

플라즈마 아크방전(PAD)법으로 제조된 Fe Nanocapsules의 특성

박우영^{1,2} · 윤철수² · 유지훈² · 오영우¹ · 최철진²

¹경남대학교 신소재공학부

²한국기계연구원 재료연구부

Characterization of Fe Nanocapsules synthesized by Plasma Arc Discharge Process

Woo-Young Park^{1,2}, Cheol-Su Youn², Ji-Hun Yu², Young-Woo Oh¹, Chul-Jin Choi²

¹Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan, 631-701, Korea

²Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-831, Korea

(Received 20 October 2004; Accepted form 7 December 2004)

Abstract Iron-carbon nanocapsules were synthesized by plasma arc discharge (PAD) process under various atmosphere of methane, argon and hydrogen gas. Characterization and surface properties were investigated by means of HRTEM, XRD, XPS and Mössbauer spectroscopy. Fe nanocapsules synthesized were composed of three phases (α -Fe, Y-Fe and Fe₃C) with core/shell structures. The surface of nanocapsules was covered by the shell of graphite phase in the thickness of 4-5 nm.

Key words : Fe nanocapsule, Plasma arc discharge, Core/shell structure

1. 서 론

Fe, Co, Ni 등의 금속나노분말은 다양한 전자기적 인 특성들로 인해 여러 분야에서 많은 관심을 모으고 있다^{1,2}. 기상법을 이용하여 일반적으로 제조된 금속나노분말은 대기 노출시 급격한 산화반응으로 폭발 및 취급상의 위험을 감소시키기 위해 분말제조 후 소량의 산소를 주입하여 표면에 산화층을 생성시키는 안정화처리를 행하고 있다³. 그러나 이렇게 생성된 산소층의 조성은 분말제조방법에 따라 많은 차이점을 보이거나 아직 명확한 규명을 못하고 있는 실정이다. 국외에서는 나노분말 표면에 graphite^{3,4}, polymer, SiO₂/gold 등으로 표면개질된 나노캡슐 제조에 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나 국내에서 나노분말의 코팅은 화학적 방법을 이용하여 금속/금속, 금속/산화물 등에 대한 연구가 진행되고 있으나, 기상법으로 나노분말의 표면개질에 대한 연구는 미

비한 실정이다. 최근까지 대부분의 나노캡슐 제조는 양극인 흑연에 구멍을 뚫고 관심있는 금속을 채워 넣는 흑연 아크과정이었다⁵. 하지만 제조량과 형성된 나노캡슐의 분량과 품질이 빈약하였으며 흑연박편, 나노튜브와 다수의 비정질상의 형성이 불가피한 것으로 보고되고 있다. 또한 금속이나 합금봉을 사용하여 분위기가스 중 메탄분위기에서 Fe(C)³, Ni(C) 그리고 Fe-Co(C)등의 나노캡슐 등을 합성하였다. 이러한 시도 역시 다량의 비정질상 형성을 피할 수 없다고 보고하였다. 그러나 나노분말 표면에 형성된 탄소층은 중심부의 금속이 산화되는 것을 보호하며 고체 윤활제 역할뿐 아니라 단일 입자들의 자기적 간섭을 감소시킨다. 따라서 탄소 코팅된 강자성 입자는 초고 밀도 자기기록매체에 응용될 수 있는 가능성이 매우 크다⁵.

본 연구에서는 흑연박편과 다량의 탄소비정질 형성을 피하기 위해 기존의 나노캡슐 제조방법과 달리

분위기 가스인 메탄가스와 알곤가스 외에 금속과의 용해·방출거동의 핵심적인 역할을 담당하는 수소가스를 추가로 유입하였다. 따라서 본 연구에서는 분위기 가스내 함유된 수소와 메탄가스 역할과 다량의 비정 질상을 함유하지 않는 core/shell 구조를 가진 표면개질된 나노캡슐을 제조하고 그 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 순철 Fe봉(99.9%, 고순도화학)을 양극으로, 탄소봉을 음극으로 각각 사용하였다. 먼저 챔버내 압력을 3.5×10^{-1} Pa까지 진공배기한 후 분위기 가스를 Ar+H₂+CH₄의 혼합가스로 하여 메탄의 비율을 2.5~20 vol%로 변화시켜 챔버압력 300 Torr까지 천천히 유입한 뒤 두 전극사이에 동일한 입력전류(150 A)를 인가하여 아크를 발생시켜 분말을 제조하

였다. 이 때 두 전극의 거리는 동일하게 유지하였고, 챔버내 냉각수의 온도는 16°C로 일정하게 유지하였다. 대부분의 나노분말의 경우 분말제조 후 안정화처리 목적으로 소량의 산소를 유입하나 본 실험에서는 안정화처리 없이 분말을 포집하였다. 포집챔버에서 회수된 나노분말의 성분분석을 위해 X선회절분석(XRD, Phillips PW1830)을 수행하였고, 전체적인 분말의 결정구조 및 표면층 분석은 고분해능투과전자현미경(HRTEM)으로 관찰하였다. 제조된 나노캡슐내 포함된 C와 O의 함량을 분석하기 위해 원소분석기(Elemental Analyzer, LECO CS600)를 이용하여 수행하였고, 표면분석은 X선광전자분광분석(XPS, ESCALAB 250, Thermo VG Scientific)을 사용하였다. 결합에너지는 청정전 시료와 알곤가스를 주입하여 표면청정된 시료로 분석되었다. 시편의 성분분석을 위해 뫼스바우어분석(Mössbauer analysis)을 수

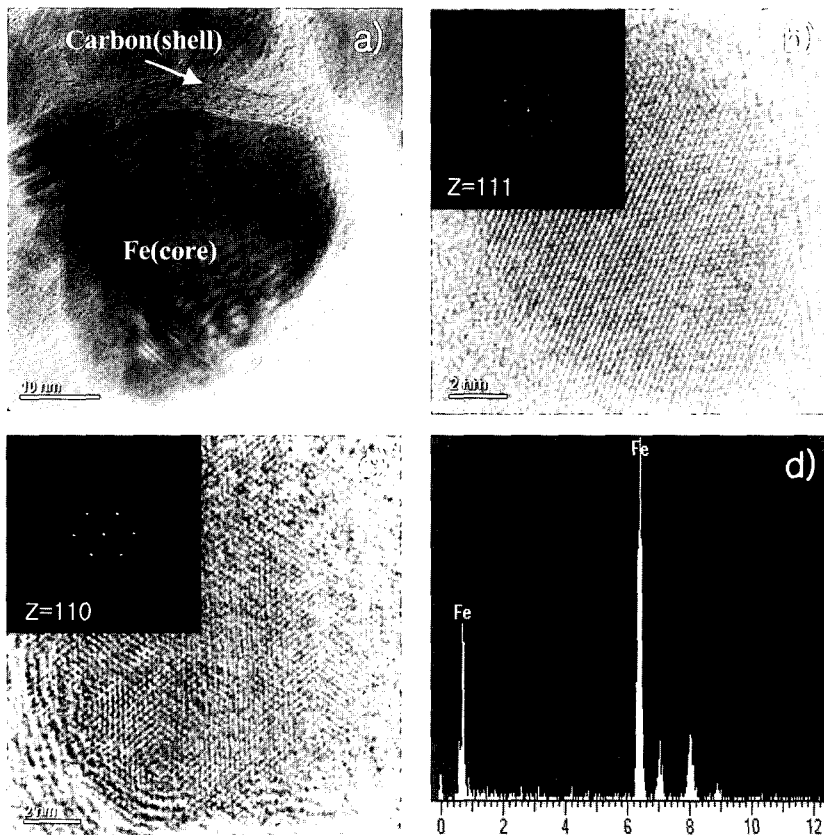


Fig. 1. HRTEM analysis of Fe nanocapsules (a) BF image, (b, c) HRTEM images and SADPs for α -Fe and γ -Fe and (d) EDS profile for core Fe.

행하였다. 피스바우어 분석을 위해, 약 15-20 mg의 각 시료들을 5 mg의 보론과 균일하게 섞은 후 펠렛 (10 mm)으로 만들어 사용하였다. 피스바우어 스펙트럼들은 상용의 PCMO5II 프로그램을 사용하여 트랜스미션 인테그랄 방법(Transmission integral method)에 의해 fitting 처리 뒤 각 시료들에 대한 상분석 결과를 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

플라즈마 아크방전법에서 여러 가지 공정변수 중 가장 중요한 역할을 담당하는 분위기 가스종류는 나노분말의 특성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 본 실험에서 사용된 메탄가스는 고온에서 탄소와 수소로 해리된다. 해리된 수소는 용융된 금속과 반응하여 용해-방출거동의 직접적인 변수로써 작용하며, 해리된 탄소는 수소의 용해-방출거동으로 형성된 금속증기와 반응한다. 따라서 제조된 나노분말의 특성은 해리된 탄소, 수소와 추가적으로 주입된 수소에 많이 의존할 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서는 분위기 가스 내 알곤가스의 비율(60 vol%)을 고정 한 뒤 수소와 메탄의 비율을 변화시켜 제조된 나노캡슐의 특성을 연구하였다.

동일한 챔버압력과 입력조건에서 알곤 분위기 가스 내 메탄(10 vol%)과 수소(30 vol%)를 유입하여 제조된 나노캡슐의 미세구조 및 결정구조 분석을 위해 고분해능투과전자현미경 관찰결과를 그림 1에 나타내었다. 제조된 나노캡슐은 그림 1에 (a)에서 나타

나듯이 기상법에 전형적으로 나타나는 core/shell 구조를 보였으며, 표면층(shell)은 약 4-5 nm 정도로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 내부와 외부 표면층은 결정성이 좋으며, 규칙적인 격자상을 나타내었다. 내부성분을 확인하기 위해 core 부분에 EDS 분석결과(d), 내부는 Fe로 구성되어 있는 것으로 관찰되었다. 내부구조를 확인하기 위해 회절패턴을 관찰한 결과, 그림 1에서 (b)는 BCC 구조로 이루어진 α -Fe, (c)는 FCC 구조를 보이는 γ -Fe로 확인되었으며 이는 분말내에 두 상이 혼재되어 있는 것으로 사료된다.

그림 1에서 관찰된 표면층을 보다 명확한 분석을 위해 동일한 조건에서 2.5vol% CH_4 를 함유한 분위기 가스 하에서 제조된 나노캡슐을 표면청정 전(as-received)과 표면청정 후(surface cleaned) 결합에너지 측정을 위해 X-선광전자분광(XPS) 분석을 수행하고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 전체 결합에너지에서 표면청정 전 시료에는 Fe, O 그리고 C의 결합에너지 피크들이 관찰되었고, 표면 청정 후 O 결합에너지 피크는 급격하게 감소하였다. 이는 대기 중에 포함된 불순물의 영향으로 표면에 산소결합으로 형성된 얇은 층은 알곤가스를 사용하여 표면청정 후 사라진 것으로 보인다. 나노캡슐의 명확한 표면층 조성 분석을 위해 탄소결합에너지 피크의 피팅(fitting)과정을 수행하였다. C1s의 청정전 피크에 대한 피팅작업을 수행한 결과, 대기 중 CO와 CO_2 로부터 흡착된 두개의 C-O 결합과 Fe_3C , carbon 상이 각각 288.6 eV, 286.4 eV, 284.8 eV 그리고 283.8 eV에서 각

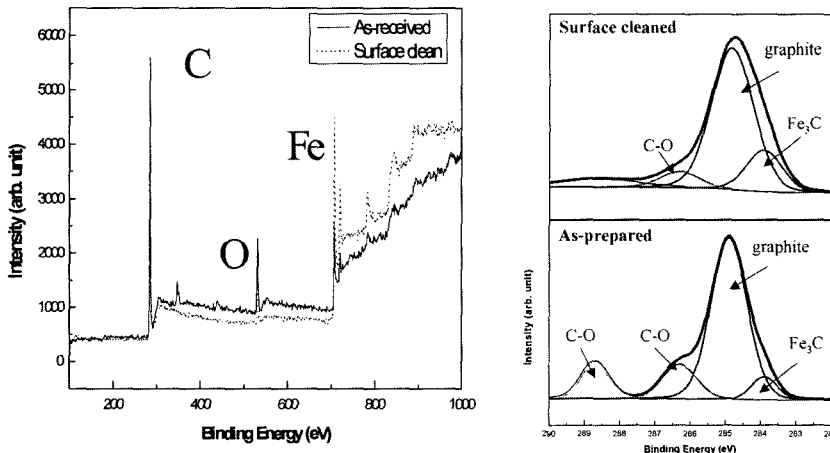


Fig. 2. XPS analysis of Fe nanocapsule synthesized under the reactive gas of Ar(60 vol%)+H₂(37.5 vol%)+CH₄(2.5 vol%).

각 관찰되었다. 표면청정 후 CO로부터 흡착된 C-O 결합은 상쇄되고 CO₂로부터 형성된 C-O 결합에너지의 피크는 감소하였다⁷⁾. 반면 Fe₃C상과 탄소 결합에너지 피크는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 기존의 Fe 나노분말 표면에 형성된 산소층과 달리 그림 1에서 관찰된 표면층은 대부분 탄소로 형성된 것으로 판단된다. 이와 같이 표면에 형성된 탄소층은 대기 중 나노분말의 산화현상을 방지하는 결정적인 역할을 하며, 나노분말의 표면안정성을 확보할 뿐 아니라 자기적특성에 많은 영향을 미칠 것으로 사료된다⁷⁾. 이렇게 형성된 나노분말에 함유된 탄소와 산소의 함량분석을 위해 원소분석한 결과를 그림 3에 나타내었다. 분위기 가스 내 탄소함유량의 증가에 따라 탄소 함유량은 18wt%~21wt%, 산소는 각각 1wt%~2.4wt%의 범위에서 변화하였다. 분위기 가스 내 메탄의 함유량이 증가시 제조된 나노분말의 탄소 함유량은 약간 증가하는 경향을 보이나 거의 일정하며 산소 함유량은 감소하였다. 분석된 소량의 산소량은 그림 2에서 관찰된 대기중의 불순물로부터 표면에 흡착된 것으로 판단된다. 일본 Saito 연구⁸⁾와 달리 본 실험에서 제조된 나노캡슐은 다수의 탄소 비정질상(amorphous soot)을 형성하지 않은 것으로 판단된다. 즉 추가적으로 주입된 수소는 용융철과의 활발한 용해-방출거동으로 금속증기 생성비율을 증가시키는 역할을 담당한 것으로 사료된다⁹⁾. 그 결과, 형성된 금속증기는 해리된 탄소와 반응하고 표면에 탄소 코팅된 나노캡슐이 제조되며, 과량의 비정질탄소는 형성되지 않은 것으로 사료된다.

각각의 조건에서 제조된 나노분말의 X-선회절분석을 수행하고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 제조된

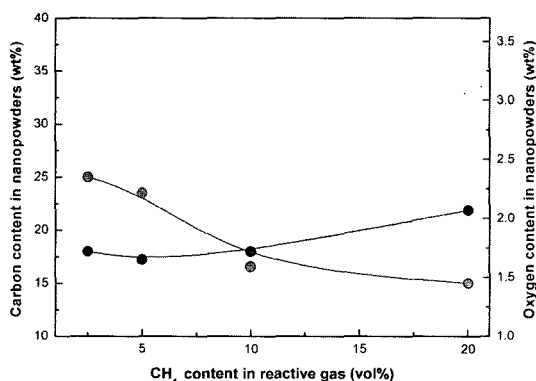


Fig. 3. Variation of carbon content with CH₄ gas.

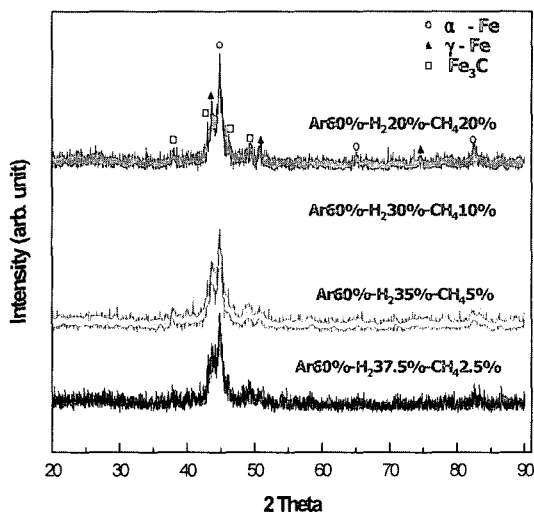


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Fe nanocapsules.

나노분말은 α -Fe, γ -Fe 그리고 Fe₃C 세 가지 상으로 구성되어 있었다. 관찰된 γ -Fe 그리고 Fe₃C는 나노분말 제조시 주입된 메탄가스의 영향으로 형성된 것으로 사료된다⁵⁾. 즉 해리된 탄소원자들은 플라즈마 아크 주위의 높은 온도 부근에서 형성된 금속증기와 반응하여 Fe₃C를 형성하고, 플라즈마 아크에 바깥 낮은 온도 부근에는 α -Fe와 γ -Fe 나노캡슐이 형성되는 것으로 사료된다¹⁰⁾. 일반적인 γ -Fe(FCC 결정구조) 제조는 열처리된 미립의 α -Fe 입자들을 낮은 온도로 급랭(quench)시 얻어지는 것으로 보고 되고 있다. 그러나 본 연구에서는 고온의 메탄분위기 하에서 순수 Fe봉을 증기화시켜 직접적으로 γ -Fe의 제조가 가능하였다. 이는 탄소원자는 알콘원자보다 가볍기 때문에 금속원자와 충돌할 때 에너지 교환이 유리해 더 좋은 응결효과를 기대할 수 있다⁵⁾. 따라서 이러한 탄소원자의 뛰어난 응결효과로 인해 γ -Fe가 형성된 것으로 사료된다. 한편 그림 1에서 관찰된 표면층은 X-선 회절 분석에서 검출되지 않았다. 그 이유는 표면층은 나노캡슐 크기에 비해 체적비가 상대적으로 작아져 검출되지 않은 것으로 판단된다¹¹⁾.

동일한 조건에서 메탄이 2.5vol% 함유된 분위기 가스 내에서 제조된 나노캡슐의 포스바우어 스펙트럼을 분석한 결과를 그림 5에 나타내었다. 포스바우어 분석은 각 시료들의 자기적 특성들이 차이를 보여준다. 다시 말하면, 자성재료들과 비자성재료, 그리

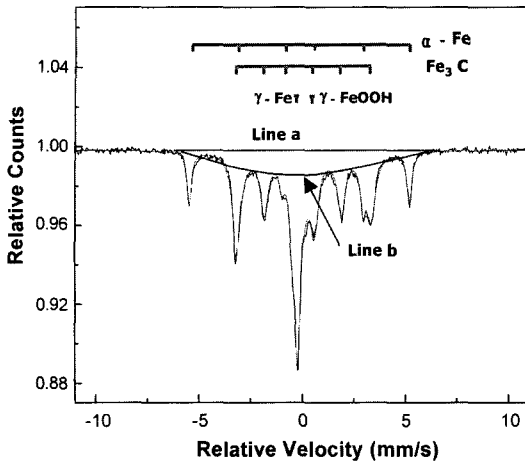


Fig. 5. Mössbauer analysis of Fe nanocapsule synthesized under the reactive gas of Ar(60 vol%)+H₂(37.5 vol%)+CH₄(2.5 vol%).

고 이들 중간의 시료들이 복잡하게 나타나고 있다. 피스바우어 스펙트럼에서 어떤 재료가 자기적 성질을 지니고 나타내면 그 재료에 대한 핵의 자기 쌍극자 모멘트와 핵의 자기장과의 상호작용에 의해 기인된 제만효과(Zeeman effect)에 의해 6개의 피크로 구성된 스펙트럼(섹스텝, sextet)이 형성되게 된다. 그러나 비자성재료는 제만효과가 나타나지 않고 핵의 전기사중극자모멘트(nuclear electric quadrupole moment)와 EFT(Electric Field Gradient)의 상호작용에 기인된 사중극자분열만이 존재하여 두개의 피크로 형성된 스펙트럼이 나타나게 된다¹²⁾. 중앙에 더블렛이 존재하고 양쪽으로 3개의 피크외에 몇 가지 피크를 더 함유하는 것으로 사료된다. 밝혀진 스펙트럼 피크를 확인한 결과, 제조된 나노분말은 α -Fe, γ -Fe, Fe₃C, γ -FeOOH 네 상이 존재하는 것으로 확인되었다. 구성된 시료의 전형적인 피스바우어 스펙트럼은 입자 크기에 많이 의존한다. 즉 입자 크기가 달라지면서 각 입자에 대응하는 초미세 자기장의 값이 변화하면서 피크들의 위치가 바뀌게 된다. 그리고 입자의 크기가 작아지면 자기모멘트가 자화용이 방향으로부터 자기동요가 점차적으로 강해진다. 그 결과 입도가 작아지면 초미세자기장 값이 일정하지 않아서 스펙트럼의 피크가 점차 넓어지게 된다. 이런 이유로 인해 스펙트럼의 베이스라인에서 라인 b로 변화하면

서 폭이 넓고 깊이가 낮아지게 되어 피크의 형태를 잃게 된 것으로 판단된다¹²⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 아크방전법(Plasma arc discharge process)으로 분위기가스 중 메탄함유량에 따라 제조된 나노분말의 미세구조 및 표면특성 등을 조사하였다. 그 결과 제조된 나노분말은 메탄의 함유량에 관계없이 α -Fe, γ -Fe 그리고 Fe₃C로 구성되어 있었으며, 입자들의 형상은 거의 구형에 가깝고 core/shell 구조를 보였다. 표면층(shell)은 carbon으로 분 석되었으며, 약 4-5 nm로 형성되어 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호 : 04K1501-00410)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. B. K. Kim and Z. H. Wang: J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **9(5)** (2003) 322.
2. G. G. Lee and S. G. Kim: J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **10(1)** (2003) 51.
3. X. L. Dong, Z. D. Zhang and Q. F. Xiao: J. of Mater. Science, **33** (1998) 1915.
4. Yahachi Saito: Carbon, **33(7)** (1995) 979.
5. Y. J. Ko, I. H. Sohn, Y. K. Kim and X. L. Dong: J. of the Korean Vacuum Society, **10(1)** (2001) 87.
6. W. Y. Park, C. S. Youn, J. H. Yu, Y. W. Oh and C. J. Choi: Korean Journal of Materials Research, **14(7)** (2004) 511.
7. J. Li, Cunye Liu and Baogang Zhao: J. of Magn. Magn. Mater., **195** (1999) 470.
8. Yahachi Saito, Tadanobu Yoshikawa and Mitsumasa Okuda: Chemical Physics Letters, **212(3, 4)** (1993) 379.
9. Uyeda R: Prog. Mater. Sci., **35** (1991) 1.
10. S. J. Oh, C. J. Choi, S. J. Kwon, S. H. Jin and B. K. Kim: J. Kor. Inst. Met. Mater., **41(7)** (2003) 432.
11. D. Y. Maeng and C. K. Rhee: Korean Journal of Materials Research, **12(12)** (2002) 941.
12. Yahachi Saito, Tadanobu Yoshikawa and Naoya Fujimoto: J. Phys. Chem. Solids, **54(12)** (1993) 1849.