

## 입자 영상 처리 시스템을 이용한 콜로이드 입자의 제타포텐셜 측정 및 나노유체 분산 특성 연구

### A Study on the Zeta Potential Measurement and the Stability Analysis of Nano Fluids using a Particle Image Processing System

이재근\*, 김성찬\*, 김희중\*\*, 이창건\*, 주찬홍\*\*, 이래철\*\*  
J. K. Lee\*, S. C. Kim\*, H. J. Kim\*\*, C. G. Lee\*, C. H. Ju\*\*, L. C. Lee\*\*

#### Abstract

Zeta potential measurements of colloid particles suspended in a liquid are performed by a Zeta Meter developed. There are many applications of colloid stability in spray technology, paints, wastewater treatment, and pharmaceuticals. Zeta potentials of charged particles are obtained by measuring the electrophoretic velocities of the particles using video enhanced microscopy and image analysis program. The values of zeta potential of polystyrene latex(PSL), silica(SiO<sub>2</sub>), polyvinylidene difluoride(PVDF), silicon nitride, and alumina particles in deionized (DI) water were measured to be -40.5, -31.9, -25.2, -15.1 and -10.1 mV, respectively. The particles having high zeta potential less than -20 mV are stable in DI water, because the double layers of them have strong repulsive forces mutually, and the particles having low zeta potential over -20mV are unstable due to Van Der Waals forces. Silica(>20 nm), PSL, aluminum and PVDF particles were found to be stable that would remain separate and well disperse, while silicon nitride and alumina particles were found to be unstable that would gradually agglomerate in DI water.

Key words: Zeta Potential(제타포텐셜), Colloids(콜로이드), Electrical Double Layer(전기적 이중층), Electrophoretic Velocity(전기이동 속도)

#### 1. 서론

도료 분무 공정이나 입자 분무 건조, 그리고 입자 발생 장치 등과 같이 콜로이드 입자를 부유시킨 액체의 분무 공정에서, 액체 내에 부유하는 콜로이드 입자의 분산도와 안정성은 분무 및 미립화 특성에 있어 중요한 요소중의 하나이다. 즉, 콜로이드 입자가 불안정하게 부유되어 있는 경우, 입자들은 응집 현상에 의해 물

치게 되고, 결과적으로 분무 노즐의 막힘이나 분무 액적 분포의 불균일 등 많은 성능 저하를 초래하고 있다. 이로 인하여 액체에 부유하는 콜로이드 입자의 분산도와 안정성에 대한 관심이 증가하고, 콜로이드 입자의 분산도와 안정성을 판단할 수 있는 기준으로 콜로이드 입자의 표면 전위인 제타포텐셜이 적용되고 있다. 제타포텐셜이란 액체에 부유하는 콜로이드 입자의 표면 전기적 특성으로서, 부유 물질끼리 또는 부유 물질과 필터 등의 표면에서의 전기적 인력과 반발력의 기준으로 사용되며 일반적으로 제타포텐셜의 크기 값은 수 mV이다.

\* 부산대학교 기계공학과

\*\* 세방전지(주) 중앙전지기술연구소

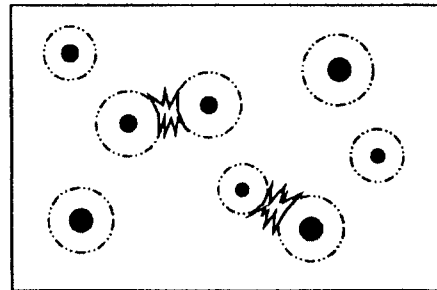
콜로이드(Colloid) 입자가 극성 물질과 접촉하게 되면 그 물체는 표면 전하를 가지게 된다. 이런 현상은 물체의 표면 분자가 극성 물질과의 접촉으로 이온화되거나, 또는 물체가 반대 극성의 이온을 흡수, 분리함으로써 일어나게 된다<sup>(1)</sup>. 콜로이드 입자의 표면 전하에 의하여 입자의 분산도와 안정성이 결정되며, 콜로이드 입자를 이용한 많은 공정에서 입자의 분산도를 조절하기 위하여 제타포텐셜 측정용 시도하고 있다. 이러한 콜로이드 입자의 제타포텐셜 조절을 통하여, 도료 산업, 분산제, 제지, 의약 분야에서는 입자의 제타포텐셜을 증가시켜 입자간의 분산도를 증가시키고, 반면에 폐수 처리, 용집 공정에서는 제타포텐셜을 감소시켜 입자간의 용집을 증가시킨다.

본 연구에서는 콜로이드 입자의 분산 전처리 과정으로서, 입자의 동전기 특성을 이용하여 액체 내에 존재하는 콜로이드 입자의 제타포텐셜을 측정하는 Zeta Meter 장치를 구성하여, 콜로이드 입자의 분산 안정성과 액체의 pH 조건에 따른 입자 분산 특성을 분석하고자 한다. 액체 내에서 음전기를 띤 콜로이드 입자가 외부 전기장 하에서 양의 전극으로 움직이게 되는데 주어진 전기장 하에서 입자속도를 측정함으로써 그 입자가 띠고 있는 표면 전기적 특성인 제타포텐셜의 값을 측정할 수 있다.

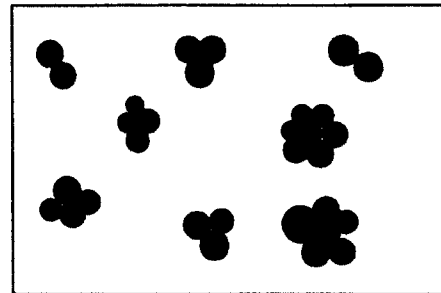
## 2. 제타포텐셜과 그 응용

### 2.1. 콜로이드 입자의 안정성

콜로이드(Colloid) 입자가 극성 물질과 접촉하게 되면 그 물체는 표면 전하를 가지게 된다. 이런 현상은 물체의 표면 분자가 극성 물질과의 접촉으로 이온화되거나, 또는 물체가 반대 극성의 이온을 흡수, 분리함으로써 일어나게 되며, 입자의 표면 전하는 용액의 pH를 조정하고 이온의 종류를 바꾸거나, 표면 활성제를 사용하여 조절할 수 있다. 액체 내에 부유하고 있는 콜로이드 입자의 분산도와 입자 안정성은 이러한 입자 표면 전하의 크기로서 판단할 수 있다.



(a) Charged particles repel each other.  
(Zeta potential: -40 mV)



(b) Uncharged particles are free to collide and aggregate. (Zeta potential: 0 mV)

Fig. 1. Colloid behavior of charged and uncharged particles.

안정한 콜로이드는 콜로이드 입자가 서로 분리, 분산되어 있는 것을 말하며, 불안정한 콜로이드는 콜로이드 입자가 점차 한 덩어리로 뭉치는 것을 말한다. Fig. 1은 액체에 부유하는 콜로이드 입자의 안정성에 대해 나타낸 것이다. (a)처럼 표면 전위가 높으면 입자들 간의 반발력으로 인해 콜로이드는 안정하게 된다. 반대로 (b)처럼 표면 전위가 낮으면 입자의 자유 브라운 운동으로 인해 입자들이 충돌하고 뭉쳐서 불안정한 상태가 된다. 일반적으로 부유물이 전기적으로 안정되어 있고 제타포텐셜이  $-20\text{ mV}$  이하이면 콜로이드 입자는 안정되어 있다고 볼 수 있으며, 안정된 입자는 그 반발력으로 입자간의 거리가 반데르발스(Van Der Waals) 인력이 생기지 않을 충분한 거리를 유지하도록 한다. 제타포텐셜이란 액체 속에 부유하는 콜로이드 입자의 표면 전기적 특성인 전위이다. 이는 부유물질끼리 또는 부유물질

Table 1. Stability of charged particles  
(ASTM DM D4187-82)

Stability characteristics	Zeta potential (mV)
Strong agglomeration	+ 5 to - 5
Incipient instability	- 10 to - 30
Moderate stability	- 31 to - 40
Good stability	- 41 to - 60
Excellent stability	- 61 and up

과 필터 등의 표면에서의 전기적 인력과 반발력의 기준으로 사용되며 일반적으로 제타포텐셜의 크기 값은 수 mV이다. 그리고, Table 1은 제타포텐셜에 따른 콜로이드 입자의 안정성을 나타낸 것이다<sup>(2)</sup>. 입자의 전하량이 콜로이드의 안정성을 결정하며, 일반적으로 제타포텐셜 값이 -20 mV 이하에서 안정하며 0 mV 근처에서는 입자들은 서로 뭉치게 된다. 도료나 의약품, 화장품 산업에서는 입자의 제타포텐셜을 최대로 하여 입자의 안정성을 높여야 하며, 제지 산업이나 하수처리 산업에서는 제타포텐셜을 낮게 하여 입자들이 서로 뭉치게 하여야 한다.

제타포텐셜은 도료 산업, 폐수 처리 산업, 제약 산업, 세라믹 제조 등 많은 분야에서 응용되고 있다<sup>(3)</sup>. 도료가 최적의 광택과 성질을 가지기 위해서는 도료의 분포가 균일하여야 하며, 이를 위해 가해야 할 조제는 제타포텐셜의 측정을 통해 알 수 있다. 그리고, 제타포텐셜은 폐수 처리에도 유용하게 사용된다. 부유하는 폐수 중에 오염 입자는 크기가 작기 때문에 처리하기가 힘들다. 그런데 이 오염 입자를 제거하는 데 가장 좋은 방법은 제타포텐셜을 감소시켜 응집시킨 후에 이를 필터로 제거하는 것이다. 제약 산업에서는 제품 생산 후 약품이 굳어지지 않고 저장 기간을 늘리기 위하여 제타포텐셜을 증가시키기도 한다. 그러나, 이 경우 침전은 잘되지 않으나 한번 침전되면 아주 견고하게 덩어리를 이루므로, 이를 방지하기 위하여 제품 생산시 제타포텐셜을 아주 낮게 하여 입자가 약한 결합을 한 덩어리를 형성하게 하고 사용자가 사용시 이를 쪼개거나 흔들

어서 원상태로 돌아오게 하기도 한다.

## 2.2 제타포텐셜 (Zeta Potential)

Fig. 2는 전기적 이중층(Electrical Double Layer) 개념을 나타낸 것으로 음으로 대전된 입자 주위에서의 이온 환경과 입자간의 척력에 대하여 설명한다<sup>(4-5)</sup>. 초기에는 음으로 대전된 콜로이드 입자와의 인력으로 인해 양이온들이 입자의 표면에 단단히 부착되어 Stern Layer라는 층을 이루게 된다. 어느 정도의 층이 쌓이면 입자와 양이온간의 인력뿐 아니라 Stern Layer와 양이온, 그리고 양이온간의 척력도 작용하게 된다. 그 결과로 입자의 주위에 Diffuse Layer라는 양이온의 층이 생긴다. 이 양이온은 입자 표면에서는 그 수가 많으나 거리가 멀어짐에 따라 적어지고 결국에는 음이온과 균형을 이루게 된다. 그리고, 이 Stern Layer와 Diffuse Layer를 가리켜 전기적 이중층이라 한다.

제타포텐셜이란 그림에서 볼 수 있듯이 Diffuse Layer의 시작점과 음/양이온의 수가 같은 중화되는 점 사이의 전위 차를 말하는 것이다. Electrical Double Layer가 입자의 크기에

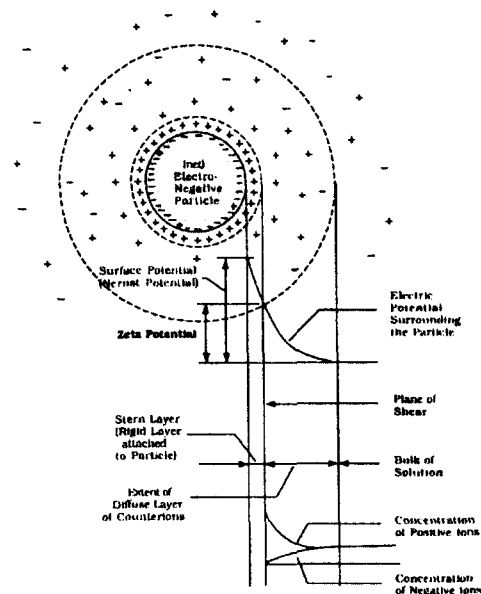


Fig. 2. Electric double layer and zeta potential of a charged particle.

비해 무시할 정도로 작을 때 제타포텐셜은 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>(6)</sup>.

$$\zeta = \mu U_E / \epsilon \quad (1)$$

여기서,  $\zeta$  제타포텐셜 (mV)  
 $\mu$  수용액의 점성 (Nm<sup>-2</sup>s)  
 $\epsilon_d$  Permittivity (Fm<sup>-1</sup>)

$\mu$ 와  $\epsilon$ 은 주어진 수용액의 상수이고 전기적 입자 유동 속도( $U_E$ )를 측정하면 콜로이드 입자의 제타포텐셜을 얻을 수 있다. 위의 식은 수용액에서의 전기적 유동성에 관한 Smoluchoski's Equation으로서, 대전되지 않은 입자의 유동성은 제타포텐셜이 일정할 경우 그 크기와 모양에 무관함을 알 수 있다. 그리고, 실험에 의하여 제타포텐셜은 입자 주위의 이온 환경과 pH, 입자의 성질에 따라 달라진다<sup>(7)</sup>.  $U_E$ 는 주어진 전기장에서의 입자의 이동 속도인 전기 이동 속도(Electrophoretic Velocity)로 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$U_E = V/E \quad (2)$$

여기서, V는 콜로이드 입자의 전기 이동 속도이며, E는 전기장의 세기(V/m)이다.

### 3. 제타포텐셜 측정 방법

본 실험에 사용된 Zeta Meter는 제타포텐셜 측정뿐만 아니라 콜로이드의 입자 운동을 영상 처리, 즉 녹음/재생하여 현미경과 CCD 카메라로 모니터를 통해 콜로이드 입자의 크기 분포, 형상, 농도 측정이 가능한 것으로, 여러 콜로이드 입자의 제타포텐셜 값의 표준화가 가능한 측정 기기이다<sup>(8-10)</sup>. Fig. 3에서 보는 바와 같이 사각형 셀(Cell)은 U자형의 수평 채널과 양 끝의 침상 전극으로 이루어져 있다. 이 침상 전극은 외경이 0.7 mm인 스테인레스 스틸 전극으로 콜로이드 혼합액을 셀에 주입할 뿐만 아니라 전극을 가하여 셀 내에 전기장을 형성시킬 때도 사용된다. 셀은 U형 채널과 상부의

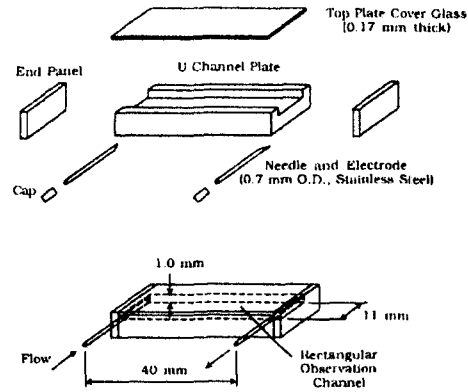


Fig. 3. Rectangular electrophoretic cell for measuring zeta potential.

커버 글라스, 그리고, 두 개의 End Glass로 구성되어 있으며, 사각 셀의 내부 크기는 1.0(깊이)×4.0(길이)×11.0(폭) mm이다. Fig. 4는 Zeta Meter의 구조도로서 관찰하려는 영상은 현미경(ME600, Nikon)에서 조사되는 광에 대하여 셀 내부의 콜로이드 모양에 따라 반사되는 광량의 변화로 나타나고, 이를 현미경과 CCD 카메라를 통과하여 확대된 영상은 PC와 Frame Grabber(FlashBus MV, Integral Technologies Inc.)에 의해 화면으로 나타나고 입자의 이동 속도가 측정된다. 주어진 전기장 하에서 측정된 콜로이드 입자의 속도를 측정하게 되면 식(1)을 이용하여 콜로이드 입자의 제타포텐셜 값을 얻을 수 있다. 입자 영상 추적 기법을 이용하여 콜로이드 입자의 제타포텐셜을 측정하는 Zeta Meter의 특징은 다음과 같다. (1) 측정 동안에는 콜로이드 입자의 조건이 일정하다. (2) 입자의 크기, 모양, 진행 방향을 측정할 수 있다. (3) 여러 가지 입자들이 혼합되어 있을 때, 필요한 입자만을 선택하여 측정할 수 있다. (4) 동화상도 정확하고 신속하게 처리할 수 있다. (5) 장치가 간단하고, 제작, 유지비가 적게 든다. (6) 10<sup>7</sup>~10<sup>9</sup> particles/cc 범위의 콜로이드 입자의 측정이 가능하다. (7) 0.3 μm 이상 크기의 입자 측정이 가능하다. (8) 측정 결과를 화상 처리하여 녹화, 재생이 가능하다.

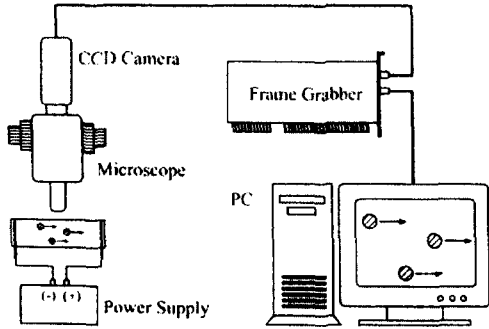


Fig. 4. Schematic diagram for measuring zeta potential with video enhanced microscopy.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 입자의 전위 속도 측정 결과

제타포텐셜 측정용 셀에 수평으로 전기장을 가하면 Double Layer의 표면 근처에 있는 유동성이 강한 이온들은 전기장의 방향으로 유체와 함께 이동하여 표면 근처의 유체 이동을 유발하는데, 이와 같은 유체의 이동을 Electro-Osmotic Flow라 한다. 만약 입자가 음으로 대전되었으면, 주위의 액체는 입자 주위에 양이온의 막을 형성하고 이 막은 주어진 전기장에 의한 움직임에 따라 액체를 끌어당길 것이다. 셀 내의 액체의 이동은 셀 양쪽 표면의 Electro-Osmotic Flow에 의해 액체가 흐르고 셀 중앙으로 되돌아오는 순환 흐름이 된다. Fig. 5는 셀 단면에서의 속도 분포도로서, 밀폐된 셀의 중앙에서 최대 속도를 나타내고 벽면 근처에서는 역류와 함께 Electro-Osmotic Flow를 가지게 된다. 이 결과로 셀 깊이의 함수로, 포물선 형태의 속도 분포가 나타나며, 순수한 콜로이드 입자의 전기 이동 속도는 Stationary Level이라 불리는 Electro-Osmotic Flow와 역류가 서로를 상쇄하는 지점에서 측정되어야 한다. Stationary Level은 사각형 셀의 경우에 벽면으로부터 0.21h와 0.79h의 높이에 있으며, 여기서 'h'는 채널의 높이이다. Fig. 6은 1,180 V/m의 전기장 속에서의 Electrophoresis Cell속의 2.01 $\mu$ m 크기의 PSL 입자의 속도 분포를 나타낸 것이다.

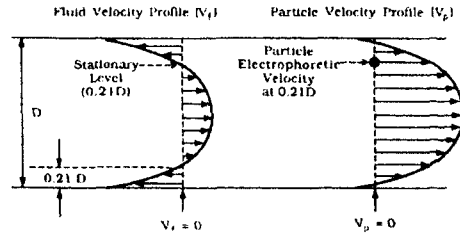


Fig. 5. Schematic diagram of particle velocity profile in a rectangular electrophoresis cell.

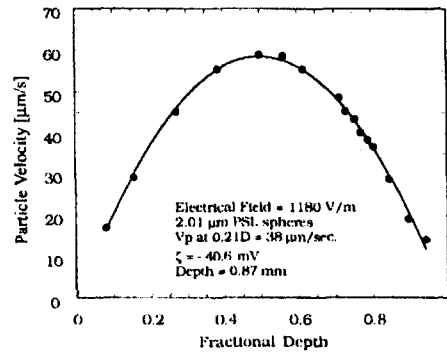


Fig. 6. Velocity profile measurement of particles in a rectangular cell.

0.21h나 0.79h에서 측정하였을 때 이 콜로이드 입자의 전기적 속도는 38  $\mu$ m/sec로 식(1)을 이용해 제타포텐셜 값을 계산할 때 -40.6 mV이다.

##### 4.2. 제타포텐셜 측정 결과

본 연구에서 개발한 제타메타로 pH가 7.1인 물에서 여러 가지 입자들의 제타포텐셜 측정값은 Table 2와 같다. 표에서 볼 수 있듯이 물속에 있는 대부분의 입자는 음전하를 지니고 있으며, PSL, Aluminum, Silica (AEROSIL 200, Degussa), Silicon, Polyvinylidene Difluoride(PVDF), Silicon Nitride, Alumina 입자는 각각 -40.5, -39.4, -31.9, -26.0, -25.2, -15.1, -10.1 mV의 제타포텐셜을 지니고 있다. 이 중에서 PSL, Aluminum, Silica, Silicon 입자는 각각의 제타포텐셜이 -40.5, -39.4, -31.9, -26.0 mV이며, 이와 같이 제타포텐셜의 크기가 -20 mV 이하인 입자는 입자간의 강한 반발력이

Table 2. Zeta potential values of various particles suspended in DI water <sup>1</sup>

Particle type	$\zeta$ (mV)
PSL spheres (1.07 $\mu$ m): with 0.1% Triton X-100 without surfactant	- 40.5 - 37.0
Aluminum	- 39.4
Arizona road dust	- 26.1
Coal dust	- 27.0
Silicon dioxide (>20 nm)	- 31.9
Silicon	- 26.0
Silicon nitride (alpha type)	- 15.1
Zinc	- 28.8
Glass beads (2.0 $\mu$ m) <sup>3</sup>	- 38.8
Contaminants in tap water <sup>4</sup>	- 17.0
Alumina (gamma-alpha type)	- 10.1
Modified 0.762 $\mu$ m PSL spheres <sup>5</sup>	+ 30.3
PVDF (Polyvinylidene difluoride)	- 25.2
Cellulose nitrate	- 28.3

Note:

- 1 pH=7.1
- 2 Measured by the video enhanced microscopy
- 3 From Donovan et al, Microcontamination, March, 1990
- 4 From T. M. Riddick, Chemical Engineering, June 26, 1961  
The values ranged from -5 to -27 mV
- 5 Amidated Positively charged hydrophobic latex: The only surface functional group present on the particle is amidine.

로 인해 입자간의 응집이 없는 안정된 콜로이드 상태를 유지하며, 입자는 서로 분리되어 수용액 속에 균일하게 분포되어 있다. 반면에 Alumina(-10.1 mV)나 Silicon Nitride(-15.1 mV)와 같이 제타포텐셜의 크기가 -20 mV보다 큰 입자는 수용액 내에서 불안정한 콜로이드 상태이며, 이런 입자들은 자유 브라운 운동에 의해서 충돌하고, 충돌한 입자들은 반데르발스력에 의해 점차 응집된다. PSL입자가 양의 전하로 되도록 코팅(Coating)한 입자는 +30.3 mV로 양의 제타포텐셜로 측정되었다. 이는 음전하로 된 물 속의 오염물질을 제거하기 위해서는 양전하로 된 필터를 이용한다면 그 효율이 높음을 의미한다.

Fig. 7은 pH 변화에 따른 PSL, Silica (AEROSIL 200, Degussa), Alumina(Gamma-Alpha형)와 PVDF의 제타포텐셜 값을 나타낸 것이며 PSL의 제타포텐셜은 -40 mV로 모든 영

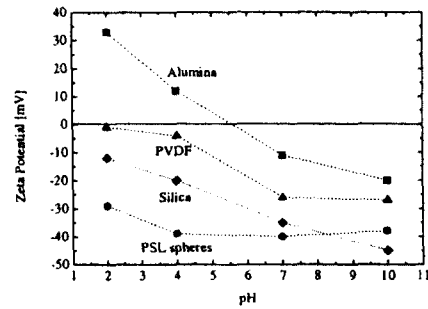


Fig. 7. Zeta potential as a function of pH.

역의 pH영역에서 비슷하게 나타났으며, Silica, PVDF는 pH가 증가함에 따라 제타포텐셜이 증가하는 것으로 측정되었다. 여기서, Iso-Electric Points(IEP), 즉 제타포텐셜 값이 0 mV가 되는 점은 PVDF와 Alumina에 대하여 각각 pH 2와 pH 5.5 이다

5. 결 론

본 연구에서는 입자 영상 처리 시스템을 이용하여 액체 내에 존재하는 콜로이드 입자의 제타포텐셜을 측정하는 Zeta Meter 장치를 구성하여, 콜로이드 입자의 분산 안정성과 액체의 pH 조건에 따른 입자 분산 특성을 분석하였다.

- (1) 입자 영상 추적 기법을 이용하여 콜로이드 입자의 제타포텐셜을 측정하는 Zeta Meter는 콜로이드 입자와 액체 시료를 담은 셀에 외부 전기장을 형성시켜 콜로이드 입자의 유동을 발생시키고, 입자의 거동을 영상 추적, 이동 속도를 측정하여 콜로이드 입자의 제타포텐셜을 측정할 수 있다.
- (2) 콜로이드 입자의 제타포텐셜을 측정한 결과, 물 속에 있는 대부분의 입자는 음전하를 지니고 있으며, PSL, Aluminum, Silica, Silicon, PVDF, Silicon Nitride, Alumina 입자는 각각 -40.5, -39.4, -31.9, -26.0, -25.2, -15.1, -10.1 mV의 제타포텐셜을 지니고 있으며, 이 중에서 PSL, Aluminum, Silica(>20

- nm), Silicon 입자는 각각의 제타포텐셜이 -40.5, -39.4, -31.9, -26.0 mV로서 안정된 콜로이드 상태를 유지하며, Alumina(-10.1 mV) 나 Silicon Nitride (-15.1 mV) 입자는 수용액 내에서 불안정한 콜로이드 상태로 존재한다.
- (3) pH 변화에 따른 제타포텐셜 측정 결과, pH 가 증가함에 따라 제타포텐셜이 (-)로 증가하는 것으로 측정되었다.

#### 참고문헌

1. D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth, 1980
2. ASTM Designation F316-86: Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test
3. D. C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker Inc., 1986
4. T. M. Riddick, Control of Colloid Stability through Zeta Potential, Livingston Publishing Company, 1968
5. C. Orr, Filtration: Principles and Practices, Part I and II, Marcel Dekker, Inc., 1977
6. R. J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Academic Press, 1981
7. J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces with Applications to Colloidal and Biological Systems, Academic Press Inc., 1985
8. J. K. Lee, Ph. D. Dissertation, University of Minnesota, Minneapolis, U.S.A., 1992
9. 이 재근, 부 광석, 김 성찬, 김 원경, "액체에 부유하는 입자의 Zeta Potential 측정", 추계 대한기계학회, Vol.1, pp.338-343, 1995
10. J. K. Lee, B. Y. H. Liu, K. L. Rubow and J. G. Zahka, "Zeta Potential Measurement and Surface Charge Effects on Particulate Liquid Filtration by Microporous Membrane Filters", 2nd Korea-Australia Joint Symposium on Innovative Water and Wastewater Treatment, Dec. 5, Murdoch Univ.(1997)