



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0081510
(43) 공개일자 2010년07월15일

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01) *B22F 9/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0000793

(22) 출원일자 2009년01월06일

심사청구일자 2009년01월06일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

원창환

대전광역시 유성구 장대동 신성 월드컵패밀리 아파트 109동 301호

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

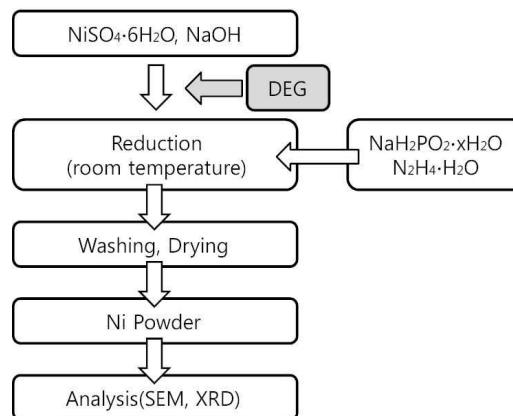
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 화학환원법에 의한 미세 니켈 분말의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 적층세라믹콘덴서(MLCC, Multi Layer Ceramic Capacitor)의 내부 전극으로 사용되는 니켈 분말을 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 종래의 니켈 분말 제조방법의 문제점을 해결하여 경제적인 방법으로 니켈 분말을 제조하는 방법을 제공하고자 한다. 본 발명의 특징은 황화니켈(II)(NiSO₄), pH조절제, 차아인산나트륨(NaH₂PO₂) 및 히드라진(N₂H₄)을 환원반응이 종료할 때까지 혼합한 후 수세, 건조 등의 공정을 거쳐 니켈 분말을 제조한다. 상온에서 단시간 동안 환원반응이 가능하도록 하고, 입도제어를 위하여 황화니켈, 차아인산나트륨, 히드라진 및 유기용매의 첨가량과 온도 등을 변수로 한다. 이에 따라 기존 기술의 단점을 해결하여 경제적이면서도 고순도의 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공하는데 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

a) 황산니켈(II)(NiSO_4)을 용해시키고 pH조절제를 투입시켜 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)이 생성되는 제 1용액을 만드는 단계와;

증류수에 히드라진(N_2H_2)과 차아인산나트륨(NaH_2PO_2)을 투입하여 제 2용액을 만드는 단계;

b) 상기의 제 1용액과 제 2용액을 혼합하고 교반하여 니켈 분말을 생성시키는 단계; 및

c) 생성된 니켈 분말을 여액과 분리하여 수득하고 불순물 제거를 위하여 수세하여 건조하는 단계;를 포함하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

황산니켈(II):히드라진:차아인산나트륨의 몰비는 1:1.5~7.5:0.4~0.62의 농도로 투입하여 반응하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

pH조절제는 암모니아수, 수산화칼륨 및 수산화나트륨으로 이루어지는 군으로부터 하나 이상 선택하여 투입하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

a) 단계의 pH조절제는 제 1용액의 pH가 10 내지 13이 되도록 투입하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 b) 단계의 혼합용액에 유기용매를 투입하여 니켈 분말의 입도를 제어하는 단계를 포함하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

유기용매는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 및 부탄디올(butanediol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

혼합용액에 투입되는 유기용매의 투입량은 황산 니켈(II)/유기용매의 무게 비가 0.1~0.6인 것으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 5항에 있어서,

니켈 분말의 입자 크기를 $0.07\mu\text{m}$ 내지 $2.0\mu\text{m}$ 까지 제어하는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

혼합용액의 환원반응 시간은 0.5~2 시간으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

혼합용액의 환원 반응 온도는 상온인 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학환원법에 의한 미세 니켈 분말의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 환원반응을 용이하게 하기 위하여 황화니켈(NiSO_4)과 수산화나트륨(NaOH)을 반응시켜 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)이 생성된 반응용액을 제조하고, 차아인산나트륨과 히드라진을 동시에 투입하여 환원반응시킴으로써 미세 니켈 분말을 제조하고, 유기용매를 첨가함으로써 니켈 분말의 입자 크기를 성장시킬 수 있는 미세 니켈 분말의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 크기의 니켈 분말은 배터리, 적층세라믹콘덴서(MLCC), 촉매, 고합금상 등에 이용되기 위해 활발히 연구되고 있다. 특히 100nm에서 수 μm 크기까지의 고순도 구형 니켈 분말이 많은 관심을 끌고 있다. 이들 중에 적층세라믹콘덴서를 이용한 응용제품들의 소형화 추세에 발맞추어 각 세라믹 층의 두께 감소 및 더 나아가 내부 컨덕터 층의 두께 감소의 요구로 인하여 적층세라믹콘덴서의 구성요소 및 기관의 다층(multilayer)구조를 이루는 층수가 점점 증가하고 있다. 이에 따라 내부전극의 전체 칩 재료비에 대한 비중이 점점 높아져 적층세라믹콘덴서의 내부전극 소재가 고가의 귀금속인 팔라듐(Pd), 백금(Pt)에서 저가의 금속인 니켈(Ni) 또는 구리(Cu)로 대체되고 있는 상황이다.

[0003] 니켈 분말 제조 방법에는 음향화학반응법(sonochemistry), 마이크로에멀전법, 화학환원법, 기상반응법, 불밀법, 수열합성법 등이 있다. Chen에 의하면 에멀전 상태에서 히드라진을 통해 니켈클로라이드(NiCl_2)를 환원시킴으로써 나노 크기의 니켈 분말을 얻었고(*Chem. Mater.*, 2000, 12, 1354), Prozorov는 휘발성 유기 전구물질의 음향화학반응법을 이용해 니켈과 코발트-니켈 화합물을 연구하였다(*J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 769). 이들은 용액 속의 초기 전구물질의 농도를 다르게 함으로써 니켈-코발트 화합물의 구성을 조절하였다. Toneguzzo는 폴리올(polyol)법으로 마이크로미터 크기의 니켈, 코발트-니켈 및 철-코발트-니켈 화합물을 제조하였다(*J. Mater. Sci.*, 2000, 35, 3767). 한국특허출원 제1999-7009697호에 개시된 바에 의하면, 염화니켈의 증기에 수소 등의 환원성 가스를 접촉시켜 니켈 분말을 환원, 석출하는 기상환원법 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 그에 맞는 여러 장치들이 요구되고 분말을 얻는 과정에서 위험성이 높은 수소 가스가 환원제로 사용된다. 또한 기상환원법 같은 경우는 순간적인 반응에 의하여 입자를 형성하기 때문에 입자의 크기, 형상, 입도 제어가 어렵고, 1000℃ 이상의 고온에서 반응시키기 때문에 제조 공정의 원가 자체가 고가인 문제점을 갖고 있다.

[0004] 화학환원법을 이용한 문헌(*한국세라믹학회*, 2005. 42(6), 432-436)에 의하면 액상환원법을 이용하여 니켈 분말을 제조하였고, 환원제로서 히드라진을 이용한 방법이 공지되어 있다. 그러나 이 방법은 니켈 분말의 입자 크기가 약 2 μm 정도로 대체적으로 크게 생성되고, 고온에서 장시간 동안 환원반응해야 하는 문제점이 있기 때문에 경제적인 공정이라 할 수 없다.

[0005] 니켈 분말은 작은 입자 크기 뿐만 아니라 화학적 균일성과 결정도가 중요시되고 있다. 여러 제조 방법들 중에 공침법은 이러한 필요들을 충족시켜주는 제조방법으로서, 동적 평형 공정을 통하여 최종 구조를 형성하는데 유리하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

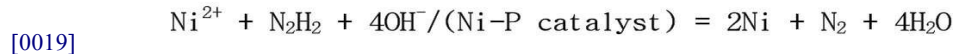
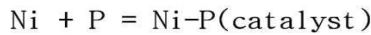
[0006] 상기의 문제점들을 해결하기 위해서 본 발명은 화학환원법에 의해 액상 중에서 상온으로 단시간에 경제적으로 니켈 분말을 제조할 수 있는 방법을 제공하고, 니켈 분말의 입자가 100nm에서 수 μm 의 크기를 가지며, 적층세라믹콘덴서의 내부전극용 소재로 사용하기에 적합한 입자 크기를 갖도록 니켈 분말의 입도를 제어할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0007] 따라서, 본 발명의 미세 니켈 분말의 제조방법은 (황산니켈(II)+수산화나트륨)-(히드라진+차아인산나트륨)-물 시스템으로 구성되는 화학환원반응에 의해 제조되는 방법을 제공한다.
- [0008] 이하, 본 발명의 내용을 상세하게 설명한다.
- [0009] 본 발명의 화학환원법에 의한 미세 니켈 분말의 제조방법에 있어서,
- [0010] a) 황산니켈(II)을 용해시키고 pH조절제를 투입시켜 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)이 생성되는 제 1용액을 만드는 단계와; 증류수에 히드라진(N_2H_4)과 차아인산나트륨(NaH_2PO_2)을 투입하여 제 2용액을 만드는 단계와; b) 상기의 제 1용액과 제 2용액을 혼합하고 교반하여 니켈 분말을 생성시키는 단계; c) 생성된 니켈 분말을 여액과 분리하여 수득하고 불순물 제거를 위하여 수세하여 건조하는 단계;를 포함하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 이하, 본 발명의 내용을 보다 상세하게 설명한다.
- [0012] 본 발명에 따른 미세 니켈 분말의 제조방법에 있어서, 상기 단계 a)의 제 1용액 제조를 위해서는 출발 물질로서 황산니켈(II)(NiSO_4) 또는 황산니켈(II)수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)은 증류수에 일정시간 교반하여 용해시키고, pH 조절을 위해 염기성 화합물인 수산화나트륨, 암모니아수, 수산화칼륨, 탄산나트륨이 이용될 수 있고, 바람직하게는 수산화나트륨을 이용하는 것이 유리하다. pH 조절제의 투입량은 황산니켈 용해액의 pH가 8 내지 13, 바람직하게는 10 내지 13이 될 때까지 투입하는 것이 유리하다. 제 1용액의 pH가 8 미만일 경우 수산화니켈의 생성 시간이 길어지고 입도가 치밀하지 못하게 된다. 제 1용액의 pH가 13을 초과할 경우 공정비용 증가에 따른 기대 효과를 거둘 수 없다.
- [0013] 제 1용액 제조에 있어서 황산니켈(II)과 수산화나트륨의 혼합은 동시에 혼합하는 것보다는 황산니켈(II)을 용해시킨 다음, 수산화나트륨 수용액을 조금씩 천천히 적가하는 방법이 필요하다. 황산니켈(II)과 수산화나트륨을 동시에 혼합할 경우 젤리형 혼합물이 형성될 수도 있다.
- [0014] 본 발명에서는 미세 니켈 분말의 제조를 위한 환원제로서 히드라진과 차아인산나트륨을 동시에 사용하는 방법을 채택하였다. 환원제로서 히드라진은 이미 공지된 화학환원법에 의한 미세 니켈 분말 제조를 위한 발명에 기술된 바 있지만, 히드라진을 단독으로 사용함으로써 고온에서 장시간 동안 교반하여 니켈 분말을 얻어내는 결과를 얻었다. 하지만, 본 발명에서는 환원제로서 히드라진과 차아인산나트륨을 동시에 사용함으로써 열을 가하지 않고 상온에서 빠른 시간 내에 고순도의 미세 니켈 분말을 얻어내는 효과를 기대할 수 있다.
- [0015] 상기 단계 a)의 제 2용액 제조를 위한 히드라진과 차아인산나트륨의 투입량에 대한 결정은 황산니켈(II), 수산화나트륨, 히드라진 및 차아인산나트륨의 농도가 니켈 분말의 입자 생성에 미치는 영향에 따라 결정되는데, 니켈 분말 입자가 100nm에서 수 μm 의 입자 크기를 갖기 위해서는 황산니켈(II):수산화나트륨:히드라진:차아인산나트륨의 몰비가 (0.1~1.5):(2.4~3.75):(1.5~7.5):(0.1~0.8)로 혼합하는 것이 바람직하고, 1:(2.4~3.75):(1.5~7.5):(0.4~0.62)로 혼합하는 것이 가장 바람직하다.
- [0016] 상기 단계 b)에서, 차아인산나트륨은 그 자체만으로 환원반응이 이루어지지 않는다. 하지만, 히드라진과 차아인산나트륨을 적절히 배합하여 사용함으로써 상온에서 빠른 속도로 환원반응을 일으킨다. 황산니켈(II):수산화나트륨:히드라진의 몰비를 1:3.75:7.0으로 용해시키고, 황산니켈(II) 1몰에 대한 차아인산나트륨은 0.1~0.8몰, 바람직하게는 0.4~0.62몰을 투입하는 것이 유리하다. 차아인산나트륨의 농도가 증가함에 따라 입자 크기가 줄어들고 구형을 갖는 것을 관찰할 수 있으며(도 4, 도 5), 니켈 환원반응이 시작되기까지의 시간이 5분에서 1~2분까지 단축되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 차아인산나트륨의 농도가 증가할수록 핵생성 속도 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 하지만 차아인산나트륨의 농도가 0.1몰 미만이면 히드라진에 의한 환원작용이 현저히 떨어지게 되고, 차아인산나트륨의 농도가 0.8몰을 초과하면 니켈 분말의 입자 크기가 더 이상 작아지지 않는 특징이 있다.

[0017] 상기에서 기술한 바에 의하면, 니켈 2가 양이온(Ni^{2+})의 환원반응 메커니즘은 니켈-인(Ni-P)에 의한 입자 형성이 라는 것을 알 수 있다. 즉, 니켈 2가 양이온은 차아인산이온(H_2PO_2^-)과 함께 비정질 활성화 촉매인 니켈-인 화합 물을 생성하고, 그 화합물에 수소화붕소칼륨(KBH_4) 용액을 떨어뜨리면 니켈로 환원된다. 본 발명에서 (황산니켈 (II)+수산화나트륨)-(히드라진+차아인산나트륨)-물 시스템의 환원 과정은 하기의 반응식 1과 같다.

[0018] [반응식 1]



[0020] 하지만, X선회절분석 상에서 Ni-P 화합물 구조는 발견되지 않았고 400~500℃ 하소 후에도 발견되지 않았다. 즉, 이 화합물들은 짧은 시간 동안 존재하다가 결국 니켈 형태로 변화하는 것이라 예측할 수 있다.

[0021] 상기에서 기술한 바와 같이, 히드라진은 환원제로서 단독으로 쓰일 때보다 차아인산나트륨과 함께 사용함으로써 온도 조건과 반응 시간에 있어서 우수한 환원 능력을 보여준다. 상기에서 차아인산나트륨의 농도가 0.8몰 이상 일 때 니켈 분말 입자 크기가 더 이상 작아지지 않았다. 이 때문에 황산니켈(II):수산화나트륨:차아인산나트륨의 몰비를 1:3.75:0.62로 용해시키고, 황산니켈(II) 1몰에 대한 히드라진은 1.25몰 내지 7.5몰, 바람직하게는 1.5몰 내지 7.0몰로 반응시키는 것이 유리하다. 히드라진의 농도가 1.25몰 미만이면 완전한 환원반응을 마치 지 못하고 니켈 분말 입자와 반응하지 못한 수산화니켈이 함께 발견되고, 7.5몰을 초과하면 결정성이 조금씩 떨어지게 된다. 이는 환원제의 적정 첨가량이 니켈 분말 생성의 주요인자인 것으로 여겨진다. 결국 히드라진의 농도가 1.5몰 내지 7.0몰로 변화함에 따라 니켈 분말의 평균 입자 크기가 0.07 μm 내지 0.15 μm 의 범위에서 형성하게 된다.

[0022] 니켈 2가 양이온이 히드라진과 차아인산나트륨과 함께 환원되는 과정에서 유기용매의 첨가는 입자의 성장에 영향을 끼치게 된다. 여기에서 유기용매는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 부타디엔으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되고, 바람직하게는 디에틸렌글리콜이 유리하다. 본 발명에서 니켈 2가 양이온의 환원반응용액에 첨가되는 유기용매는 황산니켈(II)/유기용매의 무게비가 0.1~0.6, 바람직하게는 0.1~0.3 범위로 첨가되는 것이 니켈 분말의 입자 성장에 유리하다. 유기용매의 투입량이 증가할수록 니켈 분말의 입자 크기는 0.3 μm 에서 2.0 μm 까지 증가하고 분산성이 좋은 니켈 분말을 수득할 수 있다. 이는 유기용매의 상대적으로 높은 비점이 전체 용액의 점도를 상승시켜 핵 생성에 필요한 에너지를 증가시키고, 이로 인해 핵 생성 수가 감소하게 되어 입자 크기가 증가하게 된 것으로 사료된다.

[0023] 상기 b) 단계의 혼합용액에 있어서, 반응 온도는 상온으로 하고, 환원반응 시간은 0.5~6 시간, 바람직하게는 0.5~2 시간이 경과함에 따라 반응이 종료된다. 반응 진행의 경과를 초기 혼합용액의 색이 녹색을 띠다가 환원반응이 진행함에 따라 점차적으로 검은색을 띄고 니켈 콜로이드 형태를 띄게 된다.

[0024] 상기 c) 단계에서 환원반응의 종료 후에 제조된 니켈 분말은 여액으로부터 분리하고 반응물 내의 불순물을 제거하기 위해 증류수로 여러 번 수세한 뒤 70℃의 진공건조기에서 24시간 이상 건조시킨다.

[0025] 본 발명의 미세 니켈 분말의 제조방법의 특징은 황산니켈(II), 히드라진, 차아인산나트륨 및 유기용매의 농도에 따라서 니켈 분말의 입자 크기를 100nm에서 2 μm 범위 내에서 제어할 수 있고, 차아인산나트륨의 농도에 따라 환원반응 시간을 단축시킬 수 있다는 것이다. 보다 상세하게는, 황산니켈(II)의 농도가 진할수록, 히드라진의 농도가 묽을수록, 차아인산나트륨의 농도가 진할수록 니켈 분말의 입자 크기가 작아지고, 황산니켈(II)의 농도가 묽을수록, 히드라진의 농도가 진수록, 차아인산나트륨의 농도가 묽을수록, 유기용매의 첨가량이 증가할수록 니켈 분말의 입자 크기가 커지는 특징이 있다. 이를 표 1에 정리하였다.

[0026] [표 1]니켈 분말 입자의 크기와 농도별 상관관계

니켈 분말 입자의 크기			
	100nm <-----> 2 μ m		
황산니켈(II)	일정	일정	-
히드라진	묽음	진함	-
차아인산나트륨	진함	묽음	진할수록 반응시간 단축
유기용매	없음	진함	-
황산니켈(II):pH조절제:히드라진:차아인산나트륨:유기용매 = 1:(2.4~3.75):(1.5~7.5):(0.4~0.62)			

[0027]

효 과

[0028] 본 발명은 화학환원법에 의한 미세 니켈 분말의 제조방법에 관한 것으로, 공지된 다른 방법들에 비하여 환원제로서 히드라진뿐만 아니라 차아인산나트륨을 첨가함으로써 열을 가하지 않으면서 오히려 공정시간을 현저하게 단축시킬 수 있고, 또한 니켈 분말의 입자 크기를 100nm에서 2 μ m까지 제어할 수 있는 경제적인 공정이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

[0030] 실시예에서 니켈 분말의 물성을 평가하기 위한 방법으로, X선회절분석법(XRD: X-ray diffraction, SIEMENS사, MODEL: D5000)을 이용하여 결정상을 조사하였고, 니켈 분말의 크기와 형상을 관찰하기 위한 방법으로 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscopy, JEOL사, MODEL: JSM-5410)을 이용하였다.

[0031] 본 발명의 실시예에 사용된 시약의 종류와 특성은 표 2과 같다.

[0032] [표 2] 시약의 종류와 특성

황산니켈(II)수화물(NiSO ₄ ·6H ₂ O)	99.9%	Samchun Pure Chemicals, Korea
수산화나트륨(NaOH)	99.99%	Samchun Pure Chemicals, Korea
디에틸렌글리콜(DEG)	99%	Daejung Chemicals and Metals, Korea
히드라진수화물(N ₂ H ₄ ·H ₂ O)	80%	Daejung Chemicals and Metals, Korea
차아인산나트륨수화물(NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O)	97%	Junsei Chemical, Japan

[0033]

[0034] [실시예 1]

[0035] 수산화니켈(II)을 얻기 위해 증류수 1L에 황산니켈(II)수화물 131.43g(0.5mole)을 용해시키고 NaOH 96g(2.4mole)을 첨가하여 상온에서 10분간 교반하여 pH를 10이상으로 조절하였다. 여기에 히드라진수화물 145.77g(2.24mole)과 차아인산나트륨수화물 35.20g(0.4mole)을 교반하여 용해시킨 용액을 천천히 투입하여 반응시킨다. 이때 용액이 녹색에서 검은색으로 변하면서 니켈 콜로이드 형태가 나타났고 환원반응이 끝날 때까지 교반하였다. 환원반응 종료 후에 제조된 침전물을 여액으로부터 분리하고 반응물 내의 불순물을 제거하기 위해 증류수로 여러 번 수세한 뒤 70℃의 진공건조기에서 24시간 건조시켰다.

[0036] [실시예 2]

[0037] 상기의 실시예 1과 동일한 조건에서 황산니켈(II)수화물의 투입량만 각각 262.86g(1.0mole)과 394.29g(1.5mol

e)을 용해시켜 반응하였다.

[0038] 실시예 1과 실시예 2에서 수득된 니켈 분말은 X선회절분석법을 통하여 도 2와 같이 나타내었다. 그 결과, 니켈 분말의 입자는 전형적인 FCC 구조의 니켈임을 알 수 있었고, 니켈의 피크(peak) 외에 다른 피크는 나타나지 않았으며, 이를 통해 고순도의 니켈 분말을 얻었음을 확인할 수 있었다.

[0039] [실시예 3]

[0040] 각각 두 개의 비커에 증류수 1L에 황산니켈(II)수화물 131.43g(0.5mole)을 용해시키고 NaOH 96g(2.4mole)을 첨가하고 상온에서 10분간 교반하여 pH를 10이상으로 조절한 다음, 한쪽 비커에는 디에틸렌글리콜(DEG)을 50g(0.47mole)을 넣고, 다른 한쪽 비커에는 디에틸렌글리콜을 200g(1.88mole)을 투입하였다. 여기에 히드라진수화물 145.77g(2.24mole)과 차아인산나트륨수화물 35.20g(0.4mole)을 교반하여 용해시킨 용액을 천천히 투입하여 반응시킨다. 이때 용액이 녹색에서 검은색으로 변하면서 니켈 콜로이드 형태가 나타났고 환원반응이 끝날 때까지 교반하였다. 환원반응 종료 후에 제조된 침전물을 여액으로부터 분리하고 반응물 내의 불순물을 제거하기 위해 증류수로 여러 번 수세한 뒤 70℃의 진공건조기에서 24시간 건조시켰다.

[0041] 수득된 니켈 분말을 주사전자현미경을 통하여 관찰한 결과, 도 3에서 볼 수 있듯이, 디에틸렌글리콜을 200g 첨가하였을 때 평균적으로 니켈 분말의 입자 크기가 0.3 μ m 내지 0.5 μ m로 나타났고, 디에틸렌글리콜을 50g 첨가하였을 때 분산성이 좋은 마이크로 크기의 구형 니켈 분말을 수득할 수 있었다.

[0042] [비교예 1] 차아인산나트륨 농도의 영향

[0043] 황산니켈(II):수산화나트륨:히드라진:차아인산나트륨의 몰 비율을 1:3.75:7.0:0.1~0.8로 하여 황산니켈(II), 수산화나트륨, 히드라진의 몰 비율을 고정시키고 차아인산나트륨의 농도만 변화시켜 보았다. 실시예 1과 동일한 과정으로 진행하였다. 그리고 수득된 니켈 분말을 주사전자현미경으로 관찰하고, 차아인산나트륨과 니켈 분말의 입자 크기와의 관계를 그래프로 나타내었다.

[0044] 도 4, 도 5에서 보는 바와 같이, 차아인산나트륨의 농도가 증가함에 따라 입자 크기가 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 차아인산나트륨의 농도가 증가할수록 니켈 환원반응이 시작되기까지의 시간이 5분에서 1~2분까지 단축됨을 실험을 통해 확인하였다.

[0045] [비교예 2]히드라진 농도의 영향

[0046] 황산니켈(II):수산화나트륨:히드라진:차아인산나트륨의 몰 비율을 1:3.75:0.88~7.5:0.62로 하여 황산니켈(II), 수산화나트륨, 차아인산나트륨의 몰 비율을 고정시키고 히드라진의 농도만 변화시켜 보았다. 실시예 1과 동일한 과정으로 진행하였다. 그리고 수득된 니켈 분말을 주사전자현미경과 X선회절분석법을 통하여 관찰하였다.

[0047] 그 결과, 도 6, 도 7에서 보는 바와 같이, 히드라진의 농도가 1.5mol에서 7.5mol로 변화함에 따라 평균 입자 크기는 0.07 μ m에서 0.15 μ m까지의 범위에서 나타났다. 히드라진의 농도가 1.25mol 이하가 되면 완전한 환원반응을 마치지 못하고, 니켈 입자와 수산화니켈 입자가 함께 발견되었으며, 7mol 이상이 되면 결정성이 조금씩 떨어지는 경향을 보였다. 이는 환원제의 적정 첨가량이 니켈 분말 생성의 주요인자임을 확인시켜주었다.

[0048] [비교예 3]열역학적 분석

[0049] $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \alpha \text{N}_2\text{H}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \alpha \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 - 2.0\text{N}_2\text{H}_4 - \alpha \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, 세가지 반응 시스템의 최적 조성을 알아보기 위해 '열역학분석'프로그램을 사용하였다. 세 번째 시스템의 히드라진의 농도는 문헌(Korean Ceramic Society, 2005, 10, 649)을 참고하여 2.0mol로 정하였고, T=298K, P=1.0atm 하에서 '열역학분석'프로그램으로 분석한 결과를 도 8에서 나타내었다. 분석 결과 히드라진에 의한 수산화니켈의 환원 시에는 히드라진의 몰 농도가 2.0mol보다 높을 때 니켈 분말 생성이 가능함을 알 수 있었고 니켈 분말뿐만 아니라 N₂, NH₃도 함께 생성됨을 알 수 있었다(도 8a). 2.0mol보다 몰 농도가 낮을 때에는 일산화니켈(NiO) 형태로 남아 있었다. 이와 다르게 $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \alpha \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 시스템에서는 니켈 분말을 얻을 수 없음을 도 8b를 통해 알 수 있었다. 이 반응 시스템에

서는 P_4O_{10} , NaOH과 함께 니켈 화합물 형태로 환원되어 별도의 처리가 요구됨을 알 수 있었다. 마지막으로 환원제를 $N_2H_4+NaH_2PO_2$ 두 가지 함께 사용하였을 때는 도 8c와 같다. NaH_2PO_2 의 농도에 따라 순수한 니켈 분말과 함께 Ni_3P 및 Ni_5P_2 화합물이 나타남을 볼 수 있었고, NaH_2PO_2 의 농도가 $\alpha > 0.4$ 에서는 니켈이 완전히 Ni_3P 및 Ni_5P_2 화합물로 변화함을 볼 수 있었다.

산업이용 가능성

[0050] 적층세라믹콘덴서의 내부 전극으로 대부분 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 등 귀금속 분말을 사용하였지만, 최근 전자 부품의 소형화, 고용량화가 요구되면서 콘덴서의 적층수 증가와 제조비용의 절감을 위하여 저가 금속이고 입경이 $1.0\mu m$ 이하인 구형 니켈 분말로 전환되고 있는 실정이다. 또한 나노 크기의 니켈 분말은 촉매, 자성, SOFC 용 음극 재료 등으로도 사용이 가능하여 그 이용가능성이 광범위할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 본 발명의 화학환원법에 의한 미세 니켈 분말의 제조방법에 관한 공정 흐름도를 나타낸 것이고,

[0052] 도 2는 황산니켈(II)의 농도 (a)0.5mole, (b)1.5mole; 에 따른 니켈 분말의 입자 형태를 주사전자현미경을 통하여 관찰한 것이고,

[0053] 도 3은 디에틸렌글리콜을 반응용액에 첨가하였을 때, 디에틸렌글리콜의 농도 (a)90:10; (b)70:30; 에 따른 니켈 분말의 입자 성장 변화를 주사전자현미경을 통하여 관찰한 것이고,

[0054] 도 4는 실온에서 차아인산나트륨의 농도에 따른 니켈 분말의 입자 크기 변화를 그래프로 나타낸 것이고,

[0055] 도 5는 실온에서 차아인산나트륨의 농도 (a)0.078mol; (b)0.156mol; (c)0.31mol; (d)0.47mol; 에 따른 니켈 분말의 입자 크기 변화를 주사전자현미경을 통하여 관찰한 것이고,

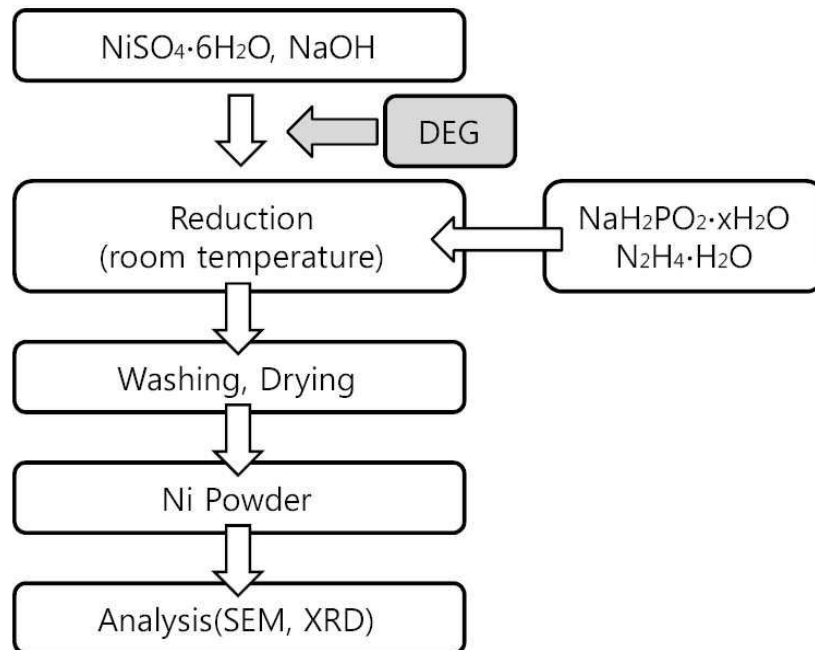
[0056] 도 6은 히드라진의 농도 (a)1.5mol; (b)7.5mol; 에 따른 니켈 분말의 입자 크기 변화를 주사전자현미경을 통하여 관찰한 것이고,

[0057] 도 7은 히드라진의 농도 (a)0.88mol; (b)1.25mol; (c)1.75mol; (d)3.5mol; (e)7mol; 에 따른 니켈 분말의 성분을 X선회절분석법을 통하여 관찰한 것이고

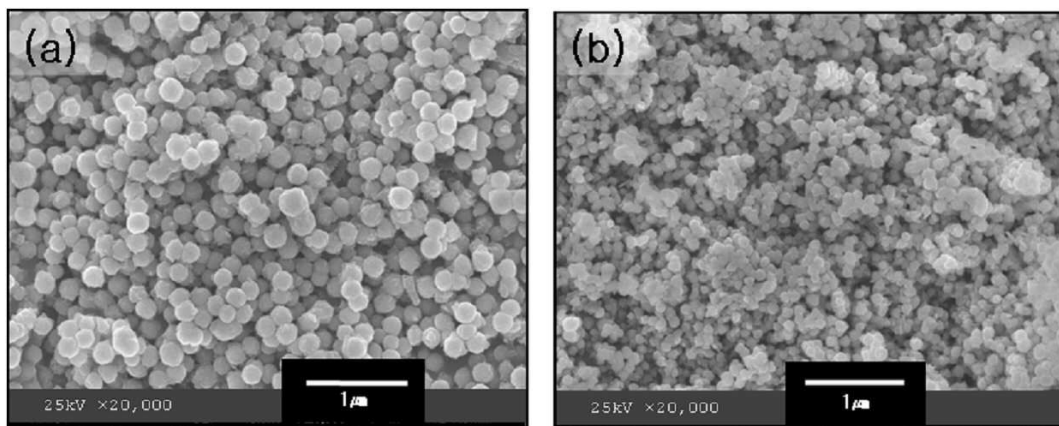
[0058] 도 8은 $25^\circ C$, 1기압 하에서, (a) $Ni(OH)_2-\alpha N_2H_4-H_2O$; (b) $Ni(OH)_2-\alpha NaH_2PO_2-H_2O$; (c) $Ni(OH)_2-2.0N_2H_4-\alpha NaH_2PO_2-H_2O$; 의 시스템으로 구분하여 변화에 따른 니켈의 반응 메커니즘을 열역학 분석법을 통하여 나타낸 것이다.

도면

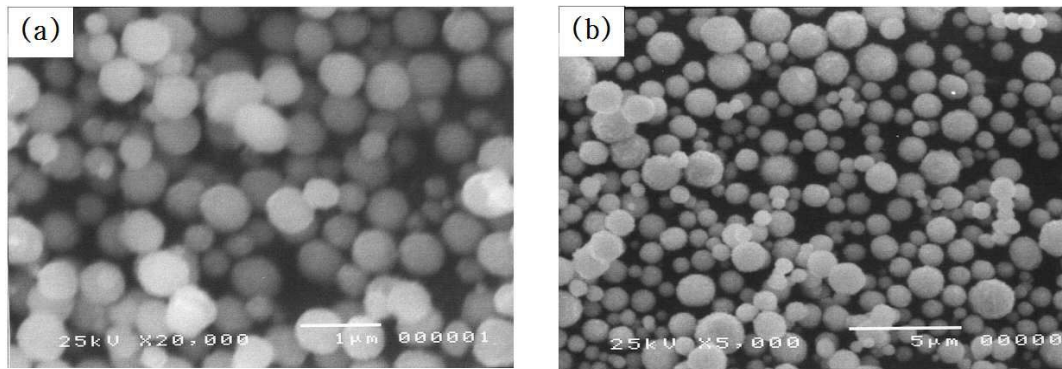
도면1



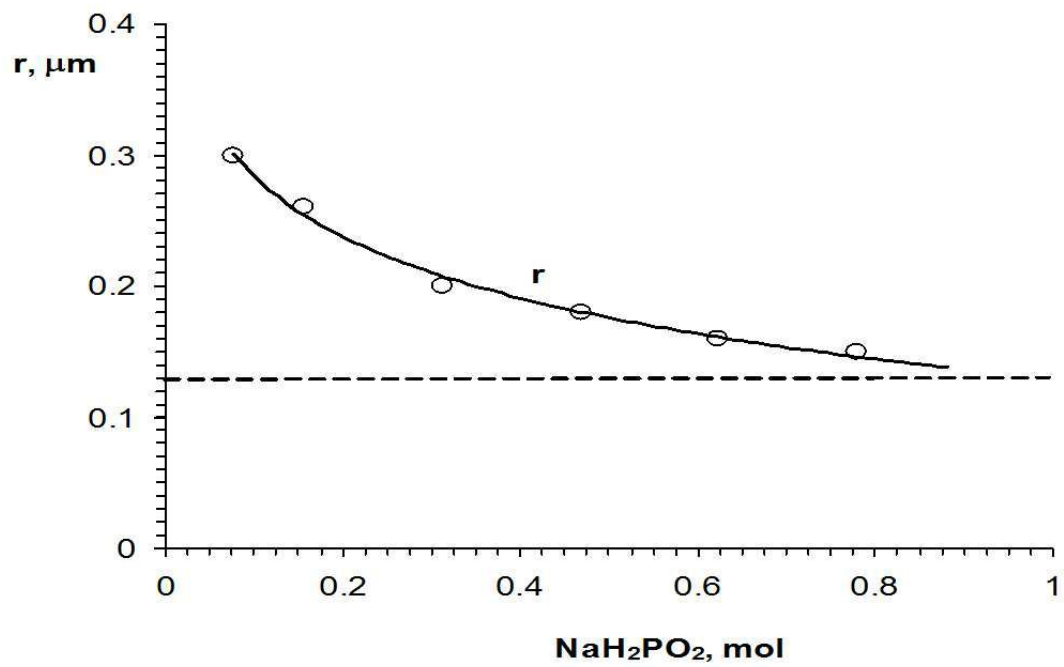
도면2



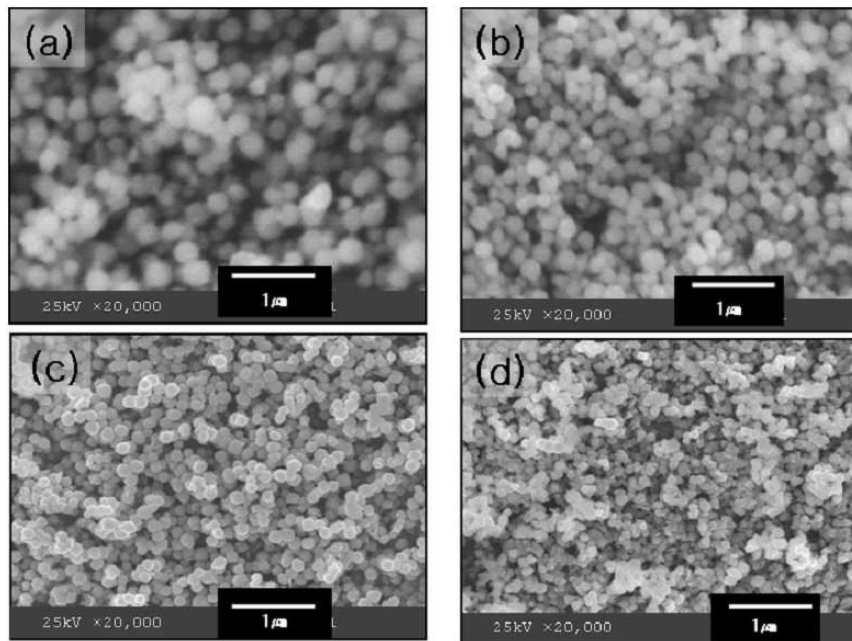
도면3



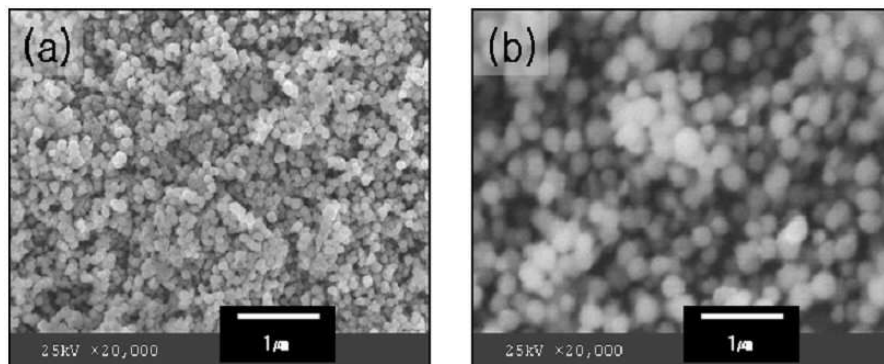
도면4



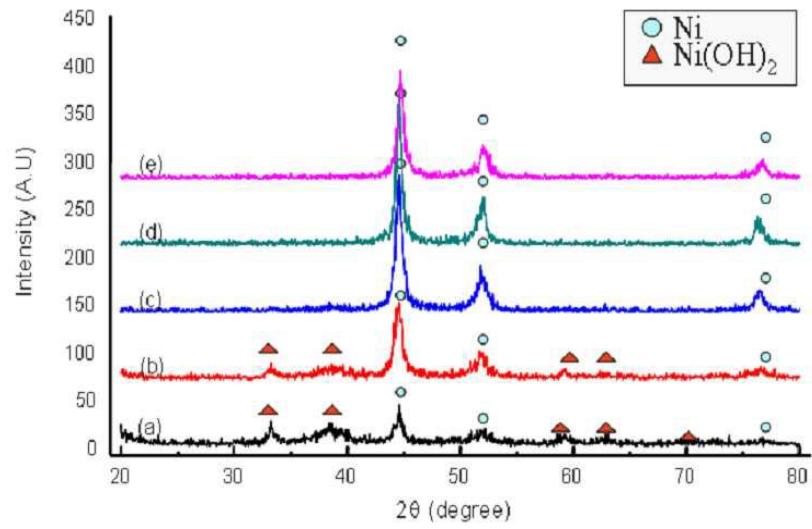
도면5



도면6



도면7



도면8

