에어로졸 반응기 내에서 철 초미립자의 성장 특성

박 균영, 장희동[1)], 최청송[2)]

공주대학교 화학공학과
[1)]한국자원연구소 광물활용.소재 연구부
[2)]서강대학교 화학공학과

초록

직경 3.5 cm, 길이 1.5 m 의 석영관 내에서 염화제1철 증기를 수소로 환원하여 철 초미립자를 제조하였다. 염화제1철의 증발조건, 염화제1철 증기와 수소의 혼합방법, 반응물의 예비가열온도, 반응온도, 염화제1철의 농도, 반응기내 체류시간이 생성된 철 입자의 크기 및 크기분포에 미치는 영향을 조사하였다. 철 입자의 평균직경은 40 - 88 nm 이고, 기하표준편차는 1.4 정도로 나타났다. 철 입자들은 자기적 성질에 의해 서로 연결되어 체인을 형성하였으며, 전자회절분석 결과 단결정이었다. 평균입경 55 nm 철 입자들의 항자력은 900 Oe, 포화자화값은 130 emu/g 이었다.

서론

현재 고밀도 자기기록 재료로 사용되고 있는 철 미립자는 철염의 수용액으로부터 침전시켜 만든 goethite 를 수소환원하는 방법에 의해 제조되고 있다. 한편, Otsuka 등[1]은 니켈, 코발트, 철의 염화물 기들을 수소환원하여 각각 니켈, 코발트, 철 미립자를 제조하는 실험결과를 발표하였다. Otsuka 등의 연구는 주로 니켈에 중점을 두었으며, 철에 관해서는 2 개의 데이타만을 제시하였다. 저자들은 에어로졸 반응기 내에서 염화철을 수소환원하여 철 초미립자를 제조하는 보다 체계적인 연구를 수행하였다[2,3,4]. 염화제1철의 증발조건, 염화제1철 증기와 수소의 혼합방법, 반응물의 예비가열온도, 반응온도, 염화제1철의 농도, 반응기내 체류시간이 생성된 철 입자의 크기 및 크기분포에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한, 생성된 철 입자의 결정성, 형상, 자기적 성질 등을 조사하였다. 본 논문은 이제까지 저자들의 연구결과를 종합 정리한 것이다.

실험방법

반응기의 재질은 석영이며, 직경은 3.5 cm, 전체길이는 1.5 m 이다. 반응기는 염화제1철의 증발부분, 염화철 증기와 수소의 예비가열 부분 및 반응부분으로 구성되어 있다(Fig.1). 염화제1철의 증발량은 load cell 에 의해 측정되며, 증발속도는 증발부분 가열기에 공급되는 전력을 변화시켜 조절하였다. 운반개스와 희석개스로는 99.99 % 순도의 아르곤을 사용하였다. 아르곤 개스는 400 °C 로 가열된 구리분말 층과 황산칼슘과 분자체로 충전된 개스정화기(Hammond Drierite Co.)를 차례로 통과시켜 수분 등의 불순물을 제거시켰다. 증발된 염화물 증기와 수소는 예비가열부의 이중관을 통과하면서 미리 정해진 온도로 가열된다. 이중관의

안쪽으로는 염화물 증기가 흐르고, 바깥쪽으로는 수소가 흐르도록 되어 있다. 예비가열된 2 개의 반응물질은 반응부에 도입되는 지점에서 서로 혼합된다. 반응관을 통과하면서 염화철과 수소가 반응하여 철과 염화수소가 생성된다. 생성된 철 입자는 평균기공크기 20 μm 의 테플론 필터에 의해 포집되고, 필터를 통과한 개스는 물을 담고 있는 플라스크를 거쳐 대기 중으로 배출된다. 반응이 완료된 후 물에 흡수된 미반응 염화철을 분석함으로써 염화철의 전환율을 구했다. 필터에 포집된 철의 입자크기 및 크기분포는 전자현미경 사진으로부터 500 개 이상의 입자를 취하여 결정하였다. 결정성 분석에는 X 선 회절기(Rigaku Model RTP 300 RC), 성분분석에는 ICP(Labtest Co., Model Lab-Tam 300), 항자력과 포화자화값 측정에는 VSM(Digital Measurement System Inc., Model 880)을 사용하였다.

결과 및 고찰

Fig.2 는 3 가지의 혼합노즐 형태를 보여주고 있다. (A) 와 (B) 는 본 연구에서 사용된 것이고, (C)는 Otsuka 등이 사용한 노즐이다. 반응온도 800 - 950 °C, 염화철 증기 농도 $2.37x10^{-6}$ - $4.37x10^{-5}$ mol/L 하에서 노즐의 형태에 따른 입자크기 및 입자크기 분포를 Fig.3 에 나타내었다. (B) 에 비해 (A) 형태의 노즐을 사용할 경우 입자크기가 작을 뿐만 아니라 입자크기분포가 균일한 것을 볼 수 있다(기하표준편차를 비교해 보면, (A) 형 노즐의 경우 1.2 - 1.5, (B)형 노즐의 경우 1.6 - 2.2). Otsuka 등의 철 입자에 관한 데이타가 미비하여 니켈입자의 기하표준편차를 참고로 표시하였다. 혼합노즐의 형태에 따라, 입자크기 뿐만 아니라 입자크기 분포가 크게 달라질 수 있음을 확인하였다. 이 후의 실험에서는 (A) 형 노즐을 사용하였다.

동일한 염화물 증발속도(0.008 g/min)를 유지하면서, 염화물 증발방법을 2 가지로 변화시켜 보았다(Fig.4). (B) 는 (A) 에 비해 증발면적이 2 배이다. 동일한 증발속도를 유지시키기 위해서 (A)의 증발온도를 높게 하였다. 반응온도 900 °C, 개스유량 10 L/min 하에서 얻어진 철 미립자의 크기 및 크기분포를 비교하였다. Fig.5 에서 보는 바와 같이 (B) 의 경우가 (A) 경우에 비해 입자크기가 작고 크기분포도 균일하였다. 증발된 염화물의 분자는 운반개스인 아르곤과 만나면서 일부 응축하여 분자집합체(cluster)를 형성하게 되는데, (A) 의 경우 국부적인 염화물증기 농도가 상대적으로 높아 cluster 가 커지고 크기분포도 넓어지며, 결과적으로 입자크기가 더 크고 크기분포가 넓은 입자의 생성으로 이어지지 않았나 추측된다.

증발된 염화물 증기와 수소는 반응부에 도입되어 혼합되기 전에 미리 정해진 온도로 예비가열된다. 예비가열온도가 입자크기 및 크기분포에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응조건을 일정하게 하고 예비가열온도를 750 - 900 °C 범위에서 변화시켰다. 반응온도는 900 °C, 증발속도는 0.02 g/min, 개스유량은 10 L/min으로 유지시켰다. 예비가열온도의 영향을 Fig.6 에 나타내었다. 예비가열온도가 증가할수록 입자의 크기가 작아지고 크기분포도 균일해지는 것을 알 수 있다. 핵생성속도는 온도에 매우 민감한 것으로 알려져 있다[5]. 온도가 높을 경우 핵생성속도가 증가하여 입자의 크기가 작아지고(전환율이 같을 경우 입자의 수가 많아지면 입자의 크기는 감소됨), 짧은 시간 내에 핵 생성이 이루어져, 이후 입자성장에 보다 균일한 시간이 주어지기 때문에 입자의 크기분포도 균일해지는 것으로

생각된다. 예비가열온도가 낮으면 반응기에 도입되어 반응온도까지 가열되는 데 시간이 필요하며 그 동안 낮은 온도에서 핵 생성과정을 거침으로써, 핵생성이 감소되어 입자크기가 커지고 크기분포도 넓어지는 것이라고 해석할 수 있다.

예비가열온도 900 °C, 증발속도 0.02 g/min, 개스유량 10 L/min 하에서 반응온도를 800 - 950 °C 범위에서 변화시켰다. 800 °C 에서의 입자크기는 78 nm 이었으며, 950 °C에서는 57 nm 이었다. 염화철의 전환율은 800 °C 에서 80.5%, 950 °C 에서 96.5% 이었다. 800 °C 에서 전환율이 낮은데도 불구하고, 입자의 크기가 증가한 것은 핵생성 속도의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 이전의 티타니아, 실리카 미립자 제조연구[6,7]에서 단분자가 하나의 핵을 이룬다는 가정을 사용하였는데, 이러한 가정은 온도에 따라 입자가 작아지는 현상을 설명할 수 없다. 철 입자는 단분자로 환원되기는 어렵고 단계적으로 염소가 제거되고 고분자화 과정을 거쳐 핵 생성으로 이어지는 것으로 생각되며, 이러한 경로를 가정할 경우 온도증가에 따라 입자크기가 감소하는 현상을 설명할 수 있다.

염화철의 증발속도를 조절하여 반응개스 중 염화철의 농도를 2.37×10^{-6} - 4.73×10^{-5} mol/L 의 범위에서 변화시켰다. 입자의 크기는 염화철 농도에 따라 40 nm 에서 88 nm 로 증가하였다. 염화철 농도의 증가는 핵 생성속도와 입자의 성장속도를 동시에 증가시키게 되는데, 본 연구의 실험조건 하에서는 핵 생성속도 증가보다는 입자의 성장속도 증가가 우세함을 보여주고 있다.

반응기 내 체류시간의 감소는 입자성장 시간을 감소시켜 입자크기가 줄어드는 결과를 가져올 것으로 예측하였다. 개스 유량을 10 L/min 에서 15 L/min 으로 늘려 반응기 내 체류시간을 1/3 만큼 감소시켰다. 그러나, 입자크기에는 큰 변화가 없었다. 이것은 개스유량 15 L/min 에 상응하는 체류시간에서 이미 입자성장이 완료되어 더 이상 체류시간을 늘려도 효과가 없지 않았나 생각된다. 더 이상의 개스유량 증가는 반응기 내 압력상승으로 인한 개스 유출 위험이 있어 시도되지 못했다.

X 회절분석 결과 생성된 물질이 α 철 임을 알 수 있었다. Fig.7의 전자회절패턴은 α 철과 같은 체심입방형의 (001) 면을 나타내는 것으로서 결정성을 확인시켜 주고 있으며, 생성된 철이 단결정에 가깝다는 것을 보여주고 있다. 생성된 철의 전자현미경 사진(Fig.8)을 보면, 철의 입자가 서로 붙어서 체인을 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 입자의 크기에 따른 항자력을 측정한 결과, 입자크기 40 nm 에서 400 Oe, 55 nm 에서 900 Oe 로 최고치를 보이고, 입자크기가 65 nm로 증가하면 항자력은 750 Oe 로 감소하였다. 항자력은 단자계(single magnetic domain)의 입자크기에서 최대치를 보인다는 이론[8]에 의해 위의 입자크기와 항자력의 관계를 설명할 수 있을 것이다. 55 nm 입자의 포화자화값은 130 emu/g 으로서 일반적인 철의 포화자화값 220 emu/g 에 비해 약 60% 정도이다. 포화자화값이 낮게 나온 것은 철 미립자의 표면에 산화막이 형성되어 있기 때문이다. 철 미립자의 제조 후 표면을 약간 산화시키는데, 그렇지 않을 경우 공기 중에서 불이 붙는 현상이 발생하였다. 상기의 자기적 성질들은 철을 물리적으로 가열 증발시킨 후 냉각하여 만든 철 미립자의 자기적 성질[9]과 유사한 것으로 나타났다.

결론

염화제1철 증기와 수소를 반응시켜 40 - 88 nm 크기의 α 철 미립자를 제조하였다. 입자크기와 크기분포에 미치는 여러가지 반응조건의 영향을 실험적으로

조사하였다. 염화물증기와 수소를 혼합하는 노즐의 형태, 염화철 증발방법에 따라 입자의 크기 및 크기분포가 큰 영향을 받았다. 반응물의 예비가열온도 또는 반응온도의 증가할 경우 입자가 작아지고, 입자크기분포가 균일해졌다. 그 이유는 온도증가에 따른 핵 생성 속도 증가에 기인하는 것으로 생각되었다. 염화철의 농도 증가에 의해 입자의 크기는 증가하고, 반응기 체류시간을 1/3 정도 감소시켜도 입자크기에 별 영향이 없었다. 제조된 철의 항자력은 입자크기 55 nm 에서 최대값 900 Oe 를 나타내었으며, 이 때 측정된 포화자화값은 130 emu/g 으로서 일반적인 철의 포화자화값의 약 60 % 정도이다. 이러한 포화자화값의 감소는 미립자 표면에 산화막이 형성되었기 때문이다.

References
[1]Otsuka, K., Yamamoto, H. and Yoshizawa, A.(1984) Nippon Kagaku Kaishi, 869-878
[2]Park, K.Y., Jang, H.D. and Choi, C.S.(1991) J. Aerosol Sci., Vol.22, s113-s116
[3]Jang, H.D., Park, K.Y. and Choi, C.S.(1996) Korean J. of Chem. Eng., Vol.13, 573-577
[4]Park, K.Y., Jang, H.D. and Choi, C.S.(1997) Aerosol Sci. and Tech., accepted for publication
[6]Ulrich, G.D.(1971) Combustion Sci. and Tech., Vol.4, 47-57
[7]Landgrebe, J.D. and Pratsinis, S.E.(1989) Ind. Eng. Chem. Res., Vol.18, 1474-1481
[8]Meiklejohn, W.H.91953) Reviews of Modern Physics, Vol.25, 302-306
[9]Nafis, S., Tang, Z.X., Dale, B., Sorensen, C.M., Hadjipanayis, G.C. and Klabunde, K.J.(1988) J. App. Phys., Vol.64, 5835-5837

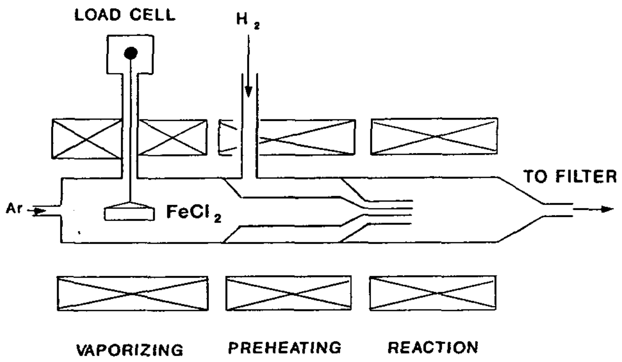

Fig.1 Schematic Drawing of Experimental Apparatus

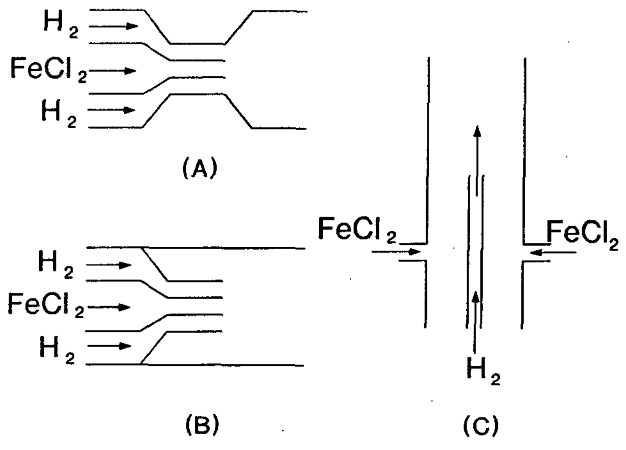

Fig.2 Reactant-gas Mixing Nozzles

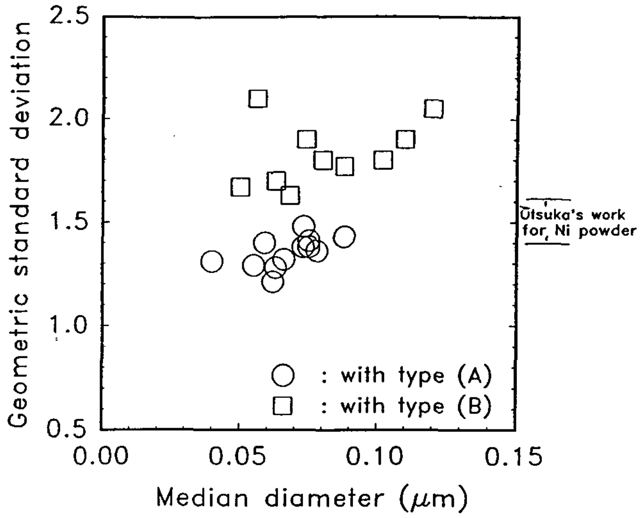

Fig.3 Particle Size Distributions with Nozzle Types

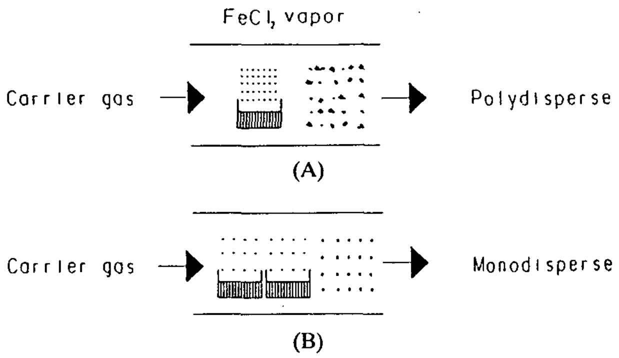

Fig.4 Schematic Drawings of the Two Evaporation Methods

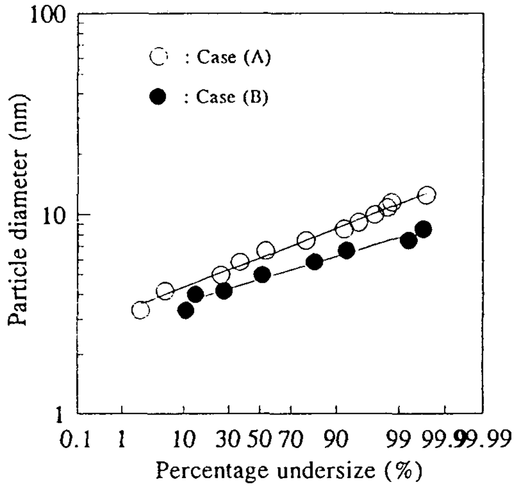

Fig.5 Log-probability Plots of Iron Particles from the two Methods

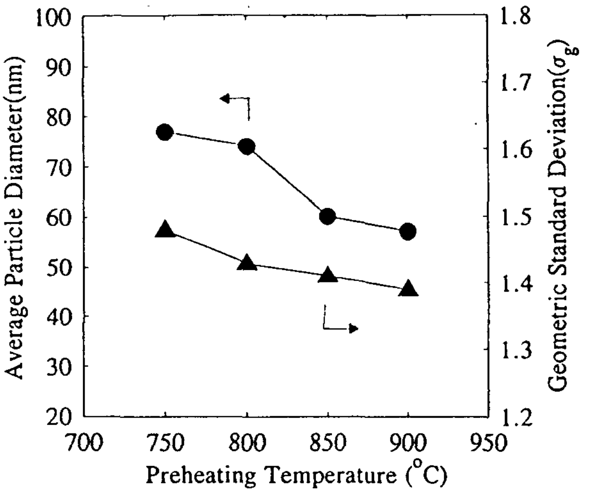

Fig.6 Effect of Preheating Temperature on Particle Size

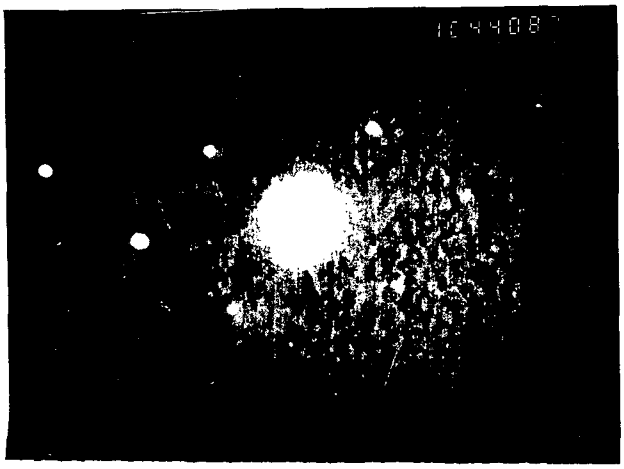

Fig.7 Electron Diffraction Pattern of Iron Particles

Fig.8 TEM Image of Iron Particles