

이트륨 옥살레이트의 반응성 결정화 및 열분해 특성 연구

최인식 · 성민현 · 김운수 · 김우식 · 김용욱
경희대학교 화학공학과

이트륨 옥살레이트 결정화에 있어서 반응물의 농도, 반응 온도, 반응물의 주입 속도 변화등의 반응 조건(reaction condition)의 변화와 반응기 내에서의 교반속도와 같은 hydrodynamic condition의 변화가 생성된 옥살레이트 결정의 입자크기, 결정 형태등에 미치는 영향을 체계적으로 관찰하였다. 그리고 agglomeration의 영향에 의한 particle의 크기변화에 있어 생성물의 과포화는 agglomerates를 결정 짓는 가장 중요한 변수이다. 또한 반응성 결정화에 의해서 얻어진 Yttrium Oxalate가 온도 변화에 따라서 Yttrium Oxide로 열분해되는 온도구간과 결정구조의 변화 및 분자구조의 변화를 관찰하여 최종의 Yttrium Oxide가 생성되는 것을 확인하였다.

서론

희토류 원소는 20세기 초까지는 electrode, alloy, discoloration of glass 등에 이용되어 왔고 1960년대 이후 부터는 oil industry, radio electronics, light conductor, production of glass and ceramics 등에도 이용되고 있으며 그 응용 범위는 증가하는 추세에 있다. 그리고 희토류 원소뿐만 아니라 희토류 원소를 산화시킨 희토류 산화물(Re_2O_3)은 optical industry에서 유리표면 처리제 및 유리 첨가제용으로 crystal ware, mirror, TV screen에도 많이 응용되고 있다. 이러한 희토류 산화물은 다른 물질과 혼합하여 기계적 성질과 부식성을 향상시켜 여러 분야에 응용되고 있다. 여러 가지 희토류 산화물 중에서 이트륨산화물은 전자공학적인 영역과 다른 물질과 화합하여 전자파 영역에서 전열 필라멘트로 사용되고 있으며 또한 europium으로도 평시에 붉은 빛을 발하는 평판 디스플레이용 형광체로서 개발되어지고 있다. 또한 이런 산화물들은 환원반응에 의하여 유전개발용 첨가제, 특수 합금원료, 전자 부품재료, 자성재료의 원료로 폭넓은 영역에 고부가가치의 상품으로 연구가 진행되고 있다. [1, 2]

본 연구에서는 이트륨 옥살레이트 결정화에 있어서 반응물의 농도, 반응 온도, 반응물의 주입 속도 변화등의 반응 조건(reaction condition)의 변화와 반응기 내에서의 교반속도와 같은 hydrodynamic condition의 변화가 생성된 옥살레이트 결정의 입자크기, 결정 형태등에 미치는 영향을 체계적으로 관찰하였다. 그리고 agglomeration의 영향에 의한 particle의 크기변화를 관찰하였다. 반응성 결정화에 의해서 얻어진 Yttrium Oxalate가 온도변화에 따라서 Yttrium Oxide로 열분해되는 온도구간과 결정구조의 변화 및 분자구조의 변화를 관찰하여 최종의 Yttrium Oxide가 생성되는 것을 확인하고자하였다.

실험 방법

1. Reactivity Precipitation

- liquor preparation

본 연구에서는 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 결정화 반응을 위하여 사용된 반응물은 원광석으로부터 추출되어 나온 용액의 성분을 고려하여 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, ACS grade)와 $HO_2CCO_2H \cdot 2H_2O$ (Aldrich, ACS grade)을 이용하여 여러가지 농도로 모델 용액을 제조하였다. 모델용액의 정확한 농도 측정을 위하여 conductivity meter(Cole-Parmer, L-01481-60)을 이용하였다. 반응 용액들은 3차 증류수를 사용하여 제조되었으며 용액내에 잔류 고형물을 완전히 제거하기 위하여 $0.1 \mu m$ 의 pore size를 갖는 membrane filter(MFS, cellulose nitrate)를 통과시켜 여과하였다. 또한 응집현상을 관찰하기 위하여 Gelatin용액을 각 농도별로 제조하였다.

- experimental procedure

이트륨 옥살레이트의 반응성 결정화를 위하여 반응기내에 염화 이트륨 350ml를 넣고 옥살산 용액 350ml를 일정시간에 주입하여 $Y_2(C_2O_4)_3$ 를 생성시키는 single-jet 방식으로 이트륨 옥살레이트 결정화 실험을 수행하였다.

본 연구에서는 조업조건이 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 결정화에 미치는 영향을 체계적으로 측정하기 위하여 반응물의 농도를 각각 0.005 ~ 0.1N으로 변화시켰으며 반응물의 첨가 속도는 5.83~70ml/min, 그리고 반응기 교반 속도는 0~1500rpm까지 변화시켰다. 또한 agglomeration에 의한 영향을 살펴 보기 위하여 첨가제로 gelatin(농도 0.25g/l~1.0g/l)을 사용하여 반응물의 농도와 교반속도에 대한 영향을 관찰하였다.

- Analysis instrument

①PSA

MALVERN MASTERSIZER/R에서 rens는 100mm를 사용하고 혼탁도는 10~12%에서 증류수에 의해 분산시킨 시료들을 ultra sonic으로 5분동안 처리한 후 평균크기와 분포를 측정하였다.

②XRD

MAX Science X-ray generator(40kv, 300mA)에서 target은 Cu를 사용하였다. 시료의 Scanning speed는 15deg/min으로 하여 시료들의 결정구조를 조사하였다.

2. Thermal decomposition

- 시료 준비

본 연구에서는 반응성 결정화방법으로 생성된 0.025M Yttrium Oxalate를 진공건조기에서 30℃로 24시간 동안 건조시켰다. 전기로를 이용하여 일정량의 Yttrium Oxalate를 도가니에 담아서 200℃~700℃구간에서 100℃간격으로 6개 구간에 대해 가열속도 30℃/min으로 온도를 증가시키며 주어진 온도에서 12시간을 소결시켰다. 이렇게 만들어진 30℃의 Yttrium Oxalate와 각 온도별 시료들이 수분이 흡수되지 않게 유지한 후 분석기기(TGA, XRD, FT-IR)를 이용하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 single-jet precipitation에서 반응물의 농도와 교반속도의 변화 그리고 transient에 따른 결정들의 응집현상과 반응성 결정화로 얻어진

Yttrium Oxalate의 열분해 과정에서 소결온도 변화에 따른 Yttrium Oxide로의 열분해 되는 온도구간과 결정구조 및 분자구조의 변화를 알아보았다.

Single-jet precipitation에서 교반에 의한 agglomeration의 영향은 Fig.1에서 교반속도가 증가하면서 점차 평균입자크기가 증가하다가 300~700rpm을 기준으로 다시 감소하는 경향을 나타내는데 이는 생성된 입자들의 응집현상이 나타나는 것으로서 과포화에 따라 생성된 핵들이 교반에 의해 충돌빈도가 높아지고 그에 따라 서로 고착이 이루어져 평균입자크기가 증가하는 결과를 초래한다. 반면에 더 넓은 교반속도에서는 충돌빈도는 증가하다 입자들이 서로 접촉할수 있는 시간이 감소하며 또한 충돌에 의한 입자들간의 shear의 영향으로 attrition이나 breakup이 발생하여 입자의 평균크기가 감소하는 것으로 사료되어 진다.

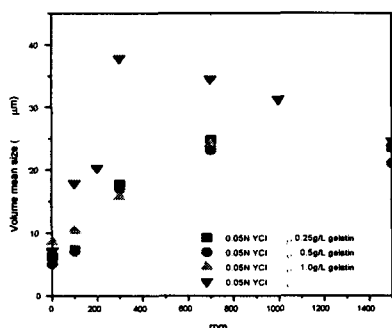


Fig.1 Effect of gelatin on the mean crystal size of $Y_2(C_2O_4)_3$

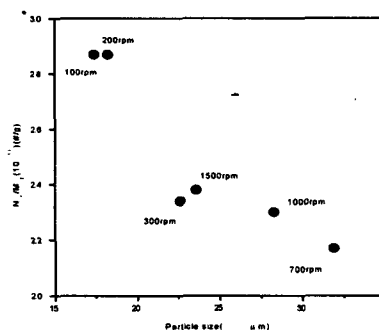


Fig.2 Plot of N_T/M_T vs $L_{4,3}$ with variation of rpm

또한 교반속도의 변화에 따른 각 조건에서의 unit mass당 총입자의 수(N_T/M_T)의 변화를 Fig.2에서 살펴보면 agglomeration이 발생하여 총 입자의 수(N_T)가 감소하는 결과를 나타낸다. 이러한 결과는 Tai(1995)등의 연구와 일치한다. 또한 응집현상을 억제하기 위해 gelatin을 사용하였는데 additive의 농도가 클수록 전체적인 평균입자크기가 감소하였고 이는 additive가 입자의 표면에 흡착되어 표면으로의 다른 입자의 고착을 방해하여 입자의 응집현상을 줄이기 때문이다. 그리고 SEM을 통해 additive로 인하여 입자의 형태가 변하는 것을 확인할 수 있었다.

Transient 실험결과에서 응집현상을 Fig.3~4에서 살펴보면 초기에 평균입자크기가 작고 많은 핵생성이 유도되며 transient가 증가할수록 주입되는 반응물의 양이 증가하며 이에 따라 aggregate의 형성을 증가시켜 점차적으로 평균입자크기가 증가한다. 그리고 이러한 현상들은 농도변화에서도 살펴볼 수 있는데 농도가 증가할수록 낮은 농도에서보다 과포화가 커지고 더 많은 핵생성이 유도됨을 알 수 있고 이에 따른 결과로 aggregate의 수가 증가하며 평균입자크기 또한 증가한다. 반면에 반응과정 중에 보다 많은 핵생성의 증가가 또 다른 보다 작은 aggregate를 많이 생성하여 결과적으로 입자크기증가와 또 다른 aggregate들의 생성에 의한 평균적인 입자 크기로 감소한다.

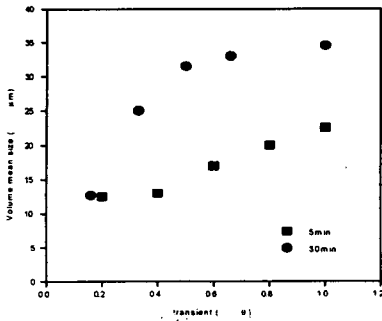


Fig.3 Effect of the ratio of reaction time on the mean crystal size of $Y_2(C_2O_4)_3$

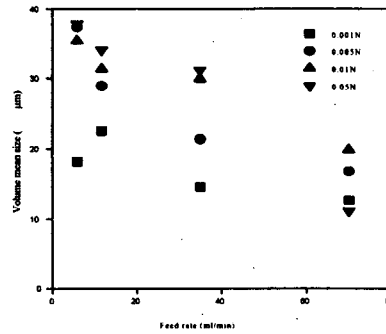


Fig.4 Effect of feed rate on the mean crystal size of $Y_2(C_2O_4)_3$ at 700rpm

Fig.5에서 보듯이 30°C에서 220°C까지는 완만한 감소율을 보이다가 420°C~550°C에서는 급격한 감소율을 나타내고 700°C이후에는 무게 감소가 거의 나타나지 않는다. 첫 번째 감소구간은 Yttrium Oxalate에 포함되어있는 수분과 수화물이 대기 증으로 날아가는 것으로 생각되며 두 번째 감소구간에서 Yttrium Oxalate는 CO와 CO₂가 제거되어 Yttrium Oxide로 열분해되는 것으로 간주된다. 이는 문헌에서 나타난 Yttrium Oxalate의 열분해 곡선과 거의 일치하고 있다. [3,4]

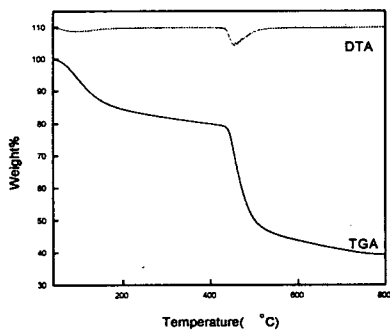


Fig.4. Thermogram for decomposition of $Y_2(C_2O_4)_3$

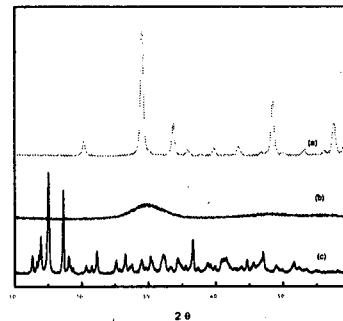


Fig.2. X-Ray spectrum of $Y_2(C_2O_4)_3$ with variation of calcination temperature (a) 30°C (b) 450°C (c) 700°C

Fig.6을 보면 30°C에서 Yttrium Oxalate는 일정한 결정구조를 갖는 특성peak를 나타내다가 450°C에서는 특성peak가 없이 broad하게 나타나며 결정형이 파괴된 amorphous한 형태를 보이다가 700°C에서의 특성peak를 보면 amorphous한 상태에서 다시 새로운 결정구조를 갖는 Yttrium Oxide가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 cubic의 결정구조를 갖는 Yttrium Oxide의 특성peak와 비교해보면 각 2θ에서

의 peak값이 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.

분자구조 측정에서 상온에 나타나는 1680cm^{-1} 의 파장에서 강한 peak는 Oxalate기에 존재하는 C=O stretching에 의한 것이고 $1300\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 에서 보여지는 중간 peak들은 C-O와 C-O banding과 C-O와 C=O banding에 의한 peak임을 확인하였다. 온도가 증가하며 사라지고 broad한 peak가 나타나기 시작하였으며 700°C 에서 600cm^{-1} 이하에서 강한 peak가 나타나는데 이는 cubic결정구조를 갖는 희토류 금속 산화물의 peak가 $500\sim 600\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 것과 일치한다. [5,6]

결론

본 연구에서는 Single-jet precipitation에서 교반속도에 따라 입자사이의 충돌빈도와 접촉시간과 충돌에 의한 입자들 사이의 shear에 의한 영향으로 attrition이나 breakup이 발생으로 인하여 일정rpm을 기준으로 평균입자크기가 증가하다 감소한다. 또한 응집에 의한 영향으로 총 입자의 수가 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 Transient가 증가할수록 aggregate의 형성을 증가시켜 점차적으로 평균입자크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 농도가 증가할수록 더 많은 핵생성이 일어남에 따라 aggregate의 수가 증가하며 평균입자크기 또한 증가한다. 반면에 반응과정 중에 보다 많은 핵생성의 증가가 또 다른 보다 작은 aggregate를 많이 생성하여 결과적으로 입자크기증가와 또 다른 aggregate들의 생성에 의한 평균적인 입자 크기로 감소한다.

Yttrium Oxalate가 Yttrium Oxide로 열분해되는 구간은 $420^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 였으며 700°C 이후부터는 완전히 열분해되어 Yttrium Oxide가 된 것을 알 수 있었다. 30°C 에서 Yttrium Oxalate의 일정한 결정구조가 온도의 영향에 의하여 amorphous상태를 거쳐 700°C 에서는 특성peak값이 cubic의 결정구조를 갖는 Yttrium Oxide라는 것을 알 수 있었다. 상온에서 나타나는 Oxalate기의 특성peak가 온도증가에 따라서 사라지고 Oxide기의 특성peak가 나타나는 것을 알 수 있었다. 이런 결과를 토대로 Yttrium Oxalate가 열분해에 의해서 cubic의 결정구조를 갖는 Yttrium Oxide가 생성되는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] J. C. Bailar Jr., H. J. Eneleus, Sir. Ronald Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson: " Comprehensive Inorganic Chemistry " 3(1976)
- [2] 이종석, 김운수, 김우식, 김용욱, 김준수, 장희동, *Journal of Korean Association of Crystal Growth*, 6(3), 449(1996)
- [3] Wesley WM. Wendlandt " Thermal Methods of Analysis " *Chem. Anal.* 19 (1964)
- [4] 이재형, 김현태, 이희영: *요업재료의 과학과 기술*, 7, 2(1992)
- [5] George Socrates: " Infrared Characteristic Group Frequencies " 2nd ed. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data (1994)
- [6] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz: " Introduction to Spectroscopy A Guide for Students of Organic Chemistry " 2nd ed. (1992)