

화학기상응축 공정에서 TiO_2 나노입자 특성에 미치는 반응온도와 전구체 농도의 영향 - Part I: SMPS를 이용한 실시간 입자특성 평가

이창우 · 유지훈 · 임성순 · 윤성희 · 이재성[†] · 좌용호*

한양대학교 재료화학공학부

*한양대학교 생산공학과

Effects of Temperature and Precursor-concentration on Characteristics of TiO_2 Nanoparticles in Chemical Vapor Condensation Process -Part I: Real-time Particle Characterization by SMPS

Chang-Woo Lee, Ji-Hun Yu, Sung-Soon Im, Sung-Hee Yun, Jai-Sung Lee[†] and Yong-Ho Choa*

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791 Korea

*Department of New-Materials Technology, Hanyang University, Ansan 426-791 Korea

(2003년 4월 23일 받음, 2003년 5월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Properties of nanoparticles synthesized during gas phase reaction were studied in terms of particle behaviors using real-time particle characterization method. For this study, TiO_2 nanoparticles were synthesized in the chemical vapor condensation process(CVC) and their in-situ measurement of particle formation and particle size distribution was performed by scanning mobility particle sizer(SMPS). As a result, particle behaviors in the CVC reactor were affected by both of number concentration and thermal coagulation, simultaneously. Particularly, growth and agglomeration between nanoparticles followed two different ways of dominances from coagulations by increase of number concentration and sintering effect by increased temperature.

Key words CVC process, real-time particle characterization, coagulation, sintering, SMPS

1. 서 론

최근 기능성 나노재료를 이용한 물리, 광학, 자기적 특성향상에 관한 연구가 세계적으로 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ Bottom-up에 의해 제조되는 기능성 나노구조재료에서, 나노분말은 출발원료로 사용되므로 나노분말의 특성은 최종 재료의 응용물성에 많은 영향을 미친다. 따라서 분말자체의 구조와 특성을 제어하면서 고순도를 갖는 나노분말을 제조하는 것은 기능성 나노구조 재료의 제조에 있어 반드시 해결되어야 할 중요한 과제이다. 이러한 요구조건을 만족하는 나노분말의 제조방법으로 기상합성법의 하나인 화학기상응축법(chemical vapor condensation, 이하 CVC라 함)이 대두되고 있다. CVC 공정은, 다른 기상합성법에 비하여, 공정이 간단하고 수율이 높은 장점과 함께 공정에 적용할 수 있는 재료가 산화물, 탄화물 등의 세라믹 이외에도 금속, 합금계와 복합형 등으로 다양하기 때문에 나노입자의 합성과 미세구조 및 특성제어에 있어서 매우 유리한 공정으로 평가 받고 있다.⁵⁻⁸⁾ 그러나 공정의 여러 가지의 장점에도 불구하고 분말형성

과정과 같이 최종 분말특성을 제어할 수 있는 제조공정 상 기초적인 연구가 부족한 실정이다. 이는 전구체의 화학적 성질에 대한 이해가 부족하고, 기상에서의 전구체 분해 및 화학반응의 열역학적 이해가 충분하게 이루어지지 않기 때문이다. 또한, 무엇보다도 분말의 형성이 매우 빠른 시간 내에 이루어지므로 그 과정을 실시간에서 실험적으로 추적하는 것이 불가능하기 때문이다.

실시간 입자특성평가(real-time particle characterization) 방법은 이와 같은 어려움을 극복하고 분말 형성 단계에서 직접 입자를 포집, 분석할 수 있기 때문에 실제 반응관 내에서 일어나는 입자의 발생, 이동, 성장을 이해하는 데에 매우 중요한 정보를 제공한다. SMPS(scanning mobility particle sizer)는 최근 그 유용성이 크게 대두되고 있는 실시간 입자특성평가 장비이다. SMPS는 유체 내에 존재하는 나노크기 입자의 전기동역학적인 거동을 이용하여 분말의 입도와 입도분포를 측정하는 장비로서, 입도에 의존하는 전기적 유동성이 동일한 입자들을 크기별로 분류하는 DMA(differential mobility analyzer)와 입자 개수 농도를 측정하는 CPC(condensation particle counter)로 구성되어 있다(Fig. 1 참조). SMPS는 다른 입도분포 측정장치와는 달리, 입자의 단일분산을 위한 예비처리 없이 짧은 시간동안에 입자들의 크기분포를 정확

[†]E-Mail : jslee@hanyang.ac.kr

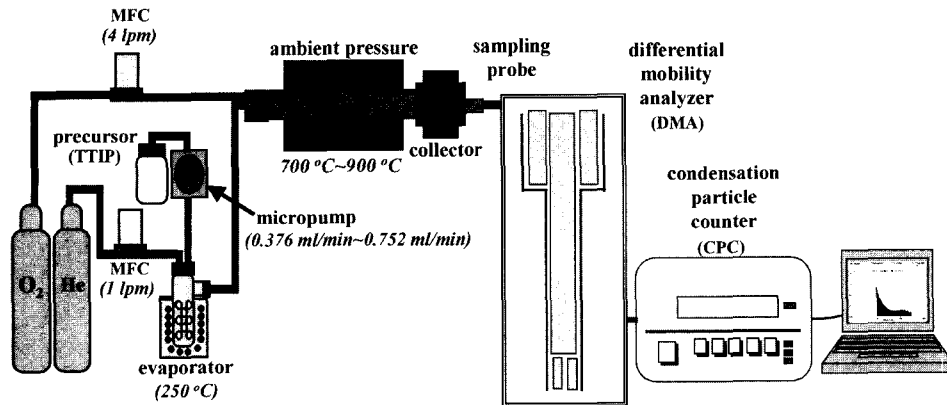


Fig. 1. Schematic diagram of CVC process and SMPS system for synthesis of TiO_2 nanoparticles and real-time particle characterization.

하게 측정할 수 있다. 더욱이 입자측정 도중에 발생하는 입자간의 응집이나 흡착과 같은 현상을 배제할 수 있으므로 높은 신뢰도를 갖는 단분산 입자의 크기분포를 분석할 수 있는 장점이 있다.^{9,10)}

본 연구에서는 CVC 반응기에서 일어나는 분말형성거동을 연구하기 위해서 공정변수에 따른 입자거동과 분말 특성의 변화를 SMPS를 이용하여 조사하였다. 이를 위하여 광촉매재로 널리 사용되고 있는 TiO_2 나노분말을 CVC 공정으로 제조하였고, 동시에 CVC 반응기 내부에서 형성되는 TiO_2 나노입자를 직접 채취하여 각 입자의 크기와 크기분포를 SMPS를 이용하여 실시간으로 분석하였다. 이 때 CVC 공정변수에 따른 입자특성의 변화를 제어하기 위하여 전구체 유량과 반응온도를 변화시켰으며, 실시간 입자특성평가 결과는 TEM을 이용한 TiO_2 나노분말의 미세구조 분석결과와 비교하여 CVC 반응기 내부에서의 TiO_2 나노입자들의 거동과 분말특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에 TiO_2 나노입자를 합성하기 위한 CVC 공정과 실시간 입자특성평가를 위한 SMPS로 구성된 실험장치를 나타내었다. 본 연구에서는 TiO_2 나노입자를 합성하기 위하여 titanium-tetraisopropoxide (TTIP)를 전구체로 사용하였으며, 전구체는 마이크로펌프를 이용하여 일정한 주입속도로 기화기에 공급하였다.^{11,12)} CVC 반응기 내에서 형성되는 입자의 특성을 변화시키기 위해서 전구체를 분당 0.376 ml와 0.752 ml의 속도로 주입하였고, 반응온도는 700°C, 800°C 그리고 900°C로 변화시켰다.

CVC 반응기 내에서 형성된 TiO_2 나노분말의 특성과 거동을 실시간으로 분석하기 위하여 Fig. 1에서와 같이, CVC 포집부의 끝부분에 흡입탐침을 설치하여 TiO_2 분말을 채취하였다. 채취된 TiO_2 분말을 깨끗하게 걸러진 공기를 이용하여 희석시킨 후 SMPS로 유입시켰다. 공기희석기를 통과한 중분산 입자(polydisperse particles)들은 중화기(neutralizer)를 통과하면서 수많은 이온과 충돌

하고, 확산 하전현상에 의하여 각각의 입자크기마다 동일한 전하량을 갖는 평형상태를 이루게 함으로써 동일한 전기적 유동성을 갖는 단분산 입자(mono-disperse particle)들만 DMA를 통과하게 된다. DMA를 통과한 단분산 입자들을 CPC로 유입시켜 입자 개수농도를 측정하였다. 이 때 DMA의 내부와 외부원통 사이의 전압은 18~9800 V의 범위 내에서 변화시킴으로써 10~305 nm 범위에 해당하는 단분산 입자들에 대해 실시간 입자특성을 분석하였다. 실시간 입자특성 평가 결과를 정량적으로 분석하기 위해, 충돌포집기(impact collector)를 이용하여 희석공기내에 존재하는 TiO_2 분말을 포집하였다. 포집된 분말에 대해 X-선 회절(XRD)을 이용하여 TiO_2 결정상을 분석하였고, 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 입도, 형상, 응집도, 입도분포 등의 미세구조를 관찰하였으며 SMPS 결과와 비교하여 입자의 특성변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실시간 입자평가

Fig. 2는 전구체 유량과 반응온도에 따른 TiO_2 나노입자의 입도분포를 SMPS를 이용하여 측정한 결과이다. 전구체 유량이 각각 (a) 0.376 ml/min과 (b) 0.752 ml/min인 두 조건의 입도분포를 비교해보면, 높은 전구체 유량인 (b)의 입도분포가 (a)에 비해 다소 조대한 입도영역에서 분포를 나타내고 있다. 즉 높은 전구체 유량 조건에서 더욱 큰 입자들이 형성되었음을 나타낸다. 이러한 현상은 두 전구체 유량 조건에 대해 동일한 반응온도의 입도분포를 비교하였을 경우에도 같은 결과를 보여주고 있다. 이에 대해 Yu¹³⁾는 다음과 같이 설명하고 있다. 즉, 동일한 반응온도에서 전구체 유량이 증가하게 되면, CVC 반응기 내부에서 단위부피당 존재하는 TiO_2 응축증기분자(또는 TiO_2 단량체)의 개수농도가 증가할 뿐만 아니라, 응축증기분자간의 평균자유경로(mean free path)가 감소하게 되어 이들의 충돌이 빈번하게 되므로 더 큰 입자의 TiO_2 분말이 형성된다고 보고하였다. 특히 응축증기

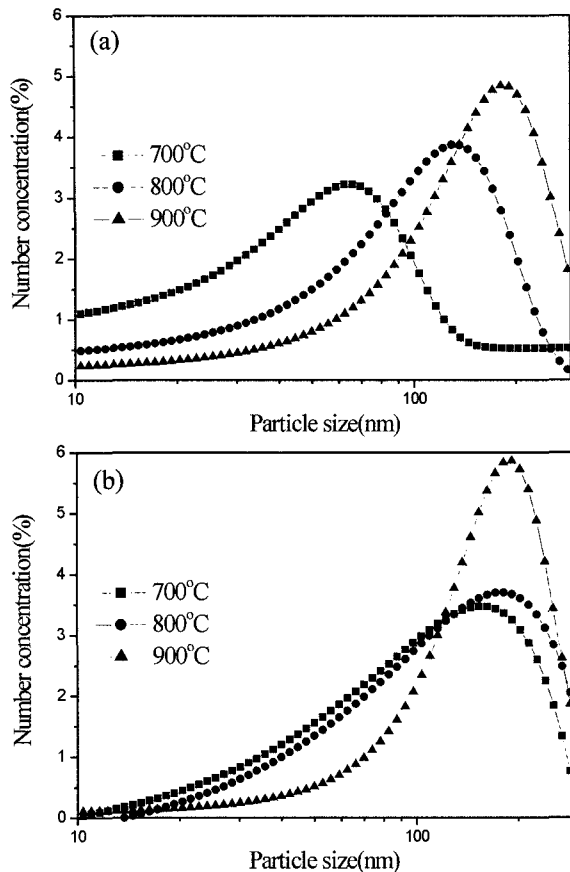


Fig. 2. Particle size distributions from SMPS measurements for TiO₂ nanoparticles synthesized under various reaction-temperature conditions with precursor flow rate of (a) 0.376 ml/min, and (b) 0.752 ml/min.

분자 개수농도 증가에 따른 TiO₂ 분말의 입도 증가는 충돌이 주도적으로 작용하는 합체(coagulation)과정에 의한 것이라 설명하였다. 다시 말해 높은 전구체 유량조건에서는 TiO₂ 응축증기분자와 초기 입자의 농도가 높고, 분자 또는 입자간의 거리가 짧으므로, 분자-분자 또는 입자-입자간의 충돌 빈도가 높아져 입자의 응집과 성장이 활발하게 일어난다. 따라서 최종 형성되는 TiO₂ 나노분말의 입도는 전구체 유량이 높을수록 증가하는 것이다.

한편 동일한 전구체 유량의 조건(Fig. 2(a) 또는 Fig. 2(b))에서 반응온도가 증가할수록 실시간으로 측정된 TiO₂ 나노분말의 입도분포가 조대한 입도영역으로 이동되며 분포의 폭이 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 입자성장 과정에서 온도가 증가하면 두 입자사이의 물질이동이 빠르게 일어나므로 입자성장이 촉진된다. 즉, 물질 이동속도는 온도에 비례한다. 기상에서 합체에 의해 입자가 형성되는 경우, 입자성장의 기본적인 접근은 하나의 입자의 표면에 다른 입자가 얼마나 빨리 이동해 가는가에 초점을 두고 있다. 여기서 매 충돌마다 합체가 일어난다는 가정 하에서, 기상에서의 입자형성과정은 단위시간당 입자간의 충돌속도(물질이동 속도에 해당)에 의존하게 된다. 따라서 기상에서 입자간의 충돌속도가 빠를수록 조대한

입자가 형성된다. 이때의 충돌에 따른 속도 비례상수 - 정확하게 합체계수(coagulation coefficient, K)라 함 - 는 온도에 비례관계를 갖는다. 따라서 온도가 높아지면 합체계수가 증가하므로 충돌속도가 빨라지고 이는 합체과정에 의한 입자의 성장을 가속화시킨다.¹⁴⁾

또한 반응온도 증가에 따른 입도분포 폭의 감소는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 저온에서는 입자들간의 충돌속도가 낮으므로 미처 충분히 충돌하지 못한 작은 입자들이 다량 존재함으로써 입도분포의 폭이 넓으나, 고온에서는 입자충돌이 충분히 일어나므로 작은 입자의 양이 감소하게 된다. 또한 어느 정도 입자가 성장한 후에는 입자성장에 따른 초기입자의 농도와 성장한 입자들간의 평균자유경로가 급격하게 감소하므로 큰 입자는 성장에 제약을 받게 된다. 따라서 고온에서 충분히 입자성장이 일어난 경우, 저온에 비해 입도분포의 폭이 감소하는 것으로 사료된다. 이에 대해 Seto 등은, 반응기 내에서 반응온도 증가에 따른 입자의 응집 및 성장이 활발해질 경우, 초기입자들이 서로 충돌하여 형성된 응집체를 치밀화 시키면서 입자성장이 이루어지고, 이후 응집체의 크기는 크게 변화하지 않는다고 보고한 바 있다.¹⁰⁾ 즉 일정크기 이상으로 입자성장이 일어난 후에는 입자성장 속도가 둔화되면서 점점 균일해 진다는 것을 의미하고 이는 Fig. 2에서 온도증가에 따른 입도분포 폭의 감소를 뒷받침하고 있다.

실제 CVC 공정에서 반응온도, 전구체 유량과 같은 공정변수는 TiO₂ 나노입자 형성과정에 관여하는 열역학적 또는 유체역학적인 반응인자에 영향을 미친다. 반응인자에는 응축증기분자의 과포화도, 분자 또는 입자들간의 충돌율, 기체흐름의 형태, 반응관 내에서의 체류시간 등이 있으며, 이러한 반응인자는 최종 형성되는 TiO₂ 나노분말의 입도나 입도 분포와 같은 분말특성에 깊이 관여할 것으로 예상된다. 그러나 온도에 따른 각 반응인자의 열역학 또는 유체역학적인 관계는 복잡할 뿐만 아니라, 분말특성과 관련지어 해석할 때에는 각각의 상호관계에 대한 깊은 이해가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 이에 대한 분석을 생략하며, 후속되는 연구에서 반응인자를 이용한 공정변수와 분말특성의 관계를 해석하였다.

3.2. 분말특성 평가

Fig. 3에는 각 조건에서 제조된 TiO₂ 분말에 대한 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 전구체 유량이 분당 0.376 ml인 경우(Fig. 3의 (a)), 모든 반응온도 조건에서 준안정상인 anatase상이 형성되었으며, 전구체 유량이 분당 0.752 ml인 조건에서는(Fig. 3의 (b)), 고온인 900°C에서 소량의 안정한 rutile상이 형성되었다. Hwang 등¹⁵⁾은 분말 형성과정에서 준안정상이 안정상보다 우선적으로 생성되는 것에 관해, 임계핵의 크기보다 작은 입자에서는 입자내부의 압력차에 의하여 준안정상이 안정상보다 우선적으로 생성되며, 또한 기상공정에서는 이온이나 전자가 불균질 핵생성의 자리로 작용함으로써 준안정상도 쉽

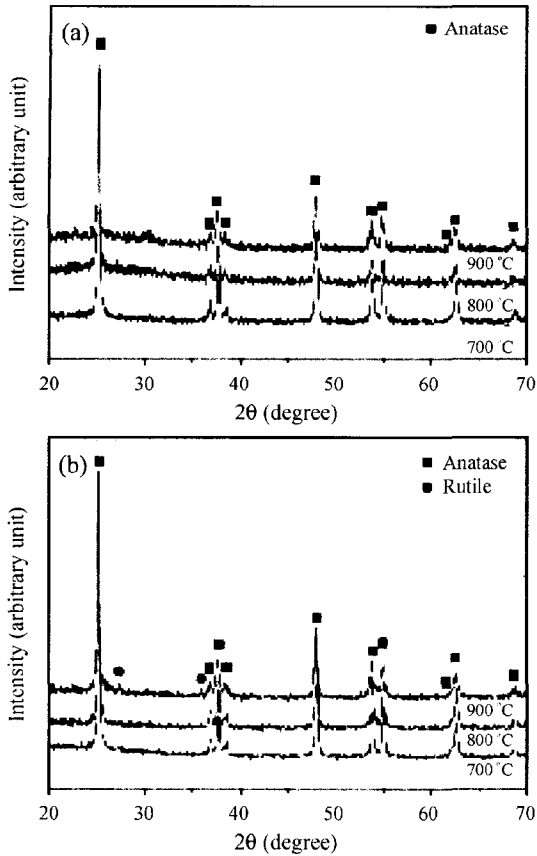


Fig. 3. XRD patterns of TiO_2 nanopowder produced under various temperature conditions with precursor flow rate of (a) 0.376 ml/min and (b) 0.752 ml/min in CVC process.

Table 1. Phase fraction of TiO_2 nanopowders synthesized at each precursor flow rate and reaction temperature condition.

Temperature (oC)	Phase fraction			
	0.376 ml/min		0.752 ml/min	
	Anatase (%)	Rutile (%)	Anatase (%)	Rutile (%)
700	100	-	100	-
800	100	-	100	-
900	100	-	92.4	7.6

계 핵생성을 일으킬 수 있다고 보고하였다. 본 연구결과에서도 기상에서의 TiO_2 분말형성은 기상에 존재하는 이온이나 전자를 핵생성 자리로 하여 준안정상인 anatase 상이 우선적으로 형성되어 성장한 것으로 판단된다. Table 1에 각 조건에서의 anatase상과 rutile상의 상분율을 정량적으로 나타내었다.

Fig. 4와 5에 TEM을 이용하여 관찰한 TiO_2 나노분말의 미세구조 결과를 나타내었다. 제조된 입자들의 형상은 공정조건에 상관없이 모두 구형의 형상을 띄고 있으며 미세한 입자들과 조대한 입자들이 함께 존재하고 있음을 확인하였다. 우선 전구체 유량이 0.376 ml/min일 때 (Fig. 4)를 살펴보면 반응온도가 700°C인 경우(Fig. 4(a)), 대부분의 입자들은 약 50 nm 이하의 크기를 갖고 있으며, 미세한 입자들과 성장 혹은 응집된 입자들이 함께 존재하여 넓은 입도분포를 나타내고 있다. 이후, 반응온도가 증가할수록 (Fig. 4(b), (c)) 입자가 성장하여 분말의

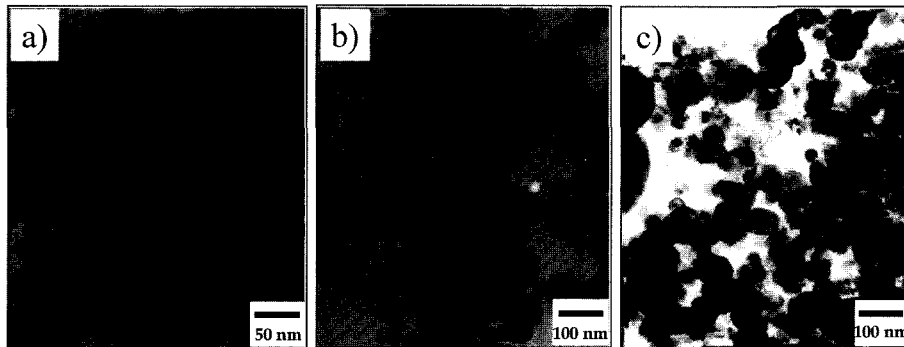


Fig. 4. TEM micrographs of TiO_2 nanoparticles synthesized at (a) 700°C, (b) 800°C, and (c) 900°C with precursor flow rate of 0.376 ml/min.

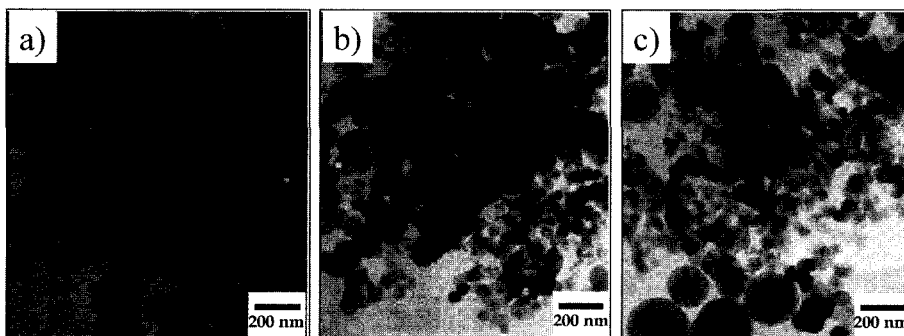


Fig. 5. TEM micrographs of TiO_2 nanoparticles synthesized at (a) 700°C, (b) 800°C, and (c) 900°C with precursor flow rate of 0.752 ml/min.

평균입도가 증가하고 입자의 입도분포가 균일해졌음을 알 수 있다. 마찬가지로 전구체 유량이 0.752 ml/min인 경우에도(Fig. 5), 전구체 유량과 반응온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하고 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 앞서 설명한 바와 같이, 전구체 유량과 반응온도가 증가할수록 입자의 개수농도가 증가하고 입자간 합체과정이 활발하게 일어남으로써 최종 제조된 TiO₂ 나노분말의 입도가 증가한 것이다.

Fig. 6에 TEM으로 관찰한 미세구조에 대해 단선법으로 분석한 TiO₂ 나노분말의 입도분포를 나타내고 있다. 전구체 유량이 0.376 ml/min(Fig. 6(a))에서 0.752 ml/min(Fig. 6(b))로 증가할수록, 그리고 동일한 전구체 유량 조건에서 반응온도가 증가할수록 입도분포가 큰 입도영역 쪽으로 이동하여 평균입도가 증가하였음을 확인하였다. 이는 앞서 제시한 SMPS 측정결과와 유사한 경향을 나타내며 전구체 유량과 반응온도에 따른 입자의 성장과 응집이 개수농도의 증가와 열적합체에 따른 입자성장에 의해 주도되는 것을 확인할 수 있는 결과로 판단된다. 그러나 평균입도는 SMPS 결과와 비교해 볼 때 다소 작은 값을 가지는데, 이는 단선법으로 측정된 입도의 경우, 그

단선의 길이가 실제 입자의 직경보다 작기 때문이다. 실제 입자의 직경이 단선의 길이에 비해 약 2배 정도 크다는 것을 감안한다면, SMPS를 이용하여 측정된 입도와 TEM 미세구조로부터 단선법으로 분석한 입도는 거의 유사한 값을 가지는 것으로 판단되고, 이는 SMPS를 이용한 실시간 입도평가 결과가 높은 신뢰도를 가지고 있음을 나타낸다.

4. 결 론

CVC 공정을 통한 TiO₂ 나노분말의 제조시, SMPS에 의한 실시간 입자특성평가법을 이용하여 입도분포의 변화를 조사한 결과, 전구체 유량과 반응온도가 증가함에 따라서 분말의 평균입도가 증가하였으며 입도분포가 좁아지는 것을 실시간 입자특성평가와 TEM 관찰결과를 통하여 확인하였다. 전구체 유량이 증가할수록 입자의 개수농도가 증가하고 입자들의 평균자유경로가 감소하기 때문에 입자들간의 충돌이 빈번하게 일어남으로써 입도가 증가하였다. 또한 일정한 전구체 유량 조건에서 반응온도가 증가하는 경우에는 입자간의 합체가 활발해지고, 입자간 소결 현상에 의하여 입자성장이 일어남을 알 수 있었다.

감사의글

본 연구는 과학기술부 2001년 국가지정연구실 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. W. Siegel, NanoStructured Materials, 4(1), 121 (1994).
2. H. Gleiter, NanoStructured Materials, 6, 3 (1995).
3. R. L. Holtz, V. Provensano and M. A. Iman, NanoStructured Materials, 7(1/2), 259 (1996).
4. R. D. Shull, NanoStructured Materials, 7(1/2), 265 (1996).
5. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Danforth, and B. H. Kear, NanoStructured Materials, 4(3), 345 (1994).
6. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth, B. H. Kear and H. Hahn, NanoStructured Materials, 4(5), 507 (1994).
7. B. H. Kear and P. R. Strutt, NanoStructured Materials, 6(1/2), 227 (1995).
8. R. L. Axelbaum, D. P. DuFaux and C. A. Frey, J. Mater. Res., 11(4), 948 (1996).
9. J. H. Yu, J. S. Lee and K. H. Ahn, Scripta Materilia, 44(8/9), 2213 (2001).
10. T. Seto, T. Nakamoto, K. Okuyama, M. Adachi, Y. Kuga and K. Takeuchi, J. Aerosol Sci. 28(2), 193 (1997).
11. D. J. Cheng, W. P. Sun, and m. H. Hon, Thin Solid Films, 45(1), 109 (1987).
12. J. J. Wu, H. V. Nguyen, R. C. Flagan, K. Okuyama, and Y. Kousaka, AIChE Journal, 34(8), 1249 (1988).
13. J. H. Yu, Dissertation, Hanyang University, Korea, 2001.
14. M. Smoluchowski, Bull. Acad. Sci., Cracow, 1a 28 (1911).
15. N. M. Hwang, J. H. Hahn and D. Y. Yoon, J. of Crystal Growth, 162(1/2), 55 (1996).

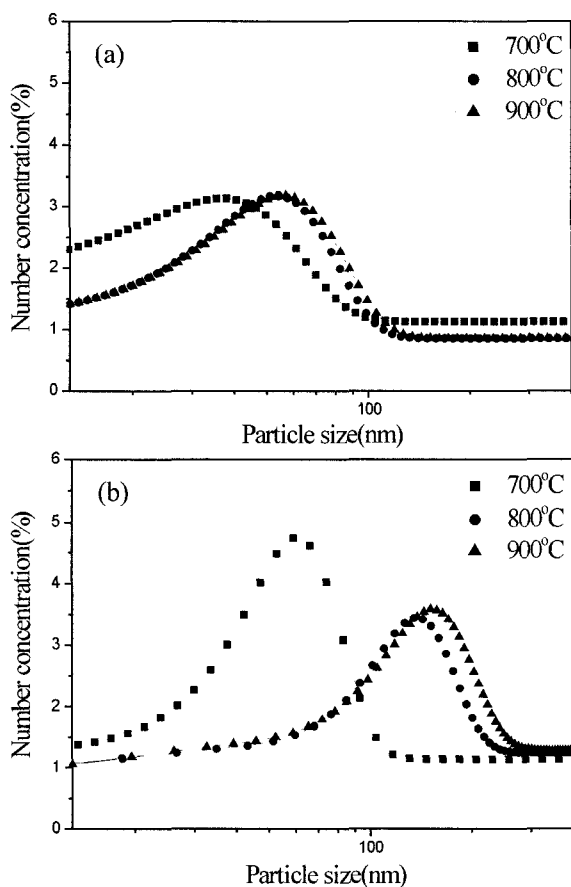


Figure 6. Particle size distributions of TiO₂ nanoparticles synthesized under various reaction-temperature conditions with precursor flow rate of (a) 0.376 ml/min, and (b) 0.752 ml/min conditions.