

## 대기압 반응로 내 코로나 이온을 이용한 나노입자 형상의 제어

윤진욱\* · 김영원\* · 안강호†

(2001년 9월 6일 접수, 2002년 3월 23일 심사완료)

### Corona Ion Assisted Nano-Particle Morphology Control in an Atmospheric Pressure Furnace Reactor

Jin Uk Yoon, Young Won Kim and Kang Ho Ahn

**Key Words :** Ultrafine SiO<sub>2</sub> Particles(초미세 실리콘 입자), Corona Discharge(코로나 방전), Furnace(노), Size Distribution(크기분포), Morphology(형상), Charging Fraction(하전분율)

#### Abstract

The spherical nonagglomerated and uniform nanometer-size SiO<sub>2</sub> particles are synthesized by the injection of TEOS vapor, ions and reaction gas in a furnace. Ions are generated by corona discharge and these ions charge SiO<sub>2</sub> particles. As a result, spherical, nonagglomerated and ultrafine particles are generated in various conditions. Their morphology, charging portion and size distribution are examined by using TEM, ESP and SMPS. As the applied voltage of electrode changes from 0 to 5.0 kV, it is observed that the mean diameter of SiO<sub>2</sub> particle decreases from 94 nm to 42 nm.

#### 1. 서론

나노상 재료(nanophase, nanocrystalline material)란 입경이 100 nm이하의 결정(crystal) 또는 입자로 이루어진 재료로서, 다른 재료에서는 볼 수 없는 뛰어난 특성 때문에 여러 산업분야에서 널리 응용되고 있다. 재료의 특성과 공정에 있어 나노상 재료의 장점으로는 1) 치밀화(densification) 및 소결(sintering)온도의 감소, 2) 강도(strength), 경도(hardness) 및 탄성(elasticity)의 향상, 3) 초가소성(superplasticity), 4) 재료의 광학적(optical), 전기적(electrical), 자성적(magnetic) 특성 등을 꼽을 수 있으며, 이러한 나노상 재료의 특성은 재료를 이루고 있는 입자의 크기, 형상, 응집도에 의해 기인한다.<sup>(1-3)</sup> 따라서, 입자사이의 결합이 없는 균일한 나노크기의 구형입자를 발생시키기 위해 최근에 많

은 연구가 진행되고 있다.

나노크기의 파우더(powder) 및 박막(film)을 발생시키는 방법은 전구체(precursor)의 상태에 따라 크게 기상 합성법(gas-to-particle conversion process) 그리고 스프레이 합성법(spray process; liquid-to-particle route)으로 나뉘어 진다. 먼저 기상 합성법은 기화된 전구체에서 화학 반응(chemical reaction)에 의해 생성된 핵(nuclei)이 일련의 응축(condensation), 성장(growth), 표면반응(surface reaction), 응집(coagulation) 및 결합(agglomeration) 과정을 거치면서 최종적으로 나노크기의 입자를 형성하는 공정으로, 공급되는 에너지원에 따라 CVD(Chemical Vapor Deposition; hot wall)공정, 화염(flame) 합성법 그리고 플라즈마(plasma) 합성법등이 있다.<sup>(4)</sup> 스프레이 합성법은 액체 상태의 전구체를 분무화(atomization) 하여 반응로에서 증발-응축(evaporation-condensation)공정을 통해 입자를 발생시키는 방법으로 입자형성과 초기성장예 관한 부분은 아직까지 완전히 이해되지 않은 실정이며, 전구체의 분무방법에 따라 초음파분무(Ultrasonic aerosol generator) 합성법, 전기-수력학적 분무(Electro-hydrodynamic atomization)에 의한 합성법등 여러 가지 합성 방법들이 개발되고 있다. 기상 합

\* 한양대학교 기계공학과 대학원

† 책임저자, 회원, 한양대학교 기계공학과

E-mail : khahn@hanyang.ac.kr

TEL : (031)400-5284 FAX : (031)406-5550

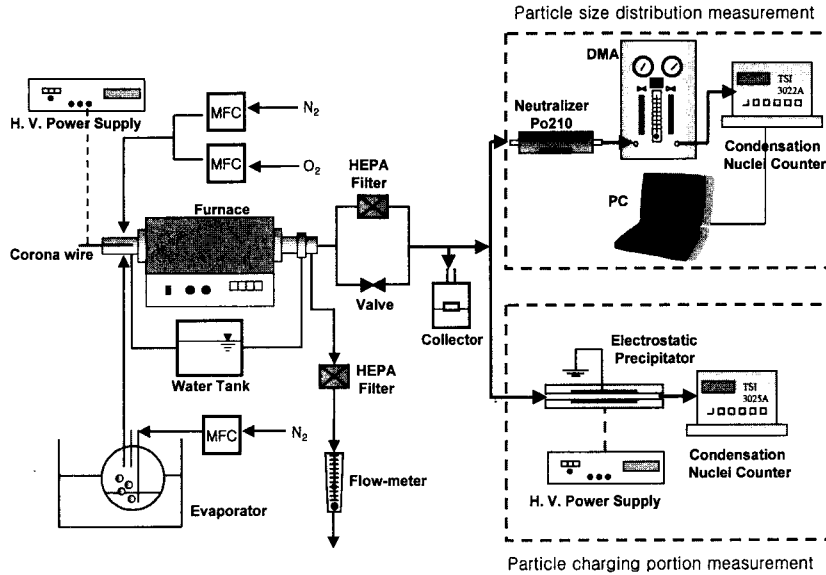


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

성법은 반응조건에 따라 수 nm에서 수백 nm의 구형입자를 합성할 수 있으나, 낮은 수율과 입자간의 강한 결합(hard agglomeration)에 의해 고순도의 파우더를 생산할 수 없다.<sup>(3,5,6)</sup> 따라서 최근에 발생입자에 첨가제(additive) 및 이온(ion)을 주입시켜 입자의 성장 및 결합을 억제 시키는 연구가 진행되고 있다. Wu 등은 세라믹의 합성에 나트륨(Na), 칼륨(K)등을 첨가하여 발생입자의 크기를 감소시켰으며, Akhtar 등은 알칼리 염(alkali salt)을 첨가하여 TiO<sub>2</sub> 입자의 결합크기를 감소시켰다고 보고하였다.<sup>(7,8)</sup> 하지만 이러한 첨가제의 사용은 불순물에 의한 발생입자의 부식, 반응과정에서의 오염 등 여러 문제점들을 띠고 있다.<sup>(9)</sup>

전기장을 이용하여 발생입자에 하전을 주입시키는 방법으로는 크게 전기-수력학적인 방법(electrohydrodynamic spray)에 의해 전구체를 미립화 시켜 이온을 반응로에 주입시키는 에어로졸 공정<sup>(10-12)</sup> (aerosol processing) 또는 방전극을 이용하여 화염이나 반응로 내부에 이온을 유입 시키는 방법 등이 있다.<sup>(9,13)</sup> 이전의 연구에서 전기-수력학적인 방법에 의해 구형의 나노크기(68 nm ~ 120 nm)의 응집되지 않은 무정형(amorphous)의 실리카 입자를 발생시킨바 있다.<sup>(10)</sup> 본 연구에서는 코로나(corona) 방전극(discharge electrode)을 이용하여 발생하는 이온과 전구체인 TEOS 증기, 그리고 반응기체를 반응로 내에 유입시켜 발생하는 실리카 입자의 특성을 알아보기 위해 입자의 크기분포(particle size

distribution), 형상(morphology) 그리고 하전분율(charging fraction)을 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 장치 및 실험

본 연구를 위한 실험장치로는 Fig. 1 과 같이 액상의 전구체인 TEOS(Tetraethylorthosilicate, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si; 98%, Aldrich)를 기화시키는 증발기(evaporator), 기화된 TEOS 기체에 이온을 주입시켜주는 코로나 방전부, TEOS 증기가 증발, 열 분해 및 화학반응에 의해 실리카 입자가 생성되는 반응장치 그리고 발생된 입자의 특성(형상, 크기분포, 하전분율)을 관찰하는 계측장비로 구성되어 있다.

먼저 전구체인 TEOS 를 기화시키기 위한 증발기로 bubbler 를 사용하였으며, bubbler 및 TEOS 기체의 이송관에 온도를 60℃로 유지시켜 이송중의 응축손실을 최소화 하였다. TEOS 기체는 코로나 방전극(corona electrode)에서 발생하는 이온, 반응기체 그리고 carrier 기체와 함께 반응로에 유입된다. 코로나 방전극으로는 직경이 0.101 mm인 텅스텐 와이어(wire)를 사용하였으며, 방전극과 반응관(reactor tube) 사이에 고전압(negative polarity)을 인가시켜 코로나 방전을 발생시켰다. 또한 반응기체로는 O<sub>2</sub> 를 그리고 carrier 기체로는 N<sub>2</sub> 를 사용하였고, N<sub>2</sub> 와 O<sub>2</sub> 의 혼합비는 공기의 조성과 유사하게 7:3(volume)으로 하였다. 전구체를 반응시키

Table 1 Experimental conditions

Precursor	Precursor mole conc. (mol/l)	Electrode
TEOS (Tetraethylorthosilicate)	$2.43 \times 10^{-7}$	Tungsten wire
Reacting gas and flow-rate (lpm)	Furnace Temperature, $T_f$ (°C)	Electrode voltage (kV)
$N_2 + O_2$ (V/V=7/3) 1.5 lpm	800, 900	0 ~ -5.5

기 위한 반응장치로는 반응관과 전기로(furnace)로 구성하였으며, 반응관은 길이가 60 cm이고, 내경이 40 mm인 스테인리스 튜브를 사용하였다. 코로나 방전극과 반응관 사이에 생성된 이온들에 의해 반응관내에서 생성된 입자는 하전을 띠고 있어 입자손실을 줄이기 위해 반응관의 재질을 스테인리스로 하였고, 반응관에 음(negative)전압을 인가하여 코로나 방전극과 극성을 일치시켰다. 전기로는 수평형 전기로로 1000°C까지 작동되며, 반응영역이 약 50 cm이다. 반응관에서 생성된 실리카 입자중 일부는 by-pass 시키고, 나머지는 샘플링관(sampling tube) 그리고 희석장치를 거쳐 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer), 입자채집기 그리고 전기집진기로 유입된다. By-pass 된 실리카 입자들은 HEPA 필터에 의해 여과되며, 샘플링 관에서의 iso-kinetic 샘플링을 위해 유량계를 설치하였다. 샘플링 관은 1/2 인치의 스테인리스 튜브를 사용하였고, 반응관의 중심부에 설치하였다. 희석장치로는 HEPA 필터와 니들밸브로 구성하였고, 샘플링 관에서 계측장비까지의 입자손실을 줄이기 위해 스테인리스관으로 연결하였으며 길이는 약 30 cm 정도로 최소화 하였다.

샘플링관에서 샘플링된 입자는 입자 채집기에 의해 포집되어 입자의 형상을 관찰하였다. 입자 채집기는 impactor 와 비슷한 형태로서 노즐의 중앙에 TEM grid 가 위치하여 입자가 부착하도록 하는 구조이다. 희석장치에 의해 희석된 실리카 입자는 3 방향 밸브에 의해 SMPS 와 전기 집진기에 차례로 유입되어 계측되어진다. SMPS 는 DMA(Differential Mobility Analyzer)와 CPC (Condensation Particle Counter)가 결합된 구조로 입자의 크기분포를 측정하는 장비이다. DMA 는 다분산(polydisperse)의 입자들 중에서 필요한 크기의 단분산(monodisperse) 입자만을 추출하는 장비로 본 연구를 위해 제작되었으며, 그 성능은 이미 검증된 바 있다.<sup>(14)</sup> 또한 입자의 농

도를 측정하기 위해 TSI 사의 CPC(Condensation Particle Counter) Model 3025A 를 사용하였다. 입자의 하전정도는 전기 집진기와 CPC 를 이용하여 전기 집진기에 전압을 인가하기 전, 후의 입자농도 개수를 측정하여 각 실험조건에 따른 발생 입자의 하전분율을 관찰하였다.

## 2.2 실험 조건

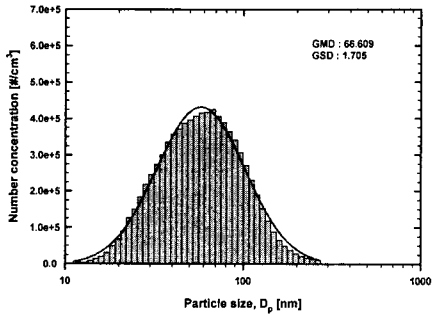
코로나 방전에 의한 초미세 입자의 발생 및 그 특성을 관찰하기 위해 Table 1 과 같이 방전극의 인가전압 그리고 반응온도에 따라 실험을 수행하였다. 앞에서 언급했듯이  $N_2$  와  $O_2$  를 7:3 의 비율로 공기의 조성과 유사하게 하였다. TEOS 의 농도는 bubbler 에 유입되는  $N_2$  에 의해 조절되며, 입자의 크기분포를 측정하기 위해 사용된 DMA 의 sheath air 와 aerosol air 의 유량은 각각 10 lpm 과 1 lpm 을 사용하였다. 하전분율 측정을 위한 전기집진기의 인가전압은 약 1000V 로 하였는데, 이는 인가전압을 증가시켜 발생입자의 집진효율을 측정할 결과, 약 900V 이상에서 더 이상 집진효율이 증가하지 않아, 인가전압을 1000V 로 선택하였다.

## 3. 실험 결과

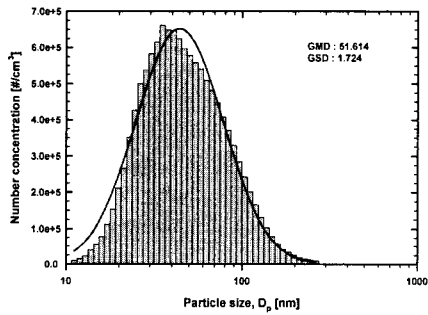
### 3.1 발생입자의 크기분포

방전극의 인가전압 그리고 반응관의 온도에 따라 발생입자의 크기분포를 SMPS 를 이용하여 측정하였다.

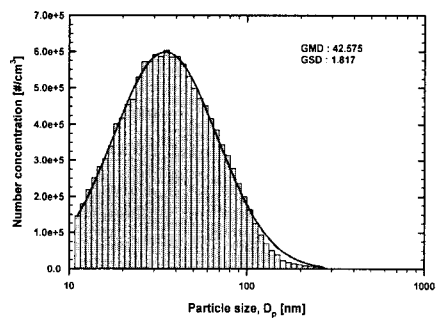
Fig. 2 는 TEOS 의 몰농도가  $2.43 \times 10^{-7}$  mol/l, 반응기체의 유량이 1.5 lpm 그리고 반응온도가 800°C인 경우 코로나 방전극의 인가전압에 따른 입자의 크기분포를 나타낸다. Fig. 2(a)는 방전극에 전압을 인가하지 않고, TEOS 증기관을 주입시켰을 경우 발생입자의 크기분포를 나타내며, 방전극에 전압을 증가시켰을 경우(Fig. 2(b),(c)) 발생입자의 평균직경(mean diameter)이 66 nm에서 42 nm로 감소하였고, 개수농도는 증가하는 것을 볼 수 있었다 이는 이전의 연구에서 언급했듯이 순수히 증발기를 사용한 증기주입에 의해 반응로내에서 생성된 입자는 전기적으로 거의 중성을 띠므로 입자의 하전분율이 낮다. 따라서 입자의 응집은 대부분 브라운 운동에 의해 지배 받게 되며, 또한 이 운동에 의해 많은 입자들이 반응로 벽면에 부착되어 입자의 손실을 수반하게 된다. 하지만 방전극과 반응관 사이에 전압을 인가하게 되면, 코로나 방전에 의한 이온화 분위기가 형성되어 많은 양의



(a) Electrode voltage = 0



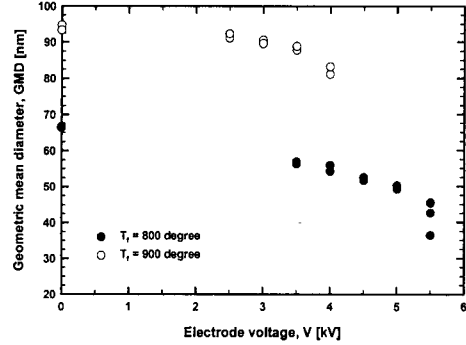
(b) Electrode voltage = -4.5 kV



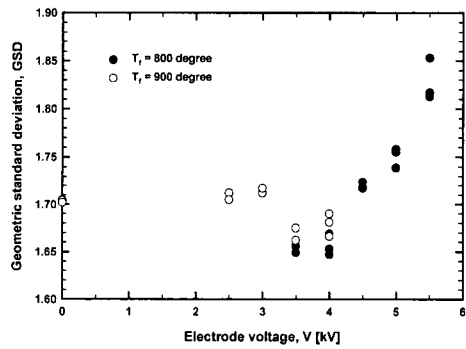
(c) Electrode voltage = -5.5 kV

**Fig. 2** Particle size distribution according to electrode voltage ( $T_f = 800^\circ\text{C}$ )

이온이 반응로 내로 주입된다. 이러한 이온들은 발생입자를 하전시키며, 하전된 입자들간에는 전기적으로 동일한 극성을 갖게 되어 Coulomb 반발력에 의해 입자상호간의 응집이 덜 일어나게 되며, 반응관 역시 발생입자와 동일극성으로 인가되어 방전극에 전압을 인가하지 않은 경우보다 발생입



(a) Geometric mean diameter (GMD)

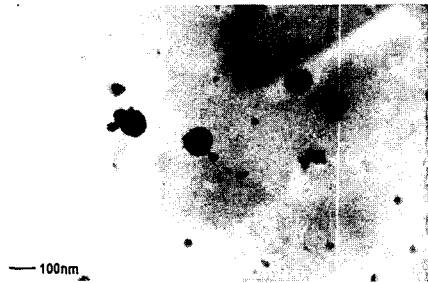


(b) Geometric standard deviation (GSD)

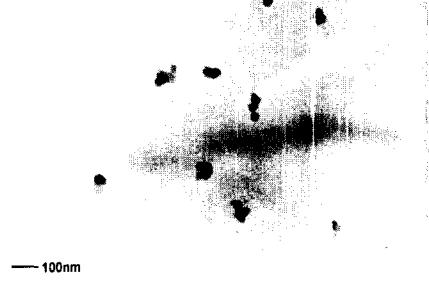
**Fig. 3** Distribution of GMD and GSD according to electrode voltage

자의 크기가 감소하며, 개수농도는 증가하는 것으로 사료된다.

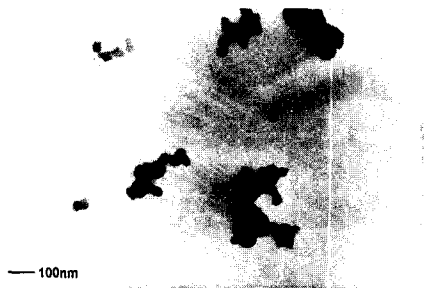
Fig. 3(a)와 (b)는 방전극의 인가전압과 반응온도에 따른 평균직경과 표준편차(standard deviation)의 추이를 나타내며, 평균직경은 앞에서 언급했듯이 방전극의 인가전압에 반비례하고, 반응온도에 비례하였다. 또한 표준편차는 각 반응온도에서 인가전압이 0 ~ 4 kV까지는 감소하였으나, 800°C인 경우 4 kV이상에서는 증가하였으며, 800°C에서는 6 kV, 900°C에서는 4.5 kV이상에서 스파크(spark over) 현상이 관찰되었다. 반응온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가한 것은 고온에서 입자의 운동에너지가 Coulomb력 보다 커서 응집이 진행된 것으로 보인다. 이는 다음절의 투과전자현미경(TEM)사진에서도 관찰되었다.



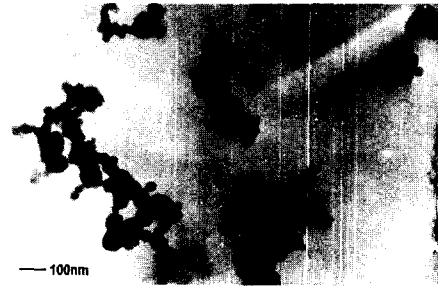
(a) Electrode voltage = -5.5 kV



(a) Electrode voltage = 4.0 kV



(b) Electrode voltage = 0



(b) Electrode voltage = 0

**Fig. 4** SiO<sub>2</sub> particle morphology by ion injection(Corona discharge) and pure vapor feeding at the furnace temperature= 800 °C

**Fig. 5** SiO<sub>2</sub> particle morphology by ion injection(Corona discharge) and pure vapor feeding at the furnace temperature = 900 °C

### 3.2 발생입자의 형상

입자 채집기 내의 TEM grid 에 반응로에서 생성된 입자를 포집하였으며, 포집된 입자는 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope)에 의해 입자의 형상을 관찰하였다. 즉, 전자현미경을 통해 반응관에 이온주입 유무에 따른 발생입자의 형상에 어떠한 차이가 있나 관찰하였다. 그 결과는 Fig. 4 ~ 5 과 같으며, 반응온도가 800 °C 이고, 방전극에 5.5 kV의 전압을 인가하였을 경우(Fig. 4(a)) 반응로에서 발생된 입자는 이온에 의해 하전되어 구형의 서로 결합되지 않은 형상을 나타낸 반면, 전압을 인가하지 않을 경우(Fig. 4(b)), 발생된 입자는 대부분 aggregate 되어 서로 다른 경향을 보였다. 앞 절에서도 언급했듯이 반응온도가 900 °C로 상승하면 Fig. 5 에서처럼 방전극에 4 kV의 전압을 인가했을 경우 발생된 입자도 3 ~ 4 개의 실리카 입자가 서로 결합되어진 형태가 관찰되었다.

### 3.3 발생입자의 하전분율

코로나 방전의 이온주입에 의해 발생된 실리카

입자의 하전정도를 측정하기 위해 전기집진기를 이용하여, 방전극의 인가전압 그리고 반응온도에 따른 입자의 하전분율을 측정하였다. 그 결과 Fig. 6 과 같이 반응온도가 800 °C, 900 °C인 경우 각각 인가전압이 5.5 kV, 4 kV일 때 발생입자 중 약 80% 정도가 하전된 것을 볼 수 있다. 샘플링 관에서 전기집진기까지 유입되면서 발생하는 입자의 손실을 고려한다면, 하전분율은 80% 이상이 될 것으로 예상된다. 또한 인가전압이 증가함에 따라 하전분율이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 더 많은 이온의 발생에 의해 하전된 입자가 증가하기 때문이다. 방전극에 전압을 인가하지 않을 경우, 약 30% 정도가 하전되었는데, 이에 대한 연구는 더 진행되어야 할 것으로 사료된다.

## 4. 결론

전구체인 TEOS 증기와 코로나 방전극에서 발생하는 이온을 반응로에 주입시킨 후, 형성된 실리카 입자의 특성에 관한 연구의 결론은 다음과 같다.

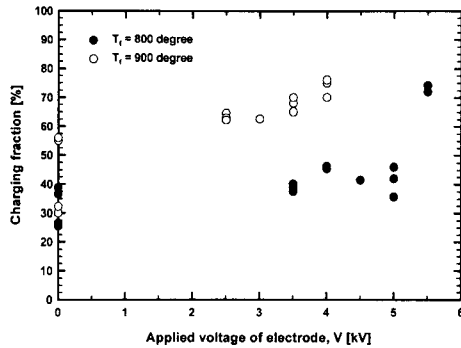


Fig. 6 Charging portion of synthesized silica particles according to electrode voltage

(1) 기상의 TEOS 를 방전극에서 발생된 이온화 분위기와 함께 반응로에 주입시킨 결과, 반응온도와 방전극에 인가한 전압에 따라 구형이며 나노크기(42 nm ~ 91 nm)의 실리카 입자를 합성할 수 있었다.

(2) 방전극에서 발생된 많은 이온들은 발생 입자를 동일극성으로 하전시켜, Coulomb 반발력에 의해 발생입자들이 서로 결합되지 않았다.

(3) 발생된 입자의 평균직경은 반응온도에 비례하였고, 방전극에 인가되는 전압에 반비례하였다.

(4) 증발기로 기상의 TEOS 를 발생시켜 이온을 주입하지 않았을 경우, 발생된 실리카 입자와 그 특성을 비교하였을 때 이온을 주입한 경우 발생된 입자는 대부분 응집되지 않았다.

(5) 방전극의 인가전압이 증가하면 입자의 하전율도 증가하였으며, 스파크 발생전의 전압에서 약 발생입자의 80%정도가 하전 되었다.

### 후 기

이 논문은 2001 년도 한국과학기술부의 두뇌한국 21 사업과 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구되었음.

### 참고문헌

(1) Hahn, H., Logas, J. and Aveback, R. S., 1990, "Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>," *Journal of Materials Research*, Vol.5, pp. 609-614.

(2) Pechenik, A., Piermarini, G. J. and Danforth, S. C., 1992, "Fabrication of Transparent Silicon Nitride from Nanosize Particles," *Journal of American Ceramic Society*, Vol.75, pp. 3283-3288.

(3) Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T. and Xiong, Y., 1993, "Aerosol Processing of Materials," *Aerosol Science and Technology*, Vol.19, pp. 411-452.

(4) Kodas, T. and Hampden-Smith, M., 1999, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH.

(5) Adachi, M., Okuyama, K. and Tohge, N., 1995, "Particle Generation and Film Formation in an Atmospheric-Pressure Chemical Vapour Deposition Processing Using Tetraethylorthosilicate," *Journal of Material Science*, Vol.30, pp. 932-937.

(6) Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R., 1976, *Introduction to Ceramics*, Wiley Interscience.

(7) Wu, M. K., Windeler, R. S., Steiner, C. K. R., Börs, T. and Friedlander, S. K., 1993, "Controlled Synthesis of Nanosized Particles by Aerosol Processes," *Aerosol Science and Technology*, Vol.19, pp. 527.

(8) Akhtar, M. K., Vermury, S. and Pratsinis, S. E., 1994, "The Role of Electrolytes During Aerosol Synthesis of TiO<sub>2</sub>," *Nanostructured Mat*, Vol.4, pp. 537.

(9) Vermury, S. and Pratsinis, S. E., 1996, "Charging and Coagulation During Flame Synthesis of Silica," *Journal of Aerosol Science*, Vol.27, pp.951-966.

(10) 윤진욱, 양태훈, 안강호, 최만수, 2001, "반응로 내 전기-수력학적 분사에 의한 비응집 초미세 SiO<sub>2</sub> 입자합성과 특성," 대한기계학회논문집 B 권, 제 25 권, 제 5 호, pp.660-665.

(11) Park, D. G. and Burlitch, J. M., 1992, "Nanoparticles of Anatase by Electrostatic Spraying of an Alkoxide Solution," *Chemistry of Materials*, Vol.4, pp. 500-502.

(12) Borra, J. P., Camelot, D., Marijnissen, J. C. M. and Scarlett, B., 1997, "A New Production Process of Powders with Defined Properties by Electrohydrodynamic Atomization of Liquids and Post-Production Electrical Mixing," *Journal of Electrostatics*, Vol.40&41, pp.633-638.

(13) Katz, J. L. and Hung, C. H., 1990, "Initial Studies of Electric Field Effects On Ceramic Powder Formation in Flames," *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, pp. 1733-1738.

(14) 안강호, 김남효, 이종호, 배귀남, 1996, "Differential Mobility Analyzer(DMA)내의 입자운동 및 특성분석," 대한기계학회논문집(B), 제 20 권, 제 6 호, pp. 2005-2013.