

TiO₂ 광촉매 코팅제

박 장 우 · 송 세 호

1. 서 론

이산화티타늄은 백색 안료나 고주파용 콘덴서 소재, 저반사 코팅 등의 광학 재료, 센서 및 보호재료 등으로 매우 광범위하게 이용되고 있으며 특히 무한한 응용 가능성을 지닌 새로운 환경 개선형 광촉매 소재로서 매우 활발하게 연구되어지고 있다. 반도체 재료인 이산화티타늄의 광활성에 관한 연구는 1972년 후지시마 교수에 의하여 발표된 후지시마 효과에 그 시초를 두고 있다¹. 이산화티타늄 전극과 백금 전극으로 이루어진 전지에 광을 조사하면 약 -0.5 V에서 물의 분해가 일어나며 이산화티타늄 전극의 표면에서 산소가 발생하고 백금 전극의 주변에서 수소가 발생한다. 이는 물의 통상적인 산화 분해 전위인 +1.23 V에 크게 못 미치는 전위에서 발생하는 특이한 현상으로 후지시마 교수는 이러한 현상을 자외선에 의해 이산화티타늄의 가전띠(valance band)의 전도띠(conduction band)로 전이되며 이때 발생하는 정공에 의하여 물의 산화가 일어나 수소를 발생시키는 것으로 설명하였다(그림 1). 이러한 이산화티타늄의 광촉매 효과는 1970년대 초 오일 파동과 더불어 청정 에너지인 수소를 얻는 획기적인 방법으로 각광을 받았으나 광에너지 이용 효율이 0.3% 정도로 매우 저조함으로 실용화에 실패하였다. 그러나 광반도체로서 이산화티타늄에 대한 연구는 광화학반응이나 태양전지 등에 적용되어 꾸준히 진행되었다.²

비록 이산화티타늄을 이용하여 청정 연료인 수소를 얻고자 하는 노력은 실패하였으나 광촉매 효과에 의해 강력한 산화력을 나타내는 환경 개선형 소재로의 응용이 대두됨으로써 최근 이산화티타늄 광촉매는 제2의 중흥기를 맞고 있다. 이산화티타늄이 광촉매로 응용되는 경우 물을 분해하여 수소와 산소로 전환시킴으로써 연료를 얻는데 그 목적을



박장우

1985 연세대학교 화학과 (이학사)
1988 Michigan State University
Chemistry Department (M.S.)
1993 University of Illinois at Urbana-Champaign,
Chemistry Department (Ph.D.)
1995 Northwestern University
Chemistry Department (Postdoc.)
1997~ LG화학기술연구원(선임연구원)
현재 국립 한밭대학교 응용화학공학부
조교수, (주)나노신소재 대표
이사(겸)



송세호

1999 국립한밭대학교 응용화학공학부
(공학사)
2001 국립한밭대학교 응용화학공학부
(공학석사)
2001~ (주)나노신소재 기술연구소
현재 연구원

Principle and Applications of TiO₂ Photocatalyst

한밭대학교 응용화학공학부 (Jang-Woo Park, Department of Chemical Technology, Hanbat National University, Taejon 305-719, Korea)

(주)나노신소재 기술연구소 (Se-Ho Song, Advanced Nano Products Co., Ltd. Research Center, Taejon 305-717, Korea)

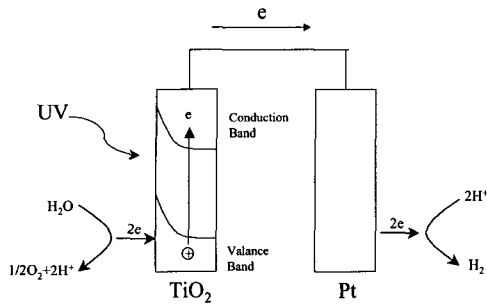


그림 1. 이산화티타늄 표면의 광반응에 의한 물의 분해.

두지 않고, 공기 중의 수분과 산소를 광촉매 반응에 의하여 산화/환원시킴으로써 반응성이 큰 활성 라디칼을 만들고 이 라디칼에 의하여 각종 오염물들을 분해시키는 현상에 관심을 두고 있으며, 환경 문제가 심각하게 대두되는 21세기에서 이를 개선하는 획기적인 방법으로 널리 인식되고 있다.³⁻⁹ 본 논고에서는 이산화티타늄을 이용한 광촉매의 원리와 응용을 고찰해 봄으로써 최근 수처리 분야, 공기청정 분야 및 각종 생활소재 분야 등에서 국내에 빠르게 확산되고 있는 광촉매의 산업화에 일조하고자 한다.

2. 광촉매의 원리

2.1 이산화티타늄의 결정구조

이산화티타늄의 결정구조는 크게 아나타제형, 루틸형, 부루카이트형으로 구분되는데 저온상인 아나타제형과 고온상인 루틸형이 보편적으로 발견된다. 그림 2는 아나타제형과 루틸형 이산화 티타늄의 결정구조를 나타내고 있다. 이 두 구조는 같은 정방정계 구조를 가지나 루틸 구조 상에서는 티타늄 중심 금속과 산소 리간드로 이루어진 팔면체 구조의 연결 형태가 꼭지점 위치의 산소를 공유한 반면 아나타제 구조 상에서는 모서리를 공유하고 있다. 이러한 구조적 차이로 인하여 두 상은 서로 다른 물리 화학적 특성을 나타내는데 몇가지 루틸형과 아나타제형 부루카이트 형의 결정구조의 차이들이 표 1에 요약되었다.

일반적으로 아나타제 결정상은 900 °C 이상에서 루틸상으로 전환된다. 그러나 광촉매에 사용되는 나노 크기를 갖는 이산화 티타늄의 경우 이러한 상전이가 550 °C 부근에서 나타난다. 그림 3은 열처리 과정에 따라 나노크기를 갖는 아나타제상이 루틸상으로 전환되는 과정을 X-선 분말 회절법을

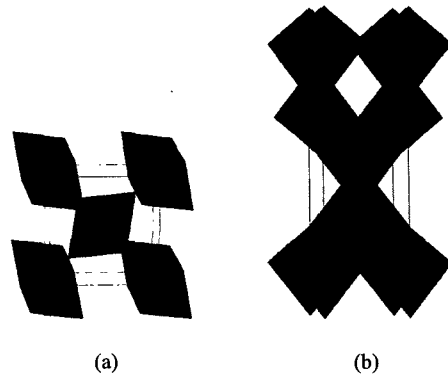


그림 2. 아나타제 결정구조. (a) 와 루틸 결정구조, (b) 비교. 팔면체의 꼭지점은 산소원자이며 티타늄 중심금속은 팔면체의 중심에 위치한다.

표 1. 아나타제, 루틸, 부루카이트의 결정 상수 비교

	Rutile TiO ₂	Anatase TiO ₂	Brookite TiO ₂
Form.Wt.	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Crystal System	Tet	Tet	Orth
Point Group	4/mmm	4/mmm	mmm
Space Group	P42/mnm	I41/amd	Pbca
UnitCell			
a(A)	4.5845	3.7842	9.184
b(A)			5.447
c(A)	2.9533	9.5146	5.145
Vol	62.07	136.25	257.38
MolarVol	18.693	20.156	19.377
Density	4.2743	3.895	4.123
Thermal Expansion (Volumetric)			
alpha	28.9		
a0	0.2890		

이용하여 측정된 결과를 보여준다. 광촉매 효과 측면에서 상기의 두 가지 형태 중 아나타제형이 루틸형보다 우수하다고 보고된 바 있는데 이는 아나타제형의 가전자띠와 전도띠 사이의 밴드갭 (3.24 eV)이 루틸형의 밴드갭(3.02 eV)보다 커서 산화 환원력이 크며 또한 아나타제 표면의 수산기 양이 루틸상의 양보다 많기 때문에 설명되어지기도 한다.¹⁰⁻¹² 그러나 자세한 이유와 메커니즘에 대해서는 더 많은 연구 고찰이 필요할 것으로 생각된다.

2.2 이산화티타늄의 제조법

티타늄 광물은 지구상에서 9번째로 흔한 광물이며 지맥의 0.6%, 지표의 약 1% 정도를 차지한다.

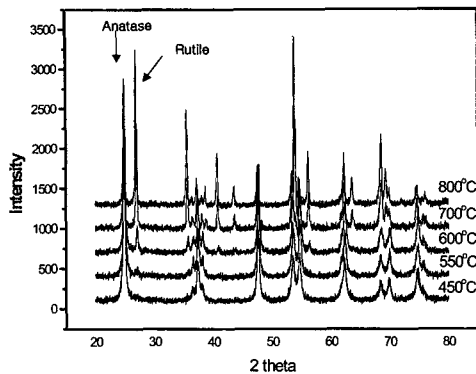


그림 3. 열처리온도에 따른 아나타제상의 루틸상 전환을 보여주는 X-선 분말회절 패턴.

그러나 공업적으로 이용할 수 있는 티타늄 산화물의 광석은 그리 흔치않다. 공업적으로 유용한 티타늄 산화물 광물인 일루메나이트 ($FeTiO_3$)는 전 세계적으로 고루 분포하며 루틸광과 아나타제광은 호주, 브라질, 인도 등에서 주로 채광된다. 원석으로부터 이산화티타늄을 제조하는 방법으로 황산법과 염소법이 있다. 황산법에서는 일루메나이트 광석을 진한 황산으로 용해시킨 후 용해된 티타늄 이온을 가수분해하여 $TiO(OH)_2$ 로 침전시켜 철과 분리한 후 고온으로 열처리하여 이산화티타늄으로 전환시키는 방법이다. 국내에서는 한국티타늄(주)과 (주)나노 등에서 이 방법으로 이산화티타늄을 제조하고 있다. 다른 방법인 염소법에서는 루틸광을 $1,000^\circ C$ 고온에서 염소가스와 반응시켜 사염화티타늄으로 제조 후 제조된 사염화티타늄을 정제 후 고온에서 산소와 반응시켜 이산화티타늄 분말을 제조한다. 이러한 제조방법을 사용하면 매우 작은 입경과 높은 비표면적을 가진 고순도의 이산화티타늄을 얻을 수 있으며 여러 가지 촉매로 다양하게 응용된다. 대표적인 제품으로는 Degussa의 P-25를 들 수 있는데 이 제품은 약 75%의 아나타제상과 25%의 루틸상으로 구성되어 있다. 최근 광촉매용 이산화티타늄 나노미립자를 제조하기 위하여 티타늄 알콕사이드를 원료로하여 가수분해와 축합반응을 통한 졸-겔 공정이 널리 응용되고있는데 (주)나노신소재에서는 100%의 아나타제상의 조성을 가지며 입경이 5nm 미만인 이산화티타늄 분말과 이를 물 또는 알콜 용매류에 고형분이 30% 이상인 고농도로 분산하여 광촉매로 응용할 수 있는 제품을 생산하고 있다.

2.3 이산화티타늄의 광촉매 반응 메커니즘

Mechanism of Titania Photocatalysis

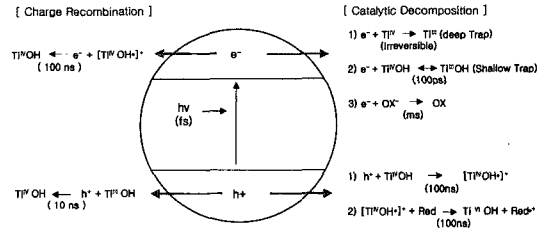


그림 4. 이산화이산화티타늄의 광촉매 메커니즘.

이산화티타늄은 가전자띠와 전도띠 구조사이에서 3.2 eV 정도의 밴드갭이 존재한다. 이산화티타늄에 이 밴드갭에 해당하는 에너지를 가진 근자외선 (380 nm 부근) 광을 조사하면 가전자띠내의 전자는 전도띠로 여기되어 가전자띠에 (+)전하를 띤 정공과 전도띠에 (-)전하를 갖는 전자로 charge의 분리가 일어난다. 이러한 전자와 정공은 각각 높은 환원력과 산화력을 가짐으로써 이산화티타늄 표면에서 오염원을 직접 산화 환원시키거나 물과 산소를 산화/환원시켜 활성 산소 라디칼을 형성하며 이 라디칼들을 매개로 하여 오염원의 산화/환원 분해반응을 유발시킨다. 380 nm에 해당하는 광자가 가진 에너지를 열에너지로 환산하면 약 3만6천 K에 해당한다. 따라서 이산화티타늄은 광촉매 반응을 통하여 대부분의 유기오염원을 미량의 자외선 광이 조사되더라도 거의 완벽하게 이산화탄소와 물로 쉽게 분해시킬 수 있다. 이산화티타늄의 광촉매 메커니즘을 밝히기 위하여 다양한 연구가 진행되어 오고 있는데 그림 4는 광촉매 반응의 자세한 반응 메커니즘을 요약하여 나타내고 있다.¹³⁻¹⁵

자외선 광에 의해 전자와 정공의 분리는 fs (10^{-15} 초)만에 일어나며 생성된 전자와 정공은 산화/환원에 의한 오염원의 분해 과정과 charge 재결합에 의해 광촉매성을 잃어버리는 과정이 경쟁적으로 일어난다. 전도띠에 생성된 전자의 반응은 다음과 같은 환원과정을 유발시킨다. 1) 이산화티타늄 격자 내의 Ti^{IV} 금속을 Ti^{III} 로 환원시키며 비가역적인 깊은 함정에 소모되는 경우 2) 이산화티타늄 미립자의 표면으로 전이되어 나온 전자가 표면의 $Ti^{IV}OH$ 를 환원시켜 $Ti^{III}OH$ 로 바꾸며 낮은 함정에 소모되는 경우(이 반응은 100 ps (10^{-10} 초)의 시간을 두고 일어난다). 3) 이산화티타늄 미립자의 표면으로 전이되어 나온 전자가 직접 환원반응을 일

으며 산소를 활성이 큰 초산소 음이온 라디칼 (O_2^-)을 생성시키거나 오염원을 직접 환원 분해시키는 경우(이 과정은 ms (10^{-3} 초)은 시간 간격을 두고 일어난다). 한편 가전자띠에 생성된 정공은 다음과 같은 산화 과정을 유발시킨다. 1) 생성된 전공이 이산화티타늄 표면의 $Ti^{IV}OH$ 를 산화시켜 활성이 큰 $[Ti^{IV}OH \cdot]^+$ 를 만드는 경우(이 과정은 100 ns (10^{-7} 초)의 시간 간격으로 일어난다) 2) 생성된 $[Ti^{IV}OH \cdot]^+$ 가 물로부터 활성이 큰 히드록 사이드 라디칼 ($OH \cdot$)을 만들거나 직접 오염물질을 산화 분해시키는 경우(이 과정도 100 ns (10^{-7} 초)의 시간 간격으로 일어난다). 반면 생성된 활성이 큰 산화제와 환원제 사이에 charge 재결합이 일어나 광촉매의 활성을 잃어버린 과정으로 다음의 두가지가 있다. 1) $[Ti^{IV}OH \cdot]^+$ 가 전자에 의해 환원됨으로써 $Ti^{IV}OH$ 로 되돌아 가는 경우(이 과정은 100 ns (10^{-7} 초)의 시간 간격으로 일어난다). 2) 낮은 함정에 빠진 $Ti^{III}OH$ 가 전공에 의해 $Ti^{IV}OH$ 로 전환되어 활성을 잃어버리는 경우(이 과정은 10 ns (10^{-8} 초)의 시간 간격으로 일어난다). 이상에서 본 바와 같은 메카니즘을 통하여 본 바와 같이 두 가지의 경쟁적 과정에서 광촉매 효율을 증대시키기 위해 charge 재결합을 막고 전자와 정공의 수명을 늘임으로써 광촉매성을 증대시키는 것이 무엇보다도 중요하다.

3. 이산화티타늄 광촉매의 고효율화

이산화티타늄의 광촉매성 증대는 이산화티타늄을 산업적으로 적용하기 위하여 가장 중요한 요구 사항이다. 광촉매의 효율을 극대화시키기 위하여 다음과 같은 사항이 고려되어야 한다. 첫째는 광촉매 비표면적의 증대이다.¹⁶ 광촉매에 의한 오염원의 분해는 이산화티타늄 입자의 표면에서 발생한다. 따라서 광촉매의 비표면적을 증대시키기 위하여 이산화티타늄 광촉매는 나노미립자 형태로 이용되는데 졸-겔 공정을 이용하여 얻어지는 광촉매의 입자 입경은 5 nm 미만으로 쉽게 제어되며 이 입자들은 분산상태에서 입자 입경이 50 nm 미만으로 분산하여 투명 코팅 형태로 이용된다. 나노 미립자는 입자의 체적이 대부분 표면으로 이루어져서 높은 비표면적을 제공할 뿐 아니라 입경이 자외선의 파장보다 적어 빛을 산란시키지 않음으로써 효과적

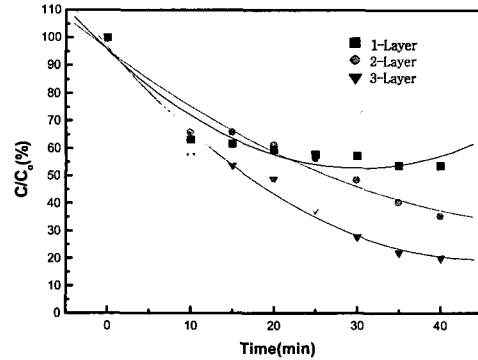
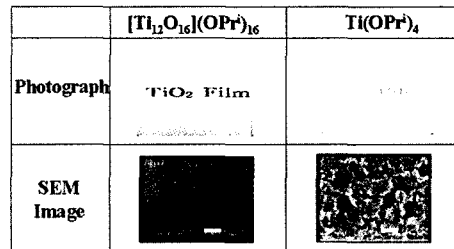
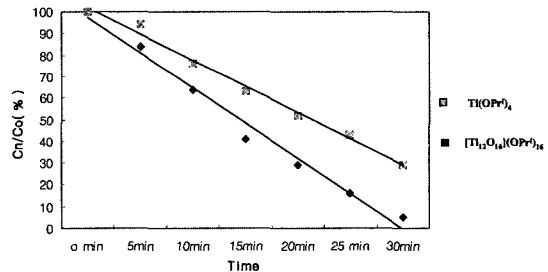


그림 5. 이산화티타늄 광촉매 박막의 두께에 따른 촉매활성 변화.



(a)



(b)

그림 6. (a) $[Ti_{12}O_{16}](OPr)_{16}$ 와 $Ti(OPr)_4$ 를 이용하여 동일 조건상에서 얻은 광촉매 박막의 표면 사진. (b) $Ti_{12}O_{16}(OPr)_{16}$ 를 building block으로 사용하여 얻은 고밀도 박막의 광촉매성이 같은 조건에서 $Ti(OPr)_4$ 만들어진 저밀도 박막의 광촉매 활성 비교.

으로 조사되는 광을 이용한다. 둘째로 이산화티타늄 광촉매로 코팅된 코팅막의 고밀도화를 통하여 광촉매성을 증대시킬 수 있다. 그림 5에서 볼 수듯이 광촉매 활성은 광촉매로 코팅된 박막의 두께가 다중코팅에 의하여 증가할수록 증대되나 특정 두께 이상에서는 다중막의 두께와 무관하게 나타난다. 이러한 현상은 광촉매 현상이 이산화티타늄 박막의 표면에서 뿐만 아니라 특정 한계두께 이내의

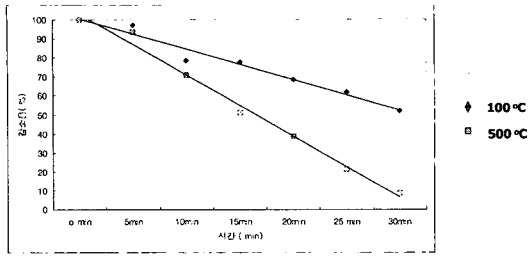


그림 7. 이산화티타늄 광촉매의 소결 온도에 따른 촉매 활성 비교.

이산화티타늄의 광활성화에 의해서 영향을 받음을 말하여 준다. 이는 자외선 광에 의하여 코팅막 내부에서 만들어진 전자와 전공이 코팅막 표면으로 이동하여 광촉매 활성을 증대시키기 때문으로 생각되며 이러한 전자나 전공의 이동을 코팅막의 고밀도화를 통하여 용이하게 함으로써 광촉매의 활성을 증대시킬 수 있다.

그림 6(a)는 분자 단위체인 $[\text{Ti}_2\text{O}_6](\text{OPr})_{16}$ ^{17,18}와 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 를 이용하여 동일 조건 상에서 얻은 광촉매 박막의 표면을 나타낸 사진이다 그림 6(b)에서 알 수 있듯이 $[\text{Ti}_2\text{O}_6](\text{OPr})_{16}$ 를 building block으로 사용하여 얻은 고밀도 박막의 광촉매성이 같은 조건에서 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 만들어진 저밀도 박막에 비하여 우수한 성질을 나타내고 있음을 나타낸다.

셋째로 이산화티타늄 광촉매의 결정구조를 아나타제로 유지하며 결정 내 손실을 최소화하여 광촉매 활성을 증대시킬 수 있다. 그림 7은 수열합성을 통하여 얻어진 아나타제와 500 °C 소성 후 얻어진 아나타제를 콜로이드화한 후 코팅하여 만든 광촉매 박막의 물성을 비교한 것으로 고온 소성을 통해 얻어진 아나타제를 이용하여 얻은 광촉매 박막이 우수한 광촉매성을 나타냄을 알 수 있다. 넷째로 자외선 광에 의하여 분리된 정공과 전자의 재결합을 막아 정공과 전자의 수명을 연장함으로써 광촉매 효율을 증대시킬 수 있다. 특히 전자에 의한 환원반응이 ms 단위의 시간대로 일어나는 반면 전자와 전공의 재결합은 100 nm 시간대로 일어남을 고려할 때 전자의 수명을 연장시키는 방법이 광촉매의 활성을 증대시키는데 있어서 매우 중요하다. 이를 위하여 은, 백금 등 금속을 도판트로 첨가하는 방법이 이용되고 있다.¹⁹ 그림 8은 이산화티타늄 나노 분말에 은 또는 백금염을 첨가 후 환원시켜 이산화티타늄 나노분말의 표면에 부착시킨 형태의 광촉매 구조와 광촉매 분해반응 메커니즘을 나타내

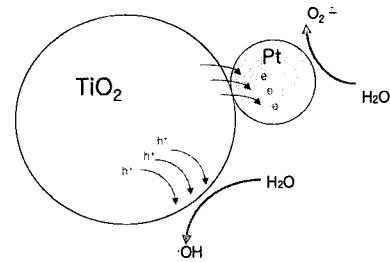
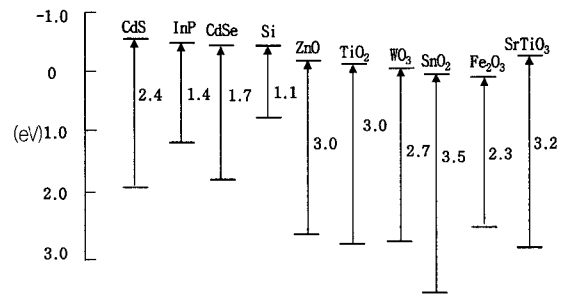


그림 8. 금속이 도핑된 이산화티타늄 광촉매의 촉매반응 메커니즘.

표 2. 광촉매에 응용되는 여러 가지 화합물의 산화 환원 전위



고 있다. 자외선 광에 의하여 생성된 이산화티타늄 전도띠 내의 전자는 산화물 표면에 위치한 금속으로 빠르게 이동하여 정공과의 재결합이 저지됨으로 전자의 수명이 연장되며 이로 인하여 광촉매의 효율이 증대된다. 한편 V_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , RuO , CoO 등의 금속산화물을 도핑하여 광촉매 활성을 증대시키는 연구가 진행되고있다.^{21,22}

표 2에서 보듯이 이러한 금속 산화물의 환원전위는 티타늄산화물의 가전자띠 아래 위치하여 생성된 전자를 용이하게 trap함으로써 전자의 수명을 연장시킬 수 있을 것으로 기대되었다. 특히, Fe_2O_3 의 경우 광촉매를 활성화시키기 위한 흡수 파장이 가시광 영역으로 이동되어 가시광선에서도 광촉매 활성을 나타내는 현상을 보여 많은 연구가 진행되었다.²³⁻²⁵ 그러나 Fe_2O_3 도판트를 사용할 때 광촉매성에 영향을 주지 않거나 오히려 광촉매성이 저해되는 현상들이 보고되고 있다. 이러한 문제들은 금속 산화물 도판트 첨가에 의한 광촉매성의 증대효과에 따른 메커니즘이 정확히 알려져 있지 않으며 도핑 방법과 도핑 양에 따라 상당히 다른 결과를 나타냄에 기인한다. 최근 (주)나노신소재는 Fe_2O_3 나노 초미립자를 이산화 티타늄 광촉매에 도핑하여 광촉매 활성을 획기적으로 증대시키는 방법을 개발하

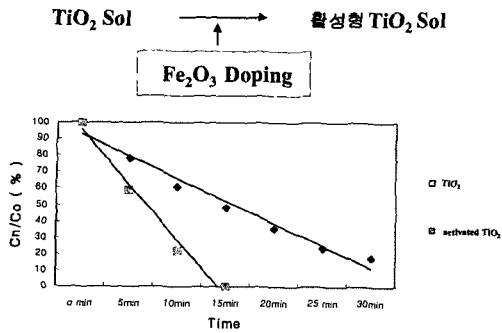


그림 9. Fe₂O₃ 도핑에 의한 광촉매 활성 증대.

여 특히 출원 중이며 제품으로 판매하고 있다. 그림 9는 Fe₂O₃ 나노 초미립자가 도핑된 이산화 티타늄 광촉매가 도핑되지 않은 광촉매에 비하여 아세트알데히드 분해반응에 대해 월등한 촉매효율을 나타냄을 보여주고 있다.

4. 이산화티타늄 광촉매의 고정화

표면적이 큰 이산화티타늄 나노미립자를 직접 촉매로 사용 시 가장 우수한 촉매성을 가질 수 있다. 폐수 속에 미량의 난분해성 오염물을 제거하기 위해 이산화티타늄 광촉매 콜로이드를 처리하고자 하는 오수에 투입 후 자외선을 조사하여 효과적으로 오염물을 제거할 수 있다. 그러나 수처리 후 나노크기를 갖는 광촉매를 회수하는데 어려움이 있다. 최근 국내 연구진에 의해 이러한 광촉매 나노미립자를 회수하는 세라믹 필터가 개발되었다고 발표된 바 있어 수처리 분야에 광촉매를 응용하는데 활기를 띠 것으로 예상되나 아직 보편적인 보급은 이루어지지 않은 실정이다. 광촉매 나노미립자는 일반적으로 금속, 세라믹, 유리 제지, 섬유 등에 코팅을 통하여 고정화시켜 사용된다. 기판에 고정화를 위하여 다음과 같은 방법이 이용된다. 첫째 이산화티타늄 분말 현탁액을 직접 도포하여 사용하는 방법으로 이 방법은 기판의 부착성이 좋지 않아서 막강도에 문제가 있으며 막강도를 개선하기 위하여 400 °C 이상의 열처리 후 사용된다. 고온의 열처리가 가능한 기판에 코팅은 티타늄 알콕사이드나 이것의 부분 축합물을 직접 기판 위에 코팅한 후 450 °C 이상의 열을 가하여 세라믹 광촉매 박막으로 전환시켜 우수한 막강도와 광촉매성을 지닌 졸-겔 공정법이 효과적으로 이용될 수 있다. 일반적

으로 저온에서 광촉매를 기판에 부착시키는 방법으로 실리콘 알콕사이드의 축중합체를 바인더로 이용하거나 광촉매성에 상대적으로 안정한 불소계 수지를 바인더로 이용하여 광촉매 나노미립자를 기판에 고정시키는 방법이 있다. 후자의 경우 항균성 유나 항균종이 등에 효과적으로 이용될 수 있는 장점을 가진 반면 광촉매에 의한 바인더의 부식문제가 대두된다. 실란을 기본으로 하는 바인더를 사용할 경우 경화 온도가 높을수록 적은 량의 바인더로도 높은 경도의 고정막을 만들 수 있다. 바인더의 종류와 양은 사용하고자 하는 기판에 따라 선정하여야 하며 바인더의 양 증대에 따른 막강도 증대와 광촉매 활성은 서로 반비례함으로 사용하고자 하는 제품의 물성 요구 조건에 따라 바인더의 양을 조절하여야 한다.

5. 국내외 광촉매 산업의 현황과 전망

광촉매의 실용화는 매우 빠르게 진행되고 있다. R-TOTO 사의 예측에 따르면 일본내의 광촉매 응용제품의 시장은 2005년까지 2조엔에 이를 것으로 평가된다. 광촉매 기술은 이미 개발 단계를 넘어 실용화 단계로 빠르게 진행되고 있다. 히타치사의 광촉매를 이용한 항균 형광등, 미쓰비시제지사의 항균 방오 제지, R-TOTO 사의 항균 및 자정 타일 및 도기, 광촉매를 이용한 공기청정기, 자동차, 자정 전등 갓, 항균 식기류, 항균섬유 등과 같이 의료, 전기, 전자, 건축, 토목, 환경 및 생활용품 등 산업 전 분야에 걸쳐 응용되고있으며 계속적으로 새로운 상품화가 이루어지고 있다. 그림 10은

● 시장 규모

규모	현재 시장 규모	예상되는 시장 규모 (2005년)
세계 시장 규모	230,000억원	1,150,000억원
한국 시장 규모	2,200억원	11,000억원

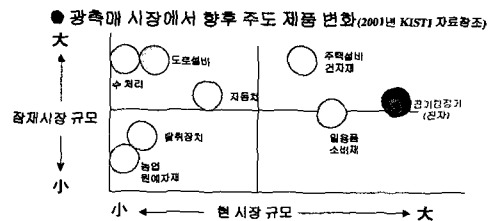


그림 10. 광촉매의 시장 동향.

광촉매의 잠재적 시장규모와 향후 시장 주도할 제품군들을 비교하여 나타내고 있다.

현재 광촉매 관련 연구 및 제품화는 대부분 일본을 중심으로 이루어지고 있는데 대표적인 예로 일본 R-TOTO 사가 출원 등록시킨 특허는 1992년부터 1999년까지 총 197건에 달한다. 이산화티타늄은 세계 각지에서 대량을 생산된다. 그러나 광촉매용 원료인 나노미립화 이산화티타늄 분말과 줄은 주로 일본에서 생산되며 사카이 화학, 이시하라 산업, 니싼 화학, 후지탄공업사 등의 회사가 주요 공급처이다. 국내의 경우 상당부분의 광촉매를 일본의 제품에 수입 의존하고 있으며 최근 소수의 벤처기업들이 광촉매용 이산화티타늄 줄과 응용제품을 생산하고 있다. 그러나 대부분의 광촉매 제조 공정이나 응용기술이 외국 특허에 종속되어있으며 광촉매에 대한 이해부족 등으로 촉매성이 우수한 광촉매 개발이 지연되고있음 또한 사실이다. 환경문제의 중요성이 대두되는 21세기에 환경개선형 소재로서의 광촉매에 대한 인류의 관심과 중요성은 점점증할 것으로 예상된다. 광촉매에 대한 관심이 널리 확산되어 있고, 투자가 활성화되어 있는 국내 현실을 고려해 볼 때, 광촉매 활성 중대, 가시광선에 활성화되는 광촉매 개발, 새로운 용도의 광촉매 응용제품 개발 등의 지속적인 연구 개발 노력을 통하여 다양한 기술이 국산화된다면 조만간 국내 산업체들도 이 분야에서 세계적인 경쟁력을 갖출 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **37**, 238 (1992).
2. "Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis", ed. by M. Gratzel, Academic Press, New York, 1983.
3. Michael R. Hofmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detef W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
4. S. A. Bilmes, P. Mandelbaum, F. Alvarez, and N. M. Victoria, *J. Phys. Chem. B*, **104**(42), 9821 (2000).
5. Q. F. Zhou, Q. Q. Zhang, J. X. Zhang, L. Y. Zhang, and X. Yao, *Materials Letters*, **31**, 39 (1997).
6. E. Obuhi, T. Sakamoto, K. Nakano, and F. Shiraishi, *Chemical Engineering Science*, **54**, 1525 (1999)
7. Tsuoshi Takata, Akira Tanaka, Michikazu Hara, Junko N. Kondo, and Kazunari Domen, *Catalysis Today*, **44**, 17 (1998).
8. Xingtao Gao and Israel E. Wachs, *Catalysis Today*, **51**, 233 (1999).
9. Yoshihisa Ohko, Isao Ando, Chisa Niwa, Tetsu Tatsuma, Tsuyosh, Yamamura, Testuto Nakashima, Yoshinobu Kubota, and Akira Fujishima, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(11), 2365 (2001).
10. S. Nishimoto, S. B. Ohtani, and H. Kajiwara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 61 (1985).
11. M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, 54 (1993).
12. G. A. Somorjai, "Chemistry in Two Dimensions Surface", p. 551 Cornell University Press, USA, 1981.
13. S. T. Martin, H. Herrmann, and W. Choi, *Trans. Faraday Soc.*, **90**, 3315 (1994).
14. S. T. Martin, H. Herrmann, and M. R. Herrmann, *Trans. Faraday Soc.*, **90**, 3323 (1994).
15. W. Stumm, "Chemistry of the Solid-Water Interface," p. 428, Wiley Interscience, New York, 1992.
16. Zhibo Zhang, Chen-Chi Wang, Rama Zakaria, and Jackie Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, **102**(52), 10871 (1998).
17. V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, and C. W. Park, *J. Amer. Chem. Soc.*, **115**, 8469 (1993).
18. Y. W. Chen, W. G. Klemperer, and C. W. Park, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **271**, 57 (1992).
19. Ling Zang, Christian Lange, Ingo Abraham, Sebastian Storck, Wilhelm F. Maier, and Horst Kisch, *J. Phys. Chem. B*, **102**(52), 10765 (1998).
20. M. I. Litter and J. A. Navio, *Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry*, **98**, 171 (1996).
21. Feng Chen and Jincai Zhao, *Catalysis Letters*, **58**, 245 (1999).
22. Jose A. Navio, Juan J. Testa, Pablo Djedjeian, Javier R. Padron, Diana Rodriguez, and Marta I. letter, *Applied Catalysis A: General*, **178**, 191 (1999).