

화학기상응축공정에 의한 WS₂ 나노입자의 합성 및 특성평가

이동원* · 김주형 · 올레그 토로츠크^o · 윤종열 · 김병기
한국기계연구원 부설 재료연구소, "러시아 폴리텍 대학교 재료과학부

Synthesis and Characterization of WS₂ Nanoparticles by Chemical Vapor Condensation

Dong-Won Lee*, Ju-Hyeong Kim, O. Tolochko^o, Jung-Yeul Yun and Byung-Kee Kim
Department of Powder Materials, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea

^oDepartment of Material Science, State Polytechnic University, Polytechnicheskaya Str., 29,
St. Petersburg, 195251, Russia

(Received July 10, 2008; Accepted August 14, 2008)

Abstract Nano-sized tungsten disulfide (WS₂) powders were synthesized by chemical vapor condensation (CVC) process using tungsten carbonyl (W(CO)₆) as precursor and vaporized pure sulfur. Prior to the synthesis of tungsten disulfide nanoparticles, the pure tungsten nanoparticles were produced by same route to define the optimum synthesis parameters, which were then successfully applied to synthesize tungsten disulfide. The influence of experimental parameters on the phase and chemical composition as well as mean size of the particles for the produced pure tungsten and tungsten disulfide nanoparticles, were investigated.

Keywords : Tungsten disulfide, Chemical vapor condensation, Nanopowder, XRD, FESEM, TEM

1. 서 론

나노미터 크기의 입자는 비정상 결정구조를 가지는 표면부의 물리화학적 특성에 기인하여 벌크(bulk) 상 물질에서 예측하기 어려운 특유의 특성을 발현하므로 첨단소재분야로서 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4].

현재, 나노입자의 제조법은 크게 물리적 제조법과 화학적 합성법으로 크게 나뉘어 연구되고 있으며, 이중 물리적 제조법으로는 가스증발 응축법, 기계적 분쇄법이 있고, 화학적 합성법은 액상법과 기상법으로 대별되어지는데, 기상법은 다시 증발-응축과 화학기상응축으로 구분되어 연구되고 있다. 기상법은 액상법 대비 입자 순도, 무응집 입자 제조 및 연속공정 가능 측면에서 유망한 공정으로 주목받고 있다[5].

화학기상응축(Chemical Vapor Condensation, CVC) 공정은 금속 유기물 전구체를 기화시켜 특정 반응가스와의 반응으로 나노입자를 형성시킨 후 응축하는 공법으로써, 산화물, 탄화물 및 질화물과 같은 세라믹 나노입자 외에도 금속, 합금계 나노 분말과 코팅형, 도핑형과 같은 다층 나노복합분말의 제조에 효과적인 방법으로 주목받고 있다[6].

본 연구에서는 화학기상응축공정을 적용하여 WS₂ 나노분말합성을 시도하고자 하였다. WS₂ 분말입자는 최근 항공우주용 베어링부품의 고체윤활제로 활용되고 있으며, 기존의 고체 윤활제 소재인 흑연 및 이황화몰리브덴(MoS₂) 등 대비, 내산화성이 양호하고 가혹한 온도 및 하중 조건하에서도 윤활특성이 우수한 특징을 갖는다[7-8]. 특히, WS₂ 가 나노입자로 형성되면 대표면적 효과에 의해 윤활특성의 현저히 향상

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3524, E-mail : ldw1623@kims.re.kr]

될 것으로 기대되고 있지만, 나노입자제조 연구의 사례는 극히 미흡하며 특히 화학기상응축법에 의한 WS₂ 나노입자 제조 사례는 보고되지 않고 있다[9].

따라서, 본 연구에서는 화학기상응축공정을 적용하여 WS₂ 나노 분말입자를 제조하는데 있어서 반응프리커서 및 공정 온도 제어를 통한 합성 가능성을 확인함과 동시에 기초적인 공정 최적화를 시도하였다.

2. 실험방법

WS₂ 나노 분말의 합성을 위한 화학기상응축공정의 기본은, 1) W(CO)₆ 전구체의 기화 반응에 의한 W 및 CO_x 가스로의 분해, 2) 순수 황(Sulpher)의 기화 gas와 W 입자와의 반응유도, 3) 최종적으로 WS₂ 나노입자 합성 및 응축 순으로 유도하는 것이다.

1차적으로, 단일 텅스텐 나노 분말 제조를 시도하였는데, 이를 위한 화학기상응축 장비의 개략도를 그림 1에 나타내었다. W(CO)₆ 전구체를 기화용기(Bubbler)에서 기화시킨 후, 500 cc/min의 유속을 갖는 Ar과 함께 반응기로 통과시켰다. W(CO)₆의 기화 온도는 95°C와 140°C 범위 내로 설정하였으며, 분자화된 전구체 가스는 420°C와 1,000°C 범위의 온도로 유지된 반응튜브로 이송시켰다. 이때 반응기 내 전구체 가스의 체류시간이 짧을수록 더욱 미세한 텅스텐 분말이 제조되기 때문에, 2차 이송가스로써 헬륨가스를

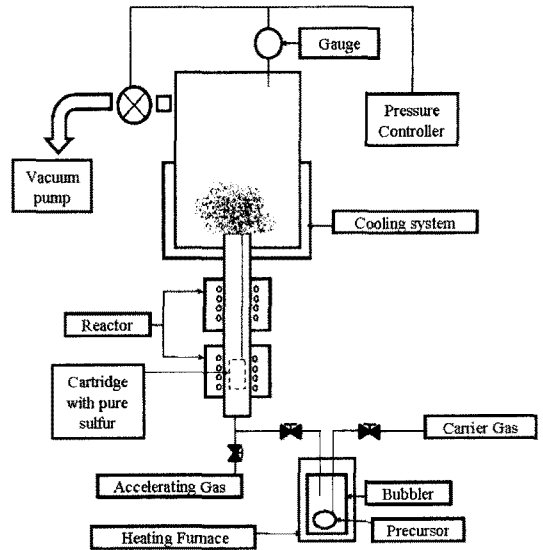


Fig. 1. Schematic of the experimental setup for chemical vapor condensation process.

를 2.0 l/min과 4.0 l/min 범위의 고속유량으로 전구체 가스가 반응기를 통과하도록 유도하였다. 이상 언급한 전구체 기화온도, 반응기온도 및 이송가스 유속에 대한 실험 조건을 표 1에 4가지 조건 군으로 나누어 정리하였다.

상기, 텅스텐 분말 합성결과를 기초로 하여, 본 연구의 최종 목표인 WS₂ 복합상 분말제조를 시도하였

Table 1. Experimental parameters for synthesized tungsten-based nanopowder

Sample number	Experimental parameters			Comment
	T _{precur} ^{a)} , °C	T _{dec} ^{b)} , °C	flow rate, l/min.	
I	110°C	420°C	2.0	Low T _{dec} .
	110°C	450°C	3.5	
II	110°C	500°C	2.0	Medium T _{dec} . low flow rate
	110°C	550°C	2.5	
III	100°C	500°C	4.0	Medium T _{dec} . high flow rate
	105°C	600°C	4.0	
IV	107°C	700°C	3.5	High T _{dec} .
	110°C	800°C	3.5	
	80°C	900°C	2.5	
	105°C	1,000°C	3.5	

^{a)}T_{precur}: bubbler temperature of precursor evaporation

^{b)}T_{dec}: reaction temperature in decomposition reactor

는데, 이 경우 순수 황(S)의 증기 가스를 예비 반응기에서 발생시켜 $W(CO)_6$ 전구체 기화 증기와 함께 주 반응기로 유입되도록 장치를 변경 설계하였다. 황의 용융온도와 기화온도는 각각 115°C 와 445°C 로써, 황 기화를 위한 예비반응기 온도는 300°C , 그리고 주반응기의 온도는 800°C 에서부터 $1,000^\circ\text{C}$ 까지의 범위에서 제어하였다.

각각의 실험조건에서 얻은 나노입자는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Zeiss SUPRA 55 VP-25-78), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, JEOL JEM-2000FXII) 및 X선 회절기(X-Ray Diffraction, R2000)로 입자 형상 및 상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

1차 실험으로 나노 텅스텐 분말 제조 연구를 통하여 얻은 분말에서 X선 분석을 통한 상 분석 결과를 표 2에 나타내었고, 그림 2에는 대표적인 회절패턴 분석 결과를 나타내었다.

실험 조건의 특성을 군별로 분석해 보면, I 군의 경우 낮은 분해 온도, II 군은 보통의 분해온도와 낮은 가스유속, III 군은 보통의 분해온도와 높은 가스유속, 그리고 IV 군은 높은 분해온도의 특징을 각각 가지고 있다.

표 2의 I 군에 대한 결과를 보면 분해 온도가

Table 2. XRD results for synthesized tungsten-based nanopowder

Sample number	Main phase
I	No powder appears
	No powder appears
II	WC_{1-x} or W (C,O)
	WC_{1-x} or W (C,O)
	WC_{1-x} or W (C,O)
III	X-ray amorphous
	X-ray amorphous
	X-ray amorphous
IV	W
	W
	W

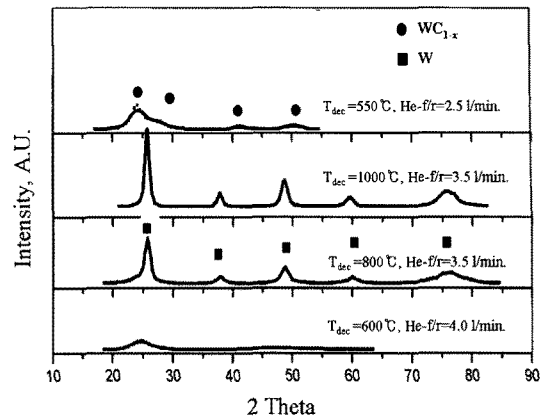
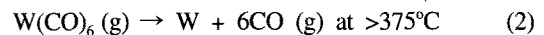
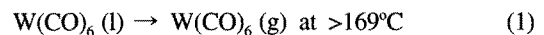


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of W-based nanopowder produced at various decomposition temperatures and gas flow rates.

500°C 이하로 낮을 경우, 아르곤가스의 유속에 관계 없이 어떠한 분말도 합성되지 않음을 알 수 있다. 식 1)과 2)와 같이, 액상 $W(CO)_6$ 는 190°C 에서 분자상태로 기화된 후 375°C 이상에서 W와 CO 가스로 분해됨을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 분말이 얻어지지 않았던 점은, 1) 운동학적으로 $W(CO)_6$ 가 W와 CO로 분해되지 않고 분자가스 상태로 그냥 배출될 가능성과, 2) 분해되었다 하더라도 반응온도가 낮아 텅스텐 나노입자로의 형성을 위한 최소한의 열적 확산조건을 만족하지 않았던 이유로 예상된다.



II 군의 경우, I 군 대비 반응온도를 500°C 과 550°C 범위로 높은 조건으로써 소정의 입자는 합성되었지만, 텅스텐 입자가 아닌 비화합양론을 갖는 텅스텐 카바이드 혹은 일부 텅스텐 입자의 혼재 상태로 합성되었음을 알 수 있다.

III 군에서는 II 대비, 빠른 가스유속을 가지는 특징이 있는데, 이 경우 얻어진 분말은 비정질상으로 나타났다. 이러한 비정질상은 II 군에서 얻을 수 있었던 WC 및 W 입자가 운동학적으로 보았을 때 반응기 내 체류시간이 부족하여, 안정한 결정화가 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.

IV 군의 경우, 적절한 가스유속과 높은 분해 온도를 부여한 조건으로써, 만족할 만한 W 분말 상으로 제조되었음을 알 수 있다.

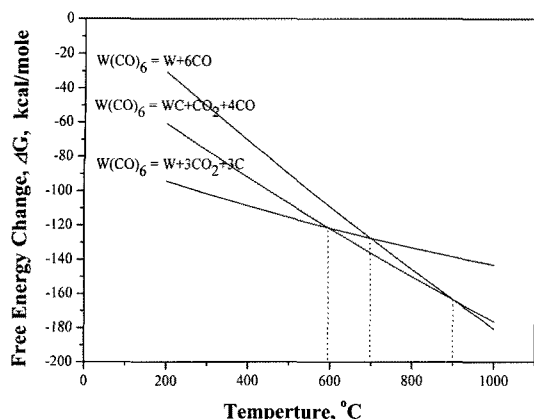


Fig. 3. Free energy changes in the various possible reactions for the decomposition of W(CO)₆.

II 군 및 IV 군의 결과를 본때, 반응온도 차이에 따라 합성 상의 차이를 나타내었음을 알 수 있다. 즉, 반응온도가 600°C 이하의 경우 WC가 부분적으로 형성되고, 700°C 이상의 경우 WC가 사라지면서 순수 W 입자가 성공적으로 형성되었다는 점이며, 이러한 온도효과를 고려하기 위하여 W(CO)₆의 고온 분해특성에 대한 열역학적 고찰이 요구되었다. 가능한 반응식은 아래와 같이 고려되었으며 이 반응들에 대한 온도에 따른 자유에너지 변화를 그림 3에 나타내었다.

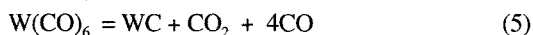


그림 3과 식 3), 4)를 비교하여 보면, CO 가스는 약 700°C이하에서 CO₂ 가스로 변태되면서 유리탄소를 방출하며, 그 이상의 온도에서는 안정한 CO 가스로 유지되면서 배출되어 순수 W 분말이 제조될 수 있음을 알 수 있었다. 한편 그림 3과 식 3), 5)로부터 900°C 이하에서 W(CO)₆로부터 유리탄소의 방출 없이 WC 로의 직접형성도 가능함을 시사하였다. 그러나 본 연구에서는 CO↔CO₂ 간의 변태과정에서 형성되는 반응구동력의 차이가 W와 WC의 합성에 더욱 큰 영향을 주었으리라 사료된다. 따라서 식 3)과 4)의 자유에너지 변화만을 볼 때, 본 연구에서 700°C 전후에서 얻어진 상의 차이는 이러한 분해가스의 열역학적 안정도 차이와 정석적으로 상용하였음을 알 수 있었다.

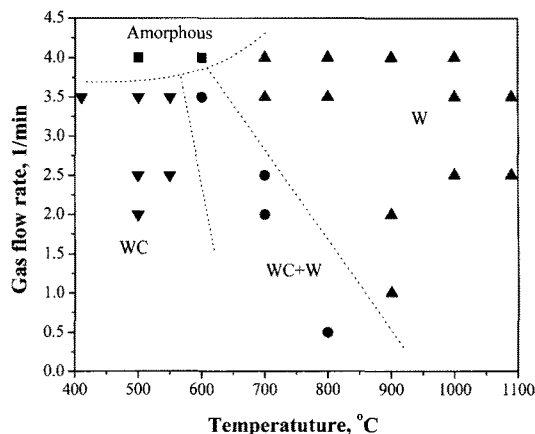


Fig. 4. Phase map of W and WC obtained by various reaction temperatures and gas flow rates.

표 2를 바탕으로 하여, 반응기의 분해온도 및 가스 유속과 이에 따라 얻어진 상과의 관계를 얻을 수 있었으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 전체적으로 볼 때 전체적으로 4가지 영역으로 구분되어지며, W 입자를 성공적으로 얻기 위해서는, 적절한 가스유속 하에서 충분히 높은 반응온도(최소 700°C)가 제공되어야 함을 알 수 있다.

기화온도가 105°C 이고 분해온도가 1,000°C, 가스 유속이 2.5 l/min 일 조건으로 얻어진 텅스텐 나노입자에 대한 전자현미경 사진을 그림 5에 나타내었다. 구형에 가까운 형상을 나타내며, 평균 크기는 대략 15~20 nm로 나타낸다.

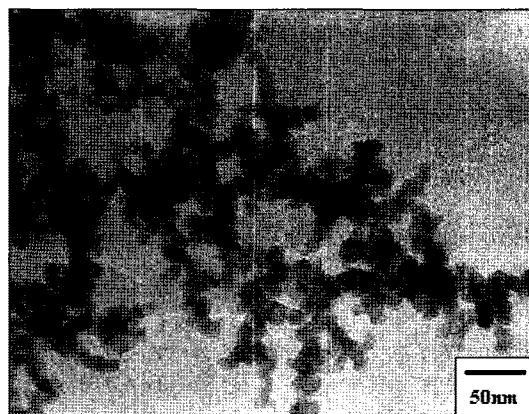


Fig. 5. TEM photograph of nanosized tungsten powders. synthesis conditions: T_{evap.}=105°C, T_{dec.}=1000°C, He flow rate 2.5 l/min

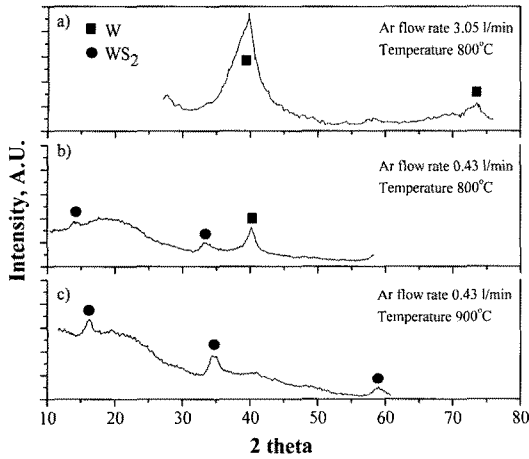


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of WS₂-based nanopowder produced at different decomposition temperatures and gas flow rates.

한편 IV 군의 온도 범위(700~1000°C) 내에서, 반응온도 증가에 따른 텅스텐 분말 입자의 평균 크기는, 대략적으로 10 nm에서 20 nm 사이에서 약간 증가함이 예비 실험에서 확인되었다.

텅스텐 입자가 잘 합성되었던 실험 조건을 기초로 하여, WS₂ 분말 합성을 시도하였고, 그림 6에 실험 조건에 따라 얻어진 분말에서 측정된 X선 회절패턴을 나타내었다. 그림 6의 결과를 보면, 가스유속이 3.05 l/min 이고 반응온도가 800°C의 경우 순수 텅스텐 분말이 얻어졌고, 동일한 반응온도에서 유속을 0.43 l/min로 낮추었을 때, WS₂ 복합상 입자의 합성이 시작되었으며, 이러한 가스유속 하에서 반응온도를 900°C로 올렸을 때 순수한 WS₂ 상이 잘 합성되어짐을 알 수 있었다. 즉, 순수 텅스텐 입자가 제조되는 반응온도 및 가스유속의 경우와 비교하여, 최소한 900°C 이상의 온도를 취하고 가스유속을 약 10배 가량 낮추어야만 WS₂ 입자가 성공적으로 합성되어짐을 알 수 있었다. 즉 텅스텐 분말입자 합성의 경우와 같이, WS₂ 분말 합성의 경우에 있어서도 합성 입자의 상에 미치는 주요인자는 가스 유속 및 반응온도임을 알았다. 따라서 다양한 실험을 통해 얻은 반응조건과 상과의 관계를 규명하고자 하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다.

한편, 그림 4의 결과로부터 가스유속이 약 0.5 l/min 이고 반응온도가 900°C의 경우는 W(CO)₆ 분해에 의한 WC 및 유리카본의 형성을 무시할 수 없

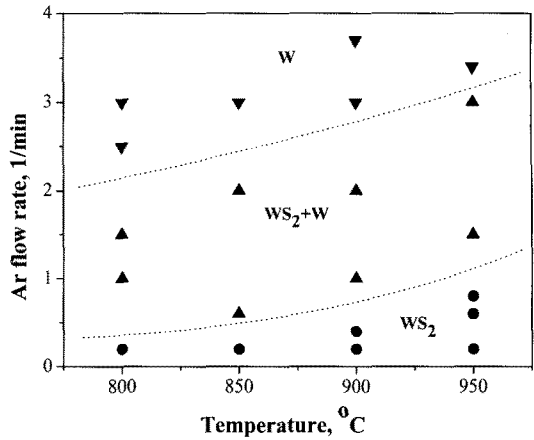


Fig. 7. Phase map of W and WS₂ obtained by various reaction temperatures and gas flow rates.

는 영역이다. 그러나, 900°C에서 W(s)+C(s)→WC(s)와 W(s)+2S(g)→WS₂(s) 반응에 대한 자유에너지 변화, ΔG°가 각각 -9 kcal/mole과 -99 kcal/mole 임을 감안할 때, WC의 혼재 가능성은 적다고 사료되며, 일부 유리탄소에 혼재 가능성에 대한 여부는 합성분말에 대한 탄소 정량분석을 통하여 규명가능하고 이는 현재 진행 중이다.

텅스텐과 가스상 황의 반응에 의해 WS₂가 합성되는 구동력은 충분히 크지만, 순수원소 소재가 아닌 WS₂와 같은 화합물상 입자 제조의 경우는 개개 원소 성분의 결합에 의해 새로운 안정상이 형성되기 위

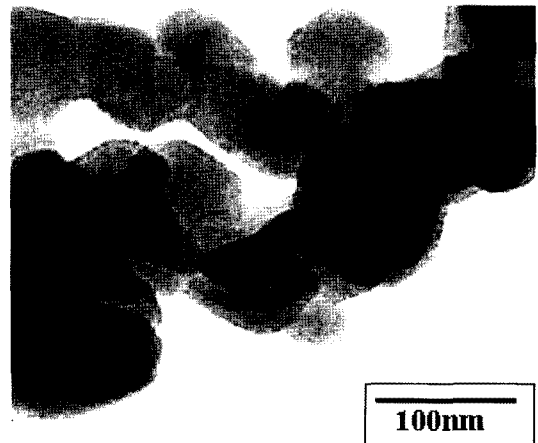


Fig. 8. TEM images of produced WS₂ nanoparticles. synthesis conditions: T_{evap.}=105°C, T_{dec.}=900°C, He flow rate 0.43 l/min

한 시간이 요구되는 측면, 즉 운동학(Kinetic)적인 인자가 크게 작용할 것으로 사료된다. 따라서, 본 연구에서는 안정한 WS₂ 상의 합성을 위해서는 온도보다 저속의 가스유속 제공이 더욱 중요한 인자로 판명되었다.

그림 8은 화학기상응축법으로 합성된 WS₂ 분말을 투과전자현미경으로 관찰한 대표적인 미세조직으로써, 순수한 텅스텐이 황과의 확산 결합으로 형성된 WS₂ 입자의 평균크기는 약 80 nm 정도로 보여지며 다소 응집된 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 현재, 제조된 극미세 WS₂ 분말을 이용한 고체윤활제로의 응용 가능성 평가를 위하여 마찰계수 측정에 대한 연구를 진행 중이다.

4. 결 론

W(CO)₆ 를 W 와 CO로 분해하고 이중 W 가스 입자를 황 (S) 가스와 결합시키는 화학기상응축공정을 이용하여 WS₂ 나노분말을 합성하였다. 1차적인 W 나노입자 합성 연구에서 반응온도가 700°C 이상의 경우 안정한 W 입자를 얻을 수 있었으며, 그 이하의 온도에서는 유리탄소가 방출되어 WC 입자가 형성되었다. 또한 얻어진 W 입자의 크기는 대략

15~20 nm 범위로 나타났다. W 입자가 잘 형성되는 조건하에서 황 (S) 가스와 결합을 통해 WS₂ 분말 입자의 형성을 유도할 경우, 가스유속이 W 입자 대비 약 1/10 배인 약 0.5 l/min로 충분히 느릴 때 잘 합성되어짐을 알 수 있었으며 이때 얻어진 평균 입자크기는 약 80 nm 이었다.

참고문헌

- [1] M. C. Roco: J. Nanopart. Res., **1** (1999) 1.
- [2] M. C. Roco: J. Aeros. Sci., **29** (1998) 749.
- [3] Y. Kuga, M. Hirasawa, T. Seto, K. Okuyama and K. Takeuchi: Appl. Phys. A, **68** (1999) 75.
- [4] K. Takeuchi, Y. Kuga, S. Satooka and K. Okuyama: J. Aeros. Sci., **29** (1998) 1027.
- [5] M. S. Choi, D. G. Lee: J. KSME., **40** (2000) 46 (Korean).
- [6] Y. J. Kim: J. KSPE., **20** (2000) 23 (Korean).
- [7] A. Rothschild, S. R. Cohen and R. Tenne: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 4025.
- [8] Y. Q. Zhu, T. Sekine, Y. H. Li, W. X. Wang, M. W. Fay, H. Edwards, P. D. Brown, N. Fleischer and R. Tenne: Adv. Mater., **17** (2005) 1500.
- [9] D. W. Shin, D. H. Yun, Y. J. Hwang, S. J. Kim and I. S. Kim: J. KSTLE, **13** (1997) 60 (Korean).