Fe- 및 Co-질산염을 이용한 Fe-50 wt% Co 나노분말의 합성 및 특성 평가

류도형 · 오승탁[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Fabrication and Characterization of Nano-sized Fe-50 wt% Co Powder from Fe- and Co-nitrate

Doh-Hyung Riu and Sung-Tag Oh[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul 139-743, Korea

(2010년 9월 16일 접수 : 2010년 9월 24일 최종수정 : 2010년 9월 25일 채택)

Abstract The optimum route to fabricate nano-sized Fe-50 wt% Co and hydrogen-reduction behavior of calcined Fe-/Co-nitrate was investigated. The powder mixture of metal oxides was prepared by solution mixing and calcination of Fe-/Co-nitrate. A DTA-TG and microstructural analysis revealed that the nitrates mixture by the calcination at 300°C for 2 h was changed to Fe-oxide/Co₃O₄ composite powders with an average particle size of 100 nm. The reduction behavior of the calcined powders was analyzed by DTA-TG in a hydrogen atmosphere. The composite powders of Fe-oxide and Co₃O₄ changed to a Fe-Co phase with an average particle size of 40 nm in the temperature range of 260-420°C. In the TG analysis, a two-step reduction process relating to the presence of Fe₃O₄ and a CoO phase as the intermediate phase was observed. The hydrogen-reduction kinetics of the Fe-oxide/Co₃O₄ composite powders was evaluated by the amount of peak shift with heating rates in TG. The activation energies for the reduction, estimated by the slope of the Kissinger plot, were 96 kJ/mol in the peak temperature range of 231-297°C and 83 kJ/mol of 290-390°C, respectively. The reported activation energy of 70.4-94.4 kJ/mol for the reduction of Fe- and Co-oxides is in reasonable agreement with the measured value in this study.

Key words Fe-50 wt% Co powders, synthesis of nano-sized powders, activation energy, microstructure.

1. 서 론

연자성 재료인 Fe-Co는 상대적으로 낮은 보자력과 높은 포화자화 값 및 낮은 자기이력 에너지 손실을 나타내기 때문에 다양한 응용을 위한 활발한 연구가 이루어지고 있다.¹⁻²⁾ 최근에는 나노구조를 갖는 연자성 재료에 대한 관심이 증가하고 있는 바, 이는 결정립 크기가 수십 나노미터 이하의 크기로 감소될 때 나타나는 독특한 물리적 현상에 기인한 연자성 특성의 향상 때문이다.³⁻⁴⁾

나노구조를 갖는 분말의 제조방법으로는 기계적합금화법 (mechanical alloying), 화학기상증착법 (chemical vapor condensation) 및 전착 (electrodeposition) 등이 있다.⁵⁻⁶⁾ 기계적합금화법은 미세한 분말제조와 대량생산을 할 수 있다는 장점이 있으나 제조과정 중에 혼입되는 불순물의 제어에 어려움이 있고, 화학기상증착법 및 전착 등은 제조비용이 비싼 단점 등이 있다. 따라서 최근에는 금속염화

물이나 금속질화물을 출발원료로 하여 수소환원 공정을 거쳐 나노크기의 분말로 제조하는 화학적 합성법에 관한 연구들이 진행되고 있다.⁷⁻⁸⁾ 그러나 요구되는 자성특성을 구현하기 위해서는 입자크기 및 반응상 등의 정밀한 제어가 필요하며 이는 합성거동에 대한 정량적인 해석과 공정의 최적화에 관한 연구를 통하여 이루어질 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Fe- 및 Co-질산염을 원료분말로 하여, slurry혼합, 하소 및 수소환원으로 나노크기의 Fe-50 wt% Co분말을 합성하고자 하였다. DTA-TG를 이용한 열분석을 통하여 최적의 하소 및 수소환원 온도를 결정하고 환원거동과 미세조직을 정량적으로 분석하여 최적의 공정조건을 제시하고자 하였다. 또한 다양한 승온속도를 적용한 TG 분석을 통하여 수소환원 거동을 속도론적 관점에서 해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Fe-nitrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O)와 Co-nitrate

[†]Corresponding author

E-Mail : stoh@snut.ac.kr (S. -T. Oh)

($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (High Purity Chemetals Lab., Japan)을 원료분말로 사용하였다. 최종조성이 Fe-50 wt% Co가 되도록 금속질산염을 칭량하여 증류수에 충분히 용해한 후 이를 건조하여 혼합도가 높고 미세한 혼합분말로 제조하였다. 혼합분말의 하소조건을 결정하기 위하여 DTA (differential thermal analysis)-TG (thermogravimetry) 분석을 실시하였고, 이러한 분석결과를 바탕으로 300°C, 대기 중에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말의 수소환원 거동은 TG를 이용하여 수소분위기에서 각각 1, 5, 10, 20°C/min의 승온속도로 가열하며 중량변화를 측정하여 해석하였으며, 수소환원의 활성화에너지는 Kissinger방법을 이용하여 계산하였다.⁹⁾ 하소 및 수소환원 한 혼합분말의 미세조직 분석은 XRD와 SEM 및 TEM을 이용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

원료분말의 하소조건을 결정하기 위하여 DTA-TG 분석을 수행하였다. Fig. 1은 Fe-nitrate, Co-nitrate 및 Fe-/Co-nitrate 혼합분말을 사용하여 대기 중에서 10°C/min의 승온속도로 700°C까지 가열하여 얻은 결과이다. Fig. 1(a)의 DTA결과에 나타난 바와 같이, Fe-nitrate는 약 100°C 및 160°C에서 피크가 관찰되며 Co-nitrate의 경우는 약 87°C, 134°C, 196°C 및 243°C에서 피크가 관찰된다. 한편, 혼합분말의 경우는 순수한 Fe- 및 Co-nitrate의 피크가 중첩된 형태로 나타남을 알 수 있다. 이러한 DTA 피크의 변화는 Fig. 1(b)의 TG 결과와 유사한 경향을 나타내며, 혼합분말의 경우 H_2O 의 증발에 따라 약 50°C부터 시편의 무게가 감소하기 시작하여 80°C 이후로는 급격한 감소가 일어남을 알 수 있다. 최종적으로 온도가 약 300°C에 이르면 53%의 무게감소량으로 거의 일정한 값을 유지하며 이러한 감소는 주로 질산염의 분해에 기인한 것으로 해석된다.

하소 공정에 따른 상 변화를 확인하기 위하여 하소 전후의 분말에 대한 XRD 분석을 실시하여 Fig. 2에 나타

Fig. 2. XRD profiles of (a) before and (b) after calcination of the Fe-/Co-nitrate powders.

Fig. 3. SEM micrograph of the composite powder, calcined at 300°C for 2 h in air.

내었다. 원료분말은 Fig. 2(a)와 같이 Fe- 및 Co-nitrate상으로 존재하나 300°C에서 2시간 동안 하소 후 (Fig. 2b)에는 금속질산염이 분해되어 Fe-oxide 및 Co_3O_4 상으로만 존재함을 알 수 있다. Fig. 3은 하소한 Fe-oxide/ Co_3O_4 복합분말의 SEM 미세조직사진으로서 약 100 nm 크기의 입

Fig. 1. (a) DTA and (b) TG curves for calcination of Fe-nitrate, Co-nitrate and Fe-/Co-nitrate powders, obtained at a scanning rate of 10°C/min.

자가 응집체를 형성하며 존재함을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fe-oxide/Co₃O₄ 복합분말 및 비교를 위하여 Fe-oxide 분말에 대한 수소환원거동을 TG를 이용하여 분석한 결과로, 상대적인 중량변화 곡선과 중량을 온도로 1차 미분한 곡선을 동시에 나타내었다. Fe-oxide 분말을 승온속도 10°C/min로 수소분위기에서 가열하면 시편내의 잔류불순물의 증발에 기인하여 점진적인 무게감소가 발생하다가, 약 270°C부터는 급격한 무게감소가 일어남을 알 수 있다. 이러한 변화는 1차 미분곡선에서 뚜렷이 구분할 수 있으며, 특히 320°C-410°C 온도구간에서는 2개의 무게감소 피크가 존재함을 알 수 있다.

이러한 2개의 환원피크가 존재하는 것은 기존에 보고된 연구결과와 잘 일치하는 것으로,¹⁰⁻¹¹⁾ Fe-oxide의 환원은 아래 식과 같이 Fe₂O₃로부터 Fe₃O₄ 중간상을 거쳐 최종적으로 순수한 Fe로 단계를 걸쳐 환원되기 때문이다. 한편 Lin과 Chen은¹²⁾ Co-oxide의 수소환원 공정도 CoO 중간상을 거쳐 두 단계 (Co₃O₄ → CoO → Co)로 진행된다고 보고하였다.

Fe-oxide/Co₃O₄ 복합분말은 Fig. 4에서 실선으로 나타낸 바와 같이 상온에서 약 260°C까지는 점진적으로 무게가 감소하며, 260°C에서 420°C 사이의 온도에서 급격한 무게 감소가 발생하고 그 이후의 온도에서는 거의 일정한 값을 유지한다. 처음 260°C까지의 무게감소는 복합분말 내 잔류 불순물의 증발에 의한 것이며 260°C이상에서의 급격한 무게감소는 Fe-oxide 및 Co₃O₄의 수소환원에 의한 H₂O 증발에 기인한 것으로 해석된다. 한편, 1차 미분곡선에서도 2개의 무게감소 피크가 뚜렷이 관찰되며 이는 각 금속산화물의 단계환원 때문으로 설명할 수 있다. 따라서 본 실험조건에서 Fe-oxide/Co₃O₄ 복합분말의 수소환

Fig. 4. TG-differential TG curves for hydrogen reduction of the calcined powders, obtained at a scanning rate of 10°C/min.

Fig. 5. XRD profiles of the composite powders, hydrogen-reduced at (a) 400 and (b) 600°C for 30 min.

Fig. 6. TEM micrograph of the Fe-Co alloy powder, hydrogen-reduced at 400°C for 30 min.

원반응 시작온도는 260°C이며, 420°C에서 금속으로의 환원반응이 종료된다고 결론지을 수 있다.

수소환원 공정에 따른 상 변화를 확인하기 위하여 400°C 및 600°C에서 30분 동안 환원 처리한 Fe-oxide/Co₃O₄ 복합분말의 XRD 분석을 행하였다. Fig. 5는 400°C에서 환원한 분말로서 다른 반응상의 형성이 없이 모두 Fe-Co 합금상으로만 이루어져 있음을 나타낸다. 환원온도가 600°C로 증가하여도 동일한 상으로 존재하며 이러한 합금상은 보고된 Fe-Co 상태도에서 나타나는 것과 일치한다.¹³⁾ Fig. 6은 400°C에서 환원한 Fe-Co 분말의 TEM 미세조직사진으로서 약 40 nm 크기의 입자가 응집체를 형성하며 존재함을 알 수 있다. 따라서, 본 연구결과는 금속질산염의 하소 및 수소환원 공정을 이용하여 나노크기를 갖는 Fe-50 wt% Co 분말을 성공적으로 제조할 수 있음을 나타낸다.

Fe-oxide/Co₃O₄ 복합분말의 수소환원 거동을 정량적으로 해석하기 위하여 승온속도에 따른 TG 거동을 분석하였다. Fig. 7은 승온속도에 따른 중량변화를 온도로 1차

미분한 곡선을 나타낸 것이다. 승온속도의 증가에 따라 최대 반응속도를 나타내는 온도 (T_m)는 고온으로 이동함을 알 수 있으며, 아래의 Kissinger 식⁹⁾을 적용하면 이러한 열적 활성화 과정의 변화로부터 활성화 에너지를 계산할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + \text{const} \quad (3)$$

여기서 Φ 는 승온속도, T_m 은 최대 반응속도의 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.

Fig. 7에서 나타나는 2개의 최대 반응속도의 온도 (T_{m1} , T_{m2})는 231°C-390°C 범위의 값을 가지며 이를 식 (3)에 따라 plot한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. T_{m1} 으로 표시한 상대적으로 저온부위의 피크와 T_{m2} 피크에 대한 활성화 에너지는 각각 96 kJ/mol 및 83 kJ/mol로 계산되었다. Fe-

Fig. 7. Differential TG curves of the calcined powders, obtained at heating rates of (a) 1, (b) 5, (c) 10 and (d) 20°C/min in a hydrogen atmosphere.

Fig. 8. Activation energies for the hydrogen reduction of Fe-oxide/ Co_3O_4 powders.

Table 1. Apparent activation energy of the metal oxides reduction by hydrogen.

Reduction step	Temperature range (°C)	Activation energy (kJ/mol)	Ref.
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	300-900	89.1	(10)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	220-683	75.9	(11)
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$	300-900	70.4	(10)
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$	220-450	88.0	(11)
$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$	150-550	94.4	(12)
$\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$	150-550	83.0	(12)

oxide/ Co_3O_4 복합분말의 수소환원에 대한 활성화 에너지는 보고되어 있지 않아 직접적인 비교가 불가능하나, Table 1과 같이 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 및 CoO 의 수소환원에 따른 활성화 에너지는 70.4-94.4 kJ/mol의 값을 나타낸다.^{10-12,14)} Lin 등의 연구결과에 의하면 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4 의 최대 환원반응 온도는 각각 326°C 및 450°C이며, Co_3O_4 및 CoO 의 온도는 각각 299°C 및 366°C이다. 따라서 본 연구에서 계산한 활성화 에너지 값은 기존에 보고된 Fe- 및 Co-산화물의 수소환원에 관한 값과 유사한 경향을 보이고 있으나, 명확한 환원거동의 설명을 위해서는 단계별 반응의 환원기구 및 복합분말에서의 환원기구에 대한 후속연구가 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Fe- 및 Co-질산염 원료분말의 하소 및 수소환원 공정으로 나노크기의 Fe-50 wt% Co분말을 합성하기 위한 최적의 공정조건을 제시하고 수소환원 거동을 정량적으로 해석하고자 하였다. DTA-TG 분석을 통하여 하소조건을 결정하였으며, 원료분말은 300°C에서 2시간 동안의 하소처리로 약 100 nm크기의 Fe-oxide/ Co_3O_4 복합분말로 제조할 수 있었다. 수소분위기에서의 TG분석으로 복합분말은 약 260°C에서 420°C 사이에서 환원이 일어나며, 환원 중 중간상의 형성 때문에 2단계의 과정을 거쳐 최종적으로 금속으로 변환됨을 확인하였다. 400°C에서 30분 동안 환원 처리한 Fe-oxide/ Co_3O_4 복합분말은 Fe-Co 합금 상으로만 존재하며 평균입자크기는 40 nm를 나타내었다. 하소한 복합분말의 수소환원 거동은 승온속도에 따른 TG 거동을 분석하여 평가하였다. Kissinger 식으로 계산한 수소환원 반응의 활성화 에너지는 96 kJ/mol 및 83 kJ/mol이며, 이는 기존에 보고된 Fe- 및 Co-산화물의 수소환원에 관한 값과 유사한 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. M. E. McHenry, M. A. Willard and D. E. Laughlin, Progr.

- Mater. Sci., **44**, 291 (1999).
2. T. Sourmail, Progr. Mater. Sci., **50**, 816 (2005).
3. H. Gleiter, Nanostruct. Mater., **1**(1), 1 (1992).
4. Y. Nie, H. H. He, R. Z. Gong and X. C. Zhang, J. Magn. Magn. Mater., **310**(1), 13 (2007).
5. C. Kuhrt and L. Schultz, J. Appl. Phys. **73**(1993) 6588-90.
6. B. K. Kim, Z. H. Wang, C. J. Choi, Z. D. Zhang and J. C. Kim, J. Kor. Powd. Metal. Inst. (in Korean), **9**(5), 322 (2002).
7. B. -H. Lee, Y. J. Lee, K. H. Min, D. -G. Kim and Y. D. Kim, Mater. Lett., **59**(24-25), 3156 (2005).
8. S. -T. Oh, M. -H. Joo, Y. -H. Choa, K. H. Kim and S. -K. Lee, Phys. Scripta, **T139**, 014050 (2010).
9. H. E. Kissinger, Anal. Chem., **29**(11), 1702 (1957).
10. H. -Y. Lin, Y. -W. Chen and C. Li, Thermochim. Acta, **400**(1-2), 61 (2003).
11. A. Pineau, N. Kanari and I. Gaballah, Thermochim. Acta, **447**(1), 89 (2006).
12. H. -Y. Lin and Y. -W. Chen, Mater. Chem. Phys., **85**(1), 171 (2004).
13. I. Ohnuma, H. Enokita, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman and K. Ishida, Acta Mater., **50**(2), 379 (2002).
14. M. V. C. Sastri, R. P. Viswanath, B. Viswanathan, Int. J. Hydrogen Energ., **7**(12), 951 (1982).