

난류 확산화염에서 체류시간이 실리카 나노입자의 생성에 미치는 영향

곽인재* · 배수호* · 신현동**

The Effect of Residence Time on the Generation of Silica Nanoparticles in a Turbulent Diffusion Flame

In Jae Kwak, Soo Ho Bae, and Hyun Dong Shin

ABSTRACT

Silica(SiO₂) nanoparticles are used as additives in plastics and rubbers to improve mechanical, electrical, magnetic properties and optical material. Silica nanoparticles were synthesized by the gas phase thermal oxidation of several kinds of precursors in many types of reactor. Diffusion flame reactor has some advantages compared with other types of reactors. In this study, we investigated the generation of silica nanoparticles on the effect of residence time by tetraethylorthosilicate(TEOS) in a turbulent diffusion flame reactor controlled by providing reactant flowrate and reactor geometry affect particle morphology, particle size and particle size distribution. To determine the flame residence time, flame length should be determined which was examined by ICCD image. Particle size, distribution and morphology were performed with TEM.

Key Words : silica nanoparticle, turbulent diffusion flame, residence time

기 호 설 명

d_p = particle diameter

τ_R = residence time

L_f = flame length

V_f = flame volume

d_F = fuel nozzle diameter

d_O = oxidant nozzle diameter

u_F = fuel velocity

u_O = oxidant velocity

1. 서 론

나노입자(nanoparticle)란 0.1 μm 이하의 크기를 갖는 입자를 말하며 초미립자(ultrafine particle)라고도 하며, 재료의 입자크기가 극미세해짐에 따라 일반 분말재료에서 발견되지 않았던 특이한 물리-화학적, 기계적 특성이 나타나게 된다[1].

예를 들면 구형 입자의 경우 입자의 크기가 작아질수록 입자의 부피에 대한 표면적이 커지므로 체적특성은 감소하고 표면 특성이 두드러지게 나타난다. 그 결과 초전도 전이온도 상승, 광흡수력 증가, 용점강하, 극저온에서의 열전도성 향상, 자기적 성질 향상, 촉매특성 증가, 반응성 증가 등의 새로운 성질이 발생함으로써 전기, 전자, 화학, 촉매, 의학 및 생명공학 등 산업 전반에 나노입자의 응용이 기대된다.

이러한 나노입자의 생성 방법은 Gas to particle 변환, Intraparticle 변환, Hybrid 변환, Bulk to particle 직접분사 또는 유입과정으로 나눌 수 있

* 한국과학기술원 기계공학과 대학원

† E-mail : hdshin@kaist.ac.kr

TEL : 042-869-8821

** 한국과학기술원 기계공학과

다[2]. 본 연구에서는 Gas to particle conversion의 한 방법인 화염 발생법을 이용하여 화염에 주입된 전구체의 기상반응을 통하여 나노입자의 제조에 관하여 살펴보았다. 이렇게 만들어진 입자의 크기와 모폴로지(morphology)는 응집과 소결에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다[3]. 화염 발생기의 주요 제어 변수는 화염온도, 체류시간, 혼합도, 이온화, 전구체의 농도, 냉각률 등이 알려져 있다. 이러한 변수들이 발생 입자의 응집과 소결 정도를 결정하게 되며 결과적으로 발생입자의 특성을 결정하게 된다. 화염 발생법은 상당한 고온인 2000K~3000K에서 입자를 발생시키므로 비휘발성의 전구체에도 적용될 수 있으며 대량생산에 대한 가능성을 기존의 연구를 통해 입증했다는 장점을 가지고 있다. 하지만 화염 속에서의 급격한 온도 기울기 때문에 입자의 입경과 형상의 적절한 제어가 힘들다는 단점을 가지고 있다. 또한 발생 입자가 상당히 넓은 크기 분포를 가지며, 일반적으로 기본입자가 강하게 결합된 응집체의 형태를 지닌다는 단점도 가지고 있다. 또한 화염 발생기는 경제성 있는 입자 제조를 위해서는 난류 유동 상태에서의 입자 제조가 필수적이다. P.A. Strakey[4]등의 연구에 의하면 난류강도의 증가에 따라 발생입자의 크기 분포의 넓이가 브라운 coagulation에 의한 자기 보존 크기 분포보다 좁게 나타나는 현상이 발견되었다. 하지만 일정 난류 강도에서의 체류시간이 증가할수록 발생입자의 크기 분포가 넓어지는 현상 또한 발견되었다. 그러나 여전히 화염에서의 입자생성과 성장의 과정에서 화염온도와 온도구배, 체류시간, 전구체의 농도 등의 주요 변수들에 대한 영향에 대한 이해가 필요하다. 따라서 본 연구는 난류 확산화염을 이용하여 체류시간이 기체상태의 전구체가 실리카 입자로 생성되는 과정에서 어떠한 영향을 미치는지를 살펴보려고 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험 장치와 입자 채집 장치의 개략도이다. 실험 장치는 액체 상태의 전구체를 기체 상태로 만들기 위한 열전대, 온도조절기, heating tape로 구성된 전구체 증발기, 삼중관으로 구성된 버너로 이루어져 있으며 국소 열영동 포집법을 이용하기 위한 솔레노이드 밸브와 on/off timing generator, 공압식 피스톤으로 구성된 입자 채집 장치로 이루어져 있다. 실험에서 사용된 연료와 산화제, 전구체는 Mass Flow Controller (MFC)로 공급하였으며 버너 부

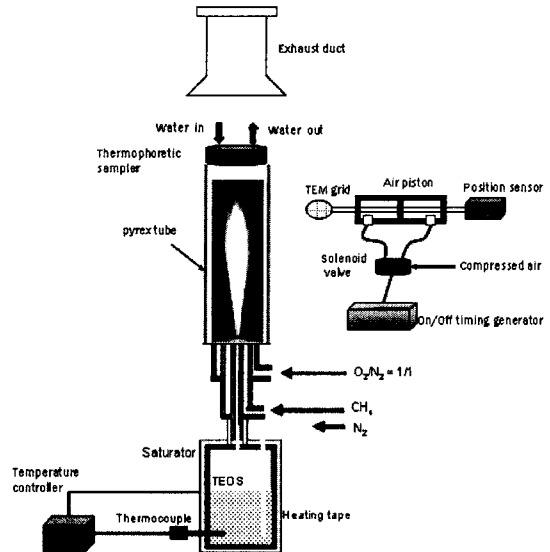


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

분은 삼중관 형태로 구성되어 있으며 질소와 전구체를 공급하는 제일 안쪽 노즐의 내경이 1mm이며 연료를 공급하는 두 번째 노즐이 3mm, 산화제를 공급하는 세 번째 노즐이 18mm이다. 입자 측정은 전자 투과 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM, Philips, CM20)을 이용하여 측정하였으며 grid로는 copper only cu 300mesh를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 전구체의 조절

나노 실리카 입자를 생성하기 위하여 사용된 전구체로는 98.00% 순도의 TEOS (Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate)를 사용하였으며 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다. 전구체의 농도는 2중 PID 제어 온도조절기(Autonix, TZ4SP)를 이용하여 제어된 온도를 이상기체 상태 방정식을 적용하여 농도를 구하였으며 필요한 자료들은 NIST의 데이터 베이스를 이용하였다. (NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release)

전구체의 유량조절은 carrier gas로 질소를 사용하여 이를 공급해주는 비율별로 120℃에서 포화 증기상태로 존재하는 TEOS를 실어간다는 가정을 사용하여 혼합유량을 계산하였다.

Table 1 Physical properties of Tetraethyortho-silicate

Formula : $(C_2H_5O)_4Si$
Molecular weight : 208.33
Boiling point : 169℃
vapor pressure : $\log_{10}(P) = A - (B / (T + C))$
$\left\{ \begin{array}{l} P = \text{bar}, T = 289K \sim 441.6K \\ A = 4.17312, B = 1561.277, C = -67.572 \end{array} \right\}$
Flash point : 52℃

2.2.2 실험 조건

실리카 입자의 생성을 난류확산화염에서 화염의 특성에 따라 어떠한 상관관계를 가지는지 알아보기 위하여 연료와 산화제를 조절하면서 실험을 수행하였다. 연료는 99.99%의 메탄을 사용하였으며 산화제는 산소와 질소를 1:1 비율로 섞어서 사용하였다. 실험은 3가지 경우에 대하여 수행하였는데 첫째로 산화제 없이 연료의 유량만 증가시키며 수행한 경우, 둘째로 전체 당량비 0.8인 조건에서 연료와 산화제의 유량을 증가시키며 수행한 경우, 그리고 셋째로 연료의 유량을 고정시키면서 산화제의 유량을 증가시키면서 산화제의 영향을 살펴보았다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 화염길이와 체류시간

난류확산화염에서 입자의 특성이 체류시간과 어떠한 상관관계를 가지는지 살펴보기 위하여 먼저 화염길이를 측정해 보았다. 화염길이는 ICCD (Princeton Instruments, PI-MAX)를 이용하여 구하였으며 노출시간을 50ms로 하여 30장을 중첩하여 난류 확산화염의 변동을 고려한 화염길이의 결과를 구하였다. 체류시간은 이러한 방법으로 구한 화염길이를 이용하여 다음의 식을 이용하여 Fig. 2에서 Fig. 5까지 그 결과를 나타내었다.

$$\tau_R = \frac{V_f}{A_F \times u_F} \approx \frac{L_f^3}{d_F^2 \times u_F} \approx \frac{L_F}{u_F}$$

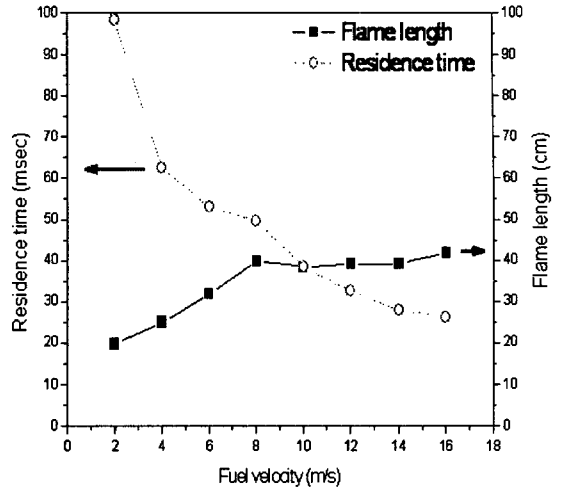


Fig. 2 The variation of the flame length and residence time with various methane velocity without oxidant

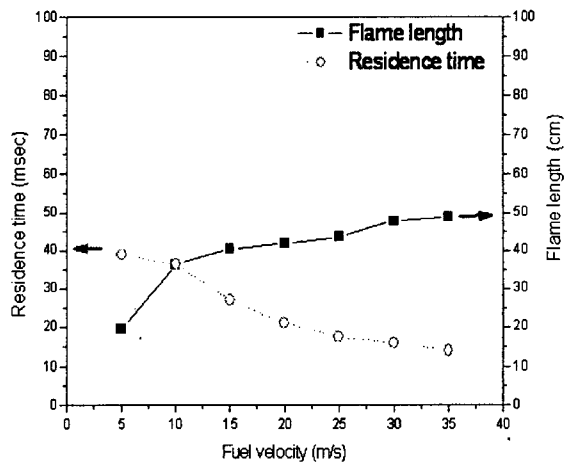


Fig. 3 The variation of the flame length and residence time with various methane velocity on the overall equivalent ratio = 0.8

Fig. 2는 산화제 없이 연료의 유량만 증가시키면서 측정한 결과이다. 연료의 유량이 증가할수록 화염길이가 길어지다가 8m/s 이후부터는 거의 일정함을 보여주고 있다. Fig. 3은 전체 당량비 0.8인 조건에서 연료와 산화제의 유량을 증가시키면서 측정한 결과이다. 앞선 결과와 같이 연료와 산화제의 유량이 증가할수록 화염길이가 길어지다가 10m/s 이후부터는 변화가 거의 없어짐을 확인하였다. 두 결과에서 체류시간은 유량이 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 유량이 증가할수록 화염길이는 길어지다가 일정하게 유지되지만 유속은 증가하므로 체류시간은 감소하게 된다.

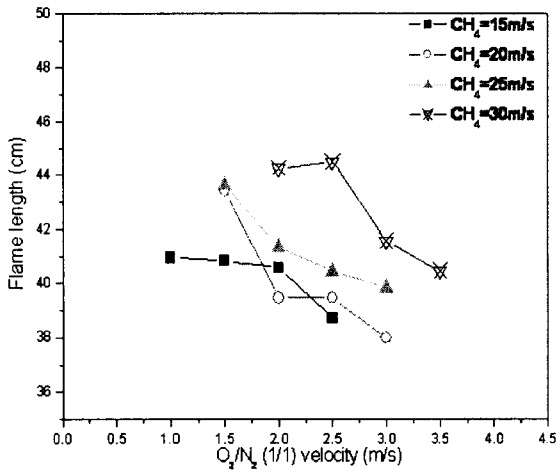


Fig. 4 The effect of O₂/N₂ (1/1) velocity on the flame length with constant methane velocity

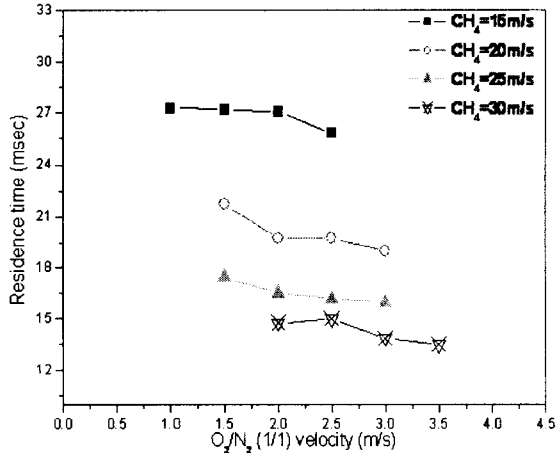


Fig. 5 The effect of O₂/N₂ (1/1) velocity on the residence time with constant methane velocity

Fig. 4는 연료의 유량을 고정시키고 산화제의 유량을 1m/s에서 3.5m/s까지 증가시키면서 화염 길이를 측정 한 결과이며 Fig. 5는 이를 이용하여 체류시간을 구한 결과이다. 이들의 결과에서 동일한 연료 유량에서 산화제의 유량이 증가할수록 화염길이는 감소하며 이에 따라 체류시간 또한 감소하며 동일한 산화제 유량에서 연료의 유량이 증가할수록 화염길이는 길어지지만 속도가 증가하므로 체류시간은 감소하게 된다. 따라서 이러한 결과들을 바탕으로 난류확산화염에서 유량이 증가할수록 화염길이가 증가하다가 일정 영역 이후에는 유량을 증가시켜도 화염길이의 변화는 거

의 없으며 이로 인해 체류시간은 점점 감소함을 확인할 수 있었다.

3.2 TEM micrographs

Fig. 6 에서는 각 전체 당량비 0.8인 조건에서 메탄의 유속을 5m/s에서 40m/s까지 증가시키면서 전자투과현미경(TEM)을 이용하여 실리카 입자를 측정 한 결과를 보여주고 있다.

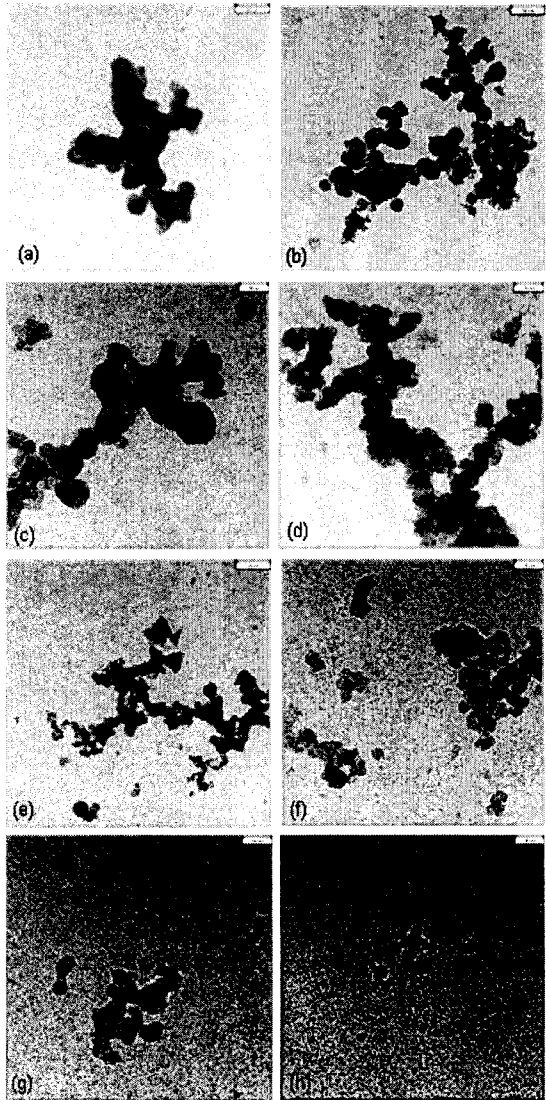


Fig. 6 TEM micrographs of the overall equivalent ratio = 0.8 (a) $u_F = 5m/s$, (b) $u_F = 10m/s$, (c) $u_F = 15m/s$, (d) $u_F = 20m/s$, (e) $u_F = 25m/s$, (f) $u_F = 30m/s$, (g) $u_F = 35m/s$, (h) $u_F = 40m/s$

위 결과로부터 동일한 당량비에서 연료와 산화제의 유량을 증가시키면 입자의 크기가 점점 작아지면서 균일한 입자가 생성된다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 난류화산화염에서 연료와 산화제의 유량이 증가할수록, 즉 난류강도가 증가할수록 체류시간이 감소하며 이에 따라 입자의 직경은 작아지며 분포도 또한 좁아진다는 결론을 얻을 수가 있었다. 이러한 결과를 체류시간과 입자의 특성에 대하여 정리하여 다음 Fig. 7에 나타내었다.

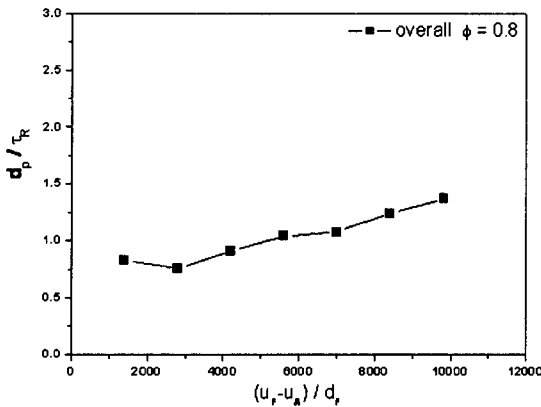


Fig. 7 The relation of the global strain rate with particle diameter and residence time

4. 결론

본 연구는 난류화산화염에서 TEOS를 이용하여 나노 실리카 입자를 생성하는 연구를 수행하였다. 난류화산화염에서 연료와 산화제의 유량을 증가시키면 난류 강도가 강해지면서 화염길이 길어지다가 일정영역 이후 거의 일정하게 유지되며 이에 따라 체류시간은 점차 감소하게 된다. 감소된 체류시간의 영향에 따라 화염대를 통과하여 생성된 입자는 직경이 작아지고 입자의 분포도 또한 좁아짐을 확인할 수 있었다. 따라서 화염을 제어함으로써 원하는 크기를 가지는 입자를 생성할 수 있다는 결론을 도출할 수 있었다.

후 기

본 연구는 연소기술 연구센터(CERC)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- [1] Othmar Preining, "The Physical Nature of Very, Very Small Particles and Its Impact on Their Behaviour", J. Aerosol Sci. Vol. 29, No. 5/6, pp. 481-495 (1998)
- [2] Toivo T. Kodas and Mark J. Hampden-Smith, "Aerosol Processing of Materials", Superior Micropowders, Albuquerque, NM, Wiley-VCH, (1999)
- [3] Gail D. Ulrich, and John W. Riehl, "Aggregation and Growth of Submicron Oxide Particles in Flames", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 87, No. 1, pp. 257-265, (1982)
- [4] P.A. Strakey, L.R. Collins and R.J. Santoro, Proc. 1st Int. Forum on Particle Technology, Denver, CO. Vol. 2, pp. 268, (1994)
- [5] Sotiris E. Pratsinis, Srinivas Vemury, "Particle Formation in Gases : a Review", Powder Technology, Vol. 88, pp. 267-273 (1996)
- [6] Karsten Wegner, Sotiris E. Pratsinis, "Scale-Up of Nanoparticle Synthesis in Diffusion Flame Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 58, pp. 4581-4589, (2003)
- [7] Seung-Han Kim, Youngbin Yoon and In-Seuck Jeung, "Nitrogen Oxides Emissions In Turbulent Hydrogen Jet Non Premixed Flames : Effects of Coaxial Air and Flame Radiation" Proceedings of the combustion Institute, Vol. 28, pp. 463-471 (2000)
- [8] Heiko Brisen, Andre' Fuhrmann and Sotiris E. Pratsinis, "The Effect of Precursor in Flame Synthesis of SiO₂", Chemical Engineering Science, Vol. 53, pp. 4105-4112 (1998)
- [9] H. D. Jang, "Generation of Silica Nanoparticles from Tetraethylorthosilicate (TEOS) Vapor in a Diffusion Flame", Aerosol Science and Technology, Vol. 30, pp. 477-488 (1999)
- [10] Mark A. Mikofski, Timothy C. Williams, Christopher R. Shaddix, Linda G. Blevins, "Flame Height Measurement of Laminar Inverse Diffusion Flames", Combustion and Flame, Vol. 146, pp. 63-72 (2006)
- [11] J. Cho and M. Choi, "Determination of Number Density, Size and Morphology of

Aggregates in Coflow Diffusion Flames Using Light Scattering and Local Sampling", *J. Aerosol Sci.* Vol. 31, No. 9, pp. 1077-1095, (2000)

[12] H. A. Becker and D. Liang, "Total Emission of Soot and Thermal Radiation by Free Turbulent Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 44, pp. 305-318 (1982)

[13] H. A. Becker and D. Liang, "Visible Length of Vertical Free Turbulent Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 32, pp. 115-137 (1978)

[14] Sotiris E. Pratsinis, Wenhua Zhu, Srinivas Vemury, "The Role of Gas Mixing in Flame Synthesis of Titania Powders", *Powder Technology*, Vol. 86, pp. 87-93 (1996)