액상/기상중 전기선 폭발법을 이용한 은 나노유체의 제조 및 특성평가에 관한 연구

김창규 · 이경자 · 이창규[†]

한국원자력연구원 원자력재료연구부

Synthesis and Characterization of Silver Nanofluid Using Pulsed Wire Evaporation Method in Liquid-Gas Mixture

Chang Kyu Kim, Gyoung-Ja Lee and Chang Kyu Rhee[†]

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon, 305-353,
Republic of Korea

(2009년 7월 27일 접수 : 2009년 9월 2일 최종수정 : 2009년 9월 3일 채택)

Abstract The silver nanofluids were synthesized by the pulsed wire evaporation (PWE) method in a liquid-gas mixture. The size and microstructure of nanoparticles in the deionized water were investigated by a particle size analyzer (PSA), transmission electron microscope (TEM), and scanning electron microscope (SEM). Also, the synthesized nanofluids were investigated in order to assess the stability of dispersion of nanofluid by the zeta-potential analyzer and dispersion stability analyzer. The results showed that the spherical silver nanoparticle formed in the deionized water and mean particle size was about 50 nm. Also, when explosion times were in the range of 20~200 times, the absolute value of zeta potential was less than -27 mV and the dispersion stability characteristic of low concentration silver nanofluid was better than the high concentration silver nanofluid by turbiscan.

Key words nanofluid, Ag, pulsed wire evaporation; nano-particle, silver.

1. 서 론

나노유체 제조를 위해 지금까지 널리 사용되어 온 two step method는 나노입자의 제조단계와 유체 속에 분산, 부유시키는 단계를 분리해서 나노유체를 제작하는 방법으로써 대량생산이 가능한 장점이 있으나 입자의 표면성질과 유체의 특성이 서로 상이할 경우 분산성이 매우 떨어지는 단점이 있다. 한편, 나노입자를 형성시킴과 동시에 유체 속에 분산, 부유시키는 one step method는 분산성이 매우 우수하며 나노입자의 크기가 균일한 장점이 있으나 나노유체의 제작시간이 길어서 대량생산이 어려운 단점이 있다.¹⁻⁴⁾

이러한 단점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 경제적이고 생산성 확보가 가능한 one-step 물리적 방법에 의한 나노분말 제조 방식에 액상/기상중 분위기 내 제조 기술을 접목하여 보다 효율적인 고분산 나노유체 제조기술을 개발함으로써 관련 연구개발의 효율화 및 생산성을 제고하고자 하였다. 또한 전기폭발법(Pulsed Wire Evapora-

tion, PWE)에 의한 금속나노분말 제조기술을 적용하여 액체 내에서 금속 와이어에 전기에너지(펄스파워)를 가하여 전기적인 폭발을 발생시킴으로써, 와이어의 증발을 통하여 생성된 나노분말이 액체 속으로 자연스럽게 분산되도록 하였다.

금속 등의 물질에 화학적 처리를 통해 나노분말을 생산하던 화학적 방식과 two-step 에 의한 나노입자 제조와 달리 본 연구에서의 순간적인 전기에너지를 가하는 one-step 물리적 제조 방식은 표면 산화, 불순물 방지 및 환경친화적인 나노유체 생산이 가능한 장점이 있다.^{2,5-8)} 또한 큰 용량의 챔버와 짧은 제조 시간은 저 비용으로 대량 생산을 가능케 함으로써 나노 유체의 양산화가 가능하다.

2. 실험 방법

2.1 액상/기상중 PWE 장치 설계 및 제작

기존의 PWE 장치와 동일 방식으로 액중+기중 병합 증발, 응축 방식을 통하여 반응 가스 분위기 조절만으로 다양한 종류의 세라믹(산화물, 질화물, 탄화물) 나노입자가 분산된 나노유체의 제조를 위한 장치를 설계 및 제작하였다.

Fig. 1은 전체적인 액상/기상중 PWE 장치의 모식도이

[†]Corresponding author

E-Mail : ckrhee@kaeri.re.kr (C. K. Rhee)

Fig. 1. The schematic diagram of pulsed wire evaporation in liquid-gas equipment.

다. 전체적으로는 전원 공급 파트, 와이어 공급 파트, 챔버 파트 3부분으로 구성하였으며 전원 공급 파트는 고전압 장비의 특성상 펄스 전력 시스템, trigger 용 고전압 gab-switch를 고려하여 설계하였으며, 챔버 파트는 내압-내충격, 와이어 공급 파트는 수평형 챔버 내의 중력에 의한 와이어 휘어짐의 문제와 1 회당 동일한 공급 길이의 재현을 위해 설계됐다.

2.2 은 나노유체 제조

수평형 액상/기상중 PWE를 이용하여 조건 별(폭발 횟수, 인가에너지) 실험을 수행하였다. 실험에 앞서 와이어는 순도 99.99%, Φ 0.4의 은을 사용하였으며 용매로 8 L deionized-water를 사용하였다. 회당 와이어 공급 길이는 4.8 cm이며 20회, 100회, 200회 3가지 조건의 폭발횟수로 실험이 진행되었다. 또한 인가 전압(8 kV, 23 kV)변화를 두어 인가 에너지의 변수에 따른 식(1)의 super heating factor, K값을 변화시켜 은 나노유체 제조를 하였다. 모든 실험은 air 분위기에서 실시되었다.

$$K = W / W_s \quad (1)$$

W = introduced energy per gram of metal

Ws = sublimation energy per gram of the same metal

2.3 은 나노유체의 특성 평가

액상/기상중 PWE 장치를 이용하여 제조된 은 나노유체의 입도크기를 증명하기 위하여 TEM (JEM-2100 HR by JEOL)과 SEM (S-4800 by Hitachi)을 이용하였다. 또한 전체적인 입도 분포를 파악하기 위해 습식 레이저 PSA (Brookhaven Instruments Corporation, USA)를 이용하여

분석하였다.

나노유체의 분산 안정성을 판단하기 위하여 우선적으로 제타 전위⁹⁾의 측정이 이루어졌으며 3일간 1시간 간격으로 시간에 따른 분산 안정성 측정은 터비스칸¹⁰⁾을 이용하여 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 액상/기상중 PWE 장치 제작

Table 1은 제작된 액상/기상중 PWE 장치의 세부 사항이다. 입력 전압 380 V에 최대치 전류 30 A이며 출력 전압은 30 kV까지 낼 수 있다. 챔버 내부는 더욱 효율적인 냉각효과를 위하여 회전(15 rpm) 방식을 택하여 챔버 내부가 회전을 하면서 하부에 있는 냉각수가 전체 면으로 퍼지는 효과를 가지게 하였으며 앞, 뒤 부분에 노즐을 통하여 냉각수가 분무기처럼 분사되는 방식을 택하였다.

본 연구를 위해 제작된 나노유체 제조 장치는 시간당

Table 1. The specification of PWE equipment.

PWE System	
Input power	1P 380Vac 30 A[max]
Output voltage	~30 kV [step]
Power consumption	2.5 kW
Pulse energy	~1.5 kJ
Input wire	Φ 0.4-0.8
Rotation speed (rpm)	15.0
Coolant	Water
Carrier gas	N ₂ , Ar, O ₂ , etc.
Yield	8 L/hr

Fig. 2. TEM photographs of Ag-deionized water nanofluid; (a) 20 times explosions, (b) 100 times explosions and (c) 200 times explosions.

수L~수십L의 고 생산성 및 펄스 파워 사용에 의한 높은 에너지 효율에 의해 저 비용으로 양산화에 용이하다. 또한 텅스텐(W)과 같은 고 융점 금속도 공급 전압의 제어에 의해 나노화 할 수 있으며 부산물이 전혀 없는 친환경 공법으로 불순물을 제거하기 위한 후처리 공정이 불필요한 장점이 있다.

3.2 액상/기상중 PWE 장치를 이용한 은 나노유체 제조

Fig. 2는 액상/기상중 PWE 장치를 이용한 은 나노유체의 TEM 분석결과로써 (a)는 20회 폭발, (b)는 100회 폭발, (c)는 200회 폭발이다. 폭발 횟수에 관계없이 약

Table 2. Particle size analyzer results for Ag-deionized water nanofluids and the results of zeta-potential measurement.

PWE System		
Preparation condition	PSA (nm)	Zeta (mV)
23 kV, 20Times	174.9	-33.27
23 kV, 100Times	268.6	-32.38
23 kV, 200Times	335.2	-29.85
8 kV, 200Times	401.7	-27.31

Fig. 3. TEM photographs of Ag-deionized water nanofluid; (a) 8 kV input voltage and (b) 23 kV input voltage.

50 nm의 입도크기를 보이고 있으며 구의 형태를 띄고 있다. PSA를 이용한 입도 크기 측정 결과는 174.9 nm, 268.6 nm, 335.2 nm로써 농도가 진할수록 입도 크기가 커짐을 알 수가 있다(Table 2).

인가전압(8 kV, 23 kV)에 따른 은 나노유체의 TEM 분석 결과는 Fig. 3(a), (b)에 각각 나타났다. 23 kV의 전압에 의해 제조된 은 나노유체는 대부분 구 형태의 50 nm 입도 크기를 가지는 한편 8 kV의 전압에 의해 제조된 은 나노유체는 구 형태의 50~100 nm 입도 크기를 가졌으며 PSA 측정 결과는 401.7 nm이다(Table 2). 23 kV로 제조된 은 나노유체가 8 kV보다 더 좁은 입도 크기 분포도의 나노입자를 생성한다. 본 결과는 superheat factor K 값(와이어의 승화에너지에 대한 인가된 에너지 비)의 증가에 따라 폭발 미립자들의 팽창 속도의 증가와 응축 센터

Fig. 4. Transmission (T) data (%) of (a) 23 kV, 20 times explosions, (b) 23 kV, 100 times explosions, (c) 23 kV, 200 times explosions and (d) 8 kV, 200 times explosions.

수들의 증가에 의해서 비표면적(S_s , m^2/g)이 선형적으로 증가하는 기존 문헌과 일치하며 비표면적과 사이즈와의 상관관계를 통해 이는 입도사이즈의 감소를 나타낸다.¹²⁻¹³⁾

3.3 은 나노유체의 분산 안정성

Table 2를 통해 액상/기상중 PWE 장치를 이용하여 제조된 은 나노유체의 제타전위 값은 폭발 횟수가 증가할수록 제타전위 값이 작아지는 것을 알 수 있다. 제타전위가 0에서 ± 5 mV 사이이면 입자들이 응집되어 침전되고 ± 5 mV에서 ± 30 mV 사이는 다소 불안정하여 침전되기 쉽다. ± 30 mV에서 ± 40 mV 사이이면 안정하며, ± 40 mV에서 ± 60 mV 사이는 안정성이 좋으며, ± 61 mV 이상이면 안정성이 아주 우수하다.¹¹⁾ 따라서 Table 2에서의 제타전위 값 모두 분산성이 안정하지만 폭발 횟수가 증가하면서 특성이 나빠진다. 또한 인가전압의 변화에 따른 인가에너지 제어로 제조된 나노유체의 제타전위 값은 23 kV가 더 좋은 분산안정성을 보인다.

터비스칸을 이용하여 시간 변화에 따른 분산 안정성 측정 결과는 Fig. 4에서 확인 할 수 있다. (a)는 23 kV 인가전압에서 20회 폭발, (b)는 23 kV 인가전압에서 100회 폭발, (c)는 23 kV 인가전압에서 200회 폭발 그리고 (d)는 8 kV 인가전압에서 200회 폭발이다. X-축은 시료의 높이이고, Y-축 오른쪽은 시간 변화를 나타낸다. 0~3일 동안 1시간 별로 시료를 스캔 하여 그에 따른 투과율을

Fig. 5. The stability index for the different preparation conditions.

나타낸다. 유체의 분산안정성을 비교 하기 위해서는 반사율을 이용하여 주로 판단하는데 본 연구에서 제조된 나노유체는 반사율에 비해 투과율이 월등히 높아서 투과율로 주 분석을 실시하였으며 첫 분석(0 일)과 마지막 분석(3 일) 투과율의 진폭이 작을수록 유체의 분산 안정성이 좋다. 즉, 폭발 횟수가 가장 적은 20회(저 농도)가 가장 분산이 안정하며 분산안정성은 모두 동일하게 응집 현상으로 인해 시료 전체 높이에 대해 투과율이 증가하였으며 반사율 결과는 (a)를 제외한 (b)와 (c) 바닥 부분

에서 침전 층이 관찰됨을 알 수 있다. 또한 (c)와 (d)를 통해 23 kV 인가전압으로 제조된 나노유체가 8 kV 인가전압으로 제조된 나노유체에 비해 투과율의 변화율이 적음으로써 시간 변화에 따른 분산 안정성이 더 좋을 수 있으며 반사율을 통하여 8 kV 인가전압으로 제조된 나노유체 또한 바닥 부분에서 침전이 일어남을 알 수 있다.

터비스캔의 분산안정성을 수치적으로 비교하기 위해 stability index값으로 나타냈다(Fig. 5). 23 kV, 20회 폭발 횟수로 제조된 나노유체가 가장 좋은 분산성을 가지며 8 kV, 200회 폭발 횟수로 제조된 나노유체가 시간 변화에 따라 가장 변화가 심한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

순간적인 전기에너지(펄스파워)를 가하는 방식의 수평형 액상/기상중 PWE 장치가 설계 및 제작되었다. 장치를 이용하여 은 나노유체 제조를 하였으며 수십 nm의 나노유체 입자를 TEM 분석을 통하여 증명하였다. 또한 제작된 폭발 장치를 통하여 폭발 횟수(20회, 100회, 200회) 및 인가전압(8 kV, 23 kV)에 따른 인가에너지 별 실험을 진행하였다.

제타 전위 측정을 통해 폭발 횟수가 적을수록 제타 전위 절대 값이 높아짐을 알 수 있었으며, 인가에너지에 따른 제타 전위 값은 8 kV에 비해 23 kV의 제타 전위 절대 값이 더 높음을 확인하였다. 또한 터비스캔을 이용하여 시간 변화(0~3일)에 따른 분산 안정성 특성 분석을 통해 23 kV 인가 전압, 20회 폭발 조건으로 제조된 은 나노유체가 가장 좋은 안정성을 보였으며 이에 반해 8 kV 인가 전압, 200회 폭발 조건으로 제조된 은 나노유체가 가장 불안정한 분산 특성을 나타냈다.

이로써 제조된 액상/기상중 PWE 장치를 이용하여 용액 내 수십 나노크기의 입자를 생산할 수 있으며, 폭발

횟수 및 인가에너지 조절을 통해 나노유체의 분말 특성이 변화는 것을 확인하였다. 또한 챔버 내 용액량의 조절로써 고 에너지효율로 시간당 수 L~수십 L의 생산량으로 차후 양산화도 가능하다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. K. H. Kim, J. H. Sim and I. H. Bae, Kor. J. Mater. Res., **18**, 610 (2008).
2. G. Schmin, Chem. Rev., **92**, 1709 (1992).
3. W. Jiang and K. Yatsui, IEEE Trans. Plasma. Sci., **26**, 1498 (1998).
4. C. B. Hwang, Y. S. Fu and S. J. Yu, J. Catal., **195**, 336 (2000).
5. E. J. Bjerneld. F. Svedberg and M. Kall, NanoLetters, **3**, 593 (2003).
6. R. Narayanan and M. A. El-sayed, J. Am. Chem. Soc., **3**, 8340 (2003).
7. S. U. S. Choi, Trans. ASME, **131**, 033106 (2009).
8. M. Chopkar, P. K. Das. and I. Manna, Scr. Mater., **55**, 549 (2006).
9. Z. H., Zhang. S. C. Liu and Y. Tang, Appl. Phys. Lett., **89**, 023123 (2006).
10. J. Brian, Kirby, F. Ernest and Jr. Hasselbrink, Electrophoresis, **25**, 187 (2004).
11. O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech and P. Snabre, Colloids and Surfaces, **152**, 111 (1999).
12. Y. A. Kotov and O. M. Samatov, Nanostructured Materials, **12**, 119 (1999).
13. Y. A. Kotov, J. Nanoparticle research, **5**, 539 (2003).
14. R. J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science, p.386, Academic Press, New York, (1981).