

## 화학반응에 의한 초미립자 성장의 속도론적 접근

김 선 근

중앙대학교 화학공학과  
(1989년 5월 10일 접수, 1989년 10월 5일 채택)

### Kinetic Approach to Growth of Ultrafine Particles by Chemical Reaction

Sun-Geon Kim

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University  
(Received 10 May 1989; accepted 5 October 1989)

#### 요 약

금속염의 borohydride 이온에 의한 환원반응에서 금속의 초미립자가 생성 및 성장되는 과정에 관하여 실험과 이론적인 연구를 행하였다. 일반적으로 반응속도의 증가, 즉 더 높은 온도나, 환원속도가 더 빠른 염의 선택은 생성된 입자의 크기를 작게 하는 경향을 나타내었다. 이같은 실험적 사실을 뒷받침하기 위하여 화학반응속도를 포함하여 입자의 생성과 성장에 기여하는 모든 항들을 고려한 General Dynamic Equation을 모델방정식으로 만들어 속도론적 접근을 시도하였다. 이 모델방정식의 해를 구하는데는 moment 변환법을 이용하였다. 이들 해는 앞서의 실험결과를 충분히 입증하였으며 나아가 화학반응에 의한 입자 성장의 기구를 규명할 수 있음을 보여주었다. 즉 이는 반응속도가 증가될 경우 더 많은 monomer가 반응초기에 미리 만들어지게 되고 이들이 더 많은 핵의 생성에 참여하게 되어 이후의 condensation에 의한 성장에 소요될 monomer의 수가 상대적으로 적어지기 때문인 것으로 밝혀졌다. 또한 이때 coagulation에 의한 성장과정은 입자의 크기를 결정하는데 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.

**Abstract**—Experimental and theoretical studies are reported on the growth of metallic particles during the reduction of metallic salts by borohydride. The increase in reaction rate by the increase in temperature or by the choice of the metallic salt which gives higher reduction rate shows a tendency of reducing the average size of particles formed. A model equation, called 'General Dynamic Equation', which considers all the terms contributing particle formation and growth processes including chemical reaction has been numerically solved by the method of moment transformation with other necessary equations. The solutions successfully support the experimental observations and also make the growth mechanism clear: more nuclei are formed at higher reaction rate and as a result, there remain fewer monomers available for the subsequent condensation on the nuclei. In this system coagulation of particles has been shown not to be so important in determining the size of growing particles.

## 1. 서 론

초미립자(ultrafine particles)라 하면 크기가 대략 100 nm 이하의 입자들을 이르는 말로 분쇄와 같은 종래의 방법으로는 얻을 수 없는 지극히 작은 가루들을 일컫는다. 따라서 이들 입자들은 물질의 기본단위인 원자나 분자들 또는 그 집합들의 미시적 성장에 의해서만 만들어질 수 있다. 오래전부터 이와 같은 입자들에 대하여서는 colloid science 나 aerosol science 등에서 실제적인 관심의 대상이 되어 왔다. 이들 입자는 bulk material에 비하여 비교할 수 없을 만큼 적은 수의 원자 또는 분자로 이루어져 있고 또 상대적으로 표면에 노출된 원자, 분자들이 많으므로 bulk material이 갖지 못하는 독특한 특성이 있음은 주지의 사실이다. 이 점에서 최근 초미립자는 신소재를 찾는 첨단산업의 큰 관심을 끌고 있다. 더욱이 초미립자의 생성과정은 물질의 기본단위라 할 수 있는 원자나 분자의 세계에서 bulk material이 되기 위한 첫단계로서 순수한 학문적 입장에서라도 좋은 관심의 대상이 되고 있다.

우선 매체 중에서 입자의 탄생과 성장의 과정을 살펴보면[1]

1. 입자를 이룰 원자나 분자가 물리적 혹은 화학적인 방법으로 형성되는 과정

2. 이들 원자나 분자가 매체내에서 과포화되다가 임계과포화에 이르러 입자의 핵이 만들어지는 nucleation 과정

3. 2에서 만들어진 입자들끼리 충돌하여 만나 더 큰 입자가 만들어지는 coagulation 과정, 또는 이와 동시에 nucleation에 참여하지 않고 남아있는 원자나 분자가 이미 만들어진 입자에 충돌, 응축하여 입자크기가 커지는 condensation 과정(이 두 과정은 모두 입자의 성장과 관련이 있으나 전자인 coagulation 과정에서 입자의 수가 감소하면서 입자 전체의 질량이 불변인 반면 후자인 condensation 과정에서는 입자의 수는 불변이나 입자 전체의 질량은 증가하게 된다.

4. 특히 고체입자의 경우 어느 정도의 기본입자로 자라난 다음 개별입자의 동질성을 유지하면서 충돌 결합하는 aggregation 과정을 차례로 거친다.

초미립자의 생성과 성장에 관한 연구는 대체로 두 가지의 방향에서 이루어진다고 볼 수 있다. 그 하나는 이들 과정을 분리하여 독립된 하나의 과정만을 깊이 다루는 것이고 다른 하나는 이들의 일부 또는 전부를 묶어 총체적인 관점에서 서로 다른 과정의 영향을 살펴보는 형태를 취한다. 후자의 경우 이 모든 과정(그러나 주로 4

항의 과정은 제외)을 고려하여 입자의 성장을 이론적으로 살펴보는 기본식은 일반적인 population balance의 형태를 취하고 보통 General Dynamic Equation(이하 GDE라 약칭)이라 부른다.

여기서 GDE는 다음 절에 보는 것처럼 하나의 integrodifferential equation으로 모든 항을 포함하는 경우에는 그 해인 입경분포함수를 구하기가 지극히 어려운 일이다. 따라서 지금까지 이의 해를 구하는 일은 중요하지 않은 항을 무시하여 항의 수를 줄이거나 주로 각 항의 계수들을 상수화하는 가정을 통해서만 해결이 되어 왔다. 그러나 이러한 계수들이란 성장을 지배하는 여러 변수들의 함수이며 특히 성장하는 입자의 크기에 크게 의존하기 때문에 성장을 살펴보는 식에서 이들 계수를 상수 취급하는 모순에 빠져든다. 또 보통의 경우에는 계산을 쉽게 하기 위하여 주로 비선형인 1항의 화학반응속도의 취급을 피하고 있는데 그 속도자체가 2와 3항의 속도 못지 않게 초미립자의 탄생과 성장에 기본적으로 영향을 미치고 있음을 간과할 수는 없는 것이다.

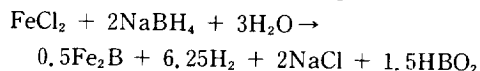
본 보에서는 화학반응속도가 미치는 입자성장예의 영향을 실험과 이론을 통하여 살펴었다. 실험대상으로는 금속염을 환원시켜 얻는 금속입자의 생성과 성장을 다루었다. 강자성 금속원소를 함유한 금속염, 예를 들면 ferrous chloride( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) cobaltous chloride( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nickelous chloride( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 또는 그들의 sulfate들에 환원제인 sodium borohydride( $\text{NaBH}_4$ )를 가하여 수용액상에서 반응시키면 염의 금속이온이 환원되어 금속입자가 만들어짐은 Schlesinger 등[2]의 연구 이래로 널리 알려져 특히 고밀도 자성기록매체를 찾고 있는 산업체에 좋은 재료를 제공해 주었다[3]. 또한 이 방법에 의한 니켈 입자제조는 종래의 Raney 니켈에 버금가는(어떤 부분에서는 그것을 능가하는) 수소화 또는 탈수소화 반응의 촉매 역할을 훌륭히 수행해 냄으로써 이에 대한 많은 연구가 행하여져 왔다[4].

여기서 나온 실험적 사실을 뒷받침하고 그 성장의 mechanism을 규명하기 위하여 화학반응속도를 포함, 모든 항을 고려한 GDE를 기본 방정식으로 택하였다. GDE의 해를 구하는데 있어 Lee 등[5]이 사용한 바 있는 moment 변환법을 응용, 이를 성장의 전과정에 확대하여 적용시켰다. 이때 해는 자세한 입경분포함수 대신 그들의 주요 moment들로 얻었다. 이와 같은 moment 법은 계산의 정확도에 영향을 주지 않으면서 GDE해의 수치계산을 가능하게, 나아가 계산을 신속

하게 하는 훌륭한 방법으로 생각된다.

## 2. 실험 및 결과

실제 이 반응은 다음과 같은 반응식에 의하여 순수한 금속이 아닌 8-10%의 boron을 함유한 금속 boride를 얻는 발열반응임이 알려져 있다[6].



또 이 반응의 속도는 일반적으로 매우 빨라(induction period < 1 sec) 금속염과 환원제의 혼합이 반응, 나아가서는 입자성장에 영향을 미치리라 생각된다. 본 실험에서는 이의 영향을 극소화시키기 위하여 stopped-flow reactor에서 상용되고 있는 T자형의 mixing junction을 써서 두 반응물질의 혼합시간을 1 m sec 이하로 만들었다. 이 mixing junction을 빠져 나온 반응 혼합물은 ultrasonic bath 속에 담겨있는 반응기로 바로 들어가 batch로 반응하여 입자성장을 마치게 된다. 만들어진 입자들은 물로 여러번 세척하여 마지막으로 acetone에 분산시켰다. 입자 시료는 Transmission Electron Microscope(TEM)의 carbon-coated grid에 얹어 JEOL JEM-200CX로 살핀 다음 입자들의 대표적인 사진들을 얻어 거기에서 나타나는 200-300개의 입경을 실측하여 평균입도를 구하였다. 실험상의 상세한 내용, 즉 반응기의 형태, 세척과정, TEM grid의 준비, 시료채취 방법 및 TEM 사진에서 입자의 평균크기를 얻는 과정은 필자의 전보에 나와 있다[7].

입자의 크기에 영향을 크게 미치는 인자들로

1. 금속염의 종류, 특히 그 양이온의 종류( $\text{F}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ , 또는  $\text{Ni}^{+2}$ )
2. 반응계의 온도
3. 용매

등으로 밝혀졌으며, 염의 음이온의 변화( $\text{Cl}_2^{-2}$ ,  $\text{So}_4^{-2}$ , 또는  $(\text{NO}_3)_2^{-2}$ )나 염 또는 환원제인 sodium borohydride의 농도는 거의 입자의 크기에 영향을 미치지 않았다. 반응속도가 관여하는 항목은 1과 2임으로 본보에서는 그들의 영향을 중점적으로 살피었다. 실험에서 별도의 조건 설명이 없는 것은 0.1M의 철의 염 수용액 5cc를 역시 0.1M의 환원제 수용액 5cc로 상온에서 반응시킨 것이다. 본 실험에서는 전보[7]와는 달리 환원제인 sodium borohydride 수용액의 안정화를 위한 NaOH의 첨가를 피하여 순수한 염과 환원제

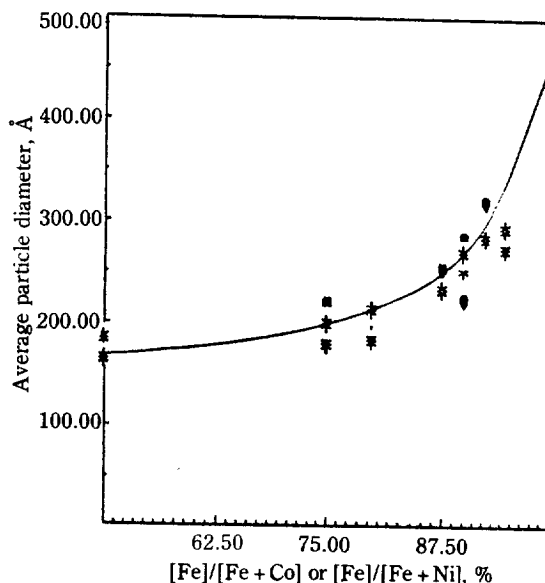


Fig. 1. Effect of cation on average particle diameter.

만의 반응을 이루도록 하였다. 대신 환원제 수용액은 수화반응이 일어나기 전에(만든 후 30분 이내) 사용하였다.

같은 농도의 철의 염과 코발트의 염을 각각 실온에서 환원시켰을 때 얻어지는 입자들의 크기를 살펴보면, 철의 경우가 평균 입경이 45 nm 이고 코발트는 17 nm로 뚜렷한 차이를 보였다. 이 양이온의 효과를 좀 더 구체적으로 살피기 위하여 철의 염과 코발트의 염의 전체 농도를 일정하게 유지하면서 서로 다른 비율로 섞은 혼합염으로부터 환원을 꾀하였다. 이때 얻어진 합금입자들의 평균크기가 어떻게 달라지는지를 Fig. 1에 실었다. 그림에는 철과 니켈의 경우도 함께 나와 있다. 어느 경우든 순수한 철의 염보다는 코발트나 니켈이 섞임으로써 입자의 크기가 작아짐을 확인할 수 있었다.

일찍이 Brown[8] 등은 철, 코발트 그리고 니켈염의 sodium borohydride 환원에서 수소발생속도를 조사하면서 철의 경우가 코발트, 니켈에 비하여 그 속도가 훨씬 늦음을 밝힌 바 있다. 필자[7]도 50 : 50으로 섞인 철과 코발트(또는 니켈)의 혼합염 수용액을 환원시킬 때 환원제에 비해 과량의 염을 사용하여(금속염끼리 경쟁적 환원을 조장하기 위함) 만들어진 입자의 화학분석을 행하여 입자속에 들어있는 두 금속의 비율을 조사하였다. 이때 (철+코발트)의 경우 39 : 61, (철+니켈)의 경우가 38 : 62로 밝혀져 철이 코발트나 니켈에 비하여

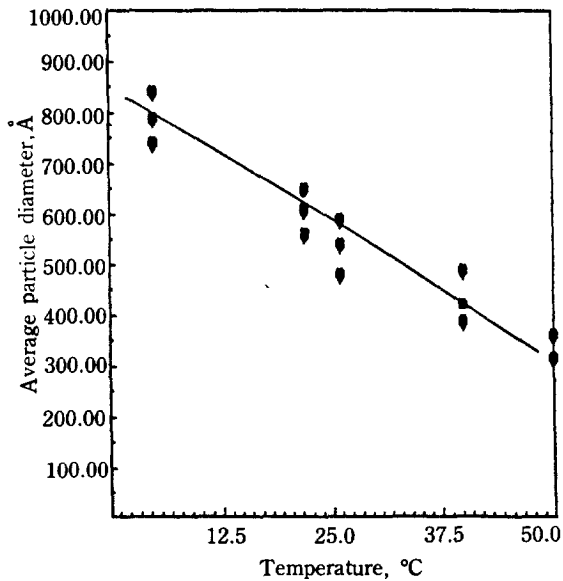


Fig. 2. Temperature effect on average particle diameter.

상대적으로 환원되는 속도가 늦음을 확인한 바 있다.

반응계의 온도를 5°C에서 50°C로 점차 증가시켰을 때 평균입경은 크게 변화하였다. 이때는 반응물질의 저장 온도 및 반응계의 온도가 함께 엄격히 제어되었는데 5°C에서 80 nm 이던 것이 50°C에서 38 nm로 입자크기가 감소되었으며 온도의 영향을 그림으로 그린 것이 Fig. 2이다. Fig. 2에는 상온인 25°C에서 입경이 58 nm 인 데 대응되는 Fig. 1에서 (100% Fe, 이때는 상온에서 시작하였으나 발열반응에 의한 온도상승이 있음) 45 nm로 차이를 보이는 것은 전자가 일정 온도 25°C를 유지함에 비해 후자의 경우 발열반응에 의한 온도상승의 결과를 반영한 것이라 생각된다.

이상의 경우를 종합하여 보면 일반적으로 반응속도의 증가(금속이온의 종류에서 기인하든, 반응온도의 상승에서 오든)는 입자의 평균크기를 감소시키고 있음을 보여주고 있다. 이와 같이 반응속도와 만들어진 입자크기와의 관계는 입자생성이 기상에서 이루어지든, 액상에서 이루어지든 관계없이 다른 연구자의 실험에서도 공통적으로 나타난다[9, 10].

실험에서 나타난 특기할 사실 중의 하나는 반응물질의 농도가 입자의 크기에 거의 영향을 미치지 않는다는 점이었다(Fig. 3)(물론 NaOH와 같은 첨가물이 들어가면 영향이 있음[7]). 이는 뒤에 다시 밝히겠지만 농도의 증가가 반응속도의 증가에 기여하여 입자의 크기를 작게 할 것으로 기대되나 만들어낼 수 있는 생성물

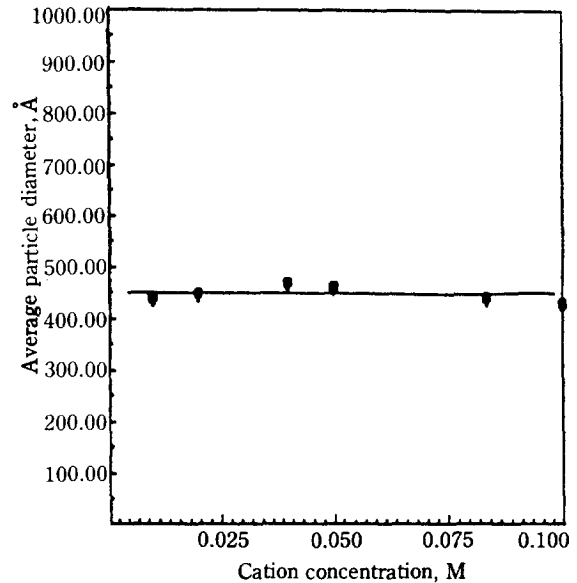


Fig. 3. Effect of cation concentration on average particle diameter.

의 양이 늘어 이 효과를 상쇄하기 때문인 것으로 보인다.

### 3. 입자성장의 모델

금속이온의 borohydride에 의한 환원에서 이들 양이온은 금속원소(엄밀히 말하면 그 금속과 boron의 혼합형[6])로 환원된다. 매체인 액상에서는 이들 환원된 금속의 용해도가 아주 낮다. 따라서 입자의 탄생과 정인 nucleation을 비활성화과정[1](활성화에너지가 0의 값을 가짐을 의미함)으로 가정할 수 있다. 이러한 가정하에서는 dimer를 만드는 과정이 바로 nucleation에 해당된다. 즉 다시 말하면 nucleation에서 생긴 두 원자로 이루어진 dimer를 임계 핵(입자라 부를 수 있는 최소의 크기; critical nuclei)으로 보는 것이다. 만들어진 이 핵은 그들끼리(coagulation), 또는 nucleation에 참여하지 못한 원자들과의 충돌, 결합(condensation)으로 입자로서 성장하게 되고 어느 정도의 크기로 자라나게 되면 이들이 가지는 강자성 때문에 사슬, 또는 목걸이 모양의 응집체를 형성한다[11, 12]. 다만 이때의 응집(aggregation) 과정에서 그 기본입자들이 강자성이 아니거나 강자성이라 하더라도 그 자기모멘트가 입자의 열적운동(브라운 운동)을 이기지 못하면 어떤 특정한 방향성이 없는 소위 random aggregate를 만들게 될 것이다(전술한 바 코발트의

경우). 본 보에서는 응집의 직전 상태, 즉 기본입자로서의 성장단계까지만을 살펴기로 한다. 기본입자들의 응집에 관해서는 별도의 이론적인 연구에서 논하기로 한다.

여기에서 고려하는 계는 공간적으로 균일한(spatially homogeneous) batch의 계로 접근할 수 있다. 앞서 기술한 general dynamic equation(GDE)은 이 경우 입경분포함수(particle size distribution function; 이하 PSDF로 약칭)  $n(x, t)$ 에 대하여 다음과 같이 씌어진다.  $n(x, t)dx$ 란 그 질량(크기)이 시간  $t$ 에서  $x$ 와  $x+dx$  사이인 입자들의 수량농도(number concentration)를 뜻한다[13].

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^x \beta(x-x', x) n(x-x', t) n(x', t) dx' - n(x, t) \int_x^\infty \beta(x', x) n(x', t) dx' - \frac{\partial[\psi(x, c, t)n(x, t)]}{\partial x} + \dot{R} \quad (1)$$

이는 다시 말하면 입자에 대한 보존방정식을 PSDF  $n(x, t)$ 로 표시한 것인 데 그 좌변은  $n(x, t)$ 의 축적을, 그 우변의 첫 항과 두번째 항은 coagulation 속도를, 세번째 항은 condensation 속도를 각각 나타내고 마지막 항은 nucleation 속도를 표시한다. 여기서  $\beta(x, x')$ 는 입자질량  $x$ 와  $x'$ 인 두 입자의 coagulation에 따르는 계수,  $\psi$ 는 질량  $x$ 인 입자의 growth rate이라 부른다. 이들이 입자의 성질 또는 계의 여러 변수들로서 표시되는 것은 여러 방법이 있으나 액상에서의 입자성장 및 거동에는 continuum regime[1]라 불리는 모델이 적합하므로 이 모델에 의해 표시해 보면 다음과 같다.

$$\beta(x, x') = \frac{2KT}{3\mu} [x^{1/3} + x'^{1/3}] \left[ \frac{1}{x^{1/3}} + \frac{1}{x'^{1/3}} \right] \quad (2)$$

$$\psi = 2KT m_1^{2/3} x^{1/3} \frac{C}{3\mu} = \psi_1 x^{1/3} C \quad (3)$$

$$\dot{R} = R\delta(x - x^*) \quad (4)$$

$$x^* = 2m_1 \quad (5)$$

$$R = \beta_{11} C^2, \quad \beta_{11} = \frac{8KT}{3\mu} \quad (6), (7)$$

여기서  $K$ 는 Boltzmann 상수,  $T$ 는 반응계의 온도,  $\mu$ 는 매체(물)의 점도를 나타낸다. 또  $C$ 는 금속 원자 또는 금속과 boron이 혼합된 가분자(pseudomolecules)(앞으로 이를 monomer라 부른다.)의 수량농도이고  $\psi$ 의 표시식에서 나타난  $\psi_1$ 은 앞의 상수들을

묶어 하나로 쓴 것이다. 또  $x^*$ 은 임계핵의 질량, 즉 여기서는 dimer의 질량이며  $m_1$ 은 monomer의 질량이다.  $R$ 를 표시하는  $\beta_{11}$ 은  $\beta(x, x')$ 의 식에서  $x, x'$ 에 모두  $m_1$ 을 대입하여 얻어진 값이다.

이 식 (GDE)에 대한 초기조건은

$$n(x, 0) = 0 \quad (8)$$

로 주어진다.

한편 monomer에 대한 보존방정식은 monomer의 수량농도  $C$ 에 대해 다음의 식으로 표시된다.

$$\frac{dC}{dt} = RXN - \left[ \frac{1}{m_1} \right] \int_0^\infty \psi(x, c, t) n(x, t) dx - 2R \quad (9)$$

여기서 좌변은 monomer의 축적을, 우변 첫항  $RXN$ 은 monomer가 만들어지는 화학반응속도로 Levy[14]의 결과를 이용하였다. Levy의 식은 그 정밀성은 의심스럽지만 화학반응에서 시작한 입자의 생성과 성장이 GDE의 해로부터 어떻게 예견될 수 있을지를 살펴는 본 보의 목적에 충분하리라 생각된다.

Levy의 반응속도식은 다음과 같다.

$$RXN = 3.57 \times 10^{12} \exp \left[ \frac{-17500}{RT} \right] [\text{FeCl}_2]^{0.99} [\text{NaBH}_4] \quad (10)$$

또한 두번째 항과 세번째 항은 condensation과 nucleation을 통한 monomer의 소멸속도를 각각 나타낸다. 두번째 항에서  $m_1$ 을 나눈 것은 growth rate가 입자의 질량증가속도이므로 이를 monomer의 수량농도로 환산해 주기 위함이며 세번째 항의 계수 2는 monomer 두 개가 임계핵 하나를 만든다는 앞서의 가정에 의한 것이다. 이 식에 대한 초기조건은

$$c(0) = 0 \quad (11)$$

로 주어진다. 아울러 반응물질의 농도  $[\text{FeCl}_2]$ 와  $[\text{NaBH}_4]$ 의 시간에 따르는 변화는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[\text{FeCl}_2]}{dt} = -RXN \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = -2RXN \quad (13)$$

여기서 반응물질의 농도에 대한 초기조건은 온도와 함께 simulation의 변수로 그때 그때 바꾸었다.

주지하다시피 식 (1)로 주어지는 GDE와 식 (9)는 integrodifferential equation으로 이를 푸는 것은 그리 쉬운 일이 아니다. 그러나 지금의 목적은 구체적인

PSDF  $n(x, t)$ 를 구하는 것에 있는 것이 아니라 성장하는 입자의 평균 입경과 그 입도의 표준편차를 구하는 것으로 충분하기 때문에 이미 Lee 등[5]이 coagulation에 의한 성장에 이용한 바 있는 moment 법을 전체 GDE에 확대 적용할 수 있었다. 즉 다음과 같은 방법으로 식 (1)을 여러 개의 상미분방정식으로 만들 수 있다.

$k$  차 모멘트  $M_k(t)$ 는

$$M_k(t) = \int_0^\infty x^k n(x, t) dx \quad (14)$$

로 정의된다. 이 중에서 0차 모멘트인  $M_0$ 는 입자들의 전체 수량농도를, 1차 모멘트인  $M_1$ 은 입자들의 전체 질량농도를 나타내고 2차 모멘트인  $M_2$ 는 직접적이지는 않으나 PSDF  $n(x, t)$ 의 분산도와 관련이 있다. 이제  $x^k$ 를 GDE의 각 항에 곱하고 이를  $x^0$ 부터  $\infty$ 에 이르도록 적분을 행하면 하나의 상미분방정식을 얻게 된다. 이때  $k$ 는 0에서  $\infty$ 까지 모든 값을 가질 수 있어 얻을 수 있는 상미분방정식의 수도 무한히 많아진다. 그러나 전술한 바와 같이 입자의 평균입경과 입도의 분산 또는 편차를 구하는데에는 앞서는 세 개의 모멘트  $M_0$ ,  $M_1$ , 그리고  $M_2$ 만으로 족하다. 즉 (1)식에 1,  $x$ ,  $x^2$ 을 곱하여 그것을 각각  $x^0$ 에서  $\infty$ 까지 적분하면 이 세 개의 기본 모멘트들에 대해 다음의 식을 얻는다.

$$\frac{dM_0}{dt} = -\beta_1 [M_0^2 + M_{1/3} M_{-1/3}] + \beta_{11} \frac{C^2}{2} \quad (15)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = M_{1/3} \phi_1 C + m_1 \beta_{11} C^2 \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_2}{dt} = & 2M_{4/3} \phi_1 C + 2\beta_1 [M_1^2 + M_{1/3} M_{5/3}] \\ & + 2m_1^2 \beta_{11} C^2 \end{aligned} \quad (17)$$

이 과정에서 (15)식에서는 condensation 항이, (14)식에서는 coagulation 항이 사라져 있다. 이는 서론에서 기술한 바와 같이 전체 수량농도(1차 모멘트)에는 condensation 이, 전체 질량농도에는 coagulation 이 기여하지 못하기 때문이다. 즉 (15)식의 우변은 coagulation, nucleation 을 각각 나타내며 (16)식의 우변은 condensation, nucleation 을 각각 나타내고 (17)식의 우변은 condensation, coagulation, nucleation 을 각각 나타낸다. 또  $\beta_1$ 은  $2KT/3\mu$  를 하나의 상수로 쓴 것이다.

윗 식에서 보이는 바와 같이 GDE 각 항의 입자의 크기의존성 때문에 분수의 모멘트들( $M_{1/3}$  등)이 나타나는데 이를 소거하여 방정식을 close 하기 위하여서

는 PSDF  $n(x, t)$ 에 대한 어떤 예견되는 분포식의 형태를 가정할 필요가 있다. 여기서는 이와 같은 입자의 성장에 실험적으로 많이 입증된 log-normal의 분포식을 가정하였다. 따라서  $n(x, t)$  [5]는

$$n(x, t) = \frac{M_0(t)}{3(2\pi)^{0.5} \ln \sigma(t)} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln x_{avg}(t))^2}{18 \ln^2 \sigma(t)}\right] \frac{1}{x} \quad (18)$$

로 표시되는 바  $x_{avg}$ 는 질량평균입경을,  $\sigma$ 는 입도의 표준편차를 나타낸다. 이 log-normal 분포식의 가정하에서 분수의 모멘트들은 세 개의 기본 모멘트들로부터 다음 식으로 표시된다.

$$M_k = M_0^{2-3k+k^2/2} M_1^{2k-k^2} M_2^{(k^2-k)/2} \quad (19)$$

또한 질량평균입경과 입도의 표준편차 역시 이 분포식에 의하여

$$D_m = \left( \frac{6M_0^{-1.5} M_1^2 M_2^{-0.5}}{\rho \pi} \right)^{1/3} \quad (20)$$

$$\ln^2 \sigma = \frac{1}{9} \ln \frac{M_0 M_2}{M_1^2} \quad (21)$$

로 표시된다. 한편 monomer 식 (9)는

$$\frac{dC}{dt} = RXN - M_{1/3} \phi_1 \frac{C}{m_1} - \beta_{11} C^2 \quad (22)$$

로 변하게 되고 이들 여섯 개의 식 (15), (16), (17), (22), (12), (13)을 그들에 대한 초기조건

$$M_0(0) = M_1(0) = M_2(0) = 0 \quad (23)$$

$$c(0) = 0 \quad (24)$$

와 함께 ODE solver인 LSODE package를 이용하여 풀 결과를 다음 장에 실는다 [식 (12)와 (13)에 대한 초기조건은 simulation 때마다 달라짐].

## 4. 결과 및 검토

Fig. 4에서 7까지는 두 반응물질  $[\text{FeCl}_2]$ 와  $[\text{NaBH}_4]$ 의 초기농도를 0.1 M로 고정하고(실험과 동일) 계의 온도를 매개변수로 하여 (278, 298, 318 K)  $M_0$ ,  $M_1$ , 평균입경, 그리고 표준편차가  $[\text{FeCl}_2]$ 의 반응 mol 수에 따라 어떤 변화의 양상을 보이는가를 각각 보여주는 그림이다.

우선 Fig. 4에서 보는 것처럼 전체 입자의 수량농도  $M_0$ 은 초기농도 0에서 급격히 최대값에 도달하여(이 부분은 그림에 나타나 있지 않음) 처음에는 급하게 그리고 곧 완만하게 떨어지고 있음을 보인다. 초기의 이러

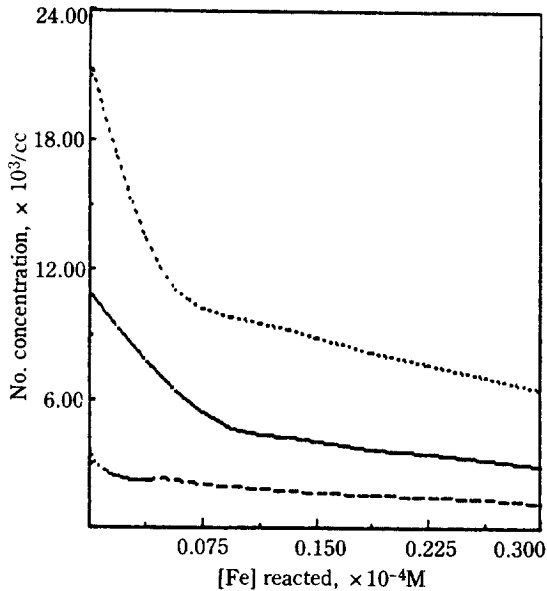


Fig. 4. Total number concentration vs.  $[\text{FeCl}_2]$  reacted.

----- 278 K  
 ——— 298 K  
 ..... 318 K

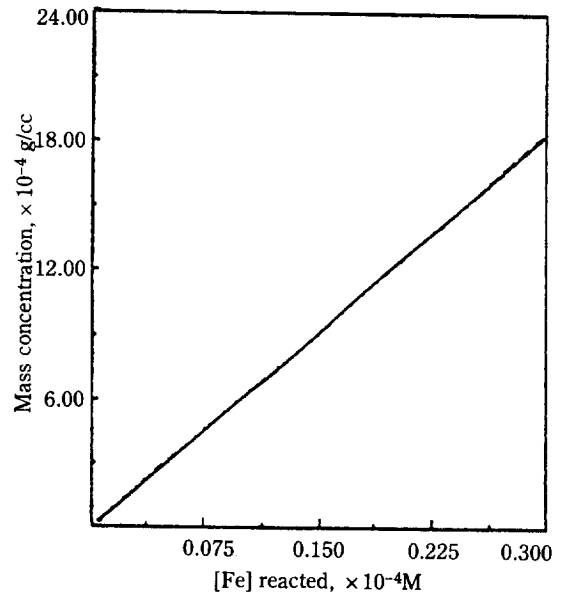


Fig. 5. Total mass concentration vs.  $[\text{FeCl}_2]$  reacted.

----- 278 K  
 ——— 298 K  
 ..... 318 K

한 순간적인 입자농도증가는 일반적인 침전물의 생성에서 볼 수 있는 소위 induction time 이 이 반응에서는 나타나고 있지 않음을 보여준다 하겠다. 이는 일반적인 경우와는 달리 금속 또는 그 boride 의 용해도가 0이어서 반응이 일어나자마자 빠른 속도로 핵이 생성된다는 비활성화의 가정을 한 때문이다. 그림에서 보는 것처럼 입자의 수가 최대값에 이른 이후 급히 떨어지는 것은 물론 coagulation 에 기인한 것이겠지만 그에 따라 입자의 수가 줄어들면 이와 같은 경향은 곧 둔화된다. 또 Fig. 4는 반응온도가 높으면 높을수록 monomer 발생 속도가 커지고, 따라서 핵의 발생 또한 왕성하여 입자의 수가 더 많아질 것이라는 예측에 어긋나지 않는다.

이들 입자의 총질량으로 plot 해 보면 온도에 따르는 차이는 없어짐을 볼 수 있다(Fig. 5). 일단 반응에 의하여 생긴 monomer 들은 핵의 생성에 참여하거나 이미 만들어진 핵에 충돌하여(condensation) 입자로서의 성장을 도우는데 사용됨은 이미 기술한 바 있다. 이 monomer 의 두 활동 모두가 입자의 총질량을 증가시키는데 기여하는 것이므로 일단 같은 양의 금속염이 소비된 상태(Fig. 4에서 7까지의 횡축에 해당)가 되면 같은 양의 monomer 가 생기고 다시 이들이 같은 양의 입자질량의 증가를 가져오는 것이다. 앞절의 식 (20)

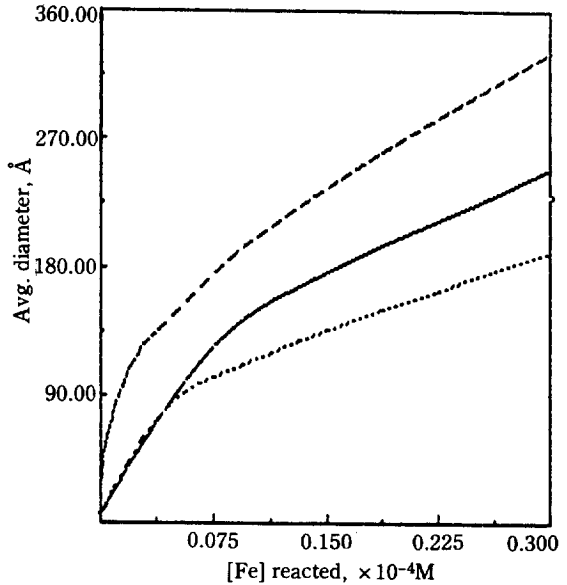


Fig. 6. Particle size vs.  $[\text{FeCl}_2]$  reacted.

----- 278 K  
 ——— 298 K  
 ..... 318 K

에 따라 평균입경의 값들을 얻어 이를 같은 방식으로 plot 한 것이 Fig. 6이다. 이 그림은 사용한 모델이 보

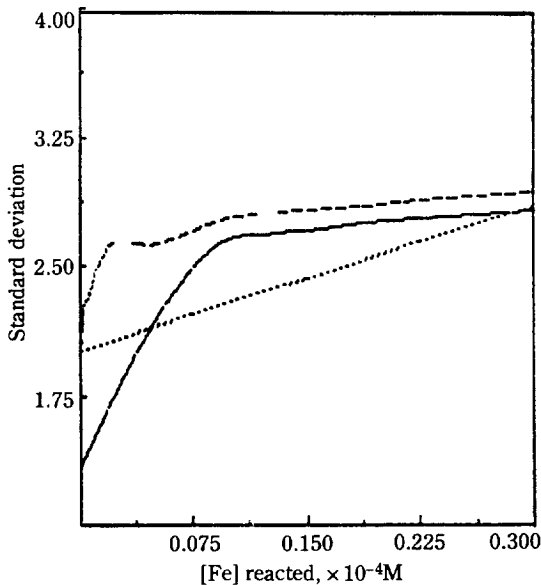


Fig. 7. Standard deviation vs.  $[\text{FeCl}_2]$  reacted.

----- 278 K  
 ——— 298 K  
 ..... 318 K

다 낮은 온도에서 더 큰 입자를 만든다는 실험결과를 정성적으로 잘 맞추고 있음을 명확히 보여준다. 이들 세 그림을 토대로 하여 다음과 같은 결론에 도달할 수 있다. 즉 반응속도가 빠르면 초기에 당연히 더 많은 monomer가 생겨날 것이고 이는 nucleation 속도를 증가시켜 많은 핵을 만들 것이다. 같은 양의 반응물질이 소비된 시점(즉 같은 양의 monomer가 생겨난 시점)에서 보면 반응이 빠른 경우 핵생성에 참여한 monomer의 수가 많은 대신 이후의 condensation에 참여하는 monomer의 수가 상대적으로 적을 것이라는 것을 쉽게 짐작할 수 있다. 따라서 반응온도의 상승이나 환원속도가 빠른 금속염을 사용하게 되면 같은 수의 monomer를 가지고 nucleation 속도는 증가시키지만 그만큼 condensation에 의한 성장은 억제하게 되는 것이다. 다시 말하면 반응속도가 증가할 때에는 더 많은 수의 입자가 더 작은 크기로 자라나게 되는 것이다.

물론 식 (2)에 보이는 것처럼 온도의 상승은 coagulation의 계수의 값을 증가시켜 coagulation 속도를 증가시키면서 입자의 수를 감소시키고 동시에 입자성장을 더 왕성하게 할 것으로 짐작된다. 그러나 이 coagulation 과정은 Fig. 4나 6에 나타난 바와 같이 만들어진 입자의 수나 입자의 크기를 역전시켜 입자성장의 전반에 영향을 끼치기에는 상대적인 condensa-

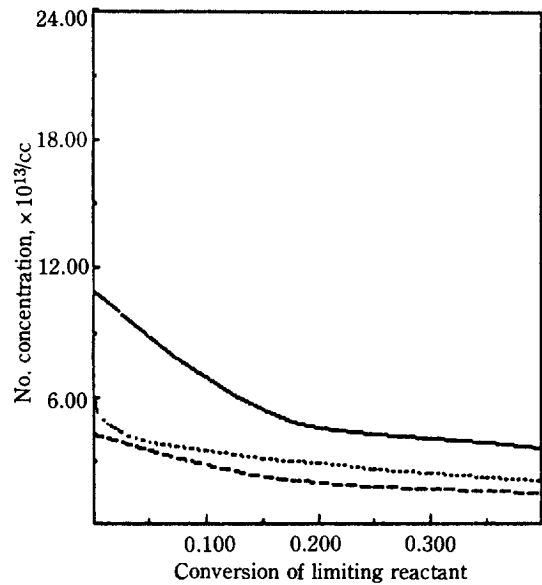


Fig. 8. Total number concentration vs. conversion of limiting reactant.

———  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 1.0$   
 .....  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 0.5$   
 -----  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 0.2$

tion 과정에 비하여 역부족인 것으로 보인다.

실험에서 온도가 바뀌어도 크기분포에 뚜렷한 변화가 보이지 않았었는데 Fig. 3에서 이를 입증한다. 일반적으로 coagulation은 condensation과는 달리 입도분포를 증가시키는 경향을 가지는데 이 그림의 결과로도 coagulation이 성장의 주도적인 기구가 아니라는 사실이 재차 확인된다.

Fig. 8부터 11까지의 네 그림은 이제 온도를 298 K로 고정하는 대신 반응물질의 초기농도의 비를 바꾼 경우의 계산결과를 그림으로 나타낸 것이다. 여기서는  $[\text{NaBH}_4]$ 의 초기농도는 그대로 두고  $[\text{FeCl}_2]$ 만의 농도를 0.1 M, 0.05 M, 또 0.02 M로 하여 결과적으로  $[\text{FeCl}_2]/[\text{NaBH}_4]$ 의 비를 1, 0.5, 0.2로 낮춘 것이다. 또 횡축은 stoichiometry를 고려하여 limiting reactant의 전환율을 나타내도록 하였다(여기서 비가 1이면  $\text{FeCl}_2$ 이, 0.2이면  $\text{NaBH}_4$ 가 과량 존재하고 비가 0.5이면 stoichiometric비임). 우선 첫그림 Fig. 8은 예상대로 초기  $[\text{FeCl}_2]$ 의 농도가 높은 순서로부터 반응속도가 크기 때문에 전환한 바쳐림 입자의 전체의 수가 더 많은 상태가 유지된다. 이제 Fig. 9에서 보면 반응물질 비가 1, 0.5 되는 경우 입자의 총질량의 값이 일치하고 있음을 보여준다. 이는 두 경우 모두에서 소



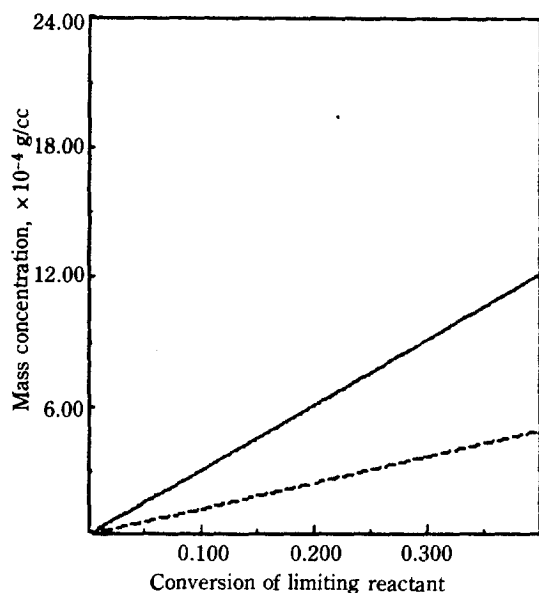


Fig. 9. Total mass concentration vs. conversion of limiting reactant.

—  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 1.0$   
 .....  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 0.5$   
 - - -  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 0.2$

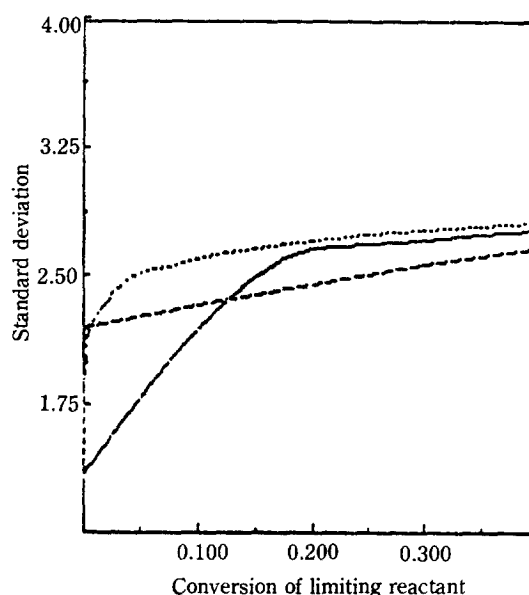


Fig. 11. Standard deviation vs. conversion of limiting reactant.

—  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 1.0$   
 .....  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 0.5$   
 - - -  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 0.2$

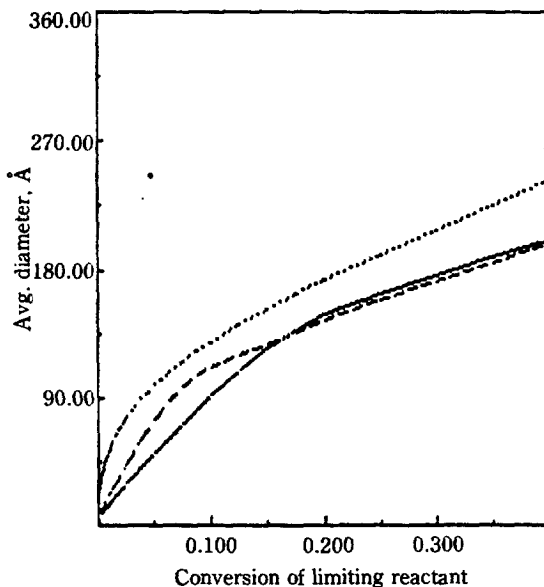


Fig. 10. Particle size vs. conversion of limiting reactant.

—  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 1.0$   
 .....  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 0.5$   
 - - -  $[\text{Fe}]/[\text{BH}_4] = 0.2$

비될  $\text{FeCl}_2$ 의 양이 같아 Fig. 5의 설명에서와 같이 궁극적으로 생성되는 입자의 총질량도 같아지기 때문이다. 단, 비가 0.2인 경우 만큼은 앞서 두 경우에 비하여 소비된  $\text{FeCl}_2$ 의 양이 2/5가 되어 발생한 monomer의 양 그 자체가 작다. 전 절에서 밝힌 것처럼 이들 두 그림의  $M_0$ ,  $M_1$ 과, 그림으로 보이지는 않았으나  $M_2$ 를 사용하여 구한 평균입경과 입도의 분포(표준편차)를 Fig. 10과 11에 실었다. Fig. 10은 흥미롭게도 1과 0.2의 비가 거의 같은 크기의 입자를 만들고 있음을 보여 준다. 입자의 평균크기는 식 (20)을 보면 전체 입자의 질량이 커질수록 전체 입자의 수는 적을수록 더 커진다. 반응물질의 비 0.2가 되면 1에 비해 반응속도가 낮아 입자의 수는 적어지지만(Fig. 8) 입자의 전체 질량 또한 작아져서 이 두 효과가 묘한 균형을 이루고 있음으로 풀이된다. 바꾸어 말하면 소비될  $\text{FeCl}_2$ 의 양이 많은 경우(여기서는 비가 1인 경우) 그렇지 않은 경우에 비하면 반응속도가 빨라져서 핵의 생성이 더 왕성히 일어나고 생성입자의 수도 증가하게 되지만 이후의 condensation에 의한 성장에 쓰일 monomer의 수 역시 많이 남아있어 입자의 성장에 영향을 주지 않기 때문이다. 단지 0.5인 경우가 약간의 입경증가로 나타

나나 현재로서는 이것이 반응속도식의 부정확성에서 오는 것인지 또는 실험에서 평균입경의 측정오차에서 오는지는 확실치 않다.

## 5. 결 론

이상과 같은 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 금속염의 borohydride 이온에 의한 환원의 결과 생성된 입자의 크기는 금속염의 양이온의 종류, 반응물질의 온도에 따라 크게 변화하였다.

2. 이와 같은 변화의 추세는 반응속도의 증가가 입자의 크기를 감소시키는 방향임을 보였다.

3. 화학반응속도를 포함한 nucleation, coagulation, condensation 등의 입자의 생성과 성장에 관련된 모든 과정을 묶은 GDE를 기본방정식으로 하여 성장의 모델을 만들고 이를 moment 법을 이용하여 변환시킨 다음 필요한 다른 방정식과 함께 풀어 1, 2의 결과를 다음과 같이 확인하였다.

4. 반응속도가 증가하면 monomer의 생성이 더 많아지고 이때 만들어진 monomer는 더 많은 핵을 생성시키지만 여기서 대부분의 monomer가 소비되어 condensation에 의한 성장이 그만큼 억제되는 현상을 확인하였다. 이때 coagulation에 의한 성장은 이를 역전시킬 만큼은 충분하지 않았다.

5. 금속염의 농도가 입자의 크기에 영향을 주지않은 것은 4항에서처럼 그 농도의 증가가 입자크기의 증가로 나타날 것이나 궁극적으로 만들어질 monomer의 수가 적어지므로 이들 두 효과가 균형을 이루고 있음을 보여주었다.

## 감 사

끝으로 본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Brock, J.R.: "The Kinetics of Ultrafine Particles", in *Aerosol Microphysics I*, Marlow, W.H. Ed., Springer-Verlag, Heidelberg (1980).
2. Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Galbreath, J.R., Hoehstra, H.R., and Hyde, E.K.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 215 (1953).
3. Freitag, W.O. and Suchodolski, V.: U.S. Patent No. 4,394,160 (1983).
4. Schreifels, J.A., Maybury, P.C., and Swartz, W.E., Jr.: *J. Org. Chem.*, **46**, 1263 (1981).
5. Lee, K.W.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **92**, 315 (1983).
6. Mal'tseva, N.N., Sterlyadkina, Z.K., and Mikheeva, V.I.: *Russian J. Inorg. Chem.*, **11**, 392 (1966).
7. Kim, S.G. and Brock, J.R.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **116**, 431 (1987).
8. Brown, H.C. and Brown, C.A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1493 (1962).
9. Papier, E., Horny, P., Balard, H., Anthore, R., Petipas, C., and Martinet, A.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **94**, 207 (1983).
10. Suyama, Y. and Kato, A.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59**, 3-4, 146 (1976).
11. Fuchs, N.A.: "The Mechanics of Aerosols", Pergamon, New York, (1964).
12. Kim, S.G.: "Formation and Growth of Ultrafine Ferromagnetic Particles, Ph.D. Dissertation, U. of Texas at Austin (1985).
13. Friedlander, S.K.: "Smoke, Dust and Haze", John-Wiley & Sons, New York (1977).
14. Levy, A., Brown, J.B., and Lyons, C.J.: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 211 (1960).