

단극하전을 이용한 나노입자 응집성장 제어

박형호[†] · 김상수* · 장혁상**

(2002년 5월 15일 접수, 2002년 11월 29일 심사완료)

Aggregation of Nanoparticles Using a Unipolar Charging Technique

Hyungho Park, Sangsoo Kim and Hyuksang Chang

Key Words : Aggregation (응집), Fractal Aggregate (프랙탈 응집체), Aggregate Morphology (응집체 형상), Particle Charging (입자 하전), Light Scattering Technique (광산란법)

Abstract

Effects of electric force on the morphology and growth of aggregates were studied experimentally. Nano-sized NaCl particles were supplied to a flame to perform the unipolar charging state. This electric precursor did not modify a temperature profile of the flame. The morphology of aggregates was measured by TEM image processing technique and the light scattering technique. In the unipolar charged state, the fractal dimension of aggregates was smaller than that of the electrically neutral state. This result was in good agreement with our previous numerical simulations.

기호설명

- $C_{v, Ray}$: 기본입자의 Rayleigh Cross Section
- D_f : 질량 프랙탈 차원
- d_p : 기본입자의 지름
- k_f : 비례상수
- N : 응집체의 개수
- N_p : 응집체에 포함된 기본입자의 개수
- q : 광산란 벡터
- Q_v : 광산란 계수
- R_g : 회전반경
- r_j : 기본입자의 위치
- $S(q)$: 구조인수
- S_v : 산란광의 강도
- ΔV : 광학측정 부피
- λ : 입사광의 파장
- η : 광학계의 투과효율
- θ : 각도

1. 서론

나노 입자의 응용분야가 광범위해 지면서, 입자

생성 공정에서 나노 입자의 물리·화학적 특성을 제어하는 것이 중요한 문제로 대두되었다. 일반적으로 에어로졸 반응기(Aerosol Reactor)에서 발생하는 입자는 10 ~ 20 nm 크기의 기본입자(Primary Particle)로 이루어진 응집체로 얻어지게 된다. 촉매와 같이 넓은 표면적을 필요로 하는 경우는 작은 기본입자로 구성된 사슬 모양의 응집체로 형성되어야 하고, 색소유리의 첨가제나 화장품, 그리고 광섬유의 모재 등 광학재료로 사용되는 경우는 적당한 크기의 구형의 입자가 필요하다. 그러므로 에어로졸 입자를 나노 기술에 적용하기 위하여 각 용도에 맞게 응집체의 크기와 형상을 적절히 제어하여야 한다.⁽¹⁾

화학 에어로졸 반응기에서 발생하는 입자의 크기와 형상을 제어하기 위하여 연소기구를 조절하는 방법,⁽²⁾ 전구체(Precursor)의 종류를 선택적으로 사용하는 방법,^(3,4) 전구체의 농도를 조절하는 방법⁽⁵⁾ 등이 연구되었다. 그러나 이와 같은 방법은 제조하고자 하는 물질의 종류나 생산량, 그리고 버너의 특성에 영향을 받기 때문에 적용 범위에 제한이 있다.

Xiong 등⁽⁶⁾은 수치계산을 통해, 전기적인 힘을 이용하여 응집을 제어하는 방법을 연구하였으며 입자의 하전량에 따라 응집특성을 정밀하게 조절할 수 있는 가능성을 제시하였다. 그러나 그들의 결과는 입자가 항상 구형으로 성장한다는 가정에

* 회원, 한국과학기술원 기계공학과
 ** 회원, 영남대학교 환경공학과
 † 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과
 Email : phh@aptl.kaist.ac.kr
 TEL : (042)869-3061 FAX : (042)869-3095

근거한 것이기 때문에, 비구형으로 성장하는 응집 과정을 모사하기 어렵다. Vemury 등⁽⁷⁾이나 Hyeon-Lee 등⁽⁸⁾은 코로나 방전을 화염에 인가하여 입자의 성장을 제어하는 방법을 제안하였는데, 단극성 코로나가 인가되었을 때, 코로나 전류가 증가할수록 기본입자와 응집체의 크기가 줄어든다고 하였다. 한편 Hyeon-Lee 등⁽⁸⁾은 응집체의 프랙탈 차원의 변화를 미소각 X-레이 산란법(Small Angle X-ray Scattering)을 이용하여 측정하였고, 코로나 전류가 증가할수록 프랙탈 차원이 높아지는 경향이 있다고 하였다. 그러나 코로나 전류가 증가하면 이온의 흐름에 의해서 2 차 유동이 발생하는데, 2 차 유동에 의하여 외부의 차가운 공기가 침투하면 화염이 냉각되어 고온 영역이 줄어들게 되며 따라서 전구체 물질(Precursor)의 산화 반응속도가 낮아지게 된다. 이와 같은 경우, 화염대에서 충분히 반응하지 못하고 후류에서도 지속적인 반응을 하게 되는데, 이러한 과정을 경과하면 순수한 확산 제한형 응집(Diffusion Limited Cluster Aggregation, DLCA)을 벗어나 반응 제한형 응집(Reaction Limited Cluster Aggregation, RLCA)에 접근하게 된다. 응집특성이 반응 제한형에 가까울수록 응집체의 프랙탈 차원은 높아지게 된다.⁽⁹⁾ 따라서 Hyeon-Lee 등⁽⁸⁾의 결과를 순수한 전기적 효과로 해석하는데 한계가 있다. 최근 박형호 등⁽¹⁰⁾은 수치해석을 통해 하전 입자의 응집 성장을 정량적으로 다루었다. 그 결과 단극 하전의 경우 기본 입자의 하전량이 증가할수록 응집체의 프랙탈 차원이 낮아진다고 하였다. 그러나 이 결과 또한 응집체의 전기적 물성을 고려하지 않고 응집체 위의 전하가 응집체 중심에 집중되어 있다는 이상적인 가정에 근거하고 있기 때문에 일반적인 결론으로 받아들이기에는 한계가 있다. 따라서 아직까지 전기적 효과에 의한 화염 에어로졸의 응집체 형상과 성장 속도 등에 대한 이론 및 실험적 규명이 부족한 실정이다.

본 연구에서는 나노 크기 응집체의 성장과정에서 정전기력이 응집체의 크기와 형상에 미치는 영향을 규명하고, 전기력을 이용하여 나노 입자의 크기 및 형상 제어의 가능성을 실험을 통하여 살펴 보고자 한다. 실험은 광산란법을 이용하여 수행되었다. 수트(Soot) 등의 영향을 배제하기 위하여 희박 연료상태의 예혼합 화염을 이용하였고, 소결효과(Sintering)의 영향을 배제하기 위하여 고온에서 안정적인 SiO₂를 실험 입자로 선정하였다.

2. 실험 방법 및 장치

2.1 화염 입자 발생 장치

1 차원 해석이 용이하고 정밀한 입자 발생 실험에 적합한 예혼합 평면화염을 실험화염으로 하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 유로계이다. 메탄(CH₄)과 공기를 각각 연료와 산화제로 사용하였고, 아르곤(Ar)을 불활성 이송기체로 하여 전구체 SiCl₄를 고온의 화염에 공급함으로써 산화반응을 유도하여 SiO₂ 입자를 얻었다. 연료탱크와 압축공기로부터 나온 연료와 공기는 압력조절기(Pressure Regulator)를 거치고, 후단에 설치되어 있는 정밀 유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC)에 의하여 측정, 제어된다. 실험에서 사용한 SiCl₄는 Aldrich사에서 제조한 것으로서 99%의 순도를 갖고있으며, 상온에서 액체 상태이고 끓는점은 약 57.6 °C이다. 마이크로 펌프와 증발기를 사용하여 SiCl₄를 기체상태로 아르곤 가스로 이송시켜 화염에 공급하였다. 증발기는 전열선을 이용하여 가열시켰으며, 본 실험에서는 내부온도를 200 °C로 일정하게 유지하여 실험하였다. 마이크로 펌프는 주사기와 정밀 이송장치로 이루어져 있어서, 1회 실험에 필요한 소량의 전구체를 취급할 수 있으며, 전구체 공급량을 매우 정밀하게 제어할 수 있다. 마이크로 펌프에 의해 이송된 전구체는 0.25 mm의 내경을 갖는 모세관을 통해 증발기로 분무된다. 이때 분무된 전구체는 고온의 벽면에서 증발하거나 고온의 아르곤 가스에 의해서 증발한다.

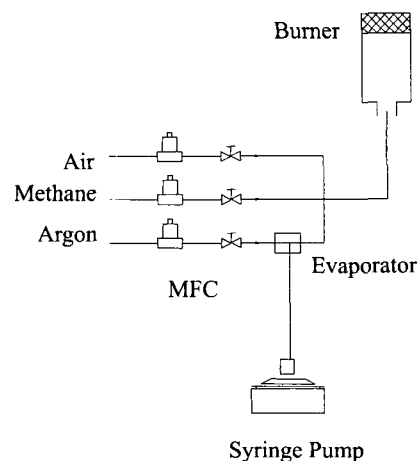


Fig. 1 Flow system

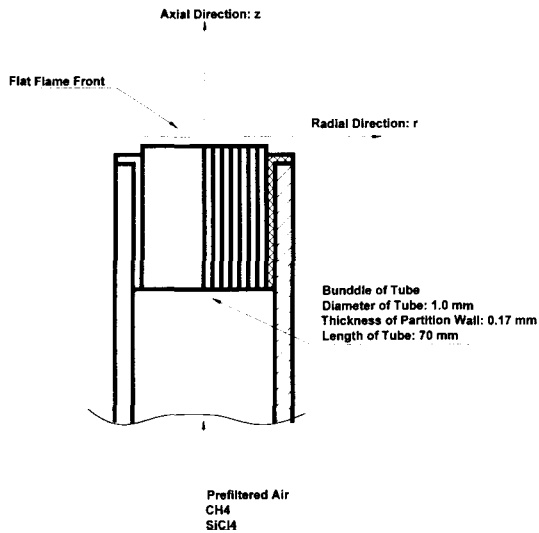


Fig. 2 Combustor

2.2 연소기

전기적 특성에 따른 화염 에어로졸 응집체의 성장을 연구하기 위하여, 외부와 절연된 스테인레스 파이프를 이용하여 연소기를 제작하였다. Fig. 2는 연소기를 설치한 연소계의 개괄적인 형상이다. 연소기의 내경은 25.4 mm 이고, 내부에 직경 1 mm 스테인레스 튜브를 촘촘히 채워넣었다. 튜브의 길이는 70 mm 로서 장시간 실험을 하여도 역화가 일어나지 않도록 설계하였고, 압력저항을 증가 시켜 튜브 구멍에서의 속도 차를 줄였다.

2.3 입자 하전

화염을 교란시키지 않고 입자를 단극성으로 하전 시키기 위해서 나노 크기의 NaCl 입자를 화염에 공급하여 NaCl 의 열분해를 유도하였다. NaCl 의 녹는 점은 약 801 °C 이고, 끓는 점은 1465 °C 이다. 열분해에 의하여 발생한 Na⁺, Cl⁻ 이온은 확산운동을 통해 입자를 하전 시킨다. 그런데 나트륨이온은 염소이온에 비하여 질량이 작기 때문에 동일한 온도에서 확산이 더 잘 일어나며, 그 결과 주변의 입자는 대부분 나트륨이온에 의해서 하전된다.⁽⁶⁾ NaCl 입자를 발생시키기 위하여 액적 발생장치(Atomizer)를 사용하였다. 이때 발생한 액적은 확산 건조기(Diffusion Dryer)를 통과하면서 수분을 모두 잃고 고체 입자가 된다. 본 실험에서 사용한 NaCl 은 99.5 % (Junsei Chemical Co., Ltd)의 순도를 갖고 있으며, 질량농도가 0.01 % 가 되도록 초순수에 용해 시켰다. NaCl 고체 입자의 크기는 TEM 이미지 분석을 통해 평균 회전반경이 1.16 × 10⁻⁸ m

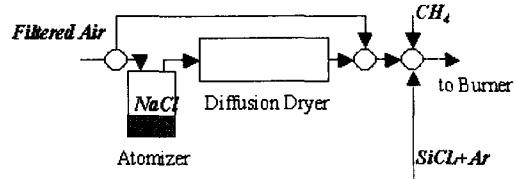


Fig. 3 Ion precursor feeding system

이고 2 차원 프랙탈 차원은 1.94 로 거의 구형에 가까운 입자임을 확인하였다. 한편 크기분포는 DMA (Differential Mobility Analyzer)를 통해 측정하였는데, Lognormal 분포를 이루며 기하학적 평균이 36 nm, 기하학적 표준편차는 1.6 이었다.

2.4 레이저 광산란법

응집체의 형상에 대한 3 차원 프랙탈에 대한 정량적인 정보를 얻기 위하여 레이저 광산란 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 Rayleigh-Gans-Debye(RGD) 이론에서 유도된 광산란 관계식을 이용하여 응집체 군의 프랙탈 차원을 구하였다.⁽¹¹⁾ RGD 가정에서 응집체 군에 의하여 발생한 광산란 계수는 다음과 같이 개별 응집체에 의한 광산란의 합으로 표현되며, 개별 응집체의 광산란 계수는 응집체를 구성하고 있는 기본입자의 위치관계에 의하여 결정된다.⁽¹²⁾

$$Q_{vv} = N \cdot C_{vv, Ray} \cdot \sum_{j=1}^{N_p} e^{i\delta_j} \tag{1}$$

$$= N \cdot C_{vv, Ray} \cdot N_p^2 \cdot S(q)$$

여기에서 N 은 응집체의 수 농도이고, N_p 는 응집체에 포함되어 있는 기본 입자의 수, $C_{vv, Ray}$ 는 기본 입자의 Rayleigh Cross Section 을 나타낸다. 그리고 구조 인수(Structure Factor) $S(q)$ 와 광 산란 벡터 q 는 다음과 같이 정의된다.

$$S(q) = \frac{1}{N_p^2} \sum_{j=1}^{N_p} e^{i\delta_j} \tag{2}$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

여기에서 λ 는 광의 파장을 나타내고, θ 는 산란 각도이다. Mountain 과 Mulholland⁽¹³⁾는 다음의 식을 이용하여 광 산란 벡터의 값에 따라 응집체의 프랙탈 차원과 응집체의 평균 회전반경을 구하였다.

$$R_g q \ll 1 \quad S(q) = 1 - \frac{R_g^2 q^2}{3}$$

$$R_g q > 1 \quad S(q) = q^{-D_f} \quad (3)$$

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} r_j^2}, \quad N_p = k_f \left[\frac{R_g}{d_p} \right]^{D_f}$$

식 (2)과 식 (3)을 사용하기 위해서 광증배관을 이용하여 산란광의 강도가 측정된다. 산란 광의 강도와 식 (1)의 산란 계수는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$S_{vv} = Q_{vv} \cdot \eta \cdot \Delta V \cdot \Delta \Omega \quad (4)$$

여기에서 η , ΔV , $\Delta \Omega$ 는 각각 광학계의 투과 효율, 측정 부피, 광증배관의 고체 각(Solid Angle)을 나타내며, 고정된 광학계에서는 일정한 값을 갖는다. 따라서 Q_{vv} 는 S_{vv} 에 비례하게 된다. 하첨자 v 는 빛이 편광렌즈를 통과하여 수직방향으로 편광된 것을 의미한다. 본 실험은 단파장 He-Ne 레이저 ($\lambda=633$ nm, 20 mW)를 수직 편광시켜 입사광으로 사용했으며, 입자에 의해 산란된 빛 중에서 수직 방향의 빛만 편광렌즈를 통해 받아들여 광증배관으로 강도를 측정하였다.

Fig. 4은 앞에서 설명한 측정 방법을 구현하기 위한 장치로서, Chang 과 Biswas⁽¹⁴⁾의 측정장치를 참조하여 제작하였다. 수직으로 편광된 편광 레이저에서 나온 빛은 버너의 중심을 지나고, 이때 화염에서 발생하는 응집체에 의하여 빛이 산란 된다. 산란된 빛은 슬릿과 수직 편광판, 그리고 광학 필터를 통과하여 광증배관(Photo Multiplier Tube, PMT)으로 수집된다. 각도 제어 모터를 사용하여 PMT의 위치를 $10^\circ \sim 150^\circ$ 까지 회전 시키면서, 1° 간격으로 산란광을 측정할 수 있도록 하였다. 측정된 신호 값과 식 (1), (3), (4)를 이용하여 응집체의 프랙탈 차원을 구하게 된다. 한편, 버너를 수직으로 이동시키고 여러 높이에서 응집체의 형상을 측정하였다.

3. 결 과

3.1 실험 조건

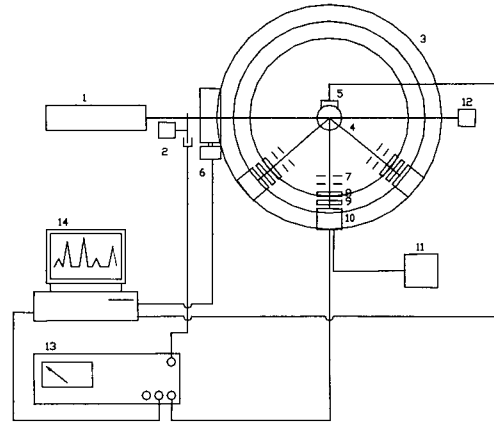
본 연구에서 공기유량을 $5800 \text{ cm}^3/\text{min}$, 메탄유량을 $475 \text{ cm}^3/\text{min}$, 그리고 아르곤 유량을 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 고정시켰다. CH_4 가 $475 \text{ cm}^3/\text{min}$ 이면 완전 연소에 필요한 최소의 공기 유량은 $4522 \text{ cm}^3/\text{min}$ 이 된다. 따라서 본 실험의 당량비는 약 0.78이 된다.

한편, 6 cc의 주사기가 장착된 마이크로 펌프를 이용하여 $0.158 \text{ g}/\text{min}$ 의 유량으로 SiCl_4 를 증발기에 공급하였다. SiCl_4 의 분자량은 $169.9 \text{ g}/\text{mol}$ 이며, 몰수로 환산하면 $9.3 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{min}$ 이 된다.

3.2 화염 온도

화염은 R-Type 열전대(R-type Thermocouple(Pt-Pt/13 %))와 디지털 온도계를 이용하여 측정하였다. 열전대의 직경은 0.127 mm 이며, 같은 재질의 0.5 mm 의 지지선을 연결하였다. 여기에서 사용된 열전대 접점부 비드의 크기는 0.19 mm 이다.

Fig. 5는 기본화염과 NaCl 입자가 공급된 화염에서 높이에 따른 온도 분포를 나타낸다. 편의상, 기본화염을 중성화염(Neutral Flame), NaCl 입자가 공급된 화염을 단극성 화염(Unipolar Flame)이라 명명하였다.



1. He-Ne Laser
2. Chopper
3. Rotator
4. Burner
5. Axial Position Control Motor
6. Angular Position Control Motor
7. Slits
8. Polarizer
9. Laser Line Filter
10. PMT
11. High Voltage Power Supplier
12. Beam Trap
13. Lock-In Amplifier
14. Data Acquisition System

Fig. 4 Optical measuring system

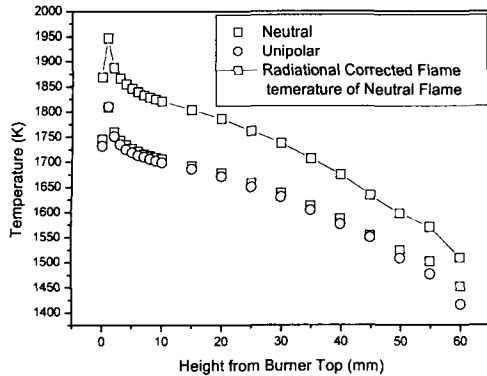


Fig. 5 Flame temperature

그림에서 볼 수 있듯이 화염에 이온 첨가물이 공급되더라도 온도에는 거의 영향을 주지 않았다. 기존의 코로나 방전을 이용한 입자하전 방법⁽⁷⁾은 강한 코로나 이온 유동에 의하여 화염이 냉각되는 특성을 보였다. 따라서 본 실험은 순수한 전기적 하전 효과를 고려할 수 있을 것으로 생각된다. 여기에서 직선으로 연결된 그림은 열전대를 이용한 온도 측정에서 발생하는 복사 열손실을 보정하여 계산된 온도 분포이다. 복사열손실을 보정하기 위하여 Smyth 등⁽¹⁵⁾이 사용한 관계식을 이용하였으며, 주위 공기의 온도는 290 K로 하였고, ϵ 은 Smyth 등⁽¹⁵⁾이 사용한 것과 같은 값을 사용하였으며, 기체의 물성은 열전대로 측정된 온도에 해당하는 공기의 물성치를 사용하였다.⁽¹⁶⁾ 보정된 그래프를 보면 버너 표면에서 약 1 mm 정도 떨어진 곳에서 1947 K로 최대 온도를 나타내고 위치가 높아질수록 온도는 내려갔다. 버너 위 1 mm 위치는 화염대와 일치하는 곳이다.

3.3 이온 전류

화염 내부의 이온 전류를 측정하기 위하여 이온 탐침(Ion Probe)을 사용하였다. 이온 탐침은 직경 0.2 mm 텅스텐 전극 2 개를 알루미늄 튜브로 지지하여 구성하였다. 텅스텐 전극은 알루미늄 튜브 외부로 3 mm 만큼 노출되도록 하였다. 텅스텐 전극에 전압을 인가하고 노출된 전극을 화염에 삽입하면 두 전극 사이를 지나는 이온 중, 양이온이 접지 극으로 이동하게 되는데, 이때 발생하는 전류를 측정하면 화염 내부의 이온 농도의 상대적인 크기를 비교할 수 있다. 본 실험에서는 이온 수집을 위하여 5 V의 정전압을 인가하였고, 이온에 의해 발생하는 미소 전류를 측정하기 위하여 정밀 전류계(Electrometer, Keithley 6514)를 사용하였다.

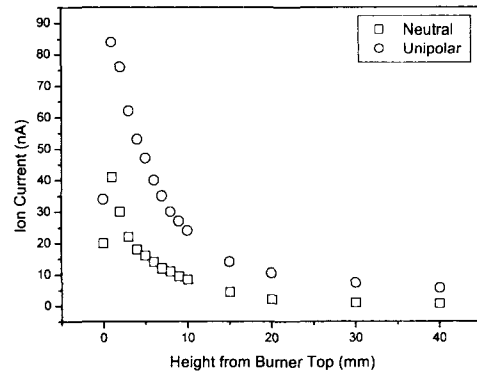


Fig. 6 Ion current for various charging state

Fig. 6는 이온 첨가물을 화염에 공급했을 때, 각 조건에 따른 전류값을 화염 높이에 따라 표시한 것이다. 각 화염조건에서 동일하게 1 mm 높이에서 최대의 전류값이 발생했다. 이것은 메탄 연소과정에서 발생한 이온때문에 나타난 결과이다. 한편, 화염에서 멀리 떨어질수록 이온 전류는 감소하게 되는데, 이것은 화염대에서 발생한 이온이 이온 재결합에 의하여 손실되기 때문인 것으로 보인다. 화염에 NaCl 입자를 공급한 경우, 중성화염과 비교하여 약 2 배 정도 높은 이온 전류가 발생한다. 여기에서 발생하는 이온 전류는 NaCl의 공급량에 비례하게 되는데, 본 실험에서 공급된 고체 NaCl의 부피분율은 1.7×10^{-10} 이었다. 한편, 화염대에서 멀어질수록 이온 전류는 점진적으로 감소한다. 그러나 중성화염과 비교하여 화염 후류에서도 상당량의 이온이 잔존하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 Xiong 등⁽⁶⁾의 계산과 일치한다. 그들은 알칼리 금속의 이온농도를 온도에 따라 계산하였는데, 물질농도가 0.01 ppm 일 때 1400 K ~ 1900 K 구간에서 $10^6 \sim 10^8 / \text{cm}^3$ 의 이온 농도를 갖는다고 하였다. 실험에서 사용한 화염은 버너 상부 40 mm에서 약 1500 K 정도의 고온을 유지하고 있기 때문에 이온이 상당량 잔존할 수 있는 조건이 된다.

3.4 광산란 분석

광산란 측정장치를 이용하여 화염 에어로졸 응집체의 프랙탈 차원을 구하였다. 프랙탈 차원 공식 (3)과 같이 $R_g \times q(\theta) > 1$ 인 범위에서 구했다. 산란강도(Scattering Intensity)와 산란벡터(Scattering Vector)를 log-log chart에 도시하면 위 영역에서 일정한 기울기를 갖는 직선으로 표시되며, 이때 나타나는 직선의 기울기로부터 응집체의 프랙탈 차원을 구할 수 있다. Fig. 7은 중성화염에서 생성된 응집체에 의해 산란된 광의 강도로서,

Lock-In Amp 를 통해 전압 값으로 얻어진 것이며, 버너 상부로부터 10, 20, 40 mm 떨어진 곳에서 측정된 값이다. 측정 위치로 유입되는 입자의 양을 균일하게 유지하기 위하여 전구체 물질을 고농도로 주입해서 증발기에서 발생하는 불연속적인 교란을 최소화하였고, 화염 외부에 화염 진행과 같은 방향으로 보호류를 사용하여 화염이 하류에서도 안정적인 특성을 보이도록 하였다. 그러나 화염이 구속되어 있지 않고 개방되어 있기 때문에 보호류를 사용하더라도 어느 정도의 교란은 피할 수 없었다. 본 실험에서는 보호류의 유량이 8 ~ 12 lpm 정도가 될 때 30 mm 높이까지 화염이 충분히 안정적인 것을 확인 하였다. 그러나 40 mm 정도의 높이에서는 약간의 교란이 생기는 것을 확인하였다. 따라서 화염의 교란에 의해 생기는 영향을 최소화하기 위해서 본 실험에서 광 수집 시간은 5 초로 길게 하여 화염의 교란에 의해 발생하는 입자 수농도의 변화를 최소화하였다. Fig. 6 은 광 수집각을 10°에서 150°까지, 1°씩 회전 하면서 수집된 산란광의 강도를 나타낸 것으로서 주변의 광 노이즈에 의한 값은 소거한 값이다. 각도는 광산란 벡터로 표시되어 있는데, 산란광의 강도는 산란 벡터가 작을 때 일정한 값을 갖고 중간 크기의 산란 벡터에 대하여 산란광의 크기는 일정한 기울기로 줄어드는 것 알 수 있었다. 마지막으로 산란 벡터의 값이 약 $1.4 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 보다 큰 경우, 다시 광의 세기가 증가하는데, 이것은 $v-v$ 광산란의 특징이다. 이 그래프에서 응집체의 프랙탈 차원은 선형적인 특성을 보이는 중간 부분에서 구해진다. 본 실험에서는 TEM 이미지 분석을 통해 회전 반경의 크기가 대략 100 ~ 200 nm 임을 확인하였고, 식 (3)의 조건을 만족하기 위하여 산란 벡터의 값이 $4 \times 10^6 \sim 1.4 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 인 구간에서 프랙탈차원을

구하였으며 Fig. 6 의 직선 (a)와 (b)에 의하여 구분되어 있다. 한편, 본 실험에서 중성화염 40 mm 위치의 응집체 프랙탈 차원은 1.54 이었다. 이 값은 기존에 보고된 값과 유사한 값을 보였으며,⁽¹⁷⁾ 동일한 조건에서 얻어진 Fig. 8 의 TEM 이미지에서 볼 수 있듯이 성긴 구조의 응집체를 알 수 있다.

Table 1 은 높이를 10 mm, 20 mm, 40 mm 로 변화시키면서 각도에 따른 산란광을 측정하여 프랙탈 차원을 구한 값이다. 실제 측정은 5 mm 부터 측정하였으나, 실험장치 등 주변의 광 노이즈 때문에 신뢰할 만한 정보를 얻을 수 없었다. 표에서 알 수 있듯이 위치가 높아질수록 응집체의 평균크기가 증가하고 프랙탈 차원도 증가하였다. 연소기 상부에서 멀어질수록 응집체의 프랙탈 차원이 높아지는 것은 후류로 갈수록 화염에 거주하는 시간이 길어져서 약간의 소결과정이 동반되기 때문이다. 이 결과는 기존의 연구와 유사한 경향을 보인다.⁽¹⁷⁾

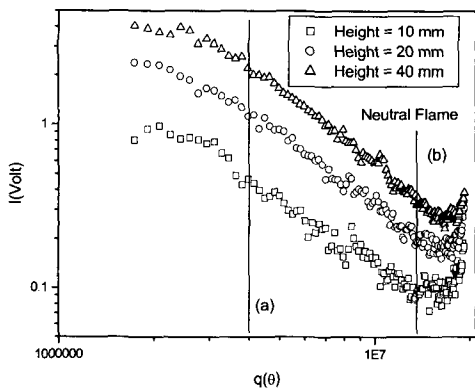


Fig. 7 Light scattering intensity for different measuring height

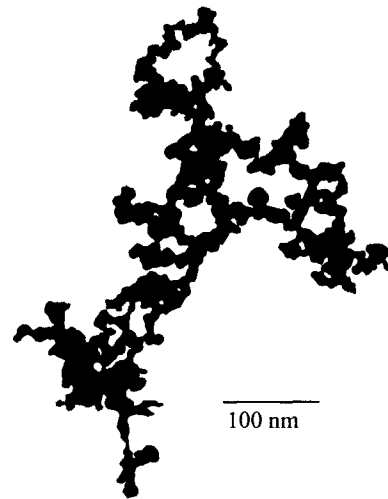


Fig. 8 TEM image of aggregate at 40 mm from burner top in neutral flame

Table 1 Fractal dimension by light scattering technique

Flame	Neutral Flame	Unipolar Flame
Height		
10 mm	1.19 ± 0.08	1.03 ± 0.12
20 mm	1.38 ± 0.06	1.13 ± 0.09
40 mm	1.54 ± 0.06	1.36 ± 0.07

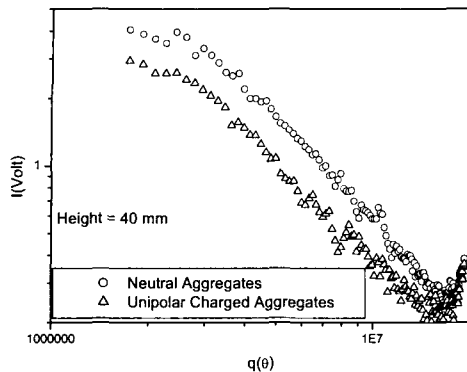


Fig. 9 Light scattering intensity for different charging state

입자의 하전 특성에 따른 응집체의 프랙탈 차원의 변화를 살펴보았다. 단극성으로 하전된 경우 중성의 경우보다 낮은 프랙탈 차원을 갖는다. 이는 수치 모사 결과⁽¹⁰⁾와 같은 경향으로서 단극성으로 하전된 경우 하전 응집체 사이에 강한 척력이 발생하여 응집체의 충돌이 주로 응집체 외각에서 이루어지기 때문에, 응집체 안쪽에서 충돌이 일어나는 경우보다 더 개방된 구조의 응집체가 형성되고, 따라서 더 낮은 프랙탈 차원을 갖는 것으로 보인다.

한편, 산란 광의 강도를 살펴보면 입자의 하전 상태에 따른 응집체의 평균 크기를 비교할 수 있다. Fig. 9은 40 mm에서 하전조건에 따른 산란 광의 강도를 나타낸 것이다. 단극성으로 하전된 경우, 중성의 경우보다 산란 광의 강도가 더 낮았다. 이것은 응집체의 크기가 더 작다는 것을 의미하는데, 단극성 하전 입자의 경우 응집이 진행될수록 더 강한 척력이 작용하여 응집을 억제하기 때문에 나타난 결과라고 생각되며, 앞의 수치모사⁽¹⁰⁾와 일치하는 경향을 보인다.

4. 결론

외부에서 첨가된 이온이 화염반응기를 통해 생성된 응집체의 성장과정에 미치는 영향을 광산란법을 이용하여 연구하였다.

화염에 첨가된 NaCl은 화염의 온도장에 영향을 주지 않고 입자를 단극성으로 하전 시켰다. NaCl이 공급된 화염은 화염대 후류에서도 상당량의 이온 전류를 발생시켰다. 단극성 화염에 의해 형성된 응집체는 중성 화염에 의해 형성된 응집체보다 더 낮은 프랙탈 차원을 갖는다는 것을 알 수 있었고, 동일한 온도조건에서 응집체의 크기가 더 작았다. 따라서 본 연구 결과는 촉매제조 과정과 같이 비표면적이 넓은 입자를 필요로 하는 공정에

효과적으로 사용될 수 있을 것이라 기대된다.

후 기

본 논문은 과학기술부의 국가지정 연구실 사업과 교육인적자원부의 두뇌한국 21 사업, 그리고 한국과학재단의 특정기초연구과제(no. 98-02000-03-01-3)의 재정지원을 받아 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Kruis, F. E., Fissan, H. and Peled, A., 1998, "Synthesis of Nanoparticles in the Gas Phase for Electronic, Optical and Magnetic Applications-a Review," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp. 511~535.
- (2) Zhu, W. and Pratsinis, S. E., 1996, "Flame Synthesis of Nanosize Particles: Effect of Flame Configuration and Oxidant Composition," *Nanotechnology*, eds G.-M. Chow and K. E. Gonsalves ACS Symposium Ser. Vol. 622, pp. 64~78.
- (3) Fotou, G. P., Pratsinis S. E. and Baron, P. A., 1994a, "Coating of Silica Fibers by Ultrafine Particles in a Flame Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49, 1651~1662.
- (4) Fotou, G. P., Vemury, S. and Pratsinis S. E., 1994b, Synthesis and Evaluation of Titania Powders for Photodestruction of Phenol," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49, 4939~4948.
- (5) Pratsinis, S. E., 1998, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, pp. 197~219.
- (6) Xiong, Y., Pratsinis, S. E. and Mastrangelo S. V. R., 1992, "The Effect of Ionic Additives on Aerosol Coagulation," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 153, pp. 106~117.
- (7) Vemury, S., Pratsinis, S. E. and Kibbey, L., 1997, "Electrically Controlled Flame Synthesis of Nanophase TiO₂, SiO₂ and SnO₂ Powders," *J. Matter. Res.*, Vol. 12, pp. 1031~1042.
- (8) Hyeon-Lee, J., Beaucage, G., Pratsinis, S. E. and Vemury S., 1998, "Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-Ray Scattering", *Langmuir* 1998, pp. 5751~5756.
- (9) Julien, R. and Bodet, R., 1987, *Aggregation and Fractal Aggregates*. World Scientific, Singapore, pp. 52~57.
- (10) Park, H., Kim, S. and Chang, H., 2002, "Numerical Simulation for the Non-Spherical Aggregation of Charged Particles", *Transactions of the KSME (B)*, Vol. 26, pp. 227~237.
- (11) Kerker, M., 1969, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York.
- (12) Berne, B. R. and Percora, R., 1976, *Dynamic Light*

- Scattering*, John Wiley and Sons, New York, Chapter 8.
- (13) Mountain, R. D. and Mulholland, G. W., 1988, "Light Scattering from Simulated Smoke Agglomerates," *Langmuir* 1988, pp. 1321~1326.
- (14) Chang, H. and Biswas, P., 1992, "In situ Light Scattering Dissymmetry Measurements of the Evolution of the Aerosol Size Distribution in Flames," *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 153, pp.157~166.
- (15) Smyth, K. C., Miller J. H., Dorfman, R. C., Mallard, W. G., and Santoro, R. F., 1985, "Soot Inception in a Methane/air Diffusion Flame as Characterized by Detailed Species Profiles," *Combust. Flame*, Vol. 62, pp. 157~181.
- (16) White, F. M., 1984, *Heat Transfer*, Addison-Wesley Publishing Company, p. 552.
- (17) Hurd, A. J. and Flower, W. L., 1987, "In situ Growth and Structure of Fractal Silica Aggregates in a Flame," *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 122, pp.178~192.