

DEA 용액에서 암모니아를 함유한 염화니켈 수용액으로부터 니켈 분말의 입경 제어

최은영 · 이윤복^a · 윤석영 · 김광호 · 김진천^b · 임영목^b · 김형국^a · 김양도*
부산대학교 재료공학부, ^a부산대학교 유전체 물성연구소, ^b한국기계연구원 재료기술연구소

Size Control of Nickel Powders from Nickel Chloride Solution Containing Ammonia in DEA Solutions

Eun Young Choi, Yoon Bok Lee^a, Suk Young Yoon, Kwang Ho Kim, Jin Chun Kim^b,
Young Mok Rhyim^b, Hyong Kuk Kim^a and Yang Do Kim*

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

^aResearch Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Busan National University, Busan 609-735, Korea

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

(Received 10 May 2005 ; Accepted 2 June 2005)

Abstract Nickel powders were synthesized by the hydrazine reduction of nickel chloride solution containing ammonia in DEA solutions. The size distribution of nickel powders were investigated as a function of ammonia concentration, hydrazine concentration and the mixed composition ratio of diethanolamine (DEA) and triethanolamine (TEA). Nickel powders with the size in submicron range were obtained at 185°C for 45 minutes by hydrazine reduction of nickel chloride solution in DEA solutions. The hydrazine concentrations showed significant effects on the particle size and shape distribution of nickel powders under $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ molar ratio of 2.0 condition. As the mixed volume ratio of TEA and DEA increased, nickel powders with relatively larger particle size and low agglomeration were obtained. Nickel powders with particle size in the ranged from 0.4 to 0.9 μm were obtained at the 50 vol.% of TEA.

Keywords : Nickel powders, Ammonia, Diethanolamine, Triethanolamine

1. 서 론

니켈(Ni) 분말은 자성재료, 전기접전재료, 금속 탄화물의 접착제, 촉매 및 용접봉, 분말 야금재료, 전도성 플라스틱 및 적층 세라믹 콘덴서의 내부전극 재료 등의 원료 소재로서 널리 사용되고 있다. 최근 전자산업이 발달함에 따라 적층 세라믹스 콘덴서(MLCC)의 내부 전극용 금속 분말은 종래 파라듐(Pt)에서 가격이 저렴한 니켈(Ni)로 전환하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 전극용으로 금속 분말이 사용되기 위해서 구형으로 입경은 1.0 μm 이하로서 응집이 없고 입도분포가 좁은 단분산이 요구된다.

전극용 니켈 분말의 제조 방법은 화학적 반응을 이용한 습식^{1,2)}, 기상반응(CVD)법³⁾ 및 분무 열분해법⁴⁾ 등이 있다. 그 중에서도 기상반응법 및 분무 건조법은 금속 화합물을 고온에서 기체의 환원 반응에 의하여 미립의 금속 분말을 제조하는 방법이다. 비교적 단분산은 우수하지만 생산비용이 높고 또한 핵생성과 성장이 동시에 일어나기 때문에 조대한 입자를 얻을 수 있다. 습식법은 수용액 또는 용액에서 일어나는 화학반응을 이용하여 분말을 제조하는 방법으로 공업적인 규모에서 제조비용이 낮고 대량 생산이 용이한 장점을 갖고 있지만 응집력이 강하기 때문에 입자크기 및 형태를 제어하는 것이 용이하지 않다. 따

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-510-2487; E-mail : yangdo@pusan.ac.kr]

라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 제조 공정에 의하여 고도로 특성을 제어할 수 있는 새로운 제조 공정을 개발하는 것이 중요시 되고 있다. 최근, 유기 용매를 환원제로 하는 폴리올(polyol)법이 개발되어 Ag, Ni, Cu, Co 등의 다양한 종류의 금속 분말이 합성되고 있다⁵⁻⁸⁾. 이러한 방법은 용매로서 환원제와 분산제 동시 역할을 하는 에틸렌글리콜(EG) 혹은 디에틸렌글리콜(DEG)을 사용하여 핵생성 및 성장의 분리 제어에 의하여 단분산 분말을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나 반응 온도가 비교적 높고 장시간 반응이 이루어지기 때문에 수율이 떨어지는 문제점이 있다. Degen 등⁹⁾은 비교적 높은 온도에서 수율을 향상시킬 목적으로 환원제로서 히드라진을 사용하여 순도 98.9%, 1.0 μm 이하의 구형 니켈 분말을 제조한 바 있다. 통상, 금속염 수용액으로부터 히드라진의 환원반응에 의하여 금속을 석출시키는 경우 알칼리 용액이 유리하기 때문에 용액의 pH를 조절하는 것이 중요하다. 그러나 용액의 pH를 높이는 경우 금속이온과 OH가수분해 반응에 의하여 금속 산화물이 침전되어 환원반응 속도가 떨어진다. 따라서 히드라진의 환원반응에서 금속염 용액으로부터 가수분해를 최소화하기 위하여 암모니아를 첨가하여 금속 착염을 형성하는 경우가 일반적이다. Elhessise 등¹⁰⁾은 암모니아를 첨가하여 안정한 착염 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 를 형성한 후 히드라진의 환원반응에 의한 단분산 구형 분말을 제조한 바 있다.

본 연구에서는 반응 매질로서 디에탄올아민(DEA)을 사용하여 염화니켈 수용액의 히드라진의 환원반응에 의하여 니켈 분말을 제조하고 히드라진의 첨가, 암모니아 첨가량 및 반응 매질의 혼합비가 니켈 분말의 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

출발원료로서는 염화니켈육수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 환원제로서는 80%의 히드라진($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 사용하였다. 반응매질로서는 물과 알콜에 대하여 용해도가 좋은 디에탄올아민(DEA, b.p=268°C)과 트리에탄올아민(TEA, b.p=335°C)을 각각 사용하였다. 금속염 용액으로부터 암모니아를 첨가하여 금속 착염을 형성하기 위하여 우선, 28% 암모니아(NH_4OH)에 5g (0.02 mol) NiCl_2 를 용해하여 암모니아를 함유한 니

켈염 수용액을 제조하였다. 이때 사용된 암모니아의 양은 $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 몰비로 1.0~3.0 범위로 하였다. 이렇게 제조된 암모니아를 함유한 니켈염수용액을 반응매질인 500 ml DEA 용액에 첨가하여 교반하면서 185°C까지 가열하였다. 소정의 온도에서 니켈 착염을 환원시킬 목적으로 환원제인 히드라진을 사용하여 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}^{2+}$ 몰비로 0.5~3.0로 첨가하여 45분간 유지하였다. 침전반응 후 얻어진 생성물을 여액으로 분리하고 반응물내의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올로 반복수세한 후 50°C에서 24시간 건조하였다.

반응 생성물에 대한 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD), 분말의 입자 크기 및 형태는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 또한 니켈 분말에 대한 산화거동은 열중량 분석기(TGA)를 사용하였고 입자표면의 잔류 불순물의 존재 여부는 X-선 광전자분광기(XPS)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 히드라진의 첨가

반응매질인 DEA 용액에서 암모니아를 함유한 염화니켈 수용액에 대한 환원 반응을 미치는 히드라진의 첨가 영향을 조사하였다. 그림 1은 185°C, 45분에서 $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 몰비가 2.0에 대하여 히드라진의 첨가량을 0.5~2.0 범위로 변화시켜 얻어진 반응 생성물에 대한 SEM사진을 나타내었다. 히드라진의 첨가량이 0.5와 1.0인 경우, 각형의 조대하고 불균일한 입자들이 높은 온도에서 입자간 소결로 인하여 심한 응집을 나타내었다. 반면에 히드라진의 첨가량이 1.5와 2.0 경우, 1.0 μm 이하의 구형 입자들이 사슬(chain) 형태를 나타내었다. 이렇게 얻어진 반응 생성물에 대하여 XRD 분석한 결과, 단일상의 니켈로서 존재하였고 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 같은 미반응의 불순물은 존재하지 않았다. 따라서 상기의 반응 조건하에서 DEA 용액에서 암모니아를 함유한 니켈염 수용액에 대한 히드라진의 첨가는 니켈 분말의 입자 크기 및 형태 변화에 현저히 영향을 주었고 특히, 히드라진의 첨가량이 1.5와 2.0인 조건하에서 1.0 μm 이하의 구형 분말을 얻을 수 있었다. 통상 금속염 수용액에 암모니아를 첨가하면 금속 이온과 암모니아의 농도비에 따라 다양한 형태의 금속 착물이 형성한다¹¹⁾. 다음은 DEA 용액으로부터 암모니아 함유한 경우 니켈 착물에 대

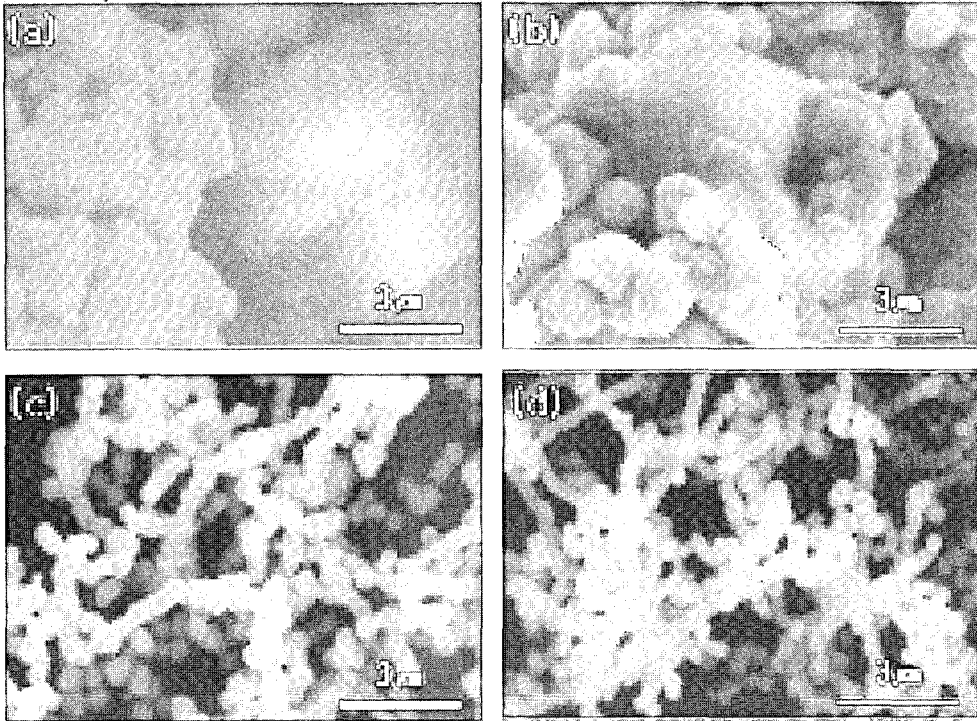
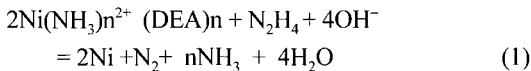


Fig. 1. SEM micrographs of the nickel powders obtained with N_2H_4/Ni^{2+} molar ratio of (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 and (d) 2.0 in DEA-ammonia solution ($NH_3/Ni^{2+}=2.0$).

한 히드라진의 환원 반응을 나타내었다.



식(1)에서 보는 바와 같이, 알칼리 영역에서 히드라진의 농도가 증가할수록 니켈 착물의 환원 반응의 증가가 예상된다. DEA 용액에서 암모니아를 함유한 염화니켈 수용액으로부터 히드라진의 환원 반응에 의한 니켈 분말의 형성은 (i) 니켈 이온으로부터 니켈 착물의 형성, (ii) 니켈 착물의 히드라진의 환원 분해, (iii) DEA용액으로부터 핵 생성 및 성장에 의한 것이다. 따라서 상기의 결과로부터 히드라진의 첨가량이 적은 0.5와 1.0인 경우, 니켈 착물의 환원 반응속도가 느리기 때문에 핵 생성에 대한 구동력이 작아져 핵생성 수는 감소하고 오히려 핵 성장 속도를 크게 하여 조대하고 불균일한 입자가 형성되었다. 반면에 히드라진의 첨가량이 1.5와 2.0인 경우, 높은 환원 반응속도로 인하여 핵 성장 속도를 억제하고 오히려 핵 생성 속도를 크게 하여 균일하고 미세한 분말이

형성한 것으로 생각한다.

3.2. 암모니아의 첨가

히드라진의 첨가량이 1.5인 조건하에서 암모니아의 첨가량을 변화시켜 얻어진 생성물에 대한 SEM 사진을 그림 2에 나타내었다. 상기의 조건에서 모든 생성물은 약 $0.5 \mu m$ 의 구형의 분말을 얻을 수 있었다. 암모니아를 첨가하지 않은 경우(그림 2(a)), 구형 입자들이 포도송이 형태로 응집된 반면에 암모니아를 함유한 경우 입자간의 응집이 다소 완화되어 입자들이 직선으로 연결된 시슬(chain)형태를 나타내었다. 또한 암모니아의 첨가량이 증가함에 따라 입경은 다소 감소하는 경향을 나타내어 NH_3/Ni^{2+} 몰비가 3.0 일 때 약 $0.3 \mu m$ 크기를 나타내었다(그림 2(c)). 따라서 히드라진의 첨가량이 1.5인 조건하에서 암모니아의 첨가는 입자간의 응집을 억제시켜 응집구조를 포도송이에서 시슬형태로 변화시켰으며 그 첨가량이 증가할수록 입자 크기를 감소시키는데 작용하였음을 알 수 있다. DEA 분자는 에틸렌옥사이드기와 아민

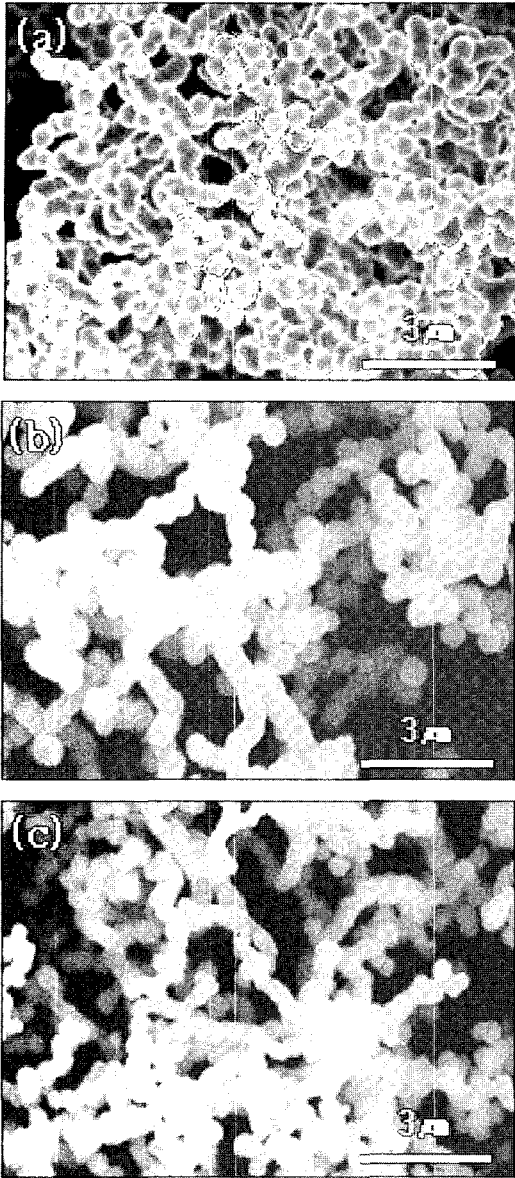


Fig. 2. SEM micrographs of nickel powders obtained by the reduction of nickel chloride solution containing (a) No addition, (b) $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ molar ratio of 1.0 and (c) $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ molar ratio of 3.0. at 185°C for 45 minutes.

기로 구성되어 있으며 방향족 아민은 금속 이온에 대한 완전한 환원 작용을 한다. 아민에 의한 환원 작용은 다수의 아민이 존재하고 이러한 아민기가 앵커 일부분으로서 니켈 분말의 입자 표면에 흡착하는 것으로 추정된다. 이러한 경우, 외층으로 소수성의 에틸렌옥사이드가 배향되어 니켈 입자간의 응집을 억제

시켜 분산성에 영향을 미칠 것이다¹²⁾. 그러나 상기의 실험결과에서는 DEA 용액에 암모니아를 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 암모니아를 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.

3.3. 혼합 용매의 영향

히드라진의 환원 반응에 미치는 혼합 용매의 특성을 조사하기 위하여 반응매질로서 DEA와 TEA를 사용하여 $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 몰비가 2.0과 히드라진의 첨가량이 1.5인 조건하에서 환원 반응하였다. 반응매질로 100% TEA용액을 사용한 경우, TEA의 높은 융점으로 인하여 185°C에서 히드라진의 환원 반응이 일어나지 않았다. 그러나 DEA에 대한 TEA의 혼합 부피비가 각각 25%, 50%와 75%인 경우, 니켈 분말이 형성되었다. DEA에 대한 TEA의 혼합 부피비가 서로 다른 반응매질로부터 형성된 니켈 분말에 대한 SEM사진을 그림 3에 나타내었다. DEA에 대한 TEA 혼합 부피비가 증가함에 따라 분말의 입경은 증가하였고 또한 사슬형태의 응집이 다소 완화되어 양호한 분산성을 나타내었다. SEM 사진에서 100 입자를 선정하여 측정하여 입도분석을 행하고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. DEA에 대한 TEA의 혼합 부피비가 25%인 경우, 입도는 0.2~0.4 μm 범위로 평균 입경은 0.31 μm 이었다. 이것은 DEA만을 사용한 경우(그림 1(c))와 유사하였다. 반면에 DEA에 대한 TEA의 혼합비가 50%와 75%인 경우, 분산성이 향상되었지만 0.5 μm 이상으로 입경이 증가하여 평균 입경과 표준편차는 각각 0.60 μm , 0.37과 0.72 μm , 0.19이었다. 그림 5는 이들 생성물에 대한 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 모든 생성물은 단일상의 니켈이 생성되었고 DEA에 대한 TEA의 혼합비가 증가함에 따라 니켈 회절 피크의 높이는 거의 유사하다가 75% 이상에 대하여 크게 감소하였다.

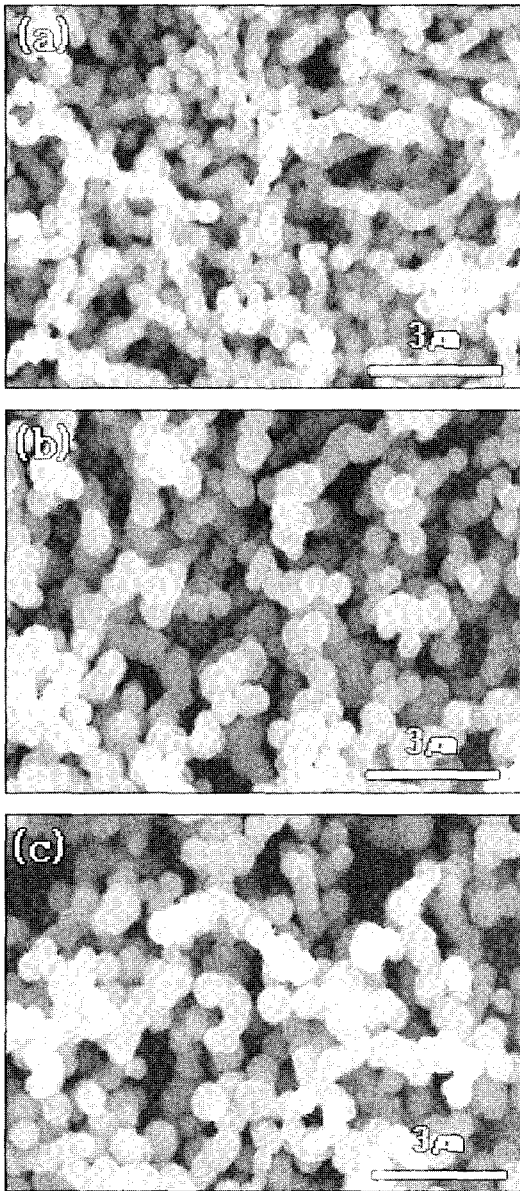


Fig. 3. SEM micrographs of nickel powders obtained with the mixed volume ratio of (a) 25 vol.% TEA, (b) 50 vol.% TEA and (c) 75 vol.% TEA at 185°C for 45 minutes.

따라서 DEA에 대한 TEA의 혼합비가 75%인 경우 상대적으로 결정성이 낮은 니켈 입자가 조대하게 성장함을 알 수 있다. 이것은 반응 매질인 DEA에 대한 TEA의 상대적으로 높은 비점으로 인하여 DEA의 환원 온도를 다소 제한시킴으로써 상대적으로 낮은 온도에서 환원반응을 진행시킨 것으로 생각된다.

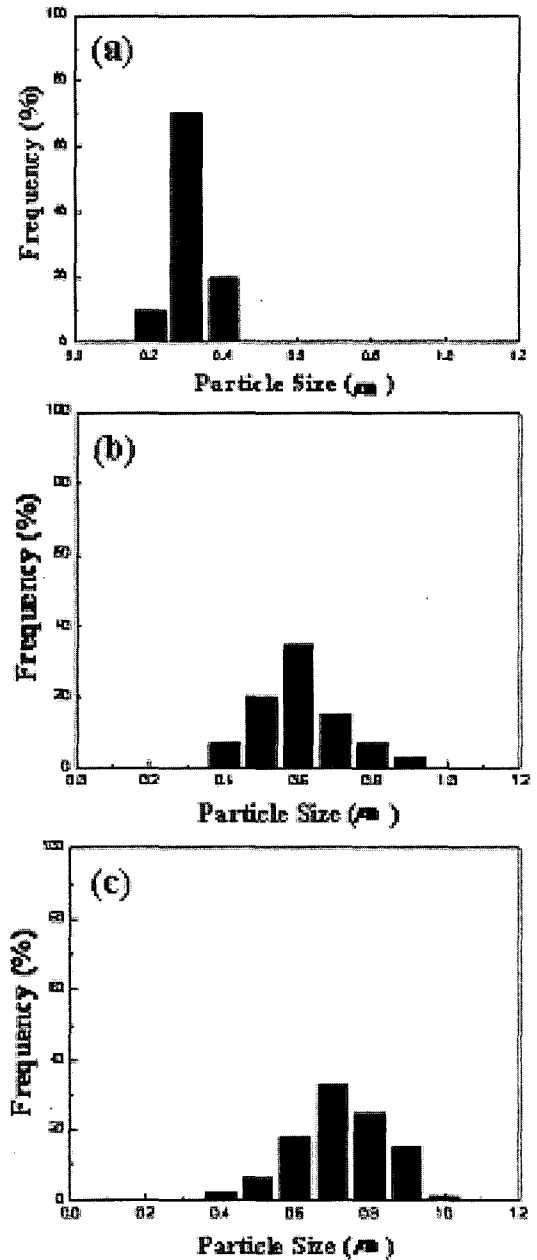


Fig. 4. Particle size distribution of nickel powders obtained with the mixed volume ratio of (a) 25 vol.% TEA, (b) 50 vol.% TEA and (c) 75 vol.% TEA at 185°C for 45 minutes.

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 크

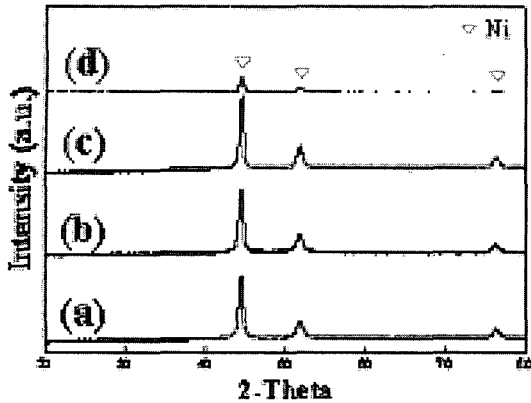


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of nickel powders obtained with the mixed volume ratio of (a) no addition, (b) 25 vol.% TEA, (c) 50 vol.% TEA and (d) 75 vol.% TEA at 185°C for 45 minutes.

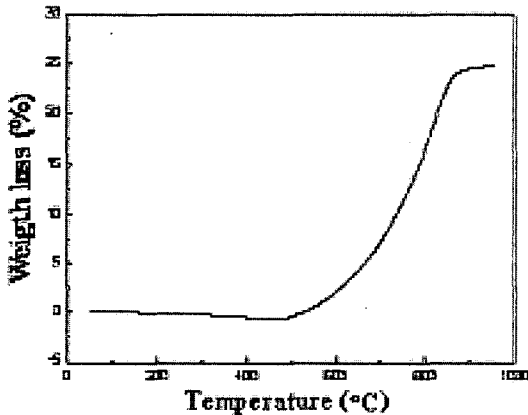


Fig. 6. Typical TGA curve of nickel powders from nickel chloride solution containing ammonia in DEA solutions.

게 증가시킨 것으로 생각된다.

3.4. 분말의 특성

그림 6은 DEA에 대한 TEA의 혼합비가 50%인 조건하에서 니켈 분말에 대한 열중량 분석(TGA) 결과이다. 니켈 분말은 500°C 부근에서 산화로 인한 중량이 급격히 증가하였고 800°C 부근에서 거의 일정하였다. 전체 중량 증가는 약 26% 정도이었다. 300°C 부근에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 탈수 반응에 따른 중량 변화는 관찰되지 않았다. 그림 7는 이들 분말에 대한 XPS 분석한 결과이다. 일반적으로 $\text{Ni}(2\text{P}_{1/2})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(2\text{P}_{1/2})$, $\text{Ni}(2\text{P}_{3/2})$ 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2(2\text{P}_{3/2})$ 의 광전자

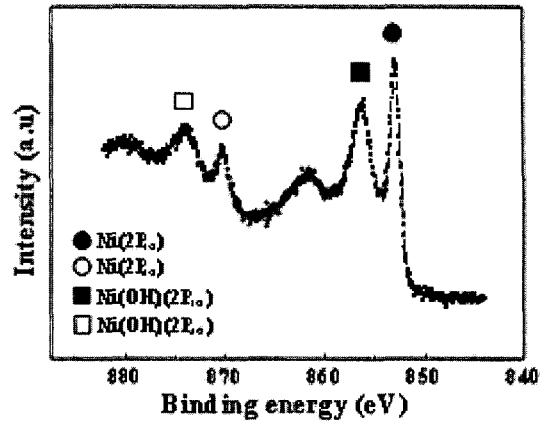


Fig. 7. XPS spectrum of Ni powders.

선은 약 852.5 eV, 855 eV, 870 eV 및 873 eV의 결합에너지 위치에 존재한다. 따라서 상기의 결과로 미루어 보아 니켈 분말의 입자 표면에는 Ni 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 결정상이 공존하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

DEA 용액에서 암모니아를 함유한 염화니켈 수용액으로부터 히드라진의 환원 반응에 의하여 니켈 분말을 제조하였고 히드라진의 농도, 암모니아의 농도, 및 반응매질의 혼합비가 니켈 분말의 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

1. DEA 용액에서 암모니아 함유한 염화니켈 수용액으로부터 히드라진의 첨가는 분말의 입자 크기 및 형태 변화에 크게 영향을 주었고, 히드라진의 첨가량이 1.5와 3.0에 대하여 1.0 μm 이하의 구형 분말을 얻을 수 있었다.

2. 히드라진의 첨가량이 1.5인 조건하에서 암모니아의 첨가는 니켈 입자간의 응집을 포도송이형태에서 시슬형태로 변화시켰고, $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 몰비의 증가는 니켈 분말의 입경을 다소 감소시켰다.

3. DEA에 대한 TEA의 혼합비가 증가함에 따라 분말의 입경은 증가하였고, 또한 시슬형태의 응집이 다소 완화되어 양호한 분산성을 나타내었다. DEA에 대한 TEA의 혼합비가 50%인 경우, 평균 입경은 0.6 μm , 표준편차는 0.37이었다.

4. DEA에 대한 TEA의 혼합비 50%인 조건하에서 제조된 니켈 분말은 450°C 부근에서 산화로 인한 중

량이 급격히 증가하기 시작하여 800°C 부근에서 거의 일정하였다. 전체 중량 증가는 약 26% 정도이었고 300°C 부근에서 Ni(OH)₂의 탈수 반응에 따른 중량 변화는 관찰되지 않았다.

감사의 글

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

참고문헌

1. Y. Shen, Z. Zhang, B. Zhao, Y. Zhu and L. Hu: FCAM, (1995) 663.
2. Y. D. Li, C. W. Li, H. R. Wang, L. Q. Li and Y. T. Qian: *Mat. Chem.*, **59** (1999) 88.
3. K. Watara, A. Takeshi and T. Hideo: *JP Patent* 11236605 (1999).
4. S. Stopic, J. Nedkovic, Z. Rakocevic and D. Uskokovic: *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 3059.
5. F. Fievet, J. P. Lagier and B. Blin: *Solid State Ionics*, **32** (1989) 198.
6. C. D. Sanguesa, R. H. Urbina and M. Figlarz: *Solid State Ionics*, **63** (1993) 25.
7. F. Fievet, F. F. Vincent, J. P. Laglier, B. Dumont and M. Figlarz: *J. Mater. Chem.*, **3** (1993) 627.
8. P. Y. Silvert, R. H. Urbina and K. T. Elhsissen: *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 293.
9. A. Degan and L. Macek: *NanoStruct. Mater.*, **12** (1999) 225.
10. K. T. Elhsissen, F. Bonet, S. Grugeon, S. Lambert, and R. H. Urbina : *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 3707.
11. Y. T. Yu and Y. Y. Choi: *Kor. J. Mater. Res.*, **13** (2003) 524.
12. T. Kobayashi: *J. Col. Mater. Jpn.*, **75** (2002) 66.