전기선폭발법을 이용한 core/shell 구조 Ag/C 나노 입자의 제조 및 열처리조건에 따른 특성

전수형 · 엄영랑 · 이창규*
한국원자력연구원, 원자력재료연구부

Synthesis of Core/shell Structured Ag/C Nano Particles and Properties on Annealing Conditions

S. H. Jun, Y. R. Uhm, and C. K. Rhee*

Nuclear Nano Materials Development LAB., Korea Atomic Energy Research Institute(KAERI)

(Received May 28, 2010; Revised June 24, 2010; Accepted July 12, 2010)

Abstract Multi shell graphite coated Ag nano particles with core/shell structure were successfully synthesized by pulsed wire evaporation (PWE) method. Ar and CH₄ (10 vol.%) gases were mixed in chamber, which played a role of carrier gas and reaction gas, respectively. Graphite layers on the surface of silver nano particles were coated indiscretely. However, the graphite layers are detached, when the particles are heated up to 250°C in the air atmosphere. In contrast, the graphite coated layer was stable under Ar and N₂ atmosphere, though the core/shell structured particles were heated up to 800°C. The presence of graphite coated layer prevent agglomeration of nanoparticles during heat treatment. The dispersion stability of the carbon coated Ag nanoparticles was higher than those of pure Ag nanoparticles.

Keywords : Core/shell structure, Carbon coated Ag, Nano particles

1. 서 론

최근, 윤활제, 전극슬러리, 열유체 등의 분야에 나노입자의 이용이 활발해지면서 나노분말의 분산성 및 상 안정성확보를 위하여 표면개질 연구가 활발하게 진행되고 있다.

은(Ag)나노입자의 경우 금속촉매로 각광받는 물질이다. 최근, 고체산화물연료전지 등에서는 산소이온 전도성이 좋은 고가의 백금(Pt) 촉매제 대신 사용하는 방안이 모색되어 관련 연구가 한창 진행 중이기도 하다[1]. Ag 나노입자는 가격이 싸고 반응성이 좋은 반면, 표면에너지가 매우 높기 때문에, 부동태 피막 등의 형성이 원활치 못하여 입자간의 활성이 높으며 응집력이 매우 강한 특징이 있다. 특히, 촉매로 Ag 나노 입자를 사용 할 때 열처리과정을 거칠 경우,

입자간 응집이 가속되어 촉매활성이 매우 낮아지는 단점이 있다. 때문에 나노입자 특성을 유지하며 분산성을 지켜낼 수 있는 나노입자 제조가 필요하다.

기존에 금속 나노입자의 산화방지 및 크기 유지를 위해 사용되던 방법으로는 나노분말 표면을 산화시켜 산화피막(2~5 nm 두께)을 형성함으로써 금속나노분말을 보호하는 형식이 대부분이었다[2,3]. 하지만 이 방법은 입자크기가 작아질수록 전체 분말 중 산화피막의 비율이 커지면서 상대적으로 금속의 비율을 감소시키는 dead layer로 작용하여 금속특성을 약하게 하고 효율도 떨어지게 만드는 부작용이 있으며, Ag의 경우에는 부동태 피막이 잘 형성되지 않는 문제가 있다. 따라서 금속나노분말 표면의 산화방지 및 열처리 시 내부 금속을 보호하고 물성을 유지 시키며 응집방지효과를 나타낼 수 있는 새로운 코팅물질

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

및 방법이 필요한 상태이다.

탄소는 저온에서 반응성이 없고 연소할 경우 표면 원자 소실에 의한 산화가 발생하여 내부의 금속을 보호할 수 있다. 때문에 금속 또는 합금 나노분말의 산화방지 코팅재로 매우 각광받는 물질 중 하나이다. 탄소를 코팅한 경우 나노분말 자체의 고유 특성과 함께 탄소층의 열적, 전기적, 기계적 특성을 모두 이용할 수 있기 때문에 매우 넓은 분야에서 연구 중인 코팅재다[4]. Co 나노분말에 탄소층을 씌운 경우 내부의 금속을 산화에서 보호해주면서 자성나노입자들과의 자기응집으로부터 분산성까지 유지시켜주는 효과도 나타냄으로써 고밀도 자기기록매체의 소재 가능성도 보여지고 있다[5]. Ni 나노분말에 탄소층을 씌운 경우에는 매우 우수한 전자파흡수 특성이 보여지고 있다[6].

현재 나노분말에 탄소층을 씌우기 위한 방법으로는 arc-discharge[7-9], ion-beam sputtering[10,11], high-temperature heat treatment[12], chemical vapour deposition[13,14] 등이 있으나 본 연구에서는 전기선폭발법(PWE)을 이용한 one-step 방식으로 나노분말을 제조하였다. 전기선폭발법(PWE)의 경우 생산성이 우수하고 높은 에너지 소비효율을 가지는 방식으로 산업체에서의 응용성도 매우 뛰어나다. 탄소층을 씌운 Ag 나노분말을 제조하고 동일한 방식으로 탄소층을 씌우지 않은 Ag 나노분말을 제조한 후 두 나노분말들의 열처리 특성과 분산성을 비교하여 안정화 거동 및 탄소층의 역할을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 반응가스의 선정 및 농도계산

전기선폭발법(PWE)으로 나노분말을 제조할 경우 chamber 내부에 주입되는 불활성가스가 내부의 두 전극에 걸리는 전기에너지로 인해 이온화 되고 이러한 가스 이온은 금속증기의 응축을 쉽게 하는 작용을 하여 Ag 금속증기의 핵 생성에 관여하게 된다[15]. Ar의 경우 단원자로서 이원자인 N_2 보다 낮은 전력에서도 이온화될 수 있으며, 낮은 전기에너지로 더 짙은 가스이온농도를 가지게 된다. carrier gas로 Ar을 사용할 경우 N_2 를 사용할 때 보다 Ag 금속증기의 응축이 더 쉽게 이뤄지고 그로인해 Ag 나노분말의 입자가 더 작아지는 효과를 보이게 된다. 실

험에서 탄소층을 씌우기 위해 탄소함유 가스를 Ar 가스와 함께 주입하였다. 주입하는 탄소함유 가스로는 상대적으로 낮은 전력에서 분해가 되는 CH_4 를 사용하였다. 안정적인 carrier gas와 탄소코팅층 형성을 위한 반응가스의 혼합 비율은 특정압력에서 특정횟수 폭발 시 나노분말을 코팅하기 위한 메탄가스 농도계산 공식을 통해 구하였다[16].

2.2. 나노분말의 제조 및 특성평가

본 연구에서는 직경 0.4 mm, 길이 90 mm의 고순도 Ag 와이어를 나노분말을 제조하는데 사용하였다. 탄소층이 씌워진 Ag 나노분말 제조는 전기선폭발법을 이용하였다. 1.5 bar의 chamber 내부 압력에서 $Ar:CH_4=9:1(10\text{ vol}\%)$ 혼합가스 분위기에서 분당 30회 주기로 수행하였다. 이때 방전 전압은 26 kV로 하였다. 전기선폭발 후 응축, 냉각된 탄소층이 씌워진 Ag 나노분말은 blower에 의한 강제순환에 의해 분말포집부로 이동되며 cyclone과 50 m의 mesh필터를 통과한 후 포집되었다. 탄소층이 없는 Ag 나노분말을 제조 하는 과정으로는 chamber 내부 가스를 Ar 단독분위기에서 수행하는 것을 제외하고 위와 동일한 방식으로 수행하였다.

전기선폭발법(PWE)으로 제조된 탄소층이 씌워진 Ag@C 나노분말과 탄소층이 씌워지지 않은 Ag 나노분말을 열처리로에서 온도별, 분위기별로 조건 변경하며 열처리를 수행하였고, 투과전자현미경(TEM, Philips tecnai F20)을 통하여 탄소층의 유지 및 Ag 나노분말간의 응집을 확인하였다. 또한 Turbiscan 장비를 통해 탄소층이 씌워진 Ag 나노분말(Ag@C)과 탄소층이 없는 Ag 나노분말 간의 분산도를 비교해 보았다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1(a)와 (b)는 Ar 가스 분위기에서 제조한 Ag 나노분말과 $Ar:CH_4=9:1(10\text{ vol}\%)$ 혼합가스 분위기에서 제조한 다층막 탄소층이 코팅된 Ag@C 나노분말의 TEM과 HRTEM 이미지이다. 대부분의 나노분말들은 10~50 nm 급 분말크기를 보이고 구형으로 안정된 형태를 띄고 있다. 나노분말의 크기는 탄소층을 씌우지 않은 Ag 나노분말보다 탄소층이 코팅된 Ag@C 나노분말의 크기감소 효과가 나타남을 확인

(a)

(b)

Fig. 1. TEM and HRTEM images of (a) Ag nano particles obtained by PWE in Ar atmosphere and (b) C-coated Ag nano particles obtained by PWE in a gas mixture of Ar : CH₄ = 9 : 1(10 vol%).

할 수 있다. Ag 나노분말 표면에 탄소층이 코팅됨으로써 이후 다른 Ag 금속증기와 반응하여 Ag 나노분말이 성장하는 것을 막아주는 효과가 있음을 알 수 있다. 탄소층을 씌운 Ag@C 나노분말의 표면 탄소층이 core/shell 형태를 띄며 다층구조를 이루고 있음을 볼 수 있고, 탄소층은 Ag 나노분말 표면의 (002) 면에 대응하여 겹겹이 쌓이는 형태를 보이며 2~4 nm 두께를 가진다. 이것은 Al, Co, Ni 등에 탄소층을 씌운 것과 일치한다[3-5]. 탄소는 Ag 내에서 낮은 용해성(solubility)을 가지고 있고 탄소의 승화온도는 Ag 금속보다 높기 때문에, 탄소 원자들은 폭발초기 금속 증기와 혼합 상태로 존재하다가 물리적 흡착을 통해 액체 또는 준-액체 상태의 Ag 표면에 석출되고, 그 후 다층의 탄소 shell 형태로 Ag 나노입자의 표면에 형성되는 것으로 이해할 수 있다. 탄소 shell 성장의 구동력에 관한 부분은 자유에너지 최소화이론(free energy minimization theory) 관점에서 논의되어 오고 있으며, spheroidal 형태의 탄소 클러스터 및 다층 shell 구조의 형태가 단일 shell의 경우보다 에너지 적으로 더욱 선호되고 안정적임이 보고되고 있다.

HRTEM 사진을 통해 탄소층이 씌워진 Ag@C 나노분말이 탄소막이 코팅되지 않은 Ag 나노분말에 비해서 각 분말들의 크기와 독립성 유지가 더 안정적임을 확인할 수 있다. Chamber 내부 두 전극에 전력이 걸리면 Ag 와이어가 과열, 폭발과정을 거치게 되고 이렇게 생성된 Ag 금속증기는 chamber 내벽으로 흡여지게 된다. 그 과정에서 Ar : CH₄ = 9 : 1(10 vol%) 혼합가스의 CH₄ 가 단원자상태로 분해되고 탄

Fig. 2. SEM images of nano particles annealed at 400°C for 1 hr (a) Ag nano particles obtained by PWE in Ar atmosphere and (b) C-coated Ag particles obtained by PWE in a gas mixture of Ar : CH₄ = 9 : 1(10 vol%).

Fig. 3. C-coated Ag particles annealed at (a) 250°C, (b) 600°C, (c) 800°C for 1 hr and (d) 800°C for 1.5 hr and 2 hr in the ambient atmosphere.

Fig. 4. C-coated Ag particles annealed in (a) Ar and (b) N₂ atmosphere and (c) XRD patterns for C-coated Ag particles annealed in Ar atmosphere.

소원자가 Ag 금속증기와 반응하며 응축, 냉각되는 과정에서 Ag 나노분말표면에 탄소층이 씌워지게 된다. 이 방법은 두 전극 사이에 걸리는 전력으로 인한 열처리를 통해 CH_4 가스의 탄소원자를 분리시켜 Ag 나노분말 표면에 탄소층을 씌우는 것이다.

탄소코팅 처리된 Ag@C와 순수한 Ag 나노분말들의 안정화 거동 및 열처리 온도에 따른 특성을 평가하기 위하여, 제조된 분말들을 공기 중에서 10일 가량 노출시킨 후 공기 중에서 400°C , 1시간 동안 열처리하였고, 열처리 직후 주사전자현미경을 이용하여 입도 변화를 관찰하여 그림 2에 나타내었다. 탄소가 코팅된 경우 탄소 층이 CO_2 로 변하여 날아가는 시간동안 입자 성장이 억제되어 순수한 Ag를 열처리한 경우 보다 입도가 매우 작게 성장되었다. 이로써 코팅된 탄소막이 내부 금속 입자를 보호하는 역할에 매우 효율적임을 확인 하였다.

그림 3은 탄소층이 씌워진 Ag@C 나노분말의 열처리 시 입자 거동을 나타낸 투과전자 현미경 관찰 결과이다. 다층 탄소막의 열처리 거동을 확인하기 위하여 공기 중에서 250°C , 600°C , 800°C 열처리를 수행하였다. 공기 중 열처리 시 다층 탄소층은 250°C 에서 코팅층 이탈이 시작되며 800°C 에 이르면 Ag입자들이 서로 엉켜 붙어 cluster로 형성됨을 확인할 수 있었다. 때문에 탄소막이 코팅된 경우라 하더라도 공기 중 열처리 시에는 코팅 층이 내부 금속분말의 보호막 역할을 하지는 못하는 것을 확인 하였다. 그림 3(a)는 공기 중 250°C 열처리한 Ag@C 입자의 투과전자 현미경 관찰 결과로 코팅층이 제거되었거나 코팅 층 이탈이 시작되는 것을 확인할 수 있다. 그림 3(b)는 공기중 600°C 열처리한 Ag@C 입자의 투과전자 현미경 관찰 결과로 코팅 층이 제거된 후 Ag입자들 간의 neck이 형성되면서 입자들이 응집되어 사슬구조로 붙어 cluster를 형성한 것을 확인 하였다. 공기중 열처리 시, 600°C 이상에서 탄소층이 소멸되고 부분적으로 Ag 나노분말들의 응집이 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, 800°C 에서는 Ag cluster가 형성되는 것을 그림 3(c)로 확인 하였다. 그림 3(d)는 800°C 에서 1.5시간 과 2시간 열처리한 Ag분말의 주사전자 현미경 관찰 결과로, 탄소층이 소멸된 이후 응집이 진행되어 Ag 나노분말들이 거대하게 커져 있음을 확인할 수 있다. 이로써, Ag 나노분말 표면에 씌워진 탄소층이 고온 열처리 과정에서 소멸되는 시

간동안 내부의 Ag 나노분말을 보호해주고 응집을 막아주는 효과가 있음을 확인 할 수 있었다.

그림 4는 탄소 층이 씌워진 Ag@C 나노분말을 불활성 가스인 Ar과 N_2 와 분위기에서 열처리 할 경우의 투과전자현미경 관찰 결과이다. 그림 4(a)와 (b)의 경우, 800°C 의 열처리 시에도 다층막 탄소층이 매우 건전하게 유지되고 있음을 확인하였다. 그림 4(c)의 X선 회절 실험 결과에서 800°C 열처리 이후에도 x선 회절의 선폭 강도의 변화가 없어 입자응집이 진행되지 않음을 확인 할 수 있었다. 또한 대부분의 탄소코팅입자에서 나타나는 비정질의 탄소 상이 나타나지 않아 다층막 탄소층이 상태가 비정질이 아니며 전체 분말상에 비해 매우 적은 비율임을 확인 할 수 있었다. 800°C 에서 장시간 열처리 시에는 일부 탄소 층

Fig. 5. Degree of dispersion of Ag nano and C-coated Ag nano particles at PEG(Polyethylene glycol) solvent analyzed by Turbiscan instrument. (a) Change of ΔT with increasing time and (b) Transmittance patterns.

의 부분 이탈이 일어나기 시작함을 확인하였다. 때문에 비교적 고온의 열처리중에도 탄소층 내부 Ag 나노분말이 나노입자 크기로 지속적으로 보호되며, 표면 탄소층의 존재로 Ag 나노분말간의 응집이 방지되는 좋은 효과를 얻을 수 있었다. 이러한 입자 응집방지효과는 마찰에 의해 열이 발생하는 윤활제의 첨가제, 소결 공정이 필요한 고체산화물연료전지 등의 공기극 촉매제로의 사용에 매우 효과적으로 적용 될 수 있다[1].

탄소층이 없는 나노분말과 탄소층이 씌워진 Ag@C 나노분말의 분산도를 비교해 보기 위하여 Turbiscan 장비를 이용하여 PEG(Polyethylene glycol) 매질에서의 분산도를 측정해 그림 5의 결과를 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯 점도가 높은 PEG내에서의 침강은 Ag와 Ag@C 두 조건 모두 매우 느리게 일어나지만 탄소층이 코팅되지 않은 Ag 나노분말의 경우 후반부에 침강과 함께 입자간 응집이 발생하는 거동을 투과도(transmission)와 ΔT 를 이용한 분산안정성(dispersion stability)결과에서 확인 할 수 있다. 반면, 탄소층이 코팅된 Ag@C 나노분말은 후반부까지 응집 및 침강거동을 보이지 않으며 분산성을 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

Ag 나노입자가 촉매등의 용도로 사용되기 위하여 열처리 중에도 입자 응집이 발생하지 않도록 탄소(C) 층 코팅관련 연구를 수행 하였다. 탄소층을 코팅하기 위하여 메탄(CH_4) 가스 분위기에서 나노분말을 제조 시 고온에서 생성된 Ag 금속증기가 응축되는 과정에서 탄소가 Ag 나노분말에 코팅되어 다른 Ag 금속증기와 반응하여 더 커지는 것을 막아 Ag 나노분말 크기 감소 효과를 나타냄을 알 수 있다. 전기선폭발법(PWE)으로 다층막 그래파이트가 코팅된 나노분말을 제조하는 것은 나노 금속 입자 제조와 탄소막코팅이 동시에 이루어지는 간단한 In-situ공정으로 높은 생산성 및 낮은 에너지 소비의 친환경적 공법이다. TEM과 HRTEM 이미지를 통해 탄소층을 씌운 Ag@C 나노분말은 외부 열에너지에 의한 입자의 성장 억제효과를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 탄소막을 코팅한 Ag@C 나노분말을 Ar, N_2 등 불활성 기체 내에서는 열처리 할 경우 고온(800°C)에서도 입

자의 성장을 억제, 나노분말 내부 금속을 보호하는 효과가 유지되는 것을 확인 할 수 있다. 또한 Turbiscan을 통한 Polyethylene glycol(PEG) 매질에서의 분산도 측정결과 Ag 나노분말에 탄소층을 씌울 경우 분산도가 더 잘 유지되며 침강이 일어나는 시간이 더 길어지는 효과를 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 기초기술연구회 협동연구과제 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Y. Liu, M. Mori, Y. Funahashi, Y. Fujishiro and A. Hirano: Electrochemistry Communications, **9** (2007) 1918.
- [2] G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee and W. W. Kim: J. Ind. Eng. Chem., **9** (2003) 71.
- [3] G. Giesen, H. R. Orthner, A. Kowalik and P. Roth: Chem. Eng. Sci., **59** (2004) 2201.
- [4] L. G. Guo, W. L. Song, C. S. Xie, X. T. Zhang and M. L. Hu: Matter. Lett., **61** (2007) 3211.
- [5] Z. J. Liu, Z. Y. Yuan, W. Zhou, Z. Xu and L. M. Peng: Chem. Vap. Deposition, **7** (2001) 248.
- [6] 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.
- [7] B. S. Xu, J. J. Guo, X. M. Wang, X. G. Liu and H. Ichinose: Carbon, **44** (2006) 2631.
- [8] X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin and B. K. Kim: J. Appl. Phys., **15** (1999) 6701.
- [9] J. Jiao and S. Seraphin: J. Appl. Phys., **83** (1998) 2442.
- [10] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita and S. Umemura: Nature, **381** (1996) 772.
- [11] D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioch and O. Lyon: J. Appl. Crystallogr., **33** (2000) 437.
- [12] S. Tomita, M. Hikita, M. Fujii, S. Hayashi, K. Akamatsu, S. Deki and H. Yasuda: J. Appl. Phys., **88** (2000) 5452.
- [13] J. S. Qiu, Q. X. Li, Z. Y. Wang, Y. F. Sun and H. Z. Zhang: Carbon, **44** (2006) 2565.
- [14] Z. H. Wang, Z. D. Zhang, C. J. Choi and B. K. Kim: J. Alloys Compd., **361** (2003) 289.
- [15] G. Viera, S. N. Sharma, J. J. Andujar, R. Q. Zhang, J. Costa and E. Bertran: Vacuum, **52** (1999) 183.
- [16] H. M. Lee, J. H. Park, S. M. Hong, Y. R. Uhm and C. K. Rhee: J. Kor. Powder. Metall. Inst., **16** (2009) 243. (Korean)