

광촉매 이산화티타늄(TiO₂)을 혼합한 도로 포장재의 습윤 조건에서의 성능 변화에 관한 실험적 연구

Experimental Study on Capacity Variation of Paving Materials with TiO₂ in Wet Condition

서 다 와¹ Seo, Dawa

윤 태 섭² Yun, Tae Sup

Abstract

This study aims to present the practical Nitrogen monoxide (NO) removal capacity of cement mortar with Titanium dioxide (TiO₂) which is one of the paving materials by considering the environment of pavement in urban areas. NO removal capacity test under designated conditions of humidity of inflow gas and the test with variation of the degree of saturation of specimen were conducted. In the test for humidity, dry specimen is subject to the test and NO removal ratio was observed. Humidity-NO removal ratio curve is a log normal distribution in shape, and the maximum NO removal ratio appears at specific humidity. NO removal capacity test relying on the degree of saturation was carried out with wet specimen to reflect the unsaturated pavement by rainfall and domestic sewage. Wet specimen presents less NO removal capacity than dry specimen and the recovering evolution of NO removal capacity follows evaporation. Moreover, TiO₂ under the specific depth of specimen hardly contributes to NO removal capacity.

요 지

본 연구는 도심지의 도로 환경을 고려하여, 기능성 포장 재료 중 하나인 이산화티타늄(TiO₂)을 포함한 시멘트 모르타르의 실질적인 일산화질소(NO) 제거 성능을 평가하고자 하였다. 실험은 크게 두 가지로, 유입되는 기체의 습도에 따른 NO 제거율 변화 실험과 시편의 포화도에 따른 NO 제거율 변화 실험으로 구성되었다. 습도 변화 실험에서는 건조 상태의 시편을 대상으로 유입 기체의 습도를 변화시키며 NO 제거율을 관찰하였다. 습도-NO 제거율 곡선은 로그 정규 분포 형상으로, 특정 습도에서 최대 NO 제거율이 나타났다. 포화도 변화 실험은 강우 및 생활 하수로 인하여 불포화 상태인 도로를 반영하고자 습윤 상태인 시편을 대상으로 하였다. 습윤 상태의 시편은 건조 상태보다 낮은 NO 제거 성능을 보였으며 증발이 진행되면서 TiO₂가 노출되어 NO 제거 성능이 증가하였다. 그리고 시편의 특정 깊이 아래에 존재하는 TiO₂는 NO 제거 성능에 크게 기여하지 않는 것으로 나타났다.

Keywords : Functional paving material, Titanium dioxide, Nitrogen oxide, Unsaturated condition

1 비회원, 연세대학교 토목환경공학과 석사과정 (Graduate Student, Dept. of Civil and Environmental Engrg., Yonsei Univ.)

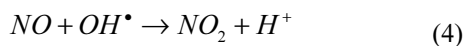
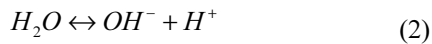
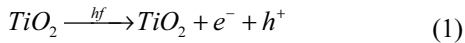
2 정회원, 연세대학교 토목환경공학과 부교수 (Member, Associate Prof., Dept. of Civil and Environmental Engrg., Yonsei Univ., Tel: +82-2-2123-5805, Fax: +82-2-364-5300, taesup@yonsei.ac.kr, Corresponding author, 교신저자)

* 본 논문에 대한 토의를 원하는 회원은 2016년 11월 30일까지 그 내용을 학회로 보내주시기 바랍니다. 저자의 검토 내용과 함께 논문집에 게재하여 드립니다.

1. 서론

최근 전세계적인 경제성장과 도심 지역의 인구 밀집으로 인하여 대기 중 오염 물질이 증가하였다. 이동 오염원 중 58%의 높은 비율을 차지하는 질소산화물(NOx)은 광화학 스모그와 산성비를 야기하여 2차 피해를 일으키며, 0.05-0.2ppm의 낮은 농도에서 천식과 기관지염과 같은 호흡기 질환을 유발하여 유해한 물질로 분류되고 있다(EPA, 2010; Tao et al., 2010; Kim et al., 2004). 이에 따라 1970년 청정대기법에서 대기질을 평가하는 6가지 주요 오염원 중 하나로 지정되었으며, NOx 제거를 위한 광촉매인 TiO₂가 주목 받고 있다.

TiO₂는 결정 구조에 따라 아나타제(anatase), 루틸(rutile)과 브루카이트(brookite) 3가지 종류로 존재하는 동질이상 물질이다. 이 중 흡광 특성이 우수한 아나타제와 띠허격(band gap) 에너지가 작은 루틸이 화학적으로 안정적이고 무해하여 상업적으로 적용되고 있다(Hüsken et al., 2009; Choi et al., 2002). TiO₂는 식 (1)-(4)에 따라 형광등, 태양광과 같은 빛 에너지에 의하여 활성화되어 NOx를 포집 및 제거하고 부수적 2차 오염 물질이 발생하지 않는다(Choi et al., 2002; Beeldens, 2006).



또한 친수성인 TiO₂는 수막을 형성하므로, 건물 외벽에 코팅되어 건물 온도를 낮추고 자정 작용(self-cleaning)으로 건물 외관을 깨끗하게 유지시키는 효과가 있다(Chen and Poon, 2009). 이에 따라 선진국에서는 도로포장재, 도로측벽, 차음벽 등에 활발히 TiO₂를 적용되고 있으며,

그 예로 일본 찌바현 이찌가와시에서 투수성 도로 약 280m 구간에 시범적으로 TiO₂ 광촉매를 포함한 도로 포장재를 적용하였다(Jung et al., 2001; Kim, 2001).

콘크리트의 공극률이 클수록 표면의 TiO₂ 노출량이 증가하여 높은 NO 제거율을 가지므로, 골재의 크기를 키우거나 재활용 유리 등의 첨가물을 혼합하여 시편의 성능을 향상시키는 연구가 진행되어 왔다(Poon and Cheung, 2007; Lucas et al., 2013; Dylla et al., 2010a; Lee, 2012). 또한 TiO₂ 시편의 정확한 성능 평가를 위하여 실제 환경 조건을 고려하는 실험이 시행되었다. 도로 위 하중에 대한 시편의 내구성 평가, 가스 노출 시간에 따른 시편의 NOx 제거율 분석을 위한 유속 변화 실험 혹은 NOx 제거 반응에 필수적인 물 분자의 영향에 대한 대기 중의 습도 변화 실험 등이 제안되었다(Ballari et al., 2010; Dylla et al., 2010b).

그러나 기존에 수행되는 평가 기법은 건조 상태의 시편을 대상으로 하며, 강수, 생활 하수 등으로 인한 습윤 상태의 시편을 반영하지 않는다. 이로 인하여 평가된 성능은 실제 발현되는 성능과 차이를 보인다. 이에 따라, 본 연구에서는 습도 변화 및 포화도에 따른 시멘트 모르타르의 NO 제거 성능을 평가하였다. 건조 상태인 시편을 대상으로 유입 기체의 습도에 따른 NO 제거율을 비교하였으며, 포화상태인 콘크리트 시편이 건조 상태로 증발하는 동안 변화하는 시편의 NO 제거 성능의 특성을 분석하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 시편

본 연구에서는 아나타제(Anatase) 85%와 루틸(Rutile) 15%로 구성된 산업용 TiO₂(SG-TOP25, Sukgyung AT)를 시멘트 모르타르에 치환배합으로 적용하였다(Table 1). 시멘트 모르타르 시편은 Table 1의 배합 조건에 따라 시멘트 및 잔골재(중량비 1:2)를 1분간 손비빔 후, 시

Table 1. Properties of the specimen

Cement mortar specimen		Titanium dioxide (TiO ₂)	
Water cement ratio	1:2	Type	Anatase (85%) +Rutile (15%)
Cement sand ratio	1:2		
Curing condition	Water curing	Size	33.3 nm
Curing period	7 days	Mass replacement ratio	Cement 5%

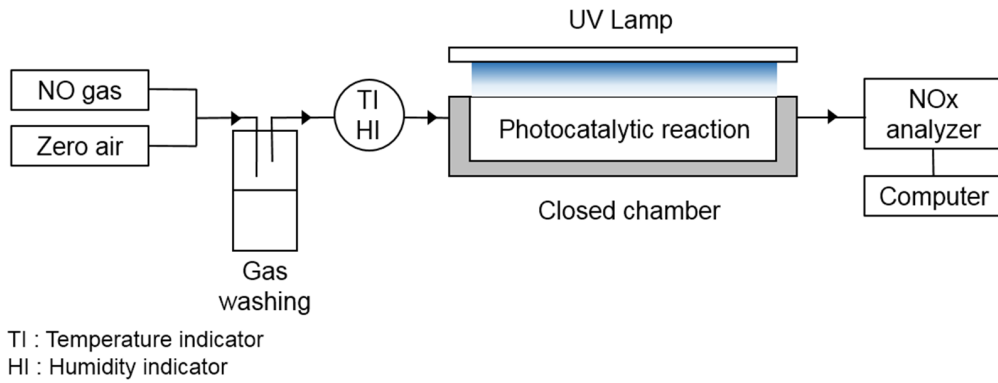


Fig. 1. Schematic diagram of the NOx concentration experimental setup

멘트 중량의 5%에 해당하는 TiO_2 분말을 1분간 혼합하였다. 그리고 1:2의 물시멘트비로 2분간 반죽하여 제작되었다(Choi et al., 2002). 시편은 넓이 100mm, 길이 200mm, 높이 10mm의 패널 형태로 성형되었으며, 7일간 수중 양생 후 40°C 의 오븐에서 24 시간 동안 건조되었다. 진공 펌프로 24 시간 동안 포화시켜 습윤 상태의 시편을 준비하였으며, 알루미늄 호일로 시편의 옆면을 감싸 표면을 통한 반응만 가능하도록 하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

Fig. 1의 NOx 농도 변화 측정 장치는 NOx 제거에 관한 광촉매 성능 측정 방법인 ISO 22971-1에 따라 구현되었다. NO 가스와 공기(zero air)를 혼합하여 초기 농도 1ppm을 맞추었으며, 파장 365nm인 UV 램프를 사용하여 $10\text{W}/\text{m}^2$ 의 세기로 빛을 가하였으며, Closed chamber의 상부는 붕규산 유리를 사용하여 UV-A가 모두 통과할 수 있도록 구성하였다(Fig. 2). 시편과 붕규산 유리 사이에 5mm의 간격을 두어 NO가 통과하도록 하였으며, 암막천으로 closed chamber와 UV 램프를 덮어 UV 램프 이외의 빛을 차단하였다. NO 및 NO₂의 농도 변화는 화학발광법 NOx 분석기인 T200(TELEDYNE)으로 실시간 측정하였으며, 실험은 실내 온도 $23\pm 1^\circ\text{C}$ 에서 2.0 L/min의 유속으로 진행되었다.

습도 변화 실험에서는 완전 건조된 시편을 대상으로, 유입되는 NO 혼합 기체의 습도에 따른 TiO_2 의 NO 제거율 변화를 측정하였다. Fig. 1의 세기병(gas washing bottle)을 통하여 주입되는 NO 가스의 습도 조절을 하였으며, 습도는 각 5, 15, 25, 35, 50, 65% 총 6 가지 경우로 실험이 시행되었다. 각 실험은 45 분씩 진행되었고, NOx 측정기를 통하여 1 초 간격으로 NO 농도를 측정

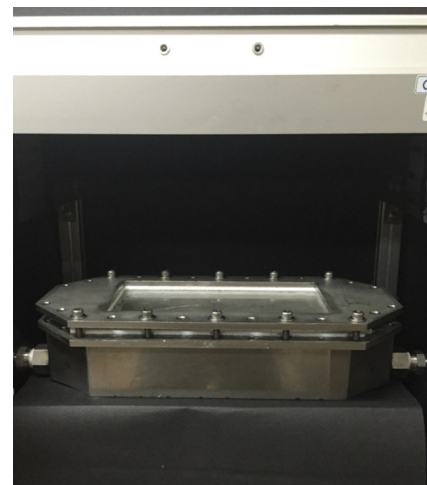


Fig. 2. Overall photo of the closed chamber for NOx removal test

하였다. 그리고 초기 15분을 제외한 안정적인 구간에서의 NO 제거율 평균을 각 습도에 해당하는 제거력으로 선정하였다.

포화도 변화 실험은 포화된 시편을 대상으로 증발에 의하여 변하는 포화도와 제거된 NO 농도를 동시에 관찰하며 진행하였다. ISO 22971-1의 기준에 따라 NO 가스는 습도 50%로 유입되었다. 유입되는 기체는 포화상태인 시편 표면의 노출된 공극을 통한 증발을 발생시킴으로, 이에 따라 변하는 시편의 무게를 1 시간 간격으로 측정하여 포화도를 산정하였다. NO 농도 변화는 1 초 간격으로 분석기로 기록되었다.

3. 결과 및 분석

3.1 습도에 따른 NO 제거율

Fig. 3은 습도 50%에서 TiO_2 으로 인한 NOx의 농도 변

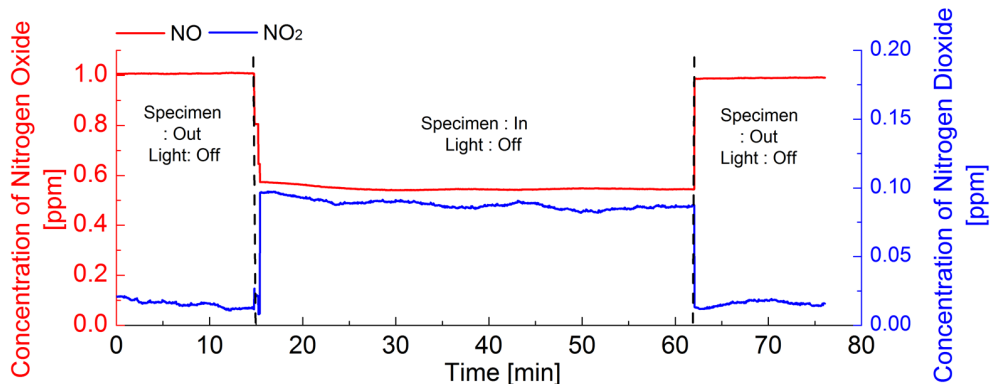


Fig. 3. Change in NO and NO₂ concentration at humidity 50%

Table 2. NO removal capacity of cement mortar mixed with TiO₂

NO removal ratio [%]	Humidity [%]	Thickness [mm]	Time [min]	References
40	50	N/A	300	Beeldens, 2006
34	50	50	40	Hüsken, 2009
24.73	50	8	180	Lee, 2012
27	50	50	300	Dylla et al., 2010
45	50	10	45	This study

화를 나타낸다. 초기 농도 1ppm에서 UV lamp가 켜진 후, NO 농도가 0.550ppm으로 감소하였고, 45%의 NO 제거율을 보였다. NO₂는 0.025ppm에서 0.098ppm으로 약 3.92배로 증가하였다. 이는 식 (1)-(4)에 따라 광촉매인 TiO₂가 빛 에너지에 의하여 활성화 되면서, NO가 감소하고 NO₂가 발생하였다. Table 2는 기존 연구의 제거된 NO 비율을 나타내며, 최소 24.73%에서 최대 40%의 값을 보인다. 즉, 본 연구에서 사용한 시편의 NO 제거율은 동일한 습도에서 시행된 기존 연구의 값과 큰 차이를 보이지 않았으며, 이에 따라 본 시편을 통한 실험의 결과는 실험의 경향을 보기에 적합하다.

습도를 5, 15, 25, 35, 50, 65%로 변화시켰을 때 나타나는 시편의 NO 제거율은 Fig. 4와 같다. 습도가 높아짐에 따라 NO 제거율이 점차 증가하여, 습도 25%에서 최대 NO 제거율 62.45%를 보였다. 습도 25% 이후에는 제거율이 점차 감소하여 습도 65%에서는 29.20%의 NO 제거율을 가졌다. 즉 25%까지는 습도가 증가할수록 효율이 좋아졌으나, 그 이후에는 습도에 비례하여 제거율이 감소하였다. 이는 유입되는 가스 내 물 분자에 의한 것으로, 습도 25% 이전에는 식 (2)와 (3)에 따라 물 분자로부터 생성되는 수산기 라디칼(OH[•])이 부족하여 습도가 증가할수록 수산기 라디칼이 늘어나 더 많은 양의 NO가 제거된다. 그러나 25% 이후에는 여분의 물 분자

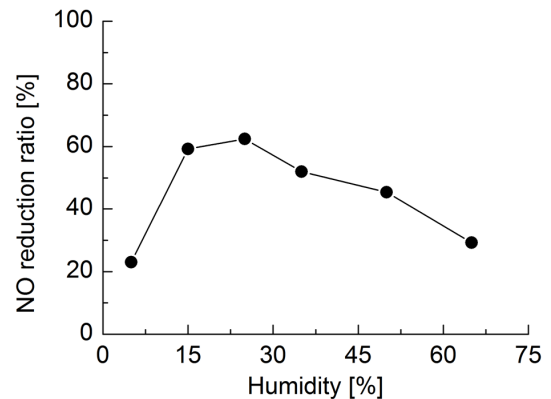


Fig. 4. Change in NO reduction ratio depending on humidity

가 NO와 시편 표면의 TiO₂가 접촉하는 것을 방해하므로 점차 시편의 효율이 떨어졌다(Dylla et al., 2010b).

3.2 포화도에 따른 NO 제거율

포화된 시편 내의 물은 공극에 존재한다는 가정하에, 식 (5)에 의하여 측정된 무게를 통하여 포화도를 계산하였다(Fig. 5).

$$= \frac{[g] - [g]}{[g]} \times 100[\%] \quad (5)$$

ISO 22971-1에 따라 습도 50%에서 진행된 포화도 변화 실험에서의 증발 양상은 변화도가 크게 두 구간으로 나타나는 이중선형(bilinear)을 보였으며, 이중 선형은 포화도 약 48.05%에서 Stage 1과 2로 나뉘어졌다(Fig. 5). 이와 같은 증발 양상은 일반적인 흙에서도 나타나는 현상으로 Stage 1에서는 공극을 통하여 연결된 물이 표면으로 증발하며, stage 2는 공극 내 물의 연결이 끊어지고 증기 확산(vapor diffusion)을 통하여 물이 기화되어 증발 속도가 감소하면서 나타난다(Yiotis et al., 2006; Lehmann and Or, 2009).

Fig. 6은 시편의 포화도와 NO 제거율의 상관관계를 보여 준다. 시편이 건조 상태일 때 보인 NO 제거량, 0.450 ppm을 해당 시편이 나타낼 수 있는 최대 NO 제거 성능(100%)으로 보았다. 유입되는 가스에 의하여 포화된 시편(포화도 100%)에서 증발이 발생하면서 NO 제거 능력이 점차적으로 회복 되었으며, 이러한 양상은 크게 3 구간(I, II, III)으로 나눌 수 있다.

구간 I과 II는 NO 제거율의 회복되는 경향에 따라 나뉘어 진다. 구간 I에는 포화도 99.02%에서 포화도 73.37%까지 증발이 일어나면서, NO 제거율이 점차적으로 회복되었다. 이는 공극 내 물이 증발하여 노출된 표면의

TiO₂가 활성화 되어, 더 많은 양의 NO가 제거되기 때문이다. 구간 II에는 NO 제거율이 감소한 뒤 다시 70.68%(A)까지 NO 제거율이 회복되었으며, 이는 노출되는 TiO₂로 인하여 NO 제거 성능이 증가되는 것과 동시에, 제거 반응에서 발생한 부산물이 노출된 시편의 표면에 흡착하여 TiO₂와 NO의 접촉을 방해하는 것과 증발로 인하여 closed chamber 내에 증가한 습도의 영향 등이 충돌하여 발생한 것으로 보인다(Hüsken et al., 2009).

구간 III는 구간 I과 II에 비하여 1시간 간격으로 측정된 실험값들이 조밀하게 나타났다. 이러한 양상은 Fig. 5의 stage 1과 stage 2로 나뉘어 졌던 포화도 48.05%를 기준으로 나타난다. 구간 III에서 증기 확산을 통하여 표면이 노출되므로 TiO₂의 노출 속도가 현저하게 떨어졌으며, 포화도가 48.05%에서 포화도 35.71%까지 감소할 때 NO 제거 성능의 25.82%(B)가 증가되었다. 결과적으로 NO 제거 성능의 총 96.50%(A+B)가 나타났다. 즉, 35.71%의 물이 공극에 남아 있으나 시편의 NO 제거 성능 대부분이 회복되었다.

본 연구에서는 공극이 시편 내에 균일하게 분포한다고 가정하였으며 증발은 시편의 표면으로부터 발생하므로, 이에 따라 10mm 높이의 시편에서 공극 내 남아 있는 35.71%의 물은 시편의 바닥으로부터 약 3.5mm 높이 이내에 존재한다(Fig. 7). 즉, 시편 높이 3.5mm 이내에 존재하는 TiO₂는 공극 내 물로 인하여 노출되지 않아, 시편의 총 NO 제거 성능에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 표면으로부터 멀어 질수록 NO 가스와 접촉이 어렵고 UV lamp로부터 빛 에너지가 닿지 않아 TiO₂의 활성이 저조하기 때문이다. 결과적으로, 본 연구의 시편에서 약 0.450ppm의 NO 제거율을 얻기 위하여 필요한 TiO₂를 포함한 시멘트 모르타르 시편의 높이는 6.5mm이다.

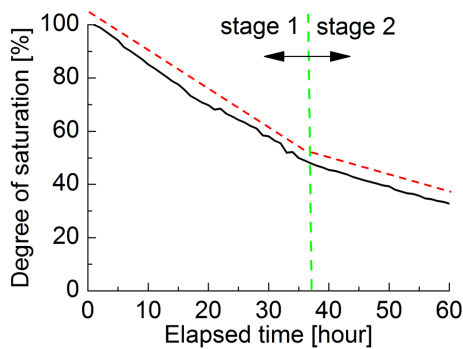


Fig. 5. Evaporation result of cement mortar

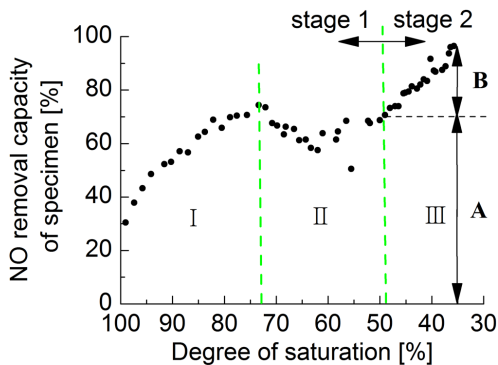


Fig. 6. NO removal capacity of cement mortar with TiO₂

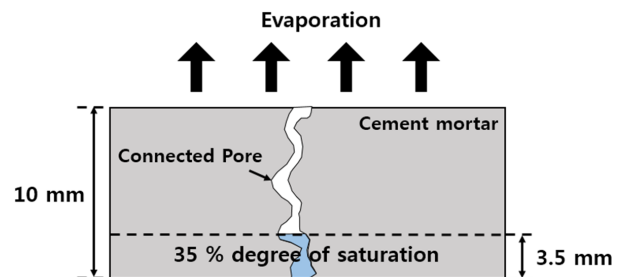


Fig. 7. Schematic drawing for correlation between degree of saturation and height of the specimen

4. 결론

본 연구에서는 습윤 상태인 도심의 도로 환경에서 실질적으로 나타나는 기능성 도로 포장재의 성능 양상을 알아보고자 하였으며, 이산화티타늄(TiO_2)이 첨가된 도로 포장재를 대상으로 습도 실험 및 증발에 따른 일산화질소(NO) 제거 성능을 관찰하였다. 이를 위해 치환배합으로 TiO_2 를 첨가하여 시멘트 모르타르 시편을 제작하였으며, 습도 실험 및 증발 실험과 동시에 NO 농도 변화를 측정하였다. 주된 실험 결과로부터 도출된 결론은 다음과 같다.

- (1) 유입되는 기체의 습도 25%에서 시편의 NO 제거율이 가장 좋았다. 이는 NO 제거 반응에서 수산화 라디칼(OH^\bullet)을 위한 물 분자가 요구되므로 습도와 비례하여 제거율이 좋아지나, 특정 습도 이상이 되어 과도한 물 분자가 TiO_2 의 작용을 방해하면서 제거율이 감소하는 것으로 보인다.
- (2) 건조 상태인 시편의 NO 제거율보다 습윤 상태의 시편이 낮은 제거율을 보인다. 또한 습윤 상태의 TiO_2 는 포화도에 반비례하는 NO 제거 능력을 보이며, 전체적인 NO 제거율의 회복 양상은 증발의 이중곡선 현상을 따른다.
- (3) 시편의 하부의 TiO_2 은 시편의 성능에 크게 기여하지 않는다. 이는 광촉매인 TiO_2 가 NO 가스 및 빛에너지에 노출되어 활성화되는데에 한계가 있기 때문이며, 완전 건조 상태가 아닌 시편(포화도 35%)에서 NO 제거 성능의 대부분(96%)이 회복되었다. 그리고 증발이 표면부터 일어나는 것을 고려하여 TiO_2 의 활성화 한계의 깊이를 유추할 수 있다.

본 연구 결과는 기존 TiO_2 평가 방법의 제한점을 보여주며, 도심지에서 실질적으로 발현되는 기능성 도로의 성능을 예측하고 평가 방법을 개선하는데 기여할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)한국이산화탄소포집 및 처리연구개발센터와 한국연구재단의 지원(NRF-2012-008929, No.2011-0030040)을 받아 수행된 연구임.

참고문헌 (References)

1. Ballari, M. M., Hunger, M., Hüsken, G., and Brouwers, H. J. H. (2010), "NOx Photocatalytic Degradation Employing Concrete Pavement Containing Titanium Dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.95, No.3, pp.245-254.
2. Beeldens, A. (2006), An Environmental Friendly Solution for Air Purification and Self-cleaning Effect: the Application of TiO_2 as Photocatalyst in Concrete. Proceedings of Transport Research Arena Europe-TRA, Göteborg, Sweden.
3. Chen, J. and Poon, C. S. (2009), "Photocatalytic Construction and Building Materials: from Fundamentals to Applications", *Building and Environment*, Vol.44, No.9, pp.1899-1906.
4. Choi, Y. J., Park, J., Lee, S., Heo, N., and Kim, W. (2002), "A Fundamental Study on the Properties of NOx Removal on Cement Mortar With TiO_2 Powder as Photocatalyst", *Architectural Institute of Korea*, Vol.18, No.8, pp.43-50 (in Korean).
5. Dylla, H., Hassan, M., Mohammad, L., Rupnow, T., and Wright, E. (2010a), "Evaluation of Environmental Effectiveness of Titanium Dioxide Photocatalyst Coating for Concrete Pavement", *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, No.2164, pp.46-51.
6. Dylla, H., Hassan, M. M., Schmitt, M., Rupnow, T., and Mohammad, L. N. (2010b), "Laboratory Investigation of the Effect of Mixed Nitrogen Dioxide and Nitrogen Oxide Gases on Titanium Dioxide Photocatalytic Efficiency in Concrete Pavements", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol.23, No.7, pp.1087-1093.
7. Environmental Protection Agency (EPA). (2010), Federal Register, Primary National Ambient Air Quality Standards for Nitrogen Dioxide; Final Rule, Vol.75, No.26, United States.
8. Hüsken, G., Hunger, M., and Brouwers, H. J. H. (2009), "Experimental Study of Photocatalytic Concrete Products for Air Purification", *Building and environment*, Vol.44, No.12, pp.2463-2474.
9. ISO (2007), Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) — Test Method for Air-Purification Performance of Semiconducting Photocatalytic Materials, Part 1: Removal of Nitric Oxide.
10. Jung, B., Kim, H., Park, J., Choi, Y., and Kim, W. (2001), "A Study on NOx Removal Capacity According to Admixture Replacement Ratio of Photocatalytic Interlocking Block", *Architectural Institute of Korea*, Vol.21, No.2, pp.403-406 (in Korean).
11. Kim, J. J., Smorodinsky, S., Lipsett, M., Singer, B. C., Hodgson, A. T., and Ostro, B. (2004), "Traffic-Related Air Pollution near Busy Roads: The East Bay Children's Respiratory Health Study", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol.170, No.5, pp.520-536.
12. Kim, Y. (2001), The Substance of the Photocatalysis. Daeyoung (In Korean).
13. Lee, B. Y. (2012), Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Early Age and Long Term Properties of Cementitious Materials, Ph.D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, United States.
14. Lehmann, P. and Or, D. (2009), "Evaporation and Capillary Coupling across Vertical Textural Contrasts in Porous Media", *Physical Review E*, Vol.80, No.4, pp.046318.
15. Lucas, S. S., Ferreira, V. M., and de Aguiar, J. B. (2013), "Incorporation of Titanium Dioxide Nanoparticles in Mortars—Influence

- of Microstructure in the Hardened State Properties and Photocatalytic Activity”, *Cement and Concrete Research*, Vol.43, pp.112-120.
16. Poon, C. S. and Cheung, E. (2007), “NO Removal Efficiency of Photocatalytic Paving Blocks Prepared with Recycled Materials”, *Construction and Building Materials*, Vol.21, No.8, pp.1746-1753.
17. Tao, Z., Hewings, G., and Kieran, D. (2010), “An Economic Analysis of Midwestern US Criteria Pollutant Emissions Trends from 1970 to 2000”, *Ecological Economics*, Vol.69, No.8, pp.1666-1674.
18. Yiotis, A. G., Tsimpanogiannis, I. N., Stubos, A. K., and Yortsos, Y. C. (2006), “Pore-network Study of the Characteristic Periods in the Drying of Porous Materials”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.297, No.2, pp.738-748.

Received : March 31st, 2016

Revised : April 25th, 2016

Accepted : May 23rd, 2016