

액중 전기폭발법을 이용한 니켈 나노분말 제조

조주현^{1,a}, 강충일¹, 하윤철¹, 진윤식¹, 이경자², 이창규²

¹ 한국전기연구원 산업전기연구본부

² 한국원자력연구원 원자력재료연구부

Synthesis of Ni Nanopowder by Wire Explosion in Liquid Media

Chuhyun Cho^{1,a}, Chungil Kang¹, Yoon-cheol Ha¹, Yun-sik Jin¹,
Kyungja Lee², and Chang-kyu Rhee²

¹ Industry Application Research Division, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

² Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

(Received July 16, 2010; Accepted August 17, 2010)

Abstract: Nickel wires of 0.8 mm in diameter and 80 mm in length were electrically exploded in liquid media such as water, ethyl alcohol. The distribution of particle sizes was broad from a few micrometers to tens of nanometer. It was identified that the particles could be classified according to its sizes by using centrifugal separator. The powder prepared in distilled water showed mainly pure metallic Ni phase although a little oxide phase was observed. The powders prepared in ethyl alcohol showed complicated unknown phases, which is attributed to the compound of carbon in the organic liquid. This unknown phase was turned to pure metallic Ni phase after heat treatment.

Keywords: Nickel, Ni nanopowder, Pulsed power, Wire explosion in liquid, Size classification

1. 서 론

펄스파워 기술의 산업응용 분야의 하나인 전기폭발(wire explosion)은 금속 와이어에 펄스 전류가 흘러서 와이어가 가열되면 와이어가 플라즈마 상태로 변하고 최종적으로 미립자를 형성하는 현상이다. 전기폭발 현상은 강한 빛과 큰 폭음 등을 수반하는 현상으로 많은 과학자들의 연구의 대상이 되어왔다.

전기에너지에 의해서 와이어가 폭발할 수 있는 중요한 요인 중의 하나는 온도상승에 의해서 저항이 증가하는 금속의 고유한 성질이다. 즉, 금속의 온도증가에 의한 저항률의 상승은 에너지 소비를 공간적으로 와이어 부분에 집중시키며, 또한 시간적으로 에너지 전달시간을 단축할 수 있어 수십 MW 이상의 큰 파

위를 제한된 공간에 집중시킬 수 있는 중요한 원인이다.

이와 같은 전기폭발 현상은 고전압 발생용 오프닝 스위치, 고온고밀도 플라즈마 발생 등의 다양한 응용분야가 있어 관련 연구들이 진행되고 있다. 본 논문에서 기술하는 나노분말 제조는 이 전기폭발 현상의 최종적인 부산물을 이용하는 응용분야라고 할 수 있다. 그 원리는 와이어의 금속물질이 전기에너지를 흡수하여 가열되어 증발하여 분위기 가스에 의하여 냉각되면 응축되어 입자가 생성된다 [1-6].

전기폭발법을 이용한 나노분말 제조법은 장치와 공정이 간단하고 고순도의 분말제조 가능 등의 장점을 가지고 있으나, 제조되는 분말의 입도분포가 넓은 단점이 있다. 입도분포가 넓은 이유는 증기의 응축에 의해서 생성되는 입자 이외에도 액적으로부터 발생하는 것으로 여겨지는 마이크로미터 수준의 입자가 다량으로 생성되기 때문이다 [2,4-6]. 즉, 와이어의 일부

분이 증발하지 못한 상태의 액체로 남아있으며, 외부의 팽창과정에서 발생하는 반작용의 압력으로 용융된 금속이 작은 액적으로 분해되면서 동시에 주변물질과의 충돌로 냉각되어 고체 상태로 된다는 것이 일반적으로 받아들여지고 있는 가설이다. 따라서 액적의 발생원인은 와이어를 가열하는 에너지가 충분하지 못한 것이 그 원인이 될 수도 있다. 비록 방전에너지를 와이어를 증발시키는데 필요한 에너지의 수배에 달하도록 하더라도 그 에너지가 와이어 가열에 쓰이지 못한다면 와이어는 전체적으로 증발하지 못할 것이다. 에너지가 와이어 가열에 전달되지 못하는 원인은 플라즈마의 생성과 밀접한 관계가 있는 것으로 파악된다. 즉, 와이어의 주변에 생성되는 플라즈마는 전류 흐름의 경로를 와이어로부터 주변의 플라즈마로 바꾸어버리는 역할을 하며, 전류가 흐르지 못하는 와이어는 더 이상의 에너지흡수가 일어나지 못하므로 액적 상태로 머무르는 것이다.

액중 전기폭발의 경우는 플라즈마 발생을 최대한으로 억제하여 보다 많은 에너지가 와이어로 전달되어 입자의 평균입도가 감소되고, 응집을 억제하여 분산성이 향상된 나노분말의 제조가 가능하며, 액체 중에서 제조되는 경우 입도가 작아지면 분산도가 뛰어나다는 결과가 보고되고 있다 [7-9]. 액체 중에서 제조되는 입자는 기중에서 제조되는 입자보다 빠르게 냉각되므로 입자가 강하게 들러붙는 응집이 없으며, 플라즈마 발생이 억제되어 보다 많은 에너지가 와이어로 전달되는 것으로 여겨지고 있다. 액중 전기폭발법은 주로 순수금속 나노분말 제조에 활용가치가 높다. 제조된 분말을 기중에 노출시키지 않고 액체 중에 분산된 상태로 다룰 수 있고, 분산성이 뛰어나므로 사이즈별 분급이 가능하고 또한 표면처리가 용이하다.

니켈 나노분말은 MLCC (multi-layer chip capacitor) 등의 전자소자의 전극재료로서 다량으로 사용되고 있으며 그 수요가 날로 증가하고 있다. 현재는 화학적 방법으로 제조되는 니켈 나노분말이 대부분의 시장을 차지하고 있다. 소자의 소형화 추세에 따라서 기존의 입자 보다 더 사이즈가 작고 결정성이 좋은 입자가 요구되고 있으며 그 방법 중의 하나가 본 연구에서 제안한 액중 전기폭발법이다. 본 연구에서는 액중 전기폭발법으로 니켈 분말을 제조 및 분급하고 그 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

그림 1에 실험장치 구성의 개략도를 나타내었다.

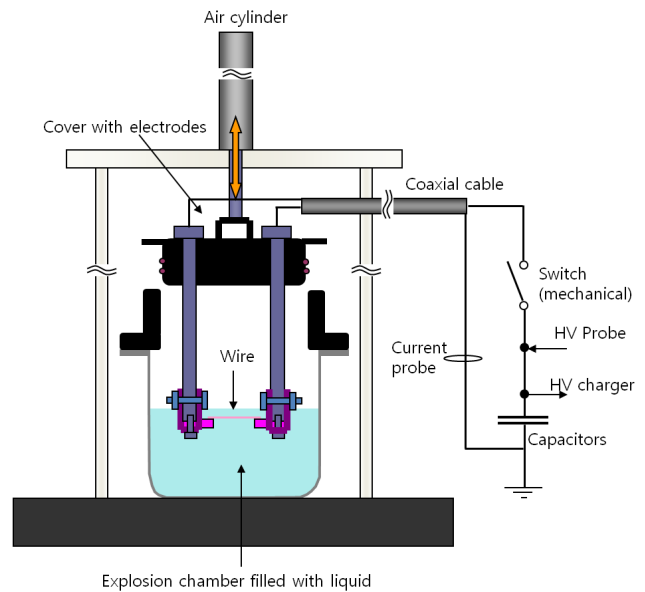


Fig. 1. Schematic of experimental setup for wire explosion in liquid.

액중 전기폭발이 발생하는 챔버의 체적은 약 20 리터이고, 그 절반정도를 증류수 또는 에탄올 등의 액체로 채웠다. 나머지 절반의 공간은 폭발에 의한 부피 팽창을 흡수하여 챔버가 파손되는 것을 방지하기 위한 공간이다. 와이어가 설치되는 두 전극은 절연체로 만들어진 챔버 커버에 고정하였다. 폭발 시키는 와이어는 두 전극의 끝부분에 고정된 니켈 전극 위에 놓인다. 니켈 와이어는 직경 0.8 mm이고 폭발하는 길이 (전극간격)는 80 mm 이다. 실제로 절단된 길이는 100 mm 이고, 양쪽으로 10 mm 정도가 전극과 겹치는 부분으로 폭발하지 않은 상태로 남아 챔버 바닥에 잔류한다.

전극에 와이어를 설치 한 후에는 챔버의 커버를 공압으로 움직여 닫는다. 커버가 닫히면 와이어는 완전히 액체 중으로 잠기게 된다. 이와 같이 챔버의 커버를 위 아래로 움직여서 와이어의 설치와 액중 폭발을 반복하여 실시할 수 있다.

방전에 사용하는 커패시터의 용량은 104 uF이고, 52 uF 용량의 커패시터 2개를 병렬로 연결하여 사용하였다. 커패시터의 정격전압은 최대 40 kV이며, 본 실험에서는 12 kV로 충전하였다. 니켈 와이어 80 mm 가 증발하여 기화하는데 필요한 이론적인 에너지는 3.0 kJ이다. 이 값은 니켈이 고체에서 기체로 변하는데 필요한 엔탈피 변화와 니켈 증기를 상온에서 용융

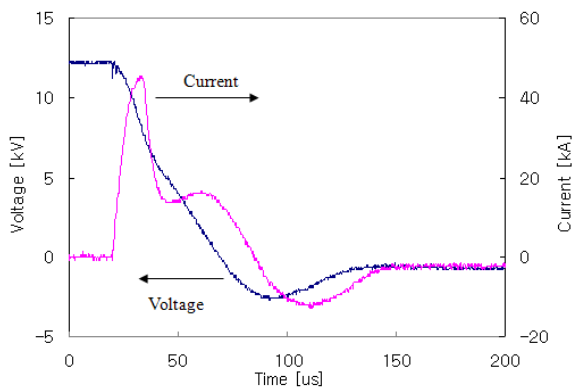


Fig. 2. Discharge waveform of the Ni wire explosion in ethanol.

온도까지 가열하는데 필요한 에너지를 합한 값 493 kJ/mol에서 산출된다 [10].

본 연구에서는 이론적인 기화에너지의 약 2.5배의 에너지를 충전하여 방전하였다. 실제로 충전된 에너지의 일부분만이 와이어를 가열하는데 전달되므로 충분한 에너지로 방전할 필요가 있기 때문이다 [6].

상용전원으로부터 변압기를 이용하여 전압을 승압하고 정류하여 커패시터에 저장한다. 저장된 전기에너지는 접촉자가 공압으로 작동하는 기계적 방식의 방전스위치를 통하여 방전된다. 방전에 의하여 발생하는 펄스전류는 펄스파워용 동축케이블과 전극을 통하여 액중에 놓인 와이어에 전달되어 폭발이 발생한다. 충전전압과 방전전류는 고전압 프로브와 로고스키 코일을 이용하여 각각 측정하였다.

그림 2에 니켈와이어의 전기폭발 방전과형을 나타내었다. 전류의 피크는 약 45 kA 정도이며, 커패시터에 걸리는 역전압은 2.5 kV 정도이다. 커패시터 정격전압 40 kV에 대하여 6.3 % 미만으로 수명 단축에 거의 영향을 미치지 않는 수준이다. 일반적으로 방전을 통하여 커패시터에 인가되는 역전압은 커패시터 내부의 유전체의 수명에 매우 큰 영향을 미친다.

그림 2의 방전과형은 일반적으로 나타나는 전기폭발의 형태를 잘 나타내고 있다. 초기의 낮은 저항을 통하여 급속하게 전류가 흐르고, 와이어가 가열되어 기화하는 과정에서 증가하는 저항의 영향으로 전류가 급격히 감소하며, 플라즈마 발생 후에 전류가 감쇄진동 하는 형태를 나타낸다.

두 전극 사이에 놓인 와이어는 펄스 전류에 의해서 폭발하여 입자가 되며, 전극과 접촉하는 일부는 와이어 상태로 남는다. 폭발에 의하여 사라지는 와이어는

입자 상태로 바뀌지만 모두 100 nm 이하의 나노사이즈 입자로 바뀌는 것은 아니고 다양한 사이즈의 입자들이 혼재하고 있다.

3. 결과 및 고찰

방전을 50~100 회 정도 반복하여 실시한 후에 회수된 액체는 짙은 회색의 콜로이드이다. 나노분말이 분산된 이 콜로이드는 원심분리기를 이용하여 사이즈별로 분급이 가능하다. 특히, 본 연구에서 사용한 연속형 원심분리기는 수 십 kg의 나노분말을 연속적으로 분급하거나 회수할 수 있다. 그 원리는 콜로이드를 회전하는 용기 속으로 분사하여 고속으로 회전하며 용기를 통과하게 하면, 콜로이드 속의 입자가 강한 원심력에 의하여 침전되는 형태이다. 일반적인 원심분리기와 동일한 원리이지만 액체가 고속회전과 더불어 한 방향으로 이동하는 형태이므로 연속적으로 대량으로 처리하는 데 적합한 장치이다. 회전속도와 통과하는 유량의 조절로 침전되는 입자의 크기를 조절하여 어느 정도 대략적인 범위에서 분급하는 것이 가능하다.

그림 3에는 에탄올 중에서 제조된 Ni 콜로이드를 2번에 걸쳐서 연속원심 분리기를 이용하여 분급한 결과를 나타내고 있다. 그림 3(a)는 1차 원심분리로 원액을 5,000 rpm, 300 mL/min 유량으로 통과 시켰을 때 침전된 분말의 SEM 사진을 나타내고 있다. 그림 3(b)는 2차 원심분리로서 1차 원심분리에서 통과한 콜로이드를 다시 한 번 10,000 rpm, 300 mL/min 로 통과시켰을 때 침전된 분말의 SEM 사진을 나타내고 있다. 그림 3(c)는 1차와 2차 원심분리를 모두 통과한 용액 속에 분산된 입자의 SEM 사진을 나타낸다.

1차 원심분리에서 침전된 입자들에는 100 nm 이하의 나노 입자도 있지만 직경이 수 um에 이르는 크기의 입자가 다수 존재하고 있다. 이와 같은 입자들의 존재가 액중 전기폭발에 의한 나노분말 제조 방식에 있어 큰 단점으로 지적되고 있다. 전기폭발에 있어서 방전 에너지는 니켈 와이어의 증발 기화에 필요한 에너지의 2.5배에 임에도 불구하고 와이어가 완전하게 증발하여 입자화가 되었다고 보기는 어렵다. 그림 3(b)에 나타난 2차 원심분리에서 침전된 입자들에는 마이크로미터 사이즈의 입자는 없으며, 약 500 nm 이하의 입자들이 대부분임을 알 수 있다. 그림 3(c)에 나타난 2차 원심분리를 통과한 용액 속에 분산된 입자들은 200 nm 이하의 입자들임을 알 수 있다.

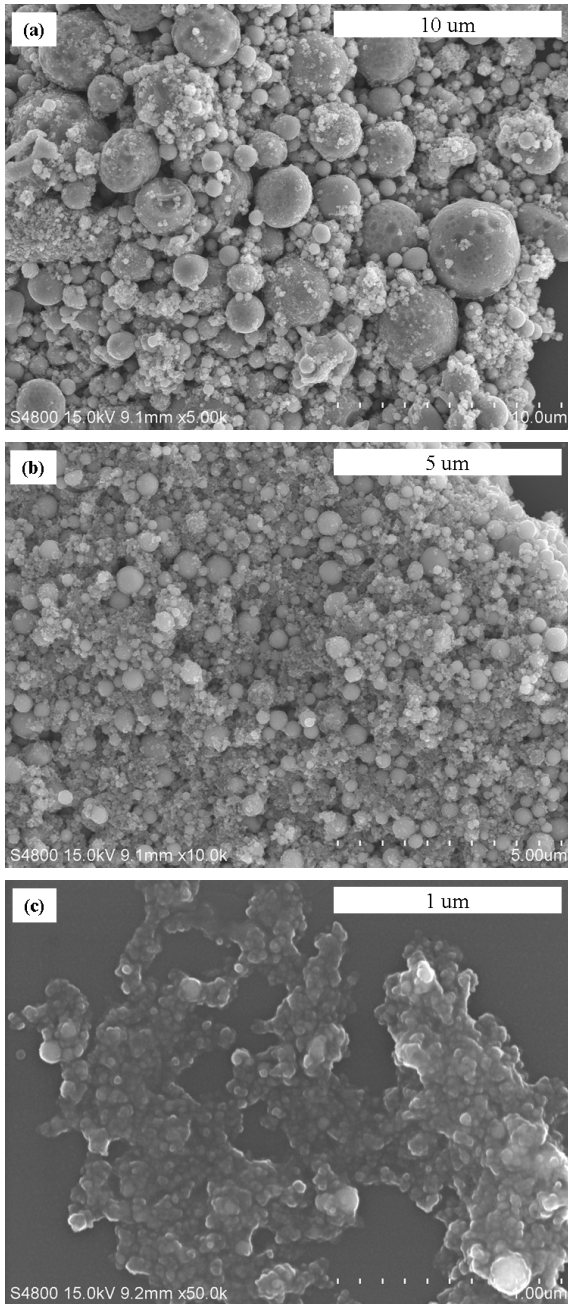


Fig. 3. SEM images of the Ni powders classified by continuous type centrifugal separator (a) first sediment (5,000 rpm 300 mL/min), (b) second sediment (10,000 rpm 300 mL/min), (c) particles in the colloid passed through the first and the second centrifuge both.

원심분리기의 1차 침전과 2차 침전 그리고 2차 통과한 입자들의 무게 비율은 50%, 35%, 15% 정도의 비율을 각각 나타내었다. 이 비율은 원심분리기의 조

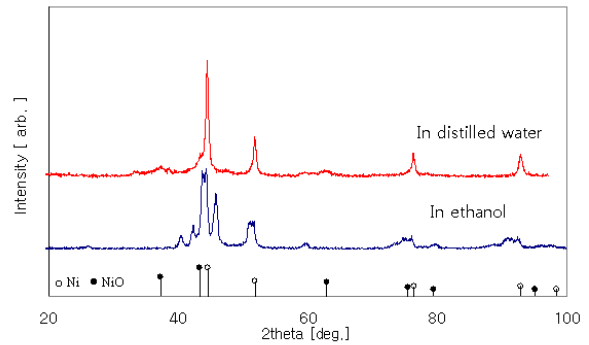


Fig. 4. XRD patterns for the powders prepared in distilled water and ethanol respectively.

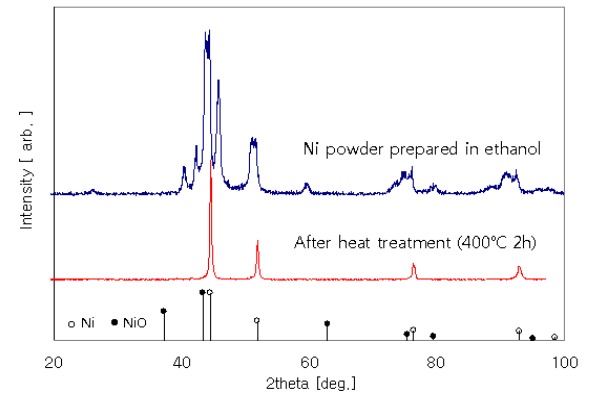


Fig. 5. XRD patterns for the powders as prepared in ethanol and the powder after heat treatment with 400°C 2 hours in argon ambient gas.

건에 따라서 크게 달라진다. SEM 관찰을 통하여 판단한 결과 본 연구의 방전 조건으로 제조한 Ni 분말에는 100 nm 이상의 입자들의 무게 비율이 50% 이상인 것으로 판단된다. 이와 같은 입도분포를 개선하기 위해서는 와이어의 직경을 줄이거나 방전 에너지를 증가시키는 것이 유용한 방법이 될 것으로 생각된다.

제조된 분말의 조성을 확인하기 위하여 연속 원심분리기로 분급 및 회수된 입자들을 건조하여 XRD 분석을 실시하였다. 그림 4에 증류수와 에탄올 중에서 제조한 니켈분말의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 증류수 중에서 제조된 분말에는 니켈이 일부 산화된 (NiO) 피크가 나타나고 있으며 대부분 순수 니켈 피크를 나타내고 있다. 그림 5에는 에탄올 중에서 제조한 분말의 XRD 분석 결과와 그 분말을 아르곤 분위기에서 400°C, 2시간 열처리를 한 분말의 XRD 분석

결과를 나타내고 있다. 에탄올에서 제조된 상태 그대로의 분말은 그 상을 특정지을 수 없는 형태의 피크를 나타내고 있다. 이 원인이 에탄올 중에 포함된 탄소의 영향으로 추정하고, 탄소를 제거하기 위하여 열처리를 실시하였다. 열처리 한 후의 분말은 순수한 니켈 상으로 변화하였음을 알 수 있었다. 니켈 분말에 포함된 탄소와 산소 성분이 가열에 의하여 탄소산화물로 변화되어 이탈된 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 니켈 와이어 직경 0.8 mm, 길이 80 mm를 104 uF, 14 kV (10 kJ)의 에너지로 증류수, 에탄올 속에서 방전하여 니켈 분말을 제조하였다. 제조된 분말에는 다량의 마이크로미터 사이즈에서 수십 나노미터에 이르는 넓은 입도분포의 입자들이 생성되었다. 원심분리기를 이용하면 입자들은 200 nm 정도까지 분급이 가능하였다. XRD를 이용한 상 분석결과 증류수에서 제조된 분말은 NiO가 소량 포함되어 있으며, 에탄올에서 제조된 분말은 탄소와 산소에서 기인하는 것으로 여겨지는 많은 피크를 나타내었다. 제조된 분말을 열처리하여 다시 분석한 결과 분말은 순수 니켈로 환원되었음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지·자원기술개발사업의 일환 (과제번호:R200811043)으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] F. G. Karioris and B. R. Fish, *J. Colloid Sci.* **17**, 155 (1962).
- [2] Yu. A. Kotov, E. I. Azarkevich, I. V. Beketov, T. M. Demina, A. M. Murzakaev, and O. M. Samatov, *Key Eng. Mater.* **132-136**, 173 (1997).
- [3] W. Jiang and K. Yatsui, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26**, 1498 (1998).
- [4] C. Cho, Y. Kinemuchi, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1763 (2003).
- [5] C. Cho, K. Murai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **28**, 1187 (2003).
- [6] C. Cho, K. Murai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32**, 2062 (2004).
- [7] C. Cho, S. Park, Y. Choi, and B. Kim, *Surf. Coat. Tech.* **201**, 4847 (2007).
- [8] C. Cho, Y. W. Choi, C. Kang, and G. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 141501 (2007).
- [9] C.-H. Cho, B.-G. Kim, S.-H. Park, C.-I. Kang, H.-S. Lee, G.-H. Im, *Trans. KIEE* **55C**, 452 (2006).
- [10] J. D. Cox, D. D. Wagman, and V. A. Medvedev, *Codata Key Values For Thermodynamics*, (Hemisphere Publishing Corp., NY, 1989).