

## 친수성 TiO<sub>2</sub> sol의 제조 및 특성 평가 (Preparation and characterization of hydrophilic TiO<sub>2</sub> sol)

한양대학교      박진구\*, 김호건  
한국유리(주)      유병석, 류세웅

### 1. 서론

TiO<sub>2</sub> 세라믹은 빛을 쬐이면 강력한 산화력을 발동, 유기물을 분해하거나 항균력을 보이는 등 광 촉매 작용을 하게 된다. 특히 TiO<sub>2</sub> 막의 경우는 산화 작용에 의하여 막과 물과의 접촉 각이 매우 작아지는 친수 특성을 나타낸다. 즉, TiO<sub>2</sub> 막에 자외선을 쬐이면 막과 물과의 초기 접촉각 수십 °가 10° 이하로 감소하게 된다. 또한, 이러한 친수 특성은 빛을 쬐는 것을 멈춘 후에도 수십 시간 유지된다<sup>1)</sup>. Plastic 등 통상의 수지는 발수성이 있어서, 표면에 부착된 기름 성분을 물로 제거하는 것이 어려우나, 표면에 TiO<sub>2</sub> 막을 형성시키면 물에 대한 친화성이 높아져서 용이하게 제거할 수 있다.

자동차의 경우, 자동차의 유리 표면에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하면 이슬 맺힘 현상에 의해 유리면이 흐려지는 것을 억제하고 우천시에 자체 정화기능을 가질 수 있게 된다. 또한 TiO<sub>2</sub> 친수막은 얇은 수막으로 덮여 있기 때문에 자동차 배기 등의 기름 성분이 부착하기 어렵고 부착되더라도 물에 의해 쉽게 세척할 수 있다. 유리 표면에 TiO<sub>2</sub> 막을 형성하여 친수 특성 및 광 촉매 특성을 최대로 나타내기 위해서는 초기 sol-gel process에서 미세한 입자를 형성하기 위한 용액 조성 개발과 이를 유리 표면에 균일하게 코팅할 수 있는 요소 기술 개발이 필요하다.

본 연구에서는 자외선 조사에 의하여 친수성을 나타내는 TiO<sub>2</sub> coating 공정에 적합한 TiO<sub>2</sub> sol의 기본조성을 개발하기 위하여 titanium alkoxides, titaniumoxideacetylacetonite 그리고 titanium tetra-chloride로부터 상온에서 안정한 TiO<sub>2</sub> sol 용액을 합성하였다. 또한, 이 용액을 유리기판 위에 coating하여 친수 특성을 조사하였고, sol 용액 및 coating 막에 대하여 그 특성을 평가하였다.

### 2. 실험방법

TiO<sub>2</sub> sol 용액의 precursor로서 titanium ethoxide[Ti(OEt)<sub>4</sub>], titanium n-propoxide [Ti(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub>], titaniumoxideacetylacetonite[TiO(AcAc)<sub>2</sub>], titanium tetra-chloride[TiCl<sub>4</sub>]를 사용하였으며 용매로는 ethanol, n-propanol 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하였다. 우선 Ti(OEt)<sub>4</sub>와 Ti(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub>의 경우 250ml three-neck flask에 용매와 HCl을 소량 넣고 0.1M의 농도가 되도록 precursor를 첨가한 후 균일하게 교반하였다. 이 용액에 용매와 H<sub>2</sub>O를 섞은 용액을 천천히 첨가하고 상온에서 24시간 반응시켜 TiO<sub>2</sub> sol 용액을 얻었다. TiO(AcAc)<sub>2</sub>의 경우에는 HCl을 첨가한 ethanol 용액에 precursor를 넣어 0.1M의 농도를 만들고 24시간 반응시켰다. TiCl<sub>4</sub>는 H<sub>2</sub>O를 첨가하여 0.1M 농도로 묽힌 뒤 NH<sub>4</sub>OH를 천천히 첨가하고 침전물이 생성되면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 안정한 상태

의  $\text{TiO}_2$  sol을 합성하였다. 합성된 용액은  $400^\circ\text{C}$ 의 온도로 고정된 전기로 내에 설치된 유리기판 위에 spray 하는 방법으로 coating한 뒤 coating된 유리기판을 다시  $600^\circ\text{C}$ 의 전기로에 옮겨 3시간 동안 방치하였다. 유리기판에 형성된 막의 특성을 분석하기 위하여 thin film XRD로 기판 표면에 형성된 막의 상을 확인하였고, 접촉각 측정기를 이용하여 물과의 접촉각을 측정하였다. 또한,  $\text{TiO}_2$  막의 광 투과율은 UV-Vis 분광기를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$\text{TiO}_2$  sol 용액을 합성하기 위한 precursor 중 titanium alkoxides( $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ )와  $\text{TiO}(\text{AcAc})_2$ 의 반응으로부터 얻어진 용액은 산성 분위기(pH 1~3)에서 비교적 안정한 sol 상태로 얻을 수 있었으며, 이 영역을 벗어나면 침전물이 생겨 suspension 상태가 되었다. 그러나  $\text{TiO}(\text{AcAc})_2$ 의 경우 중성 상태에서 얻어진 침전물에  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 첨가하는 것으로도 안정한 sol 상태의 용액을 얻을 수 있었고,  $\text{TiCl}_4$  역시  $\text{H}_2\text{O}_2$  첨가에 의해 중성의 안정한 sol 용액을 얻었다.

$600^\circ\text{C}$ 의 전기로 내에서 합성된 sol 용액을 유리기판에 spray 하여  $\text{TiO}_2$  막을 형성시켰다. 형성된 막에 대한 thin film XRD 분석 결과  $\text{TiO}_2$ 의 anatase 상이 석출되었음을 확인하였다. Anatase 상의 band gap은 rutile 상에 비하여 약  $0.2\text{eV}$  정도 크기 때문에 환원 전위가 rutile 상보다 높고, 따라서 광 촉매 특성이 더 우수한 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 유리기판 위에 형성된 coating 막 표면에 자외선을 쬐이면서 물과의 접촉각을 측정한 결과 접촉각이  $10^\circ$  이하로 감소하는 친수성을 확인하였다.

### 5. 참고문헌

- 1) Toshiya Watanabe(TOTO Ltd.) "초 친수화 광 촉매의 응용" 세라믹스 31(10), 837-840 (1996)
- 2) Masanari Takahashi "Pt-TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrate as efficient photocatalysts" J. of Material Science, 24, 243-246(1989)
- 3) David A. Ward and Edmond I. Ko., Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method, Ind. Eng. Chem. Res. 34, 421-433(1995)
- 4) Tai K. Lee, Dong H. Kim, Suh H. Cho, P. Chungmoo Auh, Jee W. Yang., "The Photocatalytic Destruction of Trichloroethylene and Phenol in Aqueous system" Proceeding ISES Solar World Congress Budapest, 1993