# 방사능이온의 고정화를 위한 $K_2Ti_4O_9$ 섬유의 형상변화

정경택, [1]문제권, [2]서용칠, 설용건, [1]오원진
연세대학교 화학공학과, [1]한국원자력연구소, [2]연세대학교 산업환경학과

# Morphological Changes of $K_2Ti_4O_9$ fiber for the Immobilization of Nuclear Waste Metal Ions

**K.T. Jung, [1]J.K. Moon, [2]Y.C. Seo, Y.G. Shul, and [1]W.J. Oh**
*Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., [1]Korea Atomic Energy Research Institute, [2]Dept. of Industrial Enironmental & Health*

## Introduction

티타니아계의 흡착제로 최근 주목을 끄는 것은 티탄산칼륨 신소재를 들을 수 있다. 모서리의 chains sharing들과 b 축을 따라서 $TiO_6$, 즉 8면체의 coner 결합으로 특징 지워지는 티탄산칼륨은 $K_2O \cdot nTiO_2$로 표시되는 화합물로 플라스틱의 보강재나 단열재료 용도로 사용되었다. 공업재료로서 중요한 것은 n의 값이 2, 4, 6으로 각각 2티탄산칼륨($K_2Ti_2O_5$), 4티탄산칼륨($K_2Ti_4O_9$), 6티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)으로 불린다(1). 티탄산칼륨은 기계적 강도가 고강도재료 지르코이나에 해당하고 선팽창계수는 알루미나보다 작아 우수한 내열 및 단열 고강도재료이며 융막재, 이온교환재등으로 쓰인다. 층상구조의 티탄산칼륨을 산처리하여 칼륨을 추출하고 수소이온으로 치환한 결정질 티탄산칼륨 섬유($H_2Ti_4O_9 \cdot 1.2 \sim 1.3H_2O$)는 ($H^+$,$H_3O^+$)$Ti_4O_9$의 형태를 지니게 된다.

$$K_2Ti_4O_9 + 2H^+ + nH_2O \rightarrow H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O + 2K^+ \qquad (1)$$

층간에 교환가능한 두개의 proton ion과 hydronium ion이 존재하게 되고 양이온 교환반응이 우수해서 미래 에너지자원으로 주목받고 있는 해수 중의 우라늄의 회수, 높은 수준의 방사성 폐액처리 및 고화체의 지층 처리시 사용할 목적의 이온교환재로 사용이 되고 있으며 최근 중금속이온의 폐수처리에의 이용이 검토되고 있다(식 (2)).

$$H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O + 2Sr^+ \rightarrow Sr_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O \qquad (2)$$

티탄산칼륨을 얻기 위한 방법중 고상법으로 상평형도에 근거하여 고온에서 용융하여 공기중에서 냉각하는 용융법(melting method)이 있고 섬유상의 결정성장방법으로 출발물질에 융제(flux)를 넣고 반응시켜 광석의 융점보다 낮은 온도에서 융해, 자발적인 핵형성을 가능하게 하는 융제법(flux method, 성장속도: 0.01mm/min), 고온에서 용융시킨 후에 서서히 냉각시키는 서냉법(slow cooling method)등이 있고 결정성장 속도가 가장 빠르고 긴(최고 1mm/min)결정을 얻을 수 있는 기상법인 CVD법 (chemical vapor deposited method), 원료 혼합물을 물을 용매로 고온고압하에서 반응시키는 수열법(hydrothermal method) 그리고 verneuil 법 등이 있다. 이외에도 최근 액상법중에서 각광을 받고 있는 졸겔법은 합성에 필요한 출발물질들을 균일한 용액상태에서 반응시키고 가수분해 및 중축합반응에 의한 용액의 졸(sol)화, 생성된 졸의 겔(gel)화 과정을 거쳐 탈수 및 탈기를 위한 소결처리를 행하여 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다(2). 졸-겔법은 기존의 분말혼합물 용융법에 비하여 상당히 낮은 온도에서 반응을 시키는 것 이외에도 형성되는 최종생성물의 형태 또한 분말, 섬유, 막등 여러 형태를 가질 수 있어 생성물의 다양화로 인한 응용분야의 확대

가능성이 중요하게 대두된다. 입경이 1㎛이상의 분말을 원료로 하는 기존의 소결법과는 달리 높은 표면적과 미세한 입자크기로 이를 이용한 이온교환분야의 응용이 활발히 대두되고 있다. 하지만 분말상의 경우에는 반응기에서 충진시켜 사용하거나 pellet를 만들어 사용할 때 압력강하로 반응물의 충분한 확산이 이루어지지 않는 단점이 존재하게 된다. 섬유상의 경우에는 직접 충진제로의 사용이 가능할 뿐만 아니라 분리흡착재로의 최적사용을 가능하게 하는 장점을 지닌다.

본 연구에서는 분리흡착재로의 이용을 위하여 용융법, 융제법, 급냉법등의 고상법과 졸겔법 그리고 초임계 건조를 이용한 졸겔법 등의 액상법을 사용하여 티탄산칼륨을 합성하고 그에 따른 형상의 변화를 살펴보았다.

## Experimental

용융법에 의한 티탄산칼륨 합성은 99.9% $TiO_2$ (Rutile)와 $K_2CO_3$을 각 분말형태로 사용한다. 출발물질을 일정한 몰비로 넣고 mixing한 후 30ml의 알루미늄 도가니에 넣고 SiC 가열로를 이용하여 900℃에서 1100℃사이의 주어진 온도에서 용융시켜 실험을 하였고 급냉법에 의한 결정성장은 원료혼합물을 조화용융한 융체를 급히 냉각하여 섬유상의 결정화물 얻는 방법으로 일정온도에서 30분간 유지시킨 후 Pt 도가니에 넣어 급랭시켰다. 일정한 방향성을 지니고 성장한 섬유상을 다시 끓는 물로 처리하여 분리한 후 이를 다시 900℃에서 가열하여 티탄산칼륨을 형성시킨다. 융제법은 원료혼합물에 융제($K_2MoO_4$)를 첨가하여 용해-석출반응에 의한 섬유상에 결정을 육성하였는데 융제 : ($K_2O \cdot TiO_2$) = 70 : 30의 몰비로 섞은 후 가열, 섬유를 회수하였다. 1100℃에서 일정시간 가열을 한 후에 4℃/hr로 850℃까지 냉각시키고 생성물을 끓는 물로 세척, 융제를 제거한 다음 표준체로 분리해 내었다.

졸겔법의 출발물질로는 금속알콕사이드, 알코올, 물을 사용하였고 알코올은 희석제로 사용하였다. 금속알콕사이드의 전구체로는 티타늄은 티타늄 에톡사이드, 칼륨의 경우에는 분말상인 칼륨메톡사이드($CH_3OK$)를 사용하였다. 초임계 건조는 형성한 졸상태의 금속알콕사이드 용액을 반응용기에 넣고 300℃까지 1.5℃/min 의 속도로 승온시켜 2000 psig의 압력을 유지하여 사용하였다. 졸겔법을 이용한 반응흐름도는 Fig. 1에 나타내었다.

티탄산칼륨의 특성화를 위해서 결정구조분석을 위해 X선 회절분석기(Rigaku)를 사용하였고 비표면적의 변화를 측정하기 위해서 Surface Area Analyser 848 (U.S.A.)를 사용하였으며 분자형상분석은 SEM(H-600, Hitachi)을 사용하였다.

## Result and Discussions

### 고상법에 의한 합성

4, 6 티탄산칼륨을 용융법으로 합성한 전 실험논문[(3)]에서 나타난 것처럼 반응물을 양론비로 혼합한 다음 1000℃, 4시간 반응을 시켰을 때에 완전한 6티탄산칼륨이 형성되었고 900℃에서 1:4의 비율로 반응을 시켰을 때에는 120시간에 완전한 4티탄산칼륨이 합성되었다. 각기의 전자현미경 사진이 Fig. 2에 나타나 있다. 4티탄산칼륨의 경우에는 평균크기 5㎛, L/D 10-15 의 섬유상이 형성됨을 알 수 있다. 6티탄산칼륨의 경우에는 0.5㎛, L/D = 1-2 의 섬유상이 얻어졌는데 이는 4티탄산칼륨의 경우에 비해서 작은 크기이다.

급냉법은 용융법과는 달리 1150℃에서 30분간 용융시켜 비평형 상태에서 섬유상을 합성시켰다. 2티탄산칼륨의 경우에 양론비대로 샘플을 채취한 후 1150℃에서 30분간 가열후, 도가니에 부었을 때 표면에 일정한 방향성을 나타내면서 굳게된다. 끓는 물로 세척시 완전한 섬유의 경우 세척이 어느 정도 이루어지면 물의 대류현상에 의해서 위로 부상하게 된다. Fig. 3 (a)에는 세척 후 수화된 $K_2Ti_2O_5$를 900℃에서 30분 처

리하여 형성한 6티탄산칼륨의 형상을 나타내었다. 크기 0.1mm이하의 섬유상이 형성되었음을 알 수 있다.

급냉법과 형성된 섬유의 크기를 비교하기 위해서 융제법을 이용한 섬유상을 형성하였다. 융제와 반응물질을 원하는 몰비로 섞어서 반응하고 냉각해서 생성한 섬유의 경우에는 900℃에서는 6티탄산칼륨이 존재하게 된다. 이는 급냉법의 경우와 마찬가지로 생성된 반응물이 수화형태의 섬유상으로 형성되고 용융법보다 낮은 온도에서 6티탄산칼륨이 형성됨을 알 수 있다. 융제 및 서냉소성법을 사용한 결과는 Fig. 3 (b), (c)에 나타내었다. 최대크기 4mm의 섬유상이 성장해 있음을 알 수 있다.

**액상법에 의한 합성**

졸겔법에 의한 방법으로 합성한 경우 가수분해 및 축합반응 후에 형성된 겔은 건조 후의 형상은 완전히 구형인데 반하여 이를 각기의 양론비(Ti/K) 에 맞추어 반응시킴 4, 6티탄산의 경우에는 형상이 상이하게 나타났다.

## 결론

고상법인 용융법, 융제법, 급냉법과 액상법인 졸겔법을 이용하여 티탄산칼륨을 합성하였다. 급냉법으로 생성한 섬유의 경우는 직경 0.01mm, 길이 1mm 이하의 크기로 성장하였고 융제법의경우에서는 최저 두께 0.05mm, 길이 4mm의 크기로 성장하였다. 액상법인 졸겔법의 경우 형성한 6티탄산칼륨은 분말 형태인데 반해 4티탄산칼륨은 길이 10㎛, L/D = 40-50의 섬유상으로 성장하였고 초임계 건조를 행한 경우에는 섬유상의 형태가 길이 1㎛, L/D = 10으로 더욱 얇아짐을 알 수 있다. 고상법의 경우보다 액상법의 경우에 얇고 가는 섬유상을 형성할 수 있었다.

이는 방사능이온의 고정화물질로 사용시 합성방법의 변화로 형상에 관한 고찰이 필요함을 제시한다고 할 수 있다.

## 참고문헌

1. K.T.Jung, Y.G.Shul and W.M.Hong, *J. of Chem. Ind. & Tech.*, **8**, 3,33(1990)
2. J.Wenzel, *J. Non Cryst. Solids*,**73**,693(1985)
3. K.T.Jung, Y.G.Shul, *J. of the Eng. Research Institute, Ynsei Univ.*, **26**, 2(41)(1994)

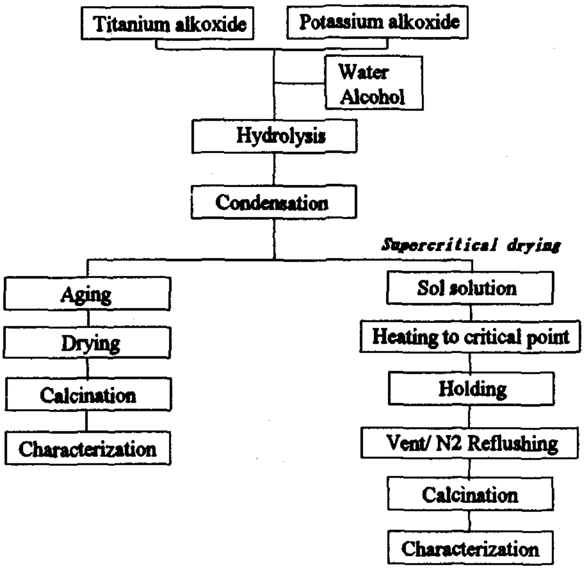


Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of potassium titanate by sol-gel method.

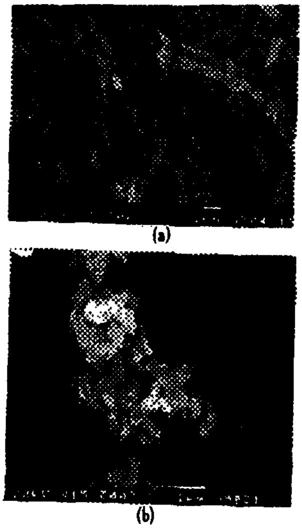


Fig. 2 SEM images of potassium titanate by melting method (a) potassium tetra-titanate (b) potassium hexatitanate

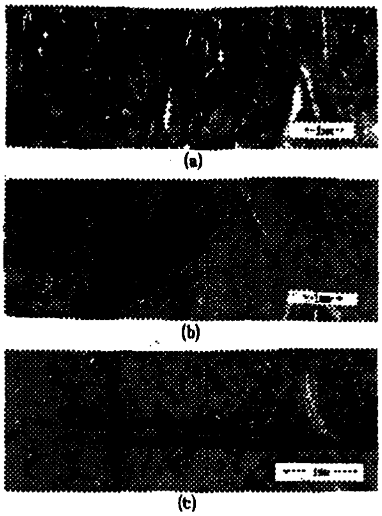


Fig. 3 Optical microscophs of potassium titanate (a) grown by rapid cooling method (b) grown by solwcooling method using flux (c) grown by slow cooling method using flux (max. size)