

## 유기용매를 함유한 염화니켈 수용액으로부터 Ni 미분말 제조

최은영 · 이상근 · 이윤복 · 문영태\* · 김광호<sup>†</sup>

부산대학교 재료공학부

\*삼성전기(주) MLCC 기술팀

(2003년 3월 15일 접수; 2003년 4월 2일 승인)

## Preparation of Nickel Fine Powders from Aqueous Nickel Chloride Solution Containing Organic Solvents

Eun Young Choi, Sang Geun Lee, Yoon Bok Lee, Young Tae Moon,\* and Kwang Ho Kim<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Busan Nat'l Univ., Busan 609-735, Korea

\*MLCC Technical Group, Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd, Busan 618-721, Korea

(Received March 15, 2003; Accepted April 2, 2003)

### 초 록

유기용매를 함유하는 염화니켈 수용액으로부터 Ni 미분말을 제조하였고 Ni 분말형성에 미치는 유기용매 첨가의 영향을 검토하였다. 모든 생성물들은 0.1~1.0  $\mu\text{m}$  범위의 구형입자들이었고 입자들간의 응집은 관찰되지 않았다. 1-propanol이 40 vol% 첨가된 경우 분말의 입경감소와 균일성이 현저하였다. 이들 분말에 대한 평균입경과 비표면적은 각각 0.3  $\mu\text{m}$ 와 16.4  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 1-propanol의 첨가량이 증가함에 따라 hydrazine에 의한 환원반응시간은 감소하였고, 1-propanol이 40 vol%가 첨가된 경우 환원시간은 약 5분이었다. Ni 합성 분말은 320°C 부근에서 산화되었고, 300°C 부근에서의 중량 감소는 Ni(OH)<sub>2</sub>의 탈수에 기인한 것이다.

### ABSTRACT

Nickel fine powders were prepared from aqueous nickel chloride solution containing organic solvents and the effect of the addition of the organic solvent on the formation of nickel powders were investigated. All products were spherical particles in the range of 0.1~1.0  $\mu\text{m}$  and the agglomeration of particles did not appear. In case of containing 40 vol% of 1-propanol, the particle size reduction and homogeneity of the powders were remarkable. The average particle size and the specific surface area of the powders produced with 40 vol% of 1-propanol were 0.3  $\mu\text{m}$  and 16.4  $\text{m}^2/\text{g}$  respectively. The reduction reaction time by hydrazine decreased with increasing of the content of 1-propanol, and was 5 min for 40 vol% of 1-propanol. The oxidation of synthesized nickel powders occurred at 320°C and weight loss at 300°C was due to dehydration of Ni(OH)<sub>2</sub>.

**Key words :** Nickel fine powders, Organic solvents, 1-Propanol, Size reduction, Homogeneity

### 1. 서 론

최근 전자 산업은 하루가 다르게 발전하고 있으며 각 제품이 요구되는 다양한 특성을 만족시키기 위해서는 다양한 부품의 필요성이 요구되고 있다. 이러한 경우 재료의 제반적인 성질은 원료 분말의 특성에 의하여 큰 영향을 받음으로 원료 분말의 성질을 파악하고 특성을 제어하는 것이 재료 전체의 성질과 특성을 조절하는데 매우 중요하다.

적층 세라믹스 콘덴서(MLCC)는 세라믹스 소재를 기반으로 하는 전자제품의 기본이 되는 핵심부품이다. 최근

전자부품의 소형화 및 고용량화의 사회적 추세에 따라 적층 세라믹스 콘덴서의 경우 유전체층(세라믹스)과 내부전극층(금속)의 박층화와 다층화가 요구되고 있다. 또한, 적층 세라믹스 콘덴서의 소형화, 고용량에 따라 이에 사용되는 내부 전극재료의 저 비용화가 강력하게 요구되어 종래 Pd에서 가격이 저렴한 Ni로 전환하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 적층 세라믹스 콘덴서의 내부전극용으로 Ni 분말이 사용되기 위해서는 입경이 0.1~1.0  $\mu\text{m}$  범위로서 단분산의 구형 분말이어야 하고, 또한 300°C에서 탈 바인더시 산소유입 때문에 양호한 내산화성을 갖는 분말이 요구된다.

전극용 Ni 분말의 합성법에는 습식법,<sup>1,2)</sup> 기상반응법<sup>3)</sup> 및 분무건조법<sup>4)</sup> 등이 알려져 있다. 그 중에서도 기상반응법 및 분무건조법은 대표적인 기상법에 의해 제조된 분

<sup>†</sup>Corresponding author : Kwang Ho Kim

E-mail : kwhokim@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2391 Fax : +82-51-510-3660

말로서 비교적 단분산이 우수한 반면에 제조 비용이 높고 생산성이 낮으며 또한 핵생성 및 성장이 동시에 일어나기 때문에 입경 제어가 용이하지 않다. 특히 MLCC 박층화 및 고용량화에 따라 내부 전극에 함유된 조대한 입자는 층간 단락 및 단선 불량 등과 같은 구조적인 결함을 발생시키는 요인이 될 수 있다. 한편 습식법은 액상으로부터 화학반응을 이용한 합성법으로 공업적인 규모에서 제조 비용이 낮고 대량 생산이 용이한 장점을 갖고 있지만 응집력이 강하여 입자의 크기와 형태가 제어된 분말을 제조하는 것이 용이하지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 금속염 수용액 또는 비수용액으로부터 프로세스에 의하여 조성 및 미세구조가 제어된 새로운 분말 합성법이 중요시 되고 있다. 최근, 금속염 수용액에 알콜의 첨가와 가열을 행하여 반응속도를 적절하게 제어함으로써 단분산의 구형 분말을 제조할 수 있는 방법이 보고 되었다. 이러한 방법은  $TiO_2$ ,<sup>5)</sup>  $ZrO_2$ <sup>6)</sup> 등에 관한 것으로 습식환원법에 의한 금속분말 제조에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 서로 다른 유기용매를 함유한  $NiCl_2$  수용액으로부터  $N_2H_4 \cdot H_2O$ 의 환원에 의한 Ni 미분말을 제조하였고 유기용매의 첨가에 따른 분말의 형성 및 분말의 특성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

실온에서 고체이며 공업적으로 널리 사용되고 있는 Ni 금속 함유량이 24%인  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 을 출발원료로 사용하여 0.8 M 농도의  $NiCl_2$  수용액을 제조하였다. 이때 용매로서는 2차 이온증류수에 99% 이상의 특급 시약인 ethanol, 1-propanol, 2-propanol 및 butanol인 유기용매를 각각 5~40 vol% 첨가된 혼합 용매를 사용하였다. 통상,  $NiCl_2$  수용액으로부터  $N_2H_4 \cdot H_2O$ 의 환원반응에 의한 Ni 생성은 pH가 10 이상인 조건하에서 일어나기 때문에 본 실험에서는 NaOH를 첨가하여 pH가 약 12인 조건하에서 반응슬러리를 얻었다. 또한 입경제어 및 응집을 완화할 목적으로 분산제로서 carboxymethyl cellulose를 2.0 g/l을 첨가하여 반응온도인 60°C까지 천천히 가열하였다. 이때 얻어진 반응 슬러리를 환원시킬 목적으로 80% 이상의  $N_2H_4 \cdot H_2O$ 을 사용하여 2 mol/ $Ni^{2+}$ 로 일정하게 첨가한 후 반응슬러리로 부터 차갈색을 갖는 Ni 분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 침전물로부터 여액을 분리하고 침전물중에 존재하는 잔류 불순물을 제거하기 위하여 2차 이온 증류수를 사용하여 pH가 7이 되도록 충분히 반복 수세한 후, 진공 건조기에 넣고 70°C에서 24시간 건조하였다.

얻어진 합성 분말에 대한 결정상은 X-선 회절 분석기

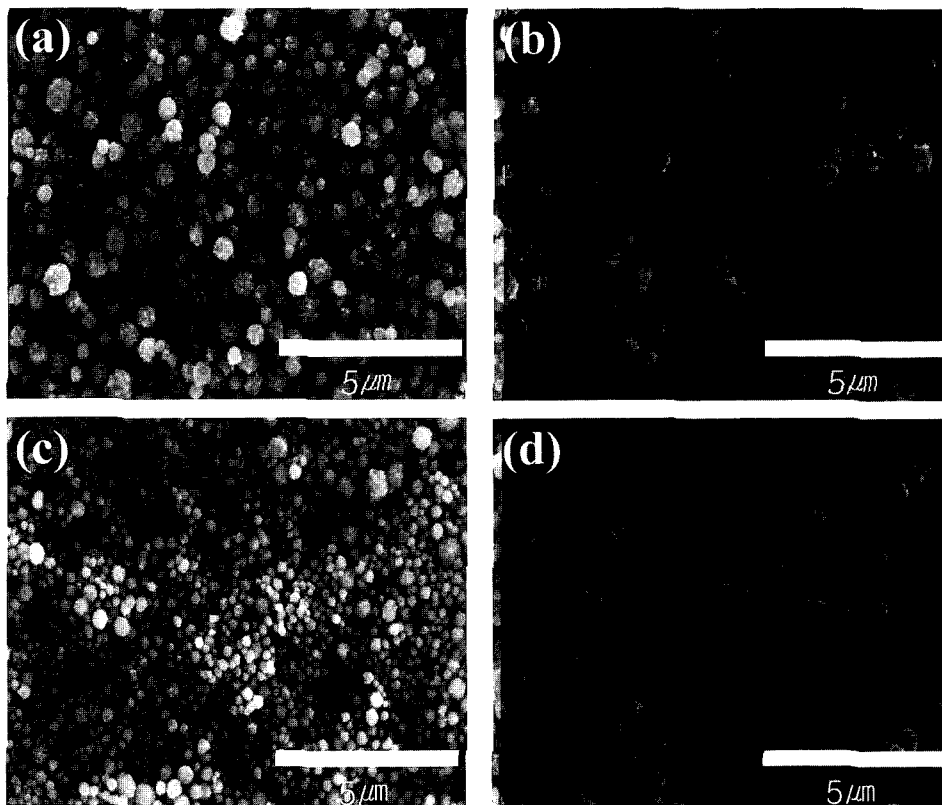


Fig. 1. SEM photographs of the powders synthesized with various organic solvents; (a) Ethanol, (b) 2-Propanol, (c) 1-Propanol, and (d) Butanol.

(XRD)를 사용하여 분석하였으며 분말의 입자 크기 및 형태는 주사전자현미경(SEM)을 전자 회절선에 의한 입자내부의 관찰은 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 조사하였으며 또한 분말의 가열에 대한 산화거동은 열중량 분석기(TGA)를 사용하여 분석하였다, 입자표면의 잔류 불순물의 존재 여부에 대해서는 X-선 광전자 분광기(XPS)를 사용하였으며, 합성 분말에 대한 비표면적은 BET법으로 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유기용매의 첨가 영향

Fig. 1에 서로 다른 종류의 유기용매를 40 vol% 첨가한 NiCl<sub>2</sub> 수용액에 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O를 첨가한 후, 반응온도 60°C에서 반응시간 45분인 합성 조건하에서 얻어진 생성물에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 모든 생성물들은 0.1~1.0 μm 범위의 구형에 가까운 입자들이었고 입자들간의 심한 응집현상은 관찰되지 않았다. 그 중에서도 유기용매 2-propanol과 butanol을 첨가한 경우 크고 작은 입자들이 혼재하여 전반적으로 불균일분포를 나타내었다. 그러나 유기용매 ethanol과 1-propanol을 첨가한 경우 비교적 균일한 크기 분포를 나타내었으며, 특히 1-propanol을 첨가한 경우 0.5 μm 이하의 아주 미세한 분말을 얻을 수 있었다.

Fig. 2는 반응온도 60°C와 반응시간 45분인 합성 조건하에서 유기용매 1-propanol의 첨가량을 변화시켜 얻어진 생성물에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 1-propanol이 40 vol% 첨가된 경우(Fig. 1(c))와는 달리, 1-propanol 5 vol%, 10 vol% 및 20 vol%가 첨가된 경우 1.0 μm의 조대한 입자 이외에 0.5 μm의 미세한 입자들이 혼재하였고 그 첨가량에 대해서는 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 유기용매 1-propanol 5 vol%와 40 vol%가 첨가된 경우 생성물에 대한 입도 분석 결과를 나타내었다. 1-propanol이 5 vol%가 첨가된 경우 0.5 μm 이상의 조대한 입자가 다수 존재한 반면에 40 vol%가 첨가된 경우 입도

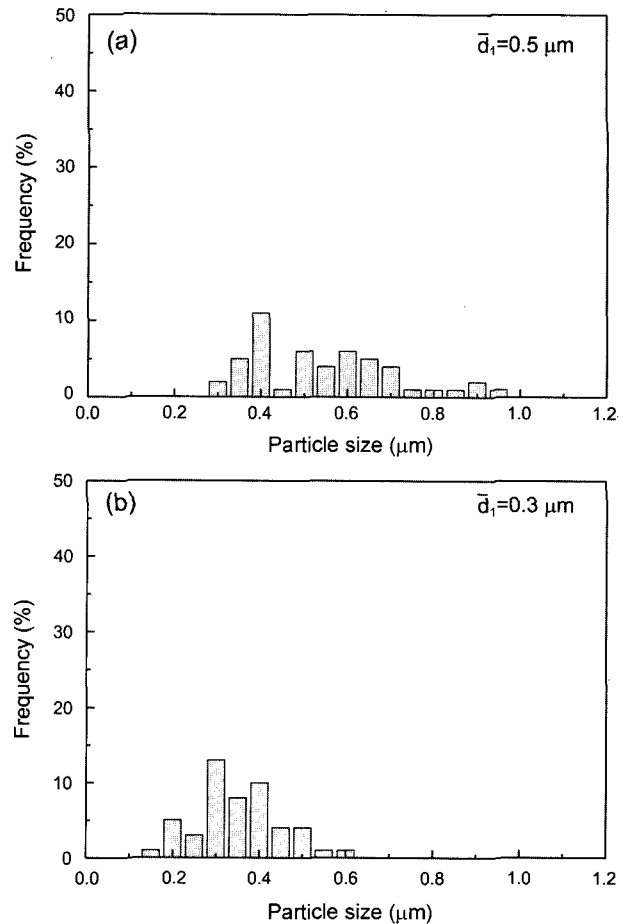


Fig. 3. Particle size distribution of the powders synthesized with various contents of 1-propanol; (a) 5 vol% and (b) 40 vol%.

는 0.1~0.6 μm 범위로서 평균입경은 0.3 μm이었다. 이때 입도 분석은 얻어진 합성 분말로부터 SEM 사진을 통하여 100개의 입자를 선정하여 통계적으로 구하였다. 따라서 1-propanol이 5 vol%, 10 vol%, 20 vol%가 첨가된 경우에 비하여 40 vol%가 첨가된 경우 미세하고 좁은 크기 분

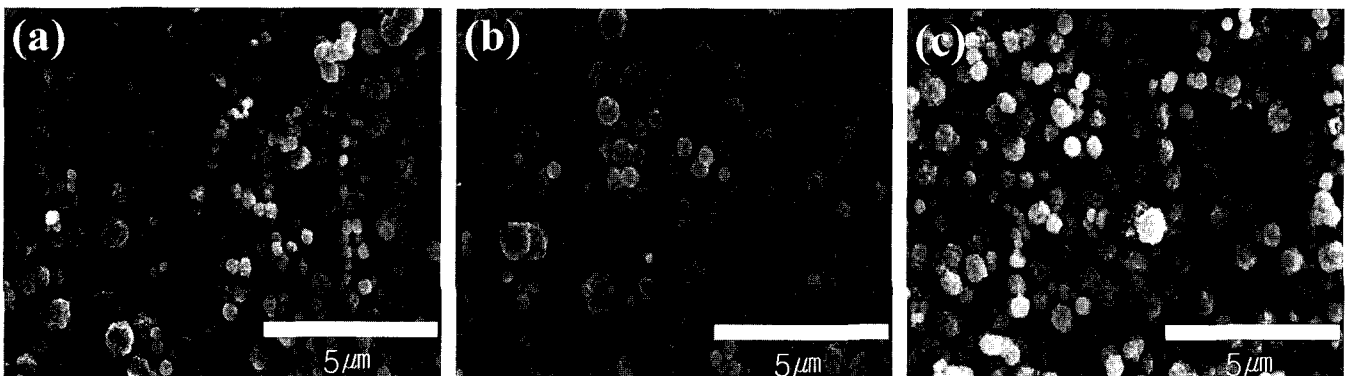


Fig. 2. SEM photographs of the powders synthesized with various contents of 1-propanol; (a) 5 vol%, (b) 10 vol%, and (c) 20 vol%.

포를 갖는 분말이 형성되었는데 이것은 적정량의 알콜 첨가가 최종 분말입도의 균일성에 영향을 미친 것으로 생각된다.

일반적으로  $\text{NiCl}_2$  수용액으로부터  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 환원반응에 의한 Ni 형성은 Ni 착이온의 형성 및 분해 반응에 의해서 얻어진다. 이것은 반응 과정이 연속적으로 아주 급속하게 진행하기 때문에 Ni 입자의 형성은 핵생성 및 성장 혹은 핵입자의 응집과 성장이 동시에 진행된다.<sup>7,8)</sup> 특히 후자의 경우 핵생성에 의하여 발생한 작은 입자는 반응과정 중에 서로 응집하여 더 큰 입자를 형성하고 반응이 진행됨에 따라 연속적으로 형성되는 작은 입자는 반발력이 상대적으로 작아 서로간의 응집이 발생하거나 혹은 큰 입자와의 응집이 발생하여 소실되므로 이것이 최종 입자의 크기를 결정한 것이다. 지금까지 대부분의 콜로이드 입자의 안정성 제어에 의한 단분산 구형입자의 형성은 용매의 유전상수가 일정한 조건하에서 전해질의 첨가 또는 용매의 pH 변화를 변화시켜 입자의 표면 전위를 변화시키는 것이었다. Messing<sup>9)</sup> 등과 Moon<sup>10,11)</sup> 등은 용매의 유전상수의 제어에 의하여 콜로이드 안정성이 변화하며 이를 제어함으로써 일차 입자가 구형으로 응집됨을 보고한 바 있다. 즉, 이것은 적정량 이상의 알콜을 수용액에 첨가하면 낮은 유전상수를 갖는 알콜에 의하여 염의 용해도가 감소하므로 과포화가 일어나 침전이 발생하고, 또한 용매내에서 알콜의 양이 증가함에 따라 핵생성이 끝난 입자는 낮은 표면전위와 유전상수를 갖고 있기 때문에 아주 빠르게 응집이 일어날 것이다. 따라서 본 실험에서  $\text{NiCl}_2$  수용액으로부터  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 첨가에 의한 Ni 환원(침전)반응은 첨가된 알콜의 양에 따라 차이를 나타낼 것이다.

Fig. 4는 유기용매 1-propanol이 첨가된  $\text{NiCl}_2$  수용액에  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 첨가시 Ni의 환원(침전)반응이 일어나는 시

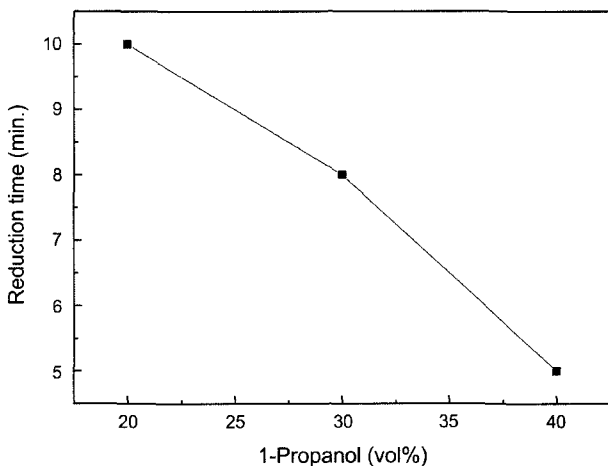


Fig. 4. The reduction reaction time with various contents of 1-propanol.

간을 나타내었다. 1-propanol의 첨가량이 20 vol%일때 환원시간은 10분이고 1-propanol의 첨가량이 증가함에 따라 환원시간은 감소하여 40 vol%일때 초기 환원시간은 약 5분을 나타내었다. 따라서 1-propanol의 첨가량이 20~40 vol%일때  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 첨가시 환원반응시간은 10분 이내로 진행되었으며 첨가된 알콜의 양이 증가함에 따라 환원시간이 단축되어 높은 환원반응속도를 가질 것으로 생각된다. 앞서서도 살펴 본 바와 같이 1-propanol의 첨가량이 40 vol%인 경우(Fig. 1(c)) 다른 첨가량에 비하여 입자는 미세하고 좁은 크기 분포를 갖는 분말이 형성되었는데 이것은 높은 환원반응속도하에서 핵입자의 응집속도가 핵입자의 응집성장속도에 비하여 상대적으로 빠르게 작용하여 핵입자의 응집성장속도가 전체반응을 지배하여 입자의 미세화 뿐만 아니라 최종 분말의 입도 균일성에 영향을 미친 것으로 생각된다.

### 3.2. 분말의 특성

Fig. 5은 유기용매 1-propanol을 첨가한 경우 얻어진 생성물에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 모든 생성물은 단일상을 갖는 Ni이 관찰되었고 미반응  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 은 관찰되지 않았다. 또한 1-propanol의 첨가량이 증가함에 따라 Ni 회절 피크는 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

일반적으로 분말의 미립화는 입경이 작을수록 비표면적이 증가함을 고려하여 입경의 미립화를 비표면적 인자로 조사하였다. Fig. 6은 이들 생성물에 대한 비표면적을 나타내었다. 비표면적값은 11.1~16.4  $\text{m}^2/\text{g}$  범위로서 1-propanol의 첨가량이 증가함에 따라 다소 증가하였다. 이것을 평균입경을 이용하여 치밀한 구형 입자로부터 계산

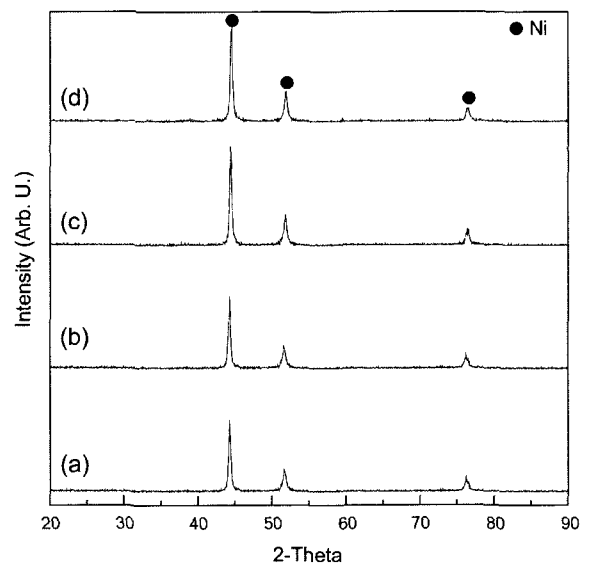


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the powders synthesized with various contents of 1-propanol; (a) 5 vol%, (b) 10 vol%, (c) 20 vol%, and (d) 40 vol%.

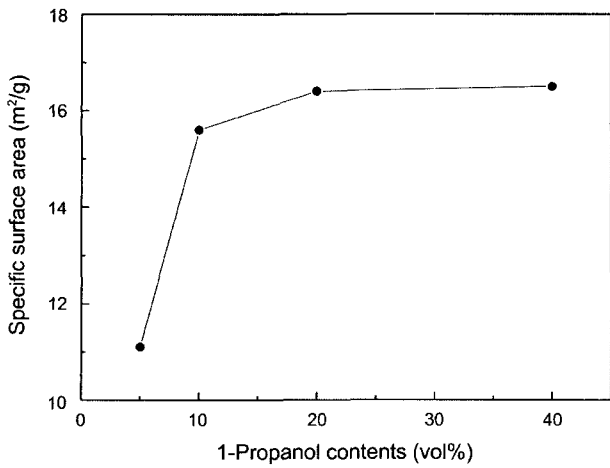


Fig. 6. The specific surface area of the powders synthesized with various contents of 1-propanol.

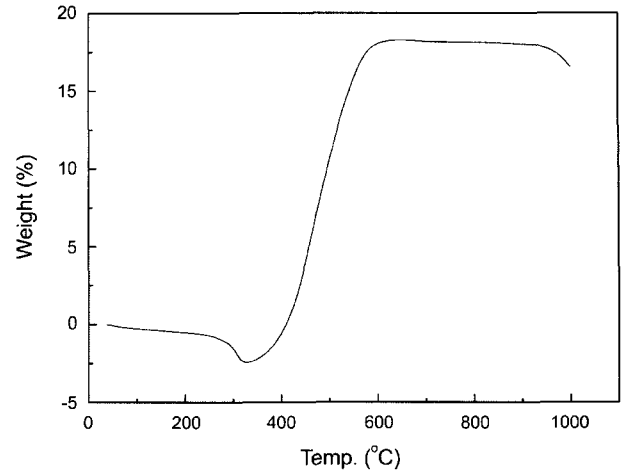


Fig. 8. TGA curve of Ni powders.

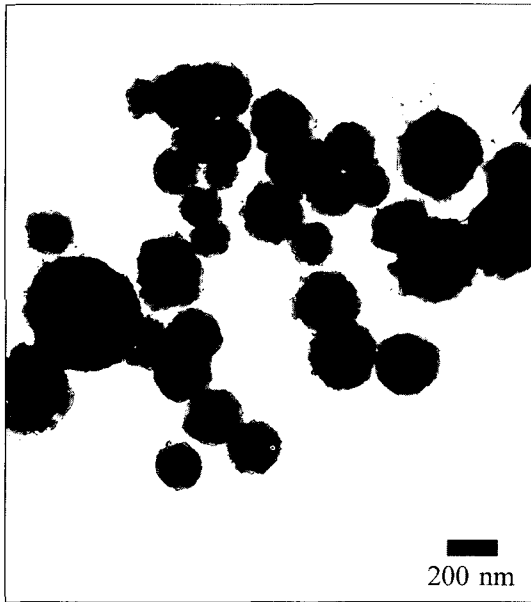


Fig. 7. TEM photograph of Ni powders.

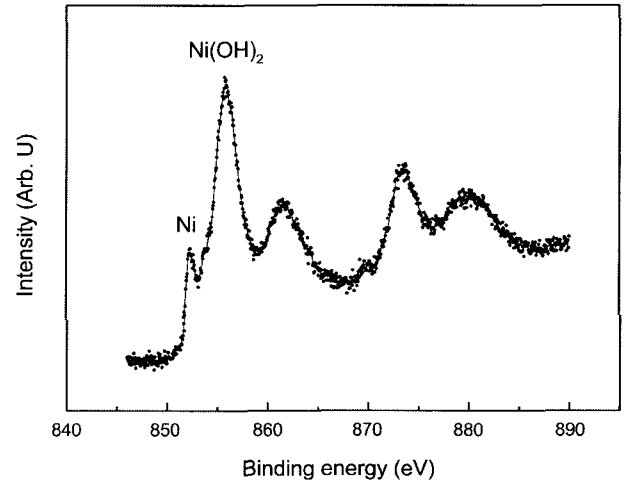


Fig. 9. XPS spectrum of Ni powders.

된 값인 2.6~4.0 m<sup>2</sup>/g과 비교시 약 4~7배 이상 높은 값을 나타내었다. 이러한 비표면적의 증가는 Ni 미립자에 다수의 미세기공을 함유한 또는 입자가 완전히 평활하지 않고 다소 거친 표면을 갖는 것으로(Fig. 7) 이것은 2차 입자의 형성에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 8은 유기용매 1-propanol이 40 vol%가 첨가된 경우에서 얻어진 Ni 분말에 대한 산화거동을 조사하기 위한 열중량 분석(TGA) 결과이다. 320°C 부근에서 산화로 인하여 중량이 급격히 증가하였고, 600°C에서는 거의 일정하였다. 이때 전체 중량 증가는 약 21.4% 정도이었다. 특히 300°C에서 가열에 따른 중량 감소가 관찰되었는데 이것은 Ni(OH)<sub>2</sub>의 탈수반응에 기인한 것으로 사료된다. 이것을 조사하기 위하여 Ni 입자표면에 대하여 XPS 분석

을 행하였다. Fig. 9는 이들 분말에 대한 XPS 분석 결과이다. Ni2P<sub>3</sub> 피크 분포에서 852 eV의 결합에너지에 위치한 피크는 Ni 피크이고 856 eV의 결합에너지에 위치한 피크는 Ni(OH)<sub>2</sub>이었다. 따라서 300°C에서 중량 감소는 Ni(OH)<sub>2</sub>의 탈수 반응에 기인한 것임을 확인할 수 있었고 또한 이의 존재는 급속한 환원반응하에서 Ni 성분 이외에 미반응의 성분까지 핵의 활성표면에 흡착, 공침하여 핵입자가 응집되어 입자표면 또는 내부에 미량으로 존재한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

유기용매를 첨가한 NiCl<sub>2</sub> 수용액으로부터 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O의 환원반응에 의한 Ni 미분말을 제조하고 유기용매의 첨가에 따른 분말의 형성과 분말의 특성을 검토하였다.

1. NiCl<sub>2</sub> 수용액에 서로 다른 유기용매를 첨가한 경우 모든 생성물로부터 0.1~1.0 μm 범위의 구형입자이었고, 특

히 ethanol과 1-propanol을 첨가한 경우 비교적 입도가 균일하였다.

2. 1-propanol을 첨가한 경우 단일상을 갖는 Ni 분말이 얻어졌다. 1-propanol의 첨가량이 40 vol%일 때 미세하고 좁은 크기 분포를 갖는 분말이 얻어졌으며 이들 분말에 대한 평균입경과 비표면적은 각각  $0.3 \mu\text{m}$ 와  $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

3. 1-propanol을 20~40 vol% 첨가한 경우 환원반응시간은 10분이내이고, 1-propanol의 첨가량이 증가함에 따라 환원시간이 단축되어 높은 환원반응속도를 나타내었다.

4. 합성분말은  $320^\circ\text{C}$  부근에서 산화가 일어났고  $600^\circ\text{C}$ 에서는 거의 일정하였다. 이때 전체 중량 증가는 21.4%이었다. 특히  $300^\circ\text{C}$  부근에서의 중량 감소는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 탈수에 기인한 것이다.

### 감사의 글

이 논문은 과학기술부 지역기술개발용역사업에 의하여 수행되었으며 이의 지원에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. C. V. Bloh and H. Micklitz, "Electronic and Superconducting Properties of Granular Systems Built from Bi-clusters with Well-defined Size," *Nanostructured Materials*, **6** 815-18 (1995).
2. G. H. Bogush and C. F. Zukoski VI, "Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particle through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides," *J. Colloid Interface Sci.*, **142** [1] 1-18 (1991).
3. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth, M. Rose, A. G. Balong, H. Hahn, and B. Kear, "Nanostructured Ceramics Synthesized by Chemical Vapor Condensation," *Nanostructured Materials*, **6** 321-24 (1995).
4. K. Maters, *Spray Drying Handbook*, 4th ed., George Godwin, London, **6** (1985).
5. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation Packing, and Sintering of Monodisperse  $\text{TiO}_2$  Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [12] c199-c201 (1982).
6. H. K. Park, Y. T. Moon, D. K. Kim, and C. H. Kim, "Preparation of Monodisperse and Spherical Zirconia Powders by Heating of Alcohol-aqueous Salt Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [10] 2690-94 (1995).
7. Y. Liu, Y. Zhu, Y. Zhang, Y. Qian, M. Zhang, and C. Wang "Preparation of Nanocrystall Cobalt Powder by a  $\gamma$ -irradiation Method," *J. Mater. Chem.*, **7** [5] 787-89 (1997).
8. V. K. LaMer and R. H. Dineger, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hyrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, **72** 4847-54 (1950).
9. M. Li and G. L. Messing, "Preparation of Spherical Zirconia Particles by Controlled Coagulation in Zirconia Sols," in *Ceram. Powder Sci. III.*, America Ceramic Society Westerville, 129 (1990).
10. Y. T. Moon, D. K. Kim, and C. H. Kim, "Preparation of Monodisperse  $\text{ZrO}_2$  by Microwave Heating of Zirconyl Chloride Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [4] 1103-06 (1995).
11. H. K. Park, Y. T. Moon, D. K. Kim, and C. H. Kim, "Formation of Monodisperse Spherical  $\text{TiO}_2$  Powder by Thermal Hydrolysis of  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [10] 2727-32 (1996).