나노미터 크기의 ZnO 입자들이 분산된 silver 입자 제조

강 윤 찬, 박 승 빈
한국과학기술원, 화학공학과

Preparation of silver particles with nanometer ZnO particles dispersed

Yun Chan Kang and Seung Bin Park
Department of Chemical Engineering, KAIST

서론

Silver, nickel, palladium 등과 같은 금속입자들은 전기 및 전자 소자의 원료로 사용되고 있다. 특히 silver 입자는 relay, contactor, circuit breaker 및 switchgear component 등에서 electrical contact 재료로서 많이 이용되고있다. Silver contact에는 전기회로의 개폐시 발생하는 arc erosion 을 방지하기 위해 소량의 oxide 를 첨가한다. 첨가제로서 현재까지는 cadmium oxide 가 많이 쓰였으나 cadmium oxide 이 휘발할 경우 발생하는 독성 때문에 zinc oxide 나 tin oxide 와 같은 대체물질들이 연구되고 있다[1].

Silver contact에서 이상적인 전기 및 기계적 성질을 얻기 위해서는 silver 와 oxide 입자들의 높은 혼합도, 미세한 입자 크기, dense 한 입자, silver 의 ZnO 입자에 대한 완전한 코팅 등을 요구한다. 기존의 silver contact 재료 제조 방법에는 기계적인 혼합, 공침법, freeze-drying 등이 있다. 기계적인 혼합법은 서로 다른 입자의 완전한 혼합이 어렵고, 첨가된 oxide 입자 때문에 silver 의 특성인 ductility 가 나빠지는 단점이 있다. 공침 법은 물질간의 서로 다른 침전속도 때문에 균일한 조성을 갖는 다성분 입자의 제조가 어렵고, 다량의 용매 사용으로 인한 불순물의 입자내 유입의 문제점을 가지고 있다. Freezing-drying 은 공침 법과 같이 서로 다른 석출 속도로 인한 성분의 불균일과 후속 열처리 및 milling 과정을 필요로 하는 단점을 가지고있다. 이러한 문제점들의 해결 방법으로 최근에 전기 화학적인 코팅법 등과 같은 새로운 공정의 개발이 제안되고 있다[2]. 전기 화학적인 코팅법은 용매에 분산된 oxide 입자들에 전기 화학적인 방법에 의해 silver 입자들을 코팅시키는 방법이다. 이 방법은 oxide 입자들의 보다 좋은 분산을 위해 응집이 적고 미세한 oxide 입자들이 필요하다.

본 연구에서는 나노미터 크기의 ZnO 입자들이 잘 분산되어있고, dense 하며 구형인 1 μm크기의 silver 입자들을 콜로이드 용액의 초음파 분무 열분해 법에 의해 제조하고, Ag/ZnO 복합입자의 형성 기구를 조사하였다.

실험 방법

Silver contact 재료의 제조에는 1.7 MHz 의 진동수를 갖는 초음파 분무 장치를 사용하였다. 분무액인 콜로이드 용액은 나노미터 크기의 ZnO 입자들을 silver nitrate 가 녹아있는 증류수에 초음파를 이용하여 분산시켜 제조하였다. 나노미터 ZnO 입자의 콜로이드 용액은 분무시키는 동안에 안정하여 일정한 농도를 유지하였다. ZnO 입자들은 filter expansion aerosol generator (FEAG) 에 의해서 zinc acetate 용액의 분무 열분해 법에 의해서 제조되었다[3,4]. 분무된

2 마이크론 크기의 zinc acetate 용액의 액적들은 건조 과정에서 수십 나노미터 크기의 zinc acetate 로 이루어진 nanophase 입자들이 형성된다. 이 입자들은 zinc acetate 가 열 분해되면서 나오는 기체들의 압력에 의해서 분열이 일어나 응집이 적은 나노미터 ZnO 입자들을 형성한다. FEAG process 에서 제조된 나노미터 ZnO 입자의 크기는 반응기 온도, 용매의 종류 등에 영향을 받는다[5]. Fig.1 은 본 연구에서 사용된 ZnO 입자들의 TEM 사진이며, 입자들의 평균 크기는 12 nm 이다.

Silver 와 zinc oxide 의 질량 비는 3, 7, 13 에서 입자들을 제조하였다. 각각의 경우에서 silver nitrate 의 농도는 0.24 mol/*l* 로 고정시키고 ZnO 입자의 양을 변화시키면서 질량 비를 조절하였다. 운반기체로는 Ag 로의 환원을 보다 쉽게 하기 위해 질소를 사용하여 10 *l*/min 으로 흘려주었다. 이때 입자들의 반응기내 체류시간은 1초이다. 반응기 온도는 1초의 짧은 체류시간에서도 silver nitrate 의 완전한 분해와 Ag 로의 환원을 위하여 800 °C 로 유지하였다.

제조된 입자들은 XRD 를 이용하여 결정화도 및 Ag 와 ZnO 결정의 크기를 측정하였다. Centrifugal particle size analyzer 를 이용하여 입자들의 평균 크기를 측정하였으며, SEM 과 TEM 을 이용하여 입자들의 표면 및 내부를 관찰하였다. Multi-point BET method를 이용하여 입자들의 표면적을 측정하여 입자들의 dense 여부를 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig.2 는 800 °C 에서 Ag/ZnO 질량 비에 따른 입자들의 XRD pattern 들이다. 모든 질량비에서 입자들은 순수한 silver 와 미량의 ZnO 결정들로 이루어져 있다. Ag/ZnO 의 질량비가 증가할수록 silver peak 의 sharpness 증가는 silver 결정의 크기가 증가함을 보여준다. XRD peak 의 회절 폭으로부터 scherrer 공식에 의해 계산된 Ag 결정의 크기는 Ag/ZnO 의 질량비가 3에서 13 까지 변할 때 23 에서 30 nm 까지 증가한다. 그 이유는 액적내에 나노미터 크기의 ZnO 입자들이 많이 존재할수록 silver 결정의 성장을 방해하기 때문이다.

SEM 및 TEM 사진 관찰 결과 Ag/ZnO 의 질량비에 무관하게 균일한 크기와 크기 분표가 작은 spherical 한 형태의 입자들이 제조되었음을 알 수 있다. 이러한 Ag?ZnO 복합입자들은 나노미터 크기의 ZnO 입자들이 미량 첨가되어도 순수한 silver nitrate 용액으로부터 같은 초음파 분무 열분해 법에 의해 같은 농도 및 온도에서 제조한 silver 입자와는 달리 거친 표면을 가지고 있다[6]. 이러한 Ag/ZnO 입자의 거친 표면은 순수한 silver 입자와는 달리 heterogeneous precipitation 에 의해 silver 가 ZnO 입자들 표면에 석출되면서 입자들이 제조되기 때문이다.

Ag/ZnO 의 질량비가 3에서 13 까지 증가할 때 centrifugal particle size analyzer 로부터 얻은 입자들의 평균 크기는 1.24 에서 0.85로 감소하였다. 입자들의 표면적은 Ag/ZnO 의 질량비가 3과 7인 경우에 각각 5.8과 2.8로 적은 값을 가져 TEM 사진을 통해서도 예측이 가능하듯이 solid 한 Ag/ZnO 복합 입자들이 제조되었음을 알 수 있다. Ag/ZnO 의 질량비가 적은 경우에 보다 다공성의 입자들이 제조된 이유는 액적내에 나노미터 크기의 ZnO 입자들이 많은 경우에 보다 많은 seed 로서 작용하여 silver nitrate 의 입자 내부로의 확산

을 방지하고 미세한 silver 결정들이 ZnO 표면에 석출되기 때문이다. 이러한 결과는 Fig.2 의 XRD 결과와 일치한다.

위의 결과들을 바탕으로 나노미터 크기의 ZnO 입자들과 silver nitrate 의 콜로이드 용액으로부터 분무 열분해 법에 의해 Ag/ZnO 복합 입자들이 제조되는 과정을 Fig.3에 나타내었다. ZnO 입자들을 포함한 마이크론 크기의 액적들은 고온에서 용매인 물이 건조되면서 silver nitrate 들이 ZnO 표면에 석출이 일어난다. 석출된 silver nitrate 는 열분해와 환원에 의해 Ag 가 형성된다.

ZnO 와 silver nitrate 콜로이드 용액의 분무 열분해 법에 의해 제조된 Ag/ZnO 복합 입자들은 Ag 가 ZnO 표면에 완전히 코팅되어 있어 Ag 의 특성인 제품의 ductility 를 유지해준다. 또한 나노미터 크기의 ZnO 입자들을 사용함으로서 서로 다른 성분의 입자들의 기계적인 혼합에 의한 Ag/ZnO 입자의 제조보다 입자들의 분산도를 높일 수 있는 장점이 있다. 전기 화학적인 코팅 방법은 다량의 용매 사용으로 인하여 제조된 입자에 불순물로 남아있을수 있고, 균일한 코팅을 위해 많은 시간을 소비하는 회분식 공정인 반면에 분무 열분해 법은 용매로서 물만을 사용하며 연속 공정인 장점을 가지고 있다.

콜로이드 용액의 초음파 분무 열분해 법에 의한 Ag/ZnO 복합 입자 제조의 단점중의 하나는 scale-up 문제이다. 이러한 문제점은 실제 제조 공정에 이용되고 있는 다량의 액적을 발생시키는 pneumatic nozzle 과 같은 공정에도 같은 원리로 응용이 가능하다. 또한 현재 초음파 분무 장치의 scale-up 에 대한 연구들이 진행 중에 있다. 또 다른 단점은 보다 균일한 분산도를 갖는 Ag/ZnO 복합 입자들을 제조하기 위해서 응집이 적고 균일한 형태를 갖는 나노미터 크기의 ZnO 입자의 다량 제조이다. 기존의 나노미터 입자 제조 공정으로는 inert gas condensation, CVD, sputtering, wet chemical method 등의 다양한 공정이 연구되고있으나 모두 다 적은 생산량의 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서 사용된 filter expansion aerosol generator(FEAG) 는 연속 공정인 분무 열분해 법에 의해 낮은 온도에서 다량의 나노미터 크기의 ZnO 입자들의 제조가 가능한 장치이다. 이 장치의 개선 및 scale-up 에 대한 연구가 진행중이다.

참고문헌

1. Joshi, P. B., Muri, N. S. S. and Gadgeel, V. L.: *J. Mater. Sci. Lett.* 14, 1099(1995)
2. Chang, H., Pitt, C. H. and Alexander, G. B.: *J. Mater. Sci.*, 28, 5207(1993)
3. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Mater. Sci.* in press(1996)
4. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Aerosol Sci.*, 26[7], 1131(1995)
5. Kang, Y. C. and Park, S. B.: "95 New materials and Technology", 8th International Joint Symposium on Chemical Engineering, Taejon/Chungnam -Kyushu, 23(1995)
6. Kang, Y. C. and Park, S. B.: 화학공학, in press(1996)

(mean size = 12 nm)

Fig.1 TEM photograph of ZnO particles prepared by FEAG process.

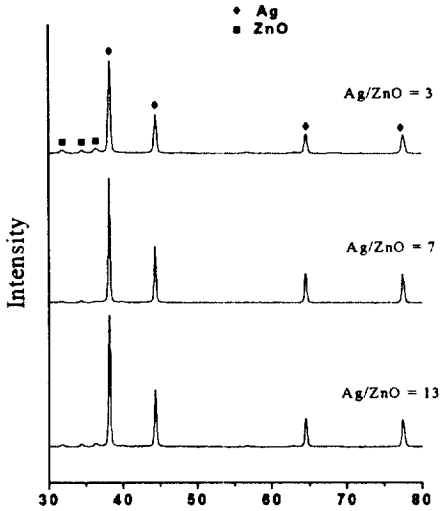

Fig.2 XRD patterns of Ag/ZnO particles prepared from colloidal solutions by ultrasonic spray pyrolysis.

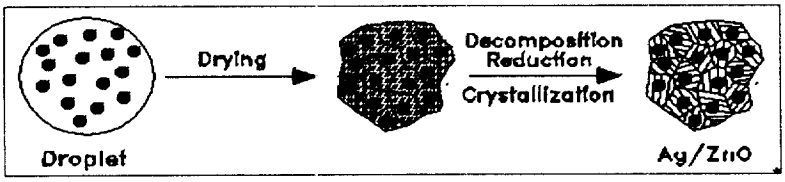

Fig.3 Schematic diagram for the formation of Ag/ZnO 복합 particles from colloidal solution by spray pyrolysis.