(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0008393
(43) 공개일자 2016년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/00 (2006.01) *C09C 1/62* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0088532
(22) 출원일자 2014년07월14일
심사청구일자 2014년07월14일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
한경티이씨 주식회사
경상남도 진주시 사봉면 산업단지로44번길 60
(72) 발명자
배동식
경남 창원시 성산구 원이대로 774, 304동 1104호 (상남동, 성원아파트)
손정훈
경남 김해시 율하1로 90, 603동 603호(율하동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

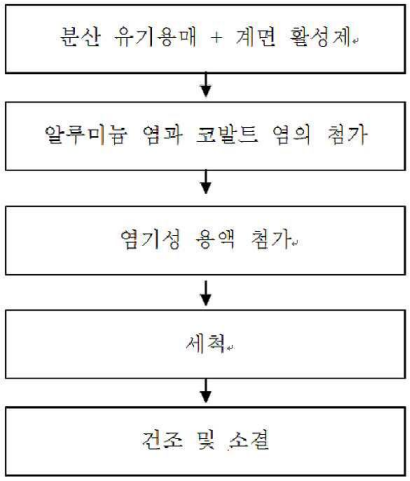
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **청색계 나노 무기 안료 및 이의 색을 조절하는 방법**

(57) 요 약

청색계 나노 무기 안료 및 이의 색을 조절하는 방법이 제공되고, 본 발명의 일 실시예에 따른 청색계 나노 무기 안료는 CIE L*a*b*의 L 값이 약 22.41 내지 34.79이고, a 값이 약 - 0.46 내지 - 17.49 이고, b 값이 약 - 11.28 내지 - 43.34이고, $CoAl_2O_4$를 포함하는 것일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

강현병

경남 김해시 월산로 82-15, 1305동 402호(부곡동, 월산마을13단지푸르지오아파트)

안병조

경기 부천시 소사구 심곡로10번길 17, 1202호(심곡본동, 부천아름다운나날아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0030058
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	메카트로닉스융합부품소재 연구센터
기 여 율	1/1
주관기관	창원대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.07~2018.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

CIE L*a*b*의 L 값이 22.41 내지 34.79이고, a 값이 - 0.46 내지 - 17.49 이고, b 값이 - 11.28 내지 - 43.34 이고,

$CoAl_2O_4$를 포함하는 청색계 나노 무기 안료.

청구항 2

제1항에서,

상기 청색계 나노 무기 안료는 (220), (311), (400), (331), (422), (511), 그리고 (440) 결정면을 갖는 청색계 나노 무기 안료.

청구항 3

제2항에서,

상기 (311) 결정면에서의 XRD 피크의 반값전폭(FWHM)은 0.22 내지 0.63인 청색계 나노 무기 안료.

청구항 4

제2항에서,

상기 청색계 나노 무기 안료는 복수개의 나노 입자를 포함하며, 상기 복수개의 나노 입자의 크기는 10 내지 50 ㎚인 청색계 나노 무기 안료.

청구항 5

제4항에서,

상기 복수개의 나노 입자는 구형인 청색계 나노 무기 안료.

청구항 6

분산 유기용매와 계면 활성제를 혼합하여 계면 활성제 용액을 제조하는 단계,

상기 계면 활성제 용액에 알루미늄염 수용액과 코발트염 수용액을 첨가하여 에멀젼 용액을 제조하는 단계,

상기 에멀젼 용액에 염기성 용액을 첨가하여 $CoAl_2O_4$을 포함하는 청색계 나노 무기 안료 용액을 제조하는 단계, 그리고

상기 청색계 나노 무기 안료 용액을 건조 및 소결하는 단계

를 포함하고,

상기 에멀젼 용액 안의 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])를 2 내지 10의 범위에서 조절함으로써, 청색계 나노 무기 안료의 색을 청록색(dark blue-green)에서 밝은 청색(cerulean blue)의 범위에

서 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 7

산 유기용매와 계면 활성제를 혼합하여 계면 활성제 용액을 제조하는 단계,

상기 계면 활성제 용액에 알루미늄염 수용액과 코발트염 수용액을 첨가하여 에멀젼 용액을 제조하는 단계,

상기 에멀젼 용액에 염기성 용액을 첨가하여 $CoAl_2O_4$을 포함하는 청색계 나노 무기 안료 용액을 제조하는 단계, 그리고

상기 청색계 나노 무기 안료 용액을 건조 및 소결하는 단계

를 포함하고,

상기 소결 온도를 900 ℃ 내지 1200 ℃의 범위에서 조절함으로써, 청색계 나노 무기 안료의 색을 청록색(dark blue-green)에서 밝은 청색(cerulean blue)의 범위에서 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에서,

상기 나노 무기 안료의 색은,

CIE L*a*b*의 L 값이 22.41 내지 34.79이고, a 값이 - 0.46 내지 - 17.49 이고, b 값이 - 11.28 내지 - 43.34 인 범위에서 조절되는 것인 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 9

제8항에서,

상기 나노 무기 안료는 (220), (311), (400), (331), (422), (511), 그리고 (440) 결정면을 갖는 것인 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 10

제9항에서,

상기 (311) 결정면에서의 XRD 피크의 반값전폭(FWHM)은 0.22 내지 0.63인 청색계 나노 무기 안료.

청구항 11

제9항에서,

상기 나노 무기 안료는 복수개의 나노 입자를 포함하며, 상기 복수개의 나노 입자의 크기는 10 내지 50 nm인 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 12

제11항에서,

상기 복수개의 나노 입자는 구형인 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 13

제6항 또는 제7항에서,

상기 분산 유기용매는 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 14

제6항 또는 제7항에서,

상기 계면 활성제는 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소디움 비스(2-에틸헥실)술포네이트, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 15

제6항 또는 제7항에서,

상기 알루미늄염 및 상기 코발트염은 개별적으로, 알루미늄 또는 코발트의 염화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 또는 옥살산염 중 적어도 하나인 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 16

제6항 또는 제7항에서,

상기 염기성 용액은 암모니아수, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 테트라메틸암모니아수 또는 탄산나트륨 중 적어도 하나를 포함하는 것인 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

청구항 17

제6항 또는 제7항에서,

상기 소결은 30 분 내지 5 시간 동안 수행하는 것인 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 청색계 나노 무기 안료 및 이의 색을 조절하는 방법이 제공된다.

배 경 기 술

[0002] 안료는 물이나 기타 용매에 용해되지 않는 물질로써 염료와 구분된다. 이러한 안료는 무기 안료와 유기 안료로 구분 지을 수 있는데, 무기 안료는 우수한 내열성, 내화학성 등의 특성을 나타내어 점토, 페인트, 도자기, 타일, 유리, 각종 세라믹 제품 등의 색상을 표현하는데 많이 응용되고 있다.

[0003] 나노 재료는 벌크 재료와 비교하여 우수한 물리 화학적 특성을 가지는데, 최근 나노 크기의 안료 합성과 그 응용에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

[0004] 또한, 무기 안료 분말을 제조하는 방법은 고상법, 졸-겔법, 공침법, 수열합성법, 등 다양한 방법들이 보고되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 실시예는 입자 크기와 색이 조절된 청색계 나노 무기 안료를 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명의 일 실시예는 청색계 나노 무기 안료 입자 크기 및 색을 조절하기 위한 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 상기 과제 이외에도 구체적으로 언급되지 않은 다른 과제를 달성하는 데 본 발명에 따른 실시예가 적용될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에서는 CIE L*a*b*의 L 값이 약 22.41 내지 34.79이고, a 값이 약 - 0.46 내지 - 17.49 이고, b 값이 약 - 11.28 내지 - 43.34이고, $CoAl_2O_4$를 포함하는 청색계 나노 무기 안료를 제공할 수 있다.

[0009] 청색계 나노 무기 안료는 (220), (311), (400), (331), (422), (511), 그리고 (440) 결정면을 가질 수 있다.

[0010] 청색계 나노 무기 안료는 (311) 결정면에서의 XRD 피크의 반값전폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)이 약 0.22 내지 0.63일 수 있다.

[0011] 청색계 나노 무기 안료는 복수개의 나노 입자를 포함하며, 복수개의 나노 입자의 크기는 약 10 내지 50 nm일 수 있다.

[0012] 복수개의 나노 입자는 구형일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에서는 분산 유기용매와 계면 활성제를 혼합하여 계면 활성제 용액을 제조하는 단계, 계면 활성제 용액에 알루미늄염 수용액과 코발트염 수용액을 첨가하여 에멀젼 용액을 제조하는 단계, 에멀젼 용액에 염기성 용액을 첨가하여 $CoAl_2O_4$을 포함하는 청색계 나노 무기 안료 용액을 제조하는 단계, 그리고 청색계 나노 무기 안료 용액을 건조 및 소결하는 단계를 포함하고, 에멀젼 용액 안의 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])를 약 2 내지 10의 범위에서 조절함으로써, 청색계 나노 무기 안료의 색을 청록색(dark blue-green)에서 밝은 청색(cerulean blue)의 범위에서 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법을 제공할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에서는 분산 유기용매와 계면 활성제를 혼합하여 계면 활성제 용액을 제조하는 단계, 계면 활성제 용액에 알루미늄염 수용액과 코발트염 수용액을 첨가하여 에멀젼 용액을 제조하는 단계, 에멀젼 용액에 염기성 용액을 첨가하여 $CoAl_2O_4$을 포함하는 청색계 나노 무기 안료 용액을 제조하는 단계, 그리고 청색계 나노 무기 안료 용액을 건조 및 소결하는 단계를 포함하고, 소결 온도를 약 900 ℃ 내지 1200 ℃의 범위에서 조절함으로써, 청색계 나노 무기 안료의 색을 청록색(dark blue-green)에서 밝은 청색(cerulean blue)의 범위에서 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법을 제공할 수 있다.

[0015] 나노 무기 안료의 색은 CIE L*a*b*의 L 값이 약 22.41 내지 34.79이고, a 값이 약 - 0.46 내지 - 17.49이고, b 값이 약 - 11.28 내지 - 43.34인 범위에서 조절되는 것인 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법.

[0016] 나노 무기 안료는 (220), (311), (400), (331), (422), (511), 그리고 (440) 결정면을 갖는 것일 수 있다.

[0017] 나노 무기 안료는 (311) 결정면에서의 XRD 피크의 반값전폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)이 약 0.22 내지 0.63일 수 있다.

[0018] 나노 무기 안료는 복수개의 나노 입자를 포함하며, 복수개의 나노 입자의 크기는 약 10 내지 50 nm일 수 있다.

[0019] 복수개의 나노 입자는 구형일 수 있다.

[0020] 분산 유기용매는 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0021] 계면 활성제는 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소디움 비스(2-에틸헥실)술포네이트, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0022] 알루미늄염 및 상기 코발트염은 개별적으로, 알루미늄 또는 코발트의 염화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 또는 옥살산염 중 적어도 하나일 수 있다.

[0023] 염기성 용액은 암모니아수, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 테트라메틸암모니아수 또는 탄산나트륨 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0024] 소결은 약 30 분 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 청색계 무기 안료 및 이의 색을 조절하는 방법을 통하여, 청색계 무기 안료의 입자 크기 및 색을 일정 범위 내에서 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법을 단계적으로 나타낸 그림이다.

도 2는 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 그림이다.

도 3은 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])에 따른 XRD 분석 결과에서, (311) 결정면에서의 반값 전폭(FWHM)과 각 결정입자크기(nm)를 나타낸 표이다.

도 4는 소결 온도에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 그림이다.

도 5는 소결 온도에 따른 XRD 분석 결과에서, (311) 결정면에서의 반값전폭(FWHM)과 각 결정입자크기(nm)를 나타낸 표이다.

도 6는 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])에 따른 입자의 FE-SEM 미세구조 촬영사진이다.

도 7는 소결 온도에 따른 입자의 FE-SEM 미세구조 촬영사진이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 청색계 나노 무기 안료((a)-실시예 1, (b)-실시예 2, (c)-실시예 3)를 촬영한 사진이다.

도 9은 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 청색계 나노 무기 안료에 대한 CIE L*a*b* 값을 측정하여 그 결과((a)-실시예 1, (b)-실시예 2, (c)-실시예 3)를 나타낸 그림이다.

도 10은 본 발명의 실시예 3 내지 6에 따라 제조된 청색계 나노 무기 안료((a)-실시예 4, (b)-실시예 5, (c)-실시예 3, (d)-실시예 6)를 촬영한 사진이다.

도 11는 본 발명의 실시예 3 내지 6에 따라 제조된 청색계 나노 무기 안료에 대한 CIE L*a*b* 값을 측정하여 그 결과((a)-실시예 4, (b)-실시예 5, (c)-실시예 3, (d)-실시예 6)를 나타낸 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 널리 알려져 있는 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다.

[0029] 본 명세서에서, 사용되는 용어인, "CIE L*a*b*"은 인간 감성에 접근하기 위하여 연구된 결과로 인간이 색채를 감지하는 노랑-파랑, 초록-빨강의 반대색 설에 기초하여 국제조명위원회(CIE)에서 정의한 색 공간을 의미할 수 있다. 구체적으로, "L*"은 반사율(인간의 시감과 같은 명도)을 나타내며, 0 내지 100까지의 단계로 소수점 이하 단위도 표현할 수 있다. "a*"은 색도 다이어그램으로 +a*는 빨강, -a*는 초록 방향을 나타낸다. "b*"는 색도 다이어그램으로 +b*는 노랑, -b*는 파랑 방향을 나타낸다.

[0030] 이하, 본 발명의 일 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본

발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에서는 CIE L*a*b*의 L 값이 약 22.41 내지 34.79이고, a 값이 약 - 0.46 내지 - 17.49 이고, b 값이 약 - 11.28 내지 - 43.34이고, $CoAl_2O_4$를 포함하는 청색계 나노 무기 안료가 제공된다.

[0032] $CoAl_2O_4$를 포함하는 청색계 나노 무기 안료는 상기 L 값이 약 22.41이고, a 값이 약 - 0.46이고, b 값이 약 - 11.28에 가까울수록, 청록색(dark blue-green)에 가까운 색을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 L 값이 약 34.79이고, a 값이 약 - 17.49이고, b 값이 약 - 43.34에 가까울수록, 밝은 청색(cerulean blue)에 가까운 색을 나타낼 수 있다.

[0033] 청색계 나노 무기 안료는 (220), (311), (400), (331), (422), (511), 그리고 (440) 결정면을 갖는 입자일 수 있다.

[0034] 또한, (311) 결정면에서의 XRD 피크의 반값전폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)은 약 0.22 내지 0.63일 수 있으며, 이에 따라 청색계 나노 무기 안료는 높은 결정화도를 가질 수 있다.

[0035] 청색계 나노 무기 안료는 복수개의 나노 입자를 포함하며, 복수개의 나노 입자의 크기는 약 10 내지 1000 nm일 수 있다. 예를 들어, 청색계 나노 무기 안료는 복수개의 나노 크기의 입자를 포함할 수 있고, 복수개의 각 나노 입자의 크기는 개별적으로 약 10 내지 50 nm 의 범위일 수 있다.

[0036] 그리고, 복수개의 나노 입자의 형태는 구형일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법은 분산 유기용매와 계면 활성제를 혼합하여 계면 활성제 용액을 제조하는 단계, 계면 활성제 용액에 알루미늄염 수용액과 코발트염 수용액을 첨가하여 에멀젼 용액을 제조하는 단계, 에멀젼 용액에 염기성 용액을 첨가하여 $CoAl_2O_4$을 포함하는 청색계 나노 무기 안료 용액을 제조하는 단계, 그리고 청색계 나노 무기 안료 용액을 건조 및 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

[0038] 스피넬 결정구조를 가지고, $CoAl_2O_4$을 포함하는, 청색계 나노 무기 안료는 분산 유기용매, 계면 활성제 및 금속염 수용액을 혼합하여 형성되는 분산 유기용매/계면 활성제/물의 3원 시스템(ternary system)의 역마이크로에멀젼 (reverse microemulsion)을 이용하여 제조될 수 있다.

[0039] 먼저, 분산 유기용매와 계면 활성제를 혼합하여 계면 활성제 용액을 제조하는 단계이다. 예를 들면, 분산 유기용매는 포화된 고리화 탄화수소류, 방향족 탄화수소류, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있다. 포화된 고리화 탄화수소류로는 사이클로헥산, 사이클로헵탄 등을 각각 단독으로 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있고, 방향족 탄화수소류로는 벤젠, 톨루엔, 부틸벤젠 등을 각각 단독으로 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있다. 예를 들어, 분산 유기용매로 사이클로헥산일 수 있으나, 분산 유기용매가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 계면 활성제로는 비이온성 계면 활성제가 사용될 수 있으며, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소디움 비스(2-에틸헥실)술포네이트, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들면, 계면 활성제로 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 사용할 수 있는 계면 활성제가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 분산 유기용매와 계면 활성제는 약 30분 내지 4시간 동안, 예를 들어, 약 1시간 내지 3시간 동안 혼합하며, 교반 또는 초음파 분해하여 혼합할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 다음으로, 계면 활성제 용액에 알루미늄염 수용액과 코발트염 수용액을 첨가하여 에멀젼 용액을 제조하는 단계이다.

[0042] 알루미늄염 수용액과 코발트염 수용액은 본 발명의 $CoAl_2O_4$ 나노 무기 안료 분말을 제조하기 위한 전구물질로, 각각의 금속염을 물, 예를 들어, 증류수에 첨가하여 제조할 수 있다. 알루미늄염 및 코발트염은 개별적으로, 알루미늄 또는 코발트의 염화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 또는 옥살산염 중 적어도 하나일 수 있다. 예를 들어, 코발트염으로는 코발트질산염($Co(NO_3)_2$), 알루미늄염으로는 알루미늄질산염($Al(NO_3)_3$) 또는 이들의 수화물을 사용할 수 있고, 이는 가격 및 처리 용이성 면에서 유리할 수 있다.

[0043] 코발트염과 알루미늄염을 증류수에 첨가하여 수용액을 제조할 시에는 그 첨가량을 당업자가 적절히 결정할 수 있으나, Al:Co의 몰비가 2:1가 되도록 각각의 염을 증류수에 용해시킬 수 있다.

[0044] 이러한 코발트염 수용액과 알루미늄염 수용액은 계면 활성제 용액에 순서대로 첨가하여 혼합할 수도 있고, 각 수용액들을 미리 혼합한 후 그로부터 얻어진 혼합 수용액을 계면 활성제 용액에 첨가할 수도 있다. 전자의 경우에는, 먼저 코발트염 수용액을 계면 활성제 용액에 첨가하여 약 10분 내지 1시간 동안 혼합하는 것이 바람직하며, 이어서 알루미늄염 수용액을 첨가하여 마찬가지로 약 10분 내지 1시간 동안 혼합한다. 이 때, 균질화기를 이용하여 및/또는 초음파 분해하여 혼합할 수 있다. 후자의 경우에는, 코발트염 수용액과 아연염 수용액을 미리 10분 내지 1시간 동안 혼합한 후 계면 활성제 용액에 첨가하여 다시 약 10분 내지 1시간 동안 혼합할 수 있다.

[0045] 이때, 에멀젼 용액 안의 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])를 약 2 내지 10의 범위에서 조절함으로써, 청색계 나노 무기 안료의 색을 청록색(dark blue-green)에서 밝은 청색(cerulean blue)의 범위에서 나노 무기 안료의 색을 조절할 수 있다. 예를 들어, 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])를 4로 조절하면, 청색계 나노 무기 안료의 색이 청록색(dark blue-green)일 수 있고, CIE L*a*b* 값은 L 값이 약 27.94이고, a 값이 약 - 17.49이고, b 값이 약 - 19.85로 표현될 수 있다. 다른 예를 들어, 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])를 6으로 조절하면, 청색계 나노 무기 안료의 색은 점차 밝은 청색 방향으로 변화되고, CIE L*a*b* 값은 L 값이 약 30.96이고, a 값이 약 - 10.96이고, b 값이 약 - 27.16으로 표현될 수 있다. 다른 예를 들어, 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])를 8로 조절하면, 청색계 나노 무기 안료의 색은 점차 밝은 청색 방향으로 변화되고, CIE L*a*b* 값은 L 값이 약 33.15이고, a 값이 약 - 4.57이고, b 값이 약 - 39.50으로 표현될 수 있다. 또한, 에멀젼 용액 안의 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])를 약 2 내지 10의 범위에서 증가시킴으로써, 제조된 나노 무기 안료의 결정성을 향상시킬 수 있다. 나아가, 에멀젼 용액 안의 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])를 약 2 내지 10의 범위에서 증가시킴으로써, 제조된 복수개의 나노 무기 안료의 각 입자 크기를 약 10 내지 1000 nm의 범위 내에서 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 제조된 복수개의 나노 무기 안료의 각 입자 크기를 약 10 내지 50 nm의 범위 내에서 증가시킬 수 있다.

[0046] 다음으로, 에멀젼 용액에 염기성 용액을 첨가하여 $CoAl_2O_4$을 포함하는 청색계 나노 무기 안료 용액을 제조하는 단계이다.

[0047] 이 단계에서, 에멀젼 용액 내의 금속염과 염기성 물질이 반응하여, 본 발명의 $CoAl_2O_4$ 나노 무기 안료 입자 콜로이드 용액이 형성될 수 있다. 염기성 용액은 암모니아수, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 테트라메틸암모니아수 또는 탄산나트륨 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 암모니아수를 사용할 수 있다.

[0048] 에멀젼 용액을 균질화기를 이용해서 격렬히 또는 급속 교반하고, 약 1분 내지 10분간의 평형(equilibration) 상태 후, 염기성 물질을 첨가하여 반응시킬 수 있다. 이때, 염기성 용액의 첨가량은 에멀젼 용액 :염기성 용액의 부피비가 약 5:1 내지 40:1, 그리고 반응시간은 약 30분 내지 5 시간일 수 있다. 그러나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 다음으로, 청색계 나노 무기 안료 용액을 건조 및 소결하는 단계이다. 여기서, 청색계 나노 무기 안료 용액을 건조 및 소결하는 단계 이전에 청색계 나노 무기 안료 용액을 세척하는 단계를 포함할 수 있다. 세척은 적절한 유기용매를 사용할 수 있으며, 예를 들면 에탄올, 아세톤, 이소프로판올, 메탄올, 톨루엔, 메톡시에탄올, 헵탄, 증류수 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0050] 이때, 소결 온도를 약 900 ℃ 내지 1200 ℃의 범위에서 조절함으로써, 청색계 나노 무기 안료의 색을 청록색(dark blue-green)에서 밝은 청색(cerulean blue)의 범위에서 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법을 제공할 수 있다. 예를 들어, 소결 온도를 900 ℃로 조절하면, 청색계 나노 무기 안료의 색이 청록색(dark blue-green)일 수 있고, CIE L*a*b* 값은 L 값이 약 22.41이고, a 값이 약 - 15.22이고, b 값이 약 - 11.28로 표현될 수 있다. 다른 예를 들어, 소결 온도를 1000 ℃로 조절하면, 청색계 나노 무기 안료의 색은 점차 밝은 청색 방향으로 변화되고, CIE L*a*b* 값은 L 값이 약 26.88이고, a 값이 약 - 10.70이고, b 값이 약 - 26.74로 표현될 수 있다. 다른 예를 들어, 소결 온도를 1100 ℃로 조절하면, 청색계 나노 무기 안료의 색은 점차 밝은 청색 방향으로 변화되고, CIE L*a*b* 값은 L 값이 약 33.15이고, a 값이 약 - 4.57이고, b 값이 약 - 39.50로 표현될 수 있다. 다른 예를 들어, 소결 온도를 1200 ℃로 조절하면, 청색계 나노 무기 안료의 색은 점차 밝은 청색 방향으로 변화되고, CIE L*a*b* 값은 L 값이 약 34.79이고, a 값이 약 - 0.46이고, b 값이 약 - 43.34로 표현될 수 있다.

[0051] 이때, 소결은 약 30 분 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다. 이로 인해, 입자가 조대(粗大)하게 되는 것을 막을

수 있다. 본 발명의 나노 무기 안료의 색을 조절하는 방법의 일 실시예에 따라 제조된 나노 무기 안료의 결정면, 복수개의 나노입자 크기, 형태, CIE L*a*b*의 L 값 등의 물성은 전술한 바와 동일하므로 이하 생략하도록 한다.

[0052] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] <실시예 1>-$CoAl_2O_4$ 안료의 합성

[0054] 먼저 용매인 사이클로헥산(Cyclohexane, 99.9+%, DEAJUNG) 약 50 ml에 계면 활성제인 Igepal CO-520(폴리 옥시에틸렌노닐페닐 에테르, poly oxyethy-lene nonylphenyl ether, SIGMA-ALDRICH)을 약 20.05g 첨가하여 계면 활성제 용액을 준비한다. 다음으로, 계면 활성제 용액에 약 0.1M 농도의 $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Cobalt(Ⅱ)nitrate hexahydrate, DAEJUNG)수용액과, 약 0.2M 농도의 $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Aluminum nitrate nonhydrate, SIGMA-ALDRICH)를 각각 약 3.25 ml 첨가하고, 이때, 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])가 약 4가 되도록 첨가하여 에멀젼 용액을 제조한다. 다음으로, 촉매인 염기성 용액 NH_4OH(약 25.0 내지 28.0%, DAEJUNG)을 약 2.5ml 첨가하여 충분히 교반하여 $CoAl_2O_4$을 포함하는 청색계 나노 무기 안료 용액을 제조한다. 다음으로, 용액에 생성물을 에탄올을 이용하여 약 5회 세척 후, 약 100℃에서 약 24 시간동안 건조하여 회갈색의 분말을 수득한다. 다음으로, 건조된 분말을 약 1100℃에서, 약 2 시간 동안 열처리를 수행하여 $CoAl_2O_4$ 나노 무기 안료 안료를 합성한다.

[0055] <실시예 2>-$CoAl_2O_4$ 안료의 합성

[0056] 상기 실시예 1에서, 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])가 약 6이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 $CoAl_2O_4$ 나노 무기 안료 안료를 합성한다.

[0057] <실시예 3>-$CoAl_2O_4$ 안료의 합성

[0058] 상기 실시예 1에서, 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제])가 약 8이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 $CoAl_2O_4$ 나노 무기 안료 안료를 합성한다.

[0059] <실시예 4>-$CoAl_2O_4$ 안료의 합성

[0060] 상기 실시예 3에서, 약 900 ℃에서, 2 시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하여 $CoAl_2O_4$ 나노 무기 안료 안료를 합성한다.

[0061] <실시예 5>-$CoAl_2O_4$ 안료의 합성

[0062] 상기 실시예 3에서, 약 1000 ℃에서, 2 시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하여 $CoAl_2O_4$ 나노 무기 안료 안료를 합성한다.

[0063] <실시예 6>-$CoAl_2O_4$ 안료의 합성

[0064] 상기 실시예 3에서, 약 1200 ℃에서, 2 시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하여 $CoAl_2O_4$ 나노 무기 안료 안료를 합성한다.

[0065] <실험예 1>-XRD 분석

[0066] 제조된 무기 안료 입자의 결정구조 분석을 위하여, XRD 장치(MiniFlexⅡ, Rigaku)를 이용하여 XRD 분석을 수행하여, 그 결과를 도 2 내지 도 5에서 나타낸다.

[0067] 도 2 및 도 3을 참조하면, 모든 조건에서 단일상의 스피넬 피크(Spinel peak)가 나타난다. 그리고, 물과 계면활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제]) 값이 증가할수록 XRD 피크의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있고, 이는 합성된 분말의 결정성이 증가함을 나타낸다. 또한, 도 4 및 도 5를 참조하면, 동일한 합성조건(R=8)에서 소결 온도가 증가함에 따라 XRD peak의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 소결 온도가 증가할수록 반값전폭이 감소하며 결정의 크기가 증가하는 것을 나타낸다.

[0068] <실험예 2>-FE-SEM 촬영분석

[0069] 제조된 무기 안료 입자의 형상과 크기를 관찰하기 위하여, 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, CZ/MIRA I LMH)를 사용하여 촬영하고, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타낸다.

[0070] 도 6 및 도 7를 참조하면, 합성된 무기 안료 입자의 크기는 약 50 nm 이하이고, 형상은 구형임을 알 수 있다.

[0071] <실험예 3>- CIE L*a*b* 값 측정

[0072] 제조된 무기 안료의 색상을 알아보기 위하여, 국제조명위원회(CIE)의 표색계(L*,a*,b*)를 기준으로 컬러 스펙트로포토미터(Color spectrophotometer) (ColorMate, SCINCO)를 통하여 분석하고, 그 결과를 도 8 내지 도 11에 나타낸다.

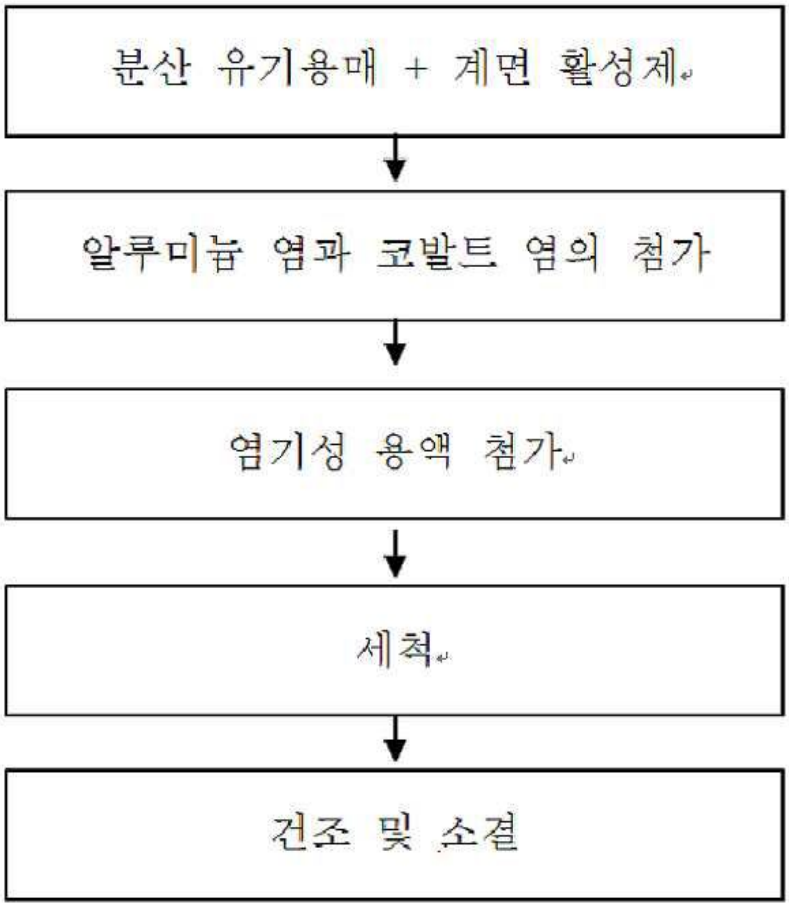
[0073] 도 8 및 도 9을 참조하면, 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제]) 값이 증가함에 따라 L값(27.94 → 33.15)과 a값(-17.49 → -4.57)은 증가하고, b값(-19.85 → -39.50) 감소하는 경향이 나타나고, 물과 계면 활성제의 몰 비(R=[물]/[계면 활성제]) 값 증가에 따라 색깔이 청록색에서 점점 밝은 청색으로 변화되는 것을 확인 할 수 있다.

[0074] 도 10 및 도 11를 참조하면, 소결 온도가 약 900℃에서 약 1200℃로 증가함에 따라 L값(22.41 → 34.79)과 a값(-15.22 → -0.46)은 증가하고, b값(-11.28 → -43.34)은 감소 되고, 소결 온도가 증가함에 따라 색깔이 청록색에서 점차 밝은 청색으로 변화하는 것을 확인할 수 있다.

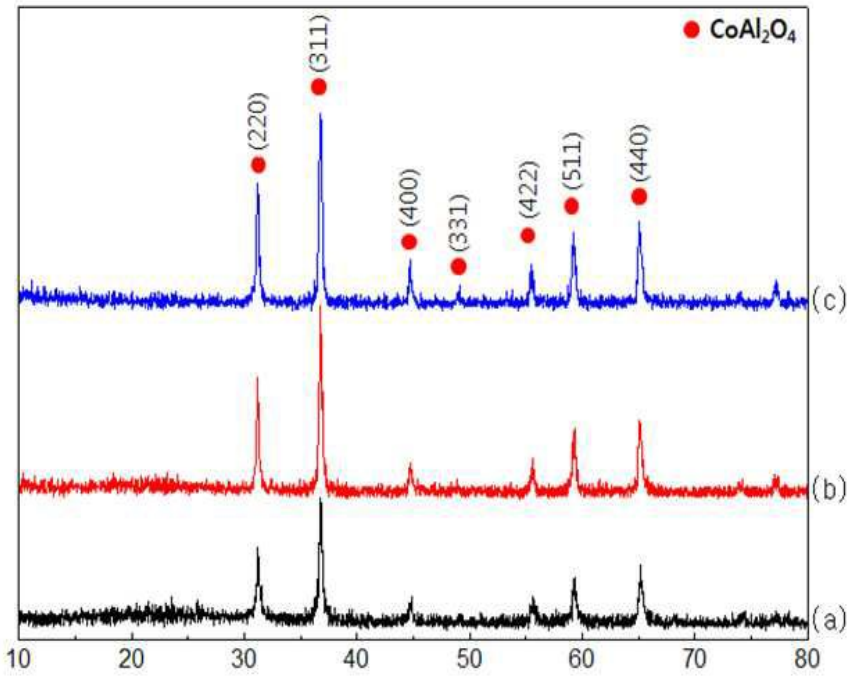
[0075] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

도면1



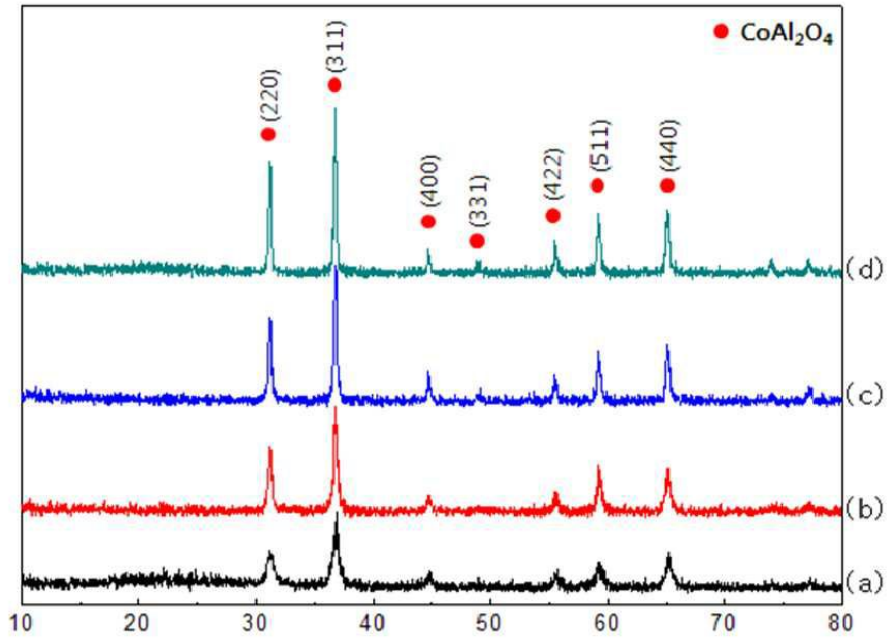
도면2



도면3

	(a)	(b)	(c)
반값전폭 (FWHM (311))	0.2985	0.2881	0.2734
결정입자크기 (nm)	27.76	28.53	30.31

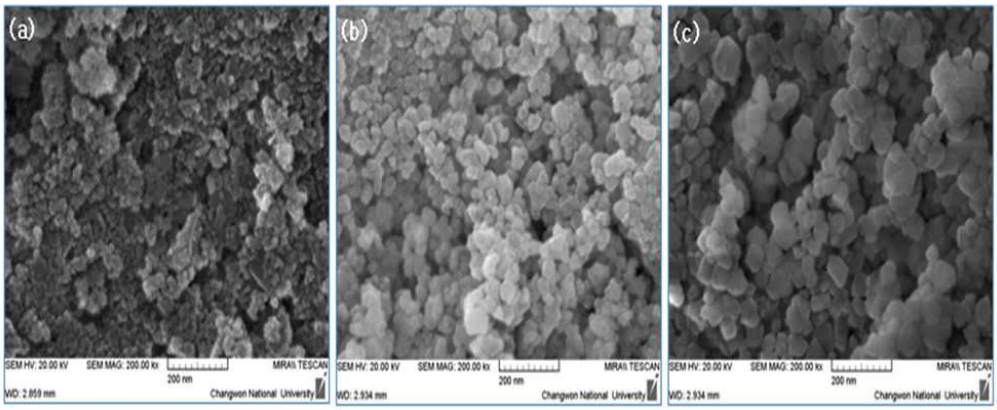
도면4



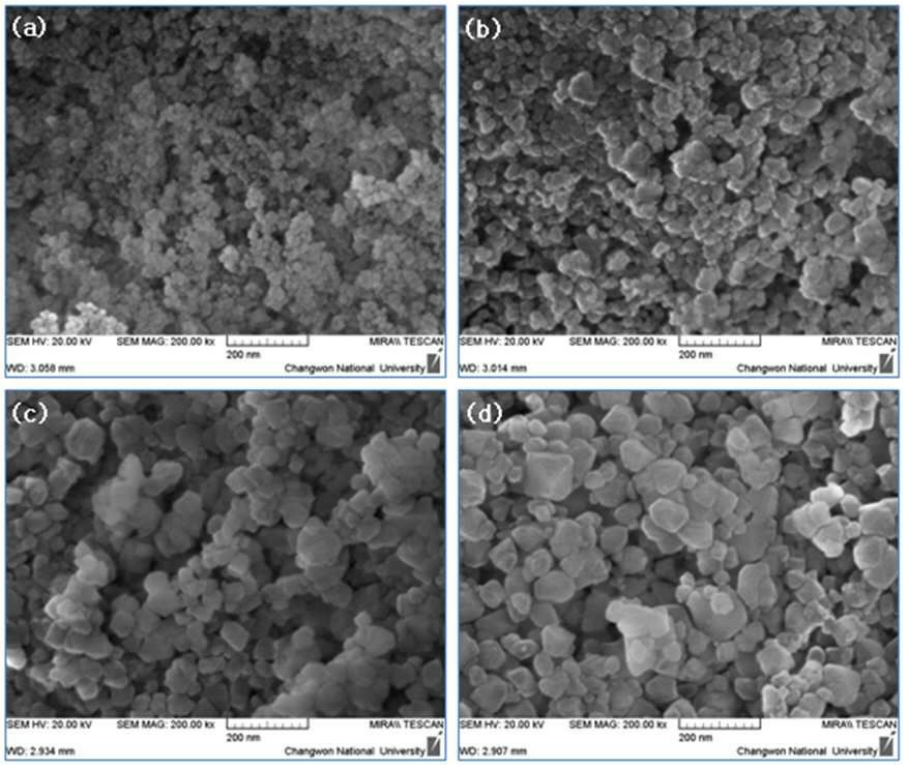
도면5

	(a)	(b)	(c)	(d)
반값전폭 (FWHM (311))	0.6205	0.3468	0.2734	0.2266
결정입자크기 (nm)	13.36	23.90	30.31	36.57

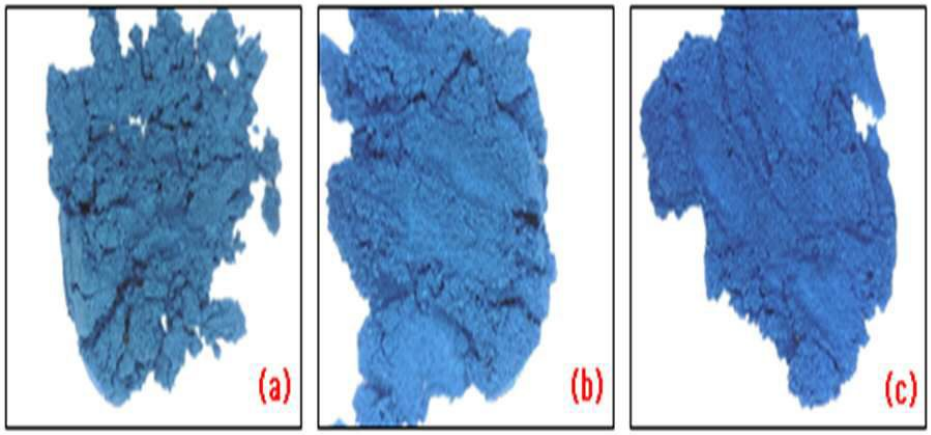
도면6



도면7



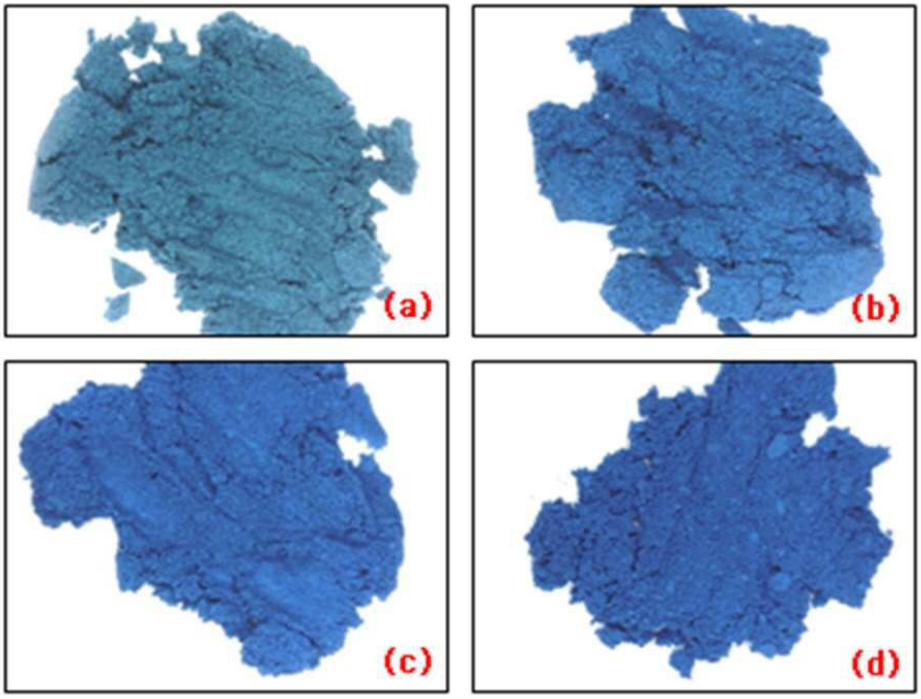
도면8



도면9

	L*	a*	b*
(a)	27.94	-17.49	-19.85
(b)	30.96	-10.96	-27.16
(c)	33.15	-4.57	-39.50

도면10



도면11

	L*	a*	b*
(a)	22.41	-15.22	-11.28
(b)	26.88	-10.70	-26.74
(c)	33.15	-4.57	-39.50
(d)	34.79	-0.46	-43.34