

## 화염법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 결정구조에 미치는 화염가스 유량의 영향

지현석<sup>1,2</sup> · 안재평<sup>1</sup> · 허무영<sup>2</sup> · 박종구<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술연구원 나노재료연구센터, <sup>2</sup>고려대학교 재료금속공학부

### Effect of the Flow Rate of Flame Gases on the Crystal Structure of TiO<sub>2</sub> Nanopowder Synthesized by Flame Method

Hyun-Suk Jie<sup>1,2</sup>, Jae-Pyoung Ahn<sup>1</sup>, Moo-Young Huh<sup>2</sup> and Jong-Ku Park<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

<sup>2</sup>Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

**Abstract** TiO<sub>2</sub> nanopowder has been synthesized by means of the flame method using a precursor of titanium tetraisopropoxide (TTIP, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>). In order to clarify the effect of cooling rate of hot flame on the formation of TiO<sub>2</sub> crystalline phases, the flame was controlled by varying the mixing ratio and the flow rate of gases. Anatase phase was predominantly synthesized under the condition having the steep cooling gradient in flame, while a slow cooling gradient enabled to form almost rutile TiO<sub>2</sub> nanopowder of above 95%.

**Keywords** : Nanopowder, Flame temperature, Cooling gradient, Cooling rate, Anatase phase, Rutile phase

## 1. 서 론

나노분말을 효과적으로 응용하기 위해서는 분말입자의 크기와 모양을 제어하는 것과 함께 결정상을 제어하는 것이 매우 중요하다. 산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)은 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 부룩사이트(brookite) 등 여러 결정상을 갖는데, 이중 루틸상 TiO<sub>2</sub>가 상온·상압 하에서 열역학적으로 가장 안정한 상으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 광촉매 분야는 TiO<sub>2</sub>의 가장 중요한 응용분야 중 하나인데 분말 내 아나타제상과 루틸상의 상비율에 의해 광촉매 특성이 결정되는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 따라서 TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 활용하기 위해서는 아나타제상과 루틸상의 비율을 제어할 수 있는 합성법을 개발하는 것이 필요하다.

TiO<sub>2</sub> 나노분말은 기상법(연소합성법 또는 화염법, 수증기를 이용하는 가수분해법 등) 또는 액상법(sol-gel, 가수분해법 등) 등에 의해서 합성된다. 광촉매에 사용되는 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 합성하는 방법중 연소법(화염법)은 작은 입자크기와 깨끗한 표면을 갖는 입

자를 제조할 수 있는 가장 대표적인 방법이다. 지금까지 화염법을 이용한 나노분말 합성에서 주된 관심 분야는 공정변수(투입되는 가스의 양, 종류, 전구체의 농도)를 변화시켜 화염온도, 체류시간, 입자농도 등을 제어하여 분말의 크기, 형상, 결정상 등을 조절하는 것이었다<sup>3-9)</sup>. 고온에서 합성되는 입자의 크기와 형상은 입자 합체에 의한 성장과정으로 견해가 일치하고 있으나 결정상을 결정하는 인자에 대해서는 아직까지 일치된 설명은 없고 다양한 의견들이 제시되고 있다.

Morooka와 Kobata<sup>3)</sup> 등은 1000°C 이상으로 화염온도를 높여주면 입자간 응집에 의해 아나타제 입자의 클러스터들이 빠르게 성장하여 루틸상의 생성이 감소된다고 보고한 반면, Akhtar<sup>4)</sup>와 Suyama<sup>5)</sup> 등은 930~1430°C 온도 영역에서 루틸상 TiO<sub>2</sub>가 감소하지 않는다고 보고하였다. Yang<sup>10)</sup> 등은 확산형 버너로 다양한 공정변수에 따라 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 합성한 연구에서 시간과 거리에 따라 버너 주변의 온도를 측정하여 합성된 분말의 아나타제/루틸 상 비율을 측정하

였다. 이러한 연구를 통해 그는 화염이 저온일 때 비 결정질 TiO<sub>2</sub> 분말이 합성되고, 화염온도를 1100~1430°C로 높이면 약 36%의 루틸상 TiO<sub>2</sub>가 얻어지며, 1500°C 이상의 온도에서는 100% 아나타제상 TiO<sub>2</sub>가 형성된다고 보고하였다. 또한 화염온도의 증가에 따라 아나타제상이 증가하는 경향은 Morooka 등의 결과<sup>3)</sup>와 일치한다. Lee<sup>11)</sup>는 확산형 버너에서 발생한 화염에 CO<sub>2</sub> 레이저를 조사할 때 생성되는 TiO<sub>2</sub> 분말의 형상과 결정상을 조사하였다. 레이저의 출력(파워)이 높아질수록, 즉 조사되는 입자의 온도가 높아질수록 루틸상은 점차 소멸하고 아나타제상 TiO<sub>2</sub>의 비율은 증가하였다. Yang<sup>10)</sup>과 Lee<sup>11)</sup>는 아나타제상 TiO<sub>2</sub>가 형성되는 이유를 고온의 화염 중에 있던 입자가 화염 속에서 빠르게 냉각되면서 급냉되었기 때문으로 해석하였다. 그러나 Pratsinis의 보고<sup>7)</sup>에 의하면 저온 화염이 아나타제상 TiO<sub>2</sub>를 만들기 위한 조건 중 하나로 제시되고 있다. 이처럼 연구자들 사이에 실험결과가 일치하지 않는 이유는 화염 내부의 온도 및 온도분포를 측정하는 것이 어려울 뿐만 아니라 버너와 가스공급에 따라 실험조건이 매우 다양하게 변화될 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 기존의 확산형 버너를 개선하여 온도분포를 비교적 자유롭게 제어할 수 있고, 사용하

는 기체상 간의 경계를 변화시킬 수 있도록 설계하여 TiO<sub>2</sub>의 결정상을 결정하는 인자를 밝히고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 분말합성

화염법으로 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 합성하기 위해 TTIP (Titanium Tetraisopropoxide, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)를 전구체로 사용하였다. TTIP의 융점, 비점, 분자량, 밀도는 각각 232°C, 18~20°C, 286.26 g, 0.955 g/cm<sup>3</sup>이다. TTIP는 비교적 안정한 전구체여서 취급이 쉽고, 반응속도의 제어가 용이한 장점을 갖고 있다. 화염에 공급되는 가스는 산소(산화제 가스), 메탄(연료가스), 질소(이송가스)였으며, 또한 무기물을 포함한 전구체(기화된 TTIP)가 가스 상태로 화염을 구성한다. TTIP는 200°C로 가열된 기름욕(oil bath)을 이용하여 증발시킨 후 질소가스에 실려 화염에 공급하였다. 실험전후에 발생하는 전구체의 부피변화를 이용하여 전구체의 증발량(ml/min)을 계산하였다. 또한 0.9~6.4 slm(산소 0.5~5.0 slm, 메탄 0.2~0.9 slm, 질소 0.2~0.5 slm)의 유량(flow rate) 조건에서 여러 조합을 선택하여 화염의 온도와 유속을 조절하였다. 각 공정조건별 혼

Table 1. Synthesis conditions of TiO<sub>2</sub> nanopowders by flame method

No.	Gas composition (O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> )	Combustion ratio (O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	Total gas flow rate (slm)	Max. flame temp. (°C)	Crystalline size(nm)		Fraction of Rutile phase (%)
					Anatase	Rutile	
1	5/0.3/0.5	16.7	5.3	1190	42.2	-	3.4
2	3/0.3/0.5	10.0	3.3	1200	43.2	-	1.3
3	2/0.3/0.5	6.7	2.3	1200	41.5	-	0
4	1/0.3/0.5	3.3	1.3	976	40.9	-	0
5	0.5/0.3/0.5	1.7	0.8	700	46.1	48.8	28.9
6	5/0.6/0.5	8.3	5.6	1100	39.1	-	3
7	3/0.6/0.5	5.0	3.6	1408	38.5	-	1.7
8	2/0.6/0.5	3.3	2.6	1230	42.8	-	0
9	1/0.6/0.5	1.7	1.6	931	44.3	45.7	58
10	0.5/0.6/0.5	0.8	1.1	750	32	45.7	33
11	5/0.9/0.5	5.6	5.9	1400	35.8	-	5
12	3/0.9/0.5	3.3	3.9	1400	41	-	3
13	2/0.9/0.5	2.2	2.9	1450	41.1	-	0
14	1/0.9/0.5	1.1	1.9	850	40.6	44.4	48
15	0.5/0.9/0.5	0.6	1.4	800	37.6	42.7	45
16	1/0.3/0.2	3.3	1.3	737	40.6	-	0
17	2/3.0/0.6	0.7	5.6	1100	55.4	55	95

합가스 조성, 화염온도, 결정크기, 결정상 등에 대한 자료를 표 1에 정리하였다. 표 1과 같은 혼합가스 조성 및 유량 조건은 가장 높은 화염온도를 만드는 조건을 포함하고 있다. 표 1에서 실험번호 1~15번까지는 이송가스와 전구체 공급량을 일정하게 유지한 상태에서 산소와 메탄 가스량을 변화시킨 것이며 실험번호 16과 17번은 특이한 화염의 온도구배를 얻기 위한 모델실험 조건이었다.

## 2.2. 새로운 버너의 특성

본 연구에서는 전구체가 화염에 도달하기 이전에 미리 혼합되는 형태의 원통형 버너를 제작하였다. 버너의 가장 안쪽에 전구체와 이송가스를 함께 공급하였으며, 그 바로 외곽에 산소가스를 공급하였다. 이러한 가스의 공급을 통해 전구체를 가수분해하거나 열분해하는데 필요한 화염이 버너의 최고 앞단에 형성되도록 하였다. 일정량의 전구체를 기화시킨 후 이송가스에 실어 화염에 도달하기 전 전구체를 포함한 이송가스와 산소가스가 서로 혼합되게 하였다. 특히

버너 앞단에 여러 개의 원통형 노즐을 만들어 화염을 냉각시킬 수 있게 하였다. 본 연구에서는 버너 앞단의 화염온도를 측정하기 위해 온도가 보정된 K형과 R형 열전대를 이용하였으며 조건별로 화염 위치에 따라 1분 동안 유지하였다. 또한 이렇게 측정된 온도분포를 이용하여 화염의 온도구배를 계산하였다.

그림 1은 버너를 수평으로 배치하여 분말을 합성할 때 관찰한 화염 사진이다. 산소가스량이 적을 때 화염은 약간 붉은색이었으며 산소가스 유량이 많아짐에 따라 화염의 밝기는 매우 밝아졌다. 특히 산소가스 유량 5.0 slm 이상의 조건에서 화염은 여러 갈래의 줄기로 나뉘면서 불꽃 길이가 짧아졌다. 이 화염을 좀더 자세히 관찰해 보면 푸른색을 띠는 줄기와 그 사이에 검은빛을 띠는 공간이 관찰된다. 이것은 버너 끝단에 위치한 노즐로부터 공급되는 과잉의 산소가스가 냉각가스로 작용하고 있기 때문이다.

본 실험에서 최고 화염온도는 1450°C이었고, 전구체를 공급하기 전 버너에 공급되는( $O_2/CH_4$ )의 연료

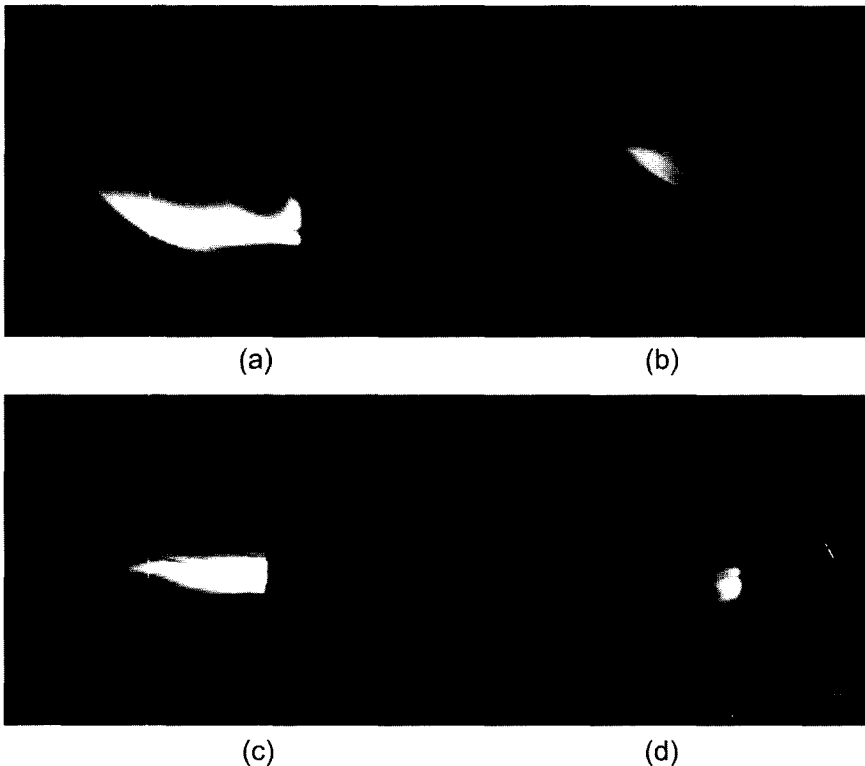


Fig. 1. Side view of reaction flame of horizontally fixed burner (Flow rates of oxygen gas are: (a) 0.5 slm ( $O_2/CH_4/N_2=0.5/0.3/0.5$ ), (b) 1.0 slm (1.0/0.3/0.5), (c) 3.0 slm (3.0/0.3/0.5) and (d) 5.0 slm (5.0/0.3/0.5).

가스비가 1.7일 때 최고의 화염온도가 얻어졌다. 연료비가 그 이하 또는 그 이상일 때 화염온도는 오히려 감소하였다. 이것은 연료 가스와 산화제 가스가 최적의 혼합비일 때 최대 온도를 얻을 수 있으며 산화제 가스가 적으면 불완전연소, 산화제 가스가 많으면 오히려 냉매가스로 작용하여 화염온도를 떨어뜨리는 역할을 하기 때문이다.

2.3. 분말 특성분석

FESEM(Philips XL 30 ESEM)을 이용하여 화염법으로 제조된 나노분말의 크기, 형상 등을 관찰하였다. XRD(Philips 1830)을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 상분석하였고, 특히 아나타제와 루틸상의 상대적 회절강도를 비교하기 위해 TiO<sub>2</sub>의 무게를 30 mg으로 일정하게 측정하여 XRD를 측정하였다. 아나타제상과 루틸상 TiO<sub>2</sub>의 최대 회절강도는 각각 2θ(111)=25°와 2θ(111)=27°에서 나타나므로 24≤2θ≤29 범위에서 0.01°의 간격으로 30초간 유지하는 조건에서 회절강도를 측정하여 표 1의 실험조건에서 합성된 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 상변화를 추적하였다. 아나타제상과 루틸상의 분율 계산에는 Spurr<sup>12</sup>가 제시한 식을 사용하였다. 한편 Scherrer 식<sup>13</sup>을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 크기를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 산소의 유량을 0.5 slm에서 5.0 slm으로

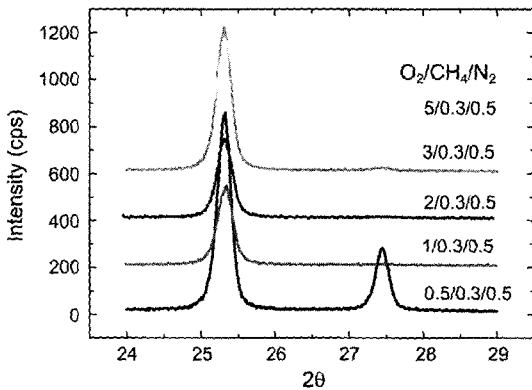


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized at different flow rate of oxygen gas with constant flow rates of methane and nitrogen of 3.0 slm and 0.5 slm.

증가시키면서 제조한 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 결정상 변화를 보여주는 XRD 측정결과이다. 표 1에서 실험번호 1~5번까지의 시료가 이 조건에 해당하는데 산소의 유량을 증가시키면 화염온도를 높이는 작용을 하였다. 산소 유량이 0.5 slm 이하에서 합성되는 TiO<sub>2</sub> 나노분말은 약 30% 루틸상을 포함하고 있으나, 산소 유량을 그 이상 증가시키면 점차 루틸상 TiO<sub>2</sub>는 감소하여 100%에 가까운 아나타제상 TiO<sub>2</sub>가 얻어졌다. 이러한 경향은 표 1에서와 같이 메탄가스 유량을 0.6 slm(6~10번)과 0.9 slm(11~15번)으로 바꾸어 시도한 경우에도 유사하게 관찰되었다.

그림 3은 결정상의 변화에 따른 나노분말의 형상 변화를 관찰하기 위하여 그림 2와 동일한 조건에서 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 SEM 사진이다. 모든 조건에서 합성된 분말 형상은 구형이었으며 평균 직경 100 nm의 크기를 갖고 있었다. 산소가스의 유량 변화에도 불구하고 분말의 크기와 형상은 유사하였다. 표 1과 그림 2~3에서 보여주는 특이한 점은 분말의 형태나 크기가 시료 간 유사함에도 불구하고 합성조건에 따라 아나타제상과 루틸상의 비가 뚜렷하게 달라진다는 점이다. 예를들면 1 slm 이상의 산소 유량에서 합성된 분말은 거의 순수한 아나타제상을 갖는데 이 분말은 작은 것과 큰 입자를 모두 포함하고 있어 마치 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 결정상은 입자크기에 무관한 것처럼 보인다.

그림 4는 표 1의 1~5번의 실험조건에서 버너입구로부터 화염의 중심을 따라 온도변화를 측정한 것이다. 화염온도는 버너 입구로부터 점차 높아지다가 정점(최고온도)을 지나 다시 감소하는 포물선 형태의 곡선으로 나타난다. 산소 유량이 0.5 slm으로부터 5.0 slm으로 증가함에 따라 화염의 최고 온도는 증가하다가 3 slm을 정점으로 다시 감소하였다. 이것은 산소 유량이 2~3 slm에서 가장 높은 화염온도를 만드는 적정 연소조건이 형성되었음을 의미한다. 또한 화염의 온도구배는 0.5 slm 산소유량에서 매우 완만하다가 산소가스 유량이 증가함에 따라 점차 증가하였다. 산소가스에 의한 이러한 온도구배의 변화는 산소가스를 공급하는 노즐이 버너의 끝, 즉 화염이 시작하는 부근에 위치하고 있기 때문이다.

본 연구에서는 실험상의 제한으로 버너에 공급되는 가스의 유속을 측정하지 못하고 MFC를 이용하여 버너에 공급되는 가스의 유량을 측정하였다. 공급된 가

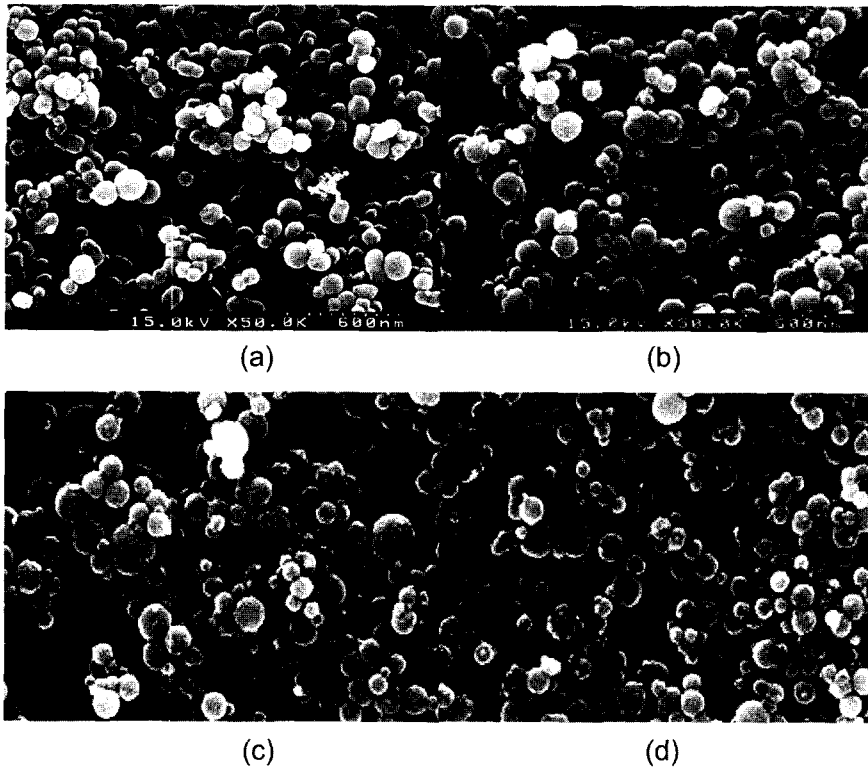


Fig. 3. SEM micrographs of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized at different oxygen flow rate with constant flow rates of methane and nitrogen of 3.0 slm and 0.5 slm: (a) 0.5 slm, (b) 1.0 slm, (c) 3.0 slm and (d) 5.0 slm.

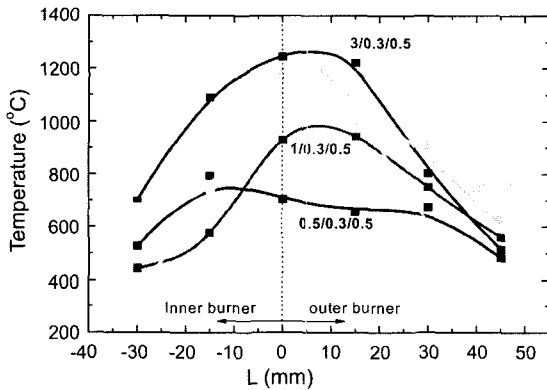


Fig. 4. Variation of flame temperature with distance from the burner surface along the center line of the flame formed at different oxygen flow rate with constant flow rates of methane and nitrogen of 0.3 slm and 0.5 slm.

스가 동일한 직경의 원통형 버너를 통과하므로 유량의 변화는 실제로 유속의 변화를 만든다. 따라서 유량을 알면 유체의 일반론을 적용한 정성적 의미에서 상대적 유속의 비교를 가능케 하여 화염의 온도구배

를 냉각속도의 관점에서 고찰할 수 있다. 만일 두개의 화염이 동일한 온도구배를 갖는다면 더 많은 산소량이 공급된 화염은 상대적으로 산소량이 적게 공급된 화염에 비해 더 큰 냉각속도를 갖는다고 말할 수 있다.

그림 5(a, b)는 합성된 TiO<sub>2</sub> 나노분말에서 메탄가스 유량 변화에 따른 아나타제와 루틸상의 변화를 보여주는 XRD 결과이다. 그림 5(a)에서 화염에 공급되는 메탄가스량을 증가시키면 아나타제상은 감소하는 반면 루틸상은 증가하였다(표 1). 그림 5(b)는 순수한 아나타제상을 제조할 수 있는 가스조건(O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=1.0/0.3/0.5)에서 메탄유량을 증가시키기에 따라 약 50%의 루틸상 TiO<sub>2</sub>가 생성되는 것을 보여준다. 메탄가스 유량이 증가함에 따라 화염의 색깔은 붉은 색에서 점차 밝은 색을 나타내었다. 즉 메탄가스 유량이 증가함에 따라 화염온도가 높아지는 것을 의미하며 구체적인 온도는 표 1에 제시하였다. 그림 2에서 산소가스 유량이 증가함에 따라 화염온도의 증가와 함께 아나타제상 TiO<sub>2</sub>가 형성되었던 것과는 대조적으로 메

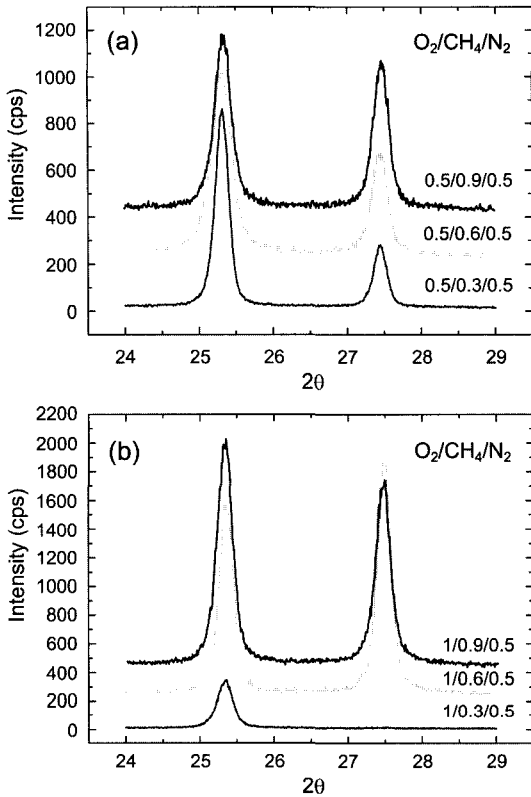


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized at different flow rates of methane gas with constant flow rates of oxygen and nitrogen: (a) (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=0.5/0.5) slm and (b) (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1.0/0.5) slm.

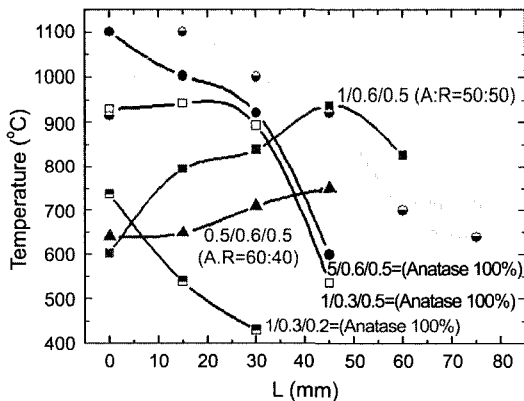


Fig. 6. Variation of flame temperature with distance from the burner surface along the center line of the flame formed at each synthesis condition.

탄가스 유량을 늘린 경우에는 화염온도의 증가와 함께 루틸상 TiO<sub>2</sub>가 많아지는 경향을 나타내었다. 그림

5(b)와 표 1에서 발견할 수 있는 또 하나의 중요한 점은 1000°C 이하의 화염온도에서 루틸상 TiO<sub>2</sub>가 제조된다는 사실이다.

그림 6은 산소가스와 메탄가스의 유량 변화에 따른 화염온도의 변화를 나타낸 것이다. 메탄가스 유량이 0.3 slm인 (1/0.3/0.5) 조건으로부터 메탄가스의 유량이 0.6 slm인 (1/0.6/0.5) 조건으로 메탄가스의 유량이 증가함에 따라 최고 화염온도는 약 930°C로 유사하였으나 화염의 온도분포는 완전히 달랐다. 즉 화염이 빠르게 냉각되는 (1/0.3/0.5) 조건에서는 아나타제상이 형성되었고, 화염의 냉각속도가 매우 느린 (1/0.6/0.5) 조건에서는 루틸상 TiO<sub>2</sub>가 제조되었다. 이보다 좀더 화염의 냉각속도를 늦춘 (2.0/3.0/0.6) 조건에서 제조된 분말은 95%의 루틸상이 형성되었다. 또한 동일 메탄가스 유량 조건(1/0.6/0.5)에서 (5/0.6/0.5) 조건으로 산소가스 유량이 증가하면 화염의 냉각속도는 더욱 빨라졌으며 아나타제상 TiO<sub>2</sub>가 형성되었다.

이상의 결과로부터 화염가스(산소와 메탄)의 공급량에 관해 정리해보면 산소가스의 공급량을 증가시키는 것은 연소효율을 높여 화염온도를 높이는 데 기여하다가 적정 연소비 이상에서 다시 냉각가스로 작용하여 화염온도를 낮추는 역할을 하였다. 반면에 메탄가스의 공급량을 증가시키는 것은 화염온도를 계속해서 높여주는 방향으로 작용하였다. 이것은 본 실험에 사용된 버너가 대기에 노출되어 있기 때문에 연소 시 공급해주는 산소가스 외에 대기로부터 산소를 공급받을 수 있기 때문이다. 따라서 그림 6과 같이 과잉의 메탄가스를 흘려 준 경우 산소가스와 지속적으로 연소반응을 진행하여 화염온도를 계속해서 높이는 방향으로 작용하여 온도분포는 넓어지고 화염 길이는 길어지게 된다. 따라서 메탄가스 유량의 증가는 화염온도를 높이고 화염의 냉각속도를 낮추는데 기여하게 된다.

또한 유량 변화에 따른 연소비와 전체 가스의 유량 변화는 시료 간 상대적인 비교를 가능케 한다. 연소비가 3.3이고 전체 유량이 일정(3.3 slm)한 조건에서 (산소가스+메탄가스) 유량이(4→8→12)로 증가함에 따라 화염온도가 높아지면서 아나타제상 TiO<sub>2</sub>가 형성되는 반면에, 연소비가 1.7이고 전체 유량이 1.7 slm인 조건에서 (산소가스+메탄가스) 유량이(5→9)로 증가함에 따라 화염온도가 높아지면서 루틸상 TiO<sub>2</sub>의 분율이 약 50% 정도까지 증가하였다. 이상의

결과를 요약하면 연소비가 2.2, 전체 유량이 2.3 slm 이상인 조건을 동시에 만족시킬 때 매우 높은 온도의 화염이 얻어졌으며 아나타제상  $TiO_2$ 만이 형성되었다. 또한 화염온도가  $1000^\circ C$  이상 고온에 도달한 다음 빠르게 냉각되는 조건(그림 2, 그림 6)에서는 아나타제상  $TiO_2$ 만이 형성되는 반면 화염온도가 전체적으로  $1000^\circ C$  이하로 낮고 냉각속도가 비교적 느린(0.5/0.3/0.5)와 (1.0/0.3/0.5) 조건에서는 루틸상  $TiO_2$ 가 포함된 분말이 형성되었다. 즉 아나타제상  $TiO_2$  나노분말은 높은 화염온도 및 화염의 냉각속도가 빠른 조건에서 우선적으로 합성됨을 알 수 있다.

$1400^\circ C$  이상 매우 높은 온도의 화염이 빠른 속도로 냉각되는 조건에서 아나타제상  $TiO_2$ 가 얻어진다는 Yang<sup>10)</sup>의 보고는 본 연구에서 화염온도가  $1000^\circ C$  이상인 조건에서 거의 순수한 아나타제상  $TiO_2$ 가 형성되었던 조건과 잘 일치하고 있는 것처럼 보인다. 그러나, 질소가스 유량이 0.2 slm, 0.3 slm일 때 화염온도가  $1000^\circ C$  미만으로 매우 낮았음에도 불구하고 아나타제상  $TiO_2$ 만이 형성된 것은 Yang이 제시했던 고온의 화염조건이 아나타제상  $TiO_2$ 를 만드는데 있어서 필요충분조건이 아닐 가능성을 제시하는 것이다.  $Li^{14)}$ 는 순수용융  $TiO_2$ 를 응고시킬 때 액상-고상 간 계면에너지를 열역학적으로 계산하여 루틸상과 아나타제상  $TiO_2$ 의 핵생성을 설명하였는데, 액상온도와 응고온도 간의 차이가 커서 냉각속도가 빠를 때에는 준안정상인 아나타제상  $TiO_2$ 가 출현하고 응고온도가 액상온도보다 약간 낮아서 냉각속도가 늦을 때에는 루틸상  $TiO_2$ 가 출현한다고 보고하였다. Li의 결과는 Roy<sup>15)</sup>의  $TiO_2$  응고실험, McPherson<sup>16)</sup>의 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 응고실험에서 냉각속도가 빠를 때 각각 준안정상인 아나타제상  $TiO_2$ 와  $\gamma$ (감마상)- $Al_2O_3$ 가 형성됨을 보고한 결과와 일치하는 것이다. 본 연구에서 그림 6의 (1/0.3/0.5) (4번) 조건과 (1/0.3/0.2) (16번) 조건은  $1000^\circ C$  이하의 화염온도에서 나타난 냉각속도의 영향을 보여주는 결과이다. 즉 저온의 화염일지라도 냉각속도가 큰 화염조건에서는 아나타제상  $TiO_2$  나노분말이 합성되었고 화염온도의 변화가 느린 조건(느린 화염 냉각속도)에서는 루틸상  $TiO_2$ 가 형성되었다. 본 연구의 결과는 화염법을 이용하여 전구체를 분해시키고  $TiO_2$  나노분말을 만드는 공정에서  $TiO_2$  결정상을 결정하는 주요 인자가 화염의 냉각속도라는 것을 보여주는 것이다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 TTIP를 전구체로 사용한 화염법을 이용하여  $TiO_2$  나노분말을 합성하였다.  $TiO_2$  나노분말 합성의 공정변수인 산소(산화제), 메탄(연료), 질소(이송) 가스의 혼합비 또는 전체 유량을 조절하여 화염의 온도구배와 냉각속도가  $TiO_2$  나노분말의 결정상 형성에 미치는 영향을 관찰하였다.  $TiO_2$  나노분말의 결정상은 화염형성 조건에 매우 민감하게 영향을 받는데 비해 나노분말의 형태와 크기는 크게 달라지지 않았다. 한편 질소가스 유량이 감소한 경우 화염온도가  $1000^\circ C$  이하로 낮았음에도 불구하고 빠른 냉각속도로 인해 아나타제상  $TiO_2$ 가 형성되었다. 아나타제상  $TiO_2$  나노분말은 화염의 냉각속도가 빠른 조건(산소가스 유량이 증가하고 메탄가스 유량이 감소하는 조건)에서 얻어졌다.

본 연구에서는 화염법을 이용한  $TiO_2$  나노분말 합성에서 결정상을 결정하는 주요 인자가 화염의 최고 온도보다는 화염의 냉각속도라는 것을 실험적으로 밝혔다. 순수한 아나타제상  $TiO_2$  나노분말은 화염이 빠른 냉각과정을 거치는 조건에서 합성되었고 95%의 루틸상  $TiO_2$  나노분말은 매우 느린 냉각조건에서 형성되었다.

## 참고 문헌

1. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson : Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, UK (1973) 357.
2. Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda and Michio Matsumura : J. Catalysis, **203** (2001) 82.
3. S. Morooka, T. Yasutake, A. Kobata, K. Ikemizu and Y. Kato: Int. Chem. Engr., **29** (1989) 1.
4. M. Akhtar, Y. Xiong and S. Pratsinis : AIChE, **37** (1991) 10.
5. Y. Suyama, K. Ito and A. Kato, J. Inorg. Nucl. Chem. **37** (1975) 1883.
6. C. Hung, P. F. Miquel and J. L. Katz, J. Mater. Res. **8** (1993) 2404.
7. S. E. Pratsinis, W. Zhu and S. Vemury : Powder Tech. **86** (1996) 87.
8. G. P. Fotou, S. Vemury and S. E. Pratsinis : Chem. Eng. Sci., **49** (1994) 4939.
9. H. D. Jang and S. K. Kim : Mater. Res. Bull., **36** (2001) 627.
10. G. Yang, Haoren Zhuang and P. Biswas : NanoStruct.

- Mater., **7** (1996) 675.
11. D. Lee : Ph. D Thesis, Seoul National Univ. (2000)
12. R. A. Spurr and H. Myers : Anal. Chem. Res. **29** (1957) 760.
13. B. D. Cullity and S. R. Stock : X-ray Diffraction, Prentice Hall (2001) 170.
14. Y. Li and T. Ishigaki : J. Crystal Growth, **242** (2002) 511.
15. R. Roy and W. White : J. Crystal Growth, **13/14** (1972) 78.
16. R. McPherson : J. Mater. Sci. **8** (1973) 851.