

Ar+H₂ 혼합가스에 의한 MoO₃의 MoO₂로의還元舉動†

†孫豪祥·李橋竣*·朴鍾一**

慶北大學校 金屬新素材工學科, *慶北大學校 金屬新素材工學科(現 東國製鋼), **浦項產業科學技術研究院

Reduction Behavior of MoO₃ to MoO₂ by Ar+H₂ Gas Mixture†

†Ho-Sang Sohn, Hyang-Jun Yi*, Jong-Il Park**

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Dongkuk Steel, Pohang, 790-841, Korea

**Research institute of Industrial Science & Technology(RIST), Pohang, 790-330, Korea

요 약

MoO₃ 분말을 723 K ~ 873 K에서 Ar+H₂ 혼합기체를 이용하여 수평관상로에서 MoO₂로 환원하였으며, 반응속도를 배가스 중의 상대습도를 측정하여 계산하였다. 반응속도는 수소가스 분압과 반응온도에 따라 현저하게 증가하였다. 환원 반응초기에 H₂O의 발생속도가 급격하게 증가하였으며, 시간의 경과에 따라 배가스 중의 H₂O 분압은 급격하게 감소하였다. 이 시기에 환원 반응율은 직선적으로 증가하였다. 환원반응 초기의 MoO₃에서 MoO₂로의 환원반응의 활성화 에너지는 73.56 kJ/mol로 계산되었다.

주제어 : 몰리브덴, 수소환원, MoO₃, MoO₂, 반응속도

Abstract

MoO₃ powders were reduced to MoO₂ under Ar+H₂ gas mixture in a tubular furnace at temperature range 723~873 K. Reaction rate was quantitatively deduced by measuring relative humidity of off gas. Observed reaction rate increased significantly with hydrogen partial pressure and reaction temperature and the rate of H₂O evolution increased drastically during the initial period of reduction. As reduction proceeded, however, H₂O partial pressure decreased noticeably. During the initial period of the reduction, a linear relationship for time dependence of the reduction fraction was observed. The activation energy for the reduction of MoO₃ to MoO₂ was 73.56 kJ/mol during the initial period of reduction.

Key words : Molybdenum, Hydrogen reduction, MoO₃, MoO₂, Kinetics

1. 서 론

몰리브덴은 주기율표의 6족에 속하는 은백색의 금속으로, 1778년 C. W. Scheele에 의해서 발견되었으나, 그 이전부터 소량이지만 철강의 합금원소로 사용되어 왔다. 그리고 1782년에 Peter Jacob Hjelm이 처음으로 산화몰리브덴을 탄소로 환원하여 금속 몰리브덴 분말을 얻었다. 몰리브덴은 비중이 10.22 g/cm³이며, 용융점이

2,610°C인 고용점 금속이며, 열팽창율이 매우 낮으며, 열전도율이 우수한 특징을 갖고 있는 금속이다. 현재 몰리브덴의 약 30%는 스테인레스강이나 슈퍼알로이에 사용되고 있으며, 저합금강에 약 30%, 공구강이나 고속도강에 약 10%, 주물에 약 10%, 나머지는 금속 몰리브덴이나 화학제품에 사용되고 있다. 최근에는 항공, 전자, 군수산업 등의 첨단 고부가가치 산업에서 고용점 금속인 몰리브덴과 몰리브덴합금을 활용하여 부품을 제조하기 위한 연구가 다방면으로 진행되고 있다.¹⁻³⁾

이러한 몰리브덴은 휘수연광(MoS₂)를 산화배소하여 삼산화몰리브덴으로 제조하거나 습식처리에 의해 몰리

† 2011년 6월 29일 접수, 2011년 7월 22일 1차수정

2011년 8월 16일 수리

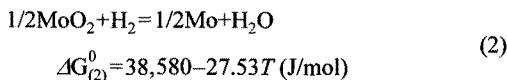
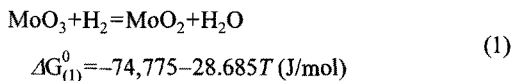
* E-mail: sohn@knu.ac.kr

브덴산 암모늄으로 제조한 후 수소환원에 의해 제조하고 있다. 삼산화 몰리브덴은 약 700°C 근방에서 승화하는 특징을 가지고 있기 때문에 수소를 이용하여 환원하는 경우 2단계로 진행($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$)되고 있다. Kim 등⁴⁾은 TGA를 이용하여 비등은 조건에서 MoO_2 분말을 수소환원하여 승온속도에 따라 활성화 에너지가 50.2~65.9 kJ/mol로 보고하였다. 그리고 열역학적으로 반응이 일어나기 곤란하지만, MoO_2 의 환원율은 0.92 이상이며 매우 빠르게 반응이 일어나는 것으로 보고하였다. Majumdar 등은 MoO_3 분말의 2단계 환원반응($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$)의 활성화 에너지를 136 kJ/mol로 보고하였다.⁵⁾ Schultmeyer 등은 TGA를 이용하여 MoO_3 의 수소환원 거동에 대하여 검토하였으며, CVT(chemical vapor transport) 변태에 의해서 MoO_3 가 MoO_2 로 환원되는 것으로 보고하였다.⁶⁾

본 연구에서는 MoO_3 를 수소에 의해 Mo으로 환원하는 거동을 파악하기 위한 첫 단계로 우선 MoO_3 에서 MoO_2 로의 환원거동에 미치는 수소분압, 반응온도 등의 영향에 대하여 정량적으로 검토하였다.

2. 이론적 고찰

금속 Mo은 MoS_2 를 500~650°C에서 산화배소하여 삼산화 몰리브덴으로 제조하고, 이것을 수소가스에 의해서 고체 환원하여 제조한다. MoO_3 는 약 700°C 근방에서 승화하기 때문에 배소온도를 적절히 제어하여야 하며, 수소가스에 의한 환원공정에서도 2단계($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$)를 거쳐서 실시하고 있다. MoO_3 의 수소가스에 의한 각 단계별 환원 평형은 다음과 같이 나타낸다.



식(1)에 나타낸 1단계 환원($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$)의 경우 온도와 관계없이 항상 $\Delta G^0 < 0$ 이므로 자발적인 반응이 일어날 것이다. 그러나 식(2)에 나타낸 2단계 환원($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$)의 경우 1411 K 이상이 되어야 $\Delta G^0 < 0$ 이 되어 자발적인 환원 반응이 가능할 것이다.

한편, 상기한 각 반응식의 평형상수 K 는 MoO_3 , MoO_2 ,

Mo의 활동도를 1로 가정하면 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{(1)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(1)}^0}{RT}\right) = \frac{a_{\text{MoO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MoO}_3} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

$$K_{(2)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(2)}^0}{RT}\right) = \frac{a_{\text{Mo}}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MoO}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (4)$$

Fig. 1(a)에는 식(1)과 (3)으로부터 온도에 따른 $\log(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ 를 나타내었다. 온도가 상승할수록 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 값이 감소하지만, MoO_3 가 승화하는 온도인 약 973 K보다 낮은 온도에서 매우 높은 값을 나타내어 식(1)의 반응이 쉽게 일어난다는 것을 알 수 있다.

Fig. 1(b)에는 식(2)와 식(4)에 나타낸 2단계 반응의 온도에 따른 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 변화를 나타내었다. Fig. 1(a)에 나타낸 1단계 반응과는 달리 온도가 높을수록 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 값이 높아지지만, 1단계 반응과 비교하면 1300 K에서도 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 0.77$ 수준으로 매우 낮은 값을 나타내고 있지만, 비교적 큰 값이기 때문에 기스 자

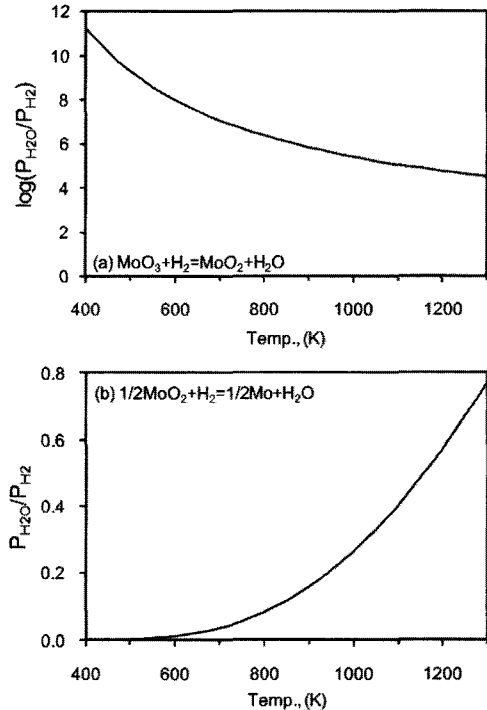


Fig. 1. Plots of $\log(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ and $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ versus T calculated from the $K_{(1)}$ and $K_{(2)}$ values of the equation (1) and (2), respectively.

유에너지는 양의 값을 가지더라도 조건에 따라서는 반응이 일어날 수 있다. 따라서 반응을 촉진하기 위해서는 반응온도를 높여서 평형 상수값을 크게 하고 H₂를 과잉으로 공급하여 생성되는 H₂O를 제거하여야 한다. 또한 반응면적을 크게 하기 위하여 입도를 작게 하는 것이 필요하다.

한편, 식(1)과 (2)에 나타난 바와 같이 환원반응의 생성물은 H₂O이다. 따라서 배출되는 가스의 상대습도(RH%)를 연속적으로 측정하면 환원반응 거동을 파악할 수 있으며, 상대습도는 다음 식과 같이 나타낸다.

$$[\%RH] = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0} \times 100 \quad (5)$$

여기서 P_{H_2O} 는 분위기 중 H₂O의 분압(atm)이며, $P_{H_2O}^0$ 는 분위기 온도에서 H₂O의 포화 증기압(atm)을 나타낸다. 따라서 상대습도를 측정하면 반응에 의해서 생성되는 H₂O의 분압 P_{H_2O} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{H_2O}(\text{atm}) = P_{H_2O}^0 \times [\%RH] / 100 \quad (6)$$

그리고 H₂O의 발생량은 식(6)의 P_{H_2O} 를 이용하여 다음 식과 같이 계산할 수 있다.

$$Q_{H_2O} = P_{H_2O} \times Q_{\text{tot}} \times \frac{T_g}{298} \quad (7)$$

Q_{H_2O} 와 Q_{tot} 는 각각 단위 시간당 H₂O의 발생량(cm^3/s)과 전체 공급 가스유량(cm^3/s)을 나타내며, 는 상대습도를 측정하는 시점에서의 가스 온도(K)를 나타낸다.

한편 반응율(x)은 반응시간까지 발생한 H₂O량과 시료 중의 MoO₃가 전부 수소gas와 반응하여 MoO₂나 Mo가 되었다고 가정하여 계산한 이론적인 H₂O 발생량(cm^3)의 비율로서 다음 식과 같이 계산할 수 있다.

$$x = \frac{\int_0^t Q_{H_2O} dt}{Q_{H_2O}} = \frac{\int_0^t Q_{H_2O} dt}{n_{H_2O} \times 22414 \times \left(\frac{T_g}{298}\right)} \quad (8)$$

여기서 t 는 반응시간(s), n_{H_2O} 는 MoO₃가 전부 수소 gas와 반응하여 MoO₂가 되었다고 가정하여 계산한 이론적인 H₂O의 발생 몰수(mol)를 나타낸다.

3. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 공업용 삼산화몰리브덴으로

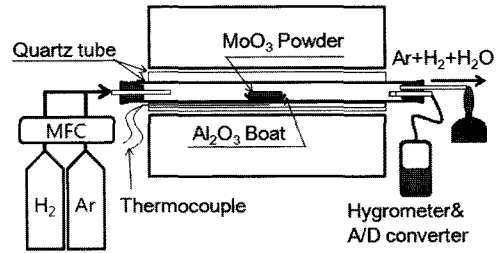


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Mo이 57.60 mass%이며, MoO₃로는 86.42 mass%이다. 불순물로는 3.47 mass%의 Si과 미량의 Al, Fe, Ca, W 등을 함유하고 있다.

Fig. 2에 본 실험에 사용한 장치의 모식도를 나타내었다. 시료의 가열은 수평 관상로(10 kW)를 사용하였으며, 관상로 내에 내경 70 mm, 길이 1000 mm의 외부 석영관을 삽입한 뒤 반응관으로 내경 30 mm, 길이 1200 mm의 석영관을 외부 석영관의 중심에 설치하였다. 반응관의 양쪽을 실리콘 고무로 밀봉하고 한쪽에서 스테인레스 스틸관을 통하여 Ar+H₂ 가스를 송입하였다. 반응관의 반대쪽에는 온도와 상대습도 측정기(Thermohygrometer, KIMO Class 300 KTH)를 삽입하여 배출되는 가스 중의 습도와 온도를 측정하였다. 그리고 배출되는 가스 중의 미 반응 수소gas를 상대습도기의 20 mm 후방에 스테인레스 스틸관을 삽입하여 외부로 배출시켜 곧바로 연소시키도록 하였다. 로 내 온도는 반응관 직하에 부착한 내경 4 mm의 석영관에 열전대(R-type, Pt/Pt-13%Rh)를 균열대에 삽입하여 PID 온도 제어장치를 이용하여 ± 2 K의 범위로 제어하였다. Ar과 H₂ 가스 유량은 MFC(Mass Flow Controller: MKS type 247)에 의해 제어하였다.

실험은 시료 1 g을 칭량하여 길이 90 mm, 폭 10 mm, 높이 10 mm의 고순도 알루미늄제 보트에 담아 Ar 가스 분위기 중에서 반응관의 저온부에 장입하고, 설정한 온도에 도달한 후 반응관의 균열대로 밀어 넣었다. 그리고 약 10분이 경과한 후에 미리 설정한 조성의 반응 가스를 송입하였다. 그리고 배출되는 가스 중의 습도와 온도를 가스 배출 직전에 반응관 내에서 5초 간격으로 측정하여 기록하였다. 상대습도가 0%에 도달하면 실험이 완료된 것으로 생각하여 시료 보트를 반응관의 저온부로 이동시켜 Ar 분위기 중에서 충분히 냉각시킨 후에 회수하였다.

실험은 수소gas 분압, 반응온도 등을 변화시켜 실시

하였으며, 온도변화에 따른 환원거동을 파악하기 위하여 반응온도를 10 K/min의 속도로 승온하면서 발생하는 가스 중의 상대습도를 측정하였다.

반응이 완료된 시료는 XRD를 이용하여 생성상을 분석하고, 전자현미경을 이용하여 형상을 관찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

환원반응 온도를 알아보기 위하여 입자 크기가 23~38 μm 인 MoO_3 를 473 K부터 1273 K까지 10 K/min으로 승온하면서 배출되는 가스 중의 상대습도를 측정하고, 식(6)을 이용하여 수증기 분압으로 계산한 결과와 식(8)을 이용하여 계산한 환원율을 Fig. 3에 나타내었다. 반응가스의 유량은 15 cm^3/s 이며, 수소가스 분압은 0.5 atm이다. 약 680 K 근방에서 H_2O 가 발생하기 시작하고, 830 K에서 최대값을 나타낸 후 급격하게 감소하였다. 그리고 890 K 근방에서 다시 H_2O 가 발생하기 시작하여 약 1090 K에서 최대값을 나타낸 후 급격하게 감소하였다. 두 개의 H_2O 분압 최대값이 나타나는 구간은 각각 식(1)과 식(2)에 나타낸 두 단계의 환원 반응이 일어나는 것을 나타내고 있다. 1단계와 2단계 환원반응에서 H_2O 분압의 최대값은 각각 0.016 atm과 0.02 atm을 나타내었다. 따라서 본연구의 1단계 환원반응은 723 K에서 873 K 사이에서 실시하였다. 그리고 H_2O 발생에 따른 환원율을 비교한 결과 1단계 반응이 종료하고 2단계 반응이 시작하는 890 K에서 환원율은 약 0.33으로 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo}$ 로의 환원율의 약 1/3을 나타내고 있으며, 반응을 종료한 후의 환원율은 약 1을 나타내어 식(6)과 식(8)에 의한 계산결과가 환원 정도를 나타낼 수 있음을 확인하였다.

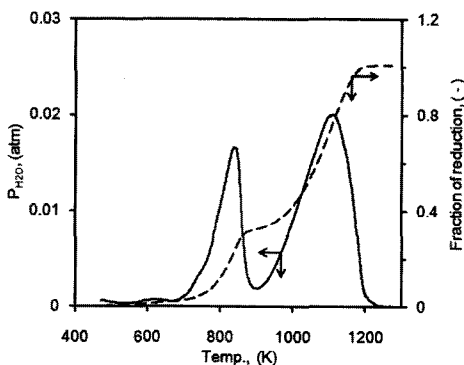


Fig. 3. Variation of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ in off gas and fraction of reduction at $P_{\text{H}_2} = 0.5 \text{ atm}$ and $Q_{(\text{Ar}+\text{H}_2)} = 15 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Fig. 4에는 823 K, 반응가스 유량 15 cm^3/s 의 조건에서 MoO_3 의 환원반응에 미치는 수소가스 분압의 영향을 나타내었다. 수소가스 분압이 높을수록 발생하는 H_2O 가스의 분압이 높게 나타났으나, $P_{\text{H}_2} = 0.5 \text{ atm}$ 이상에서는 큰 차이가 나타나지 않았으며, H_2O 분압은 초기부터 급격하게 상승하여 최고값을 보인 후 곧바로 다시 급격하게 감소하였다. $P_{\text{H}_2} = 0.3 \text{ atm}$ 이하에서는 초기부터 반응하지만 상대적으로 낮은 H_2O 분압을 보이며 일정시간 동안 일정한 수준의 H_2O 분압 나타낸 후 감소하였으며, 0.1 atm에서는 장시간 동안 계속하여 H_2O 가 발생하였다. 이와 같이 $P_{\text{H}_2} = 0.5 \text{ atm}$ 이상에서 큰 차이가 없는 것은 Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 실험온도에서 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 가 매우 큰 값이기 때문에 일정수준 이상의 수소가스 분압에서는 상대적으로 그 영향이 적게 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 Fig. 4의 결과를 식(8)을 이용하여 계산한

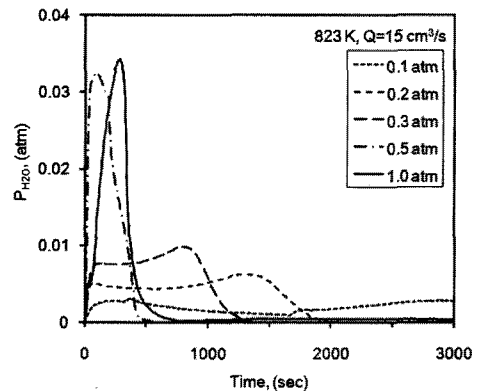


Fig. 4. Variation of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ in off gas with time at various hydrogen partial pressures.

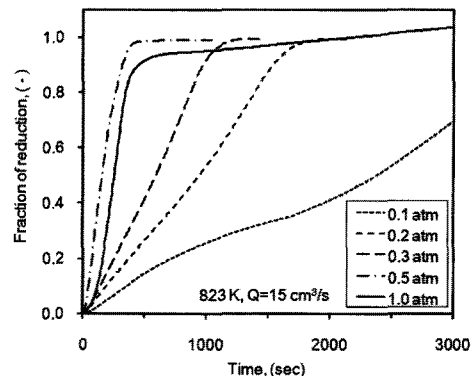


Fig. 5. Fraction of reduction with time at various hydrogen partial pressures.

반응율을 나타내었다. 수소가스 분압 0.1 atm을 제외 하면 시간에 따라 반응율은 거의 직선적으로 증가하였으며, 반응 말기에 서서히 감소하여 1에 가까운 값을 나타내었다. 그리고 수소가스 분압이 높을수록 반응속도가 높게 나타났으나, Fig. 4에서 설명한 바와 같이 $P_{H_2} = 0.5$ atm 이상에서는 큰 차이가 나타나지 않았다.

Fig. 6에는 반응가스 유량 15 cm³/s, 수소가스 분압 0.5 atm의 조건에서 MoO₃의 환원반응 온도에 따른 P_{H_2O} 변화를 나타내었다. 반응가스 송입 직후부터 곧바로 H₂O가 발생하기 시작하여 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 나타내었으며, 반응온도가 높을수록 P_{H_2O} 의 최대값이 높아졌으며, 반응종료 시간은 감소하였다. 특히 873 K에서는 P_{H_2O} 가 최대값을 보인 후 급격하게 감소하였으며, 약 300초에서 반응이 종료되었으며, 823 K에서는 약 500 초에서 반응이 종료되었다. 그러나 773 K와 723 K에서는 각각 1790초와 3260초에서 반응이 종료하였다.

Fig. 7에는 각 온도에서 일정시간 동안 반응한 시료의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 반응전의 시료는 대부분 MoO₃로 존재하지만 일부 MoO₂로도 존재하며, 불순물로서 SiO₂도 관찰되었다. 한편, 환원 반응이 완료된 시료에서는 대부분이 MoO₂로 존재하지만 823 K 이하에서는 일부 미반응한 MoO₃도 관찰되었다. 그리고 873 K에서는 대부분이 MoO₂로 존재하지만, 일부 금속 Mo이 관찰되었다. 이것은 식(1)에 나타낸 MoO₃의 수소에 의한 1단계 환원 반응이 발열반응이므로 MoO₂로의 환원과정에서 국부적인 온도 상승에 의해서 2단계 환원반응이 일어났을 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 1(b)에 나타낸 바와 같이 873 K에서 $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.135$ 이므로 입자 주위의 수소분압에 따라서 금속 Mo이 생성될 가능성이 있기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 MoO₃ 입자와 각 온도에서 환원을 종료한 시료의 전자현미경 관찰 결과를 비교하여 나타내었다. 초기의 MoO₃는 각진 형상으로 기공이 없는 결정체와 같이 관찰되었다. 723 K에서는 부분적으로 초기시료와 같은 형상을 나타내고 있으나, 대부분은 미세한 입자의 집합체로 생각된다. 이것은 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 미반응의 MoO₃가 남아 있기 때문으로 생각된다. 그리고 반응온도가 증가함에 따라 초기 시료의 형상은 완전히 사라지고, 미세입자의 집합체만 관찰되었다. 823 K에는 이러한 미세입자들이 성장하여 전체적으로는 포도송이와 같은 형상을 나타내었다. 873 K에서는 입자들이 더욱더 성장하여 결정체에 가까운 형상을 나타내

었다. 이것은 Fig. 7의 XRD 관찰결과에서와 같이 일부 금속상의 Mo이 생성되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 9에는 Fig. 6의 결과를 이용하여 반응온도에 따른 MoO₃의 환원 반응율을 식(8)로부터 계산하여 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 초기의 반응속도가 상승하였으며, 최대 환원율까지의 도달 시간이 감소하

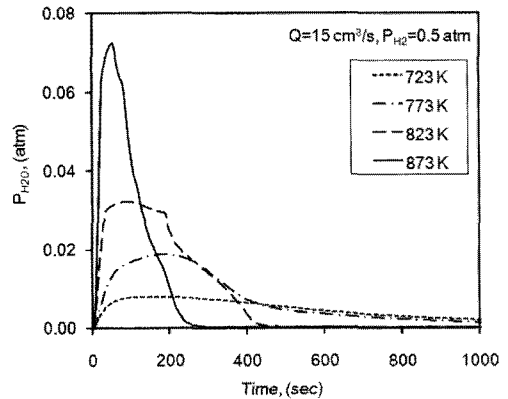


Fig. 6. Variation of P_{H_2O} in off gas with time at various temperatures.

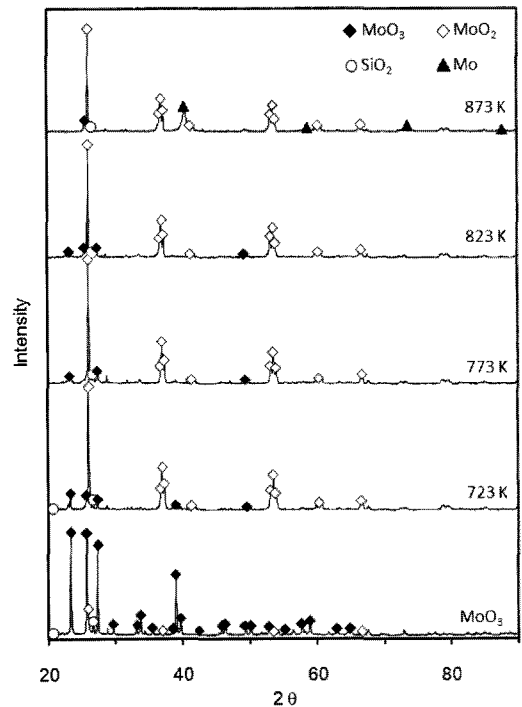


Fig. 7. XRD patterns of MoO₃ powders and products by hydrogen reduction at various temperatures. ($P_{H_2} = 0.5$ atm and $Q_{(Ar+H_2)} = 15$ cm³/s)

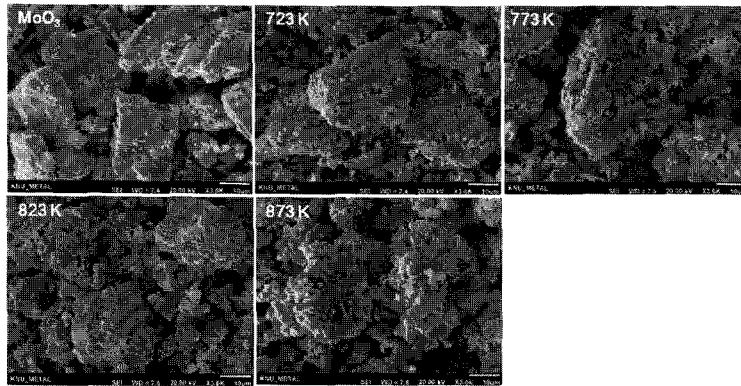


Fig. 8. SEM micrographs of MoO₃ powders and products by hydrogen reduction at various temperatures. ($P_{H_2} = 0.5$ atm and $Q_{(Ar+H_2)} = 15$ cm³/s)

었다. 그리고 반응초기에는 반응율이 직선적으로 급격하게 상승하였으나 시간의 경과에 따라 반응속도가 감소하였으며, 전체 반응시간에서 직선적인 관계는 나타나지 않았다. 그림 중의 직선은 초기의 환원반응을 비가역 1차반응으로 가정하여 반응속도를 나타낸 것이다. 따라서 반응율이 직선관계를 벗어나는 시점부터는 율속 단계가 바뀌는 것으로 생각할 수 있다. 직선관계를 만족하는 구간에서는 화학반응 율속, 그리고 직선관계를 벗어나면서 반응가스의 반응생성물 층을 통한 확산 율속으로 생각할 수 있다.

Fig. 9에 나타낸 직선의 기울기는 환원반응 초기의 반응속도 상수(k)에 해당하며, 반응속도 상수의 온도 의존성은 다음과 같은 Arrhenius식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \text{const.} \quad (9)$$

따라서 $\ln k$ 와 $1/T$ 를 그래프로 나타내면 그 기울기로부터 활성화 에너지를 계산할 수 있다. Fig. 10에는 Fig. 9에 나타낸 반응초기의 반응속도 상수($\ln k$)의 온도 의존성($1/T$)을 나타내었다. 기울기가 -8847.3 로 계산되었으며, 이 값에 기체상수($R=8.3144$ J/mol · K)를 대입하여 구한 활성화 에너지는 73.56 kJ/mol로 나타났다. Lee 등이 환원제로 수소를 사용하여 NiO를 환원한 경우의 활성화 에너지는 약 86 kJ/mol 정도이며⁷⁾, Majumdar 등이 MoO₂를 수소분위기에서 환원한 경우의 활성화 에너지는 약 136 kJ/mol로 보고하였다.⁵⁾ 따라서 본 연구에서 구한 수소에 의한 MoO₃ → MoO₂의 활성화 에너지는 MoO₂ → Mo의 활성화에너지 보다 훨씬 낮은 값으로 생각된다.

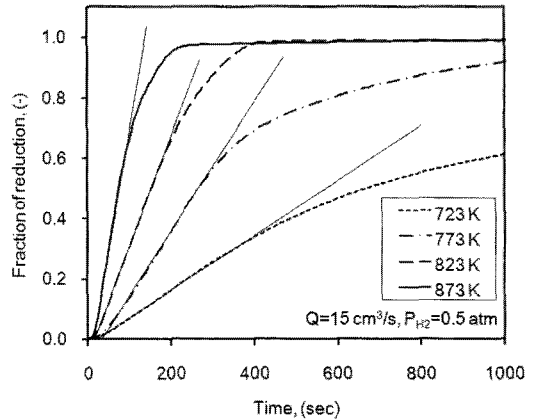


Fig. 9. Fraction of reduction with time at various temperatures.

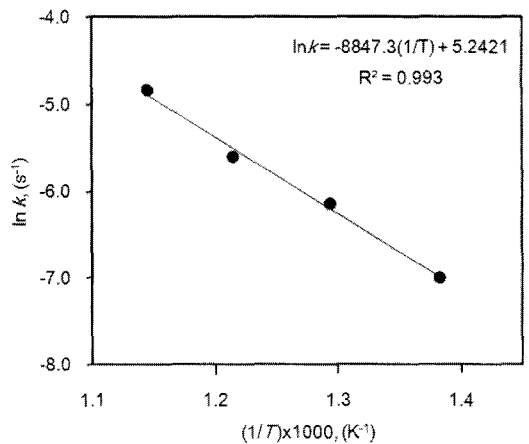


Fig. 10. Arrhenius plot of $\ln(k)$ against $1/T$.

5. 결 론

본 연구는 MoO₃를 수소로 환원하여 Mo을 제조하는 공정에서 1단계 반응인 MoO₃→MoO₂로의 환원반응에 미치는 반응 조건의 영향에 대하여 조사한 것으로 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) Ar+H₂ 혼합기체에 의한 MoO₃의 환원은 약 900 K 이하의 온도에서는 MoO₃→MoO₂로, 900 K 이상에서 MoO₂→Mo의 2단계 걸쳐서 환원 반응이 일어나는 것을 확인하였다.

2) 수소가스 분압이 증가할수록 P_{H₂O}의 최대값이 증가하였으며, 반응종료 시간도 현저하게 감소하였다. 그러나 P_{H₂}=0.5 atm 이상의 조건에서는 큰 차이가 없었으며, 이것은 환원반응의 평형 P_{H₂O}/P_{H₂}가 10⁶ 이상으로 매우 높기 때문인 것으로 생각된다.

3) 환원반응 온도의 영향을 조사한 결과, 온도가 증가할수록 발생하는 P_{H₂O}의 최대값이 증가하였으며, 반응종료 시간도 현저하게 감소하였으며, 반응생성물은 대부분 MoO₂이지만, 873 K에서는 발열반응에 의해 국부적으로 금속 Mo이 관찰되었다.

4) 시간에 따른 반응률이 직선관계를 보이는 구간을 비가역 1차반응으로 가정하여 구한 반응속도상수로부터 계산한 환원반응의 활성화 에너지는 73.56 kJ/mol로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 손호상, 박종일, 최승덕, 2010: 고순도 몰리브덴 제조기술 현황, 재료마당, **23**(3), pp. 15-23.
2. 박민서 등, 2008: 몰리브덴 응용과 기술개발 동향, 재료마당, **21**(4), pp. 15-19.
3. 김병수 등, 2008: 몰리브덴 및 몰리브덴 화합물 제조기술 현황, 재료마당, **21**(4), pp. 20-27.
4. B. S. Kim et al., 2008: *Study on the Reduction of Molybdenum Dioxide by Hydrogen*, Materials Trans., **49**(9), pp. 2147-2152.
5. S. Majumdar et al., 2008: *Kinetic Studies on Hydrogen Reduction of MoO₃ and Morphological Analysis of Reduced Mo Powder*, Metall. & Mater. Trans. B, **39B**(6), pp. 431-438.
6. W. V. Schulmeyer and H. M. Ortner, 2002: *Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides*, Refractory Metals & Hard Materials, **20**(4), pp. 261-269.
7. J. S. Lee and B. S. Kim, 2001: *Synthesis and Related Kinetics of Nanocrystalline Ni by Hydrogen Reduction of NiO*, Materials Trans., **42**(8), pp. 1607-1612.

孫 豪 祥

- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

李 橋 竣

- 2009 경북대학교 금속신소재공학과 졸업
- 2011 경북대학교 대학원 공학석사(금속신소재공학과)
- 현재 동국제강 기술연구소 연구원



朴 鍾 一

- 1998 경북대학교 화학과
- 2001 한국과학기술원 이학석사(화학과)
- 2005 한국과학기술원 이학박사(화학과)
- 현재 포항산업과학연구원 책임연구원

