

습식 환원법에 의한 니켈 미분말의 제조

이윤복 · 문영태* · 신동우** · 김광호†

부산대학교 재료공학부

*삼성전기(주) MLCC 기술팀

**경상대학교 재료공학부

Preparation of Ultrafine Nickel Powders by Wet Reduction Process

Yoon Bok Lee, Young Tae Moon*, Dong Woo Shin** and Kwang Ho Kim†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

*MLCC Technical group, Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd, Pusan 618-721

**Division of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701

(2002년 8월 3일 받음, 2002년 10월 14일 최종수정본 받음)

Abstract Nickel powders were prepared from nickel chloride solution by wet reduction process, and the size control of the particles was investigated with reactant concentration, dispersant agent, and the addition of ethanol as an organic solvent in NiCl_2 aqueous solution. The size of the particle decreased with the increase of nickel chloride concentration. Their average particle size were 1.9 μm , 1.6 μm and 1.5 μm with 0.5M, 0.8M and 1.0M of nickel chloride concentration respectively. The spherical particle was easily controlled by the addition of ethanol as an organic solvent. Especially, in 30 vol% of ethanol, the average particle size and specific surface area were about 0.2 μm and 8.98 m^2/g , respectively.

Key words: Nickel powder, Size control of the particles, Wet reduction process

1. 서 론

니켈(Ni) 분말은 자성재료, 전기접점재료, 금속탄화물의 접착제, 촉매 및 용접봉 재료, 분말 야금용, 전도성 플라스틱 및 적층세라믹 콘덴서의 내부 전극 재료 등의 원료 소재로서 널리 사용되고 있다. 최근 첨단산업의 발달에 따라 이에 사용되는 원료 분말의 물리 화학적 특성이 최종 제품의 기능에 영향을 주기 때문에 특성이 엄격히 제어된 분말이 요구되고 있다. 초미립 금속 분말의 제조 방법으로는 화학적 반응을 이용한 습식법^{1,2)}, 기상반응(CVD)법³⁻⁵⁾ 및 분무 열분해법⁶⁾ 등이 알려져 있다. 그 중에서도 습식법은 액상에서 일어나는 화학반응을 통하여 분말을 제조하는 방법으로 공업적인 규모에서 제조 비용이 낮고 대량 생산이 용이한 장점을 갖고 있지만 응집력이 강하기 때문에 입자크기 및 형태가 잘 제어된 단분산을 갖는 분말을 제조하는데 용이하지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 금속염이나 금속알콕사이드를 이용하는 프로세스에 의한 조성 및 미세구조 제어된 새로운 분말 제조법의 개발이 중요시 되고 있다. 금속 알콕사이드를 이용하는 프로세스는 대부분 순도가 높고 입자의 크기 및 형상이 잘 제어된 분말을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있지만 금속 알콕사이드의 급격한 반응성으로 인하여 반응조건이 까다롭고 출발물질이 고가이기 때문에 실제 응용에 제한이 있다. 최근에 출발원료로서 가격이

저렴한 금속염을 이용하는 경우 가열 또는 알콜 등의 첨가로 반응속도를 적절하게 제어함으로써 단분산 분말을 제조할 수 방법이 보고되고 있다. 산화티타늄(TiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2) 등에 산화물 입자를 합성시 이 방법을 적용한 연구 결과가 많이 보고⁷⁻¹⁰⁾ 되어 있지만 금속 분말 제조에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 가격이 저렴한 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 염을 이용하여 수용액으로부터 습식 환원법에 의한 금속 니켈(Ni) 분말을 제조하였고 반응물의 농도, 분산제 및 유기용매의 첨가에 따른 응집 입자의 크기 제어에 대하여 검토하였다.

2. 실험 방법

출발원료는 실온에서 고체이며 공업적으로 널리 사용되고 있는 Ni 금속 함유량이 24% 인 염화니켈 육수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 순도 97%) 염을 사용하였다. 용매로서는 2차 이온 증류수 또는 95% 이상의 에탄올을 혼합하여 사용하였으며, 가성소다(NaOH, 시약급)를 첨가하여 pH가 약 12인 조건하에서 반응 슬러리를 얻었다. 이때 입경 제어 및 응집을 완화할 목적으로 분산제로서 carboxy methyl cellulose(CMC 시약급)를 첨가하여 소정의 온도까지 천천히 가열하였다. 또한 얻어진 반응 슬러리를 환원시킬 목적으로 80% 이상의 히드라진수화물($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 시약급)을 사용하여 차갈색을 갖는 니켈 분말을 제조하였다. 이렇게 얻은

† E-mail: kwhokim@hyowon.pusan.ac.kr

침전물로부터 여액을 분리하고 반응물내의 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 pH 7이 되도록 충분히 반복 수세한 후 진공 건조기에 넣고 70°C에서 24시간 건조시켰다. Table 1에 본 실험에 대한 반응조건을 나타내었다.

얻어진 합성 분말에 대한 결정상은 X-선 회절분석기(XRD)를 사용하였고 분말의 입자의 크기 및 형태는 주사식전자현미경(SEM)을, 결정성은 투과식 전자현미경(TEM)을 사용하여 전자 회절선에 의한 입자의 내부를 관찰하였다. 분말의 입자 크기 및 분포는 입도분석기(PAS)를 사용하였으며, 비표면적은 BET법에 의하여 구하였다

3. 결과 및 고찰

3.1 반응물 농도의 영향

Table 1 (a)의 합성조건에 따라 Ni 입자의 생성 및 응집성에 미치는 NiCl₂의 농도 영향에 대하여 조사하였다. pH가 약 12인 실험 조건하에서 얻은 반응 슬러리에 환원제인 히드라진을 투입시 각 반응물의 농도에서 침전 반응은 급격하게 진행되었고, 또한 반응 슬러리로 부터 니켈이 석출되기 시작하는 시점은 NiCl₂ 반응물의 농도가 증가함에 따라 단축되는 경향을 나타내었다. Fig. 1은 NiCl₂ 농도에 따른 생성물의 침전율을 나타내었다. 이때 침전율은 반응전의 Ni 이온의 함유량에 대한 생성물의 중량비로부터 구하였다. 반응시간이 60분일 때 NiCl₂의 농도가 0.5M에서 침전율은 72.3%이었으며 그 이상의 반응물의 농도가 증가함에 따라 점차 증가하여 0.8M과 1.0M에 대해서는 92% 정도로 거의 큰 변화가 없었다. 그러나 반응시간이 30분인 경우 반응물의 농도가 증가함에 따라 침전율은 지속적으로 증

Table 1. Experimental condition by wet chemical process.

	(a)	(b)	(c)
Ni ²⁺ concentration(mol/ℓ)	0.5~1.0	0.8	0.8
Synthesis temperature(°C)	60	60	60
N ₂ H ₄ concentration(mol/Ni ²⁺)	2	2	2
pH	12	12	12
CMC(g/ℓ)	-	1.0~8.0	4.0
Ethanol(vol%)	-	-	10~50

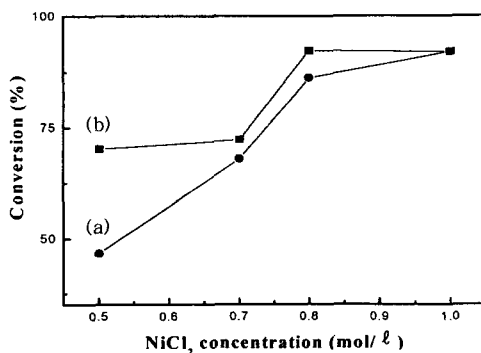
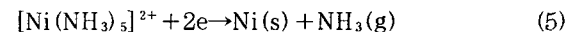
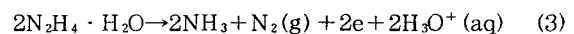
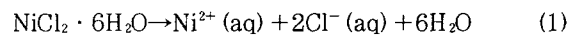


Fig. 1. Effect of NiCl₂ concentration on the conversion of reactant. (a) 30 min (b) 60 min

가하였다. 이것은 반응온도 60°C, 반응시간 60분에서 NiCl₂의 농도가 0.8M은 충분한 양으로서 그 이상의 반응물의 농도에서는 침전율에 크게 영향을 미치지 못하지만 반응이 계속 진행될 경우 반응 용기내에서 환원반응이 계속되고 용기 내에서 NiCl₂의 부족으로 침전율의 감소를 초래하는 Ni이 생성되는 상태에 이르게 되면 NiCl₂의 농도의 증가가 침전율에 어느 정도 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 반응시간이 30분인 경우 NiCl₂의 농도가 0.8M과 1.0M를 반응시간이 60분인 경우와 비교하여 그 침전율에서 약간의 차이가 있으므로 NiCl₂의 농도가 증가함에 따라 최고 침전율에 도달하는 시간이 길어질 것이다.

Fig. 2는 반응시간이 60분일 때 합성된 분말에 대한 XRD 분석 결과이다. NiCl₂의 농도가 1.0M 에서는 Ni peak 이외에 소량의 Ni(OH)₂의 peak가 존재한 반면에 0.8M과 0.5M에 대해서는 Ni 단일상이 관찰되었다. 또한 회절선의 반가폭은 NiCl₂의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. Debye-Scherrer법¹¹⁾에 의하여 산출된 결정자 크기는 반응물의 농도가 0.5M, 0.8M 및 1.0M에 대하여 각각 28 nm, 22nm, 18 nm로서 반응물의 농도가 증가함에 따라 결정자 크기는 감소함을 알 수 있다. Ni 분말의 생성 반응은 NiCl₂ 염수용액에 가성소다(NaOH)의 첨가에 의해서 Ni(OH)₂가 침전 생성되고, 또한 첨가된 환원제인 N₂H₄의 분해, Ni의 착이온의 형성 및 착이온의 환원 분해반응에 의하여 니켈이 얻어진다. 이러한 반응식은 아래와 같다.¹²⁾



Hamada 등¹³⁾에 의하면 금속염을 가수분해 반응에 의하여 형성된 수산화물(초기입자)과 이것을 환원시켜 얻은 금속 분말에서 입자의 형상 및 크기는 일정한 관계가 있다고 보고하였다. 따라서 상기의 결과에 의하면 초기 반응물의

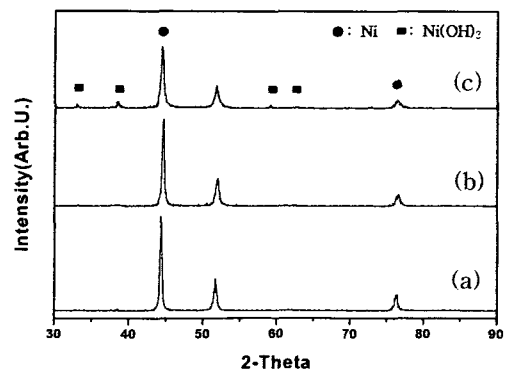


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders prepared at various Ni²⁺ concentration. (a) 0.5M (b) 0.8M (c) 1.0M

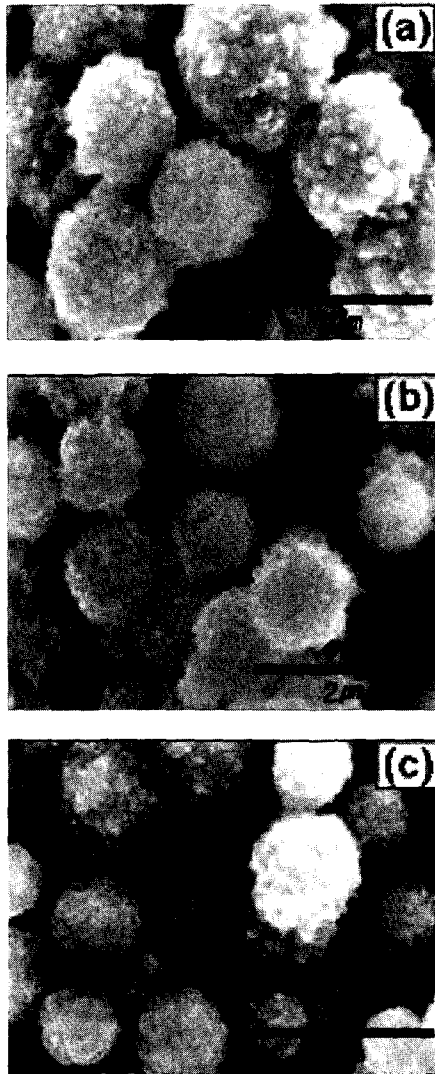


Fig. 3. SEM photographs of the powders prepared at various Ni^{2+} concentration. (a) 0.5M (b) 0.8M (c) 1.0M

농도가 증가함에 따라 더 미세한 니켈 입자가 형성하였다. 즉 이것은 과포화도가 높은 상태에서 한번에 침전을 석출시켜 그 핵 성장을 억제하여 가능한 한 미세한 입자를 형성한 것으로 일정한 pH 조건하에서 초기 반응물의 농도가 반응 슬러리로 부터 형성된 $Ni(OH)_2$ 의 생성속도에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 3은 이들 합성 분말에 대한 SEM 사진이고, 입도분석기 (PSA)를 사용하여 입도분포를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 대부분 요철(凹凸)을 갖는 거친 표면을 갖는 분산성이 높은 구형의 입자가 관찰되었다. $NiCl_2$ 의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하였으며 평균입경은 0.5M, 0.8M, 1.0M에서 각각 $1.9\mu m$, $1.6\mu m$, $1.5\mu m$ 이었다. 또한, 입도분포 결과에 의하면 반응물의 농도가 0.5M과 0.8M의 경우 입도 분포가 좁은 단일 입도분포를 나타낸 반면에 1.0M의 경우 조대한 입자측 빈도피크와 미세한 입자측 빈도피크로서 분리되어 있었다. 1.0M에서 합성된 분말을 SEM을 통하여 자세히 관찰한 결과 분명히 크고 작은 2차 입자와 미세한 일차입자들이 일부 혼재하고 있

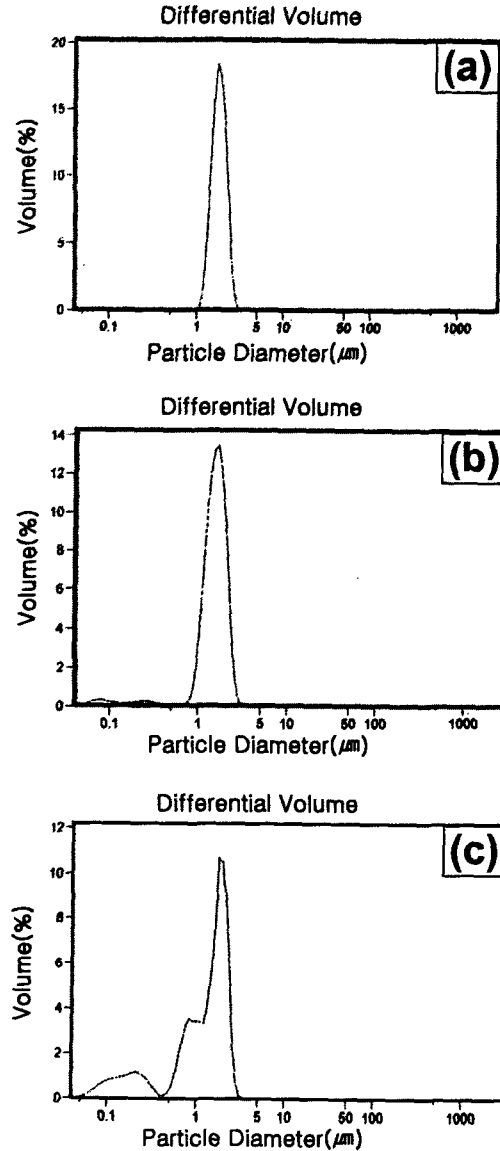


Fig. 4. Particle size distribution of the powders prepared at various Ni^{2+} concentration. (a) 0.5M (b) 0.8M (c) 1.0M

음을 확인할 수 있었다. 따라서 조대한 입자측 빈도피크는 핵생성 및 성장과정에 있는 입자들이 응집에 의한 것이며 미세한 입자측은 잔여 반응물이 새로운 Ni 핵으로 생성하고 이것이 입자 성장한 것으로 예상된다. LaMer¹⁴⁾에 의하면 단분산 입자를 얻기 위해서는 한번 핵생성이 일어난 후에는 이온의 농도가 자체 핵 생성을 유도할 수 없도록 과포화도 이하로 감소되어야 하며 이 조건에서는 더 이상 핵생성이 일어나지 않고 단지 핵 성장만이 일어나게 된다. 그러나, SEM 사진을 통하여 관찰할 수 있듯이 거친 표면을 갖는 큰 입자와 다수의 매우 작은 입자(핵)이 혼재하기 때문에 상기의 반응은 식(5)에 의한 Ni 입자의 생성은 $Ni[(NH_3)_6]^{2+}$ 의 공급이 식(4)의 착이온 형성반응으로 계속 진행하기 때문에 전과정에서 핵생성과 성장이 동시에 진행할 것이다. 그러므로 이러한 경우 핵생성에 의하여 발생한 일차 입자는 반응과정 중에 서로 응집하여 균일한 크기를 갖는 구형 입자를 가지며 또한 침전반응 초기에서는 일차

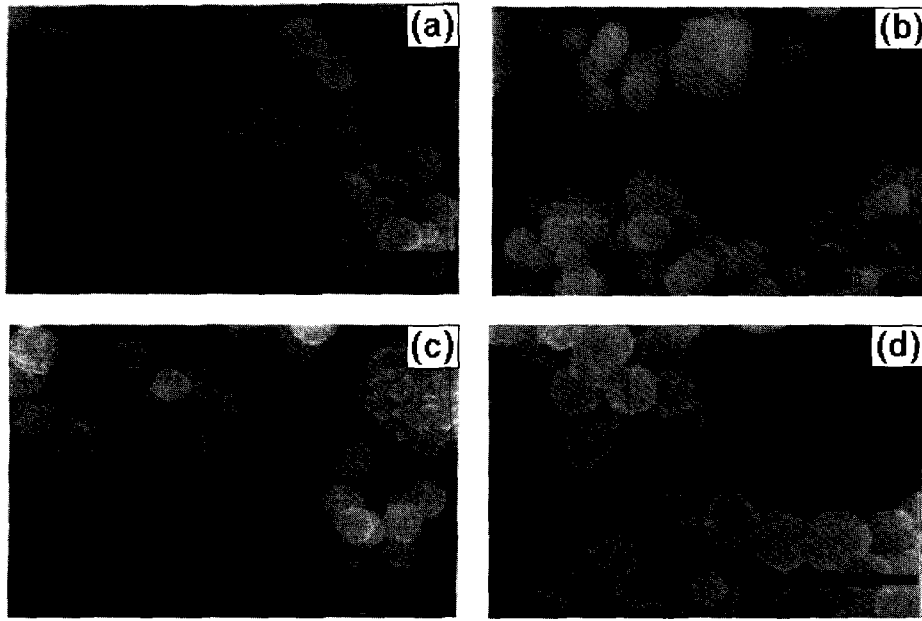


Fig. 5. SEM photographs of the powders prepared by addition of CMC as a dispersing agent.
(a) 1.0 g/l (b) 2.0 g/l (c) 4.0 g/l (d) 8.0 g/l

입자가 응집되어 더 큰 입자를 형성하고 반응이 진행됨에 따라 연속적으로 형성되는 작은 크기의 일차 입자는 반발력이 상대적으로 작아 서로간에 응집이 발생하거나 혹은 큰 입자와의 응집이 발생하여 소실되어 최종입자 입자크기를 결정하는 것으로 생각된다. 또한, Fig. 2의 결과에 의하면 NiCl_2 의 농도가 0.5M 과 0.8M에서는 단일상의 니켈만이 존재하는 반면에 NiCl_2 의 농도가 1.0M에서 미반응의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 소량 존재하였는데 이것은 본 실험농도하에서 환원반응이 급속하게 진행하기 때문에 즉 이러한 조건하에서 다수의 핵이 급격하게 석출하므로 니켈 성분 이외에 미반응 성분까지 핵의 활성표면에 흡착하여 공침하여 핵 입자는 응집되어 2차 입자 표면 또는 내부에 소량으로 존재하는 것으로 추정된다.

3.2 분산제의 첨가 효과

응집입자의 크기를 제어하기 위하여 분산제(CMC)를 사용하여 Table 1 (b)의 조건하에서 실험을 행하였다. Fig. 5는 분산제의 첨가량의 변화에 따른 니켈 입자에 대한 SEM 사진을 나타내었다. CMC가 존재하는 경우 CMC를 첨가하지 않은 경우(Fig. 3(b))에 비하여 $1.0\mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖는 구형의 입자들이 다수 존재하였고 또한 이들 입자들간에 상호 연결된 것도 일부 관찰되었다. 이러한 이차 입자들 사이에서 응집정도는 CMC의 첨가량에 따라 큰 차이는 없었으나 8.0g/l 이상이 되면 2차 입자들간에 응집이 크게 발생하여 입자들 간에 neck이 형성됨을 알 수 있다. 이것은 이차입자들 사이에 안정성이 유지될 정도의 충분한 반발력이 작용하지 못하였음을 의미한다. 일반적으로 CMC는 수용성 셀룰로스의 유도체로서 결합체로서 널리 사용되어 왔으며 특히 이것은 수용액 중에서 강하게 음이온으로 대전되어 고체 입자에 대해서는 응결을 일으키거나 혹은 소량 첨가시

에는 오히려 알칼리 전해질로서 작용하여 콜로이드의 분산 안정성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 따라서 상기의 결과로부터 적당량의 CMC의 첨가는 화학적 결합에 의하여 거대 분자상을 형성하여 입자들 사이에 입체적인 반발력을 갖게 함으로써 단순히 콜로이드 용액의 분산으로 이차 입자들간의 응집을 억제하는 역할 뿐만 아니라 입체 장벽효과(steric effect)로 작용하여 초미립 범위에서 입경의 감소에 기여한 것으로 생각된다.

3.3 유기용매의 첨가효과

출발용액의 니켈 농도를 0.8M 및 분산제를 2.0g/l로 고정하고 에탄올과 물을 혼합용매를 사용하여 Table 1(c)의 반응조건으로 실험을 행하였다. Fig. 6은 이들 합성분말에 대한 SEM 사진이다. 용매로서 에탄올을 첨가한 경우 에탄올을 첨가하지 않은 경우에 비하여 $1.0\mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖는 구형의 응집 입자들이 존재하여 유기용매로서 에탄올을 첨가시 응집 입자의 크기 제어에 현저한 영향을 주었음을 알 수 있다. 에탄올의 첨가량에 따른 니켈 분말의 입경 변화는 관찰되지 않았지만 에탄올의 첨가량이 30vol%인 경우 비교적 균일한 크기를 갖는 분말이 얻어졌다. 합성된 분말에 대한 SEM 사진으로부터 100개의 입자를 선정하여 각 입자의 크기를 측정하여 입도분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 입자 크기는 $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 범위로서 좁은 입도분포를 나타내었고 평균 입경은 $0.2\mu\text{m}$ 이었다. 지금까지 대부분의 콜로이드 입자의 안정성 제어에 의한 구형입자의 형성은 용매의 유전상수가 일정한 조건에서 전해질의 첨가나 용매의 pH를 변화시켜 입자의 표면전위를 변화시키는 것이었으나 Messing 등¹⁶⁾은 용매의 유전상수 제어에 의해서도 콜로이드 안정성이 변화하며 이를 제어함으로써 일차입자가 구형으로 응집됨을 보고 한 바 있다. 에탄올-물 혼합용

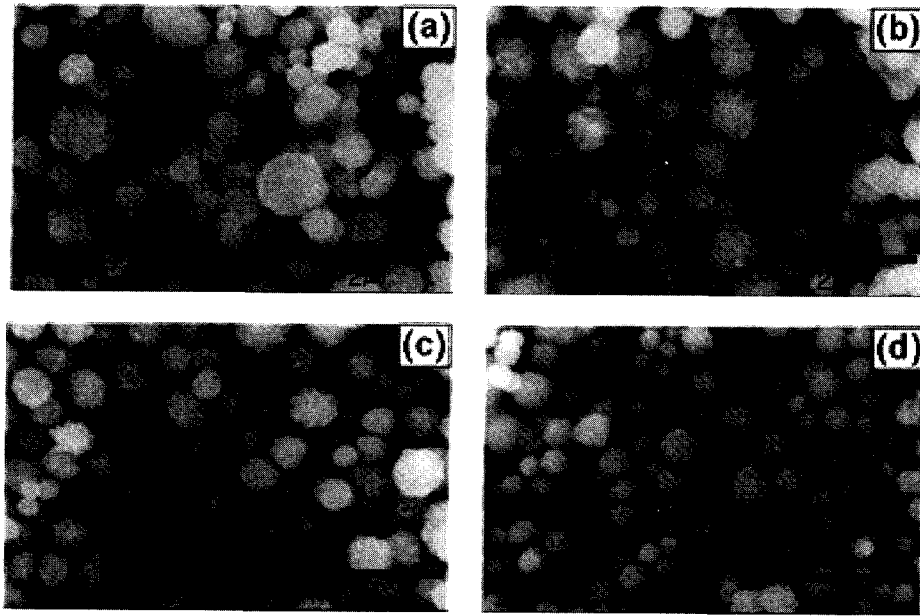


Fig. 6. SEM photographs of the powders with addition of ethanol as an organic solvent. (a) 10 vol% (b) 20 vol% (c) 30 vol% (d) 50 vol%

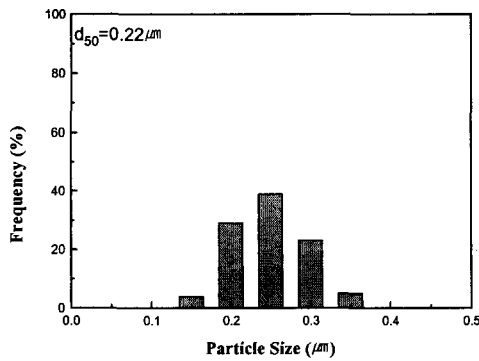


Fig. 7. Particle size distribution of the powder with 30vol% ethanol.

매는 다른 유기 용매에 비하여 높은 유전상수를 가지며 입자의 제타 전위가 높기 때문에 침전에 의하여 생성된 미세 입자는 에너지적으로 안정하여 구형 이차 입자를 형성하지 않는다고 알려져 있다. 그러나 상기의 결과로부터 CMC 존재하에서 용매로서 적정량의 에탄올을 혼합한 경우 전반적으로 미세한 크기를 갖는 구형의 응집 입자가 형성되었는데 이것은 높은 유전상수를 갖는 에탄올이 용액의 유전상수를 변화시키며 입자의 표면전위를 변화시키기 때문에 침전물의 형성 및 입자의 형상에 크게 영향을 준 것으로 생각된다.

Fig. 8은 에탄올의 첨가량이 30vol% 인 경우 니켈 입자에 대한 TEM 사진이다. 합성된 니켈 입자의 형상은 구형이었으며 이들 분말에 대한 비표면적(S_{BET}) 값은 $8.98\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 이것은 평균입경을 이용하여 치밀한 구형 입자로부터 계산된 값(S_{EM})인 $1.69\text{m}^2/\text{g}$ 과 비교시 약 5배 이상 높은 값이었는데 이것은 생성물 미립자에 미세한 기공을 함유

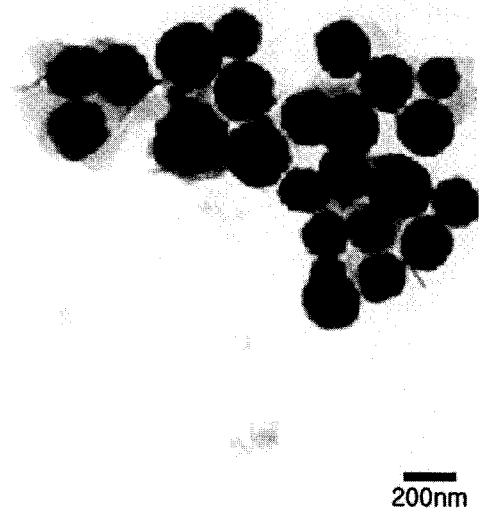


Fig. 8. TEM micrograph of the powder with 30vol% ethanol.

하거나 혹은 입자 표면이 평활하지 않고 거친 표면을 갖고 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 염 수용액으로 습식환원법에 의한 니켈 분말을 제조하고 응집입자의 크기 제어에 따른 반응물의 농도, 결합제 및 유기 용매의 첨가에 의한 영향을 검토하였다.

1) NiCl_2 의 농도 0.5M과 0.8M에서 단일상의 니켈이 존재한 반면에 NiCl_2 의 농도 1.0M에서 미반응의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가

소량 존재하였다.

2) NiCl_2 의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하여 0.5M, 0.8M, 1.0M에 대하여 평균 입자 크기는 각각 $1.9\mu\text{m}$, $1.6\mu\text{m}$, $1.5\mu\text{m}$ 이었다.

3) CMC를 첨가한 경우 미세한 크기를 갖는 구형의 입자들이 다수 존재하였고 입자의 크기는 CMC의 첨가량에 따라 큰 차이는 없었으나 8.0g/l 이상이 되면 다시 응집이 발생하여 입자들간의 neck을 많이 형성하였다.

4) CMC 존재하에서 용매로서 에탄올을 첨가한 경우 전반적으로 구형의 응집 입자의 크기 감소가 현저하였으며, 특히 에탄올의 첨가량이 30vol%인 경우 상대적으로 균일한 크기 분포를 가지며 니켈 분말의 평균입경은 $0.2\mu\text{m}$, 비표면적은 $8.98\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 과학기술부 지역기술개발용역사업에 의하여 수행되었으며 이의 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **63**, 25 (1993).
2. H.S. Yu, K.I. Rhee and J.C. Lee, *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, **30**(1), 22 (1992).
3. S. Tamir and S. Berger, *Thin Solid Films*, **276**, 108 (1996).
4. K. Otuka, *J. Soc. Powder Tech. Japan*, **27**, 754 (1990).
5. R.A. Crane, L.C. Chao and R.P. Andres, *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.*, **368**, 127 (1995).
6. S. Che, O. Sakurai, T. Yasuda, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 269 (1997).
7. N. Mizutani, *J. Soc. Powder Tech. Japan*, **26**, 41 (1989).
8. T. Ikemoto, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan*, **93**, 261 (1985).
9. R. Ueyama, M. Harada, T. Ueyama, A. Harada, T. Yamamoto, T. Shiosaki and K. Kuribayashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**(1), 60 (1999).
10. Y.T. Moon, H.K. Park, D.K. Kim and C.H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(10), 2690 (1995).
11. H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", John Wiley & Sons, Inc., N.Y., (1954).
12. M. Hisashi, JP Patent, 5-51610 (1993).
13. S. Hamada, Y. Kudo and T. Tojo, *Colloidal and Surface*, **67**, 45 (1992).
14. V.K. Lamer and R.H. Dinergar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
15. P.C. Heimenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc., N.Y., **409** (1986).
16. M. Li and G. L. Messing, *Ceram. Powder Sci. III*, **129** (1990)