

## 습식법에 의한 티탄산칼륨 섬유의 합성

강대갑, 송종택

단국대학교 재료공학과, 천안, 330-714

## Synthesis of potassium titanate by wet process

D.G. Kang and J.T. Song

*Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea*

요 약 금속티타늄 분말과  $H_2O_2$ 와의 반응물에 KOH 용액을 첨가하는 습식법에 의해 티탄산칼륨 섬유를 합성하고, 합성된 생성물을 XRD, SEM, FT-IR 등에 의해 검토하였다.

습식 합성법의 경우, KOH/ $TiO_2$  몰비, 합성 시간, aging 시간 등이 주로 최종 생성물에 영향을 주었다. KOH/ $TiO_2 = 1/1$ , 합성 시간 24시간, aging 시간 24시간 및 하소 온도  $900^\circ C$ 에서의 생성물은 주로 potassium tetratitanate이었으며, 10~20 mm의 가늘고 긴 장섬유이었다. 합성 시간이 길어질수록, 그리고 KOH량이 적어질수록, potassium tetratitanate는 potassium hexatitanate로 바뀌면서 섬유의 길이는 짧아졌다.

**Abstract** The potassium titanate fibres were synthesized with wet process by the addition of KOH solution to the  $TiO_2$  gel produced by the reaction between element titanium particles and  $H_2O_2$  solution at  $50^\circ C$ . And then they were characterized by XRD, SEM and FT-IR.

It was found that potassium titanate fibres were mainly affected by KOH/ $TiO_2$  mole ratio, synthesis time and aging time in this wet process employed. For KOH/ $TiO_2 = 1$ , synthesizing time 24 hrs, aging time 24 hrs and calcination temperature of  $900^\circ C$  for 1 hr, their products were mainly found to be potassium tetratitanate which had thin and long fibres in the range of 10~20 mm.

As the synthesizing time increased and the amount of KOH decreased, potassium tetratitanate was converted into potassium hexatitanate. Also, the length of their fibres became short.

## 1. 서 론

티탄산칼륨 섬유는 열적, 화학적으로 뛰어난 특성이 기대되는 인공광물 섬유재료이다. 티탄산칼륨은 일반식  $K_2O \cdot nTiO_2$ 로 나타내며, 공업재료로서 중요한 것은  $n$ 이 2, 4, 6으로 potassium dititanate( $K_2Ti_2O_5$ ), potassium tetratitanate( $K_2Ti_4O_9$ ), potassium hexatitanate( $K_2Ti_6O_{13}$ )이다[1~3].

또한 티탄산칼륨 섬유의 합성법으로는 수열합성법[4,5], 플럭스법[6,7], 소성법[8], 용융법[9], KDC(Kneading-Drying-Calcination)법[10] 등이 개발되어 있다. 이 방법들은 수열 처리 과정이나 용융(또는 분해 용융) 과정을 거쳐야 되므로, 공정 관리가 복잡하고 제조비용이 높아지게 된다.

따라서, 본 연구는 공정 관리가 용이하면서도 제조비용이 보다 적게 드는 습식 직접합성법에 의한 티탄산칼륨 섬유를 합성하는 방법을 개발하는데 그 목적이 있다. 저자등[11]은 이미 금속티타늄분말과 과산화수소간의 반응에 의해 함수  $TiO_2$  gel을 얻은 결과를 발표한 바 있다. 이 지식을 바탕으로 하여 생성된  $TiO_2$  gel에 KOH를 첨가하는 것에 의해 티탄산칼륨 섬유의 합성 방법을 검토했다.

## 2. 실험

출발원료는 금속티타늄(일본 고순도화학연구소, 99.9%) 170~250 mesh 분말, 과산화수소(덕산이화학, 28%) 1급 시약과 수산화칼륨(Junsei chem.) 특급 시약을 사용했다.

티탄산칼륨의 합성은 1000 ml 5 neck round flask에 티타늄분말 1.2 g과 과산화수소

300 ml를 50℃에서 반응시키면서 여기에다 수산화칼륨 용액을 반응 초기(0~5 hrs), 반응 중기(10~15 hrs) 또는 반응 후기(20~24 hrs)로 나누어서 첨가하였다. 여기에서 반응 초기는 금속티타늄과 과산화수소간의 반응에 의한 함수  $TiO_2$  gel이 생성되지 않은 기간이고, 반응 중기는  $TiO_2$  gel이 상당량 생성된 기간이며, 반응 후기는  $TiO_2$  gel 반응이 거의 완료된 기간을 말한다. 또한, KOH/ $TiO_2$ 의 몰비는 1/1~1/6까지 변화시켰다.

합성이 끝난 후 생성된 K-Ti-O gel을 초음파 세척기 및 원심 분리기로 미반응 티타늄과 생성물을 분리하여 대기중에서 각각 0, 24, 36, 48, 72시간 동안 aging시켰다. 분리된 K-Ti-O gel을 60℃에서 건조한 후, 900℃에서 1시간 동안 하소하여 티탄산칼륨을 얻었다. 생성된 티탄산칼륨의 확인 및 관찰은 XRD, SEM 및 FT-IR 등으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. KOH 첨가 시기에 따른 생성물의 변화

0~5시간, 10~15시간 및 20~24시간의 각각 별도로 KOH 첨가 시기에 따른 생성물의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 반응 초기인 0~5시간 내에는 금속티타늄과 과산화수소간의 반응에 의한  $TiO_2$  gel의 생성이 되지 않은 상태이다. 따라서 이때 KOH 첨가로 인하여 세 화합물간의 폭발적인 반응에 의해 반응물이 끓어 넘쳐 티탄산칼륨 생성물을 얻을 수 없었다. 반응 후기인 20~24시간 내에 KOH를 첨가하였을 때는 많은 양의  $TiO_2$  gel이 이미 안정한 상태로 생성되어서, 일부  $TiO_2$  gel만이 KOH와 반응하여 미량의 티탄

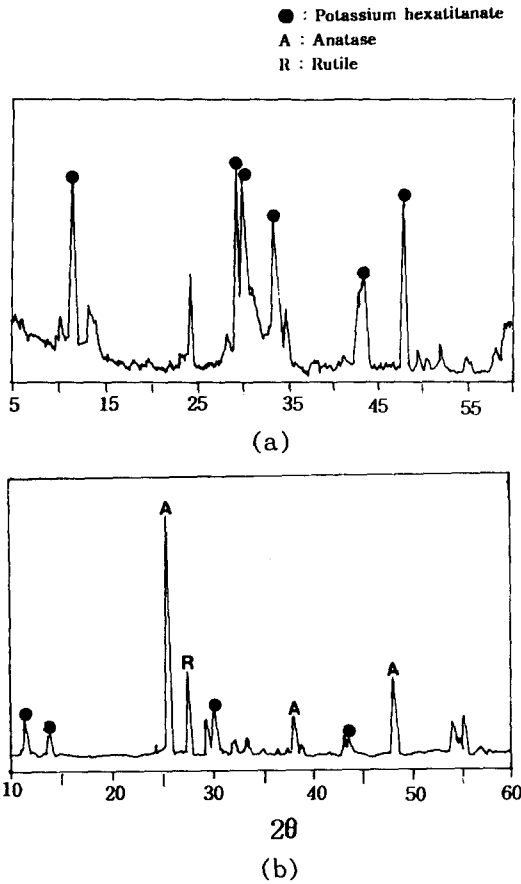


Fig. 1. XRD patterns of synthesized potassium titanate on the adding time of KOH solution (Synthesizing time 24 hrs, aging time 24 hrs and calcination temperature 900°C) (a) 10 ~ 15 hours and (b) 20 ~ 24 hours.

산칼륨 생성을 확인할 수 있었다.

반응 중기(10~15시간)에는 금속티타늄과 과산화수소간의 반응이 활발히 진행되는 시기이며, 아직 안정한 상태로 되기 이전의 TiO<sub>2</sub> gel과 첨가된 KOH와의 새로운 반응에 의해 potassium hexatitanate와 potassium tetratitanate를 얻을 수 있었다. 즉, TiO<sub>2</sub> gel이 일정량 생성되고 반응이 활발하게 진행되는 10 ~ 15시간 내에서 KOH를 첨가하

므로써 티탄산칼륨이 잘 생성되는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. KOH/TiO<sub>2</sub> 몰비 변화가 생성물에 미치는 영향

KOH/TiO<sub>2</sub> 몰비 변화가 생성물에 미치는 영향을 알아보기 위하여 몰비 1/1 ~ 1/6까지 변화를 주면서 생성된 합성물을 확인(Fig. 2) 및 관찰(Fig. 3)하였다. KOH/TiO<sub>2</sub> 몰비 1/1 ~ 1/3에서는 대부분은 potassium tetra-

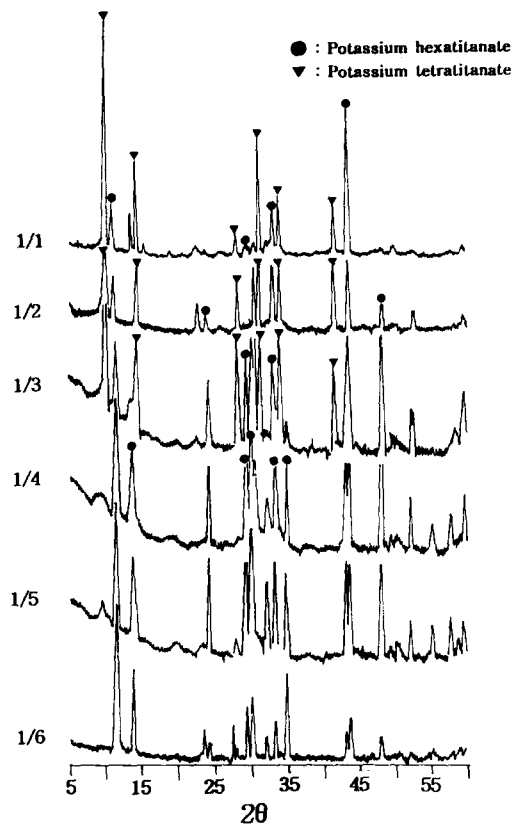


Fig. 2. XRD patterns of synthesized potassium titanate with various KOH/TiO<sub>2</sub> ratios (Synthesizing time 24 hrs, aging time 24 hrs and calcination temperature 900°C).

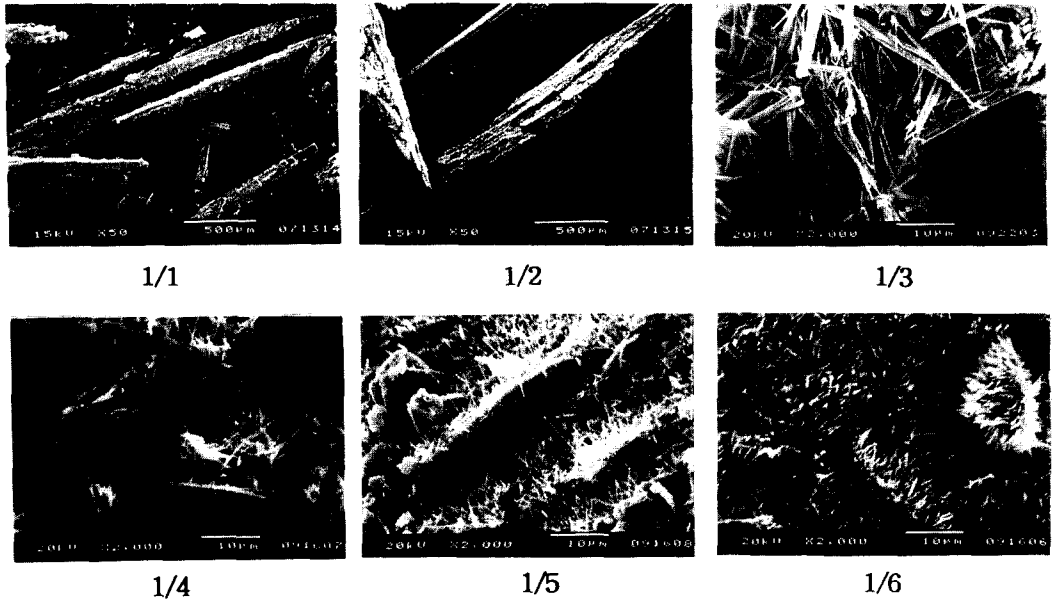


Fig. 3. SEM photographs of synthesized potassium titanate fibres with various KOH/TiO<sub>2</sub> ratios.

atitanate가 얻어졌다. 이때 섬유상의 길이는 1/1과 1/2에서는 10~20 mm 정도의 것이 생성되었으며, 굵기는 1/2의 것이 1/1보다 굵은 것으로 나타났다. 그러나 몰비 1/3에서는 30~50 μm의 섬유상이 생성되었다.

1/4에서 1/6 몰비로 변화시켰을 때 섬유상의 길이가 짧아지는 것으로 나타났으며, 또한 KOH량이 적을수록 potassium hexatitanate가 생성되었다. 몰비 1/6에서 potassium hexatitanate 단독상이 생성된 것은 Flux법의 결과[6]와 일치되는 것을 알 수 있었다.

FT-IR 분석에서는 몰비 1/1에서 1/6으로 변화함에 따라 3400 cm<sup>-1</sup> 부근의 OH기에 의한 흡수피크, 1610 cm<sup>-1</sup> 부근의 Ti-OH, 1430 cm<sup>-1</sup>의 K-Ti-O 흡수피크가 점점 작아지고 있다. 이것은 이들 흡수피크와 K 이온의 수분 흡수와 관계가 깊은데, KOH 첨가량이 감소하면서 흡수피크가 작아지기 때문이다.

### 3.3. 합성 시간 및 aging 시간에 따른 생성물의 변화

반응 시간을 20, 24, 28, 32 및 36시간으로 하여 생성된 합성물의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 20시간에서는 potassium dititanate가 주로 얻어졌으며, 24시간의 경우 주 생성물인 potassium tetratitanate와 potassium hexatitanate로 바뀌었다. 합성 시간이 길어짐에 따라 potassium tetratitanate에서 potassium hexatitanate로 전이되는 것을 알 수 있으며, SEM 관찰에서는 섬유의 길이가 짧아지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 potassium titanate gel의 pH 변화(Fig. 5)에서 알 수 있듯이 K 이온의 용출[12]에 의한 것이라고 생각된다.

24시간 합성시킨 potassium titanate gel을 대기중에서 0, 24, 36, 48 및 72시간 동안 aging한 후, XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Aging을 하지 않았을 경우, 생

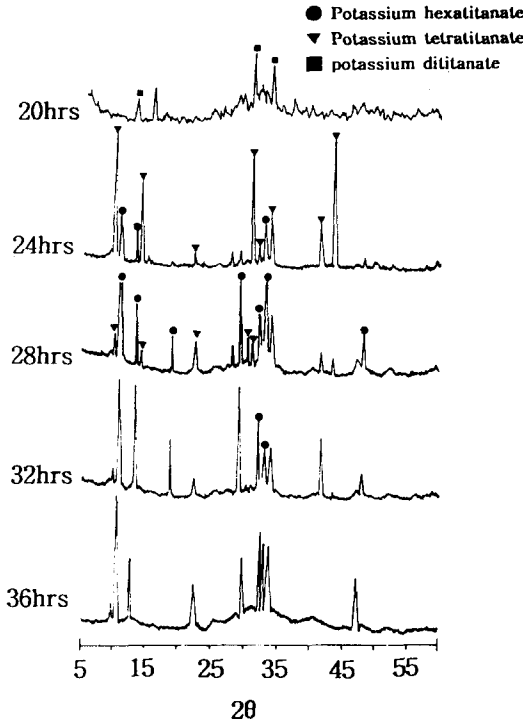


Fig. 4. XRD patterns of synthesized potassium titanate with various synthesis time (again time 24 hrs and calcination temperature 900°C).

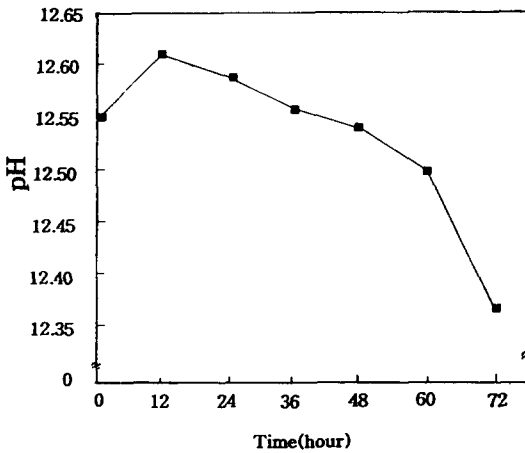


Fig. 5. pH variation of potassium titanate gel with synthesizing time.

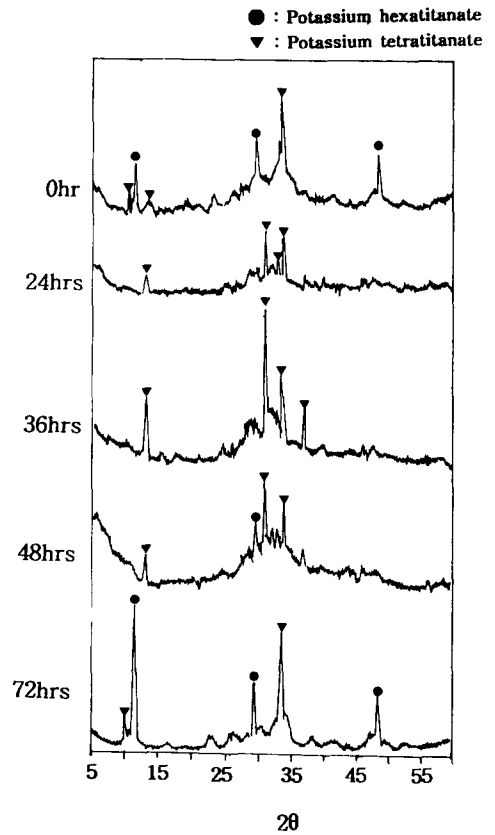
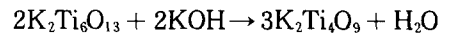


Fig. 6. XRD patterns of synthesized potassium titanate with various aging time (Synthesizing time 24 hrs and calcination temperature 900°C).

성물은 potassium tetratitanate와 potassium hexatitanate이었다. 24시간에서는 potassium tetratitanate가 주로 나타났는데, 이것은 aging을 하지 않았을 때의 potassium hexatitanate가 알칼리 용액속에 남아있는 KOH와 반응하여 다음 식에 의해서 potassium tetratitanate로 전이가 된 것으로 생각된다.



즉, 염기성에서는 potassium hexatitanate

가 potassium tetratitanate로 전이되는 것을 알 수 있다.

그 후 36시간 aging까지 potassium tetratitanate는 안정화된 포화상태를 유지했으나, 48시간에서는 다시 potassium hexatitanate가 나타나기 시작했다. 이것은 용액의 염기도가 떨어지면서 포화된 potassium tetratitanate로부터 K 이온이 다시 용출하여 potassium hexatitanate로 전이되기 때문이다[13]. 72시간 aging에서는 대부분 potassium hexatitanate가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, FT-IR 분석에서도 1630 cm<sup>-1</sup>의 Ti-OH와 1410 cm<sup>-1</sup>의 K-Ti-O 흡수피크가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

금속티타늄 분말과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 반응으로 생성된 TiO<sub>2</sub> gel에다 KOH를 첨가하는 것에 의해 티탄산칼륨 섬유를 습식법으로 합성하여 그 조건을 검토한 결과는 다음과 같다.

(1) 습식 합성법의 경우, KOH/TiO<sub>2</sub> 몰비, 합성 시간, aging 시간 등이 주로 최종 생성물에 영향을 주었다.

(2) KOH/TiO<sub>2</sub> = 1/1, 합성 시간 24시간, aging 시간 24시간 및 하소온도 900℃에서의 생성물은 주로 potassium tetratitanate이었으며, 10~20 mm의 가늘고 긴 장섬유이었다.

(3) 합성 시간이 길어질수록 potassium tetratitanate는 potassium hexatitanate로 바

뀌면서 섬유의 길이는 짧아졌다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] A.J. Easteal and D.J. Udy, High. Temp. Sci. 4 (1972) 487.
- [ 2 ] Y. Fujiki, Y. Komatsu and T. Sasaki, Ceramics 19 (1984) 126.
- [ 3 ] Y. Fujiki and T. Mitsuhashi, Ceramics 19 (1984) 200.
- [ 4 ] T. Shimizu, K. Hashimoto and H. Yanagida, Yogyo-Kyokai-Shi 83 (1975) 305.
- [ 5 ] F. Muto and M. Kunitomi, Kogyo-Kagaku-Zasshi 65 (1962) 1775.
- [ 6 ] Y. Fujiki and N. Ohta, Yogyo-Kyokai-Shi 87 (1979) 58.
- [ 7 ] K.L. Berry, et al., J. Inorg. Nucl. Chem. 14 (1960) 231.
- [ 8 ] Y. Fujiki, Yogyo-Kyokai-Shi 91 (1983) 189.
- [ 9 ] T. Shimizu, H. Yanagida and K. Hashimoto, Yogyo-Kyokai-Shi 85 (1977) 568.
- [10] ibid. 86 (1978) 340.
- [11] 조태환, 송기세, 이용민, 송종택, 요업학회지 30 (1993) 222.
- [12] Y. Fujiki and T. Ohsaka, Yogyo-Kyokai-Shi 90 (1982) 19.
- [13] T. Shimizu, H. Yanagida and M. Hori, Yogyo-Kyokai-Shi 87 (1979) 500.