

초음파 무화효과를 이용한 현탁액으로부터 나노입자의 분리포집법 제안

Suggestion of separation and recollection method of nano particles from suspension by using ultrasonic atomization

김지향, 김정순,*†, 염지영, 하강렬, 김무준

(Jihyang Kim, Jungsoon Kim,*†, Jiyeong Yeom, Kanglyeol Ha, and Moojoon Kim)

부경대학교 물리학과, *동명대학교 전기공학과

(Received August 6, 2016; revised September 2, 2016; accepted November 25, 2016)

초 록: 나노기술의 실제적인 응용을 위해 응집되지 않은 나노입자 상태를 얻는 것이 매우 중요하다. 나노입자를 사용하는 제품의 기능성을 향상시키기 위해, 그들의 합성 과정에서 입자 크기 분포의 더 정밀한 제어가 요구된다. 그러나 합성된 나노입자들은 물리적 혹은 화학적인 이유로 응집되기 쉬워 나노입자의 고유한 특성이 가려져 실제적인 응용에 있어서 문제를 일으킨다. 본 연구는 단분산된 나노입자만을 분리하기 위하여 초음파 무화 효과에 의한 무화입자를 분리장으로 사용한 나노입자 분리방법을 제안하였다. 0.002 wt. %의 농도를 갖는 TiO_2 나노입자 현탁액을 무화시켜 분리포집된 현탁액에 포함된 나노입자들의 입도분포를 측정하였다. 그 결과들로부터 제안된 방법을 이용하여 단분산 입자의 분리 포집이 가능함을 확인 할 수 있다.

핵심용어: 초음파무화, 압전진동자, 분리, 포집, 나노입자

ABSTRACT: It is very important to obtain non-agglomerated nano particle state for practical application of nano technology. In order to improve the functionality of products using nano particles, more precise control of particle size distribution is required in their synthesis process. However, synthesized nano particles are agglomerated easily due to physical and chemical reasons, and it then veils unique properties of the nano particles and causes some troubles in their practical application. In this study, a separation method for nano particles from suspension by using the droplets as the separation space was proposed. Using the suspension of 0.002 wt. % with TiO_2 powder, the particle size distribution of nano particles in the recollected suspension was measured. From the results, it was confirmed that it is possible to separate and to recollect the nano particles monodispersed by using the suggested method.

Keywords: Ultrasonic atomization, Piezoelectric vibrator, Separation, Recollection, Nano particles

PACS numbers: 43.35.Yb, 43.38.Fx, 43.35.Bf

1. 서 론

최근 나노기술의 활용범위는 매우 넓어지고 있으며 그 활용가치로부터 기대되는 부가효과는 산업분야에 많은 관심을 모으고 있다.^[1-3] 그러나 나노입자의 실제적인 응용에 있어서 물리적 혹은 화학적 원인

에 의해 나노입자들이 응집되어 나노입자 고유의 특성을 잃거나 불균일한 상태의 분포를 이루는 것이 큰 문제가 되고 있다.^[4] 나노입자들의 응집체를 분산시키는 기술에는 화학적 물리적 방법을 이용한 많은 보고가 있으나 실용화하기에는 많은 한계를 갖고 있다.^[5] 따라서 일반적으로 분산된 나노입자의 현탁액 내에도 분산정도에 따른 입자들의 크기분포(입도분포)가 존재한다. 이러한 현탁액 내에 존재하는 여러 크기의 나노입자 혹은 나노입자 응집체 중 일

†Corresponding author: Jungsoon Kim (kimjs@tu.ac.kr)
Department of Electrical Engineering, Tongmyong University,
428 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48520, Republic of Korea
(Tel: 82-51-629-1317, Fax: 82-51-629-1309)

“이 논문은 2016년도 한국음향학회 춘계학술대회에서 발표하였던 논문임.”

정크기 이하의 상태만을 분리 포집하는 방법으로 초음파 무화효과를 사용한 방법을 생각할 수 있다. 초음파 무화효과는 초음파에 의해 액체 경계면에 형성되는 케필러리파(capillary wave)의 진폭발산에 의해 발생하는 것으로 알려져 있으며 이때 진폭발산에 의해 공중으로 비산되는 액적의 직경은 수 μm 이하로 제어될 수 있다.^[10-14] 따라서 나노입자 현탁액을 초음파 무화시킬 경우 액적 내에 포함될 수 있는 나노입자는 현탁액의 표면장력 및 나노입자에 작용하는 중력효과에 의해 일정크기 이하로 한정될 수 있다. 본 연구에서는 현탁액에 존재하는 나노입자 중 일정크기 이하의 나노입자만을 분리 포집하는 방법으로 초음파 무화효과를 이용한 방법을 제안하고 제작한 초음파 무화기를 사용하여 TiO_2 현탁액으로부터 나노입자를 분리포집 후 입도분포를 계측하여 제안된 방법의 유효성을 확인한다.

II. 포집장치의 제작

Fig. 1은 본 연구에서 제안한 초음파 무화를 이용한 나노입자 분리 포집장치의 구성을 나타낸 그림이다. 초음파 트랜스듀서로부터 방사된 초음파에 의해 나노입자 현탁액의 표면에 케필러리파가 발생되며 이 표면파의 진폭발산에 의해 나노입자 현탁액은 무화액적의 형태로 공중에 비산되게 된다. 나노입자를 포함한 무화액적들은 송풍기에 의해 응결파이프로

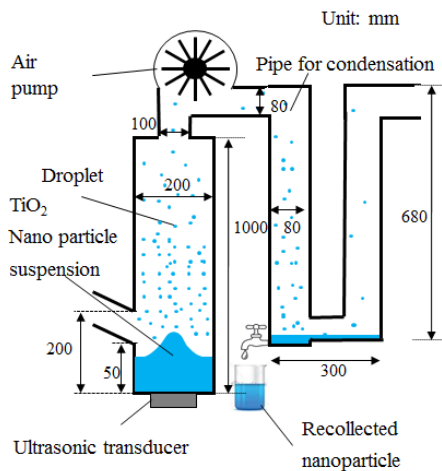


Fig. 1. Recollection system of nano particle by using ultrasonic atomization.

이송된다. 이 과정에서 운동에너지를 잃은 무화액적들은 액체 상태로 응결되어 포집되게 된다. 응결파이프 아래 부분에는 밸브를 설치하여 응결 포집된 현탁액을 수거할 수 있도록 하였다. 이들 수거된 현탁액 속의 나노입자들의 입도 분포를 측정하면 분리 포집된 입자의 크기를 확인할 수 있다.

초음파무화를 위해 사용된 초음파트랜스듀서의 구조를 Fig. 2에 나타내었다. 직경 200 mm, 높이 35 mm인 아크릴 원형 틀에 직경 20 mm인 특성이 동일한 원형 압전 진동자 6개를 등간격으로 원형 배열하였다. 무화기용 초음파 트랜스듀서에 사용된 압전 진동자의 공진특성을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 입력어드미턴스를 측정한 결과로 약 1.6 MHz에 공진주파수가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

III. 송풍기의 풍속변화에 따른 무화액적의 크기

초음파무화 원리에 의해 나노현탁액으로부터 분리 가능한 나노입자의 크기는 무화액적의 크기에 의해 좌우되므로 현탁액으로부터 일정 크기 이하의 나

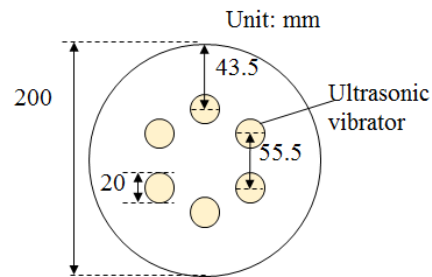


Fig. 2. Schematic of circular array ultrasonic transducer.

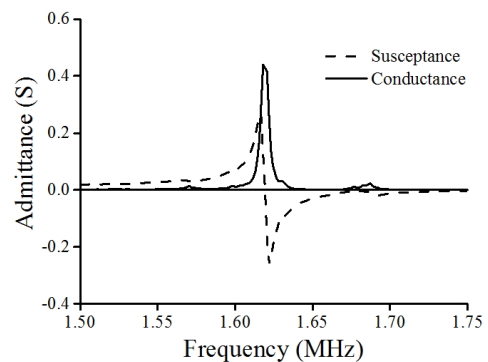


Fig. 3. Resonant characteristics of piezoelectric vibrator.

노입자를 분리하기 위해서는 무화액적의 크기를 조절할 필요가 있다. 한편 무화액적의 크기는 송풍기의 풍력에 의해 제어가능하다. 즉, 응결파이프 속을 흐르는 무화액적은 송풍기의 풍력에 의한 상승력이 무화액적이 받는 중력보다 더 큰 조건을 만족하는 무화액적만이 응결파이프로 이동되어 응결 후 포집된다. 이때, 풍력과 중력의 관계로부터 응결파이프 내의 무화액적의 크기가 결정되어 응결된 무화액적 속에 포함된 일정크기 이하의 나노 입자를 분리 포집가능하다. 송풍기에 의한 풍력 f_w 와 무화액적이 받는 중력 f_g 와의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.^[15]

$$f_w \geq f_g, \tag{1}$$

여기서 $f_w = \mu S \Delta P$, $f_g = mg$, μ : 구의 형상계수, S : 단면적, ΔP : 압력, m : 무화액적의 질량, g : 중력가속도이다.

베르누이정리에 의해 흐르는 유체에 의한 압력변화는 $\Delta P = \frac{\rho_a v^2}{2}$ 로 구해진다. 여기서 ρ_a 는 공기의 밀도, v 는 풍속을 나타낸다. 무화액적의 반경을 b 라 두고 구의 형상계수를 0.47로 두면 풍력은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^[16]

$$f_w = \frac{0.47 \pi b^2 \rho_a v^2}{2}. \tag{2}$$

현탁액의 밀도를 ρ_d 라 두면 무화액적에 작용하는 중력은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_g = \frac{4}{3} \pi b^3 \rho_d g. \tag{3}$$

Eqs. (2)와 (3)을 Eq. (1)의 조건에 대입하여 이동 가능한 무화액적의 최대 직경 d 를 구하면 다음과 같다.

$$d \leq 0.3525 \left(\frac{\rho_a}{\rho_d} \right) \frac{v^2}{g}. \tag{4}$$

따라서 Eq. (4)로부터 무화액적의 최대직경은 송풍

기의 풍속에 의해 제어 가능함을 알 수 있다.

풍속 변화에 따른 무화액적의 크기 변화를 확인하기 위하여 Fig. 4와 같은 실험 장치를 구성하였다. 초음파에 의해 무화된 증류수의 무화액적들이 송풍기 (INNO TECH, TB-118-1 100W)에 의해 상승되어 응집파이프로 이동하게 된다. 이 때 Fig. 4에 나타난 바와 같이 현탁액의 표면으로부터 약 100 mm 높이에 슬라이드 글라스를 두어 상승하는 무화액적들이 표면에 부착되게 하였다. 슬라이드 글라스에 의한 차폐 효과로 부착되는 무화입자에 작용되는 풍속의 정확한 측정이 불가능하나, Fig. 4(b)에 나타난 것과 같이 슬라이드 글라스 아래 5 mm인 지점에 풍속계를 고정한 경우와 Fig. 4(c)와 같이 슬라이드 글라스의 영향을 배제한 경우의 풍속을 각각 측정하여 슬라이드 글라스에 부착되는 무화입자에 작용되는 풍속의 범위를 풍속계(CEMDT8880)를 사용하여 측정하였다. 풍속변화에 따른 무화입자의 변화를 조사하기 위하여 송풍기의 출력을 변화시켜가며 측정된 풍속의 변화를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 각 경우에 대하여 슬라이드 글라스 표면에 부착된 무화액적 변화를 광학현미경(Sometech SV-35 video microscope system)을 이용하여 관찰하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

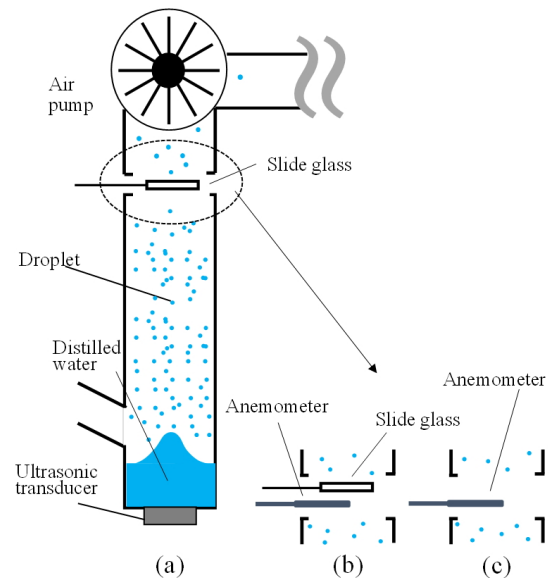
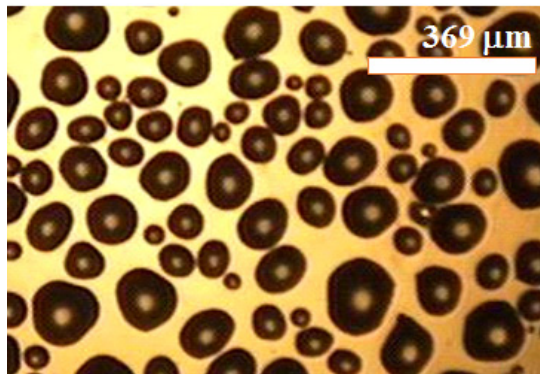


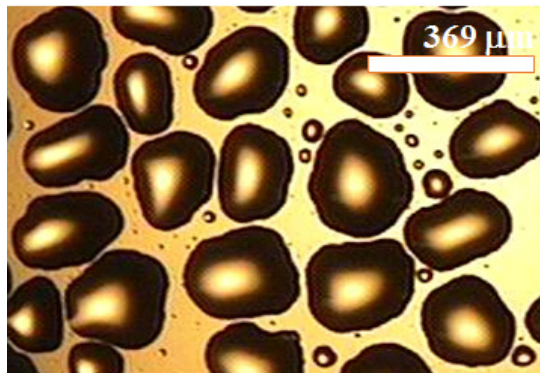
Fig. 4. Experimental system for the capture of generated droplet according to the wind velocity of fan.

Table 1. Wind velocities for three cases.

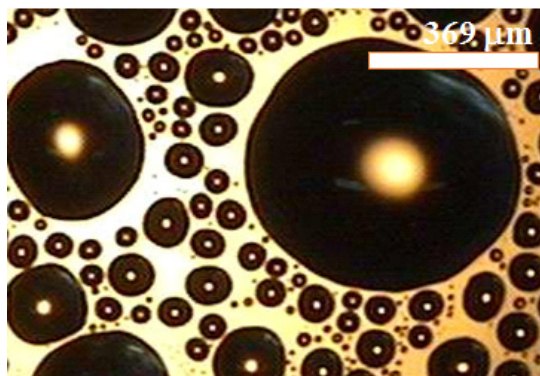
	Velocity with slide glass (m/s)	Velocity without slide glass (m/s)
case 1	0.21	1.12
case 2	0.57	1.90
case 3	0.89	2.76



(a) case 1



(b) case 2



(c) case 3

Fig. 5. Change of droplet size with the wind velocity of fan.

Fig. 5의 결과를 보면 풍속이 증가함에 따라 무화액적의 최대 직경이 증가함을 알 수 있고, 이는 앞서

기술한 Eq. (4)에서 예측한 변화경향과 잘 대응됨을 알 수 있다. Fig. 5(a)의 경우, 슬라이드 글라스에 부착되어 퍼진 무화액적의 최대반경은 약 $51.89 \mu\text{m}$ 를 나타내고 있으나 이 경우 공기 중에 상승 시 구형의 액적 반경은 약 $24.3 \mu\text{m}$ 로 계산되고(부록 참조), 이와 같은 액적을 상승시킬 수 있는 풍속은 Eq. (4)를 이용하여 계산한 결과 약 1.10 m/s 로 계산된다. 본 연구에서 약 37°C 도에서의 공기의 $\rho_a = 1.12 \text{ kg/m}^3$, 그리고 증류수 밀도 $\rho_d = 1000 \text{ kg/m}^3$ 이 각각 적용되었다. 이 결과는 Table 1에 나타난 풍속의 측정범위 내에 있음을 알 수 있다. 풍속의 범위가 $0.57 \text{ m/s} \sim 1.90 \text{ m/s}$ 로 측정된 경우인 Fig. 5(b)의 결과를 보면 슬라이드 글라스에 부착된 액적의 최대 반경이 약 $126.9 \mu\text{m}$ 임을 알 수 있고 구형 상승액적의 반경은 약 $59.4 \mu\text{m}$ 로 계산된다. 같은 방법으로 이 경우에 대한 풍속을 계산하여 보면 1.72 m/s 로 측정된 풍속의 범위 내에 있음을 알 수 있다. 풍속이 가장 빠른 경우인 Fig. 5(c)의 경우, 최대반경 $302.7 \mu\text{m}$ 에 대한 구형 액적의 반경은 $141.8 \mu\text{m}$ 이고 이에 대한 풍속은 2.65 m/s 로 계산되어 Table 1의 풍속 범위 내에 있음을 확인할 수 있다.

이상의 결과로부터 풍속의 변화에 따른 무화액적의 크기 변화경향을 이용하면 송풍기의 풍속 변화에 의해 무화입자의 크기가 제어 가능함을 알 수 있다.

IV. 포집된 나노입자의 입도분포

초음파 무화를 이용한 나노입자 분리포집을 위해서 중심 입자의 직경이 50 nm 인 TiO_2 나노입자분말을 사용하여 $0.002 \text{ wt.}\%$ 의 TiO_2 나노입자 현탁액 600 ml 를 원액으로 제조하였다. 효과적인 나노입자 분리를 위하여 제조된 현탁액을 초음파 세척기를 이용하여 30분간 분산시키는 전처리과정을 수행하였다. 준비된 현탁액을 포집장치에 넣고 초음파 무화기를 구동시켜 나노입자를 분리 포집한 후 입도분포 계측기 (OTSUKA Electronics, ELS-8000)를 이용하여 포집된 현탁액의 입도분포를 측정하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 비교를 위하여, TiO_2 현탁액 원액 및 초음파 세척기를 이용하여 전처리 과정을 거친 현탁액에 대한 입도분포를 각각 정하여 함께 나타내었다.

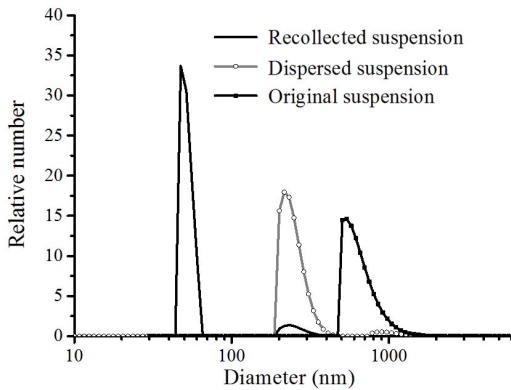


Fig. 6. Particle size distribution in the recollected suspension.

Fig. 6에서 TiO_2 현탁액 원액에 대한 결과는 $\bullet\text{---}\bullet$, 초음파 세척기를 이용하여 30분간 분산처리를 거친 TiO_2 현탁액에 대한 결과는 $\circ\text{---}\circ$, 그리고 실선은 전처리과정을 거친 현탁액으로부터 분리 포집된 나노 현탁액에 대한 입도분포를 각각 나타낸 것이다. 초음파 무화에 의해 포집된 현탁액속의 입자들의 입도 분포를 나타낸 실선은 55 nm 부근에서 1차 피크를 나타내고 있다. 이는 포집된 현탁액 속에 분포하는 나노입자들의 대부분이 단분산 되어 있음을 나타내고 있다. 그러나 Fig. 5에 나타낸바와 같이 직경이 큰 무화액적에 의해 응집되어 비교적 큰 입자들도 포집되어 약 220 nm 부근에서 2차 피크를 보이고 있다. 반면 원액을 나타내는 경우($\bullet\text{---}\bullet$), 600 nm 부근에서 단일 피크를 보이고 있고, 분산전처리 과정을 거친 경우($\circ\text{---}\circ$)는 250 nm에서 1차 피크를, 900 nm 부근에서 2차 피크를 보이고 있다. 이는 두 현탁액 속에 포함된 TiO_2 나노입자들이 단일 입자 상태가 아니라 많은 수의 입자들이 서로 응집되어 크게 덩어리져 있는 상태로 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 본 연구에서 제안된 방법에 대한 유효성을 확인할 수 있을 뿐만 아니라 제안된 방법을 이용하여 나노현탁액으로부터 일정크기 이하의 나노입자만을 분리 포집할 수 있음을 확인할 수 있다.

V. 결 론

본 연구는 일정크기 이하로 분산된 나노입자만을 분리 포집하기 위하여 초음파 무화 효과에 의한 무

화입자를 분리장으로 사용한 나노입자 분리 포집방법을 제안하였다. 표준크기가 50 nm 인 TiO_2 분말로 제조된 현탁액을 이용하여 제안된 방법에 의한 나노입자분리를 수행하고 이로부터 포집된 나노입자의 입도분포를 측정된 결과 단분산 입자의 분리 포집이 가능함을 확인할 수 있었다. 또한 제안된 포집장치의 송풍기의 풍속을 제어함으로써 무화액적의 최대크기가 제어됨을 확인할 수 있었으며 이를 활용하면 분리 가능한 나노입자의 크기도 제어할 수 있다. 나노산업분야에서 단분산된 나노입자의 획득기술은 제품의 품질을 좌우하는 면에서 매우 중요하다. 또한 나노물질 합성과정에서는 나노입자의 크기 제어 또한 아주 중요한 기술로 주목받고 있다. 이러한 점을 고려하면 본 연구에서 제안된 방법은 다양한 나노산업분야에서 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2015R1C1A2A01054839).

부 록

유리표면에 부착된 물방울의 크기로부터 부착전의 구형 액적의 반지름을 추정하기 위하여 Fig. A1에 나타낸 것과 같이 접촉각의 관계를 이용한다. 유리에 부착된 물의 접촉각으로부터 물의 두께 h 는 다음 식으로 구할 수 있다.^[17]

$$h = a \tan \beta = a \tan \frac{\alpha}{2}, \quad (\text{A-1})$$

여기서 α 는 접촉각으로, 유리표면에 부착되는 물방울의 경우 약 30° ^[18]이다. 또한 유리에 부착된 물의 체적을 구하기 위하여 부피를 Fig. A2에 나타낸 바와 같이 반지름 R 인 구의 일부로 근사시키면 다음의 적분에 의해 체적을 구할 수 있다.

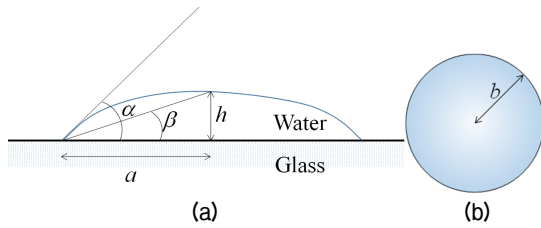


Fig. A1. (a) Droplet attached on the glass and (b) equivalent spherical droplet.

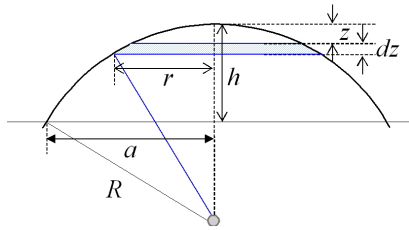


Fig. A2. Approximation model of volume for droplet attaching on glass.

$$V = \int_0^h \pi r^2 dz,$$

여기서 $r^2 = R^2 - (R - z)^2$ 이므로

$$V = \pi \left[Rh^2 - \frac{h^3}{3} \right]. \quad (\text{A-2})$$

Fig. A2로부터 구의 반지름 R 과 a 및 h 와의 관계는 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$R = \frac{h^2 + a^2}{2h}. \quad (\text{A-3})$$

Eq. (A-3)을 Eq. (A-2)에 대입하여 유리에 부착된 물의 부피를 구하면 다음과 같이 구할 수 있다.

$$V = \pi \left(\frac{h^3 + 3a^2h}{6} \right). \quad (\text{A-4})$$

이 부피는 유리에 부착하기 전의 상태인 반지름 b 인 구형의 물방울의 부피와 동일하다고 볼 때 반지름 b 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$b = \left(\frac{h^3 + 3a^2h}{8} \right)^{1/3}. \quad (\text{A-5})$$

References

1. S. K. Sahoo and V. Labhasetwar, "Nanotech approaches to drug delivery and imaging," *Drug Discovery Today*, **8**, 1112-1120 (2003).
2. R. T. Ahujab and D. Kumarb, "Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications," *Sens. Actuators, B: Chemical*, **136**, 275-286 (2009).
3. F. T. Rothaemel and M. Thursby, "The nanotech versus the biotech revolution: Sources of productivity in incumbent firm research," *Res. Policy* **36**, 832-849 (2007).
4. J. Stoffer and M. Fahim, "Ultrasonic dispersion of pigment in water based paints," *J. Coat. Technol.* **63**, 61-68 (1991).
5. H. Akira, J. Taura, and T. Ogawa, "Heat conduction in nano-environment observed in cooling processes of colloidal silver nanoparticles in water," *Jpn. Appl. phys.* **39**, 2909-2912 (2000).
6. T. Uchida, T. Sato, S. Takeuchi, N. Kuramochi, and N. Kawashima, "Basic study on dispersion and surface modification of diamond powders by sonochemical reaction," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 2967-2970 (2003).
7. K. Kawabata, N. Sugita, H. Yoshikawa, T. Azuma, and A. Umemura, "Nanoparticles with multiple perfluorocarbons for controllable ultrasonically induced phase shifting," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 4548-4552 (2005).
8. M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. Hogan Jr., and K. Okuyama, "Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation," *J. Colloid Interface Sci.* **304**, 535-540 (2006).
9. K. Higashitani, K. Yoshida, N. Tanise, and H. Murata, "Dispersion of coagulated colloids by ultrasonication," *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **81** 167-175 (1993).
10. J. Mir, "Cavitation-induced capillary waves in ultrasonic atomization," *J. Acoust. Soc. Am.* **67**, 201-205 (1980).
11. D. Lobdell, "Particle size-amplitude relations for the ultrasonic atomizer," *J. Acoust. Soc. Am.* **43**, 229-231 (1968).
12. C. Rodes, T. Smith, R. Crouse, and G. Ramachandran, "Measurements of the size distribution of aerosols produced by ultrasonic humidification," *Aerosol Sci. Technol.* **13**, 220-229 (1990).
13. H. Fogler and K. Timmerhaus, "Ultrasonic atomization studies," *J. Acoust. Soc. Am.* **39**, 515-518 (1966).
14. C. Goodridge, W. TaoShi, H. Hentschel, and D. Lathrop, "Viscous effects in droplet-ejecting capillary waves," *Phys. Rev. E* **56**, 472-475 (1997).
15. R. A. Serway and C. Vuille, *College physics*, 9th Ed.

(Cengage Learning Korea Ltd, Seoul, 2006), pp. 208-211.

16. B. Munson and D. Young, *Fundamentals of Fluid Mechanics*, 4th Ed. (John Wiley & Sons, Inc. USA, 2012), pp. 534-608.
17. Y. Yuan and T. Lee, *Surface Science Techniques*, (Springer, New York, 2013), pp. 3-33.
18. S. R. Cho and H. G. Cho, "Determination of surface energy by means of home-made goniometer and image analyzing software for contact angle measurement," *J. Korean Chem. Soc.* 57, 432-438 (2013).

▶ 김 무 준 (Moojoon Kim)

1995년 3월 ~ 현재: 부경대학교 물리학과 교수



저자 약력

▶ 김 지 향 (Jihyang Kim)



2004년 2월: 부경대학교 물리학과 학사
 2008년 8월: 부경대학교 물리교육대학원 석사
 2013년 3월 ~ 현재: 부경대학교 물리학과 박사과정

▶ 김 정 순 (Jungsoon Kim)



1996년 2월: 부경대학교 물리학과 학사
 1999년 2월: 부경대학교 음향진동공학 협동과정 석사
 2002년 3월: Tokyo University of A&T, Bio-Applications and Systems of Engineering 박사
 2006년 3월 ~ 현재: 동명대학교 전기공학과 조교수

▶ 엄 지 영 (Jiyeong Yeom)



2013년 2월: 경성대학교 화학과 학사
 2016년 9월 ~ 현재: 부경대학교 물리학과 석사과정

▶ 하 강 렬 (Kanglyeol Ha)



1991년 3월 ~ 현재: 부경대학교 물리학과 교수