

라이다 센서에 인지되는 판상형 검은색 소재의 제조 및 친수성 도료로의 응용

김지원 · 사민기 · 김찬교 · 김하영 · 추연룡 · 제갈석 · 윤창민[†]

한밭대학교 화학생명공학과
(2023년 08월 10일 접수, 2023년 08월 11일 채택)

Fabrication of LiDAR-detectable Plate-type Black Materials and Application in Hydrophilic Paints

Jiwon Kim · Minki Sa · Chan-Gyo Kim · Ha-Yeong Kim · Yeon-Ryong Chu ·
Suk Jekal · Chang-Min Yoon[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 31458, Korea
(Received August 10, 2023; Accepted August 11, 2023)

요약: 본 연구에서는, 판상형의 천연 마이카에 이산화티타늄의 코팅 및 환원을 통해 라이다 인지형 검은색 소재를 제조하였으며, 이를 도료로 응용하여 라이다 실증 검증을 진행하였다. 상세히는, 졸-겔 반응을 통해 천연 마이카에 이산화티타늄을 코팅하고, 수소화붕소나트륨을 통해 검은색으로 환원하여 Black TiO₂@Mica 소재를 제조하였다. 이후, 도료로서 응용 가능성을 확인하기 위해 친수성 투명 바니시에 혼합하고 유리 기판에 분사하였다. 그 결과, 제조한 Black TiO₂@Mica 기반의 도료는 실제 검은색의 명도($L^*=12.1$)와 높은 근적외선 반사율(30.2 R%)을 나타내었다. 더불어, 제조한 판상형 검은색 소재는 성공적으로 라이다 센서에 인식되는 것을 확인하였다. 이는, 굴절률이 다른 천연 마이카와 이산화티타늄 간의 계면에서 빛의 반사가 일어나는 프레넬의 반사 법칙에 기인한 것이다. 본 연구 결과를 통해, 라이다 센서에 인식되는 검은색 소재를 제조함으로써 자율주행차 뿐만 아니라 로봇, 드론 등 다양한 분야에서 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: In this study, LiDAR-detectable black materials are synthesized by coating and reduction of titanium dioxide onto plate-type natural mica, which evaluated practical LiDAR verification. In detail, black TiO₂@Mica materials are fabricated by utilizing a sol-gel reaction to coat titanium dioxide onto natural mica, followed by reduction using sodium tetrahydridoborate. Subsequently, Black TiO₂@Mica materials are dispersed in hydrophilic transparent varnish and sprayed onto the glass substrate to assess applicability as paints. As a result, Black TiO₂@Mica-based paints exhibit true blackness ($L^*=12.1$) and a higher NIR reflectance (30.2 R%). In addition, it was confirmed that as-synthesized Black TiO₂@Mica materials are successfully recognized by a LiDAR sensor. This phenomenon is attributed to Fresnel's reflection law, in which light reflection occurs at the interface between natural mica and titanium dioxide with different refractive indices. In this regard, the findings of the study are expected to contribute to the potential utilization of LiDAR-detectable materials in various fields such as autonomous vehicles, robotics, and drones.

Keywords: LiDAR sensor, Plate-type natural Mica, Titanium dioxide, Blackness, NIR reflectance

[†] Corresponding author: Chang-Min Yoon (cmyoon4321@hanbat.ac.kr)

1. 서론

차세대 스마트 모빌리티의 핵심은 자율주행 기술로 대표되며 자동차 기업들과 전자부품 회사들이 기술 개발에 박차를 가하고 있다[1]. 자율주행 기술의 핵심은 눈 역할을 할 수 있는 센서들이며 세 가지 종류인 라이다, 레이더 및 카메라로 대표된다[2]. 그 중, 라이다 센서는 905 nm의 근적외선을 매개로 하기에 사물의 높낮이, 형상, 원근감을 높은 해상도로 구현할 수 있다는 장점들이 있어 레이더와 카메라 대비 가파른 기술 개발과 성장세가 이어지고 있는 전자부품이다[3].

하지만, 라이다 센서는 다양한 장점에도 불구하고 검은색 혹은 어두운 색에 대한 인식률이 떨어진다는 단점이 존재한다. 라이다 센서의 매개체인 근적외선도 빛의 한 종류이기에 어두운 색을 띤 피사체에 흡수되어 반사되지 못한다[4]. 검은색은 자동차를 포함하여 인간의 생활에 가장 많이 사용되는 색상 중 하나이기에, 라이다 센서에 인지될 수 있는 검은색 소재에 대한 개발 필요성이 요구되어 왔으며, 해외 선도기업들은 905 nm의 근적외선을 투과할 수 있는 페릴렌 계통 검은색 유기물질을 색상층으로 도입하는 연구를 진행하고 있다[5]. 하지만, 페릴렌 계통 물질은 하얀색의 반사층을 추가 도입해야 하기에 공정의 복잡성과 소수성 도료 물질이라는 한계가 존재한다[6]. 최근에는, 라이다 센서에 인식되는 검은색의 실리카/티타니아 코어/셸 나노 입자를 제조하고 친수성 도료로 응용한 연구가 존재한다. 그러나, 기존 연구에서 사용한 물질은 나노 단위로 상용화에 어려움이 있어 최소 마이크로 크기와 발립성이 확보된 판상형 소재로의 전환이 필요하다.

일반적으로 도료 물질은 발립성을 확보하기 위해 판상형 구조의 기판 물질에 금속산화물과 유기물을 코팅하여 제조된다[7]. 이러한 판상형 기판 물질은 운모와 유리가 많이 활용되고 있으며, 금속산화물인 이산화티타늄(TiO_2) 혹은 산화철(Fe_3O_4) 등을 코팅할 경우, 물질의 계면에서 일어나는 빛 반사에 의한 간섭 현상으로 색상이 발현된다[8]. 금속산화물인 이산화티타늄의 경우 도료의 제조에 가장 활용되는 물질이며 친환경성, 친수성 및 졸-겔법을 통한 제조의 용이성과 더불어 환원을 할 경우 검은색인 이산화티타늄(Black TiO_2)으로 간단히 제조할 수 있다[9,10].

본 연구에서는 페릴렌 계통의 유기물질을 활용하지 않고, 라이다 센서에 인지될 수 있는 검은색 소재를 판상형 운모에 이산화티타늄을 코팅하여 제조하였다. 상세히는, 천연 마이카에 졸-겔법을 통해 이산화티타늄을 코팅하고, 수소화붕소나트륨을 활용하여 검은색으로 환원하였다. 이렇게, 제조된 Black $TiO_2@Mica$ 소재는 프레벨의 반사 법칙에 따라 흑색 이산화티타늄과 운모의 계면에서 빛 반사가 발생하며, 905 nm 파장의 근적외선을 반사할 수 있음을 확인하였다. 또한, Black $TiO_2@Mica$ 를 친수성 투명 바니시

에 혼합하여 도료로 제조한 결과 발립성이 우수한 소재임을 확인하였고, 실제 사물에 도포 후 라이다 센서를 통해서도 Black $TiO_2@Mica$ 소재 기반의 도료가 우수한 인식률을 나타냄을 확인할 수 있었다. 해당 연구 결과를 통해 안전한 자율주행 환경을 조성할 수 있는 차세대 라이다 인지형 검은색 소재들의 개발에 방향성을 제시할 수 있을 것으로 기대한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

라이다 센서에 인지되는 판상형 검은색 소재를 제조하기 위해 천연 마이카(Mica, ca. 25 μm)를 기판으로 사용하였다. 염산(HCl, 35.0%)은 천연 마이카 분산 용액의 초기 pH를 조절하기 위해 사용하였다. 천연 마이카 기판에 이산화티타늄을 코팅하기 위해 사염화티타늄($TiCl_4$, 99.9%)과 수산화나트륨(NaOH, 40.0%)을 전구체 물질 및 pH 조절제로 사용하였다. 또한, 판상형 물질의 표면을 검은색으로 환원시키기 위해 수소화붕소나트륨($NaBH_4$, 98.0%)을 사용하였다. 환원을 통해 제조한 검은색 판상형 물질을 도료로 제조하기 위해 친수성 투명 바니시(W21602, Jevisco)를 활용하였다. 더불어, 근적외선 반사율 및 라이다 센서의 인식률을 비교하기 위해 카본 블랙(Carbon black, 99.9%)을 사용하였다. 사용 시약들은 전처리 혹은 추가적인 정제 없이 실험에 사용되었다.

2.2. 졸-겔법을 통한 천연 마이카에 이산화티타늄 코팅

천연 마이카(3.0 g)를 증류수(50 mL)에 분산시킨 후, 염산을 활용하여 pH를 2.2로 조절하면서 교반(80°C, 2 h)하였다. 이후, 천연 마이카가 분산된 용액에 사염화티타늄(2.5 mL)을 투입하고 수산화나트륨으로 pH를 2.2로 유지하며 상온에서 졸-겔 반응(400 rpm, 6 h)을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 잔여물 제거를 위해 진공 펌프와 원심분리기를 사용하여 여과 및 세척하고, 오븐(75°C, 12 h)에서 건조하여 하얀색 분말을 회수하였다. 최종적으로 회수한 물질은 튜브형 전기로(LF-GT1060, LKLA KOREA Inc)에서 소성(850°C, 5 h)하여 $TiO_2@Mica$ 를 수득하였다.

2.3. 환원을 통한 판상형 검은색 소재의 제조

먼저, $TiO_2@Mica$ (0.45 g)을 수소화붕소나트륨(0.3 g)과 막자사발을 활용하여 혼합한 후, 수산화나트륨(0.3 mL)을 투입하였다. 위의 혼합물을 고르게 섞은 뒤 알루미늄나 보트에 얹고 튜브형 전기로에서 5°C/min의 속도로 승온하여 550°C에서 2시간 동안 가열하였다. 환원이 종료된 후, 상온에서 혼합물이 담긴 알루미늄나 보트를 2시간 동안 냉각시켰다. 이후, 유기물을 제거하기 위해 물과 에탄올로 세척하고, 여러 번의 원심분리(9,500 rpm, 20 min) 및 건조를 통해

Black TiO₂@Mica 소재를 얻었다.

2.4. 제조한 물질의 형상 및 화학적 구조 분석

천연 마이카, TiO₂@Mica, Black TiO₂@Mica 소재의 크기와 형상을 확인하기 위해 FE-SEM (Field emission-scanning electron microscopy, Hitachi S-4800) 분석을 진행하였다. 또한, 제조한 Black TiO₂@Mica 소재의 명도를 확인하기 위해 색차계(Colorimeter, 3nh NR60CP)를 사용하여 5번 이상 측정 후 평균값을 도출하였다. 근적외선 반사율을 측정하기 위해 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Shimadzu SolidSpec-3700) 분석을 진행하였다.

2.5. 판상형 검은색 소재의 라이다 센서 인식을 검증

제조한 Black TiO₂@Mica 소재에 대한 라이다 센서의 인식률을 확인하였다. 상세히는, 바이알에 Black TiO₂@Mica 소재(0.3 g)와 친수성 투명 바니시(10 mL)를 혼합한 후 5시간 동안 교반하였다. 이후, 혼합물을 스프레이건(Daiwa DSP-090)을 활용하여 유리 기판(5 × 5 cm²)에 고르게 도포한 후 상온(25°C)에서 건조하였다. 라이다 센서에 대한 인식률을 확인하기 위해 Black TiO₂@Mica 소재 기반의 유리 기판과 카본 블랙이 도포된 유리 기판을 함께 비교하여 라이다 실증 검증을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검은색 모형에 대한 라이다 센서의 인식을 확인

라이다 센서의 단점인 검은색 사물에 대한 낮은 인식률을 확인하고자 하얀색과 검은색 물체를 라이다 센서를 통해 살펴보았다(Fig. 1). 그 결과, 하얀색 물체는 라이다에 인식이 되는 것을 볼 수 있지만, 검은색 물체는 라이다 센서에 인식되지 못하고 가상공간으로 이미지화되는 것을 확인

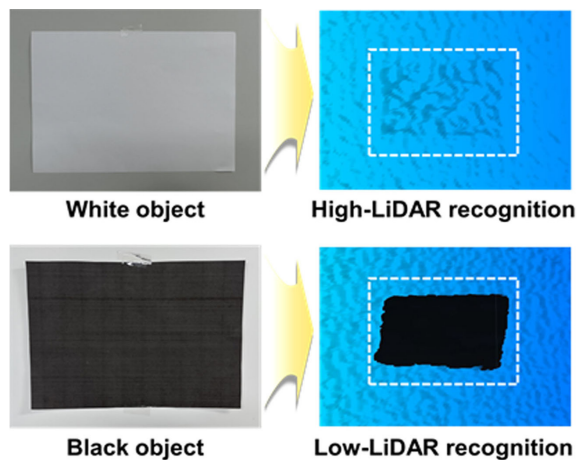


Figure 1. Digital photograph of LiDAR sensor recognition for black and white objects.

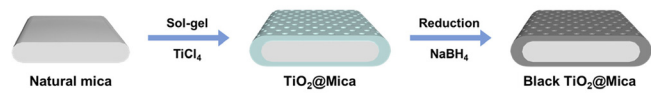
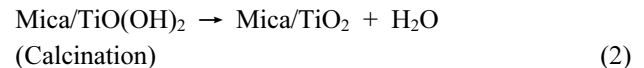
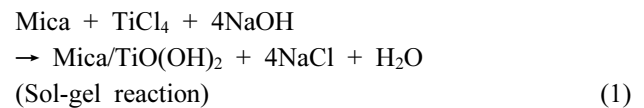


Figure 2. Schematic illustration for synthesis method of black TiO₂@Mica material using sol-gel reaction and NaBH₄ reduction method.

하였다. 이는, 라이다 센서의 매개체이자 빛의 한 종류인 근적외선(905 nm 파장)이 검은색을 흡수하는 특성으로 인해 인식되지 못하기 때문이다.

3.2. 라이다에 인지되는 판상형 검은색 소재의 제조

Fig. 2는 판상형 운모에 이산화티타늄을 코팅하고, 수소화붕소나트륨을 활용한 환원법을 통해 라이다에 인지되는 판상형 검은색 소재를 제조한 모식도이다. 먼저, TiO₂@Mica 소재를 제조하기 위해 판상형의 천연 마이카를 기판으로 활용하였으며, 졸-겔법을 통해서 이산화티타늄을 균일하게 코팅하였다. 이때, 마이카에 이산화티타늄을 균일하게 코팅하기 위해서는 적정 pH 값을 유지해야 한다. 일반적으로 마이카는 pH 2.0~12.0 구간에서 음전하를 띠며, 이산화티타늄의 경우 pH 6.0 이상에서는 음전하를 띠고 6.0 이하에서는 양전하를 띤다[11]. 이는, 2.0~6.0 구간 내에서 마이카와 이산화티타늄 입자 간의 정전기적 인력이 발생하여 균일하게 코팅될 수 있음을 의미한다[12]. 적정 pH 구간 내에서 천연 마이카 표면에 이산화티타늄이 코팅되는 반응식은 다음과 같다.



이후, 이산화티타늄 표면을 검은색으로 만들기 위해 환원제인 수소화붕소나트륨을 활용한 환원법을 통해 Black TiO₂@Mica 소재로 제조하였다.

FE-SEM 분석을 통해 천연 마이카, TiO₂@Mica 및 Black

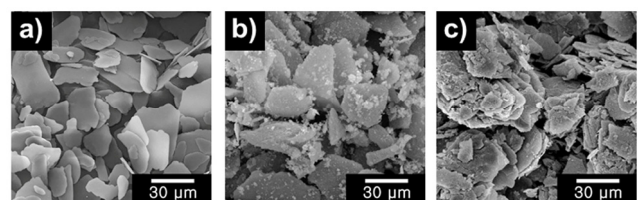


Figure 3. FE-SEM images of (a) natural mica, (b) TiO₂@Mica, and (c) Black TiO₂@Mica materials.

TiO₂@Mica 소재의 형상 및 크기를 확인하였다(Fig. 3). 천연 마이카의 경우 직경이 약 20~40 μm의 크기와 표면이 매끄러운 판상형 구조를 갖는 것을 확인하였으며, TiO₂@Mica 소재는 이산화티타늄 코팅에 의해 천연 마이카의 표면이 거친 모습을 확인할 수 있었다. Black TiO₂@Mica의 경우 고온에 의해 TiO₂ 입자의 응집 현상이 발생하였으며, 환원한 이후에도 판상형 구조가 무너지지 않고 유지되는 모습을 확인하였다. 더불어, TiO₂@Mica 및 Black TiO₂@Mica 소재에서는 이산화티타늄 코팅에 의한 다공성이 형성됨을 확인할 수 있었다[13]. 이를 통해 천연 마이카에 이산화티타늄이 성공적으로 코팅되었으며, 환원 이후에도 판상형 구조가 잘 유지됨을 확인하였다.

CIE L*a*b* 시스템을 기반으로 Black TiO₂@Mica 소재의 명도(L*)를 확인하기 위해 색차계 측정을 진행하였다(Fig. 4). CIE L*a*b* 시스템에서 L* 값은 물질의 명도를 0에서 100까지의 범위로 수치화한 것이며 L* 값이 100에 가까울수록 하얀색을 나타내고, 0에 가까울수록 검은색을 의미한다[14]. 일반적으로 L* 값이 20 이하일 경우, 해당 물질의 색상을 검은색이라고 판단할 수 있다[15]. Black TiO₂@Mica 소재를 도료로 제조하여 명도를 측정하기 위해, 친수성 투명 바니시와 혼합하여 스프레이건을 통해 유리 기판에 도포하였다. 제조한 소재가 친수성을 띠고 있기에 바니시에 쉽게 분산되어 발림성이 좋은 도료 형태로 제조할 수 있었다. 추가적으로, 상용화된 카본 블랙 기반의 유리 기판을 제조하여 Black TiO₂@Mica 소재와의 명도를 비교하였다. 그 결과, Black TiO₂@Mica 소재의 L* 값이 12.1로 실제 상용화된 카본 블랙 페인트(L*=9.8)와 유사한 검은색을 띠고 있음을 확인하였다. 이를 통해 이산화티타늄의 표면을 환원하여 성공적으로 판상형의 검은색 소재를 제조하였다.

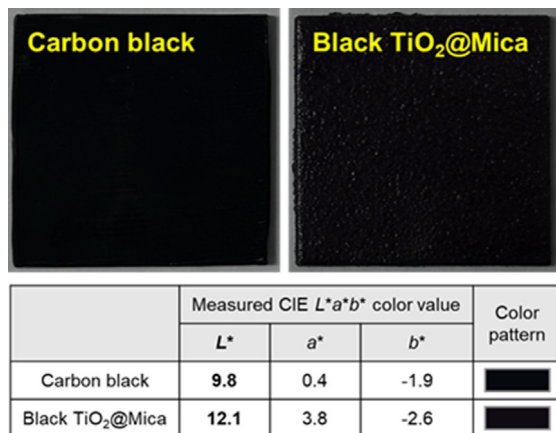


Figure 4. Digital photographs of carbon black- and Black TiO₂@Mica-based paints applied onto a glass substrate and their descriptions in CIE L*a*b* system.

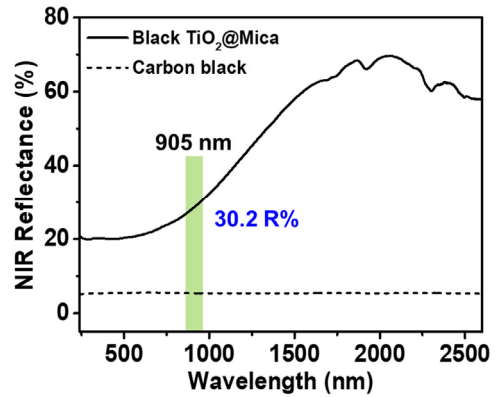


Figure 5. UV-VIS-NIR reflection of carbon black- and Black TiO₂@Mica-based paints (NIR wavelength at 905 nm).

3.3. 판상형 검은색 소재의 라이다 실증 검증

Black TiO₂@Mica 소재의 근적외선 반사율을 측정하기 위해 UV-VIS-NIR 분석을 진행하였다(Fig. 5). 근적외선 반사율은 라이다 센서의 인식률과 상관성이 있는 지표이기에 실제 상용화된 라이다 센서가 작동하는 파장대인 905 nm에서 근적외선 반사율을 확인하였다[16]. 결과적으로, 카본 블랙과 Black TiO₂@Mica는 각각 5.0 R% 및 30.2 R%의 근적외선 반사율을 나타내었다. 일반적으로 근적외선 반사율이 20 R% 이상일 경우, 라이다 센서에 인식될 수 있는 것으로 알려져 있다[17]. 카본 블랙의 경우, 검은색 소재 특성상 빛을 흡수하므로 근적외선 반사율이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 한편, Black TiO₂@Mica는 이산화티타늄 코팅으로 인해 비표면적이 증가하고, 다공성이 형성되어 있어 높은 근적외선 반사율을 나타내었다. 더불어, 이는 프레넬의 반사 법칙에 따라 천연 마이카(n=ca. 1.5)와 이산화티타늄(n=ca. 2.5)의 굴절률 차이에 의해 성공적으로 근적외선이 반사되기 때문이다[18].

최종적으로 카본 블랙과 Black TiO₂@Mica 소재를 기반으로 한 도료들의 라이다 센서에 대한 인식률을 검증하였다(Fig. 6). 마찬가지로 명도 측정을 위한 시료 제작과 동일한 방식으로 두 가지의 소재를 친수성 투명 바니시에 분산

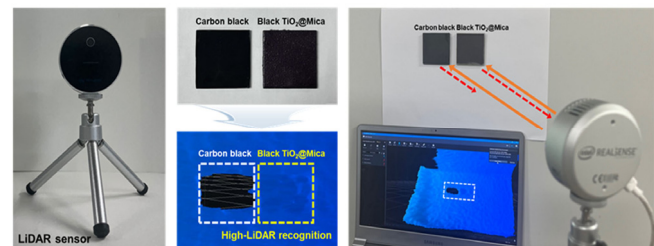


Figure 6. Practical detection of carbon black- and Black TiO₂@Mica-based paints by an Intel RealSense LiDAR sensor in the depth mode.

시켜 유리 기판에 도포한 후 라이다 센서의 depth mode를 통해 인식률을 확인하였다. 그 결과, 카본 블랙 기반의 도료는 라이다 센서에 인식되지 못하여 가상공간을 나타내었고, Black TiO₂@Mica 소재 기반의 도료는 라이다 센서에 성공적으로 인식되는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 라이다 센서에 인지되는 판상형 검은색 소재를 제조하고, 도료화를 통해 라이다 센서의 인식률에 대한 실증 검증까지 진행하였다. 먼저, FE-SEM 분석을 통해 제조한 판상형 검은색 소재의 형상 및 크기를 확인한 결과 약 20~40 μm 크기의 판상형 구조로 이루어져 있으며, 마이카 표면에 이산화티타늄 입자가 코팅된 것을 확인하였다. 결과적으로, 판상형 검은색 소재 기반의 도료는 상용화된 카본 블랙과 유사한 명도($L^*=12.1$)과 높은 근적외선 반사율(30.2 R%, 905 nm)을 나타내었다. 또한, 실제 라이다 센서를 활용하여 카본 블랙 대비 인식률이 향상되었음을 확인하였다. 본 연구를 통해, 생산성 및 친환경성이 확보된 라이다 인지형 검은색 소재의 자율주행차량용 도료로의 적용 가능성을 제시하였으며, 자율주행 기술의 신속한 구현과 안정성 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 2023년도 정부재원(과학기술정보통신부 여대 학생 공학연구팀제 지원사업)으로 과학기술정보통신부와 한국여성과학기술인육성재단의 지원(No. 202301530001) 및 2023년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임(RS-2023-00224896).

This work was partly supported by Korea Foundation for Women In Science, Engineering and Technology (WISSET) grant funded by the Ministry of Science and ICT (MSIT) under the team research program for female engineering students (No. 202301530001) and the Technology development Program (RS-2023-00224896) funded by the Ministry of SMEs and Startups (MSS, Korea).

References

1. A. Van Wynsberghe and Â. Guimarães Pereira, *Humanit. Soc. Sci.*, **9**, 284 (2022).
2. V. K. Kukkala, J. Tunnell, S. Pasricha, and T. Bradley, *IEEE Consum. Electron. Mag.*, **7**, 18 (2018).
3. Y. Li and J. Ibanez-Guzman, *IEEE Signal Process. Mag.*, **37**, 50 (2020).
4. S. Wu, G. K. Reddy, and D. Banerjee, *Adv. Intell. Syst.*, **3**, 2100049 (2022).
5. T. Lim, S. H. Bae, S. H. Yu, K.-Y. Baek, and S. Cho, *Macromol. Res.*, **30**(5), 342 (2022).
6. P. Minei, M. Lessi, L. Contiero, S. Borsacchi, F. Martini, G. Ruggeri, M. Geppi, F. Bellina, and A. Pucci, *Sol Energy*, **198**, 689 (2020).
7. L. A. Kurakevich and I. V. Stefanyuk, *Glass Ceram. (Engl. transl. Steklo Keram.)*, **58**, 186 (2001).
8. S. Jekal, J. Kim, Q. Lu, D.-H. Kim, J. Noh, H.-Y. Kim, M.-J. Kim, M.-S. Kim, W.-C. Oh, H.-J. Choi, and C.-M. Yoon, *Nanomater.*, **12**, 3113 (2022).
9. M. M. Ahmad, S. Mushtaq, H. S. Al Qahtani, A. Sedky, and M. W. Alam, *Cryst.*, **11**, 1456 (2022).
10. Y. Li, R. Fu, X. Wang, and X. Guo, *J. Mater. Res.*, **33**, 4173 (2018).
11. L. Xu, H. Wu, F. Dong, L. Wang, Z. Wang, and J. Xiao, *Miner. Eng.*, **41**, 41 (2013).
12. Y.-C. Park, H.-J. Kim, C.-H. Kwak, and T.-S. Suh, *Appl. Chem. Eng.*, **8**, 704 (1997).
13. J. Kang, J. Kim, S. Lee, S. Wi, C. Kim, S. Hyun, S. Nam, Y. Park, and B. Park, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700814 (2017).
14. R. Belasco, T. Edwards, A. J. Munoz, V. Rayo, and M. J. Buono, *Front. Nutr.*, **7**, 576974 (2020).
15. C. J. Lin, Y. T. Prasetyo, N. D. Siswanto, and B. C. Jiang, *Color Res. Appl.*, **44**, 367 (2019).
16. S. Jekal, J. Kim, D.-H. Kim, J. Noh, M.-J. Kim, H. Y. Kim, M.-S. Kim, W.-C. Oh, and C.-M. Yoon, *Nanomater.*, **12**, 3689 (2022).
17. H. J. Lee, K. Y. Jung, and Y.-S. Kim, *RSC Adv.*, **11**, 16834 (2021).
18. H.-Y. Kim, M. J. Kim, J. Kim, S. Jekal, S.-Y. Park, J. M. Jung, and C.-M. Yoon, *Resour. Recycl.*, **31**, 5 (2023).