

초음파 분무 열분해법에 의한 $BaTiO_3$ 미분말의 합성 및 형성기구 규명

허화범, 신건철

강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

The synthesis and formation mechanism of the fine $BaTiO_3$ powders by ultrasonic spray pyrolysis

H.B. Heo and K.C. Shin

Department of Materials Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

요 약 $BaTiO_3$ 미분말은 여러종류의 0.05 M 출발용액으로부터 초음파 분무 열분해법으로 합성하였다. 이때, 유속은 0.5 cm/sec, 저온로는 300°C, 고온로는 700°C로 고정하였다. 입자의 형성과정은 반응 단계별로 포집된 분말을 SEM으로 직접 관찰하였고 또한, 반응기내에서의 입자의 거동을 이론적으로 고찰하고자 하였다. 순수한 $BaTiO_3$ 미분말은 출발용액이 nitrate aqueous solution인 경우에 합성이 가능하였다. 합성된 미분말은 19.1 nm의 일차입자들로 구성된 porous한 약 0.42 μ m 크기의 구형의 이차입자였다. 형성과정은 건조단계에서 입자의 크기가 감소한 후 열분해 초기단계에서 증가하고 반응이 진행됨에 따라 점차 다시 감소하여 최종 0.42 μ m의 고화된 입자로 되었고 입도분포는 반응이 진행됨에 따라 점차 넓어졌다. 또한, 반응기내에서 입자들의 이론적 거동은 반응기 중심쪽으로 향하여 진행된다.

Abstract Fine $BaTiO_3$ powder was synthesized from the various starting solution with 0.05 M by ultrasonic spray pyrolysis method. The conditions of synthesis were fixed on flow rate was 0.5 cm/sec, low temperature furnace was 300°C and high temperature furnace was 700°C. The formation procedure was investigated directly by SEM with the collected particle from the each reaction step. Also, the trace of particle in reaction tube was researched theoretically.

Fine $BaTiO_3$ was synthesized only in the case of nitrate aqueous solution. The synthesized $BaTiO_3$ powder was porous and spherical which was consist of primary particle at the size of 19.1 nm. The

formation procedure was as follows : the particle size decreased in drying step and then increased in initial thermal decomposition step. Finally, particle size was decreased to 0.42 μm . The trace of particle in reaction tube was also theoretically simulated and discussed.

1. 서론

BaTiO₃는 BaO와 TiO₂가 1:1 혹은 약간의 조성변동에서도 얻을 수 있으며 화학양론적인 BaTiO₃는 rhombohedral, orthorhombic, tetragonal, cubic과 hexagonal의 동질이형을 가지고 있다. 상온에서는 tetragonal상과 상전이온도 이상에서는 cubic상을 갖게되어 BaTiO₃의 전기적 물성을 좌우하게 된다. BaTiO₃는 상온에서 비중심대칭(non centrosymetry)을 갖는 perovskite 구조의 특이성으로 강유전성을 가지며 전자재료로서 각광을 받고 있는 재료이다. 강유전성과 더불어 PTC 소자와 압전소자로 그 연구[1-3]가 매우 활발하게 진행되고 있다.

이러한 BaTiO₃의 기존의 제조 방법은 주로 액상법[4,5]이 사용되고 있으나 액상법에 의한 BaTiO₃의 합성시 화학적 균질성과 입도분포 등의 문제가 야기되고 있어 고순도의 균질한 BaTiO₃의 미분말을 얻기 어렵다. 반면, 분무열분해법은 액상법의 장점과 기상법의 장점을 이용한 방법으로서 기존에 보고된 장점때문에 많은 산화물 분말 합성에 대한 연구[6-8]가 진행되어 졌다. 그러나, 그간의 연구는 합성에 목적을 두고 있으며 직접적인 관찰에 의한 형성과정과 출발용액에 따른 최종 분말에 미치는 영향에 대한 연구는 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 초음파 분무 열분해법에 의한 BaTiO₃ 미분말의 합성시 단계별 미분말의 현미경 관찰을 통하여 형성과정을 직접적으로 관찰하고자 하였고 출발용액의

영향에 대하여 고찰하고자 하였다. 또한, 분무 액적들의 반응기 내의 거동 특히, aerosol의 분포 및 흐름을 파악하여 분무 열분해법에서 액적 및 형성분말의 이동경로를 이론적으로 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발용액을 제조하기 위하여 먼저 chloride와 nitrate의 모용액을 제조하였다. BaCl₂·2H₂O(국산화학주식회사의 GR급), TiCl₄(순정화학주식회사의 Chemical Pure)와 Ba(NO₃)₂(순정화학주식회사의 1급)는 증류수를 solvent로 사용하여 0.05M으로 제조하였다. TiO(NO₃)₂ 수용액은 이미 보고[9-11]된 바와같이 소량의 질산(순정화학주식회사의 GR급)에 용해한 후 증류수로 희석하여 0.05 M의 TiO(NO₃)₂ 수용액을 제조하였다. 출발용액은 제조된 모용액으로부터 Table 1과 같이 0.05 M의 등물비로 각각 제조하였다. 제조된 각각의 출발용액으로부터 BaTiO₃ 미분말을 합성하였고 미분말의 합성과 형성과정 규명은 전보에 보고[11]된 바와같이 동일한 방법과 장치를 이용하여 행하였다. 이때, 유속은 0.5cm/sec, 건조로인 F₁은 300°C이었고 열분해로인 F₂는 700°C로 고정하였다.

먼저 4가지의 출발용액을 건조한 후 출발물질의 열적 특성을 TG-DTA(Rigaku사, PTC-10)로 조사하였다. 결정상 및 미분해물질의 존재 유무는 XRD(Philips사, PW-1710)에 의해 관찰하였다. 또한, X-ray line

Table 1

Synthesized BaTiO₃ powder and starting solutions for spray pyrolysis

Sample	Starting solution	Ba/Ti (mole ratio)
a	Ba(NO ₃) _{2(aq)} and TiCl _{4(aq)}	1.0
b	BaCl ₂ ·6H ₂ O _(aq) and TiO(NO ₃) _{2(aq)}	1.0
c	Ba(NO ₃) _{2(aq)} and TiO(NO ₃) _{2(aq)}	1.0
d	BaCl ₂ ·6H ₂ O _(aq) and TiCl _{4(aq)}	1.0

broadening에 의해 crystallite size를 측정하였으며 XRD의 d와 2θ 값으로 least squares program을 이용하여 격자상수를 계산하였다. 합성된 최종 분말의 morphology는 SEM(Jeol사, 35CF)으로 관찰하였으며 SEM 사진으로부터 평균 입자크기와 입도분포를 구하였다.

형성 단계별 분말의 morphology 관찰은 단계별로 포집된 분말을 SEM으로 직접 관찰하였고 SEM 사진을 통하여 평균입자의 크기 및 입도분포를 관찰하였으며 분말의 반응기 내에서의 이동경로는 이미 보고[12]된 aerosol의 이론적 거동을 이용하여 간접적으로 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최종 BaTiO₃ 미분말 합성

Fig. 1은 1:1의 등몰비로 혼합한 각각의 출발용액을 dry oven에 건조하여 출발 물질의 열적 특성을 관찰한 결과이다. Fig. 1.a는 sample a의 starting solution을 건조하여 건조된 물질의 열적 특성이다. 590°C 근방의 흡열 peak는 Ba(NO₃)₂의 melting point가 592°C이므로 Ba(NO₃)₂의 용융에 기인된 것으로 사료된다. 700°C 부근의 큰 흡열 peak 및 약

20%의 중량감소는 염의 열분해에 기인된 것으로 사료된다. Fig. 1.b는 sample b의 starting solution인 경우의 열적 특성이다. 700°C 부근의 흡열 peak 및 약 35%의 중량감소는

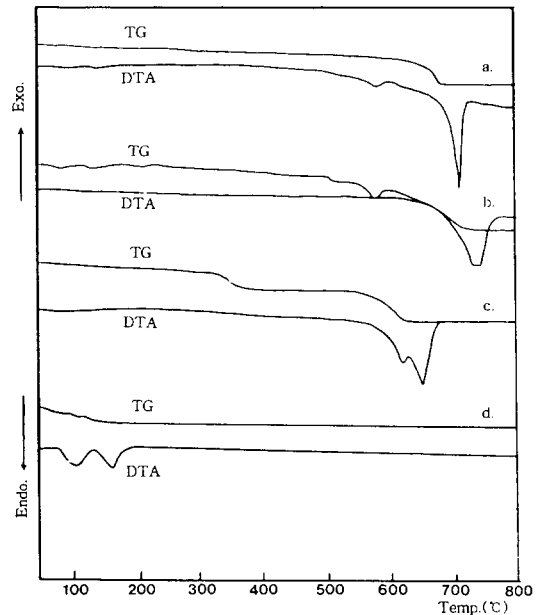


Fig. 1. TG-DTA curves of sample from the each starting solution. (a) Ba(NO₃)_{2(aq)} and TiCl_{4(aq)} solution, (b) BaCl₂·6H₂O_(aq) and TiO(NO₃)_{2(aq)} solution, (c) Ba(NO₃)_{2(aq)} and TiO(NO₃)_{2(aq)} solution and (d) BaCl₂·6H₂O_(aq) and TiCl_{4(aq)} solution.

염의 분해 및 산화반응에 기인된 것으로 사료된다. Fig. 1.c는 sample c인 경우이다. 590 °C 부근의 흡열 peak는 Ba(NO₃)₂의 용융에 기인된 것이며 630°C 부근의 흡열 peak 및 약 35%의 중량감소는 염의 열분해 및 산화반응에 기인된 것으로 사료된다. 이상의 열적 특성을 분석한 결과 열분해 온도는 700°C로 정하였다.

Fig. 1.d는 sample d인 경우이다. 100°C 근방의 흡열 peak는 흡착수의 탈수에 의한 것으로 사료되며 중량감소는 약 15% 정도이었다. 또한, 130°C ~ 230°C의 흡열 peak는 TiCl₄의 비등점이 136.4°C이므로 TiCl₄ 기화와 BaCl₂·2H₂O에서 결정수의 탈수에 기인된 것으로 사료된다. 이때, 약 20%의 중량 감소가 발생하였다. 그 이상의 온도에서는 특별한 변화가 없었으며 지속적인 중량감소가 발생하여 총 46%의 중량감소가 발생하는데 이는 출발물질이 BaTiO₃로 합성이 이루어지지 못하고 지속적인 기화가 발생하는데 기인되는 것으로 사료된다. 본 합성 실험에서 역시 BaTiO₃ 분말을 합성할 수 없었으며 본 실험실에서 합성한 ZnO, PbTiO₃와 SrTiO₃ 합성시 chloride 수용액을 사용하였을 경우 분말을 합성할 수 없는 결과와 일치하는데 그 이유는 이미 보고한 바 있다[11].

Starting solution이 nitrate인 경우 BaTiO₃ 미분말 합성이 가능하였고 chloride인 경우는 합성이 불가하였다. 그 이유는 nitrate인 경우 열분해가 일어남과 동시에 산화반응이 또한 일어나는데 반하여 chloride인 경우는 산화반응은 일어나지 않고 단지 열분해 반응만 일어나기 때문으로 사료된다. 이러한 사실은 T.J. Gardner등도 보고한 바 있다[13].

Fig. 2는 합성이 불가하였던 sample d의 경우를 제외한 나머지 sample a, b와 c의 결정상 및 미분해물질의 존재 유무를 XRD로 관

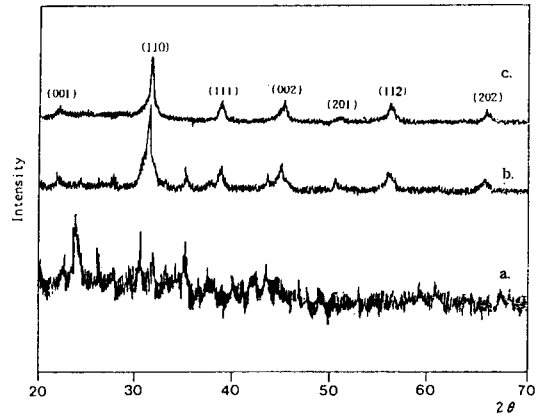


Fig. 2. XRD patterns of synthesized powder. (a) sample a, (b) sample b and (c) sample c.

찰한 결과이다. sample a인 경우(Fig. 2. a) 극히 일부 BaTiO₃가 합성되었고 그 외의 미분해물질이 대부분 존재함을 알 수 있었다. 반면, sample b인 경우(Fig. 2. b) 대부분 열분해되어 BaTiO₃ 미분말을 얻을 수 있었으며 극히 일부만이 미분해 물질이 존재함을 알 수 있었다. 특히, sample c인 경우(Fig. 2.c)는 완전 열분해되어 미분해 물질이 존재하지 않는 BaTiO₃ peak만 존재하였다. 이는, 출발물질에 따라 최종 합성되는 미분말이 크게 좌우됨을 나타내며 특히, 출발물질 내에 산소 이온이 존재하더라도 산소 이온이 보다 쉽게 열분해될 수 있는 출발물질(sample c)에서 제 2상이 없는 순수한 미분말을 얻을 수 있음을 나타낸다. 따라서, 산화물 분말 합성시 열분해 과정 중 충분한 산소 공급원이 있어야 완전한 합성이 이루어지는 것으로 사료된다.

가장 잘 합성된 sample c의 경우인 BaTiO₃의 결정학적 특성고찰을 위하여 XRD peak의 d와 2θ 값으로 least squares program [14]을 이용하여 격자상수를 계산하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. 각 면지수에 대한 d의

Table 2
Lattice parameter for synthesized BaTiO₃ powder

h,k,l	d value (Å)		2θ (degree)			Lattice parameter	
	calc.	obs.	calc.	obs.	diff.	Ref.	Calc.
0,0,1	4.019	4.013	11.09	22.13	-0.03		
1,1,0	2.839	2.836	31.48	31.51	-0.02	a=3.994	a=4.015
1,1,1	2.318	2.319	38.80	38.79	0.01	c=4.038	c=4.020
0,0,2	2.009	2.009	45.07	45.08	-0.00		
2,0,1	2.795	1.794	50.79	50.85	-0.05	c/a=1.011	c/a=1.001
1,1,2	1.640	1.638	56.01	56.07	-0.05		
2,0,2	1.420	1.421	65.68	65.63	0.05		

계산값과 관찰된 값의 약간의 차이는 있으나 거의 일치하였고 또한, 2θ의 계산값과 관찰된 값의 비교에서도 거의 일치함을 알 수 있었다. 따라서, 관찰된 모든 peak는 BaTiO₃의 peak임을 확인하였으며 격자상수는 a = 4.01474 Å이고 c = 4.02159 Å이었다. Tetragonal BaTiO₃의 축이방성 (c/a = 1.011)과 비교하면 본 실험에서 얻은 축이방성 (c/a = 1.002)과 차이가 있으나 c/a의 값이 1 이상이므로 tetragonal BaTiO₃임을 알 수 있었다. 합성된 입자들은 대부분 1차입자인 crystallite들이 모여서 구성된 porous한 구형의 2차입자인데[9-11] 1차입자인 crystallite의 크기를 계산하기 위하여 BaTiO₃의 XRD peak로부터 X-ray line broadning [15]을 이용하였다. 그 결과 19.1nm이었다. 따라서, 합성된 미분말은 작은 1차입자로 구성된 2차입자임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 sample a, b와 c의 morphology를 SEM으로 관찰한 결과이다. Sample a인 경우 (Fig. 3. a) 극히 일부 porous한 경우도 있으나 대부분의 입자가 dense하였다. 이는, XRD에서도 확인하였듯이 극히 일부의 열분해만 발생하였기 때문으로 사료된다. Sample b인

경우(Fig. 3. b) 대부분 구형이며 일부 dense한 입자도 있으나 대부분 porous하였다. 이는, sample a와는 달리 대부분 열분해하여 hollow pattern이 발생하였기 때문으로 사료된다. Sample c인 경우(Fig. 3. c) sample b의 경우보다 매우 porous하고 많은 깨짐 현상이 발생하였는데 이또한 많은 양의 열분해에 기인하는 것으로 사료된다. 대부분 porous한 구형의 입자를 나타내는 이유는 이미 보고한 내용[9-11]과 일치하였고 또한, 작은 crystallite(19.1nm)의 존재로 인한 다공성의 입자가 합성되기 때문임을 알 수 있었다.

Table 3은 출발용액에 따른 평균입자의 크기이다. 출발용액에 따른 큰 차이는 없었으며 대부분 평균입자의 크기가 0.4~0.5 μm인 미세한 입자를 얻었다. 이는, 초음파 분무 열분해법의 장점인 출발 분무액적의 미세함에 기인한다고 사료된다.

Fig. 4는 출발용액에 따른 합성 분말의 입도분포이다. Sample a인 경우는 0.2~0.8 μm로 넓은 입도분포를 나타냈다. 이는, 열분해 초기단계의 입자가 열분해가 완전히 발생되기 전에 염의 melt에 의해 응집된 상태로 하나의 입자로 형성되거나 또는, 최초 분무된

Table 3

Mean particle size of synthesized powder

Sample	Mean particle size (μm)
a	0.47
b	0.38
c	0.42

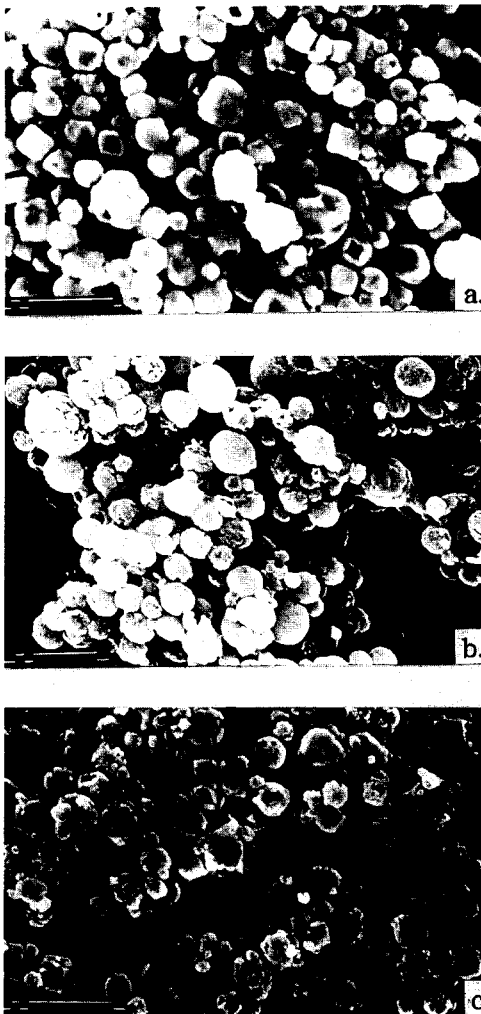


Fig. 3. SEM photographs of synthesized powder. (a) sample a, (b) sample b and (c) sample c.

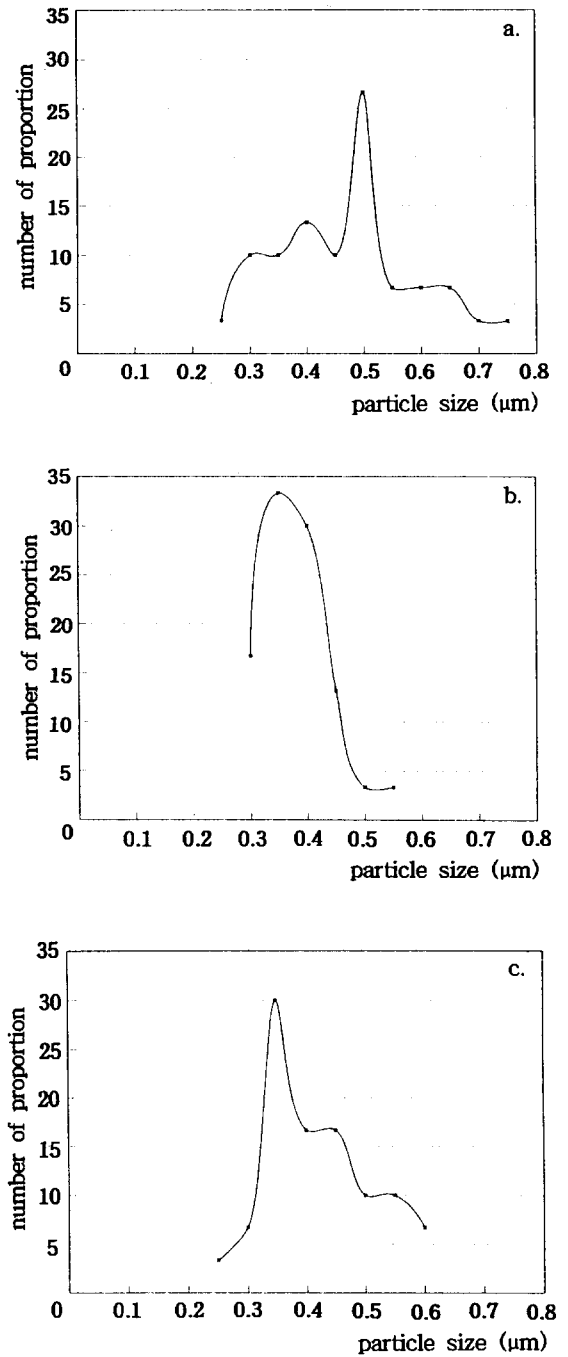


Fig. 4. Particle size distribution of synthesized powder. (a) sample a, (b) sample b and (c) sample c.

액적이 응집없이 하나의 입자로 그대로 형성되어 이들 입자가 혼재되어 있음에 기인하는 것으로 사료된다. Sample b와 c의 경우는 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 로 좁은 입도분포를 나타냈다. 이는, 입자가 염의 melt에 의해 응집이 발생하더라도 열분해를 거치는 동안 분산 또는 하나의 작은 입자로 형성하기 때문으로 사료된다.

3.2. 단계별 분말의 형성과정

단계별 분말을 포집하여 morphology를 SEM으로 관찰한 결과 Fig. 5와 같았다. 건조 초기 단계인 1단계에서 모든 액적들은 건조가 진행되는 과정중 물의 증발로 입자내에 수많은 hole이 발생되며 또한, 완전히 고화되기 전에 입자와 입자간의 충돌로 인한 응집이 발생하였다. 1단계는 액적의 건조가 발생하는 초기 단계이므로 대체로 분무 당시의 형태를 유지하며 응집이 발생되었고 입자 크기는 건조전의 액적간의 충돌로 출발 당시의 이론 액적 크기[16,17]보다 큰 상태에서 건조되거나 충돌없이 미세한 크기로 건조된 입자 등의 불규칙한 크기를 나타냈다. 건조 최종 단계인 2단계에서는 보다 많은 수증기의 증발과 gas의 휘발로 인한 입자 내에 hollow pattern이 존재하여 스폰지 형태의 입자들이 존재하며 입자 표면이 분화구 모양을 한 입자는 1단계에서의 모양을 그대로 유지하였다. 또한, 완전한 건조 단계이므로 액적이 완전히 고화된 상태에서 solvent의 휘발로 인한 많은 깨짐 현상이 발생하였다.

열분해 초기 단계인 3단계에서 입자들은 건조된 입자들이 열분해되는 초기단계이므로 많은 불순물이 휘발하여 보다 많은 hollow pattern이 발생하였고 분화구 모양을 한 입자에는 작은 입자들이 응집되거나 내부에서

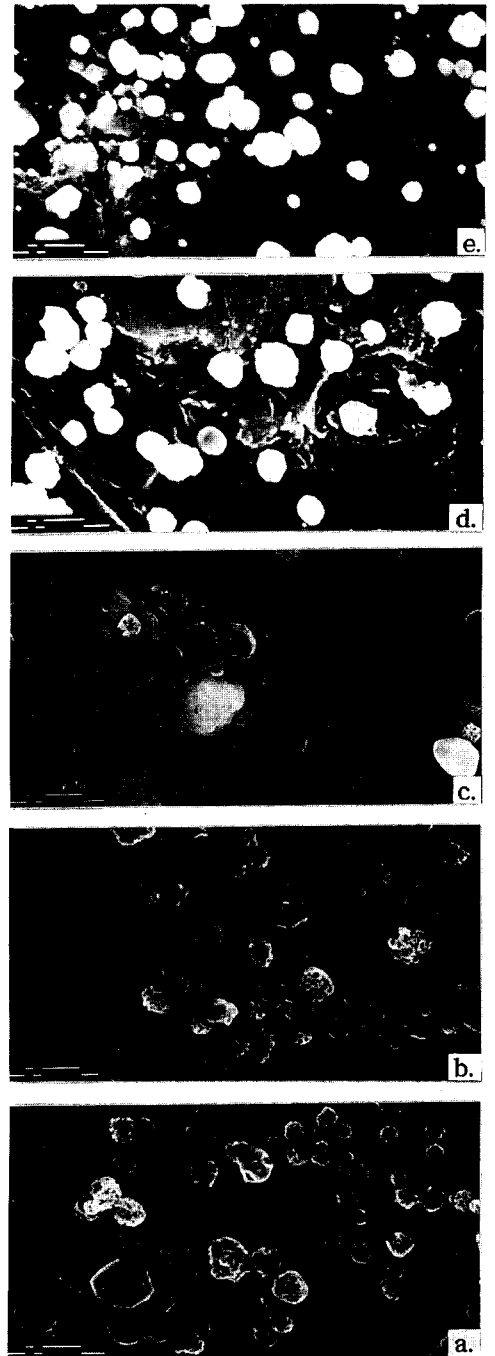


Fig. 5. SEM photographs of collected powder. (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 and (e) step 5.

염이 결정화하여 점차 입자들이 구형을 유지하려는 경향을 나타내었다. 그러나, 완전한 열분해가 아직 발생하지 못하여 비교적 입자들이 크고 불규칙 하였다. 열분해 중간 단계인 4단계에서는 입자들의 hollow pattern이 일부 없어지고 분화구 모양의 불규칙한 형태는 점차 구형으로 변화되었다. 이는, 열분해 온도보다 염의 melting point(592°C)가 낮아 입자가 melt 되면서 입자가 점차 완전한 구형으로 변환되는 것으로 사료된다. 열분해의 최종 단계인 5단계에서는 4단계의 입자들보다 입자의 모양이 거의 구형화하였다. 이는, melt된 입자가 입자내의 hole등을 치밀하게 채우고 입자들의 자유에너지 감소를 위하여 구형으로 변하는 것으로 사료된다. 분말의 형성과정 중 분무 액적으로부터 최종분말이 합성되기까지 입자크기의 변화를 이미 보고

된 이론적인 계산치와 비교한 결과 Table 4와 같았다. 이때, 분무액적의 이론크기는 Lang(eq. (1))[16]과 Gershenzon(eq. (2))[17] 식에 의해 계산하였다.

$$D_{\text{droplet}} = 0.34 \left(\frac{8\pi r}{\sigma f^2} \right)^{1/3} \tag{1}$$

$$d = (n\sigma / 4\rho F^2)^{1/3} \tag{2}$$

또한, 최종 산화분말에 대한 입자의 이론크기 [7]는 다음의 식(3)에 의해 계산하였다.

$$d = (M_{\text{ox}} \times C / M_{\text{salt}} \times \rho_{\text{ox}})^{1/3} \times D_{\text{drop}} \tag{3}$$

최종 분말의 이론입자 크기보다 실험에서 얻은 값이 매우 크게 나타났다. 이는, 출발 액적이 하나의 이론액적 크기로 건조 및 열

Table 4
Droplet size and particle size measurement

Temperature (°C)	Step	Calculated size (μm)	Experimental size (μm)
	Final powder	0.05 (D _{drop} = 3.49)	0.42
		0.04 (D _{drop} = 2.21)	
700	step 5		0.47
	step 4		0.63
	step 3		0.67
300	step 2		0.59
	step 1		0.62
R.T	droplet	3.49 ¹ 2.21 ²	

¹ by Lang's eq.

² by Gershenzon eq.

분해되지 못하고 turbulent flow에 의해 서로 합쳐져 하나의 큰 액적으로 건조 및 열분해되기 때문에 사료된다. 실제 본 합성실험에서 출발물질에 대한 액적의 크기는 측정하지 못하였지만 본 연구실에서 SrTiO_3 미분말을 합성시[11] 측정한 결과 이론액적의 크기보다 수십배 크게 나타났다. 따라서, 출발액적이 이론 액적크기보다 큰 상태에서 건조 및 열분해되기 때문에 최종입자의 크기도 이론입자의 크기보다 크게 나타나는 것으로 사료된다. 단계별 입자의 크기는 1단계에서 2단계로 진행됨에 따라 평균입자의 크기는 $0.62\ \mu\text{m}$ 에서 $0.59\ \mu\text{m}$ 로 감소하였다. 이는, 완전한 건조전 과정에서 solvent의 증발로 인하여 입자가 작아지는 것으로 사료된다. 반면, 2단계에서 열분해 초기 단계인 3단계로 진행됨에 따라 평균입자의 크기가 $0.59\ \mu\text{m}$ 에서 $0.67\ \mu\text{m}$ 로 증가하였다. 이는, 염의 melt로 입자의 표면이 높은 점도를 갖게되고 열분해로 인한 gas의 휘발에 의해 입자가 부풀어 증가된 것으로 사료된다. 이러한 현상은 이미 보고된 바와같이 열분해시 입자의 표면이 먼저 고화되어 온도가 상승하면 액적 내부의 압력이 점차 증가하게 되고 따라서, 액적 내부에 blow hole이 형성되며 blow hole이 내부에 고립된 경우 속이 빈 입자가 형성되고 고화된 액적 외부로 방출한 경우 hollow pattern이 발생하게 된다. 3단계에서 4단계로 진행됨에 따른 평균입자의 크기는 $0.67\ \mu\text{m}$ 에서 $0.63\ \mu\text{m}$ 로 조금 감소하였다. 이는, 어느정도 열분해가 완료되고 gas등의 휘발에 의해 발생된 동공과 blow hole 등이 염의 melt로 인하여 채워져 감소하는 것으로 사료된다. 이러한 현상은 온도가 가장 높은 4단계와 5단계로 진행됨에 따라 더욱 심하게되어 입자의 크기가 급격히 감소하여 5단계에서는 $0.47\ \mu\text{m}$ 로 감소하고 최종 분말의 경우는 $0.42\ \mu\text{m}$ 로 감소

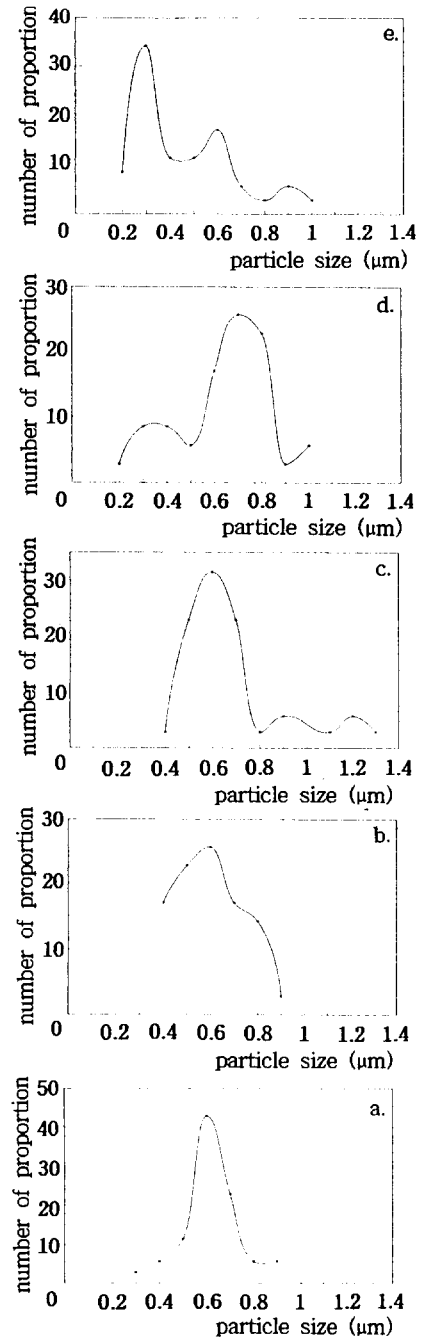


Fig. 6. Particle size distribution of collected powder in each step. (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 and (e) step 5.

하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 각 단계별 입도분포이다. 건조단계인 1과 2단계에서의 입도분포는 0.3~0.9 μm와 0.4~0.9 μm로 비교적 좁게 나타났다. 평균입자의 크기는 크지만 입도분포가 좁은 것은 건조단계의 droplet이 solvent의 증발로 입자의 큰 깨짐없이 하나의 입자형태로 고화되었기 때문으로 사료된다. 그러나, 열분해 초기단계인 3단계에서의 입도분포는 0.4~1.3 μm로 건조단계보다 급격히 증가하고 4단계와 5단계를 거치는 동안 0.2~1 μm로 건조단계보다 입도분포가 넓게 나타났다. 평균입자의 크기는 감소하지만 입도분포가 넓게 나타나는 것은 건조된 분말이 앞서 설명된 입자의 깨짐 현상으로 입자가 매우 작아지기도 하고 이러한 작은 입자는 염의 낮은 melting point에 의해 용융되어 큰 입자에 응집되어 보다 큰 입자를 형성하여 입도분포가 넓게 나타나는 것으로 사료된다.

3.3. 분무액적 이동의 이론적 거동

Ultrasonic vibrator를 이용한 spray pyrolysis 반응계에 있어서 분무된 액적들의 반응기 내의 거동 특히, aerosol의 분포 및 흐름을 파악하고 종국적으로는 열분해되어 반응로 벽으로부터 떨어진 거리에 따라 얼마만큼의 분말로 형성되는지 이론적으로 연구코져 하였다. aerosol로부터 형성되는 powder는 운송 gas에 따라 이동하기 때문에 반경비에 따른 운송 gas의 유량 계산은 다음 식에 의해 계산되었다. 이때, 반응관에 도입된 운송 gas는 반응기내에서 직선적으로 이동하고 분무된 액적의 크기가 매우 작기 때문에 액적에 의한 영향은 전혀 없으며 반응관에 의한 저항이 없다고 가정하였다.

T₁₁°C에서의 유속은 식 (4)와 같다.

$$V_{11} = \frac{273 + T_{11}}{273 + T_0} V_0 \quad (4)$$

여기서, V₀는 반응기내로 공급된 gas의 유속이다. 반경비에 따른 유속 (U_(r))은 중심부에서 빨라지고 반응관 벽 부근에서는 감소하는데 그 계산식은 식 (5)와 같다.

$$U_{(r)} = 2V_{11} [1 - (r/R)^2] \quad (5)$$

여기서, R은 반응관 전체의 반경이고 r은 중심부에서 떨어진 거리의 반경이다. 따라서, 직경 (D_i)에 따른 유량은 반응관의 반경비에 따른 유속에 반응관 단면적을 곱하여 0으로부터 D_i/2 즉, r까지 적분함으로써 계산되며 그 식은 (6)과 같으며 식 (7)로 정리된다.

$$Q_{in} = \int_0^{D_i/2} U_{(r)} 2\pi r dr \quad (6)$$

$$= 4\pi V_{11} (D_i^2/8 - D_i^4/64R^2) \quad (7)$$

반응관 전체의 유량(Q_{total})은 식 (7)에서 D_i = 2R이 되므로 식 (8)과 같이 정리된다.

$$Q_{total} = V_{11} \pi R^2 \quad (8)$$

식 (7)과 식 (8)에 의해 외부의 유량(Q_{out})은 식 (9)와 같다.

$$Q_{out} = Q_{total} - Q_{in} \quad (9)$$

따라서, 직경 (D_i)에 따른 내부의 유량(Q_{in})과 외부의 유량(Q_{out})을 식 (7)과 식 (9)에 의해 각각 계산하였으며 Table 5에 나타내었다.

수치해법에 의한 이론량은 Kim과 Shin이

Table 5
Calculated flow rate of inside and outside reactors

Condition		Outlet flow rate (ℓ /min)	
Inlet flow rate	D_i (cm)	Q_{in}	Q_{out}
0.6 ℓ /min	2.7	0.60	0.02
	2.15	0.47	0.15
	1.5	0.27	0.35

보고한 [12] 반응관 내의 aerosol의 거동에 대한 simulation과 다음의 식을 이용하였다. Separator의 내부 유량과 반응관 전체 유량과의 비는 실제 유량식 (7)과 (8)에 의해 다음의 식 (10)과 같으며,

$$\frac{Q_{in}}{Q_{tot}} = \frac{4}{R^2} \left[\frac{D_i^2}{8} - \frac{D_i^4}{64R^2} \right], \quad (10)$$

식 (10)에서 $D_i = 2r$ 이므로 정리하면 식 (11)이 된다.

$$\frac{Q_{in}}{Q_{tot}} = 2 \left[\frac{r^2}{R} \right] - \left[\frac{r}{R} \right]^4 \quad (11)$$

본 합성 실험에서 aerosol 자체가 분무, 건조 및 열분해되어 최종적으로 powder가 된다고 생각할 수 있다. 고로 aerosol의 양이 곧 최종 생성 powder의 양이 된다. aerosol의 거동은 이미 보고된 바와같이 반응기 윗쪽으로 진행함에 따라 r/R 이 증가하더라도 반응기 중심쪽으로 이동을 한다. 그러므로, aerosol의 양은 어느 특정 r/R 에서의 aerosol의 거동선 내의 양이다. 따라서, 어느 특정 r/R 에서의 aerosol의 양은 특정 r/R 에서 횡축과 평행한 선과 일치하는 aerosol 거동선 내부의 양이 되고 그때의 반경비가 실제의 반경비(r_a/R_a)

Table 6
Proportion of obtained powder by theory

Condition		Amount of powders (P_{in}/P_{tot} %)
Inlet flow rate	D_i (cm)	
0.6 ℓ /min	2.7	100
	2.15	100
	1.5	76.8

가 된다. 그러므로, 어느 특정 r/R 에서의 aerosol의 양은 식 (11)를 aerosol의 중량비로 나타내면 식 (12)와 같고,

$$A_{in}/A_{tot} = 2(r_a/R_a)^2 - (r_a/R_a)^4, \quad (12)$$

이 aerosol의 중량비가 곧 powder의 중량비가 된다.

따라서, simulation과 식 (12)에 의해 반경비에 따른 이론적인 중량비는 계산되었다. 그 결과 이론적인 중량비는 Table 6과 같았다.

D_i 가 2.7cm인 것과 2.15cm인 것은 각각 r/R 이 0.9와 0.8과 같으며 이 범위에서 aerosol의 거동을 보면 전혀 존재하지 않음을 알 수 있다. 따라서, P_{in}/P_{out} 은 100%로 되고 D_i 가 1.5cm인 것은 r/R 이 0.5와 같으며 aerosol의 거동은 r_a/R_a 이 0.72인 경우임을 알 수 있다. 따라서, 식 (12)에 의해 계산한 결과 76.8%로 나타났다. 그러므로, 입자들은 반응기 중심쪽으로 이동하며 형성됨을 알 수 있었다. 이는, thermophoresis에 의한 결과로 사료된다. 향후 실험을 통하여 본 문제를 연구하여 이론과 비교 검토하고자 한다.

4. 결론

위의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었으며 향후 실험계획을 제시할 수 있었다.

1) 출발용액에 산소 이온이 존재하여야 산화물 분말을 얻을 수 있으며 특히, 산소 이온의 결합이 쉽게 끊어질수록 얻기가 쉽다.

2) 출발용액이 nitrate계인 경우 hollow pattern을 갖는 입자를 얻었다.

3) 입자의 형태는 건조 단계에서 결정되며 열분해 단계를 통하여 보다 작고 구형의 입자로 형성되었다.

4) 단계별 분말의 입도분포는 건조 단계에서 열분해 단계보다 좁았다.

5) 분무된 액적은 반응기 중심쪽으로 이동하여 대부분의 입자가 반응관 중심을 따라 이동하며 최종 입자로 형성된다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 학술진흥재단(지방대학 육성과제)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 윤기현, 이남양, 조경화, 한국요업학회지 21 (1984) 341.
- [2] 윤기현, 조경화, 이남양, 한국요업학회지 22 (1985) 63.
- [3] P. Blanchart, J. Machet, A. Celerier, J.F. Baumard and P. Abelard, Euro-Ceramics 2 (1989) 2220.
- [4] T. KASAI, Y. Ozaki and S. Yamamoto, Yogyo-Kyokai-Shi, 95 (1987) 1000.
- [5] M.I. Diaz-Guemes, T.G. Carreno, C.J. Serna and J.M. Palacios and J. Mater. Sci. 24 (1989) 1011.
- [6] O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, 요업학회지 94 (1986) 117.
- [7] T.Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, J. Mater. Sci. 21 (1986) 69.
- [8] A. Kato and F. Tokunaga, J. Powder & Powder Metallurgy 24 (1977) 219.
- [9] 이서영, 김영도, 신건철, 한국결정성장학회지, 1(2) (1991) 46.
- [10] 이서영, 이동주, 신건철, 한국결정성장학회지, 1(1) (1991) 107.
- [11] 허화범, 이동주, 신건철, 한국결정성장학회지, 2(2) (1992) 11.
- [12] K.S. Kim and K.C. Shin, Proceeding of the 10th Japan-Korea Seminar on Ceramics (1993) p. 250.
- [13] D.W. Sproson, G.L. Messing and T.J. Gardner, Ceramurgia Int. 12 (1986) 3.
- [14] Least Squares Unit Cell Refinement Program, by Appleman and Evans, 1973.
- [15] B.D. Cullity, Element of X-ray Diffraction, Addison Wesley, 2nd (1984) 98.
- [16] R.J. Lang, J. Acoustical Soc. Am. 34 (1962) 6.
- [17] E.L. Gershenzon, Sov. Phys. Acoustic 109 (1964) 127.