대기압의 공기 분위기에서 촉매를 사용하지 않는 열증발법을 이용하여 생성된 TiO₂ 나노구조

이근형 *

동의대학교 신소재공학부

Catalyst-Free Thermal Evaporation Synthesis of TiO₂ Nanostructures in Atmospheric Air

Geun-Hyoung Lee *

Division of Advanced Materials Engineering, Dong-eui University, 176 Eomgwangno, Busanjin-gu,
Busan 47340, Republic of Korea

Abstract: TiO₂ nanostructures were synthesized using a thermal evaporation method without a catalyst. TiO powders mixed with graphite powders were used as the source materials. The synthesis process was performed in air atmosphere at 1000 °C. When the mass ratio of TiO/graphite in the source material was 2:1, TiO₂ nanowires and nanobelts started to form. As the mass ratio of graphite to TiO increased to 1:1, TiO₂ nanowires and nanobelts were formed in large quantity. The nanowires had an average diameter of 80 nm and lengths in the range of 3 ~ 11 μm. The average width and length of the nanobelts were 500 nm and 3.4 μm, respectively. However, with further increase in the mass ratio of TiO/graphite to 1:2, no nanostructures were observed. The mass ratio of graphite to TiO in the source material had an important effect on the formation of the TiO₂ nanowires and nanobelts. The X-ray diffraction data confirmed that the TiO₂ nanostructures had a rutile crystal structure. Two emission bands centered at 410 nm and 510 nm were observed in the room temperature cathodoluminescence spectrum of the TiO₂ nanostructures. The emission at 410 nm is attributed to the electron transition from the conduction band to the valence band in rutile TiO₂ crystal, which is indicative of the high crystallinity of the TiO₂ nanostructures.

(Received March 13, 2020; Accepted March 25, 2020)

Keywords: titanium dioxide, nanostructures, thermal evaporation, atmospheric air, violet emission

1. 서 론

나노선, 나노벨트, 나노로드 등의 1차원(1D) 나노구조는 나노미터 크기와 넓은 표면적에서 기인하는 독특한 물성들로 인해 큰 주목을 받고 있다. 1D TiO₂ 나노구조 또한 우수한 화학적·열적 안정성, 무독성, 높은 광투과도, 높은 광촉매 효율과 같은 뛰어난 특성으로 인해 광촉매, 가스센서, 태양전지, 리튬전지, 수광소자 등의 다양한 분야에 폭넓게 활용되고 있다 [1-5].

1D TiO₂ 나노구조는 다양한 습식법과 건식법에 의해 합

성되고 있으나 습식법에 비하여 건식법은 비교적 높은 온도에서 공정이 수행되기 때문에 결정성이 우수한 나노구조의 성장이 가능하고, 불순물에 의해서 오염될 가능성이 낮고 공정 시간이 짧은 장점이 있다. 건식법은 증발-응축 공정을 기반으로 하며 열증발법, 화학기상증착법, 스퍼터링법, 레이저 어블레이션법 등이 있다. 이 중에서도 열증발법은 공정이 간단하고 재현성이 우수하며 제조비용이 저렴하기 때문에 1D TiO₂ 나노구조의 합성에 널리 이용되고 있다. 열증발법에 의한 1D TiO₂ 나노구조의 합성에는 금속 촉매를 사용하는 기상-액상-고상(VLS) 성장 기구를 이용하고 있으나 촉매로 사용된 금속이 불순물로 작용할 수 있는 단점이 있다 [6-12]. 따라서, 금속 촉매를 사용하지 않는 열 증발 합성 공정의 개발이 필요하다. 또한, 열증발법을 이용한 1D TiO₂ 나노구조의 합성은 일반적으로 진공분위

- 이근형: 교수

*Corresponding Author: Geun-Hyoung Lee

[Tel: +82-51-890-1722, E-mail: hplee@deu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

기에서 수행되고 있다. 이로 인해 반응 용기를 진공상태로 만들기 위한 복잡한 장치 및 공정이 요구된다. 이를 해결하기 위해서는 대기압의 공기 분위기에서 나노구조를 합성할 수 있는 방법을 개발할 필요가 있다.

이에 본 연구에서는 대기압의 공기 분위기에서 금속 촉매를 사용하지 않고 열증발법으로 1D TiO_2 나노구조를 제조하는 공정을 개발하고자 하였고 제조한 나노구조의 결정상을 분석하고 광학적 성질을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

TiO_2 나노구조를 합성하기 위하여 TiO 분말(순도 99.9%, 입자크기 325 메시 이하, 제조사 시그마 알드리치)과 흑연 분말을 혼합한 분말을 원료로 사용하였다. 원료에서의 TiO /흑연의 혼합비가 TiO_2 나노구조의 생성과 형상에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 TiO 와 흑연을 각각 2:1, 1:1, 1:2의 질량비로 혼합한 분말을 원료로 사용하였다. 흑연 첨가의 영향을 비교하기 위하여 흑연이 혼합되지 않은 TiO 분말을 원료로 사용한 시료도 준비하였다. 나노구조의 합성 공정은 박스형 전기로를 사용하여 수행되었다. 알루미늄 도가니에 원료 분말을 넣고 전기로의 중앙 부분에 위치시킨 후, 분 당 5°C 의 승온 속도로 1000°C 까지 온도를 올렸다. 그리고 대기압의 공기 분위기에서 1시간을 유지하였다. 합성 공정이 끝난 후에는 전기로의 전원을 끄고 시료를 실온까지 공랭하였다.

생성물의 결정상은 X선 회절분석기(XRD)로 분석하였다. 형상과 구성 성분은 에너지 분산형 X선 분광분석기(EDS)가 부착된 주사전자현미경(SEM)으로 관찰 및 분석하였다. 발광 특성은 음극선 분광분석기(CL)로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 흑연을 혼합하지 않은 TiO 분말과 TiO /흑연의 혼합비가 각각 2:1, 1:1, 1:2인 원료를 사용하여 제조된 생성물들의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 원료 분말의 조건에 상관없이 모든 산화물은 유사한 XRD 패턴을 나타낸다. XRD 회절 피크들은 루타일형 결정구조를 가진 TiO_2 피크들과 잘 일치하고 있다. Ti 와 TiO 와 관련된 X선 회절 피크는 관찰되지 않았다. 이는 우수한 결정성을 가진 TiO_2 결정들이 생성되었음을 나타낸다.

생성물의 구성 성분은 EDS를 사용하여 분석되었다. 그림 2는 EDS 분석 결과를 나타낸다. Ti 와 O 원소 이외에 다른 원소들은 관찰되지 않았다. EDS 분석 결과는 순도가 높은 이산화티타늄이 생성되었음을 나타낸다.

Fig. 1. XRD patterns of the products prepared via thermal evaporation of (a) TiO powder, and TiO and graphite powder mixtures with different mass ratios of (b) 2:1, (c) 1:1 and (d) 1:2.

Fig. 2. EDX spectra of the products prepared via thermal evaporation of (a) TiO powder, and TiO and graphite powder mixtures with different mass ratios of (b) 2:1, (c) 1:1 and (d) 1:2.

그림 3은 TiO /흑연의 혼합비를 달리하여 제조한 TiO_2 의 형상을 관찰한 SEM 사진을 보여준다. 그림 3(a)를 보면, TiO 분말만을 원료로 사용하여 생성된 TiO_2 에서는 나노구조체가 관찰되지 않았다. 그러나 TiO /흑연의 혼합비가 2:1인 원료의 경우에는 나노선과 나노벨트 형상의 1차원 나노구조체들이 관찰되기 시작한다. TiO /흑연의 혼합비가 1:1

Fig. 3. SEM images of the products prepared via thermal evaporation of (a) TiO powder, and TiO and graphite powder mixtures with different mass ratios of (b) 2:1, (c) 1:1 and (d) 1:2.

인 원료에 대해서는 상당히 많은 양의 나노선과 나노벨트 형상을 가진 1차원 나노구조체들이 관찰되었다. 흑연을 혼합한 원료에서 나노구조체의 성장이 확인되었다. 또한 흑연의 혼합비가 증가함에 따라 성장한 나노선과 나노벨트의 양이 증가하는 경향이 관찰되었다. 나노선의 평균 직경은 80 nm이고 길이는 3~11 μm 의 크기를 보인다. 나노벨트의 평균 폭과 길이는 각각 500 nm와 3.4 μm 이며 대체로 균일한 폭과 길이를 갖는 것으로 확인된다. 그러나 TiO에 대한 흑연의 혼합비가 1:2로 더욱 증가함에 따라 나노구조체는 관찰되지 않고 원형의 입자들만 관찰되었다. SEM 관찰로부터 TiO 분말에 환원제인 흑연을 첨가한 혼합 분말을 원료로 사용함으로써 TiO의 융점(1750 $^{\circ}\text{C}$)보다 낮은 온도인 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서도 나노선과 나노벨트 형상을 가진 1차원 구조의 TiO_2 나노구조체를 성장시킬 수 있음을 알 수 있다. TiO 분말만을 원료로 사용하면 TiO의 융점보다 낮은 온도인 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 TiO 기체상 또는 열분해에 의한 Ti 기체상이 발생할 가능성이 작다. 그래서 기상 반응을 통한 TiO_2 핵생성이 일어나지 못해 나노선 또는 나노벨트와 같은 결정의 성장이 일어나지 않게 된다. TiO 분말에 흑연을 첨가한 원료인 경우에는 흑연에 의한 TiO의 환원에 의해 Ti 기체상이 발생하고 공기 중의 산소와 반응하여 TiO_2 핵이 생성되어 나노선과 나노벨트의 결정으로 성장하게 된다. TiO 분말은 탄소에 의해서 1100 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서도 환원이 된다고 보고되었다 [13]. 한편, TiO_2 결정은 (110)면이 최소 표면 에너지를 가지고 있기 때문에 [110] 방향으로 우선

성장을 하여 1차원 구조의 나노선 또는 나노벨트가 형성된다. 앞서 발표된 많은 연구에서도 TiO_2 나노선들은 [110] 방향으로 성장하였다고 보고되었다 [14-16]. 원료 분말에서 TiO 분말에 대한 흑연 분말의 혼합비가 증가할수록 발생하는 Ti 기체상의 농도가 높아지기 때문에 생성되는 TiO_2 핵의 수도 증가하여 다량의 나노선과 나노벨트가 성장하였다. 그러나 TiO와 흑연의 혼합비가 1:2인 원료의 경우에는 생성된 Ti 기체상의 농도가 너무 높아 TiO_2 결정의 성장 속도가 빨라지고 3차원 성장이 일어나는 조건이 되어 구형의 입자로 성장한 것으로 판단된다. 반응 물질의 과포화도가 매우 높은 조건에서는 3차원 결정 성장이 지배적이 된다.

한편, SEM 사진으로부터 TiO_2 나노선과 나노벨트의 끝부분에 원형의 촉매 물질이 존재하지 않는다는 것을 알 수 있다. 이것은 1차원 나노선과 나노벨트가 기상-고상(VS) 성장 기구를 통해 성장하였음을 의미한다. 기상-액상-고상(VLS) 성장 기구에서는 성장 과정에서 금속 촉매가 액상 방울을 형성해야 하고 기체 상태인 원료 물질이 액체 상태의 촉매에 선택적으로 용해되어 과포화 상태가 되면 결정의 핵이 생성되고 성장하게 된다. 촉매 내에서만 원료물질이 고체로 성장하기 때문에 1차원 구조의 결정 형상으로 성장하게 된다. 따라서 1차원 구조의 나노선과 나노벨트의 끝부분에 원형의 촉매가 관찰되면 VLS 성장 기구에 의해 성장하였다고 판단된다 [17,18].

생성물에 대하여 음극선 발광 특성을 관찰하였다. 흑연이 혼합되지 않은 TiO 원료와 TiO/흑연의 혼합비가 2:1과 1:2인 원료를 사용하여 준비한 시료에서와 같이 나노구조체가 생성되지 않았거나 나노구조체의 양이 적은 경우에는 발광 특성이 관찰되지 않았다. 그러나 TiO/흑연의 혼합비가 1:1인 원료의 경우와 같이 많은 양의 1차원 나노구조체들이 관찰된 시료에서는 그림 4에서 보는 바와 같이 발광 피크가 관찰되었다. 중심 파장이 각각 410 nm와 510 nm인 두 개의 발광 피크가 명확히 관찰된다. 루타일형 결정구조를 가진 TiO_2 는 3.0 eV의 밴드갭 에너지를 가진다. 410 nm의 발광 파장은 3.0 eV의 밴드갭 에너지와 잘 일치한다. 따라서 410 nm의 발광은 루타일형 결정구조를 가진 TiO_2 결정내에서 전도대로부터 가전자대로의 전자의 천이에 의해 발생하였다고 판단된다 [19]. 지금까지 TiO_2 벌크와 TiO_2 나노구조에서 410 nm의 발광이 상온에서 관찰된 예는 거의 없다. 그러나 본 연구에서 생성된 TiO_2 나노구조에서는 410 nm의 발광이 상온에서 관찰되었으며 이것은 나노구조의 결정성이 우수하기 때문으로 생각된다. 한편 510 nm 부근인 491 nm와 533 nm에서 중심 파장을 가진

Fig. 4. Room temperature CL spectrum of the TiO_2 nanostructures with rutile structure prepared via thermal evaporation of TiO and graphite powder mixture with a mass ratio of 1:1.

발광 피크가 TiO_2 나노입자에서 관찰되고 있다. 결정의 표면 결함인 dangling bond에서 기인한다고 알려져 있고 dangling bond에 포획된 전자와 정공의 재결합에 의해 빛이 방출된다고 한다 [20]. 따라서 510 nm 부근의 발광은 표면적이 넓기 때문에 dangling bond의 밀도가 높은 TiO_2 나노구조가 갖는 광학적 특성이라고 판단된다.

4. 결 론

금속 촉매를 사용하지 않고 TiO 와 흑연을 혼합한 분말을 열증발시켜 1차원 TiO_2 나노구조를 합성하였다. 특히, 대기압 공기 분위기의 단순한 공정 조건에서 1차원 나노구조를 합성할 수 있었다. XRD 분석을 통해 1차원 TiO_2 나노구조는 루타일형 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. TiO /흑연의 혼합비가 2:1인 원료를 사용하여 생성된 TiO_2 에서 나노선과 나노벨트의 성장이 관찰되었고, TiO /흑연의 혼합비가 1:1로 흑연의 양이 증가함에 따라 다량의 나노선과 나노벨트가 성장하였다. 그러나 TiO /흑연의 혼합비가 1:2로 흑연의 양이 더욱 증가한 원료의 경우에는 원형의 입자만 관찰되었고 나노선과 나노벨트는 관찰되지 않았다. 이것은 흑연에 의해 TiO 가 환원되면서 발생한 Ti 기체상의 농도가 영향을 미쳤을 것으로 추정된다. TiO_2 나노선과 나노벨트에서 전자의 띠간 전이에 의해 발생한 것으로 판단되는 중심 파장이 410 nm인 발광 피크와 표면 결함에 의해 발생한 것으로 추정되는 중심 파장이 510 nm인 발광 피크가 관찰되었다. 띠간 전이에 의한 발광이 실온에

서 관찰되었기 때문에 생성된 TiO_2 나노선과 나노벨트는 우수한 결정성을 가진 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. J. H. Lee, H. J. Ahn, J. I. Youn, Y. J. Kim, S. J. Suh, and H. J. Oh, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 510 (2019).
2. Y. J. Choi, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, and S. A. Akbar, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **124**, 111 (2007).
3. M. S. You, J. H. Heo, J. K. Park, S. H. Moon, B. J. Park, and S. H. Im, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **194**, 1 (2019).
4. F. Mohammadi, M. Kharaziha, and A. Ashrafi, *Met. Mater. Int.* **25**, 617 (2019).
5. C. H. Lee, K. H. Kim, C. W. Bark, and H. W. Choi, *Met. Mater. Int.* **19**, 1355 (2013).
6. R. S. Dariani and Z. N. Qaleh, *Thin Solid Films* **542**, 192 (2013).
7. Z. G. Shang, Z. Q. Liu, P. J. Shang, and J. K. Shang, *J. Mater. Sci. Technol.* **28**, 385 (2012).
8. Y. S. Park and J. S. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **32**, 3571 (2011).
9. H. W. Kim and S. H. Shim, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3664 (2007).
10. P. K. Sekhar, S. N. Sambandam, D. K. Sood, and S. Bhansali, *Nanotechnology* **17**, 4606 (2006).
11. J. L. Elechiguerra, J. A. Manriquez, and M. J. Yacaman, *Appl. Phys. A* **79**, 461 (2004).
12. H. F. Yan, Y. J. Xing, Q. L. Hang, D. P. Yu, Y. P. Wang, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 224 (2000).
13. H. Kwon and S. Kang, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116**, 1154 (2008).
14. W. J. Li, E. W. Shi, and Z. W. Yin, *J. Cryst. Growth* **208**, 546 (2000).
15. D. Li, J. Chen, C. Wang, W. Zhu, L. Zhang, Y. Li, J. Wang, and F. Zhou, *Superlattice. Microst.* **59**, 187 (2013).
16. S. H. Kang, M.-S. Kang, H.-S. Kim, J.-Y. Kim, Y.-H. Chung, W. H. Smyrl, and Y.-E. Sung, *J. Power Sources* **184**, 331 (2008).
17. M. Aoyagi, T. Hiraguri, T. Ueno, M. Okuda, and Y. Hishinuma, *Met. Mater. Int.* **19**, 87 (2013).
18. M. Jeon and K. Kamisako, *Met. Mater. Int.* **15**, 83 (2009).
19. J. M. Wu, H. C. Shin, and W. T. Wu, *Nanotechnology* **17**, 105 (2006).
20. S. Mathew, A. K. Prasad, T. Benoy, P. P. Rakesh, M. Hari, T. M. Libish, P. Radhakrishnan, V. P. Nampoory, and C. P. G. Vallabhan, *J. Fluoresc.* **22**, 1563 (2012).