

Synthesis and characterization of thermally stable pink-red inorganic pigment for digital color

Won-Jun Lee^{*,**}, Hae-Jin Hwang^{**}, Jin-Ho Kim^{*}, Woo-Suk Cho^{*} and Kyu-Sung Han^{*,†}

^{*}Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 467-843, Korea

^{**}School of Material Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received June 30, 2014)

(Revised July 9, 2014)

(Accepted July 18, 2014)

Abstract Digital ink-jet printing system has many advantages such as fast and fine printing of various images, high efficiency and low cost process. Generally digital ink-jet printing requires ceramic pigments of cyan, magenta, yellow and black with thermal and glaze stability above 1000°C for the application of porcelain product design. In this study, pink-red colored CaO-SnO₂-Cr₂O₃-SiO₂ pigment was synthesized using solid state reaction. The synthesis conditions of Ca(Cr,Sn)SiO₅ pigment such as annealing temperature, amount of mineralizer and non-stoichiometric composition were optimized. Crystal structure and morphology of the obtained Ca(Cr,Sn)SiO₅ pigment were analyzed using XRD, SEM, PSA, FT-IR and effect of Cr substitution on the pigment color was analyzed using Uv-vis. spectrophotometer and CIE L*a*b* measurement.

Key words Ceramic pigment, Ink-jet printing, Ca(Cr,Sn)SiO₅, Solid state reaction

디지털 컬러용 pink-red 고온발색 무기안료의 합성 및 특성평가

이원준^{*,**}, 황해진^{**}, 김진호^{*}, 조우석^{*}, 한규성^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

^{**}인하대학교 신소재공학부, 인천, 402-751

(2014년 6월 30일 접수)

(2014년 7월 9일 심사완료)

(2014년 7월 18일 게재확정)

요약 최근 각광받고 있는 디지털 프린팅을 이용한 디자인 기법은 세밀한 표현과 다양한 이미지 구현이 가능하고, 원료의 낭비가 적어 효율성이 높은 장점을 가지고 있다. 디지털 프린팅 공정에서는 cyan, magenta, yellow, black이 기본적인 디지털 4원색으로 사용되며, 도자제품에 적용되는 세라믹 안료의 경우 1000°C 이상의 고온 소성이 가능하도록 우수한 열적, 유약 안정성과 발색 특성이 요구된다. 본 연구에서는 고상합성법을 이용하여 CaO-SnO₂-Cr₂O₃-SiO₂ 조성의 pink-red 고온발색 무기안료를 합성하였다. Ca(Sn,Cr)SiO₅ 세라믹 안료의 합성 조건에 따른 물성을 XRD, SEM, PSA, FT-IR를 이용하여 분석하였고, Cr 치환량 변화가 Ca(Sn,Cr)SiO₅ 무기 안료의 발색 거동에 미치는 영향을 Uv-vis.와 CIE 표색계 값(L*a*b*)을 기준으로 한 색도측정을 통해 관찰하였다.

1. 서론

최근 생활수준의 향상 및 우수한 디자인에 대한 소비자의 요구 증가와 함께 생활밀착형 제품인 생활식기, 타일, 위생도기와 같은 도자제품에서도 다양한 컬러의 디자인이 요구되고 있다. 도자제품에 컬러 디자인을 적용

하기 위해 기존에는 주로 실크 프린팅과 전사기법을 사용하였으나 다양한 색상 및 패턴 구현에 어려움이 있고 원료 낭비가 심하다는 문제점이 있어 왔다. 반면 잉크젯 프린팅과 레이저 프린팅과 같은 디지털 프린팅 공정은 디지털 신호에 의해 원하는 위치에 잉크가 토출되는 방식으로 다양한 이미지 구현이 가능하며 원료의 낭비가 적어 효율성 높은 친환경적 공정이라는 장점을 가지고 있다[1, 2]. 디지털 프린팅 공정에서는 cyan, magenta, yellow, black의 컬러가 기본적인 디지털 4원색으로 사용되며, 도자제품에 적용하기 위해서는 1000°C 이상의

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-645-1404

Fax: +82-31-645-1488

E-mail: kh389@kicet.re.kr

고온 소성을 위해 우수한 열적 안정성을 가진 세라믹 안료 개발이 필수적이다[2].

디지털 4원색 중 magenta 컬러는 기존에 Au나 Cd를 포함한 무기안료 입자가 이용되어 왔으나, 각각 높은 가격과 환경규제 물질이라는 이유로 이들을 대체하는 새로운 조성의 magenta 컬러 무기안료 입자 개발이 요구되어 왔다[1-3]. 최근에는 pink-red를 발색하는 무기안료인 $\text{CaO-SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 조성이 1300°C 까지 사용 가능한 적색 계열 안료의 대안으로 주목받고 있다[4, 5, 7].

본 연구에서는 고상합성법을 이용하여 pink-red 발색 $\text{Ca}(\text{Sn,Cr})\text{SiO}_5$ 세라믹 안료를 제조하고 합성 조건에 따른 발색 거동을 분석하였다[8, 9]. 최적 합성 조건을 확립하기 위해 하소 온도 및 광화제의 첨가량을 최적화하여 pink-red를 발색하는 $\text{Ca}(\text{Sn,Cr})\text{SiO}_5$ (malayaite)의 성장을 촉진시켰으며, SnO_2 를 비화학양론 조성비로 합성하여 $\text{Ca}(\text{Sn,Cr})\text{SiO}_5$ 무기안료의 합성 과정 중 malayaite와 함께 생성되는 SnO_2 (cassiterite)를 최소화하였다. 또한 Cr 치환량에 따른 $\text{Ca}(\text{Sn,Cr})\text{SiO}_5$ 세라믹 안료의 결정 구조 및 발색 거동을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. $\text{Ca}(\text{Sn,Cr})\text{SiO}_5$ 무기안료의 합성

고상합성법을 이용하여 pink-red를 발색하는 $\text{Ca}(\text{Sn,Cr})\text{SiO}_5$ 무기안료를 합성하기 위해서 출발 물질로 1 mol의 CaO (Calcium oxide, 98.0 %, JUNSEI) 0.6~1.0 mol

의 SnO_2 (Tin oxide, Chemical Pure, JUNSEI), 1 mol의 SiO_2 (Silicon oxide, 99.0 %, SHOWA), 0.01~0.3 mol의 Cr_2O_3 (Chromium oxide, 98.5 %, SAMCHUN)를 사용하였다. 결정 성장을 촉진시키거나 치환물의 고용화를 유도하기 위한 광화제로는 H_3BO_3 (Boric acid, 99.5 %, SAMCHUN)을 사용하였다. 각 분말은 직경 3 mm의 알루미늄 불과 함께 에탄올과 혼합하여 24시간 동안 밀링한 후 80°C 에서 완전히 건조하였다. 하소 공정은 air 분위기로 900°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시킨 후, 1100°C , 1300°C , 1500°C 의 목표 온도까지 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시켜, 2시간 유지하였다. Fig. 1에 고상합성법을 이용한 $\text{Ca}(\text{Sn,Cr})\text{SiO}_5$ 안료의 합성 과정의 모식도를 나타내었다.

2.2. $\text{Ca}(\text{Sn,Cr})\text{SiO}_5$ 무기안료의 특성 분석

합성된 세라믹 안료의 결정구조를 X-Ray diffractometer (XRD, Rigaku, D/2500VL/PC)와 FT-IR(Nicolet 6700, Thermo scientific)을 이용하여 분석하였으며, 안료 입자의 크기와 형상 분석을 위해 레이저 회절 방식의 입도 분석기(LA950-V2, HORIBA)와 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JEOL, JSM-6390)을 사용하였다. 또한 Uv-vis. spectrophotometer(Agilent, Cary100)를 이용하여 발색 거동을 분석하였으며, 색도 변화를 관찰하기 위해 Spectrophotometer(CM-700D, Konica)를 이용하여 국제조명위원회(CIE: Commission international l'eclairage) 표색계의 값($L^*a^*b^*$)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 고상합성법을 이용하여 CaO , SnO_2 , SiO_2 를 각각 1 mol씩 혼합한 분말의 하소 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. Fig. 2(a)의 900°C 에서 하소한 분말의 경우 낮은 하소 온도로 인하여 아직 출발 물질들이 서로 반응하지 못해 CaO , SnO_2 , SiO_2 에 해당하는 피크가 확인되었다. Fig. 2(b)의 1100°C 에서 하소한 분말의 XRD 패턴에서는 CaSnO_3 와 SiO_2 피크가 확인되었고, 이는 출발 물질 중 CaO 와 SnO_2 가 먼저 반응하여 CaSnO_3 를 형성한 것으로 판단된다. Fig. 2(c)의 1300°C 에서 하소된 무기안료에서는 CaSnSiO_5 피크가 나타나기 시작하였으며 SnO_2 피크가 다소 높게 관찰되었다. CaSnSiO_5 (malayaite)는 titanate 구조로 이루어져 있고, Cr_2O_3 가 고용될 경우 Cr(III)와 Cr(IV)가 혼재되어 존재하며, 특히 Cr(IV)의 영향으로 짙은 pink-red 계열을 발색하는 것으로 알려져 있다. 열적 안정성이 우수하여 고온용 무기 안료로 사용되기에 적합한 특성을 가진다. 반면, SnO_2 (cassiterite)는 rutile 구조로 이루어져 있으며, 고온에서 생성되는 반응

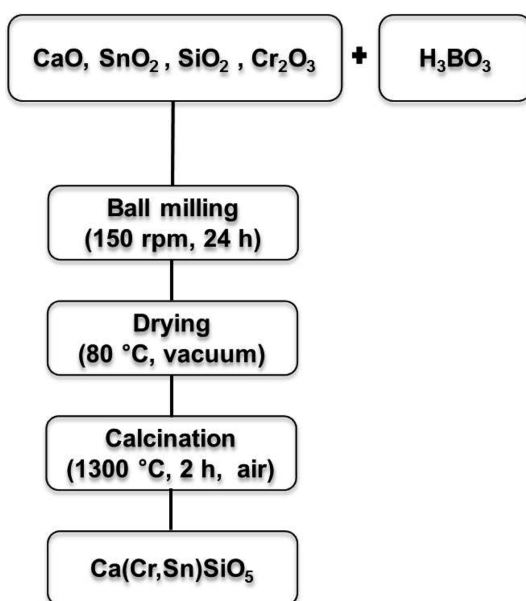


Fig. 1. Experimental procedure of $\text{Ca}(\text{Cr,Sn})\text{SiO}_5$ synthesis using solid state reaction.

물이나 Cr(III)의 영향으로 주로 purple, violet 계열로 발색하는 것으로 알려져 있다[5, 10]. 하소 온도가 1500°C 까지 증가한 경우에는 Fig. 2(d)와 같이 CaSnSiO₅ 피크가 급격히 성장함을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 하소 온도에 따른 분말의 미세구조를 SEM으로 분석한 결과이다. 하소 온도가 900°C일 경우에는

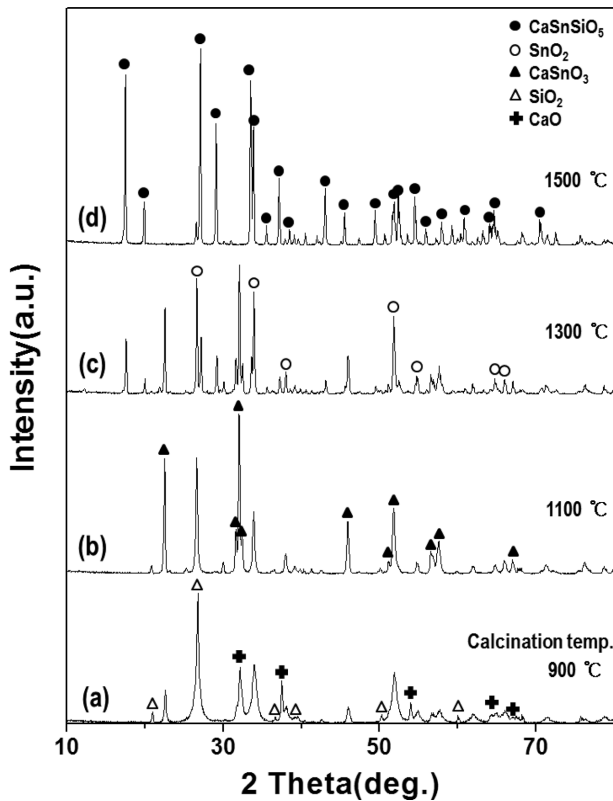


Fig. 2. XRD patterns of CaSnSiO₅ calcined at different temperatures. (a) 900°C, (b) 1100°C, (c) 1300°C, (d) 1500°C.

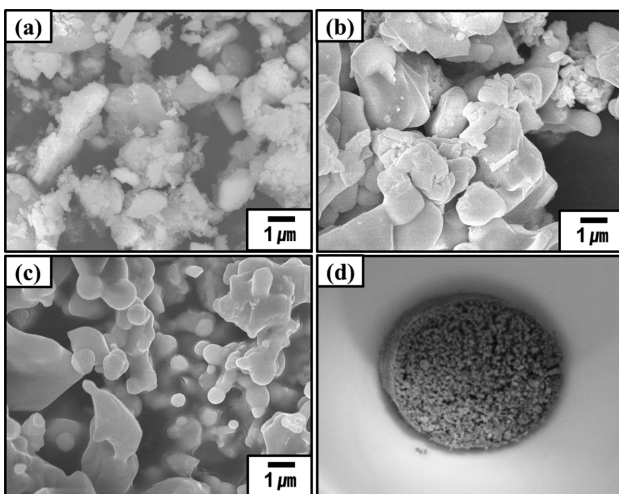


Fig. 3. SEM images of CaSnSiO₅ calcined at (a) 900°C, (b) 1100°C, (c) 1300°C and (d) optical image of CaSnSiO₅ calcined 1500°C.

Fig. 3(a)와 같이 낮은 열처리 온도로 인하여 출발 물질들의 합성이 잘 이루어 지지 않아 여러 형태의 입자들이 혼재되어있는 것을 확인할 수 있었고, Fig. 3(b)의 1100°C에서 하소한 분말에서도 Fig. 3(a)와 유사한 형태의 입자들이 응집되어 있는 것을 확인하였다. Fig. 3(c)의 1300°C에서 하소한 분말에서는 Fig. 3(a), (b)에 비해서 안료 입자의 표면이 다소 곡면 형태를 가지는 것을 확인하였다. 그러나 Fig. 3(d)의 1500°C에서 하소한 분말의 경우 응집 현상이 심하게 일어나, 낮은 온도에서 결정의 성장을 촉진하기 위해 하소 온도를 낮춰 주거나 치환 원소의 고용 효율을 증가시키는 역할을 하는 광화제를 사용하여

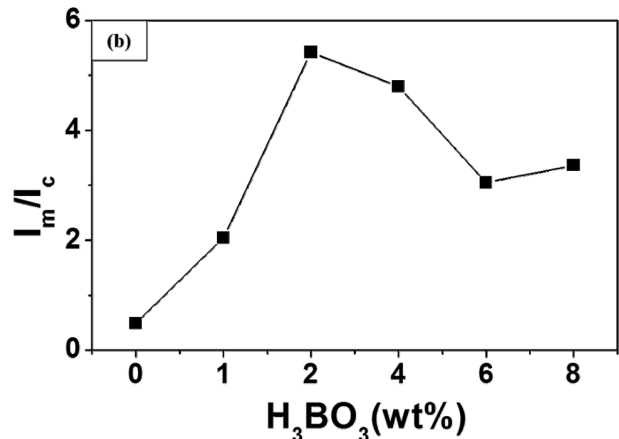
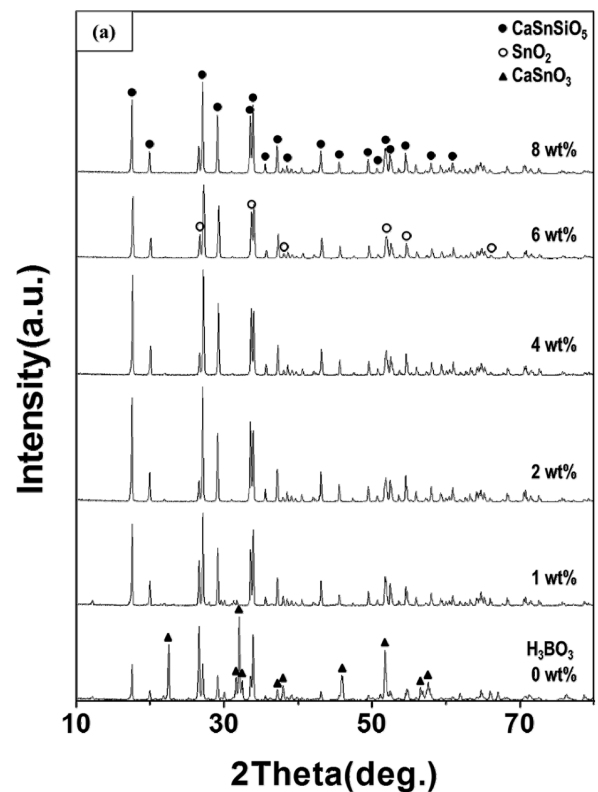


Fig. 4. (a) XRD patterns of CaSnSiO₅ pigments synthesized with different amount of H₃BO₃ and (b) intensity ratio of XRD peaks corresponding to malayaite and cassiterite.

CaSnSiO₅ 합성을 진행하였다.

Fig. 4(a)는 광화제로 H₃BO₃를 0~8 wt%를 첨가하여 1300°C에서 하소한 분말의 XRD 분석 결과이다. 광화제의 첨가량이 증가할수록 malayaite에 해당하는 27.12°의 피크는 점점 증가하였으며, 반면에 cassiterite에 해당하는 26.61°의 피크는 감소하는 경향성을 확인할 수 있어 광화제가 malayaite의 성장에 큰 효과를 보이는 것으로 판단된다. Fig. 4(b)에 H₃BO₃ 첨가량에 따른 malayaite와 cassiterite의 비율을 정량적으로 분석하기 위해서 27.12° 피크(malayaite)와 26.61° 피크(cassiterite)의 intensity 비율(I_m/I_c)을 나타내었다. H₃BO₃ 첨가량에 따라 2 wt%까지는 I_m/I_c값이 급격하게 증가하는 경향이 나타났으며, 그 이상 첨가 시 I_m/I_c값은 다소 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 H₃BO₃ 첨가량에 따른 미세구조 및 평균 입도를 확인한 결과이다. H₃BO₃를 첨가하지 않은 경우에는 Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 입자들이 응집되어있는 것으로 관찰되며, H₃BO₃를 2 wt% 첨가하였을 경우에는 (Fig. 5(b)) 약 수 크기의 입자들과 함께 일부 막대 형상의 입자도 형성됨을 확인할 수 있었다. Fig. 5(c)의 H₃BO₃를 4 wt% 첨가하여 하소한 분말은 Fig. 5(b)와 형상이 유사하나 입자 크기가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5(d)는 H₃BO₃ 첨가량에 따른 평균 입자크기를 레이저 회절 방식 입도 분석기를 통해 분석한 결과이다. H₃BO₃ 첨가량이 0~2 wt%일 때는 분말의 평균 입도가 10~25 μm로 나타났으나 H₃BO₃를 4 wt%와 8 wt% 첨가하였을 경우 평균 입도는 각각 약 70 μm와 100 μm 이상으로 크게 증가하는 것을 확인하였다.

위와 같이 하소 온도 및 H₃BO₃ 첨가량을 최적화하여

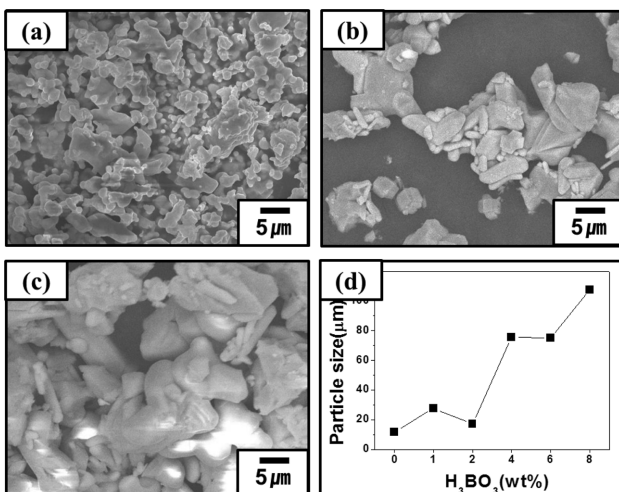


Fig. 5. SEM images of CaSnSiO₅ pigments synthesized (a) without H₃BO₃, (b) with 2 wt% H₃BO₃, (c) with 4 wt% H₃BO₃ and (d) average particle size of CaSnSiO₅ pigments synthesized with different amount of H₃BO₃.

malayaite의 성장을 최적화하였으며, 추가적으로 잔존하는 cassiterite의 성장을 보다 억제하기 위해 SnO₂ 첨가량을 비화학양론 조성비로 1 mol에서 0.8 mol까지 0.5 mol씩 감소시키면서 CaSnSiO₅ 분말합성을 진행하였다. Fig. 6(a)는 SnO₂의 첨가량에 따른 XRD 결과로 H₃BO₃ 첨가량은 2 wt%이며 하소 온도는 1300 μm이다. SnO₂ 첨가량이 1 mol에서 0.9 mol로 감소할 경우 cassiterite에 해당하는 피크(26.61°)는 점점 감소하였으나 0.9 mol 이하로 첨가하여 하소한 분말에서는 cassiterite가 다시 성장하는 경향을 보였다. Fig. 4(b)에서와 같이 SnO₂ 첨가량에 따른 malayaite와 cassiterite의 비율을 XRD 피크의 intensity비교를 통해 분석하였다. Fig. 6(b)와 같이 0.9

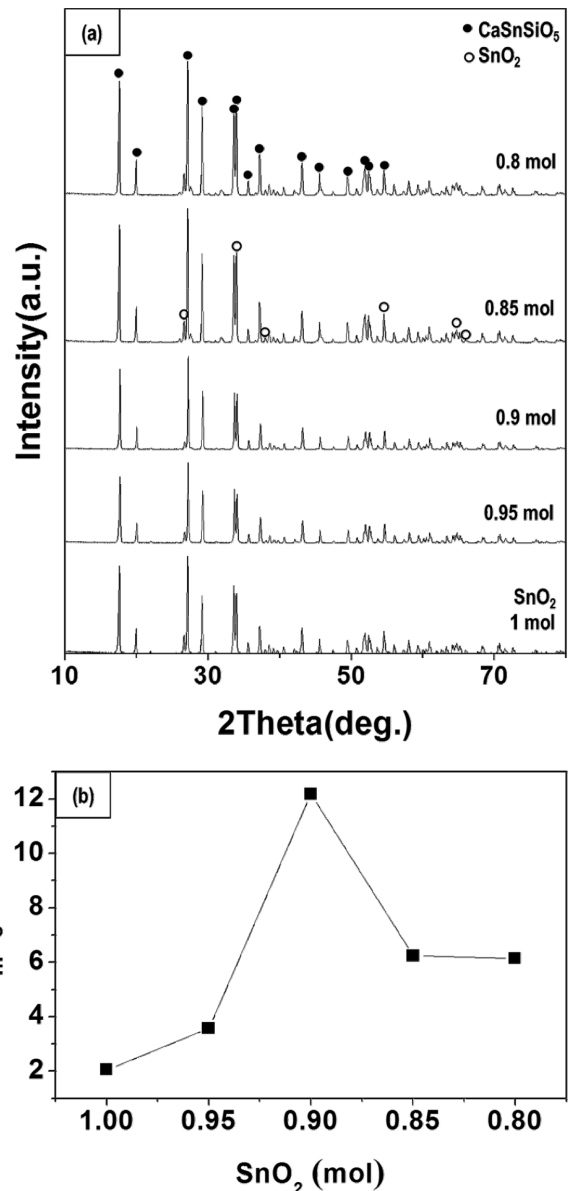


Fig. 6. (a) XRD patterns of CaSnSiO₅ pigments synthesized with different amount of SnO₂ and (b) intensity ratio of XRD peaks corresponding to malayaite and cassiterite.

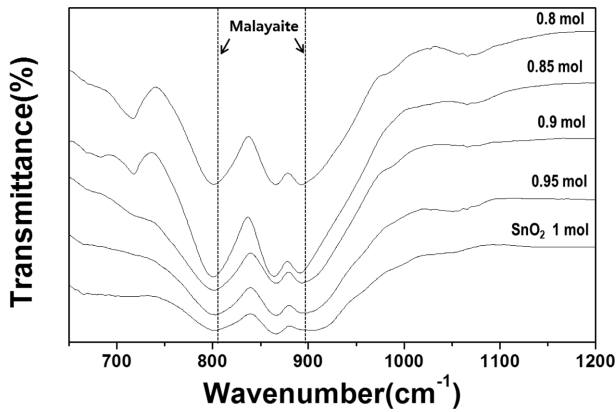


Fig. 7. FT-IR spectra of CaSnSiO_5 pigments synthesized with different amount of SnO_2 .

mol 첨가한 $\text{CaSn}_{0.9}\text{SiO}_5$ 분말에서 가장 높은 I_m/I_c 값을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 SnO_2 의 첨가량 감소에 따른 FT-IR 분석 결과이다. SnO_2 첨가량이 감소함에 따라 malayaite의 흡수 밴드인 807 cm^{-1} , 900 cm^{-1} 에서 특성 밴드가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며[7, 11], SnO_2 첨가량이 0.9 mol 이하일 경우 Fig. 7(d), (f)와 같이 1070 cm^{-1} 흡수 밴드가 약간 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 1070 cm^{-1} 흡수 밴드는 SiO_2 흡수 밴드로 알려져 있는데[12], 이는 SnO_2 첨가량이 감소함에 따라 미반응된 잔존 SiO_2 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 pink-red 발색을 위한 Cr 치환량에 따른 $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ 무기안료의 XRD 분석 결과이다. Cr을 0.01에서 0.1까지 치환한 무기안료의 경우 앞서 Fig. 6의 결과와 같이 malayaite 단일 결정상이 잘 형성되는

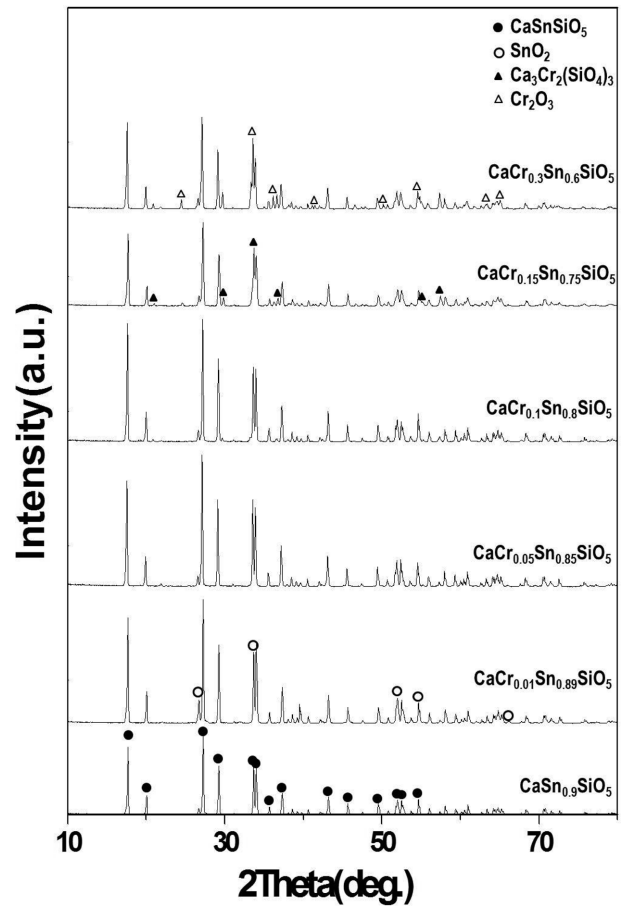


Fig. 8. XRD patterns of $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ pigments ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3$).

것을 확인하였으나 Cr 치환량이 0.15 이상일 경우 Fig. 8(e)와 8(f)와 같이 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (Uvarovite)와 Cr_2O_3

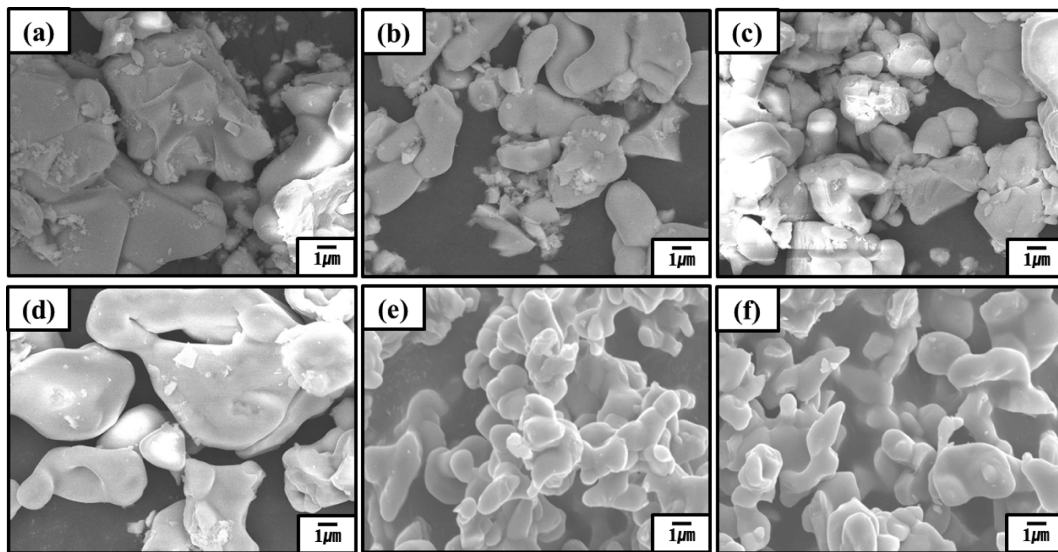


Fig. 9. SEM images of (a) $\text{CaSn}_{0.9}\text{SiO}_5$, (b) $\text{Ca}_{0.01}\text{Sn}_{0.89}\text{SiO}_5$, (c) $\text{Ca}_{0.05}\text{Sn}_{0.85}\text{SiO}_5$, (d) $\text{Ca}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$, (e) $\text{Ca}_{0.15}\text{Sn}_{0.75}\text{SiO}_5$, (f) $\text{Ca}_{0.3}\text{Sn}_{0.6}\text{SiO}_5$ pigments.

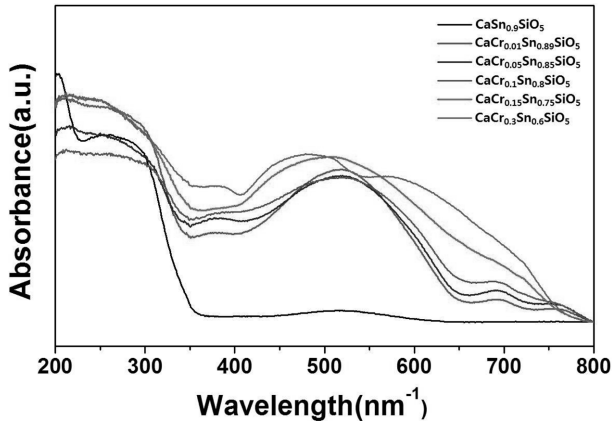


Fig. 10. Uv-vis. spectra of $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ pigments ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3$).

(Eskolaite)가 일부 형성되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 9는 Cr 치환량에 따른 $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ 무기안료의 미세구조를 보여준다. Fig. 9(a)~9(d)의 Cr 치환량이 0에서 0.1일 경우에는 약 10~30 μm 의 입도를 가지는 입자들을 관찰할 수 있었으나, Cr 치환량이 증가할수록 입도가 감소하여 Fig. 9(e)와 9(f)와 같이 Cr 치환량이 0.15와 0.3일 경우에는 약 5~10 μm 의 분포를 가진 입자들이 관찰되는 것을 알 수 있었다. 또한 Cr의 치환량이 증가함에 따라 입자 형상이 다소 구형으로 변해가는 것을 확인할 수 있었는데 이는 출발 물질로 사용된 Cr_2O_3 가 용제 역할을 하여 입자들이 표면적을 줄이기 위해 둥근 형태로 성장하는 것으로 사료된다[13].

Cr 치환량에 따른 $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ 무기안료의 발색 과정의 변화를 Uv-vis.로 분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Cr이 치환되지 않은 $\text{CaSn}_{0.9}\text{SiO}_5$ 무기안료에서는 흡수 밴드가 나타나지 않았으나, Cr이 치환된 무기 안료에서

는 강한 520 nm^{-1} 의 흡수 밴드를 보였다. $\text{Ca}(\text{Cr},\text{Sn})\text{SiO}_5$ 무기안료의 주 흡수 밴드는 520 nm^{-1} 에서 나타나는 밴드로 malayaite 결정 내의 Cr(IV)의 이온결합에 의한 것으로 알려져 있다[14, 15]. 또한 Cr 치환량이 증가함에 따라 380 nm^{-1} 의 흡수 밴드가 성장하는 것을 확인할 수 있었는데 이는 $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ 무기안료의 Sn위치에 고용되지 못하고 미반응된 Cr(III)의 흡수 밴드이다[10, 11].

Fig. 11은 Cr 치환량에 따른 $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ 무기안료의 광학적 이미지를 보여주고 있다. Cr이 0.1 첨가된 Fig. 11(d)의 무기안료가 magenta에 가장 가까운 pink-red를 발색하는 것을 볼 수 있으며 Cr 치환량이 증가함에 따라, Cr이 0.15, 0.3 치환된 Fig. 11(e), (f) 시료의 경우 갈색 계통의 색상을 발현하는 것을 확인하였다. 이는 Fig. 8(e), (f) 결과에서 확인된 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (Uvarovite)와 Cr_2O_3 (Eskolaite)가 발색에 영향을 주는 것으로 생각된다.

$\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ 무기안료의 Cr_2O_3 치환량에 따른 색도 변화를 관찰하기 위해 Table 1에 CIE $L^*a^*b^*$ 의 값을 나타내었다. CIE $L^*a^*b^*$ 색 공간에서 L값의 경우 백색도를 의미하며, L값이 0이면 검은색, L값이 100이면 흰색을 의미한다. a값은 빨강과 초록색의 범위를 의미 하는데, - 값은 초록색을 의미하며, + 값은 빨간색을 의미한다. b값은 - 값이면 파란색을 의미하고, + 값이면, 노란색을 의미한다. $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ 무기안료에서 Cr 첨가량이 증가함에 따라 L값은 75.59에서, Cr을 0.01 첨가 시 45.63, 0.05 첨가 시 43.32, 0.1 첨가 시 20.19로 감소하는 경향을 보이다가, Cr이 0.1 이상 첨가되면 다소 증가하는 경향을 나타냈다. a값의 경우에는 Cr 첨가량의 증가와 함께 0.1 첨가까지는 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하는 결과를 보이며, b값의 경우 Cr 첨가

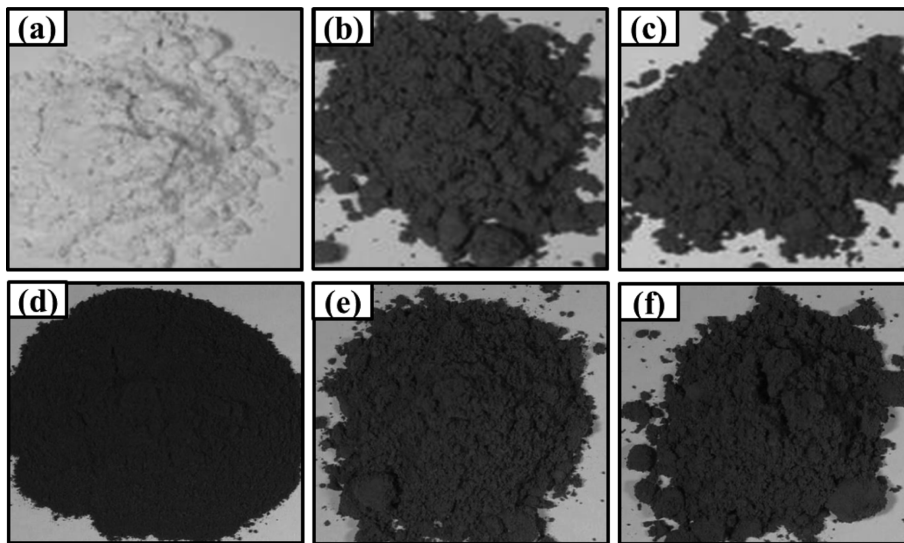


Fig. 11. Optical images of (a) $\text{CaCrSn}_{0.9}\text{SiO}_5$, (b) $\text{CaCr}_{0.01}\text{Sn}_{0.89}\text{SiO}_5$, (c) $\text{CaCr}_{0.05}\text{Sn}_{0.85}\text{SiO}_5$, (d) $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$, (e) $\text{CaCr}_{0.15}\text{Sn}_{0.75}\text{SiO}_5$, (f) $\text{CaCr}_{0.3}\text{Sn}_{0.6}\text{SiO}_5$ pigments.

Table 1
CIE L*a*b* colourimetric parameters of $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ ceramic pigments ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3$)

	L*	a*	b*
$\text{CaSn}_{0.9}\text{SiO}_5$	75.59	3.34	2.54
$\text{CaCr}_{0.01}\text{Sn}_{0.89}\text{SiO}_5$	45.63	11.03	2.38
$\text{CaCr}_{0.05}\text{Sn}_{0.85}\text{SiO}_5$	43.32	7.77	2.64
$\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$	20.19	13.35	6.9
$\text{CaCr}_{0.15}\text{Sn}_{0.75}\text{SiO}_5$	26.71	11.7	4.96
$\text{CaCr}_{0.3}\text{Sn}_{0.6}\text{SiO}_5$	29.51	5.83	9.13

량의 증가와 함께 서서히 증가하는 경향이 확인되었다.

4. 결 론

디지털 컬러용 pink-red 발색 $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{0.9-x}\text{SiO}_5$ 세라믹 안료의 최적 합성 조건을 도출하고 합성 조건에 따른 발색거동을 분석하였다. 무기 안료 입자의 응집 현상을 최소화하기 위해 광화제인 H_3BO_3 를 첨가하여 1300°C 에서 열처리를 진행한 결과 pink-red 발색을 위한 $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ (malayaite)를 성장시킬 수 있었다. 또한 $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ 무기안료의 합성 과정 중 malayaite와 함께 생성되는 SnO_2 (cassiterite)의 생성을 억제하기 위해 SnO_2 함량을 비화화양론 조성비로 감소시키면서 합성한 결과 SnO_2 가 0.9 mol 첨가되었을 때 cassiterite를 최소화시키면서 $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ 무기 안료를 합성할 수 있었다. Pink-red 발색을 위한 Cr 치환량에 따른 발색 거동을 Uv-vis로 분석한 결과 malayaite의 Cr(IV) 특성 밴드(520 nm^{-1})는 Cr 첨가량에 따라 큰 변화가 없었으나, 미 반응된 Cr(III)의 380 nm^{-1} 특성 밴드에서의 변화가 발색에 영향을 끼치는 것으로 판단된다. CIE L*a*b* 측정결과 Cr 첨가량이 증가할수록 L값은 점점 감소하다가 Cr 첨가량이 0.1이상일 경우 다소 증가하였고, a값은 Cr 첨가량이 0.1에서 가장 높게 나타났으며, b값은 Cr 첨가량의 커질수록 함께 증가하는 경향을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 미래창조과학부 · 산업통상지원부가 공동지원한 '나노융합2020사업'으로 지원된 연구결과입니다[인크젯프린팅 포셀린 제품용 고화도 나노세라믹 발색인크 제조].

References

[1] 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.

- [2] I. Fasaki, K. Siamos, M. Arin, P. Lommens, I. Vandriessche, 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: General.* 60 (2012) 411.
- [3] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo and G. Baldi, "Colour performance of ceramic nano-pigments", *Dyes Pigm.* 80 (2009) 226.
- [4] A. Doménech, F.J. Torres, E.R. de Sola and J. Alarcón, "Electrochemical detection of high oxidation states of chromium (IV and V) in chromium-doped cassiterite and tin-sphene ceramic pigments systems", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006 (2006) 638.
- [5] B. Julin, H. Beltrn, E. Cordocillo, P. Escribano, J.V. Folgado, M.V. Regi and R.P.d. Real, "A study of the method of synthesis and chromatic properties of the Cr-SnO_2 pigment", *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2002) 2694.
- [6] A.M. Heyns and P.M. Harden, "Evidence for the existence of Cr(IV) in chromium-doped malayaite Cr^{4+} : CaSnOSiO_4 : a resonance raman study", *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1998) 277.
- [7] G. Costa, M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, M. Dondi, F. Matteucci and G. Cruciani, "Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge", *Dyes Pigm.* 78 (2008) 157.
- [8] J.W. Moon, Y.H. Song, W.J. Park and D.H. Yoon, "Luminescence characterization of Eu^{3+} and Bi^{3+} co-doped in Y_2SiO_5 red emitting phosphor by solid state reaction method", *J. Korean Cryst. Growth. Cryst. Technol.* 19 (2009) 15.
- [9] C.S. Kim, "Electrical conductivity of olivine type $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.035}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.035}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powders", *J. Korean Cryst. Growth. Cryst. Technol.* 20 (2010) 141.
- [10] F.J. Berry, N. Costantini and L.E. Smart, "Synthesis of chromium-containing from pigment chromium recovered from leather waste", *Waste Manage.* 22 (2002) 761.
- [11] N.T. McDevitt and W.L. Baun, "Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region ($700\text{--}240\text{ cm}^{-1}$)", *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 799.
- [12] H. Zhang, X. Lei, Z. Su and P. Liu "A novel method of surface-initiate atom transfer radical polymerization of styrene from silica nanoparticles for preparation of monodispersed core-shell hybrid nanospheres", *J. Polym. Res.* 14 (2007) 253.
- [13] P. Rado, "An introduction to the technology of pottery", Pergamon Press (1969) 15-685.
- [14] E. Lopez, G. Monzonis and A. Navarro, "Cr-SnO₂-CaO-SiO₂-based ceramic pigments", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 63 (1984) 1492.
- [15] I.R. Mulholland, "Malayaite and tin-bearing garnet from a skarn at Gumble, NSW, Australia", *Mineral. Mag.* 48 (1984) 27.