침전법으로 제조된 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 잔류 Na염이 MgO 입자 형성에 미치는 영향

이동현*** · 유승범* · 김대성* · 임형미* · 이승호*†

*한국세라믹기술원 그린세라믹본부 에코복합소재센터, **고려대학교 화공생명공학과

Effect of Na Salt on the Formation of MgO Obtained from $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by Precipitation Method

Dong-Hyun Lee***, Seung-Bom Ryu*, Dae Sung Kim*, Hyung Mi Lim* and Seung-Ho Lee*†

*Eco-Composite Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

**Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(2011년 12월 9일 접수 : 2011년 12월 30일 최종수정 : 2012년 1월 2일 채택)

Abstract The particle size of MgO was examined as a function of the Na content in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powders and the calcination temperature. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suspension was obtained by dropwise precipitation of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH solutions. The suspension was diluted by varying the dilution volume ratio of distilled water to $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suspension to change the Na salt concentration in the suspension. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ slurry was filtered and dried at 60°C under vacuum, and then its $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powder was calcined to produce MgO with different amount of Na content at $500\sim 900^\circ\text{C}$ under air. Investigation of the physical and chemical properties of the various MgO powders with dilution ratio and calcination temperature variation was done by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, BET specific surface area and thermal gravimetric analysis. It was observed that MgO particle size could depend on the condition of calcination temperature and dilution ratio of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suspension. The particle size of the MgO depends on the Na content remaining in the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powder, which powder was prepared by changing the dilution ratio of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suspension. This change increased as the calcination temperature increased and decreased as the dilution ratio increased. The growth of MgO particle size according to the increase of temperature was more effective when there was a relatively high content of Na. The increase of Na content lowered the temperature at which decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to MgO took place, thereby promoting the crystal growth of MgO .

Key words $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , particle size control, particle growth, Na content.

1. 서 론

MgO 는 높은 녹는점과 낮은 열용량을 가지고 있는 전형적인 wide-band-gap을 가진 절연재료로서 광학적으로 투명하고 화학적으로도 안정하여 전기광학적재료,¹⁻⁴⁾ 세라믹투명창⁵⁻⁶⁾과 내화재,⁷⁾ 센서에서의 기관과 금속의 매개층, 초전도체 생산물, 독성 폐기물 개질제와 촉매로 응용이 가능하다.⁸⁻¹²⁾ 특히 우수한 방전 특성과 안정적인 막을 비교적 쉽게 형성할 수 있어서 PDP의 유전체 보호막으로 사용되어지고 있다. 이러한 MgO 에 관한 연구는 새로운 형태의 nanobelt, nanoring, nanowire, nanotube, nanorod, whisker 그리고 multi-demensional MgO 합성

에 관한 연구가 주를 이루고 있다. 또한 MgO 와 같은 무기입자들은 고분자와 함께 복합체를 만들어 단일재료의 단점을 서로 보완해주기 때문에 이에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다.

MgO 분말은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 합성한 후 이를 하소하여 얻어질 수 있다. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 합성하는 방법은 주로 침전법, 수열법, 수화법, sol-gel법 등이 있다. 합성연구에서는 주로 원료의 종류, 분산제 혹은 반응조건에 따른 입자의 형상과 결정구조의 영향에 많은 연구가 있다.

침전법은 염화마그네슘, 황산마그네슘, 질산마그네슘, 마그네슘 금속 등을 염기(수산화나트륨, 암모니아, 우레아)와 혼합하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 합성하는 방법이다. 합성된 입자의 크기는 pH, 온도, 시간, 염기의 농도, 첨가제 그리고 염의 농도에 따라서 $100\sim 1000\text{ nm}$ 크기로 합성되며, 대부분의 입자 형상은 판상의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 형성하지만 계면

†Corresponding author
E-Mail : shlee@kicet.re.kr (S. -H. Lee)

활성제, 폴리머분산제 등의 첨가에 따라 침상, 튜브, 로드 (막대기) 형상도 나타난다.¹³⁻¹⁸⁾ 수열법으로는 Y. Ding et al.¹⁰⁾ 가 Mg , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 와 에틸렌디아민, NaOH , NH_4OH 의 여러 가지 다른 원료를 출발물질로 각각 혼합하여 테프론으로 코팅된 가압용기에 넣고 수열법으로 수 시간 가압/가열하여 원료의 종류에 따른 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 입자의 형상 및 구조에 대하여 연구하였다.

그리고, 습식법에서는 일반적으로 판상 혹은 침상의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 입자 제조 후 열처리하여 H_2O 의 분해를 통하여 MgO 입자를 제조하는 데 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 입자제조 경로를 거치지 않고 마이크로웨이브오븐에서 마그네슘 금속으로부터 나노 크기인 큐빅 형태의 MgO 를 제조하는 방법도 있다.¹³⁾

수열법은 고온, 고압조건에서 입자를 합성하는 제조법이며, 이 방법으로 합성된 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 입자의 크기는 20 nm ~ 10 μm 범위의 입자이며 분산성이 타 제조법보다는 비교적 우수하고 큰 입자의 합성에 유리한 방법이다. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 입자를 고분자의 난연제에 적용할 경우 입자의 크기가 너무 작으면 고분자와 혼합 할 때 입자 간의 응집으로 인한 분산성 저하로 난연 특성을 감소시키기 때문에 고분산 및 적절한 크기의 입자를 제조하기 위해서는 수열법이 적합하다.¹⁴⁾

Sol-gel법은 나노크기의 MgO 입자를 얻을 수 있는 또 다른 방법이다. Sol-gel법에 의해 얻어지는 MgO 는 비표면적이 매우 크고 균일한 매우 작은 입자를 얻을 수 있지만 공정에서 금속 유기물질을 사용하여야 하고 그 가격이 고가이다.^{10,19)}

침전반응법을 이용하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 입자 제조와 그것을 열처리하여 MgO 를 제조하는 경우에는 사용된 원료의 종류, 여러 가지 제조인자가 입자 특성에 큰 영향을 주고 있다. 특히 침전물을 수세 건조하는 과정에서 쉽게 제거되지 않고 남아있는 금속성분이 최종생성물인 MgO 입자의 형상, 크기 및 순도 등에 영향을 준다.^{20,21)} 그러므로 본 연구에서는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 와 NaOH 수용액으로부터 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액을 제조하고 반응 후 Na 농도의 변화를 주기 위하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액에 여러 부피의 증류수로 추가 희석한 후, 여과 건조하여 잔류 Na 함량이 다른 각각의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 분말을 제조하였다. 이 후, 판상의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 나노입자에 잔류한 Na 함량이 열처리 시 MgO 로 상변화가 일어날 때 MgO 입자의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 MgO 입자의 합성

MgO 입자의 합성을 위하여 시약은 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 1. Schematic illustration of mixing process of (a) method I and (b) method II.

Fig. 2. Experimental procedure of MgO powder synthesis.

(Junsei, 99%), NaOH (대정화금, 97%)의 시약급을 모두 정제 없이 사용하였다. 각각의 시약을 증류수에 녹여 1M 농도의 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 및 2M 농도의 NaOH 수용액을 반응액으로 준비하였다. 1M의 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액 2L와 2M의 NaOH 2L를 혼합하였다. Fig. 1과 같이 혼합방법은 산

Table 1. MgO samples obtained at different synthesis conditions.

Sample	Dilution ratio (times)	Calcination temp.(°C)	Content of Na in powder (ppm)		D _{XRD} (nm)
			before washing	after washing	
M0	0	500	-	-	15
		700	-	-	31
		800	-	-	53
		900	68,600	117	94
M2.5	2.5	500	-	-	15
		700	-	-	31
		800	-	-	53
		900	-	-	74
M5	5	500	-	-	14
		700	-	-	30
		800	-	-	50
		900	5,220	69	77
M7.5	7.5	500	-	-	14
		700	-	-	28
		800	-	-	46
		900	-	-	72
M10	10	500	-	-	11
		700	-	-	20
		800	-	-	40
		900	160	47	50

성용액인 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 정량펌프로 3 ml/min의 속도로 NaOH 수용액의 첨가 과정에 mechanical 교반기로 600 rpm으로 교반하였다. 반대로 염기인 NaOH 수용액에 같은 혼합조건으로 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 첨가하였다. 혼합이 끝난 반응액은 1 시간을 더 교반한 후, 20시간 동안 450 rpm로 교반 숙성하였다. 숙성이 끝난 혼합 현탁액을 0.8 L 씩 나누어 각각 0, 2.5, 5, 7.5, 10 배의 증류수로 희석한 후 가압여과(0.45 μm , DURAPORE disc hydrophilic) 방식으로 입자를 분리하여 여과액의 이온전도도가 101~13 mS 범위에 있는 각각의 여과된 케이크를 제조하였다. 여과된 케이크는 입자 간의 응집을 방지하기 위해 에탄올 800 ml에 재분산한 뒤 다시 가압 여과한 후 진공오븐에서 60°C, 12시간 건조시켰다. 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 5°C/min의 속도로 500°C, 700°C, 800°C, 900°C로 가열 후 각 온도에서 4 시간 동안 열처리하였다. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액과 NaOH 수용액의 혼합, 여과, 건조 및 하소 공정을 Fig. 2에 나타내었고, Table 1에 반응된 현탁액의 증류수 희석비율과 하소온도에 따른 시료명을 명명하였다.

2.2 측정 및 평가

본 연구에서 얻어진 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 입자와 MgO 입자는 TEM (Transmission Electron Microscopy, JEM-2000, JEOL)을 사용하여 입자의 형상 및 크기를 관찰하였다. TEM 이미지를 Image Analyzer의 Particle size distribution

analysis software (Mountech Co.)를 사용하여 30여 개 입자의 크기를 측정하여 평균을 취하였다. XRD (X-Ray diffraction, D5000, Siemens)를 사용하여 MgO의 결정상을 확인하였고 Sherrer's equation에 의해 결정의 크기를 계산하였다. 측정 조건은 35 kV, 15 mA, scan speed 5.0°/min, 측정 범위는 $2\theta = 30\sim 80^\circ$ 이고, $\text{CuK}\alpha$ x-ray source target이 사용되었다. BET 분석법(BET surface area analyzer, Tristar3000, Micromeritics)을 사용하여 비표면적을 측정하였고 입자가 비 다공성이며 구형이라는 가정 하에서 비표면적 값으로부터 입자의 크기를 계산하였다.

하소 후 MgO 입자 내에 남아있는 Na 함량을 측정하기 위하여 MgO 분말 0.3 g을 증류수 30 ml로 세척하여 ICP (Inductively Coupled Plasma, OPTIMA 5300 DV, Perkin-Elmer)를 사용하여 분석하였다.

또한 희석비율에 따른 열적특성을 확인하기위하여 TGA (Thermo gravimetric analyzer, TGA/DSC1, Mettler Toledo STARe System)를 사용하여 온도에 따른 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 에서 MgO로 상변화에 대한 열적 특성을 평가하였다. 측정온도 구간은 25°C~900°C이며 5°C/min의 속도로 승온하였다.

3. 결과 및 고찰

금속염의 산-염기 침전반응에서 혼합순서, 혼합속도, Impellar 및 반응용기의 크기나 구조 등 다양한 인자가 생성된 입자의 형상 및 응집성에 큰 영향을 주고 있다. 이

Fig. 3. TEM images of (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and (b) MgO prepared by method I and (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and (d) MgO prepared by method II.

러한 여러 인자 중에서 가장 영향이 크다고 예상되는 산-염기의 혼합순서에 대해 Fig. 1에서와 같이 2 가지 방법으로 실험을 행하였다. 산성인 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 염기인 NaOH 수용액을 첨가하여 합성한 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액은 투과전자현미경의 Fig. 3(a)와 같이 50 nm 이하의 나노판상 입자가 불규칙하게 응집되었다. 이러한 현탁액을 증류수 및 에탄올로 충분히 세척하고 진공건조 후 600°C 에서 4시간 하소하여 얻은 입자는 Fig. 3(b)와 같이 20~50 nm의 일차입자가 3차원적으로 응집된 다공성 구조 형태를 보였다. 이와 반대로 염기인 NaOH 수용액에 산성인 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 첨가하여 합성하면 Fig. 3(c)와 같이 수 나노의 두께를 가진 20~40 nm 크기의 나노 입자가 판상의 형태로 잘 분산된 현탁액을 얻을 수 있었다. 하소 후의 입자도 Fig. 3(d)와 같이 method I의 첨가 방법보다는 method II에서 응집도가 적은 30~50 nm 크기의 큐빅의 형태를 나타내었다. 그러므로 침전 입자의 응집성이 하소 입자의 균일성 및 분산성에 매우 중요함을 알 수 있었다.

대부분의 금속이온은 가수분해 및 응축되는 과정을 기술한 C. F. Base의 양이온 가수분해²²⁾에서 산성, 중성 그리고 염기 영역에서 각기 다른 다핵종과 용해도에 따른 금속산화물 혹은 금속수산화물이 생성되는 것을 보여주

고 있다. 이와 같이 용액 환경이 산성에서 출발하여 염기로 변화되는 경우와 염기에서 출발하여 산성으로 변화되는 경우가 생성물이 다르게 나타나는 것을 예상할 수 있다. 따라서 산성인 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 염기인 NaOH 수용액을 조금씩 첨가하는 경우에는 초기에는 Mg 이온이 염기에 의해 강제 가수분해 되어 일시적으로 침전반응이 일어났지만 산성에서의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 높은 용해도로 인하여 즉시 재용해가 일어났다. 하지만 NaOH 수용액을 계속 첨가하면 반응액의 pH가 급격히 상승하면서 순식간에 과포화용액이 되므로 많은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 침전물이 생성되었다. 이 경우 용액의 pH가 중성 혹은 염기성 영역에서는 가수분해 된 다핵의 magnesium hydroxides 혹은 magnesium hydroxo-anions의 생성과 응축(condensation)이 순식간에 너무 많이 발생되므로 Fig. 3(a)와 같이 응집성이 높은 입자 형태가 생성된 것으로 생각된다. 반면에 염기인 NaOH 수용액에 산성의 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 첨가하면 적정한 양의 다핵의 금속 종들이 순차적으로 생성 및 응축됨으로서 Fig. 3(c)와 같이 비교적 분산성이 좋은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 나노 입자가 형성된 것으로 보인다.

침전현탁액을 증류수로 희석하지 않은 것과 10배 비율로 희석하여 준비한 분말을 500, 700, 900°C 로 각각 4 시간 동안 하소한 시료를 TEM으로 확인한 결과를 Fig.

Fig. 4. TEM images of MgO particles calcined at (a) 500°C, (b) 700°C and (c) 900°C of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ without dilution and (d) 500°C, (e) 700°C and (f) 900°C of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with 10 times dilution.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO, (b) M0, (c) M5 and (d) M10.

4에 나타내었다. 하소온도가 낮은 500°C에서는 회석비율이 입자 크기 및 형상에 미치는 영향이 미미 하였으나 온도가 700, 900°C로 증가함에 따라 입자크기의 차이가 커졌다. 증류수로 회석하지 않아서 건조 분말 내에 잔류하는 Na 함량이 높은 시료에서는 900°C 하소 후 MgO

입자 크기가 회석비율이 10인 시료보다도 10배 이상 크게 성장하였다. 이는 하소온도가 증가할수록 MgO의 Na 염에 대한 용해도가 증가하여 MgO 입자 성장에 크게 기여한 것으로 생각된다.

침전분말 및 900°C에서 하소된 분말의 X-선회절분석기 측정 결과를 Fig. 5에서 나타내었고, 각각 회절패턴들은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (JCPDS No44-1482) 및 MgO (JCPDS No45-0946)에 명시된 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 MgO의 회절패턴과 각각 정확히 일치 하는 것이 확인되었다. 900°C에서 하소된 MgO 분말의 격자정수는 침전현탁액을 증류수로 회석하지 않은 M0의 경우 4.210Å, 5배로 회석한 M5는 4.211Å, 10배로 회석한 M10은 4.211Å의 값을 나타내었다. M5와 M10 시료의 격자정수가 보고된 MgO의 분말 (JCPDS No45-0946)인 4.211 값과 일치했지만, 회석하지 않은 M0 시료, 즉 전자현미경 사진 Fig. 4의 (c)가 입자크기가 가장 컸던 시료로서(M5는 나타내지 않았음) 격자정수가 M5 및 M10시료보다도 작지만 차이가 거의 없었다.

Table 1에 나타낸 MgO상태에서 측정된 ICP결과와 입자의 크기를 비교하면 Na의 함량이 높을수록 입자의 크기는 커지는 경향이 있다. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 MgO 입자에 포함된 Na 성분은 Na^+ 이온크기(0.097 nm)가 Mg^{2+} 이온크기(0.066 nm)에 비하여 많이 크고 Mg^{2+} 의 원자가가 2가인 반면 Na^+ 는 원자가가 1가로서, 전기적 중성을 이루기위해서는 두 개의 Na이온이 치환되어 들어 가야한다. 그러므로 Na가 Mg의 자리로 치환하여 들어가서 고용될 확률이 거의 없기 때문에 Na 고용에 의한 입자의 성장은 이루어지지 않을 것이라 판단된다. 다른 연구자의 연구 결과에서 알칼리 성분은 용해도에 영향을 미쳐서 입자 간의 소결이나 입자성장을 높이는 역할을 주로 하는 것으로 보고되고 있다.²¹⁾ 하소한 분말에 포함된 Na이온의 양을 측정하기 위하여 하소한 분말을 세척 후 ICP 분석하였을 때, Table 1에 나타낸 바와 같이 M0은 117ppm, M5는 69ppm, M10은 47ppm 값을 각각 나타냈다. MgO 상태에서 세척 후 Na함량이 감소되는 것으로 보아 대부분의 Na는 입자 내부가 아닌 표면에 존재하기 때문이라 생각된다.

침전현탁액의 회석비율을 0, 5 및 10배로 하여 제조한 분말을 900°C에서 하소한 MgO 분말에 대하여 잔류하는 Na 함량의 영향을 파악하기 위하여 XRD로부터의 결정크기(D_{XRD}), BET비표면적으로부터의 입자크기(D_{BET}), TEM으로부터의 입자크기(D_{TEM})를 각각 구하여 상호 비교하였다. XRD 패턴의 (200)면의 회절 피크를 Sherrer's equation으로부터 결정크기를 구하였다. 분말의 결정크기는 50~94 nm 범위를 가지고 회석비율이 높을수록 그 크기가 작았다. 900°C에서 하소된 각각의 분말을 질소흡

작법으로 측정한 비표면적(BET)은 5.6~19.5 m²/g 의 값을 가졌다. 이러한 입자를 비다공성의 구형 입자로 가정하여 그것의 비표면적 값으로부터 $D_{BET}(nm) = 6000 / (BET(m^2/g) \times \rho_p(g/cm^3))$ 식을 이용하여 각각의 시료에 대하여 D_{BET} 크기를 계산하였다. 그 크기는 85~298 nm의 범위를 가지고, 회석비율이 낮을수록 D_{BET} 크기가 크게 나타났다. 하소된 각각의 분말은 TEM으로 측정한 이미지에서 30개 입자에 대하여 Image Anayzer를 이용하여 입자의 크기를 구하였고, 그 크기는 70~295 nm의 범위로 회석비율이 낮을수록 D_{TEM} 크기가 컸다. 회석비율에 따라 제조한 분말을 여러 측정법을 통하여 구한 D_{XRD} , D_{BET} 및 D_{TEM} 에 의해 계산된 크기와 Na의 함량과의 상관성을 Fig. 6에 나타내었다. D_{BET} 크기와 D_{TEM} 크기는 Na함량에 따라 그 크기는 증가하고 상호 유사한 경향을 보여준 반면에 D_{XRD} 크기는 변화가 작았고 그 크기는 전반적으로 작았다. 이러한 원인으로서 Mg(OH)₂ 입자는 ~20 nm의 판상 형상으로서 이러한 나노 입자들이 탈수

Fig. 6. Relationship between Na content in MgO (calcinated at 900°C) and crystal size by XRD, particle size by TEM and TEM.

Fig. 7. Changes of MgO crystal size according to the calcination temperature of Mg(OH)₂ prepared from different dilution ratio.

하면서 하소과정에서 소결되어 외관상은 TEM 이미지에 서 큰 입자로 보이지만 각 입자의 내부 구조는 수개의 50~94nm 크기의 나노 결정입자들로 구성된 다결정 입자이기 때문으로 보인다.

Fig. 7은 Fig. 1과 같은 공정으로 침전현탁액을 0, 2.5, 5, 7.5 및 10배로 희석하였고, 500, 700, 800, 900°C로 4 시간 각각 하소한 분말들을 XRD로 측정하여 XRD 패턴으로부터 계산된 (200)면의 결정 크기를 하소온도 변화에 따라 그래프로 나타낸 것이다. XRD의 결정크기는 회석비율이 낮을수록 즉, 잔류하는 Na의 함량이 증가할수록 하소온도 증가에 따라 결정크기가 크게 성장함을 알 수 있었다. 하소온도가 낮은 500°C에서는 결정크기의 차이가 거의 없었으나 온도가 증가함에 따라 그 격차는 증가하였다. 즉, 회석비율이 낮은 시료에서 그래프의 기울기가 더 크게 증가하고 결정성장이 촉진된 것으로 나타났다. 이는 하소온도가 높은 환경에서 높은 농도의 Na 염이 MgO나노입자의 용해도를 증가시키고 결과적으로 결정성장을 촉진한 것으로 설명될 수 있다.

Fig. 8은 반응현탁액을 건조한 Mg(OH)₂ 분말의 가열특성을 파악하기 위한 TGA(시차열중량분석기) 분석 결과를 나타낸 것이다. 300~380°C에서 Mg(OH)₂ 결정의 분해로 인하여 결정수가 급격히 빠져나가면서 MgO로 되고 25%의 무게 감량이 발생하였다. 실제 분말의 측정값이 Mg(OH)₂에서 MgO로 변하는 이론적인 계산 감량인 30.9% 보다는 작았다. 그 원인으로서 Mg(OH)₂의 불완전한 분해반응으로 인한 차이라고 이전 연구자가 언급한 결과와 일치한다.²³⁾ 그래프에서 보는 바와 같이 회석 비율이 높을수록 감량이 높고, 회석하지 않은 Mg(OH)₂ 건조분말의 ~350°C 까지의 건조감량이 5배 및 10배 희석한 시료보다도 작은 것으로 나타났다. 특히 ~600°C 근처에서 회석하지 않은 M10 시료에서 감량의 약한 스텝이

Fig. 8. TGA profile of the as-prepared Mg(OH)₂; (a) M0, (b) M5 and (c) M10.

보인데 비하여 다른 시료는 완만한 감소만 나타났다. 또한, 회석하지 않은 M0 시료가 $Mg(OH)_2$ 상태에서 OH가 분해되는 온도의 시작점이 $314^\circ C$, 회석비율이 5 혹은 10 인 M5 및 M10의 분말시료에서는 약간 높은 온도인 $321^\circ C$ 및 $325^\circ C$ 를 각각 나타내었고, 분해종점은 M0에서는 $360^\circ C$, M5 및 M10에서는 $371^\circ C$ 및 $377^\circ C$ 를 각각 나타내었다. 전반적으로 Na의 함량이 큰 분말시료에서는 $Mg(OH)_2$ 의 분해온도가 보다 낮아진 것으로 나타났다. 이러한 결과는 $Mg(OH)_2$ 분말에 잔류하는 Na염이 $Mg(OH)_2$ 의 결정수의 분해를 촉진한 것으로 보인다.

Fig. 6, Fig. 7과 Fig. 8의 그래프로부터 시료분말에 포함된 Na염과 하소온도에 대한 입자크기 및 결정크기의 변화를 종합하면 $Mg(OH)_2$ 입자는 소결온도의 증가에 의해 MgO로 결정구조가 변화하면서 초기에는 Na염의 농도가 입자의 성장에 미치는 영향이 작았지만, 온도가 증가함에 따라 Na염이 MgO의 결정성장을 향상시키고 입자들 간의 소결을 촉진하여 입자크기를 크게 성장하게 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 침전법을 이용하여 나노판상의 $Mg(OH)_2$ 입자를 균일하게 제조하였다. $Mg(OH)_2$ 현탁액은 증류수를 이용하여 회석하였고 회석비율에 따라 필터 및 건조하여 제조된 $Mg(OH)_2$ 분말에 잔류하는 Na염의 양을 변화시켰다. 증류수에 의한 회석과정에서 사용되는 회석비율이 증가함에 따라 최종 생성되는 MgO 입자의 크기가 작아지고 입자의 균일성은 증가되는 것을 알 수 있었다. 이는 $Mg(OH)_2$ 내에 잔존하는 Na이온의 농도가 감소하기 때문인 것으로 보인다. Na이온은 $Mg(OH)_2$ 에서 MgO로의 변화를 더 낮은 온도에서 이루어지도록 하며, MgO로 변한 뒤 온도증가에 따라 결정성장 및 입자성장이 더 활발히 일어나도록 하는 것으로 나타났다. 이는 $Mg(OH)_2$ 분말에 잔류한 Na 염이 소결과 입자성장을 촉진시키는 주요 역할을 한 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 전력산업원천기술개발사업 (과제번호 : 2010101030004A)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Sterrer, T. Berger, O. Diwald and E. Knözinger, J. Am. Chem. Soc., **125**(1), 195 (2003).
2. J. L. Grant, R. Cooper, P. Zeglinski and J. F. Boas, J. Chem. Phys. **90**(2), 807 (1989).
3. C. I. Kim, Y. H. Jung, Y. J. Lee, J. H. Paik, E. H. Choi, S. Jung and J. S. Kim, Kor. J. Mater. Res. **18**(8), 422 (2008) (in Korean).
4. S. H. Jo, P. Muralidharan and D. K. Kim, Kor. J. Mater. Res. **18**(9), 470 (2008) (in Korean).
5. R. Chaim, Z. Shen and M. Nygren, J. Mater. Res., **19**(9), 2527 (2004).
6. D. Chen, E. H. Jordan and M. Gell, Scripta Mater., **59**(7), 757 (2008).
7. M. A. Faghihi-Sani and A. Yamaguchi, Ceram. Int., **28**(8), 835 (2002).
8. H. Hattori, Chem. Rev. **95**(3), 537 (1995).
9. J. M. Hur and H. I. Lee, Appl. Chem., **4**(2), 300 (2000) (in Korean).
10. Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang and Y. Qian, Chem. Mater., **13**(2), 435 (2001).
11. Z. Yan, S. Chinta, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr. and D. W. Goodman, J. Am. Chem. Soc., **127**(6), 1604 (2005).
12. S. W. Bain, Z. Ma, Z. M. Cui, L. S. Zhang, F. Niu and W. G. Song, J. Phys. Chem. C, **112**(30), 11340 (2008).
13. N. Takahashi, Solid State Sci., **9**(8), 722 (2007).
14. M. K. Hyun, H. M. Lim, J. Yoon, D. J. Lee, S. H. Lee, C. M. Whang and S. O. Jeong, J. Korean Ind. Eng. Chem., **20**(2), 234 (2009) (in Korean).
15. J. Lv, L. Qiu and B. Qu, J. Cryst. Growth, **267**(3-4), 676 (2004).
16. D. An, X. Ding, Z. Wang and Y. Liu, Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect, **356**(1-3), 28 (2010).
17. R. Giorgi, C. Bozzi, L. Dei, C. Gabbiani, B. W. Ninham and P. Baglioni, Langmuir, **21**(18), 8495 (2005).
18. C. Y. Tai, C. T. Tai, M. H. Chang and H. S. Liu, Ind. Eng. Chem. Res., **46**(17), 5536 (2007).
19. H. S. Jung, J. K. Lee, J. Y. Kim and K. S. Hong, J. Solid State Chem., **175**(2), 278 (2003).
20. V. A. Phillips, H. Opperhauser and J. L. Kolbe, J. Am. Ceram. Soc., **61**(1-2), 75 (1978).
21. J. Green, J. Mater. Sci., **18**(3), 637 (1983).
22. C. F. Base and R. E. Messmer, The Hydrolysis of Cations, reprint ed., p.1-7, Krieger Pub. Co. Inc., Malabar (1986).
23. J. C. Yu, A. Xu, L. Zhang, R. Song and L. Wu, J. Phys. Chem. B, **108**(1), 64 (2004).