

# 1액형 광촉매를 아스팔트 포장에 적용하기 위한 기초연구

## Fundamental Study on Applying an Integral TiO<sub>2</sub> Solution to Asphalt Pavement

박재영	Park, Jaeyoung	정회원 · 전북대학교 토목공학과 석사과정 (E-mail : 0709hjyp@naver.com)
김영	Kim, Young	정회원 · (주)비엔디네트웍스 대표이사 (E-mail : beam02@naver.com)
김혁중	Kim, Hyeok-Jung	정회원 · 금호석유화학 중앙연구소 선임연구원 (E-mail : ceasare@kkpc.com)
황용경	Hwang, Yong-Kyung	금호석유화학 중앙연구소 전임연구원 (E-mail : ykhwang12@kkpc.com)
이재준	Lee, Jaejun	정회원 · 전북대학교 토목공학과 방재연구소 부교수 · 교신저자 (E-mail : lee2012@jbnu.ac.kr)

### ABSTRACT

**PURPOSES :** This research was a fundamental study on the application of an integral TiO<sub>2</sub> solution to asphalt concrete pavement. The integral TiO<sub>2</sub> solution was produced in pilot production equipment; application of the integral TiO<sub>2</sub> solution to asphalt pavement was conducted to examine the pollution-reducing capability of photocatalytic compounds such as TiO<sub>2</sub>. The photocatalytic TiO<sub>2</sub> reacted with air pollutants, converting them into small amounts of relatively benign molecules.

**METHODS :** In this study, laboratory experiments were conducted using five various testing methods. Tensile strength ratio (TSR) and British pendulum test (BPT) were conducted in order to evaluate the properties of asphalt pavement subsequent to the integral TiO<sub>2</sub> solution coating. In addition, methylene blue testing, a measurement of nitrate on the coated pavement, and nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) reduction testing were conducted in order to evaluate photocatalytic reaction. Lastly, a UV-A lamp was used as a light source for photocatalytic reactions.

**RESULTS :** Test results indicated no change in the properties of asphalt pavement following the integral TiO<sub>2</sub> solution coating. In order to evaluate the performance of asphalt pavement as a function of TiO<sub>2</sub>, the moisture susceptibility and skid resistance were investigated. The moisture susceptibility and skid resistance satisfied their requirements related to pavement quality and safety specification. Furthermore, the effects of reduction of air pollution were significantly improved as determined via the methylene blue test and NO<sub>x</sub> reduction test. The TiO<sub>2</sub>-paved asphalt specimen exhibited approximately 43% reduction of NO<sub>x</sub>.

**CONCLUSIONS :** This study has suggested that applying TiO<sub>2</sub> rarely impacts asphalt pavement performance measures such as moisture susceptibility and skid resistance, and that its application may be a better means of reducing air pollution. Further studies, such as proper TiO<sub>2</sub> dosage rates and compatibility with various pavement types, are required to broaden and generalize its application.

### Keywords

NO<sub>x</sub>, integral TiO<sub>2</sub> solution, photocatalyst, photocatalytic pavement

Corresponding Author : Lee, Jaejun, Associate Professor  
Department of Civil Engineering, Chonbuk National University,  
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Chonbuk, 54896, Korea  
Tel : +82.63.270.2427 Fax : +82.63.270.2421  
E-mail : lee2012@jbnu.ac.kr

International Journal of Highway Engineering  
http://www.ksre.or.kr/  
ISSN 1738-7159 (print)  
ISSN 2287-3678 (Online)  
Received Jan. 03, 2017 Revised Jan. 25, 2017 Accepted Jan. 31, 2017

## 1. 서론

최근 들어 산업의 급속한 발전으로 인하여 인류의 생

활환경은 보다 편리하고 효율적으로 변화되고 있다. 그러나, 편리와 효율의 이면에는 환경오염이라는 심각한

부작용 또한 동반한다. 가정에서 배출되는 생활하수부터 공장의 산업폐수 및 배출가스 내의 벤젠, VOCs 등 범지구적인 오염은 인류의 삶의 질 향상과 동반하여 급속히 진행되고 있다.

국내에서는 2000년대 초반부터 대기정책 지원시스템(CAPSS, Clean Air Policy Support System)을 만들어 대분류 오염원부터 세부 분류 오염원까지 부문별 오염물질 배출량을 파악하고 있다. 오염원 중 질소산화물(NOx)은 오존(O<sub>3</sub>)을 생성하며, 대기 중에서 2차 반응을 일으켜 미세먼지 농도를 높이는 오염물질이다. Fig. 1은 2010년 기준, 부문별 질소산화물(NOx) 배출량을 나타낸다. 총 배출량(29만 2,771톤) 중 가장 많은 비율을 차지하는 분야는 이동오염원(69.4%, 20만 3,336톤)으로, 발전·제조업 등 점 오염원과 상업·주거시설과 같은 면 오염원보다 훨씬 큰 비중을 차지하였다(Ministry of Environment, 2014).

질소산화물(NOx)은 호흡기계의 병을 일으키는 물론, 광화학 스모그와 산성비의 원인이 되는 가스 성분으로 잘 알려져 있다. NO<sub>2</sub>가 대기중에 50ppm 정도 존재할 때 생명체의 죽음을 초래하며, 0.05-0.2ppm의 낮은 농도에서도 호흡기 장애를 일으킬 수 있다(Hong et al., 2013).

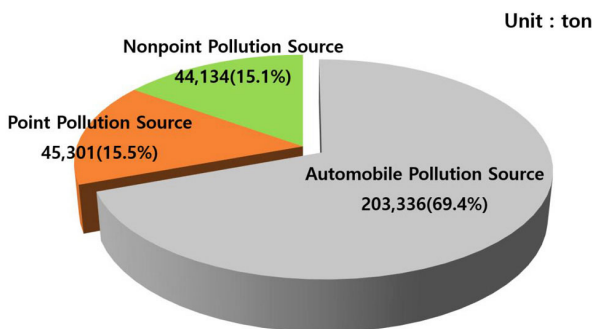


Fig. 1 Contribution Rate of Nitrogen Oxide (Ministry of Environment, 2014)

이동오염원에 의해 배출 비율이 가장 높은 질소산화물(NOx)을 효과적으로 저감하기 위한 방법은 차량 하부로 배출되는 배기가스와 가장 근접하게 위치해 있는 포장체 표층부에 광촉매를 적용하여 오염물 발생량을 줄이는 방법을 들 수 있으며, 본 연구에서는 1억형 광촉매를 아스팔트 포장체 표층부에 적용하였을 때 포장체의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 미끄럼저항성, 수분저항성을 평가하였으며 광촉매의 오염물 분해 특성에 미치는 영향을 평가하기 위한 메틸렌블루 시험, NOx 제거시험 및 질산염 측정실험을 실시하였다.

## 2. 문헌조사

건설 및 건축 산업 분야는 광촉매 제품 적용의 중요한 시장으로 떠올랐다. 광촉매는 건물 외벽의 유지비용을 절감하고, 특히 인구밀도가 높은 도심지에서 환경오염을 줄이기 위해 적용되어질 수 있다. 이러한 광촉매의 여러 가지 기능은 오염물질의 광촉매 산화에 의하여 촉진되어진다. 본 연구에서는 광촉매 반응과 셀프 클리닝 효과를 촉진하는 특성을 갖는 포장체를 생산하기 위한 연구를 진행하였다. 광촉매를 적용한 포장체는 빗물과의 결합이나 여러 유기물의 흡착으로 발생하는 사고를 피하도록 미끄러지지 않는 포장체를 생산할 수 있다. 본 실험에서는 광촉매를 고정하기 위하여 표면에 수계 광촉매 용액을 분사하는 방법과 아스팔트 혼합물에 치환하여 적용하는 방법이 고려되었다. 실험 결과, 수계 광촉매 용액의 pH 농도는 역청재료의 물리적 성질에 영향을 미쳤다. 산성 수용액은 아스팔트의 성능을 감소시켰다. 반면에, 알칼리 용액은 역청제의 성능을 유지하면서 입자의 응집을 최소화하여 안정적인 콜로이드 분산을 띠었다. 실제로, pH 8에서 분산 입자간의 정전반발력이 판데르발스 인력보다 강해졌으며 평균 응집 크기가 pH 5.5때의 분산보다 낮았다. TiO<sub>2</sub>의 적용방법에 따른 광촉매 반응을 메틸렌블루 시험을 통하여 측정할 결과, TiO<sub>2</sub>를 첨가제로서 치환배합한 경우 아스팔트 바인더의 6% 중량부를 치환하였을 때 45%의 최고 효율을 보였으며, 수계 광촉매 용액을 코팅하였을 경우 10g/L 혼입 시 60%의 효율로 향상되었다. 이런 의미에서, 치환적용과는 달리 분사적용은 광촉매 반응을 향상시키고 포장체의 구조를 변화하지 않으며 적용 비용을 상당히 절감할 수 있다는 점에서 큰 이점이 있다(J.O. Carneiro et al., 2013).

대기오염물질을 제거하기 위하여 치환배합 및 표면침투에 따른 광촉매 콘크리트의 NOx 제거 효율을 평가하였다. 치환배합은 많은 양의 TiO<sub>2</sub> 소재를 사용하고 있으나 콘크리트 표면에 존재하는 TiO<sub>2</sub> 소재가 광촉매 반응을 하여 NOx를 흡착/제거하는 것으로 내부 TiO<sub>2</sub> 소재는 배기가스 및 광원과 접촉하지 못하여 효율성이 떨어지는 단점이 존재한다. TiO<sub>2</sub> 소재와 실리케이트계 표면침투제를 혼합하여 굳은 콘크리트 표면에 살포한 경우 치환배합과 비교하여 TiO<sub>2</sub> 소재를 최대 1/10정도 적용한 반면 2배 이상의 NOx 제거효율을 확보하였다(Kim et al., 2014).

TiO<sub>2</sub>와 같은 광반응 혼합물은 자외선 빛과 반응하여 대기 중의 NOx나 VOC같은 유기물 및 무기물을 가두

거나 저감시켜 제거할 수 있다. 현재 이러한 연구와 적용은 콘크리트 포장체의 표면에 국한되어 있으며, 콘크리트 포장체는 미국 도로망의 6%만을 차지한다. 나머지 94%의 도로망은 HMA(Hot-mix asphalt)로 포장되어 있다. 본 연구과제는 이동오염원을 산화시키는 광촉매 아스팔트 포장체의 개발을 위한  $TiO_2$ 의 아스팔트 표층 적용에 대한 가능성을 검토하였다. 연구 결과, 야외에서의 질소산화물( $NO_x$ ) 농도의 측정은 풍속, 통과차량 종류, 습도 및 온도와 같은 외부 인자들에 영향을 받아 결과에 다양성을 보였다. 야외에 적용된 광촉매 포장체의 질소산화물( $NO_x$ ) 저감 능력을 결정하기 위하여 광촉매 적용 전·후의 포장체에서 열흘간의 데이터를 측정하였다. 아스팔트 포장체의 표면에  $TiO_2$ 를 코팅한 후 질소산화물( $NO_x$ ) 농도의 저감능력을 확인할 수 있었으며, 이러한 점은  $TiO_2$ 가 대기 중의 질소산화물( $NO_x$ )을 줄이는 중요한 역할을 수행하는 것으로 보여진다(Marwa Hassan et al., 2012).

본 연구에서는 아스팔트 포장에 적용되는 포그실 및 오염물 저감 재료로서  $TiO_2$ 가 혼입된 수계 에폭시 레진의 적용가능성을 검토하였다. 본 연구에 사용된  $TiO_2$ 는 Degussa P25이며, 이는 아나타제와 루틸계 결정이 혼합된 형태로 높은 비표면적을 통하여 효과적인 광반응을 보인다. 본 연구에서는 광촉매 성능, 접착 전단강도, 미끄럼저항 및 포장체의 거칠기 측정을 통한  $TiO_2$ 가 혼입된 에폭시 레진의 적용성을 검토하였다. 실험 결과,  $TiO_2$ 의 혼입량이 3~15%로 증가하였을 때 NO의 저감률은 80~86.6%로 증가하였다. 이는 이동 오염원으로부터 발생하는 NO 저감에 매우 효과적임을 나타내며,  $TiO_2$ 의 혼입량이 증가할수록 수계 에폭시 레진의 접착 특성은 향상되었다. 그러나 포장체 표면의 거칠기에는 부정적인 영향을 미쳤다(Hu, Chichun. et al., 2016).

### 3. 1액형 광촉매

#### 3.1. $TiO_2$ 광촉매

$TiO_2$ 는 지구 지질구조에서 4번째로 찾기 쉬운 물질로, 강력한 산화력을 가지고 있다. 가장 대표적인 형태는 루틸계이며 아나타제와 브루카이트 형태가 있다. 브루카이트계  $TiO_2$ 는 활용도가 가장 낮으며, 루틸계  $TiO_2$ 는 광반응에 적합하지 않다. 그 이유는 자체의 강력한 열역학적 안정성 때문이다. 반면에 아나타제  $TiO_2$ 는 강한 광화학적 반응과 수용액 중에서 안정성이 좋아 가장 많이 연구되어진다(Venturini, Loretta. et al., 2009).

$TiO_2$ 는 388nm 파장의 자외선과 반응하였을 때 전자들은 가전자대에서 전자대로 이동하여 전자( $e^-$ )와 정공( $h^+$ )이 형성된다. 이는 공기중의 물, 산소와 결합하여 수산화 라디칼( $OH\cdot$ )과 슈퍼 옥사이드 이온( $O_2^-$ )을 생성한다. 수산화 라디칼은 강력한 산화·환원 전위를 가지고 있어  $NO_x$ ,  $SO_x$ , VOCs 및 각종 악취 정화에 탁월하다(Hong et al., 2013).

#### 3.2. 1액형 광촉매의 고정화 메커니즘

본 연구에서 사용된 1액형 광촉매는 실리케이트,  $TiO_2$  및 계면활성제가 첨가된 액상형 광촉매로, 광촉매 1액형 생산 기술(특허 제 10-1487758호 ‘1액형 광촉매 코팅 및 조성물 및 그 제조방법’)을 기반으로 하여 생산된 Pilot 제품이며, 액상형 촉매의 코팅 메커니즘을 Fig. 2에 나타내었다.

계면활성제가 처리된 1액형 광촉매 용액은 물체의 표면에 도포되었을 때 개시제인 물에 의해 용매의 농도가 변화되어 전기적 안정화 영역에서 벗어나면서 초기 액상화 형태가 구조체 표층부에 분포되어 겔화 반응이 시작된다. 광촉매를 둘러싼 계면활성제는 투입된 물과 함께 자연스럽게 증발하며,  $TiO_2$ 는 실리케이트의 상부에 떠있는 상태에서 겔화와 함께 고정된다.

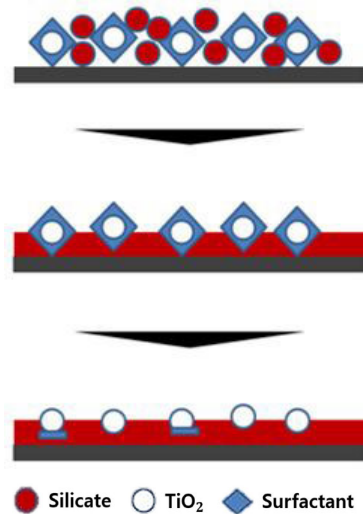


Fig. 2 Coating Mechanism of  $TiO_2$

일반적으로 광촉매의 반응성은 오염물질과의 접촉면적과 밀접한 관련을 보이며, 상부에 밀집되어 고정된  $TiO_2$ 는 광활성을 통한 오염물질 제거를 위한 최대 비표면적을 확보할 수 있다. 1액형 광촉매의 장점은 바인더와 촉매제를 한번에 도포함으로써 시공의 편리를 도모하고, 바인더를 도포하고 그 위에 촉매제를 도포하는 이

전 방식과 달리 시공과정을 생략하여 경제적인 측면에서도 효과적이다.

### 3.3. 1액형 광촉매의 물리적 특성

본 연구에서 사용된 1액형 광촉매 시료(BND-P1, BND-P2)를 제조하기 위하여 원료로 사용된 TiO<sub>2</sub> 분말은 각각 Degussa P25, P90 2가지 종류이다. 위의 TiO<sub>2</sub> 분말은 현재 상용화되어 시장에 유통되는 고성능 광촉매이며, 나노입자로 구성된 TiO<sub>2</sub> 원료와 1액형 광촉매의 특성을 파악하기 위한 BET 분석(가스흡착법)을 실시하였다. 1액형 광촉매는 액상형으로, BET 분석을 위하여 100℃에 24시간 건조하여 고체화된 시료를 막자사발을 이용하여 분쇄한 후 측정을 진행하였다.

BET 분석은 시료에 가스를 흡착시켜 BET equation, 흡·탈착 곡선 및 BJH 곡선을 통한 시료의 비표면적, 기공 체적 및 기공 크기분포를 확인할 수 있는 분석법이다. 본 연구에서 1액형 광촉매를 제조하기 위하여 사용된 TiO<sub>2</sub> 분말(P25, P90)과 제조된 1액형 광촉매(BND-P1, BND-P2)의 BET 분석을 통한 결과 수치를 Table 1에 나타내었으며 BJH 곡선 및 흡·탈착곡선을 Table 2, Table 3에 나타내었다. BJH 곡선은 시료 입자의 기공 크기 분포를 한눈에 확인할 수 있으며, 흡·탈착 곡선은 0.0~1.0의 상대압력에서 시료와 시험가스와의 흡착 경향을 파악할 수 있다.

Table 1의 BET 분석결과에 나타난 바와 같이, P90은 P25보다 훨씬 큰 비표면적을 가지고 있다. 이론적으로 광촉매의 비표면적은 광반응과 밀접한 관련이 있다. 이는 P25가 P90보다 분말상태에서 우수한 성능을 보임을 의미한다. 또한 1액형 광촉매의 경우 첨가된 TiO<sub>2</sub> 원료보다 월등히 높은 비표면적을 가지고 있는데, 이는 혼합물 내에 포함된 실리케이트의 큰 분말도가 반영된 것으로 판단된다. 평균 기공크기는 1액형 물질로 제조하였을 때 크게 감소하는 것으로 보이며 BJH 곡선을 통한 시료의 기공크기 분포 경향을 통한 분석을 진행하였다.

Table 1. Analysis Result of BET

	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (nm)
BND-P1	103	0.255	6.33
BND-P2	114	0.279	6.36
P25	27.1	0.227	37.9
P90	64.6	0.625	34.3

Table 2에 나타난 BJH 곡선을 통하여 기공크기의 분포를 확인한 결과, P25, P90은 기공 크기의 분포가 넓게 분포되어 불균일한 형태를 보였으며 BND-P1, BND-P2의 경우 약 6nm의 균일한 기공 특성을 나타내었다. Table 3의 흡·탈착 곡선에서 보이는 흡착과 탈착에서의 히스테리시스는 5-10nm 크기의 균일한 기공을 갖는 물질에서 주로 발생하며, 이는 시료가 터널 흡착구조를 갖는 것을 의미한다.

Table 2. BJH Plot of Photocatalysts

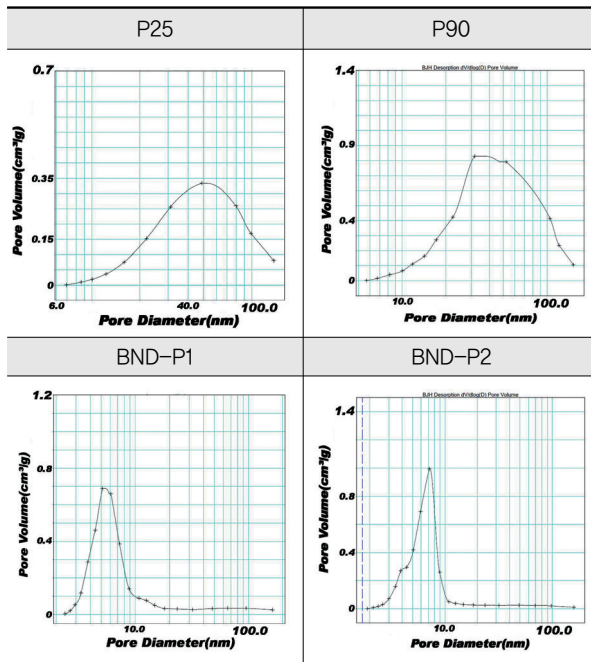


Table 3. Adsorption/Desorption Plot of Photocatalysts

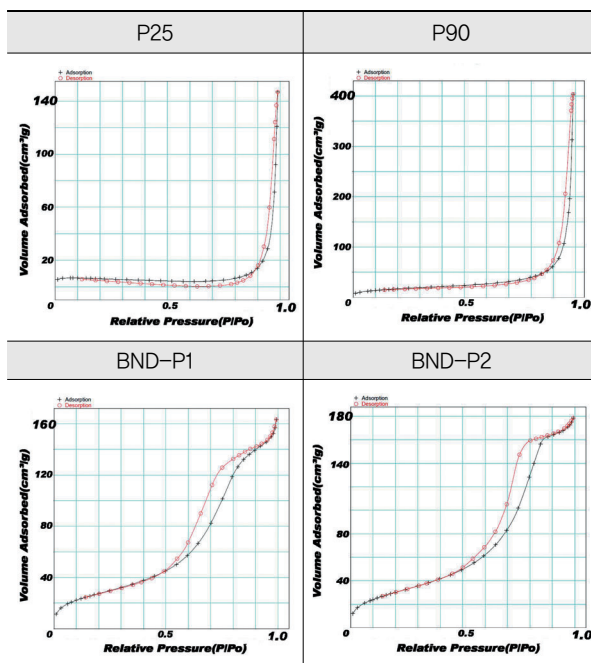


Table 3의 흡·탈착 곡선 그래프로 볼 때, P25, P90은 저압에서는 흡착이 거의 일어나지 않다가 1.0의 상대압력에서 급격하게 흡착이 발생하는 경향을 보인다. 반면에, BND-P1, BND-P2의 경우에는 낮은 상대압력에서부터 흡착이 서서히 진행되는 경향을 보인다. 이러한 흡·탈착 곡선형태에 따라서 기공을 분류하였을 때, 분말형 원료는 Non-porous and Weak adsorption 기공 특성을 보이며, 1액형 광촉매는 Mesoporous 기공 특성을 보인다고 할 수 있다.

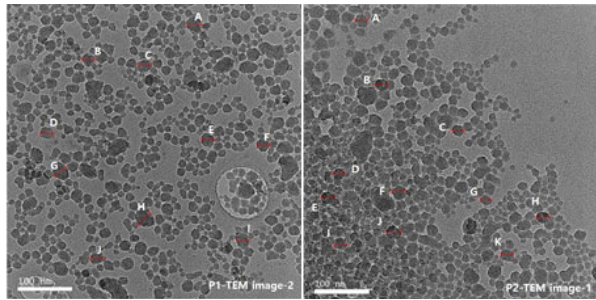


Fig. 3 Bright Field Image of Integral TiO<sub>2</sub> Solutions

Fig. 3은 1액형 광촉매의 전자투과현미경(TEM) 명시야상 영상분석 결과이다. 전자투과현미경(TEM)은 시료에 전자선을 투과하여 명암대비 이미지를 얻는 것으로 미세 구조형태를 관찰할 수 있다. 전자투과현미경(TEM)은 구조형태 관찰뿐만 아니라 결정구조 분석을 위한 전자회절 분석, 화학성분 분석을 위한 에너지 분산 분광법을 수행할 수 있다. 그 중 명시야상은 나노미터 길이 단위에서 시료의 실상 구조형태 정보를 보여준다(Jeong, 2009). 1액형 광촉매는 도포 대상 구조체와 액상 시료와의 결합이 원활하게 이루어졌을 때 여러 가지 환경조건에서 내구성을 확보할 것으로 판단되며 실리케이트와 TiO<sub>2</sub> 분말이 고르게 분산되었을 때 도포공간 전체에서 고른 광분해 성능을 발휘할 것이다. 따라서 본 연구에서는 전자투과현미경(TEM)의 명시야상 분석을 통하여 바인더 역할을 하는 실리케이트와 TiO<sub>2</sub> 분말의 이미지를 촬영하여 분석을 진행하였다. 분석 결과 Fig. 3에서 보이는 바와 같이 실리케이트 입자와 TiO<sub>2</sub> 분말이 고르게 분산되어 구조체 안착에 긍정적인 반응을 보일 것으로 판단된다.

이론적으로 광촉매의 비표면적은 광반응과 밀접한 관련이 있다. 그러나, TiO<sub>2</sub>와 실리케이트의 혼합 시 실리케이트 바인더가 TiO<sub>2</sub>의 표면을 둘러싸게 되어 활성도 메인에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 이에 대한 영향을 평가하기 위하여 입자 크기가 다른 두 종류(P25, P90)의 TiO<sub>2</sub> 분말을 사용하여 1액형 광촉매를 제조하였다.

## 4. 실험방법

1액형 광촉매를 이용하여 도로 공간의 NO<sub>x</sub>를 제거하기 위한 기초연구는 1액형 광촉매를 도포하였을 때의 아스팔트 포장에 미치는 영향과 광촉매의 광분해 특성을 알아보기 위한 실험을 수행하였다.

### 4.1. 수분저항성 실험(TSR)

본 연구에서는, 1액형 광촉매의 도포가 아스팔트 혼합물의 수분저항성에 미치는 영향을 판단하기 위하여 KS F 2398에 규정된 아스팔트 혼합물의 수분저항성 실험방법에 의하여 실험을 다음과 같이 실시하였다.

마살 다짐기로 제작된 공극률 7±0.5%가 되는 아스팔트 공시체 단면에 1액형 광촉매가 처리된 공시체와 그렇지 않은 공시체로 분류하고, 건조 상태에서 간접인장강도 값과 수분처리 후 간접인장강도 값을 측정하여 두 값 사이의 비를 통하여 수분민감도(TSR)를 평가하였다.

### 4.2. 미끄럼저항성 실험(BPT)

도로 노면의 미끄럼저항성은 차량 주행 시 운전자의 안전과 관련이 되는 포장체의 중요한 특성 중 하나이다. 자동차의 성능이 개선되고 운전자의 연령이 상대적으로 낮아짐으로써 고속주행을 하거나 급제동을 하는 운전행태가 증가함에 따라 포장의 미끄럼저항성의 중요성이 더욱 증가하게 되었다(Kim et al., 2011) 본 연구에서는, 1액형 광촉매가 아스팔트 포장체에 적용되었을 때 미끄럼저항성의 변화를 평가하기 위하여 1액형 광촉매가 처리된 공시체와 그렇지 않은 공시체로 분류하여 KS F 2375에 규정된 노면의 미끄럼저항성 실험방법에 의하여 실험을 수행하였다.

미끄럼저항성 실험(BPT)은 진자원리를 이용하여 제작된 공시체 또는 도로 표면과 진자에 부착된 고무 슬라이더 사이의 마찰저항을 측정하는 실험이며, 300mm×300mm 크기의 휠트래킹 실험용 아스팔트 공시체를 사용하였고, 고무 슬라이더와 시편과의 접지면적이 124mm에서 127mm가 되도록 높이를 조정한 후 공시체 표면에 물을 적신 후 일정한 깊이 측정될 때까지 진자를 움직여 BPN 지수로 사용하였다. 미끄럼저항 시험에 이용된 시편은 국내에서 가장 많이 사용되는 아스팔트 혼합물(WC-3) 기준에 만족하는 입도를 가진 다짐 아스팔트 혼합물로 제작하였다. Fig. 4는 미끄럼저항 실험기이며, Fig. 5는 실험에 사용된 아스팔트 공시체를 보여준다.



Fig. 4 British Pendulum Tester

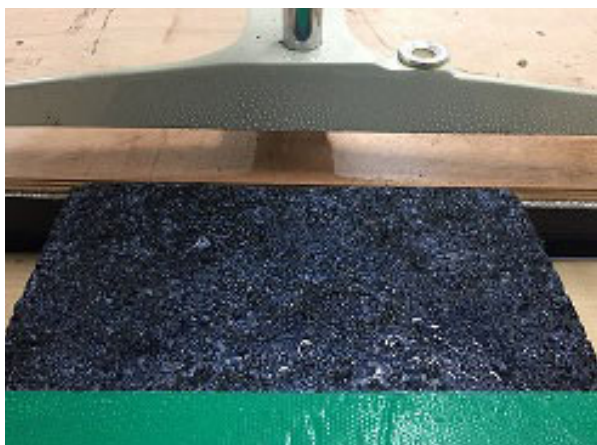


Fig. 5 Asphalt Specimen for British Pendulum Test

### 4.3. 메틸렌블루(Methylene Blue) 실험

메틸렌블루는 광학현미경으로 세포 핵을 관찰할 때 염색약으로 주로 쓰이는 것 이외에 산화·환원 반응의 지시약으로 사용된다. 기본적으로 메틸렌블루 수용액인 파란색을 띠고 있으나 환원반응이 일어나면 투명해진다. 환원반응에서 Leucomethylene Blue로 변환되기 때문이다. 메틸렌블루 분해법에 의한 표면 광촉매 활성 실험에서는 인공 자외선을 조사하여 물체 표면에 도포된 광촉매의 광촉매 활성을 실험할 수 있다. 본 실험은 JIS R 1703-2에 규정된 Fine Ceramics - Test Method for Self-Cleaning Performance of Photocatalyst Materials - Part 2: Decomposition of wet Methylene Blue의 절차에 의하여 실험을 진행하였다.

메틸렌블루 용액을 다른 첨가제 없이 증류수를 사용하여 2mg/L의 농도로 제조하였으며, 1액형 광촉매가 도포된 50mm×50mm 크기의 아스팔트 시편이 들어 있는 실험셀 안에 투입한 후 어둡게 한다. 아스팔트 시편은 다공성 물질로 흡착력이 강하여 광촉매

반응의 유무에 상관없이 수용액의 농도를 열게 한다. 따라서, 같은 조건의 실험셀을 1.5mV/cm<sup>2</sup> 강도의 UV-A 램프가 조사되는 것과 그렇지 않은 것으로 분류하여 180분간 실험을 진행하였으며, 시간에 따른 흡광도 변화를 Fig. 6의 분광광도계를 이용하여 664 ± 5nm의 파장(λ)으로 측정하였다. 180분 동안 측정된 흡광도 변화를 통하여 메틸렌블루 수용액의 평균 분해속도를 도출하였다.



Fig. 6 Spectrophotometer

### 4.4. NOx 제거 실험

광촉매에 일정 이상의 빛 에너지가 가해지면 전자는 Valance Band에서 Conduction Band로 이동하여 전자와 정공이 생성되고, 이는 산화·환원반응을 촉진시켜 접촉면의 오염물을 제거하는 특성을 보인다. 활성화된 TiO<sub>2</sub>는 공기 중의 산소 및 물과 반응하여 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 및 VOCs 등을 분해하는데 용이하다. 본 연구에서는 1액형 광촉매가 도포된 아스팔트 공시체가 광조사를 통한 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 분해 성능을 광반응 후에 공시체 표면의 질산염 농도의 측정을 통해 광반응 정도를 파악하는 간접적인 실험방법과 KS I ISO 12219-2에 규정된 자동차 내장부품 및 소재의 휘발성 유기화합물 방출량 측정을 위한 스크리닝 방법 - 백(bag)실험법을 응용한 직접적인 실험 방법을 통하여 NO<sub>x</sub> 제거성능을 평가하였다.

#### 4.4.1. 질산염 측정 실험

광촉매는 빛과 반응하여 NO<sub>x</sub>를 분해시킬 때 산화반응으로 인한 부산물로 생성된 질산염은 광촉매의 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 저감 능력을 확인할 수 있는 간접적인 증거가 될 수 있다. 질산염은 물에 잘 녹는 수용성 물질로서 반응과정에서 생성되어 공시체 표면에 흡착된 질산

염을 증류수에 용해시켜 농도를 측정하는 방법은 광촉매의 오염물질 분해 능력을 간접적으로 평가하는 지표가 될 수 있다.

본 연구에서는, 직경 100mm, 높이 20mm의 원형 아스팔트 공시체 단면에 1액형 광촉매를 도포하여 사용하였으며, 준비된 공시체를 6L 부피의 아크릴 박스로 제작된 실험셀 안에 투입하고 광원의 투과율을 고려하여 석영유리로 밀폐하였다. 본 실험의 모식도는 Fig. 7과 같다. 밀폐가 완료된 실험셀을 신속하게 어둡게 하고, 30ppm의 NO 가스를 0.1L/min의 속도로 2분간 투입시켰다. 실험가스의 투입이 완료된 실험셀은 암조건에서 1시간동안 정치하여 안정화시킨 후, 정해진 시간동안 자외선 광원을 조사하였다. 광조사가 완료된 공시체는 30mL의 증류수에 5분간 담궈 질산염을 용해시킨다. 추출한 질산염은 Fig. 6의 분광광도계와 Cadmium Reduction 방법을 이용한 질산염 측정 키트를 이용하여 농도를 측정하였다.

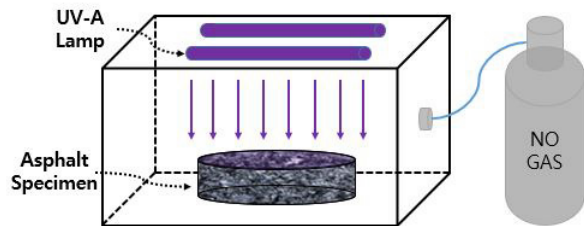


Fig. 7 Schematic Diagram for Nitrate Test

#### 4.4.2. NOx 제거 실험

NOx 제거 성능을 평가하기 위한 실험에서 사용된 시편은 10cm×10cm×5cm 크기의 아스팔트 공시체에 광촉매 분사 유·무로 구분하였다. 제작된 공시체는 증류수로 씻어 온도 20℃, 습도 0%의 어두운 챔버에 24시간 이상 건조하여 실험 전까지 암조건 상태로 보관하였다. 실험에 사용되는 가스는 농도 20ppm의 NO 가스와 N<sub>2</sub> 가스를 사용하였으며, 10L의 bag 안에 8L의 N<sub>2</sub> 가스와 300mL의 NO 가스를 넣어 실험가스로 사용하였다.

실험가스는 시편이 들어있는 bag 안에 주입하고 NOx Analyzer를 이용하여 초기 농도를 확인한 후에 Fig. 8에 나타낸 UV-A 광원이 설치된 챔버 안에 넣고 외부 광원은 차단하여 bag 내부의 질소산화물(NOx) 농도의 변화를 측정한다. 질소산화물(NOx) 저감율 산정은 다음 공식을 따르며, 1,200초 동안 측정을 진행하였다.

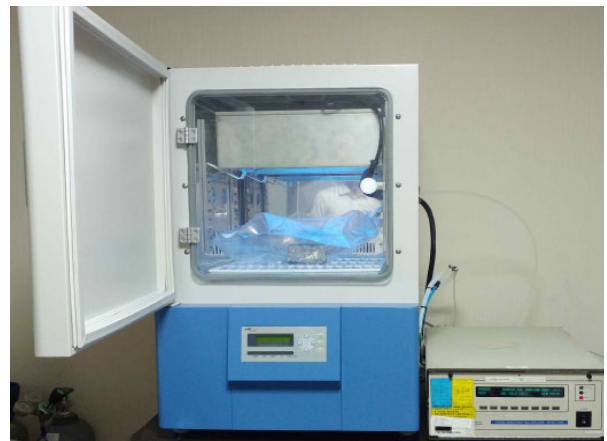


Fig. 8 Test Chamber for NOx Reduction

$$NO_x \text{ Reduction}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

여기에서, C<sub>0</sub> = 초기 NOx 농도(ppb)

C = 시간별 NOx 농도(ppb)

## 5. 실험결과

### 5.1. 수분저항성

NOx를 제거하기 위한 1액형 광촉매의 적용이 아스팔트 포장체의 공용성에 부정적인 영향을 미친다면 적용에 어려움이 있을 것으로 판단된다. 따라서, 1액형 광촉매의 도로 적용 가능성을 평가하기 위한 기초단계로서 아스팔트 포장의 결합력 저하와 밀접한 관련이 있는 수분저항성 실험을 실시하였다. 1액형 광촉매가 아스팔트 포장체의 수분저항성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 마샬다짐기로 제작된 공시체를 1액형 광촉매 분사 시편과 미분사 시편으로 나누어 60℃에서 24시간, 25℃에서 2시간 수침시킨 시편과 건조상태 시편의 간접인장강도를 측정하여 수분저항성을 측정하였다. Fig. 9는 1액형 광촉매 적용 전·후의 인장강도비를 나타낸다. 1액형 광촉매의 도포 전에는 0.79, 도포 후에는 BND-P1,

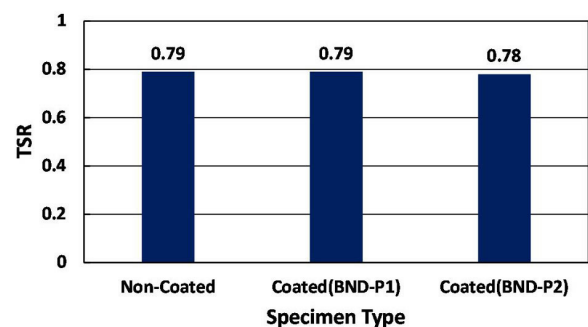


Fig. 9 Tensile Strength Ratio to the Specimen Types

BND-P2가 각각 0.79, 0.78의 인장강도비를 나타내었다. 실험 결과, BND-P2의 TSR 수치가 미분사 시편과 비교하여 0.01 가량 낮은 수치를 나타내었지만, 아스팔트 혼합물에서 골재의 불균질성에 따른 성능편차를 고려하였을 때 1액형 광촉매가 아스팔트 포장체의 수분민감성에 미치는 영향은 미비한 것으로 판단된다.

## 5.2. 미끄럼저항성

아스팔트 포장체 상부에 1액형 광촉매를 도포할 경우, 포장체 상부는 코팅이 되어 노면의 미끄럼저항성에 변화가 있을 것으로 예상되며, 주행차량의 안전성을 확인하고자 미끄럼저항 시험기(British Pendulum Test)를 이용하여 노면의 미끄럼저항 실험을 수행하였다.

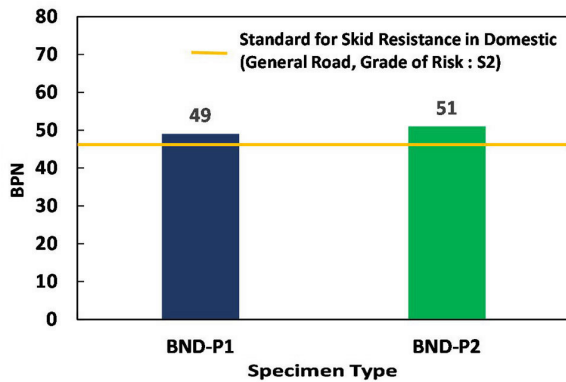


Fig. 10 British Pendulum Number to the Specimen Types

Fig. 10의 결과로 보아, 1액형 광촉매가 도포된 아스팔트 시편은 BND-P1, BND-P2의 분사 조건에 따라서 각각 49, 51의 BPN 수치를 갖는 것으로 나타났다. Kim 등(2011)의 아스팔트 포장 노면 미끄럼 저항성 평가 자료의 최소 마찰계수 기준표(도로안전시설 설치 및 관리지침)에 따르면 평균조건으로 규정된 직선 또는 곡선 반경이 큰 주요간선도로 또는 자동차 전용도로, 상업용 자동차 교통량이 250/대/차로/일 이상인 일반도로에서 최소 요구 마찰계수(위험도 2)는 47 BPN으로, 평균 조건의 아스팔트 도로에서 1액형 광촉매가 분사되어도 일정 이상의 미끄럼저항성을 확보할 수 있을 것으로 보인다.

## 5.3. 분해활성도

1액형 광촉매의 분해활성도를 평가하기 위하여 JIS R 1703-2에 규정된 광촉매 성능평가 실험(메틸렌블루 분해활성지수)을 실시한 결과를 Table 4에 나타내었다. 본 실험은 실험셀에 투입된 메틸렌블루 수용액의 시간-흡

광도 곡선이 평행할 때 실험을 진행하는 것이 원칙이나, 아스팔트 혼합물의 강한 흡착력을 고려하여 전처리 없이 암조건과 명조건에서의 결과 차이를 분해활성지수로 사용하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이, BND-P1과 BND-P2는 각각 7.4nmol/L·min, 6.2nmol/L·min의 분해활성도를 가지는 것을 알 수 있었다.

Table 4. The Result of Methylene Blue Test

	Decomposition speed (nmol/L·min)		Result (1)-(2)
	Lighted condition (1)	Unlighted condition (2)	
BND-P1	19.9	12.5	7.4
BND-P2	14.6	8.4	6.2

분해활성지수는 광촉매 입자의 표면적, 입자크기 등과 높은 연관성이 있다. 입자크기가 작은 BND-P2의 경우, 1액형 용매상의 콜로이달 상태를 유지하는 것에 있어서는 BND-P1보다 유리하고 분말상태에서 더욱 큰 비표면적을 확보할 수 있지만, 입자 크기의 제한적 영향으로 반응 활성 도메인이 작아 광활성 효율에 영향을 주는 것으로 추론된다.

## 5.4. NOx 제거

### 5.4.1. 질산염 측정 실험

질산염은 활성화된 광촉매 입자가 NOx 가스와 접촉할 때 발생하는 부산물이다. Marwa Hassan 등(2013)은 광촉매 반응에 의한 NOx 제거의 증거로, 광촉매가 적용된 포장체와 적용되지 않은 포장체의 표면에 흡착된 질산염을 추출하였으며, 포장체 표면에 흡착된 질산염을 용해시키기 위해 증류수를 사용하였다.

본 실험의 결과는 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서와 같이 동일 조건에서 1액형 광촉매가 도포된 시편에서는 광조사 시간이 증가함에 따라 측정되는 질산염 농도 또한 증가하였으며, 1액형 광촉매가 도포된 두 개의 공시체는 약 6시간에서 6mg/L의 질산염이 측정되었으며, BND-P1이 도포된 공시체의 경우 BND-P2가 도포된 공시체와 최대 농도는 거의 동일한 경향을 보이나, 질산염 농도가 선형적으로 증가하는 0~6시간 사이에서 더 많은 양의 질산염이 측정되는 것으로 보인다. 이후에는 광조사 시간이 증가하여도 거의 일정한 농도분포를 나타내었다. 1액형 광촉매가 도포되지 않은 공시체의 경우 약 0.5mg/L의 질산염 농도가 측정되었다. 이는 광촉매가 적용된 공시체에 비해 현저히 낮은 수치이며, 광반응이 일어나지 않은 미분사 공시체의 공기 중 흡착



은 거의 없다고 볼 수 있다.

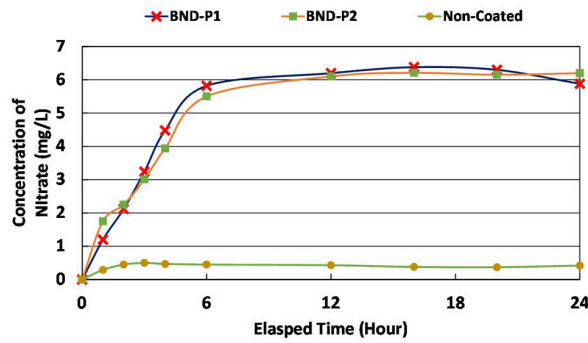


Fig. 11 Measured Nitrate Concentration

질산염 측정실험 결과 또한 앞서 언급한 분해활성도 결과와 같이, BND-P2의 경우  $TiO_2$  입자의 크기가 작아 큰 비표면적과 콜로이드 상태 유지에 있어서 유리하지만, 작은 입자 크기의 제한적 영향으로 인하여 반응성이 떨어지는 것으로 추론된다.

#### 5.4.2. NOx 제거 실험

본 실험의 결과는 광조사 시간에 따른 NOx 농도 변화의 직접적인 측정의 결과로서 1액형 광촉매가 아스팔트 포장체에 적용되었을 때의 분해특성을 가장 직접적으로 확인할 수 있는 지표가 된다. 본 실험은 분해활성도와 질산염 측정 결과를 반영하여 상대적으로 광분해 성능이 떨어지는 BND-P2 시료를 평가에서 제외하였으며, 한 개의 광촉매 시료로 실험을 축소 진행하였다.

다음 Fig. 12는 KS I ISO 12219-2에 규정된 자동차 내장부품 및 소재의 휘발성 유기화합물 방출량 측정을 위한 스크리닝 방법 - 백실험법을 응용한 질소산화물(NOx) 제거실험 결과이다. Fig. 12에서와 같이, 초기농도 설정 및 광 조사 후 1,200초 후에 42.8%의 질소산화물(NOx)이 분해됨을 확인할 수 있었다. 1액형 광촉매를 적용하지 않은 아스팔트 공시체의 경우에도 1,200초의 조사시간이 지난 후에 질소산화물(NOx)이 13.8% 가량

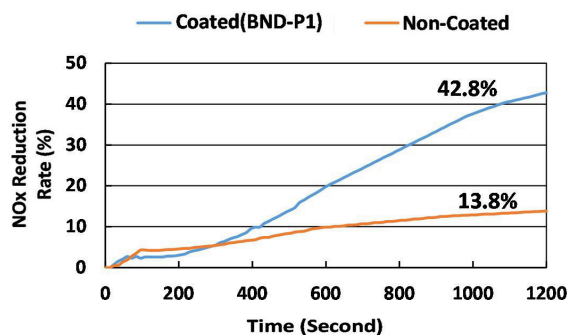


Fig. 12 Test Result of NOx Reduction

저감되었다. 이는 표면에 도포된 광촉매의 활성화 반응에 따른 효과가 아닌 실험가스가 아스팔트 혼합물의 공극 내부로 일부 흡수되어 나타난 현상으로 추론된다. 이러한 결과를 통해 1액형 광촉매의 도포가 광원과 반응하여 질소산화물(NOx)를 저감시키는 특성을 확인할 수 있었다.

## 6. 결론

대기 중의 질소산화물(NOx)은 낮은 농도에서도 인간의 질병을 유발하며, 2차 생성물로 미세먼지까지 발생시켜 인체에 큰 영향을 미치는 주 오염원이다. 질소산화물(NOx)의 주 발생원은 이동오염원으로, 차량에서 배출되는 배기가스와 가장 밀접해 있는 도로 표면에 오염물질 저감능력이 있는 광촉매의 적용은 오염물질을 보다 효과적으로 저감시킬 것으로 판단된다. 또한 국내 도로망의 대부분이 아스팔트 포장체로 구성되어 있어,  $TiO_2$ 의 아스팔트 포장체 적용은 최근 들어 점점 더 이슈화되는 환경문제의 해결책이 될 수 있을 것으로 보인다. 본 연구에서는, 1액형 광촉매가 도포된 아스팔트 포장체 개발을 위한 기초 연구를 수행하였으며, 실험 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다.

1. 1액형 광촉매는 아스팔트 혼합물의 수분저항성에 영향을 거의 미치지 않음을 확인하였다.
2. 1액형 광촉매의 아스팔트 포장체 도포는 일반도로 최소 요구 마찰계수(위험도 2) 이상의 미끄럼저항성을 확보하였다. 그러나, 1액형 광촉매가 미끄럼저항성에 미치는 영향을 정확하게 분석하기 위해서는 도포 이전의 시편에서 미끄럼저항값을 측정하여 상대비교를 통한 성능평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.
3. 메틸렌블루 실험, 질산염 측정 실험 및 NOx 제거 실험을 통하여 아스팔트 혼합물에 적용된 1액형 광촉매의 분해활성도 및 오염물질 분해효과를 평가한 결과, 1액형 광촉매가 광활성을 통하여 오염물질을 제거하는데 효과적임을 확인하였다.
4. 실리카이트와 혼합되어 도포되는  $TiO_2$ 의 입자크기는 일정 크기 이상을 확보하였을 때 활성 도메인을 확보하여 반응성을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.
5. 본 실험 결과를 바탕으로 1액형 광촉매를 실제 도로의 적용에 적합한 살포량과 공기정화효과를 측정하기 위한 테스트 베드 구축을 통한 장기 공용성에 대한 향후 연구를 진행하고자 한다.

## 감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산학연협력 기술개발사업(No. C 0328478)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝히며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

- Hassan, Marwa., and Okeil, Ayman., 2012. Field and Laboratory Investigation of Photocatalytic Pavements, Final Report, Gulf Coast Research Center for Evacuation and Transportation Resiliency.
- Hong, Sung Jae., and Lee, Seung Woo., 2013. An Experimental Study for the Construction of Photocatalytic Method Concrete Road Structure, *Int. J. Highw. Eng.*, Vol. 15, No. 6, pp. 1-9.
- Hu, Chichun., Ma, Jiexian., Jiang, Hong., and Zhao, Jianying., 2016. Study on Exhaust Degradation Material for Asphalt Pavement, Fourth Geo-China International Conference.
- Jeong, Kwang Woon., 2009. Polymer Structural Analysis Using Transmission Electron Microscope and Electron Diffraction, *Polymer Science and Technology*, Vol. 20, No. 2, pp. 180-185.
- (정광운, 2009. 투과전자현미경과 전자회절을 이용한 고분자 구조분석, *고분자과학과 기술*, Vol. 20, No. 2, pp. 180-185).
- J.O. Carneiro, S. Azevedo, V. Teixeira, F. Fernandes, E. Freitas, H. Silva, and J. Oliveira, 2013. Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Construction and Building Materials*, Vol. 38, pp. 594-601.
- JSA(Japanese Standards Association), 2014. "Fine ceramics - Test Method for Self-cleaning Performance of Photocatalytic Materials - Part 2: Decomposition of Wet Methylene Blue", JIS R 1703-2.
- Kim, Nak Seok., and Jeong, Hae Soo., 2011. An Evaluation of Skid Resistance Properties of Asphalt Concrete Pavement, *Journal of The Korean Society of Disaster Information*, Vol. 7, Issue 2, pp. 87-95.
- Kim, Young Kyu., Hong, Seong Jae., Lee, Kyung Bae., and Lee, Sung Woo., 2014. Evaluation of NOx Removal Efficiency of Photocatalytic Concrete for Road Structure, *Int. J. Highw. Eng.*, Vol. 16, No. 5, pp. 49-58.
- KSA(Korea Standard Association), 2012. "Standard Test Method for Resistance of Compacted Asphalt Mixtures to Moisture Induced Damage", KS F 2398.
- KSA(Korea Standard Association), 2013. "Interior Air of Road Vehicles - Part 2: Screening Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials - Bag Method", KS I ISO 12219-2.
- Ministry of Environment., 2014. Improvement Measure of Atmospheric Environment in the metropolitan area, the Result and the Future.
- (환경부, 2014. 수도권 대기환경 개선 대책 그 성과와 미래).
- Venturini, Loretta., Bacchi, Matteo., 2009. Research, Design and Development of a Photocatalytic Asphalt Pavement, [http://coverlite.it/PdfDocE/S\\_Research%20Photocatalytic%20Asphalt%20Pavements.pdf](http://coverlite.it/PdfDocE/S_Research%20Photocatalytic%20Asphalt%20Pavements.pdf).