

Preparation of nanosized NiO powders by mixing acid and base nickel salts and their reduction behavior

Chang-Sam Kim[†], Dong Hun Yun, Sung Woon Jeon, Hyok-Bo Kwon* and Sang Hwan Park

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Environmental Engineering, Kyungnam university, Masan 631-701, Korea

(Received October 19, 2010)

(Revised December 6, 2010)

(Accepted December 10, 2010)

Abstract Nanosized NiO powder was prepared by mixing an acid nickel salt and a base nickel salt and their reduction behavior was studied. Ni formate was employed as an acid salt and nickel hydroxide and basic nickel carbonate as base salts. One equivalent acid salt was mixed with 9 equivalent base salt. The mixture of the formate and the carbonate produced ~100 nm spherical NiO powder by heat treatment at 750°C/2 h, but the mixture of the formate and the hydroxide gave rise to ~100 nm pseudo spherical NiO powder by heat treatment at 600°C/2 h and grew fast to give pseudo cubic crystals of 100~600 nm by heat treatment at 750°C/2 h. Reduction by hydrogen gas proceeded much faster for the one with the hydroxide than that with the carbonate to give porous body with well grown necks. Their behavior was studied by analysis of TG/DSC, XRD, and SEM.

Key words NiO powder, Ni powder, Synthesis, Particle size, Particle shape, Nickel salt

Ni 산성염과 Ni 염기성 염의 혼합에 의한 나노 NiO 분말 제조 및 이의 환원 특성

김창삼[†], 윤동훈, 전성운, 권혁보*, 박상환

한국과학기술연구원, 서울, 136-791

*경남대학교, 환경공학과, 마산, 631-701

(2010년 10월 19일 접수)

(2010년 12월 6일 심사완료)

(2010년 12월 10일 게재확정)

요약 나노 크기의 NiO 분말을 Ni 산성염과 Ni 염기성염을 혼합하여 제조하는 방법에서 원료가 생성되는 NiO와 이의 환원으로 생성되는 Ni 결정 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 산성염으로는 Ni formate를 염기성염으로는 수산화 Ni과 염기성 Ni 탄산염을 사용하였다. 혼합비는 산성염 1당량에 염기성염 9당량을 사용하였으며, 탄산염을 사용한 경우 750°C/2 h 하소에서도 ~100 nm의 구형의 NiO 분말을 얻었으며, 수산화 염을 사용한 경우는 600°C/2 h에서는 ~100 nm의 유사 구형의 NiO가 생성되나, 750°C 열처리에서는 100~600 nm의 유사 입방체 분말을 얻었다. 수산화 염을 사용한 경우에는 탄산염을 사용한 경우에 비하여 수소가스에 의한 환원이 훨씬 빠르게 진행되어 necking이 일어나며 소결이 이루어져 다공체를 형성하였다. 이들 특성을 TG/DSC, XRD, SEM으로 분석하였다.

1. 서론

NiO는 촉매, 자성체, 알카리 배터리의 음극 물질, 고체산화물 전지의 양극 물질 등에 사용되는 중요한 소재이다[1-4]. 모든 Ni 염을 공기 중에서 태우면 NiO가 생성된다. 그러나 이 방법으로는 분말의 모양, 순도 및 크

기 제어가 힘들어, 실제로는 습식으로 침전을 만들든 지, 올살산, 시트릭산 등을 사용하여 착화합물을 합성하여, 분리 건조한 후 열처리하여 NiO를 제조한다[5-15].

Ni 수산화 화합물은 Ni 산성염을 물에 녹인 후 암모니아, 우레아, 가성소다 등을 사용하여 침전시키는 방법으로, Ni 착화합물은 Ni 산성염 수용액에 리간드 화합물을 첨가하여 침전시키는 방법으로 제조된다. 이들 습식 공정은 반응 후 생성물을 분리, 세척하는 과정이 필요하다. 이러한 과정을 단순화하여, 첨가물이 첨가되지 않고, 반응생성물이 제거되어야 하는 과정 없이, Ni의 산성염

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-958-5483

Fax: +82-2-958-5479

E-mail: cskim@kist.re.kr

과 염기성염을 반응 시킨 후 건조한 다음 열처리하여 나노 크기의 NiO 분말을 제조하는 방법을 보고한 바 있다 [16]. 그 논문에서는 Ni 질산염과 염기성 Ni 탄산염을 사용하여 나노 크기의 NiO 분말을 제조할 때 당량비가 생성되는 NiO 분말의 모양 및 크기에 미치는 영향을 연구하였다. 2 당량의 Ni 질산염과 8 당량의 염기성 Ni 탄산염을 사용하였을 때 NiO의 입자를 나노크기의 구형으로 얻을 수 있었다. 그러나 Ni 질산염($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)은 6개의 수화물이 있어 NiO의 수율이 25.68 wt%로 낮고, 또한 열처리시 유해한 질소 산화물이 발생하므로 상업화에 적합하지 않다. 따라서 수율이 높고, 물과 CO_2 만 나올 수 있는 화합물의 조합을 선택하여 생성되는 NiO의 입도 분포와 모양을 조사하였다.

NiO 분말을 환원하여 Ni를 생성하는 방법으로는 수소에 의한 환원 방법 외에 NiO의 산성 슬러리의 수열반응이 많이 연구되어오고 있다 [17]. Ni 입자의 크기와 모양이 촉매 성능에 미치는 영향이 크므로, NiO를 수소로 환원하여 얻어지는 Ni 입자에 미치는 전구체의 영향을 환원 온도를 변화하며 조사하였다.

본 논문에서는 Ni 산성염과 Ni 염기성염을 혼합하여 NiO를 제조하는 방법에서 염기성염의 종류가 생성되는 NiO 결정의 모양과 크기 및 수소 환원에 의하여 얻어지는 Ni 결정 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

NiO 전구체의 제조 방법은 발표된 논문에서 의하였으며 [16], 출발원료로 $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (순도 99.0% Aldrich Chem., U.S.A.), $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (순도 99.8% Aldrich Chem., U.S.A)와 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Aldrich Chem., U.S.A)를 구입한 그대로 사용하였다. 산성염 Ni formate을 1 당량으로 고정하고, Ni 염기성염 9 당량에 해당하는 시약의 무게를 달아 10 wt%의 물이 포함된 이소프로판올에 넣고, 직경 1 mm의 지르코니아 볼을 사용하여 볼 밀링으로 8시간 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 비이커에 옮긴 후 60°C 건조기에서 건조한 다음 100°C 오븐에서 무게변화가 없어질 때까지 건조하였다. 이들 혼합물 제조시 염기성 Ni 탄산염을 사용한 것은 1H9C로, 수산화 Ni를 사용한 것은 1H9O로 나타내었다.

건조한 분말의 TG/DSC 분석은 TG/DSC(Model STA 409C, Netzsch Co., 독일)를 사용하였다. 약 30 mg 분말을 알루미나 도가니에 넣고, 공기흐름 중에서 분당 10°C 로 승온하며 850°C 까지 측정하였다. 열처리는 일정한 온도로 승온하지 않고 변화하는 조건을 적용하였다.

NiO 분말의 환원은 4 % H_2/N_2 의 가스를 분당 40 ml로 흘리면서 행하였다.

형성된 NiO와 Ni 분말의 모양과 크기를 주사전자현미경(SEM, Model 3000M, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 관측하였으며, 결정상의 발달은 XRD(Model DMAX II A, Rigaku Co., Japan)을 사용하고, $\text{CuK}\alpha$ 에서 분당 $2\theta = 3^\circ$ 로 $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$ 에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

수율이 높은 Ni 화합물로 $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NiO의 수율 40.43 wt%)와 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (NiO 수율 80.56 wt%)를 선택하여, 본 공정에 의하여 합성된 NiO 분말의 크기 및 모양에 미치는 영향을 관측하고, 이를 환원하여 생성시킨 Ni 분말의 특성을 고찰하였다. 염기성 Ni 탄산염의 NiO 수율은 63.50 wt%이다. 1H9C와 1H9O의 두 혼합물의 DSC와 TG를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Ni formate는 198°C 에서 작은 흡열 peak와 284°C 에서 강한 발열 peak가 나타나고, 염기성 Ni 탄산염은 150°C , 326°C 에서의 두 개의 흡열 peak를 보여주나, 1H9C는 176°C 에서의 작은 흡열 peak와 264°C 에서 강한 발열 peak를 나타낸다. 이는 Ni formate의 peak들이 약 20°C 정도 낮은 방향으로 이동된 것으로, 이는 단순한 물리적 혼합물이 아니고, 화학적 결합이 생겨 peak의 위치가 이동한 것으로 본다. Fig. 2의 1H9O의 DSC 곡선에서도 peak이 낮은 온도로 이동된 것을 볼 수 있으며, 이 또한 화학적 결합에 의한 영향으로 간주된다. 1H9O의 TG 곡선을 원료의 TG 곡선과 비교한 것을 보면, 1당량 Ni formate와 9당량 염기성 Ni carbonate의 혼합비에서 예상되는 무게 손실은 35.2 wt%인데, 측정치는 26.1 wt%로 9.1 wt% 적은 것은 Ni formate와 수산화 Ni 사이에 화학적 결합이 이루어졌음을 의미한다.

이러한 방법으로 생성된 전구체에서 생성되는 NiO와

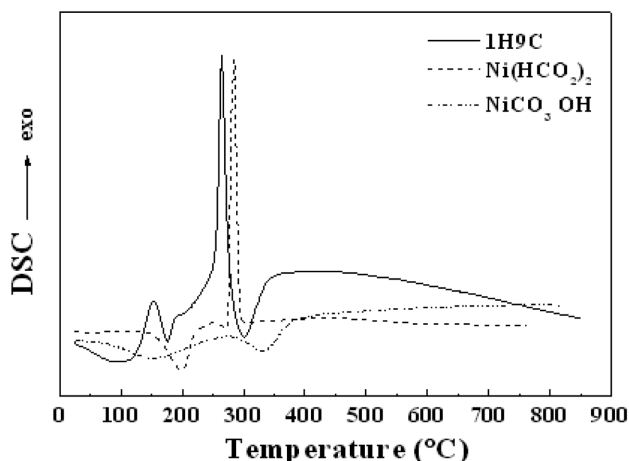
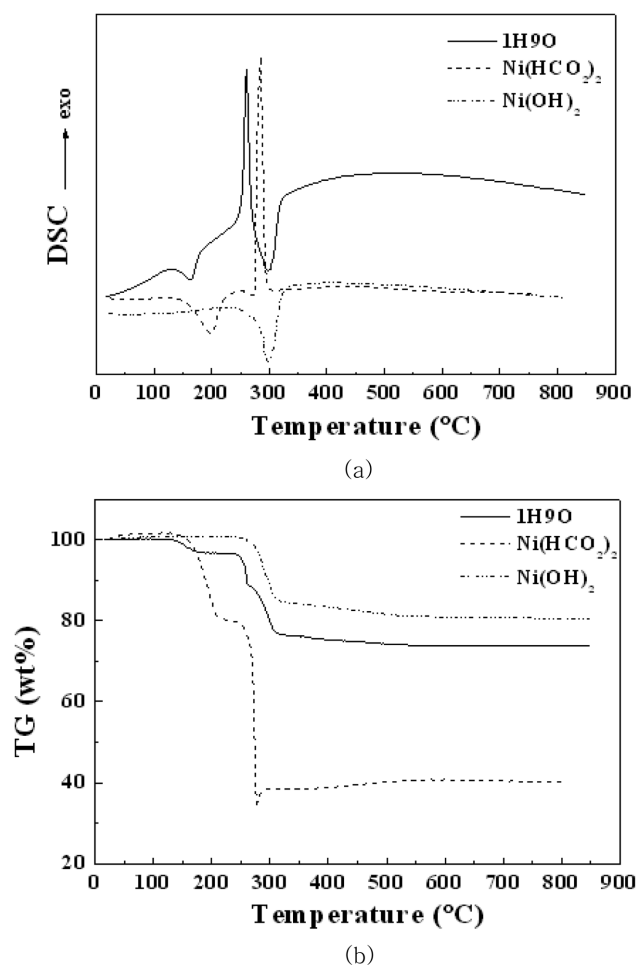


Fig. 1. DSC curve of 1H9C powder heated at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under flowing air.



이를 환원하여 얻어지는 Ni 분말의 입도와 모양에 대하여 연구하였다. DSC 곡선으로부터 Ni 화합물이 분해되

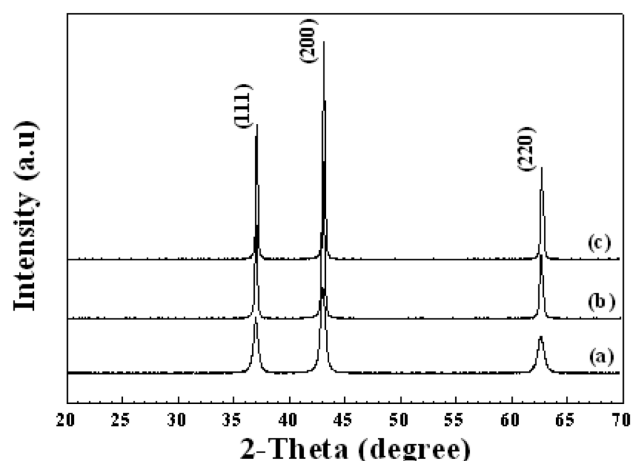


Fig. 3. Development of XRD patterns of NiO obtained by heat treatment of 1H9C for 2 h at: (a) 400°C, (b) 600°C, and (c) 750°C.

어 NiO로 변하기 시작하는 온도는 열량 변화가 시작되는 230~240°C이며, 400°C 정도에서 거의 모든 질량 손실이 일어난다. 열처리온도에 따른 1H9C 분말의 XRD 패턴 변화를 나타낸 Fig. 3을 보면, 400°C/2 h 열처리로 NiO 상이 발달하였으며, 열처리온도가 600°C, 750°C로 높아짐에 따라 NiO 상의 강도가 강하여짐을 볼 수 있다. 400°C에서 열처리한 분말의 peak는 강도가 낮고, 폭이 넓어 입자가 매우 작은 것으로 예상되어, 결정이 잘 발달한 것으로 보이는 600°C와 750°C에서 열처리하여 얻은 NiO 분말을 비교하였다. 이들의 SEM 사진을 보여주는 Fig. 4와 Fig. 5를 보면, 600°C/2 h 열처리한 1H9C의 분말은 약 50 nm의 미세한 구형이나, 1H9O는 ~100 nm의 유사구형이며, 이런 차이는 750°C/2 h 열처리하여 얻은 NiO 분말에서는 확인하여진다. 1H9C의 경우는 50~100 nm로 거의 구형이나, 1H9O의 경우는 거의 입방체 모양이며 결정성장이 빠

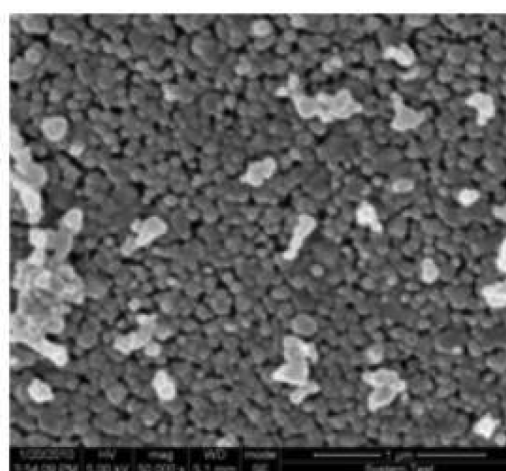
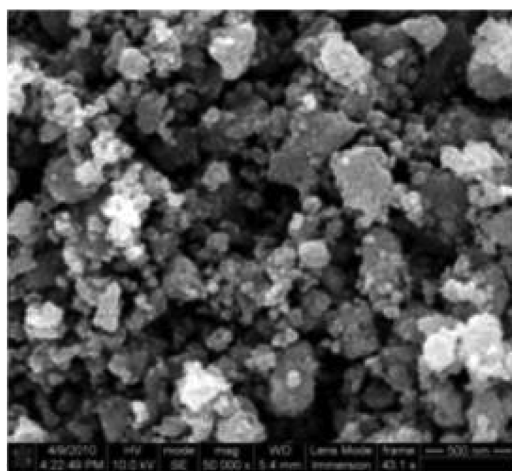


Fig. 4. SEM micrographs of NiO powders obtained by heat treatment of 1H9C powder at: (a) 600°C/2 h and (b) 750°C/2 h.

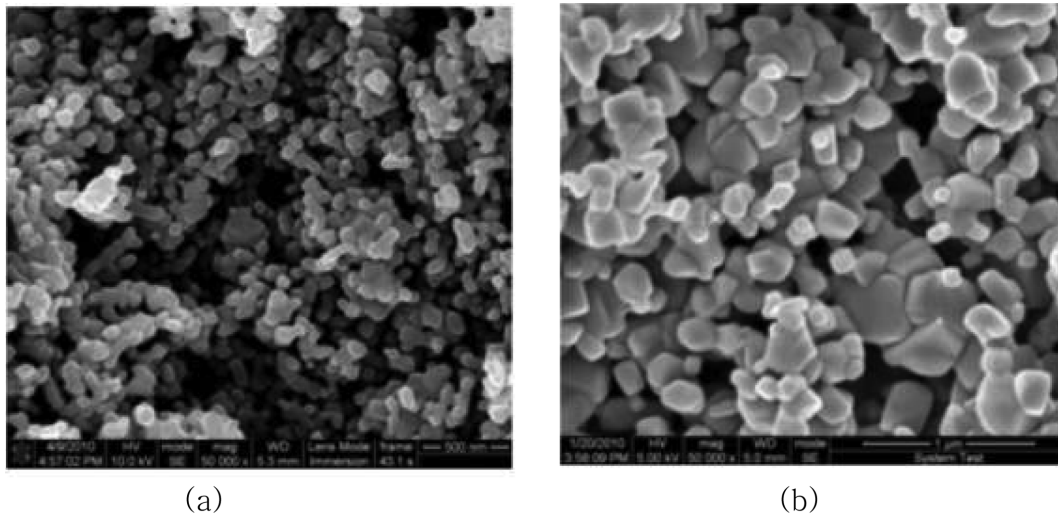


Fig. 5. SEM micrographs of NiO powders obtained by heat treatment of 1H9O powder at: (a) 600°C/2 h and (b) 750°C/2 h.

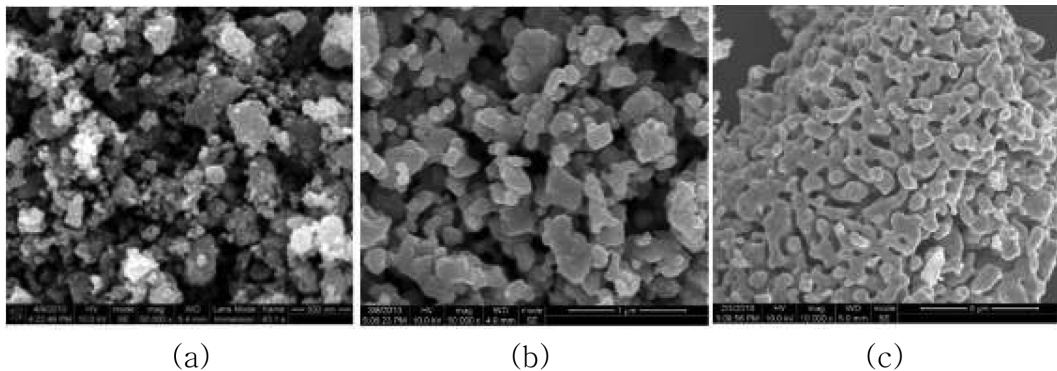


Fig. 6. SEM micrographs of: (a) NiO powder from 1H9C obtained at 600°C/2 h and Ni powders obtained by reduction of (a) at: (b) 700°C/1 h and (c) 800°C/1 h under flowing of 4 %H₂/N₂ (note different magnification).

르게 일어나 입도분포가 100~ 600 nm로 나타난다. NiO와 같은 NaCl의 입방체 구조에서는 구형이 되는 것은 모든 면에서의 결정면 성장속도가 충분히 빨라지기 때문으로 설명되며, 입방체는 불안정한 110 면의 성장으로 팔면체를 거쳐 100 입방체로 진행되는 것으로 보여진다. 이런 형상은 Ni 질산염을 열처리하여 입방체 NiO 나노분말을 얻는 공정에서 보여진 것과 같다[18]. 즉 본 방법에서는 Ni의 염기성 염의 차이가, NiO 결정의 모양, 크기 및 분포에 영향을 미침을 보여주었다.

NiO가 환원되어 Ni가 생성되는 데는 계면제어 모델과 핵생성 모델이 제안되어 있다[18-20]. 계면제어 모델은 NiO와 먼저 환원된 Ni 계면에서 일어나며 autocatalytic으로 결정이 성장한다. 핵생성 모델은 NiO의 표면에 Ni 원자 핵이 생성된 후, Ni 응집체가 2차원으로 성장하다가 겹치게 되면, 겹친면에서 수소가 빨리 분해되며 그 계면이 grain이 된다. Fig. 6은 600°C 열처리로 얻어진 NiO 분말을 H₂/N₂ 흐름에서 700°C/1 h, 800°C/1 h 환원하여 얻은 Ni 분말의 SEM 사진이다. 1H9C의 경우는 700°C/

1 h 환원하였을 때 Ni 결정이 50~400 nm로 균일하지 않고, 작은 구형 분말 및 입방체도 있으며, 소결이 진행되어 큰 결정을 볼 수 있었다. 800°C/1 h 환원 때는 2차원 necking이 일어나 ~400 nm 두께의 다공체를 형성한 것을 볼 수 있다. 반면 1H9O의 경우는 Fig. 7에 보여준 것처럼 700°C/1 h 환원시 Ni 결정도 커지고 2차원 necking도 많이 진행되어 1H9C의 800°C/1 h한 경우보다 ~600 nm 두께의 더 굵은 다공체를 보여준다. 1H9O를 800°C/1 h 환원한 것은 환원이 매우 빠르게 진행되며 소결이 많이 일어나, Ni 덩어리가 형성되는 것으로 보아, 1H9O로부터 생성된 NiO는 환원 속도가 매우 빠른 것으로 보인다.

NiO의 결정성이 더 좋은 750°C/2 h 열처리로 얻어진 분말을 환원하여 생성되는 Ni의 모양을 SEM으로 관측한 Fig. 8을 보면, 800°C/1 h 환원으로 50~100 nm의 구형의 NiO가 거의 구형의 모양을 유지하며 환원되었으며, 900°C/1 h 환원에서는 500~700 nm의 거의 구형의 큰 Ni 결정이 생성되는 반면 800°C/1 h 환원에서 얻어지던 ~100 nm 크기의 Ni 결정들이 많음을 볼 수 있다. 즉

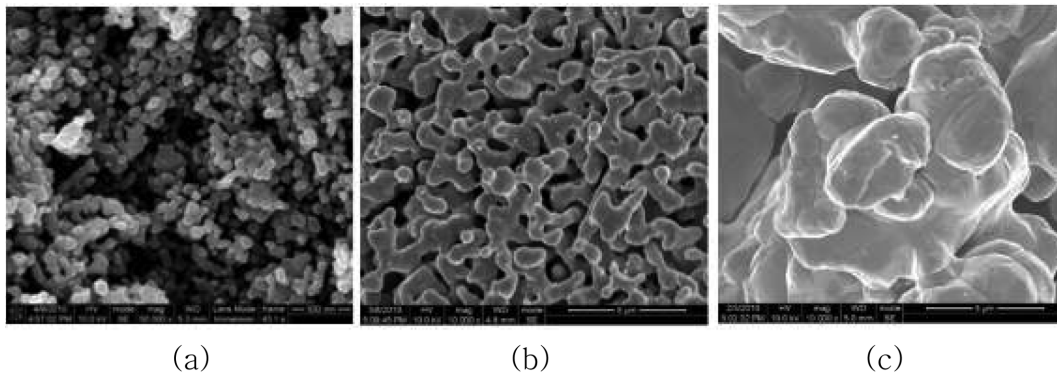


Fig. 7. SEM micrographs of: (a) NiO powder from 1H9O obtained at 600°C/2 h and Ni powders obtained by reduction of (a) at: (b) 700°C/1 h and (c) 800°C/1 h under flowing of 4 %H₂/N₂ (note different magnification).

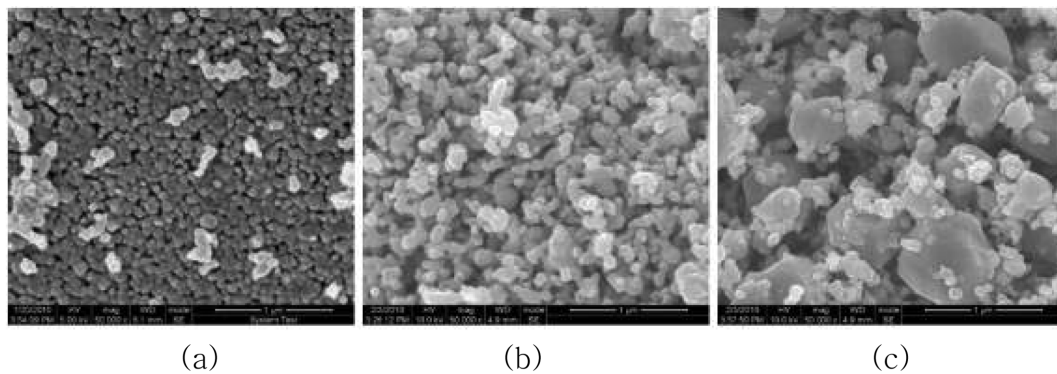


Fig. 8. SEM micrographs of: (a) NiO powder from 1H9C obtained at 750°C/2 h and Ni powders obtained by reduction of (a) at: (b) 800°C/1 h and (c) 900°C/1 h under flowing of 4 %H₂/N₂.

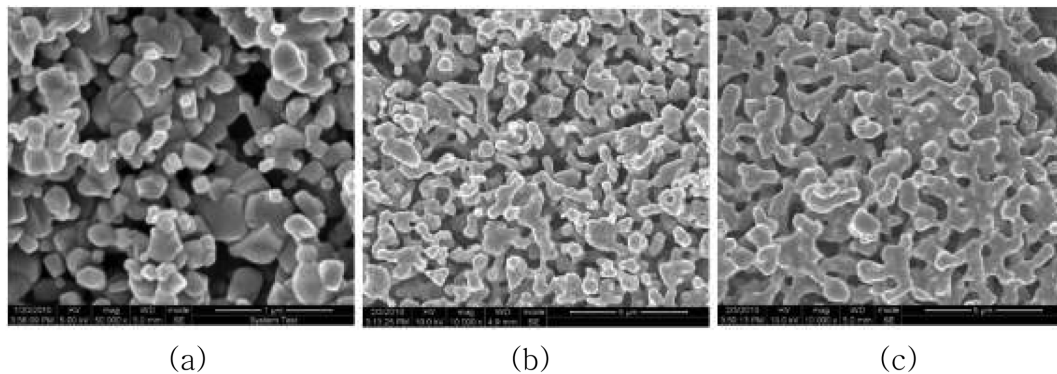


Fig. 9. SEM micrographs of: (a) NiO powder from 1H9O obtained at 750°C/2 h and Ni powders obtained by reduction of (a) at: (b) 800°C/1 h and (c) 900°C/1 h under flowing of 4 %H₂/N₂ (note different magnification).

1H9C에서 생성된 NiO의 입자는 표면성질이 같지 않아 어떤 입자는 환원이 빠르게 진행되며 옆의 입자를 흡수 하여 큰 결정으로 자라기 때문에 큰 입자와 작은 입자가 같이 생성된 것으로 보인다. 반면 Fig. 9를 보면 1H9O는 750°C/2 h 열처리로 얻어진 균일하지 않은 입방체 모양의 NiO 결정들은 800°C/1 h 환원으로 Ni로 환원되며 원자이동으로 necking이 일어나며 소결이 진행되어 두께가 200~600 nm의 불균일한 다공체를 이루고, 900°C/1 h

환원에서는 이 현상이 심하여져 소결이 많이 진행되어 비교적 균일한 다공체를 형성함을 볼 수 있다. Fig. 6과 7로부터 NiO의 입자의 크기는 750°C/2 h 열처리한 1H9C와 600°C/2 h 열처리한 1H9O가 50~100 nm의 거의 구형입자로 비슷하나 환원시 생성되는 Ni 입자에는 큰 차이가 있음을 볼 수 있다. 이는 NiO 표면의 특성이 환원에 많은 영향을 미치기 때문이다.

위의 결과로부터 NiO 전구체가 Ni의 모양과 크기 등에

많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 본 논문에서는 단순히 1H9C, 1H9O만 분석하였는데, 이들의 당량비를 변화하여, NiO나 Ni의 입도 및 모양을 제어할 수 있을 것이며, 다른 종류의 산, 염기 결합도 가능할 것이므로, 이러한 개념은 다른 나노분말 합성에도 적용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

Ni 산성염과 염기성염을 혼합한 후 열처리하여 나노크기의 NiO 분말을 제조하는 방법에서 원료가 생성되는 NiO 분말 및 이의 환원 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 이 혼합은 단순한 물리적 혼합이 아니라 화학적 결합이 일어나, DSC peak의 위치가 변하며, TG의 무게손실이 계산값보다 적어짐을 볼 수 있었다.

- 탄산염을 사용한 경우 750°C/2 h 열처리로 ~100 nm의 구형의 NiO 분말을 얻을 수 있었으며, 800°C/1 h 환원에서도 약간의 necking만 일어나 Ni의 응집이 심하지 않았다.

- 수산화염을 사용한 경우 탄산염의 경우보다 NiO의 성장도 빠르고, 환원도 매우 빨리 진행되며, necking도 심하게 일어나며 소결이 진행되어 700°C 환원에서도 다공체를 형성하였다.

원료의 종류 및 당량비 조합에 따라 생성되는 NiO와 Ni가 많은 영향을 받음을 볼 수 있었다. 따라서 이러한 공정을 제어하여 필요한 목적의 NiO, Ni를 합성하는 것이 가능할 것으로 보이며, 이러한 공정은 다른 금속산화물 나노분말 제조에도 적용될 수 있다고 본다.

감사의 글

본 연구는 신재생에너지기술개발 사업(2008-N-FC12-J-03-3-040)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] J.M. Thomas and W.J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysts, New York, VCH (1997).
 [2] S. Berchmans, H. Gomathi and G.P. Rao, "Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode", J. Electroana. Chem. 394 (1995) 267.
 [3] B. Alcock, L. Baozhen, J.W. Fergus and L. Wang, "New electrochemical sensors for oxygen determination", Solid State Ionics 53 (1992) 39.
 [4] F. Tietz, F.J. Dias, D. Simwonis and D. Stover, "Evaluation of commercial nickel oxide powders for compo-

nents in solid oxide fuel cells", J. Euro. Ceram. Soc. 20 (2000) 1023.
 [5] X. Deng and Z. Chen, "Preparation of nano-NiO by ammonia precipitation and reaction in solution and competitive balance", Mater. Lett. 58 (2004) 276.
 [6] F. Porta, S. Recchia, C. Bianchi, F. Confalonieri and G. Scari, "Synthesis and full characterisation of nickel(II) colloidal particles and their transformation into NiO", Colloids Surf (A):Physicochem Eng Aspects 155 (1999) 395.
 [7] X. Xin, Z. Lu, B. Zhou, X. Huang, R. Zhu, X. Sha, Y. Zhang and W. Su, "Effect of synthesis conditions on the performance of weakly agglomerated nanocrystalline NiO", J. Alloys and Compd. 427 (2007) 251.
 [8] L. Xiang, X.Y. Deng and Y. Jin, "Experimental study on synthesis of NiO nano-particles", Scripta Mater. 47 (2002) 219.
 [9] X.M. Liu, X.G. Zhang and S.Y. Fu, "Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors", Mater. Res. Bull. 41 (2006) 620.
 [10] C.-J. Li, X.-X. Huang, Y. Shi and J.-K. Guo, "Preparation and characteristics of nanocrystalline NiO by organic solvent method", Mater. Lett. 51 (2001) 325.
 [11] B. Malecka, A. Malecki, E. Drozd-Ciesla, L. Tortet, P. Llewellyn and F. Rouquerol, "Some aspects of thermal decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", Thermochim. Acta 466 (2007) 57.
 [12] Y. Wu, Y. He, T. Wu, T. Chen, W. Weng and H. Wan, "Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol-gel method", Mater. Lett. 61 (2007) 3174.
 [13] Q. Li, L.-S. Wang, B.-Y. Hu, C. Yang, L. Zhou and L. Zhang, "Preparation and characterization of NiO nanoparticles through calcination of malate gel", Mater. Lett. 61 (2007) 1615.
 [14] Y. Wang, C. Ma and X. Sun, "Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method", Inorg. Chem. Commun. 5 (2002) 751.
 [15] T. Sreethawong, S. Chavadej, S. Ngamsinlapasathian and S. Yoshikawa, "A modified sol-gel process-derived highly nanocrystalline mesoporous NiO with narrow pore size distribution", Colloids Surf (A): Physicochem. Eng. Aspects 296 (2007) 222.
 [16] D.-S. Cheong, D. H. Yun, S. H. Park and C.-S. Kim, "A simple way to prepare nanosize NiO powder by mixing acidic Ni compound with basic Ni compound", J. Kor. Ceram. Soc. 46 (2009) 592.
 [17] A. Agrawal, V. Kumar, B.D. Pandey and K.K. Sahu, "A comprehensive review on the hydro metallurgical process for the production of nickel and copper powders by hydrogen reduction", Mater. Res. Bull. 41 (2006) 879.
 [18] B. Jankovic, B. Adnadevic and S. Mentus, "The kinetic analysis of non-isothermal nickel oxide reduction in hydrogen atmosphere using the invariant kinetic parameters method", Thermochim Acta 456 (2007) 48.
 [19] C.-S. Kim, D.-S. Cheong and S.-M. Kang, "A study on the growth behavior of nano NiO crystals synthesized by a solid state reaction", J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol. 19 (2009) 184.
 [20] C.-S. Kim and S.-M. Kang, "A study on Ni formation by reduction of NiO nano crystals", J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol. 19 (2009) 246.