



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0067353
(43) 공개일자 2022년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/36 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0153957

(22) 출원일자 2020년11월17일

심사청구일자 2020년11월17일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

전남대학교산학협력단

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

(72) 발명자

김건중

서울특별시 동작구 성대로 25가길 12 (상도동)

김중호

광주광역시 북구 설죽로 595 (롯데아파트) 102동 1601호

(74) 대리인

안병규

전체 청구항 수 : 총 16 항

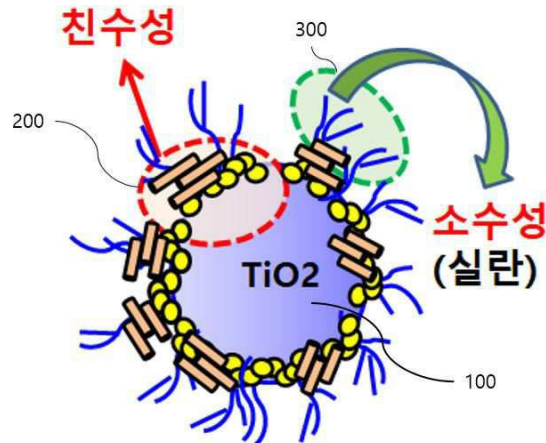
(54) 발명의 명칭 친수성과 소수성을 갖는 하이브리드 광촉매 도료 제조 방법

(57) 요약

본원은 광촉매에 대한 것으로서, 구체적으로 광촉매 입자, 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성된 친수성부, 및 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성된 소수성부를 포함하되, 상기 소수성부와 상기 친수성부는 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성되는 것인, 하이브리드 광촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1

10



(52) CPC특허분류

B01J 35/026 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

B01J 37/36 (2013.01)

C09D 201/00 (2013.01)

C09D 7/62 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1615010855
과제번호	145906
부처명	국토교통부
과제관리(전문)기관명	국토교통과학기술진흥원
연구사업명	건설기술연구사업
연구과제명	NO 제거 성능 $5\ \mu\text{mol}/50\text{cm}^2$ 5h 이상의 저비용 산화티탄 광촉매 생산 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	주식회사 벤틙프런티어
연구기간	2018.06.29 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

광촉매에 있어서,

광촉매 입자;

상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성된 친수성부; 및

상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성된 소수성부;

를 포함하되,

상기 소수성부와 상기 친수성부는 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성되는 것인,

하이브리드 광촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 친수성부는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 포함하는 것인, 하이브리드 광촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 전구체는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 이고, 상기 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 상기 전구체에 대한 가수 분해 및 pH 조절에 의해 형성되는 것인, 하이브리드 광촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

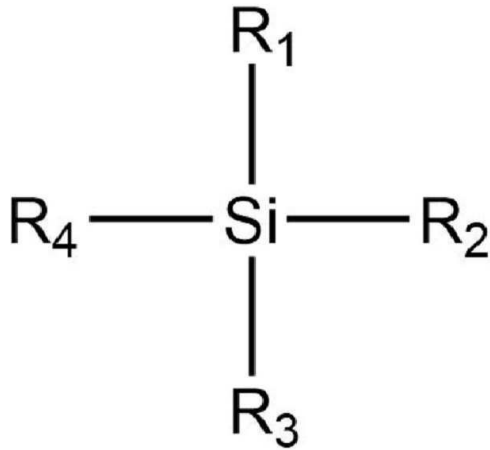
상기 광촉매 입자는 TiO_2 를 포함하는 것인, 하이브리드 광촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 소수성부는 하기 구조식 1 로서 표시되는 물질이 가수 분해 처리된 물질을 포함하는 것인, 하이브리드 광촉매:

[구조식 1]



(구조식 1 에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 또는 I 의 할로겐 원소, H, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

청구항 6

광촉매의 제조 방법에 있어서,
광촉매 입자 상에 친수성부를 형성하는 단계; 및
상기 광촉매 입자 상에 소수성부를 형성하는 단계,
를 포함하는, 하이브리드 광촉매의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 친수성부를 형성하는 단계는 상기 친수성부의 전구체(precursor)를 가수분해하는 단계를 포함하는 것인,
하이브리드 광촉매의 제조 방법.

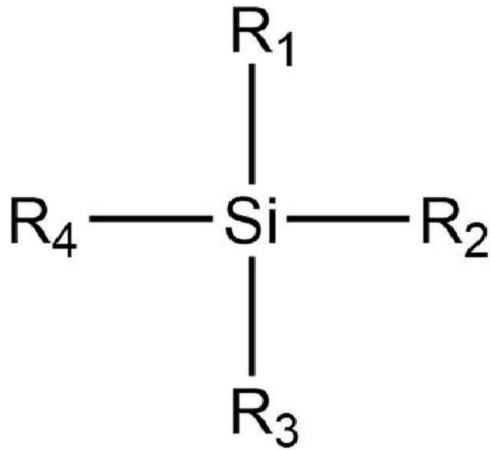
청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 친수성부를 형성하는 단계는 pH 가 7.5 내지 9.5 인 환경에서 수행되는 것인, 하이브리드 광촉매의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,
상기 소수성부를 형성하는 단계는, 상기 광촉매 입자를 하기 구조식 1 로서 표시되는 제 1 소수성 물질로서 코팅하는 단계 및 상기 광촉매 입자를 하기 구조식 1 로서 표시되는 제 2 소수성 물질로서 코팅하는 단계를 포함하는 것인, 하이브리드 광촉매 도료의 제조 방법:

[구조식 1]



(구조식 1 에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 또는 I 의 할로겐 원소, H, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 소수성 물질 및 상기 제 2 소수성 물질은 각각 독립적으로 TEOS(tetraethyl orthosilicate), R-Si-(OEt)₃ (단, R 은 $CH_2CH_2CH_3$, $(CH_2)_7CH_3$, $(CH_2)_{11}CH_3$, 또는 $(CH_2)_{17}CH_3$), 디메틸디클로로실란(Dimethyldichlorosilane), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 하이브리드 광촉매의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 소수성부를 형성하는 단계는 상기 제 1 소수성 물질 및/또는 상기 제 2 소수성 물질을 가수분해 하는 단계를 포함하는 것인, 하이브리드 광촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 제 1 소수성 물질은, 상기 친수성부와 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성되는 것인, 하이브리드 광촉매의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 소수성 물질은, 상기 친수성부 또는 상기 제 1 소수성 물질과 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성되는 것인, 하이브리드 광촉매의 제조 방법.

청구항 14

광촉매 도료에 있어서,
제1항에 따른 하이브리드 광촉매; 및
바인더를 포함하는,
하이브리드 광촉매 도료.

청구항 15

광촉매 도료의 제조 방법에 있어서,
제 6 항에 따른 하이브리드 광촉매 제조 방법에 의해 하이브리드 광촉매를 제조하는 단계; 및
상기 하이브리드 광촉매를 바인더와 혼합하는 단계,
를 포함하는,
하이브리드 광촉매 도료의 제조 방법.

청구항 16

부재; 및
상기 부재 상에 도포된 제 14 항에 따른 하이브리드 광촉매 도료;
를 포함하는, 광촉매 도포재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 친수성과 소수성을 갖는 하이브리드 광촉매 도료의 제조 방법에 대한 것이다.

배경 기술

- [0002] 건물 외벽은 자동차의 배기가스 등에 포함되어 있는 기름 입자 성분의 부착뿐만 아니라 대기 중에 떠다니는 먼지 등도 부착되어 쉽게 더러워진다. 특히 기름 성분의 경우는 시간이 경과되면 굳어져 물 세척으로는 쉽게 깨끗해지지 않는다.
- [0003] 광촉매는 자외선을 받으면 강한 산화력이 생겨 기름 성분을 분해할 수 있다. 구체적으로, 광촉매가 도료 등에 적용되면 강한 산화력으로 인해 오염물질의 부착성을 감소시키고, 초친수성으로 인해 물이 수막을 형성하여 오염물질을 떨어뜨리는 작용이 이루어져, 더러움 방지, 김서림 방지 등의 효과가 발휘될 수 있다.
- [0004] 건물 외벽의 경우 충분한 자외선(햇빛)이 도달하며, 그늘진 부분이라도 광촉매 능력을 발휘할 정도의 자외선 양은 주변의 반사에 의해 확보할 수 있다. 건물 외벽의 도료가 더러워져 몇 년 주기로 교체하는 것을 감안할 때 청결 상태가 오랫동안 유지되는 광촉매 도료 개발이 필요하다.
- [0005] 초기 더러움 방지용 광촉매 도료 제품은 도료에 산화티탄 광촉매를 혼합한 것으로 건물 외벽에 바르면 빛에 의해 도료의 유기물질이 분해되어 산화티탄 가루와 함께 떨어지도록 만들었다. 건물 외벽이 더러워지면 산화티탄 광촉매 층이 벗겨져 떨어지면서 깨끗한 벽이 나타나도록 한 것이다. 그러나 이런 제품은 멀리서는 깨끗하게 보일지 몰라도 도료 내구성이 떨어지고 벽에 닿으면 손이나 의복이 더러워지며 떨어진 입자가 분산되어 미세먼지가 발생하는 문제점이 있다.

- [0006] 최근 건물 외벽에 적용한 광촉매 제품(도료, 타일 등)의 공기정화 능력이 보고되었는데 200 m^2 광촉매 타일의 NOx 제거 능력이 포플러 약 14그루에 해당한다고 한다. 건물 외벽에 광촉매를 시공하면 나무를 심는 것과 동일하게 주변의 환경정화에 공헌한다는 점 때문에 광촉매 도료가 더욱 주목받고 있다.
- [0007] 그런데, 종래의 광촉매 도료 제조 시 일반 도료에 광촉매 분말을 혼합하면 초킹 현상 발생으로 가루가 떨어지는 현상이 유발되었다.
- [0008] 이에 따라, 종래에는 초킹 현상을 방지하기 위하여 중간 피막을 1층 또는 2층 바른 후, 투명하며 성능이 우수한 광촉매 코팅제를 적용하는 것이 일반적이었으나, 이 경우 광촉매 효과는 우수하나 작업은 매우 불편하였다. 또는, 광촉매 분말 표면에 미리 중간 피막 성분(실리카, 아파타이트 등)을 처리한 후 제조한 광촉매 도료가 일본, 독일에서 고가에 판매되고 있으나 가격 대비 성능이 문제되었다.
- [0009] 본원의 배경이 되는 기술은 한국등록특허공보 제1901123호에 개시되어 있다.

발명의 내용

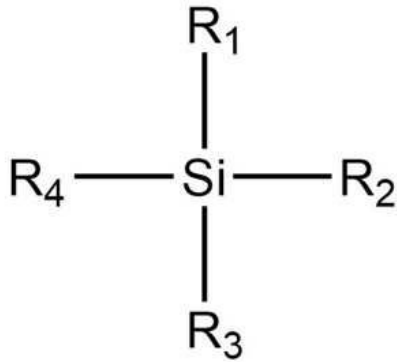
해결하려는 과제

- [0010] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종래 대비 방오 작용 개선, 초킹(광촉매의 작용으로 유기바인더의 분해에 의한 떨어짐) 현상 억제, 및 내구성 개선 중 하나 이상이 발현되는 하이브리드 광촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 상기 하이브리드 광촉매를 포함하는 하이브리드 광촉매 도료 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 상기 하이브리드 광촉매 도료가 도포된 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 광촉매에 대한 것으로서, 광촉매 입자, 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성된 친수성부, 및 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성된 소수성부를 포함하되, 상기 소수성부와 상기 친수성부는 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성되는 것인, 하이브리드 광촉매를 제공한다.
- [0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성부는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 전구체는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 이고, 상기 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 상기 전구체에 대한 가수 분해 및 pH 조절에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 광촉매 입자는 TiO_2 를 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성부는 하기 구조식 1 로서 표시되는 물질이 가수 분해 처리된 물질을 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] [구조식 1]



[0020]

[0021] (구조식 1 에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 또는 I 의 할로겐 원소, H, 치환 또는 비치환된 C_{20} 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

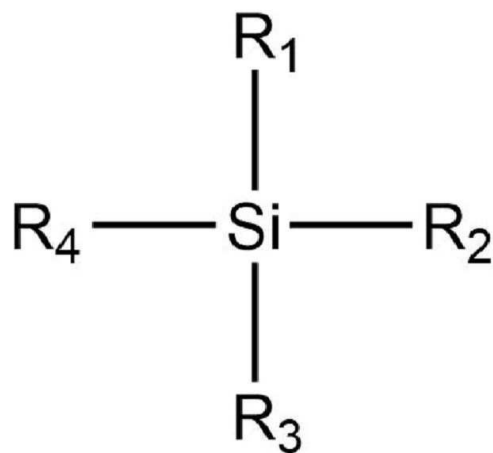
[0022] 또한, 본원의 제 2 측면은 광촉매의 제조 방법에 대한 것으로서, 광촉매 입자 상에 친수성부를 형성하는 단계, 상기 광촉매 입자 상에 소수성부를 형성하는 단계를 포함하는 하이브리드 광촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성부를 형성하는 단계는 상기 친수성부의 전구체(precursor)를 가수분해하는 단계를 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성부를 형성하는 단계는 pH 가 7.5 내지 9.5 인 환경에서 수행될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성부를 형성하는 단계는, 상기 광촉매 입자를 하기 구조식 1 로서 표시되는 제 1 소수성 물질로서 코팅하는 단계 및 상기 광촉매 입자를 하기 구조식 1 로서 표시되는 제 2 소수성 물질로서 코팅하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] [구조식 1]



[0027]

[0028] (구조식 1 에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 또는 I 의 할로겐 원소, H, 치환 또는 비치환된 C_{20} 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

[0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 소수성 물질 및 상기 제 2 소수성 물질은 각각 독립적으로

TEOS(tetraethyl orthosilicate), R-Si-(OEt)₃ 디메틸디클로로실란 (Dimethyldichlorosilane), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0030] 이와 관련하여, 상기 R-Si-(OEt)₃ 는 프로필트리에톡시 실란(R= CH₂-CH₂-CH₃), 옥틸트리에톡시 실란(R=(CH₂)₇-CH₃), 도타실트리에톡시 실란(R= (CH₂)₁₁CH₃), 또는 옥타데실트리에톡시 실란(R= (CH₂)₁₇-CH₃) 의 알킬기를 갖는 트리알콕시 실란을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 R-Si-(OEt)₃ 의 알킬 그룹 R 의 길이가 길수록 하이브리드 광촉매 또는 광촉매 입자의 표면의 소수성은 증가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성부를 형성하는 단계는 상기 제 1 소수성 물질 및/또는 상기 제 2 소수성 물질을 가수분해 하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 소수성 물질은, 상기 친수성부와 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 소수성 물질은, 상기 친수성부 또는 상기 제 1 소수성 물질과 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자의 표면 상에 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 또한, 본원의 제 3 측면은 광촉매 도료에 대한 것으로서, 상기 제 1 측면에 따른 하이브리드 광촉매 및 바인더를 포함하는 하이브리드 광촉매 도료에 대한 것이다.
- [0036] 또한, 본원의 제 4 측면은 광촉매 도료의 제조 방법에 대한 것으로서, 상기 제 2 측면에 따른 하이브리드 광촉매의 제조 방법에 의해 하이브리드 광촉매를 제조하는 단계 및 상기 하이브리드 광촉매를 바인더와 혼합하는 단계를 포함하는 하이브리드 광촉매 도료의 제조 방법에 대한 것이다.
- [0037] 또한, 본원의 제 5 측면은 부재 및 상기 부재 상에 도포되고, 상기 제 3 측면에 따른 하이브리드 광촉매 도료를 포함하는 광촉매 도포재에 대한 것이다.
- [0038] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [0039] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 하이브리드 광촉매 도료는 도료의 바인더와 광촉매 입자의 직접적인 접촉이 억제되기 때문에, 종래 대비 방오 작용 개선, 초킹(광촉매의 작용으로 유기바인더의 분해에 의한 떨어짐) 현상 억제, 및 내구성 개선 중 하나 이상이 발현될 수 있다.
- [0040] 보다 구체적으로, 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 상기 광촉매 도료가 부재 상에 도포되었을 때 상기 광촉매 입자에 의해 상기 바인더 또는 상기 바인더의 분해가 억제(초킹 현상이 억제)될 수 있어, 종래 대비 내구성이 향상될 수 있다.
- [0041] 또한, 본원에 따른 하이브리드 광촉매 도료는, 부재에 도포되었을 때 광촉매 입자가 노출된 표면이 다공성(porous) 구조를 가질 수 있어 NO 를 제거하는 능력이 극대화될 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 본원에 따른 하이브리드 광촉매 도료는 대기중의 NO 를 시간당 0.4 μmol 내지 0.6 μmol 제거할 수 있으면서, NO 의 제거량 대비 NO₂ 의 생성량이 35% 미만으로 적어 대기 오염의 주범이 되는 질소 산화물을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0043] 또한, 본원에 따른 하이브리드 광촉매 도료가 도포된 부재는 표면이 초친수성을 가질 수 있어, 방오 작용이 개선(예를 들면, 표면에 오일이 부착되어도 물에 의해 상기 오일이 제거)될 수 있다.
- [0044] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 광촉매의 모식도이다.

도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 광촉매의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 광촉매의 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

도 4 는 본원의 일 구현예에 따른 광촉매 도포 부재의 모식도이다.

도 5 의 (a) 및 (b) 는 본원의 일 실시예에 따른 광촉매의 SEM 이미지이고, (c) 내지 (e) 는 본원의 일 비교예에 따른 광촉매의 SEM 이미지이다.

도 6 a 내지 도 6d 는 본원의 일 실시예에 따른 광촉매의 SEM 이미지이다.

도 7a 내지 도 7d 는 본원의 일 비교예에 따른 광촉매의 SEM 이미지이다.

도 8 의 (a) 내지 (c) 는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 방오성을 테스트한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0047] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0048] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우 뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0049] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0050] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0052] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0053] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A 또는 B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.
- [0054] 본원 명세서 전체에서, "치환된"의 기재는 화합물 중의 수소 원자가 할로겐 원자(F, Br, Cl 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C₁ 내지 C₂₀ 알킬기, C₂ 내지 C₂₀ 알케닐기, C₂ 내지 C₂₀ 알키닐기, C₆ 내지 C₃₀ 아릴기, C₇ 내지 C₃₀ 아릴알킬기, C₁ 내지 C₄ 알콕시기, C₁ 내지 C₂₀ 헤테로알킬기, C₃ 내지 C₂₀ 헤테로아릴알킬기, C₃ 내지 C₃₀ 사이클로알킬기, C₃ 내지 C₁₅ 사이클로알케닐기, C₆ 내지 C₁₅ 사이클로알키닐기, C₂ 내지 C₂₀ 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0055] 이하에서는 본원의 친수성과 소수성을 갖는 하이브리드 광촉매 도료 제조 방법에 대하여, 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 하이브리드 광촉매에 대한 것으로서, 광촉매 입자(100), 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 형성된 친수성부(200), 및 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 형성된 소수성부(300)를 포함하되, 상기 소수성부(300)와 상기 친수성부(200)는 적어도 일부가 연결

되는 형태로 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 형성되는 것인, 하이브리드 광촉매(10)를 제공한다.

[0057] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 광촉매의 모식도이다.

[0058] 본원에 따른 친수성부(200)는 친수성을 가진 부분을 의미하는 것으로서, 상기 친수성부(200)는 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 형성된 친수성 입자, 또는 친수성 코팅층을 포함할 수 있다.

[0059] 본원에 따른 소수성부(300)는 소수성을 가진 부분을 의미하는 것으로서, 상기 소수성부(300)는 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 형성된 소수성 입자 또는 소수성 코팅층을 포함할 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성부(300)는 상기 광촉매 입자(100)의 표면 또는 상기 친수성부(200) 상에 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 이와 관련하여, 상기 광촉매 입자(100)의 최외곽에 형성된 물질에 따라 상기 하이브리드 광촉매(10)의 표면의 성질이 변화될 수 있다.

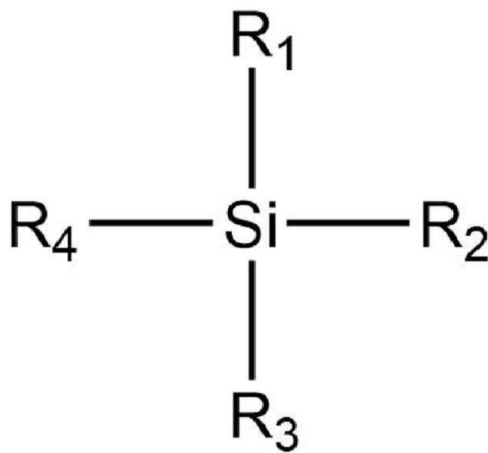
[0062] 예를 들어, 상기 광촉매 입자(100)의 표면에는, 친수성부(200)가 외부로 노출되는 영역(친수성을 띄는 영역) 및 친수성부(200)에 대하여 소수성부(300)가 연결되어 소수성부(300)가 외부로 노출되는 영역(소수성을 띄는 영역)이 복합적으로(hybrid) 형성될 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성부(200)는 $Al(OH)_3$ 를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 $Al(OH)_3$ 의 전구체는 $Al_2(SO_4)_3$ 이고, 상기 $Al(OH)_3$ 는 상기 전구체에 대한 가수 분해 및 pH 조절에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성부(300)는 하기 구조식 1 로서 표시되는 물질이 가수 분해 처리된 물질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0066] [구조식 1]



[0067]

[0068] (구조식 1 에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 또는 I 의 할로젠 원소, H, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

[0069] 예를 들어, 상기 R_1 은 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R_2 내지 R_4 는 에톡시기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 예를 들면, 상기 구조식 1 로서 표시되는 물질은, 상기 R_2 내지 R_4 이 OEt 이고, 상기 R_1 이 $CH_2CH_2CH_3$, $(CH_2)_7CH_3$, $(CH_2)_{11}CH_3$, 또는 $(CH_2)_{17}CH_3$ 중 어느 하나에 해당하는 프로필트리에톡시 실란, 옥틸트리에톡시 실란, 도데실트리에톡시 실란, 또는 옥타데실프로필에톡시 실란 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 $R-Si-(OEt)_3$ 의 알킬 그룹 R 의 길이가 길수록 표면의 소수성은 증가될 수 있

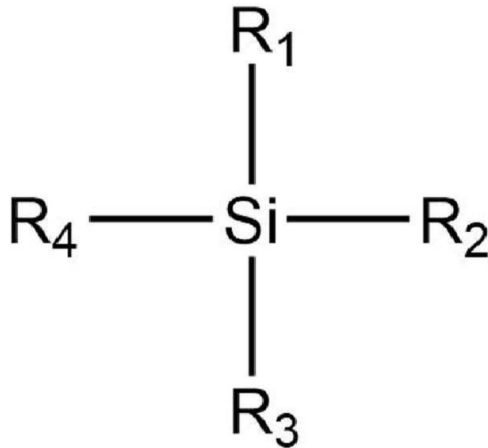
으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0071] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 광촉매 입자(100)는 TiO_2 를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 예를 들어, 상기 광촉매 입자(100) TiO_2 의 표면에서 TiO_2 자체가 갖는 친수성 부분은 적으므로 많은 소수성 그룹을 접합시키기 위하여, 상기 하이브리드 광촉매(10)를 제조하는 공정의 초기에 $Al_2(SO_4)_3$ 를 가수분해시켜 $Al(OH)_3$ 로서 도입한 것이며, 또는 TiO_2 상에 TEOS와 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란을 직접 접합시킬 수도 있다. 상기 TEOS 및 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란이 가수분해되어 TiO_2 표면에 코팅되면 TEOS가 많은 부분은 친수성이 되고 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란이 존재하는 부분은 소수성을 나타내게 된다. 후술하겠지만, 하이브리드 광촉매(10)의 소수성부(300)는 친수성의 페인트 성분을 밀어내고 친수성부(200)에 상기 페인트가 결합되게 유도할 수 있고, 상기 하이브리드 광촉매(10)의 소수성 그룹이 많으면 수용성 페인트 액의 위쪽으로 광촉매 입자(100)를 떠오르게 하는 효과를 일으킨다.
- [0073] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성부(300)와 상기 친수성부(200)는 적어도 일부가 연결되는 형태로서 상기 광촉매 입자(100)의 표면에 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 도 1의 하이브리드 광촉매(10)에서, 상기 친수성부(200)는 상기 광촉매 입자(100)의 표면에 형성된 입자 및 상기 입자 상에 형성된 직사각형 3개가 결합된 물질을 포함하고, 상기 소수성부(300)는 상기 친수성부(200), 또는 상기 광촉매 입자(100)의 표면에 형성된 자유곡선의 집합을 의미한다.
- [0075] 본원에 따른 자유곡선은 형태가 규칙성없이 형성된 선을 의미하는 것으로서, 도 1의 상기 소수성부(300)는 일정한 형태를 갖지 않는 선의 형태로서 존재하는 물질을 포함할 수 있다.
- [0076] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 하이브리드 광촉매(10)의 표면은 친수성과 소수성이 동시에 발현될 수 있다.
- [0077] 예를 들어, 광촉매 입자(100)가 TiO_2 일 경우, 초기 TiO_2 자체의 친수성 부분은 적으므로 $Al_2(SO_4)_3$ 를 가수분해하여 $Al-OH$ 로서 도입한 부분이 된다. 또한, TEOS 만이 가수분해되면서 TiO_2 의 표면에 코팅 및 결합되면, TiO_2 의 표면에 $Si-OH$ 실란올의 친수성 그룹이 생성되게 된다. 즉, $Al-OH$ 의 친수성 그룹 및 TEOS를 가수분해하여 형성된 $Si-OH$ 의 친수성 그룹의 합은 상기 하이브리드 광촉매(10)의 친수성을 나타낸 비율 또는 수치가 되고, 상기 친수성을 나타낸 비율 또는 수치는 광촉매 입자(100)의 표면 상에 친수성으로 코팅된 TEOS 및 $Al(OH)_3$ 의 중량의 합을 의미할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 TiO_2 의 표면에 형성된 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란이 결합된 양과 디메틸디클로로실란이 결합된 함량은 상기 하이브리드 광촉매(10)의 소수성을 나타내는 비율 또는 수치가 되고, 상기 소수성을 나타낸 비율 또는 수치는 가수분해되지 않고 광촉매 입자(100)의 표면 상에 유기 성분으로서 잔류하는 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란 및 디메틸디클로로실란의 중량의 합을 의미할 수 있다.
- [0079] 후술하겠지만, 상기 하이브리드 광촉매(10)가 소수성 부분을 많이 보유하게 되면, 친수성의 페인트 성분을 밀어내고 수용성 페인트 액의 위 쪽으로 광촉매 입자(100)를 떠오르게 하는 효과를 발휘하지만, 소수성 부분의 비율이 너무 크면 페인트와의 결합력이 약화되는 결과를 초래한다. 하이브리드 광촉매(10)가 페인트와의 강한 결합 강도를 유지하면서 표면에 노출되는 정도를 극대화하기 위해, 친수성 영역과 소수성 영역이 하이브리드 광촉매(10)의 표면에서 적정 비율로서 유지되는 것이 필요한데, 이를 위해 친수성의 TEOS 및 소수성의 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란의 적정 중량비율은 70 : 30 내지 30 : 70 일 수 있고, 상기 하이브리드 광촉매(10)의 소수성을 향상시키기 위해서는 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란의 중량을 높일 수 있다.
- [0080] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 하이브리드 광촉매(10)는 초친수성을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 상기 하이브리드 광촉매(10)가 초친수성을 갖도록 하기 위해서는, 상기 하이브리드 광촉매(10)에서 표면에 노출되는 소수성부(300)가 상대적으로 극히 작아야 해서 소수성부(300)가 도료의 표면에 떠오르게 하는 효과를 극소화시켜야 하고, 상기 하이브리드 광촉매(10)가 다공성으로 SiO_2 가 둘러싸인 친수성부(200)의 표면으로 대부분 형성되어야 한다. 이를 위해, 상기 하이브리드 광촉매(10)에서 소수성부(200)를 형성하는 디메틸 디클로로실란 및 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란의 중량의 합과 하이브리드 광촉매(10)의 표면에 코팅된 친수성 TEOS 및 $Al(OH)_3$ 의 중량의 합이 50 : 50 정도가 아닌 20 : 80 일 경우, 상기 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는

도료가 부재 상에 도포되더라도 소수성 오염물의 부착이 최소화되어 더러움 방지 효과가 보여질 수 있다.

- [0082] 본원에 따른 초친수성은 평평한 표면에서의 물방울의 기하학적 모양에 의해 정의될 수 있다. 구체적으로, 물과의 접촉각이 20° 이하인 물질을 초친수성 물질이라고 정의할 수 있다.
- [0083] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 하이브리드 광촉매(10)는 NO_x , SO_x , VOC(volatile organic compound), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 분해할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 하이브리드 광촉매(10)는 NO 를 NO_2 로 산화시킬 수 있다.
- [0084] 후술하겠지만, 상기 NO 가 산화되어 형성된 NO_2 는 상기 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는 부재 상에 형성될 수막에 용해됨으로써 제거될 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는 도료가 도포된 수성 부재(aqueous substrate)에서, 상기 소수성부(300)는 상기 수성 부재의 표면으로 상기 하이브리드 광촉매(10)가 떠오르도록 부력(Buyont force)를 향상시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 친수성부(200)는, 상기 도료 내부의 바인더 또는 상기 도료가 도포된 부재와 상기 광촉매 입자(100) 사이의 접촉을 억제하여 상기 하이브리드 광촉매(10)가 상기 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는 도료가 도포된 부재로부터 박리되는 현상을 억제할 수 있다.
- [0087] 또한, 본원의 제 2 측면은 광촉매의 제조 방법에 대한 것으로서, 광촉매 입자(100) 상에 친수성부(200)를 형성하는 단계, 및 상기 광촉매 입자(100) 상에 소수성부(300)를 형성하는 단계를 포함하는, 하이브리드 광촉매(10)의 제조 방법에 대한 것이다.
- [0088] 본원의 제 2 측면에 따른 하이브리드 광촉매의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0089] 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 광촉매의 제조 방법을 나타낸 순서도이고, 도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 광촉매의 제조 방법을 나타낸 모식도이다. 이와 관련하여, 도 3 의 상기 광촉매 입자(100)를 $\text{Al}(\text{OH})_3$, TEOS, 및 알킬 알콕사이드로서 코팅하는 단계는 도 2 의 S100 에 해당하고, 상기 친수성부(200)가 형성된 광촉매 입자(100)를 $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ 실란 코팅하는 단계는 도 2 의 S200 에 해당한다.
- [0090] 먼저, 광촉매 입자(100) 상에 친수성부(200)를 형성한다 (S100).
- [0091] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성부(200)를 형성하는 단계는 상기 친수성부(200)의 전구체(precursor)를 가수분해하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성부(200)를 형성하는 단계는 pH 가 7.5 내지 9.5 인 환경에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 예를 들어, 상기 친수성부(200)를 형성하는 단계는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 pH 가 8 내지 9 인 조건에서 가수분해하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성부(200)가 형성되지 않은 광촉매 입자(100) 100 중량부에 대하여, 상기 친수성부(200)가 형성된 광촉매 입자(100)는 상기 친수성부(200)를 10 중량부 내지 20 중량부로서 포함하도록 상기 친수성부(200)가 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0095] 이어서, 상기 광촉매 입자(100) 상에 소수성부(300)를 형성한다 (S200).
- [0096] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성부(300)를 형성하는 단계는, 상기 광촉매 입자(100)를 하기 구조식 1 로서 표시되는 제 1 소수성 물질로서 코팅하는 단계 및 상기 광촉매 입자(100)를 하기 구조식 1 로서 표시되는 제 2 소수성 물질로서 코팅하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0097] [구조식 1]



[0098]

[0099] (구조식 1 에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 또는 I 의 할로겐 원소, H, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

[0100] 예를 들어, 상기 R_1 은 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R_2 내지 R_4 는 예복 시기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0101] 이와 관련하여, 표면에 상기 친수성부(200)가 형성된 상기 광촉매 입자(100)를 상기 제 1 소수성 물질 및 상기 제 2 소수성 물질로서 코팅할 경우, 상기 제 1 소수성 물질 및/또는 상기 제 2 소수성 물질은 상기 친수성부(200) 또는 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 코팅될 수 있다.

[0102] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 소수성 물질 및 상기 제 2 소수성 물질은 각각 독립적으로 TEOS(tetraethyl orthosilicate), $R-Si-(OEt)_3$ (단, R 은 $CH_2CH_2CH_3$, $(CH_2)_7CH_3$, $(CH_2)_{11}CH_3$, 또는 $(CH_2)_{17}CH_3$), 디메틸디클로로실란(Dimethyldichlorosilane), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 $R-Si-(OEt)_3$ 는 프로필트리에톡시 실란($R=CH_2-CH_2-CH_3$), 옥틸트리에톡시 실란($R=(CH_2)_7-CH_3$), 도타실트리에톡시 실란($R=(CH_2)_{11}CH_3$), 옥타데실트리에톡시 실란($R=(CH_2)_{17}-CH_3$) 등의 알킬기를 갖는 트리알콕시 실란을 포함할 수 있고, 상기 알킬 그룹 R 의 길이가 길수록 상기 광촉매 입자(100) 또는 하이브리드 광촉매(10)의 표면의 소수성이 증가할 수 있다.

[0103] 예를 들어, 상기 제 1 소수성 물질은 TEOS 및 옥틸트리에톡시 실란과 같은 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란을 포함할 수 있고, 상기 제 2 소수성 물질은 디메틸디클로로실란을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0104] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성부(300)를 형성하는 단계는 상기 제 1 소수성 물질 및/또는 상기 제 2 소수성 물질을 가수분해하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 소수성부(300)는 상기 제 1 소수성 물질과 상기 제 2 소수성 물질 중 어느 하나 만을 가수분해하거나, 또는 상기 제 1 소수성 물질 및 상기 제 2 소수성 물질을 가수분해함으로써 형성될 수 있다.

[0105] 예를 들어, 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 TEOS 를 코팅하여, 상기 광촉매 입자(100)의 표면에 Si-OH 형태의 친수성 그룹을 형성하고, 이어서 상기 광촉매 입자(100)의 표면에 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란을 결합 시킴으로써 이들과 결합된 소수성부(300)가 형성될 수 있다. 이 때, TEOS 와 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란의 비율은 70 : 30 내지 30 : 70 으로 조절되되, 하이브리드 광촉매(10) 또는 광촉매 입자(100)의 표면의 소수성을 높이기 위해서는 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란의 비율을 증가시킬 뿐만 아니라 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란을 추가로 투입하여 하이브리드 광촉매(10) 또는 광촉매 입자(100)의 표면에 TEOS 및 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란이 코팅되도록 할 수 있다.

- [0106] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 소수성 물질은 상기 친수성부(200)와 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 코팅되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0107] 또한, 상기 제 1 소수성 물질이 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 코팅된 영역 중, 상기 친수성부(200) 및 상기 소수성부(300)와 연결되지 않은 영역은 상기 하이브리드 광촉매(10)의 표면에서 친수성을 갖는 영역으로서 존재할 수 있다.
- [0108] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 소수성 물질은 상기 친수성부(200) 또는 상기 제 1 소수성 물질과 적어도 일부가 연결되는 형태로 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 코팅되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0109] 또한, 본원의 제 3 측면은 광촉매 도료에 대한 것으로서, 상기 제 1 측면에 따른 하이브리드 광촉매(10) 및 바인더를 포함하는 하이브리드 광촉매 도료에 대한 것이다.
- [0110] 본원에 따른 하이브리드 광촉매 도료는 표면에 소수성을 갖는 부분과 친수성을 갖는 부분이 동시에 발현되는 상기 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는 도료를 의미한다.
- [0111] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 하이브리드 광촉매 도료의 바인더는 유성 바인더 또는 수성 바인더를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0112] 상기 하이브리드 광촉매 도료는 용도에 따라 유성 바인더를 포함하는 유성 도료 또는 수성 바인더를 포함하는 수성 도료로 구분될 수 있다.
- [0113] 이와 관련하여, 상기 유성 바인더 및 상기 수성 바인더는, 일반적인 유성 도료 및 수성 도료에서 사용되는 유성 바인더 및 수성 바인더를 사용할 수 있다.
- [0114] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 바인더 및 상기 광촉매 입자(100) 사이의 접촉이 억제될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0115] 상기 광촉매 입자(100)는 상기 광촉매 입자(100)의 표면 상에 형성된 상기 친수성부(200) 및 상기 소수성부(300)에 의해 코팅됨으로써, 상기 광촉매 입자(100)와 상기 바인더 사이의 접촉은 억제될 수 있다.
- [0116] 상기 광촉매 입자(100)와 상기 바인더 사이의 접촉이 억제됨으로써, 상기 하이브리드 광촉매(10)에 자외선이 조사되어 상기 광촉매 입자(100)가 촉매로서 기능하더라도 상기 광촉매 입자(100)가 상기 바인더를 분해하지 않을 수 있다.
- [0117] 일반적으로 광촉매가 도료 또는 부재를 분해하는 현상을 초킹 현상(chalking)이라고 하며, 상기 초킹 현상은 광촉매의 내구성을 저하시키는 요인이 될 수 있다. 그러나, 본원에 따른 하이브리드 광촉매(10) 및 상기 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는 하이브리드 광촉매 도료는 상기 초킹 현상을 억제함으로써, 종래의 광촉매 및 광촉매 도료에 비해 우수한 내구성을 가질 수 있다.
- [0118] 또한, 본원의 제 4 측면은 광촉매 도료의 제조 방법에 대한 것으로서, 상기 제 2 측면에 따른 하이브리드 광촉매 제조 방법에 의해 하이브리드 광촉매(10)를 제조하는 단계, 및 상기 하이브리드 광촉매(10)를 바인더와 혼합하는 단계를 포함하는, 하이브리드 광촉매 도료의 제조 방법에 대한 것이다.
- [0119] 또한, 본원의 제 5 측면은 부재, 및 상기 부재 상에 도포되고, 상기 제 3 측면에 따른 하이브리드 광촉매 도료를 포함하는 광촉매 도포제에 대한 것이다.
- [0120] 본원에 따른 "도포"의 기재는, 스프레이 도포, 코팅 도포, 성막, 졸-겔(sol-gel) 도포, 롤 도포, 잉크젯 도포, 분산 도포, 스핀 코팅 도포 등 부재 상에 상기 하이브리드 광촉매 도료의 막을 형성하는 것을 지칭할 수 있다.
- [0121] 본원에 따른 부재는 건물 외벽, 도로 표면 등 대기 중 NO_x , SO_x , VOC(volatile organic compound) 등과 접촉할 수 있는 물질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0122] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 부재와 상기 하이브리드 광촉매 도료가 도포된 막 사이에는 빈 공간(vacant space)이 존재할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0123] 상술하였듯, 상기 하이브리드 광촉매 도료의 하이브리드 광촉매(10)의 광촉매 입자(100)의 표면에는 친수성부(200) 및 소수성부(300)가 공존할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 하이브리드 광촉매 도료가 도포된 부재에서, 광촉매 입자(100)의 일부는 상기 부재와 결합하고, 상기 부재와 결합되지 않은 광촉매 입자(100)의 일부는 상기

부재의 표면으로 부상할 수 있다.

- [0124] 친수성부(200)와 소수성부(300)를 함께 지닌 하이브리드 광촉매(10)의 경우, 상기 하이브리드 광촉매(10) 표면에서의 소수성부(300)와 친수성부(200)의 비율은 제조 과정에서의 각각의 도입량에 의하여 좌우된다.
- [0125] 예를 들어, 친수성 기재(hydrophilic substrate)에 도포되고, 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는 수성페인트의 경우, 하이브리드 광촉매(10)의 소수성부(300)가 물 base인 친수성 페인트를 밀어내고 하이브리드 광촉매(10)의 친수성부(200)에 결합하여 고화될 수 있다. 반대로 소수성 기재(hydrophobic substrate)에 도포되고, 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는 유기용매 base의 유성 페인트에서는, 페인트 성분이 하이브리드 광촉매(10)의 소수성부(300)에 결합되고, 하이브리드 광촉매(10)의 친수성부(200)는 상기 유성 페인트를 밀어내려 하므로, 하이브리드 광촉매(10)를 포함하는 도료가 친수성 기재에 도포되든 소수성 기재에 도포되는 같은 효과를 유발하는 결과로 나타난다. 즉, 동일한 하이브리드 광촉매(10)를 사용하더라도 유기 페인트계는 소수성부(300)가 결합 매체로 작용하므로 TiO_2 입자는 페인트 도막 내부에 묻히지 않고, 상기 도막의 표면에 노출될 뿐만 아니라 상기 표면에 형성된 나노 실리카 다공층에 의하여 상기 유기 페인트의 바인더와 직접 접촉되지 않기 때문에, 쇼킹 등의 부작용이 억제될 수 있다.
- [0126] 페인트와의 강한 결합강도를 유지하면서 표면에 노출되는 정도를 극대화하기 위해서는 친수성부(200)와 소수성부(300)가 광촉매 입자(100)의 표면에서 적절한 비율로 유지되는 것이 필요한데, 이를 위하여 가수분해 후 광촉매 입자(100)의 표면에 친수성으로 코팅되는 TEOS 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 중량 합계와 알킬 그룹 함유 트리 에톡시 실란 및 디메틸 클로르 실란의 중량합계의 적정 중량비율은 50 : 50에서 30 : 70의 비율 범위 내로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0127] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 빈 공간은 상기 하이브리드 광촉매 도료가 상기 부재를 분해하는 것을 억제할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0128] 상기 하이브리드 광촉매 도료가 도포된 막은 초친수성을 가짐으로써, 상기 광촉매 도포재의 표면에 물을 제공할 경우 상기 초친수성에 의해 수막이 형성될 수 있다. 상기 수막은 상기 광촉매 도포재의 표면에 존재할 수 있는 오염 물질 또는 비산물을 제거할 수 있다.
- [0129] 예를 들어, 상기 수막은 상기 하이브리드 광촉매(10)의 촉매 작용에 의해 발생한 NO_2 , 및/또는 상기 광촉매 도포재 상에 형성된 먼지와 같은 비산물 등을 제거할 수 있다.
- [0130] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 하이브리드 광촉매 도료가 도포된 막에서 상기 하이브리드 광촉매(10)가 노출된 영역은 다공성 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0131] 상기 다공성 구조에 의해, 상기 광촉매 도포재의 하이브리드 광촉매(10)는 NO_x , SO_x , VOC 등의 대기 오염 물질과의 접촉 면적이 증가할 수 있다.
- [0132] 이하 실시예를 통하여 본원을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0133] [실시예 1-1] : 하이브리드 광촉매의 제조
- [0134] TiO_2 분말 100 중량부에 대하여, 상기 TiO_2 분말의 중량의 10% 내지 20%에 해당하는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 취하여 물에 용해시키고, 상기 TiO_2 분말이 적서질 정도로 투입하였다. 이어서, 30 분 간 정치한 후, 암모니아수 또는 NaOH를 통해 상기 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 가 용해된 용액의 pH를 8 내지 9인 조건으로 조정하고 가수분해함으로써, 표면에 수산화기(-OH)가 형성된 TiO_2 입자를 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 코팅한 후, 증류수를 첨가하여 상기 TiO_2 입자를 세척 및 여과하였다.
- [0135] 이어서, 상기 TiO_2 분말의 중량의 30% 내지 60%에 해당하는 TEOS(tetraethyl orthosilicate) 및 알킬 그룹 함유 트리에톡시실란($\text{R-Si}(\text{OEt})_3$ (단, R은 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$, 또는 $(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 의 알킬기)의 혼합액을 첨가하고, 상기 TiO_2 분말의 중량의 2 배에 해당하는 에탄올, 상기 TiO_2 분말의 중량의 20% 내지 40%에 해당하는 물, 및 상기 TiO_2 분말의 중량의 20%에 해당하는 HCl을 첨가하고, 교반시키며 6 시간 동안 가수분해하여 상기 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 코팅된 TiO_2 의 표면을 코팅하였다.

- [0136] 이와 관련하여, 반응온도를 40℃ 내지 50℃ 로 유지하면, 반응 시간을 3 시간으로 단축시킬 수 있다.
- [0137] 이어서, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}_2$ 를 가수분해하여 상기 TiO_2 의 표면을 소수성으로 코팅하여 하이브리드 광촉매를 형성하였다. 구체적으로, 상기 TiO_2 분말의 중량의 10% 내지 30% 에 해당하는 $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}_2$ 를 첨가하고, 교반시키며 2시간 동안 상온에서 반응시켜 TiO_2 의 표면을 코팅하여 표면의 소수성을 조절하였다. 표면 소수성의 조절을 위하여, 얻어진 최종 TiO_2 분말의 침전 또는 부유되는 정도를 관찰하여 $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}_2$ 첨가량을 조절하였다.
- [0138] [실시예 1-2] : 하이브리드 광촉매 도료가 도포된 부재의 제조
- [0139] 상기 하이브리드 광촉매를 수성 도료와 혼합하여 하이브리드 광촉매 도료를 형성하였다. 이어서, 상기 도료를 기판 상에 코팅함으로써 하이브리드 광촉매가 도포된 부재를 형성하였다.
- [0140] [비교예 1]
- [0141] TiO_2 를 $\text{Al}(\text{OH})_3$, TEOS, $\text{R-Si}(\text{OEt})_3$, 및 $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}_2$ 로서 코팅하는 단계를 수행하지 않고 수성 도료와 혼합하여 광촉매 도료를 형성하였다. 이어서, 상기 도료를 기판 상에 코팅함으로써 광촉매가 도포된 부재를 형성하였다.
- [0142] 도 5 의 (a) 및 (b) 는 상기 실시예에 따른 광촉매의 SEM 이미지이고, (c) 내지 (e) 는 상기 비교예에 따른 광촉매의 SEM 이미지이고, 도 6a 내지 도 6d 는 상기 실시예에 따른 광촉매의 SEM 이미지이며, 도 7a 내지 도 7d 는 상기 비교예에 따른 광촉매의 SEM 이미지이다. 구체적으로, 도 6a, 도 6c, 도 7a, 및 도 7c 는 상기 실시예 또는 상기 비교예에 따른 부재를 2 주 동안 350 W/m^2 의 세기의 자외선 조건에서 방치하기 전의 SEM 이미지이고, 도 6b, 도 6d, 도 7b, 및 도 7d 는 상기 실시예 또는 상기 비교예에 따른 부재를 2 주 동안 350 W/m^2 의 세기의 자외선 조건에서 방치한 후의 SEM 이미지이다.
- [0143] 이와 관련하여, 도 6a 내지 도 7d 의 내부에는 길이가 표시된 부분(빨간색 점선 표시된 부분)이 존재한다. 도 6a 에서 상기 길이가 표시된 부분의 길이는 $1.029 \mu\text{m}$ 이고, 도 6b 에서 상기 길이가 표시된 부분의 길이는 $1.029 \mu\text{m}$ 이고, 도 6c 에서 상기 길이가 표시된 부분의 길이는 $1.067 \mu\text{m}$ 이며, 도 6d 에서 상기 길이가 표시된 부분의 길이는 $1.067 \mu\text{m}$ 이다.
- [0144] 또한, 도 7a 에서 상기 길이가 표시된 부분의 길이는 877.1 nm 이고, 도 7b 에서 상기 길이가 표시된 부분의 길이는 $1.029 \mu\text{m}$ 이고, 도 7c 에서 상기 길이가 표시된 부분의 길이는 323.9 nm 이며, 도 7d 에서 상기 길이가 표시된 부분의 길이는 400.1 nm 이다.
- [0145] 또한, 도 6a, 도 6b, 도 7a 및 도 7b 는 배율이 5,000 배이고 가속 전압이 10 kV 인 SEM 이미지이고, 도 6c, 도 6d, 도 7c, 및 도 7d 는 배율이 10,000 배이고 가속 전압이 10 kV 인 SEM 이미지이다.
- [0146] 도 5 를 참조하면, 상기 실시예에 따른 하이브리드 광촉매가 도포된 부재의 TiO_2 는 친수성과 소수성을 동시에 가지고 있어 다공성 구조와 매끈한 표면 구조를 동시에 가질 수 있다. 그러나, 상기 비교예에 따른 광촉매가 도포된 부재의 TiO_2 는 소수성 또는 친수성 중 어느 하나를 갖기 때문에, 상기 실시예에 따른 하이브리드 광촉매와 상이한 물성을 가질 수 있다.
- [0147] 도 6 내지 도 7 을 참조하면, 상기 하이브리드 광촉매가 도포된 부재(실시예 1-2)는 2 주 동안 350 W/m^2 세기의 자외선이 조사되어도 표면의 변화가 미미하나, 상기 광촉매가 도포된 부재(비교예 1)에 2 주 동안 350 W/m^2 세기의 자외선을 조사하면 표면에 많은 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 하이브리드 광촉매(소수성 및 친수성을 동시에 갖는 TiO_2)는 종래의 광촉매(TiO_2)에 비해 초킹 현상이 억제되고, 이는 광촉매의 내구성이 향상되었음을 의미한다.
- [0148] [실험예 1]
- [0149] 광촉매를 제조하기 전의 처리 방법, 첨가 물질, 및 혼합 방법 등을 검토하여 다양한 광촉매 도료를 제조하고, ISO 22197-1 시험법을 통해 상기 광촉매 도료들의 NO 제거 성능(NO 전환 촉매 기능)을 하기 표 1 에 기재하였다.

표 1

샘플	NO 전체량 (μmol)	NO 제거량 (μmol)	NO 제거율 (%)	NO ₂ 생성량 (μmol)
A	7.61	0.04 (0.20)	0.53	0.01 (25%)
B	7.61	0.10 (0.50)	1.26	0.01 (10%)
C	7.63	0.15 (0.75)	2.38	0.06 (40%)
D	7.59	0.38 (1.90)	4.96	0.01 (3%)
E	7.49	0.58 (2.90)	7.81	0.07 (12%)
F	7.59	0.59 (2.95)	7.79	0.29 (49%)
G	7.56	1.02 (5.10)	13.48	0.16 (16%)
H	7.54	1.17 (5.85)	15.50	0.36 (31%)

상기 표 1 에서, NO 제거량에서의 괄호 안의 수는 5 시간 동안 제거된 NO 의 양을 의미하고, NO₂ 생성량에서의 괄호 안의 % 는 (NO₂ 생성량)/(NO 제거량) 을 의미한다.

또한, 상기 표 1 에서 샘플 A 는 아무런 표면 처리를 하지 않은 TiO₂ 광촉매를 포함하고, 광촉매 함량이 10%인 도료이고, 샘플 B 는 친수성 함량 및 소수성 함량의 비율이 10 : 90 이고, 광촉매함량이 12% 인 도료이고, 샘플 C 는 친수성 함량 및 소수성 함량의 비율이 20 : 80 이고, 광촉매함량이 12% 인 도료이고, 샘플 D 는 친수성 함량 및 소수성 함량의 비율이 30 : 70 이고, 광촉매함량이 10% 인 도료이고, 샘플 E 는 친수성 함량 및 소수성 함량의 비율이 30 : 70 이고, 광촉매함량이 12% 인 도료이고, 샘플 F 는 친수성 함량 및 소수성 함량의 비율이 40 : 60 이고, 광촉매함량이 12% 인 도료이고, 샘플 G 는 친수성 함량 및 소수성 함량의 비율이 50 : 50 이고, 광촉매 함량이 12% 인 도료이되 디메틸디클로로실란으로 처리되지 않은 것이며, 샘플 H 는 친수성 함량 및 소수성 함량의 비율이 50 : 50 이고, 광촉매함량이 12% 인 도료이다. 이와 관련하여 상기 광촉매함량은 전체 도료 내에 포함되는 하이브리드 광촉매 물질의 중량%를 의미한다.

상기 표 1 을 참조하면, 5 시간 동안 NO 를 2.0 μmol 내지 3.0 μmol 제거할 수 있으면서, 동시에 NO₂ 생성량이 상대적으로 적은 IH-0609-1, IH-0609-2, 및 IH-0609-3 도료는 건물 외벽에 도포될 경우 NO 를 효과적으로 제거하면서, 또다른 대기 오염 물질인 NO₂ 의 생성을 줄일 수 있다.

[실험예 2]

도 8 의 (a) 내지 (c) 는 상기 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 방오성을 테스트한 사진이다. 구체적으로, 도 8 의 (a) 의 각 사진에서 좌측은 상기 실시예에 따른 부재이고, 우측은 상기 비교예에 따른 부재를 의미한다. 또한, 도 8 의 (b) 는 상기 실시예에 따른 부재의 방오성을 테스트하는 사진이다.

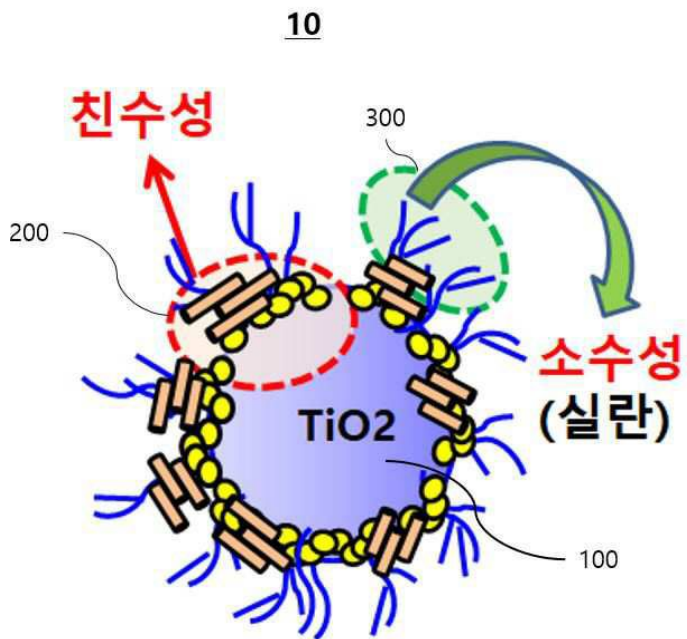
도 8 을 참조하면, 종래의 광촉매 도료가 도포된 부재는 물을 뿌려도 오일이 제거되지 않으나, 하이브리드 광촉매 도료가 도포된 부재는 오일이 묻어도 물에 의해 상기 오일이 제거될 수 있음을 확인할 수 있다. 다만, 상기 물에 의해 오일이 제거되는 효과는 상기 표 1 에서 NO 제거량이 3.0 $\mu\text{mol}/5\text{h}$ (0.6 $\mu\text{mol}/\text{h}$) 이상인 샘플에서 관찰되었다.

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

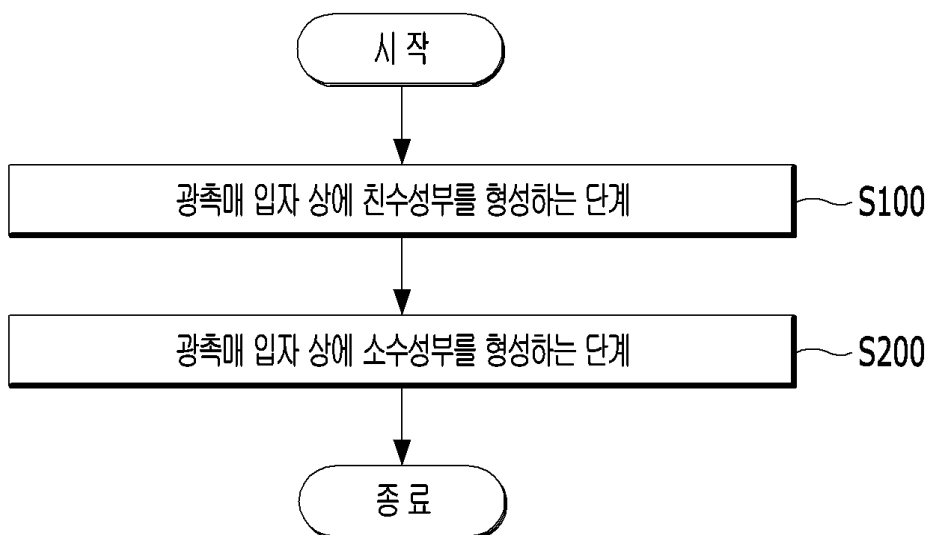
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

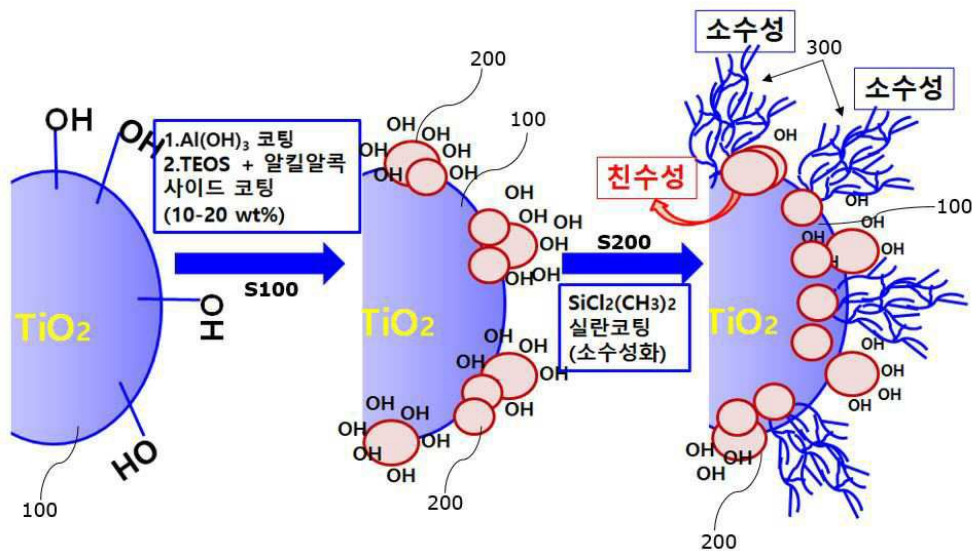
도면1



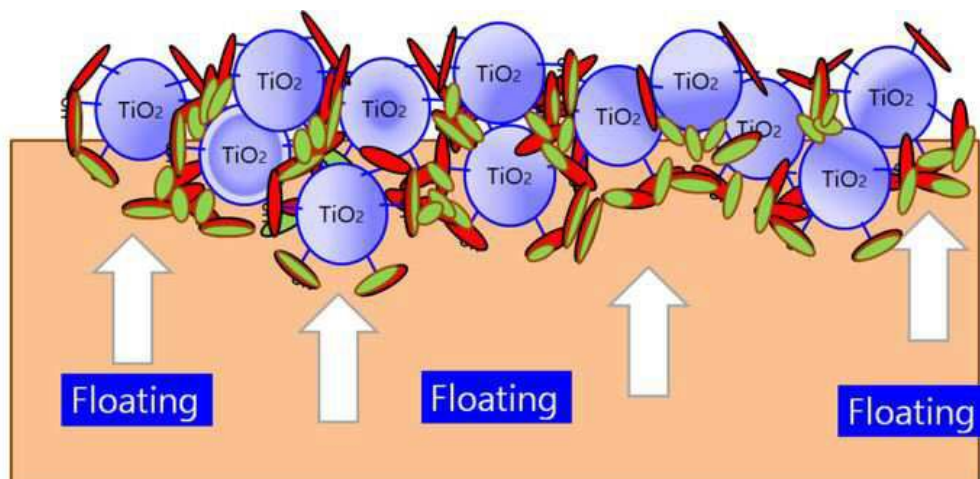
도면2



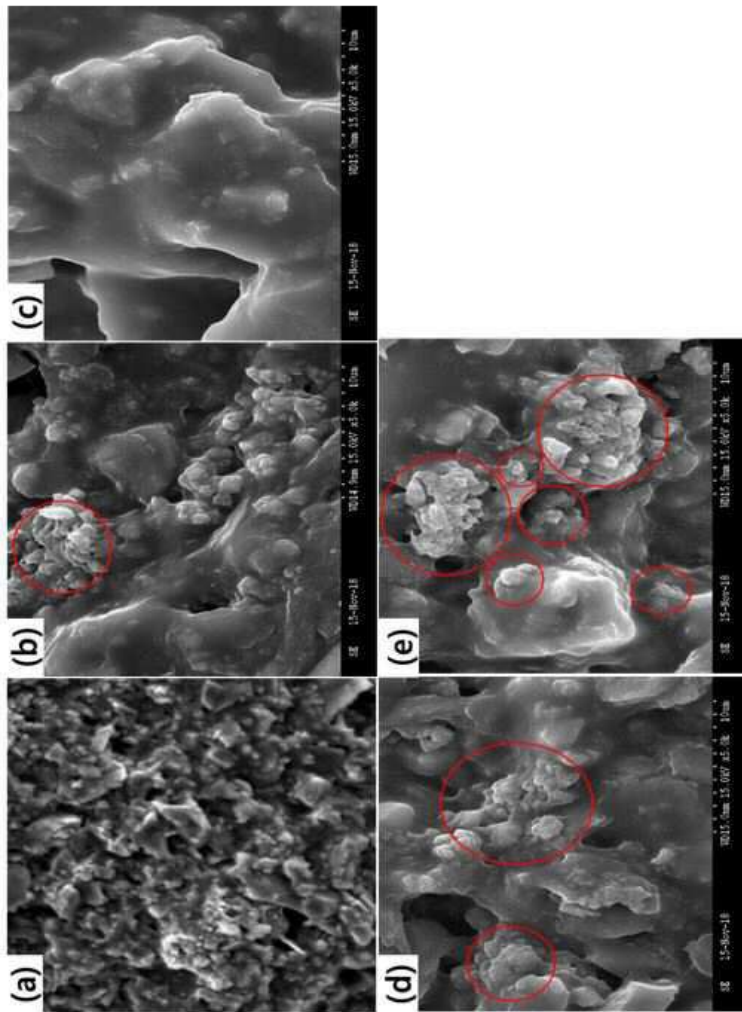
도면3



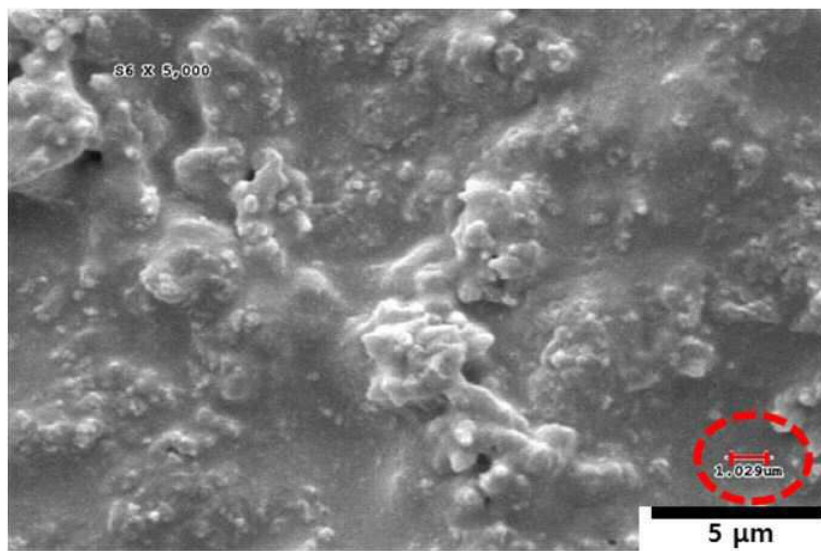
도면4



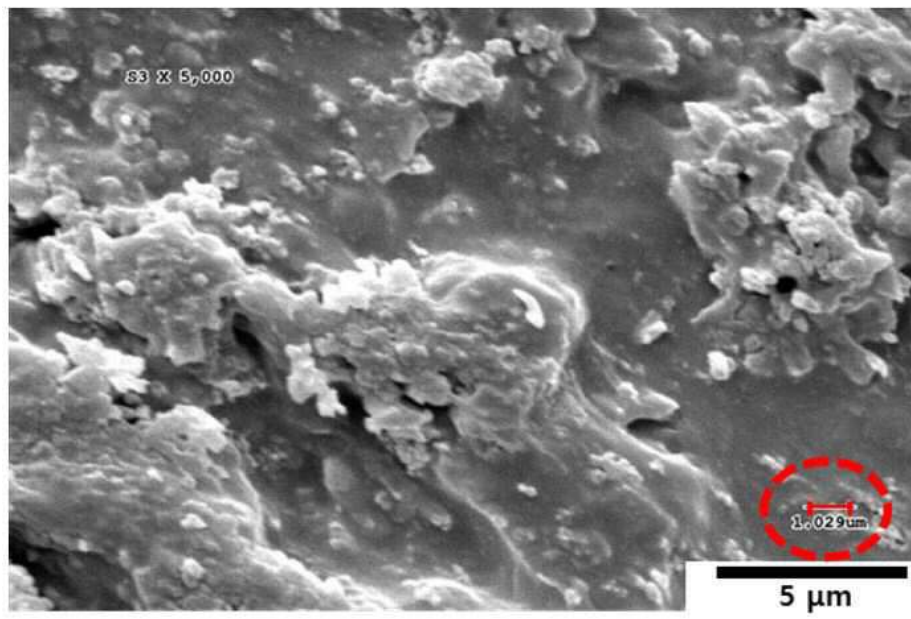
도면5



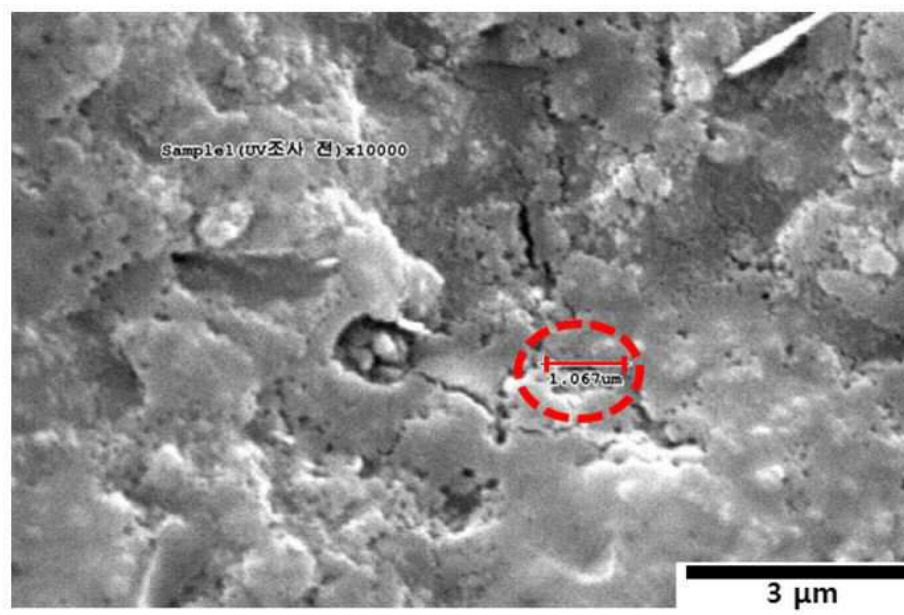
도면6a



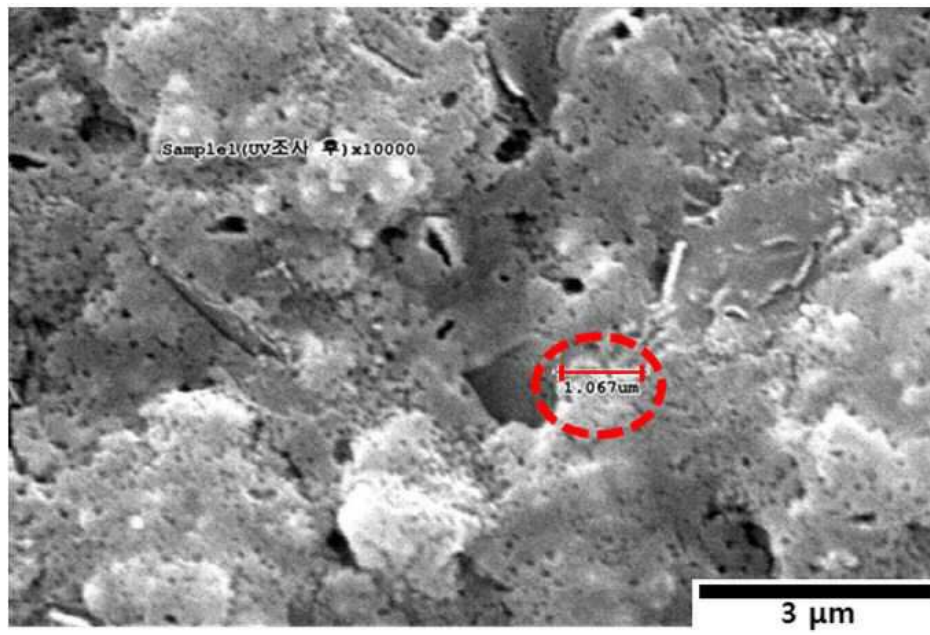
도면6b



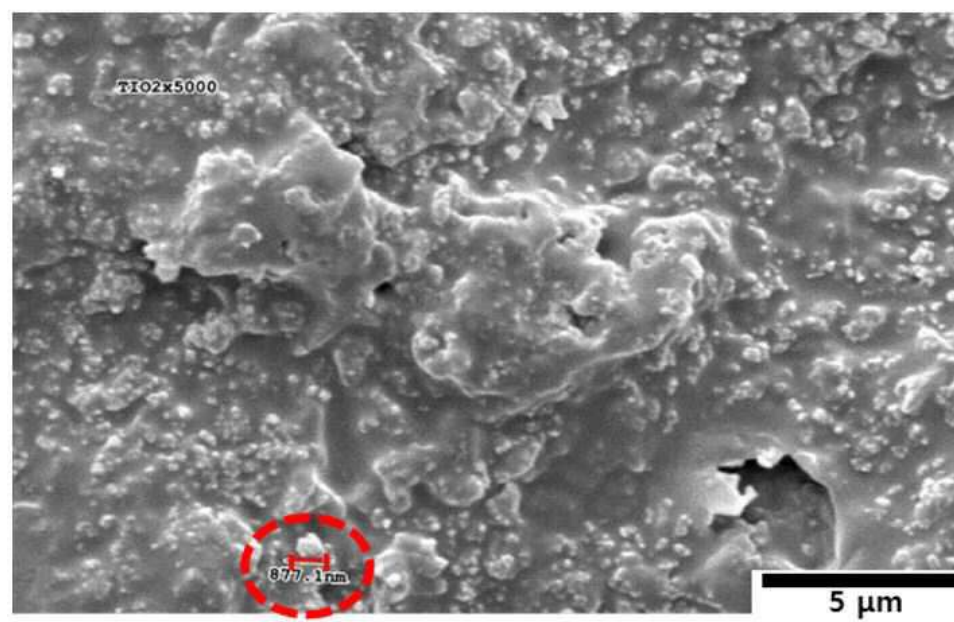
도면6c



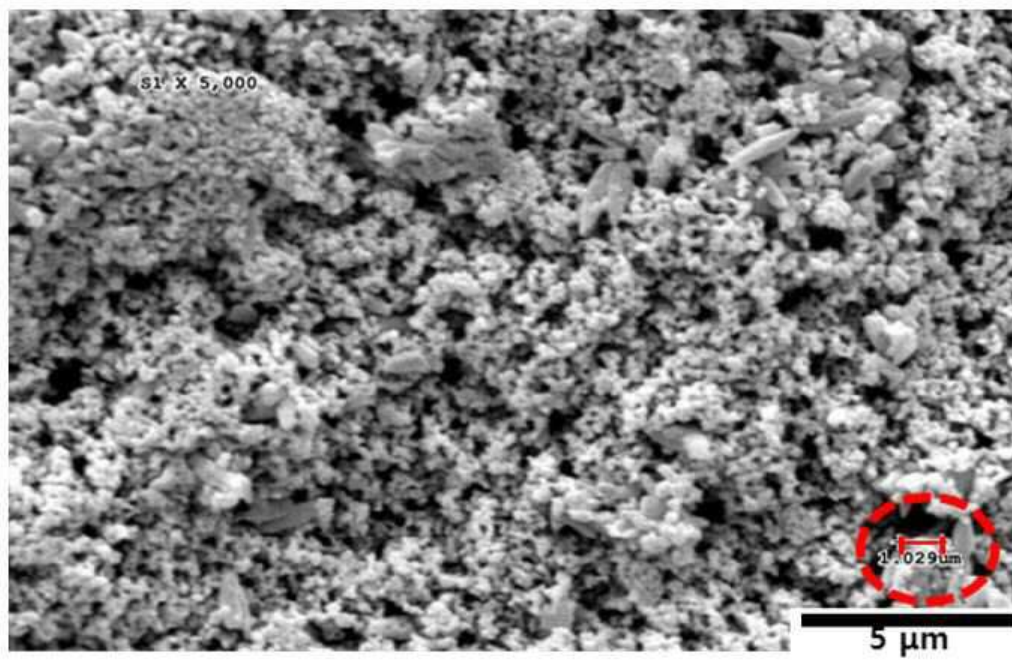
도면6d



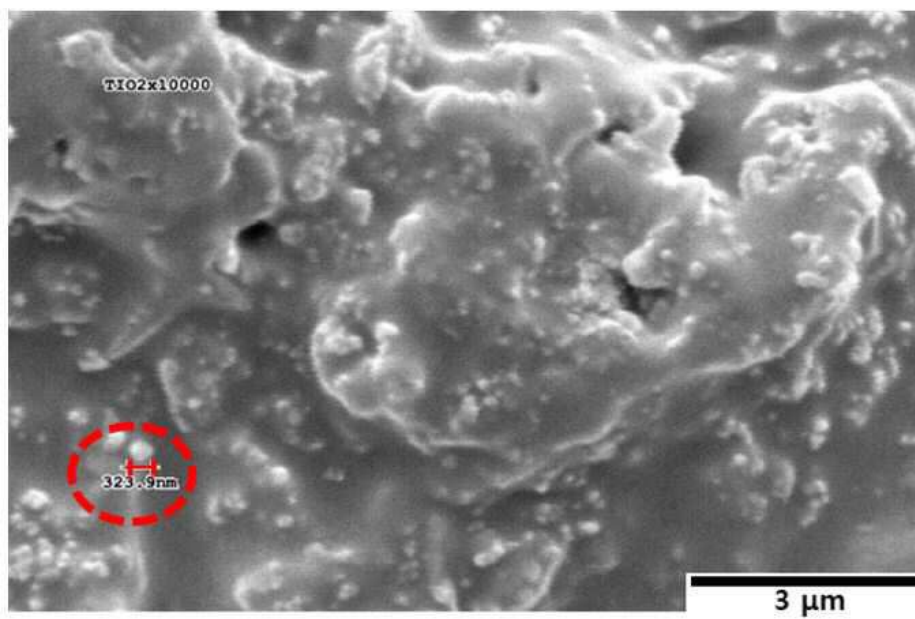
도면7a



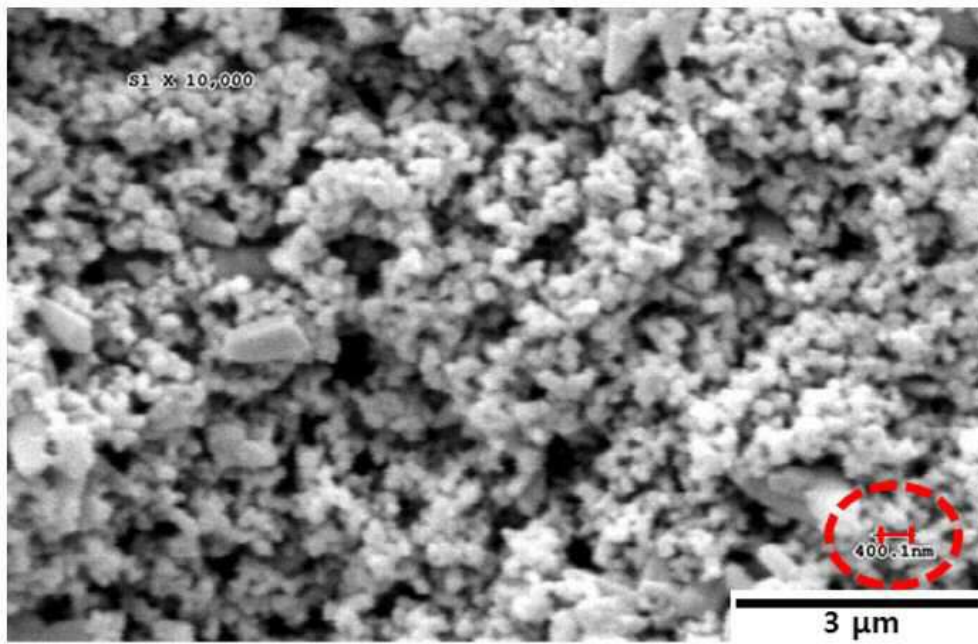
도면7b



도면7c



도면7d



도면8

