

# 반사방지 및 오염물질 광분해를 위한 SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 나노복합 코팅

장혜주, 김기철\*

목원대학교 지능정보융합학과

\*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

## SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coating for Anti-reflection & Photo-Degradation of Pollutants

Department of Intelligent Information Convergence

### 요약

유리창이 많은 고층 건물은 창문에서 반사되는 빛에 의해 주변에 빛 공해를 유발시킨다. 또한 유리창이 오염되었을 때 쉽게 제거하기도 힘들다. 본 연구에서는 고층건물에 장착되는 유리창 또는 대리석과 같은 건축자재의 표면에 필요한 반사방지 및 오염물질 광분해를 위한 기능성 코팅에 대하여 연구하였다. 실리카(SiO<sub>2</sub>) 나노입자는 반사방지 기능을 구현할 수 있으며, 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 나노입자는 광촉매 기능성으로 오염물질을 광분해 할 수 있다. chemical route로 SiO<sub>2</sub> 나노입자와 TiO<sub>2</sub>를 합성하였고, 합성된 SiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 슬라이드 글래스에 각각 코팅하여 반사방지 기능 및 오염물질 광분해 기능을 확인하였다. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 나노복합 코팅의 경우, 반사방지 및 오염물질 광분해 기능이 함께 구현되었다. 이러한 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 나노복합 코팅 기반의 반사방지 및 오염물질 광분해 코팅은 고층건물의 유리창 및 대단위 태양전지 플랜트 등 다양한 분야에 응용될 것으로 기대된다.

### 1. 서론

굴절률이 다른 매질에 빛이 입사하면 매질의 경계에서 반사가 발생하며, 굴절률이 1.5인 유리의 경우 약 8%정도의 반사가 발생한다. 유리의 경계면에서 빛의 반사를 방지하기 위해서는 나방 눈(moth eye)의 나노구조를 모사한 나노구조를 유리의 표면에 대면적으로 구현하면 거의 완벽한 반사방지(Anti-Reflection, AR) 코팅이 가능하다. 하지만 대면적으로 나방 눈의 나노구조와 같은 나노구조물을 형성하는 것은 매우 고가의 공정인 반도체 공정이 필요하며, 대면적으로 구현하는 것은 생산성 측면에서도 현실적이지 못하다. 공업적으로 유용한 AR 코팅기술은 유리보다 낮은 굴절률을 갖는 재료를 기판에 코팅하거나 저굴절 물질과 고굴절 물질을 교대로 적층시켜 빛이 통과할 때 간섭을 통해 반사율을 줄이는 기술이다[1, 2]. 반사방지 코팅은 디스플레이 패널, 광학 렌즈, flexible display 및 태양전지 등 다양한 분야에 적용되고 있다 [1, 3]. 반사방지 코팅에 사용되는 물질은 AR 효과를 보여줄 뿐만 아니라 열적/화학적 안정성을 가지면서 경제적이고 친환경적인 물질로 선정해야 한다. 현재 알려진 반사방지 코팅에 사용되는 물질로는 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, MgF<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 보고되었다[1]. 그 중, SiO<sub>2</sub>는 낮은 굴절률과 낮은

표면 산란으로 인해 유리의 빛 투과도가 향상되는 특징을 갖고 있으며[4], 높은 굴절률을 갖는 TiO<sub>2</sub>와 같이 코팅하여 사용하면, 두 물질 간의 굴절률의 차이로 인한 저반사 특징을 보여줄 수 있다[1, 5]. 또한, 두 물질 모두 가시광선과 근적외선 파장에서 높은 투명성(transparency)과 낮은 흡수율(absorption)을 나타낸다. 따라서 광학 박막으로 높은 화학적, 열적 및 기계적 안정성을 지니고 있으며, 비용 효율적이며 안전하고 풍부한 재료라는 특징을 갖고 있어 AR 코팅 소재로 사용하기에 적합하다[1, 5]. 또한 TiO<sub>2</sub>는 광촉매로서 self-cleaning, 공기 정화 및 광촉매 살균이 가능하므로[4, 6] SiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 복합화하면 오염물질을 광분해하는 기능과 AR 기능이 동시에 구현될 수 있다.

AR 코팅에 사용되는 방법으로는 sputtering 법, sol-gel 법, chemical spray 법, spin-coating 법, dip-coating 법 등 다양한 코팅 방법이 있으며, 본 연구에서는 dip-coating 법을 사용하였다. dip-coating 법은 코팅 기판을 용액에 담귀 코팅하는 기술로 간단한 공정으로 박막을 제조할 수 있으며 막의 두께 제어가 쉽다는 장점을 갖고 있다[7].

본 연구에서는 낮은 굴절률을 갖는 SiO<sub>2</sub>와 높은 굴절률을 갖으며 광분해 기능이 가능한 TiO<sub>2</sub> 두 물질을 직접 합성한 뒤 dip-coating 법을 사용하여 적층하여 광촉매 반응을 통하여 오염물질 제거가 가능한 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 반사방지 및 오염물질 광분해 나노복합 코팅을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 나노입자 합성 및 특성평가

SiO<sub>2</sub> 나노입자는 Stöber 법으로 합성하였다. 합성에 사용된 시약은 Tetraethyl orthosilicate(TEOS), 암모니아수(0.9 mL/g), 에탄올, 탈이온수 등이다. 실리카 나노입자의 합성에서 시약의 양을 조절하여 직경 30 nm 및 120 nm의 크기의 SiO<sub>2</sub> 나노입자를 각각 합성하였다. 우선 30 nm의 직경을 갖는 SiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성 방법은 다음과 같다. 하나의 비커에 에탄올 62.60 g과 암모니아수 1 g, 탈이온수 31.60 g을 넣고 용해시킨다. 다른 비커에 TEOS 2.08 g과 에탄올 62.06 g을 넣고 용해시킨 뒤, 두 비커의 용액을 하나로 혼합하여 45 °C로 예열된 oil bath에서 300 rpm으로 24시간 동안 교반하여 직경 30 nm SiO<sub>2</sub>를 합성하였다. 직경 120 nm의 SiO<sub>2</sub> 나노입자는 에탄올 125.2 g, 암모니아수 4.14 g, 탈이온수 63.4 g을 사용하였고 직경 30 nm SiO<sub>2</sub>의 합성 과정과 동일하다. 합성이 끝난 뒤, 원심분리기를 이용하여 에탄올과 탈이온수로 세척을 하고, 진공 오븐에서 70 °C로 12시간 동안 건조해 30 nm 및 120 nm 직경을 갖는 SiO<sub>2</sub>를 수득하였다.

TiO<sub>2</sub> 나노입자 합성에는 Titanium isopropoxide(TTIP), 2-propanol, NaOH(pH 7) 시약을 사용하였다. TTIP 4 mL와 2-propanol 16 mL를 혼합 후, 미리 예열시킨 60 °C oil bath에서 390 rpm의 속도로 1시간 동안 교반한다. 이후 탈이온수를 사용하여 NaOH를 pH 7로 희석시킨 수용액을 2 mL/min 속도로 16 mL를 첨가하고, 추가로 6시간동안 교반한다. 교반이 끝난 용액을 알루미늄 보트에 옮겨 담아 450 °C, 2시간동안 고온 퍼니스에서 소성시켜 TiO<sub>2</sub>를 합성하였다.

합성된 SiO<sub>2</sub>의 표면 형상 및 입자 크기를 확인하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 분석하였고, 퓨리에 변환 적외선 분광기(FT-IR) 분석을 통해 SiO<sub>2</sub>의 합성 여부를 확인하였다. 합성된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 광분해 특성은 Methylene Blue(이하 MB) 용액에 자외선을 조사하면서 MB 용액이 분해되는 정도를 UV-visible spectrophotometer로 흡광도를 측정하여 광촉매 특성을 평가하였다.

### 2-2. TiO<sub>2</sub> 나노입자의 광분해 특성평가 실험

methylene blue trihydrate powder(97.0 %) 10 mg과 탈이온수 500 mL를 혼합하고 교반하여 농도 20 ppm의 MB 수용액을 제조하였다. 광분해 특성평가를 위해 MB 수용액에 합성된 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 2.5 mg/mL의 농도를 갖는 TiO<sub>2</sub>/MB 수용액을 준비하였다. 모든 광분해 실험은 외부의 빛이 완전히 차단되는 암흑 조건에서 진행되었다. 준비한 TiO<sub>2</sub>/MB

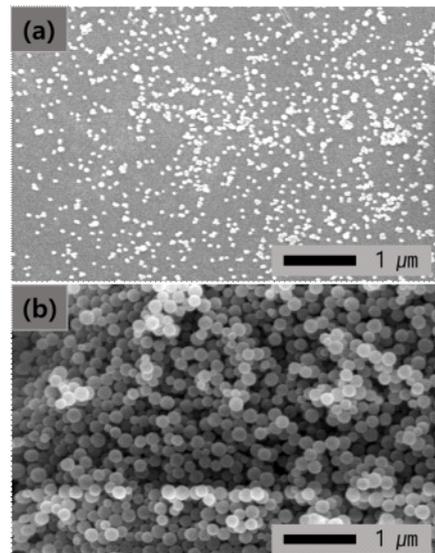
수용액을 넣고 MB 수용액과 TiO<sub>2</sub>가 잘 섞이도록 30분간 교반한다. 30분 교반 후에 교반되고 있는 용액 일부를 채취하여 15000 rpm으로 3분간 원심분리한다. 원심분리 후에 상등액을 채취하여 plastic cell에 넣고 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정한다. 이후에는 광분해 특성평가를 위해 교반되고 있는 시료에 자외선 영역인 UV 365 nm 파장(출력 6 watt)의 빛을 쬐어준다. 빛을 쬐어주기 시작한 이후에는 30분마다 교반 중인 비커에서 채취한 일정량의 시료를 앞에서 기술한 것처럼 원심분리 후 상등액을 얻어 TiO<sub>2</sub>의 MB 광분해 특성을 평가하였다. 이 실험은 빛을 쬐어주는 120분 동안 반복적으로 진행하였다.

### 2-3. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 나노복합 코팅

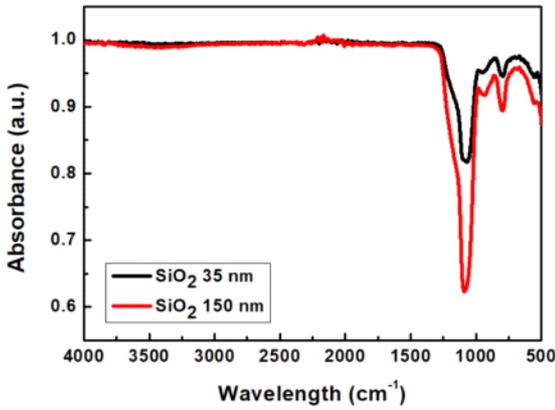
SiO<sub>2</sub> 나노입자 10 mg을 에탄올 20 mL에 넣어 0.2 mg/mL의 농도로 분산시키고, TiO<sub>2</sub> 15 mg과 에탄올 15 mL을 용해시켜 0.1 mg/mL의 농도의 SiO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 분산된 코팅 용액을 제작하였다. 슬라이드 글래스를 기판으로 사용했으며, 슬라이드 글래스는 아세톤, 에탄올, 탈이온수를 사용하여 초음파 세척 하였다. 세척된 기판을 SiO<sub>2</sub> 코팅 용액에 넣어 2분간 dip coating 한 뒤 90 °C 상압오븐에서 건조시키고, TiO<sub>2</sub>를 dip coating 하여 각각 SiO<sub>2</sub>(35 nm)/TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>(120 nm)/TiO<sub>2</sub> 나노복합 코팅을 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

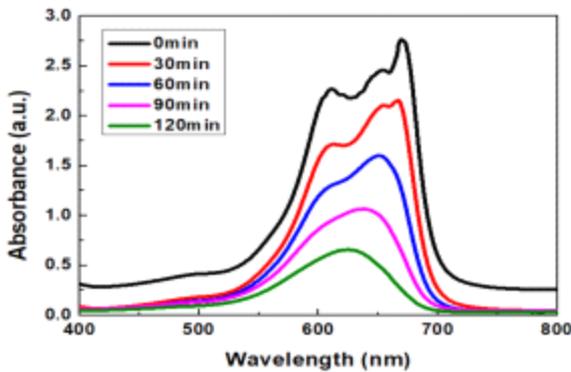
Stöber 법으로 합성된 SiO<sub>2</sub>의 크기와 표면 형상을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고, 그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. 균일한 크기의 SiO<sub>2</sub> 나노입자가 합성되었으며, 평균 직경은 각각 35 nm와 120 nm임을 확인했다.



[그림 1] Stöber 법으로 합성된 SiO<sub>2</sub> 나노입자 FE-SEM 이미지 (a) 직경 35 nm SiO<sub>2</sub>(20,000x) (b) 직경 120 nm SiO<sub>2</sub>(50,000x)



[그림 2] Stöber 법으로 합성된 SiO<sub>2</sub> 나노입자 FT-IR 그래프



[그림 3] 자외선 조사시 TiO<sub>2</sub> 나노입자 광분해 특성평가 그래프

또한, SiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성여부를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 진행하였고, 그 결과를 [그림 2]에 나타냈다. 분석 결과, SiO<sub>2</sub> 분자가 갖는 분자간 진동 및 들뜸에 상응하는 에너지에 대하여 적외선을 흡수한 것으로 보아 SiO<sub>2</sub>가 잘 합성된 것을 확인했다.

TiO<sub>2</sub>의 오염물질 광분해 특성을 확인하기 위하여 MB 용액에 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 분산시키고, 2,2절에 기술한 것처럼 광분해 특성평가를 진행하였고, 그 결과를 [그림 3]에 나타내었다. 광분해 특성평가 결과, 자외선(UV 365 nm) 영역의 광원을 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 분산된 MB 용액에 120분간 조사했을 때 오염물질인 MB가 약 70% 분해됨을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 SiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 chemical route로 합성하였고, 슬라이드 글래스 기판에 코팅하여, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 나노복합 코팅의 반사방지 및 오염물질 광분해 특성을 평가하였다. Stöber 법으로 합성된 SiO<sub>2</sub> 나노입자는 평균 35 nm 및 120 nm 크기의 직경을 갖고 있으며 균일하게 SiO<sub>2</sub>가 잘 합성되었음을 확인하였다. 또한 합성된 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 MB 용액의 광분해 특성을 평가한 결과, 자외선 조사시 오염물질을 효과적으로 광분해하는 것을 확인하였다.

본 연구 결과, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 나노복합 코팅은 오염물질을 광분해하면서, 빛의 반사율을 낮추는 기능이 구현됨을 보여주었다. 따라서 이러한 나노복합 코팅은 빛 공해를 방지하면서 오염물질을 제거하는 고층건물 창문에 적용하거나, 오염물질을 제거하면서 빛의 투과율을 증가시켜 태양전지의 광전변환 효율을 향상시키는 태양전지의 커버글래스 등 다양한 산업에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement : 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2022R1F1A1074745).

#### 참고문헌

- [1] M. Mazur et al., “Functional photocatalytically active and scratch resistant antireflective coating based on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Applied Surface Science*, Vol. 380, pp. 165-171, May, 2016.
- [2] Young Shuai Wei et al., “Double-layer anti-reflection coating of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PEG300 with high transmittance and superhydrophilicity”, *Journal of Materials Research Express*, Vol. 7, pp. 096402, September, 2020.
- [3] Jindi Wang et al., “Design and sol-gel preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> multilayer antireflective coatings”, *Journal of Applied Surface Science*, Vol. 422, pp. 970-974, June, 2017.
- [4] Ömer Kesmez et al., “Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> double-layer nanometric films”, *Journal of Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, Issue. 10, pp.1833-1839, October, 2009.
- [5] Snag-Hun Jeong et al., “Characterization of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating”, *Journal of Vacuum*, Vol. 76, Issue. 4, pp. 507-515, November, 2004.
- [6] Daeyeon Lee et al., “All-Nanoparticle Thin-Film Coatings”, *Journal of Nano Letters*, Vol. 6, Issue. 10, pp. 2305-2312, September, 2006.
- [7] Wanjiang Jin et al., “Simple synthesis of weather-resistant and self-cleaning anti-reflection coating for enhancing photovoltaic conversion efficiency”, *Journal of Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 184, pp. 108847, December, 2024.