SiO₂, SnO₂ 코팅된 청색 CoAl₂O₄ 안료의 색상, 물성 평가 연구

윤지연 · 유 리 · 피재환^a · 김유진*

한국세라믹기술원, 엔지니어링 세라믹 센터, ^a한국세라믹기술원, 도자 세라믹 센터

Coloration and Chemical Stability of SiO₂ and SnO₂ Coated Blue CoAl₂O₄ Pigment

JiYeon Yun, Ri Yu, Jae-Hwan Pee^a, and YooJin Kim*

Engineering ceramic center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 467-843, Korea

^aCeramicware center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received October 2, 2014; Revised October 19, 2014; Accepted October 22, 2014)

Abstract This work describes the coloration, chemical stability of SiO₂ and SnO₂-coated blue CoAl₂O₄ pigment. The CoAl₂O₄, raw materials, were synthesized by a co-precipitation method and coated with silica (SiO₂) and tin oxide (SnO₂) using sol-gel method, respectively. To study phase and coloration of CoAl₂O₄, we prepared nano sized CoAl₂O₄ pigments which were coated SiO₂ and SnO₂ using tetraethylorthosilicate, Na₂SiO₃ and Na₂SnO₃ as a coating material. To determine the stability of the coated samples and their colloidal solutions under acidic and basic conditions, colloidal nanoparticle solutions with various pH values were prepared and monitored over time. Blue CoAl₂O₄ solutions were tuned yellow color under all acidic/basic conditions. On the other hand, the chemical stability of SiO₂ and SnO₂-coated CoAl₂O₄ solution were improved when all samples pH values, respectively. Phase stability under acidic/basic condition of the core-shell type CoAl₂O₄ powders were characterized by transmission electron microscope, X-ray diffraction, CIE L*a*b* color parameter measurements.

Keywords: CoAl₂O₄, Ceramic coating, SiO₂, SnO₂

1. 서 론

스피넬 구조(AB₂O₄)를 갖는 무기 안료는 넓은 범위의 색을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 열적, 화학적으로 안정한 특징을 가진다[1-2]. 특히, Cobalt aluminate(이하, CoAl₂O₄) 안료는 청색을 발현하며, 페인트, 도자기, 타일, 잉크의 착색에 널리 사용되어 왔다[3-4]. 하지만, CoAl₂O₄ 안료가 세라믹 착색 재료로써 쓰이기 위해서는 반응 중에 일어날 수 있는 분말의 응집을 최소화하고 물성이 변하지 말아야한다. 특히, 색상이 비교적 우수한 나노 크기를 갖는 무기안료는 고온이나 화학적 조건에서 쉽게 응집되어 색상이 변하는 경우가 생긴다. 이때 자기 조립을 이용한 무기 코팅이나 표면 개질 등을 이용하여 물성을 안정화시켜야 하며, 무기 코팅 재료로는 실리카(SiO₂), 산화주석

(SnO₂) 등을 사용한다[5-8]. 실리카 코팅은 열처리/에칭을 통해 요크셀(yolk shell) 및 할로우 셸(hollow shell)등 다양하게 제어가 가능하다[8]. 우리 연구 그룹은 열적으로 안정하며 주체의 색에 영향을 거의 미치지 않는 실리카를 선택적으로 적색 α-Fe₂O₃ 안료표면에 코팅하여 고온에서의 응집을 감소 및 산화 억제제를 통해 색상변화를 최소화한 바 있다[9-10]. 또한, APTES(3-aminopropyl triethoxysilane), CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)나 Igepal 등과 같은 계면활성제는 세라믹 분말의 표면과 코팅재료의 부착성 증가 및 안정화를 높일 수 있다. 특히, 실란 계열의 APTES는 기능기 말단에 NH₂가 있는 부분과 없는 부분이 공존하여 극성/비극성 용매 구분 없이 반응시킬 수 있고, 안료 표면을 아민기로 치환함으로써 SiO₂ 등과 같은 무기 재료를 안료에 쉽게 코팅할 수 있는 이점이 있다[11]. 따

*Corresponding Author : YooJin Kim, TEL: +82-31-645-1427, FAX: +82-31-645-1485, E-mail: yjkim@kicet.re.kr

라서, 우리는 이번 연구에서 CoAl_2O_4 분말에 TEOS(tetraethyl orthosilicate) 또는 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 실리카 코팅 후 비교하고자 한다. 또한, citric acid로 개질한 CoAl_2O_4 분말과 개질하지 않은 CoAl_2O_4 분말로 나눠 SnO_2 를 코팅 및 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. CoAl_2O_4 합성

출발 원료인 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 증류수, NaOH를 사용하여 공침법으로 CoAl_2O_4 나노 분말을 합성하였다. [4, 12] Co 원료와 Al 원료의 몰 비율을 1:2로 고정하고, 각각의 1M (47.6 g), 2M (96.5 g)에 해당하는 출발 원료를 증류수 200 mL에 넣고 sonication(이하, 소닉레이션)을 통해 균일하게 분산시킨 후, 분산된 혼합 용액을 오일 중탕을 이용하여 70~80°C에서 유지하며 교반시켰다. 적정 온도에 도달하면 4 M의 NaOH 용액을 제조하여 10 mL씩 혼합 용액에 첨가하여 pH 10을 적정하여 2시간동안 교반한다. 이때, 혼합 용액은 염기성 조건이 되면서 겔화가 되어 분홍빛을 띄게 된다. 반응이 끝난 후, 실온까지 냉각시키고, 합성된 생성물은 10,000 rpm에서 증류수 및 에탄올을 사용하여 원심분리기를 이용하여 수차례 세척하고 70°C 건조 오븐에서 24시간 건조하여 분말을 수득한다. 수득된 분말은 분당 5°C/min로 승온시켜 1000°C에서 2시간 동안 유지 반응 및 냉각을 통해 CoAl_2O_4 분말을 수득하였다. 합성된 CoAl_2O_4 의 구조 및 형상은 XRD(Rigaku D/Max 2500v/pc)와 TEM(Tecni G2 F30 S-Twin)을 이용하여 분석한다.

2.2. $\text{CoAl}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 합성

제조된 CoAl_2O_4 나노 분말을 TEOS를 이용하는 Stöber 방법과 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하는 방법을 이용하여 실리카 코팅을 하였다[6-7]. 첫번째로, TEOS를 이용하는 방법은 다음과 같다. 수득한 CoAl_2O_4 나노 분말 0.2 g을 증류

수 50 mL와 에탄올 50 mL 혼합 용액에 첨가 후 소닉레이션을 이용하여 5분간 초음파 분산시킨다. 분산된 CoAl_2O_4 용액에 28% 농도의 NH_4OH 300 μL 와 TEOS 200 μL 을 15분 간격으로 첨가하여 24시간 동안 교반한다. . 졸겔 반응이 끝난 시료는 10,000 rpm에서 10분씩 증류수와 에탄올을 이용하여 수차례 세척하여 미반응 출발원료 불순물 등을 제거 한 후, 60°C 건조 오븐에서 24시간 동안 건조하여 실리카 코팅된 CoAl_2O_4 (이하, $\text{CoAl}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$) 분말을 수득하였다. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하는 방법은 TEOS를 이용하는 방법과 달리 CoAl_2O_4 표면을 개질하는 단계가 추가된다. APTES는 친/소수성을 모두 띄는 물질로 양매성 계면활성제로 널리 이용된다[11]. CoAl_2O_4 분말 0.2 g을 증류수 100 mL에 첨가 후 소닉레이션을 이용하여 5분간 초음파 분산시킨다. 분산된 CoAl_2O_4 용액에 APTES(1 mmol) 1 mL를 첨가하여 30분간 교반한다. 표면 개질된 CoAl_2O_4 용액은 오일중탕기로 옮겨 담아 80°C까지 온도를 높여 1 mL의 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 mmol)를 첨가한 후 24시간 동안 교반한다. 반응이 끝난 용액은 10,000 rpm에서 10분씩 증류수와 에탄올을 이용하여 수차례 세척하여 미반응 출발원료 불순물 등을 제거 한 후, 60°C 건조 오븐에서 24시간 동안 건조하여 실리카 코팅된 CoAl_2O_4 (이하, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$) 분말을 수득하였다.

2.3. $\text{CoAl}_2\text{O}_4 @ \text{SnO}_2$ 합성

제조된 CoAl_2O_4 나노 분말은 sol-gel법을 이용하여 SnO_2 코팅을 하였다.[6] SnO_2 코팅은 citric acid를 이용하여 표면을 개질한 경우와 하지 않은 경우로 CoAl_2O_4 분말을 구분하여 사용하였다. Citrate로 개질 시키는 방법은 다음과 같다[9-10]. 수득한 CoAl_2O_4 나노 분말 0.2 g을 증류수 100 mL에 첨가하여 소닉레이션으로 5분간 초음파 분산시킨다. 분산된 CoAl_2O_4 용액에 1 mL의 sodium citric acid (1 M)을 빠르게 주입한 후 24시간 동안 개질한다. 반응이 끝난 용액은 10,000 rpm에서 10분씩 증류수와 에탄올으로 수차례 세척하여 미반응 출발원료 불순물 등을 제거 한 후, 60°C 건조 오븐에서 24시간 동안 건조하여 citrate 개질된 CoAl_2O_4 (이하, citrate- CoAl_2O_4) 분말을 수득한다. Citrate 개질 전 후 CoAl_2O_4 분말을 각각 0.2 g씩 증류수 100 mL에 분산시킨다. 분산된 CoAl_2O_4 용액을 오일 중탕기로 옮겨 담아 80°C까지 온도를 높인 후 1 mL의 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (40 mmol)를 첨가한 후 24시간동안 교반한다. 반응이 끝난 용액은 10,000 rpm에서 10분씩 증류수와 에탄올을 이용하여 수차례 세척하여 미반응 출발원료 불순물 등을 제거 한 후, 60°C 건조 오븐에서 24시간 동안 건조하여 SnO_2 가 코팅된 CoAl_2O_4 (이하, $\text{CoAl}_2\text{O}_4 @ \text{SnO}_2$, citrate- $\text{CoAl}_2\text{O}_4 @ \text{SnO}_2$) 분말을 수득하였다.

Fig. 1. Schematic diagram is synthetic SiO_2 and SnO_2 -coated CoAl_2O_4 nanocrystals by sol-gel method.

2.4. 물성 평가

SiO₂과 SnO₂ 코팅된 CoAl₂O₄ 나노 분말의 형상 및 구조는 XRD(powder X-ray diffraction, Model D/Max 2500, Rigaku, Japan), TEM(transmission electron microscopy, Tecnai G2 F30 S-Twin), CIE Lab으로 평가하였다. 세라믹 코팅된 CoAl₂O₄ 분말의 화학적 안정성을 분석하기 위해서 각각 증류수에 HCl, NaOH를 첨가하여 pH = 3, 5, 7, 10, 12의 용액을 만든다. 제조된 산/염기 수용액 100 mL에 CoAl₂O₄과 세라믹 코팅된 CoAl₂O₄ 분말을 넣고 소니케이션을 이용하여 분산시키고 외부의 충격을 받지 않은 공간에 이동시킨 후 24시간 동안 침전현상, 색상 등을 관찰하여 물성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 공침법을 이용하여 합성된 CoAl₂O₄ 나노 분말의 미세조직 사진과 결정상 분석 결과이다. 그림 2(a)의 TEM 이미지에서 볼 수 있듯이, 20~30 nm 나노급 크기를 갖는 판상형의 CoAl₂O₄가 비교적 균일하게 합성되었다. 청색 CoAl₂O₄ 나노 안료 제조법은 졸겔법, 수열합성법, 착체중합법, 공침법 등이 있다[12-13]. 공침법은 착체중합법에 비해 균일도는 낮지만, 증류수를 사용하여 나노화 할 수 있다[12]. 불순물 없이 CoAl₂O₄가 고순도로 합성된 것을 XRD기기를 통해 확인하였다(그림 2(b)). CoAl₂O₄는 면지수 (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440)에 인덱스되며 JCPDS card No.82-2252과 일치하였다.

SiO₂와 SnO₂ 등의 코팅된 CoAl₂O₄를 그림 3에서 확인할 수 있다. SiO₂층은 각각 다른 출발 물질을 이용하여 각각 코팅하였다. 첫번째로, NH₄OH와 TEOS를 이용하여 실리카를 코팅한 경우에는 약 3 nm 두께로 CoAl₂O₄를 균일하게 둘러쌓여 있음을 그림 3(a)의 TEM 이미지에서 확인

할 수 있었으며, 반면에 Na₂SiO₃·6H₂O를 이용하여 SiO₂를 코팅한 CoAl₂O₄는 TEOS를 사용한 경우에 비해 균일하게 코팅되지 않았다(그림 3(b)). APTES는 CoAl₂O₄ 입자에 실리카 코팅이 용이하도록 (+) 극성을 갖는 NH₃⁺ 기능기를 둘러쌓게 되는데, 이때 Si의 공급원이 되는 Na₂SiO₃에서도 Na⁺가 반응시 SiO₂를 둘러쌓게 되어 CoAl₂O₄ 분말 표면에서 척력(반발력)이 작용하여 균일하게 코팅되지 않은 것으로 여겨진다[6]. 반면에 SnO₂ 코팅은 citrate 개질 유무에 관계없이 약 2 nm급의 입자들이 CoAl₂O₄를 둘러쌓고 있는 것을 확인 하였다(그림 3(c)-(d)).

세라믹 코팅된 CoAl₂O₄ 안료의 화학적 안정성을 보기 위해서 HCl 및 NaOH 수용액 내에서의 반응성을 평가하

Fig. 3. TEM images of ceramic coated CoAl₂O₄ nanocrystals. (a) CoAl₂O₄@SiO₂, (b) APTES-CoAl₂O₄@SiO₂, (c) CoAl₂O₄@SnO₂, (d) citrate-CoAl₂O₄@SnO₂.

Fig. 2. (a) TEM images and (b) XRD patterns of CoAl₂O₄ nanocrystals.

Fig. 4. Photograph of CoAl_2O_4 , SiO_2 and SnO_2 -coated CoAl_2O_4 solution at various pH values.

였다. 그림 4는 SiO_2 와 SnO_2 로 코팅된 CoAl_2O_4 용액의 산/염기 조건에서 반응성 테스트 결과이다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 SiO_2 와 SnO_2 코팅되지 않은 CoAl_2O_4 용액은 pH 7을 제외하고는 분산성이 감소하였고 청색을 손실한 것을 볼 수 있었다. 이때, CoAl_2O_4 분말이 가라앉으면서 황색 용액 부분을 확인 할 수 있었다. CoAl_2O_4 분말은 산 분위기에서는 Cl^- 이온과 Al^{3+} 이온이 반응하여 AlCl_3 가 생성 되고, 염기성 분위기에서는 Al^{3+} 이온이 OH^- 이온과 반응하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 일부 생성되어 황색을 띄는 것을 확인하였다 (식 (1)~(2)).

반면에 SiO_2 와 SnO_2 로 코팅된 CoAl_2O_4 는 전반적으로 산/염기 조건에서 24시간이 지난 후에도 균일하게 분산성이 유지 및 색 변화가 발생하지 않았다. 그림 5는 pH 3에서의 무기 코팅된 CoAl_2O_4 의 형상 변화를 TEM 이미지를 통해 확인하였다. 그림 5(a)와 5(b)에서 볼 수 있듯이, 실리카 코팅된 CoAl_2O_4 는 산성 조건에도 일부 표면이 일그러졌지만, 실리카 코팅층이 유지된 상태로 CoAl_2O_4 를 들

Fig. 5. TEM images of (a), (b) SiO_2 -coated CoAl_2O_4 and (c), (d) SnO_2 -coated CoAl_2O_4 (b,d) pH 3.

	L^*	a^*	b^*
(a) CoAl_2O_4	37.01	-16.89	-30.22
(b) SiO_2 -coated CoAl_2O_4	39.08	-17.11	-31.18
(c) SnO_2 -coated CoAl_2O_4	41.35	-18.18	-32.44

Fig. 6. CIE Lab values of (a) CoAl_2O_4 , (b) SiO_2 -coated CoAl_2O_4 , (c) SnO_2 -coated CoAl_2O_4 .

러쌓고 있는 것을 확인 할 수 있었다(그림 5(b)). SnO_2 가 코팅된 CoAl_2O_4 도 마찬가지로 작은 SnO_2 입자들이 CoAl_2O_4 를 감싸고 있었다. 결과적으로 SiO_2 와 SnO_2 코팅

층이 CoAl₂O₄ 입자 표면을 보호함으로써, CoAl₂O₄와 달리 산/염기 용액 내에서도 본연의 물성을 유지할 수 있음을 확인하였다.

그림 6은 SiO₂, SnO₂ 전후의 CoAl₂O₄ 분말의 CIE $L^*a^*b^*$ 색도를 분석한 결과이다[9]. 그림 6에서 볼 수 있듯이, CIE $L^*a^*b^*$ 값이 CoAl₂O₄에 비해 SnO₂, SiO₂ 코팅된 CoAl₂O₄ 분말의 값이 전체적으로 증가하였다. CoAl₂O₄ 분말과 비교하여 명암을 나타내는 L^* 지표 값이 각각 SnO₂ 코팅의 경우에는 5.6%, SiO₂ 코팅은 11.7%씩 증가하며 밝기가 선명해졌다. 또한, a^* , b^* 는 채도를 나타내는 지표로 특히, b^* 지표는 음(-)값을 가질수록 청색도가 증가하게 되는데, SnO₂, SiO₂ 코팅 각각 3.2%, 7.4%씩 b^* 지표 값이 증가하였다. SnO₂ 코팅보다는 SiO₂ 코팅이 밝기 및 청색도가 선명도가 높을 것을 확인하였다. 일반적으로 CoAl₂O₄의 b^* 값이 -20 이상을 충족하면 청색을 나타내게 되는데 [14], 이번 연구에서 합성된 CoAl₂O₄ 분말은 -30 이상의 b^* 값을 갖는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 공침법을 이용하여 20~30 nm의 나노 크기를 갖는 청색 CoAl₂O₄ 분말을 합성하여, 각각 SnO₂와 SiO₂로 코팅하여 물성 변화 및 산/염기 분위기에서의 반응성 변화를 관찰하였다. TEOS를 이용한 SiO₂ 코팅과 NaSnO₃를 이용한 SnO₂ 코팅 모두 3 nm로 균일하게 CoAl₂O₄ 입자를 코팅된 것을 확인하였다. SnO₂와 SiO₂ 코팅 모두 산/염기 조건에서 색변화 없이 분산성이 유지되는 것을 통해 SnO₂와 SiO₂의 화학적 안정성을 관찰할 수 있었다. 또한, 세라믹 코팅된 CoAl₂O₄는 밝기 및 청색도가 증가하여 청색 안료로써의 기능성이 향상됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 “기술혁신개발사업”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] P. Barphand, S. K. Behera, P. K. Gupta, S. K. Pratihari and S. Bhattacharya: J. Eur. Ceram. Soc., **26** (2006) 2603.
- [2] B. R. Son, D. H. Yoon, K. S. Han, W. S. Cho, K. T. Hwang and J. H. Kim: J. Kor. Ceram. Soc., **50** (2013) 195 (Korean).
- [3] S. Obata, M. Kato, H. Yokoyama, Y. Iwata, M. Kikumoto and O. Sakurada: J. Ceram. Soc. Jpn., **119** (2011) 208.
- [4] A. L. Fernandez and L. D. Pablo: Pigm. Resin Technol., **31** (2002) 350.
- [5] Y. J. Chen, P. Gao, R. X. Wang, C. L. Zhu, L. J. Wang, M. S. Cao and H. B. Jin: J. Phys. Chem. C, **113** (2009) 10061.
- [6] S. H. Lee, I. Rusakova, D.M. Hoffman, A. J. Jacobson and T. R. Lee: ACS Appl. Mater. Interfaces, **5** (2013) 2479.
- [7] R. Yu, K. Choi, J. H. Pee and Y. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **20** (2013) 210 (Korean).
- [8] H. S. Yang, Y. H. Min, Y. Kim and U. Y. Jeong: Colloids. Surface. Physicochem. Eng. Aspects, **420** (2013) 30.
- [9] Y. Kim, J. H. Pee, J. H. Chang, K. Choi, K. J. Kim and D. Y. Jung: Chem. Lett., **38** (2009) 842.
- [10] R. Yu, Y. Kim, J. H. Pee, K. J. Kim and W. Kim: J. Nanosci. Nanotechnol., **11** (2011) 6283.
- [11] A. Abou-Hassan, R. Bazzi and V. Cavuil: Anegw. Chem. Int. Ed., **48** (2009) 7180.
- [12] L. Cornau, M. Gaudon and V. Jubera: J. Mater. Chem. C, **1** (2013) 5419.
- [13] S. Akdemir, E. Ozel and E. Suvaci: Ceram. Int., **37** (2011) 863.
- [14] S. Salem, S. H. Jazayeri, F. Bondioli, A. Allahverdi and M. Shirvani: J. Ceram. Process Res., **12** (2011) 677.