

TiO₂ 수열 코팅에 의한 흑연의 표면 개질

최승도 · 박병규 · 이태근 · 이석근*

재료공학과, 서울산업대학교,
*소재연구부문 내화재료연구팀 포항산업과학연구소

Modification of Graphite Surface By the Hydrothermal Coating of TiO₂

Choi seung-do, Park Byung-kyu, Lee tae-kun and Lee seok-keun*

Department of mat'l's Eng. & Sci. Seoul Nat'l Polytechnic University.

*Refractory Mat'l's Res. Team, Materials Division, RIST

요 약

0.2M TiCl₄ 수용액에서 수열 코팅 처리하여 TiO₂ 코팅된 흑연 분말 표면의 개질에 관하여 연구하였다. 35°C의 반응온도에서 TiO₂ rutile상이 흑연 분말에 코팅되었다. 코팅된 흑연 분말은 물에 대한 친수성이 증가하였다. 반응온도가 60°C로 증가함에 따라 코팅되는 TiO₂의 양도 증가하였다. TiO₂ 코팅된 흑연 분말의 산화시작온도는 30°C 정도 증가하였고 최종감량효과도 30% 이상 증가하였다.

Abstract

Hydrothermal coating technique has been successfully applied to improve oxidation resistance of graphite by forming rutile-TiO₂ layer. Hydrothermal treatment of graphite in 0.2M TiCl₄ aqueous solution at 35°C resulted in improved water wettability due to the formation of surface-modifying TiO₂. The amount of TiO₂ increased with temperature. In the presence of surface TiO₂ layer, weight loss was reduced by 30%, while the initiation temperature of oxidation was lowered by 30°C

1. 서 론

용강에 대한 wetting성이 나쁜 흑연은 부정형 내화물에 첨가되어 내침식성을 증진시키는 역할을 한다. 내침식성의 증가를 위해서는 흑연 함유량의 증가 및 균일한 혼합을 통한 성형체의 치밀한 미세구조가 요구되지만, 흑연이 소수성 표면을 갖기 때문에 미세하고 균일한 미세구조를 얻기 어렵다. 부정형 내화물에 흑연이 첨가되면 소수성의 흑연 표면 때문에 물의 첨가량이 증가하여 조직의 치밀성이 떨어지게 된다. 이러한 미세구조는 조업 중 용적 변화와 흑연의 산화 증가를 유발하기 때문에 흑연의 첨가량은 수 wt% 이하로 제한을 받는다. 균일한 혼

합을 위해서 유기용매를 이용하는 것이 일반적이지만 이 경우에는 환경 오염이 문제점으로 지적된다. 또한 600°C 이하의 비교적 낮은 온도에서 흑연의 산화가 시작되기 때문에 수명감소가 발생한다.

이와같은 흑연의 문제점을 해결하기 위해서 흑연의 표면을 산화물로 코팅하여 표면을 친수성으로 개질하고 내산화성을 증진시키려는 연구가 이루어져 왔다[1, 2]. 그러나, 대부분의 연구[3, 4, 5]는 금속 알콕사이드를 이용하는 방법으로 이 경우 원료가 되는 금속 알콕사이드의 가격이 고가이므로 경제성이 문제가 되어 실제 생산과정에 적용이 어려울 것으로 예상되며, 코팅 후 하소 과정이 필요하다는 것이 단점이다.

수열법에 의한 산화물 분말 합성은 200°C 이하의 비교적 낮은 온도에서, 저가의 원료를 사용하여 무수의 결정질 산화물 분말을 합성할 수 있는 방법이다. 또한 별도의 하소과정이 필요없는 유일한 방법으로 알려져 있다[6]. 수열법을 부정형 내화물용 흑연 코팅에 이용하기 위해서는 낮은 반응 온도에서 산화물이 합성되어야 한다. TiO₂는 150°C 이하의 비교적 낮은 온도에서 산화물이 합성되는 것으로 알려져 있다[7]. 그러나 TiO₂가 용액중의 Fe와 반응하여 FeO · TiO₂ 등의 저융점 화합물을 형성할 가능성이 있지만, 실제 부정형 내화물 내에서 흑연의 함량은 1% 정도이고, 흑연에 코팅되는 TiO₂의 양은 전체 내화물의 0.1 wt% 이하로 매우 소량이므로 저융점 화합물의 형성에 따른 물성저하는 무시할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 수열법을 이용한 흑연 분말의 TiO₂ 코팅 기술은 실제 응용 가능성이 매우 크며, 시급히 개발이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 별도의 하소과정이 없이 무수의 산화물 분체를 얻을 수 있는 유일한 방법인 수열합성법을 이용하여 물에 대한 친수성이 우수한 TiO₂를 흑연의 표면에 코팅하여 흑연분말의 표면을 개질하였다. 수열합성법에 의해 TiO₂ 코팅 처리된 흑연분말에 대해서 물에 대한 분산성을 조사하였고, BET 법으로 비표면적을 측정하였다. XRD, SEM, TEM, FTIR을 이용하여 TiO₂ 코팅 조건, 표면 관찰 및 상 분석을 하였다. 또한 TG 분석을 통해서 내산화성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

수열처리 과정은 TiO₂ 수열 합성시 이용되는 공정과 유사하며, TiO₂ 염의 수용액에 흑연 분말을 침적 혼합하여 수열 처리하였다. 출발원료는 TiCl₄ (CP grade, Junsei chemical Co.)를 사용하였고, 개략적인 공정도는 Fig. 1에 나타내었으며 수열처리 조건은 Table 1에 나타내었다.

얼음 중탕 비이커 내에서 출발원료인 TiO₂를 이온교환수(DIW)에 녹여 수용액을 만든다. 흑연 분말을 50 g의 TiCl₄ 수용액과 함께 125 cc의 용적을 갖는 테플론 비이커에 넣어 autoclave에서 수열 처

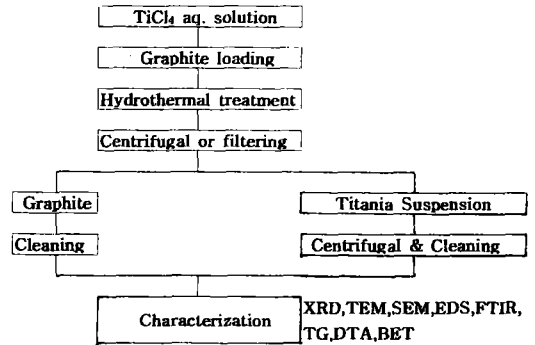


Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Procedure.

Table 1. Experimental Conditions

Titanium salt	TiCl ₄
Conc. of solution (M)	0.2
Vol. of teflon beaker (ml)	125
Wt. of Solution (g)	50
Graphite	인상흑연
Temperature (°C)	30-200
Time (hrs)	12-120

리하였다. 우선 TiO₂ 졸의 생성을 알아 보기위하여 30-200°C 사이의 온도 구간에서 24 hr 동안 수열 처리한 후, 반응 시간을 12-120 hr로 조절하였다. 수열 반응이 끝나면 공기 중에서 상온으로 냉각시킨 후 감압 여과 또는 원심 분리를 이용하여 흑연 분말과 TiO₂ 분말을 분리하였다. Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하였다. 수열 처리된 흑연 분말을 물에 분산시킨 후 분산성을 조사하였다. BET, XRD, SEM, TEM, FTIR을 이용하여 흑연 분말에 코팅된 TiO₂에 대한 상분석 및 관찰 실험을 행하였으며, EDS를 이용하여 조성 분석을 행하였다. 또한 내산화성을 평가하기 위하여 TG 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

35°C에서 1, 2, 3, 4 그리고 5일 동안 수열코팅된 흑연분말의 분산 특성은 수열처리되지 않은 흑연과는 다르게 부유되는 분말이 없는 거동을 나타내었다. 물에 분산시켰을 때 흑연 분말에 TiO₂가 코팅되어 분산성이 증대하였음을 알 수 있었다. 수열 코팅된 흑연 분말을 알아 보기 위하여 X-선 분석결과를

Fig. 2에 나타내었다. 2θ 값이 26.5° 와 54.5° 부근에 나타나는 (001)면이 강도가 강하게 나타나고 있으며, 전형적인 흑연의 X-선 회절도 형태를 갖고 있었다. 수열코팅된 흑연 분말의 박막 XRD 패턴에서 TiO_2 의 회절피크는 관찰되지 않았으며, 흑연의 (001)면의 회절강도가 반응시간에 따라 감소함을 관찰할 수 있었다. TiO_2 회절피크가 관찰되지 않은 이유는 코팅된 TiO_2 의 양이 너무 적기 때문으로 생각되며, 또는 합성된 TiO_2 가 비정질의 수화물 형태를 갖고 존재할 가능성도 생각할 수 있다. X-선의 입사각이 작을 경우에 입사각이 큰 경우에 비해서 표면에 얇게 코팅된 부분을 통과하는 거리가 길어지기 때문에 회절강도의 감소가 저각의 회절피크에서 크게 일어난다. 그러므로 26.5° 부근에 나타나는 흑연의 (003)면의 회절강도가 반응시간에 따라 감소하는 현상으로 흑연분말에 TiO_2 코팅층이 얇게

형성되었다고 생각할 수 있었다.

흑연분말위에 코팅된 TiO_2 입자들은 수열합성을 통해서 얻어지기 때문에 μm 이하의 크기를 나타내게 된다. 이렇게 미세한 TiO_2 상을 확인하기 위하여 TEM 관찰결과를 Fig. 3에 나타내었다. 거대한 흑연 분말 표면과 끝 부분에 모여 있는 TiO_2 입자로 생각되는 $10^2\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자들을 관찰할 수 있었다. 미세한 TiO_2 입자로 생각되는 입자들에 있어서 Fig. 4의 EDS 분석결과로부터 이 미세한 입자의 성분이 TiO_2 임을 확인하였다. 이 입자들에 대한 제한시야 회절무늬(Selected area diffraction pattern)인 Fig. 5(a)로부터 흑연은 (0001) 방향의 얇은 foil 형태를 확인할 수 있었으며, TiO_2 의 (b)결과는 Rutile 다결정질의 전형적인 링패턴을 나타내었다. 35°C 의 수열 반응 온도에서 TiCl_4 수용액으로부터 Rutile TiO_2 가 석출되어 흑연 표면에 코팅되었다.

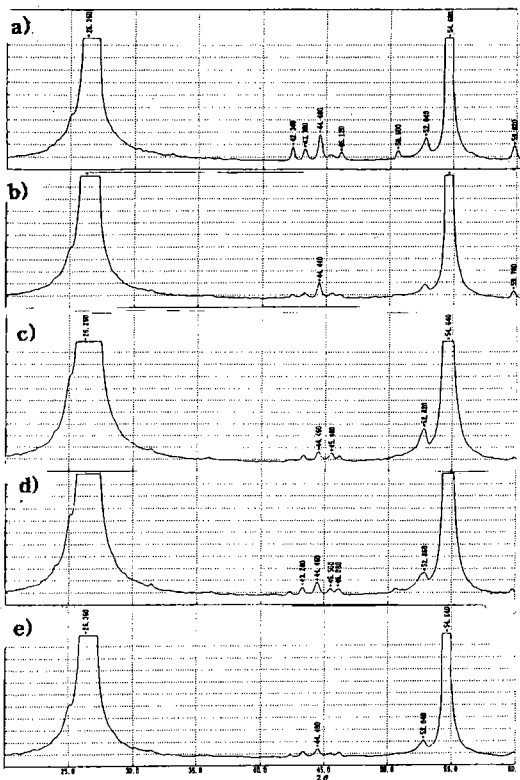


Fig. 2. XRD Patterns of TiO_2 Coated on Graphite. (a) Hydrothermal treatment 1 day, (b) Hydrothermal treatment 2 day, (c) Hydrothermal treatment 3 day, (d) Hydrothermal treatment 4 day, (e) Hydrothermal treatment 5 day.



Fig. 3. TEM Micrographs of TiO_2 Coated on Graphite.

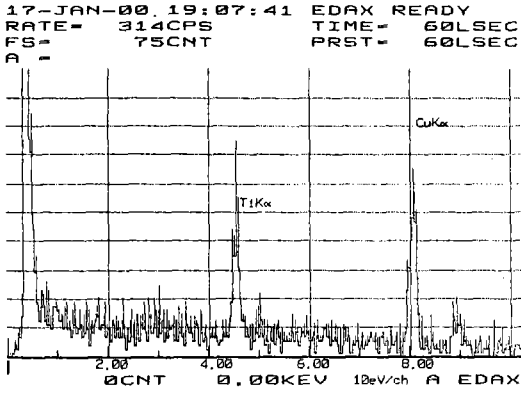


Fig. 4. EDS of TiO₂ Coated on Graphite.

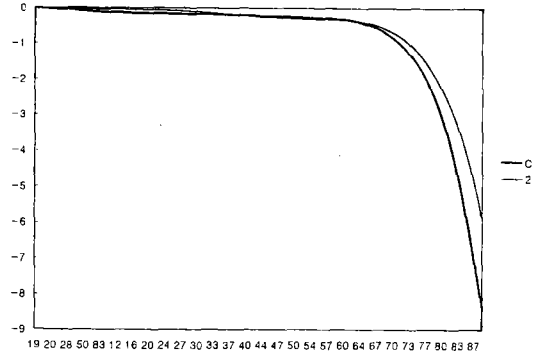


Fig. 6. TG Analysis of TiO₂ Coated on Graphite and Original Graphite.

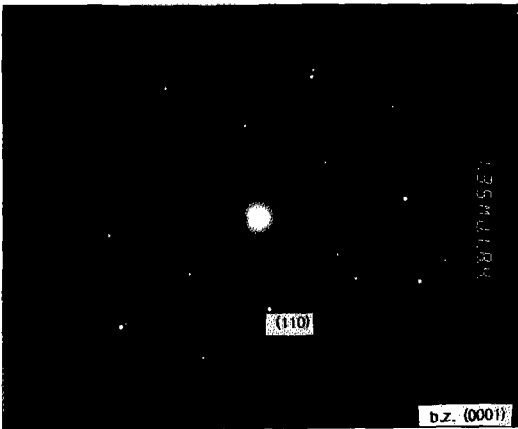


Fig. 5. SADP Micrographs of TiO₂ Coated on Graphite. (a) Graphite, (b) TiO₂.

흑연 분말의 산화 방지제로서 수열합성된 TiO₂ 코팅의 효과를 알아보기 위하여 TG 분석결과를

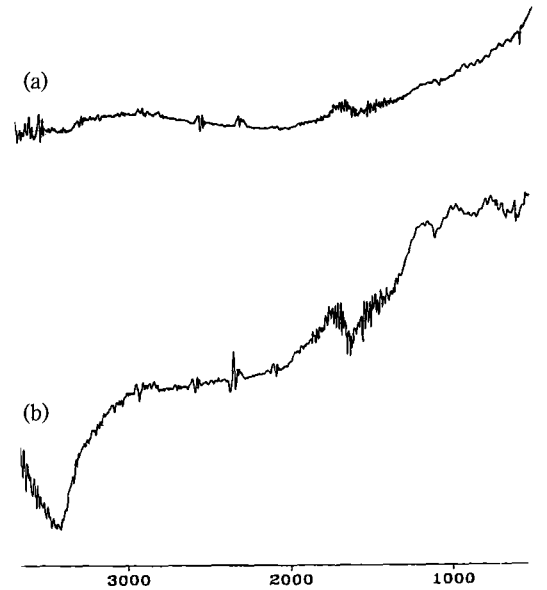


Fig. 7. FTIR Spectra of TiO₂ Coated on Graphite and Original Graphite (a) original graphite, (b) hydrothermal treatment 2 days.

Fig. 6에 나타내었다. 반응시간에 따라 산화가 시작되는 온도가 증가하며 최종무게 감량은 감소하였다. Fig. 6에서 보는 바와같이 흑연의 산화는 600°C에서 시작되는 반면, 2일 동안 수열코팅처리한 분말에서는 산화시작온도가 약 30°C 증가하였다. 또한 수열처리하지 않은 시료보다 코팅된 TiO₂가 흑연에 전자를 공여하는 donor로 작용하여 흑연 산화를 억제하는 작용을 하게되어[12], 수열코팅한 시료의 최종무게 감량이 수열 처리하지 않은 흑연 분말 보다 약 30% 이상 감소함을 알 수 있었다. 흑연 분말에 코팅된 TiO₂의 영향으로 내산화성이 증

가하였음을 확인하였다.

수열코팅 처리된 TiO_2 를 확인하기 위하여 상온에서 FTIR 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 여기에서 a)의 수열처리하지 않은 흑연분말과는 달리 수열처리한 분말에서는 3500 cm^{-1} 와 1640 cm^{-1} 의 OH peak, 500 cm^{-1} 의 TiO peak로부터 흑연 분말의 표면에 TiO_2 코팅을 확인할 수 있었다.

BET 법으로 측정한 비표면적은 수열 처리하지 않은 흑연 분말의 경우 $0.13\text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내었으며, TiO_2 가 코팅된 흑연 분말의 비표면적은 $0.31\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 크게 증가하였다. 미세한 TiO_2 가 수열처리를 통해 흑연 분말에 코팅되어 비표면적은 증가되었으며, 흑연 분말의 소결성도 증가되리라 사료된다.

수열합성시 반응온도에 따른 TiO_2 코팅의 영향을 알아보기 위하여 60°C 에서 24, 48 시간 동안 수열합성하였다. 수열 합성한 분말들의 XRD 분석결과를

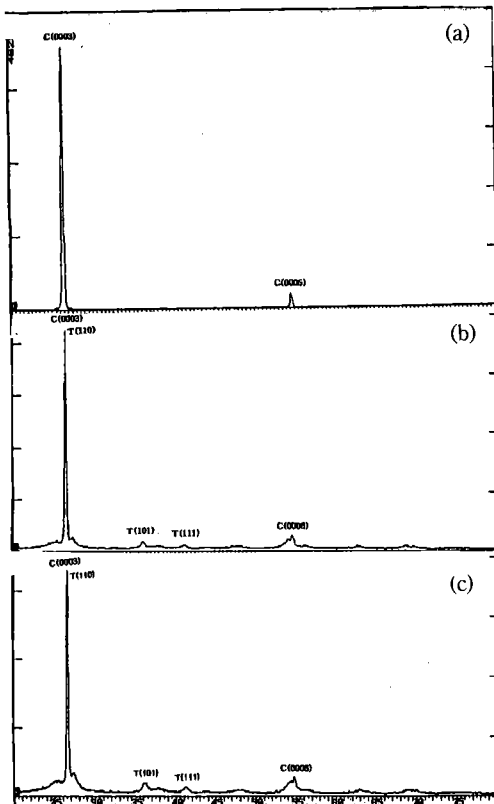


Fig. 8. XRD Patterns of Original Graphite and TiO_2 Coated on Graphite at 65°C . (a) original Graphite, (b) Hydrothermal treatment 1 day, (c) Hydrothermal treatment 2 day.

Fig. 8에 나타내었다. 35°C 에서 반응한 시편에서는 양이 작아서 나타나지 않던 $TiO_2(101)$ peak와 (111) peak가 나타났으며 시간이 증가함에 따라 peak의 강도가 증가하였다. 이로부터 반응온도, 반응시간이 증가함에 따라 코팅되는 TiO_2 의 양도 증가되어 흑연의 내산화성 및 소결성을 부여할 수 있으리라 생각되었다.

4. 결 론

흑연의 표면을 개질 하여 소결성과 내산화성을 증진시키고 친수성을 부여하기 위하여, 흑연분말을 0.2M TiCl_4 수용액에서 수열코팅 처리한 실험결과는 다음과 같다.

1. TiO_2 코팅된 흑연분말은 물에 대한 친수성이 크게 증가하였다.

2. 35°C 의 반응온도에서 TiO_2 rutile 상이 $10^{-2}\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자 크기로 흑연 분말에 코팅되었다.

3. 반응온도가 60°C 로 증가함에 따라 코팅되는 TiO_2 의 양도 증가하였다.

4. 산화시작온도는 코팅된 TiO_2 의 영향으로 30°C 증가하였고 최종 감량효과도 30% 이상 증가하였다.

흑연분말을 TiO_2 코팅에 의한 표면개질로 흑연의 첨가량의 증가 및 내침식성의 증가 효과를 기대할 수 있으며, 흑연을 포함하는 부정형 내산화물의 제조 가능성도 가능하리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었음

References

- 1) T. L. Dhami, O. P. Bahl and B. R. Awasthy "Oxidation-Resistant Carbon-Carbon Composites Up to 1700°C ", Carbon, 33 (4), P.479-490, 1995.
- 2) Akira Yamaguchi, Shaowei Zhang and Jing-kun Yu, "Effect of Refractory Oxides on the Oxidation of Graphite and Amorphous Car-

- bon", J. Am. Ceram. Soc., 79(9), p.2509-11, 1996.
- 3) Kazumi Kato, Akira Tsuge and Ko-ichi Nihara, "Microstructure and Crystallographic Orientation of Anatase Coatings Produced from Chemically Modified Titanium Tetraisopropoxide", J. Am. Ceram. Soc., 79(6), p.1483-88, 1996.
 - 4) E. A. Barringer and H. K. Bowen, "High Purity Monodispersed TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. I. Synthesis and Physical Properties " Langmuir, 1, p.414-20, 1985.
 - 5) Jingkun Yu, Satoru Ueno, K. Hiragushi and Y. Mizota, "Improvement in Flowability, Oxidation Resistance and Water Wettability of Graphite Powders by TiO₂ Coating", Taikabutsu, 48(10), 533-534, 1996.
 - 6) W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders" J. Am. Ceram. Soc. Bull., 67(10), p.1673-1678, 1988.
 - 7) Hong Kyu Park, *et. al.*, "Formation of Monodisperse Spherical TiO₂ Powders by Thermal Hydrolysis of Ti(SO₄)₂", J. Am. Ceram. Soc., 79(10), p.2727-32, 1996.
 - 8) E. U. Franck, Phys. Chem. Earth 13 14, p.65 (1981).
 - 9) Handbook of Physics and Chemistry, 64th Ed., by R. C. Weast, CRC Press Boca Raton., D 261, 1983.
 - 10) J. B. Hasted, D. M. Ritson and C. H. Collie, J. Chem. Phys., 16, p.1, 1948.
 - 11) M. Uematsu, W. Haren and E. U. Franck, "The Dielectric Constant of Water", Technical Paper, p38 (Wlkg Gp. 3), Int. Assoc. for Prop. of Stern. Inter. Mtg. Kyoto, Mtg. Japan, 1976.
 - 12) C. C. Kao, *et. al.*, "Electronic Properties, Structure and Temperature Dependent Composition of Nickel Deposited on Rutile Titanium Dioxide (110) surfaces", Surf. Sci., 95, p.1-14, 1980.