

가압수소환원법에 의한 알루미나 분말상의 니켈 코팅층 형성에 관한 연구

김동진, 정헌생, 유케닝*

한국자원연구소 자원활용소재부, 대전, 305-350

*중국 화공야금연구소, 북경 100080

Formation of Ni layer onto alumina powders by hydrogen reduction technique

Dong Jin Kim, Hun Saeng Chung and Yu Kening*

Korea Institute of Geology, Mining and Materials (KIGAM), Daejeon 305-350, Korea

**Institute of Chemical Metallurgy Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

요 약 황산니켈염 수용액에서 가압수소환원법을 이용하여 알루미나 분말상에 니켈 코팅층을 형성하기 위하여 실험조건(수소분압, 반응온도, PdCl_2 첨가량, 알루미나의 종류 및 입도)을 변화시키면서 니켈이온의 환원속도 및 석출상태를 조사하였다. 환원온도 165°C , 수소분압 300 psi, 코팅촉매제 PdCl_2 2 mg/ ℓ 를 첨가한 조건에서 균질한 니켈코팅층을 얻을 수 있었다.

Abstract Hydrogen reduction technique was used to form the nickel layer onto alumina powders in nickel sulfate solutions. The reduction rate and precipitation states of nickel ions were investigated at various experimental conditions such as hydrogen pressure, temperature, PdCl_2 addition, particle size, and so on. Uniformly nickel coated alumina composite powders were obtained at such condition as reduction temperature of 165°C , hydrogen pressure of 300 psi, and PdCl_2 amount of 2 mg/ ℓ .

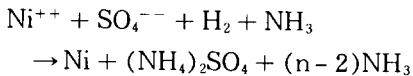
1. 서 론

금속이온이 포함된 수용액으로부터 금속은 전해, cementation 또는 chemical reagents

나 수소 등 가스에 의해 환원, 석출될 수 있으나 일반적으로 전해법은 전류효율이 낮고 에너지적 손실이 크며 cementation법은 적용될 수 있는 금속의 종류에 제한이 있는 단점이 있다[1]. 따라서 공업적으로는 chemical reagents나 수소 등 가스에 의한 환원법이 널리 사용되고 있으며 특히 수소가스를 경제적으로 공급이 가능하게 된 최근에는 수소가스에 의한 니켈, 코발트, 동분말 제조법이 상업적 규모로 활용되고 있는 실정이다[2].

본 방법을 응용할 경우 코어입자인 비금속 분말의 표면에 금속을 석출시켜 코팅층이 형성된 복합분말을 제조할 수 있으나 이를 위하여 코어입자의 표면 활성화등 제반 적정조건을 찾아내는 것이 용이하지 않은 것으로 알려져 있다.

황산니켈 암모니아 수용액으로부터 수소환원에 의한 니켈석출반응은 일반적으로 다음 식으로 나타낼 수 있으며



또한 위 반응시 니켈이온의 환원속도는 수소분압, 환원온도, 코어입자의 표면적 등과 밀접한 관계를 갖게 되기 때문에 다음의 1차 식으로 표시할 수 있다[3].

$$-d[\text{Ni}^{++}]/dt \\ = k \cdot [\text{Ni}^{++}]^a \cdot [\text{H}_2]^b \cdot [\text{H}^+]^c \cdot [\text{Ni}]^d \cdot A$$

여기서 a, b, c, d는 상수, A는 활성화된 표면적, k는 속도상수이다.

본 연구에서는 알루미늄 분말을 코어입자로 사용하여 표면에 니켈층을 형성하기 위하여 반응온도, 수소분압, 코팅촉매제, 알루미늄

나 분말의 종류 등을 변화시키면서 니켈이온의 환원속도, 반응산물의 입도, 니켈층의 형태 등을 조사하였다.

2. 실험 방법

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 NH_4OH 가 용해된 일정 농도의 암모니아 황산니켈염 수용액 600 ml 준비하였다(Table. 1 참고). NH_3/Ni mol비는 니켈암모니아 수용액에서 니켈이온의 환원구동력이 큰 것으로 알려진 값 2.3을 유지시키고[4], 전극 포텐셜 E_{H_2} 값이 $E_{\text{Ni}^{++}}$ 보다 크기 때문에 수소에 의한 니켈이온의 환원반응이 열역학적으로 가능한 pH=7 이상을 유지시켰다[5].

준비된 수용액은 직경 5.8 cm인 6-blade 터빈형 임펠라가 장착된 가압침출조내의 2ℓ 용량 반응용기(10 cmφ×25 cm)에 옮겨졌다. 아세톤으로 세척한 후 80℃에서 건조시킨 알루미늄 시료(미국, CERAC사 제품, A-1211(calcined alumina), A-1214(fused alumina)) 10 g과 코팅촉매제로써 PdCl_2 를 일정량 혼합한 후 가압침출조를 완전 밀폐시킨다. 실험 중에 사용된 시약들은 모두 E.P 급이었다.

수소가스를 약 1분간 흘려준 후 700 rpm으로 교반하면서 가열하였으며 일단 반응온도에 도달하면 가압침출조내에 정해진 수소압력이 유지되도록 수소가스를 주입하였다. 이때부터 수소환원반응이 시작된다고 간주하고 일정시간 간격으로 약 10 ml 반응시료를 채취하여 여과시켜 얻은 용액중 잔류니켈이온 농도를 EDTA 화학분석하였다. 고체입자는 증류수로 깨끗이 세척하여 70℃에서 건조시킨 후 입도분석, 화학분석, SEM 및

Table 1

Preparation of coating solution

내 용	조 건
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
$\text{NH}_3/\text{Ni}^{++}$ mol ratio	2.3 / 1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	160 g/l

광학현미경 관찰을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 코팅촉매제의 첨가영향

니켈층 형성을 위한 촉매제로써 사용한 PdCl_2 의 첨가가 반응산물의 입도, 코팅층의 균질성, 니켈노들의 크기 등에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0에서 10 mg/l 까지 PdCl_2 의 첨가량을 변화시켜 실험을 행하였다.

Fig. 1은 Ni^{++} 40 g/l가 용해된 코팅용액으로부터 석출된 니켈이온의 양을 반응온도 165°C, 수소분압 300 psi에서 측정한 값들을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 촉매제를 전혀 첨가하지 않거나 2 mg/l 첨가한 조건에서는 환원반응이 일어나기까지 필요한 시간인 잠복기가 약 3분 정도 필요하였다.

PdCl_2 의 첨가량이 증가함에 따라 잠복기는 점차 단축되었으며 4 mg/l 이상 첨가한 조건에서는 잠복기가 전혀 나타나지 않았다. 한편 잠복기가 종료된 후 코팅용액중 니켈이온의 환원은 약 90%가 환원되기까지는 반응시간과 직선적인 관계가 성립하고 있으며 이 때 2 mg/l 이하의 PdCl_2 을 첨가한 조건에서 니켈이온의 환원속도는 약 2.8 g/l/min이었으며 PdCl_2 의 첨가량이 높아짐에 따라 점차 증가하여 10 mg/l를 첨가한 조건

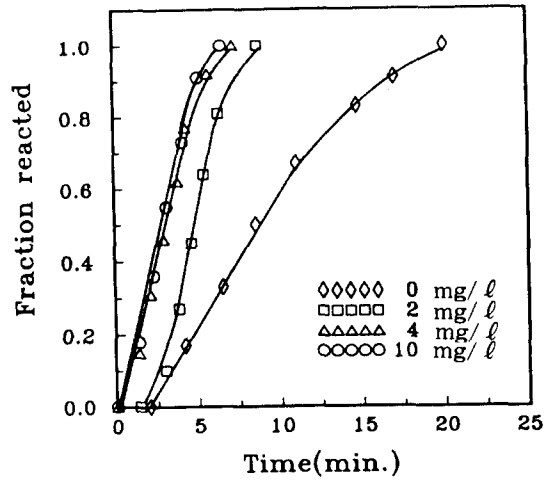


Fig. 1. Reacted fraction of nickel at various PdCl_2 additions (Ni^{++} = 40 g/l, 165°C, 300 psi).

에서는 6.7 g/l/min를 나타내었다.

Fig. 2는 위에서 얻어진 반응산물에 대한 단면을 관찰한 광학현미경 사진이다. 사진에 나타나 있듯이 PdCl_2 를 첨가하지 않은 조건에서는 알루미늄 표면에 니켈이 거의 석출되지 않고 상당량이 니켈금속 분말형태로 존재하고 있다. 그러나 촉매제를 첨가하면 대부분의 알루미늄 코어입자 표면에서 니켈이 연속적으로 균질하게 코팅되어 있음을 볼 수 있으며 10 mg/l의 PdCl_2 를 첨가한 조건에서는 코팅층이 아주 얇게 형성되었고 첨가량이 감소됨에 따라 코팅층의 두께가 뚜렷이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 또한 코팅촉매제의 첨가량이 증가하면 코팅층의 두께가 얇은 반면 코어입자 표면에 석출되지 않고 분말상태로 존재하고 있는 니켈이 상당량 공존하고 있음을 볼 때 4 mg/l 이상의 PdCl_2 를 촉매제로 첨가한 경우 급속한 환원반응에 의해 니켈이온이 코어입자 표면에서만 석출되지 않고 상당량이 용액 중에 니켈분말로 석출되는 것으로 사료된다.

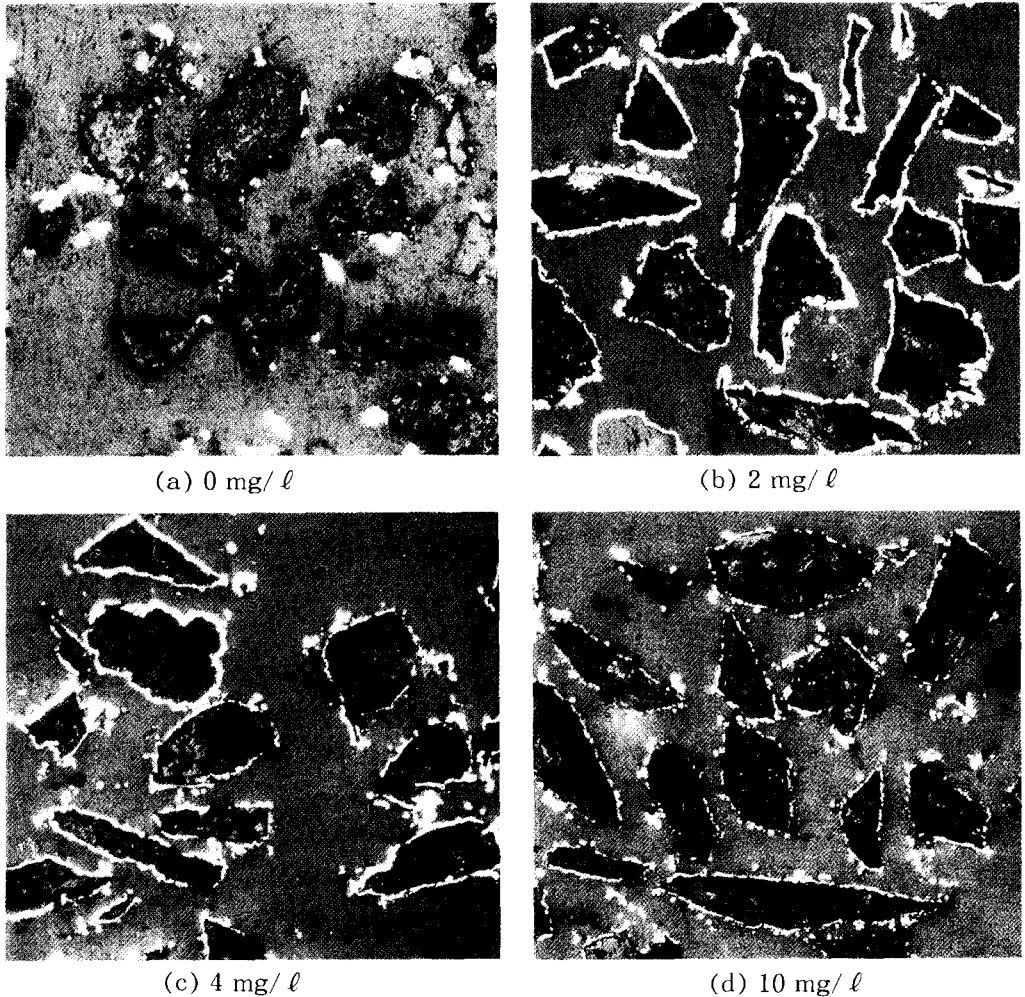


Fig. 2. Cross sections of Ni- Al_2O_3 composite powders at different amounts of PdCl_2 ($\times 200$).

Fig. 3은 니켈이 코팅된 복합분말표면에 대한 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 입자표면의 니켈 코팅층은 비교적 균질한 크기의 노들로써 형성된 포도송이 모양으로 석출되고 있다. PdCl_2 2 mg/l 를 첨가한 조건에서 니켈노들의 크기는 약 $3\ \mu\text{m}$ 인 반면, 10 mg/l 를 첨가한 조건에서는 $1\ \mu\text{m}$ 으로 촉매제의 첨가량이 증가할수록 노들의 크기가 감소하고 있으나 촉매제가 전혀 첨가되지 않은 조건에서는 코어입자 표면의 일부에서

만 석출된 니켈노들의 크기가 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 로 조대화되고 있음을 관찰할 수 있다. 이는 극히 제한된 코어표면 특히 활성화된 표면의 굴곡부에서만 우선적으로 핵이 형성, 성장하는 결정 핵 생성이론으로 설명할 수 있다.

Table 1은 PdCl_2 의 첨가량을 변화시켜 얻은 반응산물인 니켈-알루미나 복합분말의 입도분석결과를 나타내고 있다. 표에서 보듯이 알루미나 분말시료의 평균입도는 $67.6\ \mu\text{m}$ 이었으나 코팅촉매제의 첨가량이 10 mg/l,

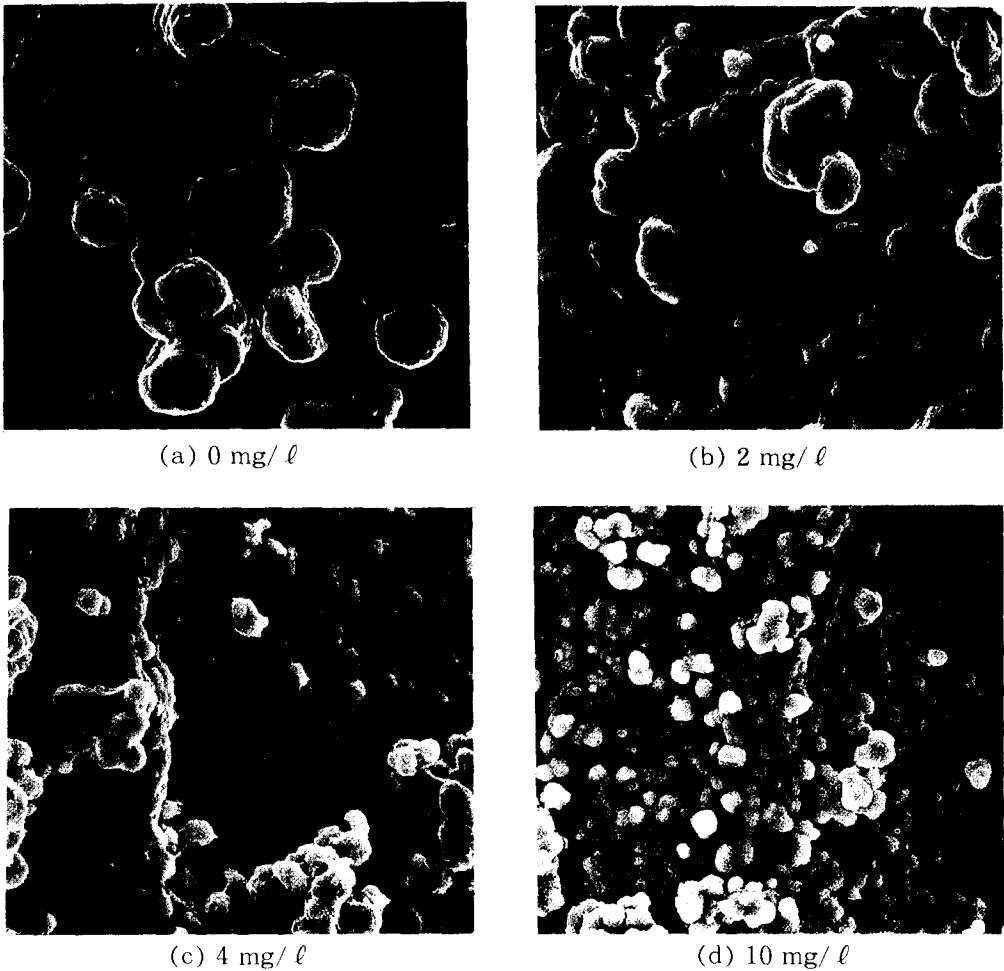


Fig. 3. Micrographs of Ni nodules on Al_2O_3 powders surface at different amounts of PdCl_2 ($\times 3000$).

4 mg/l, 2 mg/l로 감소할수록 반응산물의 평균입도는 92 μm , 105 μm , 130 μm 으로 각각 증가하고 있다. 한편 각 조건하에서의 입도분포결과를 분석하면 알루미나 분말시료의 경우 72% 정도가 53~90 μm 입도범위를 갖고 있으나 2 mg/l의 코팅촉매제를 첨가한 조건에서는 55% 정도가 +120 μm 의 입도를 갖고 있어 니켈 코팅층 형성에 따른 복합분말의 입도증가를 볼 수 있다. 반면 코

어입자인 알루미나의 비표면적은 0.046 m^2/g 를 나타내고 있으나 코팅촉매제를 10 mg/l 첨가한 조건에서 복합분말의 비표면적은 0.08 m^2/g 으로 가장 높고 4 mg/l 첨가 시에는 0.061 m^2/g 그리고 2 mg/l 첨가 시에는 0.05 m^2/g 으로 줄어들고 있음으로 판단할 때 니켈 코팅층을 구성하고 있는 니켈노들의 크기와 형상에 따라 비표면적이 영향을 받고 있음이 확실하다.

Table 2

Size distribution of Ni-coated Al_2O_3 composite powders at different PdCl_2 additions

Size(μm)	Al_2O_3	PdCl_2		
		10 mg/ℓ	4 mg/ℓ	2 mg/ℓ
- 53	15.6	8.0	4.4	1.2
+53~- 90	72.4	39.9	28.9	14.5
+90~- 125	11.3	30.2	33.0	28.7
+120	0.7	21.9	33.7	55.6
평균입도(μm)	67.6	92.2	105.9	130.0
비표면적(m^2/g)	0.046	0.080	0.061	0.050

3.2. 반응온도 영향

Fig. 4는 코팅촉매제로써 PdCl_2 4 mg/ℓ를 첨가하고, 수소분압 300 psi인 조건에서 환원온도를 155°C에서 185°C까지 변화시켰을 때 코팅용액중 잔류 니켈이온의 양을 분석하여 도시한 것이다.

Fig. 4에서 보여 주듯이 수소가스 주입 후 잠복기 없이 니켈이온의 환원이 시작되고 있으며 환원온도가 높아짐에 따라 니켈이온의 환원속도가 점차 증가하고 있음을 볼 수 있다. 또한 환원반응이 종료되기까지 필요한 시간은 185°C에서 6.5분, 175°C에서 12분, 그리고 165°C에서는 24분 정도였으며, 155°C에서는 니켈이온의 환원속도가 상당히 둔화되어 30분 반응 후에도 니켈이온의 환원율은 88%를 나타내었다. 니켈이온의 환원율과 반응시간 사이의 관계로부터 구한 니켈이온의 환원속도는 155°C에서 1.6 g/ℓ/min, 165°C에서 2 g/ℓ/min, 그리고 175°C에서 4 g/ℓ/min, 185°C에서 9.6 g/ℓ/min로 175°C 이상의 온도에서는 환원속도가 급속하게 증가하였다. 이는 수소가스의 물에 대한 용해도가

일정온도 이상에서는 온도의 상승과 함께 급격히 증가하기 때문이며 따라서 수소가스의 용해도가 니켈의 환원속도에 크게 영향을 끼치고 있는 것으로 사료된다. 한편 175°C 이상의 온도에서는 니켈이온의 석출속도가 높기 때문에 코어입자의 표면에 불균질한 니켈층이 형성될 것으로 예상되었으며 Fig. 5의

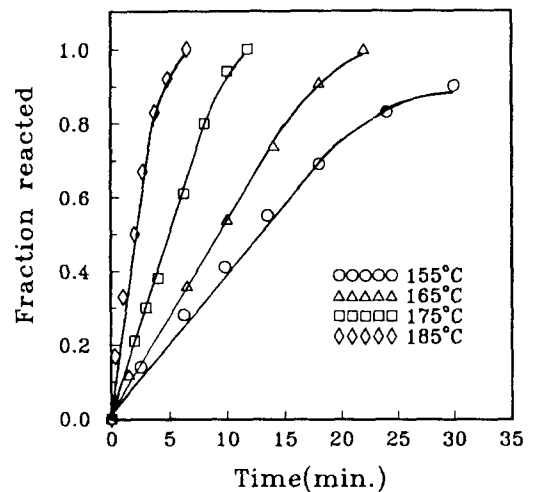
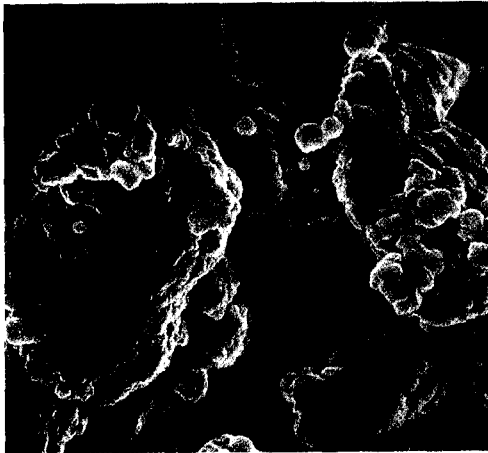


Fig. 4. Reacted fraction of nickel at different temperatures ($\text{Ni}^{++} = 40 \text{ g/ℓ}$, 300 psi, $\text{PdCl}_2 = 4 \text{ mg/ℓ}$).

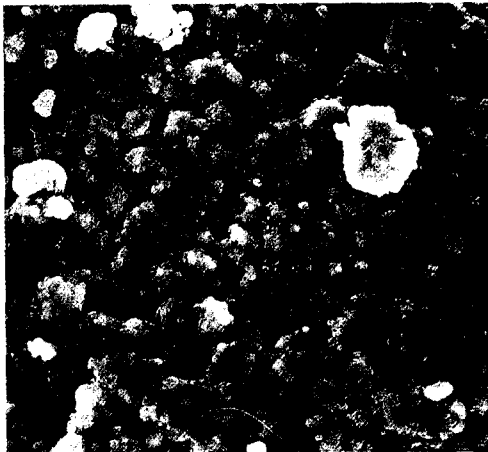
SEM사진으로 확인할 수 있었다.

3.3. 수소분압 영향

수소압력이 높을수록 물에 대한 수소가스의 용해도는 일반적으로 증가하기 때문에 수



(a) Reduction temperature : 165°C



(b) Reduction temperature : 175°C

Fig. 5. SEM photographs of Ni-Al₂O₃ composite powders obtained at different temperatures. (×3000, Ni⁺⁺ = 40 g/ℓ, 300 psi, PdCl₂ = 4 mg/ℓ).

소분압을 높이면 니켈의 환원속도는 증가될 것으로 예상된다. Fig. 6은 환원온도 165°C, PdCl₂ 4 mg/ℓ를 첨가한 조건에서 200 psi부터 400 psi까지 수소분압을 변화시키면서 코팅용액중 니켈이온의 농도변화를 도기한 것이다. 그림에서 보듯이 니켈이온의 환원속도는 200 psi에서 2.5 g/ℓ/min, 300 psi에서 3.0 g/ℓ/min 그리고 400 psi에서 4.0 g/ℓ/min로 수소분압이 높아짐에 따라 니켈이온의 환원속도가 서서히 증가하고 있음을 보여주고 있다.

3.4. 알루미늄 분말 종류에 따른 변화

Fig. 7은 반응온도 165°C, 수소분압 300 psi에서 코팅촉매제를 사용하지 않고 코어입자인 알루미늄 분말의 종류를 변경하여 실험한 결과를 도기한 것이다. 용융 알루미늄 (fused alumina)와 하소 알루미늄(calcined alumina)를 시료로 그리고 -325 mesh, +325/-200 mesh 입도분포로 준비한 분말을 각기

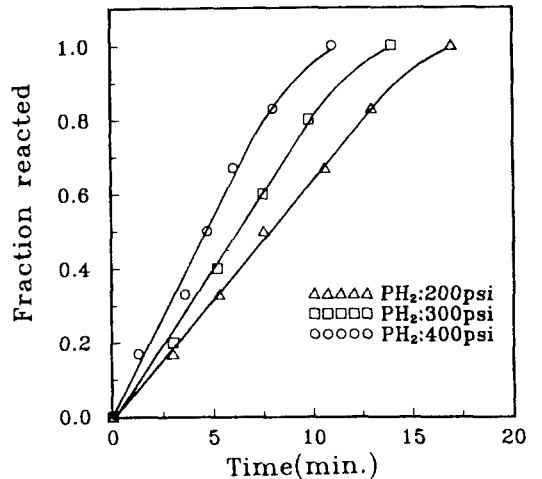


Fig. 6. Reacted fraction of nickel at different hydrogen pressures (Ni⁺⁺ = 40 g/ℓ, 165°C, 300 psi, PdCl₂ = 4 mg/ℓ).

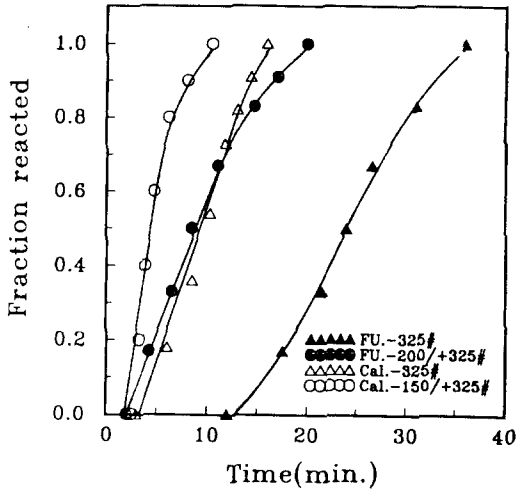
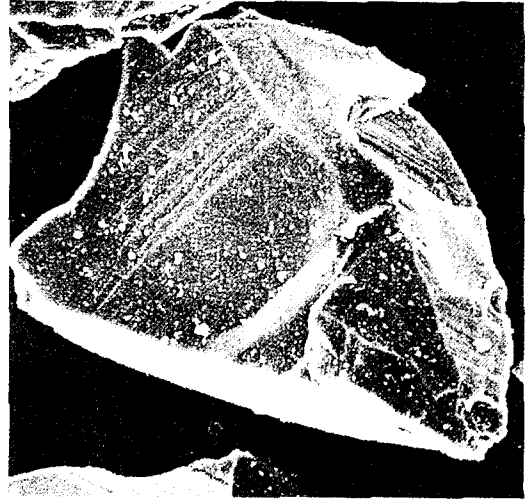


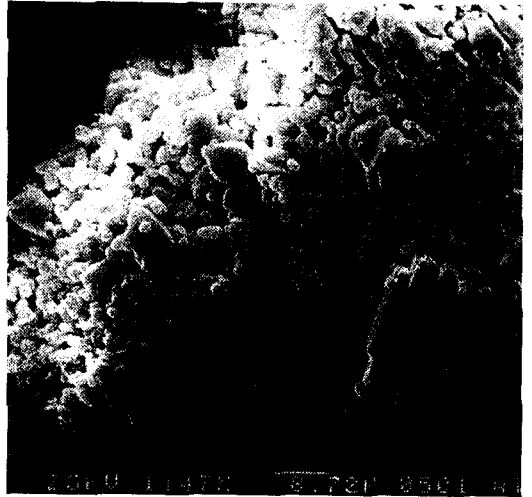
Fig. 7. Reacted fraction of nickel with different Al_2O_3 powders ($\text{Ni}^{++} = 40 \text{ g/l}$, 165°C , 300 psi).

사용하였다. 하소 알루미나로는 CERAC A-1211(순도 99.2%), 용융 알루미나로는 CERAC A-1214(순도 99.5%)를 사용하였으며 표면상태는 상당히 상이함을 볼 수 있다(Fig. 8 참고).

Fig. 7에서 보여주는 바와 같이 -325 mesh 용융 알루미나를 코어입자로 사용한 조건에서는 약 12분의 잠복기를 필요로 하고 있는 반면, +325 mesh 용융 알루미나와 하소 알루미나의 경우는 2~3분 정도의 잠복기가 필요한 것으로 나타났다. 특히 하소 알루미나의 경우가 용융 알루미나 보다 잠복기가 매우 짧고 환원속도 또한 2~3배 빠르게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이는 Fig. 8의 분말표면 상태에서 알 수 있듯이 굴곡의 정도가 분말표면에 니켈결정을 석출시키는데 결정적인 영향을 끼치고 있는 것으로 판단된다. Fig. 7에서 니켈이온의 환원속도에 미치는 입도의 영향을 살펴보면 -325 mesh 분말의 경우가 +325 mesh 것보다 낮은 것으



(a) Fused alumina



(b) Calcined alumina

Fig. 8. SEM photographs of Al_2O_3 powder surfaces. ($\times 1000$).

로 나타나고 있어, 작은 입도의 분말에 대하여는 코팅층 형성이 큰 입도 분말에 비하여 좀 더 난이한 것으로 판단되어진다. 다시 말하면, 표면적이 작은 분말에서는 니켈석출이 가능한 활성화 site 수가 제한되어 있어 균일한 코팅층이 형성되지 못하고 있기 때문으로

사료된다. 이것은 단면을 광학현미경으로 관찰했을 때 확실하게 나타나고 있는데, 즉 작은 입도의 코어입자는 표면 일부에서만 니켈 코팅층이 만들어지고 니켈이 전혀 코팅되지 않은 알루미늄 입자도 상당량 존재하고 있는 것이 용융 또는 하소 알루미늄 모두에서 발견되고 있다. 반면에 큰 입자들에 대하여는 코어입자 표면에는 대부분 니켈이 연속적이며 균질하게 코팅되고 있음을 볼 수 있었다.

5. 결 론

가압수소환원법으로 황산암모늄 니켈 수용액에서 알루미늄 분말상에 니켈층을 형성시키는데 미치는 여러 반응인자의 영향을 살펴본 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 코팅촉매제로서 PdCl_2 는 알루미늄 분말 표면상에 니켈층 형성에 민감하게 영향을 주었다. $2 \text{ mg}/\ell$ 의 PdCl_2 를 첨가한 조건에서는 균질한 니켈층이 형성되었으나 첨가량이 그 이상 증가할수록 코어입자 표면에 석출된 니켈노들의 크기는 작고 균질한 반면 용액중에 석출된 니켈의 양이 증가하였다.

2) 반응온도 165°C 에서 니켈이온의 환원속도는 $2 \text{ g}/\ell/\text{min}$ 을 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 환원속도가 대단히 높아 불균질한 니켈층이 알루미늄 분말표면에 형성되었다. 수소분압을 200 psi 에서 400 psi 로 변

화시킬 경우 니켈이온의 환원속도는 $2.5 \sim 4 \text{ g}/\ell/\text{min}$ 로 서서히 증가하였다.

3) 알루미늄 분말표면의 굴곡상태는 잠복기 및 환원속도에 크게 영향을 미치고 있으며 $-325 \text{ mesh}(44 \mu\text{m})$ 인 알루미늄의 표면에는 니켈층이 균질하게 형성되지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] B. Medding, New Types of Metal Powders, (New York, 1964) p. 28.
- [2] W. Kunda, High Temp.-High Press. 3 (1971) 593.
- [3] B. Medding, Can. Min. Met. Bull., July (1963) 525.
- [4] J. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions (Copenhagen, 1957).
- [5] B. Medding, Unit Process in Hydrometallurgy 24 (1963) 345.
- [6] A.R. Burkin, Metall. Rev. 12 (1967) 1.
- [7] B.V. Mao, Trans. Ind. Inst. Met. 2 (1973) 1.
- [8] V.N. Mackiw, J. Metals. (1957) 786.
- [9] An. Tiwari, PMAI Newsletter. 10 (1984) 19.