

친환경 공정에 의한 봉상형 육티탄산칼륨 입자의 제조

이 총 민^{1),2)} · 장 한 권^{1),2)} · 장 희 동^{1),2)*}

¹⁾한국지질자원연구원 자원활용연구센터

²⁾과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공

(2017년 12월 2일 투고, 2017년 12월 11일 수정, 2017년 12월 13일 게재확정)

Eco-Friendly Synthesis of Rod-Like Potassium Hexatitanate Particles

Chongmin Lee^{1),2)}, Hankwon Chang^{1),2)}, Hee Dong Jang^{1),2)*}

¹⁾*Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources*

²⁾*Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science and Technology*

(Received 2 December 2017; Revised 11 December 2017; Accepted 13 December 2017)

Abstract

Potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) with high thermal insulating capacity, good mechanical properties, and excellent chemical stability are promising functional materials in the field of reinforcing material, heat insulating paints and automotive brake linings. In this study, we successfully synthesized rod-shaped potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) by aerosol spray drying and post heat treatment as an eco-friendly process. The $KHCO_3$ - TiO_2 porous particles were firstly synthesized from a colloidal mixture of K_2CO_3 and TiO_2 via aerosol spray drying. Size of $KHCO_3$ - TiO_2 porous particles was ranged from 1 μm to 5 μm . The porous particles were then heated to fabricate rod-type $K_2Ti_6O_{13}$. The length and width of rod-type composites were affected by temperature and heating time. The length and width of $K_2Ti_6O_{13}$ were increased by 830 nm and 500 nm, respectively, as the reaction temperature and time increased.

Keywords: aerosol spray drying, potassium hexatitanate, nanorods

* Corresponding author.

Tel : +82-42-868-3612, Fax: +82-42-868-3415

E-mail : hdjang@kigam.re.kr

1. 서론

티탄산칼륨은 $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n=1\sim6$)의 화학조성으로 이루어져 있으며 그 중 육티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)은 높은 기계적 강도, 열 안정성, 화학적 안정성 등 우수한 성능을 가지고 있어 단열재 페인트, 자동차 브레이크 라이닝, 플라스틱이나 세라믹 등의 강화재로서 활용하기 위한 연구가 진행되고 있다(Lee et al. 1996, Li et al. 2017, Hayashi, Nakamura and Ebina 2016, Zhang, Chen and Peng 2008). 육티탄산칼륨은 주로 침상, 봉상, 관상의 형태로 제조되고 있으며, 침상형 육티탄산칼륨의 경우 인체에 유입되면 유해하기 때문에 사용을 규제하고 있다(Cho et al. 2008). 최근에 침상이 아닌 봉상 형태의 육티탄산칼륨이 많은 관심을 받으며 연구가 진행되고 있다(Zaremba and Witkowska 2010). Kang 등은 졸-겔 방법으로 티탄산칼륨($K_2O \cdot nTiO_2$, $n=4$ or 6)을 제조하고 800 °C 이상 하소 공정을 통해 봉상형 육티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)을 제조하였다. 출발물질로 사용된 $Ti(OC_2H_5)_4$ 와 CH_3OK 의 몰 비율과 하소 온도를 조절하여 육티탄산칼륨의 형상과 크기를 조절하였다. 하지만 전체 공정의 반응시간이 대략 150 시간 이상으로 공정이 길고 복잡하다는 단점이 있다(Kang et al. 2007). Yoshida 등은 flux 방법을 사용하여 봉상형 육티탄산칼륨을 제조하였다. 출발물질로는 K_2CO_3 와 TiO_2 , 조용제로는 염화칼륨(KCl)을 사용하였다. 용질의 농도와 혼합반응물의 냉각속도를 조절하여 봉상형 육티탄산칼륨의 형상 및 구조를 조절하였다. 하지만 조용제로 사용된 염화칼륨(KCl)은 고온 반응조건에서 염화수소(HCl)를 발생시켜 공정설비의 부식을 초래할 수 있다(Yoshida et al. 2014). 기존 봉상형 육티탄산칼륨 제조방법의 문제점을 해결하기 위해 친환경적이고 공정이 간단한 새로운 봉상형 육티탄산칼륨 제조공정에 대한 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 에어로졸 분무건조와 후 열처리 공정을 사용하여 봉상형 육티탄산칼륨을 제조하는 새로운 기술을 개발하였다. 탄산칼륨(K_2CO_3)와 이산화타이타늄(TiO_2)이 혼합된 콜로이드 용액으로부터 탄산수소칼륨($KHCO_3$)과 이산화타이타늄(TiO_2)이 혼합된 다공성 입자를 에어로졸 분무건조 공정을 통해 제조한 후 열처리 공정에서 고상반응을 통해 봉상형 육티탄산칼륨 입자를 제조하였다. 에어로졸

분무건조와 후 열처리 공정은 환경유해물질을 사용하지 않고 성형, 세정, 건조, 파쇄 등의 추가 공정 없이 봉상형 육티탄산칼륨 입자를 제조할 수 있는 장점이 있다(Chang and Jang 2014, Cho et al. 2010, Kim et al. 2011, Kim, Chang and Jang 2017). 봉상형 육티탄산칼륨 입자 제조를 위한 후 열처리 시 반응온도와 반응시간을 조절하였으며, 반응온도와 반응시간에 따른 봉상형 육티탄산칼륨의 형상, 결정상 및 비표면적을 FE-SEM, XRD, BET 분석을 통하여 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 봉상형 육티탄산칼륨 입자 제조

봉상형 육티탄산칼륨 입자를 제조하기 위한 과정은 총 두 단계로 이루어진다. 첫 번째로 에어로졸 분무건조공정을 사용하여 K_2CO_3 (98 %, Wu Zhou, China) 와 TiO_2 (95 %, 100 nm, Nayuan Company, China)이 혼합된 콜로이드 용액으로부터 탄산수소칼륨($KHCO_3$)과 이산화타이타늄(TiO_2)이 균일하게 혼합된 다공성 입자를 제조하는 단계, 두 번째로 제조한 다공성 입자를 후 열처리하여 봉상형 육티탄산칼륨으로 제조하는 단계이다. 먼저 탄산칼륨(K_2CO_3)과 이산화타이타늄(TiO_2)을 1:6 몰 비율로 혼합 후 증류수에 분산시켜 혼합 콜로이드 용액을 준비하였다. 이때 혼합 콜로이드 용액의 농도는 0.5 wt%로 고정하였다. 이 콜로이드 용액을 반응기 온도 20 °C, 운반 가스(Ar) 유량 8 l/min의 조건하에서 에어로졸 분무건조 공정을 통해 탄산수소칼륨($KHCO_3$)-이산화타이타늄(TiO_2) 다공성 입자를 제조하였으며, 후 열처리 과정을 통해 봉상형 육티탄산칼륨을 제조하였다. 이 때 반응온도(900, 950, 1000 °C)와 반응시간(1, 2, 3 hr)을 조절하였다. 본 연구에서 사용된 에어로졸 반응기는 액적발생기, 액적건조챔버, 시료포집부로 구성되어 있으며, 액적발생기는 원료 현탁액 혹은 원료 용액을 미세한 액적으로 분무시키는 장치로서 1.4 mm 이류체 노즐을 사용하였다. 분무된 원료 액적을 액적건조챔버에서 건조시킨 뒤 사이클론에서 회수하였다. 회수된 탄산수소칼륨($KHCO_3$)-이산화타이타늄(TiO_2) 다공성 입자를 후 열처리를 하기 위해 전기로를 사용하였다. 반응온도 범위는

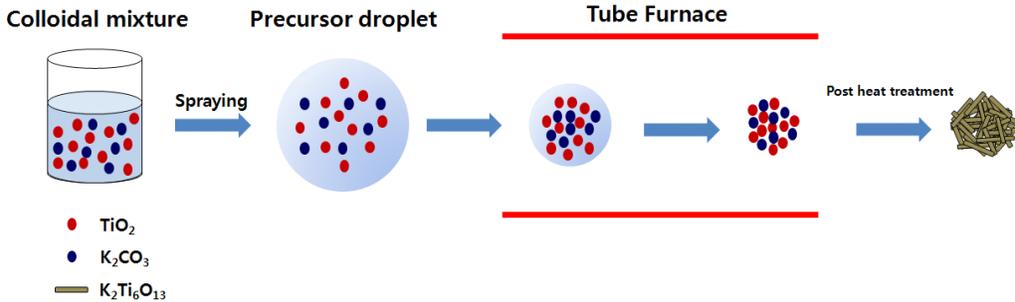


Fig. 1. Schematic illustration for the preparation process of potassium titanate.

900~1000 °C로 하였으며, 반응 시 공기분위기를 조성하기 위해 전기로 내부를 공기 1 L/min 유량으로 공급시켜 주었다.

2.2. 분석

본 연구에서 제조한 육티탄산칼륨 입자의 형상을 관찰하기 위해 Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM; Sirion, FEI)을 이용하였으며, X-ray Diffractometer (XRD; RTP 300 RC, Rigaku)를 이용하여 티탄산칼륨의 결정상을 확인하였다. 입자의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET, ASAP 2400, Micromeritics)법을 이용하여 -196°C 에서 질소 흡착을 통해 측정하였다. Thermo gravimetric analysis (TGA, DTG-60H, Shimadzu, Japan)를 이용하여 공기 분위기에서 온도에 따른 입자의 무게 감소를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

에어로졸 분무건조 및 후 열처리에 의한 봉상형 육티탄산칼륨 입자 제조 공정의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 탄산칼륨(K₂CO₃)과 이산화타이타늄(TiO₂)이 혼합된 콜로이드 용액을 이류체 노즐을 통해 분무시켜 마이크론 크기의 액적을 발생시킨다. 액적 내부에는 용해된 탄산칼륨(K₂CO₃)과 이산화타이타늄(TiO₂)이 균일하게 공존하게 되며, 이송가스(Ar)를 따라 200 °C로 유지되는 액적건조챔버를 지나게 된다. 이 때 액적 내부에 존재하는 용매인 물

이 증발하면서 전구체 입자들의 자가조립이 이루어진다. 자가조립 후 건조된 입자는 탄산수소칼륨(KHCO₃)-이산화타이타늄(TiO₂) 다공성 입자로서 사이클론에서 회수된다. 이 후 열처리공정을 통해 탄산수소칼륨(KHCO₃)-이산화타이타늄(TiO₂) 다공성 입자 내부에서 TiO₂ 나노입자들이 KHCO₃와 반응하면 봉상형 육티탄산칼륨(K₂Ti₆O₁₃)이 생성된다.

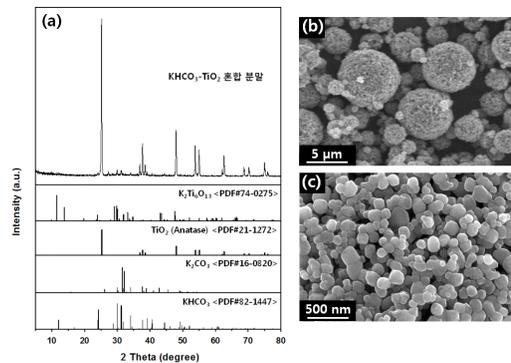


Fig. 2. (a) XRD diffraction patterns, (b) low-magnification FE-SEM image and (c) high-magnification FE-SEM image of KHCO₃-TiO₂ mixed powder via aerosol spray drying process.

에어로졸 분무건조공정에 의해 제조된 탄산수소칼륨-이산화타이타늄 혼합 입자의 결정상과 형상을 확인하기 위해 XRD와 FE-SEM 분석을 진행하였다. 그림 2(a)에 XRD 분석결과를 나타내었었으며, 이산화타이타늄(Anatase phase) 결정상 피크의 세기가 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또한 탄산수소칼륨(KHCO₃) 결정상 피크의 세기는 낮게 관찰되었는

데, 이는 출발물질로 사용된 탄산칼륨(K₂CO₃)이 열풍건조기 온도 200 °C에서 용매로 사용된 물(H₂O)과 반응하여 생성된 것으로 판단된다. 그림 2(b)에 FE-SEM 분석 결과를 나타내었으며, 제조된 탄산수소칼륨(KHCO₃)-이산화타이타늄(TiO₂) 입자의 형상을 확인한 결과 크기가 대략 1~5 μm의 구형의 다공성 입자가 제조된 것으로 확인되었다. 그림 2(c)에 FE-SEM 고배율 분석 결과를 나타내었으며, 다공성 입자의 표면을 관찰한 결과 대략 100 nm의 균일한 입자들로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

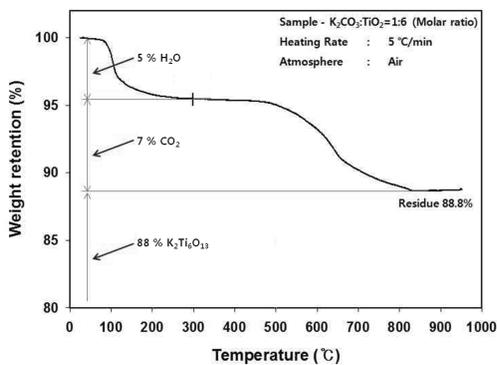
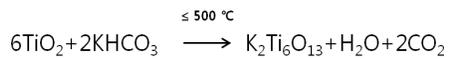


Fig. 3. TGA curves of the potassium titanate prepared at 1:6 molar ratio of K₂CO₃ and TiO₂.

에어로졸 분무건조장치를 이용하여 제조한 탄산수소칼륨-이산화타이타늄 혼합 입자로부터 티탄산칼륨 입자를 제조하기 위한 후열처리 조건을 확인하기 위하여 열중량분석(TGA)을 진행하였으며, TGA 결과를 그림 3에 나타내었다. 무게 감소가 두 단계로 나타난 것을 확인할 수 있었다. 첫 번째 무게 감소는 200 °C 이하에서 나타났으며, 무게 감소율은 5.0 %로 나타났다. 분무건조 후 회수된 입자 내에 존재하는 수분의 증발에 의해 나타난 것으로 판단된다. 두 번째 무게 감소는 500 °C 부근에서 시작하여 900 °C까지 나타났으며, 이 때 무게 감소율은 7.0 %로 나타났다. 탄산수소칼륨과 TiO₂가 서로 반응하여 티탄산칼륨이 제조됨에 따라 무게 감소가 나타난 것으로 판단된다. 900 °C 이상에서는 무게 감소가 크게 증가하지 않았음을 알 수 있었다. 이에 따른 육티탄산칼륨(K₂Ti₆O₁₃)의 합성반응식을 표기하면 다음과 같다.



본 연구에서는 티탄산칼륨의 원료물질인 칼륨화합물과 이산화타이타늄 원료의 미반응물질이 존재하지 않을 충분한 온도를 제공하고 티탄산칼륨이 로드 형태로 성장할 수 있는 반응시간을 제공하기 위하여 900 °C 이상에서의 반응 온도 조건에서 1 h, 2 h, 3 h으로 반응시간을 변화시켜 티탄산칼륨을 제조하였다.

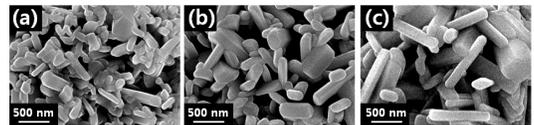


Fig. 4. FE-SEM images of the potassium titanate nanorods prepared at different reaction temperature for 1 hr: (a) 900 °C; (b) 950 °C; (c) 1000 °C.

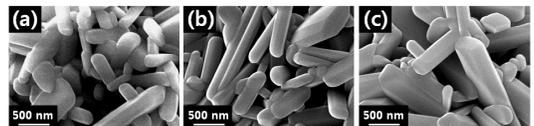


Fig. 5. FE-SEM images of the potassium titanate nanorods prepared at 1000 °C for different reaction time: (a) 1 hr; (b) 2 hr; (c) 3 hr.

후열처리 과정에서 반응 온도와 반응 시간에 따른 티탄산칼륨 입자의 형상을 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 진행하였으며, 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 제조된 티탄산칼륨 입자는 봉상형으로 확인되었다. 그림 4는 반응 온도 900 °C, 950 °C, 1000 °C에서 각각 합성된 티탄산칼륨 입자의 형상 변화를 보여주고 있다. 반응 온도가 증가함에 따라 봉상형 티탄산칼륨의 길이는 380 nm에서 830 nm로, 폭은 98 nm에서 115 nm로 각각 증가하는 경향성을 나타내고 있다. 그림 5는 반응 시간 1 hr, 2 hr, 3 hr 동안 후 열처리공정을 진행하여 합성한 티탄산칼륨의 형상 변화를 보여주고 있다. 반응 온도 1000 °C에서 반응 시간이 증가함에 따라 봉상형 티탄산칼륨의 길이는 830 nm에서 846 nm로, 폭은 115 nm에서 477 nm로 각각 증가하는 것을 확인하였다. FE-SEM 결과로부터 봉상형 티탄산칼륨의 길이와 폭을 측정하였으며,

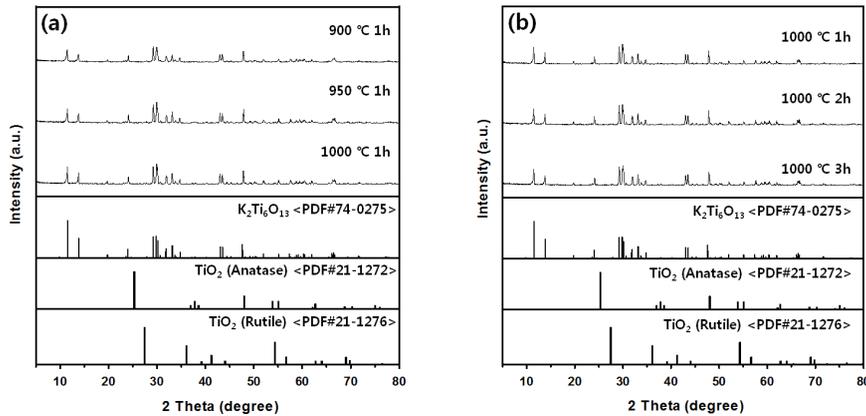


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the $K_2Ti_6O_{13}$ nanorods fabricated at different (a) reaction temperature: 900 °C, 950 °C and 1000 °C and (b) reaction time: 1 hr, 2 hr and 3 hr at 1000 °C.

측정된 데이터를 사용하여 중형비를 계산하였다. 반응온도 1000 °C, 반응시간 1 hr 일 때 가장 높은 중형비(≈8)로 합성된 것을 확인하였다. 후 열처리공정에서 TiO_2 나노입자들이 $KHCO_3$ 와 반응하면 Anatase TiO_2 입자의 결정구조 안에서 $K_2Ti_6O_{13}$ 결정입자들이 생성되고, (010) 결정면 방향으로 성장하게 된다(Bao et al. 2002). 따라서 후 열처리 공정의 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 결정의 성장이 지속되고 결국 봉상형 육티탄산칼륨 입자의 길이와 폭이 증가한 것으로 판단된다.

후 열처리 과정에서 반응 온도와 반응 시간에 따른 티탄산칼륨 입자의 결정상과 함량비를 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다(그림 6). XRD 분석결

과 모든 조건에서 육티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$) 단일 결정상이 확인되었으며, 불순물로 존재할 수 있는 2, 4, 8 티탄산칼륨은 검출되지 않았다. 미 반응물질로 존재할 수 있는 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 탄산수소칼륨($KHCO_3$), 이산화타이타늄(TiO_2) 또한 검출되지 않았다. 따라서 반응 온도 및 시간에 따른 함량비의 변화는 관찰되지 않았으며 모든 조건에서 불순물 및 미 반응물질이 존재하지 않는 순수한 봉상형 육티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)이 제조되었다. XRD 분석 결과 $K_2Ti_6O_{13}$ 결정상에 해당되는 피크 중 $2\theta=11^\circ$ 부근에서 나타나는 주 피크의 세기를 확인하여 반응 온도 및 반응 시간에 따른 결정성 변화를 확인하여 그림 7에 나타내었다. 반응온도와 반응시간에 따라 피

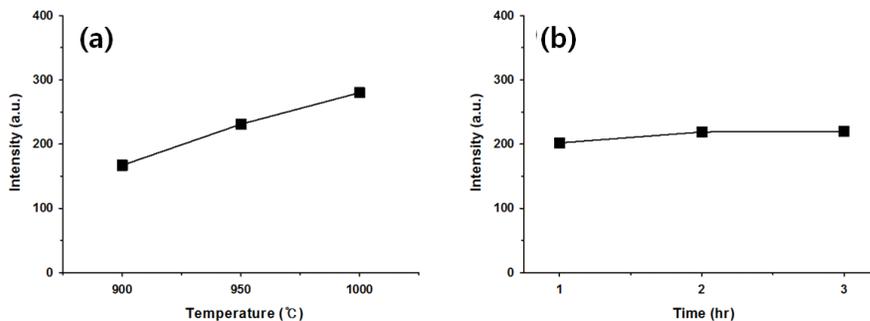


Fig. 7. Variation of main peak intensities XRD results for the $K_2Ti_6O_{13}$ nanorods fabricated at different (a) reaction temperature: 900 °C, 950 °C and 1000 °C and (b) reaction time: 1 hr, 2 hr and 3 hr at 1000 °C.

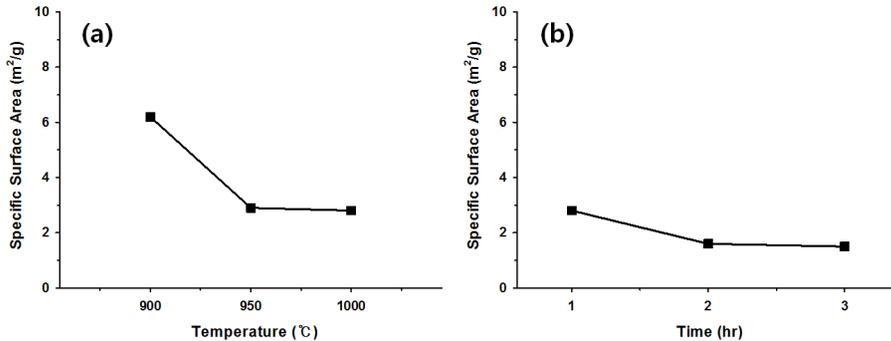


Fig. 8. Variation of specific surface areas of the $K_2Ti_6O_{13}$ nanorods fabricated at different (a) reaction temperature: 900 °C, 950 °C and 1000 °C and (b) reaction time: 1 hr, 2 hr and 3 hr at 1000 °C.

크의 세기가 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 봉상형 육티탄산칼륨의 결정성이 성장하는 것을 의미한다. 후 열처리 과정에서 반응 온도와 반응 시간에 따른 봉상형 육티탄산칼륨 입자의 비표면적을 확인하기 위해 BET 분석을 진행하였다(그림 8). BET 분석 결과 반응온도 900, 950, 1000 °C에서 비표면적이 각각 6.2, 2.9, 2.8 m^2/g 으로 나타났으며(그림 8(a)), 1000 °C에서 반응시간이 1, 2, 3 hr 증가함에 따라 비표면적도 2.8, 1.6, 1.5 m^2/g 으로 감소하는 것을 확인하였다(그림 8(b)).

4. 결론

친환경 공정인 에어로졸 분무건조 및 후 열처리를 이용하여 봉상형 육티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$) 입자를 성공적으로 제조하였다. 에어로졸 분무건조 공정을 통해 탄산칼륨(K_2CO_3)과 이산화타이타늄(TiO_2)이 혼합된 콜로이드 용액으로부터 탄산수소칼륨($KHCO_3$)과 이산화타이타늄(TiO_2)이 혼합된 구형의 다공성 입자를 제조하였다. 후 열처리 시 반응온도 및 반응시간을 조절하여 봉상형 육티탄산칼륨의 형상을 조절할 수 있었다. 또한 반응온도와 반응시간이 증가할수록 봉상형 육티탄산칼륨의 결정성이 증가되는 것을 확인하였다. 반대로 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 비표면적은 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이상과 같이 에어로졸 분무건조 및 후 열처리 공정을 통해 봉상형 육티탄산칼륨 입자의 형상

을 제어할 수 있는 기술을 개발하였으며, 추후 단열재, 플라스틱이 강화재, 브레이크 라이닝 소재로서 활용 가능성이 기대된다.

감사의 글

본 논문은 산업통상부 산업기술혁신사업 중 벤처형전문소재기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 10062173).

Reference

- Bao, N. Z., Feng, X., Lu, X. H. and Yang Z. H. (2002). Study on the formation and growth of potassium titanate whiskers. *Journal of Materials Science*, 37, 3035-3043.
- Chang, H. and Jang H. D. (2014). Controlled synthesis of porous particles via aerosol processing and their applications. *Advanced Powder Technology*, 25, 32-42.
- Cho, K., Suh, Y. J., Chang, H., Kil, D. S., Kim, B. G. and Jang H. D. (2010). Synthesis of mesoporous $CaCO_3$ particles by a spray drying method from the stable suspensions achieved in a beads mill. *Advanced Powder Technology*, 21, 145-149.

- Cho, K. H., Cho, M. H., Kim, S. J. and Jang, H. (2008). Tribological properties of potassium titanate in the brake friction material; Morphological effects. *Tribology Letters*, 32, 59-66.
- Hayashi, H., Nakamura, T. and Ebina T. (2016). Hydrothermal synthesis of sodium titanate nano-sheets using a supercritical flow reaction system. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124, 74-78.
- Kang, S. O., Jang, H. S., Kim, Y. I., Kim, K. B. and Jung, M. J. (2007). Study on the growth of potassium titanate nanostructures prepared by sol-gel-calcination process. *Materials Letters*, 61, 473-477.
- Kim, S. K., Chang, H., Cho, K., Kil, D. S., Cho, S. W., Jang, H. D., Choi, J. W. and Choi, J. (2011). Enhanced photocatalytic property of nanoporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ micro-particles prepared by aerosol assisted co-assembly of nanoparticles. *Materials Letters*, 65, 3330-3332.
- Kim, S. K., Chang, H. and Jang, H. D. (2017). Synthesis of micron-sized porous $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ composite particles for ultraviolet absorption. *Advanced Powder Technology*, 28, 406-410.
- Lee, H. K., Shim, J. P., Shim, M. J., Kim, S. W. and Lee, J. S. (1996). The characteristics of synthesized potassium hexatitanate and the manufacturing process of the matrix. *Materials Chemistry and Physics*, 45, 243-247.
- Li, D. X., Hagos, K., Huang, L. L., Lu, X. H., Liu, C. and Qian, H. L. (2017). Self-propagating high-temperature synthesis of potassium hexatitanate whiskers. *Ceramics International*, 43, 15505-15509.
- Yoshida, H., Takeuchi, M., Sato, M., Zhang, L. K., Teshima, T. and Chaskar, M. G. (2014). Potassium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for water splitting. *Catalysis Today*, 232, 158-164.
- Zaremba, T. and Witkowska, D. (2010). Methods of manufacturing of potassium titanate fibres and whiskers. A review. *Materials Science-Poland*, 28, 25-41.
- Zhang, T., Chen, Q. and Peng, L. M. (2008). Hydrothermal Reaction Mechanism and Pathway for the Formation of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Nanowires. *Advanced Functional Materials*, 18, 3018-3025.