

제타전위를 이용한 나노입도 측정법

박상엽, 정석우
 강릉대학교 파인세라믹스 기술혁신센터
 sypark@kangnung.ac.kr

1. 서 론

최근 국내외적으로 산업경쟁력을 확보하기 위한 방법으로 부품소재기술에 대한 관심이 높아짐에 따라 나노기술(NT)에 대한 연구개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 세라미스트의 입장에서 나노기술을 상용화하기 위해서는 나노분말에 대한 평가가 필요하며, 특히 나노입자크기의 측정이 최대 관심사이다. 기존의 경우 마이크론 단위의 입자크기 측정방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있는데 첫째는 표준체나 현미경을 이용한 직접적인 방법이고 두 번째는 입자의 다양한 물리화학적 현상을 측정하여 입도를 간접적으로 측정하는 방법이다. 나노입자 크기측정의 경우도 전자현미경을 이용한 직접적인 방법과 입자의 물리화학적 특성을 이용한 간접법으로 구분되는데 최근의 나노기술 상용화에 따라 집적적인 방법보다는 간접적인 방법을 사용하여 나노입도 측정을 표준화하기 위한 시도가 필요한 시점이다. 그러나, 현재 나노입도 측정에 관한 충분한 문헌과 실험결과들이 제

시되어 있지 않은 점을 고려하여, 본 고에서는 나노입도 측정을 위한 몇가지 간접적인 입도측정법을 소개하고자 하였으며 특히 제타전위를 이용한 나노입자 측정방법에 중점을 두어 서술하고자 하였다.

2. 입도 측정법의 개요

Table 1에 각종 입도측정법에 따른 측정량, 측정범위 및 특징을 나타내었다. 원심침강 광산란법은 매체 안에서 침강하는 입자의 크기와 침강속도와의 관계로서 입도를 측정하는 방법으로 조작성은 간단하지만 입도가 작아질수록 측정시간이 길어진다는 단점이 있다. Table 2에 광산란의 원리를 이용하여 입도를 측정하는 장치들의 예를 나타내었다. Laser 회절법은 광의 Fraunhofer 회절현상과 Mie 산란현상을 이용하여 구형입자의 입도를 구형입도에 반비례하는 동심원의 Airy 회절무늬로부터 측정하는 방법으로 광범위한 입도범위에서 측정이 가능하지만 입자의 밀도, 굴절률을 입력하여야 하기 때

Table 1. The Various Methods to Measure the Particle Size

측정방법	측정량	측정범위(μm)	장 점	단 점
동적광산란법	산란강도변화	0.001-5	· Submicron 이하의 입도 측정 가능. · 용매의 굴절률과 점도만 필요 · 시료의 영향인자가 없음.	· 산란강도에 의존하기 쉽다. · Dust의 영향을 받기 쉽다.
원심침강 광산란법	투과광량	0.01-300	· 저렴. · 간단.	· 입자의 밀도와 굴절률 필요. · Submicron 크기의 시료의 측정시간이 길다. · 흡광계수의 보정 필요.
Laser 회절법	회절산란패턴	0.02-1000	· 간단. · 넓은 범위의 입도 측정 가능	· 입자의 굴절률 필요. · 기종에 따른 입도 계산방법의 차이. · Submicron 입자일 경우 정확도가 떨어짐.
FFF법	투과광량	0.01-1	· Submicron 이하의 입도 측정 가능. · 고분해능.	· 입자의 밀도와 굴절률 필요.
전자대 겹치법	전류치 또는 전압차	0.1-1000	· 입자체적 측정 가능.	· 좁은 dynamic range.

Table 2. 광산란의 원리를 이용한 입도측정 장치들

입도측정 원리	입도측정장치의 명칭
산란(scattering)	Optical particle counter Tip ton particle Analyser Coulter Nanosizer Royco Particle Analyser Laser Interferometer Laser Doppler Anemometers
회절(diffraction)	Talbot-Disa CILAS granulometer Mavern Analysis Microtrac
투과(extinction)	HIAC-counter

문에 시료가 제한적이라는 단점을 지니고 있다. FFF(Field Flow Fraction)법은 청정액을 채운 덕트(duct)에 입자를 주입하고 외력(field)을 가하면 작용된 외력에 반응하여 입자가 덕트 위로 퇴적되는데 이러한 퇴적입자에 층류를 가하면 유속이 빠른 위치에 있는 입자는 보다 멀리 이동된다. 이처럼 이동되는 입자에 빛을 비추어 투사된 광의 세기와 투과된 광의 세기를 비교하여 입도를 결정하는 방법으로 이를 광투과법이라고 한다. 이러한 방법으로는 고분해능의 입도분포를 얻을 수 있지만 광투과계수를 결정하기 위해 입자의 밀도와 굴절률을 별

도로 입력해야 하는 단점을 지니고 있다. 전자대 검지(Electrozone Sensing)법은 일명 Coulter counter 법이라고도 하는 방법으로 입자가 전해질 용액 내의 작은 구멍을 통해 횡단할 때 형성된 전기회로를 이용하여 입자횡단에 따른 전기저항의 변화를 검출하여 입자의 체적과 갯수를 측정하는 방법이다. 이러한 방법으로는 입자부피 측정은 가능하지만 입자가 운동할 수 있는 영역이 감소된다는 단점이 있다.

한편, 동적광산란법의 경우 입자는 용액내에서 병진·회전·굴절 등의 브라운 운동을 하게되어 입자의 운동에 따라 광산란 정도는 변화한다. 이때 입자의 위치, 방위, 형태를 광산란에 의해 측정하면 나노입자의 입도 및 입도분포를 결정할 수 있으며 입도측정범위는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 1nm ~ 5 μm 정도로서 전자현미경 수준이다.

3. 제타전위를 이용한 전기영동법(Electrophoresis Method)

전기영동(electrophoresis) 현상은 1807년 Reuss가 점토와 유리관을 이용한 실험에서 최초로 발견한 것으로 하전된 입자들이 전기장에 의해 유동성 매체 내에서 이동하는 현상이다. 전기영동 현상에 광산란법을 응용하면 제타전위(Zeta potential)를 측정할 수 있는데 이에 대한 연구는 1971년 Ware와 Flygare가 콜로이드 입자의 전기영동속도 측정에 Laser-Doppler 유속계의 원리를 응용하는 방법을 발표한 것이 최초이다. 특히, 이 방법은 1 nm ~ 5 μm 범위에서 나노 입도측정이 가능하므로 최근 나노기술의 발전과 더불어 나노분체의 입도를 신뢰성 있게 측정할 수 있는 방법으로서 주목받고 있다. 본 고에서는 전기영동 현상에 광산란법을 응용하여 제타전위와 나노입도를 측정하는 원리와 그 응용 사례에 대해 기술하고자 한다.

3-1. 제타 전위(Zeta potential)

용액에 분산되어 있는 입자는 그 표면극성기의 해리와 이온의 흡착에 의해 전기적으로 음 또는 양으로 대전하고 있다. 따라서, 입자 주위에는 계면전하를 중화하기

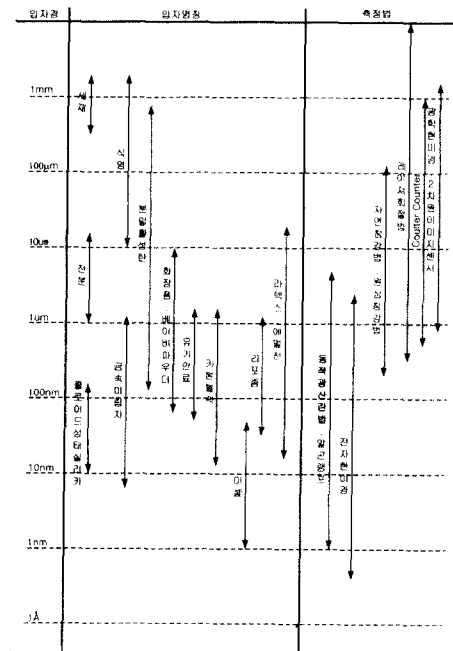


Fig. 1. Schematic showing size ranges of various particles and various methods to measure the particle size.

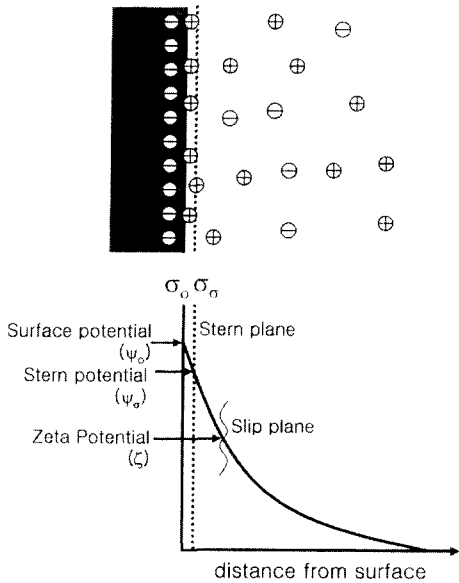


Fig. 2. Schematic showing the structure of electric double layer and Zeta potential in a colloid particle.

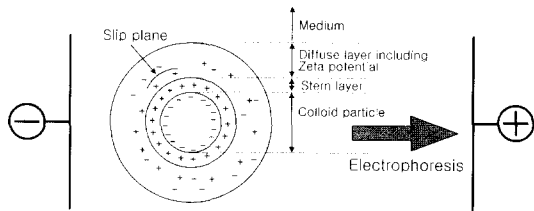


Fig. 3. Schematic showing the distribution of charges around a colloid particle.

위해 과잉으로 존재하는 반대부호를 가진 이온과 소량의 동일한 전하를 지닌 이온이 확산적으로 분포하고 있으므로 Fig. 2과 같은 전기이중층(electric double layer)이 형성된다. 이러한 전기이중층은 계면에서 수화이온의 반경과 거의 동일한 곳에 존재하는 면(stern plane)에 의해 두 부분으로 나누어진다. Stern plane을 기준으로 하여 내부영역은 고정층(stern layer), 외부영역은 이온확산층(diffuse layer)으로 정의된다. 한편, 외부층에는 양이온과 음이온이 각각 균형을 이루는 존재하는 용액이 대부분을 차지하고 있다.

Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 외부에서 전장을 가하면 콜로이드 입자는 그 표면전위의 부호와 반대방향으로 영동(이동)하게 되는데, 이때의 입자이동속도를 가해진 전장의 세기와 유체역학적인 효과(용매의 점도, 유전을

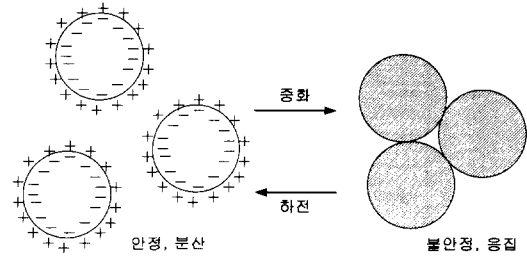


Fig. 4. Schematic showing the relationship between stability and dispersibility of the colloid particles.

등)를 고려하여 계산된 것이 제타전위이다. 일반적으로 제타전위는 고정층과 확산층의 경계면에 가까운 미끄러운 면(slip plane)에서의 전위를 나타낸다. 그러나, 콜로이드 입자의 표면전위를 직접적으로 측정한다는 것은 어려우므로 표면전위에 관한 정보는 주로 전기영동 실험에 의해 얻어진 제타전위 값으로 논의하는 것이 일반적이다. 미립자나 콜로이드의 경우 실험적으로 구해진 제타전위의 절대치가 증가하면 입자간의 반발력이 강해져 입자의 안정성은 높아지는 반면 제타전위가 0에 가까워지면 입자는 응집하기 쉬워진다. 따라서, 제타전위는 콜로이드입자의 분산안정성의 척도로서 사용될 수 있다(Fig. 4).

3-2. 제타전위 측정 원리

대전된 콜로이드 입자가 분산되어 있는 계에 외부로부터 전장을 걸면 입자는 전극으로 이동(영동)하지만 그 속도는 입자의 하전량에 비례하므로 입자의 이동속도를 측정한다면 제타전위를 결정할 수 있다. 여기서 설명하고자 하는 전기영동-광산란법은 Laser-Doppler법으로 불리며, “빛이나 음파가 움직이고 있는 물체에 부딪히거나 반사하거나 산란하면 빛이나 음파의 주파수가 물체의 속도에 비례하여 변화한다”고 하는 Doppler 효과를 이용하여 입자의 이동속도를 구하는 것이다. 즉, 전기영동하고 있는 입자에 레이저 광을 조사하면 입자로부터의 산란광은 Doppler 효과에 의해 주파수가 변화(shift)되며, 변화량은 입자의 영동속도에 비례하기 때문에 주파수 변화량을 측정한다면 입자의 이동속도를 알 수 있다.

일반적으로 입자의 이동속도는 매우 느리기 때문에

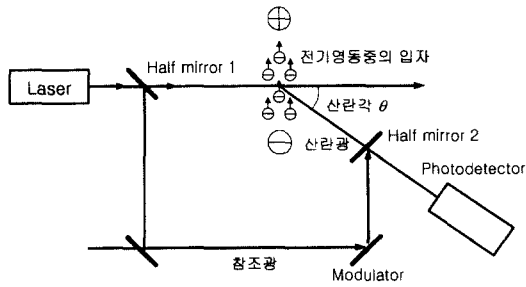


Fig. 5. Schematic showing the optic system of electrophoresis-light scattering method based on Heterodain method.

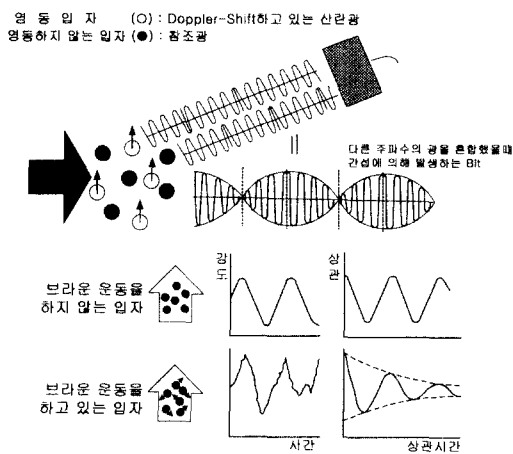


Fig. 6. Schematics showing the process obtaining correlation function by the electrophoresis-light scattering method.

Doppler-Shift 량 (~ 100 Hz)은 입사광의 주파수 (5×10^{12})에 비해 현저히 작아진다. 이러한 작은 주파수의 차이를 검출하는 방법으로는 Fig. 5의 광학계와 같이 입사광의 일부(참조광)와 산란광을 혼합시키는 Heterodain법을 이용한다. 이 방법에서는 영동입자에서 Doppler-Shift되고 있는 산란광과 영동하고 있지 않는 입자에 해당하는 참조광을 동시에 관측하게 된다. 즉 다른 주파수의 광을 혼합했을 때에 간섭에 의해 발생하는 bit를 산란광 강도의 변화(흔들림)로서 측정한다. 이와 같이 측정된 산란강도는 광자상관(photon correlation) 관계로부터 Fig. 6에서와 같은 산란강도의 자기 상관함수(auto-correlation function)로 나타낼 수 있다. 이 때 관측되는 입자는 브라운 운동을 하고 있기 때문에 이 자기상관함수는 감쇄되는 cosine파로 된다. 이렇게 얻어진 자기상관함수를 FFT(Fast Fourier Transformation) 해석을 이용하여 Fig. 7

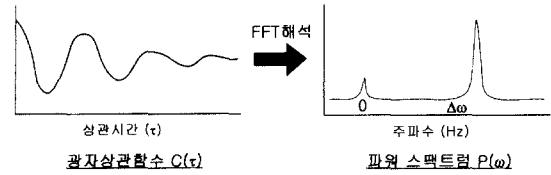


Fig. 7. Schematics showing the transformation from photon correlation function ($C(\tau)$) to power spectrum ($P(\omega)$) using FFT (Fast Fourier Transformation) analysis.

과 같은 파워스펙트럼으로 변환시키면, 이로부터 콜로이드 입자의 Doppler-shift 량을 구할 수 있다.

용매에 분산된 시료에 레이저 광을 조사하여 산란광을 검출하는 경우 영동속도(V)와 Doppler-Shift 량(Δv)의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta v = \frac{2Vn \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (1)$$

이때 n 은 용매의 굴절율, θ 는 산란각, λ 는 레이저 광의 파장이다. 식(1)에서 구해진 영동속도(V)와 가해진 전장(E)으로부터 다음과 같이 전기이동도(U)를 얻을 수 있다.

$$U = V/E \quad (2)$$

그리고, 전기이동도(U)에서 제타전위(ζ)는 다음의 Smoluchowski의 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{\epsilon} \quad (3)$$

여기서 η 은 용매의 점도이고, ϵ 은 용매의 유전율이다. 따라서 영동하고 있는 입자로부터의 산란광을 측정함으로써 제타전위를 구할 수 있다.

한편, 콜로이드 입자의 입도에 비해 전기이동도의 두께가 얇은 경우에는 위의 Smoluchowski 식을 사용하며, 입도에 비하여 전기이동도의 두께가 두꺼운 경우에는 Huckel의 식을 사용하는 것이 일반적이다. 또한, 지연효과를 고려해야 할 경우에는 Henry의 식을 이용하여 제타전위를 계산한다.

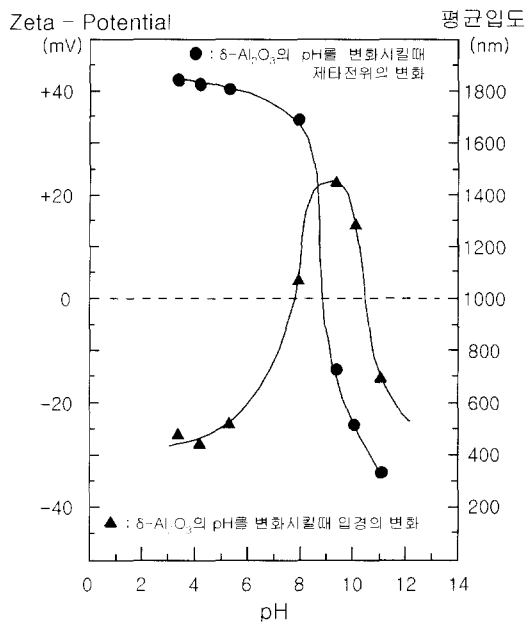


Fig. 8. Variations of Zeta potential and average particle size as a function of pH in δ -Al₂O₃.

3-3. 알루미나 입자에서 pH 변화에 따른 제타전위의 측정사례

산화물계 입자는 용액의 pH값의 변화에 따라 제타전위가 크게 변화하여 특정 pH값에서는 표면전위가 0이 되어 전기영동의 계면동전현상을 보이지 않는 등전점(Iso-electric point)을 갖는다. 이 등전점에서는 정전기적인 반발력이 감소하기 때문에 입자는 응집력이 강하게 되므로 입자크기는 현저히 증가하게 된다. Fig. 8은 알루미나 입자에서 pH변화에 따른 제타전위의 변화와 입자의 응집정도를 나타내며, 제타전위의 등전점 부근에서 입자의 응집현상이 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 분산계를 안정화시키기 위해서는 계의 pH값이 등전점에서 가능한 한 멀어지도록 제타전위의 절대값을 높게하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

3-4. 정적광산란과 동적광산란

악어와 개구리가 연못으로 동시에 뛰어 들어가는 경우 발생하는 파장의 크기를 관찰한다면 당연히 악어로 인한 파장이 클 것이며, 이는 입자에 빛이 부딪치는 경우와 동일하게 생각할 수 있다. 즉, 무거운 입자에 빛을

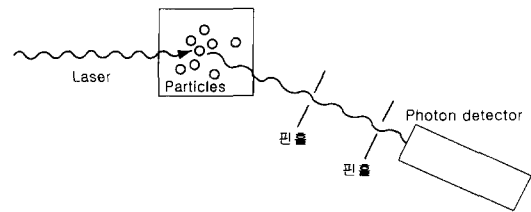


Fig. 9. Schematic showing photon detection using pin-hole system after dynamic light scattering.

조사하면 가벼운 입자에 비해 산란되는 광의 강도는 커진다. 이러한 정적광산란(Static Light Scattering)의 원리로부터 산란강도의 농도 및 각도 의존도를 측정한다면 입자의 분자량을 구할 수 있다.

반면, 동적광산란(Dynamic Light Scattering)의 예로는 파도 위에 떠있는 얇은 판자와 두꺼운 판자에 공을 던지는 경우를 들 수 있다. 즉, 얇은 판자는 두꺼운 판자에 비해 공이 늦게 되돌아오게 되는데, 이는 얇은 판자가 공의 에너지를 받아서 파도에 흔들림으로써 에너지를 상실하기 때문이다. 반면, 두꺼운 판자는 판자의 탄력으로 인해 공이 지닌 대부분 에너지는 되돌아오는 공에 그대로 보존된다. 여기서 되돌아오는 공의 속도를 측정함으로써 판자의 두께를 예측할 수 있는데, 동적광산란에서 판자는 측정대상이 되는 입자로 되며, 공은 조사되는 빛에 대응될 수 있다.

기체나 액체 중의 작은 입자는 기체나 액체의 분자와 균형을 이루며 운동하고 있는데, 이를 입자의 브라운 운동이라고 한다. 브라운 운동의 크기는 입자의 크기에 의존하며, 이러한 관계는 앞서 비유한 되돌아오는 공의 속도에 영향을 미치는 판자의 두께에 해당된다. 따라서 입자의 브라운 운동을 측정한다면 입자크기(Stokes경이라고 불리는 입경)를 결정할 수 있다. 동적광산란에서 입자의 브라운 운동을 관측할 때에는 Doppler 효과를 이용할 수 있다. 브라운 운동의 도플러효과에 의한 파장수의 변화는 작으므로 여러개의 주파수를 지닌 빛을 혼합하여 이로인한 간섭파(맥놀이)를 관찰한다면 뛰어난 감도로 입자의 브라운 운동을 관측할 수 있다.

3-5. 동적광산란법을 이용한 입도 측정 원리

현탁액과 용액 중에 분산된 미립자는 일반적으로 브

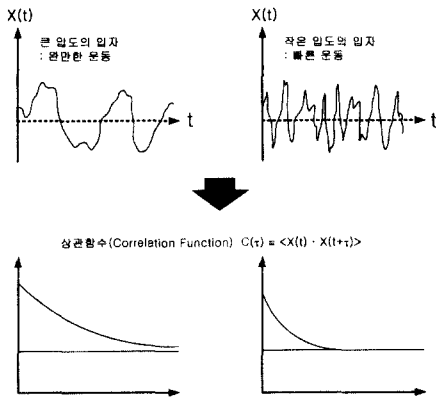


Fig. 10. Schematics showing the variation of correlation functions in case of (a) large particles and (b) small particles, respectively.

라운 운동을 하고 있으며, 미립자의 움직임은 입자크기가 클수록 느려지며 입자크기가 작아질수록 빨라진다. 이러한 원리를 이용하여 브라운 운동을 하고있는 입자에 레이저 광을 조사하면 입자로부터의 산란광은 각각의 입도에 상응되는 흔들림을 나타낸다. Fig. 9와 같이 편광계에서의 광자검출법을 사용한다면 이러한 흔들림을 측정할 수 있다.

산란강도의 변동을 광자상관(photon correlation)법을 이용하여 해석하면 큰 입자의 경우는 Fig. 10(a)와 같이 상관시간이 긴 상관함수(correlation function)를 나타내며, 작은 입자의 경우는 Fig. 10(b)와 같이 상관시간이 짧은 상관함수를 나타내게 된다. 상관함수는 부유입자들의 병진운동(브라운운동)에 관한 정보를 포함하고 있으며 계산식에 의해 입도와 입도분포를 구할 수 있게 된다.

3-6. Fe₂O₃에서의 입도 측정사례

Fig. 11(a)는 Fe₂O₃ 나노분체를 물로 분산시킨 경우와 계면활성제를 첨가한 경우에 있어서 시간에 따른 변화를 나타낸다. 분체를 물에 분산시키는 경우는 경과시간이 증가함에 따라 평균입도는 증가하는 반면, 계면활성제를 첨가한 경우에는 경과시간에 따라 큰 변화가 없이 일정한 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 11(b)와 Fig. 11(c)의 입도분포 측정 결과에서와 같이 계면활성제를 첨가하지 않은 경우는 분체의 응집이 급격히 발생되고 있기 때문이다. 따라서 측정된 세라믹 나노입자의 입도 및 입도분

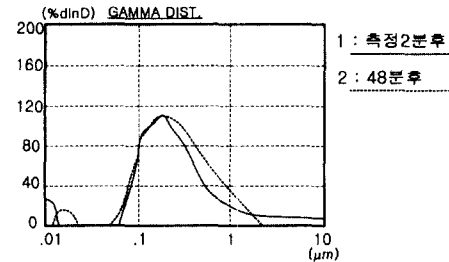
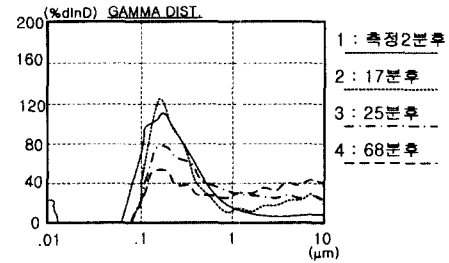
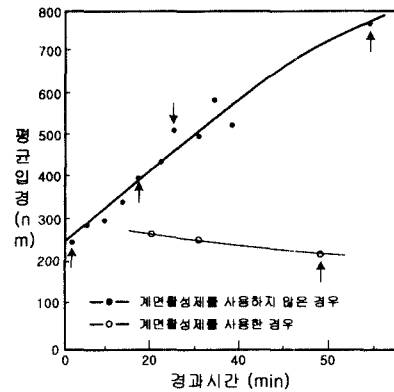


Fig. 11. (a) Variation of average particle size of Fe₂O₃ via measuring time in water without surfactant and with surfactant, (b) shows agglomeration of Fe₂O₃ particles in water without surfactant, and (c) effectiveness of surfactant for Fe₂O₃ dispersion in water with surfactant.

포의 신뢰도를 높이기 위해서는 경과시간에 따른 입자의 변화를 측정하여 시간에 따른 변화가 적은 적절한 분산제를 선택하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

4. 전기음향법(Electroacoustic Method)

전기음향학(Electroacoustics)이란 소리의 진동에너지와 전기 진동의 에너지를 같은 주파수에서 서로 변화하는 이론과 방법을 규명하는 학문으로, 입자의 특성을 결

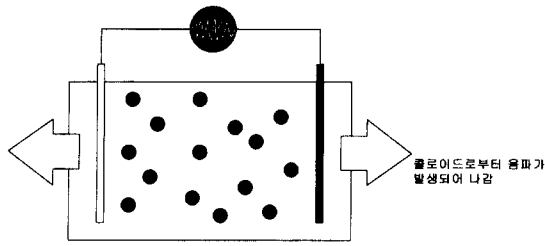


Fig. 12. Sonic wave evolution from the colloid.

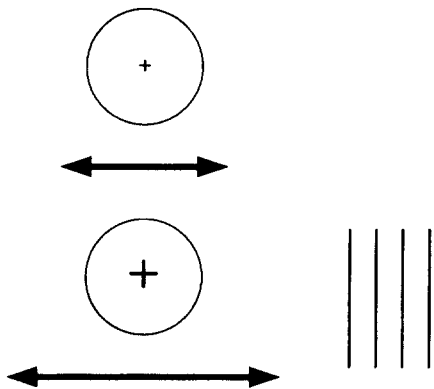


Fig. 13. Relationship between particle movement and sonic wave with Zeta potential.

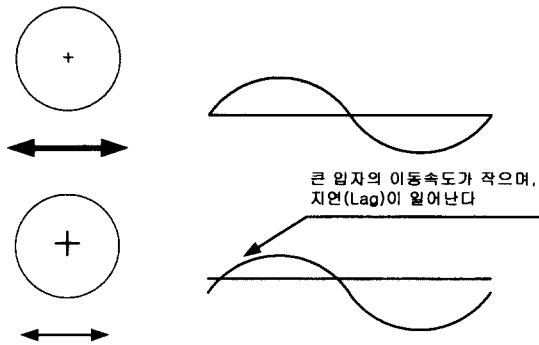


Fig. 14. Relationship between lag and moving velocity with particle size.

정짓는 표면전위와 입자크기를 측정하는데 응용되는 전기적 음향학적 이론의 원리는 다음과 같다.

4-1. ESA(Electrokinetic Sonic Amplitude) 효과
콜로이드 용액 등의 현탁액에 고주파를 적용하면 Fig.

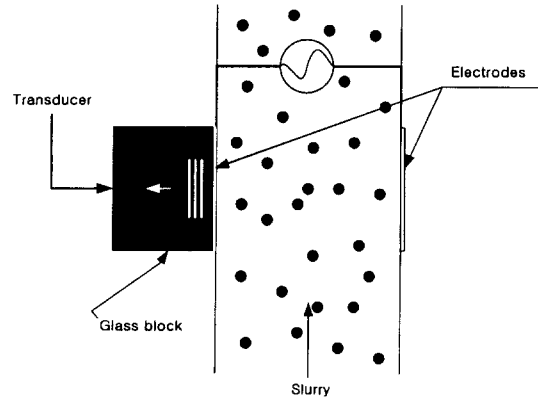


Fig. 15. Measurement of electrokinetic sonic amplitude.

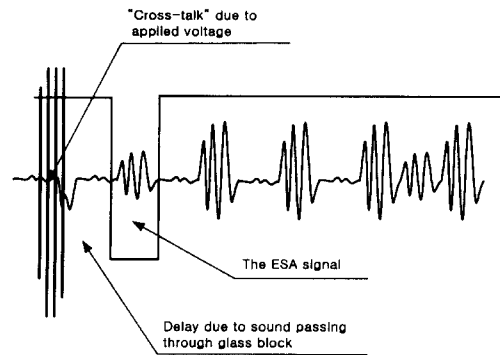


Fig. 16. Signal of electrokinetic sonic amplitude.

12과 같이 음파(sound wave)가 발생되는데 이를 ESA(Electrokinetic Sonic Amplitude) 효과라고 한다. 이때, 제타 전위의 값이 클수록 Fig. 13과 같이 입자이동은 빨라지며, 더욱 강한 음파를 발생한다. 또한, ESA에서 입자의 크기가 커질수록 Fig. 14와 같이 이동속도는 작아지며, 위상지연(phase lag) 현상이 발생된다. 생성된 음파는 Fig. 15과 같이 유리판(glass block)을 통과하여 유리판 끝에 있는 transducer에 도달되면 음파는 전압펄스로 변화되어 신호처리장치(signal processing electronics)로 보내져서 이때의 signal의 진폭(amplitude)과 위상(phase)이 PC에 저장되며, 유리판은 적용된 전압과 ESA 신호 사이의 지연(delay)을 발생시킨다. ESA signal은 Fig. 16과 같이 cell에서의 각각의 입자들로 부터 발생된 수백 개의 음파의 합으로 표시된다.

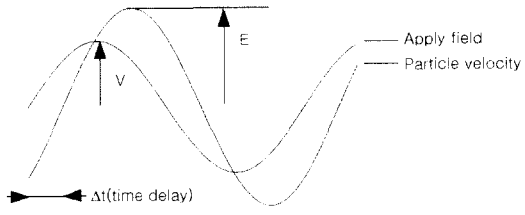


Fig. 17. Amplitude and phase of electrokinetic sonic amplitude.

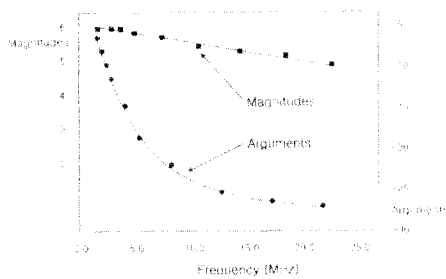


Fig. 18. Mean Mobility Spectrum for Nissan PST3 Silica.

4-2. 동적 이동도(Dynamic Mobility)

적용된 전압에서 입자속도의 진폭과 위상은 ESA로 측정되며, 속도의 진폭(amplitude)은 전기장의 세기에 비례한다. 위상지연(phase lag)은 전기장의 세기와는 무관하며 입자의 성질에 의존하는 함수이다. 이처럼 입자 속도의 진폭(amplitude)과 위상지연(phase lag)을 종합하면 입자의 동적이동도(dynamic mobility)가 된다.

Fig. 17은 ESA의 진폭과 위상을 나타내는 것으로 동적 이동도(dynamic mobility : μ_p)의 크기(magnitude)는 V/E 로 표시되고 편각(argument)은 $2\pi f(\Delta t)$ 로 표시된다. 여기서, V 는 $\cos(\omega t - \psi)$ 이며, E 는 $\cos(\omega t)$ 그리고 f 는 가한 주파수이다. Fig. 18은 Nissan PST3 silica에 대한 평균 동적 이동도(mean dynamic mobility)의 스펙트럼을 나타낸다. 주파수가 커짐에 따라 이동도의 크기는 정상값에서 점점 0에 가까워지게 되며 편각각도는 0° 에서 45° 까지로 지연각이 증가한다. 이와 같이 측정된 동적이동도(dynamic mobility)로부터 입자의 제타전위와 크기를 결정할 수 있다.

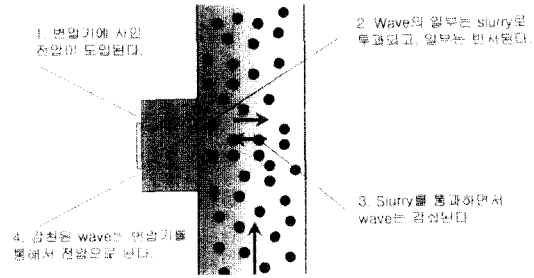


Fig. 19. Measurement of attenuation.

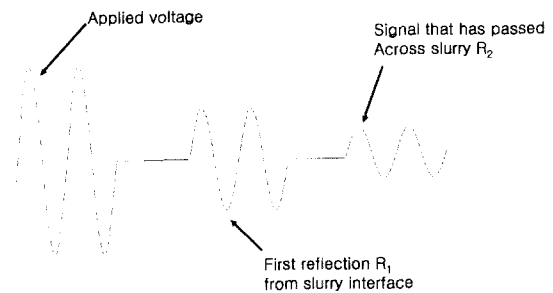


Fig. 20. Attenuation signal.

$$\mu = \int \mu_m(a, \psi) p(a) da \quad (4)$$

여기서, m 는 이동도(mobility), $\mu_m(a, \psi)$ 는 이론적인 이동도로 ξ 와 입자크기의 함수이고, $p(a)$ 는 입자크기 분포의 함수이다.

4-3. 감쇠(Attenuation)

Attenuation의 측정은 직경이 100 nm 이하인 입자나 제타전위가 매우 작아서 1~20 MHz 영역에서 측정할 수 있는 ESA 신호만으로는 정확한 측정이 어려운 경우에 입도 분석을 하기 위한 방법이다. 음파가 두 물질의 계면을 통과할 때 음파의 일부는 반사되고, 일부는 투과되며, 반사 및 투과된 음파의 진폭은 두 물질의 acoustic impedance에 의존한다. 이때, 음파가 분산액을 통과할 때의 진폭은 다음 식과 같이 거리 x 에 따라 감소된다.

$$p = P_0 \exp(-\alpha x) \quad (5)$$

여기서, α 는 분산액의 attenuation 계수이다.

Attenuation 계수를 측정하기 위해 Fig. 19와 같이 사 인파의 전압펄스를 ESA transducer에 가하면 초음파가 발생하며 delay rod를 지나서 유리판의 끝에 도달되면 일 부는 반사되고, 일부는 분산액으로 투과된다. 반사된 초 음파의 일부가 transducer에 도달되면 Fig. 20과 같이 진 폭 R1인 전압펄스를 발생시키고, 투과된 초음파의 일부 는 콜로이드를 가로질러 반대편 전극에 부딪혀 튀어나 와서 다시 분산액을 통과한다. 분산액을 통과하는 동안 attenuation된 음파가 transducer에 도달하면 진폭이 R2인 전압펄스를 발생시킨다. 이때, R2는 분산액의 attenuation 과 분산액의 acoustic impedance 값에 의존한다. 이렇게 13개의 주파수를 통해 측정된 비가 attenuation array이다.

R1과 R2로부터 attenuation 계수는 다음 식을 통해 계 산될 수 있다.

$$\frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{Z_w}{Z_s} = e^{-2\alpha d} \quad (6)$$

여기서, d는 cell의 간격이며, Z_w 는 물에서의 α 의 비이다. 측정된 α 를 무차원 attenuation 계수 x 로 표시하면,

$$x = \frac{\alpha \lambda}{\psi} \quad (7)$$

여기서, x 는 단위파장 · 단위부피분률당 attenuation이 고, λ 는 용매에서 sound의 파장이고 ψ 는 부유액에서의 입자 부피분률이다.

분산액 내의 attenuation에 대한 Allegra Hawley 이론 을 적용하여 attenuation 계수 x 값의 스펙트럼으로부터 입자크기를 얻는다.

$$x = \int x_{th}(a, \psi) p(a) da \quad (8)$$

위의 식은 이동도 스펙트럼 해석 방법과 유사하며, ESA 측정시와 마찬가지로 입자는 log-normal한 크기 분포를 갖는다고 가정한다. 이상과 같이 ESA와 attenua tion은 Zeta potential과 particle size를 정확하게 측정하 기 위해서 두 가지 방법 모두가 이용될 수 있지만 현탁 액에 따라 ESA 또는 attenuation이 선별적으로 사용된

다. 일반적으로 현탁액의 농도가 높은 경우나 entrained air system인 경우는 attenuation을 이용한 측정이 곤란 하므로 ESA로 측정한다.

5. 맺음말

최근 나노기술에 대한 관심이 증대하면서 나노입자크 기 측정에 대한 필요성이 요구되고 있지만, 지금까지 신뢰성을 지닌 표준화된 측정방법이나 측정기기에 관한 정보는 매우 빈약한 실정이다. 현재로서는 광산란에 의 한 측정방법이 널리 사용되는 것으로 알려져 있으며, 이 는 분석에 소요되는 시간단축과 컴퓨터와 연계한 미분 체 취급공정의 자동화가 가능하기 때문으로 판단된다. 광산란의 경우는 마치 레이더를 사용하여 눈에 보이지 않는 비행기의 위치를 추적하는 것과 같은 것으로 빛의 현상인 투과, 흡수, 산란등의 복합적인 요인이 발생되며, 이 중에서 어느 효과를 이용하여 입자크기를 측정하는 것이 바람직한 것인가는 광학적 시스템의 설정에 의존 하게 되므로 다양한 측정장치가 존재한다. 따라서, 향후 나노기술의 상용화를 위해서는 나노입자 측정에 대한 표준화 작업이 이루어져야 할 것으로 생각되며, 이에 대 해서 세라미스트들의 많은 관심과 지속적인 연구가 필 요할 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. Allen, T., "Thirty years in particle size analysis" 1st International Particle Technology Form, Denver, Colorado, (1994).
2. Collins, E. A., J. A. Davidson and C. A. Daniels, "Review of Common Methods of Particle Size Measurement", *J. Paint Tech.*, 47, 35 (1975).
3. Groves, M. J. "Powder Size Analysis; Past, Present and Future", *Analyst.*, 99, 959 (1974).
4. Hausner, H. H., "Powder Characteristics and Their Effect on Powder Processing", *Powder Tech.* 30, 3 (1981).
5. Kang, S. H., "Recent Trends in the Particle Size Analysis Technique", *화학공학*, 20(1), 1 (1982)
6. Davidson, J. A. and H. S. Haller, "Latex Particle Size Analysis V. Analysis of Error in Electron Microscopy", *Coll. and Interface Sci.*, 47(2), 459 (1974).

7. Orr, C., D. K. Davis, and R. W. Camp, "Particle Size Analysis by Automatic Sieves", *Powder Tech.*, 24, 143 (1979).
8. Font, R. and A. F. Marcilla, "Sedimentation Batch Test: Application to Deduce Some Parameters of Aggregates in Metal Hydroxides Suspensions" *Powder Tech.* 71(3), 217 (1992).
9. Atkinson, C. M. L., "Art and Facts in Particle Size Distribution Measured by the Electrical Sensing Zone (Coulter Counter) Method" *Powder Tech.*, 34, 275 (1983).
10. Cooper, W. D. and G. D. Parfitt, "Comparison of Particle Size Distribution of Mono Dispersed Particles from 0.8 to 3.5 μ in Diameter Using a Coulter Counter and Electron Microscopy", *Kolloid-Z.u.Z. fr Polymere*, 223(2), 160 (1967).
11. Angus, J. C. and J. W. Jr. Dunning, "Particle Size Measurement by Doppler Shifted Laser-Lght-A Test of Stokes-Einstein Relation", *J. Appl. Phys.*, 39, 2479 (1968).
12. Bluhm, J. W. and M. N. Haller, "Particle Size Analysis Using Differential Interference Contrast Verified by the SEM", *Am. Lab.*, 8, 22 (1976).
13. Diehl, S. R., D. T. Smith, and M. Sydor., "Analysis of Suspended Soilds by Single-Particle Scattering", *Applied Optics.*, 18(10), 1653 (1979).
14. Gize, P. "Laser Light Scattering as a Method of Detecting and Sizing Particulate on Smooth Planar Surface" *Part Sci. Tech.* 6(11), 29 (1988).
15. Kanagawa, A. and T. Takahashi, "Size Ditermination of Submicron Particles by Owl-type Photometer", 2(4), 325 (1976).
16. Kaye, W., "Low Angle Laser Light Scattering-Particle Measurement", *Coll. & Interface. Sci.* 44(2), 384 (1973).
17. Krieger, I. M. and F. M. Onelli, "Diffraction of Light by Arrays of Colloidal Spheres", *J. Am. Chem. Soc.*, 90(12), 3114 (1968).
18. 이형규, "광산란법에 관하여", "화학과 공업의 진보", 4(1), 2 (1864).
19. Muly, E. C. and H. N. Frock. "Industrial Particle Size Measurement Using Light Scattering", *Optical Engn.*, 19(6), 861 (1980).
20. Ruuskanen, J., "Effects of Size Distribution Variations on Optical Extinction in Spherical Particle Populations", *Staub*, 40(10), 445 (1980).
21. Wortman, D. E., "Possible Use of Two Laser Beams to Determine Particle Size Distribution", *U. S. NTIS. Rep. AD. A070, 965* (1979).
22. Joy, A. S. and A. Jenkinson, "On-line Particle Size Measurement, Ultra-sonic Density and X-ray Methods", *Proc. Soc. Analyt. Chem.*, 80 (1968)
23. Singh, V. P. and M. E. Charles, "The Acoustic Particle Detector, Mechanism of Operation", *Powder Tech.*, 32, 107 (1982).
24. Davies, R. and H. E. Turrer, "Review:Recent Progress in Rapid Response and On-line Methods for Particle Size Analysis," *Paticle Size Analysis*, 238 (1978).
25. Hinde A. L., "A Review of Real-time Particle Size Analysis", *The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 258 (1973).
26. Jager, J. and H. M. Kramer, "On-line Particle Size Measurement in Dense Slurries", *Powder Tech.*, 62(2), 155 (1990).
27. Sadoski, J. W. and E. Byskling, "Apparatus for Real-time Measurement of Particle Size Distribution", *Powder Tech.*, 20, 273 (1978).
28. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Buterworths, London (1970).
29. 강석호, 분체공학, 회중당 (1995).
30. 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島廣行 : ZETA-電位-微粒子界面の物理化學, 사이언스사 (1995).
31. 北原文雄, 古澤邦夫 : 最新コロイド化學, 講談社 (1990).



박상엽

- 1978년 서울대학교 요업공학과 졸업
- 1986년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사)
- 1991년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(박사)
- 1988년 독일 막스프랑크
- 1990년 연구소 초빙연구원
- 1997년 독일 우주항공연구소 초빙연구원
- 1998년
- 1991년 강릉대학교 세라믹공학과 부교수
- 현재
- 현재 파인세라믹스 TIC 소장
- 파인세라믹스 창업보육센터장



정석우

- 1994. 경북대학교 무기재료공학과 졸업(학사)
- 1997. 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사)
- 2001. 한국과학기술원 재료공학과 졸업(박사)
- 2001. 한국과학기술원 재료공학과 국가지정연구소(NRL) 위촉연구원
- 현재 강릉대학교 파인세라믹기술혁신센터(FCITC) 선임연구원