

## 에어로졸 반응기에서 산화아연 입자의 응집 성장

이 종 호<sup>a</sup> · 송 신 애 · 박 승 빈\*

KAIST, 생명화학공학과

(2008년 10월 16일 접수, 2008년 11월 24일 채택)

## The growth of zinc oxide particles by coagulation in aerosol reactor

Jong Ho Lee<sup>a</sup>, Shin Ae Song and Seung Bin Park\*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, 335 Gwahangno, Yuseong-gu,  
Daejeon 305-701, Korea

(Received 16 October 2008, accepted 24 November 2008)

### Abstract

Nanosize ZnO particles were prepared by oxidation of zinc vapor and the particle growth was modeled by a coagulation model by assuming that the characteristic time for reaction was much shorter than coagulation time and residence time ( $\tau_{\text{reaction}} \ll \tau_{\text{coagulation}} \ll \tau_{\text{residence}}$ ). Experimental measurement of zinc oxide particles diameter was consistent with the predicted result from the coagulation model. For practical purpose of predicting zinc oxide size in aerosol reactor, the constant kernel solution is concluded to be sufficient, Uniqueness of nano-scale property of zinc oxide was confirmed by the higher photocatalytic activity of zinc oxide than nanosize titania particles.

**Key words :** Coagulation, Growth of Particles, ZnO

### 1. 서 론

현재 산업적으로 나노 ZnO는 카본블랙, fumed 실리카 이에 세 번째로 화염 에어로졸 반응기에서 가장 많은 양이 생산되고 있다(Tani *et al.*, 2002). 나노 ZnO의 경우 충전재로 가장 많이 사용하고 있으며

그 외에도 형광체, UV-LED, 레이저, 촉매, 태양전지, 광촉매, 가스센서 분야에서도 사용되거나 연구되고 있는 매우 응용도가 높은 물질이다(Polarz *et al.*, 2005). 나노 ZnO를 제조하기 위해 많은 연구들이 있었다. McCarthy *et al.* (1982) 등은 고온 전기로에서 Zn 금속의 증발 및 산화를 통해 ZnO 입자를 제조하였고, 제조된 ZnO 입자들이 30 nm 이하의 chain aggregate의 형상이나 서브마이크론 크기의 blocky 형상을 가진다고 보고하였다. Zhao *et al.* (1998)은 zinc acetate 전구체를 이용하여 분무열분해법으로 20~30 nm

<sup>a</sup>현주소: 삼성전기

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-350-3928, E-mail : SeungBinPark@kaist.ac.kr

크기의 ZnO 입자를 제조하였다. Lin *et al.* (2000) 등은 zinc carbonate hydrate를 이용한 플라즈마 열분해를 통해 10~15 nm 크기의 ZnO를 제조하였다. Tani *et al.* (2002)는 화염분무열분해법으로 약 10 nm 크기의 primary ZnO 입자를 제조하였다.

화염이나 고온 전기로, 플라즈마 반응기 등 온도가 높은 반응기에서 기상의 화학반응에 의해 만들어지는 나노 입자들은 순간적인 핵생성과 입자간의 충돌에 의해 성장한다(Moniruzzaman and Park, 2006). 높은 온도에서 금속 증기의 산화반응이 매우 빠르게 일어나기 때문에 입자의 성장은 그 이후 coagulation에 의해 일어난다. 이 논문에서는 입자의 성장이 coagulation에 의해서만 일어난다고 가정한 coagulation equation을 제안하고 Zn 증기의 산화반응 실험을 통해 얻은 실험치와 비교분석하였다.

Coagulation equation은 전구체의 분해속도가 체류 시간이나 coagulation 속도에 비해 상대적으로 훨씬 큰 계(즉,  $\tau_{\text{reaction}} \ll \tau_{\text{coagulation}} \ll \tau_{\text{residence}}$ )에 적용할 수 있으며, 이러한 계에서 제조되는 미립자는 대개 입도 분포가 매우 좁다. Zn 증기의 산화반응에 의한 ZnO 미립자 제조 공정의 경우, Zn 증기는 산소와 만나면 매우 빠른 속도로 산화되기 때문에, 산소와 만나는 지점부터 ZnO monomer가 주입된다고 가정할 수 있으며, 이 경우에 coagulation equation을 적용할 수 있다. 일반적인 에어로졸 미립자 제조 공정에서도 전구체가 충분히 다 분해되어 소진되는 반응기 후반부에서는 입자의 성장은 coagulation에 의해서만 이루어지게 된다. 하지만, 반응기의 주입부에서는 전구체의 분해와 전구체의 입자표면에서의 반응 등의 인자를 고려해주어야만 한다.

## 2. 모델링

에어로졸 반응기에서 입자가 성장하는 주된 기구는 입자와 입자간의 충돌에 의한 성장인 coagulation이다. 입자와 입자 사이의 충돌이 일어나는 가장 보편적인 요인은 브라운 운동이다. 일반적으로 단위부피의 유체에서 질량이 각각  $m_1, m_2$ 인 두 입자들 사이에서 일어나는 단위시간당 충돌횟수는 충돌하는 각 입자의 수 농도의 곱에 비례한다. 즉, 충돌속도는  $(1/2)\beta(m_1, m_2)n(m_1)n(m_2)$ 로 표현할 수 있다. 여기서,

$n(m)$ 은 질량  $m$ 인 입자의 수농도를 나타내고, 비례상수  $\beta(m_1, m_2)$ 를 질량  $m_1, m_2$ 인 두 입자 사이의 coagulation coefficient이며,  $(1/2)$ 이란 인자는  $m_1-m_2$ 의 충돌과  $m_2-m_1$ 의 충돌을 중복해서 세지 않기 위함이다. 두 입자 사이에 충돌이 한번 일어날 때마다 입자의 수가 하나씩 감소하므로 이 충돌속도는 입자 수의 감소 속도와 같고, 이를 입자의 coagulation rate로 정의한다.

입자의 coagulation 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_{\text{coag},ij} = \beta(v_i, v_j)N_iN_j \quad (\text{Eq. 1})$$

여기서,  $\beta$ 는 충돌하는 두 입자의 크기와 온도의 함수로서, Brownian coagulation의 경우 다음과 같이 표현된다(Pratsinis, 1988).

$$\beta(v_i, v_j) = \frac{2kT}{3\mu} (v_i^{1/3} + v_j^{1/3}) \cdot \left( \frac{1}{v_i^{1/3}} + \frac{1}{v_j^{1/3}} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

for  $Kn \ll 1$

$$\beta(v_i, v_j) = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left( \frac{6kT}{\rho_p} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_j} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3})$$

$(v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2$  for  $Kn \gg 1$

초기에 monomer만이 존재하고 coagulation에 의해서만 입자가 성장하는 공정에 대해서는 다음과 같이 discrete coagulation equation을 세울 수 있다.

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \sum_{j=1}^{\infty} \beta(v_1, v_j)N_j \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{dN_i}{dt} = -N_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta(v_i, v_j)N_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta(v_j, v_{i-j})N_jN_{i-j} \quad (\text{Eq. 5})$$

$(i \geq 2)$

$$I.C.'s) N_1 = N_{1,0}, N_i = 0 \quad (i \geq 2) \quad \text{at } t=0 \quad (\text{Eq. 6})$$

두 번째 식의 오른쪽 변의 첫 번째 항은  $i$ -mer가 다른 입자와의 coagulation에 의해  $i$ -mer가 소멸하는 속도를 나타내고, 두 번째 항은  $j$ -mer와  $(i-j)$ -mer의 coagulation에 의한  $(j+(i-j))$ -mer, 즉,  $i$ -mer의 생성 속도를 나타낸다. 위의 식은 무한대 개의 연립 상미분 방정식이므로 해를 구하기가 쉽지 않다.

위의 식을 입자크기 분포를 단분산이라고 가정하고 식을 세우면 다음과 같다(Smoluchowski, 1917).

**Table 1.** Inter- and intrasectional coagulation coefficients for the discrete representation (Wu and Flagan, 1988).

Symbol	Range	Coefficient & Remarks
${}^1\bar{\beta}_{rp}$	$2 \leq l \leq m$ $r < l$ $p < l$	$\sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{p-1}+1}^{k_p} \frac{\theta(k_{l-1} < i+j \leq k_l)(i+j)^\gamma \beta_{ij}}{\sigma i^\gamma j^\gamma (k_r - k_{r-1})(k_p - k_{p-1})}$ Addition of quantity to section $l$ by coagulation of particles in lower section
${}^2\bar{\beta}_{rl}$	$2 \leq l \leq m$ $r < l$	$\sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{[\theta(i+j > k_l)j^\gamma - \theta(i+j \leq k_l)[(i+j)^\gamma - j^\gamma]]\beta_{ij}}{\sigma i^\gamma j^\gamma (k_r - k_{r-1})(k_l - k_{l-1})}$ Quantity leaving section $l$ due to coagulation with particles in lower section
${}^3\bar{\beta}_{ll}$	$1 \leq l \leq m$	$\sum_{i=k_{l-1}+1}^{k_l} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{[\theta(i+j > k_l)(i^\gamma + j^\gamma) + \theta(i+j \leq k_l)[i^\gamma + j^\gamma - (i+j)^\gamma]]\beta_{ij}}{\sigma i^\gamma j^\gamma (k_l - k_{l-1})^2}$ Quantity leaving section $l$ due to coagulation of particles within the $l$ th section
${}^4\bar{\beta}_{rl}$	$1 \leq l < m$ $l < r$	$\sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{j^\gamma \beta_{ij}}{\sigma i^\gamma j^\gamma (k_l - k_{l-1})(k_r - k_{r-1})}$ Quantity leaving section $l$ by coagulation of particles within section $l$ and those of higher section

$$\frac{dN_T}{dt} = -\frac{1}{2} \beta(v_{N_{T,0}/N_T}, v_{N_{T,0}/N_T}) N_T^2 \quad (\text{Eq. 7})$$

$$I.C.) N_T = N_{1,0} \quad \text{at } t=0 \quad (\text{Eq. 8})$$

위의 식에서 coagulation constant  $\beta$ 가 입자 크기에 상관없이 항상 일정하다면, 해석적인 해가 다음과 같이 구해지며, 이 해는 discrete coagulation equation의 해와 정확히 일치한다.

$$\frac{N_T}{N_{1,0}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \beta N_{1,0} t} \quad (\text{Eq. 9})$$

위의 해로부터 입자 수평균 직경은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$d_p = d_1 \left( \frac{N_{1,0}}{N_T} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$= d_1 \left( 1 + \frac{1}{2} \beta N_{1,0} t \right)^{1/3}$$

Coagulation equation을 Sectional 형태로 쓰면 다음과 같다(Wu and Flagan, 1988).

$$\frac{dQ_1}{dt} = -\frac{1}{2} {}^2\bar{\beta}_{11} Q_1^2 - Q_1 \sum_{r=2}^m {}^4\bar{\beta}_{r1} Q_r \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\frac{dQ_l}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{l-1} \sum_{p=1}^{l-1} {}^1\bar{\beta}_{rp} Q_r Q_p - Q_l \sum_{r=1}^{l-1} {}^2\bar{\beta}_{rl} Q_r \quad (\text{Eq. 12})$$

$$- \frac{{}^3\bar{\beta}_{ll}}{2} Q_l^2 - (1 - \delta_{lm}) Q_l \sum_{r=l+1}^m {}^4\bar{\beta}_{rl} Q_r \quad (l \geq 2)$$

$$I.C.'s) Q_1 = N_{1,0} \sigma, Q_l = 0 \quad (l \geq 2) \quad \text{at } t=0 \quad (\text{Eq. 13})$$

여기서,  $Q_l$ 은  $l$ -번째 section 내의 입자의 구하고자 하는 물성(예를 들어, 수농도, 질량농도, 표면적, ...)의 총합을 나타내며,  $N_i$ 와는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$Q_l = \sum_{i=k_{l-1}+1}^{k_l} \sigma i^\gamma N_i \quad (\text{Eq. 14})$$

$\sigma=1, \gamma=0$ 으로 잡으면  $Q_l$ 은 section  $l$  내의 입자의 총 수농도를 나타내며,  $\sigma=\pi^{2/3} 6^{2/3}, \gamma=2/3$ 로 잡으면 section  $l$  내의 입자의 총 표면적농도를,  $\sigma=1, \gamma=1$ 로 잡으면 section  $l$  내의 입자의 총 질량농도를 나타내게 된다.  $k_l - k_{l-1}$ 을 1로 잡고,  $\sigma=1, \gamma=0$ 으로 잡으면  $Q_l$ 은  $N_l$ 과 같게 되므로  $k_0=0, k_1=1, \dots, k_n=n (n < m)$ 으로 잡으면 discrete-sectional equation이 된다. 따라서, discrete-sectional equation은 sectional equation의 특별한 경우임을 알 수 있다. Sectional coagulation coefficient는 표 1에 나타내었다.

Sectional method의 가장 큰 단점은 수치적 에러가 확산되어 mass loss가 생길 수 있다는 것이다. 즉, 크기가  $i$ 인 입자와  $j$ 인 입자의 coagulation에 의해 생성되는  $(i+j)$ -mer를 나타내는 section 대표값이 없다면 mass balance가 무너지게 된다. 예를 들어, section  $l$ 이 10-mer에서부터 20-mer 사이의 입자 집합이라고 하면 이 section이 대표하는 값은 15-mer이겠지만, 4-mer와 6-mer의 coagulation에 의해 10-mer가 생성되는 것과 8-mer와 9-mer의 coagulation에 의해 17-mer가 생성되는 것은 section  $l$ 에 똑같은 기여를 하는 것으로 받아들여지기 때문이다. 이러한 sectional method에서의 mass loss 현상을 방지하기 위해서, Kumar and Ramkrishna (1996a)은 coagulation에 의해 생성된 입자가 section  $l$ 에 들어가더라도 기여하는 정도를 일정하게 하지 않고 적당한 질량 보존 함수를 만족하는 값을 취하는 방법을 제시하였다. 가장 간단한 방법으로는 위의 예에서 4-mer와 6-mer의 coagulation에 의해 생성되는 입자가 15-mer로 대표되는 section  $l$ 에 기여하는 양은 10/15로, 8-mer와 9-mer의 coagulation에 의해 생성되는 입자가 section  $l$ 에 기여하는 양은 17/15로 하는 것이다. 또한, 이후에 Kumar and Ramkrishna (1996b)은 section을 대표하는 값을 항상 section의 중간값을 취하지 않고, section 내의 평균 입자 크기로 취하는 moving pivot 기법을 발표하였다. Talukdar and Swihart (2004)는 sectional method에 two-point method 기법을 도입하여 모델링을 한 후 실란으로부터 실리콘 나노 입자가 만들어지는 실험과 비교하여 일치함을 보였다. Debry and sportisse (2007)는 closed scheme을 도입하여 section을 close하고 partition coefficients를 도입하여 초기 section 간에 응집된 section을 재분배하여 계산하는 방식을 제안하였으며, 기존에 발표된 각각의 방법들은 partition coefficients를 특별하게 선택하는 경우임을 보였다.

### 3. 실험방법

우선, Zn 증기로부터 ZnO 미립자를 제조할 수 있는 furnace reactor를 이용하여 ZnO를 제조한 후 입자 크기를 coagulation equation으로만 계산될 수 있는지 검증하였다. ZnO 제조 반응기의 개략도를 그림

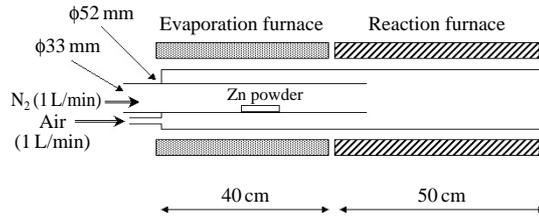


Figure 1. Schematic diagram of the furnace aerosol reactor for preparing ZnO particles.

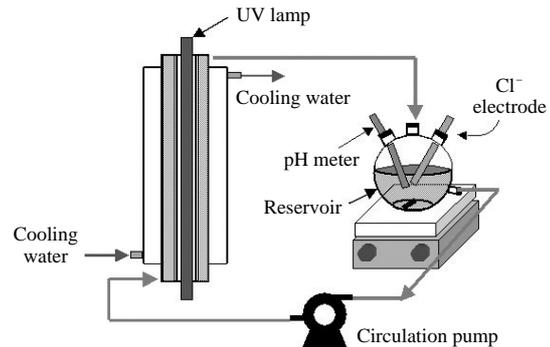


Figure 2. Photocatalytic reaction system (UV lamp: 300~400 nm, 15 W,  $1.5 \sim 5.0 \times 10^{16}$  photon/s-cm<sup>3</sup>).

1에 개략적으로 도시하였다.

반응기는 Zn 분말(Kanto Chemical, >85%)을 증발시키는 증발부와 Zn 증기의 산화반응에 의해 ZnO 입자가 형성되는 반응부로 크게 두 부분으로 나뉘어진다. 증발부에는 Zn 분말이 산화가 되지 않도록 질소 분위기로 유지시키기 위해 질소 기체를 1 L/min으로 흘려주었고, 반응부에서는 Zn 증기를 산화시켜 ZnO 입자를 형성시키기 위해 공기 1 L/min를 추가 주입시켜주었다. 반응부로의 Zn 증기 주입량의 영향을 조사하기 위해 증발부의 온도를 600, 700°C로 변화시키며 입자를 제조하였고, 반응부의 온도가 입자 성장에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응부 온도를 400, 600, 800, 1,000°C로 변화시켜가며 입자를 제조하였다.

또한, 이렇게 제조된 ZnO 나노 입자의 응용적 측면에서 제조된 입자의 광촉매 활성을 측정하였다. 광촉매 활성 측정 장치를 그림 2에 개략적으로 도시하였다. 광촉매 활성은 trichloroethylene (TCE) 분해반응에 대해서 측정하였다. UV 램프에서 주사되는 자의

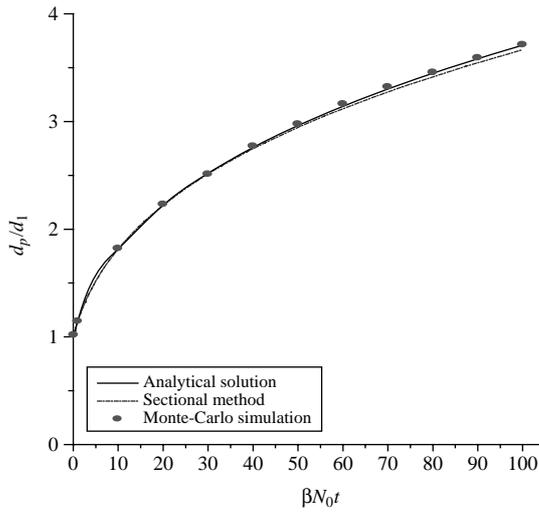


Figure 3. The comparison between analytical solution, sectional solution and Monte-Carlo simulation of constant-kernel coagulation equation.

선의 파장은 300~400 nm이며, TCE의 초기 농도는 95.7 ppm으로 고정하였다.

#### 4. 결과 및 토의

전구체에서 입자로 전환하는 반응과 핵형성이 순간적으로 일어나는 계에 대해서는 coagulation만을 고려해서 입자 성장을 모사할 수 있다. 만일, coagulation kernel이 충돌하는 두 입자의 크기에 상관없이 일정하다면, 성장하는 입자의 평균크기의 해는 analytical하게 존재하며, 그 해는 입자크기 분포가 단분산이라고 가정한 constant kernel solution의 해이다. 그림 3에는 constant kernel coagulation equation의 해와 analytical solution, sectional method에 의한 해, Monte-Carlo simulation에 의한 해를 비교하였다. 세 가지 해가 거의 일치함을 알 수 있다. 단, sectional equation의 해가 아주 약간의 오차가 보이는데, 이는 sectional method 자체의 mass loss 현상 때문이다. Monte-Carlo simulation의 경우는 analytical solution과 완전 일치한다. 즉, 입자 성장 모사에 있어서는 입자크기 분포의 discretization이 필요없고, mass loss가 없어 거의 정확한 입자크기 분포를 구할 수 있으며,

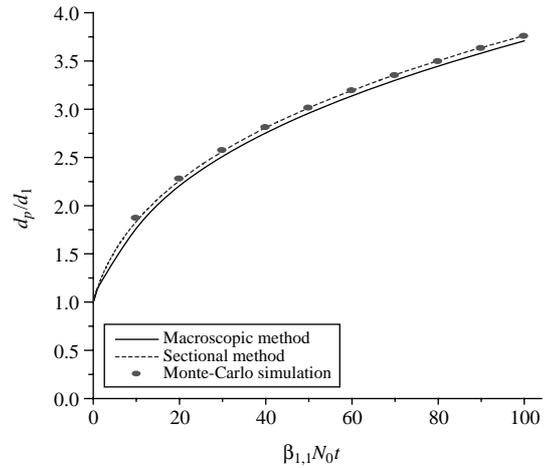
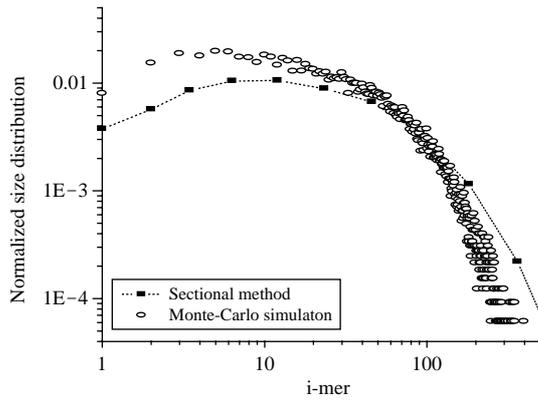


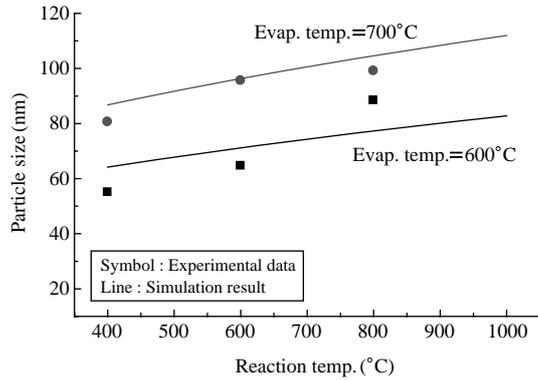
Figure 4. The comparison between macroscopic solution, sectional solution and Monte-Carlo simulation of size-dependant-kernel coagulation equation.

더욱이 병렬 컴퓨팅에 적합한 Monte-Carlo simulation이 매우 유용하다.

그림 4에는 coagulation kernel이 충돌하는 입자 크기의 함수인 경우의 coagulation equation의 해를 constant kernel solution에 의한 해, sectional method에 의한 해, Monte-Carlo simulation에 의한 해를 비교하였다. 이 경우도 역시 세가지 해가 거의 일치한다. 본 연구에서 사용한 coagulation kernel의 식이 입자 크기 분포가 단분산일 경우에는 입자 크기가 변해도 coagulation constant가 일정하므로, constant kernel solution에 의한 해는 constant kernel인 경우와 같다. 즉, coagulation kernel은 충돌하는 두 입자의 크기의 차가 클수록 커지는데, constant kernel solution은 이를 반영할 수 없기 때문에 실제 해보다 입자 크기가 작게 나올 수밖에 없다. 반면에, sectional method와 Monte-Carlo simulation에서는 constant-kernel인 경우보다 입자 크기가 약간 증가함을 보이며, 두 방법의 결과는 거의 일치한다. 입자 성장 반응기의 체류시간이 보다 커지게 되면 constant kernel solution의 해와 sectional method (혹은 Monte-Carlo simulation)의 해의 차이는 더욱 날 것으로 예상된다. 하지만, constant kernel solution의 해도 그리 많은 오차를 보이지 않으므로, coagulation만 일어나는 계에서의 입자 크기만을 구하고자 할 때는 constant kernel solu-



**Figure 5.** The comparison between sectional method and Monte-Carlo simulation for particle size distribution of coagulation process.

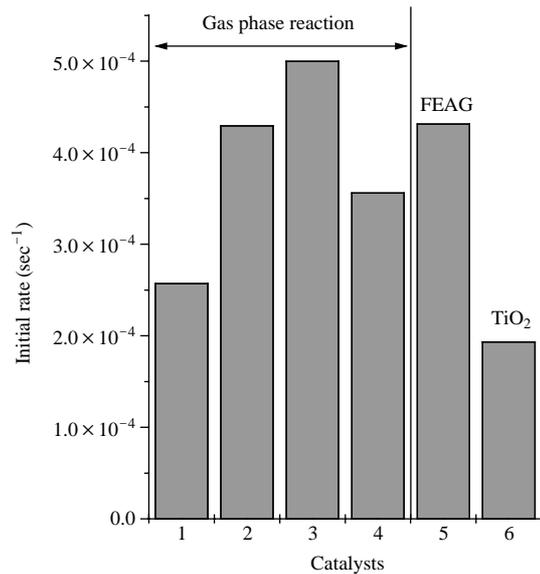


**Figure 6.** Experimental data of ZnO Particle size and simulation result from macroscopic coagulation equation.

tion가 계산 속도 측면에서 유용하다 할 수 있겠다.

그림 5에는 그림 4에서 계산된 계에서  $\beta_{1,1}N_0t=100$  일 때의 입자 크기 분포를 sectional method에 의해 구한 결과와 Monte-Carlo simulation에 의한 결과를 비교하였다. 두 결과가 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

그림 6에는 Zn vapor의 산화 반응에 의해 제조된 ZnO 나노 입자 크기의 실험치와 constant kernel solution에 의한 전산모사 결과를 비교하였다. 실험 데이터가 너무 적어 실험 데이터 자체에도 오차가 존재하리라 생각되지만, 대체로 실험치와 전산모사 결과가 경향성과 order가 일치한다. 그림 6에서 'evap-



**Figure 7.** Photocatalytic activity for the decomposition of TCE (Catalyst 1-4: ZnO prepared by gas phase reaction-Evaporation temperature: 600°C, Reaction temperature=1: 400°C, 2: 600°C, 3: 800°C, 4: 1,000°C, catalyst 5: ZnO prepared by FEAG process, catalyst 6: commercial TiO<sub>2</sub>, Degussa P25).

oration temperature'는 반응기 주입구에서 Zn를 증발 시키는 온도를 말하며, 이는 Zn의 주입 농도에 영향을 미치는 변수이다. 즉, 증발 온도가 높으면 Zn의 주입 농도가 높아지므로 제조되는 ZnO 입자의 크기가 증가하게 된다. 또한 반응기 온도가 증가해도 coagulation constant가 커지게 되므로 입자 크기가 증가한다.

이러한 ZnO 나노입자는 bulk한 ZnO에 비해 많은 다른 물성을 나타내는데, 그 중에서 특히, 광촉매로서의 활성이 입자 크기가 작아지면 급격히 증가한다. 보통 광촉매 활성이 가장 큰 단일성분 물질은 TiO<sub>2</sub>로 알려져 있는데, 마이크로 사이즈에서는 ZnO가 TiO<sub>2</sub>보다 광촉매 활성이 훨씬 작지만, 나노입자가 되면 오히려 ZnO의 광촉매 활성이 TiO<sub>2</sub>보다 커지게 된다. 이를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 FEAG로 표시된 것은 FEAG (Filter Expansion Aerosol Generator) 공정(분무열분해의 일종임.)에 의해 제조된 수 나노의 ZnO 입자를 나타낸다. TiO<sub>2</sub> (Degussa P25)도 기본입자 크기가 약 25 nm 정도인 것으로 알려져 있는데, 같은 나노입자가 되었을 때 ZnO의 광촉매 활

성이 보다 증가하는 현상으로 미루어보아, 단지 표면적의 증대뿐 아니라, 나노입자가 되었을 때 입자 표면의 전기적 성질 등이 bulk 상태에 비해 달라지고 있다는 것을 시사한다.

## 5. 결 론

Coagulation만을 고려하고 그 이외의 입자 형성 기구나 성장 기구를 고려하지 않은 모델의 해석에 의해서 전구체에서 입자로 전환하는 반응과 핵 형성이 순간적으로 일어나는 계에 대해서는 모사가 가능하였다. 그러한 계로서 Zn 증기의 산화반응에 의한 ZnO 나노 입자 형성 반응계에 대해 다루었다. Coagulation이 지배하는 계에서는 입자 크기 분포가 단분산이라고 가정한 constant kernel solution로도 입자 평균 크기를 잘 예측할 수 있음을 보였다. 또한, 이렇게 제조된 ZnO 나노입자는, 일반적으로 광촉매 활성이 가장 우수하다고 알려진 TiO<sub>2</sub> 나노 입자보다 광촉매 활성이 크게 나타나는 놀라운 현상이 관찰되었다.

일반적으로 에어로졸 입자의 형성 및 성장 모델링이 복잡하고 계산시간이 오래 걸리는 관점에서 볼 때, 본 결과를 통해 coagulation이 지배하는 특정한 계에서는 constant kernel solution에 의한 coagulation equation의 해로부터 계의 조업 조건 및 제조 입자의 평균 크기를 비교적 정확히 제시 및 예측할 수 있음을 보인 점이 의미가 있다.

## 참 고 문 헌

- Debry, E., and Sportisse, B. (2007). Solving aerosol coagulation with size-binning methods, *Applied Numerical Mathematics*, 57, 1008-1020.
- Kumar, S., and Ramkrishna, D. (1996a). On the solution of population balance equations by discretization-I. A fixed pivot technique, *Chemical Engineering Science*, 51, 1311-1332.
- Kumar, S., and Ramkrishna, D. (1996b). On the Solution of Propagation Balance Equations by Discretization-II. A moving pivot technique, *Chemical Engineering Science*, 51, 1333-1342.
- Lin, Y.H., Tang, Z.L., Zhang, Z.T., Yuan, F.L., Ling Y.B., Lee, J.L., and Huang, S.L. (2000). Preparation of nanometer zinc oxide powders by plasma pyrolysis technology and their applications, *Journal of American Ceramic Society*, 83, 2869-2871.
- McCarthy, J.F., Yurek, G.J., Elliott, J.F., and Amdur, M.O. (1982). Generation and characterization of sub-micron aerosols zinc oxide, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 43, 880-886.
- Moniruzzaman, C.G., and Park, K.Y. (2006). A discrete-sectional model for particle growth in aerosol reactor: Application to titania particles, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23, 159-166.
- Polarz, S., Roy, A., Merz, M., Halm, S., Schroder, D., Schneider, L., Bacher, G., Kruijs, F.E., and Driess M. (2005). Chemical vapor synthesis of size-selected zinc oxide nanoparticles, *Small*, 1, 540-552.
- Pratsinis, S.E. (1988). Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, 416-427.
- Smoluchowski, M.V.Z. (1917). The theory of spontaneous diffusion, *Physical Chemistry Leipzig*, 92, 129-141.
- Talukdar, S.S., and Swihart, M.T. (2004). Aerosol dynamics modeling of silicon nanoparticle formation during silane pyrolysis: a comparison of three solution methods, *Journal of Aerosol Science*, 35, 889-908.
- Tani, T., Madler, L., and Pratsinis, S.E. (2002). Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis, *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 337-343.
- Wu, J.J., and Flangan, R.C. (1988). A discrete-sectional solution to the aerosol dynamic equation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 123, 339-352.
- Zhao, X., Zheng, B., Li, C., and Gu, H. (1998). Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis, *Powder Technology*, 100, 20-23.