

습식법에 의한 Bismuth Vanadate 안료의 제조

김정택 · 김태원 · 허재준 · 나석은 · 주정표* · 천재기 · 주창식†

부경대학교 응용화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
*삼보정밀화학공업(주)
617-843 부산시 북구 학장동 628-2
(2005년 9월 5일 접수, 2005년 12월 29일 채택)

Preparation of Bismuth Vanadate Pigment from Aqueous Solutions

Jung-Teag Kim, Tae-Won Kim, Jea-Jun Heo, Seog-Eun Na, Jung-Pyo Joo*, Jae-Ki Chun and Chang-Sik Ju†

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

*Sambo Fine Chemicals Manufacturing Co. Ltd., 628-2, Hakjang-dong, Buk-gu, Busan 617-843, Korea

(Received 5 September 2005; accepted 29 December 2005)

요 약

중금속을 함유하여 환경문제를 야기하고 있는 무기안료를 대체할 환경 친화적 안료 제품을 개발할 목적으로, potassium vanadate와 bismuth nitrate의 수용액으로부터 bismuth vanadate 안료를 제조할 때 공정 변수가 생성되는 안료의 물성에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다. 두 수용액을 각각 일정한 유속으로 서서히 첨가한 후, 반응혼합물의 1차 pH와 2차 pH를 각각 4.5와 7.0~7.5로 하여 침전을 생성시켜 반응혼합물 속에서 3시간 이상 숙성하고, 400 °C에서 3시간 이상 소성하면 0.90 이상의 은폐율과 ΔE^* 값 1.50 이하의 색상을 지닌 bismuth vanadate 안료를 제조할 수 있었다. 반응혼합물 중 Mo의 첨가량이 증가하면 안료의 은폐력이 증가하는 경향을 나타내었으나, 다른 미량 성분들의 영향은 그리 크지 않은 것으로 나타났다.

Abstract – Bismuth vanadate is one of the environmentally benign substitutes for conventional inorganic pigments composed of heavy metals. The effect of process parameters on the physical properties of bismuth vanadate pigment prepared from aqueous solutions of potassium vanadate and bismuth nitrate were experimentally examined. Two aqueous solutions were fed into precipitation chamber at the same flow rate, and precipitates were formed at primary pH of 4.5 and secondary pH of 7.0~7.5. After aging for 3 hours in reaction mixture, 3 hours' calcination at 400 °C gave bismuth vanadate pigment with a good color and hiding power. Increase in molybdenum concentration in reaction mixture increased the hiding power of the pigment, but the other minor constituents had minor effect on the physical properties of the pigment.

Key words: Bismuth Vanadate, Pigment, Color, Solution

1. 서 론

현재까지 대량으로 사용되어 온 크롬, 납 계열의 중금속이 함유된 무기안료는 심각한 환경적 문제를 야기하고 있어 이를 대체하기 위한 환경 친화적 안료 제품의 개발이 경쟁적으로 추진되고 있다. 이들 중금속이 함유된 무기 안료들을 대체할 환경 친화적인 안료로는 nickel complexes, bismuth vanadate, quinacridones, diketo-pyrrolopyrrols, di-bromoanthrathrones 등이 대두되고 있으나, 생산 원가가 높은 것이 문제점으로 지적되고 있다.

이들 중 bismuth vanadate 안료는 전기로 등에서 구워 제조하는

무기계(無機系) 소성안료로서, 생태계에 독성이 없고 우수한 안료 특성을 지니고 있기 때문에 효과적인 대체물로 인식되고 있다. 뿐만 아니라, 유기 안료에 비하여 가격 대비 성능이 우수하고 높은 내구성을 지니고 있어 페인트, 플라스틱, 고무 등에 다양하게 적용되고 있다.

Bismuth vanadate가 환경 친화적 안료로 부각되면서 bismuth vanadate 안료의 제조에 관한 연구는 세계적으로 활발히 진행되어 왔다. 현재까지는 bismuth vanadate 안료의 제조에서부터 도료 마킹용 조성까지에 걸쳐 출원된 특허는 대단히 많으며[1-3], 현재 상업적으로 생산되고 있는 bismuth vanadate 안료는 BASF에서 6종, Ciba에서 2종, Cappelle에서 3종 등 다양한 제품이 생산되고 있다.

이론적 연구도 활발하여 Shantha 등[4,5]은 bismuth oxide와

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

vanadium pentoxide의 양론적 혼합물을 불 분쇄하여 bismuth vanadate를 제조하는 연구를 행하여, 밀링공정의 반응 기구를 제안하고 생성되는 입자의 크기가 밀링시간에 따라 크게 감소한다는 결과를 보고하였다.

Galembeck와 Alves[6]는 bismuth 2-ethyl-hexanoate와 vanadium oxy-acetylacetonate의 유기용액으로부터 metallo-organic decomposition (MOD)법으로 다 결정성 bismuth vanadate를 제조하는 연구를 행하여, 500 °C에서 전구체들을 열분해 하면 가열시간에 따라 입자 크기가 0.65~1.40 μm 의 단일 상 bismuth vanadate가 제조되고, 실험 조건을 변화시키면 필름상의 bismuth vanadate도 얻어진다고 보고하였다.

현재까지 시도된 bismuth vanadate 제조 공정으로는 (1) potassium vanadate와 bismuth nitrate를 수용액 중에서 실온 반응시키는 방법 [7], (2) Bi_2O_3 와 V_2O_5 의 양론적 혼합물을 불 분쇄하여 nano 크기의 결정입자를 얻는 방법[4, 5], (3) MOD(metallo-organic decomposition)를 사용하는 방법[6], (4) 마이크로파를 이용한 고상 합성법으로 vanadium 부위에 Ag^+ , Mn^{4+} , Y^{3+} 를 치환하는 방법[8], (5) CVD(chemical vapor decomposition)을 사용하여 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 박막을 제조하는 방법[9] 등이 알려져 있다.

그러나 현재 사용 중인 bismuth vanadate 제조법의 대부분은 vanadate 염의 염기성 수용액과 bismuth 염의 산성 수용액을 실온 반응시키는 습식방법을 채택하고 있으나, 생성되는 bismuth vanadate의 안료적 특성에 미치는 공정 변수들의 영향은 체계적으로 알려져 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 증금속을 함유한 무기안료를 대체할 환경 친화적 제품 개발을 목적으로, bismuth vanadate 안료의 제조 공정에 대한 실험적 조사를 행하였다. 제조공정이 비교적 간단하고 원료비의 부담이 적은 것으로 알려진 수용액 중에서 실온 반응시키는 공정을 채택하고, potassium vanadate와 bismuth nitrate의 수용액으로부터 bismuth vanadate 안료를 제조할 때 공정 변수가 생성되는 제품의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하여 bismuth vanadate 안료 제조의 최적조건을 확보하였다.

Bismuth vanadate는 환경 친화적 안료로 사용할 목적으로 개발되지만, 가시광선 하에서 광촉매로 작용하여 산소 분리[7] 등에 효율적으로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 가스 감지기[10]를 제조하는 세라믹 원료로도 사용될 수 있기 때문에 그 개발의 효과가 클 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. 반응액의 제조

본 연구에서는 bismuth 염의 산성 수용액과 vanadium 염의 알칼리 수용액을 강산 분위기(pH=1~2)에서 반응시켜 bismuth vanadate를 제조하였다.

Bismuth 수용액은 bismuth nitrate(Junsei) 0.1 mol을 증류수 300 ml에 분산시키고 60% 질산 28 ml를 첨가하여 용해시킨 다음, 미량 금속 성분들인 아연 질산염($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 칼슘 질산염($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 각각 적정량 추가로 첨가하여 상온에서 교반시키면서 용해시켜 사용하였다.

한편, vanadate 용액은 V_2O_5 0.05 mol을 증류수 300 ml에 분산시키고 30%의 가성소다 수용액 24 ml를 가하여 용해시킨 후,

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 NaF를 각각 적정량 첨가하였다. 이렇게 제조된 용액은 옅은 노란색을 띠고 있으나 이를 70 °C 이상으로 가열하면 탈색되어 무색투명한 상태로 변화하는데, 이는 vanadium 이온이 물과 리간드를 형성함으로써 V^{3+} 에서 V^{5+} 로 변화되기 때문인 것으로 알려졌다. 따라서 본 연구에서는 70 °C의 vanadate 수용액을 사용하였다.

2-2. 실험방법

상기의 방법으로 제조한 두 용액을 혼합하여 bismuth vanadate를 제조하였다.

두 용액을 혼합하여 교반하면 침전반응에 의해 노란색의 침전이 생성되면서 pH가 증가하였다. 약 30분 정도가 경과하면 반응액 혼합비에 따라 pH가 0.5~1.0 범위에서 안정되었다. pH가 안정되면 NaOH 수용액을 사용하여 반응 혼합물의 pH를 1차로 3.0~4.5 범위에서 일정하게 유지하였다. 1차 pH가 안정되면 다시 NaOH를 사용하여 pH를 6.5~8.0 범위에서 일정하게 유지시켰다. 2차 pH가 안정되면 반응 혼합물의 온도를 85 °C로 상승시켰다. 이때 온도 상승에 의해 반응 혼합물 pH의 저하가 일어나므로 NaOH를 사용하여 pH를 보정하였다. pH 조절이 끝난 반응 혼합물을 일정 시간 동안 교반하면서 침전을 숙성시킨 후 침전 생성을 완료하였다. 생성된 침전은 여과, 수세, 건조, 소성의 과정을 거쳐 회수하였다.

조작변수로는 반응액의 혼합방법, 침전반응 온도, 1차 및 2차 pH, 숙성 시간, 소성 온도와 시간공정 및 미량 금속이온의 종류와 농도 등을 선택하고, 이들 조작변수들이 생성되는 bismuth vanadate의 물성에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하였다.

두 반응액 혼합방법의 영향을 조사하는 실험에서는 1) 두 용액을 각각 일정한 속도로 유입하는 방법, 2) bismuth 용액에 vanadate 용액을 일정 속도로 첨가하는 방법, 3) vanadate 용액에 bismuth 용액을 일정한 속도로 첨가하는 방법, 4) 두 용액을 동시에 반응기에 주입하는 방법 등에 대해서 조사하였다.

침전 반응온도의 영향은 bismuth 용액을 항온조 속에서 25, 45 및 55 °C로 유지한 다음, 75 °C의 vanadate 용액을 천천히 투입 혼합하여 반응 혼합물의 온도를 bismuth 용액과 동일하게 유지하여 조사하였다.

2-3. 물성 조사

침전반응과 건조 및 300 °C~500 °C에서의 소성 과정을 거쳐 제조된 침전 생성물의 결정구조는 X-선 회절분석(XRD)을 사용하여 확인하였다. XRD 분석으로 침전이 bismuth vanadate(BiVO_4)라는 것이 확인되면, 투과전자현미경(TEM)으로 입자의 크기와 형상을, 입도분포 측정기(Shimadzu, SALD 2001)로 생성물의 입도 분포를 측정하였다.

생성된 bismuth vanadate의 안료적 특성(색상, 은폐력, 착색력 등)은 KS 규격 M5131과 M5000-3111에 정해진 바에 따라 분석하였으며, $L^*a^*b^*$ 표색계(Minolta CM-3600d)를 사용하여 생성물의 색상을 표준 시료와 비교 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응액 혼합방법의 영향

두 반응액을 혼합하는 방법에 따라 침전반응 시 두 반응물의 상

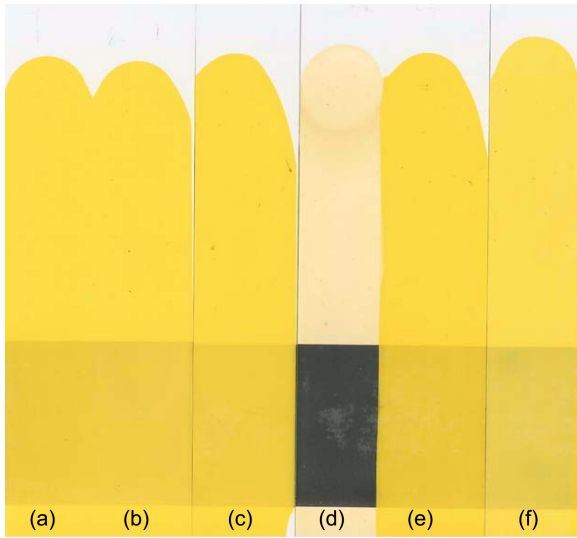


Fig. 1. The effect of mixing method on the color and hiding power of bismuth vanadate pigments.

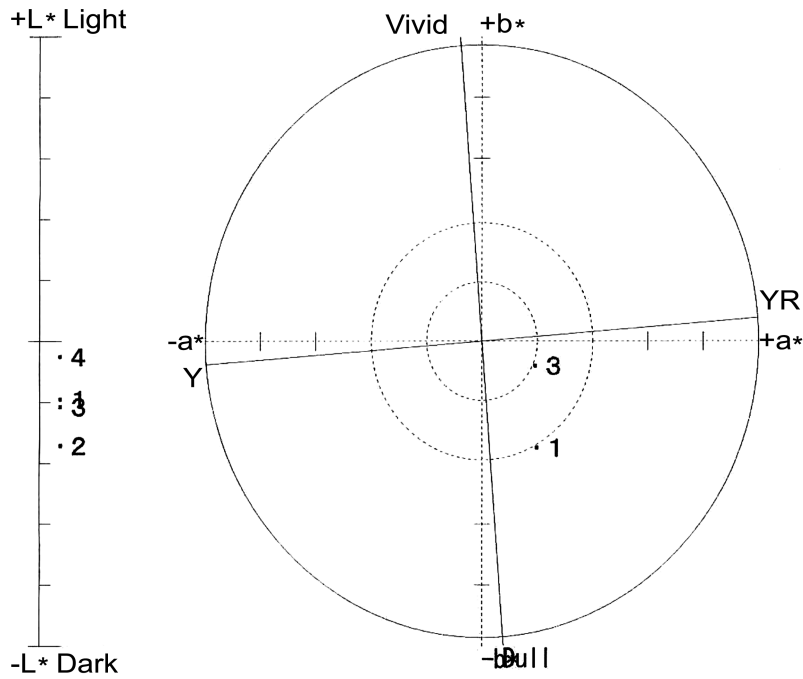
- (a) Standard sample
- (b) Equi-rate mixing at 15 cc/min
- (c) Equi-rate mixing at 30 cc/min
- (d) Mixing all at once
- (e) Adding vanadium solution into bismuth solution at 15 cm³/min
- (f) Adding bismuth solution into vanadate solution at 15 cm³/min

대적인 농도가 크게 달라질 수 있으므로 생성물의 물성에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 반응온도를 25 °C, 1차 pH와 2차 pH를 각각 4.5와 7.5로 하고, 85 °C에서 3시간 열 숙성시키는 조건에서 반응액 혼합방법의 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

생성물들의 색상과 은폐력 및 착색력을 KS 규격 M5131의 방법에 따라 측정된 결과를 나타내고 있는 Fig. 1을 보면, 두 반응액을 15 cm³/min의 동일한 유속으로 유입한 경우 (b)와 30 cm³/min의 동일한 유속으로 유입한 경우 (c) 및 vanadate 용액을 bismuth 용액에 15 cm³/min의 속도로 유입한 경우 (e)가 0.90 이상의 은폐율과 ΔE* 값 2.50 이하의 색상을 지니 양호한 것으로 나타났다. 그러나 두 용액을 동시에 혼합한 경우 (d)에는 색상과 은폐력이 크게 떨어지는 것으로 나타났고, vanadate 용액에 bismuth 용액을 혼합한 경우 (f)에도 색상과 은폐력이 다소 떨어졌다.

(d)의 경우에는 핵화 과정에서 생성된 입자들이 서로 응집을 일으키거나 결정 입자 내부에 이물질이 도입되는 등의 원인으로 입자 형성이 완전하지 못한데서 기인하는 것으로 추정된다.

L*a*b 표색계를 사용하여 생성물들의 색상을 비교 분석한 결과를 나타내는 Fig. 2에서도 동일한 결과를 확인할 수 있었다. 두 반응액을 15 cm³/min의 동일한 유속으로 유입한 경우 (3)의 색상이 다



MINOLTA CM-3600d SPECTROPHOTOMETER Date : 2004.05.04 (Std. I11. D65/10)

No.	Name	Color	ΔE*	ΔE CMC(1:1)	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔL*	ΔC*	ΔH*	Δh'
Std	ST-L1100		.00	.00	88.73	-6.75	87.68	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.0
1	48301		2.23	.98	87.76	-5.77	85.92	-.96	.98	-1.76	-.96	-1.82	-.85	-6
2	49301		64.46	19.95	87.01	-3.85	23.31	-1.72	2.90	-64.37	-1.72	-64.31	3.95	5.0
3	50301		1.50	.91	87.64	-5.80	87.27	-1.09	.95	-.41	-1.09	-.48	-.92	-6
4	51301		8.58	2.94	88.46	-9.19	79.46	-.27	-2.44	-8.22	-.27	-7.95	3.22	2.2

Fig. 2. The effect of mixing method on the color of bismuth vanadate pigments.

Std: Standard sample,

1: Adding vanadium solution into bismuth solution at 15 cm³/min

2: Mixing all at once

3: Equi-rate mixing at 15 cc/min

4: Adding bismuth solution into vanadate solution at 15 cm³/min

소 흐리고(dull) 약간의 붉은 색상을 나타내기는 하였으나 표준시료와의 L*a*b 표색계 에너지 차이 값(ΔE^*)이 1.50으로 가장 표준 시료에 가까웠고, vanadate 용액을 bismuth 용액에 15 cm³/min의 속도로 유입한 경우 (2)의 색상도 다른 시료에 비해 비교적 양호한 색상($\Delta E^* = 2.23$)을 나타내었다. 두 용액을 동시에 혼합한 경우 (2)와 vanadate 용액에 bismuth 용액을 혼합한 경우 (4)의 색상은 ΔE^* 가 각각 64.46과 8.58로 표준 시료와 크게 차이가 나는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 두 반응액을 15 cm³/min의 동일한 유속으로 유입하는 방법을 채택하여 다른 공정 변수들의 영향을 조사하였다.

3-2. 반응온도의 영향

1차 pH와 2차 pH를 각각 4.5와 7.5로 하고 열 숙성시간은 3시간으로 하여 침전 반응온도가 생성물의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

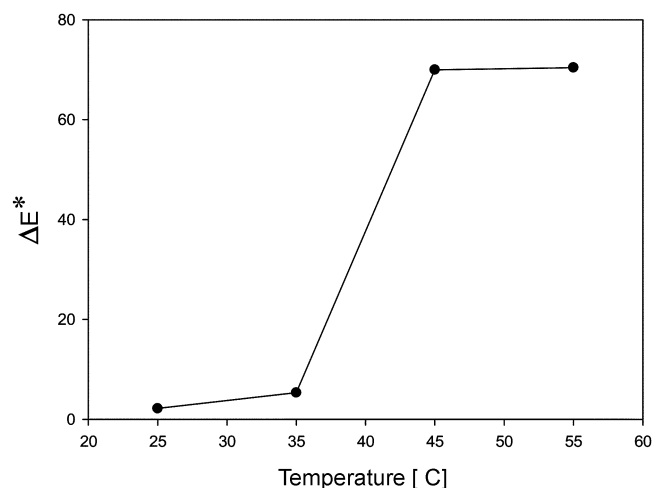


Fig. 3. The effect of reaction temperature on the ΔE^* value of the color measurement of the bismuth vanadate pigments.

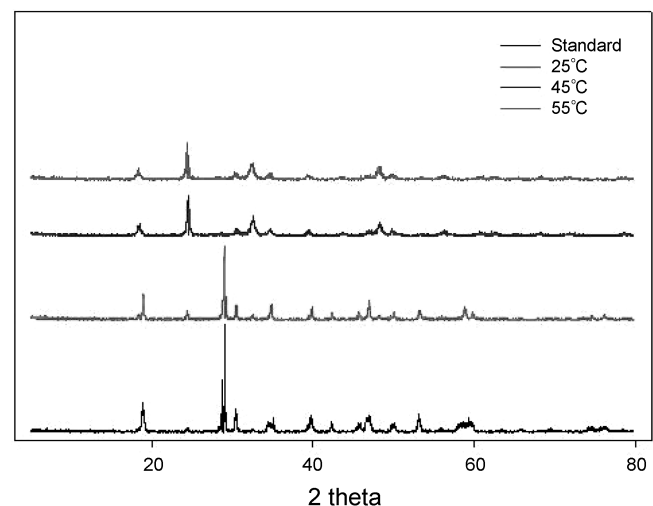


Fig. 4. XRD patterns of bismuth vanadate powders precipitated at different reaction temperatures and calcined at 400 °C for 3 hours.

침전 반응온도가 생성물의 색상에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 3을 보면, L*a*b 표색계의 ΔE^* 은 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보이며 특히 45 °C 부근에서 급증하는 것을 알 수 있다. KS M5131의 방법에 의한 생성물의 안료적 특성 조사에서도 침전 반응온도가 45, 55 °C인 경우 생성물의 색상이 매우 옅어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 침전반응 온도가 높을 경우 bismuth vanadate의 또 다른 결정 형태의 하나인 백색에 가까운 dreyerite 결정이 생성되기 때문이라는 것이 XRD 분석으로 확인되었다. Fig. 4에 나타난 XRD 분석 결과를 보면, 침전 반응온도가 25 °C인 경우 표준시료와 동일한 2 θ = 29°에서 최대 peak를 나타내는 tetragonal 결정이 생성되지만, 45, 55 °C의 반응온도에서 실험한 경우 2 θ = 25° 근처에서 최대 peak를 가지며 이는 JCPDS 색인에서 dreyerite 결정임을 확인할 수 있었다.

따라서 bismuth vanadate 안료의 합성제조 공정에서 침전 반응온도는 20~30 °C 범위가 바람직한 것으로 나타났다.

3-3. pH의 영향

일반적인 침전공정과 마찬가지로 bismuth Vanadate 안료의 합성 공정에서도 반응혼합물의 pH는 침전의 생성과 생성입자의 안료적 특성에 가장 민감하게 작용하는 인자로 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 전체 합성공정의 pH를 1차, 2차 두 부분으로 나누어 적용하고 그 영향을 조사하였다.

반응액들을 상온에서 혼합하면 초기 반응혼합물의 pH는 반응액의 혼합비에 따라 0.5~1.0 범위였고, 이 상태에서 pH의 변화를 관찰하면서 계속 교반하여 pH의 변화가 없다면 30% NaOH 용액을 천천히 투입하면서 1차 pH를 조절하고 pH가 안정된 후 다시 2차 pH를 조절하였다.

1차 pH를 3.5~4.5, 2차 pH를 6.5~8.0으로 변화시키면서 이들 pH 변화가 생성되는 bismuth vanadate 안료의 은폐력과 L*a*b 표색계 분석에서 얻은 ΔE^* 값에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 5와 6에 나타내었다.

먼저 반응 혼합물의 pH 값들이 생성되는 bismuth vanadate 안료의 은폐력에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 5를 보면, 1차 pH를

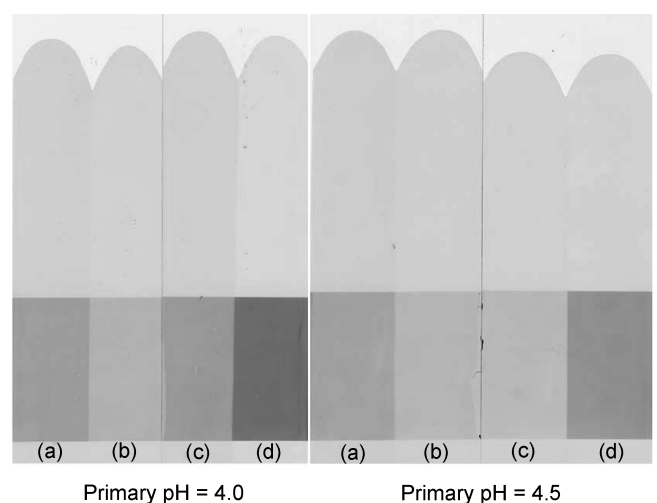


Fig. 5. The effect of pH of the reaction mixture on the color and hiding power of the bismuth vanadate pigments. (a) 6.5 (b) 7.0 (c) 7.5 (d) 8.0.

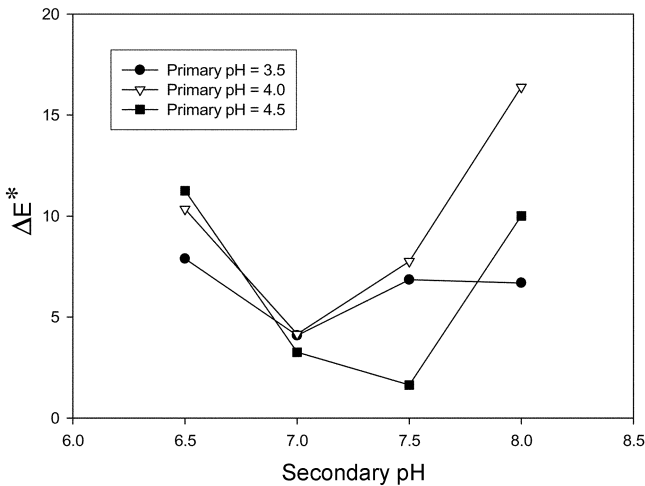


Fig. 6. The effect of pH on the ΔE^* value of the color measurement of the bismuth vanadate pigments calcined at 400 °C for 3 hours.

4.0으로 한 경우에는 2차 pH가 증가할수록 은폐력이 증가하다가 2차 pH가 7.0 이상이 되면 다시 은폐력이 감소하는 것으로 나타났다. 1차 pH가 4.5인 경우에도 2차 pH 7.0~7.5까지는 pH에 따라서 은폐력이 증가하다가 그 이상이 되면 다시 은폐력이 감소하는 것으로 나타나 있다. 1차 pH를 3.5로 한 경우에도 동일한 경향을 보였다.

반응 혼합물의 pH값들이 생성되는 bismuth vanadate 안료의 ΔE^* 값에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 6에서도 비슷한 경향을 관찰할 수 있었다. Fig. 6을 보면, 표준 시료와의 색상 차이를 나타내는 ΔE^* 값은 1차 pH 값에 관계없이 2차 pH 값에 따라 감소하다가 2차 pH 값이 일정한 값(1차 pH가 3.5 및 4.0인 경우에는 7.0, 1차 pH가 4.5인 경우에는 7.5) 이상이 되면 다시 증가하는 것을 알 수 있다.

그리고 전체적으로 2차 pH 값이 증가할수록 생성되는 bismuth vanadate 안료의 색상이 밝아지는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다.

따라서, bismuth vanadate 안료의 제조 공정에서는 1차 pH를 4.5, 2차 pH를 7.5로 하여 제조하는 것이 색상이 밝고 은폐력이 높은 표준 시료에 가까운 안료를 얻을 수 있다는 것을 알았다.

3-4. 숙성시간에 따른 영향

침전 생성반응이 완결된 이후에도 반응혼합물을 일정한 시간 동안 지속적으로 교반하면서 침전을 숙성시키면 반응액의 색상이 초기의 붉은색을 띤 노란색에서 점차 녹색을 띤 노란색으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

이러한 현상이 생성되는 bismuth vanadate의 안료 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 두 반응액을 각각 15 cc/min의 속도로 유입시키고 침전반응온도를 25 °C로 유지하면서 1차 pH 4.5, 2차 pH 7.5로 하여 생성시킨 침전을 일정시간 동안 숙성시키는 실험을 행하였다.

숙성을 하지 않은 시료와 숙성 시간을 1, 2, 3시간으로 하여 제조한 bismuth vanadate 시료들의 안료 특성 분석 결과는 Fig. 7에 나타나 있다. Fig. 7을 보면, 침전의 숙성 시간이 증가할수록 안료의 은폐력이 증가하는 것으로 나타났으며, 숙성 시간이 3시간 이상이 되면 양호한 은폐력을 나타내는 것을 알 수 있다.

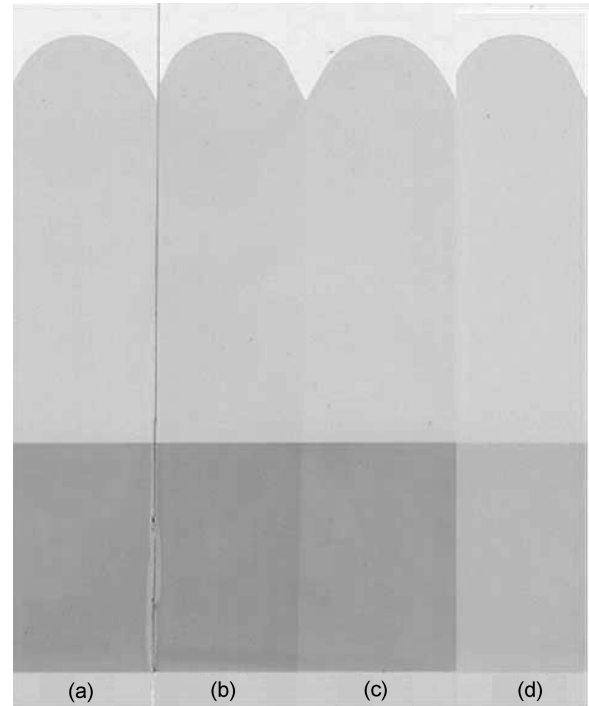


Fig. 7. The effect of aging time on the color and hiding power of the bismuth vanadate pigments calcined at 400 °C for 3 hours. (a) no aging (b) 1 hr (c) 2 hrs (d) 3 hrs.

3-5. 소성 공정의 영향

소성 온도와 시간이 생성되는 bismuth vanadate의 안료적 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 소성 온도와 소성 시간을 변화시키면서 그 영향을 조사하였다.

25 °C에서 1차 pH를 4.5, 2차 pH를 7.0으로 하여 침전을 생성시키고 이를 3시간 숙성시킨 후 여러 조건에서 소성하여 얻은 시료를 KS 규격 M5131과 M 5000-3111의 안료 시험 방법에 따라 분석하였다. 그 결과 소성 시간은 2~3시간 이상이면 안료의 특성에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 소성 시간이 3시간인 경우 소성온도의 영향을 나타내고 있는 Fig. 8을 보면, 300 °C(a)에서 소성한 시료는 대체로 색상이 옅고 은폐력이 부족한 것으로 나타났고, 400 °C(b)에서 소성한 시료는 색상과 은폐력이 양호한 것으로 나타났다. 그러나 소성 온도가 500 °C(c)가 되면 색상이 탁해지면서 은폐력도 떨어지는 것을 알 수 있다.

소성 온도와 소성 시간이 L*a*b 표색계의 ΔE^* 값에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 9에서도 ΔE^* 값이 소성 온도를 400 °C로 하여 2~3시간 소성한 경우가 가장 작은 것으로 나타나 표준 시료에 가장 가까운 색상을 나타냄을 알 수 있다.

따라서 은폐력과 색상 등의 안료 특성을 고려할 때 최적 소성 온도는 400 °C 전후이고, 소성시간은 2시간 정도가 가장 적합하다는 결론을 얻었다.

3-6. 미량 성분의 영향

Zn, Ca, F, Mo 등 미량 성분들의 첨가가 생성되는 bismuth vanadate의 안료적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 반응액에 이러한 성분들을 첨가량을 달리하면서 제조한 시료들의 안료 특성을 비

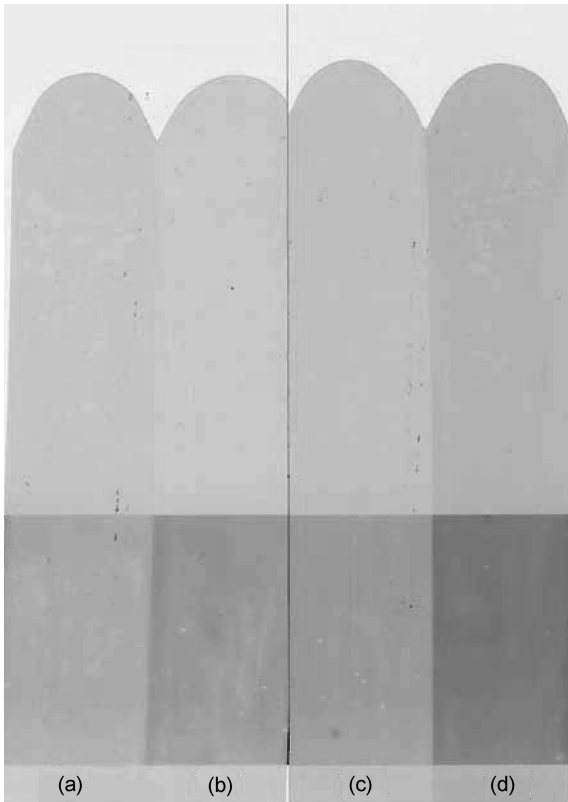


Fig. 8. Color and hiding power of bismuth vanadate pigments calcinated at different temperatures for 3 hours. (a) standard (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

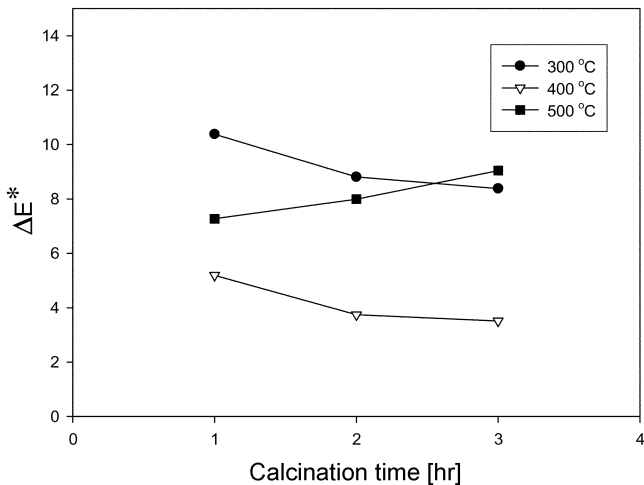


Fig. 9. The effect of calcination time and temperature on the ΔE^* value of the color measurement of the bismuth vanadate pigments.

교 검토하였다.

안료의 색상과 은폐력을 중심으로 미량 성분들의 영향을 조사한 결과, Mo은 안료의 은폐력에 비교적 큰 영향을 미치지만, 다른 미량 성분들의 영향은 그리 크지 않은 것으로 나타났다.

첨가되는 Mo의 농도가 안료의 은폐력에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 10을 보면, Mo 이온의 농도가 증가할수록 생성되는 bismuth vanadate 안료의 은폐력이 증가하여 Mo의 농도가 76.7

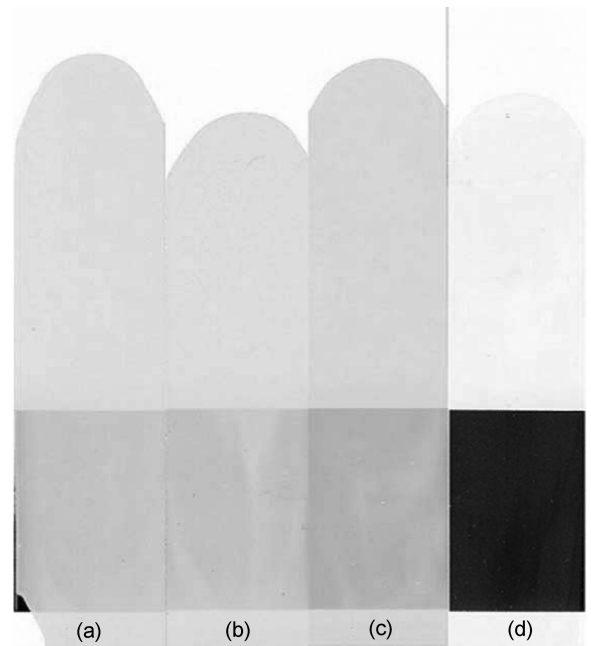


Fig. 10. The effect of molybdenum concentration in reaction mixture on the color and hiding power of the bismuth vanadate pigments. (a) standard (b) 76.7 mmol/L, (c) 38.3 mmol/L (d) 19.2 mmol/L.

mmol/L인 경우에는 충분한 은폐력을 지니는 것으로 판단된다. 환경적인 요인 등을 고려할 때 안료 중의 Mo 농도는 가능한 한 낮게 유지하는 것이 바람직하므로, 반응 혼합물 중의 Mo 이온 농도는 76.7 mmol/L로 하는 것이 적절한 것으로 사료된다.

다른 이온들의 경우에는 bismuth vanadate 안료의 특성에 미치는 영향이 그다지 크지는 않았지만, Zn은 농도가 증가할수록 색상이 어두운 녹색을 띠는 경향을 나타내었고, Ca는 농도가 증가할수록 은폐력을 증가하였으나 색상이 열어졌으며, F의 경우에는 농도가 증가할수록 색상은 증가하나 은폐력이 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

습식법을 사용하여 친환경 황색 안료인 bismuth vanadate의 제조 공정을 개발하기 위해서 행해진 본 연구의 결론은 다음과 같이 요약할 수 있었다.

- (1) Bismuth 수용액과 vanadate 수용액을 각각 일정한 유속으로 서서히 첨가하여 제조한 경우가 다른 혼합방법을 채택한 경우에 비하여 양호한 색상과 높은 은폐력을 가지는 것으로 나타났다.
- (2) 침전반응온도는 20~30 °C가 적절하였으며, 침전반응온도가 그 이상으로 높아지면 백색에 가까운 dreyerite형 결정이 생성되어 생성물의 색상과 은폐력이 급격히 감소하였다.
- (3) 생성물의 은폐력은 2차 pH 값에 따라 증가하다가 2차 pH 값이 일정한 값 이상이 되면 다시 감소하는 것으로 나타났으며, 1차 pH=4.5, 2차 pH=7.0~7.5에서 가장 양호한 은폐력과 색상을 나타내었다.
- (4) 생성된 bismuth vanadate 안료는 반응혼합물 속에서 3시간 이

상 속성하고, 400 °C에서 3시간 이상 소성하여야 만족할만한 은폐력과 색상을 나타내었다.

(5) 미량 성분 첨가에 따른 영향에서는 Mo의 첨가량이 증가하면 안료의 은폐력이 증가하는 경향을 나타내었고, 다른 미량금속들의 영향은 그리 크지 않은 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Erkens, L. J. H., Schmitt, G., Geurts, H. J. J. M. and Covers, W. F. C. G., "Process for the Preparation of Bismuth Vanadate Pigments, and Novel Bismuth Vanadate Pigments of High Color Strength," U.S. Patent No. 5,186,748(1993).
2. Vermoortele, F. and Buyse, E. J., "Bismuth Vanadate Pigments and Processes for Producing the Same," U.S. Patent No. 5,693,136 (1997).
3. Vermoortele, F. and Buyse, E. J., "Heat Resistant Bismuth Vanadate Pigment and Process for its Manufacture," U.S. Patent No. 6,458,197(2002).
4. Shantha, K., Subbanna, G. N. and Varma, K. B. R., "Mechanically Activated Synthesis of Nanocrystline Powders of Ferroelectric Bismuth Vanadate," *J. Solid State Chem.*, **142**(1), 41-47(1999).
5. Shantha, K. and Varma, K. B. R., "Preparation and Characterization of Nanocrystline Powders of Bismuth Vanadate," *Mater. Sci. & Eng.*, **60**(1), 66-75(1999).
6. Galembeck, A. and Alves, O. L., "Bismuth Vanadate Synthesis by Metallo-Organic Decomposition: Thermal Decomposition Study and Particle Size Control," *J. Mater. Sci.*, **37**(10), 1923-1927(2002).
7. Kudo, A., Omori, K. and Kato, H., "A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and its Photocatalytic and Photophysical Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(49), 11459-11467(1999).
8. Gasgnier, M., Petit, A., Gardette, M. F., Riviere, E., Launay, S., Dworkin, A. and Toscani, S., "Synthesis of Bi(Cu)VO_x Compounds by Means of a Monomode Microwave Crystallographic, Calorimetric, Electrical and low Temperature Magnetic Properties," *J. of Alloy Compd.*, **309**(1/2), 219-224(2000).
9. Barreca, D., Depero, L. E., DiNoto, V., Rizzi, G. A., Sangaletti, L. and Tondello, E., "Thin Films of Bismuth Vanadates with Modifiable Conduction Properties," *Chem. Mater.*, **11**(2), 255-261(1999).
10. Avakyan, P. B., Nersesyan, M. D. and Merzhanov, A., "New Materials for Electronic Engineering," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**(1), 50-55(1996).