

마이크로파탄소열환원에 의한 Ti_4O_7 나노립자의 제조

김정민, 김경일

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너지기 기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주력격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 39페이지)

마그네티리상의 아산화티탄재료는 분자식이 Ti_nO_{2n-1} ($3 < n < 10$)인 전도성화합물로서 화학적, 전기화학적안정성이 높고 가격이 낮은것으로 하여 연촉전지와 연료전지에서 촉매담체로 응용전망이 기대되고있는데[1] 특히 전도성이 높고 비표면적이 큰 나노 Ti_4O_7 을 전지의 촉매담체[2]와 보임빛촉매재료[3, 5, 7]로 리용하기 위한 연구가 진행되고있다.

현재 나노 Ti_4O_7 을 얻기 위하여 H_2 기체, CaH_2 , $NaBH_4$ 과 같은 여러가지 환원제를 리용하여 이산화티탄을 환원시키기 위한 연구가 진행되였는데[4] 이 방법들은 장치구성이 복잡하거나 환원제의 값이 비싸고 환원반응시간이 긴 부족점을 가지고있다.

우리는 탄소원천으로 폴리비닐알콜을 리용하고 2.45GHz의 마이크로파에 의한 탄소열 환원법으로 나노 TiO_2 을 환원시키는 방법을 연구하고 그 특성을 밝혔다.

실험 방법

기구로는 마이크로파반응기(《MCR-3》), 마플로(《SX-G02165》), 초음파분산기(1 000W), 분말X선회절분석기(《Rigaku-Miniflex》), 주사전자현미경(《JSM-7100F》), 알루미늄도가니, 열전대를, 시약으로는 나노 TiO_2 (P25), 폴리비닐알콜(PVA), 금속티탄분말(평균립도 $45\mu m$)을 리용하였다.

실험방법은 다음과 같다.

PVA 6.6g을 80mL의 증류수에 풀고 나노 TiO_2 1.2g을 초음파분산기로 분산시킨 다음 건조시키고 $300^\circ C$ 에서 탄화시켰다.

얻어진 원료혼합물을 그림 1과 같은 2중알루미늄도가니(20mL와 50mL)속에 장입하였다. 여기서 금속티탄분말은 산소흡수제로, 팽창질석은 단열재료로 리용되였다. 실험은 마이크로파

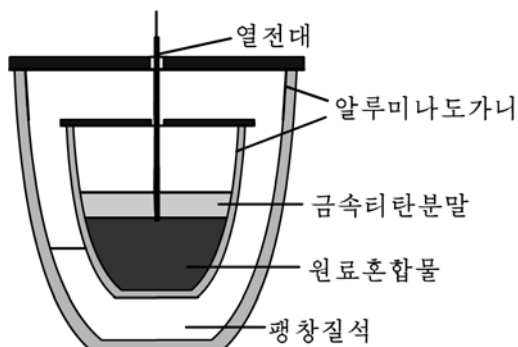


그림 1. 2중알루미늄도가니의 구조

반응기와 마플로에서 진행하였다. 반응물은 2.45GHz마이크로파복사(출력 540W)에 의하여 $900 \sim 1\,000^\circ C$ 로 가열되어 10~60min간 유지되였다.

시료의 온도는 백금열전대로 측정하는데 승온속도는 $250 \sim 320^\circ C/min$ 이였다. 비교를 위하여 우와 같은 방법으로 마플로에서 실험을 진행하였다. 이때 승온속도는 $5^\circ C/min$ 이였다.

실험결과 및 해석

X선회절분석결과 우리는 두가지 방법으로 탄소열 환원시킬 때 환원률에 미치는 가열 온도와 유지시간의 영향을 연구하였다.

환원시료들의 결정상은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》, $\text{Cu } K_\alpha$ 선(0.154 nm), 측정속도 $2^\circ/\text{min}$)를 리용하여 연구하였다.

그림 2는 마이크로파복사에 의하여 각이한 온도에서 30min동안 유지하여 얻은 시료들(ㄱ)과 950°C 에서 각이한 시간동안 유지하여 얻은 시료들(ㄴ)의 X선회절(XRD)도형들이다.

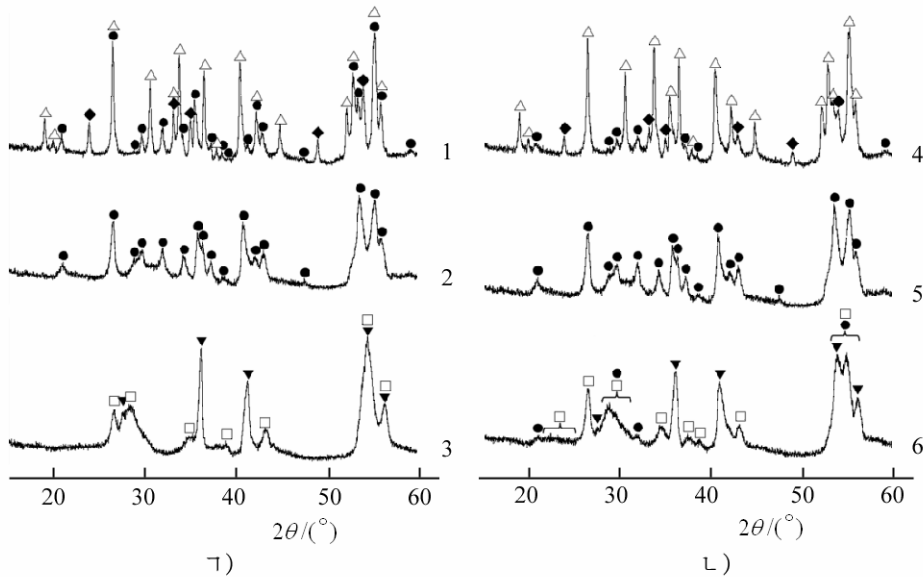


그림 2. 마이크로파복사에 의하여 합성된 티탄산화물시료의 XRD도형
 ㄱ) 서로 다른 온도에서 30min동안 유지, 1-3은 온도가 각각 1 000, 950, 900°C인 경우,
 ㄴ) 950°C 에서 각이한 시간동안 유지, 4-6은 유지시간이 각각 60, 30, 10min인 경우
 ◆ Ti_2O_3 , △ $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$, ● Ti_4O_7 , □ $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($5 \leq n \leq 10$), ▼ TiO_2

그림 2에서 보는바와 같이 가열온도가 높고 유지시간이 길수록 이산화티탄의 환원률은 높아진다. 마이크로파복사로 950°C 의 온도를 30min동안 유지하였을 때 다만 Ti_4O_7 의 봉우리들만이 관측되었다. 마이크로파를 리용하여 900°C 에서 30min간 유지한 시료와 950°C 에서 10min간 유지한 시료에서는 약하게 환원된 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($5 \leq n \leq 10$)을 보여주는 넓은 봉우리들($2\theta \approx 28^\circ$)이 관측되었다.

그림 3은 마플로를 리용하여 각이한 온도에서 30min간 유지하여 얻은 시료들(ㄱ))과 950°C 에서 각이한 시간동안 유지하여 얻은 시료들(ㄴ))의 XRD도형들을 보여준다.

마이크로파복사때와 마찬가지로 이 방법에서도 TiO_2 의 환원률은 가열온도가 높을수록 더 높다.

그러나 마이크로파복사에 의하여 950°C 에서 60min간 유지한 시료와 $1\,000^\circ\text{C}$ 에서 30min간 유지한 시료에서는 Ti_2O_3 상이 나타났지만 마플로에서 얻은 시료는 그렇지 못하였다. 이것은 같은 온도와 유지시간의 경우에도 마이크로파복사의 경우에 환원률이 마플로에

서보다 더 높다는것을 보여준다. 이 리유들중의 하나는 티탄산화물의 환원반응을 협조하는 마이크로파의 작용에 있다. 즉 마이크로파가 이산화티탄결정살창과 탄소원자를 활성화시켜 고상반응물들의 확산속도를 높이고 반응의 활성화에너지를 낮추기때문이다.[8]

한편 950℃에서 30min동안 유지한 두가지 환원처리과정에 모두 Ti_4O_7 상이 얻어졌지만 마이크로파복사로 제조된 시료의 XRD봉우리들은 마플로에서 제조된 시료의 봉우리들보다 더 넓었다. 이것은 마이크로파복사에 의하여 합성된 Ti_4O_7 의 미세결정직경이 마플로에서 합성된것보다 더 작다는것을 보여준다.

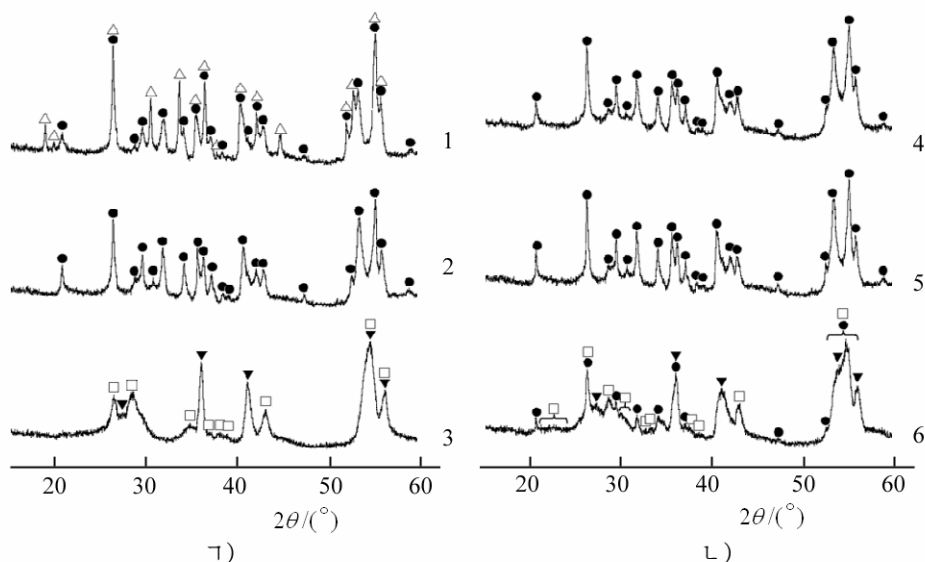


그림 3. 마플로에서 합성된 티탄산화물시료의 XRD도형

1) 서로 다른 온도에서 30min동안 유지, 1-3은 온도가 각각 1 000, 950, 900℃인 경우,

2) 950℃에서 각이한 시간동안 유지, 4-6은 유지시간이 각각 60, 30, 10min인 경우

△ γ - Ti_3O_5 , • Ti_4O_7 , □ Ti_4O_{2n-1} ($5 \leq n \leq 10$), ▼ TiO_2

주사전자현미경분석 얻어진 립자들의 크기와 형태를 주사전자현미경 (《JSM-7100F》)으로 분석하였다.

TiO_2 원료와 합성 Ti_4O_7 (마이크로파처리와 마플로에 의하여 950℃에서 30min동안 유지하여 합성된)의 SEM사진들은 그림 4와 같다.

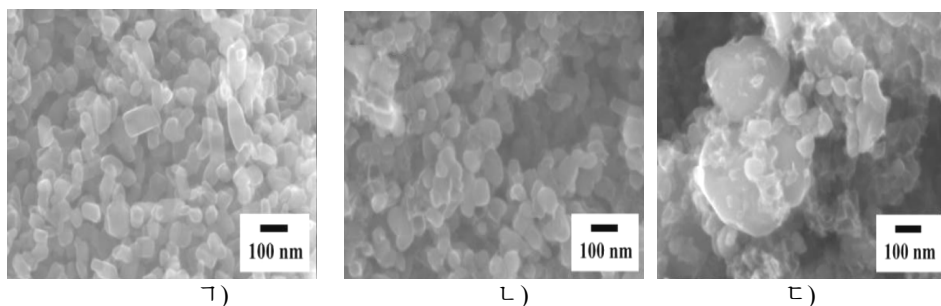


그림 4. TiO_2 원료와 합성 Ti_4O_7 의 SEM사진

1) TiO_2 원료, 2) 마이크로파에 의하여 950℃에서 30min동안 유지하여 얻은 Ti_4O_7 ,

3) 마플로에서 950℃에서 30min동안 유지하여 얻은 Ti_4O_7

그림 4에서 보는바와 같이 마이크로파복사에 의하여 합성된 Ti_4O_7 의 립자크기는 TiO_2 원료의 립자크기와 거의 같았는데 평균 60nm였다. 한편 마플로에서 합성된 시료에서는 립자들의 성장과 소결로 인한 일부 거친 립자들이 나타났다.

마이크로파복사방법에서는 가열시간이 짧기때문에 립자들의 직경이 더 커지지 않는다고 볼수 있다. 마이크로파는 목적재료를 직접 가열하는데 이때 승온속도는 아주 빠르다. 실험에서 마이크로파에 의한 승온속도는 약 $260^{\circ}C/min$ 으로서 마플로에서보다 50배이상 더 빨랐다.

선행연구[6]에 의하면 TiO_2 나노립자들은 $700^{\circ}C$ 이상의 온도에서 성장이 일어난다.

실험에서 마이크로파와 마플로에 의한 가열과정에 시료의 온도가 $700^{\circ}C$ 에서부터 $950^{\circ}C$ 까지 올라가는데 걸리는 시간은 각각 약 1min과 50min이었다. 그리고 환원반응을 끝낸 후 $700^{\circ}C$ 까지 냉각하는데 걸리는 시간은 두 경우에 각각 2min정도 걸리었다.

이로부터 실험전과정에 시료의 온도가 $700^{\circ}C$ 이상으로 유지되는 총시간은 마이크로파 복사방법의 경우에 약 33min이였고 마플로의 경우에는 약 82min이었다. 즉 마플로의 경우에는 마이크로파처리의 경우에 비해 거의 3배나 긴 시간동안 립자의 성장과 소결이 일어났다고 볼수 있으며 립도도 커지게 된다.

맺 는 말

$950^{\circ}C$ 에서 30min동안 마이크로파복사에 의한 탄소열환원법으로 평균립도가 약 60nm인 Ti_4O_7 나노립자를 합성하였다. 탄소열환원제로 고분자계면활성제인 PVA를 리용함으로써 성능높은 불밀분쇄기를 리용하지 않고도 나노 TiO_2 를 포함한 원료의 균일한 혼합을 실현하고 고상환원반응속도를 높이였다. 탄소열환원에서 마이크로파를 리용하면 TiO_2 의 환원이 가속화되며 가열시간이 짧은것으로 하여 나노립자들의 성장과 소결이 약화된다.

참 고 문 헌

- [1] B. H. Liu et al.; Acta Metallurgica Sinica, 11, 4, 291, 1998.
- [2] Xiaoxia Li et al.; Electrochimica Acta, 55, 5891, 2010.
- [3] Tomoki Tsumura et al.; Desalination, 169, 269, 2004.
- [4] P. C. Hayfield.; Development of a New Material – Monolithic Ti_4O_7 Ebonex Ceramic, Royal Society of Chemistry, 13~30, 2002.
- [5] R. Zhu et al.; J. Mater. Sci. Mater. Electron., 24, 4853, 2013.
- [6] M. Toyoda et al.; Appl. Catal., B 88, 160, 2009.
- [7] J. Fukushima et al.; Chem. Lett., 41, 39, 2012.
- [8] 张浩 等; 电池工业, 16, 6, 363, 2011.

Synthesis of Ti_4O_7 Nanoparticles by Microwave Carbothermal Reduction

Kim Jong Min, Kim Kyong Il

We synthesized Ti_4O_7 nanoparticles with the size of about 60nm by carbothermal reduction of TiO_2 nanoparticles using polyvinyl alcohol(carbon source) under the condition of 2.45GHz microwave irradiation.

Key words : Ti_4O_7 , microwave heating, carbothermal reduction, TiO_2 nanoparticles