

배기가스 제거 및 자기정화용 광촉매 콘크리트 개발 연구

A Study on the Development for Photocatalytic Concrete with Waste Gas Reduction and Self-cleaning

이원암^{*} 양진^{**} 유재상^{***} 이종열^{****}
Lee, Won Am Yang, Jin Ryu, Jae Sang Lee, Jong Ryul

ABSTRACT

Nowadays, like any other areas we have asked that the concrete would get more and more properties to increase there performance.

So, in this research we are intended to develop the Photocatalytic Concrete which is one of the High Performance Concrete with waste gas reduction and self-cleaning.

The fundamental phenomena of the Photocatalytic Concrete were observed by the residue water-weight, SEM, flow and surface hardness(Pencil tester).

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

Last of all, we are convinced of the Photocatalytic Concrete possibility and make an effort to develop its properties added a various study.

1. 서론

콘크리트는 인류문명과 더불어 발전하여 왔으며, 지금까지도 경제성과 시공성의 뛰어난 장점을 지니고 있어 건축생산의 지대한 부분을 담당하고 있다. 최근 건축기술의 발달은 널리 사용되고 있는 건축재료인 콘크리트에 대하여서도 성능개선을 요구하고 있다.

한편, 삶의 질향상으로 자동차가 급증하고, 급격한 산업의 발달로 말미암아 환경에 대한 사회적 관심이 대두되고 있다. 특히 매연, 먼지, 가스 및 악취 등의 각종 대기오염물질의 배출로 인하여 환경오염을 야기하고 있다.

이러한 대기오염물질을 제거하려는 시도가 최근 선진국에서 전개되고 있는데, 바로 광촉매 물질을 이용하는 것이다. 이것은 빛을 받으면 강한 산화작용을 일으켜 매연을 비롯한 각종 유기물질과 질소산화물 및 황산화물 등의 각종 대기오염물질을 분해하여 제거한다. 이를 각종 도로나 건축, 토목구조물에 적용할 경우 자동차의 배기가스를 비롯한 유해물질을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 구조물의 표면을 깨끗이 유지할 수 있기 때문에 이에 대한 많은 관심이 대두되고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 콘크리트에 광촉매를 이용한 고기능성을 부여함으로써 각종 배기가스 제거 및 자기정화 성능을 갖춘 환경친화 콘크리트를 개발하기 위하여 광촉매의 이론적 고찰과 제반실험을 통한 특성을 살펴보고자 한다.

* 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 주임연구원

** 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 책임연구원

*** 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 실장

**** 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 소장

2. 광촉매의 이론적 고찰

광촉매 재료는 유해 유기물의 광분해, 대기 오염물질의 광산화·환원, 살균·항균 등과 같은 환경적 측면과 물을 광분해시켜 수소와 산소를 생성시킴으로써 차세대 클린 에너지를 얻고자 하는 에너지적 측면으로 구분할 수 있다. 물론, 각각의 측면에 따라 이용될 수 있는 재료의 종류는 달라지게 된다.

이중에서, 환경적 측면에서 사용가능한 광촉매 물질로는 TiO_2 (anatase), TiO_2 (rutile), ZnO, CdS, ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_3 , WO_3 등이 있다. 산화티탄은 자신이 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으로 사용이 가능한데 산화티탄은 모든 유기물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해한다.

또한, 이것은 광촉매로 쓰이는 물질중 대표적인 것이라 할 수 있는데 이를 시멘트 및 콘크리트 등 모재에 고정화시키는 방법으로, 졸을 이용하여 그 표면에 얇게 도포한 후 열처리하여 고정화시키거나 또는 시멘트, 콘크리트에 혼합하여 제조하거나 시멘트와 광촉매 등을 혼합하여 얇게 도포하는 방법 등이 제안되고 있다. 이러한 방법은 광촉매의 반응이 표면반응이기 때문에 가능한 한 광촉매를 표면에 존재하도록 하면서 모재와의 접착력이 우수하게 만드는 것이 그 핵심기술이라 할 수 있다.

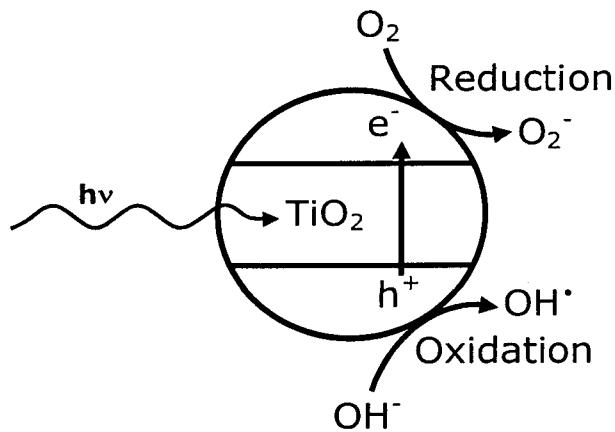


그림 1 광촉매 반응의 원리를 나타낸 모식도

TiO_2 를 도료로 사용할 경우 시간이 경과함에 따라 도료의 수지가 분해되어 열화되는 현상이 발견되었으며 이를 초킹(choking)현상이라 한다. 이 초킹현상은 TiO_2 가 자외선을 비롯한 빛을 받을 때 다른 물질을 분해시킬 수 있음을 의미하며, 도료에서는 이러한 현상을 방지하기 위하여 TiO_2 의 표면을 실리카를 비롯한 다른 물질로 코팅함으로써 열화 문제를 해결하여 왔다

그림 1은 광촉매의 대표적인 반응기구를 나타낸 것으로 광촉매가 빛을 받을 경우 생성된 전자와 정공이 표면에 흡착된 산소나 물과 반응하여 슈퍼옥사이드(O_2^-)나 OH 라디칼(OH^\cdot)을 생성하는 기구를 보여주고 있다.

3. 실험

3.1 사용재료

본 실험에 사용된 광촉매(이산화티탄 분말)는 D사의 제품(이하 P 약함)과 I사 제품(이하 S로 약함)을 사용하였으며 각 재료별 특성값은 표 1과 같다.

표 1 광촉매의 각 재료별 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
P	>99.5	50±15	3.7 (진비중)	<1.5	3-4	<2

또한, 1종 시멘트, 백시멘트 및 초속경시멘트와 첨가제로는 아원, 무수석고, 촉진제를 사용하였다.

3.2 실험방법

본 실험에서의 시편제작은 주로, 시멘트 페이스트를 시험 대상으로 하였고 광촉매 분말이 입자간에 자체 응집하는 현상을 방지하고 충분한 혼합이 될 수 있도록 1ℓ 크기의 플라스틱 비이커에 시료를 우선 건믹싱한 뒤 가수하여 팬(fan) 믹서기로 충분히 혼합하여 시멘트 페이스트를 제조하였다. 시편제작은 일반적으로 대상체로의 수분이동을 줄이기 위하여 유리판 위에 박막(500~1,000 μ m)으로 코팅하였으며 시편을 제작하였다.

시멘트 경화체의 미세구조를 관찰하기 위하여 시편을 적정배율을 선택하여 주사전자현미경(SEM, Top con Co. model: ABT 150F)으로 관찰하였다.

플로우 시험방법은 광촉매시멘트의 초기 유동성 확보 및 적정 작업성을 위한 수량 선정을 위해 믹싱 후 슬럼프콘(밀지름7cm×높이4cm)에 페이스트를 부어 수직으로 슬럼프콘을 들어올렸을 때 나온 값을 3회 측정하여 평균값을 해당 플로우값으로 하였다.

증발량 측정은 광촉매시멘트를 박막으로 코팅할 경우 시멘트가 충분히 수화되기 전에 배합수가 증발하는 경우가 발생되므로 대상체로의 흡수가 없는 유리판에 광촉매시멘트를 코팅하여 경과시간(30분 및 1시간간격)별로 박막의 무게를 측정하여 증발량으로 하였다.

연필경도 측정은 일반적인 페인트 및 도막의 경도를 측정하는 시험방법으로서 6B~9H(17단계)의 연필을 도막표면에서 45°로 유지시키고 1000g의 가압하중으로 3회 긁어서 표면이 긁힌 경우 전 단계의 연필경도를 도막의 경도로 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 종류별 광촉매 특성비교 및 미세구조 분석

P와 S를 광촉매 분말로 사용하고 콘크리트 표면에 붓 또는 로울러(roller)로 시공이 가능한 초기 작업성, 즉 플로우값 200mm의 확보를 위하여 적정 수량을 선정하였다. 각각 광촉매의 혼합률을 0~50%로 6단계 각각 10%의 변화를 주었으며 소요수량은 전체 분말에 대한 상대비로 나타내었다.

P를 사용한 경우, 광촉매 분말을 혼합하지 않은 경우는 요구수량 25%이며 광촉매 분말을 단계별로 혼합함에 따라 약 20%이상의 수량 증가를 나타내었다.

한편 S를 사용한 경우, P의 경우와 같이 혼합별로 수량 증가를 보이고 있으나 이 경우에는 단계별로 10%의 증가를 보이고 있고 광촉매 분말을 50%혼합한 경우에서도 소요수량은 75%로서 P에 비하여 약 절반정도의 수준을 보이고 있다.

그림 2. 에서 알 수 있듯이 두 경우 모두 광촉매 분말의 혼합률이 증가함에 따라 요구수량도 선형적으로 비례증가하고 있음을 알 수 있고 S의 경우, P를 사용했을 경우의 소요수량에 절반정도의 물량감소가 가능하였으며 이는 시편 제작 후 경화체를 보더라도 물량이 많은 경우에서 시멘트의 경화가 지연되고 아울러 경화 후 건조수축에 의한 표면 균열을 많이 발견할 수 있었다. 그러므로 광촉매 분말 자체의 반응특성과 상관없이 본 실험에 적합한 광촉매시멘트 제조를 위해서는 소요수량 및 초기 경화특성 측면에서만은 S이 적합한 것으로 판단된다.

한편, 광촉매 분말(P)을 혼합별로 시멘트 페이스트의 경화 후 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM 측정된 결과를 나타낸 것이 다음 사진이다. 두 경우 모두 벌크(bulk)상태의 경화체(지름3cm×높이5cm)로서 재령 14일의 내부 수화조직을 촬영한 것이다.

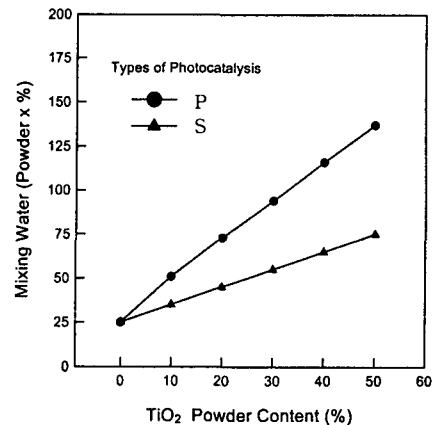


그림 2 광촉매 종류 및 혼합량에 따른 요구수량



사진 1. 광촉매 0%
혼합(5,000X)



사진 2. 광촉매 10%
혼합(5,000X)

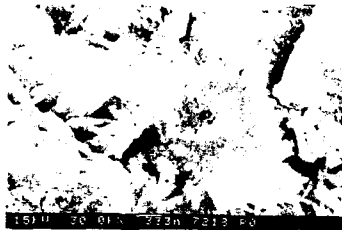


사진 3. 광촉매 0%
혼합(30,000X)

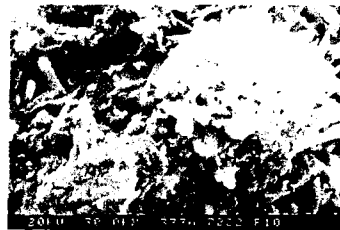


사진 4. 광촉매 10%
혼합(30,000X)

광촉매를 혼합하지 않은 경우는 침상 및 판상 수화물이 상당량 생성된 것으로 나타나 있으나 광촉매 분말을 혼합함에 따라 점차적으로 수화물의 생성량이 적어지는 것을 알 수 있다. 광촉매 0% 혼합의 경우 수화가 대부분 진행이 되어 수화조직이 단단하게 연결되어 있는 반면에 광촉매 10% 혼합의 경우에 있어서는 단계별로 침상의 수화조직(에트린자이트)이 뒤늦게 생성되고 있으며 이러한 침상의 길이 및 두께가 광촉매가 혼합됨에 따라 수화가 지연되고 있음을 보여준다.

4.2 초기 수화특성 검토

광촉매시멘트를 개발하기 위해서는 박막으로 시멘트 페이스트를 시공할 시 자체 수분으로 충분히 수화가 가능한 시멘트 개발이 우선 되어야 한다고 판단된다. 그러므로, 광촉매를 고정화할 수 있는 시멘트 개발의 일환으로 광촉매시멘트의 초기 수화특성을 살펴보고 아울러 수화를 증진시킬 수 있는 방안에 대하여 알아보려고 한다.

초기 수분 증발을 막기 위한 방안으로서 C사의 폴리사카라이드계 보수제(保水濟)를 첨가하여 검토하였다.

그림 3. 의 결과에서 알 수 있듯이 보수제의 첨가에 따라 다소 증발의 지연현상이 발생했다. 광촉매 분말을 50% 혼합한 그림 4. 의 경우에 있어서는 보수제의 첨가에 따라 다소 소요물량의 차이를 보이는데 즉, 물량이 많은 상태이기 때문에 보수제의 효과가 크게 나타난 것으로 잠정 평가할 수 있다.

P50-0.5% 배합의 경우, 증발율은 90%를 넘게 나타났지만 수화에 소요된 물량은 약 20%로서 일반적으로 시멘트가 수화에 필요한 최소의 물량을 만족하는 것으로 평가할 수 있다.

한편 상기의 총 5배합에 대하여 보수제의 사용뿐만 아니라 광촉매의 보수효과도 상호비교할 수 있는데, 이에 의하면 물론 물량에 의한 영향이 크기 때문에 다소 신뢰도는 떨어지지만 광촉매 분말을 혼합하지 않은 3배합이 모두 광촉매 50% 혼합한 경우의 범주 내에 들어오기 때문에 광촉매 분말 자체의

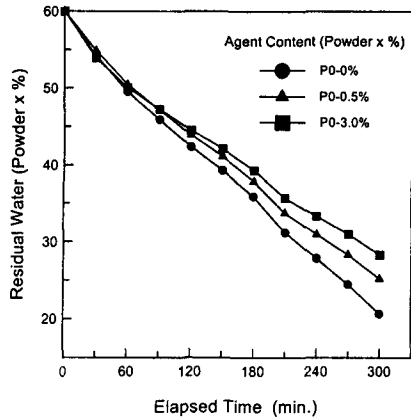


그림 3 경과시간에 따른 잔존수분량 (광촉매 0%, 보수제 0, 0.5 및 3.0%)

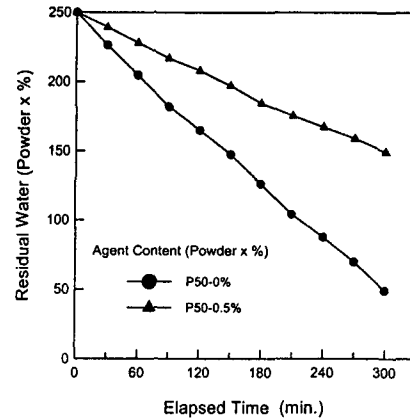


그림 4 경과시간에 따른 잔존수분량 (광촉매 50%, 보수제 0 및 0.5%)

보수능력보다는 보수제의 효과라고 할 수 있으며 특히 보수제의 경우 물량이 많은 배합에서 그 효과를 발휘한다고 할 수 있겠다.

4.3 Flow 및 경도특성 검토

본 실험은 경화 전의 작업성 및 경화 후의 물리특성을 조사하고 아울러 바인더로서의 요구특성을 만족시키기 위한 방안에 대하여 검토하기로 한다.

광촉매시멘트의 경화 전 초기 작업성을 알아보기 위하여 광촉매 분말의 혼합율을 0%~30%까지 4단계로 변화하였으며 각각의 혼합율에 혼합수를 4단계로 변화하여 총 16배합을 선정하였다. 아울러 각 배합에서의 경화 전 플로우(flow) 값을 측정하였다.

플로우 값 측정은 광촉매시멘트 페이스트 믹싱 후 슬럼프 콘(밀지름7cm×높이4cm)을 이용하여 나온 값을 3회 측정하여 평균값을 해당 플로우 값으로 하였다.

시험결과, 그림 5. 에서 나타난 바와 같이 배합별 혼합수를 증가함에 따라 플로우값이 선형적으로 비례증가하고 있으며 이는 향후 붓 또는 로울러작업 시 요구되는 플로우 값(실험을 통하여 약 200mm가 적당할 것으로 판단됨)을 얻는데 중요한 데이터가 될 수 있으리라 예상된다.

일반적으로 광촉매 분말의 경우는 수 nano meter의 고분말이므로 이 자체의 흡수량이 높아 믹싱 시 많은 혼합수량을 요구하고 자체 수경성이 없으므로 시공 후에는 지속적으로 수분 증발이 발생하는데 이러한 건조수축으로 인하여 경화 후 코팅면에 균열이 종종 발생한다. 그러므로 균열저감 대책으로서 우선적으로 고려되어야 할 내용이 혼합수의 양을 조절하였다.

한편, 광촉매 혼합에 대하여 연필경도를 확보하기 위한 방법으로는 광촉매 시멘트에 촉진제를 사용하는 것이다.

광촉매 10% 혼합시멘트에 대해서 촉진제를 시멘트 대비 0%, 2%, 4% 및 8%를 첨가하여 동일 플로우 조건(200mm)에서 첨가하여 재령 3일 및 경화 후(20일 후)의 연필경도를 측정하였다.

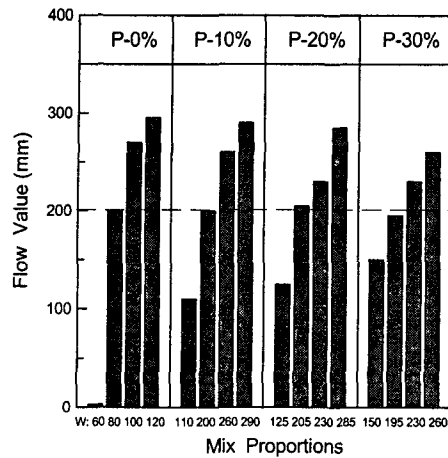


그림 5 광촉매 및 물량증가에 따른 Flow

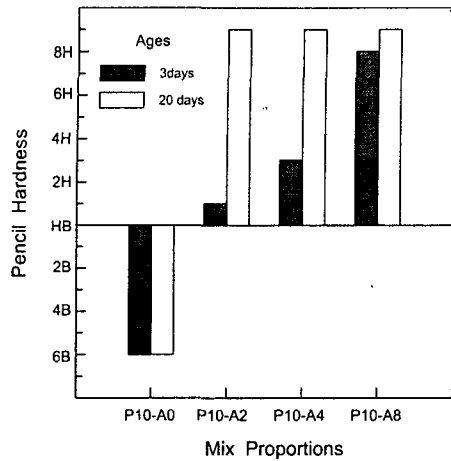


그림 6 촉진제 첨가에 따른 연필경도

본 연구에서는 배기가스 저감을 위한 환경 친화적인 콘크리트를 개발하는데 그 궁극적인 목표가 있으며, 이를 위하여 광촉매의 이론적 고찰과 물성실험을 통한 제반특성을 살펴보았다

경제성을 고려한 광촉매 도막을 콘크리트에 도포시 가장 문제시되어 왔던 수분의 급격한 증발로 인한 미수화현상을 수화촉진조성의 시멘트 및 무기계 수화촉진제를 이용하여 특성을 검토하였다.

본 연구결과와 수행결과 나타난 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 광촉매 원료를 검토한 결과, P를 사용할 경우가 S의 경우보다 약 2배의 물량을 필요로 하였다. 따라서, 본 연구에서는 요구수량 대비 강도 및 작업성이 우수한 것으로 나타난 S 광촉매를 이용하여 실험을 실시하였다.
- 2) 급격한 수분증발을 막기 위하여 보수제 및 다량의 광촉매 분말첨가를 검토한 결과, 본 연구의 범위 내에서는 증발지연의 효과보다는 초기 작업성 결여가 문제점으로 제시되어 궁극적인 광촉매시멘트 제조에는 부적합한 것으로 판단된다.
- 3) 박막코팅을 위하여 시멘트에 수화촉진제를 첨가한 결과, 첨가량에 따라 잔존 수분량이 높은 것으로 나타났으며 이는 초기 수분증발 억제에 촉진제가 큰 영향을 미치지 못하더라도 최종적으로 시멘트가 수화 가능하게 함으로써 매우 긍정적인 결과로 평가되었다.
- 4) 도막경도가 낮은 문제점을 해결하기 위하여 촉진제를 사용한 결과, 우수한 도막경도를 나타내어 이 조성이 모두 광촉매 콘크리트를 제조하기 위한 조성에 적합한 것으로 판단된다. 다만 앞으로 장기 내구성, 모재와의 부착성 및 작업성 등의 보완실험이 요구된다.

참고문헌

1. K. Takeuchi, S.Murasawa and T.Ibusuki, "광촉매의 세계," 대영사 (2000).
2. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, Adv. Mater., 10(2), 135-138 (1998).
3. M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, 12(1), 3-5 (2000).
4. 산업기술정보원, "광촉매의 기술 및 특허동향", 기술정보분석시리즈/1999-BW110
5. 광촉매를 이용한 건축, 토목 재료의 개발 현황, 콘크리트학회지 제13권 2호 2001.3 pp.45-50
6. 임무창, 산업폐기물을 이용한 광촉매기능의 흡음판 제조기술, 첨단환경기술, pp89~93, 1998.9
7. 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
8. 高麗寛紀, 無機系抗菌劑の開発の現状と將來, 無機マテリアル, Vol.6, pp428~436, 1999.11