

화학기상응축공정으로 제조한 Fe(C) 나노캡슐의 합성 및 미세구조

이정한^{1,2} · 김성덕¹ · 김진천¹ · 최철진¹ · 이찬규²

¹한국기계연구원 재료연구부

²창원대학교 금속재료공학과

Synthesis and Microstructure of Fe(C) Nanocapsules by Chemical Vapor Condensation

Jung-Han Lee^{1,2}, Sung-Duk Kim¹, Jin-Chun Kim¹, Chul-Jin Choi¹ and Chan-Gyu Lee²

¹Materials Technology Department, KIMM, Changwon, 641-831, Korea

²Department of Materials science and Eng., Changwon National Univ. 641-773, Korea

(Received 10 November 2004 ; Accepted form 7 December 2004)

Abstract Fe(C) nanocapsules were prepared by the chemical vapor condensation(CVC) process using the pyrolysis of iron pentacarbonyl($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Their characterizations were studied by means of X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectrometer and transmission electron microscopy. The long-chained Fe(C) nanocapsules having the mean size of under 70 nm could be obtained below 1100°C in different gas flow rates. The particle size of the powders was increased with increasing decomposition temperature, but it was decreased with increasing CO gas flow rate. The Fe powders produced at 500°C consisted of three layers of α -Fe/ Fe_3C /amorphous phases, but it had two phase core-shell structure which consisted of Fe_3C phase of core and graphite of shell at 1100°C.

Key words : Chemical vapor condensation, Iron pentacarbonyl, Nanocapsule

1. 서 론

최근 나노분말 및 나노구조 재료에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있는데, 이는 이들 재료가 기존의 마이크론 단위의 재료에 비해 입자 극미세화에 의한 우수한 전기적 특성, 광학특성, 촉매특성 및 자성기록 특성 등을 보이기 때문이다. 이들 재료의 특성과 성능의 향상은 나노입자 및 결정립 크기, 입자 표면의 구조 및 안정성, 입자간 상호작용에 의해 결정된다. 특히 Fe, Co, Ni과 이들의 복합재와 같은 자성재료는 결정립 크기가 단자구보다 작은 극미세 구조를 가질 때 우수한 자성특성의 향상은 물론 자성유체, 자기 냉동장치에 쓰이는 다양한 새로운 소재의 개발이 가능하다^{1,2)}.

자기기록매체, 자성토너 등에 주로 사용되는 카본 코팅된 나노자성 입자에 대한 연구가 매우 활발하게

이루어지고 있다^{1,2)}. 카본 코팅은 주위환경에 대해 나노자성 입자를 보호하고, 자기기록매체에 응용되었을 때 개개 입자들 사이의 자기결합(magnetic coupling)을 감소시키는 역할을 한다³⁾. 차세대 초고밀도 자기기록매체를 실현하기 위해서는 코팅층의 두께가 제어되는 비자성 상에 의해 고립의 나노자성 입자의 입자크기 제어가 필요하다⁴⁾.

탄소코팅 나노캡슐(carbon coated nanocapsules)이라 불리는 카본 코팅된 나노 금속 미립자를 제조하는 방법에는 불활성 분위기에서 재료를 증발시킨 후 응축하는 기상응축법(inert gas condensation, IGC)과 화학적 방법인 졸-겔(sol-gel)방법, 전착(electrodeposition)법, 전기선폭발(wire electric explosion)법 및 화학기상 응축법(chemical vapor condensation, CVC) 등이 있다. 이 중 CVC법은 기상응축법(IGC)과 박막재료 연구에 많이 이용하는 화학증착법

(chemical vapor deposition, CVD)을 응용한 기술로 금속 유기화합물을 기상/증발하여 금속 증기를 만들고 이를 급속히 응축하여 나노 크기의 금속 혹은 복합분말을 합성하는 공정이다. 이 방법은 합성분말의 화학적 균일성을 유지할 수 있으며, 응집되지 않는 나노 분말을 대량 생산할 수 있으며, 특히 사용하는 전구체에 따라 단상분말 및 다양한 복합분말의 제조가 가능한 장점이 있다. 나노 금속 미립자는 응용성이 매우 높음에도 불구하고, 상대적으로 제조가 용이한 안정한 산화물 나노 입자에 비하여 산화성 및 폭발성으로 인해 제조하기가 매우 어려운 현실이다.

따라서 본 연구에서는 탄소가 코팅된 철 나노캡슐을 화학기상응축법으로 제조하고자 하였다. 이 때 공정조건 변화에 따른 코팅층의 변화 및 미세구조 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. CVC 장치 및 합성공정 변수

본 연구에서 사용한 화학기상응축 장치는 수평관 상로 방식이며 개략도는 그림 1에 나타내었다. 전체 구성은 금속유기물 전구체를 기화시키는 기화부, 기화된 금속유기물의 가스상이 금속분말로 전환되거나 특정 화합물로 반응하는 반응로부, 반응된 반응물을 응축하여 포집하는 응축/포집부로 되어 있다.

본 실험에 사용한 전구체는 금속유기물 전구체인 펜타카보닐 철(iron pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Sigma-Aldrich Co.)로서, 분자량은 195.90, 밀도는 1.457 g/cm^3 이고 기화점은 103°C 이다. 액상 전구체는 장입 속도를 미세하게 조절할 수 있는 마이크로 펌프를 이용하여 분당 0.033 ml의 일정한 속도로 150°C 로 유지된 기화기에 장입하였다. 이송가스는 CO 가스를 사용하였으며, 가스 유속은 MFC(Mass Flow Controller)를

이용하여 일정하게 흘렸다. 반응온도에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위해 반응로부의 온도를 500, 700, 900, 1100°C 로 변화하였다. 반응관은 내경 50 mm, 길이 600 mm인 석영관을 사용하였다.

2.2. 합성분말의 특성 평가

합성된 나노입자의 상분석은 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$)를 X선으로 하는 Rigaku사의 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, DMAX-2000)를 이용하여 실시하였다. XRD 분석의 반가폭으로부터 Scherrer식($d = (0.9\lambda)/(B\sin\theta)$), (d 는 결정립크기, B 는 측정피크의 반가폭)을 이용하여 결정립 크기를 계산하였다. 공정조건에 따른 합성 분말의 미세구조는 초고압 전자현미경(UltraHigh Voltage Electron Microscopy; UHVEM, Osaka Univ., 200kV, $\lambda = 0.0251\text{\AA}$)으로 분석하였다. 코팅층의 두께 측정은 이미지 분석프로그램(Image-pro PLUS V.4.5.0.19)를 이용하여 HRTEM 사진으로부터 정밀 측정하여 평균 값을 취하였다.

나노입자의 깊이방향의 조성변화를 분석하기 위해 $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV)를 X선원으로 하는 X선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS, ESCALAB 250)를 이용하여 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

CVC 공정에서 형성되는 입자의 특성은 이송가스의 종류와 유속, 작업 챔버의 압력, 반응온도 등의 공정 변수의 영향을 받으며, CVC 공정에 의한 표면 코팅공정도 합성 공정변수의 영향을 받는다. 본 연구에서는 우선적으로 분해온도의 영향을 조사하기 위하여 500°C 에서 1100°C 까지의 다양한 분해온도에서 나노 입자를 합성하였다. 그림 2는 1기압의 작업 챔

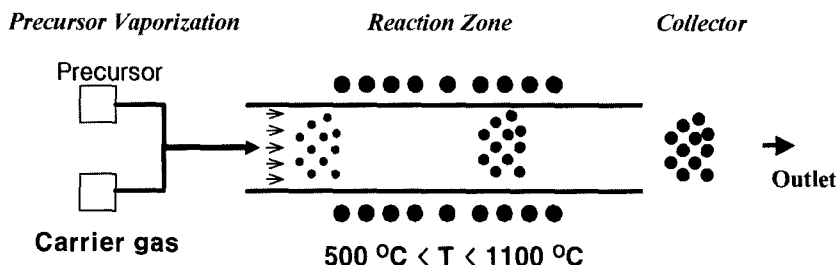


Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor condensation(CVC) process.

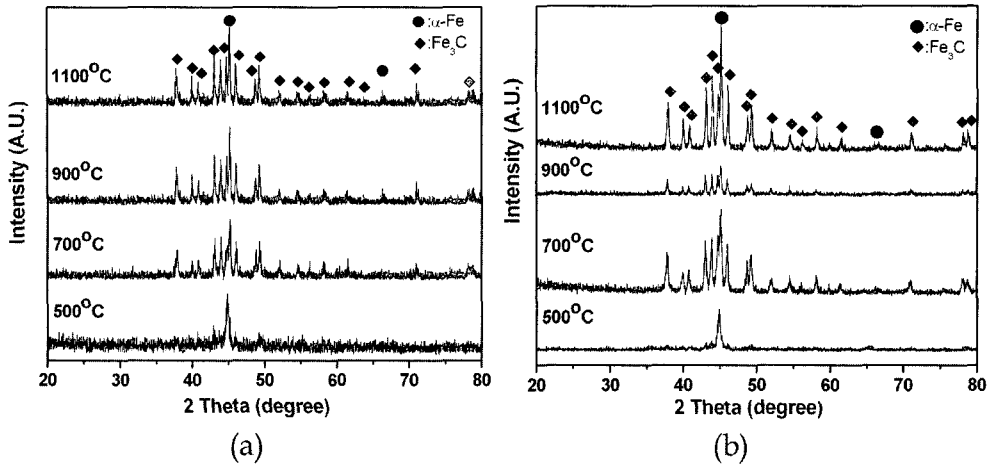
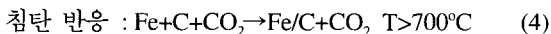
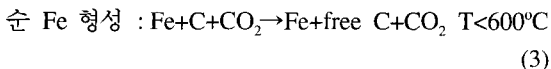
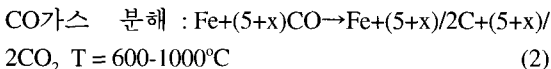
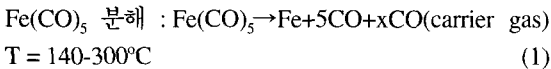


Fig. 2. XRD diffraction patterns of the as-prepared CVC powders with different gas flow rates: (a) CO 400 sccm and (b) CO 1200 sccm.

버 압력에서 이송/반응가스를 CO 가스로 하여 유속을 400과 1200 sccm, 반응 온도를 500-1100°C 변화시키면서 합성한 미립자의 XRD 분석 결과를 나타내었으며, 그림 3은 이송가스 유속 및 반응온도에 따른 입자의 크기 변화를 나타내었다.

각각의 분해온도에서 제조된 나노 입자의 XRD 패턴을 분석한 결과 500°C에서는 bcc 구조의 Fe 피크만 관찰되고 다른 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 700°C 이상에서 제조된 입자에서는 명백히 Fe 피크가 발견되지 않았으며, Fe₃C 피크만이 나타났다. 이는 저온에서 형성된 Fe 금속입자가 온도 증가에 따라 반응가스에서 나오는 탄소와 반응하여 안정상인 Fe₃C 상을 형성함을 의미한다. 이들 반응상과 Fe-C의 상의 형성으로부터 본 CVC 공정의 반응은 다음과 같이 이루어짐을 알 수 있다.



일반적으로 CVC나 에어로졸 합성 공정에서 미립자의 형성과 입자 크기 변화는 (1)응축(condensation)

과정과 응축핵간의 coalescence 의한 (2)합체(coagulation)의 과정으로 설명한다. 응축과정에 따른 입자크기는 반응온도가 증가에 함에 따라 과포화도가 증가하여 작아지는 반면 합체 과정은 온도증가가 증가할수록 합체 구동력이 증가하므로 입자크기는 증가한다. 따라서 본 연구의 결과는 온도가 증가할수록 입자가 증가하므로, 합성과정이 응축핵 간의 coalescence에 의한 합체(coagulation) 과정에 따라 형성된 것으로 판단된다.

한편 반응가스 유속 증가에 따라 평균 미립자의 입자 크기가 증가하는데, 이는 CO 가스 및 전구체에

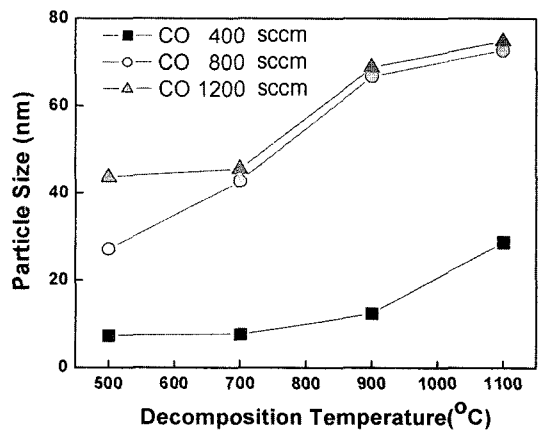


Fig. 3. Change of particle size with carrier gas flow rates and decompositional temperatures.

서 유입되는 탄소원의 증가가 응축될 수 있는 Fe 금속전구체 전체 포화증기압을 증가시켜 입자간의 충돌횟수를 증가시켜 나노 입자의 성장을 촉진시켰다고 판단된다. 표 1에서는 형성 미립자의 탄소량이 유속 증가 및 온도증가에 따라 증가함을 보여준다.

그림 4는 CO 400 sccm의 유속으로 제어하고, 온도 변화에 따라 제조된 Fe 나노 입자를 TEM으로 분석한 결과이다. 구형의 입자들이 긴 사슬구조(chain structure)를 이루고 있었다. 이는 일반적으로 외부 응력장이 없는 경우 나노 입자는 반데르발스힘(Vander Waal's force)에 의해 불규칙한 분말 응집체(soft agglomerates)를 형성하는데⁶⁾, 본 연구에서 합성된 Fe(C) 나노입자의 전자기적(magnetostatic)특성에 기인하는 것으로 판단된다. 즉 자성금속이 수십 나노미터의 입자크기로 작아질 경우 입자 하나하나의 자석의 기능을 가지게 되므로 자기에너지(magnetic energy)를 최소화하기 위해 입자들이 붙어 긴 사슬구조(chain structure)를 보이고 있는 것으로 판단된다⁷⁾. 모든 온도에서 균일한 코팅 층을 형성하고 있음을 알 수 있다.

700°C에서의 코팅층은 상대적으로 매우 얇은데 이 원인은 이 온도 영역에서 합성 미립자의 XRD 주 피크의 변화가 bcc Fe에서 Fe₃C로 전환되고, 온도가 낮아 Fe₃C에 탄소 코팅이 완전하게 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 후속적인 HRTEM-EDS 및 XPS 결과로부터 700°C에서 코팅 미립자는 Fe의 핵에 Fe₃C의 코팅층으로 이루어졌으며, 900, 1000°C에

서 제조된 미립자는 Fe₃C 핵에 탄소가 코팅되어 있음을 알 수 있어, XRD 및 탄소량 분석 결과와 일치하였다.

그림 5는 CO 400 sccm, 500°C에서 합성된 Fe 나노 코팅 입자 시료의 고분해전자현미경(HRTEM) 분석 결과를 보여준다. HRTEM 결과로부터 이 조건에서 제조된 미립자는 2층 코팅 미립자가 아니고 외각 코팅층(두께 : 약 2 nm)과 내부 core 사이에 또 다른 중간층(두께 : 약 2 nm)이 있음을 알 수 있다. 결정 격자 간격 측정으로부터 최고 안쪽 core는 격자 간격이 약 2.0407 Å인 Fe(110) 면이며, 중간층은 격자 간격이 2.986 Å인 Fe₃C임을 알 수 있었다. 최외부 코팅층은 결정구조를 가지지 않은 비정질은 탄소층으로 약 2 nm의 두께를 가지고 있다. 이러한 3층 구조는 아직까지 나노 미립자 및 나노 미립자 코팅층 형성 연구에서 제시되지 않았던 독특한 결과로, 이러한 원인은 앞선 XRD 상 분석에서 제시한 바와 같이 이 반응온도가 아직 완전히 Fe₃C을 형성하는 못하는 온도이기 때문에 탄소층과의 중간 반응부분이 형성된 것으로 판단된다. 한편 1100°C에서 제조된 미립자는 전형적인 core/shell 구조로 중간층의 형성이 보이지 않는데 이는 앞선 XRD 분석에서와 같이 Fe가 탄소와 완전히 반응하여 Fe₃C core을 형성하고 표면에 비정질의 탄소층을 형성하였기 때문이다.

그림 6은 500°C 및 1100°C에서 제조된 미립자의 XPS 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 500°C에서 제조된 미립자는 XPS scan이 180초

Table 1. Synthesis conditions and characteristics of Fe(C) nanocapsules

Decomposition Temp. (°C)	Carrier gas flow rate (sccm)	Phase	Carbon content (wt%)	Particle size (nm)	Coating layer thickness (nm)
500	400	α Fe+Fe ₃ C	4.82	7.39	2.9
	800	α Fe+Fe ₃ C	-	27.19	3.8
	1200	α Fe+Fe ₃ C	4.78	43.63	7.9
700	400	Fe ₃ C	-	7.7	1.8
	800	Fe ₃ C	-	42.8	4.7
	1200	Fe ₃ C	-	45.51	1.9
900	400	Fe ₃ C	7.88	12.45	5.7
	800	Fe ₃ C	-	66.69	1.9
	1200	Fe ₃ C	8.18	68.82	2.0
1100	400	Fe ₃ C	-	28.78	6.2
	800	Fe ₃ C	-	72.68	4.6
	1200	Fe ₃ C	-	74.81	2.2

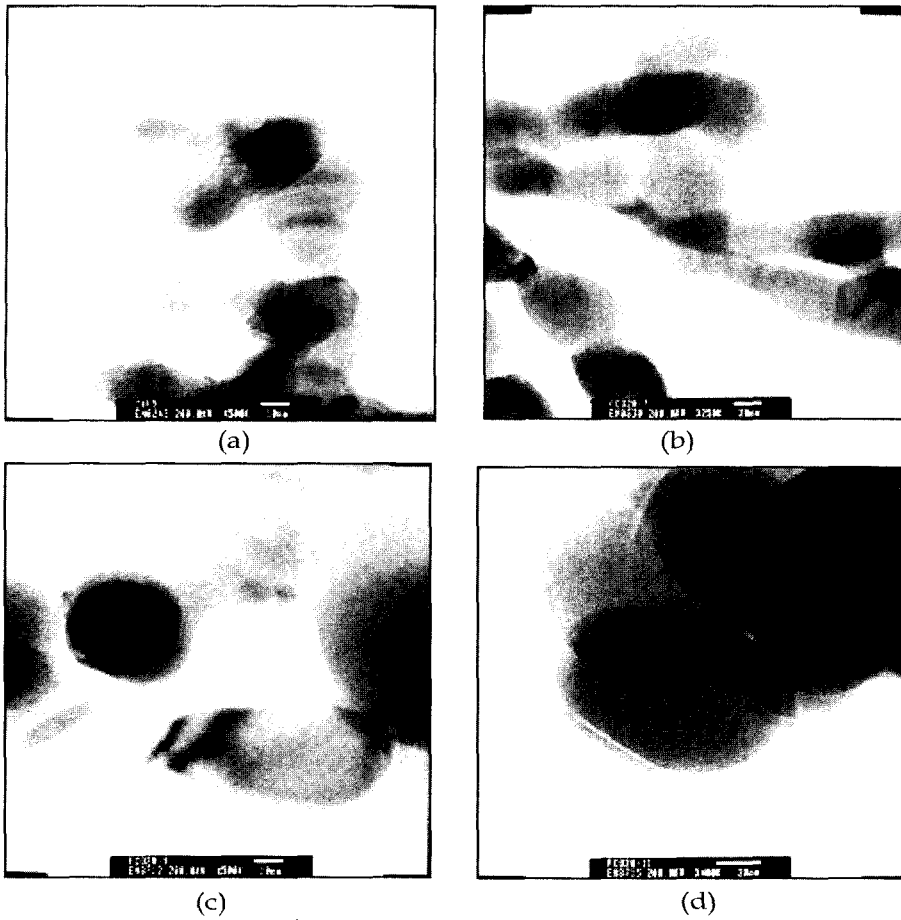


Fig. 4. TEM micrograph of Fe(C) nanocapsules with decompositional temperature: (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 900°C and (d) 1100°C

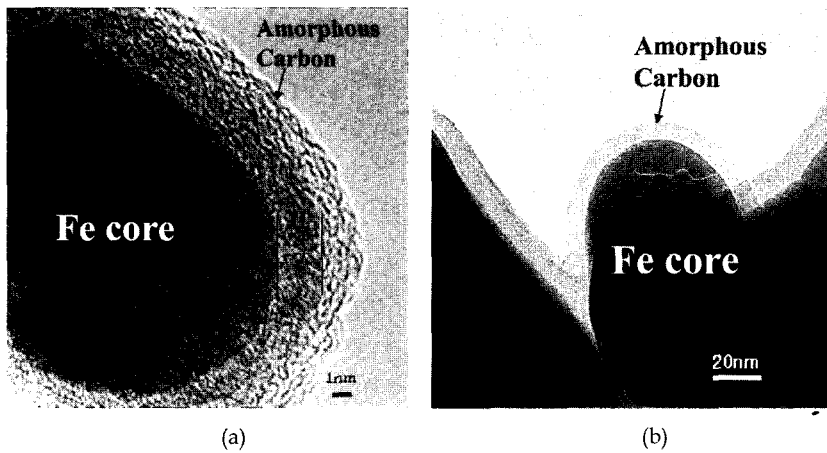


Fig. 5. HRTEM micrograph of Fe(C) nanocapsules with reaction temperatures: (a) 500°C and (b) 1100°C

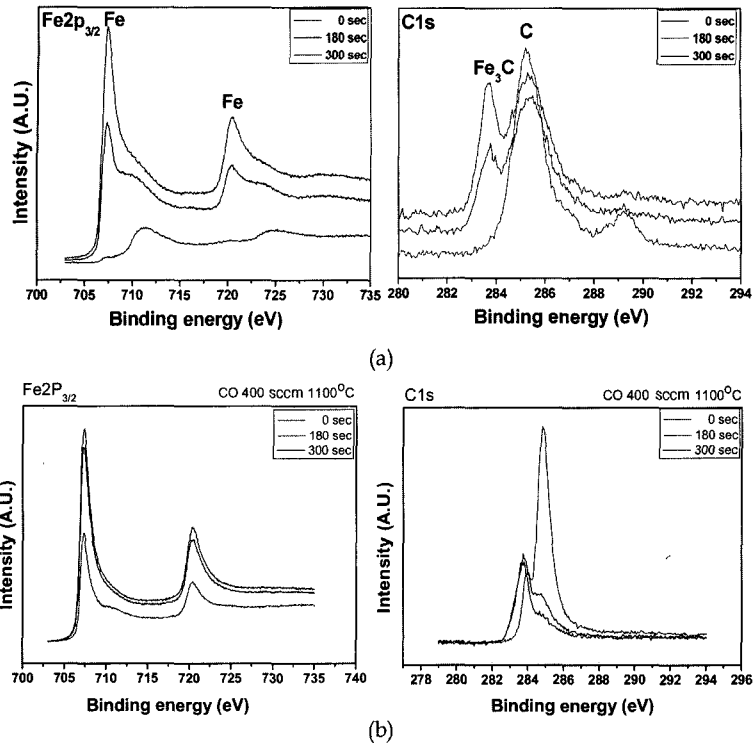


Fig. 6. XPS spectra of Fe(C) nanocapsules produced under different temperatures: (a) 500°C and (b) 1100°C

로 증가할수록 표면 탄소층이 완전히 소멸하여, 앞선 TEM 결과의 표면층이 탄소임을 알 수 있다. 한편 scan 시간이 180, 300초로 증가할수록 Fe와 탄소의 결합 피크 강도가 세어지고, 아울러 Fe의 피크도 더욱 세어져 이는 이 미립자가 Fe/Fe₃C/탄소층으로 이루어졌음을 나타내어 앞선 HRTEM 결과와 일치한다. 한편 1100°C에서 합성된 미립자의 경우에는 초기 탄소층이 180초에 급격히 사라지나 이후에는 Fe-C 결합이 300초까지 동일하고, Fe 피크 또한 동일한 것으로 이는 앞선 XRD, TEM 분석에서와 같이 core가 Fe₃C로 이루어졌기 때문이다.

4. 결 론

액상의 Fe(CO)₅를 이용한 화학기상응축공정에 의해 Fe(C) 나노캡슐 입자의 제조와 미세구조 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Fe(CO)₅는 기화기 내부에서 기상 상태로 증발된 후 반응로 내부로 이동되어 Fe와 5CO로 분해되며, 600°C 이하에서는 bcc Fe 나노분말을 형성함을

XRD 분석을 통하여 확인하였다. 700°C 이상의 온도에서는 CO의 분해에 의해 생성되는 탄소와 반응하여 Fe₃C 상이 형성되었다.

2. XRD 패턴의 반가폭을 이용한 결정립 크기는 가스 유량에 따라 크게 변화하여, 400sccm 이하에서는 약 30 nm이하의 크기를 가지며, 800 및 1200sccm에서는 약 70 nm의 크기를 가졌으며, 그 결과는 TEM의 미세구조 변화 결과와 일치하였다. 합성온도가 500에서 1100°C로 증가할수록 입자 크기가 증가하였는데, 이는 합성과정이 응축핵 간의 coalescence에 의한 합체(coagulation) 과정에 따라 형성되었기 때문이다.

3. 합성 분말의 TEM 분석으로부터 제조된 분말은 긴 시슬구조를 가지고 있는데, 이는 본 연구에서 합성된 Fe(C) 나노 입자들이 각각의 자기 에너지를 최소화하기 위해 응집되었기 때문이다.

4. HRTEM, XPS 분석결과 500°C에서 형성된 Fe(C) 분말은 core부의 Fe/Fe₃C/비정질 탄소층의 3층 구조로 이루어져 있었다. 비정질 탄소층은 약 2 nm의 두께이며, 이는 500°C의 반응온도에서 탄소와 Fe

입자가 완전히 Fe₃C을 형성하기 못하기 때문이라 판단된다. 한편, 1100°C에서 형성된 입자는 core에 Fe₃C, shell에 비정질 탄소층을 형성하였으며, 중간 반응층의 형성은 이루어지지 않았는데 이는 Fe와 탄소가 완전히 반응하여 Fe₃C을 형성하고 이후 탄소가 shell을 형성하였기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발 사업인 나노소재기술개발 사업단의 지원(과제번호 : 04K1501-0121)으로 수행되었습니다.

고분해능 TEM분석에 수고하신 오사카 대학 초고압전자현미경 연구센터의 이정구 박사와 “Nanotechnology Support Project of the Ministry of Education,

culture, sports, Science and Technology(MEXT)”에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. S. Dresselhaus, S. Yoshimura, R. P. H. Chang: Supercarbon, Springer, Berlin, 1998.
2. M. E. McHenry, S. A. Majetich, J. O. Artman, M. DeGraef, S.W. Staley: Phys. Rev. B **49** (1994) 11358.
3. T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomta, S. Umemura: Nature **381** (1996) 772.
4. E. S. Murdock, R. F. Simmons, R. Davidson: IEEE Trans. Mag. **28** (1992) 3078.
5. B. K. Kim, Z. H. Wang, C. J. Choi, J. C. Kim, Z. D. Zhang: J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 324.
6. Tong Liu, Yonghua Leng and Xingguo Li: Solid State Communications, **125** (2003) 391.