화염온도에 따른 TiO_2 나노입자의 결정구조 및 입자크기 변화

이교우† · 정종수 · 배귀남

Effects of Flame Temperature on the Characteristics of Flame Synthesized TiO_2 Nanoparticles

Gyo Woo Lee, Jongsoo Jurng and Gwi-Nam Bae

Key Words: Flame Synthesis (화염합성), TiO_2 nanoparticles (TiO_2 나노입자), Flame Temperature (화염온도), Photo-Catalyst (광촉매), Anatase Phase (아나타제 상)

Abstract

In this work, TiO_2 nanoparticles were synthesized using a N_2-diluted hydrogen coflow diffusion flame. The effect of flame temperature on the crystalline structure and the size of formed nanoparticles was investigated. The maximum centerline temperature of the flame ranged from 1,920K for H_2-only flame to 863K for 81% N_2-diluted flame. When the temperature was higher than about 1,000K, the particle size was tend to increase due to the agglomeration and sintering among the primary particles. On the other hand, when the temperature was lower than 1,000K, the portion of anatase phase was greater than 80%.

1. 서 론

TiO_2는 보통 기상반응 또는 액상반응을 이용하여 합성되고 있는데, 기상반응은 액상반응에 비해 입자크기를 제어하기 쉽다. 보통 전기로와 화염을 이용하는 방법이 기상반응에 의해 TiO_2 입자를 합성하는데 많이 사용되고, TiO_2 나노입자의 전구물질(precursor)로는 TTIP(titanium tetra-isopropoxide, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) 또는 $TiCl_4$가 사용된다. TTIP를 전구체로 사용하여 TiO_2 나노입자를 생성하는 반응은 열분해(thermal decomposition)와 가수분해(hydrolysis)로 구분될 수 있다. 열분해는 아래와 같은 반응을 따른다.[1-3]

$$TTIP \xrightarrow{k_1} TiO_2 + 4C_3H_6 + 2H_2O \qquad (1)$$

한국과학기술연구원(KIST) 대기자원연구센터
† 책임저자, 회원: E-mail : gwlee@kist.re.kr
TEL : (02)958-6702 FAX : (02)958-5805

여기서, Okuyama 등[1]에 의하면 반응속도상수 (rate constant) k_1[s^{-1}]은 다음의 값을 가진다.

$$k_1 = 3.96 \times 10^5 \exp(-70.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/R_gT) \qquad (2)$$

한편, 본 연구의 대상인 화염합성에서의 주된 생성기구인 가수분해반응에 의한 생성은 다음의 반응을 따른다.

$$TTIP + 2H_2O \xrightarrow{k_2} TiO_2 + 4C_3H_7OH \qquad (3)$$

여기서, 가수분해 반응속도상수 k_2는 Kashima와 Sugiyama[4]에 의하면 다음과 같다.

$$k_2 = 3.0 \times 10^{15} \exp(-8.43\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/R_gT) \qquad (4)$$

식 (3)과 (4)를 보면 화염대에서 반응의 부산물로 발생되는 수분에 의한 가수분해 반응이 열분해 반응에 비해서 훨씬 빠르다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 합성온도와 합성된 나노입자의 결정구조 및 입자 크기와의 관계를 규명하고자 하였다. 화염온도가 아나타제나 루타일 결정구조에 미치는 영향은 이미 많은 연구가 수행되었다.[5-12] 전구체로 TTIP를 사용하고 생성된 입자를 소결(sintering)을 통해서 변화시킬 경우, 첨가물에 따라 다소 차이는 있지만 약 700 - 800°C 정도를

기준으로 아나타제 구조에서 루타일 구조로 변환된다고 보고되고 있다.[5-7] 한편, Nakaso 등[8]은 전기로를 이용한 입자 생성에서 600 - 1,000°C인 실험조건의 대부분에서 아나타제 구조의 입자를 얻었으며, 약 700°C를 기준으로 온도에 대한 입자 크기의 특성이 달라진다고 보고하였다. 이들은 고온영역 및 저온영역에서 전구체의 농도에서 야기되는 서로 다른 크기의 기본입자(primary particles)가 생성되며, 소결과정도 소결의 특성시간과 체류시간의 관계에서 결정될 수 있음을 논하고 있다.

화염을 이용한 합성의 경우에서도 예외는 아니지만, 화염의 경우 전체적으로 일정한 온도를 가질 수 있는 영역이 전기로에 비해서 매우 제한적이기 때문에 온도의 직접적인 영향을 정량적으로 규명하는 것은 전기로에 비해서 다소 어렵다. Jang 등[9]은 화염조건을 변화시켜 화염온도를 1700°C에서 1400°C로 낮출 때 아나타제 구조가 41%에서 80%로 증가함을 보고하였다. 또한 Pratsinis 등[10]과 Katzer 등[11] 역시 고온일수록 루타일 구조(rutile phase)로의 전환이 지배적이라는 결과를 보여주었다. 이상의 세 결과는 모두 전구물질로서 $TiCl_4$를 사용하였다. Lee와 Choi[12]는 CO_2 레이저를 조사시켜 루타일 구조를 아나타제 구조로 전환시켰다.

이상의 선행 연구자들의 결과를 참고하여, 본 연구에서는 수소를 연료로 하는 확산화염에서 화염온도가 합성되는 TiO_2 나노입자의 결정구조와 입자크기 등에 미치는 영향을 고찰하고자 한다. 열전대 급속삽입법을 이용하여 연료의 질소희석(N_2-dilution)에 의해서 변화되는 기체장의 온도를 측정하고, 수냉 포집판(collector)을 사용하여 생성된 TiO_2 나노입자를 포집하여 형상과 크기를 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험장치는 Fig. 1에서 보는 것처럼, 연료(H2), 연료 희석기체(N2), 산화제(Air) 그리고 전구체인 TTIP를 운반하는 이송기체(N2)를 각각 정량하여 공급하는 유량제어 부분과 공급된 연료 및 산화제가 반응하여 화염이 형성되고 그 화염에서 가수분해 반응 등에 의해서 TTIP가 TiO2로 생성되는 반응기 역할을 하는 화염 및 연소기 부분으로 구분된다. 화염의 안정을 위해서 직경 92mm의 스테인리스스틸 관으로 버너를 둘러싸서 주위공기와 차단하고 아울러 배기가스의 굴뚝(chimney)으로 사용하였다. 반응으로 생성된 TiO2 나노입자를 수집하기 위한 수냉각 열영동 포집판(water-cooled thermophoretic collector) 및 화염의 온도측정을 위한 급속삽입(rapid insertion) 온도측정 장치가 있다.

사용된 버너는 동축 삼중관의 형태를 가지는데, TTIP가 운반기체와 함께 공급되는 내경 8mm (외경 10mm)인 중앙 관과 이를 둘러싸고 있는 연료 및 희석기체가 공급되는 내경 18mm (외경 20mm)의 가운데 관 및 산화제인 공기가 공급되는 내경 90mm의 외부 관으로 구성되어 있다. 버너 상부에는 화염의 안정화를 위하여 굴뚝(chimney)이 설치되었으며, 굴뚝 측면의 측정공을 통해서 열전대 및 TEM 그리드 삽입이 이루어진다. 수냉포집판은 버너 팁(tip)에서 화염 하류(downstream) 150mm에 화염 축방향에 수직하게 화염 중앙에 설치되어 생성된 나노입자를 열영동 현상을 이용해 포집한다. 급속삽입 온도측정으로는 응답특성이 좋은 직경 50μm인 세선(fine wire)의 R-type(Pt / Pt-13%Rd) 열전대를 사용하였다. 발생된 열전대의 기전력은 A/D 컨버터(HG-818, Advantech Co.)를 통해 디지털로 전환되어 1초 동안 1000개의 데이터로 컴퓨터에 저장되었다. 버너 팁(tip)으로부터의 높이 25mm부터 95mm까지 5mm 간격으로 7회의 측정을 반복하여 평균치를 구하였다.(13)

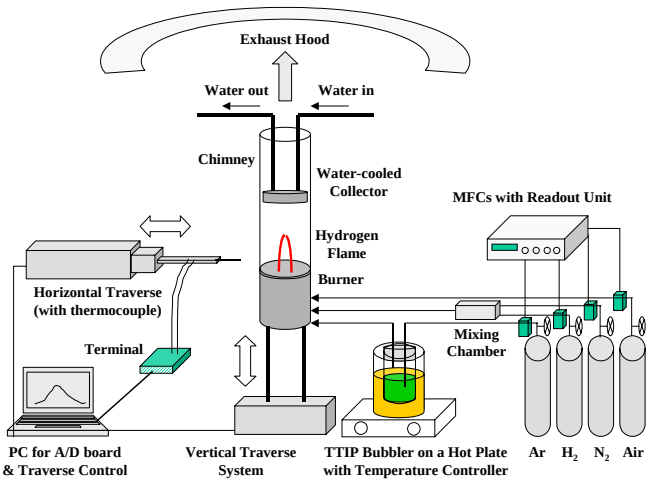

Fig. 1 Experimental setup

연료와 희석기체의 비율을 Table 1에 나타낸 실험조건에서와 같이 다양하게 조절하여 화염조건을 달리하였으며, 각 경우에 버너의 중앙에서 축방향으로 온도를 측정하여 최고 측정온도를 그 화염의 대표온도로 정하였다. 수냉 열영동판에 포집된 TiO2 나노입자는 굵어낸 후에 SEM, TEM, XRD(x-ray diffraction) 등의 분석을 통해서 그 특성이 조사되어 온도측정 결과와 상호 비교 분석이 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화염온도 측정

TiO_2 나노입자의 발생기 역할을 하는 수소 화염은 산화제로 공급된 공기 중의 산소와 반응하여 수분을 생성하게 된다. 수분은 화염대 근처에서 반응의 생성물로 나타나게 되며, 전구물질인 TTIP와 반응하여 TiO_2 입자를 생성하게 된다. 화염을 통한 TiO_2 나노입자의 생성은 이러한 가수분해 반응 및 화염대 전후에서의 열분해 반응이 함께 나타나게 된다. Fig. 2는 수소화염 및 발생되는 TiO_2 나노입자의 직접사진과 이를 도식화한 그림을 나타내었다. TTIP가 공급되는 중앙관의 하류 측에서는 생성된 TiO_2 입자가 매우 밝게 보이며 상대적으로 어두운 주위의 수소화염과 대조를 이루고 있다.

Fig. 3에서는 Table 1에 나타낸 각각의 조건별 화염에 대하여 화염 축방향으로 온도분포를 측정한 결과를 나타내었다. 2장에서 언급한 바와 같이 온도측정은 세선(fine wire)의 R-형 열전대가 사용되었으며, 측정 데이터는 열전대 접점 자체의 복사손실에 대한 보상(compensation)을 고려하였다. 접점의 복사 보상은 2,000K 및 1,500K의 측정치에서는 각각 100도 및 40도 정도의 보정치를 가진다.[13,14]

Table 1 Experimental conditions

Case #	Flowrates (L/min.)				N_2 dilution (%)
	Ar (TTIP)	H_2	N_2	Air	
#1	0.2	4.0	0.0	30	0
#2	0.2	3.0	1.0	30	25
#3	0.2	2.0	2.0	30	50
#4	0.2	1.5	2.5	30	63
#5	0.2	1.0	3.0	30	75
#6	0.2	0.75	3.25	30	81

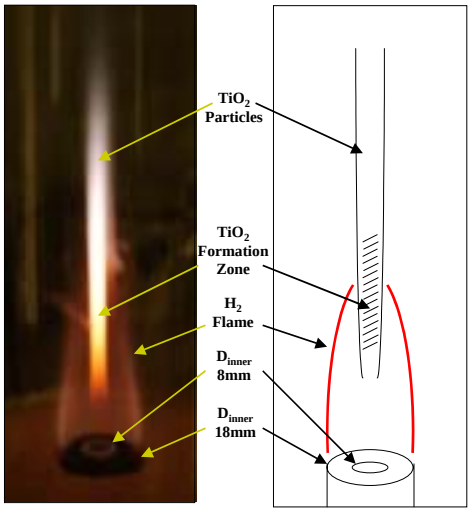

Fig. 2 A direct photo and a schematic diagram of the H_2-flame

수소연료는 단열화염온도가 대략 2,400K에 달하지만, 본 연구에서와 같이 확산화염의 중심축에 대한 온도측정은 결과에서 보는 바와 같이 2,000K 이하의 값을 보인다. 질소희석이 없는 Case #1의 경우에는 1920K 정도가 최고온도로 측정되었다. 나머지 #2부터 6의 경우는 1745, 1395, 1255, 1012, 863K로 최고온도가 측정되었다.

연료에 대한 질소의 희석량이 많아질수록 화염의 온도는 낮아져서 Case #1과 #6의 차이는 대략 1050K를 넘고 있다. 또한, 희석량이 커짐에 따라 화염대의 명확한 구분이 모호해지면서 최고온도 이후에 하류(downstream)로 가면서 온도가 떨어지는 것이 상대적으로 둔화되어 굴뚝(chimney) 내가 일종의 반응기 구실을 하기도 하는 것으로도 보인다. 이러한 점은 생성된 입자의 성장과 관련되기 때문에 입자의 크기 등에 대한 해석을 다소 어렵게 할 수도 있을 것으로 여겨진다.

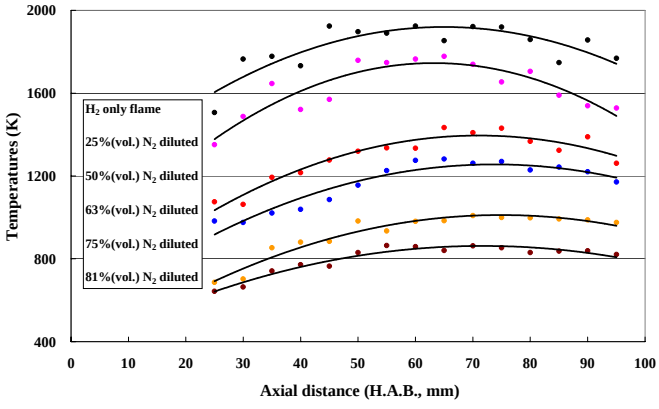

Fig. 3 Averaged axial temperature distributions

3.2 조건별 TiO_2 나노입자의 크기

Fig. 4는 Table 1에 나타낸 각각의 조건에 대한 생성 입자의 특성을 살펴보기 위해서 TEM 사진을 보여주고 있다. 4장의 사진은 각각 질소희석 25, 50, 63, 81%의 경우를 보여주고 있으며 (a) 사진에 표시된 스케일바는 100nm를 나타낸다.

정성적으로 볼 때, 상대적으로 고온인 (a) 경우의 20nm 이상 수준의 입자에서 질소 희석량의 증가로 저온으로 갈수록 점차 직경이 감소하면서 질소 희석량 63%인 (c)의 경우에는 15nm 이하로 기본입자(primary particle)의 크기가 감소하는 것으로 보인다. 또한 크기 이외의 구조적인 특징으로 저온으로 갈수록 입자간의 경계가 명확하지 못한 현상이 두드러지게 나타난다. 이는 작은 기본입자가 응집(coagulation) 및 소결(sintering)에 의해서 큰 입자로 성장하는 생성 및 성장 메커니즘[8]에 비추어 볼 때, 낮은 온도로 인해서 원활한 소결이 이루어지지 못한 것이 그 원인으로 판단된다. 특이한 점은 실험한 조건 가운데 가장 저온인 질소 희석량 81%의 조건인 (d)의 경우 직경이 작은 기본입자들의 응결체 이외에 매우 큰 독립적인 개별입자가 나타나고 있다는 점이다. 이러한 입자는 나타나는 온도 대역으로 미루어볼 때, 아나타제나 루타일의 결정구조와는 구별되는 비정질(amorphous) 결정구조를 가지는 것으로 판단된다.

정성적으로 판단한 이상의 결과를 정량적으로 살펴보기 위하여 다수의 TEM 사진에 나타난 입자들을 실측하여 각 조건에서 평균 직경과 표준편차를 Fig. 5에 나타내었다. 측정자의 주관적인 판단을 배제하고자 노력하였으며 조건별 100 - 200개의 데이터를 확보하였다. 화염의 온도는 각 조건별로 측정한 온도 중에서 최고온도를 기준으로 그래프를 그렸는데, 1,100K에서 1,200K 근처를 기준으로 입자 크기의 특성이 구분되어 나타남을 볼 수 있다. 즉, 저온 영역에서는 Fig. 4-(d)에서 보는 것과 같은 비교적 직경이 큰 비정질로 생각되는 입자가 다수 나타나게 되어 평균 직경이 커진다. 반면 고온으로 가면 작은 기본입자(primary particle)의 소결(sintering) 혹은 응집(agglomeration)에 의한 재구성으로 입자의 크기가 커지는 것으로 추정된다.

Fig. 5의 결과는 화염이 아닌 전기로를 사용하여 Nakaso 등[8]이 보고한 결과와 매우 유사한 경향을 보이고 있다. 이들의 결과는 약 1,000K의 반응온도에서 이러한 온도 대역의 구분이 나타났으며 입자 직경은 6～16nm의 범위를 가진다고 보고하고 있다. 이들이 지적하였듯이 소결 등의 과정을 통한 입자의 성장은 체류시간과 매우 밀접하게 관계되므로 서로 다른 두 실험의 결과를 정량적인 입경으로 비교할 수는 없지만 온도 대역에 따라 입자의 성장 메커니즘의 구분이 필요함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 조건별 화염의 온도를 측정한 최고치로 사용하였음을 고려한다면 두 연구결과는 잘 부합한다고 생각된다.

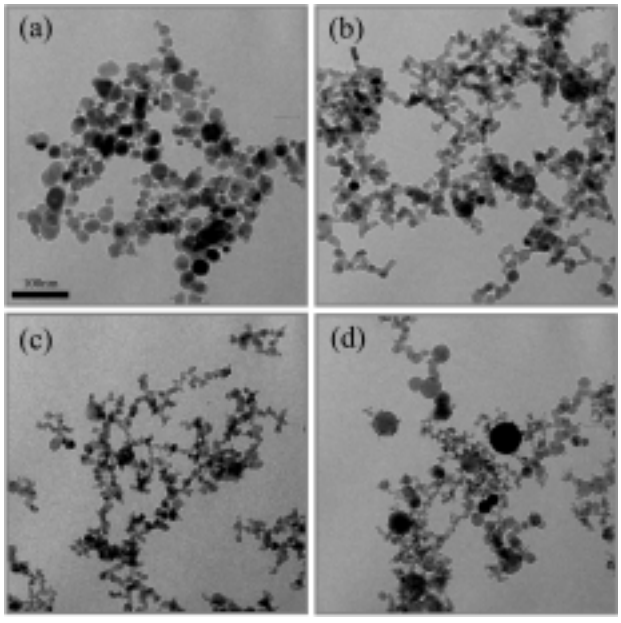

Fig. 4 SEM and TEM images of formed TiO_2 nanoparticles for the cases (a) #2, (b) #3, (c) #4, (d) #6

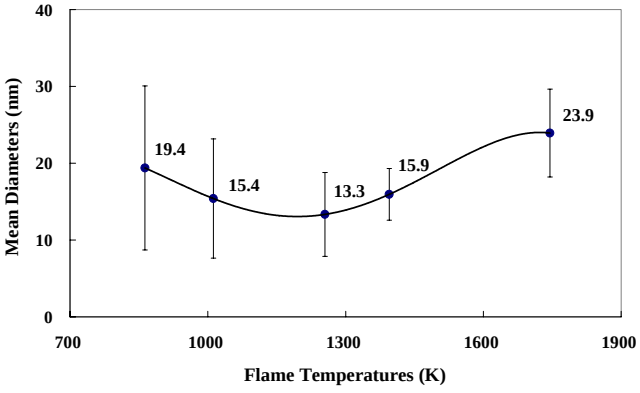

Fig. 5 Changes in primary particle diameter obtained from TEM images

3.3 조건별 TiO_2 나노입자의 결정구조 분석

Fig. 6은 각 조건에서 생성된 나노입자를 XRD 분석을 통해서 결정구조를 살펴본 것이다. 상대적으로 고온인 50% 질소 희석까지는 루타일 구조가 주를 이루지만 63% 희석 조건에서부터 아나타제 구조가 나타나며 75%와 81% 조건에서는 아나타제 상(anatase phase)이 주요한 생성물로 판명되었다.

생성된 나노입자의 결정구조와 화염온도의 관계를 도시하기 위하여 측정 최고온도에 대하여 아나타제 결정구조의 비율을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 XRD 데이터 중에서 아나타제와 루타일 결정구조의 첫 번째 피크의 강도(intensity)의 합에 대한 아나타제 구조의 강도(intensity)의 비를 나타냄 것이다. 80% 이상의 아나타제 결정구조 분포를 얻기 위해서는 대략 1,000K 이하의 화염온도가 필요한 것으로 나타났다.

하지만 본 결과는 화염의 안정화를 위해서 버너 상부를 둘러싸는 스틸 재질의 굴뚝(chimney)이 화염 하류(downstream)에서 소결(sintering)이나 응집(agglomeration)의 경로로 이용될 수 있기 때문에 이에 대한 고찰이 필요하다. Fig. 3의 온도측정에서 본 것과 같이 화염을 벗어나서도 굴뚝 내부는 비교적 고온으로 유지되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 700 - 800°C 부근부터 아나타제에서 루타일 구조로 변환이 시작된다. 따라서 현재와 같이 굴뚝(chimney)이 있는 구조가 아닌 주위 공기(ambient air)에 대해서 열린 구조의 버너를 사용한다면 입자의 생성 후 화염 후류의 온도는 급격히 하강하여 소결이나 응집의 효과 및 상 변환(phase transformation)도 상당히 줄어들 것으로

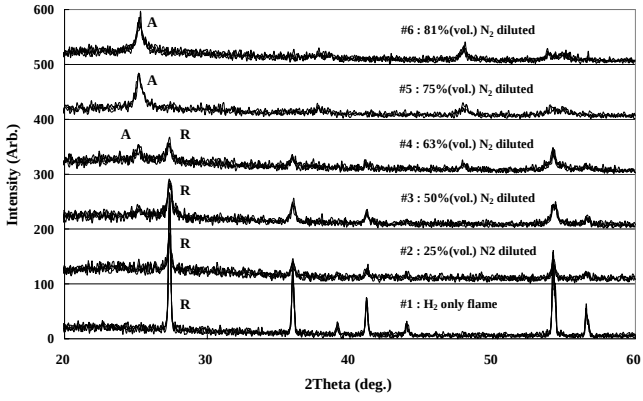

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of formed TiO_2 nanoparticles

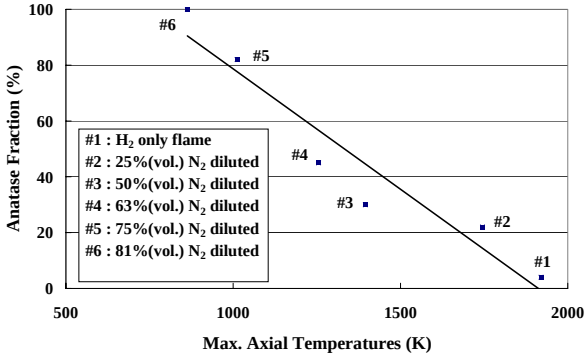

Fig. 7. Fractions of anatase phase TiO_2 particles

생각된다. 즉, Fig 7에서 #3과 #4의 경우에 대해서 아나타제상의 비율을 보다 높게 만들 수 있을 것으로 판단된다.

결과적으로 화염을 안정화시키고 입자의 포집을 용이하게 하기 위해서 설치한 굴뚝(chimney)이 일종의 반응기 구실을 하여 본 연구의 주 목적인 아나타제 상의 TiO_2 나노입자의 생성에는 오히려 부정적인 요인으로 작용한 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 논문에서는 수소를 연료로 하는 확산화염을 매개로 하여 생성되는 TiO_2 나노입자의 결정구조와 입자크기 등에 미치는 합성온도의 영향을 고찰하고자, 열전대 급속삽입법을 이용하여 연료의 질소희석(N_2-dilution)에 의해서 변화되는 기체장의 온도를 측정하고, 수냉 포집판을 사용하여 생성된 TiO_2 나노입자를 포집하여 분석하였다.

화염 중심축의 온도는 최고온도를 기준으로 1,920K부터 863K까지 분포하였다. TEM 사진을 근간으로 정량화한 입자의 크기는 1,000 - 1,100K를 기준으로 보다 고온의 경우에는 입자간의 소결이나 응집의 영향으로 커지는 경향을 나타내었다. 화염의 온도가 1,000K 이하가 되어야 아나타제 구조의 입자가 80% 이상인 것으로 분석되었으며, 아울러 1,000K 이하부터 비정질(amorphous) 구조도 나타났으며 그에 따른 영향으로 입자크기는 오히려 증가하였다.

화염의 안정화 및 입자포집의 용이성을 위해서 설치한 굴뚝(chimney)이 일종의 반응기 구실을 하여 본 연구의 주 목적인 아나타제 상의 TiO_2 나노입자의 생성에는 오히려 부정적인 요인으로 작용한 것으로 추정된다. 향후 현재와 같이 굴뚝

(chimney)이 있는 구조가 아닌 주위공기(ambient air)에 대해서 열린 구조의 버너를 사용한다면 입자의 생성 후 화염 후류의 온도는 급격히 하강하여 소결이나 응집의 효과 및 루타일 상으로의 변환(phase transformation)도 상당히 줄어들어 아나타제 상의 입자를 얻을 수 있는 폭을 확대할 수 있을 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원(KIST)의 기관고유사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

(1) Okuyama, K., Ushio, R., Kousaka, Y., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H., 1990, "Particle Generation in a Chemical Vapor Deposition Process with Seed Particles," *AIChE Journal*, Vol. 36, No. 3, pp. 409～419.

(2) Seto, T., Shimada, M. and Okuyama, K., 1995, "Evaluation of Sintering of Nanometer-Sized Titania Using Aerosol Method," *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 23, pp. 183～200.

(3) Kim, T. O., Suh, J. and Choi, M., 2001, "An Experimental Study on Composition Characteristics of SiO_2/TiO_2 Multicomponent Particle Generated in a Coflow Diffusion Flame," *Trans. of the Korean Soc. of Mech. Engineers B*, Vol. 25 No. 9, pp. 1175～1182.

(4) Kashima, K. and Sugiyama, H., 1990, "Particle Size Control of TiO_2 Ultrafine Particles by CVD Method," *Kagaku Kougaku Ronbunsyu*, Vol. 16, pp. 551～556.

(5) Park, J.-K., Ahn, J.-P. and Kim, G., 1999, "Effect of Compact Structure on Phase Transformation Kinetics from Anatase Phase to Rutile Phase and Microstructure Evolution During Sintering of Ultrafine Titania Powder Compacts," *Metals and Materials*, Vol. 5, No. 2, pp. 129～134.

(6) Kumar, S. R., Pillai, S. C., Hareesh, U. S., Mukundan, P. and Warrier, K. G. K., 2000, "Synthesis of Thermally Stable, High Surface Area Anatase-Alumina Mixed Oxides," *Materials Letters*, Vol. 43, pp. 286～290.

(7) Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A. and MacKenzie, K. J. D., 2001, "Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84, No. 7, pp. 1591～1596.

(8) Nakaso K., Okuyama, K., Shimada, M. and Pratsinis S. E., 2003, "Effect of Reaction Temperature on CVD-made TiO_2 Primary Particle Diameter," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 58, pp. 3327～3335.

(9) Jang H. D., Kim, S.-K. and Kim, S.-J., 2001, "Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties," *J. Nanoparticle Research*, Vol. 3, pp. 141～147.

(10) Pratsinis, S. E., Zhu, W. and Vemury, S., 1996, "The Role of Gas Mixing in Flame Synthesis of Titania Powders," *Powder Tech.*, Vol. 86, pp. 87～93.

(11) Katzer, M., Weber, A. P. and Kasper, G., 2001, "The Effects of Electric Fields on Growth of Titania Particles Formed in a CH_4-O_2 Diffusion Flame," *J. Aerosol Sci.*, Vo. 32, pp. 1045～1067.

(12) Lee, D. G. and Choi, M. S., 2002, "Coalescence Enhanced Synthesis of Nanoparticles to Control Size, Morphology and Crystalline Phase at High Concentrations," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 33, pp. 1～16.

(13) Mcneally, C. S., Köylü, Ü. Ö., Pfefferle, L. D. and Rosner, D. E., 1997, “Soot Volume Fraction and Temperature Measurements in Laminar Nonpremixed Flames Using Thermocouples," *Combust. Flame*, Vol. 109, pp. 701～720.

(14) Lee, G. W., Jurng, J. and Hwang, J., 2002, “Soot Concentration and Temperature Measurements in Laminar Ethylene Jet Double-Concentric Diffusion Flames,” *Trans. of the Korean Soc. of Mech. Engineers B*, Vol. 26 No. 3, pp. 402～409.