

## 화학기상응축 공정에서 $TiO_2$ 나노입자 특성에 미치는 반응온도와 전구체 농도의 영향 - Part II: 분말형성에 대한 반응인자적 분석

이창우 · 유지훈 · 임성순 · 윤성희 · 이재성<sup>†</sup> · 좌용호\*

한양대학교 재료화학공학과  
\*한양대학교 생산공학과

## Effects of Temperature and Precursor-concentration on Characteristics of $TiO_2$ Nanoparticles in Chemical Vapor Condensation Process -Part II: Analysis of Particle Formation Estimated by Reaction Factors

Chang-Woo Lee, Ji-Hun Yu, Sung-Soon Im, Sung-Hee Yun, Jai-Sung Lee<sup>†</sup> 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** Characteristics of  $TiO_2$  nanoparticles controlled by precursor flow rate and reaction temperature in chemical vapor condensation process were interpreted in the view of decisive reaction factors, i.e. supersaturation ratio, concentration of vapor molecule, collision frequency and rate, and residence time, which directly affect the particle size and size distribution in CVC reactor. As results, the increases of precursor flow rate and reaction temperature induced the increase in the average sizes of  $TiO_2$  nanoparticles in CVC reactor by acceleration of coagulation growth due to the increase of collision between  $TiO_2$  vapor molecules and particles. The effects of reaction factors on the characteristics of  $TiO_2$  nanoparticles were discussed with considering particle formation process in CVC reactor under given process parameters.

**Key words** CVC process, supersaturation ratio, concentration, collision frequency and rate, residence time

### 1. 서 론

화학기상응축공정(chemical vapor condensation, CVC)은 공정이 단순하여 조업이 간편하고 타 기상법에 비해 생산수율이 높으며, 생산속도가 빠르기 때문에 미세하고 단분산된 나노분말의 제조에 있어서 공업적으로 매우 유리한 공정으로 평가받고 있다.<sup>1-5)</sup> 하지만 공정의 여러 가지 장점에도 불구하고 입자의 생성과 분말의 형성과정에 대한 기초연구가 이루어지지 않고 있다. 이는 분말의 형성이 매우 빠른 시간 내에 이루어지기 때문에 그 과정을 실시간에서 실험적으로 추적하기가 어렵기 때문이다. 따라서 각 공정조건에서 반응기내의 입자와 분말에 대한 과포화도, 충돌율, 체류시간 등의 열역학적, 유체역학적 반응인자의 계산을 통하여 분말형성과정과 분말의 특성을 예측하는 연구가 필요하다.

전편의 연구에서는,<sup>6)</sup> CVC 공정에서 반응온도와 전구체의 유량 변화에 따른  $TiO_2$  나노분말의 특성을 반응기 내부에서 SMPS(scanning mobility particle sizer)를 이용하여 실시간으로 측정하였고, 이를 분말형성과정과 관련

하여 조사하였다. 그러나 앞서 기술한 바와 같이, 분말형성에 직접적으로 관여하는 열역학적 또는 유체역학적인 반응인자에 따른 정량적인 분석이 없어, 공정변수와 분말특성과의 상관관계를 정확히 규명하지 못하였다. CVC 공정에서 나노분말의 특성은 반응온도, 압력, 전구체의 농도 등의 공정변수에 의하여 제어된다. 이는, 공정변수가 반응기 내부에서 초기입자의 생성단계부터 최종분말의 형성단계까지 반응인자에 복합적으로 영향을 미침으로써 분말의 특성이 변하기 때문이다. 예를 들어, 반응온도가 변화하면 응축종의 증기압이 달라지므로 과포화도가 변화할 뿐만 아니라, 기체분자의 충돌율과 반응기를 통과하는 입자의 체류시간이 변화하므로 최종 형성되는 나노분말의 특성이 바뀌게 된다. 그러나 이들 반응인자들중에 어느 것이 최종 합성된 분말의 특성에 주도적으로 영향을 미치는지에 대해서는 알 수 없다. 따라서 공정변수 변화를 통한 분말 특성의 제어를 위해서는 각 반응인자들이 분말 형성과정에 미치는 영향에 대한 정량적인 조사가 요구된다. 따라서, 이에 본 연구에서는 전편 연구에서 변화시킨 공정변수인 전구체 유량과 반응온도 조건에서의 각 반응인자들(과포화도, 충돌율, 체류시간)을 정량적으로 계산하고, 이들 반응인자의 변화에 따른 분말특

<sup>†</sup>E-Mail : jslee@hanyang.ac.kr

성을 분석함으로써 공정변수와 분말특성간의 상관관계를 조사하고자 한다. 다음에 각 반응인자들의 기초적인 이론에 대해 기술하였다.

## 2. 이 론

CVC 공정에서 분말형성에 영향을 미치는 반응인자는 다음과 같다.

### 2.1. 과포화도와 응축증기분자 농도

반응기 내의 과포화도(S)는 분말특성에 영향을 미치는 열역학적 인자로, 응축증기의 핵생성 구동력으로 작용하며 다음과 같이 표현된다.<sup>7)</sup>

$$S = \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

여기서 p와 p<sub>0</sub>는 각각 응축증기(본 연구에서는 전구체의 반응에 의해 생성된 TiO<sub>2</sub> 증기 단량체)의 분압과 평형증기압을 나타낸다.<sup>8)</sup> 과포화도는 일정한 온도와 압력 조건하에서 주입되는 전구체량에 비례한다. 즉 주입된 전구체가 산소와 완전히 반응하여 TiO<sub>2</sub> 증기분자를 생성한다는 가정하에, 전구체의 유량으로부터 계산된 응축증기분자의 몰분율로부터 분압을 계산한다. 일반적으로 과포화도는 응축 및 석출 반응에서 핵생성 과정과 증발-응축에 의한 핵의 성장과정에 깊이 관여한다. 이 때 과포화도가 높을 경우, 응축핵이 입자로 성장할 수 있는 임계 핵의 크기(d\*)가 작아지므로 다량의 미세한 핵이 형성되고, 최종 형성된 입자의 크기는 미세하다. 반면, 낮은 과포화도 조건에서는 큰 입도를 갖는 소량의 입자가 형성된다.

한편 공업적인 에어로졸 공정에서는 과포화도와 비슷한 개념의 응축증기분자 농도(N)가 주로 언급되고 있다. 응축증기분자의 농도는 단위부피내에 존재하는 응축증기분자의 수(#/cm<sup>3</sup>)를 나타내며 주어진 압력조건에서 유입되는 전구체의 유량으로부터 다음의 식을 이용하여 계산된다.

$$N = \frac{qN_A P}{Q} \quad (2)$$

여기서 q는 전구체의 유량 (mol/min), Q는 전체기체의 유량 (cm<sup>3</sup>/min), N<sub>A</sub>는 Avogadro수이며, P는 반응압력을 상압으로 나눈 분압으로 무차원이다. 본 연구에서는 반응압력은 1기압으로 가정하였으므로 P는 1의 값을 가진다.

응축증기분자의 농도가 높을 경우, 분자간의 평균 자유 경로(mean free path)가 짧아지므로 분자간 충돌이 빈번하게 되어 입자가 빠르게 성장하는 반면, 응축증기분자의 농도가 낮은 경우에는 입자성장 속도가 느려진다.

### 2.2. 충돌율 또는 충돌속도

물리적인 의미에서의 충돌율은 단위시간동안 기체분자

들이 일정한 면적을 때리는 횟수로 나타낸다. 기상반응에서 반응기체의 분자나 합성된 cluster간의 충돌률은 반응속도에 큰 영향을 주며, 결과적으로 증발-응축 과정에 의해 성장하는 분말입자의 크기 및 응집상태를 결정한다.<sup>9)</sup> 일반적으로 충돌률은 기체상태방정식을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>10)</sup>

$$f = \frac{P}{\sqrt{2\pi k T m}} \quad (3)$$

여기서, P는 반응압력, k는 Boltzmann 상수, T는 반응온도, m은 기체분자의 질량을 나타낸다.

입자들간의 무작위 충돌에 의해 입자가 성장하는 증발-응축과정과 달리, 응축증기분자 또는 입자들이 서로 충돌하여 하나의 큰 입자로 성장하는 합체과정은 공업적인 에어로졸 공정에서 입자성장과 관련하여 매우 중요한 의미를 갖는다. 합체과정에서 입자 성장에 대한 기본적인 접근은 하나의 입자 표면에서 다른 입자가 어떻게 확산해 가는가에 초점을 두고 있다. 이 때 단위면적, 단위시간당 입자의 충돌속도는 Fick의 확산 제 1법칙으로부터 유도될 수 있고, 충돌하는 입자의 표면에서 입자농도구배의 해를 이용하여 구한 입자의 충돌속도는 다음과 같다.

$$\frac{dn}{dt} = 8\pi d_p D N \quad (4)$$

이 때 d<sub>p</sub>, D, N은 각각 입자의 직경(cm), 확산계수(cm<sup>2</sup>/s), 농도(cm<sup>-3</sup>)를 나타낸다. 입자의 확산계수는 식 (5)와 같고, 이를 식 (4)에 대입하면 입자의 충돌속도는 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d} \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{8kNTC_c}{3\eta} \quad (6)$$

k는 Boltzmann 상수, T는 절대온도, η는 유체 점성도이며, Cunningham 미끄럼 보정계수(slip correction factor)인 C<sub>c</sub>는 기체분자의 평균자유경로와 입자크기에 따른 기체의 연속성 가정에 대한 보정계수로서 Knudsen 수(Kn)의 함수이다. 동일한 전구체 유량 조건에서 초기 입자의 농도는 일정하므로 충돌속도는 온도에 의존한다. 식 (3)의 충돌율과 식 (6)의 충돌속도는 모두 온도의존성을 가지나, 정적유체에서의 충돌율은 동적유체에서의 충돌속도와 달리 온도에 반비례한다.

### 2.3. 체류시간

체류시간은 일정한 온도로 가열되고 있는 반응관 내부를 기체분자 또는 입자가 통과하는 시간이다. 주어진 열역학적 조건에서 일정한 길이의 반응관 내부에 채워져 있는 기체의 분자수를 유입되는 기체의 분자수로 나눔으로써 계산할 수 있다. 체류시간은 반응관 내의 기체와 유

입되는 기체가 모두 이상기체의 거동을 따른다는 가정 하에 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\tau_{res} = \frac{\pi R_T^2 L N_g}{x} \quad (7)$$

여기서  $R_T$ 는 반응관의 반경,  $L$ 은 평형온도구역의 길이이며,  $N_g$ 는 반응기 내부에 단위부피 ( $\text{cm}^3$ )당 존재하는 기체분자의 수로 주어진 온도와 압력조건에서 일정하다.  $x$ 는 매분마다 유입되는 기체분자의 수로서 반응기 내부로 유입되는 전구체, 수송기체 및 반응기체의 유량으로부터 계산되었다.

### 3. 실험 방법

CVC를 이용한  $\text{TiO}_2$  나노분말의 합성은 전편에서와 동일한 방법으로 수행하였다.<sup>6)</sup> 즉, 최종 합성되는  $\text{TiO}_2$  나노분말의 특성을 변화시키기 위하여, 전구체 유량은 분당 0.376 ml와 0.752 ml의 조건으로 변화시켰으며, 반응온도는 700°C, 800°C 그리고 900°C의 온도영역에서 변화시켰다. 분말형성과정에 영향을 미치는 반응인자인 과포화도(또는 응축증기분자 농도), 충돌율(또는 충돌속도) 및 체류시간은 앞서 기술한 식을 이용하여 계산하였다. 공정변수에 따른 분말특성의 변화를 평가하기 위하여 주어진 조건에서 반응관 내부의 온도 및 유체의 속도분포는 모든 위치에서 동일하다고 가정하였다. 계산에 필요한 공정변수의 값은 다음의 실험조건에서 평가하였다. 반응관내의 압력은 1기압으로 하였고, 반응기의 부피계산을 위한 반응관의 반경( $R_T$ )과 길이( $L$ )은 각각 2.3 cm와 80 cm로 하였다. 또한 기화온도는 250°C로 유지하였으며 기화된 전구체는 반응기에서 완전히 반응하여  $\text{TiO}_2$  단량체를 형성한다고 가정하였다. 수송기체인 He과 반응기체인  $\text{O}_2$ 의 유량은 각각 분당 1l와 4l였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 과포화도와 응축증기분자 농도에 따른 분말특성

과포화도의 계산을 위하여, 전구체는 1기압으로 유지되는 반응기 내로 유입되자마자 산소와 완전히 반응하여  $\text{TiO}_2$  단량체 증기분자를 형성한다고 가정하였다. 전구체 유량이 분당 0.376 ml인 경우, 계산된  $\text{TiO}_2$  증기 단량체 분자의 분압은 11 Pa, 분당 0.752 ml인 경우에는 20 Pa 이었다. 또한  $\text{TiO}_2$ 의 증기압은 700°C, 800°C, 900°C에서 각각  $10^{-17}$  Pa,  $10^{-14}$  Pa, 그리고  $10^{-12}$  Pa였다. 이 결과를 식 (1)에 대입하여 계산된 과포화도와 응축증기분자의 농도를 Table 1과 2에 각각 나타내었다. Table에서와 같이, 동일한 온도에서 전구체 유량이 증가하면 과포화도와 응축증기 분자의 농도가 증가하였다. 이는 전구체 유량이 증가할수록 반응기 내로 유입되어 입자로 성장하는  $\text{TiO}_2$  증기 단량체의 수가 증가하기 때문이다. 앞서 언급하였듯이 반응기 내에서  $\text{TiO}_2$  입자가 증발-응축과정

**Table 1.** Supersaturation ratio at each reaction temperature - precursor flow rate for synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in CVC process.

Temperature (°C)	Supersaturation ratio	
	Precursor flow rate: 0.376 ml/min	Precursor flow rate: 0.752 ml/min
700	$1.1 \times 10^{18}$	$2.0 \times 10^{18}$
800	$1.1 \times 10^{15}$	$2.0 \times 10^{15}$
900	$1.1 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$

**Table 2.** Concentration of condensed vapor molecule at each reaction temperature - precursor flow rate for synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in CVC process.

Temperature (°C)	Concentration of condensed vapor molecule (#/cm <sup>3</sup> )	
	Precursor flow rate: 0.376 ml/min	Precursor flow rate: 0.752 ml/min
700	$5.1 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{17}$
800	$4.7 \times 10^{16}$	$9.3 \times 10^{16}$
900	$4.3 \times 10^{16}$	$8.5 \times 10^{16}$

에 의해 형성될 때, 높은 과포화도 조건에서는 입계핵의 크기가 작아지므로 다량의 미세한 입자가 형성된다. 그러나 전편의 연구에서 실시간 입자분석을 통해 측정된  $\text{TiO}_2$  입도 결과를 살펴보면, 전구체 유량이 많은 0.752 ml/min의 조건에서 오히려 큰  $\text{TiO}_2$  입자들이 형성되었다. 이는 형성된  $\text{TiO}_2$  핵이 증발-응축과정에 의하지 않고 다른 성장과정에 의해 입자로 성장함을 의미한다.

반응기 내에서  $\text{TiO}_2$  입자가 합체과정에 의해 성장할 때, 응축증기분자의 농도가 증가하면 기체 분자간의 거리가 짧아져 분자간의 충돌이 빈번하게 일어나므로 성장이 가속화 되어 일어난다. 따라서 응축증기분자의 농도가 증가할수록 형성된  $\text{TiO}_2$  입자의 크기는 증가하며, 이는 전편의 연구결과에서 잘 뒷받침하고 있다.<sup>6)</sup> 본 연구에서 계산된 과포화도와 응축증기분자의 농도를 전편의 연구결과와 비교하여 분석하면, CVC 반응기 내부에서 전구체가 분해되어 형성된  $\text{TiO}_2$  증기분자는 응축-증발과정에 의해 성장하지 않고, 응축증기 분자들끼리의 충돌에 따른 합체과정에 의해 성장함을 알 수 있다. 본 연구에서 과포화도가 가장 낮은 공정조건인 0.376 ml/min의 전구체 유량과 900°C의 반응온도에서 계산된 과포화도  $1.1 \times 10^{13}$ 로부터 입계핵( $d^*$ )의 크기를 계산한 결과 0.1 nm 이하의 크기로서  $\text{TiO}_2$  단량체 증기분자의 크기(0.4 nm)보다 작은 값을 나타내었다. 이는,  $\text{TiO}_2$  증기분자 자체가 응축과정에서의 입계핵보다 작으므로 증발-응축과정에 의한 핵의 성장이 일어나기 어려우며 합체과정에 의한 입자성장임을 증명하는 것이다. 이와 관련하여 Ulich 등은 과포화도가 매우 높은 조건에서 응축증기 단분자는 기상에서 안정한 응축핵이 될 수 있음을 계산을 통해 증명한 바 있다.<sup>11,12)</sup>

한편 Table 1에서 계산된 과포화도와 응축증기분자의

농도는 온도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 이는 반응온도가 증가하면 TiO<sub>2</sub>의 증기압이 증가하여 과포화도가 감소하고, 반응기 내부의 부피가 팽창하기 때문에 단위부피내의 증기분자수는 감소한다. 그러나 전편의 연구에서는 온도가 증가할수록 실시간으로 평가된 입도가 증가하는 것을 나타냄으로서 본 연구와 반대의 결과를 나타내었다. CVC 공정을 포함한 대부분의 기상합성법에서 입자형성은 증기분자 또는 입자간의 충돌에 따른 합체과정에 의해 주도적으로 일어난다는 점을 고려할 때, 반응온도의 증가는 기체분자의 움직임을 활발하게 함으로써, 분자 또는 입자간의 충돌을 가속화시켜 더 큰 입자가 형성된다는 설명이 CVC 공정에서도 충분히 적용될 수 있다. 따라서 반응온도변화에 따른 과포화도와 증기분자 개수의 변화는 TiO<sub>2</sub> 분말입자의 형성과 특성에 결정적인 영향을 주지 못하며, 오히려 온도증가에 따른 입자간 충돌의 가속화가 분말특성에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이와 관련해서 Pratsinis 등은 전구체의 화학반응과 응축핵의 생성이 합체과정에 비해 매우 빨리 일어나므로 분말형성시 분말의 입도나 입도분포에 크게 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.<sup>13,14)</sup> 즉 온도의존성을 갖는 과포화도나 응축증기분자의 농도와 같은 반응인자들보다, 온도증가에 따른 분자 또는 입자간의 충돌 증가가 더욱 주도적으로 분말특성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이상의 결과를 종합할 때, CVC 반응기 내부에서의 TiO<sub>2</sub> 분말형성은 전구체로부터 분해된 응축증기분자들의 합체과정에 의해 일어나는 것으로 사료된다.

**4.2. 충돌율과 충돌속도에 따른 분말특성**

Table 3과 4에는 각 전구체 유량과 반응온도 조건에서 계산된 충돌율과 충돌속도를 나타내었다. 식 (3)을 이용한 충돌을 계산시 반응압력은 1기압으로 하였으며, 이때 계산된 값은 정적 유체(static fluid)내에서의 충돌율을 의미한다. 반면 에어로졸 공정과 같은 동적 유체(dynamic fluid) 조건에서는 식 (6)을 이용하여 입자간의 충돌속도를 구할 수 있다. 충돌속도 계산시 충돌입자의 농도(N)는 TiO<sub>2</sub> 초기응축분자의 농도를 이용하였으며, 0.376 ml/min과 0.752 ml/min 전구체 유량 조건에서 각각  $2.0 \times 10^{19} \text{ #/cm}^3$ 와  $2.6 \times 10^{19} \text{ #/cm}^3$ 이었다. 또한 전체기체의 점성도( $\eta$ )는 반응온도가 700°C, 800°C, 그리고 900°C일 때 각각  $3.9 \times 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ ,  $4.3 \times 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ , 그리고  $4.6 \times 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ 이었으며, 미끄럼 보정계수( $C_C$ )는 413.3이었다. Table 3과 4의 결과에서 전구체 유량이 증가하면 충돌율과 충돌속도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 높은 전구체 유량 조건에서는 CVC 반응기 내부로 유입되는 TiO<sub>2</sub> 증기분자의 농도가 높기 때문이다. 단위부피당 TiO<sub>2</sub> 증기분자의 농도가 높아지면 증기분자 또는 입자간의 충돌이 증가하므로 합체에 의해 형성되는 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기가 증가한다. 이러한 예측은 전편 연구에서 전구체 유량이 증가하였을 때, TiO<sub>2</sub> 입도가 증가하였다는 결과에서 잘 나타나고 있다.

**Table 3.** Variation of collision frequency with increasing reaction temperature and precursor flow rate for synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in CVC process.

Temperature (°C)	Collision frequency ( $\times 10^9 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	
	Precursor flow rate: 0.376 ml/min	Precursor flow rate: 0.752 ml/min
700	1.39	2.78
800	1.32	2.64
900	1.26	2.52

**Table 4.** Variation of collision rate with increasing reaction temperature and precursor flow rate for synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in CVC process.

Temperature (°C)	Collision rate (#/sec)	
	Precursor flow rate: 0.376 ml/min	Precursor flow rate: 0.752 ml/min
700	$9.37 \times 10^5$	$1.25 \times 10^6$
800	$9.44 \times 10^5$	$1.26 \times 10^6$
900	$9.56 \times 10^5$	$1.28 \times 10^6$

한편 Table 3에서 반응온도가 증가할수록 충돌율은 감소하는 반면, Table 4의 충돌속도는 온도증가에 따라 증가하고 있다. 식 (3)으로부터 계산된 충돌율은 정적유체 상태에서 온도가 증가하면 기체부피의 팽창에 의해 기체분자간 평균자유경로가 감소하는 온도의 반비례 관계를 갖는다. 그러나 식 (6)이 적용되는 동적유체에서 충돌속도는 기체분자 또는 입자의 확산에 기인하기 때문에 온도가 증가하면 확산속도가 빨라지므로 충돌속도는 온도에 비례하여 증가한다. 따라서 에어로졸과 같은 대부분의 기상합성공정은 동적유체 상태이므로 온도가 증가하면 충돌속도가 증가하게 되고, 이는 입자간의 합체과정을 가속화시킴으로서 TiO<sub>2</sub> 입자가 성장하게 된다. 이러한 해석은 전편 연구의 결과와 일치하는 것으로 나타났다.

**4.3. 체류시간에 따른 분말특성**

Table 5에 각 공정조건에서 식 (7)으로부터 계산된 체류시간을 나타내었다. Table에서 반응온도와 전구체 유량이 증가할수록 계산된 체류시간은 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 CVC 반응기 내부에서 TiO<sub>2</sub> 입자가 성장할 때 -증발-응축과정 또는 합체과정에 의해- 반응기 내부에 오래 머물수록 총 충돌량이 증가하므로 큰 입자가 형성된다. 즉 반응기 내부를 통과하는 체류시간이 길어질수록 성장 속도식에 따라 TiO<sub>2</sub> 입자가 성장하게 된다.<sup>15)</sup> 그러나 Table 5의 결과에서는 전구체 유량이 증가할수록 그리고 반응온도가 증가할수록 체류시간은 감소하였으며, 이는 전편 연구결과와 반대의 결과를 보여준다. 이러한 결과는 CVC 반응기 내부에서 형성되는 TiO<sub>2</sub> 분말의 입도는 입자성장의 속도상수에 크게 의존하기 때문인 것으로 생각된다. 앞서 언급하였듯이, CVC 공정에서의 TiO<sub>2</sub> 분말은 합체과정에 의해 성장하는데, 합체과정에서의 성장속도 상수 (K) -합체계수(coagulation coe-

**Table 5.** Variation of residence time with increase of reaction temperature and precursor flow rate for synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in CVC process.

Temperature (°C)	Residence Time (sec)	
	Precursor flow rate: 0.376 ml/min	Precursor flow rate: 0.752 ml/min
700	4.40	4.39
800	4.00	3.98
900	3.67	3.65

efficient)라 함-은 입자 충돌이 일어나기 위해 한 입자가 다른 입자 표면에 이동해가는 확산속도에 의존한다. 전구체 유량이 높은 경우, TiO<sub>2</sub> 증기분자의 농도가 많고, 입자간의 평균자유경로가 짧으므로 확산에 의해 두 입자가 충돌하는데 필요한 시간이 짧아져 확산속도가 증가한다. 따라서 전구체 유량이 증가하면 형성된 TiO<sub>2</sub> 분말의 입도도 증가하게 된다. 또한 입자확산계수는 온도에 비례하므로 높은 온도에서는 큰 확산계수를 갖는다. 따라서 CVC 공정의 반응온도가 증가할수록 조대한 TiO<sub>2</sub> 분말이 형성된다. 다시 말해, 전구체 유량과 반응온도가 증가하면, 체류시간은 감소하지만 입자성장 속도상수를 결정하는 입자확산계수가 크게 증가하므로 최종 형성된 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 입도가 증가하며, 이러한 결과는 전편 연구의 결과에서도 잘 뒷받침 되고 있다.

## 5. 결 론

CVC 공정을 통한 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 제조시, 공정변수에 따른 분말특성의 변화를 반응인자의 계산을 통하여 예측하였고, 이를 분말특성분석 결과를 통하여 확인하였다. 전구체 유량이 증가할 경우, 과포화도와 응축분자의 농도는 증가하므로 분자간의 충돌이 빈번하게 일어나 TiO<sub>2</sub> 분말 입자가 증가한다. 반응온도 증가는 과포화도와 응축분자의 농도를 감소시켰으나, 온도증가에 분자 또는 입자의 충돌을 용이하게 함으로써 입자 성장에 주도적으로 영향을 미친다. 동적유체 상태에서 계산된 충돌속도는 전구체 유량과 반응온도가 증가할수록 증가하였다. 충돌속도의 증가는 합체과정에 따른 TiO<sub>2</sub> 입자의 성장을 가속화시켜 최종 조대한 분말을 형성시킨 것으로 사료된다. 반응기 내부를 통과하는 입자의 체류시간은 전구체 유량과 반응온도가 증가할수록 감소하였으나, 이들 공정변수의 증가함에 따라 입자간 충돌에 기인한 합체과정의 성장속도 상수(K)가 증가하므로 최종 형성되는 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 성장에 주도적으로 영향을 미친다.

본 연구에서 수행한 반응인자의 계산을 통한 입자거동과 분말특성변화의 예측연구는 최근 활발하게 이루어지고 있는 실시간 입자특성평가(real-time particle characterization)법을 이론적으로 뒷받침 할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 화학응축공정을 포함한 기상합성법에서 나노분말의 제조시 반응인자를 통한 입자생성과 분말형성 과정의 예측은 미세구조와 분말의 특성이 제어된 고품질 나노분말의 제조과정에 정량적인 기준을 마련할 수 있을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부 2001년 국가지정연구실 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Danforth and B. H. Kear, *NanoStructured Materials*, **4**(3), 345 (1994).
2. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth, B. H. Kear and H. Hahn, *NanoStructured Materials*, **4**(5), 507 (1994).
3. B. H. Kear and P. R. Strutt, *NanoStructured Materials*, **6**(1/2), 227 (1995).
4. R. L. Axelbaum, D. P. DuFaux and C. A. Frey, *J. Mater. Res.*, **11**(4), 948 (1996).
5. J. H. Yu, J. S. Lee and K. H. Ahn, *Scripta Materilia*, **44**(8/9), 2213 (2001).
6. C. W. Lee, J. H. Yu, S. S. Im, S. H. Yun, J. S. Lee, and Y. H. Choa, *Korean Journal of Materials Research*, **13**(5) 323 (2003).
7. S. K. Friedlander, *Smoke, Dust, and Haze-Fundamentals of Aerosol Dynamics*, 2nd ed., p.251, Oxford, U.P., Oxford, New York (2000).
8. G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, 2nd ed., p.149, IFI/Plenum Publishing Co. New York (1982).
9. W. C. Hinds, *Aerosol Technology*, 2nd ed., p. 254, John Wiley and Sons Inc., New York (1982).
10. S. Sivaram, *Chemical Vapor Deposition*, p. 14, Van Nostrand Reinhold International Thompson Publishing Inc., New York, (1995).
11. G. D. Ulrich, *Combust. Sci. Technol.*, **4**, 47 (1971).
12. G. D. Ulrich and J. W. Riehl, *J. Colloid Interface Sci.*, **87**(1), 257 (1982).
13. Y. Xiong and S. E. Pratsinis, *J. Aerosol Sci.*, **22**, 637 (1991).
14. I. Mori, M. Nishikawa and Y. Iwasaka, *The Sci. of the Total Environment*, **224**, 87 (1998).
15. M. Smoluchowski, *Bull. Acad. Sci.*, Cracow, 1a, 28 (1911).