

예혼합화염 에어로졸 반응기에서 응집체의 형상 전개

장한권 · 이정우 · 장혁상[†]

영남대학교 환경공학과 환경에어로졸 공학 연구실
(2001년 1월 3일 접수, 2001년 7월 5일 채택)

Morphological Evolution of the Aggregates in the Premixed Flat Flame Aerosol Reactor

Hankwon Chang, Jeungwoo Lee and Hyuksang Chang[†]

Environmental Aerosol Engineering Laboratory,
Department of Environmental Engineering, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea
(Received 3 January 2001; accepted 5 July 2001)

요 약

본 연구에서는 예혼합 평면 화염 에어로졸 반응기를 이용하여 응집체의 형상전개에 관한 실험적 연구가 수행되었다. SiCl_4 및 TiCl_4 를 주어진 화염온도에서 각 물질의 화학반응속도 차이를 이용하여 확산제한적인 경우와 반응제한적인 경우에 대해 SiO_2 및 TiO_2 입자의 형상전개과정을 이해하는 것이 본 연구의 목적이다. 입자형상 관찰 및 측정을 위해 열영동채취법을 이용한 전자현미경 관찰 및 광산란 측정법이 사용되었다. 주어진 반응기 내 온도에서 반응초기 이외는 반응속도 상수가 매우 낮은 SiCl_4 의 경우, 전자현미경을 이용해 반응기내 위치에 따라 SiO_2 응집체 형성과정을 관찰함으로써 확산응집이 응집체 형성의 주요 기작으로 작용됨을 확인했다. 반면 반응후기까지 반응속도 상수가 높게 유지되는 TiCl_4 의 경우 TiO_2 응집체 형성에 있어서 반응제한적 입자성장에 해당됨을 확인했다. 광산란 실험결과 SiO_2 및 TiO_2 응집체의 프랙탈 차원은 1.23-1.84, 2.81-2.94로 각각 측정되었는데 이는 현미경 사진 결과와 일치한다. 본 연구에서 제조된 TiO_2 입자의 광촉매로서의 활용가능성을 조사하기 위해 XRD 분석을 수행한 결과, 광화학적 활성이 높은 anatase 성분이 주성분임이 측정되었다.

Abstract – Using a premixed flat flame aerosol reactor, the experimental study on the morphological evolution of the aggregates was done. With the objectives to understand the morphological process of SiO_2 and TiO_2 particle that matches to the cases of the reaction-limited aggregation process and the diffusion-limited aggregation process respectively, the difference in chemical reaction rate of SiCl_4 and TiCl_4 was utilized under given flame temperatures. To evaluate the morphological evolution of the aggregates, the light scattering measurement and electron microscopy coupled with thermophoretic sampling method were used. In the case of SiCl_4 oxidation that produces SiO_2 particles, the microscopic observation obtained with respect to the axial position in the reactor showed that the diffusion-limited aggregation was the dominant mechanism in the aggregation process because that the very low reaction rates was maintained excepted the earlier reaction stage in the given reactor temperature profile. In the case of TiCl_4 that maintains the higher reaction rate during the later reaction stage, it was observed that the reaction-limited aggregation process is the main mechanism on the aggregation. According to the results of the light scattering measurements, the fractal dimension of SiO_2 and TiO_2 aggregates was 1.23-1.84 and 2.81-2.94 respectively, and those results are corresponds with the photometric measurement. To observe applicability of TiO_2 particles as photocatalyst, XRD analysis was conducted. TiO_2 particles were generated in our study consisted of anatase mainly that has high photochemical activity.

Key words: Morphology, Aggregation, Light Scattering, Chemical Reaction Rate, Diffusion-limited, Reaction-limited

1. 서 론

화염에 의한 분체 생성 공정은 산업현장 다방면에서 고순도 물질의 제조나 첨단소재의 제조와 같은 상업적 고부가가치를 갖는 분체 생성

공정에서 널리 사용되어 지고 있다. 광섬유 제조, 반도체 수율 향상을 위한 초미세 입자의 제조, 피부의 피복과 착색을 위한 초미립자 또는 미립자의 응집체인 백색안료 및 착색안료의 사용이 필수적인 화장품의 제조, 표면적의 극대화를 이용한 광촉매, 연료전지 및 가스센서와 같은 기능재료로서 널리 이용되고 있다. 이러한 상업적 고부가가치 분체의 생성에서 응집체의 크기, 구조 또는 표면적과 같은 구조적인 특징들이 최종 제품의 질을 결정하는데 있어서 매우 중요한 역할을 한다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hschang@yu.ac.kr

화염에서 생성되는 입자들의 특성에 관한 연구에서는 다공성 버너의 예혼합 평면 화염[1-5]과 대향류 확산화염[6-8]과 같은 구조가 간단하고 안정적인 형태를 갖는 화염들이 주로 이용되어 왔다. 이는 해석상의 어려움을 단순화시키고 화염조건 조절의 용이성 때문이다. 화염과 같은 고온 분위기에서는 입자의 광산란을 이용한 비접촉식 입자 측정법이 많이 사용되어지고 있다[1-7, 9-11]. 이는 유동장을 교란시키지 않고 입자의 특성을 측정할 수 있는 장점을 갖고 있다. 광산란법에는 동적 광산란법(DLS; dynamic light scattering)[7, 9]과 정적 광산란법(SLS; static light scattering)[1, 2, 9-11]이 주로 이용되고 있다. 동적 광산란법은 입자의 확산이동 특성을 이용한 입경 측정법이고 정적 광산란법은 각도에 따른 산란특성을 이용하여 입경 분포[1, 2, 10] 및 입자의 형상[2, 9-11]을 측정하는 방법이다. 동적 광산란법의 경우에는 입자의 광학 굴절률과 같은 입자의 광학 특성을 알지 못해도 입경을 측정할 수 있으나, 입자의 형상에 관해서는 측정하기 어렵다. 반면 정적 광산란법은 입자의 광학적 특성이 요구되지만, 입경 분포 및 입자의 형상을 측정할 수 있어 입자 형상에 관한 연구에서 많이 사용되고 있다. 그리고 입자 형상을 직접적으로 관찰할 수 있는 전자현미경을 이용한 입자 형상에 관한 연구가 많이 이루어지고 있지만, 입자의 형상을 2차원 단면에 투영된 결과만 얻을 수 있어 3차원공간에서의 입자 형상에 관한 연구를 위해서는 2차원 형상을 3차원 형상으로 보정하는 연구가 요구되어 이에 관한 연구들도 많이 진행되었다[10, 11].

입자들의 응집체 형성 과정을 예측한 모델로는 임의의 걷기(random walking)[12-14]와 같은 통계적 방법을 이용하여 입자의 확산운동을 모사하여 그 결과 응집체가 자기 유사성(self-similarity)을 갖는 프랙탈(fractal) 구조의 응집체를 형성하는 모델과 반응물질의 화학반응에 따른 입자의 응축을 모사한 모델이 개발되어 사용되어 지고 있다[15].

본 연구에서는 고부가가치 미세 분말의 대량 제조를 위한 매우 우수한 방법인 화염 에어로졸 반응기를 사용하고[1, 2], 광산란법과 전자현미경을 이용하여 미세 분말의 형상을 실험적으로 연구하였다. 그리고 기본입자들이 확산응집 하면서 기본입자들의 응집체(aggregates)로 형성되어 가는 과정을 통계적인 방법을 이용하여 전산모사 함으로써 반응제한적(reaction limited)인 경우와 확산제한(diffusion limited)적인 경우

에서 생성될 응집체의 모양을 예측하여 실험적으로 측정된 결과와 비교하였다.

이러한 연구결과들은 상업용 분체 생성에 응용될 수 있을 것으로 생각된다. 특히, TiO_2 입자와 같은 광촉매 재료 생산에 있어서 비표면적이 제어된 촉매의 제조는 촉매의 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

2. 이 론

응집체 형성은 화학반응을 통해 반응화학물질이 주어진 반응온도에서 반응속도상수에 따라 생성화학물질 증기가 생성됨으로부터 시작된다. 화학물질의 반응속도와 관련하여 Fig. 1에 요약 설명한 것처럼 응집체의 생성과정은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, Fig. 1의 상부는 화학반응이 지속적으로 이루어져 최종 입자의 형성에 반응이 지배적인 영향을 미치는 경우, 즉 반응제한적 응집체 생성과정과 최종 응집체의 형상을 도식화한 것이고, 하부는 화학반응을 통한 생성물 증기가 입자 생성 초기에 한시적으로 생성되어 응집체의 생성과정에 화학반응보다는 입자의 확산충돌이 지배적으로 영향을 미치는 경우, 즉 확산제한적 응집체 생성과정과 최종 생성된 응집체의 형상을 나타내었다. 반응속도가 초기에만 한시적으로 빠른 경우에는 반응물질로부터 생성물 증기가 초기에만 생성된다. 생성된 증기로 인해 증기압이 포화증기압보다 높아짐으로써 균질핵형성(homogeneous nucleation)이 이루어지고, 이로 인하여 기본입자를 생성함으로써 응집체의 형성이 시작된다. 형성된 기본입자들은 주어진 인력의 작용 하에서 브라운운동(brownian motion)을 통해 서로 충돌하여 응집체를 형성하기 위해 서로 달라붙는 비가역적인 물리현상, 즉 응집(coagulation)현상을 겪으면서 최종적으로 프랙탈(fractal) 구조의 응집체가 형성된다. 반면, 반응물로부터 생성물로의 화학반응이 지속적으로 이루어질 경우에는 기본입자의 핵형성이 이루어진 이후에도 계속적으로 반응물질로부터 생성물의 증기가 지속적으로 발생된다. 기본입자가 생성된 이후에 발생된 증기들은 새로운 기본입자를 생성하기보다는 기존의 기본입자의 표면에 붙어 입자의 표면을 성장시킴으로써 입자의 크기를 증가시키는, 즉 응축(condensation) 현상을

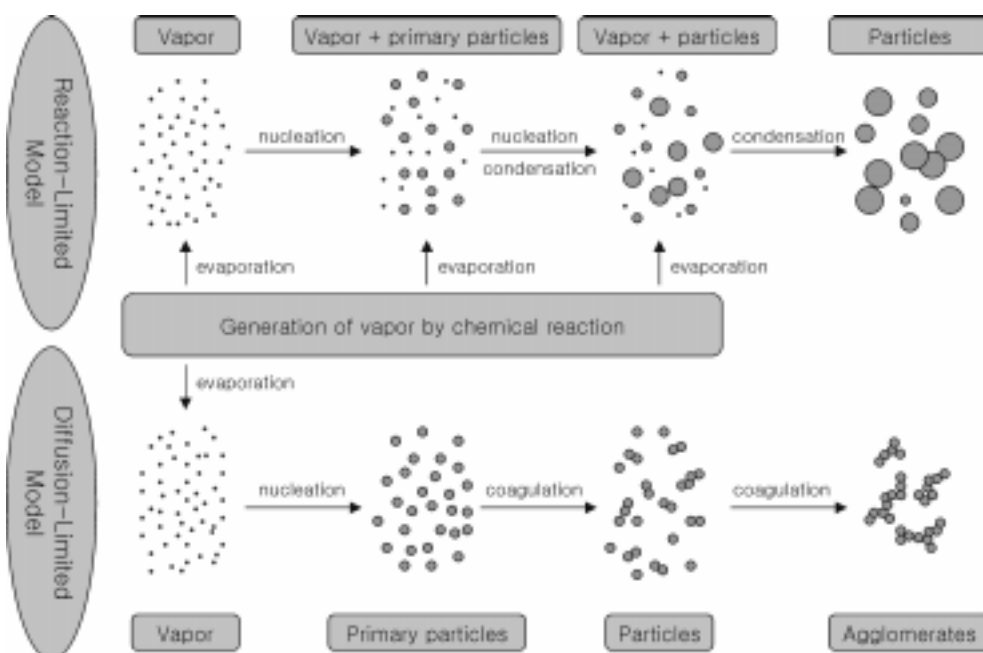


Fig. 1. Description of aggregation process according to reaction-limited and diffusion-limited model.

일으켜 최종적으로 구형의 큰 입자를 생성시킨다.

지금까지의 연구[3, 5, 12, 13]에서는 최종 입자의 형상을 토대로 입자의 형상이 구형이 되었을 경우에는 소결(sintering)현상이 응집체의 형상을 결정하는 주요 기작으로 설명되었지만, 본 연구에서는 온도분포나 반응물질의 농도 등에 의해 영향을 받는 반응속도가 입자의 형상에 주는 영향에 관해 설명되었다.

Fig. 1에 설명한 이러한 두 가지 에어로졸의 형성과정을 모델화한 것 중 대표적인 것으로는 Eden에 의해 개발된 입자의 표면을 성장시키는 반응제한적 모델(RLA; reaction-limited aggregation model)[15]과 입자를 특정 공간 안에 임의분포시켜 각 입자를 브라운운동을 모사한 랜덤운동을 시켜 입자를 서로 충돌 성장시키는 확산제한적 모델(DLA; diffusion-limited aggregation model)이 있다[14, 15].

2-1. 응집체 모델

반응 지배적 모델의 대표적인 모델로는 Eden이 개발한 모델이다[15]. 원점에 seed 입자를 두고 seed 입자 주위에 입자들을 하나씩 부착시켜 나간다. 이때, 응집체를 구성하고 있는 모든 기본입자들은 새로운 입자가 부착될 확률이 동일하도록 유지된다. 이렇게 성장한 응집체의 모양은 Fig. 2(a)에서 나타낸 것과 같이 응집체의 모양은 밀집된 구조를 갖는다. 이러한 모델이 갖는 물리적 의미는 반응가스로부터 생성물 가스로 전환 지속적으로 이루어져 생성물의 증기(vapor)가 반응물질로부터 지속적으로 생성되어 입자의 성장이 응집보다는 입자표면에 증기의 부착에 의한 성장 즉, 응축이 지배적인 경우를 모사한 경우라고 할 수 있다. Fig. 2(a)는 3차원의 Eden 모델에 의한 응집체 최종형상을 나타낸 것으로 프랙탈 차원은 공간차원과 같은 3.0 값을 나타내었다. 이는 Eden 모델에 의해 생성된 응집체의 구조는 그림에서 본바와 같이 매우 밀집된 구조임을 알 수 있다. 이 모델에서는 사용된 입자들의 크기는 기준 입자들과 같은 크기의 입자들이 응집체의 성장에 이용되었지만, 실제 입자의 성장에는 입자와 입자간의 충돌에 의한 성장이라기보다는 기준 입자와 증기의 충돌로 인한 입자의 성장이므로 기준입자보다 매우 작은 크기의 증기가 모델에 사용된다면 보다 매끄러운 구형의 입자가 생성될 것이다.

반응제한적 응집체 모델에 반해 확산제한적 응집체 모델은 초기에 특정공간 안에 입자들을 임의 분포시켜 두고 그 공간 안에서 각 입자들을 임의의 걷기 운동시킴으로써 공간 안에 있는 입자들의 상호충돌로 인한 응집체의 형성을 모사한다[14, 15]. 이런 과정을 거쳐서 초기 1,000개의 입자로 수행된 DLA 모델의 최종 3차원 형상을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 이 입자의 프랙탈 차원은 3.0인 Eden 모델과는 달리 1.74를 나타냈다. 이는 표면성장기에 의한 응집체의 형성으로 이루어진 매우 밀집된 구조

의 응집체와는 달리 입자의 확산충돌에 의한 응집체의 최종 형상은 매우 불규칙적이면서 응집체를 구성하고 있는 기본입자의 수밀도도 매우 낮은 사슬구조의 형상이 됨을 알 수 있다.

2-2. 화학반응

본 연구에서 화염온도에서 화학반응속도가 다른 SiCl_4 와 TiCl_4 두 가지 종류의 화학물질을 사용하여 고온의 화염온도에서 산화반응을 시켜 각각 SiO_2 와 TiO_2 입자를 생성하였다.

고온의 화염 중에서 SiCl_4 의 산화에 의해 생성되는 실리카(SiO_2) 입자는 생성과 동시에 열역학적으로 매우 안정되고 임계입경(critical diameter) 이상의 크기 입자가 된다[17]. 이들 입자는 주로 응집에 의해 응집체를 형성하게 된다. 이러한 특징으로 인해 실리카 생성과 성장은 응집 과정을 이해하는데 아주 중요한 역할을 할 뿐 아니라 상업적으로도 아주 다양하게 응용되고 있다[18]. 화염 내에서 여러 중간생성물이 있으리라 생각되지만 고온 산화반응일 경우 전체적인 반응식은 다음과 같고, 또한 이 반응은 1차 반응(1st-order reaction)을 하는 것으로 알려져 있다[17-21].



$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \quad A: \text{SiCl}_4 \text{ or } \text{TiCl}_4 \quad (2)$$

위 식 (1)에서 Arrhenius 관계식으로 반응속도상수 k 값은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서 pre-exponential factor, A 와 활성화 에너지(activation energy), E_a 값은 몇몇 연구에서 실험에 의해서 측정된 값이 사용되었으며 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Values of pre-exponential factor(A) and activation energy(E_a) in Arrhenius relation given from other studies

	E_a (kcal/mole)	A (sec^{-1})	Ref.
SiCl_4	98	8×10^{14}	[17]
	96 ± 5	1.7×10^{14}	[16]
TiCl_4	21.2 ± 0.8	8.26×10^4	[18]
	18.3		[19]

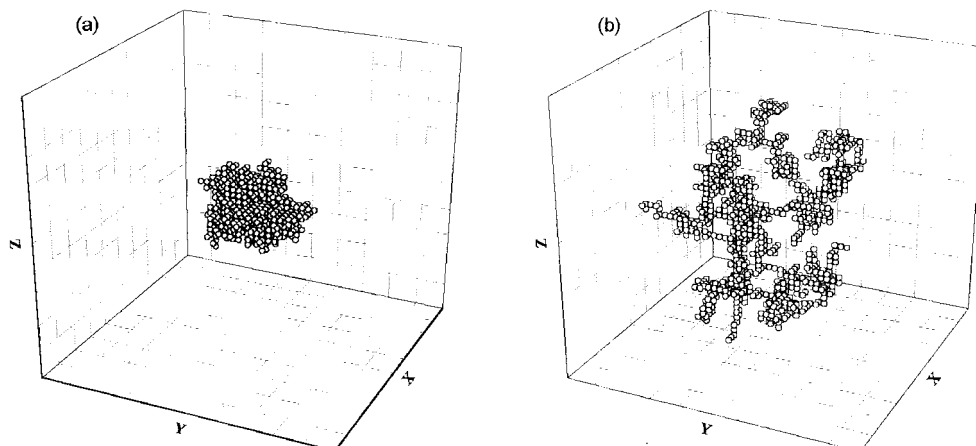


Fig. 2. Morphology of aggregates generated by (a) reaction-limited model and (b) diffusion-limited cluster aggregation model.

2-3. 프랙탈 차원과 광산란이론

미세 먼지 입자나 콜로이드상의 입자와 같은 작은 입자들은 브라운 운동을 통해서 서로 비가역적으로 부착되어 응집체를 형성한다. 이런 응집체들의 모양은 사슬구조처럼 불규칙하며 내부 밀도가 균일하지 않다. 이와 같이 형태가 불규칙하며 내부 밀도가 중심에서 멀어질수록 평균적으로 낮아지는 모양을 가진 구조물을 프랙탈 구조물이라 부른다. 이들의 밀도 등을 기술하는데는 프랙탈 차원(fractal dimension)으로 표현한다. N 개의 기본입자로 이루어진 응집체의 회전반경은 응집체의 질량 중심으로부터 각 기본 입자까지의 거리 r_i 의 항목으로 다음과 같이 정의된다.

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i m_i r_i^2 \quad (4)$$

자기유사성(self-similarity)을 갖는 큰 응집체는 질량 프랙탈(mass fractals)로 설명할 수 있다. 그리고, 질량과 회전반경, R_g 와는 다음과 같은 관계를 갖는다[10, 22, 23].

$$N = k_0 \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f} \quad (5)$$

여기서 N 은 응집체 내의 기본입자(primary particle)의 수, R_g 는 응집체의 회전반경(radius of gyration), a 는 기본입자의 반경, k_0 는 상수, D_f 는 프랙탈 차원이다. 이 식은 $N \propto R_g^{D_f}$ 로 간단히 나타낼 수 있으며, 프랙탈 차원, D_f 의 값은 응집체의 프랙탈 차원을 수치적으로 설명한다.

에어로졸 반응기와 같은 고온에서의 응집체의 형성과정과 형상에 관한 연구에는 광산란법과 같은 비접촉식 측정기술이 필수적으로 이용되어야만 한다. 이에 본 연구에서 사용된 광산란 이론을 개략적으로 설명하고자 한다. 응집체의 형상을 실험적으로 측정하기 위해 정적 산란(static light scattering) 이론이 널리 사용되어 지는데, 응집체 시스템에 의한 광산란강도, $I(q)$ 는 다음 식으로 설명된다[22, 23].

$$I(q) = c I_0 n^2 \sigma^m S(q) \quad (6)$$

여기서 c 는 보정상수이고 I_0 , n , σ^m 과 $S(q)$ 는 입사광 강도, 응집체내 기본입자의 수밀도, 기본입자의 산란 단면적 그리고 응집체의 구조인자를 각각 나타낸다. 또한, 식 (6)에서 산란벡터, q 의 크기는 다음 식과 같다.

$$q = 4\pi\lambda^{-1} \sin(\theta/2) \quad (7)$$

여기서 λ 는 입사광의 파장이고 θ 는 산란각도를 나타낸다.

qR_g 값을 기본으로, $qR_g \ll 1$ 인 경우 Rayleigh 영역, $qR_g \leq 1$ 인 경우 Guinier 영역, 그리고 $qR_g \gg 1$ 인 경우 power-law 영역으로 나눌 수 있다[22, 23]. 이 중에서 응집체의 형상과 관련있는 power-law 영역에 대해서만 살펴보자.

Power-law 영역, 즉 $qR_g \gg 1$ 인 영역에서는

$$S(q) = CC_p (qR_g)^{-D_f} \quad (8)$$

식 (8)에서 C 는 단일응집체의 구조인자에 의존하는 상수이고, 일반적으로 $C=1$, C_p 는 응집체의 크기분포에 의존하는 상수이다.

식 (5)와 (8)을 식 (6)에 넣으면 다음과 같은 식이 된다.

$$I(q) = c I_0 n_0^2 \sigma^m C_p k_0 (aq)^{-D_f} \quad (9)$$

$n_0 = nN$ 는 단위 부피당 기본입자의 총 수를 나타내고, 응집체 형성 과정에서 새로운 입자가 생성되지 않으면 이 값은 보존된다. 식 (9)에 의하면 $I(q)$ 대 q 의 log-log 그래프의 기울기는 $-D_f$ 를 나타낸다. 그러므로 응집체의 프랙탈 차원을 측정할 수 있다[22, 23].

3. 실험

본 연구에서는 응집체의 형상을 수치적으로 표현할 수 있는 프랙탈 차원을 측정하기 위해 광산란 시스템이 사용되었으며, 열영동 채취법을 이용한 입자 채취 후 전자현미경으로 실제 입자의 형상을 비교하였다.

3-1. 광산란 측정장치와 화염 에어로졸 반응기

Fig. 3은 광산란 측정장치의 개략도를 나타낸 것으로 광학 테이블 위에 레이저를 설치하고, 화염 에어로졸 반응기 주위에는 회전원판을 설치한다. 회전원판 위에 광증배관(PMT; photo multiplier tube)을 설치하여 회전원판을 각도에 따라 이동시키면서 레이저에 의한 산란신호를 측정하였다. 화염 에어로졸 반응기 또한 z 축으로 이동시키기 위해 이송장치를 이용하여 선형적으로 이동시키면서 반응기의 위치에 따른 입자의 형상을 측정할 수 있도록 하였다. 632.8 nm 파장의 수직방향으로 편광된 He-Ne 레이저를 사용하였다. 차폐(chopper)를 지난 레이저신호는 화염 에어로졸 반응기로 보내지고, 반응기에서 생성된 에어로졸들은 이 레이저광을 산란시킨다. 산란된 레이저광은 광증배관을 통해 증폭시켰다. 광산란 측정법에 있어서 산란신호는 주변 광에 의한 노이즈(noise)에 비해 아주 약하기 때문에 최대한 S/N비(signal/noise ratio)를 높여야만 한다. 그래서 슬릿(slit)을 통해서 주변광의 유입을 가능한 억제하였다. 산란된 신호 중에서 수직방향으로 편광된 신호만을 필요로 하기 때문에, 편광렌즈를 설치하였으며, 편광렌즈를 통해 들어오는 신호를 다시 한번 광학필터(laser line filter)로 632.8 nm 파장의 광만 필터링하고 광증배관을 통해 신호를 증폭했다. 광증배관을 통해 록인앰프(lock-in amplifier)로 들어오는 신호를 차폐의 주파수를 참고로 하여 노이즈를 제거하였다. 산란각도에 따른 광신호를 측정하기 위해 자체 제작된 이송장치를 이용하여 광증배관의 위치를 정밀하게 제어했다. 또한, 화염 에

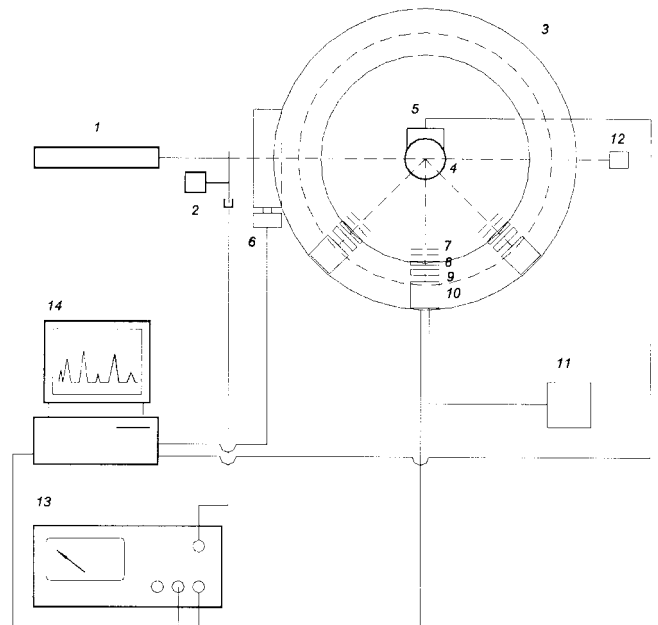


Fig. 3. Schematic of light scattering measurement system.

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1. Laser | 8. Polarizer |
| 2. Chopper | 9. Laser line filter |
| 3. Rotator | 10. Photomultiplier tube |
| 4. Burner | 11. High voltage supplier |
| 5. Axial control motor | 12. Beam trap |
| 6. Angular control motor | 13. Lock-in amplifier |
| 7. Slits | 14. Data acquisition system |

에어로졸 반응기 끝단에서부터 축방향거리에 따른 산란 신호 측정을 위해 z 축 방향으로도 이송장치를 설치하였다. 이 이송장치들은 스텝모터(step motor)를 사용하여 제작되었으며, 스텝모터는 컴퓨터를 통해서 제어함으로써 정밀한 위치 제어가 가능하도록 하였다. 산란각도에 따른 신호는 5° 간격으로 20° 에서 160° 까지 측정되었으며, 이 중에서 선형성을 보이는 각도만 선택하여 사용하였다. z 축 방향으로 5 mm, 10 mm, 20 mm, 30 mm, 40 mm, 그리고, 50 mm를 측정하였다. 목인앰프에서 처리된 신호들은 데이터 수집장치(data acquisition system)를 통해서 컴퓨터의 저장장치에 기록되도록 하였다.

Fig. 4는 실험에 사용된 화학 에어로졸 반응기로서 Chang과 Biswas[1]가 사용한 평면 화염 에어로졸 반응기(flat flame aerosol reactor)이다. 이 반응기는 직경 26 mm의 알루미늄 관에 내경 1.6 mm, 외경 2 mm의 스테인레스 모세관을 채운 것으로서 예혼합된 가스가 연소된 후 축방향으로 배출될 때 상당히 안정된 형태의 평면화염을 만들어 준다. 확산화염(diffusion flame)의 경우 주변 유체가 불안정할 경우 화염의 유동이 커지

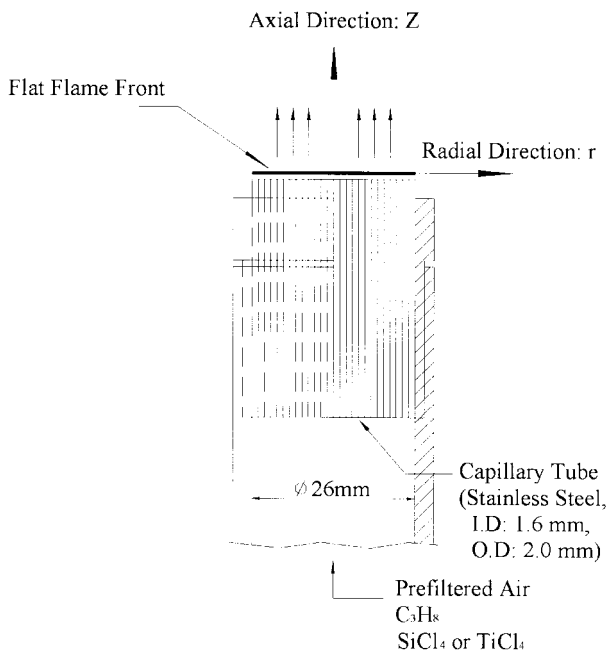


Fig. 4. Schematic of a premixed flat flame burner.

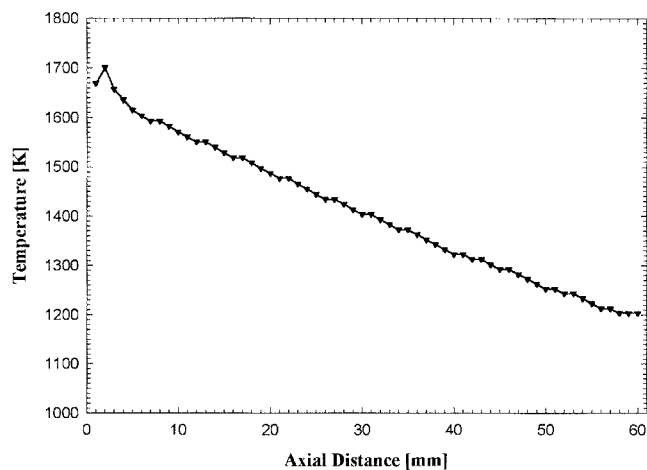


Fig. 5. Corrected centerline temperature variation along to axial distance, z , at $r=0$ mm.

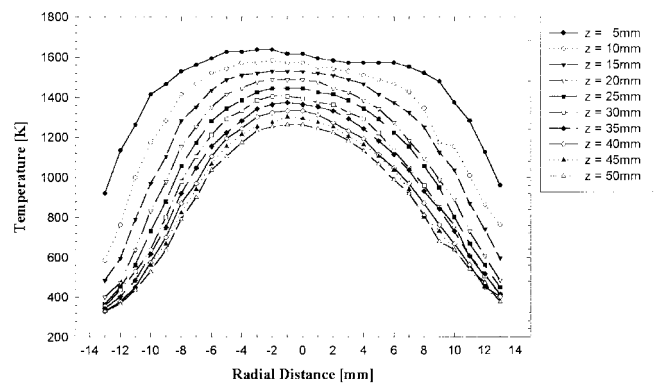


Fig. 6. Corrected radial temperature variation at different axial locations.

기 때문에, 화염에서 생성되는 에어로졸의 형상을 측정하고, 해석하는데 있어 많은 오차유발 요인이 될 수 있다. 반면에 평면화염의 경우는 상당히 안정적이므로 축방향으로 정상상태의 일차원 유동장을 형성한다.

Fig. 5와 6은 본 화학 에어로졸 반응기의 z 축 방향으로 측정된 온도 분포 및 버너의 반경방향으로 측정된 온도 분포를 나타낸 것으로 화염에서의 최고 온도는 버너표면으로부터 2 mm인 지점에서 최고 온도인 1,701 K를 나타내었다. 온도 측정은 R Type(Pt 100%-Pt/Rh 13%)의 열전대를 사용하였으며, 측정된 온도는 주위 가스의 대류로 인한 열전대 정선비드(junction bead)로의 열전달이 정선비드의 복사에 의한 열손실과 같다는 에너지 평형식을 이용하여 보정하였다.

3-2. 화학물질 공급장치 및 입자의 열영동 채취

Fig. 7은 화학 반응물 공급 장치의 개략도를 나타낸 것으로서, 반응 가스들은 유량조절기(MFC; mass flow controller)를 통해 일정한 유량으로 버너에 공급되며, 반응물질인 SiCl_4 와 TiCl_4 를 버너로 공급하기 위한 운반가스로는 질소가스가 사용되었는데, 질소가스를 SiCl_4 또는 TiCl_4

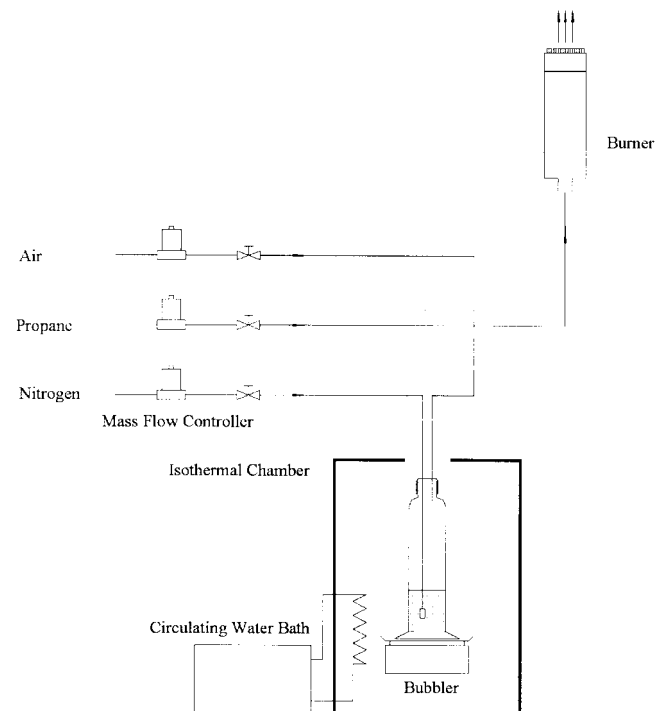


Fig. 7. Schematic of reactants feeding system.

용액으로 통과시켜 증기상으로 버너로 공급했다. 공급되는 반응물질의 양을 일정하게 하기 위해 버블러(bubbler)를 등온 상자 안에 두었으며, 등온 상자의 내벽은 동판을 사용하여 조밀하게 감싸고, 온도 조절은 항온수조의 물을 등온 상자 안으로 공급함으로써 일정하게 유지하였다. 그리고 공급된 화학 반응물질의 양은 실험 전 용액의 양과 실험후의 용액 양을 측정하고 공급된 시간을 측정함으로써 반응물의 주입량을 결정하였다.

Fig. 8은 입자의 열영동 채취를 나타내는 개략도이다. 화염 반응기에

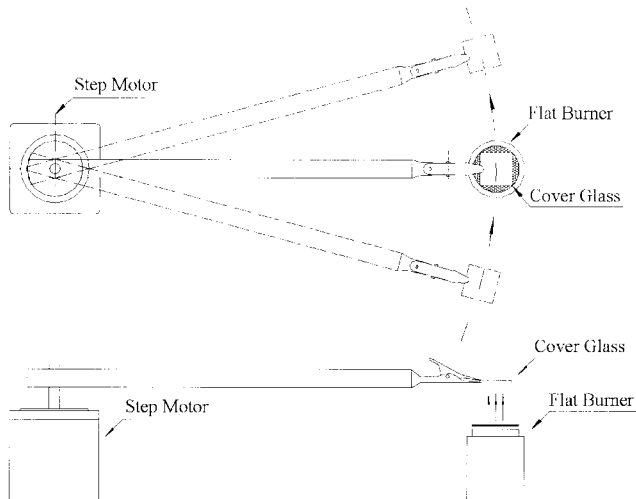


Fig. 8. Schematic of thermophoretic sampling.

서 생성되는 입자와 가스의 온도는 매우 고온이기 때문에 차가운 물체가 이 곳에 삽입되면 입자는 온도가 높은 곳에서 낮은 쪽으로 이동하는 열영동 현상 때문에 순간적으로 차가운 물체에 부착하게 된다. 이러한 입자의 열영동 현상을 이용해서 본 연구에서 생성되는 SiO_2 와 TiO_2 입자를 전자현미경을 통해 관찰하기 위해 채취하였다. 입자를 부착시킬 때 사용된 판은 광학현미경용으로 시판되는 커버글라스(cover glass)를 사용하였다. 그리고 커버글라스를 지지하는 지지대를 스텝모터를 이용하여 일정한 속도로 회전시켜 커버글라스가 화염 에어로졸 반응기 흐름의 내부를 통과하도록 하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 9와 10은 각각 버너의 축방향 위치에 따른 SiO_2 와 TiO_2 입자를 열영동 채취법을 이용해 커버글라스 위에 채취하여 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 촬영한 사진을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 SiO_2 와 TiO_2 입자는 초기에 매우 균일한 크기의 단분산(monodisperse)된 기본 입자들이 생성된다. 이후 SiO_2 입자는 축방향 거리가 3 mm인 지점에서부터 급격한 응집작용으로 인해 기본 입자들로 이루어진 프랙탈 응집체로 형성되었으나, TiO_2 입자는 축방향 거리가 50 mm인 지점까지 지나도 거의 프랙탈 응집체를 형성하지 않고 단지 기본 입자의 크기만 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 9는 열영동 채취법을 이용하여 본 연구에서 사용된 화염 에어로졸 반응기에서 생성된 SiO_2 입자의 SEM 사진으로서 z축 방향으로 증가할수록 입자의 형상의 프랙탈 구조를 나타낼 수 있다. 특히 최고 화염 온도를 나타내는 위치인 2 mm를 지나 3 mm 이상에서는 확연한 변화를 관찰할 수 있다. 반면 Fig. 10은 TiO_2 입자의 SEM 사진으로서 프랙탈 구조를 확실히 나타내던 SiO_2 입

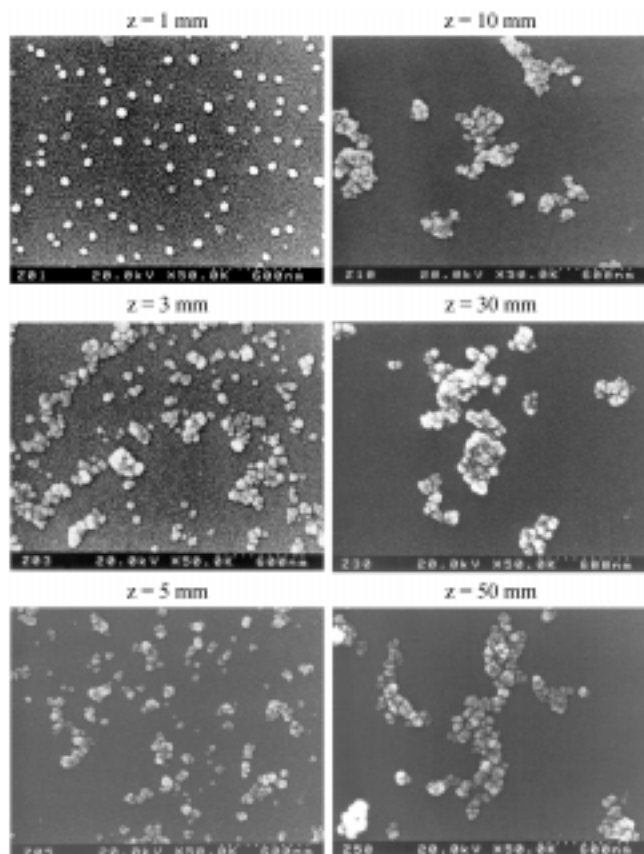


Fig. 9. Scanning electron micrographs of SiO_2 particles generated in the flame aerosol reactor.

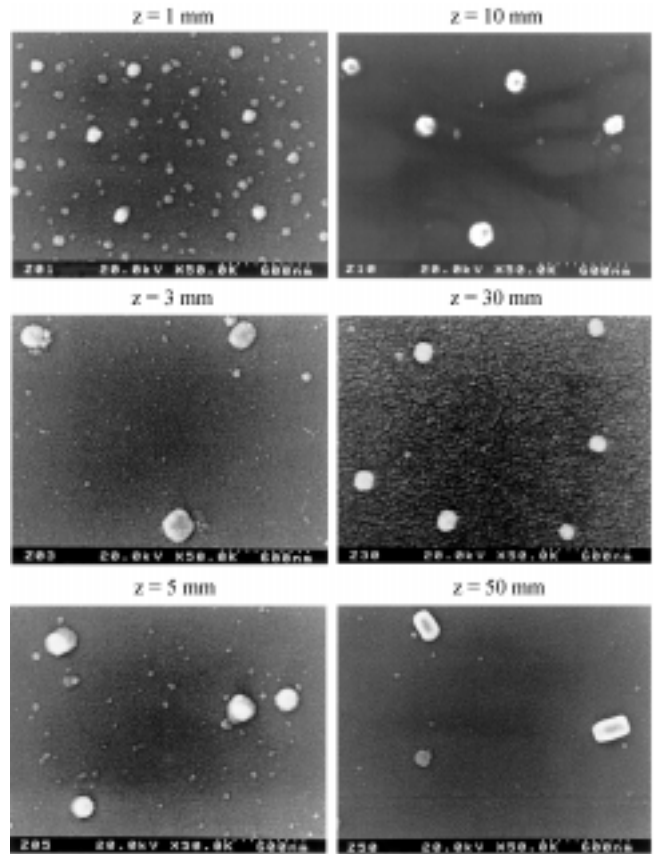


Fig. 10. Scanning electron micrographs of TiO_2 particles generated in the flame aerosol reactor.

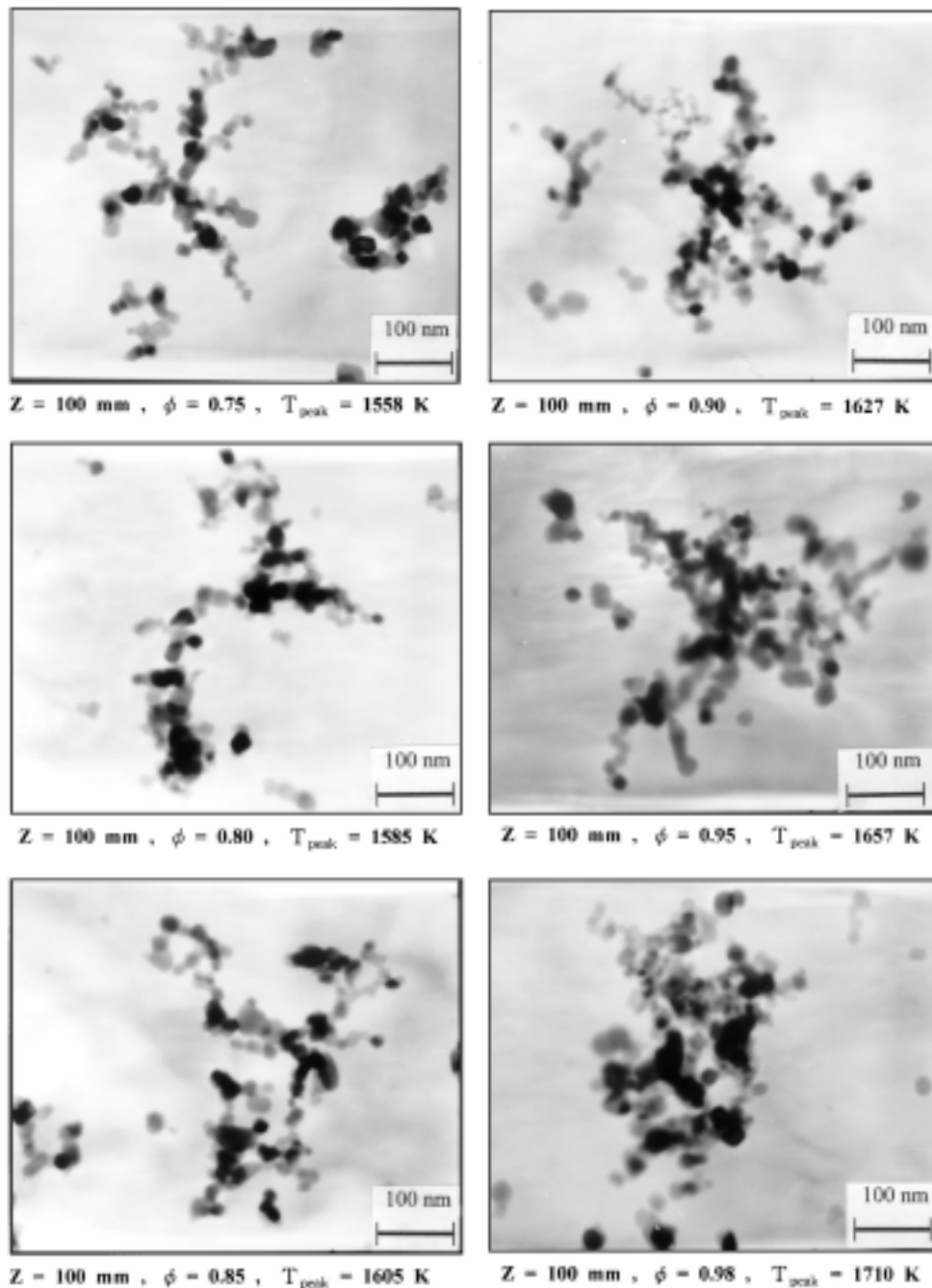


Fig. 11. Trans electron micrographs of TiO_2 particles sampled at $z=100$ mm in the flame aerosol reactor.

자외는 달리 입자의 형상은 z 축 방향으로 진행됨에 따라 거의 구형의 형상에서 변화가 없음을 확인할 수 있다. 이는 앞에서 설명한 모델의 경우와 같이 SiO_2 입자는 확산제한적 모델에 근사하게 성장을 하고 TiO_2 입자는 반응제한적 모델에 근사한 성장을 하기 때문에 설명될 수 있다. SEM을 사용하여 파악된 응집체의 형태는 Fig. 9 및 10의 결과에서처럼 확산제한적 혹은 반응제한적인 관점에서 보는 입자의 형성과정을 개략적으로 잘 보여주고 있지만 입자의 전개과정에 몇 가지 검토되어야 할 사항을 안고 있다. 그것은 응집체를 이루는 기본 입자의 크기가 기존의 자료[3, 5, 12, 13]에 비해 상대적으로 크게 나타난다는 것과 Fig. 9의 초기단계 즉 $z < 5$ mm의 좁은 거리증가 영역에서 보여진 것처럼 대략적인 입자의 크기의 증가가 일관성을 가지지 못함이 그것이다. 이는 고온영역에서 나타나는 입자에 대한 소결(sintering)의 영향이 응집체구

조 형성에 역할을 하기 때문으로 생각되며 측정시료포집시의 나타난 기술적 오차로 볼 수가 있다. 하지만 이러한 초기 영역의 오차가 흐름 전체에 대한 응집체구조의 변화의 비교 평가에는 큰 영향을 미치지 않는다. 고온 화염 분위기에서의 입자 구형화에 대한 설명으로 소결현상이 주요 기작으로 설명되어 왔다. 소결현상은 용점(melting point) 이상의 고온에 노출된 복잡한 프랙탈 구조를 갖고 있던 응집체가 소결되어 구형의 입자로 변화되는 것에 영향을 준다. 하지만, 용점이하의 온도에서는 소결현상이 급격히 약화된다. 본 연구에 사용된 SiO_2 입자 및 TiO_2 입자의 용점은 각각 2,000 K, 2,100 K 이상인 것으로 알려져 있지만, 본 연구에서 사용된 화염의 최고 온도는 1,701 K으로서 SiO_2 입자 및 TiO_2 입자의 용점보다는 낮은 온도이므로 소결에 대한 영향이 상대적으로 낮다고 볼 수 있다. 그러므로 Fig. 10에 제시된 구형의 TiO_2 입자는 소결

Table 2. Experimental conditions used for particle aggregation in the flame aerosol reactor

Air flow rate, cm ³ /min	3411
Propane flow rate, cm ³ /min	129
Equivalence ratio	0.90
Carrier gas flow rate, cm ³ /min	60
SiCl ₄ feeding rate, g/min	0.0758
TiCl ₄ feeding rate, g/min	0.0419

Table 3. Size of basic unit particles in the aggregates with respect to the combustion equivalence ratios

	Equivalence ratio, ϕ					
	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	0.98
Number of samples	23	13	18	17	15	10
Mean diameters(nm)	22.1	26.8	29.9	25.8	34.3	34.5
Standard deviation in diameters	5.8	4.5	6.2	5.8	9.3	6.2
Minimum of diameters(nm)	11.8	21.2	22.2	18.6	19.8	19.8
Maximum of diameters(nm)	32.8	38	44.9	40.3	49	49

현상이 주요 기작으로 작용된 것이라기보다는 앞에서 설명된 것처럼 지속적인 반응으로 생성물의 증기가 입자의 표면에 충돌하여 입자의 표면성장으로 인한 구형입자의 생성 즉 반응제한적 입자생성과정에 의한 결과임을 나타내준다. 이러한 반응제한적 모델의 적용 예는 결국 입자의 성장이 반응물질의 반응속도조절에 의해 입자의 성장시간이 조절될 수 있다는 것을 나타내므로 미세한 크기영역의 입자에 대한 크기조절 가능성을 제시하고 있다. 이러한 논점은 Fig. 11의 자료 및 Table 3의 자료에 의해 추가 설명된다. Fig. 11은 연소반응의 당량비 ϕ 를 변화시키면서 반응기의 흐름방향 위치 $z=100$ mm의 고정된 위치에서 TiO₂ 응집체를 포집하여 나타나는 응집체의 형상을 TEM으로 관찰한 것이다. Fig. 11에서 나타나는 주요 정보는 연소반응의 당량비의 ϕ 의 증가에 따라 입자의 형상에 영향결정에 영향을 주는 확산제한형 공정과 반응제한형 공정이 주요기작으로 그 과정에서 응집체를 이루는 기본입자의 크기가 달라진다는 것과 응집체의 크기가 달라지는 것이다. 산화과정에서 연소 당량비가 증가하면 화염온도는 높아지는 반면 주어진 전구물질의 농도에 대한 산소농도가 상대적으로 작아진다. 이 때문에 입자의 생성과정은 산소농도가 낮아짐으로 인해 나타나는 산화반응율의 감소와 온도증가에 따라 나타나는 산화반응율의 증가에 따른 경쟁적 영향을 받게 된다. 그러므로 전구물질로부터 기본입자가 형성되는 초기반응에서부터 완전한 응집체가 형성되는 최종단계까지 시간적으로 정도의 차이는 있지만 반응제한적 응집의 영향이 일관성 있게 전개된다는 것이다. 물론 이 과정에서 온도의 역할은 응집체 구조결정에 일어나는 소결에 많은 역할을 하는 것은 분명하다. 하지만 당량비가 $\phi=0.98$ 에서 $\phi=0.75$ 로 변동되는 동안 화염온도 차가 150 °C 이내를 유지하기 때문에 당량비 차이에 따라 나타나는 동안 소결의 영향은 거의 비슷하다고 볼 수 있다. 따라서 Fig. 11에서 $\phi=0.98$ 의 경우가 $\phi=0.75$ 인 경우 보다 큰 기본입자를 가지는 이유는 산소부족으로 인한 전구물질의 산화를 감소에 기인하는 반응제한적 응집작용의 완만해짐이 상대적으로 더 중요한 기작으로 작용된 때문으로 판단된다. Table 3은 Fig. 11에 나타난 각 조건에서의 TEM 사진에서 나타난 구형의 형태의 기본입자를 영상처리하여 정량적인 평균크기를 나타낸 것이다. 상용의 영상처리 소프트웨어[24]를 사용하여 기본입자를 선택할 때는 입자의 형상이 구형을 가지면서 입자의 영역내부의 명암도(gray level)의 편차가 일정값 이하를 가지는 것만으로 선택되었다. 이렇게 한 이유는 두 개 이상의 기본입자가 뭉쳐서 응집체를 이룬 경우 입자의 TEM 명암도가 달라지기 때문이다.

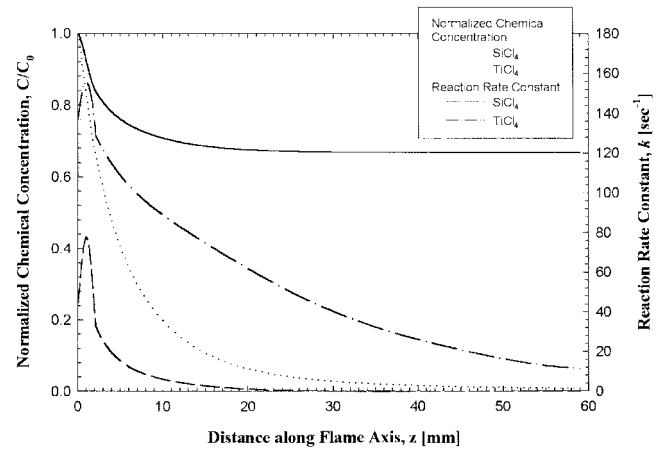
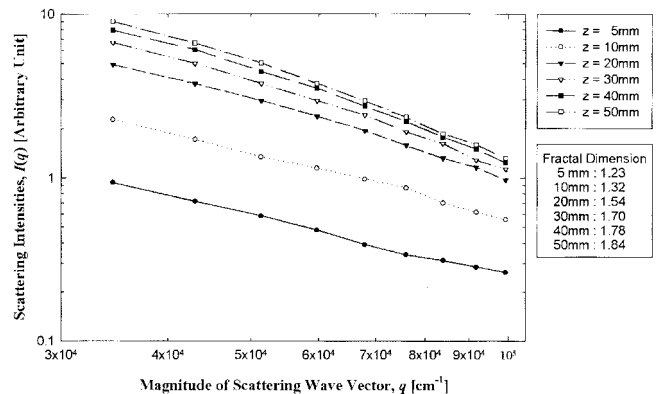
**Fig. 12. Normalized chemical concentrations and reaction rate constants in the flame aerosol reactor along to axial distance.**

Fig. 12는 본 연구에 사용된 화염 에어로졸 반응기에서 측정된 온도에 의거하여 반응물질의 농도변화 및 반응속도를 버너의 z 축 방향으로 계산한 결과이다. 화학반응 측면에서도 반응물질인 SiCl₄는 반응기 입구에서 짧은 시간 내에 순간적으로 분해되고 그 후에는 거의 분해되지 않는다. 이는 생성물인 SiO₂ 입자의 측면에서 볼 때, 화염의 최고온도를 나타내는 2 mm 지점을 지남에 따라 입자들이 순간적으로 생성되고 그 이후 온도가 감소함에 따라 더 이상의 입자의 생성은 발생하지 않고, 응축에 의한 입자성장도 이루어지지 않음을 의미한다. 이로써 본 화염 반응기에서의 SiO₂ 입자의 주요 성장 기작은 입자의 확산응집에 의한 성장이 주요 성장 기작임을 확인할 수 있다. 반면 TiCl₄의 산화반응에 의해 생성되는 TiO₂ 입자의 경우에, TiCl₄의 반응속도 상수는 버너의 전반부에서 뿐만 아니라 버너 후반부에서도 매우 높음을 알 수 있다. 이는 반응 전반부인 고온영역에서 뿐만 아니라, 저온영역에서도 TiCl₄ 분해가 계속해서 진행됨을 의미한다. 즉 지속적으로 진행되는 TiCl₄ 분해는 지속적인 TiO₂ 증기의 생성을 의미하고, 새롭게 생성된 TiO₂ 증기는 기존에 TiO₂ 입자가 존재하는 경우에는 새로운 TiO₂ 기본 입자의 생성, 즉 새로운 핵형성 보다는 기존에 생성된 TiO₂ 입자의 표면에 응축되어진다. 이런 응축현상은 기존에 생성되어 있던 TiO₂ 기본입자의 크기를 점점 증가시키는 작용을 하므로 최종적으로 생성되는 입자의 형상은 앞서 설명한 반응제한적 모델에 의하면 구형의 입자로 성장하게 됨을 알 수 있다. 이로써 TiO₂ 입자 생성의 주요 기작은 입자의 표면에 계속적으로 생성되는 생성물의 증기가 입자의 표면에 부착함으로써 구형에 가까

**Fig. 13. Angular scattering intensities by SiO₂ aggregates and its fractal dimensions along to axial distance.**

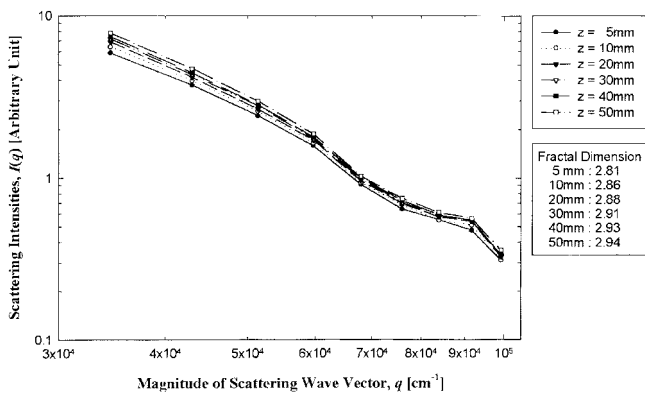


Fig. 14. Angular scattering intensities by TiO_2 aggregates and its fractal dimensions along to axial distance.

은 입자로 성장해 가는 응축이 지배적인 성장 기작임을 확인할 수 있다.

Fig. 13에서 14는 각각 SiO_2 , TiO_2 입자의 산란벡터 크기에 따른 산란 강도를 log-log 그래프로 도식화 한 것으로 식 (9)에 따르면 그래프의 기울기는 프랙탈 차원을 의미하고 그래프의 상대적인 산란강도 크기는 입자의 크기를 의미한다. SiO_2 입자의 산란 그래프에서 버너의 z축방향 위치에 따라 산란강도가 증가하는 것은 시간이 지남에 따른 응집체의 크기가 증가하고 있음을 의미하고, 프랙탈 차원이 증가하는 것은 응집 초기에는 입자들의 응집체가 선형적인 구조를 갖게 되었다가 응집이 계속 진행됨에 따라 응집체의 구조는 복잡한 사슬구조의 프랙탈 구조가 되어 감을 알 수 있다. 최종적으로 프랙탈 차원은 1.83의 값을 나타내고 있다. 이는 본 화염 반응기에서 생성된 SiO_2 입자의 응집체구조는 전형적인 확산지배적 응집체임을 나타낸다. 반면 TiO_2 입자의 산란 그래프에서는 버너의 z축 방향 위치에 따른 프랙탈 차원의 변화는 거의 없이 2.81에서 2.94의 값을 나타내었다. 그리고, z축 방향으로 증가할수록 산란강도의 크기가 증가하고 있다. 이는 응집체의 크기가 시간의 증가와 함께 증가하고 있음을 의미하고 입자의 형상은 성장 초기부터 성장 말기까지 거의 구형에서 변화하지 않음을 보여주고 있다. 산란실험 결과는 전자현미경으로 관찰한 결과와 아주 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 15는 본 연구에서 생성된 TiO_2 입자의 XRD 분석결과를 나타낸다. XRD 분석결과 본 연구의 화염 조건에서 생성된 TiO_2 입자는 광학 촉매효과가 있는 아나타제(anatase) 성분이 주성분임을 알 수 있다. 그러므로 본 연구에서 사용된 화염 에어로졸 반응기는 고순도 TiO_2 촉매 제조를 위해 매우 우수한 방법을 알 수 있다. 또한 화염위치에 따라 생성된 입자의 크기 및 형상이 다르므로 작은 크기의 TiO_2 입자를 코

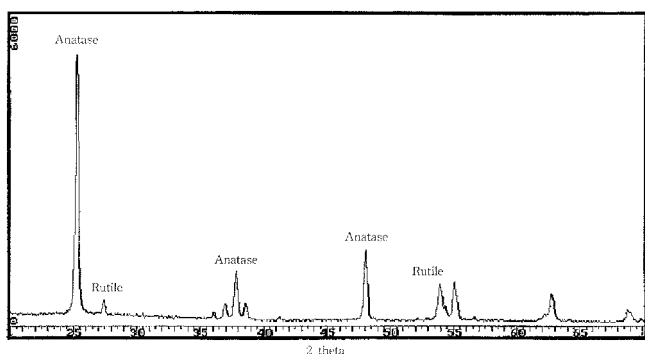


Fig. 15. X-ray diffraction analysis of TiO_2 aggregates generated in the flame aerosol reactor.

팅하고자 하는 물체에 코팅하게 되면 촉매가 갖는 비표면적이 증가하여 촉매의 효율을 증가시킬 수 있게 된다. 이러한 형상제어 기법들은 상업용 분체 생성을 위한 제어변수로서 활용됨에 따라 보다 고부가가치의 분체를 생성할 수 있을 것으로 여겨진다. 그로 인해, 티타니아(titania)와 같은 광촉매 재료 생산에 있어서 비표면적이 제어된 촉매의 제조는 촉매의 성능을 향상시키고 질 높은 촉매를 생산하는 목적에 기여할 수 있을 것이다.

5. 결 론

예혼합 평면 화염 에어로졸 반응기내에서 반응물질의 반응속도에 따른 응집체의 형상변화에 관한 실험적 연구가 수행되었다. 본 연구의 결과를 요약하여 결론을 내리면 다음과 같다.

(1) 본 연구에서 사용된 화염 온도 조건에서 SiO_2 입자의 최종형상은 복잡한 사슬구조를 갖는 프랙탈 구조의 입자가 생성됨을 확인했으며, 입자의 최종 형상을 지배하는 주요 응집체 형성 기작은 확산응집임을 알았고, 이는 입자 형상 모델 중 확산 제한적 모델에 해당됨을 알 수 있었다.

(2) TiO_2 입자의 최종형상은 구형 입자가 생성됨을 확인했으며, 본 연구의 화염 조건에서 TiO_2 입자의 최종 형상을 지배하는 주요 응집체 형성 기작은 생성물 증기가 입자표면에 충돌하여 입자의 표면을 성장시키는 응축이 지배적인 응집체 형성 기작임을 알 수 있었고, 이는 반응 제한적 모델이 TiO_2 입자 형성의 주요 기작에 해당함을 확인했다.

(3) 소결현상이 상대적으로 약화되는 응집 이하의 화염 온도에서 생성되는 구형입자의 성장을 반응물질의 반응속도에 따른 입자의 표면성장 관점으로 설명되었다.

(4) 반응 지배적 응집체 형성 모델을 따르는 TiO_2 입자는 반응물질의 반응속도를 조절함으로써 입자의 성장 속도를 조절하고 이로 입자 크기를 조정할 수 있는 가능성을 제시했다.

(5) 본 연구에 사용된 화염 에어로졸 반응기에서 생성된 TiO_2 입자는 광학촉매로 사용되어 지는 anatase 성분이 주성분임을 확인했다. 또한 반응온도 및 입자의 성장시간을 조절함으로써 입자의 크기 및 비표면적이 제어된 상업적 고부가가치의 분체 생성에 응용될 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특장기초연구사업(과제번호: 98-0200-03-01-3)의 일부로 수행되었으며 지원에 감사 드립니다.

사용기호

- A : pre-exponential factor
- a : radius of primary particle
- C : constant dependent on the form of the single cluster structure factor
- C_p : constant dependent on the size distribution of the aggregates
- C_x : chemical concentration of x-component
- c : calibration constant
- D_f : fractal dimension
- E_a : activation energy
- I : light intensity
- k : reaction rate constant
- k_0 : constant of order unity
- m_i : mass of i-th primary particle
- N : number of primary particles

n	: aggregate number density
n_0	: total number of monomers per unit volume
q	: magnitude of scattering wave vector
R	: gas constant
R_g	: radius of gyration
r_i	: distance from mass center to i -th primary particle
S	: structure factor of the aggregate
T	: temperature
t	: time

그리스 문자

θ	: scattering angle
λ	: wavelength of the incident light
σ^m	: monomer scattering cross section

참고문헌

1. Chang, H. S. and Biswas, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 157 (1992).
2. Chang, H. S., Chang, H. K., Hong, H. Y. and Won, Y. S.: *Environ. Eng. Res.*, **3**, 79(1998).
3. Yang, G. and Biswas, P.: *Aerosol Sci. Technol.*, **27**, 507(1997).
4. Ehrman, S. H., Friedlander, S. K. and Zachariah, M. R.: *J. Aerosol Sci.*, **29**, 687(1998).
5. Ulrich, G. D. and Riehl, J. W.: *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 257(1982).
6. Chung, S. and Katz, J. L.: *Combust. Flame*, **61**, 271(1985).
7. Hung, C. and Katz, J. L.: *J. Mater. Res.*, **7**, 1861(1992).
8. Zachariah, M. R., Chin, D., Semerjian, H. G. and Katz, J. L.: *Appl. Opt.*, **28**, 530(1989).
9. Hurd, A. J. and Flower, W. L.: *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 178(1988).
10. Megaridis, C. M., Dobbins, R. A.: *Combust. Sci. and Tech.*, **71**, 95(1990).
11. Cho, J.: Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea(1999).
12. Akhtar, M. K., Lipscomb, G. G. and Pratsinis, S. E.: *J. Aerosol Sci.*, **21**, 83(1994).
13. Hebrard, J. L., Nortier, P., Pijolat, M. and Soustelle M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 146(1990).
14. Kolb, M., Botet, R. and Jullien, R.: *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1123(1983).
15. Jullien, R. and Botet, R.: "Aggregation and Fractal Aggregates," World Scientific, Singapore(1987).
16. Meakin, P.: *Phys. Rev. A*, **27**, 1495(1983).
17. Suyama, Y. and Kato, A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 146(1976).
18. Power, D. R.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 295(1978).
19. French, W. G., Pace, L. J. and Foertmeyer, V. A.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 2191(1978).
20. Pratsinis, S. E., Bai, H. and Biswas, P.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2158 (1990).
21. Antipov, I. V., Koshunov, B. G. and Gofman, L. M.: *J. Appl. Chem., USSR(Engl. Transl.)*, **40**, 11(1967).
22. Wang, G. M. and Sorensen, C. M.: *Phys. Rev. E.*, **60**, 3036(1999).
23. Sorensen, C. M.: in K. S. Birdi(Ed.), "Handbook of Surface and Colloid Chemistry," CRC Press, Boca Raton, FL, 533(1997).
24. "Sigma Scan Pro 5.0 User's manual," SPSS Science(1999).