

금속질산염을 이용한 Fe-Ni 나노분말의 제조 및 특성

주민희 · 오승탁*
서울산업대학교 신소재공학과

Synthesis and Properties of Fe-Ni Nano-sized Powders using Metal Nitrates

Min-Hee Joo and Sung-Tag Oh*

Department of Materials Science and Engineering,
Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received March 23, 2009; Revised April 3, 2009; Accepted April 15, 2009)

Abstract The calcination and hydrogen-reduction behavior of Fe- and Ni-nitrate have been investigated. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ composite powders were prepared by chemical solution mixing of Fe- and Ni-nitrate and calcination at 350°C for 2 h. The calcined powders were hydrogen-reduced at 350°C for 30 min. The calcination and hydrogen-reduction behavior of Fe- and Ni-nitrate were analyzed by TG in air and hydrogen atmosphere, respectively. TG and XRD analysis for hydrogen-reduced powders revealed that the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ phase transformed to FeNi_3 phase at the temperature of 350°C . The activation energy for the hydrogen reduction, evaluated by Kissinger method, was measured as 83.0 kJ/mol.

Keywords : Fe-80 wt% Ni nano-sized powder, Metal nitrates, Hydrogen reduction, Activation energy

1. 서 론

최근 경박·단소화 되고 있는 전자 장치에서 기기의 오작동을 야기시키는 노이즈를 억제하고, 회로 block 간의 cross-talk나 근접 기판에서의 유전 결합을 억제하며, 안테나의 수신감도를 개선하거나 전자파로 인한 인체 영향을 감소시키기 위하여 전자파 흡수소재에 대한 관심이 집중되고 있다. 특히, 회로의 동작 주파수가 GHz의 고주파 대역으로 증가하고 전기전자기기가 다기능 소형화됨에 따라 얇고, 가벼운 광대역 전자파 흡수소재 개발에 대한 연구가 강조되고 있다[1-3].

일반적으로 전자파 흡수소재로는 전기적 손실이나 유전적 손실에 비해 자성손실이 큰 특성을 이용한 고투자율의 자성재료가 이용되고 있으며, 그 중에서 Fe-Ni 및 Fe-Co 합금과 같이 높은 포화자속밀도, 높

은 투자율과 낮은 보자력을 특징으로 하는 연자성 재료가 주목 받고 있다. 그러나 고투자율의 자성재료는 GHz 대역에서 자기적 손실의 급격한 감소로 인해 우수한 전파흡수체로서의 기능을 나타내지 못한다[4-6]. 따라서 이를 극복하기 위해서는 극미세 고각형비의 자성 금속입자 제조와 함께 이들의 배향 및 분산 기술이 요구된다[7].

이러한 관점에서 고각형비를 갖는 Fe 계 nanofiber의 제조에 관한 연구가 보고되었으며, 주로 전기수력학적 분사법으로 metal-nitrate/polystyrene nanofiber를 제조한 후 하소 및 수소환원을 거쳐 최종적으로 Fe 계 nanofiber를 제조하는 공정을 이용한다[8]. 그러나, 요구되는 전자파 흡수성을 구현하기 위해서는 Fe 계 자성 재료의 각 단계별 합성 거동에 대한 정량적인 해석과 최적의 공정조건의 확립이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 최종 조성을 Fe-80 wt% Ni

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-970-6631; E-mail : stoh@snut.ac.kr]

이 되도록 하여 Fe- 및 Ni-nitrate 혼합분말을 제조한 후 하소 및 수소환원에 따른 열적거동과 미세조직을 정량적으로 분석하여 최적의 공정조건을 제시하고자 하였다. 또한 다양한 승온속도에서의 열중량 분석을 통하여 수소환원 거동을 속도론적 관점에서 해석하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Fe-nitrate($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)와 Ni-nitrate($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(High Purity Chemetals Lab., Japan)을 출발원료로 사용하였다. 최종조성이 Fe-80 wt% Ni이 되도록 금속질산염을 칭량하여 증류수에 충분히 용해 시킨 후 evaporator를 이용하여 건조하였다. 응집체를 제거하고자 파쇄공정을 거친 혼합분말은 350°C, 대기 중에서 2시간 동안 하소하였고, 계속해서 350°C, 수소분위기에서 30분 동안 가열하여 환원하였다. 비교를 위하여 동일한 방법으로 Fe-nitrate와 Ni-nitrate 각각의 분말을 하소 및 수소환원 처리하였다.

혼합된 분말의 하소 거동을 분석하기 위하여 TG (Thermogravimetry)를 이용하여 대기 중에서 10°C/min의 승온속도로 800°C까지 가열하며 중량변화를 측정하였다. 하소한 혼합분말의 환원거동은 TG를 이용하여 수소분위기에서 각각 2, 5, 10, 20°C/min의 승온속도로 가열하며 중량변화를 측정하여 해석하였으며, 수소환원의 활성화 에너지는 Kissinger방법을 이용하여 계산하였다[12]. 혼합 분말의 미세조직 분석은 XRD (X-ray Diffractometry)와 TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

순수한 Fe-nitrate와 Ni-nitrate 및 혼합된 분말의 하소 거동을 분석하고자 TG를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 대기 중에서 800°C까지 가열하여 얻은 결과를 그림 1에 나타내었다. 순수한 Fe-nitrate는 약 60°C에서 350°C 사이의 온도에서 38.7% 차이의 무게 감소가 발생한다. 반면에 순수한 Ni-nitrate는 약 90°C부터 380°C까지의 온도 구간에서 56.9% 차이의 무게 감소가 발생함을 알 수 있다. 한편 Fe-/Ni-nitrate 혼합 분말은 50°C부터 시편의 무게가 감소하

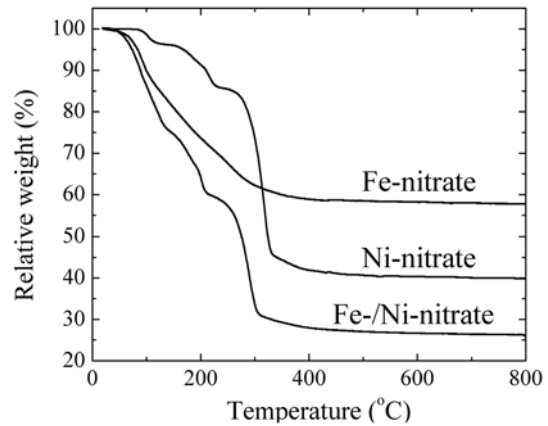


Fig. 1. TG curves for calcination of the mixed powders, obtained at a scanning rate of 10°C/min.

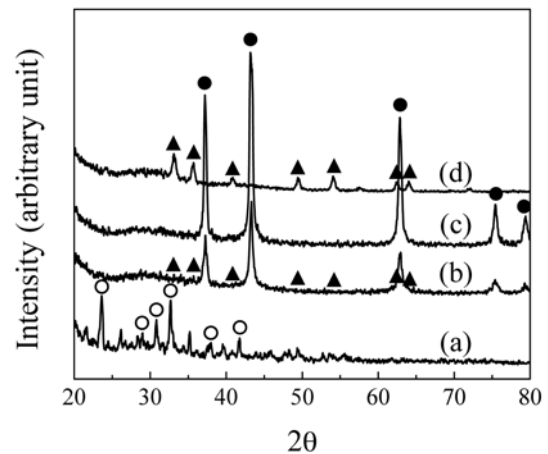


Fig. 2. XRD profiles of (a) before and (b) after calcination of the mixed powder, and the calcined powders using (c) Ni-nitrate (d) Fe-nitrate in air at 350°C for 2 h ((○) Fe-/Ni-nitrate, (●) NiO, (▲) Fe_2O_3).

기 시작하여 80°C 이후로는 급격한 감소가 일어남을 알 수 있다. 최종적으로 온도가 약 350°C에 이르러 거의 무게감소 없이 일정한 값을 유지하고, 이 때 무게 감소는 70.7%이다. 이러한 무게 감소는 Fe- 및 Ni-nitrate 내의 H_2O 및 유기불순물의 증발과 질산염의 분해에 기인한 것으로 해석된다.

그림 2는 하소한 분말에 대한 XRD 분석결과이다. 그림 2(c)와 (d)에서 보는 바와 같이 순수한 Ni-nitrate와 순수한 Fe-nitrate를 하소한 분말은 각각 NiO와 Fe_2O_3 상으로 존재한다. Fe-/Ni-nitrate 혼합 분말의 경우, 하소 전(그림 2a)에는 금속질산염 상으로 존재하나 하

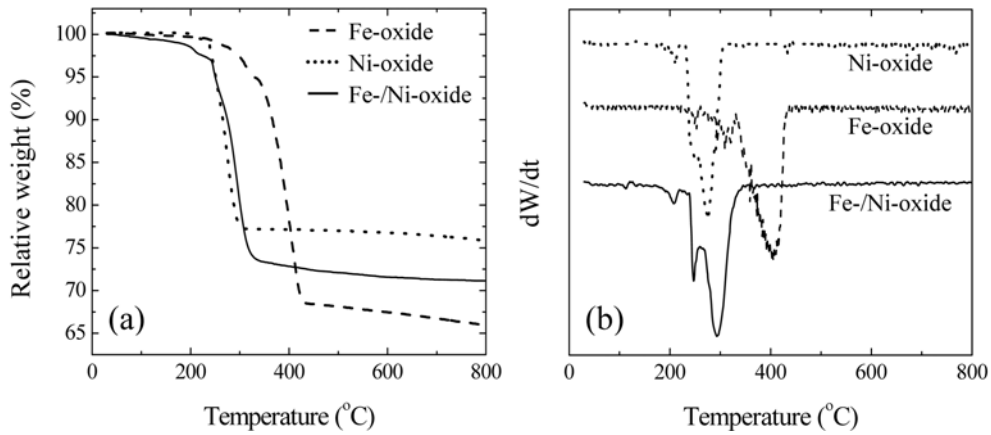


Fig. 3. (a) TG and (b) differential TG curves for hydrogen reduction of the calcined powders, obtained at a scanning rate of 10°C/min.

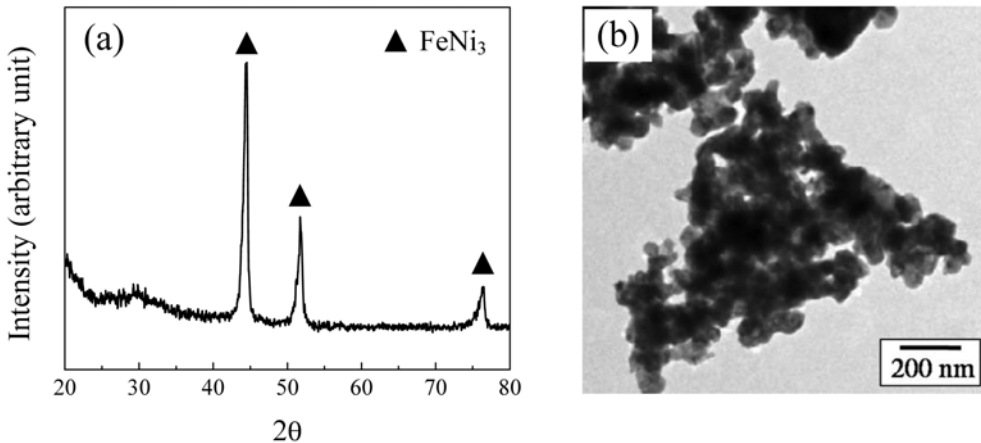


Fig. 4. (a) XRD profiles and (b) TEM micrograph of the powders, reduced at 350 °C in a hydrogen atmosphere.

소 후(그림 2b)에는 금속질산염이 분해되어 Fe₂O₃와 NiO상으로만 존재한다. 이러한 결과로부터 Fe-/Ni-nitrate 혼합 분말을 350°C에서 하소할 경우 Fe₂O₃/NiO 혼합분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

그림 3은 하소한 Fe₂O₃, NiO 분말 및 Fe₂O₃/NiO 혼합분말의 수소환원거동을 TG를 이용하여 분석한 결과로, (a)는 상대적인 중량을 나타낸 것이고, (b)는 상대적인 중량을 시간에 대해 1차 미분한 DTG 곡선이다. 그림 3(a) 및 (b)의 점선으로 나타낸 결과에서 알 수 있듯이, 하소 후 산화물 상태로 존재하였던 순수한 Fe₂O₃ 및 순수한 NiO 분말은 수소분위기에서 가열 시, 시편내의 잔류불순물의 증발에 기인하여 약 250°C까지는 점진적으로 무게가 감소한다. 그러나

250°C 이상으로 가열하면 NiO의 경우에는 307°C까지 22.8% 차이의 무게감소가 발생하고, Fe₂O₃의 경우에는 260°C~330°C 및 330°C~440°C 구간의 온도에서 각각 3.9%, 26.5% 차이의 무게감소가 발생한다. 이러한 수치는 순수한 NiO 및 Fe₂O₃가 환원될 때의 이론적인 무게 감소값 21.4% 및 30.1%와 잘 일치한다. NiO의 환원 시 나타나는 무게감소 경향과 달리, Fe₂O₃의 환원에 기인하는 무게감소가 연속적인 두 온도구간에서 나타나는 것은 NiO와 Fe₂O₃의 금속으로의 환원 시 각기 다른 상변화 과정에 기인하는 것으로 해석된다. 즉 NiO는 단일반응(NiO+H₂→Ni+H₂O)에 의해 환원되는 반면, Fe₂O₃의 환원은 보고된 연구 결과[9, 10]와 같이 Fe₃O₄ 중간상을 거쳐

두 단계($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$)로 진행되기 때문이다.

한편 Fe_2O_3/NiO 혼합분말은 그림 3(a) 및 (b)에서 실선으로 나타낸 바와 같이 상온에서 약 220°C까지는 점진적으로 무게가 감소하며, 220°C에서 345°C 사이의 온도에서 급격한 무게 감소가 발생하고 그 이후의 온도에서는 거의 무게감소가 없이 일정한 값을 유지한다. 처음 220°C까지의 무게감소는 시편내의 잔류 불순물의 증발에 기인한 것으로 해석되며 220°C 이상에서의 급격한 무게감소는 Fe_2O_3 및 NiO 의 수소 환원에 의한 H_2O 증발에 기인한 것으로 해석된다. 따라서 본 실험조건에서 Fe_2O_3/NiO 혼합분말에 대한 수소환원반응의 시작온도는 220°C이며, 345°C에서 금속으로의 환원반응이 종료된다고 판단된다.

이러한 결과를 기초로 하소된 Fe_2O_3/NiO 혼합분말의 수소환원 조건을 350°C, 30분으로 결정하여 미세 조직 분석을 행하였다. 그림 4(a)는 XRD 분석결과로서, 이러한 조건에서 환원된 분말은 $FeNi_3$ 상으로만 이루어져 있음을 알 수 있다[11]. 그림 4(b)는 환원한 Fe-80 wt% Ni 분말의 TEM 미세조직사진으로서 약 40 nm 크기의 입자가 응집체를 형성하며 존재함을 알 수 있다.

수소환원거동을 속도론적 관점에서 분석하기 위해 각기 다른 승온속도에서의 시간에 따른 중량변화율을 그림 5에 나타냈다. 그림에서 명확히 나타나듯이, 최대 반응속도를 나타내는 온도 (T_m)는 승온속도가 증가함에 따라 고온으로 이동함을 알 수 있다. 일반

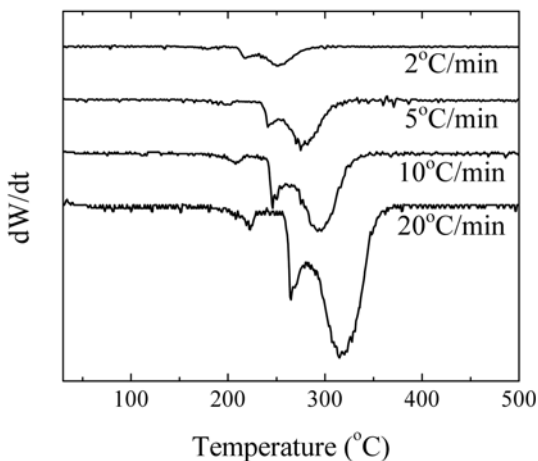


Fig. 5. Differential TG curves of the calcined powders, obtained at heating rates of 2, 5, 10 and 20°C/min in a hydrogen atmosphere.

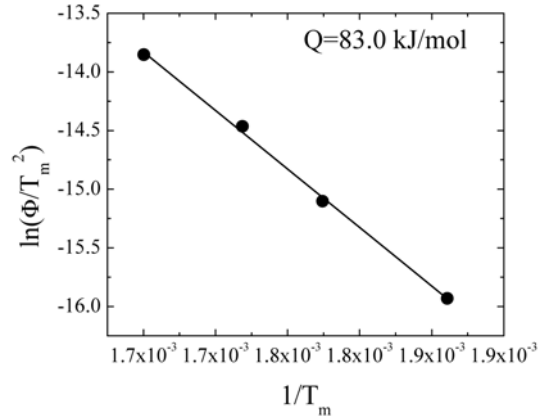


Fig. 6. Activation energy for the reduction and formation of intermetallic compounds in the composites.

적으로, 다양한 승온속도 조건에서 진행되는 산화물 환원반응의 경우, Kissinger method를 이용하여 다음 식과 같이 반응에 관련된 활성화 에너지를 구할 수 있다[12, 13].

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + \text{const.} \quad (1)$$

여기서 Φ 는 승온속도, T_m 은 최대 반응속도 온도, R 은 기체상수, Q 는 활성화 에너지를 나타낸다. 따라서 $1/T_m$ 과 $\ln(\Phi/T_m^2)$ 관계를 plot 하면 기울기로부터 활성화 에너지 Q 를 구할 수 있다.

그림 6은 식 (1)에 따라 plot한 결과로 활성화 에너지는 83.0 kJ/mol로 계산되었다. Fe_2O_3/NiO 혼합분말의 수소환원에 대한 활성화 에너지는 보고되어 있지 않아 직접적인 비교가 불가능하나, Fe-80% Ni의 화학적 확산과 Ni의 입계 확산에 대한 활성화 에너지는 각각 274.6 kJ/mol과 104.1 kJ/mol로 보고된 바가 있다[14]. 그러나 본 실험에서는 금속산화물의 환원과 금속간화합물의 형성이 같은 온도 구간에서 이루어짐에 따라, Kissinger 방법으로 계산된 활성화 에너지의 물리적 의미에 대한 정확한 해석이 어렵다. 또한 그림 5에서 보는 바와 같이 여러 단계를 거쳐 환원반응이 진행되는 경우에는 각 단계마다 환원피크가 형성되고, 그에 상응하는 서로 다른 T_m 값들이 존재한다. 따라서 본 실험에서 구한 83.0 kJ/mol은 전체 반응에 대한 겉보기 활성화 에너지라 할 수 있다. 따라서 좀 더 명확한 환원기구 해석을 위한 각 구간에서의 반응 구명 및 활성화 에너지에 대한 추

후 연구가 필요하다.

4. 결 론

Fe-Ni nitrate 혼합분말의 수소환원거동과 최적의 Fe-Ni 나노분말을 제조하기 위한 공정조건을 제시하기 위해 열중량 분석 및 미세조직 해석을 행하였다. 350°C에서 Fe-Ni nitrate 혼합분말의 하소를 통해 Fe₂O₃/NiO 혼합분말을 얻을 수 있었다. 수소분위기에서의 TG 분석 결과 Fe₂O₃/NiO 혼합분말은 220°C에서 345°C의 온도 구간에서 환원됨을 확인하였다. 환원온도 350°C, 수소분위기에서 열처리한 분말은 약 40 nm의 입자크기를 가지며 FeNi₃상으로 존재하였다. 하소한 분말을 TG에서 승온속도를 변화하며 최대 반응속도를 나타내는 온도를 측정하여 Kissinger 식으로 계산한 수소환원 반응의 걸보기 활성화 에너지는 83.0 kJ/mol을 나타내었다.

참고문헌

- [1] J. L. Wallace: IEEE Trans. Magn., **29** (1993) 4209.
 [2] A. Hosoe, K. Nitta, S. Inazawa and K. Yamada: SEI

- Technical Review, **54** (2002) 20.
 [3] M. R. Kim and W. W. Park: J. Korean Powder Metall. Inst., **16** (2009) 33 (*Korean*).
 [4] S. Yoshida, M. Sato, E. Sugawara and Y. Shimada: J. Appl. Phys., **85** (1999) 4636.
 [5] T. Kasagi, T. Tsutaoka and K. Hatakeyama: IEEE Trans. Magn., **35** (1999) 3424.
 [6] D.I. Kim, S. H. Moon, S. J. Shin, J. M. Song and K. M. Kim: J. Korean Navigation and Port Research, **28** (2004) 503 (*Korean*).
 [7] K. Y. Park, J. H. Han, S. B. Lee, J. B. Kim, J. W. Yi and S. K. Lee: Composites Science and Technology, **69** (2009) 1271.
 [8] H. B. Song, K. J. Lee, K. H. Kim, S. T. Oh, S. K. Lee and Y. H. Choa: J. Nanosci. & Nanotech., in print
 [9] A. Pineau, N. Kanari and I. Gaballah: Thermochem. Acta, **447** (2006) 89.
 [10] M. V. C. Sastri, R. P. Viswanath and B. Viswanath: Int. J. Hydrogen Energy, **7** (1982) 95.
 [11] X. Lu, G. Liang and Y. Zhang: Mater. Sci. Eng., **B139** (2007) 124.
 [12] H. E. Kissinger: Anal. Chem., **29** (1957) 1702.
 [13] N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones and B. D. McNical: Catal. Rev. Sci. Eng., **24** (1982) 233.
 [14] C. J. Smithells: Smithells Metals Reference Book (7th ed.), E.A. Brandes and G.B. Brook (Eds.), Butterworth-Heinemann, Boston, MA (1992) 13.