

TECHNICAL EXCELLENCE

March 2021 Vol. 8

대기환경 조건을 고려한 광촉매 제품의 NOx 제거 성능 평가 방법

- 01 초미세먼지 생성 원인물질을 사전에 제거하는 광촉매 기술
- 02 광촉매 제품의 기술 및 시장 성장에 따라 NOx 제거 성능평가 요구가 증가
- 03 지금까지 평가 기술, 실제 대기환경 조건 고려 없어 과대 산정 우려
- 04 실제 연구 결과, 시험조건에 따라 광촉매의 NOx 저감 효율 제각기

송민영
전혜준

Seoul
Institute of
Technology

대기환경 조건을 고려한 광촉매 제품의 NOx 제거 성능 평가 방법

- 01 초미세먼지 생성 원인물질을 사전에 제거하는 광촉매 기술
- 02 광촉매 제품의 기술 및 시장 성장에 따라 NOx 제거 성능평가 요구가 증가
- 03 지금까지 평가 기술, 대기환경 조건 고려 없어 과대 산정 우려
- 04 실제 연구 결과, 시험조건에 따라 광촉매의 NOx 저감 효율 제각기



Seoul
Institute of
Technology

대기환경 조건을 고려한 광촉매 제품의 NOx 제거 성능 평가 방법

객관적이고 과학적인 광촉매 제품의 질소산화물(NOx) 제거 성능평가 요구가 증가하지만, 현재 광촉매 성능검증은 적용 현장의 다양한 변수 고려가 부족한 실정이다. 환경변수를 반영한 시험방법을 도출하고 검증을 실시한 결과, 제품 성능이 일부 과대평가되고, 시험조건에 따라 제품의 NOx 제거 효율이 다양하게 변화하는 것을 확인하였다.

❑ 초미세먼지 생성 원인물질인 NOx 등을 사전 제거하는 광촉매 기술 관심

최근 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx) 등 대기 중 가스상 오염물질을 분해하여 초미세먼지 생성에 영향을 주는 전구물질을 사전 제거하고 2차 입자 생성의 억제를 돕는 광촉매 기술에 대한 관심이 모아지고 있다.

❑ 광촉매 제품의 기술 및 시장 성장에 따라 NOx 제거 성능평가 요구가 증가

광촉매 제품은 소재 시장의 지속적 성장으로 응용제품이 상용화되었다. 최근 광촉매 제품의 유통량이 증가함에 따라 광촉매의 NOx 제거 성능에 관심이 높아졌으며, 제품을 생산·수입하는 업계 등에서도 대기 중 오염물질의 저감 성능 검증을 요구하는 사례가 증가하고 있다.

❑ 국내외 다양한 평가방법, 실제 대기환경 조건 고려 없어 과대 산정 우려

광촉매 성능평가를 위한 규격은 대표적으로 국제표준인 ISO 규격을 사용한다. 성능평가 시험 조건이 시험편 크기, 자외선 광강도, 온도, 습도, 가스농도, 유량이 고정되어 있으며, 이는 대기환경을 모사하기에 매우 제한적이다.

❑ 대기 및 시험 조건에 따른 성능 비교 결과, 광촉매의 NOx 저감 효율 제각기

광촉매 활성에 영향을 주는 이산화질소(NO₂)의 초기농도, 온도, 습도, 광원 종류 및 세기, 유량, 반응기 크기 등이 달라짐에 따라 광촉매의 NOx 저감 효율에 많은 영향을 끼치는 것을 확인하였다.

※ 이 기술리포트는 연구보고서 「광촉매의 대기 중 NOx 제거 성능 평가방법 마련」을 근거로 작성되었습니다.

※ 이 기술리포트의 내용은 서울특별시 정책과 다를 수 있습니다.

01

초미세먼지 생성 원인물질, 사전에 제거하는 광촉매 기술

초미세먼지는 가스상
오염물질의 물리·화학적
반응을 통한 간접배출이
약 70% 차지

초미세먼지의 경우 직접적으로 배출되는 1차 배출은 약 30%인 반면에 대기 중 질소산화물(NOx), 황산화물(SO₂), 휘발성유기화합물(VOCs) 등 가스상 오염물질이 물리·화학적 반응으로 2차 생성과정을 통해 만들어지는 간접 배출이 약 70%이다.¹⁾ 2차 생성 미세먼지의 경우 질산염, 황산염, 암모늄 등의 유해물질을 많이 포함하고 있어, 이에 대한 관리 및 감축 노력이 필수적이다. 최근 NOx, SOx 등 대기 중 가스상 오염물질을 분해하여 초미세먼지 생성에 영향을 주는 전구물질을 사전 제거하고 2차 입자 생성의 억제를 돕는 광촉매 기술이 주목받고 있다.

가스상 오염물질을
분해하여 초미세먼지
생성 전구물질을
사전 제거하는 광촉매
기술이 주목

광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매 작용이 빛에너지를 받아 일어나는 물질, 즉 빛을 에너지원으로 촉매반응(산화-환원 반응)을 촉진해 각종 세균 및 오염물질을 분해하는 물질을 의미한다. 1967년 일본 도쿄대학의 후지시마(당시 대학원생) 교수가 수중에 있는 이산화타이타늄(TiO₂) 분말이 빛에 의해 물이 수소-산소로 분해하는 현상을 발견한 이래 오늘날까지 광촉매에 관련한 많은 연구개발이 이루어져 왔다.

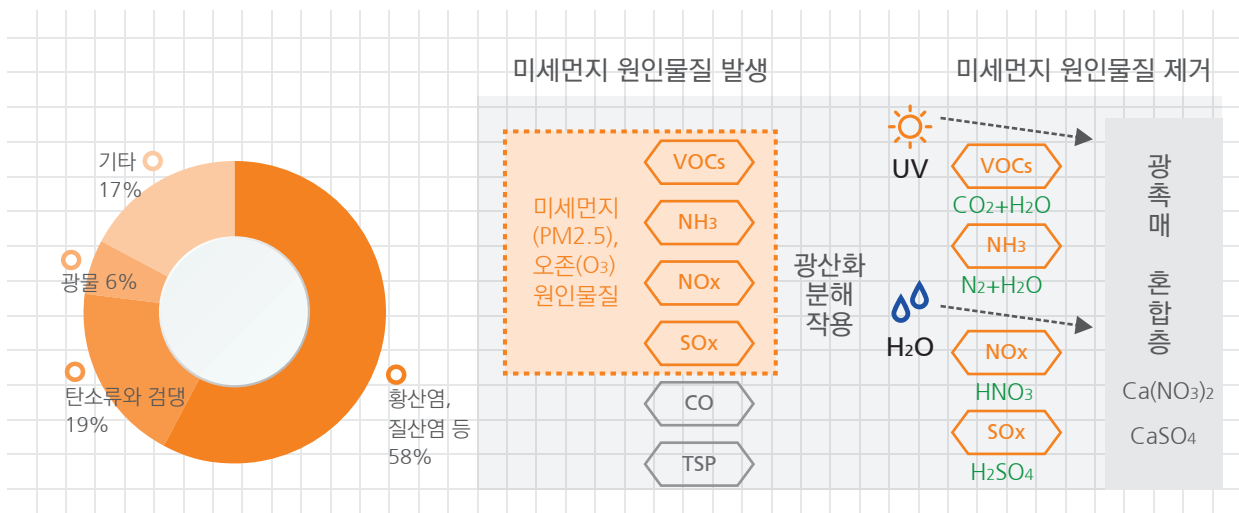


그림 1 | 초미세먼지(PM2.5) 성분구성(%) 그림 2 | 미세먼지 원인물질 발생과 원인물질 제거원리

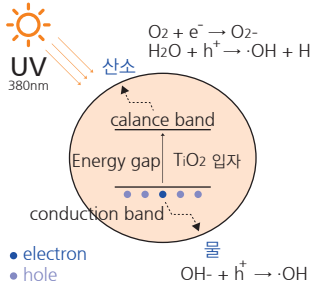


그림 3 | 광촉매 (photocatalysts)의 원리

- 1 Photocatalysis
 $TiO_2 + hu \rightarrow TiO_2^*(h^+, e^-)$ charge carrier generation
 $OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH$ hole trapping
 $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$
- 2-1 Oxidation using "hydroxyl radicals" : OH
 1) $NO_{(g)} + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$ 또는
 2) $NO_{2(g)} + OH^- \rightarrow NO_3^- + H^+$
- 2-2 Oxidation using "active oxygen" : O₂⁻
 $O_2^- + NO \rightarrow NO_2^-$
- 2-3 Reaction with Ti-OH via disproportionation
 $3NO_2 + 2OH^- \rightarrow 2NO_3^- + NO + H_2O$
- 3 Removal of [·HNO₂] complex from surface of block by water
 $[HNO_2]_{(ads\ on\ block)} \rightarrow HNO_2(g)$

그림 4 | 광촉매의 NOx 분해 원리

광촉매의 오염물질 분해 반응 원리를 살펴보면(그림 3 참조), TiO₂는 밴드갭 (band-gap) 이상의 에너지(3.2 eV, λ < 380 nm)를 함유하는 광자를 흡수할 때, 전자는 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 여기된다. 전도대에서 전자(e⁻)가 형성되고 가전자대에서는 정공(h⁺)이 형성된다. 형성된 전자와 정공은 각각 강력한 환원제와 산화제이다. 정공의 강력한 산화력은 물과 반응하여 강력한 산화제인 OH·(하이드록실 라디칼, hydroxyl radicals)을 생성할 수 있고, 전자의 환원력은 O₂를 O₂⁻(슈퍼옥사이드 음이온, super-oxide ions)로 환원을 유도할 수 있다. OH·는 높은 산화력을 띠고 있어 대기 오염물질에 분해에 탁월하며, O₂⁻는 오염물질 분해를 위한 연쇄반응에서의 OH·만큼 효과적이다. [2][3][4]

TiO₂는 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 브루카이트(brookite) 등 3가지 상(phase)으로 구성되며, 탁월한 분해 능력이 있다고 밝혀져 있다. 그 결과 광촉매는 실생활과 여러 산업 분야에 광범위하게 제품화되어 적용되었고, 특히 유럽과 일본에서는 도로 및 도로시설물, 건축용 내·외장재, 공기조화기기 등 다양한 현장에 적용되었다.

한편 서울시는 여러 해외 적용 사례를 참고하여 광촉매를 활용한 미세먼지 저감 사업을 광촉매 도로포장, 광촉매 보도블럭, 아파트 외벽에 광촉매 도료를 도포하는 시범사업 등을 수행하였으나, 광촉매가 대기 중에서 얼마만큼의 미세먼지를 줄이는지를 검증할 방법이 없어 이에 대한 과학적 정량 평가가 이루어지지 못하고 있는 실정이다.



그림 5 | 광촉매 도로포장



그림 6 | 아파트외벽 광촉매 페인트

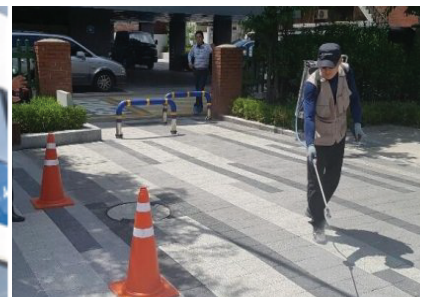


그림 7 | 광촉매 보도블록 포장

[1] 환경부, 바로 알면 보인다. 미세먼지, 도대체 뭘까? 2016. 04.

[2] Chen, Jun, and Chi-sun Poon. "Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications." Building and environment 44.9(2009): 1899-1906.

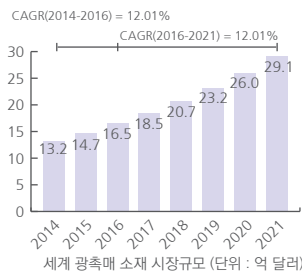
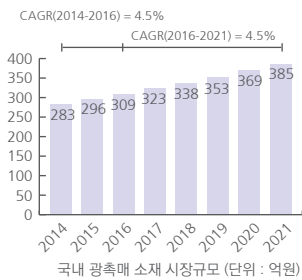
[3] Carneiro, J. O., et al. "Self-cleaning smart nanocoatings." Nanocoatings and ultra-thin films. Woodhead Publishing, 2011: 397-413.

[4] Shayegan, Zahra, Chang-Seo Lee, and Fariborz Haghghat. "TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review." Chemical Engineering Journal 334(2018): 2408-2439.

02

광촉매 제품의 기술 및 시장 성장에 따라 NOx 제거 성능평가 요구가 증가

대기 중 오염물질 제거 위한 광촉매 제품의 시장규모 확대



광촉매 시장 구조⁵⁾는 크게 분말 형태의 TiO₂ 등 1차 원료 시장과 코팅제, 바인더 등 2차 원료 시장 그리고 이들 1, 2차 원료를 이용한 광촉매 제품 시장으로 구성되어 있다. 광촉매 제품의 세계시장은 2009년 8억 4,800만 달러에서 연평균 14.3% 증가하여 2014년 17억 40만 달러로 성장하였다. 그중 광촉매 제품 관련 건설 부분이 14억 560만 달러로 82.6%를 차지한다.⁶⁾

최근 미세먼지 고농도 오염이 지속적으로 발생하면서 미세먼지 저감이 사회적으로 관심 높은 이슈가 되었다. 미세먼지 저감을 위한 다양한 기술이 제품화되어 산업과 시장의 활성화를 이루고 있는데, 특히 건물, 도로 및 도로시설물 등 건설자재를 활용하여 대기 중 미세먼지 포함 대기오염물질을 저감할 수 있는 제품의 요구가 증가하고 있다. 광촉매를 이용한 대기 중 공기 정화 기술 분야에 대한 2020년 5월 현재 최근 10년 구간(2010년 1월 1일 이후)의 특허출원은 전체 171건으로 파악되고 있으며 중국(74%), 한국(16%), 일본(9%) 등의 국가에서 연구 활동을 선도하고 있는 것으로 나타났다. (그림 8참조)

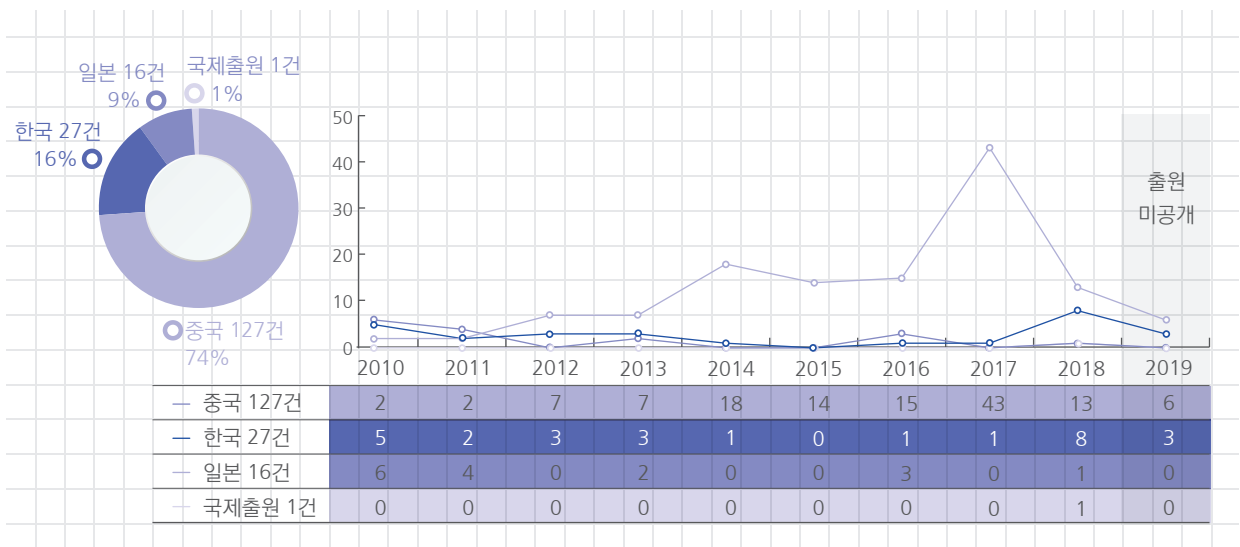


그림 81 대기 중 공기 정화 분야의 글로벌 특허출원 현황

광촉매 시장은 일본을 중심으로 미국과 유럽으로 확대되고 있는 실정이며, 일본의 시장은 점차 더 확대될 것으로 전망하며, 일본 광촉매는 전체 생산량 중 도로용이 44.6%로 가장 많고, 잉크 및 안료가 그 뒤를 이어 지속적으로 증가하는 추세를 보인다.

광촉매 제품의 유통량 증가함에 따라 광촉매의 NOx 제거 성능 검증 요구 증가

최근 광촉매 제품의 유통량이 증가함에 따라 광촉매의 NOx 제거 성능에 관심이 높아졌으며, 제품을 생산·수입하는 업계 등에서도 대기 중 오염물질의 저감 성능 검증을 요구하는 사례가 증가하고 있다. 그러나 대기 중 광촉매의 NOx 제거 성능 검증을 위한 기준이 명확하지 않은 상태이다.

일부 기술자료에서는 광촉매 타일, 공기조화 장치, 필터 같은 제품(그림 9 참조)의 경우 미세먼지를 포함한 대기오염물질을 높은 효율로 제거한다고 하지만 성능평가 방법이 제각각이고 통일되지 않아 정확한 성능을 나타냈다고 판단하기 어려운 경우가 대부분이다. 도로에 광촉매 포장재를 시공한 경우에도 효과 검증을 위해 도로에 흡착된 질소산화물의 농도를 비교 측정하는 사례는 있으나, 대기 중 NOx의 농도를 측정하여 지상공간에서의 NOx 저감 효과 유무는 판단하지 못했다. 현재까지 상용화된 광촉매 제품의 객관적이고 획일화된 평가 방법이 부재한 상황으로 정확한 제거 성능을 평가하는 데는 한계가 존재한다.



그림 9 | 광촉매 기능과 응용 분야

[5] BBC Research, 시장보고서, 광촉매 기술과 세계시장, 2015

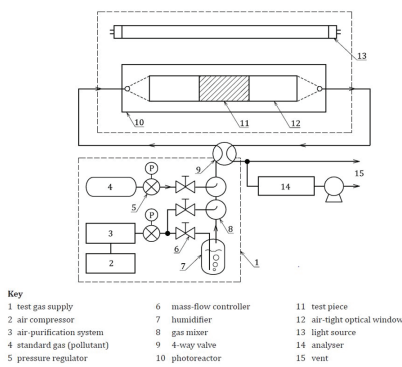
[6] 중소벤처기업부, 중소기업 기술로드맵, 2017

03

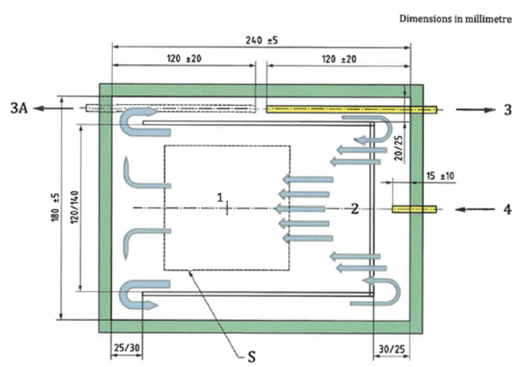
지금까지 평가 기술, 대기환경 조건 고려 없어 과대 산정 우려

광촉매 성능평가를 위한
 규격, 대기환경 조건
 충분한 고려 없이 설계

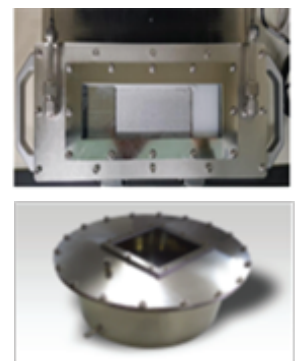
현재 광촉매의 NOx 제거 성능 평가를 위한 방법은 크게 세 가지로 나눌 수 있다. ①실험실 평가 방법 ②현장 직접 평가 방법 ③앞의 두 방법을 혼합한 방법으로, 현장에서 채취한 시험편을 실험실에서 평가하는 방법이다. 실험실 평가의 경우 광반응기(챔버)와 광촉매 제품 시험편을 이용하여 제거 효율 및 성능평가가 이루어진다. 실험이 진행되는 동안 NOx 초기농도, 온-습도, 광원 종류 및 강도, 가스 농도 및 유량 등이 일정 수준으로 유지되기 때문에 재현성 있는 결과 도출이 가능하다. 하지만 광촉매 효율의 일부 유리한 조건으로 설정될 수 있기 때문에 오염물질 제거 성능이 과대평가될 수 있고, 다양한 변수가 존재하는 현장의 특성을 반영하지 못하여 실제 유해물질 제거 효율과 내구성의 평가가 어렵다.



(a) 국제표준(ISO) 반응기 설계도



(b) 지역표준(CEN) 반응기 설계도



(c) 국제표준(ISO) 반응기

그림 10 | 광촉매 국제 및 지역 표준 등 실험실 평가방법

현장 직접 평가 방법의 경우 실제 대기 조건이 반영되어 있고, 현장 내구성이 고려된 결과 도출이 가능하다. 그렇지만 현장의 기상 여건, 교통량 등 다양한 외부 영향과 환경적 조건은 변동성이 강해 결과의 신뢰성, 재현성 측면에 문제가 생기게 된다. 따라서 광촉매의 대기 중 NOx 저감 효율의 객관적인 성능 평가 방법 마련을 위해서는 ①광촉매 성능에 영향을 미치는 실제 대기환경 조건을 반영하는 노력과 ②기존 성능평가 반응장치의 검토를 통하여 문제점을 보완하고 개선하는 과정이 필요하다.

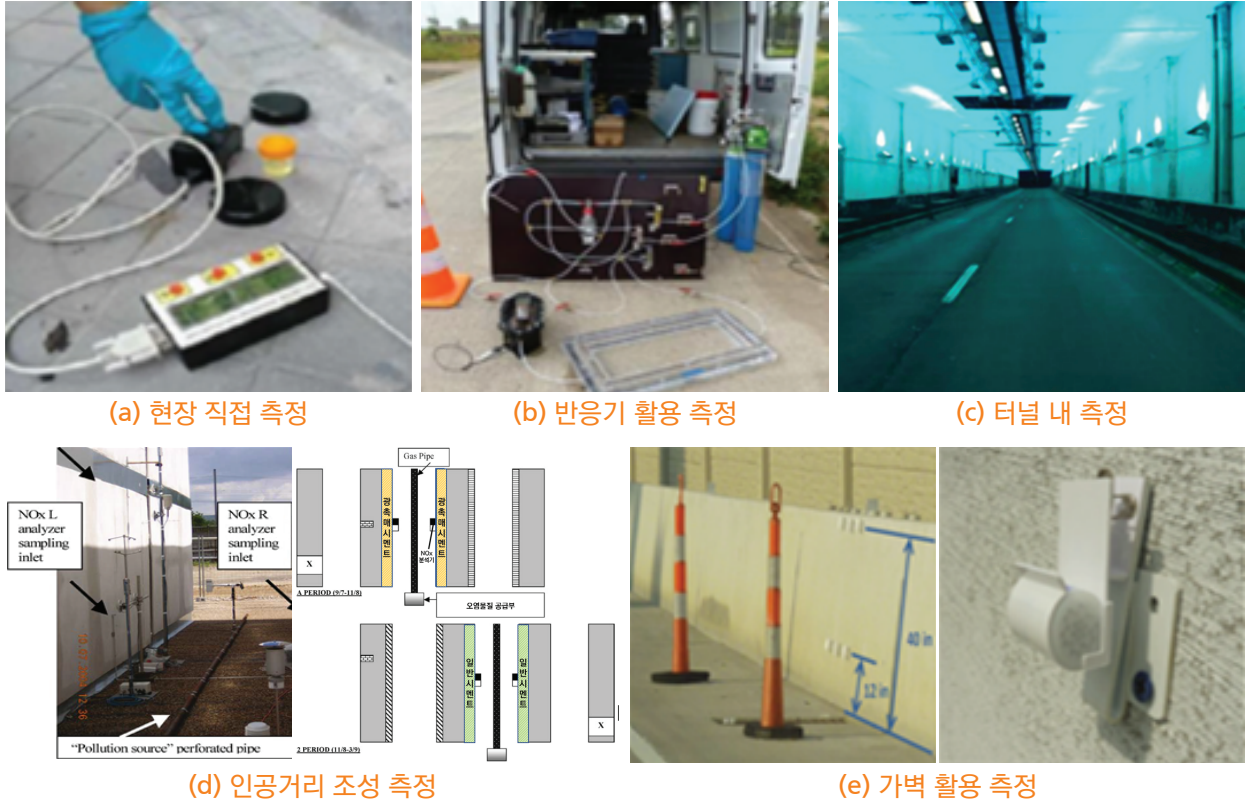


그림 11 | 광촉매 제품 적용 현장 평가방법

국제표준 ISO 시험조건, 광촉매 제품의 NOx 저감 성능 유리한 조건 적용 국내의 경우 대부분 광촉매의 성능평가를 위해 ISO(International Organization for Standardization) 규격을 적용(표 1 참조)하고 있는데. 그 중 현재 국내에서 광촉매의 NOx 저감 성능평가를 위해 가장 많이 적용하고 있는 규격은 ISO 22197-1이며, 해당 규격에서의 광촉매 성능평가지험 조건은 [표 2]와 같다.

[표 1] 광촉매의 ISO 표준제정 현황(공기정화 대상)

구분	시험방법	자외선	가시광선
공기정화 (공기 흐름법)	질소산화물	22197-1(2016)	17168-1(2018)
	아세트알데하이드	22197-2(2011)	17168-2(2018)
	톨루엔	22197-3(2011)	17168-3(2018)
	포름알데하이드	22197-4(2013)	17168-4(2018)
	메틸메르캅탄	22197-5(2013)	17168-5(2018)
공기정화(챔버)	포름알데하이드	-	18560-1(2014)

[표 2] NO 제거 성능평가를 위한 ISO 22197-1의 시험조건

구분	광원	UV 광도	가스 유속	상대습도	온도
ISO 22197-1 시험 조건	UV lamp	10W/m ²	0.2m/s	50%(at 25℃)	25℃

04

실제 연구 결과, 시험조건에 따라 광촉매의 NOx 저감 효율 제각기

우리나라 대기환경 조건
 분석결과, 계절·월·일·시간에 따른 차이 매우 커

실제 광촉매 제품의 NOx 저감성능에 영향을 미치는 변수는 대표적으로 이산화질소(NO₂)의 초기농도, 온도, 광원 종류 및 세기, 상대습도, 유량, 유속 등이 존재한다. 기존의 여러 연구 결과에 따르면,⁷⁾⁸⁾⁹⁾ 광촉매 제품의 NOx 저감 효율은 대기환경의 다양한 조건(풍속, 풍향, 온도, 상대습도, NO₂의 농도 등)에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 실제 대기환경 조건을 분석한 결과, 계절·월·일·시간에 따라서 차이가 매우 컸고, 이는 광촉매 성능에도 많은 영향을 끼칠 수 있다. 우리나라의 경우 NO₂ 농도 0.02~0.04ppm, 온도 -4~29℃, 상대습도 45~68%, 풍속 1.4~2.2m/s 수준으로 나타났다.

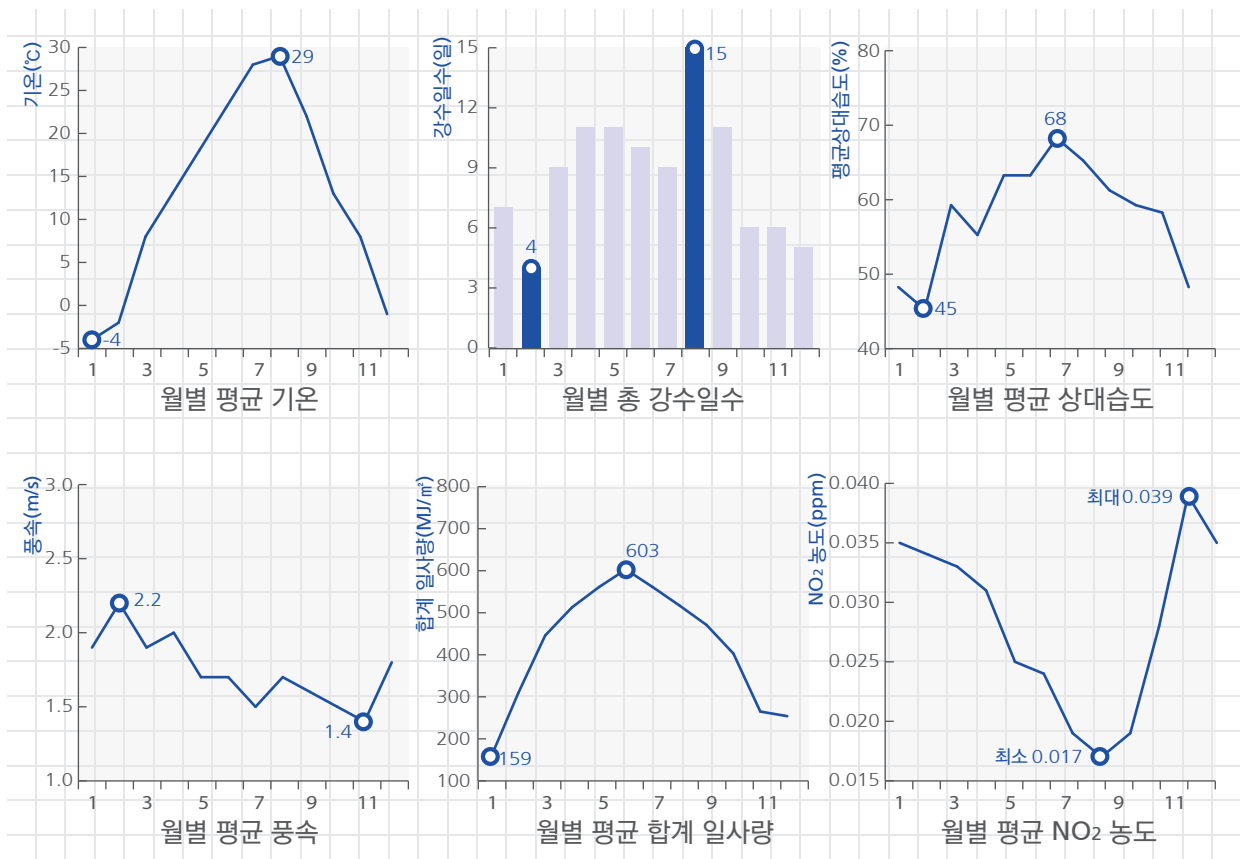


그림 12 | 2018년도 서울시 주요 기상 및 대기질 요소 분석

시험조건에 따라, 광촉매 제품의 NOx 제거 효율 제각기

본 연구에서는 광촉매 성능평가에서 가장 많이 사용되고 있는 ISO 22197-1 시험 조건을 기준으로 해당 규격의 시험 조건을 다양하게 반영하여 시험 조건이 광촉매 성능에 미치는 영향을 연구하였다. 즉 ISO 22197-1에서 제시하고 있는 NO 제거 성능 평가를 위한 시험 조건(표 2 참조)을 기준으로 각 시험 조건 변화에 따른 광촉매 성능을 고찰하였다.

광촉매 제품의 NOx 저감 효율은 조도세기, NO 초기 농도, 유속, 상대습도, 온도의 영향 많이 받는 것으로 나타나

①조도 세기의 영향, ②NO 초기 농도의 영향, ③가스 유량(유속)의 영향, ④ 상대습도의 영향, ⑤온도의 영향을 살펴본 결과, 조도 세기가 증가할수록 NOx 제거 효율이 증가하는 것으로 나타났고, NO 초기 농도가 감소할수록 NOx 제거 효율이 증가, 가스 유속이 증가할수록 NOx 제거 성능이 비례적으로 감소 하였으며, 상대습도가 증가함에 따라 NOx 제거 효율이 감소하고, 온도가 낮은 경우 NOx 저감 성능이 크게 감소하는 것으로 분석되었다.

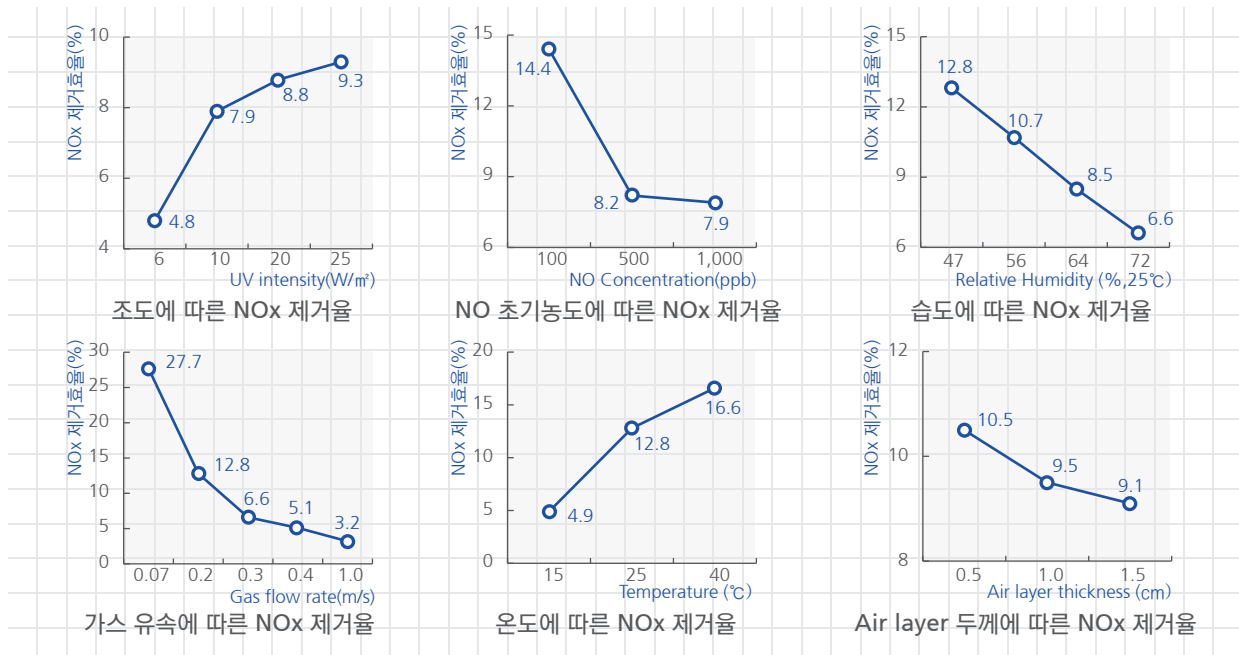


그림 13 | 시험 조건별 광촉매의 NOx 저감 성능 평가

본 연구를 통해 광촉매의 NOx 저감 효율은 다양한 영향인자, 즉 시험조건에 따라 다양하게 바뀔 수 있음을 확인하였다. 따라서 대기 중 광촉매 기술 적용에 따른 NOx 저감 효율 평가를 위해 대기조건을 충분히 고려하여 현장 성능을 반영할 수 있는 광촉매 성능평가 방법이 마련되어야 한다.

[7] Devahasdin, Sid, et al. "TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 156.1-3(2003): 161-170.
 [8] Yu, Q. L., and H. J. H. Brouwers. "Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: experimental study." Applied Catalysis B: Environmental 92.3-4(2009): 454-461.
 [9] Guo, Ming-Zhi, Tung-Chai Ling, and Chi Sun Poon. "Photocatalytic NOx degradation of concrete surface layers intermixed and spray-coated with nano-TiO₂: Influence of experimental factors." Cement and Concrete Composites 83(2017): 279-289.

제 8호 대기환경 조건을 고려한 광촉매 제품의
NOx 제거 성능 평가 방법

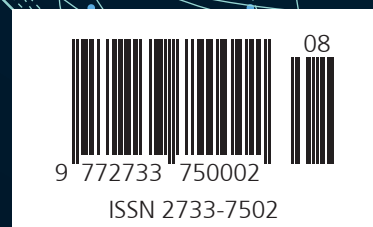
발행인 고인석

편집인 편집위원회

발행처 서울기술연구원
03909 서울특별시 마포구 매봉산로37(상암동)
www.sit.re.kr

발행일 2021년 03월 25일

SIT 서울기술연구원
Seoul Institute of Technology



08

9 772733 750002

ISSN 2733-7502