

Effect of magnesium stearate addition on synthesis of fine nickel powders by hydrogen reduction process

Yoon Bok Lee, Sang Guen Lee, Hee Chan Park, Mi Hue Lee* and Kwang Ho Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

*Technology Appraisal Center, Korea Rech. Cred. Guar. Fund, Pusan 600-777, Korea

(Received February 14, 2003)

(Accepted April 22, 2003)

Abstract Nickel(Ni) powders were prepared from the mixture of nickel chloride and magnesium stearate by a hydrogen reduction process, and the effect of reaction temperature and the addition of magnesium stearate on the characteristics of the powders were investigated. The effect of size reduction of nickel particles was observed in the presence of magnesium stearate owing to the inhibition of excess growth of particles. The size reduction and the degree of agglomeration of the particles affected by the amounts of liquid phase, which related to the increase of magnesium stearate.

Key words Nickel powder, Magnesium stearate, Size reduction, The degree of agglomeration, Hydrogen reduction process

수소환원공정에 의한 니켈 미분말의 합성에 미치는 마그네슘 스테아린산의 첨가 영향

이윤복, 이상근, 박희찬, 이미혜*, 김광호[†]

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

*기술신보 기술평가센터, 부산, 600-777

(2003년 2월 14일 접수)

(2003년 4월 22일 심사완료)

요약 염화 니켈과 마그네슘 스테아린산 혼합 분말로부터 수소환원 공정에 의하여 니켈 분말을 제조하고 반응온도 및 마그네슘스테아린산의 첨가에 따른 분말의 특성을 검토하였다. 마그네슘 스테아린산을 함유한 경우 과도한 입자 성장의 억제로 인하여 입경 감소 효과가 있었다. 마그네슘 스테아린산의 함유량이 증가함에 따라 이에 따른 액상량의 증가로 인하여 입경 감소와 입자들간의 응집 정도에도 영향을 주었다.

1. 서론

니켈(Ni)은 자성재료, 전기접점재료, 금속 탄화물의 접착제, 촉매 및 용접봉 재료, 분말 야금, 전도성 플라스틱 및 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극재료 등의 원료 소재로서 널리 사용되고 있다[1]. 최근, 전자, 정보 통신 및 생명 환경 산업이 급속히 발달함에 따라 금속 분말의 활용 범위가 커지고 있다. 지금까지 수 μm 크기의 금속 분말이 개발 응용되어 왔으나 입자 크기가 미세해짐에 따라 일반 분말 재료에서는 볼 수 없는 기계적, 물리적 특성이 나타나므로 최근 수 nm 크기의 분말 재료에 대

한 연구가 활발해지고 있다. 금속 니켈 분말의 일반적인 제조법은 크게 i) 분말 또는 기체상의 금속 화합물을 열분해처리 또는 수소 환원처리하는 방법[2, 3], ii) 금속을 함유한 수용액(또는 비수용액)으로부터 환원처리하는 습식환원법[4-6], iii) 금속을 직접 아토마이징(atomizing) 처리하거나 또는 break down process과 같은 분쇄법[1] 등이 있다. 그 중에서도 0.1 μm ~1.0 μm 범위의 미세한 금속 분말을 제조하기 위해서는 iii) 제조법은 이용할 수 없으며, i)과 ii) 제조 방법이 보편적으로 사용된다. 공업적인 관점에서 i) 제조법은 기체(증기)상의 염화물로부터 수소환원시키는 방법으로 입자의 미세화와 분산성이 양호한 고순도의 분말을 제조할 수 있으며 여러 공정변수에 따라 다양한 특성을 갖는 분말을 용이하게 제어가 가능한 장점을 갖고 있다. 그러나 반응온도(800°C~1200°C)가 아주 높기 때문에 생산 비용을 증가시켜 저렴한 가

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-510-2392

Fax: -82-51-512-0528

E-mail: Kwhokim@hyowon.pusan.ac.kr

격을 갖는 제품을 제조하기 곤란하다. 한편, 분말상의 금속염을 수소 기체로 환원처리하는 방법은 비교적 저온(300°C~500°C)에서 합성이 가능하고 미세한 분말을 얻을 수 있는 장점은 있지만 입자의 분산성이 양호한 분말을 얻기가 곤란한 문제점을 갖고 있다.

본 연구에서는 무수 염화니켈(무수염)을 출발원료로 사용하여 수소환원공정에 의한 니켈 미분말을 제조하고 반응온도 및 마그네슘 스테아린산의 첨가에 따른 니켈 분말의 생성과정 및 이들 분말의 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 순도가 98%인 무수 염화니켈(NiCl_2)을, 첨가제로서는 스테아린산염을 65% 함유한 마그네슘 스테아린산($\text{MgCH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2$)을 사용하였다. 마그네슘 스테아린산의 첨가 영향을 조사하기 위하여 무수 염화니켈에 대하여 마그네슘 스테아린산을 0~10 wt%로 각각 첨가한 후, 마노 유발을 사용해 분쇄하여 혼합 분말을 제조하였다. 이렇게 제조된 혼합 분말을 알루미늄 질 보트에 10 g을 담아 관형 전기로를 사용하여 석영관($\phi 18 \times 600$ mm) 내에 시료 보트를 미리 정해진 위치에 오도록 한 다음 로를 5°C/min 승온시켜 수소분위기하에서 300°C~500°C의 온도범위에서 40분간 반응시켰다. 이때 석영관을 따라 유입되는 수소가스와 환원 반응을 유도하기 위하여 반응전에 반응관내의 분위기를 알곤가스로서 수회 반복 치환한 후, 상압으로 알곤 + 수소(60%)의 혼합기체를 350 ml/min 으로 유입시켰다. 이렇게 얻어진 생성물에 대하여 부산물을 제거하기 위하여 0.1 M 아세트산 용액을 사용하여 반복 수세한 후 70°C에서 24시간 진공 건조한 후 합성 분말을 제조하였다.

합성분말에 대한 결정상은 X-선 회절 장치(XRD)를 사용하여 분석하였고, 분말의 입자 크기와 형태 및 응집 정도는 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였다. 또한, 입자 표면의 특성은 적외선 흡광 분석장치(FT-IR)를 이용하여 분석하였으며, 분말의 비표면적은 BET법에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마그네슘 스테아린산의 첨가영향

Fig. 1에 반응온도 300°C~500°C에서 무수 염화니켈로부터 수소환원반응에 의하여 생성된 분말에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 반응 온도 300°C일 때 약 1.0 μm 이하의 크고 작은 다면체 입자들로 존재한 반면에 400°C

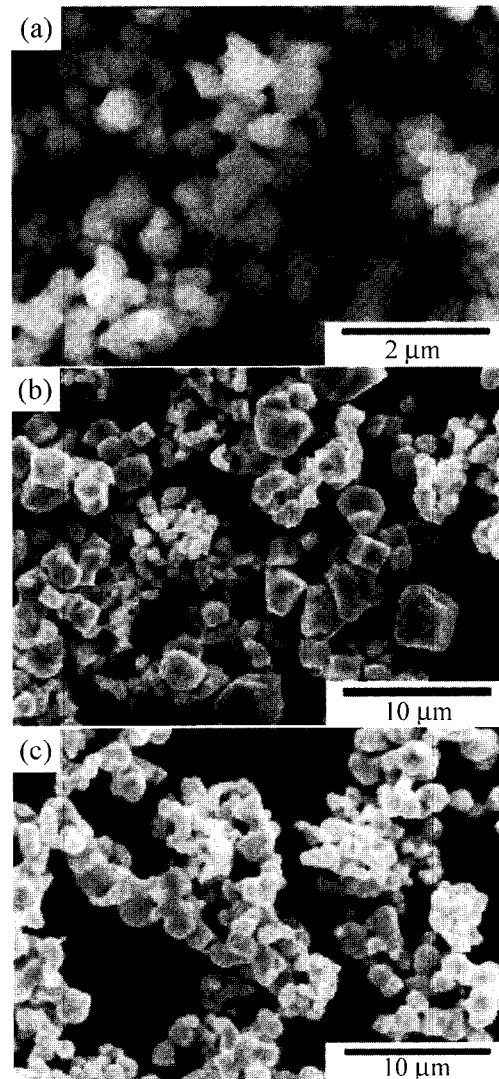


Fig. 1. SEM photographs of the powders synthesized by hydrogen reduction process. (a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C.

에서는 입자는 크게 성장하여 약 5 μm 이하의 다면체 또는 입방체인 조대한 입자가 관찰되었다. 특히 500°C에서는 생성물 입자들간의 소결로 인하여 입자들간의 neck이 형성되었다. 따라서 반응온도가 400°C 이상인 경우 입자의 조대화 및 소결이 진행되어 이상적인 원료 분말로서 사용하기에는 바람직하지 못한 것으로 판단된다.

Fig. 2에 반응온도 300°C에서 마그네슘 스테아린산의 첨가에 따라 얻어진 분말에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 마그네슘 스테아린산을 2 wt% 함유한 경우 균일한 크기를 갖는 0.5 μm 이하의 구형에 가까운 입자가 관찰되었다. 마그네슘 스테아린산의 함유량이 6 wt%로 증가함에 따라 입자 크기는 감소하였고 그 이상의 함유량에 대해서는 마그네슘 스테아린산($b.p = 366^\circ\text{C}$)이 액상으로 존재하여 입자의 관찰은 불가능하였다. 따라서 상기의 실험 결과로부터 반응온도 300°C에서 마그네슘 스테아

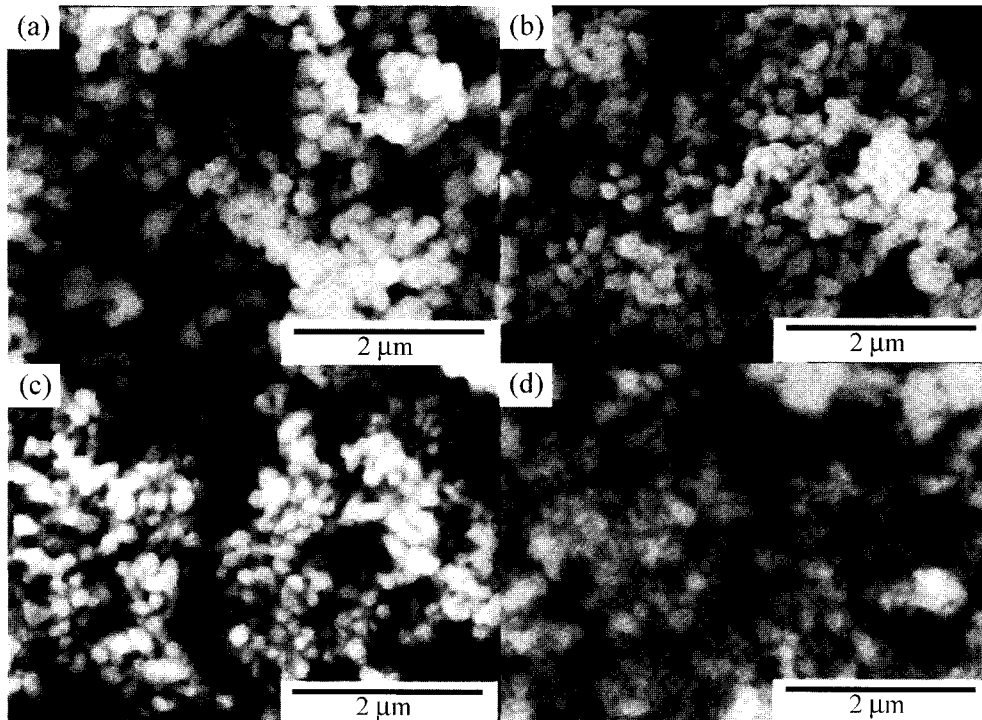


Fig. 2. SEM photographs of the powders synthesized as a function of addition of magnesium stearate. (a) 2 wt% (b) 4 wt% (c) 6 wt% (d) 8 wt%.

린산을 함유하지 않은 경우[Fig. 1(a)]에 비하여 마그네슘 스테아린산을 함유한 경우(Fig. 2) 전반적으로 균일한 크기를 갖는 미세한 입자가 생성되어 마그네슘 스테아린산의 첨가가 입자의 미세화 효과에 중요하게 작용하였음을 알 수 있다.

Fig. 3에 마그네슘 스테아린산을 함유한 경우 얻어진 분말에 대한 X-선회절 분석 결과를 나타내었다. 모든 생성물에서 단일상을 갖는 니켈 회절피크가 관찰되었고 마

그네슘 스테아린산의 함유량이 증가함에 따라 회절 피크는 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이들 분말에 대한 결정자 크기를 Scherrer식[7]을 이용하여 구한 결과, 마그네슘 스테아린산을 함유하지 않은 경우는 360 nm인 반면에 마그네슘 스테아린산을 2 wt%, 6 wt%, 10 wt% 함유한 경우는 각각 300 nm, 261 nm 및 258 nm로서 마그네슘 스테아린산의 함유량이 증가함에 따라 입경이 감소함을 알 수 있었다.

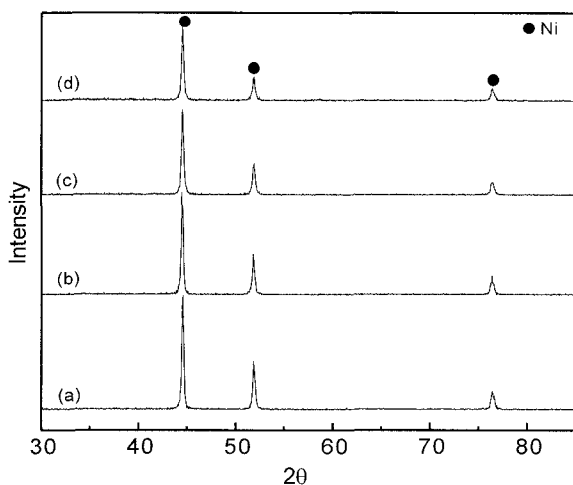


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powders synthesized with the addition of magnesium stearate. (a) 2 wt% (b) 4 wt% (c) 6 wt% (d) 8 wt%.

3.2. 분말의 특성

Fig. 4에 마그네슘 스테아린산을 함유하지 않은 경우와 마그네슘 스테아린산을 함유한 경우 이들 니켈 분말에 대한 TEM 사진을 나타내었다. 마그네슘 스테아린산을 함유하지 않은 경우 다각형의 크고 작은 입자들이 서로 강하게 응집된 구조를 나타내었다. 그러나 마그네슘 스테아린산을 함유한 경우 니켈 입자의 형태에서는 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았지만 전반적으로 입자는 0.2 μm 이하로서 존재하였다. 특히, 마그네슘 스테아린산이 6 wt% 함유한 경우 각 입자들이 서로 연결된 열린 구조를 갖는 반면에 그 이상의 함유량에 대해서는 미세한 입자들이 서로 집합된 약한 응집구조를 형성하였다. 따라서 상기의 반응에서 마그네슘 스테아린산의 첨가는 분말의 미세화 효과 뿐만 아니라 입자들간의 응집에 따른 분산 안정화에 기여한 것으로 생각된다.

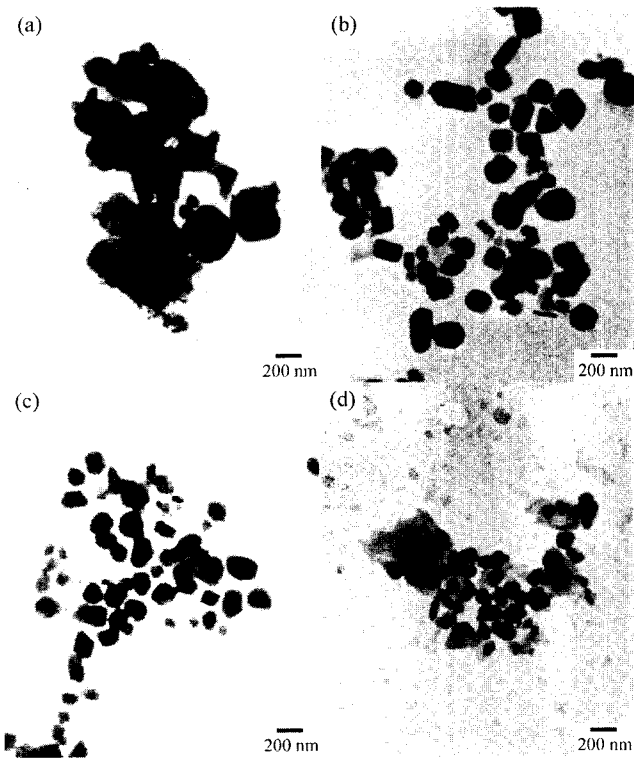


Fig. 4. TEM micrographs of the powders synthesized with addition of magnesium stearate. (a) 0 wt% (b) 2 wt% (c) 6 wt% (d) 10 wt%.

Fig. 5에 반응온도 300°C에서 마그네슘 스테아린산의 함유량에 따른 얻어진 니켈 분말에 대하여 적외선 흡수 스펙트럼을 분석한 결과를 나타내었다. 모든 생성물에서 3,740 cm⁻¹ 부근의 O-H에 의한 특성피크, 1,138 cm⁻¹ 부근의 C-O-C에 의한 특성피크, 1,730 cm⁻¹ 부근의 C=O에 의한 특성 피크, 2,950 cm⁻¹ 부근에서 C-H에 의한 특성 피크가 관찰되었다. 마그네슘 스테아린산의 함유량이 증가함에 따라 C-H에 의한 특성 피크는 다소 증가하

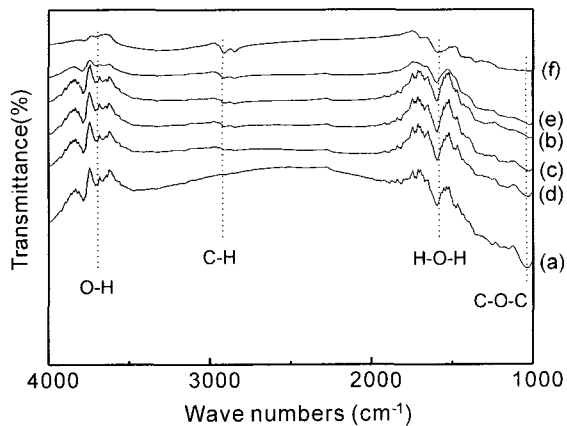


Fig. 5. FT-IR spectrum analysis of the powders synthesized with the addition of magnesium stearate. (a) 0 wt% (b) 2 wt% (c) 4 wt% (d) 6 wt% (e) 8 wt% (f) 10 wt%.

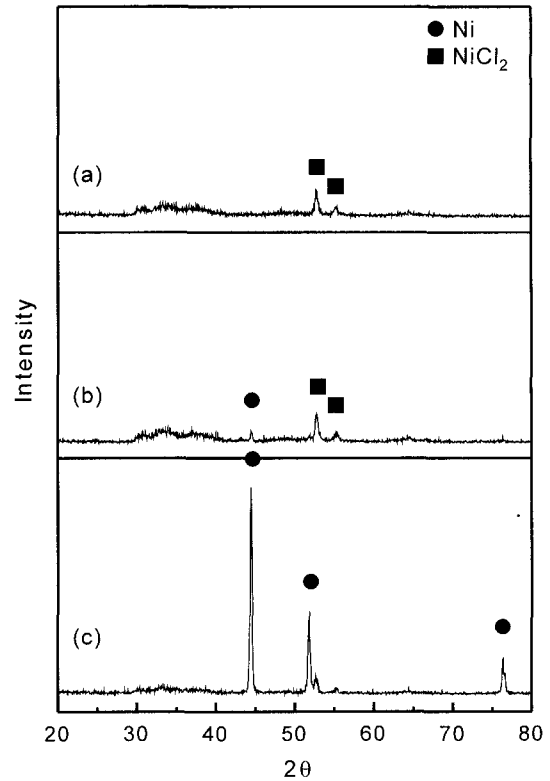


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the powders synthesized from various reaction gas. (a) reactant (b) Ar gas (c) Ar + 60 % H₂.

는 반면에 O-H, C-O-C, C=O에 의한 특성 피크는 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 마그네슘 스테아린산의 함유량이 증가함에 따라 O-H에 의한 특성 피크가 감소하여 10 wt%인 경우 O-H에 의한 특성 피크는 거의 관찰되지 않았는데 이것은 반응 과정시 발열에 따른 탈수반응에 기인한 것으로 생각된다. Fig. 6은 마그네슘 스테아린산을 4 wt% 함유한 반응물에 대하여 반응온도 300°C에서 알곤 및 알곤 + 수소(60%) 분위기하에서 합성한 생성물(수세처리전)을 X-선회절 분석한 결과이다. Fig. 6(a)는 마그네슘 스테아린산을 함유하지 않은 반응물에 대한 것이다. 알곤 + 수소(60%) 분위기하에서 얻어진 생성물은 대부분 단일상을 갖는 니켈이 생성되었다 [Fig. 6(c)]. 그러나 알곤 분위기하에서 얻어진 생성물 [Fig. 6(b)]의 경우는 반응물과 마찬가지로 대부분이 염화니켈로 존재하였지만 일부 극소량의 니켈상이 존재하였다. 따라서 상기의 결과로 미루어 보아 마그네슘 스테아린산을 함유한 경우 니켈 형성은 단순히 무수 염화니켈의 수소 환원반응으로 설명할 수 없으며, 마그네슘 스테아린산의 용융염에서 유리된 마그네슘(Mg) 성분의 테르밋 환원반응[3]도 고려가 되어야 할 것으로 생각한다. 따라서 마그네슘 스테아린산의 함유량의 증가함에 따라 입자 표면에서 O-H기의 특성 피크의 감소는 마그네슘의 테르밋 반응시 발열에 따른 탈수에 기인할 것으로 추정

된다. 이들 니켈 합성 분말에 대한 비표면적은 $2.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위로서 마그네슘 스테아린산의 첨가량이 증가함에 따라 비표면적은 증가하는 경향을 나타내었는데 이것은 입자의 크기의 미세화에 의한 것 뿐만 아니라 니켈 입자표면에 흡착된 화학종에 기인하는 것으로 생각된다.

분말상의 무수 염화니켈의 수소 환원반응에 의한 니켈 분말의 형성 반응은 고상-기상반응으로 다른 금속염의 열분해 반응과 마찬가지로 핵생성 및 성장과정에 의하여 일어난다. 이러한 경우 니켈의 생성속도는 핵생성속, 계면반응속, Avrami 모델 등을 기본으로 하는 속도식이 적용될 수 있다. 그러나 속도론적인 관점에서 이러한 율속과정을 해석하는 것은 일반적으로 쉽지 않다[8]. 그러나 앞에서 살펴본 바와 같이 마그네슘 스테아린산을 함유하지 않은 경우(Fig. 1) 니켈 입자의 성장 속도는 아주 빠르기 때문에 핵생성 과정이 율속이 될 것으로 추측된다. 그러나 마그네슘 스테아린산을 함유한 경우는 반응과정시 형성된 액상은 니켈 핵입자를 피복하고 이것이 니켈 입자 표면에 강하게 상호작용하여 니켈 표면을 안정화시키거나 또한 입자의 성장을 억제시켜 분말의 미세화 효과에 기여하였다. 이 경우 액상량에 따라 반응 생성물의 접촉면적에서 차이를 나타내기 때문에 니켈 분말의 형성에 다소 영향을 미칠 것이다. Fig. 7은 액상량에 따라 니켈 입자의 생성 모델을 나타내었다. Fig. 7(a)는 순수 니켈로서 반응물 입자의 표면에서 수소 환원에 의한 니켈 핵이 생성되고 니켈상은 입자내부로 성장한다. Fig. 7(b)는 마그네슘 스테아린산의 함유량이 적은 경우로서 니켈 입자주위에 부분적으로 액상이 피복된 경우이다. 이것은 입자들간의 접촉율이 낮기 때문에 수소환원 반응에 의한 니켈 핵생성 및 입자들간의 전파 확률이 비교적 높다. 그러나 Fig. 7(c)의 경우는 니켈이 충분한 양의 액상 존재로 인하여 니켈 입자가 액상내에 분산이 되는 경우이다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 수소 환원에 의하여 각 입자 표면에서 핵생성은 진행되지만 그 정도는 미약하고 니켈 표면에서 핵생성은 어려울 것이며 또한 입자들간의 전파억제효과도 작용하여 니켈 생성 속도는 아주 낮을 것으로 생각된다.

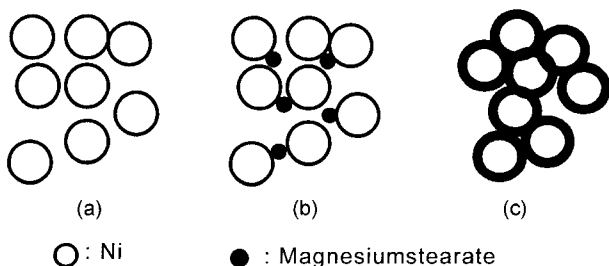


Fig. 7. Model for formation of nickel particles in the presence of magnesium stearate. (a) no addition (b) small addition (c) very large addition.

4. 결 론

무수 염화니켈로부터 수소환원법에 의한 니켈 미분말을 제조하고 반응온도 및 마그네슘 스테아린산의 첨가에 따른 니켈 분말의 생성과정 및 분말의 특성을 검토하였다.

1) 마그네슘 스테아린산을 함유하지 않은 경우 반응온도가 300°C 일 때 $0.5 \mu\text{m}$ 의 크고 작은 다면체 입자가 존재한 반면에 그 이상의 온도에 대해서는 입자는 조대하게 성장하여 약 $5 \mu\text{m}$ 이하의 입방체 또는 다면체 입자가 관찰되었고 500°C 에서는 각 입자들간의 소결로 인한 neck이 형성되었다.

2) 반응온도 300°C 에서 마그네슘 스테아린산을 함유한 니켈 분말의 평균 입경은 $0.2 \mu\text{m}$ 이하의 다각형 입자였고 비표면적은 $2.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

3) 마그네슘 스테아린산을 함유한 경우 입자 성장의 억제효과로 인하여 입경은 감소하였고, 마그네슘 스테아린산의 함유량이 증가함에 따라 이들 액상량의 존재로 인하여 입자의 미세화 및 응집에 따른 분산 안정성 효과가 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지역기술개발용역사업에 의하여 수행되었으며 이의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] W. Schatt and K. Wieters, "Powders metallurgy" (European Metallurgy Association, Shrewsbury, 1997) p5.
- [2] C.H. Jung, H.C. Shin, H.G. Lee, G.W. Hong and S.G. Yoon, "Effect of fuel on synthesis of nanocrystalline Ni particles by a combustion synthesis process", J. Kor. Powder Metall. Inst. 8 (2001) 13.
- [3] K. Watara, A. Takeshi and T. Hideo, "Production of nickel powders", JP Patent 11236605 (1999).
- [4] A. Degen and J. Macek, "Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media", Nanostructured Materials 12 (1999) 225.
- [5] Y.D. Li, C.W. Li, H.R. Wang, L.Q. Li and Y.T. Qian, "Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction", Mat. Chem. Phys. 59 (1999) 88.
- [6] Y.B. Lee, Y.T. Moon, D.W. Shin and K.H. Kim, "Preparation of ultrafine nickel powders by wet reduction process", Kor. J. Maer. Res. 12 (2002) 803.
- [7] H.P. Klug and L.E. Alexnader, "X-Ray Diffraction procedures" (John Wiley & Sons, New York, 1954) p120.
- [8] T. A.Ring, "Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis" (Academic Pres, New York, 1996) p151.