

화학석출에 의한 나노크기 채널을 갖는 금속미립자 제조
Synthesis of nanochannel metal particle by chemical deposition

장유진, 김백진, 김상용, 신승한
 한국생산기술연구원, 환경에너지본부

초 록 : 지방족 액정 계면활성제를 주형물질로 이용, 화학석출을 통해 나노채널을 갖는 금속미립자를 제조하였다. 편광현미경을 이용한 상태도 분석을 통해 핵사고날 구조를 갖는 주형생성 조건을 결정하였으며, 주형의 배열을 방해하지 않고 화학석출이 가능하도록 환원제의 종류, 농도 및 석출방식 등을 조절하였다. 제조된 금속미립자는 입도분석기를 이용하여 평균입경을 측정하였고, TEM 분석을 통해 나노채널의 형성여부를 확인하였다. BET를 이용한 표면적 측정결과, 비표면적이 112.6m²/g로 나노채널 형성으로 인해 비표면적이 크게 증가하였음을 알 수 있었다.

1. 서 론

메조포러스(mesoporous) 물질은 포아의 크기가 2~50nm의 범주에 해당하는 미세 기공을 갖는 물질로 포아의 크기 및 구조를 주형물질(template)인 이온성 또는 비이온성 계면활성제의 선택에 따라 비교적 용이하게 조절할 수 있는 소재이다. 이러한 메조포러스 물질은 학계나 산업계에서 획기적인 발전을 거듭해 오고 있으며, 최근에는 나노기술의 핵심으로 부각되고 있다.

특히, 나노크기의 채널을 갖는 메조포러스 금속소재는 높은 표면적과 그에 동반되는 우수한 전기화학적 특성으로 인해 촉매, 전극재료, 전기화학 디바이스, 센서 등으로의 상업적 응용가능성이 매우 높아 개발여지가 많은 소재로 기대되고 있다. 기존의 다양한 메조포러스 물질 제조방법 중, 액정주형을 이용한 화학석출법을 활용하면 주형물질의 선택과 석출조건 제어에 의해서 다양한 형태의 금속미립자가 제조 가능하다. 이에 본 연구에서는 지방족 액정인 비이온성 계면활성제를 이용하여 주형을 제조하고, 화학석출법인 무전해 도금 기술을 이용하여 나노채널을 갖는 니켈미립자 제조를 시도하였다.

2. 본 론

2.1 Experimental

2.1.1 재료

본 연구에서는 액정 주형물질로 지방족 비이온성 계면활성제인 Brij56(aldrich)을 사용하였다. 금속염 용액으로는 무수 염화니켈(NiCl₂, >98%, aldrich), 소듐보로하이드라이드(이하 SBH, NaBH₄, 98%, aldrich), 디메틸아민보란(이하 DMAB, (CH₃)₂NHBH₃, 98%, aldrich)을 그대로 사용하여 제조하였다. 반응후, 계면활성제 제거를 위해 에탄올을 사용하였다.

2.1.2 실험방법

무수 염화니켈을 3차 증류수에 넣고, 교반시켜 용액을 만든다. Brij56를 55wt%가 되도록 첨가한 다음, 혼합물의 온도를 80℃로 상승시킨 후, 균일혼합이 일어나도록 교반한 뒤, 기포를 제거하고 상온에서 방치한다. 상온에서 혼합물에 환원제인 DMAB 또는 SBH를 첨가하면 시간에 따라 니켈입자가 환원된다. 환원반응이 완료되면, 에탄올과 원심분리기를 이용하여 주형물질을 제거하고, 건조를 통해 메조포러스 니켈 미립자를 얻었다.

2.1.3 기기분석

Linkam TMS 90이 장착된 편광현미경(Olympus BH-2)으로 액정 주형과 금속염 용액 혼합물의 상태를 결정하였고, TEM(JEOL 2000), 입도분석기(Mastersizer 2000)을 이용하여 합성된 금속미립자의 채널생성 여부와 크기를 분석하였다. 표면적측정기(ASAP 2010)를 이용하여 금속미립자의 비표면적을 측정하였으며, XRD(X'pert Pro)를 이용하여 미립자의 결정구조를 분석하였다.

2.2 Results

2.2.1 금속미립자 제조

금속염, 환원제의 농도 및 계면활성제의 함량과 공정변수인 온도, 혼합방법, 석출방법 등을 조절하여 나노채널을 갖는 니켈 금속미립자를 제조하였다. DMAB를 환원제로 사용하여 1~5wt%의 농도범위로 상온에서 화학석출을 진행시키면, 그림 1(a)와 같은 나노채널을 갖는 금속미립자 제조가 가능하였다. 반응속도는 농도에 따라 변화하나, 주어진 범위에서는 3~24hr 이상의 반응시간이 필요하였다. 석출속도는 반응온도에 따라 달라지는데, 그림 1에서 보듯이 온도가 상승하게 되면 석출이 빨라져, 1hr 이내로 반응이 완결되었다. 그러나 직경이 작고 불규칙한 모양의 구조체가 생성되어 결과적으로 메조포러스 구조체는 상온에 비해 잘 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

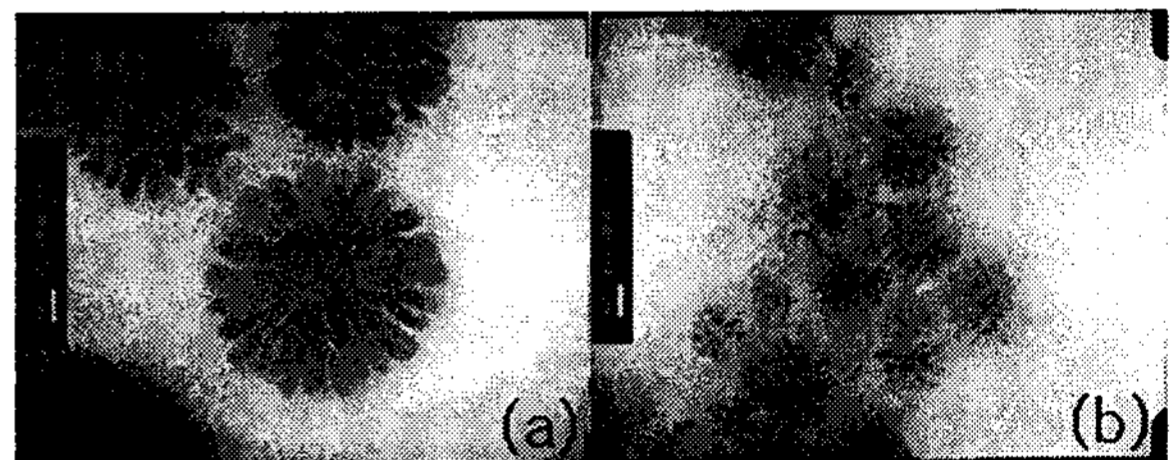


Fig. 1. TEM photos of Ni particles with nanochannel as a function of reaction temperature;(a)RT, (b)40℃.

한편, 상온에서 환원력이 큰 SBH를 첨가하면 즉시 반응이 일어나고 반응속도도 매우 빨라 나노채널을 갖는 미립자 제조가 어려웠다. 그러나 함량 조절에 따른 석출속도 제어를 통해 수율은 다소 감소하였으나, 나노채널을 갖는 미립자 제조가 가능하였다. 결과적으로 나노채널을 갖는 금속미립자 제조를 위해서는 환원반응시 주형의 배열을 붕괴하는 수소발생과 석출시 동반되는 반응열을 제어하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었다.

입도분석기로 측정한 니켈 금속미립자의 평균입경은 200~300nm이었으며, 입자 평균크기에 대한 영향은 DMAB가 SBH보다 컸다. DMAB 함량 조절에 의한 입자크기 제어가 다소 효과적으로 보였으나, 이는 주어진 실험조건에 SBH의 함량이 워낙 미량이었기 때문에 단정 짓기는 어려웠다.

2.2.2 표면적 측정

TEM으로 확인한 나노크기의 채널이 생기지 않은 금속 미립자의 경우 비표면적은 $18.3\text{m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었고, 반면 나노채널을 갖는 메조포러스 구조체의 비표면적은 그림 2에 제시되어 있는 것처럼, $112.6\text{m}^2/\text{g}$ 로 기존 대비 6배가량 큰 값을 보임을 알 수 있었다. 이 결과로부터 나노채널 생성으로 인한 비표면적의 증가를 확인할 수 있었다. 한편, 주 기공의 크기는 5nm 정도로 측정되어 나노크기의 채널이 생성되었음을 확인시켜 주었다.

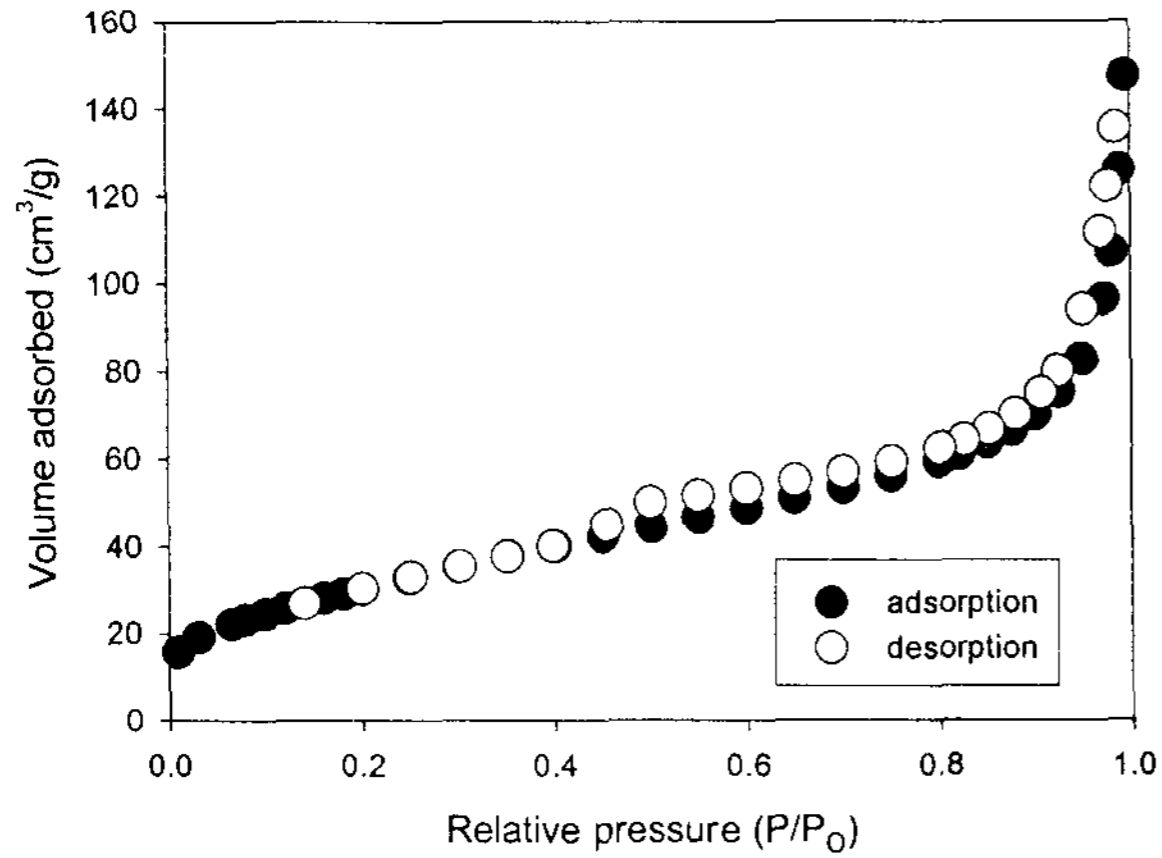


Fig. 2 BET isotherm of nanochannel Ni particle.

3. 결 론

지방족 액정주형과 금속염 용액 혼합물의 상태도 분석을 통해 헥사고널 구조를 갖는 농도범위를 결정하였고, 보론계 환원제를 이용한 화학적 석출을 통해 5nm 이하의 포아를 갖는 평균 입경 $200\sim 300\text{nm}$ 의 금속 미립자를 제조하였다. 나노크기 채널의 생성여부는 석출속도, 석출시 동반되는 반응열, 수소가스 등에 크게 영향을 받았으며, 이는 환원제의 종류 및 농도와 석출방식 등에 의해 제어될 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, J.M. Elliot, J.R. Owen, J. Wang, "Mesoporous Platinum Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases", *Science*, 278, 1997.
- [2] G.O. Mallory, J.B. Hajdu, ed., "Electroless plating: Fundamentals and Applications", (1st Edition), AESF, Florida, 1990.
- [3] G.S. Attard, C.G. Goltner, J.M. Corker, S. Henke, R.H. Templar, "Liquid-Crystal Templates for Nanostructured Metals", *Angew. Che. Int. Ed. Engl.*, 36, 1315, 1997.