

액중 전기선폭발법으로 제조된 구리 나노콜로이드의 특성 평가

윤재철 · 양상선 · 유지훈*

한국기계연구원 부설 재료연구소 분말기술연구그룹

(2010년 3월 2일 투고; 2010년 3월 12일 수정; 2010년 3월 22일 게재확정)

Evaluation of Cu nano-colloid prepared by electrical wire explosion in liquid phase

Jae-Cheol Yoon, Sang Sun Yang, Ji-Hun Yu*

Powder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science

(Received 2 March 2010; received in revised form 12 March 2010; accepted 22 March 2010)

Abstract

Cu nano-colloid was prepared by wire electric explosion process under de-mineralized water and anhydrous ethanol. To control the properties of Cu nano-colloid, experimental conditions such as diameter of Cu wire and applied voltage were changed. The optimal Cu nano-colloid was prepared when the 0.1mm diameter of Cu wire with the applied voltage of 2000 V was used. The shape of Cu particles in colloid was spherical and the XRD result revealed that the phase of Cu particles was cubic phase. About 20nm Cu nanoparticles with high crystallinity were successfully prepared using wire explosion process under anhydrous ethanol and they showed more than 100 hours dispersion stability.

Keywords : Copper, Electrical wire explosion, Nano-colloid, Dispersion stability

1. 서 론

나노입자는 마이크로미터 크기의 입자와 다른 전자적, 광학적, 전기적, 자기적, 화학적, 기계적 특성들을 나타낼 수 있어 다양한 연구 분야 및 산업에 적용될 수 있다. 특히 금속 및 산화물 나노입자는

의약품 및 화장품에 활용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있으며 고기능성, 고부가가치성을 추구하는 방향에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다 (Rintner and Abraham, 1998; Kim et al., 2002; Hadjipanayis et al., 1991; Kim, 2003). 최근에는 나노금속 입자를 유체 내에 분산(Dispersion), 부유(Suspension)시킨 나노콜로이드를 다양한 분야에 적용하기 위한 연구들이 수행되고 있으며(Baek et al., 2004), 금속 입자의 크기와 형태가 균일하게 분포된 나노

* Corresponding author.

Tel : +82-55-280-3576, E-mail : jhyu01@kims.re.kr

콜로이드의 경우 전도성 페이스트, 잉크 등의 다양한 공업 분야에 이용가능하며, 인쇄전자 산업이 발달함에 따라 장시간 분산 안정화된 나노콜로이드의 요구가 증대하고 있다. 나노금속입자는 인쇄전자 산업분야 중에서 인쇄회로기판에 회로를 제조하는 전도성 금속잉크로 광범위하게 사용되고 있지만, 예칭, 전기도금, 식각 등의 많은 단계의 공정이 필요하며 시간 및 비용의 증가로 경제적인 손실을 고려해야 한다. 인쇄전자 소자기술은 실리콘 기반의 전자 소자 제작공정과 비교하면 공정이 매우 간단하고, 제조비용도 저렴하며, 환경적인 측면을 고려하여 볼 때 기존공정을 대체할 수 있는 새로운 기술로 각광을 받고 있다. 현재 Display, RFID, PCB 및 IT 산업분야에서 높은 전도성과 비산화성 때문에 은 잉크, 금 잉크가 주로 연구되고 있으나, 이런 귀금속들을 광범위하게 사용하기에는 가격이 너무 비싸므로 은 잉크, 금 잉크와 비교하여 전도성 및 가격적으로 경쟁력이 있는 구리 잉크에 대한 연구가 시도되고 있다. 그러나 금속 입자가 나노화되고 대기상태에 노출되면 산화성이 증가하여 취급이 어려울 뿐만 아니라 폭발의 위험도 있으므로 이를 취급하는 기술이 필요하다(Gleiter, 2000). 나노입자는 자체의 특성상 비표면적을 줄이려고 나노입자 사이에 응집이 일어나는데 이런 응집상태로는 원하는 성능을 구현할 수 없으므로, 나노입자의 분산기술은 최종 원료의 성능을 결정하는 중요한 기술로 작용하게 된다(Park et al., 2007).

인쇄전자 기술의 핵심요소인 나노콜로이드는 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 첫 번째는 일반유체 속에 분산, 부유시키고자 하는 물질을 고진공 챔버 속에서 기화시킨 후 기화된 물질이 챔버 주위에 순환하고 있는 일반유체와 접하면서 나노입자를 형성함과 동시에 유체 속에 분산, 부유시키는 방법으로 분산성이 매우 우수하며 입자 크기가 균일하지만, 제작시간이 오래 걸리므로 대량생산이 어렵다(Pawel, 2005). 두 번째는 나노입자를 제조한 후 유체 속에 혼합하여 분산, 부유시켜 콜로이드를 제조하는 방법이며, 나노금속분말은 일부 금속에 대하여 물리적, 화학적인 방법으로 소량 생산되고 있는 실정이다(Chance and Moore, 1964). 유체 속에 초음파 에너지를 제공하여 입자들이 응집을 방지할 수 있지만, 입자의 표면성질과 유체의 특성이 서로 상이

할 경우 분산성이 떨어질 수도 있으며 계면활성제를 사용하거나 유체의 pH를 조절하여 분산성 향상시키는 방법이 있다(Agnew et al., 2000; Kotov and Samatov, 1999). 세 번째로는 전기분해법, 졸-겔법, 마이크로 에멀전법 및 화학환원법 등의 방법으로 나노콜로이드를 직접 제조할 수 있다(Chung et al., 2008). 전기분해법과 졸-겔법은 제조비용이 많이 들고 다량의 콜로이드를 제조하기 어렵고(Kim et al., 2008; Hang et al., 2005), 마이크로 에멀전법은 제조방법이 복잡하여 입자의 크기 및 형상을 제어하기 어려우며(Shirahata et al., 2009), 화학환원법은 고분자 분산안정제를 사용하여 환원력을 갖는 용매 중에서 금속염의 환원으로 간단하게 나노입자를 합성할 수 있지만, 부생생물의 생성으로 콜로이드의 순도가 낮아진다(Wu and Meng, 2006). 나노콜로이드를 제조함에 있어서 고려해야 할 많은 문제점 중에서 가장 중요하게 연구되어야 할 것은 콜로이드에 존재하는 나노입자들 간의 응집이 발생하지 않고 안정된 분산 상태를 장시간 유지할 수 있는 기술의 개발이 절실히 요구된다(Oh and Im, 1999; Chang et al., 1994; Guk et al., 1995).

본 연구에서는 캐패시터에 충전된 고밀도 전류를 순간적으로 금속선에 인가하여 저항발열을 통하여 용융 또는 증발시켜서 용액 중에서 나노크기의 금속분말을 제조하는 액중 전기선폭발법(Electrical Wire Explosion)을 이용하여 구리 나노콜로이드를 제조하였다. 이 방법은 짧은시간(1~50 μ s)동안에 극히 높은 온도에 도달하여 금속선 전체가 동시에 기화되어 빠른 냉각으로 원재료의 조성을 갖는 고순도의 균일한 나노금속입자를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 액중 전기선폭발법은 금속선 주위가 액체로 이루어져 있어 가스중일 때보다 증발을 일으키기 전까지 저장된 에너지가 크므로 보다 미세한 입자를 얻을 수 있으며, 금속선에 인가되는 에너지량을 제어함으로 평균 입자 크기의 조절이 용이하며, 사용하는 용액의 종류에 제한이 거의 없고, 금속선에서 화학적인 반응이 발생하지 않으므로 부산물의 생성이 없이 고순도의 나노콜로이드를 얻을 수 있는 친환경적인 방법이다(Chance and Moore, 1964; Kotov and Samatov, 1999; Kwon et al., 2007; Jiang et al., 1998; Wang et al., 2001; Kwon et al., 2001; Kotov et al., 1995).

본 연구에서는 액중 전기선폭발법 공정으로 다양한 용액(정류수, 무수알코올) 중에서 균일하게 분산된 구리 나노콜로이드를 제조하고 그 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

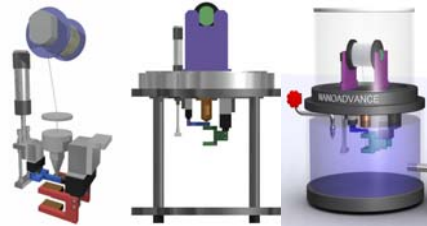
액중 전기선폭발장치(Plasma Nano Colloid System, (주)솔고나노어드벤처, 한국)는 플라즈마 기술을 적용하여 용액 중에서 나노콜로이드를 제조하는 장치이며, 펄스파워 충전부, 금속선 고정부 및 공급부, 그리고 챔버로 구성되어 있다(그림 1). 전기선폭발법은 금속선에 짧은 시간동안 고밀도 전류를 인가하면 저항발열에 의한 플라즈마가 발생하여 생성된 미세 금속입자 및 금속증기가 용액 중에서 급속히 응축 및 분산되어 금속나노콜로이드가 생성되는 방법이다.

2.2 구리 나노콜로이드 제조

액중 전기선폭발법에 사용된 금속선은 그 직경이 0.1~0.3mm이며, 순도 99.9%의 구리금속선(NILACO, 일본)을 사용하였다. 구리 나노콜로이드 제조의 최적조건을 확보하기 위하여 역삼투압 필터를 사용하여 필터링한 정류수(De-mineralized water, DEW) 중에서 구리금속선의 직경을 0.1mm, 0.2mm, 0.3mm를 사용하고 인가전압을 500V에서부터 3000V까지 500V 간격으로 증가시키면서 각 20회의 전기선폭발 실험을 진행하였다. 위의 실험 조건을 표 1에 간략하게 정리하였다. 정류수를 용액으로 사용하여 구리금속선의 직경과 인가전압을 변화시키며 실험한 다양한



(a)



(b)

Figure 1. Experimental apparatus of electrical wire explosion in liquid;

(a) Plasma Nano Colloid Systems, (b) Wire feeding system and Chamber.

조건 중에서 직경 0.1mm에 대하여 2000 V의 전압을 인가하여 전기폭발 실험을 수행한 경우를 최적의 조건이라고 파악하였으며, 구리 나노입자의 용존산소에 의한 산화 및 기타 불순물의 영향의 제거하기 위해 용액을 무수알코올(Anhydrous ethanol)로 변경하여 300회 전기폭발 실험을 실시하였다. 전기선폭발법으로 제조된 구리 나노콜로이드에 대하여 입자

Table 1. Fabrication conditions of Cu nano-colloid with various kinds of experimental conditions.

※ Explosion : ○, Not explosion : ×

Diameter of copper wire[mm]	Applied voltage[V]	500	1000	1500	2000	2500	3000
	Stored Energy[J]	3.8	15	33.8	60	93.8	135
0.1		X	○	○	○	○	○
0.2		X	X	X	○	○	○
0.3		X	X	X	X	X	○

의 형상을 관찰하기 위하여 전계주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, Hitachi-S4700)을 사용하였으며, 시료 구리 나노콜로이드는 실리콘 웨이퍼 위에서 약 80°C의 온도에서 건조시켜 준비하였다. 구조 및 결정 상태를 확인하기 위하여 고분해능 투과전자현미경(Field Emission Transmission Electron Microscope, FE-TEM, JEM 2100F)을 이용하였으며, 카본으로 코팅된 구리 그리드에 구리 나노콜로이드 떨어뜨려 입자들을 건조시킨 후 분석하였으며, 진공 원심분리기를 사용하여 구리 나노콜로이드를 15000rpm으로 진공상태에서 구리 나노입자들을 회전 분리한 후 수거하여 80°C의 열풍 건조기에서 건조시킨 후 X-선 회절장치(X-Ray Diffractometer, XRD, D/MAX2200, RIGAKU)를 사용하여 결정상태를 확인하였다. 나노콜로이드의 분산안정성을 평가하기 위하여 레이저의 투과도 변화를 측정하는 장비인 Tubisca Lab Expert(Formulation, Leanontech)을 사용하여 매 6시간 간격으로 4일 동안 분석하였다.

3. 결과 및 토의

본 연구에서는 다양한 용액을 이용하여 액중 전기선폭발법으로 구리 나노콜로이드를 제조하였다. 고밀도로 충전된 에너지를 전극 사이의 구리금속선에 순간적으로 인가하여 액중에서 플라즈마를 발생시켜 구리금속선의 기화로 인해 핵생성이 이루어지며 급속한 냉각으로 구리나노입자들이 제조되었다. 구리금속선이 공급되어 전기폭발이 발생하는 1회 공정에는 약 10초의 시간이 소요되며, 직경 0.1mm의 구리금속선을 사용하여 실험하는 경우에 공급되는 구리금속선의 길이는 70mm이지만, 전기폭발에 관여하여 구리 입자를 생성하는 길이는 약 40mm이다. 이때 생성된 구리입자의 평균 크기는 FE-SEM으로 관찰한 결과 약 20nm이었으며, 1회의 전기폭발로 4 L의 용액 내에 약 2.2×10^{13} 개의 구리입자가 생성될 것으로 판단된다. 용액을 DEW로 사용하고 구리금속선의 직경과 인가전압을 변경하면서 실험한 경우에 대하여, 용액 중에서 폭발이 일어난 경우에 “○”로 폭발이 일어나지 않은 경우에는 “×”로 구분하여 표시하여 표 1에 나타내었으며, 이때 인가전압에

따른 전기폭발전 충전된 에너지 값을 식 $E = \frac{1}{2}CV^2$ 을 이용하여 계산하여 표 1에 정리하였다. 여기서 C는 축전지의 용량(Capacity)이며, V는 전압에 해당하며, 충전된 에너지의 약 80~90%가 구리금속선으로 이동하여 구리 나노콜로이드를 제조하는데 작용한다고 예상된다(Wang et al., 2001). 또한 저항발열로 인한 전기선폭발이 수행되기 위해서는 구리금속선의 직경에 따라 요구되는 인가전압과 에너지가 다르다는 것을 알 수 있었고, 구리금속선의 직경이 커짐에 따라 폭발이 일어나는데 필요한 최소 에너지 및 전압이 존재함을 확인하였으며, 직경에 따라 전기선폭발을 일으킬 수 있는 최적의 전압과 에너지 영역이 다르게 존재한다고 판단된다. 결과적으로, 금속선의 전기적인 저항을 고려하여 금속선에 고전압을 인가하여 전류가 이동하면서 열 방출이 이루어지는 Joule heating의 원리에 의해 나노입자는 제조되며, 금속선의 직경에 따라 최적 전압이 인가되거나 적정 에너지의 공급으로 금속나노입자의 제조가 가능하다고 논의될 수 있다(Sindhu et al., 2008).

3.1 입자의 구조 및 크기 분석

용액으로 DEW를 사용하고 직경 0.1mm의 구리금속선에 다양한 전압을 인가함으로써 제조된 구리 나노콜로이드의 형상을 전계주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다. 구리금속선의 직경이 0.1mm인 경우, 500V의 전압을 인가하여 실험을 수행하면 폭발이 일어나지 않았는데 이때 공급된 에너지는 3.8J에 해당하였으며 구리금속선을 용융시키기에는 너무 낮은 에너지여서 구리 나노입자가 생성되지 못했다고 판단된다. 인가전압을 1000V와 1500V로 실험을 수행하면 폭발은 발생하였으나, 구리금속선을 충분히 용융시켜 균일한 입자를 형성하지 못하고 수십마이크로 크기의 덩어리 형태의 입자들이 관찰되었다. 그림 2(a)에서는 전압을 1000V로 인가하여 제조된 구리 콜로이드 속에 존재하는 입자들의 형상이 나타나 있으며, 공급된 에너지는 15J이었지만 구리금속선을 용융/증발시킬 수 있는 에너지가 역시 부족하였다고 판단되며, 1500V의 전압에서 제조된 구리 콜로이드를 보면 1000V의 경우와 비교하면, 33.8J로 높은 에너지가 공급되었으나, 생성된 입자들의 형상과 크기에는 변화가 없으며 따로 사진으로 나타내지 않았다. 2500V의 전압을 인

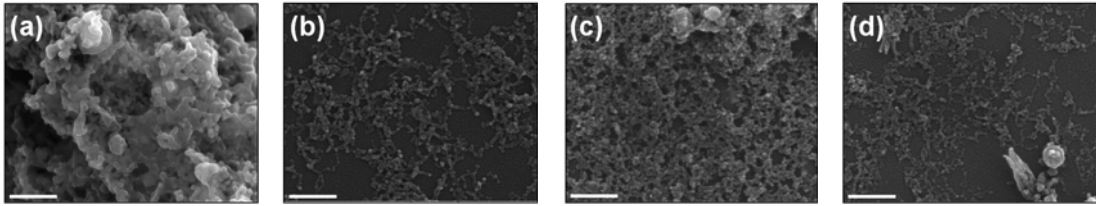


Figure 2. FE-SEM images of Cu nano-colloids with the change of wire diameter and applied voltage on Cu wire; (a) 0.1mm, 1000 V, (b) 0.1mm, 2000 V, (c) 0.1mm, 3000 V, (d) 0.2mm, 2000 V. (Scale bar = 200 nm)

가하여 실험을 진행할 때에는 공급되는 에너지는 93.8J로 제조된 콜로이드 속에 존재하는 구리 입자들의 형상을 보면 구형 및 기하학적인 모양을 갖는 입자들과 응집으로 형성된 것 같은 큰 덩어리의 형태가 함께 존재하였다. 구리 금속선으로 높은 에너지가 공급되면 넓은 면적의 플라즈마를 형성하며 이때 입자들은 입자면의 에너지를 최소화할 수 있는 구형의 입자들로 존재하게 되지만(Grinenko et al., 2006), 순간적으로 큰 에너지의 공급에 의해 많은 수농도의 미세한 입자들이 급속한 냉각에 의해서 응집되어 큰 덩어리로 커졌다고 예상된다. 또한, 기하학적인 형상의 입자들은 높은 에너지가 폭발 길이를 제외한 부분까지 영향을 주어 구리금속선의 표면 입자들이 형성되지만 안정한 상태인 구형으로 진행되기 전에 빨리 냉각되어 불규칙한 형상으로 존재한다고 추측할 수 있다. 실험에서 가장 강한 전압인 3000V를 인가한 실험에서는 2500V보다 높은 에너지인 135J이 구리 금속선에 공급되어 폭발이 일어났으며, 이때 형성된 입자들의 형상을 그림 2(c)에 보였다. 너무 높은 에너지가 공급되면서 순간적으로 고밀도 플라즈마가 형성되어 미세한 크기의 입자들이 생성됨과 동시에 순간적으로 응집이 진행되고 빠른 냉각으로 인해 대부분의 미세한 입자들이 큰 덩어리의 형태로 성장하였다고 판단되며, 구형의 안정한 형상으로 존재하기 전에 빠른 냉각으로 굳어져 불규칙한 형태로 형성하였으리라 예상된다. 2000V의 전압을 인가하여 제조된 구리 나노콜로이드의 형상을 그림 2(b)에 나타내었으며, 이때 공급된 에너지는 60J로 폭발에 의해 형성되는 고밀도 플라즈마가 적절히 분극화되어 균일한 구형 및 균일한 크기를 갖는 입자들이 존재하는 구리 나노콜로이드를 제조할 수 있는 최적의 조건이라고 예상할 수 있다(Dong et al., 2001; Sarkisov et al., 2001).

구리금속선의 직경을 0.2mm로 2배 증가시켜 500V에서 3000V까지 500V간격으로 전압을 증가시키며 실험을 수행하였는데, 2000V 이상의 전압에서만 폭발을 수반하여 콜로이드가 제조되었다. 전압을 2000V로 인가하여 제조된 구리 콜로이드 속에 존재하는 입자들의 형상을 그림 2(d)에 보였는데, 공급되는 에너지는 60J로 0.1mm의 직경일 때와 동일하였지만, 직경이 증가하여 전류밀도가 낮아져 구리금속선을 충분히 용융/증발시키기에는 에너지가 부족하여 불규칙한 형태의 입자들이 존재한다고 예상된다. 2500V와 3000V의 전압을 인가한 경우에서 충전 에너지는 93.8J과 135J로 직경 0.1mm일 때와 동일하지만 형성된 구리 입자들의 상태는 구리금속선에서 충분한 용융/증발을 일으키지 못하여 대부분 응집체 또는 덩어리의 형태로 존재함을 관찰할 수 있었는데, 인가되는 전압이 구리금속선이 두꺼워짐에 따라 용융/증발시킬 수 있는 에너지가 역시 부족하게 공급되었다고 예상된다. 구리금속선의 직경이 0.3mm로 0.1mm보다 3배 증가된 경우에는 가장 강한 전압조건인 3000V와 135J의 에너지를 공급한 경우에서만 전기폭발은 발생하여 콜로이드가 제조되었지만, 입자들의 형상은 관찰할 수 없었는데, 그 이유는 공급된 에너지가 너무 작아서 구리금속선에서 충분한 용융/증발이 일어나지 못해 생성된 구리 나노입자의 수농도가 극히 낮고 미증발 상태의 큰 덩어리는 폭발과 동시에 침전되었기 때문이라 판단된다.

전기선폭발법으로 제조된 콜로이드의 입자 형상 및 크기를 관찰한 결과, 구리금속선의 직경 0.1mm에 대하여 전압을 2000V로 인가하여 실험한 경우에 매우 우수한 상태의 구리 나노콜로이드를 제조할 수 있었으며, 폭발시 구리 금속선에 공급된 에너지는 60 J이었고 인가된 전류밀도는 $2.9 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ 였다. 따라서 실험 변수인 금속선의 두께, 인가전압에 따라

전기선폭발 전에 충전되는 에너지, 전류밀도 등을 조절할 수 있었다(Sarkisov et al., 2001). 고밀도 전류가 구리금속선에 인가되어 금속 증기를 발생한 후 빠른 냉각으로 구리 나노콜로이드 입자들이 형성되는 최적의 에너지와 전류밀도가 존재한다는 것을 실험 결과로 설명할 수 있었으며, 이런 일련의 과정은 Joule heating 현상으로 논의될 수 있었다(Sindhu et al., 2008; Kortkhonjia et al., 2003). 최적 조건인 구리금속선의 직경 0.1mm에 대하여 DEW중에서 전압을 2000V로 인가하여 제조된 구리 나노콜로이드의 형상, 크기 및 응집성을 기초로 하여 용액을 무수알코올로 바꾸어 추가적인 실험을 수행하여 분산 특성을 조사하였다.

3.2 입자의 결정 및 조성 분석

직경 0.1mm의 구리 금속선에 2000 V의 전압을 인가하여 전기선폭발법을 이용하여 무수알코올 중에서 제조된 구리 나노콜로이드에 대한 주사전자현미경을 이용한 에너지 분광분석(Energy Dispersive Spectrometry, EDS) 분석결과를 그림 3(a)에 나타내었다. 결과를 보면, 나노입자의 주성분이 구리로 이루어졌음을 알 수 있고 다량 검출된 Si는 분석 시 사용된 실리콘 기관에서 기인된 것이다. 구리 나노콜로이드를 진공 원심분리기를 이용하여 구리분말을 회수하여 건조시켜 뒤 XRD 분석을 실시한 결과를 그림 3(b)에 나타내었다. 면심입방구조(Face-centered

cubic, FCC)의 구리 피크만을 확인할 수 있었으며 산화물인 CuO 및 Cu₂O의 존재는 관찰되지 않았다. 구리나노입자의 미세 결정구조 분석을 위하여 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 분석하였다(그림 4). 결정구조가 우수한 20nm 크기 이하의 구리 입자로 구성되어 있으며, 결정 상태를 투과전자현미경을 이용한 제한시야회절(Selected Area Diffraction, SAD) 패턴을 통하여 분석한 결과 대부분의 구리가 존재하지만, XRD 분석으로 관찰되지 않았던 소량의 구리산화물의 존재를 확인할 수 있었다. CuO와 같은 산화물의 존재는 전기폭발에 사용되는 용액 중에 존재하는 용존산소의 영향으로 산화가 진행되었거나, 분석시편을 준비하는 과정에서 대기에 노출되므로 얇은 산화층이 형성되었을 것으로 판단된다. 구리입자의 크기는 약 20 nm 이하로 균일하게 존재하였으며, 주사전자현미경으로 관찰한 결과와 유사하였다.

3.3 나노콜로이드의 분산안정성 분석

본 연구를 통하여 밝혀진 구리 나노콜로이드를 제조하기 위한 최적 조건인 직경 0.1mm의 구리 금속선에 2000 V의 전압을 인가하여 무수알코올 중에서 제조된 구리 나노콜로이드에 대하여 분산 상태를 확인하였다. 분산안정성은 시간에 따른 레이저의 투과도 변화를 이용하여 분산성의 변화를 측정하는 장비인 Turbiscan LAB Expert를 사용하였다.

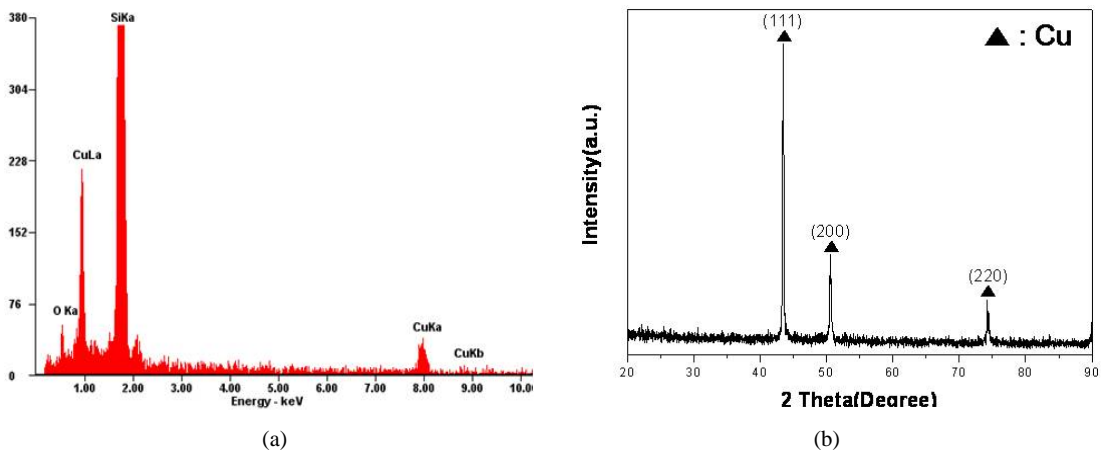


Figure 3. EDS analysis and X-ray diffraction analysis for Cu nano-colloid: (a) EDS point analysis, (b) XRD pattern.

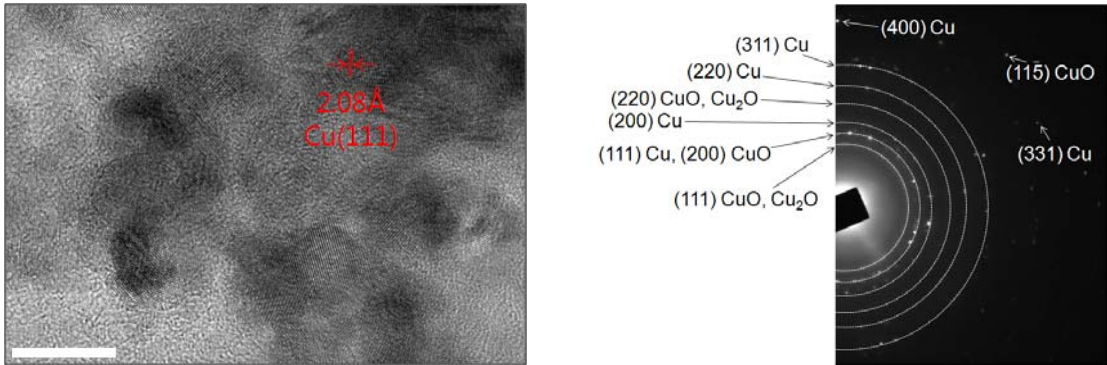


Figure 4. HRTEM image and SAD pattern of Cu nano-collid. (Scale bar = 10 nm)

무수알코올 중에서 최적 조건으로 구리 금속선에 대한 전기선폭발 실험을 수행한 경우에는 그림 5에서와 같이 육안으로도 장시간동안 매우 우수한 분산안정성을 보임을 알 수 있었다. 무수알코올에서 제조된 구리 콜로이드에 대하여 바닥으로부터 동일한 높이(25mm)에 대하여 96시간 동안 분산성을 분석하였으며 레이저 투과율 변화량을 조사하여 그림 6에 표시하였다. 무수알코올을 사용한 구리 나노콜로이드에 대한 레이저 투과율 변화량은 96시간 동안 약 5% 이내로 우수한 분산안정성을 보였다.

구리 나노콜로이드의 제타전위 값을 ELS-Z2(한국 오즈카, Photal)를 사용하여 측정한 결과 37.9 mV의 수치를 얻었으며, 이때 오차범위는 ± 5 이다. 일반적으로 제타전위는 콜로이드의 pH, 농도, 입자크기 등의 변화와 분산제의 첨가에 따른 측정값이 다르게 나타나며 콜로이드의 pH의 변화가 가장 큰 영향을 주며, 최적의 pH를 유지시키기 위하여 HCl과 NaOH를 첨가하면서 분석을 진행하지만(Helena et al., 2009), 전기선폭발법으로 제조된 구리 나노콜로이드에는 어떠한 인위적인 변화를 가하지 않은 상태에서 얻은 제타전위 값과 분산제를 첨가한 경우에 나타나는 28.1~43.8mV(Li et al., 2007)와 비교해보면 전기선폭발법으로 제조된 구리 나노콜로이드의 경우가 더욱 우수한 분산안정성을 갖는다고 추측할 수 있다. 분산안정성은 다음과 같은 이유로 설명할 수 있다. 제타전위(ζ)의 절대값이 증가하면 입자들 사이에서 작용하는 반발력이 인력보다 커져서 안정한 상태를 유지하게 되고, 0에 접근하면 입자들은 쉽게 응집하여 침전하게 된다는 점을 고려하여 얻어진

제타전위 값으로 상대적인 분산성을 판단할 수 있으며(Jung et al., 2003), 또한 입자들 간의 브라운 운동(Brownian motion)으로 설명되는데 균일하게 분산된 콜로이드에서 입자간 강한 반발력이 형성되므로

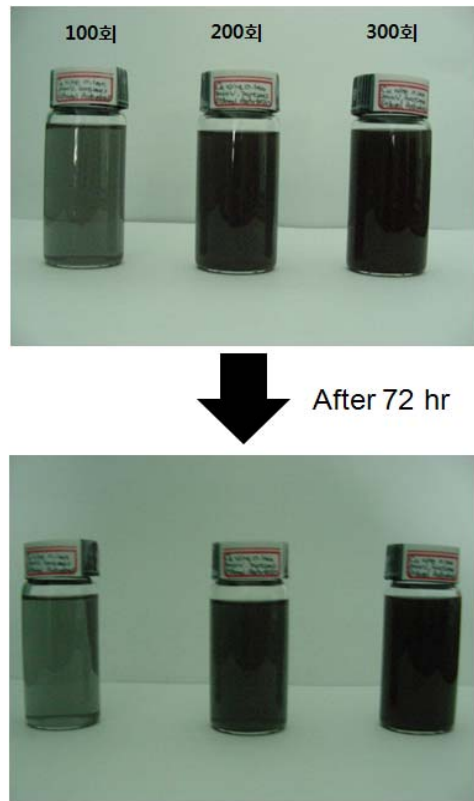


Figure 5. Dispersion stability of Cu nano-colloids with anhydrous ethanol.

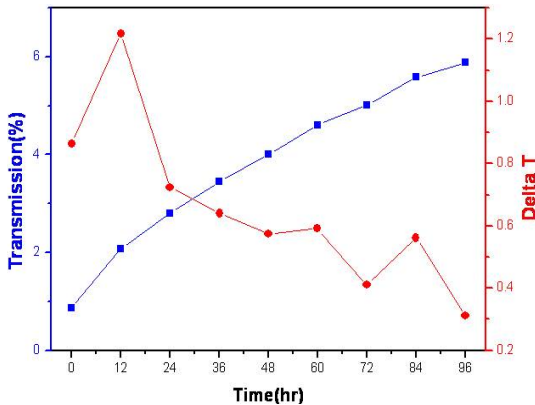


Figure 6. Transmittance of laser light on the Cu nanocolloid during 96 hours with anhydrous ethanol. (Height = 25mm)

표면에서 높은 충전밀도를 얻게 되고, pH의 증가로 인해 입자 표면에서 전타전위가 커져 콜로이드 입자들 사이에서의 인력보다 전기적인 반발력이 증가하여 분산안정성이 우수하게 된다. 무기입자 콜로이드의 경우에는 정전기적인 반발력 및 반데르발스 인력간의 상호작용에 의해 안정화된다는 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 이론에 의하여 분산안정성이 설명될 수 있는데, 용액 중에 존재하는 상호작용 총 힘은 가장 짧은 거리에 위치한 입자 표면에서 반데르발스(Van der Waals) 인력과 정전기적 반발력의 합으로 설명된다(Helena et al., 2009). 다시 말하면, 입자 근처에는 반데르발스 인력에 의한 최저에너지 영역이 존재하게 되고 입자로부터 멀리 떨어짐에 따라 정전기 이중층으로 인한 최대 에너지 장벽이 존재함을 알 수 있으며, 이때에 브라운 운동으로 인한 충돌에 의한 힘이 에너지 장벽을 넘을 수 없게 되어 응집이 발생하지 않고 우수한 분산성을 보였다고 예상된다(Li et al., 2007). 본 연구에서 제조된 구리 나노콜로이드 내에 존재하는 입자들 간에 상호작용하는 총 힘은 정전기적 반발력과 반데르발스 인력이 존재함을 알 수 있었으며, 제타전위 값이 37.9mV로 0보다 큰 값을 보임으로 반발력이 인력보다 더 크게 되어 우수한 분산안정성을 보인다고 판단된다. 이러한 이유로 무수알코올 중에서 전기선폭발법을 이용하여 제조된 구리 나노콜로이드가 우수한 분산안정성을 보임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 캐패시터에 충전된 고밀도의 전기 에너지를 액중에서 구리금속선에 순간적으로 인가하면 저항 발열에 에너지가 축적되고 임계치를 넘으면 플라즈마 형성을 통해 금속 증기가 형성되고 냉각되어 콜로이드를 제조하는 새로운 개념의 액중 전기선폭발법을 이용하여 간단한 공정으로 높은 순도와 분산안정성을 갖는 구리 나노콜로이드를 제조하였다. 구리금속선의 직경에 따라 균일하고 특성이 우수한 나노입자를 제조하기위한 최적의 전압, 충전된 에너지 및 전류밀도 값이 존재함을 알 수 있었다. 구리금속선의 직경 0.1mm에 2000V의 전압을 인가할 때 Joule heating에 의하여 충전된 에너지는 60 J 이었으며 이때에 전류밀도 $2.9 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ 가 형성되어 가장 우수한 구리 나노콜로이드를 제조할 수 있었다. 무수알코올 중에 구비된 직경 0.1mm의 구리선에 2000V의 전압을 인가하여 전기선폭발법으로 제조된 구리 나노콜로이드에 존재하는 구리 나노입자의 형상은 구형이었으며 그 크기는 평균 20nm였다. 또한, 무수알코올 중에서 제조된 구리 나노콜로이드는 분산안정제가 없이 약 100시간 동안 우수한 분산안정성을 보임을 확인하였다.

참 고 문 헌

Abraham, T. and Rittner, M. N.(1998), Nanostructured materials: An overview and commercial analysis, *Journal of Metals*, 50(1), 36-37.

Kim, B. K.(2002), *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 9, 324.

Gary, A., Gorge, C., and Hadjipanayis(1991), *Science and Technology of nanostructured magnetic materials*, New York, Plenum press, pp 1-176.

Kim, Y. H.(2003), The effect of zeta-potential on the stabilization of silver nanoparticle colloid prepared by alcohol reduction method with PVP, *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 14(4), 487-492.

Back, I. H., Cho, T. H., Lee, J. H., and Park, S. D.(2004), Stabilization of nanometer-sized sil-

- ver-ethylene glycol colloid prepared with using polyacrylamide-co-acrylic acid, *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 402-406.
- Gleiter, H.(2000), Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure, *Acta materialia*, 48, 1-29.
- Cahill, David, G., Jeffery, A. E., and Pawel, K.(2005), Nanofluids for thermal transport, *Materials Today*, 8, 36-44.
- Chace, W. G. and Moore(1964), *Exploding wires*, New York, Plenum press.
- Agnew, S. R., Elliot, B. R., Hemker, K. J., and Youngdahl, C. J.(2000), Microstructure and mechanical behavior of nanocrystalline metal, *Materials Science and Engineering*, 285(1-2), 391-396.
- Kotov, Y. A. and Samatov, O. M.(1999), Production of nanometer sized AlN powder by the explosion wire method, *Nanostructured Materials*, 12, 119-122.
- Chung, K. S., Eom, S. Y., Lee, J. C., Lee, H., and Yoo, E. A.(2008), Synthesis of highly concentrated TiO₂ nanocolloids and coating on boron nitride powder, *Colloids and Surfaces A*, 313-314, 175-178.
- Kim, J. H., Kim, R. H., and Kwon, H. S.(2008), Preparation of copper foam with 3-dimensionally interconnected spherical pore network by electrodeposition, *Electrochemistry Communications*, 10, 1148-1151.
- Huang, L., Kim, K. B., and Lee, E. S.(2005), Electrodeposition of monodisperse copper nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite electrode with modulation potential method, *Colloids and Surfaces A*, 262, 125-131.
- Furumi, S., Sakk, Y., and Shirahata, N.(2009), Micro-emulsion synthesis of blue-luminescent silicon nanoparticles stabilized with alkoxy monolayers, *Journal of Crystal Growth*, 311, 643-637.
- Meng, S., and Wu, S.(2006), Preparation of micron size copper powder with chemical reduction method, *materials letters*, 60, 2438-2442.
- Im, S., and Oh, S.(1999), Preparation of ultrafine nanoparticles in surfactant aggregate as a reaction medium, *Applied Chemistry*, 3, 168.
- Chang, W., Danforth, S. C., Kear, B. H., and Skandan, G.(1994), Chemical vapor condensation of nanostructured ceramic powders, *Nanostructured Materials*, 4(3), 345-351.
- Guk, Y. H., and Jo, S. C.(1995), *Colloid and Surfactant*, Dae Kwang, pp 9-26, 86-114.
- Jiang, W.(1998), Pulsed wire Discharge for nanosized Powder Synthesis, *Institute of Electrical and Electronics Engineers Transaction on Plasma Science*, 26(5), 1498-1501.
- Shi, J., Wang, Q., Yang, H., and Zou, G.(2001), One-step synthesis of the nanometer particles of γ -Fe₂O₃ by wire electrical explosion method, *Materials Research Bulletin*, 36, 503-509.
- Kim, J. S., Kwon, Y. S., Illyn, Jung, Y. H., and Yavorovsky, A. P.(2001), Ultra-fine powder by wire explosion method, *Scripta materialia*, 44, 2247-2251.
- Beketov, T. I., Demina, A. M., Kotov, Y. A., Murzakaev, O. M., and Samatov(1995), Characteristics of ZrO₂ nanopowders produced by electrical explosion of wire, *Journal of Aerosol Science*, 26, s905-s906.
- Chakravarthy, S. R., Sarathi, R., and Sindhu, T. K.(2008), Understanding nanoparticle formation by a wire explosion process through experimental and modelling studies, *Nanotechnology*, 19, 1-11.
- Guangtian Z., Haibin Y., and Shushan D.(2001), Thermal characteristic of ultrafine-grained aluminum produced by wire electrical explosion, *Scripta materialia*, 44, 17-23.
- De Groot, J. S., Sarkisov, G. S., and Vauer, B. S.(2001), Homogeneous electrical explosion of tungsten wire in vacuum, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letter*, 73, 69-74.
- Kortkhonjia, V. P.(2003), On the role of exothermal

- chemical reaction during wire explosion in water, *Technical Physics Letter*, 29, 797-800.
- Gerhard, E., Helena, S., Hermann, K., Jaroslaw, W., Paola, P. G., and Paul, A., (2009), The fundamentals of nano- and submicro-scaled ceramic particles incorporation into electrodeposited nickel layers: Zeta potential measurements, *Surface & Coating Technology*, 203, 1806-1814.
- Li, X., Wang, X., and Zhu, D.(2007), Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions, *Journal of colloid and Interface Science*, 310, 456-463.
- Ahn, Y. C., Cheong, S. I., Hwang, Y., Jeong, Y. M., Kim, S. H. Lee, J. K., and Lee, J. K.(2008), Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids, *Powder Technology*, 186, 145-153.
- Jung, S. J., Lee, S. J., and Lim, H. M.(2003), Effect of the concentration of suspension and electrolyte on zeta potential, *Journal of the Korean ceramic Society*, 40, 293-300.