

비수용성 매질로부터 Ni(OH)₂ 반응슬러리의 환원반응에 의한 니켈 분말의 제조

최은영 · 이윤복* · 윤석영 · 김광호 · 김진천** · 임영목** · 김형국* · 김양도[†]

부산대학교 재료공학부

*부산대학교 유전체 물성연구소

** 한국기계연구원 재료기술연구소

Preparation of Nickel Powders by the Reduction of Ni(OH)₂ Reactant Slurries from Nonaqueous Media

Eun Young Choi, Yoon Bok Lee*, Suk Young Yoon, Kwang Ho Kim, Jin Chun Kim**,
Young Mok Rhyim**, Hyong Kuk Kim* and Yang Do Kim[†]

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

*Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Busan National University, Busan 609-735, Korea

**Materials Research Station, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

(2005년 4월 28일 받음, 2005년 5월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Nickel powders were synthesized by the reduction of Ni(OH)₂ reactant slurries from nonaqueous media, and the morphological characteristics of nickel powders with the addition of NaOH, the composition of mixed solvents, reaction temperature and reaction time were investigated. The NaOH addition changed the structure of agglomeration in the submicron range. As the volume ratio of TEA to DEA increased, the powders slightly suppressed the agglomeration between particles and their size increased. The reaction temperature on size and shape of nickel powders was significant. As reaction time was shortened from 40 min to 0.3 min at 220°C, size distribution of nickel powders was transferred to a narrow size distribution owing to the presence of smaller particles with below 1.0 μm.

Key words nickel powder, nonaqueous, DEA, TEA, Ni(OH)₂

1. 서 론

최근, 전자기기의 소형화에 따른 사회적 요청에 따라 전자 부품의 소형화가 급속히 진행되고 있다. 이러 배경 하에서 적층 세라믹 콘덴서(MLCC)는 소형화, 고용량화의 콘덴서로서 널리 사용되고 있다. 적층 세라믹 콘덴서에서 내부 전극재료는 종래 파라듐(Pd), 은-파라듐(Ag-Pd)합금, 백금(Pt) 등의 귀금속 분말을 유기 바인더에 분산시켜 페이스트로 하여 사용하고 있다. 그러나 콘덴서의 고용량화를 위해서는 적층수가 증가해야 하고 귀금속 분말을 사용하므로 제조비용이 상승하는 문제점이 있어 제조비용의 절감을 위하여 내부 전극 재료로서 니켈분말로 전환하려는 노력이 활발히 진행되고 있다. 내부전극 재료로서 니켈 분말은 바인더에 분산시켜 니켈 페이스트로 하고 이것을 주로 티탄산바륨인 세라믹 유전체층의 그린 시트 위에 스크린 인쇄하여 도포, 건조시킨 후, 이것

을 여러 층으로 쌓아 압착한 후 환원성 분위기하에서 1300°C 정도에서 소성하여 제조한다. 통상 내부 전극층의 두께는 소성 후 2~3 μm이지만 최근에는 적층 세라믹 콘덴서의 고용량화, 초형화의 추세에 따라 적층 세라믹스 콘덴서의 대용량과 소형화가 급속히 진행되기 때문에 내부 전극층과 유전체층간에 박층화가 요구되어 왔다. 니켈 전극막 중에서는 충전 밀도가 낮고, 또한 소성과정 시 전극막의 수축량이 기판이 되는 세라믹 그린 시트에 비하여 크기 때문에 니켈 전극 막에서 층간 단락 및 단선 불량을 일으키기 쉽다. 이러한 배경하에서 MLCC 내부 전극층으로 니켈 분말이 사용되기 위해서는 입경이 1.0 μm 이하로서 응집이 없고 단분산의 구형 분말이어야 하고 또한 300°C에서 탈 바인더시 산소 유입 등으로 인한 산화방지를 위하여 양호한 내산화성이 요구된다.

전극용 금속 분말의 합성법은 습식법,^{1,2)} 기상반응법³⁾ 및 분무 열분해법⁴⁾ 등이 있다. 그 중에서 CVD법 및 분무 건조법은 대표적인 기상법에 의하여 제조된 금속 분말로서 비교적 단분산이 우수하지만 제조비용이 높고 생

[†]E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr

산성이 낮으며 또한 핵생성 및 성장이 동시에 일어나기 때문에 조대한 입자를 갖는다. 특히 MLCC 박층화 고용량에 따라 내부 전극에 함유된 조대한 입자는 불량요인이 되기 때문에 입경 제어가 필수적이다. 한편 습식법은 공업적인 규모에서 제조비용이 낮고 대량 생산이 용이한 이점은 있지만 응집력이 강하여 입자 크기와 형태가 제어된 단분산 분말을 제조하는 것이 용이하지 않다. 최근에 폴리올(polyol)법이 개발되어 Ag, Ni, Cu, Co 등의 다양한 금속 분말이 제조되고 있다.⁵⁻⁷⁾ Huge 등⁸⁾은 폴리올법으로 초미립의 Ni(OH)₂을 환원 반응에 의하여 니켈 분말을 제조하였고, 핵생성제로서 AgNO₃를 첨가한 경우 1 μm 이하의 단분산 분말을 얻었다. 폴리올법은 반응매질로서 환원제와 분산매 동시 역할을 하는 에틸렌글리콜(EG)과 디에틸렌글리콜(DEG)을 사용하여 핵생성 및 성장을 통하여 입경을 제어하기가 용이하기 때문에 좁은 입도 분포를 갖는 분말을 얻을 수 있다. 그러나 비교적 높은 온도에서 장시간 반응이 일어나기 때문에 환원 반응 속도가 느려 수율이 떨어지는 점도 있다. Degen 등⁹⁾은 비교적 높은 온도에서 수율을 향상시키기 위하여 환원제로서 히드라진을 사용하여 순도 98%, 1.0 μm 이하의 구형 분말을 얻었다.

본 연구에서는 반응매질로 디에탄올아민(DEA)을 사용하여 Ni(OH)₂ 반응슬러리의 히드라진 환원반응에 의한 니켈 분말을 제조하였고 분말의 특성에 미치는 NaOH 첨가, 반응매질의 혼합비, 반응 온도 및 시간을 검토하였다.

2. 실험 방법

출발원료로서는 염화니켈육수화물(NiCl₂·6H₂O)을, 환원제로서는 80%의 히드라진(N₂H₄·H₂O)을 사용하였다. 반응매질은 물과 알콜에 대하여 용해도가 좋은 디에탄올아민(DEA, b.p.=268°C)과 트리에탄올아민 (TEA, b.p.=335°C)을 사용하였다. 금속염 수용액으로부터 히드라진의 환원반응에 의하여 금속을 석출시키는 경우 알칼리 용액이 유리하기 때문에 용액의 pH를 조정하기 위하여 가성소다(NaOH)를 사용하였다. 우선, 2차 이온 증류수에 NaOH 첨가량이 서로 다른 50 ml NaOH 수용액에 0.02 mol NiCl₂을 용해하여 Ni(OH)₂ 반응 슬러리를 제조하였다. 이렇게 얻은 반응 슬러리를 450 ml DEA 용액과 혼합하여 180~240°C에서 0.3~40분간 환원 반응하였다. 이때 소정온도에서 환원제인 히드라진을 N₂H₄/Ni²⁺몰비가 1.5 되도록 일정량을 첨가하였다. 이렇게 얻은 침전물을 여액 분리하고 반응물의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올로 반복 수세한 후 50°C에서 24시간 건조하였다.

NaOH첨가, 반응매질의 혼합비, 반응온도 및 시간이 반응 생성물의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 생성물에 대한 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD), 분말의 입

자 크기 및 형태는 주사식전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 또한 반응 생성물의 가열에 따른 산화 거동은 열중량 분석기(TGA)를 사용하였고 니켈 입자표면의 잔류 불순물의 존재여부에 대해서는 X-선 광전자분광기(XPS)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NaOH의 영향

반응매질인 DEA 용액에서 염화니켈의 히드라진 환원 반응에 미치는 NaOH의 첨가 영향을 조사하였다. Fig. 1은 180°C, 40분 조건하에서 NaOH 첨가에 따라 얻어진 반응 생성물에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 모든 생성물은 1.0 μm 이하의 구형 분말이었다. NaOH 첨가량이 증가함에 따라 분말의 입경은 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이들 반응 생성물에 대하여 XRD 분석한 결과, 단일상의 니켈로 존재하였고 미반응 Ni(OH)₂는 확인되지 않았다. 상기의 반응에서 니켈 분말의 형성은 i) 니켈 이온으로부터 Ni(OH)₂의 형성, ii) Ni(OH)₂의 해리, iii) 해리된 니켈 이온의 환원, iv) DEA 용액으로부터 핵생성 및 성장에 의한 것이다.¹⁰⁾ 다음은 DEA 용액에서 해리된 니켈이온의 히드라진의 환원 반응식을 나타내었다.



식 (1)에서 보는 바와 같이, 알칼리 영역에서 용액의 pH가 증가할수록 히드라진의 환원 반응 증가가 예상된다. 그러나 용액의 pH 증가는 니켈 이온의 가수분해로 인하여 Ni(OH)₂가 침전되어 환원 반응속도가 감소하거나 환원 반응이 정지할 것이다. 그러나 본 실험에서는 니켈 이온의 가수분해를 최소화하기 위해서 미량의 NaOH를 첨가하였다. 그 결과, NaOH 첨가량이 1.3×10⁻³ mol/l와 3.2×10⁻² mol/l인 경우, 입경은 0.3 μm와 0.45 μm로서 거의 유사한 반면에 그 첨가량이 2.5×10⁻¹ mol/l인 경우, 0.82 μm로서 크게 성장하였다. 이것은 DEA 용액에서 NaOH 첨가로 인하여 생성된 Ni(OH)₂의 반응 슬러리에 대한 니켈 이온의 환원 분해 반응 속도가 느려 핵 생성에 대한 구동력이 낮아지므로 핵생성의 수의 감소에 의하여 입자를 크게 증가시킨 것으로 생각된다. 한편, Fig. 1의 SEM 사진에서 NaOH를 첨가하지 않은 경우(Fig. 1(a)), 니켈 분말은 구형 입자들이 심하게 응집이 되어 포도송이의 형태의 응집을 나타낸 반면에 NaOH를 첨가한 경우 입자들이 직선으로 연결된 사슬(chain)형태의 응집을 나타내었다. DEA 용액에서 NaOH의 첨가는 분말의 입경을 증가시킬 뿐만 아니라 니켈 입자간의 응집을 포도송이형태에서 사슬형태로 변화시켰음을 알 수 있다. DEA 분자는 에틸렌옥사이드기와 아민

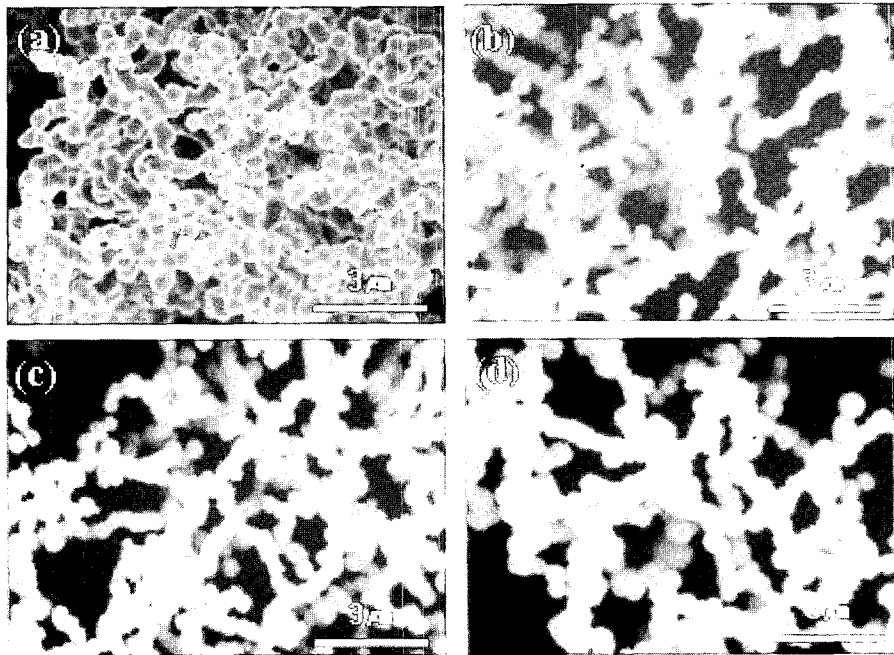


Fig. 1. SEM micrographs of the powders obtained by the reduction of nickel chloride solution containing various amounts of NaOH in DEA solution. (a) No addition (b) 1.3×10^{-3} mol/L, (c) 3.2×10^{-2} mol/L and (d) 2.5×10^{-1} mol/L.

기로 구성되어 있으며 방향족 아민은 금속 이온에 대한 완만한 환원 작용을 한다. 아민에 의한 환원 작용은 다수의 아민이 존재하고 이러한 아민기가 앵커 일부분으로서 니켈 분말의 입자 표면에 흡착하는 것으로 추정된다. 이러한 경우, 외측으로 소수성의 에틸렌옥사이드가 배향되어 니켈 입자간의 응집을 억제시켜 분산성에 영향을 미칠 것이다.¹¹⁾ 따라서 DEA 용액에 NaOH를 첨가하지 않은 경우, 용액 안에서 아민과 같은 이온화된 염기성 유기화합물이 입자표면에 흡착하여 표면이 소수성이 되고 덜 수화되어 소수성 입자표면 사이에 강한 접촉에 의하여 형성할 것이다. 반면에 NaOH를 첨가한 경우, 용액 안에 존재하는 NH_4^+ 와 OH^- 이온의 존재가 니켈 입자표면을 일부 수화하여 입자표면 전하의 비대칭적인 분포에 영향을 주기 때문에 이에 의해 형성된 쌍극자-쌍극자의 상호작용이 열적에너지 또는 정전기적 반발력보다 높게 되어 dimer를 형성하고 이때 형성된 자기모멘트에 의하여 chain 형태로 성장한 것으로 생각된다.

3.2 혼합용매의 영향

혼합용매의 특성이 니켈 분말의 분산성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응 매질 DEA와 TEA를 사용하여 변화시켰다. Fig. 2는 NaOH 첨가량이 1.3×10^{-3} mol/L을 함유한 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 반응 슬러리를 사용하여 DEA에 대한 TEA 혼합비에 따라 얻어진 생성물에 대한 SEM 사진을 나타내었다. TEA를 첨가하지 않은 경우(Fig. 1(b))와 DEA에 대한 TEA 혼합비가 25%인 경우에 비하여

DEA에 대한 TEA 혼합비가 50%인 경우, 어느 정도 입자들 간의 사슬이 끊어져 분산성이 향상되었다. 그러나 DEA에 대한 TEA 혼합비가 75%인 경우, 조대한 입자(1~2 μm)의 생성으로 인하여 전반적으로 입도는 불균일하였다. 따라서, DEA에 대한 TEA의 혼합비의 증가는 히드라진의 환원 반응 시 용액의 점도를 상승시키고 이온과 분자들이 핵생성에 필요한 활성화 에너지를 증가시키므로 핵생성의 수의 감소에 의하여 입자를 크게 증가시킨 것으로 생각된다.

3.3 반응온도의 영향

반응매질인 DEA 용액에서 반응온도 200~240°C의 영향을 조사하였다. Fig 3은 반응온도에 따라 얻어진 생성물에 대한 SEM 사진이다. 반응온도는 분말의 크기 및 형태에 많은 영향을 주었다. 200°C에서 분말의 입경은 1.0 μm 이하였지만 반응온도가 증가함에 따라 입자는 크게 성장하여 220°C에서 1.0~2.0 μm 범위를 갖는 다결정성 입자를 나타내었다. 그러나 반응온도 240°C에서는 비교적 높은 온도에서 크고 작은 입자간의 소결로 인한 응집 현상과 일부 치밀화된 큰 결정체가 관찰되어 이상적인 원료 분말로서 사용하기에는 바람직하지 못하였다. Fig. 4는 반응온도에 따른 얻어진 생성물에 대한 XRD 분석한 결과이다. 모든 생성물로부터 단일상의 니켈이 생성되었고 반응온도의 증가로 인하여 니켈의 회절 피크가 증가하여 결정자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 통상, 폴리올법에 의한 금속 분말의 입자 형성 과정은 균일 핵

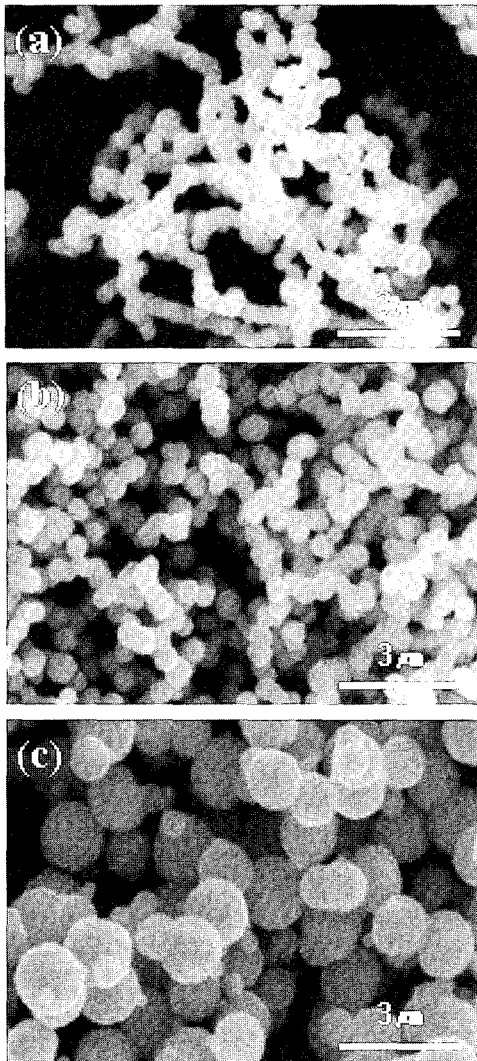


Fig. 2. SEM micrographs of the powders obtained as a function of volume ratio of TEA to DEA at 180°C for 40 min. (a) 25 vol.%TEA, (b) 50 vol.%TEA and (c) 75 vol.% TEA.

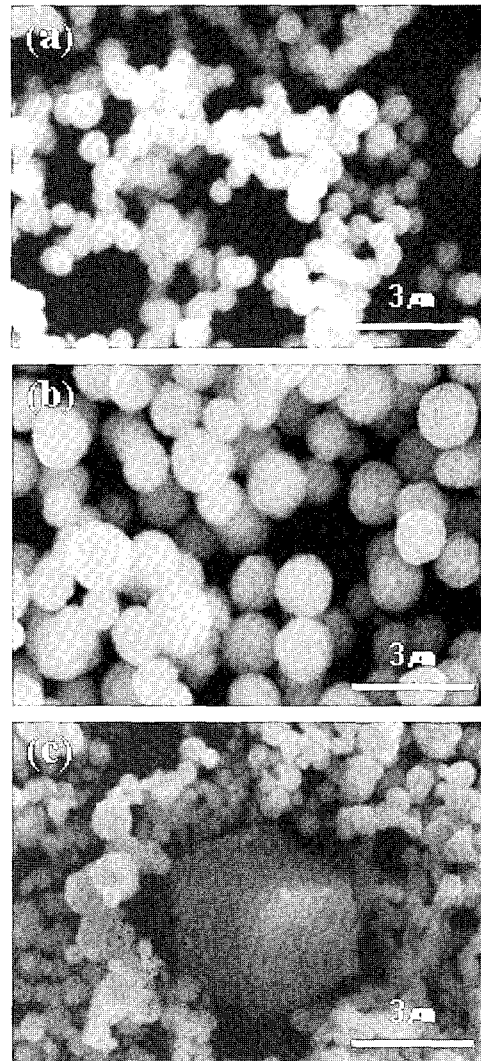


Fig. 3. SEM micrographs of the powders obtained as a function of reaction temperature for 40 min. (a) 200°C, (b) 220°C, and (c) 240°C .

생성에 의한 것으로 금속 이온의 환원에 의해 과포화도가 지속적으로 증가하여 임계 농도에 도달하면 핵생성이 단시간에 진행된다. 입자 침전으로 인하여 과포화도는 더 이상 핵생성이 불가능한 농도 Co로 감소하고 다시 존재하고 있는 핵은 계의 평형 농도인 Cs로 감소할 때까지 계속 성장한다. 따라서 과도한 용질을 소비하는 단 한번의 순간적인 핵생성이 되어야 균일한 크기의 입자를 형성할 수 있다. 만약 핵생성 및 성장 단계에서 입자간의 흡착이나 응집은 과도한 입자의 성장과 입자간의 소결을 초래할 수 있기 때문에 핵생성 및 성장 단계를 분리하여 제어하는 것이 단분산을 갖는 구형분말을 얻는데 중요하다. 그러나 본 실험에서는 폴리올 공정과는 달리 반응매질로 DEA 용액을 사용한 경우 반응온도가 증가함에 따라 니켈 분말의 입경은 오히려 증가하였고, 특히 반

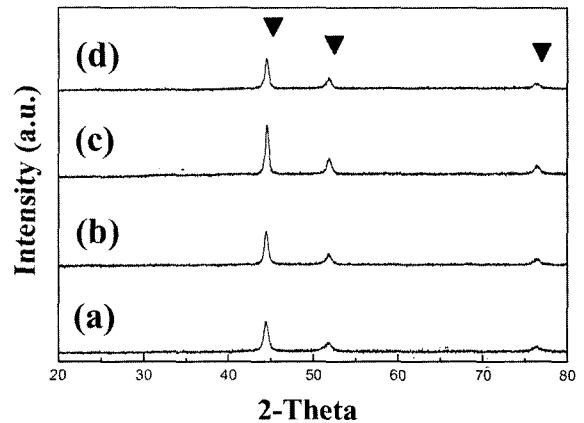


Fig. 4. XRD patterns of the powders obtained as a function of reaction temperature for 40 min. (a) 180°C, (b) 200°C, (c) 220°C, and (d) 240°C.

응 온도 240°C에서는 오히려 응집 현상으로 인한 큰 다 결정체가 얻어졌다. 이것은 반응온도가 증가할수록 입자 핵 끼리 상호 충돌하여 열 응집이 일어나거나 입자의 핵 성장 속도가 오히려 핵생성 속도보다 빨라지기 때문에 응 집 입자의 조대화 현상에 크게 기여한 것으로 생각된다.

3.4 반응 시간의 영향

반응매질인 DEA 용액에서 반응시간 0.3~40분의 영향을 조사하였다. Fig. 5는 반응시간에 따라 얻어진 생성물의 SEM 사진과 입도 분석한 결과를 나타내었다. 입도 분석은 SEM 사진으로부터 100개 입자를 선정하여 측정하여 구하였다. 반응시간이 0.3분인 경우 입도는 0.3~1.1 μm 범위로서 평균 입경은 0.81 μm, 표준편차는 0.73 μm이고, 반응시간이 20분인 경우 입도는 0.4~1.3 μm 범위로 평균입경은 0.73 μm, 표준편차는 1.40 μm이었다. 따라서 상기의 결과로 미루어 보아 220°C에서 반응시간이 0.3분과 20분인 경우 분말의 평균입경은 거의 유사하지만 반응시간이 증가함에 따라 작은 입자의 분율이 감소하여 큰 입자 분포로 전이됨을 알 수 있다. 이것은 니켈 분말의 형성과 관련되는 것으로 반응시간이 짧아질수록 반응속도의 증가하여 순간적인 핵 생성과 성장에 의

하여 응집에 의한 조대화가 없고 균일한 작은 니켈 입자의 생성이 가능함을 의미한다.

3.5 분말의 특성

Fig. 6는 220°C 0.3분 조건하에서 얻어진 니켈 분말에 대한 산화거동을 조사하기 위한 열중량 분석(TGA)한 결과를 나타내었다. 400°C 부근에서 산화로 인하여 중량

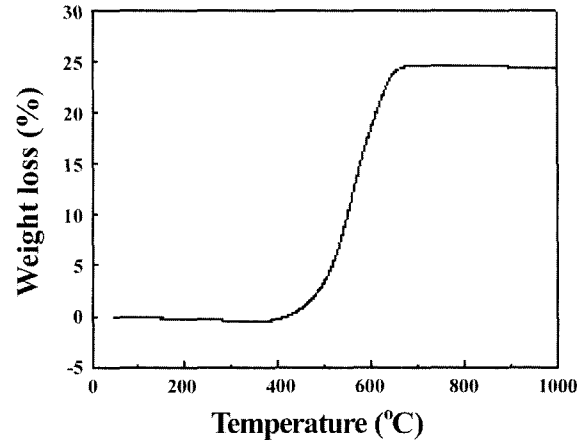


Fig. 6. TGA curve of the nickel powder.

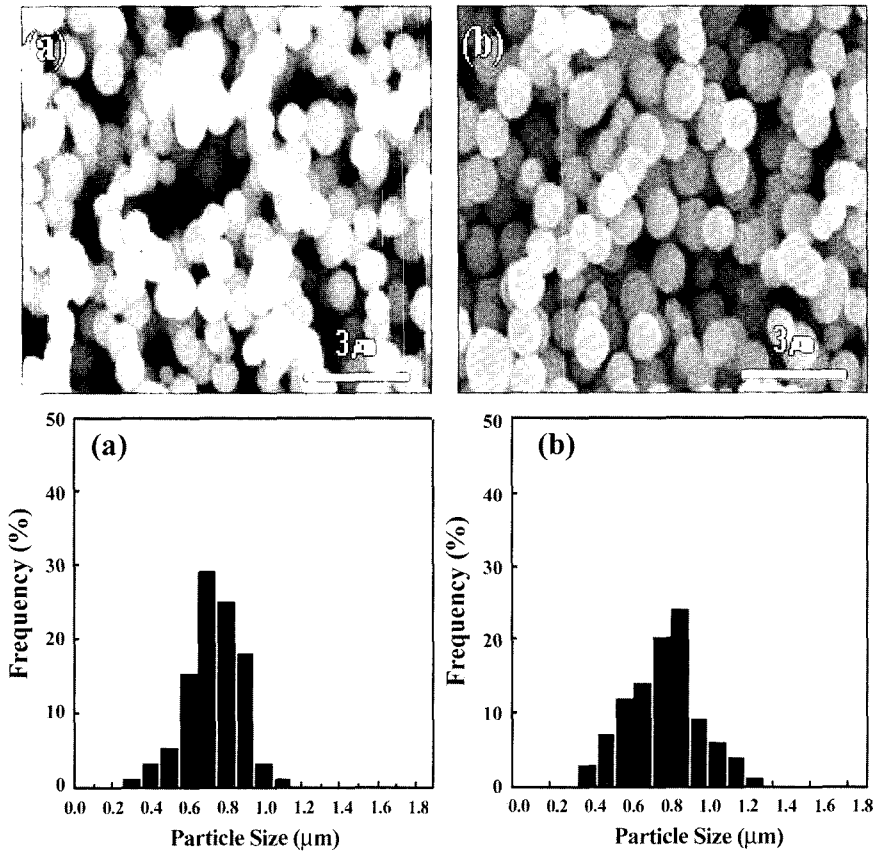


Fig. 5. SEM micrographs and particle size distributions of the powders obtained as a function of various reaction time at 220°C (a) 0.3 min and (b) 20 min.

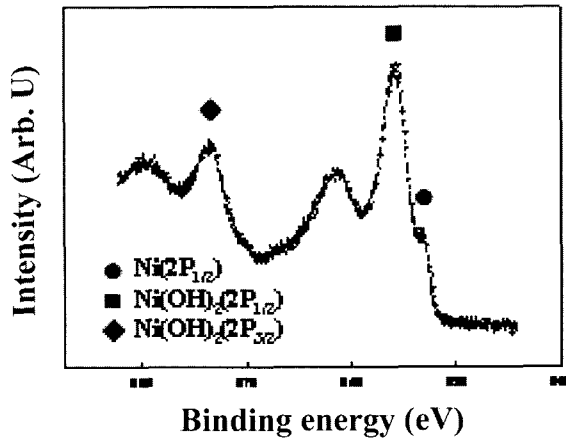


Fig. 7. XPS result of the nickel powder.

이 급격히 증가하였고, 700°C에서는 거의 일정하였다. 이때 전체 중량 증가는 약 25% 정도이었다. 300°C 부근에서 가열에 따른 중량 감소는 관찰되지 않았다. 이들 Ni 분말의 입자표면에 대하여 XPS분석을 행하였다(Fig. 7). 결합에너지 852.5, 856, 870 및 873 eV에 위치한 피크는 각각 Ni(2P_{1/2}), Ni(OH)₂(2P_{1/2}), Ni(2P_{3/2}) 및 Ni(OH)₂(2P_{3/2})이었다. 따라서 상기의 결과로 미루어 보아 니켈입자 표면에는 Ni 및 Ni(OH)₂가 공존함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

DEA 용액로부터 Ni(OH)₂ 반응 슬러리의 히드라진 환원반응에 의하여 니켈 분말을 제조하였고 NaOH의 첨가, 혼합용매의 조성, 반응온도 및 시간이 분말의 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

(1) 180°C, 40분 조건하에서 NaOH의 첨가로부터 모든 생성물은 1.0 μm 이하의 구형 분말이었다. DEA 용액에서 NaOH의 첨가는 분말의 입경뿐만 아니라 분말의 응집구조를 변화시켰다.

(2) DEA에 대한 TEA 혼합비가 증가함에 따라 사슬 형태의 응집을 다소 완화하였고 DEA에 대한 TEA 혼합비 75%에서는 1~2 μm의 조대한 입자가 생성되었다.

(3) 반응 온도는 분말의 입자크기 및 형태에 많은 영

향을 주었다. 특히, 반응 온도 240°C에서는 응집 현상으로 인한 큰 다결정체가 얻어졌다.

(4) 220°C의 조건하에서 반응시간 40분, 20분, 0.3분으로 감소함에 작은 입자 분율의 증가로 인하여 좁은 분포로 전이되었고 분말의 입경은 감소하였다.

(5) 220°C, 0.3분에서 얻어진 니켈 분말은 400°C 부근에서 산화가 일어나기 시작하여 700°C에서는 거의 일정하였다. 이때 전체 중량 증가는 약 25% 정도이었다고 300°C 부근에서 가열에 따른 중량 감소는 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 학술진흥재단 지원에 의하여 수행되었으며 이의 지원에 감사드립니다(KRF-2004-005-C00041).

참 고 문 헌

1. Y. D. Li, C. W. Li, H. R. Wang, L. Q. Li and Y. T. Qian, Mater. Chem. Phys., **59**, 88 (1999).
2. Y. B. Lee, Y. T. Moon, D. W. Shin and K. H. Kim, Kor. J. Mater. Res., **12**, 803 (2002).
3. K. Watara, A. Takeshi and T. Hideo, JP Patent 11236605 (1999).
4. S. Stopic, J. Nedeljkovic, Z. Rakocevic and D. Uskokovic, J. Mater. Res., **14**, 3059 (1999).
5. F. Fievet, J. P. Lagier and B. Blin, Solid State Ionics, **32**, 198 (1989).
6. C. D. Sanguesa, R. H. Urbina and M. Figlarz, Solid State Ionics, **63**, 25 (1993).
7. F. Fievet, F. F. Vincent, J. P. Laglier, B. Dumont and M. Figlarz, J. Mater. Chem. **3**, 627 (1993).
8. M. S. Hegde, D. Larcher, L. Dupont, B. Beaudoin, K. T. Elhissen and J. M. Tarascon, Solid state Ionics, **93**, p33 (1997).
9. A. Degen and J. Macek, Nanostructured Materials, **12**, 225 (1999).
10. K. Yu. D. J. Kim, H. S. Chung and H. Jiang, Materials Lett., **57**, 3992 (2003).
11. T. Kobayashi, J. Col, Mater. Jpn., **75**, 66 (2002).