



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년08월29일  
(11) 등록번호 10-1301663  
(24) 등록일자 2013년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B22F 1/00 (2006.01) CO1G 53/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-0100581  
(22) 출원일자 2006년10월17일  
심사청구일자 2011년09월02일  
(65) 공개번호 10-2007-0048595  
(43) 공개일자 2007년05월09일  
(30) 우선권주장  
11/266,495 2005년11월04일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP11152505 A\*  
JP2003073701 A\*  
US5460641 A  
US5584908 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카가이샤  
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3  
(72) 발명자  
핫토리 야스마사  
일본국 에히메 792-0002 니이하마-시 이소우라-  
쵸 17-5 스미토모메탈 미닝 컴퍼니 리미티드 니이  
하마 리써치 라보라토리스  
마티제빅 에콘  
미국 뉴욕 13676 포즈담 94 마켓 스트리트  
(74) 대리인  
손창규

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 이성준

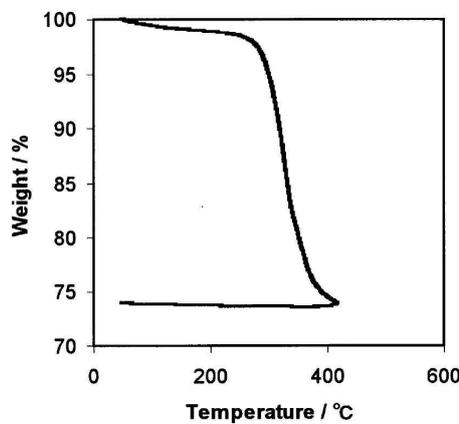
(54) 발명의 명칭 **미세 니켈 분말 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 입자간 소결을 방지하기 위해 저온에서 니켈 화합물 분말을 금속화할 수 있는 효율적인 미세 니켈 분말의 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조되는 편평한 형상과 좁은 폭 분포 및 균일한 두께를 갖고 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극에 적절한 미세 니켈 분말에 관한 것이다.

본 발명의 미세 니켈 분말 제조방법은 다양한 크기와 형상을 갖는 사전 형성된 니켈 화합물 입자에 젤라틴을 흡착시킴으로써 젤라틴 피복 니켈 화합물을 형성하는 단계(단계 A)와, 단계 A에서 생성된 젤라틴 피복 니켈 화합물을 불활성 가스 분위기에서 가열함으로써 상기 젤라틴 피복 니켈 화합물을 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자로 전환시키는 단계(단계 B)를 포함한다. 본 발명의 미세 니켈 분말 제조방법은 단계 B를 수행한 후 환원 가스 분위기에서 단계 B보다 낮은 온도로 미세입자를 가열함으로써 미세입자 내의 산화니켈을 완전히 환원시키는 단계(단계 C)를 포함할 수 있다.

**대표도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다양한 크기와 형상을 갖는 사전 형성된 니켈 화합물 입자에 젤라틴을 흡착시킴으로써 젤라틴 피복 니켈 화합물을 형성하는 단계(단계 A)와, 단계 A에서 생성된 젤라틴 피복 니켈 화합물을 불활성 가스 분위기에서 가열함으로써 상기 젤라틴 피복 니켈 화합물을 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자로 전환시키는 단계(단계 B)를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 단계 B를 수행한 후 환원 가스 분위기에서 단계 B보다 낮은 온도로 미세입자를 가열함으로써 상기 미세입자 내의 산화니켈을 완전히 환원시키는 단계(단계 C)를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자의 형상은 단계 B에서의 전환 후 또는 단계 C에서의 환원 후 보존되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자는 수산화 니켈 입자인 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 수산화 니켈 입자는 니켈염 수용액과 알칼리 수용액의 혼합에 의한 반응에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 수산화 니켈 입자의 교반된 수성 현탁액이 실온에서 시효(aging)되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 7

제 5항에 있어서, 상기 수산화 니켈 입자의 교반된 수성 현탁액이 가열되면서 시효되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 8

제 5항에 있어서, 상기 반응은 반응액의 pH가 수산화 니켈의 등전점보다 낮게 유지되는 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 9

제 5항에 있어서, 상기 반응은 사전 형성된 수산화 니켈 입자의 시드(seed)가 존재하는 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 시드는 농도가 0.1 mol/L 이하인 니켈염 수용액과 알칼리 수용액을 혼합하여 마련되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

### 청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자는 판상 입자인 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

**청구항 12**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 젤라틴 피복 니켈 화합물의 양은 니켈 화합물 및 젤라틴의 전체 중량에 대해 1.7 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

**청구항 13**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단계 A는 젤라틴 수용액에 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자를 분산 시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

**청구항 14**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단계 B는 300 내지 500℃의 온도에서 가열함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

**청구항 15**

제 2 항에 있어서, 단계 C는 150 내지 240℃의 온도에서 가열함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법.

**청구항 16**

제 1 항의 방법에 의해 제조되는 미세 니켈 분말.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 편평한 형상과 제한된 분포의 직경을 갖는 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말.

**청구항 18**

제 16항에 있어서, 각각의 최대 투사 직경이 30 내지 300 nm이고 두께가 50 nm 이하인 판상 금속성 니켈 분말로 구성되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말.

**청구항 19**

제 2 항의 방법에 의해 제조되는 미세 니켈 분말.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, 편평한 형상과 제한된 분포의 직경을 갖는 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말.

**청구항 21**

제 19 항에 있어서, 각각의 최대 투사 직경이 30 내지 300 nm이고 두께가 50 nm 이하인 판상 금속성 니켈 분말로 구성되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말.

**명세서****발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[0010] 본 발명은 미세 니켈 분말 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 입자간 소결을 방지하기 위해 저온에서 니켈 화합물 입자를 금속화할 수 있는 효율적인 미세 니켈 분말의 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조되는 것으로 편평한 형상과 좁은 폭 분포 및 균일한 두께를 갖고 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극과 같은 다양한 용도에 적절한 미세 니켈 분말에 관한 것이다.

- [0011] 종래로부터 미세 니켈 분말은, 예컨대 적층 세라믹 캐패시터 및 다층형 세라믹 기판과 같은 적층 세라믹 부품용 전극과 같은 전기 회로 소자에서, 후막용 전도재로 사용되는 전도성 페이스트 물질로 사용되고 있다. 최근, 전기 부품으로서 적층 세라믹 캐패시터의 사용이 증가되고 있다. 적층 세라믹 캐패시터는 세라믹 절연체와 내부 금속 전극으로 구성되며 이들이 교대로 적층되어 서로 고속 압착되어 소결됨으로써 단일상(monolithic) 구조를 형성한다. 내부 전극을 제조하는 경우, 니켈 분말과 유기 매체의 혼합물이 유기 결합제(예컨대, 셀룰로오스 수지)가 용매에 용해된 상태에서 3-롤 밀(3-roll mill) 등에 의해 반죽된다. 그 후, 최종 전도성 페이스트가 세라믹 절연체(예컨대, 티탄산 바륨)의 그린 시트 상에 인쇄되고 적층체가 소정 크기로 절단되어 중성 대기 또는 환원성 대기에서 소결됨으로써 내부 전극을 생성한다.
- [0012] 전자 부품의 소형화에 따라 초미세 금속 입자에 대한 요구가 증가하고 있다. 다층형 세라믹 캐패시터 시장에서 전자 부품에 대한 가장 큰 요구 중 하나는 금속 전극층을 박층화하는 것이다. 그러나, 층이 박층화됨에 따라 적층 입자의 수가 감소하기 때문에 불연속적인 금속 전극층이 형성된다. 입자의 크기가 작아지면 적층수가 증가할 수 있다. 그러나, 페이스트에서의 입자 응집은 입자 크기를 감소시키고 그 결과 불연속적인 금속 전극층을 형성하는 문제를 야기한다. 또한, 금속 입자 크기가 0.1  $\mu\text{m}$ (100 nm)보다 작을 경우, 이들 제품을 다루기가 어려워진다. 또한, 이들 입자가 소결되는 온도가 급격히 감소함으로써, 예컨대 이들 입자로 된 막의 파손과 같은 문제를 야기한다.
- [0013] 상술한 문제로 인하여, 신물질을 제조하는 새로운 방법이 요구되고 있다. 이와 관련해서 분명한 점은 금속 전극의 두께 한계에 접근하고 있다는 것이다.
- [0014] 그러나, 금속 입자의 형상을 제어함으로써, 나노미터 단위의 두께와 서브-마이크로미터 단위의 길이에 도달하여 MLCC를 위한 바람직한 특성을 얻는 것이 가능할 수 있다. 예컨대, 니켈 플레이크와 같은 형상 제어 입자를 이용하여 용이한 조작 성능을 유지함과 동시에 나노미터 단위의 금속 플레이크를 이용하여 적층수를 크게 증가시키는 것이 가능해야 한다. 따라서, 직경이 0.2 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 이고 두께가 20 내지 30 nm인 소판(platelet)형 입자를 이용할 경우, 적층수가 10배이기 때문에 고성능의 금속 전극층을 생성하는 것이 가능해야 한다.
- [0015] 금속성 니켈의 미세 분말을 제조하기 위한 다양한 물리적 공정과 화학적 공정이 보고되어 있다. 물리적 공정 중 하나는 마모에 의한 금속의 변형에 기초한다. 예컨대, 일본 특허출원공개 제2004-84055호(제1면 및 제2면)는 니켈 분말을 마모시킬 경우 평균 두께가 0.03 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 인 플레이크 입자가 제공된다고 개시한다. 그러나, 직경이 그렇게 많이 변하는 입자는 내부적으로 아주 얇은 전극을 반복 가능한 방식으로 제공할 수 없다. 명백하게도, 이런 공정은 상술한 용도에 요구되는 특성의 금속 입자를 산출할 수 없다.
- [0016] 화학적 공정은 주로 용액 내에서 금속 이온을 환원시키는 것이 기초한다. 원하는 형상을 갖는 미세입자를 생성하기 위해 금속 결정의 소정 면을 성장시킴으로써 물질이 결정면에 흡착되어 소정 면의 결정 성장을 지연시키며 비등방적 형상의 입자를 산출한다. 예컨대, 나노 레터(Nano Letters) 2003년 제13권 제5호 제675면 내지 제679면에는 상술한 방법을 사용함으로써 수용액 내에서 삼각판 형상의 은 입자를 합성하는 것이 개시되어 있다. 비록 본 공정은 대략 100 nm의 직경을 갖는 삼각판을 제공하지만, 낮은 은 농도로 인해 실용적이지 못하다.
- [0017] 다른 화학적 공정은 금속 수산화물, 산화물 등의 수소 보조 환원에 기초한 것으로, 이는 순수 금속을 사용할 경우보다 더 직접적으로 다른 형태학적인 형상으로 얻어질 수 있기 때문이다. 예컨대, 랭뮼르(Langmuir) 1988년 제4권 제26면 내지 제31면에는 이산화규소가 피복된 산화철 입자를 순수 철로 환원시킴으로써 환원 과정 동안 입자간 소결을 방지하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 이 경우, 이산화규소 피막은 도전성 금속 페이스트의 생성을 막는다. 따라서, 적층 세라믹 캐패시터를 위한 금속 니켈 분말의 제조에는 적절하지 않다.
- [0018] 다른 화학적 공정에서는, 산화물, 탄산염 또는 수산화물 및 수산화 니켈로 구성된 그룹 중에서 선택된 알칼리-토금속염 중 적어도 한 종과 수소의 혼합물을 800 내지 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 환원시킨 후 산에서 알칼리-토금속염을 용해시킴으로써 편평한 형상의 니켈 분말을 합성하는 것을 제안하고 있다[예컨대, 일본 특허출원공개 제H11-152505호(제1면 및 제2면)]. 본 공정에서, 알칼리-토금속염은 금속 니켈 입자의 확산 장벽으로 작용함으로써 그 성장을 막는다. 그러나, 염의 불균일 피복과 800 $^{\circ}\text{C}$  이상의 높은 환원 온도로 인해 입자간 소결을 완전히 방지하는 것이 아주 어려우며, 그 결과 생성물은 편평한 형상을 갖지만 0.05 내지 0.9  $\mu\text{m}$ 까지의 다양한 두께를 갖게 된다.

[0019] 요약해서, 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극과 같이 다양한 용도를 위해 평판형 Ni 입자를 대량 생산하는 것은 비실현적이었다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

[0020] 본 발명의 목적은 제어된 형상을 갖는 Ni 화합물을 소결시키지 않고 저온에서 환원시킴으로써 미세 니켈 분말을 제조하기 위한 효율적인 공정을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 상기 공정에 의해 제조된 것으로 제한된 분포의 직경과 균일한 두께를 갖는 편평한 형상의 분말로 구성되고 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극과 같은 다양한 용도에 적절한 미세 니켈 분말을 제공하는 것이다.

[0021] 본 출원의 발명자들은 광범위한 연구 결과 상기 목적을 달성하기 위해 특히 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극에 적절한 미세 니켈 분말을 제조하기 위한 공정을 알아냈다. 상술한 공정에서, 표면에 젤라틴이 피복된 니켈 화합물은 비활성 가스 분위기에서 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자로 전환될 수 있다. 그 후, 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 이러한 중간 미세입자는 저온에서 수소 함유 환원 가스를 이용한 환원에 의해 소결을 일으키지 않으면서 원 형상을 보존함으로써 순수 니켈 입자로 신속하게 전환될 수 있다. 이런 과정은 제한된 분포의 직경과 균일한 두께와 편평한 형상을 갖고 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극과 같은 다양한 용도에 적절한 미세 니켈 분말을 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명의 제 1 발명은, 다양한 크기와 형상을 갖는 사전 형성된 니켈 화합물 입자에 젤라틴을 흡착시킴으로써 젤라틴 피복 니켈 화합물을 형성하는 단계(단계 A)와, 단계 A에서 생성된 젤라틴 피복 니켈 화합물을 불활성 가스 분위기에서 가열함으로써 상기 젤라틴 피복 니켈 화합물을 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자로 전환시키는 단계(단계 B)를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 제 2 발명은, 제 1 발명에 있어서, 단계 B를 수행한 후 환원 가스 분위기에서 단계 B보다 낮은 온도로 미세입자를 가열함으로써 상기 미세입자 내의 산화니켈을 완전히 환원시키는 단계(단계 C)를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 제 3 발명은, 제 1 발명 또는 제 2 발명에 있어서, 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자의 형상은 단계 B에서의 전환 후 또는 단계 C에서의 환원 후 보존되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0025] 본 발명의 제 4 발명은, 제 1 발명, 제 2 발명 또는 제 3 발명에 있어서, 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자는 수산화 니켈 입자인 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0026] 본 발명의 제 5 발명은, 제 4 발명에 있어서, 상기 수산화 니켈 입자는 니켈염 수용액과 알칼리 수용액의 혼합에 의한 반응에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명의 제 6 발명은, 제 5 발명에 있어서, 상기 수산화 니켈 입자의 교반된 수성 현탁액이 실온에서 시효되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0028] 본 발명의 제 7 발명은, 제 5 발명에 있어서, 상기 수산화 니켈 입자의 교반된 수성 현탁액이 가열되면서 시효되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0029] 본 발명의 제 8 발명은, 제 5 발명에 있어서, 상기 반응은 반응액의 pH가 수산화 니켈의 등전점보다 낮게 유지되는 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0030] 본 발명의 제 9 발명은, 제 5 발명에 있어서, 상기 반응은 사전 형성된 수산화 니켈 입자의 시드(see d)가 존재하는 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0031] 본 발명의 제 10 발명은, 제 9 발명에 있어서, 상기 시드는 농도가 0.1 mol/L 이하인 니켈염 수용액과 알칼리 수용액을 혼합하여 미세하게 분산되고 균일한 수산화 니켈을 합성함으로써 마련되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0032] 본 발명의 제 11 발명은, 제 1 발명, 제 2 발명 또는 제 3 발명에 있어서, 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자는 판상 입자인 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0033] 본 발명의 제 12 발명은, 제 1 발명, 제 2 발명 또는 제 3 발명에 있어서, 상기 젤라틴 피복 니켈 화합물의 양은 니켈 화합물 및 젤라틴의 전체 중량에 대해 1.7 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의

제조방법을 제공한다.

[0034] 본 발명의 제 13 발명은, 제 1 발명, 제 2 발명 또는 제 3 발명에 있어서, 단계 A는 젤라틴 수용액에 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자를 분산시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0035] 본 발명의 제 14 발명은, 제 1 발명, 제 2 발명 또는 제 3 발명에 있어서, 단계 B는 300 내지 500℃의 온도에서 가열함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0036] 본 발명의 제 15 발명은, 제 2 발명 또는 제 3 발명에 있어서, 단계 C는 150 내지 240℃의 온도에서 가열함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말의 제조방법을 제공한다.

[0037] 본 발명의 제 16 발명은 제 1 발명 또는 제 2 발명의 방법에 의해 제조되는 미세 니켈 분말을 제공한다.

[0038] 본 발명의 제 17 발명은, 제 16 발명에 있어서, 편평한 형상과 제한된 분포의 직경과 균일한 두께를 갖는 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말을 제공한다.

[0039] 본 발명의 제 18 발명은, 제 16 발명에 있어서, 각각의 최대 투사 직경이 30 내지 300 nm이고 두께가 50 nm 이하인 판상 금속성 니켈 분말로 구성되는 것을 특징으로 하는 미세 니켈 분말을 제공한다.

[0040] 제 1 발명의 교시에 따르면, 본 발명의 제조방법은 예컨대 수소와 같은 환원가스를 필요로 하지 않고 분말에 젤라틴을 흡착시켜 입자간 소결을 방지하도록 분말을 처리함으로써 저온에서 니켈 화합물을 금속화시킬 수 있기 때문에 미세 니켈 분말을 효율적으로 제조할 수 있으며, 따라서 아주 높은 산업적 가치를 갖는다.

[0041] 제 2 발명의 교시에 따르면, 니켈 화합물 입자가 수소를 이용하여 환원되는 본 발명의 제조방법은 환원 단계 동안 소결을 방지하기 위해 크게 낮은 온도에서 증가된 환원속도로 분말을 환원시킬 수 있으며, 따라서 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극을 위한 미세 니켈 분말을 제조하기에 적절하다.

[0042] 제 3 발명의 교시에 따르면, 본 발명의 제조방법은 상기 사전 형성된 니켈 화합물 입자의 형상이 단계 B에서의 전환 또는 단계 C에서의 환원 후에 보존되기 때문에 사전 형성된 니켈 화합물 입자와 동일한 형상을 보유했을 수 있다.

[0043] 또한, 제 4 내지 제 10 발명과 제 12 내지 제 15 발명 각각의 교시에 따르면, 본 발명의 제조방법은 미세 니켈 분말을 보다 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 제 11 발명의 교시에 따르면, 본 발명의 제조방법은 환원용 전구체로서 사용되는 판상 니켈 화합물 입자와 동일한 형상을 보유함으로써 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극을 생성하기에 적절한 판상 입자로 구성되는 미세 니켈 분말을 제조할 수 있다.

[0044] 제 16 발명의 교시에 따르면, 본 발명의 미세 니켈 분말은 본 발명의 제조방법에 의해 효율적으로 제조될 수 있다. 또한, 제 17 발명의 교시에 따르면, 본 발명의 미세 니켈 분말은 직경의 분포가 제한되어 있고 두께가 균일한 편평한 형상을 갖는 입자로 구성되며 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극에 적절하다.

[0045] 또한, 제 18 발명의 교시에 따르면, 본 발명의 미세 니켈 분말은 각각의 최대 투사 직경이 30 내지 300 nm이고 두께가 50 nm 이하인 판상 금속성 니켈 분말로 구성되고 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극에 적절하다.

### 발명의 구성 및 작용

[0046] 미세 니켈 분말을 제조하기 위한 본 발명의 제조방법은 다양한 크기와 형상을 갖는 사전 형성된 니켈 화합물 입자에 젤라틴을 흡착시킴으로써 젤라틴 피복 니켈 화합물을 형성하는 단계(단계 A)와, 단계 A에서 생성된 젤라틴 피복 니켈 화합물을 불활성 가스 분위기에서 저온 가열함으로써 상기 젤라틴 피복 니켈 화합물을 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자로 전환시키는 단계(단계 B)를 포함한다. 미세 니켈 분말의 제조방법은 단계 B를 수행한 후 환원 가스 분위기에서 단계 B보다 낮은 온도에서 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자를 가열 처리함으로써 금속성 니켈의 미세입자로 환원시키는 단계(단계 C)를 추가로 포함한다.

[0047] 본 발명의 경우, 불활성 가스 분위기에서 젤라틴 피복 니켈 화합물을 가열 처리하는 것은 중요한 사항이다. 이런 열처리하는 사전 형성된 니켈 화합물 입자를 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자로 전환시킨

다. 또한, 본 발명의 제조방법은 열처리가 후속 적용될 때 수소 보조 환원 단계에서의 온도를 낮춤으로써 본 단계에서의 입자간 소결을 방지할 수 있다. 본 발명의 제조방법은 편평한 형상의 니켈 화합물 입자가 처리되는 경우 편평한 형상과 제한된 분포의 직경과 균일한 두께를 갖는 입자로 구성되는 미세 니켈 분말을 제조할 수 있다.

[0048] 본 발명의 제조방법에서, 니켈 화합물 입자의 금속화는 입자에 화학적으로 흡착되는 젤라틴의 도움에 의해 달성되며, 표면에 젤라틴이 흡착된 입자를 열적으로 분해하여 금속성 니켈을 분리시킨다. 이런 반응은 초기의 니켈 화합물 입자가 편평한 경우 금속성 니켈을 함유하는 편평한 입자를 생성한다.

[0049] 열적 분해만으로 니켈 화합물을 금속성 니켈로 완전히 환원시킬 수 없는 경우, 환원을 충분히 수행하도록 요구됨에 따라, 예컨대 수소와 같은 환원 가스를 함유하는 가스를 이용한 환원 단계가 추가될 수 있다. 입자간 소결은 우선 예컨대 질소 가스나 같은 불활성 가스에서 입자를 열적으로 분해시키고 다음으로 열적 분해 온도보다 낮은 온도에서 예컨대 수소와 같은 환원 가스를 함유하는 가스를 이용하여 이들 입자를 환원시킴으로써 환원 단계 동안에는 방지된다.

[0050] (1) 니켈 화합물 입자

[0051] 본 발명의 제조방법을 위한 니켈 화합물 입자는 제한없이 다양한 원료로부터 선택될 수 있다. 그러나, 특히 편평한 입자를 갖는 미세 니켈 분말을 제조하고자 할 경우, 편평한 입자를 갖는 수산화 니켈 입자가 바람직하다. 따라서, 편평한 입자를 갖는 미세 니켈 분말을 제조하고자 할 경우, 편평한 입자를 갖는 수산화 니켈 입자가 선택된다.

[0052] 본 공정은 수산화 니켈에만 제한되지 않는다. 그러나, 니켈염 수용액과 알칼리 수용액 간의 반응에 의한 생성물이 바람직하다. 니켈염은 제한이 없지만 예컨대 질산니켈 또는 염화니켈과 같은 수용성 니켈염이 바람직하다. 알칼리 수용액은 제한이 없지만 암모니아 수용액이 바람직하다.

[0053] 니켈염 수용액과 알칼리 수용액 간의 반응 조건은 제한이 없다. 그러나, 반응물을 혼합하기 위해 이중 분사법 등이 사용될 경우, 반응 용액을 대략 pH 9.2인 수산화 니켈 입자의 등전점보다 낮은 pH 수준으로 유지하는 것이 바람직하다. 수산화 니켈의 등전점인 pH 9.2를 피하기 위해 pH 값은 바람직하게는 8.7 이하, 보다 바람직하게는 8.4 이하이다. 이는 반응 공정 동안 수산화 니켈 입자의 응집을 방지함으로써 양호하게 분산된 미세 니켈 분말을 제공한다.

[0054] 비록 필수 사항은 아니지만, 수산화 니켈 입자의 시드를 사용하는 것이 고농도로 작동되는 반응계에서 균일한 크기의 입자를 생성하는데 바람직하다. 시드는 목표하는 수산화 니켈 입자와 동일 크기 및 동일 형상을 균일하게 갖기 위해 고도로 희석된 반응계에서 합성된다. 예컨대, 각각의 초기 농도가 0.1 mol/L 이하, 바람직하게는 0.03 mol/L 이하에서 유지되는 니켈염 수용액과 알칼리 수용액이 서로 반응하여 시드로 사용되는 균일한 수산화 니켈을 합성한다.

[0055] 시드가 존재하는 상태로 수산화 니켈 입자를 생성하기 위한 반응계의 경우, 후속 단계로서 시드가 분산된 용액에 니켈염 수용액과 알칼리 수용액을 공급하여 입자를 성장시키는 것이 바람직하다.

[0056] 비록 다음 처리가 필수 사항은 아니지만, 반응 생성물로서 수산화 니켈 현탁액은 바람직하게는 평활 입자면을 갖도록 실온에서 시효 처리되거나 가열된다.

[0057] (2) 단계 A

[0058] 단계 A에서는 니켈 화합물 입자 상에 젤라틴을 흡착시킴으로써 젤라틴 피복 니켈 화합물을 형성한다. 그 후, 젤라틴 피복 니켈 화합물은 여과 분리되어 세척된 후 건조된다.

[0059] 니켈 화합물 입자 상에 젤라틴을 흡착시키는 공정은 제한이 없다. 그러나, 바람직하게는, 젤라틴 수용액에 입자를 분산시켜서 수용성 고분자 고질량 물질인 젤라틴을 화학적으로 흡착시킨다.

[0060] 흡착되는 젤라틴의 양은 제한이 없다. 그러나, 바람직하게는, 니켈 화합물 및 젤라틴의 전체 중량에 대해 1.7 질량% 이상이 흡착된다. 1.7 질량%보다 적을 경우, 단계 C에서 제조되는 미세 니켈 분말은 불충분한 환원속도를 가질 수 있다.

[0061] (3) 단계 B

[0062] 단계 B에서는, 단계 A에서 생성된 젤라틴 피복 니켈 화합물을 불활성 가스 분위기에서 가열함으로써 젤

라틴 피복 니켈 화합물을 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자로 전환시킨다. 본 공정은 니켈 화합물 입자를 금속화시켜서 금속성 니켈을 함유한 미세 니켈을 제조한다.

[0063] 단계 B에서 가열 온도는 제한되지 않는다. 그러나, 바람직하게는 300 내지 500℃이고, 보다 바람직하게는 350 내지 450℃이다. 이들 범위의 온도에서 본 단계가 수행될 경우 환원 가스를 필요로 하지 않는 금속성 니켈을 생성하게 된다. 300℃보다 낮은 경우, 환원속도는 너무 느릴 수 있다. 반면에 500℃보다 높을 경우, 입자간 소결이 상당히 진행될 수 있다.

[0064] 판상 입자로 구성된 미세 니켈 분말을 제조하고자 할 경우, 니켈 화합물 입자는 판상의 수산화 니켈 입자가 바람직하다. 이런 분말은 초기 수산화 니켈의 판상을 사실상 보유하는 금속성 니켈 입자로 구성된 분말을 제공할 수 있다.

[0065] 단계 B는 70 질량% 이상의 금속화율로 미세 니켈 분말을 제조할 수 있다.

[0066] (4) 단계 C

[0067] 단계 C에서는, 단계 B에서 생성된 금속성 니켈 및 산화니켈을 함유한 미세입자를 환원 가스에서 단계 B 보다 낮은 온도에서 가열 처리함으로써 금속성 니켈의 미세입자로 환원시킨다. 본 공정은 젤라틴이 흡착되지 않은 니켈 화합물 입자에 대한 종래의 수소 보조 환원 단계에서 보다 훨씬 낮은 온도와 입자간 소결을 방지하는 더 높은 환원속도로 수행된다.

[0068] 단계 C에서의 가열 온도는 제한되지 않는다. 그러나, 바람직하게는 150 내지 240℃이고, 보다 바람직하게는 대략 190℃이다. 이 온도는 또한 입자간 소결을 방지하기 위해 단계 B에서의 온도보다 낮다. 이 범위에 속하는 온도는 니켈을 완전히 금속화시키기 위해 선택된다.

[0069] 판상을 갖는 미세 니켈 분말을 제조하고자 할 경우, 니켈 화합물 입자는 판상 수산화 니켈 입자가 바람직하다. 이런 분말은 초기 수산화 니켈 형상을 사실상 보유하는 금속성 니켈 분말을 제공할 수 있다.

[0070] 단계 C에 의해 전환된 니켈의 산출량은 90 질량% 이상이다.

[0071] (5) 미세 니켈 분말

[0072] 본 발명의 제조방법은 시작 물질로서의 니켈 화합물 입자가 원하는 형상으로 생성될 경우 입자 형상을 용이하게 제어할 수 있다. 시작 물질로서 직경의 분포가 제한되고 두께가 균일한 편평한 형상(특히 육각 판상)의 판상 수산화 니켈 입자가 사용되는 경우, 본 발명의 제조방법은 직경의 분포가 제한되고 두께가 균일한 편평한 형상(또는 육각 판상)의 입자로 이루어진 미세 니켈 분말을 제조할 수 있다.

[0073] 판상 입자로 이루어진 수산화 니켈 입자를 이용하여, 각각의 입자가 금속성 니켈과 산화니켈의 혼합물로 형성되고 최대 투사 직경이 30 내지 300 nm이고 두께가 50 nm 이하인 판상 입자로 이루어진 미세 니켈 분말이 본 발명의 제조방법에 의해 단계 B에서 제조될 수 있다. 또한, 최대 투사 직경이 30 내지 300 nm이고 두께가 50 nm 이하인 금속성 니켈의 판상 입자로 이루어진 미세 니켈 분말이 단계 C에서 제조될 수 있다.

[0074] 미세 니켈 분말은 충분한 특성과 치수 안정성을 나타내기 때문에 높은 전기 용량을 갖는 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극에 적절하다. 특히, 서브미크론 단위의 직경과 수십 나노미터의 두께를 갖는 판상 입자로 이루어진 분말은 페이스트 단계 등에서 용이하게 조작될 수 있고 두께 방향으로 적층되는 층의 수가 증가된 적층물을 제공하기 때문에 신규한 물질이다.

[0075] 실시예

[0076] 이하, 실시예와 비교예를 이용하여 본 발명에 대해 보다 상세히 설명하기로 하며, 다만 이들 예는 본 발명을 제한하기 위한 것이 아님을 알아야 한다. 실시예와 비교예에서 사용된 환원속도 결정 과정, 입자 관찰 및 입자 크기 분포 평가에 대해 설명한다.

[0077] (1) 환원속도의 결정: 환원속도는 열중량 분석기[퍼킨 엘머(Perkin Elmer)]를 이용한 질량 손실에 의해 결정되었다.

[0078] (2) 입자의 관찰: 입자 형상과 크기는 주사 전자 현미경(JEOL, FE-SEM, JSM-7400F)에 의해 촬영된 SEM 사진에서 결정되었다.

- [0079] (3) 입자 크기 분포 측정: 입자 크기 분포는 분석기(브루크하벤 인스트루먼트 코퍼레이션(Brookhaven Instruments Corporation)을 이용하여 측정되었다.
- [0080] 실시예 1
- [0081] 입자에 젤라틴이 피복된 니켈 화합물 분말을 불활성 가스 분위기에서 열처리하여 금속 니켈을 생성하였다.
- [0082] 우선, 수산화 니켈 입자를 다음 과정에 따라 합성하였다. 0.02 mol/L 니켈 수용액과 0.04 mol/L NH<sub>4</sub>OH 수용액을 혼합하여 제조한 현탁액을 95℃로 유지되는 오븐에서 5 시간 동안 시효시켰다. 그 후, 고형물을 여과 분리하여 진공에서 12 시간 이상 동안 110℃에서 건조시킴으로써 수산화 니켈 입자를 생성하였다.
- [0083] 젤라틴은 다음 과정에 의해 입자 상에 흡착되었다.
- [0084] 1.8 g의 수산화 니켈이 25 mL의 증류수에 분산된 현탁액을 25 mL의 0.4 질량% 젤라틴 수용액과 혼합하고 실온에서 30분 이상 유지한 후, 고형물을 여과 분리시켰다. 젤라틴 수용액은 0.2 질량%의 최종 젤라틴 농도를 가졌다. 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자를 여과 분리하여 1 L의 증류수에 재분산시킨 후 다시 여과하고 12 시간 이상 동안 110℃에서 건조시킴으로써 젤라틴 피복 수산화 니켈 입자를 생성하였다. 젤라틴은 4.4 질량%로 흡착되었다.
- [0085] TGA 분석을 위해 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자를 질소 가스에서 최대 400℃까지 가열한 후 냉각시킴으로써 질량 손실 곡선을 얻었다. 그 결과는 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자의 열중량 변화를 나타내는 도 1에 주어졌다. 도 1에 도시된 질량 손실로부터 측정된 니켈 성분은 Ni<sub>0.66</sub>의 조성식을 가지며, 이는 수산화 니켈이 완전히 탈수되었을 뿐만 아니라 질소 가스 분위기에서 열처리에 의해 환원되었음을 알려준다.
- [0086] 열처리된 미세 분말을 TGA 분석기로부터 꺼낸 후, X-레이 회절 분석을 위한 분말을 얻기 위해 미세 분말의 산화 방지를 위한 소량의 파라핀 오일과 함께 페이스트가 될 때까지 미세 분말을 연마했다. 그 결과는 비교를 위해 열처리된 분말의 X-레이 회절 패턴과 질소 가스에서 400℃까지 가열된 수산화 니켈 입자의 패턴("젤라틴: 0%"로 표시됨)을 도시하는 도 2에 주어졌다. 도 2에 도시된 바와 같이, 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자는 산화니켈(NiO)로 인한 피크 특성 외에도 금속성 니켈의 피크 특성을 가졌다. 따라서, 열처리된 분말은 34 mol%의 NiO가 금속성 니켈로 전환된 산화니켈과 금속성 니켈의 혼합물이었음을 알 수 있다.
- [0087] 따라서, 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 니켈 화합물 입자를 불활성 가스 분위기에서 가열 처리하는 본 발명의 제조방법은 니켈을 저온에서 금속화시킬 수 있음을 보여준다.
- [0088] 실시예 2 및 참조예 1
- [0089] 니켈의 금속화에 대한 젤라틴 흡착량의 효과를 입증하기 위해 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 니켈 화합물 분말이 불활성 가스 분위기에서 열처리되었다.
- [0090] 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자가 실시예 1에서와 동일한 방식으로 마련되었으며, 다만 입자 상에 흡착된 젤라틴이 1.6, 4.4 또는 7.9 질량%의 다양한 젤라틴 흡착량을 갖도록 젤라틴 함량을 변화시킨 젤라틴 수용액이 피복 공정에 사용되었다. 또한, 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자에 대한 최대 열처리 온도는 300 내지 450℃ 범위에서 변화되었다. 각각의 샘플을 분석하여 TGA 결과에 기초한 질량 손실 곡선을 얻었으며, 열처리된 미세 분말의 산소 함량(질량%)을 결정하였다. 그 결과는 젤라틴이 1.6, 4.4 또는 7.9 질량%로 흡착된(실시예 2에서 마련된) 수산화 니켈 입자에 대해 열처리된 미세 분말의 산소 함량(mol%)과 최대 열처리 온도 사이의 관계를 도시하는 도 3에 주어졌다. 참고예는 수산화 니켈 입자에 젤라틴이 흡착되지 않았다는 점을 제외하고 실시예 1에서와 동일한 방식으로 수산화 니켈 입자를 금속화시키기 위해 수행되었으며, 열처리되었다(참고예 1). 그 결과도 도 3에 주어졌다.
- [0091] 도 3에 도시된 바와 같이, 입자의 표면에 젤라틴이 흡착되지 않은 수산화 니켈 입자는 최대 열처리 온도를 500℃까지 증가시켰을 경우에도 NiO로 완전 분해되지 않았으며, 이는 산화니켈의 환원이 전혀 진행되지 않았음을 명백히 보여준다(참고예 1). 반면에, 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자는 감소되는 산소 함량에 의해 지시되는 바와 같이 최대 열처리 온도가 증가할수록 금속화가 증가되었으며, 이는 흡착된 젤라틴의

양이 증가함에 따라 보다 분명하였다(실시예 2). 예컨대, 7.9 질량%의 젤라틴이 입자의 표면에 흡착된 수산화 니켈 입자가 최대 열처리 온도로서 450℃에서 열처리되었을 때 최종 니켈 조성은 NiO<sub>0.27</sub>였으며, 이는 질소 가스 분위기에서 분말을 열처리함으로써 73 mol%의 산화니켈이 니켈 금속으로 전환되었음을 보여준다.

[0092] 상술한 바와 같이, 본 발명의 제조방법은 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 니켈 화합물 분말을 불활성 가스 분위기에서 열처리함으로써 니켈을 저온에서 효율적으로 금속화시킬 수 있음을 보여준다.

[0093] 실시예 3

[0094] 실시예 2에서 마련된 것으로 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자(흡착 젤라틴양: 1.6, 4.4 또는 7.9 질량%)를 질소 가스에서 가열한 후, 최종 미세입자를 TGA 분석기(퍼킨 엘머)에서 수소 가스를 이용하여 환원시킴으로써 최종 니켈 분말의 산소 함량을 결정하였으며, 이때 니켈 분말은 150분 동안 190℃에서 5 체적% 수소를 함유한 수소/질소 혼합 가스를 이용하여 환원되었다. 도 4는 젤라틴이 1.6, 4.4 또는 7.9 질량%로 흡착된 수산화 니켈 입자에 대해 수소/질소 혼합 가스를 이용한 환원에 의해 제조된 미세 분말에서의 산소 함량(mol%)과 질소 가스에서의 최대 열처리 온도 사이의 관계를 도시한다.

[0095] 도 4에 도시된 바와 같이, 흡착된 젤라틴의 양이 증가함에 따라 환원속도는 증가하는 경향이 있으며, 환원은 4.4 질량% 이상의 젤라틴을 함유한 샘플의 경우 사실상 완료된다. 최적 열처리 온도가 흡착 젤라틴 양의 수준에 관련된 것으로 보인다. 이 온도는 흡착 젤라틴 양이 4.4 질량%인 경우 대략 350℃이고 7.9 질량%인 경우 대략 400℃이다. 1.6 질량%에서, 환원은 진행되지만 환원속도는 30%보다 약간 높는데, 이는 불충분한 젤라틴양에 기인하는 것으로 보인다.

[0096] 따라서, 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 니켈 화합물 입자를 불활성 가스 분위기에서 가열 처리한 후 분말을 환원성 가스 분위기에서 가열 처리하는 본 발명의 제조방법은 니켈을 저온에서 아주 효율적으로 금속화시킬 수 있음을 보여준다.

[0097] 실시예 4

[0098] 입자 표면에 4.4 질량%의 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자가 생성 및 젤라틴 흡착 공정 그리고 열처리 조건과 관련하여 실시예 1에서와 동일한 방식으로 마련되었다. FE-SEM을 이용하여 최종 미세 니켈 분말을 관찰하였다. 입자 크기 분포를 측정하였다.

[0099] 미세 분말은 92 at.% 금속성 니켈을 함유하였다.

[0100] 도 5는 미세 니켈 분말의 FE-SEM 영상을 보여준다. 도시된 바와 같이, 아주 날카로운 모서리를 구비한 육각 형상이 유지되었으며 입자간 소결은 거의 없었다.

[0101] 도 6은 입자 크기 분포를 보여주며, 이에 기초하면 입자는 63 nm의 평균 직경을 가지며 131 nm 이하의 직경을 갖는 입자가 전체 98%를 차지하는 것으로 판단된다. 이들 결과는 FE-SEM 분석을 이용하여 관찰한 1차 입자 직경과 잘 일치한다.

[0102] 따라서, 입자 표면에 젤라틴이 흡착된 수산화 니켈 입자를 불활성 가스 분위기에서 가열 처리한 후 분말을 수소 분위기에서 가열 처리하는 본 발명의 제조방법은 소결을 일으키지 않고 아주 낮은 온도에서 니켈 화합물을 금속성 니켈로 전환시킬 수 있음을 보여준다.

[0103] [열처리 조건]

[0104] (a) 샘플을 45 mL/분의 속도로 유동하는 질소 가스에 3분 동안 50℃로 유지

[0105] (b) 샘플을 50℃에서 350℃까지 5℃/분의 속도로 가열

[0106] (c) 샘플을 350℃에서 150℃까지 5℃/분의 속도로 냉각

[0107] (d) 샘플을 45 mL/분의 속도로 유동하는 수소/질소 혼합 가스(수소 농도: 5 체적%)에 150℃에서 180℃까지 5℃/분의 속도로 가열

[0108] (e) 샘플을 150분 동안 180℃로 유지

- [0109] (f) 샘플을 180℃에서 100℃까지 20℃/분의 속도로 냉각
- [0110] (g) 샘플을 100℃에서 30℃까지 10℃/분의 속도로 냉각
- [0111] (h) 샘플을 45 mL/분의 속도로 유동하는 질소 가스에 15분 동안 30℃로 유지
- [0112] (i) 샘플을 20 mL/분의 속도로 유동하는 질소 가스에 5분 동안 30℃로 유지

[0113] 실시예 5

[0114] 180℃에서 1분 동안 유지되었다는 점을 제외하고 실시예 4에서와 동일한 방식으로 미세 니켈 분말을 제조하였다. 미세 니켈 분말을 FE-SEM 영상에 의해 관찰하였다. 최종 입자에 대한 FE-SEM 영상은 도 7에 주어졌다. 도시된 바와 같이, 입자는 시작 수산화 니켈 입자의 원 형상인 육각판 형상을 유지했다.

[0115] 실시예 6

[0116] 실온에서 이틀간 유지되었다는 점을 제외하고 실시예 4에서와 동일한 방식으로 미세 니켈 분말을 제조하였다. FE-SEM 영상에 의해 확인되는 바와 같이, 미세 니켈 분말은 육각판 형상을 유지했다.

[0117] 실시예 7

[0118] 수산화 니켈 입자가 각각 0.02 mol/L 및 0.04 mol/L의 염화니켈 및 NH4OH를 함유한 수용액으로부터 생성되어 실온에서 이틀간 유지되었다는 점을 제외하고 실시예 4에서와 동일한 방식으로 미세 니켈 분말을 제조하였다. FE-SEM 영상에 의해 확인되는 바와 같이, 미세 니켈 분말은 육각판 형상을 유지했다.

[0119] 실시예 8

[0120] 수산화 니켈 입자가 다음 조건에 따라 생성되었다는 점을 제외하고 실시예 4에서와 동일한 방식으로 미세 니켈 분말을 제조하였다. FE-SEM 영상에 의해 확인되는 바와 같이, 미세 니켈 분말은 육각판 형상을 유지했다.

[0121] [수산화 니켈 입자 생성 조건]

[0122] 0.03 mol/L 질산니켈 수용액과 0.06 mol/L NH4OH 수용액의 현탁액을 95℃로 유지되는 오븐에서 5 시간 동안 시효시켜서, 시드로서 사용되는 수산화 니켈 입자를 제조하였다. 이들 고형물을 순수에 분산시켜 0.15 mol/L의 니켈을 함유하는 200 mL의 현탁액을 마련하였다. 이 현탁액에 각각 190분 동안 1 mL/분의 속도로 1 mol/L 질산니켈 수용액과 1.8 mol/L NH4OH 수용액을 첨가하였다. 이들 용액의 유속은 반응 공정 동안 현탁액을 8.5 pH로 유지하기 위해 미세하게 조절되었다.

[0123] 비교예 1

[0124] 건조된 수산화 니켈 입자를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 건조된 수산화 니켈 입자를 TGA 분석기(피킨 엘머)에서 수소 가스를 이용하여 환원시킴으로써 질량 손실에 의한 환원 정도를 결정하였다. FE-SEM을 이용하여 이들 입자를 관찰하였다. 실제 환원은 5 체적%의 수소를 함유하는 수소/질소 혼합 가스를 이용하여 수행되었으며, 이때 분말은 5℃/분의 속도로 275℃까지 가열되어 4분 동안 유지되고, 그 후 2℃/분의 속도로 350℃까지 가열되어 60분 동안 유지되는 2단-가열 과정을 거치게 된다. 그 후, 분말을 30℃로 냉각시켰다.

[0125] 미세 분말은 79 at.%의 금속성 니켈을 함유하였다.

[0126] 도 8은 이런 분말의 FE-SEM 영상을 보여준다. 입자는 환원에 의해 크게 변형되었으며 더 이상 육각판 형상을 유지하지 않았다. 또한, 상당한 양의 입자간 소결이 관찰되었다.

[0127] 비교예 2

[0128] 건조된 수산화 니켈 입자를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 건조된 수산화 니켈 입자를 TGA 분석기(퍼킨 엘머)에서 두 단계에 걸쳐 가열하였으며, 이때 제 1 단계에서는 환원이 시작되는 온도까지 온도를 감소시켜 수산화 니켈을 질소 가스에서  $NiO \cdot nH_2O$ 로 환원시키고 제 2 단계에서는 수소/질소 혼합 가스(수소 농도: 5 체적%)에서 추가로 환원시켰다. 제 1 단계에서 최대 열처리 온도를 감소시킴으로써 환원 시작 온도를 감소시킬 수 있었다. 따라서, 제 1 단계에서의 최대 열처리 온도는 290°C로 설정되었다. 제 2 단계에서 환원은 대략 220°C에서 시작될 수 있었지만, 온도가 260°C에서 20 시간 유지되었을 때 환원은 완료되지 않았다.

[0129] 미세 분말의 환원속도는 70%였다

[0130] 도 9는 미세 니켈 분말의 FE-SEM 영상을 보여준다. 도시된 바와 같이, 명백한 입자간 소결이 관찰된다.

[0131] 상술한 바와 같이, 질소 가스에서 열처리 온도의 감소는 환원 시작 온도를 낮출 수 있지만 환원 과정 동안 입자간 소결을 방지할 수 없음을 보여준다.

### 발명의 효과

[0132] 상술한 바로부터 명백히 알 수 있는 바와 같이, 미세 니켈 분말을 제조하기 위한 본 발명의 제조방법은 소결 방지 능력으로 인해 저온 금속화를 위한 효율적인 공정이다. 또한, 본 발명의 제조방법은 시작 물질로서 니켈 화합물 분말이 원하는 형상의 입자를 갖기 위해 마련되는 경우 입자 형상을 용이하게 제어할 수 있으며, 따라서 유용하다. 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 미세 니켈 분말은 편평한 형상(특히, 육각판 형상)과 좁은 폭 분포 및 균일한 두께를 가지며 높은 전기 용량의 적층 세라믹 캐패시터용 내부 전극에 적절하다.

### 도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 실시예 1에서 제조되는 젤라틴 흡착 수산화 니켈 입자의 열중량 변화를 도시한 그래프이다;

[0002] 도 2는 실시예 1에서 열처리된 미세 분말의 X-레이 회절 패턴을 도시한 그래프이다;

[0003] 도 3은 실시예 2에서 젤라틴이 다양한 수준으로 흡착된 수산화 니켈 입자에 있어서 열처리된 미세 분말의 산소 함량과 최대 열처리 온도 사이의 관계를 도시한 그래프이다;

[0004] 도 4는 실시예 3에서 젤라틴이 다양한 수준으로 흡착된 수산화 니켈 입자에 있어서 수소 환원에 의해 제조된 미세 분말의 산소 함량과 질소 가스에서 최대 열처리 온도 사이의 관계를 도시한 그래프이다;

[0005] 도 5는 실시예 4에서 제조된 미세 니켈 분말의 FE-SEM 사진이다;

[0006] 도 6은 실시예 4에서 제조된 미세 니켈 분말의 입자 크기 분포를 도시한 그래프이다;

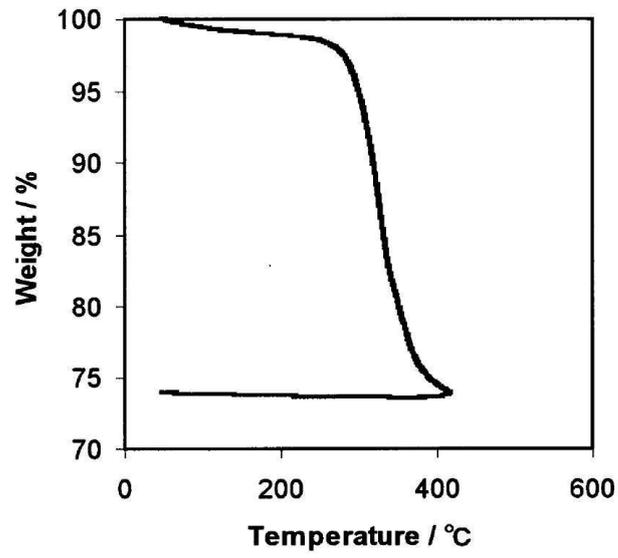
[0007] 도 7은 실시예 5에서 제조된 미세 니켈 분말의 FE-SEM 사진이다;

[0008] 도 8은 비교예 1에서 제조된 미세 니켈 분말의 FE-SEM 사진이다;

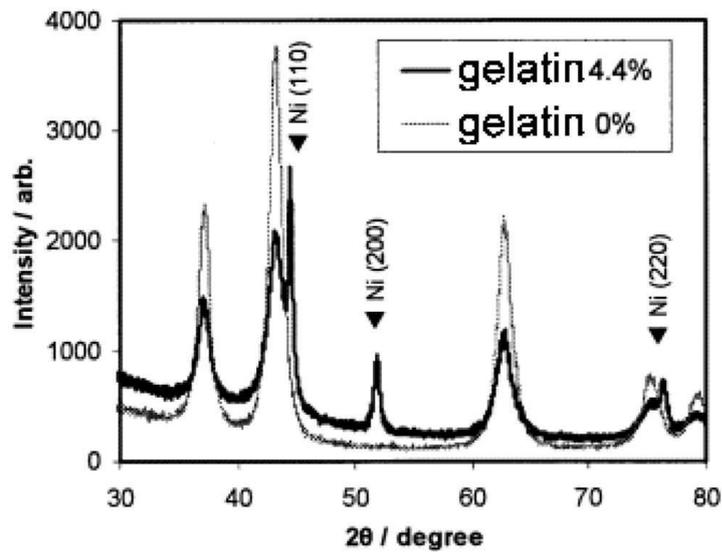
[0009] 도 9는 비교예 2에서 제조된 미세 니켈 분말의 FE-SEM 사진이다.

도면

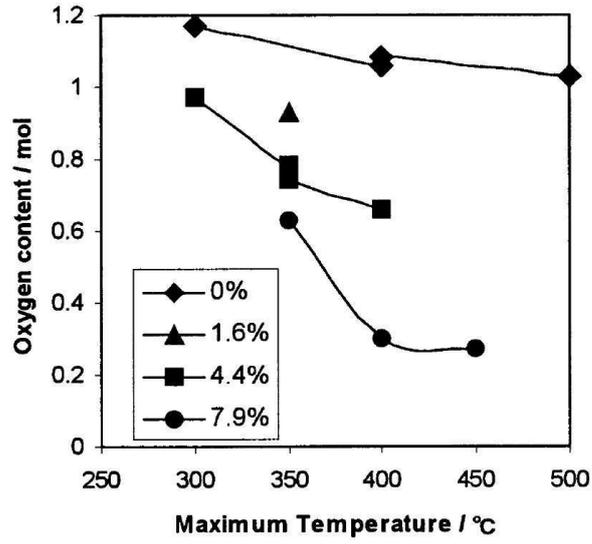
도면1



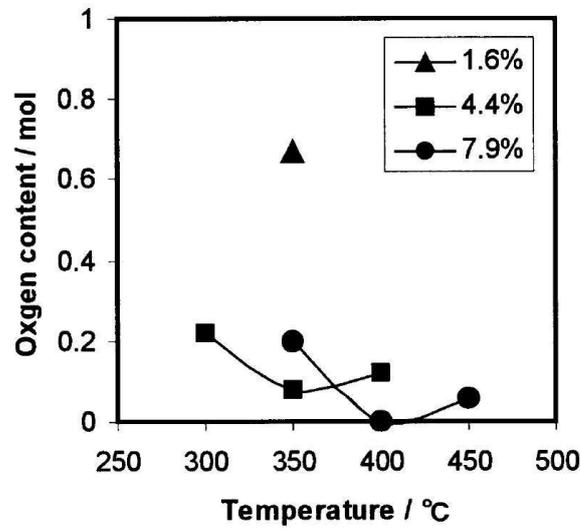
도면2



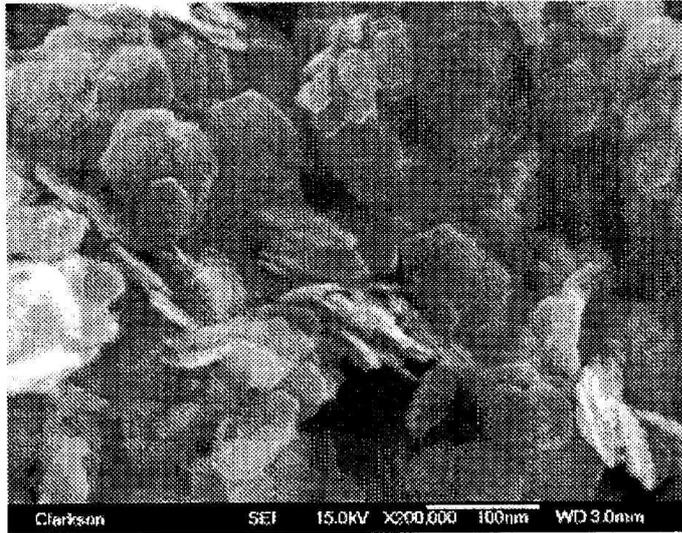
도면3



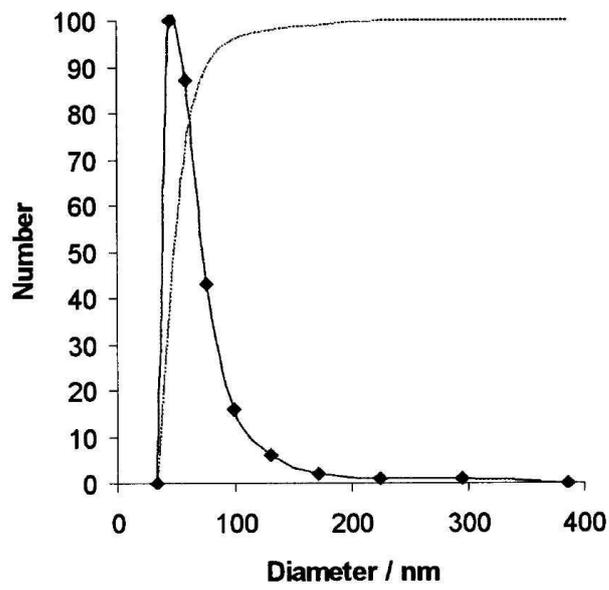
도면4



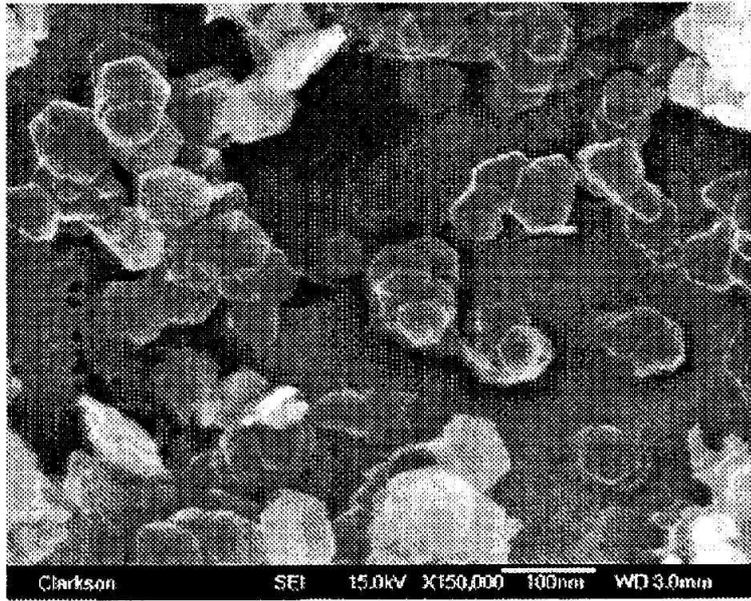
도면5



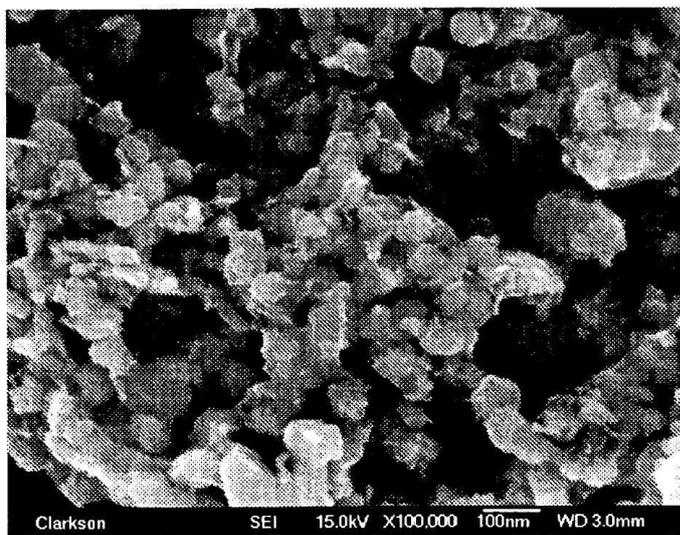
도면6



도면7



도면8



도면9

