

## 질소가스흡착법을 이용한 금속 나노분말의 프랙탈 차원 결정 및 표면 특성 평가

이경자 · 엄영랑 · 이창규\*

한국원자력연구원, 원자력나노소재응용랩

### Determination of Fractal Dimension and Surface Characterization of Metal Nano-powder Using Nitrogen Gas Adsorption Method

Gyoung-Ja Lee, Young-Rang Uhm and Chang-Kyu Rhee\*

Nuclear Nanomaterials Development Lab, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),  
150-1 Deukjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-303, Republic of Korea

(Received November 23, 2007; Accepted December 13, 2007)

**Abstract** The surface roughness of Al, Ag and Ni nano-powders which were prepared by pulsed wire evaporation method was quantified based upon the fractal theory. The surface fractal dimensions of metal nano-powders were determined from the linear relationship between  $\ln V/V_{\text{mono}}$  and  $\ln \ln (p^0/p)$  using multi-layer gas adsorption theory. Moreover, the fractal surface image was realized by computer simulation. The relationship between preparation condition and surface characteristics of metal nano-powders was discussed in detail.

**Keywords** : Nano-powder, Pulsed wire evaporation, Fractal, Multilayer gas adsorption theory

### 1. 서 론

증발-응축법의 일종인 전기선 폭발법(Pulsed wire evaporation method)은 펄스파워를 이용하여 커패시터(capacitor)에 충전된 고전압, 대전류를 금속도선에 순간적으로 방전함으로써 증발, 응축시켜 분말을 제조하는 방법으로서 이 방법을 통해 Al, Cu, Au, In, Fe, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Sn, Ti, W, Zn, Zr 등 외이어 제조가 가능한 모든 금속을 나노 분말화할 수 있으며, 폭발 챔버 안을 산소 혹은 질소 분위기로 하여 쉽게 산화물 또는 질화물 등을 제조할 수 있다<sup>1)</sup>. 또한 합금 도선을 이용하여 조성의 변화 없는 합금 나노분말을 제조할 수도 있다. 특히 분말의 크기에 있어서 5~150 nm 사이에서 조절이 가능하다는 장점이 있다. 이 공정은 시간당 5 kW의 적은 에너지 소비와 제조 분말 외에 부산물이 전혀 없는 환경 친화적인 공정이다.

한편, 로켓 발사의 추진제, 화학 반응의 촉매 등으로 사용되는 나노 금속 분말의 표면 형상에 대한 정의는 지금까지 단순한 형상을 가정한 표면적의 정의에만 그쳤을 뿐 정확하게 정량적으로 나타낼 수 있는 기술이 현 시점에서 정립되어 있지 못한 실정이다. 나노분말 특성을 극대화하기 위해서는 나노분말의 표면 거칠기를 정량적으로 표준화하고 이를 형상화하는 것이 필요한데 본 연구에서는 이를 위해 '프랙탈' 이론을 사용하였다. 프랙탈은 자기유사성(self-similarity) 및 소수차원(fractional dimension) 특성을 갖는 기하학으로 1975년 Mandelbrot에 의해 처음으로 도입되었다<sup>2)</sup>.

프랙탈이란 전체를 부분 부분으로 나누었을 때 부분 안에 전체의 모습을 갖는 무한단계에서의 기하학적인 도형이다. 즉, 자기유사성과 축소에 대한 불변(independent of scale)성을 갖는다. 일반적으로 표면 프랙탈 차원이 증가하면 이온의 이동도나 반응성을

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

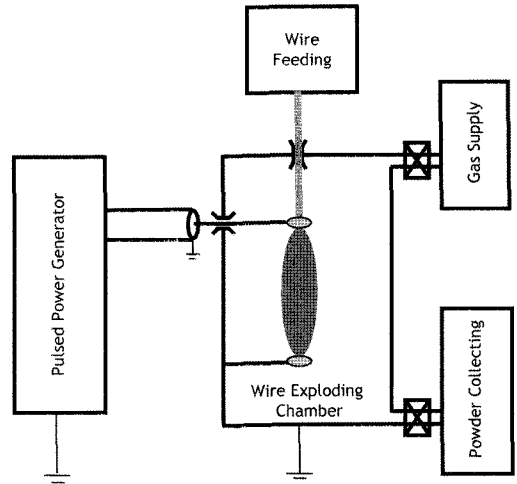
증가시켜 촉매나 에너지 재료의 수율 및 반응속도를 향상시킨다고 잘 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 따라서 같은 표면적을 가진 분말일지라도 프랙탈 차원이 커질수록 성능이 높아지게 된다.

본 연구에서는 전기선 폭발법을 사용하여 Al, Ag, Ni 등의 다양한 금속 나노분말을 제조하고, 금속분말의 표면을 정량적으로 표준화 및 형상화할 수 있는 프랙탈 차원 값을 질소가스 흡착법을 이용하여 결정함으로써, 나노분말 제조조건과 나노분말 표면특성과의 상관관계를 살펴보고자 한다.

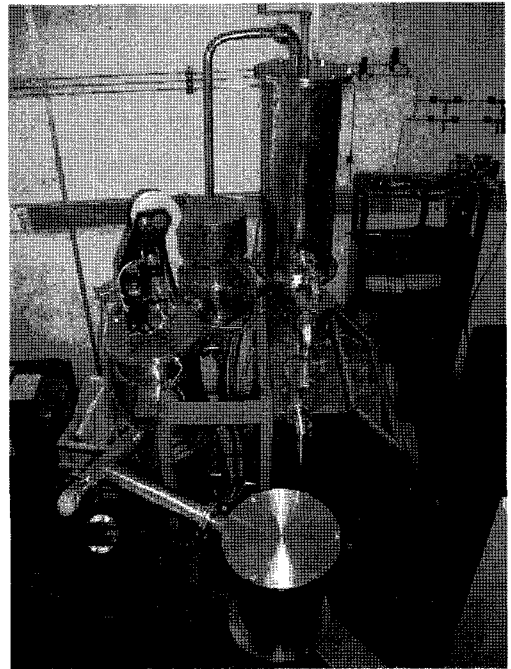
## 2. 실험방법

그림 1(a)은 본 실험을 위해 사용된 전기폭발 장치의 개략도이며, 그림 1(b)는 실험장치를 나타낸다. 전기폭발장치는 분말의 평균크기가 약 100 이하로 시간당 100 g의 분말을 생산할 수 있고, 화학적으로 순수한 금속 나노분말 및 산화물 분말제조를 위하여 설계되었다. 전기폭발장치는 펄스 파워 제너레이터(pulsed power generator), 선재 폭발 챔버(wire exploding chamber), 선재 공급 시스템(wire feeding system), 가스/물 공급 시스템(gas or water supply system), 분말 포집 시스템(powder collecting system)으로 크게 구분할 수 있다.

알루미늄(Al), 은(Ag), 니켈(Ni) 금속와이어를 초당 10 cm 공급할 수 있는 선재공급 시스템을 이용하여 인가전압, 압력, 가스분위기를 변수로 다양한 나노분말을 제조하였다. 이 때 펄스 제너레이터에서 충전된 고전압이 스파크(spark) 갭을 통과하여 전극으로 인가되어지고 금속와이어는 폭발하여 나노분말화되며, 제조된 분말은 분말 분급장치를 통하여 blower에 의해 강제 순환되어 분말포집기인 사이클론(cyclone)과 325 mesh의 섬유필터(fabric filter)에 포집되었다. 포집된 분말의 상온 안정화 및 취급을 용이하게 하기 위하여 챔버 내부를 벤트(vent)라인을 이용하여 대기압으로 유지시킨 후 분당 3 cc의 산소가스를 30분간 챔버 내부에 주입시켜 10시간 후 분말을 포집하였다. 질소가스 흡착법을 이용하여 나노분말의 흡착등온곡선 및 비표면적을 얻었으며, 다중층 흡착이론<sup>8,9)</sup>을 이용하여 흡착등온곡선으로부터 나노분말 표면의 프랙탈 차원 값을 정량적으로 결정하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. PWE (Pulsed Wire Evaporation) apparatus for the synthesis of nanopowders ; (a) Schematic drawing and (b) Photograph.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 전기선 폭발법으로 제조된 알루미늄 나노분말의 질소가스 흡착 등온곡선을 보여주고 있다.

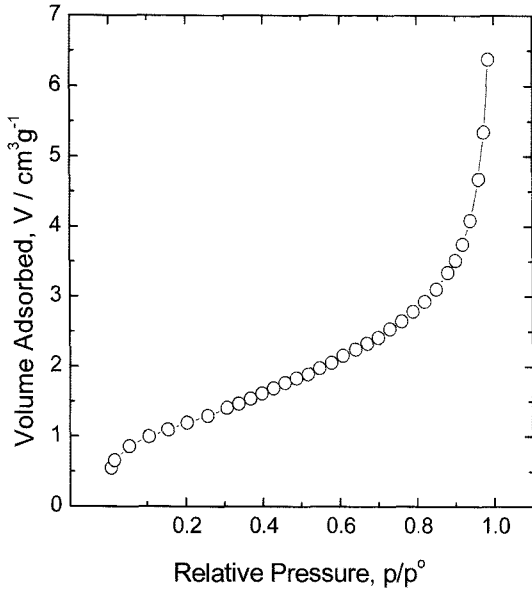
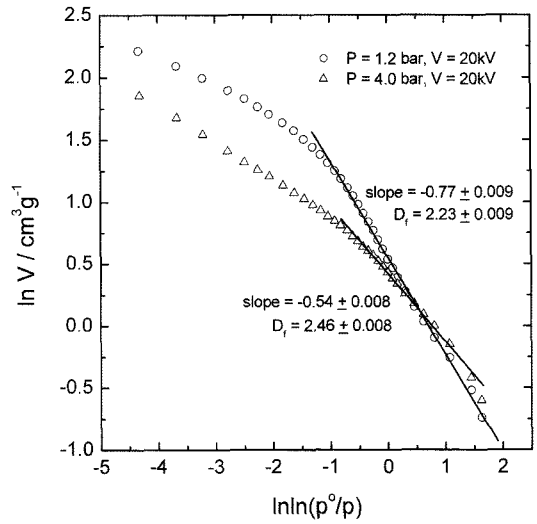


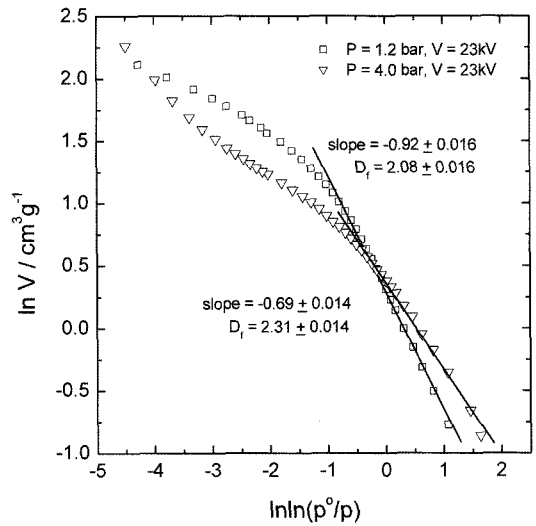
Fig. 2. The N<sub>2</sub> gas adsorption isotherm measured on Al nano-powder.

그림에서 보듯이 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 분류에 따라 비다공성 물질(non-porous material)에서 주로 관찰되는 Type II의 흡착등온곡선 형태를 보이고 있다<sup>10)</sup>. 일반적으로 알루미늄 나노분말의 크기에 영향을 미치는 인자로는 압력 및 인가전압이 있다고 잘 알려져 있다. 따라서 압력과 인가전압이 알루미늄 나노분말의 구조적 특성과 프랙탈 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 아르곤 가스의 압력과 인가전압을 변화시켜 가면서 다양한 알루미늄 나노분말을 제조하였다.

그림 3(a, b)는 각각 20 kV, 23 kV의 인가전압에서 아르곤 가스의 압력을 변화시켜 가면서 제조된 알루미늄 나노분말로부터 얻은 흡착등온 곡선을  $\ln \ln(P^0/P)$ 에 대하여  $\ln(V/V_{mono})$ 을 나타낸 그림이다. 이때 알루미늄 분말은 제조조건에 따른 분말의 크기를 조사하기 위하여 분급장치를 사용하지 않고 챔버 내에서만 포집되었다. 제조된 나노분말의 표면 프랙탈 차원 결정을 위해 그림 2의 직선영역에서 다음 식을 이용하여 프랙탈 차원 값을 결정하였다. 직선의 기울기를  $s$ 라 하면  $\delta = 3(1+s) - 2$ 의 식을 이용하여  $\delta > 0$ 인 경우에는 고체-기체사이에 반데르발스 힘이 우세한 경우로써 아래의 식 (1)을 이용하여 프랙탈 차원을 결정하고,  $\delta < 0$ 인 경우에는 액체-기체 계면의



(a)



(b)

Fig. 3. Plots of  $\ln V$  against  $\ln \ln (P^0/P)$  reconstructed from the N<sub>2</sub> adsorption isotherms of Al nano-powders prepared at (a) V=20 kV and (b) V=23 kV as a function of Ar gas pressure.

표면에너지가 우세한 영역으로써 식 (2)를 이용하여 프랙탈 차원 값을 결정할 수 있다<sup>11-14)</sup>.

$$\ln\left(\frac{V}{V_{mono}}\right) = const. + \left(\frac{D_f - 3}{3}\right) \left(\ln \ln\left(\frac{P^0}{P}\right)\right) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{V}{V_{mono}}\right) = const. + (D_f - 3) \left(\ln \ln\left(\frac{P^0}{P}\right)\right) \quad (2)$$

**Table 1.** The values of BET specific surface area,  $A_{\text{BET}}$  and surface fractal dimension,  $D_f$ , of Al nano-powders synthesized as functions of applied voltage and Ar gas pressure

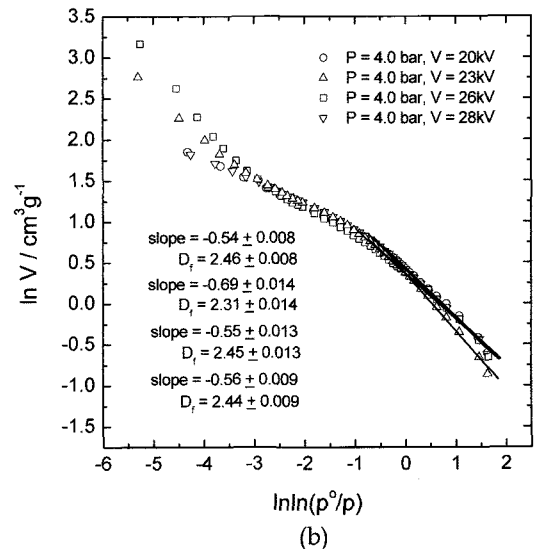
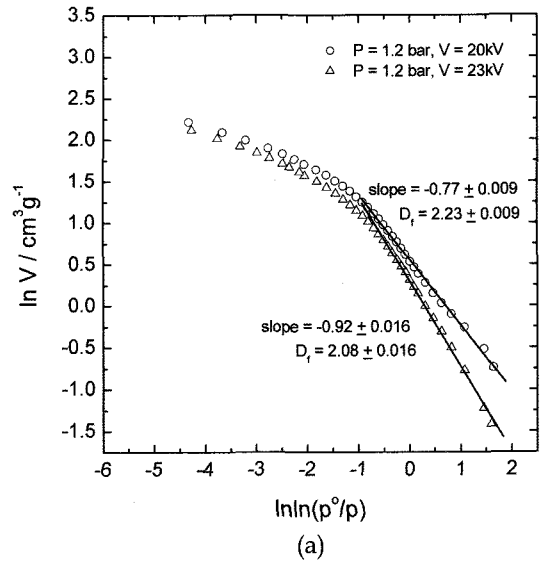
Applied Voltage, Argon gas pressure, V (kV) P (bar)	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$D_f$ (-)
20 4.0	8.9	2.46
23 4.0	11.9	2.31
26 4.0	12.3	2.45
28 4.0	12.8	2.44
20 1.2	10.1	2.23
23 1.2	13.6	2.08

여기서,  $V$ 는 질소가스 흡착부피,  $V_{\text{mono}}$ 는 질소가스 단 일층 흡착부피,  $D_f$ 는 프랙탈 차원,  $P^0$ 는 질소가스 포화압력,  $P$ 는 질소가스 흡착평형압력을 나타낸다.

그림 2(a, b)의 두 경우 모두  $\delta$  값이 0보다 작으므로 식 (2)을 통하여 프랙탈 차원을 결정하였고, 결정된 프랙탈 차원 및 질소가스 흡착법을 통해 얻어진 총 표면적을 표 1에 정리하였다. 결과에서 보듯이 아르곤 가스의 압력이 증가할수록 BET 비표면적  $A_{\text{BET}}$ 는 감소하였지만 프랙탈 차원은 증가하였음을 확인하였다.

그림 4(a, b)는 각각 아르곤 가스의 압력을 1.2 bar, 4.0 bar로 고정시키고 인가전압을 변화시켜 가면서 제조한 알루미늄 나노분말의 흡착등온곡선을  $\ln \ln(P^0/P)$ 에 대하여  $\ln(V/V_{\text{mono}})$ 를 나타낸 것으로서 위에서 서술한 바와 같은 방법으로 분말의 표면 프랙탈 차원을 결정하였다. 표 1에서 보듯이 인가압력이 증가할수록  $A_{\text{BET}}$ 는 증가하였고 반면, 프랙탈 차원은 아르곤 가스의 압력이 4.0 bar인 경우 거의 변화하지 않았고 1.2 bar인 경우 다소 감소하였음을 확인하였다. BET 비표면적  $A_{\text{BET}}$ 는 나노분말의 크기에 직접적으로 영향을 받지만, 표면 프랙탈 차원  $D_f$ 는 입자의 표면 거칠기의 정도와 직접적인 관련이 있기 때문에  $A_{\text{BET}}$ 와  $D_f$ 는 공정조건에 대하여 반드시 같은 증가 또는 감소의 경향성을 갖지는 않는다.

아르곤 가스의 압력이 4.0 bar, 인가전압이 28 kV인 조건에서 제조된 알루미늄 나노분말이 높은  $A_{\text{BET}}$  ( $=12.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 값을 가지면서 비교적 높은 값의 프랙탈 차원, 약 2.44를 갖는 것을 확인하였다. 또한, Ar gas의 압력이 1.2 bar인 경우는 4.0 bar인 경우보다 인가전압이 증가함에 따라 프랙탈 차원이 크게 감소한다는 사실로부터 인가전압을 크게 하면서 아르곤



**Fig. 4.** Plots of  $\ln V$  against  $\ln \ln(p^0/p)$  reconstructed from the  $\text{N}_2$  adsorption isotherms of Al nano-powders prepared at (a)  $P=1.2$  bar and (b)  $P=4.0$  bar as a function of applied voltage.

가스의 압력 또한 증가시키는 조건이 표면적을 높이면서 동시에 거친 표면거칠기를 갖는 고성능 나노분말 제조의 최적조건이라 생각된다.

그림 5(a, b)는 인가전압 20 kV, 아르곤 가스압력 1.0 bar에서 얻어진 은(Ag)나노분말을 각각 챔버, 필터(filter)에서 수집하여 질소가스흡착법으로부터 얻은 흡착등온곡선을  $\ln \ln(P^0/P)$ 에 대하여  $\ln(V/V_{\text{mono}})$ 를 나

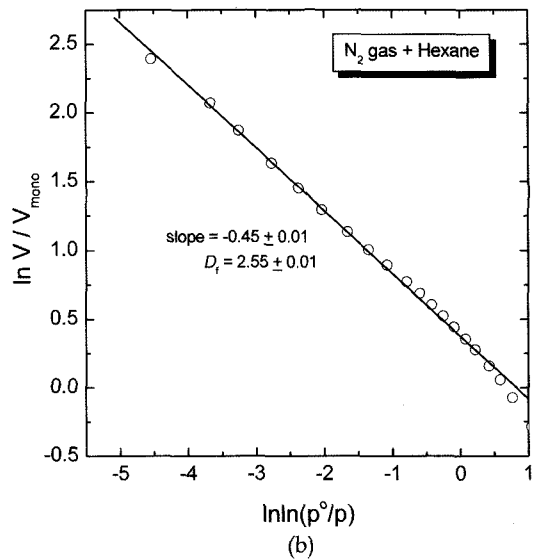
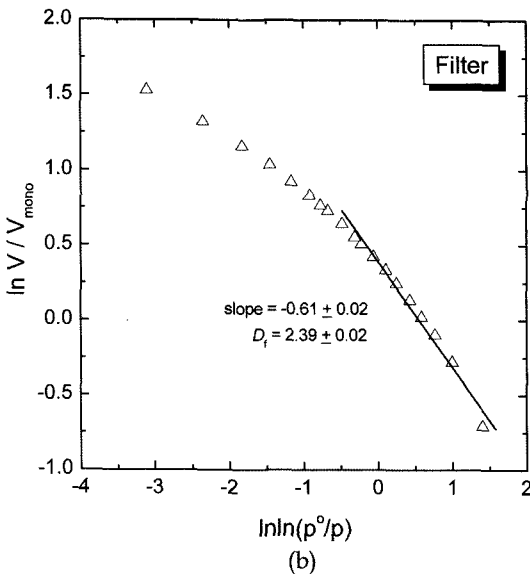
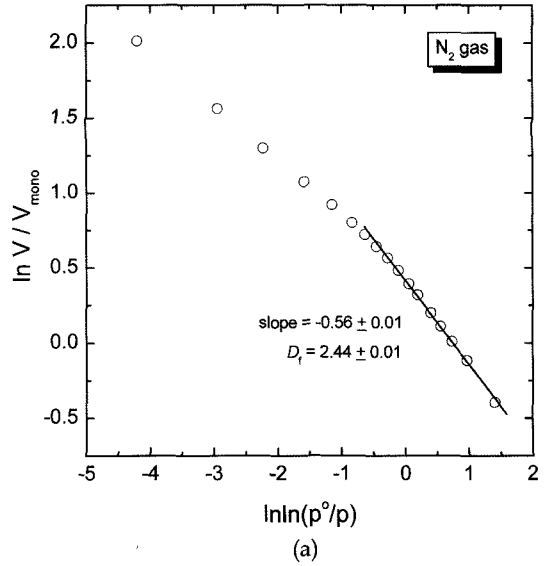
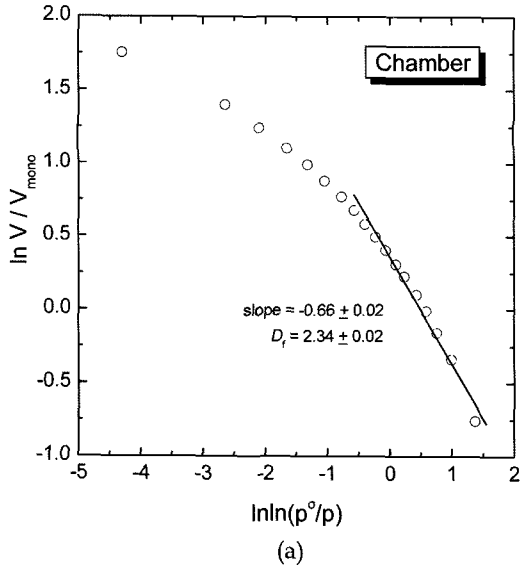


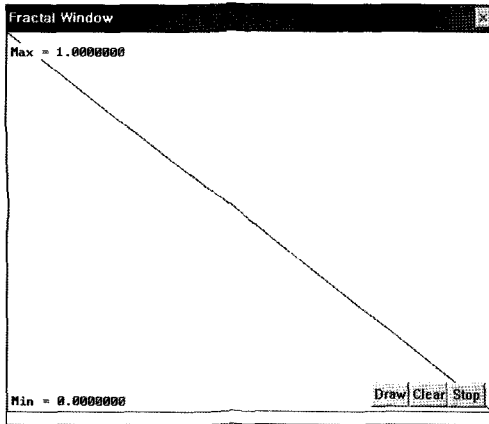
Fig. 5. Plots of  $\ln V$  against  $\ln \ln (P^0/P)$  reconstructed from the  $N_2$  adsorption isotherms of Ag nano-powders collected at (a) chamber and (b) filter, respectively.

Fig. 6. Plots of  $\ln V$  against  $\ln \ln (P^0/P)$  reconstructed from the  $N_2$  adsorption isotherms of Ni nano-powders prepared in an atmosphere of (a)  $N_2$  and (b)  $N_2 + \text{Hexane}$ , respectively.

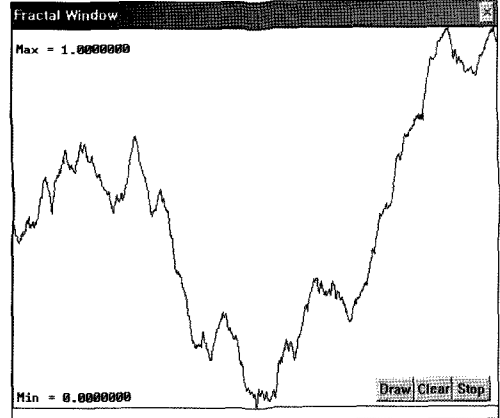
타낸 것이다. 프랙탈 차원을 결정한 결과 챔버에서 포집한 분말이 2.34, 필터에서 포집한 분말이 2.39의 값을 보였으며, 필터에서 포집한 은 나노분말의  $A_{BET}$  값이  $2.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로써 챔버에서 수집한 은 나노분말의  $A_{BET}$  ( $=2.21 \text{ m}^2/\text{g}$ )보다 큰 값을 가짐을 확인하였다. 즉, 필터를 이용하여 더 작은 크기의 분말을 포집하는 것이 보다 적은 크기의 분말 비율을 높여 표면적

을 넓히고, 동시에 프랙탈 차원을 증가시킴에 따라 추진제 또는 촉매로써의 특성을 향상시키리라 예상할 수 있다.

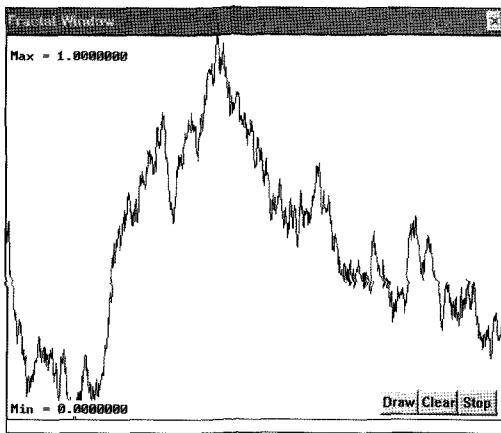
그림 6a는 인가전압 30 kV, 불활성 분위기의 질소 가스 압력 1.2 bar의 조건에서 제조된 니켈(Ni) 나노분말의 흡착등온 곡선이며, 그림 6b 보다 입도가 작은 분말을 제조하기 위해 헥산(Hexane) 증기를 챔버



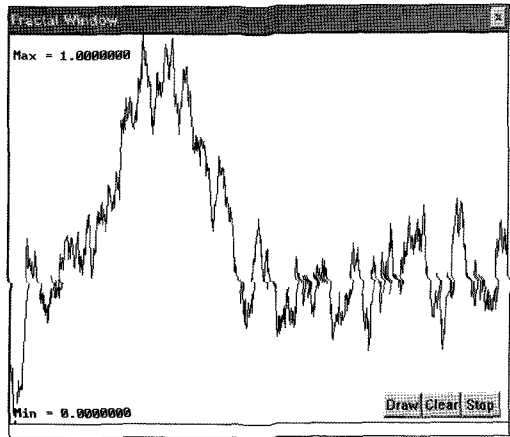
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7. Fractal line profiles generated by midpoint displacement (a)  $D_f = 1.0$ , (b)  $D_f = 1.2$ , (c)  $D_f = 1.5$  and (d)  $D_f = 2.0$ .

내에 조성하여 제조한 니켈 나노분말의 흡착등온곡선이다. 핵산 증기를 첨가함에 따라 니켈 나노분말의  $A_{\text{BET}}$ 가  $3.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서  $8.98 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 크게 증가하였으며 프랙탈 차원 또한 2.44에서 2.55로 증가함을 알 수 있었다. 즉, 핵산 증기가 니켈 나노분말의 크기를 감소시켜 표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 표면을 더욱 거칠게 하여 프랙탈 차원 값을 증가시킨다는 결론을 내릴 수 있었다.

보다 구체적인 나노 금속 분말 표면의 형상화와 정량적인 표준화를 위하여 C 언어를 사용하여 제작된 프로그램을 사용하여 각각의 프랙탈 차원에 해당되는 재료표면을 형상화하였다. 그림 7은 각 선분을 이등분하여 임의변수(random variable)를 변화시킴으로써

선(line)의 형상을 변화시키는 midpoint displacement 법을 사용하여 프랙탈 차원이 1.0에서 1.2, 1.5, 2.0로 변함에 따른 fractal profile을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 프랙탈 차원이 증가할수록 일직선에서 요동(fluctuation)이 점점 심해지는 것을 알 수 있다. 그림 8은 같은 방법을 사용하여 차원을 한 단계 높여 프랙탈 차원 2와 3 사이에서 임의변수를 변화시켜가면서 얻은 표면 이미지 형상을 보여주고 있다. 프랙탈 차원이 2.0에서 2.2, 2.5, 2.9로 변화함에 따라 편평한 2차원의 표면에서 보다 울퉁불퉁하고 거친 표면의 3차원 벌크형상으로 변화하는 것을 확인할 수 있다. 위의 결과는 질소가스 흡착법을 이용하여 정량적으로 구한 프랙탈 차원에 대응하는 나노 금

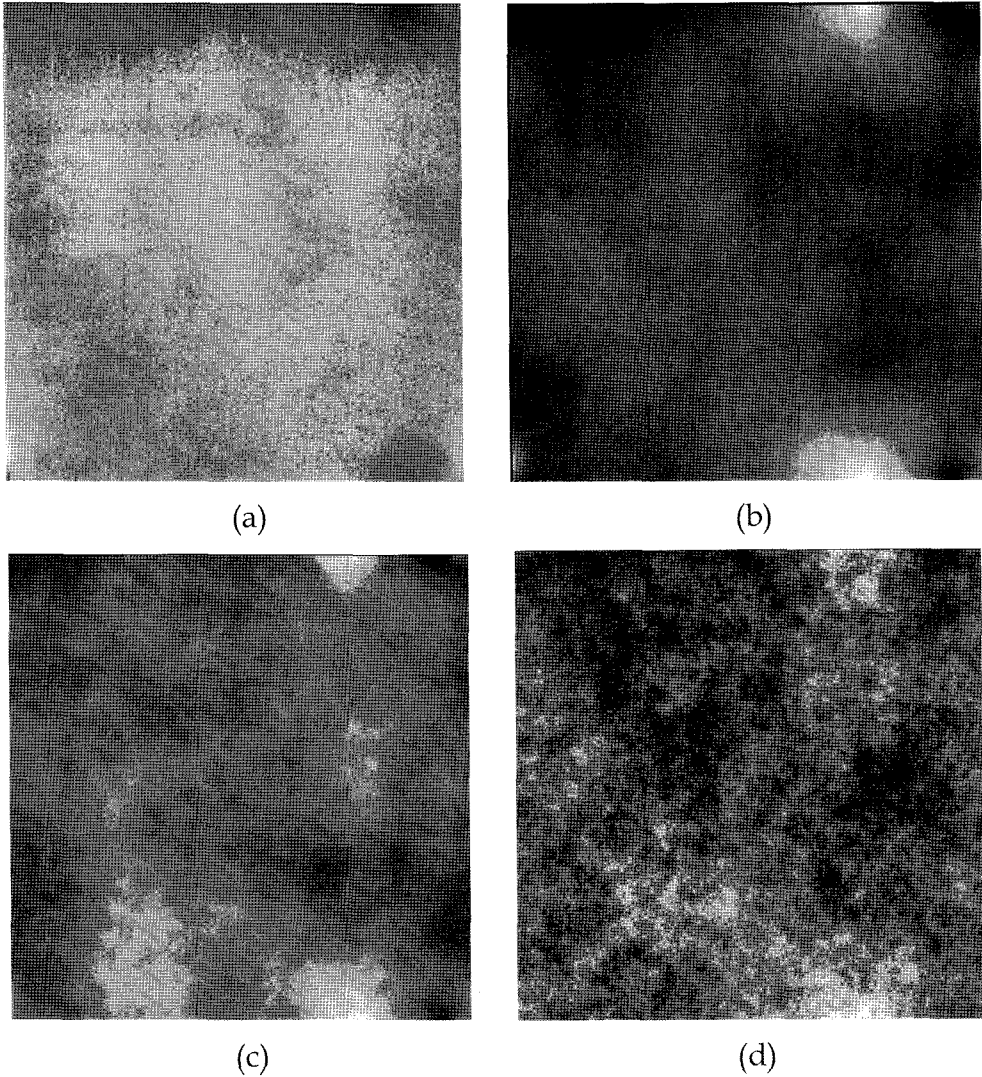


Fig. 8. Fractal Surface images generated by midpoint displacement (a)  $D_f=2.0$ , (b)  $D_f=2.2$ , (c)  $D_f=2.5$  and (d)  $D_f=2.9$ .

속 분말의 표면을 직접적으로 형상화하기 위한 결과로써 큰 의미를 가진다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전기선 폭발법을 이용하여 제조된 알루미늄(Al), 은(Ag), 니켈(Ni) 나노분말의 표면특성을 질소가스 흡착법을 이용하여 조사하였다. 가스압력, 인가전압, 가스분위기와 같은 공정변수들을 변화시켜 가면서 다양한 나노분말을 제조하였고 이들의 표면거칠기를 프랙탈 개념을 바탕으로 한 다중층 흡

착이론을 이용하여 정량화하였다. 그 결과, 인가전압을 크게 하면서 아르곤 가스의 압력을 증가시키는 공정조건이 분말의 표면적을 높이면서 동시에 거친 표면거칠기를 갖는 고성능 나노분말 제조의 최적조건이라 생각된다. 핵산증기를 사용하였을 경우 불활성 질소가스를 사용하였을 때 보다 프랙탈 차원이 크게 증가한 나노분말이 제조됨을 확인함으로써 향후 촉매로 활용 시 반응성이 매우 향상 될 거라 예상된다. 또한, 각각의 프랙탈 차원에 대응하는 표면형상을 컴퓨터 시뮬레이션을 사용하여 성공적으로 형상화하였다.

## 감사의 글

본 논문은 공공기술연구회 협동연구사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Y. R. Uhm, Y. H. Oh, G.-H. Lee, M. K. Lee and C. K. Rhee: *Solid State Phenomena*, **119** (2007) 171.
2. Y. R. Uhm, W. W. Kim, S. J. Kim, C. S. Kim and C. K. Rhee: *Journal of applied physics*, **93** (2003) 7196.
3. Y. R. Uhma, J. H. Park, W. W. Kima, C.-H. Chob and C. K. Rhee: *Materials Science and Engineering B*, **106** (2004) 224.
4. Y. R. Uhm, W. W. Kim and C. K. Rhee: *Scripta Materialia*, **50** (2004) 561.
5. B. B. Mandelbrot: *The fractal geometry of nature*, W. H. Freeman and Company, New York (1983).
6. J. Y. Go, S. I. Pyun and Y. D. Hahn: *J Electroanal Chem*, **549** (2003) 49.
7. K. N. Jung and S. I. Pyun: *Electrochim Acta*, **51** (2006) 2646.
8. P. Pfeifer, Y. J. Wu, M. W. Cole and J. Krim: *Phys Rev Lett.*, **62** (1989) 1997.
9. P. Pfeifer and K. Y. Liu: Multilayer adsorption as a tool to investigate the fractal nature of porous adsorbents. In: Rudzinski W, Steele WA, Zgrablich G, editors. *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*, Elsevier, New York, **104** (1997) 625.
10. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska: *Pure Appl Chem*, **57** (1985) 603.
11. M. Kruk and M. Jaroniec: *Chem Mater*, **13** (2001) 3169.
12. I. M. K. Ismail and P. Pfeifer: *Langmuir*, **10** (1994) 1532.
13. S. B. Lee, S.-I. Pyun and C. K. Rhee: *Carbon*, **41** (2003) 2446.
14. G.-J. Lee and S.-I. Pyun: *Carbon*, **43** (2005) 1778.