

광촉매 분야의 표준화 동향

광전재료과 공업연구원 조덕호

02) 509-7231 dhcho@ats.go.kr

1. 서 언

최근 환경호르몬 즉, 소각장에서 발생하는 다이옥신이나 선체바닥도료에 사용되고있는 유기주석화합물, DDT나 BHC 등의 농약이나 PCB, 전재에 사용되는 용제나 접착제, 배기가스에 포함되는 벤즈필렌, NOx, SOx 등의 여러 화학물질이 내분비교란물질로써 호르몬과 같은 작용을 하는 유해화학물질이나 산성비 같은 환경오염으로 인하여 지구 환경은 물론, 인류의 생존까지 위협하는 심각한 문제가 되고있다. 환경호르몬 등은 1조 분의 1g이라고 하는 극히 낮은 농도로도 작용하여 물이나 대기, 토양 등을 대규모로 오염시키기 때문에 그 처리가 매우 어렵다. 지금까지 환경오염물질은 포집, 농축하여 소각 등의 열분해에 의한 방법으로 처리하여 왔으나, 이와 같은 방법으로 환경호르몬을 처리하기 위해서는 광범위하게 오염되어 있는 엄청난 양의 물이나 대기, 토양을 처리해야하기 때문에 화석연료 등의 막대한 량의 에너지가 필요하게되고 이에 따라 다량의 탄산가스가 발생할 뿐만 아니라 오히려 소각처리에 따른 다이옥신 등의 맹독 물

질을 생성시킬 위험이 있다. 따라서 에너지 위기와 지구온난화에 따른 환경오염을 초래하는 지금까지의 처리기술과는 다른 새롭고 유용한 환경정화기술이 필요하게 되었다.

광촉매기술은 이산화티탄 등의 세라믹스 반도체에 광 조사 함에 따라 생성되는 정공이나 전자의 산화·환원력을 이용하여 환경오염물질을 처리하는 것으로, 확산된 미량의 유해 유기화학물질을 화석연료를 쓰지 않고도 광 에너지에 의해 분해, 무해화 할 수 있다. 세라믹스 반도체 중에서도 이산화티탄은 백색안료로써 널리 사용되어 치약분말이나 화장품, 식품첨가물에도 쓰여지는 무해하고 값싸며 내구성이 뛰어난 물질로, 빛을 쬐이면 태양전지에 쓰여지는 실리콘 등과 마찬가지로 마이너스의 전하를 가진 전자와 플러스의 전하를 가진 정공이 생성된다. 이산화티탄에서는 이 정공이 오존보다 훨씬 강력한 산화력을 가져서 유기물을 구성하는 분자중의 탄소-탄소결합이나 탄소-수소결합, 탄소-질소결합, 탄소-산소결합, 산소-수소결합, 질소-수소결합 등을 간단히 끊어 분해할 수 있다. 이 작용에 의해 물에 녹아있는 여러 유해한 화학물질이나 약취물질과 같은 공기중의 화학물질 등, 거의 전

부의 유해유기물질을 탄산가스나 물로 간단하게 분해, 무해화 할 수가 있으므로 살균이나 항곰팡이 등에도 사용할 수 있다. 게다가 유독한 약품이나 화석연료 등을 쓰지 않고 청정하고 무한한 태양광을 이용하여 확산된 환경오염물질을 안전하면서도 고효율로 처리할 수 있고 반영구적으로 사용할 수 있는 여러 가지 이점을 가지고 있다.

그러나 광촉매 성능을 평가할 수 있는 신뢰성 및 객관성이 있는 시험분석방법이나 제품의 안전유해성 규정 등 표준화가 이루어지지 않아, 광촉매 제품의 신뢰성을 떨어뜨려 왔으며 이러한 점들이 광촉매 산업 발전의 장애 요소가 되고있다. 따라서 조약품의 횡행 을 막고 광촉매 제품의 신뢰성을 높여서 광촉매 산업의 건전한 발전을 도모하기 위해서는 광촉매의 평가 기술의 개발이나 광촉매 성능의 평가시험법의 표준화 가 시급히 이루어져야한다.

이와 같이 광촉매 제품의 성능을 평가할 수 있는 공인된 방법이 ISO는 물론, 유럽이나 미국 등의 선진 국에도 없는 실정이나, 가장 먼저 실용화에 성공한 일본이 상대적으로 성능평가방법이나 품질 및 안전에 관한 규격이 비교적 잘 준비되어 있기 때문에 본고에서는 일본에서의 표준화 동향을 중심으로 간단히 설명하고자 한다.

2. 일본에서의 광촉매분야 표준화 동향

일본은 광촉매 제품의 신뢰성을 높이고 건전한 시장질서를 확립하여 광촉매 산업의 육성· 발전을 도모하기 위하여 2000년 1월에 「광촉매제품기술협의회」 를 설립하였다. 광촉매제품기술협의회는 광촉매

제품을 연구개발하여 제조· 판매하고있는 기업, 시험 연구기관, 대학 및 연구소의 전문가로 구성되어, 회원 들이 보다 양질의 광촉매 제품을 소비자에게 공급할 수 있도록 회원의 자주관리 등에 필요한 가이드라인 을 제시하고 관련업계의 건전한 발전 및 국민생활의 질적 향상에 기여함을 목적으로 하고 있으며, 이러한 목적을 달성하기 위하여 시험평가방법을 표준화하는 시험법위원회, 품질규격 및 표시· 용어에 관한 기준 을 만드는 기준위원회, 응용기술을 연구개발하는 응용기술위원회, 기획· 홍보위원회 및 자주관리추진위원회를 설치하고 광촉매 제품의 품질규격이나 광촉매 성능평가시험법, 표시· 용어 등에 관한 규정 및 광촉매 제품 가이드라인을 제정 공포하고 광촉매 성능기준을 만족한 제품에 대해서 그 성능을 인정해주는 광촉매 마크(SITPA)를 표시할 수 있도록 하는 「광촉매 마크 표시 인증시스템」 을 도입하여 품질이 조약 한 제품의 시장 유통을 방지하고, 광촉매 제품의 신뢰성 향상과 나아가서는 광촉매 산업의 건전한 발전을 추구하고 있다.

광촉매 성능평가시험법 중, 「액상필름밀착법」 은 평판 모양의 광촉매 제품, 「가스 백 A법」 은 분말이나 입상 등, 각종 형상의 광촉매 제품, 「가스 백 B법」 은 흡착이 큰 광촉매 제품의 광촉매 성능과 효과를 평가하는 시험방법에 관한 것이다. 성능평가시험법은 언제, 어디서나, 그리고 누구나 쉽게 사용할 수 있도록 하기 위하여 광촉매제품기술협의회 홈페이지에 공개되어 있으며, 광촉매 관련 연구회와의 제휴를 통하여 방오, 항균, 대기정화성능, 수질정화성능 등, 더욱 발전된 시험평가방법을 개발하고 나아가서는 JIS화, ISO화를 추진하고 있다.

2.1 광촉매성능평가지험법

2.1.1. 액상필름밀착법

액상필름밀착법은 그대로는 광촉매 기능을 가지고 있지는 않으나 기재에 붙이거나 도포한 후, 필요에 따라 건조, 소성 등의 처리를 하여 박막 등을 형성시킴으로써 광촉매 기능을 부여할 수 있는 재료(산화티탄 분말, 졸, 슬러리, 코팅재, 조립품, 담지물 및 복합산화티탄 등)를 이용하여 제작한 평판 형상의 광촉매 제품에 적용할 수 있다. 이것은 색소의 탈색에 따른 광촉매의 기능을 보는 것으로 색소로는 내광성이 뛰어난 청색염료인 메틸렌 블루의 10mg/ℓ 농도의 수용액을 이용한다. 블랙라이트 형광램프(20W형 FL20 S·BLB) 2개를 장착한 광원 밑에 10cm×10cm 크기의 시험시료를 놓고 시료 표면의 자외선 강도를 1mW/cm²로 조절한다. 시험시료 표면에 메틸렌 블루 10mg/ℓ 농도의 수용액을 0.1ml 떨어뜨리고 그 위에 3cm×3cm 크기의 투명필름을 씌운 후, 그 위에 외경 9cm의 플라스틱 사알레 뚜껑을 덮고 자외선 강도 1mW/cm²의 광을 1시간 조사하여 착색 유무를 본다. 시험시료가 유색이어서 착색 유무를 확인하기 어려운 경우에는 여과지 등에 흡수시켜서 그 색을 관찰한다. 이와 같은 방법으로 3개의 시험시료에 대하여 시험하는 한편, 다른 3장의 시험시료에 대해서는 광을 조사하지 않고 동일한 방법으로 1시간 방치하여 착색상태의 변화가 없이 건조되어있지 않음을 확인한다. 또한 시험전의 전처리로서 시험시료에 3시간 이상 1mW/cm²의 광을 조사하여 표면을 청정한 상태로 하고 메틸렌 블루 수용액에는 공기중의 산소를 충분히 용해시켜두어야 한다.

2.2.2. 가스백법

가스백법에는 A법과 B법이 있다. A법은 시험가스가 기재 및 광촉매에 흡착되는 것을 무시할 수 있는 광촉매 제품(광촉매 재료 포함)에 적용한다. 아래 그림과 같이 미니 콕크가 달린 5ℓ 크기의 테들러백이라고 하는 투명한 플라스틱 봉투 속에 10cm×10cm 크기의 시험시료를 넣어서 가열 밀봉하거나 접착테이프로 밀폐한다. 이 속에 시험가스인 아세트알데히드를 넣어 공기로 희석한 80~100 ppm의 아세트알데히드 가스 3ℓ로 채운다. 여기에 액상필름밀착법과 같이 자외선 강도 1mW/cm²의 광을 두 시간 조사하여 아세트알데히드의 농도를 측정한다. 농도는 검지관, 또는 가스크로마토그래피로 측정한다. 이것을 2개의 시험시료에 대하여 측정한다. 또한 2개의 시험시료에 대하여 광을 조사하지 않고 마찬가지로 두 시간 방치하여 아세트알데히드의 농도가 초기 농도의 90% 이하로 감소되어 있음을 확인한다. 90% 이하로 감소한 경우에는 가스백 B법을 사용하여야 한다.

가스백 B법은 시험가스가 기재 및 광촉매에 흡착되는 것을 무시할 수 없는 광촉매 제품(광촉매 재료 포함)에 적용한다. 가스백 A법과 같이 테들러백 안에 시험시료(5cm×5cm)를 넣고 밀폐시킨다. 이 속에 아세트알데히드를 넣어서 시험시료에 흡착시킨다. 그 후 테들러백 안을 공기로 희석한 80~100ppm의 아세트알데히드 가스 3ℓ로 채운다. 여기에 자외선 강도 1mW/cm²의 광을 20 시간 조사하여 아세트알데히드의 농도를 검지관, 또는 가스크로마토그래피로 측정한다. 이것을 2개의 시험시료에 대하여 측정하고, 또한 2개의 시험시료에 대하여 광을 조사하지 않고 마찬가지로 20시간 방치하여 아세트알데히드의 농도가

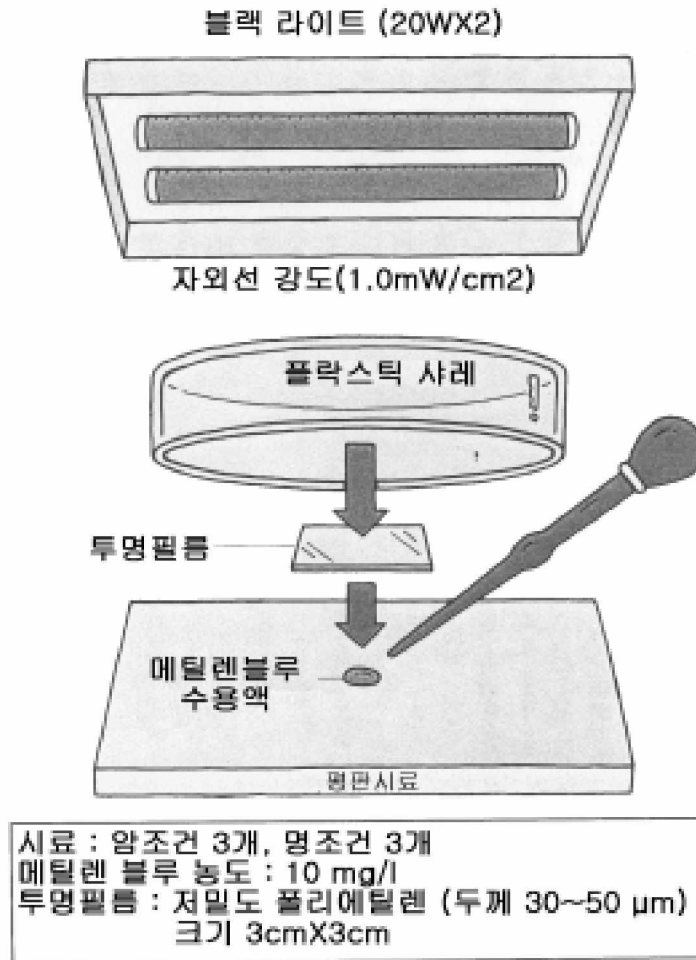


그림 1. 액상필름 밀착법의 측정 개략도

초기 농도의 80 %의 이하로 감소되지 않음을 확인한다. 한편, 시험시료는 시험 전에 3시간 이상 1mW/cm²의 광을 조사하여 표면이 청정하게 유지되도록 전처리 하여야 한다.

2.2 광촉매 제품의 성능 기준

일본의 광촉매제품기술협회에서는 소비자가 안심하고 광촉매 제품을 사용하고 일정한 성능 이상의 제품을 선택할 수 있도록 품질과 안전에 관한 기준을 책정하여 운용하고 있다. 광촉매 제품의 성능 기준은 표 1에 나타난 바와 같이 위에서 설명한 광촉매 성능 평가 시험방법에 따라 3가지의 기준이 책정되어있다.

음착을 무시할 수 있는 경속배 채움에 적합한 방법으로 5 L의 테플론 백에 샘플을 넣고 80~100 ppm의 아세트알데히드 가스(31)로 채운 후, 자외선 강도 1 mW/cm²의 광을 2시간 동안 조사하여 아세트알데히드의 농도를 측정한다.

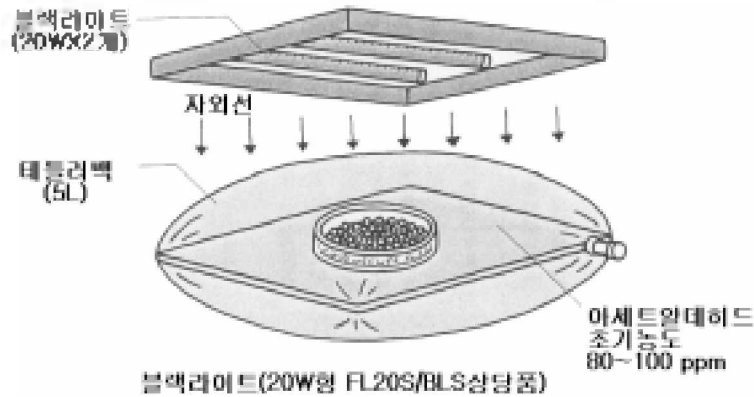


그림 2. 가스백 A법의 측정 개략도

이 가운데 액상필름밀착법을 이용한 경우에는 10 mg/l의 메틸렌 블루 수용액이 1시간 동안의 자외선(강도 1mW/cm²) 조사 후에 탈색될 것, 가스백 A법을 이용한 경우에는 2시간 동안의 자외선(강도 1mW/cm²)

조사 후에 초기 농도 80~100ppm의 아세트알데히드가 70% 이상 제거될 것, 가스백 B법에서는 20시간 동안의 자외선(강도 1mW/cm²) 조사 후에 초기 농도 80~100ppm의 아세트알데히드가 70% 이상 제거되

음착을 무시할 수 있는 경속배 채움에 적합한 방법으로 5 L의 테플론 백에 샘플을 넣고 80~100 ppm의 아세트알데히드 가스(31)로 채운 후, 자외선 강도 1 mW/cm²의 광을 20시간 동안 조사하여 아세트알데히드의 농도를 측정한다.

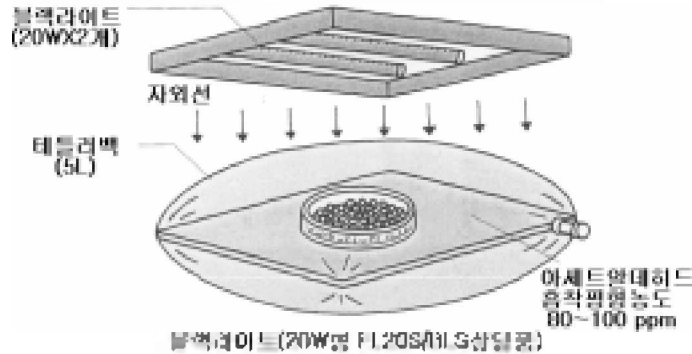


그림 3. 가스백 B법의 측정 개략도

표 1. 광촉매 제품의 성능기준

시험법명	시험시료 물질	성능 기준
광촉매성능평가시험법 I (액상필름 밀착법)	메틸렌 블루 (초기농도 10mg/L)	탈색(육안) (1시간자외선 조사후)
광촉매성능평가시험법 IIa (가스백A법)	아세트알데히드 (초기가스농도 80~100ppm)	제거율 70% 이상 (2시간자외선 조사후)
광촉매성능평가시험법 IIb (가스백B법)	흡착평형 농도 (초기가스농도 80~100ppm)	제거율 70% 이상 (20시간자외선 조사후)

어야 한다고 되어 있다. 평판 형상의 광촉매 제품, 산화티탄 분말, 졸, 슬러리, 코팅제, 조립품, 담지

물 및 복합 산화티탄이나 흡착을 무시 할 수 없는 광촉매 제품 등. 각종 광촉매 제품에 이 3가지의 광촉매 성능 기준을 적용 할 수 있다. 그리고 평판 형상의 광촉매 제품과 같이 3가지의 광촉매 성능 기준 가운데 한가지 이상의 광촉매 성능 기준이 적용될 수 있는 경우에는 각각의 광촉매 성능 평가 시험에서의 시험 결과가 광촉매 성능 기준과 적합하도록 하였다.

2.3 광촉매 제품의 안정성 기준

광촉매 제품에 사용되는 광촉매에는 식품첨가물로서도 인정되고 있는 안전하고 독성이 없는 산화티탄 뿐만이 아니라 바인더나 분산제 등. 여러 가지 화학 물질이 사용되기 때문에 일본의 광촉매제품기술협회의에서는 소비자가 안심하고 사용할 수 있도록 광촉매의 안전성에 관한 기준을 정하여 채택하고 있다. 우선, 광촉매 안전성 기준의 기본사항으로 광촉매 제품에 사용하는 광촉매에 다음에 열거하는 화학물질을 구성성분으로 포함하는 것을 금하고 있다.

- ① 「화학물질의 심사 및 제조 등의 규제에 관한

법률」(화심법) 및 관련 법규에 의해 공포되어 있지 않은 화학 물질

- ② 제1종 특정화학물질(화심법 제2조 제2항), 제2종 특정화학물질(화심법 제2조 제3항), 지정화학 물질(화심법 제2조 제4항)로써 화심법 시행령에 의해 지정되어 있는 화학 물질. 단, 지정화학 물질이더라도 광촉매제품기술협회가 안전성에 문제가 없다고 인정한 물질은 제외한다.

- ③ 원자력 기본법 2제 20조에 규정하는 방사성 물질

- ④ 「유해물질을 함유하는 가정 용품의 규제에 관한 법률(1973년 법률 제112호) 및 관련 법규에 의해 규제되어 있는 화학 물질

- ⑤ 그 외에 광촉매제품기술협회가 안전성에 문제가 있다고 인정한 물질(발암성 물질, 신경독, 내분비교란물질 등). 그리고 광촉매 제품에 사용하는 광촉매의 구성성분으로 표 2에 나타난 바와 같이 급성경구독성, 피부일차자극성, 변이원성, 피부감작성 등의 안전성 기준에 모두 적합해야 한다. 또한 기본적으로는 광촉매 제품에 사용된 광촉매 재료의 안전성 데이터를 확인함으로써 광촉매 제품의 안전성을 확인하도록 되어있다. 다만, 피부와 장시간 접촉된 상태로 사용되는 제품, 식품과 접촉될 가능성이 있는 제품에 대

표 2. 광촉매 구성성분의 안전성 기준

안전성 시험의 종류	안전성 시험법	안전성 기준
급성경구 독성	쥐에 대한 일회 투여시험	LD ₅₀ 은 2000mg/kg 이상일 것
피부 1차 자극성	토끼를 이용한 피부 일차 자극성 시험	자극반응이 없거나 약한 자극성 정도일 것
변이원성	Ames시험	돌연변이 유기성은 음성일 것
피부감각성	Adjuvant Patch Test 또는 Maximization Test를 원칙으로 한다.	음성일 것

해서는 표 3에 나타낸 재질시험·용출시험, 피부접촉 시험의 안전성 기준에 적합하여야 한다.

2.4 SITPA 마크 표시 인증제도

광촉매제품기술협회에서는 앞에서 설명한 광촉매 성능 및 안전성 기준을 만족하는 제품에 대해서 광촉매 성능의 효과를 인정하는 마크를 표시할 수 있는 SITPA(Society of Industrial Technology for Photocatalytic Articles)마크 표시 인증제도를 2001년 10월부터 도입하여, 기업이 제조한 광촉매 제품의 성능을 소비자가 믿고 구입할 수 있도록 하고 있다. 이 제도는 생산기업의 책임 하에 협의회에 가입된 회원기업이 자사 제품이 광촉매 성능 기준을 만족한다고 판단되면, 앞에서 설명한 성능평가시험방법에 따

라 지정 성능평가 시험기관에 시험을 의뢰하고 그 시험결과를 첨부하여 광촉매제품기술협회에 신청함으로써 SITPA 마크 관리운영규정에 따라 제품에 SITPA 마크를 표시하는 것이다. 여기서 유의할 점은 광촉매제품기술협회는 광촉매 제품에 대해서 소비자로부터 문의가 있으면 시험 성적서, 품질 및 안전 기준 등의 데이터를 제공할 뿐이며 SITPA 마크의 인정기관은 아니라는 점이다. 또한, 신청 기업은 자사에서 제조 또는 판매하는 광촉매 제품의 관하여 「품질 및 안전에 관한 규격」 과 「광촉매 제품 가이드라인」 에 따라서 품질관리함과 동시에 소비자로부터의 문의나 요구 등에 대하여 책임을 가지고 응해야 하며 이를 위하여 의무적으로 광촉매 제품 관리책임자를 두게 되어있다. 이와 같이 제품에 관련된 정보 공개

표 3. 광촉매 제품의 안전성 기준

광촉매제품의 안전성 시험		안전성 기준	적용
구분	시험법		
재료시험·용출시험	1959년 후생성 고시 제 370호	규격에 적합할 것	1)피부와 장시간 접촉해서 사용하는 제품 2)식품과 접촉할 가능성이 있는 제품
피부 접촉 시험	폐쇄식 접촉 시험(48시간) 또는 하합법(습두법)	음성, 하합법은 음성 또는 준음성	피부와 장시간 접촉해서 사용하는 제품

원칙에 근거한 SITPA 마크의 표시 인증제도에 의해 성능이 미달되거나 품질이 조악한 제품의 시장유통을 방지하여 광촉매 제품의 신뢰성을 향상시키고 나아가서는 광촉매 산업의 건전한 육성과 발전을 추구하고 있다.



그림 4. SITPA 마크

3. 결론

광촉매는 여러 가지의 다양한 특성과 이점을 가지고 있으나 이 것을 제품에 응용하여 실용화시키는데는 몇 가지 해결해야 할 점이 있다. 이산화티탄 광촉매는 에너지가 큰 자외선을 쬐여주지 않으면 작용하지 않는다는 단점이 있다. 자외선은 태양광에는 3~4% 밖에 포함되어 있지 않고 형광등에는 거의 포함되어있지 않다. 따라서 실내용으로 광촉매의 효율을 높이려면 가시광에서 작용하는 광촉매의 실용화가 필요하다. 둘째로, 광촉매로 분말을 사용하여 폐수처리 후에 물과 촉매의 분리가 곤란한 점이나 탈취처리의 경우에 분말의 공중 비산이 일어나는 등, 취급이 곤란하거나 뱃치 처리를 할 수 없는 결점을 해결하기 위한 광촉매 고정화기술의 개발이 필요하다. 마지막으로 각종 광촉매 응용제품의 성능을 정확하게 평가

할 수 있는 시험평가 방법의 개발과 소비자가 안심하고 사용할 수 있도록 하는 안전기준의 확립과 같은 표준화이다.

필자는 지난 4월 말, 일본 파인세라믹스협회의 초청으로 「광촉매 국제표준화를 위한 아·태 지역 전문가 회의」에 참석하였다. 이 회의에서는 광촉매 제품의 성능평가방법의 국제표준화를 추진함에 있어서 일본이 자국의 입장을 적극 반영하여 국제표준을 제정함으로써 세계시장에서의 우위를 선점하고자 ISO/TC206의 회원국인 한국, 미국, 캐나다, 호주, 터키, 중국, 말레이시아, 태국, 인도네시아, 베네즈엘라 등의 대표들을 초청하여 일본의 광촉매 기술과 산업의 현황 및 시험평가기술을 설명하고 광촉매 관련 기업을 견학하도록 하였다. 이와 같이 일본이 광촉매 산업을 현 일본 경제의 불황을 타개할 신규산업으로 선정하고 표준화를 추진할 정도로 일본 정부가 광촉매 산업에 거는 기대는 매우 크다. 전 동경대학 후지시마 교수를 선두로 산업기술총합연구소의 환경재료연구팀을 비롯한 대학의 전문가들, 그리고 1000여 개의 관련기업이 정부의 적극적인 지원 아래 광촉매 산업의 발전을 추진하고 있다.

반면, 우리나라의 경우, 광촉매 성능평가방법 표준화에 관한 연구는 산기반표준화과제로 한국화학시험연구원과 세종대학이 공동으로 수행하고 있는 「광촉매 재료의 VOC 제거성능 평가방법 표준화」(2003년 6월 완료 예정)가 유일한 실정이다. 모처럼 불어온 광촉매 산업의 훈훈한 바람을 그대로 놓쳐버리기에는 너무도 매력적인 산업이기에 광촉매에 관련된 산학연의 모든 관계자들이 역량을 모아 국내 광촉매 산업의 건전한 육성·발전을 위하여 매진할 때가 아닌가 생각한다. ♣