論 文
55C-9-6

액중 전기폭발에 의한 금속 나노분말 제조

Preparation of the Metallic Nanopowders by Wire Explosion in Liquid Media

曺 柱 鉉† · 金 秉 杰* · 朴 相 河** · 姜 忠 日*** · 李 弘 植§ · 林 根 熙§§
(Chu-Hyun Cho · Byung-Geol Kim · Sang-Ha Park · Chung-Il Kang · Hong-Sik Lee · Geun-Hie im)

Abstract - The technology of wire explosion have been used to product nanopowders. A new concept was proposed to produce metallic nanosized powders, which is wire explosion in liquid media. We have exploded the Ag or Cu wires of diameter of 0.3mm, 40mm long, in the de-ionized water or acetone, respectively. Electrical energy of 1.1kJ was stored in 10uF capacitor and released to the wires through a triggered spark gap switch. The process was observed by high-speed camera. Those images showed that the powders were generated by vapor condensation in the shell formed by shock wave in the water. The particles were directly dispersed into the water with collapse of the shell. The sizes of Ag and Cu nanopowders were evaluated to 35nm and 17nm, respectively.

Key Words : Wire Explosion, Liquid Media, Metallic Nanopowders, Silver, Copper

1. 서 론

전기폭발(wire explosion)은 금속 와이어에 전류가 흘러서 와이어가 가열되면 강력한 빛과 함께 연기와 같은 부산물이 발생하는 현상이다. 전기폭발 현상이 관측된 이래로 그 현상이 나타내는 강한 빛과 큰 폭음 등의 드라마틱한 특성으로 인하여 많은 과학자들의 연구의 대상이 되어왔다[1-2]. 전기폭발은 전기에너지가 열적에너지로 변환되고 나아가 기계적 에너지로 바뀌는 현상이고, 그 에너지 변환이 급속히 진행될 때 폭발이라고 불릴 정도의 위력을 갖는다. 전기에너지에 의해서 와이어가 폭발할 수 있는 중요한 요인 중의 하나는 온도상승에 의해서 저항이 증가하는 금속의 고유한 성질 때문이기도 하다. 즉 금속의 온도증가에 의한 저항률의 상승은 에너지 소비를 공간적으로는 와이어 부분에 집중시키며, 또한 시간적으로 에너지 전달을 가속시킬 수 있어 수십 MW 이상의 파워를 제한된 공간에 집중시킬 수 있다.

이와 같은wire explosion은 매우 극적인 여러 가지 현상들을 수반하며 그 현상 하나하나 마다 모두 독특한 응용분야가 있어 관련 연구들이 진행되고 있다[3-7]. 그중에서 나노분말 제조는 이 전기폭발 현상의 부산물을 이용하는 응용분야라고 할 수 있다. 와이어의 금속물질이 증발하여 원자화한 후 분위기 가스와 충돌하여 냉각되면 응축되어 입자가 생성된다. 이때 와이어 물질이 급격히 팽창한 만큼 분위기 가스와의 충돌에 의한 냉각 또한 급속히 이루어지므로, 입자는 성장이 억제되어 일반적으로 수십 nm 정도의 직경을 갖게 된다[8-10].

이와 같은 전기폭발 현상은 기중 뿐 만 아니라 액중에서도 유사하게 발생한다. 본 연구에서는 기존의 기중 전기폭발에 의한 나노분말 제조의 개념을 액중으로 확장하여 그 가능성을 탐색하였다. 액중 전기폭발에 의한 나노분말 제조가 가능할 경우 다음의 세 가지 주요 이점을 예상할 수 있다.

1. 전기폭발에 의하여 제조되는 나노분말의 입도분포는 분위기 가스의 압력이 높을수록 균일하게 되는 것으로 밝혀졌다. 높은 압력에서는 와이어 물질의 플라즈마화를 억제하여 와이어가 균일하게 증발하게 하여 액적으로부터 발생하는 마이크로 입자의 발생을 감소시키는 것으로 파악되고 있다[10]. 액중 전기폭발에 있어서 압력의 효과는 기중 전기폭발에 비해서 매우 클 것으로 예상되어 마이크로 입자발생을 크게 경감 시킬 것으로 생각된다.
2. 기상법으로 제조되는 나노입자는 제조과정에서 기중에 노출되면 산화하기 쉬우며 때로는 폭발의 위험성도 상존한다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서 표면을 국소적으로 산화시켜서 안정화시키는 부동태화(passivation)법을 이용한다. 액중 전기폭발법에서는 나노분말이 기중의 산소와 접할 기회가 없으므로 표면이 산화할 염려가 없다. 액체로서 유기 용매를 사용할 경우 표면에 탄화막이 형성되어 액체로부터 분리되어도 안정한 표면 상태를 유지할 수 있다.
3. 나노분말은 포집과정에서 쉽게 응집되어 덩어리가 되며, 그 응집된 분말을 분산시키는 것은 나노분말의 응용에 있

† 교신저자, 正會員 : 韓國電氣硏究院 先任硏究員 · 工博
E-mail : cho@keri.re.kr
* 正 會 員 : 韓國電氣硏究院 責任硏究員 · 工博
** 學生會員 : 韓國電氣硏究院 委囑硏究員
*** 學生會員 : 韓國電氣硏究院 委囑硏究員
§ 正 會 員 : 韓國電氣硏究院 責任硏究員 · 工博
§§ 正 會 員 : 韓國電氣硏究院 責任硏究員 · 工博
接受日字 : 2006年 6月 30日
最終完了 : 2006年 8月 7日

어서 매우 어려운 점 중의 하나가 되고 있다. 본 연구에서 제안하는 액중 전기폭발법은 분산 시키고자 하는 용매 중에서 직접 나노분말을 제조할 수 있어서 응집의 문제를 해결할 수 있다.

본 연구에서는 위의 장점에 착안하여 표면산화의 염려가 없는 은 나노분말의 경우 증류수 중에서 제조하였고, 구리의 경우 분말의 표면산화 방지를 위해서 아세톤 중에서 구리 나노분말을 제조하여 분석하였다.

2. 액중 전기폭발에 의한 나노분말 생성과정

기중에서 전기폭발에 의한 나노분말의 생성 과정에 대한 모델은 다수의 논문에 제안되어 있으며, 기본적인 개념은 와이어의 기체화에 의한 금속 증기의 생성과 증기의 응축에 의한 나노분말의 생성이다. 이와 같은 과정은 액체 중에서도 유사하게 일어날 것으로 생각한 것이 본 연구의 동기라고 할 수 있다.

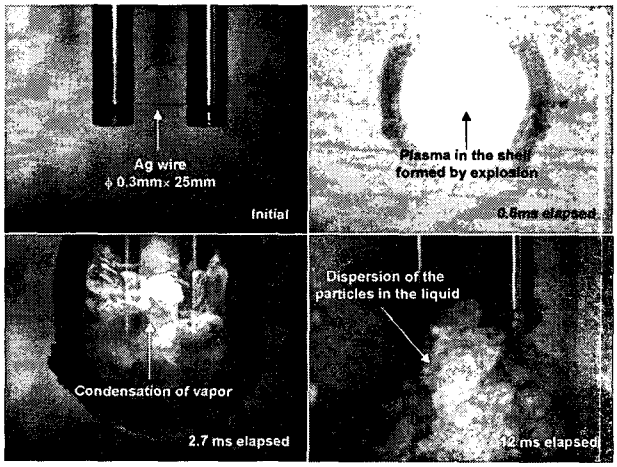

그림 1 초고속 카메라를 이용한 액중 전기폭발에 의한 나노분말의 생성 과정 관측

Fig. 1 Observations of the wire explosion in liquid by using high-speed camera

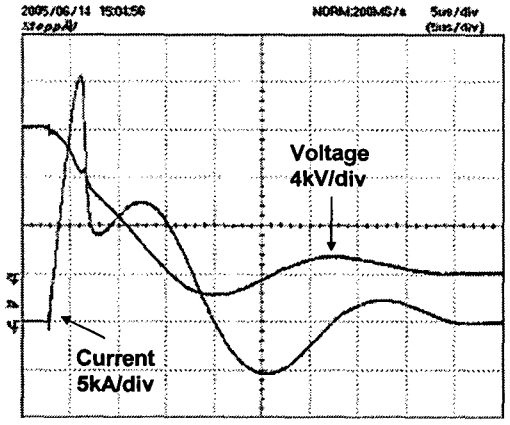

그림 2 액중 전기폭발의 방전 전압전류 파형

Fig. 2 Discharge waveform of the wire explosion in liquid

그림 1은 증류수 중에서 은 와이어 (0.3ϕ, 25mm)가 폭발하는 과정을 초고속 고속카메라를 이용하여 촬영한 주요장면을 나타내고 있다. 사용한 카메라는 Phantom v7.0으로 3000/pps, 노출 300μs의 조건으로 촬영한 것이다.

와이어는 황동 전극의 끝부분에 장착되어 충분한 깊이의 증류수 중에 설치되었다. 커패시터 (10μF)에 12kV로 충전된 에너지를 스파크 갭 스위치를 통하여 와이어에 방전시켰을 때의 방전 전압전류 파형을 그림 2에 나타내었다. 그림 1에서 방전개시 0.6ms 후의 고속카메라의 영상은 액체 중에서 밝게 빛나고 있는 부분이 구 형태를 형성하고 있으며 주위의 액체와 구별되는 선명한 경계를 나타내고 있다. 그림 2에서 방전전류가 흐르는 시간은 방전 개시 후 0.04ms 정도이므로 노출시간 0.3ms의 사진에 나타난 영상은 방전 전류가 흐르면서 발생하는 빛이 모두 누적된 상태이다. 빛과 주위 액체의 경계면의 검은색은 와이어 물질이 폭발에 의하여 나노입자로 붕괴되어 물과 함께 외부로 밀려나 산재하는 상태로 판단된다. 이 내부의 공간에는 일부의 와이어 물질과 증발한 액체의 증기가 공존하는 플라즈마의 상태로 생각된다. 한편 전류의 흐름이 끊긴 후의 영상인 2.7ms 후의 영상에서도 내부 공간으로부터 빛이 방출되고 있으며, 이 빛은 와이어 물질과 액체가 증발하여 생성된 뜨거운 가스 상태의 물질로부터 발생하는 것으로 생각된다.

12ms 후의 영상에서는 이 뜨거운 가스로부터 방출되는 빛은 시간의 경과와 더불어 사라지고 생성된 입자들이 공간의 붕괴와 더불어 액중으로 분산되고 있음을 보여주고 있다.

이와 같이 고속카메라에 의한 관측을 통하여 액체 중에서 와이어 물질 또는 증발한 액체의 증기로 이루어진 가스 상태의 공간이 잠시 존재하고 급속한 냉각과정을 통해서 가스가 응축되어 액중에 형성된 공간이 압력의 소멸과 더불어 붕괴한다는 것을 알 수 있다.

3. 은 및 구리 나노분말의 제조와 분석

은 나노분말을 제조하기 위한 액중 전기폭발 장치를 그림 3에 나타내었다. 와이어는 노즐을 통하여 전극사이에 설치되며 스파크 갭 스위치를 통하여 와이어에 전류를 흘린다. 트리거로 동작하는 형태의 스파크 갭을 사용하여 액체가 약간의 전도성을 가지는 경우라도 전기폭발에 아무런 영향을 미치지는 않도록 하였다.

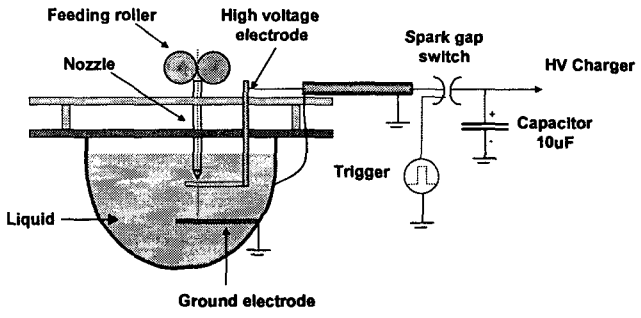

그림 3 액중 전기폭발에 의한 나노분말 제조장치

Fig. 3 Apparatus for nanopowder production by wire explosion in liquid

그림 3의 장치를 이용하여 0.3ϕ, 40mm 은 와이어를 약 200회 가량 방전하여 은 나노분말을 제조하고 콜로이드 상태의 액체를 농축기를 통하여 농축하고 건조하여 기중으로 회수하여 분석하였다. 제조된 은 나노분말의 전자현미경 사진을 그림 4에 나타내었다. 제조된 은 나노분말은 구형의 형태를 나타내고 있으며 100nm 미만의 사이즈임을 알 수 있다.

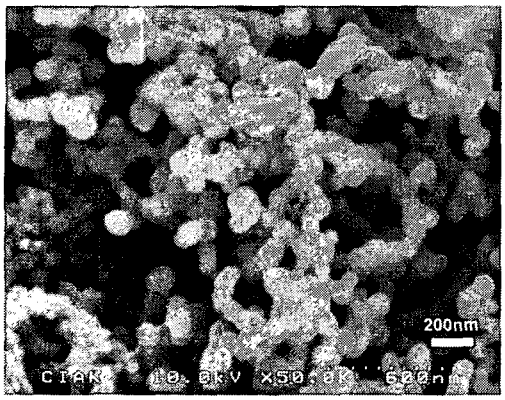

그림 4 제조된 은 나노분말의 전자현미경 사진

Fig. 4 SEM image of the Ag nanopowder prepared in DI-water

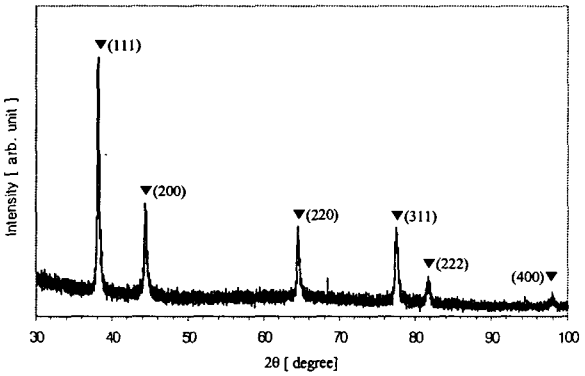

그림 5 제조된 은 나노분말의 XRD 결과

Fig. 5 XRD analysis of the Ag nanopowder prepared in DI-water

그림 5는 제조된 은 나노분말의 X선 회절분석 결과를 나타내고 있다. 은 나노입자는 일반적인 은 입자의 결정을 잘 나타내고 있으며, 은 이외의 물질은 확인되지 않았다. 일반적으로 나노입자의 경우 XRD 피크로부터 계산된 결정자 사이즈와 실제의 입자사이즈가 유사한 것으로 알려져 있다. XRD 피크로부터 결정사이즈를 구하는 식은 Scherrer의 식으로 알려져 있는 다음의 식(1)과 같다.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad (1)$$

식(1)에서 d는 결정자 사이즈, X-ray 파장 λ=0.1542nm, B는 XRD피크의 각도 $2\theta_B$에서의 반치폭(full-width half-maximum)을 각각 나타낸다. 그림 5의 XRD 피크들로부터 계산한 결정자 사이즈는 약 25 ± 3nm를 나타내었다. 한편 제조된 은 나노분말의 비표면적은 $16.2 m^2/g$으로 측정되었으며, 비표면적으로부터 계산된 평균입도는 약 35nm를 나타내었다. 비표면적과 XRD의 결과가 약28%의 오차를 보이는 것은 제조된 나노분말에 100nm 이상의 입자들이 다수 포함되어 있기 때문으로 추정된다[9,10].

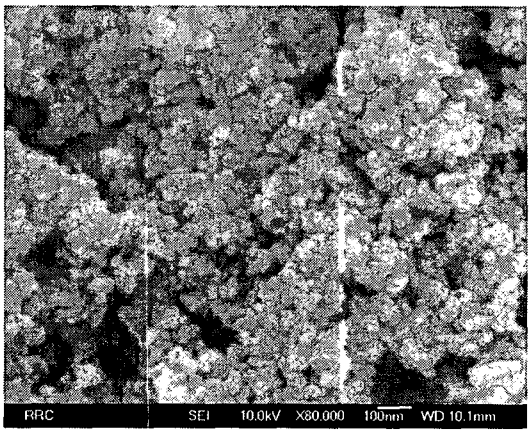

그림 6 아세톤 용액 중에서 제조된 구리나노분말의 SEM 사진

Fig. 6 SEM image of the Cu nanopowder prepared in acetone

그림 6은 0.3ϕ, 40mm 동 와이어를 아세톤 용매 중에서 200회 방전하여 나노분말을 제조하고 증발기(Rotary evaporator)를 이용하여 구리분말을 포집하여 관찰한 SEM 사진을 나타낸다. 제조된 구리 나노분말은 그림 4의 은 나노분말 보다 비교적 작은 입자사이즈를 보이고 있으며, 약하게 응집된 상태를 나타내고 있다.

그림 7은 제조된 구리 나노분말의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. 구리 분말은 산화하지 않은 상태를 나타내고 있으며 XRD 분석으로는 구리 이외의 성분은 검출되지 않고 있다. 식 (1)에 의한 결정자 사이즈는 약 19 ± 2nm를 나타내고 있으며, 비표면적은 $40.84 m^2/g$ (평균입도 : 17nm)을 나타내어 평균입도에 관한 두 가지 결과가 비교적 잘 일치하고 있으며, 이 결과는 증류수에서 제조된 은 나노분말에 비하여 비교적 입도분포가 좁은 결과로 생각된다.

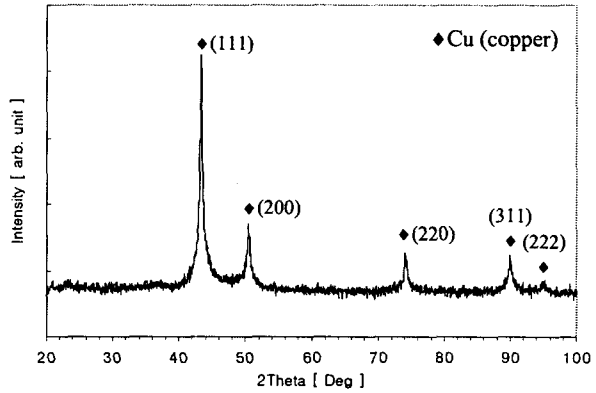

그림 7 제조된 구리 나노분말의 XRD분석 결과

Fig. 7 XRD analysis of the Cu nanopowder prepared in acetone

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 기중에서 실시되고 있던 전기폭발에 의한 나노분말의 제조기술을 액체 중에서 시도하였다. 액중 전기폭발의 과정을 초고속 카메라를 이용하여 관찰하였으며, 나노분말 제조를 위한 액중 전기폭발 장치를 이용하여 은 및 구리 나노분말을 제조하여 분석하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 액중 전기폭발에 의해서 와이어물질로 이루어진 공간이 형성되며 그 공간 내에서 나노분말이 생성되는 과정은 기중에서의 전기폭발과 유사한 것으로 관측되었다. 또한 생성된 분말은 충격파의 역할로 액체 중으로 자연스럽게 분산되고 있음을 확인할 수 있었다.
2. 증류수 중에서 전기폭발법으로 제조된 은 나노분말은 구형의 순수 은 나노입자였으며, XRD 분석에 의한 결정자 사이즈는 25 ± 3nm를 나타내었고, 비표면적은 $16.2m^2/g$ 으로 평균입도는 35nm를 나타내었다.
3. 아세톤 중에서 제조된 구리 분말은 구형의 산화하지 않은 구리 나노분말 이었고, XRD 분석에 의한 결정자 사이즈는 19 ± 2nm를 나타내었고, 비표면적은 $40.84m^2/g$ 이었고, 평균입도는 17nm를 나타내었다.

이상의 결과로부터 액중 전기폭발법에 의하여 고순도의 은 나노분말 및 산화하지 않은 구리나노 분말의 제조가 가능함을 알 수 있었다. 본 연구에서 제안한 액중 전기폭발법은 다양한 금속 와이어 및 액체의 조합에 의하여 응용하기 용이한 상태의 나노분말을 제조가 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

[1] F. D. Bennett, Phys. Fluids, 1, 347(1958).
[2] William G. Chace, Phys. Fluids, 2, 230(1959).