

## NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계 Spinel 고용체의 생성과 발색에 관한 연구

이응상 · 이진성

한양대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1991년 3월 9일 접수)

### Formation and Color of the Spinel Solid Solution in NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> System

Eung-Sang Lee and Jin-Sung Lee

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University  
(Received March 9, 1991)

#### 요 약

본 연구는 고온에서 안정한 spinel 안료 합성을 목적으로 NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계의 spinel 생성과 발색을 연구한 것이다. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기본조성으로 하였으며,  $\chi$ NiO·(1- $\chi$ )ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계,  $\chi$ NiO·(1- $\chi$ )ZnO·TiO<sub>2</sub>계,  $\chi$ NiO·(1- $\chi$ )ZnO·SnO<sub>2</sub>계에서  $\chi=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 으로 mole비 치환 조합하였다. 합성온도는 1280°C에서 90분간 유지시켰다.

합성시료를 분광반사율 측정과 X-선 회절 분석으로 고찰한 결과는 다음과 같다

1. 합성시료중 NiO는 첨가량이 많을 때 spinel 구조 형성을 어렵게 한다.
2. 녹색계 및 황색계 시료에 NiO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양을 증가시키면 갈색으로 발색된다.
3. 합성시료중 NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계, NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub>계는 spinel 구조를 형성하였으며, NiO-TiO<sub>2</sub>계는 ilmenite 구조를 갖고 있을 뿐 spinel 구조는 형성하지 않았다.

#### ABSTRACT

This study was conducted to research the formation and the color development of NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system for the purpose of synthesizing the spinel pigments which are stable at high temperature.

After preparing ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a basic composition,  $\chi$ NiO·(1- $\chi$ )ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system,  $\chi$ NiO·(1- $\chi$ )ZnO·TiO<sub>2</sub> system, and  $\chi$ NiO·(1- $\chi$ )ZnO·SnO<sub>2</sub> system were prepared with  $\chi=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1$  mole ratio respectively. The manufacturing was carried out at 1280°C for 30 minutes.

The reflectance measurement and the X-ray analysis of these specimens were carried out and the results were summarized as follows.

1. In the specimens which included NiO, it was difficult for the spinel structure to be formed.
2. As increasing the contents of NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, all the groups which were yellow or green colored changed to brown.
3. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system and NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub> system formed the spinel structure and the ilmenite structure appeared in NiO-TiO<sub>2</sub> system.

1. 서 론

본 연구는 새로운 무기 안료 개발의 일환으로 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기본조성으로 하여, ZnO를 발색산화물 NiO로 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 mole씩 치환하였으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>로 Fig. 1의 삼각좌표에 따라서 치환하여 각 조성에서 다른 spinel 생성과 발색변화를 연구 검토한 것이다.

Ohtsuka는<sup>1)</sup> 1959년 NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub>계와 NiO-ZnO-SnO<sub>2</sub>계에 의한 선명한 녹색 안료에 대한 연구를 하였으며, 1962년 2MgO-SnO<sub>2</sub>계와 2MgO-TiO<sub>2</sub>계에 의한 청색내지 녹색 안료를 연구 보고하였고<sup>2)</sup>, 1965년 다성분계인 CoO-NiO-MgO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계에서 양이온의 배위 선택의 강약과 발색 변화를 계통적으로 검토하여 녹색과 청녹색 안료 개발 등<sup>3)</sup> 수편의 연구보고가 있다.

또 1975년 이용상 등은<sup>4)</sup> 기본조성 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에 발색산화물 CoO, NiO, CdO, ZnO, MgO를 치환 고용하여 녹색계의 spinel 안료 합성을 연구보고한 바 있고, spinel 격자 중에 양이온의 4배위 또는 6배위 선택성의 강약이 격자상수에 미치는 영향에 대하여는 Romeijn 외에 Greenwald<sup>5)</sup>, Schmalzried<sup>6)</sup>, Dunitz<sup>7)</sup> 등이 연구보고한 바 있다. 그리고 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계 spinel에 대한 것은 Du-Mont<sup>8)</sup>, Reinen<sup>9)</sup> 등에 의하여 연구 검토하였다.

본 연구자는 1985년 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 spinel에 발색산화물 CuO, MnO<sub>2</sub>가 미치는 영향과 합성조건을 구명한 바 있으며<sup>10)</sup>, 1989년 MgO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에 대한 spinel 생성조건 및 발색 등을 연구보고한 바 있다<sup>11)</sup>.

상기의 Ohtsuka 등은 수편의 보고서에서 spinel 안료와 발색이온의 발색에 대한 연구를 하였는데, 발색산화물 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 실험은 극히 미진하였다. 따라서 본 연구는 전보의 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 기본조성으로 하여 고온에서 안정한 녹색계, 청색계, 황색계의 spinel 안료합성을 실험하였다.

발색산화물 NiO를 함유한 NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>의 치환으로 NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계, NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub>계, NiO-ZnO-SnO<sub>2</sub>계, NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계, NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>계, NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계의 조성 변화에 따른 spinel 생성여부를 관찰하였으며 분광반사를 측정으로부터 양이온의 4배위, 6배위 선택성의 강약이 발색변화에 미치는 영향을 연구 검토하였다

2. 실험 방법

2.1. 시료 조성

기본 spinel 조성인 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 ZnO에 대하여

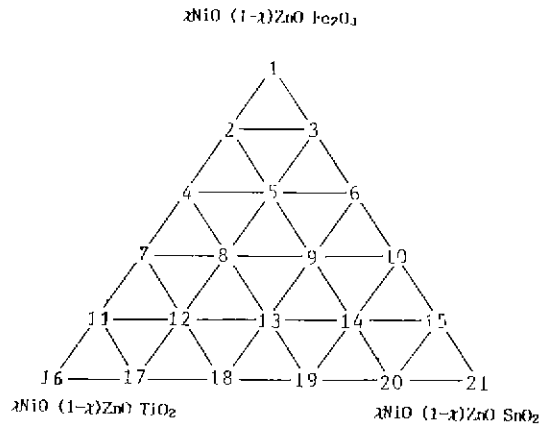


Fig. 1. Diagram of XNiO·(1-X)ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XNiO·(1-X)ZnO·TiO<sub>2</sub>, XNiO·(1-X)ZnO·SnO<sub>2</sub> system.

NiO로 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 mole씩 치환하였다. Fig. 1의 삼각좌표에 표시된 XNiO·(1-X)ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계, XNiO·(1-X)ZnO-TiO<sub>2</sub>계, XNiO·(1-X)ZnO-SnO<sub>2</sub>계를 각 꼭지점의 조성으로 하고 Table 1-5에 표시된 각 조성에서 시료를 조합하였으며, 습식으로 혼합 후 건조하여 사용하였다. NiO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 사용시약은 일급시약으로 사용하였다. Table 1-5에서 NiO의 치환몰비 X는 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0으로 표시하였으며, NiO=N, ZnO=Z, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=F, TiO<sub>2</sub>=T, SnO<sub>2</sub>=S로 표시하였다.

2.2. 안료 합성

조합시료는 각각 백자 crucible(φ=30 mm, h=60 mm)에 넣어 전기로에서 소성하였다. 소성조건은 최고 온도를 1280℃로<sup>11)</sup> 90분간 유지시킨 후 방냉하고, 분쇄하였다.

2.3. X-선 회절 분석

합성안료의 spinel 생성여부를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기를 이용하여 다음 조건으로 측정하였다.

- 측정범위 ; 2θ값 15°-70°
- 가속전압 ; 30 KV(15 mA)
- 타겟 ; Cu
- 필터 ; Ni
- 슬릿 ; 0.15 mm

2.4. 분광반사 측정

각 시료의 측정결과는 KSA0061-0072<sup>12)</sup> 및 CIE 방식에 의한 색표시 방법에 따라 자기식 분광광도계(Colormeter)를 이용하여 가시광선 파장 부분인 400-800 mμ 측

**Table 1.** Spinel Pigment with the Composition of  $\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  System ( $\chi=0$ ).

NO.	Composition	x	y	$\lambda_D(\text{m}\mu)$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	ZF	0.3709	0.3507	589.7	22.339	20.45	reddish yellow
2	ZF0.8 T0.2	0.3773	0.3552	588.6	25.388	21.93	dull yellow
3	ZF0.8 S0.2	0.3732	0.355	587.9	24.187	20.97	beige
4	ZF0.6 T0.4	0.3834	0.3645	586.0	29.701	24.44	grayish brown
5	ZF0.6 T0.2 S0.2	0.3855	0.3636	586.7	30.35	24.47	brown
6	ZF0.6 S0.4	0.3979	0.3702	586.4	35.349	26.80	grayish brown
7	ZF0.4 T0.6	0.3873	0.3737	583.7	33.373	26.94	orange
8	ZF0.4 T0.4 S0.2	0.3839	0.3731	583.2	32.255	28.37	reddish brown
9	ZF0.4 T0.2 S0.4	0.403	0.3834	583.6	40.478	30.77	reddish brown
10	ZF0.4 S0.6	0.4141	0.3883	584.0	44.952	35.82	reddish brown
11	ZF0.2 T0.8	0.3886	0.3829	581.4	36.317	36.24	orange yellow
12	ZF0.2 T0.6 S0.2	0.3897	0.385	581.1	37.213	41.61	dull orange yellow
13	ZF0.2 T0.4 S0.4	0.3845	0.3811	581.1	34.667	38.61	dull orange yellow
14	ZF0.2 T0.2 S0.6	0.3974	0.3862	582.1	39.7	43.03	orange yellow
15	ZF0.2 S0.8	0.4184	0.4056	581.1	51.007	53.63	light orange yellow
16	ZT	0.3179	0.3362	572.6	3.471	96.62	dark yellow
17	ZT0.8 S0.2	0.3192	0.3365	575.0	3.919	94.53	dark olive
18	ZT0.6 S0.4	0.3192	0.3359	576.1	3.75	96.80	dark olive
19	ZT0.4 S0.6	0.3211	0.3369	577.7	4.562	91.99	olive gray
20	ZT0.2 S0.8	0.3193	0.3354	577.3	3.638	94.48	dark olive
21	ZS	0.3152	0.3318	575.4	1.483	100.01	dark olive

**Table 2.** Spinel Pigment with the Composition of  $\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  System ( $\chi=0.2$ ).

NO.	Composition	x	y	$\lambda_D(\text{m}\mu)$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	N0.2 Z0.8 F	0.3394	0.3372	591.9	9.757	17.16	dark gray
2	N0.2 Z0.8 F0.8 T0.2	0.3584	0.3437	591.4	16.885	17.91	gray
3	N0.2 Z0.8 F0.8 S0.2	0.3694	0.3481	590.9	21.191	19.18	pale gray
4	N0.2 Z0.8 F0.6 T0.4	0.3749	0.3561	587.8	24.971	21.66	pale brown
5	N0.2 Z0.8 F0.6 T0.2 S0.2	0.366	0.349	589.6	20.494	20.21	pale yellow
6	N0.2 Z0.8 F0.6 S0.4	0.3694	0.3623	583.9	25.176	22.54	pale brown
7	N0.2 Z0.8 F0.4 T0.6	0.364	0.3493	588.9	20.019	20.32	pale yellow
8	N0.2 Z0.8 F0.4 T0.4 S0.2	0.3876	0.3655	586.3	31.55	25.69	reddish brown
9	N0.2 Z0.8 F0.4 T0.2 S0.4	0.3767	0.3554	588.4	25.277	21.18	pale yellow
10	N0.2 Z0.8 F0.4 S0.6	0.3924	0.3648	587.4	32.298	24.41	reddish brown
11	N0.2 Z0.8 F0.2 T0.8	0.3946	0.3754	584.4	35.888	31.00	reddish brown
12	N0.2 Z0.8 F0.2 T0.6 S0.2	0.3853	0.3728	583.6	32.562	31.85	reddish brown
13	N0.2 Z0.8 F0.2 T0.4 S0.4	0.3914	0.3759	583.7	35.135	33.47	reddish brown
14	N0.2 Z0.8 F0.2 T0.2 S0.6	0.3931	0.3784	583.3	36.311	34.50	reddish brown
15	N0.2 Z0.8 F0.2 S0.8	0.4143	0.3976	582.1	47.617	41.55	light yellow
16	N0.2 Z0.8 T	0.32	0.3809	557.5	16.661	75.16	grayish olive
17	N0.2 Z0.8 T0.8 S0.2	0.3176	0.379	556.0	15.472	77.54	light gray
18	N0.2 Z0.8 T0.6 S0.4	0.3168	0.3895	554.7	18.228	76.56	dull gray
19	N0.2 Z0.8 T0.4 S0.6	0.3175	0.376	556.2	14.596	75.62	light gray
20	N0.2 Z0.8 T0.2 S0.8	0.3141	0.367	553.3	11.134	79.31	grayish green
21	N0.2 Z0.8 S	0.3145	0.3674	553.8	11.354	86.25	grayish green

**Table 3.** Spinel Pigment with the Composition of  $\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  System ( $\chi=0.5$ ).

NO.	Composition	x	y	$\lambda_D(\text{nm})$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	N0.5 Z0.5 F	0.328	0.3307	601.7	4.75	15.07	dark brown
2	N0.5 Z0.5 F0.8 T0.2	0.3294	0.3335	593.4	5.927	16.13	dark brownish gray
3	N0.5 Z0.5 F0.8 S0.2	0.3331	0.3333	596.0	6.904	15.28	dark brownish gray
4	N0.5 Z0.5 F0.6 T0.4	0.3492	0.3466	586.5	15.13	18.53	grayish brown
5	N0.5 Z0.5 F0.6 T0.2 S0.2	0.3394	0.3375	591.5	9.84	16.23	reddish orange
6	N0.5 Z0.5 F0.6 S0.4	0.3401	0.3365	593.2	9.756	15.74	reddish brown
7	N0.5 Z0.5 F0.4 T0.6	0.3461	0.3441	587.3	13.563	17.75	reddish orange
8	N0.5 Z0.5 F0.4 T0.4 S0.2	0.3569	0.3469	588.7	17.363	18.10	grayish orange
9	N0.5 Z0.5 F0.4 T0.2 S0.4	0.3513	0.3423	590.6	14.51	17.22	grayish brown
10	N0.5 Z0.5 F0.4 S0.6	0.3534	0.3443	589.6	15.657	16.93	grayish brown
11	N0.5 Z0.5 F0.2 T0.8	0.3703	0.3612	584.6	25.118	22.89	dull brown
12	N0.5 Z0.5 F0.2 T0.6 S0.2	0.354	0.3493	586.2	17.228	21.11	grayish brown
13	N0.5 Z0.5 F0.2 T0.4 S0.4	0.3451	0.3433	587.6	13.059	19.13	reddish orange
14	N0.5 Z0.5 F0.2 T0.2 S0.6	0.3649	0.3519	587.7	21.0	19.45	pale orange
15	N0.5 Z0.5 F0.2 S0.8	0.3757	0.3587	586.8	25.924	20.86	dull brown
16	N0.5 Z0.5 T	0.3282	0.3906	561.6	21.649	66.24	pale green
17	N0.5 Z0.5 T0.8 S0.2	0.3223	0.4065	557.0	24.525	59.52	dull green
18	N0.5 Z0.5 T0.6 S0.4	0.3244	0.4073	558.0	25.323	62.47	dull green
19	N0.5 Z0.5 T0.4 S0.6	0.3226	0.4095	557.0	25.455	59.14	dull green
20	N0.5 Z0.5 T0.2 S0.8	0.3178	0.3796	556.1	15.696	68.99	grayish green
21	N0.5 Z0.5 S	0.3123	0.3704	551.1	11.621	68.02	grayish green

**Table 4.** Spinel Pigment with the Composition of  $\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  System ( $\chi=0.7$ ).

NO.	Composition	x	y	$\lambda_D(\text{nm})$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	N0.7 Z0.3 F	0.3229	0.329	614.1	2.794	14.62	dark red
2	N0.7 Z0.3 F0.8 T0.2	0.326	0.3311	598.8	4.304	15.44	dark brown
3	N0.7 Z0.3 F0.8 S0.2	0.3287	0.3313	599.7	5.114	15.34	dark brown
4	N0.7 Z0.3 F0.6 T0.4	0.329	0.3348	590.2	6.179	16.24	dark brown
5	N0.7 Z0.3 F0.6 T0.2 S0.2	0.3273	0.332	596.3	4.92	15.79	dark brown
6	N0.7 Z0.3 F0.6 S0.4	0.3282	0.333	593.9	5.451	15.14	dark brown
7	N0.7 Z0.3 F0.4 T0.6	0.3356	0.3395	587.1	9.34	17.35	reddish orange
8	N0.7 Z0.3 F0.4 T0.4 S0.2	0.3297	0.3351	590.1	6.458	16.90	dark brown
9	N0.7 Z0.3 F0.4 T0.2 S0.4	0.3294	0.3349	590.3	6.318	16.64	dark brown
10	N0.7 Z0.3 F0.4 S0.6	0.3311	0.3345	592.3	6.681	15.75	dark brown
11	N0.7 Z0.3 F0.2 T0.8	0.3415	0.341	588.3	11.408	18.04	grayish orange
12	N0.7 Z0.3 F0.2 T0.6 S0.2	0.3389	0.3394	588.9	10.233	18.45	grayish orange
13	N0.7 Z0.3 F0.2 T0.4 S0.4	0.3354	0.3377	589.3	8.779	16.81	grayish orange
14	N0.7 Z0.3 F0.2 T0.2 S0.6	0.3418	0.3403	589.2	11.296	16.08	grayish orange
15	N0.7 Z0.3 F0.2 S0.8	0.3651	0.3512	588.1	20.859	16.89	pale orange
16	N0.7 Z0.3 T	0.3515	0.4099	567.8	33.537	55.39	dull green
17	N0.7 Z0.3 T0.8 S0.2	0.3295	0.4014	560.9	25.054	48.36	dull green
18	N0.7 Z0.3 T0.6 S0.4	0.3281	0.4007	560.4	24.472	41.64	dull green
19	N0.7 Z0.3 T0.4 S0.6	0.3102	0.3863	549.3	15.578	37.43	grayish green
20	N0.7 Z0.3 T0.2 S0.8	0.3004	0.3275	490.1	4.596	44.15	dark green
21	N0.7 Z0.3 S	0.2981	0.3572	517.4	5.665	53.93	dark green

**Table 5.** Spinel Pigment with the Composition of  $\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  System ( $\chi=1.0$ ).

NO.	Composition	x	y	$\lambda_D(\text{m}\mu)$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	NF	0.3192	0.3279	493.5	1.586	14.28	dark green
2	NF0.8 T0.2	0.323	0.3289	612.9	2.848	14.20	dark red
3	NF0.8 S0.2	0.3158	0.328	495.4	0.94	14.92	dark green
4	NF0.6 T0.4	0.3195	0.33	599.5	2.18	14.92	dark brown
5	NF0.6 T0.2 S0.2	0.3233	0.3316	594.4	3.69	14.79	dark brown
6	NF0.6 S0.4	0.3263	0.3299	605.0	4.051	14.18	dark red
7	NF0.4 T0.6	0.3211	0.33	601.2	2.627	15.66	dark red
8	NF0.4 T0.4 S0.2	0.3243	0.3313	596.7	3.885	14.82	dark brown
9	NF0.4 T0.2 S0.4	0.3211	0.3296	604.6	2.515	14.63	dark red
10	NF0.4 S0.6	0.3312	0.3319	598.9	5.981	14.53	dark brown
11	NF0.2 T0.8	0.341	0.3373	592.5	10.232	17.69	grayish brown
12	NF0.2 T0.6 S0.2	0.3433	0.3361	595.0	10.539	16.68	grayish brown
13	NF0.2 T0.4 S0.4	0.3409	0.3362	594.0	9.896	16.03	grayish brown
14	NF0.2 T0.2 S0.6	0.3241	0.3318	594.4	3.97	15.14	dark brown
15	NF0.2 S0.8	0.3407	0.3373	592.4	10.148	15.18	grayish brown
16	NT	0.3883	0.4119	575.6	44.361	48.26	light yellow
17	NT0.8 S0.2	0.3771	0.4165	572.9	42.523	45.93	light yellow
18	NT0.6 S0.4	0.3738	0.4151	572.4	41.21	47.68	light yellow
19	NT0.4 S0.6	0.3638	0.4081	571.3	36.456	42.57	reddish yellow
20	NT0.2 S0.8	0.3539	0.397	570.5	30.579	44.57	reddish yellow
21	NS	0.3231	0.3581	564.7	11.059	61.83	grayish green

\*Table 1, 2, 3, 4, 5에서 composition의 표기 예는 ZF0.8T0.2는 ZnO·0.8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.2TiO<sub>2</sub>임.

정범위에서 자극치 X, Y, Z 및 분광반사율 곡선을 얻었으며, X, Y, Z로부터 A.C. Hardy의 "Hand Book of Colorimetry"<sup>13)</sup>의 색도 좌표에 의하여 주파장( $\lambda_D$ ), 채도(Pe), 명도(Y)를 구하였으며, 분광반사율 곡선으로는 증색의 효과를 검토하였다.

### 3. 결과 및 고찰

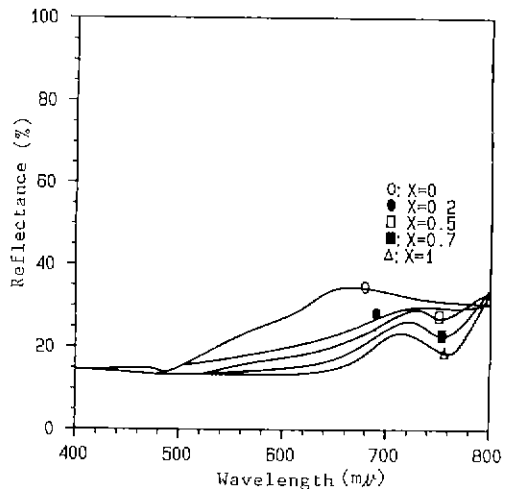
#### 3.1. 분광반사율 측정

시료의 조성에 따른 발색변화를 CIE 표시법에 의하여 분광반사 분석곡선으로부터 구한 주파장( $\lambda_D$ ), 순도(Pe), 명도(Y)의 값을 Table 1-5와 Fig. 2-8에 표시하였다. 분광반사율은 가시부 400-800 m $\mu$  범위에서 측정하였다.

##### 3.1.1. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계

$\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성에서 NiO 치환 mole 비  $\chi$ 를 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0으로 하였을 때의 조성변화에 따른 분광반사율 곡선은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에 나타난 곡선은 대부분 가시부 전역에서 흡수를 나타내고 있으며, Zn<sup>2+</sup>를 Ni<sup>2+</sup>로 치환하면서 치환량의 증가에 따라 단파 자외선측 500 m $\mu$ 에서 흡수가 크게 되어 545 m $\mu$ , 585 m $\mu$ , 620 m $\mu$ 로 적축으로 이동하여  $\chi=1$



**Fig. 2.** Reflectance spectra of  $\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  system.

인 NiO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서는 640 m $\mu$ 까지 이동하여 큰 흡수곡선을 나타내고 있다. 또한  $\chi=0.5$ 는 745 m $\mu$  부근에서,  $\chi=0.7$ 는 742 m $\mu$ ,  $\chi=1$ 는 740 m $\mu$  부근에서 흡수되어 적외부 축으로 이동현상이 나타나고 있는데 이것은 Ni<sup>2+</sup>

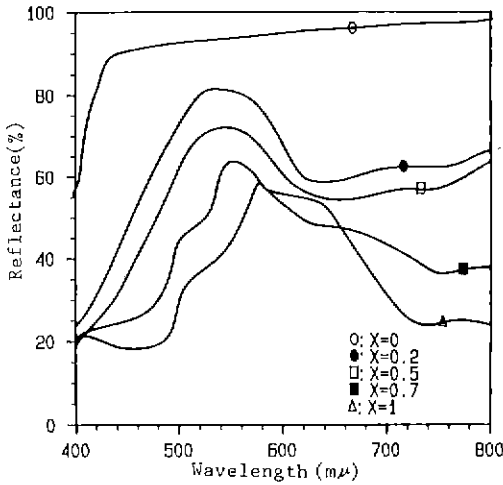


Fig. 3. Reflectance spectra of  $\lambda\text{NiO}\cdot(1-\lambda)\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2$  system.

와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 동시에 고용된 spinel에서 나타난다<sup>18)</sup>. 이 흡수곡선은 650 m $\mu$ ~720 m $\mu$  사이에 보여진  $\text{Zn}^{2+}$ 의 반사 peak와 어울려 색조는 녹색에서 점차 적색으로 변하고 있다. 이것은  $\text{Ni}^{2+}$ 가  $\text{Zn}^{2+}$ 로 치환되어 청색 또는 장미색으로 발색되고 있는 일반화설과도 부합된다.

### 3.1.2. NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub>계

$\lambda\text{NiO}\cdot(1-\lambda)\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2$ 의 조성에서  $\lambda=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$  mole로 하였을 때  $\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2, 0.2\text{NiO}\cdot0.8\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2, 0.5\text{NiO}\cdot0.5\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2, 0.7\text{NiO}\cdot0.2\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2, \text{NiO}\cdot\text{TiO}_2$  조성에 따른 분광 반사율 곡선은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서  $\lambda=0$ 인  $\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2$  조성은 가시부 전역에서 반사되고 있다.  $\text{Zn}^{2+}$ 가  $\text{Ni}^{2+}$ 로 치환이 이루어지면서 곡선은 급격히 변하게 되는데 반사 peak가 530 m $\mu$ 에서 540 m $\mu, 550 \text{ m}\mu, 560 \text{ m}\mu$ 로 적색으로 이동을 하고 있는 것은 NiO의 증가에 따른 것이며, 반사율이 낮아지면서 밝은 청록색이 차츰 어두운 청록색으로 변하고 있다. NiO양이 많은  $\lambda=0.7$ 은 630 m $\mu$ 와 740 m $\mu$ 에서 흡수곡선이 나타나며  $\lambda=1$ 은 740 m $\mu$ 에서 뚜렷한 흡수와 540 m $\mu$ ~640 m $\mu$ 까지 이어지는 넓은 반사로 하여 전형적인 황록색을 나타내고 있다. 또한 NiO-TiO<sub>2</sub> 2성분계에서 spinel이 존재하지 않는데 이것은  $\text{Ni}^{2+}$ 가 6배위 선택성이 극히 강하기 때문이다<sup>19)</sup>.

### 3.1.3. NiO-ZnO-SnO<sub>2</sub>계

$\lambda\text{NiO}\cdot(1-\lambda)\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$  조성에서 NiO를 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 mole로 증가시켰을 때의 NiO 첨가에 따른 분광 반사율 변화곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보면 NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub>계에서 보여준 것과 거

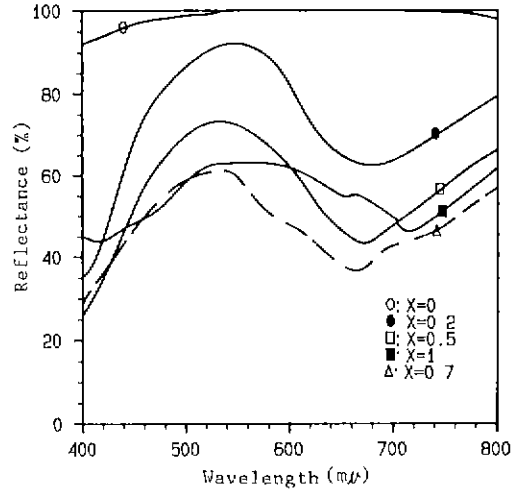


Fig. 4. Reflectance spectra of  $\lambda\text{NiO}\cdot(1-\lambda)\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$  system.

의 같은 흡수곡선을 나타내고 있는데 이것은  $\text{Zn}^{2+}$ 를  $\text{Ni}^{2+}$ 로의 치환에서 나타나는 것이라 생각된다<sup>21)</sup>. 우선  $\lambda=0$ 인  $\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$ 에서는 가시부 전역에서 반사된 백색이며,  $\lambda=0.2$ 에서 540 m $\mu, \lambda=0.5$ 에서 530 m $\mu, \lambda=0.7$ 에서 520 m $\mu$ 상에서 반사 peak가 자색측으로 조금씩 이동되고 있으며, 이것은 NiO의 증가에 따라  $\text{Zn}^{2+}$ 의 강한 4배위 선택성으로  $\text{Ni}^{2+}$ 가 4배위 위치에서 6배위로 이동된 때문이라고 생각된다. 흡수곡선에서도  $\lambda=0.2$ 일 때 670 m $\mu, \lambda=0.5$ 일 때 655 m $\mu$  부근  $\lambda=0.7$ 일 때 660 m $\mu$ 에서 깊은 흡수가 이루어지고 있으며 이것은 530 m $\mu$  부근의 반사 peak와 어울려 NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub>계와 같은 녹색으로 나타난다.

$\lambda=1$ 인 NiO-SnO<sub>2</sub> 조성은 520 m $\mu$  부근에서부터 600 m $\mu$ 까지 완만한 반사를 나타내고 720 m $\mu$  부근에서 낮은 흡수현상이 나타났는데 이것은  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{Sn}^{4+}$  모두 6배위 선택성을 갖고 있어 spinel peak의 생성이 어렵고 청록색으로 발색되고 있다.

### 3.1.4. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계

이 계는  $\lambda\text{NiO}\cdot(1-\lambda)\text{ZnO}\cdot\text{YFe}_2\text{O}_3\cdot(1-\text{Y})\text{TiO}_2$ 에서  $\lambda$ 를 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 mole로, Y를 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mole로 변화시킨 조성계로서 Fig. 5는  $0.5\text{NiO}\cdot0.5\text{ZnO}\cdot\text{YFe}_2\text{O}_3\cdot(1-\text{Y})\text{TiO}_2$ 에서  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Ti}^{3+}$ 와의 치환에 따른 분광 반사율 측정결과이다.

Fig. 5에서 보면  $\lambda=0$ 와  $\lambda=1$ 일 때 선명한 색상변화를 볼 수 있다. 이 계에서는  $\text{Fe}^{3+}$ 가  $\text{Ti}^{3+}$ 로 치환되는 양이 증가함에 따라 660 m $\mu$  범위에서의 반사율도 일정하게 증가하고 색상은 갈색으로 된다. 완전히 치환된  $\text{ZnO}\cdot$

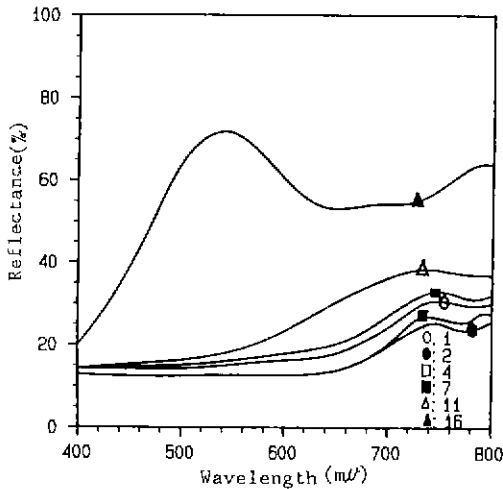


Fig. 5. Reflectance spectra of 0.5NiO·0.5ZnO·YFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(1-Y)TiO<sub>2</sub> system.

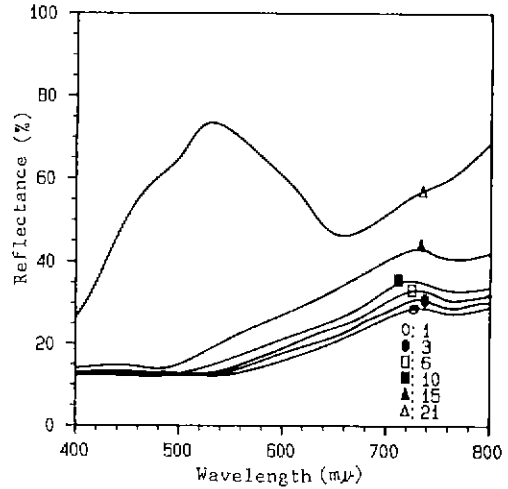


Fig. 6. Reflectance spectra of 0.5NiO·0.5ZnO·YFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(1-Y)SnO<sub>2</sub> system.

TiO<sub>2</sub>에서 백색 전반사 곡선을 보이고 있다. 반면에  $\chi=0$ 인 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서 역시 Fe<sup>3+</sup>를 Ti<sup>4+</sup>로 치환될 때는 700 m $\mu$  부분의 반사 peak에 의한 적갈색에서 점차 전면이 흡수되는 흑갈색으로 변하고 있는데, 이것은 Ni<sup>2+</sup>의 6배위 선택성이 강하여 나타난 것이며, ZnO·TiO<sub>2</sub> 곡선과 NiO·TiO<sub>2</sub> 곡선에서 잘 나타나고 있다. 또 NiO를  $\chi=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$  mole로 증가시킨 곡선(Fig. 2, 3, 4)에서는 540 m $\mu$  부근의 녹색계 반사 peak에서 어두운 청녹색으로 변하고 있는 것에서도 볼 수 있다. 즉 Fe<sup>3+</sup>를 Ti<sup>4+</sup>로 치환시키는 과정에서  $\chi=0$ 인 NiO가 없을 때는 TiO<sub>2</sub>의 증가와 함께 반사율이 높게 나타나고 있으나, NiO의 증가시에는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 감량에도 불구하고 모든 곡선은 점차 흡수되고 있다. TiO<sub>2</sub>도 NiO와 같이 Fe<sup>3+</sup>와 Ti<sup>4+</sup>의 치환관계에서 Ti<sup>4+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>보다 4배위 선택성이 강함을 알 수 있다. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서 나타나고 있는 녹색계에서 어두운 청록색으로의 변화는 NiO와 TiO<sub>2</sub>의 배위선택성에서 기인된 것임을 알 수 있다.

### 3.1.5. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>계

Fig. 6은 0.5NiO·0.5ZnO·YFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(1-Y)SnO<sub>2</sub>에서 Fe<sup>3+</sup>를 Sn<sup>4+</sup>로 치환함에 따른 분광 반사를 측정결과이다. Fig. 6에 보면  $\chi=0$ 인 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>계에서 640 m $\mu$  부근의 황색은 Fe<sup>3+</sup>와 Sn<sup>4+</sup>의 치환에 따라 반사율이 점차 증가하고 있다. 특히 ZnO·SnO<sub>2</sub>는 ZnO·TiO<sub>2</sub>에서 보다 반사율이 높게 나타나는데 이것은 Ti<sup>4+</sup>보다 Sn<sup>4+</sup>가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 관계에서 4배위성이 강함을 보여주고 있다. 여기에서도 Ni<sup>2+</sup>의 치환량이 증가함에 따라 540 m $\mu$  부근의

엷은 녹색계인 21번이 점차 640 m $\mu$ ~660 m $\mu$ 의 흡수로 어두운 청녹으로 변하고 있다. 그외의 다른 곡선들도 640 m $\mu$  부근의 황색 peak가 점차 적색측으로 이동하고 흡수율이 크게 높아지며 약 720 m $\mu$  부근의 적색 peak로 나타나는데 이것은 NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서와 같이 Ni<sup>2+</sup>의 치환량이 증가함에 따른 것이며, 선명한 720 m $\mu$  부근의 반사 peak는 Fe<sup>3+</sup>가 Sn<sup>4+</sup>로 치환되면서 Sn<sup>4+</sup>의 4배위 선택성이 더욱 강해져서 온 것으로 보인다. 그리고 NiO·SnO<sub>2</sub>인 21번의 곡선에서도 NiO에 의한 선명한 540 m $\mu$  부근의 녹색 peak가 전반사에 가까운 완만한 곡선으로 변하고 있는 것은 반사율이 높은 SnO<sub>2</sub>에 의한 것임을 알 수 있다. 이 계에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가 때에 나타나는 가지부 전역의 흡수현상이 잘 나타나고 있다.

### 3.1.6. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계

Fig. 7은 0.5NiO·0.5ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>·SnO<sub>2</sub>계에서 Fe<sup>3+</sup>를 Ti<sup>4+</sup>와 Sn<sup>4+</sup>로 상호 치환 고용함에 따른 분광 반사를 측정결과이다. Fig. 7에서 보면  $\chi=0$ 일 때는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 감량에 따라 반사율이 높아지며 640 m $\mu$  부근의 황색 peak로 나타난다. Ni<sup>2+</sup>의 치환량의 증가에 따라  $\chi=0.5$ 에서는 모든 곡선은 흡수되며 640 m $\mu$  부근의 반사 peak는 차츰 적외부 측으로 이동하여 700 m $\mu$ 에서 주 peak가 나타나나 전반적으로 심한 흡수와 함께 황갈색~흑갈색으로 나타나고 있다. 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>의 관계에서는 SnO<sub>2</sub>의 반사율이 TiO<sub>2</sub>보다 높으나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 발색효과에는 TiO<sub>2</sub>가 더 큰 영향을 미치고 있음을 볼 수 있다.

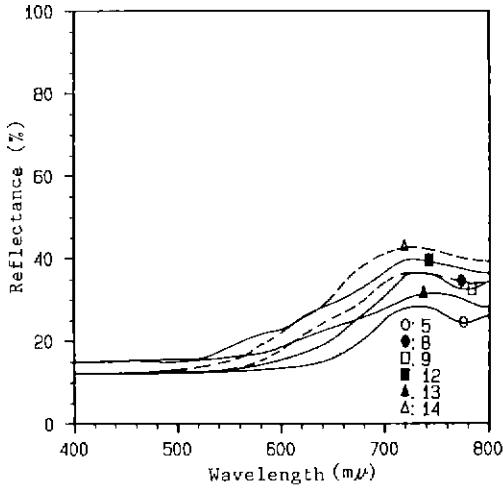


Fig. 7. Reflectance spectra of  $0.5\text{NiO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2\cdot \text{SnO}_2$  system.

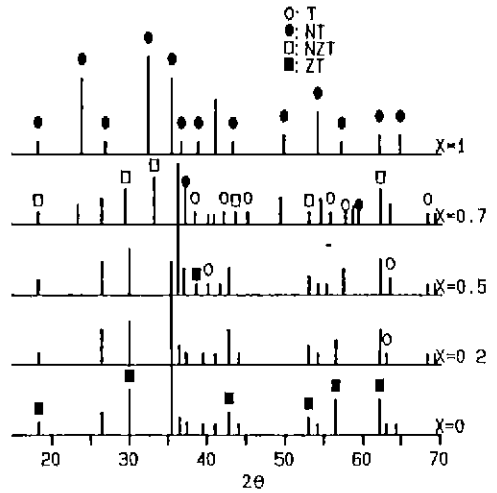


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of  $\chi\text{NiO}\cdot (1-\chi)\text{ZnO}\cdot \text{TiO}_2$  system.

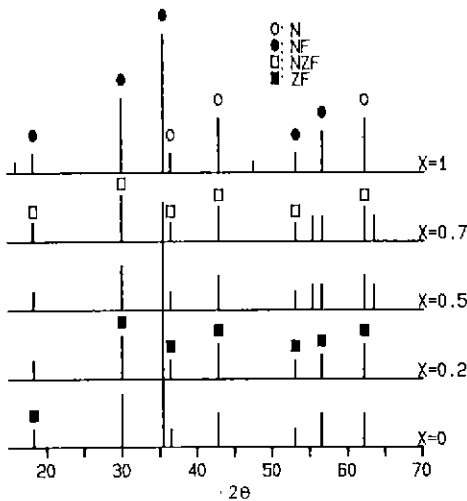


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of  $\chi\text{NiO}\cdot (1-\chi)\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  system.

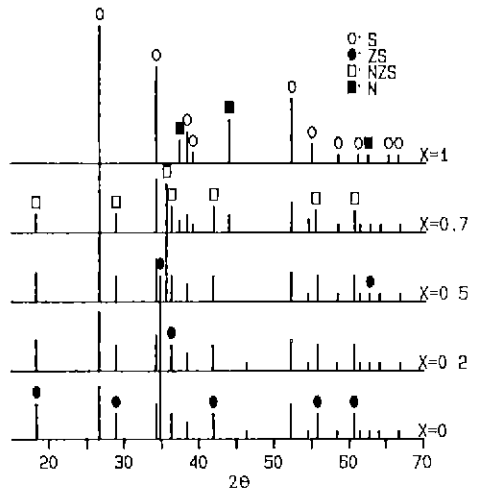


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of  $\chi\text{NiO}\cdot (1-\chi)\text{ZnO}\cdot \text{SnO}_2$  System.

### 3.2. X-선 회절분석

Fig. 1의 삼각좌표에 따라 조합된 각 시료는 Table 1-5의 조성이며 이것들은 spinel 생성가능 온도인 1280°C에서 소성하여 X-선 회절분석을 하였다. 그 결과 spinel 생성여부와 반응물질 등에 대한 분석은 다음과 같다.

#### 3.2.1. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계

$\chi\text{NiO}\cdot (1-\chi)\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계로서 역시  $\chi=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 으로서 분광반사율과 같으며,  $\text{Zn}^{2+}$ 를  $\text{Ni}^{2+}$ 로 치환한 X-선 회절분석 결과는 Fig. 8과 같다.  $\chi=0$ 인  $\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 는  $\text{Zn}^{2+}$ 과  $\text{Fe}^{3+}$  모두 4배위 선택성이 강하기 때문에  $\text{Fe}^{3+}$

는 6배위 위치를 갖게 되어  $\text{Zn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ ([ ]안은 6배위, 밖은 4배위)로 된다. 양이온 분포는  $\text{Ni}^{2+}$ 의 치환량이 0.2, 0.5, 0.7 mole일 때  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ 가 생성되고 있음을 알 수 있고 0.5 mole과 0.7 mole에서 NiO peak가 나타나고 있는 것은  $\text{Ni}^{2+}$ 의 6배위성 선택성이  $\text{Fe}^{3+}$ 의 그것보다 약하기 때문이라고 생각된다.  $\text{Zn}^{2+}$ 를  $\text{Ni}^{2+}$ 로 완전히 치환한  $\text{NiO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 NiO peak가 나타나고 있는 것은  $\text{Zn}^{2+}$ 이 없는 상태에서  $\text{Fe}^{3+}$ 가 4배위 위치를 갖고 일부는 6배위 위치를  $\text{Ni}^{2+}$ 와 같이 점유한 역 spinel 상태인 것으로 생각된다.



3.2.2. NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub>계

$\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$  조성으로 Fig. 9에서 보여주듯이  $\text{Zn}^{2+}$  대신에  $\text{Ni}^{2+}$ 를 0.2 mole에서 0.5 mole까지 치환시켜도 Spinel 생성이 가능하였다. 이것은  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ 는 6배위 선택성용,  $\text{Zn}^{2+}$ 는 4배위 선택성을 나타내지만 6배위 위치에 들어가기 때문에  $0.5\text{NiO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$  조성까지는 spinel 격자 중에 4 및 6배위의 각 위치에 양이온 분포가 용이하다.  $\chi=0$ 에서 즉  $\text{Ni}^{2+}$ 가 0인 경우는  $\text{Zn}^{2+}$ 의 4배위와  $\text{Ti}^{4+}$ 의 6배위 선택성으로 spinel을 용이하게 형성하고 있으나  $\chi=0.7$ ,  $\chi=1$ 인  $0.7\text{NiO} \cdot 0.3\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 와  $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$  조성에서는  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{Ti}^{4+}$  모두 6배위 선택성을 갖기 되기 때문에 4배위와 6배위의 양이온 분포가 용이하지 않아 spinel 형성이 어렵고 ilmenite형 구조를 이루고 있다.

3.2.3. NiO-ZnO-SnO<sub>2</sub>계

$\chi\text{NiO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$  조성으로  $\text{SnO}_2$ 는 고정시키고  $\text{Zn}^{2+}$ 를  $\text{Ni}^{2+}$ 로의 치환에 따른 spinel 생성을 Fig. 10에서 관찰하였다. Fig. 10에서 보면  $\chi=0$ 와  $\chi=0.2$ 인  $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 와  $0.2\text{NiO} \cdot 0.8\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$  조성에서는  $\text{Zn}^{2+}$ 의 4배위 선택성 때문에 spinel 생성이 용이하였다.  $\text{Zn}^{2+}$ 가  $\text{Ni}^{2+}$ 로 0.5, 0.7 mole씩 각각 치환시켰을 때 0.5 mole 치환시는 미반응물인  $\text{SnO}_2$  peak가, 0.7 mole 치환시는 미반응물  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$  peak가 나타났으며 두 가지 모두  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 의 조성을 갖는 spinel 구조를 형성하였다 그 이유는  $\text{Zn}^{2+}$ 가 강한 4배위 선택성을 갖기 때문에 spinel 격자 중에 4 및 6배위의 위치에 양이온이 쉽게 분포할 수 있기 때문이다.  $\chi=1$ 인  $\text{NiO} \cdot \text{SnO}_2$  조성에서는  $\text{NiO}$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 peak만 볼 수 있고 그외의 peak는 전혀 없었다.  $\text{NiO} \cdot \text{SnO}_2$ 의 조성을 갖는 spinel 구조가 어려운 것은  $\text{Ni}^{2+}$ 가 6배위 선택성이 강하여 4배위 선택위치를 점하기 어려워  $\text{Ni}[\text{NiSn}]_4\text{O}_4$ 의 배위([ ]내는 6배위, 그외는 4배위의 양이온 분포를 나타냄)를 갖지 못하기 때문이다.

3.2.4. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계

$0.5\text{NiO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot Y\text{Fe}_2\text{O}_3(1-Y)\text{TiO}_2$  조성에서  $\text{Ti}^{4+}$  대신에  $\text{Fe}^{3+}$ 를 0.2 mole씩 치환했을 때  $0.5\text{NiO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$  조성에서는 spinel peak와  $\text{TiO}_2$  peak를 볼 수 있었고,  $\text{Ti}^{4+}$  대신에  $\text{Fe}^{3+}$ 를 0.4 mole 치환했을 때  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  조성의 spinel peak 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  peak를 관찰할 수 있는 것으로 보아  $\text{TiO}_2$ 는  $\text{SnO}_2$ 보다 spinel 형성이 쉬운 것 같이 생각된다.

3.2.5. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>계

$0.5\text{NiO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot Y\text{Fe}_2\text{O}_3(1-Y)\text{SnO}_2$  조성에서 Y를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0으로 하였을 때 Y의 증가, 즉  $\text{Fe}^{3+}$ 를 증가함에 따라  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$  조성의 spinel에서  $\text{NiO}$ -

$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 의 조성을 갖는 spinel을 형성하며 미반응물은  $\text{SnO}_2$ 만의 peak가 있는 것으로 보아  $\text{Sn}^{4+}$ 가 spinel 형성을 어렵게 하는 것으로 생각된다.

3.2.6. NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계

이 계에서는  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계와  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계는 spinel 구조를 형성하였으나,  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계는 spinel 구조가 형성되지 못하였다

## 4. 결 론

발색산화물 NiO를 함유한 기본조성  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SnO}_2$ 로 치환시킨  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계,  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 계의 spinel 생성과 발색변화를 관찰한 실험결과를 다음과 같다.

1.  $\text{Zn}^{2+}$ 를  $\text{Ni}^{2+}$ 로 치환한 조성에서 치환량이 증가함에 따라 반사율을 저하시켰으며, 따라서  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계는 황색에서 어두운 갈색으로,  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계와  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 계는 녹색에서 청녹색으로 변색되었다.  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계와  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계는 spinel 구조를 형성하였으나  $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 계는 ilmenite형 구조를 갖고 있을 뿐 spinel 구조는 형성하지 못하였다.
2.  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 계는  $\text{Zn}^{2+}$ 를  $\text{Ni}^{2+}$ 로,  $\text{Fe}^{3+}$ 를  $\text{Ti}^{4+}$ 로 치환할 때 치환량이 증가될 때 합성시료는 모두 황갈색과 적갈색을 나타내고 있으며,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 없는 경우에도 NiO 증가시에는 이와 비슷한 발색을 보이고 있다.
3.  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 계는  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 계와 거의 같은 발색을 나타내고 있으며, 단지  $\text{SnO}_2$ 의 증가는  $\text{TiO}_2$  때보다 반사율이 높고 따라서 밝은 색조를 나타내고 있음이 다르다.
4.  $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ 의 다성분계에서도 역시  $\text{Zn}^{2+}$ 를  $\text{Ni}^{2+}$ 로 치환함에 따라 spinel 구조는 형성되지 않았으며, NiO가 첨가되지 않은 조성, 즉  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 에서는 뚜렷한 spinel 구조를 형성하였다. NiO와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 증가는 녹색, 황색을 청녹색과 적갈색으로 색조를 변화시킨다.  $\text{Ti}^{4+}$ 를  $\text{Sn}^{4+}$ 로의 치환에서는 전체적으로 발색에 변화가 없었다.

## REFERENCES

1. 高橋建太郎, 大塚淳, 日窯協誌, 67(4), 139-141 (1959).
2. 大塚淳, "チタン-錳およびアルミニウム-クロム系スピネル顔料," 日窯協誌, 70(4), (1962).
3. 大塚淳, "Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> を含むマクネシウム-亞鉛系チタン-スピネルの生成と發色," 日窯協誌, 73(8), 92-

- 102 (1965).
4. 李應相, 朴哲元, 黃聖淵, "Spinel pigment의 生成反應에 관한 研究," 窯業學會誌, **12**(1), 25-32 (1975).
  5. S. Greenwald, S.J. Pickart, F.H. Grannis, "Cation Distribution and g Factors of Certain Spinel contg.  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , and  $Fe^{3+}$ ," *J. Chem. Phys.*, **22**, 1597-1600 (1954).
  6. H. Schmalzried, "Radiographic Investigation of the Cation Distribution in Spinel Phases," *Z. Physik Chem. (Frankfurt)* **28**, 203-219 (1961).
  7. J.D. Dunitz and L.E. Orgel, "Electronic Properties of Transition Metal Oxides-I," *J. Phys Chem. Solids*, **3**, 20-29 (1957).
  8. O.S. DuMont, K. Brokopf and K. Burkhardt, "Color and Constitution of Inorganic Solids. I. Light Absorption of Bivalent Cobalt in Oxide Coordination Lattices," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **295**, 7-35 (1958).
  9. D. Reinen and O. Schmitz DuMont, "Light Absorption as a Fool for the Detection of Structural Details of Crystal Lattices," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **312**, 121-134 (1961).
  10. 李珍性, "ZnO- $Al_2O_3$ 계 Spinel 안료에 대한 연구," 한양여자전문대학 논문집, Vol. 8, (1985).
  11. 李珍性, 李應相, "ZnO- $Fe_2O_3$ 계 Spinel 안료에 대한 연구," 窯業學會誌 **26**(2), 189-194 (1989).
  12. 韓國工業規格, 色의 三屬에 의한 表示 方法 (1980).
  13. A.C. Hardy, "Handbook of Colorimetry," the Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U.S.A. (1936).
  14. 大塚淳, "錫スピネル의 生成と發色におよぼす陽イオンの配位選擇性の影響," 日窯協誌, **73**(9), 84-94 (1965).
  15. 大塚淳, " $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ を含むチタン-クロムスピネル의 生成と發色," 日窯協誌, **74**(5), 153-165 (1966).
  16. 大塚淳, " $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ を含むチタン-錫スピネル의 生成と發色," 日窯協誌, **73**(11), 225-235 (1965).
  17. 大塚淳, 藤橋雄一郎, "CoO-MgO- $Cr_2O_3$ - $TiO_2$ - $SnO_2$ 系スピネル固溶體의 生成と發色," 日窯協誌, **82**(2), 114-125 (1974).
  18. 大塚淳, " $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ を含む錫-クロムスピネル의 顔料," 日窯協誌, **80**(7), 285-299 (1972).
  19. 李燾, "色과 彩色料," 窯業學會誌, **4**(1), 22-37 (1967).
  20. 加藤悦三, "陶磁器의 裝飾技術," 日本窯技社, 987-989 (1967).
  21. 大塚淳, "CoO-ZnO- $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ - $Fe_2O_3$ 系におけるスピネル固溶體의 生成とその色," 日窯協誌, **81**(2), 49-63 (1973).
  22. J.B. Goodenough. A.L. Loeb, *Phys. Rev.*, **98**, 391-408 (1955).