

화학기상응축법에 의한 TiO₂ 나노분말의 합성 (1)

김신영 · 유지훈 · 이재성 · 김종렬 · 김병기*

한양대학교 금속재료공학과

*한국기계연구원

(1999년 3월 22일 접수)

Synthesis of Nanosized TiO₂ Powder by Chemical Vapor Condensation Process (1)

Shin Young Kim, Ji Hun Yu, Jai Sung Lee, Jong Ryoul Kim and Byoung Kee Kim*

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University,

1271, Sa-1-Dong, Ansan 425-791, Korea

*Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-Dong, Changwon 641-010, Korea

(Received March 22, 1999)

초 록

화학기상응축법을 이용한 TiO₂ 나노분말합성시 전구체 주입속도 및 산소 반응기체유량의 변화에 따른 나노입자의 형성과정을 분말특성의 관점에서 조사하였다. 기상합성반응의 주요 열역학, 동역학적 인자인 과포화도, 충돌율, 체류시간의 상기 두 공정변수에 대한 의존성을 이론적으로 평가하였고, 이를 0.376, 0.742 ml/min의 두 전구체 주입속도 조건에서 산소유량을 1에서 2 slm까지 변화시키며 합성한 TiO₂ 나노분말의 특성과 관련하여 분석하였다. 모든 조건에서 합성된 TiO₂ 분말은 20~30 nm의 크기를 갖는 미세한 anatase 상과 극소량의 rutile상이 혼합되어 서로 느슨한 결합을 하고 있었다. 전구체 주입속도가 0.376 ml/min의 경우, 전반적인 입도와 응집도는 0.742 ml/min에 비해 작았으며, 산소유량이 증가할수록 체류시간과 충돌율이 감소하여 형성된 TiO₂ 분말의 입도는 감소하였다. 또한 산소유량 증가에 따른 과포화도의 감소는 분말형성과정과 기구에 영향을 미치는 것으로 판단되나, 정확한 분석을 위해서는 각각의 독립적인 열역학 및 동역학적 변수 조건하에서의 면밀한 고찰이 요구되었다.

ABSTRACT

Nanosized TiO₂ powders were synthesized using the chemical vapor condensation (CVC) process with various precursor feeding rates (0.376 and 0.752 ml/min) and oxygen flow rates (1~2 slm) conditions and powder characteristics were investigated in terms of formation of nanosized powder varying with the above processing conditions. For this study, the main thermodynamic and fluid dynamic factors - supersaturation ratio, collision frequency and residence time-were theoretically established and compared to the characteristics of formed TiO₂ powder. The loosely combined anatase phase powders (including less than 3% of rutile phase) having 20~30 nm crystallite size were obtained at overall conditions. The particle size and the degree of agglomeration for a precursor flow rate of 0.376 ml/min turn out to be smaller than for a flow rate of 0.742 ml/min. And the decreasing of particle size and particle size distribution were observed with increasing oxygen flow rate as the residence time and collision frequency were reduced by increasing oxygen flow rate. It appears that further scrutiny is needed to elucidate the influence of the individual thermodynamic and kinetic parameters independently.

Key words : TiO₂, Nanosized Powder, Chemical Vapor Condensation (CVC) Process

1. 서 론

최근 전자기 재료나 촉매, 센서, 2차 전지 등과 같은 기능성 분말재료에서는 원료분말의 초기립화를 통해 재료의 극미세구조 및 특성의 향상을 꾀하고 있다.^{1,2)} 이를 위해 요구되는 원료분말의 특성은 나노크기의 극미세화,

고순도, 그리고 무응집 상태 등이다. 이러한 분말특성을 충족하는 효과적인 제조공정으로 기상을 통한 나노분말의 제조방법이 최근 많은 연구자들에 의해 연구되고 있으며 부분적으로는 상품화되고 있다.

여러 기상합성법중에서 본 연구의 과제인 화학기상응축(Chemical Vapor Condensation, CVC) 공정은 기화된

금속유기물 전구체를 이용하여 기화-반응가스와의 반응-cluster형성-용축의 과정을 통해 나노크기의 분말을 합성하는 방법으로, 타 기상합성법에 비해 조업이 간편하고, 수율이 높다. CVC 공정은 산화물, 탄화물 및 질화물과 같은 세라믹 나노입자 외에도 금속, 합금계 나노분말과 코팅형, 도핑형과 같은 나노복합분말의 제조가 가능하다.⁶⁻¹⁰ 그러나 여러 가지 특장에도 불구하고 CVC 공정과 관련한 기초연구-특히 분말합성 kinetics에 대한은 충분히 이루어지지 않았다. 반응생성물이 기판표면에서 박막으로 성장하는 CVD 공정과는 달리, CVC 공정은 기상 반응시 균질 핵생성에 의한 나노입자의 형성을 극대화하는 것에 목표를 두고 있다. 따라서 이러한 균질 핵생성 및 성장과정을 거쳐 생성되는 나노입자의 반응 속도론적 이해는 CVC 공정의 최적화에 매우 중요하다.

본 연구에서는 TiO₂ 나노분말합성을 목표로, CVC 합성과정에서 진행되는 합성 kinetics를 이론 및 실험적으로 평가, 조사하였다. 연구의 대상으로 택한 TiO₂는 도료나 안료, 화장품의 자외선 차단제의 원료뿐만 아니라, 최근 광전 효과에 의한 촉매나 센서 또는 필터 등과 같은 고기능성 재료와 함께 강유전체 특성을 이용한 전자세라믹 소자, TiO_{2-x}의 비양전성을 이용한 산화물 반도체의 원료로 광범위하게 이용되고 있다.¹¹⁻¹⁴ 일반적으로 TiO₂ 분말은 졸-겔(sol-gel)법 또는 가수분해와 같은 습식 공정¹⁵⁻¹⁸에 의해 생산되고 있으나, 이러한 기술로 제조되는 분말은 점차 첨단화되고 있는 TiO₂ 재료의 요구-즉, 10 nm 정도의 크기, 무응집상태, 균일한 분포 등을 만족시키지 못한다. 이상의 분말특성을 만족시키는 CVC 기상합성 제조공정의 최적화를 위해, 본 연구에서는 TiO₂ 합성 kinetics에 주도적 영향을 주는 전구체 및 산소 반응가스의 유량을 주요 공정변수로 택하여, 이들의 변화에 따른 반응기 내부의 열역학적·유체역학적 인자의 변화를 이론적으로 예측하고, 동일 공정변수 조건에서 합성된 분말의 특성을 조사하여 이론적 결과와 비교함으로써 합성 kinetics에 미치는 공정변수의 역할을 논의하였다.

2. CVC 합성반응 kinetics 인자의 이론적 기초

전구체를 함유한 주입가스의 과포화도, 충돌율, 흐름의 형태 및 체류시간 등과 같은 열역학 및 동역학적 인자는 기상합성에 의한 분말입자의 구조특성을 결정하며, 이러한 인자들은 반응온도, 압력, 기체유량, 반응기의 형태 등과 같은 공정변수들과 밀접하게 연관되어 있다. 따라서 반응기 내에서 일어나는 나노입자의 핵생성/성장과정의 속도론적 이해를 위해서 공정변수에 대한 이들 인자들의 변화기동을 예측하는 것이 매우 중요하다.

2.1. 과포화도

반응기내의 과포화도(S)는 분말특성에 영향을 미치는 열역학적 인자로, 용축상의 핵생성 구동력으로 작용하며 다음의 식으로 표현된다.¹⁹

$$S = \frac{P}{P_0} \tag{1}$$

여기서 P와 P₀는 각각 반응종의 분압과 평형증기압을 나타낸다. 일반적으로 과포화도는 주어진 온도와 압력 조건에서 주입되는 전구체의 양에 비례하며, CVC 분말합성 과정에서 전구체 및 반응가스의 유량조건에 따라 식(1)을 기초로 계산하였고, 분말합성과정을 열역학적으로 고찰하였다.

2.2. 충돌율과 흐름형태

기상반응에서 반응기체의 분자나 합성된 cluster 간의 충돌율은 반응속도에 큰 영향을 주는데 특히, 균질 핵생성-용축에 의해 생성되는 분말입자의 크기 및 응집상태를 좌우한다. 일반적으로 충돌율(f)은 기체 분자가 단위 시간당 단위면적에 충돌하는 회수로 정의되며, 다음 식으로 표현된다.¹⁹

$$f = \frac{P}{2\pi kTm} = \frac{3.513 \times 10^{22} P}{\sqrt{TM}} \tag{2}$$

여기서 P는 전체압력, k는 Boltzmann 상수, T는 절대 온도, M은 분자량을 나타내는데, 단일성분의 기체일 경우, 일정한 온도와 압력에서는 같은 충돌율을 갖는 반면, 이성분계 이상의 혼합기체에서는 성분 기체의 분율에 따라 충돌율이 변화한다. 이는 각 성분기체의 분자량에 의해 전체 기체분자의 이동도(mobility)가 변화하기 때문이다. 주어진 압력과 온도조건하에서 산소유량의 변화에 따른 반응기 내에서의 기체 분자의 충돌율은 식(2)를 이용하여 계산하였다. 한편 관내 유체흐름은 크게 난류와 층류로 구분되는데, 난류의 경우, 유체입자의 운동이 불규칙하고 속도의 변화가 심하므로 피하는 것이 좋다. 주어진 반응기의 형태와 열역학적인 조건하에서 Reynolds number(Re)와 Knudsen number(Kn) 값을 계산함으로써 반응기내에서의 유체흐름의 형태를 규명하였다.²⁰

2.3. 체류시간

반응기 내부에서의 형성된 핵의 성장과정은 체류시간에 의존한다. 일반적으로 기상합성법에서 반응기체 분자 및 생성된 cluster의 체류시간은 실측이 매우 어려우므로 식(3)에 기술한 비와 같이 임의의 열역학 조건하에서 일정한 길이의 반응관 내부에 채워져 있는 분자수를 유입되는 기체의 총 분자수에 대한 비로 간단히 계산하였으며, 이때 유입되는 기체는 이상기체라 가정한다.

$$\tau_{res} = \frac{\pi \cdot R^2 \cdot L \cdot C}{X} \quad (3)$$

여기서 R은 반응관의 직경, L은 평형온도구역의 길이이며, C는 반응기 내부가 1000°C, 10 mbar의 조건으로 유지될 때, 단위부피(cm³)내에 존재하는 기체분자의 수로 약 4×10¹⁷개의 분자수를 갖는다. X는 분당 유입되는 기체분자의 수를 나타낸다.

이상에서 정의된 CVC 공정상의 주요 열역학, 동역학적 인자들에 대해 각각의 전구체와 산소유량조건에서 계산하였으며, 이때 예상되는 분말특성들의 변화와 실제 실험조건으로 합성한 TiO₂ 분말의 특성의 변화를 상호 비교함으로써 분말합성과정을 분석하였다.

3. 실험방법

Fig. 1은 본 연구실에서 TiO₂ 나노분말 제조를 위해 자체 제작한 CVC 장치의 개략도이다. 본 장치의 개념은 본 연구를 반응영역에서의 나노분말 형성과정에 국한하기 위한 것으로 냉각 및 포집과정에서의 분말특성 변화를 최소화하기 위해 포집 chamber를 생략하였다. 본 실험에 사용된 전구체는 금속유기물 전구체인 titanium-tetraisopropoxide(TIIP, Sigma-Aldrich Co., 99.999%)로서, 한개의 Ti 원자가 4개의 알콕사이드(OR, R:알킬기)와 결합하고 있는 구조를 가지며 분자량은 284.26, 비중은 0.963 g/cm³이고 기화점은 232°C이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 액상전구체는 마이크로펌프를 통해 분당 0.376 ml 및 0.742 ml의 일정한 속도로 250°C로 유지된 직경 3 mm의 glass 비드가 채워진 T자형 glass 기화기내로 주입되어 두 유량주입 조건에서 완전히 기화되었다(부록 I 참조). 기체상 전구체는 He 운반기체에 의해 1 slm의 유량으로 1000°C로 유지된 내경 30 mm 석영 반응관내로 주입되었으며, 이때 반응관은 10 mbar의 압력을 유지하였다. 반응관내로 운반된 전구체는 열분해 됨과 동시에 2 slm의 유량으로 주입되는

산소와 반응하여 TiO₂ 단량체와 이어 cluster를 형성하며, 또한 이 cluster들이 충돌하면서 TiO₂ 입자를 형성하고 반응관의 내부 표면에 응착된다. 분말의 포집 및 체류는 동일하게 상온을 유지하는 냉각부위에서 이루어 졌다.

TiO₂ 분말의 상분석과 평균 결정입도결정은 X선 회절 분석방법으로 하였다. 상분석의 경우, 파장 1.936 Å의 Fe target 을 이용하여 분당 0.04°의 속도로 20~60°까지 분석하였고, 평균결정입도의 측정을 위해 anatase 및 rutile상의 주피크에 대해서 분당 0.01°의 속도로 분석한 피크의 반가폭을 측정하여 이를 Scherrer 공식에 대입하여 계산하였다. 입도분포는 레이저 입도분석기(Brookhaven Instrument Co., 90-plus)를 이용하여 측정하였다. 분석방법은 극미량의 TiO₂ 분말을 부탄올 분산용액 내에서 초음파로 약 5분간 분쇄하여 분말을 최대한 분산시킨 후, 10초 간격으로 10회에 걸쳐 측정하였다. 그 중에서 상한과 하한 2회의 값을 제외한 나머지 결과들을 종합하여 평균으로 나타내었으며, 초기 3회의 값을 종합하여 최소 입도로 나타내었다. 분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET)의 질소흡착법을 이용하여 측정하였으며, 이 비표면적으로부터 분말이 구형이라는 가정하에 다음의 식²¹⁾을 사용하여 분말의 평균입도를 계산하였다.

$$D = \frac{6}{S \cdot \rho} \quad (4)$$

여기서 D는 분말의 평균입자크기, ρ는 TiO₂ 분말의 밀도(anatase상; 3.84 g/cm³), S는 분말의 비표면적(m²/g)이다. 6은 입자가 구형이라고 가정했을 때 갖는 shape factor값이다. 또한 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분말의 형상 및 입도를 관찰하였고, 분말의 응집상태는 BET와 XRD로 계산한 분말 및 결정입도의 비, d_{BET}/d_{XRD}로 나타내었다.

4. 결 과

4.1. CVC kinetics 인자의 평가

전술한 열역학, 동역학적 인자들인 과포화도, 충돌율 및 체류시간 등의 공정변수(전구체와 산소유량)에 따른 변화를 이론적 기초를 토대로 평가하였다. 이를 위해 반응관 내부의 온도 및 유체의 속도분포는 모든 위치에서 동일하다고 가정하였고, 계산에 필요한 공정변수의 값은 본 실험조건과 동일한 값으로 하였다. 즉 반응온도 및 반응관내의 압력은 1000°C와 10 mbar 로 하였고 반응관의 길이는 40 cm로, 그리고 전구체의 유량은 0.376 및 0.742 ml/min의 조건을 취하였다. 또한 기화된 전구체는 반응기 내부로 유입되자마자 완전히 분해되어 TiO₂ 단량체를 형성한다고 가정하였다. 먼저 본 실험의 hot-wall 형 반응기 내부에 대한 열역학적 조건에서의

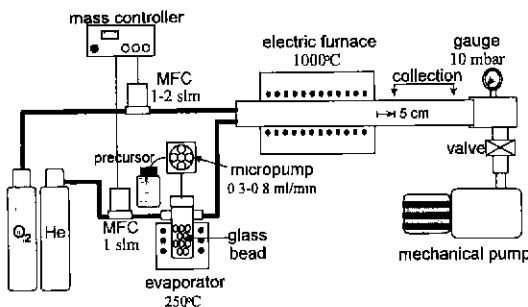


Fig. 1. A schematic diagram of laboratory made CVC system.

Knudsen 수(Kn)와 Reynolds 수(Re)를 계산한 결과, 각각 0.002, 0.025값을 나타냄으로서 점성유체의 층류조건을 만족하는 것으로 나타났다.²³⁾ 주어진 열역학적 조건하에서 유입되는 기체의 총유량으로부터 식(3)을 이용하여 체류시간을 계산하고, 각각의 전구체와 산소유량의 조건에 따른 과포화도, 충돌율을 식 (1), (2)를 사용하여 구하여 이를 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 (a)에서 보는 바와 같이 과포화도는 전구체 유량이 0.742 ml/min 일 때 0.376 ml/min에 비해 높은 값을 유지하고 있으며, 두 경우 모두 산소의 유량이 증가함에 따라 초기에는 급격히 감소하다가 이어 완만히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 산소유량에 의해서 유입되는 기체의 총유량이 증가하기 때문이다. Fig. 2(b)은 산소유량의 증가에 따라 전구체 유량에 관계없이 충돌율이 감소하고 있음을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 산소유량의 증가에 따라 운반기체인 헬륨에 비해 무거운 산소의 분율이 증가하면서 반응관내에서의 기체 이동도(mobility)가 저하되기 때문이다. 이와 같은 기체 이동도 감소에 의한 충돌율을 감소는 최종 생성되는 분말의 입도와 응집도의 감소를 예상할 수 있는 부분이다. 체류시간은 Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 산소유량이 증가함에 따라 전구체 유량에 관계없이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 산소유량이 증가하면서 유입되는 전체 기체의 유량이 증가하여 반응기 내부를 통과하는 기체 분자의 이동속도가 커졌기 때문이다. 이러한 체류시간의 감소는 핵생성 및 성장에 필요한 시간을 저하시켜 결과적으로 최종 생성되는 분말 입자 크기의 감소를 예상할 수 있다.

이상의 예측결과를 종합해 볼 때, 상기한 과포화도, 충돌율, 체류시간 등의 kinetic 인자들은 전구체량과 산소유량 등의 공정변수에 의해서 상호 복합적으로 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었고, 이후 실험을 통하

Table 1. The Variations of Supersaturation Ratio, Collision Frequency and Residence time Calculated by Equation (1), (2) and (3) at Given Thermodynamic Conditions

Flow rate		Supersaturation ratio (10 ⁵)	Collision frequency (m ⁻² · sec ⁻¹)	Residence time (msec)
Precursor (ml/min)	Oxygen (slm)			
0.376	1.0	0.462	0.8724	0.1635
	1.5	0.372	0.6493	0.1308
	2.0	0.311	0.5183	0.1089
0.742	1.0	0.792	0.4363	0.1635
	1.5	0.640	0.3247	0.1308
	2.0	0.537	0.2592	0.1089

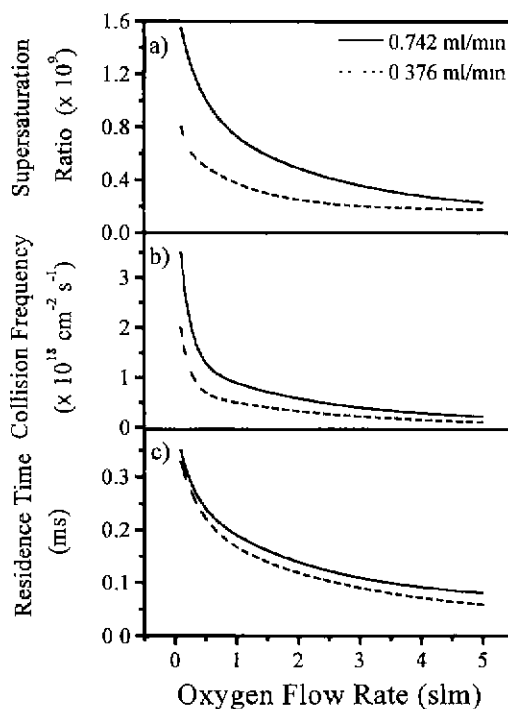


Fig. 2. The variations of supersaturation ratio (a), collision frequency (b) and residence time (c) with increasing oxygen flow rate calculated by equation (1), (2) and (3).

여 합성 분말의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

4.2. TiO₂ 나노분말의 특성

실제 분말특성에 미치는 각 열역학, 동역학적 인자들의 영향을 조사하기 위해서, 먼저 전구체 및 산소유량을 변화시키며 합성한 TiO₂ 분말의 X선 회절 분석을 수행하였다. 분말의 상변화를 나타내는 Fig. 3(a)와 (b)의 결과에서는 모든 실험조건에서 anatase 상과 극미량의 rutile 상이 나타남을 알 수 있다. 또한 전구체 유량이 0.742 ml/min 조건에서는 산소유량의 증가에 따른 rutile 상의 감소가 확인되었으나 0.376 ml/min 조건에서는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 투과전자현미경으로 관찰한 합성된 분말의 미세조직이다. 100,000배의 배율로 관찰한 Fig. 4(a)에서와 같이 합성된 TiO₂ 분말은 약 20~30 nm의 크기를 갖는 각진 형태를 가지고 있으며, 서로 느슨하게 결합되어 있다. 또한 이러한 크기의 입자들 주변에는 10 nm 이하의 크기를 갖는 분말들도 존재하고 있음을 관찰할 수 있다. 고배율(×400,000)로 관찰한 미세구조 (b)에서는 TiO₂ 분말의 결정성을 보여주고 있다.

Fig. 5는 각각의 전구체 유량 조건에서 산소유량에 따

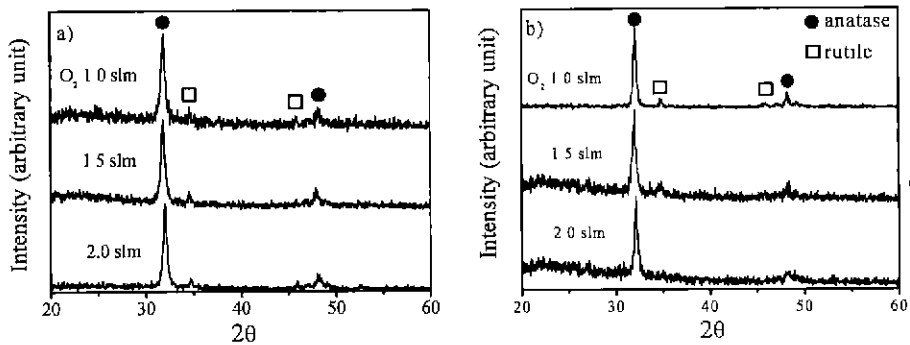


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powder synthesized with different oxygen flow rate from 1 to 2 slm at 0.376 (a) and 0.742 ml/min (b) precursor flow rate; Fe target wavelength 1.936 Å.

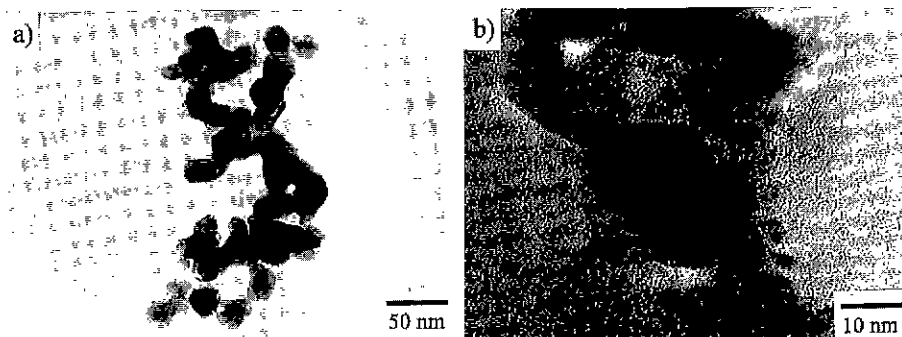


Fig. 4. TEM micrographs show morphology and lattice fringe image of the powder synthesized at 2 slm oxygen and 0.742 ml/min precursor flow rate, a) $\times 100,000$ and b) $\times 400,000$.

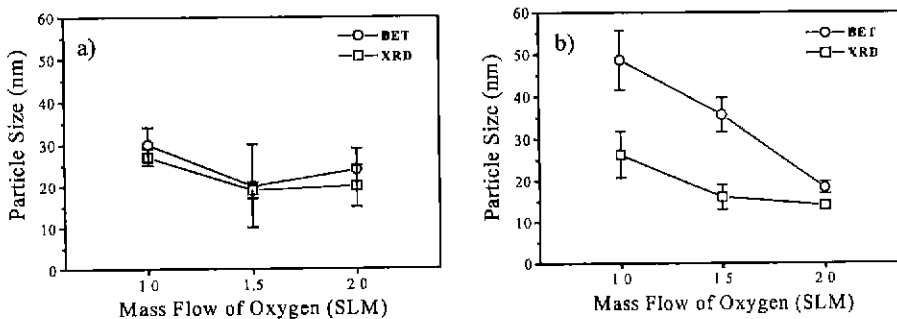


Fig. 5. The calculated crystallite size by XRD and particle size by BET of synthesized TiO_2 powders at precursor flow rate of 0.376 ml/min (a) and 0.742 ml/min (b).

른 평균결정입도와 평균분말입도를 XRD와 BET를 이용하여 분석한 결과이다. 산소유량이 1에서 2 slm으로 증가할수록 평균결정 및 분말입도가 감소하고 있으며, error bar로 표시된 입도분포 역시 감소하고 있다. 특히, BET로 분석한 분말입도가 XRD로 분석한 결정입도에 비해 비교적 높은 값을 가지고 있으나, 산소의 유량이 증가할수록 이들의 차이는 감소하여 산소유량이 2 slm인 조건에서는 거의 같은 값을 가진다. 또한 전구체의 유량이

0.376 ml/min일 경우가 0.742 ml/min의 경우에 비해 평균적으로 낮은 입도를 가지며, BET와 XRD로 분석된 입도의 차이가 작은 것으로 나타났다. 이것은 전구체 유량에 따른 입자 응집도 차이를 나타내는 것으로 이후 다시 설명되어진다.

이상에서 관찰된 XRD, BET 분석방법으로 측정된 TiO_2 분말입도의 결과를 Table 2에 요약하였다. 한편, BET로 측정된 TiO_2 분말의 입도가 XRD로 측정된 결정

입도보다 큰 값을 갖는 것은 측정 방법의 차이에서 기인한다. XRD로 측정된 결정입도는 X선 회절 피크의 반가폭으로부터 측정되는 반면, BET로 측정된 분말입도는 질소흡착법에 의해 측정된 분말의 표면적으로부터 식 (4)에 의해 계산되는데, 만약 분말이 완전히 분산되지 않고, 분말의 표면이 부분적으로 접촉하여 응집체를 이루고 있을 경우, 그 접촉면에는 질소원자가 흡착되지 않으므로 BET로는 측정되지 않는다. 이러한 두 가지 측정방법의 차이를 이용하여 분말의 응집상태를 입자의 직경비(d_{BET}/d_{XRD})로 나타낼 수 있다. Table 2에 주어진 실험결과들을 이용하여 산소유량 증가에 따른 d_{BET}/d_{XRD} 의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 전반적으로 산소의 유량이 증가할수록 분말의 응집도는 감소하는 경향을 보이고 있으며, 전구체의 유량이 0.376 ml/min일 경우가 0.742 ml/min의 경우보다 응집도가 낮은 것으로 나타났다. 이러한 응집도의 변화는 Fig. 4에 보여준 분말입도의 변화와 함께 유입되는 전구체와 산소의 양에 크게 의존하는 것으로 나타났다.

Table 2. The Crystallite and Particle Size of TiO₂ Powder Measured by XRD, BET and LPA

Flow rate		Crystallite and particle size of TiO ₂ (nm)		
Precursor (ml/min)	Oxygen (slm)	XRD	BET	LPA
0.376	1.0	27	30	21
	1.5	19	20	12
	2.0	20	24	14
0.742	1.0	27	48	16
	1.5	17	36	8
	2.0	15	18	11

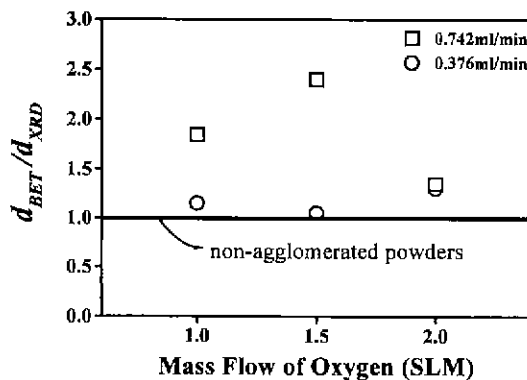


Fig. 6. Agglomeration ratio of the synthesized TiO₂ powder with different oxygen flow rate of 1 to 2 slm at precursor flow rate of 0.376 and 0.742 ml/min.

5. 고 찰

이상의 실험결과로부터 전구체의 유량이 작고, 산소의 유량이 많은 경우에 더 미세한 TiO₂ 분말이 형성되며, 분말의 응집도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 산소유량이 증가할수록 반응기내로 유입되는 전체기체 유량이 증가하여 기체분자의 충돌율과 체류시간을 감소시켰기 때문이다. 즉 동일한 반응압력 조건에서 기체분자들간의 거리가 동일하다고 할 경우, 합성되는 분말의 특성은 기체분자의 이동도와 유체속도에 의존하게 된다. 헬륨에 비해 무거운 산소의 양이 많아지면 기체분자의 움직임이 느려져 이동도를 감소시키게 되고, 이는 기체분자들끼리의 충돌율을 저하시킴으로서 분말의 입도와 응집도를 감소시킨 결과라 할 수 있다. 또한, 동일한 압력 조건에서 유입되는 기체의 유량이 증가하면 유체의 이동속도가 증가하게 되는데, 이는 체류시간의 감소를 유도한다. 입자성장의 속도론적 측면에서 체류시간의 감소는 입도의 감소를 초래하게 되며, 이는 Fig. 2에서 예측하였던 바와 동일한 실험결과이다.

한편, Fig. 2에서의 산소유량의 증가에 따른 과포화도의 감소는 조대화된 분말의 생성을 예상하였다. 이는 앞서 설명과 같이 순수한 증발-응축과정²⁰⁾에 의해 분말이 형성될 때, 낮은 과포화도에서는 Kelvin 직경이 증가하여 결과적으로 조대한 TiO₂ 분말이 형성된다는 것이다. 그러나, Fig. 5의 결과와 같이 실제 실험에서는 전구체 유량이 낮고 산소유량이 클 때, 즉 과포화도가 감소하였을 때에 오히려 미세한 입도를 갖는 TiO₂ 분말이 형성된 것을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 다음과 같은 두 가지 원인을 생각해 볼 수 있는데, 첫째는 분말형성기구의 변화이다. 일반적으로 순수한 증발-응축에 의해 분말이 형성되는 과정에서, 과포화도가 증가하면 핵의 Kelvin 직경이 감소하므로 많은 수의 미세한 분말이 형성되며, 과포화도가 낮은 경우는 반대로 적은 수의 조대한 분말이 형성되는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾ 그러나 에어로졸 공정 및 연소법에 의한 TiO₂, SiO₂, ZrO₂ 등과 같은 산화물 분말의 형성과정에 관한 최근의 연구결과를 살펴보면, 이러한 산화물계 분말은 그 평형증기압이 매우 낮기 때문에 증발-응축과정이 아닌 입자들간의 응집 (coagulation)에 의해 입자가 성장한다는 이론이 지배적이다.^{11,23)} 따라서 분말이 주로 응집 (coagulation)에 의해 성장하는 경우, 분말의 크기는 반응기 내부에 분포되어 있는 cluster간의 거리와 수에 비례하게 되며, 과포화도가 높아서 생성된 cluster의 수가 많을수록 cluster간의 거리가 짧아지므로 최종 생성되는 분말의 크기가 증가한다는 것이다. 둘째 이유는 주어진 과포화도의 범위내에서는 형성된 TiO₂ 분말의 크기가 과포화도 변화에 크게 의존하

지 않는다는 것이다. 분말특성에 영향을 주는 인자로는 과포화도 외에도 흐름형태, 충돌율, 체류시간과 같은 다른 여러 가지 요인들이 복합적으로 작용하게 되는데, 타 요인들이 분말형성에 더 큰 영향을 미칠 경우, 형성된 분말은 과포화도에 의존하지 않는 결과를 보일 수도 있다. 그러나 본 실험결과만을 놓고 볼 때, 위의 두 가지 중 어느 요인에 의해 분말특성이 변화되었는지 알 수 없다.

이상의 고찰을 통해, 공정변수인 전구체와 산소유량의 변화는 분말특성과 직접적으로 관련된 과포화도, 충돌율, 체류시간과 같은 열역학적 및 유체역학적 변수들과 밀접한 관련이 있을 뿐만 아니라 이들 변수들은 동시에 상호 복잡한 연관성을 가지기 때문에, 외형적으로 나타난 분말특성만으로는 기상에서의 나노분말의 합성과정을 정확하게 이해할 수 없었다. 따라서 나노분말의 핵생성 및 성장과정을 합리적으로 분석하고, 최적의 공정설계와 조건을 확립하기 위해서는 각각의 열역학적 및 유체역학적 변수들이 독립적으로 작용하는 조건하에서 분말특성을 분석함으로써 분말형성기구와 kinetics에 관한 연구가 선행되어야 하겠고, 이를 바탕으로 적절한 공정변수의 조절방안이 확립되어야 할 것이다.

6. 결 론

CVC공정을 이용하여 TiO_2 나노분말을 합성하고, 그 과정에서 전구체 유량과 산소유량의 변화에 따른 분말특성의 변화를 속도론적 관점에서 분석하였다.

1. 모든 전구체 및 산소유량 조건에서 합성된 TiO_2 분말은 20~30 nm의 크기를 갖는 미세한 anatase상과 극소량의 rutile상이 혼합된 분말이 형성되었으며, 각 분말들은 상호 느슨한 결합을 하고 있었다.

2. 전구체 주입량이 0.376 ml/min의 경우, 전반적인 입도와 응집도는 0.742 ml/min에 비해 적게 나타났으나, 산소유량 증가에 따른 입도 및 입도분포의 변화는 없는 것으로 나타났다. 반면 0.742 ml/min의 경우, 산소유량이 증가함에 따라 뚜렷한 입도와 입도분포의 감소가 확인되었다.

3. 주어진 전구체와 산소유량의 공정조건으로부터 계산된 과포화도, 충돌율, 체류시간과 같은 열역학 및 유체역학적인 변수들은 산소의 유량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으나, 분말특성과 직접 관련지을 수는 없었다. 이는 각 공정변수들이 열역학 및 유체역학적인 변수들과 동시에 상호 관련되기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 미래원천기술개발사업과제 연구

비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.W. Siegel, "Nanostructured Materials -Mind Over Matter-," *NanoStructured Materials*, **4**(1), 121-138 (1994).
2. H. Gleiter, "Nanostructured Materials : State of the Art and Perspectives," *NanoStructured Materials*, **6**, 3-14 (1995)
3. R. L. Holtz, V. Provenzano and M. A. Imam, "Overview of Nanophase Metals and Alloys for Gas Sensors, Getters and Hydrogen Storage," *NanoStructured Materials*, **7**(1/2), 259-264 (1996).
4. M.L. Trudeau and J.Y. Ying "Nanocrystalline Materials in Catalysis and Electrocatalysis : Structure Tailoring and Surface Reactivity," *NanoStructured Materials*, **7**(1/2), 245-258 (1996).
5. R.D. Shull. "Viewpoint Update : Nanocrystalline and Nanophase Materials," *NanoStructured Materials*. **7**(1/2), 265-268 (1996).
6. W. Chang, G. Skandan, S.C. Danforth, M. Rose, A.G. Balogh, H. Hahn and B. Kear, "Nanostructured Ceramics Synthesized by Chemical Vapor Condensation," *Nano-Structured Materials*, **6**, 321-324 (1995).
7. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S.C. Danforth and B.H. Kear, "Chemical Vapor Condensation of Nanostructured Ceramic Powder," *NanoStructured Materials*, **4**(3), 345-351 (1994)
8. W. Chang, G. Skandan, S.C. Danforth, B.H. Kear and H. Hahn, "Chemical Vapor Processing and Applications for Nanostructured Ceramic Powders and Whiskers," *NanoStructured Materials*, **4**(5), 507-520 (1994).
9. B.H. Kear and P.R. Strutt, "Chemical Processing and Applications for Nanostructured Materials," *Nano-Structured Materials*, **6**, 227-236 (1995).
10. D.M. Schieich and B. Walter, "Formation of Titania Nanoparticles by Vapor Phase Reactions of Titanium Tetraisopropoxide in Oxygen/Ozone Containing Atmospheres," *NanoStructured Materials*. **8**(5), 579-586 (1997).
11. S.E. Pratsinis, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 197-219 (1998).
12. 황철성, 김형준, "화학증착법에 의해 성장된 TiO_2 박막의 증착기구와 표면형상에 미치는 증착조건의 영향." 요업학회지, **27**(4), 539-549 (1989).
13. T. Takouchu. Proc. of the 2nd Intern. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux, PL-6 69-77 (1986).
14. M. L. Trudeau and J. Y. Ying, "Nanocrystalline Materials in Catalysis and Electrocatalysis : Structure Tailoring and Surface Reactivity," *NanoStructured Materials*, **7**(1/2), 245-258 (1997).
15. M. Ferroni, V. Guidi and G. Martinelli, "Characterization of a Nanosized TiO_2 Gas Sensor," *NanoStructured Materials*, **7**(7), 709-718 (1996).

16. C.J Brinker and G.W. Schere, Sol-Gel Science, Academic press, New York, 1990.
17. K. Kato, "Morphology and Photocatalytic Property of Alkoxy-derived TiO₂ Powders," Ceramic Powder Science IV, (1991).
18. G. Zhao, S. Utzumi, H. Kozuka and T. Yoko. "Photoelectrical Properties of Sol-Gel Derived Anatase and Rutile TiO₂ Films." *J. of Mater. Sci.* **33**, 3655-3659 (1998).
19. S. Sivaram, Chemical Vapor Deposition, p. 14, Van Nostrand Reinhold International Thomson Publishing Inc., New York, 1995.
20. W.C. Hinds, Aerosol Technology, p. 252, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
21. R.M German, Powder Metallurgy Science, 2nd edition, p. 69. Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 1994.
22. G.H. Geiger and D.R. Poirier, Transport Phenomena in Metallurgy, Addison- Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts. 1973.
23. P. Panda and S.E. Pratsinis, "Modeling the Synthesis of Aluminium Particles by Evaporation-Condensation in An Aerosol Flow Reactor." *NanoStructured Materials*. **5**(7/8), 755-767 (1995).

부록 I. 전구체 기화속도

전구체의 기화속도는 반응관 내에서의 과포화도를 결정하는 매우 중요한 요소이며, 기상합성공정에서 핵생성 및 성장과정에 관여하여 최종 생성되는 분말특성에 직접 영향을 미친다. 본 실험에서는 반응기 내에서의 과포화도를 조절하기 위해 마이크로 펌프를 이용하여 전구체의 유량을 변화시켰고, 기화기 내부는 250°C를 유지시켰다. 이 때 유입된 전구체의 효과적인 기화를 위해 직경 3 mm의 유리 비드를 채워놓았다. Fig. 7과 같이 유입된 전구체는 즉시 유리 비드의 표면에 0.2 mm의 두께로 입혀지고, 계산의 편의를 위해 전구체는 직경 3 mm의 액적으로 유입된다고 가정하였다.

정상상태에서의 액적의 기화에 대한 일반미분방정식(식 I-1)과 일반 flux 방정식(식 I-2)은 다음과 같다.

$$\nabla n_p = r_p - \frac{\partial C_p}{\partial t} = 0 \tag{I-1}$$

$$n_p = -D_p \cdot \nabla C_p + \frac{C_p}{C} \sum n_p \tag{I-2}$$

식 (I-2)를 액적의 반경에 대한 함수로 표현하면,

$$n_p = -D_p \cdot C \frac{dy_p}{dr} + y_p n_p = -\frac{D_p C}{1 - y_p} \frac{dy_p}{dr} \tag{I-3}$$

식 (I-3)을 이용하여 전구체의 기화속도(ω_p)를 계산하면 식 (I-4)와 같다.

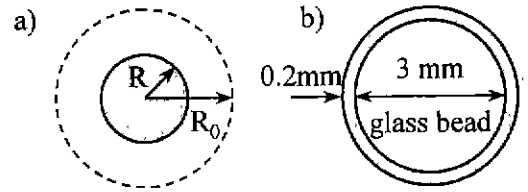


Fig. 7. Assumption and calculation of the evaporation rate of precursor at the evaporator, a) 3 mm diameter droplet and b) 0.2 mm film on the surface of 3 mm diameter glass bead.

$$\omega_p = 4\pi r^2 \cdot n_p = -\frac{4\pi D_p C r^2 dy_p}{1 - y_p} \frac{dr}{dr} \tag{I-4}$$

이 때, $r=R$ 에서 $y_p = \frac{P}{P} = y_p^*$ 이며, $r=\infty$ 에서 $y_p=0$ 이라는 경계조건을 이용하여 식 (I-4)를 $r=R$ 에서 까지 적분하면 식 (I-5)를 얻을 수 있다.

$$\omega_p = -4\pi D_p C R \ln(1 - y_p^*) \tag{I-5}$$

한편, 시간에 따른 전구체의 기화속도는 식 (I-6)으로 표현할 수 있으며,

$$\begin{aligned} \omega_p &= -\frac{dn_p}{dt} = -\frac{d[\rho_p V_p / MW_p]}{dt} \\ &= -\frac{d\left[\rho_p \cdot \frac{4}{3}\pi R^3\right]}{dt} \end{aligned} \tag{I-6}$$

식(I-5)와 (I-6)으로부터 시간에 따른 액적반경의 감소속도를 계산하면, 식 (I-7)과 같다.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2MW_p \cdot D_p \cdot C \cdot \ln(1 - y_p^*)}{\rho_p \cdot r} \tag{I-7}$$

$t=0$ 일 때 $R=R_0$, 임의의 t 에서 $R=R$ 이라 할 때, 식 (I-7)을 $t=0$ 에서 t 까지 적분하면,

$$t = \frac{\rho_p}{2MW_p CD_p \ln(1 - y_p^*)} \left(\frac{R^2 - R_0^2}{2} \right) \tag{I-8}$$

여기서, M_p 는 전구체의 분자량이며, D_p 는 전구체의 밀도이고, C 는 단위부피당 몰수, y_p^* 는 전구체의 분압, ρ_p 는 전구체의 밀도이며, r 은 전구체 액적의 반경이다. 그러나 전구체의 확산계수 (D_p)에 대해서는 정보가 없는 실정이므로 일반적인 기체의 확산계수를 이용하여 250°C에서 약 0.1 cm²/sec의 값을 대입하였고, 단위부피당 몰수 C 는 P/RT 로 계산하였을때, 2.3883×10^5 mol/cm³이었다. 전구체가 0.376 ml/min의 속도로 주입될 때 전구체의 분압은 250°C에서 0.0588 atm이었다. Fig. 7에서와 같이 직경 3 mm 크기의 전구체 액적 (a)과 유리비드에 0.2 mm의 두께로 입혀졌을 때 (b), 전구체의 기화속도를

식 (I-8)을 이용하여 계산하면 (a)의 경우 약 136초가 걸리고, (b)의 경우 약 4초 이내에 모두 기화된다. 전구체의 유량이 0.376 ml/min일때, 1개의 액적이 기화기 내로 주입되는데 걸리는 시간이 약 10.44초임을 감안한다면 주입된 전구체는 남김없이 모두 기화하여 반응관 내

로 운반되므로 전구체의 주입속도로부터 반응관 내의 과포화도를 쉽게 계산할 수 있다. 위와 같은 방법으로 유량이 0.742 ml/min의 경우에 적용하면, 전구체가 묻혀지는 유리비드의 개수만 증가할 뿐 기화속도는 동일하다고 볼 수 있다.