전기선폭발법에 의해 카본 코팅된 Cu 나노분말의 제조 및 특성 연구

이희민 · 박중학 · 홍성모 · 엄영랑 · 이창규*
한국원자력연구원 원자력재료연구부

Fabrication and Characterization of Carbon-Coated Cu Nanopowders by Pulsed Wire Evaporation Method

H. M. Lee, J. H. Park, S. M. Hong, Y. R. Uhm and C. K. Rhee*
Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
Daejeon 305-353, Korea

(Received April 24, 2009; Revised May 20, 2009; Accepted May 28, 2009)

Abstract Carbon-coated Cu nanopowders with core/shell structure have been successfully fabricated by pulsed wire evaporation (PWE) method, in which a mixed gas of Ar/CH₄ (10 vol.%) was used as an ambient gas. The characterization of the samples was carried out using x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and high resolution transmission electron microscope (HRTEM). It was found that the nanoparticles show a spherical morphology with the size ranging of 10-40 nm and are covered with graphite layers of 2-4 nm. When oxygen-passivated Cu nanopowders were annealed under flowing argon gas (600 and 800°C), the crystallinity of Cu₂O phase and the particle size gradually increased. On the other hand, carbon-coated Cu nanopowders remained similar to as-prepared case with no additional oxide or carbide phases even after the annealing, indicating that the metal nanoparticles are well protected by the carbon-coating layers.

Keywords : Pulsed wire evaporation, Carbon-coating, Oxygen-passivation, Cu nanopowder

1. 서 론

나노크기의 분말을 다양한 산업기술 분야에 적용함에 있어 분산성 및 안정성 그리고 사용목적에 맞는 기능성 등을 부여하기 위하여, 현재 나노분말의 표면 개질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 금속 나노분말은 높은 표면에너지의 영향으로 활성이 대단히 강하고 대기 중에서 급격히 산화되는 경향이 있으므로, 이들 금속 나노분말의 산화를 방지하기 위하여 금속 나노분말 표면에 얇은 산화막(2~5 nm 두께)을 형성시키는 공정을 실시하는 것이 일반적이다[1, 2]. 하지만 이 경우, 전체 분말 중에서 산화막이 차지하는 비율은 입자의 크기가 감소함에 따라 점차 증가하게 되고, 이러한 산화막은 dead layer로 작용하게 되어 상대적으로 전체 분말 중의 금속

상의 비율이 감소함과 동시에 그 이용 효율 역시 떨어지는 문제점이 있다. 따라서 금속 나노분말 표면의 산화를 방지하고 내부 금속상을 효과적으로 보호하기 위한 새로운 코팅 방법들이 필요로 되고 있다.

카본은 낮은 온도에서 반응성이 없고, 연소 시에도 표면원자 소실에 의해 산화가 진행되므로 코팅층 내부의 금속상을 효율적으로 보호할 수 있어, 나노미터 크기의 금속 또는 합금 분말의 산화를 방지하기 위한 매우 이상적인 코팅물질로 많은 관심을 받고 있다. 카본 코팅된 금속 나노분말은 금속상 고유의 특성뿐만 아니라, 표면 카본층의 열적, 전기적, 기계적 특성들도 동시에 이용할 수 있으므로 현재 다양한 분야로의 적용 가능성들이 검토되고 있다. 미사일이나 로켓 등의 고체 추진연료로 관심을 받고 있는 Al 나노분말의 경우, 기존의 산화막 처리된 분말에 비해

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

카본 코팅된 분말에서 Al의 반응성이 더욱 증가하게 되어 보다 빠른 점화를 유발 시키게 된다는 결과가 보고되고 있으며[3], 카본 코팅된 Co 나노입자에 대해서도 표면 카본층이 내부 금속상을 산화로부터 보호해주는 동시에 자성(magnetic) 나노입자들 사이의 자기적 응집으로부터 분산성을 향상시켜주는 효과가 있어 고밀도 자기기록을 위한 재료로서의 가능성도 보고되고 있다[4]. 또한, 카본 코팅된 Ni 나노분말에서 우수한 전자파흡수 특성이 보고되고 있으며[5], 이 밖에도 카본 코팅된 금속나노분말들에 대해 약물전달체, MIR 조영제 등 다양한 분야로의 응용이 기대되고 있다[6, 7]. 현재 이러한 카본 코팅된 금속나노분말을 얻기 위하여 arc-discharge[8-10], ion-beam sputtering[11-12], high-temperature heat treatment[13], chemical vapour deposition[14, 15] 등 다양한 제조 방법들이 보고되고 있으나, 이들 방법의 경우 복잡한 장치 및 공정들이 요구될 뿐만 아니라 충분한 생산량을 확보하기가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 실제 상업적 용도로의 적용을 위해서는 별도의 번거로운 공정 없이 대량으로 금속 나노분말 표면에 손쉽게 카본을 코팅할 수 있는 방법의 개발이 필요하다. 이에 본 연구에서는 생산성이 우수하고 적은 에너지 소비효율을 가지는 전기선폭발법을 이용하여 one-step 방식으로 카본 코팅된 Cu 나노분말을 제조하였으며, 부동태 피막처리(passivation) 된 Cu 나노분말과의 특성비교를 통하여 이들 분말들에 대한 안정화 거동 및 카본 코팅층의 역할에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 반응가스의 선정 및 농도 계산

전기선폭발법을 이용하여 금속 나노분말을 제조 시, 챔버에 공급되는 불활성가스는 반응 챔버 내부에 구비되는 두 전극에 인가되는 전기에너지에 의해 가스 이온이 될 수 있으며, 금속증기의 핵생성 측면에서 이러한 가스 이온은 금속증기의 응축을 증가시키는 역할을 한다[16]. 특히, 단원자인 아르곤가스는 이원자 분자인 질소가스보다 상대적으로 낮은 전기에너지에 의해 가스 이온이 될 수 있기 때문에, 같은 전기에너지에 의해 가스 이온화가 발생하는 경우 가스 이온의 농도는 아르곤가스의 경우가 질소가스보다 높

다. 따라서 아르곤 가스를 사용 시에 보다 쉽게 금속 증기의 응축이 발생할 수 있으므로, 최종적으로 제조되는 금속 나노분말의 입경을 작게 할 수 있는 장점이 있다. 또한, 카본 코팅을 위하여 불활성가스와 함께 공급되는 카본함유가스로는 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄 또는 부틸렌가스 등과 같은 탄화수소가스가 있으며, 그 중에서도 메탄가스는 상대적으로 낮은 전기에너지에 의해 분해될 수 있는 장점이 있다. 이에 본 연구에서는 전기선폭발을 이용하여 카본 코팅된 금속 나노분말을 제조하기 위하여 반응 챔버에 공급되는 불활성가스와 카본함유가스로서 각각 아르곤(Ar)가스와 메탄(CH₄)가스를 선정하여 혼합 사용하였으며, 특정압력(P) 하에서 일정횟수(N) 폭발 시에 생성되는 나노분말을 코팅하기 위하여 필요한 메탄가스의 혼합비율은 다음과 같은 방법에 의해 결정하였다.

먼저 1회 폭발 시에 생성되는 나노분말의 질량(M_1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$M_1 = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \times L \times \rho_m \times Q \quad (1)$$

여기서 L , D , ρ_m 은 각각 금속 와이어의 길이, 직경, 밀도를 나타내며 Q 는 금속 와이어를 전기선폭발시켜 나노분말화할 때의 수율을 나타낸다. 위의 식으로부터 N 회 폭발 시에 생성되는 나노분말의 질량(M_N)은 식 (1)에 폭발횟수(N)를 곱하여 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$M_N = M_1 \times N \quad (2)$$

나노분말 1 g을 코팅하기 위한 카본의 질량(M_C)은 다음과 같이 나타낼 수 있으며,

$$M_C = S_s \times h \times \rho_C \quad (3)$$

이때 S_s 는 카본 코팅층이 없는 금속 나노분말 1g에 대한 비표면적을 나타내고, 이 값은 메탄가스가 함유되지 않은 동일 폭발조건에서 제조된 분말로부터 얻을 수 있다. h 와 ρ_C 는 각각 카본 코팅층의 두께와 밀도를 나타낸다. N 회 폭발 시에 생성되는 나노분말(M_N)을 코팅하기 위한 카본의 총질량(ΣM_C)은 식 (2)와 (3)으로부터 아래와 같으며,

$$\Sigma M_C = M_C \times M_N \quad (4)$$

이를 이용하여 N 회 폭발 시에 생성되는 나노분말

을 코팅하기 위한 메탄가스의 부피(V_{CH_4})를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$V_{CH_4} = \sum M_C \times \frac{22.4}{12} \quad (5)$$

챔버, 사이클론, 필터 등 반응가스가 충전되는 전체 시스템의 부피(V_{system})와 이때의 압력(P)으로부터, 충전되는 총 혼합가스량($V_{total} = P \cdot V_{system}$)을 알 수 있으며, 이로부터 최종적으로 특정압력(P)에서 N 회 폭발 시에 생성되는 나노분말을 코팅하기 위한 메탄가스의 농도 (C_{CH_4} ; vol.%)를 아래와 같이 구할 수 있다.

$$C_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{V_{total}} = \frac{V_{CH_4}}{P \cdot V_{system}} \quad (6)$$

2.2. 나노분말의 제조 및 특성평가

본 연구에서는 카본 코팅된 Cu 나노분말을 제조하기 위하여 직경 0.4 mm, 길이 90 mm의 고순도 Cu 와이어를 1.5 bar의 아르곤/메탄(10 vol.%)가스로 이루어진 혼합가스 분위기에서 분당 30회의 주기로 전기폭발시켰으며, 이때 인가된 커패시터의 방전 전압은 26 kV로 그 비에너지값(금속선의 승화에너지에 대한 인가된 에너지의 비, $K=W/W_s$)은 2.1 이었다 [17]. 폭발반응 후 챔버 내부에서 응축·냉각된 나노분말은 블로어(blower)에 의해 강제 순환되어 포집부로 운반되어지고, 이렇게 얻어진 분말은 사이클론(cyclone)과 50 μ m의 메쉬(mesh)필터를 통하여 분급 및 포집하였다. 특성 비교를 위하여 아르곤가스 단독 분위기에서 전기폭발시킨 것을 제외하고는 위와 동일한 과정을 통해 카본 코팅층이 없는 Cu 나노분말을 제조하였으며, 포집된 Cu 나노분말의 상온안정화를 위하여 분당 3 ml의 산소가스를 10시간 동안 챔버 내부로 흘려보내 Cu 나노분말 표면에 산화물을 얇게 피복시켜 부동태 피막처리(passivation)를 하였다.

이렇게 얻어진 나노분말의 결정상분석을 위하여 CuK α 선을 사용하는 Rigaku사의 D/Max-III x-선 회절기를 이용하였고, 분말의 형상, 크기 및 분포를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM, PHILIPS XL30SFG)과 투과전자현미경(TEM, PHILIPS Tecnai F20)을 사용하였다. 분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET, Micromeritics ASAP2400)의 질소 흡착법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1의 (a)와 (b)는 각각 아르곤/메탄(10 vol.%) 혼합가스 분위기에서 제조된 Cu 나노분말의 TEM과 HRTEM 사진을 나타내고 있다. 그림으로부터 대부분의 나노입자들은 약 10-40 nm의 크기를 가진 구형의 형태로 존재하고 있으며, Cu 나노입자들의 표면에 카본이 코팅되어 core/shell 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있다. 이때의 표면 코팅층은 그래파이트

(a)

(b)

Fig. 1. (a) TEM and (b) HRTEM images of carbon-coated Cu nanopowders. The images show that the metal particles are covered by thin graphitic layers.

(graphite) 상의 (002) 면에 대응하는 카본층이 layer-by-layer 형태로 적층된 것으로 약 2-4 nm의 두께를 나타내고 있으며, 이는 카본 코팅된 Al, Co, Ni 등에서와 같은 결과들과 잘 일치하고 있다[3-5].

전기선폭발 시, 금속 와이어의 과열 및 폭발 단계를 거치며 생성된 금속 증기들은 챔버의 내벽 쪽으로 비산하고, 동시에 반응가스 내의 메탄가스는 두 전극에 인가되는 전기에너지에 의해 단원자 상태(H, C)로 분해될 수 있다. 이때 카본 원자는 금속 증기가 응축 및 냉각하는 과정 중에 금속 증기와의 반응을 통해 금속 나노분말의 표면에 코팅될 수 있다. 전기선폭발법을 이용한 카본 코팅은 메탄가스의 열분해(pyrolysis)를 통해 카본성분을 공급하는 방식으로, 카본 전극 또는 카본 도가니를 통하여 카본성분을 공급하는 방식[10]과는 확연히 구분되어진다. 카본은 Cu 내에서 낮은 용해성(solubility)을 가지고 있고 카본의 승화온도는 Cu 금속보다 높기 때문에, 카본 원자들은 폭발초기 금속 증기와 혼합 상태로 존재하다가 물리적 흡착을 통해 액체 또는 준-액체 상태의 Cu 표면에 석출되고, 그 후 다층의 그래파이트 shell 형태로 Cu 나노입자의 표면에 형성되는 것으로 이해할 수 있다. 그래파이트 shell 성장의 구동력에 관한 부분은 자유에너지 최소화이론(free energy minimization theory) 관점에서 논의되어 오고 있으며[18], spheroidal 형태의 카본 클러스터 및 다층 shell 구조의 형태가 단일 shell의 경우보다 에너지 적으로 더욱 선호되고 안정적임이 보고되고 있다.

그림 2의 (a)와 (b)는 아르곤/메탄(10 vol.%) 혼합가스 및 아르곤가스 단독 분위기에서 제조된 Cu 나노분말의 SEM 사진을 나타내고 있다. 그림으로부터 아르곤가스 분위기에서 제조된 Cu 나노분말에 비해 아르곤/메탄(10 vol.%)가스 분위기에서 제조된 경우가 상대적으로 작은 입자크기를 가지고 있음을 알 수 있다. 이들 분말들에 대하여 평균입도를 얻기 위하여 질소가스흡착법을 이용하였으며, 카본코팅 및 부동태 피막처리 된 분말들의 비표면적 값은 각각 26.46 m²/g, 6.74 m²/g으로 측정되었고, 이때 각각의 분말에 대하여 평균 입자크기는 25 nm, 100 nm로 계산되었다. 이는 아르곤/메탄(10 vol.%) 혼합가스 분위기 하에서 제조된 Cu 나노분말의 경우, 전기폭발 시 고온의 금속 증기와 카본 원자의 반응을 통해 표면에 생성된 카본층이 금속 증기가 더욱 응축하여 자라나

(a)

(b)

Fig. 2. SEM images of (a) carbon-coated and (b) oxygen-passivated Cu nanopowders.

거나 응집에 의해 입자가 성장하는 것을 억제하므로, 아르곤 가스만을 이용하여 제조한 Cu 분말(부동태 피막처리)에 비해 상대적으로 작은 크기의 분말이 제조된 것으로 이해될 수 있다.

카본코팅 및 부동태 피막처리 된 Cu 나노분말들의 안정화 거동 및 열처리 온도에 따른 특성을 평가하기 위하여, 제조된 분말들을 공기 중에서 10일 가량 노출시킨 후 아르곤가스 분위기하에서 각 600°C, 800°C에서 1시간 동안 열처리하였고, 제조 직후(As-prepared) 및 열처리한 분말들의 x-선 회절도를 그림 3에 나타내었다. 카본코팅 된 분말의 경우 제조 직후 면심입방체(face-centered cubic, fcc) 구조의 Cu 단일상에 해당하는 피이크만 관측되었으며(그림 3(a)), 이로부터 탄화물(carbide)의 형성이 없이 카본 코팅층

Fig. 3. XRD patterns of (a) carbon-coated and (b) oxygen-passivated Cu nanopowders annealed at various temperatures.

내부에 Cu 금속 성분만 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 앞의 그림 1(b)의 HRTEM 사진에서 금속상(core)과 카본 코팅층(shell)의 경계가 명확히 구분되는 것도 두 물질 사이에 탄화물 또는 산화물등의 화합물이 형성되지 않았기 때문으로 이해될 수 있다. 열처리 후에도 다른 이차상에 해당하는 피이크는 관측되지 않았으며, 회절 피이크의 선폭도 제조 직후와 비교하여 거의 변화를 보이지 않았다. 반면 그림 3(b)의 부동태 피막처리 된 분말의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 산화층의 결정화로 인한 Cu_2O 상이 함께 관측되고 있으며, $2\theta=43^\circ$ 부근의 주 피이크의 선폭이 크게 감소한 것으로 미루어 열처리 후 분

(a)

(b)

Fig. 4. SEM images of (a) carbon-coated and (b) oxygen-passivated Cu nanopowders after annealing at 800°C .

말들의 결정립의 크기가 점차 증가되었음을 알 수 있다. 그림 4의 (a)와 (b)는 각각 카본코팅 및 부동태 피막처리 된 Cu 나노분말에 대한 800°C 열처리 후의 SEM 사진을 나타내고 있다. 카본 코팅층이 있는 분말의 경우 열처리 후 부분적인 입자의 성장은 관측되나 전체적인 분말의 morphology에는 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. 반면 부동태 피막처리 된 분말의 경우는 제조 직후와 비교하여 열처리에 의한 소결효과로 인해 매우 조대한 입자로 성장하였음을 알

수 있다. 이러한 결과는 앞에서의 x-선 회절 실험결과와 잘 일치하고 있으며, Cu 나노입자 표면에 형성된 카본 코팅층이 외부 열에너지에 의한 입자의 성장을 억제시켜주는 역할을 한다는 것을 확인할 수 있다. 이상에서와 같이 전기선폭발법을 이용한 카본 코팅은 별도의 장치나 후속 공정이 없이 동일한 반응 챔버 내에서 금속 나노분말의 형성과 동시에 이루어지므로 금속 나노분말의 산화를 근본적으로 방지할 수 있으며, 이로부터 얻어지는 금속 나노분말의 취급 안정성 및 보관 용이성, 그리고 카본을 이용한 표면 개질을 통한 다양한 분야로의 응용을 기대할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기선폭발법을 이용하여 아르곤/메탄(10 vol.%) 혼합가스 분위기에서 카본 코팅된 Cu 나노분말을 제조하였다. 제조된 분말은 10-40 nm의 크기를 가진 구형의 형태로 Cu 나노입자 표면에 약 2-4 nm의 카본층이 다층 shell구조로 형성되었으며, 아르곤 단독가스 분위기에서 제조되어 부동태 피막 처리한 분말(~100 nm)에 비해 상대적으로 작은 입자 크기를 나타내었다. 아르곤 가스 분위기 하에서 후열처리 시, 부동태 피막처리한 분말에서는 입자 성장 및 산화물(Cu_2O) 상이 관측된 반면, 카본 코팅된 분말은 제조직후와 비교하여 다른 이차상의 형성 없이 morphology에서도 거의 변화를 나타내지 않았다. 이와 같이 전기선폭발법을 이용한 카본 코팅은 불순물의 혼입 없이 반응 챔버 내에서 금속 나노분말의 형성과 동시에 이루어지므로 금속 나노분말의 산화를 근본적으로 방지할 수 있으며, 금속 나노입자 표면에 형성된 카본 코팅층은 대기 중 산화 및 외부 열에너지로부터 내부의 금속상을 효율적으로 보호할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 ‘그린나노분말제조 신기술

개발’ 과제의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee and W. W. Kim: J. Ind. Eng. Chem., **9** (2003) 71.
- [2] G. Giesen, H. R. Orthner, A. Kowalik and P. Roth: Chem. Eng. Sci., **59** (2004) 2201.
- [3] L. G. Guo, W. L. Song, C. S. Xie, X. T. Zhang and M. L. Hu: Mater. Lett., **61** (2007) 3211.
- [4] Z. J. Liu, Z. Y. Yuan, W. Zhou, Z. Xu and L. M. Peng: Chem. Vap. Deposition, **7** (2001) 248.
- [5] X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, J. P. Lei and C. G. Lee: Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 53115.
- [6] A. A. Kuznetsov, Vi. I. Pilippov, O. A. Kuznetsov, V. G. Gerlivanov, E. K. Dobrinsky and S. I. Malashin: J. Magn. Magn. Mater., **194** (1999) 22.
- [7] Y. Leconte, S. Veintenmillas-Verdaguer, M. P. Morales, R. Costo, I. Rodriguez, P. Bonville, B. Bouchet-Fabre and N. Herlin-Boime: J. Colloid Interf. Sci., **313** (2007) 511.
- [8] B. S. Xu, J. J. Guo, X. M. Wang, X. G. Liu and H. Ichinose: Carbon, **44** (2006) 2631.
- [9] X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin and B. K. Kim: J. Appl. Phys., **15** (1999) 6701.
- [10] J. Jiao and S. Seraphin: J. Appl. Phys., **83** (1998) 2442.
- [11] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita and S. Umemura: Nature, **381** (1996) 772.
- [12] D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioch and O. Lyon: J. Appl. Crystallogr., **33** (2000) 437.
- [13] S. Tomita, M. Hikita, M. Fujii, S. Hayashi, K. Akamatsu, S. Deki and H. Yasuda: J. Appl. Phys., **88** (2000) 5452.
- [14] J. S. Qiu, Q. X. Li, Z. Y. Wang, Y. F. Sun and H. Z. Zhang: Carbon, **44** (2006) 2565.
- [15] Z. H. Wang, Z. D. Zhang, C. J. Choi and B. K. Kim: J. Alloys Compd., **361** (2003) 289.
- [16] G. Viera, S. N. Sharma, J. J. Andujar, R. Q. Zhang, J. Costa and E. Bertran: Vacuum, **52** (1999) 183.
- [17] Y. A. Kotov: J. Nanopart. Res., **5** (2003) 539.
- [18] D. Ugarte: Carbon, **33** (1995) 989.