광촉매 TiO_2를 이용한 환경정화 및 Self Cleaning 기능성 건축자재 개발

우승희, 최상교, 전희동
포항산업과학연구원 환경에너지연구센타 수질환경연구팀

Development of applicable materials for architecture having the environmental and self cleaning properties used TiO_2 coating

Seung-hee Woo, Sang Kyo Choi, Hee Dong Chun
Water Protection Research Team, Envoronment & Energy Research Division,
Research Institute of Industrial Science & Technology

서론

1980년대 후반부터 미국, 유럽, 호주 등에서 환경분야의 새로운 미래기술로 본격적으로 연구되기 시작한 광촉매 관련기술은 초기에는 광촉매의 강력한 산화력을 이용한 환경오염물질 처리기술 개발에 초점이 맞추어져 왔으나 1990년대 후반 광촉매(특히 TiO_2)를 코팅한 재료 표면에 초친수성(super hydrophilicity)이 발견되면서 일본을 중심으로 각종 기능성 재료개발이 대단히 활발하게 진행되고 있다. 한편, 우리 나라에서도 많은 사람들이 광촉매에 대한 연구를 하고 있으나 대부분 환경오염물질 처리기술로서 연구 중이며 기능성 재료로서의 연구는 선진국에 크게 뒤쳐져 있다. 따라서 우리 나라에서도 이 분야에 대한 연구와 기술개발을 조속히 추진하여 수년 이내에 세계적으로 형성될 기능성 재료 시장을 놓치지 않도록 해야 할 필요성이 절실한 실정이다.

본 연구에서는 재료의 표면에 투명하고 균일하게 코팅할 수 있는 나노메타 수준의 TiO_2 sol 제조기술을 개발하여 고밀착성 코팅기술 확립과 코팅재질의 항균성 및 Self Cleaning 성능을 조사하였다.

실험재료 및 방법

코팅용 Sol을 만들기 위해 Table 1과 같은 시약을 용도에 맞게 일정비율로 변화해 가며 Sol-Gel법을 이용하여 Sol을 제조하였고(Fig. 1), 코팅은 Dipping 속도를 조절할 수 있는 Dip coater를 이용하였다(Fig. 2).

Table 1. Chemicals used to prepare sol for coating

Catalyst	Binder	Solvent	Acid
Titanium(Ⅳ)isopropoxide Titanium(Ⅳ)ethoxide	Tetraethyl-orthosilicate 3-aminopropyltriethoxysilane	Methanol Ethanol 2-Buthanol	HNO_3

코팅 대상 재료는 타일, 유리, 아크릴, 폴리카보네이트, 알루미늄을 사용하였고, 대상재료를 코팅 후 UV(365nm)를 조사하여 광활성을 측정하였다.

코팅 전, 재료를 10% 아세톤 용액에 담가 초음파 세척기로 10분간 세척하고 다시 증류

수로 여러 번 세척한 수 건조기에서 완전히 말린 다음 코팅을 수행하였다.
코팅된 광촉매층의 성질을 평가하기 위하여 XRD, Scratch Test, 접촉각 Test, 광활성평가, 옥외노출, 내후성평가를 시험하였다.

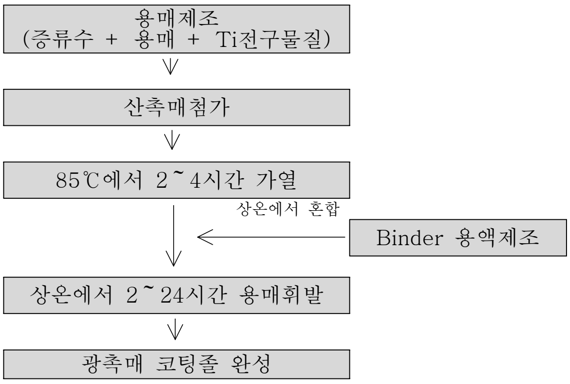

Fig 1. Schematic of sol preparation for coating

Fig. 2. Photograph of dip coater

연구결과 및 고찰

1. XRD 분석을 통한 결정형태 확인

TiO_2 광촉매는 그 결정상에 따라 광활성에 상당한 차이가 있다. Rutile 형태는 광활성이 거의 없는 것으로 알려져 있으며, 광활성이 가장 높은 결정상은 Anatase상이다. 따라서 본 연구에서도 제조된 sol이 실제로 anatase 상을 띠고 있는지를 XRD 분석을 통하여 확인하여 보았다. 시료는 먼저 온도에 따라 결정상이 많이 변하므로, 상온, 105℃, 550℃로 열처리를 수행한 후 건조하여 그 결정상을 조사하였다. 그 결과 온도별 차이가 거의 없음을 알 수 있었다. 따라서 제조된 sol의 경우 경화나 열처리 조건에 관계없이 매우 균일한 anatase형태의 결정상을 가지게됨을 알 수 있었다.

2. Scratch Test 결과

제조된 sol로 코팅된 재질에 대한 결합력을 정밀하게 측정하기 위하여 scratch test를 실시하였다. 먼저 비교를 위하여 동일한 조건에서 이미 시판중인 일본 이시하라사의 제품인 ST-K03 sol을 이용하여 유리에 코팅한 후 scratch test를 수행한 결과 임계 하중이 15.5N으로 비교적 양호한 결합력이 나타났다. 그리고 최종 파괴되는 순간 sharp한 peak를 보여 결합층이 일정한 하중까지는 버티다가 일순간에 파괴되는 현상을 나타내었다. 이는 코팅층이 단단하고 brittle할 경우에 주로 나타나는 것으로 대부분의 코팅이 이와 같은 형태가 좋은 결합력을 가진다고 볼 수 있다.
본 실험에서는 제조된 sol을 상온과 105℃ 건조기에서 각각 건조한 후 scratch test를 하였다. 상온건조의 경우 임계하중은 18.6N으로 105℃건조와 동일하였지만, crack이 시작되는 부분이 다소 불분명하여 일부층이 서서히 파괴되는 형상을 나타낸다. 즉 상대적으로 고르게 결합되어 있지 못하다는 것을 간접적으로 알 수 있다. 반면, 105℃ 건조를 수행한 경우는 ST-K03에서보다 임계하중도 크며 임계하중에서 일순간에 코팅층이 부서지는 경향을 보여 기재와 코팅층간에 강한 부착력으로 결합되어 있음을 알 수 있었다.

3. 초친수성 확인을 위한 water spray 및 접촉각 test

광촉매의 특성 중 가장 잘 구분되는 특성이 바로 초친수성이라고 하겠다. 이는 광촉매가 코팅된 재료에 물을 스프레이 하거나 물방울을 떨어뜨려 물방울이 맺히지 않고 고르게

퍼지는 현상이 관찰되면, 초친수성이 우수하다고 볼 수 있으며, 광활성 역시 높다고 간접적으로 알 수 있기 때문이다. 본 연구에서도 그 효과를 확인하기 위하여 자동차 side mirror를 구입하여 1/2만 코팅하여 상호 비교하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 실험을 여러번 반복할 경우 친수성이 서서히 감소하는데, 이 경우에는 자외선을 일정시간 조사하게 되면 처음상태로 완전히 복귀하게 된다.

이와 유사하게 아크릴에 tape를 이용하여 글자를 표현한 후 글자 부분만 광촉매로 코팅하고 나머지는 코팅되지 않도록 하여 물을 분무한 경우를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서처럼 코팅된 부분은 글자가 선명하게 나타났으며, 코팅되지 않은 부분은 물방울로 인하여 매우 흐린 표면을 보여주고 있다. 이런 특성은 코팅이 원활하게 이루어지는 모든 재질에서 골고루 잘 나타났다.

Fig. 3. Effect of photocatalyst coating on car side mirror

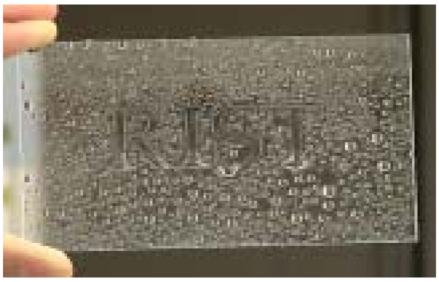

Fig. 4. Photocatalyst coating on acryl surface

4. Methylene blue 탈색법을 이용한 광활성 분석 결과

제조된 sol과 이미 상용화되어 시판되고 있는 sol을 비교평가하기 위해 ST-K03(일본), DO(국산)를 선택하여 동일한 조건에서 실험을 실시하였다. 실험은 Methylene Blue 용액을 흡광도 0.8 정도 맞추어 증류수에 녹여 Methylene Blue 용액 10㎖에 Sol 0.1㎖씩 넣고, Blank와 함께 UV(365nm, 10~12㎼/㎠×100)를 조사하여 시간별로 sampling한 후, 흡광도(600nm)를 측정하며 진행되었다. 그 결과 Fig. 5에서 보듯이 국산 sol의 경우 외산 sol과 Rist sol에 비해 광분해 능력이 다소 떨어졌다. 반면, 외산 sol과 Rist sol의 경우 UV조사 60분만에 흡광도가 급격히 감소함에 따라 광분해능이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

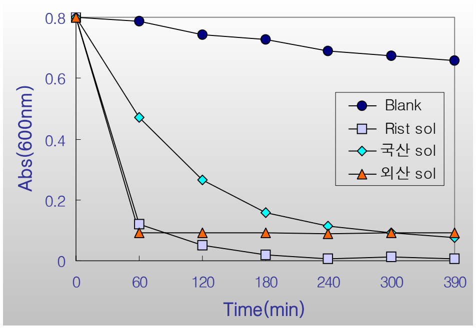

Fig. 5. Evaluation of photoactivity of sol using methylene blue

5. 옥외노출실험 및 내후성 평가

광촉매의 실제 실용성의 평가를 위하여 옥외노출 실험과 기후에 대한 장기간의 내후성 평가를 실시하여 코팅층의 자연조건에서의 광활성과 초친수성 등의 특성을 확인하고 기

후에 따른 내구성을 살펴보았다.

5-1. 옥외노출 실험

인위적으로 오염물인 담배연기 니코틴, 락카 페인트 등을 코팅표면에 부착시킨 뒤 옥외 실험용 구조물에 설치하여 그 변화를 살펴보았다. 니코틴 성분의 경우 아크릴, 폴리카보네이트 및 알루미늄에서 유사한 결과로 6일 후 니코틴 성분은 모두 제거된 것으로 보였다. 페인트의 경우 광촉매 표면을 페인트 입자가 완전히 막고있기 때문에 광활성이 효과를 크게 기대하지 않았다. Fig. 6은 페인트가 도포된 초기 상태로 타일의 경우에 매우 강하게 부착되어 벗겨지리라 생각하기는 매우 어려웠다. 그러나 3일이 지난 후, 페인트 일부가 벗겨지는 것을 확인 할 수 있었고, 6일 후 비가 내린 경우에는 Fig. 7에는 보듯이 상당량의 페인트가 벗겨져 있음을 알 수 있었고, 정확하게 코팅층에서만 이런 현상이 나타나서 광활성에 의한 결과임을 확연히 증명해 주었다.

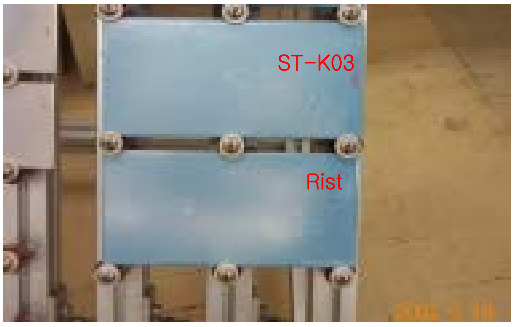

Fig. 6. Tile polluted with paint (Before outdoor exposure)

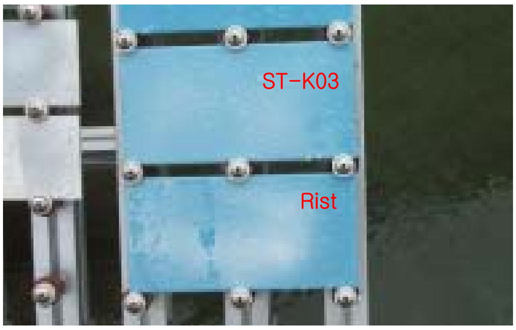

Fig. 7. Tile polluted with paint (After 6-d of outdoor exposure)

5-2. 내후성 평가 결과

광촉매 코팅층의 내후성을 평가하기 위해 내후성 평가장치(LG화학보유, ATLAS, Ci3000+. Weather-Ometer)에서 50일간 실험하여 3년간의 내후성 결과를 살펴보았다. 105℃ 건조시킨 시편의 경우 매우 투명하고 균일하게 보존되는 것을 알 수 있었다. 반면 상온에서 건조시킨 시편의 경우 코팅층에 많은 크랙이 나있으며 무지개 빛을 발하는 것을 알 수 있었다. 또한 내후성 평가결과 후의 시편에서도 광활성이 있는지를 알아보기 위하여 접촉각 측정을 실시하였다. 그 결과 코팅층에서의 접촉각이 거의 0에 가까운 초친수성을 나타내고 있었다. 이 결과를 보면 결합력이 강하여 광촉매 코팅층이 유지되기만 한다면, 거의 반영구적으로 광활성이 나타난다는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로, 본 연구에서 제조된 광촉매 sol은 상온경화가 가능하며 다양한 재질에 코팅하였을 경우 우수한 광활성 및 코팅결합력을 가지는 기능성 재료를 만들 수 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Fujishima, A. *et al.*, "TiO_2 Photocatalysis, Fundamentals and Applications", BKC, Inc. (1999)
2. Bahnemann, D. *et al.*, "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO_2 suspensions", Solar Energy Materials, Vol.24, p564~583 (1991)
3. Zhang, F. et al., J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 120, p173 (1997)