

## n-TiO<sub>2</sub> 분말의 저압화염 합성에 미치는 전구체 전달속도의 영향

김태형 · 이길근 · 김병기 · 정형식  
한국기계연구원, 분말재료그룹

### The Effect of the Precursor Delivery Rate on Low Pressure Flame Synthesis of n-TiO<sub>2</sub> Powder

T. H. Kim, G. G. Lee, B. K. Kim and H. S. Chung  
Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea  
(Received January 11, 1999)

**Abstract** The formation of n-TiO<sub>2</sub> powder by oxidation of Ti-ethoxide vapor in a flat flame burner reactor maintained under 20 torr has been studied. The produced powder were characterized in terms of crystal structure, chemical composition by XRD and TEM. The results showed that the powder consisted of loose agglomerated anatase and rutile particles and their size were about 10 nm and 20 nm, respectively. In the course of synthesis, changes of the flame color were happened to each condition during heating up the bubbler. The flame color transition phenomena revealed that a critical precursor delivery rate was needed for the powder formation (obtainable powder yield). The critical precursor delivery rate was estimated by a simple function of the bubbler temperature and the carrier gas flow rate. The critical precursor delivery rate was reviewed as an important variable of the nanopowder synthesis.

## 1. 서 론

20 nm 이하의 결정립을 가지는 나노분말은 나노구조재료의 출발원료이며, 또한 기존의 미세분말(~1 μm)과는 다른 특이한 특성을 나타내어 새로운 개념의 신소재로서 각광 받고 있다.<sup>1-3)</sup> 나노구조 분말재료에 대한 연구는 크게 분말합성, 벌크화, 원자구조 및 분말특성평가와 최종 성형/소결된 나노분말재료에 대한 특성해석으로 나눌 수 있다. 그 중에서도 분말합성에 대한 연구는 나노구조재료의 출발원료를 제공한다는 점에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.

지금까지 나노분말합성분야는, 좁은 입도분포와 입자 간의 응집이 최소화된 분말의 합성 기술개발이 주를 이루고 있다.<sup>4)</sup> 한편, 나노분말합성을 산업화하기 위한 방안<sup>4,6)</sup>도 제기되고 있는데, 이는 나노구조재료를 실제로 응용하기 위해서 경제적인 대량생산법의 개발이 필수적이기 때문이다. 그러나 시간당 수 kg 이상의 나노분말을 한 반응장치에서 합성했다는 보고는 아직 없는 실정이다. 최근, CF-CVC(Combustion

Flame-Chemical Vapor Condensation) 법에 의한 산화물계 세라믹 분말의 대량생산 가능성이 논의되기 시작했으며, 현재로서는 이 방법이 다른 방법들에 비하여 산업화 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다.<sup>6,7)</sup>

CF-CVC 법의 가장 큰 특징은 대기압 상태에서 진행되는 기존의 연소화염법<sup>8)</sup> 보다 30분의 1이하의 저압에서 진행된다는 점이다. 이러한 면에서 저압화염 합성법(Low Pressure Flame Synthesis)으로도 불리며, 화학적/열적 화염구조를 비롯하여, 단량체의 형성/성장, 입자 형성과 유체성질 등 모든 면에서 일반 연소화염법과는 다른 양상을 가진다. 이러한 나노분말의 저압화염 합성법의 많은 부분은 이미 앞선 보고자 등<sup>4,6,9,10)</sup>에 의하여 상세히 기술되고 있으나, 재료학적 측면에서 공정변수와 분말특성의 상관관계에 대한 논의는 아직 본격적으로 이루어지지 않고 있다. 그 이유는 다양한 공정변수들이 서로 복잡하게 연관되어 있어서, 화염구조에 대한 정보 및 핵 생성/성장 모델에 기초한 설명을 어렵게 하기 때문이다.

이러한 점에서 본 연구는 실험적인 방법으로부터

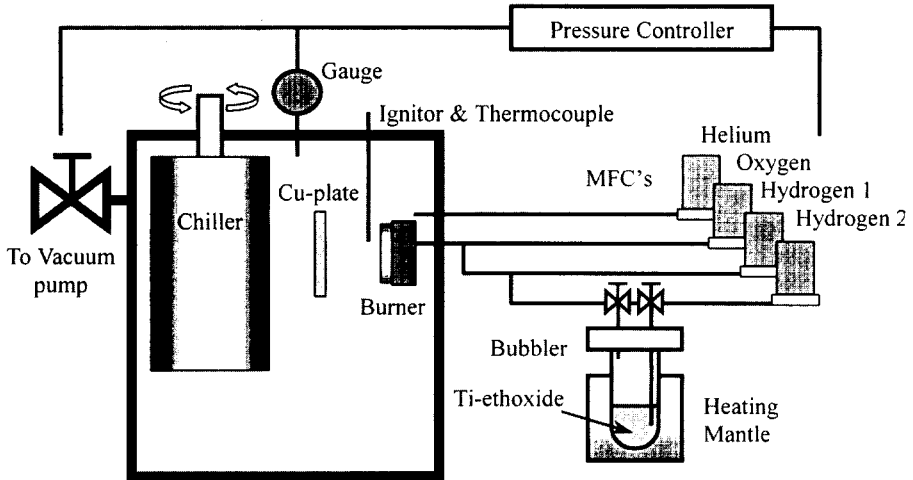


Fig. 1. Schematic of the low pressure flame reactor with cooled substrate.

출발하여, 저압화염 합성공정의 공정변수와 분말특성 간의 상관관계를 규명하고자 하였다. 이를 위해 전구체의 유입에 의한 화염구조의 변화를 최소화하고, 동일한 화염구조 조건에서 전구체 전달속도와 운반가스(carrier gas)의 유량이 화염특성 및 분말생성에 미치는 영향을 각각 조사하였다.

## 2. 실험방법

n-TiO<sub>2</sub> 분말제조를 위한 저압화염 합성장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 출발원료인 유기물 전구체로는 Titanium(IV) ethoxide [Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Aldrich, 비점; 150°C at 10 torr]를 사용하였으며, 반응용기는 20 torr의 He 분위기로 유지하였다. 유기물 전구체의 분해열은 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 혼합가스를 직경 6 cm의 평면화염버너(flat flame burner)<sup>11)</sup>에서 연소시킴으로써 공급되었다. 버블러(bubbler)에서 가열되어 기화된 유기물 전구체는 운반가스(carrier gas, H<sub>2</sub>)에 의해 화염 내로 투입되어 열분해/산화를 통하여 TiO<sub>2</sub> 분말이 형성되도록 하였다. 이 때, 화염형성을 위한 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 총량은 각각 2600 cm<sup>3</sup>/min, 2700 cm<sup>3</sup>/min으로 일정하게 유지하였다. 여기서 H<sub>2</sub>의 유량은 운반가스로 사용된 H<sub>2</sub>의 유량도 포함하는 것으로, 운반가스의 유량을 변화할 필요가 있을 때는 동시에 연료가스인 H<sub>2</sub>의 유량도 변화시켜 burner로 유입되는 H<sub>2</sub>의 총량이 일정하도록 조절하였다.

또한 버블러에 압력계를 부착하고 버너 선단으로부터 1cm지점에 열전대를 삽입하여, 버블러 온도와

운반가스의 유량에 따른 버블러 내의 압력변화와 화염의 온도변화를 측정하였다. 합성된 TiO<sub>2</sub> 분말의 크기, 형태는 투과전자현미경으로 관찰하였으며, 구성상(phase)은 X-ray를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성된 TiO<sub>2</sub> 분말의 특성

버블러 온도 159°C 운반가스유량 100 cm<sup>3</sup>/min 조건에서 합성된 n-TiO<sub>2</sub> 분말의 전자현미경 사진을 그림 2

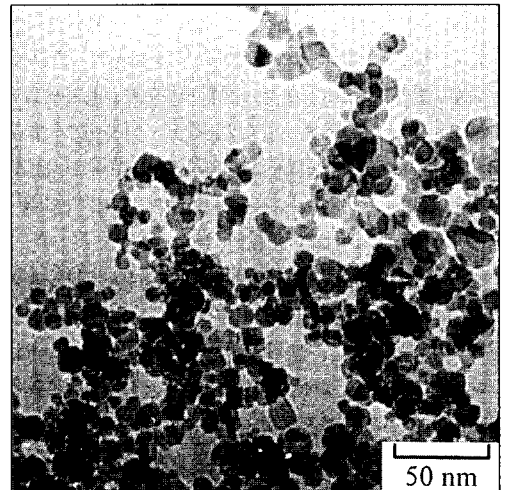


Fig. 2. TEM micrograph of the n-TiO<sub>2</sub> powder produced by low pressure flame.

에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이, 10 nm 정도의 구형 anatase 입자들이 연응집체(soft agglomerate)를 이루고 있음을 알 수 있다. 분말 시료에 대한 X-ray 분석 결과, 소량의 rutile 상을 포함하는 것으로 나타났으며, 이러한 rutile 상들은 facet 면을 가지는 30 nm 이하의 입자 형태로 존재함이 전자현미경 분석결과 밝혀졌다.

### 3.2. 화염특성관찰

일정 운반가스 유량에서 버블러를 상온부터 약 5 °C/min으로 가열하면서 육안으로 화염을 관찰한 결과, 화염의 색상이 황색에서 밝은 백색으로 갑자기 변화하는 현상을 관찰할 수 있었다(그림 3). 또한, 화염 색상의 변화가 일어날 때, 버블러 압력과 화염의 온도도 불연속적으로 상승하였다. 상승되는 양은 유속조건에 따라 약간의 차이를 보였지만, 화염 색상 변화점

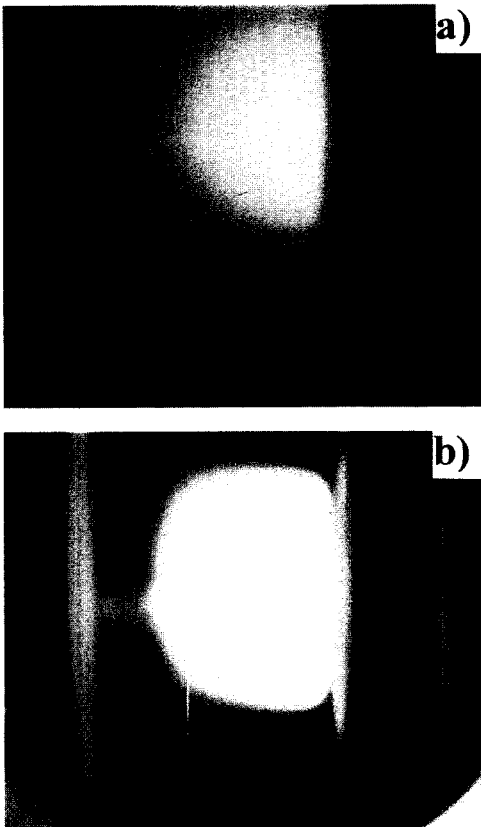


Fig. 3. The photos of the precursor doped flame (a) before and (b) after the transition point showing the yellow → white color transition.

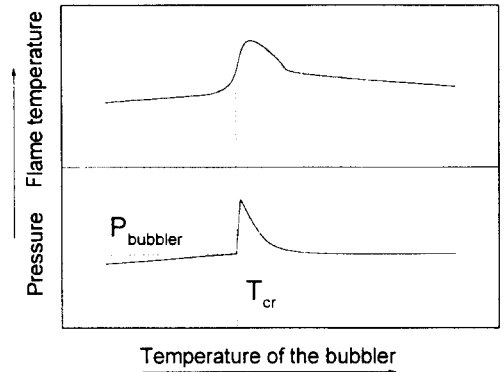


Fig. 4. The variation of the temperature and the pressure of the bubbler with increasing the bubbler temperature during synthesis.

과 일치하는 변화점이 존재한다는 사실은 공통적으로 나타났다(그림 4). 또한, 운반가스 유량을 변화하면서 같은 실험을 행하였을 때, 각기 다른 온도에서 색상변화가 관찰되었다. 이처럼 화염 색상의 변화점이 운반가스 유량에 의존한다는 사실은 화염 색상 변화현상이 단순히 전구체의 특성이 아니라는 점을 의미한다. 화염 색상의 변화가 전구체의 불균일한 증기압 상승으로 인하여 일어났다면, 운반가스 유량에 무관하게 전적으로 버블러 온도에 의존하였을 것이기 때문이다.

가스 연소열을 열원으로하여 나노분말을 제조하는 경우, 화염 색상의 급작스런 변화에 대하여 보고된 연구는 거의 없으나, Glumac 등<sup>9)</sup>에 의하면 무색의 수소화염에 전구체가 유입되면 분말이 형성되고 이 합성분말의 산란에 의하여 색을 띄게 되는 것이라 하였다. 따라서 본 연구에서와 같이 급작스런 색상의 변화는 나노분말이 활발하게 형성되기 시작하는 현상으로 분석된다. 이 같은 분석은 합성 후 분말을 수거하면서 확인되었는데, 색상의 변화를 거치지 않은 조건에서는 1시간 이상의 장시간 합성으로도 분말을 수거할 수 없을 정도의 작은 양이 생성되는 반면, 색상 변화점 이후에는 15분 정도의 실험으로 수 g 정도의 분말이 수거되었다. 여기서 한 가지 중요한 사실은 색상 변화점 이전에도 분말은 생성되고 있었다는 점이다. 즉, 화염의 색상이 변화되기 이전에도 전구체의 열분해와 산화반응은 계속 일어나고 있다는 것이며, 이러한 맥락에서 색상 변화점의 물리적 의미를 전구체 열분해 및 산화반응의 반응열역학과 연관짓기는 어렵다. 오히려, 화염 색상의 변화는 실험적인

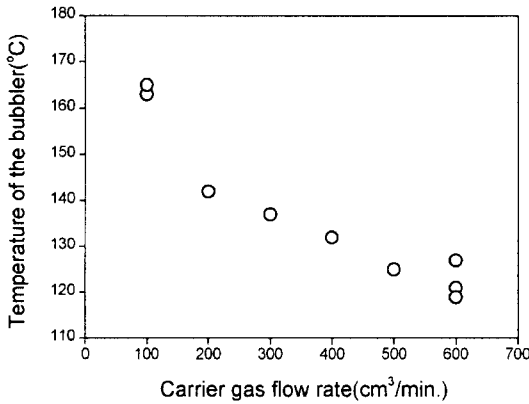


Fig. 5. The transition temperature measured from the peak of the bubbler pressure during heating up the bubbler.

값으로서 수거가 용이한 크기의 분말이 활발하게 생성되기 시작하면서 발생하는 현상으로 이해되는 것이 타당하다. 즉, 색상 변화점 이상의 영역에서는 효율적으로 나노분말을 제조할 수 있음을 의미한다.

상기한 색상변화점(버블러온도)은 운반가스유량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향을 보다 자세히 관찰하기 위하여 버블러 압력변화로 부터 색상변화온도를 측정하고 이를 운반가스 유량에 따라 나타내었다(그림 5). 그림에 나타난 색상변화점을 연결하는 곡선은 운반가스유량에 역비례하는 경향을 보여주고 있다. 여기서, 화염 내로 운반되는 전구체 증기의 유량은 식 (1)과 같이 운반가스의 유량과 버블러의 온도에 의하여 결정됨을 상기할 때, 그림 5에 나타난 변화점들은 특정한 전구체 전달속도를 만족하는 조건으로 생각된다. 이 같은 예상이 맞다면, 화염색상의 변화점은 분말이 활발하게 생성되기 시작하는 임계 전구체 전달속도, 다시 말하면 효율적인 분말생성을 위한 화염 내 전구체의 임계농도를 의미하는 것이다. 이러한 예측에 대한 확인은 다음과 같이 전구체 전달속도에 대한 수식전개를 통하여 구체화 되었다.

### 3.3. 임계 전구체 전달속도

버블러를 이용하여 기상의 전구체를 공급할 경우, 전구체 전달속도는 다음과 같은 간단한 식을 통하여 계산된다.<sup>12)</sup>

$$Q_{MO} = \frac{P_{mo}^{vap} Q_{carrier}}{P_{bubbler} - P_{mo}^{vap}} \quad (1)$$

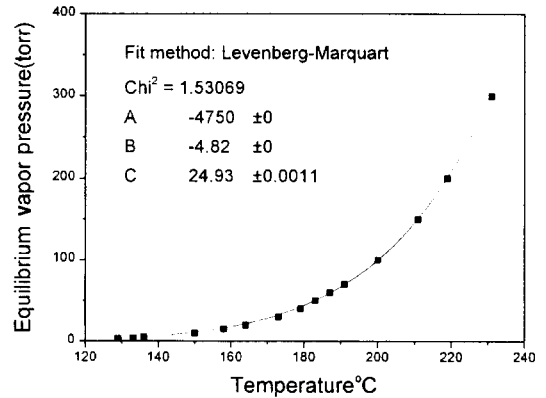


Fig. 6. The calculated equilibrium vapor pressure of the Ti-ethoxide with increasing the temperature.

여기서,  $Q_{MO}$ ,  $Q_{carrier}$ ,  $P_{mo}^{vap}$ ,  $P_{bubbler}$ 는 각각 기상전구체의 유량, 운반가스의 유량, 버블러내의 전구체 증기압, 버블러의 내부압력이다. 전구체의 평형증기압은 Aldrich에서 제공된 비점자료<sup>13)</sup>와 알콜기의 증기압계산자(nomograph)<sup>14)</sup>를 사용하여, 100~160°C 범위의 증기압을 계산하고, 이를 아래와 같은 일반적인 증기압 근사식<sup>15)</sup>에 근사하여 온도에 대한 함수로 나타낼 수 있다.

$$\log P = \frac{A}{T} + B \log T + C \quad (2)$$

본 실험에 사용된 Ti-ethoxide의 비점자료와 증기압계산자로 계산된 온도에 따른 전구체의 평형증기압을 그림 6에 나타내었다. 그림의 실선으로 표시된 곡선은 식 (2)를 이용하여 근사한 Ti-ethoxide의 증기압( $P_{mo}^{vap}$ ) 곡선으로서 다음과 같은 온도의존성을 가지고 있었다.

$$P_{mo}^{vap} = 10^{-\frac{4750}{T} - 4.82 \log T + 24.93} \quad (3)$$

식(1), (3)으로부터 전구체 전달속도( $Q_{MO}$ ), 운반가스유량( $Q_{carrier}$ ), 버블러온도( $T$ )의 관계는 다음과 같이 표시된다.

$$Q_{carrier} = \frac{Q_{MO} (P_{bubbler} - 10^{-\frac{4750}{T} - 4.82 \log T + 24.93})}{10^{-\frac{4750}{T} - 4.82 \log T + 24.93}} \quad (4)$$

식 (4)를 사용하여, 그림 7에 주어진 전구체 전달속도를 만족하기 위한 버블러 온도와 운반가스 유량과의 관계를 나타내었다. 이 때, 계산에 필요한 버블러압력( $P_{bubbler}$ ) 값은 측정결과 유량조건에 상관없이 102

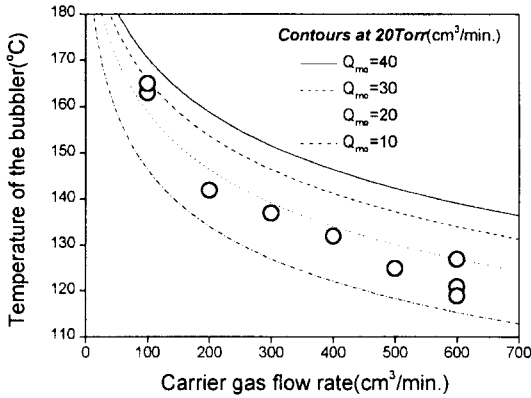


Fig. 7. The transition temperature data (Fig. 5) and the iso-concentration contours calculated from the bubbler and vapor pressure data by the precursor delivery equation.

torr로 밝혀졌기 때문에 이 값을 대입하였다. 또한 계산된 전구체 전달속도와 실험으로부터 관찰된 화염 색상 변화점을 비교하기 위하여, 버블러의 압력변화로부터 측정된 화염 색상 변화점도 함께 나타내었다. 3.2절에서 예상한 바와 같이 실험결과 나타난 화염 색상 변화점들은 전구체 전달속도 10 cm<sup>3</sup>/min과 20 cm<sup>3</sup>/min의 등고선(iso-concentration contour) 사이에 존재하고 있다. 이 같은 사실은, 10~20 cm<sup>3</sup>/min 범위에 임계 전구체 전달속도가 존재하며, 그 속도를 초과하는 순간 화염 색상의 변화가 일어난다는 전설의 예측을 확인해 주는 결과이다. 화염 색상 변화점에 대한 자료를 식 (4)에 근사함으로써 임계 전구체 전달속도, Q<sub>cr</sub>은 14.9 cm<sup>3</sup>/min로 계산되었다.

3.4. 임계 전구체 전달속도에 대한 고찰

이상의 결과를 정리하면, 버블러가 임계 전구체 전달속도 이상으로 전구체를 화염으로 공급할 때, 나노 분말이 활발하게 형성되며, 그로 인하여 화염 색상 및 온도에 갑작스런 변화를 가져온다는 것이다. 이때 화염 색상 변화는 버블러 압력과 화염온도의 상승을 동반하기 때문에 버블러 압력의 피크상승으로 화염 색상 변화 즉 분말의 형성을 감지할 수 있었다. 하지만 이러한 버블러 압력 상승의 원인은 아직 분명하지 않다.

한편, 임계 전구체 전달속도는 반응의 척도라는 의미에서 기상합성의 속도론에 있어서 중요한 개념인 과포화도와 연관될 수 있다. Panda 등<sup>16)</sup>에 의하면 과포화도(S)는 다음 식으로 정의된다.

$$S = \frac{n_m \rho_g}{n_{ms}} \left( \text{here, } n_{ms} = \frac{P_s}{k_B T} \right) \tag{5}$$

여기서, n<sub>m</sub>, n<sub>ms</sub>, ρ<sub>g</sub>, k<sub>B</sub>, p<sub>s</sub>는 각각 단위부피 당 단량체의 개수, 포화상태에서 단위부피 당 단량체의 개수, 기체밀도, 볼츠만 상수, 포화증기압이다. 보다 쉬운 계산을 위하여 더 간단한 개념의 과포화도가 사용되기도 한다.<sup>17,18)</sup>

$$S = \frac{n}{n_s} = \frac{P}{P_s} \tag{6}$$

여기서 n<sub>s</sub>는 포화상태에서 단위부피 당 원자의 개수이다. 이러한 과포화도는 단량체 개수 증감속도에 대한 다음과 같은 식에서 중요한 변수로 작용한다.<sup>16)</sup>

$$\frac{dn_m}{dt} = \frac{I g^*}{\rho_g} - \pi d_p^2 n_{ms} (S - 1) \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_1}} N f(Kn) \tag{7}$$

여기서, I, g\*, d<sub>p</sub>, N, Kn은 각각 핵생성속도, 임계크기 입자내의 단량체 개수, 생성되는 입자의 직경, 아보가드로 수, Knudsen 수이다. 식 (7) 우변의 첫 번째 항은 핵생성에 의한 단량체 개수의 감소속도에 대한 것이고 두 번째 항은 d<sub>p</sub>의 크기를 가지는 입자를 형성함에 따른 단량체 개수 감소속도에 대한 것이다. 즉 과포화도가 1보다 크면 클수록 단량체의 수는 입자를 형성하면서 더 빠르게 감소하게 된다. 본 연구에서 계산된 임계 전구체 전달속도의 개념을 생각해 보면, 분명히 과포화도와는 의미를 달리한다. 과포화도는 화학반응이 끝난 후 아직 서로 결합되지 않은 단량체에 대한 개념이고 본 연구의 임계 전구체 전달속도는 공정변수로서 화학반응 이전의 전구체 농도에 대한 개념이기 때문이다. 그러나 화염 내로 전달된 모든 전구체가 분해된다고 가정할 때, 식 (6)에서 분자 n 또는 p와 비례할 것이기 때문에, 과포화도는 전구체 전달속도에 비례할 것으로 예상할 수 있다. 이런 의미에서 임계 전구체 전달속도는, 본 연구와 같은 저압화염 합성방법에서 분말을 얻기 위한 '최소한의 과포화도'로 이해될 수 있다.

현재까지의 LP-CVC 연구는 대부분 한 조건에서의 합성과 분말특성의 해석이 주종을 이루어 왔으며, 최근에 와서야 *in situ*-CNC counter, 광산란법, 이온분광분석, 형광분석 등의 도구를 사용하여 aerosol 내의 분말특성을 연속 분석하는 일련의 연구들이 발표되

고 있다.<sup>8,19,20)</sup> 그러나, 화염특성과 분말합성에 대한 이론적인 해석은 이미 오래 전부터 자세하게 밝혀졌음에도 불구하고 분말합성 조건에 대한 정량적인 해석은 지극히 제한적으로 이루어져 왔다. 예를 들면 여러 가지 조건을 나열하고 체류시간 효과만 고려한 다든지, 압력만 변화시킨다든지 하는 것이었다. 이러한 실험에서 상대비교를 어렵게 하는 원인은 대부분, 어느 한 공정변수를 조절하여 체류시간이나 반응압력의 변화를 피할 때, 동시에 다른 반응조건들도 미세한 변화를 초래하기 때문으로 생각된다. 예를 들면 체류시간을 줄이기 위하여 운반가스나 반응가스의 유량을 증가시키면, 화염특성과 전구체 전달속도가 동시에 영향을 받을 수 있다.

이와는 달리 본 연구에서 조사된 바와 같이, 화염특성과 전구체 전달속도에 근거를 둔 조절 방법을 사용하면, 분말합성에 필요한 제반 변수를 효과적으로 제어할 수 있다. 특히 운반가스로서 연료와 동일한 가스를 사용할 경우, 화염특성과 전구체 전달속도를 상수로 한 상태에서 운반가스의 유량만을 변화시킬 수 있다. 물론 이때, 운반가스의 유량과 버블러 온도는 일정 전구체 전달속도를 유지하는 조건으로 조절하여야 한다. 또한 화염특성과 전구체 전달속도, 운반가스 유량을 상수로 한 조건에서 반응용기의 압력만을 변화시킬 수도 있다. 또, 임계치의 배수로 전구체 전달속도를 설정하면, 화염특성을 해치지 않는 범위에서 서로 다른 과포화도를 가지는 조건을 계획할 수 있다.

#### 4. 결 론

1. Ti-금속 유기물 전구체를 이용한 저압화염 합성으로부터 응집도가 낮은 ~20 nm의 결정립을 가지는 n-TiO<sub>2</sub> 분말을 합성할 수 있었으며, 이때 분말은 대부분 anatase 상으로 10% 미만의 rutile 상을 포함하고 있었다.

2. 분말합성시 버블러의 조건 변화에 따라 화염색상이 변화되는 현상이 관찰되었으며, 이러한 현상으로부터 효율적인 분말제조를 위하여 임계 전구체 전달속도가 요구됨을 알 수 있었다. 즉, 임계 전구체 전달속도 이상의 조건에서는 분말의 효율적 제조가 가능하여 다량의 분말이 수거되며, 그 이하의 조건에서는 분말이 거의 생성되지 않는다. 본 실험조건에서 임

계 전구체 전달속도는 14.9 cm<sup>3</sup>/min으로 계산되었다.

3. 임계 전구체 전달속도는 효율적인 분말의 제조를 위한 “최소한의 과포화도”로서 저압화염법 뿐만 아니라 모든 CVC 방법에 있어서 공정변수의 평가에 기여할 것은 물론 실험변수를 계획하는데 있어서 유용한 기초를 제공하리라 판단된다.

본 논문을 문인형 교수님의 회갑을 기념하여 봉정합니다.

#### 참 고 문 헌

1. R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt: Phys. Lett., **A102** (1984) 365.
2. C. Voßloh and H. Micklitz: Nanostructured Mater., **6** (1995) 815.
3. H. Gleiter: *ibid.*, **6** (1995) 3.
4. G. Skandan, Y-J. Chen, N. Glumac and B. H. Kear: Powder Technol., to be printed.
5. S. Bhaduri and S. B. Bhaduri: J. Metals, (1998) 44.
6. Y-J. Chen, N. G. Glumac, G. Skandan and B. H. Kear: Mater. Lett., **34** (1998) 148.
7. B. K. Kim, G. G. Lee, H. M. Park and N. J. Kim: Nanostructured Mater., (1999) to be printed.
8. S. E. Pratsinis: Prog. Energy Combust. Sci., **24** (1998) 197.
9. N. G. Glumac and Y-J. Chen: J. Mater. Res., **13** (1998) 2572.
10. Y. Chen, N. Glumac, B. H. Kear and G. Skandan: Nanostructured Mater., **9** (1997) 101.
11. N. G. Glumac and D. G. Goodwin: Combustion and Flame, **105** (1996) 321.
12. MKS INSTRUMENT Technical report (1998).
13. Aldrich-Catalog Handbook of Fine Chemicals, Sigma-Aldrich Co. (1998) 1616.
14. Aldrich-Catalog Handbook of Fine Chemicals, Sigma-Aldrich Co. (1998) T706.
15. D. R. Gaskell: Introduction to Metallurgical Thermodynamics (2nd. Ed.), McGraw-Hill, New York (1981) 167.
16. S. Panda and S. E. Pratsinis: Nanostructured Mater., **5** (1995) 755.
17. S. K. Friedlander and C. S. Wang: Smoke, Dust and Haze, Wiley, New York (1977).
18. P. C. Reist: Aerosol Science and Technology (2nd. Ed.), McGraw-Hill, New York (1993) 227.
19. T. Seto, M. Shimada and K. Okuyama: Aerosol Sci. Tech., **23** (1995) 183.
20. K. H. Ahn and B. Y. H. Liu: J. Aerosol. Sci., **21** (1992) 249.