

기상반응에 의한 니켈 나노입자 제조 연구

장희동*, 황대원, 김현창¹
한국지질자원연구원 나노물질연구팀
¹호서대학교 화학공학과
(hdjang@kigam.re.kr*)

Study on the Synthesis of Nickel Nanoparticles by Gas-phase reaction

Hee Dong Jang*, Dae Won Hwang, Heon Chang Kim¹
Nono-Materials Group, KIGAM
¹Department of Chemical Engineering, Hoseo University
(hdjang@kigam.re.kr*)

서론

입자크기가 수십나노미터(nm) 이하의 금속 나노입자는 입자가 큰 동일 금속물질과 비교하여 낮은 녹는점, 특별한 광학활성, 높은 촉매활성, 그리고 독특한 기계적 물성을 갖기 때문에 자기테이프, 촉매, 센서 및 소결 촉진제 등의 신소재로서 활용되고 있다[1]. 특히, 니켈 나노입자는 세라믹 나노파우더의 주요 소재인데, 재료의 미세조직을 정교하게 제어하는 기계적, 자기적, 광학적 특성을 가지고 있어서 LTCC(저온소성세라믹), MLCC(적층세라믹콘덴서) 등 IT관련산업과 각종 전자제품, 그리고 금속피막을 녹슬지 않게 하는 코팅제 등 산업전반에 다양하게 사용되고 있고, 미래의 핵심산업소재로 부각되고 있다.

이에따라, 니켈 나노입자에 대한 관심이 높아지면서 니켈 및 니켈을 함유한 금속 나노입자에 대한 연구가 활발히 이루어졌다[2,3]. 그러나, 이상의 연구들은 모두 분말제조방식, 반응기 디자인 등에 관해서만 많은 결과들이 발표되었고, NiCl₂의 반응에 대한 기본적인 화학운동력학과 전체반응속도에 대한 연구는 이루어지지 않았으며, 단지 간단한 반응역학적 고찰만을 고려한 정도였다.

이에 본 연구에서는 반응온도 800~950℃ 범위에서 관상형 에어로졸 반응기를 사용하여 기상에서 H₂에 의한 NiCl₂ 증기의 환원반응속도를 측정하고 니켈 나노입자 제조 실험을 수행하였다.

본론

실험장치에 대한 전체적인 개략도를 Figure 1에 나타내었는데, 크게 전기로, 입자포집부분, 그리고 배기가스 처리부분으로 나누어진다. 그림에는 보이지는 않지만 데이터 수집 및 제어 시스템, 그리고 가스 정화장치 또한 설치되었다.

반응기는 재질이 석영관이고 그 구조는 길이가 40cm인 니켈염화물 증발부분, 길이가 40cm인 예열부분, 그리고 길이가 75cm인 반응부분으로 나누어진다. 니켈 염화물 증발부분은 직경이 5cm이고 중앙부분에 일정량의 니켈염화물이 담긴 석영보트를 장입하였고, 무게변화를 측정하기 위해 load cell과 연결시켰다. 예열부분은 이중관으로 되어 있는데, 안쪽관의 직경은 3cm이고 바깥쪽 관의 직경은 5cm이다. 안쪽관은 NiCl₂ 증기 및 Ar 가스가 통과하고 바깥쪽관은 H₂ 가스가 통과하도록 하였다. 반응부분은 예열부분을 통과한 NiCl₂ 증기와 H₂ 가스가 혼합되어 반응되는 부분으로서 직경이 3.5cm이다. 안쪽관으로 니켈염화물이, 바깥쪽으로는 H₂ 가스가 흐르며 출구에서 니켈염화물과 H₂ 가스가 혼합되어 반응하게 된다.

환원반응속도측정 실험 시 증발부분의 온도를 각각 800°C, 850°C로 유지하고 반응온도 변화(800, 850, 900, 950°C)에 따라 생성된 HCl을 bubbler 내부에 담겨진 증류수에 흡수시켜 농도측정을 하였다. 또한, 미반응된 NiCl₂가 HCl 농도측정 시 영향을 줄 것을 고려, filter와 bubbler 사이에 액체질소로 냉각되어 있는 chamber를 설치하여 미반응 NiCl₂를 제거하였다. 농도측정은 화학적 적정법을 사용하였고, 0.01M NaOH와 페놀프탈레인 지시약을 사용하였다.

에어로졸 공정에 의한 나노입자제조 실험 시 반응온도, NiCl₂ 증기의 농도, 그리고 체류시간을 변수로 하여 이 들 값의 변화에 따라 생성된 니켈 나노입자를 teflon membrane filter (Cole-Parmer Co., Model Zitex 90C)를 사용하여 포집하였다. filter를 통과한 미반응 H₂ 가스는 분진버너를 사용하여 LPG 가스와 같이 연소시켜 제거하였다.

생성된 나노입자의 입자 모양, 크기 및 분포를 측정하기 위해 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, Jeol Co.) 촬영을 하여 500개 정도의 입자들의 크기를 측정하여 분석하였다. 또한, 분말의 입자크기분포를 나타내기 위해 log-probability plot으로부터 기하표준편차(geometric standard deviation)를 구하여 사용하였고, XRD(X-ray Diffractometer, Rigaku Co., Model RTP 300 RC)를 사용하여 생성물의 결정형태를 살펴보았다.

결론

기상에서 니켈 나노입자 제조 시 NiCl₂와 H₂의 반응은 다음의 식으로 나타내어진다.

$$\text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$$

환원반응속도상수를 구하기 위하여 흡수된 HCl 농도측정을 한 결과 2.44×10^{-4} ~ 3.06×10^{-4} 까지 증가하였고, 이 때 전환율은 950°C에서 99.99%임을 알 수 있었다.

Figure 2는 초기농도 (1.54×10^{-4} mol/min)에 대한 Arrhenius 플롯을 나타낸 것인데, 이를 통해서 반응의 세부적인 메커니즘이 알려지지 않는 않지만, NiCl₂의 수소에 의한 환원의 운동역학이 NiCl₂에 관해 1차이고, NiCl₂ 한 분자를 포함하는 느린 단계임을 알 수 있었다. 또한, NiCl₂ 초기농도에 대해 과량의 H₂ 농도를 변화시킴으로써 1차속도상수(*k*)의 편차를 알아보는 실험을 하여 각각의 온도범위(800, 850, 900, 950°C)에서 H₂ 농도에 대한 *k*의 log-log 플롯을 한 결과, 실험한 H₂ 농도(-1.65 > log [H₂] > -1.05)범위에서 기울기에 큰

변화가 없었고 이는 1차속도상수의 편차가 크지 않음을 나타내며, 결국 반응속도는 H_2 가 과량일 때 1차속도식을 따름을 확인할 수 있었다. 따라서, 실험 데이터로부터 구한 활성화 에너지(E_a)와 지수인자(A)는 각각 $103.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $7.34 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ 이었다. 이 값은 Jang 등[4]에 의한 코발트염화물의 환원반응속도 연구에서 얻어진 값보다 작고, 이는 같은 조건 하에서 니켈염화물의 환원반응이 코발트염화물의 환원반응보다 진행이 비교적 수월함을 알 수 있었다.

기상에서 니켈염화물 증기로부터 수소에 의한 환원반응에 의해 니켈 나노입자를 제조실험을 수행한 결과, $NiCl_2$ 의 증발량이 증가할수록 생성된 나노입자의 평균입자크기가 $40 \sim 100\text{nm}$ 로 커짐을 알 수 있었다. 이는 $NiCl_2$ 의 증발량이 증가하면 반응가스의 농도가 증가하여 기상반응 시 핵생성속도보다 성장속도가 커서 핵들이 자랄 수 있는 확률이 증가하여 큰 입자가 생성되는 것임을 의미한다. 또한, 반응온도가 증가할수록 입자크기가 $30 \sim 50\text{nm}$ 로 증가하였는데, 이는 본 반응 조건에서는 반응온도 증가에 따른 반응부분에서의 입자성장속도가 부피팽창에 의한 체류시간의 감소에 의한 입자크기 감소의 영향보다 우세하게 작용하여 큰 입자들이 얻어졌다고 생각된다. Figure 3은 반응온도 900°C , 초기농도 $1.54 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$, 수소유량 $2 \ell/\text{min}$ 에서 생성된 니켈 초미분체의 TEM사진인데, 단일입자의 평균크기는 약 $40 \sim 80\text{nm}$ 이며 구형의 형상으로 자성에 의해 chain 형태로 서로 연결되어 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. R.W. Siegel, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 559 (1991).
2. Syukri, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 645 (2003).
3. M. Seipenbusch, A. P. Weber, and G. Kasper, *J. Aerosol Sci.*, **31**, S634 (2000).
4. H. D. Jang, D. W. Hwang, and H. C. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 407 (2003).

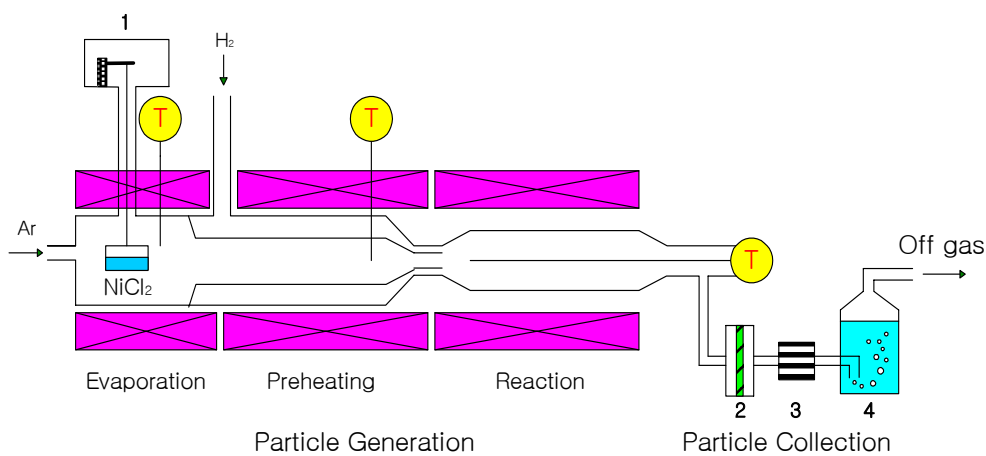


Figure 1. Schematic drawing of experimental apparatus for the production of Ni nanoparticles (1. load cell, 2. filter, 3. chamber, 4. bubbler).

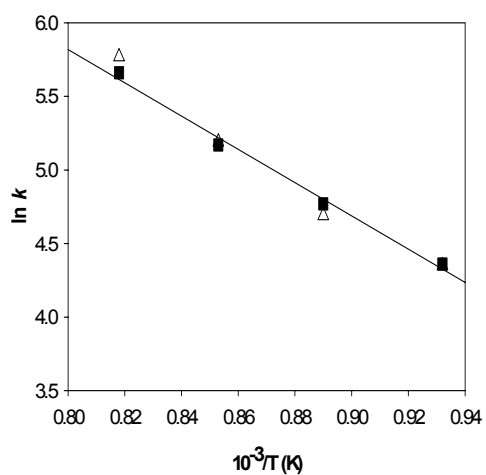


Figure 2. Arrhenius plot of the reaction rate of NiCl₂ (■: 1.54×10^{-4} , △: 5.71×10^{-5} mol/min of [NiCl₂]₀).

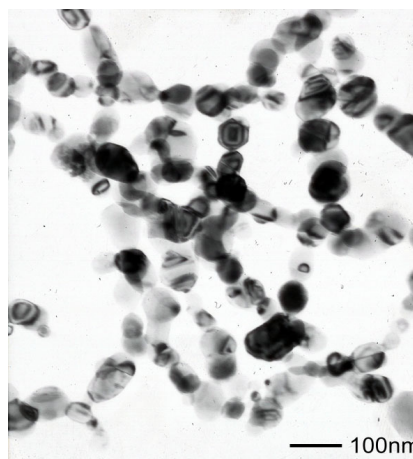


Figure 3. TEM image of Ni nanoparticles prepared at the reaction temperature of 1000 K.