

광촉매 콘크리트의 특성에 관한 연구

A Study on the Property of Photocatalytic Concrete

이원암* 양진** 유재삼*** 이종열****
Lee, Won Am Yang, Jin Ryu, Jae Sang Lee, Jong Ryul

ABSTRACT

The most recent, like any other field we have requested that the concrete would increase more a performance.

So, in this research we are intended to study on the property of Photocatalytic Concrete which is one of the High Performance Concrete.

The fundamental phenomena of the Photocatalytic Concrete were observed by the NOx Analyzer, Bonding strength, SEM, Flow and Surface hardness(Pencil tester).

As a result of this study, the Photocatalytic Concrete used Photocatalytic powder, admixture and other materials can obtain its properties, also photocatalytic efficiency(NOx reduction).

Also, we have convinced of the Photocatalytic Concrete possibility and put on a spurt to improve its properties added a various experiment.

1. 서론

최근, 우리는 중국에서 불어오는 황사에 의한 대기오염을 직·간접적인 피해를 경험하면서, 국경을 초월한 환경문제에 대한 심각성을 고려하게 되었다.

산업화와 경제성장을 최우선으로 삼았던 경제개발 과정에서 환경문제에 대한 전세계적인 관심을 집중시켰던 것은 1992년 6월 브라질의 리우데자네이루에서 개최된 유엔환경개발회의에서였다. 여기서, 미래 세대의 필요를 만족시키는 능력을 손상시킴 없이 현재 세대의 필요를 만족시키는 개발, 즉 “환경적으로 건전하고 지속가능한 개발(ESSD: Environmently Sound and SustainableDevelopment)”이라는 대전제를 통하여 지구의 환경 및 개발체제의 통합성을 보호하기 위하여 “기후변화협약”이 채택되어 현재, 우리나라를 포함하여 많은 국가들이 본 협약에 서명하였다.

한편, 대표적인 건설재료로서 콘크리트는 주원료인 시멘트의 제조시 이산화탄소의 다량배출과 폐기시 일부 재활용되나 대부분 매립되는 폐콘크리트 등은 환경문제에 있어서 콘크리트를 부정적으로 인식되는 요소가 일부 존재하였다. 그러므로 이제는 시대적으로 경제성과 시공성의 장점뿐만 아니라 환경부하를 저감시킬수 있는 환경친화적인 콘크리트를 요구하게 되었다.

따라서, 본 연구에서는 광촉매를 콘크리트에 이용하여 대기오염물질인 NOx 등, 각종 배기가스를 제거 하고 자기정화 성능을 갖춘 고기능성의 환경친화 콘크리트를 개발하기 위하여 광촉매의 고정화 방안에 대하여 고찰하였다. 아울러, 제반실험을 통하여 광촉매 콘크리트의 특성을 살펴보고자 한다.

* 정회원, 쌍용기술연구소 콘크리트연구실 주임연구원

** 정회원, 쌍용기술연구소 콘크리트연구실 책임연구원

*** 정회원, 쌍용기술연구소 콘크리트연구실 실장

**** 정회원, 쌍용기술연구소 소장

2. 광촉매 고정화 연구

미세한 백색분말로써 광촉매 재료인 이산화티탄(TiO_2)은 그 자체상태로는 고정화될수가 없으므로 바인더를 사용한 고정화(固定化)방법이 요구된다. 하지만 이러한 고정화방법은 광촉매의 표면 반응효율을 저하시킬 우려가 있으므로 부착특성과 광촉매의 효율을 상호고려하여야 한다. 일반적으로 이산화티탄 분말 등을 고정화하는 표 1과 같은 방법이 사용된다.

표 1 이산화티탄 광촉매의 고정화 방법

고정화 방법	원재료	구체적 예	특징
바인더로 고정	이산화티탄 분말	도료, 코팅제, 종이, 유리섬유, 부직포, 불소수지시트, 시멘트경화체	일반적으로 제조 용이
이산화티탄 피막 산화 방법	금속티탄, 티탄 합금판	이산화티탄전극(공기중에서 가열), 티탄전재(양극산화)	금속판상의 치밀한 박막
이산화티탄 도포 후 열처리	유기티탄화합물/티타니아 졸	팜유리, 유리제품, 금속, 세라믹스	투명한 박막 가능, 표면적 확대 가능
진공상태에서 원자·분자상태로 부착	금속티탄·이산화티탄	현재 연구중	막두께·조성등의 정밀한 제어가 가능

이러한 고정화 방법 중 보편적인 방법으로는 바인더를 사용하여 이산화티탄 분말을 고정시키는 방법과 졸(sol)타입으로 도포하는 방법이 있는데, 본 연구에서는 전자의 바인더에 의한 이산화티탄의 고정화에 대해서 고찰하였다. 그림 1은 바인더에 넣은 이산화티탄 입자층의 단면을 확대하여 나타낸 모식도이다

광촉매 반응이 이산화티탄의 입자표면에서 발생하는 것으로 감안할 때 단순히 이산화티탄의 부착만을 고려한 (a)의 경우에는 이산화티탄의 입자가 전혀 표면에 나타나지 않으므로 광촉매 반응이 발생되지 않으며 (b)와 같은 상태에서도 광촉매의 반응특성을 기대하기는 어렵다. 한편 (c)의 경우에는 반응이 가능한 유효표면이 상당히 증가하지만 이산화티탄 입자가 쉽게 탈락될 우려가 있다. 즉 이산화티탄 입자를 견고하게 고정하고자 하면 반응에 유효한 표면이 감소되며, 이에 반하여 반응 표면을 증가시킬 경우 부착성능이 저하되는 어려움이 있다. 한편 (b)나 (c)의 상태에서 광촉매에 활용되는 경우도 있지만 본 연구 과제에서 요구되는 배기가스 저감을 위해서는 특히 대기와의 접촉면적이 넓어야 하므로 (d)와 같이 입체적인 구조를 만들어 재료의 표면뿐만 아니라 공극 내부에서도 대기와의 접촉하여 광촉매입자의 대기정화능력을 향상시킬 필요성이 있다. 이러한 구조는 SEM으로 관찰 시 표면에 다량의 공극을 발견할 수 있으며, 이를 다공질(多孔質) 또는 포러스(Porous)구조라 불리운다.

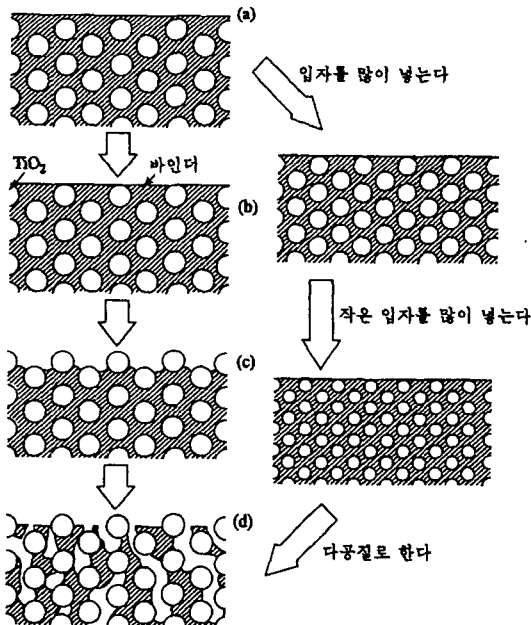


그림 1 이산화티탄 입자층의 단면

그러므로 본 연구에서는 다른재료에 비하여 매우 경제적이고 경화후 다공질의 구조를 나타내어 광촉매 효율 증대가 기대되는 무기계 바인더인 시멘트를 광촉매 고정화 재료로 사용하고자 한다.

3. 실험

3.1 사용재료

본 실험에 사용된 광촉매(이산화티탄 분말)는 I사 제품(이하 S로 약함)을 사용하였으며 그 특성값은 표 2와 같다.

표 2 광촉매의 특성값

항 목	특 성 값					
	TiO ₂ 함량 (%)	비표면적 (m ² /g)	비중 (g/ml)	수분 (%)	pH	강열감량 (%)
S	93.6	317	0.26 (겉보기)	6.2	6.7	6.2

또한, 백시멘트와 아원, 석고 및 규사 등을 사용하여 광촉매 콘크리트를 제조하였으며 이에 요구성능 발휘를 위하여 촉진제 외의 혼화제를 사용하였다.

3.2 배합

본 실험에서는 주로, 바인더로 사용된 시멘트와 광촉매 분말 입자간에 자체 응집하는 현상을 방지하고 충분한 혼합이 될 수 있도록 하는데 주안점을 두었다. 우선, 유리비이커에 실험배합량을 계량한 후 충분한 건믹싱을 실시하였다. 이를 소정의 물을 넣은 플라스틱 비이커에 투입하여 배합하였다.

광촉매 콘크리트의 요구품질 확보를 위하여 분말과 규사 및 혼화제 등의 배합시간은 중요한 요소인데, 믹서기를 사용하여 30초 저속, 30초 고속으로 믹싱한후 90초간 방치하였다. 그 후, 60초간 고속으로 믹싱하여 시료를 제작한후 제반실험을 통하여 특성을 살펴보았다.

3.3 실험방법

3.3.1 Flow 및 도막경도 특성

건믹싱(dry mixing) 및 사용수의 믹싱완료 후 유리판 위에 놓여 있는 슬럼프콘(Ø50×51mm, 내용적 100ml)에 충분히 채워서 이를 수직으로 들어올렸을 때 퍼진 직경값을 3회 이상 측정하여 그 평균값을 Flow로 정하였다.

도막경도특성은 무기질계재료의 특성상 일반페인트 시험방법이 곤란하여 다음의 방법을 선택하였다. 즉, Pencil Tester를 사용하여 각기 연필 무르기가 다른 연필(6B~9H, 17단계)을 경도측정 대상표면에 45°경사로 적재시킨 다음 1kg의 가압하중 및 일정속도로 도막위를 긁는데 경도값은, 3회 측정하여 표면이 긁힌 경우 전 단계를 도막경도로 정하였다.

3.3.2 미세구조 분석

광촉매 콘크리트의 시간경과에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 동일배합한 시료를 재령별로 양생한후 적정배율을 선택하여 주사전자현미경(SEM, Top con Co. model: ABT 150F)을 사용하였다.

3.3.3 내충격성 및 부착성

내충격성 및 모재와의 부착성 판단을 위하여 밀판 표면에 믹싱한 시료를 제작한 후 양생실에서 14일 동안 놓아두었으며 시험은 KS F 4715(얇은 마무리용 벽 바름재)에 준하여 실시하였다.

3.3.4 NOx 제거성능

본 시험은 광촉매 반응을 위한 밀폐형의 반응기를 위주로 한 UV 램프 및 NOx Analyzer 등으로 구성된 장비를 사용하였으며 광촉매를 적용한 콘크리트를 제작하여 NOx 제거성능을 판단하고자 시간당 가스투입량을 변화하여 관찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 Flow 및 재령별 도막경도특성 검토

본 실험은 경화 전·후의 물리특성을 확인하기 위한 것으로 우선, 광촉매 콘크리트의 작업성 확보를 위해서는 사용수량의 선정이 중요하며, 이를 판단하기 위하여 Flow측정이 필요하다.

각 배합에 대하여서는 충분한 건믹싱(dry mixing)이 선행되어야 하며, 이후 적정 사용수에 건믹싱한 재료를 투입하여 소정의 배합시간(3분30초)으로 믹싱 후 0, 10, 30분 경과함에 따라 Flow값을 측정하였다.

경화전 특성파악을 위한 Flow 시험결과, 그림 2. 에서 나타난 바와 같이 수지함량이 증가함에 따라 전체적인 플로우값은 다소 감소하는 경향을 보이고 있으나 각 배합에서의 초기값대비 30분에서의 Flow값은 그다지 큰 변화가 없음을 나타내고 있다.

특히, 10분에 측정된 Flow값의 경우, 각 배합 모두에서 초기값보다 증가하였다가 다소 감소하는 현상을 나타내는데 이는 사용된 혼화제의 영향으로 판단되며 향후 현장작업에 작업성을 향상시키는데 기여할 것으로 기대된다. 현장에서 작업시 요구되는 재료의 유동성을 위하여서는 Flow값이 130~200mm이 적정한 것으로 판단되는데 이는 동일 사용수를 사용한 배합을 가지고 실시한 시멘트판(900×1800)에서 모의시공시험에서도 확인할 수 있었다.

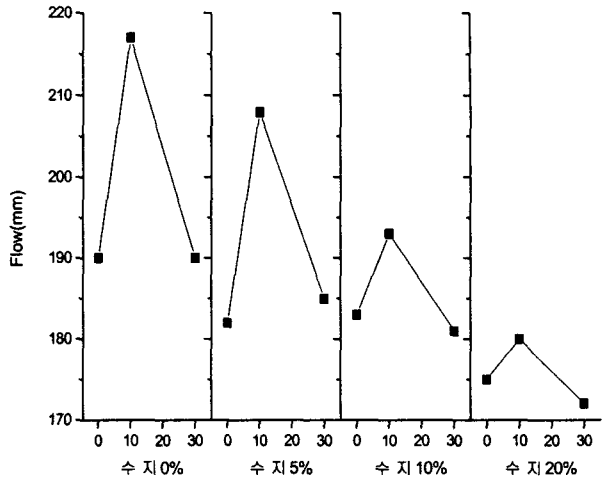


그림 2 수지함량에 따른 시간별 Flow

표 3 재령별 연필경도 특성

수지첨가량 (%)	연필경도			
	1일	3일	7일	28일
0	3B	2B	B	HB
5	HB	H	2H	3H
10	2H	3H	3H	5H
20	6H	8H	8H	9H ↑

광촉매 콘크리트의 경화 후 도막성능을 알아보기 위하여 수지의 혼합율을 0%~20%까지 4단계로 변화하였으며 각각의 배합에 도막경도 측정용 시료 3개를 제작하여 재령 1일, 3일, 7일, 28일이 경과함에 따라 변화추이를 관찰하였다.

시험결과, 수지가 증가함에 따라 경도값이 상당한 증가추세를 나타내고 있다. 또한 수지첨가 유무를 살펴볼 때 수지첨가가 확실히 경도값을 향상시키고 있다. 이는 재료자체내의 부착성을 증가하여 수지를 첨가하지 않은 배합보다 경도를 증가시키는 것으로 추정된다. 재령별 면에서 살펴볼 때 1일 경도가 우수한 배합이 시간이 경과할수록 경도값 향상도 우수한 것으로 나타났다.

4.2 재령별 미세구조 분석

광촉매 콘크리트의 미세구조를 관찰하기 위하여 수지를 0, 5, 10, 20%를 첨가하여 1, 3, 7, 28일의 재령별로 SEM 측정을 하였으며 다음은 그 중 수지 0%, 5%에 대하여 각각 3일 및 7일을 촬영한 사진이다. 두 경우 모두 시료 제작후 재령도달시 수화정지하여 내부조직을 배율 10.0KX로 하여 관찰하였다.

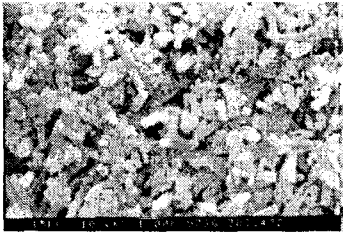


사진 1. 수지 0%
재령3일(10.0KX)

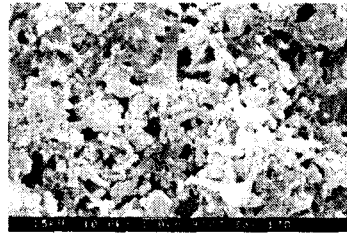


사진 2. 수지 5%
재령3일(10.0KX)

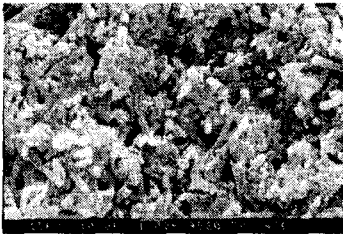


사진 3. 수지 0%
재령7일(10.0KX)

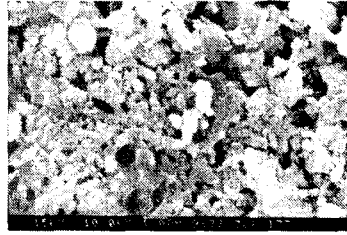


사진 4. 수지 5%
재령7일(10.0KX)

수지를 첨가하지 않은 사진 1., 사진 3. 경우는 활발한 수화물 생성을 관찰할 수 있으나 수지첨가시 수화물이 다소 적어지며 수지로 판단되는 물질이 수화물 전체에 액상물질의 형상처럼 퍼져 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 부착성 및 광축매 효율면에서도 상당한 영향을 미치리라 판단된다. 미세조직은 재령에 의한 영향보다는 수지첨가 유무에 따른 비교가 확연하였다. 반면, 수지첨가량이 증가함에 따라서 미세조직의 차이점을 판단하기는 다소 어려움이 있었다.

4.3 수지첨가량변화에 따른 내충격성 및 부착강도

본 실험은 재령14일 경과된 시험체를 대상으로 KS F 4715(얇은 마무리용 벽 바름재)에 준하여 실시하였다. 변화요소로는 부착성에 영향을 미치리라 예상되는 수지를 0~20%까지 4단계로 변화하여 각 시료당 4개의 시험체, 총 16개에 대한 부착강도를 측정하여 그 평균값을 취하였다.

그림 7에서 보는바와 같이 수지함량이 증가함에 따라 강도값이 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 물론 수지량이 강도값 향상에 영향을 주리라는 예상을 확인할 수 있었으나 그다지 높은 값을 보이는 않고 있으며 특히, 수지함량 5%의 경우, 10%보다 오히려 증가되는 값을 보이고 있다. 수지첨가 유무면에서 살펴볼 때 수지첨가가 무첨가 대비 20% 이상의 강도값 향상을 나타내었다.

하여튼 첨가된 수지는 모재와의 부착뿐만 아니라 광축매콘크리트 재료자체의 부착에도 영향을 미치는 것으로 판단된다.

한편, 상기의 부착강도실험과 동일배합에 대하여 실시한 충격시험에서는 잔갈림, 심한 변형 및 밀판과의 벗겨짐 등을 육안관찰 한 결과, 이상없음을 확인하였다.

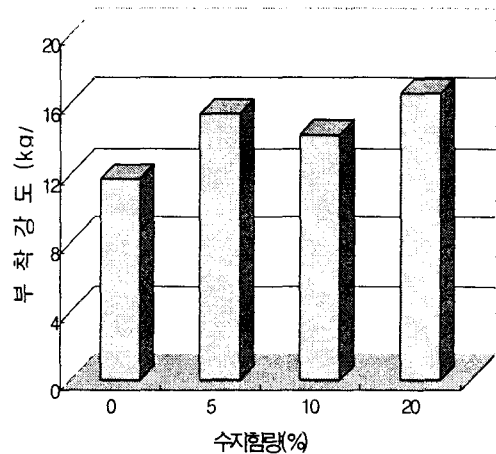


그림 7 수지함량에 따른 부착강도

4.4 가스투입량에 따른 NOx 제거 효율

본 시험을 위하여 광촉매 반응을 위한 UV램프가 장착된 밀폐형의 반응기를 제작하였으며 광촉매 성능시험에 이용되는 시험용 가스를 조절하는 MFC 및 NOx Analyzer 등으로 구성된 장비를 사용하여 광촉매를 적용한 콘크리트의 NOx 제거성능을 판단하고자 하였다. 또한, 사용된 시편은 유리판(50×100mm)이며 시험변수로 시간당 가스투입량을 3.0L/min flow와 0.7L/min flow의 조건으로 변화하여 관찰하였다.

시험개시 전에 측정대상 표면의 유기물을 램프를 이용하여 충분히 제거하였으며 광조사 개시 전에도 반응기 내에 일정 농도가 될 때까지 가스를 흘려보냈다.

그림 8에서 보는바와 같이 경과시간의 시작은 시험용가스가 흐르는 중 UV램프를 조사를 하는 개시점으로 보면 된다. 시험결과, 두 조건 모두 경과시간 20분내에 양호한 NOx 제거 효율을 나타내고 있다. 상대적으로 유량이 적은 0.7L/min flow 조건의 경우, 광촉매콘크리트 표면에서 광촉매 반응을 일으킬수 있는 시간이 유효하여 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

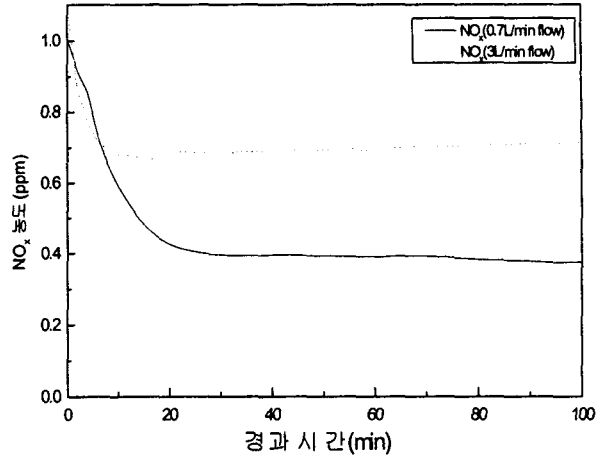


그림 8 광촉매콘크리트의 NOx 제거성능

5. 결론

본 연구의 궁극적인 목표는 환경친화적인 광촉매콘크리트의 개발에 있으며, 이러한 광촉매콘크리트의 특성을 파악하고자 광촉매 고정화의 이론적 고찰과 다양한 특성실험을 실시하였다.

본 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 수지함량에 따른 시간별 Flow를 검토한 결과, 수지량이 증가함에 따라 Flow값이 다소 감소하는 경향이 나타났으며, 특히 각각의 배합 모두 10분에서 최고의 Flow값을 나타내었는데 이는 혼화제의 영향으로 판단된다. 경도값 또한 수지침가량과 비례적인 관계를 보이며 증가하였다.
- 2) 재령별 미세구조 분석에서는 수지침가에 의한 수화물 생성 관찰과 수지로 판단되는 액상물질의 형상이 널리 퍼져있는 것을 관찰할 수 있었다.
- 3) 미세구조에서 예상하였던 것으로 부착성은 수지량 증가에 비례적인 경향을 나타내었으며, 무침가 대비, 수지침가 배합 모두 부착강도 향상이 있었다.
- 4) 상대적으로 적은 면적에서도 우수한 NOx 제거효율을 확인하여 광촉매 콘크리트의 개발가능성에 확신을 가질수 있었다. 향후 장기외폭로시험 및 내후성 등의 다양한 특성실험이 요구된다.

참고문헌

1. A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, TiO₂ PHOTOCATALYSIS, May 1999.
2. 한국과학기술정보원, "광촉매의 국내의 산업동향 및 업체별 사업화 추진전략", 2001.2.
3. 특집II 환경친화 콘크리트, 콘크리트학회지 제12권52호 2000.9.
4. 양진, 하상욱, 이종열, 광촉매를 이용한 건축, 토목재료의 개발현황, 콘크리트학회지 제13권2호 2001.3.
5. 佐伯義光, 酸化チタン光觸媒を活用した抗菌タイル, 無機マテリアル, Vol.6, pp568~572, 1999.11.