

## Synthesis of nickel fine powder in the mixed solvent of water and ethanol and its oxidation behaviors

Sang Geun Lee, Eun Young Choi, Yoon Bok Lee, Kwang Ho Kim<sup>†</sup> and Hee Chan Park

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

(Received March 20, 2003)

(Accepted April 7, 2003)

**Abstract** Nickel fine powders were prepared from nickel chloride aqueous solution containing ethanol as an organic solvent, and their oxidation behaviors were investigated. The reduction reaction by hydrazine from nickel chloride aqueous solution containing ethanol depend on reaction temperature. The reduction reaction time by hydrazine decreased with the increase of reaction temperature. By controlling reaction temperature, the products could be obtained spherical particles in the range of 0.1  $\mu\text{m}$ ~1.0  $\mu\text{m}$ . Also, As reaction temperature increased from 40°C to 80°C, the particle size slightly increased and had a broad size distribution owing to the presence of the coarse particles. The mean particle size and specific surface area of nickel powders prepared at 60°C were 0.3  $\mu\text{m}$  and 31.8  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectively. Weight loss of the powders at 300°C was due to composition of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . In case of heat treatment at 200°C in air, oxidation resistance of nickel powders was remarkable than that of as-synthesized.

**Key words** Nickel powder, Mixed solvent, Oxidation behaviour

## 물과 에탄올의 혼합용매로부터 니켈 미분말의 합성 및 산화특성

이상근 · 최은영 · 이윤복 · 김광호<sup>†</sup> · 박희찬

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

(2003년 3월 20일 접수)

(2003년 4월 7일 심사완료)

**요약** 유기용매로서 에탄올을 함유한 염화니켈 수용액으로부터 니켈 미분말을 제조하고 이들의 산화특성을 검토하였다. 에탄올을 함유한 염화니켈 수용액에서 히드라진의 환원반응은 반응온도에 크게 의존하였다. 히드라진에 의한 환원반응 시간은 반응온도가 증가함에 따라 감소하였다. 반응온도를 제어함으로써 입경이 0.1  $\mu\text{m}$ ~1.0  $\mu\text{m}$  범위를 갖는 구형 분말을 얻을 수 있었다. 또한, 반응온도가 증가함에 따라 입경은 다소 증가하였고 조대한 입자들의 존재로 인하여 넓은 입도 분포를 나타내었다. 60°C에서 합성된 니켈 분말의 평균 입경과 비표면적은 각각 0.3  $\mu\text{m}$ 와 31.8  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 300°C에서 니켈 분말의 중량감소는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 분해반응에 기인한 것이다. 200°C 공기중에서 가열처리한 경우 내산화성은 합성 분말보다 현저하였다.

### 1. 서론

최근, 전자 부품의 소형화 및 고용량화의 사회적 요청에 따라 적층 세라믹스 콘덴서(MLCC)는 유전체층(세라믹스)과 내부전극층(금속)의 박층화와 다층화가 절실히 요구되고 있다. 또한, 적층세라믹 콘덴서에 사용되는 내부 전극재료의 저 cost화가 강력하게 요구되어 종래의 파라듐(Pd)에서 가격이 저렴한 니켈(Ni)로 전환하려는

연구가 활발히 진행되고 있다. 통상 MLCC 내부전극 재료로서 니켈 분말이 사용되기 위해서는 입경이 0.1  $\mu\text{m}$ ~1.0  $\mu\text{m}$ 이고, 입자들간의 응집이 없는 단분산의 구형 분말이어야 한다. 또한 300°C에서 탈 바인더시 산소유입등으로 인한 산화를 방지하기 위하여 양호한 내산화성이 요구된다.

이러한 분말의 합성법은 습식법[1-2], 기상 반응법[3-4] 및 분무 건조법[5] 등이 있다. 그 중에서도 대표적인 기상법인 기상 반응법 및 분무 건조법에 의해 제조된 금속 분말은 비교적 단분산이 우수한 반면에 제조 비용이 높고 생산성이 낮으며 또한 핵생성 및 성장이 동시에 일어나기 때문에 입경 제어가 용이하지 않다. 특히 MLCC

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-51-510-2392

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: Kwhokim@hyowon.pusan.ac.kr

박층화 및 고용량에 따라 내부 전극에 함유된 조대한 입자는 불량의 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 쉽지 않다. 이것은 통상, 침전 석출 과정시 단시간내에 용액의 pH가 급속히 변함에 기인하는 것으로 용액의 pH 변화가 입자의 균일성에 중요하게 작용하는 것으로 생각된다. 최근 금속염 수용액을 이용하는 경우 용액의 pH를 변화시키지 않고 가열과 알콜 등의 첨가에 의하여 반응속도를 제어함으로써 단분산 구형 분말을 제조할 수 있다고 보고하고 있다[6]. 전보에서 습식환원법에 의해서 니켈 분말을 제조하였는데 특히 용매로서 에탄올을 첨가한 경우 1.0  $\mu\text{m}$  이상의 조대한 입자를 함유하지 않는 미세한 입자를 얻을 수 있었다[7].

본 연구에서는 유기용매로서 에탄올을 함유한 염화니켈 수용액으로부터 히드라진에 의한 니켈 미분말을 제조하고 니켈 분말의 형성에 미치는 가열온도의 영향과 이에 따른 분말의 특성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

실온에서 고체이며 공업적으로 널리 사용되고 있는 Ni 금속 함유량이 24%인 염화니켈육수화물( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 출발원료로 사용하여 0.8 M 염화니켈 수용액을 제조하였다. 이때 용매로는 2차 이온증류수에 순도 95% 이상의 에탄올이 30 vol% 첨가된 혼합용매를 사용하였다. 염화니켈 수용액으로부터 히드라진의 환원반응에 의한 니켈 생성은 pH가 10 이상인 조건 하에서 일어나기 때문에 본 실험에서는 우선 가성소다( $\text{NaOH}$ )를 첨가하여 pH가 약 12인 조건에서 반응 슬러리를 얻었다. 그리고 입경 제어 및 응집을 완화시킬 목적으로 분산제로서 carboxymethyl cellulose sodium 2.0 g/l을 첨가한 후 반응온도를 40°C~80°C까지 천천히 가열하였다. 또한 반응 슬러리를 환원시킬 목적으로 순도 80% 이상의 히드라진 수화물( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )을 2 mol/ $\text{Ni}^{2+}$ 로 일정하게 첨가하여 반응 슬러리로부터 차갈색을 갖는 니켈 분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 침전물로부터 여액을 분리하고 침전물 중에 존재하는 잔류 불순물을 제거하기 위하여 2차 이온증류수를 사용하여 pH가 7이 되도록 충분히 반복 수세한 후, 진공 건조기에 넣고 70°C에서 24시간 건조하였다.

얻어진 합성 분말에 대한 결정상은 X-선회절 분석기(XRD)를 사용하였고 분말의 입자 크기 및 형태는 주사식 전자현미경(SEM)을, 전자 회절선에 의한 입자내부의

관찰은 투과식 전자현미경(TEM)을 사용하였다. 또한 분말의 가열에 대한 산화거동은 열중량 분석기(TGA)를 사용하였고, 입자표면의 잔류 불순물의 존재 여부에 대해서는 X-선 광전자 분광기(XPS)를 사용하였으며, 합성 분말에 대한 비표면적은 BET법에 의하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응 온도의 영향

유기용매로서 에탄올을 30 vol%을 함유한 염화니켈 수용액에 환원제인 히드라진을 첨가한 후 환원(침전) 반응이 일어나기 시작하는 시간을 조사하였다. Fig. 1에 반응온도에 따른 초기 환원반응시간을 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 환원반응 시간은 감소하였다. 반응온도 40°C에서 환원시간은 약 10분이었고 반응온도가 80°C일 때 환원시간은 약 2분으로 반응온도가 증가함에 따라 환원시간은 감소하였다. 따라서 유기용매로서 에탄올을 함유한 염화니켈 수용액의 히드라진에 의한 니켈 환원 반응은 반응온도에 따라 현저한 차이를 나타낸다. 즉, 반응온도가 증가함에 따라 높은 환원반응속도를 가지며 최종 분말의 형성에 많은 영향을 미칠 것이다.

Fig. 2는 각 반응온도에서 히드라진을 첨가한 후 10분간 유지시켜 얻은 생성물에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 모든 생성물은 1  $\mu\text{m}$  이하의 구형입자였고 입자들간의 응집은 관찰되지 않았다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 생성물의 입경은 다소 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 3은 이들 생성물에 대한 입도 분포를 나타낸 것이다. 이때 평균입경은 각 생성물의 SEM 사진으로부터 100개의 입자를 선정하여 입경을 측정 후 통계적으로 구하였다. 반응온도 40°C에서 얻어진 분말의

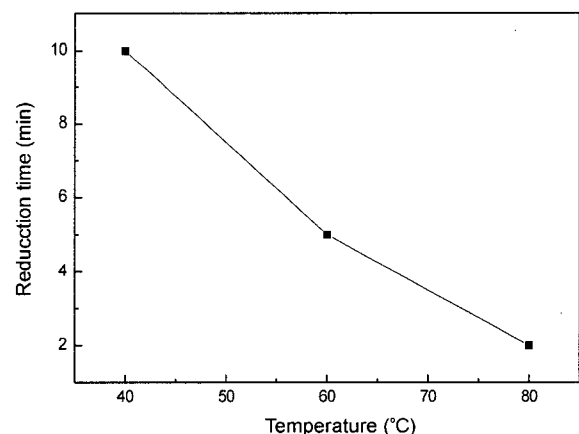


Fig. 1. Initial reduction-time by hydrazine at various reaction temperatures.

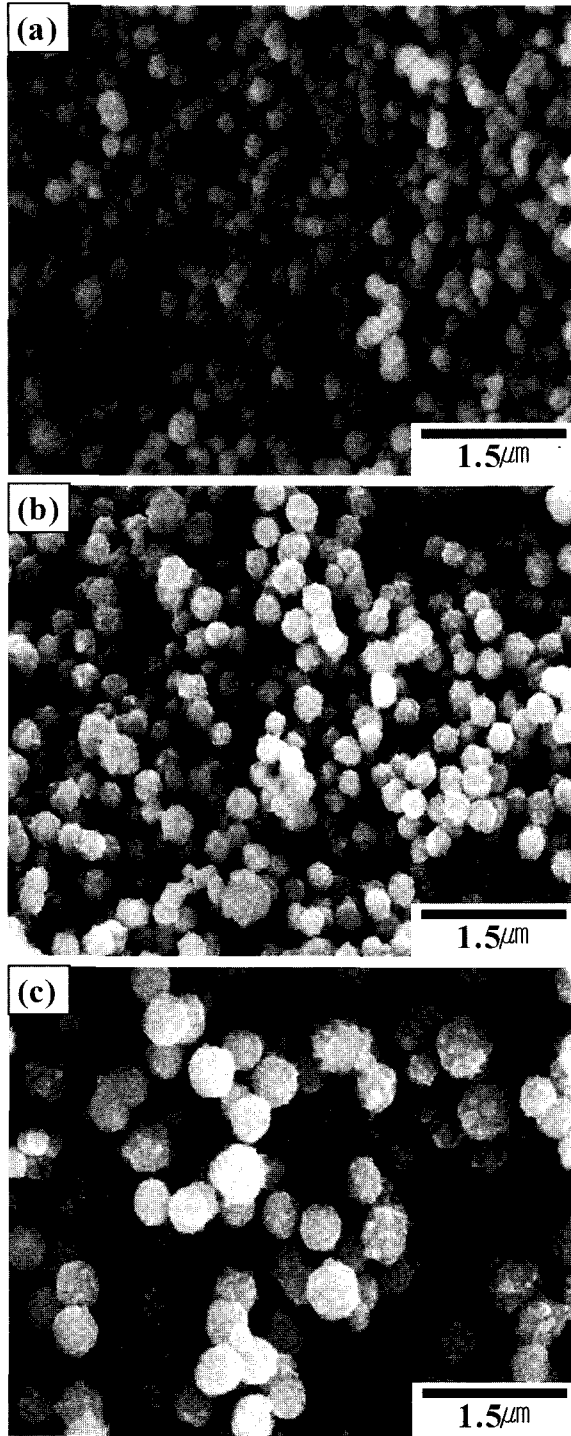


Fig. 2. SEM photographs of the powders obtained at various reaction temperatures. (a) 40°C (b) 50°C (c) 60°C.

평균 입경은 0.2 μm이었고 50°C와 60°C에서는 0.3 μm로서 거의 유사했다. 특히 상기의 입도분석 결과에 따르면 반응온도 40°C에서 얻어진 분말의 경우 입도는 0.1 μm~0.3 μm 범위로서 좁은 분포를 갖는 반면에 반응온도가 증가함에 따라 미세한 입자의 분율은 감소하고 상대적으로 0.4 μm 이상의 조대한 입자가 다수 생성되어 비교적

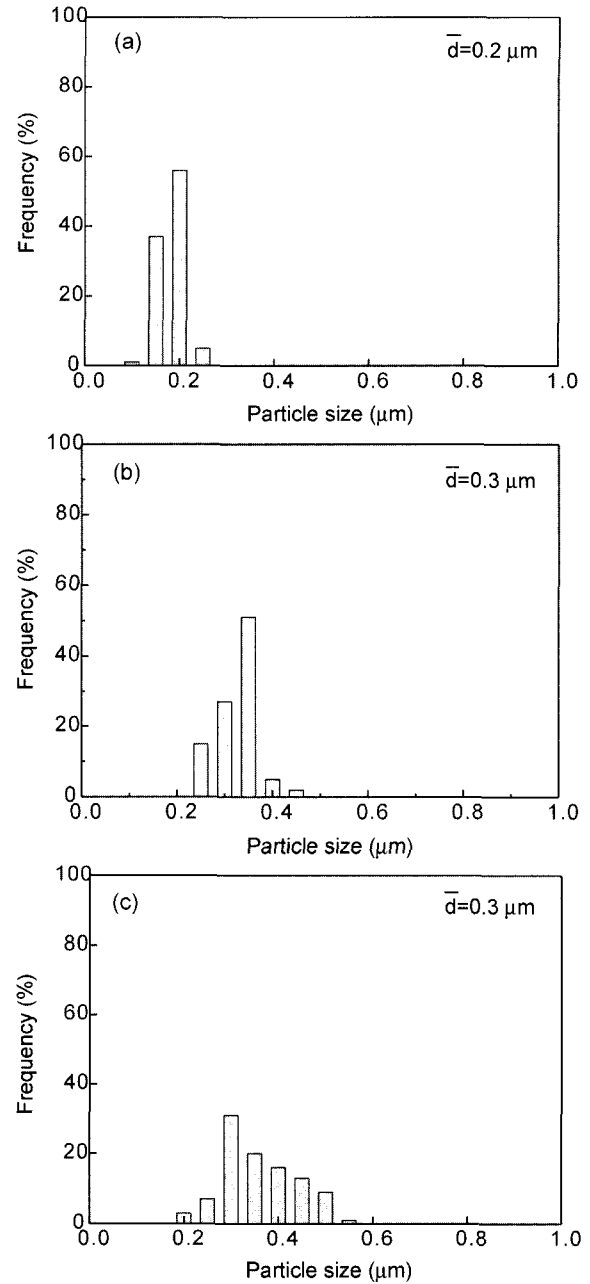


Fig. 3. Particle size distribution of the powders obtained at various reaction temperatures. (a) 40°C (b) 50°C (c) 60°C.

넓은 입도 분포를 나타내었다. 통상, 니켈염 수용액으로부터 히드라진의 환원반응에 의한 니켈 생성은 히드라진의 분해, Ni 착이온의 생성 및 착이온의 환원 분해반응에 의해서 일어난다. 이러한 반응은 전 과정에 걸쳐서 아주 빠르게 진행되며 조대한 입자의 생성은 핵생성 및 성장과 핵응집 및 성장과정에 의하여 동시에 진행된다 [8]. 특히 후자의 경우 핵생성에 의하여 발생한 일차 입자는 반응과정 중에 서로 응집하여 균일한 크기를 갖는 구형 입자를 가진다. 즉, 침전 초기에 일차 입자가 응집되어 더 큰 입자를 형성하고 반응이 진행됨에 따라 연속

적으로 형성되는 작은 크기의 입자는 반발력이 상대적으로 작아 서로간의 응집이 발생하거나 혹은 큰 입자와의 응집이 발생하여 소실되면서 최종 입자의 크기를 결정하는 것이다.

지금까지 대부분의 콜로이드 입자의 안정성 제어에 의한 단분산 구형 입자의 형성은 용매의 유전상수가 일정한 조건 하에서 전해질의 첨가 또는 용매의 pH를 변화시켜 입자의 표면 전위를 변화시키는 것이었다. Messing 등[9]은 용매의 유전상수의 제어에 의하여 콜로이드 안정성이 변화하며 이를 제어함으로써 일차 입자가 구형으로 응집됨을 보고하였다. 또한 Moon 등[10]에 의하면 지르코늄 금속염 수용액에 알콜 등의 혼합용매로 사용하여 구형의  $ZrO_2$  입자를 얻을 수 있었으며 침전의 원리는 가열과 알콜의 첨가량에 의한 용매의 유전상수에 기인한다고 하였다. 즉 이것은 적정량 이상의 알콜을 수용액(25°C에서 유전상수 80.37)에 첨가하면 낮은 유전상수를 갖는 에탄올(25°C에서 유전상수 25.00)에 의하여 염의 용해도가 감소하여 과포화가 일어나 침전이 발생하고 또한 용매 내에서 알콜의 양이 증가함에 따라 핵생성이 끝난 입자는 낮은 표면전위와 유전상수를 갖고 있기 때문에 입자의 상호 작용력에도 영향을 미치는 것이다. 즉, 에탄올을 함유한 염화니켈 수용액에서 반응온도 상승에 따른 조대한 입자의 생성은 급속한 환원반응시 핵생성에 의해서 형성된 다수의 입자가 최종 입자의 크기를 결정하는 응집속도에 지배적으로 작용한 것으로 생각된다.

3.2. 분말의 특성

Fig. 4는 이들 생성물에 대하여 XRD 분석한 결과를 나타낸 것이다. 모든 생성물은 단일상을 갖는 니켈(Ni)이었고 미반응  $Ni(OH)_2$ 는 관찰되지 않았다. 일반적으로 분말의 입경은 작을수록 비표면적이 증가하기 때문에 분말의 미립화를 비표면적으로 조사하였다. Fig. 5에 이들 생성물에 대한 비표면적을 나타내었다. 비표면적( $S_{BET}$ )은

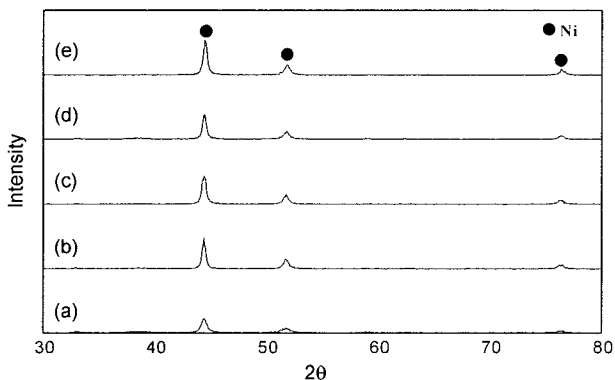


Fig. 4. XRD patterns of the powders obtained at various reaction temperatures. (a) 40°C (b) 50°C (c) 60°C (d) 70°C (e) 80°C.

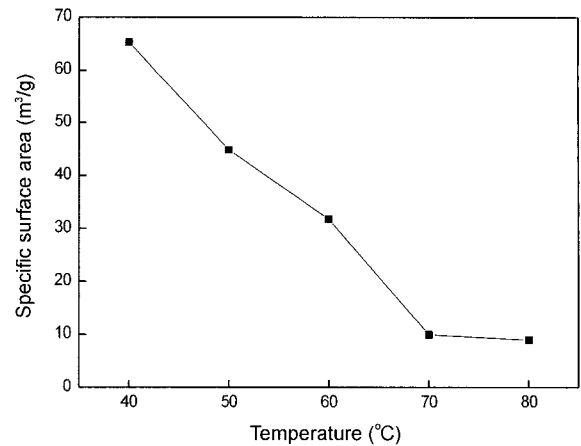


Fig. 5. Specific surface area of the powders obtained at various reaction temperatures.

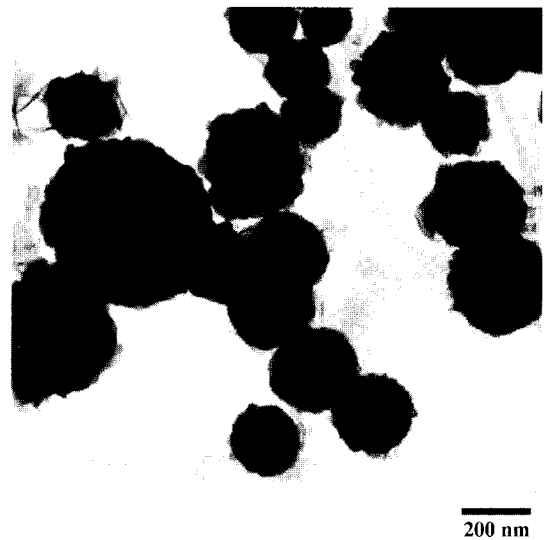


Fig. 6. TEM micrograph of nickel powder.

65.3~10 m<sup>2</sup>/g 범위로서 반응 온도가 증가함에 따라 현저히 감소하였다. 이러한 값은 평균 입경을 이용하여 치밀한 구형 입자로부터 계산된 값( $S_{EM}$ )인 4.2~2.0 m<sup>2</sup>/g과 비교했을 때 약 15~5배 정도 높은 값을 보였다. 이러한 높은 상대적 비( $S_{BET}/S_{EM}$ )는 Fig. 6의 TEM 사진에서 보는 바와 같이 구형의 미립자가 다수의 미세 기공을 함유하거나 또는 입자가 완전히 평활 하지 않고 다소 거친 표면을 갖는 것으로 2차 입자의 형성에 기인한 것으로 생각된다.

니켈 금속 분말은 일반적으로 상온에서 산화가 일어나기 어렵지만 이것을 비교적 높은 온도에서 가열 처리하면 니켈 입자 표면으로부터 산화가 진행되어 산화니켈(NiO)층을 형성하여 보호막으로 작용하여 순수 니켈에 비하여 양호한 내산화성을 가질 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 반응온도 60°C에서 얻어진 합성 분말을 사용하여 산화 특성을 조사하였다. Fig. 7은 가열온도

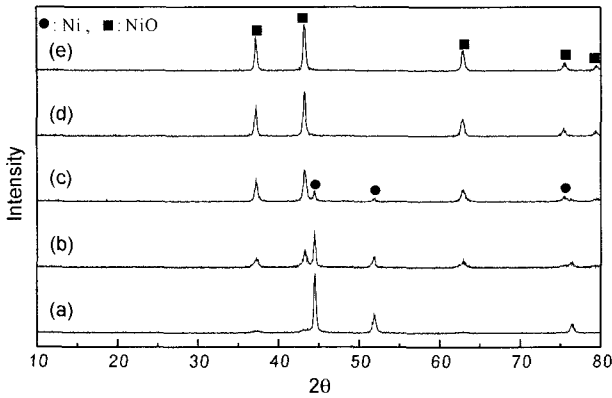


Fig. 7. XRD patterns of nickel powders after heat-treatment at various temperatures in air. (a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C (e) 400°C.

에 따른 생성물의 결정상 변화를 나타낸 것이다. 200°C에서 가열처리시 니켈(Ni) 상 이외에 니켈 분말의 산화로 인한 미량의 산화니켈(NiO)이 존재하였다. 가열 온도가 증가함에 따라 니켈 회절피크는 감소하였고 상대적으로 산화니켈 회절피크가 증가하여 400°C에서 대부분이 산화니켈로 존재하였다. 따라서 합성분말을 200°C에서

가열 처리시 니켈 입자에 대한 부분적인 산화가 예상되며 그 이상의 온도에서는 산화율이 크게 증가하여 400°C에서는 완전 산화가 될 것으로 생각된다.

Fig. 8은 합성 분말(산화처리전)과 200°C에서 가열처리한 분말(산화처리 후)에 대하여 열중량 분석(TGA)한 결과이다. 산화처리전의 경우 320°C에서 니켈 분말의 산화로 인하여 중량이 급격히 증가하기 시작하였으며 520°C에서는 거의 일정하였다. 반면에 산화처리 후의 경우는 410°C 부근에서 산화가 일어나기 시작하였고 520°C에서 거의 일정하였다. 따라서 산화 처리 전에 비하여 산화처리후의 경우가 약 100°C 정도의 높은 산화 온도를 갖고 있어 내산화성이 양호함을 알 수 있다. 특히 산화 처리 전의 경우 300°C 부근에서 중량 감소가 관찰되었는데 이것은 수산화니켈(Ni(OH)<sub>2</sub>)의 탈수반응에 기인한 것으로 예상된다. 이것을 조사하기 위하여 산화처리 전·후 니켈분말의 입자 표면에 대하여 XPS 분석을 행하였다. Fig. 9는 가열 산화처리 전·후의 니켈 분말에 대한 XPS 분석 결과이다. 산화처리전 경우 852 eV 부근에서 니켈 피크가 관찰되었고 855 eV 부근에서는 수산화니켈 피크가 현저히 높게 관찰되었다. 그러나 산화 처리후의 경우 853 eV 부근에서는 강한 니켈과 산화니켈 피크가 나타

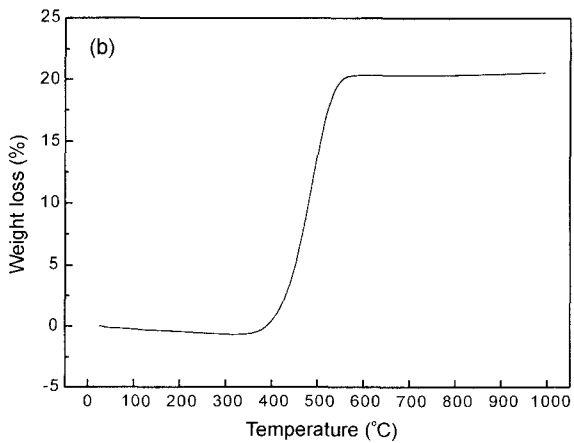
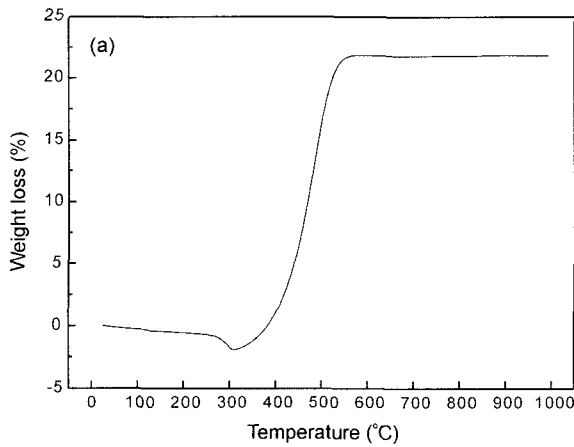


Fig. 8. TGA curves of nickel powders. (a) as-synthesized (b) after heat-treatment.

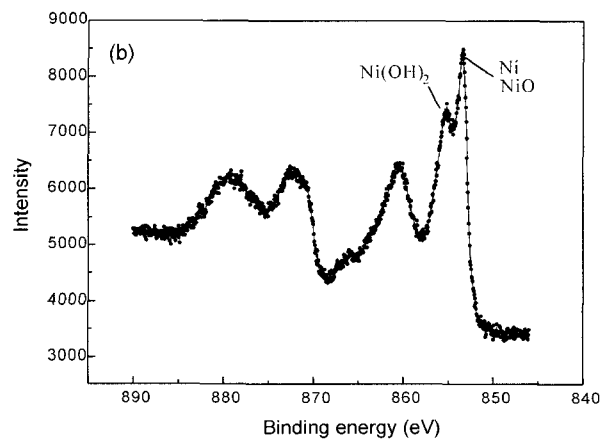
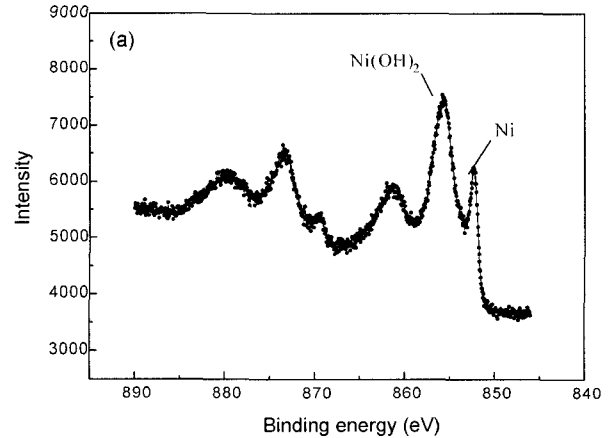


Fig. 9. XPS results of nickel powders. (a) as-synthesized (b) after heat-treatment.

났으며 855 eV 부근의 수산화니켈 피크는 크게 감소하였다. 따라서 산화처리 전 니켈분말에서 관찰된 300°C 부근에서의 중량 감소는 수산화니켈의 탈수 반응에 의한 것이며 이의 존재는 환원반응의 급속한 진행으로 인하여 니켈 성분 이외에 미반응 성분까지 핵의 활성표면에 흡착하여 응집된 입자표면 또는 내부에 미량으로 존재한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

에탄올을 함유한 염화니켈 수용액으로부터 니켈 미분말을 제조하였고, 니켈의 형성에 미치는 반응온도의 영향과 분말의 특성을 검토하였다.

1) 반응온도가 증가함에 따라 염화니켈 수용액으로부터 히드라진의 환원 반응시간은 감소하였고 반응온도가 80°C일 때 환원시간은 2분이었다.

2) 모든 생성물은 0.1  $\mu\text{m}$ ~1.0  $\mu\text{m}$  범위를 갖는 구형의 분말이 생성되었고 반응 온도가 증가함에 따라 조대한 입자의 생성 분율이 증가하여 비교적 넓은 입자 크기 분포를 나타내었다. 반응온도 60°C가 일 때 평균입경은 0.3  $\mu\text{m}$ 이었다.

3) 합성된 니켈분말의 비표면적(SBET)은 65.3~10  $\text{m}^2/\text{g}$  범위로서 반응온도가 증가함에 따라 현저히 감소하였는데 이것은 입경 증가 뿐만 아니라 2차 입자 형성에 기인하였다.

4) 합성된 니켈분말의 경우 초기 산화온도는 320°C인 반면에 200°C에서 열처리한 분말의 초기 산화온도는 410°C 부근으로 내산화성이 증가하였다. 또한 합성 니켈분말의 경우 300°C 부근에서의 중량 감소는 수산화니켈 ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )의 탈수 반응에 의한 것이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 지역기술용역 사업에 의하여 수행되었으며 이의 지원에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] 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 (1993) 25.
- [ 2 ] H.S. Yu, K.I. Rhee and J.C. Lee, "Production of high-purity ni powder from the domestic nickel sulfate by hydrogen reduction", *J. Kor. Inst. Met. Mater.* 30 (1992) 22.
- [ 3 ] S. Tamir and S. Berger, "Correlation between microstructure and photoluminescence of nanocrystalline silicon powder prepared by laser-induced CVD", *Thin Solid Films* 276 (1996) 108.
- [ 4 ] R.A. Crane, L.C. Chao and R.P. Andres, "Encapsulated silver clusters as oxidation catalysts", *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.* 368 (1995) 127.
- [ 5 ] S. Che, O. Sakurai, T. Yasuda, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Preparation and formation mechanism of silica-encapsulated palladium particles by spray pyrolysis", *J. Ceram. Soc. Japan* 105 (1997) 269.
- [ 6 ] Y.T. Moon, H.K. Park, K.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 (1995) 1103.
- [ 7 ] Y.B. Lee, Y.T. Moon, K. W. Shin and K.H. Kim, "Preparation of ultrafine nickel powders by wet reduction process", *J. Mater. Res.* 12 (2002) 803.
- [ 8 ] J.R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York (1975).
- [ 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 (1990) 129.
- [ 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 (1995) 1103.