

화학기상응축 반응기 내부의 유동해석을 통한 TiO₂ 나노분말의 형성과정에 관한 연구

유지훈* · 최철진** · 김용진** · 김병기***

A Study on Formation Process of TiO₂ Nanopowder by Numerical Analysis in Chemical Vapor Condensation Reactor

Ji-Hun Yu · Chul-Jin Choi** · Yong-Jin Kim** · Byoung-Kee Kim****

ABSTRACT

Using the residence time calculated by computer simulation for temperature and gas velocity distribution in CVC reactor, the kinetics on the formation of TiO₂ nano powder was analyzed for coagulation process. After abrupt increase of particle size at initial growth stage ($< 0.2 \mu\text{s}$), the particle grew in proportion of cubic root to time. The numerically calculated particle sizes well agreed with the experimental results. However, the coarse rutile TiO₂ powders having the particle size of over 40 nm were formed on the surface of quartz rod in the reactor. It is thought that the fine anatase particles condensed on quartz rod were sintered in a heated CVC reactor to grow and transform to coarse rutile phase, and the critical size for phase transformation anatase-to-rutile was around 25 nm in this study.

Key Words : Chemical vapor condensation, Numerical analysis (SIMPLE algorithm), TiO₂ Nanopowder

* 재료연구부 나노분말재료그룹 선임연구원

** 재료연구부 나노분말재료그룹 책임연구원

*** 재료연구부장

1. 서 론

CVC 공정에서 생성된 핵의 성장과정을 조사하기 위해서는 그 성장기구와 속도론에 대한 구체적인 조사가 요구된다. 성장기구와 속도론에 관한 연구는 요구특성을 만족하도록 공정단계에서 분말특성을 제어하는 기술을 확보하는데 있어 매우 중요하다. 그러나 고상의 벌크재료에서 일어나는 입자성장과는 달리, 기상합성법으로 나노분말 제조시 응축핵의 성장은 매우 짧은 시간내에 이루어진다¹⁾. 짧게는 수 ms에서 길게는 수 초 내에 완료되는 응축핵의 성장과정에 대한 속도론을 실험적으로 관찰하는 것은 현실적으로 어렵다. 또한 정확한 체류시간을 계산하기 위해서는 반응기 내부 각 위치에서의 압력을 구해야 하는데, 실험적으로 압력을 측정하는 것은 불가능하다. 이러한 속도론 분석시 체류시간 결정의 한계를 극복하면서 간접적으로 속도론을 분석하는 방법으로 전산모사를 이용하여 성장과정에 대한 속도론을 분석하는 방법이 있으며, 본 고에서는 이에 대해 기술하고자 한다.

2. 유동장 해석과 나노분말 형성 과정

2.1 SIMPLE 알고리즘

전산모사를 이용하여 입자가 반응기 내에 체류하는 시간을 구하기 위해서는 반응기내에서의 압력장으로부터 속도분포를 계산하는 유동장 해석이 필수적이다. 반응기 내부의 유동장 해석을 위해 본 연구에서는 Patankar에 의해 개선된 SIMPLE 알고리즘(Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equation algorithm)²⁾을

사용하였으며, 이에 대해 간략하게 설명하였다.

유동장 계산을 위한 수치적 접근방식에는 다양한 방법이 응용되고 있다. 본 연구에서 이용한 SIMPLE 알고리즘은 유한체적법(finite volume method)의 한 종류로서, 상미분방정식(ordinary differential equation)의 적분시 안정적이고 수렴성이 좋은 해를 얻을 수 있다²⁾. SIMPLE 알고리즘과 같은 유한체적법은 이산화방정식(discretization equation)의 유도시 부분분포형태를 포함하는 특수한 가중유수법(weighted residuals method)을 이용한 제어체적 공식화(control-volume formulation)로 미분방정식의 해를 순차적으로 구하는 방법이다. 이 방법은 제한적인 변분법(variational formulation)을 이용하여 미분방정식의 해를 구하는 유한요소법(finite element method)에 비해 계산시간은 길지만, 해가 존재하지 않는 상미분방정식을 이용한 유동장의 해석에 매우 유용하다.

유동장 해석을 위한 수치해석이란 속도장을 결정하는 압력방정식의 수렴해를 구하기 위한 반복적인 계산과정이다²⁾. 유체의 속도는 압력차에 기인하므로 압력이 결정되지 않으면 속도를 알 수 없다. 그러나 유체의 연속상(continuous phase)에서 압력을 결정한다는 것은 매우 어렵다. 따라서 정확한 압력을 구하기 위해서는 이산화방정식에서 예측된 압력으로부터 수정된 압력을 구하고 이러한 과정의 반복계산을 통해 가장 근접한 수정압력을 구함으로써 속도방정식의 해를 얻게 된다. 우선 x축 운동량 방정식에 관한 이산화방정식은 다음과 같다.

$$a_e u_e = \sum a_{nb} u_{nb} + b + (p_P - p_E) A_e \quad [1]$$

여기서 인접항들의 개수는 3차원일 경우 6개의 인접속도 u 가 제어체적 바깥에 존재한다. 인접계수 a_{nb} 는 제어체적면에서 대류-확산(convection-diffusion)의 복합적 영향을 나타낸다. b 항은 질량생성(mass source) 항으로 실제 압력과의 차이에 의해 발생하며, 압력수정은 이 항을 0으로 만드는 것을 의미한다. 마지막 항 $(p_P - p_E)A_e$ 는 u 제어체적에 작용하는 압력이며, A_e 는 압력이 작용하는 면적이다. 다른 방향에 대한 운동량 방정식도 같은 방법으로 다룰 수 있다. y 축 방향 운동량방정식에 관한 이산화 방정식은 다음과 같다.

$$a_n v_n = \sum a_{nb} v_{nb} + b + (p_P - p_N)A_n \quad [2]$$

3차원의 경우, 마찬가지로 z 축 방향에 대한 이산화 방정식도 유사한 식을 이용할 수 있다. 운동량 방정식은 압력장이 주어지거나 또는 예측되어야만 풀릴 수 있다. 정확한 압력장이 사용되지 않는 한, 결과로 얻은 속도장은 연속방정식을 만족시킬 수 없다. 따라서 예측된 압력장 p^* 에 의해 계산된 불완전한 속도장을 u^*, v^*, w^* 라 하면, 이 '*' 표시된 속도장은 다음과 같은 이산화 방정식의 해로부터 얻어진 결과이다.

$$a_e u_e^* = \sum a_{nb} u_{nb}^* + b + (p_P^* - p_E^*)A_e, \quad [3]$$

$$a_e v_n^* = \sum a_{nb} v_{nb}^* + b + (p_P^* - p_N^*)A_n, \quad [4]$$

$$a_e w_t^* = \sum a_{nb} w_{nb}^* + b + (p_P^* - p_T^*)A_t \quad [5]$$

유동해석의 목적은 p^* 로부터 얻은 '*' 속도장이 점차적으로 연속방정식을 만족시키도록 추측된 압력 p^* 의 개선방법을 찾는 것으로서, 정확한 압력 p 가 식 [6]과 같이 얻어진다고

가정한다.

$$p = p^* + p' \quad [6]$$

여기서 p' 는 압력수정(pressure correction)항이다. 이러한 압력수정에 상응하는 속도성분의 변화를 속도수정(velocity correction)이라 하고, 속도수정 u', v', w' 는 식 [6]과 유사하게 다음 식으로 도입될 수 있다.

$$u = u^* + u', \quad v = v^* + v', \quad w = w^* + w' \quad [7]$$

식 [1]에서 식 [3]을 빼면 다음과 같은 속도수정식을 얻을 수 있다.

$$a_e u_e' = \sum a_{nb} u_{nb}' + (p_P' - p_E')A_e \quad [8]$$

여기서 [8]식의 $\sum a_{nb} u_{nb}'$ 항이 남아있으면 인접위치한 곳에서의 압력수정과 속도수정의 항에도 포함된다. 따라서 속도수정식 계산 영역의 모든 격자점에서 압력수정을 포함하여 취급이 어려워지므로 이 항은 삭제한다. 한편 SIMPLE 알고리즘에 의해 얻은 수렴해는 이 항을 생략함으로써 발생하는 오차를 전혀 포함하지 않으므로 p' 방정식의 구성에서 세부적인 사항은 수렴해의 정확도와는 무관하다. 이 항을 삭제하고 나면 그 결과는 식 [9] 또는 식 [10]과 같다.

$$a_e u_e' = (p_P' - p_E')A_e \quad [9]$$

$$u_e' = d_e(p_P' - p_E') \quad [10]$$

여기서 d_e 는 다음과 같다.

$$d_e \equiv \frac{A_e}{a_e} \quad [11]$$

식 [10]은 속도수정식(velocity-correction formula)이라고 하며 [12]와 같은 식으로도 나타낸다.

$$u_e = u_e^* + d_e(p'_P - p'_E) \quad [12]$$

식 [12]는 u_e 를 산출하기 위한 *표 속도가 압력수정에 상응하여 어떻게 수정되는가를 보여준다. 다른방향의 속도성분에 관한 수정식도 유사하게 표현할 수 있다.

$$v_n = v_n^* + d_n(p'_P - p'_N), \quad [13]$$

$$w_t = w_t^* + d_t(p'_P - p'_T) \quad [14]$$

한편 연속방정식을 압력수정에 필요한 식으로 변화시키되, 밀도 ρ 가 압력에 직접 종속되지 않는다고 가정하고 3차원에 대해 유도하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad [15]$$

$\frac{\partial \rho}{\partial t}$ 항을 적분하기 위하여 밀도 ρ_P 가 그 제어체적에 걸쳐서 지배적이고, 제어체적면에 위치하고 있는 u_e 등의 속도성분이 전체면에 대한 질량유량을 지배한다고 가정한다. 또한 완전 암시(full implicit) 도식에 의하여 $t+\Delta t$ 일 때 속도와 밀도의 값이 시간구간에서 지배적이라 가정하면, 시간 t 에서의 밀도값 ρ_P^0 는

$\frac{\partial \rho}{\partial t}$ 항에만 존재한다. 이러한 가정하에 식 [15]를 적분하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \frac{(\rho_P - \rho_P^0) \Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + [(\rho u)_e - (\rho u)_w] \Delta y \Delta z \\ & + [(\rho v)_n - (\rho v)_s] \Delta z \Delta x \\ & + [(\rho w)_t - (\rho w)_b] \Delta x \Delta y = 0 \quad [16] \end{aligned}$$

모든 속도성분들을 속도수정식에 의한 표현으로 대치한 후 정리하면 다음과 같은 p' 에 관한 이산화방정식을 얻게 된다.

$$\begin{aligned} a_P p'_P = & a_E p'_E + a_W p'_W + a_N p'_N \\ & + a_S p'_S + a_T p'_T + a_B p'_B + b \quad [17] \end{aligned}$$

여기서 각 계수는 다음과 같다.

$$a_E = \rho_e d_e \Delta y \Delta z, \quad [18-a]$$

$$a_W = \rho_w d_w \Delta y \Delta z, \quad [18-b]$$

$$a_N = \rho_n d_n \Delta z \Delta x, \quad [18-c]$$

$$a_S = \rho_s d_s \Delta z \Delta x, \quad [18-d]$$

$$a_T = \rho_t d_t \Delta x \Delta y, \quad [18-e]$$

$$a_B = \rho_b d_b \Delta y \Delta z, \quad [18-f]$$

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + a_T + a_B \quad [18-g]$$

$$\begin{aligned} b = & \frac{(\rho_P^0 - \rho_P) \Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \\ & + [(\rho u^*)_w - (\rho u^*)_e] \Delta y \Delta z \\ & + [(\rho v^*)_s - (\rho v^*)_n] \Delta z \Delta x \\ & + [(\rho w^*)_b - (\rho w^*)_t] \Delta x \Delta y \quad [18-h] \end{aligned}$$

밀도는 주격자점에서만 정의되므로 ρ_e 와 같은 경계면의 밀도값은 적절한 분포함수나 보간법(interpolation method)에 의하여 계산할 수 있다. 식 [18-h]에서 표시된 압력수정식의 b 항은 이산화 연속방정식인 식 [16]의 좌변과 동일함을 알 수 있다. b가 0이면 *표 속도 성분들은 $(\rho_P^0 - \rho_P)$ 의 값과 결합되어 연속방정식을 만족시키며, 더 이상의 압력수정은 불필요하게 된다. b 항은 질량생성(mass source)을 나타내며 압력수정은 이 항이 0이 되도록 한다. 이렇게 수정된 압력 p를 다시 새로운 예측값 p*로 보고 식 [3]에서부터 동일한 방법으로 수렴해를 얻을 때까지 전체과정을 반복한다.

SIMPLE 알고리즘에서 준암시적(semi-implicit)라는 용어는 $\sum a_{nb} u_{nb}$ 가 생략되었다는 것을 의미한다. 이 항은 속도에 관한 압력의 간접적 또는 암시적인 영향을 나타낸다. 즉, 인접한 위치에서의 압력수정은 인접속도에 영향을 줄 수 있으므로 고려중인 위치에서의 속도수정의 원인이 된다. SIMPLE 알고리즘에서는 이 영향을 배제하였으며, 따라서 이 방법은 전적으로 암시적인 것이 아니라 부분적으로 암시적인 것이다.

2.2 나노분말 성장과정

기상합성 반응기 내부에서 생성된 응축핵은 기상내에서 주어진 열역학 및 유체역학적 조건하에서 성장하여 입자를 형성한다. 기상에서의 응축핵의 성장은 크게 다음 두 가지로 나뉜다. 첫째는 응축핵의 표면에서 증기분자의 응축이나 증발에 의해 성장하는 증발-응축(evaporation-condensation)과정과, 둘째로

증기분자 또는 응축핵끼리의 유합(coalescence)에 의해 성장하는 합체(coagulation)과정이다³⁾. 두 과정을 구분짓는 뚜렷한 이론적 차이는 개수농도(number concentration)와 질량농도(mass concentration) 변화이다. 증발-응축과정은 개수농도의 변화가 없는 반면, 입자성장에 따른 입자의 질량변화만 발생하며, 합체과정은 두 입자가 유합되어 하나의 입자를 형성하므로 개수농도의 변화만 유도할 뿐 질량농도의 변화는 없다.

2.2.1 증발-응축과정

증발-응축과정은 자연에서 에어로졸 입자를 생성하는 중요한 기구이며⁴⁾, 기상과 입자상의 물질이동에 기인한다. 에어로졸 입자는 일반적으로 과포화된 기체로부터 입자형성의 자리(site)로 작용하는 작은 입자나 이온에 의해 형성된다³⁾. 공업적으로 널리 응용되고 있는 분무건조공정(spray-drying process)에서 증발-응축과정은 매우 중요하다. 그러나 증발-응축공정에서 입자형성과 초기성장에 관련된 부분은 아직까지 완전히 이해되고 있지 않은 실정이며, 따라서 본 장에서는 증발-응축 과정에 대한 정성적인 기초이론만을 기술하고자 한다.

전술한 바와 같이, 입자로 성장할 수 있는 임계크기(d^*)보다 큰 핵이 기상에서 형성되면 응축에 의해 성장이 일어난다. 이때 성장속도는 과포화도와 입자크기, 그리고 평균자유경로(λ)에 대한 입자크기에 의존한다. 응축핵의 크기가 평균자유경로보다 작은 경우($d_p < \lambda$), 성장속도는 증기분자의 무작위 충돌(random collision)에 의해 지배를 받는다. 응축핵 표면의 단위면적당 증기분자가 이동하여 응축되는 속도(f)는 식 [19]으로 표현된다.

$$f = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad [19]$$

여기서 p 와 T 는 각각 응축증기의 분압과 절대온도를 나타내며, m 은 기체분자의 질량이다. 한편 응축핵의 표면에서 응축된 증기분자가 증발하는 속도는 식 [19]에서 p 는 p_d 로 치환할 수 있으므로, 입자성장에 관여하는 기체분자의 총 응축속도(n_z)는 $(f_{cond} - f_{evap})A_s$ 로서 식 [20]로 표현된다.

$$n_z = \frac{\pi d_p^2 (p - p_d)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad [20]$$

여기서 p_d 는 응축증의 증기압이며 d_p 는 응축핵의 직경이다. 이를 입자부피의 변화율로 변환한 뒤 시간으로 미분하면 다음과 같은 입자성장 속도식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{2M(p - p_d)}{\rho_p N_A \sqrt{2\pi mkT}}, \text{ for } d_p < \lambda \quad [21]$$

반대로 핵의 크기가 평균자유경로보다 큰 경우($d_p > \lambda$)에는 입자성장속도는 증기분자의 무작위 충돌에 의하지 않고, 증기분자의 핵표면으로의 확산속도에 의존한다. 이는 에어로졸 입자의 합체과정과 매우 유사하다. 증기분자가 d_p 의 직경을 갖는 핵의 표면에 응축되는 속도는

$$\frac{dn}{dt} = 8\pi d_p DN \quad [22]$$

이다. 여기서 D 는 핵의 확산계수이며, N 은 단위부피당 핵의 개수이다. 이 식은 동일한

크기와 확산속도를 갖는 핵으로부터 유도되었다. 증기분자가 핵에 비해 매우 작고, 핵의 확산속도가 증기분자의 확산속도(D_v)에 비해 무시될 정도로 작다는 가정하에 식 [22]는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_z = 2\pi d_p D_v N \quad [23]$$

N 을 분압의 항으로 표현하고 전술한 과정을 통해 입자성장속도식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{4D_v M(p - p_s)}{RT \rho_p d_p} \text{ for } d_p > \lambda \quad [24]$$

핵의 입자가 평균자유경로보다 큰 조건에서 입자성장속도는 입자크기에 반비례 관계를 갖는다. 즉, 작은 핵은 빨리 성장하며 큰 핵의 성장은 느려진다.

2.2.1 합체(coagulation)과정

합체란 응축증기분자 또는 입자들이 서로 유합하여 하나의 큰 입자를 형성하는 것으로, 입자 개수농도의 감소로 인한 입자의 성장이다⁵⁾. 따라서 합체속도란 시간에 따른 입자 개수농도의 감소와 입자크기의 증가를 의미한다고 할 수 있다.

합체과정 역시 증발-응축과정과 같이 복잡하며, 특히 다분산(polydisperse) 입자계에서는 정확하게 기술하기가 매우 어렵다. 그러나 대부분의 경우 단순화된 합체이론만으로도 합체에 대한 특성과 개수농도 및 입자크기의 변화와 비교적 잘 일치하므로 본 장에서는 단순 단분산 (simple mono-disperse) 합체에 대해

서만 기술하고자 한다.

합체과정에서 가장 단순한 경우는 단분산된 구형입자의 열적 합체이다⁵⁾. 여기서 입자들은 매 충돌마다 합체가 일어나며 초기 입자크기의 변화가 느리다는 가정이 포함되어 있으며, 이러한 유형의 합체를 Smoluchowski 합체⁴⁾라 한다. 기본적인 접근은 단일 입자의 표면에 다른 입자가 어떻게 확산해 가는가에 초점을 두고 있다. 선택된 입자의 표면에서 입자의 흐름(flux), 즉 단위면적, 단위시간당 입자의 충돌속도는 Fick의 확산 제1법칙으로 주어지며, 입자의 충돌표면에서의 입자농도구배의 해로부터 선택된 입자의 충돌속도를 구하면

$$\frac{dn}{dt} = 8\pi d_p DN \quad [25]$$

이다. 식 [25]의 충돌속도는 개수농도의 변화속도와 같으므로 개수농도의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{dN}{dt} = -KN^2, \quad [26]$$

$$K = \frac{4kTC_c}{3\eta} \quad [27]$$

여기서 K 는 합체계수(coagulation coefficient)이며 η 는 유체 점성도, 그리고 Cunningham 미끄럼 보정계수 (slip correction factor) C_c 는 기체분자의 평균자유경로와 입자크기에 따른 기체의 연속성 가정(입자표면에서 기체분자의 미끄럼 현상)에 대한 보정계수로서 식 [28]와 같이 표현되며, $Kn=2\lambda/d_p$ 로 표현되는 Knudsen 수(Kn)의 함수이다.

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} \left[1.252 + 0.399 \exp\left(-\frac{1.1d_p}{2\lambda}\right) \right] \quad [28]$$

입자가 1 μm 보다 큰 경우에는 미끄럼 보정 인자의 영향을 무시할 수 있어 합체계수는 입도와 무관하다. 그러나 1 μm 보다 작은 입자의 경우에는 입자크기가 작아질수록 합체계수는 증가한다. 총합체효과를 알기 위해 식 [26]을 시간에 대해 적분하면

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K t} \quad [29]$$

여기서 N_0 는 "0"시간(zero time)에서의 초기 개수농도이며 $N(t)$ 는 시간 t 에서의 개수농도이다. 식 [29]를 입자의 크기로 변환하면 다음과 같은 단순 단분산 합체속도를 얻을 수 있다.

$$d(t) = d_0 (1 + N_0 K t)^{1/3} \quad [30]$$

식 [30]은 단순 단분산 입자들이 합체과정에 의한 입자성장 속도식으로 초기 응축핵의 크기와 응축핵 초기농도에 의존함을 알 수 있다.

3. 실험방법

CVC 반응기 내부에서의 분말형성과정에 대한 전산모사 실험방법은 크게 두단계로 나뉘어 수행하였다. 첫 단계는 주어진 열역학 조건에서 반응기 내부의 각 위치에서 속도분포를 SIMPLE 알고리즘을 이용하여 구하였고⁶⁾, 이로부터 기체가 반응기 내부를 통과하는 각

위치에서의 체류시간을 구하였다. 다음 단계는 첫 단계에서 구한 각 위치의 체류시간으로부터 식 [30]의 단순 단분산 합체속도 방정식을 이용하여 반응기 내부에서의 합체에 의한 성장과정을 수치적으로 계산하였다. 상기의 두 단계로 계산되어진 최종 분말의 입도를 동일한 조건에서 수행된 실험결과와 비교하였다.

3.1 반응기 내부에서의 속도장 계산

SIMPLE 알고리즘을 이용한 반응기 내부에서의 온도와 속도분포는 유체의 정상상태 (steady state), 즉 질량보존(식 [31]), 운동량보존(식 [32]), 에너지보존(식 [33])에 대한 해를 구함으로써 결정되었으며, 각 상태의 방정식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot \rho \mu = 0 \quad [31]$$

$$u \cdot \nabla \rho u = -\nabla p + \nabla \cdot \nabla \mu u \quad [32]$$

$$u \cdot \nabla \rho C_p T = \nabla \cdot k \nabla T \quad [33]$$

여기서 ρ 는 기체의 밀도, u 는 속도, p 는 압력 μ 는 기체의 밀도이며, C_p 는 기체의 비열 (specific heat), k 는 기체의 열전도도, T 는 절대온도이다. 수치해석은 FORTRAN compiler를 이용하여 수행하였다. 원통형의 반응관에 대해 2차원 대칭 상단부에서 유체흐름방향으로 102 격자, 반지름 방향으로 17 격자로 나누어 각 격자에서의 열과 유체방정식의 해를 구하였다. 이 때 유체는 모든 범위에서 밀도가 균일한 비압축 조건을 가정하였다. 상기의 조건에서 반응기 내부에서의 온도분포와 속도분포를 구하였고, 속도분포로부터 각 격자점에서의 유체속도를 거리로 나누어 체류시간을 계산하였다.

3.2 합체에 의한 TiO₂ 나노분말의 성장 모사

합체에 의한 입자성장은 전술한 단순 단분산 합체 방정식(식 [30])을 이용하여 각 격자점에서의 입도를 계산하였다. d_0 는 TiO₂ 단량체의 직경이며, N_0 는 단량체의 초기농도를 계산하여 대입하였다. 입자성장은 반응기 내부 60 cm의 평형온도 영역에서만 수행되었다.

TiO₂ 합성에 대한 실험조건은 다음과 같다. 전구체로 TTIP를 분당 0.376 ml의 속도로 기화기내로 유입하여 기화시킨후, 수송기체인 헬륨을 이용하여 1.0 lpm의 속도로 기화된 전구체와 함께 반응기 내로 주입하였다(그림 1 참조). 산소는 1.0, 1.5, 2.0 lpm의 속도로 직접 반응기 내로 주입하였다. 반응기 내부에서 전구체는 산소와 급격히 반응하여 TiO₂ 단량체를 형성하고 단량체끼리의 합체에 의해 TiO₂ 분말입자의 성장이 일어난다. 이때 반응온도는 1000℃였으며, 반응압력은 10 mbar를 유지하였다. 최종 합성된 TiO₂ 분말에 대해 XRD를 이용하여 상분석을 실시하였고, 각 상

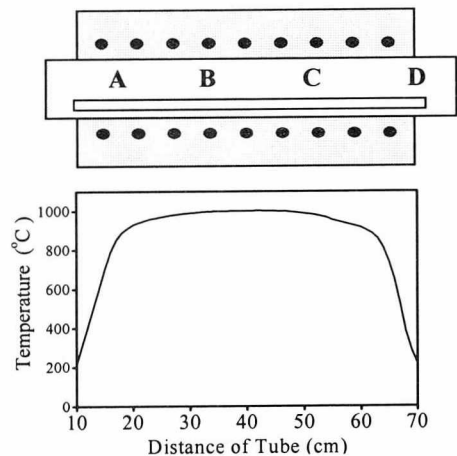


Fig. 1 Temperature profile in CVC reactor.

의 주피크로부터 계산한 평균결정입도를 전산 모사한 결과와 상호 비교하였다.

4. 결과 및 토의

4.1 반응기 내부의 온도 및 속도분포

그림 2에 SIMPLE 알고리즘을 이용하여 구한 CVC 반응기 내부의 온도분포를 나타내었다. 공정변수로 변화시킨 산소의 유량에 상관 없이 온도분포는 일정한 값을 나타내는 것으로 나타났다. 한편 반응기 내부에서 관의 직경방향으로는 온도구배가 없으며, 단지 기체의 흐름방향으로만 온도구배가 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 반응관의 내경이 30 mm로 매우 작기 때문이며, 온도구배에 따른 직경방향으로의 기체의 대류현상은 없었음을 의미한다.

그림 3은 각 산소유량 조건에서 구한 유체의 속도분포를 나타내고 있다. 속도분포의 뚜렷한 구별을 위하여 매 5개 격자마다 하나씩 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응관 벽에서의 유체의 속도는 0이며 관의 양 끝단

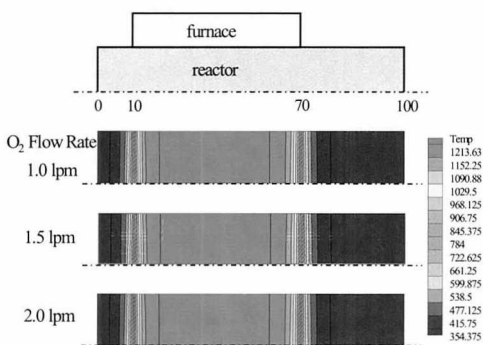


Fig. 2 Temperature distribution in CVC reactor simulated by SIMPLE algorithm at various oxygen flow rates of 1.0, 1.5 and 2.0 lpm.

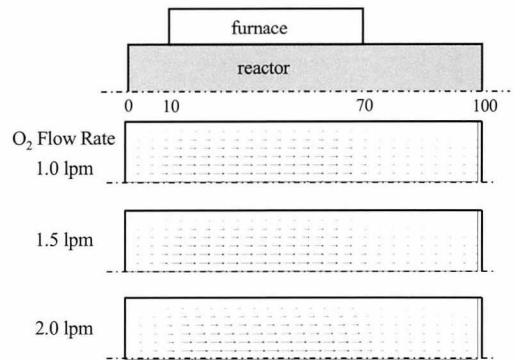


Fig. 3 Gas velocity distribution in CVC reactor simulated by SIMPLE algorithm at various oxygen flow rate of 1.0, 1.5 and 2.0 lpm.

보다 중심부에서 가장 빠른 속도를 나타내었다. 이는 전형적인 관내 흐름의 양상을 잘 보여주는 결과이다.

4.2 합체에 의한 TiO₂ 나노분말의 성장

그림 3의 결과에서 관의 중심축을 따라 형성된 각 격자점의 속도분포에 격자길이를 곱하여 각 격자를 통과하는 시간을 구하고, 이 시간을 식 [30]에 대입하여 합체에 의해 일어나는 입자성장을 그림 4에 도시하였다. 이 때 이론적으로 계산된 d_{p0} 는 0.4 nm였다. 또한 주어진 기체유량 및 반응온도와 압력조건에서 초기농도 N_0 와 합체계수 K 를 각각 계산한 후 식 [30]에 대입하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 반응이 시작되는 초기에 핵의 급격한 성장이 일어난 후, 식 [30]의 시간지수인 세제 공급에 비례하며 성장이 일어남을 알 수 있다. 초기의 급격한 입자성장은 높은 과포화도에서 기인하는 높은 초기농도 때문이다. 주어진 전구체 유량과 산소유량 조건에서 계산된

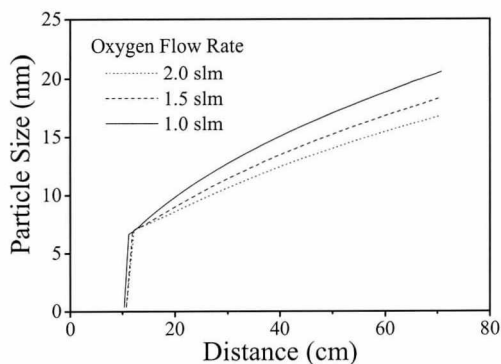


Fig. 4 Computer simulation results for the growth of TiO_2 nano powder in CVC reactor.

TiO_2 단량체의 초기농도 N_0 값은 약 $\sim 10^{10}/\text{cm}^3$ 으로써 매우 높은 값을 가진다⁵⁾. 그러나 산소유량 증가하여 초기농도가 감소하여도 성장초기의 입도는 모든 산소유량 조건에서 약 7 nm의 입도를 유지하는 것으로 나타났다. 이는 산소유량증가에 따른 초기농도이 변화가 2/3 정도로 감소할 뿐, 지수는 변화하지 않기 때문이다. 즉, 입자의 성장이 초기농도의 세제곱근에 비례하기 때문에, 2/3에 해당하는 초기농도의 감소는 입자성장에 크게 영향을 미치지 않는다.

한편 높은 초기농도 조건에서 성장초기의 7 nm의 입자크기로 성장하는데 걸리는 시간(t)은 약 $0.2 \mu\text{s}$ 로서 전체 체류시간(평균 7 ms)에 비해 매우 짧은 시간내에 일어나는 반면, $t > 0.2 \mu\text{s}$ 의 영역에서는 그림에서와 같이 시간에 대해 세제곱근에 비례하며 입자가 성장하였다. 이에 대한 첫 번째 이유로는 성장초기 합체에 의해 입자가 성장하면서 입자농도가 지수적으로 급격하게 감소(그림 5 참조)하며, 부피변화의 세제곱근에 비례하는 입자크기의 변화가 작은 입도영역에서 더욱 크게 나

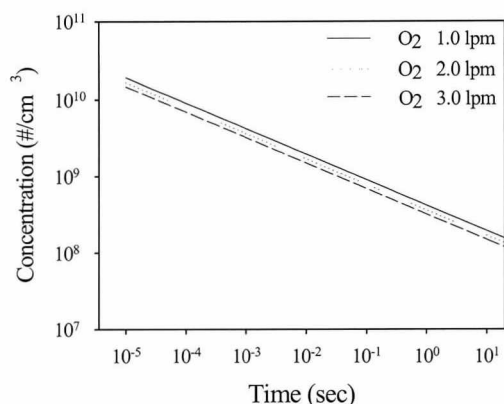


Fig. 5 Variations of concentration of condensing vapor molecule with increasing growth time of TiO_2 nano powder.

타났기 때문이다⁵⁾. 두 번째 이유는 합체에 의해 입도가 증가할수록 미끄럼보정계수의 영향이 감소하여 합체계수가 지수적으로 감소하기 때문이다(그림 6 참조). 따라서 $0.2 \mu\text{s}$ 이하에서는 입자성장이 빠르게 일어나는 반면 그 이상에서는 입자성장이 느리게 일어난다⁶⁾.

산소유량이 1.0, 1.5, 2.0 lpm으로 증가하면서 최종 생성되는 TiO_2 입자의 크기는 각각 20 nm, 18 nm, 17 nm로 점차 감소하였다. 이는

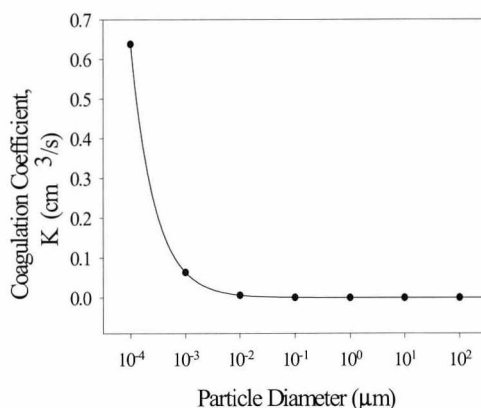


Fig. 6 Variation of coagulation coefficient, K , with increasing particle diameter.

산소유량이 증가할수록 초기입자농도와 체류 시간이 감소하기 때문이다. 표 1에 주어진 산소유량 조건에서 초기입자의 농도와 속도분포로부터 계산된 체류시간의 변화를 나타내었다.

Table 1. Variations of initial particle concentration and residence time at each oxygen flow rates.

O ₂ Flow (lpm)	Total Flow (lpm)	Initial Concentration (#/cm ³)	Residence Time (ms)
1.0	2.0	12.04×10 ¹⁰	8.4
1.5	2.5	9.63×10 ¹⁰	6.6
2.0	3.0	8.03×10 ¹⁰	5.6

4.3 실험적 결과와 수치해석적 결과의 비교

그림 4의 결과에 대한 실험적인 관찰을 위해 TTIP를 이용하여 제조한 TiO₂ 나노분말에 대해 분말특성을 평가하였다. 그림 7에는 그림 1의 반응기 내부의 각 부위에서 채취한 분말의 X-선 회절결과이다. A, B, C 위치에서 채취한 분말의 경우 모두 rutile 상으로 이루어져 있는 반면, D 위치에서 채취한 분말은 anatase 상이었다.

그림 8은 산소유량에 따른 TiO₂ 나노분말의 평균결정입도를 각 위치별로 나타낸 그림이다. A~C 위치에서 채취된 rutile 분말의 평균결정입도는 모두 40 nm 이상이었으며 A에서 C 위치로 갈수록 입도가 약간 감소하는 것으로 나타났다. 반면 D 위치에서 채취한 anatase 분말의 경우, 평균결정입도는 20 nm

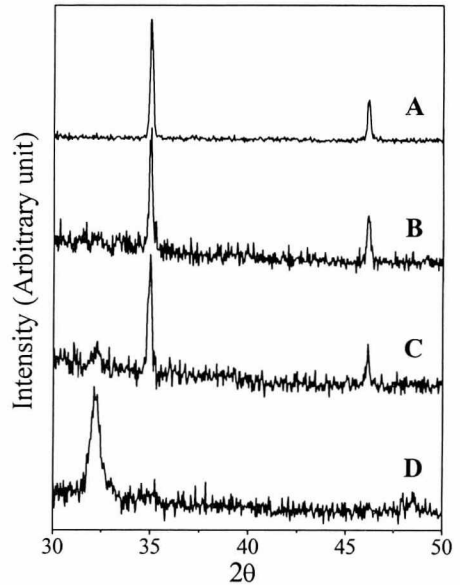


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of TiO₂ nano powders collected at A, B, C and D position of CVC reactor depicted in Fig. 1. (Fe target)

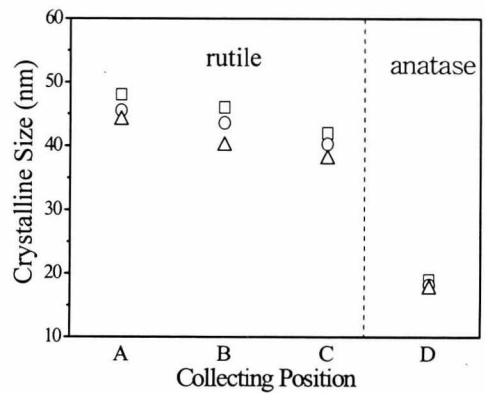


Fig. 8 Crystallite sizes of TiO₂ nano particles collected at A, B, C and D positions in CVC reactor as a function of oxygen flow rates of 1.0, 1.5 and 2.0 lpm.

이하로 급격하게 감소하였다. 표 2에 각 위치에서 수거된 분말의 평균결정입도와 전산모사에 의해 계산된 분말입도를 비교하여 나타내었다.

Table 3-2 Comparison of crystallite sizes TiO₂ nano powder collected at A, B, C, and D position in CVC reactor sizes.

O ₂ Flow Rate (lpm)	Crystallite Size, Exp./Cal. (nm)			
	A	B	C	D
1.0	49 / 10	47 / 14	44 / 18	20 / 20
1.5	46 / 9	45 / 13	43 / 16	19 / 18
2.0	44 / 8	41 / 12	39 / 15	17 / 17

D 위치에서 채취된 TiO₂ 분말의 평균결정입도는 식 [30]를 이용하여 수치적으로 계산된 분말의 입도와 유사한 값을 갖는다. 반면 표 1의 체류시간을 증발-응축과정에 의한 입자성장 속도식인 식 [21]에 대입하여 계산한 입도는 평균 0.7 nm로서 D 위치에서 채취된 TiO₂ 분말의 평균결정입도(평균 19 nm)보다 훨씬 작은 값을 갖는다. 이 결과는 반응기 내부의 기체 속도분포를 수치해석하여 구한 체류시간이 실제의 값과 일치함을 의미하며, CVC 반응기 내부에서 TiO₂ 나노분말은 응축이 아닌 합체과정에 의해 형성됨을 뒷받침한다.

한편 A~C 위치에서 채취된 TiO₂ 나노분말의 평균결정입도는 수치적으로 계산된 분말입도보다 큰 값을 갖는다. 합체에 의한 입자성장시, A 위치에서 C 위치로 갈수록 TiO₂ 분말은 시간의 세제곱근에 비례하며 성장한다는 점을 고려할 때, 이러한 결과는 A~C 위치에서 수치해석적으로 계산된 크기를 갖는

TiO₂ 분말이 반응기 내부에 응축된 후 고온으로 유지되는 동안 소결에 의해 입도가 증가하였기 때문으로 사료된다. 그러나 실온으로 유지되는 D 위치에서는 분말의 소결이 일어나지 않으므로 수치해석적 결과와 실험적 결과가 동일하게 나타났다.

Banfield 등⁷⁾은 모든 온도영역에서 rutile 상 TiO₂가 이 anatase 상보다 안정하며, anatase에서 rutile로의 상변화는 온도 이외에 입도에 의해서도 일어나며, 이러한 상변화를 일으키는 임계입도(critical size)는 14 nm라고 보고하였다. 이 보고를 토대로 할 때 A, B 및 C 위치에서 수거된 40 nm 이상의 조대한 분말은 애초부터 생성된 것이 아니라, 표 2의 전산모사에 의해 계산된 크기를 갖는 anatase 상 분말이 고온의 반응관내에서 10분간 유지되는 동안 소결에 의해 입자가 성장하였고, 입자성장예 따라 anatase상에서 rutile상으로 상변화가 일어난 것이다. 한편 본 연구에서 나타난 anatase-to-rutile 상변태의 임계입도는 ~25 nm로 Banfield가 보고한 입도보다 약간 큰 값을 갖는 것으로 나타났는데, 이에 대해서는 추후 보다 구체적인 실험이 요구된다.

5. 결 론

SIMPLE 알고리즘을 이용하여 반응기 내부의 유동장을 해석함으로써 실제에 가까운 기체의 체류시간을 계산하였다. 계산된 체류시간을 이용하여 합체에 의한 입자성장을 조사한 결과, 수치해석적으로 구한 TiO₂의 평균입도는 18.3 nm로서, 실험적으로 측정된 입도(평균 18.6 nm)와 거의 정확하게 일치하였다. 반면 증발-응축에 의한 입자성장시 계산된 입도는 0.7 nm 이하로서 실험적 결과와 큰

산소유량이 증가할수록 초기입자농도와 체류 시간이 감소하기 때문이다. 표 1에 주어진 산소유량 조건에서 초기입자의 농도와 속도분포로부터 계산된 체류시간의 변화를 나타내었다.

Table 1. Variations of initial particle concentration and residence time at each oxygen flow rates.

O ₂ Flow (lpm)	Total Flow (lpm)	Initial Concentration (#/cm ³)	Residence Time (ms)
1.0	2.0	12.04×10 ¹⁰	8.4
1.5	2.5	9.63×10 ¹⁰	6.6
2.0	3.0	8.03×10 ¹⁰	5.6

4.3 실험적 결과와 수치해석적 결과의 비교

그림 4의 결과에 대한 실험적인 관찰을 위해 TTIP를 이용하여 제조한 TiO₂ 나노분말에 대해 분말특성을 평가하였다. 그림 7에는 그림 1의 반응기 내부의 각 부위에서 채취한 분말의 X-선 회절결과이다. A, B, C 위치에서 채취한 분말의 경우 모두 rutile 상으로 이루어져 있는 반면, D 위치에서 채취한 분말은 anatase 상이었다.

그림 8은 산소유량에 따른 TiO₂ 나노분말의 평균결정입도를 각 위치별로 나타낸 그림이다. A~C 위치에서 채취된 rutile 분말의 평균결정입도는 모두 40 nm 이상이었으며 A에서 C 위치로 갈수록 입도가 약간 감소하는 것으로 나타났다. 반면 D 위치에서 채취한 anatase 분말의 경우, 평균결정입도는 20 nm

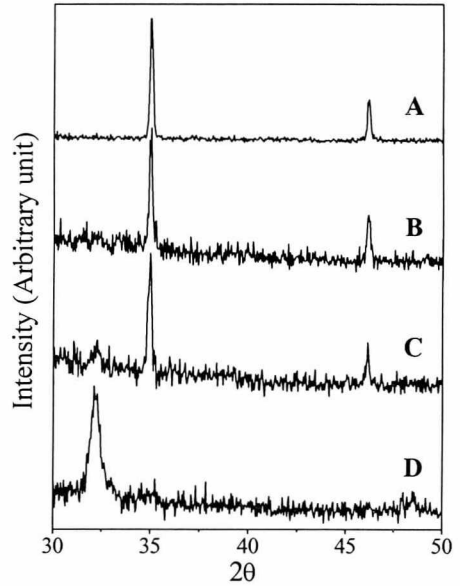


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of TiO₂ nano powders collected at A, B, C and D position of CVC reactor depicted in Fig. 1. (Fe target)

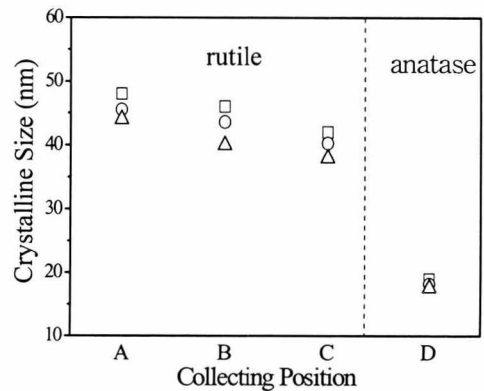


Fig. 8 Crystallite sizes of TiO₂ nano particles collected at A, B, C and D positions in CVC reactor as a function of oxygen flow rates of 1.0, 1.5 and 2.0 lpm.