

공침법에 의한 스피넬형 $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 계푸른색색감의 합성

봉철웅, 김용성

$\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 계푸른색색감은 색깔이 선명하고 1 400℃의 고온에서도 안정할뿐아니라 내산, 내알카리성을 가지므로 화구용, 도자기유약용, 수지착색용, 건물외부용칠감으로 널리 이용되고있다.

무기색감합성방법에는 습식공기산화법[4], 건식법(고상법)[2, 3], 균일침전법[1, 5] 등이 있다. 건식법에 의한 스피넬형색감합성은 공정이 간단한 우점이 있는 반면에 높은 소성온도로 하여 에너지소비가 많고 재현성이 나쁜 부족점을 가지고있다.

우리는 내열성과 내후성이 좋은 스피넬형 $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 계푸른색색감을 알카리공침법으로 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 순급의 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, NaOH (고체)를 이용하였다.

류산니켈용액은 농도가 0.3mol/L 되게 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 평량하여 질은 류산에 풀고 증류수로 희석하는 방법으로, 0.168mol/L 류산알루미늄용액은 해당한 량의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 푸는 방법으로, 0.5mol/L NaOH 용액은 NaOH (고체)를 계산량만큼 증류수에 푸는 방법으로 제조하였다.

공침반응은 상온에서 혼합염용액을 100r/min의 속도로 교반하면서 0.5mol/L NaOH 용액을 적하하는 방법으로 진행시켰다. 반응이 끝나면 공침물을 러파세척하고 100~110℃에서 24h 동안 건조시킨 후 분쇄하여 900℃에서 1h동안 소성하였다.

공침물의 열무게분석은 열무게분석기(《TGA-50》)로, 구조분석은 X선회절분석기(《Rigaku IGC2》)로 진행하였다.

실험결과 및 해석

공침률에 미치는 pH의 영향 반응용액의 pH에 따르는 공침률변화는 그림 1과 같다.

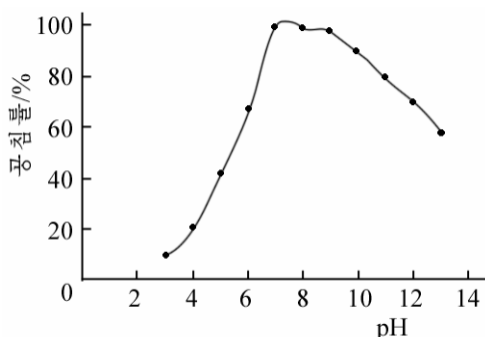


그림 1. pH에 따르는 공침률변화

그림 1에서 보는바와 같이 pH가 높아짐에 따라 공침률은 증가하다가 7~8에서 99.5%로서 최대이며 그 이상에서는 다시 감소하였다.

공침률이 pH에 따라 심하게 변하는것은 다음의 평형과정을 놓고 설명할수 있다. 처음 pH를 높이면 아쿠아착체 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 에서 물분자가 점차 OH 기로 바뀌면서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (정확히는 $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$)이 생기며 계속 pH를 높이면 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 히드록소착체 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 으로 넘어가면서 양극이 풀린다.

니켈의 경우에도 pH가 한계이상으로 높아지면 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 이 히드록소착체 $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$ 으로 넘어가면서 풀린다. 따라서 합리적인 공침pH는 공침률이 99%이상인 7~8이다.

스피넬형구조형성에 미치는 소성온도의 영향 pH 8에서 얻은 공침물의 열무게곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 공침물의 질량감소는 90°C 에서 시작하여 400°C 까지는 급격하게, $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 에서는 비교적 완만하게 일어난다. $90 \sim 400^\circ\text{C}$ 에서는 흡착수의 탈수, 염기성류산염의 분해가 일어나는데 염기성류산염의 분해생성물은 산화물과 류산염이다. $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 에서는 류산염의 분해가 일어난다.[2] 그러므로 공침물의 분해온도는 800°C 이지만 이 온도에서 스피넬형구조가 완전히 형성된다고 볼수 없다. 스피넬형구조형성에 미치는 소성온도의 영향을 고찰하기 위하여 800, 900°C 에서 각각 1h동안 소성한 소성물에 대한 X선회절분석을 진행하였다. 분석결과는 그림 3과 같다.

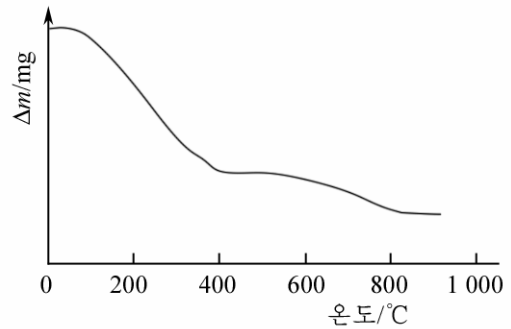


그림 2. 공침물의 열무게곡선

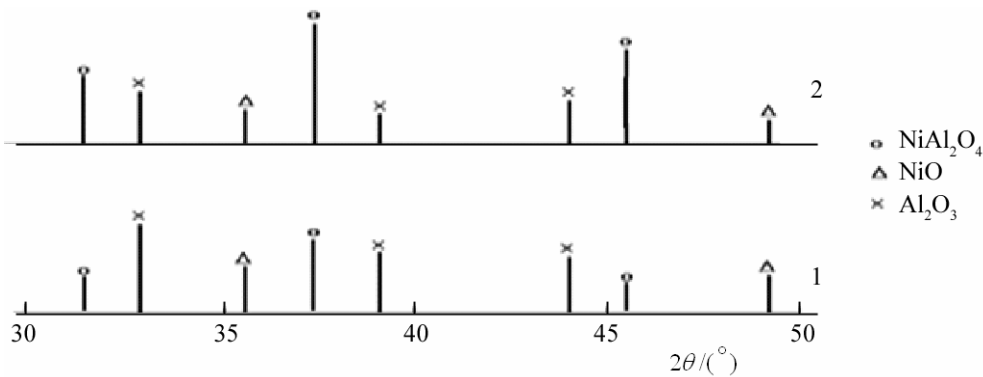


그림 3. 각이한 온도에서 소성한 시료의 X선회절도형
1, 2는 소성온도가 각각 800°C , 900°C 인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 800°C 에서 소성하여도 스피넬형구조가 나타나지만 함량이 낮다. 그러나 900°C 에서 소성하면 스피넬형구조의 NiAl_2O_4 함량이 높다. 따라서 소성온도를 900°C 로 하는것이 합리적이다.

스피넬형구조형성에 미치는 소성시간의 영향 소성온도가 900°C 일 때 소성시간에 따르는 시료의 X선회절도형은 그림 4와 같다.

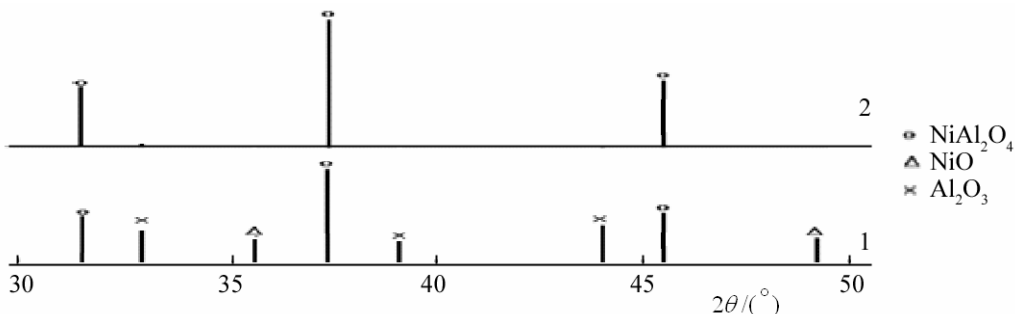


그림 4. 소성시간에 따르는 시료의 X선회절도형
1, 2는 소성시간이 각각 1, 2h인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 900℃에서 1h동안 소성하면 NiO와 NiAl₂O₄, γ -Al₂O₃의 회절봉우리가 나타나지만 2h동안 소성하였을 때에는 NiAl₂O₄의 회절봉우리만 나타났다. 따라서 900℃에서 2h동안 소성하면 NiAl₂O₄의 스피넬형단일구조가 형성된다고 볼수 있다.

스피넬형구조형성에 미치는 조성의 영향 소성 온도 900℃, 소성시간 2h일 때 공침성분들의 물질량비에 따르는 시료의 X선회절도형은 그림 5와 같다.

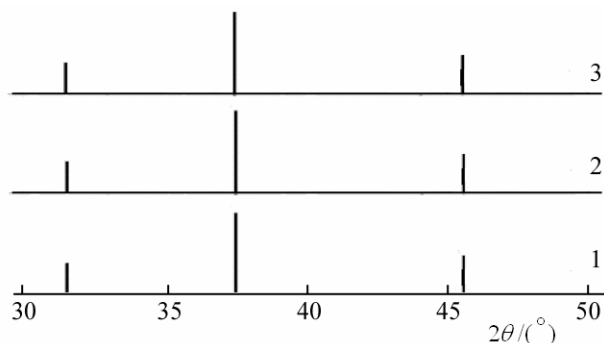


그림 5. 물질량비에 따르는 시료의 X선회절도형
1-3은 NiO : Al₂O₃의 물질량비가 각각 1 : 1, 1 : 1.2, 1.2 : 1인 경우

그림 5에서 보는바와 같이 성분들의 물질량비를 변화시켜도 스피넬구조형성에는 변화가 없다. 따라서 성분들의 물질량비를 1 : 1로 하는것이 합리적이다.

맺는 말

공침법에 의한 스피넬형 NiO·Al₂O₃ 제푸른색색감의 합성조건은 공침pH 7~8, 소성 온도 900℃, 소성시간 2h, 공침성분들의 물질량비 1 : 1이다.

참고 문헌

- [1] N. Padmamalini et al.; Materials Science in Semiconductor Processing, 41, 246, 2016.
- [2] 山口恬郎; 窯業協會誌, 61, 690, 594, 1953.
- [3] 仁科威郎; 材料, 225, 5, 544, 1972.
- [4] 伊藤征司; 色材協會誌, 54, 6, 92, 1981.
- [5] 成田榮; 日本化学会誌, 122, 5, 273, 2001.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of Spinel-NiO·Al₂O₃ System Blue Pigment by Co-Precipitation Method

Pong Chol Ung, Kim Yong Song

We established the synthesis condition of spinel-NiO·Al₂O₃ system blue pigment by co-precipitation method of alkali.

The suitable conditions are as follows: the co-precipitation pH is 7~8, the calcining temperature is 900℃, the calcining time is 2h and the molar ratio of reactant components is 1 : 1.

Key words: co-precipitation, spinel-NiO·Al₂O₃ system blue pigment