

결합소록석구조형 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

한영남, 오홍걸

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학부문을 발전시켜야 나라의 과학기술수준을 빨리 높일수 있고 인민경제 여러 분야에서 나서는 과학기술적문제들을 원만히 풀수 있으며 과학기술을 주체성있게 발전 시켜나갈수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

소록석형화합물은 화학 및 물리적안정성이 높으며 소록석사슬에서 원자들의 부분적인 손실후에도 여전히 안정하게 존재하는 결합을 가진 소록석형구조를 가진다.

결합소록석은 구조적특성으로 하여 이온교환특성과 전도성, 자성, 촉매특성 등을 가지며 록색에너르기와 환경보호부문에서 발광재료와 빛촉매개발, 방사성폐기물처리, 폐수속의 중금속이온제거와 유기오염물처리 등에 리용할수 있다.[1-3]

지금까지는 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 결정을 고상법으로 제조하였다.[1]

우리는 두 단계의 용매열법으로 결합소록석구조를 가진 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 제조하였다.

실험 방법

Nb_2O_5 , H_2WO_4 , $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, KOH , HCl 은 모두 분석순을 리용하였다.

합성방법 80mL들이 수열반응장치에 1.0g의 Nb_2O_5 과 5.0g의 KOH 를 60mL의 증류수와 같이 넣고 30min동안 교반하여 조립한 후 180°C 에서 2일동안 반응시켜 $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 용액을 얻었다.[2]

40mL들이 수열반응장치에 2.4mL의 0.018 6mol/L $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 용액과 20mL의 *n*-옥타놀을 넣고 Nb와 W의 물질량비가 1 : 1~1 : 4 되게 H_2WO_4 을 첨가한 다음 묽은 염산으로 용액의 pH를 7로 조절하였다. 수열반응장치를 조립한 후 220°C 에서 2일동안 반응시켰다. 장치를 방온도까지 식힌 후 시료를 꺼내어 증류수와 에틸알콜로 원심분리세척한 다음 진공건조함에 넣어 60°C 에서 10h동안 건조시켰다.[4]

분석방법 분말X선회절기(《PANalytical BV Emoyrean》)로 시료의 구조를 분석하고 주사전자현미경(《HITACHI SU8020》)으로 시료의 크기와 모양을 결정하였다.

실험결과 및 해석

구조와 형태 두 단계의 용매열법으로 얻은 시료는 흰색분말이다. X선분석결과 이 분말은 공간군이 $\text{Fd}3\text{m}(227)$ 인 립방결합소록석구조이다. 정밀화과정을 통하여 얻은 결정체의 결정살상상수는 $a=1.049\ 99\text{nm}$ 이며 표준값($1.050\ 7\text{nm}$)과 매우 근사하다.

시료의 EDS스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1로부터 결정한 시료의 화학조성은 $\text{K}:\text{Nb}:\text{W}:\text{O}=1:0.99:1.01:6.62(\text{KNbWO}_{6.6})$ 이다.

SEM사진으로부터 시료는 바른8면체모양을 가지며 립자크기가 $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ 이라는것을 알수 있다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 합성에 미치는 인자들의 영향 용매 열법에 의한 결합소록석구조형 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 합성에서는 반응용액의 pH와 반응온도, 혼합용매에서 옥타놀의 함량, Nb와 W의 물질량비 및 반응시간 등이 영향을 미친다. 그중에서도 pH와 반응온도는 소록석구조의 형성과 조성에 크게 영향을 미친다.

옥타놀의 함량 80%, 반응온도 220°C , 반응시간 2일, Nb와 W의 물질량비 1:2.5일 때 용액의 pH를 변화시키면서 합성한 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 XRD도형은 그림 2와 같다.

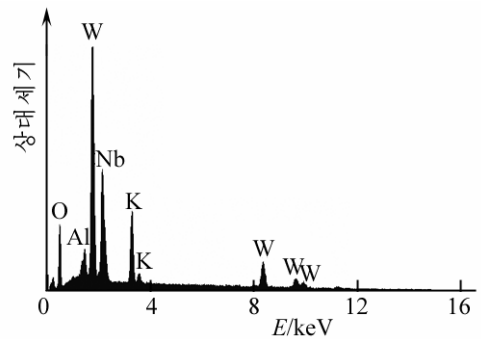


그림 1. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 EDS스펙트르

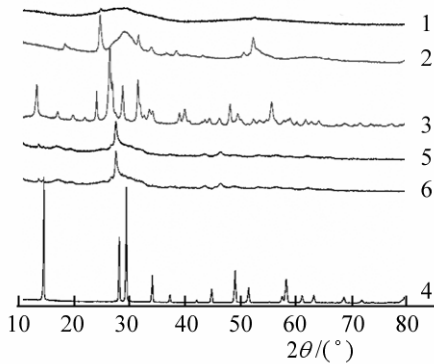


그림 2. 시료의 XRD도형

1-6은 pH가 각각 3, 5, 6, 7, 8.8, 9.3인 경우 합성한 시료의 XRD도형은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도가 200°C 이하일 때에는 무정형시료가 얻어지고 립방소록석 결정상이 얻어지지 않는다.

반응용액의 pH 7, 반응온도 220°C , 반응시간 2일, Nb와 W의 물질량비 1:2.5일 때 옥타놀함량에 따르는 시료의 XRD도형은 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 옥타놀함량이 80%일 때 결합소록석구조의 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 생성되며 50%이하에서는 모두 K-Nb-O계와 Nb-W-O계의 혼합물이 얻어졌다.

혼합용매에서 옥타놀함량에 따라 반응에서 각 이한 압력분위기를 조성할수 있기때문에 생성물에 미치는 영향은 크다.

Nb와 W의 물질량비에 따르는 시료의 XRD도형은 그림 5와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응용액의 pH가 7정도일 때 결합소록석구조의 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 생성된다. 다른 조건에서 얻어지는것은 K-Nb-O계 및 Nb-W-O계의 혼합화합물이다.

Nb는 니오비움용액에서 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 형식으로 존재하며 pH가 중성일 때 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 형식으로 존재할수 있다.[2] pH가 계속 낮아지면 Nb_2O_5 의 침전물이 생기므로 pH를 낮추지 말아야 한다. 즉 pH가 7정도일 때 순수한 상의 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 결정을 얻을수 있다.

반응용액의 pH 7, 반응시간 2일, Nb와 W의 물질량비 1:2.5, 옥타놀의 함량 80%일 때 각이한 반응온

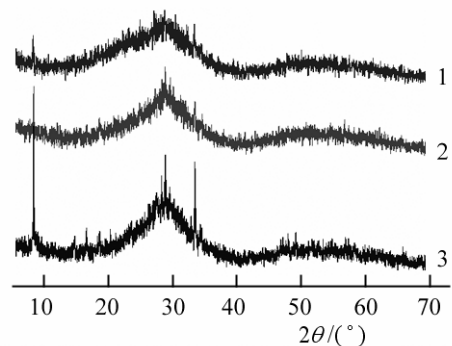


그림 3. 시료의 XRD도형

1-3은 온도가 각각 $200, 180, 160^\circ\text{C}$ 인 경우

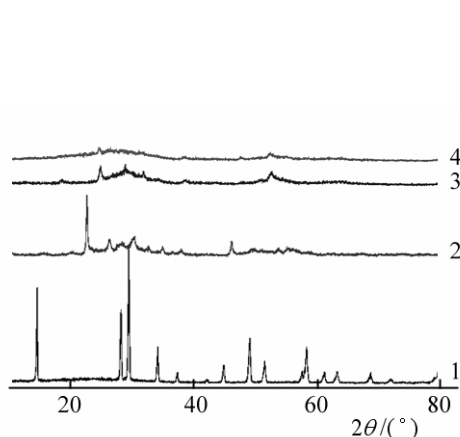


그림 4. 시료의 XRD도형
1-4는 옥타놀함량이 각각
80, 50, 30, 0%인 경우

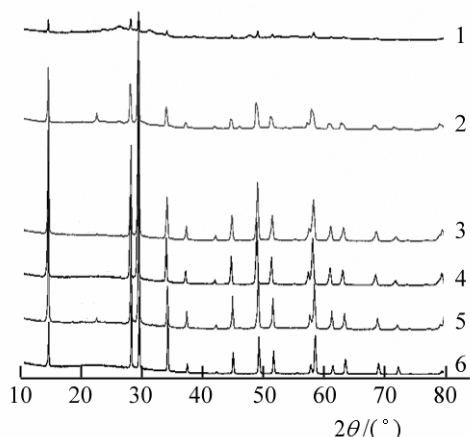


그림 5. 시료의 XRD도형
1-6은 Nb와 W의 물질량비가 각각 1 : 1.0,
1 : 1.5, 1 : 2.0, 1 : 2.5, 1 : 3.0, 1 : 4.0인 경우

그림 5에서 보는바와 같이 물질량비가 1 : 1.0~1 : 4.0일 때 결정상이 얻어지지만 제품의 상대순도는 물질량비가 1 : 2.5일 때 가장 높다.

맺는 말

두 단계의 용매열법으로 결함소록석구조형 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 합성하였다. 반응온도 220°C , 용액의 pH 7, 혼합용매에서 옥타놀함량 80%, Nb와 W의 물질량비 1 : 2.5, 반응시간 2일일 때 바른8면체모양을 가진 순수한 상의 결함소록석구조형 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 얻어진다.

참고 문헌

- [1] P. W. Rarnes et al.; J. Am. Chem. Soc., 125, 4572, 2003.
- [2] Y. W. Zhang et al.; Eur. J. Inorg. Chem., 8, 1275, 2010.
- [3] Y. X. Li et al.; Mater. Res. Bull., 44, 4, 741, 2009.
- [4] Yongnam Han et al.; RSC Advances, 4, 14357, 2014.

주체105(2016)년 9월 5일 원고접수

Effects of Several Factors on Synthesis of Defect Pyrochlore Structure $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Han Yong Nam, O Hong Gol

We synthesized the defect pyrochlore $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by solvothermal method of two stages. The optimum reaction conditions are as follows: reaction temperature is 220°C , pH is 7, reaction time is 2d, the amount of octanol is 80% and the molar ratio of Nb and W is 1 : 2.5.

Key words: solvothermal method, defect pyrochlore structure, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$