



수은 음극 상 전착에 의한 니켈 아말감의 제조와 그 물성

김 기 호*

충북대학교 재료공학과

Nickel Amalgamation by Electro-deposition Process Using Mercury Cathode and Its Properties

Kiho Kim*

Department of Material Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

(Received 10 June 2005 ; accepted 19 July 2005)

Abstract

Nickel amalgam was prepared by the electro-deposition with mercury cathode in a modified Watts bath. Homogeneous nickel amalgam was obtained. The fluidity of the amalgam decreased gradually with increased nickel quantity and become solid finally. Nickel powders of sub-micron size were obtained by a distillation of mercury from the amalgam. The characterization of the nickel amalgam was studied by SEM and x-ray diffractometry.

Keywords : Nickel Amalgamation, Watts bath, Mercury cathode, Electro-deposition, Sub-micron size nickel particle

1. 서 론

니켈은 백금, 철, 망간, 코발트 등과 같이 수은과 아말감을 형성하지 않는 금속 중의 하나로 알려져 왔다^{1,2)}. 국제적으로 수은의 보관과 운송은 강철제 용기에 넣어져 이루어지고 있는 것으로 보아 쉽게 아말감이 되지 않을 것으로 생각된다. 그러나 입자가 작아지면 표면활성이 커져 다른 물질과 쉽게 반응하는 것은 잘 알려진 사실로서 촉매는 대표적인 경우이다. 따라서 니켈도 입자를 작게 만들면 쉽게 아말감을 형성할 수 있을 것으로 예상된다. Ananthanarayanan는 철-니켈 합금의 상온 평형 상태를 연구하기 위하여 분해환원법으로 철-니켈 아말감을 만들었다는 보고가 있다³⁾.

본 연구에서는 수은을 음극으로 하는 전해석출법에 의하여 다량의 니켈 아말감의 제조를 꾀하였다. 원래 전해석출법은 플라로그래피에 의한 용액 중 미

량 원소의 분석법^{4,5)}으로 이용되거나 수용액으로부터 금속의 미립자를 얻기 위한 방법으로 알려져 왔다. 니켈의 전해석출에는 왓트 니켈도금 전해욕(Watts bath)⁶⁾을 기본으로 하여 조성과 전해조건을 변화시켜가면서 액상인 수은 음극에 니켈을 전착시켰다.

2. 실험방법

전해장치는 250 ml 비이커에 니켈 전해액을 담고 그 내부에 50 gr의 수은이 담긴 50 ml 비이커를 넣은 후 가라 앉히면 수은은 비이커 바닥에 깔리게 되고, 이것이 음극 역할을 하도록 수은과 접촉부의 에나멜을 벗긴 에나멜 동전을 접촉시켜 전극에 연결시킨다. 그리고 자석 교반봉을 넣어 수은 표면을 교반하면서 전착 조건을 변화시키면서 니켈의 전착을 행하였다. 양극은 전해 니켈 판을 사용하였다. 여기서 전해조건에 따라서 전착되는 니켈의 입자 상태가 차이가 있을 것으로 판단되므로, 전해욕 중 니켈염 농도, 음극 전류밀도, 자석 교반 속도를 변

*Corresponding author. E-mail : kimkh@cbnu.ac.kr

화시켜가면서 니켈을 전착시켰다. 기본적인 전착조건은 다음과 같다.

전해욕 조성: NiSO_4 240 g/l
 NiCl_2 45 g/l
 H_3BO_3 30 g/l

pH : 5~5.5

음극전류밀도: 5 A/dm²

온도: 60±5°C

교반: 자석봉 교반

얻어진 아말감은 진공가열에 의하여 수은을 증발시키고, 남은 니켈분말의 특성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(Siemens Analytical X-ray System AXS, Deutch)과 전자현미경(Hitachi S-2500C, Japan) 사진을 찍었다.

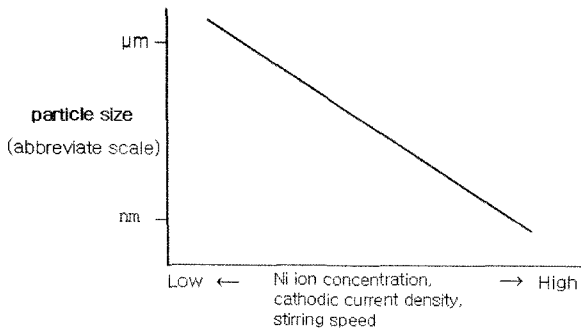


Fig. 1. The effect of electro depositing conditions on the size of Ni particles amalgamed on cathode (presented by qualitative analysis).

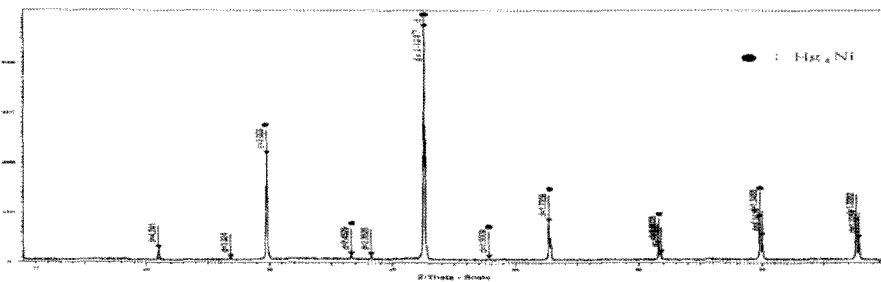
3. 결과 및 고찰

전해 조건에 따른 전착 니켈의 성장 변화를 알아보고자 전해액 중 니켈염의 농도, 음극 전류밀도, 교반속도를 변화시켜가면서 전착된 니켈 입자의 입도변화를 그림 1에 나타내었다. 그림을 정성적인 경향으로 나타낸 것은 정량적 측정이 어렵기 때문이며, 정량적으로 측정으로 측정하였다 하더라도 전해 조건의 변화에 따라 크게 차이가 생기게 되므로 큰 의미는 없게 된다.

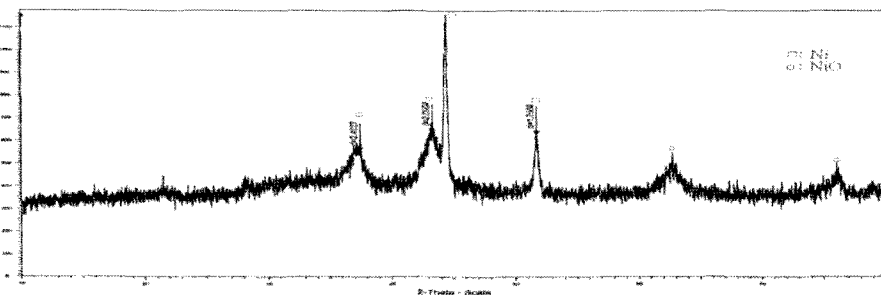
전착된 니켈입자의 입도는 전해액 중 니켈염의 농도가 높을수록 작아지는 경향을 나타내었다. 이것은 전해액 중 금속이온의 농도가 높아질수록 새로운 니켈 핵의 발생이 많아지기 때문이라고 생각되었다.

전류밀도는 전해액의 농도에 따라서 결정되어지며 전해액의 농도가 높으면 전류밀도를 크게 하여 전착속도를 빠르게 할 수 있다. 또 전류밀도가 커지면 핵 생성이 많아져서 미세하고 치밀한 전착이 이루어진다. 전류밀도의 증가에 따라 전착 니켈의 입도는 작아지는 경향을 나타내었다. 이것은 예상되는 경향으로서 전류밀도의 증가로 전착 니켈의 성장보다는 새로운 핵의 생성이 많아지기 때문인 것이 확인된 것이다.

수은 음극표면의 교반속도가 전착니켈의 입도에 미치는 영향으로서 교반속도가 빨라짐에 따라 전착



(a)



(b)

Fig. 2. X-ray diffraction of nickel amalgam (a) and powder (b).

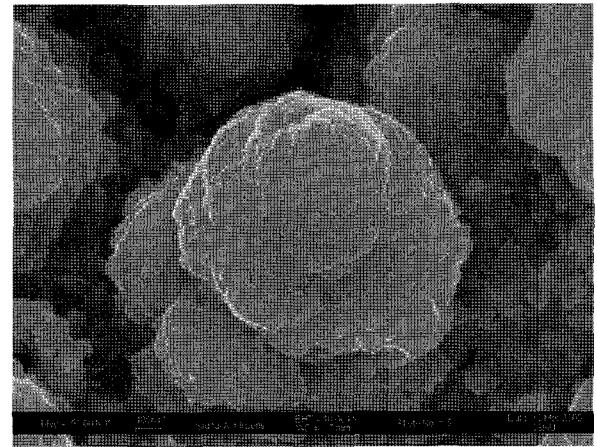
니켈의 입도는 작아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 수은 표면에 전착된 니켈을 제거해주면 새로운 미세한 니켈입자가 생성되지만 그대로 놓아두면 니켈입자는 성장을 해가며 계속하게 되면 수은 표면을 덮는 두꺼운 니켈 전착 층이 형성되는 것으로 교반 속도와 전착 니켈의 입도와의 관계를 뒷받침한다.

전착 니켈의 X선 회절상을 그림 2에 나타내었다. (a)는 전착된 아말감의 회절상이고 (b)는 수은을 증발 제거시킨 후의 회절상이다. 그림 2의 (a)에서 니켈은 수은과 아말감인 Hg_4Ni 상을 이루고 있으며, (b)에서 니켈 입자의 상은 면상입방(FCC) 구조를 나타내었으며, NiO의 피크는 입자들의 처리과정 중 공기 노출에 의하여 산화되어 생긴 것으로 판단된다. 따라서 니켈 입자의 산화를 방지하기 위해서는 불활성 분위기 중에서의 취급이 필요함을 알 수 있었다.

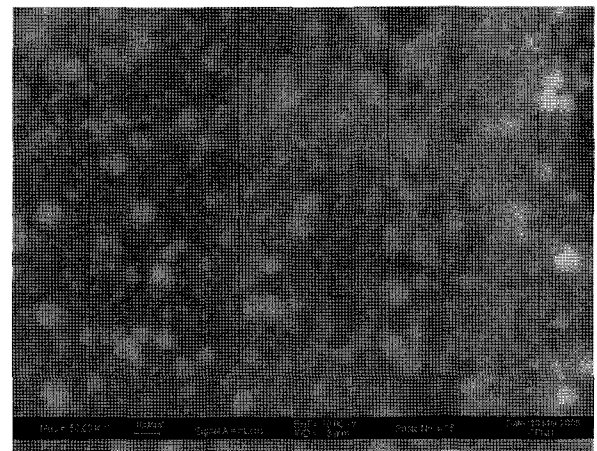
전해가 진행되어 수은 음극에 니켈이 전착 합금되어 감에 따라 수은 음극의 유동성은 점차로 감소되어 결국에는 균일한 고체로 되었다. 이렇게 수은이 니켈과 아말감을 형성하는 이유는 전착되는 니켈의 입자가 미세하여 표면활성이 커서 수은에 흡착되기 때문이라고 생각되었다. 일반적으로 수용액 중의 금속이온은 원자단위로 존재하고 이것이 음극 표면에서 원자단위로 환원되어 전착하는 것으로 생각할 때, 전착 니켈의 활성은 매우 크다고 생각할 수 있다. 실제로 이렇게 만들어진 니켈의 미세분말과 수은은 쉽게 혼합되어 아말감을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

초기에 유동성이 있었던 수은 음극은 니켈의 전착에 따라서 유동성은 점점 감소되었고 전착시간이 경과함에 따라 니켈함량이 더욱 커지면 유동성을 잃고 고체화되었다. 고체화된 음극을 꺼내어 증류수로 씻은 다음 아세톤에 담아 보관하였으며, 수은을 제거하기 위하여 진공 병에 담아 가열하면서 진공으로 뽑아내면 수은은 증발되고 니켈의 분말이 얻어졌다. 물론 전착된 니켈 분말의 입도분포는 전착 조건에 따라 변하였으며, Stokes 법칙에 따른 액체 중의 침강속도 차이에 의거하여 크기별로 분리할 수 있었다. 만들어진 니켈 아말감분말과 수은을 증발시키고 얻어진 니켈 분말의 전자현미경 사진을 그림 3에 나타내었다.

사진a)는 아말감 분말의 사진으로 약 50 nm전후의 구형 아말감 입자들이 뭉쳐져 2차입자를 형성하고 있는 것을 볼 수 있으며 사진 b)는 수은을 가열 증발시킨 후 얻어진 니켈입자들로서 약 10-100나노미터 입자들을 볼 수 있다.



(a) Ni amalgam



(b) Ni powder

Fig. 3. S.E.M images of obtained nickel amalgam and powder.

이와 같이 수은과 아말감을 형성하지 않는 것으로 알려진 니켈 이외의 백금, 철, 코발트, 망간의 금속과도 동일한 방법에 의하여 아말감이 형성될 것으로 예상되며, 이들 금속간의 상은 상평형, 혹은 기타 금속과의 합금석출, 나노미터 미분말 제조, 등에 관한 실험을 계속해 나갈 예정이다. 따라서 수은이 백금, 철, 니켈, 코발트, 망간과 아말감을 형성하지 않는다고 기록된 모든 문헌들은 이를 수정해야 될 것으로 판단된다. 또한 이러한 수은 음극을 이용한 전착법에 의한 금속 나노분말 제조법에 관한 특허도 낼 예정이다.

4. 결 론

수은을 음극으로 하는 전해 전착법에 의하여 니켈 아말감의 제조를 하였다. 이때, 니켈의 전해 전착에는 왓트 니켈도금 전해욕(Watts bath)을 기본으로 하여 조성과 전해조건을 변화시켜가면서 액상인

수은 음극에 니켈을 전착시켜 아말감이 얻어졌다. 그리고 아말감 중 수은의 증발 제거에 의하여 니켈 분말이 얻어졌다. 얻어진 니켈 입자의 크기는 전해액 중 니켈염의 농도가 높아짐에 따라 음극전류밀도가 증가함에 따라 또한 교반속도가 빨라짐에 따라서 점점 작아지는 경향을 나타내었으며, 전착 조건에 따라 nm~um 크기를 나타내었다. 따라서 나노 입자 크기의 니켈 분말을 얻는 방법이 될 수 있음을 확인하였다. 니켈아말감이 형성되는 이유는 전착니켈 입자가 미세하여 표면활성이 크기 때문인 것으로 생각된다.

이러한 수은 음극을 사용한 전착방법으로 종래 아말감을 형성하지 않는 것으로 알려진 백금, 철, 코발트, 망간, 텅스텐들도 니켈과 마찬가지로 아말감이 만들어질 수 있을 것으로 판단되었으며, 이들 금속들과 아말감을 형성하지 않는 것으로 기록된 문헌들은 이를 수정해야 할 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 2005학년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 日本金屬學會, 新版製鍊編2 “非鐵金屬製鍊”, (1980) 174.
2. 동아일보사, “2004년판현대시사용어사전”, (2004).
3. N. I. Ananthanarayanan, J. of Applied Physics, 38.3. (1967) 1333.
4. A. Baranski, Z. Galus, J. of Electroanalytical Chemistry, 46.2. (1973) 289.
5. J. Chevalet, Vera Zutic, R. Batel, J. of Electroanalytical Chemistry, 106.25. (1980) 1.
6. D. R. Stull, H. Propfer, JANAF Thermochemical Tables, Nat. Bur. of Stand., Washington D.C. (1971).