

균일침전법에 의한 균일입도 초미분 이트륨화합물의 제조에 관한 연구

I. $Y(NO_3)_3$ 농도의 영향

권영식 · 김연식*

고려이연주식회사 기술연구소

*서울대학교 공과대학 재료공학부

(1996년 3월 15일 접수)

Preparation of Monodispersed Colloidal Particles of Yttrium Compound by Homogeneous Precipitation

I. Effect of $Y(NO_3)_3$ Concentration

Young-Shik Kwon and Yeun-Shik Kim*

R and D Center, Korea Zinc Co., Ltd., Ulsan

*School of Mater. Sci. & Eng., Seoul Nat. Univ., Seoul

(Received March 15, 1996)

요 약

균일입도 초미분의 산화이트륨(Y_2O_3)은 형광체, 적외선 투과용 투명재료 및 각종 기능성 요업재료등에 폭넓게 이용될 수 있다. 균일입도 초미분의 산화이트륨을 만들 수 있는 방법은 여러가지가 있으나 균일침전법을 이용하는 방법이 공업적으로 유리한 한 방법으로 간주되고 있다. 즉, 균일침전법을 통해 균일입도 초미분의 이트륨화합물($Y(OH)CO_3 \cdot nH_2O$)을 제조한 후, 이를 하소하여 균일입도 초미분의 산화이트륨을 얻는 것이다. 이에 따라 요소(urea)를 침전제로 사용하는 균일침전법이 널리 연구되고 있으나, 침전반응의 주요 변수들인 이트륨 농도, 요소 농도, 반응 온도 및 초기 pH등이 침전반응에 미치는 영향에 대한 정량적인 조사가 부족한 실정이다. 이에 본 연구에서는 이들 주요 변수들의 영향을 정량적으로 조사하고자, 그 첫 단계로서 침전반응에 가장 큰 영향을 미친다고 판단되는 이트륨 농도를 대상으로 하여 1) 생성되는 분말의 형상 및 크기와 반응속도에 미치는 영향, 2) 균일입도 초미분을 얻을 수 있는 농도범위, 3) 농도범위가 존재하는 이유, 4) 초음파 조사(照射)가 이 농도범위에 미치는 영향 등을 자세히 살펴 보았다.

ABSTRACT

Monodispersed colloidal yttria (Y_2O_3) can be used in a variety of applications such as phosphors, IR transparent materials, and fine ceramics. For preparing monodispersed yttria, homogeneous precipitation has been regarded as a favorable method, that is, monodispersed yttria can be obtained through calcining monodispersed colloidal compound of yttrium (eg: $Y(OH)CO_3 \cdot nH_2O$) which can be prepared by homogeneous precipitation with urea. It is, however, still required to find out the quantitative effects of important variables of precipitation such as concentration of yttrium and urea, reaction temperature, and initial pH of reactant, even though homogeneous precipitation of Y^{3+} with urea has been studied extensively. Among the effects of these variables, we investigated 1) the effect of yttrium concentration on the shape and size of precipitate, and the reaction rate, 2) range of yttrium concentration required to make monodispersed colloidal particles, 3) the reason for limited concentration range of yttrium, and 4) the effect of ultrasonic radiation on the limited concentration.

Key words: Homogeneous precipitation, Yttrium, Urea, Yttria, Monodispersed colloidal particle

1. 서 론

희토류 금속 및 그들의 화합물은 원자구조적 특성으로 인해 다양한 특성을 가지고 있어 촉매, 초전도체, 및 형광체등의 다양한 분야에 사용되고 있고¹⁻³⁾ 최근에는 의학적 용도까지 그 사용범위를 넓혀가고 있다⁴⁾. 특히 희토류산화물은 높은 용점을 지니고 있어 기능성 요업재료^{5,6)} 및 합금첨가제^{7,8)}로의 응용이 활발하게 연구되고 있으며, 또한 형광체, 및 촉매등으로의 이용도 확대되고 있다^{3,9,10)}. 특히 산화이트륨(Y_2O_3)은 기능성 요업재료에의 첨가제^{2,3)}, 산화물분산강화합금(ODS alloy)용 분산제^{7,8)}, TV 브라운관 및 램프용 형광체¹¹⁾, 및 적외선 투과용 투명재료¹²⁾등에 폭넓게 사용되고 있어 그 중요성이 계속 커지고 있다. 그런데 이와같은 많은 응용분야중 특히 요업재료에의 응용에 있어서는 균일입도와 초미분의 성질이 동시에 요구되는데, 이는 최종 제품의 성질에 큰 영향을 미치는 소결 과정의 최적화를 위해서이다¹³⁻¹⁵⁾. 따라서 각종 희토류산화물의 균일입도 초미분의 제조방법을 확립하고 이를 공업화하는 것은 연구 검토의 가치가 크다고 보겠다.

균일입도 초미분의 희토류산화물을 만들 수 있는 방법은 여러가지가 알려져 있으나 균일침전법을 이용하는 방법이 공업적으로 유리한 한 방법으로 널리 연구되고 있다^{16,17)}. 즉, 이 방법은 입도조절이 가능하고 공정이 간단한 균일침전법을 이용하여 균일입도 초미분의 희토류화합물(예 : $Y(OH)CO_3 \cdot nH_2O$)을 제조한 후, 이 화합물을 하소하여 균일입도 초미분의 희토류산화물(예 : Y_2O_3)을 제조하는 것이다. 이러한 이유로 Matijevic^{18,19)}, Akinc^{14,19)}등은 이트륨을 포함한 다양한 희토류원소를 대상으로 하여 요소(urea)의 분해를 이용한 균일침전법을 연구하였다. 그 결과 생성된 분말의 조성, 등전점(IEP) 등¹⁸⁾과, 희토류 원소 및 요소의 농도, 첨가 음이온의 종류 및 반응시간 등이 생성되는 침전물의 형상 및 입도에 미치는 영향등¹⁹⁾이 부분적으로 밝혀졌으나 이들 영향들에 대한 정량적인 해석이 여전히 요구되고 있다.

이에 본 연구에서는 응용범위가 넓은 이트륨을 대상으로, 요소를 사용한 균일침전법에서 먼저 이트륨의 농도가 균일침전반응에 미치는 영향을 정량적으로 조사하였다. 이를 위해 이트륨($Y(NO_3)_3$)의 초기농도가 분말 입자형상에 미치는 영향과, 균일입도 초미분을 얻을 수 있는 이트륨의 농도범위를 조사하였으며, 이러한 농도범위가 존재하는 이유와 초음파 조사(照射)가 이러한 농도범위에 미치는 영향도 살펴보았다. 또한 이트륨 초기농도 변화에 따른 반응속도 및 반응완료시간 변화도 함께 살펴보

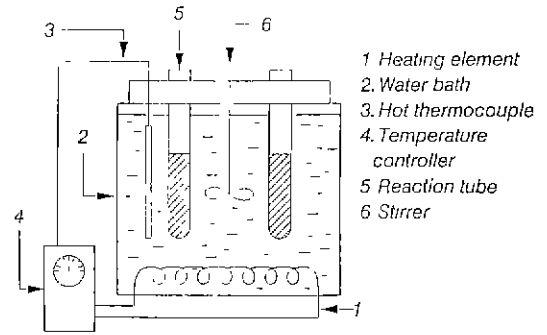


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus for the homogeneous precipitation.

았다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 장비

본 연구에서 사용한 실험 재료들은 99.9% 산화이트륨(Y_2O_3 ; Strem Chemicals, 미국), 시약급 요소($(NH_2)_2CO$) 및 pH 조절용 시약급 질산과 암모니아수이다. 이트륨 및 요소의 저장용액은 다음과 같이 준비하였다. 먼저 $Y(NO_3)_3$ 용액의 제조를 위해서는 850°C에서 강열한 산화이트륨을 일정량 취해 진한 질산에 완전히 녹였다. 이 용액을 열판위에서 서서히 가열하여 침전물($Y(NO_3)_3$ 로 추정)이 생길 때까지 줄인 다음 증류수를 첨가하여 침전물을 녹이고 다시 열판위에서 서서히 가열하며 줄였다. 이와같은 방법을 3~4회 반복하여 여분의 질산을 제거한 후 증류수로 희석하여 pH가 약 6.0이며, 농도가 약 4.5~5.0M 범위의 $Y(NO_3)_3$ 의 저장용액을 만들었다. 저장용액의 정확한 농도는 EDTA 적정법으로 정량(2.4.절 참조)하였으며, 필요에 따라 이 용액을 희석하여 사용하였다. 요소는 120.12 g 및 300.3 g을 정확히 취해 각각 증류수에 용해시킨후 이를 1000 ml로 희석하여 2.0M 및 5.0M의 저장용액을 만들어 사용하였다. 한편 요소는 낮은 온도의 수용액중에서도 미량이나마 분해(5°C, 1주일 보관시 초기량의 0.01% 이하 분해)²⁰⁾하므로 저장용액은 냉장고(5°C 이하)에 보관하며 제조후 일주일 이내에 사용하였다. 한편 5.0M 이상의 요소용액은 즉석에서 제조하여 사용하였다.

침전반응을 위한 반응용기로는 직경 20 mm×높이 160 mm×두께 1 mm의 시험관을 사용하였으며, 반응 온도를 $\pm 1^\circ C$ 이내로 유지하기 위해서는 온도조절이 자동으로 되는 항온조를 사용하였다. 이러한 실험장치의 전체적인

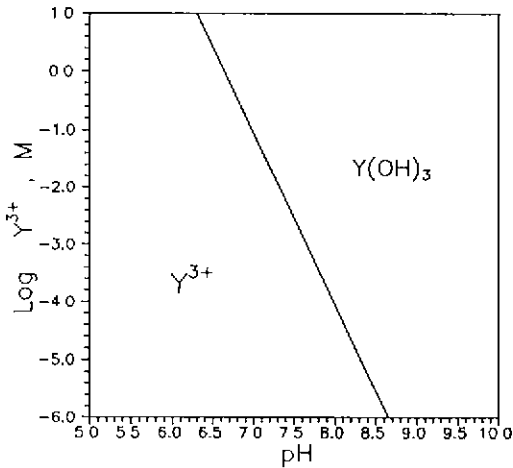


Fig. 2. Stability of yttrium hydroxide at 25°C²¹⁾.

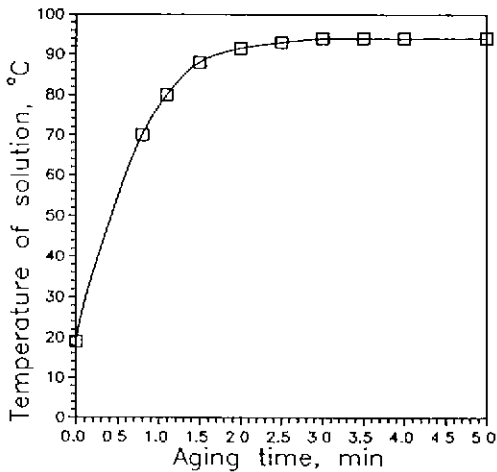


Fig. 3. The time required for solution to reach the preset temperature.

모습을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 분말의 합성

분말합성을 위해서는 먼저 저장용액으로부터 원하는 양의 이트륨과 요소 용액을 취해 혼합용액을 만든 다음, 여과지(#41, Whatman)를 통과시킨 후 25 ml씩 시험관에 주입하여 고온의 항온조에 담구었다. 이때 이트륨 농도 외의 다른 실험조건들은 다음과 같이 일정하게 두었다. 즉, 요소의 초기농도는 1.0M, 반응온도는 요소분해 반응이 활발한 95°C, 초기 pH는 진한 이트륨(Y³⁺) 농도에서도 Y(OH)₃가 생성되지 않는 pH 6(Fig.2 참조)²¹⁾으로 하였다. 한편 Fig. 3에서 보는 바와 같이 시험관내의 반응

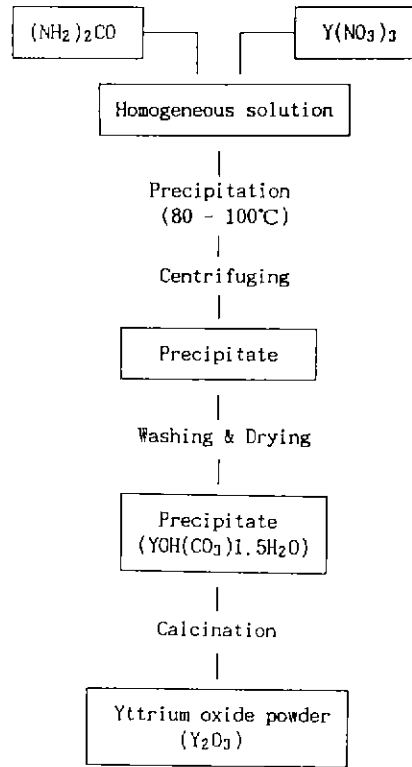


Fig. 4. Preparation of powder by homogeneous precipitation.

용액은 항온조에 주입 후 약 2분만에 반응온도인 95°C에 도달하므로 이 시간을 총반응 시간에서 감하였다. 반응이 완료되면 원심분리기를 이용해 침전물을 회수한 다음 에탄올에 3회 세척후, 100°C로 유지된 오븐에서 하룻밤 말렸다. 이러한 조작과정을 Fig. 4에 나타내었다.

2.3. 형상, 입도 및 제타전위

분말의 형상 및 크기를 살펴보기 위해서는 투과전자현미경(JEM-200CX, JEOL) 및 주사전자현미경(JSM-35, JEOL)을 사용하였다. 이를 위한 시편준비는 다음과 같이 하였다. 투과전자현미경을 위해서는 먼저 분말시료를 에탄올에 잘 분산시킨 후, 이 용액을 합성수지(ethylene-dichloride)를 입힌 구리 그리드(grid) 위에 2~3방울 떨어뜨려 충분히 묻혔다. 이를 진공중에서 말려 에탄올을 완전히 제거하고 전도성을 좋게하기 위해 탄소막을 입힌 후 관찰용 시편으로 사용하였다. 주사전자현미경을 위해서는 역시 분말시료를 에탄올에 잘 분산시킨 후, 이 용액을 표면을 깨끗히 연마한 시편지지대(specimen holder)위에 충분히 묻혔다. 이를 건조오븐중에서 말려 에

탄올을 완전히 제거한후 전도성이 좋은 금막(金膜)을 입혀 관찰용 시편으로 사용하였다. 한편 생성된 분말의 입도분포를 조사하기 위해서는 입도분석기(Mastersizer, MALVERN)를 사용하였으며, 분말의 제타전위를 측정하기 위해서는 제타전위 측정장치(Autosizer-III, MAL-

VERN)를 사용하였다.

2.4. 이트륨농도의 정량

반응시간에 따른 이트륨 침전량을 알아보기 위해, 본 실험에서는 반응이 완료된 용액중의 미반응 이트륨농도

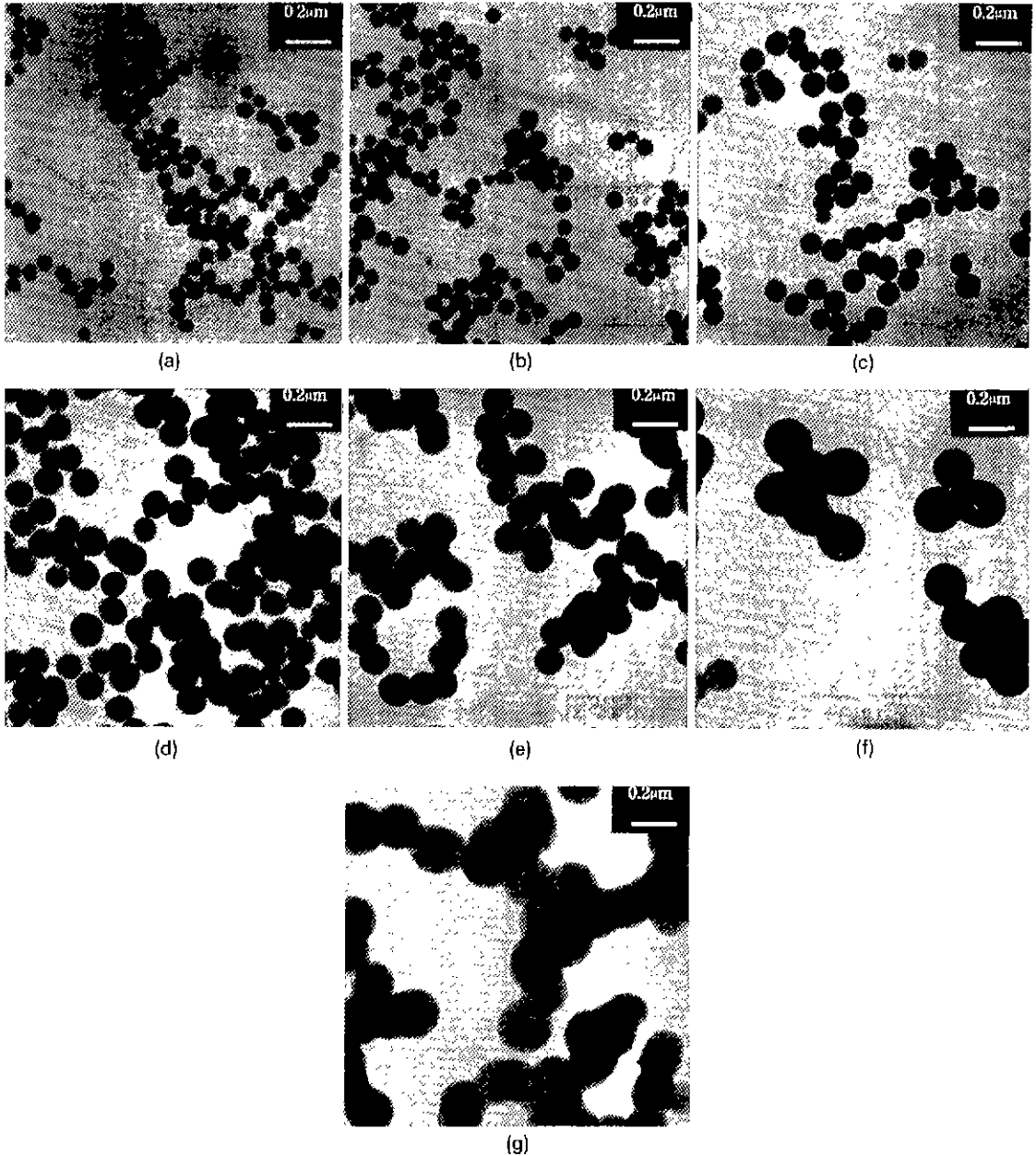


Fig. 5. TEM micrographs of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions of different $Y(NO_3)_3$ concentration as (a) 0.005M, (b) 0.01M, (c) 0.015M, (d) 0.02M, (e) 0.025M, (f) 0.03M, (g) 0.04M (Under preset condition of $[Urea]=1.0M$, $pH=6.0$, aging temp.= $95^\circ C$).

를 다음과 같이 정량하였다. 먼저 반응에 의해 생성된 침전물을 반응 용액으로부터 분리하고자 응집제인 PAA (polyacrylamide)가 0.5 g/l의 비율로 녹아있는 용액을 반응 용액과 부피비로 1:1로 섞은 다음 자력교반기로 5분동안 교반한 후 원심분리기를 이용하여 침전물과 용

액을 분리하였다. 이렇게 하여 분리된 반응용액은 침전물이 없는 맑은 용액이 되었으며, 이 용액을 적당 비율로 희석한 후 이를 0.001M의 EDTA 용액으로 적정하여 반응용액중의 이트륨농도를 결정하였다. 이때 사용한 지시약은 크실렌오렌지(xylene orange)이며, 적정중 용

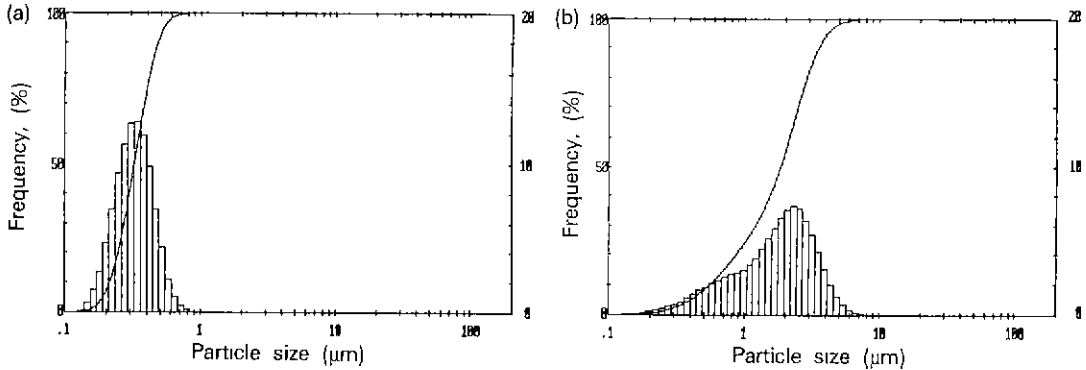


Fig. 6. Size distributions of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions of different $Y(NO_3)_3$ concentration as (a) 0.02M, (b) 0.04M (Under preset condition of $[Urea]=1.0M$, $pH=6.0$, aging temp. = $95^\circ C$).

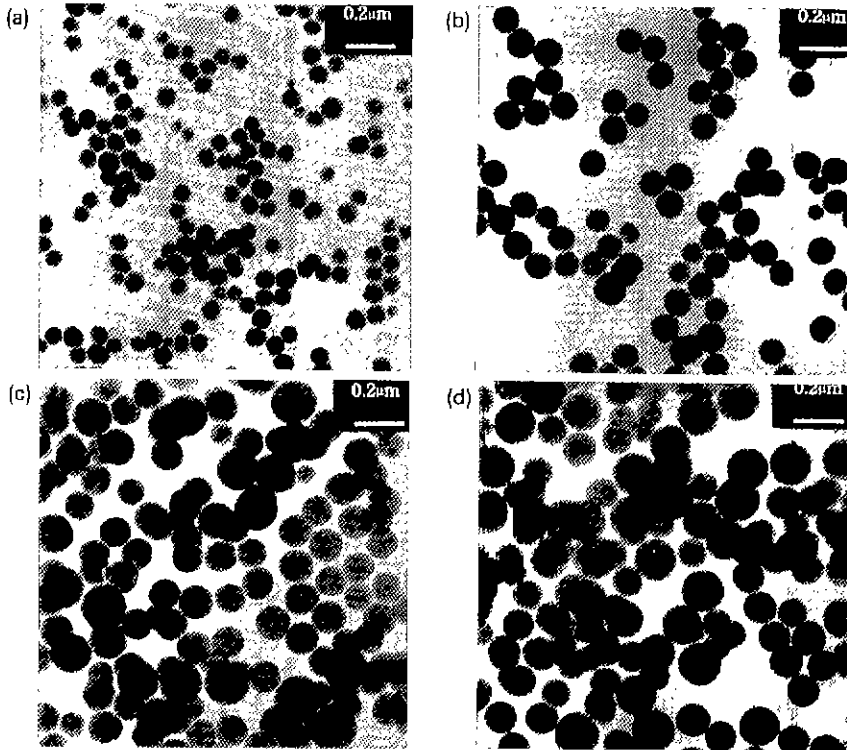


Fig. 7. TEM micrographs of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions of different aging time as (a) 10 min., (b) 20 min., (c) 30 min., (d) 40 min. (Under preset condition of $[Y(NO_3)_3]=0.02M$, $[Urea]=1.0M$, $pH=6.0$, aging temp. = $95^\circ C$).

액의 pH를 4~5에서 일정하게 유지하기 위해서 초산나트륨 및 초산을 1:1의 당량비로 섞은 완충용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자 형상에 미치는 영향

이트륨(즉, $Y(NO_3)_3$)의 초기농도가 생성되는 이트륨화합물($Y(OH)CO_3 \cdot nH_2O$)의 형상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 이트륨의 초기농도를 0.005M~0.04M의 범위에서 점차적으로 증가시키면서 얻어지는 이트륨화합물의 형상 변화를 살펴보았다. 그 결과 Fig. 5 및 6에서 알 수 있는 바와 같이 이트륨의 초기농도가 0.02M 이하이면 입자 크기가 모두 1 μm 이하인 구형의 균일입도 초미분을 얻을 수 있으나, 이트륨의 초기농도가 0.025M 이상이 되면 응집된 형상의 입자를 얻게 되었다. 특히 이트륨의 농도가 높아져 0.03M 및 0.04M이 되면 입자들이 심하게 응집된 불규칙한 형상의 큰 입자(대부분 1 μm 이상)를 얻었으며, 입도분포 또한 아주 넓었다. 따라서 본 실험

조건에서 균일입도 초미분의 이트륨화합물을 제조하고자 하는 경우에는 이트륨($Y(NO_3)_3$)의 초기농도를 0.02M 이하로 하여야 함을 알 수 있다. 한편 이러한 이트륨 농도의 한계가 있는 원인을 살펴보고자 두 경우 즉, 균일입도 초미분이 얻어지는 농도인 0.02M과 불규칙한 형상의 큰 입자가 얻어지는 농도인 0.04M을 대상으로 반응시간에 따른 입자의 형상변화를 살펴보았다. 그 결과 Fig. 7 및 8에서 알 수 있는 바와 같이 0.02M 및 0.04M 두 경우에 있어 반응초기인 반응시작 10분후에 얻은 분말은 모두 입자의 평균 크기가 약 0.07 μm 인 구형의 균일입도 초미분이었다. 그러나 이트륨의 초기농도가 0.02M인 경우(Fig. 7)에는 반응이 진행되어도 입자는 계속 구형을 유지하며 성장하였으나, 이트륨의 초기농도가 0.04M인 경우(Fig. 8)에는 반응이 진행될 수록 얻어지는 분말은 구형의 균일입도 초미분에서 불규칙한 형상의 큰 입자로 성장되어감을 알 수 있었다. 이 사실로부터 이트륨의 초기농도가 높은 경우, 반응완료 후 불규칙한 모양의 큰 입자를 얻게 되는 이유는 반응초기 생성된 균일입도의 침전물(즉, $Y(OH)CO_3 \cdot nH_2O$)이 반응이 진행됨에 따라

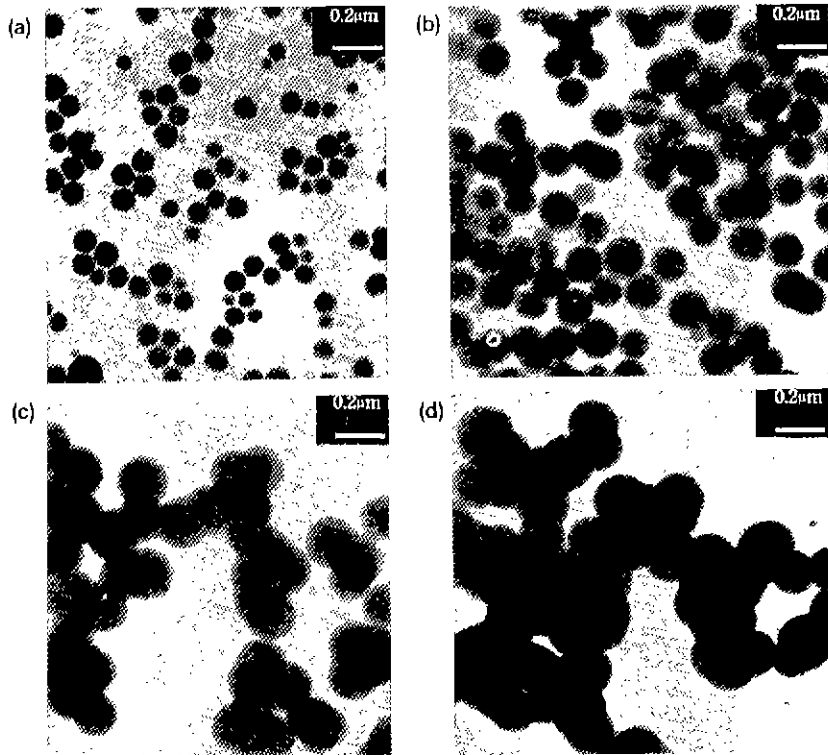


Fig. 8. TEM micrographs of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions of different aging time as (a) 10 min., (b) 20 min., (c) 40 min., (d) 80 min. (Under preset condition of $[Y(NO_3)_3]=0.04M$, $[Urea]=1.0M$, $pH=6.0$, aging temp.=95°C).

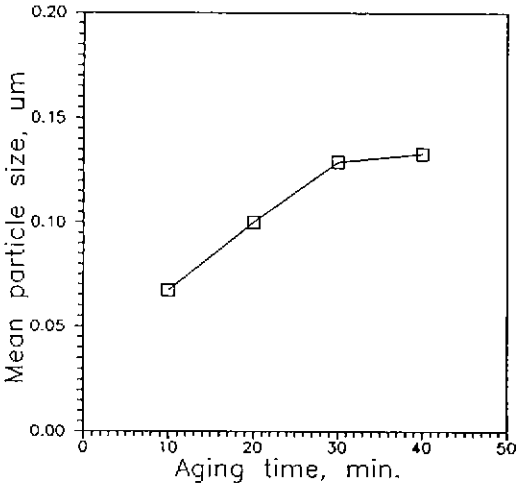


Fig. 9. Mean particle size as a function of aging time (Under preset condition of $[Y(NO_3)_3]=0.02M$, $[Urea]=1.0M$, aging temp. = $95^\circ C$).

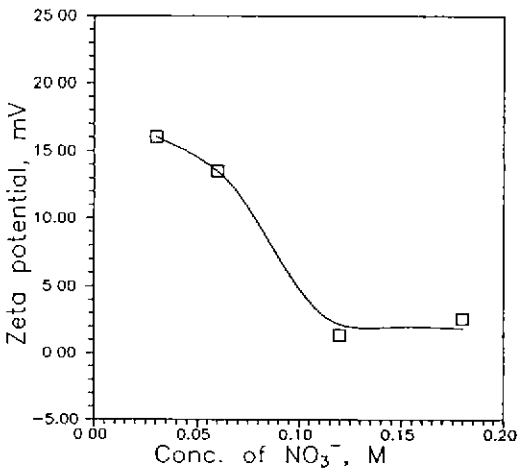


Fig. 10. The relationship between zeta potential of the precipitate and initial concentration of $Y(NO_3)_3$.

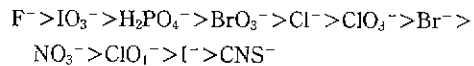
점차 응집하며 성장하기 때문인 것으로 판단된다. 반면, 이트륨의 초기농도가 0.02M 이하인 경우에는 Fig. 7 및 9에 나타낸 바와 같이 반응초기에 생성된 구형의 균일 입도의 침전물이 그 형상을 유지하면서 반응완료시까지 계속 성장하므로 최종 반응산물로서 구형의 균일입도 초미분을 얻을 수 있는 것이다.

이에, 이트륨의 초기농도가 높은 경우 생성된 침전물이 침전반응중 응집하는 이유를 살펴보고자 이트륨 ($Y(NO_3)_3$)의 초기농도를 0.01~0.06M 사이에서 달리하며, 반응시작 10분후에 생성된 침전물의 반응용액속에서의

제타전위(zeta potential)값을 측정하였다. 그 결과 Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 이트륨의 초기농도가 0.02 M보다 낮은 경우(즉, 0.01 및 0.02M)에 생성된 침전물들의 평균 제타전위는 +10 mV 이상의 큰 값을 가지는 반면 이트륨의 초기농도가 0.02M보다 높은 경우(즉, 0.04 및 0.06M)에 생성된 침전물들의 평균 제타전위는 +3 mV 이하의 작은 값을 가졌다. 이와 같은 현상의 원인은 침전물의 제타전위가 양(+)의 값을 고려할 때 이트륨 ($Y(NO_3)_3$)의 초기농도가 높을수록 음이온 즉, NO_3^- 의 농도도 높아져 소위 전기이중층의 압축(compression of double layer)현상이 일어났기 때문인 것으로 보인다. 따라서 이트륨의 초기농도가 0.02M보다 높은 경우, 생성되는 침전물이 응집하는 이유는 용액중의 높은 음이온 (NO_3^-)농도로 인해 침전물의 제타전위값이 작아져 보다 쉽게 응집하기 때문인 것으로 판단된다.

종합하자면 이트륨의 초기농도가 낮은 경우에는 반응 초기에 생성된 침전물의 제타전위가 높기 때문에 계속 분산된 상태에서 성장이 일어나 반응완료후 균일입도 초미분을 얻는 반면 이트륨의 초기농도가 높은 경우에는 반응 초기에 생성된 균일입도의 침전물이 낮은 제타전위를 가져 서로 응집하며 성장하기 때문에 반응완료후 불규칙한 형상의 큰 입자들을 얻게된다. 따라서 요소를 사용한 균일침전법으로 균일입도 초미분을 얻기 위해서는 용액중의 불반응 이온(indifferent ions), 즉 NO_3^- 이온을 포함한 총 이온농도의 제어가 필요하다는 것을 알 수 있다.

한편 수용액 중에서 음이온이 양(+)의 전하를 띤 입자를 응집시키는 힘(flocculating power)의 크기는 다음과 같은 순서(Hofmeister series)를 가진다고 알려져 있다²⁰⁾.



즉, 같은 당량(mole)의 음이온이 존재할 때 F^- 이온에 의한 응집효과가 가장 크며, Cl^- 이온 보다는 NO_3^- 이온에 의한 응집효과가 상대적으로 작음을 알 수 있다. 따라서 균일 침전법에서 이트륨의 초기농도 증가에 따른 침전물의 응집 현상을 줄이기 위해서는 투입하는 이트륨의 형태를 YCl_3 보다는 $Y(NO_3)_3$ 로 하면 보다 유리할 것으로 판단된다.

3.2. 초음파의 영향

앞에서 살펴본 바를 근거로 할 때 이트륨의 초기농도가 0.02M보다 높은 경우라도, 반응중 침전물의 응집을 방지하면 반응완료후 균일입도의 분말을 얻을 수 있을

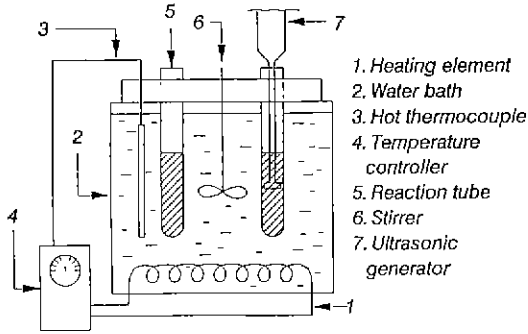


Fig. 11. A schematic diagram of the experimental apparatus for the ultrasonic irradiation.

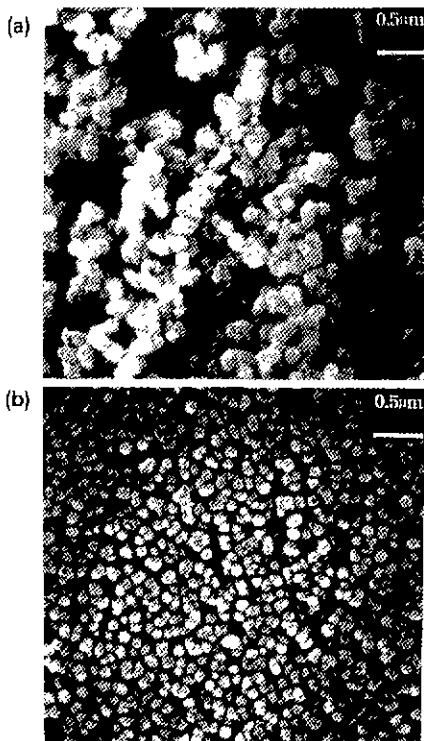


Fig. 12. SEM micrographs of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions. (a) under no irradiation (b) under ultrasonic irradiation (Under preset condition of $[Y(NO_3)_3]=0.03M$, $[Urea]=1.0M$, $pH=6.0$, aging temp. = $95^\circ C$).

것으로 판단되어, Fig. 11과 같은 분산용 초음파 장치 (USH-150N25, Ultrasonic Engineering Co., 일본)를 이용하여 초음파에 의한 강제분산을 실시하였다. 그 결과 이트륨의 초기농도가 0.03M인 경우에서도 반응완료 후

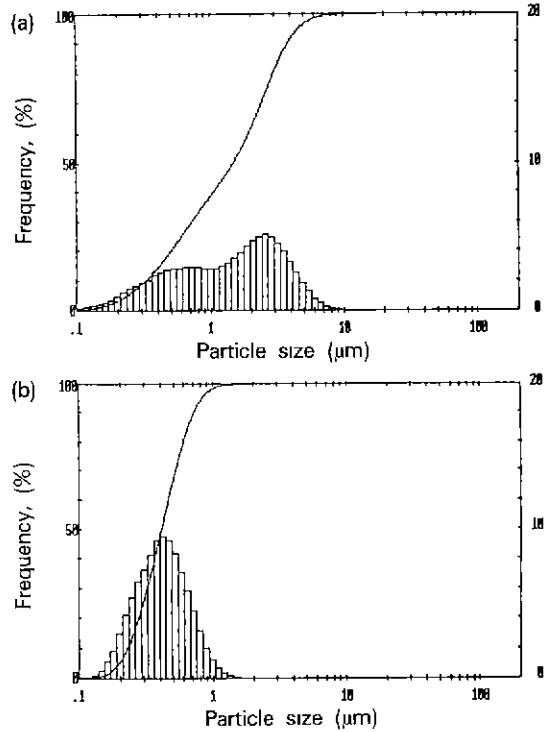


Fig. 13. Effect of ultrasonic irradiation on size distribution of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions. (a) under no irradiation (b) under irradiation (Under preset condition of $[Y(NO_3)_3]=0.03M$, $[Urea]=1.0M$, aging temp. = $95^\circ C$)

균일입도 초미분을 얻을 수 있었다. 즉, Fig. 12 및 13에서 보는 바와 같이, 초음파를 조사하지 않으면 반응완료 후 불규칙한 형상의 큰 입자를 얻으나, 반응 중 초음파를 조사하면 입자 크기가 대부분 $1.0 \mu m$ 이하인 구형의 균일입도 분말을 얻을 수 있었다. 한편 이트륨의 초기농도가 보다 높아져 0.04M인 경우에는 초음파의 효과가 상대적으로 작았다. 즉, 0.04M의 경우 반응중 초음파를 조사하면, 초음파를 조사하지 않은 경우에 비해 얻어지는 분말의 크기도 작고 입도분포 또한 좁아지나 이때의 분말의 형상은 Fig. 14에서 보는 바와 같이 여전히 불규칙한 형상이며 입도분포 또한 Fig. 15에서 보는 바와 같이 약 $2.0 \mu m$ 까지 넓어지고 있다. 이와 같이 이트륨의 초기농도가 높아질 수록 초음파 조사에 의한 강제분산 효과가 작아지는 것은 생성되는 침전물의 제타전위가 더욱 낮아져 침전물들이 보다 강하게 응집하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 초음파를 이용한 강제분산에

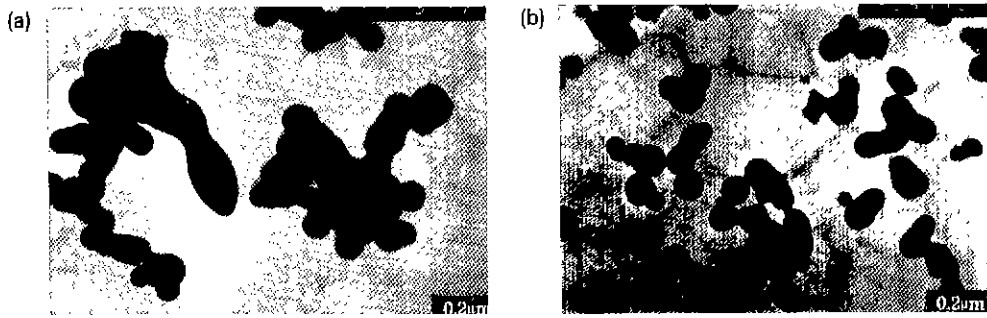


Fig. 14. SEM micrographs of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions.
 (a) under no irradiation
 (b) under ultrasonic irradiation
 (Under preset condition of $[Y(NO_3)_3]=0.04M$, $[Urea]=1.0M$, aging temp.= $95^\circ C$).

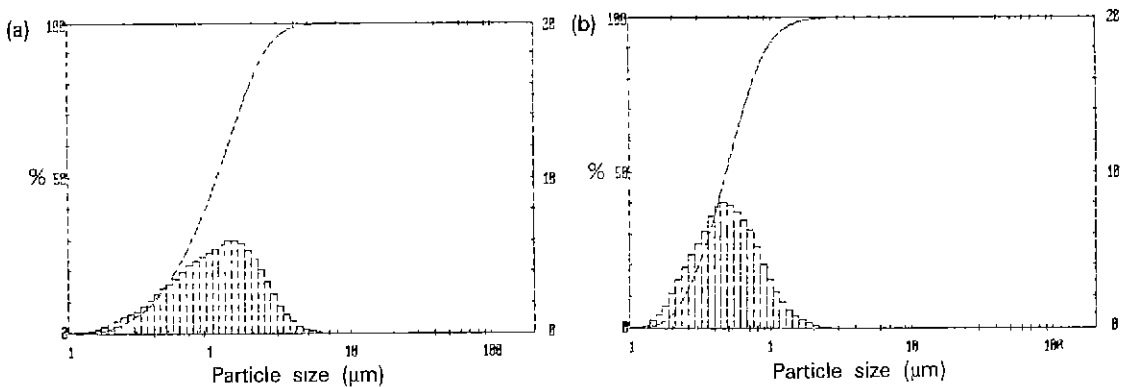


Fig. 15. Effect of ultrasonic irradiation on size distribution of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions.
 (a) under no irradiation
 (b) under irradiation
 (Under preset condition of $[Y(NO_3)_3]=0.04M$, $[Urea]=1.0M$, aging temp.= $95^\circ C$).

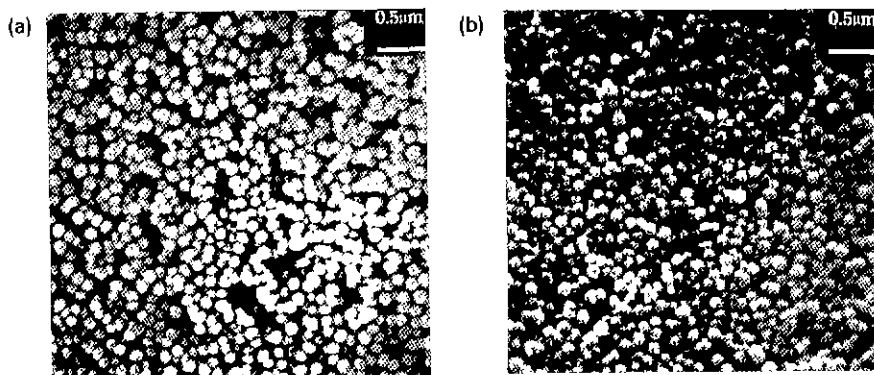


Fig. 16. SEM micrographs of yttrium compound particles prepared by aging aqueous solutions
 (a) under no irradiation
 (b) under ultrasonic irradiation
 (Under preset condition of $[Y(NO_3)_3]=0.02M$, $[Urea]=1.0M$, aging temp.= $95^\circ C$).

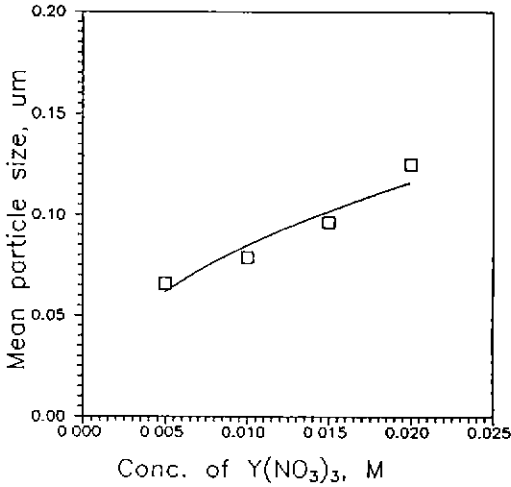


Fig. 17. The relationship between mean particle size and initial concentration of $Y(NO_3)_3$. (Under preset condition of $[Urea]=1.0M$, $pH=6.0$, aging temp. $=95^\circ C$).

의해 침전물의 응집을 막는 데는 한계가 있음을 알 수 있다. 그러나 보다 강력한 분산력을 지닌 초음파 장치를 이용하여 보다 효과적으로 침전물을 분산시키면 이트륨의 초기농도가 0.04M 이상인 경우에도 균일입도의 분말을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

한편 Fig. 16에서 알 수 있는 바와 같이 이트륨의 초기농도가 0.02M인 경우에 있어서는 반응중 초음파를 조사하여도 반응 후 얻은 이트륨화합물의 형상 및 크기 변화는 거의 없었다. 따라서, 이트륨의 초기농도가 낮아 균일입도 초미분이 얻어지는 경우에는 초음파 조사에 의한 강제분산이 침전물의 형상 및 크기에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있다.

3.3. 입자 크기에 미치는 영향

이트륨의 초기농도가 높을 수록 반응완료후 얻는 입자는 커진다는 보고¹⁹⁾는 있으나 구체적인 자료는 제시되어 있지 않다. 이에 이트륨의 초기농도가 분말 입자의 크기에 미치는 영향을 정량적으로 살펴보았다. 그 결과 앞의 Fig. 5 및 17에 도시한 바와 같이 이트륨의 초기농도가 아주 낮은 0.005M인 경우 얻어지는 분말 입자의 평균 직경은 0.07 μm (70 nm)인 반면 이트륨의 초기농도가 0.02M로 증가하면 평균 직경은 0.13 μm 로 증가하였다. 이와 같이 이트륨의 초기농도가 높을수록 반응완료후 얻는 분말의 입자가 커지는 이유는, 요소(즉, 침전제)의 초기농도가 일정한 경우에는 침전핵 발생전에 도

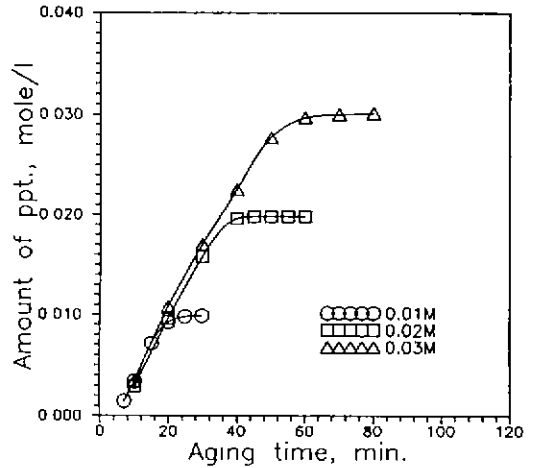


Fig. 18. The variations of precipitated amount of yttrium with aging time at various initial concentrations of $Y(NO_3)_3$. (Under preset condition of $[Urea]=1.0M$, $pH=6.0$, aging temp. $=95^\circ C$).

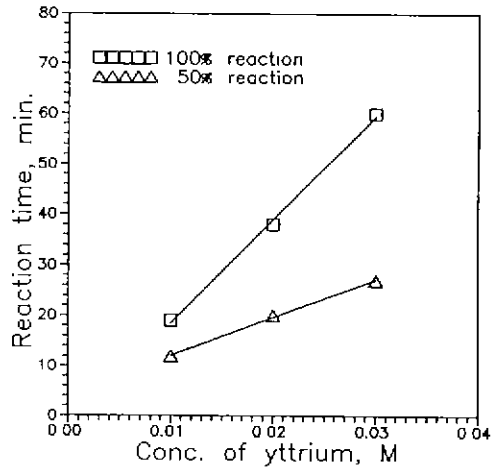


Fig. 19. The reaction time of complete precipitation as a function of initial concentration of yttrium. (Under preset condition of $[Urea]=1.0M$, $pH=6.0$, aging temp. $=95^\circ C$).

달하는 과포화도가 일정하므로, 생성되는 핵의 수가 거의 일정하게 되어 존재하는 이트륨의 양이 많을수록 침전입자는 더 크게 성장할 수 있기 때문인 것으로 판단된다¹⁹⁾.

3.4. 반응속도에 미치는 영향

이트륨의 초기농도가 침전반응속도에 미치는 영향을

살펴보기 위해 초기농도를 0.01, 0.02, 0.03M로 달리하며, 반응시작 후 일정시간 간격으로 반응용액을 채취하여 반응시간에 따른 이트륨의 침전량을 조사하였다. 이트륨의 침전량은 반응용액속의 미반응 이트륨 양을 앞의 2.4절에서 언급한 방법을 통해 정량한 다음 초기 이트륨 양으로부터 감하여 얻었다. 그 결과 Fig. 18에 나타낸 바와 같이 본 실험조건에서 다른 반응조건이 일정하면 이트륨의 초기농도가 달라지더라도 이트륨화합물의 생성속도는 약 0.656×10^{-3} mole/l·min으로 일정 하였다. 이는 침전속도가 요소의 분해에 의해 공급되는 음이온 (CO_3^{2-} , OH^-)의 공급속도에 의해 결정되기 때문이며, 따라서 이트륨의 초기농도는 침전물 생성속도에 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

한편 이트륨의 초기농도에 상관없이 이트륨의 침전속도가 일정함으로 인해 반응완료에 소요되는 시간은, 이트륨의 초기농도가 높아짐에 따라 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 즉, Fig. 18에서 구한 반응완료 시간을 이트륨의 초기농도에 대해 도시한 결과 Fig. 19를 얻었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 이트륨의 초기농도가 증가함에 따라 초기 이트륨농도의 50% 또는 100%가 반응하는데 소요되는 시간은 직선적으로 증가하고 있음을 알았다.

4. 결 론

요소를 사용한 균일침전법에서 이트륨 초기농도가 생성되는 이트륨화합물($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)의 입도 및 형상에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 요소 초기농도가 1.0M, 초기 pH가 6.0, 반응온도가 95°C인 경우, 균일입도 초미분의 이트륨화합물을 얻을 수 있는 이트륨($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)의 초기농도 영역은 0.02M 이하였다. 이트륨의 초기농도가 0.02M 이상인 경우 이트륨화합물이 응집하며 성장하므로 반응 후 불규칙한 형상을 가진 큰 입자를 얻었다.
2. 이트륨 초기농도가 높을 수록 반응 후 얻는 입자의 평균 크기는 증가 하였다. 즉, 상기 실험조건에서 이트륨 초기농도가 0.005M인 경우 평균 직경이 0.07 μm 인 분말을, 0.02M인 경우 평균 직경이 0.13 μm 인 분말을 얻었다.
3. 이트륨 초기농도가 0.02M보다 높은 경우 이트륨화합물이 응집하며 성장하는 이유는 이트륨화합물의 제타전위(zeta potential)가 낮기 때문이며, 이 경우 초음파를 조사하여 강제 분산시키면 역시 균일입도의 분말을

얻을 수 있었다.

4. 이트륨 초기농도가 높을 수록 이트륨화합물의 제타전위가 낮은 이유는 이트륨 이온(Y^{3+})과 동반하는 음이온(NO_3^-)의 농도가 증가하여 전기 이중층의 압축현상 (compression of double layer)이 일었기 때문이며, 따라서 음이온들의 응집력(flocculating power)을 고려할 때, YCl_3 보다는 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 형태로 이트륨을 사용하는 것이 유리하다고 판단된다.

5. 이트륨 초기농도에 따른 이트륨화합물 생성속도의 변화는 없었으며, 이에 따라 이트륨 초기농도가 높을 수록 반응 완료시간은 비례적으로 증가하였다.

REFERENCES

1. C.K. Gupta and N. Krishnamurthy, "Extractive Metallurgy of Rare Earths," *International Materials Reviews*, **37**(5), 197-248 (1992).
2. B.T. Kilbourn, "The Role of the Lanthanides and Yttrium in Advanced Engineering and High-Technology Ceramics," *J. Less-Common Metals*, **111**, 1-8 (1985).
3. P. Falconnet, "The Economics of Rare Earths," *Ibid*, **111**, 9-16 (1985).
4. 千葉淳治, "レア 어스系 複合機性能 超微粒子의 應用 展開," *工業レア메탈*, **96**, 85-90 (1989).
5. T.L. Wen, V. Hebert, S. Vilminot and J.C. Bernier, "Preparation of Nanosized Ytria-Stabilized Zirconia Powders and their Application," *J. Materials Sci*, **26**, 3787-3791 (1991).
6. V. Hebert, C. His, J. Guille, S. Vilminot and T.L. Wen, "Preparation and Characterization of Precursors of Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 by Metal-Organic Compound," *Ibid*, **26**, 5184-5188 (1991).
7. 田中 良平, "ODS 合金의 歴史的 展望," *金屬*, **62**(5), 2-8 (1992).
8. 川崎 要造, "高温 耐食性 Ni基 ODS 合金의 開發," *Ibid*, **62**(5), 9-15 (1992).
9. B.T. Kilbourn, "Lanthanides and Yttrium," *Ceram. Bulletin*, **63**(5), 678-679 (1984).
10. M. Akinc, D.J. Sordelet and M. Munson, "Formation, Structure and Decomposition of Lanthanide Basic Carbonate," *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(3), 211-216 (1988).
11. 螢光體 핸드ブック, 螢光體 同學會編, 10-13, オム社, 東京, 1987.
12. D.J. Sordelet and M. Akinc, "Sintering of Monosized, Spherical Ytria Powders," *J Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1148-1153 (1988).
13. T. Sugimoto, "Preparation of Monodispersed Colloidal Particles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28**, 65-108 (1987).
14. M. Akinc and D. Sordelet, "Preparation of Yttrium,

- Lanthanum, Cerium, and Neodymium Basic Carbonate Particles by Homogeneous Precipitation," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(3A), 232-238 (1987).
15. E. Matijevic, "Fine Particles: Science and Technology," *MRS bulletin*, **14**(12), 18-21 (1989).
 16. E. Matijevic, "Colloid Science of Ceramic Powders," *Pure & Appl. Chem.*, **60**(10), 1479-1491 (1988).
 17. J.K. Beattie, "Monodisperse Colloids of Transition Metal and Lanthanide Compounds," *Pure & Appl. Chem.*, **61**(5), 937-941 (1989).
 18. B. Aiken, W.P. Hsu and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds: III, Yttrium (III) and Mixed Yttrium (III)/Cerium (III) Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 845-853 (1988).
 19. D. Sordelet and M. Akinc, "Preparation of Spherical, Monosized Y_2O_3 Precursor Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, **122**(1), 47-59 (1988).
 20. W.H.R. Shaw and J.J. Bordbaux, "The Decomposition of Urea in Aqueous Media," *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4729-4733 (1955).
 21. D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis* (2nd Ed.), 726, W.H. Freeman and company, New York, 1987.
 22. K.J. Mysels, *Introduction to Colloid Chemistry*, 373-374, Interscience Publishers, Inc., New York, 1967.