

## Evaluation of Self-cleaning Property by Measuring Brightness of TiO<sub>2</sub> Coating Ceramic Tile under Outdoor Exposure Test

Dae-Yong Shin and Kyung-Nam Kim\*<sup>†</sup>

Hub University for Industrial Collaboration, Kangwon National University, Kangwon 200-701, Korea

\*Department Advanced Materials Science & Engineering, Samcheok Campus, Kangwon National University, Kangwon 245-711, Korea

(Received May 2, 2008; Accepted May 29, 2008)

### 옥외폭로시험 TiO<sub>2</sub> 코팅 세라믹 타일의 명도측정에 의한 방오특성 평가

신대용 · 김경남\*<sup>†</sup>

강원대학교 산학협력중심대학

\*강원대학교 삼척캠퍼스 신소재공학과

(2008년 5월 2일 접수; 2008년 5월 29일 승인)

#### ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> coating ceramic tile for self-cleaning purpose was prepared by the precipitant dropping method using TiCl<sub>4</sub> as a precursor. TiO<sub>2</sub> film was formed on the ceramic tile by spray-coating technique and heat-treated at 500°C for 1 h. The size and crystalline structure of TiO<sub>2</sub> particles were 15.3 nm and anatase phase. The outdoor exposure tests were conducted and the effects of outdoor exposure test conditions, such as exhaust concentration of contamination materials (test places), the UV light intensity (irradiation direction) and coating amounts of TiO<sub>2</sub> on the self-cleaning properties were investigated by the brightness measurements. As a results, self-cleaning property of TiO<sub>2</sub> coating tile was affected by the coating amount of TiO<sub>2</sub>, however, not affected by the UV light intensity included in sun's ray (irradiation direction). TiO<sub>2</sub> coating ceramic tile can be utilized for exterior finishing materials because of self-cleaning property of TiO<sub>2</sub> coating tile.

**Key words :** TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, Ceramic tile, Exterior finishing materials, Self-cleaning property, Outdoor exposure test

#### 1. 서 론

유리, 타일 및 알루미늄 크레딩과 같은 건물 내·외장마감재료의 청결을 유지하기 위해 문지르기(scrubbing), 닦아내기(wiping)나 고압살수(high-pressure water jet) 등의 방법이 주로 이용되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 이들 방법은 다량의 노동력과 에너지 소비 등이 문제되어, 최근에는 내·외장 마감재료의 표면에 반도체 재료인 TiO<sub>2</sub>를 코팅하여 TiO<sub>2</sub>의 친수성과 강한 산화·환원력을 이용한 오염물질 제거에 관한 연구가 진행되고 있다.<sup>2-5)</sup> 건설재료인 창유리, 타일 및 강재와 같은 건물 내·외장마감재료에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 활용하면 청소 등의 유지관리비 감소와 청결한 외관의 유지가 가능하여 건물의 자산가치를 향상시킬 수 있다.<sup>6)</sup> 또 실내공기 중의 포름알데히드와 같은 휘발성유기화합물(VOCs)의 제거를 위한 내장재료나 항균성 타일, 도로의 방음벽, 가드레일 및 건물외부에 적용하여 자동차의 배기가스로부터 발생하는 NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>x</sub> 등을 제거하여 대

기오염 방지도 가능하다.<sup>7-8)</sup>

TiO<sub>2</sub> 코팅 외장마감재료의 방오특성에 관한 연구는 주로 실내에서 자외선 조사 후 TiO<sub>2</sub> 코팅재료와 물의 접촉 각 측정에 의한 방오특성에 관한 것으로서 실제 사용환경에서의 방오특성에 관한 연구는 미진한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 침전제적하법을 이용하여 합성한 anatase형 TiO<sub>2</sub> 졸을 세라믹 타일에 코팅한 후, 장기 옥외폭로시험에 따른 TiO<sub>2</sub> 코팅 세라믹 타일의 명도변화와 방오특성을 평가하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. TiO<sub>2</sub> 졸 제조

TiO<sub>2</sub> 졸의 합성은 전보<sup>9)</sup>와 같이 0.03 mol/l의 TiCl<sub>4</sub>를 20 ml의 HCl에 용해하고 100 ml의 H<sub>2</sub>O를 첨가하여 3구플라스크에 투입한 후, 1.0 mol/l의 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 수용액을 1.0 ml/min의 속도로 주입하여 반응용액의 pH가 6에 도달하였을 때 반응을 종료하여 TiO<sub>2</sub> 졸용액을 합성하였다. 물과 에탄올을 이용하여 세정한 세라믹 타일(240×300×30 mm)을 80°C에서 24시간 건조 후, 세라믹 타일의 표면에

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyung-Nam Kim

E-mail : knkim@kangwon.ac.kr

Tel : +82-33-570-6565 Fax : +82-33-570-6565

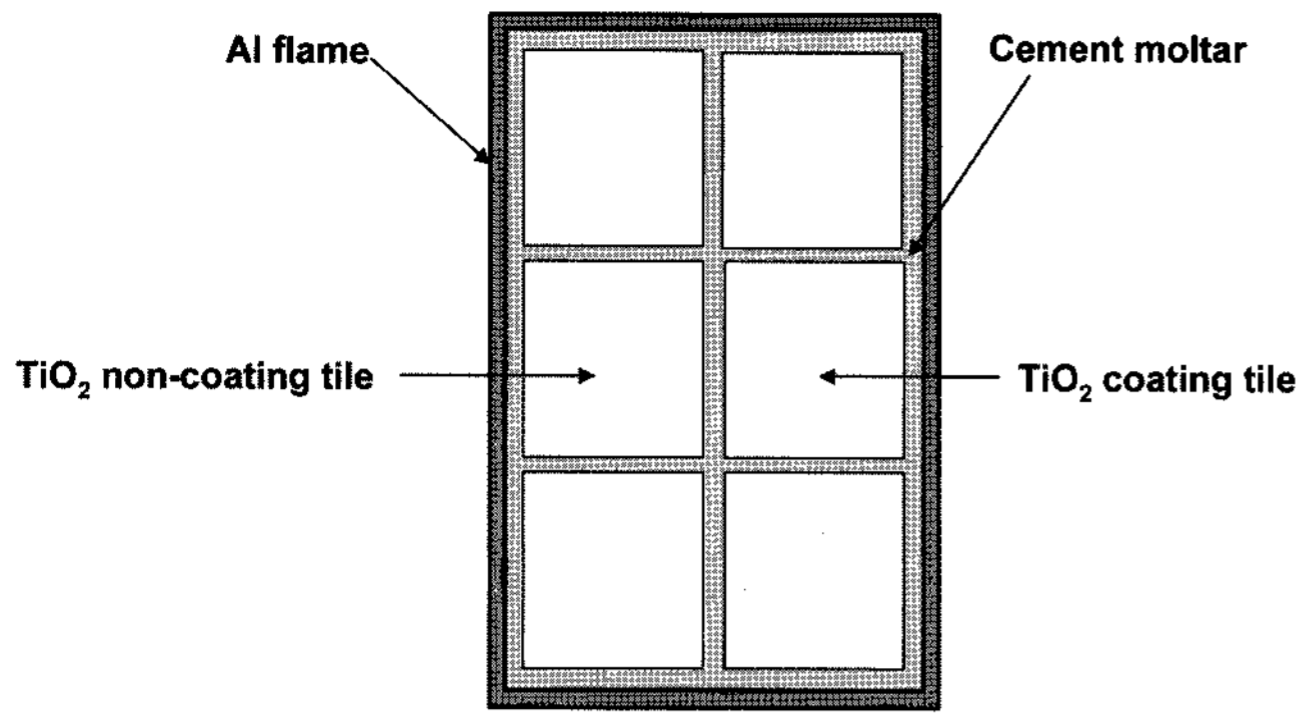


Fig. 1. Tile specimen for outdoor exposure test.

스프레이 노즐을 이용하여 20 psi의 분사압으로 TiO<sub>2</sub> 졸 용액을 코팅하였다. TiO<sub>2</sub> 졸이 코팅된 타일을 상온에서 2시간 건조 후, 동일한 방법으로 0.5~3.0 mg/cm<sup>2</sup>의 TiO<sub>2</sub> 졸을 3회 코팅하였다. TiO<sub>2</sub> 졸의 코팅이 완료된 타일을 80°C에서 48시간 건조 후, 5°C/min의 승온속도로 500°C에서 1시간 열처리하여 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일을 제조하였다.

2.2. 옥외폭로용 타일시험체 제작

방오특성 측정을 위한 옥외폭로용 타일시험체는 알루미늄 형틀(550×800 mm)에 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일과 무코팅 타일을 Fig. 1과 같이 3매씩 2열로 배열하고 시멘트 몰탈로 타일을 고정하여 타일시험체를 제작하였다.

2.3. 타일시험체의 방오특성 평가

타일시험체의 방오특성 평가는 옥외폭로환경을 고려하여 자동차 통행량이 적은 대학 구내(PA라 명명함), 도심지(PB) 및 자동차 통행량이 많은 톨게이트(PC) 3곳에서 행하였다. 옥외폭로시험체는 Fig. 2와 같이 처마를 설치하여 타일시험체로의 빗물의 흐름을 방지한 것과 지붕을 곡면가공하여 빗물이 직접 타일시험체에 흐르도록 설계하였다. 타일의 오염에 따른 방오특성 평가는 색차계(Minolta Co. CR-300, φ 8 mm, Japan)를 이용하여 옥외폭로시험 전·후 타일의 명도(L\*)를 측정하여 명도차이(ΔL\*)를 비교 평가하였으며, 명도측정은 타일 1매에 대해 5곳을 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO<sub>2</sub> 졸 및 TiO<sub>2</sub> 코팅막 특성

침전제적하법을 이용하여 합성한 TiO<sub>2</sub> 졸은 pH=5~6의 약산성으로 1개월 이상 경과하여도 침전이 발생하지 않는 안정한 상태를 유지하였다.<sup>9)</sup> TiO<sub>2</sub> 졸의 스프레이 코팅시 TiO<sub>2</sub> 졸의 유동성에 의한 흐름자국이나 상분리 현상은 관찰되지 않았다. Scherrer식을 이용하여 XRD로부터 계산한 졸용액 중의 TiO<sub>2</sub> 입자크기는 약 10 nm이었으

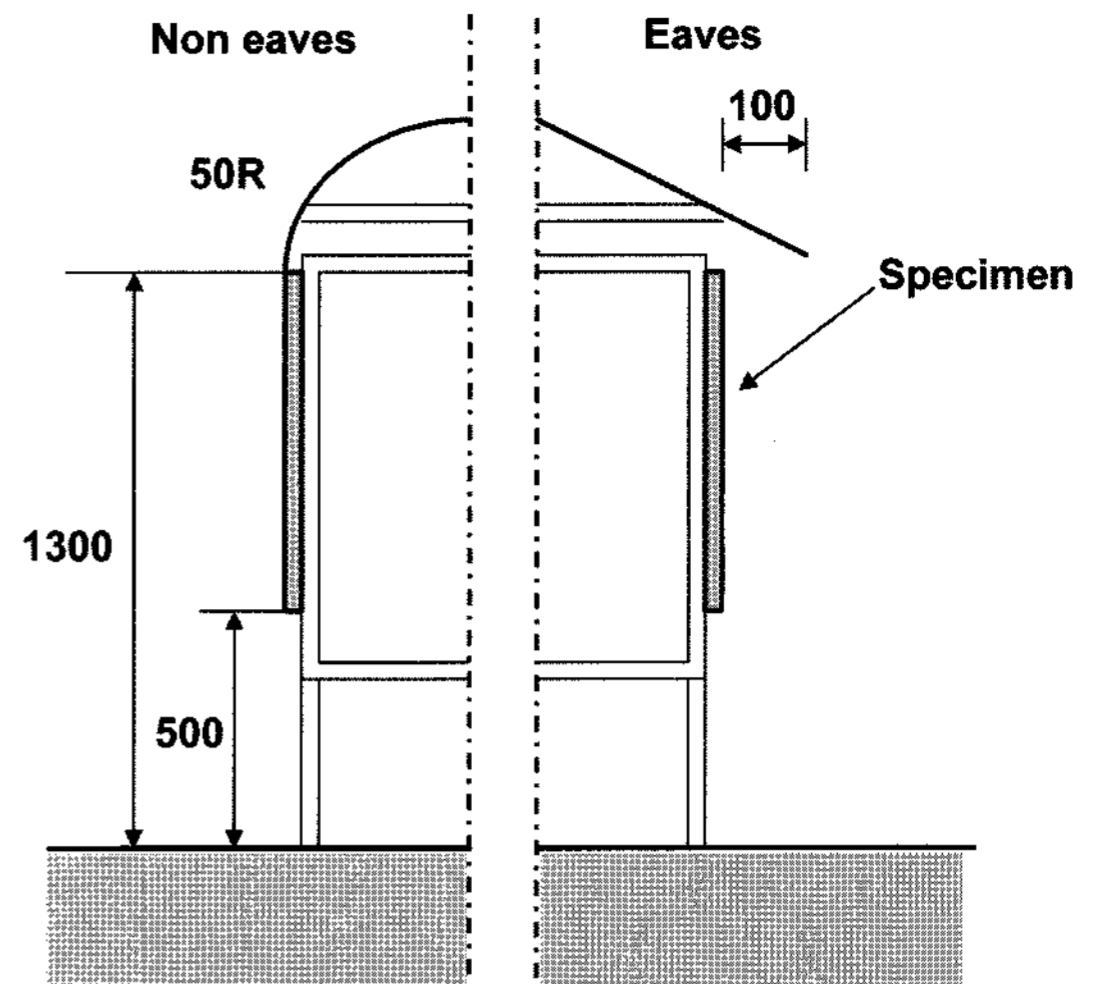


Fig. 2. Outdoor exposure test specimen for self-cleaning property.

나, 열처리온도가 높아짐에 따라 TiO<sub>2</sub> 입자크기는 증가하여 500°C에서 15.3 nm의 anatase상 TiO<sub>2</sub> 입자가 형성되었다.<sup>10)</sup> 500°C로 열처리한 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일은 TiO<sub>2</sub> 입자와 타일 표면간의 강한 Ti-O-Si의 결합에 의해 코팅막의 강도는 연필경도 7H 이상을 나타내어 외장마감재료로서 사용이 가능하였다.

3.2. 옥외폭로환경에 따른 타일시험체의 오염

광촉매반응의 활성효율은 양자효율로 나타낼 수 있다. 양자효율은 반응에 관여하는 광생성 전자수에 대한 입사전자수로서 광촉매 활성화에 영향을 미치는 변수로는 광촉매량, 파장, 오염물질의 농도, 온도 및 광조사량 등이 있다.<sup>11)</sup> 광촉매반응은 오염물질의 농도(옥외폭로 장소), 광촉매량 및 광조사량(옥외폭로 시험체에 대한 광조사 방향)에 의해 주로 영향을 받으므로 이들 변수가 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 방오특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

3.2.1. 폭로장소

대학 구내(PA), 도심지(PB) 및 톨게이트(PC) 3곳의 옥외폭로 시험장소에 따른 타일의 오염 정도를 비교하기 위해 처마가 설치된 타일시험체 중 TiO<sub>2</sub> 무코팅 타일의 명도변화를 Fig. 3에 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 무코팅 타일의 폭로시험 전·후 명도차이는 폭로 360일 후에 톨게이트에서 -32, 도심지에서 -14 및 대학 구내에서는 -6으로서 자동차 통행량이 많은 톨게이트와 도심지에 설치된 타일시험체의 오염이 심하였다.

3.2.2. TiO<sub>2</sub> 코팅량

TiO<sub>2</sub> 코팅량에 따른 오염 정도를 조사하기 위해 도심지(PB)의 처마설치 타일시험체 중 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 명도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 폭로시험 전·후 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 명도차이는 코팅량 0.5 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>에서 -3.2, 1.0 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>에서 -2.7, 1.5 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>에서 -1.9 및

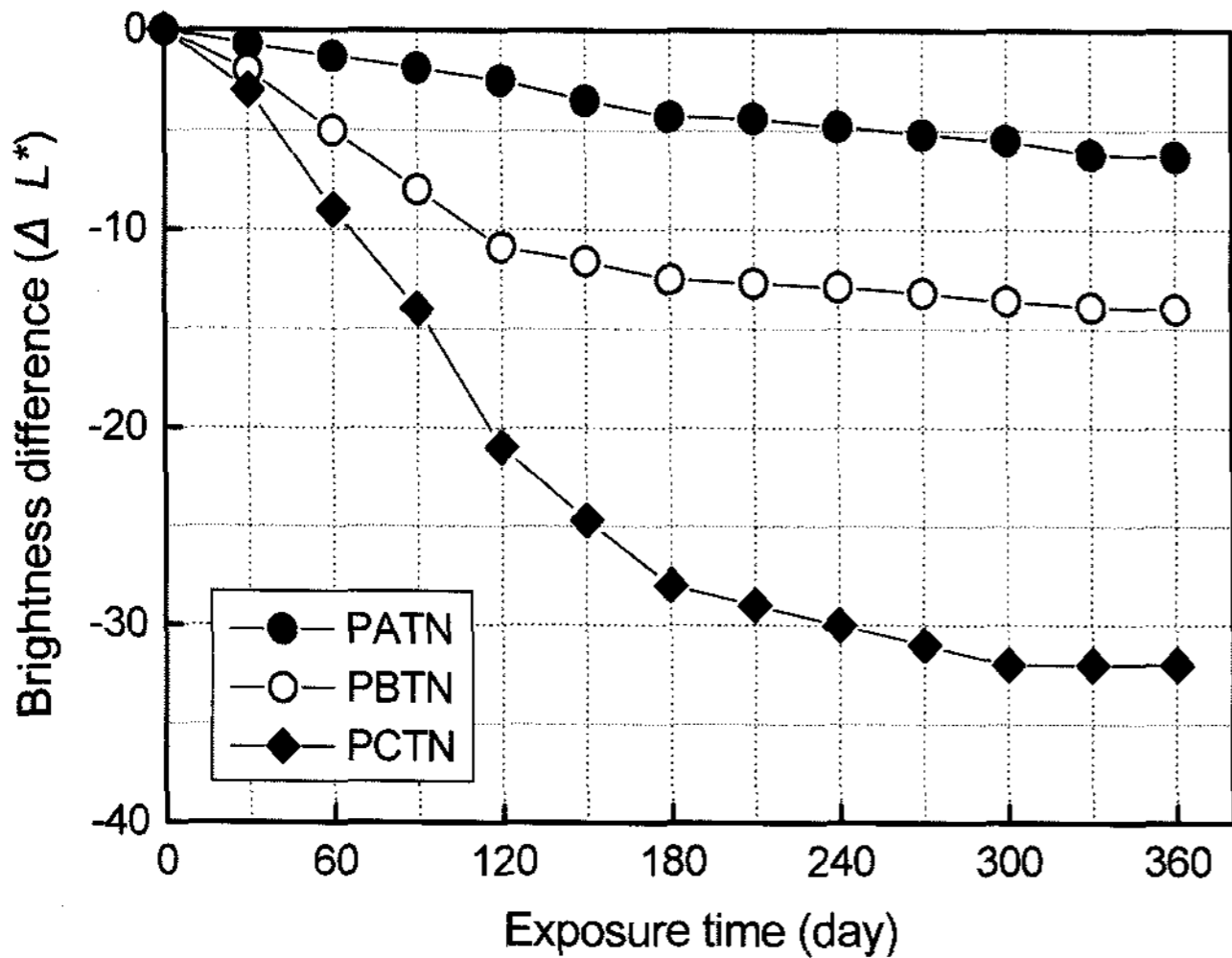


Fig. 3. Brightness differences of TiO<sub>2</sub> non-coating tile specimens with outdoor exposure test places and exposure time (Eaves, irradiation direction of south).

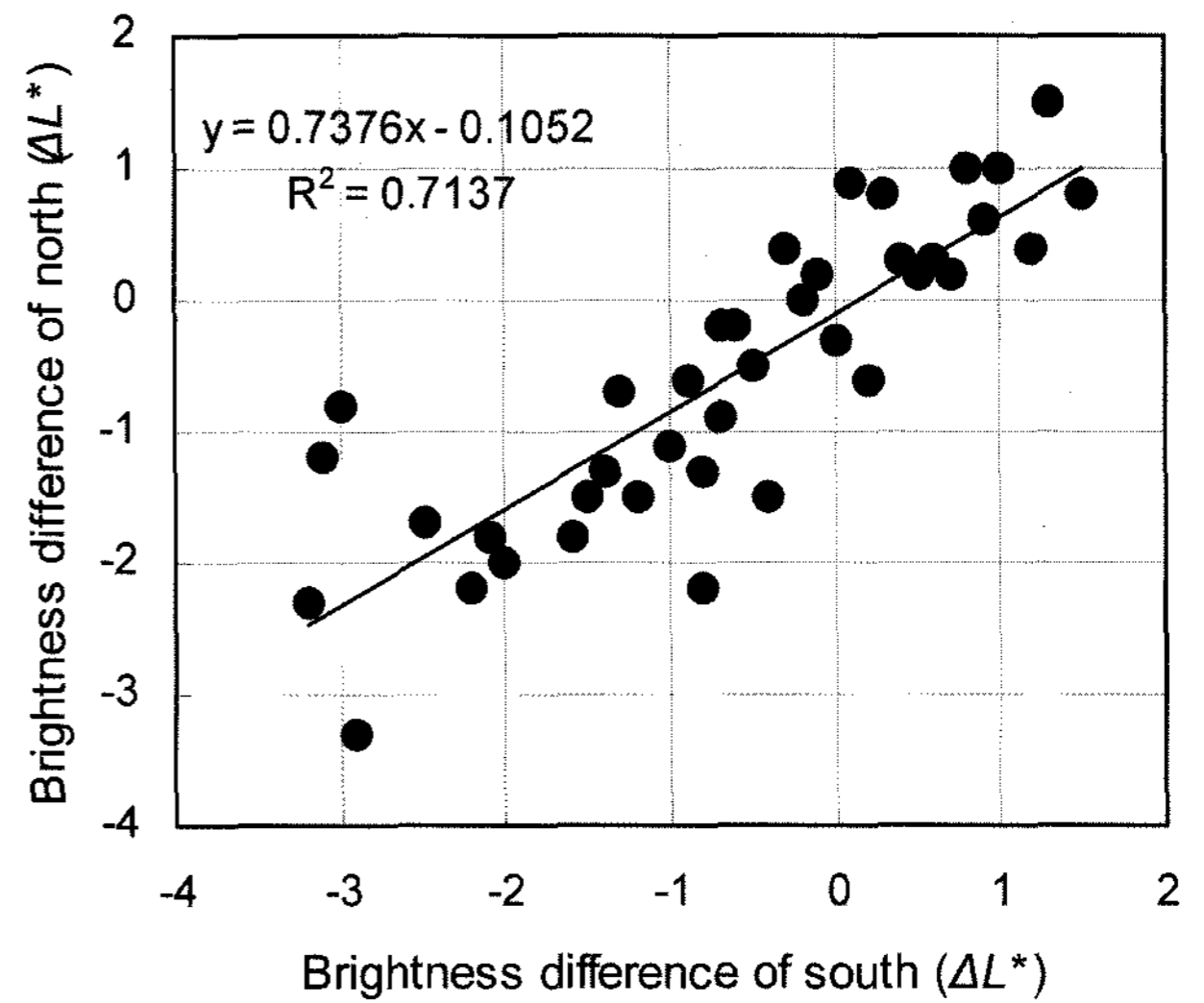


Fig. 5. Relationship between of brightness differences of TiO<sub>2</sub> coating tile specimens and irradiation directions at PC. (Eaves)

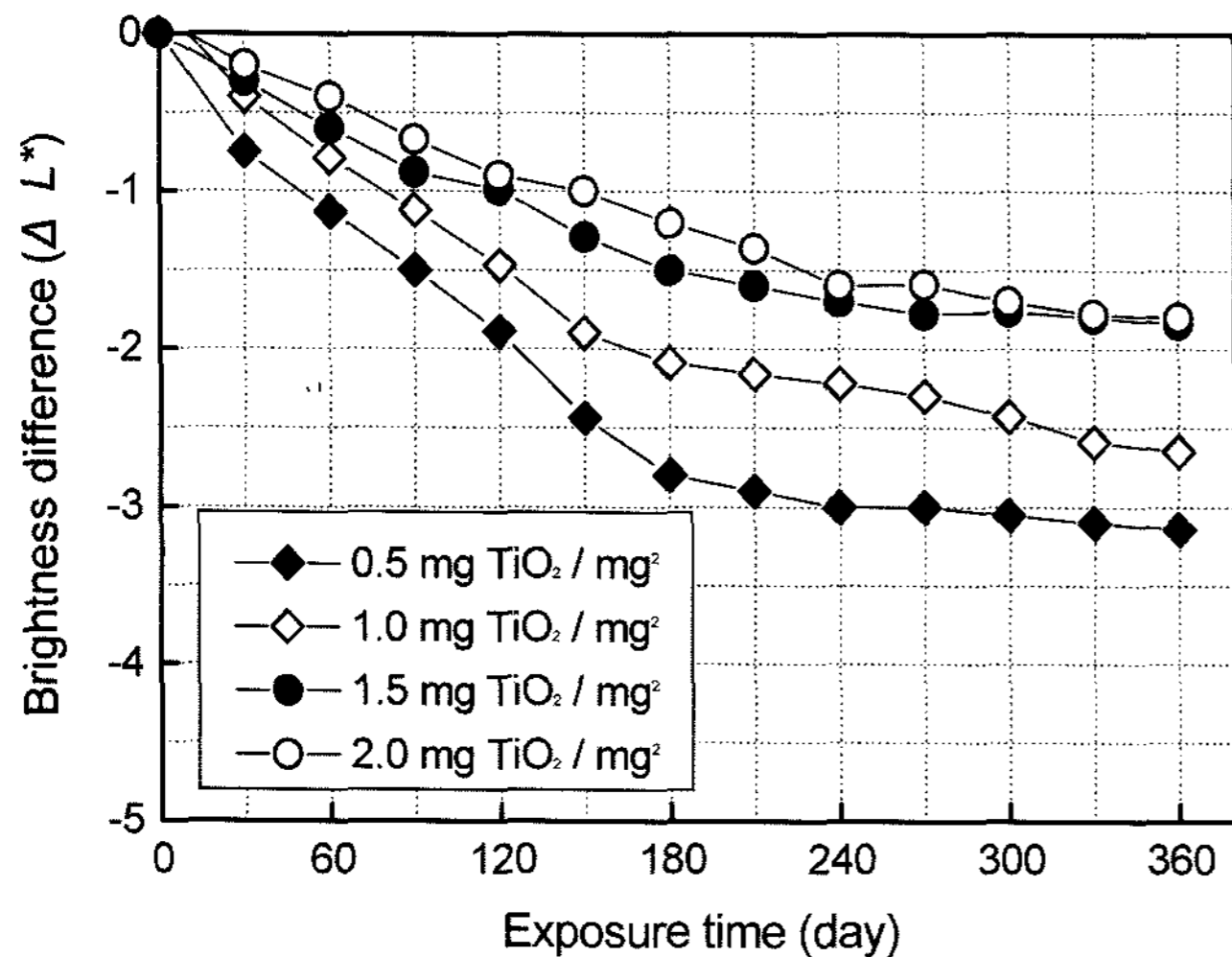


Fig. 4. Brightness differences of TiO<sub>2</sub> coating tile specimens with coating amounts of TiO<sub>2</sub> and exposure test time. (Eaves, irradiation direction of south).

2.0 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>은 -1.8로서 TiO<sub>2</sub> 코팅량의 증가에 따라 명도변화는 감소하였으나, 코팅량 1.5 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> 이상에서는 큰 명도변화가 관찰되지 않았다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 코팅량이 증가하면 보다 많은 광에너지를 흡수하여 광촉매의 활성이 증가하나, 1.5 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> 이상에서는 TiO<sub>2</sub> 코팅막 표면에 광촉매반응에 필요한 활성점이 충분히 존재하고, 그 이상에서는 오히려 빛의 투과를 방해하여 광촉매반응을 감소시키기 때문이라 생각된다. TiO<sub>2</sub> 입자가 빛에 노출된다는 가정 하에서 광촉매의 적정 코팅량은 고정층에서 1.3 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>, 유동층에서는 2.5 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> 인 결과와 일치하였다.<sup>12)</sup>

### 3.2.3. 광조사 방향

TiO<sub>2</sub>의 활성화를 위해서는 380 nm 이하의 자외선이 필

요하며, 태양광에는 적외선이 약 50%, 가시광선이 약 45% 및 자외선이 약 5% 포함되어 있다. 지표상의 태양광의 강도는 태양에 대한 지표각도, 즉 폭로시험장소의 위도, 계절 및 시각에 따라 영향을 받으므로 태양광의 조사방향에 따른 오염정도의 측정이 필요하다.<sup>6)</sup> Fig. 5에 틀게이트 (PC)의 처마설치 타일시험체 중 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 태양광 조사방향(남·북)에 따른 명도변화의 상관관계를 나타내었다. 폭로 360일 후, 남·북 방향과 관계없이 비슷한 명도변화를 나타내었다. 자외선의 조사량이 증가할수록 광촉매효율은 증가하나, 태양광에 함유된 자외선의 강도는 1~10 mW/cm<sup>2</sup> 정도로 약하여<sup>1)</sup> 남·북 방향의 광조사량에 따른 광촉매효율은 큰 차이를 나타내지 않았다.

### 3.3. 타일시험체의 방오 특성

폭로장소에 따른 타일시험체의 명도변화를 Figs. 6, 7 및 8에 나타내었다. 각 폭로장소의 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일과 무코팅 타일시험체의 명도변화는 폭로기간의 증가에 따라 오염이 심하여 큰 명도차이를 나타내었다. 교통량이 적은 대학 내 (PA)에서 -4.7과 -12.8, 도심지 (PB)에서 -12.2와 -18, 교통량이 많은 틀게이트 (PC)에서 -28.5과 -35.3으로서, 도심지 및 틀게이트에 설치된 시험체의 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일과 무코팅 타일의 오염에 의한 명도변화는 육안으로도 관찰이 가능하였다.

Figs. 6~8의 결과와 같이 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 방오특성이 무코팅 타일에 비해 향상된 것은 광촉매 특성 중 하나인 친수성에 의해 설명할 수 있다. 자외선 조사에 의해 TiO<sub>2</sub> 코팅막이 친수성을 유지하게 되면 소수성 물질이 표면에 부착되기 어렵고, 부착되어도 빗물 등에 의해 세정되어 장기간에 걸쳐 청결한 표면을 유지하기 때문이다. 광조사

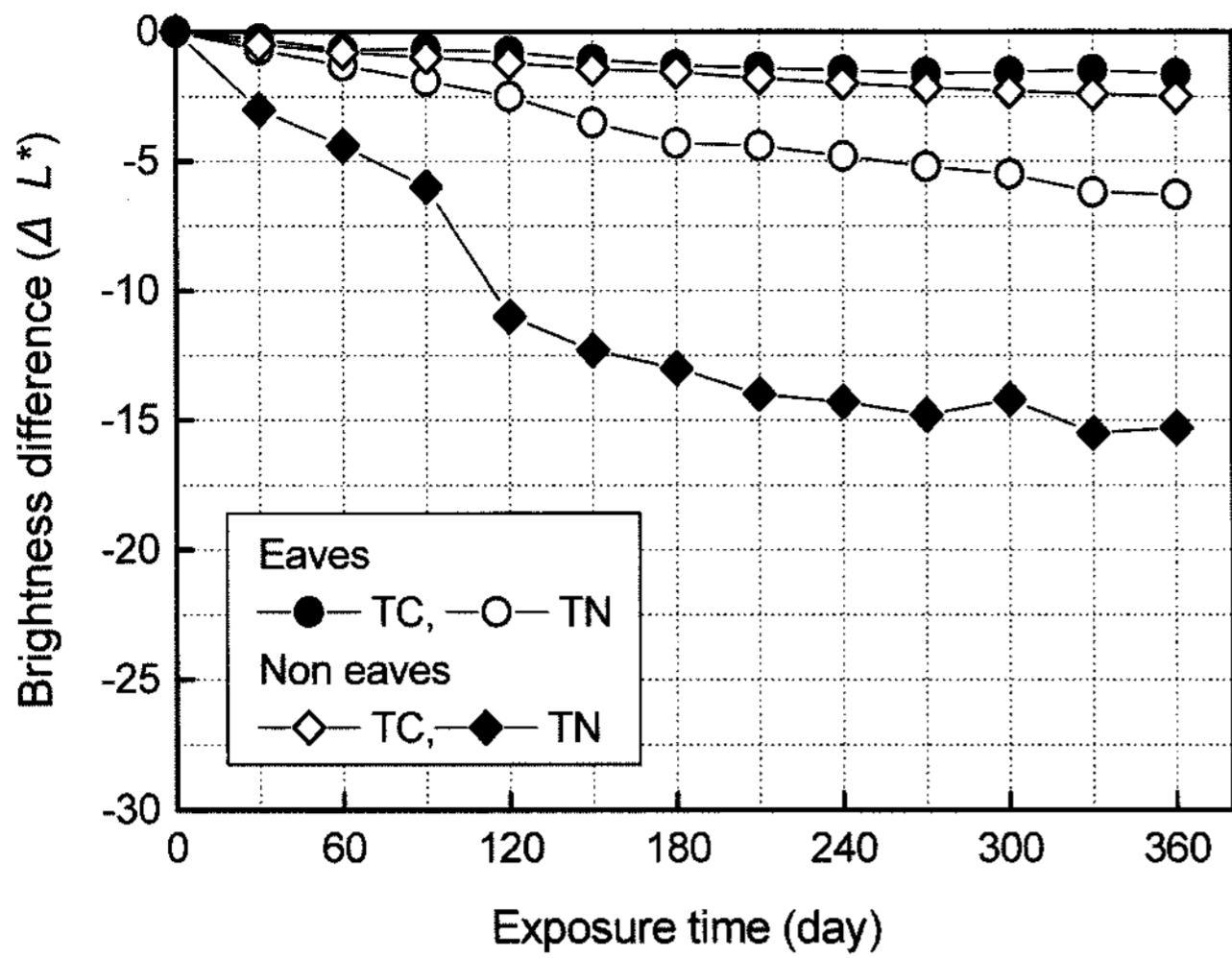


Fig. 6. Brightness differences of specimens with exposure time at PA. (Irradiation direction of south)

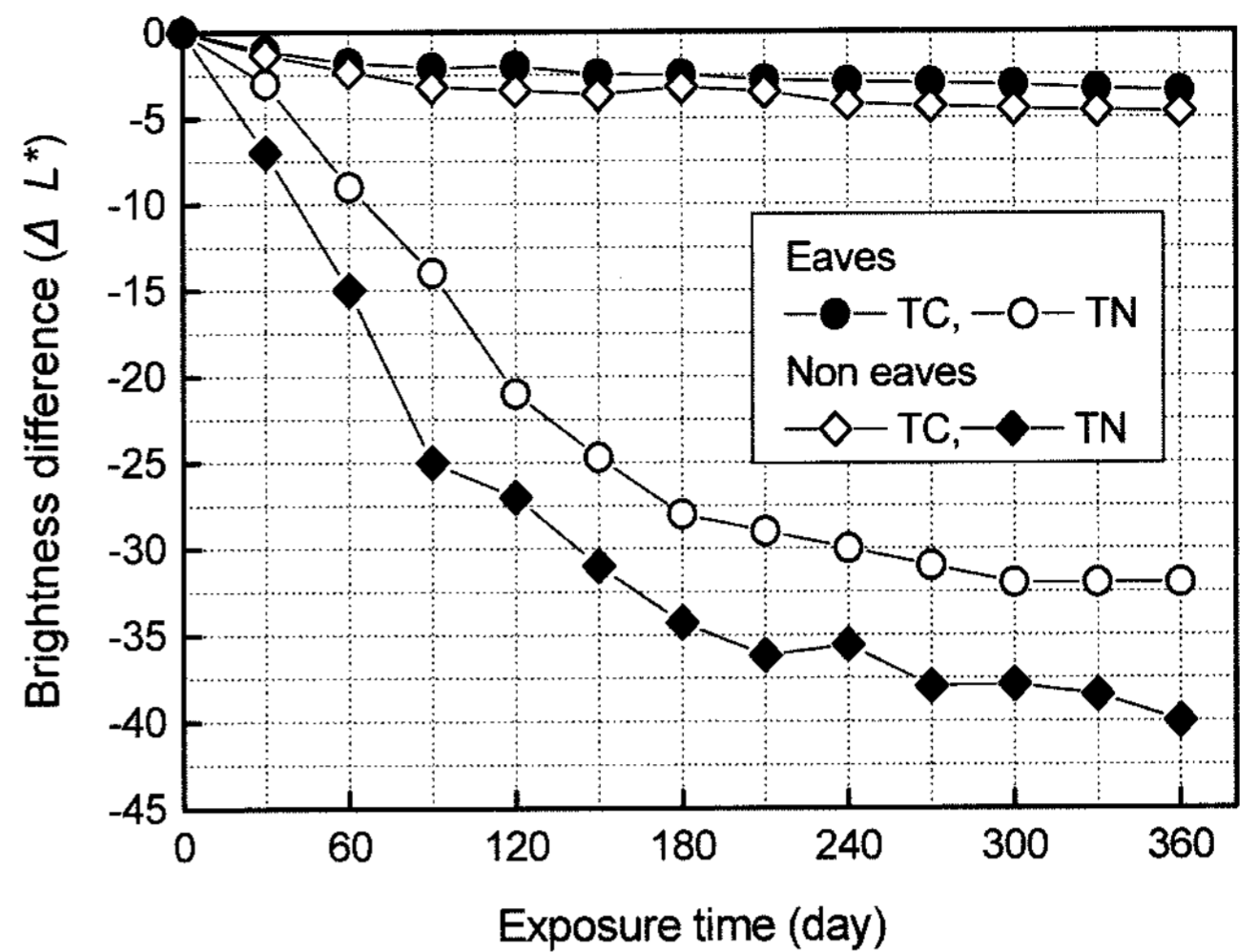


Fig. 8. Brightness differences of specimens with exposure time at PC. (Irradiation direction of south)

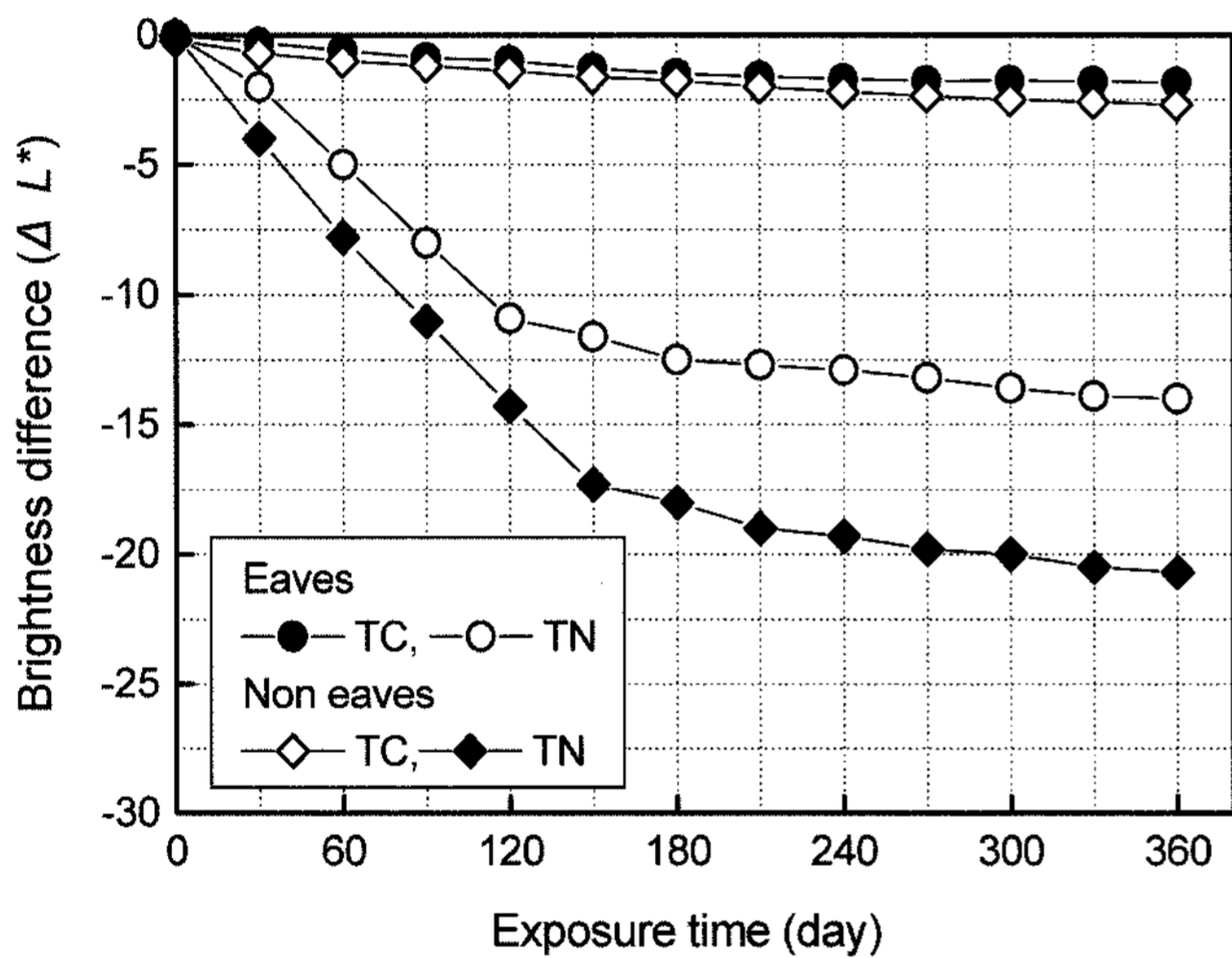


Fig. 7. Brightness differences of specimens with exposure time at PB. (Irradiation direction of south)

막은 친수성을 나타내게 된다.<sup>13)</sup> 또한 Ti과 산소이온의 원자배위수는 TiO<sub>2</sub> 입자 내부에서 Ti은 6, 산소는 3이지만, 표면에서는 Ti은 5, 산소는 2로 된다. 산소공공은 배위수가 2인 산소자리에서 쉽게 발생하여 Ti<sup>4+</sup>에서 Ti<sup>3+</sup>로 전이하고 Ti<sup>3+</sup>자리에 OH가 흡착하여 물분자의 흡착이 용이하게 된다. 소수성은 OH<sup>-</sup>의 전하이동에 의해 Ti<sup>3+</sup>가 Ti<sup>4+</sup>로 산화되어 [Ti<sup>3+</sup>-OH] 형태의 흡착을 감소시켜 TiO<sub>2</sub> 표면이 소수성으로 변화시키기 때문이다.<sup>8,14)</sup>

도심지 (PB) 옥외폭로시험체의 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일과 무코팅 타일의 외관을 Fig. 9에 나타내었다. 처마의 설치와 관계없이 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 표면에는 빗물의 흐름자국이 관찰되지 않았으나, TiO<sub>2</sub> 무코팅 타일에서는 빗물의 흐름자국이 관찰되어 TiO<sub>2</sub> 코팅에 의해 외장마감재료인 타일의 방오특성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

외장마감재료의 방오특성을 평가하기 위해 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 옥외폭로시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

에 의한 TiO<sub>2</sub>의 친수성 발현은 코팅막 표면에 흡착된 소수성 분자들이 광조사에 의해 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O로 분해되고, 표면에 노출된 화학흡착수에 물리흡착수가 결합되어 코팅

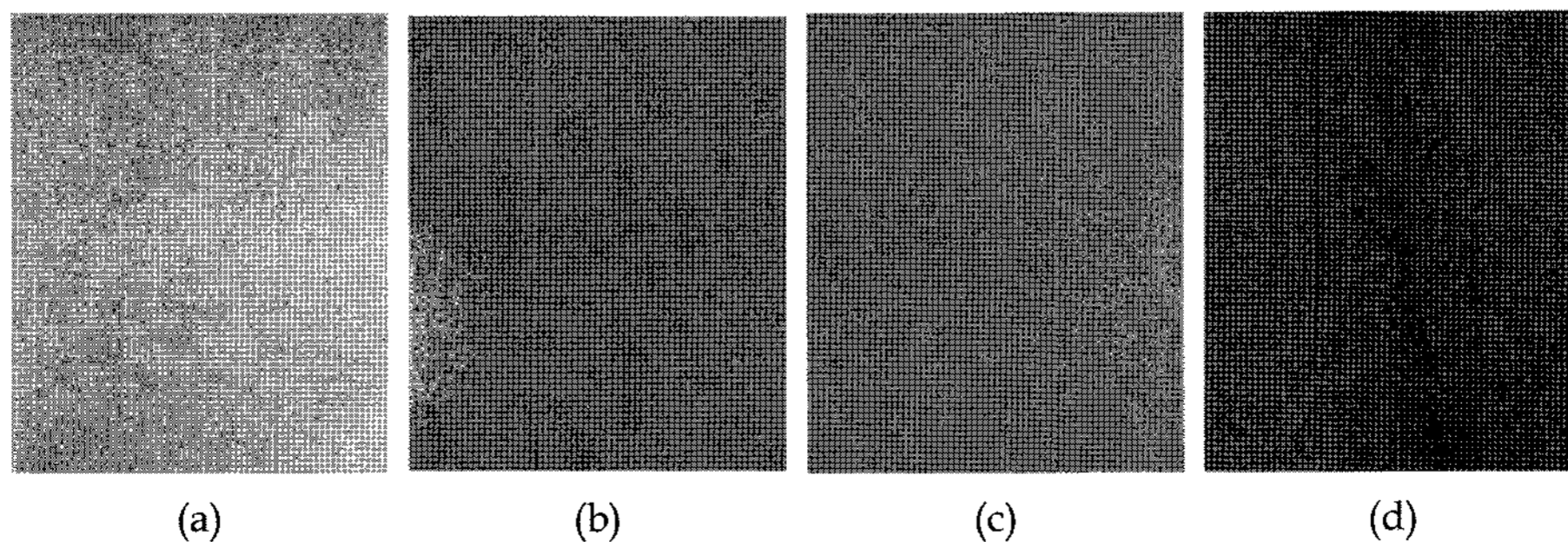


Fig. 9. Photographs of tile specimens after 360 days of outdoor exposure test at PB (Irradiation direction of south). (a) TiO<sub>2</sub> coating and (b) TiO<sub>2</sub> non-coating tile (Eaves), (c) TiO<sub>2</sub> coating and (d) TiO<sub>2</sub> non-coating tile (Non eaves).

1. TiO<sub>2</sub> 졸의 pH는 5~6의 약산성으로 1개월 이상 경과 하여도 침전이 발생하지 않는 안정한 상태를 유지하였다. TiO<sub>2</sub> 졸코팅시 TiO<sub>2</sub> 졸의 유동성에 의한 흐름자국이나 상 분리 현상이 발생하지 않았으며, 500°C에서 1시간 열처리에 의해 연필경도 7H 이상의 TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 제조가 가능하였다.

2. 자동차 통행량이 많은 톨게이트 (PC)와 도심지 (PB)의 옥외폭로시험체 타일의 오염이 심하였으며, TiO<sub>2</sub> 코팅 타일의 방오특성은 광촉매 코팅량 및 태양광에 함유된 자외선 조사량에 영향을 받으나, TiO<sub>2</sub> 코팅량 1.5 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> 이상, 태양광의 조사방향과 관계없이 동등한 방오특성이 확인되었다.

3. 타일시험체의 TiO<sub>2</sub> 코팅 유무와 관계없이 폭로기간의 증가에 따라 타일의 오염이 심하여 큰 명도차이를 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 코팅 타일과 무코팅 타일의 명도차이는 대학 내 (PA)에서 -4.7과 -12.8, 도심지 (PB)에서 -12.2와 -18, 교통량이 많은 톨게이트 (PC)에서 -28.5과 -35.3으로서 TiO<sub>2</sub> 광촉매 코팅에 의해 방오특성이 향상되어 외장마감재료로서 적용이 가능하였다.

### REFERENCES

1. R. Cai, G. M. Van, P. K. Aw, and K. Itoh, "Solar-driven Self-cleaning Coating for Painted Surface," *C. R. Chimie*, **9** 829-35 (2006).
2. K. Hashimoto and A. Fujishima, "Application of Photocatalytic Reactions to Environmental Purification," *Catalyst*, **36** [7] 524-30 (1994).
3. H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Application of Photocatalytic Reactions Caused by TiO<sub>2</sub> Film to Improved the Maintenance Factor of Lighting Systems," *J. Illum. Eng. Soc.*, Winter, 42-5 (1998).
4. N. Sakki, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO<sub>2</sub> Surface," *Langmuir*, **14** 5918-20 (1998).
5. K. Guan, "Relationship between Photocatalytic Activity, Hydrophilicity and Self-cleaning Effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Film," *Surface & Coating Tec.*, **191** 155-60 (2005).
6. T. Inukai, K. Motohashi, T. Konishi, and M. Imai, "Performance Evaluation of Self-cleaning Effects for Photocatalyst Applied Exterior Finishing Materials Under Outdoor Exposure Condition(in Jpn.)," *J. Struct. Contrast. Eng.*, AIJ, **564** 9-14 (2003).
7. N. Kawai, "The Mechanism of Photocatalytic Reaction over Pt/TiO<sub>2</sub>," *Chem. Phys. Lett.*, **110** 58-61 (1984).
8. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, "Photogeneration of High Amphiphilic TiO<sub>2</sub> Surface," *Adv. Mater.*, **10** [2] 135-38 (1997).
9. D. Y. Shin, H. J. Lee, K. Y. Yeon, and S. M. Han, "Photo-Oxidation Decomposition of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for the Construction Materials," *Materials Science Forum*, **510-511** 98-101 (2006).
10. D. Y. Shin and K. N. Kim, "Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde through TiO<sub>2</sub>-Coated Fly Ash Composites(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [1] 43-7 (2008).
11. Y. Ohko, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-intensity UV illumination of TiO<sub>2</sub> Thin Films," *J. Phys. Chem.*, **101** 8057-61 (1995).
12. S. K. Kim, "Preparation and Technological Trends of Photocatalytic Coating(in Korean)," *Prospective of Ind. Chem.*, **5** [2] 44-53 (2002).
13. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr., "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results," *Chem. Rev.*, **95** 753-58 (1995).
14. T. Watanabe, "Super-Hydrophilic Application of Photocatalyst," *Ceramics*, **31** 837-42 (1996).