수열흡착법을 이용한 은 점코팅된 구리 나노분말의 합성과 미세조직

김형철 · 한재길^{a,*}

인천대학교 기계시스템공학부, ^a송도테크노파크 나노소재기술실

Microstructure and Synthesis of Ag Spot-coated Cu Nanopowders by Hydrothermal-attachment Method using Ag Colloid

Hyeong Chul Kim and Jae-Kil Han^{a,*}

Department of Mechanical Engineering, University of Incheon, 12-1, Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-772, Korea

^aDepartment of Surface & Nano Technology, Songdo TechnoPark, 7-50, Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon, 406-130 Korea

(Received September 23, 2011; Revised October 21, 2011; Accepted November 7, 2011)

Abstract Ag spot-coated Cu nanopowders were synthesized by a hydrothermal-attachment method (HA) using oleic acid capped Ag hydrosol. Cu nano powders were synthesized by pulsed wire exploding method using 0.4 mm in diameter of Cu wire (purity 99.9%). Synthesized Cu nano powders are seen with comparatively spherical shape having range in 50 nm to 150 nm in diameter. The oleic acid capped Ag hydrosol was synthesized by the precipitation-redispersion method. Oleic acid capped Ag nano particles showed the narrow size distribution and their particle size were less than 20 nm in diameter. In the case of nano Ag-spot coated Cu powders, nano-sized Ag particles were adhered in the copper surface by HAA method. The components of C, O and Ag were distributed on the surface of copper powder.

Keywords: Spot-coating, Hydrothermal-attachment method, Nanoparticle, Microstructure control

1. 서 론

1-100 nm 크기를 갖는 나노물질은 벌크 소재에서 가지고 있지 않는 특이한 물리적 성질뿐만 아니라 매우 작은 크기, 넓은 표면적, 높은 물질전달(mass transfer) 및 열전달(thermal transfer) 등의 특성을 보이는 나노 입자의 응용은 재료 및 전자산업을 시작으로 의료, 환경, 에너지 등으로 그 영역이 점차적으로 확대되고 있다[1-5]. Fe, Al, Ni, Cu, Ag, Fe₂O₃, TiO₂, CdS, Ceramic 등의 나노 입자는 대량생산, 나노 입자의 순도 및 입자의 형태 제어 등의 목적에 따라 기계적 밀링[6], 졸-겔법[7], 액상환원법[8], 열증착[9], 레이저 ablation[10], 전기선폭발법[11] 등 화학적, 물리적 공정을 통해 제조한다.

나노입자 복합체의 합성은 무기물 코어/셸 나노입자, 고분자-무기물 하이브리드 코어/셸 나노입자, 고분자 코어/셸 나노 입자 등이 있으며 코어/셸 나노입자는 나노코어 물질에 다른 재료로 코팅된 20~200 nm의 크기를 갖는 나노입자로 나노입자의 응집현상을 개선하고 열적/화학적 안정성과 용해도를 향상시키는 장점을 가지고 있다. 코어/셸 나노복합입자의 제조 방법은 자유 라디칼 고분자화 또는 원자 전이 라디칼중합(ATRP; atom transfer radical polymerization)에 의한 고분자법, 졸-겔법, 역마이크셀법, 초음파 합성법, 전착법 등 다양한 방법을 이용하여 합성한다. 대부분의 코어/셸 복합입자의 경우, 습식공정을 통해서 합성하므로 코어 금속은 Ag, Au, Pt 등 귀금속에 제한적이고 셸도 졸-겔법에 의해서 코팅이 가능한 실리

*Corresponding Author : [Tel : +82-; E-mail : jkhan@step.or.kr]

카, 알루미늄, 지르코니아 등의 무기층이나 계면활성제가 코팅된 유기층으로 제한적이다. 금속 코어에 금속 셸 구조를 갖는 복합 입자 또는 점코팅(spot coating)된 복합입자는 무전해 도금이나 진공증착법 등을 사용하여 합성한다.

본 연구에서는 금속 코어에 금속을 점코팅 함으로써 나노입자의 형태제어, 비표면적 향상, 촉매 활성점 형성 등의 장점을 갖는 나노금속 점코팅 나노복합입자를 나노 콜로이드를 이용하여 나노 금속 표면에 직접 고착 할 수 있는 새로운 수열흡착법(hydrothermal attachment method)을 제안한다. 일반적으로 금속 콜로이드는 고농도와 고온에서 불안정해 쉽게 침전 되는 특징을 가지고 있다. 이와 같은 성질을 이용하는 수열흡착법의 원리는 밀폐된 압력 반응용기를 사용하여 내부의 용액을 가열하면 용매가 증기화 되어 내부의 압력은 증가되고 용액내의 콜로이드 입자의 농도는 용매가 감소됨에 따라 급격히 증가하게 된다. 내부온도 상승에 따른 운동에너지 증가와 용액의 부피 감소에 따라 콜로이드와 코팅하고자 하는 입자간의 충돌횟수는 증가할 뿐만 아니라 엔트로피가 증가하는 반응으로 Gibbs 자유에너지(-)를 갖는 자발적인 점코팅 반응이다. 구리 금속나노입자에 은 금속 점코팅을 하기 위해서 합성된 은 콜로이드를 코팅 전구체로 사용하여 구리 나노입자에 수열흡착법을 사용하여 나노 점코팅된 나노입자를 합성하였다. 합성된 은 점코팅된 구리 나노입자의 미세조직은 FE-SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였다.

2. 실험방법

구리 나노분말은 전기선 폭발방식의 나노분말제조장치(NTI-60P, (주)나노기술)를 이용하여 제조하였다. 사용된 구리선은 직경 0.4 mm, 99.9%를 사용하였고 반응챔버는 진공과 아르곤 분위기를 2회 반복하여 나노분말의 산화를 억제하도록 하였고 아르곤 분위기로 챔버 압력은 760 torr 조건에서 구리 나노분말을 제조하였다. 제조된 구리 나노 분말이 대기와 접촉시 급격한 산화반응으로 인한 폭발 위험이 있기 때문에 안정화 처리는 혼합가스(Ar+1% O₂)를 유입시켜 2시간 동안 유지시켜 안정한 분말을 얻었다. 올레산 모자 씌운(oleic acid capped) 은 나노콜로이드는 침전-재분산법(precipitation-redispersion method)에 의해서

합성하였다[12]. 1×10^{-3} M AgNO₃ 용액을 제조한 후에 1×10^{-3} M 올레산을 첨가 및 교반하여 은 이온과 착화합물을 형성 시킨 후에 3% 포름알데하이드 용액을 첨가하여 은 이온을 환원시킨다. 반응용액은 무색에서 갈색으로 변화되고 약 40°C에서 반응용액을 유지시켜 반응을 종결시킨다. 5, 10, 15 wt.% 은 점코팅된 구리 나노분말을 합성하기 위해서, 제조한 1%의 올레산 모자 씌운 나노 은 콜로이드 용액을 각각 10, 15, 20 ml를 취하고 2.0 g의 구리 나노분말을 수열합성용 고압반응기(high pressure bomb, 4744, Parr Instruments, USA)에 넣고 실링한 후에 반응온도를 30°C에서 250°C까지 순차적으로 증가시켜서 포화증기압 하에서 6시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종결된 후에는 은 점코팅된 구리 나노분말과 용액을 여과하여 분리하고 탈이온수로 여러번 세척한 후에 전기오븐에서 80°C에서 6시간동안 건조시켰다.

은 점코팅된 구리 나노분말의 미세조직과 표면분석은 SEM(JSM-635F, Jeol)과 FE-SEM(Sirion, FEI, Netherlands)과 XPS(MultiLab. ESCA 2000, Thermo VG Scientific)로 수행하였고 이들 분말의 화학 조성은 EDS(Oxford, UK)를 이용하여 분석하였다. 올레산 모자 씌운 나노 은 콜로이드의 광학적 특성은 자외선-가시광선 흡수분광계(HP8453, Hewlett-Packard, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

99.9%의 구리선을 전기선 폭발법을 이용하여 제조한 구리 나노분말의 TEM 이미지를 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)의 TEM 이미지를 보면, 원형의 구리 나노 입자가 약 50~150 nm 내외의 크기를 보이며 입자간의 응집현상도 관찰되었다. 좀더 확대한 TEM 이미지를 보면, 원형의 구리 표면이 요철이 없이 매끄러운 표면을 가지고 있으며 45~110 nm 입자분포를 보인다. 전기선폭발법은 캐피시터에 충전된 전기에너지를 순간적인 방전으로 금속선을 폭발시키고 이 때 제조된 과열된 금속분말은 액상상태에서 승화와 응축반응에 의해서 입자를 제조한다. Cu는 13.26 KJ/mol의 융해열, 녹는점 1084.6°C, 기화열은 300.4 KJ/mol로 고융점 원소인 Mo(융해열 37.48 KJ/mol의, 녹는점 2623°C, 기화열

Fig. 1. TEM micrographs of Cu powder synthesized by Pulse Wire Exploding method; (a) Cu nano powder (b) enlarged (a).

Fig. 2. UV-visible absorption spectrum of (a) Ag^+ ion solution and (b) oleic acid-capped Ag hydrosol.

617 KJ/mol)보다 용해열, 녹는점, 기화열이 상대적으로 낮아 전기선 폭발시에 액적형성이 용이하고 빠른 응축에 의해서 입자표면이 매끄러운 원형의 나노입자를 형성한 것으로 사료된다.

은 점코팅된 구리 나노분말 합성에 사용하는 올레산 모자 씌운 나노 은과 무전해 코팅에 사용되는 Ag^+ 이온 용액을 비교하기 위해서 UV-vis 흡광 스펙트럼을 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. Ag^+ 이온 용액은 300 nm와 245 nm에서 강한 흡수 피크가 검출되었으나 올레산 모자 씌운 나노 은 용액은 은 나노입자의 plasma oscillation 현상에 의해 416 nm 부근에서 강한 흡수 피크가 관찰되었다. 이와 같은 결과는 은 콜로이드 내의 은 입자와 모자 씌운 올레산의 유기체인에 의해서 UV-vis 흡수 피크

가 넓어지는 현상을 보인다[13, 14]. 합성된 올레산 모자 씌운 은 나노용액에서 Ag^+ 이온은 환원제인 포름알데하이드에 의해서 완벽하게 환원되어 금속 Ag 입자를 형성함으로써 잔류 Ag^+ 이온이 존재하지 않음을 확인할 수 있었다.

합성된 올레산 모자 씌운 은 나노용액의 미세조직과 표면을 이해하기 위해서 TEM과 XPS를 측정하였다(그림 3). Dark contrast를 보이는 구형의 나노 은 입자는 3~15 nm의 매우 좁은 입도분포를 가지며 구형의 은 입자 주변에 올레산이 둘러싸고 있음을 관찰하였다. 또한 합성된 올레산 모자 씌운 은 나노분말을 이용하여 XPS를 측정한 결과, Ag 3d5, C 1s와 O 1s는 각각 367.4 eV, 284.5 eV와 531.8 eV 부근에서 검출되었다. 이러한 결과로 은 입자는 올레산에 의해서 흡착된 코어/셸 구조임을 확인할 수 있었다.

그림 4는 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% 은 점코팅된 구리 나노입자의 TEM 이미지를 보여주고 있다. 은 농도가 증가할수록 구리 나노입자의 표면이 점점 거칠게 보이고 부분적으로 매우 미세한 구형의 입자가 관찰되었다.

합성된 10 wt% 은 점코팅된 구리 나노입자의 BS-SEM과 EDS를 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 45~115 nm의 입자크기를 갖는 구리와 10 nm내외의 입자 크기를 갖는 은 입자를 SEM 이미지만으로는 구별하기가 어려워 BS-SEM을 관찰한 결과, 은 코팅층이 구리 입자 표면에 검출되지 않고 원형의 미세한 점들이 다수 구형의 구리 표면에서 관찰되었다. 이와

Fig. 3. (a) TEM micrographs and (b, c, d) XPS broad scan analysis of oleic acid capped Ag nanopowder.

Fig. 4. TEM micrographs of Ag spot-coated Cu powders depending on the Ag content; (a) 5 wt.%, (b) 10 wt% and (c) 15 wt.%.

Fig. 5. BS-SEM, EDS mapping images and EDS profile of nano Ag-spot coated Cu powders.

Fig. 6. (a) TEM and (b) HRTEM images of 15 wt.% Ag spot-coated Cu powders.

같은 결과는, 은 원소가 구리 금속표면에 점으로 검출되는 이온 mapping 결과와 일치하였다. 나노입자를 EDS로 측정한 결과 구리와 은이 89.6%와 10.5%로 각각 측정되었다.

보다 정확한 은 점코팅된 구리 나노입자의 미세구조를 관찰하기 위해서 TEM/HRTEM 분석을 실시하였다(그림 6). 구형 45 nm 크기의 구리 입자 표면에 구형의 은 입자가 점코팅되어 있음을 확인할 수 있었다. HRTEM을 통해서 분석한 결과, 약 3 nm에서 15 nm 크기를 갖는 은이 점 형태로 구리 표면에 다수 관찰되었다. 하지만 은 점코팅이 구리 나노 금속분말 표면에 비교적 불균질하게 분포하고 있거나 은 코팅층은 관찰되지 않았다. 일반적으로 은 이온 용액을 사용하는 은 무전해코팅은, 지지체가 세라믹인 경우 입자표면에 점코팅과 코팅층을 경쟁적으로 반응하며 지지체가 금속인 경우 금속입자표면에 코팅층을 형성한다[15, 16]. 본 연구에서는 은 입자를 사용함으로써 은 코팅층 형성 인자를 제거하여 점코팅만을 형성하였다.

4. 결 론

은 점코팅 전구체로 은 콜로이드 용액을 사용하여 구리 금속나노분말에 수열흡착법으로 은 점코팅된 구리 나노분말을 성공적으로 합성하였다. 99.9%의 순도를 갖는 구형의 Cu 나노분말은 전기선 폭발법으로 제조하였고 올레산 모자 씌운 은 콜로이드는 AgNO_3

와 올레산을 사용하여 침전-재분산법에 의해서 합성하였다. 합성된 구리 나노분말과 올레산 모자 씌운 은 콜로이드를 고온압력반응용기에 넣고 250°C 에서 6시간 동안 반응시켜 은 점코팅된 구리 나노분말을 얻었다. 합성된 은 점코팅된 구리 나노분말을 TEM/HRTEM 관찰을 통해 3~15 nm 입자크기를 갖는 구형의 은 입자가 Cu 나노입자표면에 은 코팅층은 관찰되지 않았고 다수의 점코팅만 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 인천대학교 학술연구비 지원을 받아 수행 되었습니다.

참고문헌

- [1] Y. Chen, N. Glumac, B. H. Kear and G. Skandan: Nanostruc. Mater., **9** (1997) 101.
- [2] T. S. Kim, H. J. Lee, I. H. Oh, J. K. Han, C. J. Choi and B. T. Lee: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **12** (2003) 41.
- [3] Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim and Z. D. Zhang: Mater. Lett., **57** (2003) 3560.
- [4] C. J. Chio, O. Tolochko and B. K. Kim: Mater. Lett., **56** (2002) 289.
- [5] C. J. Chio and B. K. Kim: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40** (2002) 711.
- [6] I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito: J.

- Photochem. Photobio. A: Chem., **189** (2008) 81.
- [7] Shaw Kwen Ma and Juh Tzeng Lue: Solid State Comm., **97** (1996) 979.
- [8] G. M. Shi, J. K. Han, Z. D. Zhang and B. T. Lee: Sur. Coat. Tech., **195** (2005) 333.
- [9] J. Niu, J. Sha and D. Yang: Physica, **E23** (2004) 131.
- [10] M. Cantoro, N. Coppede, A. Camposeo, F. Cervelli, F. Fuso, M. Allegrini and E. Arimondo: Surf. Coat. Tech., **180-181** (2004) 591.
- [11] G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee and W. W. Kim: J. Ind. Eng. Chem., **9** (2003) 71.
- [12] J. K. Han, F. Saito and B. T. Lee: Mater. Lett., **61** (2007) 4177.
- [13] S. Bhat and U. maitra: J. Chem. Sci., **120** (2008) 507.
- [14] S. K. Tripathy: Nanoscale Res Lett., **3** (2008) 164.
- [15] G. M. Shi, J. K. Han, Z. D. Zhang, H. Y. Song and B. T. Lee: Surf. Coat. Tech., **195** (2005) 333.
- [16] J. K. Han, J.-Y. Lee, T. S. Kim and B.-T. Lee: K.P.M.I., **10**(2003) 195 (Korean).