

수열 합성법에 의해 페릭페로시아나이드가 코팅된 마이카 티타니아 진주광택안료의 합성 및 특성

이관식 · 이동규[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2011년 9월 4일 접수 ; 2011년 9월 29일 채택)

Synthesis and Characteristic of Ferric Ferrocyanide Coated Titania/Mica Pearlescent Pigments by Hydrothermal Synthesis Method

Kwan-Sik Lee · Dong-Kyu Lee[†]

*Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University
Cheongju 361-763, Korea*

(Received September 4, 2011 ; Accepted September 29, 2011)

Abstract : The pearlescent pigment has received attention in a diversity of fields like cosmetics, inks, paints and so on. Ferric Ferrocyanide, one of the nano sized pearlescent pigment, is a kind of surface modification pigment that covers a metal oxidized substance or a coloring agent with uniform thickness. Characteristics of pearlescent pigment are various interference color, intense gloss effect and a three-dimensional effect. We synthesised the pearlescent pigment that ferric ferrocyanide can be deposited on the titania/mica surface by hydrothermal synthesis method. The process parameters are concentration of precursor, controlling pH and reaction temperature. The optimum conditions is that amount of iron(III) chloride hexahydrate is 3.1 wt% and amount of potassium ferrocyanide trihydrate is 3.6 wt% in the started pH 4.5 at 70 °C. The coating rate and coating efficiency of ferric ferrocyanide was about 1.47 % and 96.7 %, respectively. The synthesised pearlescent pigment was characterized by SEM, XRD, FT-IR and EDS.

Keywords : ferric ferrocyanide, pearlescent pigment, hydrothermal, blue color

1. 서론

금속성의 느낌과 천연색의 빛을 구현하는 진주광택안료는 7세기말 프랑스에서 담수어의 비

늘에서 채취된 구아닌의 결정을 젤라틴용액에 분산시켜 속이 빈 유리구에 투입하여 모조 진주를 만든 것으로 시작되었다. 진주광택안료는 담수어의 비늘이나, 조개껍데기 등을 얻어서 사용되는 천연 진주광택안료와 높은 굴절율을 가지고 있는 이산화티타니아 산화철 등과 같은 금속산화물이 마이카나 실리카에 피복되어 사

[†]주저자 (E-mail: dklee@chungbuk.ac.kr)

용되어지는 합성 진주광택안료로 구분되어진다. 천연 진주광택안료는 연구되어 지고 있는 합성 진주광택안료에 비해 부드러운 미감을 주는 광택을 보이며, 결정의 깨짐이 적고 1.6 g/cm^3 의 낮은 밀도를 갖고 있어 액상과의 혼합 시 침전될 수 있는 가능성이 적어 고급 제품에 이용이 되고 있다. 그러나 생산량이 적고, 정제가 어려우며, 변색과 변취 등이 발생할 수 있어 화학적 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 합성 진주광택안료는 천연 진주광택안료의 단점을 보완하고 화학적 기능을 부여하고자 연구되어 지고 있으며, 이는 열적, 화학적으로 안정하여 다양한 분야에서 주목받고 있다[1,2].

일반적인 색상을 나타내는 착색안료와 진주광택안료를 비교하면 광택, 질감 및 간섭색상 등의 기능을 갖는 안료로, 산업 제품의 고급화 추세와 새로운 기능성 부여 및 다양한 색채 디자인의 수요가 증가함에 따라 발전하게 되었다.

진주광택안료는 마이카와 같은 무기물 표면에 이산화티탄과 같은 금속성 물질을 코팅하여 코팅된 두께 차이에 따른 굴절률 차이에 의해 다양한 간섭색상을 나타낼 수 있으며[3,4], 많은 종류의 색상을 나타낼 수 있다. 예를 들어 마이카 표면에 이산화티탄을 코팅시킴으로써 두께를 조절하여 붉은색부터 푸른색까지 다양한 간섭색상을 나타낼 수 있으며, 이산화티탄을 코팅시킨 안료에 산화철을 코팅하게 되면 노랑 또는 붉은 색을 나타낸다[5]. 진주광택안료는 다양한 색상의 합성이 가능해지자 화장품, 페인트, 건축, 잉크, 플라스틱용 안료 등 넓은 범위에서 연구 및 응용되고 있다[6~8].

21세기에 들어서 여성들의 외모에 대한 관심이 증폭되고, 이에 따라 자신의 외모 중 가장 중심이 되는 얼굴의 단점을 보완하고자 하는 욕구가 증대 되었다. 따라서 기존의 메이크업 분야에서의 화장품에서 진주광택이 나는 안료의 메이크업 화장품의 적용을 통해, 화장에서의 포인트를 주고, 남들과 다른 느낌을 낼 수 있는 화장품이 발달되기 시작하였다.

진주광택안료는 기존 잉크를 사용하는 것보다 인쇄물에 다양한 특수효과를 나타낼 수 있어 인쇄 산업에서 주목받고 있으며, 다양한 색상과 우수한 광택도를 지니고 있고 물체 표면을 보호하는 역할이 있어 도료 산업에서 활발하게 연구가 진행되고 있다[9]. 이처럼 진주광택안료는 산업에서의 요구가 증대되고 있으며,

이를 응용한 분야인 자동차, 건축물의 외관 및 플라스틱 산업에서 또한 그 응용이 중요시 되고 있다[10~12].

본 논문에서는 코팅의 기본물질로서 천연 마이카에 TiO_2 가 코팅되어 백색을 나타내며, 간섭색상이 청색인 마이카 티타니아 진주광택안료를 기질로 사용하였다. 기질 위에 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 를 수열합성법을 통해 코팅하여 청색의 진주광택안료를 제조하였다. 코팅의 전구체로서 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 를 제조하였고, 이를 코팅하였다. 실험의 변수로 전구체의 농도, pH, 및 온도를 변화하여 실험에 따른 청색 코팅의 최적의 조건을 확인하였고, 그 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

청색 진주광택안료를 제조하기 위해 사용된 물질은 다음과 같다. 안료의 코팅기질로서 마이카 기체에 이산화티탄이 피복되어 간섭색상이 청색을 띄는 마이카 티타니아 진주광택안료(CQV CO., Ltd.)를 사용하였다. 청색 코팅에 사용되는 원료인 페릭페로시아나이드($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)를 합성하기 위한 반응물질로 헥사시아노철(II)산칼륨(potassium ferrocyanide trihydrate, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%, OCI company Ltd.)과 염화제2철(iron(III) chloride hexahydrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다. pH 조절을 위해 염산(hydrochloric acid, HCl, 35%, DC Chemical Co., Ltd.)과 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 98%, Shinyo Pure Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

청색 진주광택안료를 제조하기 위한 실험방법은 다음과 같다. 마이카 티타니아 진주광택안료 30 g과 증류수 300 mL를 사구 플라스크에 넣고 혼합한 후 일정 온도를 유지하면서 교반시켰다. pH를 각각 7.5, 4.5 및 2.5로 조절하여 실험을 진행하였다. 교반속도는 500 rpm으로 고정된 후 전구체인 헥사시아노철(II)산칼륨과 염화제2철을 정량펌프를 사용하여 동시에 투입

시켜 반응시켰다. 실험에서 pH를 변수로 실험을 진행할 경우 헥사시아노철(II)산칼륨과 염화제2철 투입과 동시에 NaOH를 함께 투입시켜 주었다. 시약의 투입 종료 후 2 시간 동안 교반시켜주었다. 반응이 완료된 후 24 시간 정치시킨다. 정치된 용액을 증류수로 2 회 세척하고 감압여과 하여 분말을 얻어 냈다. 얻어진 분말을 100℃에서 24 시간동안 건조시키면 페릭페로시아나이드가 코팅된 청색 진주광택안료를 얻어낼 수 있다. 실험하는 동안 pH, 전구체의 양, 코팅되는 페릭페로시아나이드의 양, 그리고 온도를 조절하였다. 반응에서 pH의 변화에 따른 결과를 비교하기 위해 pH를 유지한 것과 유지하지 않은 두 조건으로 나누어 실험을 진행하였다. 실험에 따른 간략한 공정도는 Figure 1에 나타내었고 각 실험변수는 Table 1에 제시하였다.

2.3. 분석

기질에 코팅된 페릭페로시아나이드의 작용기와 코팅 여부를 확인하기 위해 FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy, Model-480 plus, Jasco)을 사용하였다. 페릭페로시아나이드가 코팅된 청색 진주광택안료의 입자형태와 표면 특성을 확인하기 위해 FE-SEM(Field

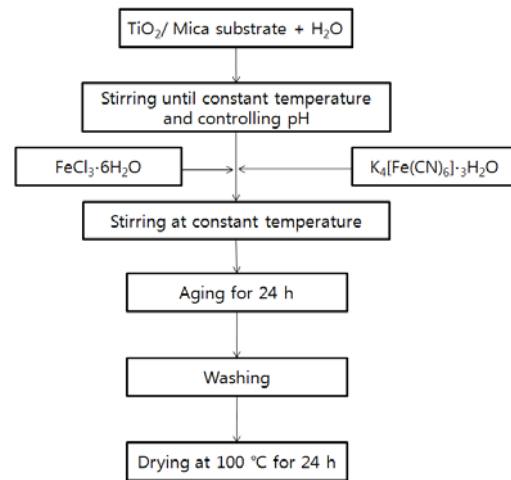


Fig. 1. Preparation procedure of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ coated mica pearlescent pigment.

Emission Scanning Electron Microscope, Model LEO-1530FE, Hitachi Co.)을 이용하였다. 합성한 샘플의 반사율을 통한 색차값을 확인하기 위한 색차계(SPM, Spectrophotometer, Konica Miolta Sensiny CM-2500C)을 통해 분석하였고, 합성된 안료의 광택도 값을 측정하기 위해 광택계(Handy Glossmeter, PG-1M, Nippon Demshoku)를 이용하였다. 합성된 안료

Table 1. Formulation of Reaction Material for $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ Coated Mica Pearlescent Pigment

Sample	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (wt%)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (wt%)	pH		Temp.(°C)
			maintena nce	unmainte nance	
Blue 1		2.8			
*Blue 2	3.6	3.1	-	4.5	70
Blue 3		3.4			
Blue 4	7.2	6.2	-	4.5	70
Blue 5	10.8	9.3			
Blue 6				7.5	
Blue 7				2.5	
Blue 8	3.6	3.1	7.5	-	70
Blue 9			4.5	-	
Blue 10			2.5	-	
Blue 11					25
Blue 12	3.6	3.1	-	4.5	90

의 형상 및 색상을 관찰하기 위하여 광학현미경(Optical microscope, BX51M OLYMPUS, Polarized Microscope)을 이용하였다. 페릭페로시아나이드와 마이카 및 이산화티탄의 결정상과 물질의 확인은 XRD(X-ray Diffractometer, Model RTP300RC, Rigaku Co., Ltd)로 분석하였으며 합성된 시료의 성분분석을 위하여 EDS(Energy dispersive spectroscopy, IXRF Analyzer Model 550i)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염화제2철의 함량에 따른 SEM 분석

기질인 마이카, 마이카에 이산화티탄이 코팅되어 간섭색상이 청색인 코팅기질 그리고 페릭페로시아나이드가 코팅된 합성물의 SEM 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 순수 마이카인 (a)는 직경이 대략 1 ~ 5 μm 이며 표면 위에 입자의 형태가 없는 깨끗한 판상형의 물질임을 확인할 수 있었다. 마이카에 이산화티탄이 코팅되어 간섭색상이 청색인 기질을 분석한 결과는 (b)에 나타내었다. 표면 위에 30 ~ 40 nm의 크기를 갖는 이산화티탄이 균일하게 올라가 있음을 확인할 수 있었다. (b) 기질을 기본으로 하여 전구체인 헥사시아노철산칼륨의 양을 고정하고 이때 염화제2철의 함량을 변화하여 페릭페로시아나이드를 코팅하는 실험을 진행하였다. 염화제2철 3.1 wt%를 코팅한 결과를 (c)에 나타내었다. (c)는 입자가 대략 50 ~ 60 nm로 (b) 기질보다 증가된 구형 입자 형태를 보여주는 것을 확인할 수 있다. 첨가량이 일정량 이상

증가시 입자의 형상과 분산성이 최적 함량인 3.1 wt%에 비해 떨어짐을 확인하였다.

3.2. 전구체 함량 변화에 따른 SEM 분석

헥사시아노철산칼륨의 함량과 염화제2철의 함량을 증가시켜 실험을 진행한 Blue 4와 Blue 5 실험의 SEM 분석결과를 Figure 3에 나타내었다. (a)의 최적조건으로 실험한 Blue 2의 결과와 함량을 두 배로 증가시킨 Blue 4 실험의 경우인 (b)를 비교해 보면 입자의 형태가 불균일하고 부분적으로 응집된 형태를 보여준다. 또한 함량을 세 배로 증가시킨 Blue 5 실험결과인 (c)의 경우는 입자의 크기가 매우 커진 것을 확인할 수 있었고, 모양이 불균일하며 분산성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 각각의 색을 육안으로 확인한 결과 전구체의 함량이 증대하면 색이 진해지는 경향성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. pH변화에 따른 SEM 분석

실험의 변수로 pH 값과, pH의 유지 조건을 변화시켰을 때의 실험 결과를 Figure 4에 나타내었다. (a) Blue 6, (b) Blue 2, (c) Blue 3의 경우 실험에서 초기 pH를 7.5, 4.5, 2.5로 조절하고 실험을 진행시켰을 경우이고, (d) Blue 8, (e) Blue 9, (f) Blue 10의 경우 실험을 진행하는 동안 시작부터 반응이 종료 될 때까지 pH를 7.5, 4.5, 2.5로 고정하여 실험을 진행 하였을 경우의 SEM 분석 결과이다. 초기 pH를 7.5로 조절한 다음 헥사시아노철산칼륨과 염화제2철을 동시에 투입한 (a)는 입자간의 강한 응집이 발생되어 크기가 부분적으로 커지고 불균일한 형태를 나타내는 것이 확인되었다. 초기 pH를 4.5

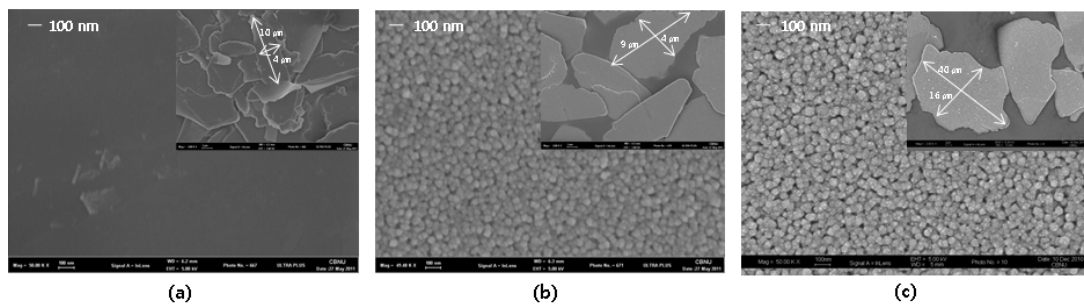


Fig. 2. SEM images of (a) mica, (b) titania/mica and (c) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ coated titania/mica pigment at different quantities of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

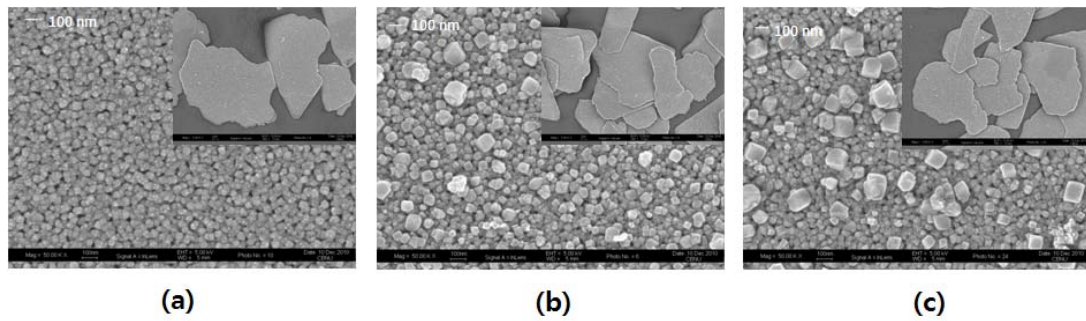


Fig. 3. SEM images of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ coated titania/mica pigment at different quantities of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) 3.6 wt%/3.1 wt% (b) 7.2 wt%/6.2 wt% (c) 10.8 wt%/9.3 wt%.

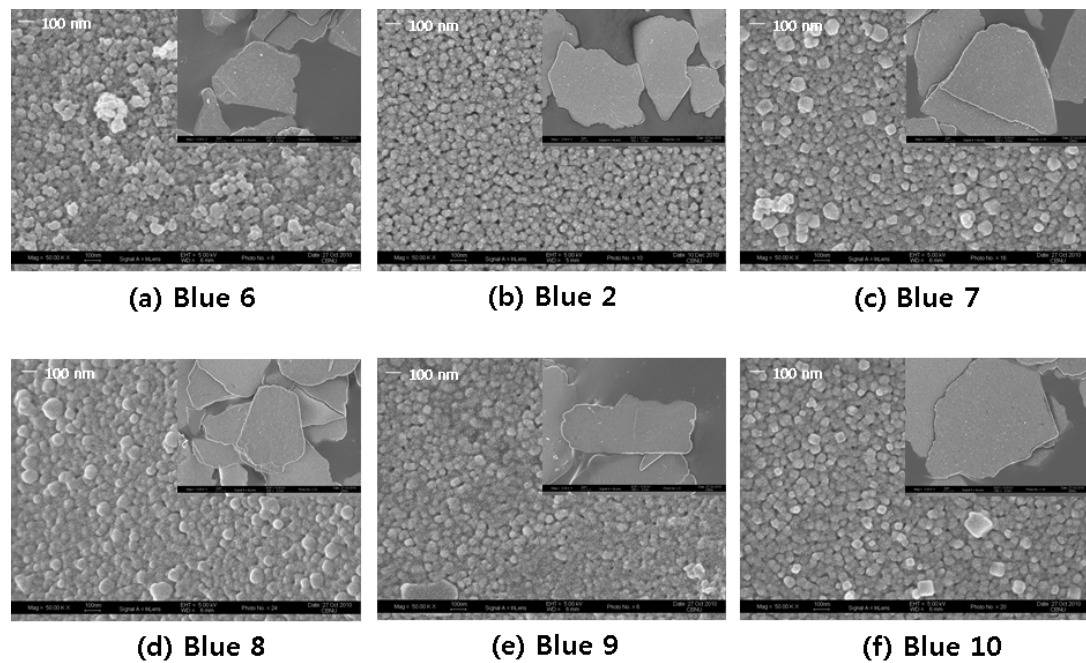


Fig. 4. SEM images of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ coated titania/mica pigment at different of no constant pH (a) Blue 6, pH 7.5 (b) Blue 2, pH 4.5 (c) Blue 7, pH 2.5 and constant pH (d) Blue 8, pH 7.5 (e) Blue 9, pH 4.5 (f) Blue 10, pH 2.5.

로 조절한 경우인 (b)는 입자의 응집 없이 표면에 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었고, 더 낮은 pH인 2.5로 실험한 (c)는 입자의 형태 및 크기가 균일하지 못함을 보여준다. 이를 통해 초기 pH가 4.5 인 (b)의 경우 실험을 진행할 때 가장 코팅성이 우수함을 확인할 수 있었다.

이 실험과 비교하기 위해 실험이 시작될 때부터 종료될 때까지 pH를 고정하여 실험을 진행한 경우를 (d), (e), (f)에 나타내었다. pH 7.5인 (d)의 경우 pH를 일정하게 고정하기 위해 반응하는 동안 수산화나트륨이 과량 투입이 되어 반응성이 급격히 떨어지게 되므로 표면의 입자

형상이 초기 pH만 조절한 (a)에 비해 응집이 많이 일어나 있음을 확인할 수 있었다. 실험이 진행되는 동안 pH를 4.5로 고정시킨 (e)의 경우 (b)의 결과와 비교시 입자의 형상이 뚜렷하지 않은 것을 확인할 수 있었다. pH를 2.5로 고정된 경우인 (f)는 앞서 고정된 (d)와 (e)의 실험에 비해 입자의 형상이 비교적 잘 되어 있음을 확인할 수 있는데 이것은 수산화나트륨의 투입량이 (d)와 (e)의 실험에 비해 상대적으로 적게 들어가 차이가 나타남을 확인할 수 있었다. 이를 통해 수산화나트륨이 과량으로 첨가되어 강알칼리 상태에서 반응할 경우 입자의 성장을 저해하는 요인으로 작용할 수 있음을 확인할 수 있었다. 각각의 샘플의 색상을 육안으로 확인한 결과 초기 pH를 7.5, 4.5, 2.5로 조절한 후 실험한 경우 전체적으로 선명한 청색을 나타냈으며, 색의 차이는 크게 나타나지 않았다. 반면에 시작부터 반응이 종료 될 때까지 pH를 각각 7.5, 4.5, 2.5로 일정하게 고정하여 실험한 경우에는 색상의 차이가 크게 나타났다. pH를 7.5로 고정된 경우는 회색빛을 띄고, pH를 4.5로 고정된 경우에는 연한 청색이 나타났다. 이는 수산화나트륨을 첨가시 가수분해 속도의 변화에 의해 실험하는 동안 pH를 일정하게 고정한 경우는 초기 pH만 조절하는 경우에 비해 페릭페로시아나이드의 코팅이 잘 이루어지지 않음을 확인할 수 있었다.

3.4. 온도변화에 따른 분석

페릭페로시아나이드가 코팅된 안료를 합성하는 과정에서 반응온도 변화에 따른 색상의 차이를 분석하기 위해 CIE 값을 Table 2에 나타내었다. CIE 값인 명도(L*)가 100 일 때는 흰색을 나타내며 0 일 때는 검정색을 나타낸다.

a*는 (+) 일 때 붉은색, (-)인 경우 초록색을 나타내는 값이다. 또한 b*는 (+)인 경우 노랑색, (-)인 경우에는 파랑색을 나타내는 값이며, C*는 채도 값을 나타낸다. 반응 온도를 25°C로 유지시켰을 경우 70°C에서 반응시킨 것 보다 C* 값이 작으며, 파랑색을 나타내는 b*의 (-) 값이 작고, 광택도 값 또한 작게 나타났다. 반응온도가 90°C인 경우는 70°C에서 반응 시킨 것과 비슷한 CIE 값을 나타냈었다. 색차계 분석을 통하여 25°C에서 반응 하는 것 보다 70°C, 90°C에서 반응 하는 것이 더욱 더 선명한 색상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서 비교적 저온에서도 같은 효율을 나타내는 70°C를 최적의 조건으로 확인할 수 있었다.

3.5. pH변화에 따른 색차값 측정

실험 진행시 pH 조절 조건을 변화하여 실험한 청색 진주광택안료의 SPM 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. pH를 고정하지 않고 초기 pH만 조절한 경우 b* 값과 채도 값에서 큰 변화가 없으며, 광택도 값은 Blue 2가 가장 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 수산화나트륨을 이용하여 실험하는 동안 pH를 일정하게 고정시켜 합성한 청색 진주광택안료의 채도 값은 상대적으로 높게 나왔지만 b* 값이 파랑색이 아닌 노랑색을 나타내는 (+)에 가까운 값을 갖고, 광택도 값은 비교적 작은 값을 나타내었다. pH 4.5로 일정하게 고정시켜주며 반응물질을 투입하여 안료를 합성한 경우에는 상대적으로 채도 값이 작게 나타났고, b* 값이 -5.44로 연한 청색을 나타내며, 광택도가 27.9로 비교적 높은 값을 갖는 것을 확인하였다. 시작부터 반응이 종료 될 때까지 pH 2.5로 고정한 경우는 중성에서 실험한 것 보다 수산화나트륨이 상대적으로

Table 2. CIE Value of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ Coated Titania/Mica Pigment at Different Temperature (a) 25°C, (b) 70°C and (c) 90°C

No.	Sample	Temp.	CIE value				Gloss
			L*	a*	b*	C*	
1	*Blue 2	70°C	59.09	-15.98	-12.98	20.59	31.3
2	Blue 11	25°C	58.18	-10.66	-10.10	14.69	28.2
3	Blue 12	90°C	59.98	-15.19	-13.01	20.00	30.5

Table 3. Spectrophotometer Results of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ Coated Mica as Various pH

No.	Sample	pH	CIE value				Gloss	
			L*	a*	b*	C*		
1	Blue 6	pH 7.5	61.15	-15.22	-12.06	19.42	29.1	
2	*Blue 2	Initial pH	pH 4.5	59.09	-15.98	-12.98	20.59	31.3
3	Blue 7	pH 2.5	59.98	-15.19	-11.68	19.16	29.2	
4	Blue 8	maintenance pH	pH 7.5	81.55	0.61	18.68	18.69	23.4
5	Blue 9		pH 4.5	66.36	-12.91	-5.44	14.01	27.9
6	Blue 10		pH 2.5	59.35	-14.55	-10.98	18.23	28.5

로 적게 투입되어 pH 7.5로 고정시킨 것보다 좀 더 안정한 상태를 유지할 수 있어 진한 청색이 나타났다. 이 결과는 입자의 균일도와 형상이 불균일하게 나타난 SEM 분석결과와 부합한다. 이를 통해 pH를 조절할 경우 수산화나트륨을 첨가하지 않으면서, 초기 반응 pH를 변화시킨 경우에 가장 좋은 색이 나타남을 확인할 수 있었다.

페릭페로시아나이드가 코팅된 안료 중 청색이 가장 잘 구현된 Blue 2의 광학현미경 분석 결과를 Figure 5에 나타내었다. 샘플의 관찰 결과 전체적으로 청색 빛을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 반사율의 차이에 의해 부분적으로 황색, 붉은 색을 띠는 부분이 나타남을 볼 수 있다.

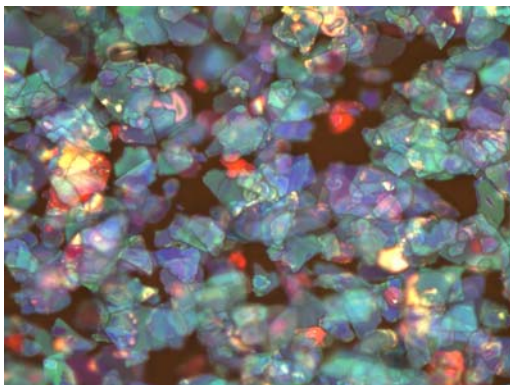


Fig. 5. Optical micrograph of ferric ferrocyanide coated mica/titania (Blue 2).

3.6. FT - IR 분석

기능기를 분석하기 위해 코팅되지 않은 마이카와, 이산화티타늄이 코팅된 마이카, 그리고 청색안료인 페릭페로시아나이드가 코팅되었을 경우의 FT-IR 분석을 Figure 6에 나타내었다. 순수한 마이카를 분석한 (a)의 경우 972 cm^{-1} 에서 피크가 나타났으며 이를 마이카의 기준 피크로 정할 수 있었다. 마이카 위에 이산화티타늄을 코팅시킨 마이카 티타니아 진주광택안료 (b)는 959 cm^{-1} 인 마이카의 피크와 710 cm^{-1} 에서 이산화티타늄에 있는 Ti-O 결합을 나타내는 피크를 확인할 수 있었다. 페릭페로시아나이드가 코팅

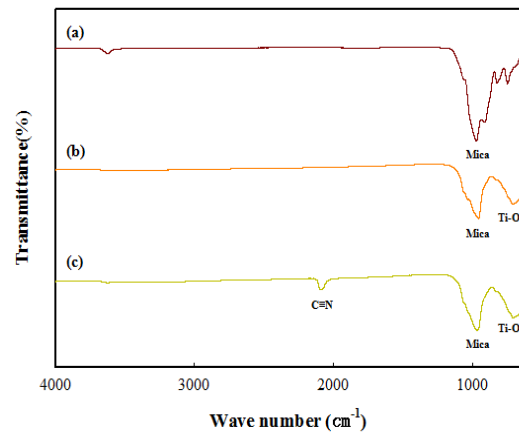


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) mica, (b) titania/mica and (c) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ coated titania/mica pigment of sample Blue 2.

된 청색 진주광택안료인 (c)에서는 시아나이드 ($-C\equiv N$) 결합을 나타내는 2086 cm^{-1} 에서 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 페릭페로시아나이드에 의해 나타나는 피크로 확인이 되었다. 이를 통해 코팅된 청색 진주광택안료는 기질에 영향을 주지 않고 코팅이 되었음을 확인할 수 있었다[13].

3.7. XRD 분석

기본 기질과 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 가 코팅된 기질의 결정형상을 확인하기 위한 XRD 분석 결과를 Figure 7에 나타내었다. 합성 시 사용된 기질의 결정형상은 (a)에 나타내었다. 실험에 사용된 기질을 분석한 결과로 이산화티탄이 코팅된 마이카의 결정 분석 결과이다. 이 기질 위에 페릭페로시아나이드를 코팅하여 합성한 안료의 XRD 분석은 (b), (c)에 나타내었다. 분석 결과 페릭페로시아나이드의 코팅 함량이 증가하면 기질인 마이카티타니아의 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 코팅으로 인해 결정 강도가 감소하는 것으로 확인할 수 있다. 이를 통해 기질에 페릭페로시아나이드가 코팅되었음을 확인할 수 있다. 분석에서 페릭페로시아나이드의 피크가 명확히 나타나지 않는 이유는 마이카 티타니아 피크에 페릭페로시아나이드의 피크가 중첩되어 나타났기 때문이라고 고려되

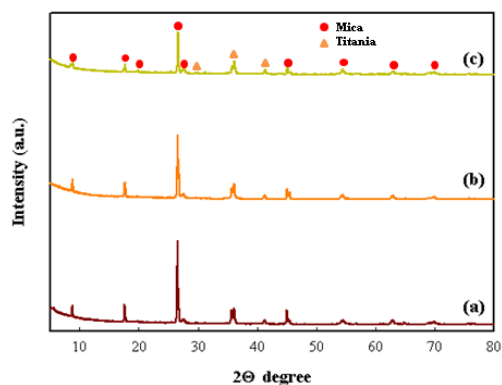


Fig. 7. XRD patterns of (a) titania/mica substrate and $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ coated titania/mica pigment at different quantities of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) 3.6 wt%/3.1 wt% (c) 7.2 wt%/6.2 wt%.

어진다. 따라서 기질의 기본 피크 보다 페릭페로시아나이드가 코팅된 합성 물질의 피크의 강도가 감소하는 것으로 확인되며, 이를 통해 페릭페로시아나이드가 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

3.8. EDS 분석

페릭페로시아나이드가 코팅된 청색 진주광택안료의 성분과, 코팅효율을 확인하기 위해 EDS 분석을 시행하여 다음 Figure 8에 나타내었다. 이산화티탄이 코팅된 마이카는 원소 분석 결과 Al, Si, Ti, O의 성분으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 페릭페로시아나이드가 코팅된 경우 이산화티탄이 코팅된 마이카와는 달리 철 성분이 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 코팅되는 전구체에 의해 철 성분이 1.47% 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 이를 통해 코팅시 이론적 철의 함유량 1.51%와 실험의 결과와 비교시 코팅 효율이 96.7%임을 확인하였다.

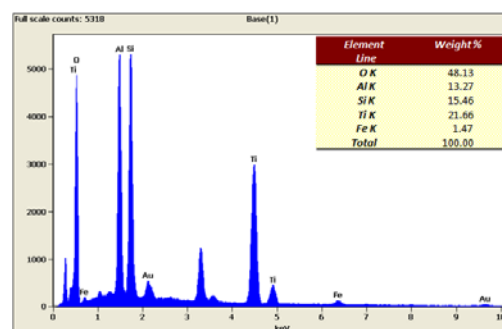


Fig. 8. EDS result of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ coated titania/mica pigment of sample Blue 2.

4. 결론

이산화티탄이 코팅된 마이카를 기질로 하고, 수열합성법을 이용하여 청색을 구현하는 페릭페로시아나이드를 코팅하였다. 용매로 증류수를 사용했으며, 코팅의 최적비율을 찾기 위해 전구체의 양과 기질에 코팅되는 페릭페로시아나이드의 양을 조절하였고, pH 및 온도를 변수로 하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수열합성법을 통하여 청색진주광택안료를 코팅할 때 최적의 전구체 조건은 헥사시아노철산칼륨의 함량은 3.6 wt%, 염화제2철의 함량은 3.1 %일 경우이며, pH를 유지시키지 않으면서 초기 pH 4.5, 온도 70 °C로 조절했을 경우 최적의 효율을 나타내었다.
2. 색차계 분석 결과 최적의 샘플인 Blue 2 는 $L^* = 59.09$, $a^* = -15.98$, $b^* = -12.98$, $C^* = 20.59$ 값을 갖으며, 전구체의 함량을 일정비로 증가시켰을 때 청색을 나타내는 b^* 의 (-) 값이 증가하며, 채도 값(C^*)도 증가하여 색이 점점 짙어지는 것을 확인할 수 있었다.
3. FT-IR 분석 결과 시아노($-C\equiv N$) 작용기를 나타내는 2086 cm^{-1} 피크와, XRD에서 나타난 결과를 통하여 청색간섭진주광택안료 위에 페릭페로시아나이드가 코팅되었음을 확인할 수 있었다.
4. 최적의 조건으로 코팅된 결과 50 ~ 60 nm의 구형의 입자가 형성 되며, 원소 분석 결과 코팅된 성분중 철의 양은 1.47 %로 나타났으며 코팅 효율은 96.7 %임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Han Ah Kwak, Eun Young Choi, Byung Soo Chang, "Characteristics of pearlescent Pigment using in Make-up Cosmetics", *Korean J. Microscopy*, **39**, 41 (2009).
2. M.R. Tohidifar, E. Taheri-Nassaj, P. Alizadeh, "Optimization of the synthesis of a nano-sized mica-hematite pearlescent pigment", *Mater. Chem. Phys.*, **109**, 137 (2008)
3. Haiyan Du, Caixia Liu, Jiayue Sun, Qirong Chen, "An investigation of angle-dependent optical properties of multi-layer structure pigments formed by metal-oxide-coated mica", *Powder Technol.*, **185**, 291 (2008).
4. Nooshin Bayat, Saeid Baghshahi, Parvin Alizadeh, "Synthesis of white pearlescent pigments using the surface response method of statistical analysis", *Ceram. Int.*, **34**, 2029 (2008).
5. Vaclav Stengl, Jan Subrt, Snejana Bakardjieva, Andrea Kalendova, Petr Kalenda, "The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxide", *Dyes Pigm.*, **58**, 239 (2003).
6. Joo Wan Jun, Joo Hong Min, Kwang Han Kim, Chung Heop Kwak, TaeSoo Suh, "Preparation on the pearlescent pigment TiO_2 coated mica and their optical properties", *Theories and Application of chem. Eng.*, **1**, 903 (1995).
7. Tan Junru, Fu Xiansong, Hou Wenxiang, Chen Xiuzeng, Wang Li, "The preparation and characteristics of a multi-cover-layer type, blue mica titania, pearlescent pigment", *Dyes Pigm.*, **56**, 93 (2003).
8. Tan Junru, Han Yunfang, Hou Wenxiang, Chen Xiuzeng, Fu Xiansong, "The preparation and characteristics of cobalt blue mica coated titania pearlescent pigment", *Dyes and Pigm.*, **52**, 215 (2002).
9. Berna Burcu Topuz, Gunduz, Bora Mavis, Uner Colak, "The effect of thin dioxide(SnO_2) on the anatase-reutile phase transformation of titania (TiO_2) in mica-titania pigments and their use in paint", *Dyes Pigm.*, **90**, 123 (2011).
10. Patricia M. Tenorio Cavalcante, Michele Dondi Guia Guarini, Fernanda M. Barros, Adao Benvindo da Luz, "Ceramic application of mica titania pearlescent pigment", *Dyes Pigm.*, **74**, 1 (2007).
11. Dong-Kyu Lee, Jin-Hwa Lee, Seon-Young Park, "Preparation and Characteristics of Carmine coated Mica Pearlescent Pigment", *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **25**, 511 (2008).

12. P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. raimondo, G. Baldi, "Colour performance of ceramic nano-pigments", *Dyes Pigm.*, **80**, 226 (2009).
13. Lifang Lin, Xinjian Huang, Lishi Wang, Aimin Tang, "Synthesis, characterization and the electrocatalytic application of prussian blue/titanate nanotube nanocomposite", *Solid State Sci.*, **12**, 1764 (2010).