

Preparation and characterization of CoAl_2O_4 blue ceramic nano pigments by attrition milling

Ki-Chan Lee^{***}, Jong-Won Yoon^{**}, Jin-Ho Kim^{*}, Kwang-Taek Hwang^{*} and Kyu-Sung Han^{*†}

^{*}Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

^{**}Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received August 26, 2013)

(Revised September 13, 2013)

(Accepted September 23, 2013)

Abstract Cobalt aluminate (CoAl_2O_4) is a highly stable pigment with excellent resistance to light, weather, etc., which has resulted in widespread use as a ceramic pigment. Due to the unique optical characteristics, CoAl_2O_4 is generally used as a coloring agent to decorate porcelain products, glass, paints and plastics. Here, CoAl_2O_4 pigments were synthesized by polymerized complex method and solid state reaction. Then CoAl_2O_4 pigment were grinded using the attrition milling with 1 mm size zirconia ball for 3 hours. The attrition milling process was performed at the constant speed of 800 rpm and ball to powder weight ratio (BPR) was 100 : 1. The characteristics of synthesized pigment were analyzed by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), particle size analyser (PSA) and CIE $L^*a^*b^*$. The XRD patterns of CoAl_2O_4 show single phase spinel structure. The particle size of CoAl_2O_4 measured by FE-SEM, TEM and PSA analysis was in the range of 100~200 nm. The blue color of obtained CoAl_2O_4 pigments could be confirmed through CIE $L^*a^*b^*$ measurement.

Key words CoAl_2O_4 , Polymerized complex method, Solid state reaction, Ceramic pigment, attrition milling

어트리션밀을 이용한 CoAl_2O_4 나노 무기 안료의 제조 및 특성 평가

이기찬^{***}, 윤종원^{**}, 김진호^{*}, 황광택^{*}, 한규성^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

^{**}단국대학교 신소재공학과, 천안, 330-714

(2013년 8월 26일 접수)

(2013년 9월 13일 심사완료)

(2013년 9월 23일 게재확정)

요 약 CoAl_2O_4 는 열적 및 화학적으로 매우 안정한 물질이며 독특한 광학적 특성으로 인해 도자기 제품, 유리, 페인트, 플라스틱을 장식하는 세라믹 착색제로 사용되어져 왔다. 본 연구에서는 착체중합법(Polymerized complex method)과 고상합성법(Solid state reaction)을 이용하여 단상의 CoAl_2O_4 청색 무기 안료를 합성하였고, 잉크젯 프린팅용 잉크로의 응용 시 노즐 막힘 및 분산안정성과 같은 문제점을 방지하기 위해 고에너지 밀링 공정 중 하나인 어트리션밀을 이용하여 입자를 미세화하였다. 밀링 공정은 직경 1 mm의 지르코니아 볼을 이용하여 BPR(Ball to powder weight ratio) 100 : 1, 800 rpm의 조건에서 3시간 동안 진행되었다. 합성된 안료는 XRD, FE-SEM, TEM, PSA, 그리고 CIE $L^*a^*b^*$ 측정을 통하여 어트리션밀링 전후의 특성을 분석하였다. XRD 측정 결과 단상의 CoAl_2O_4 청색 무기 안료가 합성되었고, 고에너지 밀링 공정을 통하여 100~200 nm의 입자 크기를 가지는 청색 나노 무기 안료를 얻었다.

1. 서 론

일반적으로 두 산화물 사이의 고체반응에 의해 높은

온도에서 합성되는 CoAl_2O_4 는 강렬한 청색을 나타내며, 열적, 화학적으로 매우 안정하다[1, 2]. 특유한 청색을 발색하는 특성으로 인해 CoAl_2O_4 는 페인트, 유리, 유약, 세라믹 소지 및 법랑 등의 착색에 사용되는 청색 무기 안료로써 널리 사용되어져 왔다[3-6]. 특히 현대 주거 공간의 변화에 따라 보다 나은 제품을 위해서 형태, 문양, 색상 등의 디자인이 변화된 도자기, 타일, 위생도기 등의

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-645-1404

Fax: +82-31-645-1488

E-mail: kh389@kicet.re.kr

세라믹 제품이 요구되고 있는데 높은 선명도의 여러 가지 문양으로 디자인된 타일 제품에 대한 수요 증가와 더불어 이에 사용되는 무기 안료 개발의 중요성도 점차 커지는 추세이다. 기존의 세라믹 제품 표면에 문양을 입히거나 디자인을 위해 기존에 사용해 온 실크프린팅법과 전사 공정은 대량생산에는 용이하나, 세밀한 표현 및 다양한 문양을 위해서는 새로운 판의 제작이 필요하여 제작비가 비싸고 원료의 낭비가 심한 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing)을 이용한 세라믹 제품 개발에 관한 연구가 진행되고 있는데 잉크젯 프린팅 공정은 디지털 신호에 의해 잉크를 토출시켜 원하는 시점과 공간위에 분사하여 이미지의 품질 제어가 가능하고, 잉크의 낭비가 없어 효율성이 높고 환경적인 부하가 적은 공정이다[7, 8]. 하지만 현재 사용되는 마이크로 크기의 안료 입자를 잉크젯 프린팅 시스템에 응용할 때에는 노즐 막힘, 분산안정성과 같은 문제점이 발생하고, 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 100~200 nm의 크기를 가지는 나노 크기의 무기 안료가 필요하다[7, 9, 10]. 잉크젯 프린팅에 사용되는 기본 디지털 컬러는 CMYK(Cyan, Magenta, Yellow, Black)의 4색이며, 본 연구에서는 세라믹 제품에 적용되기 위해 우수한 열적안정성 및 색채성을 가지는 청색 계열의 세라믹 나노 안료의 합성 및 특성평가를 수행하였다[10].

청색을 발색하는 CoAl_2O_4 세라믹 안료를 각각 착체중합법과 고상합성법을 이용하여 합성하였고, CoAl_2O_4 무기 안료의 색상 및 특성을 분석하였다. 착체중합법은 액상합성법을 기반으로 고순도의 복합 산화물 분말을 제조하는 화학 합성법 중 하나로 양이온들의 화학 양론적 조성이 잘 유지되며, 균질하고 미세한 입자들로 구성된 다성분계 복합 산화물 분말을 얻을 수 있기 때문에 분체 합성, 유리 제조, 박막 제조 등에 널리 사용되고 있다[11, 12]. 고상합성법의 경우 일반적으로 합성온도가 높고 기계적 분쇄와 혼합에 의존하므로 결과물의 균일, 균질성이 다소 떨어지거나 가장 경제적이며 대량 생산공정으로의 적용이 원활한 장점을 가지고 있다. 합성된 안료는 고에너지 밀링 공정 중 하나인 어트리션밀(Attrition mill)을 이용하여 잉크젯 프린팅용 세라믹 잉크로의 응용이 가능한 200 nm 이하의 입자크기를 가지는 나노 안료로 사용하기 위해 입자 미세화 공정을 거쳤으며 이에 따른 CoAl_2O_4 무기 안료 입자의 결정구조 및 색상 변화를 자세히 분석하여 비교하였다.

2. 실험방법

CoAl_2O_4 청색 무기 안료는 착체중합법과 고상합성법

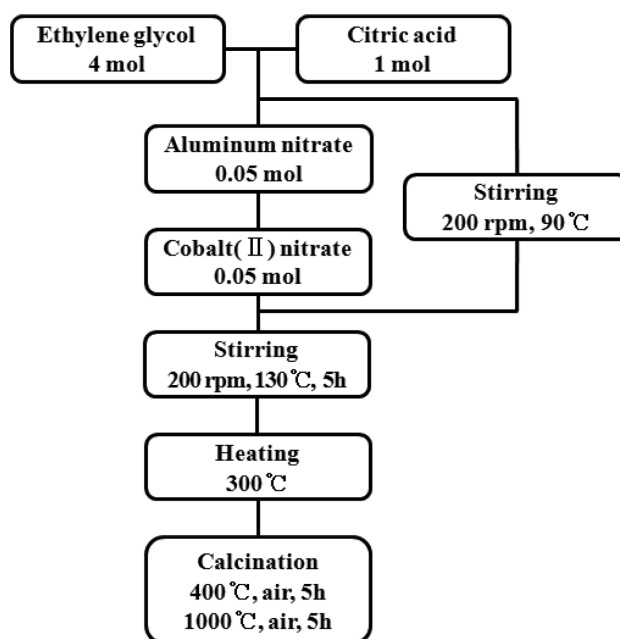


Fig. 1. The experimental procedure of CoAl_2O_4 synthesis using the polymerized complex method.

의 두 가지 공정을 이용하여 합성되었다. 먼저 착체중합법을 이용하여 CoAl_2O_4 청색 안료를 합성하기 위해서 출발 원료로 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aluminum nitrate nonahydrate, ALDRICH), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cobalt(II) nitrate hexahydrate, ALDRICH)를 사용하였다. Fig. 1에 착체중합법 공정에 의한 CoAl_2O_4 청색 안료의 합성 과정의 모식도를 나타내었다. 안정제로 사용되는 구연산(Citric acid, DAEJUNG) 1 mol과 용매로 사용되는 에틸렌글리콜(Ethylene glycol, SAMCHUN) 4 mol을 hotplate stirrer를 이용하여 90 °C에서 200 rpm의 속도로 교반하여 용해시킨 후, 용해된 물질에 원료 물질을 각각 0.05 mol씩 첨가하여 완전히 용해시켜 준다. 완전히 용해된 후 hotplate stirrer의 온도를 130 °C로 올려 5시간 동안 교반하여 에스터화 반응(esterification)을 유도한다. 에스터화 반응이 끝난 혼합 용액은 heating mantle로 옮겨 300 °C로 가열하여 혼합액속의 유기물을 증발시켜 갈색빛의 파우더로 만든다. 여기서 얻은 갈색 파우더는 전기로를 이용하여 400 °C에서 5시간 동안 열처리하여 유기물을 제거하고 마지막으로 1000 °C에서 5시간 동안 하소하여 CoAl_2O_4 무기 안료를 합성하였다[12, 13].

고상합성법의 경우에는 CoAl_2O_4 청색 안료를 합성하기 위한 출발 원료인 CoO (325 mesh, ALDRICH) 1 mol과 Al_2O_3 (0.3 μm , SUMITOMO) 1 mol을 직경 10 mm 알루미늄 불과 함께 플라스틱 통에 넣은 후 에탄올을 첨가하여 3시간 동안 습식 밀링하고 혼합한 후 에탄올을 제거하여 회색빛의 분말을 얻는다. 그 후 얻은 분말을 1200 °C에서 1시간 동안 열처리하여 CoAl_2O_4 무기 안료를 합성하

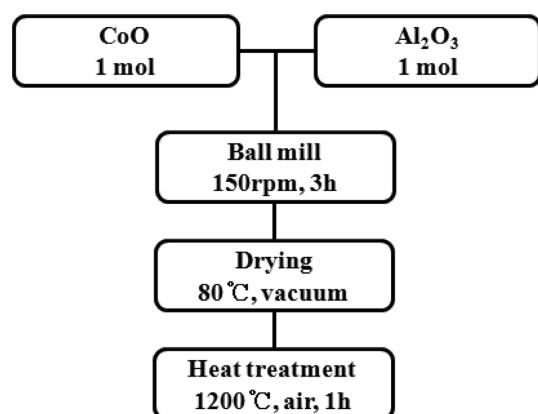


Fig. 2. The experimental procedure of CoAl_2O_4 synthesis using the solid state reaction.

었다[14, 15]. Fig. 2는 고상합성법에 의한 CoAl_2O_4 청색 안료의 합성 과정을 모식도로 보여주고 있다.

이와 같이 착체중합법과 고상합성법으로 제조된 CoAl_2O_4 무기 안료를 잉크젯 프린팅용 200 대의 입자 크기를 가지는 나노 무기 안료로 만들기 위해 어트리션 밀(KMD-1S, 고려소재개발)을 이용하여 입자 미세화 공정을 진행하였다. 어트리션밀은 용기내의 회전팔(impeller)이 볼과 분말을 교반 시키도록 하여 볼과 볼 사이, 볼과 회전팔간의 충격력, 그리고 볼과 자 내벽 간 마찰에 의한 전단력에 의해 밀링이 이루어진다. Fig. 3은 어트리션밀링(attrition milling)의 개략도를 나타낸 것이다. 밀링 공정에는 직경 1 mm의 지르코니아 볼을 이용하였고, BPR(Ball to Powder Ratio)는 100 : 1의 조건으로 에탄올과 함께 3시간 동안 습식 밀링을 진행하였다. 밀링 후 50 mesh의 체로 볼을 1차 분류하고, 325 mesh 체를 이용하여 2차로 안료를 분리한 후 건조하여 최종적으로 청색 나노 무기 안료를 얻었다.

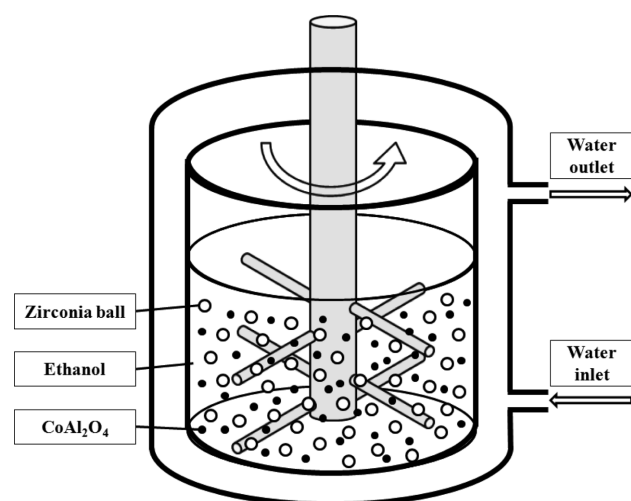


Fig. 3. Schematic drawing of the attrition milling process.

어트리션밀을 통해 분쇄된 CoAl_2O_4 청색 나노 무기 안료의 결정상을 분석하기 위해 X-ray diffraction(XRD, D/MAX2500VL/PC, Rigaku, Japan) 측정을 수행하였고, 안료의 색상은 국제조명위원회(CIE: Commission Internationale de l'Eclairage) 표색계의 값(L^* , a^* , b^*)를 기준으로 Spectrophotometer(CM-700D, Konica)를 사용하여 측정하였다. 어트리션밀링 시간에 따른 무기 안료의 입도는 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)과 Particle size analyzer(PSA, LA-950V2, HORIBA, Japan)를 통하여 분석하였고, High resolution transmission electron microscopy(HR-TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin)을 이용하여 나노 안료의 형상과 크기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CoAl_2O_4 청색 무기 안료합성

착체중합법과 고상합성법을 이용하여 합성된 CoAl_2O_4 청색 무기 안료의 전반적인 특성을 비교 분석한 결과를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4는 착체중합법으로 합성 후 1000°C 에서 5시간 동안 하소하여 얻은 CoAl_2O_4 청색 무기 안료의 분석 결과를 보여주고 있다. Fig. 4(a)는 착체중합법으로 합성된 안료의 FE-SEM 이미지로, 1차 입자의 크기는 50 nm 정도로 보여지고 있다. 하지만 1차 입자들이 응집되어 수 μm 크기의 2차 입자로 존재하고 있어, 잉크젯 프린팅 공정용 잉크로의 응용을 위해서는 입자의 미세화 필요성이 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 착체중합법으로 합성한 안료의 XRD 분석 결과로, 하소 전에는 CoAl_2O_4 의 결정화가 이루어지지 않아 비정질의 spectrum이 관찰되지만, 1000°C 에서 5시간 하소 후에는 CoAl_2O_4 의 단일 상을 나타내는 피크가 측정되었다. Fig. 4(c)의 이미지와 같이 착체중합법으로 합성된 CoAl_2O_4 무기안료는 육안으로 관찰시 청색을 발색하고 있으며, Fig. 4(d)의 CIE $L^*a^*b^*$ 측정결과 L 값이 30.53, a 값이 -6.41, b 값이 -27.27을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 고상합성법으로 합성한 후 1200°C 에서 1시간 동안 열처리하여 얻은 CoAl_2O_4 청색 무기 안료의 분석 결과를 보여주고 있다. Fig. 5(a)는 고상합성법으로 합성한 안료의 FE-SEM 이미지로, 1차 입자의 크기는 $1\mu\text{m}$ 이하로 보여지고 있으나, Fig. 4(a)의 착체중합법으로 합성된 시편과 같이 1차 입자들이 응집되어 수 μm 크기의 2차 입자로 존재하기 때문에 고상합성법으로 제조된 무기 안료 역시 미세화 공정의 필요성이 나타나게 되었다. Fig. 5(b)는 고상합성법으로 합성한 안료의 XRD 분

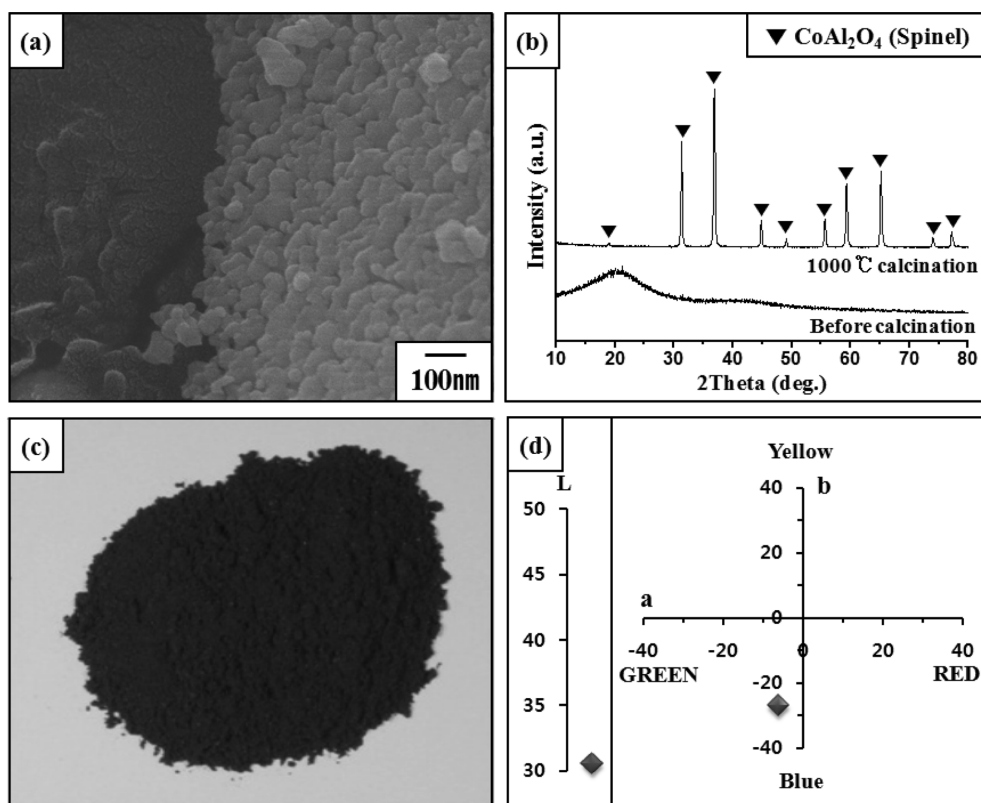


Fig. 4. (a) SEM image, (b) XRD spectra, (c) optical image and (d) CIE $L^*a^*b^*$ result of CoAl_2O_4 blue pigment synthesized by the polymerized complex method.

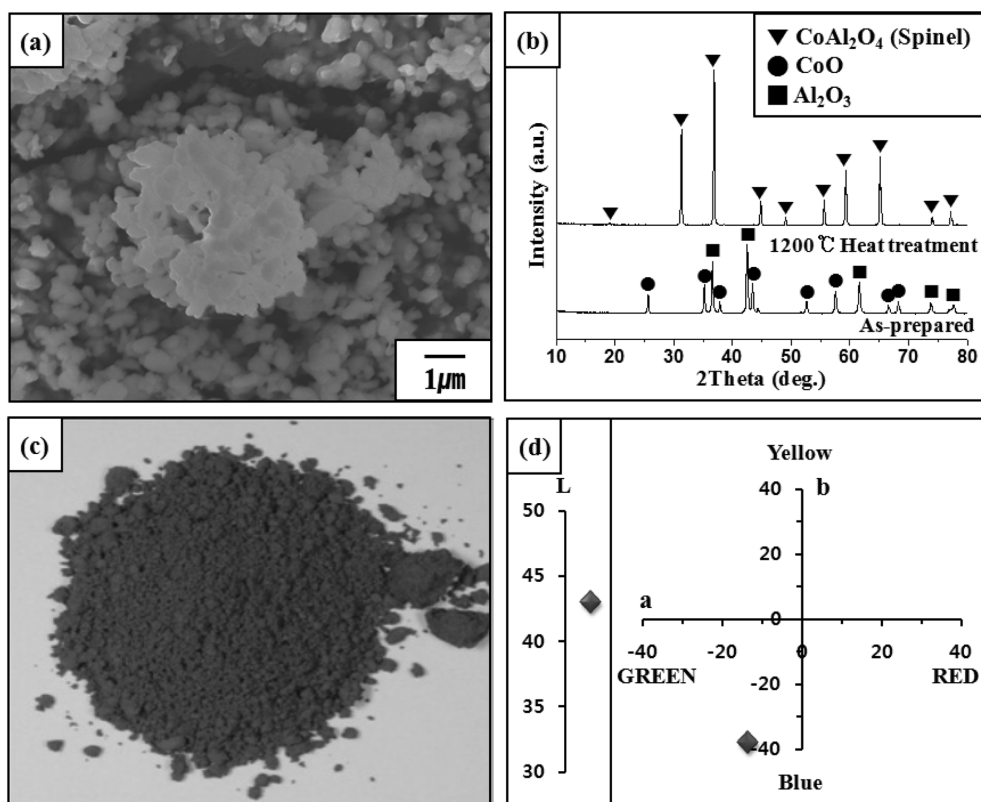


Fig. 5. (a) SEM image, (b) XRD spectra, (c) optical image and (d) CIE $L^*a^*b^*$ result of CoAl_2O_4 blue pigment synthesized by the solid state reaction.

석 결과로, 열처리 전에는 출발 물질인 CoO 와 Al_2O_3 의 피크가 나타나지만, 1200°C 에서 1시간 동안 열처리한 결과 CoAl_2O_4 의 단일 상을 나타내는 피크가 측정되었다. Fig. 5(d)의 CIE $L^*a^*b^*$ 측정결과를 통하여 고상합성법으로 합성한 CoAl_2O_4 무기 안료는 L값이 42.98, a값이 -13.45, b값이 -37.82를 가지며, Fig. 5(c)와 같이 청색을 발색하는 것을 확인하였다.

이와 같이 착체중합법과 고상합성법을 이용하여 합성한 CoAl_2O_4 무기 안료는 모두 CoAl_2O_4 의 단일 상을 가지며 CIE $L^*a^*b^*$ 측정결과 고온에서의 열처리 후에도 안정적으로 청색을 발색하는 무기 안료임을 확인하였다.

3.2. CoAl_2O_4 청색 나노 무기 안료의 미세구조분석

앞에서 착체중합법과 고상합성법을 이용하여 합성한 CoAl_2O_4 청색 무기 안료의 경우 입자의 응집으로 인해 수 μm 의 크기를 가지는 2차 입자로 존재하는 것을 Fig. 4(a)와 Fig. 5(a)의 FE-SEM 사진을 통하여 확인하였다. 안료 입자 크기가 수 μm 일 경우 이를 이용하여 잉크젯 프린팅용 잉크로의 응용 시 분산안정성과 함께 노즐 막힘과 같은 문제점이 발생하므로 이를 방지하기 위해 200 nm 이하의 입자크기를 가지는 나노 무기 안료가 필요하다. 따라서 착체중합법과 고상합성법으로 합성한 두

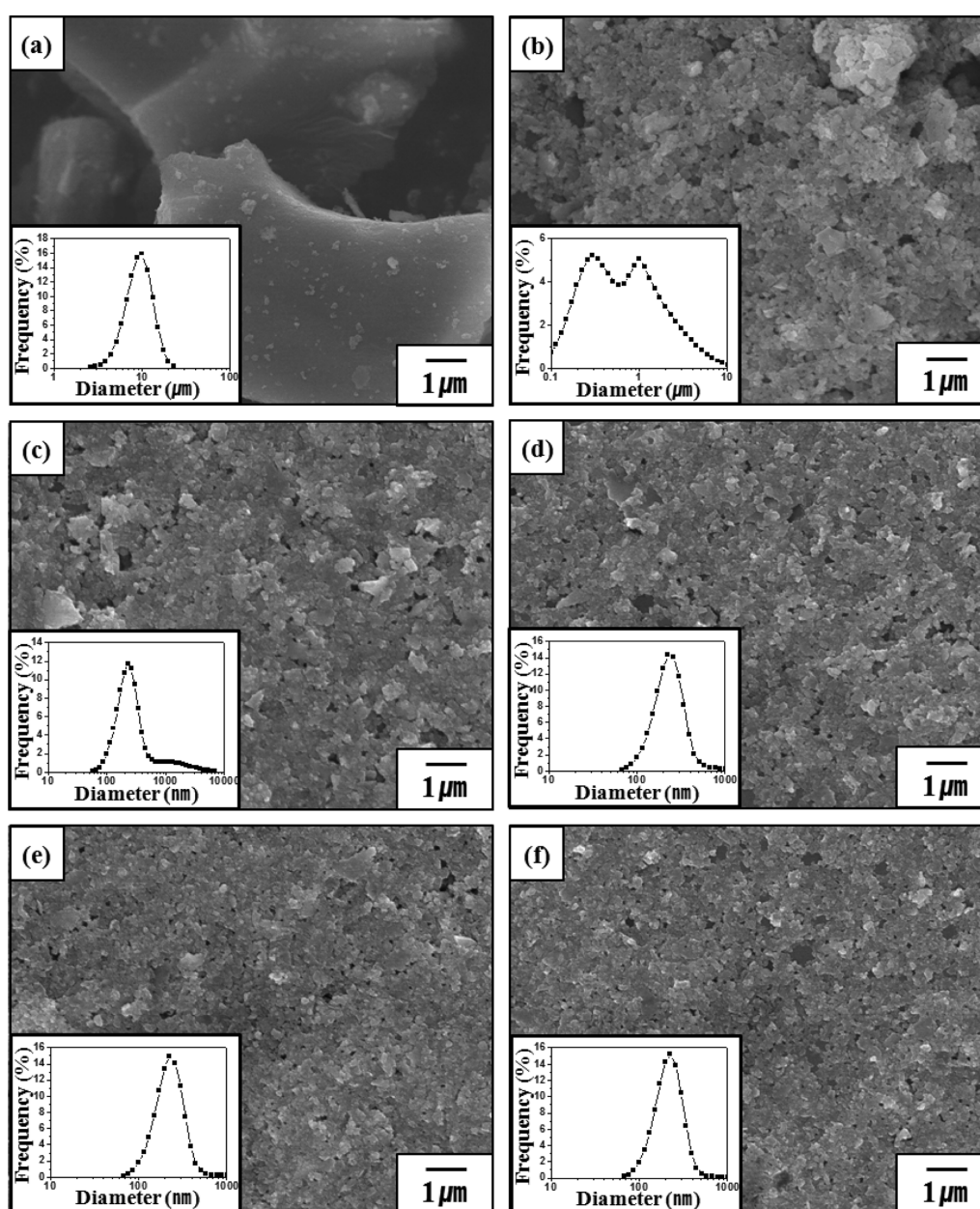


Fig. 6. SEM images of CoAl_2O_4 blue pigments prepared by the polymerized complex method after the attrition milling for (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, (e) 4 h, (f) 5 h. Inset shows the particle size distribution.

가지의 CoAl_2O_4 무기 안료를 고에너지 밀링법 중 하나인 어트리션밀링을 이용하여 분쇄 공정을 진행하였다.

어트리션밀링에 의해 안료 입자가 균질하게 분쇄가 이루어졌는지 보기위해 저배율 FE-SEM 이미지를 통하여 확인해 보았다. Fig. 6와 Fig. 7는 각각 착체중합법과 고상합성법으로 제조한 안료의 어트리션밀링 시간에 따른 입도 변화를 보여주는 FE-SEM 이미지이며 PSA 측정을 통해 얻은 입도 분포를 삽입하여 나타내었다. 합성된 CoAl_2O_4 청색 무기 안료는 초기 수 μm 의 크기를 가지고 있지만, 밀링 1시간 후 급격하게 입자크기가 감소하였고, 점차 밀링 시간이 지남에 따라 균일한 크기를 가

지는 나노 안료가 얻어진 것을 확인할 수 있었다.

어트리션밀링 시간에 따른 안료 입자의 크기 변화를 좀 더 자세하게 비교하기 위해 Fig. 8에 PSA측정을 통한 입도 분석 결과를 나타내었다. Fig. 8(a)의 착체중합법으로 합성된 안료의 경우 초기 $9\mu\text{m}$ 대의 입자 크기를 가지고 있지만, 1시간 밀링 후 입자 크기가 약 $1\mu\text{m}$ 로 급격히 감소하다가, 3시간 이후 200nm 대의 크기를 가지는 것을 보여주고 있다. 고상합성법으로 합성된 안료 입자도 초기 $3\mu\text{m}$ 대의 입자 크기를 가지고 있지만, 1시간 밀링 후 입자 크기가 약 300nm 로 급격히 감소하였고, 3시간 이후에는 입도가 200nm 이하로 감소하였다.

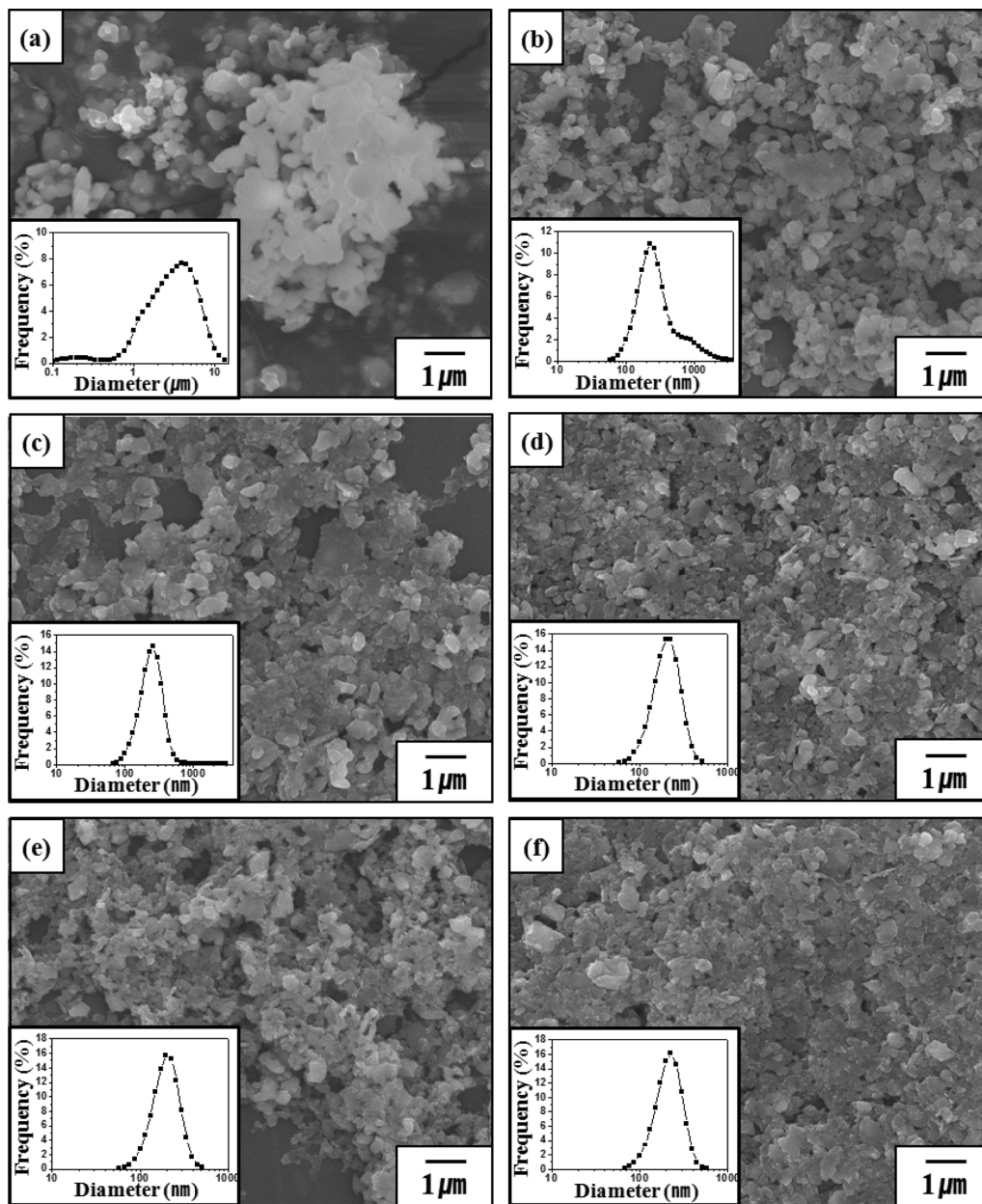


Fig. 7. SEM images of CoAl_2O_4 blue pigments prepared by the solid state reaction after the attrition milling for (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, (e) 4 h, (f) 5 h. Inset shows the particle size distribution.

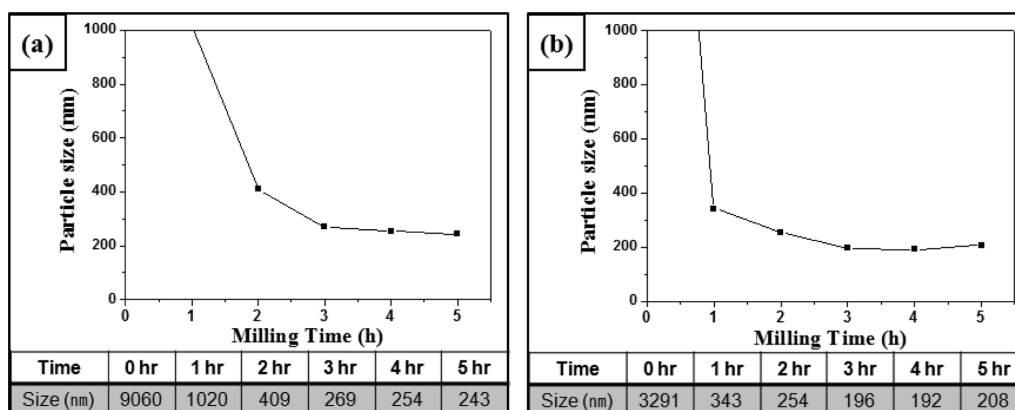


Fig. 8. Mean particle size analysis of CoAl_2O_4 blue pigment prepared by (a) the polymerized complex method, (b) the solid state reaction with the different attrition milling time.

일반적으로 레이저회절방식 입도분석의 경우 입자가 응집되어있을 경우 실제 입자 크기보다 입도가 크게 측정되기 때문에, 어트리션밀링 시간에 따른 안료 입자의 크

기의 PSA 측정 결과가 Fig. 6과 Fig. 7의 FE-SEM 이미지와 잘 일치하는 것은 어트리션밀링 후 입자가 미세화되었을 뿐만 아니라 입자 간의 분산 또한 잘 이루어져

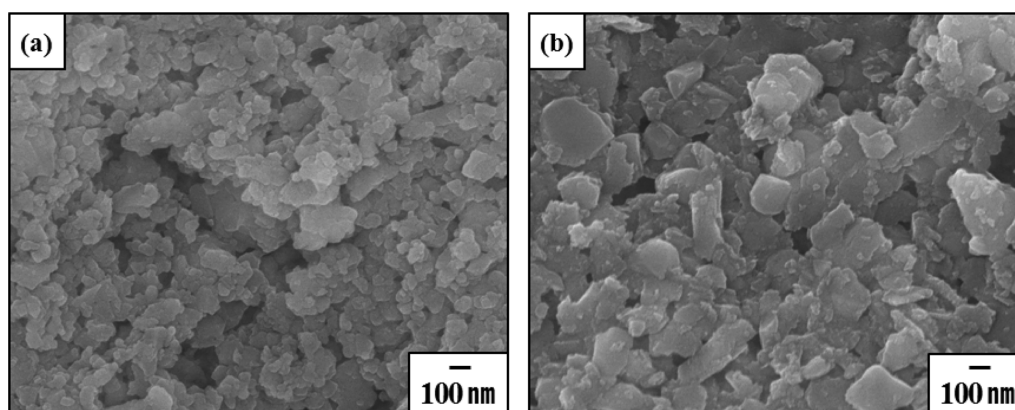


Fig. 9. SEM images of CoAl_2O_4 blue pigments prepared by (a) the polymerized complex method and (b) the solid state reaction after attrition milling for 3 h.

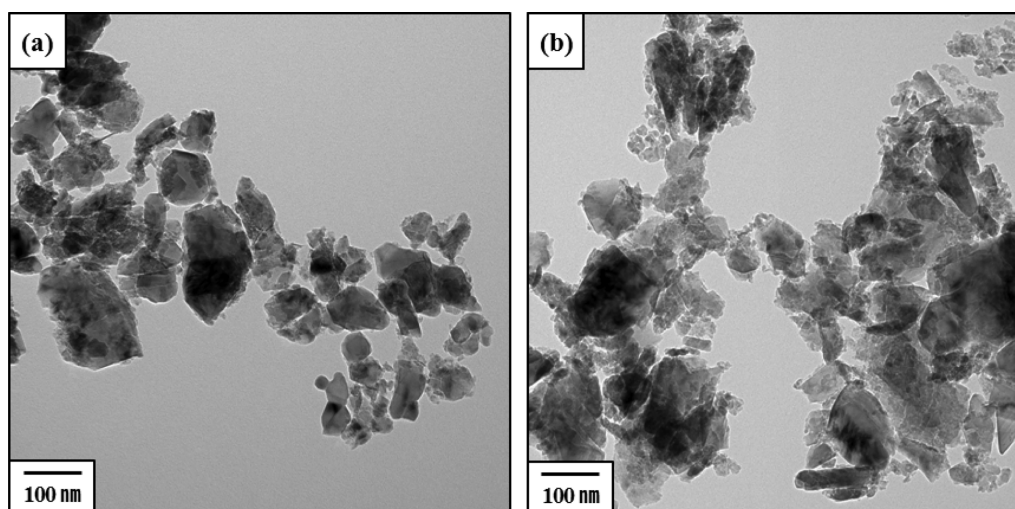


Fig. 10. TEM images of CoAl_2O_4 blue pigments prepared by (a) the polymerized complex method and (b) the solid state reaction after attrition milling for 3 h.

있는 것으로 보여진다.

Fig. 9와 Fig. 10은 3시간 동안 어트리션밀링을 진행한 두 가지 안료 입자의 고배율 FE-SEM 및 HR-TEM 이미지이다. 착체중합법과 고상합성법을 통하여 합성된 안료 입자 모두 어트리션밀링을 통하여 약 100~200 nm의 크기로 분쇄된 것을 보여주고 있다. 또한 Fig. 4(a)와 Fig. 5(a)의 초기 시편과 달리 응집된 2차 입자가 존재하지 않는 것을 TEM 이미지에서 관찰할 수 있었기 때문에 어트리션밀링에 의해 응집되어 있던 안료입자의 분산 및 입도 감소가 이루어졌으며, 잉크젯 프린팅에 응용이 가능한 200 nm 이하의 나노 안료를 얻을 수 있었다.

3.3. CoAl_2O_4 청색 나노 무기 안료의 결정구조 및 색 분석

어트리션밀링 공정 후 안료 입자의 미세화에 의한 결정구조 및 안료 색상 변화를 확인하기 위해 XRD와 CIE $L^*a^*b^*$ 측정을 실시하였다. Fig. 11는 두 가지 합성법으로 합성한 CoAl_2O_4 청색 무기 안료의 어트리션밀링

링 전 후 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 어트리션밀링 전 착체중합법과 고상합성법으로 합성된 안료는 스핀넬 구조를 가지는 CoAl_2O_4 단일상을 가지고 있으며 어트리션밀링 후에도 CoAl_2O_4 단일상을 유지하지만, 안료 입자의 미세화로 인해 XRD 피크의 반가폭(FWHM, full width at half maximum)이 증가하고 피크의 강도가 다소 감소한 것을 보여주고 있다.

어트리션밀링 전 후 안료의 색상 변화를 확인하기 위해 CIE $L^*a^*b^*$ 측정을 진행하였다. Fig. 12는 두 가지 합성법으로 합성한 CoAl_2O_4 청색 무기 안료의 어트리션밀링 전후 CIE $L^*a^*b^*$ 의 변화를 보여주고 있다. 착체중합법으로 합성한 CoAl_2O_4 청색 무기 안료는 어트리션밀링 전 L^* 값이 30.53, a^* 값이 -6.41, b^* 값이 -27.27을 나타내었으며 어트리션밀링 후 L^* 값이 35.34, a^* 값이 -11.08, b^* 값이 -32.37을 나타내었다. 고상합성법으로 합성한 경우에는 어트리션밀링 전 L^* 값이 42.98, a^* 값이 -13.45, b^* 값이 -37.82에서 어트리션밀링 후 L^* 값이 38.97, a^* 값이 -8.69, b^* 값이 -32.37로 변하였다. 두 가지 안료 모두 어트리션밀링 후 $L^*a^*b^*$ 값의 변화는 약간 있었지만 여전

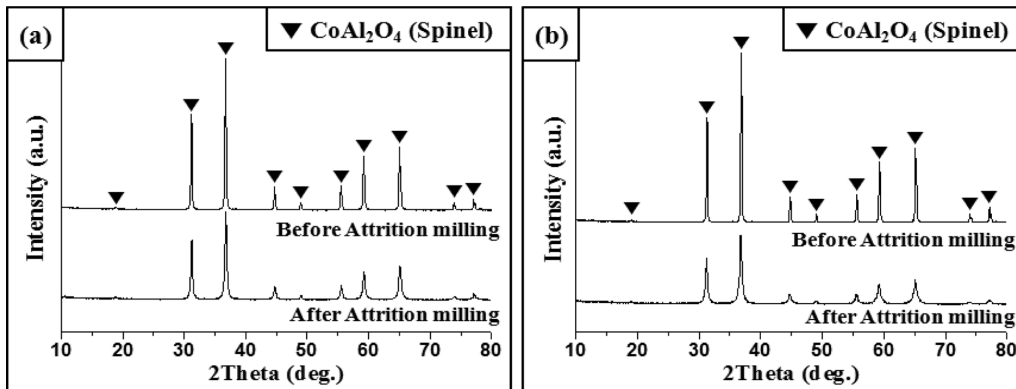


Fig. 11. XRD spectra of CoAl_2O_4 blue pigments prepared by (a) the polymerized complex method and (b) the solid state reaction before and after the attrition milling for 3 h.

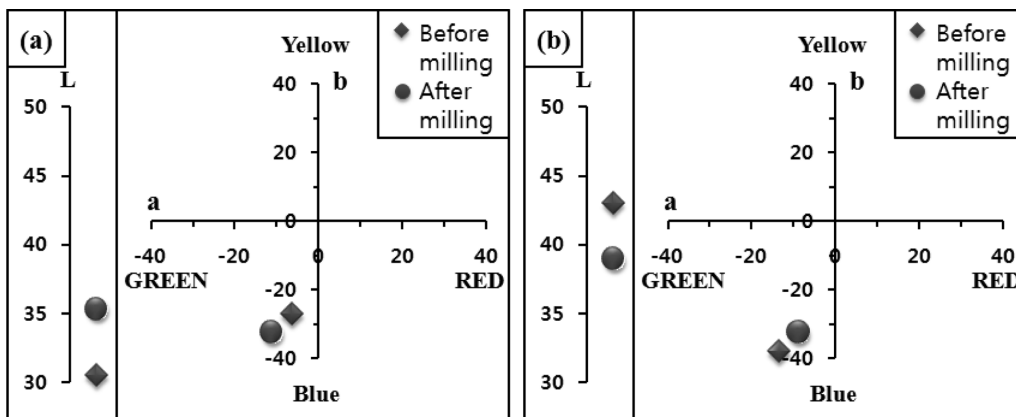


Fig. 12. CIE $L^*a^*b^*$ results of CoAl_2O_4 blue pigments prepared by (a) the polymerized complex method and (b) the solid state reaction before and after the attrition milling for 3 h.

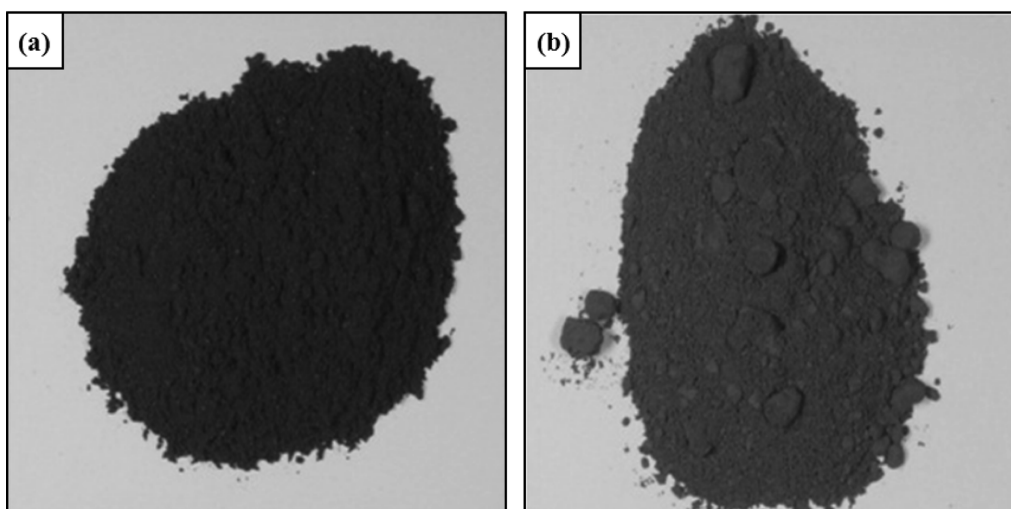


Fig. 13. Optical images of CoAl_2O_4 blue pigments prepared by the polymerized complex method (a) before and (b) after the attrition milling for 3 h.

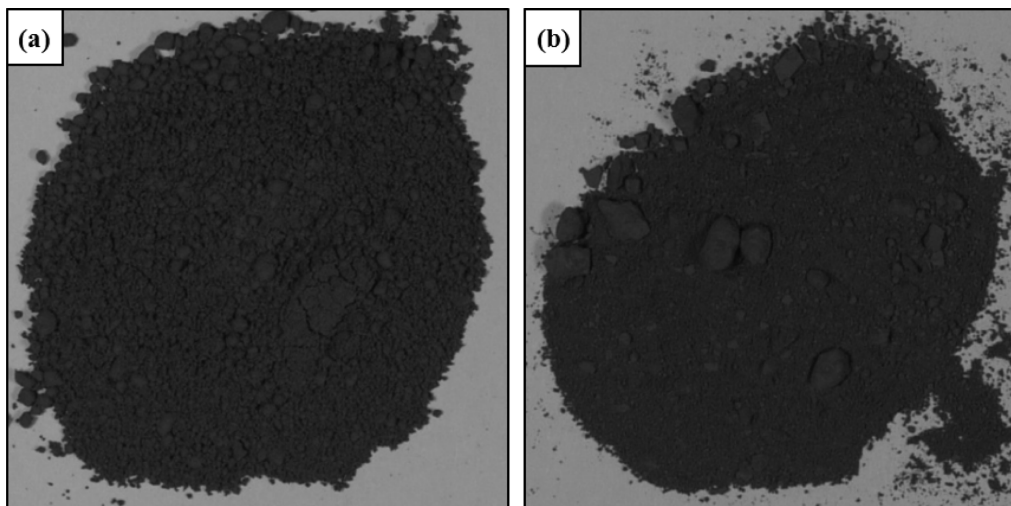


Fig. 14. Optical images of CoAl_2O_4 blue pigments prepared by the solid state reaction (a) before and (b) after the attrition milling for 3 h.

히 안정적으로 청색을 발색하는 것을 확인하였다.

Fig. 13과 Fig. 14는 두 가지 합성법으로 합성한 CoAl_2O_4 청색 무기 안료의 어트리션밀링 전 후 색상 변화를 보여주는 사진이다. 착체중합법의 경우 밀링 후 색상이 다소 밝아졌는데, 이는 Fig. 12의 CIE $L^*a^*b^*$ 측정에서 볼 수 있듯이 L^* 값이 30.53에서 35.34로 명도 값이 증가하였기 때문이다. 반대로 고상합성법의 경우 L^* 값이 42.98에서 38.97로 감소하여 명도 값이 감소하였기 때문에 안료의 색상이 약간 어두워진 것을 관찰하였다. 어트리션밀링 전의 CoAl_2O_4 청색 안료 분말은 합성 방법에 따라 1차 입자 크기, 응집도, 하소 온도 등의 차이로 인해 CIE $L^*a^*b^*$ 측정 결과에서 다소의 색상 차이가 관찰되었으나 어트리션밀링을 진행한 후에는 사용된 지르코니아 볼과 회전팔에서 마모되어 나온 소량의

ZrO_2 미세입자의 영향과 두 시편의 안료 입자 크기가 모두 약 200 nm 크기로 일정해짐에 따른 광학적 산란 효과가 비슷해져 이 결과 최종적으로 두 가지 안료가 비슷한 색상을 나타내게 된 것으로 사료된다.

4. 결 론

CoAl_2O_4 청색 무기 안료를 착체중합법과 고상합성법을 통하여 합성하였고, 잉크젯 프린팅 공정의 응용을 목적으로 고에너지 밀링 공정 중 하나인 어트리션밀링을 통해 미세화하고자 하였다. 착체중합법과 고상법으로 합성된 CoAl_2O_4 청색 무기 안료들은 XRD를 통하여 스핀넬 결정구조의 CoAl_2O_4 단일상을 가지는 것을 확인하였

으며 응집으로 인해 2차 입자가 수 μm 크기를 나타내었다. 이들 합성 안료들을 어트리션밀링로 밀링한 후 FE-SEM, HR-TEM 이미지를 통해 밀링 시간에 따른 안료 입자의 크기 변화를 확인하였으며, 3시간의 밀링 공정 후 두 시료 모두 200 nm의 크기로 안료 입자의 미세화가 이루어졌다. 또한 안료 입자 응집의 완화로 분산이 이루어져 FE-SEM, HR-TEM 이미지와 일치하는 입도 분석결과를 얻을 수 있었다. 어트리션밀링 후 CoAl_2O_4 나노 무기 안료의 결정성을 분석한 결과 입자 크기 감소로 인해 XRD 피크의 강도가 다소 감소하였으나 CoAl_2O_4 단일상이 안정적으로 유지되고 있는 것을 확인하였다. CIE $L^*a^*b^*$ 측정을 통한 색상 분석 결과 어트리션밀링 후 착색중합법으로 합성된 무기 안료 입자의 경우 L값이 35.34, a값이 -11.08, b값이 -32.37을 가졌고, 고상합성법으로 합성된 무기 안료 입자의 경우 L값이 38.97, a값이 -8.69, b값이 -32.37을 나타내었으며 모두 청색을 발색하는 것을 확인하였다. 어트리션밀링을 통해 200 nm 이하의 입자 크기를 가지는 청색 나노 무기 안료를 얻을 수 있었고, 잉크젯 프린팅용 청색 세라믹 잉크 제조에 응용이 가능할 것으로 보여진다.

감사의 글

본 논문은 미래창조과학부 · 산업통상자원부가 공동지원한 '나노융합2020사업'으로 지원된 연구결과입니다[잉크젯프린팅 포셀린제품용 고화도 나노세라믹 발색잉크 제조].

참 고 문 헌

- [1] P.H. Bolt and M.P.H.F. Habraken, "Formation of nickel, cobalt, copper, and iron aluminates from α - and γ -alumina-supported oxides: A comparative study", *J. Solid State Chem.* 135 (1998) 59.
- [2] J.M.F. Colinas and C.O. Areal, "Kinetics of solid-state spinel formation: Effect of cation coordination preference", *J. Solid State Chem.* 109 (1994) 43.
- [3] W.S. Cho and M. Kakihana, "Crystallization of ceramic pigment CoAl_2O_4 nanocrystals from Co-Al metal organic precursor", *J. Alloys Compd.* 287 (1999) 87.
- [4] N. Ouahdi, S. Guillemet, B. Durand, R. El Ouati, L. Er Rakho, R. Moussa and A. Samdi, "Synthesis of CoAl_2O_4 by double decomposition reaction between LiAlO_2 and molten KCoCl_3 ", *J. Eur. Ceram.* 28 (2008) 1987.
- [5] W. Lv, Q. Qiu, F. Wang, S. Wei, B. Liu and Z. Luo, "Sonochemical synthesis of cobalt aluminate nanoparticles under various preparation parameters", *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 793.
- [6] J. Azurdia, J. Marchal and R. M. Laine "Synthesis and characterization of mixed-metal oxide nanopowders along the CoO_x - Al_2O_3 tie line using liquid-feed flame spray pyrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2749.
- [7] D. Gardini, M. Dondi, A. L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi and C. Galassi, "Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 1979.
- [8] I. Fasaki, K. Siamos, M. Arin, P. Lommens, I. Van-Driessche, S.C. Hopkins, B.A. Glowacki and I. Arabazis, "Ultrasound assisted preparation of stable water-based nanocrystalline TiO_2 suspensions for photocatalytic applications of inkjet-printed films", *Appl. Catal. A* 411-412 (2012) 60.
- [9] Z. Hu, M. Xue, Q. Zhang, Q. Sheng and Y. Liu, "Nanocolorants: A novel class of colorants, the preparation and performance characterization", *Dyes Pigm.* 76 (2008) 173.
- [10] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guaini, M. Raimondo and G. Baldi, "Colour performance of ceramic nano-pigments", *Dyes Pigm.* 80 (2009) 226.
- [11] I. Nettleship, J.L. Shull and W.M. Kriven, "Chemical preparation and phase stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 ", *J. Eur. Ceram.* 11 (1993) 291.
- [12] B.R. Son, D.H. Yoon, K.S. Han, W.S. Cho, K.T. Hwang and J.H. Kim, "Synthesis of $(\text{Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic nano pigment by a polymerized complex method", *J. Kor. Ceram. Soc.* 50 (2013) 195.
- [13] D.W. Lee, J.H. Won and K.B. Shim, "Low temperature synthesis of BaCeO_3 nano powders by the citrate process", *Materials Letters* 57 (2003) 3346.
- [14] R. Muñoz, N. Masó, B. Julián, F. Márquez, H. Beltrán, P. Escibano and E. Cordoncillo, "Environmental study of Cr_2O_3 - Al_2O_3 green ceramic pigment synthesis", *J. Eur. Ceram.* 24 (2004) 2087.
- [15] W. Hajjaji, C. Zanelli, M.P. Seabra, M. Dondi and J.A. Labrincha, "Cr-doped perovskite and rutile pigments derived from industrial by-products", *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1178.