KSCE Journal of Civil and Environmental Engineering Research
Vol. 41, No. 4: 357-364/ August, 2021
DOI: https://doi.org/10.12652/Ksce.2021.41.4.0357

ISSN 1015-6348 (Print)
ISSN 2287-934X (Online)
www.kscejournal.or.kr

Concrete Engineering **콘크리트공학**

폐수 슬러지에서 정제된 TiO_2를 혼입한 시멘트 페이스트의 수화특성 및 질소산화물 제거 성능 평가

윤현노* · 서준호** · 김선혁*** · 배진호**** · 길태건***** · 이행기******
Yoon, Hyunno*, Seo, Joonho**, Kim, Seonhyeok***, Bae, Jinho****, Kil, Taegeon*****, Lee, Haeng-Ki******

Evaluation of Hydration Characteristics and NO_x-removal Performances of Cement Paste Containing Refined TiO_2 Obtained from Waste Sludge

ABSTRACT

The present study investigated the hydration properties and NO_x-removal performances of the cement pastes containing three different types of TiO_2. Two commercially available TiO_2 (P-25 and NP-400) and refined TiO_2 (GST) obtained from waste sludge were incorporated to cement paste at levels of 0, 5, 10, and 20 wt%. Isothermal calorimetry test results indicated that the TiO_2 incorporation induced a notable influence on the reaction kinetics of cement paste, showing the highest cumulative heat release in the samples containing P-25, followed by NP-400 and GST. Quantitative X-ray diffractometry as calculated by the Rietveld method identified that the incorporated TiO_2 promoted the formation of C-S-H, ultimately leading to the enhancement in the 28 day-compressive strength of cement pastes. As revealed by SEM/EDS analysis, the content of distributed Ti elements on the surface of the samples was in the order of P-25, GST, and NP-400. Regardless, the NO_x-removal performance was the highest in the sample containing P-25, followed by NP-400 and GST.

Key words : Cement, Photocatalyst, Hydration reaction, NO_X-removal performance

초 록

본 연구에서는 서로 다른 종류의 TiO_2 혼입이 시멘트 페이스트의 수화특성 및 질소산화물 제거성능에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 상용 제품인 P-25와 NP-400, 폐수 슬러지에서 제조된 GST, 총 세 종류의 TiO_2를 시멘트 무게대비 0, 5, 10, 20 % 첨가하여 시멘트 페이스트의 수화특성 및 질소산화물 제거성능을 분석하였다. 미소수화열 측정결과 TiO_2의 혼입은 시멘트 페이스트의 초기 수화반응에 큰 영향을 미치는 것이 확인되었으며, P-25, NP-400, GST 순으로 더 높은 누적 발열량을 나타내었다. 이로 인해 Rietveld 분석결과 TiO_2 혼입 샘플에서 더 많은 C-S-H의 생성량이 관찰되었으며, 이는 TiO_2 혼입 시멘트 페이스트의 28일 압축강도 증가에 영향을 미친 것으로 판단된다. SEM/EDS 분석결과 P-25, GST, NP-400 순으로 페이스트 샘플 표면에 더 많은 Ti 원소의 함량이 관찰되었지만, NO_x 제거 성능은 P-25, NP-400, GST 순으로 우수한 것으로 확인되었다.

검색어 : 시멘트, 광촉매, 수화반응, 질소산화물 제거성능

* 정회원 · 한국과학기술원 건설및환경공학과 박사과정 (Korea Advanced Institute Science and Technology · yhn0307@kaist.ac.kr)
** 정회원 · 한국과학기술원 건설및환경공학과 박사과정 (Korea Advanced Institute Science and Technology · junhoo11@kaist.ac.kr)
*** 한국과학기술원 건설및환경공학과 박사과정 (Korea Advanced Institute Science and Technology · kimsh1187@kaist.ac.kr)
**** 정회원 · 한국과학기술원 건설및환경공학과 박사과정 (Korea Advanced Institute Science and Technology · jinho.bae@kaist.ac.kr)
***** 한국과학기술원 건설및환경공학과 박사과정 (Korea Advanced Institute Science and Technology · taegeon@kaist.ac.kr)
****** 종신회원 · 교신저자 · 한국과학기술원 건설및환경공학과 교수
(**Corresponding Author** · Korea Advanced Institute Science and Technology · haengki@kaist.ac.kr)

Received October 28, 2020/ **revised** January 5, 2021/ **accepted** January 14, 2021

Copyright ⓒ 2021 by the Korean Society of Civil Engineers
This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

최근 대기오염 및 미세먼지 저감의 일환으로 자동차 배기가스 등에서 발생하는 질소산화물(NO_X)을 제거하기 위한 다양한 연구들이 수행 중이며, 광촉매의 종류 중 하나인 TiO_2는 NO_x를 효율적으로 제거할 수 있는 물질로 알려져 있다(Serpone, 2018; Zouzelka and Rathousky, 2017). 건설 분야에서도 TiO_2를 활용하여 대기의 오염물질을 제거할 수 있는 콘크리트를 제작하려는 시도가 이루어지고 있다(Karapati et al., 2014; Sugrañez et al., 2013). 기존 연구들에서는 상용 TiO_2인 P-25 제품이 대표적으로 사용되고 있지만 높은 단가로 인해 경제성이 감소한다는 문제점을 가지고 있다(Karapati et al., 2014; Sugrañez et al., 2013). 최근 국내에서는 이러한 경제성 문제를 해결하기 위해 폐수처리 공정에서 발생된 슬러지로부터 저비용 고성능의 TiO_2를 제조하는 방법을 개발하였으며, 이 방법으로 제조된 TiO_2를 활용 시 경제성을 크게 확보할 수 있을 것으로 예상된다(Hossain et al., 2019; Kim et al., 2013). 이에 본 연구에서는 대표적인 상용 TiO_2 제품인 P-25, 국내에서 황산법으로 제조된 TiO_2 제품인 NP-400, 폐수 슬러지에서 제조된 TiO_2인 GST 제품을 시멘트에 혼입하고 각각의 성능을 평가하였다. 구체적으로 세 가지 종류의 TiO_2가 시멘트의 수화특성에 미치는 영향을 조사하고 NO_x 제거효율을 평가하여, 폐수 슬러지에서 제조된 저비용 고성능 TiO_2의 시멘트계 재료에 대한 적용 가능성을 고찰하였다.

Table 1. Chemical Composition of the Ordinary Portland Cement

(wt%)	OPC
SiO_2	20.35
Al_2O_3	4.63
TiO_2	0.26
P_2O_5	0.11
Mn_2O_3	0.09
Fe_2O_3	3.17
CaO	60.26
SrO	0.06
MgO	3.28
Na_2O	0.18
K_2O	0.89
SO_3	2.26
LOI*	4.47

*Loss-on-ignition

2. 실험방법

2.1 재료 및 샘플준비

본 실험에서는 1종 포틀랜드 시멘트가 결합재로 사용되었으며 구성성분은 Table 1과 같다. 세 종류의 TiO_2 (P-25, NP-400, GST)가 사용되었으며 각 재료의 물리적 특성과 XRD 패턴이

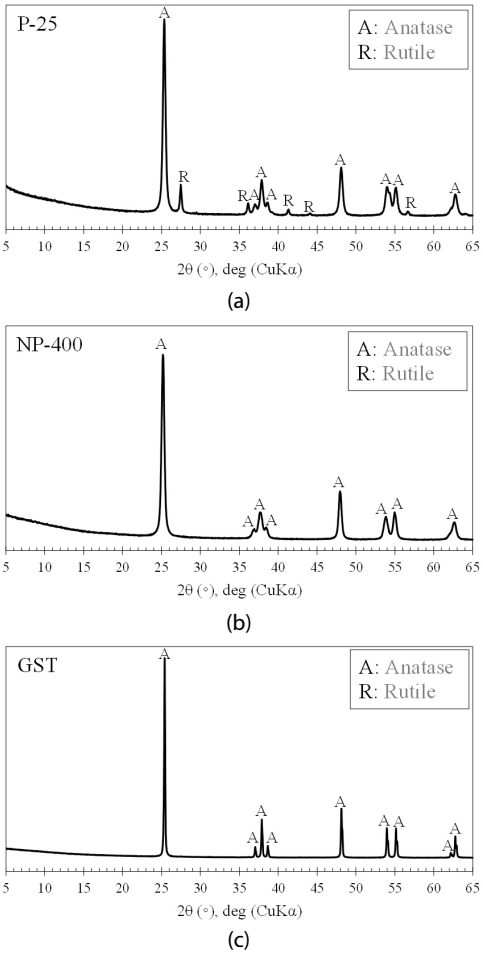

Fig. 1. XRD Patterns of TiO_2: (a) P-25, (b) NP-400, and (c) GST

Table 2. Physical Properties of TiO_2 used in This Study

Specification	P-25	NP-400	GST
Mineralogical composition	Anatase, Rutile	Anatase	Anatase
Particle size (nm)	21	20-30	20-30
Specific surface area (m^2/g)	35-65	60-70	70-80

Table 3. Mix Proportion of TiO_2-Incorporated Cement Paste in Mass Fraction

(wt%)	OPC	TiO_2 (P-25)	TiO_2 (NP-400)	TiO_2 (GST)	Water	W/C
CON	100	0	-	-	50	0.5
P5	100	5	-	-	50	0.5
P10	100	10	-	-	50	0.5
P20	100	20	-	-	50	0.5
N5	100	-	5	-	50	0.5
N10	100	-	10	-	50	0.5
N20	100	-	20	-	50	0.5
G5	100	-	-	5	50	0.5
G10	100	-	-	10	50	0.5
G20	100	-	-	20	50	0.5

Table 2와 Fig. 1에 나타나 있다. P-25는 Evonick (Germany) 사에서 제조된 광촉매이며 anatase와 rutile 상으로 이루어져 있다. NP-400 및 GST는 국내의 벤텍프런티어에서 제조한 광촉매로, NP-400은 황산법으로 제조된 광촉매이며 GST는 폐수 슬러지로부터 추출된 재생 광촉매이다. NP-400 및 GST는 모두 anatase 상으로 이루어져 있다. 본 실험의 배합비가 Table 3에 나타나 있다. 3종류의 광촉매를 각각 시멘트 무게대비 5, 10, 20 %씩 첨가하였으며 물-시멘트비는 0.5로 고정하였다. 또한, 광촉매가 혼입되지 않은 Control 샘플도 제작되었다. 샘플은 분말재료(시멘트, TiO_2)를 5분간 건비빔 한 후 물을 첨가하여 다시 5분간 혼합하였다. 혼합물은 50 mm × 50 mm × 50 mm와 50 mm × 100 mm × 10 mm 크기의 몰드에 성형되었으며, 1일간 양생 후 탈형하고 랩으로 밀봉하여 25±3°C의 오븐에서 28일간 양생되었다.

2.2 실험방법

TiO_2의 혼입이 시멘트 페이스트의 수화특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 10 %의 TiO_2가 혼입된 샘플들을 대상으로 미소수화열 측정 및 Rietveld 분석을 실시하였다. 미소수화열 측정 시 물-시멘트비를 0.5로 고정하였으며, 20°C에서 48시간 동안 측정하였다. Rietveld 분석을 위해 샘플 타설 후 6시간, 1, 3, 7, 14, 28일 후에 X-ray diffraction (XRD) 분석을 수행하였다. XRD 분석은 KBSI Openlab 활용장비 Empyrean (Malvern Panalytical)을 사용하였으며, 4 kW Cu$k\alpha$X-ray tube 환경(tube current: 30mA, tube voltage: 40 kV)에서 5-65° 2θ범위로 측정하였다. XRD 패턴의 Rietveld 분석은 internal standard method를 사용하여 수행되었으며, National Institute of Standards and Technology사의 SRM (Standard Reference Material) 674b 제품 중 샘플과 XRD 패턴이 겹치지 않는 순도 91 % 이상의 이산화세륨(CeO_2)을 internal standard 재료로 사용하였다. Rietveld 분석의 결과는 전체 결정상으로 정규화되었다. 또한 28일 경화된 샘플들을 대상으로 XRD 분석이 수행되었다. 압축강도 시험은 2,500 kN 용량의 UTM을 사용하여 측정되었다. 배합당 3개의 샘플에 대해 압축강도를 측정하고 평균값을 계산하였다. Control 샘플과 20 %의 TiO_2가 혼입된 샘플들(P20, N20, G20)을 대상으로 재령 28일에서의 scanning electron microscope/energy dispersive X-ray spectrometer (SEM/EDS) 분석 및 NO_x 제거성능을 측정하였다. KBSI Openlab 활용 장비 SEM/EDS (FE-SEM, Hitachi (S4800), 일본)를 활용하여 각 샘플 표면의 TiO_2 분포량을 조사하였다. 샘플당 임의로 세 지점을 선정하여 EDS 분석을 수행하였으며, 세 지점에서의 시멘트에 주요 구성 원소인 Ca, Si, Al 및 Ti에 대한 원자 함량비를 계산하였다. 샘플의 NO_x 제거성능은 ISO 22197-1 기준에 따라 측정되었다. NO_x 제거 성능평가의 자세한 방법은 Rhee et al.(2018)에서 확인할 수 있으며, UV 램프 조사 후 1시간 동안의 NO_x 제거성능을 조사하였다. 본 실험에 사용된 시료의 형태 및 개수가 Table 4에 정리되었다.

Table 4. Dimension and Number of the Samples used for the Tests

Test	Dimension	No. of samples
Isothermal calorimetry	Raw materials	-
XRD	Powdered samples having diamater less than 64 μm	-
Compressive strength	50 mm × 50 mm × 50 mm	3
SEM/EDS	Fractured samples having diameters less than 3 mm	1
NO_X-removal assessment	50 mm × 100 mm × 10 mm	1

3. 실험결과

3.1 미소수화열

Fig. 2는 Control 샘플과 10 %의 광촉매가 혼입된 샘플들(P10, N10, G10)의 미소수화열 결과를 나타낸다. Fig. 2(a)는 48시간 동안의 누적 수화열을 보여준다. CON, P10, N10, G10의 48시간 동안의 누적 수화열은 각각 134.43, 180.57, 168.19, 149.31 Joule/g으로 측정되었으며, TiO_2의 혼입은 48시간 동안의 누적 수화열을 증가시키는 것으로 관찰되었다. 또한 P-25 TiO_2가 혼입된 샘플이 가장 높은 누적 수화열을 갖는 것으로 확인되었다. Fig. 2(b)는 48시간 동안의 heat flow를 나타낸다. 모든 샘플에서 1시간 이전에 발생하는 1차 피크와 6시간 이후에 발생하는 2차 피크가 관찰되었다. 1차 피크는 시멘트 입자가 물과 만나는 초기 반응에서 석회가 용해되어 발열반응과 함께 portlandite가 생성되는 구간이며, 2차 피크는 ettringite와 C-S-H의 형성 속도의 영향을 받는 피크로 알려져 있다(Seo et al., 2019). 2차 피크는 크게 세개의 구간으로 구분될 수 있는데 2차 피크발현의 가속단계에서 나타나는 숄더는 C3A의 반응을 도모하는 gypsum의 용해가 끝나는 동시에 anhydrite의 용해가 발생하는 구간이며 2차 피크발현의 감속단계에서 나타나는 둔덕은 anhydrite의 용해가 지연되면서 추가적인 C3A의 수화가 발생하는 구간이다(Jansen et al., 2011). 2차 피크 최대 높이의 꼭지점으로 특징지어지는 현상은 주로 alite의 수화로 인한 C-S-H의 생성과 portlandite의 석출로 해석되며 2차 피크발현 전반에 기여한다(Jansen et al., 2011). 각 샘플들의 1차 피크는 모두 동일하게 6-7분 사이에 형성되었지만 N10, P10, G10, CON 샘플 순으로 발열량이 높게 측정되어 NP-400이 수화초기 가장 활발히 반응을 촉진 시킨다는 것이 확인되었다. 한편, P10, N10, G10, CON 샘플들의 2차 피크는 각각 11, 14.5, 18, 19시간에 관찰되었다. 이를 통해 P-25, NP-400, GST 순으로 시멘트 페이스트의 C-S-H와 ettringite 형성속도에 큰 영향을 미친 것이 확인되었

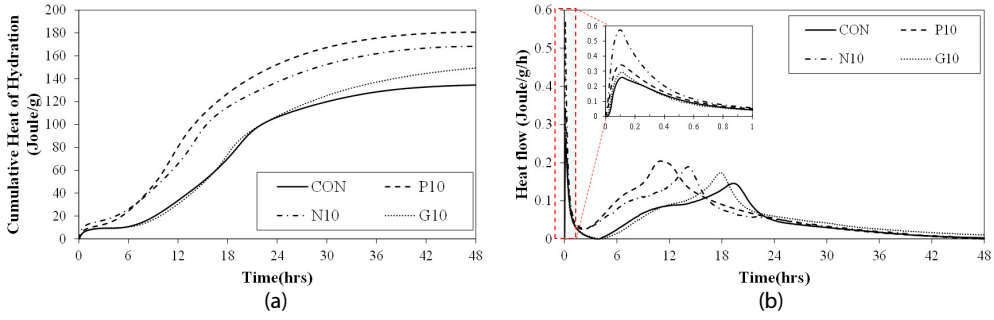

Fig. 2. Isothermal Calorimetry of TiO_2-Incorporated Cement Paste: (a) Cumulative Heat of Hydration and (b) Heat Flow

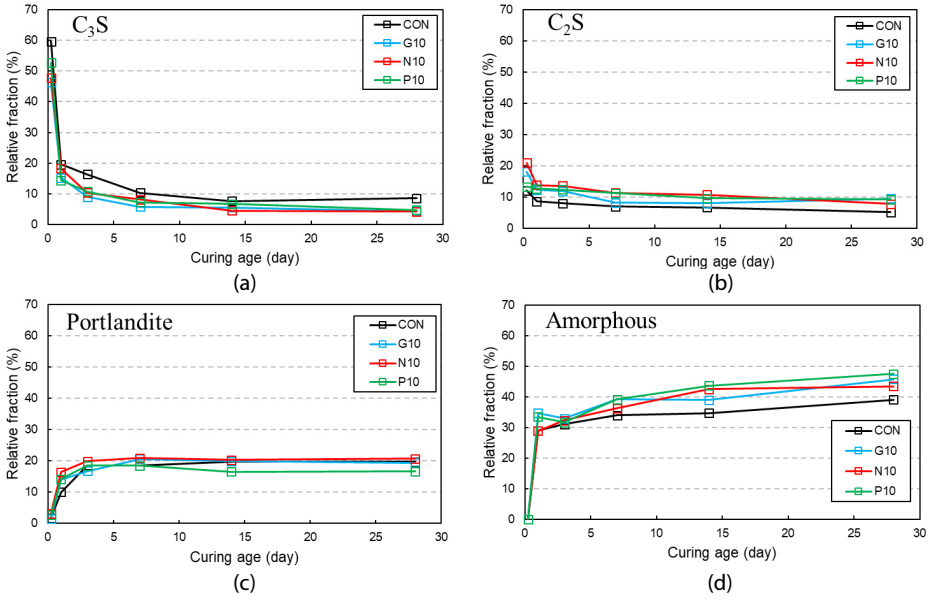

Fig. 3. Relative Fractions of (a) C_3S, (b) C_2S, (c) portlandite, and (d) C-S-H as Calculated by the Quantitative Rietveld Measurement

으며, 나노입자의 혼입이 핵형성 자리를 제공하여 초기 수화를 촉진 시킨다는 기존의 연구들과 유사한 결과를 나타내었다(Givi et al., 2010; Yu and Brouwers, 2014). TiO_2 종류에 따라 미소수화열 피크가 다르게 관찰되는 이유는 TiO_2의 입자크기나 비표면적의 차이에서 기인한 것으로 판단된다. Table 2에서 각 TiO_2별 비표면적은 P-25, NP-400, GST 순으로 낮은 값을 나타내었으며, 이러한 차이가 시멘트 페이스트의 초기 수화속도에 영향을 미쳤을 것으로 여겨진다.

3.2 XRD

Fig. 3은 Control 샘플과 10 %의 TiO_2가 혼입된 샘플들의 Rietveld 분석 결과를 보여준다. 수화 초기 C_3S의 소모량은 TiO_2가 혼입된 샘플들에서 Control 샘플보다 높았으며, 특히 P10 샘플에서 가장 높았다. 게다가 수화 초기/말기의 비정질 생성량 또한 TiO_2를 혼입한 샘플에서 Control 샘플보다 높은 수치를 나타내었는데 이는 미소수화열 결과에서 나타난 바와 같이 나노크기의 TiO_2의 존재에 기인한 증가된 핵형성 자리에 의해 발생된 것으로 판단된다 (Givi et al., 2010; Yu and Brouwers, 2014). 본 Rietveld 분석에서 나타낸 비정질 생성량은 정량분석에서 고려되지 않은 수화물 등과 사용된 원재료에 기인한 비정질 함량이 포함되어 있을 수 있으나 대부분 C-S-H의 존재에 의한 것으로 판단된다. 이와 반대로 C_2S의 소모량은 C_3S의 경우와 반대되는 경향을 나타내었고, TiO_2 종류에 따른 portlandite 생성량의 변화는 특별히 나타나지 않았다.

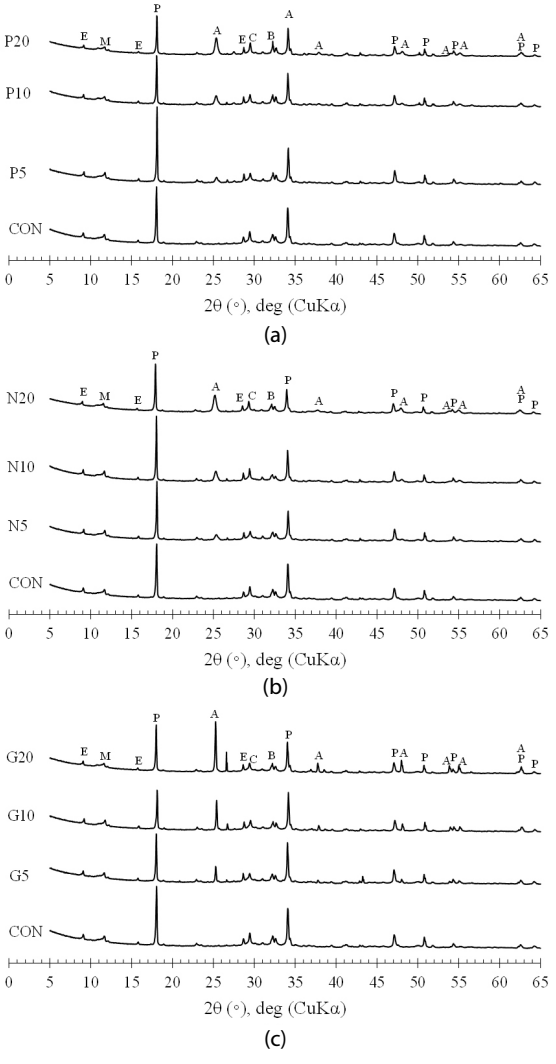

Fig. 4. XRD patterns of TiO_2-Incorporated Cement Paste Samples at 28 d: (a) P-25, (b) NP-400 and (c) GST. The Annotations are as Follows: E-ettringite, M-monosulfate, P-portlandite, A-anatase, C-C-S-H, and B-belite

Fig. 4는 TiO_2 혼입 시멘트 페이스트 샘플들의 재령 28일에서의 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 샘플들에서 동일하게 ettringite, monosulfate, portlandite, anatase, belite, C-S-H 상이 관찰되었다. Anatase의 피크 강도는 TiO_2 함량이 증가함에 따라 증가하였지만, TiO_2의 종류와 혼입량에 따른 수화생성물의 유의미한 변화는 관찰되지 않았다. TiO_2의 혼입은 수화 초기에 수화를 촉진시켜 수화 생성물의 생성량에 영향을 미칠 수 있었지만, 전체적인 수화 생성물 종류에는 영향을 미치지 않는 것이 확인되었다.

3.3 압축강도

Fig. 5는 TiO_2 혼입 시멘트 페이스트 샘플들의 재령 28일 압축강도를 나타낸다. 압축강도 결과 G20 샘플을 제외한 모든 시편에서 Control 샘플보다 강도가 증가한 것이 확인되었다. 이는 10 %의 TiO_2가 혼입된 샘플들의 Rietveld 분석결과와 비교하였을 때 TiO_2를 혼입한 샘플들에서 C-S-H 상의 생성이 Control 샘플보다 많다는 것에서 기인한 결과로 볼 수 있으며, 이는 미소수화열 분석 결과 TiO_2 혼입이 시멘트 페이스트의 초기 수화반응에 큰 영향을 미치고 강도 발현에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. P-25가 혼입된 샘플들은 20 %의 TiO_2 함량까지도 강도가 계속 증가하는 경향을 보였지만

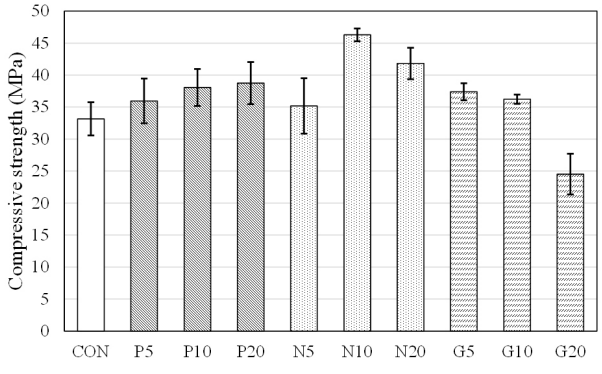

Fig. 5. Compressive Strength of TiO_2-Incorporated Cement Paste Samples

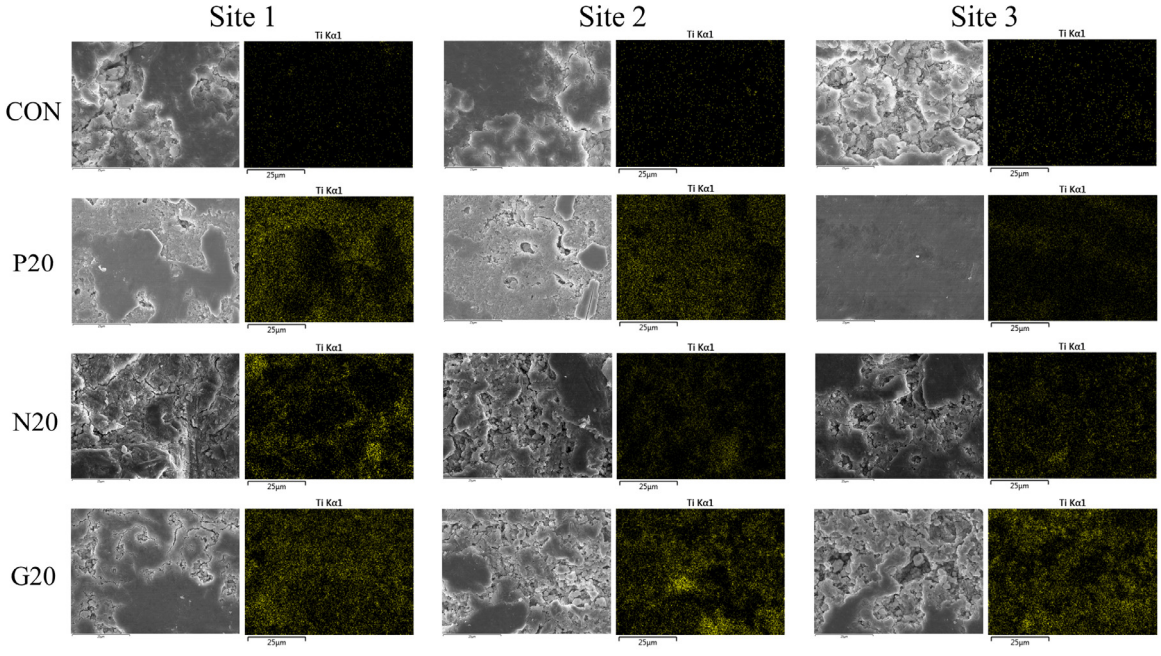

Fig. 6. Ti Distribution of TiO_2-Incorporated Cement Paste Samples as Revealed by SEM/EDS

NP-400 및 GST가 혼입된 샘플들은 20 %의 TiO_2 함량에서는 강도가 점차 감소하는 것이 확인되었다. 이는 최적 함량 이상의 나노입자 혼입이 시멘트 페이스트의 강도를 감소시키는 이전 연구들과 유사한 결과를 나타내었다(Haruehansapong et al., 2014; Liu and Xu, 2015).

3.4 SEM/EDS

Fig. 6은 각 샘플의 표면에서의 Ti 원소의 분포를 나타낸다. 20 %의 TiO_2가 혼입된 P20, N20, G20 샘플에서 Control 샘플과 비교하였을 때 노란색 점으로 표시되는 다량의 Ti 원소가 분포되어 있는 것이 확인되었다. Fig. 7은 Fig. 6에서 측정된 세 지점에서의 Ti 원자함량의 평균을 계산한 값을 나타낸다. P20과 N20 샘플의 경우 약 20 %의 Ti 원자 함량을 가지고 있는 것에 비해 N20은 약 10 %로 다른 샘플들에 비해 상대적으로 낮은 Ti 원자 함량을 갖는 것으로 관찰되었다. Rhee et al.(2018)의 연구에 따르면 NP-400이 P-25보다 높은 true density를 가지고 있으며, 이로 인해 시멘트에 첨가 시 가라앉는 경향으로 표면에서의 노출이 감소한다고 보고하였으며, 본 연구에서도 유사한 이유로 N20의 Ti 원자 함량이 낮게 계산된 것으로 판단된다.

3.5 NO_x 제거 성능

Fig. 8은 Control 샘플과 20 %의 TiO_2가 혼입된 샘플들의 NOx 제거성능을 나타낸다. Control을 제외한 샘플들에서 UV 광선 조사 후 NO가 NO_2로 산화되는 광촉매 반응이 확인되었으며,

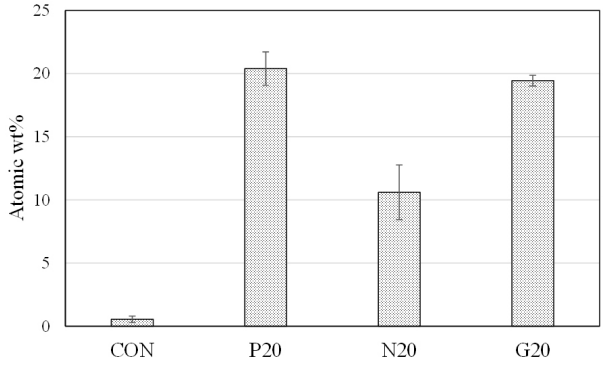

Fig. 7. Atomic wt% Values of Ti of TiO_2-Incorporated Cement Paste Samples as Revealed by SEM/EDS

60분 후 UV 광선 조사가 완료되며 광촉매가 비활성화되는 것이 관찰되었다. P-25, NP-400, GST가 20 % 혼입된 샘플들의 NO 제거효율을 각각 12.5, 9.0, 2.9 vol.%로 나타났으며, P-25 광촉매가 가장 우수한 성능을 나타내었다. NP-400 광촉매의 경우 샘플 표면의 Ti 원자 함량이 P-25의 절반 정도임에도 높은 광촉매 활성을 보여주었다. 하지만 GST 광촉매의 경우 샘플 표면에 P-25 광촉매 혼입 페이스트와 유사한 수치인 약 20 %의 Ti 원자가 노출되어 있음에도 불구하고 상대적으로 낮은 2.9 vol.%의 NO 제거효율이 확인되었다. 향후 GST 광촉매의 시멘트계 물질에 대한 적용 시 광촉매 효율 증진방법, 최적 혼입량 등에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

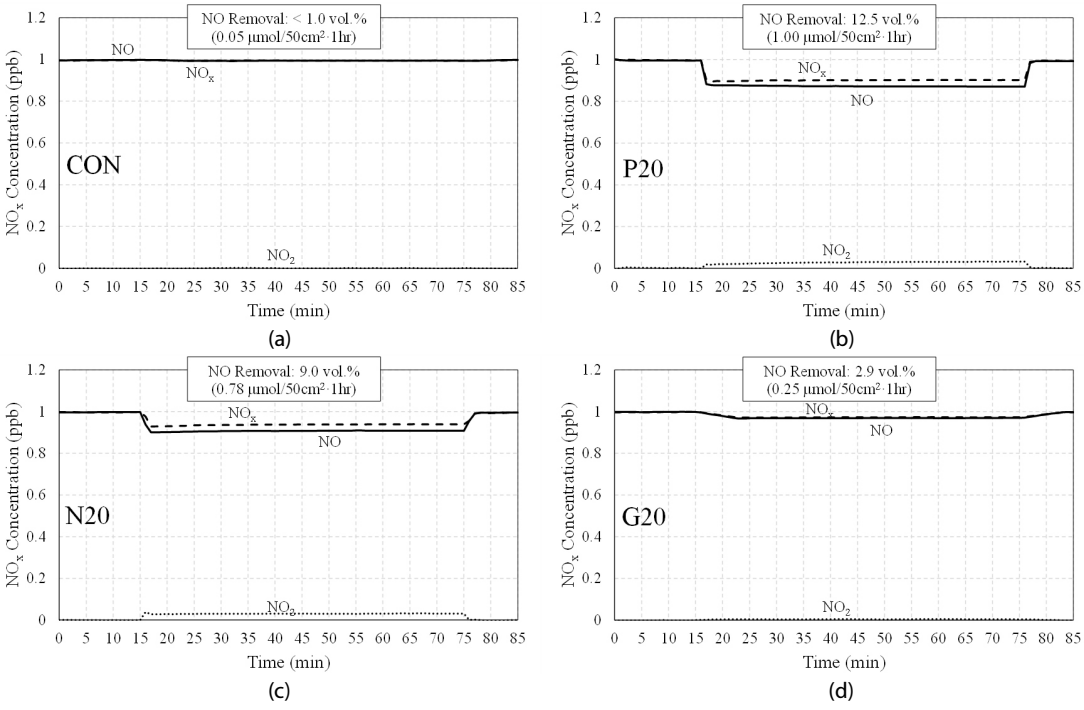

Fig. 8. NO_x-Removal Performance of TiO_2-Incorporated Cement Paste Samples

4. 결 론

본 연구에서는 서로 다른 종류의 TiO_2가 시멘트 페이스트의 수화특성 및 질소산화물 제거 성능에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 10 %의 TiO_2가 혼입된 샘플들의 미소수화열 측정결과 TiO_2의 혼입은 핵 형성 자리를 제공하여 수화 초기에 수화열을 증가시키는 것으로 관찰되었다. 또한, P-25, NP-400, GST 순으로 누적 수화열이 높게 측정되었으며 이는 각 TiO_2의 비표면적의 차이에서 기인한 것으로 판단된다. Rietveld 분석결과 미소수화열에서 측정된 결과와 마찬가지로 C-S-H 상의 생성이 증가한 것으로 관찰되었으며, 이에 따라 TiO_2 혼입 시멘트 페이스트의 압축강도가 증가하였다. 20 %의 TiO_2가 혼입된 샘플들의 질소산화물 제거성능 실험결과 P-25, NP-400, GST 순으로 성능이 높게 측정되었다. SEM/EDS 결과에서 GST 혼입 샘플 표면에 P-25 혼입 샘플과 유사한 함량의 Ti 원자가 노출되어 있음에도 불구하고 GST 혼입 시멘트 페이스트의 질소산화물 제거성능은 P-25 혼입 샘플보다 상대적으로 낮게 측정되었다. GST 광촉매를 시멘트계 물질에 적용할 경우 광촉매의 혼입량, 적용방법, 광촉매 효율 증진방법 등에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었습니다(과제번호: 21SCIP-B149189-04).

References

Givi, A. N., Rashid, S. A., Aziz, F. N. A. and Salleh, M. A. M. (2010). "Experimental investigation of the size effects of SiO_2 nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete." *Composites Part B: Engineering*, Vol. 41, No. 8, pp. 673-677.

Haruehansapong, S., Pulngern, T. and Chucheepsakul, S. (2014). "Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO_2." *Construction and Building Materials*, Vol. 50, pp. 471-477.

Hossain, S. M., Park, M. J., Park, H. J., Tijing, L., Kim, J. H. and Shon, H. K. (2019). "Preparation and characterization of TiO_2 generated from synthetic wastewater using $TiCl_4$ based coagulation/flocculation aided with $Ca(OH)_2$." *Journal of Environmental Management*, Vol. 250, pp. 109521.

Jansen, D., Goetz-Neunhoeffer, F., Stabler, C. and Neubauer, J. (2011). "A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration." *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, No. 6, pp. 602-608.

Karapati, S., Giannakopoulou, T., Todorova, N., Boukos, N., Antiohos, S., Papageorgiou, D., Chaniotakis, E., Dimotikali, D. and Trapalis, C. (2014). "TiO_2 functionalization for efficient NOx removal in photoactive cement." *Applied Surface Science*, Vol. 319, pp. 29-36.

Kim, J. B., Lee, K. W., Park, S. M., Shon, H. K., Shahid, M., Saliby, I. E., Lee, W. E., Kim, G. J. and Kim, J. H. (2013). "Preparation of iron-doped titania from flocculated sludge with iron-titanium composite coagulant." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*,

Vol. 13, No. 6, pp. 4106-4109.

Liu, J., Li, Q. and Xu, S. (2015). "Influence of nanoparticles on fluidity and mechanical properties of cement mortar." *Construction and Building Materials*, Vol. 101, pp. 892-901.

Rhee, I. K., Lee, J. S., Kim, J. B. and Kim, J. H. (2018). "Nitrogen oxides mitigation efficiency of cementitious materials incorporated with TiO_2." *Materials*, Vol. 11, No. 6, pp. 877.

Seo, J. H., Park, S. M., Yang, B. J. and Jang, J. G. (2019). "Calcined oyster shell powder as an expansive additive in cement mortar." *Materials*, Vol. 12, No. 8, pp. 1322.

Serpone, N. (2018). "Heterogeneous photocatalysis and prospects of TiO_2-based photocatalytic DeNOxing the atmospheric environment." *Catalysts*, Vol. 8, No. 11, pp. 553.

Sugrañez, R., Álvarez, J. I., Cruz-Yusta, M., Mármol, I., Morales, J., Vila, J. and Sánchez, L. (2013). "Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide." *Building and Environment*, Vol. 69, pp. 55-63.

Yu, R., Spiesz, P. and Brouwers, H. J. H. (2014). "Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount." *Construction and Building Materials*, Vol. 65, pp. 140-150.

Zouzelka, R. and Rathousky, J. (2017). "Photocatalytic abatement of NOx pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 217, pp. 466-476.