



등록특허 10-2910679



(19) 대한민국 지식재산청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2026년01월09일

(11) 등록번호 10-2910679

(24) 등록일자 2026년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/08 (2006.01) *C01B 33/18* (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01) *C09C 1/30* (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01) *C09D 5/33* (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C01G 23/08 (2013.01)

C01B 33/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0182960

(22) 출원일자 2023년12월15일

심사청구일자 2023년12월15일

(65) 공개번호 10-2025-0092611

(43) 공개일자 2025년06월24일

(56) 선행기술조사문헌

JP2021075454 A*

Journal of the Korea Organic Resources
Recycling Association, 31 (1) , pp.5-14
(2023) *

KR101321691 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

국립한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

윤창민

대전광역시 유성구 동서대로179번길 62-12, 한울
빌 301호

제갈석

대전광역시 유성구 온천북로 51, 801호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인플러스

전체 청구항 수 : 총 21 항

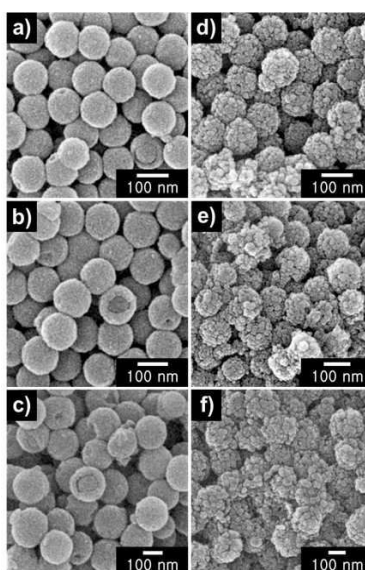
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 티타늄 산화물 층을 포함하는 라이다 인지형 흑색 나노입자

(57) 요약

본 개시의 나노입자는 20이하의 L^* 을 가져 우수한 흑색도를 구현함과 동시에 근적외선 파장 영역에서 현저히 뛰어난 반사율을 구현할 수 있으며, 도로 표지판이나 차선 등의 다양한 물질들의 표면에 적용 가능하며, 이에 따라 근적외선 파장을 사용하는 라이다용 센서의 도로상황 인지특성을 개선할 수 있다. 또한, 본 개시의 일 구현예에 따른 근적외선 반사 흑색 도료는 온화한 조건에서 단순한 공정으로 생산이 가능하며, 경제성이 뛰어나다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)
C09C 1/3054 (2013.01)
C09C 1/363 (2013.01)
C09C 1/3661 (2013.01)
C09D 5/004 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2006/62 (2013.01)

(72) 발명자

김지원

대전광역시 서구 문정로 131, 1-707

김하영

대전광역시 동구 은어송로 23-27, B동 102호

김찬교

대전광역시 유성구 유성대로720번길 6, 402호

추연룡

대전광역시 중구 태평로 35, 214동 1502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711184611
과제번호	2022R1F1A1061032
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구
연구과제명	색상층과 반사층을 일체화한 LiDAR 인지형 검은색 소재의 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2023.06.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370812
과제번호	2021RIS-004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학 협력기반지역혁신사업
연구과제명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
연구기간	2023.04.01 ~ 2024.02.29

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄 산화물 층을 포함하는 나노입자로서,
상기 나노입자는 색차계로 측정된 L^* 값이 20 이하이고,
793 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 33% 이상이며,
티타늄 산화물 외층 및 티타늄 산화물 내층을 포함하고,
상기 외층은 Ti_xO_y ($2x > y > 0$) 이고, 내층은 TiO_2 인, 나노입자.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 외층은 티타늄 산화물을 환원시켜 제조된 것인, 나노입자.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 내층은 2.0 이상의 굴절율을 갖는 것인, 나노입자.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 외층과 내층 사이의 중간층 및 내층 안의 코어를 더 포함하고,
상기 중간층 및 코어는 각각 독립적으로 공백 또는 실리카인, 나노입자.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 외층의 두께는 10 내지 30 nm 인, 나노입자.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 코어의 평균 크기는 50 내지 300 nm 인, 나노입자.

청구항 9

제6항에 있어서,
상기 코어 및 내층의 직경비는 1:0.5 내지 1:2 인, 나노입자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 나노입자의 기공의 크기는 3 내지 30 nm인, 나노입자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 중공형태인, 나노입자.

청구항 12

제1항 및 제4항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 나노입자를 포함하는, 근적외선 반사 흡색 도료.

청구항 13

각각 TiO_2 인 외층 및 내층을 포함하는 다중셀 제조단계 및

상기 외층을 Ti_xO_y ($2X>Y>0$)으로 환원하는 환원단계를 포함하는, 나노입자 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 다중셀 제조단계는,

실리카 코어에 TiO_2 내층, 실리카 중간층 및 TiO_2 외층을 코팅하는 단계를 포함하는, 나노입자 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 환원단계 이후 다중셀에서 실리카 코어 및 실리카 중간층 중 어느 하나 이상을 제거하는 식각단계를 더 포함하는, 나노입자 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 식각단계는 상기 다중셀에 염기성 용액을 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하는, 나노입자 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 환원단계는,

상기 다중셀을 환원제와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계,

상기 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 가열하는 단계 및

상기 가열 이후의 혼합물을 냉각하는 단계를 포함하는, 나노입자 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 혼합물은 상기 다중셀 1중량부에 대하여 환원제 0.5 내지 1.5중량부를 포함하는, 나노입자 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 환원제는 리튬 알루미늄 하이드라이드($LiAlH_4$), 리튬 보로하이드라이드($LiBH_4$), 소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$), 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH) 또는 소듐 하이드라이드(NaH)로부터 선택되는 것인, 나노입

자 제조방법

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 가열은 400 내지 700℃에서 0.5 내지 4시간 동안 실시되는 것인, 나노입자 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 냉각은 실온에서 1 내지 3시간 동안 실시되는 것인, 나노입자 제조방법.

청구항 22

제13항에 있어서,

상기 나노입자의 L^* 값은 20 이하인, 나노입자 제조방법.

청구항 23

제13항에 있어서

상기 나노입자는 793 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 33%이상인, 나노입자 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 라이다 반사율을 갖는 흑색 나노입자, 이의 제조방법 및 이를 포함한 흑색 도료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자율주행차는 전기차와 함께 스마트 모빌리티 산업에서 가장 주목받고 있는 기술로, 자율주행 시스템을 구현하기 위해 주변 환경을 인식하여 사람의 조작 없이 사고를 피하고 목적지까지 안전하게 주행할 수 있는 기술의 개발은 필수적이다. 이에 따라, 여러 연구 그룹과 기업에서 자율주행차의 눈 역할을 하는 레이더(radar), 카메라, 빛 감지 및 거리 측정(LiDAR) 센서 등 다양한 센서 시스템이 광범위하게 연구되고 있다. 이들 중 라이다(LiDAR)는 레이더(radar) 또는 카메라와 달리 높은 해상도, 정확도, 3차원 지도 생성 능력 및 날씨 영향에서 비교적 자유로운 점으로 인하여 널리 주목받고 있다.

[0003] 라이다(LiDAR) 센서는 파장이 약 780-1550 nm인 근적외선(NIR) 레이저를 방출하고 반사 시간을 감지하는 원리를 통해 작동한다. 레이저는 직진도가 높기 때문에 라이다 센서는 감지 대상의 거리와 폭의 변화에 따른 피사체 인식 효율이 높다. 따라서 주요 자동차 전장 업체들은 LiDAR 장치를 개선하기 위해 상당한 노력을 기울여 왔으나, LiDAR 센서는 검은색 및 어두운 톤의 물질을 감지하는 것에 근본적인 단점을 가지고 있다. 검은색과 어두운 톤의 물질은 근적외선 영역의 빛을 포함하여 빛을 흡수하는 성질을 가졌기 때문에, 라이다 센서는 이러한 물질을 감지하는데 정밀도와 정확도가 크게 떨어진다. 그러나, 검은색 및 어두운 톤의 물체는 차량 부품, 사람의 복장, 산업 시장 등에서 큰 비중을 차지하기 때문에, 완벽한 자율주행 차량과 환경을 구현하기 위해 이러한 라이다 센서 시스템의 단점을 극복하기 위한 방안이 필수적이다.

[0004] 이에 따라, 라이다가 감지할 수 있는 검은색 소재에 대한 개발이 많은 관심을 받고 있다. 종래 사용하고 있는 검은색 및 어두운 톤의 도로 시설물의 경우 일반적으로 고휘도 반사지 위에 유색 필름이나 페인트를 코팅하는 방식으로 제작된다. 높은 가시광 반사율을 구현하기 위해 채귀반사입자를 적용하기도 한다. 그러나 채귀반사입자를 적용하는 경우, 우천시에 채귀반사입자 표면에 수막이 형성되면서 빛의 경로가 바뀌어 특성이 크게 저하되는 문제가 발생한다.

[0005] 또한, 검은색 차량에 근적외선 반사층을 적용하는 방법으로 무기 안료, 유기 다크톤 페릴렌(perylen)유래 안료, 혼합 안료 등이 사용되고 있다. 무기 안료의 경우, Mg가 도핑된 $ZnFeO_4$, Al_2O_3 가 도핑된 $CoFe_2O_4$, Ce_1-

$x\text{Gd}_x\text{VO}_4$ 안료를 포함한 다양한 금속 산화물은 최대 25-70%의 근적외선 반사율을 나타낸다. 그러나 이러한 무기 안료는 높은 L^* 값과 금속 독성이라는 두 가지 단점을 가지고 있다. 특히 L^* 값이 낮을수록 소재의 흑색도가 높다는 것을 나타내며, 이전에 보고된 무기 안료의 L^* 값은 약 23-49으로 검은색보다는 어두운 톤의 회색 및 갈색 재료를 나타내는 한계를 가졌다.

[0006] 한편, 페틸렌 유래 유기 물질도 라이다 감지 가능 안료로 사용할 수 있으나, 추가 코팅 공정이 필요하기 때문에 비용과 시간이 더 많이 소요되며, 낮은 분해 온도와 높은 독성과 같은 추가적인 문제점을 가지고 있다.

[0007] 따라서, 전술한 바와 같이 라이다 감지 안료 및 코팅 시스템의 한계를 극복할 수 있는 신소재 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 개시는 높은 라이다 반사율을 가지는 동시에 우수한 흑색도를 구현할 수 있는 나노입자 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 개시는 라이다의 도로 표시판이나 차선 등 도로상황 인지특성을 개선할 수 있는 높은 라이다 반사율을 갖는 근적외선 반사 흑색 도료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 개시의 나노입자는 티타늄 산화물 층을 포함하는 나노입자로서, 상기 나노입자는 색차계로 측정된 L^* 값이 20 이하이고, 793 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 33%이상일 수 있다.

[0011] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자는 티타늄 산화물 외층 및 티타늄 산화물 내층을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자의 외층은 Ti_xO_y ($2X>Y>0$)이고, 내층은 TiO_2 일 수 있다.

[0013] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자의 외층은 티타늄 산화물을 환원시켜 제조된 것일 수 있다.

[0014] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자의 내층은 2.0 이상의 굴절율을 갖는 것일 수 있다.

[0015] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 외층과 내층 사이의 중간층 및 내층 안의 코어를 더 포함하고, 상기 중간층 및 코어는 각각 독립적으로 공백 또는 실리카일 수 있다.

[0016] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자의 외층의 두께는 10 내지 30 nm일 수 있다.

[0017] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자의 코어의 평균 크기는 50 내지 300 nm일 수 있다.

[0018] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자의 코어 및 내층의 직경비는 1:0.5 내지 1:2일 수 있다.

[0019] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자의 기공의 크기는 3 내지 30 nm일 수 있다.

[0020] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자는 중공형태일 수 있다.

[0021] 본 개시는 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자를 포함하는 근적외선 반사 흑색 도료를 제공할 수 있다.

[0022] 본 개시는 각각 TiO_2 인 외층 및 내층을 포함하는 다중셀 제조단계 및 상기 외층을 Ti_xO_y ($2X>Y>0$)으로 환원하는 환원단계를 포함하는 나노입자 제조방법을 제공할 수 있다.

[0023] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 다중셀 제조단계는 실리카 코어에 TiO_2 내층, 실리카 중간층 및 TiO_2 외층을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 환원단계 이후 다중셀에서 실리카 코어 및 실리카 중간층 중 어느 하나 이상을 제거하는 식각단계를 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 식각단계는 상기 다중셀에 염기성 용액을 첨가하여

혼합하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0026] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 환원단계는 상기 다중셀을 환원제와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계, 상기 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 가열하는 단계 및 상기 가열 이후의 혼합물을 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 혼합물은 상기 다중셀 1중량부에 대하여 환원제 0.5 내지 1.5중량부를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 환원제는 리튬 알루미늄 하이드라이드(LiAlH_4), 리튬 보로하이드라이드(LiBH_4), 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4), 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAL) 또는 소듐 하이드라이드(NaH)로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0029] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 가열은 400 내지 700℃에서 0.5 내지 4시간 동안 실시되는 것일 수 있다.
- [0030] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 냉각은 실온에서 1 내지 3시간 동안 실시되는 것일 수 있다.
- [0031] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 나노입자의 L^* 값은 20 이하일 수 있다.
- [0032] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자 제조방법에서, 상기 나노입자는 793 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 33%이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자는 20이하의 L^* 을 가져 우수한 흑색도를 구현함과 동시에 근적외선 파장 영역에서 현저히 뛰어난 반사율을 구현할 수 있다.
- [0034] 본 개시의 일 구현예에 따른 근적외선 반사 흑색 도료는 도로 표지판이나 차선 등의 다양한 물질들의 표면에 적용 가능하며, 이에 따라 근적외선 파장을 사용하는 라이다용 센서의 도로상황 인지특성을 개선할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 개시의 일 구현예에 따른 근적외선 반사 흑색 도료는 온화한 조건에서 단순한 공정으로 생산이 가능하며, 경제성이 뛰어나다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM; Hitachi, S4800)을 통해 관찰한 나노입자의 모습을 나타낸다.
- 도 2는 투과 전자 현미경(TEM)을 통해 관찰한 나노입자의 모습을 나타낸다.
- 도 3은 CS-NP 및 실리카 코팅된 CS-NP의 환원 및 식각 처리 결과를 도식으로 나타낸다.
- 도 4는 에칭을 하지 않은 BDS-NP의 제조 과정을 나타낸다.
- 도 5는 에칭을 하지 않은 BDS-NP의 A)전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)과 B)투과 전자 현미경(TEM)을 통해 관찰한 나노입자의 모습을 나타낸다.
- 도 6은 N_2 -흡착 곡선(Micromeritics, TriStar™ II 3020)을 통해 관찰한 나노입자의 기공 분포와 비표면적을 나타낸다.
- 도 7은 X-선 회절(XRD; Rigaku, 2500H)로 분석한 나노입자의 결정상을 나타낸다.
- 도 8은 X-선 광전자 분광기(XPS; Thermo, K-알파)로 분석한 나노입자의 화학적 특성 및 분자적 특성을 나타낸다.
- 도 9는 자외선/가시광선/근적외선 분광광도계(UV-VIS-NIR; 퍼킨엘머, Lambda 1050)로 측정된 흑색 패널의 근적외선 반사율을 나타낸다.
- 도 10은 MEMS mirror LiDAR를 활용하여 측정된 흑색 패널의 라이다 인식율을 나타낸다.
- 도 11은 rotating 라이다 센서(Ouster OS1-128)를 활용하여 제조한 소재가 도포된 사물을 관찰한 모습을 나타낸다.

다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하에서 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 따로 정의하지 않는 경우 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 내용으로 해석되어야 할 것이다. 본 명세서의 도면 및 실시예는 통상의 기술자가 본 발명을 쉽게 이해하고 실시하기 위한 것으로 도면 및 실시예에서 발명의 요지를 흐릴 수 있는 내용은 생략될 수 있으며, 본 발명이 도면 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 본 명세서에서 이용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0040] 본 명세서에서 포함하다, 가지다, 구비하다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0041] 본 개시는 우수한 흑색도와 라이다 반사율을 동시에 갖는 나노입자를 제공한다. 상기 나노입자는 종래 흑색 도료가 근적외선 범위의 빛을 흡수하여 라이다 반사율이 현저히 떨어지는 문제점을 해결한 것으로, 산업계에서 이용되고 있는 흑색 페인트와 유사한 흑색도를 구현함과 동시에 현저히 우수한 라이다 반사율을 동시에 구현하여 자율주행 시스템에서 라이다용 센서의 도로상황 인지 특성을 개선할 수 있다.
- [0042] 본 개시에서 근적외선 파장광은 라이다(LiDAR) 센서를 위한 반사광을 의미한다. 라이다 센서는 근적외선 영역 중 통상 780 nm 파장 또는 1550 nm 파장의 레이저 빛을 송출하여 물체에서 반사되는 빛을 수신하여 센싱신호를 생성한다. 따라서, 본 개시는 전술한 근적외선 영역에서 33% 이상의 높은 라이다 반사율을 갖는 나노입자를 제공한다.
- [0043] 구체적으로, 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자는 티타늄 산화물 층을 포함하는 나노입자로서, 상기 나노입자는 색차계로 측정한 L^* 값이 20 이하이고, 793 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 33% 이상일 수 있다.
- [0044] 더욱 구체적으로, 본 개시의 나노입자는 색차계로 측정한 L^* 값이 15 이하 또는 13 이하일 수 있으며, 바람직하게 12 이하일 수 있다. 통상 산업계에서 이용되는 흑색 도료의 경우 L^* 값이 10 내지 11 정도로, 본 개시의 나노입자는 전술한 값과 가짐에 따라 흑색 도료와 매우 근접한 흑색도를 구현할 수 있다.
- [0045] 더욱 구체적으로, 상기 나노입자의 800 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 35% 이상, 850 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 36% 이상, 905 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 40% 이상, 950 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 45% 이상일 수 있다. 이를 통해, 본 개시의 나노입자는 통상적으로 이용되는 라이다 센서가 송출하는 빛의 파장범위인 905 내지 1550 nm에서 40% 이상의 우수한 반사율을 구현할 수 있다.
- [0046] 종래 우수한 근적외선 반사율을 가진 흑색 도료 소재는 흑색보다 어두운 갈색에 가까운 색깔을 구현하였다는 점에서, 우수한 근적외선 반사율과 색차계로 측정한 L^* 값이 10 내외의 흑색을 동시에 구현하는 것은 어려운 것으로, 본 개시는 후술할 티타늄 산화물 층을 포함함에 따라 이와 같은 기술적 한계를 극복한 것으로 사료된다.
- [0047] 일 구현예에 따르면, 상기 나노입자는 티타늄 산화물 외층 및 티타늄 산화물 내층을 포함할 수 있다. 티타늄 산화물은 반응성이 큰 티타늄의 일반적인 산화 형태로, 백색 고체의 형태인 TiO_2 일 수 있다.
- [0048] 일 구현예에 따르면, 상기 외층은 Ti_xO_y ($2x > y > 0$)이고, 내층은 TiO_2 일 수 있다. 구체적으로, 외층은 TiO , Ti_2O , Ti_2O_3 및 Ti_3O_5 에서 선택되는 것일 수 있으며, 바람직하게 Ti_2O_3 일 수 있다.
- [0049] 일 구현예에 따르면, 상기 외층은 티타늄 산화물을 환원시켜 제조된 것일 수 있으며, 구체적으로, 리튬 알루미늄 하이드라이드($LiAlH_4$), 리튬 보로하이드라이드($LiBH_4$), 소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$), 디소부틸알루미늄

하이드라이드(DIBAH) 또는 소듐 하이드라이드(NaH)로부터 선택되는 환원제를 통해 환원한 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 본 개시의 나노입자와 환원제를 혼합하여 400℃ 이상에서 가열하여 환원한 것일 수 있다. 본 개시의 티타늄 산화물 외층은 전술한 환원과정을 통해 흑색을 구현할 수 있다.

- [0050] 일 구현예에 따르면, 상기 내층은 2.0 이상의 굴절율을 갖는 것일 수 있으며, 구체적으로 2.2 이상 또는 2.5 이상일 수 있다.
- [0051] 일 구현예에 따르면, 본 개시의 나노입자는 상기 외층과 내층 사이의 중간층 및 내층 안의 코어를 더 포함하고, 상기 중간층 및 코어는 각각 독립적으로 공백 또는 실리카일 수 있으며, 구체적으로 상기 중간층 및 코어는 모두 실리카이거나, 모두 공백일 수 있으며, 바람직하게 모두 공백일 수 있다. 이때 티타늄 산화물 층과 공백 사이의 굴절율 차이로 인하여 나노입자 및 내부의 계면에서의 근적외선 반사율이 극대화될 수 있다.
- [0052] 일 구현예에 따르면, 상기 외층의 두께는 10 내지 30 nm일 수 있으며, 구체적으로 12 내지 28 nm, 더욱 구체적으로 15 내지 25 nm일 수 있다.
- [0053] 상기 코어의 평균 크기는 50 내지 300 nm일 수 있으며, 구체적으로 60 내지 250 nm, 더욱 구체적으로 65 내지 200 nm일 수 있다.
- [0054] 상기 코어 및 내층의 직경은 1:0.5 내지 1:2, 구체적으로 1:1 내지 1:3, 더욱 구체적으로 1:1.2 내지 1:1.7일 수 있다.
- [0055] 상기 나노입자의 기공의 크기는 3 내지 30 nm일 수 있으며, 구체적으로 외층에서의 기공의 크기는 1 내지 10 nm, 3 내지 8 nm, 또는 3 내지 5 nm일 수 있으며, 내층에서의 기공의 크기는 10 내지 30 nm일 수 있다.
- [0056] 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자는 SiO₂ 코어의 크기와 외층의 두께 조절을 통해 근적외선 반사율 특성을 개선할 수 있다.
- [0057] 상기 나노입자는 중공형태일 수 있다.
- [0058] 본 개시는 본 개시의 일 구현예에 따른 나노입자를 포함하는 근적외선 반사 흑색 도료를 제공한다.
- [0059] 상기 근적외선 반사 흑색 도료는 상기 나노입자에 희석제 및 친수성 바니시 등을 혼합하여 제조된 것일 수 있으며, 도료의 형태는 수성형, 용액형, 에멀전형, 분산형 등 중의 어느 조성물 형태일 수 있으며, 또한, 그 성상은, 필름·시트상, 분말상, 고형상, 접착제 등 중의 어느 것일 수 있다. 바람직하게, 상기 흑색 도료는 대상 물질에 분사하는 방식으로 사용될 수 있다.
- [0060] 본 개시는 우수한 흑색도를 구현할 수 있는 티타늄 산화물 외층 및 근적외선을 효과적으로 반사할 수 있는 티타늄 산화물 내층을 포함하는 나노입자의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법을 통해 티타늄 산화물 외층을 환원하여 우수한 흑색도를 구현할 수 있으며, 근적외선을 반사하는데 유리한 다공성, 중공형태의 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0061] 본 개시의 나노입자 제조방법은 각각 TiO₂인 외층 및 내층을 포함하는 다중셀 제조단계 및 상기 외층을 Ti_xO_y(2X>Y>0)으로 환원하는 환원단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 일 구현예에 따르면, 상기 다중셀 제조단계는 실리카 코어에 TiO₂ 내층, 실리카 중간층 및 TiO₂ 외층을 코팅하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 일 구현예에 따르면, 상기 나노입자 제조방법은 환원단계 이후 상기 다중셀에서 실리카 코어 및 실리카 중간층 중 어느 하나 이상을 제거하는 식각단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 식각단계는 상기 다중셀에 염기성 용액을 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0064] 상기 식각단계를 통해, 나노입자는 중간층 및 코어가 공백인 중공구조를 가지며, 계면에서의 굴절율 차이가 극대화되어 근적외선 반사 효과가 더욱 개선될 수 있다. 또한, 상기 환원 단계 이후 식각 단계가 실시됨에 따라 티타늄 산화물 외층은 환원되어 흑색을, 티타늄 산화물 내층은 흑색으로 변경되지 않고 흰색을 구현할 수 있다.
- [0065] 구체적으로, 상기 염기성 용액은 KOH, NH₄OH, NaOH, Ca(OH)₂ 또는 Ba(OH)₂일 수 있으며, 더욱 구체적으로 NH₄OH일 수 있다.
- [0066] 일 구현예에 따르면, 상기 환원단계는 상기 다중셀을 환원제와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계, 상기 혼합물

을 불활성 기체 분위기에서 가열하는 단계 및 상기 가열 이후의 혼합물을 냉각하는 단계를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 불활성 기체는 헬륨, 네온, 질소 또는 아르곤일 수 있으며, 더욱 구체적으로 질소일 수 있다.

[0067] 상기 혼합물은 상기 다중셀 1중량부에 대하여 환원제를 0.5 내지 1.5중량부, 0.6 내지 1.2중량부, 또는 0.7 내지 1.0중량부 포함하는 것일 수 있다.

[0068] 상기 환원제는 리튬 알루미늄 하이드라이드(LiAlH_4), 리튬 보로하이드라이드(LiBH_4), 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4), 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH) 또는 소듐 하이드라이드(NaH)로부터 선택되는 것일 수 있으며, 구체적으로 소듐 보로하이드라이드일 수 있다.

[0069] 상기 가열은 400 내지 700°C에서 0.5 내지 4시간 동안 실시되는 것일 수 있으며, 구체적으로 450 내지 650°C, 480 내지 620°C, 또는 500 내지 600°C에서 0.5 내지 3.5시간 동안 실시되는 것일 수 있다.

[0070] 상기 냉각은 실온에서 1 내지 3시간 동안 실시되는 것일 수 있으며, 구체적으로 1.2 내지 2시간 또는 1.5 내지 2.5시간 동안 실시되는 것일 수 있다.

[0071] 본 개시의 나노입자 제조방법에서의 환원단계는 전술한 조건을 만족함에 따라 나노입자의 외층의 환원 정도를 적절히 조절할 수 있으며, 산업계에서 요구되는 정도의 흑색도를 구현할 수 있다.

[0072] 일 구현예에 따르면, 상기 나노입자의 L^* 값은 20 이하일 수 있으며, 구체적으로 18 이하 또는 15 이하일 수 있으며, 바람직하게 12 이하일 수 있다.

[0073] 일 구현예에 따르면, 상기 나노입자는 793 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 33% 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노입자의 800 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 35% 이상, 850 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 36% 이상, 905 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 40% 이상, 950 내지 1550 nm 범위의 근적외선 반사율이 45% 이상일 수 있다.

[0074] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명에 따른 나노입자 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다. 또한 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0075] **[실시예 1] 검은색 이중셀 중공 나노입자(BDS-HNP)의 제조**

[0076] **코어/셸 나노입자(CS-NP)의 제조**

[0077] SiO_2 나노입자를 합성하기 위해 EtOH(85.0mL), NH_4OH (4.2mL), 탈이온수(1.8mL)를 자기 교반으로 혼합하였다. 혼합물에 TEOS(0.8mL)를 첨가하고 6시간 동안 반응을 진행하여 SiO_2 콜로이드 현탁액을 제조하였다. 이후, EtOH(15.0mL), CH_3CN (6.0mL), TTIP(2.0mL)를 혼합한 혼합물을 4°C에서 격렬하게 교반하면서 상기 SiO_2 콜로이드 현탁액에 천천히 떨어뜨리고, 10시간의 반응하여 얻은 탁한 흰색 용액을 EtOH 및 탈이온수로 세 번 원심분리하여 코어/셸 나노입자(Core Shell-Nanoparticle; CS-NP)를 얻었다.

[0078] **이중셀 나노 입자(DS-NP)의 제조**

[0079] 이후, 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone; PVP, $M_w=360,000 \text{ g/mol}$) (0.1g)과 탈이온수(10.0mL)의 혼합 용액을 뷰렛을 사용하여 주입하고 12시간 동안 교반하여, PVP를 CS-NP의 표면에 코팅하였다. 원심분리를 통해 PVP가 코팅된 CS-NP를 수집하고 EtOH(65mL)에 재분산하였다. PVP가 코팅된 CS-NP 용액을 NH_4OH (1.4mL) 및 탈이온수(1.2mL)와 자기 교반을 통해 혼합하였다. 그 후, 상기 혼합물에 TEOS(1.9mL)를 첨가하고 6시간 동안 교반하여 PVP가 코팅된 CS-NP의 표면에 SiO_2 중간층을 코팅하였다. 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH_3CN (3.0mL) 및 TTIP(3.0mL)의 혼합물을 10시간 동안 연속적으로 첨가하여 외층인 TiO_2 셸을 SiO_2 중간층에 조밀하게 코팅했다. 결과적으로 얻은 용액을 EtOH로 세 번 원심분리하고 70°C의 오븐에서 건조하여 최종적으로 이중셀 나노 입자(Double Shell-Nanoparticle; DS-NP)를 얻었다. 제조된 이중셀 나노 입자를 투과전자현미경을 사용하여 분석한 결과, SiO_2 코어의 크기가 약 75 nm, 외층의 두께가 약 19 nm를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0080] **외층 환원단계**

- [0081] 검은색 이중셸 중공 나노입자(BDS-HNP)의 합성을 위해 DS-NP 나노입자의 환원 이후 실리카 식각 단계를 순차적으로 실시하였다. 먼저 NaBH_4 (0.45g)를 완전히 분쇄한 후 절구와 유봉을 사용하여 DS-NP(0.5g)와 혼합하였다. 혼합된 분말을 알루미늄 보트에 넣고 질소 분위기 하의 튜브 용광로에서 550°C 에서 1시간 동안 가열하였다. 이후, 반응기에서 꺼내 실온에서 2시간 동안 냉각시켜 건조하여 티타늄 산화물 내층은 하얀색이며, 티타늄 산화물 외층은 흑색으로 변한 검은색 이중셸 나노입자(Black Double Shell-Nanoparticle; BDS-NP)를 제조하였다.
- [0082] **실리카 식각단계**
- [0083] 건조된 BDS-NP(0.3g)를 자기 교반 및 초음파 처리를 통해 탈이온수(20.0mL)에 침지하였다. NH_4OH (6mL)의 식각액을 BDS-NP 용액에 주입한 혼합물을 3시간 동안 초음파 처리하였고, EtOH 및 탈이온수로 3회 세척 및 원심분리하고 70°C 의 오븐에서 건조하여 중간층 및 코어 실리카가 제거된 검은색 이중셸 중공 나노입자(Black Double Shell-Hollow Nanoparticle; BDS-HNP)를 얻었다.
- [0085] 이때, 실시예 1의 환원단계를 통해 티타늄 산화물 외층이 환원되어 흑색으로 변하고, 티타늄 산화물 내층은 흰색을 띠는 것을 확인하기 위해, 상기 CS-NP 및 상기 이중셸 나노입자 제조 단계에서 SiO_2 중간층까지만 코팅한 나노입자를 환원 및 식각처리를 하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0086] 도 3에 따르면, CS-NP의 티타늄 산화물 외층은 환원 및 식각처리를 통해 흑색으로 변한 반면, CS-NP에서 SiO_2 중간층까지 코팅한 경우, 내부의 티타늄 산화물 내층은 흑색이 아닌 흰색을 띠고 있다. 이를 통해, 실시예 1의 티타늄 산화물 외층은 흑색을, 티타늄 산화물 내층은 흰색을 띠는 것을 알 수 있다.
- [0088] **[실시예 2]**
- [0089] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 EtOH(85.0mL), NH_4OH (1.5mL), 탈이온수(1.3mL)를 혼합 후 TEOS(0.8mL)를 첨가하여 75 nm 크기의 SiO_2 코어를 얻었고, 동일하게 티타늄 산화물 내층과 SiO_2 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH_3CN (3.0mL) 및 TTIP(3.2mL)의 혼합물을 첨가하여 21 nm 두께의 외층을 얻었다.
- [0091] **[실시예 3]**
- [0092] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 EtOH(85.0mL), NH_4OH (1.5mL), 탈이온수(1.3mL)를 혼합 후 TEOS(0.8mL)를 첨가하여 75 nm 크기의 SiO_2 코어를 얻었고, 동일하게 티타늄 산화물 내층과 SiO_2 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH_3CN (3.0mL) 및 TTIP(3.4mL)의 혼합물을 첨가하여 23 nm 두께의 외층을 얻었다.
- [0094] **[실시예 4]**
- [0095] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 EtOH(85.0mL), NH_4OH (1.5mL), 탈이온수(1.3mL)를 혼합 후 TEOS(1.3mL)를 첨가하여 95 nm 크기의 SiO_2 코어를 얻었고, 동일하게 티타늄 산화물 내층과 SiO_2 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH_3CN (3.0mL) 및 TTIP(3.0mL)의 혼합물을 첨가하여 16 nm 두께의 외층을 얻었다.
- [0097] **[실시예 5]**
- [0098] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 EtOH(85.0mL), NH_4OH (1.5mL), 탈이온수(1.3mL)를 혼합 후 TEOS(1.3mL)를 첨가하여 95 nm 크기의 SiO_2 코어를 얻었고, 동일하게 티타늄 산화물 내층과 SiO_2 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH_3CN (3.0mL) 및 TTIP(3.2mL)의 혼합물을 첨가하여 18 nm 두께의 외층을 얻었다.
- [0100] **[실시예 6]**
- [0101] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 EtOH(85.0mL), NH_4OH (1.5mL), 탈이온수(1.3mL)를 혼합 후 TEOS(1.3mL)를 첨가하여 95 nm 크기의 SiO_2 코어를 얻었고, 동일하게 티타늄 산화물 내층과 SiO_2 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH_3CN (3.0mL) 및 TTIP(3.4mL)의 혼합물을 첨가하여 20 nm 두께의 외층을 얻었다.
- [0103] **[실시예 7]**
- [0104] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 EtOH(85.0mL), NH_4OH (1.5mL), 탈이온수(1.3mL)를 혼합 후 TEOS(1.8mL)를 첨가

하여 115 nm 크기의 SiO₂ 코어를 얻었고, 동일하게 티타늄 산화물 내층과 SiO₂ 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH₃CN(3.0mL) 및 TTIP(3.0mL)의 혼합물을 첨가하여 18 nm 두께의 외층을 얻었다.

[실시예 8]

실시예 1과 마찬가지로 방법으로 EtOH(85.0mL), NH₄OH(1.5mL), 탈이온수(1.3mL)를 혼합 후 TEOS(1.8mL)를 첨가하여 115 nm 크기의 SiO₂ 코어를 얻었고, 동일하게 티타늄 산화물 내층과 SiO₂ 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH₃CN(3.0mL) 및 TTIP(3.2mL)의 혼합물을 첨가하여 20 nm 두께의 외층을 얻었다.

[실시예 9]

실시예 1과 마찬가지로 방법으로 EtOH(85.0mL), NH₄OH(1.5mL), 탈이온수(1.3mL)를 혼합 후 TEOS(1.8mL)를 첨가하여 115 nm 크기의 SiO₂ 코어를 얻었고, 동일하게 티타늄 산화물 내층과 SiO₂ 중간층을 코팅한 후 EtOH(7.5mL), CH₃CN(3.0mL) 및 TTIP(3.4mL)의 혼합물을 첨가하여 22 nm 두께의 외층을 얻었다.

[실시예 10]

실시예 1과 동일한 방법으로 검은색 이중셸 나노 입자(Black Double Shell-Nanoparticle; BDS-NP)를 제조하였다. 즉, 실시예 1에서 실리카 식각 단계를 제외하고 동일하게 실시하였다. BDS-NP의 제조 과정을 도 4에 나타내었고, 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)과 투과 전자 현미경(TEM)을 통해 관찰한 결과를 도 5에 나타내었다.

[비교예 1]

실시예 1과 동일한 방법으로 코어셸 나노입자(CS-NP)를 제조한 후, CS-NP의 외층을 환원 처리를 하여 검은색 코어셸 나노입자(BCS-NP)를 제조하였다.

[비교예 2]

실시예 1과 동일한 방법으로 코어셸 나노입자(CS-NP)를 제조한 후, CS-NP를 외층 환원 후 실리카 식각 처리를 하여 검은색 단일셸 중공 나노입자(BSS-HNP)를 제조하였다.

형태학적 특성

실시예 1 및 비교예 1,2를 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM; Hitachi, S4800)을 통해 관찰한 결과를 도 1에 나타내었고, 이를 통해 측정된 각 입자의 직경을 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 실시예 1 및 비교예 1,2를 투과 전자 현미경(JEOL, 2100F)을 사용하여 관찰한 결과를 도 2에 나타내었다. 실시예 10을 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)과 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 관찰한 결과를 도 5에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
직경	171 nm	119 nm	119 nm

도 1은 각각 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 나노입자에서 외층 환원단계를 거치지 않은 a) 코어셸 나노입자(CS-NP), b) 단일셸 중공 나노입자(SS-HNP), c) 이중셸 중공 나노입자(DS-HNP) 및 d) 검은색 코어셸 나노입자(BCS-NP)(비교예 1), e) 검은색 단일셸 중공 나노입자(BSS-HNP)(비교예 2), f) 검은색 이중셸 중공 나노입자(BDS-HNP)(실시예 1)의 모습을 나타낸다.

도 1을 통해, 실시예 1 및 비교예 1,2 전부 외층 환원 단계를 통해 높은 다공성이 구현되었음을 알 수 있으며, 특히 중공 구조의 실시예 1 및 비교예 2에서 외층에 더욱 다공성이 두드러지게 관찰된 것을 확인할 수 있다.

도 2는 각각 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 나노입자에서 외층 환원단계를 거치지 않은 a) 코어셸 나노입자(CS-NP), b) 단일셸 중공 나노입자(SS-HNP), c) 이중셸 중공 나노입자(DS-HNP) 및 d,g) 검은색 코어셸 나노입자(BCS-NP)(비교예 1), e,h) 검은색 단일셸 중공 나노입자(BSS-HNP)(비교예 2), f,i) 검은색 이중셸 중공 나노입자(BDS-HNP)(실시예 1)의 모습을 나타낸다.

도 2를 통해, 비교예 1의 경우 코어셸이 형성되었고, 실시예 1 및 비교예 1의 경우 중공형태의 셸이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0129] 도 5는 실시예 1의 나노입자에서 실리카 식각 단계를 제외하고 동일하게 실시한 a, b) 검은색 이중셀 나노 입자(BDS-NP)(실시예 10)의 모습을 나타낸다.

[0130] 도 5를 통해, 실시예 10의 경우 식각 단계를 거치지 않은 검은색 이중셀 나노입자가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0132] **BET 비표면적 및 기공 부피**

[0133] 실시예 1 및 비교예 1,2의 N₂-흡착 곡선(Micromeritics, TriStar™ ±을 통해, Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 기공 분포와 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2와 도 6에 나타내었다.

표 2

[0134]

	BET 비표면적($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	기공 크기(nm)	기공 부피($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
비교예 1	84.2	3.9 / 12.6	0.27
비교예 2	97.6	3.8 / 9.8	0.37
실시예 1	108.3	3.8 / 10.8	0.42

[0136] 상기 결과를 통해, 실시예 1은 비교예에 비하여 우수한 비표면적 및 다공성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 다공성 셀이 뛰어난 광 산란 및 반사율 특성을 가지는 것으로 보아, 실시예 1의 나노입자가 근적외선 반사율을 개선하여 라이다 탐지 가능성을 향상시키는데 유리할 것으로 사료된다.

[0138] **나노입자의 결정상**

[0139] 실시예 1 및 비교예 1,2의 결정상을 조사하기 위해, X-선 회절(XRD; Rigaku, 2500H)로 분석한 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 따르면, 외층이 환원되지 않은 나노입자들은 20-30° 에서 넓은 피크를 보이는 반면, 외층이 환원되어 검은색을 띄는 실시예 1 및 비교예 1,2는 날카로운 피크를 나타내었다. 이는 외층이 환원되어 흑색으로 변화하며 비정질(amorphous)에서 아나타제(anatase)로 상변화가 일어난 것으로 사료된다.

[0141] **화학적 및 분자적 특성**

[0142] 실시예 1 및 비교예 1,2의 화학적 특성 및 분자적 특성을 조사하기 위해, X-선 광전자 분광기(XPS; Thermo, K-알파)로 조사한 결과를 표 3와 도 8에 나타내었다.

표 3

[0143]

	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺	Ti ³⁺ + Ti ²⁺
비교예 1	11.7	85.0	3.3	88.2
비교예 2	18.8	68.8	12.4	81.3
실시예 1	15.2	59.1	25.7	84.3

[0145] **[평가예 1] 흑색도 평가**

[0146] 실시예 1 및 비교예 1,2의 흑색도 측정을 각 나노입자가 포함된 페인트를 제조하였다. 전체 조성물에 대하여 잘게 분쇄 나노입자 5wt%, 희석제(T999, Jevisco) 15wt%, 친수성 바니시(W21602, Jevisco) 5wt%를 포함하는 혼합물을 제조하여 초음파 처리를 통해 분산시켰다. 그 후, 상기 혼합물을 1시간 동안 천천히 교반하여 기포가 형성되지 않도록 균일한 페인트를 준비하였다.

[0147] 각각의 실시예 및 비교예의 나노입자 기반 페인트를 두께 20 μm 의 스프레이 건(DSP-090, 다이와)을 사용하여 유리 기판(두께 0.1X5X5cm³)에 스프레이 코팅한 후, 오븐(35℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 실시예 및 비교예 나노입자의 검정색을 비교하기 위해, 시판되는 수성 검은색 페인트(주KCC, KCC 숲)와 유성 검은색 페인트(주노루페인트, 컬러플러스 홈 1L 단품 리얼블랙 SP1190)를 유리 기판에 동일하게 도포하여 흑색 패널을 제조하였다. 그 후 색차계를 사용하여 각 패널의 $L^*a^*b^*$ 값을 10회 측정하고 평균값을 계산한 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	실시에 1	비교예 1	비교예 2	수성 검은색 페인트	유성 검은색 페인트
L^*	11.7	13.4	12.6	10.6	11.2
a^*	0.8	1.0	1.4	1.3	1.3
b^*	-1.7	-1.4	-1.5	-1.3	-1.2

상기 표 4에 따르면, 실시예 1의 L^* 값이 검은색 페인트와 가장 근접하며, 실시예 및 비교예 중 실시예 1의 나노입자 외각이 환원단계를 통해 수성 및 유성 검은색 페인트의 흑색도와 유사한 흑색을 나타내는 것으로 사료된다.

[평가예 2] 근적외선 반사 평가 (1)

라이다 인식을 평가를 위해 평가예 1과 동일한 방법으로 각각 실시예 1, 실시예 10, 비교예 1 및 비교예 2을 포함하는 나노입자 기반 페인트를 유리기관에 도포한 흑색 패넌을 제조하였다.

UV-VIS-NIR 분광광도계를 사용하여 분석한 각 흑색 패넌의 근적외선 반사 결과를 하기 표 5와 도 9에 나타내었다.

표 5

NIR reflection (%)	실시에 1	실시에 10	비교예 1	비교예 2	수성 검은색 페인트
793 nm	33.2	17.2	12.5	22.6	5.0
850 nm	36.9	19.8	14.6	25.8	5.0
905 nm	40.9	22.7	17.2	29.1	5.0

상기 표 5에 따르면, 실시예 10, 비교예 1 및 비교예 2의 경우, 793 nm, 850 nm, 905 nm의 근적외선 범위에서 최대 29.1%의 근적외선 반사율을 보이는 반면, 실시예 1은 조사한 모든 범위에서 33.2%이상의 높은 근적외선 반사율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 실시예 1의 나노입자에서 환원된 티타늄 산화물 외층 내부에 환원되지 않은 백색의 티타늄 산화물 내층이 존재하며, 백색 내층이 근적외선을 효과적으로 반사한 것에 기인한 것으로 사료된다.

[평가예 3] 근적외선 반사 평가 (2)

라이다 인식을 평가를 위해 평가예 1과 동일한 방법으로 각각 실시예 1, 실시예 10, 비교예 1 및 비교예 2을 포함하는 나노입자 기반 페인트를 유리기관에 도포한 흑색 패넌을 제조하였다.

흑색 패넌과 MEMS mirror LiDAR 간의 간격을 50 cm로 하고, 센서가 기울어지지 않도록 수평을 유지한채로 측정 한 결과를 도 10에 나타내었다. 결과적으로, 화면에 파란색을 띠는 부분은 라이다에 인식이 되는 것으로 보며, 검은색 부분은 라이다센서에 인식이 되지 않는 가상 공간을 나타내는 것으로 알려졌다.

이를 통해, 실시예 1의 검은색 이중셀 중공 나노입자(BDS-HNP)가 가장 높은 라이다 인식을 구현하는 것을 확인할 수 있다.

[평가예 4] 근적외선 반사 평가 (3)

실시예 1의 나노입자(1.8g)를 희석액과 친수성 바니시(30mL)에 분산시켜 페인트를 제조하고, 균일한 분산을 위해 전술한 분산액을 15분 동안 초음파 처리하고, 1시간 동안 교반하였다. 이후, 아크릴 패넌(40 X 60 X 0.2 cm³)에 "FCML" 글씨는 나노입자 기반의 페인트를 칠하고 그 외에 나머지 부분은 검은색 페인트를 도포하고 5시간 건조하였다. 건조가 완료된 아크릴 패넌과 Rotating LiDAR 센서 간의 간격을 50 cm로 하고, 수평을 유지한 채 측정하였다. 육안으로는 모두 검은색으로 보이나, 라이다 센서의 화면으로 보았을 때는 FCML 글씨가 뚜렷하

게 인식이 되는 것을 확인하였다. 라이다 인식 결과는 하기 도 11에 나타내었다.

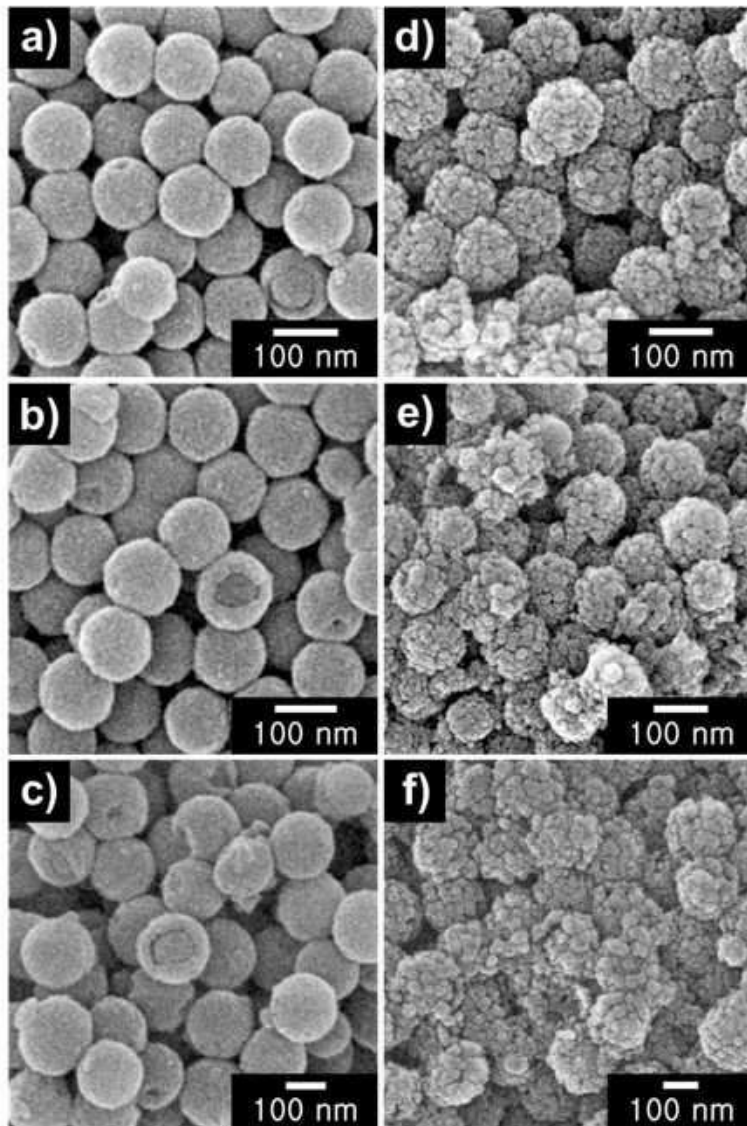
[0165] 결과를 종합해보면, 본 개시의 실시예의 나노입자는 환원된 흑색 티타늄 산화층 외층 및 환원되지 않은 백색 티타늄 내층을 포함하며, 상기 외층은 흑색 도료로 사용하기에 매우 적합한 흑색도를 갖고, 내층은 뛰어난 근적외선 반사율을 가짐에 따라 우수한 특성을 구현할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 상기 나노입자는 친수성 페인트로 제조될 수 있어 우수한 친환경성을 가질 수 있다.

[0167] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 비교예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

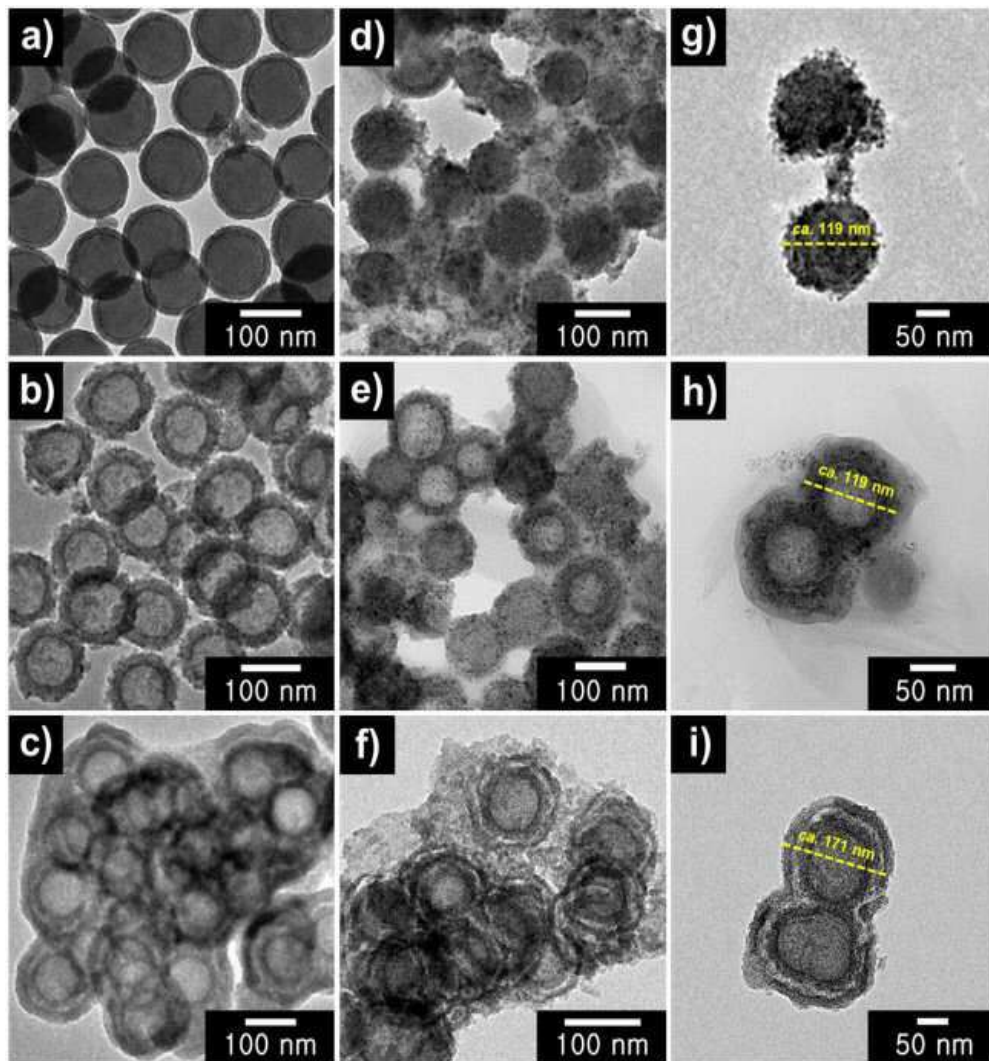
[0168] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

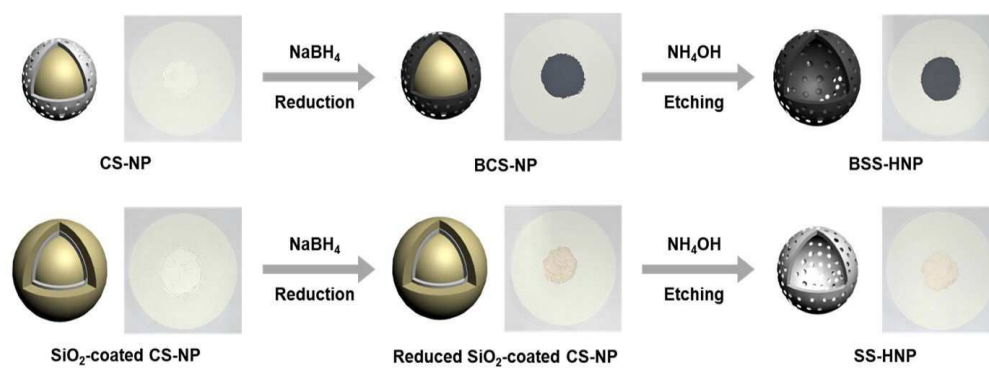
도면1



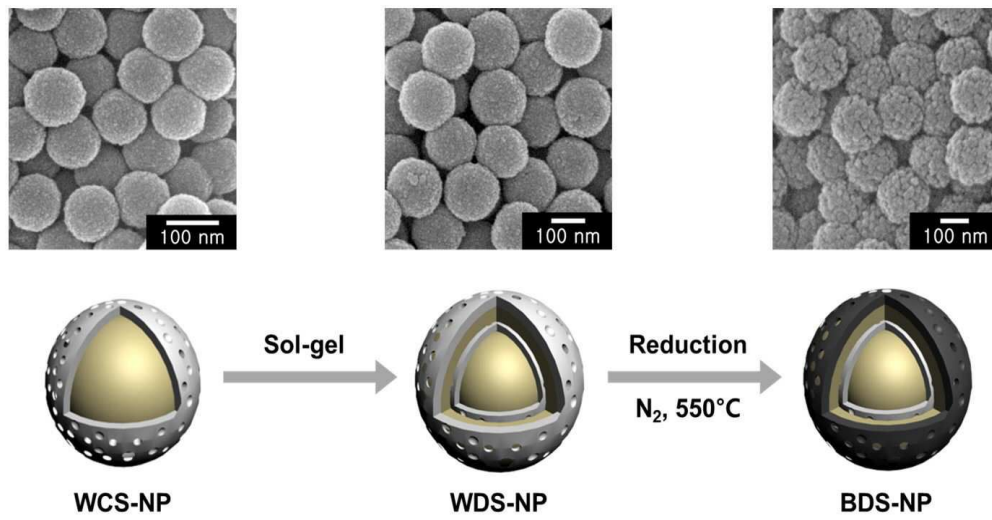
도면2



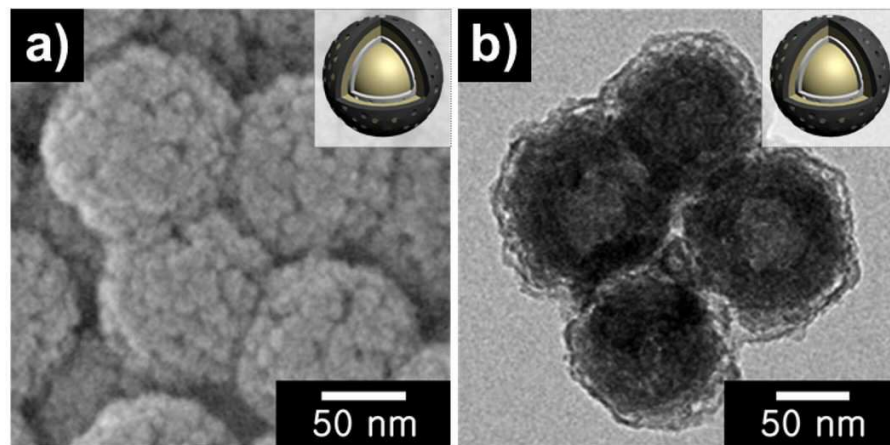
도면3



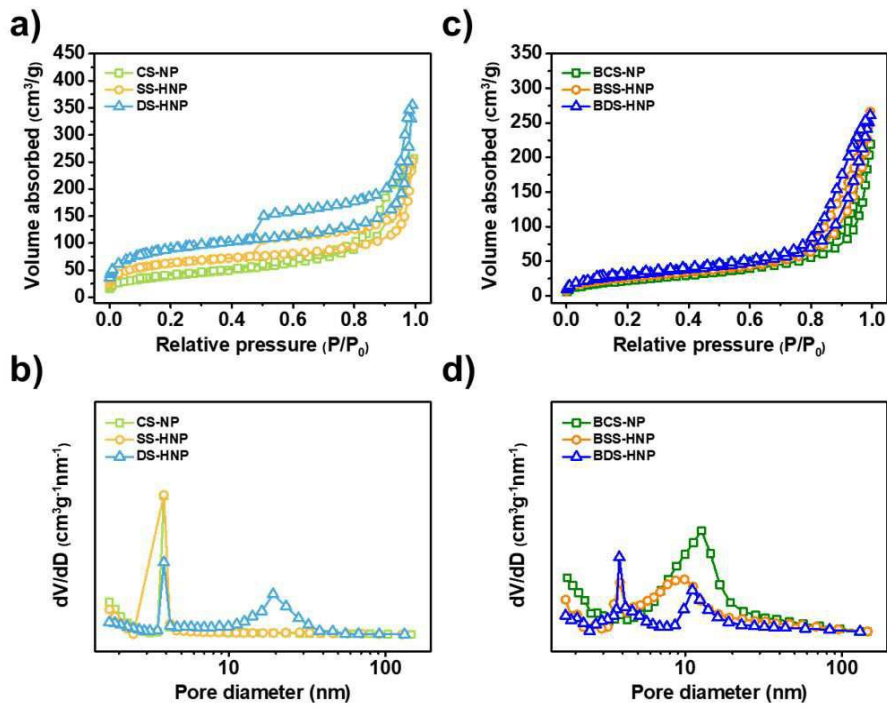
도면4



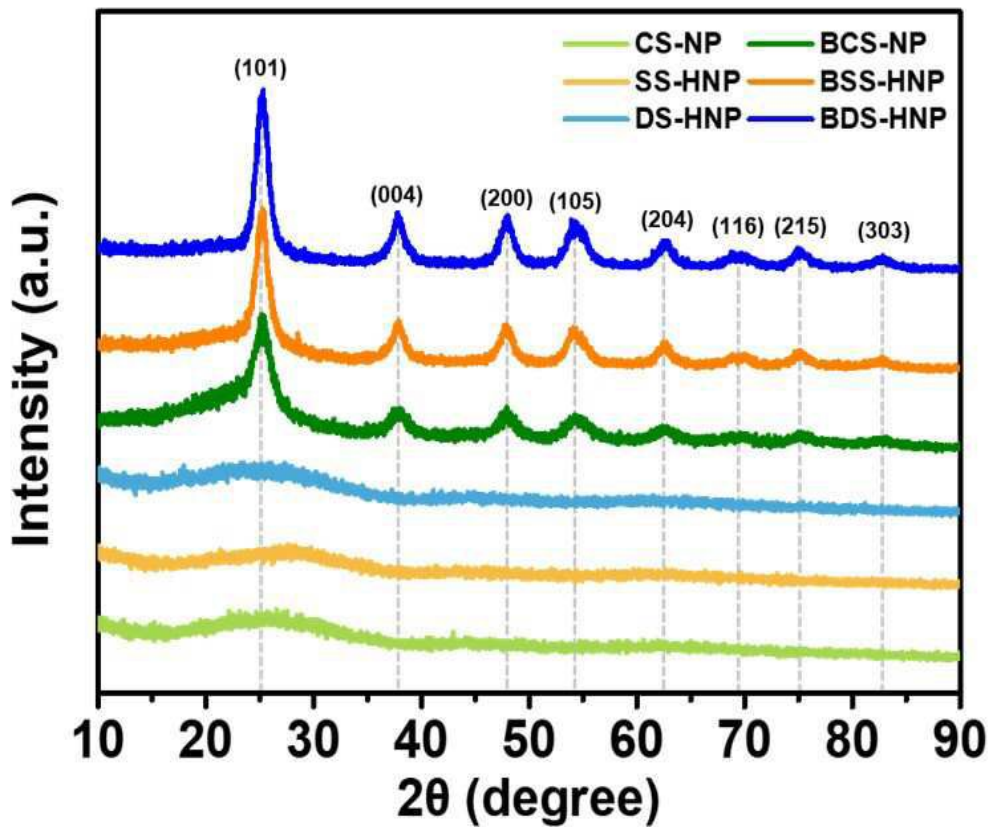
도면5



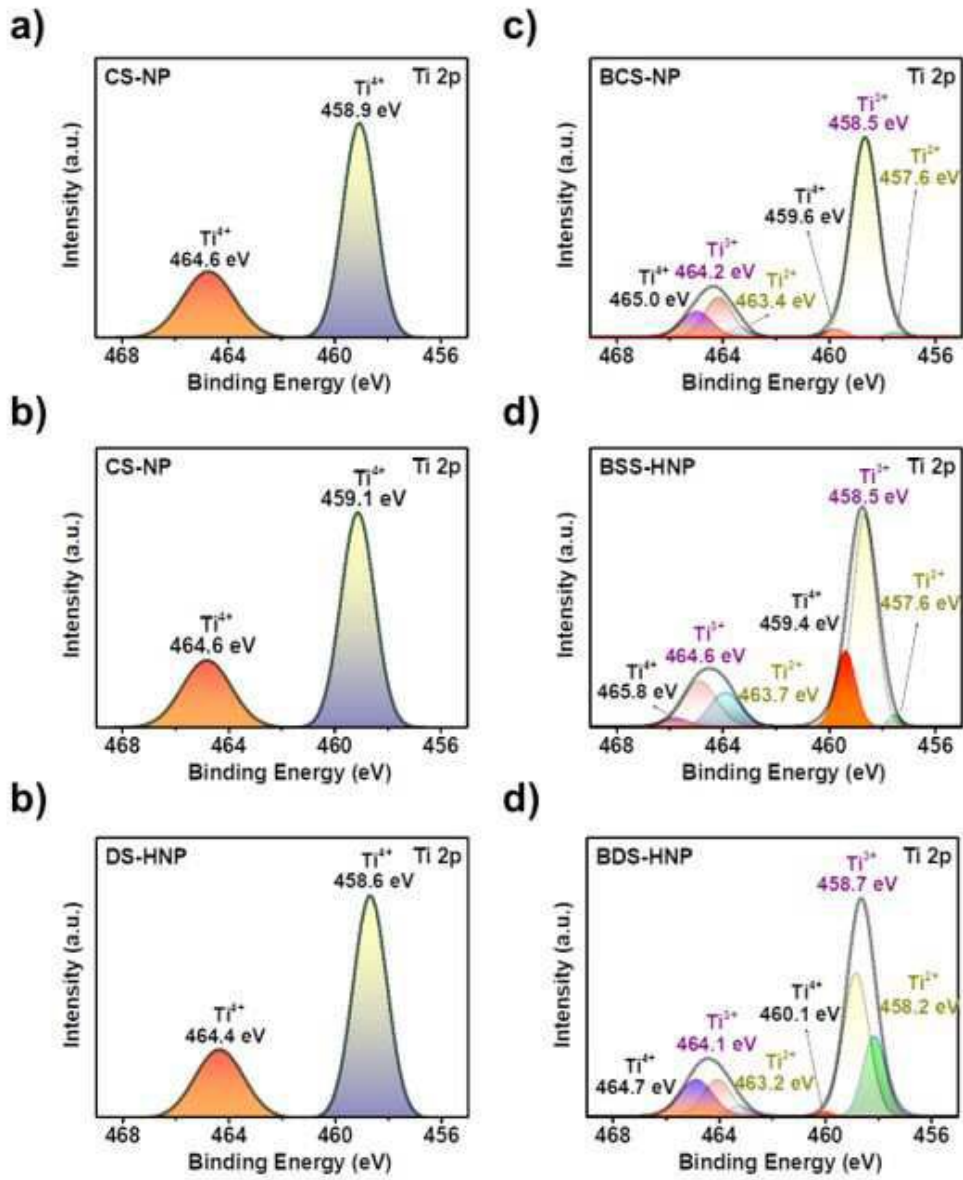
도면6



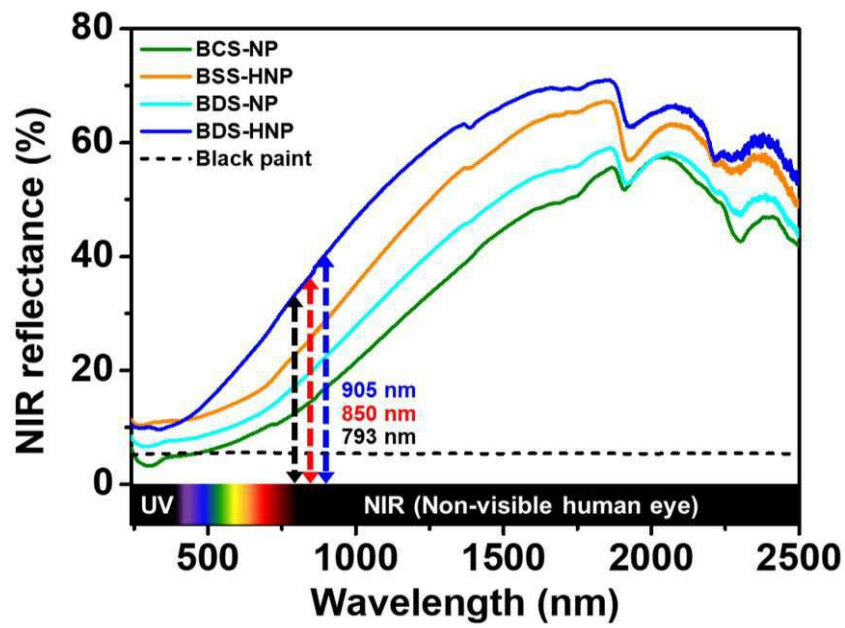
도면7



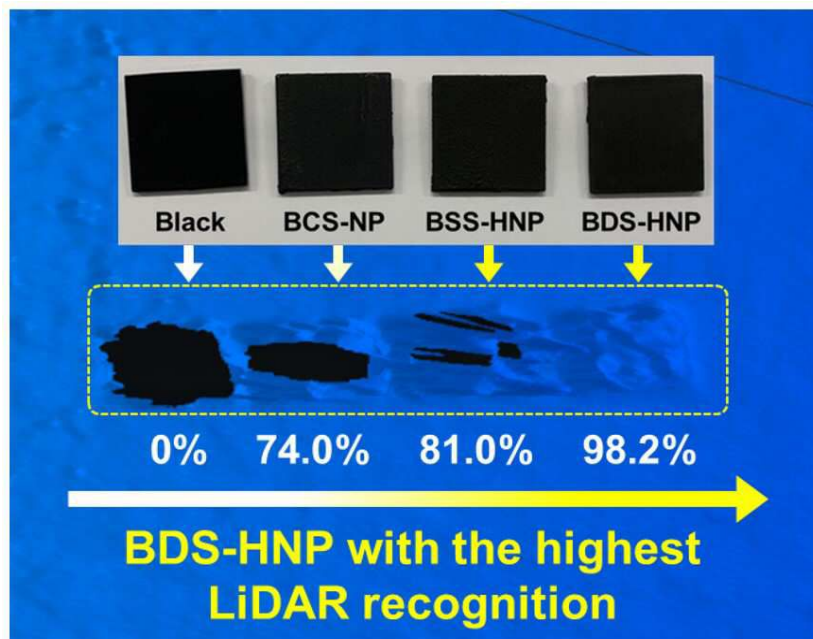
도면8



도면9



도면10



도면11

