

# 광촉매 성능평가시험방법 및 표준화 동향

홍익표  
포항산업과학연구원 선임연구원

## ■ 1. 서론



광촉매는 최근 들어 대기 및 수질오염물질의 분해 및 방오, 항균 항곰팡이 효과 등의 용도로 실생활에 적용되어 응용되기 시작하고 있다. 광

촉매는 광만으로도 또는 일부의 효과에는 수분만 함께 존재하면 장기간에 걸쳐서 그 효과가 지속가능하므로 쾌적한 환경을 위한 경제적이고 안전한 정화수단으로 전문적인 응용은 물론 일반인에게까지 유용한 신기술로서의 이미지를 유지하고 있다.

광촉매분야의 원조라고 볼 수 있는 일본에서는 Yano 경제연구소(YRI) 자료에 의하면 2001년 원료기준 약 14억엔, 응용제품기준 870억엔으로 집계한 바 있으며 2005년 기준으로 원료 시장은 약 100억엔 및 응용제품기준 시장은 1조 1000억엔 정도로 거대시장을 형성할 것으로 예측하고 있다. 이미 일본은 1000여개의 업체가 광촉매관련 제품을 사업화하고 있으며 중요한 하나의 산업으로 자리매김하고 있다. 한국도 최근에 와서 시장이 급속히 활성화되어 광촉매를 제조하고 있는 업체 및 생산중인 제품에 광촉매를 응용하기 시작한 업체를

포함하면 약 300여개 업체가 관련 산업을 형성하고 있다. 한국의 광촉매산업의 시장은 기술표준원에서의 시장동향 위탁조사 자료에 의하면 2002년 원료기준 약 100억엔, 응용제품기준 약 2000억엔에 이르며 약 20% 정도의 연평균 성장을 예측하고 있다.

그러나 아직 광촉매의 시험평가방법 및 품질규정이 마련되지 않아 소비자 및 업계간의 상호신뢰를 확보하는데 어려움이 많으므로 관련 산업의 발전에 저해요소로 작용되고 있으므로 이의 해소를 위해서는 제품의 표준화가 반드시 필요하다. 특히 광촉매는 일반인으로서의 효과가 쉽게 파악되기 곤란한 점이 있으므로 시장의 혼란이 쉽게 야기될 가능성이 있는 품목이다. 구체적인 예를 들기는 곤란하지만 이미 몇몇 업체의 사례에서 기술력이 없는 업체가 난립하여 시장이 무질서해져서 소비자에게 제품 전체의 인식이 저하되어 관련산업이 활성화되지 못하는 데 제품의 표준화가 제때에 이루어지지 않은 점이 일조한 예를 쉽게 찾아볼 수 있다.

이러한 인식에 공감하여 국내에서도 2002년 말에 산업자원부 산하 기술표준원이 주축이 되어 20여명의 광촉매 및 연관분야의 산학연 전문가가 참여하는 광촉매 표준화위원회를 구성하고 이를 중심

으로 광촉매의 표준화를 위한 활동을 시작한 것은 시의적절한 일이라 할 것이다. 이와 함께 업계에서도 2003년에 한국광촉매협회를 설립하여 업계의 건전한 발전을 위한 구심점으로 활동하고 있으며 금번 광촉매기술지의 창간 등 기술적인 보급에도 중요한 역할을 담당할 것으로 기대되고 있다.

본고에서는 광촉매분야의 국외, 특히 공식적인 규격이 일부 제정되어 있는 유일한 나라이며 성능평가방법의 표준화에 있어서 가장 적극적으로 나서고 있는 일본의 표준화 동향과 함께 일본에서 공식적인 규정으로 추진되고 있거나 제정되어 있는 항목에 대하여 간략하게 소개하고자 한다.

## 국외의 표준화 동향

### ◆ 일본의 표준화 동향

국외의 광촉매 표준화는 원천기술을 발견하고 실용화를 주도한 일본이 역시 가장 발빠르게 대응하여 추진하고 있으므로 우리나라의 입장으로는 이를 잘 파악하여 국내의 실정에 맞도록 공조 및 견제하면서 대응해 나가지 않으면 안 된다.

일본에서의 광촉매 표준화는 2000년 1월에 설립된 '광촉매제품기술협회'와 동년 10월에 설립한 '광촉매제품포럼'이 중심이 되어 단체규격을 규정하는 등의 활동을 해오고 있는데 2002년 9월 산학연 위원으로 구성된 광촉매표준화위원회가 조직되고 표준화를 추진하여 2003년에는 일부 규격을 ISO에 제안하여 국제적인 표준으로 인정받기 위한 활동을 본격적으로 진행하고 있다.

일본 광촉매표준화위원회는 본위원회 아래 '셀프크리닝성능 분과회', '공기정화성능 분과회', '수질정화성능 분과회', '항공, 항공팬이성능 분과

회'의 4개의 분과회와 이들 분과회의 조정을 위한 '분과회연락회' 및 시험에 있어서의 표준광원에 대하여 검토하는 '여기용 표준광원 워킹그룹'으로 구성되어 있다. 각 분과회에서는 대상 테마에 관하여 시험방법을 조사하고 RRT(Round robin test)를 실시하여 2005년도까지 성능평가시험방법을 중심으로 공기정화 및 셀프크리닝 분야로부터 수질정화 및 항공항공팬이까지 JIS 원고 및 ISO 원고를 작성한다는 계획을 가지고 있다.

표준화위원회에서 작성된 JIS 원고는 JISC(일본공업표준조사회)에서 심의하고 JFIS(파인세라믹스 국제표준화추진협의회)를 거쳐 ISO/TC206에 산업무항목으로 제안된다. 현재 ISO/TC206은 P-member(Participating-member : 투표권이 있는 나라) 14개국, O-member(Observing member) 16개국으로 구성되어 있고 일본이 간사를 맡고 있다. 한국은 P-member 국에 속해있으며 2003년 10월에 일본에서 제안한 '대기정화성능 시험방법'의 내용을 광촉매 표준화위원회에서의 검토를 거쳐 ISO 산업무항목으로 채택하고 내용검토에 적극 참여하는데 동의한 바 있다.

현재까지 일본 광촉매표준화위원회에서 규격화를 추진하고 있거나 규격화되어 있는 항목을 표1에 정리하였다. 표에 나타난 것처럼 공기정화성능 분과위원회에서 표준정보제도(TR : Technical Report, 기술혁신이 급속한 분야의 기술표준에 대하여 JIS화 이전에 표준문서화하는 제도)로서 제정되어 있던 NOx 분해성능 평가방법(TR Z0018)을 ISO화하기 위하여 ISO에 제안하여 산업무항목(NWIP)으로 등재시켜 놓고 공식적인 논의를 제기한 상태이며 광촉매제품포럼에서 2종이 규격화되어 있으며 광촉매제품기술협회에서 5개의 규격

그림 1) 일본의 광촉매 표준화 체계도

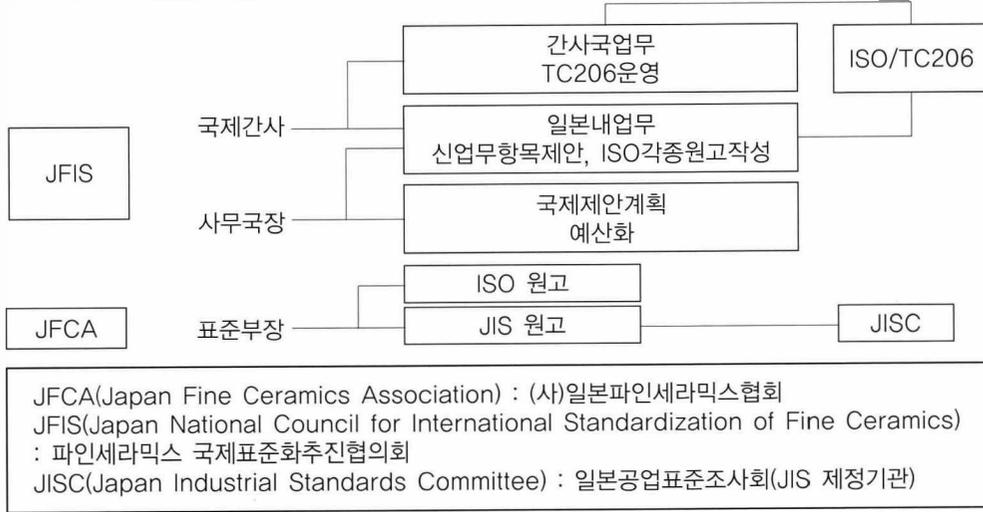


표1. 일본의 광촉매 표준화 추진 현황

분과위원회	ISO	TR	광촉매제품포럼 규격화	광촉매제품기술협 의회 규격화	비고
셀프크리닝			- 습식분해성능 시험방법 - 친수성 시험방법	- 액상필름밀착법 - 올레인산법 - 반사물체색 측정법	JIS 원고 작성중
공기정화	NOx 분해성능 평가방법 제안 중	NOx 분해성능 평가방법 등록 (TRZ0018)		- 가스백 A법 - 가스백 B법	TR의 JIS화 추진중
수질정화	2005년까지 JIS/ISO 원고작성 예정				
항균/항곰팡이	신규 제정 추진 중				

이 제정되어 있다. 각 분과위원회별로 회의를 정기적으로 개최하면서 표준화방법을 협의하여 가까운 시일내에 JIS 및 ISO 규격화를 꾸준히 추진하고 있다.

일본의 각 분과위원회별 표준화추진 내용과 현재 까지 규격화되어 있는 광촉매의 성능평가방법을 각 각 간단히 살펴보면 다음과 같으며 세부적인 성능

평가방법 및 해설은 광촉매제품포럼규격 (<http://www.photocatalyst.gr.jp/>) 및 광촉매 제품기술협의회(<http://www.photocatalysis.com/>)에 나와 있는 원문을 참고하면 된다.

(1) 광촉매의 방오(셀프크리닝) 성능평가

현재 일본에서 가장 많은 광촉매제품이 실용화되

어 있는 분야로서 셀프클리닝분과회에서는 우선 광촉매작용이 방오성에 대하여 어떻게 영향을 주느냐를 옥외폭로로 평가하는 방안을 마련중이며 이와 함께 분해능력과 친수성을 평가하기 위한 시험방법에 관하여도 검토하여 최종적으로는 이 시험방법에 의해 옥외폭로에서의 광촉매의 방오성능을 추평가능하게 하여 이에 관한 JIS 원고를 작성하는 것을 목표로 추진중이며 현재 규격화로 제안되어 있는 것은 다음과 같다.

(가) 습식 메틸렌블루(MB) 분해시험(광촉매제품포럼 규격화)

MB는 청색의 색소로써 자연적으로는 자외선에 거의 분해되지 않으므로 광촉매에 의해 분해하여 분해 전후의 MB 농도변화에 의해 분해성능을 평가하는 것이다. 시험은 그림 2(a)와 같이 시험편 표면에 원통형 시험셀을 고정하고 그 중에 MB 수용액을 넣고 투명유리로 피복하여 시험한다.

시험순서는 먼저 흡착의 영향을 제거하기 위하여 시험편에 농도가 높은 액으로 사전에 흡착 포화시키고 시험셀에 시험용의 MB 수용액을 주입하고 유리덮개를 덮고 자외선을 표면에서 1mW/cm<sup>2</sup>로 조사한 후 일정시간마다 시험액의 흡광도로부터

MB 시험액농도를 측정하고 농도와 조사시간 그래프의 기울기로 분해활성지수를 산출한다.

(나) 친수성시험(광촉매제품기술협의회 규격화)

광촉매의 친수성능을 독립적으로 평가하는 시험방법도 제안되고 있다. 친수성능은 물의 접촉각으로 나타내어지는 것이 일반적이므로 시험편에 자외선을 조사하여 일정시간마다 물의 접촉각을 측정한다. 소정의 접촉각까지 도달하는 시간(친수화 시간), 도달가능한 최소의 접촉각(한계접촉각) 등을 시험결과로서 표시한다.

(다) 올레인산 분해시험(광촉매제품포럼 규격화)

올레인산도 광촉매의 분해성능을 평가하기 위하여 널리 사용되고 있다. 이 올레인산을 시험편표면에 도포하고 광촉매에 의해 분해하고 분해전후의 수접촉각을 측정하여 광촉매활성을 평가하는 것이다. 시험은 그림 2(b)에 나타난 것처럼 올레인산을 전면에 일정중량을 균일하게 도포한 10cm x 10cm의 사각의 시험편에 자외선을 조사하면서 8시간 후의 측정치와 24시간 후의 접촉각 값이 10% 이내에 들어올 때까지 일정시간마다 시험편

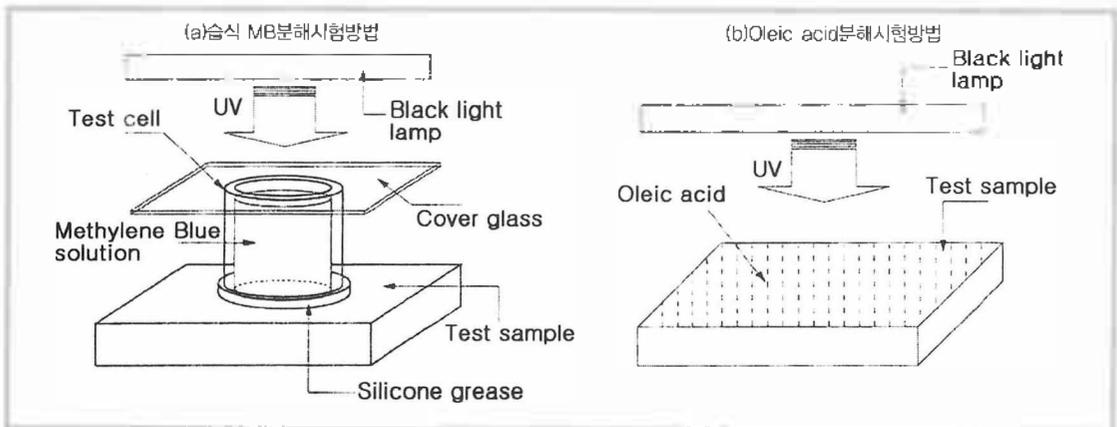


그림 2 광촉매의 Self cleaning

표면에서의 물의 접촉각을 측정하여 최종접촉각값과 접촉각 저하에 필요한 시간을 광촉매 성능지표로 사용한다.

#### (라) 액상필름 밀착법(광촉매제품기술협의회 규격화)

평판형상의 광촉매 제품자체의 성능을 평가하고자 한 것으로 시험편에 10mg/L 농도의 MB 용액을 주입하고 피복필름을 덮은 후 건조를 방지하기 위해 사례를 씌우고 1시간 동안 자외선을 조사한 후 육안으로 탈색유무를 확인하여 성능을 평가하는 방법이다.

#### (마) 반사물체색 측정법(광촉매제품기술협의회 규격화)

액상필름 밀착법이 MB 탈색유무밖에는 볼 수 없는데 비해 이것은 색채색차계를 이용하여 정량적으로 평가할 수 있도록 한 방법이다. 시료를 증류수를 가하고 피복필름으로 덮은 후 색채색차계로 물체색을 측정할 색을 기준으로 하여 건조한 동일 시료에 동일량의 MB용액을 가하고 필름을 덮고 물체색을 측정할 다음 UV를 조사하면서 시간에 따른 물체색의 변화를 색채색차계를 이용하여 측정하여 이 Data로부터 분해계수를 산출하여 성능을 평가하는 방법이다.

### (2) 공기정화 성능 평가

일본에서 광촉매의 공기정화에의 응용은 실용화 보급단계에 들어가고 있다고 할 수 있다. 이 분야는 현재 1종의 규격이 TR로 제정되어 있으며 ISO화가 공식적으로 심의단계에 들어가 있어 가장 표준화가 앞서있는 분야이다.

광촉매작용은 1차적으로는 광조사하에서의 촉매 표면에 생성하는 활성산소에 기인하는 것이므로 그 농도를 직접 측정하는 것이 가능하면 활성의 지표

가 될 수 있다. 그러나 정량적인 측정은 매우 어렵고 Methylene blue의 탈색이나 Aldehyde 류의 분해로 환산하여 평가하는 방법들을 연구자들이 사용하여 왔으나 공기의 유동상태, 재료의 표면구조, 산염기성, 친수, 소수성 등에 의해 흡착특성이 변하므로 오염물질의 종류 및 질소, 유황, 할로젠 등을 함유 오염물질에서의 광촉매특성저하 등의 문제가 고려되어야 한다.

공기정화의 특성 표준화에 있어서 이러한 점들을 고려하여 산업기술총합연구소에서는 대기정화광촉매연구회 참가기업과 함께 '광촉매재료-대기정화성능 시험방법'을 작성하여 일부 수정을 거쳐 2002년 1월에 TRZ0018로서 세계최초로 광촉매의 공적인 성능평가방법으로 공표되었다. 이를 영문화하여 ISO/TC206 (파인세라믹스 부문)에 "Test method for air purification performance of photocatalytic materials, Part 1: Removal of nitric oxide(광촉매의 공기정화성능시험방법, 1부: 산화질소의 제거)"의 원고가 2003년 10월의 총회에서 산업무항목으로 채택되어 논의를 거쳐 ISO규격화될 가능성이 높은 상태이다. 본 규격은 Part 1으로 되어있으므로 알데히드류 등의 휘발성유기화합물(VOC)나 황화수소 등의 악취물질의 제거능력에 대한 시험방법에 대하여도 계속하여 검토에 의하여 JIS/ISO화를 추진하려는 계획이다.

#### (가) NOx 분해성능 시험방법(TR 규격, ISO 제안규격)

NOx 분해성능 시험방법은 광반응기에 일정농도의 NOx 모의공기를 통과시키면서 자외선을 조사하고 배출되는 기체중의 NOx 농도를 측정하여 감소율을 조사하는 방법으로 그림 3의 절차 및 장치를 이용하는 방법이다.

(나) 가스백 A법 (광촉매제품기술협의회 규격화)

알데히드의 분해성능을 측정하는 것으로 간단히 요약하면 알데히드를 채운 5L 부피의 가스백에 자외선을 조사하여 조사하지 않은 시료와 농도를 비교하여 분해성능을 측정하는 방법이다.

(다) 가스백 B법 (광촉매제품기술협의회 규격화)

시료에 알데히드의 흡착이 일부 일어나는 경우에 흡착성능을 제외한 광촉매분해성능만을 측정하고자 하는 것으로 가스백 A법과 유사하나 알데히드를 채운 Gasbag에 자외선을 조사한 후 자외선을 조사하지 않고 장시간 방치하여 흡착에 의하여 변화된 농도를 측정된 시료와 비교하여 분해성능을 측정하는 방법이다.

(3) 수질정화 성능 평가법

광촉매에 의한 수질정화성능 평가시험법의 표준화는 수질정화성능분과회에서 국제표준화를 목표

로 논의하고 있다. 평가대상 오염물질로서 고려되고 있는 것은 공공용수의 수질기준(환경기준), 폐수 수질기준, 지하수 환경기준, 수도물의 수질기준 등 국가적으로 규정된 다음의 대상물질을 검토중이다.

- ① 수질(TOC, BOD, COD, 유리염소)
- ② 착색수(염료배수, 난분해성 유해착색배수, 폐당밀배수 등)
- ③ 법으로 정한 수질기준 : 휘발성유기물(톨루엔, 트리클로로에틸렌 등) 및 비휘발성유기물(유기염소화합물, PCB, 다이옥신류, 가소제, 페놀류, 계면활성제, 알킬수 등)
- ④ 농약(제초제, 살충제, 살균제 등 27종)
- ⑤ 기타의 발암성물질(THM 류 등) 및 환경호르몬(Bisphenol-A 등)

수질정화용 광촉매의 형상이 매우 다양하므로 광촉매성능평가 시스템을 개발하고 개발한 평가시스템을 사용하여 광촉매의 수질정화성능을 정량적으로 평가하고 재현성 등을 평가하여 시스템을 개량

전처리	유기물제거(IUV-A $\geq$ 10W/m <sup>2</sup> , $\geq$ 5h 수세 (증류수침적 2h, 공기건조, 향량화)
시 험	흡착시험(광 조사 없음, 시험 가스 0.5h) 제거시험(광조사, 시험가스 5.0h) 탈착시험(광조사 없음, Zero gas 0.5h) 응출시험(증류수침적 1h $\times$ 2회)
보 고	NO <sub>x</sub> 제거량, NO <sub>2</sub> 생성량, 흡탈착량 수세에 의한 재생효율 시험편의 상황, 시험조건 등

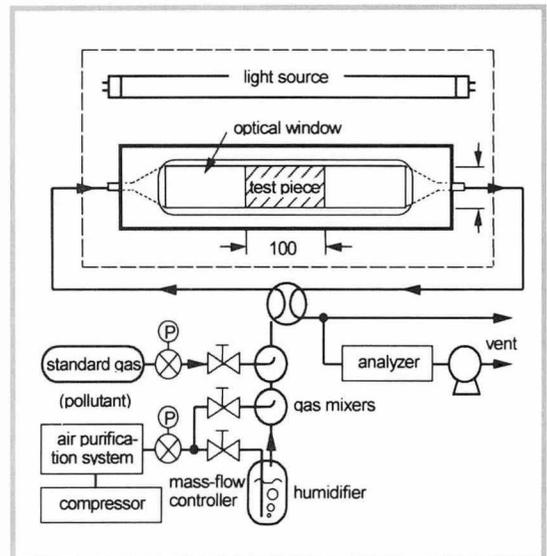


그림 3 NOx 분해성능시험절차 및 장치

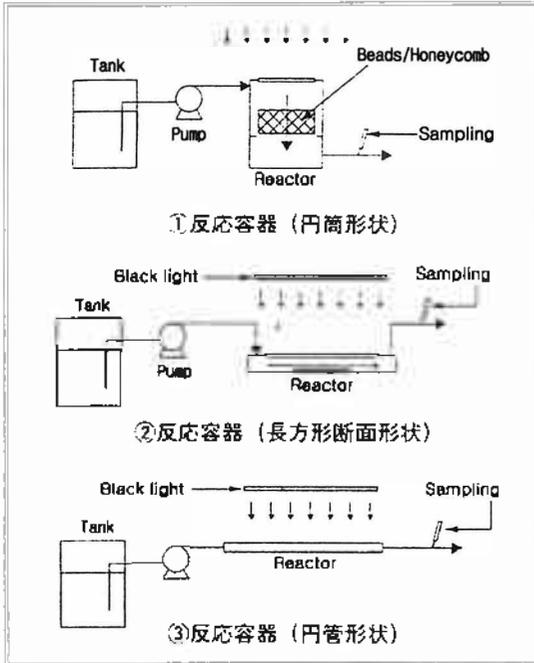


그림 4 검토되고 있는 3종의 반응기 형태

하여 상호비교하여 최종적으로 '광촉매의 수질정화 성능 평가 시험법'을 작성하는 것을 목표로 추진 중이다.

반응용기로는 그림 4에 나타낸 3종(원통형, 사각형 단면형태, 튜브형태)으로 유리제 투명용기 중에 필터가 설치되어 있고 그 위에 광촉매를 놓고 위로 부터 자외선을 조사하면서 오염물질을 함유한 물을 아래에서 위로 통과시켜 수질정화 성능을 평가하도록 되어 있다. 아직까지 규격화는 이루어지지 못하였으나 2005년까지는 높은 재현성을 갖는 평가가 가능한 '광촉매 수질정화 성능 평가 시험법'의 규격안을 완성하는 것을 목표로 하고 있다.

(4) 항균, 항곰팡이 성능 평가

일본에서의 항균, 항곰팡이 가공제품에 관한 항균성 시험규격으로는 이미 JIS L1902 : 2002

(섭유제품)과 JIS Z2801 : 2000(항공가공제품)이 있으며 또한 항곰팡이 성능 시험규격으로는 JIS Z2911 : 2000(곰팡이저항성 시험방법)이 제정되어 있다. 이들은 주로 기존의 항균, 항곰팡이제를 사용한 제품평가를 목적으로 제정된 것으로 비교적 느린 반응에 대한 것을 평가하는 것을 특징으로 하나 광촉매의 경우 광촉매반응에 의해 생성된 라디칼 등의 작용에 의해 단시간에 미생물을 파괴하며 균종에 따른 효력의 차가 없다고 생각되고 있다. 따라서 종래의 규격을 기준으로 하되 상위점을 고려하여 그 시험방법을 책정한다는 것을 원칙으로 하여 다음을 고려하여 평가방법을 개발 중에 있다.

- 1) 광촉매 조건
- 2) 평가대상으로 하는 세균과 곰팡이 종류
- 3) Hybrid 형의 평가(TiO<sub>2</sub>에 Cu 등을 복합화한 제품과 같은 경우)
- 4) 성능이 기존에 비하여 뛰어난 경우가 많으므로 이를 고려하여 평가

◆ 미국, 유럽의 표준화동향

미국의 경우 일본과는 달리 광촉매 산업이 그다지 활성화되어 있지 않으므로 성능평가에 대한 규격이 규격화되어 있거나 표준화와 관련한 공식적인 활동은 추진되고 있지 않다. 간접적인 관련규격으로 수질정화부문의 ASTM F1524에 '화학오염자감을 위한 고도산화처리 이용 지침(Standard guide for use of Advanced Oxidation Process for the Mitigation of Chemical Spills)'로서 주로 과산화수소를 사용하는 고도산화처리공정에 있어서 여러 방법중의 하나로서 광촉매도 일부 사용될 수 있음을 감안하여 이를 기술하고 있는데 성능평가와는 무관한 규정이다. 다만 미국은 ISO/TC206에서

한국과 함께 P-member국으로 광촉매의 국제표준화에 있어서는 적극 참여하고 있는 입장이다.

유럽에서도 유사한 상황이나 최근 활발히 연구가 이루어지기 시작하고 있다. 주목할만한 가시적 응용연구로서 2002~2005년까지 4년 예정으로 연구진행중인 PICADA(Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment) 프로젝트를 들 수 있다. 이는 건물외벽에 광촉매를 적용하여 NOx 등의 분해 및 셀프클리닝 성능을 갖게 하는 공기정화성능에의 응용으로 EC 여러 국가 및 8개 기관이 컨소시엄을 형성하여 연구하는 약 50억원 정도의 대형 프로젝트로서 프로세스와 화학적 메카니즘 규명, 최적재료 및 효율을 갖는 응용방법 개발, 표면처리비용 및 내구성 평가, 실험결과와 실제 건물에의 적용방법 개발, 제품 개발 및 판매 등을 목표로 하고 있으며 다기관 공동프로젝트이므로 대기오염물질 정화성능의 표준적인 평가방법을 함께 연구하고 있다.

### ⇒ 결론

앞에서 언급했던 바와 같이 광촉매는 이제 꽃피

기 시작한 신규분야로서 업계가 하나의 산업분야로 인정받기 위해서는 반드시 표준화가 필요하다. 이는 물론 기술표준원등의 정부차원에서 기업 및 연구자와의 공조로 추진되는 것이 타당하며 현재 우리나라는 일본을 제외한 세계각국 중에서는 상대적으로 조기에 이의 필요성을 인정하여 추진되고 있는 편에 속하며 이에 있어서 업계의 적극적인 참여 및 의견개진이 요구된다. 표준화 진행이 앞서있는 일본의 규격화를 참고하거나 수용하고 국제표준화에 있어서도 공조 및 적극 참여하여 일본의 독주를 견제하면서 우리 실정에 맞는 광촉매 표준을 구비하게 되면 어려운 가운데도 시장기반의 확대를 위하여 노력하고 있는 현업업체들이 주축이 되어 건전한 시장을 가진 국가의 주요산업의 하나로 도약할 것으로 기대된다.

