

반응로내 이온주입에 의한 초미세입자의 합성 및 응집제어

윤진욱* · 김영원* · 안강호**

Synthesis and Control of Ultrafine Particles by Ion-Injection in Furnace

J. U. Yoon, Y. W. Kim and K. H. Ahn

Key Words : Ultrafine SiO₂ particles(초미세 SiO₂ 입자), Corona Discharge(코로나 방전), Furnace(건기로), Size distribution(크기분포), Morphology(형상), Charging portion(하전분율)

Abstract

Ultrafine particles have been widely used in many high technology industrial areas. The spherical nonagglomerated and uniform nanometer-size SiO₂ particles are synthesized by the injection of TEOS vapor, ions and reaction gas in furnace. Ions were generated by Corona discharge electrode and these ions charge SiO₂ particles. As a result, spherical, nonagglomerated and ultrafine particles are generated in various conditions, it's morphology, charging portion and size distribution are examined by using TEM, ESP and SMPS. As the applied voltage of electrode changes from 0 kV to 5.0 kV, it is observed that the mean diameter of SiO₂ particle decreases from 94 nm to 42 nm.

1. 서론

초미세 입자(ultrafine particle)의 합성은 다른 재료에서는 볼 수 없는 뛰어난 특성 때문에 여러 산업분야에서 널리 응용되고 있으며, 입자사이의 결합이 없는 균일한 나노크기의 구형입자를 발생시키기 위해 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 입자의 직경이 나노미터(nm) 크기 수준으로 작아질수록 재료의 기계적, 화학적, 광학적 성질이 향상되어 전기, 전자재료(electrical and electronic material), 반도체 재료(semiconductor), 자성재료(magnetic material), 초전도 재료(superconductor), 촉매재(catalyst) 및 세라믹(ceramic)등의 재료에 응용되고 있다.⁽¹⁾

초미세 입자를 발생시키기 위한 여러가지 방법 중 최근 각광을 받고 있는 방법은 CVD(Chemical Vapor Deposition), 화염 합성법 그리고 분무 열분해법(spray pyrolysis)등이 있다. 그 중 CVD 공정에 의해 수십 nm에서 수백 nm의 입자가 발생된다고

보고 된 바 있으나 강한 결합(hard agglomerate)에 의해 고순도의 파우더를 생산할 수 없다.^(2,3) 따라서 최근에 발생입자에 첨가제 및 이온을 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 TiO₂ 입자의 결합크기를 감소시켰다고 보고하였다.^(4,5) 하지만 이러한 첨가제의 사용은 불순물에 의한 발생입자의 부식, 반응과정에서의 오염등 여러 문제점들을 띠고 있다.⁽⁶⁾

전기장을 이용하여 발생입자에 하전을 주입시키는 방법으로는 크게 전기-수력학적인 방법(electrohydrodynamic spray)에 의해 전구체(precursor)를 미립화 시켜 이온을 반응로에 주입시키는 에어로졸 공정(aerosol processing) 또는 방전극을 이용하여 화염이나 반응로 내부에 이온을 유입시키는 방법 등이 있다.⁽⁶⁾ 이전의 연구에서 전기-수력학적인 방법에 의해 구형의 나노크기(68 nm ~ 120 nm)의 응집되지 않은 무정형(amorphous)의 실리카 입자를 발생시킨바 있다.⁽⁷⁾ 본 연구에서는 코로나(corona) 방전극(discharge electrode)을 이용하여 발생하는 이온과 전구체인 TEOS 증기, 그리고 반응기체를 반응

* 한양대학교 기계공학과 대학원

** 한양대학교 기계공학과

로 내에 유입시켜 발생하는 실리카 입자의 특성을 알아보기 위해 입자의 크기분포(*particle size distribution*), 형상(*morphology*) 그리고 하전정도(*charging fraction*)를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치 및 실험

본 연구를 위한 실험장치로는 Fig. 1 과 같이 액상의 전구체인 TEOS 를 기화시키는 증발기(*evaporator*), 기화된 TEOS 기체에 이온을 주입시켜 주는 코로나 방전부, TEOS 증기가 증발, 열적 분해 및 화학반응에 의해 실리카 입자가 생성되는 반응장치 그리고 발생된 입자의 특성(*morphology*, 크기분포 그리고 하전정도)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 방전극에서 발생하는 이온, 반응기체 그리고 *carrier* 기체와 함께 반응로에 유입된다. 코로나 방전극으로는 직경이 0.101 mm인 텅스텐 와이어(*wire*)를 사용하였으며, 방전극과 반응관(*reactor tube*)사이에서 고전압(-)을 인가시켜 코로나 방전을 발생시켰다. 또한 반응기체로는 O₂ 를 그리고 *carrier* 기체로는 N₂ 를 사용하였고, N₂와 O₂의 혼합비는 공기의 조성구와 유사하게 7:3(*volume*)으로 하였다. 전구체를 반응시키기 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(-)전압을 인가하여 코로나 방전극과 극성을 일치시켰다. 전기로는 수평형 전기로로 1000℃까지 작동되며, 반응영역이 약 50 cm이다. 반응관에서 생성된 실리카 입자중 일부는 *by-pass* 시키고, 나머지는 샘플링관(*sampling tube*) 그리고 회석장치를 거쳐 SMPS(*Scanning Mobility Particle Sizer*), 입자채집기 그리고 전기집진기로 유입된다. *By-pass* 된 실리카 입자들은 HEPA 필터에 의해 여과되며, 샘플링관에서의 *iso-kinetic* 샘플링을 위해 유량계를 설치하였다. 샘플링관은 1/2 인치의 스테인리스 튜브를 사용하였고, 반응관의 중심부에 설치하였다. 회

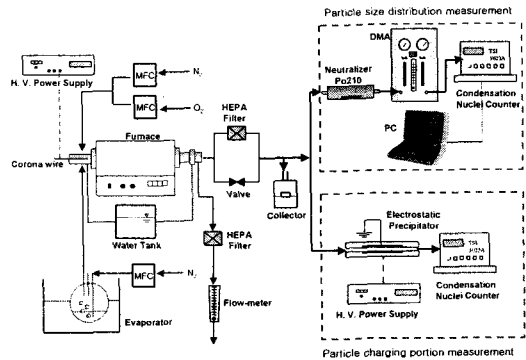


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup.

석장치로는 HEPA 필터와 니들밸브로 구성하였고, 샘플링관에서 계측장비까지의 입자손실을 줄이기 위해 스테인리스관으로 연결하였고 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. 회석장치에 의해 회석된 실리카 입자는 3 방향 밸브에 의해 SMPS 와 전기 집진기에 차례로 유입되어 계측되어진다. SMPS 는 DMA(*Differential Mobility Analyzer*)와 CNC(*Condensation Nuclei 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.⁽⁸⁾ 또한 입자의 농도를 측정하기 위해 TSI 사의 CPC(*Condensation Particle Counter*) Model 3025A 를 사용하였다. 입자의 하전정도는 전기 집진기와 CNC 를 이용하여 전기 집진기에 전압을 인가하기 전, 후의 입자농도 개수를 측정하여 각 실험조건에 따른 발생 입자의 하전 분율을 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 N₂ 와 O₂ 를 7:3 의 비율로 공기의 조성구와 유사하게 하였다. TEOS 의 농도는 *bubbler* 에 유입되는 N₂ 에 의해 조절되며, 입자의 크기분포를 측정하기 위해 사용된 DMA 의

sheath air 와 aerosol air 의 유량은 각각 10 lpm 과 1

Table 1 Experimental conditions

전구체	전구체 몰농도 (mol/l)	방전극
TEOS	2.4306×10^{-7}	텅스텐 와이어
반응기체 및 유량(lpm)	반응온도, T_r (°C)	방전극 인가전압(kV)
N ₂ + O ₂ (V:V=7:3) 1.5 lpm	800	0 ~ 5.5

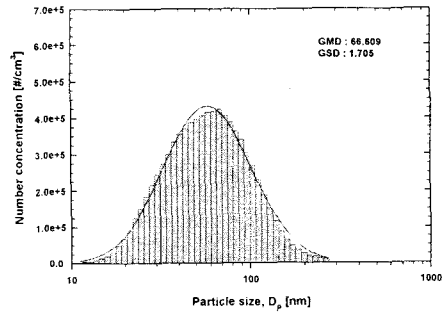
lpm 을 사용하였다. 하전분을 측정을 위한 전기 집진기의 인가전압은 1000V 로 하였다.

3. 실험 결과

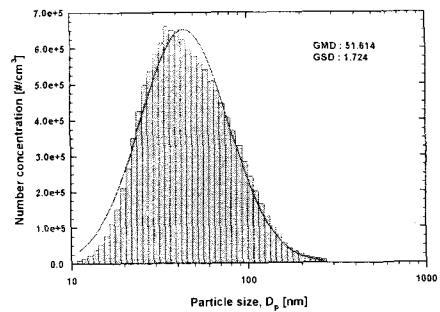
3.1 발생입자의 크기분포

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

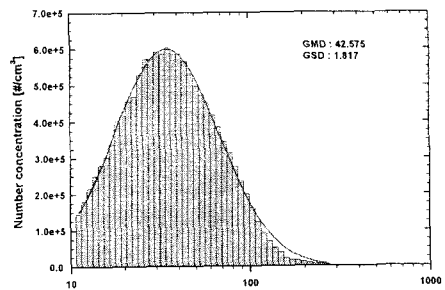
Fig. 2 는 TEOS 의 몰농도가 2.4306×10^{-7} mol/l, 반응기체의 유량이 1.5 lpm 그리고 반응온도가 800°C 인 경우 코로나 방전극의 인가전압에 따른 입자의 크기분포를 나타낸다. Fig. 2(a)는 방전극에 전압을 인가하지 않고, TEOS 증기만을 주입시켰을 경우 발생입자의 크기분포를 나타내며, 방전극에 전압을 증가시켰을 경우(Fig. 2(b),(c)) 발생입자의 평균직경(mean diameter)이 66 nm에서 42 nm로 감소하였고, 개수농도는 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 이전의 연구에서 언급했듯이 순수히 증발기를 사용한 증기주입에 의해 반응로내에서 생성된 입자는 전기적으로 거의 중성을 띠므로 입자의 하전분율이 낮다. 따라서 입자의 응집은 대부분 브라운 운동에 의해 지배받게 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 많은양의 이온이 반응로 내로 주입된다. 이러한 이온들은 발생입자를 하전시키며, 하전된 입자들간에는 전기적으로 동일한 극성을 갖게되어 Coulomb 반발력에 의해



(a) Applied voltage of electrode = 0 kV



(b) Applied voltage of electrode = 4.5 kV

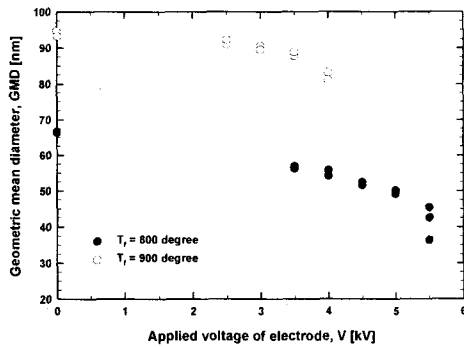


(c) Applied voltage of electrode = 5.5 kV

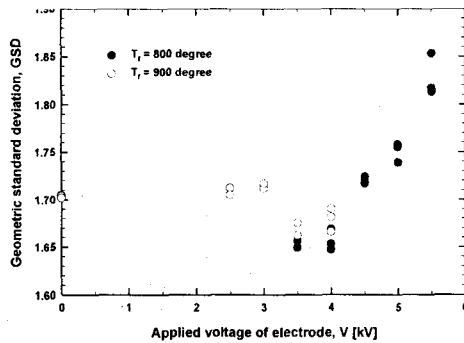
Fig. 2 Particle size distribution according to applying voltage of electrode ($T_r = 800^\circ\text{C}$):

입자상호간의 응집이 덜 일어나게 되며, 반응관 역시 발생입자와 동일극성으로 인가되어 방전극에 전압을 인가하지 않은 경우보다 발생입자의 크기가 감소하며, 개수농도는 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 3(a)와 (b)는 방전극의 인가전압과 반응온도



(a) Geometric mean diameter (GMD)



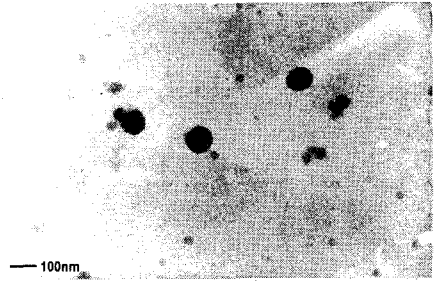
(b) Geometric standard deviation (GSD)

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

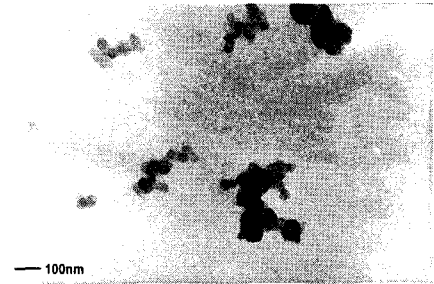
에 따른 평균직경과 표준편차(standard deviation)의 추이를 나타내며, 평균직경은 앞에서 언급했듯이 방전극의 인가전압에 반비례하고, 반응온도에 비례하였다. 또한 표준편차는 각 반응온도에서 인가전압이 0 ~ 4 kV까지는 감소하였으나, 800°C인 경우 4 kV 이상에서는 증가하였으며, 800°C에서는 5.5 kV, 900°C에서는 4 kV 이상에서 스파크(spark over) 현상이 관찰되었다. 반응온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가한 것은 고온에서 입자의 운동에너지가 Coulomb 력 보다 커서 응집이 진행된 것으로 보인다. 이는 다음절의 투과전자현미경(TEM) 사진에서도 관찰되었다.

3.2 발생입자의 morphology

입자 채집기 내의 TEM grid 에 반응로에서 생성된 입자를 포집하였으며, 포집된 입자는 투과전자



(a) Applied voltage of electrode = 5.5 kV



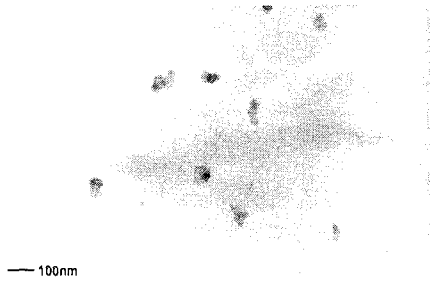
(b) Applied voltage of electrode = 0 kV

Fig.4 SiO₂ particle morphology by ion injection(Corona discharge) and purely vapor feeding in furnace temperature = 800 °C .

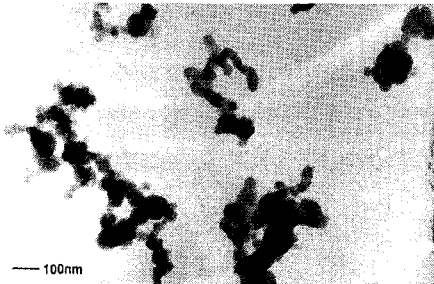
현미경(TEM, Transmission Electron Microscope)에 의해 입자의 형상을 관찰하였다. 전자현미경을 통해 반응관에 이온주입 유무에 따른 발생입자의 형상에 어떠한 차이가 있나 관찰하였다. 그 결과는 Fig. 4 ~ 5 과 같으며, 반응온도가 800°C이고, 방전극에 5.5 kV의 전압을 인가하였을 경우(Fig. 4(a)) 반응로에서 발생된 입자는 이온에 의해 하전되어 구형의 서로 결합되지 않은 형상을 나타낸 반면, 전압을 인가하지 않을 경우(Fig. 4(b)), 발생된 입자는 대부분 aggregate 되어 서로 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 하전율을 측정하였다. 그 결과 Fig. 6 과 같이 반응온도가 800°C, 900°C인 경우 각각 인가전압이 5.5 kV, 4 kV일때 발생입자 중 약 80% 정



(a) Applied voltage of electrode = 4.0 kV



(b) Applied voltage of electrode = 0 kV

Fig. 5 SiO₂ particle morphology by ion injection(Corona discharge) and purely vapor feeding in furnace temperature = 900 °C.

도가 하전 된 것을 볼 수 있다. 샘플링관에서 전기집진기까지 유입되면서 발생하는 입자의 손실을 고려한다면, 하전분율은 80%이상일 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.

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

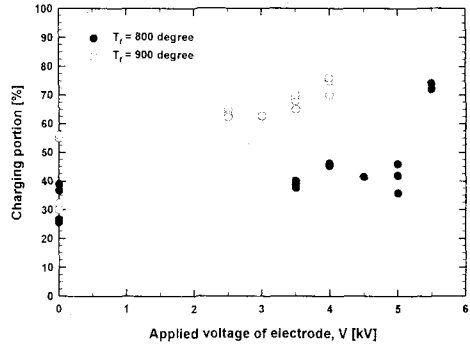


Fig. 6 Charging portion of synthesized silica particles according to applying voltage of electrode.

(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 하전되었다.

후기

이 논문은 2001년도 한국과학기술부의 두뇌한국 21 사업에 의해 지원 받았음.

참고문헌

- (1) Wooldridge, M. S., 1998, "Gas-Phase Combustion Synthesis of Particles," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.24, pp.63-87.
- (2) 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.
- (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) 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, 527.

- (5) Akhtar, M. K., Vermury, S. and Pratsinis, S. E., 1994, "The Role of Electrolytes During Aerosol Synthesis of TiO_2 ," *Nanostructured Mat*, Vol.4, 537
- (6) Vermury, S. and Pratsinis, S. E., 1996, "Charging and Coagulation During Flame Synthesis of Silica," *J. Aerosol Sci*, Vol.27, pp.951~966
- (7) 윤진욱, 양태훈, 안강호, 최만수, 2001, "반응로 내 전기-수력학적 분사에 의한 비응집 초미세 SiO_2 입자합성과 특성," 대한기계학회논문집(B), 제 25 권, 제 5 호, pp. 660~665
- (8) 안강호, 김남효, 이종호, 배귀남, 1996, "Differential Mobility Analyzer(DMA)내의 입자운동 및 특성분석," 대한기계학회논문집(B), 제 20 권, 제 6 호, pp. 2005~2013.