

TiO₂ 코팅에 의한 흑연의 전기적 특성연구

최승도 · 문흥수 · 박병규 · 이태근 · 김철진* · 이석근**

재료공학과, 서울산업대학교, *무기재료공학과, 경상대학교
**소재연구부문, 내화재료연구팀, 포항제철연구소

Study on the Electrical Properties of Graphite by TiO₂ Coating

S. D. Choi, H. S. Moon, B. K. Park, T. K. Lee, C. J. Kim* and S. K. Lee**

Department of Mat'l's. Engineering and Sci., Seoul National University of Institute

**Department of Inorganic Mat'l's Engineering and Sci., Kyungsang National University*

***Refractory Mat'l's Res. Team, Mat'l's Div., POSCO*

요 약

TiO₂로 수열코팅하여 표면 개질한 흑연의 미세구조 및 전기적 특성에 관하여 연구하였다. 수열 합성에 의해 코팅된 TiO₂는 rutile 상이었고, 흑연의 소결성을 증대하였다. 수열반응 온도에 따라 흑연의 소결성 및 밀도는 증가하였고, 코팅된 TiO₂에 의한 흑연의 산화로 저항은 증가하였고 1100°C 이상에서는 포화되었다.

Abstract

Hydrothermal coating technique has been applied to improve the electrical properties and micro-structure of graphite by forming rutile-TiO₂ layer. Hydrothermal treatment of graphite resulted in dense microstructure. Sinterability and density of graphite increased with reaction temperature. Resistance of graphite increased with oxidation of graphite by TiO₂, gradually saturated above 1100°C

1. 서 론

탄소재료는 1) 내열성이 우수하며 2) 열전도성이 높고 조절이 가능하고 3) 적은 열팽창율 4) 작은 고온 변형을 5) 강한 열충격성 6) 전기전도도 7) 내식성과 내마모성 등 우수한 특성을 가지고 있어 아래와 같이 전기재료나 구조재료 등에 널리 사용되고 있다.

그러나 우리나라는 많은 흑연 매장량에도 불구하고 연필심이나 건전지 재료 등의 저 부가가치의 탄소제품만 생산하고 있을 뿐 아니라 고 부가가치의 탄소재료는 전량 수입하거나 가공생산만을 하고 있는 실정이다. 이에 따라 탄소재료의 개발 필요성이 급격히 대두되고 있다. 그러나 국내의 경우 제조기술의 부족, 개발에 대한 인식부족과 개발성공에 대한

위험부담감으로 급증하는 수용에도 불구하고 선진 기술력에 의존하는 실정이며 자재 생산기술의 개발이 시급한 실정이다.

저항 점접재료로서 탄소재료는 금속에 비하여 전기저항이 커 전류용량이 낮음에도 불구하고, 충분한 집전능력, 아크에 의한 높은 내열성과 우수한 내이크성, 내마모성 그리고 외부환경에 대한 강한 내구성 등의 특징을 가지고 있다. 또한 열전도도가 양호하기 때문에 부분적인 승온이 생기지 않고, 작은 열팽창계수로 우수한 내열성을 나타내며 또한 강한 열 충격 저항성을 나타낸다. 고온강도가 크며 사용 작업온도에서 강도의 점시변화가 적고, 화학적으로 안정하며 가공성이 양호하기 때문에 고정밀 제품을 만들 수 있다. 그러나 분말을 사용하여 성형, 소결공정을 거치는 제조공정상 시편내의 기공율은 피할수 없게 되

고, 제품공정 및 사용시 흑연 자체의 산화도에 따라 물성들이 변화하게 된다. 결정상태가 좋은 흑연의 경우 온도가 증가함에 따라 carrier density는 증가하고 mobility의 변화는 미미하여 전기저항이 감소하는 음의 기울기를 나타낸다. 또한 밀도 그리고 기계적 강도는 소결의 치밀화와 산화도가 감소함에 따라 감소하며, 전기저항은 치밀화 정도가 감소함에 따라 양의 경시 온도변화로 변화한다^{1,2}.

치밀한 미세구조를 갖는 탄소재료의 제조공정에 있어서는 충전제와 결합제를 혼합하여 소정의 형상으로 성형한 후 열처리하여 결합제를 탄화 응고시켜 제조한다. 즉 결합제로부터 그 결합력을 얻게 된다. 그러나 일반적인 세라믹스의 소결공정을 통해서 흑연의 치밀한 미세구조는 흑연의 소수성인 표면을 갖기 때문에 균일한 미세구조를 얻기 어렵다. 이와 같은 흑연의 문제점을 해결하기 위해서는 흑연의 표면을 산화물로 코팅하여 표면을 친수성으로 개질하여 치밀화성과 내산화성을 증진시키려는 연구가 이루어져 왔다^{3,4}. 그러나 대부분의 연구⁵⁻⁷는 금속 알콕사이드를 이용하는 방법으로 이루어져 왔다. 이 경우 원료가 되는 금속 알콕사이드의 가격이 고가이므로 경제성이 문제가 되어 실제 생산과정에서 적용이 어려운 것으로 예상되며 코팅 후 하소과정이 필요하다는 단점이 있다.

수열법에 의한 산화물 분말 합성은 200°C 이하의 비교적 낮은 온도에서 저가의 원료를 사용하여 무수의 결정질 산화물 분말을 합성할 수 있으며 별도의 하소과정이 필요없는 유일한 방법이다. 수열법을 전기저항용 흑연 코팅에 이용하기 위해서는 낮은 반응 온도에서 산화물이 합성되어야 한다. TiO₂는 150°C 이하의 비교적 낮은 온도에서 산화물이 합성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 코팅된 TiO₂가 전기저항을 높일 가능성이 있지만 흑연의 코팅되는 TiO₂의 양은 전체 batch에 0.1 wt% 이하로 매우 소량이므로 물성저하는 무시할 수 있을 것이라 생각된다. 따라서 수열법에 의한 흑연분말의 TiO₂ 코팅은 실제 응용성이 크며 상업적으로 중요한 기술로서 시급히 기술개발이 이루어져야 할 것이라 생각된다.

본 연구에서는 별도의 하소 과정이 없이 무수의 산화물 분체를 얻을 수 있는 유일한 방법인 수열합성법을 이용하여 물에 대한 친수성이 우수한 TiO₂를

코팅 처리된 흑연분말에 대해서 나타나는 미세구조와 밀도변화에 의한 전기적 특성 변화에 대해 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

수열 처리 과정은 이전의 연구에⁸ 따라 행하였으며 그 제조 공정도는 Fig. 1에 나타내었다. TiO₂ 염의 수용액에 흑연 분말을 침적 혼합하여 40°C~70°C 사이의 온도 구간에서 24시간 동안 수열 처리한 후, 공기 중에서 상온으로 냉각시킨 후 감압여과 또는 원심 분리를 이용하여 흑연분말과 TiO₂ 분말을 분리하였다. Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하였다. 수열 처리된 흑연 분말은 500 kg/cm²로 감압하여 성형하였고, 950°C~1150°C의 온도에서 3시간 동안 소결하였다. 위와 같이 제조한 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경을 이용하여 표면 및 파단면을 분석하였다. 소결체의 부피 비중 측정은 KSL 3114에 규정된 방법에 의거하여 실험하였다. 전기저항 측정은 4 probe 법으로 하였고 측정기기는 HP 4193 Gain phase Analyzer를 이용하였다.

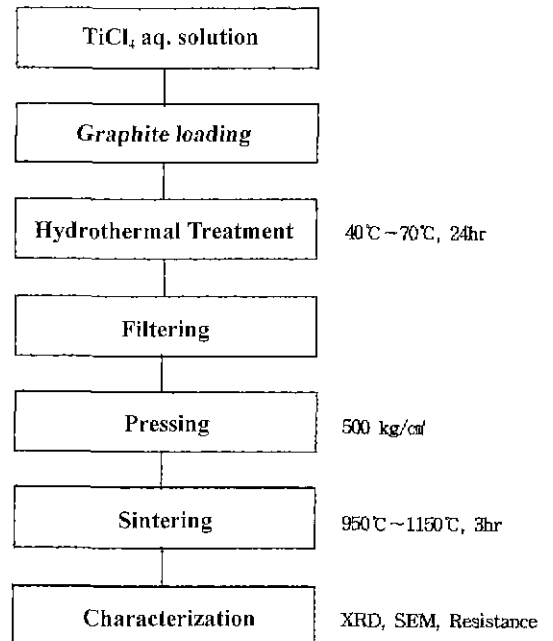


Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Process.

3. 결과 및 고찰

흑연 분말위에 코팅된 TiO₂ 입자들은 앞선 연구결

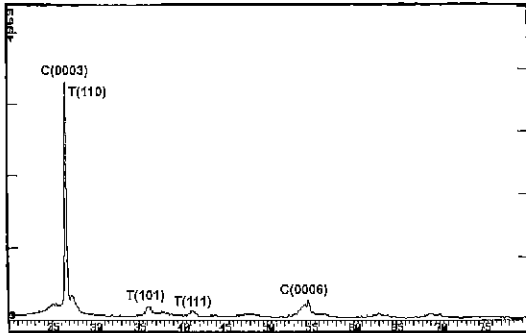


Fig. 2. XRD Pattern of TiO₂ coated on Graphite at 65°C.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of fractured Graphite structured at 1000°C a) original graphite b) TiO₂ coated at 55°C.

과⁸⁾와 같이 μm 이하의 크기를 나타내었고, Fig. 2에서 2θ 값이 26.4°와 54.5° 부근에 나타나는 (0001)면의 강도가 강하게 나타나는 전형적인 흑연의 X선 회절도 형태를 갖고 있었다. 또한 TiO₂ 코팅에 의한 36.2°와 41.5°에서 rutile 상의 (101) 피크와 (111) 피크를 나타내었으므로, 흑연분말에 TiO₂ rutile상의 코팅층이 얇게 형성되었음을 확인하였다.

40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 70°C에서 수열 코팅된 흑연 분말의 소결특성을 알아보기 위하여 950°C~1150°C에서 3시간 소결한 시편의 파단면을 Fig. 3에 나타내었다. TiO₂ 코팅 처리하지 않은 graphite에 비해 55°C에서 수열처리하여 TiO₂를 코팅한 graphite는 치밀한 미세조직을 나타내었다.

수열처리한 온도가 증가함에 따라 미세구조는 치밀성을 나타내었고, 미세조직은 소결온도에 의해서 큰 차이를 나타내지 않았다. 수열처리 온도에 따라 코팅되는 TiO₂의 양이 약간씩 증가하게 되어⁸⁾ 코팅된 TiO₂에 의해 graphite의 소결성은 증대되었음을 알 수 있었다. 그러나 코팅된 TiO₂에 의해 graphite의 산화로 전기적 물성에 영향을 주리라 생각되었다.

graphite만으로 소결한 경우는 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 TiO₂ 코팅의 경우와 유사하게 소결온도에 크게 영향을 받지 않고 비슷한 밀도를 나타내었지만, 수열 합성온도가 증가함에 따라 2.25 g/cm³에서 2.45 g/cm³로 밀도값은 증가하였다. 코팅된 TiO₂의 양은 반응 온도에 따라 Fig. 4에서 나타낸 밀도 변화분에

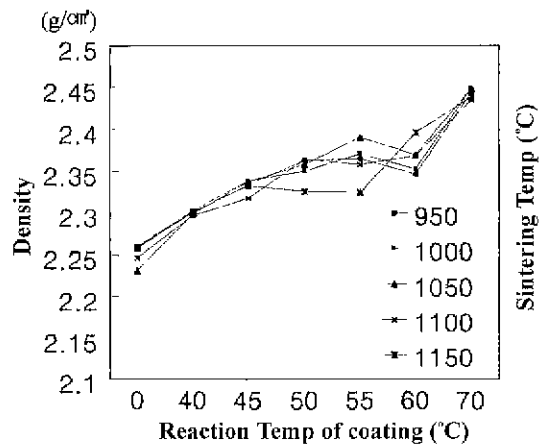


Fig. 4. Density of TiO₂ coated Graphite and original Graphite with various hydrothermal Temp.

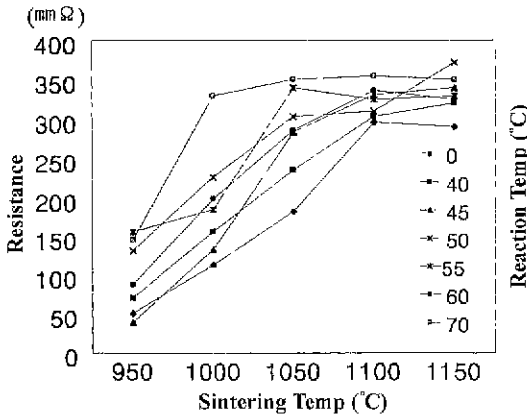


Fig. 5. Electrical Resistance of TiO_2 coated Graphite and original Graphite with various sintered Temp.

비해 큰 값으로 증가하지 않기 때문에 미세조직 관찰에서 살펴본 바와 같이 수열코팅된 TiO_2 에 의해 graphite의 소결성이 증대하여 높은 밀도값을 나타내었음을 알 수 있었다.

탄소 및 흑연 제품의 저항율은 흑연화 온도와 배합분말의 분포 즉 겉보기 밀도에 크게 의존하고 있다고 알려져 있다⁷⁾. Fig. 5에 나타난 바와 같이 950°C의 소결온도에서는 150 mmΩ 이하의 저항치를 나타내며 TiO_2 수열코팅 온도가 증가함에 따라 높은 저항치를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 저항치 값도 증가하였고 1100°C 이상의 소결온도에서는 graphite와 TiO_2 수열코팅한 경우 모두 300~350 mmΩ의 저항치의 거의 포화된 값을 나타내었다. Y. Hishiyama 등은¹⁾ 결정성이 아주 좋은 Kish graphite에서 온도에 의존하여 전기저항을 측정하였다. 이들은 정공분산(hole scattering)에 의하여 낮은 온도에서는 전기저항이 높았고 높은 온도에서는 낮아짐을 강조하였다. 또한 이들은 흑연의 겉보기 밀도가 증가함에 따라 전기 저항 값은 감소한다고 보고하였다. TiO_2 수열 코팅에 의해 소결한 graphite는 TiO_2 에 의한 소결성 증대로 겉보기 밀도의 증가가 있음에도 불구하고 TiO_2 에 의한 graphite의 산화에 의해 전기 저항 값은 증가하였다. 그러나 현재 사용되고 있는 제품의 저항 값보다는 낮은 값으로 물성 저하는 무

시할 수 있을 것이라 생각된다.

4. 결 론

TiO_2 로 수열 코팅하여 표면 개질한 흑연의 미세구조 및 전기적 특성의 실험결과는 다음과 같다.

1. 40°C~70°C의 반응 온도에서 TiO_2 rutile상이 흑연 분말에 코팅되었다.
2. TiO_2 반응온도의 증가에 따라 흑연의 소결성은 증대되었다.
3. TiO_2 수열 코팅에 의해 전기적 저항 값은 증가하였고 소결 온도가 높아짐에 따라 포화된 값을 나타내었다.

흑연 분말을 TiO_2 코팅에 의한 표면개질로 낮은 전기 저항 값과 흑연의 소결성 증대로 흑연을 포함하는 카본 브러쉬 및 전기저항제품의 제조도 가능하리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술 연구조성비(신소재)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) Hishiyama, Y. and Kaburgi, Y., *Carbon*, **30**, 483 (1990).
- 2) Morellie, D. T. and Uher, C., *Phys. Rev.*, **30**, 1080 (1984).
- 3) Dharni, T. L., Bahl, O. P. and Awathy, B. R., *Carbon*, **33**(4), 479 (1995).
- 4) Akira Yamaguchi, Shawei Zhang and Jing Kun Yu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(9), 2509 (1996).
- 5) Kato, K., Tsuge, A. and Ko-ichi Nihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6), 1483 (1996).
- 6) Barringer, E. A. and Bowen, H. K., *Langmuir*, **a**, **414** (1985).
- 7) Jingkun Yu, Ueno, S., Hiragushi, K. and Mizota, Y., *Taikabutsu*, **48**(10), 533 (1996).
- 8) Choi S. D. et al, *Korean J. Cryst.*, **8**(2), 154 (1997).