Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 15, No. 4, 2008

전기선 폭발법에 의하여 제조된 Al-Ni 합금 나노분말의 선택적 침출

박제신* · 김원백 · 서창열 · 장한권 · 안종관 · 김병규
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

The Selective Leaching of Al-Ni Alloy Nano Powders Prepared by Electrical Wire Explosion

Je Shin Park*, Won Baek Kim, Chang Youl Suh, Han Kwon Chang, Jong Gwan Ahn and Byoung Kyu Kim
Minerals and Materials Processing Division
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, South Korea
(Received July 4, 2008; Accepted August 8, 2008)

Abstract Al-Ni alloy nano powders have been produced by the electrical explosion of Ni-plated Al wire. The porous nano particles were prepared by leaching for Al-Ni alloy nano powders in 20wt% NaOH aqueous solution. The structural properties of leached porous nano powder were investigated by nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD) and transmission Microscope (TEM). The surface areas of the leached powders were increased with amounts of Al in alloys. The pore size distributions of these powders were exhibited maxima at range of pore diameters 3.0 to 3.5 nm from the desorption isotherm. The maximum values of those were decreased with amounts of Al in alloys.

Keywords : Electrical wire explosion, Electrodeposition, Selective leaching, Porous nano powder, Ni catalyst

1. 서 론

금속 나노분말의 제조방법인 전기선 폭발법은 금속선재를 원료로 사용하여 이에 순간적인 고전압 대전류를 방전함으로서 증발, 응축 등의 과정을 거쳐 분발을 제조하는 방법이다. 이 방법은 비교적 공정이 단순하고 생산성이 양호하여 Al 등 일부 순금속의 경우 이미 상용화가 진행 중인데, 알루미늄, 텅스텐, 니켈, 구리 등 다양한 순금속 나노 분말의 제조에 적용되어 왔다[1-7]. 한편 합금 나노 분말 제조분야는 선재의 구입이 용이한 Cu-Ni[8], Cu-Zn[9] Ni-Ti[10]합금에 대한 제한적인 연구결과만이 보고되어 있다. 그러나 이것들 이외의 합금이나 금속간 화합물의 경우 원료인 선재의 종류가 극히 제한되어 있어 다양한 합금 나노 분말의 제조에 걸림돌이 되고 있다.

한편 본 연구그룹은 이러한 문제를 해결하기 위해 합금선재 대신 도금한 코팅선재를 전기선폭발법의 원료선재로 사용하여 다양한 조성 및 상을 갖는 Al-Cu 합금 나노분말을 전기폭발법에 의해 제조한 결과를 보고하였다[11]. 또한 그 밖의 Cu-Ag[12], Cu-Zn[13] 등의 합금계의 나노 분말제조에 관한 연구 결과도 보고한 바 있다.

최근 수소가 청정하고 효율이 높은 에너지원으로서 많은 주목을 받고 있다. 또한 전세계적으로 수소생산을 위한 촉매 및 전지용 전극물질의 개발을 위한 많은 연구[14-18]가 활발하게 진행되고 있다. 특히 Ni촉매는 전지의 전극, 촉매 등의 소재로서 그 용도가 다양하다. 이러한 용도의 소재는 활성표면의 반응을 이용하는 것이기 때문에 무엇보다도 촉매효과를 향상 시킬 수 있는 방법으로 비표면적의 극대화가 필요하다. 이러한 분말의 표면적을 극대화시키

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3577; E-mail : jspark@kigam.re.kr]

기 위하여 다양한 방법이 제안 되고 있다[16-18].

최근 Al에 Cu를 도금코팅한 선재를 이용하여 제조된 합금 나노 분말을 이용하여 선택적 침출에 의하여 개질촉매소재인 Cu분말의 비표면적의 극대화시킬 수 있다고 보고하였다[19].

본 연구에서는 Al-Ni합금 나노분말을 제조하고 이들 분말을 알칼리 침출에 의하여 Al을 선택적으로 침출하였을 경우 합금조성에 따른 분말 입자의 다공질화에 의한 비표면적 변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

코팅선재를 전기선폭발법의 원료로 사용하는 경우 무엇보다도 먼저 코팅층의 두께를 균일하게 조절할 필요성이 있다. 일반적으로 선재는 형태상 균일한 전류밀도를 적용하기가 용이하지 않다. 이에 따라 본 연구에서는 자동도금 장치를 제작하였으며 그림 1은 이 장치의 개략도를 보여주고 있다.

Al-Ni 선재를 도금할 때 Ni 도금층의 두께는 전류, 전압 및 선재의 이동속도 등을 통하여 조절이 가능하다. 실험에 사용한 Ni 도금액의 조성은 112 g/l $NiSO_46H_2O$ 및 30 g/l H_2BO_3 이었으며 Ni 판재를 음극으로 사용하였다. 통상 전해도금 시에는 전체면적이 일정하기 때문에 전류(밀도)를 조절하는 것이 일반적이다. 그러나 선재도금의 경우 선재의 직경이 도금두께가 증가함에 따라 지속적으로 증가하기 때문에 전류대신 전압을 조절하여 도금하였다. 사용한 전압은 2.2~3.0 볼트이었다. 도금에 사용한 Al 선재의 직경은 0.3 mm 이었다.

도금반응이 균일하게 일어나 두께가 일정하다고 가정하여 Al-Ni 선재의 두께에 따른 합금조성을 계산할 수 있다. 표 1은 두께에 따른 합금조성의 변화를 계산한 결과로서 Al-Ni 선재의 도금 후 최종 두께는 (a) 0.314 mm, (b) 0.335 mm, 및 (c) 0.384 mm 이었으며 이는 Al-29.3wt%Ni, Al-48.1wt%Ni 및 Al-69.3wt%Ni 에 해당한다.

Table 1. Diameter of Ni-plated Al wire and corresponding alloy composition

Thickness of coated Al-Ni wire	Estimated alloy composition (wt%)	Estimated alloy composition (at%)
(a) 0.314 mm	Al-29.3%Ni	Al-16.0%Ni
(b) 0.335 mm	Al-48.1%Ni	Al-29.9%Ni
(c) 0.384 mm	Al-69.3%Ni	Al-50.0%Ni

위와 같은 방법으로 목표두께를 갖는 Al-Ni 선재를 도금에 의해 제조한 후 이를 전기폭발장치에 장입하고 분말제조 실험을 수행하였다. 전기폭발 장치는 (주)나노기술의 NT-10P 모델을 사용하였으며 전압은 6 kV 이었다. 산화방지 등의 목적으로 약 3기압의 Ar 분위기에서 제조하였다.

제조된 분말은 안정화처리를 한 후, 20wt%NaOH 수용액에서 80°C로 가열 및 교반하여 합금 성분 중의 Al을 침출하였다. 침출 전후의 시료를 Transmission Microscope(TEM)에 의하여 나노입자의 변화를 관찰하였으며, Cu-Kα를 사용한 X-ray Diffraction(XRD)를 통해 침출에 의한 상변화를 분석하였으며, 비표면적은 Micromeritics 사제 TRI-3000형 BET에 의하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 전기선 폭발법에 의해 제조된 Al-Ni 합금

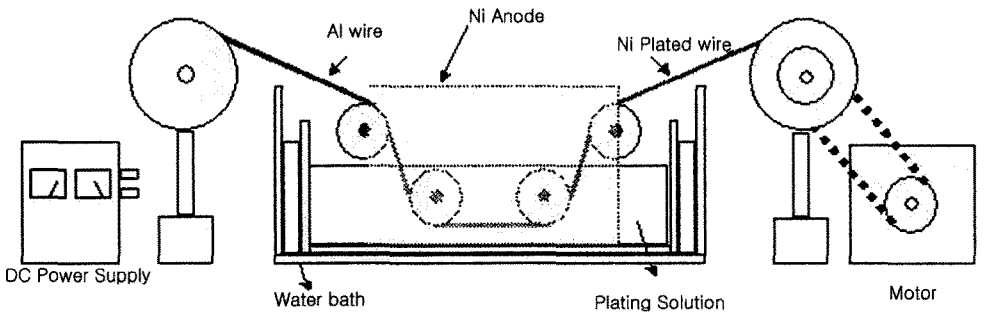


Fig. 1. Schematic of Ni plating device.

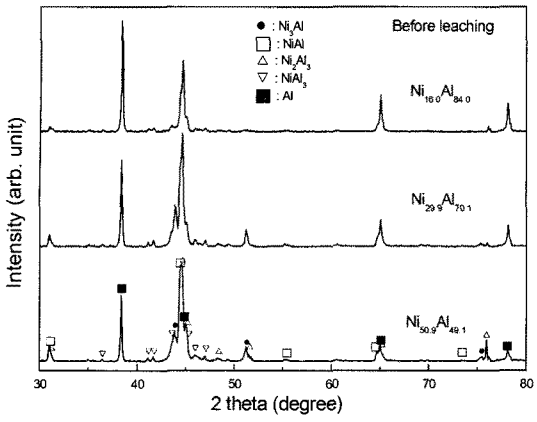


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Al-Ni alloy nano powders prepared by electrical wire explosion of Ni coated Al wires.

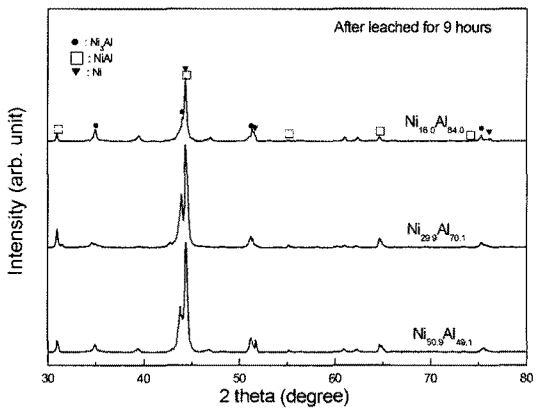


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of porous nano powders leached by alkali aqueous solution.

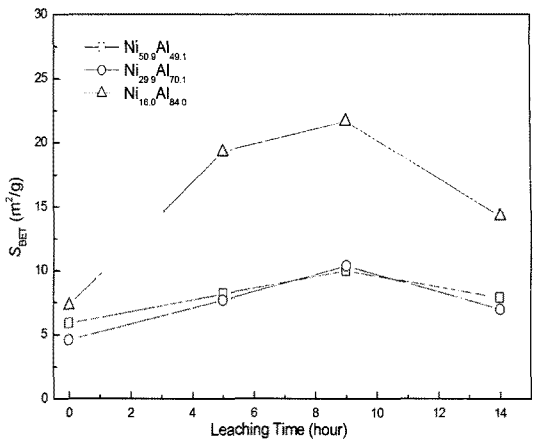


Fig. 4. Specific surface areas of porous nano powders with leaching time.

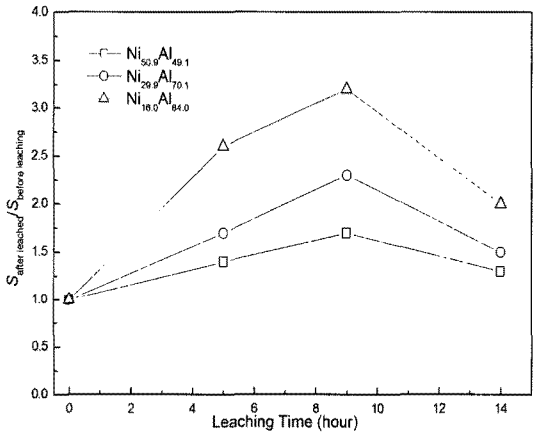


Fig. 5. The increasing ratios of specific surface areas with leaching time.

들의 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 도금층의 두께가 감소할수록, 즉 Ni도금양이 적을수록 Al 의 회절강도가 커지는 것으로 보아 미반응 Al이 증가하는 것으로 보인다. 한편 이들 합금에서는 미반응 Ni은 나타나지 않았다. 이들 조성의 분말에서는 각 화합물상의 회절강도의 상대적인 차이는 있었지만 Ni_3Al, NiAl, Ni_2Al_3, $NiAl_3$등의 상이 고르게 생성한다.

그림 3은 합금 분말들을 NaOH 20wt%수용액에서 80°C로 가열하면서 9시간동안 침출하여 얻어진 침출 분말들의 X-선 회절 분석 결과이다. 각 합금들을 침출하면 Ni_2Al_3, $NiAl_3$ 등의 Al-rich인 화합물상은 모두 제거되어 Pure-Ni이 생성하고 Ni_3Al 및 NiAl 화합물상은 남게 된다. 잔존하는 Ni_3Al 및 NiAl 상의 회절강도는 합금중의 Ni성분이 적을수록 감소한다. 또한 침출에 의하여 미확인 회절피크도 나타난다. 일반적으로 촉매반응은 주로 Ni에 의해서 이루어지지만 Ni_3Al 및 NiAl은 내열성 및 고온내식성을 가지고 있기 때문에 소결 시 표면 미세기공을 보존할 수 있기 때문에 오히려 잔존하는 것이 유리하며, Ni_3Al 단상 합금을 NaOH수용액에서 Al을 침출하여 다공질 Ni_3Al 입자의 Metanol 개질 촉매특성 평가 결과 Ni보다도 더 우수한 메탄을 분해 특성을 나타낸다는 보고가 있다[20].

합금나노 분말들을 알칼리 수용액에서 동일 조건하에서 침출시간에 따른 비표면적 변화를 측정한 결과를 그림 4와 그림 5에 나타냈다. 그림 4는 침출시간에 따른 비표면적 값의 변화를 나타냈는데, 각 합

금분말들은 9시간까지 비표면적이 증가하지만 그 이상이 되면 감소한다. 침출시간이 증가할수록 표면에 Ni의 농도가 증가하면 침출 및 건조공정에서 표면이 산화하여 표면적이 감소한다는 보고가 있다[20]. 본 합금계에서도 이와 같이 과잉으로 침출하면 표면의 Ni농도가 증가하여 침출 및 건조공정에서 표면산화가 일어나기 쉽게 되어 Ni 산화물이 기공을 감소시켜 비표면적이 감소하는 것으로 생각된다. 한편 Al-48.1wt%Ni 및 Al-69.3wt%Ni 합금 분말은 거의 비슷한 비표면적 값을 나타내고 있다. 그림 5는 이들 합금분말의 침출 전 비표면적 값을 기준으로 침출시간에 따른 비표면적의 증가비율을 나타내고 있다. 동일 시간동안 비표면적의 증가비율은 합금 중 Al성분이 많을수록 커진다. 이는 합금 성분 중에서 침출되는 Al양이 많을수록 비표면적 증가에 유리하다는 것을 말해준다.

그림 6은 조성 Al-29.3wt%Ni 합금 나노분말의 침출전과 9시간 침출한 분말의 TEM관찰 결과를 나타내고 있다. 침출 전 합금분말은 약 13~80 nm 범위의 구형 입자로 이루어져 있다. 침출하면 입자 표면에 크고 작은 기공이 생성하여 원래의 구형과는 거리가 먼 형태의 분말입자를 나타내고 있다.

그림 7은 각 합금을 9시간 침출하였을 때 질소 등온 흡탈착 측정(Nitrogen Isotherm)결과를 나타내고 있다. de Boer의 hysteresis loop의 5가지 type 분류[21]에 따르면 본 합금들의 침출에 의해 형성된 기공은 type C에 해당하며, 형태는 V형태의 기공

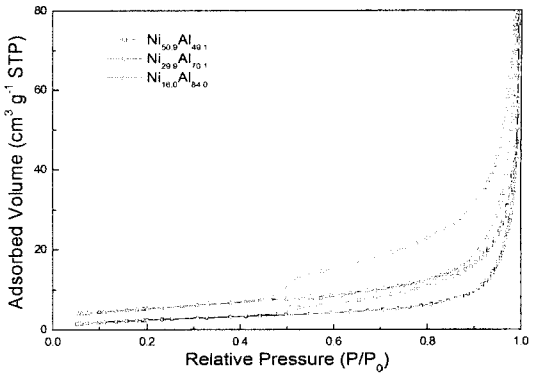
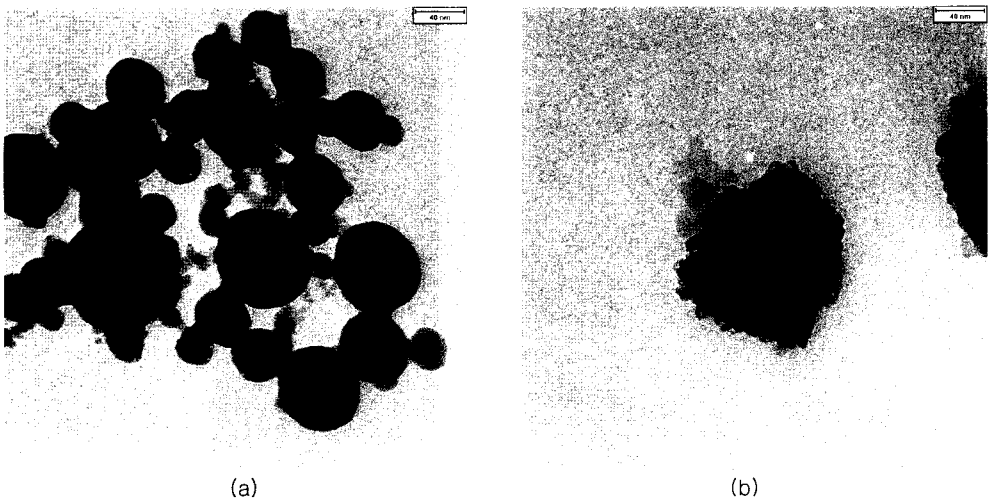


Fig. 7. Nitrogen isotherms at 77K for leached nano powders.

(wedge shape with open ends)인 것으로 생각된다.

그림 8은 각 합금분말의 9시간동안 침출처리 후 분말의 기공크기 분포(pore size distribution) 측정결과를 나타내고 있다. Al-29.3wt%Ni 합금은 지름이 약 3.5 nm, Al-48.1wt%Ni 합금은 약 3.9 nm, Al-69.3wt%Ni 합금은 약 3.0 nm인 기공의 분포가 가장 많이 나타났으며, 합금조성에 따른 미세 기공 분포는 합금조성에서 Ni의 양이 감소할수록 증가하는 경향을 나타낸다.

표 2는 각 합금분말의 9시간동안 침출처리 후 분말의 조성변화에 비표면적, 기공 부피, 기공의 평균 직경을 정리한 것이다. 비표면적은 Ni이 가장 적은 Al-29.3wt%Ni 합금이 21.7 m^2/g로 가장 크며 합금조성에서 Ni이 많아질수록 감소한다. 한편 기공 부



(a) (b)

Fig. 6. TEM micrographs of Al-29.3wt%Ni alloy nano powder (a) and leached powders for 9 hours.

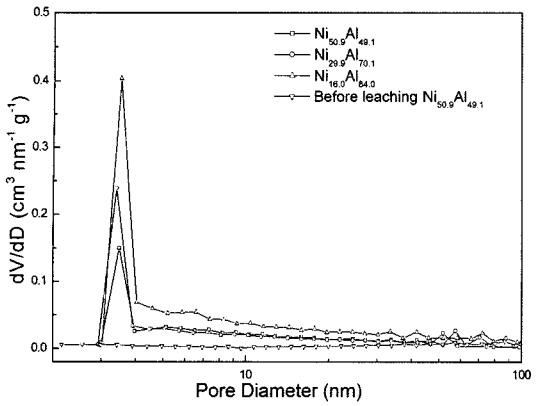


Fig. 8. Pore-size distributions of leached nano powders calculated by thr BJH equation in desorption branch.

Table 2. Specific surface areas, pore volumes and pore diameters of porous nano particles prepared by leaching for 9 hours

Composition (wt%)	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{Pore} (cm^3g^{-1})	d_{Pore} (nm)
Al-29.3%Ni	21.7	0.132	14.9
Al-48.1%Ni	10.7	0.095	18.9
Al-69.3%Ni	10.0	0.111	26.7

피는 Al-29.3wt%Ni 합금이 0.132 m^3/g로 가장 크며 Al-48.1wt%Ni 및 Al-69.3wt%Ni 합금은 각각 0.095 m^3/g와 0.111 m^3/g로 차이가 적은 값을 나타내지만 기공의 평균직경은 각각 18.9 nm와 26.7 nm로 큰차이를 나타내고 있다. 이는 미세기공의 분포량이 Al-69.3wt%Ni 합금이 상대적으로 적기 때문에 평균직경이 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 전기도금법으로 0.3 mm Al 선재의 도금 후 Al-29.3%Ni에 해당하는 두께는 0.314 mm, Al-48.1wt%Ni에 해당하는 0.335 mm, Al-69.3wt%Ni에 해당에 해당하는 0.384 mm의 도금선재를 제작하여 전기폭발법에 의해 나노 합금분말을 제조하였다.

2. 이들 조성의 분말은 각 화합물상의 Ni_3Al, NiAl, Ni_2Al_3, $NiAl_3$ 등의 상으로 이 고르게 생성한다. 또한 Ni 도금양이 적을수록 미반응 Al이 증가한다.

3. NaOH 20wt% 수용액에서 80°C로 가열하면서 9시간동안 침출하여 얻어진 침출분말들은 Ni_2Al_3, $NiAl_3$ 등의 Al-rich인 화합물상은 모두 제거되어 Pure-Ni이 생성하고 Ni_3Al 및 NiAl 화합물상은 남게 된다. 잔존하는 Ni_3Al 및 NiAl 상의 회절강도는 합금중의 Ni성분이 적을수록 감소한다

3. 침출처리한 분말의 비표면적은 Ni이 가장 적은 Al-29.3wt%Ni 합금이 21.7 m^2/g로 가장 크며 합금조성에서 Ni이 많아질수록 감소한다. 또한 분말에 형성된 기공은 V형태의 기공(wedge shape with open ends)이며, 기공 크기분포(pore size distribution) 측정결과 모든 합금조성에서 지름이 약 3.0~3.5 nm 기공의 분포가 가장 많이 나타났으며, 이러한 미세 기공 분포는 합금조성에서 Ni의 양이 감소할수록 증가하는 경향을 나타낸다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 일반사업인 '광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술 개발'과제의 일환으로 수행 되었습니다.

참고문헌

[1] Y. S. K won, Y. H. Jung, N. A. Yavorovsky, A. P. Illyn, and J. S. Kim: Scripta Mater., **44** (2001) 2247.
[2] S. Dong, G. Zou and H. Yang: Scripta Mater., **44** (2001) 17.
[3] Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin, E. M. Popenko and G. H. Rim: Combustion and Flame, **133** (2003) 385.
[4] A. A. Gromov, U. Forter-Barth and U. Teipel: Powder Technology, **164** (2006) 111.
[5] S. Dong, P. Hou, H. Yang and G. Zou: Intermetallics, **10** (2002) 217.
[6] Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin, A. A. Ditts, J. S. Kim, S. H. Park and M. H. Hong: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **22** (2004) 235.
[7] W. Fu, H. Yand, L. Chang, M. Li, H. Bala, Q. Yu and G. Zou: Colloids and Surfaces, **262** (2005) 71.
[8] J. H. Park, Y. R. Uhm, K. H. Kim, W. W. Kim and C. K. Rhee: J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 83.
[9] Q. Wang, H. Yang, J. Shi, G. Zou: Materials Science and Engineering A, **307** (2001) 190.
[10] Y. Fu and C. Sherwood: Scrpita Mater., **50** (2004) 319.
[11] J. S. Park, C. Y. Suh, H. K. Chang, J. C. Lee and W. B. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **13** (2006) 187.
[12] W. B. Kim, J. S. Park and C. Y. Suh: J. Korean Powder Metall. Inst., **14** (2007) 320.

[13] W. B. Kim, J. S. Park, C. Y. Suh, J. C. Lee, Y. J. Oh and J. G. Mun: J. Korean Powder Metall. Inst., **14** (2007) 38.
[14] N. Takezawa and N. Iwasa: Catalysis Today, **36** (1997) 45.
[15] T. Miyao, M. Yamauchi, H. Narita and S. Naito: Applied Catalysis A General, **299** (2006) 285.
[16] S. Kameoka, T. Tanabe and A. P. Tsai: Catalysis Today, **93-95** (2004) 23.
[17] A. P. Tsai and M. Yoshimura: Applied Catalysis A General, **214** (2001) 237.
[18] T. Tanabe, S. Kameoka and A. P. Tsai: Catalysis Today, **111** (2006) 153.
[19] J. S. Park, W. B. Kim, C. Y. Suh, J. G. Ahn and B. K. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **15** (2008) 234.
[20] Ya Xu, Satoshi Kameoka, Kyosuke Kishida, Masahiko Demura, An-Pang Tsai and Toshiyuki Hirano: Intermatallics, **13** (2005) 151.
[21] J. H. de Boer: The Structure and Properties of Porous Materials, Butterworths, London (1940) 68.