



## 야간 시인성 확보를 위한 희토류 첨가 고내구성 장잔광 촉광도로 제조에 관한 연구

우은석<sup>a</sup>, 노윤석<sup>a</sup>, 이진호<sup>a</sup>, 최용욱<sup>b\*</sup>, 김종기<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>이에이바이오스, <sup>b</sup>한국생산기술연구원 에너지소재부품연구그룹

## A study on the manufacturing of durable and long afterglow phosphorescent paints added with rare earths for night visibility of pavement

Eunseok Woo<sup>a</sup>, Yunseok Noh<sup>a</sup>, Jinho Lee<sup>a</sup>, Yong-Wook Choi<sup>b\*</sup>, JongGee Kim<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>EA Bios Corporation, 49225 Busan, South Korea

<sup>b</sup>Advanced Energy Materials and Components R&D Group, Korean Institute of Industrial Technology (KITECH), 46938 Busan, South Korea

(Received 14 April, 2023 ; revised 17 April, 2023 ; accepted 27 April, 2023)

### Abstract

The night visibility of pavement is being considered as a global issue in the field of traffic safety. Although the spreading glass beads on the lane paints has been mainly used to secure night-visibility by utilizing the effect of retroreflection, obvious shortcoming of this method is that retroreflection does not occur in the range where the headlights do not reach the glass beads. The use of functional paints including phosphorescent constituents could be a solution for overcoming fore-mentioned problem. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based chemicals have not only good phosphorescent property, but also are chemically stable compared to existing ZnS based materials. However, this chemicals also need the improvement due to slightly reduced luminous effect in time. Herein, we developed novel paints showing enhanced phosphorescent properties by putting rare earth elements such as Eu, Dy and Y into SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. These prepared phosphorescent pigments have displayed improved properties in terms of durability and long afterglow. For instance, the property of afterglow has been persisted after 5 hours with luminance of 20.6 mcd/m<sup>2</sup>.

*Keywords : Phosphorescent paint; After-glow; Night visibility; Eco-friendly paint.*

## 1. 서 론

도로 시인성 문제는 국내외를 망라하고 교통안전 분야에서 세계적인 이슈로 문제가 제기되고 있지만, 이를 해결하기 위한 마땅한 해결책은 미비한 상황이다. 악천후와 같이 현저히 도로주행요

건을 저해하는 요소들은 교통사고율을 증가시키는데, 가령 기후적인 요인에 따라 악조건에서 약 1.2배 이상 교통사고율이 높은 것으로 나타났다 [1]. 게다가, 우리나라도 고령사회에 진입하게 되면서 고령운전자의 경우 반응 속도가 다른 연령대 대비 1.5배 늦기 때문에 야간이나 악천후와 같은 악조건 하에서 도로주행시 사고 발생율이 더 높아진다. 무엇보다도 야간과 기상악화가 동시에 발생하는 주행조건일 경우, 도로 주행차선에 대한 시인성이 매우 낮아지게 되기 때문에 주행운전이 극

\*Corresponding Author: JongGee Kim Yong-Wook Choi  
EA Bios Corporation, Korea Institute of Industrial Technology  
Tel: +82-10-5040-6345, +82-51-309-7426;  
Fax: +82-51-463-4048, +82-51-309-7510;  
Email: jgkim@eabios.com, yongwook@kitech.re.kr

도로 위험한 상황이며, 다른 경우보다도 교통사고 발생률이 매우 높다. 따라서, 운전자가 주행차로를 명확하고 쉽게 식별이 가능하도록 도로 표면에서 차로 시인성을 높이는 기술 개발이 매우 필요하다.

현재 도로 주행차선의 시인성을 높이기 위해 사용하고 있는 방법은 그라스 비드(glass bead)를 차선 페인트위에 도포·경화하는 것이며, 차량에서 조사되는 전조등이 도로 표면에 분포한 비드에 닿게 되면 재귀반사(retroreflection) 원리에 따라 운전자가 차선을 식별을 할 수 있다[2]. 그러나 비드는 전조등이 닿지 않는 범위에서는 재귀반사가 이루어지지 않아 차선 시인거리 확보에 한계가 있다. 또한, 노후화된 차선은 비드의 마모와 탈리로 인해 재귀반사 효율이 감소해 시인성이 크게 감소하는 문제 등을 야기하고 있다[3].

비드 사용의 한계점을 극복하고자, 축광(phosphorescence)물질이 포함된 도료를 활용하는 방법이 대안으로 제시되고 있다. 축광물질은 광원으로부터 자극을 받게 되면 전자가 보다 높은 에너지 준위로 여기되었다가, 에너지 공급이 중단되면 (빛 자극이 사라지면) 전자가 기저상태(ground state)로 안정화되면서 동시에 에너지 방출과 함께 발광한다고 알려진 물질이다. 이 때 발광하는 현상을 잔광(afterglow)라고 하며 이러한 특성으로 인해 축광물질이 야광도료에 활용되고 있다.

대표적인 축광물질로는 녹색을 발광하는 ZnS 이 있으며, 해당 황화계 물질은 1920년대부터 연구되어 왔으나 대기 중의 수분에 민감하여 내구성이 약하고 유해물질이 포함되어 있어 환경적으로도 널리 사용하기에 어려움이 있다. 황화계 화합물을 대체하기 위해 최근에는 산화물계 축광체에 대한 관심도가 급증하고 있으며, 대표적인 물질로는  $SrAl_2O_4$  가 있다. 스트론튬(Sr) 계열 물질은 화학적으로도 안정되어 있으며 축광 특성이 우수하다고 보고되고 있어 더욱 주목을 받고 있다[4].

본 연구에서는 수성도료에 축광안료를 배합하여 야간시인성을 높이는 기능성 도료를 개발하고자 하였다. 재도색으로 인한 대기 및 수질에 미치는 영향을 최소화하고자 수성도료 형태로 제조했으며, 부활제 및 공부활제로 각각 유로퓸(Eu) 및 디스프로슘(Dy)을 사용하여 안료배합을 진행했다. 잔광특성의 향상을 위해 희토류 금속을 종류별로 추가했다. 축광도료 내 첨가성분에 따른 발광강도

를 각기 비교했을 때, 이트륨(Y) 첨가에 따른 장잔광 성능이 가장 컸으며, 다른 희토류 금속대비 최소 9배 이상 개선된 것으로 나타났다. 또한 개발 축광도료는 야간시인성 뿐만 아니라 우수한 내구성, 내구성을 갖기 위해 함유성분에 대한 조성비와 합성조건을 최적화했으며, 이를 통해 도로교통과 국민들의 삶의 안전에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시약 및 자재

축광안료를 제조하기 위한 시약에 모체로는 aluminium nitrate nonahydrate( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Acros, 99%) strontium nitrate( $Sr(NO_3)_2$ , Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$ , ACS reagent)을 사용했다. 부활제(activator)와 공부활제(co-activator)로는 europium oxide( $Eu_2O_3$ , Sigma-Aldrich, 99.99%) 및 dysprosium nitrate hydrate( $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , Sigma-Aldrich, 99.9%)을 각각 사용하였으며, 희토류 첨가물은 lanthanum nitrate hydrate( $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , Sigma-Aldrich, 99.9%), cerium nitrate hexahydrate( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , Sigma-Aldrich, 99.0%), yttrium oxide( $Y_2O_3$ , Sigma-Aldrich, 99.99%), terbium oxide( $Tb_4O_7$ , Daejung), iridium chloride hydrate( $IrCl_3 \cdot xH_2O$ , Sigma-Aldrich), neodymium oxide( $Nd_2O_3$ , Daejung)을 활용했다. 또한 환원온도를 증가시켜 결정성을 증가시켜줄 용제(Flux)로 citric acid(Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5\%$ , ACS reagent), Ethylene glycol( $C_2H_6O_2$ , Daejung) 및 DI-water를 사용하였다.

고내구성의 수성도료를 제조하기 위해 일반 수돗물과 함께 자재로는 특수변성 아크릴 에멀전 수지(UER-2000, USECHEM), 폴리우레탄아크릴수지, 나노세라믹(60~300nm, Acenanochem), 체질 안료로서 탄산칼슘( $CaCO_3$ , Omyakorea), 습윤 분산제(Disperbyk 190, BYK), 소포제(BYK024, BYK), 에탄올( $C_2H_6O$ , SAMCHUN, 99.5%, Extra pure), 수용성왁스(Aquacer537, BYK), 아미노실란커플링제(KBM-603, ShinEtsu), 프로필렌글리콜( $CH_3CH(OH)CH_2OH$ , SAMCHUN, 99.0%, Extra pure), 텍사놀( $C_{12}H_{24}O_3$ , Samchun), 방부제(Betacide130, 더블본드켄), 부착증진제(SA

AP-2, Seannutech), 우레탄계증점제를 사용하였다.

## 2.2. 축광안료 제조방법

축광안료 합성은 합침법으로 진행하였으며 40ml의 물에 용제로 citric acid를 4g 첨가하여 300rpm으로 40 °C에서 교반하면서 완전히 녹인 후, 에틸렌글리콜을 환원연료로 일정 몰비만큼 투입하여 용해시켰다. 이어서 선행연구를 참고하여 축광안료 내 알루미늄(Al) 과 스트론튬의 비율이 Al/Sr mole-ratio = 2.04되도록 알루미늄 전구체를 투입하여 30분간 교반한 후에, 30분 후 스트론튬 전구체를 마찬가지로 투입하여준 후 30분간 교반하여 녹였다. 부활제와 공부활제로서 유로퓸과 디스프로슘 전구체를 각각 투입하여 완전히 녹여 준다. 안료 내Al, Sr, Eu 및 Dy의 비율에 따라 발광 표면의 휘도 및 특성이 크게 변하므로 각 원소들의 몰비가 각각 2:0.98:0.06:0.06가 되도록 안료배합을 진행했다[5].

마지막으로 희토류 금속 종류에 따른 잔광효과를 비교하기 위해 각 금속전구체를 0.06 몰비로 계산하여 투입한 뒤 완전히 녹였다. 이후 완전히 분산된 용매를 오븐에 넣어 110 °C에 24 h 정치하여 건조하고, 알루미늄나 도가니에 옮겨담아 전기로에 투입하여 10 °C/min의 승온속도로 500 °C까지 온도를 올려준 후 1시간 동안 1차 소성(Calcination) 한다. 위 과정이 완료되면 5% H<sub>2</sub>/He 혼합가스를 약 30 ml/min의 속도로 흘려주며 10 °C/min의 속도로 온도를 상승시켜 900 °C~1400 °C에서 각각 2차 소성했다.

## 2.3. 축광도료 제조방법

본 실험을 위한 축광도료의 제조는 상온 및 상대습도 30~40%인 조건에서 실시하였다. 우선 고내구성을 갖는 도료의 제조는 탄산칼슘 및 축광안료의 고른 분산을 위하여 stainless beaker에 물을 일정량만큼 담아준 후 BYK-190와 Disperbyk-024을 각각 1.5 wt% 및 1 wt%를 투입하고 300 rpm, 10분간 교반하여 분산시켰다. 이후 KBM-603, 프로필렌글리콜 및 콜로이드실리카를 각각 약 0.3 wt%, 0.3 wt% 및 0.4 wt% 투입하고 10분간 추가로 교반했다. 이후 특수변성 아크릴 에멀전 수지 15 wt% 투입하여 10분간 추가로 교반하고, 앞서 제조한 축광안료와 탄산칼슘을 각각 20 wt% 및 38 wt% 투입 후 2000 rpm로 30분간 교반했다. 다음공정을 진행하며 물을 소량 첨가하여 벽면에 붙은 첨가제를 씻어내고 교반속도를 500 rpm으로 낮춰 고속교반 과정에서 온도가 상승한 혼합물을 식혔다. 그 후 폴리우레탄아크릴 수지를 15 wt% 투입하고 5분간 교반했다. 다음으로 에탄올을 4 wt% 첨가한 직후, 곧바로 텍사놀을 2.5 wt% 첨가한 후 5분간 추가 교반했다. 이어서 Betacide130과 Aquacer537을 각각 0.5 wt%씩 투입한 후 1분간 추가 교반했다. 마지막으로 우레탄계증점제를 1 wt%가량 첨가하여 점도가 약 85~95KU(Krebs Unit) 될 수 있도록 맞춰준 후 5분간 추가 교반하여 제조했다. 단 축광안료를 첨가하지 않은 도료는 축광안료 대신 TiO<sub>2</sub>를 첨가했으며 분산공정에서 입도를 40 μm 이하로 맞췄다.

## 2.4. 특성분석

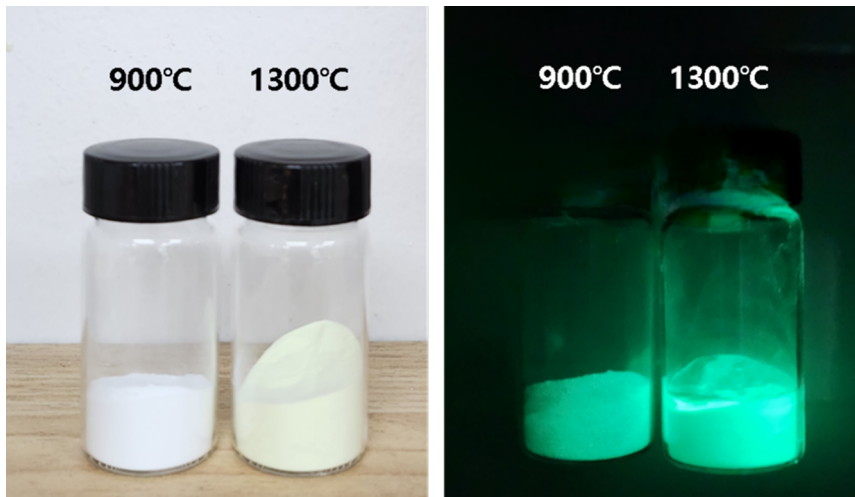


Fig. 1. The images of prepared phosphorescent pigments applied by reduction treatments with different calcination temperature on 900°C (left of images) and 1,300°C (right of images), respectively. (a, left white background) visibility of daytime, and (b, right black background) visibility of night.

Fig. 1 은 앞서 촉광안료와 도료를 제작을 통해 합성한 샘플들이다. 제조한 촉광도료의 성능을 분석하기 위해 다음 분석기법들을 활용하였다. 희토류금속 첨가에 따른 금속종류별 촉광안료 발광 강도(intensity)를 확인하기 위하여 분광광도계(UV-vis Spectrophotometer)를 사용했으며, 열처리 온도에 따른 입자 표면 및 크기 특성의 변화를 확인하기 위하여 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4800)를 이용하여 분석을 진행하였다. 또한 촉광안료의 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction(XRD, X'Pert PRO MPD)을 사용하였으며, 회절 패턴의  $2\theta$  범위는  $20\sim 50^\circ$  로 하였다. 또한 촉광도료의 휘도는 습도막  $600\ \mu\text{m}$ 를 기준으로 KS A 3504:2001 시험방법에 따라 휘도계(SM-208)를 사용하여 시계열 데이터를 확보하였다. 본 실험의 고내구성을 증명하기 위한 내마모도 후 재귀반사도(건조, 습윤)는 KS M 6080 기준에 따라 시험분석을 진행했다. 도료의 친환경성을 확인하기 위한 휘발성유기화합물(volatile organic compounds; VOC) 함량 시험은 KS M ISO 11890-1 시험방법에 따라 실험을 진행하였으며, 함유량 산정은 다음 식 (1)에 따라 계산되었다.

$$\text{VOC}[\text{g/L}] = (100 - \text{NV} - \text{Ww}) \times \text{Ps} \times 10 \quad (1)$$

여기서 VOC란 도료성분에 포함되는VOC함량을 의미하며 NV와 Ww는 각각 비휘발분 함량[%] 및 수분함량[%]을 뜻하고 Ps는  $23^\circ\text{C}$ 에서 도료 밀도[g/L]를 의미한다. 촉광도료의 내후성을 확인하기 위하여 외부 바닥에 샘플을 도장한 후 색차계(KONICA MINOLTA)를 사용하여 2주 단위로 16주간 색상(광택)변화율을 측정하였으며 계산식( $\Delta E = \sqrt{((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)}$ )에 따라 값을 그래프로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 희토류 종류별 발광 휘도

Table 1은  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  기반의 안료에 촉광성능의 향상에 도움을 준다고 알려져 있는 희토류 금속을 종류별로 첨가한 후,  $900^\circ\text{C}$ 로 환원처리를 하여 제조한 도료의 발광휘도를 비교한 결과이다. 측정시간 전구간 (5분~60분)에서 이트륨을 첨가한 샘플의 발광휘도가 가장 우수했다. 특히 다른 금속들은 빛 자극 이후 초기측정 (5분대) 대비 1시간 이후 발광휘도 강도가 1% 대로 극도로 저하되지만, 이트륨의 경우 10% 이상 발광이 지속됨을 확인할 수 있다. 위 결과를 바탕으로, 이트륨을 첨가한 샘플을 제조할 때 2차소성 온도조건이 발광휘도에 어떠한 영향을 끼치는지 추가로 비교했다. Fig. 2 에 따르면,  $900^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 까지의 환원온도별로 비교하였을 때  $1300^\circ\text{C}$ 에서 가장 우수한 발광강도를 나타냄을 확인했다. 알려진 바에 따르면,  $\text{Eu}^{2+}$ 는 발광 특성에 직접적인 영향을 미치는 반면,  $\text{Dy}^{3+}$ 는 빛자극에 영향을 받아 들뜬 전자로 인해 생긴 정공을 재차 포획(trapping)하는 과정에서 잔광이 지속되는 것으로 설명하고 있다.  $1,250^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 진행되는 소성조건은  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 로의 산화를 막아주며 이로 인해 발광특성이 보존된다. 또한 이트륨은 투광성이 우수하고 높은 굴절률을 지니며 밴드갭이 적당히 넓어서, 들뜬 전자가 기저상태로 안정화될때까지 재차 포획하는 시간이 길어 잔광시간을 길게 유지한 것으로 이해된다. 촉광성을 갖는 발광체의 밴드갭 에너지는 전자-정공의 포획 깊이(trap depth)와 함께 잔광 특성을 결정짓는 중요요소이다. 포획 깊이가 너무 얇으면 포획된 정공들이 빠르게 이

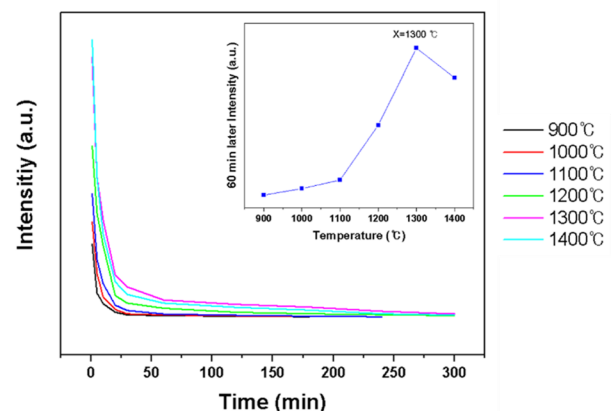


Fig. 2. Decay curves of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  phosphor according to temperature.

Table 1. Luminous intensities (unit:  $\text{mcd}/\text{m}^2$ ) of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  with rare-earth elements addition as shut-off light irradiation

Time(min)	Yttrium	Cerium	Lanthanum	Terbium	Neodimium	Iridium
5	389	317	334	82	223	201
10	216	117	121	17	51	83
20	111	27	33	0	11	22
60	39	4	0	0	0	2

Table 2. Luminous intensities (unit: mcd/m<sup>2</sup>) of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> during 5 hours test of afterglow

Time (min)	Luminous intensities (mcd/m <sup>2</sup> )
5	831.3
10	511.9
20	268.1
60	112.5
120	54.4
180	40.0
240	31.9
300	20.6

탈하여 잔광시간이 짧은 반면, 너무 깊은 포획 깊이를 갖게 되면 트랩 자체의 에너지장벽을 넘지 못해 잔광효과가 저하되는 결과가 발생할 수 있다. 때 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 에 Y<sup>3+</sup>을 첨가한 샘플은 1300 °C에서 열처리를 하였을 때 가장 우수한 발광휘도를 보인 이유가 위와 같은 밴드갭 에너지와 포획깊이에 따른 고찰과 관련이 있을 것으로 사료된다[4,6,7].

이와 같이 축광안료와 희토류 첨가물 그리고 환원작용을 위한 소성온도를 최적화하게 되면, 잔광 성능이 대조군 대비 매우 오랫동안 지속될 수 있다. Table 2 따르면, 최적화된 축광도료를 사용함으로써 잔광 5시간 이후에도 20.6 mcd/m<sup>2</sup>의 발광강도를 나타내어 잔광성능이 우수함을 알 수 있었다.

### 3.2. SEM analysis

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 축광안료의 열처리 온도별 특성을 파악하기 위하여 우선 SEM 분석을 실시하였다. 900 °C, 1,100 °C 및 1,300 °C에서 각각 환원처리한 샘플들은 소성 온도가 증가함에 따라 11±0.7 μm, 13±7 μm, 79±3 μm 로 평균입자 크기가 각각 커지는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 3 참고). 이는 열처리 과정에서 입자간의 소결 (sintering)현상이 일어나 입자가 커진 것으로 사료된다[8-10]. 일반적으로 축광안료는 입자크기가 클수록 발광효과도 크지만, 도료에 혼합하여 사용할 것이므로 도료의 도막에 영향을 최소화하면서 동시에 도료의 제조공정을 고려하여 적절한 입자 크기를 갖는 것이 중요하다. 따라서 소성온도는 앞서의 결과와 연관지어 볼 때, 50~100 μm의 입자 크기를 갖도록 합성하는 것이 중요하다.

### 3.3. UV-vis spectrophotometer

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 축광안료를 UV-vis. Spectrophotometer로 분석한 결과, 발광 스펙트럼이 510~520 nm대에 형성되어 연녹색 빛의 발

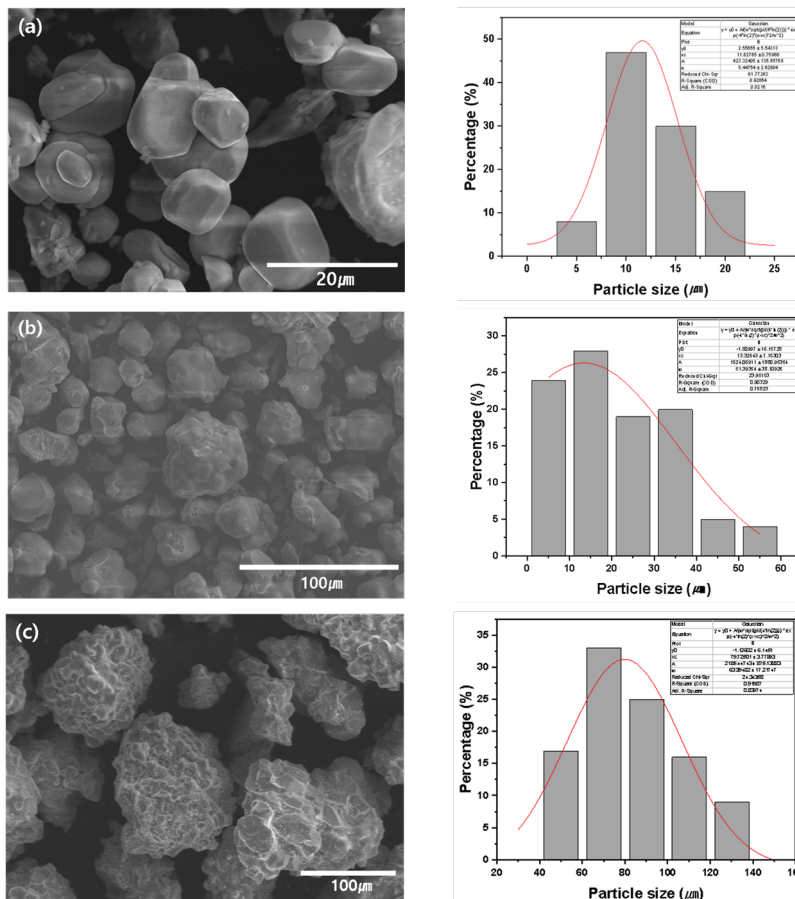


Fig. 3. SEM images of phosphorescent pigment after reduction at (a) 900 °C, (b) 1,100 °C and (c) 1,300 °C.

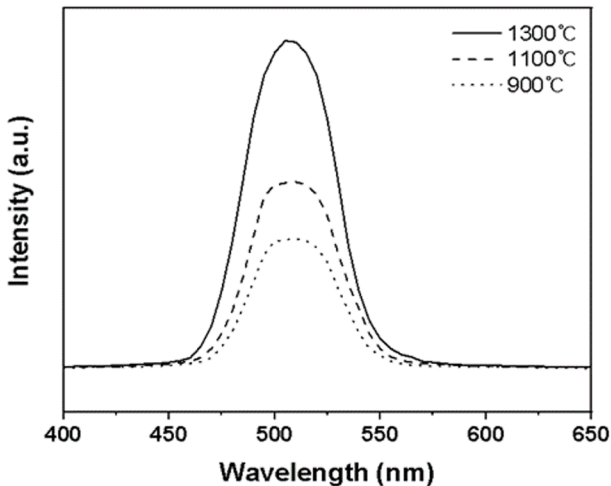


Fig. 4. Emission spectra of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> phosphor at 900 °C, 1,100 °C and 1,300 °C

광을 나타내는 것을 알 수 있었다. Fig. 4 에 나타난 대로 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 축광안료는 900 °C, 1,100 °C 및 1,300 °C 로 각각 열처리 하였을 때 열처리 온도가 상승함에 따라 발광 강도가 세지는 경향을 관찰했으며, 이는 선행 연구의 결과와 유사하게 나타남을 확인했다[4].

### 3.4. 금속 결정상 비교분석 - XRD 고찰

발광효과가 비교적 우수한 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 축광안료를 1,100~1,400 °C 까지 소성 처리한 샘플의 XRD 결정상을 비교하였다. 분석 결과, 환원 온도가 증가함에 따라 XRD 피크의

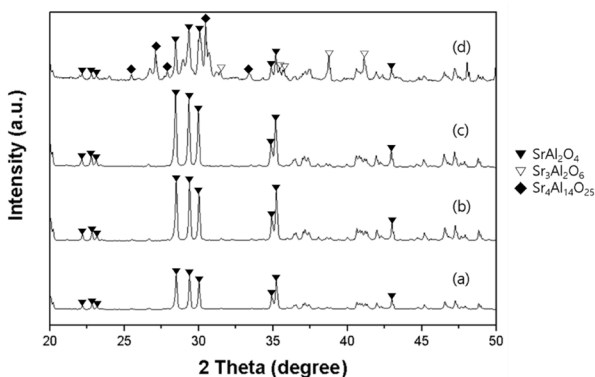


Fig. 5. XRD patterns of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> phosphorescent pigment after reduction at (a) 1,100 °C, (b) 1,200 °C, (c) 1,300 °C and (d) 1,400 °C

intensity가 증가하였으며 이를 통해 샘플의 결정성이 향상되었음을 알 수 있다(Fig. 5 참고). 그러나, 1,400 °C에서 환원처리한 샘플은 주격자인 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> main peak 외에도 Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>의 second peak, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 third peak가 나타났다. 알려진 바로는 이트륨은 2,325 °C 까지 상전이가 일어나지 않는 특성이 있으며 화학적 안정성이 뛰어나다고 보고되었는데, 이러한 특성이 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조 안정성에 영향을 일부 준 것으로 사료된다[11,12]. 따라서, 축광성능 결정적인 영향을 하는 결정상은 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 임을 알 수 있으며, 1,400 °C 이상 소성처리한 샘플은 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정상이 일부 전이되면서 발광강도가 감소된 것으로 판단된다 (Fig. 2 참고). 또한 일반적으로 축광체의 발광휘도는 결정성뿐만 아니라 입자크기에 비례하여 증가한다고 알려져 있다. 앞서 SEM 분석에서 확인하였듯이 입자크기가 클수록 발광휘도는 증가하는데, 소성온도가 1,300 °C 증가할 때까지 발광휘도도 그에 비례하여 증가했다. 이를 통해, 안료입자의 결정성뿐만 아니라 입자크기를 조절하는 적절한 환원처리 조건을 최적화하는 것이 중요하다는 사실을 보여준다.

### 3.5. 축광도료의 내마모도후 재귀반사도 시험

Table 3은 가장 발광휘도가 우수하였던 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 축광안료를 20wt% 비율로 첨가하여 제조한 수용성 기반 축광도료의 재귀반사도를 측정된 결과이다. 마모시험 50만회 후 재귀반사도 (mcd/m<sup>2</sup>·lx)는 건조노면과 젖은노면 조건에서 각각 847 mcd/m<sup>2</sup>·lx 및 378 mcd/m<sup>2</sup>·lx 로 초기값 대비 거의 차이가 없어 내마모도가 우수함을 확인했다. 더 나아가, 마모시험 100만회 후 재귀반사도는 건조노면과 젖은노면에서 각각 652 mcd/m<sup>2</sup>·lx 및 204 mcd/m<sup>2</sup>·lx을 기록했다. 해당 수치는 KS M 6080 표준에서 요구하는 노면 표지용 2종도료의 기준치를 월등히 상회하는 것으로 나타났으며, 건조노면과 젖은노면이 각각 R4와 RW4의 등급 수준을 을 만족하는 것으로 확

Table 3. Results of retroreflective performance and VOC contents after abrasion tests with phosphorescent paint.

Condition		Retroreflective performance (mcd/(m <sup>2</sup> ·lx))
초기	Dry	821
	Wet	378
50만회	Dry	847
	Wet	378
100만회	Dry	652
	Wet	204
VOC		43 g/L

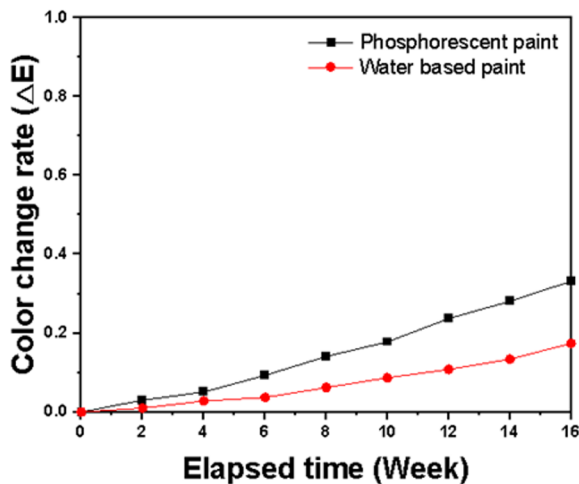


Fig. 6. The test of color change rate between phosphorescent paint (black square) and water base paint (red circle) during 16 weeks.

인되었다.

### 3.6. 축광도료의 내후성 시험

기존의 축광안료는 자외선과 같은 기후, 기상, 환경인자에 대한 수명을 나타내는 척도인 내후성이 매우 취약하다는 단점이 지적되고 있다. 이에 비해 개발 축광안료는  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  기반으로 제조하여 우수한 내후성을 지니게 되는데, 이를 확인하기 위하여 축광안료를 첨가하지 않은 도료와 첨가한 도료를 각각 외부 바닥에 도장하여 2주 단위로 16주에 걸쳐 내후성을 확인하였다. 그 결과 축광안료를 첨가하지 않은 도료는 16주후  $\Delta E$ 의 색차값이 0.174 였으며 축광안료를 첨가한 도료는  $\Delta E$ 의 값이 0.332로 나타나 2가지 샘플 모두 16주 후의  $\Delta E$  값이 1 이하로 두 샘플 모두 우수한 내후성을 나타내어 축광안료가 도료의 내후성에 미치는 영향을 최소화하여 축광안료가 우수한 내후성을 갖도록 제조되었음을 확인하였다 (Fig. 6 참고).

## 4. 결 론

합침법을 통해 제조된  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  축광체에 산화이트륨을 도핑한  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  축광체는 1,300 °C에서 환원처리를 하여 부활제인  $\text{Eu}^{2+}$ 의 산화를 억제함과 동시에 잔광시간이 향상되도록 물성이 개선되었다. 최적화된 축광체를 내마모성이 우수한 노면 표지용 2종 수성도료의 제조과정에 20 wt%로 배합하여 제조한 도료는 기존의 2종 수성도료 대비 내후성이 크게 떨어지지

않고 우수하였으며, 내마모성이 우수하여 50만회 내마모도 후 재귀반사도는 건조노면 847  $\text{mcd}/\text{m}^2 \cdot \text{lx}$ , 젖은노면 378  $\text{mcd}/\text{m}^2 \cdot \text{lx}$ 을 기록했다. 또한, 100만회 내마모도 후 재귀반사도 건조노면 652  $\text{mcd}/\text{m}^2 \cdot \text{lx}$ , 젖은노면 204  $\text{mcd}/\text{m}^2 \cdot \text{lx}$ 로 결과값이 관찰되면서 KS M 6080 기준치를 월등히 뛰어넘은 우수한 내마모도를 갖는 것을 확인하였다. 또한 제조된 축광도료는 5시간 후 20.6  $\text{mcd}/\text{m}^2$ 의 발광강도를 나타내어 잔광성능이 우수함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 2021년도 중소벤처기업부 구매조건부신제품개발사업 "야간 시인안전성 확보를 위한 친환경 고휘도 축광식 도색 도료의 개발 [S3043790]"의 지원을 받아 수행한 연구입니다.

This work was supported by the Development of new products subject to purchase conditions (S3043790) funded by the Ministry of SMEs and Startups(MSS, Korea).

## References

- [1] M. Lee, K. Choi, I.S. Oh, J. Kim, Analysis of traffic accident reduction performance of high-quality and long-life pavement marking materials, J. Korean Soc. Civ. Eng., 35 (2015) 921–929.
- [2] E. Han, J.H. Kang, C.H. Kim, S. Park, I. Yun, Study on the minimum recursive reflection performance according to the color of road surface, J. Korea Inst. Intell. Transp. Syst., 19 (2020) 37–48.
- [3] W. Park, Y. Kim, K. Park, S. Lee, Visibility evaluation of luminescent lane in case of adverse weather at nighttime, J. Korea Acad. Coop. Soc., 22 (2021) 859–867.
- [4] T.H. Kim, H.J. Hwang, J.H. Kim, K.T. Hwang, K.S. Han, Synthesis and characteristics of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  long afterglow phosphors by

- polymerized complex method, Korean J. Mater. Res., 26 (2016) 561-569.
- [5] S. Yeşilay Kaya, E. Karacaoglu, B. Karasu, Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  phosphors, Ceram. Int., 38 (2012) 3701-3706.
- [6] Y. Zhydachevskyy, Y. Hizhnyi, S.G. Nedilko, I. Kudryavtseva, V. Pankratov, V. Stasiv, L. Vasylechko, D. Sugak, A. Lushchik, M. Berkowski, A. Suchocki, N. Klyui, Band gap engineering and trap depths of intrinsic point defects in  $\text{RAlO}_3$  (R = Y, La, Gd, Yb, Lu) perovskites, J. Phys. Chem. C., 125 (2021) 26698-26710.
- [7] L. Li, V. Castaing, D. Rytz, A.D. Sontakke, Y. Katayama, S. Tanabe, M. Peng, B. Viana, Tunable trap depth for persistent luminescence by cationic substitution in  $\text{Pr}^{3+}:\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  perovskites, J. Am. Ceram. Soc., (2018) 16116.
- [8] K.H. Kim, J.M. Koo, S.S. Ryu, S.H. Yoon, Y.S. Han, Sintering behavior of Ag-Ni electrode powder with core-shell structure, J. Korean Inst. Surf. Eng., 49 (2016) 507-512.
- [9] J. Kim, J. Lee, V.S. Kumbhar, J. Choi, K. Lee, A facile synthesis of CoS by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) process for supercapacitors, J. Korean Inst. Surf. Eng., 52 (2019) 130-137.
- [10] J.H. Kim, H.G. Kim, H.N. Lee, H.J. Kim, H.C. Lee, Effects of Pd addition amount and method on the characteristics of  $\text{SnO}_2$  semiconductor thick films for alcohol gas sensors, J. Korean Inst. Surf. Eng., 50 (2017) 411-420.
- [11] S.J. Lee, C.H. Jung, Characteristics of nano-sized yttria powder synthesized by a polyvinyl alcohol solution route at low temperature, J. Nanosci. Nanotechnol., 12 (2012) 800-805.
- [12] M.C. Pantilimon, T.S. Kang, S.J. Lee, Sintering behavior of high purity nano-yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) powder without sintering aids, Sci. Adv. Mater., 10 (2018) 95-98.