

알콜 탈수법에 의한 Mn-Zn Ferrite 분체 제조시 pH의 영향

김창범 · 신호순 · 이대희 · 김창현 · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

(1995년 7월 18일 접수)

Effect of pH on the Preparation of Manganese Zinc Ferrite Powder by Alcoholic Dehydration of Citrate/formate Solution

Chang-Bum Kim, Hyo-Soon Shin, Dae-Hee Lee, Chang-Hyun Kim and Byung-Kyo Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat. Univ.

(Received July 18, 1995)

요 약

알콜 탈수법에 의한 Mn-Zn ferrite 분체 제조시 pH의 변화가 침전조건에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 행하였다. 안정한 침전물이 얻어지는 pH 영역을 조사하고 pH 5 이상에서 발생하는 glassy phase의 생성 기구에 대해서 고찰하였다. pH의 변화에 따른 침전 조건은 pH 5 이하의 낮은 영역에서 안정한 침전물이 얻어지며 적정 pH는 2로 나타났다. pH 5 이상에서 나타나는 glassy phase의 생성은 표면 전하가 pH 변화에 따라 변하면서 입자간의 응집을 유발하기 때문이다. 이때 응집된 침전물 입자 표면에 존재하는 물의 흡착량에 따라 침전물은 재용해되어 고분자화 과정을 거치는 것으로 추정되며 합체 과정은 점성 유동기구와 유사한 모양을 나타내었다.

ABSTRACT

In the preparation of manganese zinc ferrite powders by alcoholic dehydration of citrate/formate solution. The effect of pH change on precipitation was investigated. The pH range for obtaining stable precipitates was studied. The glassy phase was obtained when the pH value of solution is higher than 5, and the formation mechanism of glassy phase was suggested. Below pH 5, the stable precipitates were formed, and the optimal pH was 2. Formation of glassy phase was accounted for the change of surface charge by pH change. The change of surface charge is caused by the interparticular agglomeration. The precipitate was redissolved into the water on the surface of precipitate itself and through the polymerization, it agglomerated. This mechanism is thought to be similar to that of viscous flow.

Key words: pH change, Glassy phase, Agglomeration, Viscous flow

1. 서 론

알콜 탈수법은 금속 양이온을 포함하는 citrate/formate 수용액을 알콜에 분무하여 알콜의 탈수반응에 의하여 용매로 사용된 물을 제거함으로써 용질 금속 양이온들의 침전을 유도하고, 이때 생기는 침전물을 이용하여 분체를 합성하는 방법으로 공침법의 일종이다. 생성된 침전물은 복합 유기염 형태를 나타내며 이들 침전물을 열분해하여 세라믹 분체를 제조할 수 있다¹⁾. 이 방법은 액상 반응법이기 때문에 균일한 액상내에서의 혼합을 통하여 원자단위의 혼합이 이루어질 수 있으므로 반응 온도가 낮고 분해 과정을 거치지 않기 때문에 분

쇄시 불순물 혼입 문제가 발생하지 않는다는 장점이 있다^{1,2,4)}.

Mn-Zn ferrite는 대표적인 soft ferrite로써 고주파 대역에서의 높은 투자율과 낮은 손실특성으로 인하여 여러 분야에 폭 넓게 이용되고 있다³⁾. 최근들어 전자 산업분야의 발전 경향이 더욱 더 고주파화 되어가는 추세에 있기 때문에 이러한 추세에 부응하는 고품질 고부가가치의 제품생산을 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나, 대부분의 연구가 분체 합성 이후 단계에서의 공정인자 제어를 통해 물성증진을 꾀하고 있으며, 분체 제조 방법에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

알콜 탈수법에서 pH의 영향은 매우 중요하다. 공침

법의 일종인 알콜 탈수법은 pH의 변화에 따라 침전물의 상태와 침전 조건이 크게 변화하기 때문에 pH의 영향과 적정 pH 영역을 찾는 연구가 수행되어야 한다. B.J. Mulder 등은 pH 5 이상에서 glassy phase가 형성되고 불균일한 침전이 일어난다고 보고하였다. 이러한 glassy phase의 생성은 합성 분체의 특성에도 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나, glassy phase의 생성 조건과 이들의 영향에 따른 분체 특성의 변화에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서, 본 실험에서는 알콜 탈수법을 이용하여 Mn-Zn ferrite 분체를 제조하였다. 침전시 pH를 2에서 8까지 변화시켜 glassy phase의 생성범위를 조사하고 glassy phase의 생성 원인을 고찰하고자 하였다. 그리고, 각 조건에서 합성된 침전물을 열분해하여 분체의 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 알콜 탈수법에 의한 Mn-Zn ferrite 제조의 개략적인 공정도이다. 출발 물질로 시약급의 ferric citrate, Mn_3O_4 , ZnO가 사용되었다. 조성은 저온실체에 속하는 $(Mn_{0.37}Zn_{0.32})Fe_{2.11}O_4$ 로 택하였다. Ferric citrate는 수산화 암모늄 수용액을 첨가한 증류수에, Mn_3O_4 와 ZnO는 formic acid를 첨가한 증류수에 각각 녹여 투명한 수용액이 얻어질 때까지 교반과 가열을 하였다. 이들 각각의 수용액을 혼합하여 혼합 수용액을 얻는다. 이

혼합 수용액을 부피비로 1 : 12의 알콜에 이류화 노즐을 사용하여 분무하였다. 이렇게 하여 얻어진 (Mn-Zn-Fe)-Citrate-Formate 형태의 침전물을 알콜에서 세척하고 여과하였다. 이 침전물을 100°C에서 5시간 건조하고, 400°C에서 4시간 유기물 분해한 후, 900°C에서 2시간 하소를 거쳐 최종 분체를 얻었다.

여기에서 혼합 수용액의 농도는 0.1M으로 고정하고, pH는 증류수와 수산화 암모늄 수용액의 비를 조정하여 pH 2, 3.5, 5, 6.5, 8로 변화시켰다. 각 조건에서 얻어진 침전물은 TG-DTA(RIKAGU, TG8110)로 열분석 하였고, FT-IR(MATTSON, GALAXY6030E)로 결합 형태를 관찰하였다. 하소한 분체는 XRD(MAC, M03XHF)로서 상 분석 하였고, SEM(JEOL, JSM-5400)으로 입자크기와 형상을 관찰하였다. 각 조건에서 얻어진 분체는 원심 침강형 입도 분석기(SHIMADZU, SA-CP3)로 입도 분포와 크기를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침전물

Fig. 2는 pH에 따른 침전물을 열분석한 결과이다. 그림에서 a), b)는 pH 2, 3.5 조건에서 얻어진 안정한 노란색의 침전물을 열분석한 것이고, c), d), e)는 glassy phase가 형성된 침전물의 열분석 패턴이다. a), b)의 경우 240°C와 350°C 부근에서 두개의 독립된 발열 피크가 나타났다. 이것은 P. Sainamthip 등¹⁾이 formate와 citrate의

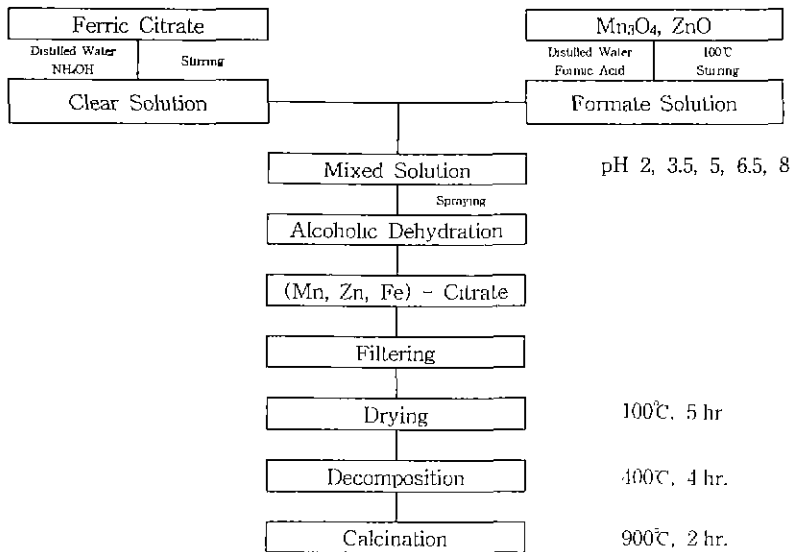


Fig. 1. Flow chart of Mn/Zn ferrite powder synthesis.

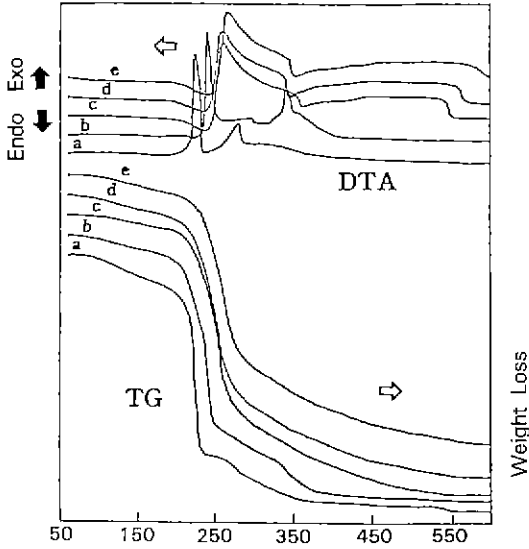


Fig. 2. TG/DTA curves of precipitates.
a) pH 2, b) pH 3.5, c) pH 5, d) pH 6.5, e) pH 8

분해에 기인한 것으로 보고하였다. c), d), e)의 경우는 발열 피크의 폭이 넓게 나타나고 있는데, 이것은 glassy phase, 즉 고분자화된 침전물의 분해에 기인한 것으로 추정된다. 그리고, 550°C에서도 반응이 종료되지 않고 있는 것은 잔여의 고분자 chain이 반응한 것으로 볼 수 있다. TG 분석 결과는 중량 감소에 있어서 조금의 차이가 보였으나 큰 변화는 관찰되지 않았다. 그러나, 흡착된 수분이 완전히 휘발하는 200°C까지의 질량 감소를 비교한 결과는 pH 변화에 따라 pH 2에서는 11%, pH 3.5에서는 6%, pH 5에서는 4%, pH 6.5와 8에서는 6%의 질량 감소를 보였다. 이것은 표면에 흡착된 수분의 양이 pH 변화에 연관됨을 보이고 있으며 아래에 제시한 모델과 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3은 pH에 따른 침전물의 결합 상태를 알아보고자 FT-IR 분석을 한 결과이다. 그림에서 3400 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 band는 물분자의 O-H stretching이고, 3200 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 band는 C-H stretching이다. 이들의 강도를 비교해 볼 때, a), b)에서는 물분자에 의한 stretching이 더 크게 나타나는 반면에 c), d), e)의 경우에는 C-H stretching에 비하여 물분자에 의한 stretching이 감소했음을 볼 수 있다. 그리고, 1500 cm⁻¹ 근처에서의 C=O stretching과 600 cm⁻¹ 근처의 금속 산화물에 의한 M-O stretching이 나타나는 현상은 거의 같은 경향을 나타내고 있다. 위의 결과를 바탕으로, 침

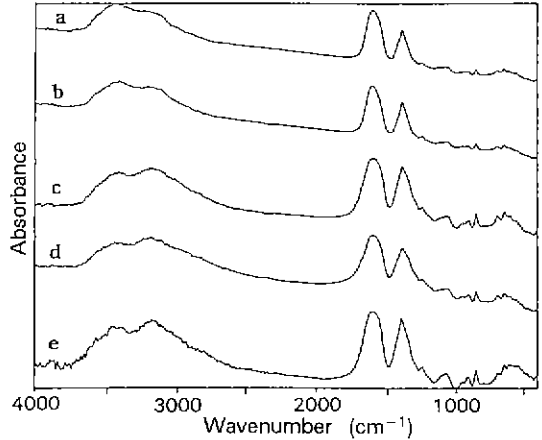


Fig. 3. FT-IR spectra of precipitates.
a) pH 2, b) pH 3.5, c) pH 5, d) pH 6.5, e) pH 8

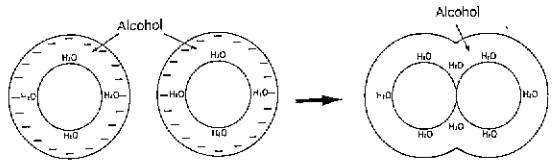


Fig. 4. Coalescence model.

전물이 응집되면서 합체되는 과정을 모델로 나타낼 수 있다.

Fig. 4는 침전물이 합체되는 과정을 모델로 나타낸 것이다. 이 모델에서 표면이 음의 전하를 나타내는 것은 zeta potential의 측정결과로 확인되었다. pH 2에서의 zeta potential은 -6.13 mV이었으며, pH 3.5에서의 zeta potential은 -2.53 mV로써 potential이 점차 증가하여 등전점을 통과할 것으로 추정된다. 본 실험에서 침전 반응은 알콜의 탈수 작용에 의하여 과포화도가 증가함에 따라서 용질 금속 이온들이 석출되는 반응이다. 침전 과정에서 불충분한 탈수가 이루어질 경우 침전물의 입자 표면에 물이 일부 잔존하게 된다. 이때, 침전물 표면의 전하가 pH의 변화에 따라 변하면서 침전물의 응집이 일어나게 된다. 침전물이 응집되면 접촉면에서 물의 상대적 양이 많아지고, 이 물에 의한 침전물의 재용해가 일어나면서 점성 유동과 같은 기구에 의해 침전물간의 합체가 일어나게 된다. 따라서 표면의 물은 밖으로 계속 배출되어 물의 양이 작아짐에 따라 침전물의 합체에 의해 표면적이 감소한다. 이것은 FT-IR 분석과 일치하고 있으며 열분석 결과에서 200°C까지의 질량 감소와 glassy

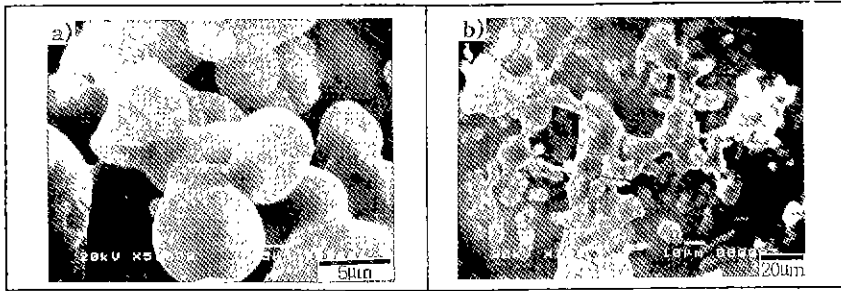


Fig. 5. SEM photographs of precipitates at pH 5.

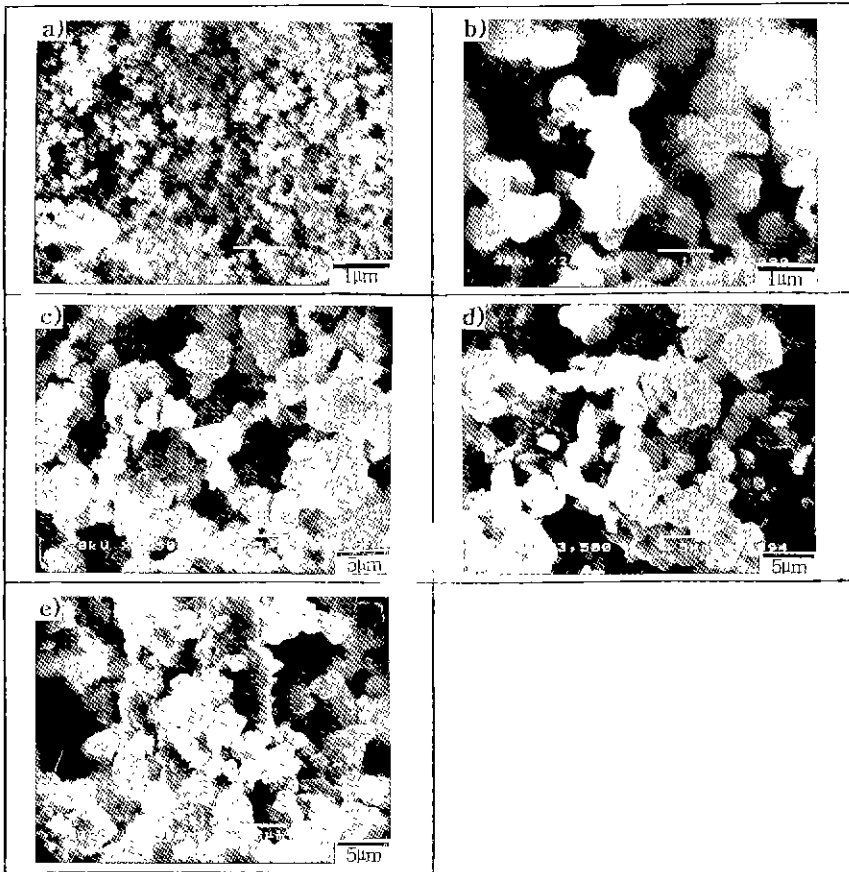


Fig. 6. SEM photographs of precipitates.

a) pH 2, b) pH 3.5, c) pH 5, d) pH 6.5, e) pH 8

phase 생성시 나타나는 반응과 잘 부합한다.

Fig. 5는 이러한 합체과정을 pH 5의 조건에서 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 a)에서 두 침전물간에 점성 유동과 같은 기구를 통하여 침전물이 합체되고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그림 b)에서는 이러한 현상이 전반적

으로 나타나고 있음을 보여주고 있다. 따라서, Fig. 5에서 제시한 모델의 타당성을 생각해 볼 수 있다.

Fig. 6은 pH에 따른 침전물의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 Fig. 5에서 나타난 형태와 같은 합체 과정이, b)에서부터 일어나고 있음을 관찰할 수 있으며, c), d)에서

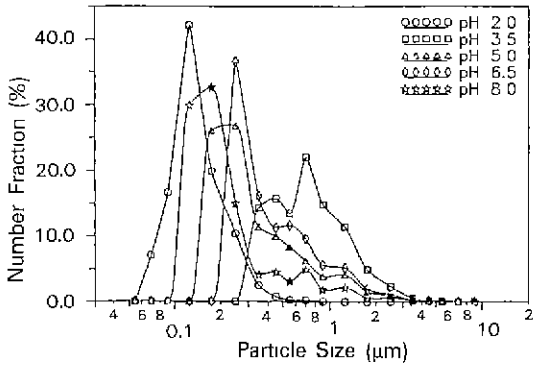


Fig. 7. Particle size distribution of precipitates.

더욱 두드러지게 나타나고 있다. pH가 증가함에 따라 침전물의 입자 크기는 증가하였으며, 이러한 입자의 성장은 앞에서 제시한 합체 모델에 의해서 나타난다. 응집 현상은 c), d)에서 극심하게 나타나고, e)에서는 조금 작아지는 경향을 나타내었다.

Fig. 7은 침전물의 입도 분석 결과이다. pH 2에서 입도 분포는 좁고 입자크기는 작게 나타났다. 그리고, pH 3.5에서 평균 입경이 가장 크게 나타났으며, pH 5, 6.5는 비슷한 경향이 나타났다. pH 8에서는 오히려 평균 입경이 작아지는 경향이 나타났다. 이 결과와 SEM 사진을 통하여 알 수 있듯이 pH 3.5와 5 사이에서 침전물의 합체에 의한 glassy phase가 가장 잘 형성되었다. 이것은 침전물의 표면 전하가 이 pH 영역에서 등전점을 통과하는 것으로 생각된다. 그리고, 등전점에서 멀어짐에 따라 침전물의 표면 전하가 증가하여 침전물간의 합체가 보다 적게 일어나게 된다 따라서 입자 크기도 감소하는 것으로 보인다. 그러나, 표면 전하의 변화는 안정한 침전물이 형성되는 영역에서만 측정가능하기 때문에 전 영역에서 측정할 수 없었다.

3.2. 유기물 분해 및 하소

Fig 8은 침전물을 400°C에서 4시간 유기물 분해한 분체의 FT-IR 분석 결과이다. a), b)의 경우는 3400 cm⁻¹ 근처에서 물의 stretching이 나타나지만, c), d), e)의 경우는 고분자화에 의한 stretching으로 보이는 복잡한 피크를 볼 수 있다. a), b)에서 물의 stretching은 미분체이기 때문에 물의 흡착에 의한 것으로 보이며, c), d), e)는 Fig. 2의 열분석 결과에서 보았듯이 미분해된 고분자 cham에 의한 것으로 추정된다. 그리고, 1500 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 C=O stretching은 a), b)에서 뚜렷하게 남아 있으나, c), d), e)로 갈수록 C=O stretching이 점차 사

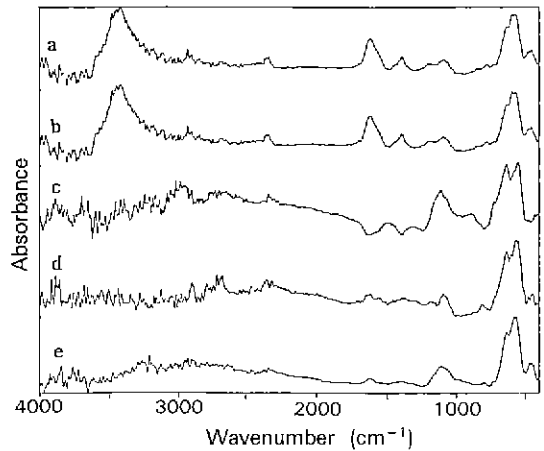


Fig. 8. FT-IR spectra of decomposed powders. (At 400°C for 4 hrs)

a) pH 2, b) pH 3.5, c) pH 5, d) pH 6.5, e) pH 8

라져 e)에서는 거의 나타나지 않았다. 이 결과는 안정한 침전이 이루어진 경우와 glassy phase가 생긴 경우가 전혀 다른 상태의 분체로 유기물이 분해된다는 것을 보여주고 있다.

Fig 9는 침전물을 400°C, 4시간 유기물 분해한 분체의 SEM 사진이다. 그림에서 a)는 미세하고 균일한 분체의 형상을 나타내고 있으며, 응집체의 모양은 관찰되지 않는다. 그러나, c), d)의 경우 극심한 응집 현상이 나타나는 것을 볼 수 있고, e)에서는 오히려 응집의 정도가 감소하고 있다. 그러나, 응집체 내부에 있던 1차 입자의 크기는 균일한 것으로 관찰되었다. 따라서, 침전물의 응집 상태가 유기물 분해 후 분체의 응집 상태에 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 900°C 2시간 하소한 후의 분체를 FT-IR 분석한 결과이다. 그림에서 pH의 변화에 따라 같은 경향의 stretching이 나타났다. 이것으로 미루어 보아 안정한 침전물이나 glassy phase가 생성된 것이나 하소한 후의 분체 내부의 원자간 결합상태는 동일한 것으로 판단된다. 그리고, 560 cm⁻¹과 430 cm⁻¹ 부근의 흡수 band는 반응 중에 생성된 spinel 구조의 octahedral site와 tetrahedral site를 각각 점유하는 양이온과 산소 이온간의 격자 진동으로 발생하는 band로서 Mn-Zn ferrite 특성 band를 나타낸다³⁾.

Fig. 11은 900°C 2시간 하소한 분체의 XRD 분석 결과이다. 그림에서 α-Fe₂O₃(hematite)와 spinel 상이 공존하고 있으며, spinel 상의 생성율은 pH 8인 e)에서 hema-

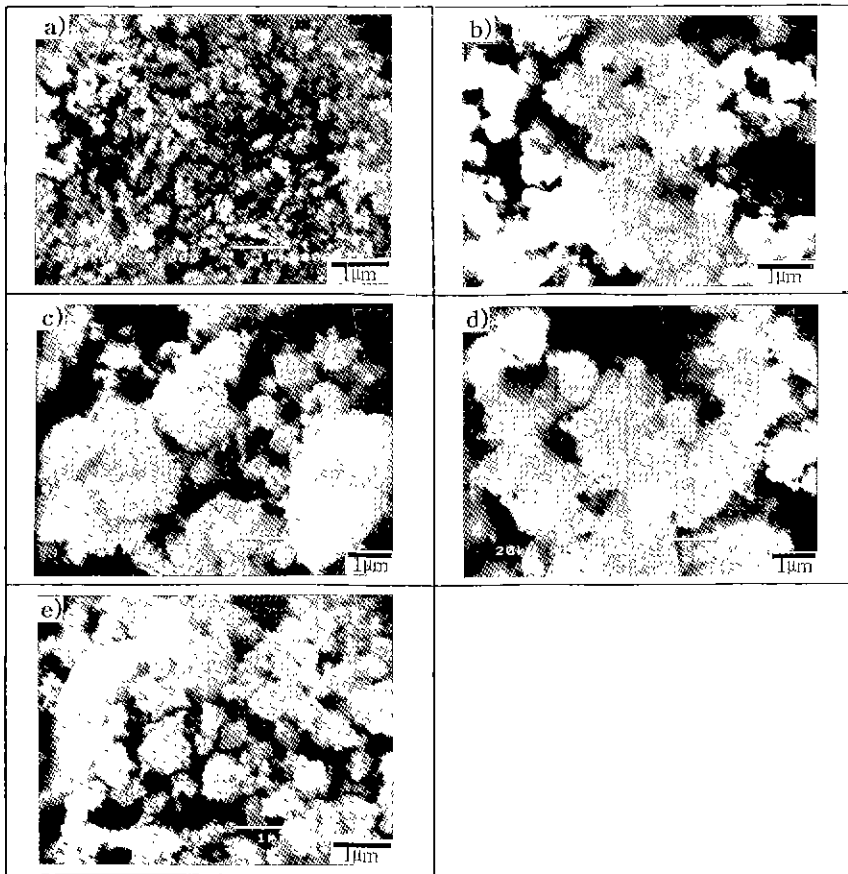


Fig. 9. SEM photographs of decomposed powders. (at 400°C for 4 hrs)
 a) pH 2, b) pH 3.5, c) pH 5, d) pH 6.5, e) pH 8

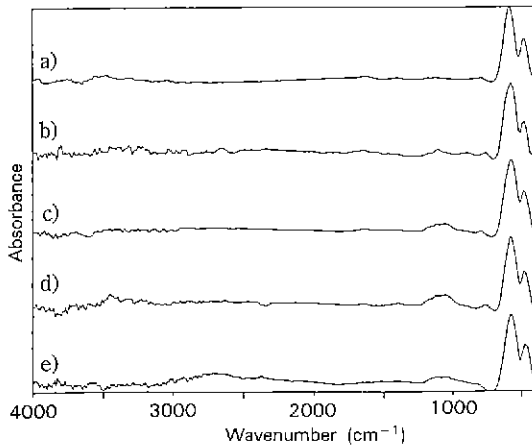


Fig. 10. FT-IR spectra of calcined powders. (at 900°C for 2 hrs) a) pH 2, b) pH 3.5, c) pH 5, d) pH 6.5, e) pH 8

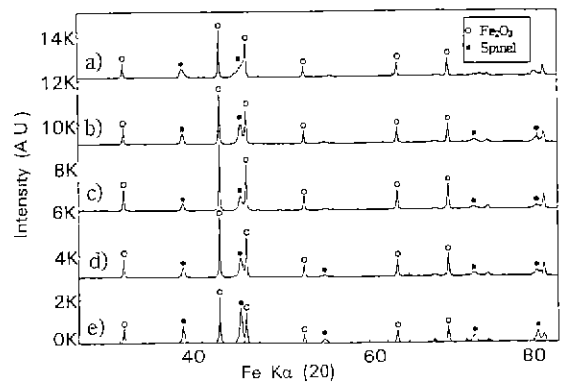


Fig. 11. XRD patterns of calcined powders. (at 900°C for 2 hrs) a) pH 2, b) pH 3.5, c) pH 5, d) pH 6.5, e) pH 8

tite 상에 비하여 상대적으로 높은 intensity를 나타내었으나, 큰 차이는 나타나지 않았다.

Fig. 12는 900°C 2시간 하소한 분체의 입도 분석결과

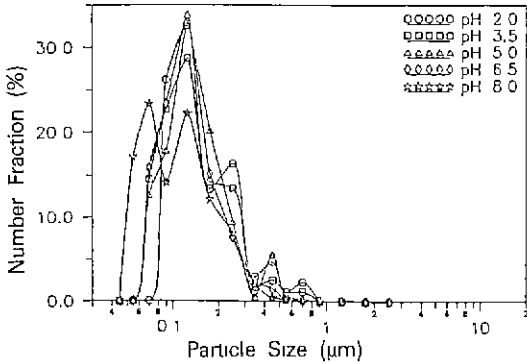


Fig. 12. Particle size distribution of calcined powders.

이다. 그림에서 pH에 따라서 큰 차이는 없는 것으로 보인다. 그러나, 입자크기가 큰 영역인 응집체의 입도 분포는 큰 차이가 나타나게 되는데, 이것은 침전물과 유기물 분해 후 분체의 응집 상태가 그대로 영향을 미친 것으로 보인다.

Fig. 13은 900°C 2시간 하소한 분체의 SEM 사진이다. 그림에서 a)는 비교적 잘 분산된 경향을 나타내고 있으며, b), c)로 감에 따라 더욱 심한 응집 상태가 나타나고 있다. 그러나, d), e)로 가면 오히려 응집 정도가 감소함을 볼 수 있다. 그리고, 전반적으로 일차 입자는 균일하지만, pH가 증가함에 따라 glassy phase의 생성에서 기인된 응집 상태가 그대로 유지되고 있음을 관찰할 수 있다.

4. 요약 및 결론

알콜 탈수법에 의한 Mn-Zn ferrite 분체 제조시 pH의

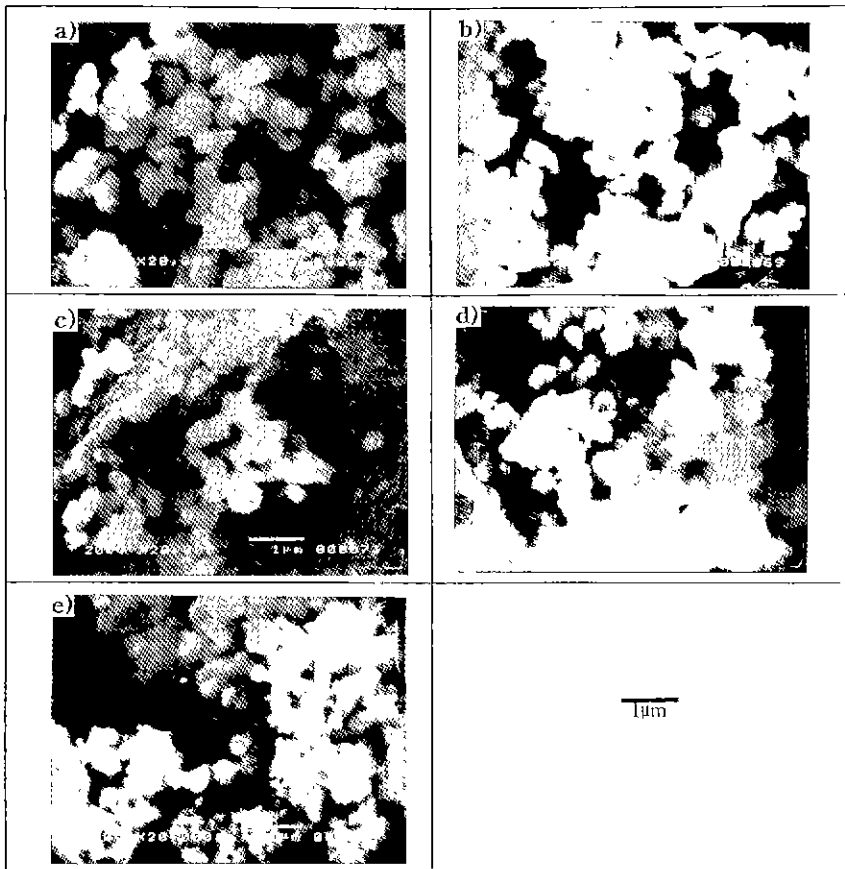


Fig. 13. SEM photographs of calcined powders. (at 900°C for 2 hrs)

a) pH 2, b) pH 3.5, c) pH 5, d) pH 6.5, e) pH 8

영향과 pH 값이 높은 영역에서 발생하는 glassy phase의 생성 원인을 알아보기 위한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. pH의 변화에 따른 Mn-Zn ferrite 분체의 특성은 pH 2 영역 부근에서 단분산의 분체를 얻을 수 있었다.

2. pH 3.5 이상에서의 극심한 응집 현상은 표면전하의 변화에 따른 것이다. 그리고, 침전물 입자간에 일어나는 점성 유동과 유사한 기구에 의한 합체 현상은 합체 과정에서 입자간에 존재하는 물의 흡착량에 따라 침전물의 재용해가 일어나기 때문이며, 이것이 glassy phase의 형성 원인으로 추정된다.

3. Glassy phase 형성 여부가 최종 분체의 합성에는 영향을 미치지 않았고, 단지 침전물의 응집 현상이 합성 분체의 응집에 영향을 미침을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. Prinya Sainathp and Vasantha R.W. Amarakoon, "Preparation of Manganese Zinc Ferrite by Alcoholic Dehydration of Citrate/Formate Solution," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(2), C92-C95 (1988).
2. D.W. Johnson Jr., "Innovations in Ceramic Powder Preparation," *Advances in Ceramic*, Edited by The American Ceramic Society. Inc., Vol. 21, pp. 3-19 (1987).
3. 이경희, 이명하, 허원도, 황우연, "습식합성에 의한 Mn-Zn Ferrite의 생성반응에 관한 연구," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(1), 25-33 (1993).
4. David. W. Johnson Jr., "Nonconventional Powder Preparation Technique," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(2), 221-243 (1981).
5. B.J. Mulder, "Preparation of Barium Titanate and Other Ceramic Powders by Coprecipitation of Citrate in an Alcohol," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**(11), 990-93 (1970).
6. E.C. Snelling, "Soft Ferrites Properties and Applications," Edited by Butterworths, pp. 44-135 (1988).
1. Prinya Sainathp and Vasantha R.W. Amarakoon, "Pre-