

(옆면)

(앞면)

17CTAP-
C133057-
01

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개()발간등록번호()
국토교통기술촉진연구사업 제2차 연도 최종보고서

창의도전연구 /
17CTAP-C133057-01

오염물질 분해성능을 갖는 고광활성 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재 개발

최종보고서

2019.03.22.

주관연구기관 / 서울시립대학교

오염물질 분해성능을 갖는 고광활성
시멘트모르타르/콘크리트 코팅재 개발
2019

국
토
교
통
부

국토교통과학기술진흥원

국토교통부
(전문기관) 국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘오염물질 분해성을 갖는 고광활성 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재 개발’(연구개발 기간 : 2017. 06. 30. ~ 2018. 12. 31.) 과제의 최종보고서 10부를 제출합니다.

2019.03. 22.

주관연구기관명 : 서울시립대학교 산학협력단 (대표자) 김 강 수



주관연구기관책임자: 김 정 식

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다.

3. 보고서 요약서

보고서 요약서

과제 고유 번호	17CTAP-C 133057-01	해당 단계 연구 기간	2018.01.01 - 2018.12.31	단계구분	2단계 / 2단계
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업 (창의도전연구사업)			
	세부사업명	기초원천			
연구과제명	대과제명	대과제가 있을 경우 기재합니다(단위과제일 경우에는 아래에 기재합니다)			
	세부과제명	오염물질 분해성능을 갖는 고광활성 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재 개발			
연구책임자		해당단계 참여연구원 수	총: 10명 내부: 10명 외부: 명	해당단계 연구비	정부: 220,000천원 민간: -천원 정부외: -천원 상대국: -천원 계: 220,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 12명 내부: 12명 외부: 명	총 연구비	정부: 370,000천원 민간: -천원 정부외: -천원 상대국: -천원 계: 370,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	서울시립대학교 산학협력단			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	일반
-------------------------	----

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 · 장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기 탁 번호	8	3									

국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설 · 장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호

요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내로 작성합니다)	보고서 면수
---	--------

4. 국문 요약문

연구의 목적 및 내용	1. 연구개발 목표 도시형 대기 오염물질(NO_x , SO_x , VOCs 등)의 광분해 제거 기능을 지닌 고기능성 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재 개발에 대한 연구를 수행하고자 하며, 각종 건축물 외장, 도로 터널 내벽, 건축·토목 시설물 외벽 표면 코팅재로 활용이 가능하고, 세계 최고수준의 오염물질 광분해 성능을 지닌 코팅소재를 개발하고자 함				
	2. 연구개발 내용 ○ 시멘트모르타르/콘크리트용 고광활성, 오염물질에 대한 광분해 반응이 우수한 하이브리드 광촉매 원료 합성기술 개발 • 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재로 적합한 소재로서 광활성이 우수한 이산화티타늄을 포함한 금속산화물(TiO_2, SnO_2, ZnO, WO_3, Graphene oxide 등) 들의 졸-겔 합성 연구 고찰. • 비금속 원소(N, C, 등)와 전이금속 원소(Cr, Fe, Co, Ni, 등) 도핑에 의한 가시광원 하에서도 오염물질의 광분해 제거반응이 가능한 광촉매 물질 개발에 대한 연구 고찰 • 졸-겔법/수열합성법을 이용하여 시멘트모르타르 적용 가능한 nano-coral, nano-needle 등의 다양한 형상의 광촉매 나노분말 합성방법에 대한 연구 고찰 ○ 표면 광활성 극대화를 위한 시멘트모르타르, 광촉매 분말의 최적 조합 기술 개발 • 광촉매 소재의 종류, 혼연 조성비에 따른 시멘트모르타르의 광분해 반응 특성 연구 • 시멘트, 광촉매 소재, 샌드, 바인더 등의 혼합방법 및 공정 조건에 따른 시멘트모르타르의 광분해 반응 특성 연구 ○ 우수한 광활성 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재 제조 및 코팅 기술 개발 • 이산화 티타늄 하이브리드 광촉매 유기용매를 이용한 시멘트모르타르/콘크리트 코팅에 적합한 졸-용액 제조방법에 대한 연구 고찰 • 광촉매 분말 결착성, 내화학적, 내구성이 우수한 무기바인더($\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 등) 합성 및 광촉매와의 혼성 고찰 • 티타니아계 하이브리드-실리카 복합 코팅막 졸 용액 제조 및 콘크리트 표면 코팅방법 연구 • 광촉매 콘크리트 코팅 층의 광분해성, 밀착성을 개선하기 위한 열처리 방법에 대한 연구 고찰 ○ 고광활성 기능의 시멘트모르타르/콘크리트 (실험용)시제품 제조 및 대기 오염물질 제거 성능 평가 • 고광활성 기능의 시멘트모르타르/콘크리트 슬릿(블록)형 샘플 시편 제조 실험 • 광촉매 시멘트모르타르/콘크리트 실험제품에 대한 주요 대기 오염물질(NO_x, SO_x, VOCs 등) 광분해특성 측정 분석 • 광촉매 콘크리트 샘플의 환경평가, 내구성 수명 및 신뢰성 평가				
연구개발성과	■ 이론적 아이디어 개발 -시멘트모르타르/콘크리트에 코팅막으로서 고정할 수 있고 우수한 광분해 기능과 방오 특성을 지닌 광촉매 코팅재 -콘크리트 표면의 고 광활성 기능을 위한 광촉매 나노 박막 코팅기술 ■ 시작품 개발: 광촉매를 적용한 시멘트 플레이트(블록) (200mm×100mm×15mm)				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	■ 시멘트/콘크리트 제조 관련 기업 및 제품 수요기업체와 산학협력공동기술개발 추진 등에 의하여 본 과제수행으로부터 개발된 기술이 건설 산업현장에 적용되어 고부가가치의 광촉매 콘크리트와 같은 신제품 개발 및 양산에 기여할 수 있도록 함				
	■ 고부가가치의 친환경 고기능성 시멘트/콘크리트나 타일 제품 등의 실용화에 기여할 수 있고, 경제적으로는 수입대체효과를 가져오며 새로운 건축자재 산업분야 일자리 창출에 의한 산업적으로나 사회적으로 매우 큰 영향을 끼칠 수 있을 것으로 기대됨				
핵심어 (5개 이내)	광활성 시멘트모르타르	오염물질 분해	광활성 소재	광활성 콘크리트 코팅	기능성 건자재

< SUMMARY >

Purpose & Contents	1. Purpose The object of the research is developing the functional construction coating materials which have the ability of photo-deposition on urban air pollutants (NO_x, SO_x, VOCs, etc.) and can be applied for the exterior walls of housing and buildings, tunnel, and construction infrastructures. 2. Contents ○ Research on the synthesis process of high photoreactive hybrid materials which have excellent photo-decomposition ability on pollutants -Investigation on the sol-gel synthesis of high photoreactive metallic oxides such as TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, graphene, etc. which are applicable for cement/concrete coatings -Development of photoreactive materials under the visible-light by doping non-metallic elements(N, C, etc.) and transition metals(Cr, Fe, Co, Ni, etc.) ○ Research on the optimum combination method of cement mortar and photocatalytic materials to maximize the surface photo-reactivity -Investigation on the photo-decomposition properties with various different conditions such as compositional ratio and mixing methods of cement, photocatalytic materials, sand, and binder ○ Research on the synthesis of high photo-reactive coating materials for cement mortar/concrete and its coating technology -Investigation on the sol-solution process of hybrid photocatalysts which is appropriate for cement mortar/concrete coatings -Investigation on the synthesis of binders which have strong binding force and chemical stability with photocatalysts ○ Fabrication of photoreactive cement mortar/concrete samples (experimental purpose) and analysis for their performances on air pollutant decomposition -Preparation of highly photoreactive cement mortar/concrete slit samples (block) -Investigation on the air pollutant decomposition performance, lifetime, and reliability for the fabricated samples				
Results	▪ Theoretical Idea Development -Photocatalytic coating materials for concrete application with high photo-decomposition and anti-fouling effects -Coating technology of photocatalytic nano-films on the surface of building concrete ▪ Sample Fabrication: - Photocatalytic concrete slit (block, 200mm×100mm×10mm)				
Expected Contribution	▪ The prospecting results from this research can contribute to develop and commercialize the high-valued products such as brand new photocatalytic cements/concretes through cooperation with the cement/concrete manufacturing companies. ▪ With the increase of public interests towards eco-friendly building/construction materials, it is expected that the demand of photocatalyst-applied buildings/construction facilities increases in the future. This research can contribute to the creation of new industry jobs in the manufacturing fields of high-valued building/construction materials like as photocatalytic concretes used for reducing urban air pollutants.				
Keywords	Phoactive Cement Mortar	Pollutants Decomposition	Photoactive Materials	Photoactive Concrete Coating	Functional Construction Materials

6. 영문 목차

1. Introduction for the present research & development project	1
2. Recent research trends for technologies in the world	7
3. Research contents and results	9
4. Research achievements and contribution to related fields	65
5. Utilization plans of the research & development results	67
6. World science and technology informations collected through the present research activities	68
7. Security class of the research achievements	70
8. Status for the research facilities and instruments registered in NDSL	70
9. Safety actions relating to research activities	71
10. Representative research achievements	73
11. Others	74
12. References	75

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	1
2. 국내외 기술 개발 현황	7
3. 연구수행내용 및 성과	9
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	65
5. 연구개발성과의 활용 계획	67
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	68
7. 연구개발성과의 보안등급	70
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	70
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	71
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	73
11. 기타 사항	74
12. 참고 문헌	75

제 1 장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

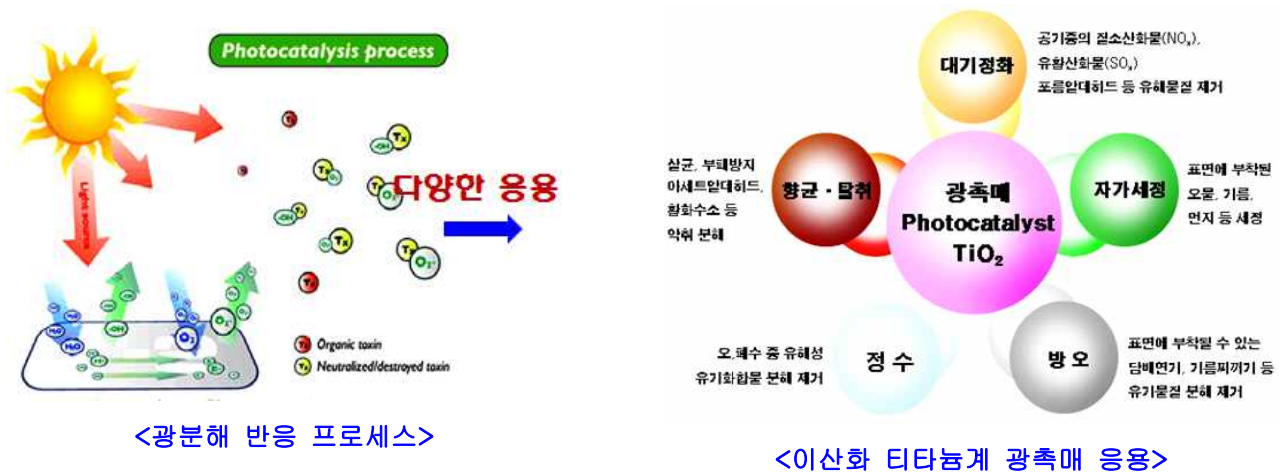
구분	내용																					
최종 목표	도시형 대기 오염물질(NO_x , SO_x , VOCs 등)의 광분해 제거 기능을 지닌 고기능성 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재 개발에 대한 연구를 수행하고자 하며, 각종 건축물의 옥외 벽면 코팅재로 활용이 가능하고, 세계 최고수준의 오염물질 광분해 성능을 지닌 코팅소재를 개발하고자 함																					
세부 목표	■ 시멘트모르타르/콘크리트 건자재에 적용 가능한 세계 최고수준의 우수한 광활성 기능과 방오 특성을 지닌 광촉매 소재를 개발함. ■ 졸-겔 공정을 이용하여 이산화티타늄 베이스 하이브리드 광촉매 소재의 시멘트모르타르/콘크리트 기재 표면에, 결착특성이 우수하고 내구성이 높은 광촉매 코팅막을 형성할 수 있는 코팅공정 및 후열처리 기술을 개발함. ■ 하이브리드 광촉매 물질을 이용하여 대기오염물질에 대한 세계 최고수준의 우수한 광분해 제거 기능을 지닌 친환경 고기능성 시멘트모르타르/콘크리트 건자재 제조기술을 개발함. ■ 본 연구의 개발목표치																					
	<table><tr><th>구분</th><th>성과지표</th><th>목표치</th></tr><tr><td>1</td><td>유해가스 분해율</td><td>98% 이상 제거율: NO_x, VOCs (벤젠, 톨루엔, 자일렌)의 광분해율 측정, 표준 가스백(테프론 5L 용량) A법 사용</td></tr><tr><td>2</td><td>자가세정성</td><td>98% 이상 제거율: 메틸렌블루(MB)용액의 광분해율 측정</td></tr><tr><td>3</td><td>가시광 반응</td><td>410 nm 이상 파장 광반응, 80% 이상: 메틸렌블루(MB)용액의 광분해율 측정</td></tr><tr><td>4</td><td>경도</td><td>2H 이상 막 경도 (스크래치 경도시험-연필법, JIS K5600-5-4)</td></tr><tr><td>5</td><td>밀착성</td><td>Cross-cut법 0 등급 (박리없음, JIS K5600-5-6)</td></tr><tr><td>6</td><td>내구성</td><td>옥외노출 1년 후, 광분해율 90% 이상 유지</td></tr></table>	구분	성과지표	목표치	1	유해가스 분해율	98% 이상 제거율: NO_x , VOCs (벤젠, 톨루엔, 자일렌)의 광분해율 측정, 표준 가스백(테프론 5L 용량) A법 사용	2	자가세정성	98% 이상 제거율: 메틸렌블루(MB)용액의 광분해율 측정	3	가시광 반응	410 nm 이상 파장 광반응, 80% 이상: 메틸렌블루(MB)용액의 광분해율 측정	4	경도	2H 이상 막 경도 (스크래치 경도시험-연필법, JIS K5600-5-4)	5	밀착성	Cross-cut법 0 등급 (박리없음, JIS K5600-5-6)	6	내구성	옥외노출 1년 후, 광분해율 90% 이상 유지
	구분	성과지표	목표치																			
1	유해가스 분해율	98% 이상 제거율: NO_x , VOCs (벤젠, 톨루엔, 자일렌)의 광분해율 측정, 표준 가스백(테프론 5L 용량) A법 사용																				
2	자가세정성	98% 이상 제거율: 메틸렌블루(MB)용액의 광분해율 측정																				
3	가시광 반응	410 nm 이상 파장 광반응, 80% 이상: 메틸렌블루(MB)용액의 광분해율 측정																				
4	경도	2H 이상 막 경도 (스크래치 경도시험-연필법, JIS K5600-5-4)																				
5	밀착성	Cross-cut법 0 등급 (박리없음, JIS K5600-5-6)																				
6	내구성	옥외노출 1년 후, 광분해율 90% 이상 유지																				
V (versus NHE) H^+/H_2 0 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 1.23 Hybrid Structure 광촉매 pollutants NO NO₂ adsorbtion and decomposition NO₃⁻ O₂ H₂O OH[•] O₂^{•-} O^{•-} photocatalytic concrete <하이브리드 광촉매 적용 콘크리트의 대기오염물질 분해 제거>																						

2. 연구개발의 필요성

2-1. 연구개발의 개요

○ 인류의 빠른 경제발전, 산업화, 도시화에 따라 발생되고 있는 각종 환경문제가 모든 산업 국가들의 중요한 사회 이슈가 되고 있다. 특히, 대도시에서의 자동차나 화석연료 이용에 의해 배출되는 대기오염가스들은 온실가스의 주요 구성 요소가 되고 공중보건과 시민들의 건강을 크게 위협하는 유해물질들로서 이들을 저감시키기 위하여 다양한 환경규제법들을 제정하고, 또한 대기정화와 같은 각종 기술개발에 범국가적으로 많은 노력을 기울여 왔다. 대기오염물질 중의 하나인 산화질소(NO_x)는 주로 자동차와 화석연료 연소로부터 배출되는 유해물질로서 인체에 노출될 경우, 기관지염, 폐기종 및 폐렴 등과 같은 심각한 호흡기 질환을 일으키고, 또한 대기 중의 HC(주로 olefins)나 자외선(또는 가시광선)에 의해 O_3 , HCHO , PAN 등의 반응이 강한 산화제를 생성하여 코, 눈, 점막 등을 손상시킬 수 있는 광화학스모그를 발생시키는 것으로 알려져 있다. 이미, 일본, 미국, 유럽국가들(EU)은 NO_x 를 대표 대기오염 환경규제 물질로 규정하고 대기 허용농도를 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 제한하고 있다. 최근, 대기오염물질을 저감시킬 수 있는 효과적인 방법 중 하나로서 광촉매 물질을 빌딩재료와 건축·토목시설물에 적용시키는 기술이 큰 관심을 불러일으키고 있다.

○ 이산화티타늄(TiO_2)과 같은 반도체 세라믹스는 나노크기의 결정이 되면, 태양광의 자외선을 흡수하여 광화학반응이 일어나며, 각종 환경오염 물질을 상온에서 완전히 분해시키는 광촉매 기능을 지니게 된다. 이러한 광촉매 소재는 오염물질의 분해처리 효율이 높고, 응용하기가 간단하여 경제적이며 친환경적이어서 각종 유해물질들을 분해 제거하는 소재로서 용이하게 활용될 수 있다. 특히, 대기 및 수질 환경오염물질 처리시스템, 주거용 실내 공기청정시스템, 에어컨, 사무실의 공기조화 시스템, 공조용 덕트, 살균·항균 의료기기 등에 활용되어, 각종 환경 오염물질 및 유해물질, 악취, 세균 등을 제거하는 효과를 얻을 수 있다 [그림 1-1 참조].



[그림 1-1] 광촉매 재료의 다양한 응용 분야

○ 광촉매의 또 다른 중요한 효과는 초친수성으로서 광촉매 표면에 흡착된 유기물이나 오염물질들은 광촉매의 광반응에 의해 분해되고 초친수성 특성으로 물에 의해 쉽게 씻겨나가게 된다. 건축 구조물 및 옥외로 노출되는 건자재들은 다양한 오염물, 예를 들면, 오물, 기름, 먼지, 흙과 접촉하기 쉽고, 특히, 강우로 인해 이러한 오염물질들로 덮일 수 있다. 그러나, 건축 외장재 표면에 친수성 물질인 광촉매물질이 코팅되면, 대기로부터 흡착된 오염물질이나 유기물들이 광촉매의 자가세정성 특성으로 빗물이나 세정수에 의해 쉽게 잘 씻겨나가게 되어 외벽이 깨끗하게 오래 유지될 수 있다 [그림 1-2].



[그림 1-2] 광촉매 재료의 셀프클리닝 응용 건축물

○ 따라서, 광활성이 뛰어난 광촉매를 주택/빌딩의 내외장 벽면, 각종 건설 인프라 구조물에 적용시켰을 경우, 태양광에 의한 광분해 반응으로 인하여 주변 유해물질을 지속적으로 자가 정화시킴으로 상당한 수준의 청정 상태로 주변 지역 대기환경을 유지할 수 있다. 특히, 서울시와 같은 대도시에서는 빌딩과 각종 건축·토목시설들이 대부분 밀집 배치되어 도시 대기의 상당한 면적을 차지하고 있기 때문에 이들 건축토목시설의 주재료인 시멘트 건축재료에 광촉매를 적용시킬 경우, 광촉매 물질의 광분해 정화 기능에 의해 자동차 배기가스나 건축화학물질로부터 발생된 각종 대기오염물질들(NO_x , SO_x , VOCs, ROSs, etc.)을 상당한 수준까지 저감시킬 수 있다 [그림 1-3].



[그림 1-3] 광촉매 시멘트/콘크리트의 도시, 도로 대기오염물질 정화 기능 응용

○ 본 연구개발에서는 우수한 대기오염물질에 대한 광분해 특성을 지닌 광촉매 물질이 함유/코팅된 고기능성 시멘트 건축재 및 그 제조기술을 개발하고자 한다. 특히, 무기물계 바인더를 합성하여 광촉매 나노분말을 기판에 효과적으로 고정화시킬 수 있는 방법을 개발하고자 한다. 또한, 서로 다른 이종물질과의 하이브리드화, 비금속 원소 도핑 방법 등에 의해 광활성을 높이고 가시광원 하에서도 오염물질의 광분해 제거반응이 가능한 광촉매 물질을 개발하여 시멘트 건축재에 적용시키고자 한다.

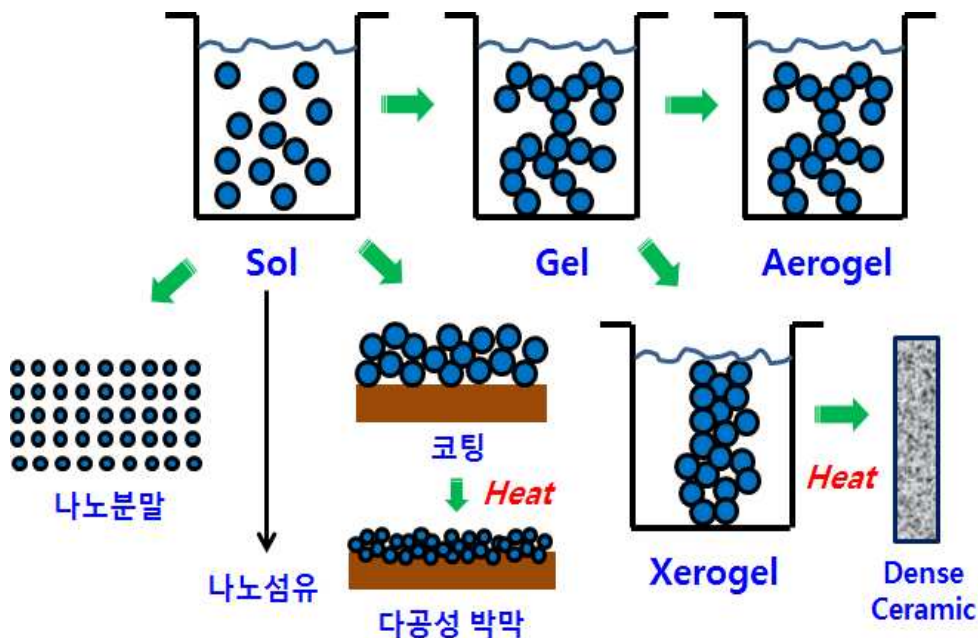
2-2 연구개발의 중요성

○ 티타니아(TiO_2)와 같은 광촉매 물질을 건축 외장재에 코팅막으로 이용할 경우, 건물 주변의 오염물질 제거기능 및 세균을 죽이는 항균기능, 악취를 없앨 수 있는 탈취기능 등의 다양한 기능이 있어 상당한 대기 환경정화 효과를 얻을 수 있다.

○ 또한, 광촉매 물질의 초친수성 특성에 의해 표면에 흡착된 오염물질이 물에 의해 쉽게 분리되는 세정 기능이 있기 때문에 세척하기 어려운 빌딩이나 터널, 중대형 건축·토목 시설 등의 외벽을 청결하게 유지할 수 있는 유용한 부대 효과가 가능하다. 따라서 고층빌딩이나 공공 인프라 시설, 도로 시설 등의 청결 유지를 위하여 잦은 클리닝작업이 거의 필요 없기 때문에 건물관리에 소요되는 청소비용이 크게 절약되고, 또한, 경제적이고 친환경적이어서 기존 건축물에도 거부감 없이 쉽게 적용될 수 있는 유용한 소재이다.

○ 티타니아와 같은 금속산화물 광촉매 소재를 나노크기의 박막으로 코팅하는 주요 방법은 스퍼터링(sputtering)과 같은 진공기상증착법 (PVD), 금속염이나 금속알콕사이드와 같은 유기금속 전구체를 이용하는 화학기상증착법(CVD), 졸-겔법, 스프레이 코팅법, 열분해법 등이 있다. 이 중에서 졸-겔(Sol-gel) 공정은 금속 알콕사이드(M(OR)_n , M: 금속, R: 알킬기), 이소프로폭사이드 또는 금속염의 출발원료로부터 세라믹스나 유리, 혹은 금속산화물(소결 다결정체, 박막, 초미세분말)과 같은 무기재료를 저온에서 합성할 수 있는 방법이다. 즉, 금속의 유기 또는 무기 화합물을 적당한 액체의 용매와 함께 용액으로 만들고, 용액 중에서 화합물의 가수분해-중축합 반응이 일어나게 함으로서 액체에 미립자가 현탁된 졸(sol)이 된다.

○ 졸은 다시 콜로이드나 무기물 단분자 고체 분자들이 분산되어 있는 현탁액 상태로 반응이 지속됨에 따라 분산된 고체 분자들이 고분자화 되고 연속적인 고체 망목 구조(network structure)를 이루어 유동성을 잃은 겔(gel)상태가 되는데, 이 겔을 적당히 열처리하여 유리 또는 세라믹스(혹은 금속산화물)를 합성하는 방법이다. 그림 1-5는 졸-겔 법으로 초미세분말, 박막, 제로겔 등을 합성하는 공정을 간략하게 나타낸 그림이다.



[그림 1-5] 졸-겔 공정 다이어그램

이와 같이 졸-겔 공정은 티타늄 알콕사이드 전구체 등을 용매에 용해시켜 부유상태의 졸로 만들

고 딥코팅이나 스프레이 코팅 방법을 이용하여 콘크리트와 같은 기재표면에 높은 비표면적의 TiO_2 박막층을 균일하게 코팅시킬 수 있는 간단하고 매우 실용적인 방법이다. 그러나, 종래의 졸-겔 코팅법으로 제조된 티타니아 막은 내구성능이 다소 낮고 산이나 염기 등에 의해 쉽게 코팅막이 손상되는 문제가 발생할 수 있어서 대면적의 건물 외벽에 내구성이 높은 코팅막을 형성하려면 코팅공정 및 후공정 처리에 대한 정밀하고 체계적인 연구개발이 필요하다.

○ 본 연구개발에서는 우수한 대기오염물질에 대한 광분해 특성을 지닌 광촉매 물질이 함유/코팅된 고기능성 시멘트 건축재[콘크리트] 및 그 제조기술을 개발하고자 한다. 전술한 바와 같이, 광촉매 물질의 오염물질 분해 기능의 발현기구는 태양광과 같은 빛에 의한 광촉매 반응에 의한 것이다. 특히 광촉매를 활성화시키는 빛의 파장 대역은 자외선 영역이다. 본 연구개발에서는 건축자재 응용에 지금까지 시도되지 않은 새로운 기술로서, 가시광뿐만 아니라 흐린 날씨 등으로 인하여 외부 태양광의 자외선 강도가 감소한 경우에 있어서도 광촉매 반응이 활발하게 일어나 건자재의 광분해 성능이 유지될 수 있도록 하고자 한다. 또한 광이 조사되지 않는 어두운 야간이나 암시야 상태에도 광분해 특성이 지속될 수 있도록 하여 기존의 문제점으로 여겨졌던 광이 조사되지 않는 환경에서 광활성이 중지되는 문제를 해결하고자 한다.

○ 광촉매는 매우 우수한 오염물질 정화 및 방오 기능을 지니고 있지만, 유해물질뿐만 아니라 고분자와 같은 유기물질도 분해시킬 수 있기 때문에 광촉매 분말을 기재에 고정시키는 유기바인더나 건축 페인트 일부 구성성분까지도 분해시키는 단점이 있다. 따라서 광촉매를 기재에 결착시키는 기존에 주로 이용되고 있는 방법과 같이 유기바인더 등을 사용하여 건물 외벽의 콘크리트에 광촉매 분말을 부착시키더라도 바인더의 열화에 의해 광분해 기능이 감소되고 수명이 오래가지 못하게 된다. 본 연구에서는 이와 같은 문제를 해결하기 위해서 유기바인더 대신 무기바인더($\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 등)를 합성, 광촉매 원료와 하이브리드 함으로서 최종적으로 광촉매 분말을 콘크리트 표면에 효과적으로 고정할 수 있는 방법을 개발할 예정이다.

○ 광촉매 소재를 시멘트나 콘크리트에 적용하기 위해서 가장 널리 사용되는 방법은 콘크리트 제조나 시공할 때 광촉매 분말을 함께 혼합하는 방법으로서, 시멘트 원료, 모래, 골재에 이산화티타늄 광촉매를 5~15% 정도 첨가한다. 이 방법은 간단하고 경제적이지만 콘크리트 시설물의 표면에 노출되는 광촉매 소재의 양이 적기 때문에 첨가된 광촉매 양에 비해서 얻을 수 있는 광촉매 효율이 매우 낮다는 문제가 있다. 본 연구에서는 광촉매 물질을 SiO_2 -base, 혹은 Si-base 산화물과 하이브리드화 함으로 SiO_2 -계 물질이 고온처리에 의해 유리질화 되고 콘크리트 기재 표면에 바인더와 같은 역할을 하게 되어 광촉매 분말을 강하게 고정시킬 수 있다. 또한, 광촉매 물질이 SiO_2 -와 같이 에너지밴드 크기가 다른 산화물과 이중접합이 되면 에너지밴드의 bending이 일어나게 되어 광활성이 일어나는 빛의 파장대가 가시광 영역으로 확대될 수 있기 때문에 오염물질 광분해율의 향상과 함께 가시광 반응형의 광촉매 물질을 코팅할 수 있는 유용한 부수적 효과도 얻을 수 있다.

○ 선진국(일본, 독일, 영국, 프랑스, 네델란드, 이탈리아, 스페인, 미국 등)에서는 우수한 유해물질 분해, 친수성, 방오 및 항균기능을 지닌 광촉매 소재를 주택이나 빌딩의 내외장재 등의 건자재에 응용하기 위한 기술개발이 활발하게 진행되어 이미 많은 부분에서 상용화되었다. 특히, 콘크리트와 같은 건축자재에 광촉매를 적용하여 환경오염물질 정화에 이용하려는 연구개발이 활발하게 진행되었고, 현재 도심의 많은 공공건물, 도로, 교량, 터널, 도로 방진막 등 건축·토목 인프라 시설물에 적용시킴으로서 도시에서 상당한 대기정화 효과를 얻고 있다. 또한, 급속한 산업화와 거대도시화 과정에서 발생하는 각종 환경오염 문제로 인해 친환경적이고 기능성을 지닌 건축자재의 사용에 대한 국민적 관심과 정부의 적극적인 장려정책에 의해서 광촉매 코팅 외장 건자재를 이용한 빌딩이나 주택, 건물들이 점점 증가되고 있다.

○ 우리나라도 이제는 삶의 질이 크게 높아짐에 따라 깨끗하고 쾌적하며 위생적인 주거 및 (빌딩

등) 도심 생활공간에 대한 국민적 관심이 점점 더 커지고, 이에 따른 광촉매를 적용한 고기능성 친환경 건축자재에 대한 수요가 크게 증대될 것으로 예상된다. 향후, 일본과 같은 선진국에 의한 광촉매 건축자재 산업의 기술종속을 방지하기 위한 국내 관련 산업 육성과 기술자립을 이루려면, 정부주도의 산학연협동연구를 추진하여 친환경적/고기능성 건축자재들 (광촉매 콘크리트, 타일 등)에 대한 지속적인 미래원천기술을 개발, 실용화할 수 있는 R&D 기반구축 노력이 시급한 실정이다.

제 2 장. 국내외 기술 개발 현황

- 광촉매 소재는 태양광만으로도 대기/수질 중에 있는 각종 오염물질들을 분해 제거할 수 있고, 응용하기가 간단하여 경제적이며 친환경적이어서 건축·토목 재료에 적용하여 환경오염물질 저감용 기능성 건자재로서 용이하게 활용될 수 있다. 그러나, 우리나라는 아직 실험실 수준의 연구가 일부 대학과 정부출연연구소에서 진행되고 있는 상태로서 광촉매가 적용된 콘크리트나 건축 외장재가 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 향후, 일본과 같은 광촉매 소재의 건자재 상용기술 리딩 국가들과 경쟁하고 기술자립을 이루려면, 정부주도의 산학연협동연구를 적극 추진하여 친환경적/고기능성 건축자재의 실용화를 위한 미래원천기술을 개발하고 관련 신산업체를 육성할 수 있는 R&D 기반구축 노력이 시급한 실정이다.
- 일부 기업에서 광촉매 소재 TiO_2 분말을 생산하고 있으나 성능이 상당히 떨어지는 수준의 제품을 생산하고 있어서 광촉매로서는 거의 이용되지 않고 대부분 페인트 등의 안료용으로서 이용되고 있다.
- 광촉매 소재의 상용화 기술은 일본이 광촉매 관련 세계 특허의 30%를 차지하고 있고 가장 활발히 연구 중이며, TOTO 기기(주), 이시하라, Daikin Ind., Matsuhita Elec. Works, Sony, Matsushita Elec. Ind. 등의 회사를 중심으로 광촉매 소재제조 및 활용 관련 프로젝트를 활발히 수행하였다.
- 최근 들어서, 광촉매 소재를 건물 외장유리나 타일과 같은 건자재로의 이용이 상용화되어 친환경 주택과 공공건물에 그 수요가 빠르게 증가되고 있다.
- 또한, 환경정화기술 및 공기청정기 활용에 대한 연구개발이 활발하게 진행, 환경정화 설비, 공기청정기, 에어컨, 의료기기, 주택설비, 조명기구, 도로설비, 대기정화 시스템, 수질정화 시스템 등 다양한 분야에 상용화되었다.
- 특히, 일본에서는 광촉매 블록, 타일을 제조하여 도로 및 고가도로 시설물의 외벽, 터널벽, 방음/방진벽 등에 설치함으로써 도시 대기오염 정화에 큰 효과를 보고 있으며, 일본광촉매공업회에서는 도쿄, 사이타마, 치바 등의 도심 영역에 실제로 광촉매가 적용된 콘크리트 보도블록을 시공하여 각종 도시 오염물질들의 분해효과를 고찰 분석해오고 있다.
- 일본 이외, 유럽(독일, 영국, 프랑스, 네덜란드, 이탈리아, 스페인 등)과 미국에서도 우수한 유해물질 분해, 친수성, 방오 및 항균기능을 지닌 광촉매 소재를 주택이나 빌딩의 내외장재 등의 건자재에 응용하기 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히, 콘크리트와 같은 건축자재에 광촉매를 적용하여 환경오염물질 정화에 이용하려는 연구개발이 활발하게 진행되었고, 현재 도시의 많은 공공건물, 도로, 교량, 터널, 도로 방진막 등 건축·토목 인프라 시설물에 적용시킴으로써 도시의 대기정화 효과를 얻고 있다 [그림 1-4].



<광촉매 적용 시멘트 보도블록, Saitama, Japan>



<에어 프랑스 본부빌딩, 파리 드골공항, France>



<광촉매 콘크리트 적용 도심 도로 벽, Norway>



<광촉매 적용 터널, Italy>

[그림 1-4] 광촉매 적용 시멘트/콘크리트를 이용한 도로, 빌딩 사례.

제 3 장. 연구수행내용 및 성과

제 1 절 시멘트모르타르/콘크리트용 하이브리드 광촉매 소재 개발 연구

1. Graphite-SiO₂-TiO₂ 복합 광촉매 소재

본 연구에서는 facile one-pot route 방법으로 Graphite-SiO₂-TiO₂ 복합 광촉매 소재를 제조하였다. 제조공정은, 먼저 5mL의 TiCl₄에 50mL의 aqueous HCl solution (1M)을 첨가하면서 천천히 가수분해 반응이 일어나게 했다. 이때 가수분해 반응이 일어나면서 많은 열이 발생하기 때문에 ice-water bath 안에서 실험을 진행하였다. 가수분해 반응으로 만들어진 불투명한 용액을 상온에서 약 1시간 동안 교반하여 투명한 용액으로 만들었다. 그 다음에는 TiO₂에 graphite를 0.5, 1.5, 2.5 wt% 정도 첨가하기 위해서 적정 양의 graphite를 투명한 용액에 첨가하였다. graphite가 첨가된 용액을 15분 동안 교반한 후에는 SiO₂가 1.0, 3.0, 5.0 wt%로 TiO₂와 혼합되게 하기 위해서 적절한 양의 TEOS를 추가적으로 첨가한 후, 2시간 동안 교반하였다. 그리고 NH₄OH를 첨가하고 1시간 동안 교반하여 얻어진 침전물을 증류수와 에탄올을 이용하여 여과와 세척을 하였다. 이후에는 110℃에서 2시간 건조하고, 500℃에서 4시간 하소하였다. 이렇게 제조된 graphite-SiO₂-TiO₂ 복합체는 graphite의 첨가량과 SiO₂의 성분비에 따라서 GST-1(graphite : SiO₂ = 0.5 wt% : 1.0 wt%), GST-2(graphite : SiO₂ = 1.5 wt% : 3.0 wt%), GST-3(graphite : SiO₂ = 2.5 wt% : 5.0 wt%)로 명명하였다. Graphite와 TEOS가 첨가되지 않은 순수한 TiO₂ 시료는 GST-0으로 표기하였다.

Fig. 1-1은 GST와 순수한 TiO₂의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 대부분의 XRD 피크는 TiO₂의 anatase 상(JCPDS NO. 84-1286) 피크와 일치하였고, rutile이나 brookite 상 피크는 나타나지 않았다. XRD 결과를 통해서 TiO₂ 나노입자의 구조는 graphite 첨가의 영향을 받지 않았다는 것을 알 수 있었다. anatase 상 피크를 제외하고 2 θ =26.6°에서 graphite 피크를 관찰 할 수 있었고, TiO₂ 나노입자 표면에 graphite가 도핑된 것을 확인하였다. graphite 피크의 intensity는 graphite 양이 증가함에 따라 증가하였다. 그리고 SiO₂ 양이 증가할수록 TiO₂의 anatase 상 피크 폭은 넓어졌고 intensity는 감소하였다. 이러한 경향을 통해서 TiO₂와 공존하는 SiO₂는 TiO₂의 재배치를 방지한다는 것을 확인 할 수 있었다. 그림 3-2를 보면 SiO₂ 양이 증가할수록 TiO₂의 결정립 크기는 감소하였다. scherrer equation을 이용하여 각 샘플의 평균 결정립 크기를 계산한 결과 GST-0은 14nm, GST-1은 12nm, GST-2는 11nm, GST-3은 10nm의 크기를 보였다.

Fig.1-2(a)는 GST-0의 TEM 관찰사진을 나타낸 것이다. TiO₂의 결정립 크기는 대략 15nm로 XRD 분석을 통해 얻어진 수치와 거의 일치하였다. Fig.1-2(b)는 대표적인 샘플인 GST-2의 TEM 관찰사진을 나타낸 것이다. Graphite 표면에 작은 TiO₂ 나노입자들이 약간 응집되어 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 따라서, graphite 표면에 미세한 TiO₂ 나노입자들이 잘 붙어있기 때문에 순수한 TiO₂보다 광촉매 특성이 향상 될 것으로 예상된다. Fig.1-2(C)는 GST-2의 EDS spectra를 나타낸 것이다. C, Si, Ti, O 피크를 관찰 할 수 있었고, 이러한 피크들은 graphite 표면에 TiO₂ 나노입자가 균일하게 분포되어 있다는 것을 명시한다.

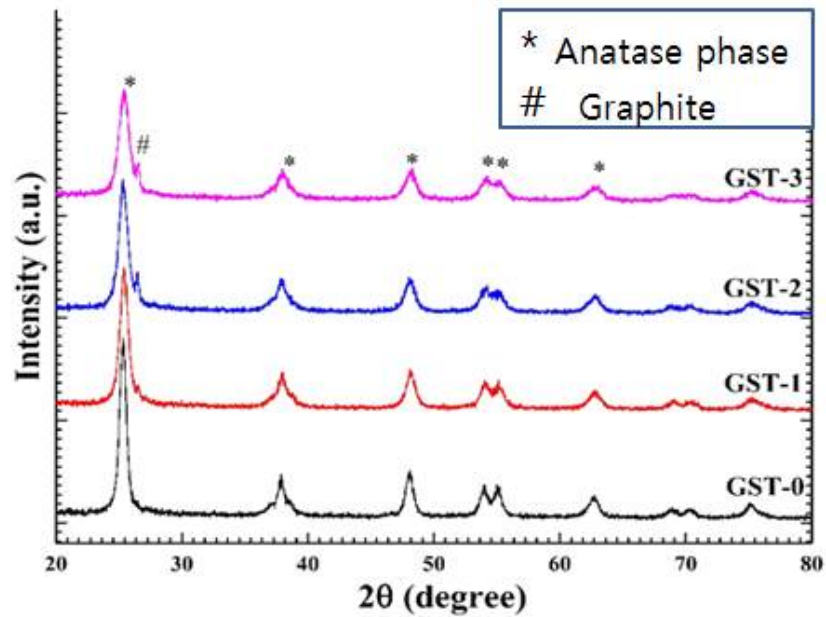


Fig.1-1. XRD patterns of pure TiO_2 and graphite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composites.

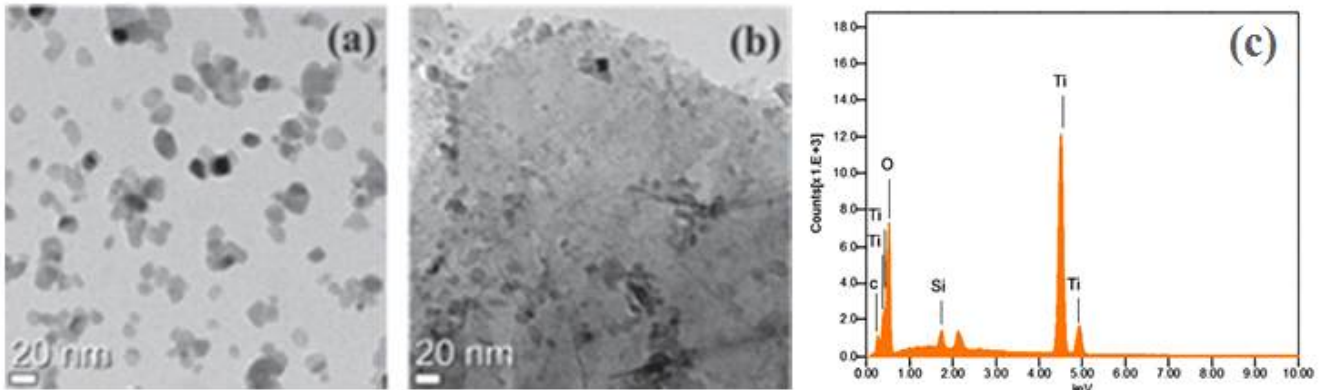


Fig.1-2. TEM micrographs of (a) GST-0, (b) GST-2, (c) EDS spectrum for GST-2 sample.

Fig.1-3은 GST-0와 GST-2의 Raman spectra를 나타낸 것이다. $145, 396, 516 \text{ cm}^{-1}$ 라만 밴드에서 나타난 피크들은 anatase TiO_2 상에 해당되는 피크들이다. 각각 B_{1g} , $B_{1g}+A_{1g}$, E_g 방식에 속한다. 그리고 $196, 144 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 E_g 방식에 해당한다. 195 cm^{-1} 에서 관찰된 intensity가 작은 피크는 anatase 구조 안에서 약한 진동에 기인하였다. GST-2 Raman spectra의 1352 cm^{-1} 와 1584 cm^{-1} 에서 나타나는 피크들은 D band와 G band로 알려져 있으며, D band 피크는 면내 또는 가장자리의 sp^3 결합과 무질서한 C(carbon)에 기인한 것이고, G band 피크는 sp^2 -결합된 C(carbon)원자들의 면내 진동에 기인한 것이다.

Fig.1-4는 GST 복합체와 순수한 TiO_2 의 UV-Vis diffuse reflectance spectra를 나타낸 것이다. 모든 GST 복합체는 가시광선 영역에서 흡수율(absorbance)이 향상되었고, 반면에 순수한 TiO_2 는 가시광선영역에서 흡수율이 낮았다. GST 복합체의 흡수단은 가시광선 영역으로 이동하였는데, 이는 TiO_2 나노입자와 graphite의 계면에서 C2p와 O2p 원자 궤도의 혼성으로 인하여 C-O 또는 C=O 결합이 형성되었기 때문이다. C의 양이 증가할수록 GST의 흡수율은 향상되었고, 이는 C로 구성된 graphite가 자외선 영역과 가시광선 영역에서 높은 흡수율을 가지고 있기 때문이다. 그리고 UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy 분석 결과는 TiO_2 가 graphite, SiO_2 와 복합체를 이루고 있기 때문에 가시광선 영역에서 전자/정공 쌍을 생성한다는 사실을 증명하였다.

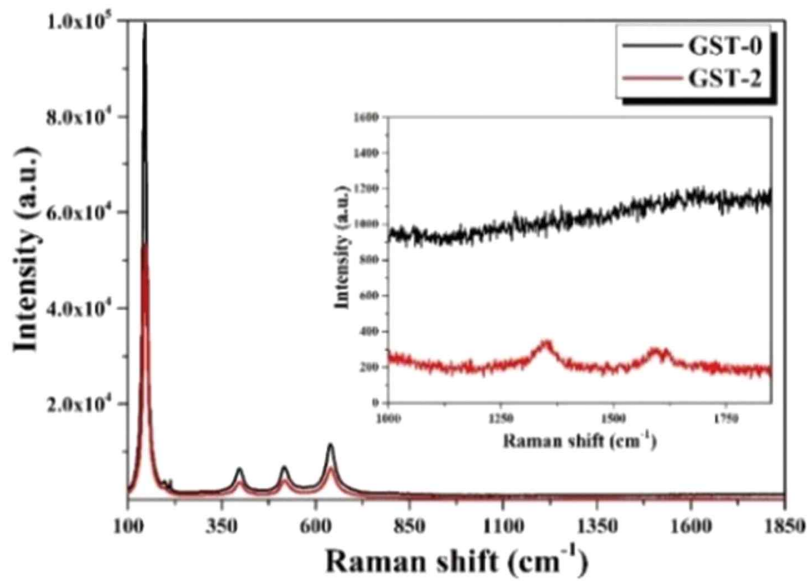


Fig.1-3. Raman spectra of GST-0 and GST-2 sample.

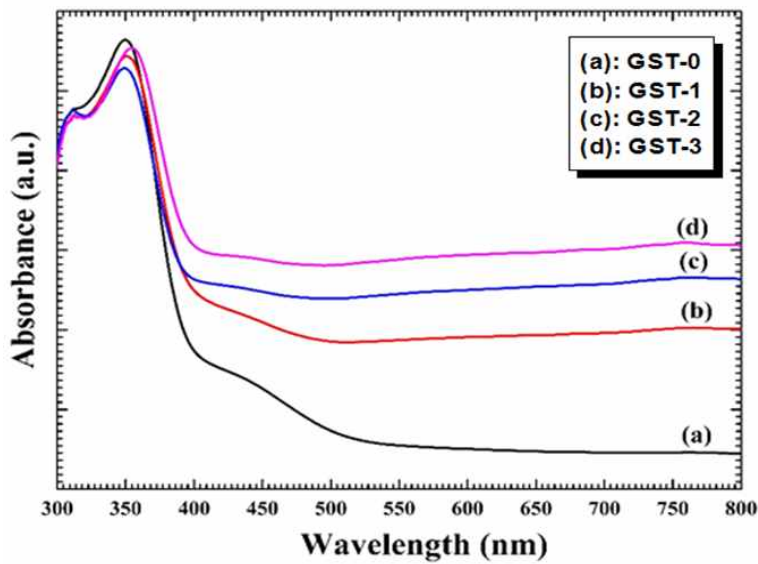


Fig.1-4. UV-Vis diffuse reflectance spectra of GST composites.

Fig.1-5는 가시광선 하에서 시간 변화에 따른 GST 복합체의 벤젠가스에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 그림 3-6의 결과를 살펴보면 가시광선을 조사하더라도 순수한 TiO_2 (GST-0)에 대한 벤젠가스 농도는 거의 변하지 않았다. 하지만 GST 복합체들은 가시광선 조사시간이 증가할수록 점차적으로 벤젠가스 농도가 감소하였다. 특히, GST-2의 광분해 반응이 제일 많이 향상되었다. 또한 GST-2는 가시광선을 180분 조사하면 벤젠가스를 완전히 분해하였다. 가시광선 하에서 벤젠가스 광분해 속도를 비교해보면 $\text{GST-2} > \text{GST-1} > \text{GST-3} > \text{GST-0}$ 와 같은 속도를 보였다. GST-3와 같이 graphite 양이 너무 많아지면 GST의 광분해 속도가 느려지는 것을 확인할 수 있었다. 적절한 양의 graphite와 SiO_2 가 첨가되면 TiO_2 의 광 여기로 생성된 전자/정공 쌍의 재결합을 방지하기 때문에 광분해 속도가 빨라진다. 하지만 너무 많은 양이 첨가되면 TiO_2 에 조사되는 빛을 차단하기 때문에 광 여기가 효율적으로 일어나지 않아 벤젠가스를 분해하는 전자/정공 쌍이 적게 생성되어 광분해 속도가 느려진다.

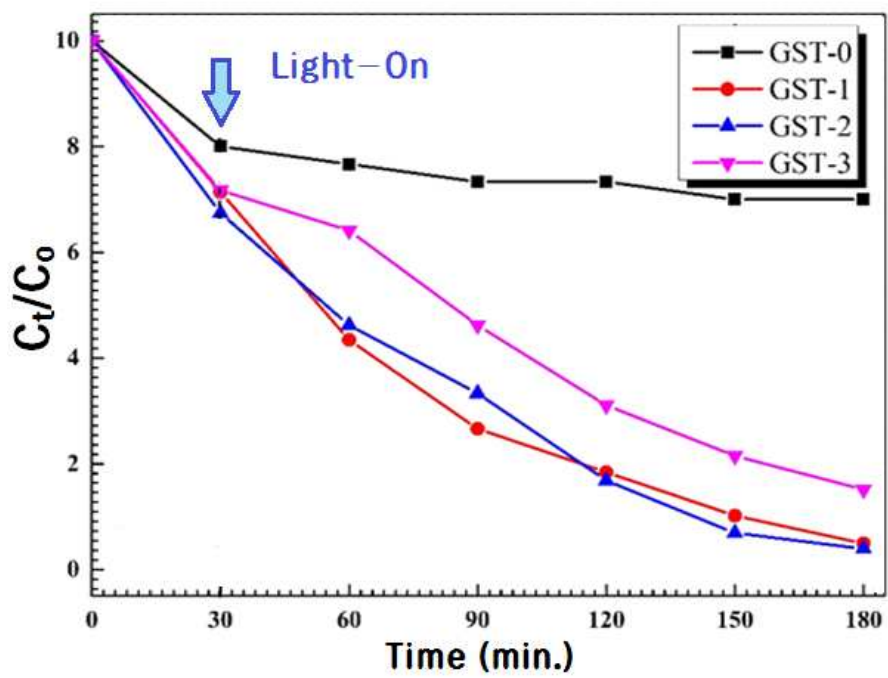


Fig.1-5. Variation in benzene gas concentration with visible light irradiation.

2. Boron-doped TiO₂-CNTs 복합 광촉매 소재

가. B-doped TiO₂-CNTs 복합 광촉매 소재 합성

붕소 도핑 TiO₂-CNTs NCs는 이전에 보고되었던 한 용기내의 졸-겔(sol-gel)법에서 약간의 수정하여 합성하였다. 티타늄(IV) isopropoxide와 glacial acetic acid을 (1 : 1) 화학양론적 양으로 취하였다. 이 용액은 capping agent(2wt%의 sodium lauryl sulfate 불투명한 용액)를 첨가한 후 격렬하게 저었다. 증류수(DW)에 용해된 붕산의 붕소(1, 3, 5mol%)의 화학양론적 양을 1시간 동안 교반하여 위 용액에 첨가하였다. 이후, 화학양론적 양을 0.5wt%로 하여 작용화된 CNTs(산처리)의 정지를 위해 수화를 위한 다량의 증류수를 위의 요액에 첨가하였다. 그 다음, 암모니아 용액을 사용하여 용액 pH를 10.00으로 조정하였다. 그리고 나서, 전체 혼합물을 60 °C에서 3시간 동안 저은 후 상온으로 식혔다. 그 후 침전물은 원심분리로 분리되어 에탄올로 세척한 후 증류수로 세척하였다. 나노복합체는 전기 오븐에서 110 °C로 건조하고 대기 중에 5시간 동안 450 °C로 하소(calcinated)되었다. 순수한 TiO₂ NPs와 TiO₂-CNTs NCs는 붕산을 첨가하지 않고 동일한 방법으로 준비되었다. 합성된 NCs는 붕소가 도핑된 1BTC, 3BTC 및 5BTC에 대해 NCs에서 붕소의 몰% 대해 정의된 TiO₂ NPs, TiO₂-CNTs (TC 0.5, 모든 샘플에서 CNTs 농도가 0.5wt%로 일정)로 표시된다.

나. 광분해 실험 방법

TiO₂ NPs와 TC 0.5 및 BTC NCs의 광분해 효율은 MB 염료 수용액 저하로 평가되었다. 초기에, 2개의 6W UV 광 튜브를 사용하여 UV 광 조사시 MB 저하가 수행되었다. 자외선 광 튜브는 사각형 박스 안에 있다. 유리 비커에 광촉매 100mg을 함유한 5ppm MB 염료 용액을 자기력으로 교반하였다. 적용된 UV 광 튜브와 MB 용액의 표면 사이의 거리는 15 cm이었고, 광분해 연구는 25 °C에서 수행되었다. 흡착-탈착 평형을 보장하기 위해 실온에서 30분 동안 어둠 속에서 전체 suspension을 자기력으로 교반하였다. 그 다음 용액에 UV 광원을 조사했다. 특정 시간, 간격 후에, 촉매를 분리하기 위해 일정액을 suspension으로 빼내어 즉시 원심 분리하여 촉매를 분리하였다. 용액 내 MB 염료 농도의 광분해 변화는 증류수를 기준으로 사용하면서 500-800nm 파장 범위에서 흡광도를 측정하고 UV-Vis spectrophotometer에서 모니터링하였다. 가시광선 아래에서 MB 염료 용액의 광분해 연구를 위해 200 W 백열등(NB 220-C 200 W, Lanxi China)의 가시 광원으로 동일한 실험 설정이 사용되었다. 파장이 410nm 미만인 UV 차단 필터가 백색 램프 바로 아래에 삽입됐다. MB 염료 용액의 광분해 속도는 flowing 등식으로 계산한다.

$$\% \text{MB 염료 용액의 분해} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 C₀은 MB의 초기 농도, C_t는 조사 시간 t의 MB 농도이다.

다. B-doped TiO₂-CNTs 광촉매 소재의 물성 특성

Fig.1-6은 TiO₂ NPs, TC 0.5 및 BTC NCs의 XRD 패턴을 표준 JCPDS 카드 번호 84-1286과 정확히 일치한다. 이것은 합성된 NCs의 순수한 anatase 상을 확인한다. TiO₂의 rutile 및 brookite 상에 peak는 관찰되지 않았다. 이것은 붕소 도핑이 샘플의 결정상 구조에 영향을 미치지 않았음을 보여준다. 붕소 또는 붕소 함유 상의 회절 peak는 관측되지 않았으며, 이는 붕소가 TiO₂에서 고도로 분산되었음을 나타낸다. NCs의 CNTs 농도가 매우 낮기 때문에 BTC NCs의 CNTs에 대해서는 peak가 관찰되지 않았다. 합성된 샘플의 결정 크기는 Scherrer의 공식에 의해 계산되었고 표 1-1에 표기되었다.

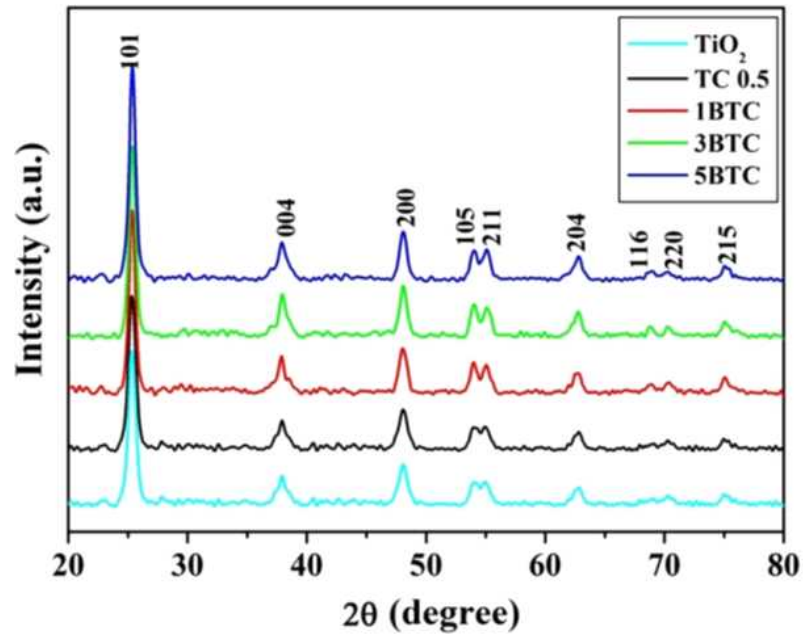


Fig.1-6. TiO_2 NPs TC 0.5 및 BTC 나노복합체의 XRD 패턴.

Table 1-1. TiO_2 NPs, TC 0.5 및 BTC 나노복합체의 광학 밴드 갭을 갖는 구조적 매개변수

Samples	Standard d values (Å)	Observed d values (Å)	(h k l)	Cell cons. a and c (Å)	Crystallite size (nm)	Optical band gap (eV)
TiO_2	3.5140	3.5133	(1 0 1)	a=3.782 c=9.480	11.83	3.19
	2.3755	2.3648	(0 0 4)			
	1.3372	1.3418	(2 0 0)			
TC 0.5	3.5140	3.5096	(1 0 1)	a=3.770 c=9.482	14.83	2.98
	2.3755	2.3762	(0 0 4)			
	1.3372	1.3367	(2 0 0)			
1BTC	3.5140	3.5442	(1 0 1)	a=3.789 c=9.474	13.18	2.95
	2.3755	2.3737	(0 0 4)			
	1.3372	1.3370	(2 0 0)			
3BTC	3.5140	3.6028	(1 0 1)	a=3.780 c=9.489	13.18	2.70
	2.3755	2.4033	(0 0 4)			
	1.3372	1.3648	(2 0 0)			
5BTC	3.5140	3.6040	(1 0 1)	a=3.740 c=9.490	13.40	2.80
	2.3755	2.3822	(0 0 4)			
	1.3372	1.3745	(2 0 0)			

광 흡광도는 합성 나노물질의 에너지 대역 갭 및 광학 특성을 결정하는 중요한 도구다. TiO_2 NPs, TC 0.5 및 BTC NCs의 흡수 스펙트럼은 Fig.1-7(a)에 나타나 있다. TiO_2 NPs, TC 0.5, 1BTC, 3BTC, 5BTC NCs의 경우 샘플의 흡수 스펙트럼은 390, 414, 421, 442 및 427nm에서 띠틈(band edge)를 나타낸다. 이것은 붕소 도핑이 대역갭의 감소, 즉 띠틈의 적색 편이에 기여한다는 것을 암시한다. 촉매의 대역 간극 에너지 값은 붕소 함량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 적색 편이된 광 흡수에 대한 원인인 산소 결손의 원인에 기인할 수 있다. 2p 붕소 대역과 2p 산소 대역의 낮은 혼합물로 cribbing시 붕소 함량이 1-3 mol%로 증가함에 따라 대역 갭(E_g) 값이 감소하였다. 합성 샘플 5BTC는 3BTC에 비해 약간 더 큰 대역 갭 에너지를 나타낸다. 이 행동은 붕소 도핑의 높은 농도는 낮은 표면적으로 인한 입자의 집적을 나타낸다. 나노복합물의 가시 광 응답 대역 갭은 촉매의 효율적인 광촉매 활성화에 더 큰 영향이 있다. TiO_2 NPs와 BTC NCs의 에너지밴드 갭은 Fig.1-7(b)의 $\alpha h\nu$ plot를 사용하여 계산하였고, 표 1-1에 나타내었다.

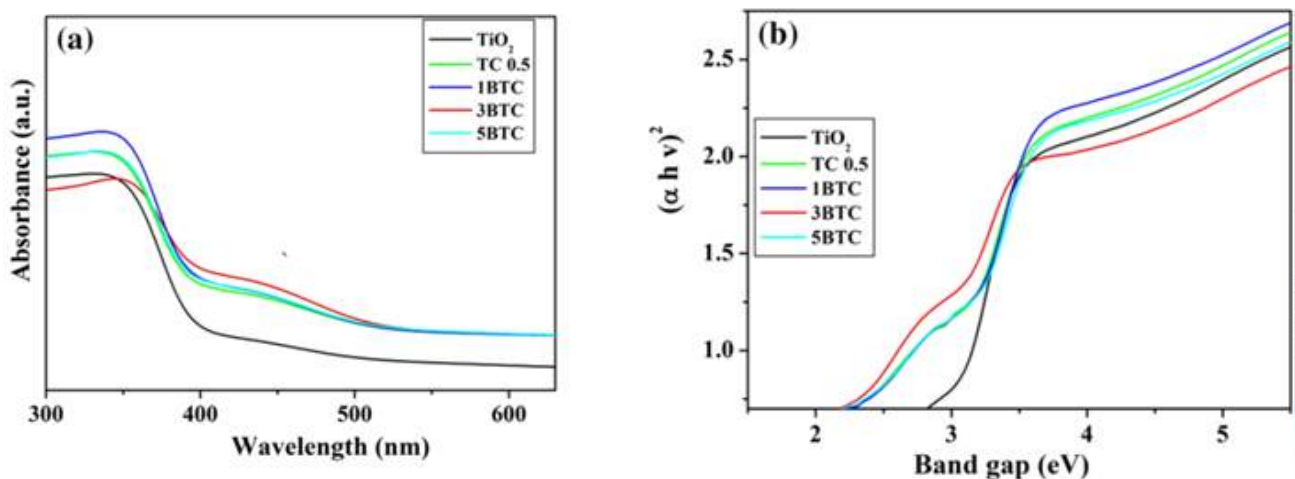


Fig.1-7. (a) TiO_2 NPs, TC 0.5 및 BTC NCs의 광 흡수 스펙트럼, (b) TiO_2 NPs TC 0.5 및 BTC NCs에 대한 $(\alpha h\nu)^2$ 대 밴드 갭($h\nu$)의 plot.

합성된 대표 샘플 3BTC NCs의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였다. Fig.1-8a, b는 450°C에서 annealing된 대표적인 샘플 3BTC NCs의 FE-SEM 이미지를 보여준다. FE-SEM 이미지는 3BTC NCs에서 응집된 비구형 입자를 보여준다. 입자들은 형태의 비구형인 것으로 밝혀졌다. 표면 형태는 특정 지역에서 균질하고, 입자의 크기는 약 100 nm에서 관찰되었다. FESEM 이미지는 응집된 나노입자를 보여준다; 그것은 표면적이 더 높기 때문일지도 모른다. 표면 에너지를 최소화하기 위해 나노입자는 응집하여 형성된다. Fig.1-8c, d는 CNTs의 표면에 균일하게 고정된 붕소가 도핑된 TiO_2 NPs를 보여주는 TEM 이미지다. 붕소로 도핑된 TiO_2 의 입자 크기는 10~20nm 범위에서 관찰되었다. TEM 이미지는 입자의 크기와 모양이 일정하지 않음을 보여준다. 관찰된 입자 크기는 XRD 결과와 잘 일치한다. anatase TiO_2 NPs는 표 1-1에 나타낸 것과 같이 표준 평면 간격이 0.35 nm이다. 붕소 도핑의 양이 증가함에 따라 결정체 크기는 약간 증가하고 3BTC NCs의 경우도 평면 간격의 약간의 증가가 Fig.1-8e, f에 관찰된다. 3BTC NCs는 0.36-0.37 nm 범위의 평면 간격을 보여 주며, 이는 TiO_2 결정격자의 왜곡을 포함하여 붕소가 삽입되어 구조적 재배치가 일어나고 결과적으로 평면 간 거리가 증가하게 된다. 이것은 이전 보고서와 일치한다.

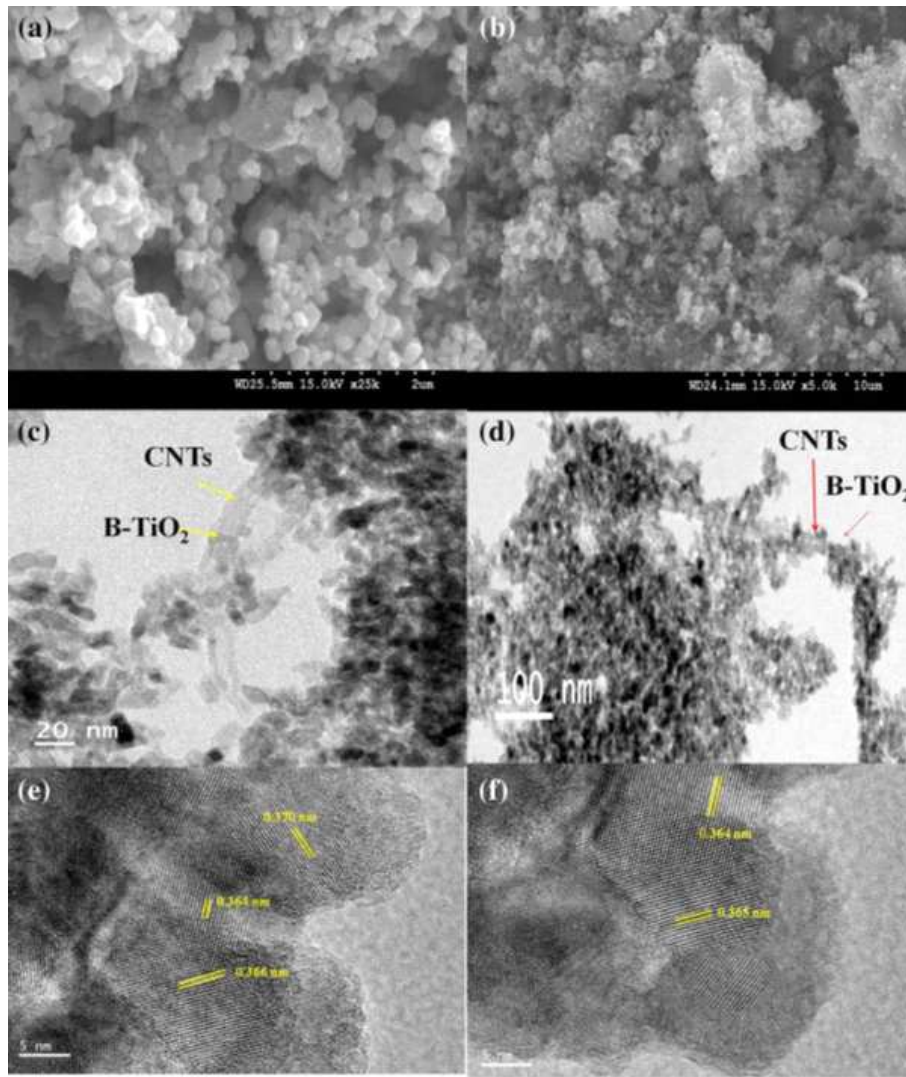


Fig.1-8. (a and b) 3BTC NCs FE-SEM 사진, (c-f) 3BTC NCs TEM 사진.

BTC NCs의 특정 표면적은 3BTC와 5BTC NCs에 대해 측정되었다. BTC NCs의 조직 특성은 3BTC NCs ($65.46\text{m}^2/\text{g}$)의 표면적을 5BTC NCs 촉매의 표면적과 비교하여 B 함량 ($60.40\text{m}^2/\text{g}$)이 증가함에 따라 약간 감소했다. 그러나 세공 용적에서 관찰된 유사한 현상으로 3BTC NCs는 세공 용적이 $0.1344\text{cm}^3/\text{g}$ 지만, 반면에 5BTC NCs는 $0.1087\text{cm}^3/\text{g}$ 으로 기공 부피를 감소시킨다. 따라서 증가된 봉소의 양이 3mol%를 초과하면 BET 분석 결과에서 입자가 응집될 수 있다. 탈착 및 흡착 현상은 비슷한 현상이 다른 연구자들에 의해 관찰되었다. 3BTC NCs에 있는 모든 원소의 존재는 EDS 분석 및 원소 맵으로 확인되었다. Fig.1-9a는 Ti, O, C 및 B 원소에 해당하는 EDS peak가 표시된다. 3BTC NCs는 Ti가 풍부하고 O, C 및 B 또한 원하는 화학양론에 있음을 보여준다. 또한, 3BTC NCs의 모든 원소가 존재하는지 확인한다. EDS 원소 mapping이 연구되었고, Fig.1-9b-e는 3BTC NCs의 EDS 원소 맵을 보여준다. 원소 지도는 샘플의 Ti, O, C, B와 같은 모든 원소의 존재를 명확히 보여주며, 모든 원소는 나노 구조 분말 내에서 균일하게 분포되어 있다.

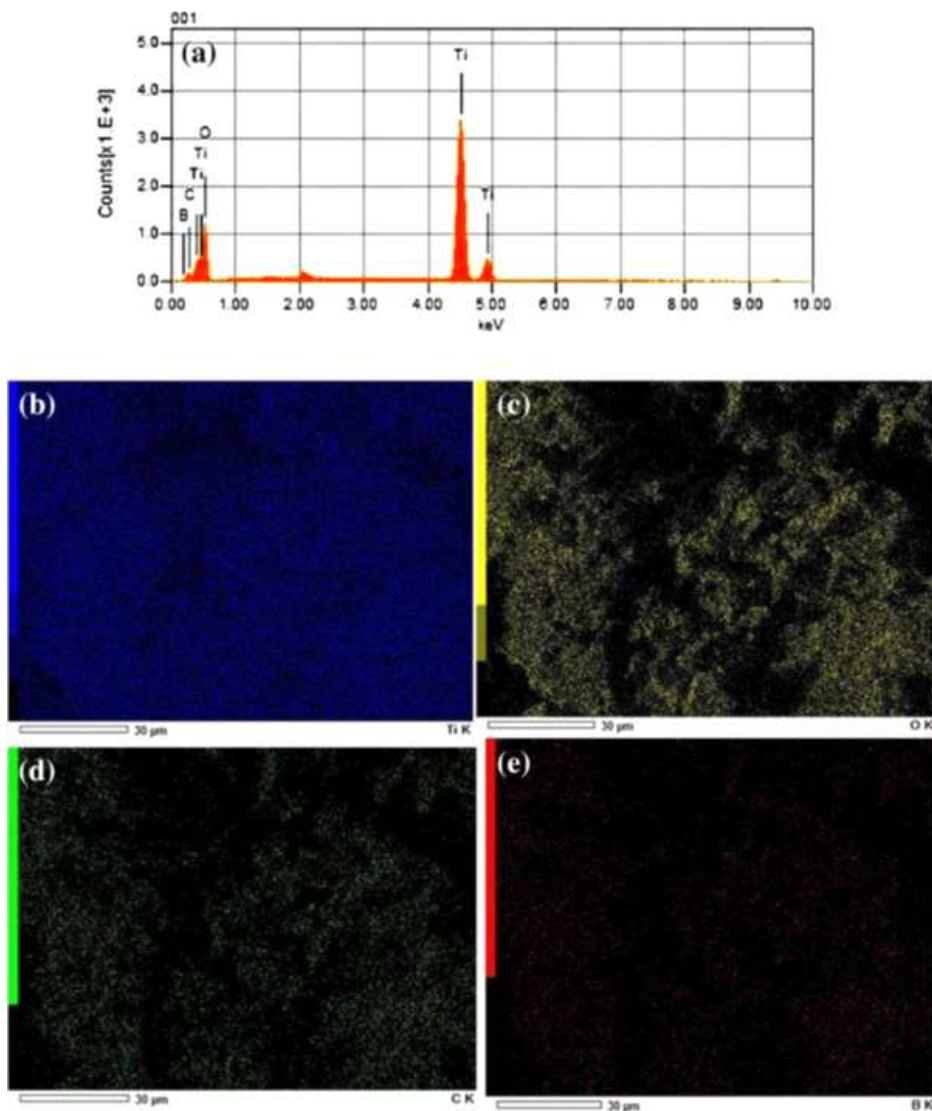


Fig.1-9. 3BTC 나노복합체의 a EDS b-e EDS 원소 지도

FTIR spectroscopy는 Fig.1-10a와 같이 표면 기능성 성분을 결정하기 위해 사용되었다. 기능화된 CNTs의 스펙트럼은 스펙트럼의 다양한 peak를 보여준다. 1624cm^{-1} 의 눈에 띄는 peak와 같은 것은 CNTs 흑연층의 C=C stretching 모드에 할당될 수 있다. 1718cm^{-1} 의 peak는 기능화된 CNTs의 carboxylic 그룹($\text{C}=\text{O}$)을 확인한다. 3390cm^{-1} 에서 관찰된 대역은 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 에 의한 산화로 인해 작용화된 CNTs 표면에 carboxyl 그룹이 존재함을 증명하는 $-\text{OH}$ 의 stretching vibration에 해당한다. 849 및 1298cm^{-1} 의 peak는 방향족 그룹에 부착된 $\text{C}=\text{O}$ (from the ester)에 해당하며, 1067cm^{-1} 의 peak는 기능화된 CNTs 표면에 존재하는 sulfate 그룹과 관련이 있다. 569cm^{-1} 의 peak와 같은 fingerprint 영역의 peak는 C-H 결합의 bending vibration을 나타낼 수 있다. 이러한 peak들은 CNTs가 산 처리로 성공적으로 기능화되었음을 입증한다. Fig.1-10b는 TiO_2 , TC 0.5 및 3BTC NCs와 같은 대표적인 샘플의 FTIR 스펙트럼을 나타낸다. $450\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ 범위의 약간의 광대역은 465cm^{-1} 에서 peak를 보였으며, 이는 anatase TiO_2 에서 O-Ti-O 결합의 특성 peak였다. 반면 3432cm^{-1} 과 1632cm^{-1} 에 존재하는 peak는 TiO_2 표면에 존재하는 물리적으로 흡수된 물 분자의 $-\text{OH}$ 그룹과 CNTs 표면에 존재하는 기능성 성분으로 인한 stretching과 bending vibration을 확인하고 있다. 또한 3432cm^{-1} 의 대역은 격자 내부의 Ti^{4+} 이온과 $-\text{OH}$ 그룹 간의 강한 상호작용을 나타낸다. 모든 FTIR 결과는 TiO_2 NPs, TC 0.5 및 3BTC NCs가 높은 표면 hydroxylation를 가지고 있는지 검증한다. 대표적인 나노복합물의 표면 hydroxylation은 광촉매 활동을 향상시킬 것이다. 광촉매 반응에서는 흡착된 물 분자와 함께 hydroxyl 그룹이 TiO_2 표면의 광자 발생 구멍과 반응하여 hydroxyl radical을 생성

하므로 중요한 역할을 한다. 이 수산화기는 오염물질의 저하의 가능성을 가지고 있다.

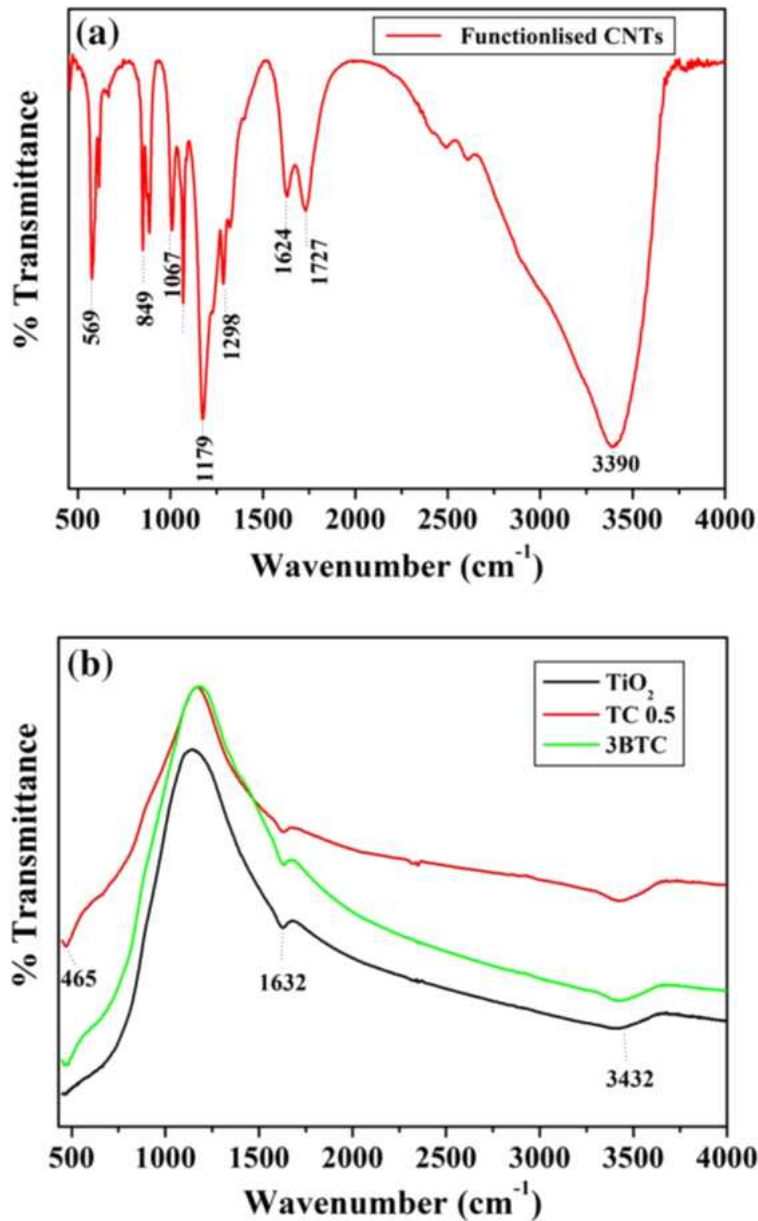


Fig.1-10. (a) 기능화된 CNTs, (b) TiO₂ NPs, TC 0.5 및 3BTC NCs의 FTIR 스펙트럼

대표적인 3BTC NCs의 전자 및 화학적 성질의 정량적 분석은 XPS로 분석하였다. Fig.1-11a와 같이, Ti 2p_{3/2} 및 Ti 2p_{1/2} 피크에 각각 대응하는, 459.4 및 465.1eV에서 2 개의 밴드를 갖는 core level Ti 2p 배치의 deconvolution이 각각 관찰되었다. Ti 2p_{1/2}와 Ti 2p_{3/2} 사이의 splitting은 5.7eV로, 나노복합체 내 Ti4+ 산화 상태의 존재를 나타낸다. Fig.1-11b에는 529.94 및 531.19eV 위치에서 특성 peak가 관찰된 O 1s 구성의 XPS가 표시된다. 531.19eV의 peak이 산화 격자에서 Ti-O 결합의 형성을 확인하는 동안; 또한 표면에 의한 관측 된 -OH 결합은 물 분자를 흡착한다. 531.16과 532.73eV에서 peak는 3BTC NCs 표면에 존재하는 C=O 및 COO 그룹 때문이다. Fig.1-11c는 CNTs의 graphitic C=C 결합에 대한 284.5eV에서 가장 강렬한 peak를 가진 core level C 1의 deconvolution을 보여준다. Deconvoluted peak는 C-C, C=O 및 O-C=O 결합에 상응하는 286.0, 288.56 및 289.7eV에 위치하는 결합 에너지를 중심으로, 각각 구조적 결합과 원래의 표면 그룹을 초래하는 CNTs의 기능화에 기인한다. 283.7eV의 peak는 Ti-C 결합 형성을 확인하였다. 3BTC NCs의 deconvoluted XPS 스펙트럼은 B 도핑된 TiO₂와 CNTs 사이의 Ti-C 결합 형성을 확인하였다. 이것은 가시 광선 조사 하에서 광촉매 효율의 향상

에 중요한 역할을 한다. Fig.1-11d의 B 1s 배치는 TiO_2 격자 내의 도핑된 붕소가 밴드 간 상태를 형성하고 TiO_2 의 전도대와 가전자대 사이에 첨가되었음을 확인한다. 이러한 밴드간 상태는 TiO_2 가전자대의 O 2p 궤도들과 상호작용하는 TiO_2 의 가전자대에 유사할 것이다. XPS 분석은 192.1eV에서 우세한 peak인 B 1s의 deconvolution이 침입형 붕소(interstitial boron)에 해당함을 보여준다.

붕소를 도핑한 TiO_2 -CNTs 나노복합체에 대한 PL 연구는 광 생성 전자-홀 쌍들의 분리 및 재결합 특성에 관한 유용한 데이터를 보여준다. PL 스펙트럼 비교를 위해 샘플의 PL 강도를 각 샘플의 투과에 맞춰 표준화했다. Fig.1-12는 285 nm의 여기(excitation) 파장과 실온에서 BTC NCs의 정규화된 PL 방출 스펙트럼을 나타낸다. 모든 BTC NCs의 스펙트럼은 401nm와 466nm의 파장에서 두 개의 방출 대역이 표시되며, 이는 각각 TiO_2 와 표면 Ti-OH 결합의 자유 여기 배출에 기인할 수 있다. 그러나 1BTC 및 5BTC NCs는 피크 강도가 높은 반면 샘플 3BTC NCs는 각 피크 강도가 현저하게 감소하여 이것은 다른 BTC NCs에 비해 3BTC NCs에서의 전자 전송이 더 용이함을 보여준다. 그것은 또한 광 생성 전자-홀 쌍들의 재결합 속도를 낮춘다.

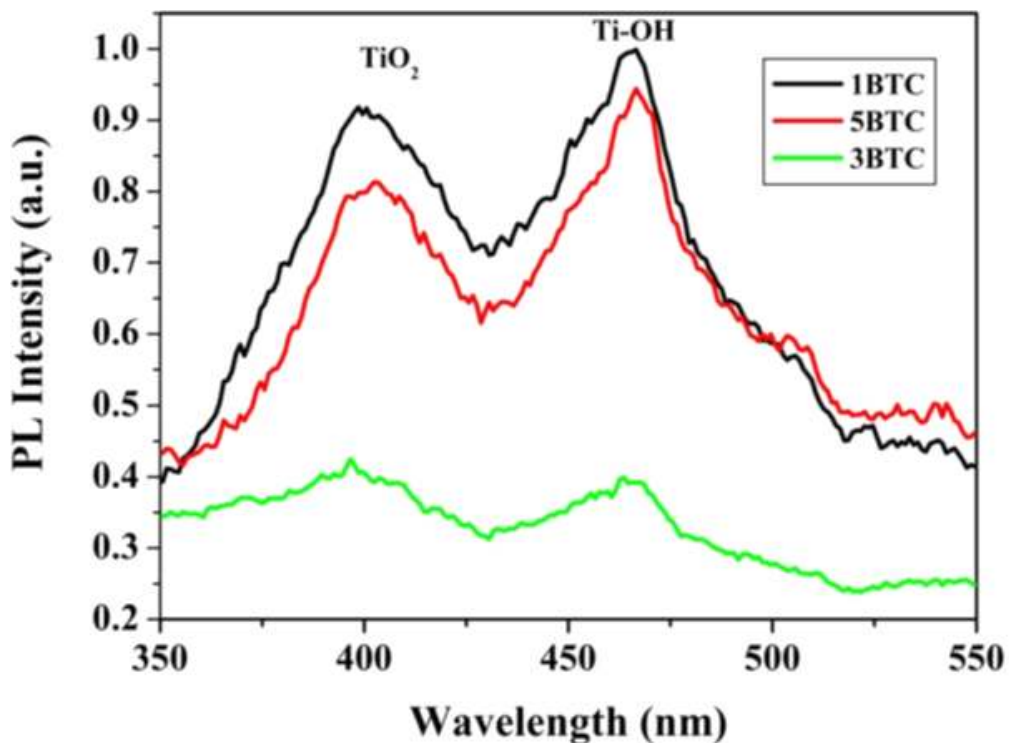


Fig.1-12. 대표적인 BTC 나노복합체의 PL 스펙트럼.

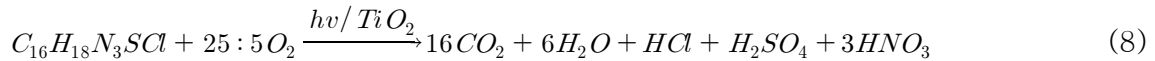
라. B- TiO_2 -CNTs 소재의 광분해 반응 특성

합성된 TiO_2 NPs TC 0.5 및 BTC NCs의 광촉매 활성을 UV 및 가시광선에서의 분해 MB 염료 용액을 통해 조사했다. 광 조사 이전에, 촉매 분말과 혼합된 용액은 어둠 속에서 30분 동안 자기적으로 교반되었다. 광촉매 표면에 염료 분자가 흡착되어 MB 염료 농도가 현저하게 감소했다. 이후, 자외선의 조사에 의해 광분해 반응이 개시되었다. MB 흡광도는 최대 파장 664 nm에서 UV-Vis 흡광도를 통해 모니터링되었다. 청색 용액은 4시간 이내에 우유처럼 희끗희끗한 용액으로 전환되었는데, 이는 MB 용액의 탈색을 나타낸다. MB 분자의 methyl 그룹의 분해로 인해 약간의 hypsochromic 변화(청색 변이)가 발생한다. Fig.1-13a, b는 각각 대표적인 3BTC 샘플을 갖는 MB 염료의 흡광도 스펙트럼 및 촉매가 포함된 UV 빛 아래에서 MB 염료 용액의 광촉매 저하를 나타낸다. 자외선이 존재하면 3BTC NCs는 4 시간 이내에 97 %까지 최대 광분해 효율을

나타내지 만 TiO_2 NPs, TC 0.5, 1BTC 및 5BTC NCs는 각각 35, 59, 90 및 60 %를 나타냈다. TiO_2 NPs와의 가시 광선 조사 시 MB 염료 용액의 광분해를 연구하기 위해 TC 0.5와 BTC NCs의 유사한 실험 설정이 사용되었다. Fig.1-14a, b.에 보여준 바와 같이, 측정된 결과는 UV 광뿐만 아니라 가시광선이 존재하는 경우에도, 3BTC NCs는 다른 샘플과 비교했을 때 가장 높은 광활성을 나타낸다. 합성된 샘플 중에서 TiO_2 NPs는 가장 낮은 광활성을 보여준다. 3BTC NCs는 9 시간 이내에 최대 98%의 광분해 효율을 보인 반면, TiO_2 NPs, TC 0.5 1BTC 및 5BTC NCs는 각각 37, 60, 88 및 62%를 나타냈다. 촉매의 효과를 결정하기 위해, 광분해 실험은 UV 및 가시광선 하에서 촉매 없이 수행되었다. 그 결과는 이전 보고서에 기술된 바와 같이, 빛만 있을 때 상당한 염료 분해가 발생하지 않았음을 보여주었다. 따라서, 광분해 결과는 TiO_2 의 붕소 도핑과 CNTs의 결합이 TiO_2 NPs의 광촉매 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다. 많은 연구자들은 다양한 요인이 붕소 도핑된 TiO_2 의 광촉매 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 입증했다. 그들은 붕소로 도핑된 TiO_2 가 B-O-Ti와 B-O-B의 새로운 화학 결합을 침입형 위치에 형성하여 광분해에 유리하다고 지적했다. 도핑된 B 원자는 전자 트랩(electron traps) 역할을 할 수 있으며, 전자의 결합 및 oxytropic 특성으로 인해 광 생성된 전자-홀 쌍들의 분리를 용이하게 할 수 있다. 또한, CNTs는 두 가지 방법으로 NCs의 광촉매 활동을 강화하는데 중요한 역할을 한다. 첫째, CNTs는 복합 재료에서 전자 scavengers 역할을 할 수 있다. 이는 전도성이 매우 높기 때문에 TiO_2 의 전도대역에서 나오는 여기된 전자를 수용하여 전자운반자의 좋은 분리가 이루어지기 때문이다. 둘째, CNTs는 광센서 역할을 하여 광자 에너지를 흡수하고 그 후에 전자가 TiO_2 의 전도대역으로 전달된다. 따라서, TiO_2 NPs에서의 붕소의 도핑뿐만 아니라 CNTs의 coupling은 합성된 나노복합체의 광촉매 활성을 향상시킨다. UV 또는 가시광선 조사 하에서 염료 용액의 광분해 메커니즘은 식 (2)~(7)과 같이 연구되었다.



광촉매 과정에서 생성된 ROS는 완전한 분해가 이루어질 때까지 대부분의 유기 화합물을 산화시킨다. Houas et al.는 MB가 유기 탄소를 이산화탄소로 전환시키고 질소와 황을 무기 이온으로 전환시키는 MB 용액의 설득력있는 광분해 메커니즘을 제안했다. 결과적인 분해 과정은 식. 8과 같다.



본 연구는 TiO_2 host 격자에 붕소의 최적 농도를 추가하면 전자과 스펙트럼의 가시적 영역에서 광촉매 활동을 조정할 수 있음을 밝혀냈다. CNTs의 낮은 농도의 존재뿐만 아니라 광촉매 반응의 비율을 높인다.

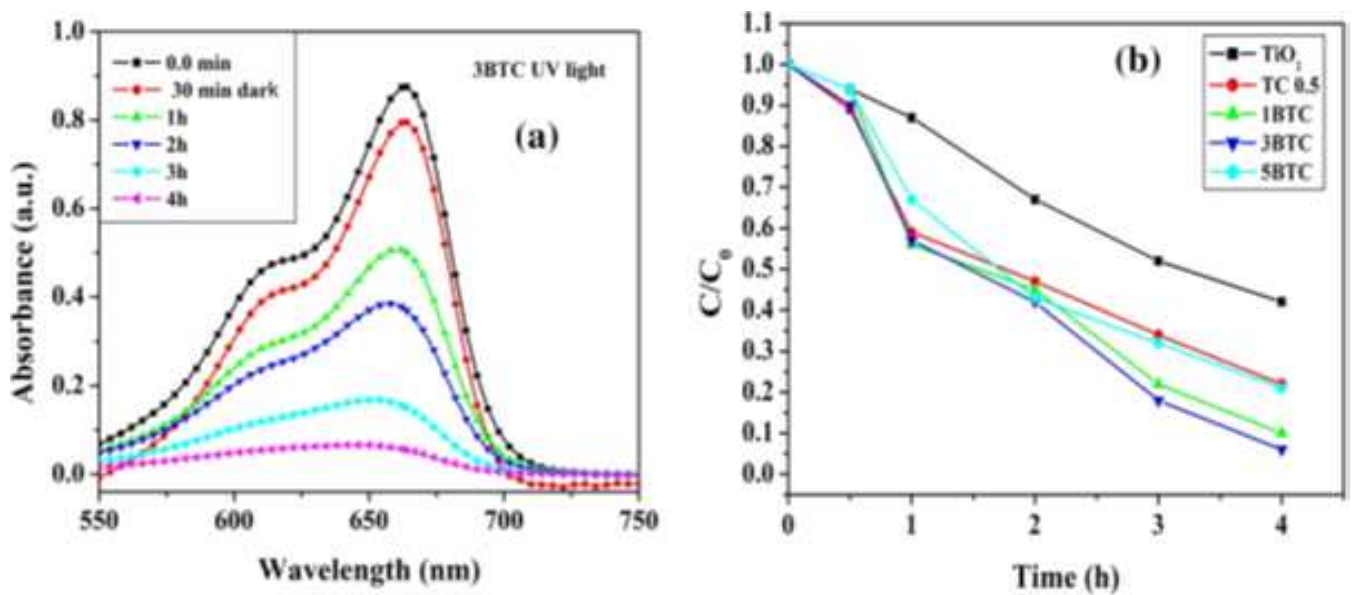


Fig.1-13. (a) UV 광 조사하에서 3BTC NCs를 이용한 MB 염료의 흡광도 스펙트럼, (b) 촉매를 이용한 UV 광 조사하에서의 MB 염료의 광분해.

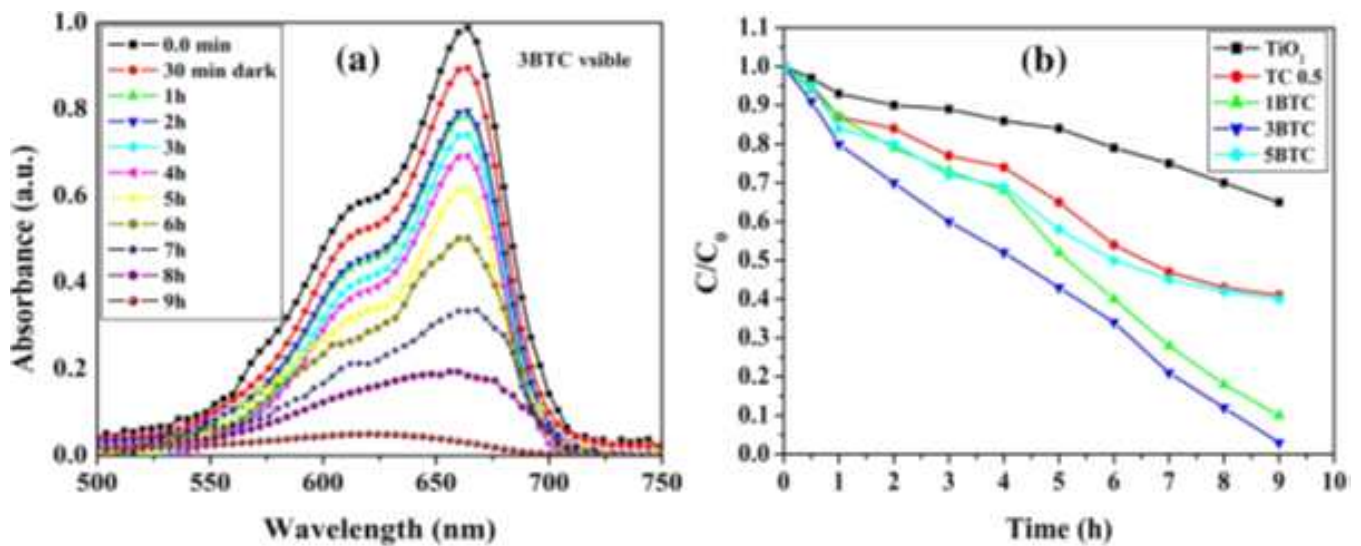


Fig.1-14. (a) 가시광선 조사하에서 3BTC NCs에 의한 MB 염료의 흡광도 스펙트럼, (b) 촉매와 함께 가시광하에서 MB 염료의 광분해.

3BTC NCs 성능의 안정성은 동일한 실험 설정으로 UV 광선 아래 MB 염료의 사진 저하를 조사하였다. MB 염료 농도는 5ppm이며, 사용한 촉매량은 100 mg이다. MB 염료 용액의 광분해 과정을 완료한 후 원심 분리하여 3BTC NCs 촉매 분말을 제거하였다. 표면의 물을 포함한 흡착된 화학적 물질은 100 °C에서 1시간 동안 건조시켜 제거했다. MB 염료 용액의 동일한 광분해가 3BTC NC의 안정성을 조사하기 위해 동일한 촉매로 4회 반복되었다. Fig.1-15는 MB 염료 용액의 광분해율이 약간 감소했음을 보여준다. 그러나, 광분해율이 약간 감소한 것은 원심분리 중 촉매 손실 때문일 수 있다. 따라서 3BTC NCs 촉매는 우수한 안정성과 MB 염료 용액의 광분해성을 가지고 있다.

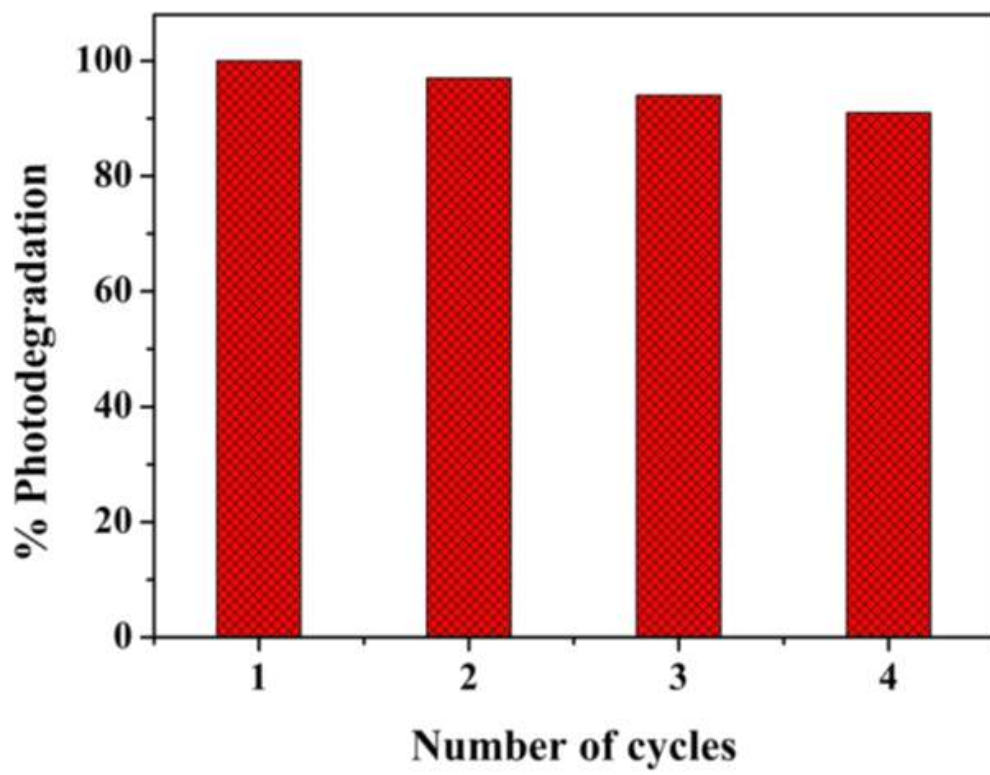


Fig.1-15. MB 광분해시 3BTC NC의 안정성 및 재사용성 연구.

제 2 절 시멘트모르타르/콘크리트용 가시광 반응 광촉매 소재 개발 연구

1. TiO_2 -발광물질 혼성 광촉매 소재

가. $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})/\text{TiO}_2$ 혼성 광촉매 제조

$\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})$ 업컨버전 형광물질 (upconversion phosphor)은 간단한 용액 연소 방법으로 합성하였다. 먼저 Y_2O_3 (99.9%) 0.90몰, SiO_2 (extra pure) 0.25, 0.5, 1wt%를 포함한 HNO_3 (70%) 산을 120°C 에서 교반하여 Yttrium-silicon nitrate 용액을 준비한다. 준비된 용액에 rare earth gadolinium nitrate($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)) 0.09몰 및 연료($\text{NH}_4\text{-HF}_2$ (95.0%), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (99.9%), Na_2SiF_6 (98.0%)) 수용액을 첨가하였다. 제조된 용액을 교반식 hot plate에서 80°C 온도로 2시간동안 혼합하였다. 그 다음 머플로(muffle furnace)에서 분당 5°C 의 가열속도로 650°C 에서 5분동안 연소시켰다. 그 후, 제조된 분말을 580°C 에서 2시간동안 추가로 annealing하였다. TiO_2 -sol은 에탄올과 증류수를 이용한 졸-겔 기술로 용매로서 합성하였다. 먼저 Titanium (IV) n-butoxide (99.0%) 전구체를 에탄올 50mL와 H_2O 10mL와 50°C 에서 2시간동안 교반 혼합하여 0.105M TiO_2 -sol을 얻는다. 그 후 정확한 양의 TiO_2 -sol에 upconversion phosphor 입자를 ultrasonical 방식으로 분산시킨 뒤 용매가 증발할 때까지 교반하였다. 마지막으로, TiO_2 가 코팅된 형광체 분말을 450°C 에서 3시간동안 하소하였다.

나. $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})/\text{TiO}_2$ 혼성 광촉매 소재의 물성 특성

Fig.2-1은 실리콘 첨가제를 포함하여 합성된 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})$ 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 회절 피크는 NaYF_4 스펙트럼(JCPDS 00-027-1428)을 기준으로 색인하였다. 실리콘을 첨가한 후 새로운 피크가 나타났고, 이는 sodium yttrium silicate (JCPDS 00-022-0899)임을 확인하였다. 이로 인해 NaYF_4 host의 가돌리늄과 실리콘 첨가제가 intermetallic 상을 형성한다는 것을 알 수 있었다. Debye Scherrer 방정식을 이용하여 각 샘플의 평균 결정자 크기를 계산한 결과 NaYF_4 host는 50nm, Gd^{3+} singly added NaYF_4 는 42nm, Gd^{3+} - Si^{4+} double-added NaYF_4 는 44nm의 크기를 보였다. 이를 통해 Gd^{3+} 및 Si^{4+} 첨가가 NaYF_4 host 결정 크기에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 도핑된 불순물에 따른 결정 크기의 감소는 NaYF_4 host에서 결정 전계 강도가 증가하였음을 나타낸다.

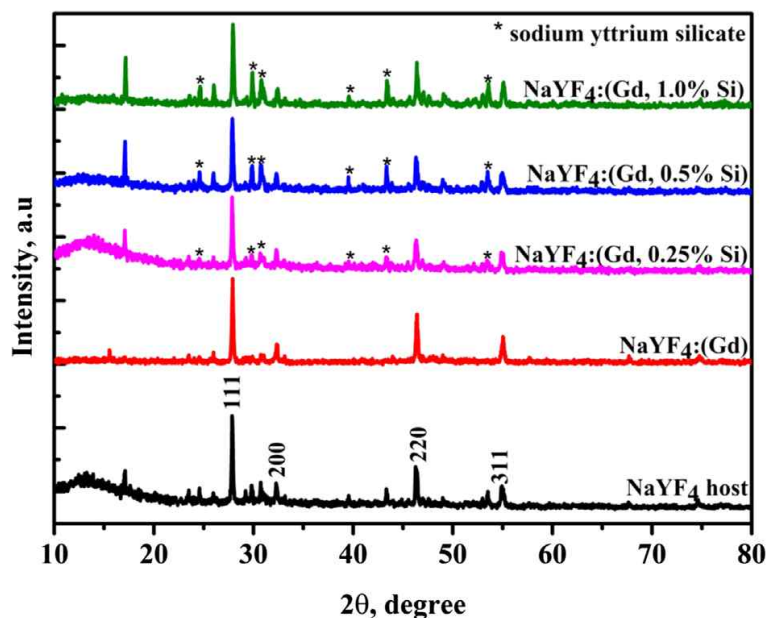


Fig.2-1. $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})$ 샘플의 XRD 패턴.

Fig.2-2의 (a)와 (b)는 각각 pure $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\%-\text{Si})$ 와 TiO_2 가 코팅된 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\%-\text{Si})$ upconversion phosphor 분말의 SEM 미세구조를 나타낸다. Fig.2-2(a)에서 응집된 upconversion phosphor 입자의 크기가 $2\mu\text{m}$ 미만인 것을 관찰할 수 있었다. Fig.2-2(b)에서 형광체- TiO_2 복합체 샘플은 TiO_2 코팅으로 인해 클러스터 형태의 나노 입자를 지니고 있다.

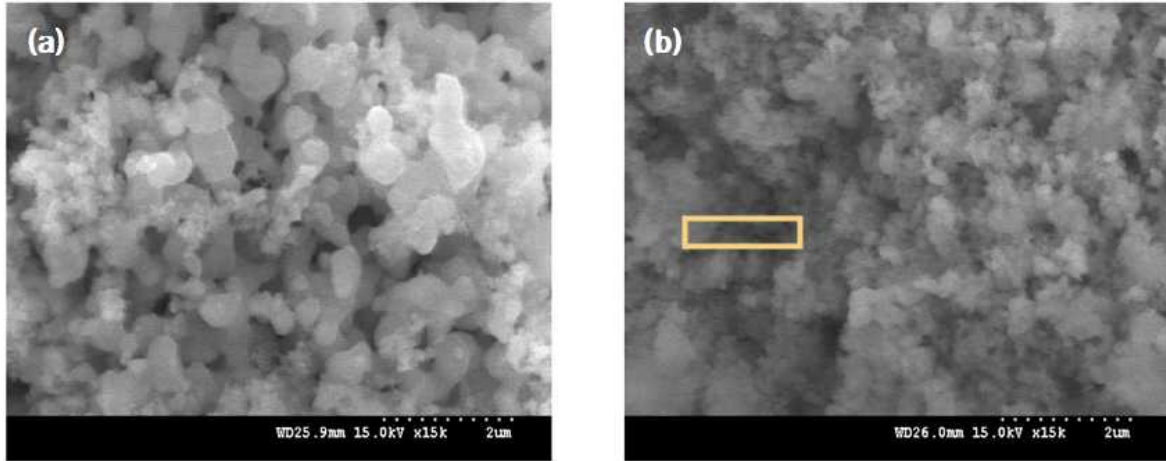


Fig.2-2. SEM으로 관찰한 미세구조 : (a) $\text{NaYF}_4 : (\text{Gd}, \text{Si})$, (b) $\text{NaYF}_4 : (\text{Gd}, \text{Si})/\text{TiO}_2$.

Fig.2-3은 그림 2-2(b)의 표시된 영역의 EDS 스펙트럼을 나타낸다. EDS 스펙트럼을 통해 표시된 영역에서 Ti, O, Na, Y, F, Gd, Si 피크를 관찰할 수 있었다.

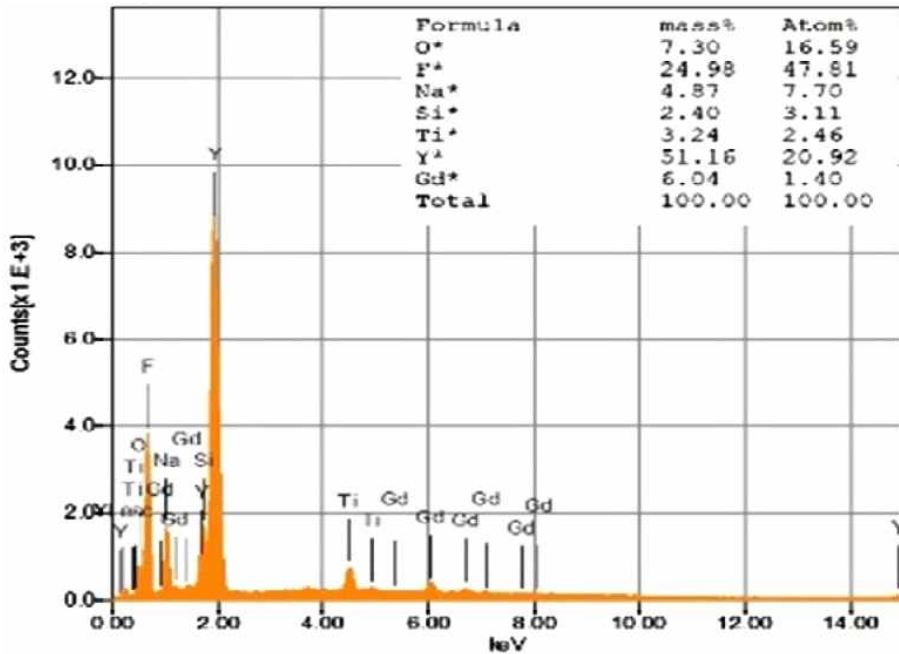


Fig.2-3. $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})/\text{TiO}_2$ 의 EDS 스펙트럼.

Fig.2-4(a)는 TiO_2 코팅형광체 입자의 TEM 미세구조를 나타낸다. Fig.2-4(b)는 형광체 계면에 해당하는 EDS 스펙트럼으로, 계면에 Na, F, Y, Si, O, Ti 원소가 존재함을 보여준다. 이를 통해 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})$ 와 TiO_2 간의 intermetallic compound가 존재한다는 것을 알 수 있다. 그러나 시편 지지체에서 나온 C와 Cu의 원소 피크 또한 존재한다.

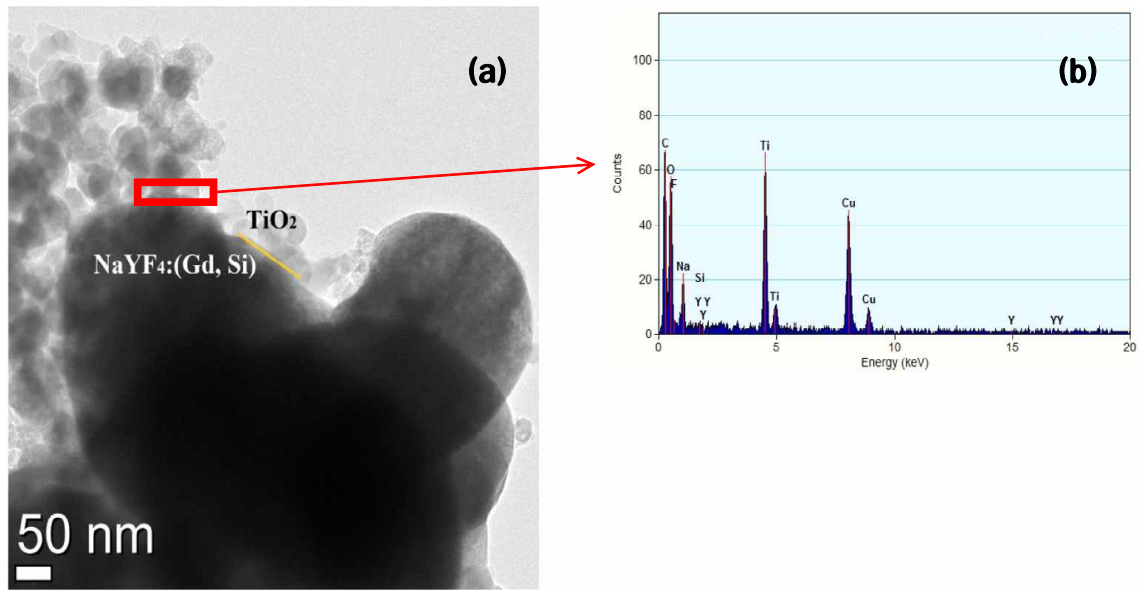


Fig.2-4. (a) NaYF₄:(Gd, Si)/TiO₂의 TEM 사진 (b) NaYF₄:(Gd, Si)-TiO₂ 경계의 EDS 스펙트럼.

Fig.2-5는 서로 다른 실리콘 첨가제를 이용한 TiO₂ 코팅 NaYF₄:(Gd, Si)의 Raman 스펙트럼을 나타낸다. TiO₂ 코팅 형광체의 Raman 스펙트럼은 각각 144cm⁻¹, 398cm⁻¹, 522cm⁻¹, 639cm⁻¹의 피크를 나타낸다. 이는 아나타제(anatase) 결정 상의 전형적인 피크이다. 1wt% 실리콘 첨가제에서 800~900cm⁻¹로 가장 강하게 나타나는 Raman 피크는 Y-Si-O silicate 화합물의 스트레칭 대역에 해당한다. 이러한 Yttrium silicate 화합물은 바람직한 발광 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. TiO₂ anatase 피크는 Y-Si-O와 Ti-O상의 가교 결과로 1wt%의 Si가 첨가된 샘플에서 가장 잘 나타난다.

바. Fig.2-6은 복합재의 열적 안정성을 알아보기 위한 열 중량 분석 그래프이다. 형광체/TiO₂ 샘플은 0.5wt% 미만의 중량 손실로 높은 안정성을 보였다. 중량 손실은 100℃ 근처에서의 수분 손실과 600-800℃에서의 상전이에 의한 것으로 보인다. double-added NaYF₄ : (Gd, 1% Si)/TiO₂의 중량 손실은 singly added NaYF₄ : (Gd)/TiO₂에 비해 현저히 높은 중량 손실을 보였다. NaYF₄:(Gd, 1% Si)/TiO₂의 상전이 온도는 624℃로 측정되었으며, 이는 상전이 온도 652℃인 NaYF₄:(Gd)/TiO₂에 비해 더 많은 intermetallic phase를 포함하고 있음을 의미한다.

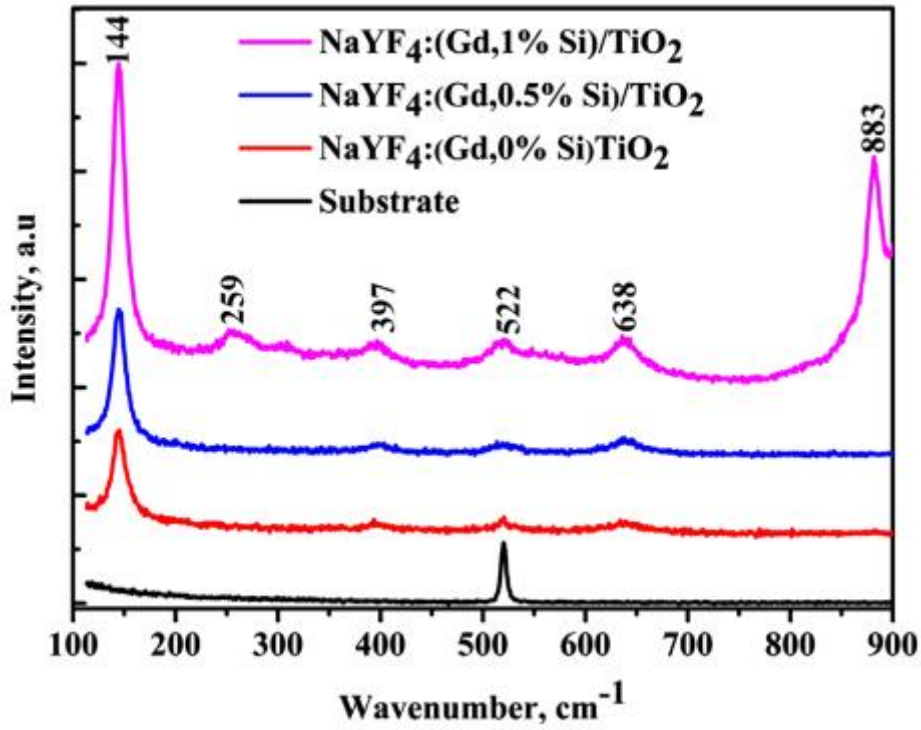


Fig.2-5. Raman spectra of Gd^{3+} - Si^{4+} doped NaYF_4 phosphor.

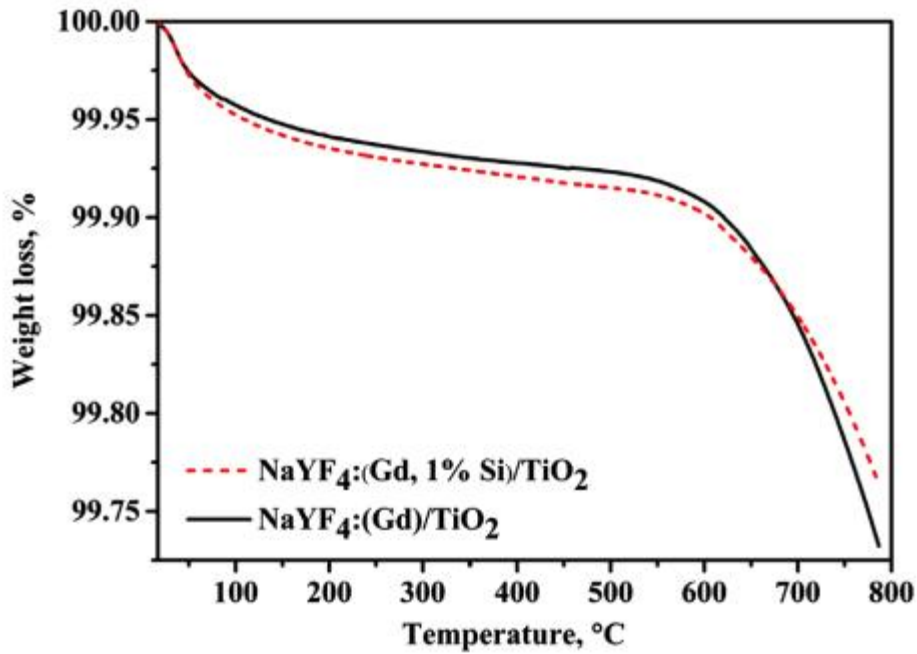


Fig.2-6. $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ 와 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})/\text{TiO}_2$ 의 열적 안정성 패턴.

Fig.2-7은 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ 와 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ 의 diffuse reflectance 스펙트럼을 TiO_2 와 NaYF_4 와 비교하여 나타낸 그래프이다. 합성된 분말의 흡수 특성을 밝혀내기 위해 샘플의 반사 스펙트럼을 연구하였다. NaYF_4 host는 UV 영역에서 200nm-272nm의 광대역의 파장을 흡수한다. 그러나 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ 와 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ 시료는 200nm-400nm의 확장된 흡수 파장을 보인다. 이는 TiO_2 코팅 나노 입자의 흡수 특성이다. 또한, 200-282nm 영역에서 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ 반사 스펙트럼의 전반적인 향상은 Gd^{3+} 와 Si^{4+} 사이의 에너지 전달이 효율적으로 일어남을 의미한다. 200-216 및 262-282nm에서의 새로운 반사 피크는 Gd^{3+} 이온의 UV 흡수 특성을 나타낸다. $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ 와 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ upconversion

phosphor는 UV-가시광 영역에서 독보적으로 강한 흡수를 보이며, 이는 제작된 형광체가 자외선과 가시광선에서 작동하는 광촉매로서 효과적임을 의미한다.

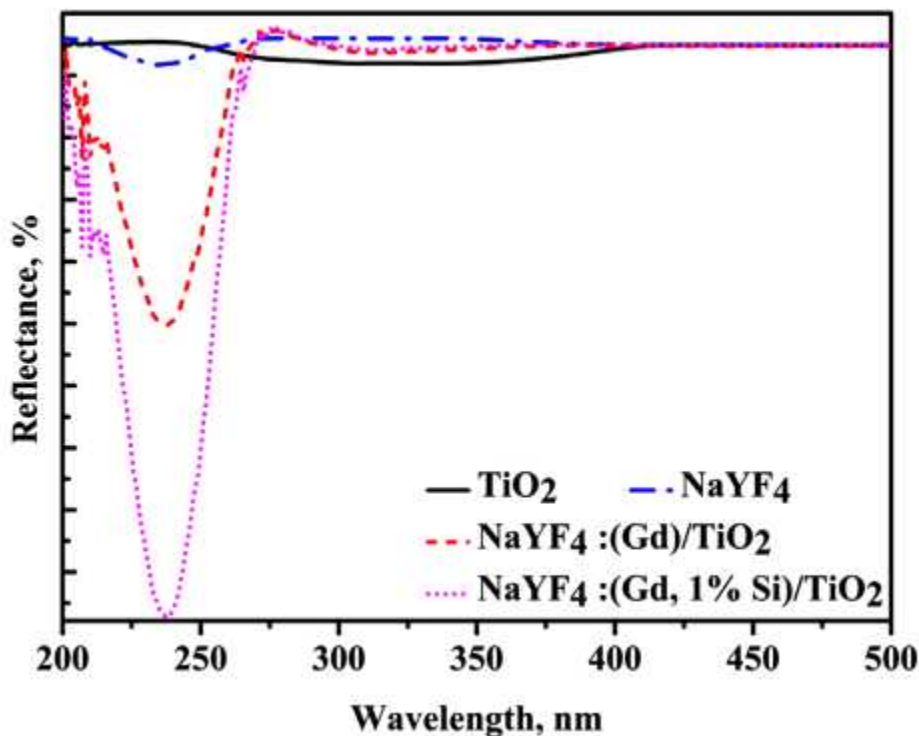


Fig.2-7. NaYF₄ 형광 복합체의 UV-vis diffuse reflectance spectra.

Fig.2-8은 40mW 980nm laser illumination 하에서 측정한 NaYF₄:(Gd), NaYF₄:(Si), NaYF₄:(Gd, Si)의 광발광 스펙트럼을 나타낸다. 이를 통해 upconversion 에너지 전달 과정을 알 수 있다. Gd³⁺가 첨가된 NaYF₄ host는 400-700nm 사이에서 무시할만한 수준의 피크를 가지며, 이는 Gd³⁺ 이온이 발광 중심에 참여하지 않음을 의미한다. 즉, Gd³⁺ 이온을 단독으로 첨가하면 광발광 효율이 낮다는 것을 알 수 있다. 그에 반해, NaYF₄에 Si⁴⁺를 단독으로 첨가하면 450 및 540nm에서 강한 피크를 방출하며, 이는 효과적으로 발광 광자를 방출함을 나타낸다. 그러나 Gd³⁺와 Si⁴⁺를 NaYF₄ host에 함께 첨가하면 450nm 피크는 감소한다. 대신 490, 543, 659, 798nm에서 새로운 방출 피크가 나타난다. 450nm 피크의 감소는 Gd³⁺와 Si⁴⁺ 이온 사이에서 에너지 전달 과정이 발생하였음을 의미한다. 결과적으로, NaYF₄:(Gd, 1% Si) 형광체에서 Gd³⁺ 이온은 980nm 파장의 빛을 감광시키고 Si⁴⁺ 활성제로 에너지를 전달하여 가시광선 및 근적외선 영역의 광자를 방출한다. 이러한 방식으로, NaYF₄:(Gd, 1% Si) upconversion 형광체는 근적외선 광자를 이용하여 가시광 및 근적외선 광활성을 촉진시킬 수 있다.

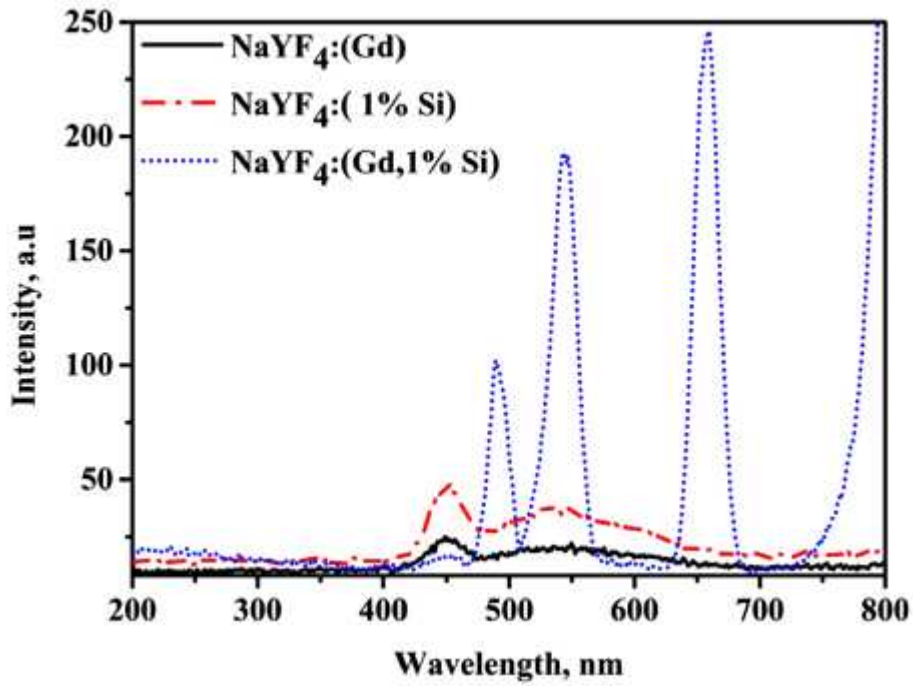


Fig.2-8. $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})$, $\text{NaYF}_4:(\text{Si})$, $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})$ 의 photoluminescence 스펙트럼

다. $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})/\text{TiO}_2$ 혼성 광촉매의 광분해 특성 고찰

Fig.2-9는 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ 와 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ 광촉매를 혼합한 10ppm MB 용액에 UV를 조사하였을 때의 흡광도를 나타낸 것이다. 그림 2-9(a)에서와 같이 단일 첨가된 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ 는 자외선에 240분 동안 노출된 후 약 53% 농도의 MB가 남아있어 광 활성이 낮다는 것을 알 수 있다. 그림 Fig.2-9(b)에서 보듯이 자외선을 240분 동안 조사한 이중 첨가된 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ 광촉매에서는 MB 분해가 거의 완료되었다.

Fig.2-10은 첨가된 실리콘 농도에 따른 광촉매와 혼합된 10ppm MB 용액의 정규화된 감소율을 나타낸다. 1wt% Si가 첨가된 광촉매가 가장 높은 효율을 보였고, Gd^{3+} 과 Si^{4+} 의 이중 첨가는 그림 Fig.2-9에서와 같이 UV 광자의 흡수를 효과적으로 증가시켰다.

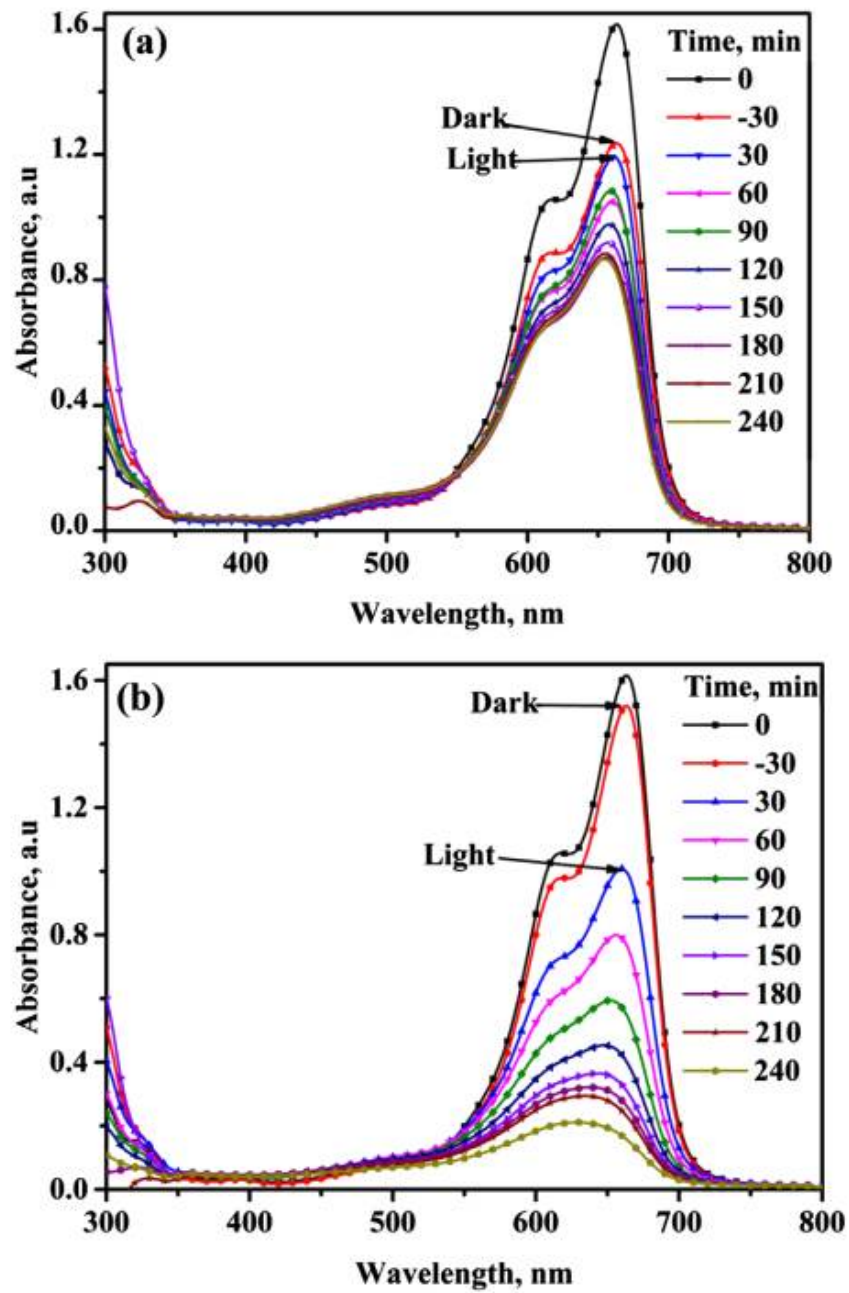


Fig.2-9. 10ppm MB 용액과 혼합했을 때의 흡광도. (a) NaYF₄:(Gd)/TiO₂ (b) NaYF₄:(Gd, Si)/TiO₂.

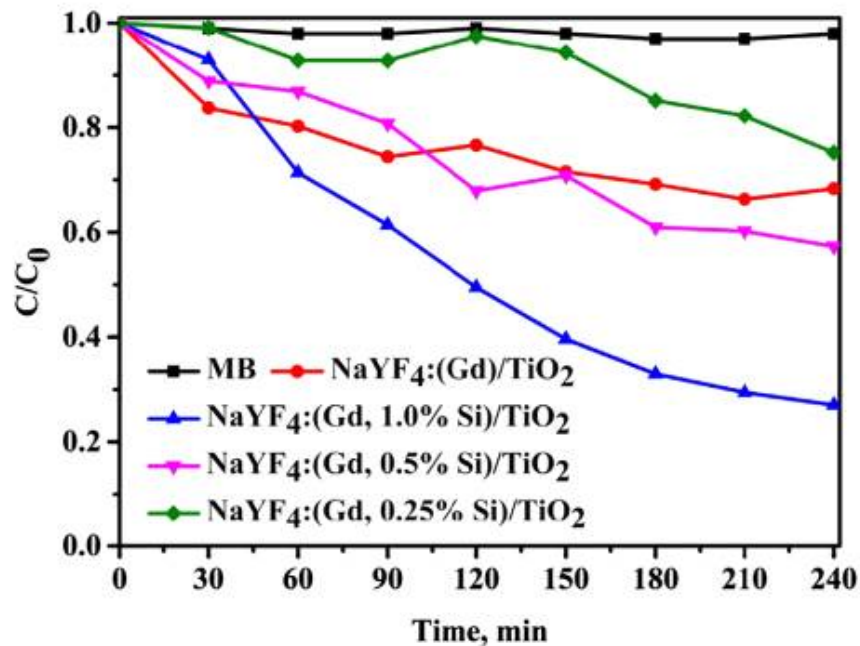


Fig.2-10. 각 Si 농도에 따른 MB 용액의 정규화된 피크 흡수도.

Fig.2-11은 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ 와 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ 광촉매를 혼합한 5ppm MB 용액에 가시광선을 조사하였을 때의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig.2-11(a)에서와 같이 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ 광촉매는 MB 분해가 느리게 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig.2-11(b)에서 알 수 있듯이 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ 는 가시광선 조사 10시간 후에 MB를 완전히 분해시킨다. Fig.2-12는 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})/\text{TiO}_2$ 복합체의 재활용성을 나타낸다. 복합 광촉매는 3주기 동안 광활성을 유지하여 재활용이 가능하다. 그러나 분해 효율은 첫 번째 사이클에서 98%, 두 번째에서 60%, 세 번째에서 40%로 감소하였다. 사이클 횟수가 증가함에 따라 세척 과정에서 물리적인 해체가 일어나 $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, 1\% \text{ Si})$ 형광체 표면의 TiO_2 나노 입자의 양이 감소할 수 있다.

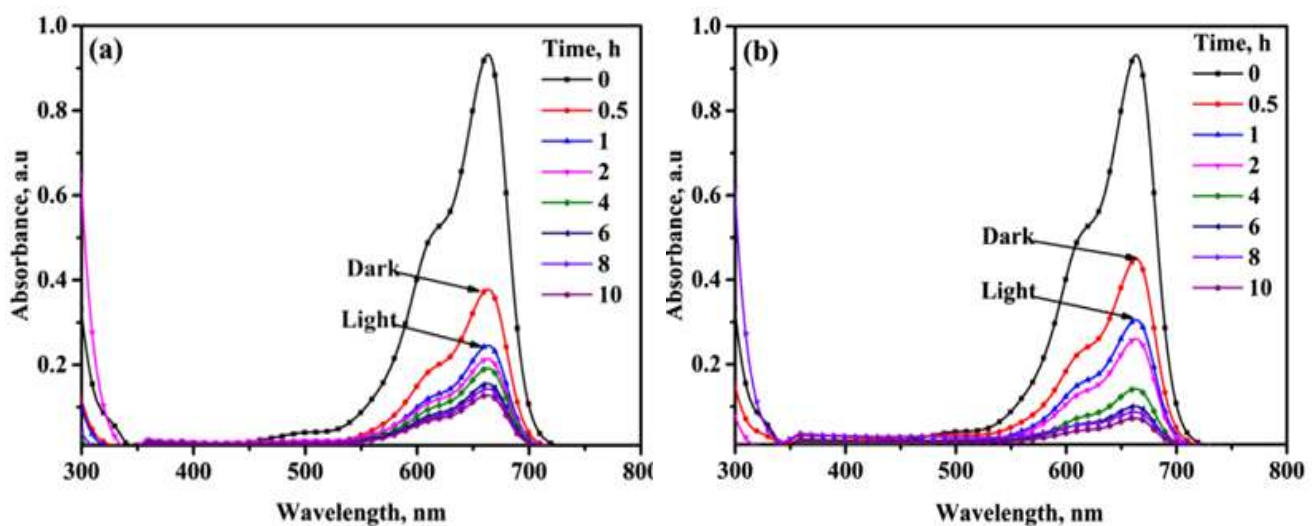


Fig.2-11. 5ppm MB 용액과 혼합했을 때의 흡광도. (a) $\text{NaYF}_4:(\text{Gd})/\text{TiO}_2$ (b) $\text{NaYF}_4:(\text{Gd}, \text{Si})/\text{TiO}_2$.

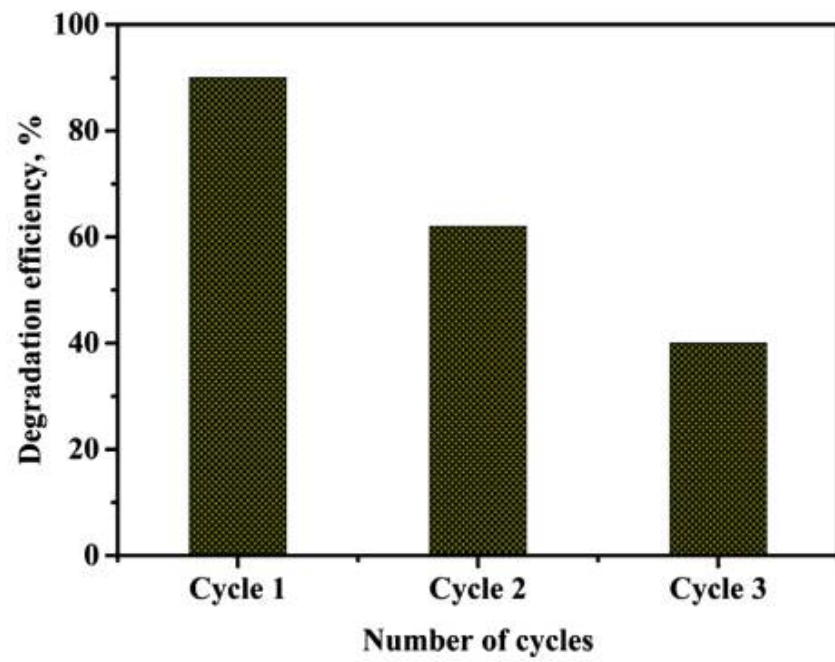


Fig.2-12. NaYF₄:(Gd, 1% Si)/TiO₂ 복합체의 재활용성 시험 결과.

2. (Ag,F)-doped TiO₂/SiO₂ 복합 광촉매 소재

(Ag,F) 원소를 도핑시킨 광촉매 (Ag-TiO₂, F-TiO₂, Ag-F-TiO₂)/SiO₂ 복합 광촉매 박막을 sol-gel법을 이용하여 제조하였다. 이산화티타늄 광촉매 물질을 코팅하기 위해서 출발원료로 TTIP (titanium tetraisopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Aldrich), EtOH (ethyl alcohol, C₂H₅OH), H₂O, HCl, HNO₃, n-butanol (CH₃[CH₂]₃OH), AgNO₃, NH₄F를 사용하였다. 또한, SiO₂ 박막을 코팅하기 위해서 출발원료로 TEOS (tetraethyl orthosilicate, Si[OC₂H₅]₄, Aldrich), H₂O, HCl, IPA (isopropyl alcohol, C₃H₈O)를 사용하였다. 기판(글라스, 콘크리트)에 SiO₂ 박막을 코팅하기 위해서 출발원료를 TEOS:H₂O:HCl:IPA = 1:4:0.03:20의 조성비(molar ratio)로 설정하고 28℃에서 300 rpm으로 혼합하면서, 잔여 전구체가 남아있지 않도록 2일 동안 aging을 하여 SiO₂ sol을 합성하였다. 그리고, 기판 표면에 SiO₂ sol을 300μL 떨어뜨려 30sec-2000rpm으로 스핀코팅을 하고, 400℃에서 1시간 annealing하여 SiO₂ 박막을 코팅하였다.

SiO₂ 박막 위에 광촉매 (Ag-TiO₂, F-TiO₂, Ag-F-TiO₂) 박막을 코팅하기 위해서, TiO₂ sol은 TTIP:EtOH:H₂O:HCl:n-butanol = 1:20:1:0.35:1, Ag-TiO₂ sol은 TTIP:EtOH:H₂O:HNO₃:n-butanol:AgNO₃ = 1:20:1:0.35:1:0.03, F-TiO₂ sol은 TTIP:EtOH:H₂O:HNO₃:n-butanol:NH₄F = 1:20:1:0.35:1:0.04, Ag-F-TiO₂ sol은 TTIP: EtOH:H₂O:HNO₃:n-butanol:AgNO₃:NH₄F = 1:20:1:0.35:1:0.03:0.04의 몰 조성비로 설정하고 28℃에서 300 rpm으로 혼합하면서 12시간동안 aging을 하여 광촉매 sol을 합성하였다. 그 다음에는 합성한 광촉매 sol과 같은 부피의 EtOH를 첨가하여 점도를 낮추었다. SiO₂ 박막 위에 점도가 낮아진 광촉매 sol을 300μL 떨어뜨려 30sec-2000rpm으로 스핀코팅을 하고, 500℃에서 1시간 annealing하여 광촉매 (TiO₂, Ag-TiO₂, F-TiO₂, Ag-F-TiO₂)/SiO₂ 박막을 코팅하였다. 이렇게 최종적으로 제조된 TiO₂/SiO₂, Ag-TiO₂/SiO₂, F-TiO₂/SiO₂, Ag-F-TiO₂/SiO₂ 복합 광촉매 박막은 TS, ATS, FTS, AFTS로 명명하였다.

Fig.2-13은 광촉매(TiO₂, Ag-TiO₂, F-TiO₂, Ag-F-TiO₂)/SiO₂ 복합 광촉매 박막 제조 순서도를 나타낸 것이다. 광촉매 sol의 겔화 및 공침을 방지하기 위해서 광촉매 sol에 산촉매(HCl, HNO₃)를 첨가하여 코팅하였다. 하지만 산촉매 첨가로 인하여, 광촉매 박막은 최적의 광분해 효율을 보이는 anatase와 rutile이 혼합된 상이 아닌 순수한 anatase 상으로 구성되었다.

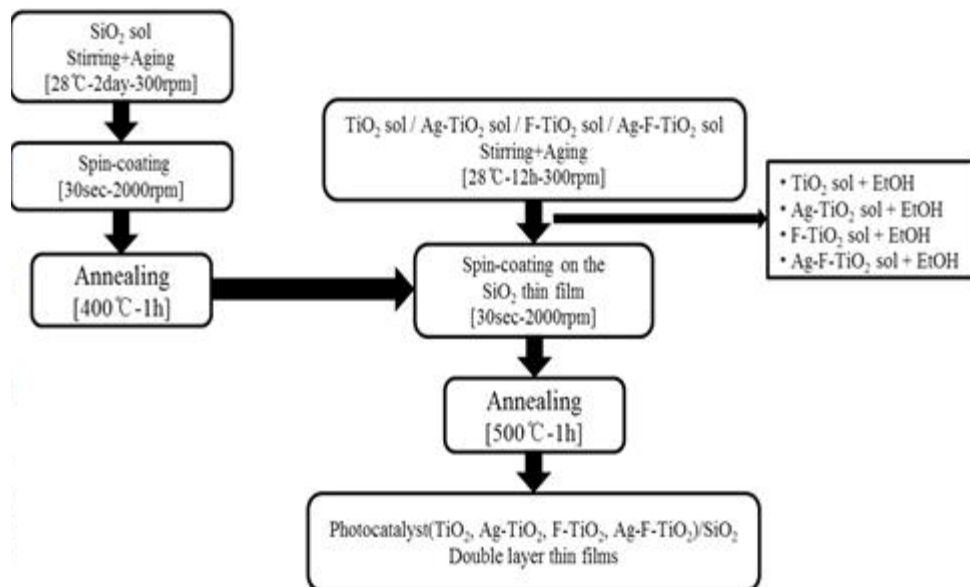


Fig.2-13. Flow chart for coating of the (Ag,F)-TiO₂/SiO₂ thin film.

Fig.2-14는 sol-gel법을 이용하여 제조한 TS, ATS, FTS, AFTS의 XRD 패턴이다. TS, ATS, FTS, AFTS는 모두 anatase 상과 일치되는 피크가 관찰되었다 (JCPDS 21-1272). 따라서, 4가

지 시편 모두 결정화된 anatase TiO_2 가 코팅되었음을 확인 할 수 있었다. Ag를 도핑한 ATS, AFTS에서는 Ag의 피크를 관찰 할 수 없었다. 도핑된 Ag의 양이 적고, 결정립의 크기도 모재인 TiO_2 에 비해서 작기 때문에 회절이 거의 일어나지 않거나 회절이 일어나더라도 피크세기가 약해서 피크가 관찰되지 않았다. F를 도핑한 FTS, AFTS에서는 F 도핑에 의한 anatase 상의 피크 위치 이동은 발생하지 않았다. 그 이유는 F 원자는 O 원자가 빠져나와서 생긴 빈 공간에 들어가지만 F 원자의 이온반경(0.133nm)은 O 원자의 이온반경(0.132nm)과 거의 같아서 결정격자에 영향을 주지 않기 때문이다. Scherrer's equation을 이용하여 계산한 결정립의 크기는 약 15nm이다.

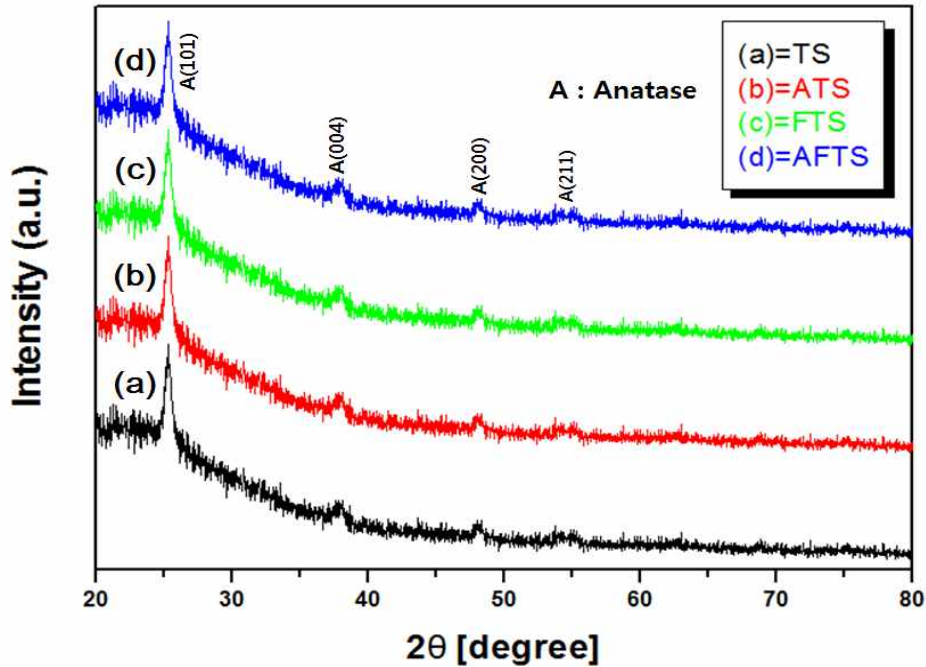


Fig.2-14. XRD patterns of TiO_2 , Ag- TiO_2 , F- TiO_2 and Ag-F- TiO_2 thin films.

Fig.2-15은 TS, ATS, FTS, AFTS의 표면을 SEM으로 관찰한 미세구조 사진이다. 모든 코팅 박막의 광촉매 층에서 일부 작은 균열이 관찰되었지만, 전체적으로는 같은 크기의 입자가 빈틈없이 들어차서 균일한 광촉매 박막을 형성하였다. 이러한 결과를 통해서 소량의 Ag와 F를 도핑하더라도 균일한 광촉매 박막이 형성된다는 것을 알 수 있었다. Fig.2-15(e)는 광촉매 코팅 막의 단면을 SEM으로 관찰한 사진으로서, SiO_2 박막 두께는 215nm이고 TiO_2 광촉매 막의 두께는 약 74nm이었다.

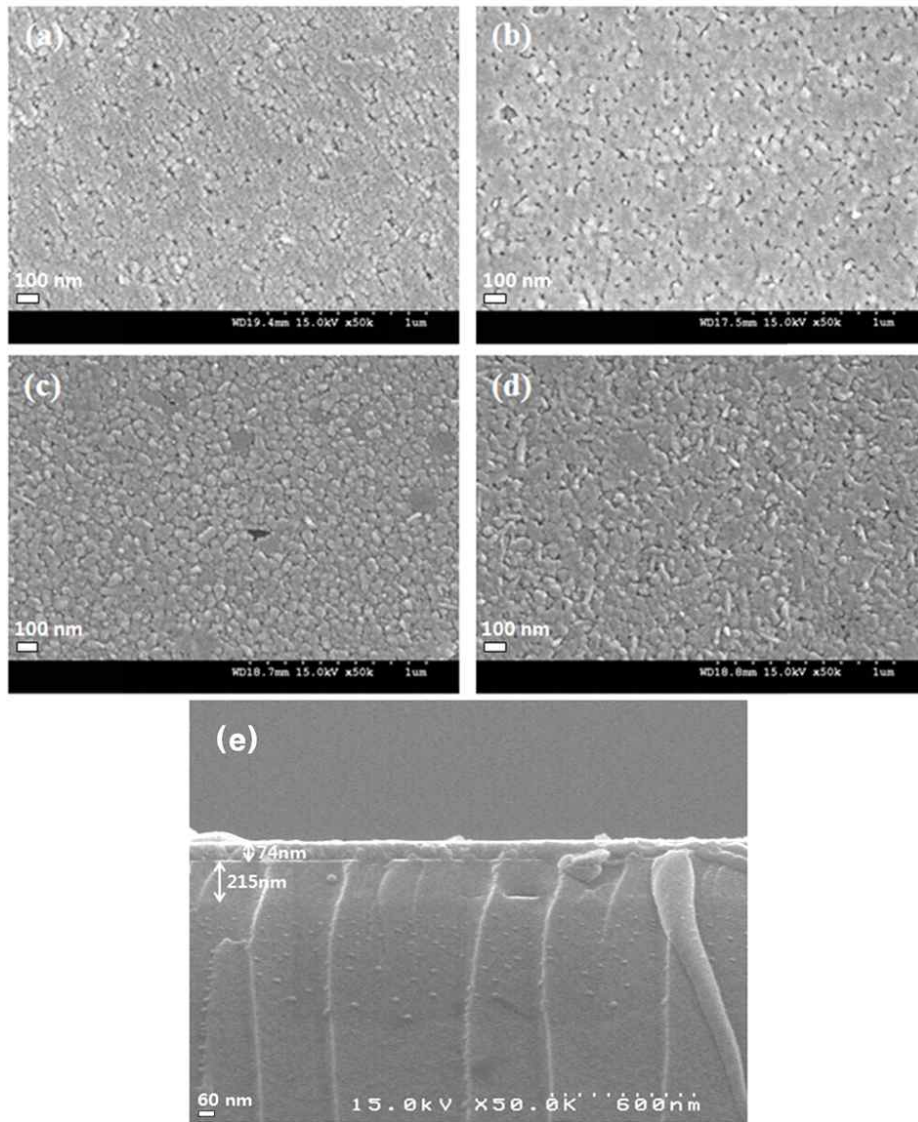


Fig.2-15. SEM surface images of (a) TS, (b) ATS, (c) FTS, (d) AFTS, and (e) cross section of AFTS films.

TS, ATS, FTS, AFTS의 광촉매 박막을 구성하는 원소와 원소의 화학결합상태를 분석하기 위해서 XPS spectra 분석을 하였다. Fig.2-16은 TS, ATS, FTS, AFTS의 XPS spectra와 고배율에서 Ag 3d, F 1S의 XPS spectra(그림의 오른쪽 위)를 나타낸 것이다. TS, ATS, FTS, AFTS는 모두 Ti, O, C 피크가 관찰되었다. 그리고 ATS는 Ag, FTS는 F, AFTS는 Ag와 F 피크가 추가적으로 관찰되었다. 광촉매 박막을 구성하는 원소가 아닌 C의 피크는 광촉매 박막 표면이 공기 중에 노출되어 오염되었기 때문에 관찰된 것으로 사료된다. 공기 중에 노출되어 오염되는 것을 방지하기 위해서 진공상태로 보관하거나, 오염된 광촉매 박막 표면을 깎아내기 위해서 식각처리를 하면 C 피크가 관찰되는 것을 방지 할 수 있다. 고배율 Ag 3d의 XPS spectra에서 367 eV와 373 eV의 binding energy를 가지는 두 개의 피크가 관찰되었고, 이것을 통해서 Ag가 금속상태로 광촉매 박막에 도핑 되었다는 것을 알 수 있었다. 고배율에서 F 1S의 XPS spectra는 Ag 3d와 같이 두 개의 피크가 관찰되었다. binding energy가 684 eV인 피크는 F가 F⁻이온 형태로 TiO₂와 물리적으로 흡착한 상태로 존재하거나 TiF₄ 형태로 존재한다는 것을 나타내며, 688 eV인 피크는 산소가 빈자리를 대체하고 있는 F를 나타낸다. F 원자와 O 원자의 이온반경은 거의 동일하기 때문에 광촉매 sol 합성을 위한 전구체(TTIP)의 가수분해가 일어나는 동안 일부의 F는 산소가 빈자리를 대체한다. Fig.2-17은 TS, ATS, FTS, AFTS의 고배율에서 O 1S의 XPS spectra를 나타낸 것이다. Ti-O 결합은 AFTS < ATS < FTS < TS와 같은 intensity를 보였고, O-H 결합은 TS < FTS < ATS < AFTS와 같은 intensity를 보였다. AFTS는 TS, FTS, ATS에 비해서 O-H 결합

의 intensity가 크게 나타났다. 이는 AFTS가 TS, FTS, ATS에 비해서 광촉매 박막 표면에 존재하는 -OH (hydroxyl groups)의 수가 많다는 것을 의미한다. 결국 AFTS는 TS, FTS, ATS에 비해서 -OH의 수가 많아서 광 여기시 생성되는 정공(h^+)을 광촉매 박막 표면에 잡아놓는 효율이 높고 전하이동 효율이 높기 때문에 가장 빠른 광분해 속도를 보일 것으로 예상된다.

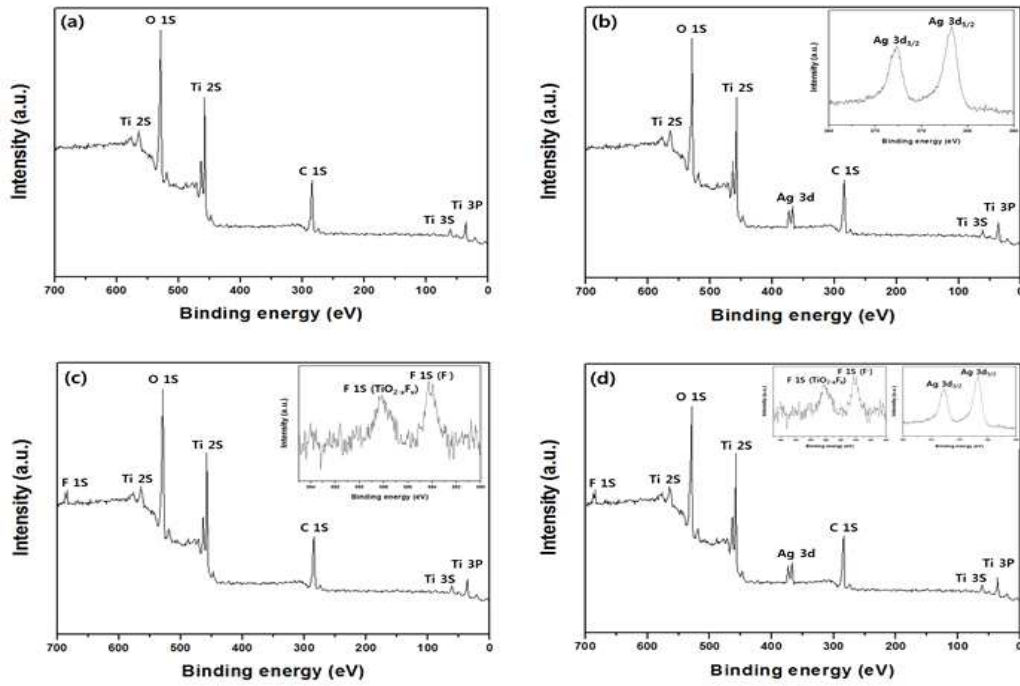


Fig.2-16. Survey XPS spectra of (a) TS, (b) ATS, (c) FTS, and (d) AFTS films(Inset: high-resolution XPS spectra of Ag 3d and F 1S).

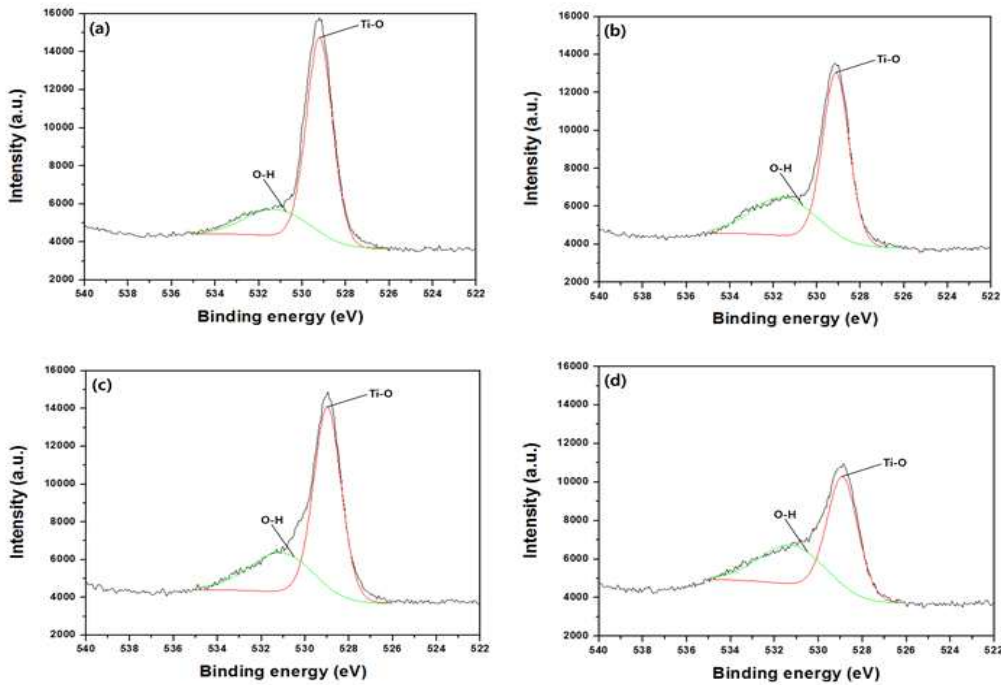


Fig.2-17. High-resolution XPS spectra of O 1S for (a) TS, (b) ATS, (c) FTS, and (d) AFTS films.

TS, ATS, FTS, AFTS의 복합 광촉매 박막의 광분해반응 특성은 자외선($\lambda=365\text{nm}$)과 가시광선($\lambda \geq 410\text{nm}$) 하에서 MB solution의 표백 실험을 통해 분석하였다. TS, ATS, FTS, AFTS에 의해서 광분해된 MB solution을 빛 조사시간 별로 채취한 후에 UV-Vis spectrometer를 이용하여 흡수율을 측정하고 이때 얻어진 흡수율 데이터를 기준으로 MB solution 광표백 (photobleaching)

변화를 그래프로 나타내어 광분해율을 비교 분석하였다. Fig.2-18은 자외선 조사 하에서 광조사 시간에 따른 MB 용액의 광분해율 측정 결과를 나타낸 그래프이며, ATS, FTS는 TS보다 광분해 속도가 느리고, AFTS는 TS보다 광분해 속도가 빠르다. ATS는 Ag 도핑효과로 인하여 380nm~450nm 파장에서는 TS보다 흡수율이 높지만 365nm에서는 TS보다 흡수율이 낮아서 광 여기 효율이 떨어지기 때문에 광분해 속도가 TS보다 느리다. FTS는 F 도핑효과로 인하여 대부분의 파장에서 TS보다 흡수율이 높지만 ATS와 마찬가지로 365nm에서는 TS보다 흡수율이 낮아서 광 여기 효율이 떨어지기 때문에 광분해 속도가 TS보다 느리다. AFTS는 250nm~800nm 파장에서 TS, ATS, FTS보다 흡수율이 높아서 광 여기 효율이 향상되기 때문에 광분해 속도가 TS보다 빠르다. 여기서 AFTS의 흡수율은 Ag의 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance) 효과와 산소가 빈자리에 F가 들어가서 만들어진 F center에 의해서 밴드갭이 좁아지기 때문에 TS, ATS, FTS의 흡수율보다 높다.

Fig.2-19는 가시광 조사 하에서 광조사 시간에 따른 MB 용액의 광분해율 측정 결과를 나타낸 그래프로서, $TS < FTS < ATS < AFTS$ 순서로 높은 광분해 속도를 보였다. TS는 밴드갭이 커서 가시광선에 의한 광 여기가 일어나지 않기 때문에 광분해가 거의 일어나지 않는다. FTS는 TS와 달리 가시광선에 의해서 광분해가 일어났다. 이는 산소가 빈자리에 F가 들어가서 F center가 만들어지고 광촉매 밴드갭이 좁아졌기 때문이다. ATS는 FTS와 같이 가시광선에 의해서 광분해가 일어나고, FTS보다 광분해 속도가 빠르다. Ag의 표면 플라즈몬 공명 효과로 인해서 밴드갭이 좁아지기 때문에 ATS는 가시광선에 의해서 광분해가 일어났다. 그리고 F center에 의해서 밴드갭만 좁아진 FTS와 달리 ATS는 Ag가 낮은 페르미레벨에 의해 분리된 전자의 임시저장소 역할도 해서 전자(e^-)-정공(h^+) 쌍(electron-hole pair, EHP)의 분리효율을 향상시켜 주기 때문에 FTS보다 광분해 속도가 빠르다. AFTS는 가시광선에 의해서 광분해가 일어나고, ATS와 FTS보다 광분해 속도가 빠르다. 이는 Ag와 F가 동시에 도핑되면서 Ag의 표면 플라즈몬 공명 효과와 F center에 의해서 밴드갭이 좁아지고, Ag가 낮은 페르미레벨에 의해 분리된 전자의 임시저장소 역할을 하여 전자-정공 쌍의 분리효율을 향상시켜 주기 때문이다. 또한, Ag와 F가 동시에 도핑되면서 -OH (hydroxyl groups)의 수가 ATS와 FTS보다 증가했기 때문에 광 여기서 생성되는 정공을 광촉매 박막 표면에 잡아놓는 효율이 향상되고 전하이동 효율이 향상되면서 AFTS가 가장 빠른 광분해 속도를 보였다. 이러한 MB solution 광분해 실험 결과를 통해서 AFTS가 가장 뛰어난 광분해율을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

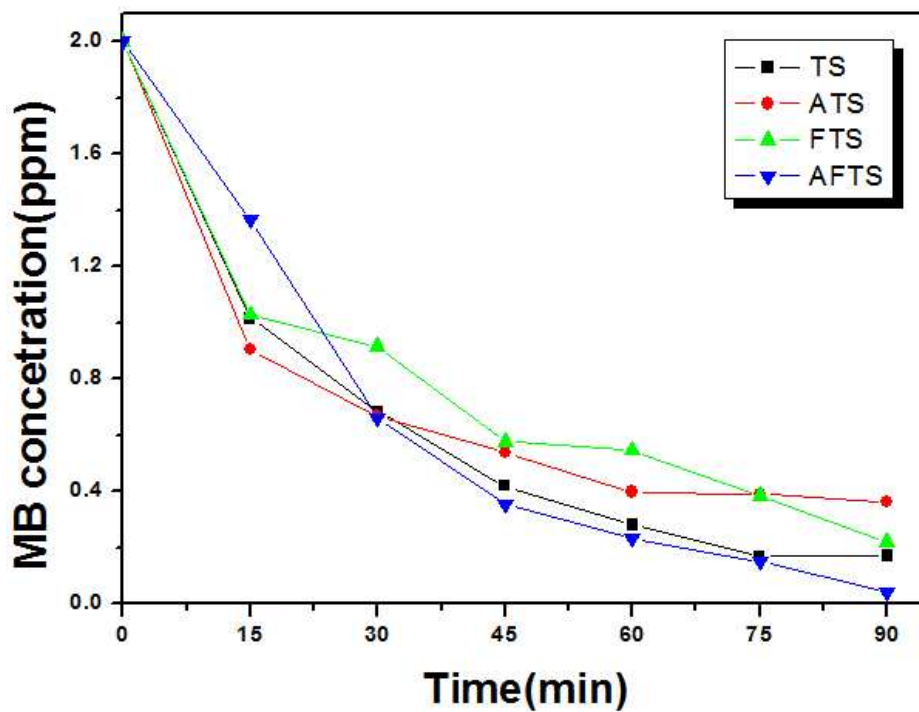


Fig.2-18. Comparisons of photo-decomposition for MB solution with photocatalysts (TiO_2 , Ag-TiO_2 , F-TiO_2 , Ag-F-TiO_2)/ SiO_2 under UV light irradiation.

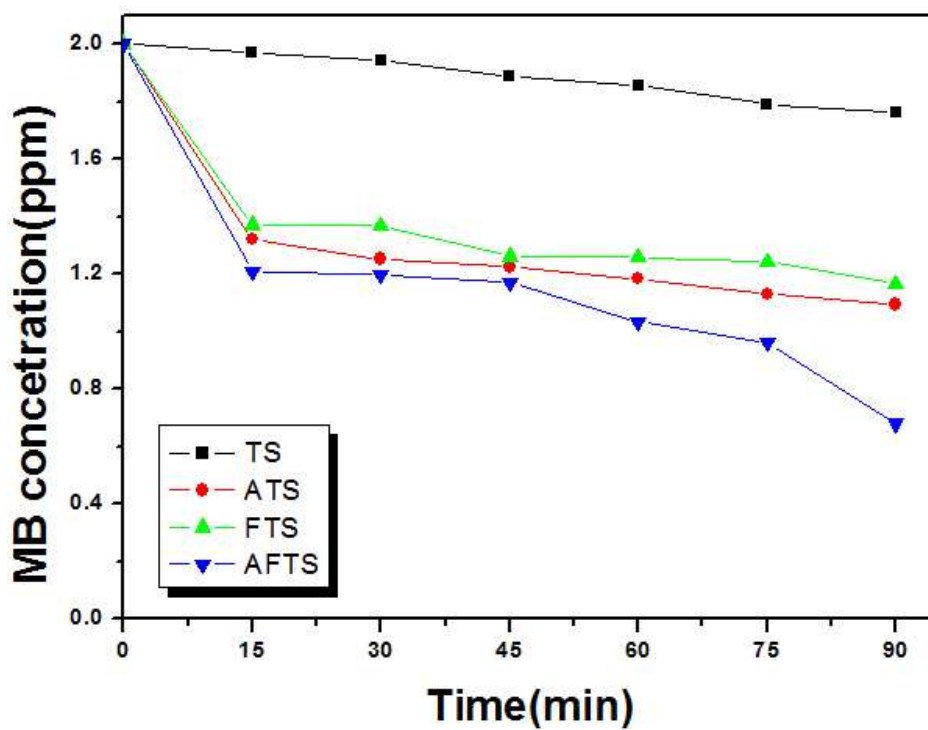


Fig.2-19. Comparisons of photo-decomposition for MB solution with photocatalysts (TiO_2 , Ag-TiO_2 , F-TiO_2 , Ag-F-TiO_2)/ SiO_2 under visible light irradiation.

제 3 절 고풍활성 TiO_2 - SiO_2 이중층 광촉매 콘크리트 개발

1. 콘크리트 샘플 제조

한국 Hanju PVT, LTD 사의 cement mortar를 사용하여 콘크리트 샘플(Concrete Sample)을 제조하였다. 모래와 시멘트의 비율은 1 : 0.6이며 두께가 1cm인 얇은 콘크리트 기판을 제조하기 위해 특별히 제작하였다. 1kg의 cement mortar를 150ml의 물과 모래 혼합물에 의해 20분 동안 혼합한 다음, 직경 10cm 및 두께 1cm의 원형 플라스틱 주형에 cement mortar의 slurry를 부었다. 그 후, 콘크리트 샘플을 실온에서 건조하고 주위의 조건에서 28일 동안 경화시켰다. 콘크리트 샘플을 Fig.3-1(a)에 나타내었다.

2. SiO_2 졸 제조 및 코팅

Tetraethyl Orthosilicate을 에탄올 및 탈 이온수로 가수 분해하여 HCl이 존재하는 상태에서 3시간 동안 교반 하에 촉매로서 SiO_2 졸(sol)을 제조하였다.

매우 적은 양의 Pluronic 123에 TEOS : Ethanol : H_2O : HCl의 몰 비는 1 : 3 : 11.5 : 0.5이다. 교반 후 안정적 SiO_2 졸을 형성하여 콘크리트 기질에 스프레이로 코팅하고, silicon wafer를 100°C에서 12 시간 동안 건조했다. 이후 SiO_2 코팅된 콘크리트 기판과 실리콘 웨이퍼를 450°C로 2시간 동안 하소(calcinated)시켰다.

3. TiO_2 졸 제조 및 코팅

Titanium (IV) butoxide는 에탄올과 산성 조건에서 1시간 동안 자성 교반으로 수산화되었다. $\text{Ti}(\text{OBu})_4$: Ethanol : H_2O : HCl의 몰 비는 1 : 3 : 11.5 : 0.5이었다. 교반 후 안정적인 TiO_2 졸이 형성되고, 이 졸은 SiO_2 코팅 및 코팅되지 않은 콘크리트 기질과 12시간 동안 100°C에서 건조된 실리콘 웨이퍼에 코팅된다. TiO_2 코팅된 콘크리트 및 실리콘 웨이퍼 샘플은 450°C로 하소되었으며, 코팅된 콘크리트 샘플은 Fig.3-1(b)와 같다.

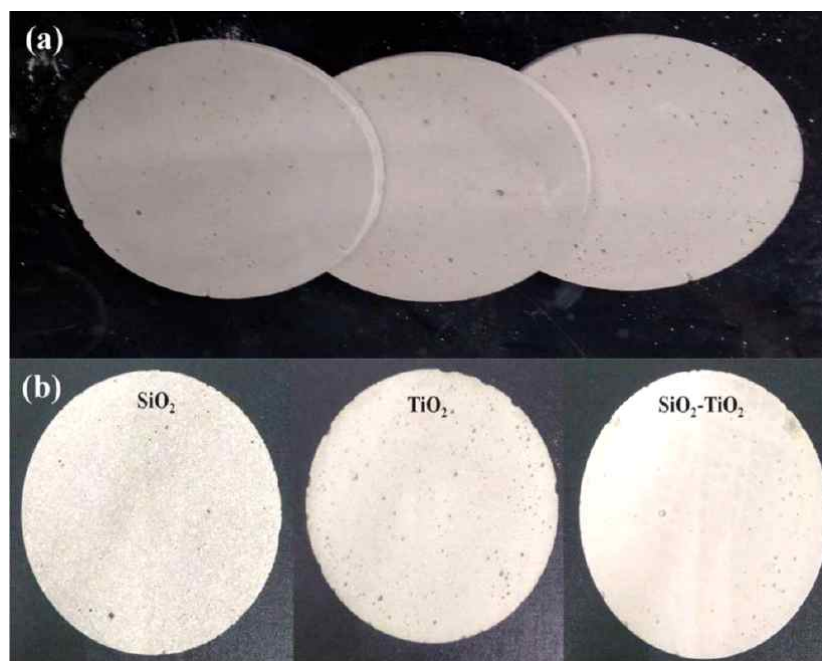


Fig.3-1. (a) 준비된 콘크리트 샘플, (b) (SiO_2 , TiO_2 , SiO_2 - TiO_2)로 코팅된 콘크리트 샘플.

4. Toluene 가스의 광촉매 분해

Toluene 가스 광분해는 이전에 보고된 방법을 사용하여 약간 수정하여 연구되었다. 이 접근법의 세부 사항은 다음과 같다: TiO_2 와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 로 코팅된 콘크리트 샘플을 2L Teflon 필름 백에 삽입하고 톨루엔 가스(10ppm)를 도입하였다. 이어서, 톨루엔 가스의 광분해 실험 설정은 흡착 평형을 달성하기 위해 30분 동안 어둠 속에 유지시켰다. 그 후, 2mWcm^{-2} 의 강도 등급의 6W UV 광 튜브 2개를 사용하여 코팅된 콘크리트 샘플을 포함한 Teflon 백에 자외선을 조사(irradiated)하였다. 특정 시간이 지난 후, 주사기로 조사된 가스(1ml) 샘플을 꺼냈다. Toluene gas의 광분해율은 gas chromatography(GC) 시스템을 이용하여 검토되었다.

5. XRD (X-ray Diffraction) 분석

콘크리트 샘플은 많은 요소를 포함하고 있으므로 XRD 피크 분석이 어렵다. 그 결과, 실리콘 웨이퍼에 코팅된 졸의 XRD(X-ray Diffraction) 분석이 수행되었으며, Fig.3-2에 XRD 패턴이 나타나 있다. 실리콘 웨이퍼의 특성 피크를 SiO_2 및 TiO_2 와 비교하기 위해 빈 실리콘 웨이퍼의 XRD 패턴도 기록하였다. 실리콘 웨이퍼는 10° 에서 25° 사이의 광범위한 피크를 보여준다. 단, SiO_2 또는 TiO_2 졸을 코팅한 경우 그림 2와 같이 넓은 피크가 사라졌다. SiO_2 코팅된 실리콘 웨이퍼 XRD 패턴은 21.89° , 24.2° 에서 특징적인 피크를 나타낸다. TiO_2 코팅 XRD 패턴은 24.5° 에서 실리콘 웨이퍼의 특성 피크와 25.6° 에서 TiO_2 의 특성 피크를 나타낸다. 이는 코팅된 TiO_2 가 anatase 상으로 있고, TiO_2 의 rutile 또는 brookite 상에 대해 관찰된 피크가 없음을 보여준다. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 샘플에서는 실리콘 웨이퍼와 SiO_2 의 매우 작은 피크가 관찰되었다. 그러나 TiO_2 의 피크는 양호한 강도 수준으로 관찰되었으며, 이러한 피크는 표준 JCPDS 카드 21-1272와 밀접하게 일치한다. 양호한 수준의 피크의 강도는 이전에 코팅된 SiO_2 표면에서 TiO_2 졸의 강한 접착력을 확인한다. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 는 또한 TiO_2 코팅의 결정성을 향상시킨다. 마찬가지로, 콘크리트 샘플의 경우, 첫 번째 층 SiO_2 코팅은 TiO_2 코팅뿐만 아니라 콘크리트 샘플의 TiO_2 코팅된 안정성 향상에 매우 중요한 역할을 할 것으로 예상된다. 그 밖에 TiO_2 로 코팅된 콘크리트 샘플의 광촉매 효율 향상에 기여한다.

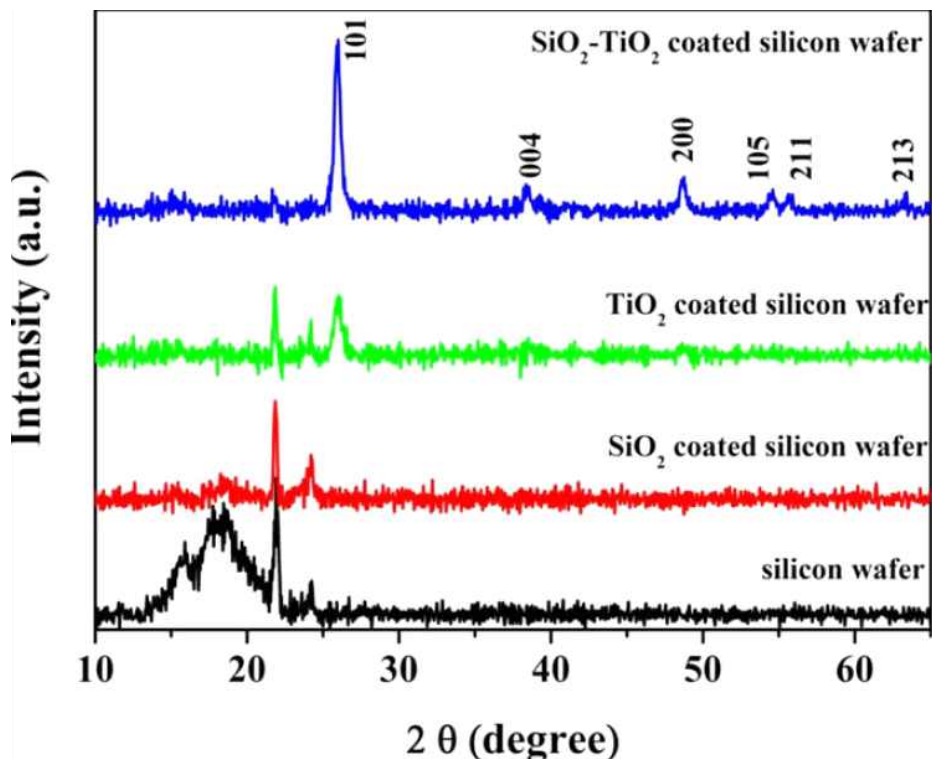


Fig.3-2. 실리콘 웨이퍼에 코팅된 SiO_2 및 TiO_2 졸의 XRD 패턴.

4. UV-vis diffused reflectance spectroscopy 분석

SiO₂ 및 TiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플의 UV-vis DRS를 분석하여 광학적 특성을 파악한 반면, 코팅되지 않은 콘크리트 샘플은 DRS 측정에 대한 참조로 사용되었다. Fig.3-3에 나타낸 것과 같이 흡광도 스펙트럼은 200 nm에서 700 nm 범위에서 기록하였다. SiO₂로 코팅된 샘플은 200nm에서 500nm 범위에서 넓은 흡광도를 보인 반면, TiO₂ 코팅된 샘플은 200nm에서 400nm의 파장 범위에서 고강도 피크로 매우 넓은 흡광도를 나타낸다. 예상한 대로 TiO₂ 코팅된 샘플은 전자기 스펙트럼의 UV 영역에서만 흡광도를 나타낸다. TiO₂-SiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플은 200nm~500nm의 파장 범위에서 넓은 흡광도 피크를 나타낸다. TiO₂ 및 TiO₂-SiO₂ 합성물의 광대역 갭(E_g) 값은 Tauc 방정식을 사용하여 추정되었다. TiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플의 밴드 갭은 3.18eV이고 SiO₂-TiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플의 값은 2.90eV이다. TiO₂-SiO₂ 코팅의 밴드 간극 에너지가 약간 감소하는 것은 TiO₂와 SiO₂ 사이에 형성된 화학적 또는 물리적 결합 때문일 수 있다. 또한 SiO₂는 TiO₂ 코팅의 안정성을 개선하고 전자와 스펙트럼의 흡광도를 강화하는데 도움이 된다.

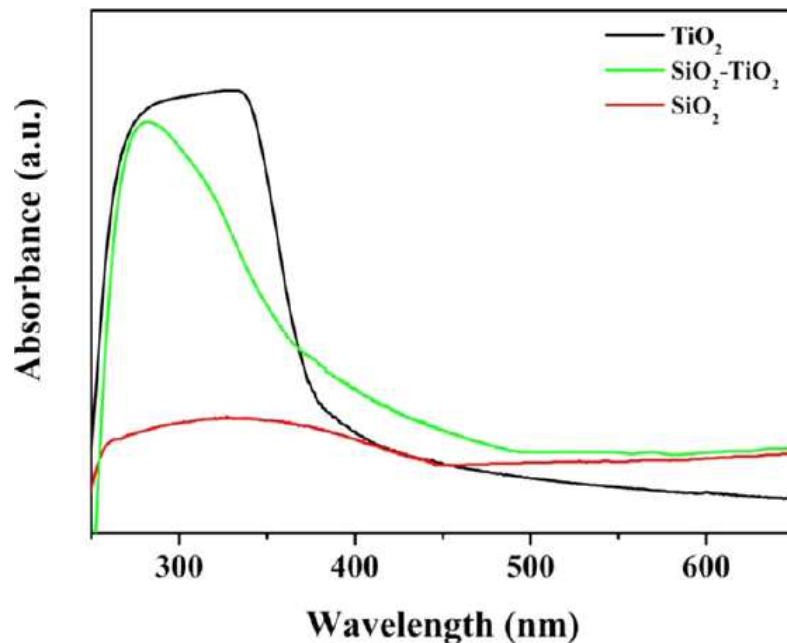


Fig.3-3. 콘크리트 샘플에 코팅된 SiO₂ 및 TiO₂의 UV-vis DRS 스펙트럼.

5. 미세구조 관찰

TiO₂-SiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플과 실리콘 웨이퍼의 형태학적 연구는 FE-SEM 분석을 사용하여 수행되었으며, 그 결과는 그림 4(a)에 표시된 콘크리트 샘플의 Fig.3-4의 FE-SEM 이미지와 같으며, Fig.3-4(b) ~ (c)는 SiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플의 현미경 그래프를 각각 나타낸다. SiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플은 TiO₂ 코팅된 샘플에 비해 다공성이 높다. Fig.3-4(d)는 TiO₂-SiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플의 FE-SEM 이미지를 나타내며, 450 °C에서 하소(calcination)하여 작은 미세 균열이 있는 TiO₂의 균일한 코팅으로 높은 다공성을 보여주는 것으로 관찰되었다. 콘크리트 샘플과 TiO₂ 코팅 사이에 SiO₂ 층을 삽입하는 것은 TiO₂가 콘크리트 샘플에 부착되는 것과 TiO₂ NPs의 순수한 anatase 상의 형성에 매우 중요한 역할을 한다. 게다가 콘크리트 샘플에는 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 탄소 등 산화 형태의 성분이 많이 들어 있는 것으로 잘 알려져 있다. TiO₂의 직접 코팅은 산화금속과 반응하여 TiO₂층의 광촉매 효율에 영향을 미친다. Fig.3-4(e) ~ (f)는 TiO₂-SiO₂의 현미경을 나타내고, 실리콘 웨이퍼 및 TiO₂ 나노입자가 부착된 SiO₂ 층에 SiO₂의 균일한 층을 명확하게 보여준다. SiO₂와 TiO₂ 사이의 결합 형성은 TiO₂층의 안정성을 향상시킨다.

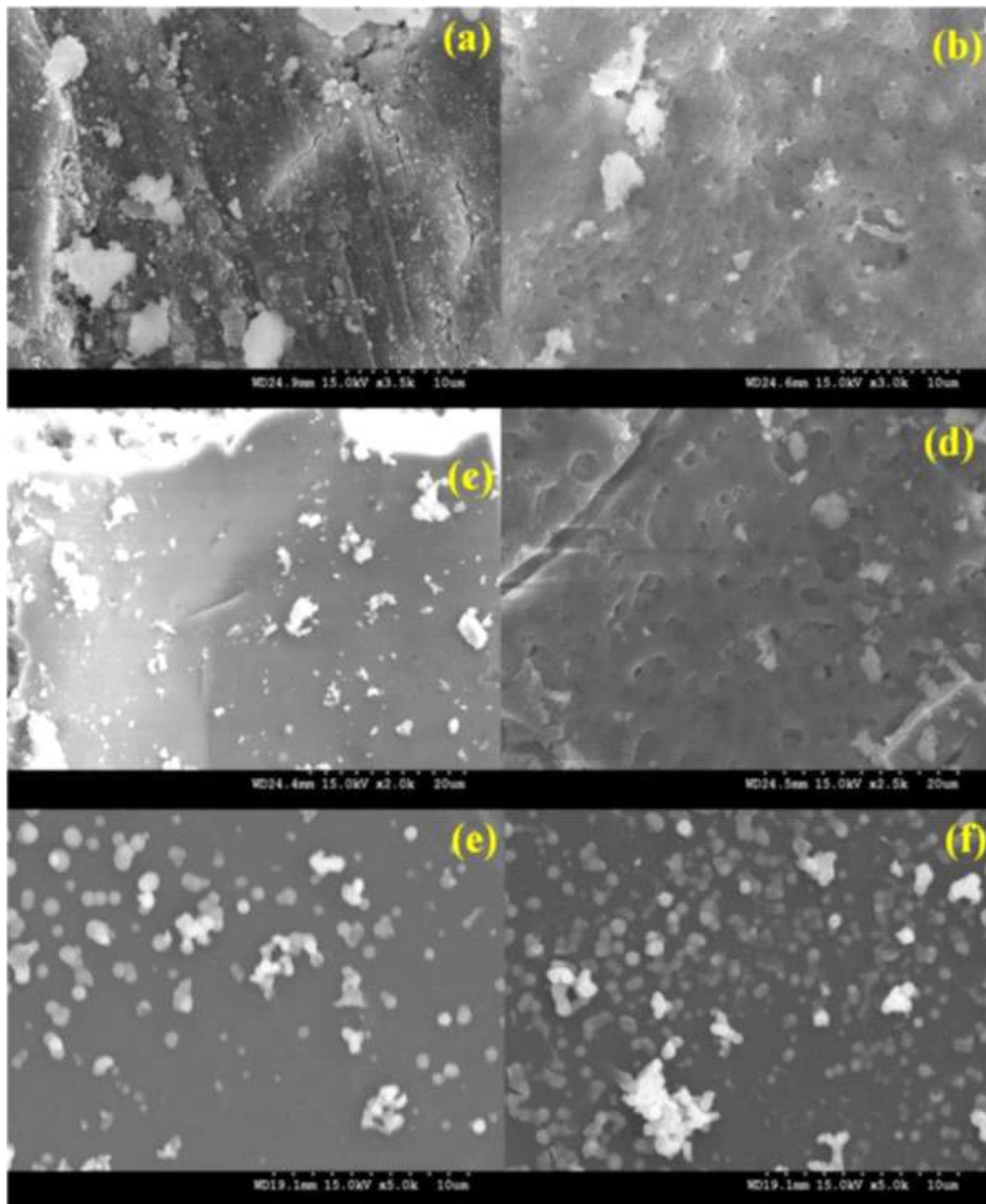


Fig.3-4. FE-SEM 현미경 사진 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 (a) 콘크리트 샘플 (b) SiO_2 (c) TiO_2 (d) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 콘크리트 샘플 및 (e 및 f) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 실리콘 웨이퍼.

6. EDS(Energy dispersive x-ray spectroscopy) 성분분석

EDS 스펙트럼을 기반으로 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 샘플의 소자 분석을 실시했다. Fig.3-5(a)는 콘크리트 샘플에 코팅된 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 의 EDS 스펙트럼을 나타낸다. Ti, O, Si, Ca, Mg, Al, S, C와 같은 다양한 성분들이 있었다는 것을 보여준다. 이러한 성분의 중량 백분율 값은 표 3-1에 나타내었다. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 실리콘 웨이퍼 샘플의 EDS 스펙트럼은 그림 5(b)와 같다. 이 스펙트럼은 표 1에 나타난 요소의 무게 비율인 Ti, Si, O and C만 존재함을 보여주었다.

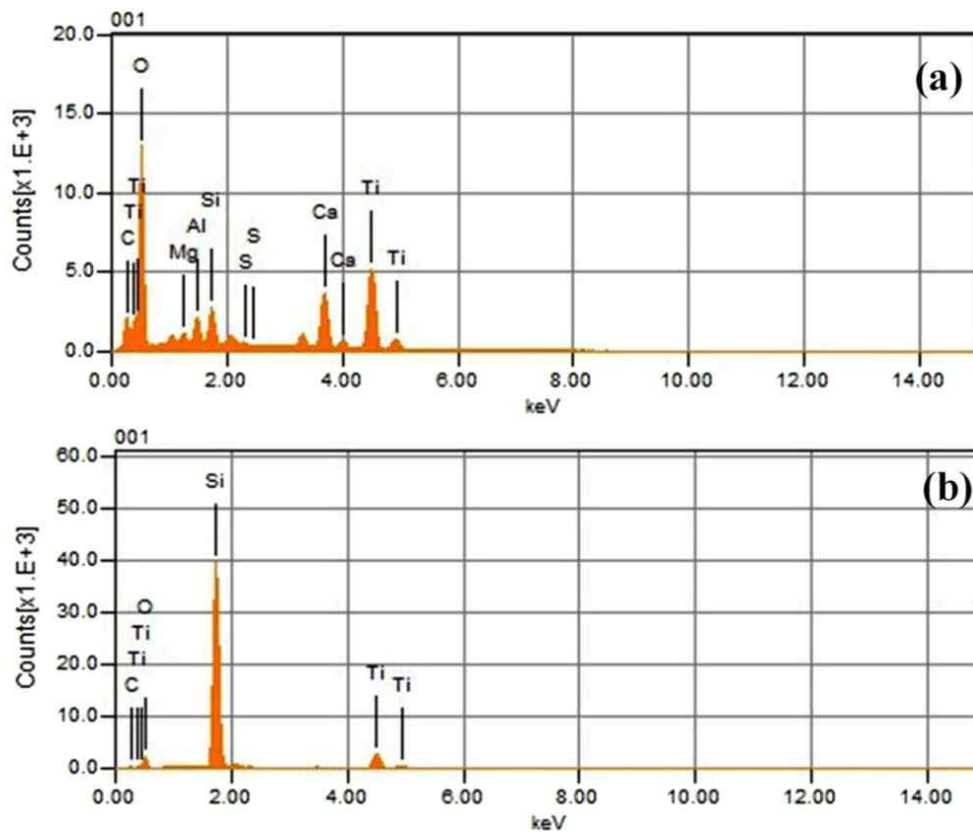


Fig.3-5. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 (a)콘크리트 샘플 (b)실리콘 웨이퍼의 EDS 스펙트럼.

Table 3-1. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 샘플의 원소 구성.

Samples	Weight % of elements								Total
	Ti	Si	Al	Mg	Ca	S	C	O	
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{CS}$	14.42	2.48	1.69	0.81	5.73	0.23	11.48	63.15	100
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{SW}$	13.16	58.05	—	—	—	—	7.17	21.62	100

7. FTIR (Fourier transform infrared) spectroscopy

Fig.3-6은 $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 범위의 콘크리트 샘플에 코팅된 TiO_2 , SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 의 FTIR 스펙트럼을 나타낸다. $900\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰된 Si-O-Si의 특성 넓은 피크는 일반적으로 금속 산소 결합에서도 관측된다. 870cm^{-1} 에서 관측된 피크는 Si-O-Si 대칭 stretching으로 인해 발생한다. 1635cm^{-1} 에서 관측된 피크의 원인은 OH bending vibration 때문이며, 화학적 흡착에 의한 물 분자에 기인한다. 3450cm^{-1} 에서 관찰된 광범위한 흡수 피크는 OH stretching vibration을 보여준다. 450cm^{-1} 에서 관측된 이 밴드는 Ti-O Stretching 때문이다. Ti-O-Si의 특성 피크가 970cm^{-1} 에서 관찰되기 때문에 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 콘크리트 샘플의 경우 관측된 피크가 확대되었다. 또한 $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ 범위에서 수산화기의 특성은 확대와 강도의 감소를 나타내므로, 이는 SiO_2 코팅된 샘플에 존재하는 자유 수산화기가 TiO_2 와의 강한 결합을 형성하여 코팅의 안정성을 높이고 간접적으로 광촉매 활동을 강화하는데 도움을 준다.

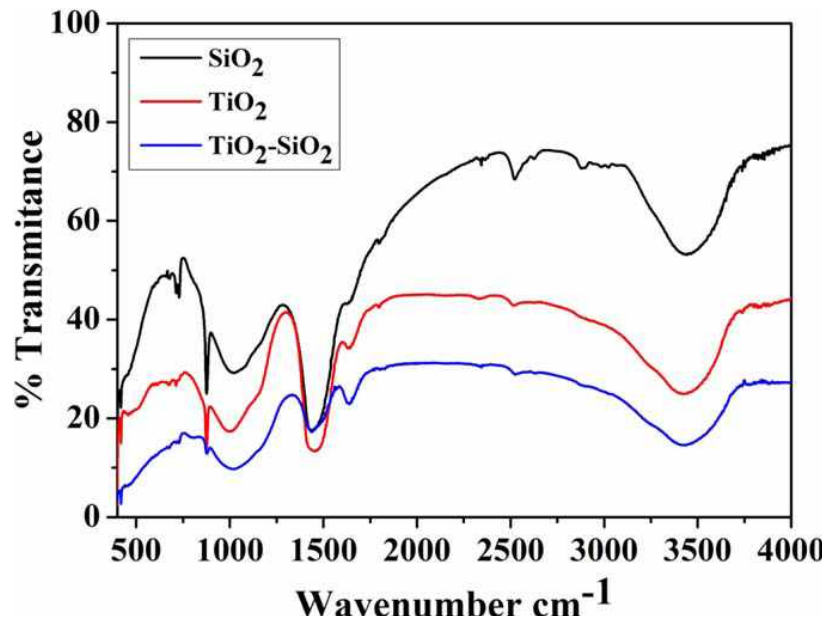


Fig.3-6. TiO₂, SiO₂, TiO₂-SiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플의 FTIR 스펙트럼

8. 광분해 반응 특성

TiO₂ 및 TiO₂-SiO₂로 코팅된 샘플의 광촉매 성능은 UV 광 조사(irradiation) 하에서 toluene 가스의 광분해에 의해 연구되었다. Fig.3-7은 TiO₂ 및 TiO₂-SiO₂ 코팅된 샘플의 광촉매 성능을 조사 시간의 함수로서 보여준다. toluene 가스에 대한 UV 광의 영향을 결정하기 위해 동일한 조건에서 빈 실험을 수행했으며, 그 결과는 코팅된 샘플이나 광선 조사가 없는 경우 어떠한 활동도 발생하지 않음을 나타낸다. 따라서, TiO₂-SiO₂로 코팅된 샘플은 UV 광 조사하에서 toluene 가스의 광촉매 분해를 위해 광촉매 활성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 샘플의 광분해 효율은 식(1)을 사용하여 계산되었다.

$$\% \text{ Toluene 가스의 광 분해} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \text{ -----(1)}$$

TiO₂-SiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플은 69%의 광분해 효율을 보인 반면 TiO₂ 콘크리트 샘플은 57%의 광분해 효율을 보였다. 이 결과는 콘크리트 샘플의 SiO₂ 코팅의 첫 번째 층이 TiO₂의 광촉매 효율을 증가시킨다는 것을 확인시켜준다. UV-vis DRS 결과는 또한 TiO₂ 코팅의 광촉매 효율성이 향상된다는 것을 뒷받침 한다. Toluene의 광분해 반응은 유사일차역학(pseudo first order kinetics)을 따른다. 시간을 기준으로 $\ln(C_0/C_t)$ 을 도표로 표시함으로써, 광촉매 반응속도 상수가 결정되었다. 여기서 C_0 은 콘크리트 샘플의 조사 후 톨루엔 가스의 최초 농도이고, C_t 는 시간 간격에 따른 톨루엔가스의 농도이다. Fig.3-8에 나타나 있는 바와 같이, UV 광 조사 시 TiO₂ 및 TiO₂-SiO₂ 콘크리트 시료의 반응속도 상수는 각각 0.048 min⁻¹과 0.052 min⁻¹ 이었다. TiO₂-SiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플은 TiO₂ 코팅된 콘크리트 샘플보다 광촉매 효율이 높은 것으로 확인 되었으며, 이 결과는 이전 보고서와 일치한다. 향상된 효율성은 TiO₂와 SiO₂ 층 사이의 상호작용으로 인해 지원되는 TiO₂의 특정 표면적을 증가시킨 SiO₂ 층의 높은 다공성 구조로 인해 발생할 수 있다. 많은 연구자들이 섬유산업에 주로 존재하는 염료의 광분해 관련 다양한 기질에 대해 TiO₂와 TiO₂-SiO₂ 코팅을 비교 연구했으며 동일한 결과를 발견했다. 이후, UV 광이 TiO₂ 및 TiO₂-SiO₂ 코팅된 샘플에 조사되었을 때, Fig.3-9에 나타난 바와 같이, 반응 중에 생성될 수 있는 phenol, benzaldehyde 또는 benzoic acid과 같은 다양한 중간 생성물 및 phenyl ring of toluene와 반응하는 수산화기가 생성되며, 결국, CO₂ 및 H₂O로 변환된다.

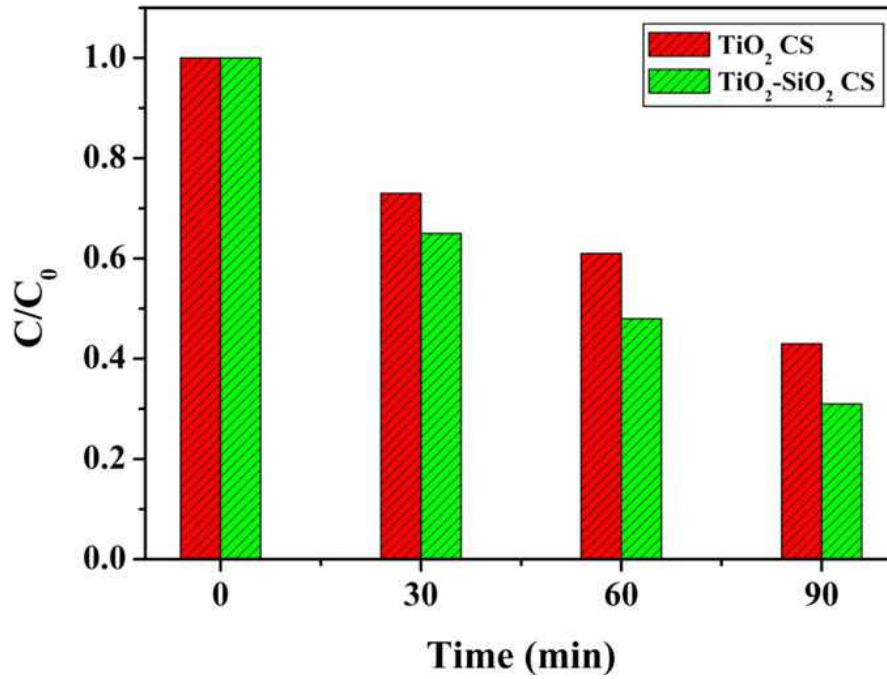


Fig.3-7. TiO₂ CS와 TiO₂-SiO₂ CS 시편의 Toluene 가스의 광분해를 비교.

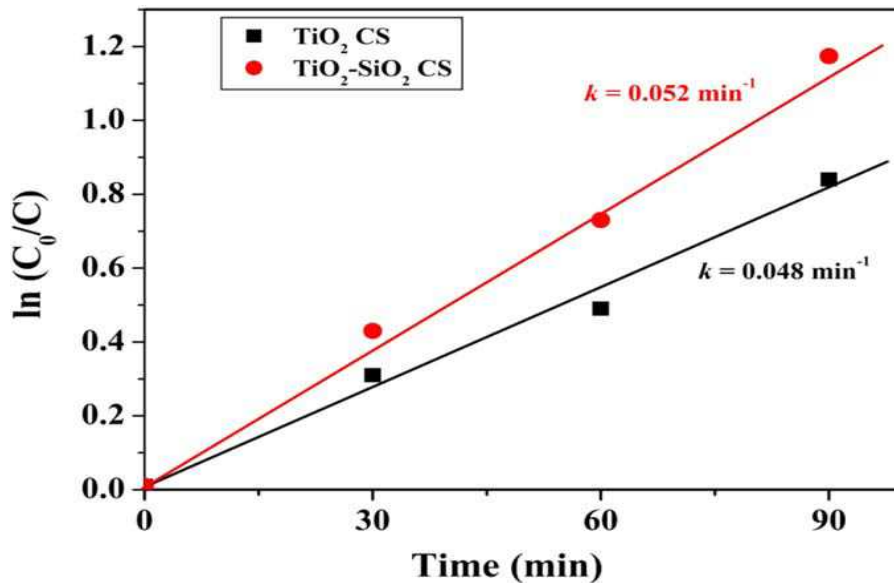


Fig.3-8. UV 광선 조사시 코팅된 콘크리트 샘플에 의한 Toluene가스 분해의 유사일차역학

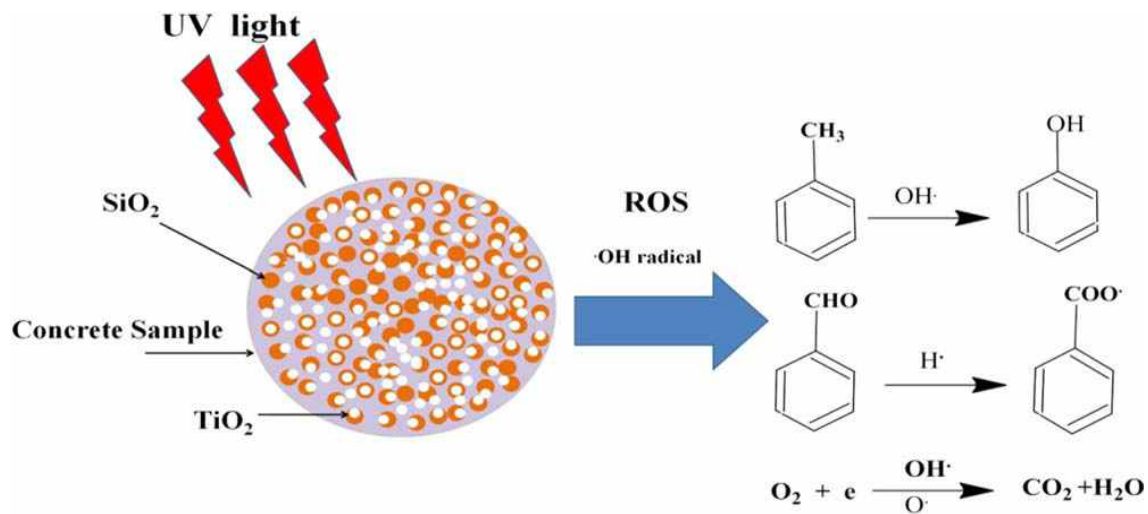


Fig.3-9. UV 광 조사 하에서 TiO₂-SiO₂로 코팅된 콘크리트 샘플의 가능한 광촉매 방법.

9. TiO₂-SiO₂로 코팅된 광촉매 콘크리트 샘플의 안정성

TiO₂-SiO₂로 코팅된 콘크리트 샘플의 안정성은 환경 정화를 위해 이 광촉매를 적용하는데 매우 중요한 매개변수이다. TiO₂-SiO₂로 코팅된 콘크리트의 안정성을 판단하기 위해, Toluene가스의 광분해시 사용되는 것과 동일한 실험 설정을 3회 반복하고 그림 3-10과 같은 결과를 관찰했다. 3회 반복 사용한 샘플의 광분해 효율은 69%에서 58%로 감소하는 것으로 관찰되었다. 광촉매 효율의 감소는 수화에 의한 콘크리트 샘플의 내부 미세구조를 변경했기 때문일 수 있고 Eslinosa와 Franke에 의해 보고된 것과 같은 결과이다. 광촉매 활동에 손실된 이유가 하나 더 있는데, 이는 수화된 콘크리트 샘플의 지속적인 수화 작용으로 인해 활성 부위의 수가 감소했기 때문일 수 있다. 형성된 수화 생성물 규산칼슘 수화물은 toluene 가스와 TiO₂ 활성 부위의 상호 작용과 광자의 확산을 방해하여 광촉매 활성을 저해한다. 따라서 이러한 한계를 극복하기 위해 열처리를 통해 재생된 코팅된 콘크리트 표본을 사용한다. 매 사이클 후에 120 °C에서 2시간 동안 가열된 코팅 콘크리트 샘플은 toluene가스의 광분해용으로 사용된다. 열처리 과정에서 콘크리트 샘플의 활성 부위의 중간 침전물이 증발하여 활성 부위가 다시 반응 분자와 상호작용하도록 노출되었으며, 이러한 현상으로 인해 광촉매 활동은 복구되었다. 열처리 후 열화되지 않은 toluene가스 및 분해된 생성물을 제거한다. 이것은 콘크리트 표본을 새로 고치고 광촉매 활동을 복구하는 데 도움이 되었다. 열처리 후 toluene가스 분해에 대한 재활용 가능성 테스트가 수행되었고, 그 결과를 그림 3-11에 나타내었다. 콘크리트 샘플 재생 후 광촉매 효율의 무시할 수 있는 감소를 보인다. 이것은 콘크리트 샘플이 매우 안정적이고 재사용 가능성이 있음을 보여준다.

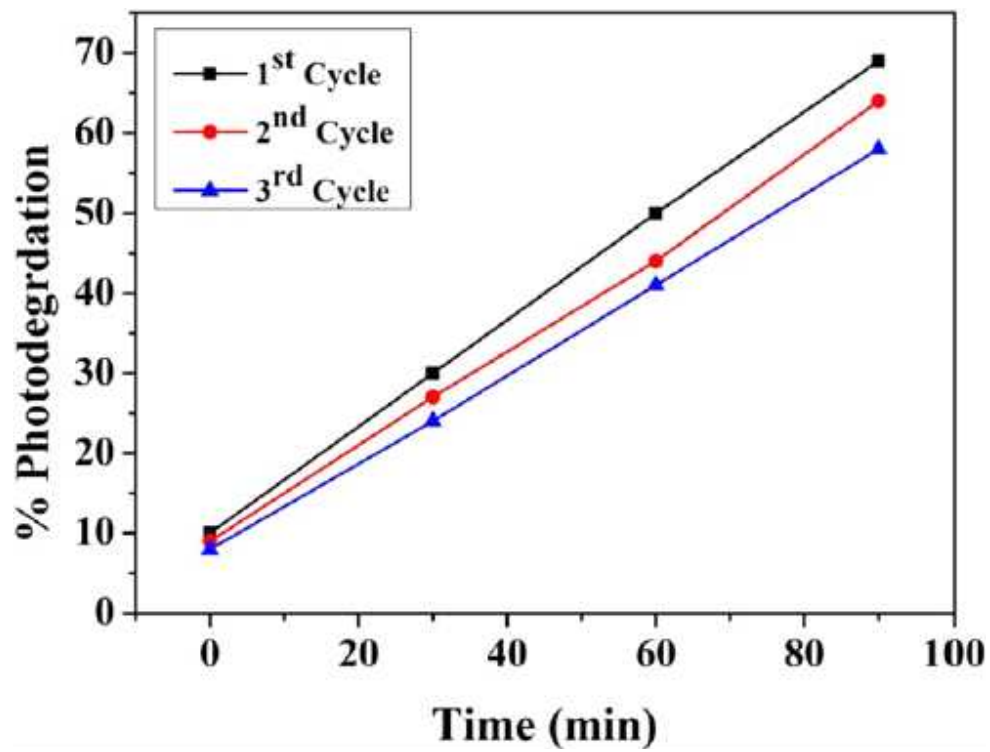


Fig.3-10. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅된 콘크리트 샘플의 반복적인 사용.

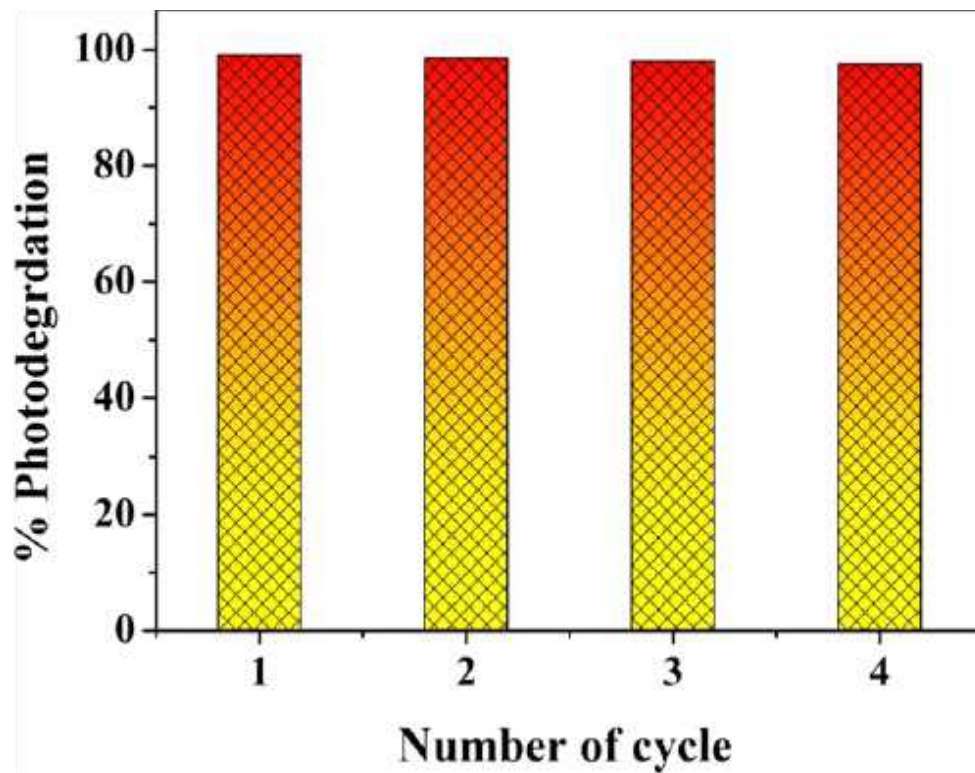


Fig.3-11. 열처리에 의해 재생된 코팅 콘크리트 샘플의 재활용 가능성.

제 4 절 이산화티타늄-혼합 광촉매 콘크리트 개발

1. 이산화티타늄(TiO_2)-혼합 광촉매 콘크리트 제조

광촉매 소재를 시멘트나 콘크리트에 적용하기 위해서 가장 널리 사용되는 기존 방법은 콘크리트 제조/시공 시, 시멘트 원료, 모래, 골재에 적정량의 이산화티타늄 광촉매를 첨가시키는 방법이다. 본 연구에서는 개발된 고효율 광촉매 소재에 대해서, 기존 방법과 유사한 또 다른 활용 가능성을 고찰하고자, 개발된 광촉매 소재를 콘크리트 표면부위에 적합하게 혼합되도록 함으로서, 기존 제품의 성능보다 광활성 특성이 우수한 콘크리트 제조에 대한 보조실험을 시도하고자 하였다.

TiO_2 -sol은 tetrabutyl titanate(TBOT)를 과산화수소(H_2O_2) 용액과 혼합하여 겔화가 일어나게 하루 동안 에이징(aging) 과정을 걸치고, 다시 메탄올과 증류수에 희석시켜서 제조하였다. 이렇게 제조된 TiO_2 -sol을 시멘트 모르타르와 혼합하여 건조 및 열처리 과정을 거쳐서 TiO_2 가 혼합된 광촉매 콘크리트 샘플을 제조하였다. TiO_2 -sol을 시멘트 모르타르에 혼합하여 TiO_2 -혼합 광촉매 콘크리트를 제조하는 방법 및 순서를 Fig.4-1에 flow chart로 나타내었다.

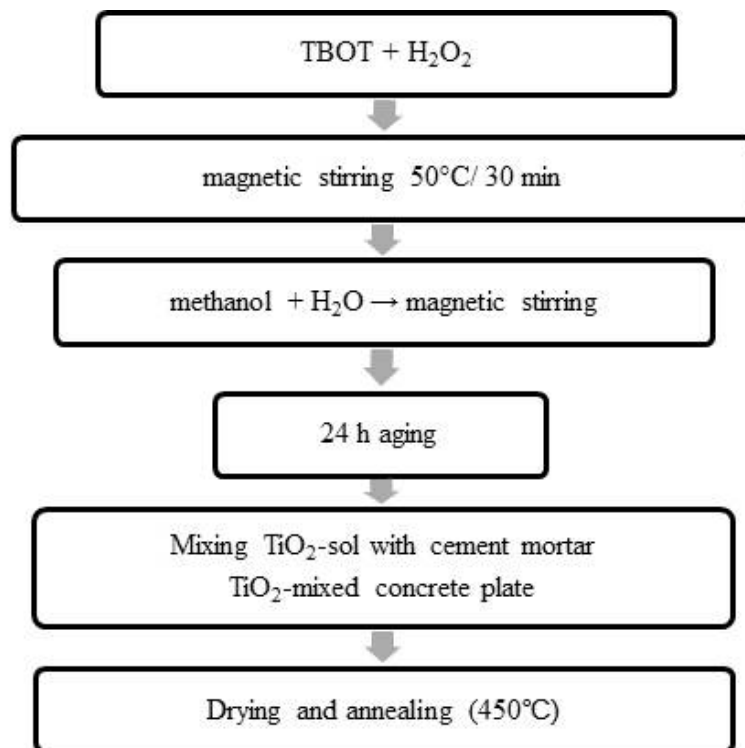


Fig.4-1. Flow chart for fabrication of the TiO_2 -mixed concrete.

2. TiO_2 -mixed concrete의 광분해 반응 고찰

Fig.4-2는 자외선 광 조사 하에서 시간 변화에 따른 TiO_2 -혼합 광촉매 콘크리트 시편의 MB용액에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 여기서, cycle 1, 2, 3는 동일한 광촉매 콘크리트 시편을 광분해 테스트를 마친 후, 에탄올과 증류수로 세척하여 재 실험을 진행한 횟수를 각각 말한다. Fig.4-2의 결과를 살펴보면, 모든 시편은 광 조사시간에 따라 지속적으로 MB용액에 대해 광분해 반응을 일으키며, 12시간 후에는 70%까지 분해시킨다. 또한, 사이클 횟수에 따라 5% 이내로 큰 차이가 없이 광활성을 유지함을 알 수 있다. Fig.4-3은 자외선 광 조사 하에서 시간 변화에 따른 서로 다른 3가지 시편: TiO_2 -혼합 광촉매 콘크리트 시편, TiO_2 -코팅한 광촉매 콘

크리트 시편, TiO_2 - SiO_2 -코팅한 광촉매 콘크리트 시편의 MB용액에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 광분해율이 TiO_2 - SiO_2 -코팅> TiO_2 -코팅> TiO_2 -혼합 광촉매 콘크리트 순으로 나타났다. 따라서, 광촉매 TiO_2 를 시멘트 모르타르와 혼합하여 광촉매 콘크리트를 제조하는 기존 기술보다 광촉매 물질을 코팅하여 광촉매 콘크리트를 제조하는 본 기술이 더 높은 광분해율을 나타냄을 확인하였다.

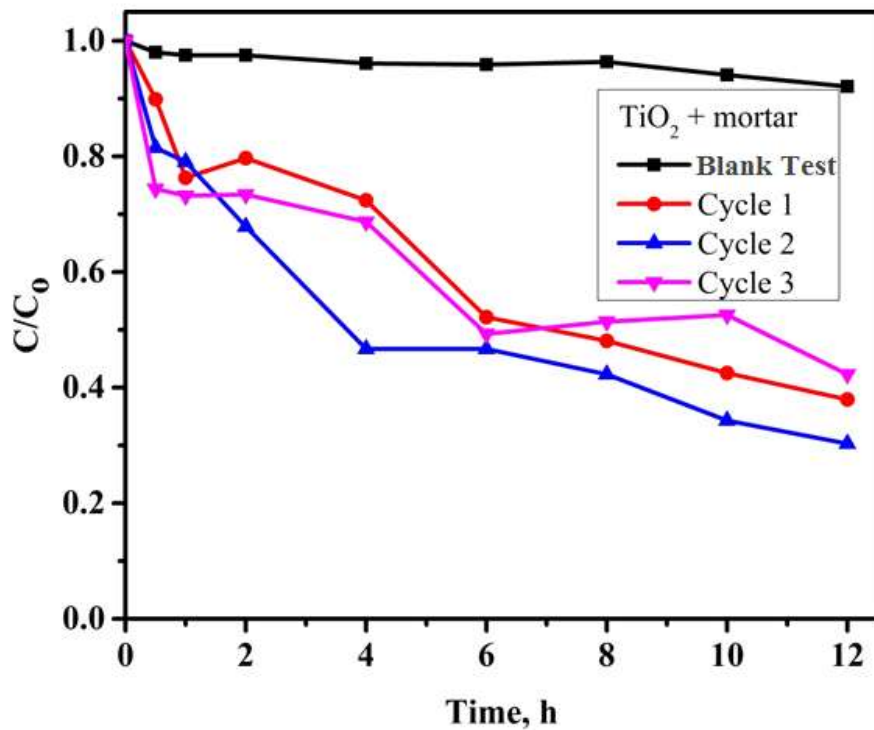


Fig.4-2. Photodecomposition for MB solution with TiO_2 -mixed concrete sample under UV light irradiation.

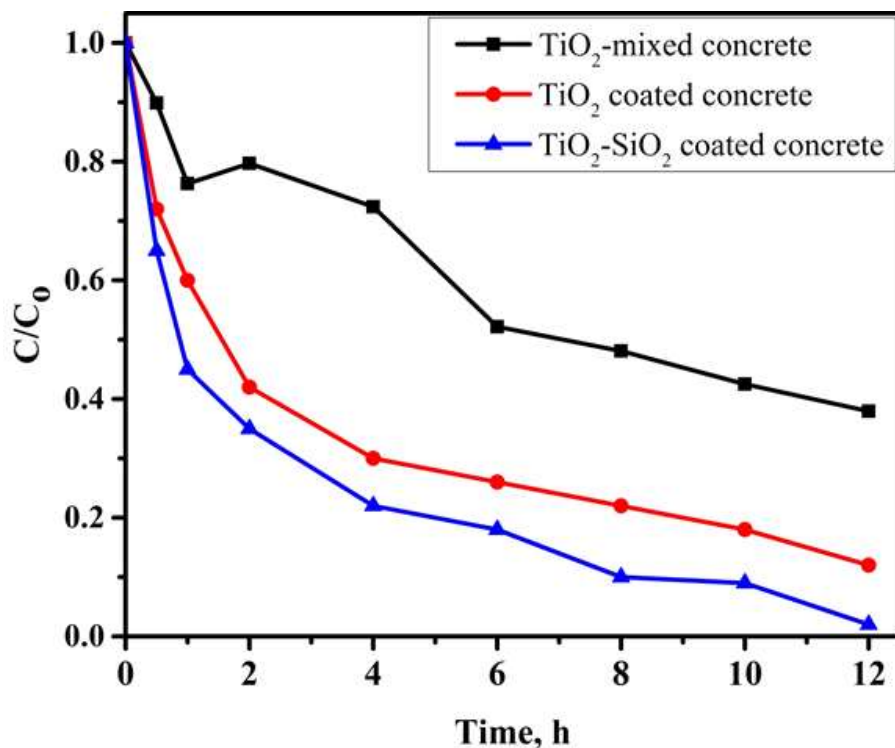


Fig.4-3. Comparison of photodecomposition for TiO_2 -mixed concrete, TiO_2 -coated concrete and TiO_2 - SiO_2 -coated concrete sample with MB solution.

제 5 절 고풍활성 N-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 광촉매 콘크리트 개발

1. N-doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 광촉매 콘크리트 제조

N-doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 복합 광촉매 코팅 박막은 sol-gel법과 스프레이 코팅을 이용하여 제조하였다. N doped TiO_2 박막을 코팅하기 위해서, 출발원료로서 TTIP(Titanium (IV) isopropoxide) 와 and glacial acetic acid를 동일한 양으로 혼합한 후, sodium dodecyl sulfate와 증류수를 첨가하여 수화반응(hydration)이 잘 일어나도록 약 2시간 동안 상온에서 magnetic stirrer로 저어주었다. 그리고, 적정량의 요소(urea) 수용액을 첨가하여 질소(N)가 TiO_2 에 도핑 되도록 하고, pH 10이 유지되도록 암모니아수를 더하여 60℃에서 3시간 동안 공침반응이 일어나도록 하였다. 그 후, 원심분리로 석출물을 분리하여 염산으로 pH 2로 유진시킨 증류수에 용해하고, 60℃에서 24시간 동안 sol 반응이 일어나도록 유지하였다. SiO_2 와 복합화된 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 코팅 박막을 제조하기 위해서 SiO_2 sol 전구체인 TEOS 용액을 1:3 ($\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$)의 비로 첨가하고, 60℃에서 24시간 동안 sol 반응이 일어나도록 유지하여 N-doped $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol을 제조하였다. 제조된 N-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sol을 사용하여 콘크리트 표면에 스프레이 코팅하고, 100℃에서 건조시킨 후, 최종적으로 낮은 온도, 180℃와 높은 온도, 450℃에서 각각 열처리를 하여 광촉매 콘크리트 시편을 제조하였다. Fig.5-1은 N-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 광촉매를 코팅한 콘크리트의 제조 순서도를 나타내었다.

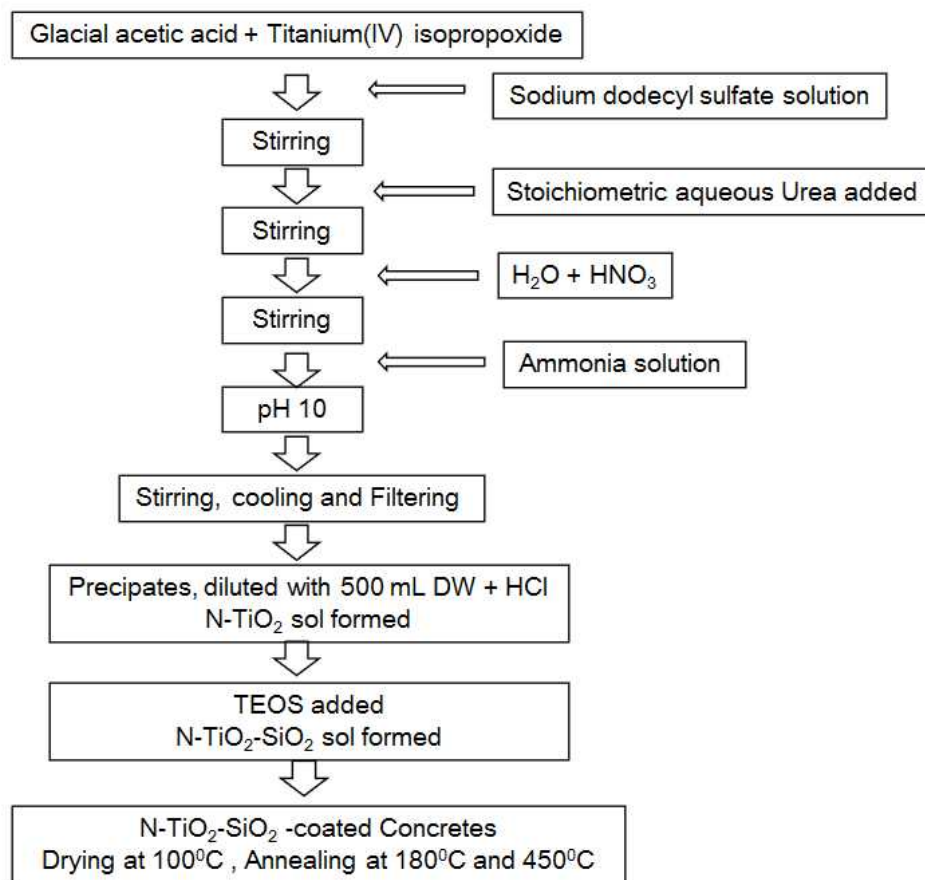


Fig.5-1. Flow chart for fabrication of N- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ concrete.

2. N-doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 광촉매 콘크리트의 물성 특성 고찰

Fig.5-2는 위에서 설명된 바와 같이 N-doped $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 를 실리콘 웨이퍼에 코팅시킨 시편을 관찰한 XRD 패턴이다(콘크리트 표면에 코팅된 시편은 콘크리트 기체의 구성성분인 많은 유기화합물로부터 발생하는 각종 복잡한 피크들 때문에 광촉매 코팅 막의 결정분석이 매우 어렵기 때문에 실리콘 웨이퍼를 코팅 기판으로 사용함). 450℃에서 열처리된 시편의 XRD 패턴에서

25.45°, 37.85°, 48.15°, 54.54°, 55.60°에서의 피크들은 전형적인 anatase 상(JCPDZS 21-1272)과 일치된다. 반면, 낮은 온도 180°C에서 열처리된 시편의 XRD 패턴은 25.45°에서 나타난 anatase 상의 주 피크 이외의 피크들은 나타나지 않았으며, 이는 낮은 온도로 열처리되었기 때문에 결정화가 완전히 이루어지지 않고 일부 비정질이 생성된 것으로 판단된다.

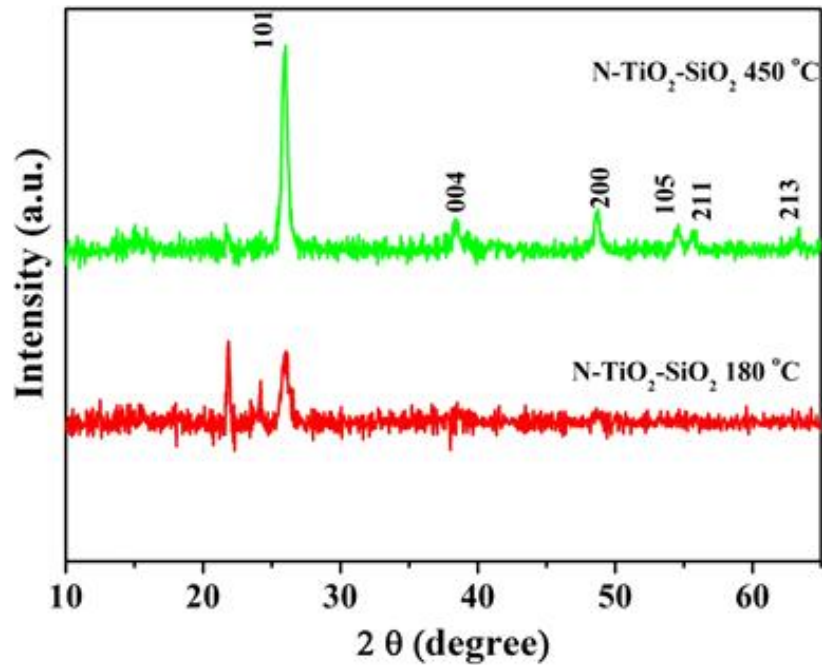


Fig.5-2. XRD patterns of N-TiO₂-SiO₂ coated on the silicon wafer.

Fig.5-3은 N-doped TiO₂/SiO₂ 광촉매를 코팅한 콘크리트 시편에 대하여 측정된 FTIR spectra를 나타낸 것이다. 900-1200 cm⁻¹에서 나타난 넓은 피크는 Si-O-Si 결합에 해당된다. 1635 cm⁻¹에서의 피크는 OH bending 진동에 기인된 것이고, 3450 cm⁻¹에서의 피크는 OH stretching 진동에 기인된 것이다. 450°C에서 열처리된 시편의 FTIR spectrum이 180°C에서 열처리된 시편보다 낮은 broadening peaks를 나타내며, 이는 낮은 온도에서 열처리된 시편은 더 많은 중간 화합물들을 지니고 있기 때문이다.

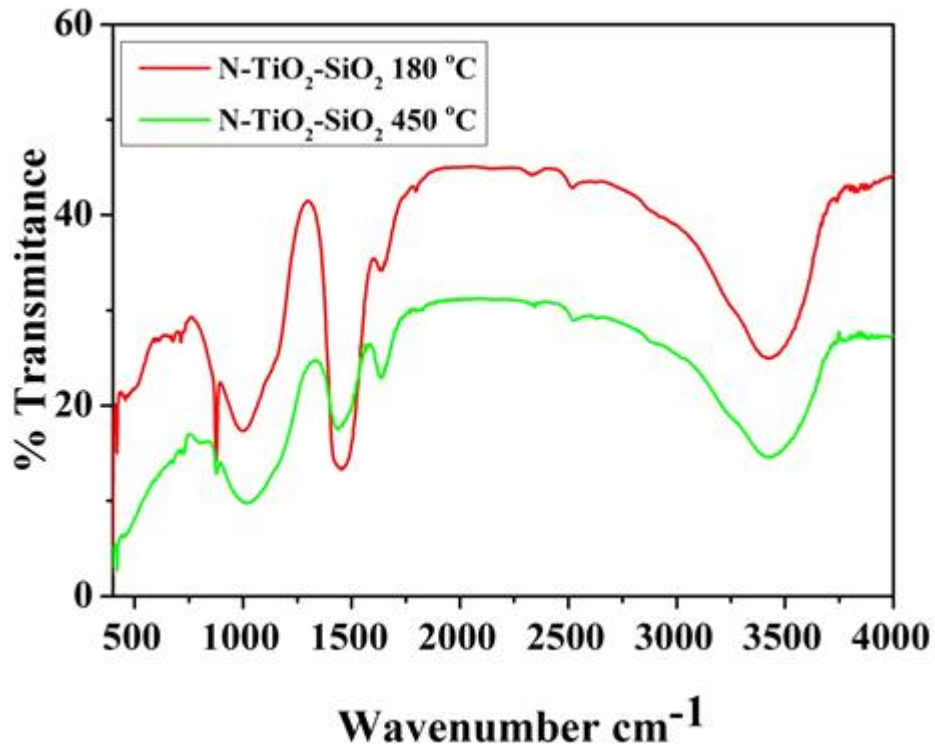


Fig.5-3. FTIR spectra of N-TiO₂-SiO₂ solcoated concrete sample.

Fig.5-4는 N-doped TiO₂/SiO₂ 광촉매를 코팅한 콘크리트 시편과 코팅하지 않은 콘크리트의 표면을 SEM으로 관찰한 미세구조 사진들이다. 모든 코팅 박막의 광촉매 층에서 일부 작은 균열이 관찰되었지만, 전체적으로는 균일한 광촉매 박막이 코팅되었음을 나타내준다.

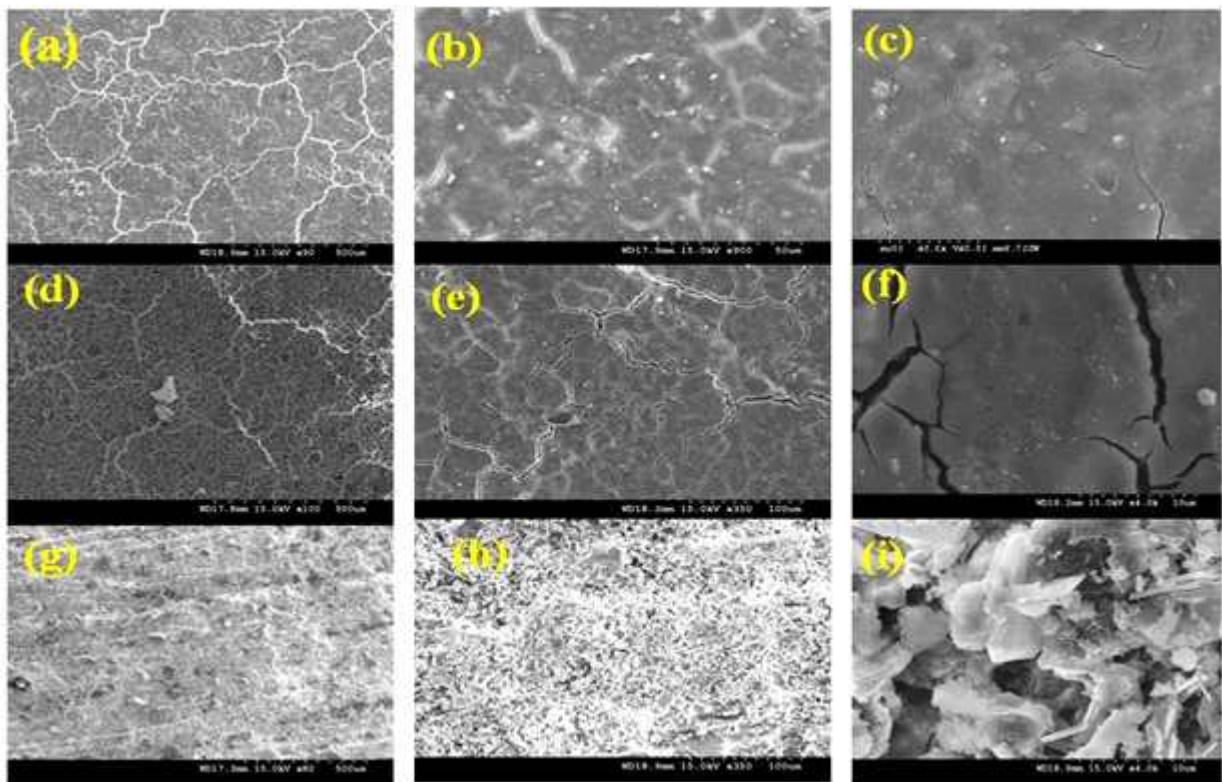


Fig.5-4. FE-SEM micrograph N-TiO₂-SiO₂ coated and uncoated concrete sample (a-c) N-TiO₂-SiO₂ CS 180°C (d-f) N-TiO₂-SiO₂ CS 450°C (g-h) uncoated concrete.

Fig.5-5는 자외선($\lambda=365$ nm) 조사 하에서 광조사 시간에 따른 N-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 광촉매를 코팅한 콘크리트 시편(N- TiO_2 - SiO_2 CS)의 톨루엔 가스에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 광촉매가 코팅되지 않은 시편은 자외선($\lambda=365$ nm) 조사 하에서 9% 정도의 매우 낮은 톨루엔 광분해 반응이 일어났다. 반면, 광촉매(N-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)가 코팅된 콘크리트 시편은 450℃로 열처리된 경우, 톨루엔 광분해가 98%이상 일어났고, 180℃로 열처리된 시편의 경우, 60% 정도 일어났다. Fig.5-6에 나타난 바와 같이 N-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 콘크리트 시편은 준 1차 반응 속도(pseudo-first order kinetics)를 따르는 광분해 반응이 일어났다. 450℃로 열처리된 시편은 낮은 온도 180℃로 열처리된 시편보다 더 활발하게 광촉매 반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 이는 낮은 온도(180℃)에서 열처리된 경우는 결정화가 완전히 일어나지 않은 부분적으로 비정질 상태로 박막이 형성되었기 때문에 완전히 anatase TiO_2 박막이 형성된 450℃로 열처리된 시편보다 광촉매 반응이 활발하지 않은 것이다.

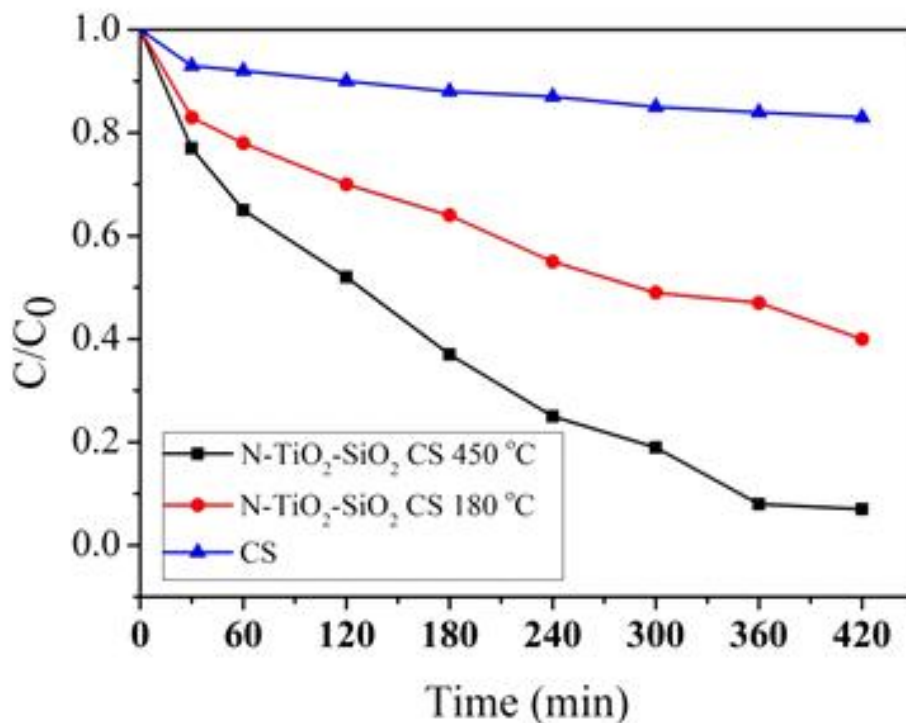


Fig.5-5. Photocatalytic degradation of toluene gas for N- TiO_2 - SiO_2 coated concrete sample under UV light irradiation.

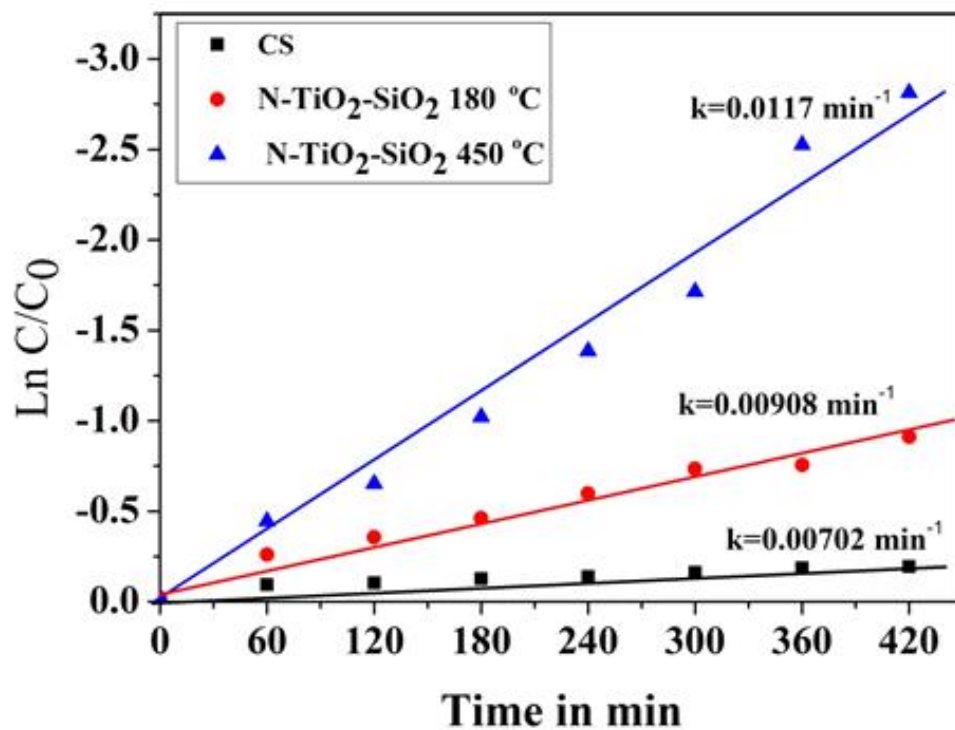


Fig.5-6. The pseudo-first-order kinetics of degradation of toluene gas for the coated concrete sample under UV light irradiation.

제 6 절 광촉매 코팅 막의 밀착성 측정 평가

광촉매 코팅 막의 밀착성(점착 특성)은 표준 크로스-컷(cross-cut) 방법을 이용하여 측정 평가하였다. 즉, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -기판의 표면에 크로스 커터(나이프)를 이용하여 가로 세로로 격자 모양을 만들고, 이 격자 모양이 만들어진 부분을 브러시(brush)로 대각선 방향으로 5회 정도 문지르고, 테이프를 박막 표면에 붙였다가 떼었다. 최종적으로 떨어진 면을 조명 확대경으로 관찰하였다. 관찰한 결과를 나타내는 방법은 ISO class와 ASTM class가 있으며, 본 측정 결과는 ISO class로 나타내었다. ISO class는 0-1-2-3-4-5와 같이 6개의 등급이며, 숫자가 낮을수록 높은 밀착성을 나타낸다. Fig.6-1에 나타난 바와 같이, 공인시험기관, 한국화학융합시험연구원(KTR)에 TiO_2 - SiO_2 광촉매 코팅 시편과 N- TiO_2 - SiO_2 광촉매 코팅 시편을 측정 의뢰하여 받은 시험결과는 모두 ISO class의 0 등급으로 판명되었고, 이 시험결과를 통해서 TiO_2 - SiO_2 광촉매 코팅 막 및 N- TiO_2 - SiO_2 광촉매 코팅 막의 밀착성은 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다.

BEYOND ASIAN HUB, TOWARD GLOBAL WORLD

TEST REPORT

우 13810 경기도 과천시 교육원로 98(중앙동) TEL (02)2164-0011 FAX (02)2634-1008
 성적서번호 : TAK-2018-181221 접수 일자 : 2018년 11월 27일
 대표 자 : 송오성 시험완료일자 : 2018년 12월 11일
 업체 명 : 서울시험대학교산학협력단
 주 소 : 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시험대학교내 본관 4층)
 시 료 명 : SiO_2 - TiO_2 glass slide

시험결과				
시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
밀착성	-	-	0	KS M ISO 2409 : 2013

- 용 도 : 제철용(국도교통과학기술진흥원)
 비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인용 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다.
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
 3. 이 성적서는 원본(제발행 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 참고용입니다.

Dong jin Lee 작성자 : 이동진
 Tel : 02-2092-3695
 2018년 12월 11일

Yoo Seok 기술책임자 : 유석
 Tel : 1577-0091(ARS ①~④)
 2018년 12월 11일

KTR 한국화학융합시험연구원

위변조 확인용 QR code

Page : 1 of 1

KTR KOREA TESTING & RESEARCH INSTITUTE KTR-CP-T08-F01-02(00) A4(210 X 297)

(a)

BEYOND ASIAN HUB, TOWARD GLOBAL WORLD

TEST REPORT

우 13810 경기도 과천시 교육원로 98(중앙동) TEL (02)2164-0011 FAX (02)2634-1008
 성적서번호 : TAK-2018-181220 접수 일자 : 2018년 11월 27일
 대표 자 : 송오성 시험완료일자 : 2018년 12월 11일
 업체 명 : 서울시험대학교산학협력단
 주 소 : 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시험대학교내 본관 4층)
 시 료 명 : N- SiO_2 - TiO_2 glass slide

시험결과				
시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
밀착성	-	-	0	KS M ISO 2409 : 2013

- 용 도 : 제철용(국도교통과학기술진흥원)
 비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인용 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다.
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
 3. 이 성적서는 원본(제발행 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 참고용입니다.

Dong jin Lee 작성자 : 이동진
 Tel : 02-2092-3695
 2018년 12월 11일

Yoo Seok 기술책임자 : 유석
 Tel : 1577-0091(ARS ①~④)
 2018년 12월 11일

KTR 한국화학융합시험연구원

위변조 확인용 QR code

Page : 1 of 1

KTR KOREA TESTING & RESEARCH INSTITUTE KTR-CP-T08-F01-02(00) A4(210 X 297)

(b)

Fig.6-1. 밀착성 평가 공인시험성적서(KTR): (a) TiO_2 - SiO_2 코팅 막, (b) N- TiO_2 - SiO_2 코팅 막.

제 7 절 광촉매 코팅 막의 경도 측정 평가

광촉매 코팅 막의 경도(hardness)는 표준 Pencil Scratch Hardness Test 방법으로 측정 분석하였다. 연필경도 시험기는 Fig.7-1과 같이 다양한 경도의 연필을 샘플 코팅 막 위에 45도 각도로 경사지게 올려놓고, 규정된 무게의 하중으로 긁어서 그 표면의 손상 정도를 고찰하여 경도를 측정한다. 본 실험에서는 N-TiO₂-SiO₂ 필름이 글라스 기판에 코팅된 시편에 대해서 연필경도 시험기를 사용하여 연필경도를 측정하였다. Fig.7-2는 180°C와 450°C에서 각각 열처리된 두 가지 샘플(N-TiO₂-SiO₂-coated Glass)에 대해서 연필 스크래치 테스트를 마친 후의 표면 사진을 보여주고 있다. 두 샘플 모두 2H 연필, 400g 및 600g 하중에서 스크래치가 일어나지 않았다. 경도 측정 조건과 시험결과를 Table 7-1에 나타내었다.



Fig.7-1. Pencil hardness test instrument.

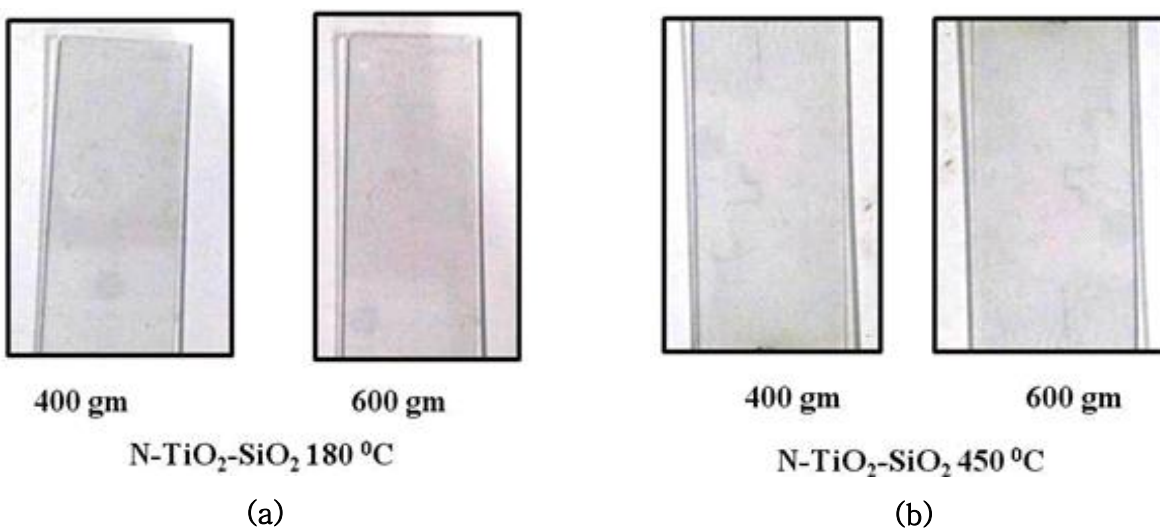


Fig.7-2. Surface photographs after pencil hardness test for the N-TiO₂-SiO₂-coated glass samples.

Table 7-1. Condition and results for pencil scratch hardness test with the N-TiO₂-SiO₂-coated glass samples.

No	Sample Types	Scratch Speed	Pencil Hardness	Applied Weight (Pressure)	
				400 gm	600 gm
1	N-TiO ₂ -SiO ₂ , annealed at 180°C	10 mm/min	2H	No scratch	No scratch
2	N-TiO ₂ -SiO ₂ , annealed at 450°C	10 mm/min	2H	No scratch	No scratch

제 8 절 광촉매 콘크리트 시편의 광분해율 측정 공인시험성적서

Fig.8-1, Fig.8-2에 첨부된 바와 같이, 공인시험기관, 한국건설생활환경시험연구원(KCL)과 한국세라믹기술원(KICET)에 각각 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 광촉매 코팅 시편을 측정 의뢰하여 받은 시험결과 모두 높은 광분해 반응을 나타냈으며, 본 연구개발성과의 질적 성과지표[유해가스 분해율(벤젠, 이산화질소): 98% 이상, 자가세정성(MB 용액): 98% 이상]을 달성하였음을 확인하였다.

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-124156

2. 의뢰자

○ 업체명 : 서울시립대학교산학협력단

○ 주소 : 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동), 서울시립대학교내 본관 4층

3. 시험기간 : 2017년 11월 14일 ~ 2017년 11월 28일

4. 시험성적서의 용도 : 국책과제평가자료

5. 시료명 : 4. TiO_2 , TiO_2 복합재 및 TiO_2 코팅 외 1건

6. 시험방법

(1) 의뢰자 제시 시험방법

시험성적서

성적서번호 : CT17-124156

7. 시험결과

1) 4. TiO_2 , TiO_2 복합재 및 TiO_2 코팅

시험항목	단위	시험방법	시험결과	시험환경
가스농도(벤젠, C_6H_6 , 초기)	$\mu\text{mol/mol}$	(1)	95	(20 ± 2) °C (40 ± 5) % R.H.
가스농도(벤젠, C_6H_6 , 말기)	$\mu\text{mol/mol}$	(1)	0	(20 ± 2) °C (40 ± 5) % R.H.

2) 3. SiO_2 , TiO_2 복합재

시험항목	단위	시험방법	시험결과	시험환경
가스농도(이산화질소, NO_2 , 초기)	$\mu\text{mol/mol}$	(1)	90	(20 ± 2) °C (40 ± 5) % R.H.
가스농도(이산화질소, NO_2 , 말기)	$\mu\text{mol/mol}$	(1)	0	(20 ± 2) °C (40 ± 5) % R.H.

※ 의뢰자 제시 시험방법

- 5 L 가스학회 의뢰자가 제시한 시료를 넣고 실험한다.
- (100 ± 10) $\mu\text{mol/mol}$ (ppm)의 가스 3 L를 넣고 4 시간 동안 자외선을 조사한다.
- 가스백 내의 시료 전 농도 및 시험 후 농도를 측정한다.

※ 시험조건

- 시험용구는 Black-Tight Bruhl(Servo-Bank) TL-208(S) 2 개를 사용, 시료 표면 자외선 강도는 1.0 mW/cm²로 함.
- 가스농도의 측정 : 가스검지관(GASTEC사 GM-100)

확인 : 박성자 성 박상균 박상균 기술책임자 성 박진성

비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시험방법, 환경인 결과로서 전체제본에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 이 성적서는 총보, 사진, 결과 및 소중량으로 사용될 수 있으며, 별도 이외의 사용을 금합니다.

2017년 11월 28일

한국건설생활환경시험연구원

가산시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털로 199 02-2102-2500
검교문인 : 전기전자팀 ☎ 02-2102-2719

송 : 2017.11.28 (목) 17:05

왕서OP-20-01-05(5)

이 하 여 백

Fig.8-1. 광분해 측정 공인시험성적서(KCL). 샘플: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 코팅 콘크리트 시편, 광분해 반응가스: 벤젠, 이산화질소.



시험 성적서

한국세라믹기술원 우14502 경기도 부천시 원미구 송내대로388, 203동504호 (Tel:032-210-5110, Fax:032-210-5115)	성적서번호 : 2018-4115-1 페이지 (1) / (총 1)	
---	--	--

1. 의뢰자

- 기관명/성명 : 서울시립대학교 산학협력단 / 송오성
- 주 소 : 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163(전농동 서울시립대학교내 본관 4층)
- 의뢰일자 : 2018년 12월 11일

2. 시험성적서의 용도 : 품질관리

3. 시험 시료명/물질 : TiO₂-SiO₂ coated concrete

4. 시험기간 : 2018년 12월 10일 ~ 2018년 12월 28일

5. 시험방법 : 광촉매 특성평가(메틸렌블루법, UV램프 조사)

6. 시험환경

- 온도 : (23 ± 2) ℃, 습도 : (50 ± 5) % R.H.

7. 시험결과

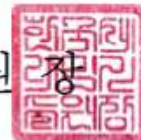
시료명	시험분석항목	시험분석결과	시험분석방법	비고
TiO ₂ -SiO ₂ coated concrete	광촉매 특성평가 (메틸렌블루법)	분해활성지수 : 8.8 nmol/(L·min)	JIS R 1703-2 준용 (UV 램프조사)	

- 참고) 1. 광원 : SANKYO DENKI LAMP FL20SBLB, 1mW/cm²
 2. (전처리) 메틸렌블루 용액 (20 μmol/L) 12시간 이상 린디셔닝
 3. (시험용액) 메틸렌블루 용액(10 μmol/L) 분해도 측정
 4. 흡광도 측정 : Thermo scientific Genesys 150 UV meter (664 nm)

확 인	시험자 : 최 기 인	기술책임자 : 안 욱 성
-----	-------------	---------------

2018. 12. 28.

한국세라믹기술원



비고) 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 평가결과로서 전체 제품에 대한 품질 및 성능을 보증하지 않습니다.
 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 신중용도 이외의 사용을 금지합니다.

영식번호 KT-QPF-26-04(03)-2018.10.11

한국세라믹기술원

Fig.8-2. 광분해 측정 공인시험성적서(KICET). 샘플: TiO₂-SiO₂ 코팅 콘크리트 시편, 광분해 용액: 메틸렌블루(MB) 용액.

제 9 절 광촉매 콘크리트 블록 시제품 제작

콘크리트 블록($20\text{cm} \times 10\text{cm} \times 1.5\text{cm}$)은 상용 시멘트 모르타르(Hanju PVT, 한국)를 사용하여 제작되었다. 모래와 시멘트를 1:0.6 비로 섞은 후, 물과 혼합하여 시멘트 모르타르를 만들어서 몰드에 부어 제조하였다. 20일 이상 충분히 건조시킨 콘크리트 블록 한쪽 면에 미리 제조된 N-doped $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 광촉매 졸을 스프레이 방법으로 코팅한 후, 건조시키고 열처리하여 N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ concrete 시제품을 완성하였다. Fig.9-1은 제조된 광촉매 콘크리트 블록 시제품의 사진이다. 이와 같이 제조된 광촉매 콘크리트는 높은 광활성 특성을 나타내었다.



Fig.9-1. $20\text{cm} \times 10\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 대면적 광촉매 콘크리트 시편 제작.

제 10 절 콘크리트용 광촉매 코팅재의 실용화 방안 고찰

본 연구에서 개발된 광촉매 코팅재의 콘크리트 건축재에 현장적용(실용화)을 위해서는 모르타르/콘크리트 기재 표면 조건, 코팅재의 광활성 수명, 코팅모체/코팅재의 내구성, 경제성 등에 대한 연구를 수행하여 복잡한 외부 환경 조건에 대한 제품의 신뢰성을 확보하는 것이 필요하다.

○ 광촉매 물질이 코팅되는 콘크리트 기재 표면은 상대적으로 비표면적이 크기 때문에 거칠고 다공성의 morphology가 더 유리하다. 또한, 콘크리트의 주요 구성 재료인 시멘트 원료는 석회(CaO), 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3) 등으로 이루어져 있고, 물과 반응되면서 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 등의 수산화물과 탄산들이 생성된다. 이들 화학성분들의 일부는 광촉매 물질(TiO_2) 층으로 확산되고, 새로운 중간 화합물을 생성하면서 광촉매 코팅막의 수명을 단축시킬 수 있다. 따라서, 광촉매 코팅 층과 콘크리트 계면에서 구성 원소들 간의 상호반응을 방지하기 위해서 확산 방지 막을 코팅하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 이러한 확산 방지 막으로서 콘크리트 기재에 광촉매 물질을 코팅하기 전에 TEOS 용액을 사용하여 졸-겔 방법으로 실리카(SiO_2) 막을 코팅함으로써, 광촉매 코팅 막의 수명을 향상시켰다.

○ 본 연구에서는 장기 옥외 실증 테스트를 수행하지 못하였으나, 현장적용(실용화)을 위해서는 시멘트모르타르/콘크리트에 광촉매 소재가 코팅된 다수의 콘크리트 시제품을 실제 외부 환경조건에서 옥외 폭로시험을 주기적으로 1년 이상 테스트를 진행하여 내구성과 광활성 수명을 고찰해야 된다.

○ 광촉매 코팅 막이 변화가 심한 가혹한 외부 환경에 장기간 노출되면 광활성 효율이 크게 퇴화되고, 더 이상 광촉매 기능이 상실될 수 있다. 본 연구에서는 광촉매 콘크리트의 기능이 원래대로 회복시키는 방법으로서 100~120℃ 정도의 저온 열처리가 효과적임을 발견하였다. 이러한 저온 열처리 방법으로 광촉매 코팅재 기능을 재생할 수 있기 때문에 실제로 건물 외벽에 현장적용이 될 경우, 간단한 휴대용 전기 드라이나 토치 등을 사용하여 퇴화된 광촉매 코팅 막을 열처리함으로써 수년 동안 지속적으로 사용 가능할 것으로 예상된다. 그림 10-1은 (TiO_2 - SiO_2)가 코팅된 광촉매 콘크리트 시제품이 톨루엔 가스에 반복적으로 노출되었을 경우, 광활성 효율이 감소하는 경향과, 또한 저온 열처리 후에 다시 초기 상태의 높은 광활성 효율로 회복되는 현상을 보여주고 있다.

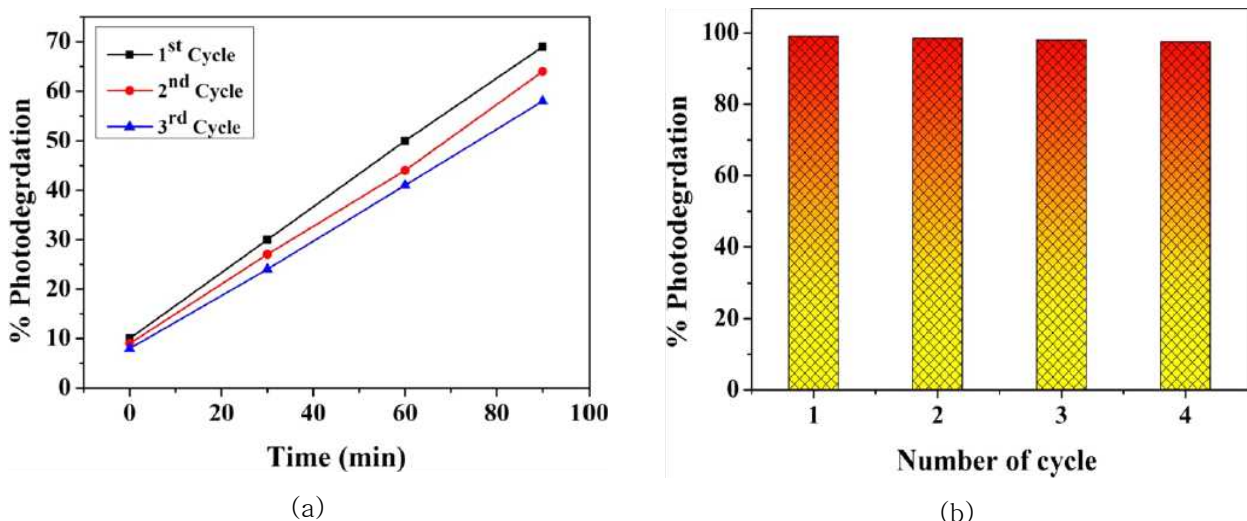


Fig.10-1. (a) (TiO_2 - SiO_2)-콘크리트 시제품에 대한 톨루엔 가스 반복적 노출 시험, (b) 120℃ 열처리 후의 톨루엔 가스 노출 시험.

○ 광촉매 코팅 콘크리트의 실용화를 위해서는 어느 정도 경제성이 좋아야 된다. 본 연구에서 개발된 20cm×10cm×1.5cm 크기의 광촉매 콘크리트 블록 시제품에 대해서 제작에 필요한 소요 경비를 산출하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 고부가가치의 고기능성 콘크리트 건자재 상품으로서 수용될 수 있는 제조 단가로서 판단된다.

Table 10-1. 20cm×10cm×1.5cm 크기의 광촉매 콘크리트 블록 시제품 제작에 필요한 재료비
단가 분석.

재 료	콘크리트 블록	TTIP	TEOS	Sodium dodecyl sulfate	기타, 시약	합 계
수량	1000g	10g	10g	10g	50g	
단가, 원	500	500	300	100	500	1,900

제 11 절 연구개발 수행 결과

○ 연구개발 결과 요약

연 차	연구 내용 (이론적·실험적 접근방법)	연구 결과
1차 년도	• 졸-겔 방법에 의한 시멘트모르타르/콘크리트용 광촉매 소재 및 원료 연구	• 졸-겔법과 수열합성법을 이용하여 다양한 형상(구상, 산호초형, 침상, rod형 등)의 나노분말 TiO_2를 제조함으로써 광촉매 형상 제어에 의한 광활성 개선 효과에 대해서 고찰하고, 이의 시멘트 적용 가능성에 관한 연구를 수행하였으며, 광촉매 반응 측정분석 및 광반응 메커니즘을 규명하였음. • Co, Fe 도핑된 Co-TiO_2, Fe-TiO_2 광촉매 소재를 졸-겔법을 이용하여 합성하였으며, 메틸렌블루 용액에 대한 광분해 반응 측정한 결과, 가시광 조사 하에서도 99%이상의 높은 광분해가 일어남.
	• 시멘트모르타르/콘크리트용 하이브리드 광촉매 코팅재 개발 연구	• Graphite-SiO₂-TiO₂ 광촉매 복합체를 원 포트 반응법(one-pot route)을 이용하여 제조하였고, 적절한 양(0.5~1.5wt%)의 graphite를 티타니아에 첨가함으로써 가시광선 영역에서도 벤젠가스를 광분해하는 우수한 특성을 나타냄. 특히, 기존의 상용 티타니아에 비해 2배 이상의 크게 개선된 광분해 효율을 나타내었음. • 보론이 도핑된 B-TiO₂-CNTs 나노복합 광촉매 소재를 졸-겔법을 이용하여 제조하였으며, 보론이 도핑된 B-TiO₂-CNTs 하이브리드 광촉매 소재는 MB 염색용액을 99% 광분해하는 높은 광활성을 나타내었음.
	• 시멘트모르타르/콘크리트용 가시광 반응형 광촉매 복합 소재 개발	• Ag, F를 도핑시킨 F-TiO₂/SiO₂, Ag-F-TiO₂/SiO₂ 복합 광촉매 소재를 졸-겔법을 이용하여 제조하였으며, Ag-F가 도핑된 Ag-F-TiO₂/SiO₂ 복합체는 높은 광분해 효율을 나타내었음. • 업컨버전 형광체(Upconversion phosphor, NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺) 분말에 이산화티타늄(TiO₂)을 코팅시킴으로써 이산화티타늄/형광체 복합 광촉매 소재를 제조함. 제조된 TiO₂-발광체 혼성 광촉매 복합소재는 가시광원 하에서도 벤젠가스와 톨루엔 가스의 광분해 반응이 활발하게 일어남을 확인함.
	• 광촉매 물질의 시멘트모르타르/콘크리트 기재 코팅	• Sol-gel 법에 의해 SiO₂-TiO₂ 이중층 코팅재를 합성하여 시멘트모르타르/콘크리트 기재에 코팅하였으며, SiO₂-TiO₂ multilayer는 자외선 조사에 의해서 표면의 친수성이 향상됨을 확인할 수 있었음.
	• 광촉매 반응 평가 및 메커니즘 규명	• 개발된 혼성 광촉매 복합소재는 자외선은 물론 가시광원 하에서도 MB 용액이나 각종 유해가스(벤젠, 톨루엔 등)의 광분해 반응이 활발히 일어남을 증명하고, 이에 대한 광반응 메커니즘을 규명하였으며, 다수의 국제저명학술지에 논문 게재함.

연 차	연구 내용 (이론적·실험적 접근방법)	연구 결과
2차 년도	표면 광활성 극대화를 위한 시멘트와 광촉매 분말의 최적 혼합 기술 개발	개발된 광촉매 분말소재를 콘크리트 표면부위에 여러 가지 조성비로 시멘트 모르타르와 적합하게 배합되도록 함으로서, 광활성 특성이 우수한 광촉매 콘크리트 시편을 제조 제조하였으며, 제조된 시편은 자외선 광조사하에서 광촉매 반응이 활발히 일어남.
	- 높은 광활성 하이브리드 광촉매 코팅소재 개발 - 시멘트모르타르/콘크리트 표면의 하이브리드 광촉매 막 코팅 적용 연구	질소를 도핑시킨 N-TiO₂-SiO₂ 이중층 코팅재를 합성하여 딥코팅, 스프레이 방법으로 코팅시킨 광촉매 콘크리트 시편은 자외선뿐만 아니라 가시광원 하에서도 톨루엔 가스에 대한 높은 광분해 반응을 나타내었음.
	시멘트모르타르/콘크리트 광촉매 코팅막의 열처리 과정 연구	- 광촉매 코팅 층의 광분해성, 밀착성을 개선하기 위하여 적정 열처리 방법에 대하여 고찰하였음, sol-gel법을 이용하여 코팅된 TiO₂-SiO₂ 코팅 막은 열처리 온도에 따라 광촉매 반응이 다르게 나타났고, 약 400~450℃ 정도로 열처리된 시편이 가장 우수한 광활성 반응을 나타냄. - 특히, 퍼록소 티타늄산을 전구체로 사용하여 코팅된 TiO₂ 박막은 약 120℃ 정도의 매우 낮은 열처리온도에서도 광촉매 반응이 나타났으며, 저온 소성이 가능한 광촉매 코팅재는 콘크리트와 같은 건축 내외장재에 널리 사용될 수 있는 장점을 지님.
	콘크리트에 코팅된 광촉매 막의 점착 특성 및 내구성 수명 평가	- 크로스-컷 방법으로 광촉매 코팅막의 점착 특성을 평가하였고, SiO₂-TiO₂ 이중층 코팅 막은 ISO 기준으로 0(zero)을 나타내는 매우 우수한 점착 특성을 가짐. - Pencil hardness test 방법으로 광촉매 코팅막의 경도 특성을 평가하였고, N-SiO₂-TiO₂ 광촉매 코팅 막은 2H 이상의 매우 우수한 경도 특성을 나타냄. - 질소가 도핑된 N-TiO₂-SiO₂ 코팅막에 대한 내구성 테스트를 실시하였으며, 다수의 광분해 측정을 반복한 후에도 유해가스(톨루엔)에 대하여 80%이상 유지되는 높은 광분해 반응을 보였고, 따라서 내구성이 매우 높음을 확인함.

○ 논문 게재 및 특허 성과

■ SCI 논문

- [1] Bharat Sharma, Ashutosh Sharma, Jung-Sik Kim, Reclamation of diesel oil from sea water using magnetic Au/Fe₂O₃ nanocomposites prepared by chemical precipitation, Materials Research Express, vol.5, no.1:015047, pp.1-9 (2018).
- [2] Hemraj M. Yadav, Sang-Chul Jung and Jung-Sik Kim, "Visible Light Photocatalytic Performance of *In Situ* Synthesized Graphite-SiO₂-TiO₂ Composite Towards Degradation of Benzene Gas", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol.18, No.3, pp.2032-2036 (2018).
- [3] S. Mavengere, J.-S. Kim, "UV-visible light photocatalytic properties of NaYF₄:(Gd, Si)/TiO₂ composites", Applied Surface Science, ISSN: 0169-4332, vol.444, pp.491-496, (2018).
- [4] Valmiki B. Koli, Shielah Mavengere, Jung-Sik Kim, Boron-doped TiO₂-CNTs nanocomposites for photocatalytic application, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol.29, no.19, pp.16660-16672 (2018).

- [5] Valmiki B. Koli, Shielah Mavengere, Jung-Sik Kim, Photocatalytic properties of TiO_2 - SiO_2 -coated concrete on toluene gas, *Materials Research Express*, vol.5, no.12:125006, pp.1-11 (2018).
- [6] Shielah Mavengere, Sang-Chul Jung, Jung-Sik Kim, "Visible Light Photocatalytic Activity of $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb},\text{Er})\text{-CuO/TiO}_2$ Composite", *Catalysts*, vol.8(11), 521 (2018).
- [7] Valmiki B. Koli, Jung-Sik Kim, Photocatalytic oxidation for removal of gases toluene by TiO_2 - CeO_2 nanocomposites under UV light irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.94, pp.70-79 (2019).

■ 국내전문학술지(비SCI) 논문

- [1] Hemraj M. Yadav, and Jung-Sik Kim, Self-Cleaning and Photocatalytic Performance of TiO_2 Coating Films Prepared by Peroxo Titanic Acid, *한국재료학회지 (Kor. J. Mater. Res.)*, vol.27(11), pp.577-582, (2017).
- [2] Byeong-Min Kim and Jung-Sik Kim, Enhanced Self-Cleaning Performance of Ag-F-Codoped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Thin Films, *한국재료학회지 (Kor. J. Mater. Res.)*, vol.28(11), pp.620-626, (2018).

■ 특허출원

- [1] 광촉매 제조용 졸 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 광촉매 박막의 제조 방법, 출원번호: 10-2017-0160333, 출원일자: 2017.11.28, 발명자: 김정식. (서지: 국토교통기술촉진연구사업)
- [2] 공기 정화용 비드, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 필터, 출원번호: 10-2018-0147563, 출원일자: 2018.11.26, 발명자: 김정식. (서지: 국토교통기술촉진연구사업)
- [3] 오염물질 광분해 기능을 가지는 광촉매 콘크리트 제조방법 및 이의 재생 방법, 출원번호: 10-2019-0003428, 출원일자: 2019.01.10, 발명자: 김정식. (서지: 국토교통기술촉진연구사업)

제 4 장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 연구개발 목표 달성도

가. 1차 년도

1차년도 목표	질적성과지표/ 목표치	달성도 (%)	내 용
■ 시멘트모르타르/ 콘크리트용 광활 성 및 대기오염물 질에 대한 광분해 제거반응이 우수 한 하이브리드 광 촉매 코팅재 개발 연구	① 유해가스 분해율: 98% 이상	100	원 포트 반응법을 이용하여 제조된 Graphite-SiO₂-TiO₂ 광촉매 복합체는 자외선 광에서 벤젠 가스를 99% 광분해가 일어났고, 가시광 영역에서도 높은 광분해 반응이 나타남.
	② 자가세정성: 98% 이상	100	- Ag, F를 도핑시킨 F-TiO₂/SiO₂, Ag-F-TiO₂/SiO₂ 복합 광촉매 소재를 졸-겔법과 스프레이 방법을 이용하여 코팅하였으며, Ag-F-TiO₂/SiO₂ 코팅 시편은 자외선 조사 하에서 메틸렌블루 용액을 99% 이상의 높은 광분해 효율을 나타내었음. - 졸-겔법을 이용하여 제조된 보론 도핑된 B-TiO₂-CNTs 광촉매 소재는 MB 염색용액을 99% 광분해하는 높은 자가세정성을 나타내었음.
	③ 가시광 반응: 80% 이상	100	- Co 도핑된 Co-TiO₂ 광촉매 소재, 보론이 도핑된 B-TiO₂-CNTs 광촉매 소재는 메틸렌블루 용액에 대한 광분해 반응 측정을 한 결과, 가시광 조사 하에서도 99%이상의 높은 광분해가 일어남. - 업컨버전 형광체(NaYF₄:Gd,Si) 분말에 이산화티타늄(TiO₂)을 코팅시킴으로써 이산화티타늄/형광체 복합 광촉매 소재를 제조함. 제조된 TiO₂-발광체 혼성 광촉매 복합소재는 가시광원 하에서도 80% 이상의 높은 광분해 반응이 일어남을 확인함.

나. 2차 년도

목 표	달성도 (%)	내 용
■ 시멘트모르타르/콘 크리트용 우수한 광 활성 코팅재 제조공 정 및 높은 대기오염 물질 광분해 기능을 지닌 고기능성 광촉 매 콘크리트 제조 기 술 개발 ■ 균일하고 평평하며 밀착력이 강한 광촉 매 막 코팅방법 개발	① 유해가스 분해율: 98% 이상	100 - Graphite-SiO₂-TiO₂ 광촉매 복합체를 코팅시킨 시편은 유해물질을 98% 이상 광분해 제거함. - 질소를 도핑시킨 N-TiO₂-SiO₂ 코팅재를 합성하여 코팅시킨 광촉매 콘크리트 시편은 자외선 하에서 톨루엔 가스를 98%이상 제거함.
	② 경도: 2H이상 (스크래치 경도시험-연 필법, JIS K5600-5-4)	100 TiO₂-SiO₂ 및 N-TiO₂-SiO₂ 복합체 코팅막 위에 500g의 무게추를 올린 후 20mm/min의 속도로 연필을 그어 측정하였으며, 모두 2H 이상의 높은 경도를 보였음.
	③ 밀착성: 0등급 (박리없음, Cross-cut 법)	100 TiO₂-SiO₂ 및 N-TiO₂-SiO₂ 복합체 코팅막에 대한 Cross-cut법을 실시하여 밀착성을 평가함. 모두 0등급의 밀착성을 보였음.

2. 관련 분야 기여도

본 연구 개발의 최종 목표는 광촉매 나노소재를 이용한 오염물질 분해성능을 갖는 고효율성 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재를 개발하는 것으로써 1,2차 년도에 걸친 연구 개발을 통해 높은 광효율을 지닌 광촉매 소재의 개발하고, 이를 시멘트모르타르/콘크리트에 코팅하여 광촉매 콘크리트를 제조하는 방법을 개발하였다. 더불어 제작된 광촉매 소재와 광촉매 콘크리트의 유해물질 광분해 성능 및 내구성 평가에 관한 연구를 수행하여 실제 산업에의 적용 가능성을 타진하였다. 연구성과별 관련 분야의 기여도를 다음과 같이 정리하였다.

- 광촉매 소재의 개발과 관련된 연구 성과는 광촉매의 오염물질 광분해 특성을 주 건축재인 시멘트/콘크리트에 적용시킬 수 있는 기술을 개발함에 큰 의의가 있다. 본 연구개발에서는 기존에 많이 사용되던 티타니아(TiO_2)의 단점인 전자 정공의 재결합 현상과 자외선 영역에서만 광활성화가 일어나는 문제를 해결할 수 있는 방법을 제시하였다. 유해가스의 광분해 효율을 높이고 가시광 하에서도 높은 광활성화가 일어나도록 하기 위해서, SiO_2 , graphite, graphene oxide, 업컨버전 형광체($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$)과 같은 물질과 복합체를 형성하는 혼성 광촉매 소재를 개발하였으며, N, F 등과 같은 비금속 원소들을 도핑하여 에너지밴드 갭을 줄임으로 가시광 반응성을 크게 향상시킬 수 있었다. 상기 개발된 방법들을 이용해 광촉매 소재의 광반응 효율을 단독 티타니아만 사용할 때에 비해 크게 증가시킬 수 있었으며, 이와 같은 연구성과는 향후 광촉매 소재의 건축재 적용에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 졸-겔 방법과 스프레이 코팅 방법을 이용하여 N-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, Ag-F- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 등의 다양한 광촉매 복합소재를 시멘트/콘크리트에 적절하게 코팅하는 기술을 개발함으로써 대도시 빌딩이나 각종 건축물에 광촉매 콘크리트를 적용할 수 있을 것으로 기대된다.
- 광촉매는 빛에 의해 활성화되어 각종 유해물질, 유기물과 미생물들을 분해할 수 있는 기능성 소재로서 태양광만을 이용하여 대기오염물질이나 각종 환경오염물질을 효과적으로 분해 제거할 수 있는 환경 친화적 소재이다. 따라서, 대기오염물질인 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 탄화수소(C_xH_y), 휘발성유기화합물(VOCs) 등을 분해할 수 있는 광촉매와 같은 소재를 도시 건축물이나 시설 등에 적용하여 사용한다면 대도시의 심각한 대기오염물질을 효과적으로 저감시킬 수 있는 방법이 될 수 있다. 특히, 대도시 건축물의 대부분을 차지하고 있는 시멘트/콘크리트에 광촉매 물질을 적용함으로써 대기오염물질 분해 제거 기능성을 부여한 제품을 상용화할 경우, 관련 제품에 대한 국내외 수요와 시장성이 매우 클 것으로 기대된다.
- 선진국(일본, 독일, 프랑스, 이탈리아, 미국 등)에서는 이미 고효율성 콘크리트 블록, 창유리, 건축타일과 같은 외장 건축재료의 이용이 상용화되었고, 이후로 광촉매 건축자재 수요가 빠르게 증가되고 있다. 특히, 급속한 산업화와 거대도시화 과정에서 발생하는 각종 환경오염 문제로 인해 친환경적이고 기능성을 지닌 건축자재의 사용에 대한 국민적 관심과 정부의 적극적인 장려 정책에 의해서 광촉매 코팅 외장 블록이나 타일을 이용한 빌딩/주택들이 많아졌고, 건물 외벽에 티타니아 광촉매 소재를 코팅함으로써 청소하지 않아도 오랫동안 더러워지지 않고 청결하게 유지 관리가 가능한 건물들이 점점 증가되고 있다. 우리나라에서도 친환경 건축자재 사용에 대한 관심이 커지면서 앞으로 광촉매를 적용한 건축자재에 대한 수요가 증대될 것으로 예상된다. 따라서, 본 연구결과는 고부가가치의 친환경 고효율성 시멘트/콘크리트나 타일 제품 등의 실용화에 기여할 수 있고, 경제적으로는 수입대체효과를 가져오며 새로운 건축자재 산업분야 일자리 창출에 의한 산업적으로나 사회적으로 매우 큰 영향을 끼칠 수 있을 것으로 기대된다.

제 5 장. 연구개발성과의 활용계획

- 시멘트 관련 건자재 제조업체: 한라시멘트, 동양시멘트, 현대시멘트, 아세아시멘트, 삼표피앤씨, 성신양회, 삼창콘크리트공업 등 다수] 및 시멘트 건자재 응용, 콘크리트 시공 건설업체[대우건설, 현대건설, 삼성물산, GS건설, KCC, 대림산업 등 건설업체 다수]와의 산학협력공동기술개발 추진 등에 의하여 본 과제수행으로부터 개발된 기술이 건설 산업현장에 적용되어 고부가가치의 광촉매 콘크리트와 같은 신제품 개발 및 양산에 기여할 수 있도록 함
- 본 과제수행의 개발결과인 광촉매 시멘트 코팅재 및 광촉매 코팅 콘크리트 건자재 적용기술을 기술수요처 기업체(시멘트, 콘크리트 건축재 생산 및 시공)로의 기술이전 및 기술실시계약을 추진함으로서 실용화로 연계될 수 있도록 추진함
- 친환경 시멘트/콘크리트 건축자재 사용에 대한 국민적 관심이 커지면서 앞으로 광촉매를 적용한 건축자재에 대한 수요가 크게 증대될 것으로 예상되며, 이에 광촉매 적용 고기능성 건축재 제품 제조와 같은 고부가가치의 신산업 창출에 기여할 것으로 기대됨

제 6 장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

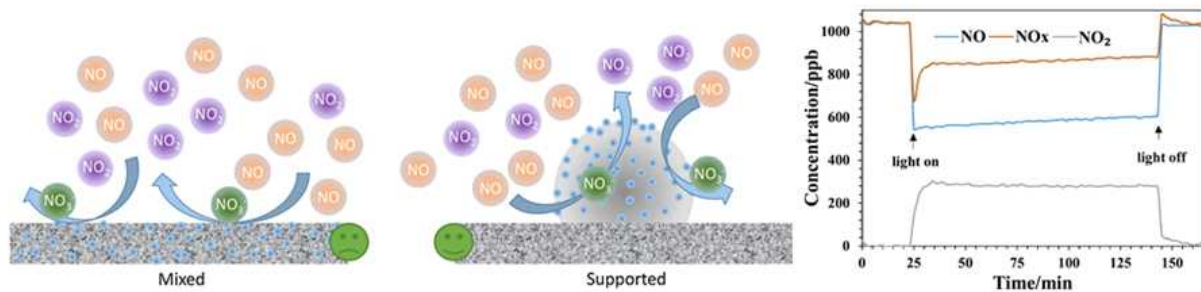
○ 연구개발 수행 과정으로부터 수집된 주요 해외 과학기술 정보는 아래와 같음.

1. 해외 주요 관련 특허자료 목록

No	기술 명	출처	기술 내용
1	콘크리트(concrete)로부터 아웃 가스 억제 방법 및 아웃 가스 억제 부재	청수건설(일본), 2006. 05. 12. 국제특허등록번호: 03800460	광촉매분말을 흡착시킨 absorbent를 콘크리트 벽면에 부착함
2	광촉매의 구체화 제품과 광촉매의 구체화 제품을 생산하기 위한 방법	Photocat A/S (미국), 2016.02.26. 국제출원번호: PCT/DK2016/050054	이산화티타늄 광촉매 분말과 시멘트를 혼합하여 만든 슬러리를 콘크리트 한쪽 면에 코팅시켜 광촉매 콘크리트를 제조함
3	광촉매 코팅을 제공하기 위한 콘크리트 표면을 처리하기 위한 방법	Lafarge (EU 유럽), 2011.12.06. 국제출원번호: PCT/EP2011/071839	이산화티타늄 광촉매 분말을 콘크리트 한쪽 면에 코팅시켜 광촉매 콘크리트를 제조함
4	GRANULATE HAVING PHOTOCATALYTIC ACTIVITY AND METHODS FOR MANUFACTURING THE SAME	Rockwood Italia SpA (EU 유럽), 2008.03.31 국제출원번호: PCT/EP2008/053852 ()	광촉매 물질이 코팅된 granulate 입자들을 제조하는 방법과 이를 시멘트, 모르타르, 건축 벽, 블록 등에 적용시키는 방법을 제공함

2. 최근 국외에서 진행되고 있는 주요 광촉매 소재 및 응용연구

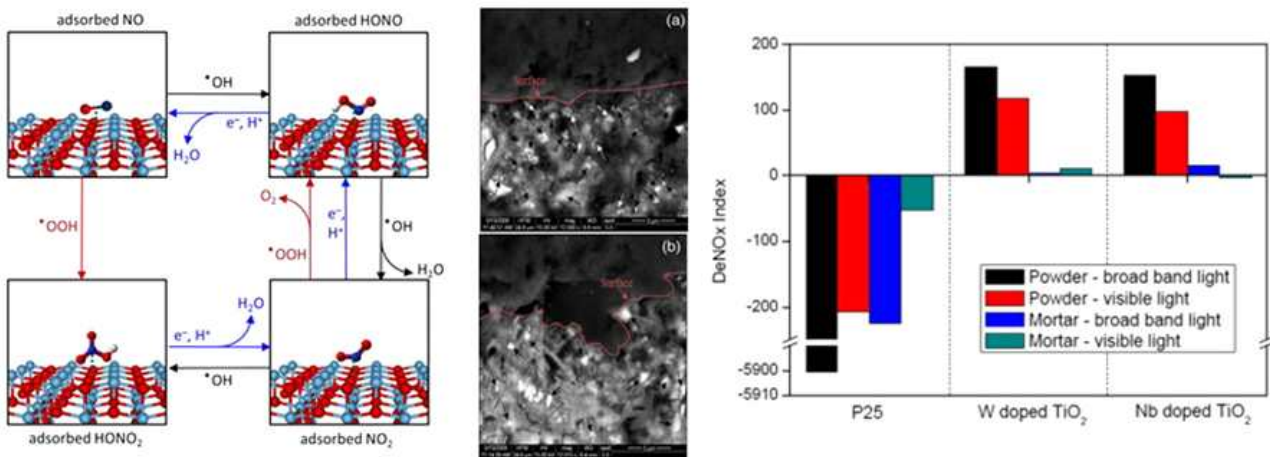
- Lu Yang, Amer Hakki, Fazhou Wang, Donald E. Macphee, “Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement”, Applied Catalysis B: Environmental 222 (2018) 200–208.



Highlights

- Photocatalytic DeNO_x efficiency gains on supported TiO₂ depend on TiO₂ loading.
- Nitrate selectivity is reduced at low TiO₂ loadings due to bonded interface.
- Coating durability is compromised at high levels due to weak TiO₂-TiO₂ interactions.
- A basis for converting photonic efficiencies to air quality impact is presented.

- D.E. Macphee, A. Folli, “Photocatalytic concretes — The interface between photocatalysis and cement chemistry”, Cement and Concrete Research 85 (2016) 48–54.



ABSTRACT

Concrete materials are ubiquitous in the developed world due to their versatility and cost-effectiveness as a construction material, but their great potential for increased functionality remains underdeveloped. As supports for photocatalysts, these structures offer viable solutions for the reduction of atmospheric pollutant concentrations, the source of which is often associated with urbanisation and the built infrastructure. This paper addresses (i) the photocatalytic mechanisms applicable to atmospheric depollution, (ii) the influence of doping, and (iii) the application of TiO₂-based photocatalysts to concrete. Modifications to TiO₂ will be discussed which can improve its activation in visible light and, in the treatment of NO_x, improve catalytic selectivity towards nitrate rather than the more toxic NO₂. The influence of the chemistry of cements on catalyst performance during both concrete placement and in service will also be addressed and some attention will be given to alternative strategies for introducing the photocatalyst to the concrete.

제 7 장. 연구개발성과의 보안등급

일 반

제 8 장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

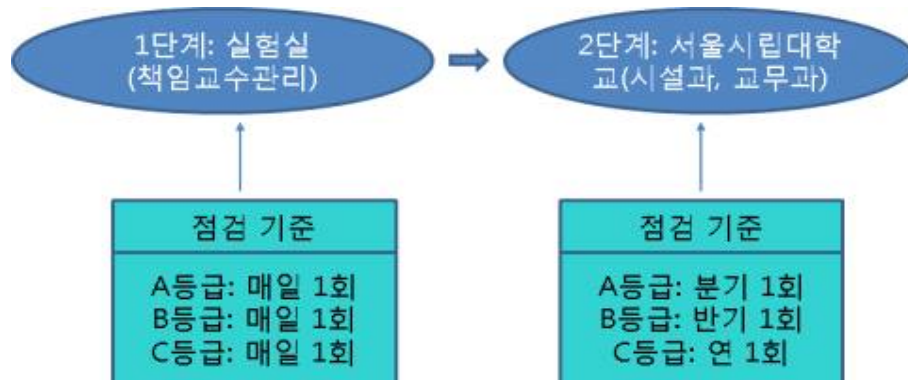
해당 사항 없음

제 9 장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

오염물질 분해성능을 갖는 고풍활성 시멘트모르타르/콘크리트 코팅재 개발과 관련하여, 본 개발에 참여하는 참여연구원 전원을 대상으로 안전교육을 실시하였다. 광촉매 나노소재가 코팅된 콘크리트를 제조하는 공정 중에 지켜야할 안전수칙을 준수하고, 광촉매 코팅 원료 공정 등의 화학실험 과정에 필요한 시약 및 실험물품 중 유해물질의 관리요령 및 실험장비에 대한 사용규칙을 반드시 숙지하도록 하였다. 다음은 본 연구기관인 서울시립대학교의 교내 연구실 안전조치 이행계획과 관련된 주요 사항이다.

- 연구실의 안전관리를 위하여 다음의 업무를 수행하였다.
 - 실험관련 유해물질의 관리
 - 연구실 안전점검
 - 연구실 연구원의 안전교육
 - 연구실 안전사고 예방 및 안전의식 고취를 위한 표시, 표지판, 안내판 등 부착·관리
 - 폐기물의 관리
 - 연구실 안전사고 발생시 원인, 경위 조사, 사후처리 및 대책강구
 - 기타 안전관리에 관한 업무 등
- 위험등급별로 환경안전점검을 단계별로 체계화하여 관리하였다.

<실험실 안전점검 체계도>



※ 관리위험등급의 지정 ※

- A 등급 : 가연성가스, 인화성 시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 생물 및 동물, 방사성 동위원소, 위험성이 높은 기계장비가 설치된 실험실
- B 등급 : 일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생실험실
- C 등급 : 이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터 관련 실험실

3. 연구실의 안전사고 예방을 위하여 안전점검표를 참고하여 연구실의 특성에 맞게 연구실 안전수칙을 마련하여 준수하였다.

4. 연구실 안전점검을 월 1회 이상 실시하고, 안전점검표는 연구실내 비치·관리하였다. 연구실 대표자는 해당 연구실의 최종 퇴실자로 하여금 일일안전점검을 실시토록 하였으며 연구실 안전점검표와 일일안전점검표는 연구실의 특성에 맞게 연구실 대표자가 작성하였다.

5. 연구실의 안전사고 예방을 위하여 다음의 사항을 특히 유의하였다.

- 누출 유독가스에 의한 중독
- 가열기(heater water bath)에 반응기의 내용물 넘침으로 인한 화재
- 유기 화합물 반응 시 수분에 의한 폭발(유리기구 항상 건조 후 사용)
- 유기 용제 취급 부주의로 인한 얼굴, 눈 등 손상(보안경 항상 착용)
- 고무, 쿨크 마개에 온도계 등 유리관 삽입·제거 시 손 자상
(glycerine, tubling adapter사용)
- 접지 불량으로 정전기에 의한 스파크화상 사고
- Heater온도 콘트롤 불량으로 과열
- 시안, 이산화질소, 아조화합물 폭발
- 수소(공기, 산소와 잘 반응) 폭발(금속관사용)
- 시편조제(Cutting, Polishing, Milling, Drilling)시 손가락, 눈 자상(안경)

6. 안전사고 발생 시 사고 피해를 최소화하기 위하여 연구실의 비상시 행동요령을 출입구 또는 눈에 잘 띄는 곳에 부착하였다. 비상시 행동요령에는 지도교수, 연구실 연구원, 인근 소방서 및 보건진료소, 병원 응급실의 전화번호를 기재하였다. 연구실 연구원은 실험·실습실에서 안전사고가 발생하였거나, 안전사고 위험이 감지되었을 경우 즉시 비상시 행동요령에 의거 사고수습 조치를 하였다.

7. 보험 가입 현황 (서울시립대학교)

- 보험명: 연구 활동 종사자 공제가입

<보상기준 및 내용>

구 분		내 용	대 상	주관부서
보상기준		연구실에서 발생한 사고로 연구 활동 종사자가 부상, 질병, 신체장애, 사망 등 생명 및 신체상의 손해발생시 보상		
보상내용	사망	• 1인당 1억원 보상 • 사망 및 치료 중 사망	학부생, 대학원생, 기타 본교 연구 활동 종사자	교무과
	후유장애	• 1억원을 한도로 후유장애등급별 정액 보상 • 교육과학기술부 장관이 최근 고시한 『연구실사고에 대한 보상기준』 지급		
	부상	• 1천만원을 한도로 1인당 상해등급별 정액 및 실손보상 • 교육과학기술부 장관이 최근 고시한 『연구실사고에 대한 보상기준』 지급		

제 10 장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

□ 국내외 전문학술지 게재실적

구분 번호 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독사사 또는 중복사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)	
1	논문	Visible Light Photocatalytic Performance of <i>In Situ</i> Synthesized Graphite-SiO ₂ -TiO ₂ Composite Towards Degradation of Benzene Gas	서울시립대	교신	Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 18,p.2032	1.354	2018.03.01	단독	SCI
2	논문	Reclamation of diesel oil from sea water using magnetic Au/Fe ₂ O ₃ nanocomposites prepared by chemical precipitation	서울시립대	교신	Materials Research Express, v.5(1):015047, p.1	1.151	2018.01.15	단독	SCI
3	논문	UV-visible light photocatalytic properties of NaYF ₄ :(Gd, Si)/TiO ₂ composites	서울시립대	교신	Applied Surface Science, v.444, p.491	4.439	2018.06.15	단독	SCI
4	논문	Boron-doped TiO ₂ -CNTs nanocomposites for photocatalytic application	서울시립대	교신	Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v.29(19), p.16660	2.324	2018.09.15	단독	SCI
5	논문	Photocatalytic properties of TiO ₂ -SiO ₂ -coated concrete on toluene gas,	서울시립대	교신	Materials Research Express, v.5(12): 125006, p.1	1.151	2018.09.15	단독	SCI
6	논문	Visible Light Photocatalytic Activity of NaYF ₄ :(Yb,Er)-CuO/ TiO ₂ Composite	서울시립대	교신	Catalysts, v.8(11), p.521	3.465	2018.11.15	단독	SCI
7	논문	Photocatalytic oxidation for removal of gases toluene by TiO ₂ -CeO ₂ nanocomposites under UV light irradiation	서울시립대	교신	Materials Science in Semiconductor Processing, v.94, p.70	2.593	2019.5.1	단독	SCI
8	논문	Self-Cleaning and Photocatalytic Performance of TiO ₂ Coating Films Prepared by Peroxo Titanic Acid	서울시립대	교신	한국재료학회지 (Kor. J. Mater. Res.), v.27(11), p.577		2017.11.15	단독	비SCI (SCOPUS)
9	논문	Enhanced Self-Cleaning Performance of Ag-F-Codoped TiO ₂ /SiO ₂ Thin Films	서울시립대	교신	한국재료학회지 (Kor. J. Mater. Res.), v.28(11), p.620		2018.11.15	단독	비SCI (SCOPUS)

□ 특허출원/등록 실적

구분 번호 (논문/ 특허/ 기타)	특허명	소속 기관명	역할	특허 등록 국가/ 출원번호	영향력 지수	특허출원 / 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기사항
1	특허출원	광촉매 제조용 졸 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 광촉매 박막의 제조 방법	서울시립대	발명자	대한민국 10-2017-0160333	2017.11.28	단독사사	
2	특허출원	공기 정화용 비드, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 필터	서울시립대	발명자	대한민국 10-2018-0147563	2018.11.26	단독사사	
3	특허출원	오염물질 광분해 기능을 가지는 광촉매 콘크리트 제조방법 및 이의 재생 방법	서울시립대	발명자	대한민국 10-2019-0003428	2019.01.10	단독사사	

□ 기타: 국내외 학술회의 발표

번호	발표일	발표명	학술대회명	국내외 구분
1	2017. 9. 18-21.	Photocatalytic Properties for Solvothermal-Synthesized TiO ₂ -Graphene Oxide Nanocomposites	The European Materials Research Society(E-MRS), Fall Meeting 2017, Poland	국외
2	2017. 11. 15-17.	Visible light photocatalytic properties of NaYF ₄ :(Yb, Er)-CuO/TiO ₂ multi-composites	2017년 한국재료학회 추계학술대회	국내
3	2017. 12. 4-6.	Enhanced self-cleaning performance of Ag-F-codoped TiO ₂ /SiO ₂ thin films	Nanotech Middle East 2017 Conference and Exhibition, UAE	국외
4	2018. 05. 17-18.	Preparation and photocatalytic activity of B-TiO ₂ -CNTs nanocomposites	2018년 한국재료학회 춘계학술대회	국내
5	2018. 08. 1-2.	Visible light photocatalytic activity of NaYF ₄ :(Yb,Er)-CuO/TiO ₂ composite	4th International Conference of Chemical Engineering & Industrial Biotechnology (ICCEIB 2018), Malaysia	국외
6	2018. 08. 26-29.	Preparation, characterization, and photocatalytic activity of boron doped TiO ₂ -CNTs nanocomposites	12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (12ISHC 2018), Bulgaria	국외
7	2018. 12. 11-14.	Efficient One-pot N-doped TiO ₂ -SiO ₂ Synthesis and its Application for the Photocatalytic Concrete	Advanced Nano and Energy Materials (ANEM 2018), Australia	국외
8	2018. 11. 8-9.	Photocatalytic Properties of TiO ₂ -SiO ₂ Coated Concrete on Degradation of Organic Pollutant	2018년 한국재료학회 추계학술대회	국내
9	2018. 11. 8-9.	Fabrication of TiO ₂ -SiO ₂ Photocatalytic and self-cleaning coatings on Concrete substrates	2018년 한국재료학회 추계학술대회	국내

제 11 장. 기타 사항

해당사항 없음

제 12 장. 참고 문헌

- [1] I. S. Yunus, Harwin, A. Kurniawan, D. Adityawarman, A. Indarto, Nanotechnologies in water and air pollution treatment, *Environmental Technology Reviews*. 1 (2012) 136-148.
- [2] M. V. Diamanti, B. Del Curto, M. Ormellese, M.P. Peddeferri, Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO_2 , *Construction and Building Materials*. 46 (2013) 167-174.
- [3] C. J. Weschler, Ozone in indoor environments: Concentration and Chemistry, *Indoor Air*. 10 (2000) 269-288.
- [4] J. Palau, M. Colomer, J.M. Peña-Roja, V. Martínez-Soria, Photodegradation of toluene, m-xylene, and n-butyl acetate and their mixtures over TiO_2 catalyst on glass fibers, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 5986-5994.
- [5] B. Ruot, A. Plassais, F. Olive, L. Guillot, L. Bonafous, TiO_2 -containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test, *Solar Energy* 83 (2009) 1794-1801.
- [6] C. Mendoza, A. Valle, M. Castellote, A. Bahamonde, M. Faraldos, TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties, *Applied Catalysis B: Environmental* 178 (2015) 155-164.
- [7] X. F. Chen, S. run Lin, S.C. Kou, Effect of composite photo-catalysts prepared with recycled clay brick sands and nano- TiO_2 on methyl orange and NO_x removal, *Construction and Building Materials* 171 (2018) 152-160.
- [8] P. Krishnan, M.H. Zhang, Y. Cheng, D.T. Riang, L.E. Yu, Photocatalytic degradation of SO_2 using TiO_2 -containing silicate as a building coating material, *Construction and Building Materials* 43 (2013) 197-202.
- [9] M. Delnavaz, B. Ayati, H. Ganjidoust, S. Sanjabi, Application of concrete surfaces as novel substrate for immobilization of TiO_2 nanopowder in photocatalytic treatment of phenolic water, *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 13 (2015) 1-10.
- [10] A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzene sulfonic acids, *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 301-308.
- [11] K. Kalantari, M. Kalbasi, M. Sohrabi, S.J. Royaei, Synthesis and characterization of N-doped TiO_2 nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light, *Ceramics International* 42 (2016) 14834-14842.
- [12] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 3000-3009.
- [13] H.M. Yadav, J.S. Kim, Solvothermal synthesis of anatase TiO_2 -graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance, *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016) 123-129.
- [14] V.B. Koli, A.G. Dhodamani, S.D. Delekar, S.H. Pawar, In situ sol-gel synthesis of anatase TiO_2 -MWCNTs nanocomposites and their photocatalytic applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 333 (2017) 40-48.
- [15] Y. Li, Z. Qin, H. Guo, H. Yang, G. Zhang, S. Ji, T. Zeng, Low-temperature synthesis of anatase TiO_2 nanoparticles with tunable surface charges for enhancing photocatalytic activity, *PLoS ONE* 9 (2014) 1-19.
- [16] X. Tang, W. Chu, J. Qian, J. Lin, G. Cao, Low Temperature Synthesis of Large-Size Anatase TiO_2 Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activities, *Small* 13 (2017) 1-9.
- [17] P. Klankaw, C. Chawengkijwanich, N. Grisdanurak, S. Chiarakorn, The hybrid

- photocatalyst of TiO₂-SiO₂ thin film prepared from rice husksilica, Superlattices and Microstructures 51 (2012) 343-352.
- [18] R. Van Grieken, J. Aguado, M.J. López-Muoz, J. Marugán, Synthesis of size-controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 315-322.
- [19] Y.H. Hsien, C.F. Chang, Y.H. Chen, S. Cheng, Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves, Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 241-249.
- [20] R. Fateh, R. Dillert, D. Bahnemann, Preparation and characterization of transparent hydrophilic photocatalytic TiO₂/SiO₂ thin films on polycarbonate, Langmuir 29 (2013) 3730-3739.
- [21] K. Gude, V.M. Gun'ko, J.P. Blitz, Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 325 (2008) 17-20.
- [22] M. Yaseen, Z. Shah, R.C. Veses, S.L.P. Dias, E.C. Lima, G. S dos Reis, J.C.P. Vaghetti, W.S.D. Alencar, K. Mehmood, Photocatalytic Studies of TiO₂/SiO₂ Nanocomposite Xerogels, Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques 8 (2017) 8-11.
- [23] M. Luna, J. Delgado, M. Gil, M. Mosquera, TiO₂-SiO₂ Coatings with a Low Content of Au NPs for Producing Self-Cleaning Building Materials, Nanomaterials 8 (2018) 177.
- [24] H.M. Yadav, J.S. Kim, Fabrication of SiO₂/TiO₂ double layer thin films with self-cleaning and photocatalytic properties, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27 (2016) 10082-10088.
- [25] S. Fatima, S. Ali, M. Iqbal S. Rizwan, The high photocatalytic activity and reduced band gap energy of La and Mn co-doped BiFeO₃/graphene nanoplatelet (GNP) nanohybrids, RSC Advances 7 (2017) 35928
- [26] D. S. Meshesha, R. C. Matangi , S. Tirukkavalluri , S. Bojja Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of Mg²⁺ and Zr⁴⁺ co-doped TiO₂ nanomaterial for degradation of methyleneblue, Journal of Asian Ceramic Societies 5 (2017) 136.
- [27] H. Eskandarloo, A. Badieli, M.A. Behnajady, TiO₂/CeO₂ Hybrid photocatalyst with enhanced photocatalytic activity: Optimization of synthesis variables, Industrial and Engineering Chemistry Research 53 (2014) 7847-7855.
- [28] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 140 (2001) 163-172.
- [29] V. B. Koli, S. Mavengere, J.S. Kim, Boron- doped TiO₂-CNTs nanocomposites for photoctalytic application, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29 (2018) 16660.
- [30] Elia Boonen and Anne Beeldens, Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium, Coatings 4 (2014) 553-573.

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.