

액중 전기폭발법을 이용한 아연 나노분말 제조 및 분석

조주현^{1,a}, 김두현², 최시영², 강충일³, 문갑영³

¹ 한국전기연구원 전기추진연구본부

² 한국전기연구원 전지연구센터

³ 아이엠나노(주)

Synthesis and Analysis of Zn Nanopowders by Wire Explosion In Liquids

Chuhyun Cho^{1,a}, Doohun Kim², Siyoung Choi², Chungil Kang³, and Gap-Young Moon³

¹ Electric propulsion Res. Div., Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

² Battery Res. Center, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

³ IMNANO Co. Ltd, Changwon 642-971, Korea

(Received August 27, 2012; Revised September 18, 2012; Accepted September 24, 2012)

Abstract: Zn wires have been electrically exploded in methanol or distilled water using the pulsed power technologies. The nanopowders produced by the explosions have been observed by using SEM and TEM, and analyzed its phase by using EDS and XRD. The nanopowders produced in distilled water showed ZnO phase only. On the other hands, the nanopowder produced in methanol showed mixed phases with Zn and ZnO. The HR-TEM images of the nanopowders produced in methanol showed that the some particles have been coated with carbon like materials. It is considered that the carbon coatings could be depended on the positions of the particles during the plasma state formed by explosion.

Keywords: Zinc, Zn nanopowder, Pulsed power, Wire explosion in liquid, Carbon coated

1. 서론

전기폭발에 의한 나노분말 제조기술은 대출력 펄스 파워 기술을 바탕으로 하고 있다. 전기폭발에 의한 나노분말 제조기술은 펄스파워 기술이 갖는 높은 에너지 효율 및 고순도 나노분말 제조 가능 등의 장점을 가지고 있다 [1-10]. 액중 전기폭발 기술은 기존 전기폭발 기술에 비하여 입도 및 분산에 있어서 장점이 있다 [11,12]. 또한 제조공정 등에 있어서 분진의 발생 등의 위험이 없으며, 분급 등의 후처리 공정도

비교적 유리한 장점이 있다. 액중 전기폭발 법은 사용하는 액체의 종류에 따라서 생성되는 나노입자의 표면상태가 다양한 상태를 나타낼 것으로 예측되고 있다. 나노입자의 표면 상태는 나노입자 응용에 있어서 매우 중요한 문제로 부각되고 있다. 전기폭발에서 나노입자가 생성될 때 고온상태의 나노입자와 액체 분자의 반응에 의한 입자의 표면상태 변화는 응용분야에 따라서는 단점이 될 수도 있다. 그러나 기술개발 여부에 따라서는 액중 전기폭발법이 금속 나노분말의 응용에 있어서 가장 걸림돌이 되고 있는 입자 표면의 산화문제를 해결할 수 있는 가능성이 있는 것으로 기대되고 있다. 이 방법은 입자가 제조와 동시

a. Corresponding author: cho@keri.re.kr

에 콜로이드 상태로 분산되어 있으므로 분산용매 중에 반응가능한 산소가 없다면 산화되지 않는 상태를 유지할 것이다. 반면에 유기용매의 경우는 생성과정 중에서 발생하는 고온의 플라즈마 상태에서 입자의 표면이 탄화되는 과정도 발생할 수 있다.

증류수 중에서 제조되는 금속 나노분말은 재료의 종류에 따라서 산화의 정도가 크게 달라지고 있음을 선행연구에서 보여주고 있다 [13-15]. 증류수 중에서 제조된 구리 나노분말의 경우는 일부가 Cu_2O 산화물이 되고 있음을 보여주고 있으나 [15], 순수 구리 성분도 상당량 포함되어 있음을 알 수 있었다. 또한 증류수 중에서 제조된 Ag 나노분말의 경우는 거의 산화되지 않으며 [13], Ni의 경우는 미미한 정도의 산화가 발생하는 것으로 나타나고 있다 [14].

유기용매 중에서 전기폭발에 의해서 제조되는 나노분말의 경우는 용매의 종류와 재료의 종류에 따라서 다양한 형태의 조성을 나타낼 것으로 여겨지고 있으며, 그 결과의 일부가 선행연구에서 보고되었다. 유기용매 중에서 제조되는 Cu의 경우는 XRD 분석의 경우 구리 이외의 상은 관찰되지 않고 있는 것으로 나타나고 있다 [13]. 이 결과는 유기용매에 포함된 탄소 성분에 의한 나노분말의 표면 코팅에 의한 것으로 여겨지고 있다. 참고 문헌 [14]에서는 에탄올 등에서 제조되는 Ni 나노분말의 XRD 분석 결과는 상분석이 불가능한 독특한 특성을 나타내고, 400°C , 2시간의 열처리에 의해서 순수 니켈 상으로 돌아오고 있음을 밝혀내고 있다.

이와 같이 재료와 용매의 특성에 따라서 다양한 형태의 나노분말이 생성되고 있다는 사실을 기반으로 본 연구에서는 Zn 와이어를 증류수와 메탄올 중에서 각각 제조하여 EDS 및 XRD를 통한 상 분석과 SEM 및 TEM을 통하여 형상을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 장치에 대해서는 선행연구인 참고 문헌 [14]에 자세하게 서술되어 있다. 본 연구에서는 직경 0.8 mm, 길이 70 mm, 순도는 99.9% 이상의 Zn와이어를 50회 가량 폭발시켜 분말을 제조하고 회수하였다. 방전에 사용하는 커패시터의 용량은 104 μF 이고, 52 μF 용량의 커패시터 2개를 병렬로 연결하여 사용하였다. 충전전압은 9.3 kV로서 충전된 에너지는 4.5 kJ이며, 이 에너지는 아연 와이어의 전기폭

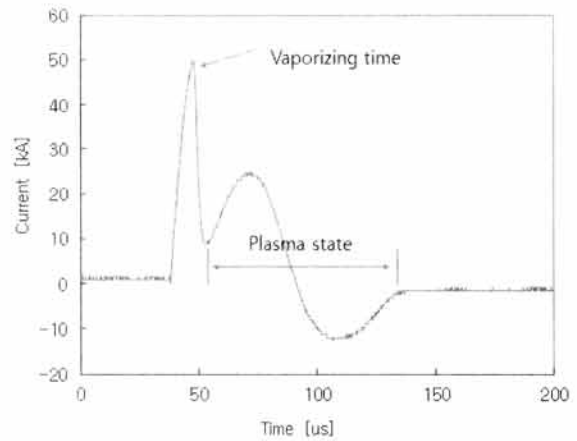


Fig. 1. Current waveform of Zn wire explosion in distilled water.

발에 의한 기화 (vaporization)에 필요한 에너지 ($119 \text{ kJ/mol} \times 3.8 \text{ mmol} = 450 \text{ J}$)의 10배에 상당하는 에너지이다 [16]. 방전에너지는 모두 와이어에 전달되지는 않고 일부만 전달되며, 전달된 에너지는 와이어의 기화 및 플라즈마 생성에 동시에 사용되므로 이론적으로 예측되는 기화에너지에 비해서 충분하게 큰 에너지로 방전되어야 한다. Zn의 경우는 다른 금속에 비하여 비교적 기화에너지가 낮은 재료이므로 전기폭발에 비교적 용이한 금속이다.

본 실험에서 사용한 증류수는 실험실에서 직접 증류기를 이용하여 제조하였고, 메탄올은 순도 95%의 공업용 메탄올을 사용하였다.

그림 1에 증류수 중의 Zn 와이어의 전기폭발 방전 파형을 나타내었다. 방전파형은 증류수 또는 메탄올 등의 액체와 무관하게 동일하였다. 방전전류의 흐름은 약 0.1 ms 이내에 완료되며, 전류의 피크는 약 50 kA 정도이고, 기화가 시작되는 시점에서 와이어의 증발에 따른 저항의 증가와 그에 따른 급격한 전류의 감소가 발생한다. 선행연구의 결과에 따르면 이와 같은 전류의 급격한 감소 기간 동안에 에너지 전달이 집중적으로 일어난다 [10,12]. 전기적으로는 회로의 인덕턴스에 저장된 에너지가 와이어가 증발하는 동안의 높은 저항상태에서 집중적으로 소비된다. 와이어는 시간적 공간적으로 집중되는 에너지 소비에 의하여 가열되어 열 플라즈마 상태로 전환된다. 플라즈마 상태에 이르면 저항이 급격히 감소하고, 전류는 다소 증가하여 완만한 감쇄진동으로 이어지는 전형적인 금

속 와이어의 전기폭발 형태를 나타내고 있다. 일반적으로 방전에너지가 클수록 전류가 급격히 감소하는 정도가 심하고 다시 상승하는 전류도 크게 나타나며, 생성되는 입자의 입도가 평균적으로 입도가 작으며 분포도 비교적 균일하게 나타나는 것으로 알려져 있다 [1,10].

3. 결과 및 고찰

방전을 50회 반복 실시한 후에 회수된 콜로이드는 증류수와 메탄올 모두 짙은 감청색을 나타내었다. 제조 후 3일 정도의 시간이 경과함에 따라서 증류수에서 제조한 콜로이드는 밝은 연녹색으로 변하여 입자의 산화가 진행되고 있는 것으로 보였다. 반면에 메탄올 중에서 제조한 콜로이드의 경우는 색상의 변화가 나타나지 않았다. 그림 2에는 증류수 중에서 제조한 나노입자의 전자현미경 (SEM) 사진을 나타내었고, 그림 3에는 메탄올 중에서 제조된 나노입자의 사진을 나타내었다. 증류수의 경우에는 입자들의 형상이 불규칙적으로 나타나고 있다. 반면에 메탄올의 경우는 입자들의 형상은 대체로 구형을 나타내고 있으나 막처럼 보이는 형태의 물질로 덮여있는 상태 또한 나타나고 있다. 이 물질은 액중 전기폭발 시 발생하는 고온의 플라즈마 상태에서 생성되는 비정질 형태의 카본으로 여겨진다.

Table 1. EDS analysis of atomic composition of the particles produced in distilled water or in methanol.

Liquid Composition.	Distilled water	Methanol
C (atm.%)	5.17	45.08
O (atm.%)	50.98	18.42
Zn (atm.%)	43.85	36.50

표 1에는 SEM 장치에 부착된 EDS (energy dispersive spectroscopy) 장치를 이용한 성분 분석 결과를 나타내고 있다. 증류수에서 제조된 분말의 경우는 원자의 비율이 비슷하게 나타나므로 ZnO 상으로 추정된다. 메탄올의 경우는 생성된 입자의 원소 비율이 아연이 산소보다 크므로 Zn상과 ZnO 상이 혼재할 것으로 추정되며, 다량의 카본 원자가 포함되어

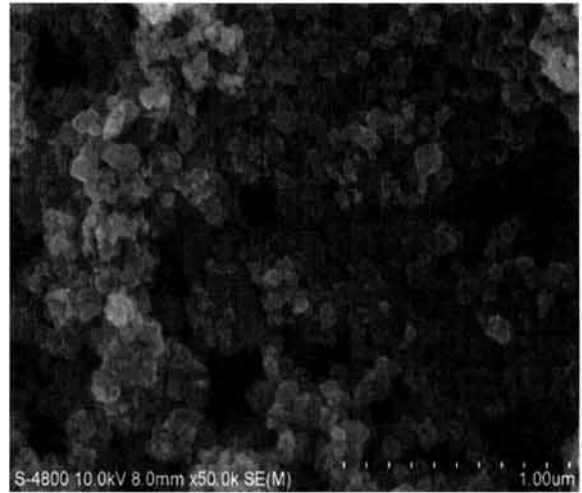


Fig. 2. SEM image of the particles produced in distilled water.

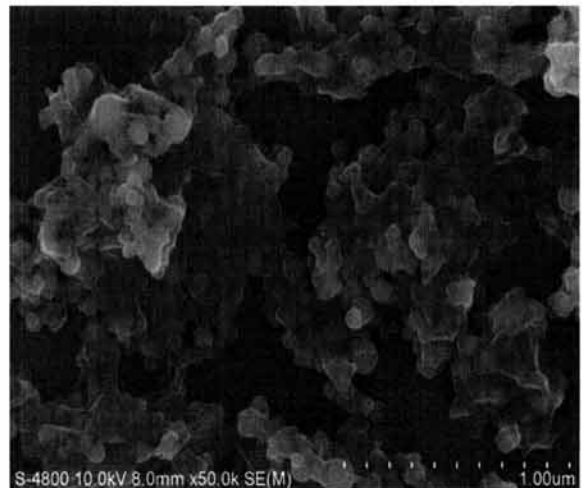


Fig. 3. SEM image of the particles produced in methanol.

있음을 알 수 있다.

그림 4와 그림 5에는 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 증류수 중의 입자를 관찰한 사진을 나타내고 있다. SEM 사진에서 알 수 없었던 각진 형태의 결정형 모양이 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

이와 같은 형태는 나노입자가 수중에서 산화에 의해서 결정이 성장하여 생성된 것으로 판단된다. 일반적으로 전기폭발에 의해서 생성되는 입자들은 구형이지만 수중에서 산화에 따른 결정의 성장으로 형상이 변형된 것으로 판단된다.

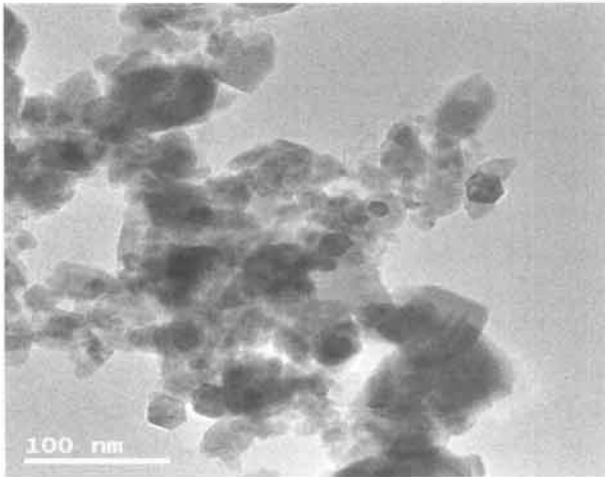


Fig. 4. TEM image of the particles produced in distilled water.

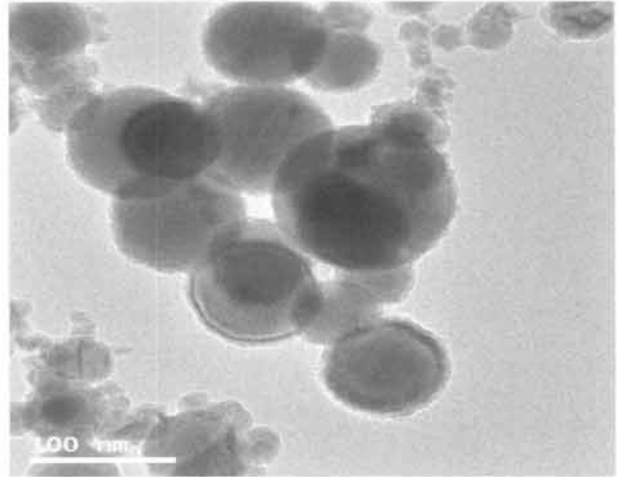


Fig. 6. TEM image of the particles produced in methanol.

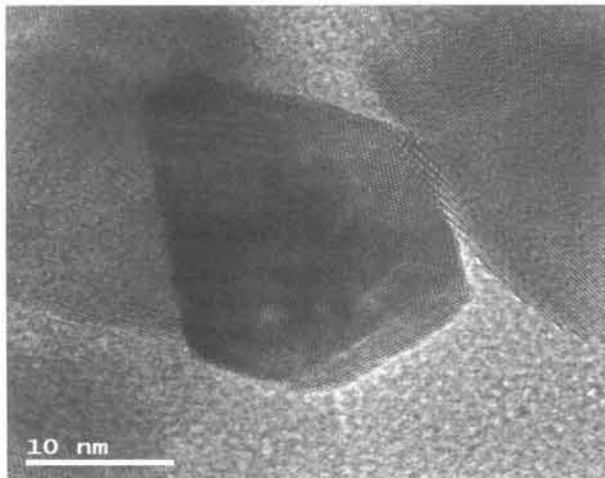


Fig. 5. HR-TEM image of the particles produced in distilled water.

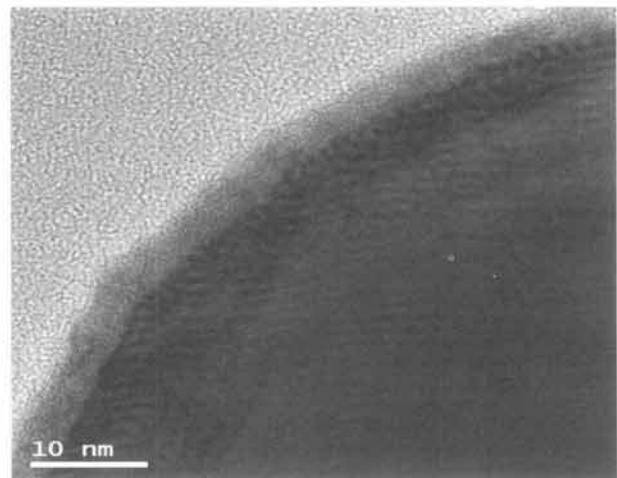


Fig. 7. HR-TEM image of the particles produced in methanol.

그림 6은 메탄올 중에서 제조된 나노입자의 형상과 표면을 TEM으로 관찰한 사진이다. 증류수 중에서 생성되는 입자와는 달리 형상이 구형이며 표면에 막이 존재하는 입자가 일부 관찰되고 있다.

그림 7은 표면의 상태를 좀 더 자세하게 관찰한 사진이다. 표면과 내부가 결정의 패턴이 다르게 나타나고 있다. 표면에 나타난 막에도 정렬된 패턴이 나타나고 있으므로 비정질의 상이 아닌 결정형 상을 이루고 있는 것으로 보여진다. 이와 같은 입자 표면의 코팅 막은 나노입자가 생성될 때 발생하는 고온의 플라즈마 상태에서 입자의 표면에 탄소 층이 형성되어

나타나는 것으로 생각된다. 탄소 층의 생성 여부는 플라즈마 중의 입자의 위치에 따라서 다르게 나타날 수 있다. 액체와 플라즈마 경계면에서는 급속하게 냉각되어 탄소막이 생성될 시간이 충분하지 않으며 중심 부분에서는 고온의 상태가 비교적 오래 지속되어 탄소막이 생성될 시간이 충분할 수 있을 것이다.

따라서 확실한 탄소막을 갖는 입자와 비정질의 탄소막을 갖는 입자 그리고 거의 탄소막을 갖지 않는 입자 등 표면 상태가 서로 다른 입자들이 혼재하게 되는 것으로 추정된다.

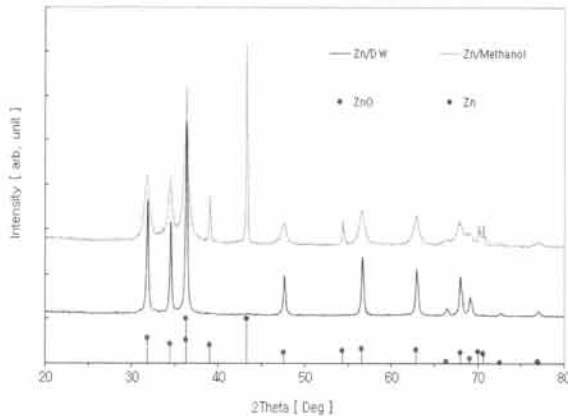


Fig. 8. XRD analysis of the powders produced in distilled water and methanol.

그림 8에는 제조된 나노분말의 XRD 분석 결과를 비교하여 나타내고 있다. 증류수 중에서 제조된 입자는 모두 ZnO 상을 갖는 것으로 나타나고 있다. 이는 표 1의 EDS 결과와도 유사하게 나타나고 있다. 한편 메탄올 중에서 제조된 분말의 경우는 XRD 분석 결과 Zn과 ZnO가 혼재하고 있음을 알 수 있다. 입자 표면에 탄소막이 형성된 경우는 순수 Zn 상을 유지하고 있지만, 탄소막이 없는 경우는 메탄올 중에 존재하는 수분에 의해서 또는 회수 과정에서 공기 중의 산소에 의해서 산화하여 ZnO 상으로 변화된 것으로 판단된다. XRD 피크의 크기와 표 1의 EDS 분석결과를 종합하여 판단하면 메탄올 중에서 생성된 입자의 약 50% 정도가 탄소막으로 코팅되었음을 추정할 수 있다. 이와 같은 판단은 표 1의 원자비율이 Zn : O 는 2 : 1이고, 그림 8의 XRD 패턴 상의 ZnO 피크 (34.4도 부근의)와 Zn 피크 (39도 부근)의 크기가 유사하게 나타나고 있는 것에 근거한다.

메탄올 중에서 제조된 아연 나노분말의 산화 정도에 대한 결과는 참고 문헌 [13]의 에탄올 중에서 제조된 Cu 나노분말의 결과와 다소 다른 결과를 나타내고 있다. 참고 문헌 [13]에서 에탄올 중의 Cu 나노분말 제조의 경우는 산화된 구리의 상이 나타나고 있지 않았다. 이러한 결과는 유기용매의 종류에 따라서 탄소막의 형성 가능성이 다르게 나타날 가능성을 나타내고 있으며, 관련하여 면밀한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 Zn 와이어 직경 0.8 mm, 길이 70 mm를 104 uF, 9.3 kV의 에너지로 증류수와 메탄올 중에서 방전하여 나노분말을 각각 제조하였다. 증류수 중에서 제조된 분말은 ZnO 상을 나타내었으며, 메탄올 중에서 제조된 분말은 Zn과 ZnO 상이 혼재하고 있는 것으로 나타났다. 유기용매의 경우는 전기폭발에서 발생하는 고온의 플라즈마 상태에서 탄소가 입자의 표면에 막을 형성할 수 있으며, 생성되는 입자의 위치에 따라서 막의 유무가 결정되는 것으로 보인다. 또한 본 연구의 결과와 선행 연구의 결과를 비교하면 유기용매의 종류에 따라서 탄소막의 생성 가능성이 다르게 나타날 수 있음을 알 수 있다. 따라서 재료와 용매의 종류에 따른 산화 및 탄소막 생성가능성에 대한 면밀한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

REFERENCES

- [1] Y. A. Kotov, E. I. Azarkevich, I. V. Beketov, T. M. Demina, A. M. Murzakaev, and O. M. Samatov, *Key Engineering Materials*, 132, 173 (1997).
- [2] W. Jiang and K. Yatsui, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 26, 1498 (1998).
- [3] C. Sangurai, Y. Kinemuchi, T. Suzuki, W. Jiang, and K. Yatsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 1070 (2001).
- [4] T. Suzuki, K. Keawchai, W. Jiang, and K. Yatsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 1073 (2001).
- [5] Y. S. Kwon, Y. H. Jung, N. A. Yavorovsky, A. P. Illyn, and J. S. Kim, *Scripta Materialia*, 44, 2247 (2001).
- [6] Y. Kinemuchi, K. Murai, C. Sangurai, C. Cho, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 420 (2003).
- [7] C. Cho, Y. Kinemuchi, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 1763 (2003).
- [8] C. Cho, K. Murai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *Transactions of the Material Research Society of Japan*, 28, 1187 (2003).
- [9] H. Suematsu, C. Minami, R. Kobayashi, Y. Kinemuchi, T. Hirata, R. Hatakeyama, S. Yang, W. Jiang, and K. Yatsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, L1028 (2003).
- [10] C. Cho, K. Murai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32, 2062 (2004).

- [11] C. Cho, S. Park, Y. Choi, B. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 4847 (2007).
- [12] C. Cho, Y. W. Choi, C. Kang, and G. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 141501 (2007).
- [13] C. Y. Cho, B. G. Kim, S. H. Park, C. G. Kang, H. S. Lee, and G. H. Rim, *Trans. KIEE*, 55C, 452 (2006).
- [14] C. H. Cho, C. I. Kang, Y. C. Ha, Y. S. Jin, K. J. Lee, and C. K. Rhee, *J. KIEEME*, 23, 736 (2010).
- [15] C. H. Cho, Y. S. Jin, C. G. Kang, G. J. Lee, and C. K. Lee, *Trans. KIEE*, 59, 1272 (2010).