≫ 연구논문 ≪

# 타이타늄 스크랩 활용 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상분율 향상을 위한 합성 조건 최적화

### 김태헌\* · <sup>§</sup>임재원\*<sup>,</sup>\*\*

\*전북대학교 신소재공학부, \*\*(주)엘오티아이 기업부설연구소

# Optimization of Synthesis Conditions for Improving Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX Phase Using Titanium Scraps

Taeheon Kim\* and <sup>§</sup>Jae-Won Lim\*'\*\*

\*Division of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea \*\*Research and Development Department, LOTi Co., Ltd., Jeonju 55076, Republic of Korea

### 요 약

2차원 물질 MXene의 전구체로 사용되는 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 합성을 위해, 출발물질로써 타이타늄 (Ti) 스크랩을 활용하는 것은 경제적 인 접근이 될 수 있다. 본 연구는 Ti 스크랩을 활용하여 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX상의 상분율 향상을 위한 합성 조건의 최적화를 수행하였다. Ti 스크 랩으로부터 수소화-탈수소화(hydrogenation-dehydrogenation, HDH) 공정에 의해 제조된 Ti 분말의 산소 함량은 고상탈산(Deoxidation in solid state, DOSS) 공정을 통하여 효과적으로 감소되었다. 최적 합성 조건은 25 ~ 32 µm의 DOSS-Ti, Al, graphite 분말을 3:1.1:2의 몰 비 율로 혼합하여 합성되었다. 이 때의 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, TiC 및 Al<sub>3</sub>Ti의 상분율은 각각 97.25%, 0.93%, 1.82%로 나타났으며, 25 ~ 45 µm의 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 분말의 산소 함량은 4,210 ppm으로 확인되었다.

**주제어 :** 맥스, 맥신, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, 스크랩, 탈산

#### Abstract

To synthesize the  $Ti_3AlC_2$  MAX phase, a crucial precursor for generating the two-dimensional material MXene, the use of Ti scrap as an initial material is an economically feasible approach. This study aims to optimize the synthesis conditions for the phase fraction of the  $Ti_3AlC_2$  MAX phase utilizing Ti scrap as the Ti source. The deoxidation of Ti powders, prepared through the hydrogenation-dehydrogenation process from Ti scrap, was effectively accomplished using the deoxidation in solid-state (DOSS) process. The optimal synthesis conditions were established by blending DOSS-Ti, Al, and graphite powders with particle sizes ranging from 25 ~ 32 µm in a molar ratio of 3:1.1:2. The resulting phase fractions were as follows:  $Ti_3AlC_2$  at 97.25 wt.%, TiC at 0.93 wt.%, and  $Al_3Ti$  at 1.82 wt.%. Furthermore, the oxygen content of the  $Ti_3AlC_2$  MAX powder, spanning from 25 ~ 45 µm, was measured at 4,210 ppm.

Key words : MAX phase, MXene, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, Scrap, Deoxidation

<sup>§</sup> Corresponding Author : Jae-Won Lim (E-mail : jwlim@jbnu.ac.kr)

<sup>·</sup> Received : December 8, 2023 · Revised : January 5, 2024 · Accepted : January 9, 2024

Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Republic of Korea

<sup>©</sup>The Korean Institute of Resources Recycling. 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.

# 1.서 론

MAX 상은 일반식 M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> 을 갖는 층상 구조의 삼원 탄화물, 질화물 및 탄질화물이며, 여기서 M은 초기 전이 금속이며, A는 A족 원소(13족 또는 14족 원소)이며, X는 탄소 또는 질소이며, n은 1 ~ 3의 정수이다<sup>1)</sup>. MAX 상은 저밀도, 우수한 전기 전도성과 같은 고유한 금속 및 세라믹 과 같은 특성으로 인해 점점 더 많은 관심을 받고 있다<sup>2)</sup>. MAX 상의 가장 흥미로운 특성은 전기화학 커패시터에 이상적인 2차원 물질로 알려진 MXene 합성의 전구체로 사용될 수 있다는 점이다. MXene의 합성을 위한 다양한 MAX 상이 있지만 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>가 우수한 전기화학적 성능으 로 인해 가장 널리 사용되어 오고 있다<sup>3)</sup>.

일반적으로 MAX 상은 원소 분말을 혼합하고 고온의 불활성 분위기에서 가열하여 합성되므로, MXene의 전구 체는 흑연으로 제조되는 그래핀과 같은 다른 2차원 물질 에 비해 상대적으로 높은 비용이 요구된다. 저렴한 MAX 상을 제조하는 접근 방식 중 하나는 스크랩을 전구체로 사 용하는 것이다<sup>4,5)</sup>. 특히 금속 타이타늄(Ti)은 난가공성으 로 인해 생산 공정에서는 많은 양의 스크랩이 발생하며, MAX 상의 전구체 중 하나로써 이러한 Ti 스크랩을 활용 하는 것은 MAX 상의 합성 비용과 그에 따른 MXene의 합성에 소요되는 비용을 줄이는 데 도움이 될 수 있다. Ti 스크랩을 재활용하는 경제적인 방법 중 하나는 수소화 탈 수소화(Hydrogenation-DeHydrogenation, HDH) 공정이 알려져 있다. HDH 공정은 Ti를 수소 분위기에 노출시켜 수소화물을 형성시킨 뒤, 수소화물의 취성을 이용하여 파 쇄하여 수소화물 분말을 제조할 수 있다. 이 후 진공 열처 리를 통하여 쉽게 저비용의 Ti 분말을 제조할 수 있다<sup>6,7)</sup>. 하지만 분말화 과정에서 Ti의 높은 산소 친화력로 인해 산 소 함량의 증가가 불가피하여, 후속적인 탈산 공정이 요 구된다. 이러한 Ti의 잔류 산소는 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 합 성 과정에서 악영향을 미칠 수 있다. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 합성 과정에서 잔류 산소는 AI의 높은 산소 친화도로 인 해 MAX 상의 층 사이에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하여 Al 손실로 인 한 TiC의 형성을 야기할 수 있다. 또한, MAX 상에서 형 성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiC는 MXene 제조를 위한 selective etching 과정에서 multilayered MXene에 남아 개재물로 작용할 수 있다<sup>8)</sup>. 따라서 산화 개재물의 형성을 억제하기 위해선 MAX 상 전구체 또는 MAX상의 산소 함량을 제어하는 것이 중요하며, 동시에 TiC의 함량을 최소화하여 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 의 상분율을 향상시키는 것이 요구된다.

이전 연구에서 Ti 스크랩으로부터 HDH 및 고상탈산 (DeOxidation in Solid-State, DOSS) 공정을 통해 준비된 저산소 Ti, Al, graphite 분말을 3:1:2의 몰비로 혼합하여 무압 소결 방식으로 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX상을 합성하였다<sup>9)</sup>. 이 때 의 합성된 25~45 µm의 DOSS-MAX상 분말의 산소 함량 은 3,875 ppm이었다. Ti 스크랩으로부터 제조된 DOSS-MAX 분말은 상용 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 분말보다 높은 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 의 상분율 및 낮은 산소 함량을 보여주었으며, Ti 분말의 산소 저감을 통하여 TiC불순물의 함량을 감소시킬 수 있 었다. 그러나, 합성된 MAX상 분말에서 여전히 일부의 TiC가 잔존하였다. 따라서 본 연구는 전구체 Ti 분말의 입 도 및 Al 함량을 제어하여 Ti 스크랩을 활용한 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX상의 상분율 향상을 위한 합성 조건의 최적화를 수 행하였다.

### 2. 실험 방법

Ti 스크랩을 활용하여 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상을 합성하기 위해, Ti 스크랩에 대한 HDH 및 DOSS 공정이 수행되었 다. Fig. 1(a)는 실험에 사용한 Ti 스크랩의 모습을 나타내 었으며, 기계 가공 과정에서 발생한 터닝 스크랩을 사용 하였으며, 에탄올과 아세톤으로 세척하였다. 세척된 Ti 터 닝 스크랩은 6 × 10<sup>5</sup> Pa의 수소 분위기에서 700 °C에서 3 시간 동안 수행되었다. 수소화된 Ti 스크랩은 기계적 분쇄 를 통해 분말로 만든 다음 7.3 × 10<sup>-2</sup> Torr의 진공 분위기 에서 700°C에서 3시간 동안 탈수소화하였다. 그 후, 탈수 소화된 Ti(HDH-Ti) 분말은 10 ~ 75 µm의 입도 범위에서 입도별로 체질하였다. 이후, DOSS 공정은 상압 Ar 분위기 하에서 수행되었다<sup>10</sup>. 상압 Ar 분위기하에서 수행된 DOSS 공정은 고체 상태의 Ti와, 탈산제로 사용한 Ca 사이의 반 응을 통하여 산소의 제어가 이루어진다.

Ca(s or g) + O(in Ti) = CaO(s)(1)

Ti 분말의 표면과 Ca 그래뉼이 접촉한 영역에서 고체 상태의 Ca와 산소가 반응하며, 접촉하지 않는 영역에서는 일부 기화된 Ca와 산소가 반응하여 CaO를 형성하게 된 다. 이 때의 반응 부산물인 CaO는 묽은 염산을 통해 산 세



Fig. 1. (a) Optical image of Ti scraps, (b) ternary phase diagram for Ti-Al-C system, and (c) variation in oxygen concentration of HDH-Ti and DOSS-Ti powder as a function of Ti particle size.

를 진행하면 쉽게 제거가 가능하다<sup>6</sup>.

$$CaO(s) + HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l)$$
<sup>(2)</sup>

이전 연구<sup>6.10</sup>에서 확립된 최적조건에서 산세를 진행한 결과, 표면에서 Ca 성분이 완전이 제거되는 것을 확인됨에 따라 최종 MAX 상 합성체에 미치는 영향은 미미할 것으로 예상되었다. HDH-Ti 분말은 Ca 그래뉼(calcium granule, JUNSEI, 99.5%)과 함께 2:1의 질량비로 스테인리스 용기 에 장입하였다. Super Kanthal furnace를 이용하여 800 °C 에 300 분 동안 열처리를 진행하였다. 이때 승온 속도는 10 °C/min이며, Ar을 1 기압을 유지하며 1,000 secm씩 흘 려주었다. 탈산 열처리 이후 분말은 10%의 묽은 염산과 증류수를 이용해 세척 후 진공 건조하여 회수하였다. 이후 Ti 스크랩을 활용한 Ti 분말을 사용하여 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말의 합성을 수행하였다.

Resources Recycling Vol. 33, No. 1, 2024

Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 합성을 위해, DOSS-Ti 분말, Al (<45 µm powder size, 99% purity, SAMCHUN Pure Chemical Co., Ltd.) and graphite 분말(<45 µm powder size, 99.9995%, Alfa aesar Co., Ltd)이 출발 물질로써 사 용되었다. 출발 물질 DOSS-Ti, Al 및 graphite 분말은 3 : 1~1.4:2의 몰 비율로 dry mixer에서 24 시간동안 혼합 되었다. 출발 물질의 혼합 조건에 대하여 Ti-Al-C system 에 대한 3원계 상태도에 나타내어 Fig. 1(b)에 도시하였 다. 이어서 혼합된 분말은 스테인리스 몰드(\$16 mm × 5 mm)에서 40 MPa의 압력 하에서 일축으로 압축시켰다. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 합성은 Super Kanthal furnace에서 Ar 분위기 하에서 무압 소결을 통하여 수행되었다. 승온 속도는 10 ℃/min으로 제어하였으며, 합성 온도는 1450 ℃ 에서 5시간 동안 유지하였다. 합성된 MAX 상은 마노 유 발에서 분쇄하여 분말화하였다. 이후, Ti 스크랩으로부터 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말에 대한 특성 분석이 진행

되었다.

합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말의 결정 구조는 45 kV 및 40 mA에서 Cu Ka source를 사용한 X선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD, Shimadzu Co., XRD-6100)을 통하여 분석하였다. XRD는 step scan 모드를 사용하여 측정하였으며, 2θ는 5°~80°, step size는 0.01°에서 step 당 3초동안 데이터를 수집하였다. Rietveld refinement을 사용한 상에 대한 정량 분석은 PROFEX 소프트웨어를 사 용하여 수행되었다<sup>11)</sup>. 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말의 산소 함량은 solid-state infrared absorption방식의 산소/질 소 분석기(ON-900, Eltra Corp., Germany)를 사용하여 측 정하였다. 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 미세조직과 분말의 형상은 전계방계 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, Hitachi Co., SU-70)을 통해 관찰하였다. 합성된 Ti3AlC2 MAX 상 분말의 표면 산화층 및 나노 구조는 구면수차 보정 투과전자 현미경(Cs corrected-Field Emission Transmission Electron Microscope, STEM, JEM-ARM200F)을 통해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 스크랩 활용 Ti 분말의 입도별 산소 제어

Fig. 1(c)는 Ti 스크랩의 HDH 및 DOSS 공정 이후의 입도에 따른 산소 함량의 변화를 보여준다. HDH 공정으 로 제조된 Ti 분말의 산소 함량은 입도 53 ~ 75 μm에서 2,850 ppm으로 측정되었다. 입도가 감소함에 따라 산소 함량은 지속적으로 증가하였으며, 입도가 10 ~ 25 μm까 지 감소 시 7,040 ppm으로 산소 함량이 급격하게 증가하였다. 이후 HDH-Ti 분말에 대하여 DOSS 공정을 수행한 Ti 분말의 산소 함량은 입도 53 ~ 75 μm에서 705 ppm으로 측정되었으며, 입도가 감소함에 따라 산소 함량은 점 차 증가하여 입도 10 ~ 25 μm에서 1,255 ppm으로 측정되었다. DOSS 공정은 Ti 내부의 고용된 산소를 제거할 뿐 만 아니라 표면 산화층의 두께 또한 감소시키는 것으로 알 려져 있다<sup>6</sup>. 따라서 DOSS 공정에 의해 Ti 스크랩으로부 터 제조된 HDH-Ti 분말의 산소 함량은 효과적으로 감소 시킬 수 있었다.

# 3.2. Ti<sub>3</sub>AIC<sub>2</sub> MAX 상 합성에 미치는 DOSS-Ti 분말의 입도의 영향

Fig. 2(a)는 DOSS-Ti 분말의 입도에 따른 1450°C에서 5시간동안 합성한 MAX 상 분말의 XRD 결과를 보여준 다. 입도 53 ~ 75μm의 DOSS-Ti 분말로 합성된 MAX 상 분말에서는 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 및 TiC 상뿐만 아니라 Ti<sub>2</sub>AlC 상의 피크가 관찰되었다. DOSS-Ti 분말의 입도가 감소함에 따 라 Ti<sub>2</sub>AlC 상의 (002) 피크의 강도가 점차 감소하였으며, 입도 25 ~ 32 μm 및 10 ~ 25 μm의 DOSS-Ti 분말로 합성 된 MAX 상 분말에서는 Ti<sub>2</sub>AlC 상이 사라진 것으로 확인



Fig. 2. (a) XRD patterns and (b) variation in oxygen concentration of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase as a function of particle size for DOSS Ti powders.

되었다. DOSS-Ti 분말의 입도가 감소함에 따라 MAX 상 합성 반응이 효과적으로 일어난 것으로 보인다. 일반적으 로 MAX 상 합성에서 효과적인 합성 반응이 일어나기 위 해서 분말 혼합물의 비표면적은 최대화되어야 한다고 알 려져 있으며<sup>12)</sup>, 이는 전구체 분말의 입도가 감소할수록 합 성 반응이 효과적으로 이루어진다는 것을 의미한다. 한편, N. Usha Kiran 등<sup>13)</sup>은 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX 상 합성 과정에서, Ti 금속 전구체의 입자 크기가 상의 순도를 결정하는 데 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 분말의 입자 크기가 작고, 유효 표면적이 높을수록 비화학양론적 TiO를 형성 하여 MAX 상 형성을 방해하는 것을 확인하였다. Ti 분말 입도가 감소할수록 비표면적은 증가하고, 표면 산화층으 로 인한 순수한 MAX 상 형성에 악영향을 미칠 수 있다. 하지만, 본 연구에서 DOSS-Ti 분말의 입자 크기가 감소 함에 따른 순도 저하가 발생하지 않았으며, Ti<sub>2</sub>AIC 상의 사라지면서 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 및 TiC 상만이 관찰되었다. 이는 DOSS 공정으로 인한 Ti 분말의 산소 저감 및 표면 산화 층의 두께 감소<sup>14)</sup>의 영향과 분말 입자 크기의 감소에 따른 합성 반응 속도 향상<sup>12)</sup>이 기인한 것으로 판단된다.

원소 분말을 혼합한 무압 소결 시의 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 합성 메커니즘은 다음과 같다<sup>15)</sup>. 초기 혼합 분말은 Al의 융점(660°C) 이상에서 다량의 Al 원자가 빠르게 확산되 고, 900°C 부근에서 Ti 입자 표면에 축적되어 Al이 풍부 한 금속간 화합물을 형성한다. Al이 풍부한 금속간화합물 의 외곽 층에서 Ti의 내부로 Al의 확산이 일어나고 입자는 Ti<sub>3</sub>Al을 형성하게 된다. Al<sub>x</sub>Ti 금속간화합물 층은 Al<sub>3</sub>Ti와 TiAl의 구성요소가 각각 1387°C와 1460°C에 해당하는 분해 온도에 도달할 때까지 성장한다<sup>15)</sup>. 1300°C 부근에 서 Ti<sub>3</sub>Al 입자 표면의 일부 영역에서 다음과 같은 두 가지 반응이 일어난다.

 $Ti_3Al + C \rightarrow Ti_3AlC \tag{3}$ 

 $Ti_{3}AlC + C \rightarrow TiC + Ti_{2}AlC \tag{4}$ 

1400°C 부근에서 Ti<sub>2</sub>AlC는 TiC와 반응하여 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 를 형성한다.

 $Ti_2AlC + TiC \rightarrow Ti_3AlC_2 \tag{5}$ 

이러한 합성 메커니즘에 따라, 분말 입도가 증가하면 Al 원자가 Ti 입자의 표면에서 내부까지 확산되는 거리가 증가하게 된다. 이로 인해 32 µm 이상의 입도 범위에서 합성된 MAX 상들은 반응이 완료되지 못한 Ti<sub>2</sub>AlC 상이 잔류한 것으로 판단된다.

Fig. 2(b)는 DOSS-Ti 분말의 입자 크기에 따른 1450°C 에서 5 시간동안 합성한 MAX 상의 산소 함량 변화를 보 여준다. 입도 53 ~ 75µm의 DOSS-Ti 분말을 전구체로 사 용한 MAX 상 합성체의 산소 함량은 3,428 ppm으로 나 타났다. 전구체 DOSS-Ti 분말의 입자 크기가 감소함에 따라 합성된 MAX 상 분의 산소 함량은 점차 증가하였으 며, 입도 10~25 μm의 DOSS-Ti 분말을 사용한 MAX 합 성체의 산소 함량은 다소 증가한 수치인 3,682 ppm으로 나타났다. 이러한 산소 함량의 증가 경향은 DOSS-Ti 분 말의 입자 크기 감소에 따른 산소 함량의 증가 경향과 일 치하였다. 합성 반응이 충분히 이루어져 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 상과 미 량의 TiC 만이 잔류하며, 상대적으로 낮은 산소 함량을 나 타내는 전구체 DOSS-Ti 분말의 입자 크기는 25 ~ 32 μm 이었다. 따라서, 25 ~ 32 µm의 DOSS-Ti 분말을 사용하여 Al의 함량을 조절하여 추가적인 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상분율의 향상을 위한 조건을 조사하였다.

#### 3.3. Ti<sub>3</sub>AIC<sub>2</sub> MAX 상분율에 미치는 AI 함량의 영향

Fig. 3는 1450°C에서 5시간동안 합성한 MAX를 Rietveld refinement 수행 후 AI 함량에 따른 MAX 상의 XRD 패 턴 분석 결과를 보여준다. 합성된 모든 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말에서는 주로 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 상과 미량의 TiC 및 Al<sub>3</sub>Ti에 해 당하는 피크만이 관찰되었다. AI 함량에 따른 TiC 및 AlaTi 피크의 미소한 강도의 변화가 관찰되었다. 이에 따른 상 분율 변화를 계산한 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. Al 함 량이 1에서 1.1로 증가함에 따라 TiC의 상분율 3.58%에 서 0.93%로 감소하였다. 이후 AI 함량이 1.2로 증가했을 때, TiC의 상분율은 1.7%로 증가하였으며 이후 AI 함량 이 증가할수록 TiC의 상분율은 지속적으로 증가하였다. 한편, Al<sub>3</sub>Ti의 상분율은 Al 함량이 1에서 1.1로 증가함에 따라 0.53%에서 1.82%로 증가하였다. Al 함량이 증가함 에 따라 AlaTi의 상분율은 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 종합적으로 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>MAX 상의 상분 율은 AI 함량이 1에서 1.1로 증가하였을 때 97.25%의 가 장 높은 상분율을 나타내었으며, 이후 Al<sub>3</sub>Ti와 TiC가 증



Fig. 3. Rietveld refinement of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX synthesized at 1450 °C for 5 hours as a function of Al content.

가함에 따라 다시 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>의 상분율이 감소하는 경향이 확인되었다. Al 함량을 1.1로 소량 증가시키는 경우, Al 증발<sup>15,16</sup>에 의한 TiC의 형성을 일부 억제시킬 수 있었다. 반면, Al 함량이 더욱 증가하는 경우, 앞선 합성 메커니즘 초기 단계에서 언급된 Al이 풍부한 금속간화합물 층이 과 잉 분포하여 충분히 분해되지 못함에 따라 Al<sub>3</sub>Ti가 잔류 하게 되어 화학양론적 불균형이 발생하여 오히려 TiC의 함량이 증가된 것으로 판단된다.

Fig. 4(b)는 AI 함량에 따른 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 상의 (002) 면의 면간 거리 *d*<sub>(002)</sub>의 변화를 보여준다. AI 함량이 1에서 1.1 로 증가함에 따라 *d*<sub>(002)</sub>는 0.9293 nm에서 0.9296 nm로 증 가하였다. 이 후 AI 함량이 증가함에 따라 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 상의 (002) 면의 면간 거리 *d*<sub>(002)</sub>는 지속적으로 증가하는 경향 이 확인되었다. Fig. 4(c)는 AI 함량에 따른 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 상의 격자 상수의 변화를 나타내었다. AI 함량이 1에서 1.1로 증가함에 따라 격자 상수 a는 0.3075 nm에서 0.3077 nm 로 증가하였으며, 격자상수 c는 1.8587 nm에서 1.8593 nm 로 증가하였다. AI 함량이 증가함에 따라 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 상의 격



Fig. 4. Variation in parameter calculated from Rietveld refinements: (a) phase fraction, (a) d-space of (002) plane, (b) lattice parameters, and (d) Variation in oxygen concentration of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX synthesized at 1450 °C for 5 hours as a function of Al content.



**Fig. 5.** FE-SEM (a) backscattered electron images of (a) polished and etched cross-section, and (b) pulverized powder of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase synthesized by mixing DOSS-Ti, Al, and graphite powders in a molar ratio of 3:1.1:2.



Fig. 6. (a) TEM images and (b) EDS line scan images of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase synthesized by mixing DOSS-Ti, Al, and graphite powders in a molar ratio of 3:1.1:2.

자 상수 a 및 c는 모두 증가하였으며, 격자 상수 c의 증가 량이 격자 상수 a의 증가량보다 크게 나타났다. 이는 축 비 c/a의 변화와 연관되며, 초기 축 비 c/a의 변화량은 크지 않았지만 AI 함량이 1.3으로 증가함에 따라 급격히 감소 하였다. AI 함량의 증가에 따른 (002) 면 및 격자 상수의 증가 현상은 T.S. Mathis 등<sup>16)</sup>의 연구에서도 유사한 현상 이 관찰되었다.

Fig. 4(d)는 AI 함량에 따른 1450°C에서 5시간동안 합 성한 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 산소 함량의 변화를 보여준다. DOSS-Ti, Al, graphite 분말을 3:1:2의 몰 비율로 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 합성체의 산소 함량은 2,720 ppm으로 나타났으며, AI 함량이 증가함에 따라 서서히 증가하여 3:1.4:2의 몰 비율로 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 합성체의 산소 함량은 3,010 ppm으로 나타났다. 이 때 최적 합성 조 건인 DOSS-Ti, Al, graphite 분말을 3:1.1:2의 몰 비율로 합성된 MAX 상 합성체의 산소 함량은 2,775 ppm이었다.

Resources Recycling Vol. 33, No. 1, 2024

이어서 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 합성체를 분말화한 경우 평균적 으로 약 1,200 ppm가량 산소 함량이 증가하였다. 분말화 한 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 합성체 또한 Al 함량이 증가함에 따 라 산소 함량이 유사하게 증가하는 경향이 확인되었으며, 최적 합성 조건인 3:1.1:2의 비율로 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말의 산소 함량은 3,990 ppm으로 나타났다.

## 3.4. 최적 조건에서 합성된 Ti<sub>3</sub>AIC<sub>2</sub> MAX 상의 미세구조, 형상 및 나노구조

이후, 최적 조건에서 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 미세 구조 및 분말의 형상을 FE-SEM을 통하여 확인하였다. Fig. 5은 DOSS-Ti, Al, graphite 분말을 3:1.1:2의 몰 비율 로 혼합하여 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 합성체 및 분말의 FE-SEM 이미지를 보여준다. 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 미세조직은 Fig. 5(a)와 같이 주로 판상형 결정립으로 구 성되어 있으며 전형적인 MAX 상의 미세조직을 보여주 고 있었다. Fig. 5(b)는 파쇄를 통해 분말화된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 형상을 보여주며, 분말화 이후에도 전형적인 MAX 상의 층상구조를 나타내고 있었다.

또한, 최적 조건에서 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 표면 산화층 및 나노 구조를 확인하기 위해 TEM 분석을 수행 하였다. Fig. 6은 DOSS-Ti, Al, graphite 분말을 3:1.1:2의 몰 비율로 혼합하여 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말의 TEM 이미지를 보여준다. Fig. 6(a)는 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말의 표면 산화층은 약 2 nm의 두께로 확인되었으며, Fig. 6(b)의 EDS 분석 결과에 따라 Ti, Al 성분이 공존하 는 산화물 층으로 식별되었고 이는 이전 연구들과 일치하 는 결과를 보여주었다<sup>17)</sup>. 해당 산화물층 영역 바로 아래에 해당하는 결정면은 면으로 확인되었으며 이 때의 면간 거 리는 0.2447 nm로 확인되었다. 앞선 Rietveld refinement 에서 도출된 3:1.1:2의 비율로 합성된 MAX 상 분말의 면 의 면간 거리는 0.2448 nm로 계산되었으며 TEM의 측정 결과와 거의 일치하는 값을 보여주었다.

### 4.결 론

본 연구에서는 Ti 스크랩을 활용하여 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 상분율을 향상시키기 위한 합성 조건 최적화를 조사 하였다. Ti 스크랩으로부터 HDH 및 DOSS 공정을 통해 저산소 Ti를 제조하고, 이를 이용하여 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 을 합성하였다. DOSS 공정에 의해 Ti 스크랩으로부터 제 조된 HDH-Ti 분말의 산소 함량은 효과적으로 감소되었 다. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 합성에서 DOSS-Ti의 입도가 감소 할수록 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 상의 합성 반응이 효과적으로 일어났지만, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 산소 함량은 증가하였다. Al 함량에 따른 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상의 합성에서, Al 함량이 1.1일 때 최 대 상분율을 나타냈으며, 이후 Al<sub>3</sub>Ti 및 TiC의 함량이 증 가하는 경향이 확인되었다. 최종적으로 최적 합성 조건은 25 ~ 32 μm의 DOSS-Ti, Al, graphite 분말을 3:1.1:2의 몰 비율로 혼합하여 합성되었다. 이 때의 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, TiC 및 Al<sub>3</sub>Ti의 상분율은 각각 97.25%, 0.93%, 1.82%로 나타났 으며, 25 ~ 45 µm의 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 분말의 산소 함량은 4,210 ppm으로 확인되었다. 최적 조건에서 합성된 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상은 주로 판상형 결정립과 전형적인 층상구조를 이루고 있었으며, 약 2 nm의 두께의 표면 산화층을 나타 냈다. 결과적으로, 전구체 DOSS-Ti 분말의 입도 및 AI 함 량을 제어하여, 저산소 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX 상 분말의 상분율 을 성공적으로 향상시킬 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국 연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2021R1A2C 2010215).

### References

- Lyu, J., Kashkarov, E. B., Travitzky, N., et al., 2021 : Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods, Journal of Materials Science, 56(3), pp. 1980-2015.
- Wang, X. H., Zhou, Y. C., 2003 : Oxidation behavior of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> at 1000-1400 °C in air, Corrosion Science, 45(5), pp.891-907.
- Kong, F., He, X., Liu, Q., et al., 2018 : Effect of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> precursor on the electrochemical properties of the resulting MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> for Li-ion batteries, Ceramics International, 44(10), pp.11591-11596.
- Li, C., Kota, S., Hu, C., et al., 2016 : On the Synthesis of Low-Cost, Titanium-Based MXenes, Journal of Ceramic Science and Technology, 7(3), pp.301-306.
- Jolly, S., Paranthaman, M. P., Naguib, M., 2021 : Synthesis of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>z</sub> MXene from low-cost and environmentally friendly precursors, Materials Today Advances, 10, pp. 100139.
- Kim, T., Oh, J. M., Cho, G. H., et al., 2020 : Surface and internal deoxidation behavior of titanium alloy powder deoxidized by Ca vapor : comparison of the deoxidation capability of solid solution and intermetallic titanium alloys, Applied Surface Science, 534, pp.147623.
- Kim, T., Oh, J. M., Cho, G. H., et al., 2020 : Comparison of deoxidation capability of solid solution and intermetallic titanium alloy powders deoxidized by calcium vapor, Journal of Alloys and Compounds, 828, pp.154220.
- Scheibe, B., Kupka, V., Peplińska, B., et al., 2019 : The influence of oxygen concentration during MAX phases (Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>) preparation on the α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microparticles content and specific surface area of multilayered MXenes (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>), Materials (Basel), 12(3), pp.353.
- Kim, T., Lim, J. W., 2023 : Synthesis of low-oxygen Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> powders by hydrogenation-dehydrogenation and deoxidation from titanium scraps, Journal of the American Ceramic Society, 106(12), pp.7311-7321.

- Kim, T., Cho, G. H., Lim, J. W., 2022 : Surface reaction and deoxidation mechanism of titanium powder deoxidized by calcium in atmospheric pressure argon, Advanced Powder Technology, 33(10), pp.103729.
- Doebelin, N., Kleeberg, R., 2015 : Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, Journal of Applied Crystallography, 48(Pt 5), pp.1573-1580.
- Von Treifeldt, J. E., Firestein, K. L., Fernando, J. F. S., et al., 2021 : The effect of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase synthetic history on the structure and electrochemical properties of resultant Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXenes, Materials & Design, 199, pp.109403.
- Usha Kiran, N., Das, P., Chatterjee, S., et al., 2022 : Effect of "Ti" particle size in the synthesis of highly pure Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase, Nano-Structures and Nano-Objects, 30, pp. 100849.

#### 김 태 헌

• 현재 전북대학교 신소재공학부 박사과정

- Oh, J. M., Kwon, H., Kim, W., et al., 2014 : Oxygen behavior during non-contact deoxidation of titanium powder using calcium vapor, Thin Solid Films, 551, pp.98-101.
- Yoshida, M., Hoshiyama, Y., Ommyoji, J., et al., 2010 : Reaction mechanism for the synthesis of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> through an intermediate carbide of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> from elemental Ti, Al, and C powder mixture, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118(1373), pp.37-42.
- Mathis, T. S., Maleski, K., Goad, A., et al., 2021 : Modified MAX phase synthesis for environmentally stable and highly conductive Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene, ACS Nano, 15(4), pp. 6420-6429.
- Ng, W. H. K, Gnanakumar, E. S., Batyrev, E., et al., 2018 : The Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase as an efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of n-Butane, Angewandte Chemie International Edition, 57(6), pp.1485-1490.

#### 임 재 원

- 일본 동북대학 금속공학전공 공학박사
- 현재 전북대학교 신소재공학부 교수
- 현재 (주)엘오티아이 대표이사
- 당 학회지 제30권 2호 참조