

Preparation of Nickel Powders by the Reduction of Hydrazine from Diethanolamine Solutions

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

(Received April 27, 2005; Accepted May 27, 2005)

DEA 용액으로부터 히드라진의 환원 반응에 의한 니켈 분말 제조

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

부산대학교 재료공학부

*부산대학교 유전체 물성연구소

**한국기계연구원 재료기술연구소

(2005년 4월 27일 접수; 2005년 5월 27일 승인)

ABSTRACT

Nickel powders synthesized by the reduction of hydrazine of nickel salts from diethanolamine(DEA) solution, and investigated the morphological characteristics of nickel powders with the addition of hydrazine, reaction temperature, the composition of mixed solvents. The addition of hydrazine in DEA solution largely affected on size control of nickel powders. Under N_2H_4/Ni^{2+} molar ratio= 1.5 and 2.0 conditions, spherical nickel powders in the submicron range obtained, owing to higher the reduction rate. An increase of temperature increased the size of nickel particles. At 220°C for 40 min, the nickel powders composed of polyhedral particles with high crystalline in the submicron range. The mixed volume ratio of TEA to DEA affected on the increase of particle size and the inhibition of agglomerate between particles.

Key words : Nickel, Powder, DEA solution, Hydrazine, Size control

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 하

고 이것을 주로 티탄산바륨인 세라믹 유전체층의 그린 시트 위에 스크린 인쇄하여 도포, 건조시킨 후, 이것을 여러 층으로 쌓아 압착한 후 환원성 분위기하에서 1300°C 정도에서 소성하여 제조한다. 통상 내부 전극 층의 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 전극 막 중에서는 충전 밀도가 낮고, 또한 소성과정 시 전극막의 수축량이 기판인 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 분

[†]Corresponding author : Yang Do Kim

E-mail : yangdo@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2478 Fax : +82-51-512-0528

무 건조법은 대표적인 기상법에 의하여 제조된 금속 분말로서 비교적 단분산이 우수하지만 제조비용이 높고 생산성이 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 반응매질로서 디에탄올아민(DEA)용액을 사용하여 니켈염의 히드라진 환원반응에 의한 니켈 분말을 제조하였고, 니켈분말의 특성에 미치는 히드라진의 첨가, 반응 온도 및 반응매질의 혼합비의 영향을 조사하였다.

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. 500 ml DEA 용액에 염화니켈 0.02 mol을 용해시켜 180~240°C에서 40분간 환원 반응하였다. 이때 소정온도에서 환원제인 히드라진을 N₂H₄/Ni²⁺ 몰비가 0.5~2.0 범위가 되도록 첨가하였다. 이렇게 얻은 침전물을 여액 분리하고 반응물의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올로 반복 수세한 후 50°C에서 24시간 건조하였다.

생성물에 대한 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD), 분말의 입자 크기 및 형태는 주사전자현미경(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. 히드라진의 영향

DEA 용액으로부터 염화니켈의 히드라진 환원반응에 의한 니켈 분말의 생성을 조사하였다. Fig. 1은 반응온도 180°C, 반응시간 40분에서 환원제인 히드라진의 첨가에 따라 얻어진 반응 생성물에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 히드라진의 첨가량(N₂H₄/Ni₂+몰비)이 0.5와 1.0에서 조대하고 불균일한 입자로 관찰되었다. 반면에, 히드라진의 첨가량이 1.0과 2.0에서는 1.0 μm 이하의 구형 입자이었고 입자들이 심하게 응집이 되어 포도송이 형태로 관찰되었다. 이들 반응 생성물에 대하여 XRD 분석한 결과(Fig. 2), 단일상의 니켈(Ni)로 존재하였고 미반응 Ni(OH)₂는 확인되지 않았다. DEA 용액으로부터 니켈염의 히드라진의 환원반응에 의한 니켈 분말의 형성은 (i) DEA 용액에서의 NiCl₂

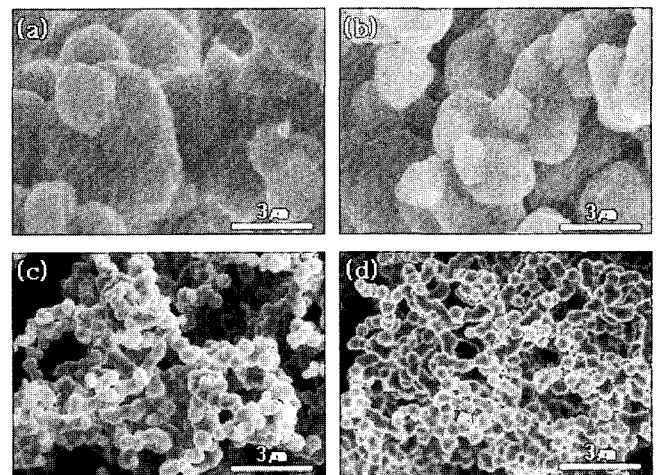


Fig. 1. SEM micrographs of the powders obtained with N₂H₄/Ni²⁺ mole ratio in DEA solutions at 180°C for 40 min.; (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, and (d) 2.0.

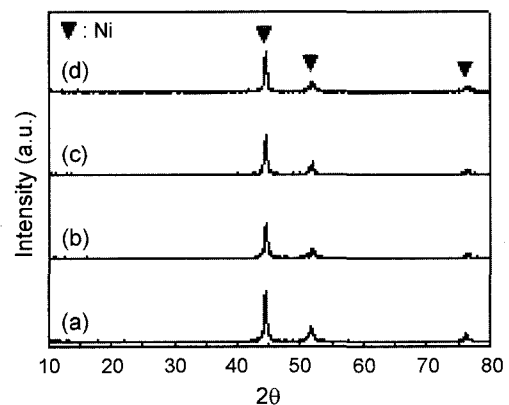
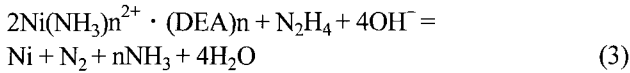
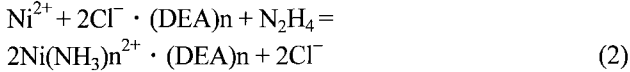
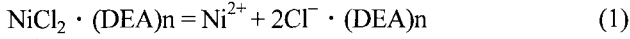


Fig. 2. XRD patterns of the powders obtained with N₂H₄/Ni²⁺ mole ratio in DEA solutions at 180°C for 40 min.; (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, and (d) 2.0.

의 분해, (ii) Ni 착염의 형성 및 히드라진에 의한 환원분해, (iii) DEA 용액에서 Ni 입자들의 핵 생성 및 성장에 의한 것이다. 다음은 DEA 용액에서 니켈염의 히드라진 환원반응을 나타내었다.



식(3)에서 니켈 착염에 대한 히드라진의 환원반응은 알칼리 영역에서 유리하기 때문에 히드라진의 첨가량이 증가할수록 니켈의 환원반응 속도를 증가시킬 것이다. 따라서 히드라진의 첨가량이 0.5와 1.0인 경우에는 니켈 착염에 대한 환원반응 속도가 느리기 때문에 핵 생성에 대한 구동력이 낮아져 핵생성 수는 감소하고 오히려 핵 성장을 크게 하여 조대하고 불균일한 입자가 생성되었다. 반

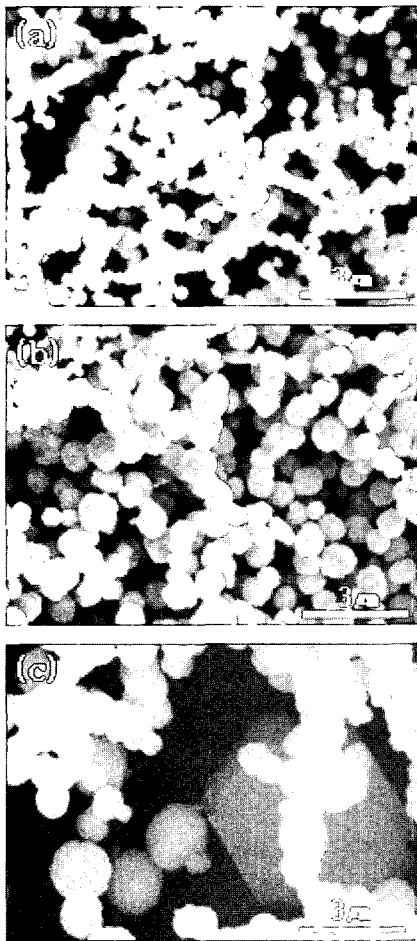


Fig. 3. SEM micrographs of the powders obtained as a function of reaction temperature for 40 min in DEA solutions; (a) 200°C, (b) 220°C, and (c) 240°C.

면에 히드라진의 첨가량이 1.5와 2.0인 경우 높은 환원반응으로 인하여 핵성장 속도 억제하고 오히려 핵생성 속도를 크게 하여 균일한 크기를 갖는 미세한 분말이 생성된 것으로 생각된다.

3.2. 반응온도의 영향

니켈 분말의 형성에 미치는 반응온도의 영향을 조사하였다. Fig. 3은 히드라진의 첨가량이 1.5인 조건하에서 반응온도를 200~240°C, 40분으로 변화하여 얻어진 생성물에 대한 SEM 사진이다. 반응온도가 증가할수록 니켈 분말의 입경을 증가시켰다. 200°C에서는 약 0.5 μm의 구형에 가까운 다결정성 입자가 관찰되었고 반응온도가 220°C로 증가함에 따라 입자는 크게 성장하여 1.0 μm의 다결정체 입자로 관찰되었다. 그러나 반응온도 240°C에서는 2.0 μm의 조대한 입자와 일부 치밀화된 큰 결정체가 관찰되었고, 이것은 이상적인 원료분말로서 사용하는 데는 부적합하였다. 통상, 폴리올법에 의한 금속 분말의 입자 형성 과정은 균일 핵생성에 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 거의 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 중요하다. 그러나 본 실험에서는 폴리올 공정과는 달리 반응매질로 DEA 용액을 사용한 경우 반응온도가 증가함에 따라 니켈 분말의 입경은 오히려 증가하였고, 특히 반응 온도 240°C에서는 오히려 응집 현상으로 인한 큰 다결정체가 얻어졌다. 이것은 반응온도가 증가할수록 입자핵끼리 상호 충돌하여 열응집이 일어나거나 입자의 핵성장 속도가 오히려 핵생성 속도보다 빨라지기 때문에 응집 입자의 조대화 현상에 크게 기여한 것으로 생각된다.

3.3. 혼합용매의 영향

니켈 분말의 형성에 미치는 혼합용매의 영향을 조사하였다. Fig. 4는 반응온도 180°C와 220°C, 반응시간 40분의 조건하에서 반응매질인 DEA에 대한 TEA의 혼합부피비를 달리하여 얻어진 생성물에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 반응온도 180°C인 경우(Fig. 4(a),(b)) TEA를 첨가하지 않은 경우(Fig. 1(c))에 비하여 포도송이 형태의 입자들 간의 응집이 억제되어 75% TEA에서는 양호한 분산성을 나타내었다. 한편 220°C에서(Fig. 4(c), (d)) TEA를 첨가하지 않은 경우(Fig. 3(c))에 비하여 입자가 조대하게

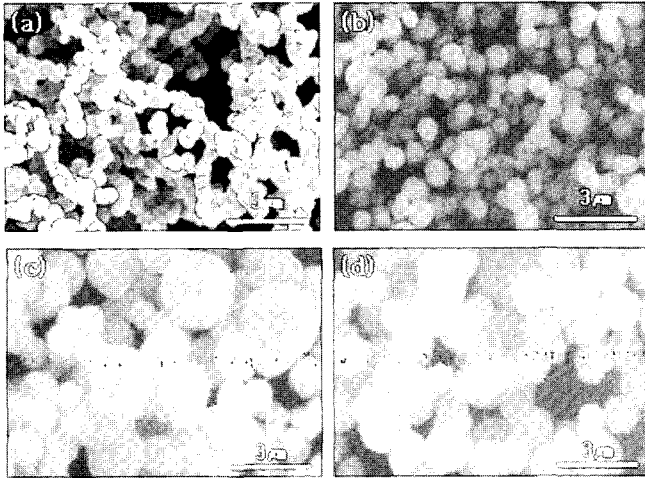


Fig. 4. SEM micrographs of the powders obtained with the mixed volume ratio of TEA to DEA (a) 25 vol% TEA, (b) 75 vol% TEA at 180°C for 40 min, (c) 25 vol% TEA, and (d) 75 vol% TEA at 220°C for 40 min.

성장하여 전반적으로 입도는 불균일하였다. 따라서 상기의 결과로부터 DEA에 대한 TEA의 혼합비가 증가할수록 니켈 분말의 입경을 증가시킬 뿐만 아니라 분말의 응집을 억제하여 분산성을 향상시키는 작용을 하였다. 에탄올 아민은 물과 알콜에 대한 용해도가 좋고 산과 반응하여 에스테르아민과 염을 생성하는 물리적 특성으로 인하여 각종 세제, 섬유처리제, 윤활제, 시멘트 첨가제 등 각종 계면 활성제의 기초원료 및 첨가제 등의 광범위한 용도로 사용되고 있다. DEA 분자는 에틸렌옥사이드기와 아민기로 구성되어 있으며 방향족 아민은 금속 이온에 대한 완만한 환원 작용을 한다. 아민에 의한 환원 작용은 다수의 아민기 존재하고 이러한 아민기가 앵커 일부분으로서 니켈 분말의 입자 표면에 흡착하는 것으로 추정된다. 이러한 경우, 외측에 에틸렌옥사이드가 배향되어 입자간의 응집을 억제하고 분산성에 영향을 미칠 것이다.¹¹⁾ 따라서 DEA에 대한 TEA의 혼합비의 증가는 입자간의 응집을 억제시킬 뿐만 아니라 상대적으로 높은 비점에 의해 용액의 점도를 상승시키고 이온과 분자들이 핵생성에 필요한 에너지를 증가시키므로 핵생성 수의 감소에 인하여 입자를 크게 증가시킨 것으로 생각된다.

3.4. 분말의 특성

Fig. 5는 반응온도 220°C, 반응시간 40분의 조건하에서 얻어진 니켈 분말에 대한 산화거동을 조사하기 위한 열중량 분석(TGA)한 결과를 나타내었다. 300°C 부근에서 산화로 인하여 중량이 급격히 증가하였고, 720°C에서는 거의 일정하였다. 이때 전체 중량 증가는 약 26% 정도이었다. 300°C 부근에서 가열에 따른 중량 감소는 관찰되지 않았다. 이들 Ni 분말의 입자표면에 대하여 XPS 분석을

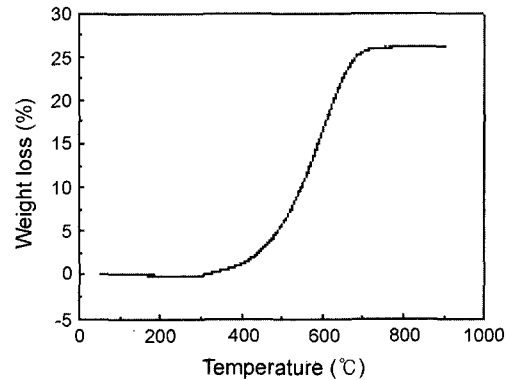


Fig. 5. TGA curve of the nickel powder obtained at 220°C for 40 min.

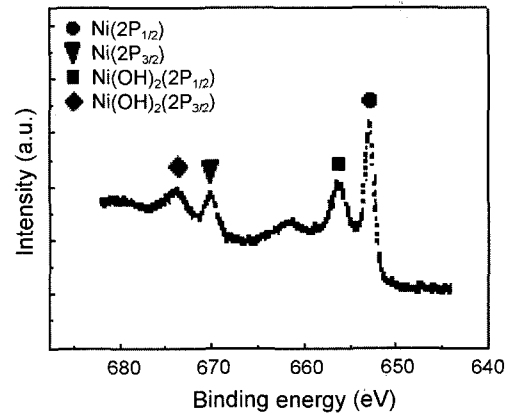


Fig. 6. XPS result of the nickel powder obtained at 220°C for 40 min.

행하였다(Fig. 6). 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 용액으로부터 니켈염의 히드라진 환원 반응에 의하여 미립의 니켈 분말을 제조하였고, 니켈 분말의 특성에 미치는 히드라진의 첨가, 반응 온도 및 혼합용매의 영향을 검토하였다.

1. DEA용액에서 히드라진의 첨가는 니켈 분말의 형성에 크게 영향을 주었고, 그 첨가량이 1.5 m/와 2.0 m/인 경우 높은 환원 반응으로 인하여 1.0 μm 이하의 구형 분말을 얻을 수 있었다.

2. 히드라진의 첨가량이 1.5 m/와 반응시간이 40분인 조건하에서 반응온도가 증가함에 따라 분말의 입경은 다소 증가하였다. 특히, 반응온도 220°C에서는 1.0 μm 이하의

구형에 가까운 다결정체 입자이었다.

3. DEA에 대한 TEA의 첨가는 니켈 분말의 입경 증가 및 입자간의 응집 억제에 효과적이었다.

4. 반응온도 220°C, 반응시간 40분에서 얻어진 니켈 분말은 300°C 부근에서 산화가 일어나기 시작하여 720°C에서 거의 일정하였고, 전체 중량 증가는 26%이었다. 300°C 부근에서 Ni(OH)₂의 탈수반응은 관찰되지 않았다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. Y. Shen, Z. Zhang, B. Zhao, Y. Zhu, and L. Hu, "Morphological Control of Ultrafine Nickel Powder Prepared by Chemical Reduction in Aqueous Solution," *FCAM*, 663-67 (1995).
2. Y. D. Li, C. W. Li, H. R. Wang, L. Q. Li, and Y. T. Qian, "Preparation of Nickel-Ultrafine Powder and Crystalline Film by Chemical Control Reduction," *Mat. Chem. Phys.*, **59** 88-90 (1999).
3. K. Watara, A. Takeshi, and T. Hideo, "Production of Nickel Powders," *JP Patent* 11236605 (1999).
4. S. Stopic, J. Nedkovic, Z. Rakocevic, and D. Uskokovic, "Influence of Additives on the Properties of Spherical Nickel Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *J. Mater. Res.*, **14** [7] 3059-64 (1999).
5. F. Fievet, J. P. Lagier, and B. Blin, "Homogeneous and Heterogeneous Nucleation in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles," *Solid State Ionics*, **32** 198-205 (1989).
6. C. D. Sanguesa, R. H. Urbina, and M. Figlarz, "Fine Palladium Powders of Uniform Particle Size and Shape Produced in Ethylene Glycol," *Solid State Ionics*, **63** 25-9 (1993).
7. F. Fievet, F. F. Vincent, J. P. Larglier, B. Dumont, and M. Figlarz, "Controlled Nucleation and Growth on Micrometre-size Copper Particle Prepared by the Polyol Process," *J. Mater. Chem.*, **3** [6] 627-32 (1993).
8. P. Y. Silvert, R. H. Urbina, and K. T. Elhsissen, "Preparation of Colloidal Silver Dispersions by the Polyol Process Part 2-Mechanism of Particle Formation," *J. Mater. Chem.*, **7** [2] 293-99 (1997).
9. A. Degan and L. Macek, "Preparation of Submicrometer Nickel Powders by the Reduction from Nonaqueous Media," *NanoStruct. Mater.*, **12** 225-30 (1999).
10. K. T. Elhsissen, F. Bonet, S. Grugeon, S. Lambert, and R. H. Urbina, "Room-Temperature Synthesis of Submicron Platinum and Palladium Powders in Glycols," *J. Mater. Res.*, **14** [9] 3707-12 (1999).
11. T. Kobayashi, "Preparation and Application of Concentrated Pastes of Noble Metal Nanoparticles," *J. Col. Mater. Jpn.*, **75** [2] 66-70 (2002).