

## 열 산화를 이용한 TiO<sub>2</sub> 나노선의 성장에 미치는 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비의 영향

이근형<sup>†</sup>

동의대학교 신소재공학과

### Effect of the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Ratio on the Growth of TiO<sub>2</sub> Nanowires via Thermal Oxidation

Geun-Hyoung Lee<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-eui University,  
176 Eomgwangno, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea

(Received July 13, 2015 : Revised August 18, 2015 : Accepted August 28, 2015)

**Abstract** TiO<sub>2</sub> nanowires were grown by thermal oxidation of TiO powder in an oxygen and nitrogen gas environment at 1000 °C. The ratio of O<sub>2</sub> to N<sub>2</sub> in an ambient gas was changed to investigate the effect of the gas ratio on the growth of TiO<sub>2</sub> nanowires. The oxidation process was carried out at different O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios of 0/100, 25/75, 50/50 and 100/0. No nanowires were formed at O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios of less than 25/75. When the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio was 50/50, nanowires started to form. As the gas ratio increased to 100/0, the diameter and length of the nanowires increased. The X-ray diffraction pattern showed that the nanowires were TiO<sub>2</sub> with a rutile crystallographic structure. In the XRD pattern, no peaks from the anatase and brookite structures of TiO<sub>2</sub> were observed. The diameter of the nanowires decreased along the growth direction, and no catalytic particles were detected at the tips of the nanowires which suggests that the nanowires were grown with a vapor-solid growth mechanism.

**Key words** titanium dioxide, nanowires, rutile structure, thermal oxidation, oxygen/nitrogen ratio.

## 1. 서 론

TiO<sub>2</sub>는 3.0~3.2 eV의 넓은 밴드갭을 가진 n형 반도체 물질로 가스 센서, 광촉매, 태양전지, 연료전지 분야 등 다양한 분야에서의 응용 가능성 때문에 큰 주목을 받고 있다. 한편, 나노재료는 벌크재료와 다른 화학적, 물리적 특성으로 인해 전자소자, 광학소자, 센서 분야에서 폭넓은 응용이 기대된다. 특히, 나노선, 나노막대, 나노벨트와 같은 일차원 나노재료들은 높은 비표면적과 크기 효과로 인하여 널리 연구되고 있고, 최근에는 ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 다양한 산화물들의 일차원 나노구조들도 합성되고 있다. TiO<sub>2</sub>의 일차원 나노구조도 높은 비표면적으로 인해 표면 반응이 중요한 염료감응형 태양전지, 센서, 리튬 이온 전지, 광촉매의 성능을 향상할 수 있을 것으로 기대되어 다양한 합성방법을 이용하여 합

성되고 있다. TiO<sub>2</sub>의 나노구조는 Ti의 높은 융점 때문에 증발-응축 과정을 이용한 건식법으로는 합성이 어려웠다. 따라서 수열합성법,<sup>1)</sup> 졸-겔법,<sup>2)</sup> solvothermal<sup>3)</sup> 법과 같은 액상법을 이용하여 합성되고 있다. 그러나 액상법은 건식법보다 상대적으로 낮은 합성온도로 인하여 나노구조가 다결정으로 구성되는 경우가 많아 결정성이 낮다고 알려졌다.

본 연구에서는 건식법의 일종인 열산화법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 나노선의 합성을 살펴보고, 합성된 나노선의 결정 구조 및 TiO<sub>2</sub> 나노선의 성장에 미치는 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분위기 가스비의 영향에 대해 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

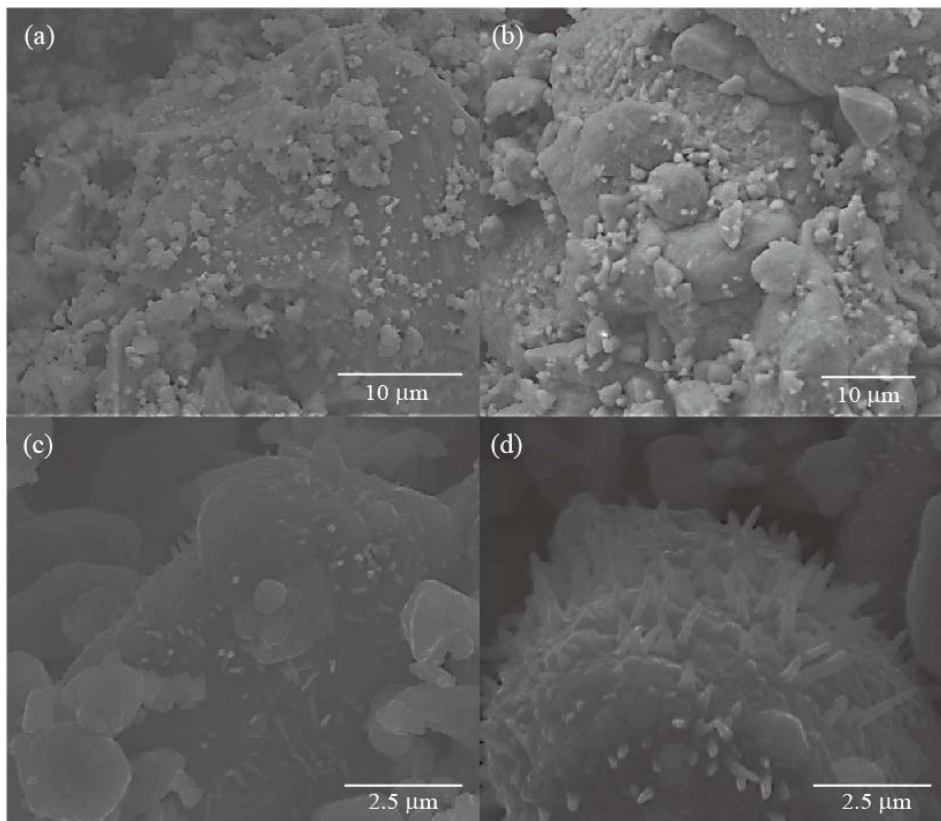
실험은 순도 99.9%의 TiO 분말을 원료로 사용하여 수

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [ghl@deu.ac.kr](mailto:ghl@deu.ac.kr) (G.-H. Lee, Dong-eui Univ)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



**Fig. 1.** SEM images of the products prepared through thermal oxidation of TiO powder at 1000 °C for 3 h in an oxygen and nitrogen atmosphere with different O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios of (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50 and (d) 100/0.

행되었다. 합성 공정은 수평형 튜브로에서 행하였다. 튜브로의 한쪽은 로터리 진공펌프에 연결하였고, 다른 한쪽은 가스공급계에 연결하였다. TiO 분말 0.5 g을 알루미늄 도가니에 넣고, 알루미늄 도가니를 튜브로의 중앙에 놓는다. 다음, 튜브 내를 로터리 펌프를 이용하여 진공도 100 mTorr까지 진공상태로 한 후, 튜브 내가 합성 압력인 100 Torr에 도달할 때까지 산소와 질소를 주입한다. 산소와 질소의 혼합비는 0/100, 25/75, 50/50, 100/0으로 하였다. 100 Torr의 압력을 유지하면서 튜브로의 온도를 10 °C/min의 속도로 1000 °C까지 올렸고 3시간 동안 산화 공정을 진행하였다. 산화 공정이 끝난 후 튜브로의 전원을 끄고 상온까지 냉각시켰다.

산화 생성물의 형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, 생성물의 결정구조는 X선 회절분석기로 분석하였다. 생성물의 성분은 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 X선 분광분석기(EDX)로 평가하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a~d)는 산화 온도 1000 °C, 압력 100 Torr에서 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 각각 0/100, 25/75, 50/50, 100/0의 조건

에서 생성된 산화물의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이다. 질소 분위기, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 25/75인 조건에서 생성된 산화물에서는 나노구조가 성장하지 않았다. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 50/50인 조건에서 생성된 산화물의 표면에서는 나노선의 성장이 관찰되고 있다. 나노선의 평균 직경과 길이는 각각 100 nm와 250 nm이다. TiO<sub>2</sub> 나노선의 성장을 위해서는 분위기 가스 내에 임계 산소농도가 필요함을 알 수 있다. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 100/0인 조건, 즉 산소 분위기의 조건에서는 산화물의 표면에서 많은 양의 나노선들이 성장하였음을 알 수 있다. 나노선의 직경과 길이는 각각 250 nm와 1.5 μm로 증가하였다. SEM 관찰로부터 TiO<sub>2</sub>의 성장을 위해서는 임계 산소농도가 필요하며 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비에서 산소의 농도가 증가함에 따라 나노선의 크기 및 생성 밀도가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2는 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 100/0인 조건에서, 나노선이 생성된 산화물의 XRD 패턴을 나타낸다. XRD 패턴의 모든 회절 피크들은 rutile 결정구조를 가진 TiO<sub>2</sub>의 회절 피크와 잘 일치하였다. 27.4°, 36.1°, 39.1°, 41.2°, 44.1°, 54.2°, 56.8°에서 관찰된 회절 피크들은 각각 rutile 결정구조를 가진 TiO<sub>2</sub> 결정의 (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220) 결정면을 나타낸다. anatase와 brookite 결정

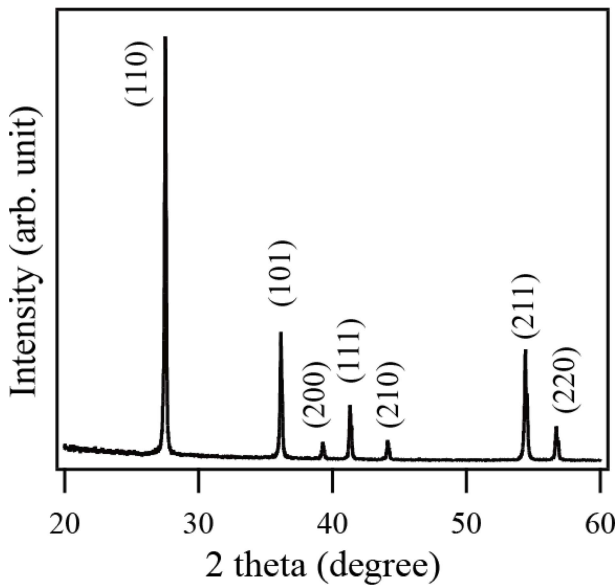


Fig. 2. XRD pattern of the product prepared through thermal oxidation of TiO powder at 1000 °C for 3 h in an oxygen atmosphere.

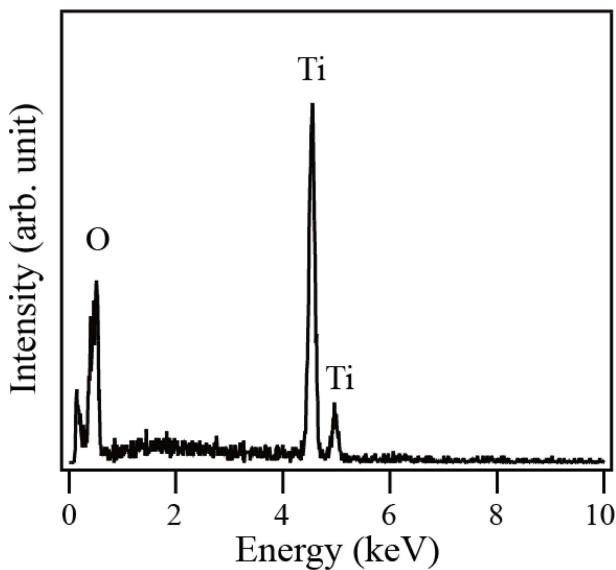


Fig. 3. EDX pattern of the product prepared through thermal oxidation of TiO powder at 1000 °C for 3 h in an oxygen atmosphere.

구조에 해당하는 회절피크는 관찰되지 않았다. 또한, Ti와 TiO와 관련된 어떠한 회절 피크도 관찰되지 않았다. 이로부터 나노선은 rutile 결정구조를 가지며 결정질이 매우 우수한 TiO<sub>2</sub> 결정임을 알 수 있다. 한편, (110)면의 회절 피크 강도가 매우 높다는 사실로부터 나노선은 [110]의 우선 방위를 가지고 성장하였음을 알 수 있다. 그리고 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 25/75 조건에서 생성된 산화물의 XRD 패턴도 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 100/0인 조건에서

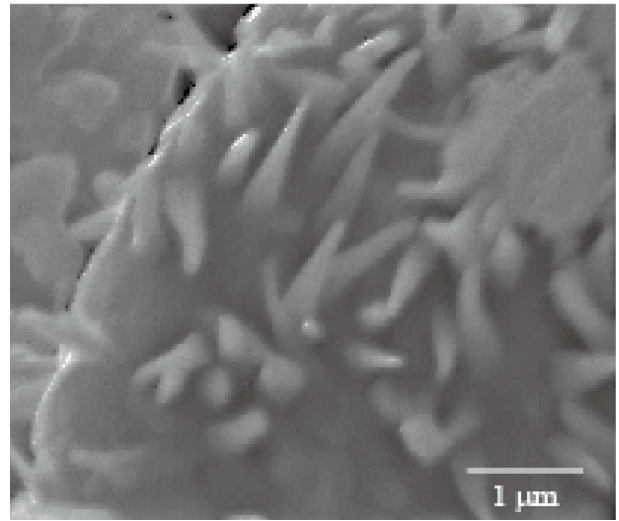


Fig. 4. High magnification SEM image of the product prepared through thermal oxidation of TiO powder at 1000 °C for 3 h in an oxygen atmosphere.

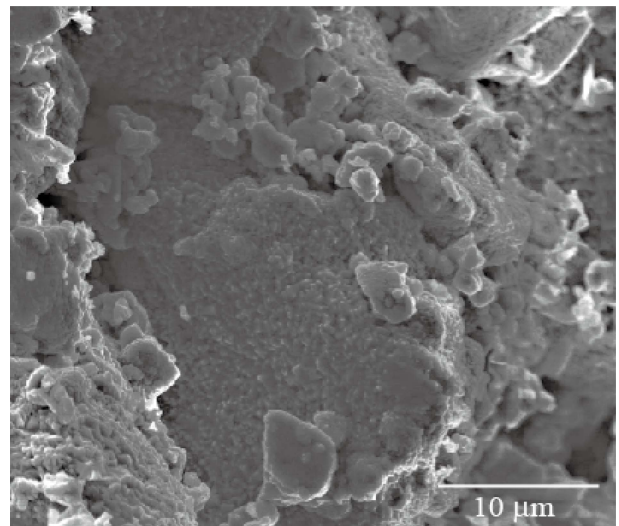


Fig. 5. SEM image of the product prepared through thermal oxidation of TiO powder at 1000 °C for 1 h in an oxygen atmosphere.

생성된 산화물의 XRD 패턴과 유사하게 rutile 결정구조를 가진 TiO<sub>2</sub>의 회절 피크들이 관찰되었다. 이로부터 임계 산소농도 이상에서 TiO<sub>2</sub>의 나노선이 성장함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 100/0인 조건에서 생성된 나노선의 EDX 패턴을 나타낸다. 나노선이 Ti와 O 원소로 구성되어 있음을 알 수 있다. Ti와 O 원소 이외에는 다른 원소가 검출되지 않았다.

나노선의 성장양식을 알아보기 위하여 나노선의 형상을 자세히 관찰하였다. Fig. 4는 나노선의 고배율 SEM 사진이다. 나노선의 직경이 성장방향을 따라서 점차 줄

어플어 나노선의 형상이 원뿔 형상을 나타낸다. 이러한 성장 과정은 vapor-solid(VS) 성장양식에 나타나는 특징이기 때문에, 본 실험에서 성장한 나노선은 vapor-solid(VS) 성장양식에 따라 성장하였을 것으로 생각된다. 나노선의 또 다른 성장양식인 vapor-liquid-solid(VLS) 양식에서는 나노선의 직경이 촉매의 크기에 의해 결정되고 성장 과정 중에 촉매의 크기가 변하지 않기 때문에 성장 초기의 직경과 성장이 완료될 때의 나노선의 직경에 차이가 거의 없다.<sup>4)</sup> 또한, VLS 성장양식에서는 나노선의 성장에 촉매가 관여하기 때문에 나노선의 끝 부분에 촉매입자가 관찰된다.<sup>4,5)</sup> 그러나 본 실험에서는 어떠한 촉매도 사용하지 않았고 성장한 나노선의 끝 부분에서는 촉매입자가 관찰되지 않았다. 따라서, 본 실험에서 성장한 나노선은 VS 양식에 따라 성장하였을 것으로 생각된다.

Fig. 5는 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 100/0인 조건에서 1시간 산화시켜 생성된 산화물의 형상을 나타낸 SEM 사진이다. 1시간 산화 조건에서는 산화물의 표면에 나노선의 성장이 관찰되고 있지는 않았으나 많은 작은 나노결정들이 표면에 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 나노결정들로부터 나노선이 성장하였을 것으로 생각된다. 나노선의 결정핵인 나노결정들의 생성은 다음과 같이 설명할 수 있다. 다결정체는 일반적으로 전위와 결정입계 등의 결정결함의 밀도가 높다. 이러한 결정결함들은 높은 에너지 자리로 핵생성이 유리하다. 따라서 TiO 분말의 열산화 초기에 표면에 형성된 다결정 TiO<sub>2</sub> 층의 결정결함들에서 TiO<sub>2</sub> 나노선의 성장을 위한 핵생성이 일어나고 생성된 핵으로부터 나노선들이 성장하였을 것으로 생각된다. Wu 등의 연구에 의하면 사파이어 기판에 Ti를 산화시킨 다결정 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한 후 Ti 분말을 열증발시켜 TiO<sub>2</sub> 층에 TiO<sub>2</sub> 나노선을 성장시킬 수 있었다.<sup>6)</sup>

#### 4. 결 론

TiO 분말을 산소와 질소 분위기에서 열 산화시켜 TiO<sub>2</sub>

나노선을 성장시킬 수 있었다. 질소 분위기와 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 25/75인 조건에서는 나노선이 성장하지 못하였으나 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비가 50/50인 조건에서는 나노선이 성장하기 시작하였고, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스비에서 산소의 농도가 증가할수록 나노선의 직경과 길이는 더욱 증가하였다. 실험 결과로부터 TiO 분말에서 TiO<sub>2</sub> 나노선이 성장하기 위해서는 임계 산소농도가 필요하다는 사실을 알 수 있었고 XRD 결과로부터는 나노선이 rutile 결정구조를 가진 TiO<sub>2</sub>임을 알 수 있었다. 나노선의 합성공정에 촉매를 사용하지 않았고 나노선의 형상 관찰로부터도 나노선이 VS 성장양식을 따라 성장하였음을 알 수 있었다. 나노선이 성장하는 데는 3시간의 긴 산화 시간이 필요하였다. 이는 TiO의 용점이 높고 증기압이 낮기 때문으로 생각된다.

#### Acknowledgements

This work was supported by Dong-eui University Grant (2015 AA161), and this research was also supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by Ministry of Education (2011-0006947).

#### References

1. S. J. Kwon, H. B. Im, J. E. Nam, J. K. Kang, T. S. Hwang and K. B. Yi, *Appl. Surf. Sci.*, **320**, 487 (2014).
2. J. Y. Ahn, H. K. Cheon, W. D. Kim, Y. J. Kang, J. M. Kim, D. W. Lee, C. Y. Cho, Y. H. Hwang, H. S. Park, J. W. Kang and S. H. Kim, *Chem. Eng. J.*, **188**, 216 (2012).
3. F. He, D. Zhou, X. Feng, C. Zhang, T. Lia and G. Li, *Mater. Lett.*, **132**, 1 (2014).
4. L. Yu, Y. Lv, X. Zhang, Y. Zhang, R. Zou and F. Zhang, *J. Cryst. Growth*, **334**, 57 (2011).
5. R. R. Kumar, K. N. Rao and A. R. Phani, *Mater. Lett.*, **66**, 110 (2012).
6. J. M. Wu, H. C. Shin and W. T. Wu, *Nanotechnology*, **17**, 105 (2006).