



고체 전해커패시터용 니오븀 분말제조

윤재식^{a*}, 황선호^b, 김병일^b

^a한국기초과학지원연구원 순천센터, ^b순천대학교 재료금속공학과

Fabrication of Niobium Powder for Solid-electrolyte Capacitors

Jae-Sik Yoon^{a*}, Sun-Ho Hwang^b, Byung-Il Kim^b

^aKorea Basic Science Institute Suncheon Center, 413 Jungangno, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea

^bDepartment of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Suncheon, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea

(Received August 12, 2009 ; revised September 14, 2009 ; accepted October 30, 2009)

Abstract

The niobium capacitor showed somewhat more unstable characteristics than the commercial tantalum capacitors, but is nonetheless considered applicable as a future substitute for tantalum capacitors. In this study, niobium powder was fabricated by metallothermic reduction process using K_2NbF_7 as the raw materials, KCl and KF as the diluents and Na as the reducing agent. The niobium particle size greatly decreased from 0.7 μm to 0.2 μm as the amount of diluent increased. However if a higher surface area of powder is required, more diluents need to be used in the said method in order to produce niobium powder. The niobium powder morphology and particle size are very sensitive to a amount of sodium excess. The particle size of niobium powder increased with a increasing amount of sodium excess. When more diluent and sodium are used, the niobium powder will be contaminated with more impurities such as Fe, Cr, Ni so on.

Keywords: Niobium powder, Amount of diluent, Amount of sodium excess, Particle size, Morphology

1. 서 론

최근 전자부품은 높은 신뢰도와 특히 소형화가 요구되고 있으며, 니오븀(Nb)은 이들의 요구를 충분히 만족시키는 재료로 기술적인 발전을 계속하고 있다. 니오븀 커패시터는 표면적이 넓은 니오븀 분말을 다공질의 양극 펠렛으로 소결하여 제조한다. 이러한 커패시터용 니오븀 분말의 특성은 크게 커패시터 성능측면에서 요구되는 것과 커패시터 제조 공정에서 요구되는 것으로 나눌 수 있다. 커패시터 성능은 정전용량(capacitance), 누설전류(leakage current) 그리고 유전 손실(dissipation factor) 등으로 나눌 수 있고, 제조공정상 성능은 흐름성(flowability), 성형성 등이 있다. 이러한 성능은 니

오븀 분말의 순도, 입자형태 그리고 입자크기에 따라 결정된다. 정전용량은 분말을 성형가공하고 소결했을 때의 표면적에 비례하며, 니오븀 분말의 입자크기가 작을수록 표면적이 증가하여 결과적으로 정전용량이 증가하는 특성을 가진다. 일반적으로 커패시터의 정전용량을 향상시키기 위해서는 분말의 비표면적을 증가시키는 것이 필수적이다. 즉, 분말의 입자크기를 감소시켜야 하지만 입자크기의 감소는 산소농도의 증가, 기공도의 감소, 그린강도의 감소 등 분말의 물리, 화학적 특성을 악화시키므로 커패시터용 분말은 전체 제조공정에 대하여 세심한 제어가 필요하다.

니오븀 분말제조 공정으로는 첫 번째로 Nb_2O_5 을 이용한 carbon 열환원법¹⁾ 및 calcium 환원²⁾, $TaCl_5$ 을 이용한 hydrogen 환원³⁾ 그리고 K_2NbF_7 을 이용한 용융염 전해법⁴⁾ 및 Na 환원⁵⁾이 있다. 하지만

*Corresponding author. E-mail : jaesiky@kbsi.re.kr

carbon 및 calcium 환원법에 의해 제조된 니오븀 분말의 경우 일반적으로 잔류 산소량 및 carbon 불순물 함량이 많아 커패시터용으로는 적합하지 않고, hydrogen 환원의 경우는 분말의 크기가 너무 조대화(>40 mesh)되어 커패시터용 분말로는 적합하지 않다. 용융염 전해법 또한 양극물질의 부식으로 인하여 잔류 carbon 함량이 너무 높은 단점이 있다. 하지만 Na 환원의 경우 반응온도, Na 환원제의 첨가량, 반응속도 등을 고려한다면 분말의 입자형태, 크기, 불순물 제어가 용이하여 커패시터에 적합한 분말을 제조할 수 있을 것으로 판단된다⁶⁾.

따라서 본 연구는 금속열환원법에 의한 니오븀 분말제조에 관한 연구이다. 원료물질로서 K_2NbF_7 , 환원제로서 Na, 그리고 희석제로는 KCl과 KF를 사용하여 니오븀 분말을 제조하였으며, 조업인자로 환원제와 희석제가 분말특성에 어떠한 영향을 미치며, 상호 어떤 작용을 하는지를 알아보고자 실험을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치

그림 1은 본 연구에서 이용한 실험장치로서 기본 구성은 전기로, 반응챔버, 교반장치, 분위기 제어장치, Ar 주입장치, 냉각장치, 배기장치, 환원제 주입장치 등으로 구성되어 있다.

반응챔버는 고온 내식성이 우수한 STS(304) 재료로 제작하였으며, 중앙에 위치한 교반기의 임펠러는 고Ni합금으로 제작하였고, 상하로 이동이 가능하게 하였다. 또한 반응속도 및 반응율을 제어하기 위해서 외부에 환원제(Na) 주입장치, 그리고 니오븀 분말의 입자크기 제어를 위한 냉각존을 부착하여 반응챔버에서 반응이 종료되면 반응용기를 냉각

존으로 이송하여 급냉이 가능하게 하였다. 이때 냉각존으로 열전달을 차단하기 위해 차단막을 환원반응존과 냉각존 사이에 설치하였으며 실린더를 이용하여 상하 이동이 가능하게 하였다. 반응 중 발생하는 배기가스는 단계별 필터링장치를 통과한 후 대기 중에 배기하였다.

2.2 실험방법

현재 상용되고 있는 니오븀 분말은 99.8% 이상의 순도와 100 mesh 이하의 입도가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 상기 조건을 만족시키는 조업조건을 찾는 데 연구목적이 있다. 분말제조 실험공정을 간략히 기술하면 다음과 같다. 먼저 원료물질(K_2NbF_7) 50 g과 희석제(KCl-KF)내에 함유된 수분을 제거하기 위해 진공건조(150°C, 8 hr)를 실시하였다. 희석제는 KCl과 KF를 50:50(mol%)으로 혼합하였으며, 원료물질과 희석제의 혼합비는 50:50(g), 50:150(g)으로 하였다. 또한 환원제는 활성이 매우 큰 금속 Na를 사용하였으며 원료물질을 완전히 환원할 수 있는 이론적 화학당론 양(18.9 g)보다 많은 3%, 5% 과잉으로 첨가하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 원료물질과 희석제 그리고 환원제는 반응을 원활히 하기 위해서 반응용기에 교대로 적층을 하여 장입하였다.

장입이 완료되면 진공펌프를 이용하여 반응존의 진공을 10×10^{-3} torr까지 실시하였으며 내부의 산소를 최소화하기 위하여 Ar가스를 주입, 배출하는 일련의 공정을 3회 실시하였다. 이후 반응온도를 목적온도까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 상승시킨 후 원료물질과 환원제의 원활한 반응을 위하여 로 중앙에 위치한 교반기를 이용하여 1시간 동안 교반을 실시하였으며, 교반이 종료되면 반응물의 안정화를 위하여 1시간 동안 정차시킨 후 상온까지 냉각하였다. 회

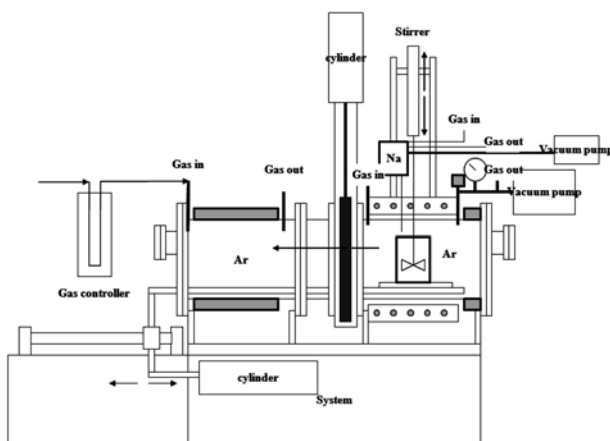


Fig. 1. Schematic diagram of the niobium reduction apparatus used in the study.

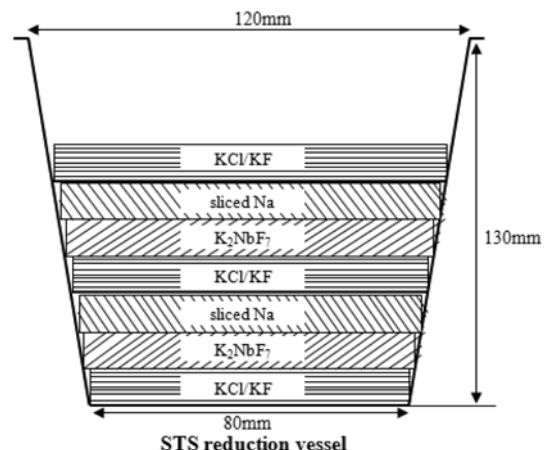
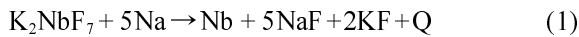


Fig. 2. Filling procedure of raw materials, reductant and diluents into a vessel.

수된 반응물은 적당한 크기로 파쇄한 후 수시간 동안 증류수를 통과시켜 반응염을 제거하였으며 교반 수세를 통해 최종적으로 순수한 니오븀 분말을 회수하여 자연 건조시켰다. 회수된 분말은 불순물 제거를 위하여 80°C, 20%(3HCl+HNO₃) 용액에서 산 세척처리하여 건조시킨 후 분말에 대한 특성 분석을 실시하였다. 먼저 주사전자현미경(Hitachi, S-4800)을 이용하여 분말의 형태 및 평균 입자크기를 측정하였으며, 분말 내 불순물의 농도 및 부산물은 ICP(Optima 5300DV)로 분석하였다. 또한 회수율은 원료물질 내에 순수 Nb량과 회수된 Nb분말량을 비교하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 시료에 대한 내용을 정확히 하기 위해서 표와 같이 정리하였으며, 표 2는 회수된 분말의 ICP 분석 결과를 나타낸다. 표에서 보는바와 같이 Fe, Cr, Ni 등의 중금속 불순물은 환원제 및 희석제의 양에 따라 영향을 받음을 알 수 있으며 동일한 조건에서 희석제의 양이 감소할수록, 환원제 양이 증가할수록 증가하였다. K₂NbF₇과 환원제는 고온의 용융염에서 서로 반응할 때 물리적 접촉에 의해 반응하며, 식 1)에서 보는바와 같이 Q만큼 발열반응을 한다^{7,8)}.



여기서 Q는 반응열로서 713 cal/g이나 환원제와 원료물질, 그리고 희석제 양에 따라 달라질 수 있다⁹⁾.

일반적으로 표면적이 넓은 미세한 분말을 얻기 위해서는 희석염으로 사용되는 KCl, KF의 양을 증

가시키면 된다. 희석염은 환원반응 시 반응열의 상승을 제어하고, 분말의 입자성장을 억제시켜 미세한 분말을 얻을 수 있다. 따라서 표 2에서 알 수 있듯이 같은 조건에서 환원제 양이 적은 No. 1, 그리고 희석제 양이 많은 No. 3에서 중금속의 불순물 및 그 밖의 불순물 함량이 감소함을 알 수 있었으며, No. 3의 경우 불순물의 함량이 매우 양호하였다. 또한 No. 3의 시료에 대한 XRD 분석 결과를 그림 3에 나타내었으며, 그림에서 보듯이 매우 양호한 니오븀 피크를 얻을 수 있었다.

일반적으로 중금속 불순물의 유입경로는 분말 제조시 사용되는 반응용기, 교반기의 임펠라 등의 장치로부터 유입된다. 본 실험에서 검출된 Fe, Cr, Ni 등의 중금속 불순물들은 사용된 스테인레스 재질의 반응용기가 고온 용융염에 장시간 노출됨으로서 용기의 부식에 의해 온도가 비교적 높은 No. 2와 No. 4에서 불순물의 함량도 증가하였다. 본 연구에서 알 수 있듯이 반응온도를 상승시키는 원인으로 환원제가 과잉으로 첨가됐을 때 환원반응 중 생성되는 발열량이 증가하여 반응열을 상승시키는 원인으로 작용하며, 이와 더불어 희석제의 양이 소량으로 반응열을 제어하지 못하는 경우 반응열이 증가하여 고온에서 반응한다. 따라서 반응열을 제어하기 위해서는 환원제 및 희석제를 적절히 혼합하여 장입함으로써 반응 중 온도변화를 최소화하여 균일한 온도에서 반응을 유도해야만 한다. 이러한 내부 반응 온도 변화는 분말의 크기 및 형상에도 매우 큰 영향을 미치며 그림 4에서 보는바와 같다.

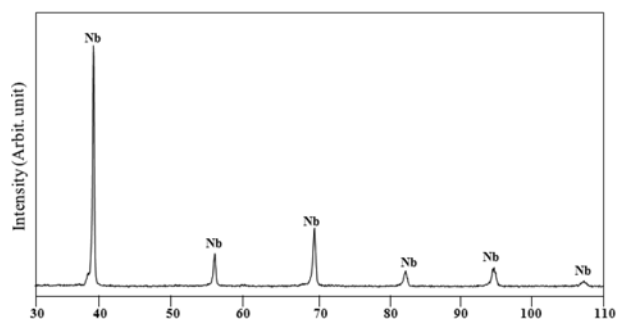


Fig. 3. The XRD patterns of niobium powder obtained at the ratio of amount(raw material and diluent = 1:3) and 3 wt% of sodium excess.

Table 1. The condition of samples in the reduction process

Sample number	Ratio of K-salt : Diluent	Excess of Na
No. 1	1 : 1	3%
No. 2	1 : 1	5%
No. 3	1 : 3	3%
No. 4	1 : 3	5%

Table 2. Chemical compositions of niobium powder

Sample No.	Impurity									
	Fe	Cr	Ni	Ca	Na	Zr	K	Al	O	
No. 1	164	52	67	21	30	24	170	45	5,200	
No. 2	324	102	78	13	87	12	23	12	4,230	
No. 3	64	32	40	16	40	17	21	13	5,000	
No. 4	142	43	52	20	55	13	30	24	6,200	

unit : ppm

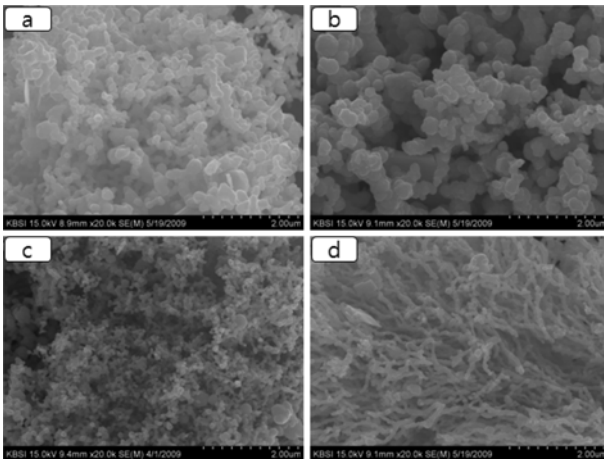


Fig. 4. SEM photographs of the niobium powders obtained at the ratio of amount(raw materials : diluent) and sodium excess(wt%), (a) 1:1, 3 wt%, (b) 1:1, 5 wt%, (c) 1:3, 3 wt%, (d) 1:3, 5 wt%.

원료물질과 희석제의 혼합비가 1:1이고 환원제의 과잉 첨가량이 3 wt%(그림 4a), 5 wt%(그림 4b)일 때 환원제의 과잉첨가량이 많은 경우 반응열의 증가로 생성된 니오븀 분말의 입자 크기는 0.3 μm 에서 0.7 μm 까지 증가하였으며, 입자의 형태는 반응열의 증가로 일부 입자간 소결 반응으로 인해 입자 성장을 보이고, 입자의 크기가 매우 불균일함을 알 수 있다. 따라서 입자의 크기 및 입자 성장을 제어하기 위해서 희석제를 증가시켜 실험을 실시한 결과를 그림 4(c)와 그림 4(d)에 나타내었다. 희석제가 증가함에 따라 원료물질과 환원제의 반응 시 생성된 발열량을 제어할 수 있었으며 그림에서 보는 바와 같이 매우 균일한 입자크기를 갖는 분말을 얻을 수 있었다. 분말의 크기는 0.1 μm 이하로 매우 균일하게 형성 되었으며(그림 4c), 환원제가 증가함에 따라 반응 중 형성된 반응열에 의해 일부 입자가 소결반응으로 성장함(그림 4d)을 알 수 있었다. 따라서 커패시터용 니오븀 분말 제조시 분말의 입자 형태 및 크기는 매우 중요하며, 위의 실험결과 환원제 및 희석제 양의 변화에 의해 어느 정도 제어됨을 알 수 있었다.

커패시터의 용량 즉, 커패시턴스는 양극소재로 이용되는 니오븀 분말 소결체(pellet)의 표면적에 비례한다. 따라서 분말의 입자는 구형으로 미세하고 균일한 분말에서 높은 용량의 커패시턴스를 얻을 수 있다. 위의 실험에서 얻어진 니오븀 분말에 대한 입자크기를 측정된 결과를 그림 5에 나타내었다.

그림 5(a)의 경우 원료물질과 희석제의 혼합비가 1:1로 동일하고 환원제의 과잉첨가량의 변화가 각각 3%, 5%일 때 분말의 입자크기는 0.3 μm 에서 0.7 μm 로 크게 증가하였으며, 입자의 형태 및 크기

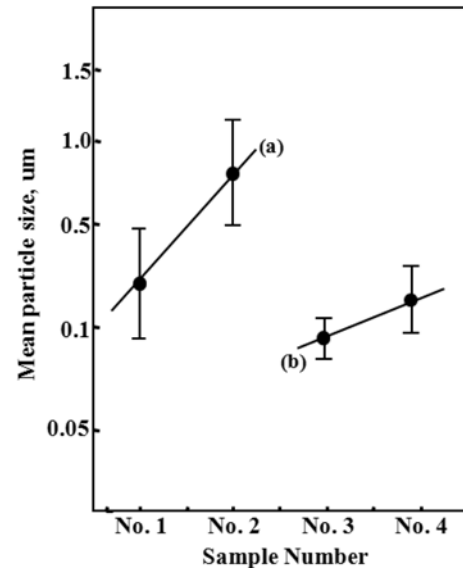


Fig. 5. The dependence of niobium particle size on the different conditions. (ratio of raw materials and diluent, sodium excess = (a) 1:1, 3 wt%, (b) 1:1, 5 wt%, (c) 1:3, 3 wt%, (d) 1:3, 5 wt%).

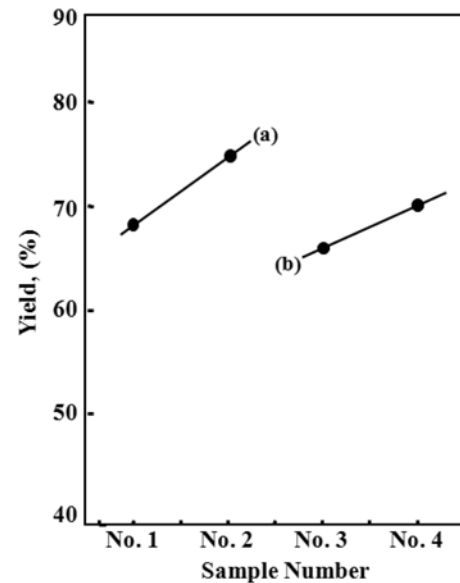


Fig. 6. The influence of the powder yield on the different conditions. (ratio of raw materials and diluent, sodium excess = (a) 1:1, 3 wt%, (b) 1:1, 5 wt%, (c) 1:3, 3 wt%, (d) 1:3, 5 wt%).

도 불균일하였다. 반면에 원료물질과 희석제의 혼합비가 1:3으로 희석제의 양이 많을 때 환원제에 따른 입자의 크기는 그림 5(b)에서 알 수 있듯이 0.1 μm 에서 0.2 μm 로 변화가 심하지 않았으며, 크기 분포 또한 매우 균일함을 알 수 있다. 혼합비가 동일한 조건에서 환원제의 과잉첨가량이 증가함에 따라 발생되는 잉여 발열량은 입자의 조대화 및 불균일성을 발생시킨다. 따라서 향후 원료물질과 환원제의 반응에서 야기되는 발열량을 제어하고 이용하

는 연구 또한 매우 중요하다. 분말의 회수율은 원료물질 즉, K_2NbF_7 화합물에 들어있는 순수한 Nb 양과 실제 환원반응 후 얻어진 Nb 분말 양을 비교 분석하여 회수율을 계산하였다. 그림 6에서 보는 바와 같이 동일한 조건에서 환원제의 잉여첨가량이 증가함에 따라 회수율이 증가함을 알 수 있었으며, 희석제 첨가량이 증가할수록 회수율은 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 환원제가 증가할수록 환원되는 순수한 니오븀 분말의 양은 증가하지만 과잉첨가량이 너무 많으면 내부 온도상승을 야기시켜 중금속 불순물의 함량이 증가하고, 입자크기 및 형태 제어가 어렵다. 뿐만 아니라 반응 후 챔버를 개방할 때 반응하지 않고 노 내벽에 남아 있는 잉여 Na는 폭발을 야기할 수 있으므로 세심한 주의가 필요하다.

희석제의 경우 일반적으로 희석제의 첨가량이 증가하면 순수 니오븀 분말의 회수율은 감소한다고 하였다⁷⁾. 이에 대한 명확한 해석은 없지만 희석제가 증가할수록 석출분말은 미세화 되고 회수할 때 수차례 수세 및 산소 공정을 거치면서 손실되는 양이 그만큼 증가했다고 사료된다. 본 연구에서는 니오븀 커패시터에서 가장 중요한 입자의 크기 및 형태, 불순물 함량에 주안점을 두고 실험을 진행한 바 회수율에 관한 논의는 차후에 다루기로 한다.

4. 결 론

본 연구는 고용량 니오븀 커패시터의 양극소재인 니오븀 분말 제조에 관한 것으로 금속열환원법에 의해 원료물질로서 K_2NbF_7 , 희석제로서 KCl과 KF, 환원제로서 Na를 사용하여 제조하였다. 이때 커패시터의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 분말의 크기, 형태 그리고 불순물의 함량에 대해 주안점을 두고 실험을 진행하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

분말제조에 관한 여러 가지 변수들이 있지만, 본 연구에서는 원료물질과 희석제의 혼합비, 그리고 환원제의 과잉첨가량에 따른 분말의 특성을 비교 분석하였다. Na 금속열환원 공정에서 희석제는 환원

반응 중에 발열반응에 의한 반응부의 급격한 온도상승을 제어하고 분말의 입자성장을 억제하여 미세화에 유리하다. 원료물질과 희석제의 첨가비가 1:3 이고 환원제의 과잉첨가량이 3 wt%일 때 분말의 입자 크기가 0.1 μm 이하, 구형이고 균일한 분말을 얻을 수 있었다. 일반적으로 회수율은 실험방법 및 공정에서 큰 차이를 나타낼 수 있지만 환원제의 첨가량이 많고, 희석제의 첨가비가 적을 때 회수율은 증가한다. 본 연구에서 알 수 있듯이 원료물질과 희석제의 첨가비가 1:1이고 환원제의 과잉첨가량이 5 wt%일 때 회수율은 76%로 가장 양호하였다. 뿐만 아니라 수세 및 산세공정 등의 회수공정이 개선된다면 미세분말에 대한 회수도 많아 전체적인 회수율도 크게 증가할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국기초과학지원연구원의 첨단 장비 활용 핵심 역량강화 사업(계정번호; T29514)의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. C. B. Hamilton, H. A. Wilhelm, Proc. Iowa. Acad. Sci., 68 (1961) 189.
2. M. Baba, Y. Ono, R. O. Suzuki, J. Phys. Chem. Solids, 66 (2005) 466.
3. JFE Mineral, JFE Giho(Technical report from JFE Co. Ltd.) 8 (2005) 63.
4. V. I. Kontantinov, S. I. Sklyarenko, E. A. Kholesbes, Poroskovaya Met. Acad. Nauk SSRI 4 (1961) 47.
5. E. G. Hellier, G. L. Martin, US Patent 2,950,185 (1960).
6. D. K. Bose, J. C. Sehra, P. K. Jena, Trans. Indian Inst. Met., 23 (1970) 1.
7. CIBA Limited, Belgium Patent 625,173, May 22, (1963).
8. J. S. Yoon, Kor. J. Mater. Res., 19(7) (2009) 387.
9. A. N. Zelikman, C. A. Hampes, Metallurgy of rare metals, edited by Belyaerskaya, L. V. (translated from Russian), Israel programme for scientific translation, Jerusalem (1966) 136.