

전기선 폭발법으로 제조된 Al-Cu 합금 나노분말을 이용한 다공성 나노 입자 제조

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

Fabrication of Porous Nano Particles from Al-Cu Alloy Nano Powders Prepared by Electrical Wire Explosion

Jeshin Park*, Wonbaek Kim, Changyoul Suh, Jonggwan Ahn and Byoungkyu Kim

Minerals and Materials Processing Division

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, South Korea

(Received May 9, 2008; Accepted June 20, 2008)

Abstract Al-Cu alloy nano powders have been produced by the electrical explosion of Cu-plated Al wire. The porous nano particles were prepared by leaching for Al-Cu alloy nano powders in 40 wt% NaOH aqueous solution. The surface area of leached powder for 5 hours was 4 times larger than that of original alloy nano powder. It is demonstrated that porous nano particles could be obtained by selective leaching of alloy nano powder. It is expected that porous Cu nano powders can be applied for catalyst of SRM (steam reforming methanol).

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

1. 서 론

금속 나노 분말은 촉매, 자기기록소재, 자성유체, 고체연료, 전자파 흡수소재, 전지용 소재에 적용 가능한 유력한 후보 물질이다. 이는 금속 나노 분말이 지니고 있는 a) 화학반응을 촉진시키며, b) 소결온도 및 시간을 단축시키며, c) 전지저항을 증가시키고, d) 자기적 성질을 향상시키며, e) 전자파를 흡수하는 등의 독특한 특성을 가지고 있기 때문이다[1]. 금속 나노분말의 제조방법인 전기선 폭발법은 금속선재를 원료로 사용하여 이에 순간적인 고전압 대전류를 방전함으로써 증발, 응축 등의 과정을 거쳐 분말을 제조하는 방법이다. 이 방법은 다른 나노 분말에 비하여 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[2-7]. 한편 합금 나노 분

말 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. 이러한 방법으로 제조된 합금 나노분말은 일반적으로 구형의 형상을 나타내고 있다.

최근 수소가 청정하고 효율이 높은 에너지원으로 많은 주목을 받고 있다. 따라서 전세계적으로 수소생산을 위한 효율이 높고 저가의 촉매를 개발을 위

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

한 많은 연구[14-18]가 활발하게 진행되고 있다. MSR(methanol steam reforming)반응용 촉매는 고온에서는 백금족에 비하여 Cu가 더 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다[15]. 따라서 이러한 촉매효과를 향상시킬 수 있는 방법으로 분말의 표면적을 극대화시키기 위하여 다양한 방법이 제안되고 있다[16-18]. 그 중에서 합금분말의 선택적 침출에 의한 분말입자의 다공질화를 통한 방법이 그 중 하나이다. 그러나 다공질 나노 분말 제조는 합금 나노 분말 제조의 한계로 인하여 아직 시도되지 못하였다. 그러나 본 연구그룹에서 도금코팅 선재를 이용하여 조성의 조절이 가능한 합금 나노 분말의 제조가 가능하게 되었다[11-13].

본 연구에서는 Al-Cu합금 나노분말을 알칼리 침출에 의하여 Al을 선택적으로 침출하였을 경우 표면적의 변화와 분말형상의 변화를 조사하고, 촉매로서 적용 가능성을 타진하였다.

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-Cu 선재를 도금할 때 Cu 도금층의 두께는 전류, 전압 및 선재의 이동속도 등을 통하여 조절이 가능하다. 실험에 사용한 Cu 도금액의 조성은 195 g/l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 및 30 g/l H_2SO_4 이었으며 전해동을 음극으로 사용하였다. 통상 전해도금 시에는 전체면적이 일정하기 때문에 전류(밀도)를 조절하는 것이 일반적이다. 그러나 선재도금의 경우 선재의 직경이

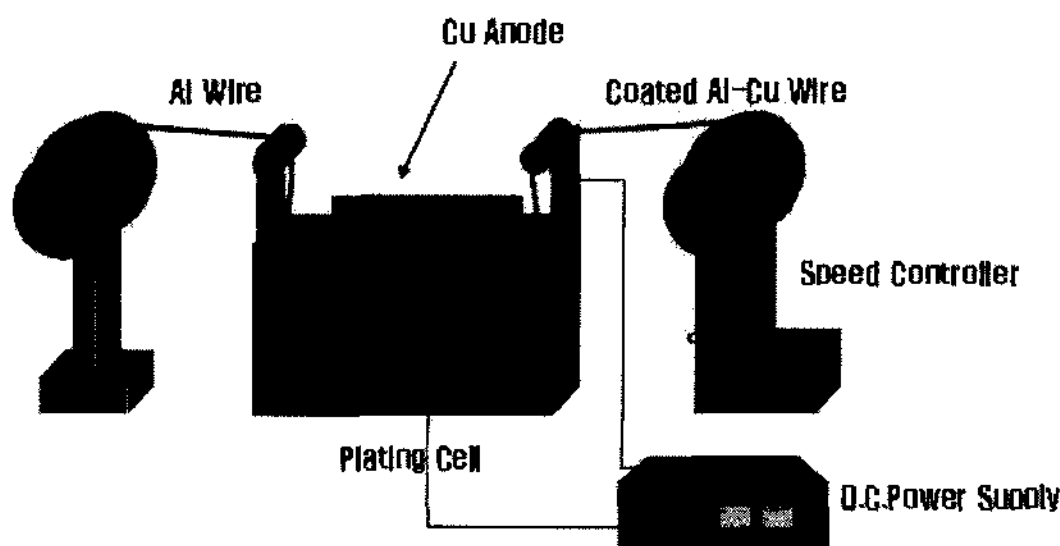


Fig. 1. Schematic of Cu plating device.

도금두께가 증가함에 따라 지속적으로 증가하기 때문에 전류대신 전압을 조절하여 도금하였다. 사용한 전압은 1~1.5 볼트이었다. 도금에 사용한 Al 선재의 직경은 0.2 mm 이었다.

도금반응이 균일하게 일어나 두께가 일정하다고 가정하여 Al-Cu 선재의 두께에 따른 합금조성을 계산할 수 있다. 제조한 Al-Cu 선재의 도금 후 최종 두께는 0.232 mm이었으며, 이는 Al-53 wt%Cu에 해당한다.

위와 같은 방법으로 목표두께를 갖는 Al-Cu 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, 20 wt% NaOH 수용액을 이용하여 합금 성분 중의 Al을 침출하여 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM HITACH제 S-4800)에 의하여 침출입자의 표면과 미세입자를 관찰하였으며, Cu-K α 를 사용한 X-ray Diffraction(XRD)를 통해 침출에 의한 상변화를 분석하였으며, 비표면적은 Micromeritics사제 TRI-3000형 BET에 의하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 Al-Cu 합금의 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 과공정조성을 갖는 0.232 mm 선재의

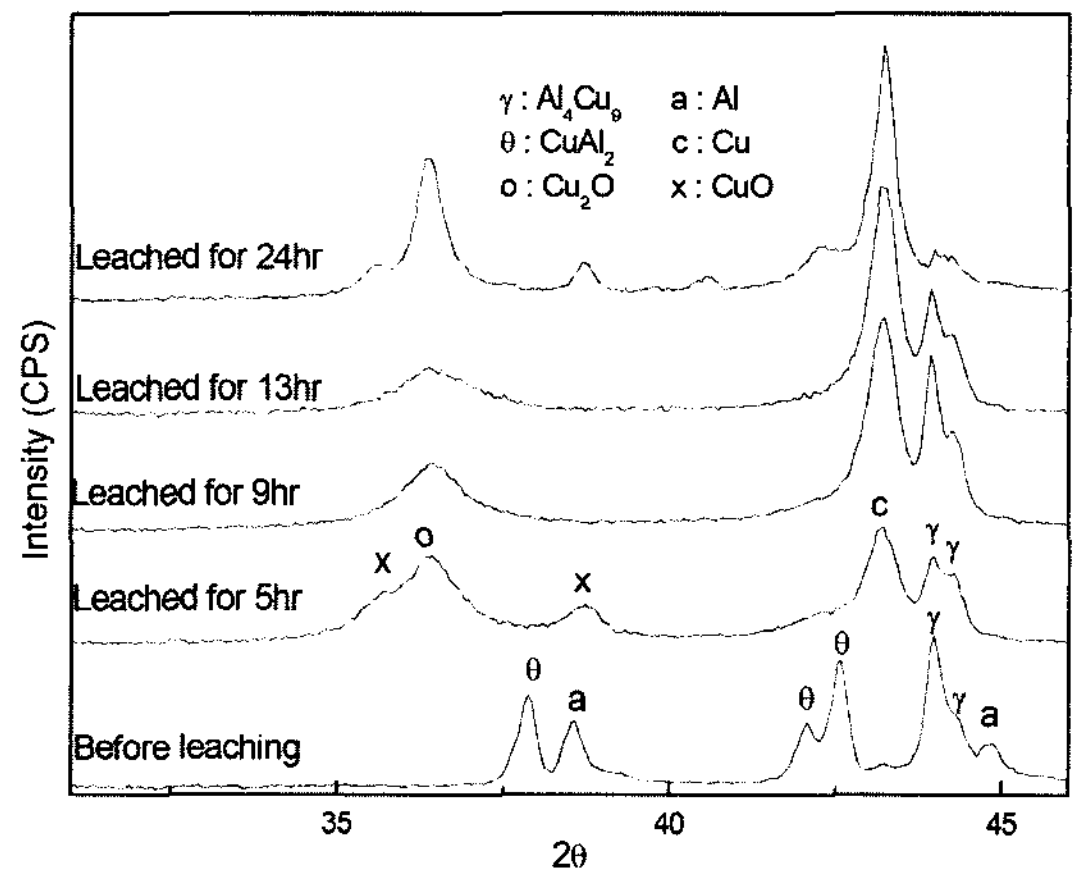


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Al-Cu nano powder and leached powders.

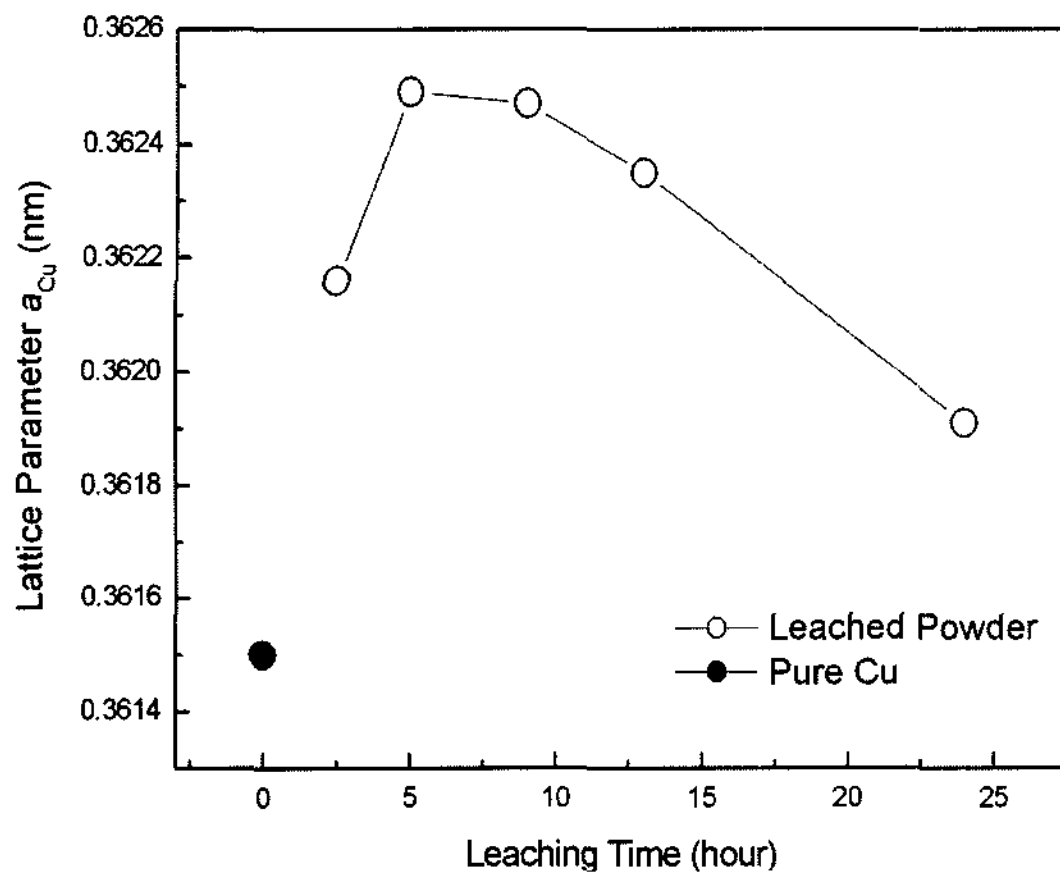


Fig. 3. Lattice parameter of pure Cu and Cu crystalline in leached powders.

경우 대부분의 상들은 Al 및 화합물인 $CuAl_2$ 과 Al_4Cu_9 상으로 이루어져 있다. 특히 $CuAl_2$ 과 Al_4Cu_9 상이 회절 강도가 비교적 크고 Al상의 경우 미반응 분말인 것으로 생각된다. 한편 20 wt% NaOH수용액으로 침출하여 시간 경과에 따른 상변화를 살펴본 결과, 미반응 Al(A)과 Al-rich인 $CuAl_2$ 상은 모두 소멸하고 Al_4Cu_9 상만이 약간 잔존하고 있다. 또한 Al성분의 침출결과 Cu와 Cu산화물상이 생성한다. 특히 금속 Cu의 회절 강도는 침출 시간 증가와 함께 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 Cu산화물은 주로 Cu_2O 이지만 일부시료에서 CuO상이 석출하고 있다.

그림 3은 X선 회절분석결과를 이용하여 금속Cu의 격자상수를 구하여 순수한 금속Cu분말과 침출시간에 따른 합금분말을 비교해 보았다. 침출초기인 2.5시간 침출에서는 미반응 Al과 Al-rich상이 우선적으로 침출하고, 합금 분말 입자의 표면에 존재하는 Al성분이 침출하여 비교적 순수한 Cu와 가까운 격자상수 값을 나타내지만, 5시간 침출하면 입자 내부로의 침출이 본격적으로 이루어져서 Al성분 침출에 의하여 Al-rich인 $CuAl_2$ 상이 분해하여 Cu 고용체가 형성되어 격자상수 값이 급격히 증가하는 것으로 판단된다. 또한 침출 시간 9시간 이상에서는 Cu고용체 안의 Al성분이 지속적으로 침출되어 격자상수 값이 감소하는 것으로 이해된다.

그림 4는 Al의 선택적 침출에 의해서 생성하는 금속Cu와 Cu_2O 상의 결정 입도를 Scherrer식에 의하여 구한 값을 침출 전 회절강도가 가장 큰 Al_4Cu_9 상의 결정입도와 비교한 결과이다.

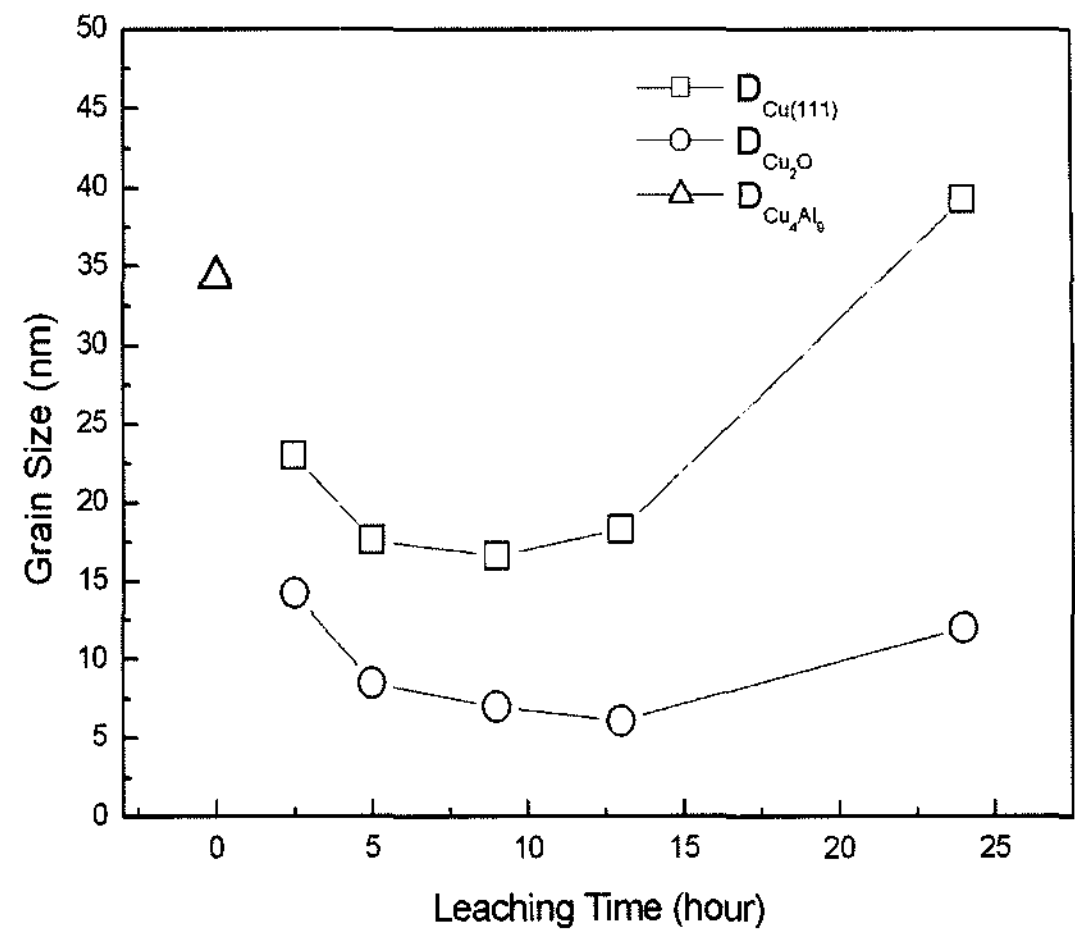
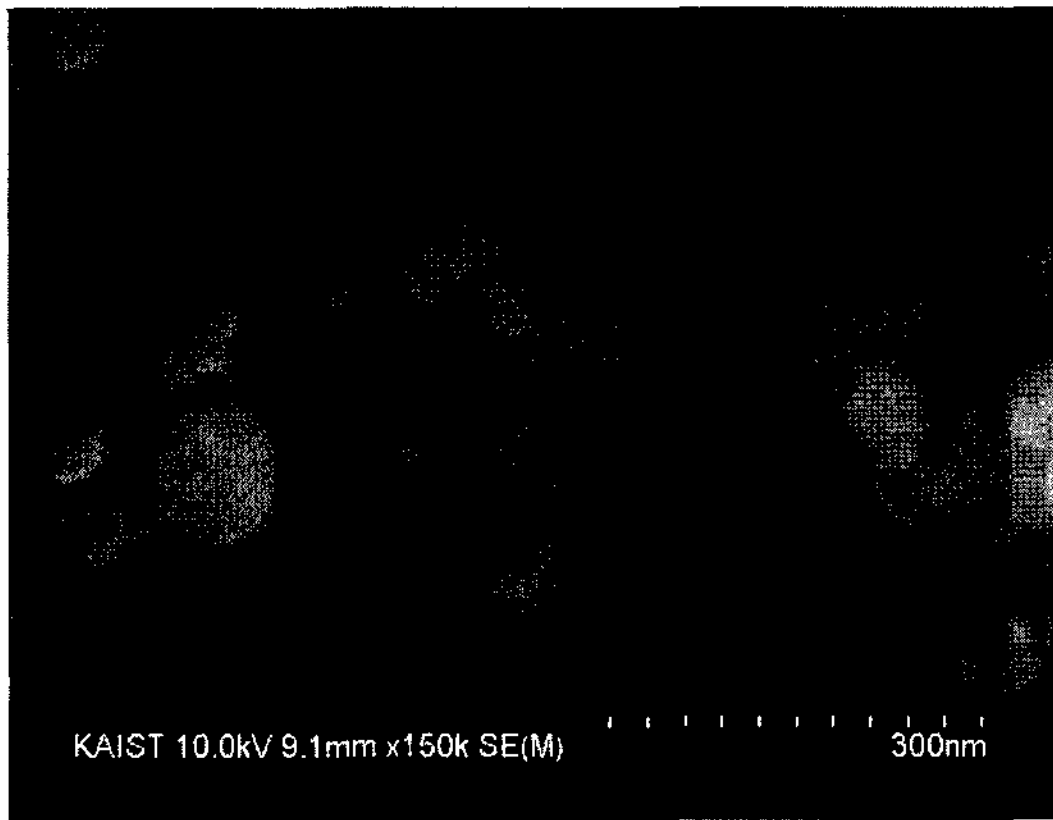


Fig. 4. Grain sizes of Cu_4Al_9 phase in raw nano powder, Cu_2O and Cu phases in leached powders.

침출전 합금분말의 Al_4Cu_9 상의 결정입도는 약 34.3 nm이었으나 5~13시간 침출하면 Cu는 약 16.6~18.3 nm, Cu_2O 상은 약 8.5~6.1 nm로 감소한다. 이는 그림 3의 결과와 비교하여 분석하면 침출 초기에는 Al-rich입자 및 표면의 Al성분이 우선적으로 침출하여 화합물상의 분해 특히 $CuAl_2$ 상이 분해하여 Cu고용체를 형성하지만 $CuAl_2$ 상이 상당부분 남아있어 Cu 결정의 성장이 비교적 억제되어 매우 작은 크기의 Cu 입도를 유지할 수 있는 것으로 판단된다. 한편 24시간 침출하면 Cu가 39.3 nm, Cu_2O 는 12.0 nm로 증가한다. 이는 $CuAl_2$ 상이 거의 전부 분해되어 Cu 고용체상 입자들과 침출과정에서 떨어져 나온 Cu_2O 입자들이 서로 응집하기 때문으로 생각된다.

그림 5는 침출 전 합금분말(a)과 5시간 침출 후(b) 그리고 24시간 침출한(c) 분말들을 FE-SEM로 관찰한 것이다. 침출 전 합금 분말(a)은 약 45.5~127.3 nm 크기의 구형 입자로 이루어져 있다. 5시간동안 침출한(b) 분말은 약 70~180 nm의 입자에 약 15~18 nm의 자입자들로 이루어진 다공성의 표면이 형성되어 있다. 한편 24시간동안 침출(c)하면 침출에 의해 형성되었던 자입자들이 약 40~140 nm로 다시 응집하고 있으며 표면의 기공도 거의 찾아 볼 수 없다.

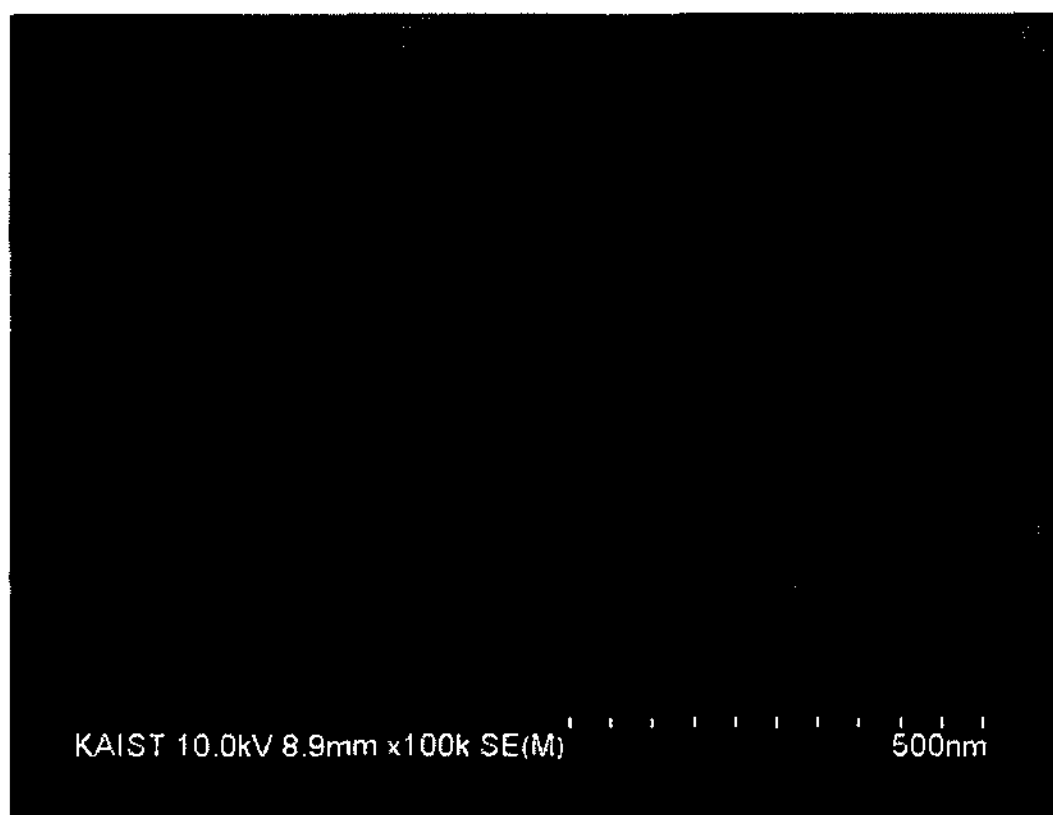
그림 6은 침출 전 합금 나노 분말과 침출 후 시간 경과에 따른 분말의 비표면적의 변화를 조사한 결과이다. 침출 전 합금분말의 비표면적은 약 10.3 m^2/g 이었으나, 5시간 침출하면 41.3 m^2/g 로 약 4배정도 증가하였다. 이는 최적의 침출 시간에서는 화합물상



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. FE-SEM micrographs of Al-Cu alloy nano powder (a), leached powders for 5 hours (b) and leached powders for 24 hours(c).

들의 분해하여 Cu고용체의 형성하지만 아직 화합물 상들이 잔존하여 결정성장의 억제로 원래 분말의 형상을 유지하면서 입자 표면의 다공질화가 이루어져

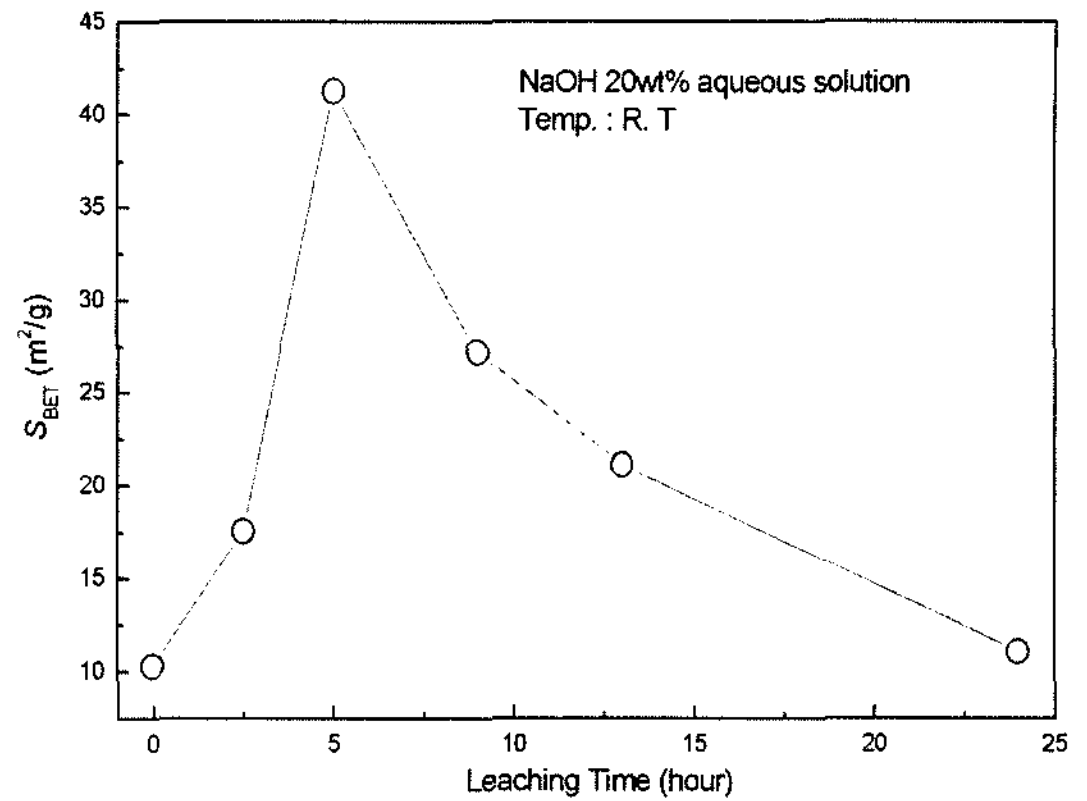


Fig. 6. Specific surface area with leaching time.

비표면적이 최대치로 증가하는 것으로 이해된다. 하지만 침출시간이 9시간 이상으로 증가하면 화합물 상들의 감소에 따른 다공성 입자형태가 소멸하고 자입자들의 응집이 일어나서 비표면적 값은 감소하는 것으로 생각된다. 특히 침출시간이 장시간(24시간)이 되면 분말 입자의 화합물 상들이 극단적으로 감소하여 Cu고용체상 입자들의 응집과 성장에 의하여 비표면적은 급격히 감소한다.

이와 같이 합금 나노 분말의 선택적 침출에 의하여 형성된 나노 Cu 및 Cu_2O 분말은 SRM(steam reforming methanol: $methanol + H_2O - Cu$ or $Cu_2O \rightarrow H_2 + CO_2$) 촉매 특성을 지지고 있기 때문에 이러한 특성을 평가하기 위한 추가적인 연구가 진행 중에 있다.

4. 결 론

1) 전기도금법으로 Al-Cu 선재의 도금 후 Al-53 wt%Cu에 해당하는 최종 두께는 0.232 mm이었으며 이 선재를 사용하여 전기폭발법에 의해 45.5~127.3 nm 크기의 구형 나노 합금분말을 제조하였다. 합금 나노 분말은 미반응 Al, $CuAl_2$, Al_4Cu_9 상으로 이루어져 있었다.

2) 합금 분말의 선택적 Al침출 결과 침출시간 5시간의 경우 비표면적이 원래의 합금분말에 비하여 약 4배 증가하였다.

3) Al-Cu 나노 분말의 Al침출거동은 미반응 Al가 우선 용해되고, Al-rich인 $CuAl_2$ 상 Al 침출에 의하여 분해하여 Cu고용체가 형성되며, 반응중 Cu가 일부 산화하여 Cu_2O 가 생성하며, 9시간 이상 침출을

지속하면 Cu고용체의 화합물상의 감소에 따른 응집 및 결정성장의 억제효과가 감소하여 비표면적은 감소하였다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] M. N. Rittner and T. Abraham: *Int. J. Powder Metall.*, **34** (1998) 33.
- [2] Y. S. Kwon, Y. H. Jung, N. A. Yavorovsky, A. P. Ilyin and J. S. Kim: *Scripta Mater.*, **44** (2001) 2247.
- [3] S. Dong, G. Zou and H. Yang: *Scripta Mater.*, **44** (2001) 17.
- [4] Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin, E. M. Popenko and G. H. Rim: *Combustion and Flame*, **133** (2003) 385.
- [5] A. A. Gromov, U. Forter-Barth and U. Teipel: *Powder Technology*, **164** (2006) 111.
- [6] S. Dong, P. Hou, H. Yang and G. Zou: *Intermetallics*, **10** (2002) 217.
- [7] 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.
- [8] W. Fu, H. Yand, L. Chang, M. Li, H. Bala, Q. Yu and G. Zou: *Colloids and Surfaces*, **262** (2005) 71.
- [9] J. H. Park, Y. R. Uhm, K. H. Kim, W. W. Kim and C. K. Rhee: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **10** (2003) 83 (*Korean*).
- [10] Q. Wang, H. Yang, J. Shi and G. Zou: *Materials Science and Engineering A*, **307** (2001) 190.
- [11] Y. Fu and C. Sherwood: *Scrpita Mater.*, **50** (2004) 319.
- [12] J. S. Park, C. Y. Suh, H. K. Chang, J. C. Lee and W. B. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **13** (2006) 187 (*Korean*).
- [13] W. B. Kim, J. H. Park and C. Y. Suh: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **14** (2007) 320.
- [14] W. B. Kim, J. H. Park, C. Y. Suh, J. C. Lee, Y. J. Oh and J. G. Mun: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **14** (2007) 38 (*Korean*).
- [15] N. Takezawa and N. Iwasa: *Catalysis Today*, **36** (1997) 45.
- [16] T. Miyao, M. Yamauchi, H. Narita and S. Naito: *Applied Catalysis A General*, **299** (2006) 285.
- [17] S. Kameoka, T. Tanabe and A. P. Tsai: *Catalysis Today*, **93-95** (2004) 23.
- [18] A. P. Tsai and M. Yoshimura: *Applied Catalysis A General*, **214** (2001) 237.