A17

전기화학적 환원에 의한 Fe 나노분말제조

Fabrication of Fe Nanopowder by Electrochemical Reduction

한양대학교 성기훈*, 이재성

1. 서론

현재 금속나노분말을 제조하는 방법은 크게 고상법, 액상법, 기상법으로 나눌 수 있는데 대량생산에 유리한 고상법중 많이 이용되는 방법은 수소를 이용한 수소환원법이다.[1] 수소환원법의 경우에는 대량생산이 가능하다는 장점이 있으나 고온에서 실시하기 때문에 입자 성장을 피할 수 없고 수소에 의한 폭발의 위험성을 가지고 있다. 이와 같은 폭발의 위험을 극복하기 위한 대안으로서 전기화학적 환원법이 Fray 등에 의해 제시되었다.

이들은 금속산화물 분말을 펠렛의 형태로 만들어 950°C의 $CaCl_2$ 용융염내에서 수십 mm 크기의 금속분말로 환원하는데 성공했다.[2] 이와 같은 환원법은 수소환원법에 비해 안전하다는 장점이 있으나 500°C 이상의 고온에서 이루어지므로 입자 성장을 피할 수 없다. 입자성장을 최대한 억제하기 위해서는 저온에서 환원반응이 일어나도록 해야 하고, 이 필요성에 의하여 Lee 등에 의해 실온에서 사용가능한 전기화학적 환원법이 고안되었다.[3]

전기화학적 환원의 원리는 전해질내의 음극에 산화물을 접촉시켜 전자를 공급하여 산화물을 환원시키는 것이다. 환원이 이루어진 입자는 금속이므로 전자를 이동시킬 수 있다. 따라서 이웃한 산화물 입자에 음극 역할을 하여 전자를 공급하게 되고, 그 이웃한 입자는 이로 인해 환원이 이루어질 수 있다. 결과적으로 음극과 직접적으로 접촉된 산화물 입자가 아닐지라도 환원이 이루어지게 된다.

본 연구에서는 입성장을 억제하기 위하여 실온의 전기화학적 환원법을 사용하였고, 시간의 변화에 따른 환원률의 변화를 확인하였다.

2. 실험방법

실험장치는 환원이 이루어지는 유리재질의 전해조에 전극을 통해 직류전압이 공급되도록 구성하였다. 양극재료는 직경 0.2 mm, 길이 150 mm의 Pt(Nilaco Co., 99.99 %)를 사용하였고, 분말과 접촉되는 음극은 접촉면적을 최대화시키기 위하여 stainless steel 재질의 리본형태로 구성하였다. 볼밀링된 α-Fe_2O_3 나노분말 3 g 을 유리재질의 원통에 충진시킨 후 음극을 분말 내부에 장입시켰다. 전해질의 농도는 0.5 M 이었으며 NaCl (99.9%)을 증류수(distilled water)에 용해시켜 만들었다.

시간의 변화에 따른 환원률의 변화를 확인하기 위해 27V의 일정한 직류 전압하에서 1~20 h 동안 환원실험을 진행하였다. 각 시간별로 음극부분의 분말을 포집하였고 입자표면의 NaCl을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 두차례 세척하였다. 증류수를 이용한 1차 세척 후 무수에탄올을 이용하여 2차 세척을 실시하였고, 세척이 끝난 분말은 재산화를 방지하기 위하여 불활성분위기(Ar)의 진공오븐에서 40 °C로 24 h 동안 유지하여 건조시켰다. 건조가 끝난 분말은 XRD와 BET를 이용하여 상분석 및 입자크기를 간접적으로 측정하였다. 마지막으로 SEM과 TEM을 이용하여 입자의 크기 및 형상을 관찰하고 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각 환원반응 시간에서 포집하여 건조한 시편을 XRD를 이용하여 분석한 상분석 결과이다. 초기 산화물 분말의 평균 결정립 크기는 24 nm 이었고, 순수한 α-Fe_2O_3 상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 환원반응 1 h에서의 분말을 분석해 보면 초기에 존재하지 않던 Fe_3O_4상과 Fe상이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 환원반응 시간이 증가하게 되면 Fe 상의 분율이 증가하였고, 20 h 일때 86%의 Fe가 생성되었다. XRD를 이용하여 분석한 입자의 크기는 Table 1.에서 보는바와 같이 시간에 관계없이 30 nm 이하의 일정한 크기를 갖는다. BET를 이용하여 분석하였을 때 XRD 에 비하여 입자가 크게 측정되었는데 이는 나노입자들이 응집되어서 비표면적 값이 작게 나온 것으로 생각된다.

각 시간의 분말을 SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였을때 입자의 크기는 50 nm 이하로 나타났고, 구형의 형상을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

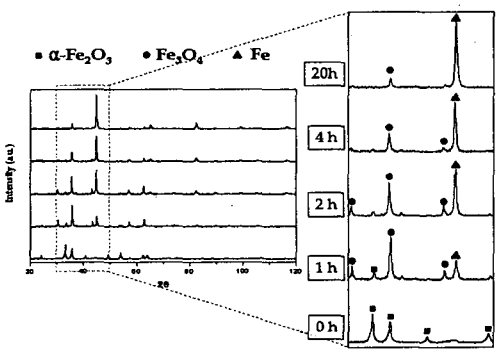

Fig. 1 XRD pattern of electrochemically reduced powder at 0~20 h

Time (h)	XRD (nm)			BET (nm)
	α-Fe_2O_3	Fe_3O_4	Fe	
0	23.6	-	-	31.6
1	27.6	28.3	20.5	54.7
2	-	29.0	28.3	63.5
4	-	28.8	27.7	57.1
20	-	29.9	23.9	47.2

Table 1. Analysis of particle size by XRD, BET

4. 결론

초기 산화물 분말을 이용하여 환원실험을 진행하였을 때 20 h에서 86%의 Fe 를 얻을 수 있었고 입자의 크기는 50 nm 이하로 일정하였다. 전기화학적 환원반응에 의해 순수한 α-Fe_2O_3 분말이 Fe_3O_4 상을 거쳐 금속 Fe 분말로 환원이 된다는 것을 확인 할 수 있었다.

Reference

1. J.S Lee and T.H Kim : Solid State Phenomena 25&26 (1992) 143.
2. G.Z. Chen, D,J, Fray and T.W. Farthing : Nature, 407 (2000) 361.
3. K.J. Lee and J.S. Lee : Materials Science Forum Vols. 449-452(2004) 1137.