

## 여러 가지 zeolite X 촉매를 이용한 나노 탄화텨스텐 분말 제조

이종대, 이동활, 박노국, 전진혁, 한기보, 이태진\*, 장원철<sup>1</sup>  
 영남대학교 응용화학공학부 국가지정연구실, (주)풍남반도체<sup>1</sup>  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

### The Preparation of nano-phase tungsten carbide powder with using the various zeolite-X catalysts

Jong Dae Lee, Dong Hwal Lee, No Kuk Park, Jin Hyuk Jun, Gi Bo Han, Tae Jin Lee\*,  
 Won Chul Chang<sup>1</sup>  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,  
 Yeungnam University  
 Pung Nam Semicon Tech. Co., Ltd.<sup>1</sup>  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

#### 서론

텨스텐(W)은 산업 전반에 널리 사용되고 있으며, 특히 탄화텨스텐은 다이아몬드 다음으로 단단한 물질로 금속 절단 공구, 드릴의 날, 광산공구, 군사무기 재료 등의 내마모성 재료 및 화학 원료, 촉매 등으로 이용되고 있으며 램프, 전구의 필라멘트, 고온의 전기로의 방사 Shielding, 인광성 안료, X-Ray Screens, 텔레비전 Picture Tube 등 그 용도가 다양하여 전세계적으로 다양한 연구가 진행중에 있다. 이러한 텨스텐 연구 중에서도 근래의 나노산업의 발달과 더불어 미립의 탄화텨스텐 제조와 관련된 연구가 각광을 받고 있다.

일반적으로 나노입자의 탄화텨스텐 제조에는 One-Step 공정으로 잘 알려진 일산화탄소(CO)를 이용한 산화텨스텐의 환원-탄화반응을 통한 제조 방법 그리고, 수소를 이용하여 환원 후 일산화탄소나 메탄 등의 탄소소스를 가진 반응기체를 이용한 탄화공정을 통하여 탄화텨스텐을 제조하는 방법 등이 있다.

본 연구는 일산화탄소를 이용한 산화텨스텐의 환원-탄화반응을 통해 탄화텨스텐(WC) 제조에 효과적인 zeolite-NaX의 촉매적 거동 규명과 이를 바탕으로 여러 가지 zeolite-X 촉매를 반응에 적용시켜 zeolite-X의 산도 또는 양이온의 변화에 따른 반응 특성을 조사하고, 여러 가지 zeolite-X의 첨가에 따른 효율향상의 원인을 규명하는 연구이다. 또한 zeolite-X 촉매들을 수소를 이용한 산화텨스텐 환원반응에도 적용하여 그 효과를 확인한다.

이러한 연구를 수행하기 위하여 환원-탄화반응 공정에서 zeolite X의 촉매적 특성을 GC를 이용해서 조사하고 XRD, Image analyzer 및 SEM을 이용하여 생산된 텨스텐 관련 물질과 반응 후에 zeolite-X촉매를 분석하였다.

본 연구를 통하여 zeolite-X 촉매의 적용이 일산화탄소를 이용한 산화텨스텐(WO<sub>3</sub>)의 환원-탄화반응에 국한되는 것이 아니라 수소를 이용한 산화텨스텐(WO<sub>3</sub>)의 환원반응, 환원된 금속텨스텐(W)의 탄화반응 및 다른 금속산화물의 환원 또는 탄화 공정에 zeolite-X 촉매의 적용 가능성을 파악하고자 한다.

#### 실험

본 연구에서 이용한 산화텨스텐(WO<sub>3</sub>)은 Aldrich Co.의 특급시약제품이었으며, 대한특수가스(주)에서 제공한 고순도 CO가스를 환원-탄화반응에 이용하였다. TPO 실험에 사용한 He과 O<sub>2</sub> 역시 대한 특수가스(주)에서 구입하였으며 99.99%이상의 고순도 제품이었다. zeolite-NaX는 Aldrich Co.의 특급시약제품을 이용하였고, zeolite-HX와 zeolite-KX는

zeolite-NaX을 이용하여 이온교환법으로 제조하였다. 또한 비교실험을 위한 Silica gel white는 Duksan Pure Chemical로부터 구입하였다. 텅스텐 분말의 입자크기는 300 mesh 이하이고 효율 개선제는 실험 후 분리를 용이하게 하기 위하여 체를 이용하여 15~25 mesh 사이로 조절하였다. 또한 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>) 환원-탄화 반응실험은 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>) 25g에 여러 가지 zeolite-X촉매와 비교실험을 위하여 silica gel white 25g을 균일하게 혼합하여 내경 2inch의 알루미늄재질의 반응기에 장착시켰다. 유량은 보정된 MFC(mass flow controller)로 조절하였으며, 300 °C에서 3시간 가량 50 ml/min의 He 흐름 하에서 충분히 수분을 제거시킨 후 2 °C/min의 승온속도로 750 °C까지 승온시키면서 100 ml/min의 일산화탄소(CO)흐름 하에서 환원-탄화 실험을 수행하였다. zeolite-NaX 촉매를 이용한 온도변화에 따른 반응성 실험에서는 650 ~ 750 °C의 온도구간에서 25 °C 간격으로 온도를 세분화하여 5 시간동안 반응을 수행하였다. 반응에 이용된 CO와 생성된 CO<sub>2</sub>를 가스크로마토그래피(GC, TCD)을 이용하여 분석하였다. GC 분석의 정확성을 기하기 위해서 25 ml/min의 He를 흘려주었다. 각각의 반응 후 SEM (Hitachi S-4100)을 통하여 최종 생성물의 입자크기를 확인하였으며 XRD (Rigaku D/MAX-2500)를 통하여 최종 생성물의 특성 Peak를 확인하였다. 기타 TPR 실험은 200 °C에서 3 시간동안 50 ml/min He 흐름 하에서 수분 혹은 흡착 가스 제거 후 동일한 50ml/min의 일산화탄소 흐름하에서 5 °C/min의 승온속도로 700 °C까지 가열하면서 실험을 수행하면서 생성되는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 Mass spectroscopy(Balzers. QME 200)를 이용하여 분석되었다.

### 결과 및 고찰

본 실험은 WO<sub>3</sub> 단독, WO<sub>3</sub>에 Silica gel white 혼합 또는 WO<sub>3</sub>와 Zeolite NaX 혼합물질에 관하여 반응 중 소모된 누적 일산화탄소(CO)량 측정을 통해 반응성을 비교하였다. 누적 CO 소모율은 측정된 누적 CO 소모량을 25 g의 WO<sub>3</sub>가 탄화텅스텐으로 완전히 환원-탄화하기 위해 필요한 이론적인 CO 소모량(12069 ml)으로 나눈 값이다. 아래의 식들은 본 연구에 적용된 여러 가지 계산식을 나타낸 것이다.

$$\text{전체 유량(ml/min)} = \text{He 흐름량(20 ml/min)} / \text{GC로 분석된 He 분율} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{CO 소모량} = [\text{유입 CO량(100 ml/min)} - \{\text{전체 유량} \times \text{GC로 분석된 CO 분율}\}] \times \text{단위시간} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{누적 CO 소모량} = \sum \text{CO 소모량 (식 2)} \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 생성량} = \{\text{전체 유량} \times \text{GC로 분석된 CO}_2 \text{ 분율}\} \times \text{시간} \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{누적 CO}_2 \text{ 소모량} = \sum \text{CO}_2 \text{ 소모량 (식 4)} \dots\dots\dots(5)$$

Fig. 1의 누적 CO 소모율의 그래프를 통하여 확인할 수 있듯이 WO<sub>3</sub> 단독과 Silica gel white의 경우에 비슷한 반응효율을 나타내었으나 zeolite NaX 혼합의 경우 WO<sub>3</sub>단독의 실험에서보다 50%이상의 향상된 반응효율을 나타내었다. 특히 zeolite NaX에서의 초기 반응 시작온도가 다른 실험에서의 그것보다 100~200 °C이상 낮은 약 350 °C 부근인 것을 확인할 수 있다. 이는 zeolite NaX를 이용할 경우 비교적 낮은 온도에서 환원-탄화반응을 진행시킬 수 있는 가능성을 보여준다. 각각의 실험 후의 XRD 분석 결과를 통해 생성물에 WO<sub>2</sub>와 탄화텅스텐은 공존하나 금속 텅스텐은 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 Kellogg diagram에 Boudouard's 반응의 평형 Line을 접목시킨 Nava Alonso 등의 결과, 즉, 900°C이하의 온도에서는 다음과 같이 반응이 진행된다고 주장한 것과 일치한다.



Fig. 2은 zeolite HX, NaX, KX의 첨가 없이 WO<sub>3</sub> 단독으로 실험한 것과 zeolite HX, NaX, KX를 각각 WO<sub>3</sub>에 무게비 1:1로 첨가한 실험에서 Mass spectroscopy를 통해 생성된

CO<sub>2</sub> 양의 변화를 확인하여 도시한 것이다. zeolite-HX, NaX, KX의 첨가가 모두 WO<sub>3</sub>의 환원-탄화 반응의 반응효율을 향상시킴을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 여러 가지 zeolite-X 촉매의 반응효율 향상 원인을 크게 3가지로 구분하여 연구를 진행하였다. 첫째는 반응기체인 일산화탄소의 흡착력 증대에 따른 반응시간의 증가에 의한 반응효율 향상, 둘째는 생성물인 이산화탄소의 흡착특성 개선에 따른 열역학 평형값 증가에 의한 반응효율 향상 그리고 마지막은 zeolite-X에 존재하는 양이온의 역할에 의한 반응효율 향상이다. Fig. 3은 G·C를 이용한 zeolite-NaX에 대한 일산화탄소와 이산화탄소의 CO/CO<sub>2</sub> TPD 실험 결과를 보여주고 있다. Fig. 3에서의 일산화탄소와 이산화탄소의 온도 증가에 따른 탈착량이 극히 미량임을 확인할 수 있다. 첫 번째 가정과 두 번째 가정의 경우 반응이 이루어지는 300 °C 이상의 온도에서 일산화탄소나 이산화탄소의 흡착이 전제되어야 한다. 이러한 전제조건에서 CO/CO<sub>2</sub> TPD 실험 결과는 zeolite-X 촉매의 반응효율 향상의 원인은 일산화탄소나 이산화탄소의 흡·탈착 특성에 의한 것은 아닌 것으로 판단된다. 즉, zeolite-X 촉매들의 양이온의 역할이 더 가능성이 높은 것으로 판단된다. 이를 더욱 상세히 확인하기 위하여 헬륨(He) 분위기 하에서 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>) 단독과 산화텅스텐에 zeolite-NaX 촉매를 혼합한 두 가지 조건에 대해 650 °C에서 10시간동안 반응을 진행시킨 후 생성된 텅스텐 sample의 색깔 변화를 통하여 산화텅스텐의 환원 정도를 조사하였다. Fig. 4는 반응 후 텅스텐 sample의 사진이다. Fig. 4에서와 같이 단독의 산화텅스텐 반응의 경우 색깔 변화가 거의 없는 반면, zeolite-NaX 촉매의 이용에서는 푸른색으로 다소 변화됨을 확인할 수 있다. 이러한 푸른색으로의 색깔 변화는 산화텅스텐의 환원을 의미한다. 즉, WO<sub>3</sub>의 경우 노란색을 나타내고, WO<sub>2.8</sub>의 경우 푸른색을 나타낸다. 본 실험 결과로부터 zeolite-X 촉매의 양이온의 역할로 반응효율이 향상된다는 가정이 더욱 신빙성이 있다. 아직도 연구가 많이 미흡하지만, zeolite-X 촉매의 양이온의 역할이 반응효율향상에 주된 이유라면 본 촉매가 일산화탄소의 환원-탄화공정뿐만 아니라 수소를 이용한 환원공정 더 나아가 다른 금속 산화물의 환원에도 효과적일 것으로 기대된다. 먼저 수소 환원공정에 대한 여러 가지 zeolite-X 촉매의 반응 활성을 실험을 통해 확인한 결과 수소 환원공정에도 효과적임을 알 수 있었다.

## 결론

Silica gel white 첨가는 WO<sub>3</sub> 단독에서와 유사한 환원-탄화 반응 특성을 나타낸 반면 zeolite NaX 첨가 반응에서는 WO<sub>3</sub> 단독 혹은 silica gel white 첨가에서보다 50 % 이상이 향상된 반응 특성을 나타내었다. 그리고 zeolite NaX 첨가 반응의 경우 650 ~ 750 °C의 온도 구간 중 725 °C에서 반응성이 가장 우수하였으며 온도증가에 따라 생성 탄화텅스텐의 입자가 커지는 것을 확인하였고, 반응온도 650 °C에서 나노입자의 탄화텅스텐(WC)을 획득할 수 있었다. 또한 산도가 다른 여러 가지 zeolite-X 촉매들의 경우 반응 특성은 다르지만 모두 단독의 산화텅스텐보다 우수한 촉매활성을 나타내었다. 이러한 zeolite-X 촉매들의 반응 효율 개선이 zeolite-X의 양이온의 영향임을 확인할 수 있었으며, 이러한 이유로 여러 가지 zeolite-X 촉매들이 일산화탄소를 이용한 산화텅스텐의 환원-탄화공정뿐만 아니라 수소를 이용한 산화텅스텐의 환원공정에도 효과적이며, 텅스텐뿐만 아니라 다른 금속 산화물의 환원 또는 탄화반응에도 효과적일 것으로 예상된다. 이러한 연구결과는 촉매기술의 다양한 응용이라는 측면에서 그 의의를 찾을 수 있다.

## 참고문헌

1. F. C. Nava Alonso, M. L. Zambrano Morales, A. Uribe Salas, and J. E. Bedolla Becerril, Tungsten Trioxide Reduction-Carburization with Carbon Monoxide-Carbon Dioxide Mixtures: Kinetics and Thermodynamics, Intern. J. Mineral Processing, **20**, 137 (1987).
2. M. E. Wadsworth, Ch. F. Davidson, and G. B. Alexander, Initial kinetics of tungsten

- carburization by methane", *Met. Trans.* **B(9B)**, 553 (1978).
- A. Lofberg, A. Frennet, G. Leclercq, L. Leclercq, and J. M. Giraudon, Mechanism of  $WO_3$  Reduction and Carburization in  $CH_4/H_2$  Mixtures Leading to Bulk Tungsten Carbide Powder Catalysts, *Journal of Catalysis*, **189**(1), 170 (2000).
  - I. Nikolov, V. Nilolova, and T. Vitanov, The effect of method of preparation on the catalyst activity of tungsten carbide, *J. Powder Sources*, **4**, 65 (1979).
  - A. K. Basu, and F. R. Sala, A morphological study of the carburization-reduction of tungsten oxides with carbon monoxide, *Met. Trans.* **B(9B)**, 603 (1978).
  - J. Qvick, Influence of sodium on the reduction of tungsten(VI) oxide, *Reactivity of Solids*, **4**(1-2), 73 (1987).

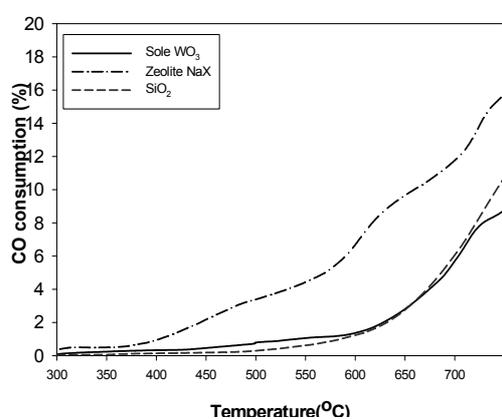


Fig. 1. The accumulated CO consumption ratio of the reactions with sole  $WO_3$ , zeolite NaX or  $SiO_2$ .

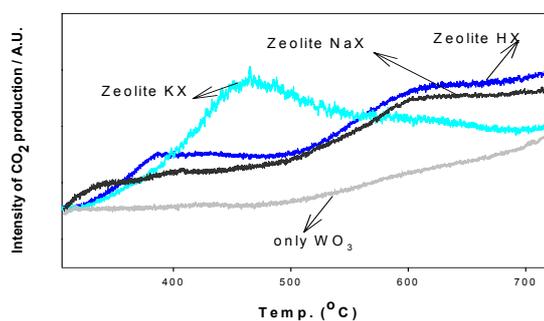


Fig. 2. The amount of  $CO_2$  production from the reduction-carburization of  $WO_3$  with CO.

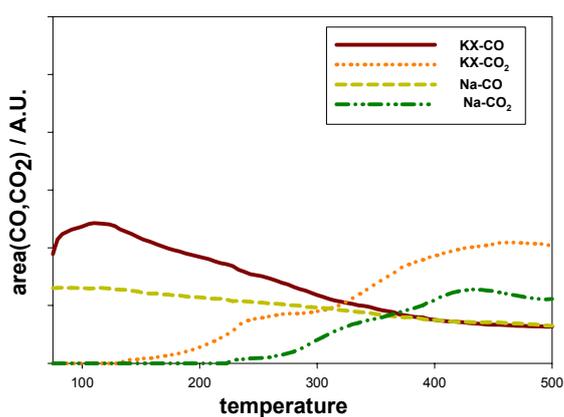


Fig. 3. The TPD test of  $CO/CO_2$  on zeolite-NaX and zeolite-KX.



Fig. 4. The color of tungsten samples after 10 hours at  $650^\circ C$  under the helium condition.