

반응성 결정화에 의해 생성된 이트륨옥살레이트 결정의 열분해 특성 및 결정구조 연구

성민현 · 김우식[†] · 김준수*

경희대학교 재료과학연구소, 화학공학과

*한국자원연구소 광물활용부

(1997년 12월 17일 접수, 1998년 6월 11일 채택)

Study on Thermal Decomposition and Crystal Structure of Yttrium Oxalate Produced by Reaction Crystallization

Min-Hyun Sung, Woo-Sik Kim[†] and Jun-Soo Kim*

Department of Chemical Engineering, Inst. of Materials Sci. and Tech.,
Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

*KIGAM, Yusong, Taejon 305-350, Korea

(Received 17 December 1997; accepted 11 June 1998)

요 약

염화이트륨과 옥살산의 반응성 결정화에 의해 생성된 이트륨옥살레이트의 열분해에 대한 연구를 수행하였다. 이트륨 옥살레이트 결정은 monoclinic 결정계에 속하며 약 3개의 결정수를 포함하고 있었으며 이 결정수는 이트륨옥살레이트의 열분해 반응에 앞서 탈수되는 것을 알 수 있었다. 결정수의 탈수는 이트륨옥살레이트의 분자결합 및 결정구조에는 변화를 주지 않았으나 결정입자의 크기와 모양에는 많은 영향을 미쳤다. 이트륨옥살레이트 열분해 반응은 366 °C 이상의 온도에서 시작되었다. 366-465 °C 사이의 온도에서는 이트륨옥살레이트가 열분해되었으나 안정적인 결정성 생성물을 형성하지 못하였다. 그러나 500 °C 이상의 온도에서는 열분해에 의해 입방정계의 산화이트륨이 생성되었다. Hyper-Chem을 이용하여 반응성 결정화에 의해 합성된 이트륨옥살레이트는 3차원적 분자구조를 가지며 이의 열분해에 의해 생성되는 산화이트륨도 3차원적 분자구조를 가진다는 것을 예측하였다. 질소 분위기에서의 이트륨옥살레이트 열분해 실험에서도 동일한 결과가 나타났다.

Abstract— Study on thermal decomposition of yttrium oxalate produced by reaction crystallization of yttrium chloride and oxalic acid was carried out. The yttrium oxalate having three crystal waters belonged to monoclinic crystal system and the crystal waters of yttrium oxalate were dehydrated before the yttrium oxalate was thermally decomposed. The dehydration of crystal water in yttrium oxalate did not change the molecular bonding and crystal structure of yttrium oxalate but gave significant influence on shape and size of yttrium oxalate crystal. Thermal decomposition of yttrium oxalate occurred above 366 °C. Between 366-465 °C the yttrium oxalate was thermally decomposed and it resulted in a non-stable and non-crystalline product. Above 500 °C, however, yttrium oxide having cubic crystal system was produced by the thermal decomposition. By using Hyper-Chem it was predicted that the yttrium oxalate synthesized by the reaction crystallization and the yttrium oxide produced by the thermal decomposition had three dimensional molecular structures, which were preferred thermodynamically. The results of thermal decomposition of yttrium oxalate under nitrogen gas were same with those under air.

Key words : Yttrium Oxalate, Yttrium Oxide, Reaction Precipitation, Thermal Decomposition, Crystal Structure

1. 서 론

이트륨(Y) 원소는 1980년대 고온 초전도체의 개발에 따라 가장 많은 관심이 집중되고 있는 원소이다. 그러나 이트륨 원소는 이전부터 우리 주위에서 많이 활용되고 있던 재료 가운데 하나이다. 조명

기구의 형광물질, 정밀 유리가공 첨가물, 또한 자성재료 및 광학재료의 주요 원료로서 산업 및 생활 주변에서 우리와 밀접한 관계를 가지고 있었다[1, 2].

이트륨은 monazite, bastnasite, xenotime 등의 이트륨 원소를 함유하고 있는 자연 광물로부터 침출법을 이용하여 제조되고 있다. 산이나 알칼리 등을 이용하여 원광석으로부터 이트륨을 침출하고 침출 용액을 반응성 결정화를 통해 이트륨화합물 결정으로 분리하게 된

[†]E-mail : wskim@nms.kyunghee.ac.kr

다. 여기서 이트륨 원소의 침출을 위해 염산 용액이 자주 이용되며 이 경우 침출용액에서 이트륨 원소는 염화이트륨(YCl_3)의 형태로 존재하게 된다. 이 침출용액으로부터 반응성 결정화를 유도하기 위해 옥살산($H_2C_2O_4$)을 흔히 이용하고 있다. 반응성 결정화를 위해 옥살산을 이용할 경우 생성물인 이트륨옥살레이트($[Y_2(C_2O_4)_3]$)의 용해도가 매우 낮아 결정화가 쉽게 일어나며 이트륨 원소에 대해 높은 회수율을 얻을 수 있다. 또한 여러 이온이 혼합되어 있는 침출용액으로부터 결정화 과정에서 이트륨에 대한 높은 선택률을 얻을 수 있는 장점도 있다. 이와 같이 얻어진 이트륨옥살레이트 결정은 열분해법 혹은 산화/환원법 등에 의해 이트륨 금속이나 이트륨화합물 등으로 전환되게 된다[3].

이렇듯 산업적으로 광범위하게 사용되고 있는 이트륨금속 및 이트륨화합물은 물질특성에 대한 많은 연구가 진행된 바 있다. Unal과 Akinc[4]은 제조된 산화이트륨의 결정조직 및 구조에 따른 기계적 물성 및 이의 온도 의존성에 대해 연구하였으며 Jollet 등[5]은 XAS를 이용하여 산화이트륨의 전자적 구조 특성에 대해 실험적으로 규명하였으며 또한 이를 이론적으로도 증명하였다. 산화이트륨이 촉매 등으로 활용되는 경우 이것이 지지층 표면에서 나타내는 표면 전자 물성에 대해서도 연구된 바 있다[6]. 그 이외에 산화이트륨의 유전상수 특성 및 증착에 의한 필름 결정 성장속도 특성 등에 대해서도 자세히 연구된 바가 있다[7-9].

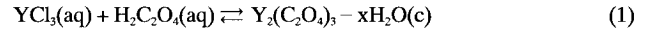
그러나, 이트륨화합물의 물성 및 특성에 대한 많은 연구와는 대조적으로 이트륨금속이나 이트륨화합물을 제조하기 위한 열분해 반응에 대한 연구는 그리 많이 행해지지 않고 있다. Minagawa 등[10]은 암모니움이트륨옥살레이트($[NH_4Y(C_2O_4)_2]$)의 열분해에 관한 연구였다. 이들은 암모니움이트륨옥살레이트를 제조하기 위하여 염화이트륨 용액에 옥살산 용액과 함께 암모니아 수용액을 첨가하여 반응성 결정화를 유도하였으며 이렇게 합성된 암모니움이트륨옥살레이트는 준 안정상태의 염의 형태로 나타났다. 이들 연구결과에 의하면 생성된 암모니움이트륨옥살레이트 결정의 크기가 열분해 시간에 많은 영향을 주었으며 결정의 크기는 암모니아 수용액 첨가시간과 용액의 교반속도 등에 의존하는 것으로 나타났다. 또한 열분해에 의해 최종 얻어지는 분말입자 크기는 결정화에 의해 생성된 암모니움이트륨옥살레이트 결정의 순도 및 소결시간에도 의존하는 것을 실험적으로 관찰하였다[10]. 그 외에 Matsuda[11] 등은 염화이트륨 수용액 내에서 전자증착법(electrodeposition)을 이용하여 산화이트륨을 제조하는 방법에 대해 연구하였다.

실제 공정에서는 반응성 결정화 공정에 의해 이트륨옥살레이트 결정으로 이트륨 원소를 고체 석출하고 있으며 이를 열분해하여 원하는 최종 이트륨화합물을 제조한다. 그러나 이트륨옥살레이트 결정의 구조와 특성 그리고 열분해 과정에 대한 연구는 거의 진행되고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 염화이트륨과 옥살산의 반응성 결정화를 통하여 얻어진 이트륨옥살레이트 결정을 여러 가지 온도에서 열분해를 시도하여 이트륨옥살레이트 분해 과정에서 나타나는 현상에 대해 연구하고자 한다. 또한 열분해 연구를 통해 반응성 결정화 과정을 통해 얻어진 이트륨옥살레이트의 분자 및 결정구조와 결정수 등에 대해 연구하며, 열분해에 의해 얻어질 수 있는 이트륨화합물을 예측하고 이것의 분자 및 결정 구조에 대해서도 연구하고자 한다. 이와 같은 연구 결과는 열분해 방법에 의해 제조되는 이트륨화합물의 물성 및 특성을 예측하는데 중요한 기초 자료가 되리라 기대된다.

2. 이 론

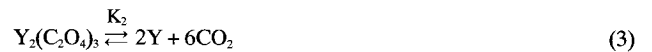
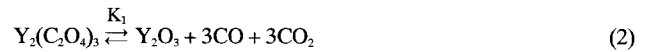
반응성 결정화란 용해도가 높은 반응물이 반응을 통하여 상대적으로 용해도가 낮은 생성물을 생성함으로써 용액내에서 상대적으로 높

은 과포화상태를 형성하여 고체 결정을 석출하는 것을 말한다. 이트륨옥살레이트 결정이 석출되는 것도 다음과 같은 염화이트륨 용액과 옥살산 용액의 반응성 결정화에 의해 이루어진다.



여기서 x 는 이트륨옥살레이트 결정에 포함되어 있는 결정수의 갯수를 의미한다. 반응식 (1)에서 보는 바와 같이 이트륨옥살레이트의 결정이 석출되는 과정에서 x 개의 결정수를 포함하게 되며 결정수의 갯수는 결정화 조건 등에 따라 변하게 된다. 결정수의 갯수에 따라 석출되는 이트륨옥살레이트 결정의 구조 및 물성이 변할 수 있다. 일반적으로 결정내의 결정수는 다른 원자들과 화학적 결합을 이루고 있는 것이 아니므로 결정의 열분해시 결정내에 포함되어 있던 결정수가 열분해에 앞서 탈수된다.

이트륨옥살레이트 결정을 열분해하면 이론적으로 다음과 같이 두 가지의 산물을 얻을 수 있다. 즉 이트륨옥살레이트가 열분해되어 산화이트륨이 생성되거나 이트륨 금속이 생성되는 것이다. 이것을 열분해 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



반응식 (2)와 (3)에서 보는 바와 같이 산화이트륨과 이트륨금속의 생성은 반응평형상수에 의존하며 반응평형상수는 반응조건에 따라 변하게 된다. 반응식 (2)의 평형상수 K_1 이 반응식 (3)의 평형상수 K_2 보다 크면 열분해 반응에 의해 산화이트륨의 생성이 선택적으로 진행이 되며 반응평형상수의 관계가 반대이면 이트륨금속의 생성이 더 많이 이루어지게 될 것이다.

이트륨 옥살레이트의 두 가지 열분해 반응의 평형상수는 다음과 같이 정의되며 두 반응평형상수를 비교하면 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_1 = \frac{[Y_2O_3][CO]^3[CO_2]^3}{[Y_2(C_2O_4)_3]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[Y]^2[CO_2]^6}{[Y_2(C_2O_4)_3]} \quad (5)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[Y_2O_3][CO]^3}{[Y]^2[CO_2]^3} \quad (6)$$

식 (6)에서 보는 바와 같이 두 반응평형상수의 비를 구하기 위해서는 반응조건에 따른 이트륨금속, 산화이트륨, 일산화탄소 및 일산화탄소의 농도를 알아야만 한다. 그러나, 이와 같은 농도는 실제로 측정하기가 불가능하며 이론적 예측도 어려운 실정이다.

이트륨옥살레이트의 열분해 반응평형상수비(K_1/K_2)를 구하기 위해 다음과 같이 일산화탄소와 이트륨금속의 산화반응을 고려하였다 [12].



반응식 (7)과 (8)의 평형상수는 다음과 같이 정의된다.

$$K_3 = \frac{[CO_2]}{[CO][O_2]^{1/2}} \quad (9)$$

$$K_4 = \frac{[Y_2O_3]}{[Y]^2[O_2]^{3/2}} \quad (10)$$

식 (9)와 (10)에서 산소의 농도항을 소거하면 두 반응평형관계식은 다음과 같이 정리될 수 있으며 이것은 식 (6)과 다음과 같은 관계가 있다.

$$\frac{K_4}{K_3} = \frac{[Y_2O_3][CO]^3}{[Y]^2[CO_2]^3} = \frac{K_1}{K_2} \quad (11)$$

따라서 반응식 (9)와 (10)의 평형상수를 이용하여 이트륨옥살레이트의 열분해 반응의 평형상수비를 구할 수 있으며 이것을 통해 열분해 반응에 의해 얻어지는 최종 산물의 형태를 예측할 수 있다. 열분해 반응에 의해 최종적으로 얻어지는 산물의 형태는 FT-IR이나 X-선 회절기에 의한 결정구조 조사에 의해서 확인될 수 있다.

3. 실험방법

3-1. 시료 준비 및 열분해

본 연구에서는 single-jet 반회분식 반응기를 이용하여 이트륨옥살레이트 결정을 제조하였다. 0.05 mol/l의 염화이트륨 용액 350 ml를 반응기내에 먼저 넣고 반응양론비에 따라 0.075 mol/l의 옥살산 350 ml를 일정한 속도로 주입함으로써 반응성 결정화를 유도하여 이트륨옥살레이트 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 분리하기 위하여 종이 필터를 이용하였다. 염화이트륨과 옥살산 반응에 의해 부산물로 생성되는 염산이 결정에 잔류하는 것을 방지하기 위하여 분리된 이트륨옥살레이트 결정을 초순수를 이용하여 3-4차례에 걸쳐 세척을 해주었다. 이렇게 분리된 순수한 이트륨옥살레이트를 진공 건조기에 30 °C로 24시간 동안 건조시켰다. 고온 건조시에 이트륨옥살레이트의 결정수의 이탈이 예상되므로 저온에서 장시간 건조하였다.

화학적칭을 사용하여 이트륨옥살레이트의 질량을 측정하고 이 시료를 고온 전기로에 넣고 여러 가지 온도하에서 열분해 반응을 시켜 보았다. 열분해 반응은 공기 조건하에서와 질소 조건하에서 시행하여 보았으며 열분해 반응시간은 12시간으로 모든 실험에 대해 일정하게 적용하였다. 열분해에 의해 최종 얻어진 시료들은 수분을 흡수하지 않게 밀봉된 후 건조기내에서 보관되었으며 X-선 회절기, FT-IR, SEM, 입도분석기 등을 이용하여 시료의 구조, 결합형태, 모양, 크기 등을 측정하였다. 또한 TGA를 이용하여 열분해 과정에서의 시료의 무게 변화를 측정하여 이트륨옥살레이트의 결정수의 갯수를 계산하였다.

3-2. 시료 분석

3-2-1. TGA

Perkin Elmer TGA7 열분석기를 이용하여 이트륨옥살레이트 결정이 질소 purge 상태에서 30-800 °C까지 온도 증가에 따른 결정의 질량변화와 질량변화율을 측정하였다. 온도 증가율은 1 °C/min 등 여러 속도로 변화시켰으며 온도에 따른 질량 변화 측정시 overshoot를 방지하기 위해서 5분 동안 delay time을 주었다.

3-2-2. X-선 회절기

여러 가지 온도에서 열분해 반응을 통해 얻어진 시료의 결정구조를 규명하기 위하여 MAX Science X-선 회절기를 이용하였다. X-선 generator(40 kv, 300 mA)에서 표준 target 물질로서는 순수 Cu를 사용하였으며 시료에 대한 X-선의 주사속도(scanning speed)는 15 deg/min으로 하였다. 시료의 X-선 회절 분포로부터 결정구조를 조사하기 위하여 JCPDS data base를 이용하여 최적의 결정구조를 추적하였다.

3-2-3. FT-IR

열분해 과정에서 얻어진 여러 시료들의 원자결합형태 및 분자구조를 분석하기 위하여 Perkin-Elmer System 2000 FT-IR spectrometer를 이용하였다. 완전 건조된 시료분말과 기준시료(KBr)를 적정비율

혼합하여 분석용 시편을 만들었으며 적외선 스펙트럼 분석의 resolution은 4 cm⁻¹로 하였다.

3-2-4. 입도분석기(Particle Size Analyzer)

이트륨옥살레이트 결정과 열분해 반응에서 얻어지는 여러 가지 시료 분말의 크기 및 크기분포를 측정하기 위하여 Malvern MASTER-SIZER/E 입도분석기를 이용하였다. 분말을 분산시키기 위한 매체로서는 초순수를 사용하였으며 레이저 빔을 집중시켜 주기 위한 렌즈로는 100 mm-focus 렌즈를 사용하였다. 미량의 분말을 분산매체에 넣고 응집되어 있는 분말이 잘 분산되도록 약 5-10분 가량 초음파 처리를 하여 주었다. 입도분석기의 분석 결과로부터 열분해 반응에 따른 입자의 크기 변화를 관찰하고자 한다.

4. 결과 및 토의

일반적으로 반응성 결정화에 의해 석출된 금속옥살레이트 결정은 몇 개의 결정수를 포함할 수 있다[12]. 이 결정수의 갯수는 결정화 조건에 따라 변할 수 있으며 결정수의 갯수에 따라 금속옥살레이트 결정의 구조와 특성이 변하게 된다[12, 17]. 본 연구에서는 염화이트륨과 옥살산의 반응성 결정화에 의해 얻어진 이트륨옥살레이트 결정의 결정수 분석을 위하여 TGA를 이용하여 열분석을 시도하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 이트륨옥살레이트의 질량은 30 °C부터 급격히 감소하다가 100 °C 부근에서부터 열적으로 안정한 상태를 유지하고 230 °C 부근에서부터 완전히 감소하기 시작하여 약 366 °C까지 이러한 경향을 유지하다가 366 °C와 465 °C 사이에서는 매우 급격한 질량변화를 나타내고 있다. 세 번의 서로 다른 질량 감소경향은 이트륨옥살레이트 결정에 포함되어 있는 수분의 증발과 이트륨 옥살레이트 결정내의 결정수의 탈수현상과 옥살산기의 열분해에 기인한 것으로 예측된다. 일반적으로 금속옥살레이트 결정의 결정수는 금속원자나 옥살산원자들과 수소결합이나 van der Waals 결합을 이루고 있으므로 옥살산기의 열분해 온도보다 낮은 온도에서 결합이 끊어져 결정으로부터 탈수가 된다. 또한, 마그네슘옥살레이트나 칼슘옥살레이트 등의 결정수가 100 °C에서 300 °C의 온도범위내에서 탈수 현상이 일어난다고 알려져 있다[12]. 따라서, 본 실험에서 관찰한 100 °C에서 366 °C 사이에서 나타나는 질량 변화는 이트륨옥살레이트 결정수의 탈수에 기인한 것이며 366 °C와 465 °C 사이에서의 급

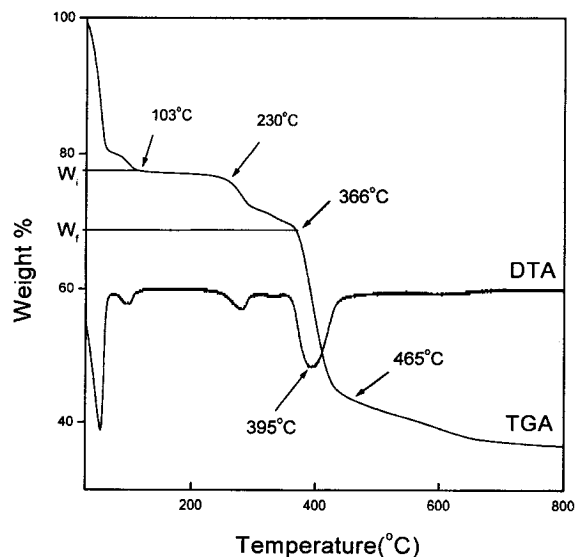


Fig. 1. Distributions of weight and differential weight of yttrium oxalate crystals in thermal analysis.

격한 질량변화는 이트륨옥살레이트의 열분해에 기인한 것으로 판단된다.

230 °C와 366 °C 사이에서 이트륨옥살레이트의 질량변화는 약 10 %로서 전량 탈수에 의한 질량감소라 하면 결정수의 갯수를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\Delta W_i = (W_i - W_f) = \frac{18x}{\text{MW of } Y_2(C_2O_4)_3 + 18x} \quad (12)$$

본 실험결과에서는 약 3개의 결정수(오차 3.5 % 이내)가 이트륨옥살레이트 결정에 포함되어 있는 것으로 나타났다.

탈수된 이트륨옥살레이트는 DTA 결과(Fig. 1)에서 보듯이 395 °C에서 가장 급격한 열분해 반응이 일어나는 것을 알 수 있다. 열분해에 의해 반응식 (2)와 (3)에서 보는 바와 같이 이트륨옥살레이트는 이트륨 금속이나 산화이트륨으로 전환될 수 있다. 여기서 열분해에 의한 생성물의 형태는 반응 조건에 따라 변할 수 있으며 식 (6)에서 보는 바와 같이 반응평형상수의 비로서 예측할 수 있다.

일반적으로 화학반응평형상수는 반응 Gibbs free energy를 통해 계산할 수 있다. 그러나 이트륨옥살레이트 열분해 반응에 대한 열역학적 자료는 거의 밝혀져 있지 않다. 따라서 본 실험에서는 이트륨옥살레이트 열분해 반응을 예측하기 위하여 기존에 열역학적 자료가 잘 알려져 있는 일산화탄소와 이트륨금속의 산화 반응식을 이용하여 식 (11)과 같이 이트륨옥살레이트의 열분해 반응평형상수비를 유도하였다. 일산화탄소와 이트륨금속의 산화반응평형상수는 다음과 같이 온도에 대한 함수로 표시될 수 있다[13].

$$\ln K_i = -\frac{\Delta H_i^\circ}{RT} - \frac{a}{R} \ln T - \frac{b \cdot 10^{-3}}{R} T - \frac{c \cdot 10^5}{RT^2} - \frac{I}{R} \quad (13)$$

식 (13)을 이용하여 Fig. 2에서 보는 바와 같이 온도 변화에 따른 일산화탄소와 이트륨금속의 산화반응평형상수와 평형상수비를 계산할 수 있다(Table 1 참조[13]). 모든 온도 영역에서 일산화탄소의 산화반응평형상수(K_3)가 이트륨금속의 산화반응평형상수(K_4)보다 월등 크게 나타났으며 결과적으로 이트륨옥살레이트 분해반응평형상수비인 K_1/K_2 가 1보다 매우 큰 값으로 나타났다. 이 결과로부터 이트륨옥살레이트가 열분해되는 경우 산화이트륨(Y_2O_3)이 생성되는 것으로 예측할 수 있다.

본 실험에서 이트륨옥살레이트의 열분해 반응을 통해 얻어지는 생

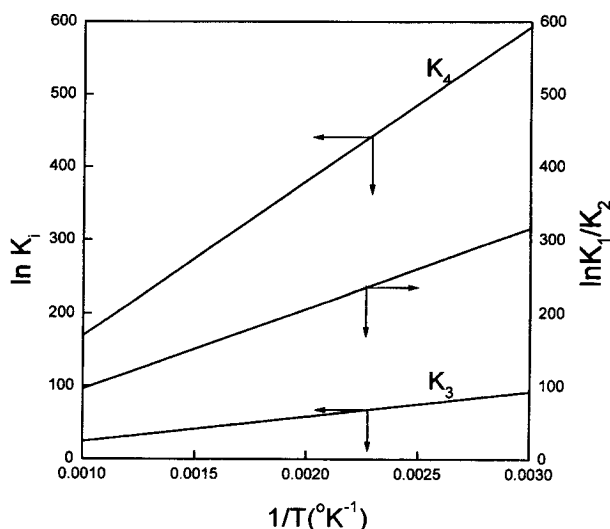


Fig. 2. Dependency of decomposition equilibrium constants of yttrium oxalate on temperature.

Table 1. Thermodynamic data for formation of free energy[13]

Element reaction	ΔH_i°	a	b	c	I
$CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-68290	-0.42	-0.34	0.865	23.15
$2Y + 2/3 O_2 \rightleftharpoons Y_2O_3$	-419600	2.76	-1.73	-0.30	66.36

성물의 분자결합구조와 결정구조를 조사하기 위하여 FT-IR과 X-선 회절 분석기를 이용한 분석 결과가 Fig. 3과 4에 나타나 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 350 °C 12시간 열처리된 시료의 분자결합에서 C=O 결합과 C-O 결합의 피크가 나타났으며 이 결과는 30 °C에서

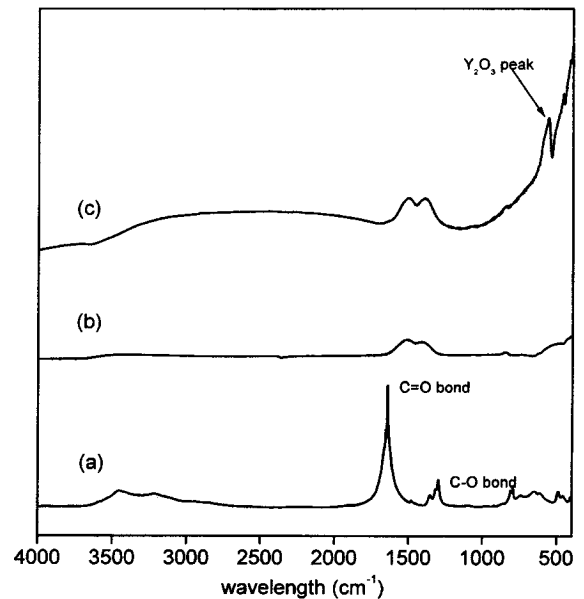


Fig. 3. Variation of FT-IR spectrum with temperature of thermal decomposition for yttrium oxalate.

(a) 350 °C, (b) 395 °C, (c) 500 °C

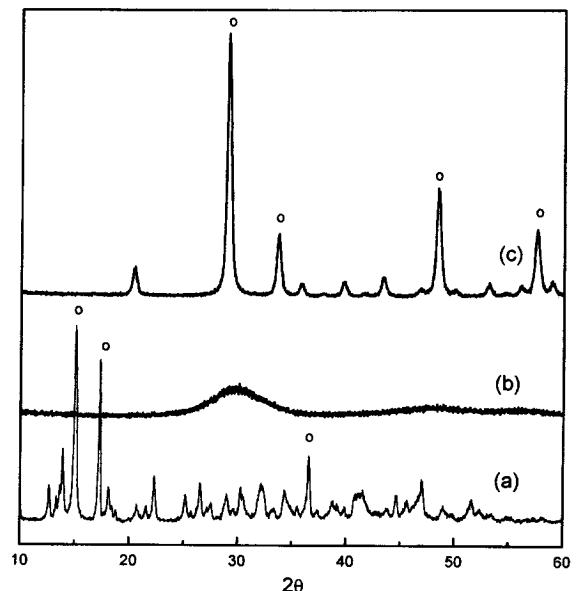


Fig. 4. Variation of XRD pattern with temperature of thermal decomposition for yttrium oxalate.

(a) 350 °C(monoclinic system), (b) 395 °C(amorphous system), (c) 500 °C(cubic system)

건조된 이트륨 옥살레이트결정의 FT-IR 결과와 동일한 것이다. 그러므로 350 °C 온도에서는 아직 이트륨옥살레이트의 열분해 반응이 일어나지 않았음을 증명해 주는 것이다. 그러나, 500 °C에서 12시간 열처리된 시료의 경우 C=O, C-O 결합은 거의 사라지고 Y_2O_3 결합이 나타났다[14, 15]. 이것은 500 °C의 온도에서는 이트륨옥살레이트의 열분해 반응이 일어났으며 결과적으로 산화이트륨이 생성되었음을 증명하는 것이다. 이와 같은 결과는 이트륨옥살레이트의 열분석 결과(Fig. 1)와 일치하는 것이다. 한편, 395 °C에서 12시간 열처리된 시료의 경우 분자결합 피크가 거의 나타나지 않았다. 이것은 395 °C에서는 열분해에 의해 이트륨옥살레이트 결합구조가 분해되어 산화이트륨 결합구조로 전이되고 있는 과정이라고 예측되며 따라서 분자결합 피크가 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 판단된다.

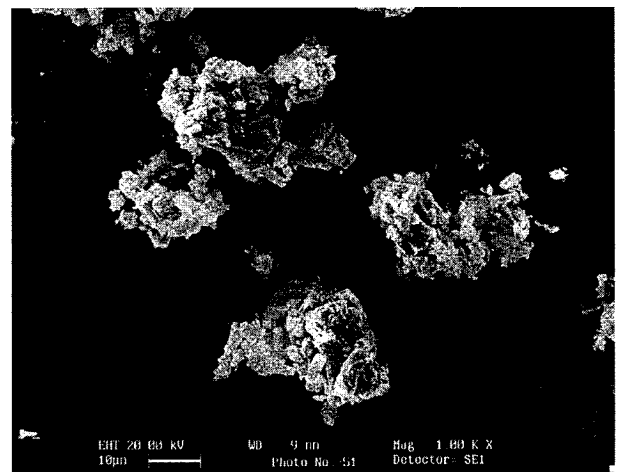
열분해에 의한 이트륨옥살레이트 결정의 분자 결합구조의 변화를 X-선 회절분석을 통해 확인하여 보았다(Fig. 4 참조). X-선 회절분석을 위한 모든 시편도 12시간 열처리과정을 거쳤다. 350 °C에서 열처리된 시편의 결정구조는 monoclinic 결정계로 나타났으며 350 °C 이하의 여러 시편을 분석하여도 X-선 회절 분포는 모두 유사하게 나타났다. 이 결과로부터 이트륨옥살레이트는 monoclinic 결정계[16]를 가지고 있음을 알 수 있었으며 또한 350 °C 이하의 온도에서는 열분해 반응이 일어나지 않았다는 것을 확인할 수 있었다.

500 °C의 온도에서 열처리된 시편의 경우 X-선 회절 분포는 cubic 결정계의 분포를 나타내고 있으며 이것은 산화이트륨의 결정구조와 일치하는 것이다[16]. 그러나, 395 °C의 온도에서는 시편의 X-선 회절 분포는 아무런 결정성 경향을 보여주지 못하였다. 이것은 앞에서 언급된 것과 같이 열분해과정 중에서 이트륨옥살레이트 결정구조에서 산화이트륨 결정구조로 전이되는 단계에서 분자내의 결합이 끊어지고 결정배열이 깨어져 원자배열의 방향성이 없어졌기 때문이다. 이와 같은 현상은 앞의 FT-IR의 분석 결과와 일맥 상통하는 것이다. 참고로 언급하면 이트륨옥살레이트의 열분해를 380-460 °C 사이의 온도 범위에서는 10 °C 간격으로 시행해 보았다. 이때, 이 온도 범위내에서 이트륨옥살레이트를 12시간 열분해한 경우 모든 FT-IR과 X-선 회절분석에서 무정형의 분말이 얻어졌다. 그러나, 500 °C 이상의 온도에서는 30분 정도의 열분해도 cubic 결정계의 산화이트륨이 생성되는 것이 확인되었다. 이 결과로부터 460 °C 이하에서는 열분해 반응에 의해 이트륨옥살레이트 분자의 분해가 이루어지고 있으나 새로운 안정된 형태의 분자 결합이나 결정구조를 이루기에 충분하지 못하였으나 500 °C 이상에서는 원자들간에 새로운 안정된 화학적 결합과 구조가 이루어진다는 것을 추론할 수 있다.

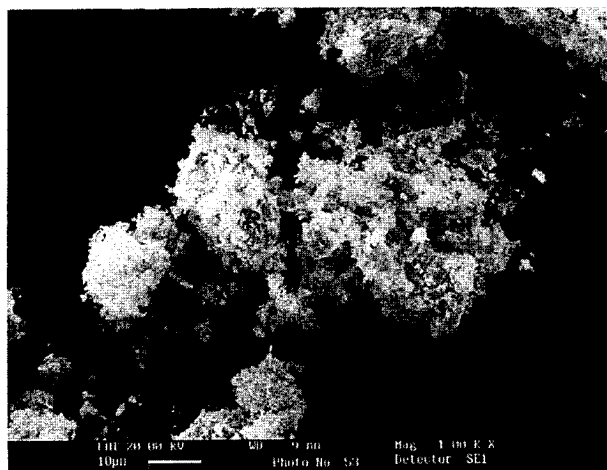
Fig. 5에는 열분해 온도변화에 따른 시편 결정들의 입자모양 변화가 나타나 있다. FT-IR과 X-선 회절분석 결과에서는 350 °C 이하의



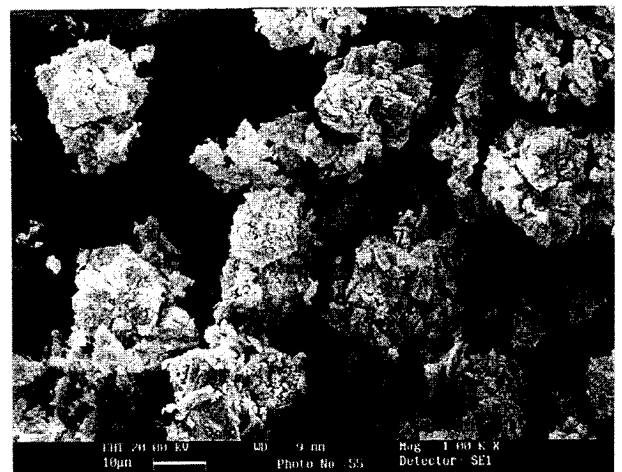
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Morphology of crystals thermally decomposed at various temperature.

(a) 30 °C, (b) 350 °C, (c) 395 °C, (d) 500 °C

온도에서는 시편의 분자결합과 결정구조가 온도에 무관하게 동일하게 나타났으나 전자현미경을 통해 관찰한 결정입자의 모양은 다소 변화된 것으로 나타났다. 이것은 이트륨옥살레이트 결정과 결합하고 있던 결정수가 온도 증가에 따라 탈수되면서 나타난 현상으로 볼 수 있다. TGA 및 FT-IR 분석 결과에서 나타났듯이 이트륨옥살레이트는 350 °C 이하의 온도에서는 열분해가 일어나지 않고 결정수의 탈수현상에 의해 질량 감소만 일어난다. 따라서, 이트륨옥살레이트 결정구조에 참여하고 있던 결정수가 탈수됨에 따라 결정 부피가 감소될 수 있으며 또한 결정 내부에 존재하던 물분자가 확산해 나가감에 따라 결정 내부에 기공 및 간극이 생겨나게 된다. 탈수과정 중에 결정 내부에 형성된 기공 및 간극은 결정의 물리적 강도의 저하와 결정의 breakage를 유발할 수 있다[17]. 그러므로 온도에 따른 시편의 결정모양 변화는 탈수현상때문에 큰 결정이 작은 결정 분말로 부서졌기 때문으로 판단된다.

366 °C 이상의 온도에서 열분해 반응이 시작됨에 따라 이트륨옥살레이트 결정 내부에서 일산화탄소와 이산화탄소 기체가 생성이 되며 이것이 내부 확산에 의해 외부로 배출되는 과정에서 결정들내에 많은 기공들을 만들게 된다. 그러므로 Fig. 5(C)에서 보는 바와 같이 결정의 모양들은 더욱 작은 입자 형태를 나타내고 있다. 더욱이 Fig. 3과 4에서 관찰된 것과 같이 395 °C 근처에서는 결정구조의 전이가 일어나기 때문에 결정 원자간의 결합력이 매우 약화된 상태이므로 결정 시편이 더욱 쉽게 부서지리라 예측된다. 그러나 온도가 증가함에 따라 더 이상의 현격한 모양 변화는 나타나지 않았다.

열분해 온도에 따라 결정 시편들의 크기가 변화하는 것을 입도분석한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 온도가 증가함에 따라 평균 결정입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 탈수현상이 진행되는 동안 결정입자의 크기는 지속적으로 감소하였으며 열분해 반응이 시작되는 366 °C 이상의 온도에서 결정입자 크기가 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 500 °C 이상의 온도에서는 더 이상의 결정입자 크기 변화는 나타나지 않았다. 이와 같은 결정입자의 크기 변화는 결정수의 탈수과정과 옥살기의 열분해에 의한 기체 발생에 의해 결정이 부서어지는 현상과 결정내의 분자들이 결정수와 탄소 및 산소가 빠져나간 빈 공간으로 이동하여 결정의 부피를 감소시키기 때문이다[17]. 한편, 결정수의 탈수 및 열분해 과정에 의한 결정입자 크기의 감소와는 반대로 결정입자의 갯수(N)는 온도에 따라 급

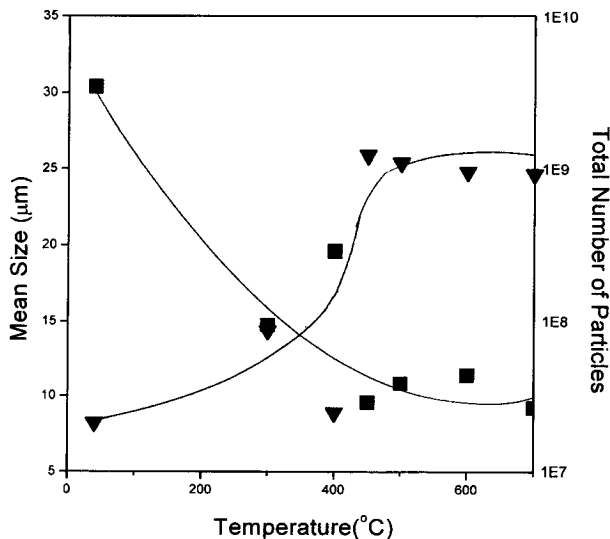


Fig. 6. Variation of mean crystal size and total crystal numbers with temperature in thermal decomposition of yttrium oxalate.

격히 증가하였다.

참고로 800 °C 이상에서 이트륨옥살레이트를 열분해하였을 때 생성된 최종 결정 분말의 크기는 약 100 μm로 매우 크게 나타났다. 이것은 탈수와 열분해과정에서 작은 입자로 나누어진 결정들이 고온에서 소결에 의해 거대한 입자 집단으로 응집되어 나타난 현상으로 판단된다.

이트륨옥살레이트 결정의 열분해를 질소 분위기하에서 시도해 보았다. 온도 변화에 따른 결정구조의 변화를 FT-IR, XRD 등을 통해 측정하였으며 전자현미경 및 입도분석기를 이용하여 결정입자의 모양 및 크기 변화를 관찰하였으며 이를 공기분위기 하에서의 열분해 결과와 비교하여 보았다. 이 두 가지 분위기하에서 행해진 이트륨옥살레이트 결정의 열분해 분석결과는 서로 동일하게 나타났으며 이 실험결과로부터 이트륨옥살레이트 열분해에 의해 산화이트륨이 생성되는 것은 외부에서 공급되는 산소에 의해 이루어지는 것이 아니라 이트륨옥살레이트 분자를 구성하고 있는 산소원자가 열분해과정에서 재결합되어 이루어지는 것으로 판단할 수 있었다.

이트륨옥살레이트와 산화이트륨의 열역학적 분자구조를 규명하는 것은 반응성 결정화에 의해 어떠한 결정구조의 이트륨옥살레이트가 합성되며 또한 열분해에 의해 생성되는 산화이트륨의 결정구조를 예측하고 이해하는데 있어 중요 자료를 제공할 수 있다. 이트륨옥살레이트의 분자는 Fig. 7에서와 같이 두 가지의 이성질체(isomer)를 가질 수 있다. 한 가지는 이트륨 원자가 서로 마주 보고 있는 3차원적 입체구조를 가진 것이며 다른 이성질체는 이트륨 원자가 나란히 배열되어 있는 2차원적 평면구조를 가진 것이다. 본 연구에서는

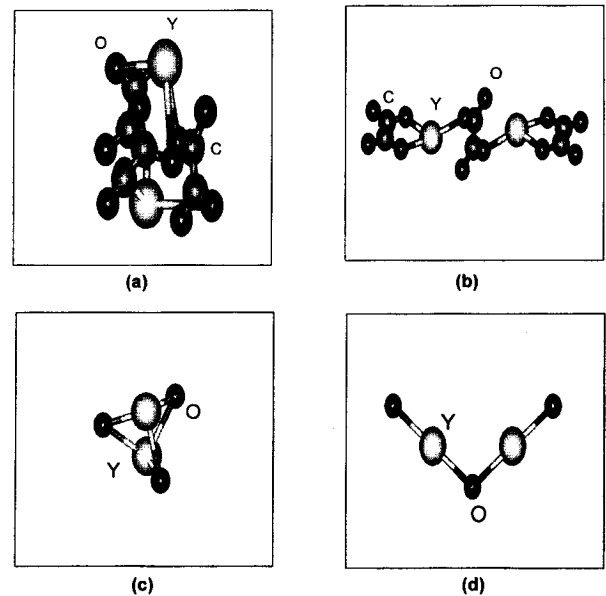


Fig. 7. Molecular structures of yttrium oxalate and yttrium oxide.

(a) 3-dimensional structure of yttrium oxalate, (b) 2-dimensional structure of yttrium oxalate, (c) 3-dimensional structure of yttrium oxide, (d) 2-dimensional structure of yttrium oxide

Table 2. Calculation of total potential energies of yttrium oxalate and yttrium oxide for their molecular structures

Isomer	Total energy	Stability
(a) $Y_2(C_2O_4)_3$ (3-D)	-244.88325(a.u.)	More
(b) $Y_2(C_2O_4)_3$ (2-D)	-244.52076(a.u.)	Less
(c) Y_2O_3 (3-D)	-52.969(a.u.)	More
(d) Y_2O_3 (2-D)	-52.76(a.u.)	Less

반응성 결정화에 의해 제조된 이트륨옥살레이트의 분자구조를 결정하기 위하여 Hyper-Chem의 ZINDO1 프로그램을 이용하였다. 두 가지 이성질체 분자의 원자간 결합 형태를 바탕으로 분자 총 위치에너지(total potential energy)를 계산한 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 3차원적 입체결합구조가 더 안정한 에너지상태를 가지므로 더 안정된 분자구조를 이루는 것으로 나타났다. 또한, 열분해에 의해 얻어지는 산화이트륨의 경우에도 3차원 입체 구조의 분자가 2차원 평면 구조의 분자보다 더 안정한 상태를 가지는 것으로 나타났다. Hyper-Chem을 이용해 계산된 분자구조와 FT-IR, XRD 결과 등을 종합해 볼 때 반응성 결정화에 의해 생성되는 이트륨옥살레이트 결정은 Fig. 7(a)와 같은 3차원적 결합구조를 가지며 열분해 과정에서 C-Y 결합, C-O결합 및 C=O결합 등이 끊어져 일산화탄소와 이산화탄소를 발생시키며 새로운 Y-O결합을 형성하여 Fig. 7(c)와 같은 분자구조의 산화이트륨을 최종 생성하게 됨을 알 수 있다.

5. 결 론

반응성 결정화에 의해 얻어진 이트륨옥살레이트 결정의 열분해 과정에서 나타나는 결정입자의 구조, 모양, 크기 및 결합형태의 변화에 대해 관찰하였다.

이트륨옥살레이트는 366 °C 이상의 온도에서 열분해가 이루어지며 350 °C 이하의 온도에서는 결정내에 포함되어 있던 결정수가 탈수만 되는 것으로 나타났다. 결정수의 탈수는 이트륨옥살레이트 결정의 모양과 크기에는 많은 영향을 주었다. 즉, 탈수과정에서 결정 내부에 기공과 간극을 형성함으로써 결정이 부수어져 결정입자의 크기를 감소시켰으며 결정입자 갯수는 증가시켰다. 그러나 결정수의 탈수현상은 결정입자의 구조 및 결합에는 아무런 영향을 미치지 않았다. 본 실험에서 반응성 결정화에 의해 제조된 이트륨옥살레이트 결정은 3개의 결정수를 포함하는 것으로 나타났다.

500 °C 이상의 온도에서 이트륨옥살레이트의 열분해에 의해 이트륨금속보다 산화이트륨이 더 선택적으로 생성된다는 것을 열역학적으로 예측하였으며 이것을 FT-IR 및 X-선 회절분석을 이용하여 관찰하였다.

결정수의 탈수와 열분해가 진행됨에 따라 발생하는 물분자와 이산화탄소 기체는 결정입자의 모양 및 크기에 많은 영향을 주었다. 물분자와 이산화탄소 기체에 의해 결정 내부에 형성되는 기공과 간극으로 인해 결정 시편은 작은 입자로 부수어졌으며 결정의 모양도 변화하였다.

이트륨옥살레이트와 산화이트륨은 분자구조식 상 2차원적 구조와 3차원적 구조를 가진 두 가지의 이성질체가 존재할 수 있다. Hyper-Chem을 이용한 분석결과 이 두 가지 이성질체 가운데에서 2차원적 구조의 이성질체 보다 3차원적 구조의 이성질체의 분자가 열역학적으로 더 안정하며 따라서 3차원적 구조의 이성질체가 실제 존재할 가능성이 더 높은 것으로 판단된다.

질소분위기 하에서 이트륨옥살레이트 결정의 열분해에 의해 얻어지는 생성물은 공기 분위기에서 얻어진 결과와 동일하게 나타났으며 이 결과로부터 열분해에 의한 산화이트륨의 생성은 이트륨옥살

레이트 결정분자가 함유하고 있는 산소원자의 재결합에 의해 이루어진다는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국자원연구소의 연구비 지원에 의해 이루어진 것입니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kilbourn, B. T.: "Yttria as a Ceramic", Molycorp, White Plains, NY(1993).
2. Etring, L.: "The Binary Rare Earth Oxides", Gschneiderner, K. A. and Eyring, L., eds., Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth, North-Holland, Amsterdam, Vol. 3, 339(1979).
3. Djuric, B., Kolar, D. and Memic, M.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9**, 75 (1992).
4. Unal, O. and Akinc, M.: *J. of Am. Ceram. Soc.*, **79**(3), 805(1996).
5. Jollet, F., Noguera, C., Thromat, N., Gautier, M. and Duraud, J. P.: *Physical Review B*, **42**(12), 7587(1990).
6. Sugunan, S. and Devikarani, G.: *J. of Material Sci. Ltr.*, **11**, 1269 (1992).
7. Shannon, R. D., Subramania, M. A., Allik, T. H., Kimura, H., Kokta, M. R., Randles, M. H. and Rossman, G. R.: *J. of Appl. Phys.*, **67** (8), 3789(1990).
8. Cranton, W. M., Spink, D. M., Stevens, S. and Thomas, C. B.: *Thin Solid Films*, **226**, 156(1993).
9. Laysen, T., Johnson, D. J., Amm, D. T. and Haysom, E. J.: *Thin Solid Films*, **250**, 135(1994).
10. Minagawa, Y. and Yajima, F.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**(2), 378 (1990).
11. Matsuda, Y., Imahashi, K., Yoshimoto, N. and Morita, M.: *J. of Alloys and Comps*, **193**, 277(1993).
12. Yoo, J.-Y.: "Preparation Method for Ceramic Powders", A Research Paper KINITI, No. 75(1992).
13. Weast, R. C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press Inc., Boca Raton, FL(1986).
14. Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S.: "Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry", 2nd ed., Saunders College Publishing, Florida, USA(1990).
15. Socrates, G.: "Infrared Characteristic Group Frequencies", 2nd ed., John Wiley & Son Ltd., West Sussex, England(1994).
16. Morris, M. C. et al.: "Powder Diffraction Data from JCPDS Associateship at the National Bureau of Standards", JCPDS, Swarthmore, PA, USA(1976).
17. Ring, T. A.: "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis", Academic Press, NY(1996).