침상형 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 형성에 관한 MgO 와 NH_4OH 영향

유 리^{a, b} · 피재환^a · 김형태^a · 김경자^a · 김영웅^c · 김 웅^b · 김유진^{a, *}

^a한국세라믹기술원, 엔지니어링 세라믹센터,

^b고려대학교 신소재공학과, ^c태진지엔에스

Effect of MgO and NH_4OH on Formation of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Whiskers

Ri Yu^{a, b}, Jae-Hwan Pee^a, Hyung Tae Kim^a, Kyung Ja Kim^a, Young-Woong Kim^c,
Woong Kim^b and YooJin Kim^{a, *}

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

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

^cTAEJIN GnS Co., LTD., 684-2, Gojan-Dong, Namdong-Gu, Incheon 405-310, Korea

(Received April 5, 2011; Revised May 12, 2011; Accepted May 30, 2011)

Abstract Magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, abbreviated 513 MSH) were prepared using hydrothermal reaction with magnesium oxide (MgO) and magnesium sulfate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) as the starting materials. The effects of the molar ratio of MgSO_4/MgO and amount of NH_4OH were studied. As a result, 513 MSH whiskers co-existed with hexagonal plate $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at low concentration of SO_4^{2-} . The molar ratio of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ was 7:1, uniform 513 MSH whiskers were formed without impurity such as $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Appropriate amount of NH_4OH has affected to formation of high quality MSH. Their morphologies and structures were determined by powder X-ray diffraction (XRD) scanning electron microscopy (SEM) and thermo-gravimetric analyzer (TGA).

Keywords : Magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers, MgO , NH_4OH , Hydrothermal reaction, Whisker

1. 서 론

그 동안 건축자재와 플라스틱 시장에서는 석면이 널리 사용되었지만, 석면의 사용이 규제됨에 따라 대체 물질의 개발이 요구되어 왔다. 대체 물질로서 아미리드 섬유, 유리 섬유, 암면 등이 있지만, 고가이며 생산성 및 가공성이 비효율적이고 폐기 처분시 한계 때문에 범용소재로의 사용이 어렵다. 따라서, 물성이 우수한 침상형 Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, abbreviated 513 MSH)가 주목 받고 있다(일반적으로 Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate는 513 MSH라 불린다). 침상형 513 MSH는 내화재뿐만 아니라 고유의 탄성력 때문에 필러나 고무 마찰재로 응용이 가능하다[1, 2].

MSH는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , MgSO_4 등의 출발물질을 이용하여 합성이 가능하다. 침상형 MSH는 513 MSH($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 512 MSH($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등의 다양한 형태로 존재하며[3]. 침상의 길이는 출발물질, pH, 온도, SO_4^{2-} 의 첨가량에 의해 조절된다[4]. 또한, EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) 등과 같은 촉매제를 사용하거나 dropping temperature를 이용하여 반응을 활성화시켜 513 MSH의 형상을 조절할 수 있다. 특히, 수화물을 포함한 513 MSH 화합물의 경우엔 열을 가할 시 수화물이 탈수화되면서 흡열반응이 일어나기 때문에 난연재로써 사용될 수 있다[2-6]. 그러나, 513 MSH를 합성할 때에 불순물이 생성되어 균일한 형상을 얻는데 큰 어려움이 있다. 왜냐하면 수용

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1427; E-mail : yjkim@kicet.re.kr]

Table 1. Reaction condition of 513 MHSH

Sample	Starting materials	Mole ratio	NH ₄ OH 첨가량 (mL)	Reaction time (h)	Reaction temperature (°C)
1	MgO, MgSO ₄	3:2	-	4	170
2		1:3			
3		1:5			
4		1:7			
5	MgO, MgSO ₄	1:5	-	2	170
6				4	
7				8	
8	MgSO ₄	-	5	4	170
9			10		
10			15		
11			33		

액상에서 OH가 고농도일 경우에는 Mg²⁺와 반응하여 판상의 Mg(OH)₂가 형성되기 때문이다. Mg(OH)₂가 충분히 반응하지 않거나 제거되지 못한다면 불순물로 작용되기 때문에 이를 억제해야 한다. 불순물로 형성되는 Mg(OH)₂는 응집 되어 있으며 다양한 플라스틱 및 건축자재의 응용에 제한적이다. 결국엔, Mg(OH)₂를 용해하여 불순물 형성을 억제하여 반응을 촉진시키는 것이 침상화합물 합성에 중요한 요소이다[6]. 본 연구에서는 출발물질에 따른 영향을 알아보기 위해 MgSO₄·7H₂O와 MgO를 사용하는 방법과 MgSO₄·7H₂O와 NH₄OH를 사용하는 방법으로 513 MHSH를 합성하고자 하였다. MgO를 출발물질로 이용한 방법으로 MgO와 MgSO₄·7H₂O의 몰비율을 조절하거나, 반응 온도 및 시간을 조절하여 고순도의 513 MHSH 얻고자 하였다. 또한, MgSO₄·7H₂O를 출발물질로 이용하는 방법에서는 암모니아의 첨가량을 조절하였다.

2. 실험방법

2.1. 침상형 513 MHSH(5Mg(OH)₂·MgSO₄·3H₂O) 합성

본 연구에서는 출발물질로 황산마그네슘(MgSO₄·7H₂O), 산화마그네슘(MgO), 암모니아(NH₄OH), 증류수를 사용하여 두 가지 방법으로 염기성 황산 마그네슘 화합물(513 MHSH)을 제조하였다. 513 MHSH를 합성하기 위한 각각의 실험 조건들은 표 1에 정

리하였다. 표 1에서 1-7번 샘플은 산화마그네슘과 황산마그네슘의 몰비율을 조절하였다. 산화마그네슘(1.6~4.8 g/1~3 mol)과 황산마그네슘(19.68~68.88 g/2~7 mol)을 증류수 80 ml에 혼합하여 10분간 교반 후 테프론 수열반응 용기에 옮겨 담은 후 170°C에서 4시간 동안 수열반응처리를 하였다. 표 1에서 8-11번 샘플은 단일 출발물질인 황산마그네슘만을 사용하였으며, 암모니아의 첨가량을 조절하여 513 MHSH를 합성하였다. 암모니아는 사용하기 앞서 4N로 희석 시켜 사용하였다. 2 M의 황산마그네슘을 용액 40 ml에 4N(Normality) 암모니아(5~33 ml)를 첨가한 후 10분간 교반 후 1-7번 샘플 조건과 동일하게 170°C에서 4시간 동안 수열반응을 보냈다. 수열반응이 끝난 후 실온으로 냉각 후 원심분리기를 사용하여 침전물을 얻었다. 침전물은 증류수를 이용하여 수 차례 세척을 하였으며, 80°C 건조기에서 하루 동안 건조 후 513 MHSH를 얻었다.

2.2. 분말 특성 평가

합성된 513 MHSH의 형상을 확인하기 위하여 주사전자 현미경(SEM, Model JSM-6390, JEOL, Japan)을 이용하였다. 또한, 결정 구조 및 순도는 X-ray 회절 분석(XRD, Model D/Max 2500, Rigaku, Japan)기기를 이용하였으며, 열중량 분석 기기(TGA, Model SDT Q600, TA instruments, USA)를 이용하여 513 MHSH의 열적 거동을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응물에 따른 침상형 513 MHSH 형성의 영향

일반적으로 513 MHSH는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 이용하여 합성하지만, 본 연구에서는 산화마그네슘과 황산마그네슘을 이용하였다. 그림 1과 그림 2는 산화마그네슘과 황산마그네슘의 몰비율을 조절하여 합성한 침상형 513 MHSH의 XRD 분석 결과와 SEM 이미지이다. 시험조건으로 반응 온도는 170°C 이며, 반응시간은 4 시간으로 동일한 조건에서 합성되었다. 황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비율이 2:3인 경우엔 513 MHSH가 생성되기보다는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 생성되는 것을 그림 1(a)의 XRD 패턴을 통해서 확인할 수 있으며, 판상 형태의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 응집체 형태로 존재함을 그림 2(a)의 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있다. 이는 산화마그네슘의 농도가 황산마그네슘의 농도보다 높을 경우, 상대적으로 SO_4^{2-} 농도가 낮아져 513 MHSH 보다는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 합성되기 때문이다. MgO 의 농도가 더 높을 경우에는 수열반응이 진행되는 동안 생성되는 중간생성물인 Mg^{2+} , MgOH^+ 가 SO_4^{2-} 이온과 반응하기보다는 OH^- 이온과 반응하여 쉽게 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 형성한다. 이처럼 OH^- 의 양은 중

Fig. 1. XRD patterns of the as-prepared products synthesized at the molar ratio of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$: (a) 2:3, (b) 3:1, and (c) 7:1.

Fig. 2. SEM images of the as-prepared products synthesized at the molar ratio of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$: (a) 2:3, (b) 3:1, and (c) 7:1.

간생성물인 Mg^{2+} 와 $MgOH^+$ 의 형성에 영향을 주기 때문에 pH는 중요한 요소이다[4, 7-8]. 반면에 황산마그네슘의 농도가 산화마그네슘의 농도보다 높은 경우엔 대부분 513 MHSH가 형성되는 것을 볼 수 있다(그림 1(b)~(c)). 황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비율이 3:1인 경우엔 적은 양의 $Mg(OH)_2$ 가 여전히 불순물로써 존재하는 것을 그림 1(b)를 통해 확인할 수 있었다. 그림 1(c)와 그림 2(c)에서 확인할 수 있듯이 황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비율이 7:1인 경우에 $Mg(OH)_2$ 형성 없이 침상형의 513 MHSH가 형성되는 것을 볼 수 있었다. 즉, 황산마그네슘과 산화마그네슘의 비율에서도 알 수 있듯이 SO_4^{2-} 의 농도가 513 MHSH를 형성하는데 있어 중요한 성장 요소로써 작용한다는 것을 알 수 있었다[4, 7-8].

3.2. 반응시간 조절에 의한 침상형 513 MHSH의 영향

황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비율이 7:1일 경우에는 이미 앞서 확인한 바와 같이 순수한 513 MHSH를 얻을 수 있었다. 따라서 이번 실험에서는 반응시간에 따른 MHSH 생성을 확인하기 위하여 황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비율이 5:1일 경우를

Fig. 3. XRD patterns of the as-prepared products synthesized at different reaction time: (a) 2 hour, (b) 4 hour, and (c) 8 hour.

Fig. 4. SEM images of the as-prepared products synthesized at different reaction time: (a) 2 hour, (b) 4 hour, and (c) 8 hour.

선택하여 실험을 진행하였다. 그림 3과 그림 4에서는 황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비율이 5:1일 때 반응시간을 조절한 경우의 결정상 분석결과와 미세 조직 결과이다. 그림 3(a)와 그림 4(a)처럼 반응 시간이 2시간 미만인 경우엔 응집된 판상형 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 결정 peak이 확인되지만, 그림 3(b)~(c)와 그림 4(b)~(c)에서 볼 수 있듯이 반응시간이 증가할수록 판상형 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 결정상은 점차 사라지고 순수한 침상형 513 MSHH만 존재하는 것을 볼 수 있다. Mg^{2+} , MgOH^+ 이온들이 OH^- 와 반응하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 되더라도 반응시간이 길어질수록 SO_4^{2-} 이온과 배위되어 침상형 513 MSHH를 얻을 수 있다. 즉, 황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비율이 5:1인 경우에는 반응 시간 8시간일 때 고순도의 침상형 513 MSHH를 얻을 수 있었다. 출발물질의 몰비율이 7:1인 경우에는 반응시간이 4시간일 때 이미 순수한 침상형 513 MSHH를 얻을 수 있었으며, 몰비율이 5:1인 경우의 8시간 반응결과와 비교가 될 수 있다.

3.3. 침상형 513 MSHH 형성에 미치는 NH_4OH 의 영향

그림 5와 그림 6은 암모니아 함량변화에 따라 제조된 침상형 513 MSHH의 XRD 결정분석 결과와 SEM 이미지이다. 반응에 사용된 암모니아는 4N로

Fig. 5. XRD patterns of the as-prepared products synthesized at different ammonia solution: (a) 5 ml, (b) 10 ml, (c) 15 ml, and (d) 33 ml.

희석 하여 사용하였다. 암모니아의 농도가 낮을 경우에는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 형성 없이 고순도의 513 MSHH만

Fig. 6. SEM images of the as-prepared products synthesized at different ammonia solution: (a) 5 ml, (b) 10 ml, (c) 15 ml, and (d) 33 ml.

형성되는 것을 볼 수 있다(그림 5(a)~(c)). 암모니아를 5 ml 첨가하였을 경우엔 암모니아 10 ml 첨가되었을 때보다 수득량이 약 2배정도 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 암모니아 첨가량이 513 MSHS 수득량과 밀접한 영향이 있다는 것을 알 수 있다. 암모니아의 농도가 높아질수록 생성되는 $Mg(OH)_2$ 는 판상형으로 벽면이나 바닥에 붙어서 존재함으로써, 513 MSHS의 수득량을 감소시키게 된다. 즉, 암모니아의 농도가 높아질수록 SO_4^{2-} 이온과 반응하기보다는 Mg^{2+} , $MgOH^+$ 가 OH^- 이온과 반응하여 $Mg(OH)_2$ 를 형성하기 때문에 513 MSHS의 수득량이 감소하게 된다. 그림 6(a)~(c)를 보면 제조된 513 MSHS는 통상적으로 직경 0.2 μm 에 40~50 μm 의 길이를 갖는 것을 볼 수 있다. 반면에 암모니아의 첨가량이 33 ml인 경우엔 판상형 $Mg(OH)_2$ 와 혼재되어 있는 것을 그림 5(d)와 그림 6(d)를 통해 확인할 수 있다.

위 식에서 보는 것처럼 $MgSO_4$ 는 약염기 분위기에서 쉽게 $Mg(OH)_2$ 가 형성이 된다. $Mg(OH)_2$ 는 수열반응시 $MgOH^+$ 와 OH^- 로 용해되며, 용해된 이온들은 서로 결합하여 최종적으로 침상형 513 MSHS를 형성하는 것을 볼 수 있다.

3.4. 침상형 513 MSHS의 열적 특성 평가

본 연구에서는 암모니아와 산화마그네슘을 통해 합성된 침상형 513 MSHS의 열적 특성을 평가 하였다. 그림 7은 침상형 513 MSHS의 열적 특성을 분석한

Fig. 7. TG/DTA results for 513 MSHS whisker.

TGA결과이다. 침상형 513 MSHS는 2M 황산마그네슘에 4N 암모니아를 10 ml 첨가하여 170°C에서 4시간 수열반응을 통해 합성하였다. 합성된 513 MSHS는 총 4단계의 열적 거동을 보여 주고 있다. 첫번째 단계인 150°C 부근에서는 탈수화 반응이 일어나면서 질량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 두 번째와 세 번째 단계인 250~300°C와 370~400°C 역시 질량이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 두 번째 단계에서는 총 3개의 H_2O 가 증발하고, 세 번째 단계에서는 $5Mg(OH)_2$ 가 5개의 물 분자로 증발하기 때문이다. 이는 수치적으로 계산하면 총 11%와 17%로 환산 할 수 있다. 마지막 단계인 900°C에서 역시 SO_4^{2-} 가 SO_3 로 기화되기 때문에 질량이 감소한 것으로 볼 수 있다. 마지막으로, 513 MSHS는 1050°C 이상에서 침상형 MgO 로 변하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 두 가지 종류의 전구물질을 사용하여 침상형의 513 MSHS를 합성할 수 있었다. 첫 번째로 황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비율 조절을 통해 황산마그네슘의 농도가 높을수록 고순도의 침상형의 513 MSHS가 합성 된다는 것을 확인할 수 있었다. 고순도의 침상형 513 MSHS는 황산마그네슘과 산화마그네슘의 몰비가 7:1일 때 170°C에서 4시간 수열반응을 통해 얻을 수 있었다. 또한, 513 MSHS와 $Mg(OH)_2$ 가 혼재되어 있는 경우라도 반응시간을 증가시키면 판상형 $Mg(OH)_2$ 는 사라지고 순수한 침상형 513 MSHS만 존재하는 것을 확인하였다. 두번째로 단일 전구체인 황산마그네슘만 사용하여 5~15 ml의 암모니아를 첨가하여 균일한 침상형 513 MSHS를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 중소기업청에서 지원하는 중소기업기술혁신사업의 연구비로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] H. Iwanaga, T. Iwasaki, K. Reizen, T. Matsunami, M. Ichihara and S. Takeuchi: J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 1297.
- [2] H. Lu, Y. Hu, J. Xiao, Z. Wang, Z. Chen and W. Fan:

- J. Mater. Sci., **41** (2006) 363.
- [3] C. Gao, X. Li, L. Feng, Z. Xiang and D. Zhang: Chem. Eng. J., **150** (2009) 551.
- [4] X. Yan, D. Xu and D. Xue: Acta Mater., **55** (2007) 5747.
- [5] X. T. Sun, W. T. Shi and W. C. Zhu: Nanoscale. Res. Lett., **3** (2008) 386.
- [6] J. Li, L. Xiang and Y. Jin: J. Mater. Sci., **41** (2006) 1345.
- [7] J. Lv, L. Qiu and B. Qu: Nanotechnology, **15** (2004) 1576.
- [8] C. Yan and D. Sue: J. Phys. Chem. B, **110** (2006) 1581.