

## 이송식 열 플라즈마를 이용한 나노입자 제조

조태진 · 김현창\* · 한창석<sup>a</sup> · 김좌연<sup>b</sup> · 김영석<sup>c</sup>

호서대학교 화학공학과, <sup>a</sup>국방과학기술학과, <sup>b</sup>신소재공학과, <sup>c</sup>(주)에드플라텍

### Production of Nano Powder by Using Transferred Thermal Plasma

Tae Jin Jo, Heon Chang Kim\*, Chang Suk Han<sup>a</sup>, Jwa Yeon Kim<sup>b</sup> and Young Suk Kim<sup>c</sup>

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

<sup>a</sup>Department of Defense Science and Technology, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

<sup>c</sup>Adplatech, Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Dajeon, 305-811, Korea

(Received March 1, 2007; Accepted April 16, 2007)

**Abstract** It is well known that thermal plasma process has lots of advantages such as high temperature and good quality for synthesis of nano particles. In this research, we attempt the synthesis of nano unitary and composite powder (Ag, Mg-Al, Zr-V-Fe) using transferred thermal plasma. Nano particles of metal alloy, ranging from 20 nm to 150 nm, have been synthesized by this process.

**Keywords :** Thermal plasma, Nano, Transferred-type

### 1. 서 론

최근 나노(nano)에 대한 관심이 전 세계적으로 높아지면서 나노 입자에 대한 연구가 선진국 중심으로 비약적인 발전을 해 오고 있다<sup>1)</sup>. 나노입자제조란 통상 100 nm이하의 극미세입자를 제조하는 것으로서 금속재료, 세라믹재료, 고분자 재료 등 다양한 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있는데, 나노분말에 대한 연구가 관심을 모으는 이유는 입자가 극미세해짐에 따라 마이크로 이상의 입자가 가지지 못하는 특이한 기계적, 물리적 특성을 나타내기 때문이다.<sup>2)</sup>

나노 분말을 제조하는 방법은 크게 top-down 방식과 bottom-up 방식으로 구분된다. Top-down 방식은 큰 재료를 물리적으로 분쇄하여 점점 미세하게 만드는 방법으로 입자의 크기를 미세하게 하는데 한계가 있다. Bottom-up 방식은 원자 또는 분자와 같은 작은 입자를 쌓아나가는 방법으로 전혀 새로운 물질을 만들 수 있는 잠재력을 가지고 있으며, 반응조건

에 따라 크기를 조절할 수 있다는 장점이 있다.

나노입자를 제조하는 여러 가지 기술 중에서 열플라즈마법은 고온의 플라즈마 flame을 분출하여 시료를 가열 및 증발 시키는 것으로, 일반적으로 얻을 수 없는 초고온(~10<sup>4</sup> K)의 환경을 제공할 수 있으므로 비점이 높은 금속물질들을 빠른 속도로 증발분해가 가능하고 급냉에 의하여 입자성장이 억제될 수 있기 때문에 다양한 성분의 순도 높은 초미립자를 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 액상법에 비해 공정이 간단하고 연속공정이 가능하여 나노입자를 제조하는 방법으로 각광받고 있다<sup>3-6)</sup>.

열플라즈마에서는 플라즈마를 발생시키는 토치의 구조에 따라 이송식(transferred type)과 비이송식(non-transferred type)으로 분류할 수 있다. 비이송식의 경우는, 모든 전극이 토치 내부에 장착되어 아크를 발생시키고, 이 아크는 후방에서 나오는 carrier gas에 의하여 외부로 분출된다. 이 방식은 상대적으로 비점이 낮은 금속이나 액상 기상의 시료에 유리

\*Corresponding Author : [Tel : +82-41-540-5752; E-mail : heonchan@office.hoseo.ac.kr]

하나 시료를 주입하는 장치를 따로 부착시키거나 토치 제작시 시료의 주입구를 따로 만들어야하므로 토치의 설계가 복잡해진다. 이송식의 경우는, 아크를 형성시키기 위한 전극 중 하나가 토치 밖에 존재하는 형태를 말하며, 토치 밖에 존재하는 전극이 보통 처리 대상 물질(시료)이기 때문에 열효율이 높고 후방에서 나오는 carrier gas가 아크를 가늘게 하여 전류 밀도를 높여주므로 비이송식에 비해 좀 더 높은 열을 낼 수 있다. 높은 열효율로 인해 비점이 높은 금속의 적용이 용이하다는 큰 장점을 가지고 있으며 열 플라즈마의 단점으로 지적되고 있는 고 소비전력은 이송식 타입으로 전환할 경우 크게 보완할 수 있으므로 이에 따라 제조단가도 낮출 수 있다. 또한 이송식 타입은 전극의 거리에 따라 아크의 길이를 쉽게 조절할 수 있으며, 이는 아크의 전압과 밀접한 관계가 있으므로 운전변수에 중요한 요인이 된다<sup>7)</sup>.

본 연구의 목적은 이송식 열 플라즈마 아크 방전법을 이용하여 단일성분 및 여러 합금계의 나노분말을 제조하는 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험장치

본 실험에서 사용된 나노입자 제조용 열 플라즈마 장치는 그림 1에 나타난 것과 같이 power supply,

plasma torch, reaction chamber, cooling tube, collection chamber, scrubber, vacuum pump로 구성되어 있다. 3상으로 된 AC 380 V 전원을 이용하는 power supply는 DC로 전환되어 직류형 Torch로 이송되며, torch 작동시 시료의 저항, 토치와 시료의 거리에 따라 전압이 재결정된다. 열 플라즈마에서 가장 중요한 변수로 작용되는 전류는 이곳에서 변화가 가능하다. 본 연구에서 사용한 plasma torch는 열음극형으로 텅스텐 음극봉과 노즐 출구가 5 mm인 구리합금 양극으로 구성되어 있고, 양극을 시료홀더에 추가로 설치하여 이송식으로 전환할 경우 아크가 시료까지 직접 전달되어 열효율을 더욱 높일 수 있도록 구성하였다. reaction chamber, cooling tube 및 torch는 이중벽으로 이루어져 있으며, 이중벽 내부에는 장치가 고온으로부터 보호될 수 있도록 냉각 채널을 설치하였다. collection chamber 내부에는 bag filter를 설치하여 collection chamber 밑으로 나노분말이 포집되게 하였고, scrubber는 배출가스가 그대로 외부에 노출되지 않도록 3단계에 걸쳐 세정 작업이 이루어지며 vacuum pump는 나노입자들이 bag filter쪽으로 잘 흘러갈 수 있게 후단부를 감압시켜주는 역할을 한다.

### 2.2. Ag 단일 성분계 실험

단일 성분인 Ag 벌크 시료를 반응챔버 내부에 위치한 흑연 성분의 도가니 안에 들어갈 수 있도록 알

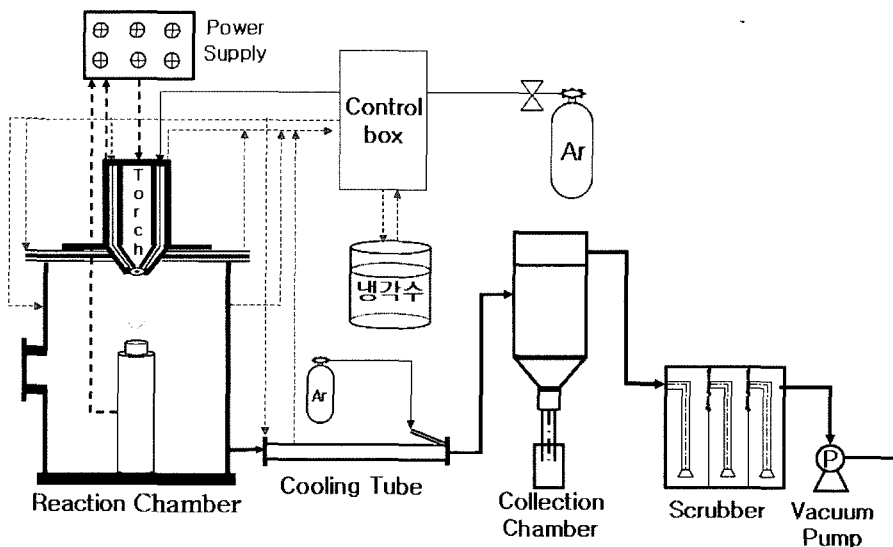


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

맞게 arc melting하여 이송식 열플라즈마 아크로 직접 가열시켜 용융, 증발된 것을 빠른 냉각 공정을 통해 나노 사이즈의 Ag입자들을 제조하였다. 실험조건은 전류 130 A, 유량 20 l/min, 2 bar로 실험하였으며 시료와 음극과의 거리는 30 mm, carrier gas로는 고순도 Ar을 사용하였다

### 2.3. Mg-Al 2성분계 실험

본 실험에서는 열음극형 직류 플라즈마 발생장치를 이송식으로 작동시켜 Mg-Al 2성분계 합금으로부터 복합 금속분말의 제조를 시도하였다. carrier gas의 압력은 2 bar, 유량은 20 l/min, 음극과 시료와의 거리는 20 mm로 유지하였으며, 전류는 100~200 A로 서서히 증가시켰다.

### 3.3. Zr-V-Fe 3성분계 실험

본 실험에서는 Zr, V, Fe의 3성분을 57:36:7의 조성에 맞추어 Arc melting으로 제조한 3성분계합금 ingot을 시료로 하여 실험 하였다. 실험조건은 전류 75 A, carrier gas의 유량과 압력은 30 l/min, 2 bar로 실험하였으며, 시료와 음극과의 거리는 40 mm,

Carrier Gas는 고순도 Ar을 사용하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. Ag 단일 성분계 실험

그림 2는 반응 후 반응챔버에서 포집한 Ag나노

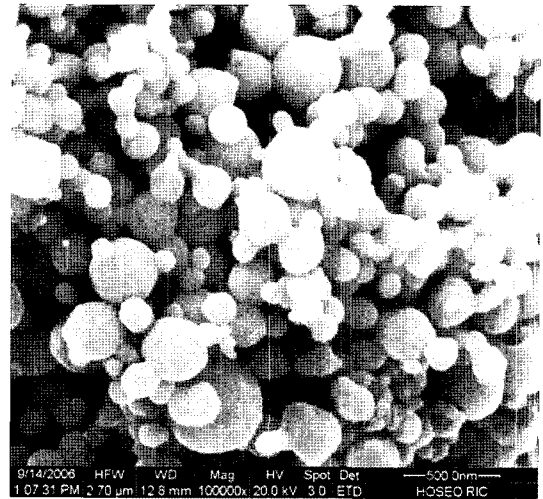


Fig. 2. SEM photographs of Silver nano powder synthesized.

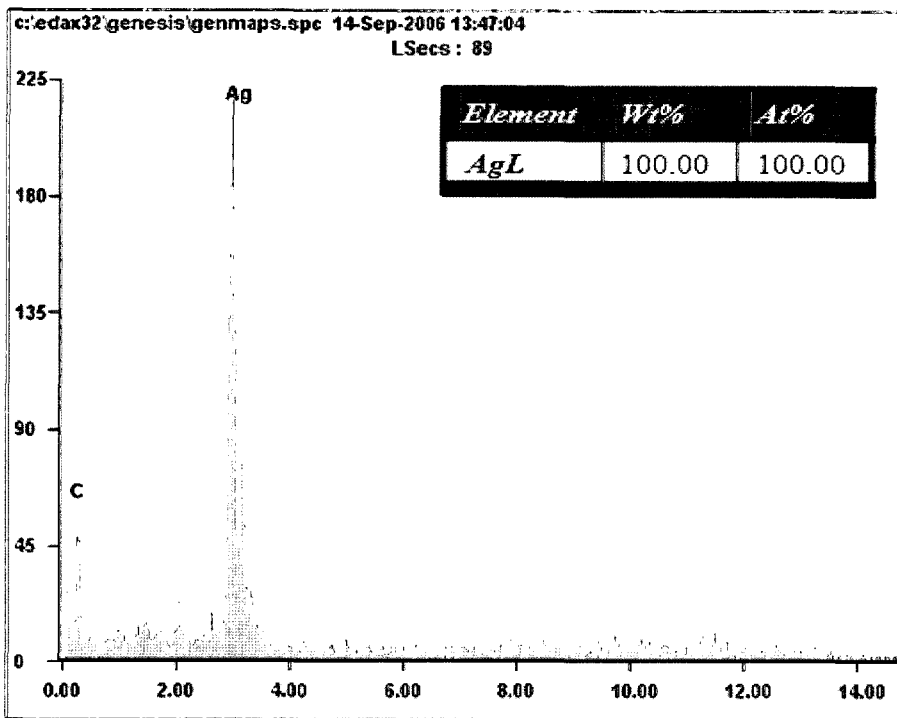


Fig. 3. EDS analysis of the Ag powder synthesized.

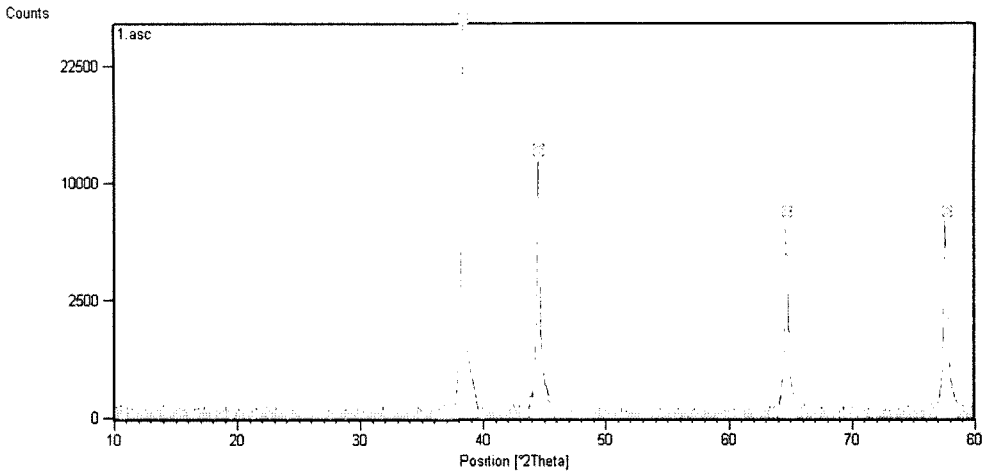


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the silver nano powder.

파우더로서 평균 100 nm의 입자를 관찰 할 수 있다. 그림 3은 포집한 나노분말을 EDS 분석 결과로 불순물이 없는 순수한 Ag나노입자가 제조되었음을 나타낸다. 그림 4에서는 결정구조를 알아보기 위한 XRD 분석결과로서 모든 피크가 Ag피크와 일치함을 보이고 있다. 이는 열플라즈마 공정 특성상 후처리 공정 없이 불순물이 포함되지 않은 Ag나노 분말을 제조할 수 있음을 나타낸다.

### 3.2. Mg-Al 2성분계 실험

그림 5는 반응챔버에서 포집한 분말의 SEM사진으로 입자들이 서로 응집되어 있으나 입경이 약 10~20 nm인 균일한 크기의 구형 입자가 제조되었

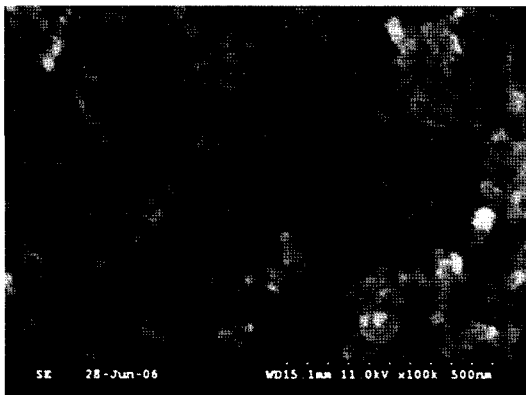


Fig. 5. SEM photographs of the Mg-Al nano powder synthesized.

음을 확인할 수 있다. 그림 6에 나타낸 EDS 그래프를 살펴보면 시료의 주성분인 Mg, Al이 검출되었으며 진공펌프를 사용하여 실험 전에 반응챔버로부터 공기를 제거하였으나 산소 성분이 검출된 것으로 보아 반응챔버가 완벽하게 밀폐되지 못하였거나 포집하는 과정에서 산화되었을 것으로 추정된다. 탄소 성분은 EDS 분석에 사용된 카본테이프로부터 검출되었거나 그래파이트로 제작된 시료 도가니로부터 발생되었을 가능성이 있다. 그림 7에 나타낸 XRD 분석으로부터 37.86°, 44.08°, 77.27°에서 Mg-Al Alloy에 해당하는 피크가 검출되었으나 대부분의 분말이  $MgAl_2O_4$ 로 산화되었으며 MgO에 해당하는 피크들도 검출되었다. MgO가 관찰된 것은 Mg의 비점 1090°C이 Al의 비점 2467°C보다 낮기 때문에 전류를 100 A에서 200 A까지 서서히 증가시키는 과정에서 Mg이 먼저 증발되어 생성된 것으로 판단된다.

### 3.3. Zr-V-Fe 3성분계 실험

그림 8은 Zr-V-Fe 3성분계 ingot을 시료로 하여 반응챔버에서 포집한 분말의 SEM 사진으로 대부분 약 20~50 nm의 구형 입자들로 이루어져 있으며, 약 100 nm의 입자들도 관찰할 수 있다. 그림 9의 EDS 분석으로부터 시료에 포함되어 있던 Zr, V, Fe 3성분 모두 관찰되었으나 시료의 조성과는 많은 차이를 보였다. V 성분이 상대적으로 가장 많이 검출된 것은 비점이 Zr의 비점

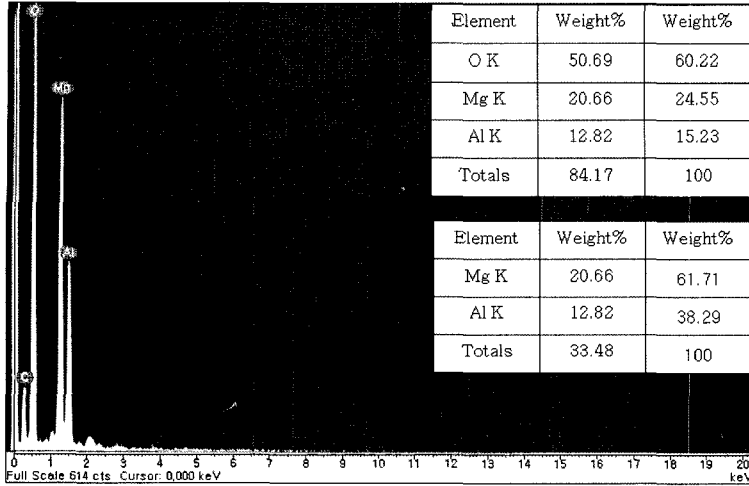


Fig. 6. EDS analysis of the Mg-Al powder synthesized.

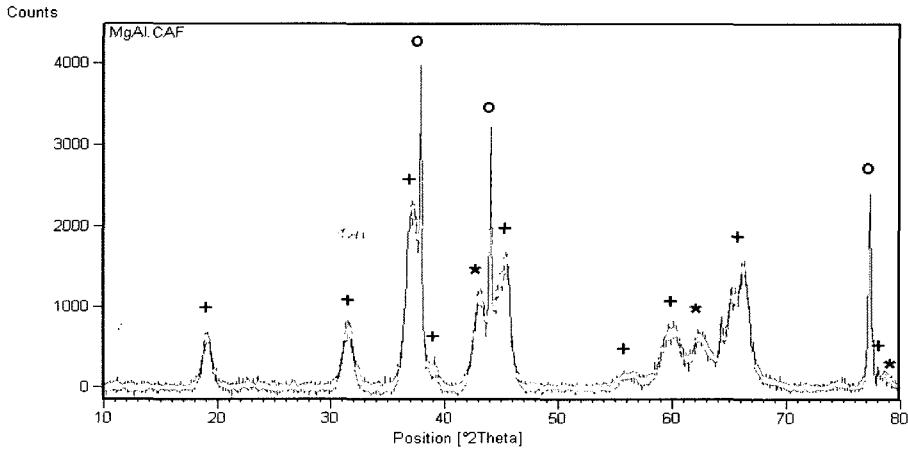


Fig. 7. X-ray Diffraction patterns of Mg-Al nano powders.

4377°C보다 약 1000°C 낮아 Zr 성분보다 상대적으로 많은 양이 증발되었고 Fe의 비점 2750°C보다 약 600°C 높지만 시료에 Fe 성분보다 상대적으로 많은 양이 존재하였기 때문인 것으로 사료된다. 그림 10의 XRD 분석을 살펴보면 EDS 분석에서 Zr 성분이 상대적으로 적게 검출되었지만 ZrO<sub>2</sub>에 해당하는 피크가 30.54°, 35.50°, 51.06°, 60.72°에서 관찰되었으며 약 20°~30° 사이에서 많은 양의 Zr-V-Fe 산화물이 관찰되어 제조된 분말의 산화를 방지할 수 있는 제조방법이 필요하다고 판단된다. 또한 그림 11에 나타난 BET의 결과로부터 비표면적이 23.3 m<sup>2</sup>/g임을 알 수 있었으며, 그림 12는 입도 분석기(PSA)의 결과로 평균 입경

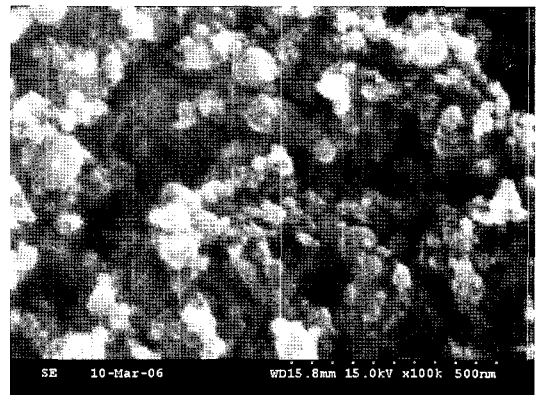


Fig 8. SEM photographs of the Zr-V-Fe nano powders synthesized.

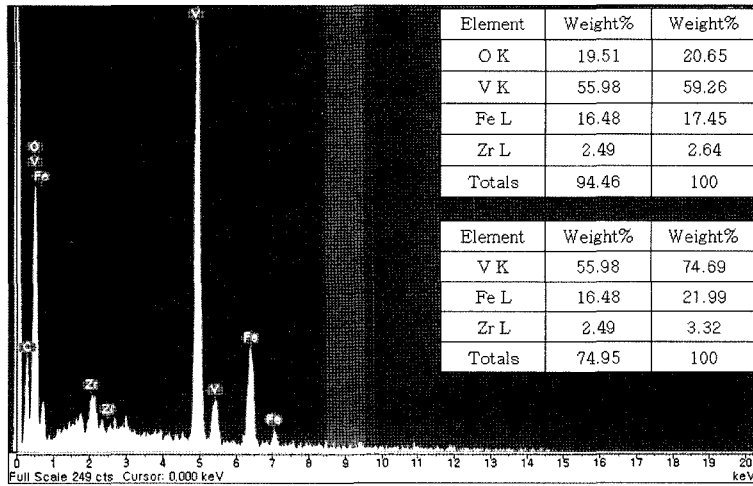


Fig. 9. EDS analysis of the Zr-V-Fe powder synthesized.

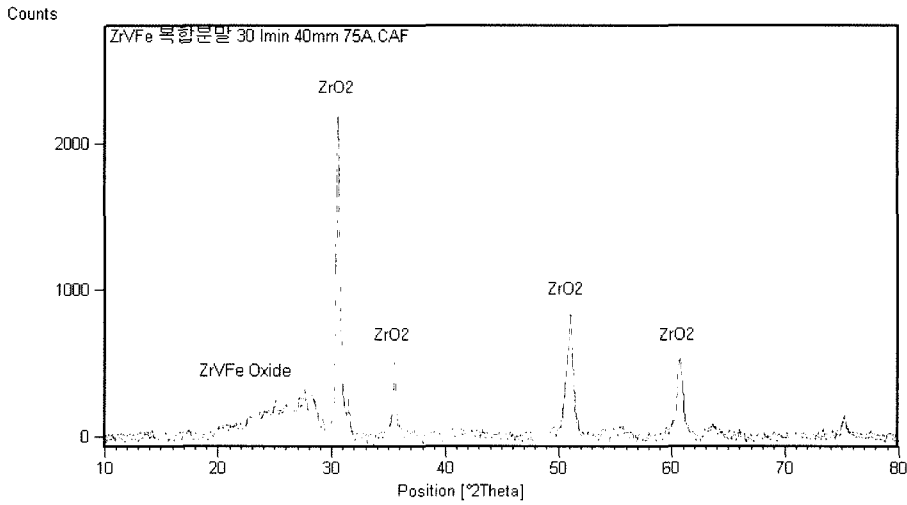


Fig. 10. X-ray Diffraction patterns of Zr-V-Fe nano powders.

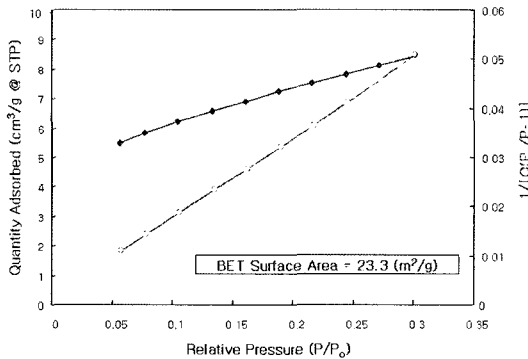


Fig. 11. BET analysis of the Zr-V-Fe powder synthesized.

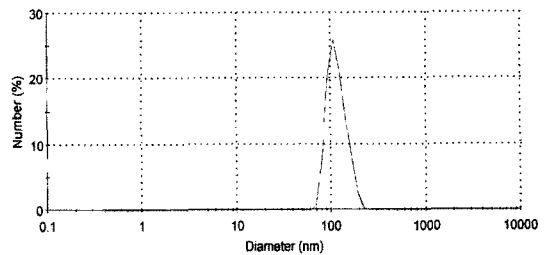


Fig. 12. Particle size distribution of Zr-V-Fe Powder Prepared.

은 111 nm로 측정되었으나 그림 8의 SEM 사진에서 관찰된 입자 크기와 비교하여 많은 차이가 있었

다. 이는 응집된 나노입자들이 충분히 분산되지 못하여 실제 입자보다 크게 측정되어진 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 이송식 열 플라즈마 아크 방전법을 이용하여 단일성분 및 여러 합금계의 금속나노분말을 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Ag 단일 성분계; 평균 100 nm, Mg-Al 2성분계; 10~20 nm, Zr-V-Fe 3성분 : 약 20~50 nm의 구형 입자를 제조할 수 있었다.

2) 제조된 나노입자의 XRD분석 결과 출발시료와 같은 성분의 나노입자가 생성되었음을 확인할 수 있으며,

3) 출발시료에 따라 입도에 큰 영향이 있음을 보였으며, 이는 열 플라즈마 공정을 이용 한 나노입자 제조시 출발시료의 특성에 따라 입도변화가 크다는 것을 알 수 있다. 이는 플라즈마의 냉각속도에 의해 입자크기가 제어되므로 각 시료의 물성 즉, 비점과 증기압이 다르기 때문에 입자크기의 영향을 주는 것으로 사료된다.

4) 다성분계의 실험에서는 해당원소의 증기압과 비점의 차이에 의해 조성이 결정됨을 알 수 있으며, 이

는 열 플라즈마를 이용하여 나노입자 제조시 원료물질의 특성에 기준을 두어 조성을 조절하여야 함을 시사한다.

#### 감사의 글

본 연구는 호서대학교 나노소재 및 응용제품 지역 혁신센터(RIC)의 지원(과제번호 RIC연구 4-10)으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. M. N. Ritter and T. Abraham: American Ceramic Society, **76**(6) (1997).
2. K. H. Kim., S. K. Kang, and H. S. Lee: Advanced Information Analysis Report, KISTI, Seoul (2002) **140** (Korean).
3. M. I. Boulos: IEEE Transactions On Plasma Science, **19**(6), (1991).
4. M. I. Boulos, P. Fauchais and E. Pfender: Fundamentals and Applications Vol 1, Plenum Press, New York (1994).
5. N. Venkatramani: Current Science, **83**(3), 254-262 (2002).
6. D. H. Park, S. M. Oh,: Thermal plasma processing with applications, Inha Univ. (2004), 313 (Korean).
7. J. F. Coudert, M. P. Planche and P. Fauchais: Plasma Chem. and Plasma Process, **16**(1), (1996), 211.