

BK 단기연수 결과보고서

| | |
|------|--|
| 연수기간 | 2022.01.05.~2022.01.19 |
| 연수기관 | universite-paris-saclay.fr |
| 연구주제 | Fabrication and XRD analysis of TiOx single crystals & Orientation of YIG single crystal |

1. 연수활동 내용

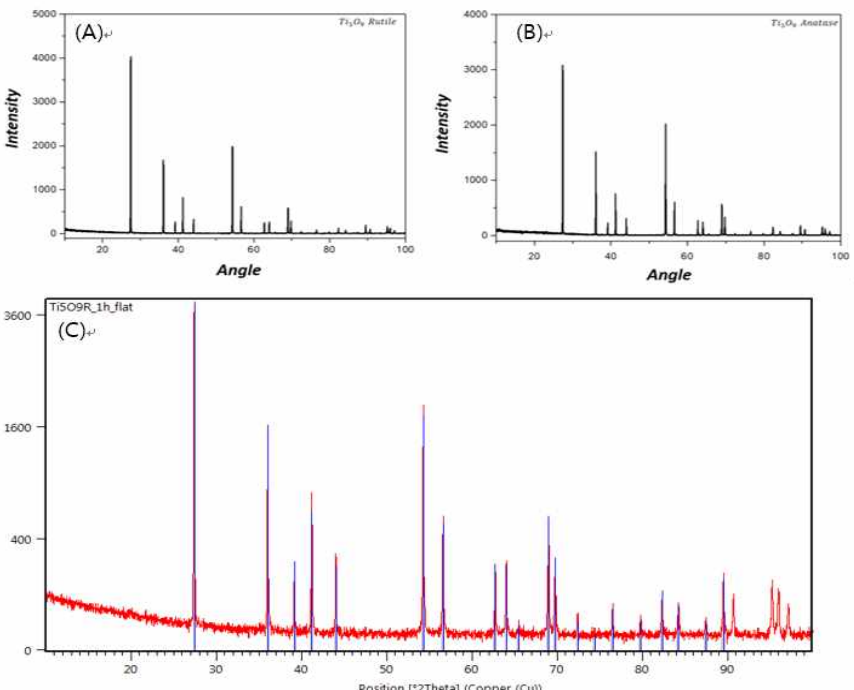
| | |
|----------|--|
| 연수목적 | <p>Make Ti_nO_{2n-1} feedrods for Ti_nO_{2n-1} single crystals.</p> <p>In Korea, XRD is not freely available, I will make Ti_nO_{2n-1} powder that will be feedrods for TiOx single crystals.</p> |
| 연수내용 | <p>Ti_nO_{2n-1} powder의 XRD를 통한 합성 확인</p> <p>hydrogen-Ar furnace를 이용한 다양한 Ti_nO_{2n-1} 합성 및 합성 조건 찾기</p> <p>1) $TiO_2 + Ti_2O_3$:</p> <p>TiO_2와 Ti_2O_3 를 양론계수에 맞게 무게를 재어 준비한다. 가루들을 막자사발에 넣고 섞어준다. 혼합물을 도가니에 담아 퍼니스에 넣고 1100도에서 12시간동안 열처리를 해준다. 도가니에서 꺼낸 혼합물을 막자사발에 넣어 고온 가루로 갈아 주고 1100도에서 12시간동안 열처리를 하는 과정을 두번 반복한다.</p> <p>2) $Ti + TiO_2$:</p> <p>3) $Ti + Ti_2O_3 + O_2$:</p> <p>각 반응물들을 양론계수에 맞게 무게를 재고 섞어서 준비하였다. 혼합물들을 도가니에 넣고 퍼니스에 넣어주었다. 외부의 가스 유입을 막기 위해 flow gas를 5시간 미리 흘려주고, 이후 200도/h의 속도로 온도를 증가시켜 1100도에서 5시간동안 열처리를 해주었다.</p> <p>1)의 방법은 Air 하에서, 2)와 3)의 방법은 Ar gas 와 H_2-Ar(5:95) 하에서 진행되었다.</p> |
| 결과 및 시사점 |  <p>Figure 1. 1)의 방법으로 합성한 Ti_5O_9 (A) Rutile상과 (B) Anatase상의 XRD 이미지 (C)R상 Ti_5O_9와 TiO_2의 XRD peak fitting 이미지</p> |

Fig 1. 은 1)의 방법으로 한국에서 미리 합성한 (A)Rutile상과 (B)Anatase상의 샘플(목표물질: Ti_5O_9)의 XRD 사진이다. Figure 1. (C)를 보면 샘플의 피크들이 TiO_2 와 일치한다는 것을 알 수 있다. 이는 Ti_5O_9 이 합성되지 않았다는 것을 의미한다. 함께 합성한 다른 TiO_x 샘플들(Ti_4O_7 , Ti_6O_{11})도 모두 TiO_2 와 동일한 peak가 나타났기 때문에 환원반응이 제대로 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다.

Magneli phase Titanium oxide를 합성하는 것은 매우 까다롭기 때문에 온도나 가스 제어가 매우 중요하다. Air하에서 시행했던 1)방법의 결과물들이 TiO_x 가 아닌 TiO_2 가 되었기 때문에 Ar gas 또는 H_2 -Ar(5:95) 하에서 외부 기상 조건의 영향을 받지 않도록 제어하여 실험과정 2)와 3)의 방법으로 합성을 진행해 보았다.

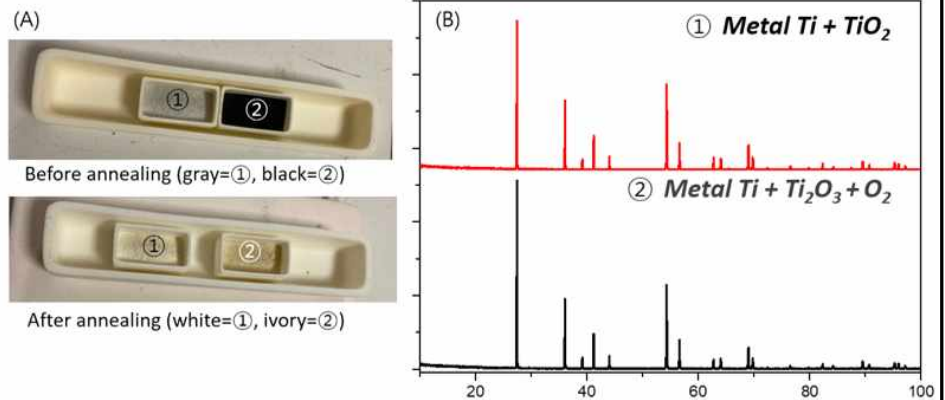


Figure 2. Ar gas 하에서 합성한 Ti_5O_9 의 (A)열처리 전/후 샘플 이미지 (B) 열처리 후 합성된 샘플의 XRD 이미지

Fig 2. (A)는 2)와 3)의 방법으로 Ar gas 하에서 합성한 시료의 전후 이미지이다. TiO_x 시료의 경우 광촉매의 성질을 띄기 때문에 합성이 잘 되었다면 annealing 후의 색이 흰색 보다는 검정색에 가까워야 한다. 본 실험에서 열처리를 한 두 시료 모두 annealing 전에 비해 후가 더 밝은 색을 띄는 것을 알 수 있다. 이를 통해 목표 물질을 합성하는데 실패했다는 것을 짐작할 수 있다. Fig 2 (B)는 위 시료들의 X-ray diffraction 결과이다. 샘플들은 모두 TiO_2 와 같은 peak를 가지며 Fig 2 (A)에서 육안으로 예상한 바와 같이 두 샘플 모두 TiO_2 임을 확인할 수 있었다.

마지막으로 H_2 -Ar(5% H_2) gas 하에서 2)와 3)의 방법으로 Ti_5O_9 과 Ti_6O_{11} 을 합성하였다. 2)의 방법으로 Ti_5O_9 과 Ti_6O_{11} 를, 3)의 방법으로 Ti_5O_9 를 합성한 결과는 Fig 3. 과 같다. Fig 3.에서 검정색 선으로 나타내어진 것은 3)의 방법으로 합성한 Ti_5O_9 이다. Peak를 fitting 해 본 결과 이는 Ti_5O_9 와 Ti_6O_{11} 의 1:1 정도의 mixture로 확인되었다. 빨간색 선으로 나타내어진 XRD data는 2)의 방법으로 합성된 샘플이다. 이는 Ti_3O_5 와 Ti_4O_7 의 혼합물로 확인되었다. 나중에 확인해 본 결과, 빨간색 그래프의 샘플을 만드는 도중 양론 식이 잘못되어 이러한 결과가 도출된 것으로 보인다.

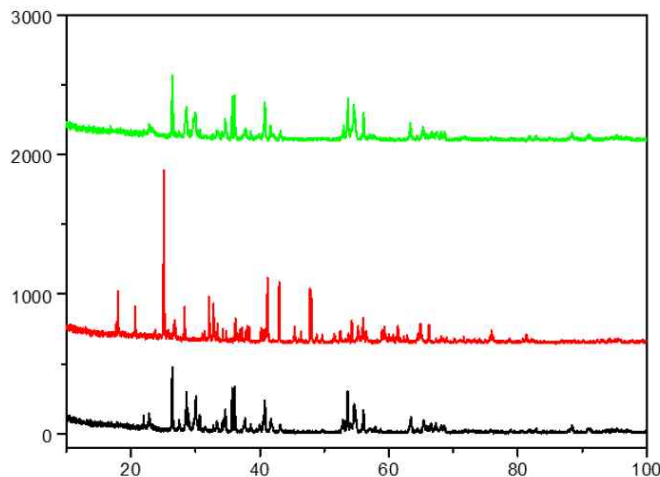


Figure 3. H_2 -Ar gas 하에서 합성한 샘플의 XRD 이미지 검정색 3)의 방법으로 합성한 Ti_5O_9 , 빨간색 2)의 방법으로 합성한 Ti_5O_9 , 초록색 2)의 방법으로 합

| | |
|------------------------------|---|
| | <p>성한 Ti_6O_{11} 초록색으로 나타내어진 XRD data는 2)의 방법으로 합성한 Ti_6O_{11}이다. 이 샘플의 경우 $Ti_5O_9 : Ti_6O_{11} = 5 : 95$ 정도로 단상에 가까운 Ti_6O_{11}를 확인할 수 있었다. 본 실험을 통해 H_2-Ar(5% H_2) gas 하에서 magneli phase Titanium oxide를 합성할 수 있음을 알게 되었다. 검정색으로 나타낸 샘플(편의상 b-3으로 지칭하겠다. 선행 연구에 따르면 annealing 횟수가 증가할수록 합성된 compound가 단일 상이 될 확률이 높아 지므로 b-3의 시료를 같은 온도에서 annealing을 수행하였다. 그 결과 $Ti_5O_9 : Ti_6O_{11} = 3 : 7$ 정도로 Ti_6O_{11}의 비율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.</p> |
| <p>향후 연구에 대한 적용방안</p> | <p>기상 조건이 제대로 통제되지 않는 한 magneli phase Titanium oxide를 합성하는 것은 까다롭다. 하지만 H_2-Ar gas 하에서의 물질 비교적 단상에 가깝게 얻을 수 있었으므로 furnace의 온도나 온도 기울기 제어를 통해 원하는 TiO_x의 단일상을 얻을 수 있을 것으로 보인다. 다른 선행 연구에 따르면 air 조건 하에서도 양론 계수에 맞추어 1차로 800도, 2차로 1100도로 온도를 올려 굽게 되면 magneli phase Titanium oxide가 합성된다고 알려져 있다. 국내의 실험실에서는 H_2-Ar gas를 활용할 수 있는 furnace의 사용이 어렵기 때문에 후행 연구에서는 온도 제어 방법을 활용하여 air 상에서 합성을 하고 feedrod를 만들고 단결정을 합성할 예정이다. Titanium dioxide는 반도체의 성질을 띠는 물질로서 상온에서 안정하며 현재 광촉매로 널리 사용되고 있다. 반면 Ti_nO_{2n-1}의 경우는 도체의 성질을 띤다. 이를 활용한다면 더 넓은 범위의 광촉매 소자로 활용 할 수 있을 것으로 보인다.</p> |

2. 일자별 활동내역(구체적으로 기술 요망)

- Day 1 (22.01.06)
 실험계획 수립 및 Ti_5O_9 R상과 A상의 XRD 측정
 Ti 과 TiO_2 , Ti_2O_3 를 시작물질로 하여 Ar gas 하에서 Ti_5O_9 합성(합성 조건 변경)
- Day 2 (22.01.07)
 Ti_6O_{11} 의 R상과 A상의 XRD 측정.
 Ar gas 하에서 $Ti+TiO_2$ 를 시작물질로 하여 합성한 Ti_5O_9 의 XRD 측정
- Day 3 (22.01.10)
 Ti_4O_7 의 R상과 A상의 XRD 측정
 Ar gas 하에서 $Ti+Ti_2O_3$ 를 시작물질로 하여 합성한 Ti_5O_9 의 XRD 측정
 Ti 과 TiO_2 , Ti_2O_3 를 시작물질로 하여 H_2 -Ar gas (5 : 95)하에서 Ti_5O_9 합성(합성 조건 변경)
- Day 4(22.01.12)
 시작 물질(Ti , Ti_2O_3)의 XRD 측정 및 비교
 H_2 -Ar gas 하에서 합성한 Ti_5O_9 의 XRD 측정($Ti+TiO_2$, $Ti+Ti_2O_3$)
 상동의 조건에서 3개의 시료 합성 A) $Ti+TiO_2$ for Ti_5O_9 2time annealing
 B) $Ti+TiO_2$ for Ti_5O_9
 C) $Ti+TiO_2$ for Ti_6O_{11}
- Day 5(22.01.13)
 합성된 시료(A과 B)의 XRD 분석 및 실험 조건 변경(annealing temp를 1050도로 강하)
- Day 6(22.01.14)
 C의 XRD data 측정 및 12h 측정
 변경한 조건으로 ㄱ) $Ti+TiO_2$ for Ti_5O_9 , ㄴ) $Ti+TiO_2$ for Ti_6O_{11} 합성
- Day 7(22.01.17)
 ㄱ과 ㄴ시료의 XRD 측정
 1150도 조건에서 ㄷ) $Ti+TiO_2$ for Ti_5O_9 , ㄹ) $Ti+TiO_2$ for Ti_6O_{11} 합성

위와 같이 해외연수 결과보고서를 제출합니다.

2022년 2월 18일

단기연수자
 지도교수

허소영 (인)
 조수연 (인)