

## 수계-비수계 용매를 이용한 흑연분말의 $ZrO_2$ 수열코팅

김정환 · 이태근\* · 이기강 · 이석근\*\*

경기대학교 재료공학과, \*서울산업대학교 재료공학과, \*\*포항산업기술연구원

### Preparation of $ZrO_2$ Coated Graphite Powders in Aqueous and Nonaqueous Solution

J. H. Kim, T. K. Lee\*, K. G. Lee and S. K. Lee\*\*

Department of Materials Engineering, Kyonggi University

\*Department of Materials Engineering, Seoul National University of Technology

\*\*Material & Processes Research Center, RIST

#### 요 약

강제수화를 이용한 흑연표면의  $ZrO_2$  코팅 시 수계-비수계 용매의 영향에 대해 고찰하였다.  $Zr^{4+}$  이온의 흡착능이 작은 흑연표면의 코팅을 위해서 수열코팅법을 통한 강제수화반응을 이용하였으며 DI water, 에탄올, DI water + 에탄올 혼합용매 등의 용매에 계면활성제인 PVA를 첨가하여  $Zr^{4+}$  이온의 흡착을 증진시켰다.  $ZrO_2$ 가 코팅된 흑연의 표면형상을 SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였다.  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  수용액에서 수열코팅된 흑연분말의 표면에는 (a) 수 nm의 일차입자와 (2)  $\sim 0.1 \mu m$  크기의 이차입자가 존재하였다. 50% ethanol-50% DI water 혼합용매에서 수열코팅한 흑연에 비교적 균일한  $ZrO_2$  코팅층이 형성되었으며, TG 분석결과  $100^\circ C$ , 24시간 수열코팅한 흑연의 내산화성이 원료인상흑연에 비해서 산화시작온도가 약  $100^\circ C$  증가한 것으로 나타났다.

#### Abstracts

Graphite powders were coated with  $ZrO_2$  by the controlled hydrolysis of a DI water, ethanol and DI water+ethanol solutions. The hydrolysis process was carried out with temperature control because of the low wettability of Zr ions to the surface of the graphite. PVA was added to the solution for the enhancement of metal ion adsorption. The surface of the graphite powders coated with  $ZrO_2$  was observed by SEM and TEM. There are two types of  $ZrO_2$  particles with the condition of  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  aqueous solutions were used; (a) primary particles a few nm in size and (b) secondary particles with  $\sim 0.1 \mu m$  size were obtained. The graphite powders coated in 50% ethanol-50% DI water solution of  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  have the relatively uniform coating layer and the starting temperature of oxidation was  $100^\circ C$  higher than the raw graphite.

#### 1. 서 론

흑연은 높은 열전도도, 낮은 탄성계수, 낮은 열팽창계수와 비교적 높은 고온강도를 가지며 용강에 대한 내식성이 우수하여, 제철산업의 내화재료로 이용되는 가장 중요한 물질 중 하나이다.<sup>1-3)</sup> 그러나 낮은 내산화성에 때문에 흑연함유 내화물의

수명을 제한하는 원인이 되며, 판상의 흑연과 산화물 분체와의 균일한 혼합이 어렵고 소수성 표면을 갖기 때문에 제조공정에 수계를 이용할 수 없다는 것 등의 등이 흑연의 응용을 제한하는 가장 큰 문제점으로 지적되었다.<sup>3)</sup>

이와 같은 흑연의 문제점을 해결하기 위해서 흑연의 표면을 산화물로 코팅함으로써 표면을 친수

성으로 개질하고 내산화성을 증진시키는 것이 가능하다. 수용성염을 이용한 산화물 코팅은 크게 1) 불균질핵생성에 의한 표면석출과 2) 콜로이드 입자의 hetero-coagulation에 의한 코팅 등의 두 가지 코팅기구에 의해 이루어진다.<sup>4-9)</sup> 일반적으로 균일한 코팅을 하기 위해서는 불균질핵생성이 유리한 것으로 알려져 있으며, 과포화도가 지나치게 큰 경우에는 균질핵생성이 일어나게 된다. 금속염이 용해되어 있는 용액 속에 분말을 균일하게 분산시키면 분말표면은 금속염이 석출할 수 있는 핵생성자리를 제공하고 적절한 방법으로 과포화도를 유발함으로써 분말의 표면을 원하는 물질로 코팅할 수 있다. 강제수화는 금속염수용액을 일정한 시간동안 고온에서 유지하여 균일한 금속산화물 입자를 제조하는 방법으로서, 금속염의 농도, pH, 음이온의 성질, 합성온도 등에 각각 민감하게 영향을 받는다.<sup>10-12)</sup>

본 연구에서는 수열법을 이용하여 소수성 표면을 갖는 흑연의 표면을 산화물로 코팅하고자 하였다. 흑연은 소수성 표면을 가지며, 석출물이 흑연표면에 코팅층을 형성하는 것이 어렵기 때문에 계면활성제인 PVA를 첨가하여 지르코늄 이온종의 흡착을 증진<sup>11)</sup>시키고 수계와 비수계 용매, 수계-비수계 혼합용매를 이용하여 용매의 영향과 반응시간 등의 영향을 살펴보고자 하였다. 이를 위하여 DI water와 ethanol, DI water와 ethanol 혼합용매를 사용하여 흑연표면을  $ZrO_2$ 로 코팅하고 TEM, SEM을 이용하여 표면 코팅층의 형상을 관찰하였으며, TG/DTA 분석을 내산화성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 천연인상흑연은 ash가 5%로 함유된 흑연이며, 용액제조에 쓰여진 원료로는  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (C.P., Junsei Chemical Co.)와  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (C.P., Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며, 농도는 0.2M로 고정하였다. PVA(C.P., Osaka Hayashi Chemical, 평균분자량 = 20,000)는 흑연의 분산과 지르코늄 이온종의 흡착을 돕기 위하여 첨가하였으며, PVA의 농도는 1000 ppm으

**Table 1. Experimental conditions**

Solvent	DI Water, Ethanol, DI Water + Ethanol
Zirconium salt	$ZrCl_2 \cdot 8H_2O$ , $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Conc. of solution [M]	0.1, 0.2
pH	1.2
Vol. of teflon beaker [ml]	125
Wt. of solution [g]	70
Graphite	인상흑연
Wt. of graphite [g]	5, 10
Temperature [°C]	100
Time [h]	1~3 day

로 고정하였다. 제조된 지르코늄염 용액에 흑연분말을 분산시킨 후 130 ml teflon-lined stainless autoclave[Parr instrument Co.]에서 수열처리 하였다. 수열반응이 끝나면 상온으로 냉각시킨 후 감압여과하여 흑연분말과 지르코니아 분말을 분리하고 증류수로 세척한 후 120°C에서 24시간 건조하였다. 수열코팅 조건을 Table 1에 정리하였다.

반응시간이 수열코팅에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 수열코팅이 끝난 후 여액을 채취하여 용액 중의  $Zr^{4+}$  이온의 농도를 ICP로 측정하고, TEM과 SEM을 이용하여 흑연표면을 관찰하고 TG/DTA 분석을 통해 내산화성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

0.2 M  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  수용액에 흑연을 분산시킨 후 50°C에서 24시간 동안 교반한 후 여과하여 여액 중의  $Zr^{4+}$  이온농도를 분석한 결과 거의 모든  $Zr^{4+}$  이온이 용액 속에 존재하였다. 이는 안정적인 흑연표면에  $Zr^{4+}$  이온의 흡착이 거의 이루어지지 않기 때문으로 흑연표면에 불균질핵생성에 의한 코팅이 이루어지기 어렵다는 것을 의미하며, 실제로 수열처리 결과 합성된 지르코니아 분말과 흑연분말이 분리되어 존재함을 육안으로 확인할 수 있었다.

PVA를 1000 ppm 첨가한 0.2 M  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  용액에 흑연을 분산시킨 후 50°C에서 교반한 여액속의  $Zr^{4+}$ 의 농도를 교반시간에 따라 측정할 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 50°C에서 24시간 동안 교반한 후 채취한 여액의  $Zr^{4+}$  이온의 농도는 약

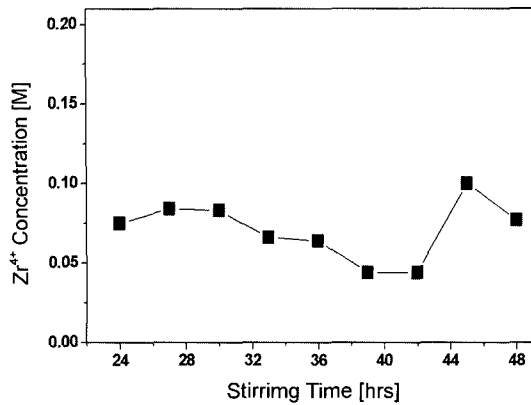


Fig. 1. Concentrations of Zr<sup>4+</sup> ion in supernatant of graphite suspension with various stirring times at 50°C (0.2 M ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O aqueous solution).

0.075 M로 0.125 몰에 해당하는 Zr<sup>4+</sup> 이온의 농도 감소가 관찰되었다. 50°C에서는 강제수화반응은

거의 일어나지 않으며, 여액 중의 Zr<sup>4+</sup> 이온의 농도감소는 흑연표면에 지르코늄 이온종의 흡착에 의한 것으로 보여지며, 교반과정을 통해 약 50% 이상의 Zr<sup>4+</sup> 이온이 흑연표면에 흡착됨을 의미한다. 교반시간이 증가에 따른 여액중의 Zr<sup>4+</sup> 이온의 농도변화는 는 감소하여 39시간 이후에 최소값을 가지며, 지르코늄이온의 농도가 다시 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 2는 50°C의 온도에서 48시간 동안 교반한 수열처리를 하지 않은 흑연분말의 TEM 사진으로 흑연표면에 지르코늄 수화물층이 형성되어 있음을 관찰할 수 있으며, Fig. 2(b)의 제한시야회절상에서는 비정질의 링 패턴이 관찰되었다. Adair 등<sup>10)</sup>에 의하면 지르코늄염의 수용액 중에서 Zr<sup>4+</sup> 이온은 테트라머를 형성하며, 수열합성 과정에서 테트라머의 결합과 축수반응에 의하여 단사정 ZrO<sub>2</sub>가 형성된다. 테트라머의 중합반응이 일어나지만 지르코니아 결정상으로의 전이는 일어나지 않은 상태인 것으로 보여진다.

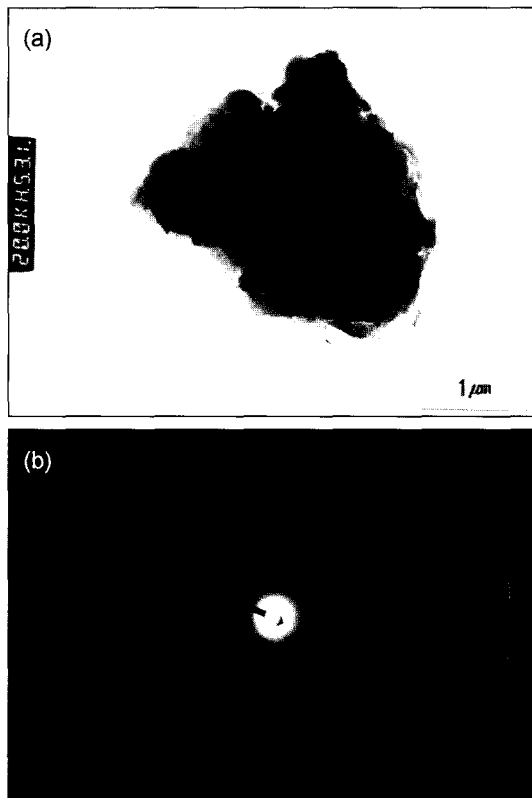


Fig. 2. TEM micrograph (a) and SADP of the graphite particles coated with zirconia precursor (stirring for 24 hr at 50°C in 0.2 M ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O aqueous solution).

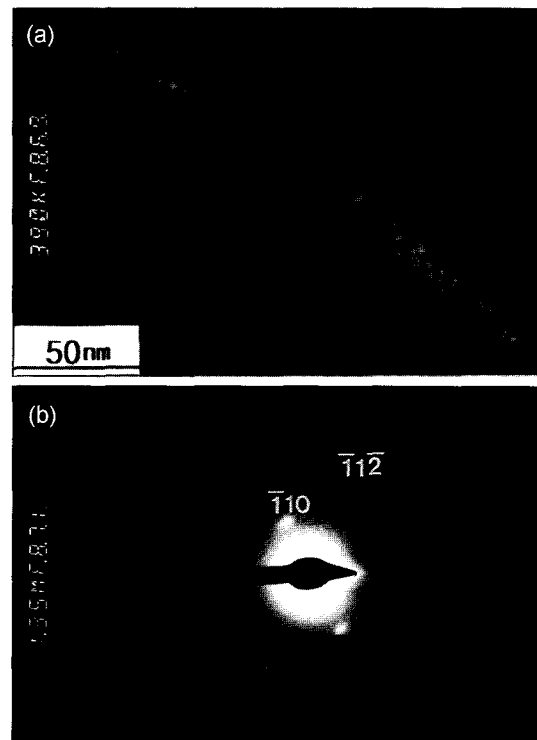


Fig. 3. TEM micrographs of graphite particle coated with primary zirconia particles. (a) D.F. image (110) using reflection of m-ZrO<sub>2</sub> (b) SADP.

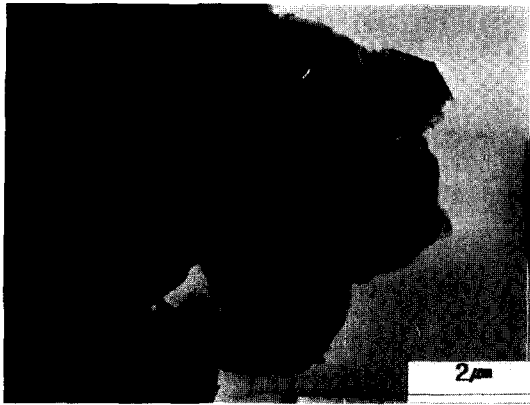


Fig. 4. TEM micrograph of the graphite particles coated with secondary zirconia particles.

Fig. 3(a)는 Fig. 3(b)의 단사정  $ZrO_2$ 의 (110) spot 으로부터 구한 암시야상으로 수 nm의 크기의 단사정  $ZrO_2$  1차입자들이 비교적 균일하게 분포되어 있었다. Fig. 4는  $100^\circ C$ 의 온도에서 48시간의 수열반응시킨 흑연의 TEM 사진으로 약  $0.1 \mu m$  크기의 지르코니아 2차입자를 관찰할 수 있었다.

따라서 강제수화반응에 의한 지르코니아 코팅층의 형성기구는 다음과 같을 것으로 생각된다. 먼저 PVA가 흑연표면에 흡착된 후,  $Zr^{4+}$  이온종이 PVA에 흡착되며, 용액온도가 증가하는 경우 흑연 표면 위에서 불균질핵생성에 의해서 일차입자에 의한 코팅층이 형성되며, 계속된 수열반응을 통해서 이차입자의 성장이 일어나는 것으로 생각된다.  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  수용액에 주로 존재하는 이온종은 고상의 염에서와 마찬가지로  $[Zr(OH)_2 \cdot 4(H_2O)]_4^{8+}$ 로서 강제수화시 수화·중합반응의 출발종으로 기능한다.<sup>12)</sup> 지르코늄 클로라이드로부터 합성되는 지르코늄 수화물의 경우에는 표면전하의 비대칭성에 의해서 막을 형성하기 어려우며, 정방형 판상입자를 형성하는 것으로 보고되어 있다.<sup>12)</sup> 이와 같은 이유로 인해서 흑연표면에 균일하게 흡착되어 있던 지르코늄 수화물층이 핵생성과 성장과정을 거치면서 불연속적인 1차입자와 2차입자로 성장해 나가는 것으로 보여진다.

$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 를 지르코늄 소스로 이용하여 100% Ethanol, 50% Ethanol + 50% DI water, 10% Ethanol + 90% DI water 등의 용매에 대해서 각각

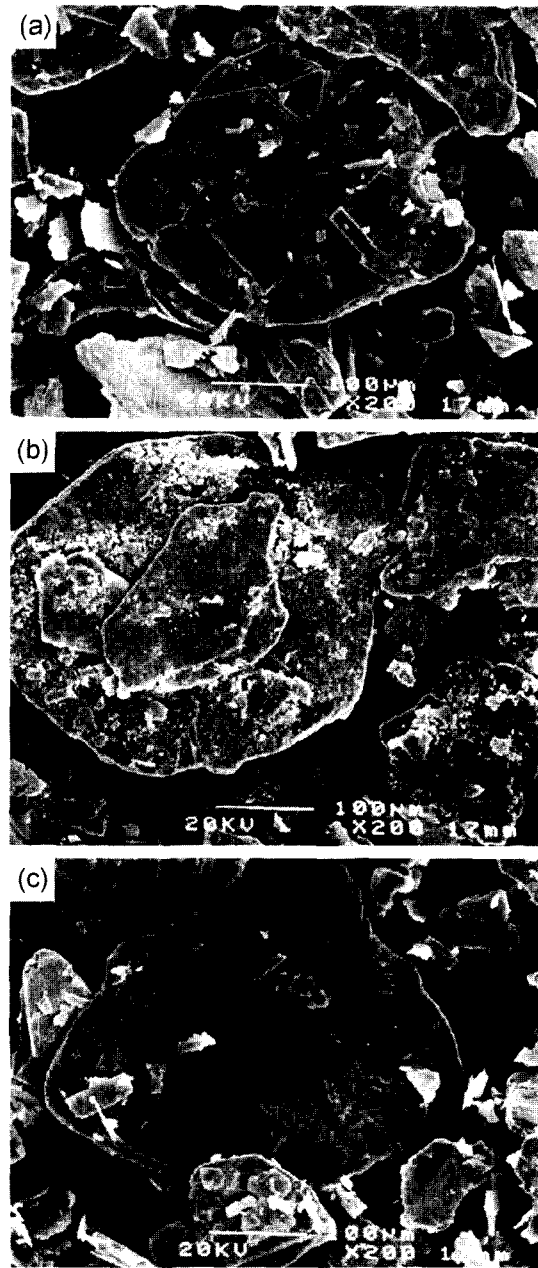


Fig. 5. SEM micrographs of graphite powders ( $0.2 M Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $100^\circ C$ , 2 days). (a) 90% DI water + 10% Ethanol, (b) 50% DI water + 50% Ethanol, (c) 100% Ethanol.

$100^\circ C$ , 48시간 수열처리한 흑연의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 50% DI water + 50% Ethanol 용매를 이용한 흑연의 경우 Fig. 5(b)에 나타낸 바와 같이 SEM을 통해서도 흑연표면에 코팅된 지

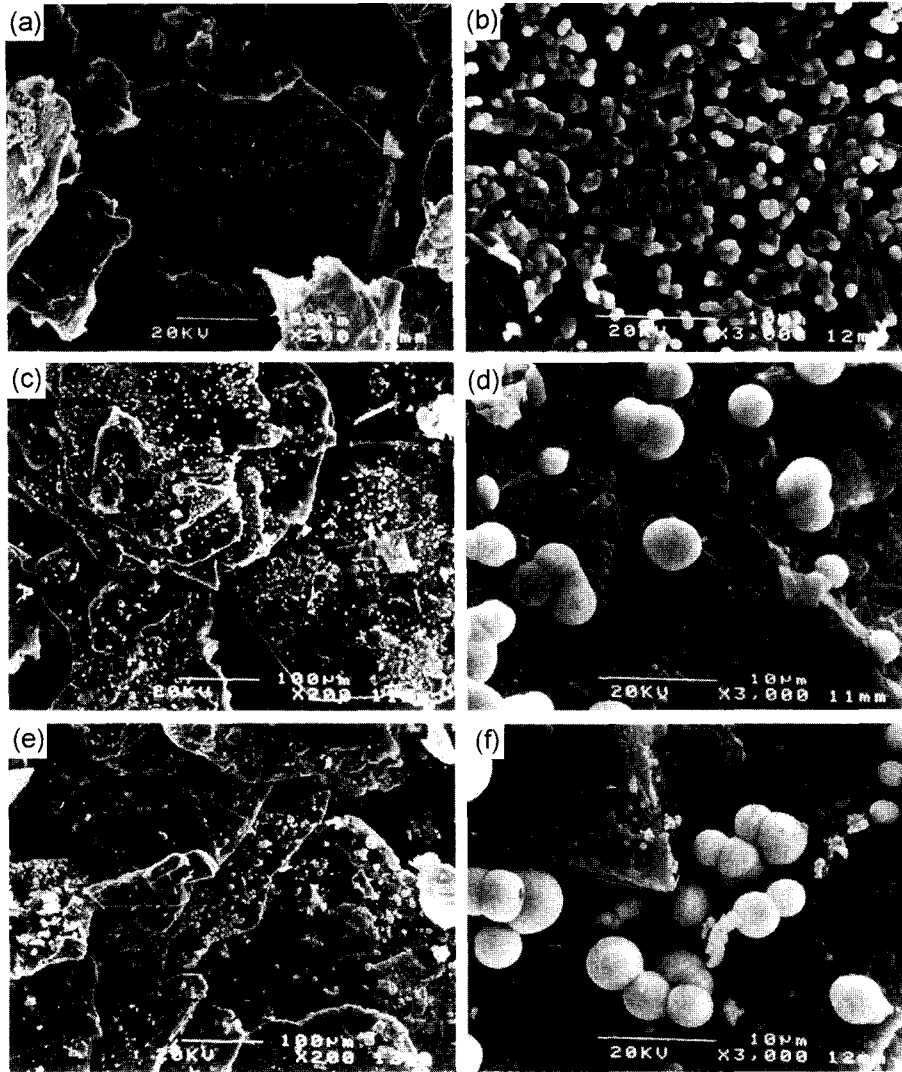


Fig. 6. SEM micrographs of ZrO<sub>2</sub> coated graphite (50% ethanol-50% DI water, 100°C). (a) 1 day (×200), (b) 1 day (×3,000), (c) 2 days (×200), (d) 2 days (×3,000), (e) 3 days (×200), (f) 3 days (×3,000).

르코니아 입자를 관찰할 수 있었다.

반응시간을 1~3일로 변화시키면서 코팅층의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 반응시간이 1일인 Fig. 6(a), (b) 경우에는 1~2 μm 크기의 판상형 입자가 비교적 균일하게 연결되어 있는 형태로 흑연표면에 코팅되어 있었으며, 반응시간이 2일 이상으로 증가함에 따라 구형의 입자로 성장하고 코팅된 면적은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Ostwald ripening에 의한 일반적인 현상으로 보여지며, 흑연코팅을 위한 반응시간은 1일 이내

가 적절한 것으로 판단된다.

Fig. 7은 원료인상흑연과 에탄올을 첨가한 비수계 용매를 이용하여 수열코팅된 흑연분말의 TG 분석결과를 비교하여 나타내었다. Fig. 5의 SEM 관찰결과에서 나타난 바와 같이 지르코니아가 가장 균일하게 코팅된 50% Ethanol-50% DI Water 용매에서 코팅된 흑연의 산화 감량이 가장 작은 것으로 나타났으며, 시편의 경우 원료인상흑연에 비해서 산화시작온도가 약 100°C 증가하였음을 알 수 있었다. 그러나, 10% 에탄올-90% DI water

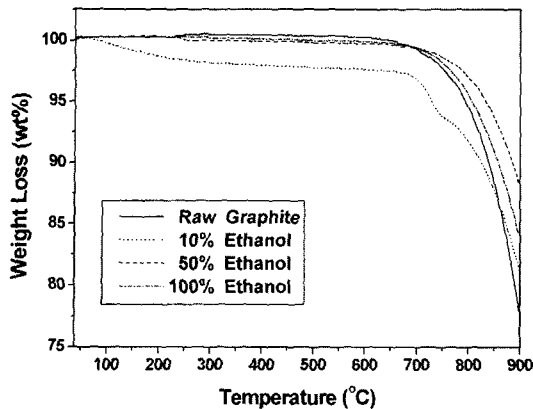


Fig. 7. TG analysis of graphite powders (0.2 M  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , 100°C, 2 day).

와 100% 에탄올 용매에서는 내산화성의 증진효과가 나타나지 않았으며, 코팅시간이 2일 이상인 경우 산화감량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이에 대해서는 지속적인 연구가 진행 중에 있다.

#### 4. 결 론

수열코팅법을 이용하여 인상흑연의 표면을  $ZrO_2$ 로 코팅하였다. 계면활성제인 PVA를 첨가한  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  수용액에서 50°C에서 교반함으로써 흑연의 표면에 지르코니아 수화물층이 형성되었으며, 100°C에서 수열처리함으로써 단사정 지르코니아 코팅층이 합성되었다. TEM 관찰 결과, 지르코니아 코팅층은 수 nm의 일차입자와 약 0.1  $\mu m$ 의 이차입자가 불연속적으로 분포하고 있는 것으로 나타났다. 50% ethanol-50%DI water 용매를 이용하여 100°C, 1일동안 수열코팅한 흑연의 경우에 1~2  $\mu m$  크기의 판상형 지르코니아가 비교적 균일하게 코팅되어 있었으나, 수열코팅시간이 2일 이상인 조건에서는 구형의 지르코니아 입자로 성장이 일어나면서 코팅된 면적은 감소하였다. 50% ethanol-50%DI water 용매를 이용하여 100°C,

1일 동안 수열코팅한 흑연은 원료인상흑연에 비해서 산화 감량이 감소하였고 산화시작온도가 약 100°C 증가하여 내산화성 증진효과를 가짐을 TG 분석을 통해 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지절약기술개발사업(2001-E-FM11-P-03)의 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로서 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 1) Blackman, L. C. F., in "Modern Aspects of Graphite Technology" (Academic Press, in London and New York, 1970) p. 258.
- 2) Nitingale, R. E., Yoshikawa, H. H. and Losty, H. H., "Nuclear Graphite", Ed. By R. R. Nitingale, Academic Press., New York (1962).
- 3) Yoshimatsu, H., Fujiwara, S., Konishi, R., Miyawaki, M. and Miura, Y., *J. Ceram. Soc. Jap.*, **103**[9], 929 (1995).
- 4) Jang, H. M. and Moon, J. H., *J. Mater. Res.*, **5**[3], 615 (1990).
- 5) Yura, K. and Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 328 (1993).
- 6) Mitchell, Jr. T. D. and De Jonghe, L. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**[1], 199 (1995).
- 7) Kim, D.-J. and Kim, H., *Materials Letters*, **23**, 113 (1995).
- 8) Jang, H. M., Moon, J. H. and Jang, C. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**[12], 3369 (1992).
- 9) Matijevic, E., *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22 (1981).
- 10) Adair, J. H., etc., pp. 135-145 in *Ceramic Transactions, Vol. 1: Ceramic Powder Science II, A*, edited by G. L. Messing, etc. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH. (1988).
- 11) Clearfield, A., *J. Mater. Res.*, **5**[1], 161 (1990).
- 12) Fryer, J. R., Hutchison, J. L. and Paterson, R., *J. Colloid Interface Sci.*, **34**[2], 238 (1970).