가스응축장치 캐리어가스 공급속도 및 압력변화를 통한 비스무스 나노분말 입도제어

이경자 · 김창규 · 이민구* · 이창규
한국원자력연구원 원자력재료연구부

Size Control of Bismuth Nanoparticles by Changes in Carrier-Gas Flow Rate and Chamber Pressure of Gas Condensation Apparatus

Gyoung-Ja Lee, Chang Kyu Kim, Min-Ku Lee*, and Chang-Kyu Rhee

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),
Daejeon, 305-353, Republic of Korea

(Received August 4, 2010; Revised September 1, 2010; Accepted September 15, 2010)

Abstract In the present work, bismuth nanopowders with various particle size distributions were synthesized by controlling argon (Ar) gas flow rate and chamber pressure of a gas condensation (GC) apparatus. From the analyses of transmission electron microscopy (TEM) images and nitrogen gas adsorption results, it was found that as Ar gas flow rate increased, the specific surface area of bismuth increased and the average particles size decreased. On the other hand, as the chamber pressure increased, the specific surface area of bismuth decreased and the average particles size increased. The optimum gas flow rate and chamber pressure for the maximized electrochemical active surface area were determined to be 8 L/min and 50 torr, respectively. The bismuth nanopowders synthesized at the above condition exhibit $13.47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ of specific surface area and 45.6 nm of average particles diameter.

Keywords : Bismuth nanopowder, Gas flow rate, Chamber pressure, Gas condensation method

1. 서 론

지하수, 하천수, 폐수, 음용수 등 수질 내 존재하는 다양한 중금속 검출을 위한 전기화학 센서 전극 물질로 오래 전부터 수은방울 및 수은필름 등이 주로 사용되어 왔으나, 수은은 공기 중에 노출되면 쉽게 변화하는 특성을 갖고 있어 분석 재현성이 좋지 못하고 독성이 높아 최근 유럽 등지에서 사용을 금지하고 있다. 이에 대한 대책으로 2000년도부터 중금속과의 반응성 및 액체 내에서 화학적 안정성이 높은 무독성의 비스무스(Bi) 필름전극이 중금속 검출을 위한 친환경 전극 소재로서 주목을 받기 시작하였다[1-11]. 그러나 비스무스 필름전극은 비스무스 이온을 포함하는 용액 속에 전압을 가하여 필름을

입히기 때문에 측정 시 마다 전극의 표면세척 및 처리공정이 불가피하여 현장 휴대장비로의 적용에 제약이 있고, 중금속 검출한계가 약 1 ppb로써 기존 수은전극의 검출한계(약 0.1 ppb) 보다 좋지 못한 단점이 있다.

이러한 비스무스 필름전극의 낮은 센서특성을 향상시키기 위하여 2007년 이래 KAERI에서는 세계 최초로 물리적 방법을 이용하여 비스무스 나노입자를 제조하고, 이를 표지한 센서전극을 사용하여 필름전극에 비해 중금속 이온의 검출한계를 낮추고 감도를 크게 향상시킬 수 있음을 보고한 바 있다[12-14]. 나노크기의 비스무스 입자를 전극물질로 사용할 경우 전기화학적 활성화 면적을 극대화시킴으로써 산화/환원 반응에 관련된 신호를 증폭시켜 이온의 검출

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8565; E-mail : leeminku@kaeri.re.kr]

한계를 낮추고 감도를 크게 향상시킬 수 있다. 이 경우 전극의 이온검출 성능은 나노입자 특성(입자크기, 입도분포, 비표면적 등)에 의하여 크게 영향을 받는다. 따라서, 더 뛰어난 센서 성능구현을 위하여 비스무스 나노입자 특성을 최적화 할 필요가 있다.

본 연구에서는 비스무스 나노입자 제조를 위하여 물리적 방법 중의 하나인 가스응축법을 이용하였고, 캐리어 가스로 사용되는 아르곤 가스의 유입속도와 챔버 내부압력 변화를 통해 나노입자의 비표면적 및 입도분포를 제어하였다. 그리고 질소가스흡착법, 투과전자현미경, x-선 회절법을 이용하여 제조된 비스무스 나노입자의 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 가스응축법을 이용한 다양한 입도의 비스무스 나노분말 제조

부양증발 가스응축법(Levitational gas condensation method)은 자장 설계된 인덕터 코일을 이용하여 금속시드(seed)를 공중에 부양시킨 후 고주파 유도 가열을 통하여 용융/기화된 금속증기를 냉각/응축시킴으로써 나노분말을 제조하는 방법이다[15-18]. 반응관 내에서 금속시드를 부양시키기 위하여 먼저 금속모재를 자장 설계된 인덕터 코일의 중앙부에 위치시키고, 인덕터 코일에 고주파 전류를 인가하면 이때 생성되는 유도 자기장에 의해 금속시드는 힘을 받게 되어 인덕터 코일의 중앙부에서 부양하게 된다. 일반적으로 휘발성이 적은 금속(구리, 니켈, 철 등)들은 상기와 같은 방법에 의하여 부양이 쉽게 이루어지는 반면 비스무스, 아연과 같이 용점이 매우 낮고 휘발성이 강한 금속들은 반응관 내에서의 부양이 매우 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 비스무스 나노분말 제조를 위하여 비스무스 시드를 석영관 용기(crucible)에 담아 유도 코일 내부에 장착하는 방법을 이용하였다.

인덕터 코일에 고주파 전류에 의한 유도 가열이 점차 진행됨에 따라 비스무스 시드가 용융되고 표면으로부터 기화가 일어나게 되어 비스무스 증기가 발생된다. 이 때, 연속적인 나노 분말 제조를 위해 분말공급장치를 이용하여 비스무스 마이크론 분말을 일정 간격으로 지속적으로 공급하였다. 생성된 비스무스 금속 증기를 나노 크기의 입자로 냉각/응축시

키기 위하여 캐리어 가스가 냉매제로 아르곤 가스를 사용하였고, 제조된 분말의 효과적인 포집을 위해 진공 펌프를 밑에 장착하여 가스의 흐름을 위에서 아래로 만들어주면서 내부압력을 일정하게 유지시켰다.

본 연구에서는 아르곤 가스의 유입속도를 1~8 L/min, 챔버 내부압력을 50~400 torr 영역에서 변화시켜 가면서 다양한 입도를 갖는 비스무스 나노분말을 제조하였다. 한편, 보통 나노 크기의 분말들은 표면에너지가 매우 높고 활성이 강해 대기 중에서 쉽게 산화되는 경향이 있기 때문에 나노분말의 안정화 및 대기 중에서의 안전한 취급을 위하여 필터에 걸러진 금속 나노분말을 포집하기 전에 분말의 표면에 얇은 부동태 피막(산화막)을 형성시켜야 한다. 따라서, 비스무스 나노분말 제조 후 공기를 아주 서서히 유입시켜서 얇은 산화막을 생성시킨 후 내부압을 외부압과 비슷하게 맞춰주고 포집기를 열어 필터에 걸러진 비스무스 나노분말을 포집하였다.

2.2. 제조된 비스무스 나노입자 특성평가

제조된 비스무스 나노입자의 형상 및 크기를 관찰하기 위해 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM; 200 kV, JEOL 6300, Japan)을 이용하였으며, 상 분석을 위해 X-선 회절법(X-ray diffraction, XRD; Cu K α , Rigaku D/Max III, 40 kV, 30 mA)을 이용하였다. 또한 비표면적 및 평균입자 크기는 질소가스 흡착법(Bel-mini, Japan)을 이용하여 결정되었다. 이 때, 정확한 측정을 위하여 건조시킨 비스무스 나노분말 약 0.4 g을 80°C에서 두 시간 동안 전처리 하여 함유하고 있는 수분을 모두 제거한 후 비표면적 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

가스응축장치를 이용한 금속 나노분말 제조 시 캐리어 가스 역할을 하는 아르곤 가스는 고주파 유도 가열에 의해 생성된 비스무스 증기를 응축영역(condensation zone)에서 냉각 영역(cooling zone)으로 이동시켜 입자를 형성시키므로 가스의 공급 속도가 증가할수록 응축영역에서 비스무스 증기가 머무는 시간이 짧아지게 되어 입도를 줄이고, 입자들끼리 서로 응집되는 현상을 막을 수 있다. 본 연구에서는

Table 1. The values of specific surface area and average particle diameter of bismuth nanopowders prepared at various gas flow rates

Bi nanopowder	Applied power/kW	Gas flow rate/L·min ⁻¹	Gas pressure/torr	Specific surface area/m ² g ⁻¹	Average particle diameter, d_{BET} /nm
Ar-1	2.0	1	50	6.79	90.4
Ar-2	2.0	2	50	9.47	64.8
Ar-4	2.0	4	50	11.46	53.6
Ar-8	2.0	8	50	13.47	45.6

Fig. 1. TEM images of bismuth nanopowders prepared at (a) 1 Lmin⁻¹, (b) 2 Lmin⁻¹, (c) 4 Lmin⁻¹ and (d) 8 Lmin⁻¹ of gas flow rate.

비스무스 나노분말 입도 제어를 위해 표 1과 같이 챔버 내부 압력을 50 torr로 고정시키고 아르곤 가스 공급속도를 1 L/min에서 8 L/min까지 증가시키며 비스무스 나노분말을 제조하였다.

그림 1은 아르곤 가스 공급속도를 변화시켜 가면서 제조한 네 가지 종류의 비스무스 나노분말의 투과전자현미경 사진을 보여주고 있다. 예상한 바와 같이 장치 내 아르곤 가스 공급속도가 증가할수록 입자성장을 위한 응축영역에서의 체류시간이 줄어들어 비스무스 입자의 크기가 작아졌으며, 입도 분포 또한 좁아진 것을 확인할 수 있다. 표 1에서 보듯이 질소 가스 흡착법을 이용하여 계산된 비표면적은 아르곤

가스 공급속도가 증가할수록 6.79 m²g⁻¹에서 13.47 m²g⁻¹까지 증가하였다. 모든 입자가 구형이라고 가정하면 평균입도크기, d_{BET} 는 다음과 같은 식 (1)을 이용하여 계산할 수 있다[19].

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{S_s \rho} \quad (1)$$

여기서 S_s 는 질소가스 흡착법으로 구한 분말의 비표면적, ρ 는 분말의 밀도 ($\rho(\text{Bi})=9.8 \text{ g/cm}^3$)이다.

식 (1)을 이용하여 질소가스 흡착법으로 구한 비표면적으로부터 평균입자 크기를 구한 결과 아르곤 가스 공급속도가 증가할수록 그 값이 약 90.4 nm에서 45.6 nm로 크게 감소하는 것이 확인되었으며, 이는

Fig. 2. Plots of specific surface area and average particle diameter of bismuth nanopowders against Ar gas flow rate.

Fig. 4. Plots of specific surface area and average particle diameter of bismuth nanopowders against gas pressure (chamber pressure).

Table 2. The values of specific surface area and average particle diameter of bismuth nanopowders prepared at various gas pressures (chamber pressures)

Bi nanopowder	Applied power/kW	Gas flow rate/L·min ⁻¹	Gas pressure/torr	Specific surface area/m ² g ⁻¹	Average particle diameter, d_{BET} /nm
P-50	2.0	8	50	13.47	45.6
P-100	2.0	8	100	12.78	48.0
P-200	2.0	8	200	3.90	157.3
P-400	2.0	8	400	2.17	282.1

Fig. 3. TEM images of bismuth nanopowders prepared at (a) 50 torr, (b) 100 torr, (c) 200 torr and (d) 400 torr of gas flow rate.

Fig. 5. XRD patterns of the bismuth nanopowders synthesized by using a gas condensation method.

투과전자현미경 사진에서 보이는 결과와 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 그림 2는 아르곤 가스 공급속도에 따른 비스무스 나노분말의 비표면적과 평균입도를 도시한 그림이다. 아르곤 가스 공급속도가 증가할수록 입자의 비표면적이 증가하면서 입도크기는 작아지는 것을 알 수 있다. 한편, 아르곤 가스 공급속도의 증가는 나노입자 특성을 향상시키지만 너무 빠른 공급속도는 마이크론 분말들까지 필터부분으로 이동하게 하므로 적당히 조절하는 것이 필요하다.

비스무스 나노분말의 입자크기 및 입도분포를 변화시키기 위한 또 다른 변수로 챔버내부 압력을 표 2와 같이 50 torr에서 400 torr까지 변화시켜 가면서 분말을 제조하였다. 이 때, 아르곤가스 공급속도는 위의 결과 가장 좋은 입자특성을 보인 8 L/min으로 고정하였다. 가스응축장치의 챔버압력이 감소할수록 응축영역에서 비스무스 증기의 밀도가 낮아지게 되어 나노입자의 크기는 감소하게 되는데, 그림 3의 투과전자현미경 사진에서 보듯이 챔버 압력이 감소할수록 입자크기 및 입도분포가 작아지는 것을 확인하였다.

그림 4는 가스응축장치의 챔버 내부압력 변화에 따른 비스무스 나노분말의 비표면적과 평균입도를 나타낸 그림이다. 내부압력이 증가할수록 비스무스 나노입자의 비표면적이 감소하고 평균입도는 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서, 챔버내부 압력을 감소시키는 것이 비스무스 나노입자 특성을 향상시키는데 유리하지만 너무 낮은 내부압력은 나노분말의 포집량

을 감소시켜 회수율을 저하시키므로 주의하여야 한다. 제조된 모든 비스무스 나노분말에 대하여 x-선 회절법을 이용하여 결정구조를 관찰한 결과 그림 5와 같이 rhombohedral 구조(JCPDS database No. 85-1331)[space group: R₃m(166)]를 가지며, 다른 불순물이나 산화물 없이 고순도의 단일상으로 존재하는 것이 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스응축장치의 캐리어 가스로 사용되는 아르곤 가스의 유입속도 및 챔버내부압력 변화를 통해 다양한 비표면적 및 입도분포를 갖는 비스무스 나노입자를 제조하였다. X-선 회절패턴 분석 결과 제조된 비스무스 나노입자들은 다른 불순물이나 산화물 없이 고순도 단일상(rhombohedral 구조)으로 존재하는 것이 확인되었다. 질소가스 흡착법 및 투과전자현미경 분석 결과 50 torr의 챔버 내부압력, 8 L/min의 아르곤 가스 공급속도에서 제조된 비스무스 나노분말이 가장 높은 비표면적($13.47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)과 최소 평균입도(45.6 nm)를 갖는 것을 알 수 있었고, 차후 중금속 검출용 센서 전극물질로 활용 시 최대 전기화학적 활성화 면적을 가짐으로써 센서의 민감도 및 검출한계를 향상 시킬 거라 기대한다.

감사의 글

본 연구는 원자력 창의연구사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar and P. A. M. Farias: Anal. Chem., **72** (2000) 3218.
- [2] J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar and B. Ogorevc: Electroanal., **13** (2001) 13.
- [3] J. Wang, J. Lu, Ü. A. Kirgöz, S. B. Hocevar and B. Ogorevc: Anal. Chim. Acta, **434** (2001) 29.
- [4] S. B. Hocevar, B. Ogorevc, J. Wang and B. Pihlar: Electroanal., **14** (2002) 1707.
- [5] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos and M. Sofoniou: Talanta, **61** (2003) 603.
- [6] G. Kefala, A. Economou and A. Voulgaropoulos: Analyst, **129** (2004) 1082.

- [7] J. Kruusma, C.E. Banks and R. G. Compton: Anal. Bioanal. Chem., **379** (2004) 700.
- [8] C. E. Banks, J. Kruusma, R. R. Moore, P. Tomèik, J. Peters, J. Davis, Š. Komorsky-Lovriè and R. G. Compton: Talanta, **65** (2005) 423.
- [9] J. Wang: Electroanal., **17** (2005) 1341.
- [10] R. Pauliukaitė and C. M. A. Brett: Electroanal., **17** (2005) 1354.
- [11] I. Svancara, L. Baldrianova, E. Tesarova, S. B. Hocevar, S. A. A. Elsuccary, A. Economou, S. Sotiropoulos, B. Ogorevc and K. Vytras: Electroanal., **18** (2006) 177.
- [12] G.-J. Lee, H. M. Lee and C. K. Rhee: Electrochem. Commun., **9** (2007) 2514.
- [13] G.-J. Lee, H. M. Lee, Y. R. Uhm, M. K. Lee and C. K. Rhee: Electrochem. Commun., **10** (2008) 1920.
- [14] H. M. Lee, G.-J. Lee, H. J. Kim, Y. R. Uhm, H. J. Kim, M. K. Lee and C. K. Rhee: J. Nanosci. Nanotechnol., **10** (2010) 309.
- [15] A. Y. Yermakov, M. A. Uimin, A. A. Mysik, A. Y. Korobeinikov, A. V. Korolyov, N. V. Mushnikov, T. Goto, V. S. Gaviko, N. N. Schegoleva: Mater. Sci. Forum, **386-388** (2002) 455.
- [16] Y. R. Uhm, W. W. Kim, C. K. Rhee: Phys. Stat. Sol. A, **201** (2004) 1934.
- [17] B. S. Han, C. K. Rhee, M. K. Lee and Y. R. Uhm: IEEE Trans. Magnetism, **42** (2006) 3779.
- [18] Y. R. Uhm, B. S. Han, M. K. Lee, S. J. Hong, C. K. Rhee: Mater. Sci. and Eng. A, **449-451** (2007) 813.
- [19] G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee, W. W. Kim: J. Ind. Eng. Chem., **9** (2003) 71.