

## Effect of Bi and Zr addition on yellow colour properties of environment-friendly ceria-based pigments

Tae-Ho Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Hae-Jin Hwang<sup>\*\*</sup>, Jin-Ho Kim<sup>\*</sup>, Kwang-Taek Hwang<sup>\*</sup> and Kyu-Sung Han<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 467-843, Korea

<sup>\*\*</sup>School of Material Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 28, 2015)

(Revised August 13, 2015)

(Accepted August 17, 2015)

**Abstract** Inorganic pigments have been received a great attention for various applications including paint, glazed ceramic ink, art tile, and building exterior due to their excellent thermal and chemical stability. Traditionally, the compositions of PbCrO<sub>4</sub>, CdS and CdSe have been widely used as a yellow inorganic pigment. However, the use of these compositions has been restricted in recent years, because they contain harmful elements such as Cd, Cr, Pb and Se. In this study, new environment-friendly ceria-based pigment was synthesized using solid state reaction. Crystal structure and morphology of the obtained Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> yellow pigment were analyzed using XRD and SEM, respectively. Substitutional effect of Zr and Bi on the pigment color was analyzed using UV-vis. spectrophotometer and CIE L\*a\*b\* analysis. The crystal structure of the obtained pigments was dependent on the calcination temperature. The color characteristics and absorption band of the pigments were dependent on the calcination temperature and Zr, Bi contents. As a result, all the obtained yellow pigments showed the effective absorption ranged from ultraviolet to visible light, and Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.36</sub>Bi<sub>0.20</sub>O<sub>0.19</sub> (x = 0.36, y = 0.20) pigment showed the most brilliant yellow color.

**Key words** Ceria based pigment, Inorganic pigment, Environment friendly, Yellow pigments, Solid state reaction, Raw material

## 비스무스와 지르코늄 첨가를 통한 세리아계 친환경 노란색 안료 특성에 관한 연구

김태호<sup>\*,\*\*</sup>, 황해진<sup>\*\*</sup>, 김진호<sup>\*</sup>, 황광택<sup>\*</sup>, 한규성<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

<sup>\*\*</sup>인하대학교 신소재공학부, 인천, 402-751

(2015년 7월 28일 접수)

(2015년 8월 13일 심사완료)

(2015년 8월 17일 게재확정)

**요약** 무기안료는 우수한 열적, 화학적 안정성으로 인해 페인트, 고화도 세라믹 잉크, 아트 타일, 건물의 외장재 등의 다양한 응용 분야에 적용될 수 있어 큰 관심을 받고 있다. 기존에는 PbCrO<sub>4</sub>, CdS, CdSe 등의 조성이 노란색 무기 안료로 널리 사용되어 왔으나 Cd, Cr, Pb, Se 같은 유해물질을 포함하고 있어 최근에는 사용에 제한되고 있다. 따라서 본 연구에서는 ceria 기반의 조성을 이용하여 고상법으로 친환경 노란색 무기안료를 합성하였다. XRD와 SEM을 통해 합성된 Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> 노란색 무기안료의 결정구조와 형상을 확인하였고, UV-vis. spectrophotometer와 CIE L\*a\*b\* 분석으로 Zr과 Bi함량에 따른 노란색 무기안료의 발색 특성 변화를 확인하였다. 노란색 무기안료의 결정구조는 주로 하소온도의 변화에 의존하는 것으로 확인되었고, 발색 특성과 흡수단은 하소온도와 Zr, Bi 함량이 모두 영향을 미치는 것으로 나타났다. 결과적으로 합성된 모든 무기안료는 자외선과 500 nm 이하의 가시광선을 효율적으로 흡수하였고, Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.36</sub>Bi<sub>0.20</sub>O<sub>0.19</sub>(x = 0.36, y = 0.20) 조성의 무기안료에서 가장 선명한 노란색 색조를 확인할 수 있었다.

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-645-1404

Fax: +82-31-645-1488

E-mail: kh389@kicet.re.kr

## 1. 서 론

세라믹 제품 생산에 있어 색은 제품의 다양성과 더불어 미적 아름다움을 부여할 수 있어 매우 중요한 요소 중 하나이다. 특히 발색 재료가 고온에서 열 안정성과 내화화성을 갖고, 치환에 따른 발색의 변화로 다양한 소재 디자인이 가능하다면 그 응용 분야는 많아진다. 무기 안료는 적용하는 온도와 분위기에 따라 제한을 받지만, 고온 및 화학적 안정성을 보유하기 때문에 페인트, 플라스틱, 타일, 건물의 외장재, 에나멜 및 고화도 세라믹 잉크 등 다양한 제품의 형태로 적용되고 있다[1].

기존 노란색을 발색하는 무기안료로 널리 사용되어 온 크롬 옐로우( $PbCrO_4$ ), 카드뮴 옐로우( $CdS$ ) 및 카드뮴 레드( $CdS/CdSe$ ) 등의 조성은 Cr, Cd, Pb, Se 등을 함유하고 있다. 이들은 인체에 치명적인 독성을 갖고 있거나 환경에 유해한 물질을 배출하고, 고온에서 불안정하여 발색 특성을 저하시키는 문제점을 가지고 있어 사용이 점점 제한되고 있다[2-4]. 최근 전 세계적으로 환경오염의 문제가 대두됨에 따라 독성물질이 포함된 안료 사용이 문제점으로 부각되고 있으며, 이를 대체하기 위한 친환경 노란색 안료의 개발이 요구되고 있다. 금속 산화물을 기반으로 하는 새로운 조성의 노란색 무기안료는 여러 연구자들에 의해 연구되어 왔는데[5-16], M.L.P. Reddy 등[6]은  $Pr_2Mo_2O_9$ 계에 Ca를 첨가하여 노란색 발색 무기안료를 합성하였고, K.J. Sreeram 등[14]은 cerium moludenum oxide계에 Na를 첨가한 노란색 무기안료에 대하여 발표하였다. 또한 S. Furukawa 등[15]은 비정질의 cerium tungstate계에 Zr, Ti를 첨가하여 합성하였다고 보고된 바 있다.

본 연구에서는 고상합성법을 이용하여 ceria 기반의 조성에 Zr, Bi를 첨가하여  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  조성의 친환경 노란색 무기안료를 합성하였다. 이 무기안료의 발색 메커니즘은  $CeO_2$  구조에서 음이온  $O_{2p}$ 의 가전자대에서 양이온  $Ce_{4f}$  전도대로의 전자 천이를 기반으로 하기 때문에,  $CeO_2$  격자 내에 다른 원소를 혼입하여 노란색 안료 색상을 제어할 수 있다고 알려져 있다[15, 16]. 합성된  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  무기안료의 하소온도 및 Zr, Bi 치환량에 따른 결정구조와 발색거동을 분석하여 가장 선명한 노란색 무기안료의 최적 합성조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험방법

고상합성법을 이용하여 노란색을 발색하는  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  무기안료를 합성하기 위해서 출발 물질로  $CeO_2$  (Cerium(IV) oxide, 99.9 %, ALDRICH),  $ZrO_2$  (Zirconium

oxide, 99.0 %, SHOWA),  $Bi_2O_3$  (Bismuth(III) oxide, 99.0 %, DAEJUNG)을 사용하였다. 각 분말을 2 mm의 지르코니아 볼과 함께 에탄올과 혼합하여 24시간 동안 밀링한 후  $80^\circ C$ 에서 완전히 건조하였다. 하소공정은 공기 분위기에서  $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 각각  $1050^\circ C$ ,  $1150^\circ C$ ,  $1250^\circ C$ ,  $1350^\circ C$ ,  $1450^\circ C$ 까지 온도를 올린 후 1시간 유지시킨 후 자연 냉각하였다. 또한 노란색 발색을 위한 최적의 합성조건을 알아보기 위하여  $ZrO_2$ 의 양을 0.08 mole, 0.24 mole, 0.36 mole,  $Bi_2O_3$ 의 양을 0.05 mole, 0.10 mole, 0.20 mole, 0.30 mole 변화를 주었다.

합성된 안료의 결정구조를 분석하기 위해 X-Ray diffractometer(XRD, Rigaku, D/MAX2500VL/PC)를 사용하였고, 안료 입자의 크기와 형상 분석을 위해 Scanning electron microscopy(SEM, Jeol, JSM-6390)을 사용하였다. 또한 UV-vis spectrophotometer(JASCO, V-770)을 이용하여 발색거동을 분석하였으며, 색도 변화를 관찰하기 위해 국제조명위원회(CIE: Commission internationale de l'Eclairage) 표색계의 값( $L^*a^*b^*$ )을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고상합성법을 이용하여  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Bi_2O_3$ 를 혼합한 분말의 하소온도에 따른 XRD 분석 결과이다. Fig. 1(a), (b)의  $1050^\circ C$ 와  $1150^\circ C$ 에서 하소한 분말의 경우  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Bi_{7.38}Zr_{0.62}O_{12.31}$ 에 해당하는 피크가 각각 확인되었는데 이는 출발 물질 중  $ZrO_2$ 와  $Bi_2O_3$ 가 먼저 반응하여  $Bi_{7.38}Zr_{0.62}O_{12.31}$ 를 형성한 것으로 관찰되며, 또한 낮은 열처리 온도로 인하여 출발 물질들의 합성이

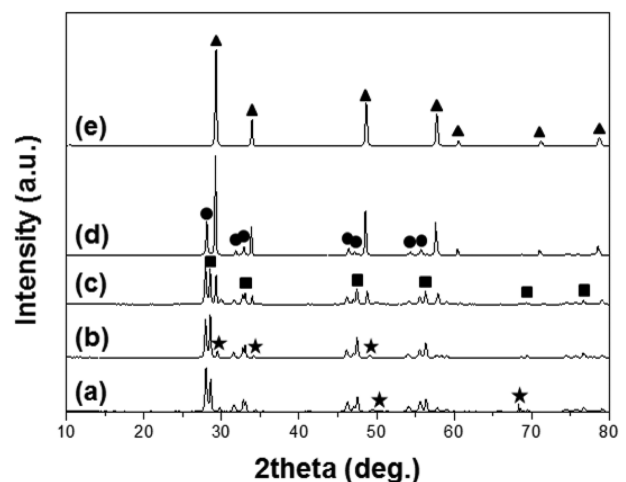


Fig. 1. XRD patterns of  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{0.19}$  at various calcination temperature. (a)  $1050^\circ C$ , (b)  $1150^\circ C$ , (c)  $1250^\circ C$ , (d)  $1350^\circ C$ , (e)  $1450^\circ C$  (●:  $Bi_{7.38}Zr_{0.62}O_{12.31}$  (Bismuth Zirconium Oxide), ■:  $CeO_2$  (Cerium Oxide), ★:  $ZrO_2$  (Zirconium oxide), ▲:  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  (Cerium Zirconium Oxide)).

잘 이루어지지 않은 것으로 판단된다. Fig. 1(c)의 1250°C에서 하소된 분말의 패턴에서는  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  피크가 나타나기 시작하였다.  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (Cerium zirconium oxide)는 입방 형석 구조(Cubic fluorite structure)로 이루어져 있고,  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  격자 내에 더 작은  $Zr^{4+}$ (8배위의 0.084 nm)이  $Ce^{4+}$ (8배위의 0.097 nm)로 치환되는 구조로 알려져 있다[16]. Fig. 1(d)의 1350°C 하소조건에서부터  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  피크가 급격히 성장하였고, 하소온도가 1450°C까지 증가한 경우에는 Fig. 1(e)와 같이  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 에 해당하는 단상의 피크만이 관찰되었다.

합성된 노란색 무기안료의 입도 및 형상을 분석하기 위해 SEM 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)의 1450°C에서 단상으로 합성된  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{1.9}$  안료의 평균 입경은 4.5  $\mu m$ , Fig. 2(b)에서 commercial yellow(Cd-Zr-Si계)의 평균입경은 7.5  $\mu m$ 로 각각 확인되었고, 두 가

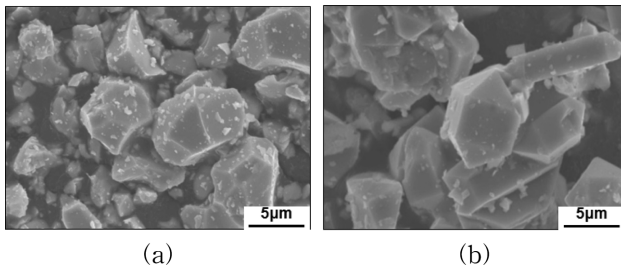


Fig. 2. SEM photographs of (a) the synthesized  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{1.9}$  and (b) commercial yellow pigments.

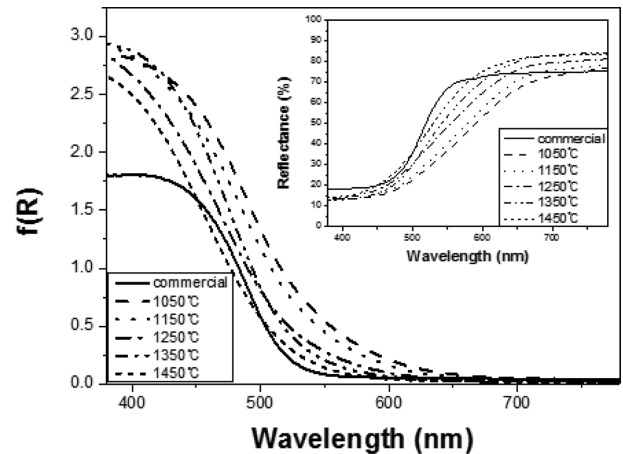


Fig. 3. Absorbance spectra of  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{1.9}$  (1050°C~1450°C) and commercial yellow pigments. The corresponding reflectance spectra are also depicted as the inset.

Table 1  
L\*a\*b\* color coordinate data and the optical gap energies ( $E_g$ ) of  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  (1050°C~1450°C) and commercial yellow pigments

| Sample                               | Temp.  | L     | a*    | b*    | $E_g$ (eV) |
|--------------------------------------|--------|-------|-------|-------|------------|
| $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{1.9}$ | 1050°C | 62.81 | 12.60 | 24.90 | 2.24       |
|                                      | 1150°C | 65.35 | 12.20 | 26.42 | 2.35       |
|                                      | 1250°C | 70.74 | 9.01  | 28.80 | 2.35       |
|                                      | 1350°C | 73.52 | 8.32  | 32.29 | 2.35       |
|                                      | 1450°C | 77.06 | 5.69  | 32.84 | 2.35       |
| Commercial yellow                    |        | 78.89 | -1.04 | 33.86 | 2.35       |

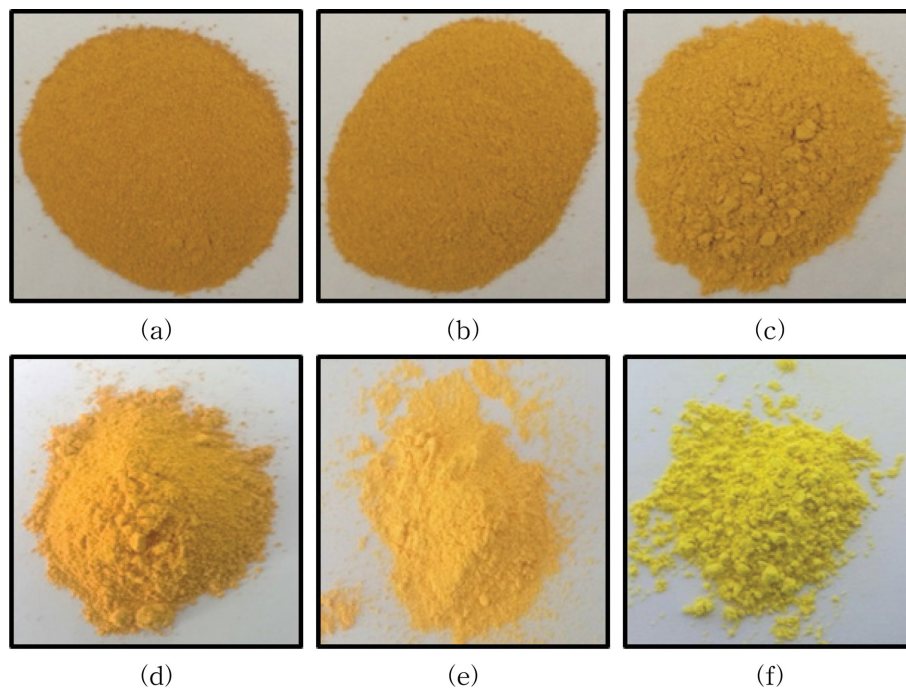


Fig. 4. Representative photographs of  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{1.9}$  calcined at (a) 1050°C, (b) 1150°C, (c) 1250°C (d) 1350°C, (e) 1450°C and (f) commercial yellow pigments.

지 무기안료 모두 불균일한 각진 면을 갖는 형상과 넓은 입도분포를 보이는 것으로 관찰되었다.

Fig. 3은 하소온도에 따른 발색거동을 분석하였다. 흡광도 스펙트럼을 Kubelka-munk 식  $f(R) = (1 - R)^2 / 2R$ 을 사용하여 나타내었고[12, 13], 삽입 그림은 대응하는 반사율 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 R은 반사율(Reflectance: %)을 의미하고 있다. 안료의 빛 흡수단은 하소온도에 따라 차이를 보이고 있지만, 모든  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  안료는  $O_{2p}$ - $Ce_{4f}$ 의 전자 천이에 의해 효율적인 청광색을 흡수하기 때문에 이의 보색인 노란색을 발색함을 알 수 있다. 흡광도 스펙트럼에서 밴드갭 에너지( $E_g$ )를 계산하여 분석한 결과 Table 1과 같이 1050°C에서 2.24 eV, 1150°C~1450°C에서 각각 2.25 eV로 관찰된 것으로 보아 1050°C를 제외하고 하소온도에 따라서는 크게 변화되지 않는 것으로 확인된다.

Fig. 4는 하소 온도에 따른  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{0.19}$  안료와 commercial yellow 안료 분말의 이미지를 보여주고 있다. Fig. 4(a)에서 (e)로 하소온도가 증가함에 따라 노란색 발색이 점점 밝아지는 것을 확인 할 수 있었다. CIE  $L^*a^*b^*$  색공간에서  $L^*$  값은 밝기를 의미하며, 0은 흑색, 100에 가까울수록 백색을 나타낸다.  $a^*$ 은 적색과 녹색 중 어느 쪽으로 치우쳤는지를 나타내며,  $a^*$ 이 음(-)이면 녹색, 양(+)이면 적색을 보이게 된다.  $b^*$ 의 경우 음(-)이면 청색에 치우치고, 양(+)이면 황색으로 치우침을 의미한다.  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{0.19}$  안료의 CIE  $L^*a^*b^*$  값은 commercial yellow와 비교하여 Table 1에 나타내었다. 1050°C일 때  $L^*$  값은 62.81,  $a^*$  값은 12.60,  $b^*$  값은 24.90, 1150°C일 때  $L^*$  값은 65.35,  $a^*$  값은 12.20,  $b^*$  값은 26.42로 나타났다. 그리고 1250°C일 때  $L^*$  값은 70.74,  $a^*$  값은 9.01,  $b^*$  값은 28.80, 1350°C일 때  $L^*$  값은 73.52,  $a^*$  값은 8.32,  $b^*$  값은 32.29, 1450°C일 때  $L^*$  값은 77.06,  $a^*$  값은 5.69,  $b^*$  값은 32.84로 나타났다.

Table 1을 바탕으로 하소온도에 따른 CIE  $L^*a^*b^*$  값

의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 전체적으로 하소온도 증가에 따라  $L^*$  값과  $b^*$  값은 증가하고,  $a^*$  값은 감소하는 경향을 보이고 있으며 Fig. 4(e)와 같이 1450°C에서 가장 선명한 노란색 발색이 관찰되었다. Commercial yellow는  $L^*$  값이 78.89,  $a^*$  값이 -1.04,  $b^*$  값이 33.86으로 나타났는데 1450°C에서 합성된  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{1.90}$  안료와 비교하면  $L^*$  값과  $b^*$  값은 다소 차이가 없었으나  $a^*$  값의 경우 합성된 안료는 5.69로 적색을 띄고 commercial yellow는 -1.04로 녹색을 띄는 것으로 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 최적의 하소 온도 조건인 1450°C에서 합성된  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{1.90}$  무기안료가 단상의 결정구조를 가지고 선명한 노란색을 발색하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 합성 시 최적 하소온도인 1450°C를 고정된 후 Zr 함량과 Bi 함량에 따라 결정구조를 분석한 결과이다. Fig. 6(a)의  $Ce_{1-x}Zr_xBi_{0.19}O_{0.20}$  ( $x = 0.08, 0.24, 0.36$ ) 분말과 Fig. 6(b)의  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_yO_{2-y/2}$  ( $y = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ ) 분말의 결정상은 Fig. 1(e)에서 확인된 1450°C에서 하소된  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.19}O_{0.20}$  분말의 피크와 동일한 입방 형식 구조(Cubic fluoroite structure)의  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  단일상이 확인되었으며, 다른 제 2차상은 관찰되지 않은 것으로 보아 결정구조는 Zr, Bi 함량변화에 크게 영향을 받지 않는 것으로 사료된다.

Fig. 7에 Zr 함량과 Bi 함량에 따른 노란색 무기안료의 발색거동을 분석한 결과를 나타내었다. Kubelka-munk 식을 이용한 흡광도 스펙트럼과 반사율 스펙트럼을 나타내었는데[12, 13], Fig. 7(a)는  $Ce_{1-x}Zr_xBi_{0.19}O_{0.20}$  ( $x = 0.08, 0.24, 0.36$ )으로 Zr 함량, Fig. 7(b)는  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_yO_{2-y/2}$  ( $y = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ )으로 Bi 함량 변화에 따른 결과를 나타내었다. Fig. 7(a)와 (b)에서 밴드갭 에너지( $E_g$ )를 계산한 값을 Table 2에서 분석한 결과, Table 2(a)에서 2.42 eV, 2.37 eV, 2.35 eV로 확인되었고, Table 2(b)에서 2.37 eV, 2.36 eV, 2.35 eV로 확인되었다. Zr 함

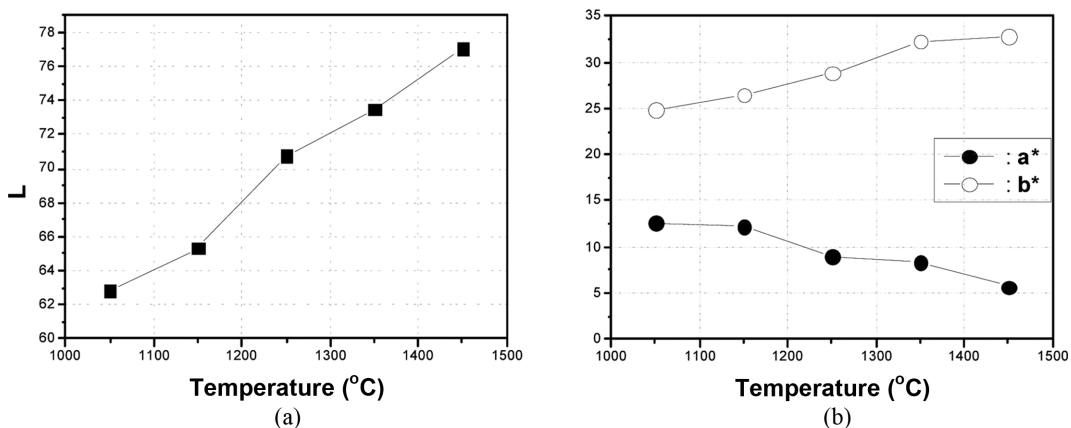


Fig. 5. Evolution of color parameters ( $L^* a^* b^*$ ) of  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_{0.20}O_{0.19}$  pigments with calcination temperature. (a)  $L^*$ , (b)  $a^*$  and  $b^*$ .

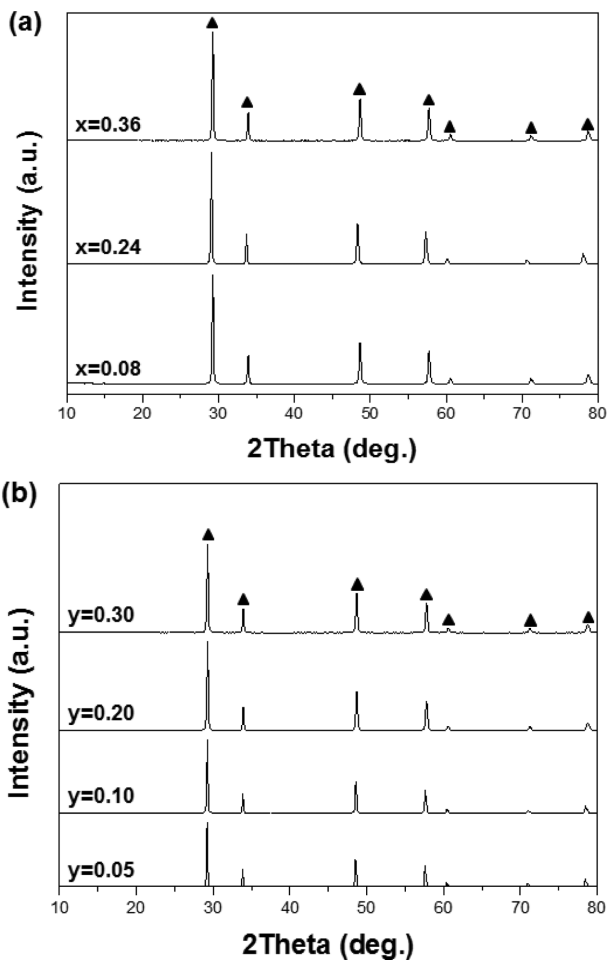


Fig. 6. XRD patterns of (a)  $Ce_{1-x}Zr_xBi_{0.20}O_{0.19}$  ( $x = 0.08, 0.24, 0.36$ ) and (b)  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_yO_{2-y/2}$  pigments ( $y = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ ) (▲:  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  (Cerium Zirconium Oxide)).

량과 Bi 함량이 증가함에 따라 밴드갭 에너지( $E_g$ )는 감소하는 경향을 관찰할 수 있었는데, M.L.P. Reddy 등은 가시광선의 흡수가 혼성궤도로부터  $Ce_{4f}$  전도대까지 이동하기 때문에 밴드갭 에너지( $E_g$ )가 감소하여 선명한 노란색을 보여준다고 보고한 바 있다[9]. 또한 S. Furukawa 등에 의하면  $CeO_2$ - $ZrO_2$  격자 내에  $Bi^{3+}$ 는  $Bi_{6s}$ 와  $O_{2p}$ 의 혼성궤도를 형성함으로써  $O_{2p}$  가전자대와  $Ce_{4f}$  전도대 사이에서 추가적인 에너지 준위를 발생시키기 때문에 Bi 함량 증가가 노란색 발색을 선명하게 한다고 보고된 바 있다[15].

Fig. 8은 Zr 함량과 Bi 함량에 따른 이미지를 보여주고 있다. Fig. 8(a), (b), (c)와 같이  $Ce_{1-x}Zr_xBi_{0.19}O_{0.20}$  ( $x = 0.08, 0.24, 0.36$ ) 안료에서 Zr 함량이 증가함에 따라, Fig. 8(d), (e), (f)와 같이  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_yO_{2-y/2}$  ( $y = 0.05, 0.10, 0.20$ ) 안료에서 Bi 함량이 증가함에 따라 노란색 색상이 밝아지는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. Fig. 8(g)에서 Bi 함량이  $y = 0.3$ 일 때, 소결화 거동으로 용융 (melting)되는 현상이 관찰되었는데, N. Imanaka 등은

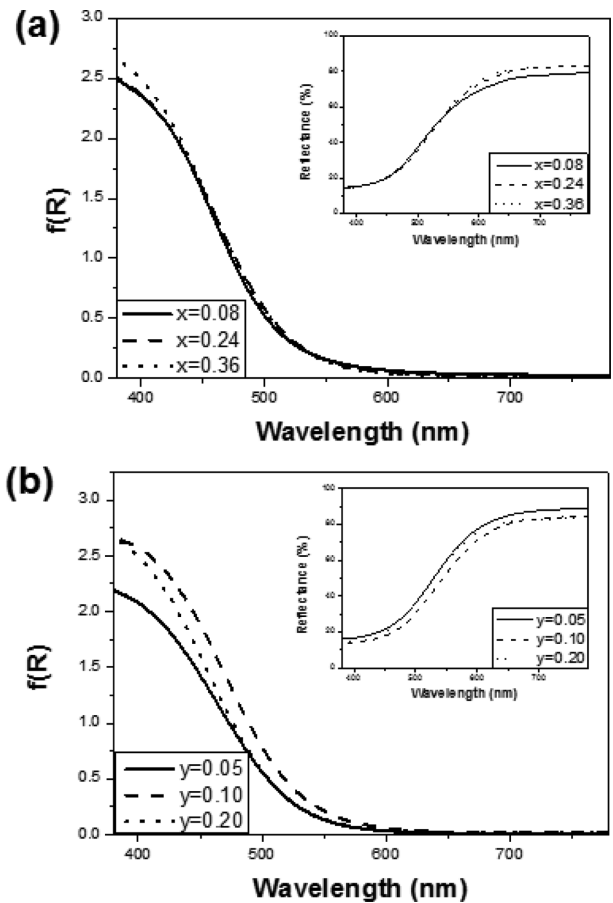


Fig. 7. Absorbance spectra of (a)  $Ce_{1-x}Zr_xBi_{0.20}O_{0.19}$  ( $x = 0.08, 0.24, 0.36$ ) and (b)  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_yO_{2-y/2}$  pigments ( $y = 0.05, 0.10, 0.20$ ). The corresponding reflectance spectra are also depicted as the inset.

Table 2

$L^*a^*b^*$  color coordinate data and the optical gap energies ( $E_g$ ) of (a)  $Ce_{1-x}Zr_xBi_{0.20}O_{0.19}$  ( $x = 0.08, 0.24, 0.36$ ) and (b)  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_yO_{2-y/2}$  ( $y = 0.05, 0.10, 0.20$ ) pigments

| (a)    |                                   |       |      |       |            |
|--------|-----------------------------------|-------|------|-------|------------|
| Temp.  | $Ce_{1-x}Zr_xBi_{0.20}O_{0.19}$   | L     | a*   | b*    | $E_a$ (eV) |
| 1450°C | $x = 0.08$                        | 75.48 | 5.96 | 30.29 | 2.42       |
|        | $x = 0.24$                        | 76.16 | 5.75 | 31.38 | 2.37       |
|        | $x = 0.36$                        | 77.06 | 5.69 | 32.84 | 2.35       |
| (b)    |                                   |       |      |       |            |
| Temp.  | $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_yO_{2-y/2}$ | L     | a*   | b*    | $E_a$ (eV) |
| 1450°C | $y = 0.05$                        | 77.86 | 7.32 | 31.42 | 2.37       |
|        | $y = 0.10$                        | 77.60 | 6.41 | 31.84 | 2.36       |
|        | $y = 0.20$                        | 77.06 | 5.69 | 32.84 | 2.35       |

$CeO_2$ - $ZrO_2$  격자 내에서  $Bi^{3+}$ 의 용해한도가 최대 20 mol%라고 보고한 바 있다[16]. Table 2(a)에서 Zr 함량에 따른 CIE  $L^*a^*b^*$  값은  $x = 0.08$  일 때  $L^*$  값은 75.48,  $a^*$  값은 5.96,  $b^*$  값은 30.29,  $x = 0.24$ 일 때  $L^*$  값은 76.16,  $a^*$  값은 5.75,  $b^*$  값은 31.38,  $x = 0.36$ 일

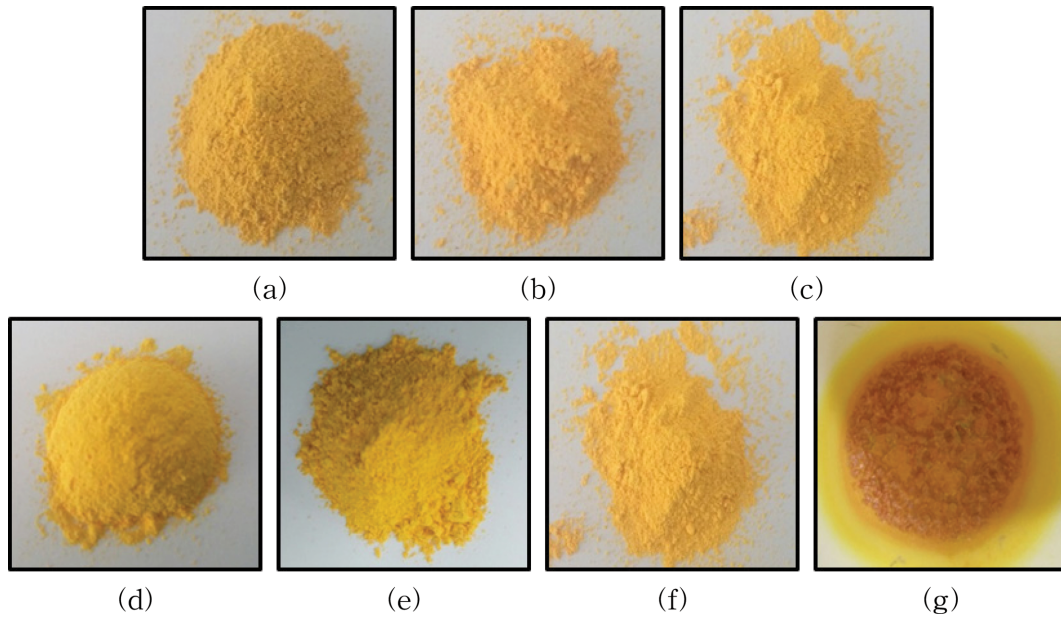


Fig. 8. Representative photographs of  $Ce_{1-x}Zr_xBi_{0.20}O_{0.19}$  pigments (a)  $x=0.08$ , (b)  $x=0.24$ , (c)  $x=0.36$  and  $Ce_{0.44}Zr_{0.36}Bi_yO_{2-y/2}$  pigments (d)  $y=0.05$ , (e)  $y=0.10$ , (f)  $y=0.20$ , (g)  $y=0.30$ .

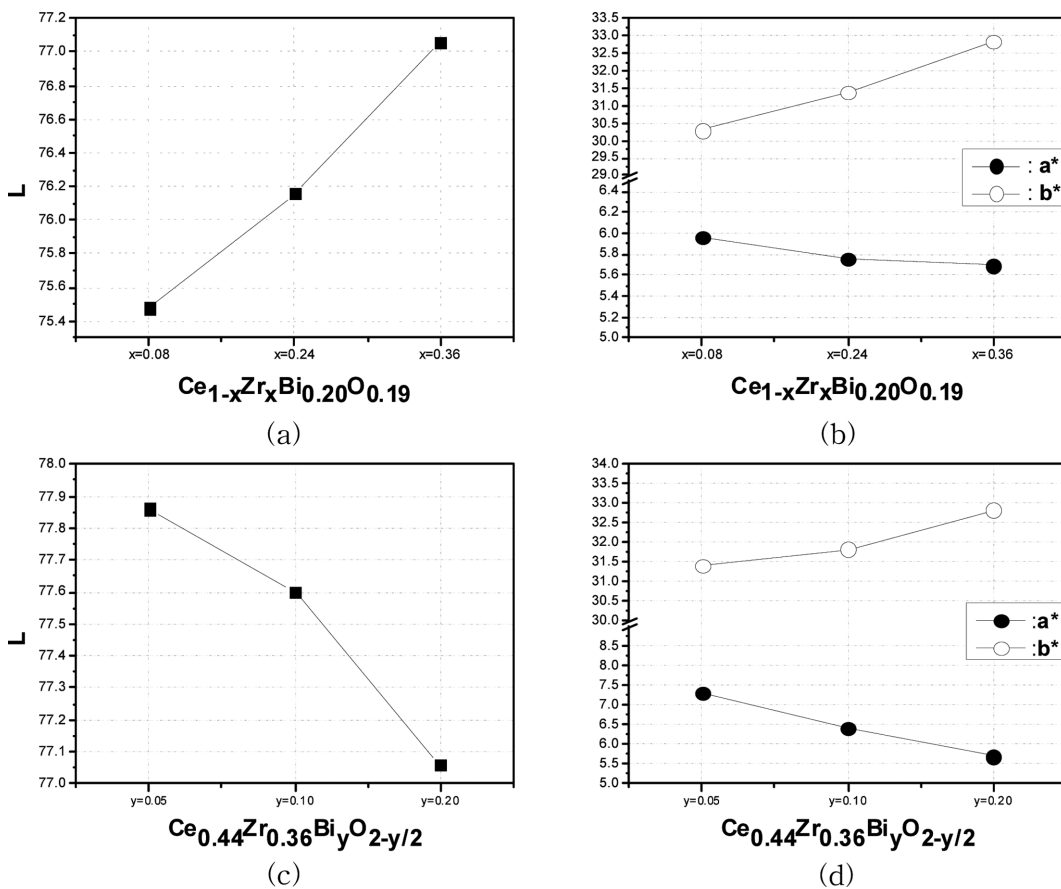


Fig. 9. Evolution of color parameters ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) of  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  pigments with different amount of (a), (b) Zr ( $x=0.08, 0.24, 0.36$ ) and (c), (d) Bi ( $y=0.05, 0.10, 0.20$ ).

때  $L^*$  값은 77.06,  $a^*$  값은 5.69,  $b^*$  값은 32.84로 나타났다. Table 2(b)에서 Bi 함량에 따른 CIE  $L^*a^*b^*$  값은  $y=0.05$ 일 때  $L^*$  값은 77.86,  $a^*$  값은 7.32,  $b^*$  값은 31.42,  $y=0.10$ 일 때  $L^*$  값은 77.60,  $a^*$  값은 6.41,

b\* 값은 31.84, y=0.20일 때 L\* 값은 77.06, a\* 값은 5.69, b\* 값은 32.84로 나타났다.

Fig. 9에 Table 2의 Zr 함량과 Bi 함량에 따른 CIE L\*a\*b\* 값 변화를 그래프로 나타내었다. Fig. 9(a), (b)에서 Zr 함량이 증가하면 L\* 값과 b\* 값은 증가하고 a\* 값은 다소 감소하는 경향이 확인되었고, Fig. 9(c), (d)에서 Bi 함량이 증가하면 L\* 값과 a\* 값은 감소하고 b\* 값은 증가하는 경향이 확인되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 중금속 함유 무기안료를 대체하기 위해 새로운 조성의 친환경 노란색 안료를 고상합성법을 이용하여 ceria계 노란색 안료를 제조하였다. 노란색을 발색하는 안료의 최적 합성 조건을 도출하고 하소온도와 Zr, Bi의 치환량에 따른 결정구조와 발색거동을 분석하였다. 합성된  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  노란색 안료를 하소온도에 따라 결정구조를 확인한 결과, 1450°C에서 입방 형식 구조(Cubic fluoroite structure)의  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (Cerium zirconium oxide) 단상으로 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 각진면을 갖는 형상을 가지고 평균입자크기가 4.5  $\mu m$ 임을 관찰할 수 있었다. 발색 거동은 하소온도 증가에 따라 L\* 값과 b\* 값이 증가하고 a\* 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 합성 시 1450°C에서 단상의 결정구조를 갖고, 가장 선명한 노란색 발색을 관찰한 결과 최적 온도 조건임을 확인할 수 있었다. Zr 함량(x=0.08, 0.24, 0.36)과 Bi 함량(y=0.05, 0.10, 0.20, 0.30)에 따른 결정구조 또한 1450°C에서 입방 형식 구조(Cubic fluoroite structure)의  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (Cerium zirconium oxide) 단상을 확인할 수 있었다. 이로 보아 결정구조는 Zr, Bi 함량변화에 따라 변화가 없는 것으로 확인되었다. 발색거동의 변화는 Zr 함량이 증가하면 L\* 값과 b\* 값은 증가하고 a\* 값은 감소하는 것을 확인한 결과 주로 명도에 영향을 주는 것으로 관찰되었다. Bi 함량이 증가하면 L\* 값과 a\* 값은 감소하고 b\* 값은 증가하는 것으로 보아 채도에 영향을 주는 것으로 관찰되었다. 이에 따라 ceria계 노란색 안료인  $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$  조성에서 1450°C, x=0.36, y=0.20에서 가장 선명한 노란색 발색이 관찰되었다.

#### References

- [1] H.M. Smith, "High performance pigments", E.B. Faulkner and R.J. Schwartz (Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2002) p. 13.
- [2] E.S.H. Kharashvili, "Trends in developing ceramic pigments", *Glass Ceram.* 10 (1985) 459.
- [3] J.A. Badenes, M. Llusar, M.A. Tena, J. Calbo and G. Monros, "Praseodymium-doped cubic Ca-ZrO<sub>2</sub> ceramic stain", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1981.
- [4] A. Burgyan, "Characterization and identification of the mixed metal oxides and ceramic pigments manufactured in the U.S.", *Interceram.* 1 (1979) 30.
- [5] R.P. Prabhakar and M.L.P. Reddy, "(TiO<sub>2</sub>)(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-novel environmental secure pigments", *Dyes Pigm.* 73 (2007) 292.
- [6] G. George, K.L. Sandhya, V.S. Vishnu, S. Ananthakumar and M.L.P. Reddy, "Synthesis and characterization of environmentally benign calcium-doped Pr<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> pigments: applications in coloring of plastics", *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 487.
- [7] M. Jansen and H.P. Letschert, "Inorganic yellow-red pigments without toxic metals", *Nature* 404 (2000) 980.
- [8] V.D. Luz, M. Prades, H. Beltran and E. Cordocillo, "Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M=Ca or Ba) co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3359.
- [9] V.S. Vishnu, G. George, V. Divya and M.L.P. Reddy, "Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> yellow pigments: Applications in coloring of plastics", *Dyes Pigm.* 82 (2009) 53.
- [10] N. Imanaka, T. Masui and M. Itaya, "Synthesis of an environmentally friendly and nontoxic new pigment based on rare earth phosphate", *Chem. Lett.* 32 (2003) 400.
- [12] D.R. Eppler and R.A. Eppler, "Analyzing the color of reddish galzes", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 17 (1996) 77.
- [13] M. Kato and M. Takahashi, "Synthesis of Cr-doped NdAlO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reddish pink pigment", *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 413.
- [14] K.J. Sreeram, R. Srinivasan, J.M. Devi, B.U. Nair and T. Ramasami, "Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments", *Dyes Pigm.* 75 (2007) 687.
- [15] S. Furukawa, T. Masui and N. Imanaka, "Synthesis of new environment-friendly yellow pigments", *J. Alloys Compd.* 418 (2006) 255.
- [16] S. Furukawa, T. Masui and N. Imanaka, "New environment-friendly yellow pigments based on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions", *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 640.