

습식 환원법에 의한 Ni 분말 합성시 반응조건의 영향

김동현 · 박영민 · 김이중 · 진형호 · 박홍채 · 윤석영[†]
부산대학교 재료공학부

The Effect of Reaction Conditions on the Preparation of Ni Powder Using Wet Chemical Reduction Process

Dong-Hyun Kim, Young-Min Park, Yi-Joong Kim, Hyeong-Ho Jin, Hong-Chae Park and Seog-Young Yoon[†]
School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(2004년 8월 10일 받음, 2004년 10월 4일 최종수정본 받음)

Abstract Nickel ultrafine powder have been synthesized by chemical reduction of aqueous NiSO₄ with hydrazine at various reaction conditions. The effect of reaction conditions such as the amount of surfactant and reductor, and reaction temperature on the particle size and shape was investigated by the mean of XRD, SEM and SEM-PSA. Experiments showed that the ratio of N₂H₄/Ni and the reaction temperature were affected on the particle size of the nickel powder. The average particle size of synthesized nickel powder increased with increasing reaction temperature regardless of the ratio of N₂H₄/Ni. Also the surfactant could influence the size and agglomeration of ultrafine powder with the reaction temperature.

Key words Ni powder, nickel sulfate, wet-reduction process, hydrazine hydrate, surfactant.

1. 서 론

최근 반도체, 전자, 정밀산업 등 첨단 분야의 비약적인 발전에 따라 전자기기의 보급이 급속도로 증가하고 있으며, 특히 전자회로 소자는 전자기기의 처리능력 향상을 위해 미소화, 고기능화, 다양화 그리고 정밀화되고 있다.¹⁻³⁾ 이에 따라 균질한 형상, 좁은 입도분포 및 순도가 높은 미립 금속분말에 대한 수요가 급증하고 있으며, 전도성 잉크, 페이스트, 접착제, 전자파 차단재, 자성재료, 전기접점재료 등 새로운 분야의 용도개발로 금속분말의 사용량이 지속적으로 증가하고 있다. 또한, 전자 부품의 소형화 및 고용량화의 사회적 요청에 따라 박층화와 다층화가 절실히 요구되고 있는 실정에서 미립 금속분말의 역할은 매우 크다. 단분산 금속 미립자는 재료의 화학적 조성뿐만 아니라 입자의 크기, 형상 및 구조에 따라 특성이 달라지기 때문에 오랫동안 과학자들의 관심을 끌고 있다. 단분산 금속미립자는 적층세라믹 콘덴서(MLCC)에서도 사용되고 있고, 종래의 내부재료인 파라듐(Pd)에서 가격이 저렴한 니켈(Ni)로 전환되고 있으며, 그에 따른 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁻⁷⁾

니켈(Ni) 미립자의 제조에는 기상 반응법,^{8,9)} 분무 건조법,¹⁰⁾ 습식 환원법,^{11,12)} polyol법^{13,14)} 등이 많이 사용되

고 있다. 기상 반응법 및 분무 건조법에 의해 제조된 니켈(Ni) 금속분말은 비교적 단분산이 우수한 반면에 제조 비용이 높고 생산성이 낮으며, 핵생성 및 성장이 동시에 일어나기 때문에 입경 제어가 용이하지 않다. 습식 환원법은 대량생산이 가능하며, 비교적 미립자의 입경 제어가 용이하고 입도분포가 매우 좁은 미립자를 제조하기가 가능하나, 응집력이 강하여 입자의 크기와 형태가 제어된 분말을 제조하는 것이 쉽지 않다.¹⁵⁾ Polyol법은 polyol 자체가 보호제 역할을 하여 습식 환원법의 단점인 입자간 응집을 완화하기 위해 이용되고 있으나, 수율이 저조하고 합성용매를 polyol을 사용함으로써 제조공정상 산업적으로 친환경적 제조에 제약을 받는 단점을 갖고 있다. 따라서, 본 연구에서는 대량생산이 용이하며, 산업화 적용이 가능한 습식환원법을 이용하여 Ni 분말을 합성하고자 하며, 합성시 입자간 응집을 보완하기 위하여 분산제와 환원제의 첨가량을 달리하여 합성 Ni 분말의 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발물질로 실온에서 고체이며 공업적으로 널리 사용되고 있는 니켈(Ni) 금속 함유량이 24%인 Nickel Sulfate Hexahydrate (NiSO₄·6H₂O, Junsei Chemical Co., Ltd. 98%)을 사용하였고, 이때 용매로서

[†]E-Mail : syy3@pusan.ac.kr

이차이온 증류수를 사용하였다. 또한 Sodium Hydroxide (NaOH, Kanto Chemical Co., Ltd. 97%)를 사용하여 용액의 pH를 조절하였고, 응집을 완화하기 위한 분산제로서 Sodium pyrophosphate ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, SIGMA-ALDRICH, Inc., 99%)를 사용하였으며, 반응 suspension을 환원 시킬 환원제는 Hydrazine Hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Junsei Chemical Co., Ltd. 80%)를 사용하였다. 이차이온 증류수를 용매로 사용하여 0.64 M 농도의 황화니켈 수용액을 제조하였다. Hydrazine의 환원반응에 의한 니켈의 생성은 pH가 10 이상인 조건하에서 일어나는 것으로 보고된 바,¹⁶⁾ 본 실험에서는 NaOH를 첨가하여 pH를 12가 되게 하였다. 또한 입경제어 및 응집을 완화할 목적으로 Sodium pyrophosphate ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 분산제로 첨가하였다. 이렇게 혼합된 반응 suspension을 각각 60, 80°C에서 유지한 후 Hydrazine Hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 첨가($\text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}=2.5, 4.5, 7, 9$)하여 1시간 반응 시켰다. 얻어진 침전물로부터 여액을 분리하고 침전물 중에 존재하는 미반응 불순물을 제거하기 위하여 이차 이온증류수, 알코올 그리고 아세톤으로 수차례 세척 한 후 건조기에서 60°C로 8시간 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 전체적인 실험공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

합성된 분말의 상변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석 (D/max-IIA, Rigaku, Japan)을 통해 분석하였고, 분말의 입경과 형상은 주사현미경 (HITACHI S-4300, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원제의 첨가 영향

NiSO_4 수용액과 NaOH를 먼저 혼합하여 상태를 관찰한 결과 녹색을 띠는 것을 관찰 할 수 있었다. 60°C의 반응온도에서 환원제($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 첨가하고 몇 분 후 니켈의 핵생성이 되었음을 의미하는 검은색으로 변하는 현상을 관찰 할 수 있었다. 환원반응 종료 후 고체 반응물에 대한 XRD분석결과 Ni peak가 존재하였고, 반응온도 60°C에서 환원제의 첨가량($\text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}=2.5, 4.5, 7, 9$)에 따른 변화에 대해 XRD분석을 한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 환원제의 환원반응에 의해 Ni peak가 나타났으나, 상대적으로 환원제가 적게 첨가된 경우 미반응 물질인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ peak가 나타났다. 이는 일정온도와 시간에서 환원제의 적정첨가량이 니켈 미분말 생성의 주요인자인 것으로 여겨지며, 이는 앞선 연구결과¹⁴⁾와 일치한다.

환원제의 첨가량에 따라 입자형상을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었고, 환원제의 첨가량에 따라 입자 사이즈가 다소 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은, 일반적으로 같은 반응온도에서 환원제의 첨가량이 증가함에

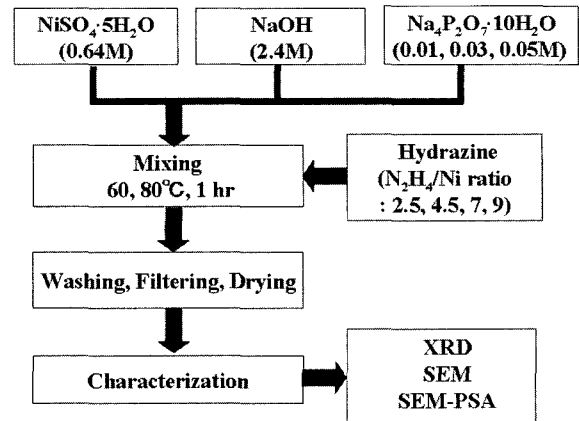


Fig. 1. The experimental procedure for synthesizing of Ni powders.

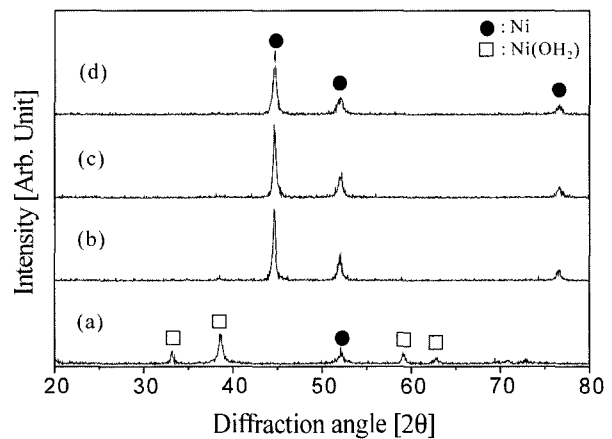


Fig. 2. XRD patterns of the samples obtained at 60°C for 1 hr with (a) 2.5, (b) 4.5, (c) 7 (d) 9 of $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}$ ratio in water solution.

따라 환원반응이 빠르게 진행되어 미반응 물질인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 생성을 억제시킴으로 상대적으로 Ni의 생성이 보다 활발히 일어날 수 있게 하여 Ni의 입자 사이즈가 작아지는 것으로 사료된다. 따라서 환원제의 첨가량에 따라 형성시키고자 하는 입자의 핵생성과 입자성장이 많은 영향을 받는 것으로 여겨진다.¹⁵⁾

3.2 반응온도영향

반응온도의 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 80°C로 고정된 채 환원제의 첨가량을 변화시켜 실험을 행하여 얻은 반응물의 결정성에 대한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 환원제의 첨가량이 증가함에 따라 Ni의 결정성이 향상되고 있음을 알 수 있다. 이는 반응온도의 상승으로 인하여 환원제의 첨가량이 많아짐에 따라 미반응물질인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 생성이 억제됨으로써 상대적으로 Ni 주 peak가 증가하는 것으로 사료

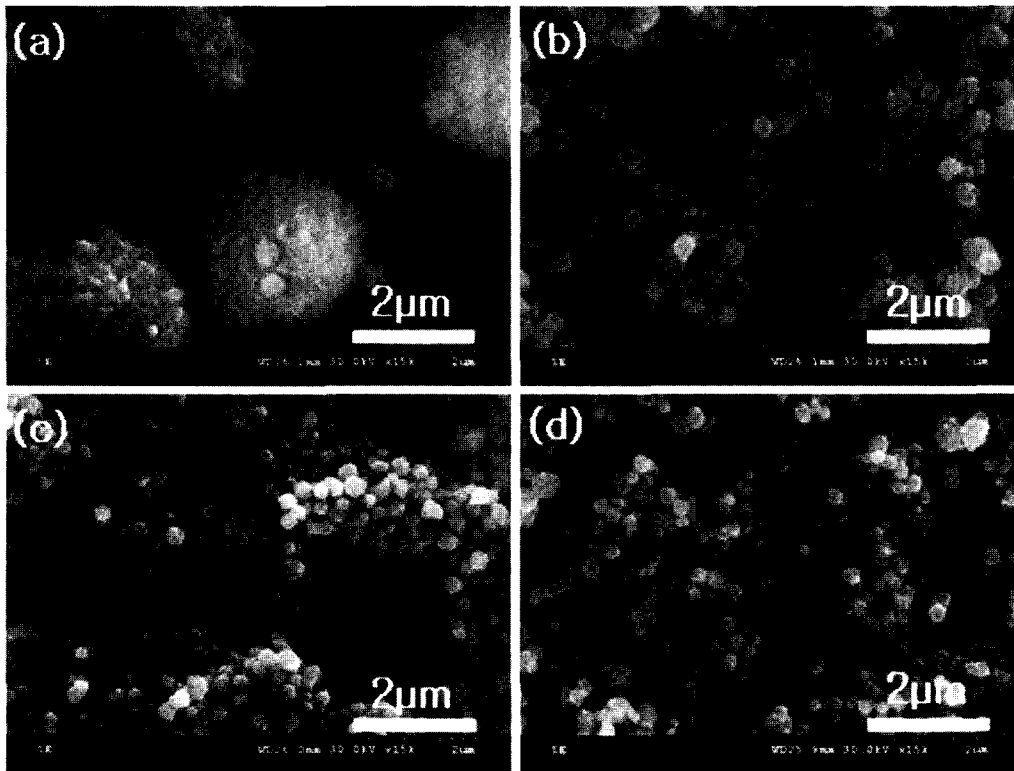


Fig. 3. SEM micrographs of the samples obtained at 60°C for 1 hr with (a) 2.5, (b) 4.5, (c) 7 (d) 9 of N_2H_4/Ni ratio in water solution.

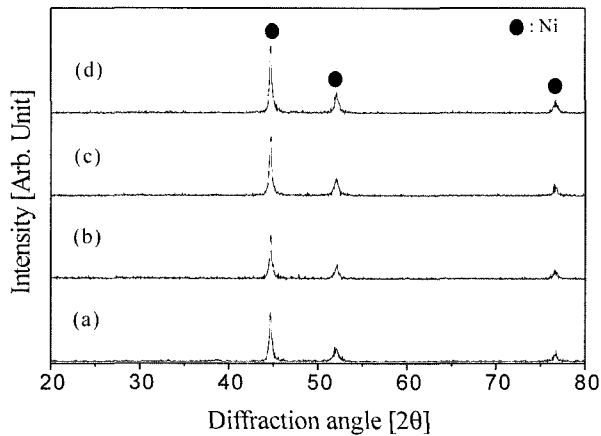


Fig. 4. XRD patterns of the samples obtained at 80°C for 1 hr with (a) 2.5, (b) 4.5, (c) 7 (d) 9 of N_2H_4/Ni ratio in water solution.

된다.

환원제의 첨가량에 따라 입자형상을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. SEM 관찰 결과에서 볼 수 있듯이, 일반적으로 높은 반응온도에서의 환원제의 역할은 높은 온도에서 환원반응이 더 빠르게 진행됨에 따라 니켈(Ni) 미분말의 핵생성과 핵성장이 동시에 일어남으로서 환원제의 첨가량에 따라 입자 사이즈의 차이는 별로 없는 것

으로 사료된다. 이는 Ni 분말이 효과적으로 생성된 반응온도(80°C)에서는 환원제 첨가량이 증가하여도 입자 형상 제어에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있으며, 또한 거친 표면을 갖는 큰 입자는 Ni이온의 착이온 형성 반응으로 계속 진행하기 때문에 전 과정에서 핵생성과 성장이 동시에 진행되는 것으로 판단되어진다. LaMer¹⁷⁾에 의하면 단분산 입자를 얻기 위해서 한번 핵생성이 일어난 후에는 이온의 농도가 자체 핵 생성을 유도할 수 없도록 과포화농도 이하로 감소되어야 하며 더 이상 핵 생성이 일어나지 않고 단지 핵 성장만이 일어나야 한다고 했다. 그러므로 이러한 경우 핵생성에 의하여 발생한 일차입자가 반응과정 중에 서로 응집하여 균일한 크기를 갖는 구형분말을 가지며, 또한 침전반응 초기에서는 일차입자가 응집되어 더 큰 입자를 형성하고, 반응이 진행됨에 따라 연속적으로 형성되는 작은 크기의 일차 입자는 반발력이 상대적으로 작아 서로 간에 응집이 발생하거나 혹은 큰 입자와의 응집이 발생하여 소실되어 최종입자크기를 형성한다고 생각된다. 따라서 $NiSO_4$ 의 농도에 따라 환원제의 양은 일정해야 하며, 입자 사이즈 제어를 위해 반응온도를 60°C 근처에서 시행하여야 하고, 입자 사이즈는 줄이고 입자형상이 완전 구형의 균일한 분말을 얻기 위해서는 핵생성은 빠르게 입자성장은 천천히 성장시킬 필요성이 요구되어진다.

3.3 분산제의 첨가영향

응집입자의 크기를 제어하기 위하여 분산제 (Sodium pyrophosphate)의 첨가량을 변화시켜 실험한 결과 입자의

형상을 Fig. 6에 나타내었다. SEM 관찰 결과에 의하면 반응온도 60°C에서 분산제의 첨가량이 0, 0.01, 0.03, 0.05 mol%로 증가함에 따라 얻어진 Ni 입자 사이즈가 대

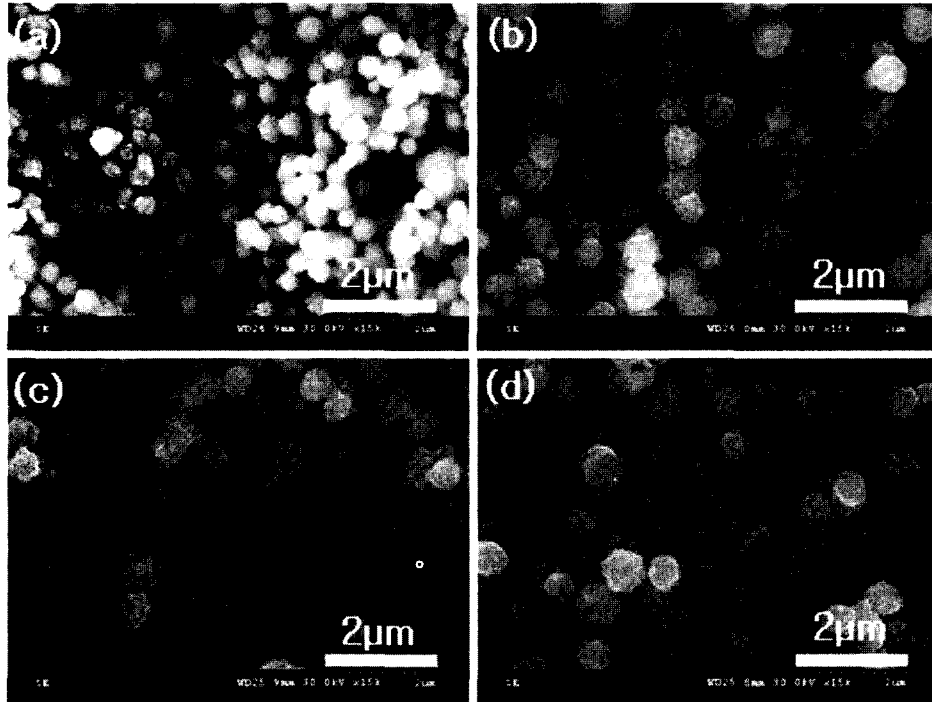


Fig. 5. SEM micrographs of the samples obtained at 80°C for 1 hr with (a) 2.5, (b) 4.5, (c) 7 (d) 9 of N₂H₄/Ni ratio in water solution.

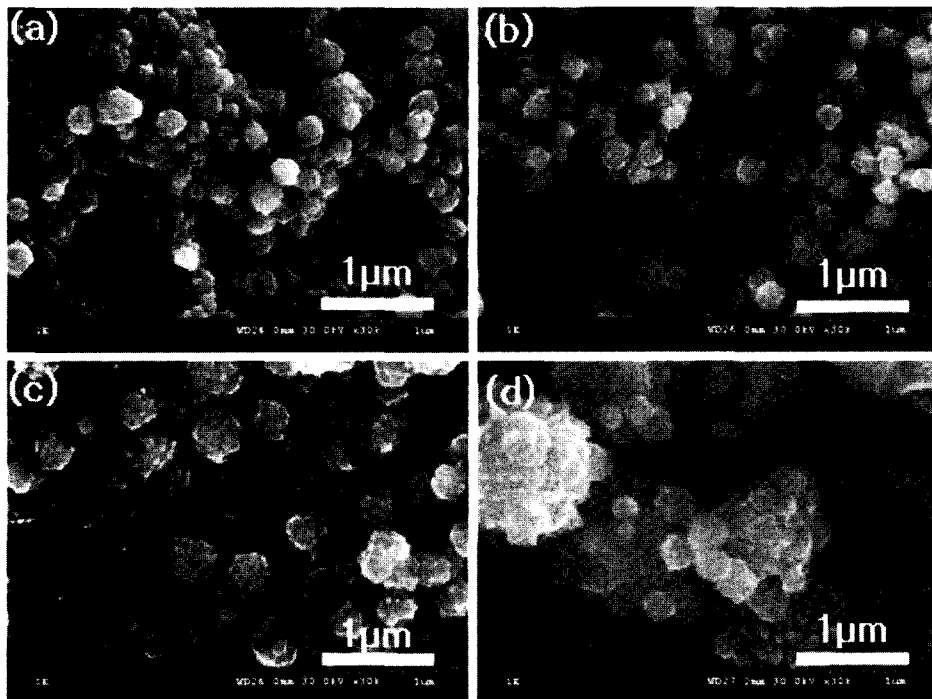


Fig. 6. SEM micrographs of the samples obtained at 60°C for 1 hr with (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.03 (d) 0.05 mol% of the surfactant contents (N₂H₄/Ni ratio is fixed at 7).

략 0.32, 0.21, 0.43, 1.30 μm 으로 변화하였으며, 분산제의 첨가량에 따른 입자 크기의 변화가 비례적으로 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이는 Satake *et al.*¹⁸⁾이 보고한 분산제의 존재가 형성된 Ni 입자의 표면에너지를 변화시켜 반응속도와 용액내의 작은 입자들의 응집을 제한하거나 혹은 촉진시켜, 적당량의 분산제 첨가가 화학적 결합에 의하여 거대 분자상을 형성하여 입자들 사이에 입체적인 반발력을 갖게 하여 단순히 콜로이드 용액의 분산으로 일차 입자들의 응집을 억제하는 역할 뿐만 아니라 입체 장애효과(steric effect)로 작용하여 초미립 범위에서 입자 크기의 감소에도 기여한 것으로 여겨진다.^{19,20)} 한편, Fig. 6(d)의 거대한 입자는 Fig. 7¹⁶⁾에 나타낸 단분산 구형 입자 형성 모델의 (a)의 경우에 해당되는 것으로 핵생성 반응으로 형성된 작은 입자들이 자기적 힘(magnetic force)²¹⁾에 의해 서로 응집됨으로써 거대한 입자가 생성된 것으로 판단된다.

3.4 분산제의 온도영향

분산제 첨가시 반응온도의 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 80°C로 고정한 채 분산제의 첨가량을 0, 0.01, 0.03, 0.05 mol%로 변화시켜 얻은 Ni 분말의 입자 형상은 Fig. 8과 같다. SEM 관찰 결과 (Fig. 8)에서 볼 수 있듯이, 반응온도 80°C에서는 분산제의 첨가량에 관계없이 입자의 크기가 거의 일정함을 알 수 있다. 이는 반

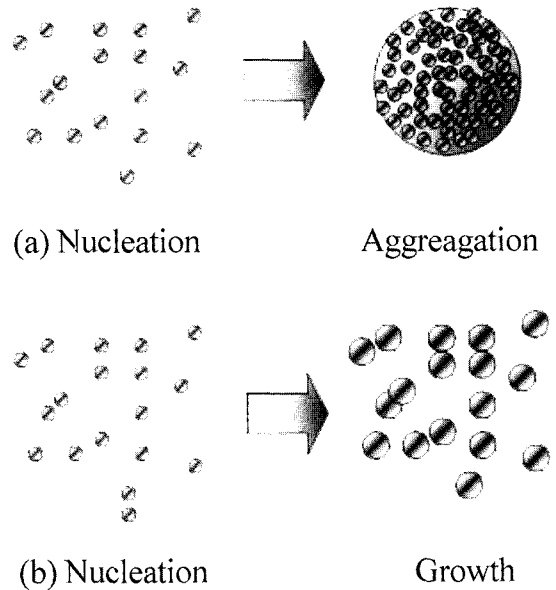


Fig. 7. Mechanism of monodisperse spherical powder. (a) nucleation and aggregation (b) nucleation and growth.¹⁶⁾

응온도 60°C와는 달리 80°C에서는 입자의 형성이 1차 입자가 형성된 이후 입자간 충돌로 인한 재응집으로 Ni 입자가 커지는 Fig. 7의 모델 (b)에 해당되는 것으로 여겨진다. 이와 같은 결과에 의하면 분산제의 효과가 반응온도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으며, 분산제의

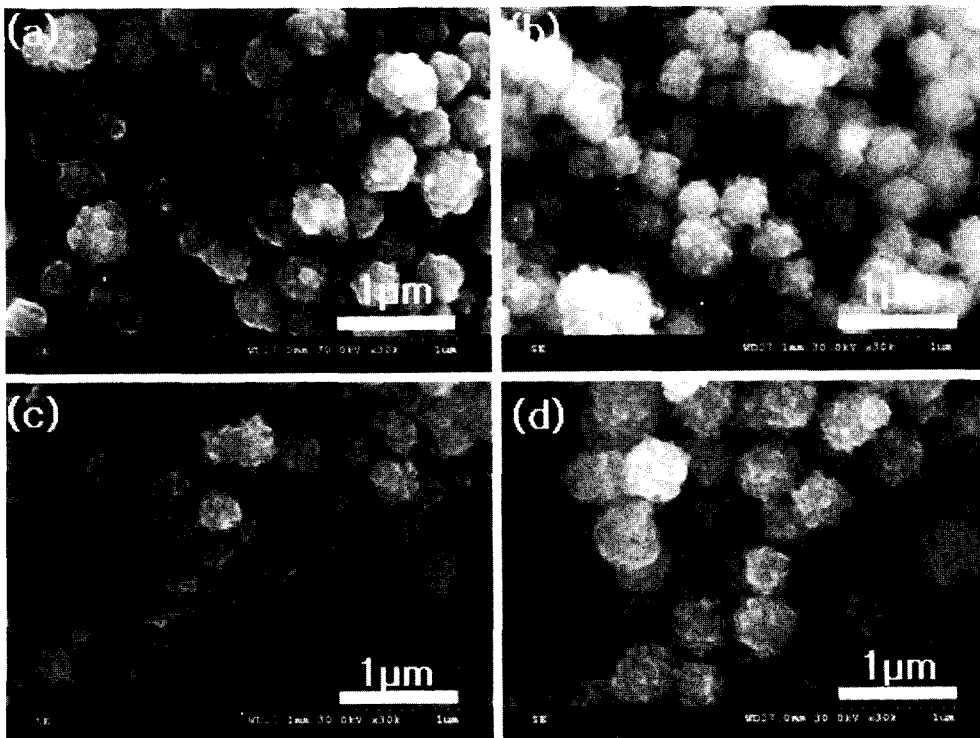


Fig. 8. SEM micrographs of the samples obtained at 80°C for 1 hr with (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.03 (d) 0.05 mol% of the surfactant contents ($\text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}$ ratio is fixed at 7).

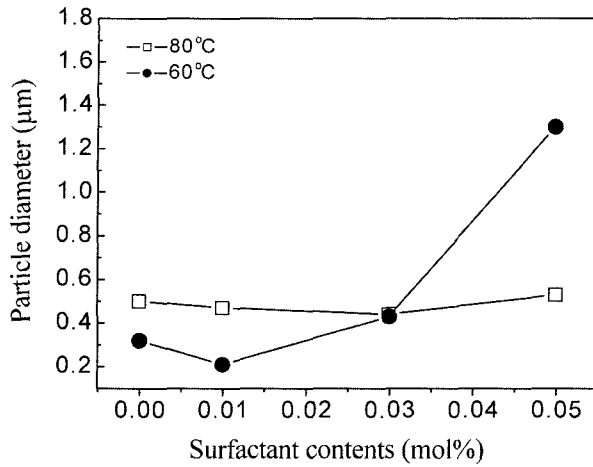


Fig. 9. The variation of average particle size of Ni powder with different surfactant contents.

너지를 변화시켜 반응속도와 용액내의 작은 입자들의 응집을 제한하거나 혹은 촉진시킨다는 Satake *et al.*¹⁸⁾의 결과와 분산제의 양에 따라 입자 크기의 변화가 비례하지 않는다는 Hayter *et al.*²²⁾의 결과를 재확인 할 수 있었다.

분산제의 첨가량에 따른 입자의 평균 입자 크기를 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 9에서 보이는 바와 같이, 반응온도 60°C와 80°C에서 일정량의 환원제 ($N_2H_4/Ni=7$)를 첨가 하였을 때, 반응온도 60°C일 때는 분산제를 0.01 mol% 첨가 하였을 때가 평균입경이 가장 작았고 ($\approx 0.21 \mu m$), 반응온도 80°C일 때는 분산제를 0.03 mol% 첨가 하였을 때 평균입경이 적게 나타났다 ($\approx 0.44 \mu m$).

4. 결 론

$NiSO_4$ 와 NaOH를 혼합한 수용액에 환원제(hydrazine)를 첨가한 화학적 환원법으로 비교적 균질한 크기와 구형에 가까운 형상을 갖는 서브 마이크론 사이즈 니켈(Ni) 분말을 합성 할 수 있었다. 환원 반응에 의하여 얻어진 Ni 분말의 입자크기는 환원제와 Ni의 몰비 (N_2H_4/Ni)와 반응온도에 따라 변화하였다. 한편, 환원제와 Ni의 몰비와 무관하게 반응온도가 증가함에 따라 평균 입자 크기가 증가함을 알 수 있었다. 또한, 반응온도에 따라 분산제의 첨가가 얻어진 Ni 분말의 입자 크기 및 응집에서 다른 영향을 주고 있음을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 산업기술재단이 지원하는 2004년도 지역전략산업 석·박사 연구인력 양성사업비에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Tseng and S. Y. Lin, *Mater. Sci. Eng.*, **A362**, 160 (2003).
2. S. H. Park, C. H. Kim, Y. C. Kang and Y. H. Kim, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1537 (2003).
3. H. Shoji, Y. Nakano, H. Matsushita, A. Onoe, H. Kanai and Y. Yamashita, *J. Mater. Syn. Process.*, **6**, 415 (1998).
4. J. M. Herbrt, *Trans. Br. Ceramic. Soc.*, **62**(8), 645(1963).
5. J. M. Herbrt, *Proc. IEEE.*, **112**(7), 144 (1965).
6. J. Yamamatsu, N. Kawano, T. Arashi, A. Sato, Y. Nakano and T. Nomura, *J. of Powder Sources.*, **60**, 199 (1996).
7. A. Degen and J. Macek, *Nanostruct. Mater.*, **12**, 225 (1999).
8. S. Tamir and S. Berger, *Thin Solid Films.*, **276**, 108 (1996).
9. R. A. Crane, L. C. Chao and R. P. Andres, *Master. Res. Soc. Sympo. Proc.*, **368**, 127 (1995).
10. S. Che, O. Sakurai, T. Yasuda, K. Shinozaki and N. Mizutami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 269 (1997).
11. C. D. Saguesa, R. H. Urbina and M. Figlarz, *Solid State Ionics.*, **63**, 25 (1993).
12. R. Ueyama, T. Ueyama, K. Koumoto, *J. Ceram. Soc. of Japan.*, **110**(4), 329 (2002).
13. F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics.*, **32/33**, 198 (1989).
14. C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, **100**, 272(1992).
15. K. Yu, D. J. Kim, H. S. Chung and H. Liang, *Materials Letter.*, **57**, 3992 (2003).
16. Y. D. Li, C. W. H. R. Wang, L. Q. Li and Y. T. Qian, *Mater. Chem. & Phys.*, **59**, 88 (1999).
17. V. K. LaMer and R. H. Dinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847-4854 (1950).
18. I. Statake and I. Iwamatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 204 (1962).
19. R. Piassa, G. Pietro, *Europhys. Lett.*, **28**, 445 (1994).
20. M. P. Arosen, *Lanngmuir.*, **5**, 494 (1989).
21. J.R.Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Avademic Press, New York, 1975.
22. J. B. Hayter and J. Lenfold, *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 1022 (1983).