

## 공침법에 의한 스피넬형 $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 계갈색색감의 합성

김용성, 봉철웅

최근 착색력이 높고 내열성, 내후성이 좋은 무기산화물색감에 대한 수요가 급격히 늘어나고있다. 산화철계색감은 원료가 풍부하고 착색력이 높은것으로 하여 무기산화물색감으로 널리 리용되지만 내열성과 내후성이 높지 못하기때문에 경공업부문이나 건설부문의 착색색감으로는 리용되지 못한다. 지금까지 갈색색감으로는 건식법으로 만든  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 을 비롯하여 여러가지 무기재료들이 리용되고있다.[1-3]

건식법에 의한 스피넬형색감합성은 공정이 간단한 우점이 있는 반면에 높은 소성온도로 하여 열에너르기의 손실이 큰 부족점이 있다.

우리는 내열성이 좋은 스피넬형  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  계갈색색감을 공침법으로 제조하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

시약으로는 분석순의  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ 를 리용하였다.

공침반응은 방온도에서 0.28mol/L 류산동용액과 0.27mol/L 류산알루미늄용액의 혼합용액을 100r/min의 속도로 교반하면서 여기에 가성소다용액을 적하하는 방법으로 진행시켰다. 반응이 끝난 다음 24h동안 숙성시키고 려과, 세척한 후 100℃에서 8h동안 건조시켰다. 건조시킨 공침물을 분쇄하고 900℃에서 1h동안 소성하였다.

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

### 실험결과 및 고찰

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

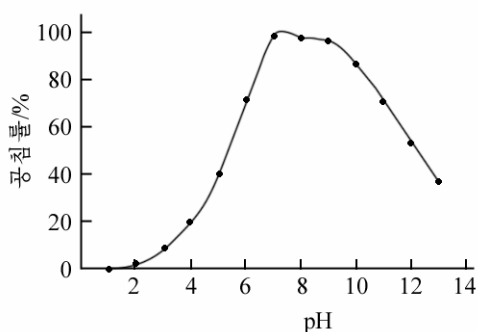


그림 1. pH에 따르는 공침률변화

그림 1에서 보는바와 같이 공침률은 pH가 높아짐에 따라 증가하다가 7에서 99.5%로서 최대이며 그 이상에서는 감소한다.

공침률이 pH에 따라 심하게 변하는것은 다음의 평형과정을 놓고 설명할수 있다.

처음에 pH를 높이면 아쿠아착체  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ 에서 물분자가 점차  $\text{OH}^-$ 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 양금이 풀린다.

동의 경우도 마찬가지이다. pH를 높이면  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 이 히드록소착체  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 으로 넘어가면서 풀린다. 따라서 합리적인 공침pH는 공침물이 90%이상인 7~9이다.

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

그림 2에서 보는바와 같이 공침물의 질량감소는 113°C에서 시작하여 155°C까지는 급격하게, 155°C부터 317°C까지는 경사지게 그리고 그 이상부터 520°C까지는 매우 완만하게 일어난다. 이것은 공침물의 분해가 520°C에서 완전히 끝난다는것을 보여준다. 155°C까지의 질량감소는 흡착수가 떨어지면서 생긴것이고 155~520°C에서의 질량감소는 수산화물들이 분해되면서 생긴것이다.

그러나 이 온도에서는 스피넬구조가 형성되지 않는다.

스피넬구조형성에 미치는 소성온도의 영향을 검토하기 위하여 700, 800, 900°C에서 소성한 시료의 XRD도형을 고찰하였다.(그림 3)

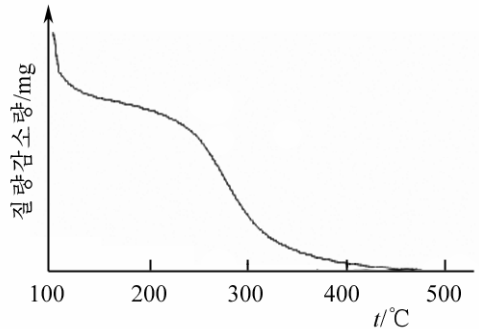


그림 2. 공침물의 열무게곡선

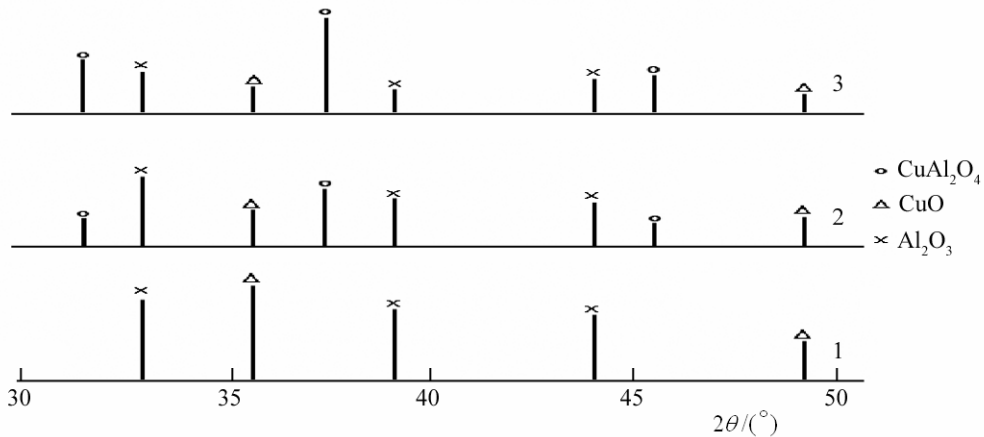


그림 3. 각이한 온도에서 소성한 시료의 XRD도형  
1-3은 온도가 각각 700, 800, 900°C인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 700°C에서 소성하였을 때 스피넬구조는 형성되지 않으며 800°C에서 형성된다. 900°C에서는 스피넬구조를 가지는 결정의 함량이 800°C에서보다 훨씬 높다. 따라서 소성온도를 900°C이상으로 보장해야 한다.

스피넬구조형성에 미치는 조성의 영향 일반적으로 액상법으로 여러 성분들을 공침시킬 때 얻어지는 앙금에서 성분들의 물질량비는 출발혼합용액에서 성분들의 물질량비와 차이난다. 그것은 매 성분들의 용해도가 다르기때문이다.

공침물의 조성이 스피넬구조형성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 성분들의 물질량비를 변화시키면서 얻어진 시료의 XRD도형을 고찰한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 성분들의 물질량비를 변화시켜도 스피넬구조형성에서는 변화가 없다. 따라서 성분들의 물질량비를 1:1로 하는것이 합리적이다.

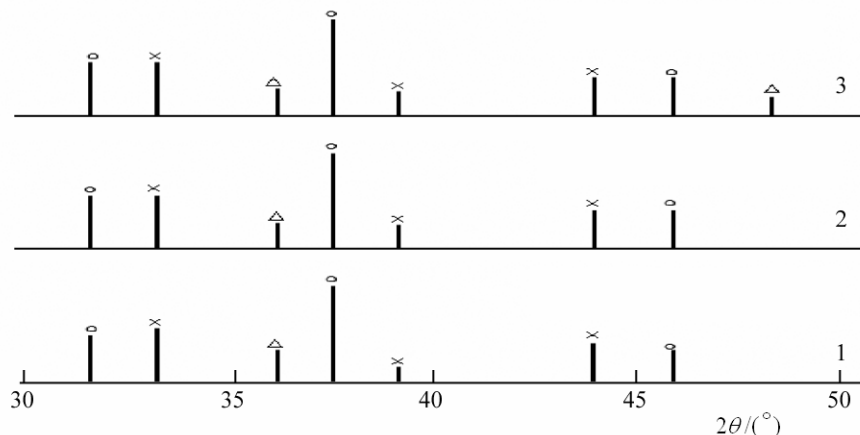


그림 4. 조성에 따르는 시료의 XRD도형  
1-3은  $\text{CuO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물질량비가 각각 1 : 1, 1 : 1.1, 1.1 : 1인 경우

## 맺는 말

공침법에 의한 스피넬형  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 계 갈색색감의 합리적인 합성조건은 공침 pH 7~9, 소성 온도  $900^\circ\text{C}$ , 소성 시간 1h, 성분들의 물질량비 1 : 1이다.

## 참고 문헌

- [1] Junfeng Zhao et al.; Applied Surface Science, 337, 111, 2015.
- [2] 伊藤征司; 色材協会誌, 54, 6, 92, 1981.
- [3] 成田榮; 日本化学会誌, 122, 5, 273, 2001.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

## Synthesis of Spinel- $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ System Brown Pigment by Co-Precipitation Method

*Kim Yong Song, Pong Chol Ung*

We established the synthesis condition of spinel- $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system brown pigment by co-precipitation method.

The suitable conditions are as follows: the co-precipitation pH is 7~9, the calcining temperature is  $900^\circ\text{C}$ , the calcining time is 1h and the molar ratio of reactant components is 1 : 1.

Key words: co-precipitation method, spinel- $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system brown pigment