

광촉매 코팅한 모르타르를 이용한 대기 중 NO_x의 광화학적 변환

진 현**** · 윤경구**† · 최하진***† · 김교선*†

*강원대학교 화학공학과
24341 강원도 춘천시 강원대학길 1
**강원대학교 토목공학과
24341 강원도 춘천시 강원대학길 1
***숭실대학교 건축학부
06978 서울특별시 동작구 상도로 369

(2022년 10월 14일 접수, 2022년 12월 7일 수정본 접수, 2022년 12월 8일 채택)

Photochemical Conversion of NO_x in Atmosphere by Photocatalyst Coated Mortar

Hyeon Jin****, Kyong Ku Yun**†, Hajin Choi***† and Kyo-Seon Kim*†

*Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-gil,
Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341 Korea

**Department of Civil Engineering, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-gil,
Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341 Korea

***School of Architecture, Soongsil University, 369 Sangdo-ro, Dongjak-gu, Seoul, 06978 Korea
(Received 14 October 2022; Received in revised form 7 December 2022; Accepted 8 December 2022)

요 약

친환경적인 태양에너지를 사용하여 대기오염물질인 NO_x를 광화학적 반응으로 변환시키는 연구를 수행하였으며 광촉매를 모르타르 표면에 코팅한 시편을 제조하여 NO_x의 광화학적 전환율을 분석하였다. TiO₂ 광촉매를 거푸집의 하부에 먼저 넣고 시멘트 모르타르를 넣은 후 시멘트 모르타르를 양생시켜 광촉매 코팅된 콘크리트를 제조하였다. 거푸집 바닥에 미리 grease를 도포함으로써 양생 후에 콘크리트가 쉽게 탈형될 수 있도록 하였다. TiO₂ 코팅 양, UV-A 광 세기, 전체 기체 유량, 상대 습도, 그리고 초기 NO_x 농도와 같은 공정 변수를 체계적으로 변화시켜서 광촉매 반응에 의한 NO_x의 전환율을 조사하였다. 제조된 광촉매 코팅된 콘크리트가 다양한 공기 중의 공정 변수 조건에서 NO_x를 성공적으로 전환시키는 것을 확인하였다. 본 연구 결과는 향후 NO_x, SO_x, VOCs 등의 대기오염물질을 효과적으로 제어하기 위한 건물, 터널, 또는 도로와 같은 인프라 시설의 설계를 위한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 본다.

Abstract – This study was performed to convert NO_x in atmosphere by photochemical reaction utilizing the eco-friendly solar energy. The mortar specimen coated with photocatalyst was fabricated and the photochemical conversion efficiency of NO_x was analyzed. The photocatalyst coated concrete was fabricated by first adding TiO₂ photocatalyst on the bottom of mold first and next adding cement mortar and, then, curing the concrete mortar. The grease was sprayed on the bottom of mold in advance so that the concrete can be demolded easily after curing. The conversion efficiencies of NO_x by photochemical reactions were investigated systematically by changing the process variable conditions of amount of TiO₂ coating, UV-A light intensity, total gas flow rate, relative humidity and initial NO_x concentration. It was confirmed that the photocatalyst coated concrete fabricated in this study could convert NO_x successfully for various process conditions in atmosphere. In future, we believe this research result can be utilized as basic data to design the infrastructure of building, tunnel and road for controlling efficiently the air pollutants such as NO_x, SO_x, and VOCs.

Key words: Photocatalyst coated mortar, TiO₂ nanoparticles, NO_x conversion, Photochemical reaction, Air purification

1. 서 론

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kkyoseon@kangwon.ac.kr

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.

산업혁명으로 인구이동의 도시화가 이루어짐에 따라 인류는 시멘트 재료를 활용하여 건물과 다양한 기반 시설을 건축하여 왔으며 이는 건축 재료가 인류에게 중요한 영향을 미쳐 왔음을 시사한다. 반면 산업발전으로 인하여 자동차나 공장, 발전소, 건축물 등으로

부터 질소산화물, 황산화물, VOC 등의 다양한 오염물질이 다량 배출되고 있는 것이 확인되었으며, 특히 질소산화물의 경우에는 대기에서 광화학 스모그나 미세먼지로 쉽게 전환이 이루어지기 때문에 인체 건강에 심각한 악영향을 미칠 수 있다[1-3]. 대기오염 문제가 심각하게 대두됨에 따라 세계 대부분의 정부는 발전소 및 공장 등에서 대기로 배출되는 NO_x에 대한 규제를 마련하였으며 각종 산업에서 배출되는 질소산화물의 양을 엄격히 제한할 수 있는 방안을 마련하였다.

광촉매를 활용하는 것은 질소 산화물 같은 대기오염물질을 제거할 수 있는 방법 중 하나이다. 광촉매에 고유 밴드갭 보다 높은 에너지의 빛을 가하면 전도대와 가전자대에서 각각 전자와 정공이 생성된다. TiO₂는 3.2 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가져 오염물질들의 산화반응에 유리하고 다른 반도체 광촉매에 비해 상대적으로 높은 활성을 띄는 물질로 널리 알려져 있다. 또한 상대적으로 강산이나 강염기 조건에서 안정하고 빛을 흡수했을 때 광부식 현상이 거의 없어 화학적, 광화학적으로 안정하다는 장점이 있다[4-5]. 건축 분야에서는 이러한 광촉매를 친환경적인 건축재료를 제작하기 위한 다양한 연구가 최근 주목을 받고 있으며 주로 모르타르, 콘크리트, 아스팔트와 같은 건축 자재에 광촉매를 적용하여 공기 중에 있는 NO_x 등 대기 오염물 제거 목적에 활용할 수 있도록 하고 있다[6]. 이를 위하여 친환경 에너지원인 태양광을 광촉매 반응에 효율적으로 이용하기 위해 건축 자재 표면에 TiO₂가 주로 분포될 필요가 있으며 Double-layer 방법 또는 코팅 등의 방법을 이용하여 광촉매를 건축 자재에 적용시킨 연구 사례들이 있다[7-8].

TiO₂ 광촉매에 의해 생성된 활성종과 NO 및 NO₂ 전환 반응의 주요 메커니즘을 식 (1)~(13)에 나타냈다. 특히 공기 중에서 NO에서 NO₂로의 산화반응은 가역 반응이며 광촉매 표면 활성 부위에 공기 중의 O₂, H₂O, NO, NO₂와 같은 다양한 분자들의 흡착반응은 식 (1)~(5)와 같이 나타내진다.

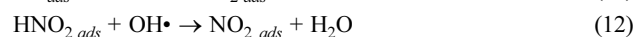


광촉매 표면에서의 활성종 생성은 식 (6)~(9)와 같은 경로로 이루어지며 TiO₂ 표면에 빛이 흡수되면 가전자대에 있던 전자가 전도대로 여기되어 hole-electron의 전하쌍이 생성된다. 전도대의 전자와 가전자대의 정공이 촉매 표면에서 공기 중의 O₂ 및 H₂O와 반응하여 후속반응에 필요한 활성라디칼을 형성한다.



NO_x (NO 및 NO₂)의 주요 전환 메커니즘은 많은 연구자들에 의해 식 (10)~(13)과 같이 보고되고 있다[9-11]. 광촉매 표면에 흡착된 NO 분자는 HO₂· 및 OH·와 반응하여 식 (10)~(11)와 같이 흡착된 NO₂ 및 HNO₂ 분자를 생성하며 촉매에 흡착된 일부의 HNO₂는 OH·와 반응하여 NO₂로 환원될 수 있으며(식 (12)) 나머지 HNO₂는 대기 중으로 탈착되거나 물에 녹아 흘러갈 수 있다. 식 (10)으로 생

성된 NO₂는 OH·와 반응하여 HNO₃를 생성시키게 되며(식 (13)), 생성된 HNO₃는 대기 중으로 탈착되거나 물에 흡수되어 흘러갈 수 있다.



모르타르에 광촉매를 적용하여 광촉매 활성을 연구한 자료로써 Wang et al.[7]은 모르타르에 TiO₂ 수용액을 분사시키는 방식으로 코팅 양을 0.77, 1.54, 3.08 g/m²로 변화시키면서 모르타르의 광촉매 성능을 분석하였으며 Rhodamine B 분해와 NO_x 전환을 확인하여 모르타르의 자기청정 및 공기정화 성능을 조사하였다. Radek Zouzelka et al.[12]은 광촉매 종류와 코팅 양을 달리한 광촉매 모르타르를 제조하였다. 5*10 cm 사이즈의 모르타르 위로 두 가지의 광촉매를 각각 0.34, 0.25 g 만큼 코팅한 모르타르를 제조하여 NO_x 저감에 광촉매 모르타르가 미치는 영향을 확인하였다. 광촉매 모르타르가 주로 건물 외벽에 설치되어 유량, 상대 습도 및 UV-A 강도에 의한 광촉매 반응이 일어난다는 점에서 Chen et al.[10]은 광원과 가스의 총유량과 같은 환경 조건이 광촉매 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 기존 관련 연구 자료에 따르면 다양한 환경적 요인에 적용이 가능한 광촉매를 건축 재료에 적용하는 방법에 대한 연구의 필요성을 보고하였으며, 특히 코팅법을 활용하여 광촉매를 건축재료에 적용하였을 경우 촉매 성능을 향상시키고 모르타르의 물성에 영향을 끼치지 않는 코팅 방법에 대한 연구의 필요성을 제시하였다.

기존 방법으로 모르타르 상부에 TiO₂를 코팅시키고 양생시켰을 때 비교적 많은 균열이 생기고 TiO₂ 광촉매의 탈리현상, 모르타르 강도 저하 등의 단점이 관찰되었다. 본 연구에서는 기존의 모르타르 상부에 TiO₂를 코팅시키는 방법의 단점을 보완하기 위하여 새로이 고안한 코팅 방법으로 모르타르 하부에 TiO₂ 광촉매를 미리 코팅시키고 양생시키는 방법을 활용하였다. 제조된 광촉매 코팅 모르타르로 광활성 반응에 의한 NO_x의 광촉매 전환율을 다양한 공정 변수(모르타르 가열 시간, TiO₂ 코팅 양, 상대 습도, 가스 유량, UV-A 방사선, 초기 NO_x 농도)에 대한 영향을 체계적으로 분석하였다. 본 연구는 NO_x를 저감하기 위한 연구로써 모르타르에 광촉매를 활용한 방안의 기초 데이터를 제공하고 있으며 특히 타일 형태로 제조 가능한 모르타르 건축 자재에 용이하게 적용할 수 있는 방법이 될 수 있다.

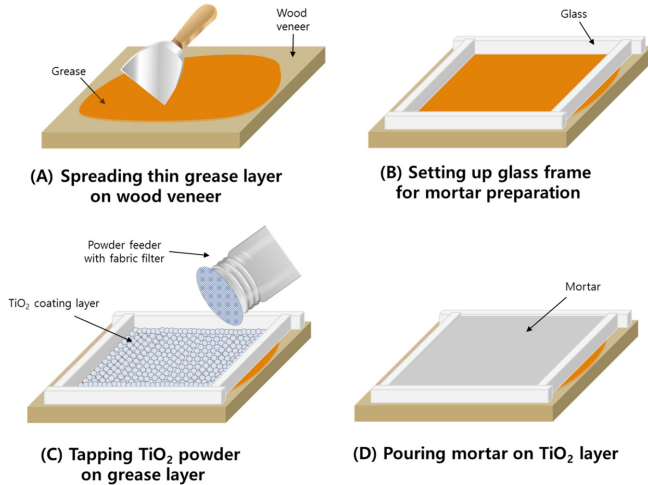
2. 실험

2-1. 실험 재료

모르타르에 적용시키기 위한 광촉매로 상용 TiO₂인 P25 (Evonik)를 사용하였다. 모르타르 제조를 위하여 KS 표준 품질 기준을 충족시키는 보통 포틀랜드 시멘트와 잔골재인 natural sand를 사용하였다. 사용한 포틀랜드 시멘트의 화학적 성분 및 물리적 특성은 Table 1과 같으며 일반적으로 분말도(fineness)가 높아 입자가 미세한 분말일수록 입자의 표면적이 넓어져 시멘트가 물과 반응하여 굳는 속도가 빨라진다[13].

Table 1. Chemical and physical composition of OPC (Ordinary Portland Cement)

Chemical composition (%)						Physical composition	
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MaO	SO ₃	Fineness (cm ² /g)	Density (g/cm ³)
19.3	4.71	2.96	61.8	3.74	2.53	3,510	3.15

**Fig. 1. Steps to fabricate photocatalyst coated mortar.**

2-2. 광촉매 코팅 모르타르의 제조

광촉매 코팅 모르타르를 제조하기 위해 진행한 내용을 Fig. 1에 나타냈다. 본 연구에서는 모르타르 상부에 TiO₂ 광촉매를 코팅하고 모르타르를 양생시킨 결과 모르타르에 많은 균열이 생성되고 TiO₂ 광촉매가 쉽게 탈리되는 것을 확인하였다. 그래서 Fig. 1(A)와 같이 TiO₂ 광촉매를 모르타르에 효율적으로 부착시키고 모르타르의 균열을 최소화시킬 수 있는 방법으로 TiO₂ 광촉매를 모르타르의 하부에 먼저 넣고 모르타르를 양생시키는 방법을 사용하였다. 양생 후의 모르타르가 쉽게 거꾸집에서 탈형될 수 있도록 합판에 먼저 grease를 펴서 도포하였다. 또한 모르타르의 형태를 유지할 수 있도록 Fig. 1(B)와 같이 유리로 만든 벽을 설치하였으며 모르타르 사이즈가 16×16×2 cm (L×W×D)의 타일 형태가 되도록 설계하였다. 그 다음에 Fig. 1(C)와 같이 거꾸집 속으로 TiO₂ 나노 입자를 원하는 중량만큼 도포하여 균일한 광촉매 층을 만들었다. 광촉매 분말 층 위에 모르타르를 붓고 일주일 동안 양생한 뒤 탈형하여 PCM (photocatalyst

coated mortar)을 제작하였다. 사용한 TiO₂의 양을 1.2 g, 3 g, 6 g으로 변화시키면서 PCM 광촉매 특성을 분석하였다.

2-3. 광촉매 활성테스트 실험

Fig. 2는 광촉매 코팅 모르타르(PCM)를 이용하여 NO_x 전환율을 측정하기 위한 실험장치의 개략도이다. NO (1000 ppm)와 공기 (79% N₂, 21% O₂)의 유량을 원하는 비율로 혼합하여 NO_x의 농도를 조절하였다. 혼합 가스에 원하는 상대습도를 부여하기 위하여 bubbler에 기체를 통과시켰으며 상대습도는 bubbler를 통과하는 기체 유량을 제어하여 조절하였다. 모든 기체의 유량은 MFC (Mass Flow Controller)에 의해 정밀하게 제어되었다. 광촉매 코팅 모르타르에 UV 광을 균일하게 조사하기 위해 2개의 15W UV-A 램프 (Philips Master Actinic BL 15W)를 사용하였다. 램프와 반응기 사이의 거리를 조절하여 변화된 UV광 세기를 광도계(International Light, Model IL1400A)로 측정하였다. 코팅 광촉매 모르타르의 광활성도 특성 측정을 위하여 ISO 22197-1 기준을 충족시키는 flow-through 반응기를 제작하였다[14]. 반응기 제작을 위해 사용한 재료는 자외선 투과율이 낮은 PMMA (polymethylmethacrylate)를 사용하였으며 예외적으로 반응기 상부는 자외선 투과율이 높은 borosilicate glass를 사용하였다. 반응기 출구에서 배출되는 NO_x 농도를 분석하기 위해 화학발광 분석장비인 NO-NO₂-NO_x 분석기(Thermo Fisher Scientific, 42i)를 사용하여 온라인으로 측정하였다. PCM 제작에 사용되는 grease가 광촉매 활성에 미칠 수 있기 때문에 grease를 가열로에 넣어서 가열함으로써 제거하였다. grease의 기화 온도가 일반적으로 180 °C 임을 고려하여 가열온도를 200 °C로 설정하였으며 가열시간을 변화시키면서 광촉매 활성 변화를 확인하였다.

실험적·환경적 요인이 광촉매 활성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 공정변수로써 모르타르에 코팅된 광촉매 양, UV intensity, 유량, 상대습도, NO_x의 초기 농도, 모르타르 가열처리 시간을 변화시켰으며 각 공정변수의 표준조건으로 6 g, 20 W/m², 2 L/min, 35 RH%, 5 ppm, 가열온도 200 °C로 설정하였으며, 각 공정변수의 변

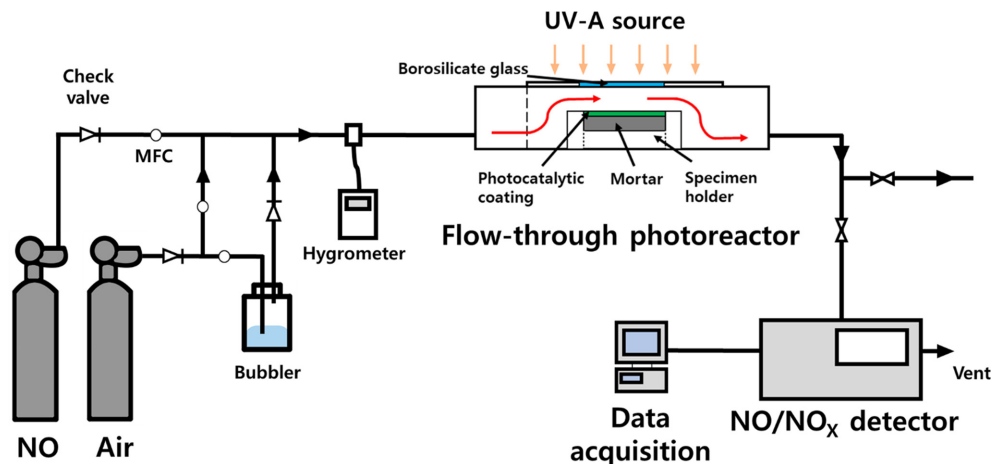
**Fig. 2. Experimental schematic to measure NO conversion in flow-through photoreactor with photocatalyst coated mortar.**

Table 2. Conditions of process variables to analyze their effects on NO_x degradation

Amount of TiO ₂ added	UV intensity	Flow rates
1.2, 3, 6 g	10, 20, 30 W/m ²	1, 1.5, 2 L/min
Relative Humidity	Initial NO _x concentration	Heating time
10, 35, 50%	5, 10, 20 ppm	0, 3, 6, 9, 12 h

화가 광촉매 활성화에 끼치는 영향을 분석하기 위하여 각 공정변수를 Table 2의 범위에서 변화시켰다. PCM광촉매 활성화에 따른 NO_x 전환율을 계산하기 위해 NO_x의 초기 농도와 최종 농도를 활용하여 식 (14)와 같이 계산하였다. NO_x 기체의 전환율 계산을 위한 NO_x 농도 측정은 각 공정 변수마다 3회의 실험을 실시한 뒤 평균값으로 나타냈다.

$$\text{Conversion efficiency (\%)} = \frac{(C_i - C_{o, \text{steady}})}{C_i} \times 100 \quad (14)$$

$$(C_i = [\text{NO}_x]_{\text{initial}}, C_{o, \text{steady}} = [\text{NO}_x]_{\text{final}})$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 TiO₂ 모르타르 시편을 만들기 위해 사용된 P25의 XRD peak이다. 사용한 광촉매의 결정 구조를 분석하기 위해 X-Ray Diffraction (XRD) 분석을 실시하였다. Rigaku 사의 MiniFlex 600 제품을 사용하여 분석하였으며, X-Ray 발생원으로 Cu K-alpha ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 선을 이용하였고 2 theta는 10~90° 범위로 설정하였다. Fig. 3에서 anatase와 rutile의 결정상이 약 80:20 정도의 비율을 갖는 것으로 확인되었으며, TiO₂의 결정구조 중 anatase 상이 rutile상 보다 상대적으로 광촉매 활성도가 높게 나타난다[15].

기체상의 NO_x 전환이 광촉매 반응이 아니라 UV 빛 조사에 필요한 단순 촉매반응에 의해 저감될 수 있는지를 확인하기 위해 UV 빛 조사 없이 NO_x를 10분 동안 통과시키면서 반응기 입구와 출구에서의 NO_x 농도를 확인한 결과 입구와 출구의 NO_x 농도가 일치하여 단순 촉매반응이 전혀 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. Fig. 4은 모르타르에 광촉매를 1.2 g 코팅한 시편에 대하여 가열시간 변화에 따른 광촉매의 활성을 확인한 결과이다. 가열시간을 각각 0, 3, 6,

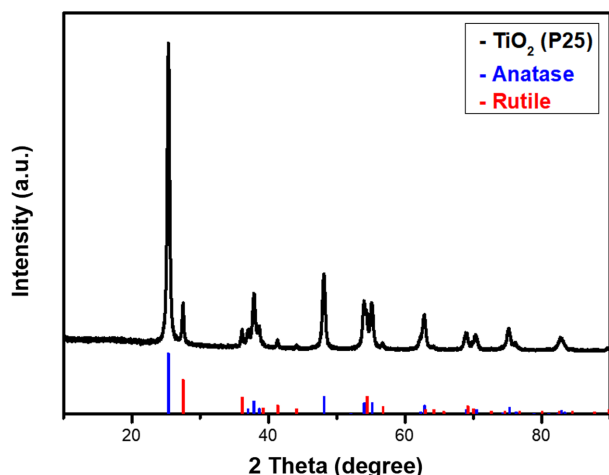


Fig. 3. XRD patterns of P25 nanoparticles used in experiments.

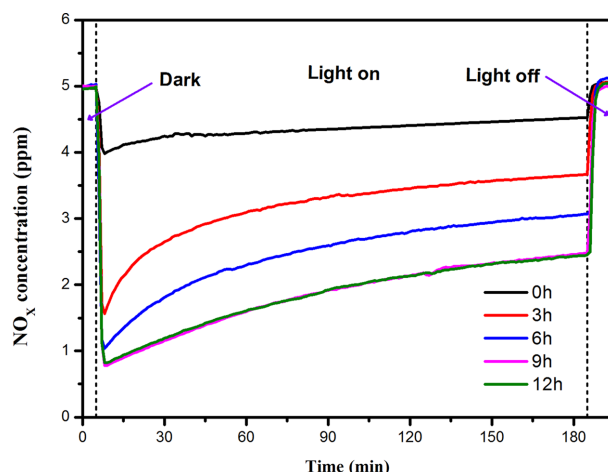


Fig. 4. NO_x concentration as a function of irradiation time for various heating times of photocatalyst coated mortar with TiO₂ = 1.2 g, C_i = 5 ppm, RH = 35%, gas flow rate = 2 L/min, and UV intensity = 20 W/m².

9, 12 시간으로 달리하여 UV 조사 시간에 따른 NO_x의 농도 변화를 확인하였다. 그 결과 가열 6시간까지 점차적으로 많은 NO_x 농도 감소가 일어나다가 9시간 이상으로 가열하면 NO_x 농도의 감소 경향이 일정해지는 것을 관찰하였다. 따라서 가열시간이 9시간인 경우 grease 관련 잔류성분이 남아있더라도 더 이상의 제거가 이루어지지 않는다고 볼 수 있었으며, 추후의 실험에서 모르타르 표면에 바른 grease를 제거하기 위한 가열 시간으로 9시간을 설정하였다. 또한 열처리 전의 모르타르 표면 색상과 열처리 후의 표면 색상이 TiO₂로 인해 백색으로 유지되는 것을 확인하였다.

모르타르 표면에 코팅한 TiO₂ 양을 변화시키면서 제조한 PCM 시편에 대하여 광촉매 활성 변화에 따른 NO_x의 농도 변화를 시간의 함수로 Fig. 5에 나타냈다. TiO₂ 광촉매의 양은 1.2, 3, 6 g으로 변화시키면서 제조한 PCM시편과 광촉매가 코팅되지 않은 일반 모르타르 위에 UV를 조사함으로써 각각의 광촉매 활성을 실험하였다.

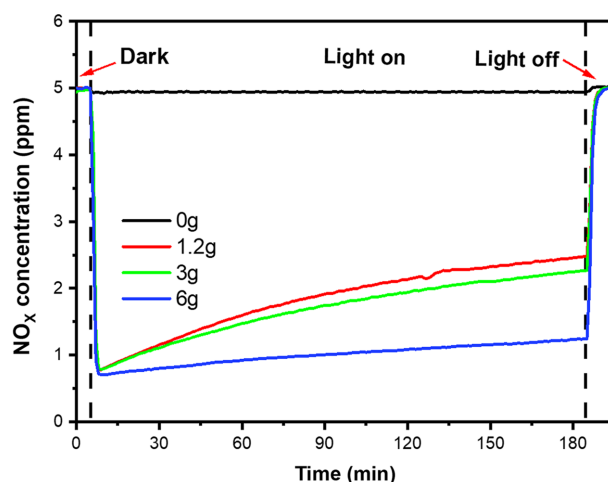


Fig. 5. NO_x concentration as a function of irradiation time for various TiO₂ loading amounts of 0, 1.2, 3, and 6 g on photocatalyst coated mortar specimen with C_i = 5 ppm, RH = 35%, gas flow rate = 2 L/min, UV intensity = 20 W/m², and heating time = 9 h.

일반 모르타르의 경우 광조사를 하여도 반응기 입구와 출구에서 NO_x 농도가 거의 일정한 것으로 확인되었으며 이는 광촉매가 없는 일반 대기 중에서는 광반응에 의한 NO_x 의 전환이 무시될 수 있는 수준임을 의미하고 있다. 반면 광촉매가 코팅된 모르타르의 경우, 광조사에 의한 NO_x 농도 변화가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 코팅 양이 1.2 g, 3 g일 때는 UV 조사 시작 이후 광촉매 반응에 의해 NO_x 농도가 감소하기 시작하다가 점차 비활성이 일어나는 경향을 보였다. 반면에 코팅 양이 6 g의 경우 UV 조사가 시작될 때 NO_x 농도가 광촉매 반응에 의해 급격히 감소하여 그대로 정상 상태 조건에 도달하는 것을 알 수 있었다. TiO_2 의 코팅 양이 많을수록 더 많은 TiO_2 나노 입자가 NO_x 전환을 위한 활성 부위를 제공할 수 있으므로 NO_x 농도가 낮게 나타나고 정상상태를 유지한다. TiO_2 코팅 양이 6 g 인 경우에는 시간이 지남에 따라 NO_x 농도가 정상상태에 도달하고 있지만, 코팅 양이 1.2 g, 3 g으로 작은 경우에는 grease 관련 잔류성분의 영향이 상대적으로 커서 잔류성분에 의한 광촉매의 fouling 및 비활성화 현상이 일어나서 시간이 증가함에 따라 NO_x 농도가 증가하고 있음을 보이고 있다. UV 조사가 꺼지면 광촉매 반응이 중지되므로 시간이 지남에 따라 반응기 출구의 NO_x 농도가 급격히 증가하여 최종적으로 초기에 주입한 NO_x 농도와 일치하게 된다.

상대습도를 10, 35, 50%로 달리한 환경에서의 NO_x 농도 변화를 Fig. 6에 광조사 시간의 함수로 나타내었다. 코팅 모르타르 위로 UV를 조사하여 농도를 측정 한 결과, RH가 낮은 환경일수록 NO_x 의 전환률이 증가하였다. H_2O 분자를 포함하는 NO_x 혼합 기체에서 모르타르 표면의 TiO_2 광촉매로 H_2O 분자와 NO_x 분자가 경쟁적으로 흡착이 이루어지는데 상대습도가 높은 환경에서는 흡착된 물 분자로 인해 광촉매의 active site와 NO_x 분자 사이의 흡착이 방해받을 수 있다[16]. 따라서 상대습도가 높을수록 모르타르 표면에 NO_x 분자보다 H_2O 분자의 흡착이 우세해짐으로 NO_x 전환효율이 감소하게 된다.

Fig. 7은 NO_x 혼합기체의 유량 변화에 따른 NO_x 농도 변화를 시간의 함수로 나타낸 결과이다. 유량을 1, 2, 3 L/min으로 조절 한 환경에서 UV를 조사하였으며 UV 조사가 시작되면 광반응에 의해

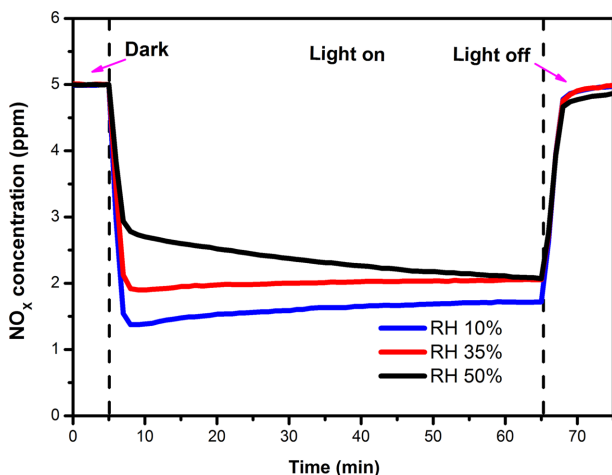


Fig. 6. NO_x concentration as a function of irradiation time for various RH's of 10, 35, and 50% with $\text{TiO}_2 = 6$ g, $C_i = 5$ ppm, gas flow rate = 2 L/min, UV intensity = 20 W/m^2 , and heating time = 9 h.

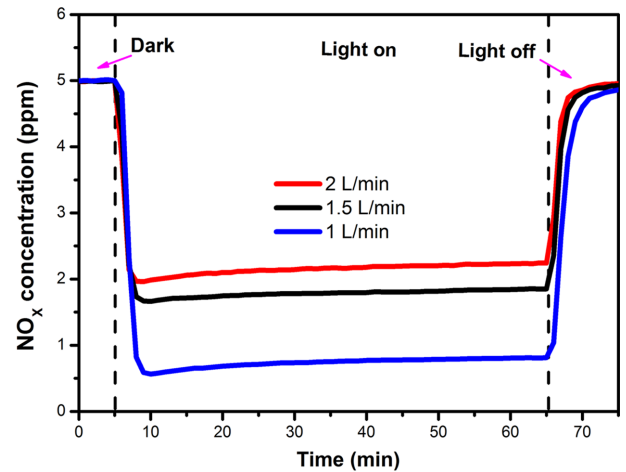


Fig. 7. NO_x concentration as a function of irradiation time for various gas flow rates of 1, 1.5, and 2 L/min with $\text{TiO}_2 = 6$ g, $C_i = 5$ ppm, RH = 35%, UV intensity = 20 W/m^2 , and heating time = 9 h.

반응기 내의 NO_x 농도가 감소하며 결국 반응기 출구에서의 농도가 정상 상태에 도달하게 된다[17]. 기체의 유량이 낮아질수록 반응기 내 기체의 체류시간이 증가하게 되며 이로 인하여 NO_x 분자와 광촉매로부터 발생된 활성종 간의 반응 시간이 증가하게 되어 NO_x 의 전환률이 증가함을 보이고 있다.

Fig. 8은 UV 세기를 변화시켰을 경우의 반응기 출구에서 NO_x 농도를 시간 변화에 따라 측정한 결과이다. UV 광조사가 시작되면 광촉매 반응에 의해 NO_x 가 전환되어 시간이 지남에 따라 반응기 출구의 NO_x 농도가 감소하게 되고 결국 정상 상태 조건에 도달하게 된다. UV 세기를 10, 20, 30 W/m^2 로 조절하여 UV를 조사하였으며, UV 강도가 강해질수록 모르타르 표면의 TiO_2 광촉매에서 NO_x 전환에 필요한 전자와 정공이 더 많이 생성되므로 NO_x 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 9은 초기 NO_x 농도를 5, 10, 20 ppm으로 변화시켰을 경우의 광촉매 반응에 따른 출구에서의 NO_x 농도 변화를 나타낸 결과이다.

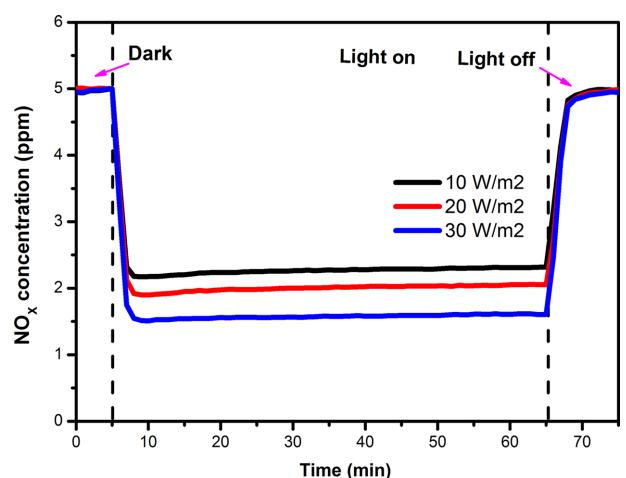


Fig. 8. NO_x concentration as a function of irradiation time for various UV intensities of 10, 20, and 30 W/m^2 with $\text{TiO}_2 = 6$ g, $C_i = 5$ ppm, RH = 35%, gas flow rate = 2 L/min, and heating time = 9 h.

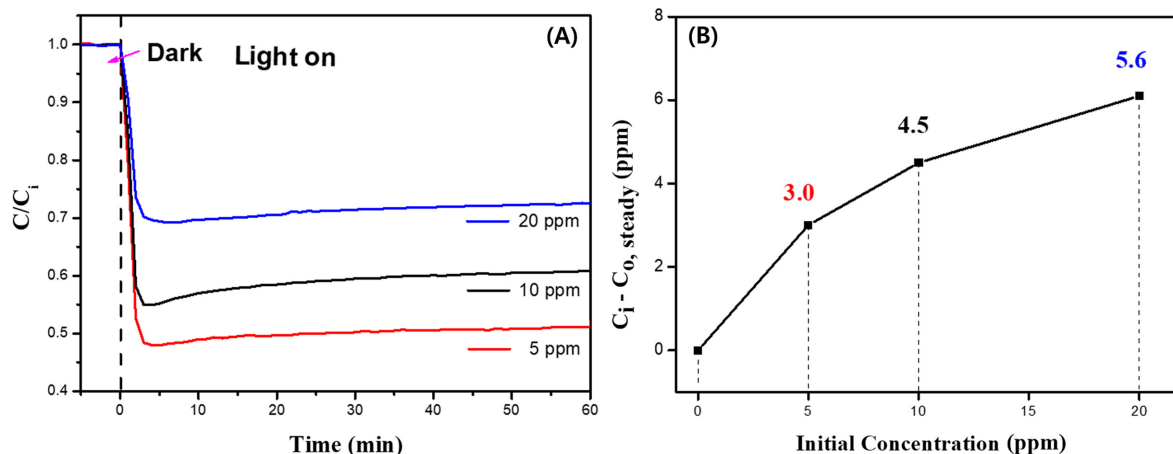


Fig. 9. (a) Dimensionless NO_x concentrations as a function of irradiation time and (b) $C_i - C_{o,steady}$ for various initial NO_x concentrations with TiO₂ = 6 g, RH = 35%, gas flow rate = 2 L/min, UV intensity = 20 W/m², and heating time = 9 h.

초기 농도가 증가함에 따라 반응기 출구에서의 무차원 NO_x 농도가 증가하고 전환율이 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 9a에 보이는 것과 같이 NO_x의 초기 농도가 증가함에 따라 반응기 출구에서의 무차원 NO_x 농도가 증가하고 전환율이 감소하는 것을 알 수 있다. 반면에 Fig. 9b에서 나타난 바와 같이 NO_x의 농도 감소량은 초기농도의 증가에 따라 비선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 광촉매 모르타르 반응기에서 초기 NO_x 농도가 낮은 환경($C_i < 5$ ppm)의 경우, 기체상으로부터 모르타르 표면으로의 NO_x의 확산 속도가 전체 광촉매 반응 속도를 제어하게 되므로 NO_x 농도 감소량(광촉매 반응량)이 선형적으로 증가하였다. 반면에 초기 NO_x 농도가 높은 환경($C_i > 5$ ppm)에서는 확산의 영향보다 광촉매 표면에서의 흡착과 광촉매 반응의 영향이 상대적으로 더 주요하게 작용하여 C_i 와 NO_x 전환량 사이의 선형성이 감소한 결과를 보였다. 본 연구에서는 광촉매를 저농도로 코팅한 경우에는 초기 NO_x의 낮은 경우에 비선형성이 더욱 증가하는 결과가 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 반면에 표면에 더 많은 양의 광촉매가 코팅될수록 광촉매 반응속도가 증가하므로 초기 NO_x 농도가 낮은 경우의 선형성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

광촉매 코팅 모르타르를 이용하여 대기오염물질인 NO_x를 광화학적으로 전환시키는 연구를 수행하였으며 다양한 공정 변수 하에서 모르타르 표면에 코팅된 TiO₂ 나노 입자가 효과적인 광촉매 활성을 보임을 확인할 수 있었다. TiO₂ 광촉매를 거꾸집의 하부에 먼저 넣고 모르타르를 양생시킴으로써 TiO₂ 광촉매를 모르타르에 효율적으로 부착시키고 모르타르의 균열을 최소화시킬 수 있었다. 양생 후의 모르타르가 쉽게 탈형될 수 있도록 거꾸집 바닥에 미리 grease를 도포하였으며 사용된 grease는 모르타르 양생 후 가열로에서 고온으로 가열함으로써 효과적으로 제거될 수 있음을 확인하였다. TiO₂ 코팅 양이 증가할수록, UV-A 조사 강도가 높을수록, 또한 NO_x 가스 유량과 상대 습도가 낮을수록, NO_x 전환율이 높았다. NO_x의 초기 농도가 증가함에 따라 NO_x 전환 효율은 감소하지만 NO_x 전환량은 증가하였다. 본 연구 결과는 향후 건물, 터널, 또는

도로와 같은 인프라 시설 건설에 응용될 수 있으며 태양광을 친환경 에너지로 사용하여 대기오염물질을 효과적으로 전환하는 연구의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 본다.

감 사

본 연구는 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구입니다(20229A10100120). NO_x 농도 분석을 위한 NO-NO₂-NO_x 분석기 사용을 허락해 주신 이대원 교수님께 감사 드립니다.

References

- Normann, F., Andersson, K., Leckner, B. and Johnsson, F., "Emission Control of Nitrogen Oxides in the Oxy-fuel Process," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **35**, 385-397(2009).
- Lee, B. Y., Jayapalan, A. R., Bergin, M. H. and Kurtis, K. E., "Photocatalytic Cement Exposed to Nitrogen Oxides: Effect of Oxidation and Binding," *Cem. Concr. Res.*, **60**, 30-36(2014).
- Ballari, M. M., Hunger, M., Hüsken, G. and Brouwers, H. J. H., "NO_x Photocatalytic Degradation Employing Concrete Pavement Containing Titanium Dioxide," *Appl. Catal. B Environ.*, **95**, 245-254(2010).
- Kang, X., Liu, S., Dai, Z., He, Y., Song, X. and Tan, Z., "Titanium Dioxide: From Engineering to Applications," *Catalysts*, **9**, 2(2019).
- Choi, W., "Studies on TiO₂ Photocatalytic Reactions," *Appl. Chem. Eng.*, **14**, 1011-1022(2003).
- Chen, J. and Poon, C., "Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications," *Build. Environ.*, **44**, 1899-1906(2009).
- Wang, Z., Gauvin, F., Feng, P., Brouwers, H. J. H. and Yu, Q., "Self-cleaning and Air Purification Performance of Portland Cement Paste with Low Dosages of Nanodispersed TiO₂ Coatings," *Constr. Build. Mater.*, **263**, 120558(2020).
- Guo, M. Z. and Poon, C. S., "Photocatalytic NO Removal of Concrete Surface Layers Intermixed with TiO₂," *Build. Envi-*

- ron., **70**, 102-109(2013).
9. de Melo, J. V. S. and Trichês, G., "Evaluation of the Influence of Environmental Conditions on the Efficiency of Photocatalytic Coatings in the Degradation of Nitrogen Oxides (NO_x)," *Build. Environ.*, **49**, 117-123(2012).
 10. Chen, C., Tang, B., Cao, X., Gu, F. and Huang, W., "Enhanced Photocatalytic Decomposition of NO on Portland Cement Concrete Pavement Using Nano-TiO₂ Suspension," *Constr. Build. Mater.*, **275**, 122-135(2021).
 11. Serpone, N., "Heterogeneous Photocatalysis and Prospects of TiO₂-Based Photocatalytic DeNO_xing the Atmospheric Environment," *Catalysts* **8**, 553(2018).
 12. Zouzelka, R. and Rathousky, J., "Photocatalytic Abatement of NO_x Pollutants in the Air Using Commercial Functional Coating with Porous Morphology," *Appl. Catal. B Environ.*, **217**, 466-476(2017).
 13. Aydın, S., Hilmi Aytac, A. and Ramyar, K., "Effects of Fineness of Cement on Polynaphthalene Sulfonate Based Superplasticizer-cement Interaction," *Constr. Build. Mater.*, **23**, 2402-2408 (2009).
 14. International Organization for Standardization, "Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) – Test Method for Air-purification Performance of Semiconducting Photocatalytic Materials – Part 1: Removal of Nitric Oxide," *ISO. 22197-1* (2016).
 15. Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A., "TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, **63**, 515-582 (2008).
 16. Obee, T. N. and Brown, R. T., "TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1223-1231(1995).
 17. Yan, M., Chen, F., Zhang, J. and Anpo, M., "Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8673-8678(2005).

Authors

Hyeon Jin: Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do, 24341 Korea; realhyeon_@naver.com

Kyong Ku Yun: Professor, Department of Civil Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do, 24341 Korea; kkyun@kangwon.ac.kr

Hajin Choi: Associate Professor, School of Architecture, Soongsil University, Seoul, 06978 Korea; hjchoi@ssu.ac.kr

Kyo-Seon Kim: Professor, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do, 24341 Korea; kkyoseon@kangwon.ac.kr