Journal of Korean Powder Metallurgy Institute Vol. 16, No. 4, 2009 DOI: 10.4150/KPMI.2009.16.4.243

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/CH_4 (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 적용 함에 있어 분산성 및 안정성 그리고 사용목적에 맞 는 기능성 등을 부여하기 위하여, 현재 나노분말의 표면 개질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특 히, 금속 나노분말은 높은 표면에너지의 영향으로 활 성이 대단히 강하고 대기 중에서 급격히 산화되는 경 향이 있으므로, 이들 금속 나노분말의 산화를 방지하 기 위하여 금속 나노분말 표면에 얇은 산화막(2~5 nm 두께)을 형성시키는 공정을 실시하는 것이 일반 적이다[1, 2]. 하지만 이 경우, 전체 분말 중에서 산 화막이 차지하는 비율은 입자의 크기가 감소함에 따 라 점차 중가하게 되고, 이러한 산화막은 dead layer 로 작용하게 되어 상대적으로 전체 분말 중의 금속 상의 비율이 감소함과 동시에 그 이용 효율 역시 떨 어지는 문제점이 있다. 따라서 금속 나노분말 표면의 산화를 방지하고 내부 금속상을 효과적으로 보호하 기 위한 새로운 코팅 방법들이 필요로 되고 있다. 카본은 낮은 온도에서 반응성이 없고, 연소 시에도 표면원자 소실에 의해 산화가 진행되므로 코팅층 내 부의 금속상을 효율적으로 보호할 수 있어, 나노미터 크기의 금속 또는 합금 분말의 산화를 방지하기 위 한 매우 이상적인 코팅물질로 많은 관심을 받고 있 다. 카본 코팅된 금속 나노분말은 금속상 고유의 특 성뿐만 아니라, 표면 카본층의 열적, 전기적, 기계적 특성들도 동시에 이용할 수 있으므로 현재 다양한 분 야로의 적용 가능성들이 검토되고 있다. 미사일이나 로켓 등의 고체 추진연료로 관심을 받고 있는 AI 나 노분말의 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 대 해서도 표면 카본층이 내부 금속상을 산화로부터 보 호해주는 동시에 자성(magnetic) 나노입자들 사이의 자기적 응집으로부터 분산성을 향상시켜주는 효과가 있어 고밀도 자기기록을 위한 재료로서의 가능성도 보고되고 있다[4]. 또한, 카본 코팅된 Ni 나노분말에 서 우수한 전자파흡수 특성이 보고되고 있으며[5], 이 밖에도 카본 코팅된 금속나노분말들에 대해 약물전 달체, MIR 조영제 등 다양한 분야로의 응용이 기대 되고 있다[6, 7]. 현재 이러한 카본 코팅된 금속나노 분말을 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 복잡 한 장치 및 공정들이 요구될 뿐만 아니라 충분한 생산량을 확보하기가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 실제 상업적 용도로의 적용을 위해서는 별도의 번 거로운 공정 없이 대량으로 금속 나노분말 표면에 손쉽게 카본을 코팅할 수 있는 방법의 개발이 필요 하다. 이에 본 연구에서는 생산성이 우수하고 적은 에너지 소비효율을 가지는 전기선폭발법을 이용하여 one-step 방식으로 카본 코팅된 Cu 나노분말을 제 조하였으며, 부동태 피막처리(passivation) 된 Cu 나노분말과의 특성비교를 통하여 이들 분말들에 대 한 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 구 비되는 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 이원 자 분자인 질소가스보다 상대적으로 낮은 전기에너 지에 의해 가스 이온이 될 수 있기 때문에, 같은 전 기에너지에 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 제조 되는 금속 나노분말의 입경을 작게 할 수 있는 장점 이 있다. 또한, 카본 코팅을 위하여 불활성가스와 함 께 공급되는 카본함유가스로는 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄 또는 부틸렌가스 등과 같은 탄화수소가스가 있으며, 그 중에서도 메탄가스는 상 대적으로 낮은 전기에너지에 의해 분해될 수 있는 장 점이 있다. 이에 본 연구에서는 전기선폭발을 이용하 여 카본 코팅된 금속 나노분말을 제조하기 위하여 반 응 챔버에 공급되는 불활성가스와 카본함유가스로서 각각 아르곤(Ar)가스와 메탄(CH,)가스를 선정하여 혼 합 사용하였으며, 특정압력(P) 하에서 일정횟수(N) 폭 발 시에 생성되는 나노분말을 코팅하기 위하여 필요 한 메탄가스의 혼합비율은 다음과 같은 방법에 의해 결정하였다.

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

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

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

$$M_N = M_1 \times N \tag{2}$$

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

$$M_C = S_s \times h \times \rho_C \tag{3}$$

이때 $S_{,, c}$ 카본 코팅층이 없는 금속 나노분말 1g에 대한 비표면적을 나타내고, 이 값은 메탄가스가 함유되지 않은 동일 폭발조건에서 제조된 분말로부 터 얻을 수 있다. h와 ρ_c 는 각각 카본 코팅층의 두 께와 밀도를 나타낸다. N회 폭발 시에 생성되는 나 노분말 (M_N) 을 코팅하기 위한 카본의 총질량 (ΣM_c) 은 식 (2)와 (3)으로 부터 아래와 같으며,

$$\sum M_C = M_C \times M_N \tag{4}$$

이를 이용하여 N회 폭발 시에 생성되는 나노분말

Journal of Korean Powder Metallurgy Institute

을 코팅하기 위한 메탄가스의 부피(V_{CH4})를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$V_{CH4} = \sum M_C \times \frac{22.4}{12}$$
(5)

챔버, 싸이클론, 필터 등 반응가스가 충진되는 전 체 시스템의 부피(V_{system})와 이때의 압력(P)으로 부터, 충진되는 총 혼합가스량(V_{lotal} = P · V_{system})을 알 수 있으며, 이로부터 최종적으로 특정압력(P)에서 N회 폭발 시에 생성되는 나노분말을 코팅하기 위한 메탄 가스의 농도 (C_{CH4}; vol.%)를 아래와 같이 구할 수 있다.

$$C_{CH4} = \frac{V_{CH4}}{V_{total}} = \frac{V_{CH4}}{P \cdot V_{system}}$$
(6)

2.2. 나노분말의 제조 및 특성평가

본 연구에서는 카본 코팅된 Cu 나노분말을 제조하 기 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 전 압은 26 kV로 그 비에너지값(금속선의 승화에너지에 대한 인가된 에너지의 비, K=W/W。)은 2.1 이었다 [17]. 폭발반응 후 챔버 내부에서 응축 · 냉각된 나노 분말은 블로어(blower)에 의해 강제 순환되어 포집 부로 운반되어지고, 이렇게 얻어진 분말은 사이클론 (cyclone)과 50 μm의 메쉬(mesh)필터를 통하여 분 급 및 포집하였다. 특성 비교를 위하여 아르곤가스 단독 분위기에서 전기폭발시킨 것을 제외하고는 위 와 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 & 선을 사용하는 Rigaku사의 D/Max-III x-선 회절기를 이용하였고, 분말의 형상, 크기 및 분포를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM, PHILIPS XL30SFGE)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 대부분 의 나노입자들은 약 10-40 nm의 크기를 가진 구형 의 형태로 존재하고 있으며, Cu 나노입자들의 표면 에 카본이 코팅되어 core/shell 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있다. 이때의 표면 코팅층은 그라파이트





(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.

Vol. 16, No. 4, 2009

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

전기선폭발 시, 금속 와이어의 과열 및 폭발 단계 를 거치며 생성된 금속 증기들은 챔버의 내벽 쪽으 로 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. 전기 선폭발법을 이용한 카본 코팅은 메탄가스의 열분해 (pyrolysis)를 통해 카본성분을 공급하는 방식으로, 카 본 전극 또는 카본 도가니를 통하여 카본성분을 공 급하는 방식[10]과는 확연히 구분되어진다. 카본은 Cu 내에서 낮은 용해성(solubility)을 가지고 있고 카 본의 승화온도는 Cu 금속보다 높기 때문에, 카본 원 자들은 폭발초기 금속 증기와 혼합 상태로 존재하다가 물리적 흡착을 통해 액체 또는 준·액체 상태의 Cu 표 면에 석출되고, 그 후 다층의 그라파이트 shell 형태로 Cu 나노입자의 표면에 형성되는 것으로 이해할 수 있 다. 그라파이트 shell 성장의 구동력에 관한 부분은 자 유에너지 최소화이론(free energy minimization theory) 관점에서 논의되어 오고 있으며[18], spheroidal 형태 의 카본 클러스터 및 다층 shell 구조의 형태가 단일 shell의 경우보다 에너지 적으로 더욱 선호되고 안정 적임이 보고되고 있다.

그림 2의 (a)와 (b)는 아르곤/메탄(10 vol.%) 혼합 가스 및 아르곤가스 단독 분위기에서 제조된 Cu 나 노분말의 SEM 사진을 나타내고 있다. 그림으로부터 아르곤/메탄(10 vol.%)가스 분위기에서 제조된 경우 가 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 분말 에 대하여 평균 입자크기는 25 nm, 100 nm로 계산 되었다. 이는 아르곤/메탄(10 vol.%) 혼합가스 분위기 하에서 제조된 Cu 나노분말의 경우, 전기폭발 시 고 온의 금속 증기와 카본 원자의 반응을 통해 표면에 생성된 카본층이 금속 증기가 더욱 응축하여 자라나

Journal of Korean Powder Metallurgy Institute



(a)



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

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

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



Fig. 3. XRD patterns of (a) carbon-coated and (b) oxygenpassivated 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 구분되 는 것도 두 물질 사이에 탄화물 또는 산화물등의 화 합물이 형성되지 않았기 때문으로 이해될 수 있다. 열처리 후에도 다른 이차상에 해당하는 피이크는 관 측되지 않았으며, 회절 피이크의 선폭도 제조 직후와 비교하여 거의 변화를 보이지 않았다. 반면 그림 3(b)의 부동태 피막처리 된 분말의 경우 열처리 온도 가 증가함에 따라 산화층의 결정화로 인한 Cu₂O 상 이 함께 관측되고 있으며, 20=43° 부근의 주 피이크 의 선폭이 크게 감소한 것으로 미루어 열처리 후 분





(b)

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

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

Vol. 16, No. 4, 2009

수 있다. 이러한 결과는 앞에서의 x-선 회절 실험결 과와 잘 일치하고 있으며, Cu 나노입자 표면에 형성 된 카본 코팅층이 외부 열에너지에 의한 입자의 성 장을 억제시켜주는 역할을 한다는 것을 확인할 수 있 다. 이상에서와 같이 전기선폭발법을 이용한 카본 코 팅은 별도의 장치나 후속 공정이 없이 동일한 반응 챔버 내에서 금속 나노분말의 형성과 동시에 이루어 지므로 금속 나노분말의 산화를 근본적으로 방지할 수 있으며, 이로부터 얻어지는 금속 나노분말의 취급 안 정성 및 보관 용이성, 그리고 카본을 이용한 표면 개 질을 통한 다양한 분야로의 응용을 기대할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기선폭발법을 이용하여 아르곤/메 탄(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 후열 처리 시, 부동태 피막처리한 분말에서는 입자 성장 및 산화물(Cu,O) 상이 관측된 반면, 카본 코팅된 분 말은 제조직후와 비교하여 다른 이차상의 형성 없이 morphology에서도 거의 변화를 나타내지 않았다. 이 와 같이 전기선폭발법을 이용한 카본 코팅은 불순물 의 혼입 없이 반응 챔버 내에서 금속 나노분말의 형 성과 동시에 이루어지므로 금속 나노분말의 산화를 근본적으로 방지할 수 있으며, 금속 나노입자 표면에 형성된 카본 코팅층은 대기 중 산화 및 외부 열에너 지로부터 내부의 금속상을 효율적으로 보호할 수 있 음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 '그린나노분말제조 신기술

개발'과제의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립 니다.

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.

248

Journal of Korean Powder Metallurgy Institute