

Potassium hexatitanate의 합성과 박막형 Matrix제작에 관한 연구

심중표, 이흥기, 이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과

Studies on the Synthesis of Potassium Hexatitanate and Manufacturing Thin Film Type Matrix

Joong-Pyo Shim, Hong-Ki Lee, and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering,

Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Abstract

The characteristic of synthesized potassium hexatitanate and manufacturing of thin film type matrix for battery was studied. After ball milled the mixture with 1:4 of K_2CO_3 and TiO_2 , mixture was sintered at $850^\circ C$ and its product was confirmed with XRD. Adding the PTFE to the obtained potassium hexatitanate according to there various ball-mill time to control its particle size, thin film type matrix was manufactured. The highest wettability of 50% was found with 12 hour ball milled powder containing 10w/o of PTFE and also it shown good mechanical properties. The matrix with $K_2O \cdot 6TiO_2$ whisker shown 170% of wettability. The characteristics of matrix made by whisker and powder mixture were compared with the investigation of bubble pressure and pore size distribution to improve its mechanical properties.

1. 서 론

티탄산 칼륨염은 열적, 화학적으로 매우 우수한 특성을 나타내는 인공광물로 조성식이 $K_2O \cdot n(TiO_2)$ 으로 표시되고 있으며 현재까지는 n 값이 1,2,4,6,8인 경우가 알려져 있다. 특히 n 값이 2 또는 4인 경우 그 결정은 각각 TiO_3 가 삼각 양추형(triangular dural spindle)구조를 갖거나 팔면체(octahedron) 골격을 갖고 이 사슬이 층상구조를 갖는 형태로 되어 있다. 이러한 구조적인 특성때

문에 K^+ 이온이 쉽게 다른 금속이온과 치환될 수 있어 이온교환제로 널리 쓰이며 현재 해수중의 우라늄이온교환등에 사용되고 있다. 이에 반해 $n=6$ 인 6티탄산 칼륨의 결정구조는 TiO_6 로 형성되는 팔면체의 연속체가 터널구조를 만들고 이 터널속에 K^+ 이온이 존재하게 되어 물리화학적으로 매우 안정한 특성을 나타내게 된다^(1~4).

현재 공업재료로 중요한 위치를 차지하는 6티탄산칼륨은 1958년 듀폰사에서 기업화에 성공, 플라스틱의 보강재나 단열재로 사용되었으며 이

후 1960년대에 일본에서 물리적기능성유 및 구조성재료에 대한 연구가 발전되어 왔다. 합성법으로는 용융법(melting method), 서냉법(slow-cooling calcination method), 급냉법(rapid-melting method), 수열법(hydrothermal method), 용제법(flux method) 및 KDC법(kneading-drying calcination method) 등이 있으며 현재 보강제, 단열제, 바찰제, 절연제, 이온교환제 등에 사용되고 있다. 한편 단열제 및 matrix재료로 많이 사용되었던 asbestos는 인체에 치명적인 독성물질인 까닭에 구미각국에서는 생산이 중단되거나 사용이 금지되어 있어 이에 대한 대체재로서 최근 티탄산 칼륨에 대한 연구가 급진전되고 있다⁵⁻¹⁰⁾.

본 연구는 티탄산 칼륨이 내알칼리성, 내약품성이 있으므로 이 특성을 이용 소다전지나 알칼리-망간 일차전지용 matrix를 제조하고 그 적합성을 고찰하고자 하였다. 이를 위해 K_2CO_3/TiO_2 의 혼합비를 변화시켜 티탄산칼륨을 제조하고 XRD, SEM을 이용하여 최적의 합성조건을 검토하였으며 matrix제작방법을 확립하기 위해 실제로 박막형 matrix를 제작한 다음 기공분포, bubble pressure 등을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

$K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말제조시에 사용된 K_2CO_3 와 TiO_2 는 Wako사와 Shinyo사의 특급시약을 정제없이 사용하였고, $K_2O \cdot 6TiO_2$ whisker는 Otsuka사의 whisker(D:0.2~0.5 μm , L:10~20 μm)를 구입하였으며 matrix의 결합제로 사용된 PTFE(polytetrafluoroethylene)는 Du Pont사의 Teflon 30J(0.2~0.4 μm)를 사용하였다. 기타 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

2.2. 분석 및 측정장치

$K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말의 생성은 X-ray diffractometer(Rigaku Co:이하 XRD로 표기)로 확인하였으며, $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말중의 K와 Ti의 함량비는 Energy dispersive X-ray spectrometer(Link sys.

560:이하 EDX로 표기)를 이용하여 측정하였고 합성된 입도분포는 Particle size analyzer(Malvern series 6092)로 확인하였다. Matrix의 표면 구조를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(Scanning electron microscope, JSM 350, Jeol:이하 SEM으로 표기)을 이용하였고 기공분포와 기공률은 Porosimeter (Micrometics사, Poresizer 9320)을 사용하여 측정하였다. Matrix의 기포압력을 측정하기 위해 직접 제작한 기포압력 측정장치는 질소가스, 압력측정장치, cell, bubble checking으로 구성되어 있으며, 이를 Fig.1에 나타내었다. Cell의 구성은 matrix위에 stainless망이 놓여져 있고 양쪽에 Teflon ring 2개를 놓은 다음 양끝에 epoxy plate로 밀봉하여 질소가스를 불어넣을 때 가스의 밀폐를 완벽하게 하였다. 질소가스의 압력을 서서히 증가시키면서 bubble checking에 처음 기포가 생성될 때 나타나는 수은기둥의 높낮이차를 해당 matrix의 기포압력(mmHg)으로 나타내었다.

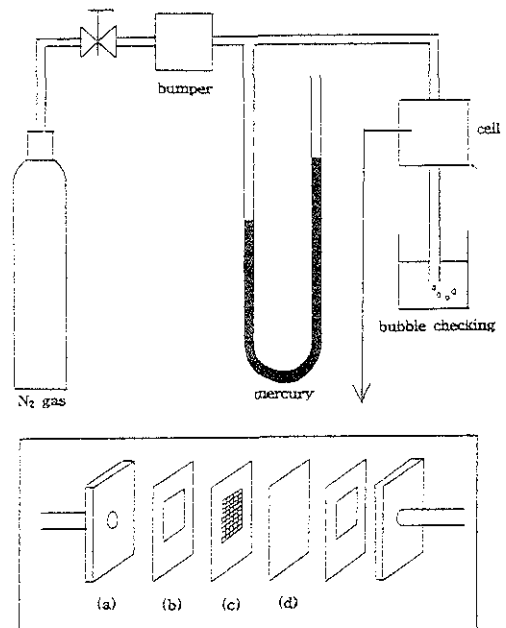


Fig. 1. Schematic diagram for bubble pressure measurement apparatus.

- (a) Supporting plate (b) Teflon sheet
(c) Stainless screen (d) Matrix

2. 3. $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말제조 및 matrix제작

K_2CO_3 와 TiO_2 의 무게비를 변화시켜 아세톤과 함께 24시간동안 ball-mill 혼합하여 건조시킨 후 $2000kg/cm^2$ 의 압력으로 pellet을 제작하여 $850^\circ C$, 5시간동안 소결하였다. 이렇게 제조한 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 을 ball-mill로 분쇄하여 입자크기를 조절하였다.

Matrix제작은 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말이나 whisker를 단독 또는 적당량을 섞은 다음 결합제인 PTFE 현탁액과 PTFE용집제인 isopropyl alcohol과 유화제인 triethylene glycol을 일정량 첨가하고 균일하게 분산 혼합한 후 $60 \sim 70^\circ C$ 의 열을 가하면서 반죽하였다. 약 20분간 반죽한 후 고무상의 형태가 되었을 때 $100^\circ C$ 정도의 열판위에서 $0.2 \sim 0.25mm$ 두께의 matrix를 제작하였다. 제작한 matrix내에 포함되어 있는 계면활성제(Triton X-100, triethylene glycol 등) 등의 유기물을 제거하고 Teflon의 소결을 위해 $340^\circ C$ 에서 1시간 열처리하였다. Fig. 2에 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말제조와 matrix제작공정을 도시하였다.

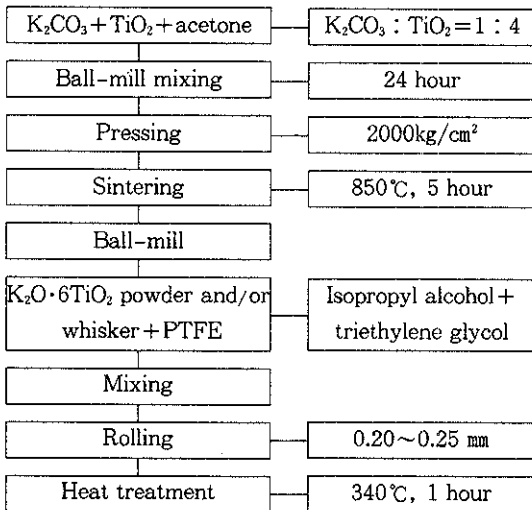


Fig. 2. Flow diagram for manufacturing process of $K_2O \cdot 6TiO_2$ powder and matrix.

3. 결과 및 고찰

3. 1. $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말합성조건

6티탄산칼륨 제조시의 K_2CO_3 와 TiO_2 의 몰비에

대한 영향을 고찰하였다. K_2CO_3 와 TiO_2 의 중량비를 1:3.5, 1:4, 1:4.5로 혼합한 뒤 $850^\circ C$, 5시간 동안 소결하였다. 이때 소결온도를 $850^\circ C$ 로 고정한 이유는 TiO_2 의 녹는점이 $1855^\circ C$ 인데 비해 K_2CO_3 의 녹는점이 $891^\circ C$ 이며 만일 $850^\circ C$ 보다 높은 온도에서 소결시킬 경우 K_2CO_3 가 녹아서 액상-고상 반응을 일으키게 되면 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 의 결정이 일부분 긴 결정형태로 성장하기 때문에 분말로서의 용도에 적합치 않으므로 $850^\circ C$ 에서 고상-고상 반응을 시켰다. 이와 같이 제조한 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말의 생성을 XRD로 확인하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 각 경우 모두 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 특성 피크를 확인할 수 있었으며 EDX로 합성된 6티탄산칼륨에서의 K:Ti의 표면조성을 분석해 본 결과 K_2CO_3 와 TiO_2 의 비가 1:4일때 22.27:78.73의 조성을 나타내어 가장 이론값에 근접함을 볼 수 있었다.

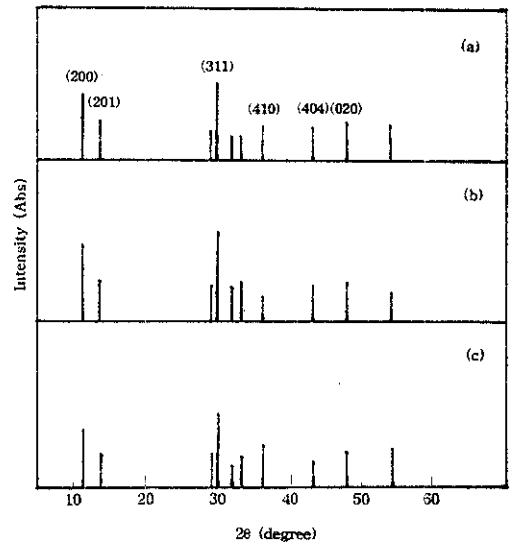


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $K_2O \cdot 6TiO_2$ powder according to the ratio of K_2CO_3 and TiO_2 mixture.

(a) $K_2CO_3 : TiO_2 = 1 : 3.5$

(b) $K_2CO_3 : TiO_2 = 1 : 4$

(c) $K_2CO_3 : TiO_2 = 1 : 4.5$

3. 2. Matrix제작조건에 따른 함침율변화

$K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말과 whisker를 사용하여 PTFE 함량을 10-50w/o로 변화시키면서 matrix의 함

침율을 측정하였고 Fig. 4에 그 결과를 나타내었다. PTFE함량이 증가함에 따라 함침율은 감소함을 알 수 있었고 PTFE함량을 10w/o로 하여 제작한 경우 최고 37%의 함침율을 나타내었다. PTFE함량이 증가함에 따라 함침율이 감소하는 것은 소수성인 PTFE의 함량이 증가함에 따라 기공크기가 감소하기 때문이라 생각된다.

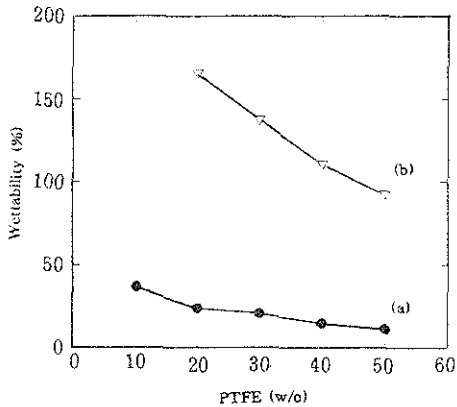


Fig. 4. Wettability vs. PTFE contents for $K_2O \cdot 6TiO_2$ powder and whisker matrix.
 (a) $K_2O \cdot 6TiO_2$ powder matrix
 (b) $K_2O \cdot 6TiO_2$ whisker matrix

그러나 전지로 사용하기에는 함침율이 낮다고 생각되므로 이를 개선하기 위해 ball-mill시간에 따른 함침율의 변화를 알아보았고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때의 PTFE함량은 10w/o로 고정하였다. Ball-mill시간이 증가함에 따라, 즉 입자크기가 감소함에 따라 함침율은 급격히 증가하였지만 12시간이상 ball-mill하여 제작한 matrix에서는 더 이상의 함침율 변화를 관찰할 수 없었다. ball-mill시간에 따른 입자크기의 변화를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 초기에는 평균입자 크기가 $8.76\mu m$ 를 나타내었지만 ball-mill시간이 증가함에 따라 입자크기는 점차 감소하여 12시간의 경우 $0.52\mu m$ 정도를 나타내었고 이후 ball-mill시간이 증가하여도 큰 변화는 볼 수 없었다. 입자크기가 작아짐에 따라 분말의 비표면적이 증가하며 whisker의 경우 매우 넓은 비표면적을 갖고 있기 때문에 이를 이용하여 matrix를 제작할 경우 다공성이 크게 증가될 것이라 생각되었다. 실

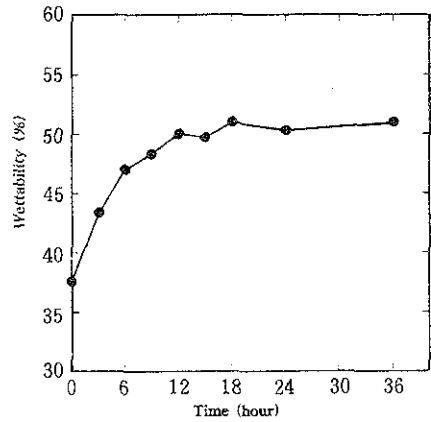


Fig. 5. Wettability vs. ball-mill time for $K_2O \cdot 6TiO_2$ powder matrix. (10w/p pf PTFE)

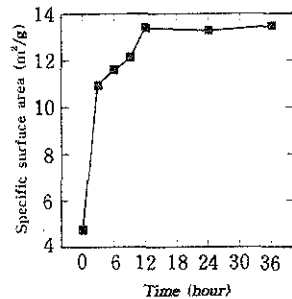
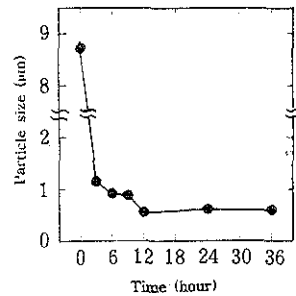


Fig. 6. Particle size and specific surface area of $K_2O \cdot 6TiO_2$ powder according to ball-mill time.

제로 12시간 ball-mill한 분말을 이용하여 matrix를 제작한 경우 최고 50%의 함침율을 나타내었지만 whisker로 matrix를 제작한 경우 최고 170%의 함침율을 나타내었다.

분말만으로 matrix를 제작한 경우 기계적 물성은 좋으나 함침율이 낮고 whisker matrix를 제작한 경우 기계적 물성은 나쁘나 함침율은 높았다. 따라서, 분말과 whisker를 일정비로 혼합하여 matrix

를 제작하였을 경우 함침율을 살펴보기 위해 분말:whisker의 혼합비를 2:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5, 1:2이 로하여 matrix를 제작하고 각각의 함침율을 Fig. 7에 나타내었다. Whisker의 함량이 증가함에 따라 함침율은 증가하였고 분말:whisker의 무게비가 1:2인 경우 140%의 함침율을 나타내었으며 기계적 물성 또한 우수하였다. 전해질인

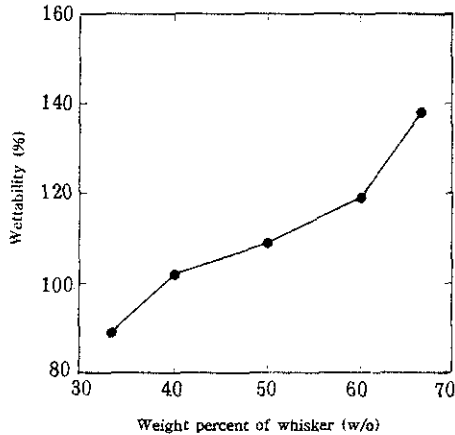


Fig. 7. Wettability vs. the ratio of powder and whisker mixture with various $K_2O \cdot 6TiO_2$ matrix.

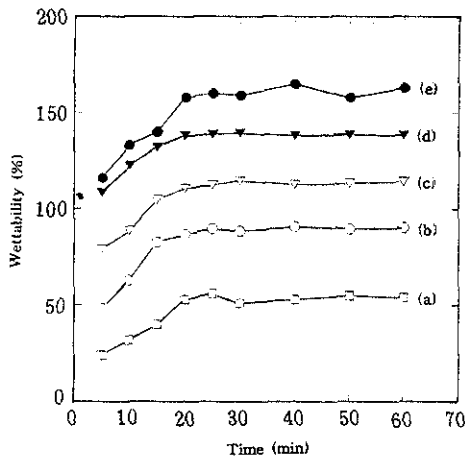


Fig. 8. Time dependance of wettability with various $K_2O \cdot 6TiO_2$ matrix.

- (a) powder : whisker = 1 : 0
- (b) powder : whisker = 2 : 1
- (c) powder : whisker = 1 : 1
- (d) powder : whisker = 1 : 2
- (e) powder : whisker = 0 : 1

KOH의 경시변화에 따른 함침율의 거동을 측정하여 나타낸 Fig. 8에서와 같이 20분 이후에는 함침율이 거의 포화값을 나타내어 20분이면 충분히 KOH가 matrix의 기공속에 적셔짐을 확인할 수 있었다.

3. 3. 함량비변화에 따른 기공분포와 특성

Fig. 9은 matrix제작에 사용한 분말과 whisker 및 제작된 matrix의 대표적인 SEM사진이다. 모든 분말과 whisker의 전형적인 형태를 나타내고 있으며 특히 whisker의 경우 $10\mu m$ 정도의 길이를 갖고 있었다. 제작된 matrix는 모두 whisker의 함량이 증가 할수록 큰 기공이 많이 존재하는 경향을 볼 수 있어 기공분포에 따른 영향을 고찰하고자 하였다. 분말과 whisker의 함량비를 변화시켜가며 제작한 matrix의 기공분포곡선을 Fig. 10에 나타내었다. 분말의 함량이 증가함에 따라 평균 기공크기가 감소함을 알 수 있으며 전체적인 함침량 또한 감소하였다. 특히 분말만으로 제작한 matrix에서는 $0.5\mu m$ 이하의 작은 기공이 상당히 많이 존재하였지만 whisker의 함량이 증가할수록 큰 기공들이 많이 생성됨을 알 수 있었다.

3. 4. 함량비변화에 따른 기포압력

막막형 matrix는 전해질을 많이 포함하기 위해 높은 함침율을 갖고 있어야 하나 이 경우 기계적 물성이 나빠지므로 이러한 기계적강도의 척도로 적정수준의 기포압력을 나타내야 된다. 일반적으로 함침율과 기포압력과는 반비례의 관계가 성립되고 큰 기공이 많이 존재할수록 기포압력은 감소하게 될 것이라 예상할 수 있다. Fig. 11에 제작한 matrix의 기포압력을 나타내었다. whisker의 양이 증가함에 따라, 즉 기공크기와 함침율이 증가함에 따라 기포압력이 감소함을 알 수 있었다. $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말만으로 제작한 matrix는 $600mmHg$ 의 높은 기포압력을 나타내었고 이후 whisker의 함량이 증가할 수록 직선적으로 완만히 감소하는 경향을 보였으나 whisker만으로 제작한 matrix의 경우를 제외하고는 $200mmHg$ 이상의 값을 나타내어 적당한 기포압력을 갖고 있음을 확인하였다.

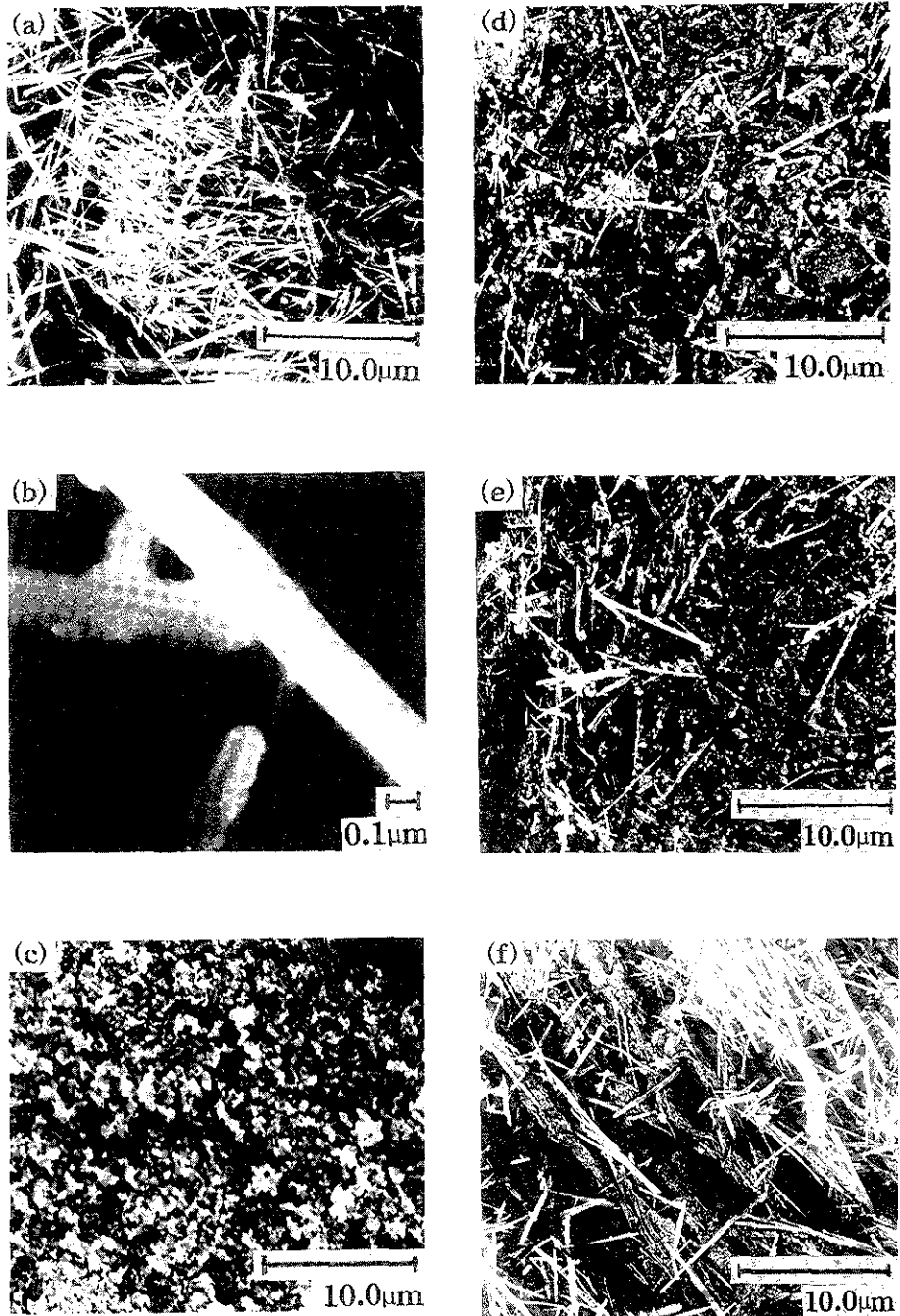


Fig. 9. SEM photographs of $K_2O \cdot 6TiO_2$ powder, whisker and matrix.

(a) whisker (b) whisker (c) powder (d) powder : whisker = 2 : 1
 (e) powder : whisker = 1 : 1 (f) powder : whisker = 1 : 2

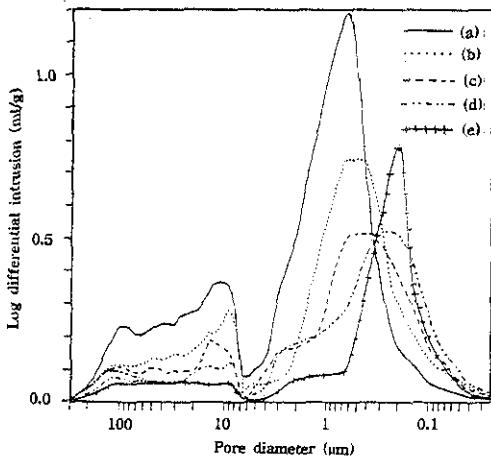


Fig. 10. Pore size distribution of various $K_2O \cdot 6TiO_2$ matrix.

- (a) powder : whisker = 0 : 1
- (b) powder : whisker = 1 : 2
- (c) powder : whisker = 1 : 1
- (d) powder : whisker = 2 : 1
- (e) powder : whisker = 1 : 0

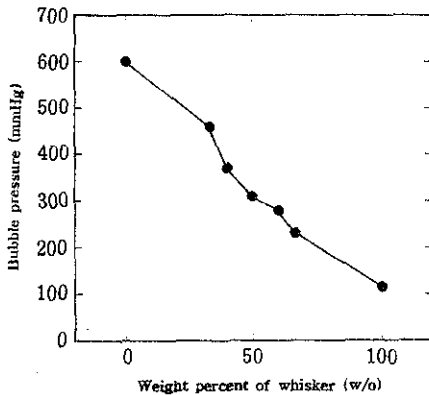


Fig. 11. Bubble pressure of various $K_2O \cdot 6TiO_2$ matrix according to whisker content.

4. 결 론

본 연구를 종합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말제조시 K_2CO_3 와 TiO_2 의 혼합비를 1:4로 하였을 때 이론 조성값에 가장 접근하였다.
- 2) $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말로 matrix를 제조하였을 때 PTFE함량이 10w/o일 때 가장 우수하였고, 12시

간 ball-mill한 분말로 제작한 matrix의 함침율이 최고 50%를 나타내었으며 이때의 평균입자크기는 $0.52\mu m$ 였다.

3) Whisker만으로 제작한 matrix가 더 큰 함침율을 나타내었지만 기계적 물성은 감소하였고 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 분말과 whisker를 혼합하여 matrix를 제작할 경우, whisker함량이 증가함에 따라 함침율은 증가하였다.

4) 분말과 whisker비를 1:2로 혼합하여 제작한 $0.20mm$ 의 박막형 matrix에서 함침율과 기공도는 각각 140%, 62%를 나타내어 전지용 matrix로 사용하기에 적합하였다.

감 사

본 연구는 국방부 국방과학연구소에서 시행한 장기 기초연구과제수행에 의한 연구결과이며 연구비를 지원해주신 국방과학연구소에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. E. Post : NASA Tech Note, NASA TN-D-8341(1977)
2. A. J. Appleby and F. R. Foulkes : Fuel Cell Handbook, Von Nostran Reinhold, NY, 90, (1989) 384
3. T. Shimizu, H. Yanagida, and K. Hashimoto : Yogyo-Kyo-Shi, 86 (1978) 339
4. Y. Fujiki, F. Izumi, T. Ohsaka, and M. Watanabe : Yogyo-Kyo-Shi, 85 (1977) 475
5. M. Dion, Y. Piffard, and M. Tournoux : J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 917
6. K. L. Berry, V. D. Aftandilian, W. W. Gilbert, and E. P. H. Meibohm : J. Inorg. Nucl. Chem., 14 (1960) 231
7. S. Andersson and A. D. Wadsley : Acta. Cryst., 15 (1961) 194
8. T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, M. Hori, and Y. Nishikawa : Yogyo-Kyo-Shi, 87 (1979) 300

9. N. Ohta and Y. Fujiiki : *Yogyo-Kyo-Shi*,
85 (1977) 567

10. A. J. Easteal and D. J. Udy : *J. Mater. Sci.*,
8 (1973) 1171