Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 46, No. 6, pp. 639~642, 2009.

DOI:10.4191/KCERS.2009.46.6.639

Synthesis of $SnO_2 - TiO_2 - V_2O_5$ System Yellow Pigment

In-Don Joo†, Dong-Ha Hwang, Hyun-Soo Lee, Joo-Seok Park*, and Byung-Ha Lee

Department of Materials Science & Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received September 10, 2009; Revised September 25, 2009; Accepted October 1, 2009)

SnO_2-TiO_2-V_2O_5계의 노랑안료 합성

주인돈† · 황동하 · 이현수 · 박주석* · 이병하

명지대학교 공과대학 신소재공학과
*한국세라믹기술원 기업협력센터

(2009년 9월 10일 접수 ; 2009년 9월 25일 수정 ; 2009년 10월 1일 승인)

ABSTRACT

The research was performed to find out the optimum firing condition for the SnO_2-TiO_2-V_2O_5 system yellow pigment. The pigment based on SnO_2-V_2O_5 system showed very intense yellow color and it was used widely in ceramics industry. Synthesized pigment, with partial substitutions of SnO_2 by TiO_2, was fired at 1300°C soaking 1h and it showed bright yellow color. SnO_2-TiO_2-V_2O_5 system was very more intensive changes in yellow color by colorimetric value b^* than SnO_2-V_2O_5 system. Synthesized yellow pigments were characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-IR, and UV-vis spectroscopy. The best composition for yellow pigment was 93:7:0.5 (mole%) for SnO_2-V_2O_5-TiO_2. The measurement of CIE L*a*b* of pigment was L*(78.82), a*(−4.88) and b*(59.25).

Key words **: *Yellow, Inorganic pigments, Cassiterite, V_2O_5, TiO_2***

1. 서 론

도자기용 무기 안료는 화학적 조성, 결정구조 그리고 발색의 조건 속에서 매우 혼성적으로 이루어진 물질이라고 할 수 있다.[1] 이 중에서도 노랑색 도자기용 무기 안료는 오랫동안 사용되어져 왔다. 노랑색안료 합성에 사용되는 주요 모 결정에는 단결정인 ZrO_2(badeleyite)와 SnO_2 (cassiterite)가 있으며 또한 rutile 결정구조 등이 있다.[2] 그들 모두 유약에 적용되었을 때 좋은 색의 강도를 보이고 화학적, 열적 안정성을 가지기 때문에 발색 재료에서 매우 유용하게 사용되고 있다.[3] 이들 노랑색 무기안료에는 vanadium-zirconia, invanadium yellow, cadmium yellows, lead antimoniate ($PbSbO_3$) 등이 있다.[3] 이 중에서 Vanadium Oxide를 사용한 도자용 안료는 지난 몇 년간 도자기 산업에서 매우 널리 사용되어 왔다.[3-6]

$SnO_2-V_2O_5$ Pigment는 DCMA 분류(Color Manufacturers Association Classification)에 의하면 class XI, Rutile-Cassiterite 그룹에 속한다.[1] SnO_2-V_2O_5계는 SnO_2 에 V^{4+} [7]가, ZrO_2-V_2O_5는 ZrO_2 에 V^{4+}가 고용된 것으로 TiO_2, Y_2O_3의 첨가에 의해 색조를 약간 변화시킨다. ZrO_2-V_2O_5는 SnO_2-V_2O_5에 비해 색도가 떨어지는데 반해 SnO_2-V_2O_5는 산화소성에서 SK 11까지 사용 가능하며 고온에서 매우 안정한 안료이다.

본 실험에서는 SnO_2-V_2O_5계 안료에서 Cassiterite에 고용되는 V_2O_5의 고용 량과 합성 온도를 알아보았다. 또한 노랑색도의 증진을 위해 SnO_2-V_2O_5계에 TiO_2를 첨가하여 TiO_2의 고용관계 및 최적의 조성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 출발 원료 및 조성

안료합성의 출발원료로 SnO_2(Junsei, Chemical Pure, Japan), V_2O_5(Junsei, Guaranteed Reagent, Japan), TiO_2 (Duksan, Extra Pure)를 사용하였다.

노랑색안료 합성을 위한 조성은 SnO_2에 고용되는 V_2O_5의 양에 변화를 주어 Table 1에 나타내었다. 최적의 합성온도를 알아보기 위해 Table 1의 조성으로 혼합된 시료를 900°C까지는 5°C/min로, 각각 최고온도 1200°C, 1300°C, 1400°C까지는 3°C/min로 승온 시켜 1시간 유지시킨 후 자연 냉각하였다.

†Corresponding author : In-Don Joo
E-mail : jooid1012@naver.com
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

Table 1. Composition of Samples(Stoichiometry)

(mole %)

Sample Material	SnO_2	V_2O_5
SV1	0.91	0.09
SV2	0.92	0.08
SV3	0.93	0.07
SV4	0.94	0.06

Table 2. Composition of Samples Adding TiO_2

(mole %)

Sample Material	SnO_2	V_2O_5	TiO_2
SVT1	0.93	0.07	0.005
SVT2	0.93	0.07	0.01
SVT3	0.93	0.07	0.015
SVT4	0.93	0.07	0.02
SVT5	0.93	0.07	0.03

안료합성시 최적으로 나타난 SV3 조성을 기본으로 TiO_2의 영향을 알아보기 위해 Table 2와 같이 TiO_2 첨가량에 변화를 주어 보았다. Table 2 조성의 시료를 잘 혼합하여 1300°C로 1시간 소성하였다.

2.2. 유약적용

합성된 안료의 유약에서의 발색 효과를 알아보기 위하여 식(1)의 석회바륨 유약에 6 wt% 첨가하여 초벌된 백자 시험 편에 시유 한 후 전기로를 사용하여 1260°C에서 1시간 동안 소성하였다.

0.297 KNaO
0.157 CaO 0.734 Al_2O_3 4.682 SiO_2 식 (1)
0.018 MgO
0.528 BaO

2.3. 안료의 분석

합성된 안료의 결정상을 알아보기 위하여 합성된 안료에 standard 물질로 CaF_2를 10 wt% 첨가하여 XRD (XRD-7000, Shimadzu, Japan)로 분석하고, 첨가된 TiO_2와 V_2O_5의 고용관계와 합성반응을 알아보기 위하여 FT–IR (IR Prestige-21, Shimadzu, Japan DRS-8000A)를 사용하여 분석하였다.

합성된 안료의 입형과 입자의 크기를 알아보기 위하여 SEM(SS-550, Shimadzu, Japan)으로 관찰하였다.

2.4. 유약의 색상

합성된 안료의 발색을 보기 위해 석회바륨 유약에 6 wt% 적용하여 1260°C로 소성한 후 UV-vis Spectrometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)로 측정하여 CIE L^* a^* b^* 값으로 나타내었다.

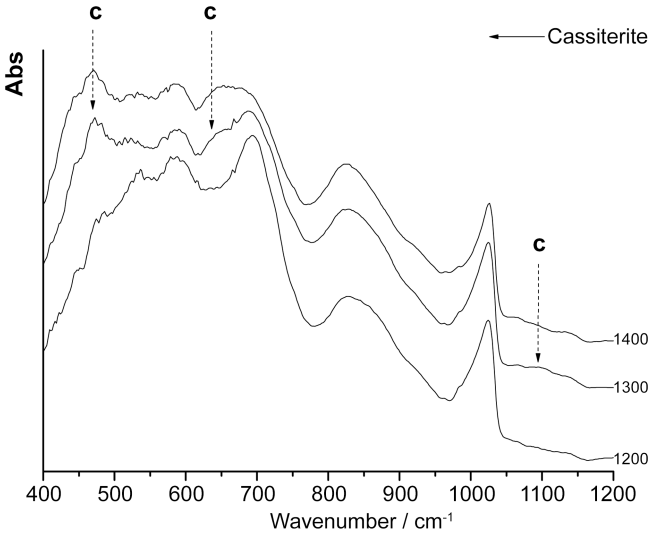

Fig. 1. FT-IR spectra of sample SV3 fired at 1200, 1300, 1400°C/h.

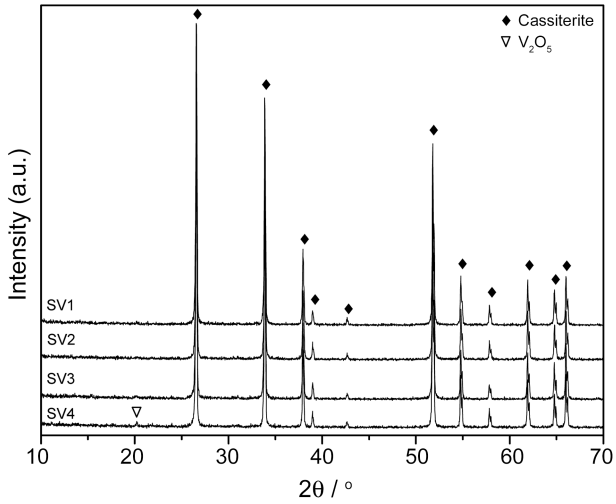

Fig. 2. XRD patterns of samples fired at 1300°C/h.

3. 결과 및 고찰

3.1. SnO_2 – V_2O_5 계 안료

색안료 합성 시 최적의 소성 온도를 알아보기 위하여 Table 1에 나타낸 조성 중 SV3의 시료를 잘 혼합하여 1200°C, 1300°C 및 1400°C로 각각 1시간 동안 소성하여 주었다. 합성된 이들 시료의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. FT-IR 분석 결과 1300°C에서 합성된 안료의 경우 cassiterite의 주 흡수 밴드인 470, 630, 1100 cm^{-1} [8] 가 가장 강한 강도를 보여 주었다. 이는 cassiterite 결정에 V_2O_5의 고용반응이 가장 잘 일어나는 것으로, 이것으로 안료합성의 최적 소성온도는 1300°C임을 알 수 있다.

SnO_2에 치환되는 V_2O_5의 고용한계를 알아보기 위해 Table 1의 조성을 최적 합성온도로 나타난 1300°C로 소성하였다.

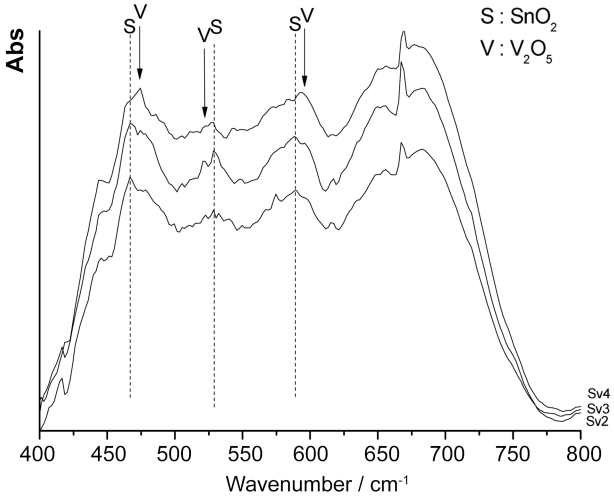

Fig. 3. FT-IR spectra of samples fired at 1300°C/1 h.

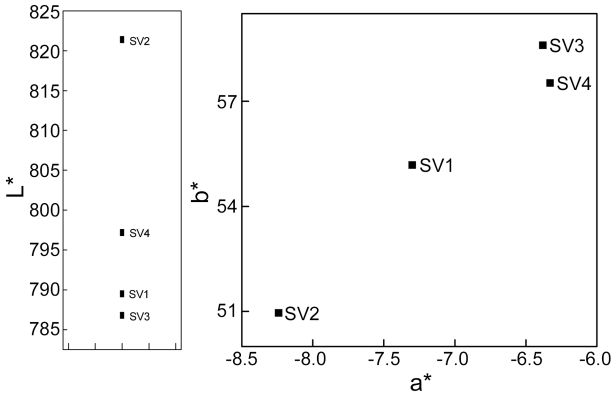

Fig. 4. UV-VIS spectra of glazed samples (SV).

합성된 안료의 XRD 분석결과(Fig. 2), 조성 SV4부터는 주상인 cassiterite에 고용되지 않고 단독으로 존재하는 V_2O_5의 상이 나타나 안료합성 시 요구되는 V_2O_5의 최적 치환조성은 V_2O_5가 0.07 mole 치환된 조성 SV3으로 나타났다.

치환되는 V_2O_5의 양에 따른 cassiterite와 V_2O_5의 고용반응을 알아보기 위해 FT-IR로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. FT-IR 분석 결과 SnO_2:V_2O_5가 0.93:0.07의 mole%로 합성된 안료 SV3의 흡수 밴드에서, cassiterite의 밴드인 470, 530, 590 cm^{-1}에서 가장 강한 강도를 보여 cassiterite 결정에 V_2O_5의 고용반응이 가장 크게 일어남을 보였다.[9] 이것으로 Fig. 2에 나타낸 XRD 결과와 같이 V_2O_5의 최적 치환양은 0.07 mole% 임을 알 수 있다.

합성된 안료의 발색결과를 알아 보기 위해 바륨유약에 6 wt%를 첨가하여 1260°C로 소성한 시험편을 UV-vis spectrometer로 분석하였다. 그 결과를 Fig. 4에 CIE L^* a^* b^* 값으로 나타내었다. 그 결과 SnO_2:V_2O_5가 0.93:0.07 mole%로 합성된 안료 SV3이 노란색에 가장 크게 영향력을 미치는 b^* 값이 58.60으로 가장 높은 수치를 나타내어, 가장 좋은 노란색 안료로 발색하는 것으로 나타났다.

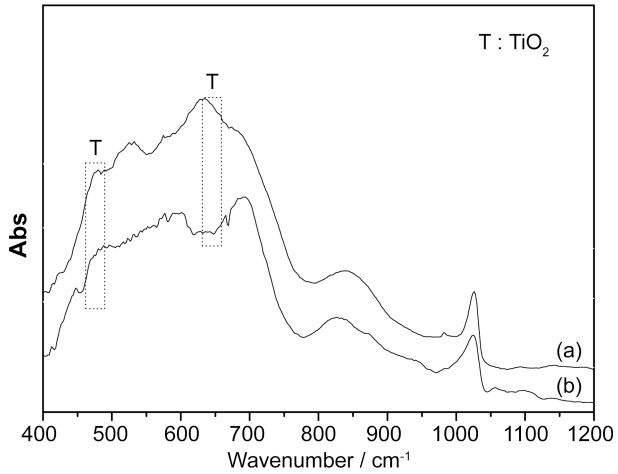

Fig. 5. FT-IR spectra of sample SVT 1, mixed (a) and fired (b) at 1300°C/1 h.

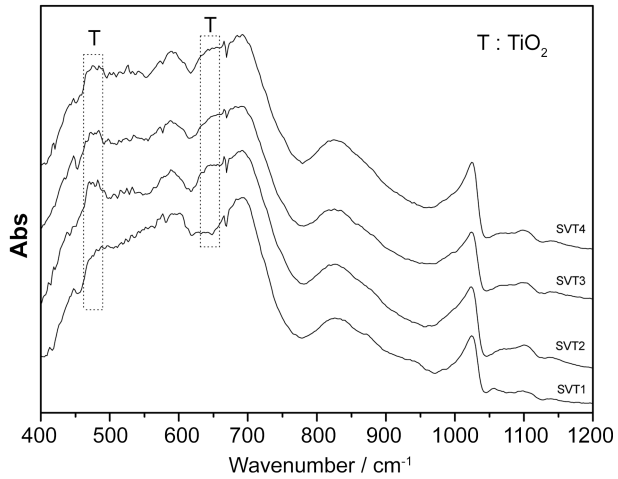

Fig. 6. FT-IR spectra of samples SVT fired at 1300°C/1h.

3.2. SnO_2 – V_2O_5- TiO_2 계 안료

SnO_2-V_2O_5계 안료의 합성 시 최적으로 나타난 조성 SV3을 기본으로 보다 높은 b^* 값을 갖는 노랑 안료를 합성하기 위해 TiO_2를 첨가하여 고용여부와 합성반응을 알아보았다. 최적 조성에 첨가되는 TiO_2의 양에 변화를 준 STV 조성은 Table 2에 나타내었다.

SnO_2와 TiO_2 간의 고용반응을 알아보기 위해 TiO_2의 첨가량이 최소량인 조성 SVT1의 혼합시료를 각각 소성 전(a)과 소성 후 (b)의 상태로 만들어 FT-IR로 분석하였다. 그 결과 Fig. 5에서와 같이 FT-IR spectra에서 나타나는 TiO_2의 특성밴드는, 470.63 cm^{-1}, 640.37 cm^{-1}이다. 소성 전의 시료에서는 이들 TiO_2의 특성밴드가 강하게 나타났으나 소성 후에는 관찰되지 않아 TiO_2가 SnO_2에 고용되었음을 알 수 있다.

TiO_2가 SnO_2에 고용되는 고용한계를 알아보기 위하여 Table 2의 조성으로 1300°C에서 합성한 안료를 FT-IR 분석하여 Fig. 6에 나타내었다. FT-IR spectra에서 첨가되는

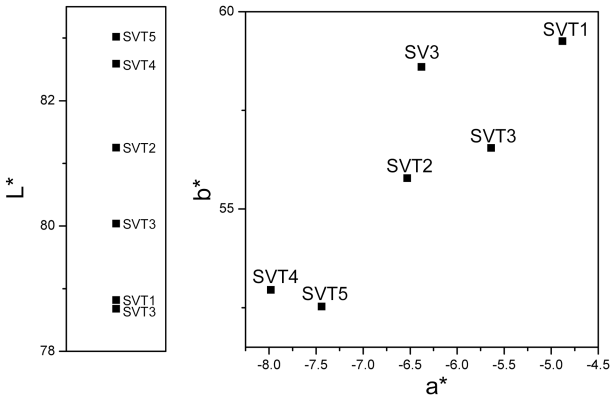

Fig. 7. UV-VIS spectra of glazed samples (SVT).

TiO_2의 양이 증가할수록 TiO_2의 특성밴드가 강하게 나타났다. SnO_2-V_2O_5- TiO_2의 mole%가 0.93:0.07:0.005의 조성으로 된 SVT1번 안료의 경우 TiO_2의 특성밴드가 나타나지 않았으나 이상으로 TiO_2의 첨가량이 증가된 안료들에서는 470.63 cm^{-1}, 640.37 cm^{-1}에서 TiO_2의 특성밴드가 관찰되었다. 이것으로 SnO_2에 고용되는 TiO_2의 고용 한계는 0.005 mole% 이며, 그 이상의 조성에서는 TiO_2가 단독으로 존재하는 것을 알 수 있다.

합성된 안료의 발색결과를 알아 보기 위해 바륨유약에 6 wt% 첨가하여 1260°C로 소성한 시험편을 UV-vis spectrometer로 분석하여 Fig. 7에 CIE L^* a^* b^* 값으로 나타내었다.

유약에 적용된 발색 결과 가장 좋은 발색 값을 보이는 SVT1은 a^* 값이 −4.88 , b^* 값이 59.25으로 나타나 노랑색도가 매우 높게 나타났다. 이는 Sn-V계 최적 조성으로 나타난 안료 SV3의 b^* 값 58.60보다 높게 나타났다. 특히 TiO_2가 첨가량이 증가함에 따라 L^* 값이 커져, 색은 더 밝아지고 안료 SVT2, SVT3의 경우에도 b^* 값은 SV3보다 낮으나 a^* 값이 -7.98과 -7.44로 비슷하거나 혹은 더 0에 가까워지므로 녹색계 노랑발색도가 낮아지고 적색계 노랑발색으로 나타나 온화한 노랑색조를 나타내었다.

이상에서와 같이 SnO_2-V_2O_5-TiO_2계 노랑색안료 합성 시 TiO_2가 단독으로 나타나는 조성 SVT2 이상에서는 유약에 적용 후 발색이 저하되는 것을 알 수 있었다. 이는 V_2O_5가 TiO_2에 고용될 경우 갈색으로 발색하는 것으로 알려졌으며, 이것으로 일부 V_2O_5가 TiO_2에 고용되면서 갈색으로 발색되어 노랑 발색의 저하를 가져오는 것으로 판단된다.

TiO_2가 첨가된 안료의 조성에서 TiO_2가 잉여로 존재하지만, TiO_2가 0.015 첨가된 조성 SVT3까지의 안료는 노란색 안료로 활용 가능 하다.

L^*, a^*, b^* 값으로 알아본 색상 명은 SV3, SVT1번 안료는 Strong yellow, SVT2, 3번 안료는 Moderate yellow, SVT4, 5번 안료는 Light yellow로 나타났다.

4. 결 론

1) SnO_2 : V_2O_5 계의 노랑색 발색을 위한 최적의 조성은 0.93 : 0.07 mole% 이고 최적 소성 조건은 1300°C에서 1시간 유지하는 것이다.

2) SnO_2 0.93 mole, V_2O_5 0.07 mole 조성에 TiO_2가 0.01 mole 이상 첨가 되었을 경우, V_2O_5가 TiO_2에 고용되어 색상은 갈색으로 변하였다.

3) SnO_2 - V_2O_5계에 TiO_2를 첨가하여 합성한 안료의 최적의 조성은 SnO_2 : V_2O_5 : TiO_2가 0.93 : 0.07 : 0.005 mole% 이며 이 안료의 최적 합성 온도는 1300°C에서 1시간 유지하는 것이다. 이것을 유약에 6 wt% 첨가하였을 경우 색상은 L*=78.82, a*=−4.88, b*=59.25로 짙은 노랑색을 나타내었다.

REFERENCES

1. M. F. Gazulla, M. P. Gomez, A. Barba, and M. Orduna, "Chemical and Phase Characterization of Ceramic Pigments," *X-ray Spectrometry.*, **36** [2] 82-91 (2007).
2. S. K. Biswas, D. Dhak, A. Pathak, and P. Pramanik, "Chemical Synthesis of Environment-Friendly Nanosized Yellow Titanate Pigments," *M. Res. Bull.*, **43** [3] 665-75 (2008).
3. J. A larcón, "Synthesis and Characterization of Vanadium-Containing ZrO_2 Solid Solutions Pigmenting System from Gels," *J. Mater. Sci.*, **36** [5] 1189-95 (2001).
4. J. A. Badenes, J. B.Vicent, M. Llusar, M. A. Tena, and G. Monrós, "The Nature of Pr-$ZrSiO_4$ Yellow Ceramic Pigment," *J. Mater. Sci.*, **37** [7] 1413-20 (2002)
5. J. Takahashi, K. Kodaira, T. Matsushita, I. Yamai, and H. Saito, "Effect of V_2O_5 Additive on the Sintering of SnO_2," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **83** [1] 33-7 (1975).
6. K. Furiyoshi and H. Yokoyama, "Chemical State of Vanadium in Tin-Based Yellow Pigment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [4] 981-86 (1993).
7. R. S. Ningthoujam, D. Lahiri, V. Sudarsan, H. K. Poswal, S. K. Kulshreshtha, S. M. Sharma, B. Bhushan, and M. D. Sastry, "Nature of V^{n+} Ions in SnO_2: EPR and Photoluminescence Studies," *M. Res. Bull.*, **42** [7] 1293-300 (2007).
8. H. S. Lee and B. H. Lee, "Synthesis of Sphene ($CaSnSiO_5$)-Pink Pigments with $CrCl_3$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [4] 405-12 (2009).
9. N. T. Mc Devitt and W. L. Baun, "Infrared Absorption Study of Metal Oxides in the Low Frequency Region (700-240 cm^{-1})," *Spectrochimica Acta.*, **20** [5] 799-808 (1964).