

## 졸-겔법에 의한 지르콘산화철적색색감 제조

리현경, 채영숙

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《금속공업과 화학공업은 경제강국을 떠받드는 쌍기둥이며 금속, 화학공업을 발전시키는것은 경제건설과 인민생활향상을 위한 중요한 담보입니다.》

지르콘산화철적색색감은 도자기와 위생자기공업에서 중요한 색감원료로 리용된다.  $Pb_3O_4$ 이나  $CdS_xSe_{1-x}$ 와 같은 색감들도 적색색감이지만 이것들은 유약과 높은 산화반응성을 나타내며 더우기 Pb나 Cd와 같은 원소들이 인체에 주는 독성으로 하여 그 리용이 제한되고있다.[2]

우리는 우리 나라에 흔한 지르콘모래를 출발원료로 하여 색이 진하고 선명하면서도 사기유약속에서도 발색이 잘되는 지르콘산화철적색색감을 졸-겔법으로 제조하기 위한 연구를 하였다.

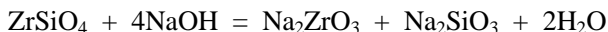
### 실험 방법

시약으로는 ㄷ지구 지르콘모래와 NaOH(고체), HCl(6.8mol/L),  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (고체), NaF(분석순),  $C_2H_5OH$ (98질량%), 폴리비닐알콜용액(10질량%), 증류수를, 기구로는 항온자력교반기(《R-90-2》), 전기로(자체제작), 분말X선회절분석기(《SmartLab》), 주사식전자현미경(《Quantor-200》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)를 리용하였다.

실험은 두단계로 진행하였다. 첫번째 단계는 ㄷ지구 지르콘모래로부터 색감합성의 전구체들인 옥시염화지르코니움( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )과  $SiO_2$ 현탁액을 제조하는 단계이고 두번째 단계는 제조한 옥시염화지르코니움과  $SiO_2$ 현탁액에 착색제인 류산제1철과 광화제인 불화나트륨을 넣어주어 졸-겔법으로 색감을 합성하는 단계이다.

#### 1) 옥시염화지르코니움과 $SiO_2$ 현탁액의 제조

옥시염화지르코니움의 제조 ㄷ지구 지르콘모래와 가성소다를 잘 혼합하고  $650^\circ C$ 에서 알카리용융분해시켜 규소성분과 지르코니움성분을 분리하였다.[1]



이때 지르콘모래와 가성소다의 물질량비는 1 : 4, 반응시간은 1h로 고정하였다. 지르콘알카리용융분해물을 침출한 용액의 pH가 중성으로 될 때까지 물로 침출하고 려파, 건조시키면 침출액과 지르콘산나트륨이 얻어진다. 얻어진 지르콘산나트륨으로는 옥시염화지르코니움을, 침출액으로는  $SiO_2$ 을 제조한다.

지르콘산나트륨과 염산(6.8mol/L)을 물질량비 1 : 6이 되게 넣고  $80 \sim 90^\circ C$ 에서 40min동안 교반해주면서 반응시켜 지르코니움전구체인 옥시염화지르코니움( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )을 제조하였다.



반응이 끝난 후에 지르콘과 이산화규소와 같은 찌끼는 폴리비닐알콜용액을 넣고 원심분리기로 용액과 갈라낸다. 용액을 70℃에서 증발결정화시켜 얻은 옥시염화지르코니움의 순도를 높이기 위하여 에틸알콜 : 질은염산=1 : 3인 용액으로 여러번 세척하고 건조시킨다.

SiO<sub>2</sub>현탁액의 제조 지르콘알카리용융분해물침출액의 주성분은 규산나트륨이다. 침출액에서 NaCl의 농도를 1.0mol/L로 보장해주고 침출액을 pH 8이 될 때까지 1.0mol/L 염산을 적하하여 평균립도가 350nm인 SiO<sub>2</sub>을 얻는다. 이때 교반속도는 450r/min이고 염산의 적하속도는 20mL/min이다. 얻어진 SiO<sub>2</sub>을 Cl<sup>-</sup>이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하여 SiO<sub>2</sub>현탁액을 얻는다.

## 2) 지르콘산화철적색색감의 합성방법

적당한 량의 옥시염화지르코니움을 50℃로 가열한 에틸알콜에 풀고 여기에 착색제인 루산제1철(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)과 광화제(NaF)를 넣어주고 충분히 교반시킨다. 얻어진 졸용액을 80℃로 가열된 SiO<sub>2</sub>현탁액에 적하하면서 교반시킨다. 이때 Zr : Si(물질량비)=1 : 1, 교반속도는 450r/min으로 보장하였다. 이 용액에 파잉의 물과 pH조절제를 넣어주어 pH를 높이면 혼합졸이 겔화된다. 이때 반응물들의 물질량비는 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> : FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O : NaF : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1 : 1 : 0.3 : 0.3 : 17이다. 80℃에서 교반을 계속하면서 1.5h동안 반응시킨 다음 얻어진 겔을 24h 이상 숙성시킨다.

다음 이것을 110℃에서 6~8h 건조시키고 소성하여 분말을 얻었다. 이때 소성온도는 930℃, 유지시간은 2h, 온도증가속도는 5~8℃/min이다. 소성한 색감 분말을 1.35mol/L 염산용액과 증류수로 여러번 세척하고 건조시켜 색감을 얻었다. 줄-겔법에 의한 지르콘산화철적색색감의 합성공정은 그림 1과 같다.

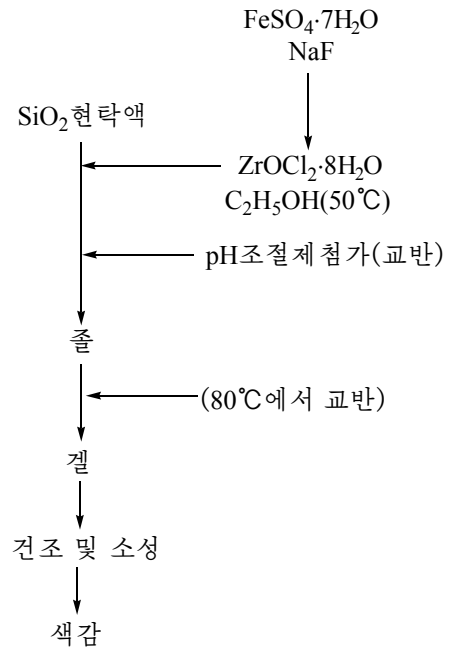


그림 1. 줄-겔법에 의한 지르콘산화철적색색감의 합성공정

## 실험결과 및 고찰

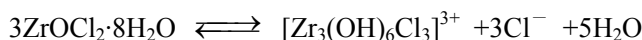
☆지구 지르콘모래의 화학조성 ☆지구 지르콘모래를 30μm로 분쇄하고 산처리하여 리용하였다. ☆지구 지르콘모래의 화학조성은 표 1과 같다.

표 1. ☆지구 지르콘모래의 화학조성

성분	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	작열감량	기타
함량/%	60.86	30.35	1.70	1.25	0.40	0.75	0.15	2.14	2.4

표 1에서 보는바와 같이 ☆지구 지르콘모래의 화학조성을 보면 ZrO<sub>2</sub> 60.86%, SiO<sub>2</sub> 30.35%이며 나머지는 CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>외에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 0.40% 포함되어있다는것을 알수 있다.

일반적으로 옥시염화지르코니움은 산성용액속에서 [Zr<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>상태로 존재한다.



염산의 농도에 따르는 옥시염화지르코니움의 용해도변화 HCl의 농도에 따르는 옥시염화지르코니움의 용해도변화는 표 2와 같다.

표 2. HCl의 농도에 따르는 옥시염화지르코니움의 용해도변화

$C_{\text{HCl}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.2	1.5	3.7	6.8	8.7	10.1	11.8
$S/(\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1})$	567.5	432.9	164.9	31.1	19.8	17.83	6.62

표 2에서 보는바와 같이 염산의 농도가 높을수록 옥시염화지르코니움의 용해도가 작아져 거름률이 떨어진다는것을 알수 있다. 그러나 옥시염화지르코니움의 용해도를 크게 하기 위하여 염산의 농도를 작게 하면 거름률이 떨어지게 된다. 이로부터 합리적인 염산 농도를 6.8mol/L로 하고 지르콘산나트륨:염산의 물질량비를 1 : 6으로 하여 반응시키는 데 이때 거름률은 97%정도이다.

지르콘색감을 공침법이나 졸-겔법과 같은 용액법으로 제조할 때 규소전구체로는 TEOS(테트라에톡시오르토실란)나 물유리, 규산졸이 리용된다.[2, 3]

지르콘알카리용융분해물의 침출액은 규산나트륨을 주성분으로 하는 센 알카리성 용액이다. 이 용액에서 규소성분만을 분리하여 리용하기 위하여 염산을 첨가하여 립도가 비교적 작은  $\text{SiO}_2$ 을 제조하였다.



HCl의 농도에 따르는  $\text{SiO}_2$ 의 평균립자크기변화 교반속도 450r/min, HCl의 적하속도 20mL/min인 조건에서 HCl의 농도에 따르는  $\text{SiO}_2$ 의 평균립자크기변화는 표 3과 같다.

표 3. HCl의 농도에 따르는  $\text{SiO}_2$ 의 평균립자크기변화

HCl의 농도/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.3	0.7	1.0	1.2	1.5
$\text{SiO}_2$ 의 평균립자크기/nm	780	690	350	450	470

표 3에서 보는바와 같이 염산의 농도가 증가할수록  $\text{SiO}_2$ 의 평균립자크기는 감소하다가 증가하는 경향성을 나타낸다. 그것은 염산농도가 1.0mol/L보다 작을 때에는 반응계안의 물량이 많아지므로 규산립자들사이 실록산결합수가 증가하므로  $\text{SiO}_2$ 의 평균립자크기가 커지고 염산농도가 1.0mol/L보다 클 때에는 반응속도가 빨라져  $\text{SiO}_2$ 의 평균립자크기가 커지기때문이다. 따라서 HCl의 합리적인 농도는 1.0mol/L라는것을 알수 있다.

NaCl의 농도에 따르는  $\text{SiO}_2$ 의 분산상태변화 NaCl의 농도에 따르는  $\text{SiO}_2$ 의 분산상태변화는 표 4와 같다.

표 4. NaCl의 농도에 따르는  $\text{SiO}_2$ 의 분산상태변화

NaCl의 농도/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.5	0.75	1.0	1.25
$\text{SiO}_2$ 의 분산상태	겔상태	반겔상태	분산이 잘된 침전물	분산이 잘된 침전물

표 4에서 보는바와 같이 응집현상을 방지하자면 NaCl의 농도가 1.0mol/L이상 되어야 한다는것을 알수 있다. 알카리성매질에서 NaCl의 농도에 따라  $\text{SiO}_2$ 의 분산상태가

달라지는것은 졸의 안정성이 졸립자의 표면전하와 관계되기때문이다. 알카리성매질에서 졸립자의 표면은 음으로 대전되어있으므로 여기에 NaCl과 같은 전해질을 첨가하면 금속 양이온이 립자표면에 흡착되어 표면전하밀도를 감소시켜 립자의 응집이 쉽게 일어날수 있다. 그러나 졸립자가 금속양이온을 견고하게 흡착하면 립자들의 응집현상을 막을수 있다. 따라서 합리적인 NaCl의 농도는 1.0mol/L이다.

X선회절분석 졸-겔법으로 합성한 지르콘산화철적색색감의 XRD도형은 그림 2와 같다.

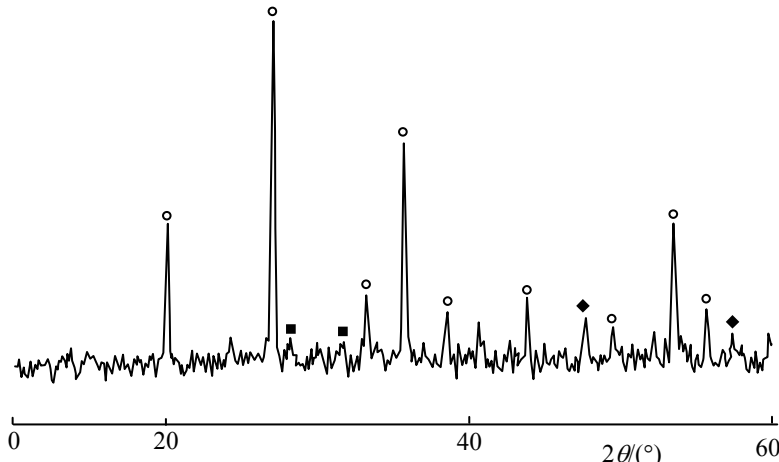


그림 2. 졸-겔법으로 합성한 지르콘산화철적색색감의 XRD도형

○-ZrSiO<sub>4</sub>, ◆-산화철, ■-지르코니아

그림 2에서 보는바와 같이 졸-겔법으로 합성한 지르콘산화철적색색감은 ZrSiO<sub>4</sub>(《JCPDF 83-1374》)과  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(《JCPDF 87-1166》)으로 되어있으며 여기에 약간의 ZrO<sub>2</sub>(《JCPDF 86-1449》)이 들어있다는것을 알수 있다.

SEM분석 합성한 지르콘산화철적색색감에 대한 SEM분석결과는 그림 3과 같다.

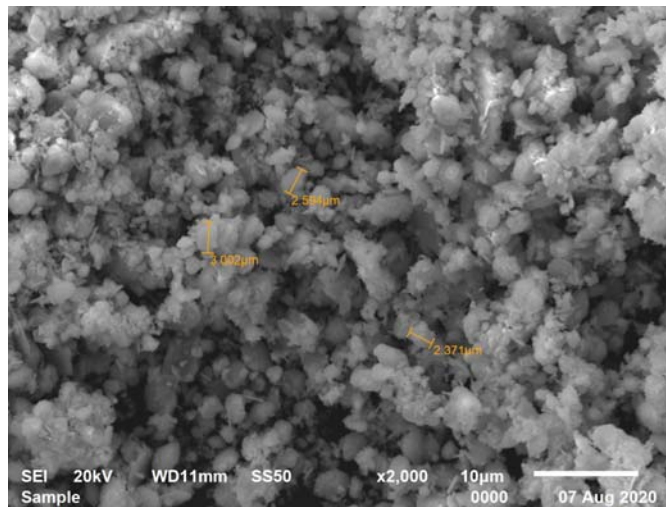


그림 3. 졸-겔법으로 합성한 지르콘산화철적색색감의 SEM화상

그림 3에서 보는바와 같이 졸-겔법으로 합성한 지르콘산화철적색색감의 립자크기는 5 $\mu$ m이하라는것을 알수 있다.

EDS분석 합성한 지르콘산화철적색색감의 화학조성과 산화물조성은 표 5와 같다.

표 5. 지르콘산화철적색색감의 화학조성 및 산화물조성

No.	원소	함량/질량%	함량/mol%	산화물	함량/질량%
1	O	32.48	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8
2	Al	0.42	0.85	SiO <sub>2</sub>	18.64
3	Si	8.71	33.91	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.75
4	Fe	21.51	21.05	ZrO <sub>2</sub>	49.81
5	Zr	36.88	44.19		

표 5에서 보는바와 같이 지르콘산화철적색색감에서 착색제인 산화철의 함량은 30.75%라는것을 알수 있다.

UV스펙트럼 줄-겔법으로 제조한 지르콘산화철적색색감의 흡수 및 반사스펙트럼은 그림 4와 같다.

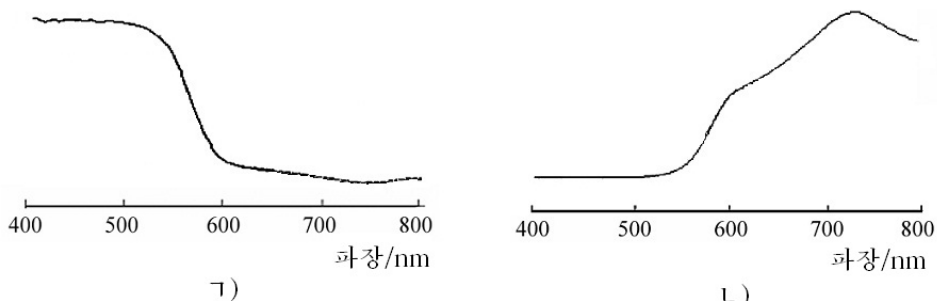


그림 4. 줄-겔법으로 제조한 지르콘산화철적색색감의 흡수 및 반사스펙트럼  
 a) 흡수스펙트럼, b) 반사스펙트럼

그림 4에서 보는바와 같이 제조한 색감은 740~745nm구간에서 반사세기가 최대이다. 이로부터 줄-겔법으로 제조한 지르콘산화철적색색감은 붉은색파장영역(640~810nm)에 놓이므로 타일이나 도자기와 같은 사기공업분야에서 적색색감으로 리용할수 있다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

1) 옥시염화지르코늄과 SiO<sub>2</sub>현탁액을 전구체로 하고 류산제1철을 착색제로, 불화나트리움을 광화제로 하는 지르콘산화철적색색감을 줄-겔법으로 제조하였다. 이때 반응물들의 물질량비는 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> : FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O : NaF=1 : 1 : 0.3 : 0.3이다.

2) 지르콘산화철적색색감에서 기본은 ZrSiO<sub>4</sub>과 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며 평균립자크기는 5μm이하이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 65, 1, 104, 주체108(2019).
- [2] M. Shoyama et al.; J. Ceramics Society of Japan, 107, 534, 1999.
- [3] M. Hosseini; An Indian Journal of Material Science, 7, 2, 90, 2011.

## **Manufacture of the Zircon-Iron Oxide Red Pigment by Sol-Gel Method**

*Ri Hyon Gyong, Chae Yong Suk*

We prepared the zircon-iron oxide red pigment from  $\text{SiO}_2$  suspension, zirconium oxychloride and ferric sulphate by sol-gel method. The main components of this pigment are zircon and hematite.

Keywords: zircon, iron oxide red pigment, sol-gel method