



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0029529
(43) 공개일자 2024년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 5/00 (2006.01) C08K 7/26 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01) C08L 27/20 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01) C09D 7/20 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C09D 5/00 (2019.08)
C08K 7/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0111745

(22) 출원일자 2023년08월25일

심사청구일자 2023년08월25일

(30) 우선권주장

1020220107481 2022년08월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인

중앙대학교 산학협력단

서울특별시 동작구 흑석로 84 (흑석동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

백태중

서울특별시 동작구 흑석로 84 중앙대학교

윤태열

서울특별시 동대문구 망우로 95, 101동 106호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인정진

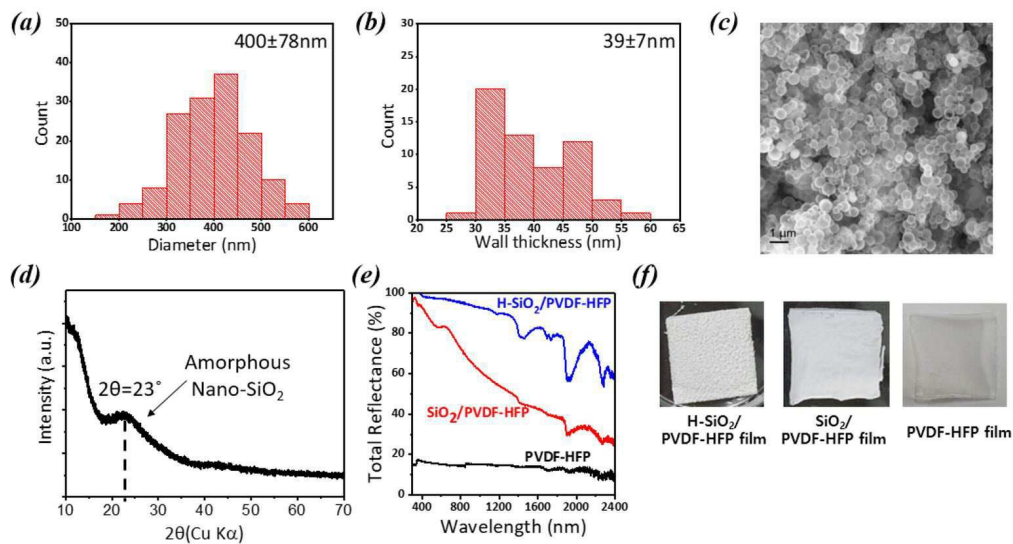
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름

(57) 요약

본 발명은 중공 실리카 입자; 및 폴리머 바인더;를 포함하는 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물은 중공 실리카 나노입자를 포함함으로써, 태양광의 산란을 극대화하여 태양광 반사를 위한 금속 반사판 없이도 태양광 스펙트럼에서의 95%에 가까운 반사도를 얻을 수 있으며, 대기창 영역에서의 높은 방사율을 얻을 수 있기 때문에 복사 냉각 특성이 우수한 수동 주간 복사 냉각 필름을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 27/16 (2013.01)
C08L 27/20 (2013.01)
C08L 33/12 (2013.01)
C09D 7/20 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C08K 2201/005 (2013.01)

(72) 발명자

우호영

경기도 포천시 소흘읍 솔모루로3번길 52-36, 10동 1702호

손수민

서울특별시 성북구 보문사길 111, 102동 1504호

이현

서울특별시 서초구 동광로 89-5, 105동 602호

채동우

서울특별시 강동구 진항도로 185, 102동 1302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104998
과제번호	2018M3D1A1059001
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	Small form-factor용 초고효율 적외선 흡수 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2018.07.01 ~ 2024.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711156783
과제번호	2018M3D1A1058997
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	ZERC 통합 플랫폼 구축 및 smart ZERC 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.01.16 ~ 2023.01.15

명세서

청구범위

청구항 1

중공 실리카 입자; 및
폴리머 바인더;를 포함하는 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 중공 실리카의 평균 입자직경은 200 내지 600 nm인, 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 중공 실리카의 셸의 평균 두께는 20 내지 50 nm인, 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 폴리머 바인더는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(PVDF-HEP), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 폴리비닐피롤리돈(PVP) 중에서 선택되는 어느 하나인 것인, 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 중공 실리카 입자 및 폴리머 바인더는 1: 0.1 내지 1의 중량비로 혼합되는 것인, 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 조성물은 휘발성 용매를 더 포함하는 것인, 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 휘발성 용매는 아세톤인, 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물.

청구항 8

중공 실리카 입자; 및 폴리머 바인더;를 포함하는 수동 주간 복사 냉각 필름.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 수동 주간 복사 냉각 필름은 백색 필름인 것인, 수동 주간 복사 냉각 필름.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 수동 주간 복사 냉각 필름의 태양광 반사율은 90 % 이상인 것인, 수동 주간 복사 냉각 필름.

청구항 11

중공 실리카 입자를 제조하는 단계;

폴리머 바인더 및 상기 중공 실리카 입자를 혼합하여 분산액을 제조하는 단계; 및

상기 분산액을 기판 상에 증착시키는 단계;를 포함하는, 수동 주간 복사 냉각 필름의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 분산액을 제조하는 단계는 휘발성 용매에 폴리머 바인더를 용해시킨 후, 상기 폴리머 바인더가 용해된 용액에 상기 중공 실리카 입자를 혼합하여 분산액을 제조하는 것인, 수동 주간 복사 냉각 필름의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 복사 냉각은 에너지를 소비하지 않고 열 복사에 의해 에미터(emitter)의 온도가 감소하는 현상을 의미한다. 수동 주간 복사 냉각(passive daytime radiative cooling, PDRC) 에미터는 태양 스펙트럼의 높은 비율을 반사하여 태양 에너지($0.3\sim 2.5\mu\text{m}$)에 의한 열 생성을 방지하는 동시에 대기 투명창($8\sim 13\mu\text{m}$)을 통해 열을 우주로 방출한다. 이 메커니즘은 외부 전력 소비가 없는 경우에도 태양광 아래의 주변 온도 이하로 에미터의 온도를 감소시킨다. 따라서 수동 주간 복사 냉각은 기존의 냉각 시스템을 대체하거나 냉각을 위한 전력 소모를 줄일 수 있으며, 건물의 외벽, 자동차, 온도에 민감한 전자기기, 섬유 등 다양한 분야에 적용될 수 있다. 수동 주간 복사 냉각 에미터는 (1) 낮 동안의 열 발생을 줄이기 위한 높은 태양 반사율 및 (2) 대기 투명창을 통한 열복사를 위한 $8\sim 13\mu\text{m}$ 범위의 높은 방사율을 만족해야 한다.

[0003] 현재까지 주간 복사 냉각에 대한 연구는 주로 은 및 유/무기 혼합물과 같은 태양광 반사층을 이용하여 수행되어 왔다. 은(silver)은 가시광선 영역(vis) 및 근적외선 영역(NIR)에서 강한 태양 반사를 가능하게 하기 때문에, 무기 다층 또는 얇은 투명 고분자층에 적용되어 주간 복사 냉각 에미터를 생성한다. 이와 관련된 선행문헌인 비특허문헌 1은 SiO_2 마이크로 입자가 임베디드(embedded)된 폴리메틸펜텐(TPX) 매트릭스 상에 증착된 은 태양 반사층으로 주간 복사 냉각 필름을 제조한 것을 예시하고 있다. 그러나 은층은 일반적으로 진공 증착을 통해 제조되기 때문에 은 반사체의 저비용 및 대량 생산이 용이하지 않으며, 쉽게 산화되어 가시광선 흡수 및 해당 수동 주간 복사 냉각 재료의 냉각 성능이 저하된다.

[0004] 따라서, 대량 생산이 용이할 뿐만 아니라, 대기창 영역에서의 높은 방사율을 얻을 수 있는 복사 냉각 필름을 제조하기 위한 복사 냉각 필름용 조성물에 관한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌**비특허문헌**

[0005] (비특허문헌 0001) YAO ZHAI et al., "Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling", SCIENCE, 9 Feb 2017, Vol 355, Issue 6329, pp. 1062-1066

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 대량 생산이 용이하고, 대기창 영역에서 높은 방사율을 얻을 수 있는 수동 주간 복사 냉각 필름을 제조할 수 있는 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물을 제공하는 것이다.

- [0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 조성물을 이용하여 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 수동 주간 복사 냉각 필름의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 중공 실리카 입자; 및 폴리머 바인더;를 포함하는 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물을 제공한다.
- [0011] 상기 중공 실리카의 평균 입자직경은 200 내지 600 nm일 수 있다.
- [0012] 상기 중공 실리카의 셸의 평균 두께는 20 내지 50 nm일 수 있다.
- [0013] 상기 폴리머 바인더는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(PVDF-HEP), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 폴리비닐피롤리돈(PVP) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0014] 상기 중공 실리카 입자 및 폴리머 바인더는 1: 0.1 내지 1의 중량비로 혼합되는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 조성물은 휘발성 용매를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 휘발성 용매는 아세톤일 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 중공 실리카 입자; 및 폴리머 바인더;를 포함하는 수동 주간 복사 냉각 필름을 제공한다.
- [0018] 상기 수동 주간 복사 냉각 필름은 백색 필름일 수 있다.
- [0019] 상기 수동 주간 복사 냉각 필름의 태양광 반사율은 90 %이상인 것일 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명은 중공 실리카 입자를 제조하는 단계; 폴리머 바인더 및 상기 중공 실리카 입자를 혼합하여 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액을 기판 상에 증착시키는 단계;를 포함하는, 수동 주간 복사 냉각 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 상기 분산액을 제조하는 단계는 휘발성 용매에 폴리머 바인더를 용해시킨 후, 상기 폴리머 바인더가 용해된 용액에 상기 중공 실리카 입자를 혼합하여 분산액을 제조하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물은 중공 실리카 나노입자를 포함함으로써, 태양광의 산란을 극대화하여 태양광 반사를 위한 금속 반사판 없이도 태양광 스펙트럼에서의 95%에 가까운 반사도를 얻을 수 있으며, 대기창 영역에서의 높은 방사율을 얻을 수 있기 때문에 복사 냉각 특성이 우수한 수동 주간 복사 냉각 필름을 제조할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물은 휘발성이 우수한 용매를 포함함으로써, 액상의 조성물로 제조되어 대면적의 주간 복사 냉각 필름을 제조하기 용이하고, 이를 스프레이 코터로 분사할 경우 용매의 뛰어난 휘발성에 의해 실시간으로 필름이 코팅될 뿐만 아니라, 다양한 형태의 기판에 분사할 수 있어 형태에 제한이 없기 때문에 다양한 분야에 널리 적용될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1(a)는 실시예 1에 따라 합성된 중공 실리카 나노입자의 직경을 측정한 그래프이고, 도 1(b)는 실시예 1에 따라 합성된 중공 실리카 나노입자의 셸 두께를 측정한 그래프이며, 도 1(c)는 실시예 1에 따라 합성된 중공 실리카 나노입자의 FE-SEM 이미지이며, 도 1(d)는 실시예 1에 따라 합성된 중공 실리카 나노입자의 XRD 분석 그래프이고, 도 1(e)는 실시예 2 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 전반사율 결과를 나타낸 것이고, 도 1(f)는 실시예 2 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 사진이다.
- 도 2(a)는 실시예 2 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 흡광도 결과를 나타

낸 것이고, 도 2(b)는 실시예 1에 따라 합성된 중공 실리카 나노입자의 FE-TEM 이미지이며, 도 2(c) 및 도 2(d)는 실시예 2에 따라 제조된 중공 실리카/PVDF-HEP필름의 FE-SEM 이미지이고, 도 2(e)는 실시예 2 내지 실시예 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 흡수/방사율 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 2(f)는 플렉시블 기판 상에 코팅된 실시예 2에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 사진이고, 상기 사진에 삽입된 이미지는 H-SiO₂/PVDF-HFP 용액 사진이다.

도 3(a)는 H-SiO₂/PMMA의 FE-SEM 이미지이고, 도 3(b)는 H-SiO₂/PVP 의 FE-SEM 이미지이며, 도 3(c)는 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 사진이고, 도 3(d)는 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 반사율 결과를 나타낸 것이며, 도 3(e)는 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 평균 두께 및 선 가장자리 거칠기 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 2에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 냉각 성능을 확인하기 위한 것으로서, 도 4(a)는 시뮬레이션을 위한 태양 복사 조도 AM 1.5 결과를 나타낸 것이고, 도 4(b)는 시뮬레이션을 위한 대기 투명창(중위도)의 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 흡수/방사율에 따라 계산된 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 냉각 성능을 확인하기 위한 것으로, 도 5(a)는 주간 동안의 냉각 전력 결과이고, 도 5(b)는 주간 동안의 온도 결과이며, 도 5(c)는 야간 동안의 냉각 전력 결과이고, 도 5(d)는 야간 동안의 온도 결과이다.

도 6(a)는 한국 서울에서 주간 동안의 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 실외 측정을 위한 날씨를 확인하기 위한 사진이고, 도 6(b)는 한국 서울에서 주간 동안의 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 실외 측정을 위한 환경 조건 결과이며, 도 6(c)는 주간 동안의 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 온도 변화를 확인한 결과이고, 도 6(d)는 야간 동안의 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 온도 변화를 확인한 결과이다.

도 7(a)는 실외 측정 셋업 이미지이고, 도 7(b)는 실외 측정 환경 조건(2020년 9월 24-25일)을 확인한 결과이고, 도 7(c)는 이를 동안의 복사 냉각 성능 결과이며, 도 7(d)는 실시예 2에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 주변 온도와 비교한 온도 차이를 확인 결과이다.

도 8은 실시예 2에 따라 제조된 콜로이달 분산액을 각 기판에 증착시키기 전과 후의 사진으로서, 도 8(a) 및 도 8(b)는 목재에 콜로이달 분산액을 증착시키기 전과 목재에 콜로이달 분산액을 증착시켜 수동 주간 복사 냉각 필름이 형성된 것을 확인한 사진이며, 도 8(c) 및 도 8(d)는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)에 콜로이달 분산액을 증착시키기 전과 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)에 콜로이달 분산액을 증착시켜 수동 주간 복사 냉각 필름이 형성된 것을 확인한 사진이고, 도 8(e) 및 도 8(f)는 알루미늄 판에 콜로이달 분산액을 증착시키기 전과 알루미늄 판에 콜로이달 분산액을 증착시켜 수동 주간 복사 냉각 필름이 형성된 것을 확인한 사진이며, 도 8(g) 및 도 8(h)는 고무 판에 콜로이달 분산액을 증착시키기 전과 고무 판에 콜로이달 분산액을 증착시켜 수동 주간 복사 냉각 필름이 형성된 것을 확인한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않는 범위에서 생략될 수 있다는 점에 유의하여야 한다.
- [0027] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0029] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예에서, 중공 실리카 입자; 및 폴리머 바인더;를 포함하는 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성

물을 제공한다.

- [0032] 상기 중공 실리카는 나노입자로서, 내부에 기공이 존재하여 600 nm 이하의 크기에도 높은 가시광 산란 특성을 나타내고, 실리카의 Si-O 결합의 진동에 의한 대기창 영역에서의 높은 흡수 및 방사 특성을 구현할 수 있다.
- [0033] 이로 인해, 상기 중공 실리카를 포함하는 경우, 태양광 스펙트럼의 높은 반사도를 갖는 동시에 뛰어난 적외선 복사를 갖기 때문에 은 기관 없이도 우수한 복사냉각 특성을 얻을 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 중공 실리카를 포함하여 필름을 제조하는 경우, 고분자 필름보다 우수한 열적 및 광안정성을 나타내므로 실외 환경에서 장기간 사용하기 용이한 효과가 있다.
- [0035] 상기 중공 실리카의 평균 입자직경은 200 내지 600 nm, 구체적으로 300 내지 500 nm일 수 있다. 상기 중공 실리카의 평균 입자직경이 상기 범위 내인 경우 미 산란(Mie-scattering)을 통해 태양 스펙트럼 파장에 필적하는 크기의 입자에 의해 태양광을 효과적으로 산란 및 반사 시킬 수 있다.
- [0036] 한편, 중공 실리카의 평균 입자 직경이 마이크로인 경우에는 태양광 반사율이 낮을 수 있다.
- [0037] 상기 중공 실리카의 쉼의 평균 두께는 20 내지 50 nm, 구체적으로 30 내지 50 nm일 수 있다.
- [0038] 상기 폴리머 바인더는 상기 중공 실리카의 접합성을 향상시키기 위한 것으로서, 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(PVDF-HEP), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 폴리비닐피롤리돈(PVP) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 구체적으로 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(PVDF-HEP)일 수 있다.
- [0039] 일 구현예에서, 상기 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(PVDF-HEP)는 PVDF 대비 C-F 결합의 개수를 극대화하였기 때문에 대기창 영역에서의 흡수 및 방사가 뛰어나며, 태양광 흡수율이 매우 낮고, 중공 실리카가 흡수하지 못하는 대기창 영역에서의 흡수/방사 특성을 나타내기 때문에 상기 중공 실리카와 PVDF-HEP를 동시에 포함하는 경우 우수한 복사냉각 특성을 얻을 수 있다.
- [0040] 상기 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물은 상기 중공 실리카 입자 및 상기 폴리머 바인더의 혼합물 또는 콜로이달 분산액일 수 있다.
- [0041] 상기 혼합물 또는 콜로이달 분산액에 포함된 중공 실리카 입자 및 폴리머 바인더는 물리적으로 혼합되어 상호 연결된 상태일 수 있다.
- [0042] 상기 중공 실리카 입자 및 폴리머 바인더는 1: 0.1 내지 1의 의 중량비로 혼합될 수 있으며, 상기 범위 내로 폴리머 바인더를 포함하는 경우 스프레이 코터를 사용하여 혼합액을 분사하였을 때, 기관에 혼합액이 효과적으로 흡착될 수 있으며, 중공 실리카 입자에 의한 복사 냉각 효과가 우수할 수 있다.
- [0043] 상기 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물은 휘발성 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0044] 일 구현예에서, 상기 휘발성 용매를 포함함으로써 상기 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물에 포함되는 중공 실리카 및 폴리머 바인더를 안정적인 콜로이달 분산액으로 제조할 수 있다.
- [0045] 상기 휘발성 용매는 아세톤일 수 있으며, 상기 아세톤을 사용하는 경우 폴리머 바인더가 쉽게 용해될 수 있으며, 필름제조 시 필름의 도포 및 건조가 용이할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 구현예에서, 중공 실리카 입자; 및 폴리머 바인더;를 포함하는 수동 주간 복사 냉각 필름을 제공한다.
- [0047] 상기 수동 주간 복사 냉각 필름은 중공 실리카 입자; 및 폴리머 바인더;를 포함하는 상기 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물을 기관 상에 증착시켜 형성된 수동 주간 복사 냉각 필름이다.
- [0048] 상기 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물은 상술한 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물과 동일하며, 상술한 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물에서 설명한 내용과 중복되는 내용은 다시 설명하지 않는다.
- [0049] 상기 수동 주간 복사 냉각 필름은 백색의 90% 이상, 구체적으로 97.2% 이상의 높은 태양광 반사율을 가지며, 평균 주변 온도에서 태양광 조사 시에 기관을 효과적으로 냉각시킬 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에서, 중공 실리카 입자를 제조하는 단계; 폴리머 바인더 및 상기 중공 실리카 입자를 혼합

하여 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액을 기판 상에 증착시키는 단계;를 포함하는, 수동 주간 복사 냉각 필름의 제조방법을 제공한다.

[0052] 상기 중공 실리카 입자 및 상기 폴리머 바인더는 상술한 바와 같으며, 중복되는 내용은 다시 설명하지 않는다.

[0053] 상기 분산액을 제조하는 단계는 휘발성 용매에 폴리머 바인더를 용해시킨 후, 상기 폴리머 바인더가 용해된 용액에 상기 중공 실리카 입자를 혼합하여 분산액을 제조하는 단계일 수 있다.

[0054] 상기 휘발성 용매는 상술한 바와 같으며, 중복된 내용은 다시 설명하지 않는다.

[0055] 상기 증착은 공지의 방법에 의해 기판 상에 증착시키는 것을 수 있으며, 예를 들어 스프레이 코팅, 몰딩, 3D 프린팅 등 다양한 공지의 기술을 사용하여 증착될 수 있다.

[0056] 일 구현예에서, 상기 휘발성 용매에 폴리머 바인더를 용해시킨 용액에 중공 실리카 입자를 혼합한 분산액으로 인해, 상기 수동 주간 복사 냉각 필름의 가공성(즉, 용액 가공성)이 향상되어 필름 제조 시 저비용 및 대면적 증착이 용이할 수 있다.

[0058] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 일 구현예를 이용하여 설명한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 갖는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에서 설명된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이런 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[0060] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0061] <준비예>

[0062] 옥타데칸($C_{18}H_{38}$, 99%), 테트라에틸 오르소실리케이트($Si(OC_2H_5)_4$, 98%), 메틸트리메톡시실란($CH_3Si(OCH_3)_3$, 97%), 세틸트리메틸암모늄브로마이드($CH_3(CH_2)_{15}N(Br)_3$, 98%), 암모니아 용액(NH_3 , 28% in water), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(중량평균분자량(M_w) ~455,000, 수평균분자량(M_n) ~110,000, 펠릿), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(M_w ~15,000, 분말), 폴리비닐피롤리돈(M_n 40,000,000, 분말)을 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

[0064] <실시예>

[0065] 실시예 1: 중공 실리카 나노입자 제조

[0066] 오일상을 준비하기 위해, 옥타데칸(1 g), 테트라에틸 오르소실리케이트(1 ml) 및 메틸트리메톡시실란(0.5 mL)의 혼합물을 플라스크에 넣고 옥타데칸이 완전히 녹을 때까지 1시간 동안 교반하였다. 수상을 준비하기 위해, 증류수(DI water) 28 mL 및 에탄올 14 mL의 혼합물에 세틸트리메틸암모늄브로마이드 계면활성제 0.328 g를 첨가하여 30분간 교반하였다. 이어서, 오일상 용액을 수상에 첨가하고 혼합물을 10분 동안 팁 초음파 분쇄기를 사용하여 초음파 처리하여 반응 혼합물을 제조하였다. 그 후, 1 mL의 암모니아 용액을 반응 혼합물에 첨가하여 식염수 그룹의 가수분해를 개시하고 18시간 동안 교반하여, 옥타데칸/ SiO_2 코어-셸 나노입자를 형성하였다. 합성된 코어-셸 나노입자는 6,000rpm에서 2분 동안 원심분리하여 수득한 후, 에탄올을 추가로 첨가하고 원심분리하여 정제하였다. 합성된 코어-셸 나노입자를 건조하여 분말로 만든 후, 셀린 SiO_2 를 남기고 코어인 옥타데칸을 제거하기 위해 12시간 동안 N_2 분위기 하에서 300℃에서 어닐링하여 중공 실리카($H-SiO_2$) 입자를 제조하였다.

[0068] 실시예 2: $H-SiO_2$ /PVDF-HFP 필름 제조

[0069] 총 20mL의 용매(아세톤)에 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP) 200 mg을 넣고 80℃로 가열 교반하여 PVDF-HFP를 완전히 용해시켰다. 다음, PVDF-HFP가 용해된 용액을 상온으로 식히고, 상기 실시

예 1의 중공 실리카 나노입자 200 mg를 첨가한 후 30분 동안 교반하여 안정적인 콜로이드 분산액을 제조하였다. 상기 콜로이드 분산액을 0.3 mm 노즐이 장착된 ASTERI IWATA HP-BC1 에어 브러시를 사용하여 기판(유리(도 1(f) 및 도 3(c)), 목재(도 8(b)), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 도 2(f) 및 도 8(d)), 알루미늄 판(도 8(f)), 고무 판(도 8(h)) 위에 증착하여 수동 주간 복사 냉각 필름인 H-SiO₂/PVDF-HFP 필름을 제조하였다.

[0071] 실시예 3: H-SiO₂/PMMA 필름 제조

[0072] 상기 실시예 2에서, PVDF-HFP 대신 PMMA를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건 및 방법으로 수행하였다.

[0074] 실시예 4: H-SiO₂/PVP 필름 제조

[0075] 상기 실시예 2에서, PVDF-HFP 대신 PVP를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건 및 방법으로 수행하였다.

[0077] <비교예>

[0078] 비교예 1: SiO₂/PVDF-HFP 필름 제조

[0079] 상기 실시예 2에서, 실시예 1의 중공 실리카 나노입자를 사용한 것 대신 공지된 Stober process로 합성하여 약 500 nm의 평균 입자직경을 가지는 SiO₂(약 500nm의 평균 입자직경)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건 및 방법으로 수행하였다.

[0081] 비교예 2: PVDF-HFP 필름 제조

[0082] 상기 실시예 2에서, 실시예 1의 중공 실리카 나노입자 200 mg을 사용하지 않고, PVDF-HFP를 400 mg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건 및 방법으로 수행하였다.

[0084] 비교예 3: H-SiO₂ 필름 제조

[0085] 상기 실시예 2에서, PVDF-HFP 200 mg을 사용하지 않고, 실시예 1의 중공 실리카 나노입자 400 mg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건 및 방법으로 수행하였다.

[0087] <실험예>

[0088] 전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM) 이미지는 200kV에서 작동하는 JEM-F200을 사용하여 확인하였다. 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지는 15kV에서 작동하는 SIGMA HD를 사용하여 확인하였다. 흡수 스펙트럼은 JASCO-V770 UV-Vis-NIR 분광광도계를 사용하여 확인하였다. 0.3-2.5 μm 영역의 투과율과 반사율은 적분구를 가진 UV-Vis-NIR 분광기(Solidspec 3700, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 2.5-15 μm 범위의 스펙트럼은 적분구가 있는 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR; Nicolet iS10, Thermo Scientific, USA)을 사용하여 확인하였다. 조성은 에너지 분산 X-선 분광법(EDX; EMAX, Horiba, Japan)을 사용하여 측정하였다. 온도는 K형 열전대(ST-50, RKC Instrument, USA)와 데이터 로거(OM-CP-OCTTEMP-A, OMEGA engineering, USA)를 사용하여 측정하였다. 환경 조건은 기상 관측소(HD52.3D, 초음파 풍속계)를 사용하여 측정했다. IR 이미지는 IR 카메라(E75, FLIR)를 사용하여 촬영하였다.

[0090] 실시예 1에 따라 합성된 중공 실리카(이하 "H-SiO₂"라 칭함)의 고유 특성을 확인하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 합성된 H-SiO₂의 직경은 도 1(a)에 나타난 바와 같이 200 내지 600 nm, 구체적으로 약 400 nm이며, 합성

된 H-SiO₂의 셀 두께는 도 1(b)에 나타난 바와 같이 20 내지 50 nm, 구체적으로 약 39 nm이다. 도 1(c)는 실시예 1에 따라 합성된 중공 실리카(H-SiO₂)의 중공 구조를 확인한 FE-SEM 이미지이며, 도 1(d)의 XRD 결과로부터 SiO₂의 결정화가 잘 형성되어 있음을 확인하였다. 전반사율을 비교하여 주간 복사 냉각에 대한 조정을 결정하기 위해 SiO₂ 나노 입자의 두 가지 다른 구조를 사용하였다. 도 1(e)에 나타난 바와 같이 중공 실리카(H-SiO₂)를 사용한 실시예 2는 벌크 실리카(SiO₂)를 사용한 비교예 1 보다 300-2,400 nm 범위에서 더 높은 전반사율을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 실시예 2 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 자세한 사진은 도 1(f)에 나타내었다.

[0091] 본 발명에 따른 고효율 백색 수동 주간 복사 냉각 필름(이하 "PDRC 필름"이라고 칭함)은 H-SiO₂ 나노입자(NPs)와 다양한 폴리머 바인더를 사용하여 제작하였다(실시예 2 내지 4). H-SiO₂ 나노입자는 태양광 반사율이 높고(도 1), 극성 용매에서 콜로이드 안정성이 우수하기 때문에 스프레이 코팅과 같은 용액 코팅 기술을 통해 복사 냉각 필름을 제조하는 데 용이하게 사용할 수 있었다. 한편, H-SiO₂ 나노입자를 단독으로 사용하여 기판에 증착되었을 때 기판에 대한 H-SiO₂ 나노입자의 약한 접착으로 인해 필름의 균열 및 박리가 발생하였다. 따라서 PMMA, PVP, PVDF-HFP와 같은 폴리머 바인더를 H-SiO₂ 나노입자와 함께 사용하여 H-SiO₂ 나노입자와 기판 사이의 접착력을 높였다.

[0092] 도 2(a)의 H-SiO₂의 스펙트럼은 Si-O 결합으로 인해 8-10 및 12.5 μm 근처에서 흡수 피크가 강하다는 것을 보여 주며, 이는 방사율이 부족하기 때문에 H-SiO₂ 만 사용하여 광대역 방출을 달성하기 어렵다는 것을 나타낸다. 그러나 고분자를 H-SiO₂와 혼합하면 고분자의 C-F, C-O 및 C=O 결합으로 인해 흡수/방사율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 H-SiO₂를 다양한 고분자와 혼합하면 PDRC의 물리적 특성과 광학적 특성을 모두 만족시킬 수 있는 것을 확인하였다. 도 2(b)는 실시예 1에 따라 합성된 H-SiO₂ 나노입자의 TEM 이미지를 보여준다. TEM 이미지의 통계적 분석을 통해 계산된 각 H-SiO₂ 나노입자의 평균 직경은 $\sim 400 \pm 78\text{nm}$ 이고, 셀 두께는 $\sim 39 \pm 7\text{nm}$ 이었다(도 1(a) 및 도 1(b)). 실시예 2에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름은 H-SiO₂ 나노입자와 PVDF-HFP폴리머를 아세톤에 분산시킨 분산액을 스프레이 코팅을 통해 증착하였다. H-SiO₂ 및 PVDF-HFP폴리머는 아세톤에 잘 분산되고 증착 후 용매인 아세톤이 증발하기 때문에 스프레이 코팅을 통해 다양한 기판에 PDRC 필름을 빠르고 광범위하게 증착할 수 있다. 도 2(c) 및 도 2(d)는 H-SiO₂/PVDF-HFP 필름 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 2(e)는 실시예 2 내지 실시예 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 흡수/방사율 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 2(e)를 참조하면, 0.3~2.5 μm 범위에서 H-SiO₂/PVDF-HFP, H-SiO₂/PMMA 및 H-SiO₂/PVP 필름의 평균 태양 흡수율은 각각 2.3%, 3.3% 및 5.7%인 것을 확인할 수 있다.

[0093] 도 3(a)는 H-SiO₂/PMMA의 FE-SEM 이미지이고, 도 3(b)는 H-SiO₂/PVP 의 FE-SEM 이미지이다. 도 3(c)는 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 사진이다. 도 3(d) 및 도 3(e)를 참조하면, 각각 534.69, 812.82, 652.27 μm의 두께를 가지며, 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름은 0.3-2.5 μm 범위에서 전반사율 결과를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 두께가 빛을 반사하기에 충분하기 때문에 각 필름의 광학 반사율을 최대로 추정하여 비교하였다. H-SiO₂/PVDF-HFP 필름은 기판 상의 코팅의 총 두께가 가장 낮음에도 불구하고 태양광 스펙트럼에서 가장 높은 전반사를 나타내었다. 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름은 금속 반사층이 없는 경우에도 8~13 μm 범위에서 각각 94.3%, 93.7% 및 93.5%(두께 $\sim 500\sim 700\text{μm}$)의 평균 방사율을 나타내었다.

[0094] 상기 광학적 특성을 사용하여 시뮬레이션을 통해 H-SiO₂/PVDF-HFP의 냉각 온도와 전력을 계산하였다. 도 4(a)와 도 4(b)는 냉각 성능을 확인하기 위해 계산에 사용된 스펙트럼을 보여준다. 대기 투명창은 측정된 실제위치를 고려하여 중위도 하늘 조건(MODTRAN 6)을 사용하였다.

[0095] 도 5는 흡수/방사율에 따라 계산된 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름의 냉각 성능을 확인하기 위한 것으로, 도 5(a) 및 도 5(b)는 주간 동안의 냉각 전력 및 온도를 계산한 결과이며, 도 5(c) 및 도 5(d)는 야간 동안의 냉각 전력 및 온도를 계산한 결과이다. 계산은 도 2(e)에 나타난 바와 같이 각 필름의 광학적 특성을 기반으로 수행되었다. 또한 도 4와 같이 일사량 및 대기 투명창을 사용하였으며, 열전달계수 값은 6

WK/m^2 로 설정하였다. 복사 냉각 메커니즘으로 인해 온도를 냉각하려면 냉각 전력을 최대화해야 한다. 그 결과 $\text{H-SiO}_2/\text{PVDF-HFP}$ 복합필름은 주간 동안 가장 높은 냉각 성능을 보였다. 한편, 야간에는 각 필름의 복사율 값이 비슷하기 때문에 냉각 성능이 거의 동일한 것을 확인할 수 있었다. 주변 온도 303K에서 $\text{H-SiO}_2/\text{PVDF-HFP}$, $\text{H-SiO}_2/\text{PMMA}$ 및 $\text{H-SiO}_2/\text{PVP}$ 필름의 냉각 전력은 각각 40.75, 34.29 및 9.68W/m^2 이다. 이것은 PDRC 필름이 낮 동안 태양 흡수의 영향을 받았다는 것을 나타낸다.

[0096] 보다 심층적인 검증을 위해 실외 온도 측정을 사용하여 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름을 비교하였다. 도 6은 주간과 야간에 각 RDRC 필름의 실외 온도 측정 결과를 나타낸 것이다. 주간 동안 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 수동 주간 복사 냉각 필름은 각각 평균 2.50, 2.32 및 1.92°C 로 냉각되었다. 도 5에 제시된 시뮬레이션 결과에서 확인된 바와 같이, $\text{H-SiO}_2/\text{PVDF-HFP}$ 필름은 주간 동안 가장 높은 냉각 성능을 나타냈다. 실시예 2에 따라 제조된 $\text{H-SiO}_2/\text{PVDF-HFP}$ 필름은 실외 측정으로 얻은 광학적 특성과 실제 복사 냉각 성능의 시뮬레이션을 기반으로 PDRC에 적합하다는 것을 확인하였다. 특히 $\text{H-SiO}_2/\text{PVDF-HFP}$ 코팅은 태양열 흡수가 가장 낮고 대기 투명창에서 방사율이 높아 주간 복사 냉각 성능이 가장 우수했다.

[0097] 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 백색 PDRC 필름의 주간 복사 냉각 성능을 확인하기 위해 도 7과 같이 실외 온도를 측정하였다. 실외 챔버는 지면에서 복사되거나 전도되는 열의 영향을 최소화하기 위해 나무와 아크릴 프레임틀을 사용하여 수작업으로 제작하였다. 샘플 온도는 아크릴 챔버의 폴리스티렌 지지대에 스티커형 열전대(K-type)를 사용하여 샘플 바닥에서 측정하였다. 바람의 영향을 줄이기 위해 목재 프레임틀에 저밀도 폴리에틸렌 필름을 적용하고 태양열을 줄이기 위해 목재 프레임틀을 알루미늄 테이프로 덮었다. 동일한 조건에서 내부 챔버의 주변 온도를 측정했다. 풍속, 상대 습도 및 이슬점을 포함한 환경 조건뿐만 아니라 실외 챔버의 샘플 및 주변 온도를 대한민국 서울에서 이를 동안 측정하였다(37.58°C , 127.023°C ; 도 4(b)). 야간에는 12:00부터 04:00까지 샘플의 평균 온도가 주변 온도에 비해 $0.72\sim 1.8^\circ\text{C}$ 감소했다. 첫째 날, 백색 PDRC 필름의 온도는 10시부터 14시까지 주변 온도보다 평균 6.12°C 낮았다. 주간과 야간 사이의 냉각 온도 차이($T = T_{\text{ambient}} - T_{\text{emitter}}$)를 도 7(d)에 나타내었다. 야간의 복사 냉각 성능은 태양 흡수가 없기 때문에 주간보다 더 좋아야 한다. 그러나 실제 실외 측정에 따르면 주간에 비해 야간에 각 에미터의 냉각 성능이 좋지 않았다. 이는 대기 중 투과율이 낮다는 점과 야간에 주변 온도가 낮다는 두 가지 이유로 파악되었다. 측정 당시 한국의 날씨는 습도가 높고 이슬점이 높았다. 이 결과로부터 대기 투과율이 크게 감소하여 냉각 성능이 저하되었음을 유추할 수 있었다. 특히 야간에는 주변 온도가 주간보다 $\sim 2\sim 2.5$ 배 정도 낮았다. 복사 전력은 주변 온도에 비례한다는 스테판-볼츠만 법칙에 따르면 실험에 사용된 에미터가 동일하더라도 주간의 냉각 성능이 밤보다 우수하다는 것을 알 수 있었다.

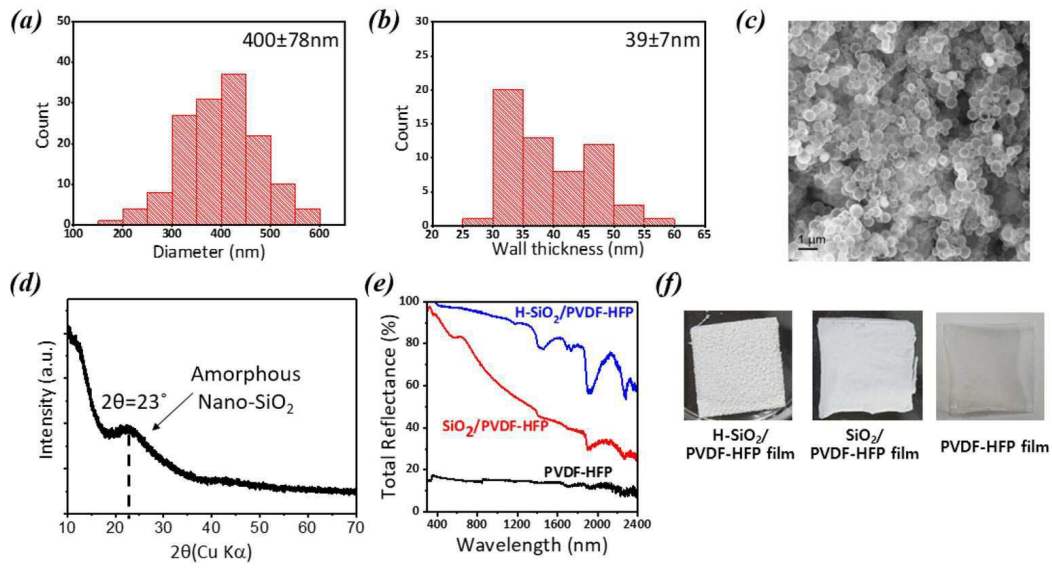
[0099] 지금까지 본 발명에 따른 수동 주간 복사 냉각 필름용 조성물, 이를 이용한 수동 주간 복사 냉각 필름 및 이의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0100] 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

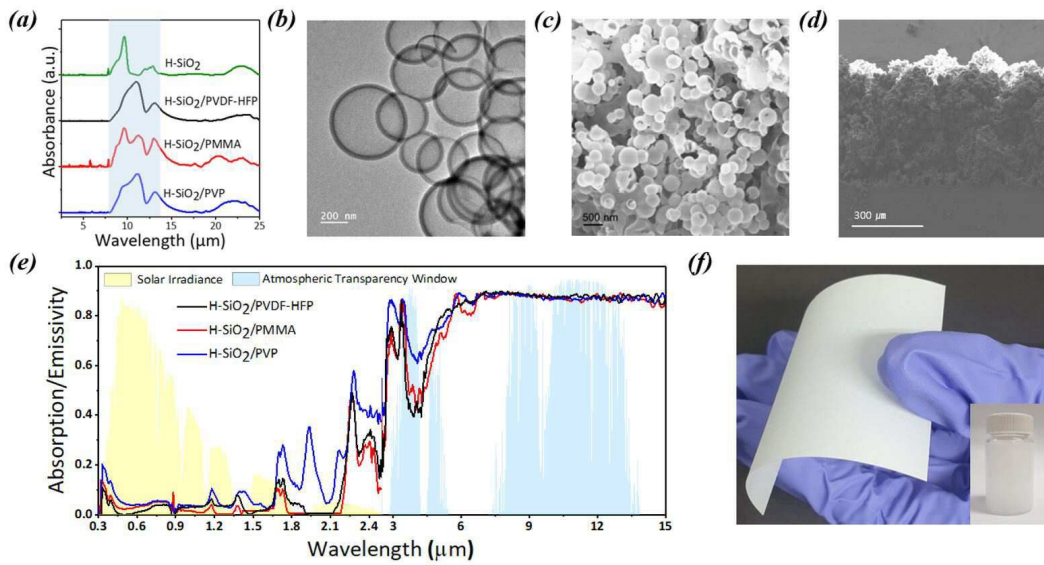
[0101] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

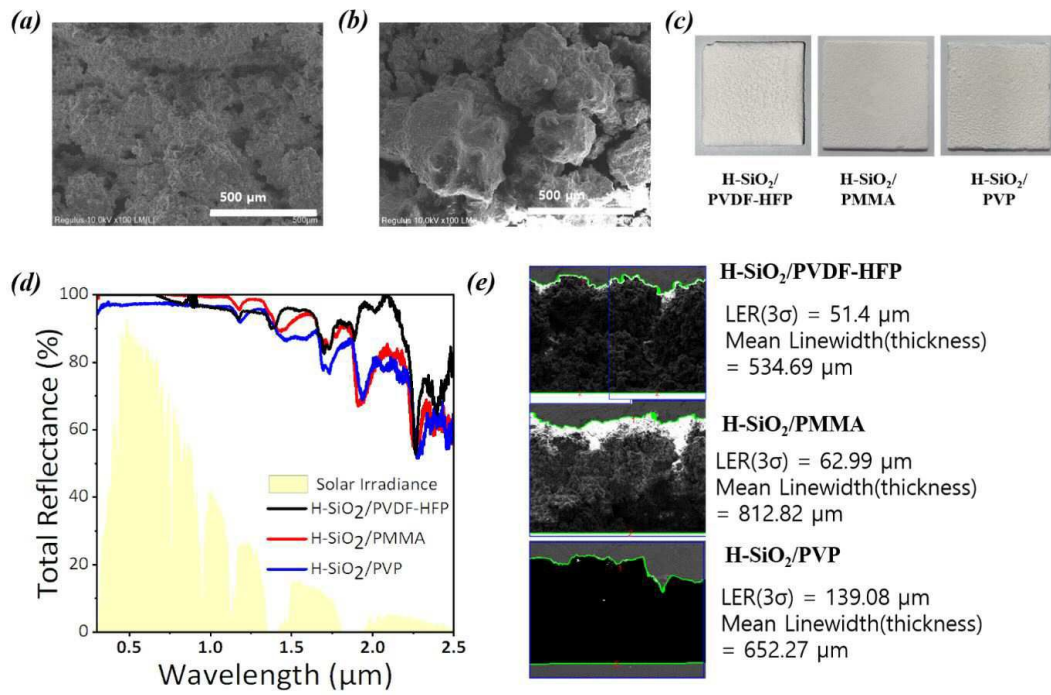
도면1



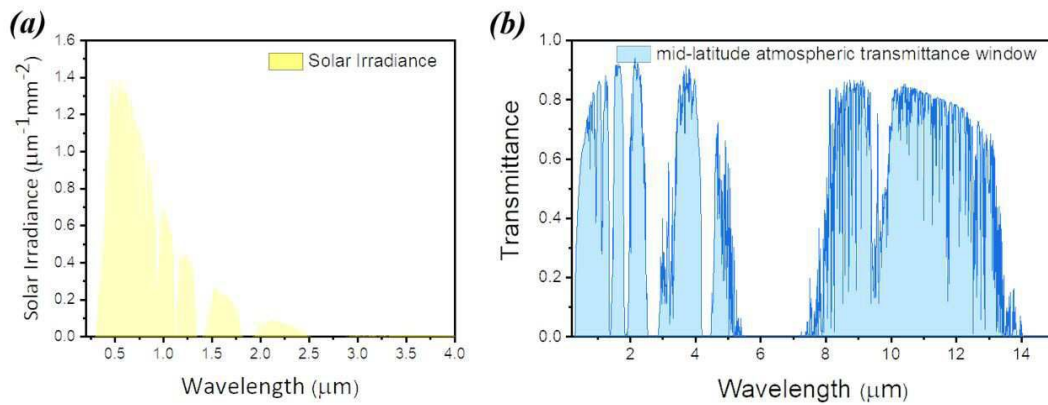
도면2



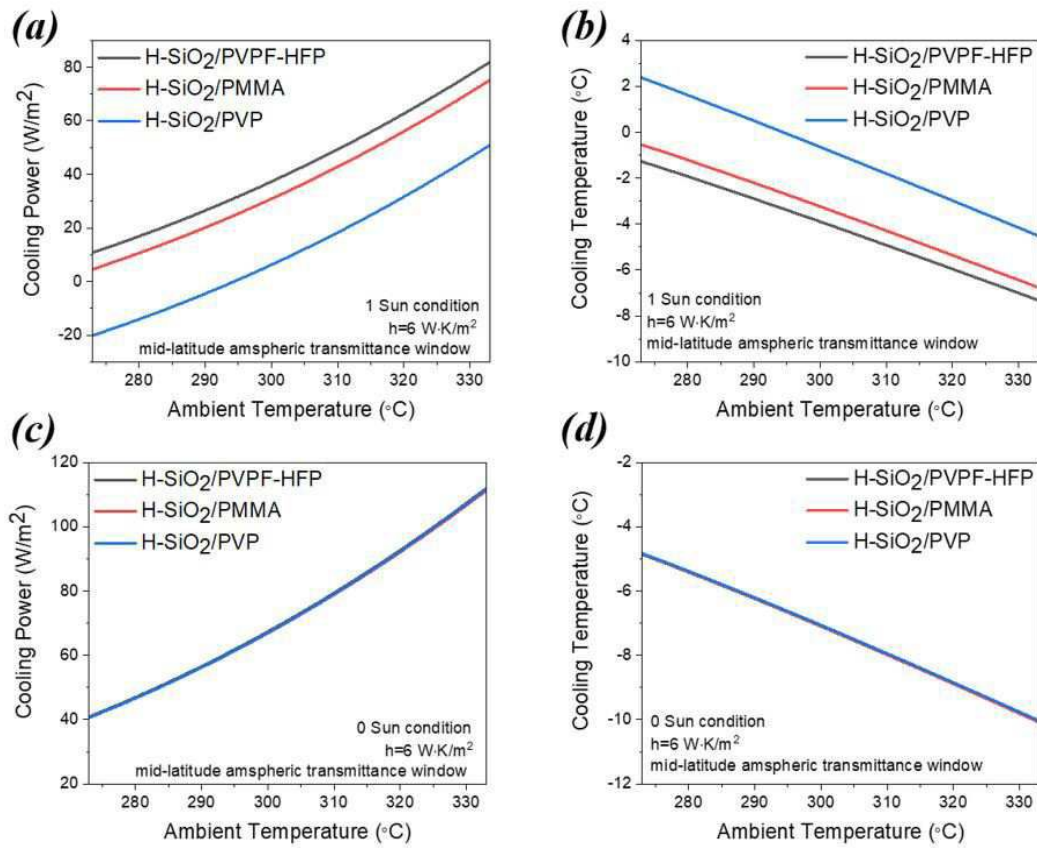
도면3



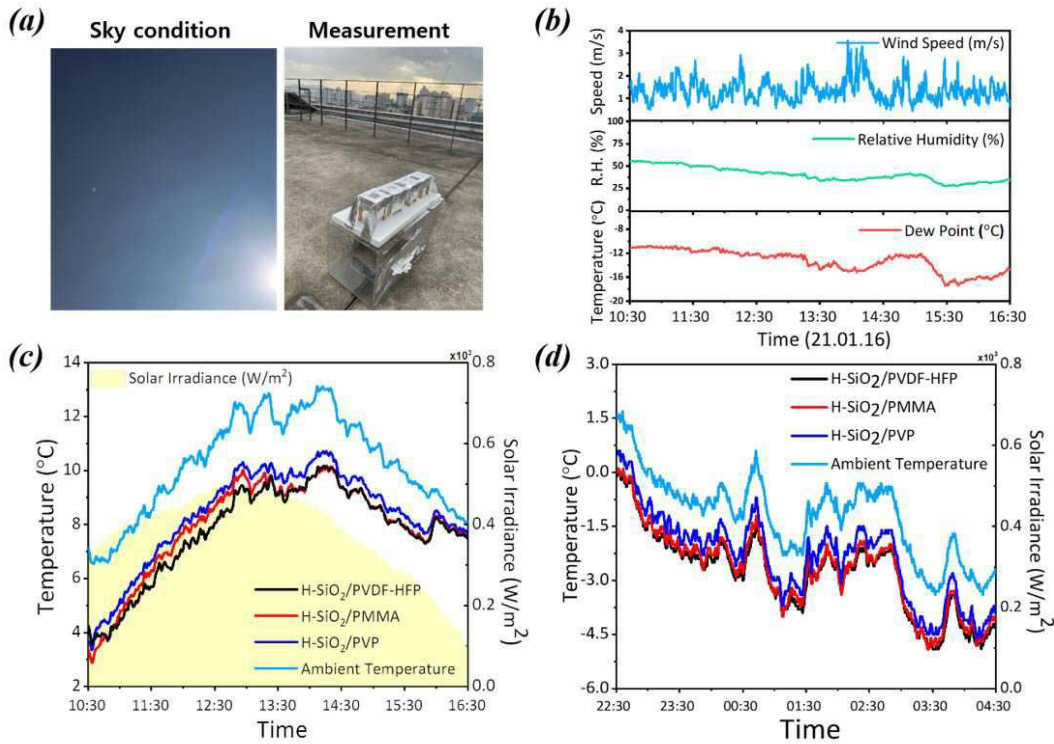
도면4



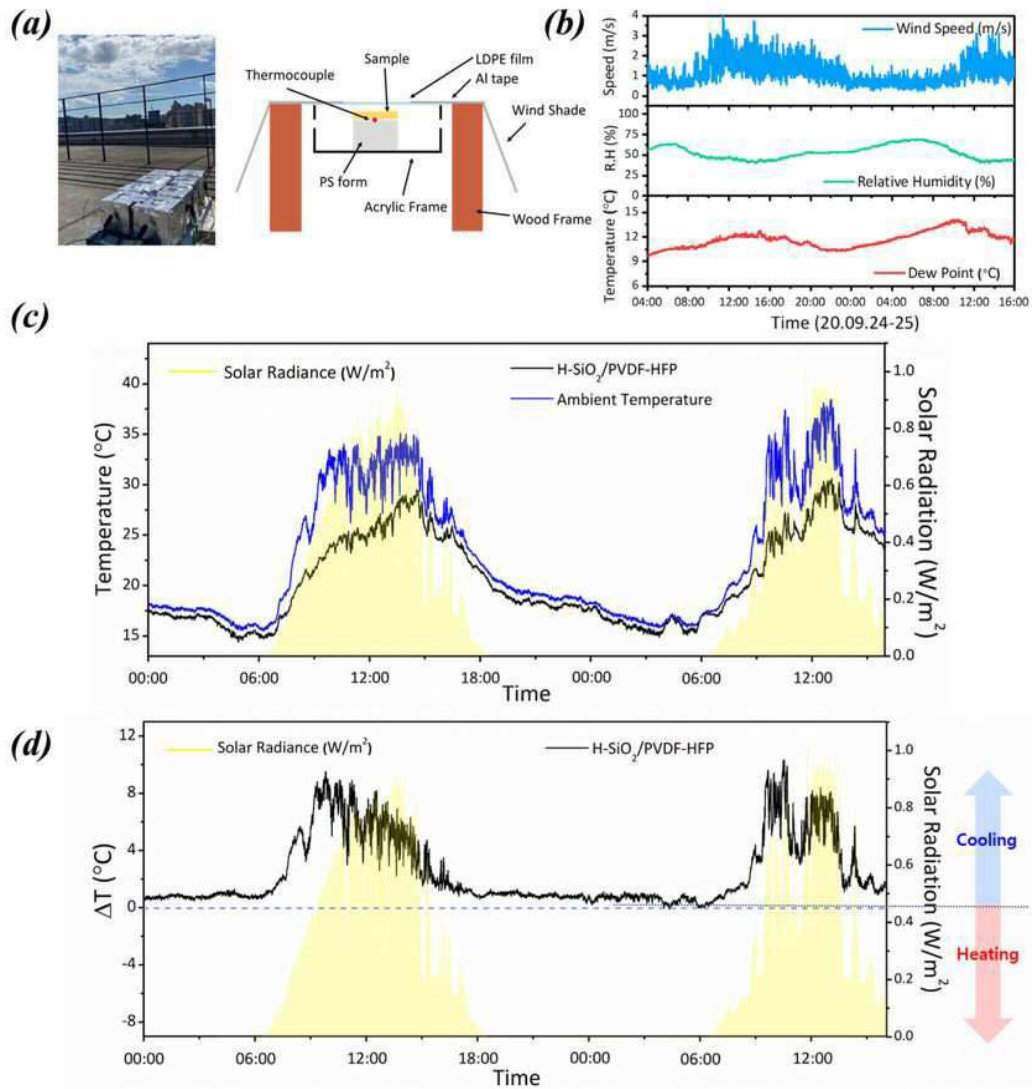
도면5



도면6



도면7



도면8

