

## 화학기상합성에 의해 제조된 n-TiO<sub>2</sub> 분말의 분말특성

김태형\* · M. Winterer and H. Hahn

독일 다름슈타트 공대 재료공학과

\*현주소; 한국기계연구원 분말재료그룹

## Powder Characteristics of n-TiO<sub>2</sub> Powder Synthesized by Chemical Vapor Synthesis

T. H. Kim\*, M. Winterer and H. Hahn

Thin Film Division, Department of Materials Science

Technical University Darmstadt, D64287, Germany

\*Current address: P/M Group, Korea Institute of Machinery and Materials

Changwon 641-010, Korea

(Received August 5, 1999)

**Abstract** The preparation of n-TiO<sub>2</sub> powder by the Chemical Vapor Synthesis process (CVS) was studied using the liquid metal organic precursor (TTIP). The residence time and the collection methods were considered as main processing variables through the experiments. The CVS equipment consisted of a micropump and a flash-vaporizer, a tube furnace and a tubular collection device. The synthesis was performed at 1000°C with various sets of collection zone. The residence time and the total system pressure were controlled in the range of 3 ~ 20 ms and 10 mbar, respectively. Nitrogen adsorption, X-ray diffraction and electron microscopy were used to determine particle size, specific surface area and crystallographic structure. The grain size of the as-prepared n-TiO<sub>2</sub> powder was in the range of 2 ~ 8 nm for all synthesis parameters and the powder exhibited only little agglomeration. The relationship between particle characteristics and the processing variables is reviewed based on a simple growth model.

### 1. 서 론

Gleiter<sup>1)</sup>에 의해 그 개념이 도입된 이후, 나노 크기의 결정으로 이루어진 재료는 모든 물리적 성질에서 일반 재료와 뚜렷하게 구분되는 특성을 나타낸다는 것이 밝혀지면서, 20여 년 간 이 분야에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>2,3)</sup> 그 중에서도 나노구조재료의 특성이 가장 잘 발휘될 수 있는 분야는 세라믹스 분말로 제조되는 전기 및 촉매재료 분야로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 나노세라믹스 분말이 특별히 주목받는 이유는 나노금속분말에 비하여 화학적으로 안정하고 비교적 고온에서도 나노구조를 유지할 수 있으며 제조가 비교적 용이하기 때문이다. 특히 전기 및 촉매재료의 경우, 제조된 분말의 성형체 상태 그대로 응

용되는 경우가 많기 때문에 구조용 세라믹의 경우처럼, 심한 가공이나 열처리와 같이 입자성장을 야기하는 과정을 거치지 않게 되어 나노 세라믹스 분말의 특성이 최종 산물에까지 유지되는 장점이 있다.

현재 활발히 연구되고 있는 세라믹스 분야로는 TiO<sub>2</sub> 분말이 있다.<sup>5-11)</sup> TiO<sub>2</sub> 미세분말들은 이미 자외선차단용 화장품과 안료분야에 오래 전부터 사용되어 왔고,<sup>5,6)</sup> 최근에는 황제거<sup>7)</sup> 또는 독성금속제거용의 촉매재료로서<sup>8)</sup> 또한 광촉매 성질<sup>9)</sup>을 응용한 환경오염물질의 광분해나<sup>10)</sup> 경제성 있는 태양전지<sup>11)</sup> 등과 같은 분야의 적용대상이 되고 있다. 이상의 분야에서 TiO<sub>2</sub> 결정립의 크기는 최종 특성에 큰 영향을 미치는 인자로 보고되었다. 즉 결정립의 크기가 작을수록 향상된 특성을 보인다는 것이다. 따라서 n-

TiO<sub>2</sub>을 상기 분야에 적용시키는 것은 전술한 나노구조의 최종 생산품까지의 유지라는 면 이외에도 제 특성의 향상이라는 면에서 많은 연구자들의 주목을 받고 있다.

현재, n-TiO<sub>2</sub> 분말의 제조방법은 여러 가지 방법으로 시도되고 있으며, 대표적으로 Sol-gel process,<sup>13)</sup> IGC(inert gas condensation),<sup>12)</sup> CVS(chemical vapor synthesis)법<sup>14)</sup>을 들 수 있다. Sol-gel process의 경우 오랜 역사를 가지고 있으며 공정이 간단한 반면, 합성되는 분말의 크기가 상대적으로 크고, 2차 입자를 형성하며, 표면에 불순물 침착의 우려가 있다.<sup>4)</sup> IGC법의 경우, 10 nm 이하의 분말을 제조할 수 있지만, 최초 생성되는 분말이 금속상이기 때문에 이를 산화처리하는 별도의 과정이 필요하다.<sup>15)</sup> 한편, CVS 법은 금속 및 산화물계 세라믹을 비롯한 각종세라믹 분말의 직접 합성은 물론 공정을 조절함으로써 이중의 박막이 coating된 분말도 합성할 수 있으며, IGC 법과 더불어 10 nm 이하의 분말을 제조할 수 있는 방법이다.<sup>16)</sup> 특히 IGC법을 적용시키기 힘든 고용점 금속을 베이스로한 세라믹계열에 대하여 CVS법에 대한 공정개발과 제조된 분말의 물성 면에서 많은 연구결과들이 발표되고 있으나,<sup>14,16)</sup> 제조과정에 대한 재료학적인 분석은 아직 활발하게 이루어지지 않고 있다. 이런 점에서 본 연구에서는 CVS 공정에 대한 열역학과 속도론적인 논의를 위한 기초로서 비교적 공정변수에 대한 정의가 손쉬운 Micropump/Flash vaporizer/Hot-wall reactor 조합을 사용한 CVS 공정에 있어서 공정변수들을 정리하고 이를 바탕으로 각 조건에서 합성된 분말의 특성을 논의하고자 하였다.

## 2. 실험방법

n-TiO<sub>2</sub> 분말의 합성에 사용된 전구체는 TTIP(Titanetetraisopropylate, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti, Merck)로서 액상형태의 금속유기물전구체(metal organic precursor)였으며, 상압에서 비점은 232°C였다. 그림 1에 실험에 사용된 CVS 기기의 개략도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CVS 기기는 크게 세 부분으로 구분할 수 있다. 각 부분은 전구체의 기화 및 운반기체와 반응기체를 공급하는 공급장치와 관상로로 이루어진 반응장치, 반응구역에서 생성된 분말을 포집하는 포집장치이다.

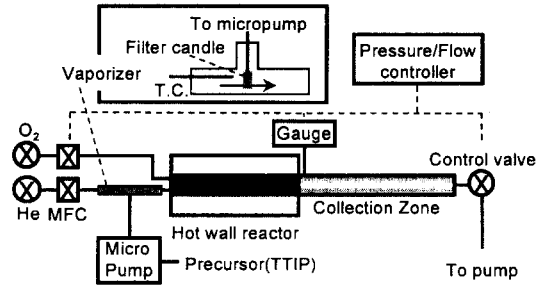


Fig. 1. Schematic setup of the CVS equipment used in this experiment.

### 2.1. 전구체 공급장치 및 반응장치

전구체를 일정하게 기화기 내로 공급하는 것은 Micropump(Watson-Marlow 202/U)를 사용하였다. 기화기는 CVD 방법에서 널리 사용되는 Flash vaporizer<sup>17)</sup>를 사용하였다. 이때 전구체의 공급량은 투명한 석영관으로 제작된 기화기를 관찰하여 전구체 액상이 반응로 내로 직접 유입되지 않는 범위에서의 최대값으로 결정하였으며, 0.17 ml/min의 조건이 가장 적합하였다. 운반기체와 반응기체는 각각 고순도 아르곤과 산소였으며 MFC를 이용하여 각각 0.5~2 slm의 범위로 조절되었다. 여기서 유입되는 기체의 양은 잔류시간을 결정하는 중요한 변수로서 예상되었기 때문에, 총 유입량을 염두에 두고 조절되었다. 이때 두 기체의 부피비를 1:2로 일정하게 하여 전구체의 분해 반응에 있어서 반응에 참여하는 기체의 분압비를 일정하게 하고자 하였다. 기화된 전구체는 운반기체에 의하여 반응구역으로 도입되는데, 반응관 이전에 분해반응이 진행되지 않도록 반응관 직전에서는 반응기체인 산소와 혼합되도록 하였다. 원료기체의 균일한 혼합과 반응관 내부에서 층류(laminar flow)를 유도하기 위하여 산소혼합 직후 부분과 관상로 사이에 40~100 μm크기의 기공을 가지는 유리필터를 설치하였다. 반응장치는 총 30cm 길이의 관상로였으며(1000°C에서 평형구역 20 cm이상), 내경 20 mm의 알루미늄 재질 반응관이 사용되었다. 전 실험조건에 걸쳐서 반응온도는 1000°C였으며, 온도와 기체의 유량 조건과 관의 내경으로부터 계산된 유속조건은 층류 조건을 만족하였다.

### 2.2. 반응장치 내에서의 체류시간 계산

반응장치 내에서의 잔류시간( $\tau$ )은 다음과 같은 방

법으로 계산되었다. 우선, 반응관 내부로 유입되는 혼합기체 중에서 기화된 전구체가 차지하는 몰분율은 0.01 이하였기 때문에 반응시 응축되는 기체와 생성되는 기체의 부피는 무시하였다. 반응관 내부의 유체를 구성하는 기체들은 이상기체라 가정하였다. 전체 장치 내의 압력은 반응장치와 포집장치 사이에 위치한 압력센서의 값을 그대로 적용하였다.

위와 같은 가정 하에 “반응관 내로 유입되는 질량,  $m_0$ 와 반응 후 반응관을 빠져나가는 질량  $m_1$ 은 같다” 라는 질량 보존의 법칙을 식으로 나타내면,

$$m_0 = m_1 \tag{1}$$

식 (1)의 양변을 시간으로 미분하면,

$$\dot{m}_0 = \dot{m}_1 \left( \dot{m} = \frac{dm}{dt} \right) \tag{2}$$

윗식을 실험에 사용된 부피유량단위로 나타내기 위하여 질량을 밀도와 부피의 곱으로 표현하면,

$$\dot{V}_0 \rho_0 = \dot{V}_1 \rho_1 \left( \text{here, } \rho = \frac{m}{V}, \text{ gas density} \right) \tag{3}$$

식 (3)의 밀도를 이상기체 방정식으로 전개하면,

$$\begin{aligned} \dot{V}_0 \frac{m_0 P_0}{n R T_0} &= \\ \dot{V}_1 \frac{m_1 P_1}{n R T_1} & \quad (\text{by ideal gas law, } \rho = \frac{m P}{n R T}) \end{aligned} \tag{4}$$

이때 식 (1)의 가정에서  $m_0 = m_1$ 이므로,  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $n$ ,  $R$ 의 상수들을 소거하면,

$$\frac{\dot{V}_0 P_0}{T_0} = \frac{\dot{V}_1 P_1}{T_1} \tag{5}$$

가 되어 보일샤르의 법칙과 유사한 식으로 표현된다. 이 식을 반응관을 빠져나오는 기체의 유량에 대하여 정리하면,

$$\dot{V}_1 = \frac{\dot{V}_0 \cdot P_0 T_1}{P_1 T_0} \tag{6}$$

여기서 체류시간  $\tau$ 는 반응관 내부 부피를 반응관을 통과하는 기체의 유량으로 나눈 값이 되므로

$$\tau = \frac{V_r}{\dot{V}_1} = \frac{\pi r^2 l \cdot P_1 T_0}{\dot{V}_1 P_0 T_1} \tag{7}$$

따라서 체류시간  $\tau$ 는 반응관의 기하학적인 수치( $r$ : 반경,  $l$ : 길이)와 온도( $T_0$ : 표준상태,  $T_1$ : 반응관 온도), 압력( $P_0$ : 표준상태,  $P_1$ : 반응기압력), 그리고 유입되는 모든 기체의 유량( $\dot{V}$ )에 의하여 계산될 수 있다. 식 (7)에 의하면, 반응관 온도가 높고, 반응기 압력이 낮을수록, 또한 유입되는 가스의 양이 많을수록 체류시간은 작은 값을 가지게 된다.

### 2.3. 포집장치

반응관 내에서 합성된 분말들은 포집장치로 이동된다. 이때 반응관 말단과 포집장치 사이에 압력센서 (Baratron gauge)가 설치되었으며, 이는 펌프입구에 설치되어 있는 콘트롤밸브와 함께 전체 계의 압력을 일정하게 유지해주는 역할을 한다. 포집방법은 수올 향상을 위하여 다양한 방법으로 시도되었다. 우선 포집관의 배치는 반응관과 수직으로 설치된 내식강관 또는 수평으로 설치된 석영관으로 시도되었는데, 이때 포집관 중앙을 따라 발열선을 삽입하고 포집관 주위에 냉매(액체질소, 물, 공기)를 순환시켜 유동중인 분말에 열영동력(Thermo-phoretic force)<sup>18)</sup>을 부가함으로써 포집관 벽면에 분말이 부착되게 하는 방법을 사용하였다.

### 2.4. 분말특성분석

평균 1시간의 합성 이후 포집관으로부터 분말을 수거하였다. 수거된 분말들의 무게를 측정하여 전구체가 모두  $TiO_2$ 로 분해되었을 때의 무게와 비교함으로써 수거효율이 계산되었다. 또 채취한 각 분말 시료의 비표면적을 질소흡착법(BET)으로 측정하고, X선 분석으로 조성을 분석하였다. 합성된 분말의 입도는 간단한 Scherrer 식<sup>19)</sup>을 이용하여 계산되었다. 이때 반가폭(Full Width Half Maximum)값은 X선 profile의 피크들을 Pseudo-Voigt 함수에 근사하여 계산되었다. 분말의 미세구조는 주사 및 투과전자현미경을 이용하여 관찰되었다. 투과 전자현미경 시편의 제조는 고순도 알코올에 합성분말을 분산시키고 그 분산액을 grid 위에 떨어뜨린 후, 건조시키는 방법을 사용하였다. 이때, 합성된 상태의 분말 표본 및 비교용으로 잔류불순물 제거 및 화학양론비 교정을 위하여

**Table 1. Processing variables and powder characteristics of the synthesized n-TiO<sub>2</sub> powders (in the Phase column A; the anatase R; the rutile)**

	Precursor feeding rate (ml/min)	Temp. of vaporizer (°C)	He Flow rate (slm)	O <sub>2</sub> Flow rate (slm)	τ (ms)	Collection yield (%)	Phase	d <sub>BET</sub> (nm)	d <sub>XRD</sub> (nm)	Coolant
1	0.684	240-320	0.3	·	·	36	A	9.3	6	LN <sub>2</sub>
2	0.684	140-190	0.1	0.9	13.1	19	A	3.97	8.75	LN <sub>2</sub>
3	0.171	180	0.5	1	8.7	19	A	3.24	4.36	Water
4	0.342	180	0.5	1	8.7	41	A	6.68	2.97	LN <sub>2</sub>
5	0.171	170	0.7	1.3	6.5	7.3	A	3.36	3.57	Air
6	0.171	170	0.7	1.3	6.5	11.4	A	3.71	2.89	Air
7	0.171	170	0.8	1.7	5.2	5.8	A	·	2.39	Air
8	0.171	170	0.8	1.7	5.2	7.2	A	3.24	3.02	Air
9	0.684	140	1	2	4.4	·	A	4.48	2.54	LN <sub>2</sub>
10	0.171	170	1	2	4.4	34	A+R	4.3	3.6	LN <sub>2</sub>
11	0.171	170	1	2	4.4	20	A	4.36	2.27	Water
12	0.342	180	1	2	4.4	83	A	3.50	2.67	LN <sub>2</sub>

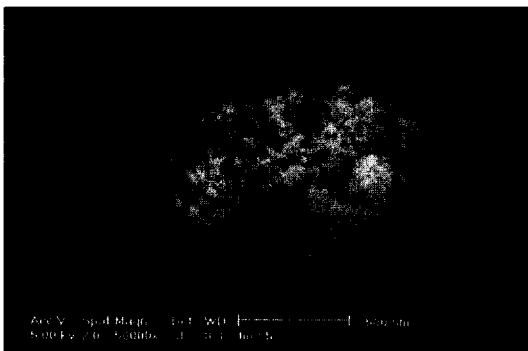
250°C, 공기 중에서 2시간 열처리된 분말표본도 관찰 대상에 포함되었다.

#### 4. 실험결과

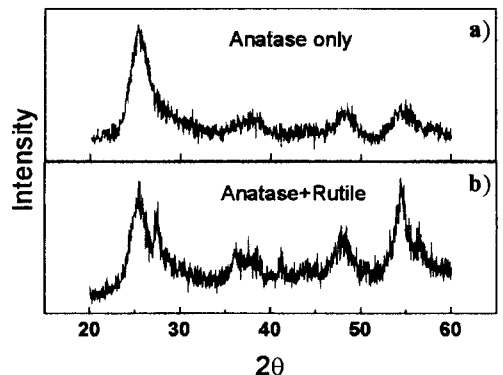
실험에 사용된 공정변수들과 합성된 분말의 분말 특성 측정결과를 표 1에 나타내었다. 실험방법에 기술한 바와 같이 잔류시간을 변화시키기 위하여 운반 기체와 반응기체의 유량을 변화시켰으며, 이에 따라 다양한 분말특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 여기서, X선 분석과 질소흡착법으로 측정된 입도가 ~10 nm 범위에 있었다는 사실은 이상의 실험조건 모두 n-TiO<sub>2</sub> 분말의 합성이 가능한 범위 내에 있다는 것을 의미한다. 또한 수율은 주로 분말 포집방법에 따

라 다르게 나타났다.

각 조건에서 포집된 분말에 대한 주사전자현미경 결과는 모든 조건에서 유사한 양상으로 나타났기 때문에 대표적인 미세구조로서 τ=6.5 ms 조건의 주사전자현미경 사진을 그림 2에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이, 주사전자현미경의 배율로는 각각의 크기를 알 수 없을 정도의 미세한 입자들이 응집을 이루고 있다. 응집체의 크기는 조사범위에 따라서 차이가 있었지만 10 μm 이하의 크기를 가지고 있었다. 각 분말에 대한 X선 profile은 피크의 반가폭에서 미소한 차이를 보였을 뿐 출현하는 상에 큰 차이가 없이, 대부분의 조건에서 anatase 상만 검출되었으나(그림 3a), τ=4.4 ms 조건의 한 경우에서 anatase 상과



**Fig. 2. The SEM of typical n-TiO<sub>2</sub> powder showing loose agglomerates (τ=4.4 ms).**



**Fig 3. Typical XRD results of the synthesized n-TiO<sub>2</sub> powders, a) τ=6.5 ms, b) τ=4.4 ms.**

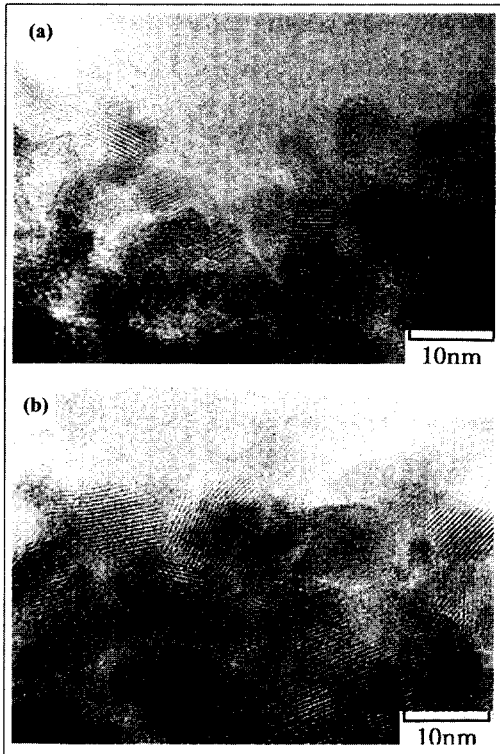


Fig. 4. The HRTEM of typical n-TiO<sub>2</sub> powder, a)  $\tau=4.4$  as received, b)  $\tau=13.1$  calcined in air at 250°C for two hours.

rutile 상이 공존하고 있었다(그림 3b). 여기서 주목할 것은 두 피크의 반가폭 차이이다. Anatase 피크들이 rutile에 비하여 매우 너른 반가폭을 가지고 있어 anatase 상의 결정립이 더 미세하다는 것을 알 수 있었다. 투과전자현미경 관찰에서도 본 실험조건에서 합성된 분말들은 입도 면에서 근소한 차이를 보였을 뿐 대체로 유사한 구조를 보였다. 대표적인 경우로서 가장 작은 입도를 나타낸  $\tau=4.4$  ms 조건의 합성 분말과 가장 큰 입도를 나타낸  $\tau=13.1$  ms 조건 분말의 고분해능 투과전자현미경 사진을 그림 4a와 b에 각각 제시하였다. 이때 그림 4b의 분말은 잔류불순물 제거 및 화학양론비 교정을 위하여 공기 중, 250°C에서 2시간 하소한 경우였다. 사진에서 보는 바와 같이, 두 경우 모두 구형의 입자들로 구성되어 있으며, 개개의 입자들은 단결정으로 이루어져 있다. 또한 입자간 접촉면이 매우 작은 연응집체(soft agglomerate)를 이루고 있다. 사진으로부터 측정된 입도는 표 1에 나타내었던 Scherrer 식에 의해 결정된 입도와 일치

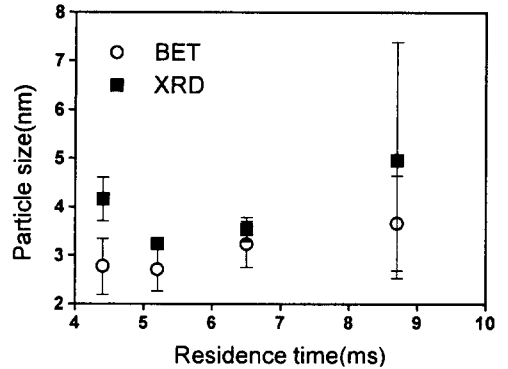


Fig. 5. The particle size of the synthesized n-TiO<sub>2</sub> powders at various residence time conditions.

하고 있으며 이는 CVS 합성분말의 반가폭을 결정하는 주 요인이 분말의 입도였음을 의미한다. 또한 후속 열처리에 의하여 분말의 입도가 크게 변화하지 않음도 확인되었다.

이상의 개략적인 결과로부터 일반적인 관상 반응로에서 진행된 CVS방법으로 10 nm이하의 단상 TiO<sub>2</sub> 분말을 응집이 덜 진행된 상태로 합성할 수 있음이 밝혀졌다. 이러한 결과를 토대로 TiO<sub>2</sub> 나노분말들은 어떠한 기구에 의하여 형성되는지, 또 공정변수와 분말특성, 특히 응집도와의 관계에 대하여 표 1의 결과를 토대로 고찰하였다.

## 5. 고찰

### 5.1. 잔류시간에 따른 분말특성

합성되는 나노분말의 특성에 영향을 주리라 예상되는 공정변수로는 열역학적 변수인 온도, 압력, 조성과 속도론적 변수로서 시간을 들 수 있다. 본 실험 조건에서는 반응로 내의 온도와 압력 그리고 유입되는 기체의 조성비를 일정하게 유지했으므로, 분말특성 결과에 일차적으로 영향을 줄 수 있는 변수는 시간일 것이다. 우선, 상대적으로 고온인 반응구역 내의 잔류시간에 따라 분말특성을 도시하였다(그림 5).

X선 분석결과의 반가폭으로부터 계산된 입도 값을 통계적으로 나타낸 그림 5의 결과를 보면 전체적으로 잔류시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 본 실험조건과 같이 매우 짧은 시간 내에도 속도론적 성장(kinetical growth)이 일어나고 있음을 의미하는 결과이다. 그러나, 잔류시간이 두 배

로 증가된 4.4 ms와 8.7 ms 조건에서 입도의 변화 폭은 2.8 nm에서 3.7 nm로 소폭 증가하였을 뿐으로 이 자료만으로 합성분말입도의 시간 의존성을 정량적으로 파악하기는 어렵다.

한편, 응집체를 이루고 있는 분말에서 중요한 특성은 각 입자간 결합강도이다. 강한 입자간 결합을 가지는 응집분말들은 기계적으로는 물론 물리적인 특성 면에서도, 나노분말이 가지는 특성을 나타내기 어렵다.<sup>4)</sup> 합성분말에서 응집도를 측정하기 위한 방법은 비표면적으로부터의 계산방법이 널리 사용되고 있다. 입자의 성장이나 응집이 진행될수록 비표면적은 낮은 값을 가지기 때문이다. 비표면적으로부터 분말입도를 계산할 때의 가정은 비응집, 구형 분말로,<sup>21)</sup> 이 가정과 부합될 경우 X선 분석에 의한 입도와 최소한 같거나 응집이 진행되어 있는 경우 더 큰 값을 가져야만 한다.

$$d_s = \frac{6}{\rho S} \quad (8)$$

여기서  $d_s$ ,  $\rho$ ,  $S$ 는 각각 입도, 상의 이론밀도, 비표면적이다. 이러한 기초 하에 합성분말의 비표면적을 측정하여 그로부터 간접적으로 계산된 입도를 그림 5에 함께 도시하였다. 여기서 계산된 입도는 전체적으로는 X선 분석에 의한 입도보다 크며 시간에 따라 증가하는 양상을 보이지만, 부분적으로는 오히려 잔류시간에 따라 감소하였다가 8.7 ms 조건에서 갑자기 증가하고 있다. 주사전자현미경과 투과전자현미경 결과에서 보듯이 본 합성분말들은 구형의 작은 입자들의 응집체였으므로 X선 분석에 의한 입도보다 큰 값을 나타낸 것은 당연하게 생각된다. 그러나 잔류시간에 따라 불규칙한 분포를 보인다는 것은 입자의 성장과 마찬가지로 응집도 역시 시간에 비례함을 예상할 때, 쉽게 이해될 수 없는 부분이다. 이를 좀더 자세히 관찰하기 위해, 다음과 같은 방법을 사용하였다. 우선  $d_{XRD}$ 의 크기를 갖는  $n$ 개의 결정립으로 이루어진 구형입자의 부피는 다음과 같은 식으로 표시되며 이는 비표면적으로부터 계산된  $d_s$ 값으로 나타낼 수 있다.

$$V = n \frac{1}{6} \pi d_{XRD}^3 = \frac{1}{6} \pi d_s^3 \quad (9)$$

양변을 정리하면

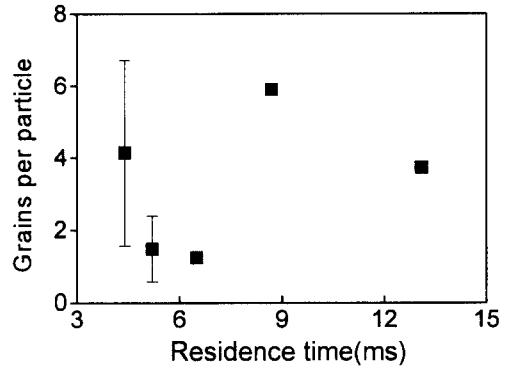


Fig. 6. The grains per a n-TiO<sub>2</sub> particle synthesized at various residence time conditions.

$$\frac{d_s^3}{d_{XRD}^3} = n \quad (10)$$

가 된다. 이러한 두 입도비의 세제곱( $d_s^3/d_{XRD}^3$ )은 간단한 개념으로서 구형 다결정입자에서 결정립 수를 직접적으로 의미하기 때문에 분말의 응집 정도를 쉽게 비교할 수 있다.

그림 6의 결과를 살펴보면, 한 입자 내의 결정립 개수는 잔류시간에 대하여 뚜렷한 의존성을 보이지 않는다. 앞서 결정립의 크기를 의미하는 X선 분석에 의한 입도가 시간에 비례관계를 보였음을 고려할 때, 응집도는 반응로 내에서의 시간 변수 이외에도 다른 변수의 지배를 받고 있음을 의미한다. 본 연구에서는 잔류시간 이외의 변수는 모두 동일한 값을 사용하였으므로 응집도의 차이는 포집구역 내에서의 분말, 유체의 거동에서 그 원인을 찾아야만 할 것이다.

### 5.2. 포집방법의 영향

본 연구에서 시도된 포집방법은 수율을 높이기 위한 일환으로 시도되었으며 분말특성에 영향을 미치지 않을 것으로 추정되었다. 그러한 이유는 세라믹 분말의 성장이나 응집화를 가져올 정도의 고온이 아닌 실온 이하에서 시도되었기 때문이었다. 그러나, 전술한 바와 같이 응집도의 반응관 내에서 잔류시간의존성이 체계적으로 나타나지 않았기 때문에 그림 6에 나타내었던 결정립 개수를 포집방법에서 가장 중요하리라 예상되는 냉각제의 종류를 분류대상으로 하여 다시 나타내었다. 여기서 냉각제의 종류는 포집관의 온도를 대변하며, 이에 의하여 포집관 내에서의

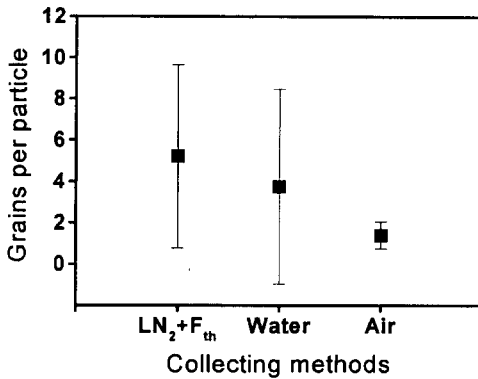


Fig. 7. The grains per a n-TiO<sub>2</sub> particle synthesized by various collecting methods.

분말/기체 혼합유체의 체류시간, 밀도, 점도가 변화되기 때문이다. 냉각제의 온도순으로 나타낸 그림 7의 결과에서, 냉각제의 온도가 높을수록 응집도가 감소하며, 그 추이는 한 눈에 알 수 있을 정도로 뚜렷하다.

이러한 결과로부터 응집도에 대하여 몇 가지 사항을 정리할 수 있다. 우선 응집도는 유체의 온도에 민감하지 않다는 사실이다. 온도의 효과가 뚜렷하다면 그림 6의 결과에서 고온인 반응관 내에서의 잔류시간이 길수록 높은 응집도를 보이거나 포집관에서 냉각제의 온도가 낮을수록 높은 응집도를 나타내지 않았을 것이다. 또한 응집도는 저온구역인 포집관 내에서 유체의 잔류시간과 밀도와 직접적으로 비례한다. 따라서 냉각제의 온도가 낮아서 가장 긴 잔류시간과 가장 높은 유체밀도를 가진 액화질소 조건에서 높은 응집도를 나타낼 수 있었던 것이다. 그 외에 액화질소 냉각조건의 경우에는 생성기체에 포함되어 있는 수증기 등 액화의 소지가 있는 기체의 응결로 분말간에 부가적인 힘이 작용할 가능성도 무시할 수 없다. 포집관 내의 각 변수들과 분말특성간의 정량적인 연관관계에 대하여는 추후 확인실험을 통해 확인되어야 하겠지만, 현재로서 밝혀진 정성적인 자료를 토대로 할 때, 보다 미세하며 응집화가 진행되지 않은 분말을 합성하기 위한 방안을 다음과 같이 정리할 수 있다. 즉, 반응구역에서는 유입되는 전구체의 분해반응이 가능한 범위 내에서 가능한 한 잔류시간을 짧게 해주어 최소한의 입자성장만이 일어나도록 해주고, 포집구역에의 온도는 생성기체의 응결을 방지할

수 있도록 충분히 높지만 성장이 일어나지 않을 정도로 조절해 주는 방법이다. 이 때 유체 중의 분말 분포 밀도는 응집화가 진행되지 않도록 가급적 낮게 유지시킬 필요가 있다. 예를 들면, 포집구역의 부피를 급작스럽게 늘려 유체의 확장을 유도하는 방법 등이다. 그러나 포집구역의 지나친 확장은 분말 수거효율 면에서 오히려 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제는 분말에 열에너지를 가하지 않은 채 포집할 수 있는 방안에 대한 연구로서 해결되어야 할 것이다.

### 5.3. n-TiO<sub>2</sub> 분말합성 시 상의 결정

그림 3의 X선 분석결과로부터, 공정 변수의 변화로 인하여 합성되는 상이 변화함을 알 수 있었다. 표 1에서 보는 바와 같이, rutile 상을 함유한 경우는 10번 조건 하나로서 rutile 상과 anatase 상이 합성되는 임계점을 찾기에는 부족한 면이 있다. 그러나 두 상이 공존하고 있는 그림 2b의 X선 분석결과에서 anatase 피크와 rutile 피크의 반가폭이 큰 차이를 보이고 있다. 즉, anatase 분말의 입도가 rutile 분말의 입도에 비하여 매우 작음을 의미한다. Scherrer 식으로 계산한 결과 rutile 상의 입도는 15 nm로 나타났다. 모든 실험조건에서 합성된 n-TiO<sub>2</sub>의 입도가 10 nm 이하였고 10 nm를 초과한 유일한 경우가 rutile 상으로 나타났다는 것은 입도가 상변화의 요인이라는 것을 시사한다.

이와 같은 입도에 의한 상변화는 여러 연구자에 의하여 발표된 바 있으며,<sup>22,23)</sup> CVD에 의한 탄소 박막의 합성시 다이아몬드상의 출현에 대한 타당한 해석으로 받아들여지고 있다.<sup>24)</sup> Anatase 상은 상온에서 준안정상으로서 600~700°C에서 열처리할 경우 rutile 상으로 변화한다.<sup>25)</sup> 현재 이러한 상변화의 원인이 입도에 의한 것임이 제기되고 있다. 이러한 사실을 받아들인다면, 주목해야 할 것은 상변화가 분말 합성단계 중 어느 부분에서 일어나는가 하는 것이다. 왜냐하면, 상변화가 어떠한 방법으로 일어나는지에 대한 정보는 나노분말의 생성기구를 밝히는데 있어 선결되어야 할 조건이며, 최적의 CVS 기기 설계에 매우 중요한 요소이기 때문이다. 상변화가 일어나는 구역이 어디인가에 대하여 두 가지 해석이 가능하다. 하나는 반응구역 내에서 합성 당시 일어날 수 있으며, 또 하나는 반응구역 내에서는 anatase 상만이 일단 합성된 후, 후에 연속되는 입자 성장을 거쳐서 일

어날 수 있다. 두 번째 가능성은 생성되는 분말이 나노크기임을 감안할 때 무시할 수 없는 부분이다. 이와 같이 상변화의 위치에 대한 정보는 최종 합성될 상과 그 특성을 조절할 수 있다는 점에서 최적의 CVS 기기의 설계를 가능하게 할 것이다.

## 6. 결 론

CVS 공정에 대한 열역학과 속도론적인 논의를 위한 기초연구로서 반응구역에서의 잔류시간을 조절하여 각 조건에서의 분말 특성을 관찰하였으며, 동시에 수율향상을 위한 여러 가지 분말 포집방법이 시도되었다. 그 결과로서 10 nm 이하의, 낮은 응집도를 가진 anatase TiO<sub>2</sub> 분말을 얻을 수 있었으며, 또한 공정 변수와 분말특성에 대한 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성되는 n-TiO<sub>2</sub> 입도는 잔류시간에 비례하였다. 따라서 가능한 한도 내에서 잔류시간을 줄일수록 최소 크기의 분말의 합성이 가능했다. 이러한 사실을 바탕으로 CVS 합성시 분말의 입도를 조절할 수 있음이 밝혀졌다.

2. 합성분말의 응집도는 반응구역 내의 변수보다는 총 잔류시간과 유체 내의 분말 분포 밀도에 의해 결정되었다. 따라서 광촉매등의 적용분야에서 요구되는 응집도가 낮은 분말을 얻기 위하여, 포집구역의 최적 설계가 중요하다는 사실을 알 수 있었다.

3. 10 nm 이상의 크기를 갖는 분말은 rutile 상을 가지고 있었으며, 이러한 사실은 입도에 의한 상변화를 암시하였다.

## 감사의 글

본 연구는 96년도 한국과학재단 Post Doc. 프로그램의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## 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 Materials, **6** (1995) 815.  
 3. H. Gleiter: *ibid.*, **6** (1995) 3.  
 4. R. W. Siegel: *ibid.*, **3** (1995) 18.  
 5. W. A. McManus: Thesis(M.S.), University of Cincinnati, (1992).  
 6. T. C. Patton: The Pigment Handbook, Wiley-Interscience, New York, (1974).  
 7. D. D. Beck and R. W. Siegel: *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 2840.  
 8. T. M. Owens, C. Y. Wu and P. Biswas: Chem. Eng. Comm., **133** (1995) 31.  
 9. J. C. D'Oliveira: Environ. Sci. & Tech., **24**(7) (1990) 990.  
 10. D. F. Ollis: Environ. Sci. and Tech., **19** (1985) 480.  
 11. J. H. Wohlgemutz, D. B. Warfield, G. A. Johnson: IEEE, (1982) 809.  
 12. H. Hahn, J. Logas and R. S. Averback: *J. Mater. Res.*, **5**(3) (1990) 609.  
 13. A. Leautic, F. Babonneau and J. Livage: Chem. Mater., **1** (1989) 248.  
 14. D. M. Schleich and B. Walter: NanoStructured Materials, **8**(5) (1997) 579.  
 15. R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Li Zongquan, Lu ting, and R. Gronsky: *J. Mat. Res.*, **3** (1988) 1367.  
 16. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth, B. H. Kear, and H. Hahn: NanoStructured Materials, **4**(5) (1994) 507.  
 17. A. E. Kaloyeros and M. A. Fury: MRS Bulletin, June (1993) 22.  
 18. P. C. Reist: Aerosol Science and Technology 2nd ed., McGraw-Hill Inc, New York, (1993) 163.  
 19. B. D. Cullity: *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., (1978) 284.  
 20. W. N. Schreiner and R. Jenkins: Adv. X-ray Anal., **26** (1983) 141.  
 21. R. M. German: *Powder Metallurgy Science 2nd ed.*, MPIF Princeton, NJ (1994) 69.  
 22. M. S. Multani and P. Ayyub: Condensed Matter News, **1**(1) (1991) 25.  
 23. R. C. Garvie: Am. Chem. Soc., **82**(2) (1978) 219.  
 24. N. M. Hwang, G.W. Bahng and D.N. Yoon: Diamond and Related Materials, **1** (1992) 191.  
 25. JCPDS Card: 21-1276