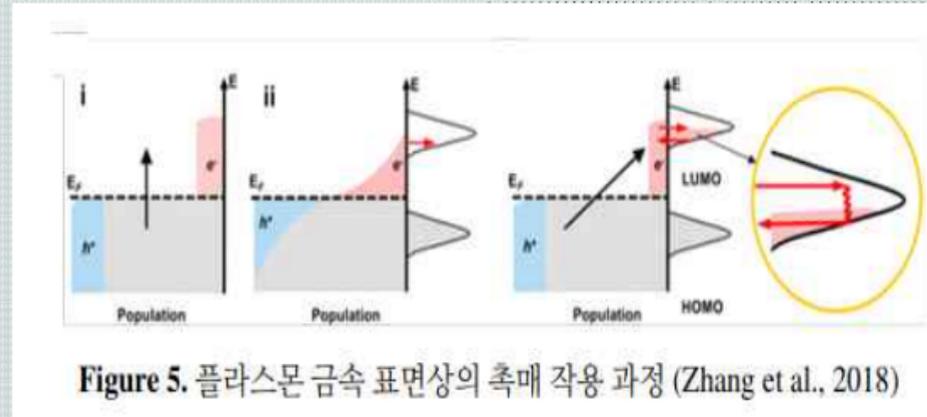


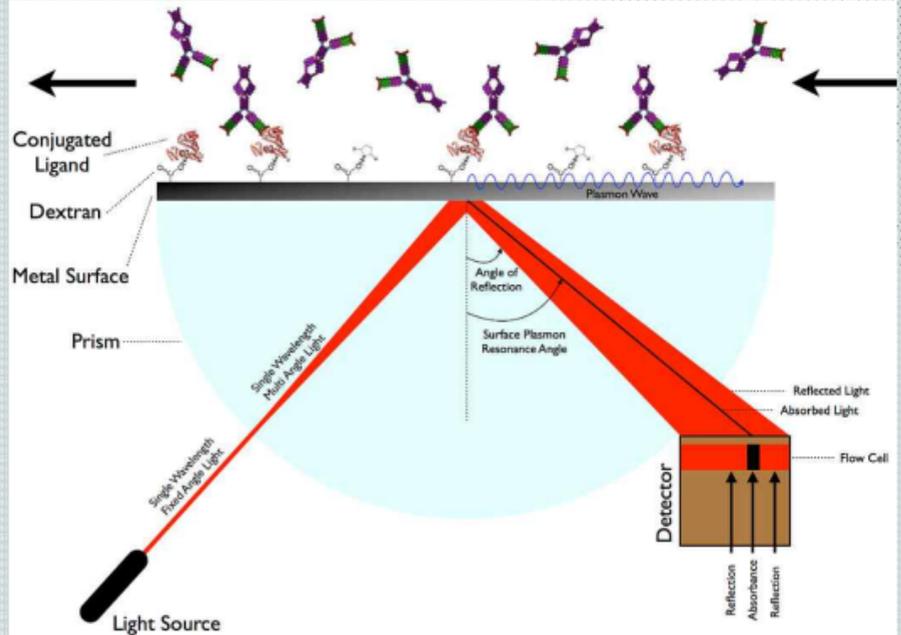
Figure 5. 플라즈몬 금속 표면상의 촉매 작용 과정 (Zhang et al., 2018)

# Surface Plasmon Resonance (SPR) - 표면 플라즈몬 공명

- SPR은 빛이 금속 표면에서 전도 전자의 공명 진동을 유도하여 빛을 강하게 흡수하고 산란시킬 때 발생

- 활용

금속 표면 주변 환경의 변화를 감지하기 위해 다양한 센서 및 분광학 응용 분야에 활용



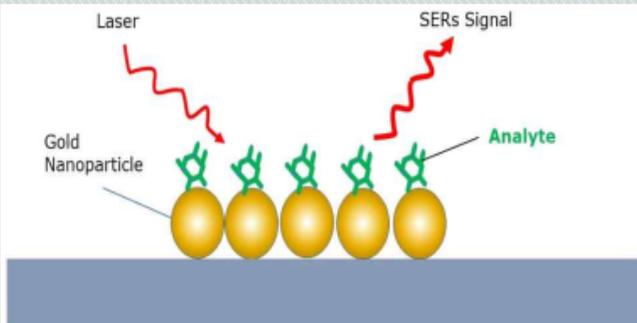
# Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)

- 일반적으로 은이나 금으로 만들어진 거친 금속 표면에 흡착된 분자의 라만 산란 신호를 크게 향상시키는 강력한 광학 기술

- 금속 나노구조: SERS는 나노크기로 거칠게 처리된 나노구조 금속 표면을 사용
- 레이저 여기: 레이저 빛이 금속 나노구조에 닿으면 표면 전자가 여기되어 국지적인 표면 플라즈몬이 생성됩니다. 이로 인해 표면에 강한 전자기장이 발생
- 분자 흡착: 이러한 금속 나노구조에 흡착되거나 매우 가깝게 흡착된 분자는 향상된 전자기장을 경험함
- 신호 강화: 분자와 강화된 장 사이의 상호 작용으로 인해 라만 산란 신호가 종종 몇 배씩 극적으로 증가함 이러한 향상을 통해 기존 라만 분광법으로는 검출할 수 없었던 매우 낮은 농도의 분자도 검출 가능

## 장점

- 형광 라벨링 필요 없음: 다른 검출 방법과 달리 SERS는 형광 라벨링 없이도 높은 감도를 달성할 수 있으므로 화학적 및 생물학적 감지, 환경 모니터링 및 의료 진단을 포함한 다양한 응용 분야에 사용할 수 있는 다목적 도구
- 기존 라만 분광법으로는 검출할 수 없었던 매우 낮은 농도의 분자도 검출 가능



# Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) 활용

- **불법 약물 탐지**

SERS는 헤로인, MDMA, 펜타닐과 같은 일부 불법 약물을 식별하고 탐지하는 데 사용. 이는 고도로 특이적인 분자를 생성할 수 있는 능력을 제공 때문. SERS는 또한 한 번에 두 개 이상의 분자를 식별할 수 있으며, 이는 특히 불순한 거리 약물의 구성 부분을 식별하는 데 도움

## **물의 오염 모니터링**

물 속의 유기 및 무기 오염물질에 대한 통찰력을 제공하는 매우 민감하고 다양한 비파괴 검사 수단

## **제약**

약물 내 화합물과 병원성 세균 및 유기체 사이의 상호 작용을 이해하는 데 도움이 될 수 있는 탁월한 도구

## **식품 안전**

식품에 존재하는 병원성 미생물뿐만 아니라 멜라민 및 불순물과 같은 식품 오염물질을 검출하는 데 사용



# Plasmonic photocatalysis 작용 방법

- 국소화된 표면 플라즈몬 공명(LSPR): 플라즈몬 광축매의 금속 나노입자는 빛 에너지를 흡수하여 국부 전자기장을 유도하는 표면 플라즈몬을 생성하고 광축매에 의한 빛 흡수를 향상시킴
- 열전자 주입: 금속 나노입자에 의한 광자 흡수는 반도체로 이동할 수 있는 에너지 전자(열전자)를 생성하여 전자-정공 분리를 촉진하고 산화환원 반응을 촉진
- 플라즈몬 유도 전하 이동: 플라즈몬 여기는 금속 나노입자와 반도체 사이의 전하 운반체 이동을 촉진하여 전하 분리 및 활용 효율성을 높임
- 흡수 강화: 플라즈몬 나노입자는 빛의 흡수를 향상시켜 광축매의 스펙트럼 범위를 확장하고 산화환원 반응을 위한 전자-정공 쌍의 생성을 증가

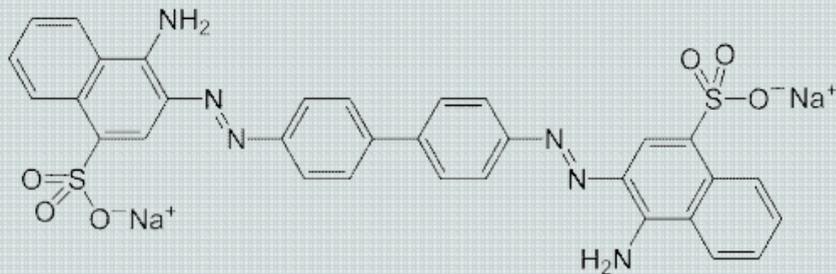
# 진행한 실험

# TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의한 분자의 분해

- 촉매 : 어떤 반응에서 자신의 상태는 그대로 유지하며 반응 속도를 변화시키는 물질
- 광촉매: 특정 반응에서 빛을 받아들여 반응 속도에 영향을 주는 촉매
- TiO<sub>2</sub>  
특징 : 광촉매의 조건과 활성을 고려해볼 때 빛을 받아도 자신은 변화하지 않아 반영구적으로 사용할 수 있고 염소나 오존보다 산화력이 높아 살균력이 뛰어남

# 분해되는 물질

- Congo red



- 용해성이 좋고 pH에 민감하여 광촉매 실험에서 TiO<sub>2</sub>의 성능을 평가하기 좋다.

# 실험 방법

1. 콩고 레드 3mg을 증류수 150 mL와 섞어 용액을 만든다.
2.  $\text{Tio}_2$  0.05g 또는 0.1g을 콩고 레드 수용액 3mL에 넣는다.
3. Uv(360nm)램프를 비추어본다.
4. 시료의 변화를 관찰한다.

## 실험 결과 및 고찰

- 실험을 진행한 후, 관찰한 시료의 색이 변하는 것을 관찰할 수가 없었는데, 387nm의 파장을 가장 잘 흡수하는 TiO<sub>2</sub>가 360nm의 자외선을 방출하는 UV램프의 빛을 흡수할 수 없었거나, UV램프의 파장이 잘못되었거나, 콩고 레드의 양이 너무 많아 TiO<sub>2</sub>의 촉매 작용을 관찰할 수 없을 정도로 느리게 진행되는 등의 오차 발생 이유를 생각해볼 수 있었다.