

TiO₂ 혼입 시멘트 복합체의 물리·화학적 특성 및 광촉매 반응을 이용한 오염물 제거 성능에 대한 개요

서준호* · 윤현노* · 김선혁* · 배상진* · 장대익* · 길태건* · 박솔희* · 이행기*†

An Overview on the Physicochemical Properties and Photocatalytic Pollutant Removal Performances of TiO₂-incorporated Cementitious Composites

J.H. Seo*, H.N. Yoon*, S.H. Kim*, S.J. Bae*, D.I. Jang*, T.G. Kil*, S.M. Park*, H.K. Lee*†

ABSTRACT: Recently, the use of TiO₂ as a photocatalyst has been diversely investigated due to its excellent durability performance and high photocatalytic reaction efficiency. Active researches have particularly focused on the development of TiO₂-incorporated cementitious composites in order to remove the atmospheric pollutants. Furthermore, the potential utilization of TiO₂-incorporated cementitious composites as road accessories such as tunnels, road median separators and soundproof walls in the form of tiles, blocks and structural components has been widely examined. In this regard, a thorough understanding on the material characteristics of TiO₂-incorporated cementitious composites should be preceded. The present overview article, therefore, revisits previous studies of TiO₂-incorporated cementitious composites and summarizes their various physicochemical properties and atmospheric pollutants removal performance.

초 록: 최근 우수한 내구성과 높은 광촉매반응 효율로 인해 TiO₂의 활용이 다각적으로 검토되고 있다. 특히 대기 중 오염물질을 제거하기 위해 시멘트계 물질에 TiO₂를 혼입하는 연구가 활발히 진행되고 있다. TiO₂를 혼입한 시멘트계 물질은 타일, 블록, 구조체의 형태로 터널, 중앙분리대 및 방음벽 등 도로부속물로의 잠재적 활용이 검토되어지고 있다. 따라서 TiO₂혼입에 따른 시멘트계 물질의 특성변화에 대한 철저한 이해가 선행되어야 할 것이다. 본 개요 논문에서는 TiO₂를 혼입한 시멘트계 물질의 다양한 물리·화학적 특징과 대기 오염물 제거 성능에 대한 선행연구를 소개하고자 한다.

Key Words: 시멘트 복합체(Cement composite), 광촉매(Photocatalysis), 물리·화학적 특성(Physicochemical property), 내구성(Durability), 물질 특성(Characterization), 자기 정화(Self-cleaning)

1. 서 론

지속적인 산업 성장에 따라 공장 매연, 자동차 배기가스, 난방발전 등으로 인한 대기오염이 꾸준히 증가하고 있으

며, 이로 인한 환경, 질병 문제 등이 화두에 오르고 있다[1]. 국내 대기오염원 중 질소산화물(NO_x)의 총 배출량은 2016년 기준 124만 3,309톤이었고, 이중 도로 이동오염원 부분에서 가장 많은 36%가 배출되었으며, 난방발전, 산업 분야에서

Received 25 July 2019, received in revised from 19 March 2020, accepted 20 March 2020

*Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Korea Advanced Institute of Science and Technology, Corresponding author (E-mail: haengki@kaist.ac.kr)

33%로 그 뒤를 잇고 있다[1]. NO_x는 광화학 스모그, 산성비 등의 원인이 되기도 하며, 대기 중에서 반응하여 미세먼지와 같은 인체 유해성 물질로 변환되어 호흡기계 질환을 유발한다[2]. 따라서 NO_x에 의한 대기오염을 줄이기 위한 방안이 지속적으로 연구되고 있다.

광촉매(Photocatalyst)는 NO_x와 같은 대기오염 물질을 제거할 수 있는 물질로 주목받고 있다. 광촉매는 태양이나, UV 전등 등의 광원을 통해 자외선을 받으면 촉매반응을 일으키는 물질로, 광촉매가 자외선을 받게 되면 물이나 산소로부터 강력한 산화력을 가지는 라디칼을 형성하여 오염의 원인이 되는 NO_x, 유기화합물, 세균과 같은 유해물질 등을 분해, 제거하게 된다[2]. 광촉매로 사용 가능한 물질에는 TiO₂, ZnO, CdS, ZrO₂, V₂O₅, WO₃ 등이 있지만, 이중 TiO₂는 내구성, 내마모성, 광촉매 효율 등이 다른 촉매들에 비해 우수하며, 무독성으로 가장 대표적이며 활발히 연구되고 있는 광촉매 물질이다[3]. 이러한 TiO₂ 광촉매는 주로 향균, 수처리, 방음, 에너지, 대기정화 분야에서 활용되고 있다[2].

대기정화 분야에서는 많은 연구들을 통해 TiO₂ 광촉매의 뛰어난 NO_x, 황산화물(SO_x) 저감 성능이 밝혀졌으며, 최근에는 건설분야에 이를 활용하여 친환경 콘크리트를 개발하려는 시도가 지속적으로 이루어지고 있다[4-6]. 광촉매를 이용한 블록, 타일 등을 제조하고 도로, 터널 등에 설치하여 NO_x 제거에 활용하였으며, TiO₂를 혼입한 콘크리트 블록을 건물 외벽에 활용하여 자기정화 성능을 부여하기도 하였다[7]. 또한, 방음벽, 중앙분리대, 콘크리트 포장 등에 활용하여 배기가스를 정화하는 실험을 통해 NO_x 및 SO_x 저감 효과를 확인하였다[7].

TiO₂ 광촉매를 콘크리트에 적용하는 가장 보편적인 방법은 TiO₂ 입자를 콘크리트에 첨가제로 혼입하거나 결합재를 일부치환하여 배합하는 방법이다[5,6]. 하지만 콘크리트에 TiO₂와 같은 나노입자를 혼입하는 경우, 나노입자의 분산 문제, 콘크리트의 강도 및 내구성 등에 영향을 미칠 수 있으므로, 이에 대한 이해가 필수적으로 요구된다. 이에 본 논문에서는 TiO₂ 혼입이 시멘트계 물질의 물리화학적 특성과 광촉매 반응에 미치는 영향에 대한 이전 연구들을 검토하였으며, TiO₂가 혼입된 시멘트계 복합체의 대기오염 저감 물질로의 사용에 대한 현재의 이해 및 동향을 살펴보고자 한다.

2. 시멘트계 물질에 혼입하는 TiO₂의 종류

TiO₂는 결정구조에 따라 크게 anatase, rutile, brookite로 구분된다[8]. Rutile 상은 열역학적으로 가장 안정된 상으로 알려져 있으며, anatase 상에 고온의 열처리를 하면 rutile 상으로의 전이가 일어난다[8]. 고온 고압에서 생성되는 brookite 상은 불안정한 상이므로 실제 상업-공업용 및 광촉매 물질로는 anatase와 rutile이 주로 사용된다[8]. Anatase

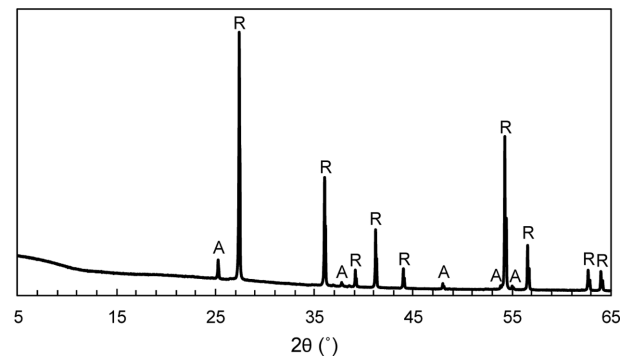


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of commercially available nano TiO₂ powder. The annotations indicate: R- rutile and A- anatase

와 rutile 상은 Ti⁴⁺ 이온에 6개의 O²⁻ 이온이 결합되어 있는 TiO₆ 팔면체로 표현되지만, 팔면체의 반복구조 등과 같은 결정 구조적 차이에 의해 밀도, 전기적 결합, 밴드 갭(Band gap) 에너지 등에서 차이를 나타내며 anatase는 rutile보다 광촉매 효율이 높은 것으로 알려져 있다[9]. Fig. 1은 일반적으로 시멘트계 물질에 혼입하는 나노 TiO₂의 X선 회절 분석의 결과를 나타낸다. Anatase와 rutile 상의 결정 구조의 차이로 인해 2θ에서의 peak 위치가 서로 다를 수 있다.

시멘트계 물질에 혼입하는 TiO₂는 대부분 anatase와 rutile 상이 사용되며, anatase와 rutile의 구성 비율 및 혼입률을 달리한 TiO₂ 혼입 시멘트 복합체의 물리화학적 특성, 내구성, 오염물 제거 특성 등이 연구되어지고 있다[10].

3. TiO₂ 혼입 시멘트 복합체의 물리·화학적 특성

3.1 미소수화열

시멘트계 물질의 수화 초기거동은 응결시간, 체적 안정성, 강도발현과 밀접한 관련이 있다[11]. 시멘트계 물질의 수화는 수화열을 동반하며 미립형 필러의 혼입으로 수화열을 제어할 수 있다[12,13]. 많은 선행연구들은 약 0.5-4 μm의 입자크기를 갖는 석회석(limestone), 석영(quartz), 실리카 폼, 플라이애시 필러의 혼입이 수화열을 증가시킬 수 있음을 밝혔다[14-17]. 그러나, 실리카 계열의 나노 필러가 시멘트계 물질에 혼입될 경우 시멘트 페이스트내 수산화 칼슘과 포졸란 반응을 일으켜 매트릭스의 pH를 감소시키고 결합재겔(C-S-H)겔의 내구성에 영향을 미칠 수 있다[18]. 따라서 최근 미반응성의 나노 TiO₂가 혼입된 시멘트계 물질의 연구가 활발히 진행되고 있으며 나노 TiO₂의 혼입이 시멘트계 물질의 수화열에 미치는 영향 또한 주목받고 있다[19,20]. 일반적으로 나노 크기의 입자는 시멘트 페이스트 내부에서 비균질 핵형성자리(heterogeneous nucleation site)의 역할을 하며 시멘트 클링커의 표면의 반응을 촉진

시킨다[21,22]. 이에 따라 수화초기 수화열 발생이 증가되며, 특히 시멘트 클링커 중 알라이트(alite)의 반응이 촉진되는 것으로 알려져 있다[23]. 또한 시멘트의 초기 수화열은 혼입되는 입자의 크기가 작을수록, 비표면적이 넓을수록 증가되는 경향이 있다[19]. Chen 등[19]은 나노 TiO_2 (75% anatase, 25% rutile)를 시멘트 중량대비 0%, 5%, 10% 첨가한 페이스트의 미소수화열을 측정하였으며, 타설 후 약 30시간 동안 나노 TiO_2 를 첨가하지 않은 시료에 비해 매우 높은 수화열을 나타내는 것을 밝혀냈다. 그러나 Chen 등[19]의 실험결과에서 나노 TiO_2 가 시멘트 중량대비 10% 혼입된 시편의 경우 5% 혼입된 시편 대비 주목할 만한 수화열 증가를 보이지 못했다. Nazari 등[20]은 시멘트 중량대비 나노 TiO_2 의 혼입량이 증가함에 따라 응결시간이 감소하는 것을 실험적으로 증명하였다. 따라서 나노 TiO_2 의 혼입이 초기 수화를 상당히 촉진시키는 것을 알 수 있다.

3.2 미세구조적 특성

나노 TiO_2 를 시멘트계 물질에 혼입할 경우 화학적으로 반응하지 않는 특성으로 인해 미세공극 특성에 큰 변화를 일으킨다. Chen 등[19]과 Sobolev[24]는 나노 TiO_2 의 혼입이 시멘트 매트릭스의 공극률을 상당량 감소시킬 수 있다고 보고했다. 이는 공극 크기 개질(pore size refinement)현상에 의한 것으로, 미반응성의 나노 TiO_2 가 시멘트 매트릭스의 공동(void)에 필러로서 작용하기 때문이다. 게다가, 나노 TiO_2 가 혼입된 시멘트계 물질의 수화가 진행될수록 나노 TiO_2 를 핵으로써 포함하고 있는 시멘트 복합체가 점점 팽창하여 주변의 공극을 메울 수 있다[24]. 특히 나노 TiO_2 혼입으로 인한 시멘트계 물질의 공극 감소는 수화된 시멘트 입자 사이에 잉여수가 존재하는 영역인 미세공극영역에서 뚜렷하게 발생한다[24].

앞서 기술한 것처럼 나노 TiO_2 입자의 표면은 핵형성자리를 제공하여 C-S-H겔의 형성을 촉진하는 동시에 에너지 장벽을 낮추어 반응을 용이하게 한다[11]. 따라서 나노 TiO_2 를 포함하는 시멘트계 물질의 내부구조는 빠른 시간 내에 비정질의 C-S-H겔로 지배되며 이는 다양한 기계적강도의 상승으로 이어진다. Duan 등[25]은 일반 시멘트와 플라이애시로 이루어진 이성분계 결합재에서 나노 TiO_2 의 혼입이 플라이애시의 중합도(geopolymerization)를 증가시키는 동시에 급격한 반응으로 인한 미세균열의 생성을 억제할 수 있음을 밝혀냈다. 또한 Ma 등[26]은 solid-state ^{29}Si MAS NMR(magic angle spinning nuclear magnetic resonance) 분석을 통해 나노 TiO_2 의 혼입이 C-S-H겔의 Al흡수량을 증가시키는 것을 증명하였다. Yang 등[27]은 알칼리 활성 슬래그에 나노 TiO_2 를 혼입한 페이스트에서 향상된 슬래그 반응도를 관찰했으며, 약 1.25-25 nm 크기에 해당하는 공극이 효과적으로 감소하였음을 밝혀냈다.

3.3 기계적 강도

최근 나노 TiO_2 가 혼입된 시멘트 복합체 연구에서는 각기 다른 종류의 TiO_2 가 시멘트 복합체의 기계적 강도에 미치는 영향을 보고하였다[19,28,29]. 보고된 연구에서는 입자 크기와 표면적이 서로 다른 세 종류의 나노 TiO_2 (Anatase I, Anatase II, Rutile)가 시멘트계 물질의 기계적 강도에 미치는 영향을 조사하였다[19,28,29]. 초기 재령에서는 혼입된 나노 TiO_2 종류에 상관없이 모든 시편의 압축강도가 증가함을 보였다. 하지만, 재령 28일 압축강도에서는 나노 TiO_2 의 종류에 따라서 다른 경향을 확인할 수 있었다. 입자의 크기가 비교적 큰 Anatase II(50-80 nm), Rutile(10-40 nm)이 혼입되었을 때는 기계적 강도가 확연하게 향상이 확인되었지만, 입자 크기가 비교적 작은 Anatase I(10-30 nm)의 혼입에서는 뚜렷한 강도 변화가 확인되지 않았다[28]. Anatase II와 Rutile의 혼입에서는 혼입 비율이 시멘트 중량대비 3%, 6%, 10%에서 모두 강도 증진이 확인되었으며, 특히 Anatase II와 Rutile이 10% 혼입되었을 때 각각 17.3%와 10.5%의 강도 향상을 보였다[19,28,29]. 반면에, Anatase I이 시멘트 중량대비 3%, 6%, 10% 혼입된 경우 Anatase I을 혼입하지 않은 시편과 비교하면 눈에 띄는 압축강도 증진이 확인되지 않았다[19,28,29]. Mostafa 등[30]은 나노 TiO_2 를 시멘트 중량대비 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 혼입한 콘크리트의 휨강도, 직인장강도를 측정하였으며, 4%의 혼입량까지 휨강도, 직인장강도 모두 향상되는 경향을 보였으나 5% 혼입한 경우 4% 혼입 시보다 강도 향상이 미미함을 보였다. 이는 4% 이상의 TiO_2 나노 입자를 시멘트계 물질에 분산시키는 과정에서 발생하는 결점과 산화칼슘(CaO)의 감소로 인한 희석효과(dilution effect)에 기인한 것이다[30]. 이러한 압축강도, 휨강도, 직인장강도와 같은 기계적 강도 향상은 나노 TiO_2 의 혼입으로 인한 미세 구조에 변화와 밀접한 관련이 있다[28-31].

4. TiO_2 혼입 시멘트 복합체의 내구성

나노 TiO_2 가 혼입된 시멘트계 물질을 실제 구조물에 적용할 경우 필연적으로 다양한 외기조건에 노출된다. 따라서 나노 TiO_2 가 혼입된 시멘트계 물질이 도로 구조물로서 장기간 외기와 접촉할 경우 겪을 수 있는 성능 저하 조건에 관한 내구성 평가 문헌들을 고찰해 보고자 한다.

4.1 동결융해 저항성

Lee 등[8]은 현장 적용된 나노 TiO_2 혼입 콘크리트의 동결기 내구성 평가를 위해 KS F 2456 기준에 따라 동결융해 시험을 수행하였다. 시멘트 중량의 5%를 나노 TiO_2 로 치환한 콘크리트 시편과 비교군으로 나노 TiO_2 를 혼입하지 않은 콘크리트 시편을 준비하여 동결융해 300사이클에 노출시

켰다[8]. 실험 결과, 처음 30사이클까지의 동탄성계수 감소는 TiO₂를 혼입하지 않은 콘크리트가 TiO₂를 혼입한 콘크리트보다 우수하였다[8]. 그러나 300사이클까지의 경향은 두 콘크리트 시편 모두 큰 차이를 보이지 않았으며, 동결융해 시험 종료 후 두 시편 모두 초기 동탄성계수값의 80% 이상을 나타내었다[8]. 따라서 적정량의 TiO₂혼입이 콘크리트의 동결융해 저항성에 미치는 영향은 미미하다고 할 수 있다.

4.2 체적변화

시멘트계 물질은 제작에서부터 다양한 체적변화를 겪는다. 타설 직후의 화학수축과 수화물의 체적차이로 인한 자기수축, 매트릭스 내부 수분 변화에 따른 건조수축, 장시간 외기에 노출될 경우 발생하는 탄산화에 의한 탄화수축이 대표적이다[32,33]. 이러한 수축에 의한 재료변형은 재료 일체성에 막대한 영향을 미칠 수 있으며 구조적 파괴로 이어질 수 있다. Lee 등[34]은 나노 TiO₂를 시멘트 중량대비 5%, 10% 혼입한 페이스트의 화학수축을 측정했으며, 재령초기 증가된 수화도에 기인하여 나노 TiO₂의 혼입이 화학수축을 증가시키는 것을 밝혔다. Zhang 등[35]은 콜로이드성 나노 TiO₂를 시멘트 중량대비 0%, 3%, 5% 혼입한 페이스트를 제작하여 건조수축변화를 평가하였다. 실험 결과 측정 시작 후 재령 6일까지는 나노 입자의 혼입으로 인해 증가된 수화속도 때문에 나노 TiO₂를 혼입하지 않은 시편에서 가장 낮은 수축변위가 발견되었으나, 이후 재령에서는 콜로이드성의 나노 TiO₂가 시편 표면 수분 증발을 억제하여 건조수축을 상당히 완화하였다. Yang 등[27]은 입자크기 20–100 nm를 갖는 나노 TiO₂를 결합재 중량대비 0.5% 혼입한 알칼리 활성 슬래그의 수축변위를 서로다른 상대습도(55%, 90%)에 노출시켜 측정하였다. 실험 결과 두가지 습도환경에서 나노 TiO₂를 혼입한 시편이 그렇지 않는 시편보다 낮은 수축변위를 나타내었다. 유사한 실험결과가 Duan 등[25]에서도 발견되었다. Duan 등[25]은 알칼리 활성 플라이애시에 나노 TiO₂를 혼입한 페이스트의 건조수축을 평가하였고, 나노 TiO₂혼입이 메소세공(mesopore)에 해당하는 공극을 상당히 줄이는 공극개질효과를 나타내어 건조수축을 크게 줄였다.

4.3 염소침투 저항성

Ying 등[36]은 급속 염화물 이동시험(rapid chloride migration)을 통해 나노 TiO₂가 혼입된 재생골재 활용 콘크리트의 염화물 확산도를 평가하였고, 실험결과 나노 TiO₂를 시멘트 중량대비 2%까지 혼입할 경우 혼입량에 비례해서 염화물 확산도가 낮아졌으나, 나노 TiO₂를 시멘트 중량대비 3% 혼입할 경우 염화물 확산도가 증가하는 결과를 얻었다. 특히, Ying 등[36]은 나노 TiO₂의 혼입이 동일한 양의 나노 SiO₂를 혼입한 경우 보다 더욱 우수한 압축강도와 염화물 확산도를 갖는 것을 확인하였다. Mohseni 등[37]은 시

멘트와 왕겨 재(rice husk ash)로 이루어진 이성분계 결합재에 나노 TiO₂를 결합재 중량대비 최대 5% 혼입하여 급속 염화물 침투시험(rapid chloride penetration test)을 수행하였다. 실험결과 염화물 침투정도는 염소이온을 결착시킬 수 있는 결합재의 rice husk ash 함량에 의해 지배되는 경향이 있으나 혼입된 나노 TiO₂에 의해 추가로 제어될 수 있음을 발견하였다[37].

4.4 탄산화 거동

시멘트계 물질의 탄산화는 외기와 접촉하면서 발생하는 필연적인 열화 현상이며, 매트릭스 내부의 pH를 감소시키고 철근 부식을 유발할 수 있다[38]. 앞서 언급한 바와 같이 나노 TiO₂ 혼입을 통해 시멘트계 재료의 공극을 치밀화하여 탄산화 침투 깊이를 저감시킬 수 있다. Duan 등[25]은 가속탄산화 시험을 통해 나노 TiO₂의 혼입이 알칼리 활성 플라이애시의 탄산화를 상당히 감소시키는 것을 발견하였다. Seo 등[39]은 나노 TiO₂(100% anatase)를 시멘트 중량대비 5% 혼입한 시멘트 페이스트 시편을 대기 중 CO₂ 농도 3%로 적정된 가속탄산화 시험기에 폭로하였다. CO₂폭로기간 28일을 거친 페이스트시편의 XRD 정량 분석 결과는 Table 1과 같다. 나노 TiO₂를 혼입한 시편(5% TiO₂)은 탄산화 전 amorphous상으로 대표되는 C-S-H겔의 양이 나노 TiO₂를 혼입하지 않은 시편(0% TiO₂)에 비해 높은 결과를 나타내었는데, 이는 나노 입자의 혼입으로 인한 증가된 핵형성 자리에 기인한 것으로 보인다. 가속탄산화 시험 후, 나노 TiO₂를 혼입하지 않은 시편의 portlandite 감소율이 나노 TiO₂를 혼입한 시편에 비해 매우 큰 것을 확인 할 수 있다. 게다가 decalcification에 의한 C-S-H겔의 감소량도 나노 TiO₂를 혼입한 시편에서 매우 적음을 알 수 있다. 특히 나노 TiO₂를

Table 1. Phase assemblage of nano TiO₂-incorporated cement paste exposed to an accelerated carbonation condition [39]

Phase	0% TiO ₂		5% TiO ₂	
	U*	C*	U*	C*
Alite	2.8	1.3	0.8	0.6
β-belite	6.3	1.6	3.8	0.6
Tri-calcium aluminate	0.0	0.0	0.0	0.4
Brownmillerite	3.2	3.8	2.6	1.6
Gypsum	3.3	0.3	5.4	3.1
Portlandite	16.0	6.2	11.4	5.1
Ettringite	3.0	0.0	2.7	0.0
Calcite	2.7	19.8	1.4	26.4
Vaterite	0.0	36.0	0.0	9.2
Amorphous	62.7	30.9	71.9	53.1

*Uncarbonated

**Carbonated

혼입하지 않은 시편에서 탄산화 반응 생성물인 탄산칼슘 중 vaterite의 형성이 두드러진 반면 나노 TiO₂를 혼입한 시편에서는 안정적인 탄산칼슘인 calcite의 생성량이 월등히 많았다. 안정적인 탄산칼슘의 형성이 시멘트 매트릭스의 내구성에 큰 영향을 미치는 것과 탄산화 후 C-S-H 겔의 잔존량을 고려했을 때 탄산화조건에 노출되었을 때 나노 TiO₂의 혼입이 시멘트 페이스트의 열화를 상당히 완화시킬 수 있음을 알 수 있다[40].

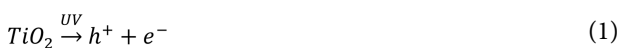
5. TiO₂ 혼입 시멘트 복합체의 오염물 개선 성능

5.1 TiO₂ 광촉매 반응 개요와 메커니즘

TiO₂ 광촉매는 반도체의 일종으로서 가전자대(valance band)와 전도대(conduction band)를 가지며, 가전자대와 전도대 간의 에너지 차이를 밴드 갭(band gap) 에너지라고 부른다[2,8,41]. TiO₂ 광촉매(anatase)의 고유한 밴드 갭 에너지는 3.2 eV로, 밴드 갭 에너지 이상의 빛이 가해지면, 가전자대에서 전도대로 전자(e⁻)가 이동하여 전도대에는 전자가 생성되고, 가전자대에는 전자의 이동으로 인해 정공(h⁺)이 형성된다[2,8,41].

재료표면에 생성된 전자와 정공이 공기중의 물, 산소와 반응하여, 수산화라디칼(OH·), 슈퍼옥사이드(O₂⁻)를 생성한다[2,8,41]. 이렇게 생성된 OH·와 O₂⁻는 유기화합물 정화 및 박테리아 살균 능력이 매우 뛰어나며, NO_x, SO_x, 휘발성 유기화합물(VOCs) 등의 제거에도 효과적이다[2,8,41].

앞서 설명한 빛 에너지에 의한 TiO₂ 광촉매 활성 반응식은 다음과 같다[6,42,43,44].



위 반응으로 생성된 OH·와 O₂⁻ 등이 NO_x과 반응하여 제거하는 메커니즘은 다음과 같다[6,42,43,44].



식 (5), (6)에 따라, 광촉매 반응으로 생성된 수산화라디칼이 NO_x인 NO, NO₂ 등과 반응하여 최종 생성되는 HNO₃는 수용성으로 비와 같은 외기환경에 의해 광촉매 표면에

서 쉽게 제거될 수 있다[6,42]. 슈퍼옥사이드는 식 (4)의 반응에 의해 HO₂·를 생성하고, 식 (7), (8)에 따라 HO₂·가 NO와 반응하여 최종적으로 HNO₃를 생성한다[6,47]. 또한, NO_x 환경에서 NO_x 분자가 슈퍼옥사이드와 반응하여 NO₃⁻를 생성하여, 질소산화물 제거에 효과적인 영향을 미치는 것으로 보고되었다[43,44].

TiO₂ 광촉매는 바이러스, 박테리아, 미생물 등과 같은 유기물질을 산화분해하며, 유기물의 탄소(C)성분은 O₂와 반응하여 이산화탄소(CO₂)로, 수소(H)성분은 OH·와 반응하여 물(H₂O)로 변환되어 무해한 무기화합물로 분해하게 된다[6].

5.2 NO_x 제거성능

NO_x를 대기 중으로부터 제거하기 위해 시멘트계 물질에 나노 TiO₂를 혼입하여 광분해능을 가진 콘크리트를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 많은 선행연구를 통해 20-50 nm의 크기를 가진 나노 TiO₂의 혼입이 콘크리트의 NO_x 제거 능력을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다[10,45,46]. Guo 등[45]은 광촉매의 혼입이 시멘트계 물질의 흡착능력과 동반 상승효과를 일으켜 NO_x 제거능력이 향상됨을 밝혀냈다. Park 등[47]은 나노 TiO₂(P-25)를 시멘트 중량대비 3%, 5%, 7% 혼입한 콘크리트의 NO_x 제거능력을 시험했으며, 각각 5.2%, 9.4%, 11.3%의 NO_x 제거율을 나타냈다. Cardenas 등[10]은 나노 TiO₂(85% anatase, 15% rutile)를 시멘트 중량대비 0%, 0.5%, 1%, 3%, 5% 혼입한 페이스트의 NO_x 제거능력을 타설 65시간 후 시험했으며, 각 0.19%, 2.67%, 3.78%, 14.5%, 17.33%의 NO_x 제거율을 보였다. 또한 anatase:rutile 비율에 따른 페이스트의 NO_x 제거능력 평가하였으며, anatase:rutile 비율을 100:0으로 혼입할 경우보다 85:15로 혼입할 경우 초기 NO_x 제거능력이 향상됨을 보였다[10]. 이는 anatase와 rutile의 Fermi level 차이로 인해 전하의 재결합이 감소하기 때문이다[10]. Guo 등[46]은 재령 1일과 28일의 광촉매 혼입 콘크리트의 NO_x 제거능력을 비교하였으며, 재령이 증가함에 따라 NO_x 제거능력이 감소함을 보였는데, 이는 시멘트 매트릭스 내에서 재령 초기 수화물이 급격히 증가하며 미세공극이 감소함에 따라 NO_x 분자와 나노 TiO₂의 접촉이 어려워지기 때문임을 밝혀냈다[46]. 이를 통해 적절한 anatase:rutile 비율의 나노 TiO₂ 혼입은 시멘트계 물질의 NO_x 제거능력을 향상시키는 것을 알 수 있다.

5.3 콘크리트 미생물 제거성능

나노 TiO₂의 광촉매반응에 의해 생성된 활성산소인 수산화라디칼(OH·)은 높은 산화, 환원 전위를 가지고 있기 때문에 난분해성 오염물질, 환경호르몬 등을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 각종 병원균과 박테리아를 살균하는 능력을 지니고 있다[48]. 이에 나노 TiO₂와 같은 광촉매 소재를 시

멘트계 물질에 혼입하거나 콘크리트 표면에 코팅하는 방법을 이용하여, 나노 TiO₂를 콘크리트 구조물에 효율적으로 적용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[45,49].

Guo 등[45]은 나노 TiO₂를 혼입한 건축용 시멘트 모르타르의 박테리아 비활성화 성능을 평가하였으며, 모르타르의 공극 내에 있는 TiO₂ 입자가 박테리아의 활성 능력을 감소 시킴으로써 박테리아의 증식을 효과적으로 억제하여 공기 중에 박테리아의 농도가 낮아지는 것임을 실험적으로 규명하였다. 또한, Guo 등[45]은 지속적인 풍화에 의한 모르타르 표면의 마모가 박테리아 비활성화 성능에 미치는 영향에 대해 평가하였으며, 마모로 인해 TiO₂ 입자가 대부분 제거되어도, 모르타르 공극에 존재하는 TiO₂ 입자에 의해 박테리아 비활성화 성능이 유지됨을 확인하였다. Benedix 등[49]은 나노 TiO₂의 박테리아 제거 효율성에 대해 조사하였으며, 박테리아가 완전히 성장하기 전에 TiO₂에 의해 박테리아가 제거됨을 실험을 통해 확인하였다. 따라서 나노 TiO₂ 혼입이 콘크리트의 미생물 제거성능을 향상시킴을 알 수 있다.

5.4 장기 광촉매 반응성 평가

Lee 등[8]은 나노 TiO₂ 혼입 콘크리트의 장기적 NO_x 제거 효율을 평가하기 위해 나노 TiO₂를 혼입한 콘크리트를 장기간 태양광에 노출시켜 NO_x 제거율을 측정하였다. 실험 결과 태양광에 장기간 노출된 콘크리트의 NO_x 제거율은 약 46%인 반면 태양광에 노출되지 않은 콘크리트의 NO_x 제거율은 약 50%로 장기적으로 광촉매 반응성 유지가 가능한 것을 확인하였다[8].

6. 결 론

본 논문에서는 TiO₂ 광촉매의 혼입이 시멘트계 물질의 물리·화학적 특성과 광촉매 반응에 미치는 영향에 대한 이전 연구들을 검토하였다. TiO₂의 혼입은 시멘트계 물질의 수화열 증가를 야기하여 초기 수화를 촉진하였으며, 시멘트 복합체 내의 미세 공극을 감소시키고 강도를 향상시키는 역할을 하였다. 또한, 시멘트 복합체의 건조수축, 염소침투 저항성, 탄산화 거동 등에도 영향을 미칠 수 있다는 것으로 관찰되었다.

TiO₂ 혼입 시멘트 복합체는 표면에서의 광촉매 반응으로 인해 효과적으로 NO_x와 미생물을 제거할 수 있음이 확인되었다. 콘크리트 구조물에 대한 TiO₂ 광촉매의 효율적인 적용방법, 지속적인 최적화 연구를 진행한다면, 건설분야에서 TiO₂ 광촉매를 활용한 친환경 콘크리트의 활용성이 점차 증가될 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 국토교통부 국토교통기술촉진연구사업의 연

구비지원(19SCIP-B149189-02)에 의해 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ministry of Environment, Air Information in the Seoul Metropolitan Area-Emission by Pollution Sources, 2016.
2. An, S.W., Jang, J.W., and Park, J.W., "Use of Photocatalyst in Civil & Environmental Engineering," *Prospectives of Industrial Chemistry*, Vol. 19, No. 5, 2016, pp. 25-32.
3. Nagaveni, K., Hegde, M.S., Ravishankar, N., Subbanna, G.N., and Madras, G., "Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity," *Langmuir*, Vol. 20, No. 7, 2004, pp. 2900-2907.
4. Folli, A., Pade, P., Hansen, T.B., Marco, T.D., and Macphee, D.E., "TiO₂ Photocatalysis in Cementitious Systems: Insights into Self-cleaning and Depollution Chemistry," *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, No. 3, 2012, pp. 539-548.
5. Jimenez-Relinque, E., Rodriguez-Garcia, J.R., Castillo, A., and Castellote, M., "Characteristics and Efficiency of Photocatalytic Cementitious Materials: Type of binder, Roughness and Microstructure," *Cement and Concrete Research*, Vol. 71, 2015, pp. 124-131.
6. Karapati, S., Giannakopoulou, T., Todorova, N., Boukos, N., Antiohos, S., Papageorgiou, D., Chaniotakis, E., Dimotikali, D., and Trapalis, C., "TiO₂ Functionalization for Efficient NO_x Removal in Photoactive Cement," *Applied Surface Science*, Vol. 319, No. 15, 2014, pp. 29-36.
7. Serpone, N., "Heterogeneous Photocatalysis and Prospects of TiO₂-Based Photocatalytic DeNO_xing the Atmospheric Environment," *Catalysts*, Vol. 8, No. 11, 2018, pp. 553.
8. Lee, J.H., Kim, Y.K., and Lee, S.W., "Experimental Study on the Long-term Performance of TiO₂ Concrete for Road Structures," *Journal of the Korean Society of Civil Engineers*, Vol. 35, No. 3, 2015, pp. 691-698.
9. Dambournet, D., Belharouak, I., and Amine, K., "Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties," *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 3, 2010, pp. 1173-1179.
10. Cárdenas, C., Tobón, J.L., Garcia, C., and Vila, J., "Functionalized Building Materials: Photocatalytic Abatement of NO_x by Cement Pastes Blended with TiO₂ Nanoparticles," *Construction and Building Materials*, Vol. 36, 2012, pp. 820-825.
11. Jayapalan, A.R., Lee, B.Y., and Kurtis, K.E., "Effect of Nano-sized Titanium Dioxide on Early Age Hydration of Portland Cement," *Proceeding of the 3th International Symposium on Nanotechnology in Construction*, Berlin, Heidelberg, Germany, MAY. 2009, pp. 267-273.
12. Gutteridge, W.A., and Dalziel, J.A., "Filler Cement: the Effect of the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement: Part I. A Fine Non-hydraulic Filler," *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, No. 5, pp. 778-782.
13. Kadri, E.H., and Duval, R., "Effect of Ultrafine Particles on Heat of Hydration of Cement Mortars," *ACI Materials Journal*,

- Vol. 99, No. 2, 2002, pp. 138-142.
14. Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., and Scrivener, K., "Influence of Limestone on the Hydration of Portland Cements," *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, No. 6, pp. 848-860.
 15. Lawrence, P., Cyr, M., and Ringot, E., "Mineral Admixtures in Mortars: Effect of Inert Materials on Short-term Hydration," *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp. 1939-1947.
 16. Zelic, J., Rusic, D., Veza, D., and Krstulovic, R., "The Role of Silica Fume in the Kinetics and Mechanisms during the Early Stage of Cement Hydration," *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 10, 2000, pp. 1655-1662.
 17. Gutteridge, W.A., and Dalziel, J.A., "Filler Cement: The Effect of the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement: Part 2: Fine Hydraulic Binders," *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, No. 6, 1990, pp. 853-861.
 18. Osborne, G.J., "Durability of Portland Blast-furnace Slag Cement Concrete," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 21, No. 1, 1999, pp. 11-21.
 19. Chen, J., Kou, S.C., and Poon, C.S., "Hydration and Properties of Nano-TiO₂ Blended Cement Composites," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, No. 5, 2012, pp. 642-649.
 20. Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., and Khademno, A., "Improvement the Mechanical Properties of the Cementitious Composite by Using TiO₂ Nanoparticles," *Journal of American Science*, Vol. 6, No. 4, 2010, pp. 98-101.
 21. Barnes, P., and Bensted, J., "Structure and Performance of Cements," *CRC Press*, London, UK, 2002.
 22. Lee, B.Y., Thomas, J.J., Treager, M., and Kurtis, K.E., "Influence of TiO₂ Nanoparticles on Early C₃S Hydration," *ACI Materials Special Publication*, Vol. 267, 2009, pp. 35-44.
 23. Bjornstrom, J., Martinelli, A., Matic, A., Borjesson, L., and Panas, I., "Accelerating Effects of Colloidal Nano-silica for Beneficial Calcium-silicate-hydrate Formation in Cement," *Chemical Physics Letters*, Vol. 392, 2004, pp. 242-248.
 24. Sobolev, K., "Modern Developments Related to Nanotechnology and Nanoengineering of Concrete," *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, Vol. 10, No. 2, 2016, pp. 131-141.
 25. Duan, P., Yan, C., Luo, W., and Zhou, W., "Effects of Adding Nano-TiO₂ on Compressive Strength, Drying Shrinkage, Carbonation and Microstructure of Fluidized Bed Fly Ash Based Geopolymer Paste," *Construction and Building Materials*, Vol. 106, 2016, pp. 115-125.
 26. Ma, B., Li, H., Li, X., Mei, J., and Lv, Y., "Influence of Nano-TiO₂ on Physical and Hydration Characteristics of Fly Ash-cement Systems," *Construction and Building Materials*, Vol. 122, 2016, pp. 242-253.
 27. Yang, L.Y., Jia, Z.J., Zhang, Y.M., and Dai, J.G., "Effects of Nano-TiO₂ on Strength, Shrinkage and Microstructure of Alkali Activated Slag Pastes," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 57, 2015, pp. 1-7.
 28. Staub de Melo, J.V., and Triches, G., "Study of the Influence of Nano-TiO₂ on the Properties of Portland Cement Concrete for Application on Road Surfaces," *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 19, No. 5, 2018, pp. 1011-1026.
 29. Meng, T., Yu, Y., Qian, X., Zhan, S., and Qian, K., "Effect of Nano-TiO₂ on the Mechanical Properties of Cement Mortar," *Construction and Building Materials*, Vol. 29, 2012, pp. 241-245.
 30. Jalal, M., Fathi, M., and Farzad, M., "Effects of Fly Ash and TiO₂ Nanoparticles on Rheological, Mechanical, Microstructural and Thermal Properties of High Strength Self Compacting Concrete," *Mechanics of Materials*, Vol. 61, 2013, pp. 11-27.
 31. Feng, D., Xie, N., Gong, C., Leng, Z., Xiao, H., Li, H., and Shi, X., "Portland Cement Paste Modified by TiO₂ Nanoparticles: A Microstructure Perspective," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, No. 33, 2013, pp. 11575-11582.
 32. Lee, N.K., Jang, J.G., and Lee, H.K., "Shrinkage Characteristics of Alkali-activated Fly Ash/slag Paste and Mortar at Early Ages," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 53, 2014, pp. 239-248.
 33. Chen, J.J., Thomas, J.J., and Jennings, H.M., "Decalcification Shrinkage of Cement Paste," *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, No. 5, 2006, pp. 801-809.
 34. Lee, B.Y., Jayapalan, A.R., and Kurtis, K.E., "Effects of Nano-TiO₂ on Properties of Cement-based Materials," *Magazine of Concrete Research*, Vol. 65, No. 21, 2013, pp. 1293-1302.
 35. Zhang, R., Cheng, X., Hou, P., and Ye, Z., "Influence of Nano-TiO₂ on the Properties of Cement-based Materials: Hydration and Drying Shrinkage," *Construction and Building Materials*, Vol. 81, 2015, pp. 35-41.
 36. Ying, J., Zhou, B., and Xiao, J., "Pore Structure and Chloride Diffusivity of Recycled Aggregate Concrete with Nano-SiO₂ and Nano-TiO₂," *Construction and Building Materials*, Vol. 150, 2017, pp. 49-55.
 37. Mohseni, E., Naseri, F., Amjadi, R., Khotbehsara, M.M., and Ranjbar, M.M., "Microstructure and Durability Properties of Cement Mortars Containing Nano-TiO₂ and Rice Husk Ash," *Construction and Building Materials*, Vol. 114, 2016, pp. 656-664.
 38. Glass, G.K., Page, C.L., and Short, N.R., "Factors Affecting the Corrosion Rate of Steel in Carbonated Mortars," *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 12, 1995, pp. 1283-1294.
 39. Seo, J.H., Yoon, H.N., and Lee, H.K., "Photocatalytic Reaction in the Nano-TiO₂ Incorporated Cement Exposed to Weathering Carbonation," *In Preparation*.
 40. Seo, J.H., Park, S.M., and Lee, H.K., "Evolution of the Binder Gel in Carbonation-cured Portland Cement in an Acidic Medium," *Cement and Concrete Research*, Vol. 109, 2018, pp. 81-83.
 41. Macphee, D.E., and Folli, A., "Photocatalytic Concretes - The Interface between Photocatalysis and Cement Chemistry," *Cement and Concrete Research*, Vol. 85, 2016, pp. 48-54.
 42. Sofianou, M.V., Trapalis, C., Psycharis, V., Boukos, N., Vaimakis, T., Yu, J., and Wang, W., "Study of TiO₂ Anatase Nano and Microstructures with Dominant {001} Facets for NO Oxidation," *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 19, 2012, pp. 3719-3726.
 43. Yin, S., Liu, B., Zhang, P., Morikawa, T., Yamanaka, K.I., and Sato, T., "Photocatalytic Oxidation of NO_x under Visible LED

- Light Irradiation over Nitrogen-doped Titania Particles with Iron or Platinum Loading,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, 2008, pp. 12425-12431.
44. Dalton, J.S., Janes, P.A., Jones, N.G., Nicholson, J.A., Hallam, K.R., and Allen, G.C., “Photocatalytic Oxidation of NO_x Gases Using TiO₂: a Surface Spectroscopic Approach,” *Environmental Pollution*, Vol. 120, 2002, pp. 415-422.
 45. Guo, M.Z., Ling, T.C., and Poon, C.S., “Nano-TiO₂-based Architectural Mortar for NO Removal and Bacterial Inactivation: Influence of Coating and Weathering Conditions,” *Cement and Concrete Composites*, Vol. 36, pp. 101-108.
 46. Guo, M.Z., and Poon, C.S., “Superior Photocatalytic NO_x Removal of Cementitious Materials Prepared with the White Cement over Ordinary Portland Cement and the Underlying Mechanisms,” *Cement and Concrete Composites*, Vol. 90, 2018, pp. 42-49.
 47. Park, J.J., and Kwak, J.W., “Characteristics of NO_x Removal Efficiency for Photocatalytic Concrete,” *Korea Concrete Institute*, Vol. 29, 2017, pp. 575-576.
 48. Ballari, M.M., Hunger, M., Hüsken, G., and Brouwers, H.J.H., “NO_x Photocatalytic Degradation Employing Concrete Pavement Containing Titanium Dioxide,” *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 95, No. 3-4, 2010, pp. 245-254.
 49. Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., and Orgass, M., “Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-cleaning Building Materials,” *Lacer*, Vol. 5, 2000, pp. 157-168.