

# 화염중 발생하는 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 다성분입자의 조성특성에 관한 실험적 연구

김태오<sup>†</sup> · 서정수<sup>\*</sup> · 최만수<sup>\*\*</sup>

(2000년 12월 13일 접수, 2001년 7월 3일 심사완료)

## An Experimental Study on Composition Characteristics of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Multicomponent Particle Generated in a Coflow Diffusion Flame

Tae Oh Kim, Jeongsoo Suh and Mansoo Choi

**Key Words :** Flame Synthesis (화염합성법), Chemical Composition (화학조성), Composite Nanoparticle (복합나노입자), Differential Mobility Analyzer (미분형정전분급기), Energy Dispersive Spectrometry (에너지분산분광법)

### Abstract

Chemical compositions of polydisperse SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> multicomponent aggregates were measured for different heights from the burner surface and different mobility diameters of aggregates. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> multicomponent particles were generated in a hydrogen/oxygen coflow diffusion flame from two sets of precursors: TTIP(titanium tetraisopropoxide), TEOS(tetraethylorthosilicate). To maintain 1:1 mole ratio of TTIP:TEOS vapor, flow rate of carrier gas N<sub>2</sub> was fixed at 0.6lpm for TTIP, at 0.1lpm for TEOS. *In-situ* sampling probe was used to supply particles into DMA (differential mobility analyzer) which was calibrated with using commercial DMA (TSI, model 3071A) and classifying monodisperse multicomponent particles. Classified monodisperse particles were collected with electrophoretic collector. The distributions of composition from particle to particle were determined using EDS(energy dispersive spectrometry) coupled with TEM(transmission electron microscope). The chemical(atomic) compositions of classified monodisperse particle were obtained for different heights; z=40mm, 60mm, 80mm. The results suggested that the chemical(atomic) composition of SiO<sub>2</sub> decreased with the height from burner surface and the composition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> approached to the value of 1 to 1 far downstream. It is also found that the composition of SiO<sub>2</sub> decreases as the mobility diameter of aggregate increases.

### 1. 서론

화염합성법은 연속적으로 입자를 제조할 수 있다는 장점이 있고, 나노미터크기의 입자를 생성시킬 수 있기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

특히 안료와 강화재료 산업분야에서 연간 수십만 톤의 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹 산화물이 화염합성법

으로 생산되고 있고,<sup>(1)</sup> TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>와 같은 다성분입자는 세라믹, 광섬유, 촉매, 페인트 불투명제 등의 분야에서 응용되고 있다. 이러한 물질들의 물성(기계적 강도, 반사율, 촉매반응성 등)은 입자의 형상, 크기 뿐만 아니라 조성에도 크게 의존하는데,<sup>(2)</sup> 이 중 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>는 각각의 상반된 특성(SiO<sub>2</sub>:비정질, TiO<sub>2</sub>:결정질)과 중요 산업분야로의 적용성 때문에 최근 주목을 받고 있다. 특히 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>는 저열팽창유리 (low thermal expansion glass), 피로저항(fatigue resistance optical fiber cladding)을 향상시키기 위한 광섬유 cladding, 광소자 분야 등에 응용되고 있고, 이러한 응용분야에 따라 요구되는 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 조성이 모두 다르다. 예를 들어, 광섬유 클래딩 cladding 분야에서 TiO<sub>2</sub>의 첨가는 광섬유의 피로저항을 증가

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 금오공과대학교 토목·환경 및 건축공학부

Email : tokim@kumoh.ac.kr

TEL : (054)467-4367 FAX : (054)467-4475

<sup>\*</sup> 회원, 서울대학교 대학원 기계항공공학부

<sup>\*\*</sup> 회원, 서울대학교 기계항공공학부

시커 크랙(crack)의 진행을 방지한다는 연구가 보고 되어 있다.<sup>(3)</sup>

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 다성분입자가 생성될 때 SiO<sub>2</sub> 입자가 TiO<sub>2</sub> 보다 높은 온도에서 생성되기 때문에 TiO<sub>2</sub>가 먼저 생성되고 나중에 생성된 SiO<sub>2</sub>가 TiO<sub>2</sub>표면에 부착된 형태의 복합입자가 발생하게 된다.<sup>(4)</sup>

Xiong 등은 반응로(reactor) 내에서 TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>가 5% 코팅된 TiO<sub>2</sub> 입자등의 온도에 따른 기본 입자(primary particle)의 크기와 소결에 대한 수치해석적 연구를 수행하고 실험적으로 기존의 이론적인 소결특성 시간(characteristic sintering time, τ<sub>i</sub>)을 수정하였다.

Ehrman 등은 예혼합평면화염(premixed flat flame)에서 발생하는 다분산 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 다성분입자의 특성에 대한 실험적 연구를 수행하였고 입자의 크기 및 조성은 화학물질(precursor)의 종류에 독립적이며 화학물질을 1:1 몰비로 화염에 주입했을 경우 발생된 다성분입자의 조성의 평균값은 1:1 에 접근한다는 결론을 도출하였다.<sup>(5)</sup>

그러나 지금까지 수소/산소 확산화염중 발생하는 다분산 다성분입자의 높이에 따른 조성분포에 관한 연구는 보고되어 있지 않다. 동축류 확산화염에서는 높이별 온도, 입자의 체류시간(residence time)의 차이 및 화학물질 특성으로 인한 반응성 차이 등이 있으므로 화학물질의 동일한 주입 유량에 대해서도 화염높이별, 입자크기별로 조성의 차이가 있을 것으로 예상된다.

본 연구의 목적은 버너표면으로부터 높이별, 입자의 크기별 조성분포 및 크기분포를 측정하여 화학물질의 유량을 고정했을 때, 어떠한 변수들이 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 조성분포에 영향을 미치는가를 알아보는 데에 있다.

## 2. 실험장치 및 방법

Figure 1 에 본 연구에 사용된 실험장치를 나타내었다. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 다성분입자를 발생시키기 위하여 사용된 화학물질은 TEOS(tetraethylorthosilicate) 와 TTIP(titanium tetraisopropoxide)로서 버너입구에서 혼합되어 버너에 유입되고 두 화학물질은 화염내에서 열분해(thermal decomposition) 또는 가수분해(hydrolysis)과정을 통해 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 다성분입자를 형성하게 된다. 발생된 입자는 제작된 샘플링 프로브(sampling probe)로 유입되어 CNPC-DMA 로 유입된다. CNPC-DMA 중심원통부에 가해지는 전기장에 따라 특정한 전기이동도(electrical mobility)를 갖는 단분산입자(monodisperse particle)만을 분리하여 낼 수 있으며 이 단분산입자를 전기집진포집장치를 이용하여

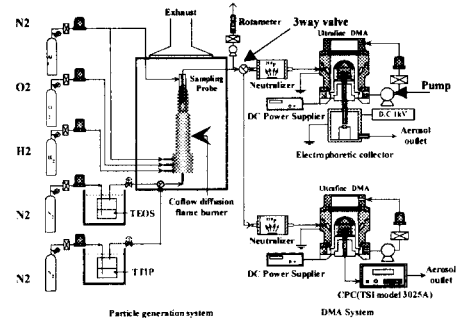


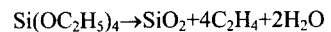
Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

TEM grid 위에 포집하였다. 그리고 포집한 입자는 EDS 방법을 이용하여 입자크기(mobility diameter)에 따라 조성분포를 측정하여 다성분 입자내의 Si 와 Ti 의 조성비를 조사하였다.

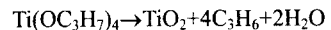
### 2.1 버너 및 화학물질 공급장치

버너는 수소/산소 동축류 확산화염버너로서 버너 중앙으로 화학물질이 분사되며 그 주위로는 수소 및 산소의 확산을 방지하기 위해 차단가스(shield gas)인 질소를 분사하고 차단가스 주위로는 차례로 수소, 산소가 분사된다. 또한 화염을 안정화하기 위하여 버너 주위에는 망사블럭(honeycomb)을 설치하고 수분이 제거된 압축공기를 공급하였다.

반응로 온도 900°C 에서 TEOS 의 열분해(thermal decomposition)에 의해 아래와 같이 SiO<sub>2</sub> 가 생성된다.<sup>(6)</sup>

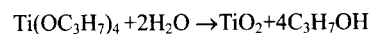


TTIP 는 700°C 에서 열분해(thermal decomposition)가 발생하여 아래와 같이 TiO<sub>2</sub>가 생성된다.<sup>(6)</sup>



$$k_1 = 3.96 \times 10^5 \exp\left(\frac{-70.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

여기서, k<sub>1</sub> 은 TTIP 의 열분해 반응상수, R 은 기체상수(J/mol K), T는 절대온도(K)이다. 또한 수증기가 존재할 경우 TiO<sub>2</sub>는 TTIP의 가수분해반응을 통하여 아래와 같이 발생한다.<sup>(6)</sup>



$$k_2 = 3.00 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-8.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

여기서,  $k_2$ 는 TTIP의 가수분해 반응상수이다.

예를 들어, 약 700°C에서 열분해반응에 대한 반응상수는 65s<sup>-1</sup>이며, 이는 낮은 온도(약 400°C)에서의 가수분해에 의한 반응상수, 6.65×10<sup>14</sup>s<sup>-1</sup>에 비하여 매우 작음을 알 수 있다. TEOS에 대한 열분해 반응상수는 아직까지 알려져 있지 않으나 기존의 연구에서 TEOS는 TTIP보다 높은 온도(약 800°C~900°C)에서 열분해 반응이 발생함이 보고되어 있다.<sup>(6)</sup>

각각의 화학물질은 버블러(bubbler)를 사용하여 버너에 공급하였고 화학물질은 온도에 따라 증기압이 급격하게 변화하기 때문에 항온조를 사용하여 버블러에서 TEOS와 TTIP를 일정한도로 유지하였다. 각각의 증기압을 고려하여 TTIP의 경우 90°C로 유지하였고 TEOS의 경우 80°C로 유지하였다. 버블러로 공급되는 캐리어가스(N<sub>2</sub>)의 양을 제어하기 위하여 MFC(mass flow controller: MKS)를 사용하였다. 버블링된 화학물질가스가 버너로 공급되는 관에서 응축되는 것을 방지하기 위해 밴드히터(band heater)를 사용하여 TTIP의 경우 100°C, TEOS의 경우 90°C로 관의 온도를 유지하였다. 각각의 화학물질이 같은 몰비(mole ratio)로 공급되게 하기 위하여 Table 1에 나타낸 바와 같이 TEOS의 캐리어가스 유량 및 TTIP의 캐리어가스 유량을 서로 다르게 공급하였다.

2.2 단분산입자 추출 및 측정장치

2.2.1 샘플링프로브(Sampling probe)

고온의 화염에서 입자를 포집하는 프로브의 설계는 상온에서의 포집방법과는 달리 고려해야 할 점이 많다. 이런 점들을 고려하여 급속냉각과 희석(dilution), 열영동력(thermophoretic force)에 의해 관내에 입자가 침착되는 것을 줄이기 위해 프로브 흡입부에 여러개의 구멍을 뚫어 순간적으로 희석가스(N<sub>2</sub>)를 분사시킬 수 있도록 제작하였다. 프로브를 통해 들어오는 입자는 프로브 끝 부분에서 다량의 질소와 혼합되어 측정장치로 유입된다.<sup>(7,8)</sup>

Table 1 Experimental conditions

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	AIR	(Q <sub>N</sub> ) <sub>T</sub> E	(Q <sub>N</sub> ) <sub>TT</sub>
Flow rate (lpm)	2.0	5.0	2.0	120	0.1	0.6

(Q<sub>N</sub>)<sub>TE</sub>: Carrier gas flow rate for TEOS.

(Q<sub>N</sub>)<sub>TT</sub>: Carrier gas flow rate for TTIP.

2.2.2 DMA(Differential mobility analyzer)

Figure 2는 본 연구에서 사용된 CNPC-DMA (Center for Nanoparticle Control-Differential Mobility Analyzer)의 개략도를 나타낸다. DMA는 하전된 입자의 이동속도(electrical mobility)가 입자의 직경의 함수가 되는 것을 이용하여 다분산(polydisperse) 입자를 단분산(monodisperse) 입자로 분급(classification)하는 장치이다. 그러나 TSI사의 DMA(TSI model 3071A)는 에어로졸 입구에서 채취슬릿사이의 거리가 너무 길어 원통벽에 침착/손실되는 문제가 발생하며, 내부배관이 길어 입자를 TEM grid에 채집하는데 효율이 떨어질 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 CNPC-DMA(Fig. 2 참조)를 제작하였고, 시판품인 DMA(TSI model 3071A)를 이용하여 성능평가를 수행하였다. Fig. 3은 CNPC-DMA의 성능평가에 사용된 실험장치를 나타낸다. 아토마이저(atomizer)로 부터 발생된 DOP 입자를 하전장치를 이용해서 대전시킨 후 첫번째 DMA(TSI model 3071A)에 도입하여 단분산 입자를 분급한다. 그 후 분급된 입자의 흐름을 두 방향으로 나누어 한 방향은 직접 측정장치(CPC, TSI model 3025A)에 유입시켜 입자개수농도를 측정하고, 다른 방향은 평가대상인 두 번째 CNPC-DMA에 도입해서 입경분포를 측정하였다. 또한 DMA 작동조건은 성능평가 결과, 최적조건인 에어로졸유량 1.0lpm, 순환가스유량 10.0lpm으로 고정시켜 사용하였다.

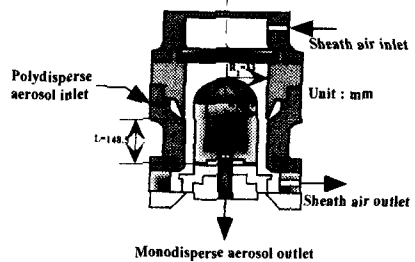


Fig. 2 Schematic illustration of CNPC-DMA

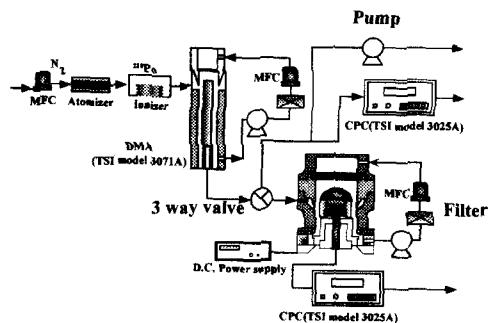


Fig. 3 Calibration system for CNPC DMA

2.2.3 응축핵계수기(CPC)

DMA 로 분급된 단분산 다성분입자의 개수농도 측정을 위하여 응축핵계수기(condensation particle counter, TSI model 3025A)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 응축핵계수기는 전도냉각 계량형으로서 유량 300cm<sup>3</sup>/min 로 채집된 입자의 대부분은 n-부탄올 증기로 포화 되지않고 일부의 입자(30cm<sup>3</sup>/min)만이 응축관으로 도입된다. 나머지 270cm<sup>3</sup>/min 의 입자는 필터로 채집되고 n-부탄올의 증기로 포화시켜 응축관으로 도입된다. 응축핵계수기에 유입된 입자는 가장 포화가 크게 되는 중심부분을 흐르기 때문에 입자의 핵화효율이 높게 되고 확산침착에 의한 손실도 작아진다.

2.2.4 전기집진포집장치(Electrophoretic collector)

CNPC-DMA 를 통과한 단분산 다성분입자의 채집을 위하여 제작된 전기집진포집장치를 사용하였다. 이 장치는 원통형으로 제작하였으며 CNPC-DMA 에 의해 분급된 단분산 입자는 TEM grid 윗면에 포집되며 접촉면은 구리로 제작하였다. 또한 접촉면에는 전원공급기를 사용하여 약 1000~1200V 의 전압을 가해주었다.

2.2.5 에너지분산 분광법에 의한 정량적 조성분석

본 실험에서는 TEM 및 EDAX(Philips, CM30)를 사용하여 EDS(energy dispersive spectrometry)방법으로 조성분석을 수행하였고 EDAX 측정조건은 측정시간 샘플당 200 초, 가속전압 200kV 로 고정하였다. 또한 TEM grid 에 포집된 동일한 전기이동도를 갖는 다성분입자의 독립된 샘플(individual particle)에 대하여 약 12 개의 샘플을 측정하여 평균값(mean value)을 구하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 CNPC-DMA 성능평가실험

Figure 4 에 전기이동도경( $d_m$ )이 60, 80, 100nm 인 경우의 실험결과를 나타냈다. 여기서 가로축은 DMA (TSI model 3071A)에 대한 CNPC-DMA 의 전기이동도의 비( $z_p/z_{pc}$ )를 나타내며, 전기이동도비가 1 일 경우 첫번째 DMA 와 같은 크기를 분급한다고 볼 수 있다. DMA 의 성능을 평가할때에는 입자개수농도의 절대량보다는 첫번째 DMA 를 통과한 입자의 전체 개수농도( $N_{10}$ )와 두 번째 DMA 를 통과한 입자의 개수농도( $N_{20}$ )의 비가 중요한 인자가 되기 때문에 세로축은 절대량이 아닌  $N_{20}/N_{10}$  로 표시한다. 그림에서 볼 수 있듯이 peak 가 잘 일치( $z_p/z_{pc} \approx 1.0$ )하는 경향을 보였으며 기

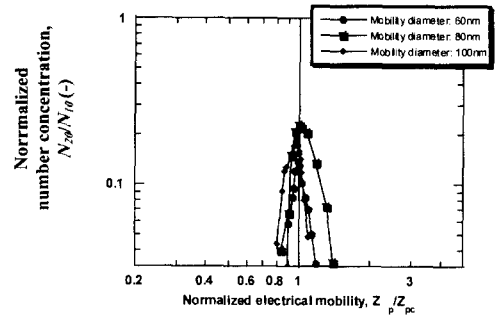


Fig. 4 Results of calibration ( $q_a$ : aerosol flow rate,  $q_c$ : sheath air flow rate,  $q_a/q_c=0.1$ )

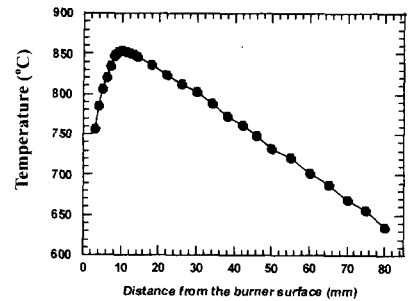


Fig. 5 Axial distribution of flame temperature

하표준편차( $\sigma_g$ )는 각각 1.05, 1.08, 1.02 로서 단분산된 입자를 분급할 수 있었다. 분급된 입자의 상대 개수농도 peak 값을 살펴보면 첫번째 DMA(TSI model 3071A) 출구 개수농도의 약 0.2(20%)가 분급되었음을 알 수 있다.

3.2 높이별 화염온도분포

Figure 5 은 버너중앙 버너표면으로부터 높이(z)에 따른 온도분포를 나타낸다. 화학물질을 주입하지 않은 상태에서 화염온도를 측정하였으며 각 가스의 유량은 Table 1 에 잘 나타나 있다. B-type 열전대를 사용하여 온도를 측정하였으며 화염내의 복사손실(radiation loss)을 보상하여 주었다. Figure 5 에서와 같이 높이가 증가함에 따라 10mm 까지는 온도가 급격히 증가하다가 공기의 유입과 냉각효과로 인하여 온도가 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

3.3 다성분입자의 형상(morphology)

CNPC-DMA 통과 후 전기집진포집장치로 포집된 동일한 전기이동도(equal mobility)를 갖는 다성분입자의 대표적인 TEM 형상을 Figure 6, 7 에 나타내었다. 각 높이(z=40,60,80mm)에서 다성분입자의 형상은 버너표면으로부터의 높이, 분급된 다성분입자의 크기별로 큰 차

이를 보이지 않았으나 화학적 조성(chemical composition)만이 변화하였기 때문에 크기에 따라 분류된 대표적인 TEM 사진만을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 전기이동도경( $d_m$ )이 20nm 인 경우 입자의 형상은 응집체(aggregate)형상을 나타냈다. 전기이동도경이 60nm 인 경우는 일부 구형입자(spherical particle)와 응집체가 공존하는 형상을 보이고 있다. 다성분입자의 형상은 기본입자(primary particle)가 명확히 구분되지 않는 복잡한 형상을 나타냈다. 또한 분류크기가 증가함에 따라 전기집진포집장치에 포집되면서 서로 겹쳐진 입자들이 존재하여 20nm 와 같이 고른 분포로 포집이 불가능하였다. 이와 같은 독립적인 입자의

크기별, 높이별 조성특성을 파악하기 위하여 조성분석을 하였으며 그 결과를 3.4 절에 나타냈다.

### 3.4 다성분입자의 조성분포

Figure 8 은 버너표면으로부터 높이(z) 40mm, 60mm, 80mm 에서 다성분입자의 크기별 Si/Ti 조성을 측정된 결과이다. 분류된 크기별로 약 12 개의 입자를 EDS(energy dispersive spectrometry) 방법으로 측정하였으며 크기 50nm 이하의 입자는 응집체 부피가 작아서 조성측정이 불가능했다. 그림에서 보는 바와 같이 높이가 증가함에 따라 Si 조성이 전체적으로 감소하고 편차(deviation)가 줄어드는 경향을 보여주고 있다.

높이 40mm 결과와 높이 80mm 결과를 보면 40mm 의 경우 약 46.9%~93.6%까지 Si 조성이 분포되어 있는 반면, 80mm 의 경우 41.0%~50.0%의 Si 조성이

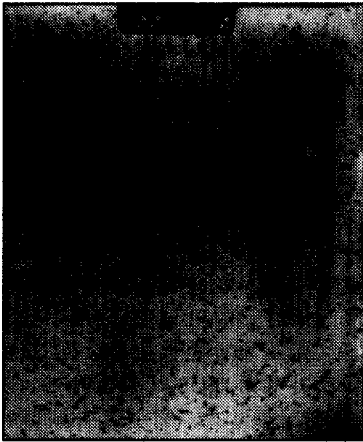


Fig. 6 Transmission electron microscope of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> multicomponent particles classified with DMA,  $d_m=20$ nm

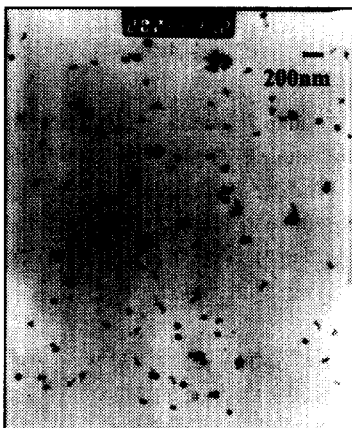


Fig. 7 Transmission electron microscope of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> multicomponent particles classified with DMA,  $d_m=60$ nm

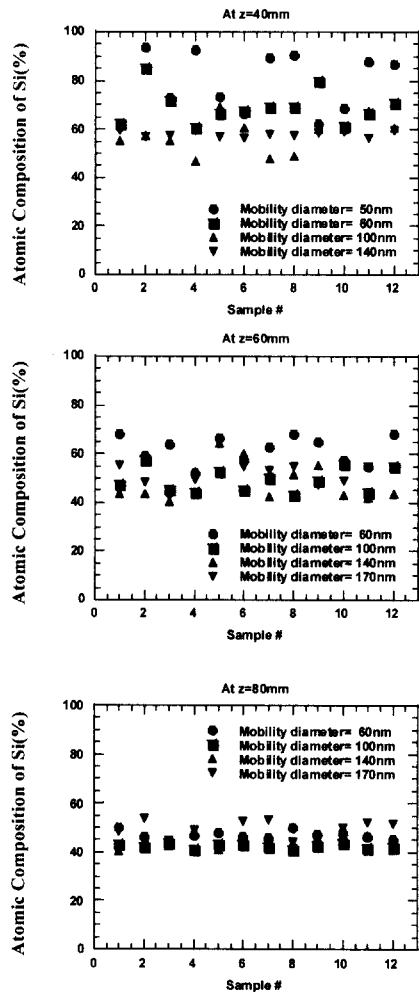


Fig. 8 Composition distribution per sample for different mobility diameters at z=40, 60, 80mm

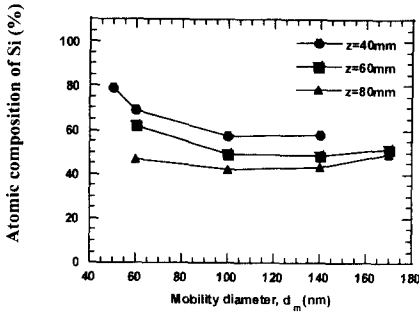


Fig. 9 Composition distribution for different mobility diameters at  $z=40, 60, 80$ mm

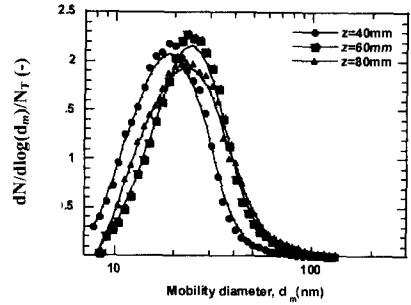


Fig. 10 Change in size distribution of  $\text{SiO}_2$  particles with flame height

분포되어 있는 것으로 보아  $z=80$ mm의 경우 다성분 입자의 조성이 크기별로 일정해짐(조성의 편차가 줄어들음)을 알 수 있다.

또한 높이가 증가하면서 상대적으로 Si 조성이 감소 또는 Ti 조성이 증가하여 Si 조성이 상대적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 다성분입자의 높이에 따른 조성분포를 Figure 9에 나타내었고 각 수치는 평균값을 의미한다. 다성분입자의 조성을 높이별로 살펴보면 높이가 증가함에 따라 동일 전기이동도경( $d_m$ )을 갖는 입자라 하더라도 Si 조성이 Ti 조성보다 상대적으로 감소하는 경향을 나타낸다. 또한 다성분입자의 분급크기별로 조성특성을 살펴보면 높이 40mm와 60mm에서 Si 조성이 감소하는 경향을 나타내고 있고 높이 80mm에서는 분급크기별로 조성이 거의 일정한 결과를 보여주고 있다. Figure 9에서 볼 수 있듯이 다성분입자의 조성분포는 크기별, 높이별로 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 동일한 화학물질의 주입량에 대해서도 조성분포는 높이에 따라 큰 차이를 보였으며 높이 80mm를 제외하고는 작은 크기의 입자들은 Si 조성이 비교적 많고 분급 크기가 커짐에 따라 Ti 조성이 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 조성분포가 크기별, 높이별로 다른 경향을 보이는 것은 높이별 화학반응의 영향을 무시할 수 없으며 높이별로 발생하는 입자의 발생율에 따라 다성분입자의 조성이 결정되리라 사료된다. 이러한 높이 및 크기별 조성특성을 규명하기 위하여  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 의 크기분포를 측정하여  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 의 높이별 성장과정을 살펴보았다.

### 3.5 실리카, 타이타니아의 크기분포

#### 3.5.1 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 크기분포

Figure 10은 SMPS (TSI model 3934)를 사용하여 높

이별로 실리카의 크기분포를 측정된 결과이다. 그림의 세로축은  $d_m$ 에서  $d_m+d(d_m)$  사이의 입자개수농도( $M$ )를, 분급한 후의 CPC로 측정된 총입자개수농도로 나눈 무차원수를 나타내며, 이러한 입자개수농도는 입자의 성장을 멈추게 하기 위해 샘플링프로브 입구에서 회석한 값으로 절대 개수농도가 아닌 상대적 개수농도를 나타낸다. 또한 샘플링프로브 입구에 서 회석하는 이유는 회석을 하지 않을 경우 화학반응이 지속되어 실제 정확한 입자의 크기분포를 측정할 수 없고, 샘플링프로브 자체도 손상될 우려가 있기 때문이다. 본 실험 조건에서 TEOS의 캐리어가스( $\text{N}_2$ ) 유량은 0.11pm을 공급하였고 다성분입자를 발생시킬 때의 같은 유량조건 유지를 위하여 0.61pm의  $\text{N}_2$ 를 더 공급해 줌으로서 화염내로 공급되는 총유량을 같게 유지하여 주었다. Figure 10에서와 같이 버너표면으로부터의 높이( $z$ ) 40mm와 60mm에서의 실리카의 크기분포를 비교하면 높이 60mm( $d_m=25$ nm)에서 높이 40mm( $d_m=20$ nm)에 비해 약 5nm 증가하였으며 높이 80mm와 60mm를 비교하면 평균크기는 증가하지 않았다.

따라서 높이 40mm와 60mm 사이에서는 실리카의 평균크기가 약 5nm 증가하고 전체 입자개수농도가 급격히 감소하지 않는 것으로 보아 TEOS의 반응이 존재하며 높이 60mm와 80mm 사이에서 입자의 평균 크기가 크게 증가하지 않는 것으로 보아 TEOS의 반응이 거의 멈췄음을 알 수 있다.

#### 3.5.2 타이타니아( $\text{TiO}_2$ )의 크기분포

Figure 11은 SMPS (TSI model 3934)를 사용하여 높이별로 타이타니아의 크기분포를 측정된 결과이다. TEOS의 캐리어가스( $\text{N}_2$ ) 유량은 0.61pm을 공급하였고 다성분입자를 발생시킬 때의 같은 유량조건 유지

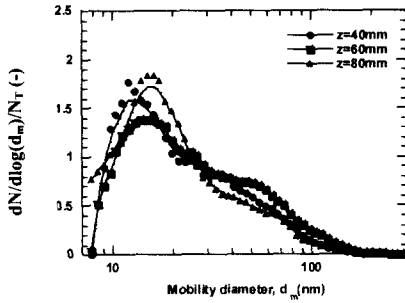


Fig. 11 Change in size distribution of TiO<sub>2</sub> particles with flame height

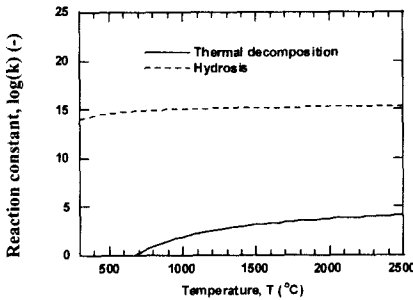


Fig. 12 Reaction constant for TTIP

를 위하여 0.11ppm의 N<sub>2</sub>를 더 공급해 줌으로서 화염내로 공급되는 총유량을 같게 유지하여 주었다. Figure 11에서 알 수 있듯이 각각의 높이에서 타이타니아의 크기분포는 실리카에 비해 약 50nm 이상의 입자가 많은 크기분포를 나타냈다. 각 높이에서 기하표준편차가 실리카의 기하표준편차(geometric standard deviation,  $\sigma_g$ )보다 큰 경향을 나타냈다.

기하표준편차가 크다는 것은 Fig. 11에서와 같이 입자크기가 다양하다는 것을 나타내며 입자의 크기가 다양하게 분포한다는 것은 SiO<sub>2</sub>에 비해 입자의 생성이 화염의 넓은 범위에서 이루어지고 있다는 것을 의미한다. 또한 실리카와는 달리 큰 입자가 많고 전체 입자개수농도가 10 배정도 적은 것으로 보아 실리카보다 먼저 입자가 발생하여 성장하였음을 알 수 있다. 그리고 타이타니아의 경우 먼저 발생하여 성장한 큰 입자도 존재하나 약 10~20nm의 작은 입자도 존재함을 알 수 있다. 높이 80mm에서는 10~20nm 정도의 작은 입자의 큰 개수농도로 인하여 오히려 평균크기가 감소하였다. 높은 위치에서도 이러한 작은 입자가 존재한다는 것은 이 부근에서도 화학반응이 존재함을 알 수 있다. 이러한 현상은 TTIP의 가수분해반응특

성 때문인 것으로 생각된다. Figure 12에서와 같이 반응상수를 그려본 결과, 가수분해 반응상수가 열분해 반응상수가 보다 큰 것으로 보아 열분해반응보다는 가수분해반응이 훨씬 많은 타이타니아를 발생시키며 온도가 감소하여도 반응률이 크게 감소하지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에 사용된 TTIP의 경우 가수분해반응으로 인해 먼저 반응하여 타이타니아를 형성하며 높은 화염위치에서도 지속될 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

수소/산소 층류확산화염을 이용한 나노입자 제조 공정에서 DMA(TSI model 3071A, CNPC-DMA)를 이용한 다성분입자(SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)의 조성분포특성에 대해 연구하였다. 고정된 화학물질의 공급량에 대해서도 화염온도차이에 의한 입자(SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>)의 생성률, 화학반응특성 때문에 버너표면으로부터 높이별로 다성분입자의 화학조성(atomic composition)은 다른 분포를 나타냈다. 각 높이(z=40,60mm)에서 전기이동도경( $d_m$ )이 증가함에 따라 Si 조성이 Ti 조성에 비해 상대적으로 감소하는 경향을 보였으며 높이, 80mm에서는 조성이 거의 일정한 경향을 나타냈다. 동일한 전기이동도경에 대해서는 높이가 증가하면서 상대적으로 Si 조성이 감소하는 경향을 나타냈다.

본 연구로부터 수소/산소 동축류 확산화염에서의 다성분입자의 조성을 크기별/높이별로 측정함으로써 본 화염환경에서의 다성분입자의 조성은 화학반응에 독립적이 아니며 화학물질의 화학반응특성 및 화염온도변화로 인한 화학반응률이 중요한 변수임을 알 수 있었다.

#### 후기

이 연구는 과학기술부가 지원하는 창의적 연구진흥사업(나노입자제어기술연구단)에 의해 이루어졌음을 밝힌다.

#### 참고문헌

- (1) Mezey, E.J., 1996, "Pigments and reinforcing agents," in Powell, C.F., Oxley, J.H., and Bocker, J.M. Jr.(Eds), "Vapor Deposition," Wiley, New York, pp. 423~451.
- (2) Freudenberg, B., and Mocellin, A., 1987, "Aluminum Titanate Formation by Solid State Reaction of Coarse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, p. 33.
- (3) Backer, M.R., Cavender, R., Elder, M.L., Jones, P.C. and Murphy, J.A., 1991, "Method of Manufacturing

- Optical Waveguide Fiber With Titania-Silica Outer Cladding," *U.S. Patent Number 5,067,975*.
- (4) Hung, 1992, "Formation of Ceramic Oxide Powders in Flame," Ph.D Dissertation Thesis, The Jones Hopkins University.
- (5) Ehrman, S.H., Friedlander, S.K., and Zachariah, M.R., 1998, "Characteristics of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  Nanocomposite Particles," *J. of Aerosol Sci.*, Vol.29, pp. 687~706.
- (6) Seto, T., Hirota, A., Fujimoto, T., Shimada, M. and Okuyama, K., 1997, "Sintering of Polydisperse Nanometer-Sized Agglomerates," *Aerosol Science and Technology*, Vol.27, pp. 422~438.
- (7) Jung, C., Han, B., Ahn, K.H., Choi, M., and Lee, J.S., 1999, "Measurement of Particle Size Distribution during Flame Synthesis Using *in-situ* Sampling Probe," *J. of Aerosol Sci.*, Vol.30, pp. s351~s352.
- (8) 손성혁, 육세진, 안강호, 최만수, 2000, " $\text{H}_2/\text{O}_2$  확산화염에서 전기수력학적 방법과 증발기에 의해 발생된 입자의 성장 비교에 관한 실험적 연구," *춘계학술대회논문집 B*, pp. 168~173.