

Synthesis and Characterization of V₂O₅ - Doped Karrooite Brown Pigments

Gumsun Kim and Byung-Ha Lee[†]

Department of Material Science & Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received June 27, 2011; Resived July 11, 2011; Accepted July 22, 2011)

V₂O₅가 고용된 Karrooite계의 Brown색 안료합성과 특성

김금선 · 이병하[†]

명지대학교 신소재공학과

(2011년 6월 27일 접수 ; 2011년 7월 11일 수정 ; 2011년 7월 22일 승인)

ABSTRACT

V₂O₅-doped Karrooite pigments were synthesized by the solid state method to get stabilized brown pigment in oxidation and reduction atmosphere. Optimum substitution condition and limited dopant with V₂O₅ for Karrooite pigment was investigated. With calcination at 1250°C~1400°C, compositions were designed varying V₂O₅ molar ratio by increasing 0.02 mole to the formula Mg_{1-x}Ti_{2-x}M_{2x}O₅ (x = 0.01~0.09 mole). Synthesized pigments were analyzed by XRD, Raman spectroscopy and UV-vis. When V₂O₅ was doped from 0.01 to 0.05 mole, single phase of Karrooite was observed at temperature 1300°C and soaking time 4h by Raman spectroscopy. However, it was found that excess VO₂ peak appeared with 0.07 and 0.09 mole of V₂O₅ doped to MgTi₂O₅. This result indicated that the maximum limit of solid solution is 0.05 mole V₂O₅. Karrooite pigments were applied as a ceramic pigment to achieve brown colors in lime magnesia glaze and lime barium glaze at both of oxidation and reduction atmosphere. CIE color coordinates are L* = 40.34, a* = 9.94, b* = 21.40 in lime magnesia glaze.

Key words : Karrooite, MgTi₂O₅, Brown ceramic pigment

1. 서 론

Pseudobrookite 타입의 광물은 많은 Titanium이 있는 magma로부터 형성된 화산이나 지극히 산화된 변성암과 달의 현무암 광물 등에서 발견된다.¹⁾ 그 중에서 MgTi₂O₅의 karrooite는 Pseudobrookite 계열로서 풍부한 Mg를 함유한 남아프리카와 남아시아의 Zimbabwe에 있는 Karroo 화산으로부터 이름이 붙여졌다.²⁾ Karrooite 결정의 MgTi₂O₅는 대칭적으로 두 개의 서로 다른 팔면체의 모서리를 공유하고 있고 한쪽은 Mg로 다른 한쪽은 Ti로 배치되어 있다. 이 양쪽 이온들의 배치는 Pseudobrookite 계열의 구성으로서 구조적 변화, 탄력성 그리고 높은 온도에서의 안정성 등 Karrooite의 물리적 특성에 영향을 준다.²⁻⁵⁾ 고온 안료는 소성되는 동안 화학적으로 내구성이 있어야 하는데 karrooite는 높은 내화도(~1550°C)와 굴절율(N_x = 2.35-2.38, N_y = 2.36-2.39, N_z = 2.39-2.42)로 도자안료로 적합하다. 또한 karrooite는 금속산화물과의 치환이 용이하게 이루어지기 때문에 여러

가지 발색 산화물과의 치환으로²⁾ 고온안료 개발에 활용이 되고 있다. 그럼에도 불구하고 지금까지 Pseudobrookite 계열의 고온안료는 많지 않다.^{4,5,12)}

본 연구에서는 고온에서 안정한 Karrooite (Mg_{1-x}Ti_{2-x}M_{2x}O₅) 조성을 기본으로 V₂O₅-doped Karrooite 합성 시 산화분위기와 환원분위기 모두에서 Brown색으로 발색하는 최적의 안료의 합성조건을 구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 안료의 출발원료

Pseudobrookite계열 Karrooite의 도자기 유약용 안료를 합성하기 위해 MgO(Juncei, Japan 97.0%), TiO₂(Duksan, Korea, 98.5%), 및 V₂O₅(Juncei, Japan 99.0%)를 출발원료로 사용하였다. 단일상의 karrooite 안료 합성을 위해 측량된 시료는 마노유발에서 에틸 알코올을 넣어 고르게 혼합한 후 건조시켰다. 건조된 시료는 알루미늄이나 도가니에 넣어 뚜껑을 덮은 후 전기가마로 1300°C의 온도에서 소성하였으며, 최고 온도에서 4시간 유지시킨 후 자연 냉각하여 주었다. 승온 조건은 900°C까지 5°C/min, 최고온도 1300°C까지는 3°C/min이었다.

[†]Corresponding author : Byung-Ha Lee

E-mail : cleee2170@choi.com

Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

Table 1. Prepared Composition

| Sample No. | MgO | TiO ₂ | V ₂ O ₅ |
|------------|------|------------------|-------------------------------|
| K1 | 0.99 | 1.99 | 0.01 |
| K2 | 0.97 | 1.97 | 0.03 |
| K3 | 0.95 | 1.95 | 0.05 |
| K4 | 0.93 | 1.93 | 0.07 |
| K5 | 0.91 | 1.91 | 0.09 |

Karrooite(MgTi₂O₅)계 brown 안료합성시 V₂O₅의 고용한계를 알아보기 위해서 Table 1과 같이 formula Mg_{1-x}Ti_{2-x}M_{2x}O₅에 x = 0.01부터 0.09 mole까지 0.02 mole씩 증가시켜 합성하였다.

2.2. 안료의 특성 분석

소성된 안료의 V₂O₅의 mole 변화에 따른 결정상 생성과 동정을 알아보기 위해 X-선 회절분석(X-ray Diffractometer, XRD-7000, Shimadzu, Japan)을 시행하였다. Karrooite 안료에 V(IV)의 고용관계를 알아보기 위해 Raman spectroscopy (Dimension-D2, Lambda Solution, Inc, U.S.A.) 분석을 하였다. 합성된 안료의 입형을 알아보기 위하여 SEM(Scanning electron microscopy, SS-550, Shimadzu, Japan) 관찰을 행하였다. 또한 합성된 안료의 유약적용에 의한 발색을 알아보기 위하여 UV-vis spectrophotometer (2401-PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 시험편의 색상을 측정하였다.

2.3. 유약적용 실험

합성된 안료의 발색실험을 위하여 석회 마그네시아 유약에 합성된 안료 6%씩을 첨가하였다. 초벌 구이한 백자소지 시험편에 시유된 시험편은 electric kiln(siliconite furnace)에서 1260°C로 산화분위기로 1시간 소성한 뒤 자연냉각하였다. 또한 똑같은 조성으로 시유된 시험편을 가스가마에서 1250°C로 환원분위기로 소성하였다. 사용된 유약의 조성은 Seger formular로 다음과 같이 나타내었다.

Lime-Magnesia-glaze

0.2172 KNaO 0.4220 Al₂O₃ 3.8362 SiO₂
 0.5104 CaO
 0.2725 MgO pigments 6%

2.4. 색상분석

합성된 안료의 색상분석은 Munsell의 색표시인 Hue(H), Value(V), Chroma(C)로 나타내었고 합성한 안료에 대한 유약적용 시험편은 UV-vis spectrometer(2401-PC, Shimadzu, Japan)로 측정하여 CIE L*a*b* 표색계의 값을 사용하여 나타내었다.⁶⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

소성온도변화와 V₂O₅의 첨가량에 따라 합성한 안료의 결정상 생성관계를 알아보기 위해 X-선 회절분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1은 조합된 MgTi₂O₅ 시료에서 결정상 생성온도를 알아보기 위해 1200°C에서 1400°C까지 50°C씩 증가시키면서 소성한 시료 5가지를 XRD로 측정하였다. 그 결과 1200°C와 1250°C에서는 TiO₂의 미 반응 물질이 검출되었고 1300°C 이상에서 Karrooite 단일상이 생성되었다. Fig. 2에는 Table 1의 조성으로 1300°C에서 4시간 유지시켜 합성한 안료의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 발색단 V₂O₅를 0.05 mole까지 첨가하였을 때에는 karrooite 단일상이 생성되었지만 0.07 mole 이상에서는 고용되지 않은 미 반응의 VO₂가 존재하였다.

3.2. Raman Spectroscopy 분석

Table 1의 조성으로 1300°C/4 h에서 합성된 V₂O₅-doped Karrooite 안료에서의 V₂O₅ 고용여부를 좀 더 정확히 알아

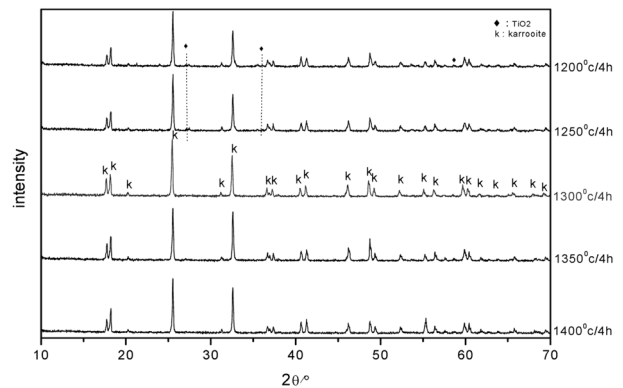


Fig. 1. XRD patterns of samples synthesized at 1200, 1250, 1300, 1350, and 1400°C without V₂O₅ dopants.

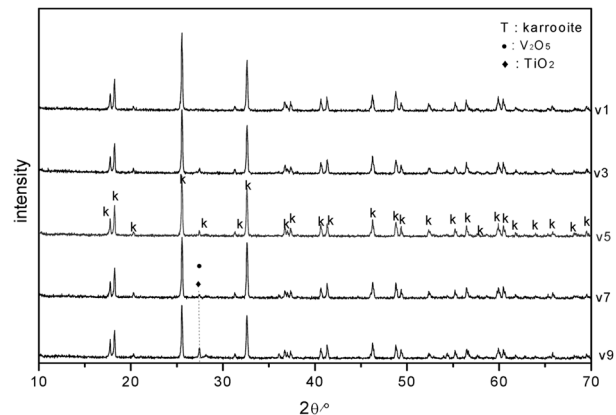


Fig. 2. XRD patterns of samples synthesized at 1300°C/4 h with 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, and 0.09 mole of V₂O₅.

보기 위하여 Raman spectroscopy 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Raman spectroscopy에서 Karrooite의 특성 흡수 밴드는 253 cm⁻¹, 334 cm⁻¹, 648 cm⁻¹, 786 cm⁻¹인데⁷⁾ V₂O₅가 0.07 mole 이상 첨가한 조성에서는 585 cm⁻¹에서 VO₂의 특성 peak^{8,9)}이 나타났었다. 이것으로 0.07 mole 이상에서는 미반응의 VO₂가 존재함을 알 수 있다. 이것은 위의 XRD 분석 결과와 잘 일치하였다. 이것으로 Karrooite (MgTi₂O₅)에 V₂O₅를 치환한 경우 고용한계량은 0.05 mole 임을 알 수 있다.^{10,11)}

3.3. SEM 관찰

K-3번 조성의 시료를 1250°C, 1300°C 그리고 1350°C에서 4h 유지 소성한 안료의 입형과 입경을 비교하기 위해서 SEM 관찰을 하여 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 합성 안료에는 Karrooite의 결정형인 orthorhombic 결정으로 이루어 있음을 알 수 있다.¹⁰⁾ 이중 1250°C 에서 소성한 (a)는 결정입이 아직 덜 성장된 것을 알 수 있고 1300°C에서 소성한 (b)는 orthorhombic 결정이 뚜렷이 보이지만 1350°C에서 합성한 안료는 일부 응집된 형태를 보인다. 합성된 안료의 입경은 5 µm이다.

3.4 UV-Vis spectra

합성된 안료를 석회 마그네시아 유약에 6 wt% 첨가하여

산화분위기에서 1260°C에 30 min 유지하여 소성하였고 환원 분위기에서는 1250°C에서 소성하였다. 소성한 시험편의 색상을 알아보기 위하여 UV-Vis spectroscopy로 측정 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Karrooite 내에서 orthorhombic site에 위치하고 있는 MgO와 TiO₂를 대신하여 V⁴⁺가 치환 고용 될 때 orthorhombic 환경에서 V⁴⁺ 이온에 대한 ligand field theory는 전자 전이에 의한 2개의 흡수밴드를 갖는데

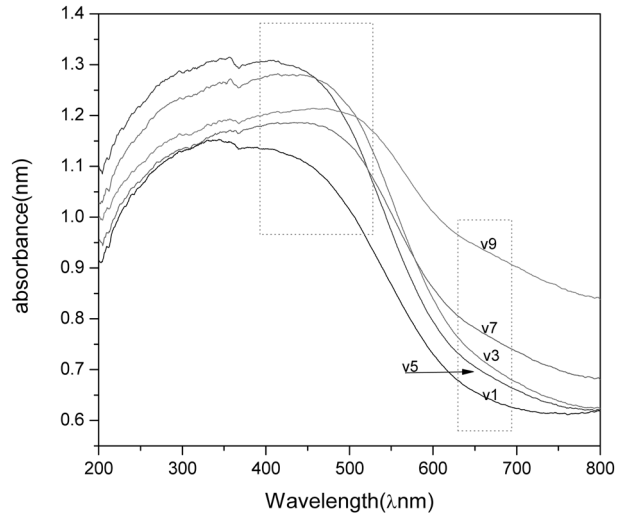


Fig. 5. UV-Vis spectra of samples fired at 1300°C/4 h.

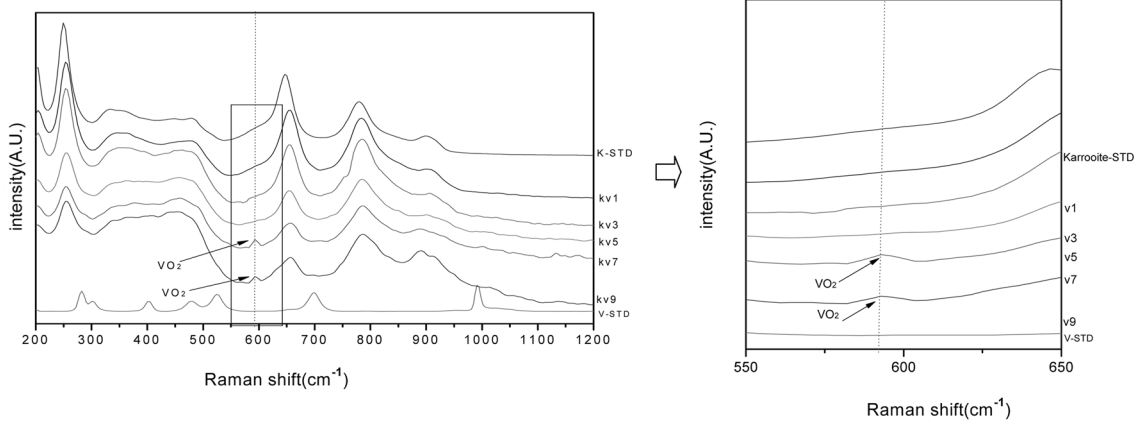


Fig. 3. Raman spectroscopy analysis at 1300°C/4 h.

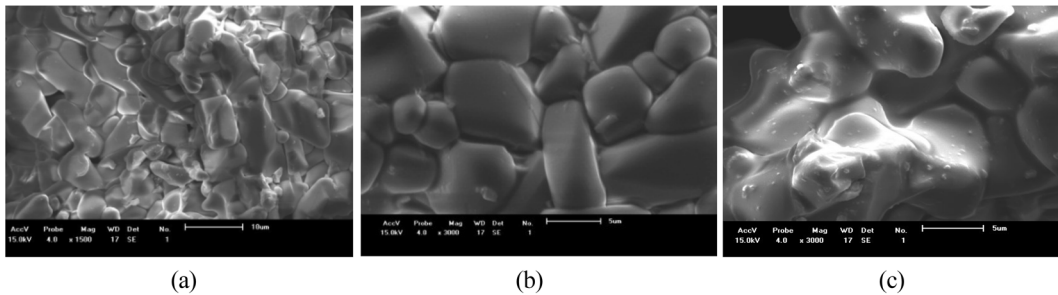


Fig. 4. SEM micrographs of the synthesized pigment at (a) 1250°C/4 h, (b) 1300°C/4 h, and (c) 1350 °C.

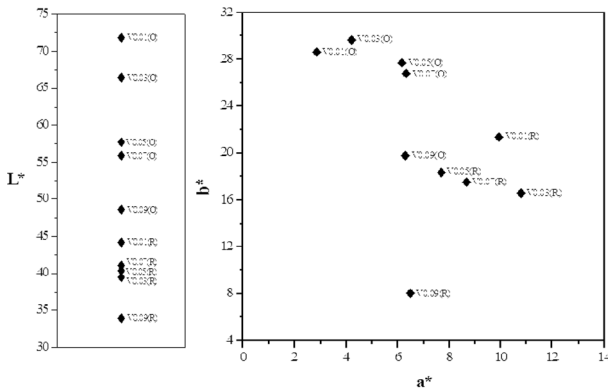


Fig. 6. CIE $L^*a^*b^*$ colourimetric parameters of samples as Table 1, fired at 1260°C/30 min in both of reduction and oxidation atmosphere.

${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1T_{1g}({}^1G)$ 와 ${}^2A_g({}^2D) \rightarrow {}^2B_{3g}({}^2D)$ 전이로 되기 때문에 477.55 nm와 691.09 nm 범위에서 흡수밴드가 나타난다.^{10,11)} 이중 691.09 nm에서 나타나는 흡수밴드는 ${}^2A_g({}^2D) \rightarrow {}^2B_{3g}({}^2D)$ 에 의해 orthorhombic 결정 내에서 고용 치환되는 V^{4+} 의 양이 많아짐에 따라 흡수밴드가 강해짐을 알 수 있다. 또한 첨가된 발색단 V^{4+} 의 이온반경은 0.58 Å으로 Mg^{2+} 의 반경인 0.72 Å과 Ti^{4+} 의 반경 0.605 Å보다 작기 때문에 이온의 결합이 쉽게 되면서 가시광 영역에서 brown의 발색을 보인다. 유약에 적용한 색상 결과는 CIE- $L^*a^*b^*$ 표색계의 값을 $L^*a^*b^*$ 로 표시하여 Fig. 6에 나타내었다. 발색단이 첨가되면서 유약의 색상은 산화에서 소성하였을 때의 $L^*a^*b^*$ 값은 $L^* 57.68$, $a^* 6.15$, $b^* 27.73$ 값으로 Light Yellow-Brown 색상의 영역이 나타났고, 환원 소성에서의 최적조성은 $L^* 40.34$, $a^* 9.94$, $b^* 21.40$ 으로 Moderate - Brown 색상의 영역이 나타났다.

4. 결 론

고상법으로 산화와 환원분위기 모두에서 Brown으로 발색하는 Pseudobrookite계열의 안료를 Karrooite에 V^{4+} 을 doping시켜 합성하였다.

- (1) MgO 와 TiO_2 을 1 : 2 mole 비율로 합성해서 1300°C에서 4h 소성했을 때 단일상의 Karrooite가 합성되었다.
- (2) Brown색 안료를 합성하기 위하여 karrooite에 V를 고용시킬 경우 고용한계는 0.05 mole이다. 이 경우 최적의 소성조건은 1300°C에서 4h 유지했다.
- (3) V를 0.05 mole 고용시킨 karrooite 안료를 석회 마그네시아 유약 100 g 기준으로 6% 첨가하여 1300°C에서 4h 유지하였을 때 최적의 발색을 보였으며 이때 석회 마그네시아 유약에 적용 한 안료의 색 수치는 산화분위기에서 $L^* 57.68$, $a^* 6.15$, $b^* 27.73$ 이고 환원 분위기에서는 $L^* 40.34$, $a^* 9.94$, $b^* 21.40$ 이었다.

Acknowledgment

이 논문은 2011년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(No.ROA-2006-000-10442-0)

REFERENCES

1. A. Y. A. Medvedev, "Synthetic Armalcolite and Pseudobrookite", *Mineral. Mag.*, **60** 347-53 (1996).
2. A. R. Lennie, K. S. Knight, C. Michael, and B. Henderson, "Cation Ordering in $MgTi_2O_5$ (karrooite) : Probing Temperature Dependent Effects with Neutrons", *Am. Mineral.*, **92** 1165-80 (2007).
3. X. Dimitrios, S. Alexan, W. Kelly, L. H. Donald, and A. J. David, "Thermodynamics and Stability of Pseudobrookite-type $MgTi_2O_5$ (Karrooite)", *Am. Mineral.*, **87** [5-6] 658-67 (2002).
4. Y. Hexiong and H. M. Robert, "Crystal Chemistry of Cation Order-Disorder in Pseudobrookite-type $MgTi_2O_5$ ", *J. Solid State Chem.*, **138** 238-44 (1998).
5. M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, G. Gasparotto, and D. M. Tobaldi, "Pseudobrookite Ceramic Pigments : Crystal Structural, Opical and Technological Properties", *Solid State Sci.*, **9** 362-69 (2007).
6. K. H. Shin and B. H. Lee, "Synthesis of Cr-doped $Y_2O_3-Al_2O_3$ Red Pigments and their Application", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [8] 453-58 (2008).
7. K. H. Shin and B. H. Lee, "Characterization of (Cr, Fe)-doped $Y_2O_3-Al_2O_3$ Red Pigments ", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [4] 350-56 (2009).
8. O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, V. I. Petrov, M. Ya. Tsenter, T. I. Chvaeva, A. V. Shashkin, V. V. Golubkov, U. K. Kang, and K. H. Lee, "A Raman Spectroscopic Study of Phase Transformations in Titanium-Containing Magnesium Aluminosilicate Glasses", *Glass phys. and Chem.*, **28** [2] 66-78 (2002).
9. M. Pan, J. Liu, H. Zhong, S. Wang, Z. Li, X. Chen, and W. Lu, "Raman Study of Phase Transition in VO_2 Thin Films", *J. Crystal Growth*, **268** 178-83 (2004).
10. G. T. Went, S. T. Oyama, and A. T. Bell, "Laser Raman Spectroscopy of Supported Vanadium Oxide Catalysts", *J. Phys. Chem.*, **94** 4240-46 (1990).
11. Y. Szuki and M. Morimoto, "Porous $MgTi_2O_5/MgTiO_3$ Composites with Narrow Pore-size Distribution : in Situ Processing and Structure Analysis", *J. Ceram. Soc. Japan.*, **118** [9] 819-22 (2010).
12. C. M. B. Henderson, K. S. Knight, and A. R. Lennie, "Temperature Dependence of Rutile (TiO_2) and Geikielite($MgTiO_3$) Structures Determined Using Neutron Powder Diffraction", *The Open Mineralogy J.*, **3** 1-11 (2009).
13. F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, G. Gasparotto and D. M. Tobaldi, "Crystal Structure, Optical Properties and Colouring Performance of Karrooite $MgTi_2O_5$ Ceramic Pigments", *J. Solid State Chem.*, **180** 3196-210 (2007).