B4

자발착화 연소합성공정을 이용한 Ni 분말 합성에서 첨가연료의 영향 (Effect of Fuels on Synthesis of Ni particles by an Auto-ignited Combustion Synthesis Process)

한국원자력연구소 기능성재료 정충환*, 이희균, 홍계원

1. 서 론

전자, 정보통신 및 생명환경 산업이 급속히 발전함에 따라서 금속분말의 활용 범위가 커지고 있다. 지금까지 수 μm크기의 금속분말이 개발, 응용되어 왔으나, 입자크기가 미세해짐에 따라 일반 분말재료에서는 볼 수 없는 기계적, 물리적 특성이 나타나므로 최근에는 수 nm 크기의 분말 재료에 대한 연구가 급증하고 있다. 금속분말의 제조법은 가스중발-응축법, 기상합성법, 침전법, 분무 건조법 및 기계적혼합법이 있다. 이러한 방법은 합성 분위기, 조성 및 열처리 온도에 따른 높은 시설비, 긴 반응 시간, 분쇄에 따른 많은 불순물 함입 등의 단점이 있다. 최근에는 고순도, 초미립 Ni 분말이 자성재료, 전기접점재료, 접착제, 촉매 및 용접봉 재료등 여러 분야에 널리 사용되며, 상업적인 Ni 분말제조법은 Ni염을 수소환원하거나 CO가스와 고온 반응하여 생성된 Ni 카보닐로 부터 Ni 분말을 제조한다. 본 연구에서는 금속염과 연료간의 직접반응을 이용한 연소합성법[8~10]으로 Ni 분말을 제조하였다. 이 방법은 연료 및 금속염의 자체 연소에 의한 열을 이용하여 Ni 분말을 얻는 방법으로, 액상에서 분자간의 반응과 금속분말 합성시 발생하는 많은 양의 가스에 의해 생성분말이 미세하고, 반응시간이 짧으며, 작고 간단한 장비로 분말제조가 가능하여 시설비 감소 등의 장점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 Ni 질산염과 연료사이의 자발착화 연소반응에서 반응성과 결정성에 큰 영향을 주는 첨가연료의 종류와 그 첨가량에 따라서 공기 중에서 연소 합성된 Ni 및 NiO 분말의 특성을 알아보고 최적의 Ni 분말 합성조건을 알아보았다.

2. 실 험 방 법

Glycine, urea 및 citric acid를 사용하여 연료 종류에 따른 연소반응 특성 및 연료량 변화에 따른 분말특성에 대해서 알아보았다. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$와 glycine (NH_2-CH_2-COOH)과 urea (NH_2CONH_2) 및 citric acid ($C_6H_8O_7$)를 사용하였다. 적당량의 증류수에 Ni 질산염과 연료를 용해시킨 후 충분히 교반하여 전구용액을 제조한다. 이 전구용액을 계속 교반하면서 가열하면 증류수가 완전히 증발된 후, Ni 질산염과 연료가 자연발화하여 순간적으로 매우 높은 열과 다량의 가스가 발생하면서 분말이 형성되었다. 연소합성법으로 합성된 분말의 특성은 X선 회절분석기로 상분석을 하였고 peak의 결과로 입자크기를 계산하였다. 분말의 형상은 Transmission Electron Microscope(TEM)과 Scanning Electron Microscope(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

연소합성법 또는 자발연소합성법은 반응초기에 필요한 에너지 이상의 에너지를 외부에서 가했을 때 반응이 일어나고 그후에는 자신의 반응열을 이용해서 외부에서 추가적인 에너지 유입없이 지속적으로 반응이 유지된다. 연소합성법은 산화제(oxidizer)와 연료(fuel)간의 반응, 즉 고분자 물질을 이루는 탄소(C), 수소(H), 산소(O)는 연료로서 작용하며 금속질산염의 NO_3에 포

함된 산소가 산화제 역할을 하면서 산화 환원 반응이 진행된다. 첨가되는 glycine 연료량에 따라 공기중에서 연소 합성된 분말의 XRD 분석 결과, 연료량이 화학양론 조성비의 경우에서는 완전 연소 반응으로 인하여 강한 불꽃과 높은 반응열을 동반하면서 연소반응이 일어나며, NiO 단일상이 잘 형성되었지만 연료의 양이 상대적으로 부족한 경우는 연료의 양이 부족함에 따른 산화/환원 반응성의 결여로 불완전 연소 반응 때문에 NiO 결정성이 약해짐을 알 수 있었다. 또한 연료량이 화학정량 조성보다 과량으로 첨가된 경우는 화학양론조성 보다 연료의 양이 증가하면 공기중에서 합성되었음에도 불구하고 Ni 결정상과 NiO 결정상이 동시에 존재하는 분말이 형성되며 특히 Ni 결정상의 양은 첨가되는 연료의 양이 증가할수록 많아지며 상대적으로 NiO 결정상의 양은 줄어들고 있음을 알 수 있었다. 화학양론적 조성 보다 2.44배 연료를 많이 첨가하여, 공기 중에서 합성된 분말은 Ni 단일상만이 분석되었으며, 이는 과잉으로 첨가된 연료인 glycine의 연소로 인하여 NiO가 Ni로 완전히 환원되는 반응으로 생각된다. NiO 결정상만이 분석된 분말로서, 연료량이 화학양론적 조성보다 적거나 같은 경우의 분말의 형상은 약한 응집체를 이루며 연소합성시 연소방향에 따라서 분말이 형성되어 전체적으로 그물망의 구조로 형성되었으며, 이 그물망 구조는 약한 힘으로도 쉽게 부셔지는 성질을 보였다. 화학정량보다 연료의 양이 많아 Ni 분말이 합성되는 경우의 미세구조는 입자사이의 강한 응집체 형성을 보이며, 이는 연소 합성시 순간적인 고온의 반응온도로 인하여, 형성되는 Ni 분말의 국부적인 소결로 강한 응집체를 형성하는 것으로 사료된다. 연료가 2.44배 첨가하여 Ni 단일상만 합성된 분말에 대한 TEM 사진분석결과, 입자는 강한 응집체를 형성하였지만 응집입자를 구성하고 있는 일차입자들는 일정한 구형모양이며 입자의 크기는 20~30nm 크기로 균일함을 알 수 있었다. 또한 첨가연료로 urea와 citric acid을 사용하여 첨가 연료량 변화에 따른 연소합성 후 분말의 XRD 분석 결과, urea를 연료로 사용한 경우는 Ni 상은 관찰되지 않았으며 NiO 상만 관찰되었다. 또한 분말 합성시 심한 폭발성의 반응을 보였다. 반면 citric acid를 연료로 사용한 경우는 NiO 상과 Ni 상이 함께 관찰되며. citric aicd양이 증가할수록 Ni 결정이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 분말 합성시 폭발적인 반응은 없었으며, 긴 반응 시간이 요구되었다. Urea 사용시, 분말이 구형으로 형성되었으며, 이는 urea를 열처리하면 수용액 내에서 물(H_2O)과 반응하여 NH_4OH와 H_2CO_3으로 분해하는 성질이 있어 수용액내의 OH 이온과 CO_3^{2} 이온의 공급원 역할을 하여 수용액의 pH를 알카리성으로 변하게 하여 금속염의 침전반응을 일으키므로 침전반응으로 인하여 수용액중의 pH 증가에 따라서 형성된 구형의 침전물이 연소반응 후에도 그 형태를 유지하고 있는 것으로 생각되며, citric acid만을 연료로 사용한 경우는 약한 연소반응으로 인하여 뭉쳐있는 cake 양상을 나타내었다. 반면, glycine을 사용하면, 다공성의 망목구조를 지닌 응집체가 형성됨을 관찰할 수 있었다. 형성된 NiO나 Ni 분말의 크기는 30nm 이하의 입자크기를 나타내었으며, 특히 화학정량조성비 보다 연료가 적게 첨가된 경우는 반응성의 결여로 인한 충분한 연소온도가 이르지 못하여 매우 미세한 입자로 합성되었다.

4. 결 론

연소합성법(Combustion Synthesis Process)을 이용하여 Ni 금속분말을 합성하고 합성된 분말의 특성을 조사하였다. 공기 중에서 연소합성된 분말은 일차입자의 크기가 20~30㎚ 정도로 매우 미세하면서도 결정질로 잘 형성되었으며, 연소합성시 사용하는 연료의 종류와 양에 따라 형성되는 분말의 결정상은 변화하였다. Urea에서는 Ni 단일상을 얻을 수 없는데 반하여 glycine이나 citric acid를 연료로 사용하여 화학양론조성의 2배 이상의 과량을 첨가하여 연소합성한 경우는 Ni 단일상을 얻을 수 있었다. 연소합성법을 이용하면 첨가되는 연료의 종류와 량의 조절만으로도 공기 중에서 Ni금속분말을 직접 합성할 수 있으며 그 분말의 크기는 30nm 정도이며 균일한 크기를 나타내었다.