

용액연소법으로 합성된 코발트첨가붕산마그네시움 분홍색감재료의 광학적특성

한철명, 신철남, 최남철

사기색감은 그릇, 위생자기, 타일, 유리를 비롯하여 인민생활에 필요한 여러가지 필수품들을 생산하는데서 없어서는 안될 중요한 재료로 되고있다. 이러한 사기색감들중에서 붉은색 및 분홍색계통의 색감재료는 일반적으로 1300°C 이상의 높은 온도를 요구하는 고온고상법으로 합성되고있다.

붕산염재료는 가장 중요한 사기재료의 하나로서 기계적세기와 부식견딜성이 높으며 열에 견디는 특성이 높다.[1] 선행연구[2]에서는 연료로 카르보히드라이드($\text{CH: CH}_6\text{N}_4\text{O}$)를, 산화제로 질산마그네시움과 붕산을 리용하여 Co^{2+} 이 첨가된 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 분홍색감재료를 합성하였지만 연료인 CH의 가격이 매우 비싼것으로 하여 대량합성에는 적합하지 않다.

우리는 CH에 비하여 가격이 훨씬 낮은 글리신을 리용하는 용액연소방법으로 350°C의 비교적 낮은 온도에서 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 분홍색감재료를 합성하고 Co^{2+} 첨가에 따르는 색도 및 광학적금지띠변화를 고찰하였다.

1. 색도 및 광학적금지띠결정

용액연소실험에서는 분석순의 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 글리신(99.3%)이 리용되었다. 먼저 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , 글리신을 각각 0.01, 0.01, 0.011mol씩 취하고 여기에 증류수 10mL를 넣어 잘 교반한다. 여기에 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 5, 10, 15mol% 되게 첨가한 3개의 혼합용액을 만들고 60°C의 수욕조에서 1h동안 교반한 다음 석영비커에 담아 350°C로 미리 가열된 마플로에 넣는다.

연소가 시작될 때까지 5min동안 비커안의 용액이 끓으면서 물이 증발하다가 연소반응이 진행되는데 반응생성물들은 모두 잔류탄소성분때문에 검은색을 띤 분말이 된다. 따라서 900°C에서 1h동안 후열처리를 진행하여 잔류유기물질들과 탄소성분들을 없애고 분홍색의 분말을 얻는다.

색도 및 광학적금지띠를 결정하려면 재료의 반사스펙트르를 측정하여야 한다. 자외선-가시선분광광도계(《UV-2201》)를 리용하여 측정한 Co^{2+} 의 첨가량에 따르는 붕산마그네시움 분말의 반사스펙트르는 그림과 같다.

이로부터 Co^{2+} 이 첨가된 붕산마그네시움 분말의 L^* , a^* , b^* 색도값을 계산하였는데 그 결과는 표 1과 같다.

표에서 보는것처럼 Co^{2+} 의 첨가량이 커질수록 a^* 의 값이 더 커지고 b^* 의 값이 더 작아지는데 이로부터 재료의 분홍색이 점점 더

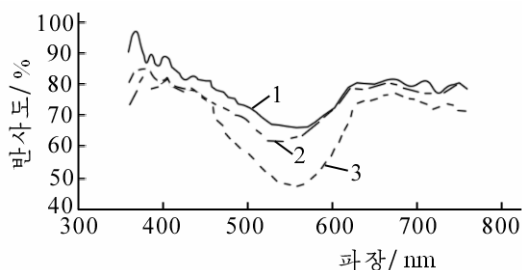


그림. Co^{2+} 의 첨가량에 따르는
붕산마그네시움분말의 반사스펙트르
1—3은 Co^{2+} 의 첨가량이 각각
5, 10, 15mol%인 경우

진해진다는것을 알수 있다.

한편 밝기를 나타내는 L^* 의 값은 작아지는데 이것은 재료의 색이 어두워진다는것을 보여준다. 그러므로 Co^{2+} 의 첨가량을 조절하여 요구하는 색도를 얻을수 있다.

한편 선행연구[3, 4]에서와 같이 측정된 반사스펙트르로부터 재료의 광학적금지띠를 결정하였는데 Co^{2+} 의 첨가량이 5, 10, 15mol%일 때 광학적금지띠는 각각 2.01, 1.99, 1.97eV로 변하였다.

표. Co^{2+} 이 첨가된 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 분말의 L^*, a^*, b^* 색도값

Co^{2+} 첨가량/mol%	L^*	a^*	b^*
5	86.82	8.03	-7.67
10	85.26	10.28	-9.73
15	78.61	17.06	-15.53

2. 이론적해석 및 결과

Co^{2+} 첨가량에 따르는 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 의 색도 및 광학적금지띠변화를 해석하기 위하여 1원리 프로그램도구인 Material Studio 8.0을 리용하여 이 재료의 전자구조에 대한 해석을 진행하였다. $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 는 단사정계로서 공간군 P21/C1에 속하며 살창상수는 $a=9.1974\text{\AA}$, $b=3.1228\text{\AA}$, $c=12.303\text{\AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=104.263^\circ$ 이다. 이에 기초하여 Co^{2+} 이 첨가된 구조모형을 작성하고 Material Studio 8.0의 CASTEP도구로 에네르기띠구조를 해석하였다. 이때 교환상관호상작용 PBE범함수와 일반화된 그라디언트근사(GGA)를 리용하였다. 그리고 절단에네르기가 340eV인 평면파토대와 Monkhorst-Pack법을 리용하여 $6\times 6\times 6$ (Γ 점 중심의 k -점그물)그물크기로 브릴루앵구역적분을 진행하였으며 이때 이온의 위치를 때 이온의 최대잔류힘과 최대응력, 최대변위가 각각 0.01eV/ \AA , 0.02GPa, $5\cdot 10^{-4}\text{\AA}$ 이 될 때까지 완하시켰다.

$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Co}^{2+}$ 의 에네르기띠구조를 계산한데 의하면 금지띠내부에 Co^{2+} 의 d 궤도와 관련되는 5개의 에네르기준위가 생겼다. 형성된 Co^{2+} 의 d 궤도로부터 최소전도띠에로의 이행에네르기는 1.99eV로서 이것은 앞에서 실험적으로 얻은 광학적금지띠와 잘 일치한다. 다시말하여 실험적으로 측정한 광학적금지띠들은 Co^{2+} 의 d 궤도로부터 최소전도띠에로의 전자이행에 의한것이라는것을 알수 있다.

한편 이러한 결과로부터 Co^{2+} 을 첨가한 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 재료는 1.99eV이상의 에네르기를 가진 빛에 대하여 흡수작용을 나타낸다는것을 알수 있다. 1.99eV이상의 에네르기를 가지는 빛은 보임빛에서 붉은색을 제외한 모든 색의 에네르기에 대응하므로 결국 이 재료는 붉은색을 제외한 다른 빛들을 모두 흡수한다는것을 알수 있다. 따라서 이 재료는 붉은색계통의 색을 내게 된다.

맺 는 말

글리신을 연료로 하는 용액연소방법을 리용하여 Co^{2+} 이 첨가된 분홍색의 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 재료를 합성하고 실험적으로 색도 및 광학적금지띠를 얻었다. 1원리적계산은 실험결과와 잘 일치하며 이 재료의 색도 및 광학적금지띠는 Co^{2+} 의 d 궤도준위로부터 나타난다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] W. Wang et al.; Micro & Nano Letters, 10, 2, 130, 2015.
- [2] K. C. Patil et al.; Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, World Scientific, 57, 2011.
- [3] R. Saleh et al.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 665, 2012.
- [4] J. E. Ghoul et al.; J. Mater. Sci. Mater. Electron., 26, 2614, 2015.

주제109(2020)년 9월 5일 원고접수

The Optical Properties of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{:Co}^{2+}$ -Pink Pigment Synthesized by Solution Combustion Method

Han Chol Myong, Sin Chol Nam and Choe Nam Chol

We have synthesized the pink pigment of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{:Co}^{2+}$ by using solution combustion method with glycine base and obtained the chromaticity and optical bandgap experimentally. The first principle calculations are in good agreement with experimental results and show that the chromaticity and optical bandgap come from the d -orbitals of Co^{2+} ion.

Keywords: pink pigment, solution combustion synthesis