Journal of Oil & Applied Science
Vol. 34, No. 3. September, 2017. 525~535
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2017.34.3.525

불소계면활성제를 함유한 초친수 코팅액의 제조 및 방담 방오 특성

이 수[1,†] · 임선문[1] · 황 헌[2]

[1]창원대학교 화공시스템공학과
[2]성균관대학교 생명공학부 바이오메카트로닉스전공
(2017년 8월 10일 접수: 2017년 8월 25일 수정: 2017년 9월 3일 채택)

Preparation of superhydrophilic coating solutions containing fluorosurfactants and characterization of their antifogging and antifouling properties

Soo Lee[1,†] · Sun Moon Im[1] · Heon Hwang[2]

[1]Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea
[2]Department of Bio-Mechatronics Engineering, Sungkyunkwan University, 440-746, Korea
(Received August 10, 2017; Revised August 25, 2017; Accepted September 3, 2017)

요 약 : 내열성이 우수하며, 태양광 모듈의 유리 표면에 방담성(antifogging) 및 방오성(antifouling)을 동시에 부여하여 효율을 향상시키기 위한 친수성 코팅액을 제조하기 위해 초친수성과 우수한 방담효과를 나타내는 Tween 20과 데카플루오로부탄과 폴리에틸렌글리콜 성분으로 구성된 불소계면활성제 수용액에 방오성 부여를 위하여 나노실리카를 분산하였다. 고온 처리에서 나노실리카의 함량에 따른 방담효과는 모든 코팅액이 우수하였으나, 방오 효과는 나노실리카의 함량이 6 wt%일 때부터 나타났다. 불소계면활성제의 함량이 증가할수록 초기 접촉각이 증가하며 방담 효과도 500회 wiping까지 잘 유지되었다. 방오 효과 역시 불소계면활성제의 함량에 상관없이 우수하여 불소계면활성제의 적절한 첨가량은 0.1 wt%이상 이면 충분하였다. AFM 결과로부터 불소계면활성제가 0.1 wt%에서 0.3 wt%가 첨가된 경우 코팅 표면의 프랙탈구조가 확실히 나타나 방오성 향상에 기여하였다. 코팅된 유리의 투과도는 불소계면활성제가 0.1 wt% 첨가된 TL-1의 경우가 가장 높았으며 더 많은 양의 불소계면활성제를 첨가할 경우 오히려 투과도 향상은 미미하였다. 이러한 결과는 앞의 AFM 결과에서 나타난 표면 조도가 높으며 프랙탈구조 형성도 잘 일어난 TL-1 코팅액의 결과와 잘 일치하는 것이다.

Abstract : In order to produce hydrophilic coating solution, which has superior antifogging and antifouling effect on the glass surface of solar cell module as well as improving photovoltaic efficiency, nanosilica was dispersed in an aqueous solution of Tween 20 and fluorosurfactant composed of decafluorobutane and polyethylene glycol. The antifogging effect at high temperature was excellent for all the coating solutions containing nanosilica, but the antifouling effect was observed when the content of nanosilica was over 6 wt%. As the content of fluorosurfactant

†Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

increased, the initial water contact angle slightly increased and the antifogging effect remained well until 500 wiping with wet Wipeol®. The antifouling effect was also excellent regardless of the content of fluorosurfactant, thus 0.1 wt% of the fluorosurfactant was enough for a coating solution production. From the AFM results, when 0.1 wt% to 0.3 wt% of the fluoro surfactant was added, the fractal structure of the coated glass surface was clearly existed and contributed to the better antifouling effect. The transmittance of coated glass surface was highest in TL-1 coating solution containing 0.1 wt% of fluorosurfactant, and the addition of fluorosurfactant in a larger amount than 0.1 wt% did not improve the transmittance. This result is in good agreement with the previous AFM result which shows a high surface roughness as well as a fractal structure formation for the TL-1 coating solution.

Keywords : Nanosilica, Fluorosufactant, Nonionic surfactant, Antifouling, Fractal

1. 서 론

에너지원이 무한하며 친환경적인 태양에너지를 사용하는 태양광 발전은 최근 10 여년 동안 꾸준한 연구 및 개발로 제조 원가가 상당히 감소되었지만, 여전히 고효율, 저비용을 위한 연구가 계속 진행되고 있다[1-2]. 효율을 높이기 위한 방법으로는 태양광의 표면 반사율을 감소시키고 흡수율을 증가시키는 반사방지막(anti-reflection coating)이나 표면조직화(texturing) 기술을 많이 사용하고 있다. 반사방지막은 입사되는 태양빛의 반사율을 감소시키고 태양 전지의 성능을 향상시키는 효과적인 방법이다[3-4]. 반사방지막을 제조하기 위한 방법으로는 물리적 또는 화학적인 반응을 통하여 증착시키는 기체 및 액체 증착법과 스피터링법, 스핀코팅, 딥 코팅, 및 스프레이 코팅법을 이용하여 제조할 수 있다[5-7].

태양광 발전 모듈은 태양에너지를 이용하여 사용할 수 있는 실질적인 전력을 생성하게 되는데 외부의 오염 환경에 의해 효율이 감소하거나 손상되기 쉽다[8]. 이로 인한 유지비용을 감소하기 위해 모듈의 내구성과 안정성 향상을 위한 연구가 필요하게 되었다. 외부의 미세먼지와 수분 흡수로 인해 효율이 감소하는 것을 막기 위한 방오 및 방담 효과를 위한 연구로는 스핀 코팅을 통하여 표면에 증착된 실리카입자가 유리 표면의 조도를 증가시키고 방오 효과를 나타내는 것이 대표적인 것이다[9-10]. 또한 모듈 표면의 조도 증가는 표면에서 반사되는 빛 에너지의 재입사를 통해 광투과성을 증가시키는 효과를 나타낸다고 알려져 있다[4,11]. 이러한 유리 표면의 조도를 조절하여 태양광 발전 효율 증대가 가능하리라 판단된다.

한편, 고체의 표면이 높은 표면 에너지를 갖는 경우 표면에 작은 물방울이 응축하여 빛이 물방울에 의해 굴절되거나 산란하고, 광학적으로 불투명하게 만드는데, 이것을 김서림현상이라 한다. 김서림현상을 방지하기 위해 친수성 표면을 형성하면 수증기의 응결은 계속 일어나지만, 표면에 넓게 퍼져 광학적으로 투명하게 되어 김서림현상을 방지하게 된다[12-13]. 반면에 표면의 소수화를 통해 높은 수접촉각을 나타내어 방담 효과는 나타낼 수 있으나 소수화된 표면은 소수성 오염물질과의 상호 작용에 의해 오염이 발생하기 쉽다[14]. 때문에 방오 효과를 나타내기 위해서는 친수성 표면을 형성하는 것이 유리하다[15-16]. 일반적으로 계면활성제는 친수성 머리와 긴 소수성 꼬리를 가지고 있어 수용액 중에서 유무기물질의 균일한 분산을 만들 뿐 만 아니라 HLB 값이 클 경우 친수성 코팅액으로 사용이 가능하다[17]. 그 중에서 불소계 계면활성제는 탄소와 불소의 매우 강력한 단일 결합을 가지고 있어 화학적으로 안정하고 열적으로도 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 탄소와 불소가 결합하고 있는 부분은 초소수성을 나타내는데, 액체 상태의 유기물에서도 높은 표면 활성을 나타낸다. 이런 특성으로 인하여 의류, 페인트, 접착제, 방담제, 내오염성 코팅 등의 많은 분야에서 응용되고 있다[18].

불소계 계면활성제를 활용한 코팅액에 관련된 연구 결과를 살펴보면, 불소계 계면활성제의 일종인 Zonyl® 0.1 %를 포름알데히드와 혼합하여 고효율 광전지용 하이브리드 결정실리콘 소자에 전

도성 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) : 폴리(스티렌설폰산)막에 코팅하여 전력변환효율을 11.3 % 향상시켰다[19]. 또한 하나 이상의 불소계 지방족 계면활성제 및 친수성 폴리우레탄의 혼합물을 다공성 막의 기공 내부를 코팅함으로써 친수성을 부여하는 특허도 등록된 바 있다[20]. 바이오 관련 연구에도 올리고머형 perfluorinated polyethers와 폴리에틸렌글리콜을 결합하여 합성된 불소계 계면활성제로 안정화된 에멀젼 액제는 시험관내 및 생체내 생물 시스템에서 단일 세포의 캡슐화와 배양의 용도에 매우 적합하다고 밝혔다[21]. 또 김서림방지 및 내오염성 기능을 장시간 유지하기 위하여 perfluorinated 실란과 tetraethyl orthosilicate를 이용해 코팅면의 내구성이 향상된 소수성 표면을 제조한 연구 등을 들 수 있다[22]. 하지만, 불소계 계면활성제를 함유한 유무기 하이브리드 코팅액 제조에 관한 내용은 찾아보기가 힘든 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 유리 시편에 친수성 표면을 형성하기 위해 일반적인 비이온계면활성제를 선택하고 내구성 증가와 습윤성을 향상시키기 위해 불소계 계면활성제를 추가로 사용하여 1차 코팅액을 제조한 후 불소계 계면활성제의 함량에 따른 친수 및 내열 내구성과 무기산화물인 나노실리카의 함량에 따른 유리 표면의 광투과도와 방오 효과에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험

2.1. Materials

유리 표면에 코팅을 하기 위한 친수성 코팅액을 제조하기 위하여 Aldrich Chemical사의 Tween 20과 아래 Fig. 1에 나타낸 가스크로마토그램과 Fig. 2에 나타낸 질량분석 결과와 같은 데카플루오로부탄과 폴리에틸렌글리콜 성분으로 구성된 DuPont사의 불소계면활성제를 사용하였다. 또한, 코팅액의 방오성 향상을 위하여 W. R. Grace사의 표면적이 200 m^2/g 인 나노실리카 수분산용액을 사용하였다. 코팅 특성을 조사하기 위해 사용된 유리는 독일제 슬라이드글라스(315Glass)를 아세톤으로 세척한 뒤 이소프로판올로 세척하여 상온에서 20분간 건조한 후 사용하였으며, 세척용 용제는 Daejung Chemical사의 시약을 그대로 사용하였다.

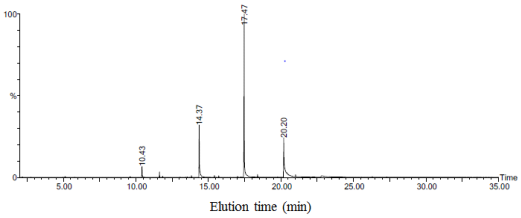

Fig. 1. Gas chromatogram of fluorosurfactant.

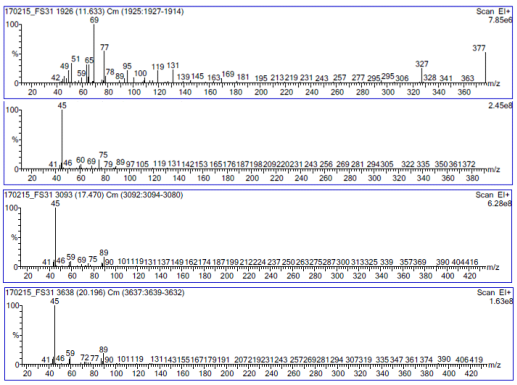

Fig. 2. Mass spectra of components of fluorosurfactant.

2.2. 친수성 코팅액의 제조 및 코팅

각 Table에 나타낸 바와 같은 조성으로 Tween 20, 불소계면활성제 및 나노실리카 수용액을 혼합한 후 Vortex 믹서로 1200 rpm으로 혼합하여 친수성 코팅액을 제조하였다. 코팅액의 친수성과 내구성을 확인하기 위하여 코팅액을 스핀코터(E-FLEX, EF-60P, 한국)를 이용하여 유리 표면에 40 mL의 코팅액을 주입하여 3000 rpm으로 코팅한 후 상온에서 건조하였다. 또한 코팅면의 내열성을 측정하기 위하여 80 °C 오븐에서 24시간 열처리하였다.

2.3. 코팅시편의 제조 및 분석

코팅된 유리 표면에 물 2 μL를 떨어뜨린 후 접촉각측정기(ARMA, G-1, 일본)을 사용하여 수접촉각을 측정하였다.

또한, 표면의 내구성을 확인하기 위해 젖은 와이프올을 이용하여 코팅액이 도포된 유리 표면을 100회 간격으로 500회까지 문지른 후 수접촉각을 측정하였으며, 코팅 도막의 방담 특성은 수증기로 코팅 도막의 김서림 정도로 확인하는 스팀테스트 방식을 이용하였다. 방오 효과를 확인하기 위해 코팅액이 도포된 유리 표면에 베이비파우더

(존슨앤존슨사 제품)를 묻혀 코팅 도막의 오염도를 비교하였다. 코팅된 유리표면의 거칠기는 원자힘현미경(Park Systems, model XE-100, 한국)을 이용하여 크기 5 ㎛ x 5 ㎛, Resolution 0.15 nm의 조건으로 측정하였다. 코팅된 유리의 광투과도는 UV/VIS spectrophotometer(Shimadzu, UV-2100, 일본)을 이용하여 가시광선 영역에서 측정하였다.

불소계면활성제의 구조를 확인하기 위하여 가스크로마토그래피와 질량분석기(Perkin Elmer, Clarus 600T GC-MSD, 미국)을 사용하였으며 측정 조건은 주입온도 210° C, 30.0 m x 250 μm의 capillary 컬럼을 사용하여 50° C에서 5분 방치 후 10° C/min로 250° C까지 승온하였다. 캐리어가스는 헬륨을 사용하였으며 분자량 40에서 550 g/mol의 물질을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소계면활성제를 첨가한 코팅액의 특성

Table 1에 보는 바와 같이 물에 불소계면활성제의 함량을 변화하여 제조한 용액을 유리에 코팅하여 얻은 수접촉각을 측정하고 leveling 테스트와 스팀 테스트를 실시하였다.

농도가 다른 불소계면활성제 용액이 코팅된 유리 표면의 방담 효과를 확인한 결과 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 C-1 용액을 제외한 모든 불소계면활성제 용액에서 우수한 방담 효과를 확인할 수 있었다. 방담제로 용도인 경우 불소계면활성제의 함유량은 0.5 wt% 이상이면 충분하였다.

Table 1. Leveling test and contact angles of fluorosurfactants on glass

	Fluoro-surfactant (wt%)	Leveling test	Contact angles (˚)
C-1	0.1	Bad Leveling	7
C-2	0.5	Good Leveling	5
C-3	1.0		5
C-4	3.0		5
C-5	5.0		6

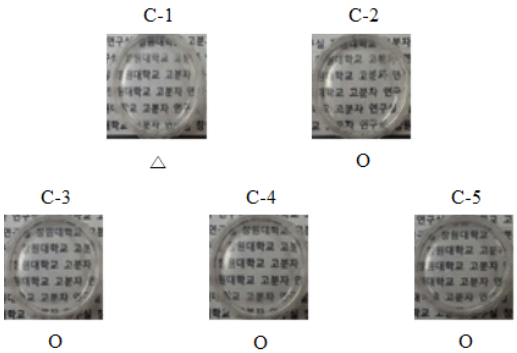

Fig. 3. Steam test results of fluorosurfactant coated glasses.

3.2. Tween 20과 불소계면활성제를 첨가한 코팅액의 특성

Table 2에 나타낸 바와 같이 HLB 값이 가장 높으며 친수성도 우수한 비이온계 계면활성제인 Tween 20을 방담용 기본 물질로 2 wt% 농도로 물에 녹인 용액과 불소계면활성제 함량을 Table 3에 나타낸 바와 같이 변화시켜 TC series 코팅

Table 2. General characteristics of nonionic surfactants

Surfactant	Density (g/mL)	HLB	Boiling point (°C)	Solubility in water	Contact angle (°)	
					r.t.	80°C*
Tween 20	1.10	16.7	〉100	O	6	5
Tween 40	1.05	15.6		O	6	〈5
Tween 80	1.06-1.09	15.0	〉100	O	11	6
Span 20	1.032	8.6	〉100	X	5	6

* Measured after heat treatment at 80°C for 24 h.

Table 3. Compositions and contact angles of TC coating solutions

Sample		TC-1	TC-2	TC-3	TC-4	TC-5	TC-6	TC-7	TC-8	TC-9
Fluoro surfactants*		0.1	0.3	0.5	0.7	1	3	5	7	10
Contact angle (˚) after wiping test	0	<5	<5	<5	<5	<5	<5	9	9	10
	30	<5	<5	<5	<5	<5	<5	9	9	10
	50	<5	<5	<5	<5	<5	7	9	9	10
	100	<5	<5	<5	<5	<5	7	10	10	10
	150	<5	<5	<5	<5	<5	7	10	10	10
	200	<5	<5	<5	<5	<5	7	10	10	10
	400	<5	<5	<5	5	5	7	10	10	10

* Concentration(%) in 2 wt% Tween 20 aqueous solution.

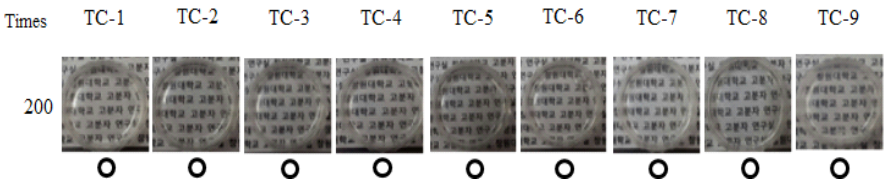

Fig. 4. Steam test results of TC coated glasses at r.t..

Table 4. Contact angles of TC coated glasses after heat treatment at 80 ℃

	Wiping times	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4	TC-5	TC-6	TC-7	TC-8	TC-9
Contact angle (˚)	0	<5	<5	5	5	6	5	6	5	6
	30	<5	<5	5	6	6	9	6	5	8
	50	<5	<5	5	8	6	9	6	6	10
	70	<5	6	6	8	11	14	6	6	13
	100	10	8	8	11	12	14	6	6	13
	150	11	8	13	17	12	14	7	6	16
	200	11	8	13	17	12	14	7	6	16
	400	11	8	13	17	12	14	7	6	16

액을 제조하여 친수 내구성 및 방담 효과를 확인하기 위해 젖은 와이퍼올로 문지르고 뜨거운 물이 담긴 petri dish에 코팅면이 아래로 가게 하여 방담 효과를 확인한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

상온에서의 친수 내구성을 확인한 결과 Table 3에 나타낸 바와 같이 불소계면활성제의 양이 0.1 wt% 부터 3 wt%까지는 초친수성을 나타내며, 그 보다 많이 첨가될 경우 친수성은 약간 감소하였다. 그러나 이 경우에도 친수성은 유지되었다. 친수 내구성은 불소계면활성제의 함량의 변화에 상관없이 젖은 와이퍼올로 400회 문지를 때까지 잘 유지되었다. 상온에서의 방담 효과 역시 Fig. 4에서 보는 바와 같이 모든 코팅액에서 우수한 효과를 나타내었다.

또한, 이렇게 제조한 코팅액의 내열 내구성을 확인하기 위해 1차 코팅된 유리 시편을 80 ℃ 오븐에서 24시간 동안 열처리한 후 젖은 와이퍼올로 400회까지 wiping후 수접촉각을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 여기서 보는 바와 같이 불소계면활성제의 첨가량이 적을 경우에는 초기 접촉각이 매우 낮으며 내열성도 우수하였으나 100회 이상의 wiping 후에는 접촉각이 약간 상

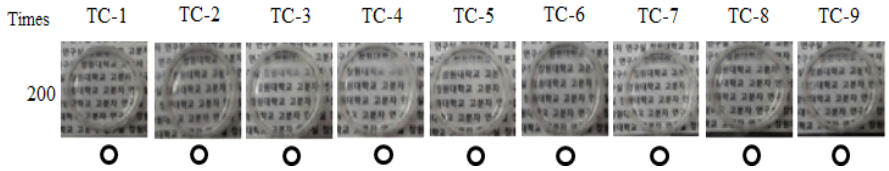

Fig. 5. Steam test results of TC coated glasses at 80 ℃.

Table 5. Compositions of LC series*

Component (g)	LC-1	LC-2	LC-3	LC-4	LC-5
nanosilica	3	6	9	12	15
Water	80.5	77.5	74.5	71.5	68.5

*All solutions contain 15 g of fluorosurfactant and 1.5 g of Tween 20.

Table 6. Contact angle results of LC coated glasses at r.t. and 80 ℃

	Wiping times	LC-1		LC-2		LC-3		LC-4		LC-5	
		r.t.	80 ℃	r.t.	80 ℃	r.t.	80 ℃	r.t.	80 ℃	r.t.	80 ℃
Contact angles (˚)	0	10	<5	10	<5	10	10	10	25	10	34
	100	12	6	12	<5	11	<5	11	8	14	10
	200	14	6	14	<5	13	<5	13	8	14	8
	300	15	5	14	<5	13	<5	13	<5	14	7

승하였으나 Fig. 5의 스팀 테스트의 결과와 마찬가지로 방담 특성은 잘 유지되었다. 불소계면활성제의 양이 5-7 wt%인 경우(TC-7과 TC-8)는 특이하게도 초기 접촉각은 다른 샘플에 비해 약간 높았으나, 고온에서 열처리 후에도 접촉각의 변화는 거의 없었다.

3.3. 방오성 향상을 위한 나노실리카를 첨가한 코팅액의 특성

Tween 20과 불소계면활성제의 조성을 고정하고 Table 5에 나타낸 바와 같이 나노실리카 함량에 따른 LC series 코팅액을 제조하였다.

LC serirs 코팅액은 Table 6에 나타낸 바와 같이 나노실리카를 첨가한 경우 상온에서의 친수성을 보면 TC series 코팅액에 비하여 친수성을 나타내기는 하나 수접촉각이 상당히 증가함을 보였으며, 내구성은 유지되었다. 또한, 80 °C에서 열처리를 한 경우에는 오히려 친수성이 나노실리카가 3-9 wt% 정도 첨가된 LC-1, LC-2 및 LC-3의 경우 초친수로 바뀌는 현상을 나타내었다. 이는 내열 친수성 및 내구성이 향상됨을 의미하는 것이다. 그러므로 본 실험에서는 나노실리카 함량을 6 wt% 정도 함유한 코팅액을 기준으로 하여 불소계면활성제의 함량변화를 실시하였다. 상온 및 고온에서의 방담 효과 역시 각각 Fig. 6와 Fig. 7에서 바와 같이 모든 코팅액에서 우수한 결과를 보였다.

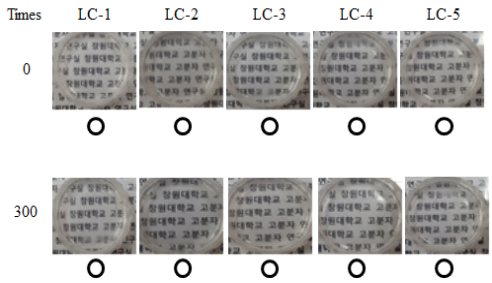

Fig. 6. Steam test results of LC coated glasses at r.t..

Fig. 8에 나타낸 LC series 코팅액의 방오 효과를 확인한 결과 상온에서 처리한 경우 나노실리카의 함량에 관계없이 방오 효과를 확인할 수 없었으며, 80 °C에서 열처리한 경우 하였을 때 나노실리카의 함량이 6 w%일 때부터 방오 효과가

나타남을 확인하였다. 수접촉각 및 방오 효과를 동시에 평가한 결과 나노실리카의 함량이 6 w%인 코팅액이 가장 적절하다고 판단되었다.

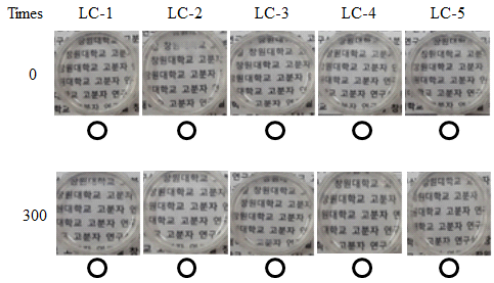

Fig. 7. Steam test results of LC coated glasses at 80 ℃.

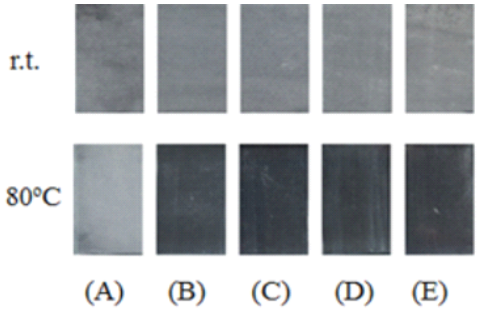

Fig. 8. Pollution test results of LC coated glasses at r.t. and 80 °C; (A) LC-1, (B) LC-2, (C) LC-3, (D) LC-4, (E) LC-5.

3.4. 나노실리카 존재하에서 불소계 계면활성제 농도에 따른 특성

Table 7에 보는 바와 같이 6 wt%의 나노실리카를 함유한 LC-2 코팅액에 불소계면활성제의 함량을 변화시켜 TL series를 제조하여 유리 코팅면의 특성을 조사하였다.

이렇게 제조한 코팅액의 내열 내구성을 확인하기 위해 1차 코팅된 유리 시편을 상온 및 80 ℃ 오븐에서 24시간 동안 열처리한 후 젖은 와이퍼 올로 500회까지 문지른 후 수접촉각을 측정하여 Table 8에 나타내었다.

여기서 보는 바와 같이 상온 코팅의 경우 6 wt%의 나노실리카를 첨가한 경우 전 TL series 코팅액에서 400회 wiping까지는 초친수를 나타내어 친수 내구성이 매우 우수하였으며, 500회 wiping 결과 약간 수접촉각이 상승하였다. 또한 80°C에서 24시간 열처리한 경우에는 500회 wiping 까지도 초친수 경향을 보였으며, 특히 TL-4코팅액의 경우도 초기에는 수접촉각이 12°였으나 wiping 과정을 통하여 보다 친수성이 향상되는 결과를 보였다.

TL series를 코팅한 유리 표면의 방담 효과를 확인하기 위하여 상온에서 30분간 건조한 후에 젖은 와이퍼올로 300회 또는 500회를 문지른 후 스팀 테스트를 실시하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 모든 샘플의 경우 매우 우수한 방담 특성을 나타내었다.

Table 7. Compositions of TL series*

Component (g)	TL-1	TL-2	TL-3	TL-4
fluorosurfactant	0.1	0.3	0.5	0.7
Water	92.4	92.2	92.0	91.8

*All solutions contain 6 g of nanosilica and 1.5 g of Tween 20.

Table 8. Contact angles of TL coated glasses at r.t. and 80 ℃

	Wiping times	TL-1		TL-2		TL-3		TL-4	
		r.t.	80 ℃	r.t.	80 ℃	r.t.	80 ℃	r.t.	80 ℃
Contact angle (°)	0	<5	<5	<5	<5	<5	9	<5	12
	100	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	12
	200	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	7
	300	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	500	6	<5	15	<5	7	<5	13	<5

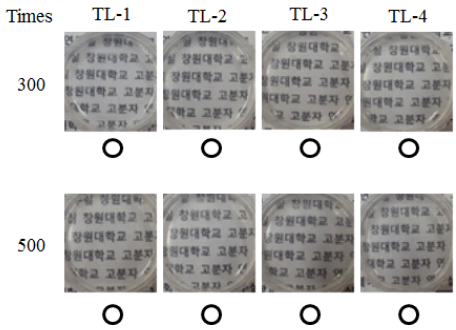

Fig. 9. Steam test results of TL coated coated glasses at r.t..

고온에서의 방담 내구성을 확인하기 위해 코팅 후 80 ℃ 오븐에서 24시간 동안 건조한 후에 역시 상온에서의 경우와 같이 젖은 와이퍼올로 300~500회 문지른 후의 스팀 테스트 결과 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 모든 샘플의 경우 상온에서와 마찬가지로 매우 우수한 방담 특성을 나타내었다.

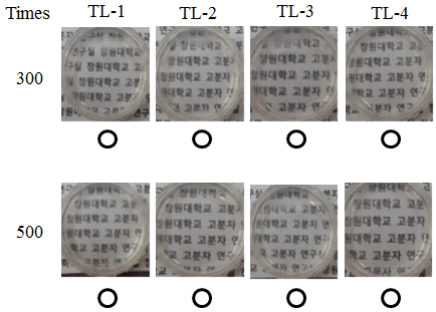

Fig. 10. Steam test of TL series glasses after heat treatment at 80 ℃.

코팅액의 먼지 등에 의한 방오 효과를 확인하기 베이비 파우더를 뿌려 코팅면 표면에 남아 있는 베이비파우더의 양을 사진으로 확인한 결과 나노실리카가 6 wt% 첨가된 경우에는 불소계면활성제의 양에 상관없이 Fig. 11에 나타낸 바와 같이 상온이나 고온에서도 매우 우수한 방오성을 나타내었다.

유리 표면의 조도를 확인하기 위해 원자력 현미경(AFM)을 사용해 표면 상태 비교하여 Fig. 12에 나타내었다. 불소계면활성제가 0.1 wt% 첨가된 TL-1이나 0.3 wt%가 첨가된 T-2의 경우 유리 표면의 프랙탈 구조가 확실히 나타났으며 0.3 wt% 보다 많이 첨가될 경우는 프랙탈 구조를 나타내지 못하였다.

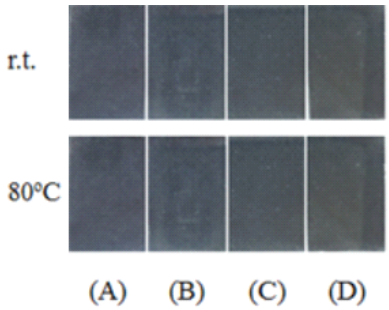

Fig. 11. Pollution test results of TL coated glasses at r.t and 80°C; (A) TL-1, (B) TL-2, (C) TL-3, (D) TL-4.

표면 거칠기(R_q)는 TL-1과 TL-2의 경우 각각 2.00 nm과 1.89 nm으로 측정되었으며, TL-3의 경우 1.05 nm 정도로 표면 거칠기가 감소하였다. 0.7 wt% 불소계면활성제가 함유된 TL-5의 경우에는 표면 거칠기는 5.44 nm까지 크게 증가하였으나 코팅된 표면이 매우 완만한 높낮이 형상을 보였다. 결론적으로 TL-1과 TL-2의 코팅액을 사용한 경우가 가장 규칙적인 프랙탈 표면을 나타내어 태양광의 투과도를 향상시킬 수 있는 구조로 판단된다.

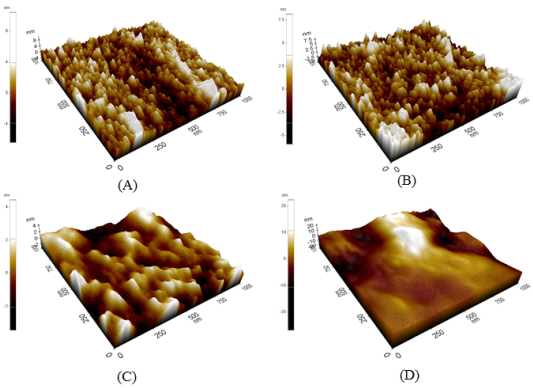

Fig. 12. AFM photos of TL coated glasses; (A) TL-1, (B) TL-2, (C) TL-3, (D) TL-4.

끝으로 태양광 발전용 유리 판넬에 적용 가능성을 확인하기 위하여 유리판에 코팅하여 가시광

선 영역에서의 투과도 변화를 측정하여 Fig. 13에 나타내었다. 여기서 보는 바와 같이 TL series 코팅액이 도포된 유리의 투과도는 기준 유리(투과도 91.1 %)에 비해 불소계면활성제의 함량에 따라 550 nm에서 91.2 %에서 최대 91.9 %로 향상되었으며, 특히 불소계면활성제가 0.1 wt% 첨가된 TL-1의 경우가 가장 높았으며 더 많은 양의 불소계면활성제를 첨가할 경우 오히려 투과도 향상은 미미하였다. 이러한 결과는 앞의 AFM 결과에서 나타난 표면 거칠기도 높으며 프랙탈 형성도 잘 일어난 TL-1 코팅액의 결과와 잘 일치하는 것이다.

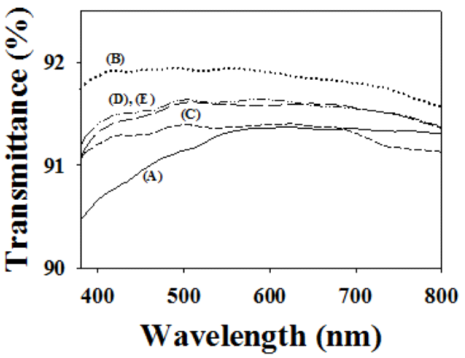

Fig. 13. Transmittance of TL coated glasses; (A) Glass, (B) TL-1, (C) TL-2, (D) TL-3, (E) TL-4.

4. 결 론

본 연구에서는 친수 코팅액의 고온에서의 친수성 및 김서림방지, 방오성에 대한 내구성 및 내오염성을 향상시키기 위해 불소계 계면활성제와 나노실리카의 함량에 따른 연구를 수행하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 불소계면활성제 용액이 코팅된 슬라이드글라스 표면의 방담 효과를 확인한 결과 C-1 용액을 제외한 불소계면활성제의 함유량이 0.5 wt% 이상이면 우수한 방담 효과를 나타내었다.
2. 불소계면활성제의 첨가량이 0.3 wt% 이하인 경우에는 초기 접촉각이 매우 낮으며 내열성도 우수하였으나 100회 이상의 wiping 후에는 접촉각이 약간 상승하였으며 스팀 테스트의 결과 방담 특성은 잘 유지되었다.
3. 나노실리카의 함량에 따른 방담 효과는 300회 wiping까지는 상온 및 고온 처리에 관계없이 모든 코팅액이 우수하였다. 그러나 상온에서 처리된 코팅액의 경우 나노실리카 함량에 관계없이 방오 효과를 확인할 수 없었다. 하지만 고온 처리를 하였을 때 나노실리카의 함량이 6 wt%일 때부터 방오 효과를 나타내었다.
4. 불소계면활성제의 함량이 증가할수록 초기 접촉각이 증가하는 것을 확인하였으며 방담 효과도 500회 wiping 까지 잘 유지되었다. 방오 효과 역시 불소계면활성제의 함량에 상관없이 우수하였다. 제조한 용액을 코팅하였을 때 불소계면활성제의 함량이 0.1 wt% 일 때 가장 좋은 효과를 나타내었다.
5. 불소계면활성제가 0.1 % 첨가된 TL-1이나 0.3%가 첨가된 T-2의 경우 표면의 프랙탈 구조가 확실히 나타났으며 0.3 % 이상이 함유된 경우는 프랙탈 구조를 나타내지는 못하였다.
6. 끝으로 TL series 코팅액이 도포된 유리의 투과도는 불소계면활성제가 0.1 wt% 첨가된 TL-1의 경우가 가장 높았으며 더 많은 양의 불소계면활성제를 첨가할 경우 오히려 투과도 향상은 미미하였다. 이러한 결과는 앞의 AFM 결과에서 나타난 표면 거칠기도 높으며 프랙탈 형성도 잘 일어난 TL-1 코팅액의 결과와 잘 일치하는 것이다.

감사의 글

본 연구는 2015년-2017년 한국에너지기술연구원에서 시행하는 산업기술혁신사업 (에너지기술개발사업)의 지원에 의하여 연구되었음.(No.20153030012750).

References

1. J. Fang, B. Yan, T. Li, C. Wei, K. Zhang, B. Li, Q. Huang, X. Chen, G. Hou, G. Wang, Y. Zhao, and X. Zhang, “Substrate

effect on ultrathin hydrogenated amorphous silicon solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **171**, 222-227 (2017).
2. H. Hanaei, M. K. Assadim, and R. Saidur, "Highly efficient antireflective and self-cleaning coatings that incorporate carbon nanotubes (CNTs) into solar cells: A review", *Renew. and Sustain. Energy Rev.,* **59**, 620-635 (2016).
3. C. Yang, S. H. Ryu, W. J. Yoo, D. H. Kim, and T. Kim, I"mprovement of Si solar cell efficiency by using surface treatments on the antireflection coating layers and electrodes", *Kor. Institute of Surf. Eng.*, **5**, 202-203 (2009).
4. C. B. KIm, "The study on the reflection coating design scheme in the thin-film silicon solar cell", *Kor. Academia-Industrial*, **12**(11), 5172-5177 (2011).
5. D. C. Woo, C. Y. Koo, H. C. Ma, and H. Y. Lee, "Characterization of sol-gel derived antimony-doped tin oxide thin films for transparent conductive oxide application", *Trans. on Elect. and Elecronic Mat.,* **13**(5), 241-244 (2012).
6. R. Nistico, D. Scalarone, and G. Magnacca, "Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combine approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings", *Microporous and Mesoporous Mat.*, **248**, 18-29 (2017).
7. C. Hen, M. Wu, C. Hsu, and J. Huang, Antireflection coating of SiO_2 thin film in dye-sensitized solar cell prepared by liquid phase deposition, *Surf. Coatings Technol.*, **320**, 28-33 (2017).
8. B. Du, R. Yang, Y. He, F. Wang, and S. Huang, "Nondestructive inspection, testing and evaluation for Si-based, thin film and multi-junction solar cells: An overview", *Renew. and Sustain. Energy Rev.,* **78**, 1117-1151 (2017).
9. H. Kim, Y. Kim, and J. Choi, "Preparation of the anti-reflective coating film by sol-gel method to improve the efficiency of solar cell", *Trans. Kor. Hydrogen and New Energy Soc.*, **25**(2), 145-150 (2014).
10. E. Jurado, O. H. Marquez, A. P. Quevedo, and J. M. Vicaria, "Interaction between non-ionic surfactants and silica micro/nanoparticles. Influence on the cleaning of dried starch on steel surfaces", *J. Ind. and Eng. Chem.*, **21**, 1383-1388 (2015).
11. C. S. Cho, J. H. Oh, B. L. Lee, and B. H. Kim, "Silicon solar cell efficiency improvement with surface damage removal etching and antireflection coating process", *J. The Semicoductor & Display Tech.*, **13**(2), 29-35 (2014).
12. Y. Yuan, R. Liu, C. Wang, J. Luo, and X. Liu, "Synthesis of UV-curable acrylate polymer containing sulfonic groups for anti-fog coatings", *Progress in Organic Coatings*, **77**, 785-789 (2014).
13. J. K. Park, K. C. Song, H. U. Kang, and S. H. Kim, "Preparation of hydrophilic coating film using GPS(Glycidoxypropyl TrimethoxySilane)", *Kor. Chem. Eng. Res.*, **40**(6), 735-740 (2002).
14. B. Lin, and S. Zhou, "Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings", *Progress in Oranic coatings*, **106**, 145-154 (2017).
15. Z. Wang, and S. Lin, "The impact of low-surface-energy functional groups on oil fouling resistance in membrane distillation", *J. Membrane Sci.*, **527**, 68-77 (2017).
16. X. Yang, L. Zhu, Y. Chen, B. Bao, J. Xu, and W. Zhou, "Preparation and characterization of hydrophilic silicon dioxide film on acrylate polyurethane coatings with self-cleaning ability", *Appl. Surf. Sci.*, **349**, 916-923 (2015).
17. Y. Li, C. Chen, M. Wang, W. Li, Y. Wang, L. Jiao, and H. Yuan, "Excellent sodium storage performance of carbon-coated TiO_2: Assisted with

electrostatic interaction of surfactants", *J. Power Sources*, **361**, 326-333 (2017).
18. N. M. Kovalchuk, A Trybala, V. Starov, O. Matar, and N. Ivanova, "Fluoro- vs hydrocarbon surfactants: Why do they differ in wetting performance?", *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **210**, 65-71 (2014).
19. Q. Liu, M. Ono, Z. Tang, R. Ishikawa, and K. Ueno, "Highly efficient crystalline silicon/Zonyl fluorosurfactant-treated organic heterojunction solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 183901-183904 (2012).
20. US 5209850 A, Hydrophilic membranes (1993).
21. C. Holtze, A. C. Rowat, J. J. Agresti, J. B. Hutchison, F. E. Angilè, C. H. J. Schmitz, S. Köster, H. Duan, K. J. Humphry. R. A. Scang. J. S. Johnson, D. Pisignano, and D. A. Weitz, B"iocompatible surfactants for water-in-fluorocarbon emulsions", *Lab Chip*, **8**, 1632-1639 (2008).
22. D. K. Kim, M. S. Cha, J. E. Lee, K. W. Lee, and S. B. Lee, "Surface properties of water-repellency coating films and their durability effects", *J. Appl. Chem.*, **5**(1), 76-79 (2001).