

Preparation and Analysis of Cu Nanopowder by Wire Explosion in Distilled Water

조 주 현[†] · 진 윤 식* · 강 충 일** · 이 경 자*** · 이 창 규[§]
 (Chuhyun Cho · Yun-Sik Jin · Chungil Kang · Gyung-Ja Lee · Chang-Kyu Rhee)

Abstract - The Cu powder was prepared in distilled water. It has a wide range of size distribution. The submicron-sized particles in the Cu powder were removed by using continuous type centrifugal separator. The average particle size after classification was approximately 50nm. The XRD analysis showed that pure Cu phase and oxide phase (Cu₂O) were mixed in the powder prepared by this method.

Key Words : Cu nanopowder, Cu₂O, Wire explosion in liquid, Pulsed power, Centrifugal separator, Size classification

1. 서 론

전기폭발(wire explosion)은 펄스 대전류에 의해서 와이어가 폭발을 일으키는 현상을 말한다. 이 현상은 전기에너지가 와이어에 열에너지로 축적되어 어느 한 순간 폭발적으로 방출되면서 강한 빛과 폭음을 동반한다. 전기에너지에 의해서 와이어가 폭발할 수 있는 중요한 원인은 온도상승에 의해서 저항이 증가하는 금속의 고유한 성질 때문이다. 금속의 온도증가에 의한 저항률의 상승은 전기에너지의 소비를 공간적으로 와이어 부분에 집중시킨다. 또한 시간적으로도 상태 변화가 급속히 가속되는 현상이 발생한다. 즉, 와이어의 온도상승은 저항상승을 일으키고, 저항상승이 전기에너지 소비를 가속시켜 다시 온도상승이 일어나는 과정이 반복되며 에너지를 급속하게 와이어에 축적하는 것이다. 이러한 급속한 에너지 축적에 의해서 와이어는 부분적으로 플라즈마의 상태에 도달한다.

와이어의 급속물질이 증발하여 원자화 한 후 분위기 가스 와 충돌하여 냉각되면 응축되어 입자가 된다. 이때 와이어 물질이 급격히 팽창한 만큼 분위기가스와의 충돌에 의한 냉각 또한 급속히 이루어지므로, 입자는 성장이 억제되어 일반적으로 100nm 이하의 직경을 갖는 나노분말이 된다[1-9]. 이 방법에 의한 나노분말 제조기술은 산업응용이 유망하여 기대를 모으고 있으며, 국내외에서 상용화가 진행되고 있다.

전기폭발법에 의한 나노분말 제조 기술은 와이어 주변의

매질에 따라서 기중 전기폭발법과 액중 전기폭발법으로 구분된다. 기중 전기폭발 기술은 오래전부터 연구개발이 진행되어 이제 상용화의 단계에 접어들고 있다. 한편 액중 전기폭발 기술은 기중 전기폭발의 단점인 나노입자의 응집문제를 해결하기 위해서 제안되었으며 이제 연구의 시작단계에 있다[7-9].

액중 전기폭발법의 장점은 기중 전기폭발법에 비하여 나노입자의 분산성이 우수하며, 입자의 평균 사이즈가 작다는 점이다. 또한 액체의 종류에 따라서는 손쉽게 산화하지 않은 금속 나노분말의 제조가 가능하고, 생성과 동시에 입자의 표면을 처리하여 특수한 기능을 갖도록 하는 것도 가능하다. 액체는 기체에 비하여 절연과피 전압이 매우 높으므로 와이어와 전극 간에 접촉이 매우 밀접하여야 한다. 또한 액중 전기폭발은 기중 전기폭발과 달리 충격파에 의한 구조물의 파손이 심하다. 이 충격파를 극복하기 위해서는 다수의 시행착오를 반복하여야 한다.

본 연구에서는 액중 전기폭발을 반복하여 실시할 수 있는 실험장치를 고안하였다. 이 장치를 이용하여 증류수 중에서 Cu와이어를 폭발 시키고 그 때 제조되는 구리 나노입자를 연속 원심분리 기술로 분급하였다. 또한 제조된 입자의 형상을 전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, XRD를 이용하여 분말의 조성을 분석하였다.

2. 실험장치 구성 및 방전특성

그림 1에 실험장치 구성의 개략도를 나타내었다. 전기폭발이 발생하는 챔버의 체적은 약 20리터이고, 그 절반정도를 증류수로 채웠다. 전극은 절연체로 만들어진 챔버 커버에 고정하였다. 폭발하고자 하는 와이어는 두 전극의 끝부분에 고정된 구리 전극에 고정된다. 구리 와이어는 직경 0.94mm 이고 폭발하는 길이 (전극간격)는 80mm 이다. 실제로 절단된 길이는 100mm 이며, 양쪽으로 10mm 정도는 전극과 접치는 부분으로 폭발하지 않은 상태로 남아 잔류물이 된다.

[†] 교신저자, 정회원 : 한국전기연구원 산업전기연구본부 선임연구원

E-mail : cho@keri.re.kr

* 정 회원 : 한국전기연구원 산업전기연구본부, 책임연구원

** 비 회원 : 한국전기연구원 재료응용연구본부, 연구원

*** 비 회원 : 한국원자력연구원 원자력재료연구부 선임연구원

§ 비 회원 : 한국원자력연구원 원자력재료연구부 책임연구원

접수일자 : 2010년 5월 4일

최종완료 : 2010년 5월 21일

전극에 와이어를 고정 한 후에는 챔버의 커버를 공압으로 움직여 닫는다. 커버가 닫히면 와이어는 완전히 증류수 중으로 잠기게 된다. 챔버의 커버를 위 아래로 움직여서 와이어의 설치와 폭발을 반복하여 실시할 수 있다.

방전에 사용하는 커패시터의 용량은 52 μ F 짜리 2개를 병렬로 하여 104 μ F 이다. 커패시터의 정격전압은 최대 40kV 이며 본 실험에서는 16kV로 충전하였다. 구리의 증발 기화에 필요한 이론적인 에너지는 390 kJ/mol 이다. 이 값은 구리가 298K 고체에서 298K 기체로 변하는데 필요한 엔탈피 337 kJ/mol과, 298K 기체가 기화온도인 2840K에 도달하는데 필요한 에너지 53kJ/mol을 합한 에너지 이다[10, 11].

본 연구에서 사용한 스위치는 자체 제작한 진공 트리거형 스파크 갭 스위치이다. 본 스위치는 밀폐된 공간 내에 두 전극을 고정하고 가압과 감압을 하여 작동시킨다. 10mm 이격된 전극 간격에 약 1.5기압 정도로 질소를 주입하고, 방전하고 할 때는 진공펌프를 이용하여 스위치 내부의 압력을 제거한다. 압력이 낮아지면서 어느 순간 스위치는 방전을 개시한다. 스위치 내부 체적과 진공펌프의 용량에 따라 다르지만 일반적으로 감압시작 후 1초 이내에 방전시킬 수 있다. 이 방식의 스위치는 스위치의 구조가 간단하고 전극수명이 극대화 되어 나노분말 제조와 같은 응용에 있어 경제적이다.

로 플라즈마 상태로 변한다. 플라즈마 상태로 전환된 후에는 전류가 부드럽게 감소하며 진동하는 형태를 나타낸다. 이 형태는 기중 전기폭발의 형태와 유사하다[4-6].

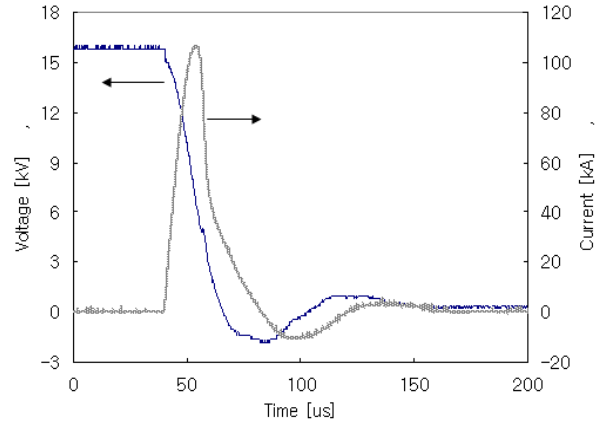


그림 2 방전파형
Fig. 2 Discharge waveforms

3. 실험결과 및 고찰

전극 사이에 위치하는 와이어는 입자가 되어 사라지며, 전극과 접치는 일부분은 와이어 상태로 남는다. 폭발하여 사라지는 와이어는 입자 상태로 바뀌지만 모두 100nm 이하의 나노사이즈 입자로 바뀌는 것은 아니다. 그림 3에는 제조된 Cu 입자의 전자현미경 사진을 나타내고 있다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 부분적으로는 직경이 수 μ m에 이르는 크기의 입자도 함께 존재한다. 방전 에너지는 구리 와이어의 증발 기화에 필요한 에너지의 4배에 임에도 불구하고 완전하게 증발하지 못하고 있다. 이는 와이어 표면에서부터 증발이 발생하여 높은 증기압이 발생하므로 와이어 내부는 고온에서도 완전하게 증발하지 못하기 때문으로 여겨지고 있다. 내부의 증발하지 못한 와이어의 물질이 고온의 액체 상태로 비산하여 냉각되면서 마이크로 사이즈 입자를 생성하는 것으로 여겨지고 있다[5,6].

마이크로 사이즈 입자는 콜로이드 상태에서는 자연스럽게 침전되어 가라앉는다. 이 침전 속도를 가속시켜서 분급에 활용하는 것이 원심분리 기술이다. 특히, 연속형 원심분리기는 연속공정에서 나노분말을 대량으로 분급하고 회수하기 위하여 적용할 수 있다. 그 원리는 회전하는 용기를 통하여 입자가 분산된 용액이 통과하여 지나가면 입자는 원심력에 의하여 용기표면으로 침전되어 쌓이게 된다. 회전속도와 유량의 조절로 침전되는 입자 사이지를 조절하여 어느 정도 범위에서 분급하는 것이 가능하다.

그림 4에 연속형 원심분리기로 분급된 Cu 나노입자의 전자현미경 사진을 나타내었다. 분급된 입자의 평균 사이즈는 50nm 정도이다. 입자들이 연결되어 막대모양으로 된 형상들도 다수 관측되고 있다. 이는 나노입자들이 화학적 반응을 통하여 결합하여 성장한 것으로 생각된다.

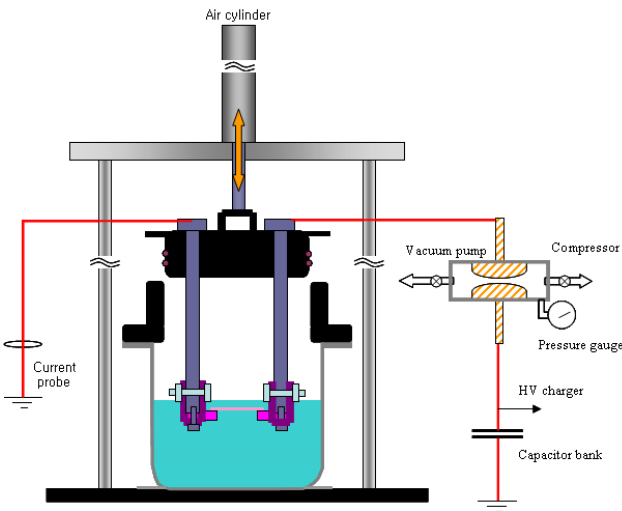


그림 1 실험장치 개략도
Fig. 1 Schematic of experimental setup

그림 2에 액중 전기폭발의 방전파형을 나타내었다. 전류의 피크는 100kA를 약간 넘고 있으며, 커패시터에 걸리는 역전압은 1.5kV 정도 이다. 커패시터 정격전압 40kV에 대하여 4% 미만으로 수명 단축에 거의 영향을 미치지 않는 수준이다. 일반적으로 커패시터의 역전압은 커패시터 내부의 유전체의 수명에 매우 큰 영향을 미친다.

그림 2의 방전파형은 전형적인 전기폭발의 형태를 나타내고 있다. 와이어가 증발 기화하는 과정에서 증가하는 저항의 영향으로 전류가 급격히 감소하며 이 때 에너지 소비도 크게 증가하여 집중적인 와이어 가열이 발생하고 순간적으

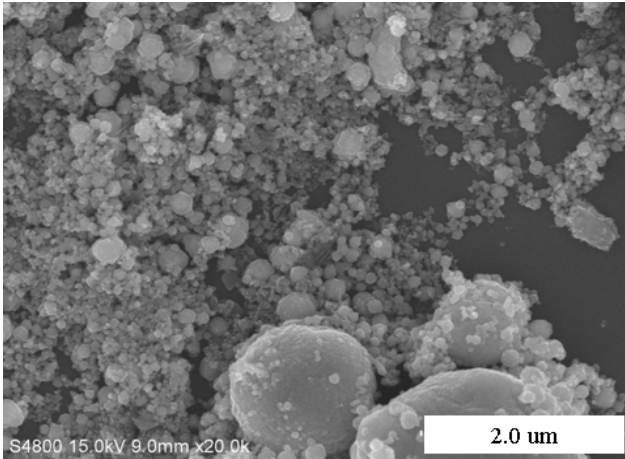


그림 3 제조된 Cu 입자들의 전자현미경(FE-SEM) 사진
 Fig. 3 FE-SEM image of the Cu powder as prepared

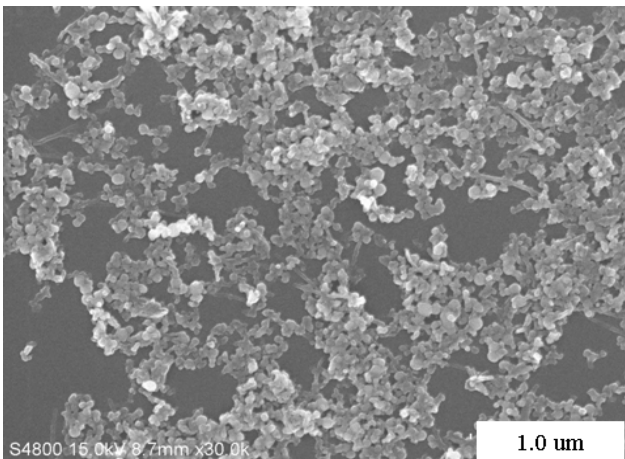


그림 4 연속원심분리기를 이용하여 분급된 Cu 나노입자의 전자현미경 사진
 Fig. 4 FE-SEM image of Cu nanopowder classified by using continuous-type centrifugal separator

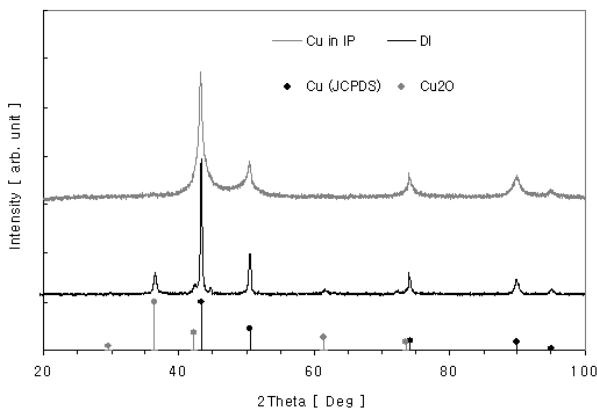


그림 5 제조된 Cu 나노입자의 XRD 분석 결과
 Fig. 5 XRD analysis of Cu nanopowder

연속 원심분리기로 분급 및 회수된 입자들을 건조하여 XRD 분석을 실시하였다. 그림 5에 XRD 분석 결과를 나타내었다. 입자들은 대부분 순수 Cu이나 일부가 Cu₂O가 되고 있음을 알 수 있다. 비교를 위해서 IP알콜(Isopropyl Alcohol)에서 제조한 경우는 Cu₂O 상이 나타나고 있지 않음을 알 수 있다[9]. 제조된 입자의 표면이 증류수 중에 존재하는 산소에 의하여 산화된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노유체 및 도전성 페이스트의 금속소재로서 주목받고 있는 Cu 나노분말을 대량으로 생산하기 위한 기초연구로서 증류수 중에서 직경 0.94mm, 길이 80mm의 구리 와이어를 폭발시켜서 구리 나노입자를 제조하고 분급하는 실험을 수행하였다. 와이어의 증발 및 기화에 필요한 에너지의 4배인 13.3kJ의 에너지로 방전하였으나 불완전한 증발에 기인하는 마이크로미터 사이즈 입자들이 다수 발생하였다. 발생한 마이크로미터 사이즈의 입자들은 연속형 원심분리 기술로 제거하고 나노입자 만을 분리하여 회수할 수 있다. 증류수 중에서 제조된 Cu 나노입자는 Cu₂O 상이 일부 관측되었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] Frank G. Karioris and Birney R. Fish, J. Colloid Sci. "An exploding wire aerosol generator", Vol. 17, P. 155, 1962.
- [2] Yu. A. Kotov, E. I. Azarkevich, I. V. Beketov, T. M. Demina, A. M. Murzakaev, and O. M. Samatov, "Producing Al and Al₂O₃ nanopowders by electrical explosion of wire", Key Engineering Materials, Vol. 132-136, p. 173, 1997.
- [3] W. Jiang and K. Yatsui, IEEE Trans. Plasma Sci., "Pused wire discharge for nanosize powder synthesis", Vol. 26, p. 1498, 1998.
- [4] C. Cho, Y. Kinemuchi, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, "Enhancement of nitridation in synthesis of aluminum nitride by pulsed wire discharge", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42, p. 1763, 2003.
- [5] C. Cho, K. Murai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, "Effects of atmospheric gas pressure on particle size distribution of nanosized powders synthesized by pulsed wire discharge", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., Vol. 28, p. 1187, 2003.
- [6] C. Cho, K. Murai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, "Enhancement of energy deposition in pulsed wire discharge for synthesis of nanosized

- powders”, IEEE Trans. Plasma Sci. Vol. 32, p. 2062, 2004.
- [7] C. Cho, S. Park, Y. Choi, B. Kim, “Production of nanopowders by wire explosion in liquid media”, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, p.4847, 2007.
- [8] C. Cho, Y. W. Choi, C. Kang, and G.W. Lee, “Effects of the medium on synthesis of nanopowders by wire explosion process”, Appl. Phys. Lett. Vol. 91, p. 141501, 2007.
- [9] 조주현, 김병걸, 박상하, 강충일, 이홍식, 임근희, “액중 전기폭발에 의한 금속 나노분말 제조” 대한전기학회 논문지 55C권, p. 452, 2006.
- [10] <http://www.codata.org/resources/databases/key1.html>
- [11] <http://www.webelements.com/copper/>