

재활용 산화물로부터 고부가가치 탄화물(맥신) 소재 합성

§권한중

전북대학교 신소재공학부

Synthesis of High Value-added Carbide Materials (MXenes) from Recycled Oxides

§Hanjung Kwon

Division of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

요 약

폐촉매 등 폐자원에 대한 재활용은 대부분 제련 공정을 통해 금속 성분을 침출 및 추출하는 과정이며 금속 성분은 황산염, 질산염과 같은 염 형태로 회수된다. 회수된 염에 대한 하소를 통해 염은 산화물로 변화하며 산화물은 환원 과정을 거쳐 금속 혹은 세라믹 소재가 된다. 산화물 환원 과정에서 사용되는 환원제는 수소, 탄소 등이 있으며 환원을 통해 금속 분말이 얻어지게 되는데 재활용된 원소가 전이 금속이고 탄소를 환원제로 사용하는 경우 탄화물 합성이 가능하다. 전이 금속 탄화물의 경우 세라믹 물질임에도 불구하고 금속 결합으로 인해 전도성이 우수한 것으로 알려져 있으며 최근 이차원 전이 금속 탄화물인 맥신(MXene)은 전기 전도성뿐 아니라 넓은 표면적이라는 구조적 특징으로 인해 전자파 차폐, 이차전지 전극, 수 처리용 소재로 주목받고 있다. 본 연구에서는 폐자원으로부터 고부가가치 맥신 소재를 합성하기 위한 공정을 개발하고자 하였으며 결과적으로 폐자원을 원료로 합성된 맥신의 특성을 평가하여 폐자원의 맥신 원료 적용 가능성을 확인하였다.

주제어 : 폐자원, 재활용, 전이 금속, 탄화물, 맥신

Abstract

The recycling of waste resources, such as spent catalysts, primarily involves leaching and extracting metal components via smelting. These metal components are then recovered as salts, such as sulfates and nitrates. When crystallization occurs during the calcination of the recovered salts, the salts are converted into oxides, which are then reduced to form metals or ceramic materials. Common reducing agents used in oxide reduction include hydrogen and carbon, and metal powders are obtained upon reduction. Carbide synthesis can occur if the recycled element is a transition metal and carbon is used as the reducing agent. Despite being ceramic materials, transition metal carbides exhibit excellent conductivity owing to their metallic bonding. Recently, MXene, a two-dimensional transition metal carbide, has gained attention for electromagnetic wave shielding, secondary battery electrodes, and water purification owing to its electrical conductivity and large surface area. This study developed a process for synthesizing high-value MXene materials from waste resources. The properties of these MXenes were evaluated to confirm the potential of using waste resources as raw materials for MXenes.

Key words : Waste resources, Recycling, Transition metal, Carbide, MXene

· Received : July 29, 2024 · Revised : August 6, 2024 · Accepted : August 8, 2024

§ Corresponding Author : Hanjung Kwon (E-mail : hjkwon@jbnu.ac.kr)

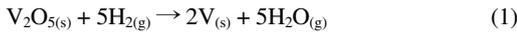
Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk State 54896, Republic of Korea

©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/4.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

탈질촉매는 배기가스에 포함된 초미세먼지의 대표 원인물질인 질소산화물(NOx)을 질소로 환원시켜 대기환경을 개선하는 역할을 담당하여 발전소, 제철소, 석유화학사, 쓰레기 소각장 등 공장에 필수적으로 적용되는 소재이다¹⁾. 탈질촉매는 타이타늄, 바나듐, 텅스텐과 같은 전이금속을 포함하고 있어 사용 후 버려지는 폐탈질촉매는 전이금속을 회수할 수 있는 주요 자원이라 할 수 있다. 즉, 폐탈질촉매에 대한 제련 공정을 통해 전이금속을 회수할 수 있으며 Fig. 1의 왼쪽과 같은 과정을 통해 전이금속 산화물 확보가 가능하다^{1,2)}.

폐탈질촉매에 대한 전처리, 알칼리 용융, 침출 및 추출, 결정화 단계를 거친 후 형성된 전이금속 산화물은 수소 환원을 통해 금속 분말 합성이 불가능하다. 전이금속 산화물인 산화바나듐(V₂O₅)과 이산화타이타늄(TiO₂)에 대한 수소 환원은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



위 반응 (1)과 반응 (2)는 산화바나듐과 이산화타이타늄 수소 환원 반응에 대한 것으로 온도에 따른 열역학 특성 변화는 아래 Table 1과 같이 나타내어진다³⁾. Table 1에

Table 1. Thermodynamic properties for hydrogen reduction reactions of V₂O₅ and TiO₂^{3,4)}

Temp. (K)	Reaction	ΔG° (J/mol)	K _p	P _{H₂} /P _{H₂O}
800	(1)	184771.9	8.6×10 ⁻¹³	258.8
	(2)	391148.2	2.9×10 ⁻²⁶	5.9×10 ¹²
900	(1)	170380.9	1.3×10 ⁻¹⁰	95.0
	(2)	384180.4	5.0×10 ⁻²³	1.4×10 ¹¹
1000	(1)	160705.3	4.0×10 ⁻⁰⁹	47.7
	(2)	377459.2	1.9×10 ⁻²⁰	7.2×10 ⁹
1100	(1)	154722.7	4.5×10 ⁻⁰⁸	29.5
	(2)	370937.7	2.4×10 ⁻¹⁸	6.4×10 ⁸
1200	(1)	149374.7	3.1×10 ⁻⁰⁷	20.0
	(2)	364418.8	1.4×10 ⁻¹⁶	8.5×10 ⁷
1300	(1)	144558.8	1.6×10 ⁻⁰⁶	14.5
	(2)	357867.3	4.2×10 ⁻¹⁵	1.5×10 ⁷
1400	(1)	140189.6	5.9×10 ⁻⁰⁶	11.1
	(2)	351460.8	7.7×10 ⁻¹⁴	3.6×10 ⁶
1500	(1)	136195.1	1.8×10 ⁻⁰⁵	8.9
	(2)	345175.3	9.5×10 ⁻¹³	1.0×10 ⁶

서 확인할 수 있듯이 반응 (1)과 반응 (2)에 대한 표준 반응 깃스 에너지는 양의 값으로 매우 큰 것을 알 수 있다. 표준 반응 깃스 에너지를 사용하여 계산된 평형상수(K_p) 및 평형 p_{H₂}/p_{H₂O} 비율을 통해 알 수 있는 것은 일반적인 수소 분압에서는 반응 (1)과 반응 (2)가 일어날 수 없다는 점으로 결론적으로 산화바나듐과 이산화타이타늄의 수소 환원에 의한 금속 합성은 불가능한 것을 알 수 있다.

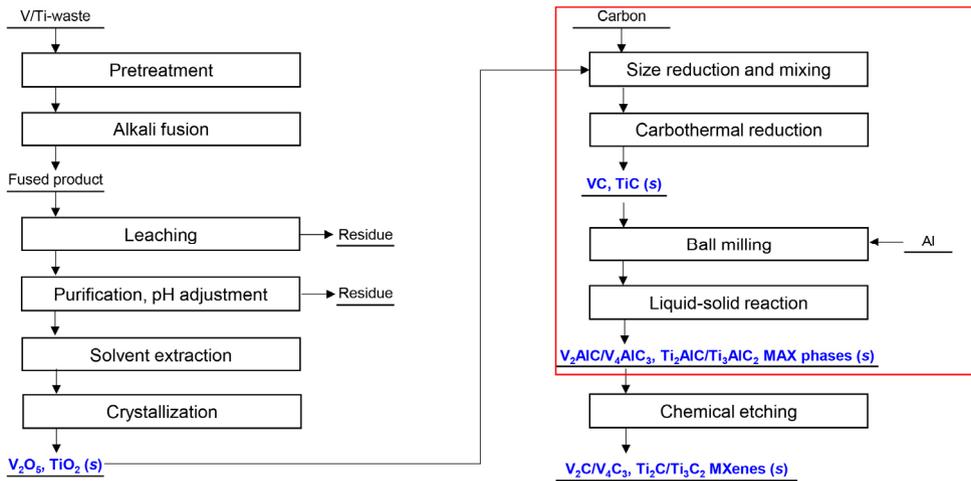
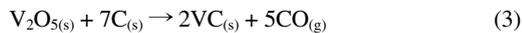


Fig. 1. Process for recycling of waste resources including transition metals (V, Ti)²⁾.

Table 2. Thermodynamic properties for carbothermal reduction reactions of V_2O_5 and TiO_2 ^{3,4)}

Temp. (K)	Reaction	ΔG° (J/mol)	K_p	P_{CO} (atm)
800	(3)	103325.6	1.8×10^{-7}	0.05
	(4)	261757.1	8.1×10^{-18}	2.8×10^{-9}
900	(3)	19340.6	0.08	0.6
	(4)	227243.4	6.5×10^{-14}	2.5×10^{-7}
1000	(3)	-59968.4	1356.9	4.2
	(4)	192957.9	8.3×10^{-11}	9.1×10^{-6}
1100	(3)	-135561.8	2.7×10^6	19.4
	(4)	158885.6	2.9×10^{-8}	0.0002
1200	(3)	-210454.7	1.4×10^9	68.0
	(4)	125011.2	3.6×10^{-6}	0.002
1300	(3)	-284718.2	2.8×10^{11}	194.1
	(4)	91320.2	0.0002	0.01
1400	(3)	-358414.9	2.4×10^{13}	472.7
	(4)	57799.0	0.007	0.08
1500	(3)	-431599.3	1.1×10^{15}	1014.0
	(4)	24435.1	0.1	0.4

따라서 페탈질촉매로부터 회수된 산화물에 대한 활용은 수소 환원에 의한 금속 형성이 아닌 다른 방식으로 이루어져야 하며 환원제로 탄소를 사용하는 탄화 환원에 의한 탄화물 합성이 가능한 것으로 알려져 있다⁵⁻⁷⁾. 페탈질촉매로부터 회수된 산화바나듐, 이산화타이타늄의 탄화 환원은 다음과 같은 반응을 통해 일어난다.



탄화 환원 반응 (3)과 (4)에 대한 열역학 특성을 아래 Table 2에 나타내었는데 V_2O_5 의 경우 1000K 이상의 온도에서는 탄화 환원 반응 (3)에 대한 표준 반응 깃스 에너지가 음수가 되고 반응물과 생성물의 공존하는 일산화탄소 평형 분압(p_{CO})이 1기압 이상인 것을 알 수 있다. 또한, TiO_2 의 경우 탄화 환원 반응 (4)에 대한 표준 반응 깃스 에너지가 1500K의 온도에서 양수로 표준 상태에서 탄화 환원이 일어나지 않지만 반응물과 생성물의 공존하는 일산화탄소 평형 분압(p_{CO})이 0.4기압으로 일산화탄소 분압을 0.4기압 미만으로 유지하는 조건에서는 반응 (4)은 일어날 수 있다. 따라서 감압 분위기 열처리를 통해 산화바나

듐 및 이산화타이타늄은 탄화물로의 변환이 가능할 것으로 예상할 수 있으며 이와 관련하여 본 논문에서는 페탈질촉매로부터 회수된 산화물로부터 탄화물 분말 합성 및 합성된 탄화물을 원료로 한 2차원 소재(맥신) 제조 공정에 대해 소개하고자 한다.

2011년 최초로 합성 공정이 개발된 이후 맥신 제조 공정은 전이 금속을 사용하는 방법이 주를 이루었고 원료로 사용된 전이 금속이 고가인 이유로 상용 맥신 가격은 그램당 수십만 원으로 형성되어 있다⁸⁾. 이러한 맥신의 높은 가격은 전자파 차폐, 이차전지 등 여러 분야에서 맥신의 적용 및 상용화를 어렵게 만드는 요인으로 본 연구에서는 재활용 과정을 통해 확보된 전이 금속 산화물을 맥신 합성용 원료로 사용하여 맥신 제조 비용을 낮추고자 하였다. 재활용된 전이 금속 산화물 가격은 전이 금속 가격 대비 수십분의 1 수준으로 본 연구에서 제시하는 재활용 원료 사용 맥신 합성 공정은 맥신 가격 저감 및 상용화 가능성에 기여할 것으로 사료된다.

2. 실험방법

2.1. 페탈질촉매로부터 산화물 회수

페탈질촉매는 용융에 용이하도록 분쇄한 후 알카리 용액을 통해 용액화하였고 중류수 첨가를 통해 금속 성분을 침출하였다. pH 조절을 통해 금속 성분 중 바나듐과 타이타늄 성분을 추출하기 위한 조건을 최적화하고 용매 추출 과정을 거쳐 얻어진 시료는 하소 과정을 진행하였다. 이러한 과정을 통해 고순도 산화바나듐과 이산화타이타늄 시료를 확보하였고 이를 탄화물 분말 합성 원료로 사용하였다²⁾.

2.2. 산화물 탄화 환원 과정에 의한 탄화물 합성

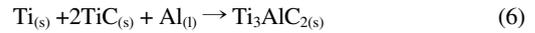
페탈질촉매로부터 확보된 고순도 산화바나듐 및 이산화타이타늄은 탄화물로의 변환을 위해 탄소와 혼합하였다. 탄소는 흑연을 사용하였는데 산화물과 흑연은 혼합 및 미세화를 위해 유성볼밀에 투입되었다. 유성볼밀은 고에너지 밀링 구현이 가능하여 나노결정립의 균일한 혼합체 제조가 가능한 장비로 밀링조건은 250rpm, BPR(Ball to Powder Ratio)=40:1, 20시간이었으며 사용된 볼과 용기는 각각 초경합금과 Stainless steel(SK-11) 재질이었다. 고에너지 밀링을 통해 얻은 나노결정립 산화물/흑연

혼합체는 탄화 환원을 위해 진공 분위기에서 열처리되었는데 열처리 온도는 1200~1500°C, 최종 온도에서의 유지 시간은 1~3시간으로 조정되었다. 진공 분위기는 탄화 환원 과정에서 발생한 일산화탄소 기체 분압을 낮춰 산화물의 탄화 환원을 촉진하게 된다. 고에너지 밀링을 통해 얻은 혼합체와 탄화 환원 과정을 통해 합성된 타이타늄 탄화물은 X선 회절 분석법(XRD, X-Ray Diffraction)을 사용하여 상 분석을 진행하였고 혼합체와 탄화물의 형상은 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy)을 통해 확인하였다.

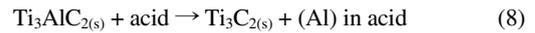
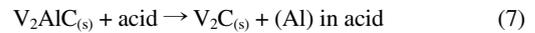
2.3. 탄화물 활용 2차원 소재(맥신) 제조

산화물에 대한 탄화 환원을 통해 합성된 탄화물 분말은 2차원 소재인 맥신 제조를 위한 원료로 사용하였다. 맥신은 맥스(MAX)라 불리는 3원계 탄화물에 대한 화학적 예칭 과정을 통해 제조되게 된다^{8,9)}. 맥스는 전이 금속인 타이타늄, 바나듐이 M 자리에 위치하고 Al, Si와 같은 금속이 A 자리에 들어간 화합물로 X 자리에는 탄소, 질소와 같은 비금속 원소가 차지하고 있는 세라믹 물질이다. 맥스는 육방정계 결정계로 분류되며 M과 X로 구성된 층과 A로 구성된 층을 분리하고 A 원소를 제거하게 되면 2차원 물질인 맥신이 얻어질 수 있다. 맥스는 페탈질촉매로부터 합성된 탄화물을 원료로 형성될 수 있으며 전이 금속이 바나듐과 타이타늄인 경우 아래와 같은 반응을 통해 맥스가 형성된다. 맥스 합성 온도는 1400~1600°C에서 이루어

어지는데 이 온도에서는 Al이 액체 상태이므로 맥스 합성은 아래 (5), (6) 반응과 같이 고상-액상 반응에 의해 이루어진다.



최종적으로 맥스에 대한 산 처리를 통해 아래와 같은 에칭 반응을 통해 맥신이 제조되게 된다.



3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 페탈질촉매로부터 회수된 산화물에 대해 후연과의 혼합/밀링 및 1500°C 진공 분위기 열처리 후 상변화를 XRD 분석을 통해 확인한 것으로 밀링 후 결정성은 낮아지고 탄화 환원 후 탄화물 상이 형성되는 것을 알 수 있다¹⁰⁾. 또한 밀링을 통해 산화물 결정립 크기는 감소하게 되는데 결정구조 변화는 발생하지 않았다. 탄화 환원 열처리 후 산화물 상은 사라져 탄화물 상만 존재하는데 감압 분위기에서의 열처리로 인해 탄화 환원 반응이 촉진되고

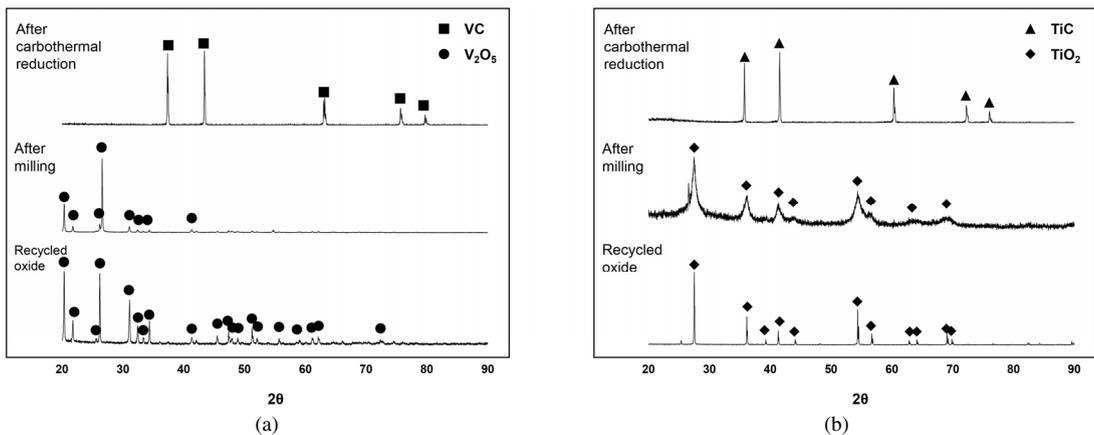


Fig. 2. Phase evolution after high energy milling and carbothermal reduction of (a) V_2O_5 and (b) TiO_2 .

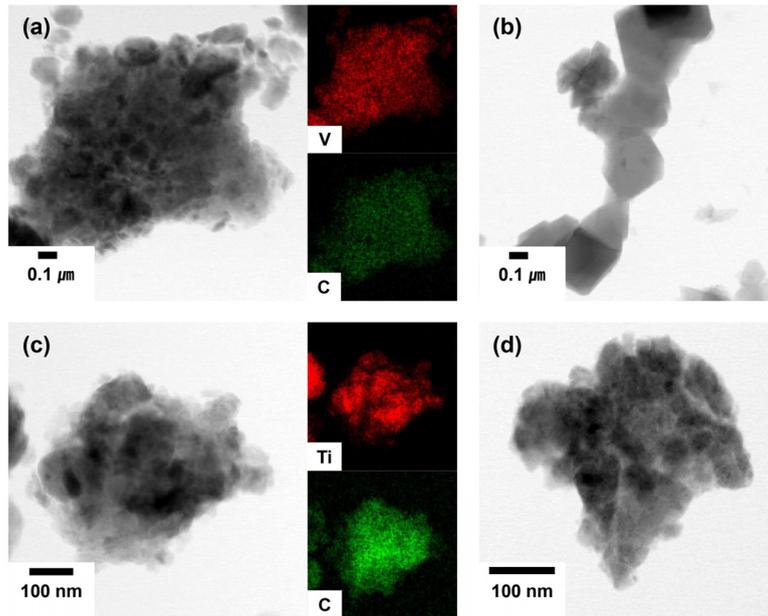


Fig. 3. TEM micrographs of (a) milled V_2O_5 -C, (b) carbothermally reduced V_2O_5 , (c) the milled TiO_2 -C, and (d) carbothermally reduced TiO_2 .

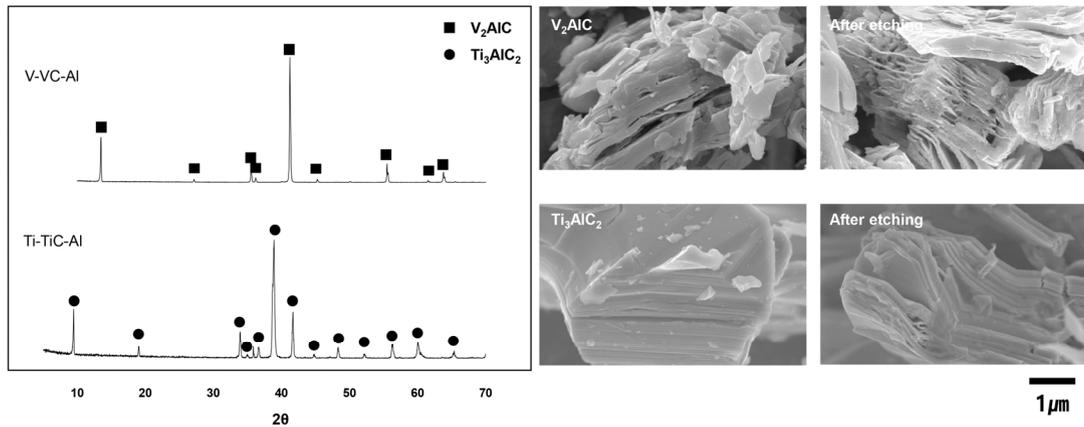


Fig. 4. XRD patterns and SEM micrographs of MAX phases (V_2AlC and Ti_3AlC_2) synthesized from VC and TiC.

완전한 반응이 일어난 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 산화물과 흑연 혼합체에 대한 밀링 후 혼합체 형상 및 성분 분포를 TEM을 통해 확인한 결과로 유성볼 밀을 사용한 고에너지 밀링 후 혼합체의 결정립은 100nm 이하로 감소한 것을 알 수 있다. 또한 전이 금속과 탄소의 성분 분포 확인 결과 나노 단위에서 금속 성분과 탄소의 균일한 혼합이 이루어진 것을 알 수 있었는데 이러한 미세한 결정립과 균일한 혼합 상태는 탄화 환원 반응성에 긍정

적인 영향을 미쳐 Fig. 2에 나타난 것과 같이 밀링된 혼합체에서 완전한 탄화가 발생한 원인으로 사료된다. 탄화 환원 과정을 거쳐 합성된 탄화물은 Fig. 3의 (b)와 (d)에 나타난 것과 같이 100nm 이하의 결정립으로 구성되어 있는데 이러한 나노 결정립은 맥스 분말 합성 과정에서 반응성을 높이는 역할을 할 것으로 예측되었다.

Fig. 4는 페탈질층매로부터 회수된 산화물을 원료로 합성된 탄화물과 Al을 1450°C에서 반응시켜 얻어진 맥스

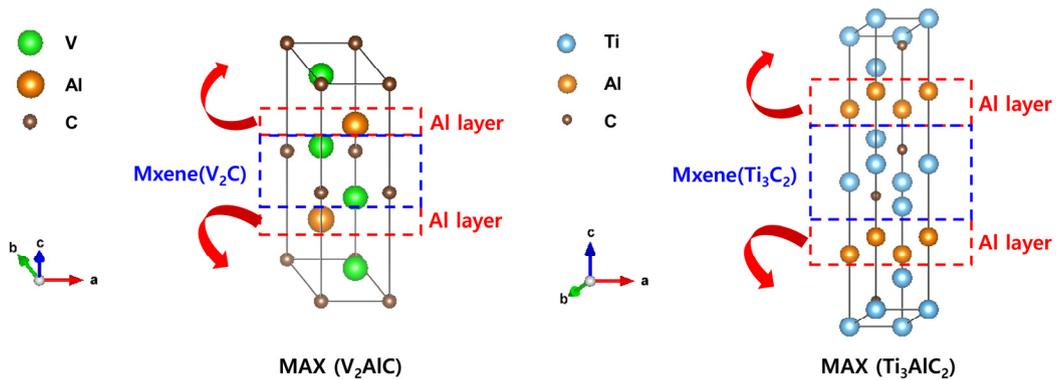


Fig. 5. Procedure for synthesis of MXenes (V_2C and Ti_3C_2) by chemical etching of MAX phases (V_2AlC and Ti_3AlC_2).

와 맥스에 대한 불산 에칭을 통해 제조된 맥신의 분석 결과를 나타낸다. 반응 (5)와 (6)을 통해 VC와 TiC는 V_2AlC 와 Ti_3AlC_2 라는 맥스로 변화될 수 있는데 전이 금속인 V와 Ti과 탄소의 몰 비율을 2:1과 3:2로 맞추기 위해 V와 Ti를 추가하게 된다. Fig. 4의 XRD 패턴을 통해 페탈질촉매로부터 합성된 VC와 TiC를 사용하면 순수한 맥스 상이 형성된 것을 알 수 있다. 결과적으로 공간군이 P63/mmc인 육방정계의 V_2AlC , Ti_3AlC_2 맥스가 얻어지는데 맥스 상은 Fig. 5에 나타난 것과 같이 전이 금속과 탄소로 구성된 층과 Al 층으로 구분될 수 있고 불산과 같은 산 용액에서 처리하게 되면 Al 층이 제거될 수 있다. Al 층 제거 후 형성된 물질을 맥신이라 하는데 Fig. 4의 오른쪽과 같이 아코디언 형태를 나타내게 된다. 이렇게 틈이 벌어진 아코디언 형태의 맥신은 공간이 존재하는 구조적인 특징으로 이차전지 전극에 적용되는 경우 리튬 이온의 저장에 유리하여 용량을 증대할 수 있고 전자파 차폐 소재로 사용되는 경우 전자파를 가뒀 전자파 차폐 효과가 배가 될 수 있을 것으로 기대된다^{11,12)}.

4. 결 론

본 연구에서는 페탈질촉매의 고부가가치 탄화물 소재(맥신) 원료 적용 가능성 확인을 목적으로 페탈질촉매로부터 회수된 산화물에 대한 탄화 환원 및 맥스/맥신 합성 공정을 수립하고자 하였다. 페탈질촉매로부터 회수되는 전이 금속 산화물은 수소 환원이 아닌 탄화 환원 과정을 통해 소재화가 가능하여 탄화물 소재의 원료로 사용하는 것이 타당한 것으로 사료되었으며 탄화 환원을 통해 형성

된 탄화물을 활용하여 최근 전자파 차폐 및 이차전지 소재로 주목받고 있는 맥신 합성이 가능함을 확인하였다. 이러한 재활용 원료를 사용한 고부가가치 탄화물 소재 합성 공정은 맥신 제조 비용 절감을 가능하게 하여 맥신 활용도를 높일 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 또한 재활용을 통해 확보되는 소재의 고부가가치화는 페탈질촉매 재활용 공정의 수익성 제고에 긍정적 역할을 하여 재활용 산업의 확대에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2024년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(20228A10100030)에 의하여 연구되었으며 2024년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(No. CAP22073-100)의 지원을 받아 수행되었음.

References

1. Choi I., Moon G., Lee J.-Y., et al., 2018 : Hydrometallurgical processing of spent selective catalytic reduction (SCR) catalyst for recovery of tungsten, Hydrometallurgy, 178, pp.137-145.
2. Moon G., Cho Y.-C., Lee J.-Y., et al., 2019 : Desilication of Highly Acidic Titanyl Chloride Solution for the Production of High-Purity Titania Pigment from a Spent Selective Catalytic Reduction Catalyst, Materials Transactions, 60, pp.988-996.
3. Barin I., 1997 : Thermochemical data of pure substances,

- pp.1528-1634, 3rd Edition, Wiley, Weinheim.
4. Gaskell D., 2003 : Introduction to the Thermodynamics of Materials, pp.219-264, 4th Edition, Tylor & Francis, New York.
 5. Toth L., Margrave J., 1971 : Transition metal carbides and nitrides, pp.11-12, 1st Edition, Academic Press, New York.
 6. Koc R. and Folmer J.S., 1997 : Carbothermal Synthesis of Titanium Carbide Using Ultrafine Titania Powders, Journal of Materials Science, 32, pp.3101-3111.
 7. Kwon H., Moon A., Kim W., et al., 2018 : Investigation of the conditions required for the formation of V(C,N) during carburization of vanadium or carbothermal reduction of V₂O₅ under nitrogen, Ceramics International, 44, pp.2847-2855.
 8. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., et al., 2011 : Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂, Advanced Materials, 23, pp.4248-4253.
 9. Iqbal A., Kim H., Oh J., et al., 2023: Effect of Substitutional Oxygen on Properties of Ti₃C₂T_x MXene Produced Using Recycled TiO₂ Source, Small Methods, 7, 2201715.
 10. Kwon H. and Kang S., 2008: Effect of Milling on the Carbothermal Reduction of Oxide Mixture for (Ti,W)C-Ni, Materials Transactions, 49, pp.1594-1599.
 11. Iqbal A., Shahzad F., Hantanasirisakul K., et al., 2020 : Anomalous absorption of electromagnetic waves by 2D transition metal carbonitride Ti₃CNT_x (MXene), Science, 369, pp.446-450.
 12. VahidMohammadi A., Hadjikhani A., Shahbazmohamadi S., et al., 2017 : Two-Dimensional Vanadium Carbide (MXene) as a High-Capacity Cathode Material for Rechargeable Aluminum Batteries, ACS Nano, 11, pp.11135-11144.

권한중

- 서울대학교 재료공학부 박사
 - 현재 전북대학교 신소재공학부 부교수
 - 당 학회지 제30권 2호 참조
-