

## Development of environmentally friendly inorganic fluorescent pigments, $A_3V_5O_{14}$ (A = K and Rb) and $Cs_2V_4O_{11}$ : Crystal structure, optical and color properties

Gyu Jin Jeong<sup>\*,\*\*</sup>, Jin Ho Kim<sup>\*</sup>, Younki Lee<sup>\*\*</sup>, Jonghee Hwang<sup>\*</sup>, Kenji Toda<sup>\*\*\*</sup>, Byoungseo Bae<sup>\*\*\*\*,†</sup> and Sun Woog Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Electronic Convergence Materials Division, Optic & Electronic Component Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

<sup>\*\*</sup>Division of Materials Science and Engineering & Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Niigata 950-2181, Japan

<sup>\*\*\*\*</sup>Mineral Resources Industrialization Division, Yeongwol Industrial Promotion Agency, Yeongwol 26240, Korea

(Received April 6, 2020)

(Revised April 14, 2020)

(Accepted April 18, 2020)

**Abstract** To develop the bright-vivid red- and yellow-inorganic fluorescent pigments with high luminescence properties,  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb) and  $Cs_2V_4O_{11}$  inorganic pigments were synthesized by a water assisted solid state reaction (WASSR) method and a conventional solid state reaction method. Although impurity peaks corresponding to the  $AVO_3$  and  $AV_3O_8$  (A = K, Rb, and Cs) were observed in all samples prepared, the trigonal structure  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb) and orthorhombic structure  $Cs_2V_4O_{11}$  were successfully obtained as a main phase. These inorganic pigments showed the broad absorption band (under 550 nm) originated from CT transitions of  $VO_4$  polyhedron, and the strong broad red- and green-emission bands due to  ${}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$  and  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$  transitions of the  $[VO_4]^{3-}$  group. The  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb) and  $Cs_2V_4O_{11}$  pigments showed a bright-vivid red- and yellow-body color, where the  $a^*$  values of the  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb) were +35.5 and +45.9, respectively, and  $b^*$  value of  $Cs_2V_4O_{11}$  pigments was +50.3. The  $L^*$  values of the  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb) and  $Cs_2V_4O_{11}$  inorganic pigments were over +45. These results indicate that the  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb) and  $Cs_2V_4O_{11}$  inorganic pigments could be an attractive candidate as a bright-vivid red- and yellow inorganic pigments.

**Key words**  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb),  $Cs_2V_4O_{11}$ , Fluorescent pigment, Water assisted solid state reaction

## 친환경 무기 형광 안료 $A_3V_5O_{14}$ (A = K and Rb) and $Cs_2V_4O_{11}$ 개발: 결정구조, 광학적 특성 및 착색 특성

정규진<sup>\*\*\*</sup>, 김진호<sup>\*</sup>, 이윤기<sup>\*\*</sup>, 황종희<sup>\*</sup>, Kenji Toda<sup>\*\*\*</sup>, 배병서<sup>\*\*\*\*,†</sup>, 김선욱<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 전자융합본부 광전자부품소재센터, 진주, 52851

<sup>\*\*</sup>경상대학교 재료공학과, 진주, 52828

<sup>\*\*\*</sup>Niigata University, Niigata 950-2181, Japan

<sup>\*\*\*\*</sup>영월산업진흥원 광물자원산업화본부, 영월, 26240

(2020년 4월 6일 접수)

(2020년 4월 14일 심사완료)

(2020년 4월 18일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 밝고 화사한 적색 및 황색의 착색 특성을 가지며, 우수한 발광특을 가진 새로운 무기 형광 안료를 개발하기 위하여,  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb) 및  $Cs_2V_4O_{11}$ 를 water assisted solid state reaction(WASSR) 방법과 고상법을 혼합하여 합성을 하였다. 합성한  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb) 및  $Cs_2V_4O_{11}$  샘플은  $AVO_3$  및  $AV_3O_8$  (A = K, Rb and Cs)가 불순물로 다소 확인되었으나, trigonal 구조의  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb)와 orthorhombic 구조의  $Cs_2V_4O_{11}$ 가 주상으로 확인되었다.  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb)와  $Cs_2V_4O_{11}$ 는 자외선 영역에서 강한 광흡수를 나타내었으며, 각각 적색광 및 녹색광 발광을 나타내었다. 또한, 합성된  $A_3V_5O_{14}$  (A = K and Rb)는  $a^*$  값 (+: 적색도, -: 녹색도)은 각각 +35.5와 +45.9를,  $Cs_2V_4O_{11}$ 는  $b^*$  값(+: 황색도, -: 청색도)은 +50.3을 나타내었으며, 45 이상의  $L^*$  값(명도)을 가지고 있어, 밝고 화사한 느낌을 구현하기위한 황색 안료로 응용이 가능할 것으로 기대된다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: bsbae@yipe.or.kr, skim80@kicet.re.kr

## 1. 서 론

V, Cr, Mn, Fe, 및 Cu와 같은 3d 궤도의 전자를 가지는 전이 금속은 무기안료재료의 색활성 물질로 많이 사용이 되고 있다[1-6]. 일반적으로 안료 소재는 유기 안료와 무기 안료로 구분할 수 있으며, 무기 안료는 은폐력이 우수하며, 열적/화학적/광학적 안정성이 우수하여 도자기, 세라믹 잉크, 플라스틱, 화장품 및 페인트 등의 광범위한 분야에 응용이 되고 있다. 하지만, 기존 상용화 제품인 납 크로메이트( $\text{PbCrO}_4$ ), 안티몬 옐로우( $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$ ) 및 카드뮴 옐로우( $\text{CdS}$ )와 같은 황색 안료, 그리고 카드뮴 레드( $\text{CdSe}\cdot\text{CdS}$ ) 및 카드뮴 다크 레드( $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ )와 같은 적색 안료는 착색 특성은 매우 우수하나 인체와 환경에 유해한 크롬(Cr), 카드뮴(Cd), 안티모니(Sb), 납(Pb)과 같은 독성이 높은 원소들을 함유하고 있어 사용이 제한되고 있다[7-9]. 특히 빨간색, 핑크색, 오렌지색 안료는 인체에 유해한 독성과 환경에 좋지않은 물질들을 함유하고 있지만, 이러한 원소들을 대체하기가 어렵다[10]. 최근에는 유독성 물질들을 대체하기 위하여 페로브스카이트 구조를 가지는  $(\text{Ca},\text{La})\text{Ta}(\text{O},\text{N})_3$  산질화물계 적색 안료가 보고되었으며[7], 또한, 바나듐 산화물계 황색 및 적색 안료가 많이 보고되고 있다[4-6,8]. 특히, 바나듐 산화물은 우수한 착색 특성뿐만 아니라 자외선광 인가하에서 우수한 광학적 특성을 나타내어 형광소재로도 많이 이용되고 있다[11-15]. 바나듐 산화물은  $[\text{VO}_4]^{3-}$  그룹

내의 전하 이동 전이에 의해서 자외선 영역에서부터 가시광 영역까지 광범위한 영역에서 높은 광흡수를 보이며, 녹색에서부터 황색까지 폭넓은 발광특성을 나타낸다. 이러한 바나듐 산화물의 착색 및 광학적 특성을 이용하여, 본 연구그룹에서는  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 출발 물질로 이용하여 적색의 발광 특성과 착색 특성을 가진  $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$  적색 형광 착색 안료를 개발하였다[6].  $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 는  $\text{Rb}^+$  이온이 c-축방향으로  $[\text{VO}_n]^{3-}$  층에 의해 분리된 층상 구조를 이루고 있다.  $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 는 결정구조 내에  $\text{V}^{5+}$ 은 4개의 산소와 결합하고 있는  $\text{VO}_4$  다면체와 5개의 산소와 결합하고 있는  $\text{VO}_5$  다면체가 하나는 산소를 공유하여 결합하고 있다.  $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 는 결정구조 내에 존재하는  $\text{VO}_4$  다면체는 400 nm까지의 자외선 영역에서 높은 광흡수를 가지며, 600 nm의 최고점으로 하는 적색 발광을 나타내며,  $\text{VO}_5$  다면체는 발광특성을 나타내지는 않으나 녹색광 영역에서의 광흡수 특성을 나타내었다. 이처럼  $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 는  $\text{VO}_4$ 와  $\text{VO}_5$  다면체에 의해서 적색의 착색 특성과 적색의 발광 특성을 나타내어, 화장품 및 예술분야에 적용 가능한 형광 착색안료로서의 적용가능성에 대해서 확인하였다.

본 연구에서는  $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 를 포함하여, 적색 및 황색 계열의 새로운 형광 착색 안료를 개발하기 위하여,  $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 와 구성 원소가 유사하며, 결정구조가 유사한  $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$  및  $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 을 합성하여 그 특성을 평가하였다.  $\text{A}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{A} = \text{K}$  and  $\text{Rb}$ )와  $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  형광 안료는 WASSR(Water

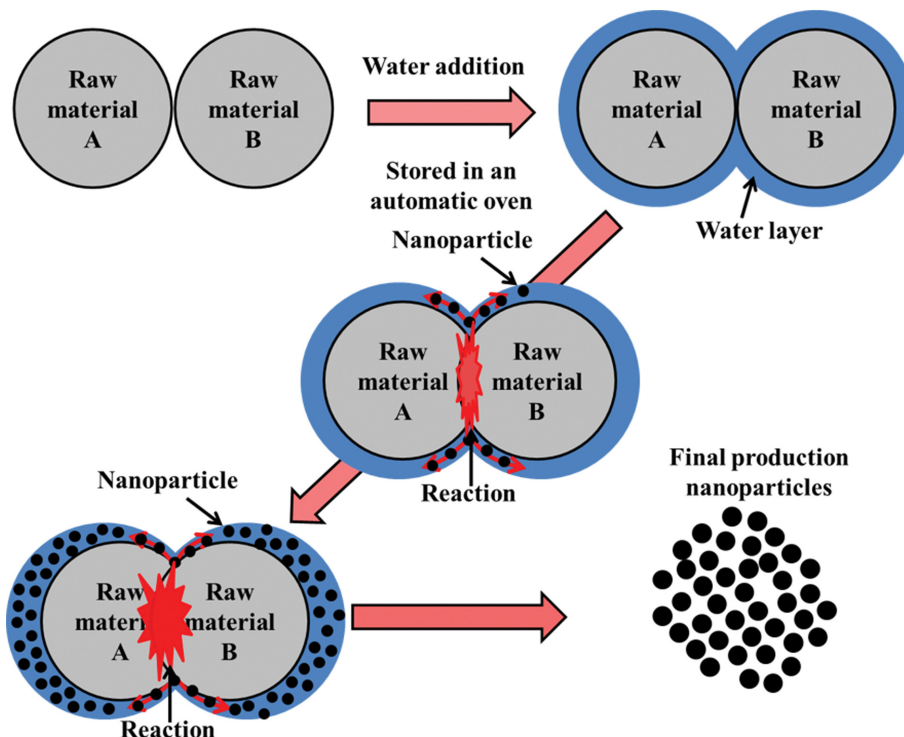


Fig. 1. Schematic diagram of hypothetical reaction mechanism of the WASSR method.

Assisted Solid State Reaction) 법과 고상법을 혼합하여 합성하였다. WASSR 법은 일본의 K. Toda 교수에 의해서 처음 소개가 되었으며[6,16-20], 출발물질에 소량의 물을 첨가하거나 수증기 중에서 반응시키는 아주 간단한 합성방법이다. WASSR 방법은 시멘트의 가수분해반응과 유사한 고체산염기반응에 의해서 출발물질간의 반응이 일어나며, 소량의 물을 첨가하였을 때 반응이 급격히 증가한다. Figure 1에 나타낸 것과 같이, 첨가한 소량의 물 또는 수증기는 출발 물질 입자 표면에 코팅되어 출발 물질간의 반응 매개체 역할을 하며, 출발 물질 표면에서의 고체산염기반응을 촉진시킨다. 이와 같이, WASSR 방법은 출발 물질에 코팅된 물을 매개체로하는 고체산염기반응에 의해서 반응이 활성화 됨으로 100°C 이하의 온도에서 고결정성의 나노입자 합성이 가능하다. 하지만, WASSR 방법은 물 이외의 용액에서는 반응이 활성화 되지 못하며, 반응속도가 첨가하는 물의 양 및 출발 물질에 많은 영향을 받는다.

## 2. 실험 방법

$A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$  안료는 WASSR 방법과 고상반응법을 혼합하여 합성하였다. 출발 물질로는  $Rb_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Cs_2CO_3$ 와  $V_2O_5$ 를 사용하였으며, 각 출발 물질을  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$ 의 화학양론비에 맞춰 마노 율발을 사용하여 혼합하였다. 혼합한 분말을 밀폐용기에 넣고, 수증기를 생성시키기 위하여 혼합 분말이 있는 밀폐용기에 증류수가 담긴 용기를 넣은 후, 건조기에 넣고 80°C에서 6시간 동안 열처리를 하였다. 얻어진 분말에 대해서 마노 율발을 이용하여 재분쇄 한 후, 알루미늄 보트에 담아 전기로를 이용하여 공기중에서 370°C, 12시간 열처리 하였다.

합성한  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K, Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$  시편에 대해서 결정구조 및 결정성을 확인하기 위하여 XRD(X-ray diffraction, Bruker D8 advance) 분석을 하였으며, 정확한 결정학적 데이터를 얻기 위해 rietveld refinement 프로그램을 사용하여 결정구조 해석을 하였다[21]. 그리고 합성 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM(JEOL, JSM-6700F) 분석을 하였다. 합성한  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K, Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$  시편의 광흡수 및 발광 특성을 확인하기 위하여 UV-Vis spectrophotometer(JASCO V-570)를 이용하여 광흡수 스펙트럼 분석을 하였으며, 광발광분석기(PSI, DARSA PRO 3400)를 사용하여 발광 스펙트럼 분석을 하였다. 또한, 착색 특성을 확인하기 위하여 Colorimeter(Konica Minolta CR-300)를 사용하여 CIE  $L^*a^*b^*$  값을 구했다. 여기서  $L^*$ 는 명도를 나타내는 수치로 흑색(0)에서 백색(100)으로 나타나며,  $a^*$ 는 녹색(- 값)에서

적색(+ 값)을 나타내며, 그리고  $b^*$ 는 청색(- 값)에서 황색(+ 값)을 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

WASSR 방법으로 1차 합성 후, 370°C에서 6시간 동안 열처리한  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$  시편의 XRD 패턴은 Fig. 2에 나타내었다. 합성한  $K_3V_5O_{14}$  및  $Rb_3V_5O_{14}$  시편에서는  $AVO_3$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $AV_3O_8$  ( $A = K$  and  $Rb$ )에 귀속된 불순물 피크가 다소 확인되었으나, trigonal 구조의  $A_3V_5O_{14}$ 에 귀속된 피크의 강도가 가장높고 주상으로 확인되었다. 이에 반하여,  $Cs_3V_5O_{14}$ 는  $K_3V_5O_{14}$  및  $Rb_3V_5O_{14}$  시편과 동일하게  $CsVO_3$ 에 귀속되는 불순물 피크는 확인되었으나, trigonal 구조의  $A_3V_5O_{14}$ 에 귀속되는 피크는 확인되지 않았으며, orthorhombic 구조의  $Cs_2V_4O_{11}$ 에 귀속되는 피크가 주상으로 확인이 되었다.  $Cs_3V_5O_{14}$ 를 합성하기 위하여 온도를 달리하여 합성을 하였으나, 400°C에서 열처리 한 시편에서는 분말의 용융이 확인되었으며, 370°C 이하의 온도에서는  $Cs_2V_4O_{11}$ 에 귀속되는 피크와  $CsVO_3$ 에 귀속되는 피크가 확인 되었으며, 열처리 온도가 낮아질수록  $CsVO_3$ 가 주상으로 나타났다. 이 결과는 세슘 바나듐 산화물에서는 trigonal 구조의  $A_3V_5O_{14}$ 를 합성 할 수 없음을 의미하며, 이는 Cs 이온(0.181 nm; 10 배위[22])의 이온 반경이 K 이온(0.159 nm; 10 배위[17])과 Rb 이온(0.166 nm; 10 배위[22])의 이온 반경보다 크기 때문에 trigonal 구조의  $A_3V_5O_{14}$ 를 형성하지 못하고, orthorhombic 구조의  $A_2V_4O_{11}$ 을 형성한 것으로 생각된다. 이러한 현상은 희토류 산화물  $RE_2O_3$  ( $RE = rare earth$ )에서도 유사한 경향을 보이며, 희토류 이온의 입자 반경에 따라 A-type(hexagonal), B-type(Monoclinic), 그리고 C-type(cubic)으로 결정구조가

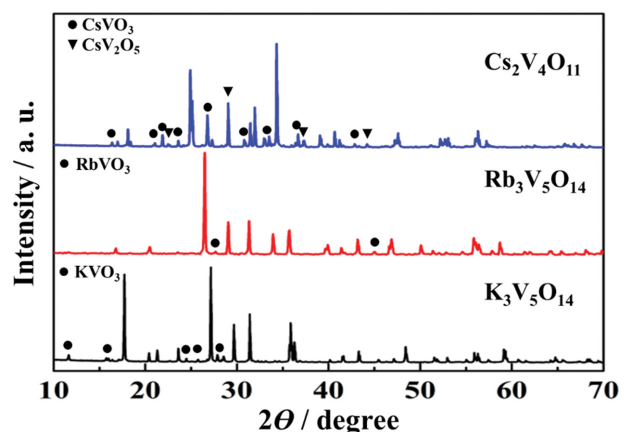


Fig. 2. XRD patterns of the  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) and  $Cs_2V_4O_{11}$  fluorescent pigments.

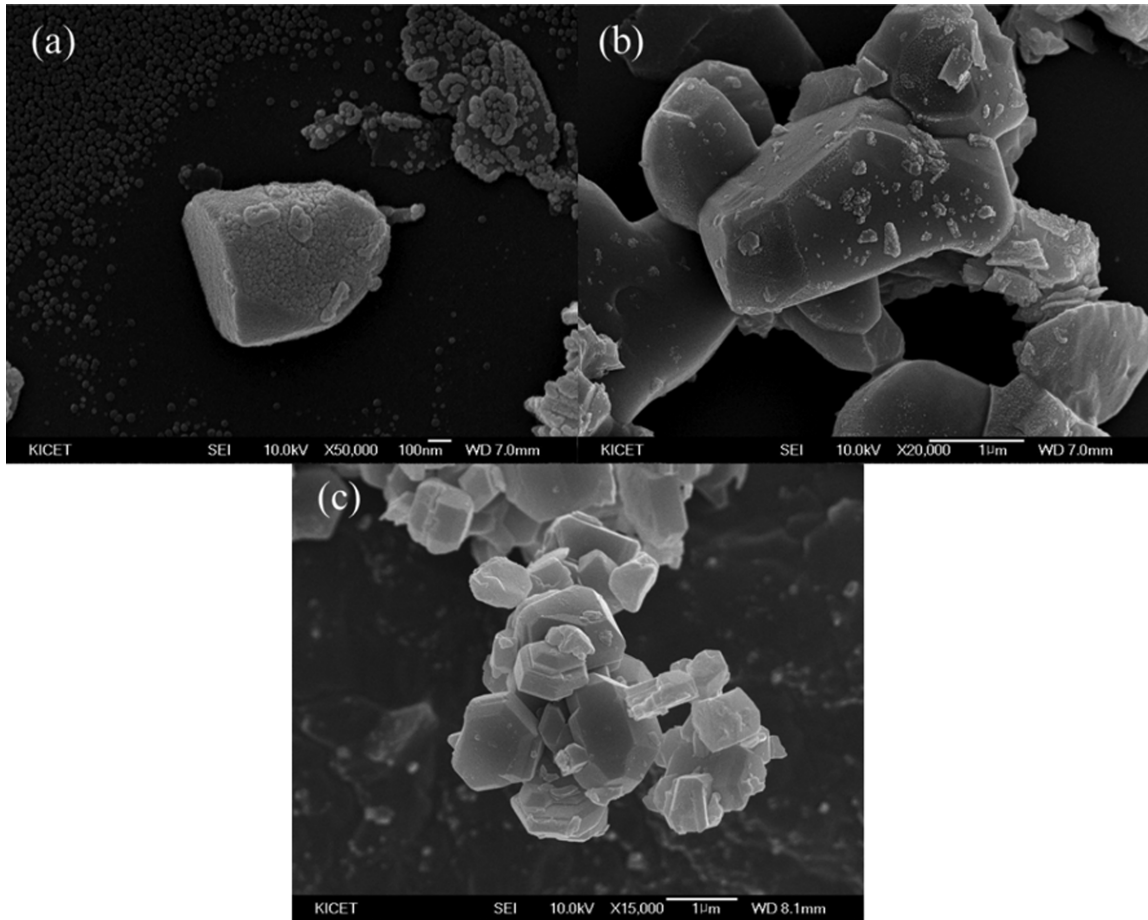


Fig. 3. SEM images of the  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) and  $Cs_2V_4O_{11}$  fluorescent pigments.

상이하하게 나타난다[23]. 또한, 합성한 모든 물질에  $AVO_3$  ( $A = K, Rb$  and  $Cs$ )가 불순물로 확인되는 것은,  $A_2CO_3$ 와  $V_2O_5$ 의 저온 반응에서  $AVO_3$ 가 주상으로 나타나는 결과로부터  $AVO_3$ 는  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K, Rb$ ) 또는  $Cs_2V_4O_{11}$ 이 합성되는 과정에서의 반응 잔여물로 생각된다. 또한, WASSR 방법으로 1차 합성 후,  $370^\circ C$ 에서 6시간 동안 열처리한  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 안료의 미세구조를 분석한 결과,  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 안료는  $1\sim 2\ \mu m$ 의 입자크기를 가지고 있다(Fig. 3).

합성된  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K, Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$ 의 결정구조를 확인하기 위하여, 얻어진 XRD 분석결과에 대해서 RIETAN-FP 프로그램을 사용하여 결정구조 해석을 하였다[21]. 그 결과를 Table 1에 나타내었으며, Fig. 4에 결정구조 모식도를 나타내었다.  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$ 는 모두  $c$ -축 방향으로 일칼리 이온 층과 바나듐 이온 층으로 분리된 층상 구조를 가지고 있다.  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )는 결정구조 내에  $VO_4$ 와  $VO_5$  다면체를 가지고 있으며, 서로 하나의 산소를 공유하여 결합하고 있다. 각 다면체의  $V^{5+}$  이온과  $O^{2-}$  이온과의 거리는 양

Table 1  
Crystallographic data and the refined lattice parameters of  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) and  $Cs_2V_4O_{11}$  pigments from the Rietveld refinement using XRD data

Formula	$K_3V_5O_{14}$	$Rb_3V_5O_{14}$	$Cs_2V_4O_{11}$
Crystal system	Trigonal	Trigonal	Orthorhombic
Space group	$P31m$	$P31m$	$Cmm2$
$a$ (nm)	0.86944(0)	0.87070(3)	0.56826(6)
$b$ (nm)	0.86944(0)	0.87070(3)	0.96461(4)
$c$ (nm)	0.50011(5)	0.52707(1)	0.52139(6)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90	90	90
$\beta$ ( $^\circ$ )	90	90	90
$\gamma$ ( $^\circ$ )	120	120	90
Final R-factors			
$R_w$ (%)	18.33	9.78	21.32
$R_p$ (%)	13.09	7.33	16.08
$S$ (%)	3.03	2.40	4.35
V-O distance in VOn			
V1-O1 (nm)	0.1649	0.1671	V1-O1: 0.2024
V1-O4*3 (nm)	0.1558	0.1795	V1-O2: 0.1847
V2-O2 (nm)	0.1554	0.1880	V1-O3: 0.1960
V2-O3*2 (nm)	0.1823	0.1834	V1-O4: 0.2015
V2-O4*2 (nm)	0.2029	0.1881	

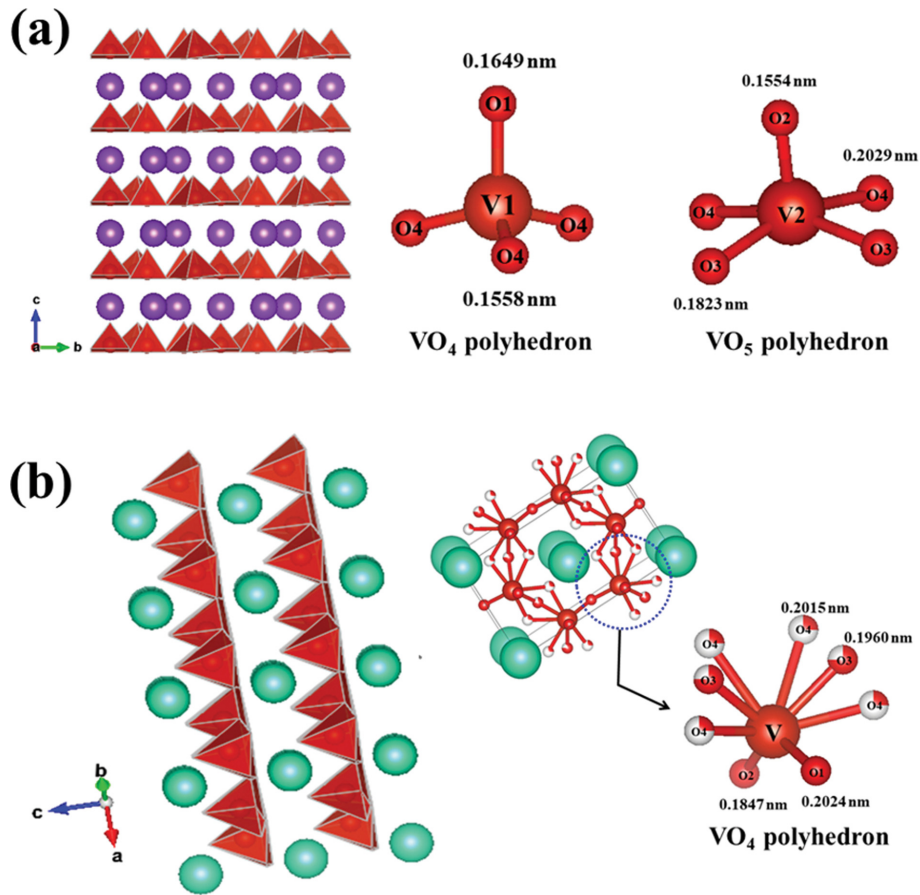


Fig. 4. Crystal structures of (a) the trigonal  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) and (b) the orthorhombic  $Cs_2V_4O_{11}$  fluorescent pigments.

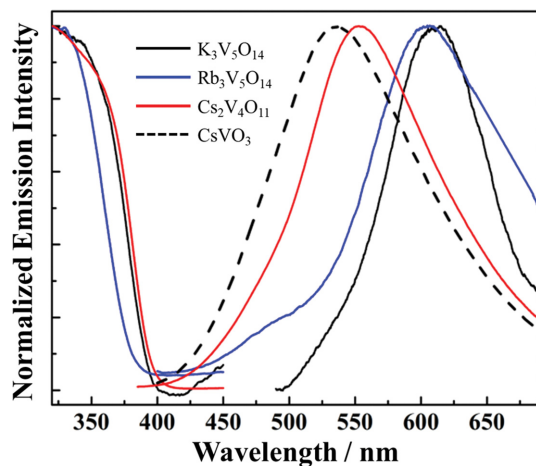


Fig. 5. Photoluminescence excitation and emission spectra of the  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) and  $Cs_2V_4O_{11}$  fluorescent pigments.

이온의 이온반경에 따라 감소하는 경향을 보인다(Table 1). 이에 반하여,  $Cs_2V_4O_{11}$ 은 결정구조 내에  $VO_4$  다면체만 가지고 있으며, 서로 간에 공유하여 결합하고 있는 산소 이온 disorder 되어 있는 것이 확인되었다.

Figure 5에 합성된  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ),  $Cs_2V_4O_{11}$

및  $CsVO_3$ 의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타내었다. 각 시편의 발광 스펙트럼은 여기 파장을  $365\text{ nm}$ 로 하여 분석을 하였으며, 여기 스펙트럼은 각 시편의 발광 스펙트럼에서 가장 높은 강도 값을 가지는 파장에서 분석하였다. 합성한 모든 시편에서  $VO_4$  다면체 내의  $V^{5+}$  이온의  $3d$  궤도에서  $O^{2-}$  이온의  $2p$  궤도로의 전하 이동 전이에 의한 자외선 영역에서의 폭넓은 광흡수 밴드가 확인되었다[11,12].  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )의 발광 스펙트럼에서는  $[VO_4]^{3-}$  그룹의  ${}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 과  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$  전이에 의한  $630\text{ nm}$ 와  $625\text{ nm}$ 에 피크의 최대값을 가지는 비대칭의 폭넓은 적색 발광 밴드를 나타내었다.  $Rb_3V_5O_{14}$ 의 경우  $500\text{ nm}$  부근에서 약하게  $RbVO_3$ 의 발광 밴드가 확인되었다[24]. 또한,  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와는 결정구조가 상이한  $Cs_2V_4O_{11}$  시편의 발광 스펙트럼에서는  $[VO_4]^{3-}$  그룹의  ${}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 과  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$  전이에 의한  $550\text{ nm}$ 에 피크의 최대값을 가지는 비대칭의 폭넓은 녹색 발광을 나타내었으며,  $530\text{ nm}$  부근에서 발광 스펙트럼의 최대 피크 강도 값을 가지는  $CsVO_3$ 의 발광 특성과도 상이한 것을 확인하였다[11,12,25]. 합성한 모든 시편에서  $VO_4$  다면체에서의 에너지 이동에 의해서 광흡수 및 발광 특성을 나타냄에도 불구하고, 발광 피크의 위치가

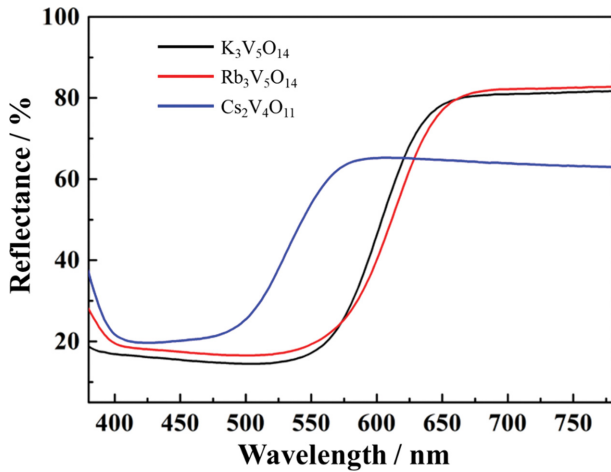


Fig. 6. UV-vis diffuse reflectance spectra of the  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) and  $Cs_2V_4O_{11}$  fluorescent pigments.

상이한 발광특성을 나타내는 것은  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$ 의 결정구조 및  $VO_4$  다면체의 배위 환경이 상이하기 때문에 그 발광 특성이 상이하게 나타난 것으로 사료된다[26].

Figure 6에  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 안료의 UV-vis 스펙트럼을 나타내었다. 합성된 모든 시편에서  $VO_n$  다면체의  $O^{2-}$  2p 궤도에서  $V^{5+}$  3d 궤도로의 에너지 이동에 의한 자외선에서 가시광영역에 이르기까지 광범위한 영역에서 강한 광흡수를 나타내었으며, 이는 각 시편의 착색을 나타내는 원인이 된다.  $Cs_2V_4O_{11}$ 는 500 nm 이하의 영역에서 높은 광흡수를 보였으며, 얻어진 시편은 청색광의 보색 관계에 있는 황색의 착색을 나타내었다. 그리고,  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )는 550 nm 이하의 녹색광 영역까지 높은 광흡수를 보였으며, 얻어진 시편은 녹색광의 보색 관계에 있는 적색의 착색을 나타내었다. Figure 5에 나타난  $Cs_2V_4O_{11}$ 과  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )의 여기 스펙트럼에서는 모두 400 nm 이하의 유사한 파장영역에서 광흡수를 나타내었으나, UV-vis 스펙트럼에서는  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )가 녹색광 영역에 이르기까지 보다 장파장 영역에서의 광흡수를 보였다. 이는  $Cs_2V_4O_{11}$ 의 결정구조 내에  $VO_4$  다면체 만 존재하는 것에 비하여,  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K, Rb$ )는 결정구조 내에  $VO_4$ 와  $VO_5$  다면체가 존재를 하고 있으며,  $O^{2-}$  2p 궤도에서  $V^{5+}$  3d 궤도로의 에너지 이동에 의한 광흡수는  $V^{5+}$  3d 궤도의 에너지 분열의 세기에 따라 결정이 된다.  $V^{5+}$  3d 궤도의 에너지 분열은  $V^{5+}$  이온 주변의 환경(결정장의 세기)에 의해서 결정이 되며,  $VO_5$  다면체의 결정장의 세기가  $VO_4$  다면체보다 강하기 때문에  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )의 녹색광 영역에서의 광흡수는  $VO_5$  다면체에 의한 것으로 사료된다. 또한, 결정구조 내에서  $VO_5$  다면체를 가지고 있지 않은  $Cs_2V_4O_{11}$ 는 녹색광 영

Table 2

CIE  $L^*a^*b^*$  color coordinate data for the the  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) and  $Cs_2V_4O_{11}$  fluorescent pigments. The color coordinate data of the conventional red pigments and yellow pigments are given for a comparison

Sample	$L^*$	$a^*$	$b^*$
$K_3V_5O_{14}$	52.1	+35.5	+19.1
$Rb_3V_5O_{14}$	47.4	+45.9	+34.4
$Cs_2V_4O_{11}$	73.1	+15.1	+50.3
$Cd(S,Se)$	28.1	+56.1	+35.3
$Fe_2O_3$	38.9	+28.9	+35.3
$PbCrO_4$	81	+25.0	+89.0
$(Bi,Ca, Zn, La)VO_4$	89.5	-5.53	93.8

역에서의 광흡수가 없는 것으로 생각된다. Table 2에 합성한  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 안료의 착색 특성을 나타내었다. 또한 시편의 착색 특성을 비교 분석하기 위하여 상용 무기안료 및 기준에 보고된 안료 소재의 착색 특성을 나타내었다. 적색의 착색도를 보인  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )의 적색 착색도를 나타내는  $a^*$  값은 각각 +35.5와 +45.9를 나타내었으며, 이는 기준에 상용되고 있는 독성물질을 함유한 적색 착색 안료  $Cd(S,Se)$  ( $a^* = +56.1$ )[27]보다는 낮은 착색도를 나타내고 있으나, 독성물질을 함유하고 있지 않은 적색 착색 안료인  $Fe_2O_3$  ( $a^* = +28.9$ )[28]보다 높은 값을 나타내고 있다. 또한, 명도 값을 나타내는  $L^*$ 는 각각 47.4와 52.1로 기준의 상용 안료( $Cd(S,Se) = 28.1$ ,  $Fe_2O_3 = 38.9$ )[29]보다 높은 값을 나타내고 있다. 따라서,  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) 적색 형광 안료는 밝고 화사한 느낌을 구현하기 위한 적색 안료로서의 응용가능성이 높을 것으로 사료된다.  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 안료는 기준의 사용 착색 안료( $PbCrO_4$  및  $(Bi,Ca,Zn,La)VO_4$ )[4,9] 보다는 다소 낮은 착색 특성을 나타내었다. 하지만,  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 안료의  $L^*$  값이 73이며, 황색의 착색도를 나타내는  $b^*$ 는 +50.3으로 밝고 화사한 느낌의 황색 안료로 응용이 가능할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

밝고 화사한 적색 및 황색의 착색 특성을 가진  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K, Rb$ ) 및  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 무기 안료를 WASSR 방법과 고상법을 혼합하여 성공적으로 합성을 하였다. 얻어진 분말에 대해서 XRD 분석을 한 결과,  $AVO_3$  및  $AV_3O_8$  ( $A = K, Rb$  and  $Cs$ )가 불순물로 다소 확인되었으나, trigonal 구조의  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K, Rb$ )와 orthorhombic 구조의  $Cs_2V_4O_{11}$ 가 주상으로 확인되었다.  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )와  $Cs_2V_4O_{11}$ 는  $VO_4$  다면체 내의  $O^{2-}$  이온과  $V^{5+}$  이온과의 전하 이동 전이에 의해서 자외선 영역에서

강한 광흡수를 나타내었으며,  $[VO_4]^{3-}$  그룹의  ${}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$  과  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$  전이에 의해서 적색 및 녹색 발광을 나타내었다.  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ )의 적색 착색도를 나타내는  $a^*$  값은 각각 +35.5와 +45.9를 나타내었으며,  $L^*$  값이 45 이상인 밝은 적색을 나타내었다. 또한,  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 안료의  $L^*$  값이 73이며, 황색의 착색도를 나타내는  $b^*$ 는 +50.3을 나타내었다. 따라서, 본 연구에서 얻어진  $A_3V_5O_{14}$  ( $A = K$  and  $Rb$ ) 및  $Cs_2V_4O_{11}$  형광 무기 안료는 밝고 화사한 느낌의 황색 안료로 응용이 가능할 것으로 생각된다.

## References

- [ 1 ] A.E. Smith, H. Mizoguchi, K. Delaney, N.A. Spaldin, A.W. Sleight and M.A. Subramanian, "Mn<sup>3+</sup> in trigonal bipyramidal coordination: a new blue chromophore", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17084.
- [ 2 ] S. Tamilarasan, S. Sarma, S. Bhattacharjee, U.V. Waghmare, S. Natarajan and J. Gopalakrishnan, "Exploring the color of transition metal ions in irregular coordination geometries: new colored inorganic oxides based on the spiroffite structure,  $Zn_{2-x}M_xTe_3O_8$  ( $M = Co, Ni, Cu$ )", *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5757.
- [ 3 ] C. Liu, M. Ye, A. Han and J. Li, "Structure analysis and characterization of doped spinel  $Co_{2-x}M_xTiO_4$  ( $M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ) coated mica composite pigments", *Ceram. Int.* 41 (2015) 5537.
- [ 4 ] Wendusu, T. Honda, T. Masui and N. Imanaka, "Novel environmentally friendly (Bi, Ca, Zn, La)VO<sub>4</sub> inorganic yellow pigments", *RSC Adv.* 3 (2013) 24941.
- [ 5 ] Y.E. Bhoge, V.J. Patil, T.D. Deshpande and R.D. Kulkarni, "Synthesis and anticorrosive performance evaluation of zinc vanadate pigment", *Vacuum* 145 (2017) 290.
- [ 6 ] S.W. Kim, T. Hasegawa, M. Watanabe, K. Sugimoto, Y. Saito, K. Uematsu, K. Toda and M. Sato, "Environmentally friendly  $Rb_3V_5O_{15}$  fluorescent red pigment", *Dyes Pigments* 136 (2017) 219.
- [ 7 ] M. Jansen and H.P. Letschert, "Inorganic yellow-red pigments without toxic metals", *Nature* 404 (2000) 980.
- [ 8 ] T. Masui, T. Honda, Wendusu and N. Imanaka, "Novel and environmentally friendly (Bi,Ca,Zn)VO<sub>4</sub> yellow pigments", *Dyes Pigments* 99 (2013) 636.
- [ 9 ] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. García, M. Llusar, J. Badenes and G. Monrós, "New vanadium doped calcium titanate ceramic pigment", *Ceram. Int.* 37 (2011) 3665.
- [10] S. Kim, U. Kim and W.S. Cho, "Color formation mechanism of ceramic pigment synthesized in the  $TiO_2$ -SnO-ZnO compounds", *J. Kor. Ceram. Soc.* 55 (2018) 368.
- [11] T. Nakajima, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda and T. Kumagai, "A revisit of photoluminescence property for vanadate oxide  $AVO_3$  ( $A: K, Rb$  and  $Cs$ ) and  $M_3V_2O_8$  ( $M: Mg$  and  $Zn$ )", *J. Lumin.* 129 (2009) 1598.
- [12] T. Nakajima, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda and T. Manabe, "Photoluminescence property of vanadates  $M_2V_2O_7$  ( $M: Ba, Sr$  and  $Ca$ )", *Opt. Mater.* 32 (2010) 1618.
- [13] Y. Li, X. Wei, H. Chen, G. Pang, Y. Pan, L. Gong, L. Zhu, G. Zhu and Y. Ji, "A new self-activated vanadate phosphor of  $Na_2YMg_2(VO_4)_3$  and luminescence properties in  $Eu^{3+}$  doped  $Na_2YMg_2(VO_4)_3$ ", *J. Lumin.* 168 (2015) 124.
- [14] R. Yu, J.H. Jeong and Y.F. Wang, "A novel  $Eu^{3+}$ - and self-activated vanadate phosphor of  $Ca_4La(VO_4)_3O$  with oxyvanadate apatite structure", *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 5649.
- [15] T. Hasegawa, Y. Abe, A. Koizumi, T. Ueda, K. Toda and M. Sato, "Bluish-white luminescence in rare-earth-free vanadate garnet phosphors: structural characterization of  $LiCa_3MV_3O_{12}$  ( $M = Zn$  and  $Mg$ )", *Inorg. Chem.* 57 (2018) 857.
- [16] T. Kaneko, S.W. Kim, A. Toda, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki and D.H. Yoon, "Synthesis of  $YVO_4$  nano particles by novel room temperature synthesis method", *Sci. Adv. Mater.* 7 (2015) 1502.
- [17] M. Watanabe, J. Inoi, S.W. Kim, T. Kaneko, A. Toda, M. Sato, K. Uematsu, K. Toda, J. Koide, M. Toda, E. Kawakami, Y. Kudo, T. Masaki and D.H. Yoon, "Synthesis of  $Li_2SiO_3$  using novel water-assisted solid state reaction method", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 125 (2017) 472.
- [18] S.W. Kim, T. Hasegawa, M. Watanabe, M. Muto, T. Terashima, Y. Abe, T. Kaneko, A. Toda, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, Y. Kudo, T. Masaki and D. H. Yoon, "Nanophosphors synthesized by the water-assisted solid-state reaction (WASSR) method: Luminescence properties and reaction mechanism of the WASSR method", *Appl. Spectrosc. Rev.* 53 (2018) 177.
- [19] S.W. Kim, K. Toda, T. Hasegawa, M. Watanabe, T. Kaneko, A. Toda, A. Itadani, M. Sato, K. Uematsu, T. Ishigaki, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki and D.H. Yoon, "Paradigm change for solid state reactions: synthesis of lithium orthophosphate  $Li_3PO_4$  nanoparticles by a water assisted solid state reaction (WASSR) method", *Sci. Adv. Mater.* 10 (2018) 592.
- [20] S.W. Kim, Y. Abe, M. Watanabe, T. Hasegawa, M. Muto, A. Toda, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, E. Kawakami, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masui, T. Masaki and D.H. Yoon, "Yellow  $MgV_2O_6 \cdot 2H_2O$  nanophosphor synthesized by a water-assisted solid-state reaction (WASSR) method at low temperature below 80°C", *Dyes Pigments* 145 (2017) 339.
- [21] F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction", *Solid State Phenom.* 130 (2007) 15.
- [22] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distance in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [23] G. Adachi and N. Imanaka, "The binary rare earth oxide", *Chem. Rev.* 98 (1998) 1479.
- [24] S.W. Kim, T. Hasegawa, M. Muto, A. Toda, T. Kaneko, K. Sugimoto, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda and Y. Kudo, "Improvement of luminescence properties of rubidium vanadate,  $RbVO_3$ , phosphors by erbium doping in the crystal lattice", *New J. Chem.* 41 (2017) 4788.
- [25] T. Nakajima, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda and T.

- Kumagai, "Direct fabrication of metavanadate phosphor films on organic substrates for white-light-emitting devices", *Nat. Mater.* 7 (2008) 735.
- [26] H. Ronde and J.G. Snijder, "The position of the  $\text{VO}_4^{3-}$  charge-transfer as a function of V-O distance", *Chem. Phys. Lett.* 50 (1977) 282.
- [27] Wendus, T. Masui and N. Imanaka, "Novel environment-friendly inorganic red pigment based on  $(\text{Bi,Er,Y,Fe})_2\text{O}_3$  solid solutions", *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 195.
- [28] M. Jansen and H.P. Letschert, "Inorganic yellow-red pigments without toxic metals", *Nature* 404 (2000) 980.