

중공구의 크기에 의한 hollow TiO₂/polyacrylate 복합체의 열차단 특성

김종석[†]

전북대학교 화학공학부
(2021년 10월 22일 접수, 2021년 11월 22일 수정, 2021년 11월 22일 채택)

Effect of Hollow Sphere Size on Heat Shield Properties of hollow TiO₂/polyacrylate Composites

Jong Seok Kim[†]

School of Chemical Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea
(Received October 22, 2021; Revised November 22, 2021; Accepted November 22, 2021)

초 록

본 연구에서는 글루코스를 전구체로 사용하여 수열합성방법을 통해 구형탄소입자(carbon sphere, CS)를 제조하였다. 200 nm, 500 nm, 1,200 nm 크기의 중공형 TiO₂ (H-TiO₂)는 CS/TiO₂ core-shell 구조를 졸-겔 법과 열처리 방법으로 합성하였다. FE-SEM, HR-TEM, XRD 분석을 통하여 H-TiO₂의 물리적 특성을 측정하였다. H-TiO₂/polyacrylate (PA) 복합체의 UV-Vis-NIR 분석을 통해 색상변화와 일사반사율을 얻었으며, 실험실에서 제작한 차열온도 측정기를 통해 차열온도를 측정하였다. H-TiO₂/PA 복합체는 열전도도가 낮은 건조공기로 채워진 중공구조에 의한 우수한 차열 특성과 근적외선 반사율을 보였다. H-TiO₂/PA 복합체에서 중공구의 크기가 증가함에 따라 열차단 특성이 증가하였다. 1,200 nm 중공 크기의 H-TiO₂를 혼합한 PA 필름에서 측정된 차열온도가 투명 유리판의 차열온도보다 26 °C 감소하였다.

Abstract

Carbon spheres (CS) were fabricated using glucose as a precursor in the hydrothermal method. Hollow TiO₂ (H-TiO₂) spheres with 200 nm, 500 nm, and 1,200 nm were synthesized by CS/TiO₂ core-shell particles via a sol-gel and calcination method. H-TiO₂ spheres with nano and micron sizes were characterized using FE-SEM, HR-TEM, and X-ray diffraction. The CIE color coordinate, solar reflectance, and heat shield temperatures of H-TiO₂/polyacrylate (PA) composite film were investigated using a UV-Vis-NIR spectrometer and homemade heat insulation temperature measuring device. H-TiO₂/PA composites exhibit excellent thermal insulation since the hollow structure filled with dry air has low thermal conductivity and near infrared light reflecting performance. The thermal insulation increased with increasing the hollow sphere (HS) size on H-TiO₂/PA composites. The PA composite film mixed with H-TiO₂ filled with 1200 nm HS reduced the heat shield temperature by 26 °C compared to that of the transparent glass counterpart.

Keywords: Hollow TiO₂, Composites, Hollow size, Light reflectance, Heat insulation

1. 서 론

기후변화로 인한 지구온난화가 가속화 될 것으로 전망하고 있으며 인구가 밀집한 대도시지역에서 폭염에 의한 문제점들이 증가할 것으로 예상된다[1]. 전원지역에 비해 도심 표면에너지의 축적이 높은 대기온도와 표면온도를 나타낸다. 전 세계 인구의 절반이상이 거주하는 도시에서 도시열섬(urban heat island, UHI) 현상은 인류의 건강을 위협하고 있으며, 온난화에 의한 폭염에 의해 사망률과 치사율이 증가

하고 있다[2, 3]. 인구밀집도의 증가에 의한 대도시화는 대기오염과 이산화탄소 배출량이 증가하여 도시의 온난화가 증가하는 것으로 알려져 있다. 대도시의 UHI는 도시의 주요 구성요소인 포장도로와 도시 빌딩에 기인 한다. 따라서 도시의 사회기반시설에 적절한 물질을 사용함으로써 도시의 열섬을 미시적으로 완화시킬 수 있다[4]. UHI는 여름철 폭염에 의한 이상고온현상과 밀접한 관계가 있으며, 이러한 이유로 도시건물 실내온도의 급격한 상승이 발생 한다. 최근 급격한 지구 기후변화에 의한 여름철 고온과 폭염일수 증가에 따라 에너지 소비가 급증하고 있다. 따라서 도시의 사회기반 시설 중 많은 부분을 차지하는 적외선 반사 물질에 의해 건물 표면의 근적외선을 차단하여 에너지 소비를 감소시키면서 쾌적한 실내온도를 유지하는 연구가 활발하게 진행 중이다[5-8]. 기존 건축 재료에 비해 적외선 반사 물질은 태양광의 근적외선을 차단하여 열 차폐에 의한 쾌적한 실내온도를 유

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

지하여 냉방에너지를 효율적으로 감소시킬 수 있다[9-14].

이산화 티타늄(TiO₂)은 높은 굴절율 및 물리화학적 안정성과 내후성 및 적외선 반사율이 우수한 특성 갖고 있다[15]. 효율적인 광 산란과 광 반사 특성은 TiO₂의 입자형태 및 입자크기에 따라 TiO₂의 적외선 반사와 열전달 특성이 변화 된다[16-18]. 태양열의 이동경로는 전도, 대류, 복사로 분류되며, 이들 중 열복사(thermal radiation)는 매개물질 없이 기체와 진공상태에서 전자기파에 의해 열전달이 발생한다[17]. 이들 열전달 기구 중 다공성과 중공(hollow) 형태 입자가 전도와 열복사에 의한 열전달을 최소화하기 위한 방법으로 알려져 있다[19]. 중공 이산화 티타늄(hollow-TiO₂, H-TiO₂)을 이용한 적외선 반사와 열전달 차폐 물질들에 관한 기존 연구결과들은 나노크기의 H-TiO₂에서 적외선 반사특성과 열전도도에 대한 연구들이 보고되고 있다[20-23]. H-TiO₂/poly acrylate 복합체에서 H-TiO₂ 중공크기가 광 반사효율에 영향을 미친다. 이들 복합체는 열 차폐 도료뿐만 아니라 고풍력을 가지면서 내수 접착력도 우수한 도료 조성물의 제조가 가능하다. 고풍력 도료조성물은 열 차폐용 자동차 외장 및 건물 외장 도료에 적용할 수 있다. 따라서 H-TiO₂를 poly acrylate (PA) 수지에 분산한 복합체 필름에서 근적외선 반사특성과 열 차폐에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 글루코스(glucose) 전구체를 사용하여 구형탄소 입자들을 합성하여[24], 나노크기에서 마이크로 크기의 중공구형(hollow sphere) TiO₂를 제조하였다. 200, 500, 1200 nm 크기의 H-TiO₂를 poly acrylate (PA) 수지에 분산하여 중공구형 TiO₂/PA 필름에서 중공구의 크기와 함량에 따른 색상의 변화 및 적외선 반사특성과 차열 온도 변화를 비교하였다.

2. 실험

2.1. Poly acrylate의 합성

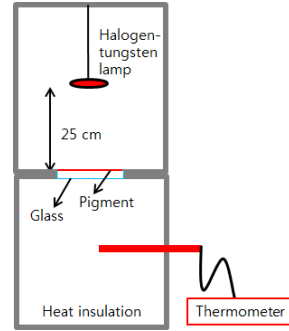
Methyl methacrylate (MMA)와 butyl acrylate (BA) 모노머와 2, 2'-azobis-2-methyl butyronitrile (AIBN)은 Junsei Chemical Co, Ltd.에서 구입하였다. 질소기류 하에서 진공 증류하여 중합금지제를 제거한 MMA와 BA 모노머를 얻었다. AIBN을 MMA와 BA 모노머 혼합물에 완전히 용해 한 후 90 °C에서 7 h 반응하여 poly acrylate (PA) 수지를 합성하였다[18].

2.2. 탄소 구형입자(carbon sphere, CS)의 합성

0.3 M, 0.5 M, 1 M의 글루코스(Junsei Chemical Co, Ltd.)를 전처리 없이 각각 탈 이온수(DI water) 60 mL를 첨가한 후 상온에서 교반하면서 용해하였다. 글루코스 0.3 M과 0.5 M은 180 °C에서 6 h, 글루코스 1 M은 100 mL 수열용기에서 180 °C에서 12 h 수열합성 하였다. 반응 후 탈 이온수와 에탄올을 이용하여 수회 원심분리 후 80 °C에서 12 h 진공건조 하였다.

2.3. CS/TiO₂ core-shell 나노입자와 core-shell 마이크로 입자 합성

2 g의 CS입자와 130 mL 무수에탄올에 분산된 용액에 0.96 mL 탈 이온수를 혼합 후 10 min 초음파 분산하였다. 글루코스 농도가 0.3 M과 0.5 M에서 합성한 CS용액에 6 mL titanium n-butoxide (TBO) (Kanto Chemical Co, Inc.)와 1 M에서 합성한 CS용액에 8 mL TBO를 70 mL 무수에탄올에 분산된 용액을 60분 동안 적하 후 상온에서 2 h 동안 500 rpm에서 교반 하였다. CS/TiO₂ core-shell 나노입자와 마이크로 입자들을 DI water와 에탄올을 이용하여 수회 원심분리 한 후,



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

80 °C에서 12 h 진공건조 하였다. CS/TiO₂ core-shell 입자를 산화분위기에서 승온 속도를 5 °C/min에서 500 °C에서 4 h 열처리 하여 200 nm, 500 nm, 1,200 nm 중공구형 TiO₂ (H-TiO₂)를 제조하였다.

2.4. H-TiO₂/PA 복합체 제조와 적외선 반사와 차열 시편제조

H-TiO₂ 내의 수분의 함량을 최소화하기 위해 상대습도가 20% 이하에서, PA 수지 0.5 g에 butanone 0.5 mL 혼합한 후 30 min 교반 후, PA 수지 대비 H-TiO₂ 입자를 각각 2~8 wt% 혼합 후 상온에서 10분간 초음파 분산 후 마그네틱 바를 이용하여 300 rpm으로 2 h 동안 교반 하였다. 600 torr 진공 용기에서 수지표면에 존재하는 거품을 제거한 후, 흰색 은폐 측정지위에 50 mm × 50 mm 크기로 코팅하였다. 차열시편은 1 mm 두께인 투명 유리판에 25 mm × 25 mm 크기의 필름을 0.4 mm 갭 게이지로 간격을 조절한 닥터블레이드를 이용하여 코팅한 후 상온에서 24 h 건조 후 50 °C에서 24 h 건조 후 200±10 μm 두께의 필름을 형성하였다.

2.5. H-TiO₂와 H-TiO₂/PA 복합체의 특성 분석

주사 전자 현미경(FE-SEM, Supra 40VP, Carl Zeiss)과 투과전자 현미경(HR-TEM, JEM-2100F, Jeol)을 이용하여 H-TiO₂ 입자의 형태를 분석하였다. X-선 회절 분석은 X-선 회절 분석기(XRD, X'PERT Propowder, PANalytical)를 이용하여 Cu-K α 조사선의 파장은 0.154 nm 스캔각도는 3~90°까지 측정하였다. 적외선 반사율과 색상은 ASTM E-891-87에 따라 백색 은폐를 측정지를 기준으로 색차와 반사율은 300~2,500 nm에서 UV-VIS-NIR 분광기(UV-3600, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다. 상대습도가 20%인 조건에서 100 W 할로젠-텅스텐 램프와 온도측정기를 사용하여 램프와 코팅된 유리판 사이의 거리를 25 cm로하고, 온도 측정공간은 알루미늄 시트와 polyethylene foam으로 단열된 차열온도의 측정 기구를 scheme 1에 나타내었다. 복합재료의 차열온도는 상온에서 1 min 간격으로 50 min 동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. H-TiO₂ 입자

H-TiO₂ 입자의 SEM 이미지를 Figure 1에 나타내었다. H-TiO₂ 입자의 형상에서 HS가 관찰되었다. H-TiO₂ 입자의 HS 크기는 글루코스의 농도가 0.3 mol/L과 0.5 mol/L 및 1 mol/L에서 각각 200 nm, 500 nm, 1200 nm 크기를 나타내었다. 글루코스 농도와 수열 합성시간이 증가함에 따라 CS의 크기가 증가하였다[24]. CS를 core입자로 하여 TiO₂를 졸-겔법을 이용하여 TiO₂ shell을 열처리하여 얻은 H-TiO₂ 입자의

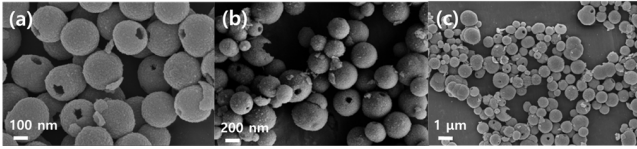


Figure 1. SEM images of H-TiO₂ spheres; (a) 200 nm HS, (b) 500 nm HS, (c) 1,200 nm HS.

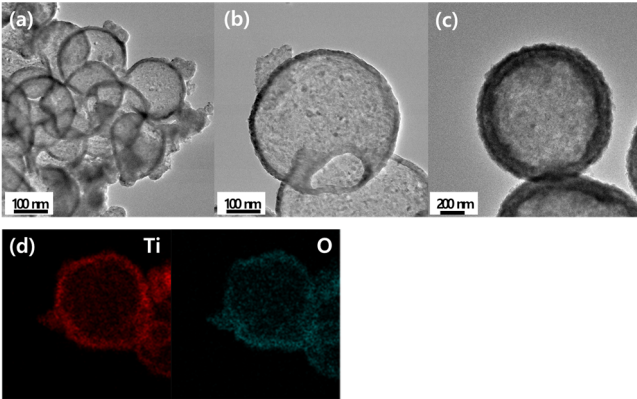


Figure 2. TEM images of H-TiO₂ spheres: (a) 200 nm HS, (b) 500 nm HS, (c) 1,200 nm HS, (d) Elemental mapping of Ti and O.

SEM 이미지를 Figure 1(a)~(c)에 나타내었다. HS 크기가 증가함에 따라 근적외선 확산반사율의 증가와 HS 내부에 있는 공기양의 증가에 의해 열전도도의 감소에 의해 차열 온도가 감소할 것으로 판단되었다 [27]. 산화분위기에서 형성된 H-TiO₂ 입자에서 TiO₂가 HS 구조를 갖고 있음을 TEM을 통하여 확인하였다. H-TiO₂ 입자의 TEM 이미지를 각각 Figure 2(a)와 (b)에서 20 nm TiO₂ shell 두께가 보였다. H-TiO₂ 입자에서 TBO/CS의 중량비가 3배로 합성한 200 nm와 500 nm H-TiO₂에서 TiO₂ shell 두께가 20 nm로 나타났으며, TBO/CS의 중량비가 4배인 경우 TiO₂ shell 두께가 50 nm가 형성됨을 관찰하였다. H-TiO₂ 입자를 mapping한 결과에서 Figure 2(d)는 TiO₂가 Ti와 O 원자로 이루어진 HS 구조를 보여주고 있다. H-TiO₂ 입자의 XRD 패턴을 Figure 3에 나타내었다. 탄소 구형입자 (carbon sphere, CS) 표면에 TiO₂ shell을 형성한 CS/TiO₂ 입자를 열처리 결과 결정성 H-TiO₂는 (101), (112), (200), (105), (211), (204) anatase 상(JCPDS no. 21-1272)의 회절 패턴이 관찰되었다. 중공구형(hollow sphere, HS)의 크기에 따른 회절강도는 일정함을 보였다.

3.2. H-TiO₂/PA 필름의 색상

H-TiO₂ 입자를 PA 수지에 혼합한 필름에서 TiO₂의 HS 크기와 함량에 따른 색상변화를 관찰하였다. Table 1은 백색 은폐 측정지를 기준으로 PA를 코팅한 필름과 H-TiO₂ 입자의 크기와 함량에 따른 CIE 색 좌표와 색상 및 흰색의 선명도를 나타내었다. CIE 색 좌표는 명도(L*)가 100일 때 흰색, a*가 양의 값을 가질 때 적색을 나타낸다. 명도의 차이 ΔL , +a* 적색이며 -a*는 녹색, +b*는 황색이 되며 -b*는 청색으로 정의한다. 1) 식과 흰색 은폐 측정지와 색상 차이 ΔE_{ab}^* 를 2)식을 통해 계산하였다[25]. 흰색 은폐 측정지의 명도는 94.5, b*값이 -4.9로 나타났다. 이러한 색 좌표의 b*는 겔보기에서 백색으로 관찰되었으나, 측색에서는 미세한 청색을 보였다.

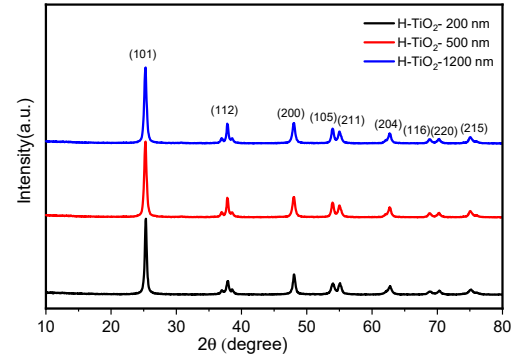


Figure 3. XRD patterns at different size of H-TiO₂ spheres.

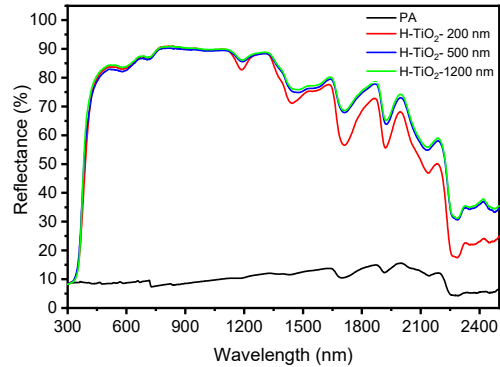


Figure 4. UV-visible-infrared reflectance at different size of H-TiO₂ spheres filled PA composites.

$$\Delta L = L^*_{\text{sample}} - L^*_{\text{background}}$$

$$\Delta a = a^*_{\text{sample}} - a^*_{\text{background}}$$

$$\Delta b = b^*_{\text{sample}} - b^*_{\text{background}}$$

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

(1)

(2)

투명 도료인 PA 수지는 목재와 바닥재의 광택성과 내후성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[17]. PA 필름은 명도와 b*값은 청색이 감소하였고 녹색 a* 값이 증가하였다. 명도차(ΔL), 녹색차(Δa), 청색차(Δb)에 의해 2)식을 통해 계산된 색상 변화가 1.8 변화하였다. H-TiO₂의 함량이 4%에서 200 nm, 500 nm, 1,200 nm H-TiO₂에서 HS 크기가 증가함에 따라 명도와 색상 변화가 없으나, 1,200 nm 크기의 H-TiO₂에서는 H-TiO₂ 함량이 증가함에 따라 명도 및 a*와 b*값에 따라 색상의 절대 값이 증가함을 보였다. H-TiO₂ 양이 증가함에 따라 응집된 TiO₂ 나노 층과 HS 구조에 의해 광 산란이 증가하여 색 좌표의 변화가 일어난 것임을 알 수 있다[20].

3.3. H-TiO₂/PA 필름의 근적외선 반사특성과 열 차폐특성

PA 수지에 200 nm, 500 nm, 1200 nm H-TiO₂를 4% 혼합한 용액을 백색 은폐를 측정지에 코팅한 후 측정된 UV-Vis NIR 반사 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다. H-TiO₂/PA 복합체의 필름 두께가 100 μm에서 반투명 상태를 나타냈으나 200 μm 코팅두께에서는 불투명한 상태를 보였다. Anatase상의 TiO₂는 높은 굴절지수와 광학 활성도를 갖고 있어 백색 안료로 상용화되고 있다[19]. H-TiO₂/PA에서 200 nm, 500 nm, 1200 nm 크기의 H-TiO₂ 입자에서 HS 크기에 따른 600 nm의 가시광선 반사율은 82.6%, 83.4%, 83.9% 반사율을 보였다. 2000 nm

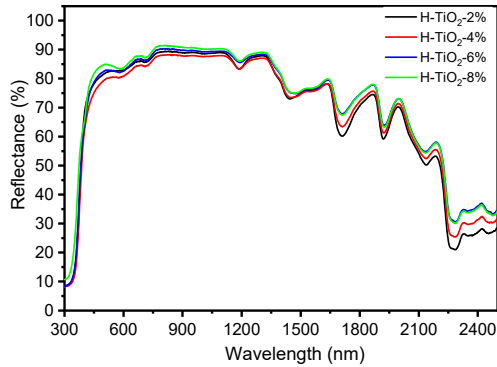


Figure 5. UV-visible-infrared reflectance of 1200 nm H-TiO₂ spheres filled PA composites at different H-TiO₂ content.

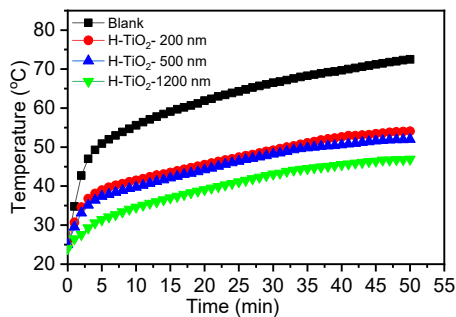


Figure 6. Insulation temperatures vs time of different size of H-TiO₂ spheres filled PA composites.

근적외선 영역의 반사율은 68.0%, 73.1%, 75.2%로 HS의 크기가 증가함에 따라 근적외선 반사율이 증가함을 관찰하였다. 200 nm 크기의 H-TiO₂에 비해, 500 nm H-TiO₂에서 중공구의 크기가 증가함에 따라 근적외선의 산란정도가 증가하여 근적외선 반사율이 증가한 것으로 판단된다. 1,200 nm H-TiO₂ 경우 HS와 shell 두께가 증가함에 따라 자외선과 근적외선 반사율이 증가하였다. H-TiO₂/PA가 코팅된 film의 은폐력이 유지된 근적외선 반사율은 H-TiO₂ HS의 크기에 영향을 받는 것으로 나타났다. 1,200 nm 크기의 H-TiO₂ 입자의 양에 따른 필름의 은폐력이 반사율에 미치는 영향을 Figure 5에 나타냈다. 600 nm 영역의 가시광선에서 H-TiO₂ 함량이 2~8 wt%에서 반사율이 80.9%, 83.9%, 85.1%, 85.3%로 증가하였다. 1,800 nm 근적외선 영역의 반사율은 73.1%, 74.2%, 77.1%, 77.3%로 H-TiO₂ 양이 6wt% 까지 증가함을 나타냈다. H-TiO₂ 입자를 사용한 H-TiO₂/PA 복합물질의 적외선 반사율은 TiO₂ 입자의 HS 크기가 증가함에 따라 확산반사의 증가에 의해 반사율이 증가함을 알 수 있다. H-TiO₂ 입자는 가시광선보다 근적외선 영역에서 강한 열작용을 하여 빠르게 열전달이 진행되는데, 근적외선 반사율의 증가에 따른 열 차폐 특성이 크게 향상됨을 알 수 있다[26].

Figure 6은 PA 수지에 200 nm, 500 nm, 1200 nm 크기의 H-TiO₂를 각각 4% 혼합한 용액을 투명 유리판에 코팅한 후 할로젠-텅스텐램프의 조사 시간에 따른 단열공간에서 온도변화를 나타내었다. 투명유리판과 H-TiO₂/PA 필름에 50 min 광 조사 후 단열공간에서 측정된 차열온도는 각각 73 °C, 54 °C, 52 °C, 47 °C를 보였다. 1,200 nm 크기의 H-TiO₂에 혼합한 PA 필름에서 측정된 차열온도가 투명 유리판(blank)의 차열온도보다 26 °C 감소함을 나타냈다. 200 nm 크기의 H-TiO₂에 비해 1200 nm 크기의 H-TiO₂에서 차열온도가 7 °C 감소하였다. 이러

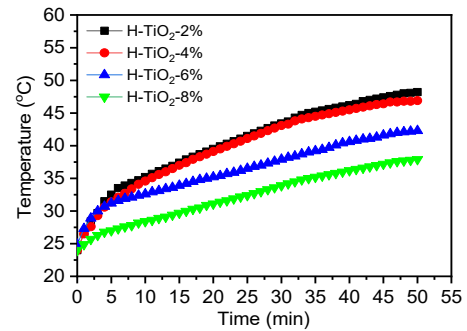


Figure 7. Insulation temperatures vs time of 1200 nm H-TiO₂ spheres filled PA composites at different H-TiO₂ content.

한 결과는 H-TiO₂ 크기가 증가함에 따라 근적외선 확산반사율과 HS 내부에 있는 공기양의 증가에 의해 열전도도의 감소와 TiO₂ shell 외부 나노기공표면과 PA수지 계면에서 열 흐름 경로가 증가함에 따라 차열 온도가 감소하였다[27]. Figure 7는 1,200 nm 크기의 H-TiO₂ 함량에 따라 차열온도 변화를 나타냈다. H-TiO₂ 함량을 각각 2%, 4%, 6%, 8%를 혼합한 PA 도료에서 온도변화는 각각 48 °C, 47 °C, 42 °C, 38 °C를 보였다. 2% H-TiO₂와 8% H-TiO₂에서 온도차는 10 °C로 차열온도 변화량이 크게 감소하였다. 이는 H-TiO₂에서 TiO₂ HS 내부와 바깥표면의 기공에 공기층이 형성되어 H-TiO₂/PA의 열전도도가 감소하여 열이 차단되는 특성을 보였다. H-TiO₂/PA 필름은 H-TiO₂ 함량이 6% 이상에서 불투명한 상태를 보였다. 8% 이상의 H-TiO₂에서 차열특성이 개선 될 것으로 예상되나, H-TiO₂ 함량이 8% 이상에서는 PA 수지에서 H-TiO₂ 입자들이 응집되어 균일한 두께의 H-TiO₂/PA 필름을 제조하기 어려웠다. 이러한 결과는 H-TiO₂ 함량이 8% 이하에서 H-TiO₂ 함량이 증가할수록 은폐력이 증가하여 차열특성이 현저히 개선됨을 알 수 있다.

4. 결 론

글루코스(glucose) 전구체를 사용하여 구형탄소 입자들을 합성하여, 나노크기에서 마이크로 크기의 H-TiO₂를 제조하였다. 200, 500, 1200 nm 크기의 H-TiO₂를 poly acrylate (PA) 수지에 분산하여 H-TiO₂/PA 필름에서 H-TiO₂ 중공 크기와 함량에 따른 색상의 변화 및 적외선 반사특성과 차열 온도 변화를 비교하였다. H-TiO₂/PA에서 H-TiO₂의 함량이 4%에서 200 nm, 500 nm, 1,200 nm H-TiO₂에서 중공구의 크기가 증가해도 명도와 색상은 일정하였다. H-TiO₂의 HS 크기가 증가함에 따라 근적외선 영역에서 6.2% 이상 반사율이 증가하였다. H-TiO₂의 중공 크기가 증가함에 따라 일사반사율은 증가하고 차열온도는 감소하였다. 1,200 nm 크기의 H-TiO₂/PA에서 측정된 차열 온도는 투명 유리판(blank)의 온도와 비교 하였을 때 26 °C 감소하였다. 200 nm 크기의 H-TiO₂에 비해 1,200 nm 크기의 H-TiO₂에서 차열온도가 7 °C 감소하였다. H-TiO₂ 크기가 증가함에 따라 근적외선 반사율과 HS 내부 공기의 증가에 따른 열전도도의 감소와 TiO₂ shell 외부 나노기공 표면과 PA수지 계면에서 열 흐름 경로가 증가함에 따라 차열 온도가 감소하였다.

감 사

이 논문은 전북대학교 학술연구비(2020년)에 의하여 수행되었으며

이에 감사드립니다.

References

1. 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, *Ener. Build.*, **98**, 119-124 (2015).
2. C. Manoli, S. Faticchi, M. Scapfer, K. Yu, T. W. Crowther, N. Meili, P. Burlando, G. G. Katul, and E. Zeid, Magnitude of urban heat islands largely explained by climate and population, *Science*, **573**, 55-60 (2019).
3. C. Mora, B. Dousset, I. Caldwell, F. E. Powell, R. C. Geronimo, C. R. Bielecki, C. W. Counsell, B. S. Dietrich, E. T. Johnston, L. V. Lois, M. P. Lucas, M. M. McKenzie, A. G. Shes, H. Tseng, T. W. Giambelluca, L. R. Reon, E. Hwakins, and C. Trauernicht, Global risk of deadly heat, *Nat. Clim. Chang.*, **7**, 501-507 (2017).
4. I. Kousis and A. L. Pisello, For the mitigation of urban heat island and urban noise island: two simultaneous sides of urban discofort, *Environ. Res. Lett.*, **15**, 1-30 (2020).
5. M. Santamouris, Cooling the cities-a review of reflective and green roof mitigaton technologies to fight heat island and improve comfort in urban environments, *Sol. Energy*, **102**, 682-703 (2014).
6. B. Mahltiga, H. Botchera, 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).
7. E. S. Cozza, M. Comite, G. Di Tanna and S. Vicini, NIR-reflecting properties of new paints for energy-efficient buildings, *Sol. Energy*, **116**, 108-116 (2015).
8. C. Guo, S. Yin, and T. Sato, Facile synthesis of homogeneous Cs_xWO_3 nanorods with excellent low-emissivity and NIR shielding property by a water controlled-release process, *J. Mater. Chem.*, **21**, 5099-5105 (2011).
9. J. Wang, Y. Li, Y. Byon, S. Mei, and G. Zhang, Synthesis and characterization of $NiTiO_3$ yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency, *Powder Technol.*, **235**, 303-306 (2013).
10. X. Lu, G. Yu, B. Hu, J. Zhang, and Q. Dong, Preparation and characterization of transparent fluorocarbon emulsion doped with antimony tin oxide and TiO_2 as thermal-insulating and self-cleaning coating, *J. Coat. Technol. Res.*, **11**, 567-574 (2014).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. H. S. Kil and S. W. Rhee, Synthesis and infrared light reflecting characteristic of TiO_2 /mica hybrid composites, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 16-20 (2016).
15. 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).
16. Q. Gao, X. Wu, Z. Xia, and Y. Fan, Coating mechanism and near-infrared reflection property of hollow fly ash bead/ TiO_2 composite pigment, *Powder Technol.*, **305**, 433-439 (2017).
17. H. J. Kim, H. J. Lee, and D. S. Kim, Hollow TiO_2 flake prepared from TiO_2 coated glass flake for solar heat protection and their thermal performance, *Mater. Des.*, **150**, 188-192 (2018).
18. D. W. Kim, Y. K. Ma, and J. S. Kim, Heat shield of nanostructural-regulated Fe_2O_3/TiO_2 composites filled with polyacrylate paint, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 43-48 (2020).
19. D. A. Hanaor, I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, and C. C. Sorrell, Single and mixed phase TiO_2 powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide, *Adv. Appl. Ceram.*, **111**, 149-158 (2012).
20. Y. Bao, Q. Kang, and J. Ma, Structural regulation of hollow spherical TiO_2 by varying titanium source amount and their thermal insulation property, *Colloids Surf. A*, **537**, 69-75 (2018).
21. Q. Kang, Y. Bao, M. Li, and J. Ma, Effect of wall thickness of hollow TiO_2 spheres on properties of polyacrylate film: Thermal insulation, UV-shielding and mechanical property, *Prog. Org. Coat.*, **112**, 153-161 (2017).
22. O. Sandin, J. Nordin, and M. Jonsson, Reflective properties of hollow microspheres in cool roof coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, **14**, 817-821 (2017).
23. J. Long, C. Jiang, J. Zhu, Q. Song, and J. Hu, Controlled TiO_2 coating on hollow glass microspheres and their reflective thermal insulation properties, *Particuology*, **49**, 33-39 (2020).
24. M. Li, W. Li, and S. Liu, Control of the morphology and chemical properties of carbon spheres prepared from glucose by a hydrothermal method, *J. Mater. Res.*, **27**, 1117-1123 (2012).
25. R. S. Berns, Billmeyer and Saltzman, *Principles of Color Technology*, 3th ed, 109-113, John Wiley & Sons, NY, USA (2000).
26. J. Yuan, Z. An, B. Li, and J. Zhang, Facile aqueous synthesis and thermal insulating properties of low-density glass/ TiO_2 core/shell composites hollow spheres, *Particuology*, **10**, 475-479 (2012).
27. P. Ruckdeschel, A. Philipp, and M. Retsch, Understanding thermal insulation in porous, particulate materials, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1702256 (2017).

Authors

Jong Seok Kim; Ph. D., Professor, School of Chemical Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea; js-kim@jbnu.ac.kr