

규칙적인 기공구조를 가진 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu}$ 재료의 합성

리성균, 리문혁, 최문일

지금까지 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 재료합성에 대한 선행연구결과[1-3]들은 발표되었지만 고속충방전리튬이온전지에 리용할수 있는 금속을 삽입한 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu}$ 복합재료를 합성하고 그 특성을 밝힌 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 용매의 증발유도자체조직화(EISA)과정과 결정화과정을 통하여 탄소골격과 Cu 나노립자를 다같이 포함한 리튬이온전지용 TiO_2 복합재료를 합성하였다.

실험 방법

시료로는 계면활성제 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123, 분자량 5 800), $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, TiCl_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 페놀, 포름알데히드수용액(37%), NaOH, 알콜을 리용하였다.

재료합성 티탄전구체(TiCl_4 (0.85g)- $\text{Ti}(\text{OBu})_4$) 1.5g과 페놀수지의 20% 알콜용액 1g, P123 12mL, 초산동(0.1g)의 5% 에틸알콜용액을 0°C에서 교반하면서 혼합하였다. 5min후 붉은색의 용액을 뚜껑이 있는 시계접시에 넣어 35°C의 건조로에서 48h동안 건조시켜 얻은 투명한 막을 100°C에서 24h동안 열처리하여 복합재료를 얻기 위한 원료를 제조하였다. 이것을 질소분위기의 관식로에서 0.5°C/min의 속도로 온도를 높이면서 350°C에서 2h동안, 500°C에서 2h동안 유지하여 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu-350}$ 과 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu-500}$ 을 얻었다.

비교를 위하여 초산동을 넣지 않은 조건에서 우와 같은 방법으로 규칙적인 기공을 가진 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 를 얻었다.

생성물을 소결온도에 따라 $\text{TiO}_2\text{-C-350}$ 과 $\text{TiO}_2\text{-C-500}$ 으로 표시하였다.

재료분석 재료의 구조는 X선회절분석기(《D/MAX 2550》)와 고분해능투과전자현미경(《JEM-2010》)으로, 모양과 크기는 주사전자현미경(《JSM-6360》)으로, 표면원소조성은 X선에너지분산스펙트럼분석기(《EDAX/Genesis》)로, 조성은 열무게분석기(《NETZSC HSTA 499F3》)로, 원자가상태와 결합방식은 X선광전자분석기(《Kratos Axis Ultra DLD》)로, 비표면적과 기공크기분포는 N_2 흡탈착등온선분석기(《ASAP-2020》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

기공을 가진 TiO_2 복합물시료의 SAXRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1의 곡선 1에서 보는바와 같이 $2\theta=1^\circ$ 에서 1개의 약한 회절봉우리가 나타나는데 이것은 기공이 존재한다는것을 보여준다. 한편 곡선 2의 특정봉우리세기가 곡선 1보다 매우 크며 이것은 $\text{TiO}_2\text{-C-350}$ 과 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu-350}$ 에서 보다 규칙적인 기공이 형성되었다는것 즉 소결 후에 기공구조가 보다 질서있게 배향된다는것을 보여준다.

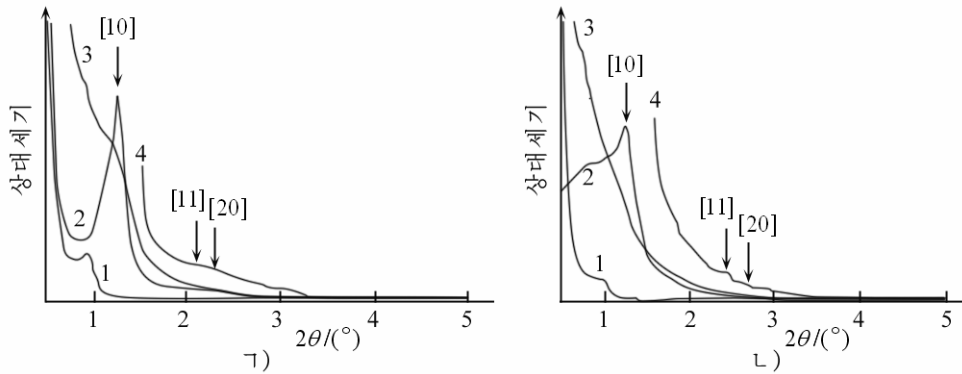


그림 1. TiO_2 기공재료의 SAXRD도형

ㄱ) $\text{TiO}_2\text{-C}$, ㄴ) $\text{TiO}_2\text{-C-Cu}$

1—소결전, 2— 350°C 질소분위기, 3— 500°C 질소분위기, 4—곡선 2를 3배 확대한것

그림 1에서 보는바와 같이 복합물시료는 [10], [11], [20]면에서 2차원6면체인 P6mm대칭면[3]을 가진다는것을 알수 있다. $\text{TiO}_2\text{-C-Cu-350}$ 의 회절봉우리는 $\text{TiO}_2\text{-C-350}$ 에서와 위치에서는 그리 큰 변화는 없고 [10]면의 면간거리는 6.9nm이다. 따라서 Cu의 첨가가 기공구조에 영향을 주지 않는다는것을 알수 있다.

페놀포름알데히드수지를 첨가하지 않으면 TiO_2 의 규칙적인 기공구조는 350°C 에서 소결할 때 파괴되지만 탄소골격이 일정한 정도로 계에 포함되면 TiO_2 결정의 빠른 성장을 억제하고 기공구조를 안정하게 한다. 소결온도가 500°C 일 때에는 기공구조가 파괴되어 [10]면의 회절봉우리는 거의 사라지고 [11], [20]면의 회절봉우리는 완전히 사라진다.

탄소첨가량이 30%이하일 때 500°C 에서 소결하면 탄소골격은 기공구조를 유지하지 못한다. 이로부터 TiO_2 골격의 성장이 규칙적인 기공구조붕괴의 주요원인이라는것을 알수 있다.

$\text{TiO}_2\text{-C-Cu-350}$ 은 전형적인 예추석형구조(JCPDS: 21-1272)를 가진다. Debye-Scherrer방정식으로 계산한 결정의 평균크기는 3nm이다.

$\text{TiO}_2\text{-C-Cu}$ 시료의 TG곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 질소분위기에서 소성한 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu}$ 시료에서는 200°C 이하에서 약 10%의 질량손실(물과 용매의 증발)과 $200\sim350^\circ\text{C}$ 에서 약 54%의 질량손실(P123과 가용성페놀포름알데히드수지의 분해와 탄화)이 나타난다.

$\text{TiO}_2\text{-C-Cu-350}$ 의 XPS스펙트럼에서 932.2, 933.5eV의 2개의 봉우리는 각각 Cu-Cu(금속)와 Cu-O화합결합에 해당된다. 이것은 350°C 에서 나노Cu립자가 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu}$ 속에 끼여들며 적은 량의 CuO도 존재한다는것을 보여준다.

열무게분석 및 XPS원소분석에 의하면 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu-350}$ 과 $\text{TiO}_2\text{-C-350}$ 에서 매 성분들의 조성은 각각 TiO_2 70%, C 25%, Cu 5%; TiO_2 70%, C 30%이다.

$\text{TiO}_2\text{-C-Cu-350}$ 의 TEM사진은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 $\text{TiO}_2\text{-C-Cu-350}$ 은 규칙적인 기공을 가진 구조를 가진다.

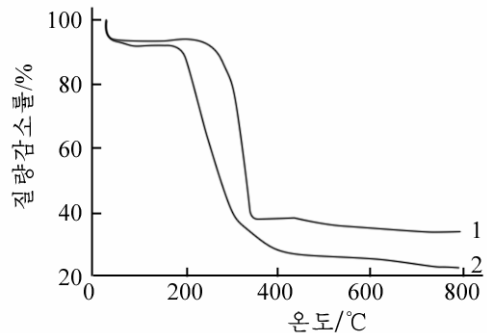
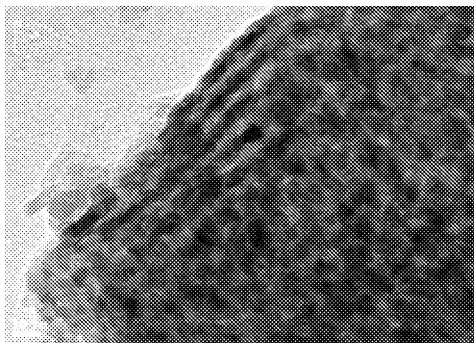


그림 2. $\text{TiO}_2\text{-C-Cu}$ 시료의 TG곡선

1— N_2 분위기, 2— $\text{N}_2(80\%)+\text{O}_2(20\%)$ 분위기

그림 3. TiO₂-C-Cu-350의 TEM사진

복합재료의 평균기공직경은 약 5.05nm이고 TiO₂과 가용성페놀포름알데히드수지중합물들이 증발유도 자체조직화과정에 고르게 혼합되며 동나노립자들은 TiO₂-C-Cu-350의 기공벽속에 잘 분산되어있다.

TiO₂-C-Cu-350의 구조적특성은 표와 같다.

표. TiO₂-C-Cu-350의 구조적특성

기공직경 /nm	기공벽두께 /nm	립자크기 /nm	비표면적 /(m ² ·g ⁻¹)
5.05	2.92	2.80	161.9

표에서 보는바와 같이 N₂흐름속에서 소결한 TiO₂-C-Cu-350의 립도는 7.97nm, 기공벽의 두께는 2.92nm, 결정의 크기는 2.80nm이다.

맺는말

증발유도자체조직화과정을 통하여 합성한 TiO₂-C-Cu기공재료는 직경이 약 5.05nm인 규칙적인 기공구조를 가지며 비표면적은 161.9m²/g에 달한다.

탄소는 소결과정에서 TiO₂나노결정의 과도한 성장을 억제하며 동나노립자는 기공벽속에 잘 분산되어있다.

참고문헌

- [1] Y. Zhou et al.; Chem. Commun., 47, 4944, 2011.
- [2] Y. G. Guo et al.; Adv. Mater., 19, 2087, 2007.
- [3] D. Y. Zhao et al.; J. Am. Chem. Soc., 120, 6024, 1998.

주체105(2016)년 12월 5일 원고접수

On the Synthesis of TiO₂-C-Cu Material containing the Ordered Mesoporous Structure

Ri Song Gyun, Ri Mun Hyok and Choe Mun Il

A TiO₂-C-Cu material prepared via an evaporation induced of self-assembly (EISA) process was composed of the ordered mesoporous structure with a diameter of about 5.05nm and its specific surface area reaches to 161.9m²/g.

The existence of carbon prevents the excessive growth of TiO₂ nanocrystals during the calcination and Cu nanoparticles are highly dispersed in porous walls.

Key words: TiO₂-C-Cu, mesoporous structure, nanomaterial