

# 나노구조 변화에 의한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 복합재료를 충전한 Poly Acrylate 도료의 열차단 특성

김대원<sup>\*,\*\*</sup> · 마영길<sup>\*,\*\*</sup> · 김종석<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>전북대학교 화학공학부, <sup>\*\*</sup>(주)정석케미칼  
(2019년 12월 20일 접수, 2019년 12월 28일 심사, 2020년 1월 3일 채택)

## Heat Shield Property of Nanostructural-regulated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Composites Filled with Polyacrylate Paint

Dae Won Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Young Kil Ma<sup>\*,\*\*</sup>, and Jong Seok Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, 567 Baekje-Daero, Jeonju 54896, Korea

<sup>\*\*</sup>Jeongseok Chemical, Co., Ltd, 192 Sandan-5ro, Wanju 55323, Korea

(Received December 20, 2019; Revised December 28, 2019; Accepted January 3, 2020)

### 초 록

본 연구에서는 침전과 수열처리에 의해 나노입방체와 나노막대구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자를 합성하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자 표면에 TiO<sub>2</sub>가 20 nm 두께로 코팅된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell (CS) 복합재료를 합성하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS를 화학적 에칭과 열처리에 의해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> yolk-shell (YS) 형태의 복합재료를 제조하였다. FE-SEM, HR-TEM, XRD 분석을 통하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료의 물리적 특성을 측정하였다. 안료를 poly acrylate (PA) 수지에 혼합한 도료들의 일사반사율과 색상변화는 UV-Vis-NIR 분석으로 차열 온도는 실험실에서 제작한 차열 온도 측정기를 통해 측정하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 적색 안료를 사용한 PA 도료는 우수한 근적외선 반사율을 보였으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안료를 사용한 도료에 비해 차열 온도가 13 °C 감소하였다.

### Abstract

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with the mixed structure of cubic and nanorod were synthesized by precipitation, hydrothermal, sol-gel method, etching process and heat treatment. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell (CS) of type Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> composite was fabricated on a 20 nm nanolayer of TiO<sub>2</sub> coated on the surface of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> yolk-shell (YS) composite was prepared by chemical etching and heat treatment of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS nanoparticles. Physical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> CS and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> YS nanoparticles were characterized by FE-SEM, HR-TEM and X-ray diffraction. The solar reflectance, commission internationale de l'Éclairage (CIE) color coordinate and heat shield temperatures of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CS and YS type Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> pigments filled with poly acrylate (PA) paints were investigated by UV-Vis-NIR spectrometer and homemade heat shield temperature measuring device. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> YS red pigment filled PA composite exhibited excellent near infrared light reflecting performance and also reduced the heat shield temperature of 13 °C than that of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filled counterparts.

**Keywords:** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> composite, Yolk-shell, Red pigment, Light reflectance, Heat shield paint

## 1. 서 론

최근 기후변화에 의한 폭염의 발생빈도가 증가하여 일 최고기온이 35 °C 이상인 상태가 2 day 이상 상태가 지속될 것으로 예상될 때 폭염 경보를 발효하고 있으며, 2018년 6월부터 9월까지 기록된 전국 폭염지수는 약 31일로 1994년 이래 가장 많았다[1]. 기후변동에 있어 전

세계적으로 지구온난화가 가속화 될 것으로 전망하고 있으며 인간의 활동이 가장 활발한 대도시지역에서 폭염의 위험 가능성이 증가할 것으로 예상하였다[2]. 태양 광선은 자외선 6.8%, 가시광선 38.9%, 적외선(700~2,500 nm) 54.3%의 광량비율을 갖는다. 이 중에서 근적외선(700~1,100 nm) 영역에서는 방사에너지가 직접적인 열작용을 하여 열선이라고 불린다. 열선들은 도시의 열섬(heat island) 현상과 여름철 건물의 실내온도의 상승이 발생한다[3]. 따라서 건물 표면의 적외선 반사 도료에 의해 건물 내로 유입되는 근적외선을 차단하여 건물의 온도 상승을 억제하고자 하는 연구가 활발하게 진행 중이다[4-9]. 최근 기후변화에 따라 여름철 폭염에 의한 열선을 차폐하여 적외선 반사 도료의 사용은 차열 성능을 향상시켜 실내에서 적정온도를 장시간

† Corresponding Author: Chonbuk National University,  
School of Chemical Engineering, 567 Baekje-Daero, Jeonju 54896, Korea  
Tel: +82-63-270-4797 e-mail: js-kim@jbnu.ac.kr

유지시킴으로서 에너지를 효율적으로 감소시킬 수 있다[10-13]. 적외선 반사 차열 도료는 태양광에 의한 복사열 흡수 에너지를 감소시키는 도료로 나노미터에서 마이크로미터 크기의 금속산화물 차열 안료를 이용한 적외선 반사 도료에 대한 연구가 확대되고 있다[14-16].

금속산화물 안료에서 흰색을 띠는 적외선 반사 안료는  $\text{TiO}_2$ 이며 적외선 반사율이 우수하다.  $\text{TiO}_2$ 는 다형체인 anatase, rutile, brookite 상으로 존재하며, 결정구조와 입자형태 및 입자크기에 따라  $\text{TiO}_2$ 의 적외선 반사 특성이 달라진다[17-19].  $\text{TiO}_2$ 는 효율적인 광산란과 광반사 특성을 가지고 있어, 적색 안료인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 이산화 티타늄을 core-shell 형태로 복합화한 안료는 적외선 반사 적색 도료로 연구결과들이 보고 있다[20-22]. 적외선 차단기능을 갖는 금속산화물 안료의 특징은 고분자를 이용한 열 차단 안료에 비해 열적으로 안정하고 내구성이 높다는 장점을 갖고 있다. 적색을 띠는 적외선 반사 도료의 구성성분은 고분자 수지, 용매, 적색의 착색 안료, 첨가제 등으로 구성된다. 일반적으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  입자의 광반사 효율은 입자크기와 입자형태에 크게 의존한다[23].  $\text{TiO}_2$  안료와 적색의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  착색 안료를 복합화 하여 사용한 도료의 경우 적색 색상을 나타내지만 적외선 반사율이 급격하게 감소하는 문제점이 발생한다. 적외선을 효과적으로 제어할 수 있는 유색 안료로서,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  yolk-shell 나노구조형태를 통해  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  고유의 적색을 유지하면서 적외선 반사율과 차열 특성을 향상시키고자 하였다.

본 연구에서는 공침법과 수열합성을 통해 얻은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 나노막대(nanorod)와 입방체(cubic) 형태의 나노입자를 합성하였다. 산화철 core 입자에 줄-겔법을 통하여  $\text{TiO}_2$ 를 코팅한 core-shell 형태의  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  적색 안료를 합성한 후, 염산용액으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  입자를 에칭하여 yolk-shell 형태의  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  안료를 제조하였다. 두 가지 형태의  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  안료를 poly acrylate (PA) 수지에 분산하여  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{PA}$  복합체를 도료로 적용하여 적외선 반사 특성과 차열 온도 변화를 비교 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Poly acrylate의 합성

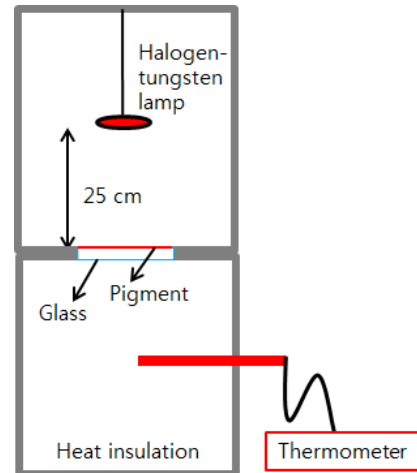
실험에 사용한 methyl methacrylate (MMA)와 butyl acrylate (BA) 모노머 및 개시제인 2, 2'-azobis-2-methyl butyronitrile (AIBN)은 Junsei Chemical Co, Ltd.에서 구입하였다. 질소기류 하에서 진공 증류하여 중합금지제를 제거한 MMA와 BA 모노머를 얻었다. 질소분위기에서 개시제인 AIBN을 MMA와 BA 모노머 혼합물에 완전히 용해한 후 90 °C에서 7 h 반응하여 poly acrylate (PA) 수지를 합성하였다.

### 2.2. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 입자 합성

상온에서 13.5 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)를 탈 이온수(DI water) 25 mL에 용해 후, 80 °C에서 고속 교반하면서 5M NaOH (대정화금) 25 mL를 30 min 동안 적하한 후 100 mL 수열 용기에서 100 °C에서 48 h 수열 합성하였다. 반응 후 탈 이온수와 에탄올을 이용하여 수회 원심분리를 수행하였다. 원심 분리된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  입자를 60 °C에서 12 h 진공 건조하였다.

### 2.3. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ core-shell과 yolk-shell 나노 입자 합성

2 g의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  입자를 200 mL 무수에탄올에 분산된 용액에 3 mL 28% 암모니아 수용액(대정화금)을 혼합 후 10 min간 초음파 분산 후 6 mL titanium n-butoxide (TBO) (Kanto Chemical Co, Inc.)를 30 min 동안 적하 후 40 °C에서 12 h 반응 후 합성하였다. 합성한  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  core-shell 입자를 DI water와 에탄올을 이용하여 수회 원심분리한 후,



Scheme 1. Homemade device for measuring the insulation temperatures vs time.

60 °C에서 12 h 진공 건조하였다. HCl 용액(대정화금)으로부터 2M로 희석한 HCl 용액으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  core-shell (CS) 입자를 초음파 분산기를 사용하여 10 min간 분산 후 2 h 에칭하였다. 에칭 후  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  yolk-shell (YS) 입자를 원심분리 후 탈 이온수와 에탄올을 이용하여 수회 원심분리를 수행하였다. 80 °C에서 24 h 건조하였다. 산화분위기에서 승온 속도를 5 °C/min에서 500 °C에서 3 h 열처리하였다.

### 2.4. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{PA}$ 복합체 제조와 적외선 반사와 차열 시편제조

PA 수지 0.5 g에 아세톤 0.65 mL 혼합한 후 30 min간 교반 후, PA 수지 대비  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  CS와 YS 입자를 각각 8 wt % 혼합 후 상온에서 30 min간 초음파 분산 후 마그네틱 바를 이용하여 500 rpm으로 2 h 동안 교반하였다. 600 torr 진공도를 유지한 거품제거 용기에서 5 min간 수지표면에 존재하는 거품을 제거한 후 백색 은폐용 측정지 표면에 50 mm × 50 mm 면적으로 코팅하고, 1 mm 두께인 유리판 표면에 25 mm × 25 mm 면적의 필름을 0.2 mm 갭 게이지로 간격을 조절한 닥터블레이드를 이용하여 코팅하였다. 상온에서 24 h 건조 후 100 ± 20 μm 두께의 필름이 형성됨을 확인하였다.

### 2.5. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 와 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{PA}$ 복합체의 특성 분석

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  CS 입자의 주사 전자 현미경(SEM, Supra 40VP, Carl Zeiss)과  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  YS 입자 투과전자 현미경(HR-TEM, JEM-2100F, Jeol)을 이용하여 입자의 형태를 분석하였다. X-선 회절 분석은 X-선 회절 분석기(XRD, X'PERT Propowder, PANalytical)를 이용하여  $\text{Cu-K}\alpha$  조사선의 파장은 0.154 nm 스캔각도는 3~90°까지 측정하였다. 적외선 반사율과 색상은 ASTM E-891-87에 따라 백색 은폐용 측정지를 기준으로 색차와 반사율은 300~2,100 nm에서 UV-VIS-NIR 분광기(UV-3600, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다. 100 W 할로겐 텅스텐 램프와 온도측정기를 사용하여 램프와 코팅된 유리판 사이의 거리를 25 cm로 하고, 온도 측정공간은 알루미늄 시트와 polyethylene foam으로 단열된 차열 온도의 측정 기구를 Scheme 1에 나타내었다. 복합체료의 차열 온도는 상온에서 30 s 간격으로 25 min 동안 측정하였다.

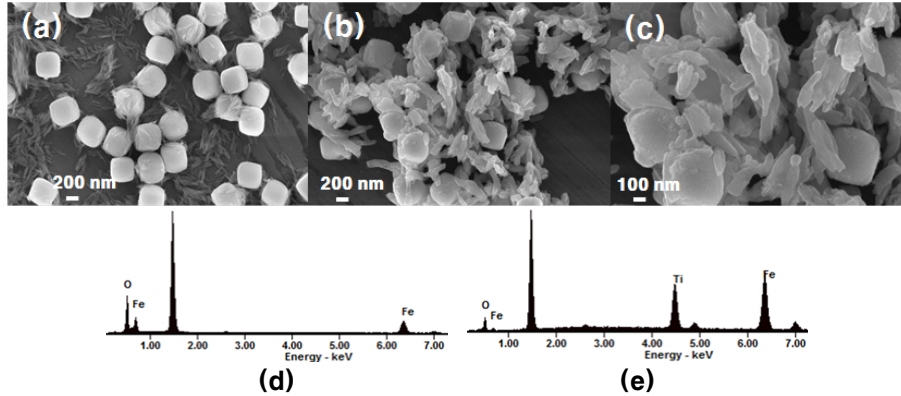


Figure 1. SEM images and EDX spectra of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS composite: (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS; (c) magnification (100K) of b image; (d), (e) EDX spectra of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS composite.

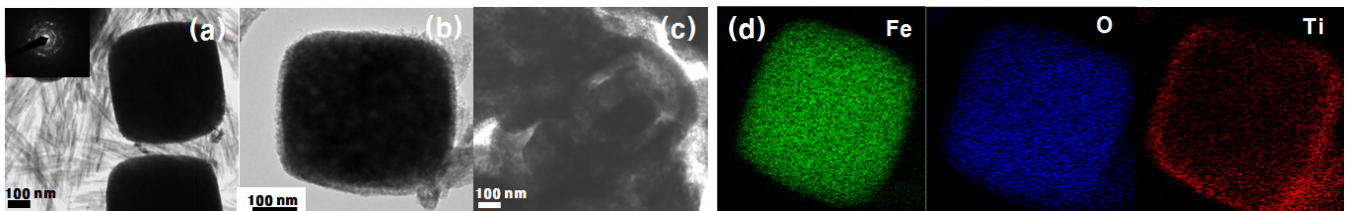


Figure 2. TEM images of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS and YS composites: (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS, (c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS, (d) elemental mapping of Fe, O and Ti of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS composite.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 적색 안료

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 SEM 이미지를 Figure 1 (a)에 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형상은 입방체와 나노막대 형태가 관찰되었다. 입방체의 크기는 500 nm 크기를 보이고 나노막대는 8 nm × 280 nm로 종횡비가 35인 입방체와 나노막대가 혼합된 나노 구조를 형성하였음을 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 core 입자로 하여 TiO<sub>2</sub>를 졸-겔법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> shell 구조를 가진 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS의 SEM 이미지를 Figure 1 (b)와 (c)에 나타내었다. 나노막대 형태의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS는 두께가 100 nm와 길이 320 nm를 보였다. 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노막대가 응집된 상태에서 TiO<sub>2</sub> shell이 형성됨을 관찰하였다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 입자의 원소를 Figure 1 (c)와 (d)에서 Fe와 Ti 및 O의 원소를 EDX의 분석을 통해 확인하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS를 염산용액으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 화학적 에칭하여 형성된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 나노구조는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입방체가 core 입자로 존재하고 TiO<sub>2</sub> 나노 layer 안에 공간이 존재하는 것을 TEM을 통하여 확인하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 입자의 TEM 이미지를 각각 Figure 2 (b)에서 TiO<sub>2</sub> shell 두께가 20 nm를 보였으며, Figure 2 (c)에서는 용해된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 형성된 YS 구조가 관찰되었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS를 mapping한 결과에서 Figure 2 (d)는 TiO<sub>2</sub>가 입방체인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 shell 형태로 코팅되었음을 보여주고 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 입자의 XRD 패턴을 Figure 3에 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조는 JCPDS No 98-002-2505의 패턴 구조와 일치한 hematite 구조임을 확인하였으며, 측정된 (012) 면간 거리(d-spacing)는 0.365 nm로 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 값과 일치하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입방체와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 분말의 XRD 패턴에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정크기를 Scherrer 식에서 (012) 회절피크의 FWHM (full width at half maximum)를 계산하여 결정크기가 16 nm로 동일하게 나타났으며 회절 피

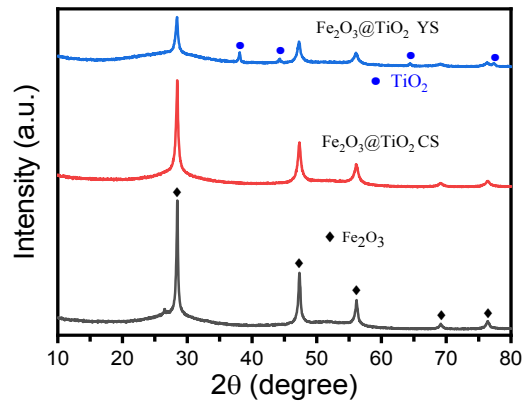


Figure 3. XRD patterns of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS composites.

크의 이동이 없는 결과를 통해 비결정성의 TiO<sub>2</sub> shell에 의한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조가 변화하지 않음을 알 수 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 화학적 에칭 후 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 입자를 500 °C에서 열처리 결과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크세기가 약해짐과 동시에 비결정성 TiO<sub>2</sub>는 (004), (200), (204), (215) anatase 상 (JCPDS No: 98-015-6838)의 회절 패턴이 관찰되었다.

#### 3.2. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 적색 도료의 색상

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료를 PA 수지에 혼합한 도료에서 TiO<sub>2</sub>와 CS 및 YS 나노구조에 따른 색상변화를 관찰하였다. Table 1은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료 8 wt %를 PA 수지에 혼합한 도료의 CIE 색 좌표와 색상 및 채도를 나타내었다. CIE 색좌표는 명도(L\*)가 100일 때 흰색, a\*가 양의 값을 가질 때 적색을 나타낸다. Hunter의 표색계에서 b\*가 양의 값에서 황색이 되

**Table 1. CIE Color Coordinates for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PA, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS/PA and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS/PA Composites**

Sample	L*	a*	b*	a/b	$\sqrt{a^2 + b^2}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PA	26.1	37.0	26.9	1.38	45.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> CS/PA	30.8	28.5	20.1	1.42	34.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> * YS/PA	33.6	27.4	22.1	1.24	35.2
TiO <sub>2</sub> */PA	94.6	-0.65	1.31	-	-

TiO<sub>2</sub>\*: Anatase.

**Table 2. UV-NIR Reflection of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PA, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS/PA and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS/PA Composites**

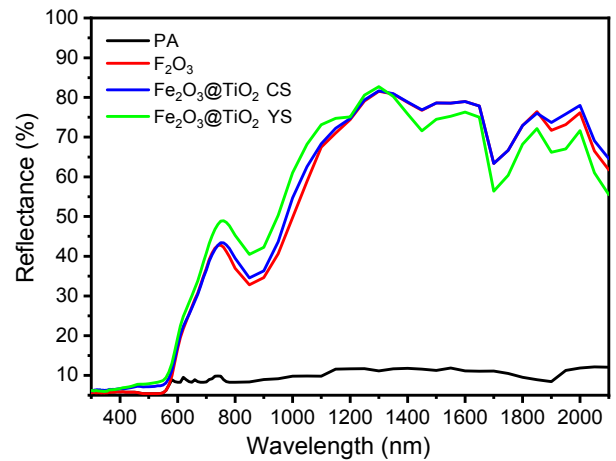
Sample	Ultraviolet	Visible light	NIR	Total
	TSR			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PA	5.68	19.08	58.24	37.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> CS/PA	6.22	19.97	58.86	37.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> * YS/PA	6.37	22.31	60.92	40.16
TiO <sub>2</sub> */PA	27.07	90.28	88.16	87.91

TiO<sub>2</sub>\*: Anatase.

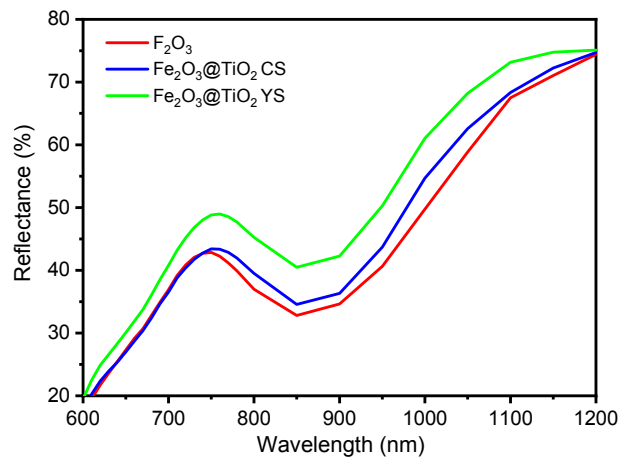
며 색상은 a\*/b\*로 채도는  $\sqrt{a^2 + b^2}$ 이며, 색상 및 채도 계산식은 계수가 들어있지 않아 계산이 간편한 장점을 갖고 있다[24]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도료의 a\*의 값이 37.0으로 적색을 나타냈다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 도료에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 결과 명도는 증가하였으나, a\* 값이 감소하여 적황색을 보였다. 이러한 색 좌표의 변화는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입방체에 TiO<sub>2</sub>의 코팅두께가 20 nm 정도로 초박막 필름을 형성하였으나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노막대에 응집된 TiO<sub>2</sub>의 두께가 증가한 것으로 판단된다. 색상 a\*/b\* 값은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도료에 비해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 도료가 약간 증가하였으나 YS 구조로 변환하였을 때 색상이 감소하였다. CS에서 YS 구조로 변환하였을 때 채도가 증가한 결과를 나타내었다. 채도는 색상의 포화도를 말하며 채도가 증가할수록 순색이 증가한다. 이는 적색의 순색을 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도료에 비해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 도료의 순색이 감소하였으나, YS 나노구조로 변환되었을 때 도료의 순색이 증가함을 보였다.

**3.3. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 적색 도료의 근적외선 반사 특성**

PA 수지에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료를 혼합한 착색 도료를 백색 은폐용 측정기에 코팅하여 UV-Vis NIR 반사 스펙트럼을 Figures 4와 5에 나타내었다. Table 2는 착색 안료에 따른 일사반사율(TSR)을 계산한 결과 PA 도료와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 안료로 사용한 적색 도료는 자외선 영역에서 유사한 반사율을 보였으나 가시광선과 근적외선 영역에서는 반사율이 증가함을 나타내었다. 근적외선 반사율은 적색 안료인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입방체의 은폐력과 명도 및 코팅된 film 두께 등에 영향을 받는 것으로 나타났다. PA 수지는 투명한 도료로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 안료를 사용하여 도료의 두께가 100 μm로 유리판 표면에 코팅하였을 때 반투명한 상태를 보였다. PA 투명 도료로 사용한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 도료의 은폐력은 anatase TiO<sub>2</sub> 도료에 비해 크게 감소하였으나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 입자를 혼합한 도료는 CS에서 YS 구조로 전환됨에 따라 자외선과 근적외선 영역의 반사율이 증가함을 관찰하였다. Antase 상의 TiO<sub>2</sub>는 높은 굴절지수, 광산란, 광학활성도와 내화학적성을 갖고 있어 백색 안료로 상용화되고 있다[20]. TiO<sub>2</sub> 안



**Figure 4. UV-visible-infrared reflectance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS composites filled PA.**



**Figure 5. Light reflectance in 600~1,200 nm wavelength of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS composites filled PA.**

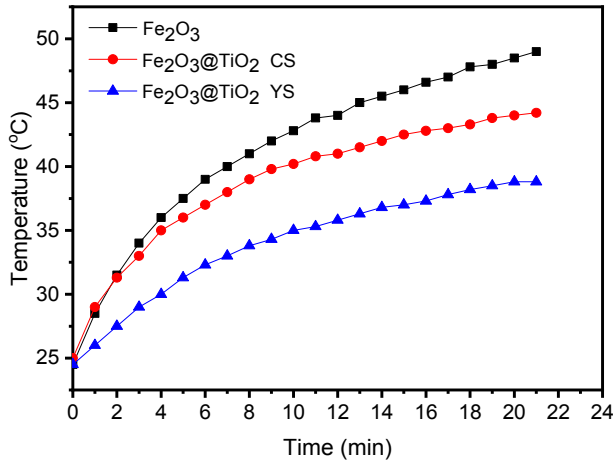


Figure 6. Insulation temperatures vs time of 8 wt % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS composites filled PA.

료를 사용한 도료의 적외선 반사율은 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기와 모양과 코팅된 TiO<sub>2</sub> 입자의 두께 인자가 적절한 적외선 반사율의 증가가 이루어짐을 관찰하였다[25]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 입자를 혼합한 도료는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도료에 비해 700~1,100 nm인 근적외선 영역에서 일사반사율이 7% 이상 증가함을 관찰하였다. 근적외선(700~1,100 nm) 영역에서 가시광선보다 강한 열작용을 하여 빠르게 열전달이 진행되어 도료의 열차단 특성이 크게 나타났음을 알 수 있다[7]. 이러한 결과는 비결정성 TiO<sub>2</sub>를 shell 구조로 코팅한 도료에 비해 anatase 상의 TiO<sub>2</sub>를 yolk-shell 구조인 도료가 광산란과 광반사가 효율적으로 이루어져 700~1,100 nm인 근적외선영역의 반사율이 증가함을 알 수 있다.

### 3.4. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 적색 도료의 차열 특성

도료의 열전도 및 대류를 최소화할 수 있는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 안료를 TiO<sub>2</sub> 복합화 또는 속이 빈 TiO<sub>2</sub> 중공구를 형성한 도료는 근적외선을 차단하여 온도상승을 억제함으로써 차열 특성을 최적화시킬 수 있다. Figure 6은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료 8 wt %를 PA 수지에 혼합한 도료의 할로겐-텅스텐 램프의 조사 시간에 따른 단열공간에서 온도 변화를 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 도료에서 21 min간 광 조사 후 단열공간에서 측정된 차열 온도는 각각 51, 44, 38 °C를 보였다. 이는 Table 2에서 측정된 적외선 차열 도료의 적외선 반사율과 차열 온도와 상관관계를 갖고 있음을 알 수 있다. 700~1,100 nm 영역의 근적외선 반사율이 증가할수록 차열 온도가 감소함을 관찰하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안료에 비해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료에 의한 온도 변화는 13 °C 감소함을 보였다. 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입방체와 TiO<sub>2</sub> 나노 layer 공간 사이에 공기층이 형성되어 도료의 열전도도가 감소된 차열 특성을 보였다[26]. Figure 7는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료의 함량에 따른 차열 온도 변화를 비교하기 위해 나타난 온도 변화를 나타냈다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료의 함량을 각각 2, 4, 8%를 혼합한 PA 도료에서 온도 변화는 각각 51, 42, 38 °C를 보였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료의 함량이 2%에서의 PA 도료는 거의 투명한 상태를 유지함으로써, 오히려 감소하여 차열 특성이 현저히 떨어짐을 알 수 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료의 함량이 2와 8%에서 온도차는 13 °C로 차열 온도 변화량이 크게 감소하였다. 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 안료는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core 입자로 존재함에도 불구하고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core 입자와 TiO<sub>2</sub> 나노층간에 공

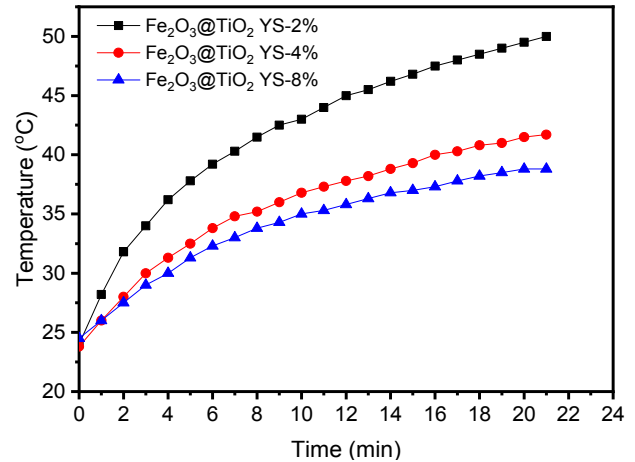


Figure 7. Insulation temperatures vs time of different Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS composite content filled PA.

간을 가진 YS 구조가 근적외선 반사율과 차열 특성에서 효율적임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

침전과 수열처리에 의해 나노입방체와 나노막대구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자를 합성하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자 표면에 TiO<sub>2</sub>가 20 nm의 두께의 나노 layer로 코팅된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS를 합성하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS를 화학적 에칭과 열처리에 의해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell (CS)에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> yolk-shell (YS) 형태의 나노구조를 갖는 안료를 제조하였다. 이들 복합재료를 충전한 PA 도료의 색상과 근적외선 반사율 및 차열 특성을 분석한 결과, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 도료는 TiO<sub>2</sub>에 의한 명도가 증가할수록 가시광선과 근적외선 반사율이 증가하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 도료는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도료에 비해 TiO<sub>2</sub>의 굴절률 산란에 의해 적색은 감소하였으나 일사반사율에서 가시광선과 근적외선 반사율은 22.31와 60.92%로 각각 3.2와 2.7% 증가하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 도료는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자를 사용한 도료의 차열 온도에 비해 13 °C 감소하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CS에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> YS 형태의 나노구조 변화에 따라 일사반사율은 증가하고 차열 온도는 감소하였다.

## 감 사

이 논문은 전북대학교 학술연구비(2018년)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. D. W. Kim, J. J. Yu, J. H. Yoon, and S. W. Son, Analysis of urban surface temperature change during heat wave using UAV thermal infrared camera, *J. Korean Geogr.*, **1**, 47-60 (2019).
2. M. Santamouri, C. Cartalis, A. Synnefa, and D. Kolokosta, On the impact urban heat island and global warming on the power demand and electricity consuming of building-A review, *Energy Build.*, **98**, 119-124 (2015).
3. Y. Choi, S. Lee, and H. Moon, Urban physical environments and the duration of high air temperature: Focusing on solar radiation

- trapping effects, *Sustainability*, **10**, 4837-4851 (2018).
- H. Y. Jung, D. S. Kim, H. J. Lee, S. H. Lee, H. M. Lim, B. K. Choi, K. J. Kang, and J. S. Choi, Preparation of  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  coated on mica or  $\text{TiO}_2/\text{Mica}$  for infrared reflective blue pigments and isolation-heat properties of these paints, *Korean J. Mater. Res.*, **12**, 672-679 (2013).
  - H. J. Lee, D. S. Kim, H. J. Lee, S. H. Lee, H. M. Lim, B. K. Choi, K. J. Kang, J. I. Jeong, and K. S. Cho, Preparation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  coated on mica for infrared reflective red pigments and thermal property of its isolation-heat paint, *Korean J. Mater. Res.*, **25**, 61-67 (2015).
  - B. Mahltiga, H. Bottchera, K. Rauchb, U. Dieckmannb, R. Nitschec, and T. Fritz, Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers, *Thin Solid Films*, **485**, 108-114 (2005).
  - W. Feng, S. H. Patel, and M. Y. Young, Smart polymeric coatings-recent advances, *Adv. Polym. Technol.*, **26**, 1-13 (2007).
  - C. Guo, S. Yin, and T. Sato, Facile synthesis of homogeneous  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  nanorods with excellent low-emissivity and NIR shielding property by a water controlled-release process, *J. Mater. Chem.*, **21**, 5099-5105 (2011).
  - H. S. Kil and S. W. Rhee, Synthesis and infrared light reflecting characteristic of  $\text{TiO}_2/\text{mica}$  hybrid composites, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 16-20 (2016).
  - J. Wang, Y. Li, Y. Byon, S. Mei, and G. Zhang, Synthesis and characterization of  $\text{NiTiO}_3$  yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency, *Powder Technol.*, **235**, 303-306 (2013).
  - J. Zou, P. Zhang, C. Liu, and Y. Peng, Highly dispersed (Cr, Sb)-co-doped rutile pigments of cool color with high near-infrared reflectance, *Dyes Pigm.*, **109**, 113-119 (2014).
  - X. Lu, G. Yu, B. Hu, J. Zhang, and Q. Dong, Preparation and characterization of transparent fluorocarbon emulsion doped with antimony tin oxide and  $\text{TiO}_2$  as thermal-insulating and self-cleaning coating, *J. Coat. Technol. Res.*, **11**, 567-574 (2014).
  - S. Soumya, P. Mohamed, K. Mohans, and S. Ananthakumar, Enhanced near-infrared reflectance and functional characteristics of Al-doped ZnO nano-pigments embedded PMMA coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **143**, 335-346 (2015).
  - H. Zhang, R. L. Penn, R. J. Hamers, and J. F. Banfield, Enhanced adsorption of molecules on surfaces of nanocrystalline particles, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4656-4662 (1999).
  - C. Ye, X. Wen, J. Lan, Z. Cai, P. Pi, S. Xu, and Y. Qian, Surface modification of light hollow polymer microspheres and its application in external wall thermal insulation coatings, *Pigment Resin Technol.*, **45**, 45-51 (2016).
  - K. Wu, S. Xiang, W. Zhi, R. Bian, C. Wang, and D. Cai, Preparation and characterization of UV curable waterborne poly(urethane-acrylate)/antimony doped tin oxide thermal insulation coatings by sol-gel process, *Prog. Org. Coat.*, **113**, 39-46 (2017).
  - J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4630-4660 (2007).
  - D. A. Hanaor, I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, and C. C. Sorrell, Single and mixed phase  $\text{TiO}_2$  powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide, *Adv. Appl. Ceram.*, **111**, 149-158 (2012).
  - M. Cargnello, T. R. Gordon, and C. M. Murray, Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals, *Chem. Rev.*, **114**, 9319-9345 (2014).
  - T. Mariappan, A. Agarwal, and S. Ray, Influence of titanium dioxide on the thermal insulation of waterborne intumescent fire protective paints to structural steel, *Prog. Org. Coat.*, **111**, 67-74 (2017).
  - A. Han, M. Ye, W. Feng, and M. Zhao, Estimating thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective inorganic pigments: Iron doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  compounds, *Energy Build.*, **84**, 698-703 (2014).
  - X. Zheng, W. Fu, F. Kang, H. Peng, and J. Wen, Enhanced photo-fenton degradation of tetracycline using  $\text{TiO}_2$ -coated  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core-shell heterojunction, *J. Ind. Eng. Chem.*, **68**, 14-23 (2018).
  - L. Demarchis, F. Sordello, M. Minella, and C. Minero, Tailored properties of hematite particles with different size and shape, *Dyes Pigm.*, **115**, 204-210 (2015).
  - R. S. Berns, *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, 3th ed, 109-113, John Wiley & Sons, NY, USA (2000).
  - Q. Kang, Y. Bao, M. Li, and J. Ma, Effect of wall thickness of hollow  $\text{TiO}_2$  spheres on properties of polyacrylate film: Thermal insulation, UV-shielding and mechanical property, *Prog. Org. Coat.*, **112**, 153-161 (2017).
  - Y. Bao, Q. Kang, and J. Ma, Structural regulation of hollow spherical  $\text{TiO}_2$  by varying titanium source amount and their thermal insulation property, *Colloids Surf. A*, **537**, 69-75 (2018).