



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0004969
(43) 공개일자 2020년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 45/00 (2006.01) C09C 1/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 45/006 (2013.01)
C09C 1/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0078030
(22) 출원일자 2018년07월05일
심사청구일자 2018년07월05일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박경순
서울특별시 강남구 언주로 107, 212동 303호(개포동, 현대2차아파트)
피준우
서울특별시 마포구 모래내로3길 4, 101동 305호(성산동, 성산동성아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

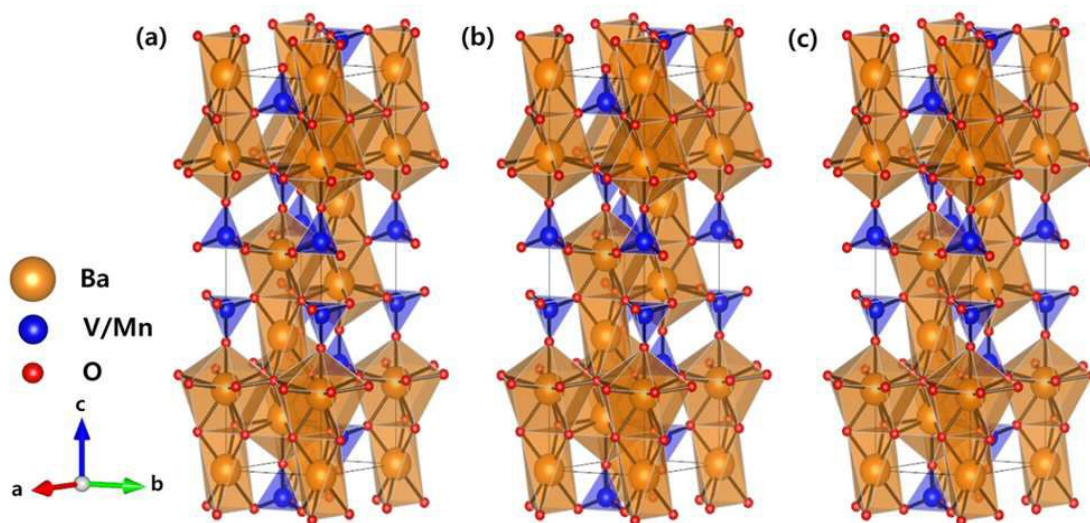
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 바나테이트계 안료, 및 이의 제조방법

(57) 요약

바나테이트계 안료 및 상기 바나테이트 안료의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01P 2004/39 (2013.01)

(72) 발명자

김동훈

서울특별시 노원구 동일로237나길 9, 601호(상계동, 청솔아파트)

정건우

인천광역시 부평구 경원대로 1269, 116동 104호(산곡동, 현대아파트)

홍호용

인천광역시 미추홀구 미추로46번길 26, 603호(송의동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415153057

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지 인력양성사업

연구과제명 [에너지-RCMSI] 나노복합소재기반 태양광기술 고급트랙 (2차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2018.05.01 ~ 2019.02.28

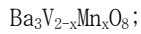
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 바나데이트계 안료:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$$0 \leq x \leq 0.3 \text{ 임.}$$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 바나데이트계 안료는 능면체 (rhombohedral) 결정 구조를 갖는 것인, 바나데이트계 안료.

청구항 3

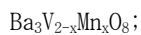
제 1 항에 있어서,

상기 바나데이트계 안료는 청색, 녹색, 적색, 또는 황색을 나타내는 것인, 바나데이트계 안료.

청구항 4

고상법(solid-state reaction method)을 이용하여 하기 화학식 1로서 표시되는 바나데이트계 안료를 제조하는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 바나데이트계 안료의 제조 방법:

[화학식1]



상기 화학식 1에서,

$$0 \leq x \leq 0.3 \text{ 이며,}$$

상기 고상법은,

Ba, Ca, V, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 탄산염; 및 Mn의 산화물 또는 탄산염을 혼합하여 100℃ 내지 1,000℃의 온도 범위에서 하소하고; 및

상기 하소된 분말을 어닐링하여 바나데이트계 안료를 수득하는 것을 포함하는 것인,

제 1 항에 따른 바나데이트계 안료의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 어닐링은 1,000℃ 내지 2,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 제 1 항에 따른 바나데이트계 안료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 바나데이트계 안료 및 상기 바나데이트계 안료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 상업적으로 사용 중인 안료는 크게 유기 안료와 무기 안료로 나눌 수 있다. 유기 안료는 발색, 착색력이 좋지만 내구성이 떨어지기 때문에 응용 분야가 매우 한정적인 반면, 무기 안료는 내구성이 우수하기 때문에 장시간 사용이 가능하고, 상기 유기 안료보다 응용성이 크다는 장점이 있다.

[0003] 이러한 무기 안료의 대표적인 응용 분야는 페인트, 색조 화장품, 프린터용 잉크 등이다. 상기 무기 안료의 발색 특성을 향상시키기 위해서는 Cr, Pb, Cd 등의 중금속이 요구되며, 이러한 중금속들은 환경과 인체에 매우 유해하기 때문에 사용을 엄격히 제한하고 있다. 또한, 상기 중금속을 포함하지 않는 안료는 Co 또는 Ni와 같은 비싼 금속들을 포함하고 있어, 가격 경쟁력이 좋지 않다는 단점이 있기 때문에 새로운 무기 안료의 개발이 필요하다.

[0004] 따라서, 그 대안으로 떠오른 것이 안료의 모체 4면체 중심에 있는 양이온을 Mn^{5+} 컬러 액티베이터로 치환하는 것이다. 여기서, 상기 컬러 액티베이터란 안료에서 발색에 직접 참여하는 물질을 뜻한다. Mn^{5+} 의 경우, 4면체의 중심에 있는 양이온을 Mn^{5+} 으로 치환하면 모체에 따라 청색-녹색 계열의 색을 발색한다. 상기 컬러 액티베이터를 도핑함으로써, 기존 청색-녹색 계열 안료의 단점인 중금속으로 인한 독성과 높은 가격 문제를 해결할 수 있다. 종래 연구 결과에 의하면, 모체에 이온을 Mn^{5+} 으로 치환 시 청색-녹색을 얻을 수 있지만, 반사율이 낮아 명도(brightness)가 작고, In의 첨가로 인해 고가이며, 결정 구조 내에 Cl을 포함하여 내구성이 좋지 않다는 문제점이 있었다.

[0005] [선행기술문헌]

[0006] 대한민국공개공보 제10-2012-0007989호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 바나데이트계 안료 및 상기 바나데이트계 안료의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 바나데이트계 안료를 제공한다:

[0010] [화학식 1]

[0011] $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$;

[0012] 상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.3$ 임.

[0013] 본원의 제 2 측면은, 고상법(solid-state reaction method)을 이용하여 하기 화학식 1로서 표시되는 바나데이트계 안료를 제조하는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 바나데이트계 안료의 제조 방법을 제공한다:

[0014] [화학식1]

[0015] $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$;

[0016] 상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며,

[0017] 상기 고상법은, Ba, Ca, V, 및 이들의 조합들로 이루어진 균으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 탄산염; 및 Mn의 산화물 또는 탄산염을 혼합하여 100℃ 내지 1,000℃의 온도 범위에서 하소하고; 및 상기 하소된 분말을 어닐링하여 바나테이트계 안료를 수득하는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 바나테이트계 안료의 제조 방법.

발명의 효과

[0018] 본원의 구현예들에 따르면, 고상법 (solid-state reaction method)을 이용하고, Mn^{5+} 를 $Ba_3V_2O_8$ 모체의 4면체 중심 이온에 치환시킴으로써, $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 로서 표시되는 지금까지 보고되지 않은 신규한 바나테이트계 안료를 제조할 수 있다.

[0019] 본원의 구현예들에 따르면, Mn^{5+} 이온 함량, 어닐링 온도의 변화, 및 용제(flux) 첨가를 통해 청록색을 발색하는 친환경적인 바나테이트계 무기 안료를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 의 XRD 패턴을 나타낸 것이다 [$x = (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, \text{ 및 } (e) 0.10$].

도 2의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 의 Rietveld refinement 를 나타낸 것이다 [$x = (a) 0.02, (b) 0.06, \text{ 및 } (c) 0.10$].

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 의 유닛 셀 (unit cell)을 나타낸 것이다 [$x = (a) 0.02, (b) 0.06, \text{ 및 } (c) 0.10$].

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 의 UV-VIS NIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200℃ 및 (d) 1300℃에서 열처리된 $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200℃ 및 (d) 1300℃에서 열처리된 $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 의 UV-VIS NIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) Na_2CO_3 및 (b) K_2CO_3 용제 (flux)를 추가하여 제조된 $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, a) Na_2CO_3 및 (b) K_2CO_3 용제 (flux)를 추가하여 제조된 $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$ 의 UV-VIS NIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대

적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.

[0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 바나데이트계 안료를 제공한다:

[0031] [화학식 1]

[0032] $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$;

[0033] 상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.3$ 임.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바나데이트계 안료는 능면체 (rhombohedral) 결정 구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바나데이트계 안료는 청색, 녹색, 적색, 또는 황색을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 제 2 측면은, 고상법(solid-state reaction method)을 이용하여 하기 화학식 1로서 표시되는 바나데이트계 안료를 제조하는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 바나데이트계 안료의 제조 방법을 제공한다:

[0038] [화학식1]

[0039] $Ba_3V_{2-x}Mn_xO_8$;

[0040] 상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며,

[0041] 상기 고상법은, Ba, Ca, V, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 탄산염; 및 Mn의 산화물 또는 탄산염을 혼합하여 100℃ 내지 1,000℃의 온도 범위에서 하소하고; 및 상기 하소된 분말을 어닐링(annealing)하여 제 1 항에 따른 바나데이트계 안료를 수득하는 것을 포함하는 것임.

[0042] 본원의 제 2측면에 따른 바나데이트계 안료의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고상법은, 세라믹 제조 방법 중 가장 보편적인 방법으로서, 상기 고상법에 의해 상기 바나데이트계 안료를 쉽고, 경제적으로 대량 생산할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소하는 단계는 유기물과 같은 불순물을 제거하기 위해 수행되는 것일 수 있으며, 상기 하소는 약 100℃ 내지 약 1,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소는 약 100℃ 내지 약 1,000℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 약 100℃ 내지 약 600℃, 약 100℃ 내지 약 400℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 200℃ 내지 약 1,000℃, 약 200℃ 내지 약 800℃, 약 200℃ 내지 약 600℃, 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 400℃ 내지 약 1,000℃, 약 400℃ 내지 약 800℃, 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 또는 약 100℃ 내지 약 800℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소된 후 용제 추가가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소된 후 소량의 용제가 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제는 어닐링 온도보다 낮은 용점을 가지는 액상 형태일 수 있으며, 반응물 간의 전달자 역할을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제는 최종 생성물에 잔존하지 않으며, 생성물의 결정 성장을 촉진시키는 것일 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제는 예를 들어, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 할로겐 화합물일 수 있으며, 예를 들어, Na_2CO_3 또는 K_2CO_3 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제로 인하여 열처리 온도가 낮아질 수 있으며, 그에 따라 상기 안료의 생성 비용이 감소하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링 온도가 약 2,000℃를 초과하는 경우에는 응집이 심해지며, 상기 어닐링 온도가 약 1,000℃ 미만일 경우 단사정계 결정 구조를 가질 수 있으므로, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,200℃, 약 1,200℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,400℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,400℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,400℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,600℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,600℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,800℃ 내지 약 2,000℃, 또는 약 1,500℃ 내지 약 1,700℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 세라믹 결정을 합성하는 공정으로서, 상기 어닐링을 통해 활성체가 모체 격자에 들어갈 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바나데이트계 안료는 상기 어닐링을 통해 능면체 (rhombohedral) 결정 구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0058] $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ 안료의 제조

[0059] 본원에서, $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 안료를 합성하기 위해 조성을 설계한 후, 이를 고상합성법으로 제조하였고, 조성, 제조 공정별 결정 구조 및 발색 특성 등을 연구하였다. 위 안료를 제조하기 위한 출발물질로는 바륨 카보네이트 (BaCO_3 99.95%, High Purity Chemical), 암모늄 바나데이트 (NH_4VO_3 99%, High Purity Chemical), 및 이산화망간 (MnO_2 99.9% Alfa Aesar)을 사용하였다. 습식 혼합을 위해 용매로 아세톤 (CH_3COCH_3 99.5%, Duksan)을 사용하였으며, 고에너지 볼밀링 (high-energy ball milling)을 위해 용매로 에탄올 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 95%, Samchun)을 사용하였다. 용제로는 소듐 카보네이트 (Na_2CO_3 99%, High Purity Chemical)와 포타슘 카보네이트 (K_2CO_3 99%, High Purity Chemical)를 사용하였다. 설계한 안료를 제조하기 위해 사용 분말들을 조성에 맞게 칭량한 후 이를 아세톤 5 mL와 함께 마노 모르타르 (agate mortar)에 넣고, 상온에서 막자(pestle)로 15 분 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 300℃에서 4 시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 용제 (0 내지 9 wt% Na_2CO_3 및 K_2CO_3)와 아세톤을 함께 마노 모르타르에서 넣고 막자로 20 분 동안 습식 혼합하였다. 혼합한 분말을 1000-1300℃에서 4 시간 동안 어닐링하였다. 지르코니아 자 (jar)에 어닐링한 안료, 지르코니아 볼 (직경: 3φ, 5φ), 에탄올을 넣고 30 분간 고에너지 볼밀링을 하였다. 분쇄한 분말을 60℃ 건조기에서

24 시간 동안 건조하여 최종 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.3$) 안료를 제조하였다.

[0061] **$\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ 안료의 분석**

[0062] 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ 안료의 구성 원소를 분석하고, 전이금속인 Mn의 원자가를 알아보기 위해, X-선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS, Thermo Scientific Inc., K-alpha) 분석을 실시하였다. XPS는 시편의 표면이 X-선을 흡수하면 광전자가 방출되며, 방출된 광전자의 운동에너지를 측정함으로써 전자가 갖는 결합 에너지를 알 수 있고, 이를 통해 해당물질 표면의 구성 성분 및 결합 상태를 확인할 수 있다. 이와 관련된 수식은 아래와 같다.

[0063]
$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi$$

[0064] 여기서 E_{kin} 은 방출된 광전자의 운동 에너지, $h\nu$ 는 시편의 표면에 입사된 X-선의 에너지, E_B 는 전자의 결합에너지, Φ 는 일함수이다.

[0065] 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ 안료의 결정 구조 및 결정성을 알아보기 위해 X-선 회절계 (X-ray Diffractometer: XRD, XPERT-PRO, Pan Analytical)를 사용하였다. 전압 = 40kV, 전류 = 30mA, target = Cu $\text{K}\alpha_1$, 주사 범위 (2θ) = $10-70^\circ$, 스텝 크기 = 0.02626° , 스캔 속도 = 50s/step 하에서 측정하였다. XRD 결과와 Scherrer's 방정식을 이용하여 결정 크기 (D)를 계산 하였으며, Scherrer's 방정식은 아래와 같다.

[0066]
$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos\theta}$$

[0067] 여기서 λ 는 Cu $\text{K}\alpha_1$ radiation에 의한 X-ray의 파장($1.540598 \text{ \AA}$), θ 는 회절각, B는 2θ 에서의 반치폭 (FWHM: full width at the half-maximum)이다.

[0068] 공간군, 원자 위치, 원자간 거리, 열적 인자 등의 정보를 알아보기 위해 Rietveld 분석을 실시하였으며 XRD (X-ray Diffractometer: XPERT-PRO, Pan Analytical)를 사용하였다. 전압 = 45kV, 전류 = 40mA, target = Cu $\text{K}\alpha_1$, 주사범위(2θ) = $10-100^\circ$, 스텝 크기 = 0.02626° , 스캔 속도 = 500s/step 하에서 측정하였으며, Fullprof 프로그램을 사용하여 분석하였다.

[0069] 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ 안료의 반사율을 측정하기 위해 UV-VIS-NIR 분광계 (Cary 5000, Agilent)를 사용하였다. 파장범위는 200-2500 nm로 설정하였으며 UV-VIS 영역의 검출기로는 R928 PMT가 사용되었으며, NIR 영역의 검출기로는 냉각 PbS가 사용되었다.

[0070] 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ 안료의 발색은 색도계 (JCS-10, CHN Spec)을 사용하여 측정하였다. 여기서 LED 램프를 광원으로 사용하였으며, 시료와 입사광과의 각을 90° 로 고정하여 측정하였다.

[0072] **1-1. $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 안료의 결정 구조**

[0073] 도 1에 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 안료의 XRD 결과를 나타내었다. 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 안료의 XRD 회절 피크는 $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 의 JCPDS No. 29-0211과 일치하였으며, 모든 안료는 능면체 결정 구조와 $R\bar{3}m$ 공간군을 가지고 있었고, 단일상을 형성하였다. $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 안료의 주 피크 (0 1 5), (1 1 0), 및 (2 0 5)와 Scherrer 방정식을 이용하여 결정 크기를 산출한 결과, Mn의 함량이 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 및, 0.10 mol일 때, 그 크기는 각각 51.1, 53.9, 55.9, 59.6, 및 62.9 nm이었다. 이 결과는 Mn의 함량이 증가함에 따라 결정 크기가 증가하는 것을 나타낸다.

[0075] **1-2. $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 안료의 Rietveld 분석**

[0076] 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_8$, 및 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 결정 구조 및 구조적 성질을 분석하기 위해 JCPDS card No. 29-0211을 참고하여 Rietveld 분석을 실시하였다. 도 2에 얻은 Rietveld 분석 결과를 나타내었고, $\text{Ba}_3\text{V}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_8$, 및 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 결정 구조, 공간군, 격자상수, 및 신뢰지수를 표 1에 나타내었다. 분석한 모든 안료의 R_{wp} 값이 12% 미만으로, 이 분석 결과는 큰 신뢰성을 가지고 있다. 이들 Rietveld 분석 결과를 바탕으로 그린 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_8$, 및 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 유닛 셀(unit cell)을 도 3에 나타내었다.

표 1

	$\text{Ba}_3\text{V}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$
Crystal structure	Rhombohedral	Rhombohedral	Rhombohedral
Space group	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Lattice parameter	$a=b=5.7836 \text{ \AA}$, $c=21.3202 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$a=b=5.7830 \text{ \AA}$, $c=21.3233 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$a=b=5.7823 \text{ \AA}$, $c=21.3231 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Unit cell volume ($\text{\AA}^3$)	713.16	713.11	712.93
$R_{wp}(\%)$	11.3	8.48	9.13
$R_{exp}(\%)$	5.37	4.43	4.69
χ^2	4.41	3.66	3.79

[0077]

[0079] 1-3. UV-VIS-NIR 분광 분석

[0080] 도 4에 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 안료의 UV-VIS-NIR 스펙트럼을 나타내었다. Mn의 함량이 0.02 mol일 때 안료는 미색 (pale yellow)을 보였다. Mn의 함량이 0.06 mol 이상일 때 Mn의 함량이 증가함에 따라 ~529 nm 파장에 있는 반사 피크와 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(F)$ 흡수 밴드의 반사율이 모두 감소하는 것을 볼 수 있다. Mn을 도핑했을 때, Mn 도핑량이 증가함에 따라 ~529 nm 파장에 있는 반사 피크의 반사율 감소로 인해 명도가 작아지고, $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(F)$ 흡수 밴드의 반사율 감소로 인해 짙은 녹색을 보였다.

[0082] 1-4. 색상 분석

[0083] 안료의 발색은 안료와 가시광선 에너지 사이의 상호관계에 기인한다. 광은 전자기파의 한 종류이며, 파장에 따라 그 성질이 다르다. 육안으로 확인할 수 있는 400-800 nm 파장인 가시광선의 경우, 단파장에서 청색을 띠고 에너지가 크며, 장파장에서 적색을 띠고 에너지가 작다. 색을 연구할 때 색을 색명으로 수치화시킬 수 없어, 색에 대한 표현에 어려움이 있었다. 따라서 색을 수치화하는 연구를 하였으며, 국제조명위원회 (Commission International de l'Eclairage, CIE)에서 표색계 (color parameter)를 제정하였고, 이를 사용하도록 권장하였다. CIE 표색계 L^* , a^* , b^* 를 통하여 객관적으로 색을 표기할 수 있게 되었다. L^* 은 명도 (brightness)로 이 값이 100이면 백색을, 0이면 흑색을 뜻한다. a^* 는 적색 혹은 녹색을 나타내며 a^* 값이 양의 값으로 커지면 적색도가 증가하고, 음의 값으로 커지면 녹색도가 증가한다. b^* 는 황색 혹은 청색을 나타내고 b^* 값이 양의 값으로 커지면 황색도가 증가하고, 음의 값으로 커지면 청색도가 증가한다.

[0084] 표 2는 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 안료의 CIE 표색계 결과를 보여주고 있다. 예상한 바와 같이, Mn 도

평량이 증가함에 따라 L^* 값이 작아지고 있으며, 이 결과는 도 4의 307-687 nm에 있는 반사 피크의 반사율 감소와 잘 일치하고 있다. Mn 도핑량이 증가함에 따라 Mn^{5+} 의 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(^3F)$ 전이에 의한 흡수 밴드의 반사율 감소로 인해 a^* 값이 감소하는 것을 볼 수 있다.

표 2

	L^*	a^*	b^*
$Ba_3V_{1.98}Mn_{0.02}O_8$	77.35	3.17	7.63
$Ba_3V_{1.96}Mn_{0.04}O_8$	81.73	-16.18	-1.25
$Ba_3V_{1.94}Mn_{0.06}O_8$	73.97	-23.99	-0.94
$Ba_3V_{1.92}Mn_{0.08}O_8$	69.36	-26.61	-0.85
$Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$	65.66	-29.46	-1.01

2. 다양한 어닐링 온도에서 제조한 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료

2-1. 결정 구조

도 5에, 다양한 어닐링 온도에서 제조한 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료의 XRD 결과를 나타내었다. 모든 안료는 능면체 결정 구조와 $R\bar{3}m$ 공간군을 가지며, 단일상을 형성하였다. 주 피크 (0 1 5), (1 1 0), 및 (2 0 5)와 Scherrer 방정식을 사용하여 결정 크기를 계산하였으며, 1000, 1100, 1200, 및 1300℃의 어닐링 온도에서 제조한 안료의 결정 크기는 각각 61.0, 62.3, 62.9, 및 64.3 nm이었으며, 상기 어닐링 온도가 증가함에 따라 결정 크기가 증가함을 알 수 있다.

2-2. UV-VIS-NIR 분광 분석

도 6에 다양한 어닐링 온도에서 제조한 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료의 UV-VIS-NIR 스펙트럼을 나타내었다. 상기와 동일하게 Mn^{5+} 에 의해 251과 ~308 nm 파장에서 흡수 피크가 있고, ~687 nm 파장에서 흡수 밴드가 있다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 308-687 nm 파장에 있는 반사 피크의 반사율이 감소하였으며, 이로 인해 명도가 작아지고 있다. 1000℃에서 어닐링한 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료의 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(^3F)$ 전이에 의한 흡수 밴드의 반사율이 다른 온도에서 어닐링한 안료보다 더 컸으며, 이것은 어닐링 온도가 낮기 때문에 도핑한 MnO_2 에 있는 Mn의 산화가 불완전하여 Mn^{5+} 의 함량이 적었기 때문이라고 생각한다.

2-3. 색상 분석

표 3은 다양한 어닐링 온도에서 제조한 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료의 CIE 표색계 결과를 보여주고 있다. 상기 어닐링 온도가 증가함에 따라 L^* 값이 감소하였고, 이것은 도 6에서 언급한 바와 같이 반사율 감소 때문이라고 생각한다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 a^* 값이 점차적으로 작아지는 것을 볼 수 있으며, 이것은 도 6에서 언급한 바와 같이 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(^3F)$ 전이에 의한 흡수 밴드의 반사율 감소 때문이라고 생각한다.

표 3

Annealing temperature (°C)	L*	a*	b*
1000	70.68	-16.27	4.46
1100	66.58	-26.87	-2.72
1200	65.66	-29.46	-1.01
1300	57.22	-31.34	-1.29

[0096]

[0098] 3. Na_2CO_3 및 K_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료

[0099] 3-1. 결정 구조

[0100] Na_2CO_3 및 K_2CO_3 용제를 0-9 wt%만큼 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 XRD 결과를 도 7의 (a) 및 (b)에 각각 나타내었다. Na_2CO_3 용제를 0-3 wt%만큼 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료는 단일상을 형성하였으며, 능면체 결정 구조를 가지고 있다. 그러나 Na_2CO_3 용제를 6-9 wt%만큼 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료는 규명하지 못한 제 2상을 소량 포함하고 있다. 도 7(a)에서 제 2상을 “●”로 표시하였다. K_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 모든 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료는 능면체 결정 구조를 가지고 있으며, K_2CO_3 용제의 함량이 증가함에 따라 (0 1 8) 피크의 강도가 증가하는 것을 볼 수 있고, 이것은 (0 1 8)면이 선택적으로 성장하였다는 것을 의미한다. K_2CO_3 용제를 0-3 wt%만큼 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료는 단일상을 형성하였으나, 6-9 wt%만큼 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료는 규명하지 못한 제 2상을 소량 포함하고 있다. 도 7(b)에서 제 2상을 “●”로 표시하였다.

[0101] Scherrer 방정식과 (0 1 5), (1 1 0), 및 (2 0 5) 피크를 이용하여 두 종류의 용제를 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 결정 크기를 계산하였다. Na_2CO_3 용제의 첨가량이 0, 3, 6, 및 9 wt%일 때 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 결정 크기는 각각 64.3, 66.1, 69.6, 및 70.1 nm이고, K_2CO_3 용제의 첨가량이 0, 3, 6, 및 9 wt%인 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 결정 크기는 각각 64.3, 65.4, 66.2, 및 66.8 nm이다. 이 결과는 용제의 첨가량이 증가함에 따라 결정 크기가 커지는 것을 보여주고 있다.

[0103] 3-2. UV-VIS-NIR 분광 분석

[0104] 도 8의 (a) 및 (b)에 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 UV-VIS-NIR 스펙트럼을 각각 나타내었다. 두 종류의 용제를 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료에서, 앞에서 언급한 결과와 마찬가지로 250 nm과 316 nm에서 각각 LMCT와 Mn^{5+} 의 ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ 전이에 의한 흡수 피크를 볼 수 있고, ~687 nm에서 Mn^{5+} 의 ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$ 전이에 의한 흡수 밴드를 볼 수 있다. 또한 용제를 첨가하지 않고 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료의 반사 피크 최고점 (~491 nm)은 두 종류의 용제를 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료보다 장파장 방향에 위치하고 있다. 이것은 상기 언급한 바와 같이, 용제가 Mn^{5+} 의 결정장의 크기를 증가시켰기 때문이라고 생각한다.

[0105] Na_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료는 용제의 첨가량이 증가하더라도 Mn^{5+} 의 ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$ 전이에 의한 반사율이 크게 변하지 않았으나, 316-687 nm 파장에 있는 반사 피크의 반사율이 감소하여 명도가 작아지고 짙은 녹색을 보이고 있다.

[0106] K_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료는 용제의 첨가량이 증가할수록 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(^3F)$ 전이에 의한 흡수 밴드의 반사율이 증가하였다. 특히 K_2CO_3 용제 함량이 많은 경우 (6-9 wt%), 제조한 안료는 400-550 nm에 있는 반사 피크의 반사율이 용제를 첨가하지 않고 제조한 안료보다 훨씬 더 크고, 단파장 방향에 위치하고 있기 때문에 밝은 청녹색과, 청색성이 큰 청녹색을 보이고 있다.

[0107] Na_2CO_3 의 첨가량이 0, 3, 6, 및 9 wt%일 때 적외선 일사반사율은 각각 67.9, 46.8, 43.8, 및 40.1%이고, 이 결과는 용제의 함량이 증가함에 따라 일사반사율이 감소함을 의미한다. K_2CO_3 의 첨가량이 0, 3, 6, 및 9 wt%일 때 적외선 일사반사율은 각각 67.9, 43.4, 65.6, 및 63.3% 이었으며, K_2CO_3 용제 첨가 시 적외선 일사반사율이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0109] 3-3. 색상 분석

[0110] 표 4 및 표 5는 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료의 CIE 표색계 결과를 각각 보여주고 있다. 두 종류의 용제를 사용하여 제조한 모든 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료의 L^* 값의 변화는 앞에서 서술한 316-687 nm 파장에 있는 반사율의 변화와 같은 거동을 보이고 있다. Na_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료의 경우, 용제의 함량이 증가할수록 316-687 nm에 있는 반사 피크의 반사율 감소로 인해 a^* 값이 증가하였다. K_2CO_3 용제의 첨가량이 6 wt% 이상인 $Ba_3V_{1.90}Mn_{0.10}O_8$ 안료는 400-550 nm에 있는 반사 피크의 반사율이 용제를 첨가하지 않고 제조한 안료보다 더 크기 때문에 b^* 값이 작아졌다.

표 4

Amount of Na_2CO_3 (wt%)	L^*	a^*	b^*
0	57.22	-31.34	-1.29
3	46.70	-23.77	-1.37
6	40.45	-17.02	-0.34
9	39.98	-16.81	-1.29

[0111]

표 5

Amount of K_2CO_3 (wt%)	L^*	a^*	b^*
0	57.22	-31.34	-1.29
3	53.41	-22.46	-3.52
6	65.79	-31.17	-12.82
9	68.30	-30.59	-14.17

[0112]

[0114] 본 실시예에서는, Mn^{5+} 를 4면체 중심 이온에 치환하여 청록색을 발색하는 $Ba_3V_2O_8$ 모체를 발굴한 후, 이 모체의 4면체 중심에 도핑하는 Mn의 함량과 어닐링 온도의 변화 및 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 용제의 첨가 등이 안료의 결정 구조 및 발색 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

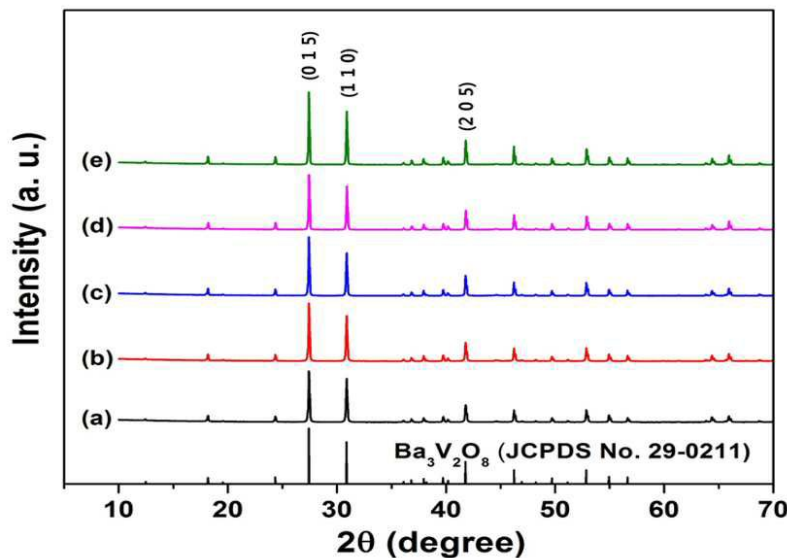
[0115] 또한, $\text{Ba}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ 안료의 경우, Mn의 함량이 0.04 mol 이상일 때, ~529 nm 파장에 있는 반사 피크와 Mn^{5+} 이온의 $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(^3\text{F})$ 흡수 밴드의 반사율이 모두 감소하여 명도가 작아졌고, 짙은 녹색을 보였다. 여러 어닐링 온도에 서 제조한 안료 가운데, 1300℃에서 어닐링한 안료가 Mn^{5+} 이온의 $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(^3\text{F})$ 전이에 의한 흡수 밴드의 반사 율이 가장 낮았고, 짙은 녹색을 보였다 ($a^* = -31.34$). Na_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료는 용 제의 첨가량이 증가함에 따라 명도가 감소하고, 옅은 녹색을 보였으며, 반면에 K_2CO_3 용제를 첨가하여 제조한 $\text{Ba}_3\text{V}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_8$ 안료는 용제의 첨가량이 3 wt%에서 9 wt%로 증가함에 따라 명도가 증가하고, 짙은 청록색을 보였 다.

[0117] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

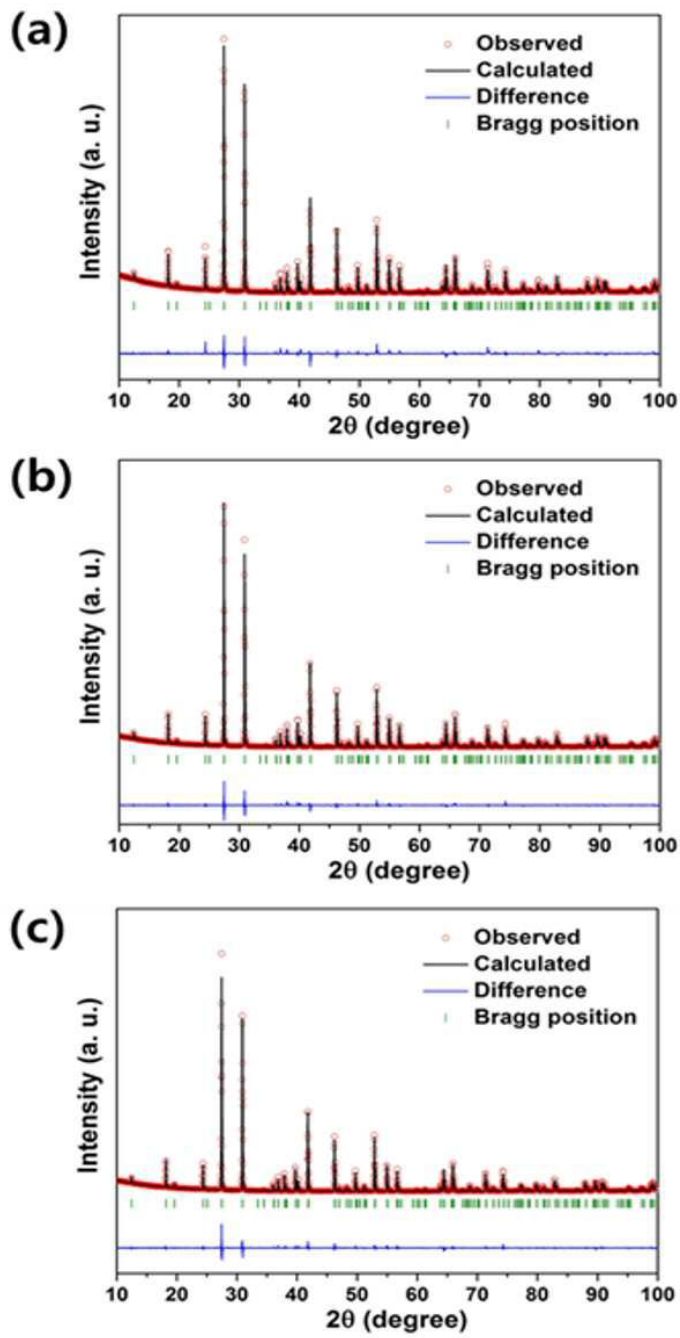
[0118] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

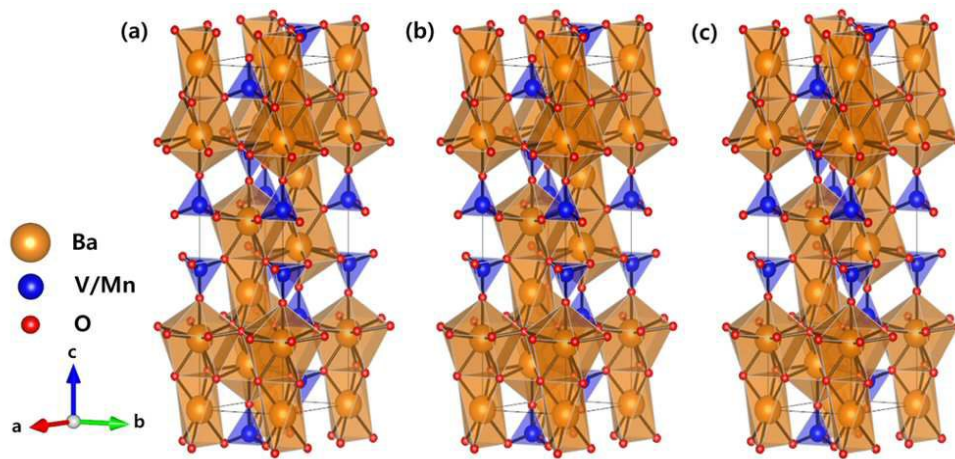
도면1



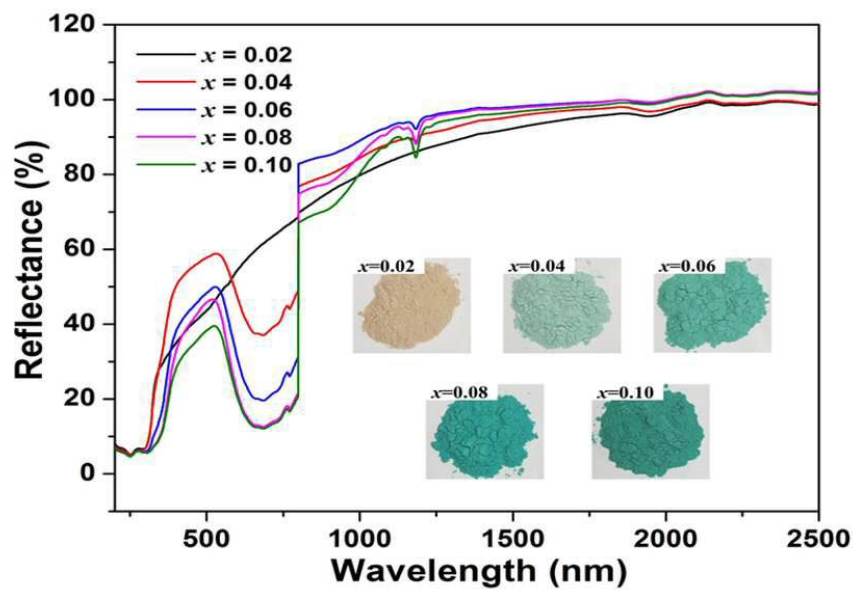
도면2



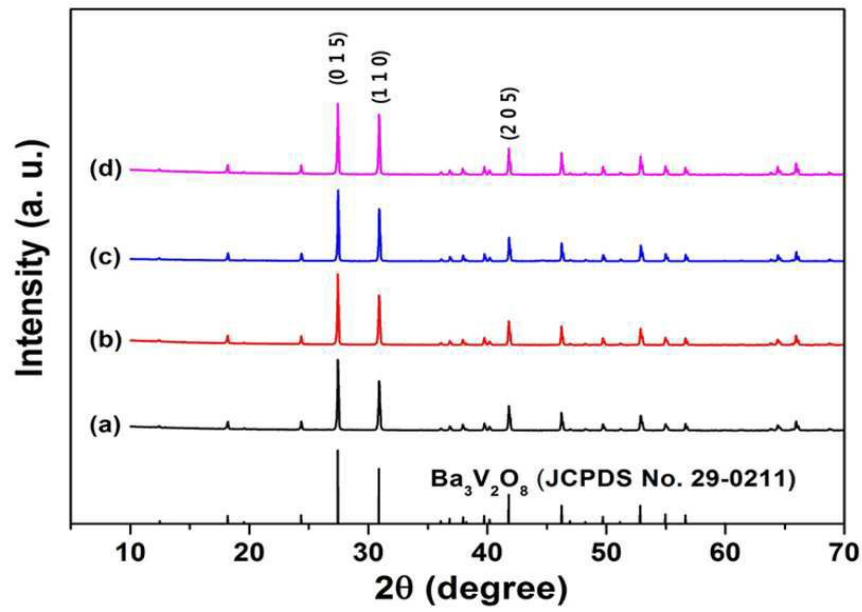
도면3



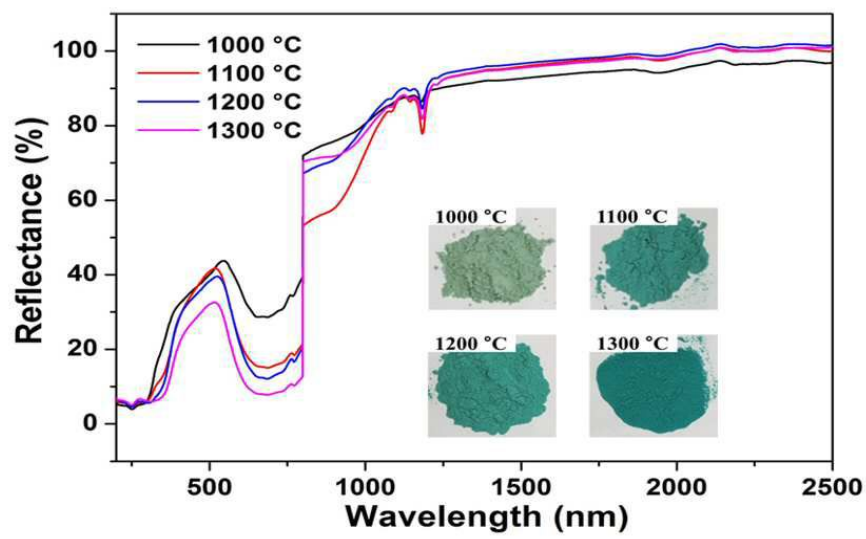
도면4



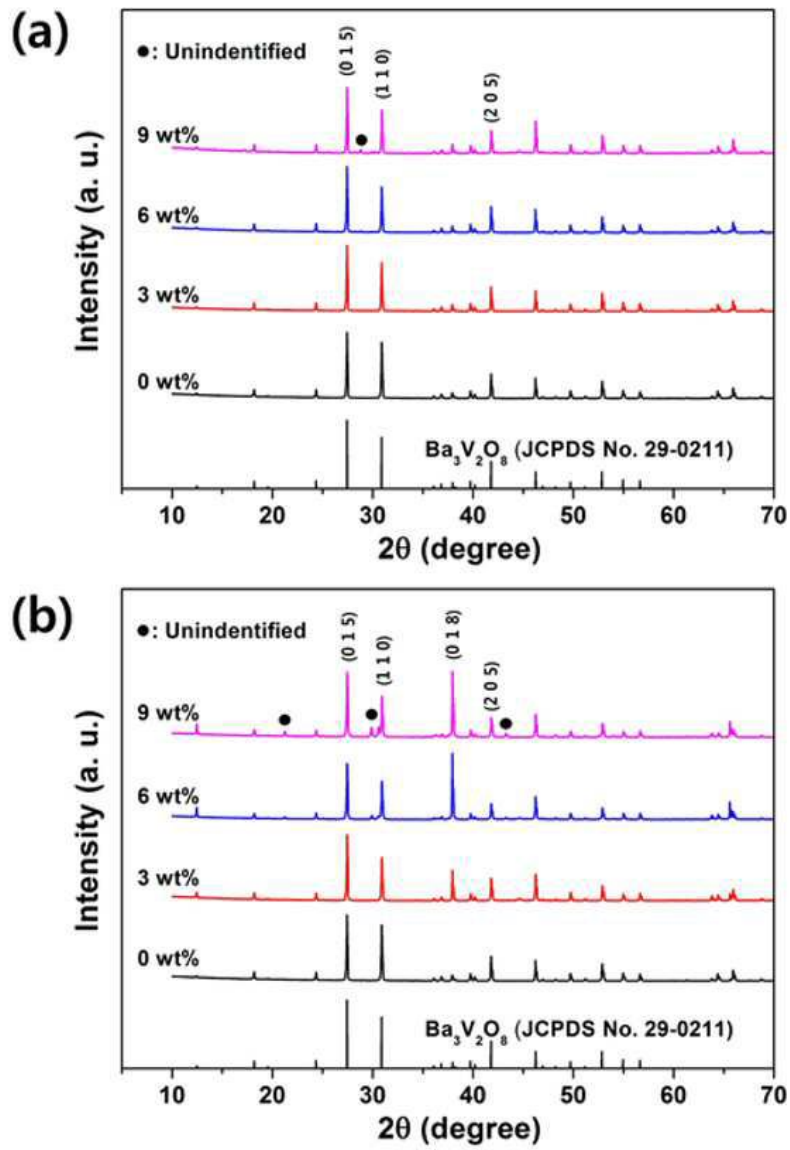
도면5



도면6



도면7



도면8

