

비구형 입자의 형상에 따른 단극 확산 하전 특성

오현철* · 박형호* · 김상수†

(2002년 12월 30일 접수, 2004년 3월 26일 심사완료)

Effects of Particle Shapes on Unipolar Diffusion Charging of Non-Spherical Particles

Hyuncheol Oh, Hyungho Park and Sangsoo Kim

Key Words : Aggregate (응집체), Capacitance(정전용량), Geometric Surface Area(표면적), Indirect Photoelectric Charging(간접광하전), Unipolar Diffusion Charging(단극확산하전)

Abstract

Unipolar diffusion charging of non-spherical particles was investigated for various particle shapes. We researched with TiO₂ agglomerates produced by the thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide (TTIP) vapor. TTIP was converted into TiO₂ in the furnace reactor and was subsequently introduced into the sintering furnace. Increasing the temperature in the sintering furnace, aggregates were restructured into higher fractal dimensions. The aggregates were classified according to their mobility using a differential mobility analyzer. The projection area and the mass fractal dimension of particles were measured with an image processing technique performed by using transmission electron microscope (TEM) photograph. The selected aggregates were charged by the indirect photoelectric-charger and the average number of charges per particle was measured by an aerosol electrometer and a condensation particle counter. For the particles of same mobility diameter, our results showed that the particle charge quantity decreases as the sintering temperature increases. This result is understandable because particles with lower fractal dimension have larger capacitance and geometric surface area.

기호설명

C	: 정전용량 [F]	N	: 하전량 [C]
D	: 이온확산계수 [m ² /s]	R	: 기체상수 [kJ/(kmol·K)]
D_f	: 프랙탈차원	S	: 표면적 [m ²]
d_p	: 이동도입경	T	: 절대온도 [K]
e	: 단위하전량 [C]	t	: 시간 [s]
I	: 이온전류 [C/s]	V	: 전압 [V]
k	: 볼츠만 상수 [J·K ⁻¹]	\bar{v}	: 평균열이온속도 [m/s]
K_n	: 누센수	Z	: 이동도 [s/N·m]
L	: 종횡비		
n	: 이온농도 [m ⁻³]		

그리스문자

ϵ_0	: 진공유전율 [F/m]
ϕ	: 무차원 포텐셜 [eV/kT]

하첨자

∞	: 무한거리
p	: 입자
i	: 이온

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : sskim@kaist.ac.kr
TEL : 042-869-3021 FAX : 042-869-3210

* 회원, 한국과학기술원 기계공학과

1. 서 론

자연계에 존재하는 대부분의 에어로졸 입자는 비구형 형상을 갖고 있다. 그 중 인체에 치명적인 석면은 파이버(fiber) 형상의 입자이고, 박테리아나 꽃가루 등의 생물 입자들은 대체로 비구형이다. 또한 디젤 연소에서 발생하는 수트 입자는 심각한 대기환경 오염문제를 유발하는데, 프랙탈(fractal) 형상을 갖는 응집체(aggregate)로 발생된다. 그러나 비구형 입자(non-spherical particle)의 하전특성은 입자의 크기뿐 아니라 형상에도 영향을 받으므로, 기존의 구형 입자에 대한 연구 결과⁽¹⁾로는 비구형 입자의 전기적 특성을 예측하기 어렵다. 따라서 비구형 입자의 확산 하전 특성을 이해하기 위한 연구가 필요하다. 특히 대부분의 전기 집진기나 정전 필터 등은 입자를 단극(unipolar)으로 하전시켜 제거하는 장치이기 때문에 비구형 입자의 단극 하전 특성에 대한 연구는 매우 중요하다.

Laframboise와 Chang^(2,3)은 연속체 영역(continuum regime)에서 전도체 비구형 입자의 단극 확산 하전량은 정전용량(self capacitance)에 의해서 결정되며, 자유 분자 영역(free molecular regime)에서는 정전용량과 표면적(geometric surface area)에 의해서 결정됨을 이론적으로 밝혔다. 그러나 위 이론은 입자의 모든 표면에서 같은 확산 특성을 가진다고 가정하고 있으나 실제 응집체의 경우 오목하여 확산에 불리한 표면과 볼록하거나 평평하여 확산에 유리한 표면이 존재하기 때문에, 연구 결과를 직접 응집체에 적용하기 어렵다. 또한 구형과 더블릿(doublet), 회전 타원체 같은 간단한 형상의 비구형 입자의 정전용량은 알려져 있으나⁽⁴⁾ 응집체의 정전 용량에 대한 연구⁽⁵⁾는 아직까지 직선형이나 크로스형 등 간단한 형상에 국한되어 있어서 일반적인 프랙탈 응집체의 정전용량에 대한 연구는 부족한 실정이다.

Han과 Gentry⁽⁶⁻⁸⁾는 파이버 입자의 경우, 같은 표면적을 갖더라도 종횡비(aspect ratio)가 클수록 단극 확산 하전량이 더 크음을 최소 플럭스(minimum flux) 모델⁽⁹⁾을 이용한 이론과 실험을 통해 밝혔다. 위의 결과를 바탕으로 응집체를 파이버 입자로 단순 가정하여 응집체의 하전 특성을 대강 추측할 수 있으나 실제 응집체의 하전 현상을 정량적으로 예측하기는 어렵다.

Rogak과 Flagan⁽¹⁰⁾은 천이 영역(transition regime)에서 동일한 이동도 입경(mobility diameter)를 갖는 응집체와 구형 입자는 비슷한 양극 확산 하전(bipolar diffusion charging) 특성을 갖는다고 보고했

다. 응집체 입자는 동일한 이동도 입경을 갖는 구형 입자보다 표면적이 더 넓은 반면⁽¹¹⁾ 사영 면적(projected area)은 같다고 알려져 있으므로,⁽¹²⁾ 위의 결과는 같은 사영 면적을 갖는 비구형 입자는 비슷한 양극 확산 하전 특성을 갖는다고 해석할 수 있다. 그러나 양극 확산 하전은 입자의 하전량이 매우 적어, 이온이 입자에 부착하는 메커니즘이 하전된 입자와 이온 사이의 정전기적 힘에 비해 이온의 확산 현상이 지배적이므로 정전 용량에 영향을 미치는 입자의 형상에 의한 효과가 거의 나타나지 않았다고 생각된다. 그러나 단극 확산 하전의 경우, 이온의 확산력과 함께 이온과 하전된 입자 사이의 정전기적 힘도 중요한 역할을 하므로 입자의 형상 변화에 의한 정전 용량의 변화가 하전 특성에 영향을 미치게 된다.

따라서 본 연구에서는 동일한 이동도 입경을 갖는 입자를 기준으로 입자의 형상에 따른 단극 확산 하전 특성을 평가하였다. 단극 확산 하전을 위하여 간접 광하전 장치를 사용하였고, 입자의 형상을 변경시키기 위하여 전기 소결로를 이용하였다.

2. 이론적 배경

2.1 비구형 입자의 확산 하전 이론

Laframboise와 Chang^(2,3)의 모델에 의하면, 연속체 영역($Kn_i \rightarrow 0$)에서 전도성 비구형 입자의 확산 하전량은 식 (1)과 같이 표현된다.

$$N_p = (C_p n_\infty D t) / \epsilon_0 \quad (\phi_p < 0.1) \\ \cong \frac{2C_p kT}{e^2} \left[\left(\frac{e^2 n_\infty D t}{kT \epsilon_0} + 1 \right)^{0.5} - 1 \right] \quad (\phi_p < 1) \quad (1)$$

식 (1)은 연속체 영역에서 비구형 입자의 확산 하전량은 표면적과는 관계가 없고, 정전용량에 선형적으로 비례함을 의미하고 있다.

그리고, 자유 분자 영역($Kn_i \rightarrow \infty$)에서 전도성 비구형 입자의 확산 하전에 대한 Laframboise와 Chang^(2,3)의 모델은 다음과 같다.

$$N_p = \frac{C_p kT}{e^2} \ln \left(1 + \frac{e^2 n_\infty \bar{v} S_p t}{4kTC_p} \right) \quad (2)$$

식 (2)를 통해 자유 분자 영역에서의 비구형 입자의 확산 하전량은 정전용량에 비례하며 표면적이 증가함에 따라 커짐을 알 수 있다.

실험에 사용된 100 nm 크기의 나노 입자의 경우 상온 상압에서 천이 영역($0.1 < Kn_i < 10$)에 속하므로,

확산 하전은 연속체 영역과 자유 분자 영역의 중간 특성을 갖는다. 따라서, 100 nm 크기 입자의 단극 확산 하전량은 정전용량과 표면적에 비례하여 증가한다.

Laframboise와 Chang의 이론은 입자 표면에서의 정전기적 퍼텐셜이 일정해야 한다는 가정으로 인해 전도체 입자의 경우에 한정되나, 부도체 입자의 확산 하전 특성은 전도체 입자의 확산 하전 특성과 별 차이가 없다고 알려져 있으므로⁽¹⁾ 그들의 이론은 본 실험에 사용된 부도체 티타니아(TiO₂) 입자의 단극 확산 하전의 경우에도 적용될 수 있다고 생각된다.

2.2 정전용량

Chang⁽³⁾은 회전 타원체에 대한 정전용량을 다음과 같이 구하였다.

$$C_p = \frac{4\pi\epsilon_0 R_p \sqrt{1-L^2}}{\cos^{-1} L} \quad (L \leq 1) \quad (3)$$

$$= \frac{4\pi\epsilon_0 R_p \sqrt{L^2-1}}{\ln[L + (L^2-1)^{1/2}]} \quad (L \geq 1)$$

같은 표면적을 갖는 회전 타원체에 대하여 종횡비 L에 따른 정전용량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 편장 타원체(prolate spheroid, L≥1)의 경우 같은 표면적을 갖더라도 L이 증가하여 구형에서 벗어날수록 정전용량이 증가함을 볼 수 있다. 반면 편원 타원체(oblate spheroid, L≤1)의 경우 L이 감소하여 구형에서 벗어날수록 정전용량이 작아짐을 볼 수 있다. 응집체는 편장 타원체의 모임으로 볼 수 있으므로 같은 표면적의 구형 입자에 비해 정전용량이 클 것으로 예상된다.

3. 실험

TTIP(titanium tetraisopropoxide, Aldrich, 97%)를 이용하여 발생시킨 TiO₂ 응집체 입자의 형상을 소결(sintering)을 이용하여 제어한 후 단극 확산 하전시켜 하전량을 측정하는 전체적인 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다.

3.1 입자 발생 및 소결

TTIP를 노 반응기로 운반하기 위해 거품기(bubbler)를 이용하였으며 운반 가스(carrier gas)로는 TTIP의 반응 속도에 영향을 미치지 않는 질소(99.7%)를 사용하였다. 거품기가 설치된 항온조의 온도와 질소의 유량을 제어하여 TTIP의 농도를 조절하였으며, TTIP가 응축되는 현상을 방지하기 위하여 거품기와 입자 발생로 사이의 테플론 이송 튜브에 가열 테이프(heating tape)를 감아 이송 튜브의 온도를 60℃로 유지하였다. TTIP는 700℃로 유

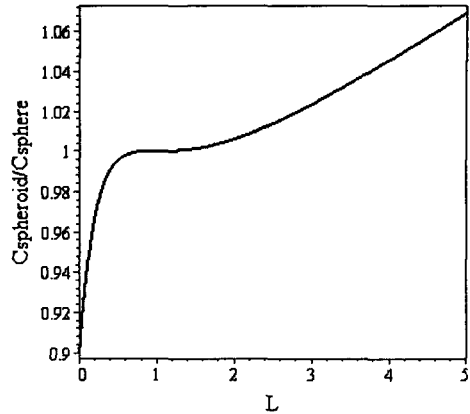
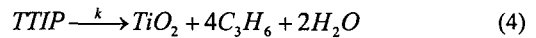


Fig. 1 Effect of aspect ratio on the capacitance of spheroid per capacitance of sphere with same geometric surface area

지되는 노 반응기에서 열분해 반응에 의해 TiO₂ 응집체 입자를 발생시킨다.



$$k = 3.96 \times 10^5 \exp(-70.5 kJ \cdot mol^{-1} / RT)$$

노 반응기에서 생성된 응집체는 SiC(silicon carbide) 소결로에서 소결 온도에 따라 형상이 제어된다. 노 반응기와 소결로의 길이는 각각 300 mm, 600 mm이며, 에어로졸은 지름이 1/2" 인 알루미늄관을 통해 흘러간다. R-type(Pt 100%-Pt/Rh 13%) 열전대를 이용하여 노 반응기와 소결로의 온도 분포를 측정하였다.

소결로를 통과한 TiO₂ 입자는 희석 채취 탐침(dilution sampling probe; 진술산업, 나사형)을 사용하여 청정 공기와 10:1로 희석되어 채취된 후 중화기(neutralizer)와 DMA(differential mobility analyzer, model 3061, TSI Inc., USA)에서 동일한 이동도 입정을 갖는 단분산 입자로 분류된다.

3.2 간접 광하전을 이용한 단극 확산 하전

DMA를 통과한 단분산 입자는 양으로 1가 하전되어 있으므로 중화기와 Denuder를 사용하여 하전되지 않은 입자로 만든 후 간접 광하전 장치를 사용하여 입자를 하전하였다. 간접 광하전 장치는 Choi와 Kim의 연구⁽¹³⁾에서 사용한 간접 광하전 장치를 개선하여 사용하였으며 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 주파장대가 254 nm인 자외선 램프 표면에 스테인레스 망을 감았으며 광전자(photoelectron)의 재부착을 줄이기 위해 스테인레스 망과 금 코팅 면 사이에 30 V의 전위차를 걸어주었다.

광전 효과에 의해 금 코팅 면에서 생성된 음이온은 확산 하전에 의해 입자에 부착되어 입자를

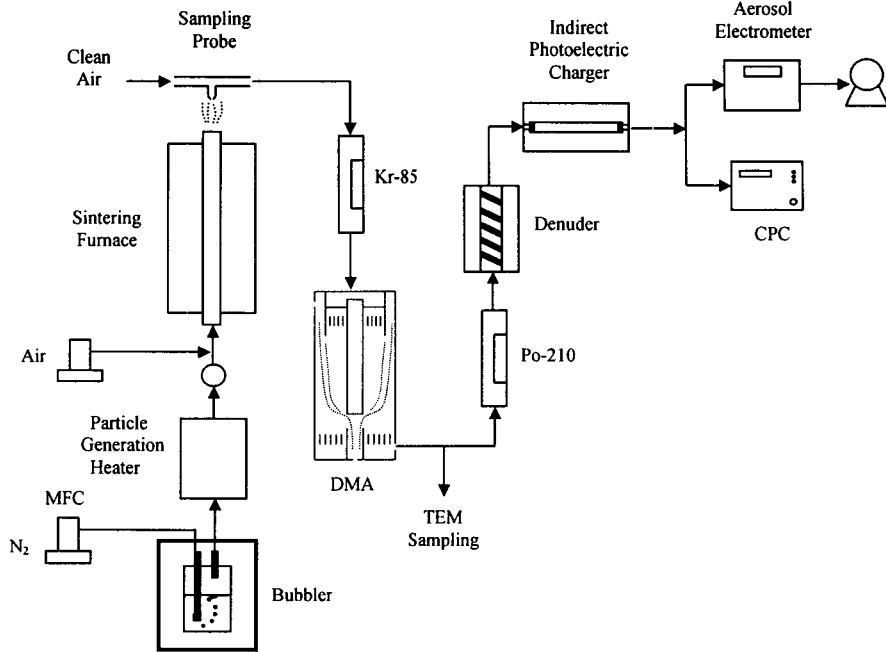


Fig. 2 Experimental setup to produce and charge sintered TiO₂ agglomerates and measure average charges per particle

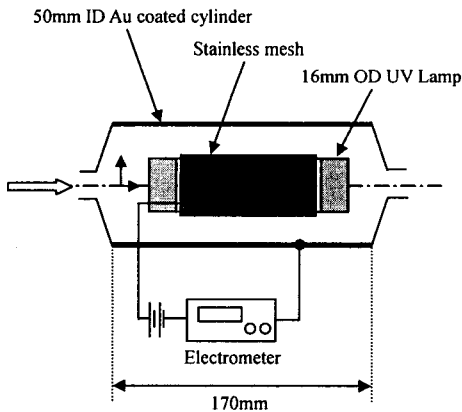


Fig. 3 Schematic of indirect photoelectric charger

음으로 하전시킨다. 이온 전류는 최소 10⁻¹⁶ A 측정 가능한 미세 전류계(model 6514, Keithley, USA)를 이용해 측정하였으며 간접 광하전 장치 내의 이온 농도는 식 (5)을 이용하여 계산하였다.⁽¹³⁾

$$n_i = I \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) / 2\pi d e V Z, \quad (5)$$

3.3 측정

AE(aerosol electrometer, model 3068, TSI Inc., USA)

를 이용해 총 하전량을 측정하고, CPC(condensation particle counter, model 3022A, TSI Inc., USA)를 이용해 입자의 수농도를 측정해, 입자의 평균 하전량을 구하였다.

DMA를 통과한 단분산 입자를 포집하여 TEM (transmission electron microscope) 사진을 찍은 후 Kwon 등의 연구⁽¹⁴⁾에서 개발한 이미지 분석 프로그램을 이용하여 2차원 질량 프랙탈과 사영 면적 등의 입자의 형상 정보를 정량적으로 구하였다. 프랙탈을 구하는 알고리즘으로 밀도 자기상관관계 (density autocorrelation) 방법⁽¹⁵⁾를 이용하였고, 절단 함수(cutoff function)로는 겹침구(overlapping sphere) 함수⁽¹⁵⁾를 사용하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

노 반응기의 온도 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 노 반응기의 입구와 출구 부분의 온도는 주위 공기와의 열전달에 의해 중앙 부분의 온도보다 낮았으며, 0.8 l/min일 때의 출구 부분 온도가 0.4 l/min 일 때의 출구 부분 온도보다 높은 것은 유속이 빨라짐에 따라 대류 열전달 계수가 증가하기 때문이라고 생각된다. TTIP의 열분해 반응을 일차 반응이라 가정하여 식 (4)의 반응 속도 상수를 이용하

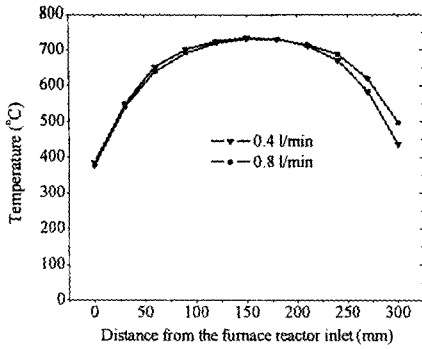


Fig. 4 Temperature profile of furnace reactor when flow rates are 0.4 l/min, 0.8 l/min and setting temperature is 700 °C

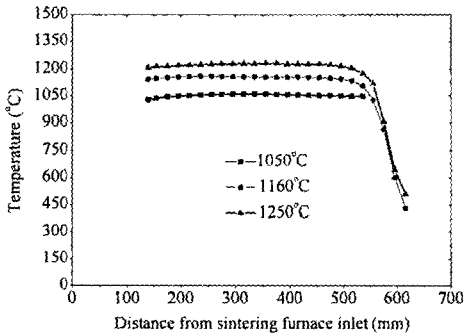


Fig. 5 Temperature profile of sintering furnace when flow rate is 1.0 l/min and setting temperatures are 1050°, 1160°, 1250 °C

여 반응 속도를 계산하면, 700°C에서 99.9%의 TTIP가 반응하여 TiO₂로 전환되는 시간이 0.1 s 정도이다. 그러나 노 반응기에서 TTIP의 체류시간은 0.8~1.6 s 정도이므로 노 반응기에서 대부분의 TTIP가 TiO₂로 전환되었다고 추정된다.

소결로의 온도 분포를 Fig. 5에 나타내었다. 충분한 길이에 걸쳐 일정한 온도로 유지됨을 확인하였으며, 소결로 출구 부분의 온도는 노 반응기의 경우와 마찬가지로 주위 공기와의 열전달에 의해 중앙 부분의 온도보다 낮았다. 소결로 입구 부분의 온도는 열전대의 길이가 소결로의 길이보다 짧아 측정하지 못하였다. TiO₂ 응집체는 800~1300°C의 온도 구간에서 급격히 소결이 일어나 평균 크기가 작아짐을 DMA와 CPC를 이용한 크기 분포 측정을 통해 확인하였다. 예를 들어 초기 이동도 입경이 100 nm인 입자의 경우 1300°C의 소결 온도에서 20%가량의 이동도 입경 감소가 있었으며, 이는 Seto 등의 연구⁽¹⁶⁾와 잘 일치한다.

Fig. 6는 스테인레스 망과 금 코팅 면 사이의 전

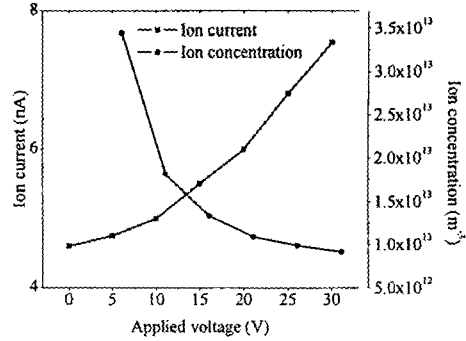


Fig. 6 Ion current and ion concentration in the indirect photoelectric charger when applied voltage between outer UV lamp and inner gold coated cylinder vary from 0~30 V

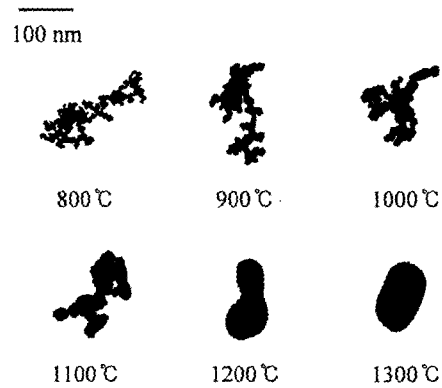


Fig. 7 Computer digitized TEM photograph of TiO₂ particles with varying sintering temperature from 800°C to 1300 °C when mobility diameter is 100 nm

위차에 따른 이온 전류 측정 결과와 식 (5)를 이용하여 계산한 이온 농도를 나타내고 있다. 전위차가 커짐에 따라 금 코팅 면에서 발생한 광전자의 재부착 현상이 억제되므로 이온 전류는 증가하였다. 그러나 전위차가 커짐에 따른 이온의 전기적 이동도(electrical mobility) 증가량이 이온 전류 증가량보다 크므로 이온 농도는 전위차가 커짐에 따라 감소하였으며, 이는 기존의 연구 결과와 잘 일치한다.⁽¹³⁾

비구형 입자의 확산 하전량은 표면적과 정전용량이 클수록 증가한다. 동일한 이동도 입경을 갖는 비구형 입자들의 경우 사영 면적은 비슷하지만,⁽¹²⁾ 프랙탈 차원이 작을수록 더 큰 표면적을 갖는다고 알려져 있다.⁽¹¹⁾ Fig. 1에 의하면 동일한 표면적을 갖는 회전타원체의 경우 종횡비가 클수록 정전용량이 커지므로, 같은 표면적을 갖는 비구형 입자의 경우, 프랙탈 차원이 낮을수록 정전용량이

Table 1 Projection area equivalent diameter and fractal dimension of TiO₂ with varying sintering temperature from 800 °C to 1300 °C when mobility diameter is 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm

Sintering temperature (°C)	Mobility diameter (nm)			
	50		100	
	d _A (nm)	D _f	d _A (nm)	D _f
800	48.63 ± 2.81	1.68 ± 0.09	102.22 ± 16.53	1.72 ± 0.12
900	59.79 ± 8.48	1.76 ± 0.09	108.55 ± 9.63	1.76 ± 0.1
1000	58.23 ± 3.45	1.82 ± 0.07	105.9 ± 12.98	1.82 ± 0.08
1100	62.38 ± 8.65	1.89 ± 0.06	110.94 ± 13.35	1.82 ± 0.1
1200	52.78 ± 8.25	1.92 ± 0.04	107.37 ± 16.90	1.91 ± 0.06
1300	55.75 ± 8.02	1.96 ± 0.02	113.55 ± 12.68	1.95 ± 0.02

Sintering temperature (°C)	Mobility diameter (nm)			
	150		200	
	d _A (nm)	D _f	d _A (nm)	D _f
800	178.8±30.1	1.78±0.07	201.6±11.1	1.80±0.09
900	169.6±19.6	1.78±0.08	199.7±23.7	1.75±0.08
1000	160.5±14.6	1.81±0.06	203.4±11.2	1.84±0.06
1100	158.6±14.4	1.82±0.06	198.4±12.0	1.80±0.07
1200	156.5±21.9	1.88±0.04	204.8±16.1	1.84±0.07
1300	166.1±33.6	1.92±0.06	206.9±24.2	1.85±0.11

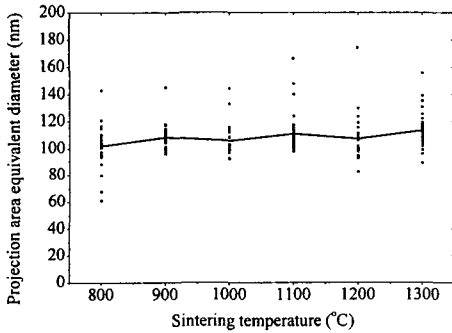


Fig. 8 Projection area equivalent diameter of TiO₂ particles with varying sintering temperature from 800 °C to 1300 °C when mobility diameter is 100 nm

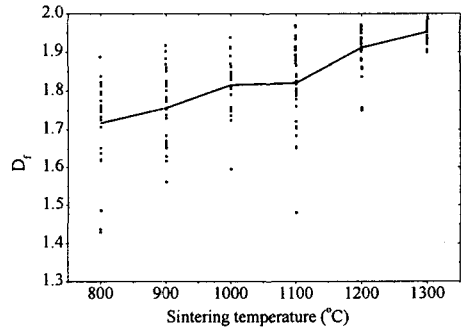


Fig. 9 Fractal dimension of TiO₂ particles with varying sintering temperature from 800 °C to 1300 °C when mobility diameter is 100 nm

더 큼을 예측할 수 있다. 따라서 동일한 이동도 입경을 갖는 비구형 입자의 경우 프랙탈 차원이 낮은 입자가 프랙탈 차원이 높은 입자에 비해 표면적과 정전 용량이 모두 크므로, 프랙탈 차원이 낮을수록 단극 확산 하전량이 증가하리라 예상할 수 있다.

Fig. 7은 100 nm의 이동도 입경을 갖는 TiO₂ 입자의 TEM 사진을 통해 800 °C에서 1300 °C로 소결 온도가 증가함에 따른 사영 면적의 변화와 입자의 형상이 열린 구조에서 콤팩트 구조로 바뀌어감을 정성적으로 보여주고 있다. 소결 온도에 따른 사영 면적과 프랙탈 차원의 변화를 정량적으로 확인

하기 위해, 800~1300 °C의 여섯 소결 온도와 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm의 네 이동도 입경 조건에 대해 각 경우마다 30 여장씩 총 750 여장의 TEM 사진을 분석하여 Table 1에 나타내었다.

모든 이동도 입경 조건에서 소결 온도가 증가함에 따라 소결로 인해 입자가 콤팩트 구조로 바뀌므로 프랙탈 차원이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 큰 입자일수록 낮은 소결 속도로 인해 형상의 변화도 더 작기 때문에, 소결 온도에 따른 프랙탈 차원의 변화량이 더 적게 나타났으며, 이는 Yang과 Biswas의 연구⁽¹⁷⁾와 잘 일치한다. 특히 이동도 입경이 200 nm인 경우, 800 °C에서 1000 °C의 온도 구간에서 소결 온도가 높아져도 프랙탈 차원은 증

Table 2 Average number of charges per particle with varying sintering temperature from 800°C to 1300°C when mobility diameter is 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm

Mobility diameter (nm)	Flow rate (l/min)	Sintering temperature (°C)					
		800	900	1000	1100	1200	1300
50	1	4.55 ± 0.05	4.18 ± 0.04	4.07 ± 0.04	3.08 ± 0.04	3.10 ± 0.03	3.04 ± 0.05
	2	3.23 ± 0.04	2.92 ± 0.04	2.76 ± 0.02	2.54 ± 0.03	2.46 ± 0.03	2.48 ± 0.01
	3	2.73 ± 0.04	2.46 ± 0.04	2.32 ± 0.02	2.41 ± 0.03	2.40 ± 0.03	2.38 ± 0.02
100	1	9.79 ± 0.12	9.06 ± 0.10	9.14 ± 0.17	8.23 ± 0.14	7.67 ± 0.08	7.40 ± 0.11
	2	7.37 ± 0.08	6.65 ± 0.08	6.49 ± 0.08	5.90 ± 0.10	5.42 ± 0.03	5.30 ± 0.06
	3	6.76 ± 0.07	5.59 ± 0.07	5.56 ± 0.08	5.23 ± 0.07	4.53 ± 0.07	4.44 ± 0.09
150	1	15.01 ± 0.12	14.65 ± 0.08	13.89 ± 0.17	12.99 ± 0.14	11.49 ± 0.12	10.42 ± 0.12
	2	11.19 ± 0.10	10.99 ± 0.12	10.38 ± 0.19	9.75 ± 0.11	8.5 ± 0.18	8.45 ± 0.16
	3	9.73 ± 0.15	9.46 ± 0.18	9.21 ± 0.16	8.38 ± 0.15	7.24 ± 0.14	7.08 ± 0.14
200	1	18.71 ± 0.17	17.21 ± 0.21	18.17 ± 0.31	15.71 ± 0.26	14.8 ± 0.22	14.54 ± 0.23
	2	14.58 ± 0.19	13.90 ± 0.17	13.47 ± 0.13	12.06 ± 0.15	11.71 ± 0.16	11.05 ± 0.17
	3	12.64 ± 0.10	12.21 ± 0.14	12.48 ± 0.11	11.29 ± 0.18	10.76 ± 0.25	10.13 ± 0.10

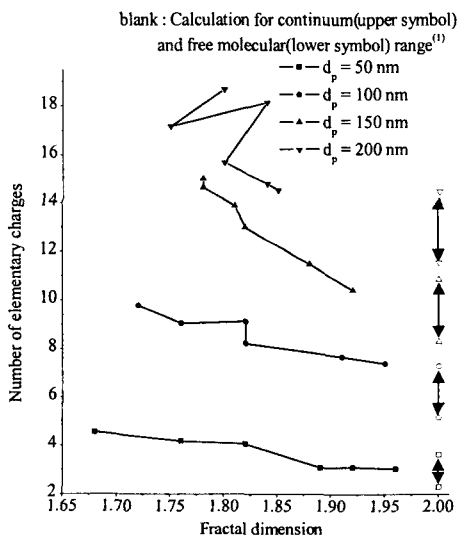


Fig. 10 Effect of fractal dimension on number of charges per particle for particle of mobility diameter 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm when flow rate is 1.0 l/min

가하지 않고 불규칙한 경향을 보이는 것은 입자가 매우 커지면 소결로 인한 형상의 변화가 거의 없기 때문이라고 추측된다.

800°C의 소결 온도에서 큰 입자일수록 프랙탈 차원이 큰 이유는 큰 입자를 생성하기 위해 노 반응기로 공급되는 TTIP의 농도를 높일수록 입자-클러스터 확산 제한 응집 (particle-cluster diffusion limited aggregation) 현상이 보다 활발하게 일어나기 때문이라고 추측된다. Julien과 Botet⁽¹⁸⁾에 의하면 클러스터-클러스터 확산 제한 응집 모델에 비해 입자-클러스터 확산 제한 응집 모델의 경우 더

큰 프랙탈 차원의 응집체가 생성된다고 알려져 있다. 또한, TEM 사진으로 측정해본 결과, 소결 온도가 800°C일 때의 50 nm의 이동도 입경을 갖는 응집체의 기본 입자의 평균 지름은 6 nm 정도인데 반해, 소결 온도가 같은 800°C인 200 nm 이동도 입경을 갖는 응집체의 기본 입자의 평균 지름은 18 nm 정도로 큰 응집체일수록 응집체를 구성하는 기본 입자의 크기도 큼을 확인하였다. 이는 TTIP의 농도가 높을수록 핵 생성률보다 응집으로 인한 핵의 성장 속도가 더 빠르기 때문이라고 알려져 있다.⁽¹⁾

동일한 이동도 입경을 가진 비구형 입자는 소결 온도가 달라짐에 따라 10% 내외의 사영면적의 변동은 있으나 일정한 경향을 보이고 있음을 Table 1에서 확인할 수 있다. 이는 동일한 이동도를 가진다는 Rogak과 Flagan⁽¹²⁾의 연구 결과와 잘 일치한다. Figs. 8과 9에는 Table 1에 나타낸 소결 온도에 따른 사영 면적 증가 입경과 프랙탈 차원의 변화하는 경향을 명확히 나타내기 위해 100 nm의 이동도 입경에 대해서 가시화한 것이다.

Table 2는 소결 온도와 유량, 입자의 크기에 따른 입자당 하전량을 측정된 결과를 보여주고 있다. 유량이 증가하여 간접 광하전 장치 내부에서 입자의 체류 시간이 짧아질수록 입자의 평균 하전량이 감소하며, 입자 크기가 커질수록 입자당 평균 하전량이 증가하는 현상은 기존의 구형 입자의 확산 하전 관계식⁽¹⁾의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한, 소결 온도가 높아질수록 입자의 하전량은 적어지는 경향을 볼 수 있다. 소결 온도가 가장 낮은 800°C일 때의 입자의 하전량은 소결 온도가

가장 높은 1300℃일 때의 입자의 하전량에 비해 평균 30% 정도 더 컸으며 이로써 구형 입자에 대한 단극 확산 하전 이론 식을 비구형 입자에 적용할 경우 오차가 최대 30% 정도 클 수 있음을 추측할 수 있다.

Tables 1과 2의 결과에서 소결 온도가 높아질수록 프랙탈 차원은 커지고 입자의 하전량은 감소함을 알 수 있었다. 50~200 nm의 네 이동도 입경에 대해 유량이 1.0 l/min인 조건일 때 입자의 하전량의 변화를 소결 온도를 대신해 프랙탈 차원을 종속 변수로 하여 Fig. 10에 나타내었다. 또한 간접 광하전 장치 내부의 이온 농도와 유속이 1 l/min일 때의 체류 시간을 이용하여 연속체 영역과 자유 분자 영역에서 구형 입자에 대한 단극 확산 하전 이론식⁽¹⁾을 계산하여 Fig. 10에 같이 나타내었다. 구형 입자는 2차원 프랙탈 차원이 2.0에 해당하므로, Fig. 10에서 구형 입자에 대한 이론적 예측 값을 프랙탈 차원이 2.0인 위치에 표시하였다.

Fig. 10에서 프랙탈 차원이 커짐에 따라 하전량이 적어지는 경향을 정성적으로 확인할 수 있으며, 프랙탈 차원이 커질수록 입자의 하전량이 연속체 영역과 자유 분자 영역에서의 구형 입자에 대한 이론적 예측 값 사이에 있음을 확인할 수 있었다. 이동도 입경이 200 nm인 경우 800~1000℃ 온도 구간에서 소결에 따른 프랙탈 차원과 입자당 하전량의 변화가 거의 없어 경향성이 불규칙하게 나타나는 것으로 보인다.

위의 결과를 통해 전기 집진기 및 정전 필터에서 프랙탈 응집체는 구형으로 가정할 경우에 비하여 더 높은 집진 성능을 보일 것으로 예상된다.

5. 결론

50~200 nm 크기의 TiO₂ 응집체의 단극 확산 하전 특성을 입자 형상과 크기, 그리고 하전 장치 내 체류시간 등을 변수로 하여 연구하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

낮은 온도에서 소결된 응집체가 높은 온도에서 소결된 응집체에 비해 보다 개방된 구조를 가지고 있음을 TEM 사진을 통해 확인하였다.

동일한 이동도 입경을 갖는 입자는 그 형상이 서로 다르더라도 비슷한 크기의 사영 면적을 갖는다.

동일한 이동도 입경을 갖는 입자의 경우 낮은 온도에서 소결된 입자가 높은 온도에서 소결된 입자에 비해 입자당 하전량이 더 높았다. 이는 비록 이동도 입경이 같더라도 프랙탈 차원이 낮은 입자가 프랙탈 차원이 높은 입자보다 표면적과 정전용

량이 더 크기 때문이다.

구형에 가까운 입자에 비교하여 소결이 안된 입자의 하전량은 평균 30% 정도 더 크기 때문에 구형 입자의 하전 이론을 응집체에 적용하기 위하여 충분한 보정이 필요하다.

후 기

본 연구는 부분적으로 과학기술부 국가지정연구 실 사업과 교육인적자원부의 BK21사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Friedlander, S. K., 2000, *Smoke, Dust, and Haze – Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Oxford Press.
- (2) Laframboise, J. G. and Chang, J.-S., 1977, "Theory of Charge Deposition on Charged Aerosol Particles of Arbitrary Shape," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 8, pp. 331~338.
- (3) Chang J.-S., 1980, "Theory of Diffusion Charging of Arbitrarily Shaped Conductive Aerosol Particles by Unipolar Ions," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 12, pp. 19~26.
- (4) Smythe, W. R., 1968, *Static and Dynamic Electricity*. 3rd edition, McGraw-Hill, New York.
- (5) Brown, R. C. and Hemingway M. A., 1995, "Electric Charge Distribution and Capacitance of Agglomerates of Spherical Particles: Theory and Experimental Simulation," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 26, pp. 1197~1206.
- (6) Wang, C. C., Pao, J. R., and Gentry J. W., 1988, "Calculations and Measurements of the Charge Distribution for Non-spherical Aerosols," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 19, pp. 805~808.
- (7) Han, R. J. and Gentry, J. W., 1993, "Unipolar Diffusion Charging of Fibrous Aerosols-Theory and Experiment," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 24, pp. 211~226.
- (8) Han, R. J. and Gentry, J. W., 1994, "Evolution of Charge Distributions of Non-Spherical Particles Undergoing Unipolar Charging," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 25, pp. 499~508.
- (9) Gentry, J. W., 1972, "Charging of Aerosol by Unipolar Diffusion of Ions," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 3, pp. 65~76.
- (10) Rogak, S. N. and Flagan, R. C., 1992, "Bipolar Diffusion Charging of Spheres and Agglomerate Aerosol Particles," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 23, pp. 693~710.
- (11) Keller, A., Fierz, M., Siegmänn, K., Siegmänn H. C., and Philippov, A., 2001, "Surface Science with Nanosized Particles in a Carrier Gas," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 19, pp. 1~8.
- (12) Rogak, S. N., Flagan R. C., and Nguyen, H. V., 1993, "The Mobility and Structure of Aerosol Agglomerates," *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 18, pp. 25~47.
- (13) Choi, Y. J. and Kim, S. S., 2003, "The Unipolar

- Charging Characteristics of Submicron Particles by Using an Indirect Photoelectric Charging," *Trans. of KSME (B)*, Vol. 27, pp. 677~684
- (14) Kwon, M. S., Park, H. H., and Kim, S. S., 2001, "A Study on the Aerodynamic Diameter of Flame-generated Aggregates," *proc. of the KSME 2001 spring annual meeting*.
- (15) Cai, J., Lu, N., and Sorensen C. M., 1995, "Analysis of Fractal Cluster Morphology Parameters: Structural Coefficient and Density Autocorrelation Function Cutoff," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 171, pp. 470~473.
- (16) Seto, T., Shimada, M., and Okuyama, K., 1995, "Evaluation of Sintering of Nanometer-sized Titania Using Aerosol Method," *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 23, pp. 183~200.
- (17) Yang, G. and Biswas, P., 1999, "Computer Simulation of the Aggregation and Sintering Restructuring of Fractal-like Clusters Containing Limited Numbers of Primary Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 211, pp. 142~150.
- (18) Julien, R. and Botet, R., 1987, *Aggregation and Fractal Aggregates*, World Scientific.