

## Synthesis of the orange color pigment in the system of $\text{TiO}_2\text{-SnO-ZnO}$ by solid state reaction

Soomin Kim, Ungsoo Kim<sup>†</sup> and Woo Seok Cho

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea*

(Received September 27, 2016)

(Revised September 30, 2016)

(Accepted October 7, 2016)

**Abstract** In this study, new composition of orange color pigment was developed by replacing formerly used lead and chromium with environment-friendly elements.  $\text{TiO}_2\text{-SnO-ZnO}$  composite was synthesized using the solid state reaction under the reducing atmosphere with the LPG and air mixture gas. The synthesized pigments were characterized by spectrophotometer, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The colorimetric analysis of pigments exhibited color values ranging from yellow to orange-red. Five different crystalline phases were formed after the heat treatment for 4 and 6 hours. The color of pigments was strongly influenced by the crystalline structure of  $\text{SnO}_2$ , having either cubic or tetragonal structure. The oxidation state study of elements revealed that the color of pigment is getting close to rYR with the increase of  $\text{Sn}^{4+}$  ratio.

**Key words** Orange pigment, Solid state reaction, Raw material, Crystal structure, Oxidation state

## 고상반응법에 의한 $\text{TiO}_2\text{-SnO-ZnO}$ 의 주황 안료 합성에 관한 연구

김수민, 김응수<sup>†</sup>, 조우석

한국세라믹기술원 이천분원 도자세라믹센터, 이천, 17303

(2016년 9월 27일 접수)

(2016년 9월 30일 심사완료)

(2016년 10월 7일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 납이나 크롬이 함유되지 않은 친환경적인 물질의 새로운 주황 무기 안료를 개발하고자 하였다. 고상반응법을 이용하여 LPG와 Air를 이용한 환원분위기에서  $\text{TiO}_2\text{-SnO-ZnO}$ 계 주황색 무기 안료를 합성하였다. 합성된 안료들의 특성을 분석하기 위하여 표색계 값인  $L^*a^*b^*$  값을 측정 후, XRD를 이용하여 결정 상을 분석하였고, SEM을 이용하여 미세구조 관찰하였으며, XPS를 이용하여 원소들의 산화가 상태를 분석하였다. 고상 반응법으로 합성 후 열처리한  $\text{TiO}_2\text{-SnO-ZnO}$  안료는 yellow에서 orange-red 사이의 색을 가진다.  $\text{TiO}_2\text{-SnO-ZnO}$  안료의 결정상 분석 결과, 5가지의 결정상이 혼재하는 것을 볼 수 있는데,  $\text{SnO}_2$ 가 cubic과 tetragonal 구조 중 어떤 결정 구조를 가지는지가 발색의 가장 중요한 요인으로 작용하는 것을 확인하였다. XPS를 이용하여 원소들의 산화가 상태를 분석한 결과,  $\text{Sn}^{4+}$ 의 비율이 높을수록 안료가 rYR에 가까운 색을 가지는 것을 확인할 수 있다.

### 1. 서 론

주황색 안료(Orange color pigment)는 기계나 전기 설비의 사고 방지를 위하여 물리적 위험성을 경고하고 위치를 식별하기 위한 특정 분야에서 주로 사용되는 중요한 색상이다. 그러나 현재까지 개발된 주황색 무기 안료 중에서 안정적으로 주황색을 발색하는 안료가 많지 않고,

선명한 발색을 위하여 납(Pb), 안티몬(Sb)과 같은 중금속이 함유된 Pb-Sn-Sb 조성이나 크롬(Cr)이 포함된 Cr, Sb-TiO<sub>2</sub> 조성을 사용하였다[1, 2]. 따라서, 안정적으로 주황색을 발색 하면서 중금속이 함유되지 않은 친환경적인 무기 안료에 대한 연구가 필요하다.

무기 안료는 주로 금속화합물을 원료로 제조하며 유기 안료에 비해 착색과 선명도는 떨어지지만 화학적, 물리적으로 안정성을 갖는다. 특히, 500~1000°C의 고온에서도 안정적인 발색을 나타내며, 자외선에 대한 내광성이 우수하다[3-5]. 내광성이란 안료가 햇빛에 의해서 변질되

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: ukim@kicet.re.kr

는 것에 대한 저항성으로, 안료가 흡수한 빛 에너지로 인해 산화 작용이 일어나서 변질되는 현상에 대한 저항성을 말하는 것이다. 내광성이 좋지 않은 안료는 점차 색이 변질되어 초기에 가지던 색에 대한 성질을 잃게 된다. 무기 안료는 주로 고온에서 제조 되기 때문에 뛰어난 내광성을 가진다. 또한, 내습성, 내열성, 내구성 등이 유기 안료에 비해 상대적으로 뛰어나기 때문에 도료나 잉크, 세라믹 제품 등에 사용이 가능하다[5].

고상 반응법(Solid state reaction)은 여러 금속 성분의 혼합이 필요한 세라믹 분말 합성에 이용되며, 혼합 한 후 고온에서 반응시키는 간단한 제조공정을 가지는 합성법이다. 입자들의 표면이 접촉하고 있는 곳에서부터 반응이 시작하여 고체 내의 이온 또는 원자의 확산에 의한 합성법으로 합성 과정 중에 손실이 적기 때문에 다성분계 복합산화물의 제조에 있어서 화학 양론적 조성 유지에 유리하다. 또한, 제조 현장에서 공정이 간단하고 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다[6].

본 연구에서는 이러한 고상반응법을 이용하여 LPG 가스를 이용한 환원 분위기에서  $TiO_2$ -SnO-ZnO계 주황색 무기 안료를 합성하고자 하였다. 합성 과정에서 하소 시간 변화에 따른 안료의 색도, 결정상, 산화가 상태를 비교, 분석하였다. 이를 통하여 주황색 안료의 발색 기구를 규명하고 최적의 합성 조건을 정의하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는  $TiO_2$ -SnO-ZnO계 주황색 무기 안료를 합성하기 위하여 Titanium oxide( $TiO_2$ , 98%, DAEJUNG CHEM), Tin oxide(SnO, 97%, JUNSEI), Zinc oxide (ZnO, 98%, DAEJUNG CHEM)를 출발 원료로 사용하였다.

Titanium oxide, Tin oxide, Zinc oxide를 각각 2:1:1의 몰 비로 칭량하여 증류수(D.I. water)와 무게비로 1:1로 혼합하고 볼밀로 150 rpm에서 24시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 슬러리를 100°C에서 24시간 동안 건조 후, 알루미늄 도가니에 넣고 입구를 알루미늄 플레이트로 덮은 상태로 열처리를 진행하였다. 열처리는 5°C/min의 승온 속도로 Air 분위기에서 900°C까지 승온 후 혼합가스(LPG + Air)를 유입하여 환원 분위기에서 열처리를 진행하였다. 유지 시간은 4, 6, 8시간의 3가지 조건으로 실험을 진행하였다.

시간 별로 열처리 된 안료들의 색도 분석을 위하여 UV-vis spectrophotometer(JASCO, V-770)을 이용하여 국제조명위원회(CIE: Commission International, de l'Eclairage) 표색계의 값인  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값을 측정하였다. 이 때,  $L^*$  값은 색의 명도로 백색(100)에서 흑색(0)을

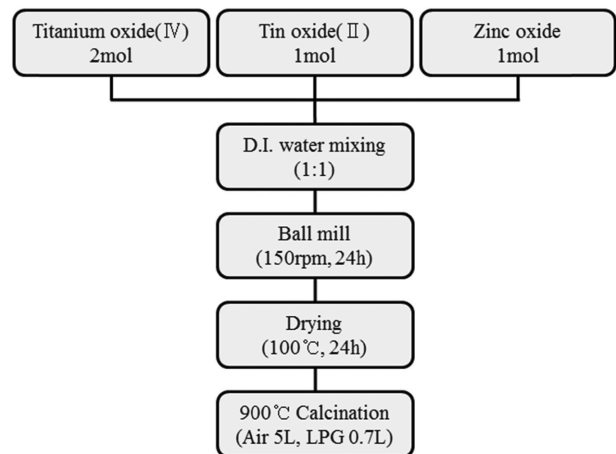


Fig. 1. Pigment synthesis procedure in the  $TiO_2$ -SnO-ZnO system via the solid state reaction.

나타내는 것이며,  $a^*$ 와  $b^*$ 는 색도 좌표로  $a^*$ 는 적색(+a)에서 녹색(-a),  $b^*$ 는 황색(+b)에서 청색(-b)를 나타내는 값이다[4, 5, 7]. 또한, 합성한 안료들의 결정 구조를 분석하기 위하여 XRD(X-ray Diffraction, D/MAX2500VL/PC, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 안료 분말들의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 이용하였다. 또한, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, PHI 5000 versaprobe™, ULVAC-PHI Inc. Japan)를 이용하여 Ti, Sn, Zn 원소들의 산화가 상태를 분석하였다. 이 때, 광전자의 에너지를 분석하기 위한 반구형 에너지 분석기의 pass energy는 23.5 eV로 진행하였으며, 0~1200 eV 범위에서 각 원소 별 결합에너지를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 시간 별 열처리 분말들의 색상 관찰

Fig. 2는 열처리 시간별 안료들의 색상 변화를 관찰한 결과이다. 4시간 열처리한 분말의 경우 약간의 주황색을 띄고 있었으나, 주황색이 아닌 노란색이 주를 이루는 상태가 관찰되었다. 6시간 열처리한 분말의 경우, 완전한 주황색으로 변한 것을 볼 수 있으며, 8시간 열처리 한 분말은 점차 주황색이 사라지며 노란색을 띤 회색 상태로 변한 것이 관찰되었다.

열처리 한 안료들의 색상을  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값으로 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 4시간 열처리했을 때  $L^*$  값이 43.44,  $a^*$  값이 9.37,  $b^*$  값이 24.11로 나타났다. 6시간 열처리한 분말은  $L^*$  값이 37.48,  $a^*$  값이 19.32,  $b^*$  값이 34.04로 관찰되었고, 8시간 열처리한 분말은  $L^*$  값이 41.18,  $a^*$  값이 3.38,  $b^*$  값이 16.36으로 나타

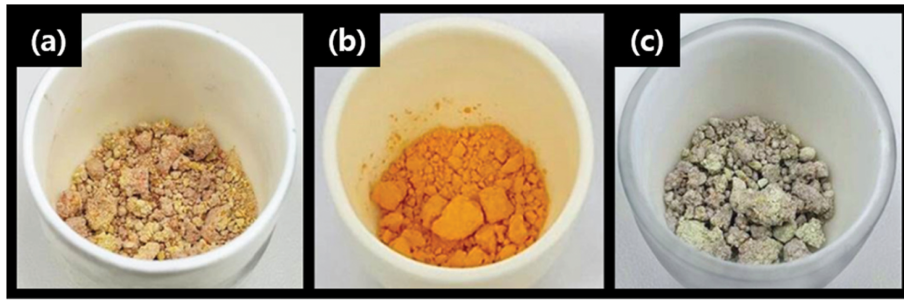


Fig. 2. Heat-treated TiO<sub>2</sub>-SnO-ZnO powders for 4, 6 and 8 hours under reducing atmosphere at 900°C.

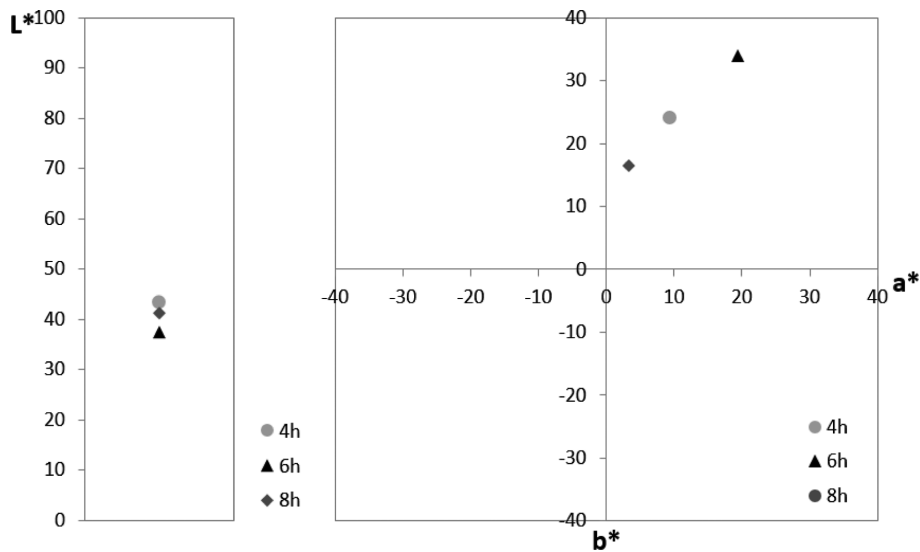


Fig. 3. The colorimetric data of synthesized pigments for the heat treatment of (a) 4 hours, (b) 6 hours, (c) 8 hours at 900°C.

났다. 4시간에서 6시간으로 열처리 시간이 늘어났을 때, a\*, b\* 값이 동시에 증가하여 YR 계열에서 rYR 계열로 이동하였으나 8시간 열처리 후에는 a\* 값과 b\* 값이 오히려 감소하였고 특히 a\* 값이 5 이하로 떨어지는 것이 관찰되었다. 이러한 육안 검사와 실제 색도 측정 결과를 살펴보면 합성 분말을 6시간 동안 열처리 했을 때, 가장 선명한 주황색에 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 시간 별 열처리 분말들의 결정상 분석

Fig. 4는 합성 분말들의 결정상 분석 결과이다. 4시간 열처리한 분말의 경우, SnO<sub>2</sub> (Tin(IV) Oxide)가 주 상으로 확인되었고, ZnO와 TiO<sub>2</sub>가 반응하여 형성한 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 피크가 2차 상으로 관찰되었다. 또한 Magenta 계열 안료에서 관찰되는 SnO<sub>2</sub>(Cassiterite) 상이 관찰되었고, 금속 상태로 존재하는 Sn이 확인되었다. TiO<sub>2</sub>(Rutile)의 피크도 관찰되었다. 합성 분말은 단일 상으로 이루어진 것이 아니라 여러 상들이 혼재하고 있는 것을 알 수 있다.

SnO는 300°C 이상의 대기나 비활성 기체 분위기에서 열처리를 실시하면 모두 SnO<sub>2</sub>와 metal Sn을 형성하는

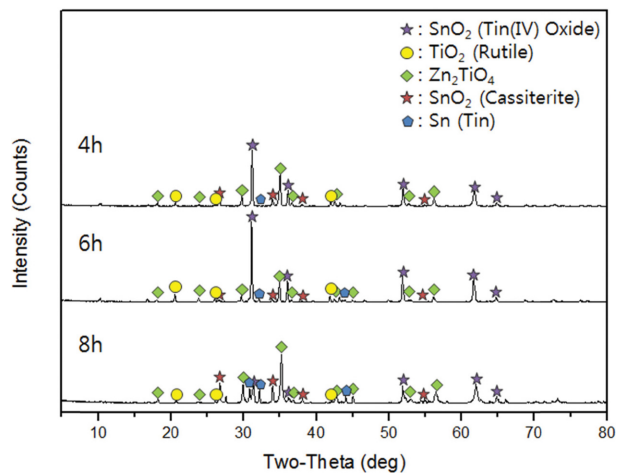


Fig. 4. XRD patterns of synthesized pigments according to the heat treatment time: (a) 4 hours, (b) 6 hours, (c) 8 hours.

것으로 알려져 있다. 즉, 실험에 사용된 SnO는 열처리 공정중 SnO<sub>2</sub>와 Sn으로 분해되어 나타나는 것으로 보여진다[8, 9]. Naidu와 Virkar는 900°C에서 TiO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub> 간의 interdiffusion coefficient가 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>/s로 양이온이

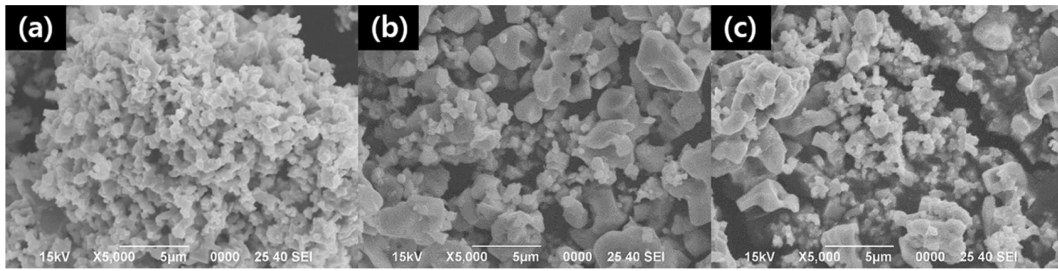


Fig. 5. SEM micrographs of synthesized pigments according to the heat treatment time: (a) 4 hours, (b) 6 hours, (c) 8 hours.

1  $\mu\text{m}$ 를 이동하기 위해서는 3년 이상의 시간이 걸린다는 것을 지적하며 두 산화물 간의 반응 가능성이 적다고 하였다. 이로 인해 본 실험의 합성분말에서도  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  간의 화합물은 나타나지 않는 것으로 보여진다[10].  $\text{ZnO-TiO}_2$ 의 binary phase diagram을 살펴보면  $\text{TiO}_2$  rich area에서  $600^\circ\text{C}$  이상의 온도에서  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 를 형성하는 것으로 알려져 있다[11-13].

6시간 열처리한 주황색 분말의 경우에는 4시간 열처리한 분말과 상이 거의 유사하였으나, 주 피크인  $\text{SnO}_2$  (Tin(IV) Oxide)의 강도가 증가하였고  $\text{SnO}_2$ (Cassiterite)는 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이러한 Intensity의 비율 변화를 통하여 4시간에서 6시간으로 열처리 시간이 증가하면서 Tetragonal 구조인  $\text{SnO}_2$ (Cassiterite) 상이 Cubic 구조인  $\text{SnO}_2$ (Tin(IV) Oxide)로 상 전이가 일어나는 것으로 추측된다. Tetragonal 구조 일 때 cell parameter를 측정된 값은 a, b 값이  $4.7370 \text{ \AA}$ , c 값이  $3.1850 \text{ \AA}$ 이었다. 이러한  $\text{SnO}_2$  상이 cubic 구조로 상 전이 한 후 cell parameter를 측정된 값은 a, b, c 값이  $4.9930 \text{ \AA}$ 으로 unit cell의 크기가 증가한 것을 확인할 수 있었다.

8시간 열처리 한 분말의 경우에는 주 피크가  $\text{SnO}_2$  (Tin(IV) Oxide)에서  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 로 바뀌었고,  $\text{SnO}_2$ (Cassiterite)의 피크와 금속 상태로 존재하는 Sn의 Peak가 증가한 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결정상 분석 결과, 주황색 안료를 얻기 위해서는 금속 상태의 Sn이나  $\text{SnO}_2$ (Cassiterite)가 아닌 Cubic 구조인  $\text{SnO}_2$ (Tin(IV) Oxide)가 주요 피크로서 존재하는 것이 가장 중요하다는 것을 알 수 있다.

### 3.3. 시간 별 열처리 분말들의 미세구조 관찰 결과

시간 별로 열처리한 무기 안료의 입도 및 형상을 분석하기 위해 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)의 4시간 열처리한 안료는  $0.5\sim 1 \mu\text{m}$  이하의 입도를 가지는 것을 관찰하였다. Fig. 5(b)는 6시간 열처리한 안료의 미세 구조로  $1 \mu\text{m}$  이하의 입자와  $3\sim 5 \mu\text{m}$ 의 입자들이 공존하며 불균일한 형태로 성장한 것을 볼 수 있다. 8시간 열처리한 Fig. 5(c)도 Fig. 5(b)와 마찬가지로 불균일한 입자들이 존재하는 것을 볼 수 있

으며, 6시간 열처리했을 때에 비해 추가적인 입자 성장이 일어나지는 않았다.

### 3.4. 시간 별 열처리 후 원소들의 산화가 상태 분석 및 색도와의 상관관계

시간 별로 열처리한 안료 원소들의 산화가 상태를 분석하기 위하여 XPS를 이용하였다. Fig. 6는 예시로서 6시간 동안 열처리한 안료에 존재하는 Ti, Sn, Zn 원소들의 XPS 분석 결과이다. 이와 동일한 방법으로 4시간과 8시간 동안 열처리한 안료의 XPS 분석을 진행하였다. XPS 측정결과를 분석하기 위해 Shirley법을 이용하여 Peak fitting을 진행하였다. 원소 별 Peak fitting은 C1s  $284.6 \text{ eV}$ 의 탄소 피크를 기준으로 보정하였다. 각 피크들은 기존 XPS 분석 논문들을 참고하여  $\text{Ti}2\text{P}3/2$ 는  $458.8 \text{ eV}$ ,  $\text{Sn}3\text{d}5/2$ 는  $486.8 \text{ eV}$ ,  $\text{Zn}2\text{p}3/2$ 는  $1022.2 \text{ eV}$ 를 기준으로 하여 분석을 진행하였다[14-16].

$\text{TiO}_2\text{-SnO-ZnO}$  합성 분말의 원소별 산화가 상태의 정량분석을 위하여 Advantage v.4.12를 이용하여 Ti, Sn, Zn의 core level 스펙트럼 면적을 계산하였다(Fig. 7). Ti 원소는  $\text{Ti}2\text{P}3/2$  분석하였을 때,  $458.8 \pm 0.4 \text{ eV}$  영역에서 Ti가 2가, 3가, 4가의 각기 다른 3개의 피크로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Sn 원소는  $\text{Sn}3\text{d}5/2$ 를 분석하였

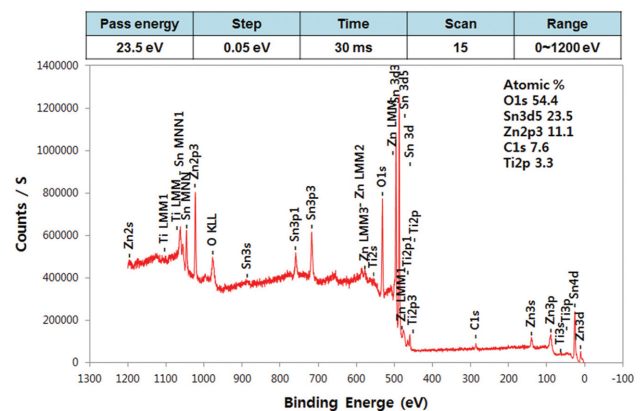


Fig. 6. XPS analysis result of a synthesized pigment according to the heat treatment time of 6 hours.

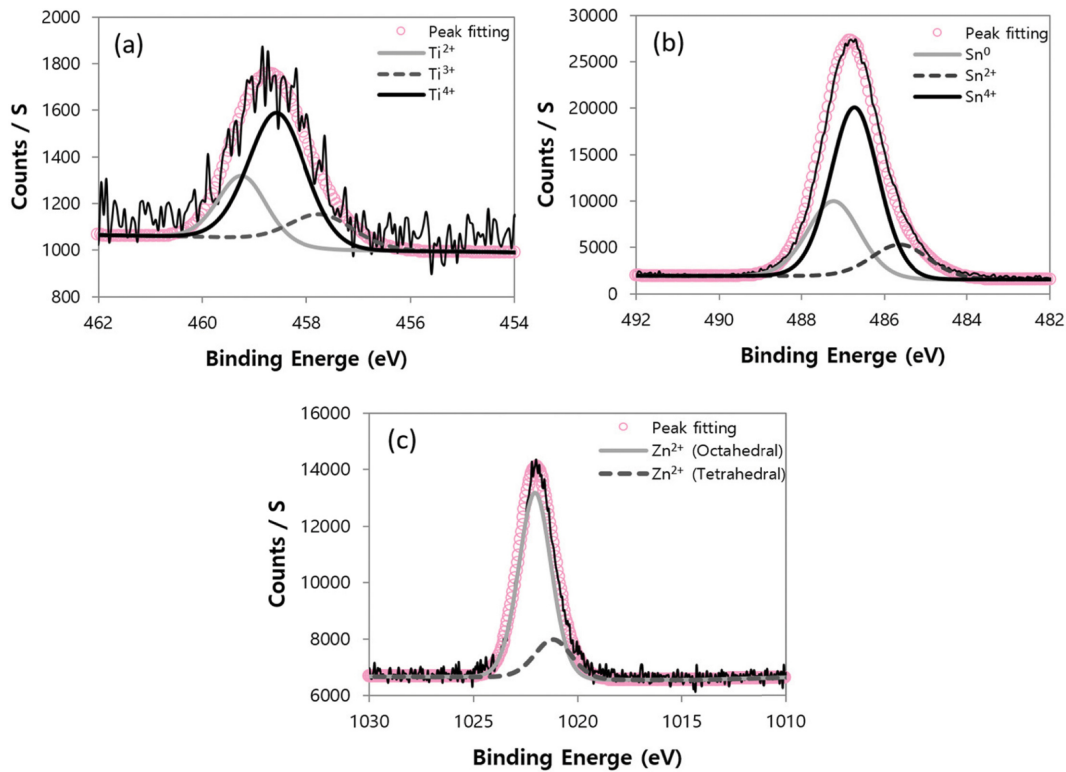


Fig. 7. XPS peak fitting results of a synthesized pigment according to the heat treatment time of 6 hours.

을 때,  $485.6 \pm 0.4$  eV 영역에서 금속성 Sn(Sn<sup>0</sup>)이 나타나는 것을 볼 수 있고,  $486.7 \pm 0.4$ ,  $487.22 \pm 0.4$  eV 영역에서 Sn이 2가와 4가 형태로 존재하였다. 또한, Zn의 경우에는 Ti, Sn과는 다르게 안정적으로 2가 상태로만 존재하였으나,  $1021.18 \pm 0.4$  eV에서는 Octahedral 구조로 존재하였고  $1022.04 \pm 0.4$  eV에서는 Tetrahedral 구조로 같은 전자가 상태임에도 두가지 구조가 공존하는 것을 확인할 수 있다.

각각의 Curve 들의 면적을 상대적인 비율로 계산하여 원소들이 어떤 산화가 상태로 존재하고 있는지 분석하였다. Fig. 8은 각 원소 별 산화가 상태와 색도(a\*, b\*)를 비교한 그래프이다. Ti의 산화가 상태와 색도 a\*, b\* 값과는 상관관계를 보이지 않는 것으로 보아 Ti의 경우 실제 분말의 색도에 영향을 주지 않은 것으로 유추할 수 있다. 반면, Sn의 산화가 상태와 색도를 비교해 보았을 때, 4시간 동안 열처리한 분말보다 6시간 동안 열처리한 분말에서 Sn<sup>2+</sup>가 감소하고 Sn<sup>4+</sup>가 증가하자 a\*, b\* 값이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 반면, 8시간 열처리 후 다시 Sn<sup>2+</sup>가 증가하고 Sn<sup>4+</sup>가 감소하자 a\*, b\* 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 금속 상태인 Sn<sup>0</sup>는 특별한 영향을 주지 않는 것으로 추측된다. Sn의 산화가 상태는 안료의 색도에 직접적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Zn의 경우 Tetrahedral 구조로 존재하는 Zn의 비율이 높아지고 Octahedral 구조로 존재하는 Zn의 비율이 낮아

지면 a\* 값과 b\* 값이 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 Sn과 Zn의 산화가 상태가 rYR 계열 안료의 색도에 영향을 미치는 것으로 추측할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고상반응법으로 합성된 TiO<sub>2</sub>-SnO-ZnO 계 주황색 무기 안료의 하소 시간 변화에 따른 물성을 비교하고 발색 기구를 규명하여 최적의 합성 조건을 정의하고자 하였다. 고상반응법으로 합성된 TiO<sub>2</sub>-SnO-ZnO 분말은 열처리 시간에 따라 색상의 변화가 관찰되었다. 4시간 열처리했을 때 약간의 주황빛을 띤 노란색에서 6시간 때 완전한 주황색이 나타났고 8시간 후에는 점차 회색으로 변하는 것이 관찰되었다. 이는 L\*, a\*, b\* 값에서도 나타났는데, 4시간에서 6시간으로 열처리 시간이 늘어나자 YR계열에서 rYR계열로 변화하였고, 8시간 열처리 후에는 회색으로 변화하였다.

시간별 열처리한 분말들의 결정상 분석 결과에서는 SnO<sub>2</sub>(Tetragonal), SnO<sub>2</sub>(Cubic), Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Sn, TiO<sub>2</sub>의 여러 상들이 혼재하였다. 4시간에서 6시간으로 열처리 시간을 증가시키자 주 피크인 SnO<sub>2</sub>(Tetragonal) 상이 SnO<sub>2</sub>(Cubic) 상으로 점차 상 전이가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 반면, 8시간 열처리 후에는 SnO<sub>2</sub>가 아닌 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

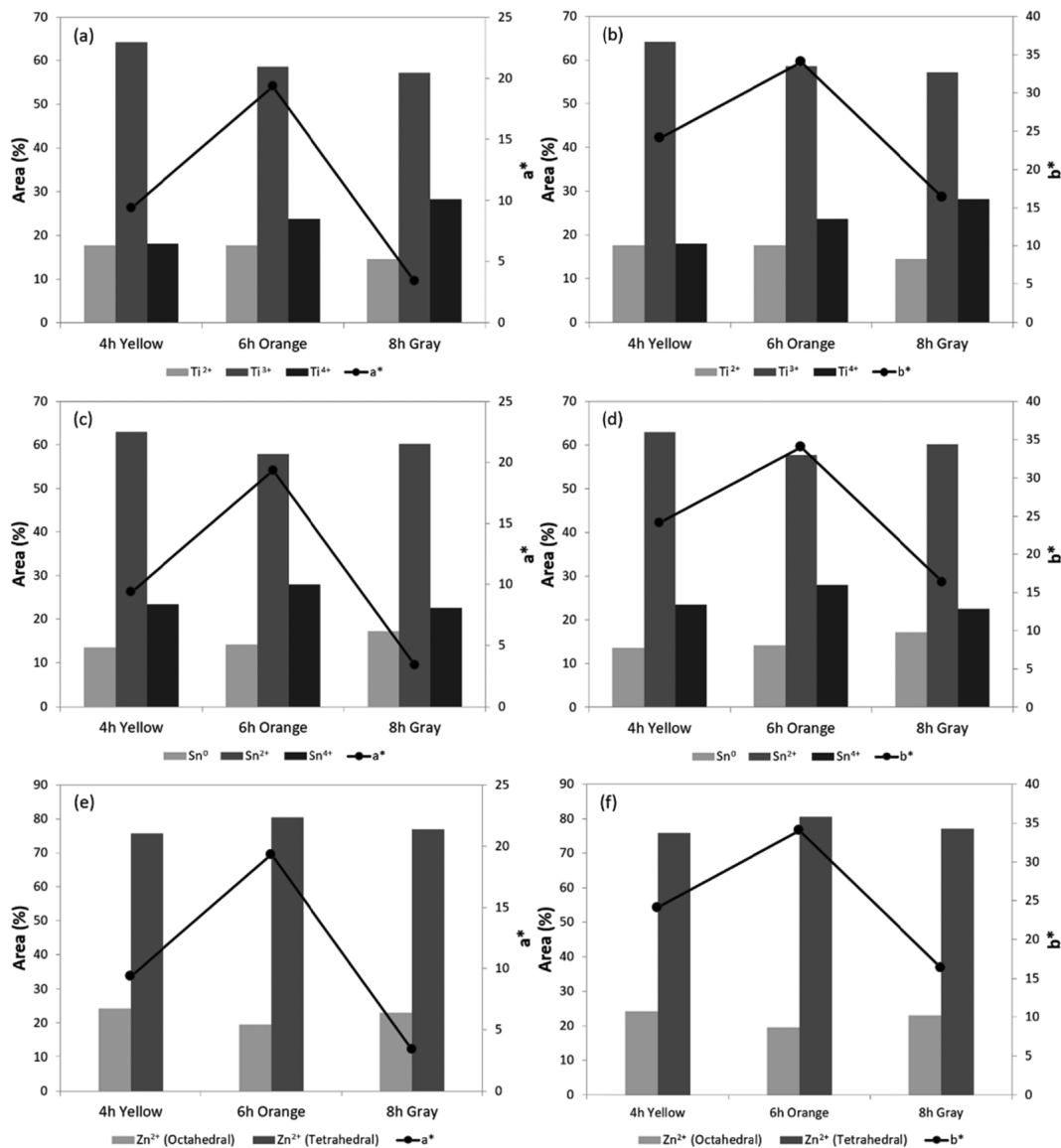


Fig. 8. Correlation between oxidation state of Ti, Sn, and Zn and colorimetric data.

가 주요 피크로 존재하는 것으로 보아 주황색 안료를 얻기 위해 SnO<sub>2</sub>의 존재 여부와 결정 구조가 중요하다는 것을 알 수 있었다.

시간별 열처리 후 원소들의 산화 상태와 색도의 관계를 비교 시, Sn<sup>2+</sup>가 감소하고 Sn<sup>4+</sup>가 증가했을 때 a\*, b\* 값이 증가하면서 rYR계열에 가까워지며, Sn<sup>2+</sup>가 증가하고 Sn<sup>4+</sup>가 감소하면 a\*, b\* 값이 감소하였다. 이것은 결정상 분석결과와 마찬가지로 SnO<sub>2</sub>가 안료의 색도에 직접적인 영향을 미치는 가장 중요한 요인임을 추측할 수 있다. 또한, Zn은 Tetrahedral과 Octahedral의 두 구조가 나타나며, Tetrahedral 구조의 비율이 증가하고 Octahedral 구조의 비율이 낮아지면 a\*, b\* 값이 증가하는 것으로 보아 Sn과 마찬가지로 색도에 영향을 주는 요인임을 추측할 수 있다.

## References

- [1] C. Sandalinas, S. Ruiz-Moreno, A. Lopez-Gil and J. Miralles, "Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb-Sn-Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery", *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 1146.
- [2] C. Gargori, S. Cerro, R. Calindo and G. Monros, "In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods", *Ceram. Int.* 36 (2010) 23.
- [3] S. Novaconi and N. Vaszilcsin, "Inductive heating hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanostructures", *Mater. Lett.* 95 (2013) 59.
- [4] S.H. Kim, "Eco-friendly fabrication and characterization of high performance yellow pigment through the derivative and crystallization process", Pukyong National Univ. (2015).
- [5] B.R. Son, "Synthesis and characteristics of high-tem-

- perature blue nano-sized inorganic pigments”, Sungkyunkwan Univ. (2013).
- [ 6 ] K.C. Lee, J.W. Yoon, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, “Preparation and characterization of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blue ceramic nano pigments by attrition milling”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 255.
- [ 7 ] T.H. Kim, H.J. Hwang, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, “Effect of Bi and Zr addition on yellow colour properties of environment-friendly ceria-based pigments”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 153.
- [ 8 ] H. Giefers, F. Porsch and G. Wortmann, “Kinetics of the disproportionation of SnO”, *Solid State Ion.* 176 (2005) 199.
- [ 9 ] Carlos M. Campo, Jorge E. Rodriguez and Alfonso E. Ramires, “Thermal behavior of romarchite phase SnO in different atmospheres: a hypothesis about the phase transformation”, *J. Heliyon* 2 (2016) 1.
- [10] Hari Prasad Naidu and Anil V. Virkar, “Low-temperature TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> phase diagram using the molten-salt method”, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2176.
- [11] F.H. Dulin and D.E. Rase, “Phase equilibria in the system ZnO-TiO<sub>2</sub>”, *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960) 125.
- [12] H.T. Kim and Y.H. Kim, “Titanium incorporation in Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinel ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1081.
- [13] Budigi Lokesh, S. Kaleemulla and N. Madhusudhana Rao, “Synthesis and characterization of zinc titanates by solid state reaction”, *Int. J. Chemtech Res.* 6 (2014) 1929.
- [14] A. Fahlman, C. Nordling, G. Johansson and K. Hamrin, “Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA”, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 1835.
- [15] D. Borgmann, E. Hums, G. Hopfengartner, G. Wedler, G.W. Spitznagel and I. Rademacher, “XPS studies of oxidic model catalysts: Internal standards and oxidation numbers”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 63 (1993) 91.
- [16] C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis and W.M. Riggs, “Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy”, 4th ed., G.E. Muilenberg, Ed., (Perkin-Elmer Corporation, USA, 1979) p. 111.