

초임계수 결정화법에서 반응온도 및 압력이 바륨페라이트 제조 특성에 미치는 영향

남성찬 · 김건중* · 박상도†

한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

*인하대 학교 화학공학과

(2001년 2월 22일 접수, 2001년 5월 30일 채택)

Influence of Reaction Temperature and Pressure in the Barium Ferrite Synthesis by Supercritical Water Crystallization

Sung Chan Nam, Gun Joong Kim* and Sangdo Park†

Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received 22 February 2001; accepted 30 May 2001)

요 약

바륨헥사페라이트 분말은 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 KOH 혼합수용액을 열수처리 에 의한 가수분해와 탈수과정을 통한 초임계수 결정화법에 의해 제조되었다. 회분식 실험의 경우, 반응온도와 압력이 증가함에 따라 생성된 바륨헥사페라이트 입자의 결정화도는 향상됨을 알 수 있었으며, 또한 입자의 크기는 증가하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 초임계수 결정화법에 의한 연속식 합성공정의 경우, 반응온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 감소한 반면, 압력이 증가함에 따라서는 거의 입자의 크기 변화가 없었다. 따라서, 연속식 합성공정에서는 반응온도가 반응압력에 비해 입자의 크기를 제어하는 지배 변수임을 확인하였다. 특히, 전체 계의 압력을 40 MPa, 혼합점(MP2)의 온도를 200 °C, 반응관내의 온도는 400 °C, 체류시간을 100 초로 하였을 때 생성된 입자의 형태는 육각판상의 단일상이 확인되었으며, 입자크기는 0.1-0.2 μm 로 비교적 균일한 입자 분포를 나타내었다.

Abstract – $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ was produced by hydrothermal treatment of barium nitrite, ferric nitrite and potassium hydroxide under supercritical water conditions. The crystallinity and size of the barium hexaferrite particles were enhanced by increasing the reaction temperature and pressure in the batch system. In the continuous synthesis process, the particle size was decreased by increasing the reaction temperature but was not changed when the reaction pressure was increased. The reaction temperature is a major operational variable for the control of particle size in this process. In particular, 0.1-0.2 μm fine particles were synthesized at a pressure of 40 MPa, mixing point(MP2) temperature of 200 °C, tubular reactor temperature of 400 °C and residence time of 100 sec. The particle size distribution was very narrow.

Key words: Supercritical Water Crystallization, Hydrothermal Treatment, Barium Ferrite

1. 서 론

바륨헥사페라이트($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)는 육각 판상의 형상을 가지며, 자화축이 판의 면에 수직 방향으로 형성되기 용이하므로 수직 기록에 따른 고밀도화가 가능하다. 또한, 화학적으로 안정하고, 큐리 온도가 높기 때문에 장기간의 보관에 따른 저장 데이터의 손실을 최소화할 수 있는 장점이 있어, 차세대 HDTV 녹화용 tape나, 컴퓨터 관련 저장 시스템과 같은 고밀도 자기 기록 매체 또는 광자기 기록 매체로 주목받고 있다. 그러나, 고밀도 자기 기록 매체로 사용하기 위해서는 생성된 입자의 크기가 가능한한 작고, 입자 크기 분포가 좁아야 하며, 유기물에 대한 분

산도가 좋아야 한다는 등, 조건이 까다롭기 때문에 재래식 요업법과 동일한 방법으로는 합성을 할 수 없으며, 따라서 새로운 제조 방법이 요구되고 있다[1-3]. 고밀도 자기기록용 바륨헥사페라이트를 합성하는 공정으로는 공침법과 유리 결정화법 및 수열 합성법 등이 개발되어 있다. 공침법은 온도, 농도, 반응속도, 원료물질의 공급 방법 및 교반 조건에 따라 미립자의 크기가 상당한 영향을 받기 때문에, 미립자의 크기는 항상 동일하지는 않으며, 그 크기 분포 또한 넓다. 유리 결정화법의 경우, 입자의 크기 분포가 균일한 미립자를 합성할 수 있다는 장점은 있으나, 초기 반응물질을 고온에서 용융시켜야 하며, 냉각 후 다시 열처리 과정을 거쳐야 하기 때문에 에너지 소모량이 많고, 산 세척 등 추가적인 처리공정으로 인하여 공정이 복잡하다는 단점을 갖는다. 수열합성방법은 산화물질을 형성하기 위하여 금속염 수용액 또는 슬러리를 물과 함께

†E-mail: sdopark@kier.re.kr

수열 처리하여 가수분해에 의한 수산화물로 침전시키는 기술로, 공정이 단순하고 생성물의 결정질 및 균일성이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나, 수열합성법 역시 반응 시간이 길며, 열수 처리과정이 회분식으로 수행되기 때문에 생산성이 낮은 문제점을 가지고 있다.

초임계수에서의 합성은 균일상의 핵생성과 높은 과포화도를 기초로 하고 있으며, 과포화도가 클수록 입자의 크기는 작아진다. 더욱이, 초임계 상태에서는 온도와 압력의 미세한 변화에 의해서도 열역학적 성질 및 물질전달 특성을 용이하게 조절할 수 있기 때문에 최적 조건에서 과포화도의 증가에 따라 nm~ μ m 크기의 입자를 얻을 수 있으며, 원료 용액의 농도, 체류시간 등 조업변수에 의해 결정 성장의 방향, 결정의 형상, 입자 형상 및 입자 크기의 분포를 쉽게 제어할 수 있다. 또한, 체류시간이 짧기 때문에 연속식 합성 공정이 가능하여 생산 효율을 높일 수 있으며, 튜브형 반응기를 사용하므로 실험장치를 간결하게 제작할 수 있다[4].

초임계수 결정화법에 의한 바륨헥사페라이트의 연속식 합성공정에서 입자의 형태나 크기 변화에 대한 원인은 규명되어 있지 않음에 따라 본 연구는 공정변수 위주로 수행되었으며, 합성 조건은 수열합성법의 조건에 따라 결정하였다. 우선 회분식 반응기를 이용하여 초임계수 조건에서 주요 반응변수인 반응온도 및 압력 그리고 알칼리 농도비 등의 변화에 따라 생성되는 바륨헥사페라이트의 특성을 분석하였고, 회분식 공정에서 얻은 결과를 토대로 연속식 합성공정을 운전하여 이때 생성된 생성물의 입자형상, 크기와 성분 등에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. 시약의 제조 및 생성물 분석

시약은 무파류(non-pulse) 고압펌프(PUS-11, GL SCIENCE Co.)를 이용하여 반응기 내로 원료를 용이하게 이송하기 위해 물에 대한 용해도가 우수하고 장치의 부식성도 비교적 작은 시약인 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Junsei, 98.5%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Showa, 98%), KOH(덱산, 85%)를 탈이온 수에 용해하여 사용하였으며, 원료 수용액은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 회분식의 경우 0.05 M, 연속식의 경우 0.02 M로 고정하고, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 및 KOH의 농도는 다음과 같은 식 (1)과 (2)로 정의되는 농도 비율을 일정하게 유지하여 제조하였다[5].

$$\text{Fe/Ba mole ratio} = [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] \quad (1)$$

$$\text{Alkali mole ratio(R)} = \frac{[\text{KOH}]}{(3[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] + 2[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2])} \quad (2)$$

생성된 시료는 증류수로 세척한 후, 건조기(60°C)에서 24시간 건조하여, XRD(Rigaku, $\text{CuK}\alpha$ radiation)로 성분을 분석하였으며, SEM(Philips, XL-30) 분석을 통하여 생성물의 형상 및 입자의 크기를 측정하였다.

2-2. 회분식 장치

초임계수를 반응 매체로 하여 바륨헥사페라이트를 합성하는 실험을 수행하기 위한 회분식 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 회분식 실험장치는 고압 반응기, 가열조(molten salt bath), 냉각조(water bath)로 크게 구분할 수 있다.

고압 반응기는 SUS316 재질로 반응기 두께는 3 mm, 직경 및 높이는 각각 2.57 cm, 7.6 cm이며 내부 용량은 35 cm^3 이다. 반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 K-형 열전대를 사용하였고, 압력은 NOSHOK(Germany) 압력계 및 pressure transducer(9368612, XPRO Co.)를 이용, 상호 보완하여 측정하였다.

반응기내의 압력을 40 MPa로 하였을 때 승온시간에 따른 온도변화를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 보시는 바와 같이 400°C까지 승온되는데 소요되는 시간은 100초미만으로 상당히 빠른 승온속도를 나타내고

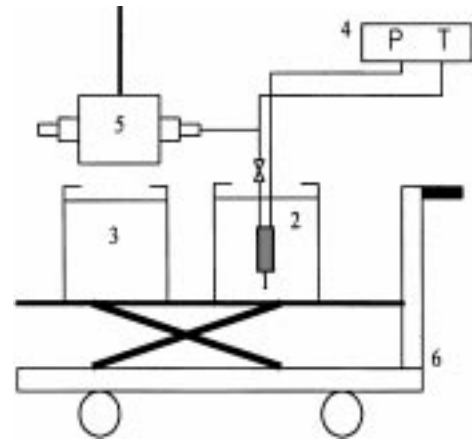


Fig. 1. Schematic diagram of the batch apparatus.

- | | |
|---------------------|-------------------|
| 1. Reactor | 4. T, P indicator |
| 2. Molten salt bath | 5. Shaker |
| 3. Water bath | 6. Mover |

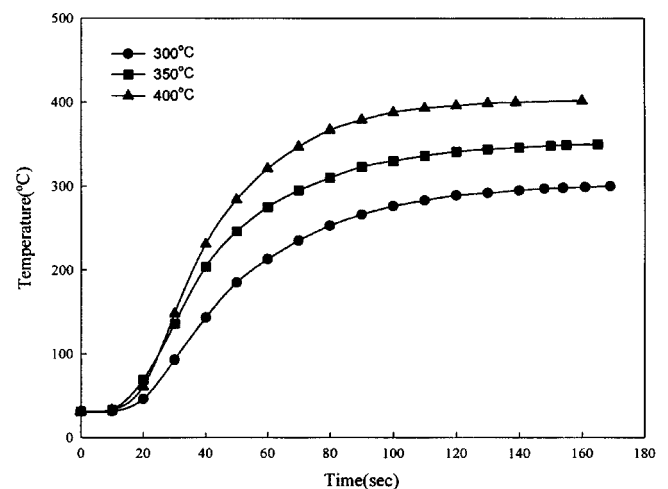


Fig. 2. Reactor temperature as a function of time at pressure of 44.01 MPa.

있으며, 그 이후에는 일정한 온도를 유지하고 있다. 그리고, 반응을 급격히 종결시키기 위해 냉각조에서 반응기를 급냉하였으며 이때 냉각시간은 20분으로 하였다.

가열조(molten salt bath)는 반응기 내부의 온도 및 압력을 급속히 상승시키고, 또한 반응온도를 일정하게 유지하기 위하여 사용되는 것으로, 가로 및 세로의 길이가 각각 40 cm, 30 cm이고 깊이는 30 cm이며 총 부피는 36 l이다.

가열 매체로는 KNO_3 와 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 1 : 1의 비율로 혼합하여 용융시켰으며, heater의 용량은 5 kW이고, 가열조 온도는 PID(한영, DX9) 온도 조절기로 조절하였다.

한편, 반응기 내의 온도 및 가열조 내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기를 250 rpm으로 교반하였으며, 냉각수로는 상온의 물(25°C)을 사용하였다. 반응기 및 교반기는 회분식 장치의 프레임에 고정되어 있으며, 가열조 및 냉각조는 유압식 실린더에 의해 상하로 움직이고, 반응이 종결된 후 반응기를 가열조에서 빼내어 냉각조로의 이동은 mover를 이용하여 수동으로 작동하게 설계되어 있다.

2-3. 연속식 공정

실험실 규모의 연속식 실험장치의 개략도는 Fig. 3에 나타내었다. 실험장치는 원료 수용액의 주입을 위한 펌프와 예열기, 반응기 및 생성물

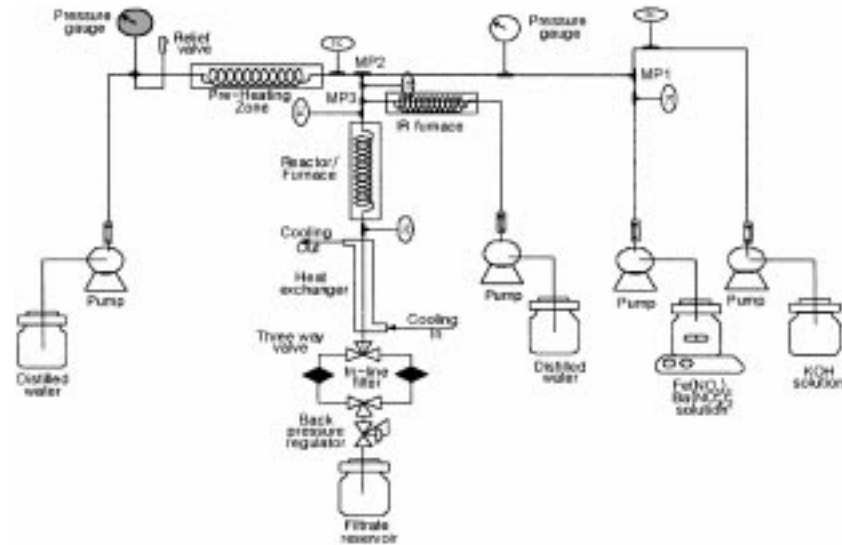


Fig. 3. Schematic diagram of the continuous synthesis apparatus.

의 회수 장치로 구성되어 있다.

펌프는 원료 수용액의 안정한 주입을 위하여 무파류 고압펌프를 사용하였으며, 배관은 1/4" SUS 316 tube와 고압용 tube fitting(Swagelok)을 사용하였다. 예열수로 사용한 증류수와 탈이온수는 대기중 공기에 포함되어 있는 산소가 물중에 용존하고 있으므로 이를 제거하기 위해 4-channel degasser(Jour Research, X-Act™)를 사용하였으며, 이것으로부터 반응중에 발생할 수 있는 부반응물의 생성을 방지하였다.

예열기의 가열과 반응기의 보온을 위하여 PID 온도 제어기(Proportional Integral Differential, 한일, DX9)를 장착한 관형 전기화로(electric furnace, 일신엔지니어링, 15 kW)와 IR heating chamber(E4-10(SS), 삼손하이테크, 8 kW)를 사용하였으며, 각 부분의 온도는 K-형 열전대로 측정하였다.

연속식 합성 공정을 운전하기 전에 실험온도 및 압력에 대한 정확한 보정을 위해 pressure transducer와 열전대 및 온도 조절기(Model Hy-P100)를 signal generator(Model 6500, GLA Elettronica)를 사용하여 zero point를 맞춰 사용하였다. 이때 전기로를 거쳐 나온 예열수의 온도는 설정온도와 온도편차가 $\pm 1^\circ\text{C}$ 내외로 정확하였다.

초임계상태를 유지하고 있는 반응기에서 탈수반응이 진행된 후 반응기의 출구에는 생성물의 반응을 급속하게 종료시키기 위하여 2중 관형 열교환기를 부착하여 신속하게 냉각하였다. 반응기는 미리 예열된 열수와 원료 수용액의 혼합점으로부터 열교환기의 입구까지로, 반응기의 길이를 조절함으로써 체류 시간을 제어하였다. 반응기는 수직 관형(vertical tube reactor)으로 SUS316 tube(103 MPa, 길이 600 cm, 내경 0.32 cm, 부피 48.2 cm³)로 제작되었다.

반응기내에서의 혼합액의 체류시간(τ)은 식 (3)과 같이 표시된다.

$$\tau = \frac{V}{F} \quad (3)$$

여기서, V: reactor volume, F: mass flow rate

p: density of the reaction mixture

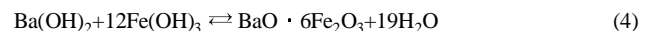
반응액은 냉각 후, in-line filter(Swagelok, SS-8F-K4-05)를 거치면서, 입자의 크기가 큰 생성물을 여과한 후, 반응계 내부의 압력 조절을 위한 감압밸브(back pressure regulator, Tescom, 26-1722-24)를 통하여 현탁액으로 회수하였다. 전체 연속식 합성 공정의 압력은 pressure transducer(XPRO, 9368612)와 Heise gauge(CMM-010485)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Fig. 1과 3에서 보는 바와 같이 초임계수에 의한 바륨 페라이트 합성 공정을 이용하여 반응온도와 압력 및 알칼리 농도 비 변화에 따른 초임계수 결정화반응의 특성을 살펴보았다. 구체적인 실험은 i) Fig. 1의 회분식 장치를 이용하여 반응온도, 압력과 알칼리 농도비를 변화시켰을 때, 합성된 생성물의 성분 및 형상 변화를 고찰하였고, ii) Fig. 3의 연속식 합성공정을 이용하여 혼합점 MP2에서 생성된 1단계 중간생성물을 초임계 상태의 반응온도와 압력변화에 따라 혼합점 MP3와 반응기내로 원료수용액을 통과시켰을 때, 형성된 최종 2단계 결정생성물의 성분과 입자의 형태 등을 고찰하여 적정 생성 조건을 평가하고자 하였다. iii) 회분식 장치를 이용한 실험결과로부터 초임계수 결정화 반응의 반응메커니즘을 규명하였고, 연속식 합성공정을 이용하여 혼합점 MP3와 반응기에서의 온도와 압력변화에 따른 2단계 결정생성물의 반응메커니즘을 각각 평가 비교하였다.

3-1. 회분식 합성

일반적인 수열합성법이나 초임계수 결정화법을 이용한 미립자 제조 공정에서 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하는 반응은 다음의 식 (4)와 같은 화학 반응식으로 표현된다.



그러나, 바륨과 철을 화학양론비로 주입하는 경우 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 단일상이 생성되며, 과량의 바륨을 주입하여야 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되는 비양론적 화학 반응으로 알려져 있다. 그리고 일반적으로 수열합성법에서는 Fe/Ba 농도비가 증가함에 따라 입자의 크기는 감소함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 $[\text{OH}^-]$ 이온과 $[\text{Fe}^{3+}]$ 및 $[\text{Ba}^{2+}]$ 이온의 반응 속도에 기인하는 것으로 판단되며, 일반적인 수열합성 공정에서 $[\text{OH}^-]$ 이온의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기가 작아지며, 생성물의 양이 증가한다는 현상과 일치하고 있다[6].

따라서, 본 연구에서는 초임계상태에서 반응온도의 변화에 따라 생성된 입자의 특성에 미치는 영향에 대해 평가하기 위해 Fe/Ba 농도비를 2로 반응시간을 60분으로 R값을 4로 고정하고 실험을 수행하였다. 반응온도를 300, 350, 400 °C로 변화시키에 따라 합성된 입자의 조성 및 형태에 대한 분석결과를 Fig. 4와 5에 XRD 패턴과 SEM 사진에 각각 도시하였다. 생성된 입자의 특성을 살펴보면 Fig. 4에서 보는 바와 같이

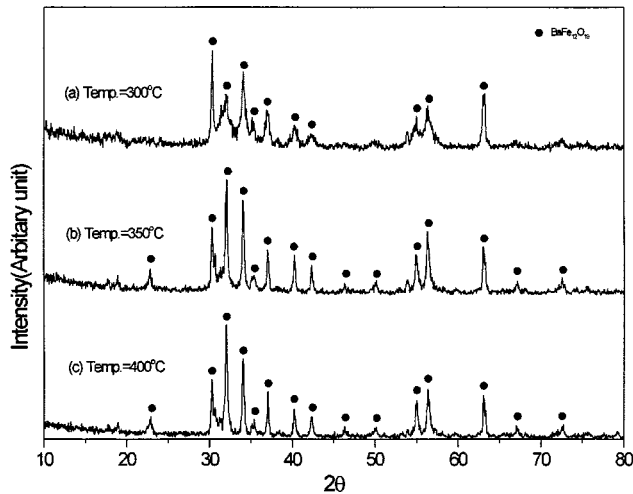


Fig. 4. XRD patterns of products at reaction time of 60 min with various reaction temperature (44.01 MPa, Fe/Ba ratio 2, R ratio 4).

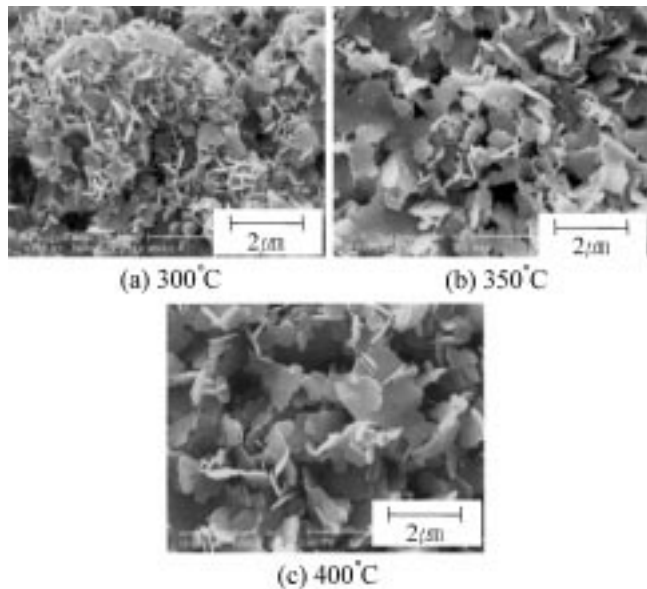


Fig. 5. SEM micrographs of products at reaction time of 60 min with various reaction temperature.

모든 영역에서 단일상의 바륨 헥사페라이트가 생성되었으나, Fig. 5의 SEM 사진에서 낮은 온도에서 생성된 입자의 크기가 작음을 볼 수 있으나 결정성은 떨어지는 것으로 나타났다. 그리고, 300 °C에서 생성된 입자는 아직 상이 뚜렷하게 갖추어지지 않았음을 볼 수 있으며, 아직 완전한 결정화단계에 도달하지 않은 것으로 생각된다.

350 °C에서 생성된 입자 또한 300 °C에서 생성된 입자보다는 크기가 증가하였으나 아직 이것 또한 완전한 결정을 갖추고 있지 않으며, 400 °C에서 생성된 입자도 결정질이 우수하지는 못하나 전반적으로 온도가 증가함에 따라 입자의 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 Fe/Ba 농도비가 2에서는 바륨 이온의 농도가 높은 관계로 용해·재석출의 속도가 느려지기 때문에 즉 결정성장을 억제하기 때문에 결정질이 우수한 입자를 얻기 위해서는 더 많은 반응시간이 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 반응온도를 400 °C로 Fe/Ba 농도비 및 R값을 각각 2와 4로 일정하게 고정하고 반응기내의 압력변화에 따라 생성된 입자의 조성을 나타낸 XRD 패턴이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 반응시간을 60분으

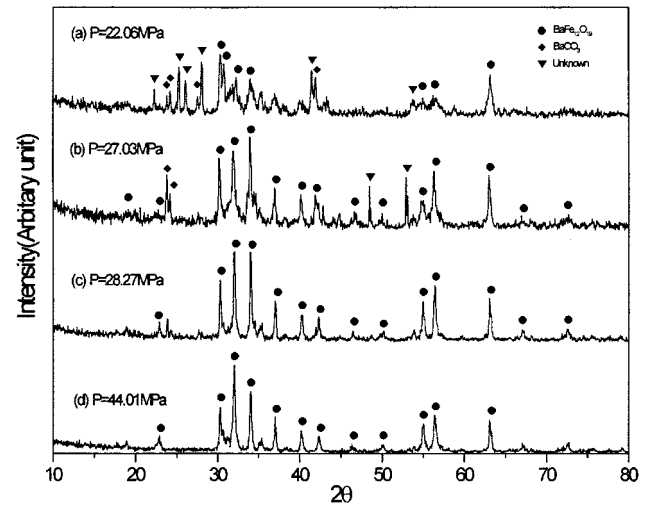


Fig. 6. XRD patterns of products at reaction time of 60 min with various pressure (400 °C, Fe/Ba ratio 2, R ratio 4).

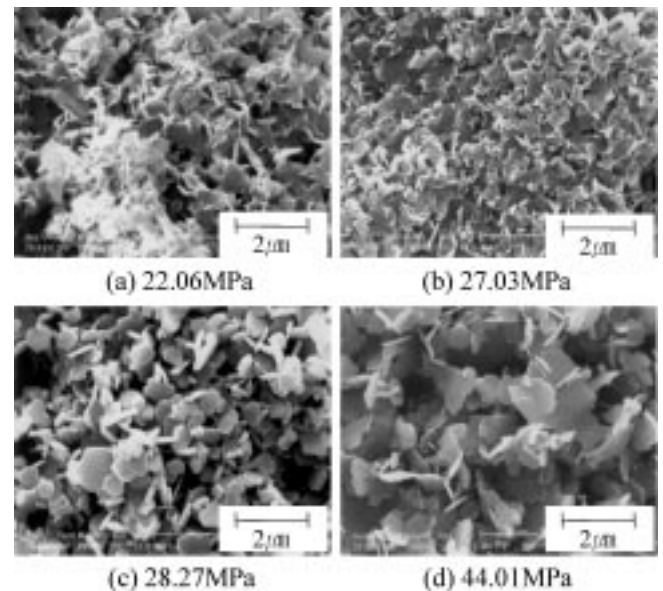


Fig. 7. SEM micrographs of barium ferrite at reaction time of 60 min with various pressure.

로 하였을 때, 반응압력이 28.27 MPa 이상에서는 안정적으로 단일상의 바륨헥사페라이트가 생성됨을 확인할 수 있었으나, 22.06과 27.03 MPa에서는 JCPDS 카드에 기록되지 않은 불확실한 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 정확하게 밝혀지지 않았지만 반응의 중간 생성물로 예측된다. 그리고, Fig. 7은 Fig. 6과 마찬가지로 반응온도를 400 °C로 하고 압력변화에 따라 생성된 바륨헥사페라이트입자의 SEM 사진을 도기한 것이다. 반응압력이 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하고 있고, 결정질은 향상되고 있음을 확인할 수 있었으며, 압력이 28.27 MPa에서 입자의 크기와 결정화도가 가장 양호한 바륨헥사페라이트 입자가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 압력변화에 대한 바륨헥사페라이트 입자의 특성변화는 초임계 수의 물성변화에 따라 즉 초임계수의 높은 유전율과 유동성이 금속산화물에 대해 어느 정도의 용해력을 갖는 것은 이미 알려져 있는 사실이며, 이러한 물질들은 반응온도 또는 압력을 조절함으로써 크게 변화시킬 수 있다. 따라서, 이러한 특성들로부터 원료 수용액내의 철이나 바륨의 용해도나 확산계수의 차

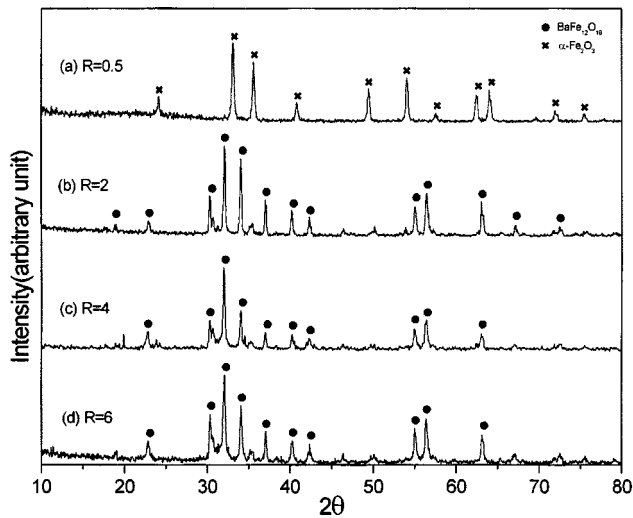


Fig. 8. XRD patterns of products at reaction time of 60 min with various alkali molar ratio(R)(400 °C, 44.01 MPa, Fe/Ba ratio 2).

이에 의한 반응속도 차이 때문인 것으로 판단된다[4, 11].

다음은 알칼리 농도비인 R값의 영향에 대하여 생성된 분말의 상 및 형상을 고찰하기 위하여 실험온도는 400 °C, 압력은 44.01 MPa(24 ml charge)에서 실험을 수행하였다. Fig. 8의 XRD 분석결과를 살펴보면 R 값이 0.5에서는 hematite가 생성되었으나, 2, 4, 6에서는 순수한 바륨헥사페라이트가 생성됨을 알 수 있었다. 일반적으로 Fe(OH)₃는 pH가 7이상에서 침전이 이루어지며, Ba(OH)₂는 13이상에서 침전이 발생하게 된다[7]. 따라서, R값이 0.5에서 바륨헥사페라이트가 생성되지 않은 것은 원료 수용액의 R값이 낮은 결과로 인하여 Ba(OH)₂의 침전이 발생하지 못하므로, Fe(OH)₃가 Ba(OH)₂와 반응하지 못하고 hematite로의 직접 전환이 이루어졌음을 알 수 있다.

Sada 등[8]의 결과에 의하면 R값이 증가할수록 입자의 크기는 감소한다고 보고하였으나, 본 실험에서는 급격한 입자 크기의 감소는 볼 수 없었고, R값이 낮을수록 입자의 결정질은 향상됨을 볼 수 있었으며, 이에 대한 실험결과를 Fig. 9의 SEM사진에 나타내었다.

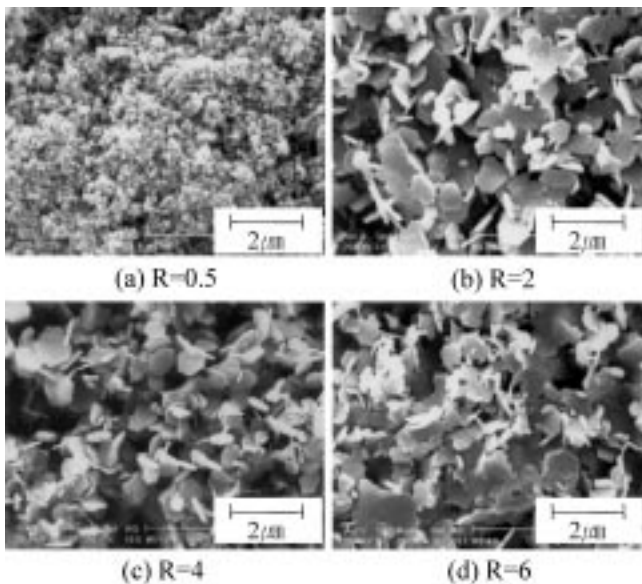


Fig. 9. SEM micrographs of products at reaction time of 60 min with various alkali molar ratio(R).

본 회분식 장치를 이용한 연구에서는 Ataie 등[9]의 논문에 발표된 BaO · Fe₂O₃나 Kiyama[10]의 BaO · 4.5Fe₂O₃ 등의 중간 생성물은 검출되지 않았다. 이러한 이유는 이전의 연구자들이 수행한 회분식(autoclave)을 이용한 수열합성법에서는 4-5 °C/nib으로 승온되기 때문에 반응기내의 원료물질인 Fe(NO₃)₃ 또는 Fe(OH)₃ 수용액이 느린 승온속도에 의해 중간생성물로 α-Fe₂O₃와 같은 안정한 물질들로 전환된 뒤 바륨헥사페라이트분말을 합성하지만, 본 연구에서는 Fig. 2에서 보시는 바와 같이 원료물질을 순간적으로 승온시키기 때문에 α-Fe₂O₃와 같은 안정한 산화물이 생성되기 전에 FeOOH와 같이 바륨이온과 반응성이 우수한 물질로 전환된 뒤 곧바로 바륨페라이트분말이 생성되기 때문인 것으로 판단된다.

3-2. 연속식 공정

Micro reactor를 이용한 회분식 장치로 수행된 실험을 통하여 초임계수 결정화법을 이용한 수열합성법은 기존의 수열합성법에 비해 매우 짧은 반응 시간에 바륨헥사페라이트를 합성할 수 있음을 확인하였으며, 이러한 결과를 토대로 연속식 합성 공정에 적용하여 실험을 수행하였다. 연속식 합성 공정의 경우, 원료물질이 미리 준비된 예열수와의 직접 혼합에 의해 초임계 상태로 급격하게 승온됨에 따라, 기존 회분식 장치에서 발생하는 느린 승온 과정에서 생성되는 α-Fe₂O₃와 같은 부생성물의 발생을 방지할 수 있어 반응시간을 급격하게 단축시킬 수 있다[5, 11].

일반적인 산화물합성에서는 원료수용액의 초기 농도의 영향이 생성물의 특성에 큰 영향을 주지만, 반면 초임계상태에서는 반응온도와 압력의 영향이 다른 조절 변수에 비해 입자의 크기 및 분포도에 커다란 영향을 미친다. 따라서, 본 연구에서는 혼합점 MP2에서 생성된 1단계 가수분해 생성물을 혼합점 MP3와 반응기내에서의 체류시간(τ₂)을 100 초로 고정시키고, 반응온도는 각각 300, 350, 400, 450 °C로, 전체 계의 압력은 35, 40, 45 MPa로 조절하면서 최종 2단계 탈수반응 생성물로 얻은 입자의 성분 및 형태 변화를 고찰하였다.

혼합점 MP2의 온도를 200 °C, 반응기 압력을 40 MPa 그리고 체류시간을 100초로 고정하고, 혼합점 MP3와 반응기의 온도를 각각 300, 350, 400, 450 °C로 변화시키면서 합성된 생성물의 조성은 회분식과 마찬가지로 모든 영역에서 BaO · 6Fe₂O₃ 단일상이 생성되었다. 그러나, Fig. 10

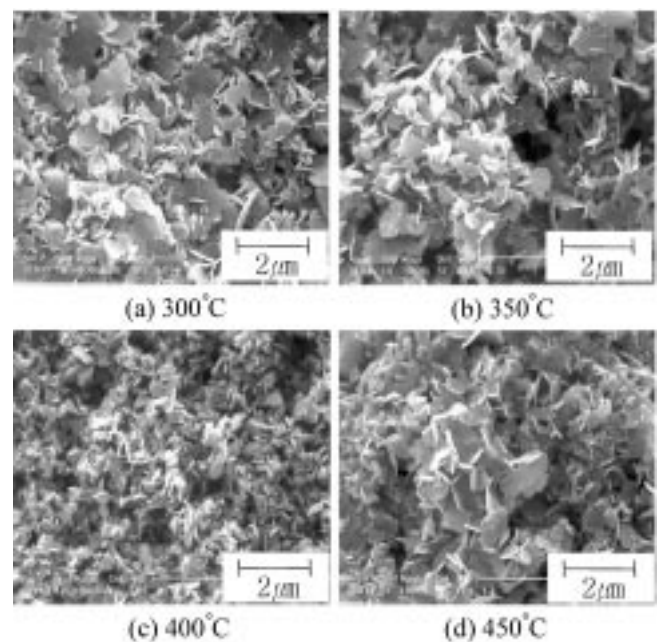


Fig. 10. SEM micrograph of the products obtained with various temperature at 40 MPa(Fe/Ba ratio 2, R ratio 4).

의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 300 °C에서 합성된 바륨페라이트 형상의 경우 회분식 장치를 이용한 반응온도 변화에 따라 합성된 바륨페라이트의 형상 중 300 °C의 것과 유사한 형태를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 350 °C부터 입자의 결정질이 점점 향상되고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 생성된 입자의 크기는 혼합점 MP3와 반응기의 온도가 400 °C에서 생성된 입자가 0.1-0.2 μm 정도 작게 합성되었으며 입자의 형상도 우수하였다. 그러나, 450 °C에서는 입자 분포가 넓어지는데 이는 온도 상승에 의해 빠른 반응속도로 생성되었던 0.1-0.2 μm 크기의 미립자가 다시 용해 및 재석출이 진행되기 때문으로 판단된다.

혼합점 MP3와 반응기에서는 예열수와 혼합에 의하여 초임계수 조건인 400 °C에 도달하며, α-FeOOH와 Ba(OH)₂의 화학 결합 및 탈수 반응에 의한 단량체 생성과정과 단량체의 inclusion에 의한 결정 성장 과정이 진행된다. 초임계수를 반응 매체로 사용하는 경우, 확산 계수는 기존 수열합성에서보다 대단히 크기 때문에 화학 결합에 이은 탈수 반응은 거의 동시에 일어나게 되며, 용매력이 감소함에 따라 용해도가 감소함으로써, 포화도가 급격히 증가하게 된다. 따라서, 초임계수 결정화는 균일한 핵 생성과 과포화도의 증가 현상을 기초로 하고 있기 때문에 생성되는 입자는 크기 분포가 균일한 극미세 분말을 형성하게 된다. 그러나, 반응온도가 너무 상승하게 되면 생성된 입자들간의 충돌빈도가 급격히 증가하게 되어 오히려 다시 용해·재결정과정에서 발생하게 되어 입자의 분포도가 넓게 나타나는 현상이 발생한다. 따라서, 적당한 반응온도의 설정이 합성된 입자의 크기나 분포도에 영향을 미치는 주요 변수가 된다.

다음으로 혼합점 MP2에서의 온도를 200 °C로, 혼합점 MP3에서의 온도를 400 °C, 반응기내의 체류시간(τ₂)을 100초로 실험조건을 각각 고정시킨 뒤 압력을 35, 40, 45 MPa로 변화시키면서 초임계수 상태에서 압력변화가 생성된 입자 크기나 입자의 형상에 어떠한 영향을 미치는 지에 관해서 검토하였다.

반응압력의 증가나 감소에 의한 생성물의 성분변화는 일어나지 않은 반면, Fig. 11에서 보는 바와 같이 압력이 증가함에 따라 합성된 바륨페라이트 분말의 입자 크기는 작지만 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

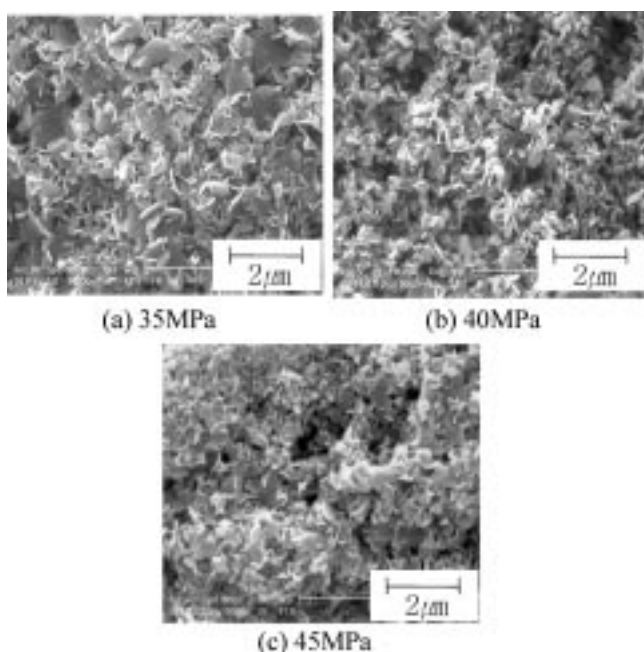


Fig. 11. SEM micrograph of the products obtained with various pressure at 400 °C(Fe/Ba ratio 2, R ratio 4).

반응압력에 따른 입자 크기 감소는 초임계수의 물리 화학적 특성상 반응압력이 증가함에 따라 $[Ba^{2+}] + [OH^-] \leftrightarrow [BaOH^+]$ 반응의 용해 평형 이동에 따라 $[BaOH^+]$ 농도가 증가하고 즉, 핵의 양이 증가하여 이로 인해 $[BaOH^+]$ 가 불안정한 $Fe(OH)_3$ 로 침투 및 확산에 의한 탈수과정과 결정화반응에 의한 바륨 페라이트의 생성이 용이하게 되어, 작고 균일한 형상을 가진 바륨 페라이트를 얻을 수가 있기 때문인 것으로 해석된다[4].

이러한 초임계수 결정화 반응메커니즘이 가능한 것은 회분식 반응기 내부의 느린 승온속도와는 달리 미리 준비된 예열수와 직접 혼합(MP3)에 의해 초임계상태로 급격하게 승온됨에 따라, 매우 빠른 탈수 반응에 의해 생성입자의 형태가 크게 변하고, 급속이온의 반응 속도가 급속이온농도의 1차 속도식을 따르기 때문에 짧은 체류시간에도 입자 형성이 용이하기 때문이다[12]. 결과적으로 아임계로부터 초임계영역으로 반응이 진행됨에 따라 수십배이상의 반응속도가 빨라짐으로써 회분식 장치에서 생성되는 부가생성물의 발생 및 입자 크기를 최소화할 수 있었다. 따라서 기존의 회분식 장치를 이용한 수열합성에서 바륨페라이트 분말을 합성하기 위해 30분-48시간이 소요되는 것과 비교할 때 본 연구의 연속식 합성공정에서는 1단계 가수분해 생성물과 2단계 탈수반응 생성물의 합성시간을 최소화함으로써 2분 이내에 반응이 종결되는 반응특성을 나타내었다.

본 연구 결과에서 혼합점 MP2의 반응온도가 200 °C였을 때, 혼합점 MP3와 반응기의 경우는 400 °C, 40 MPa였을 때, 2단계 결정생성물로 0.1-0.2 μm의 바륨페라이트 단일상이 얻어짐을 확인할 수 있었다. 그리고, 현재 바륨페라이트 분말의 자기적 특성 조절 및 평균 입자 크기를 0.1 μm 이하로 제조하기 위해 Co^{2+} 와 Ti^{4+} 와 같은 물질을 치환시켜 합성시키는 연구를 수행 중에 있으며, 향후 아직까지 규명되지 않은 장치의 각 부분에서 발생하는 반응메커니즘에 대한 연구도 지속적으로 수행할 계획이다.

4. 결 론

초임계수 조건에서의 바륨페라이트 생성 반응은 매우 빠르게 진행된다는 회분식 실험결과로부터 초임계수 결정화법을 이용한 연속식 합성공정으로도 단일상의 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 를 생성할 수 있었다. 그리고, 생성된 입자의 특성이 초임계 조건하에서 반응온도와 압력의 미세한 변화에 따라서 크게 좌우될 수 있음을 확인하였다.

특히, 초임계수 결정화법에 의한 연속식 합성공정의 경우 Fe/Ba 농도 비를 2로 R값을 4로 고정 한 뒤 혼합점과 반응기내의 반응온도와 압력이 각각 400 °C, 40 MPa였을 때, 최종 결정생성물로 0.1-0.2 μm의 입자 분포를 갖는 우수한 바륨페라이트 단일상이 얻어졌다.

본 실험을 통하여 초임계수 조건에서의 빠른 가수분해 및 화학 반응, 그리고 탈수 반응에 의하여 2분 내외의 짧은 반응 시간에 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 를 연속적으로 생성할 수 있음에 따라, 기존의 회분식 제조 공정에 비하여 생산성을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Kojima, H.: *Ferromagnetic Materials*, **3**, 189(1982).
2. Ram, Sh.: *J. Mag. Mag. Mat.*, **82**, 129(1989).
3. Gerard, P., Lacroix, E., Marest, G., Blanchard, B., Roll, G. and Bechevet, B.: *Solid State Commu.*, **71**(1), 57(1989).
4. Arai, K. and Ajiri, T.: U. S. Patent, 5,433,878(1995).
5. Hakuta, Y., Adschiri T., Suzuki, T., Chida, T., Seino, K. and Arai K.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(9), 2461(1998).
6. Seo, S. Y., Rho, S. W. and Park, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 75(2000).

7. Lee, K. H., Lee, B. H. and Yoon, K. J.: *J. Korean Ceram. Soc.*, **22**(5), 61(1985).
8. Sada, E., Kumazawa, H. and Cho, H.-M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1319(1991).
9. Ataie, A., Piramoon, M. R., Harries, I. R. and Ponton, C. B.: *J. Mater. Sci.*, **30**, 5600(1995).
10. Kiyama M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**(7), 1855(1976)
11. Nam, S. C., Park, S. D. and Kim, G. J.: *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(1), 38 (2001).
12. Arai, K.: *Science and Technology of Supercritical Fluids*, Japan, 1996.