

소성법에 의한 4티탄산칼륨 장섬유의 합성 및 상전이

이 철 태 · 이 진 식 · 김 현 중

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 3월 13일 접수, 1996년 5월 14일 채택)

The Synthesis of Long Fibrous Potassium Tetratitanate by the Calcination Process and Phase Transformation

Chul-Tae Lee, Jin-Sik Lee, and Hyun-Joong Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea.
(Received March 13, 1996, Accepted May 14, 1996)

요 약 : 소성법을 이용하여 반응온도 1050℃, 반응시간 3시간, K₂CO₃에 대한 TiO₂(rutile)의 mole ratio 2.8 그리고 1℃/min의 서냉속도로 서냉하여 초생상을 합성하였으며, 이를 비등수로 10시간 처리하여 층상구조를 갖는 장섬유의 K₂Ti₄O₉을 효과적으로 합성하였다. 또한 합성된 K₂Ti₄O₉의 열적안정성을 조사하였으며, 이 결과 K₂Ti₄O₉은 열적으로 매우 불안정하여 온도가 올라감에 따라 K₂O와 K₂Ti₆O₁₃로 분리됨을 확인하였다.

Abstract: Synthesis of long fibrous K₂Ti₄O₉ was attempted to find a method to produce long fibrous K₂Ti₆O₁₃ and other derivatives and also phase transformation of K₂Ti₄O₉ synthesized was investigated. Long fibrous K₂Ti₄O₉ was successively synthesized by the calcination reaction under the following reaction conditions ; reaction temperature of 1050℃, TiO₂ mole ratio to K₂CO₃ of 2.8 and reaction time of 3hrs, and scattering of calcined products for 10hrs with hot boiling water. K₂Ti₄O₉ showed lower structural stability under heat treatment and the structure of K₂Ti₄O₉ was converted to K₂Ti₆O₁₃ under heating temperature of over 250℃.

1. 서 론

M₂O_n·nTiO₂로 표현되는 복합산화물인 titanate는 M이 알칼리 및 알칼리토류 금속으로 K, Na, Rb, Mg, Zn, Li 등 여러형태의 titanate 유도체가 존재 가능하다[1-3]. 이들중 M이 K인 티탄산칼륨은 인공 광물로서 현재까지 가장 다양한 응용 가능성을 가지고 있는 대표적인 titanate라고 할 수 있다. 이 티탄산칼륨의 일반식은 K₂O·nTiO₂로서 n이 2, 4, 6, 8 등이며 특히, n=6인 경우 TiO₆ 팔면체가 3차원적인 터널형태의 구조를 하고 있어서 그 터널중의 K-ion

은 이동성 및 교환성이 매우 낮기 때문에 내열, 단열 및 내화학성이 높아 플라스틱의 보강재, 열저항 및 단열재 그리고 특히 새로운 비석면 마찰제로서 자동차 brake 마찰제의 용도로 사용된다[4-5]. 이 육티탄산칼륨(K₂O·6TiO₂)의 제조는 소성법, 용제법, KDC법, 서냉소성법 등 여러공정에 의해 그 제조가 가능하다[6-9]. 그러나 이들 공정들은 공통적으로 육티탄산칼륨의 장섬유화가 이루어지기 어렵다는 단점을 가지고 있어서 용도의 확장이 제한되고 있다. 저자들도 전보[10-12]에서 육티탄산칼륨의 합성에 대한 연구를 시도한 바 있으나 섬유 길이는 10~15μm

로서 그 이상의 장섬유를 얻지 못하였으며, 장섬유상의 육티탄산칼륨의 제조를 위한 새로운 공정이 제안되어야 할 것으로 사료된다.

한편 이러한 육티탄산칼륨과는 달리 $n=4$ 인 4티탄산칼륨은 TiO_2 팔면체가 연쇄결합을 통해 2차원적인 층상구조를 형성하고 있어서 육티탄산칼륨에 비해 장섬유화가 훨씬 용이할 수 있다[13]. 반면 K-ion이 층상구조의 층사이의 공간에 존재하고 있어 K-ion의 이동이 쉬운 까닭에 육티탄산칼륨이 가지고 있는 내열, 단열, 내화학적 등 안정성의 측면에서는 상대적으로 낮다[14]. 그러나 이 4티탄산칼륨의 층상 구조는 K-ion의 용출이 가능하므로 초기에 생성된 4티탄산칼륨의 장섬유상을 그대로 유지하면서 K성분의 함량을 조성상으로 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ 가 되도록 조절함으로써 장섬유상의 육티탄산칼륨의 제조가 가능할 것으로 사료된다. 아울러 이러한 제조공정의 시도는 4티탄산칼륨의 층상구조와 K-ion의 추출대신 다른 ion을 치환해줌으로서 서두에 언급한 다른 알칼리 및 알칼리토류 금속의 titanate 유도체의 제조 및 나아가 장섬유상의 8티탄산칼륨의 제조도 가능할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 장섬유상의 육티탄산칼륨의 합성 및 관련 연구의 일환으로서 여러 titanate의 중간체로 사용이 가능한 4티탄산칼륨섬유의 합성 및 장섬유화 조건의 탐색과 그 반응기구를 조사하고자 하였다.

2. 이론적 검토

$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 장섬유상 합성은 상평형도상의 이론적 검토가 가능하다. 전보[13]에 제시된 K_2O 에 대한 TiO_2 의 mole% 변화에 따른 상평형도에 따르면 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 조성을 얻기 위해서는 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 비합치 녹는점 (incongruent melting point)인 $1114 \pm 15^\circ\text{C}$ 이하에서 반응되어야 함을 알 수 있다. 물론 이 경우 출발물질의 조성이 TiO_2 의 mole%가 70~80% 사이여야 함을 알 수 있다. 그러나 출발물질의 조성이 동일할 지라도 온도가 940°C 이하에서는 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ 의 상의 생성이 가능하다. 그러므로 $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{TiO}_2$ 의 단일상이 되도록 하기 위해서는 반응온도를 1000°C 이상 $1114 \pm 15^\circ\text{C}$ 이하에서 반응시키는 것이 적절할 것으로 사료된다. 특히 반응온도를 이 범위로 선택한 것은 주어진 조건인 TiO_2 의 mole% 70~80%에서 전체의 상이 고상의 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 상과 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 의 액상이

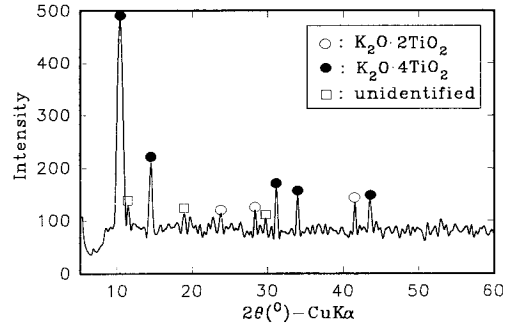


Fig. 1. X-ray diffraction diagram of initial product. (Fixed cond. : $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}=2.8$, Rxn. Temp. : 1050°C , Rxn. Time : 3hrs).

공존하므로 이 액상과 고상인 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 회합작용에 의해 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 장섬유화 생성이 가능할 것으로 사료되기 때문이다. 그리고 상평형도상에서 예측되는 조건들 하에서 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 이 액상의 회합반응에 의해 장섬유화가 촉진되도록 소성반응 후 냉각을 서냉으로 진행하는 것이 또한 바람직할 것으로 본다.

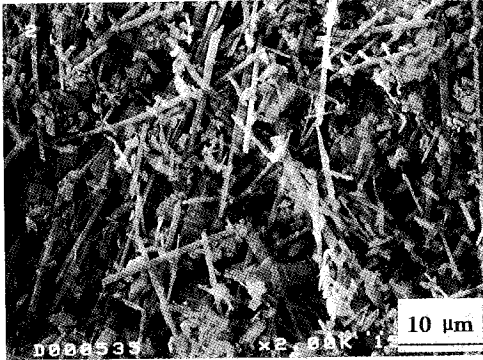
3. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용된 시료는 Ti원으로서 시판용 TiO_2 시약(rutile 구조) 1급, K₂O원으로서 시판용 K_2CO_3 시약 1급을 각각 사용하였다. 실험의 방법은 전보[11]와 동일한 방법으로 진행하였으며, 반응조건의 선정은 이론적 검토에서 제시한 반응온도 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 의 온도범위로 선정하였고 TiO_2 의 조성비는 TiO_2 의 함량 70~80mol%이므로 K_2O 에 대한 TiO_2 의 mole비로서 2.3~4.0이므로 본 실험에서는 2.5~3.5의 범위로 선정하여 실험을 진행하였다.

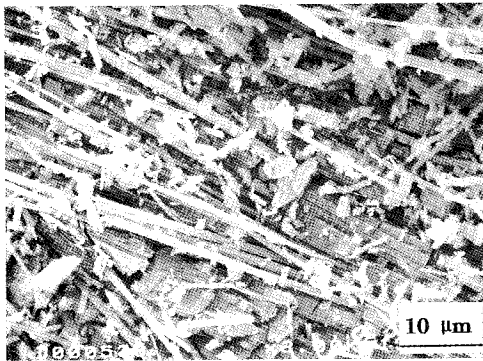
4. 결과 및 고찰

4. 1. 반응온도와 반응시간의 영향

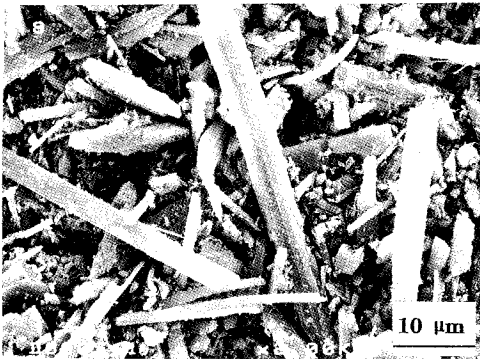
결정화에 큰 영향을 미칠 수 있는 변수중의 하나가 반응온도이므로 먼저 반응온도에 따른 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 합성 및 장섬유화에 미치는 영향을 조사하기 위해 상평형도 상의 이론적 검토 결과에 따라 K_2O 에 대한 TiO_2 의 mole비를 3.0으로 고정하고 반응온도는 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 까지 50°C 간격으로, 반응시간은 1~5시간으로 달리한 조건하에서 반응시켜 얻어진 생성물에



(a) 1000°C, 3hrs



(b) 1050°C, 3hrs



(c) 1100°C, 3hrs

Fig. 2. Scanning electron micrographs of initial product under various temperature. (Fixed cond. : $TiO_2/K_2O=3.0$, Rxn. Temp. : 1050°C.

대해 X-선 회절분석 및 전자현미경 사진분석을 실시하였다. Fig. 1은 소성반응결과 $K_2Ti_4O_9$ 의 생성여부를 확인하기 위한 X-선 회절분석 결과로서 각각 다

른 여러 반응조건 하에서 얻어진 생성물의 X-선 회절분석도의 회절선에 세기가 조금씩 차이가 있을 뿐 거의 동일하므로 그 중의 하나를 임의로 선정한 것이다. 그리고 Fig. 2는 이 생성물의 장섬유화 성장 여부를 확인하기위한 전자현미경 사진이다.

4. 1. 1. X-선 회절분석

Fig. 1은 K_2O 에 대한 TiO_2 의 mole비 3.0, 반응온도 1050°C 그리고 반응시간 3시간에서 얻어진 생성물의 X-선 회절분석 결과로 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 와 같은 층상의 결정구조를 지닌 $K_2O \cdot 2TiO_2$ 그리고 일부 확인되지 않은 결정상을 나타내고 있다. 또한 K_2O 에 대한 TiO_2 의 mole비를 3.0으로 하고 반응온도를 1000~1100°C, 반응시간을 1~5시간으로 달리하여 소성반응을 시켰을 경우 X-선 회절분석 결과도 앞서의 경우와 마찬가지로 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 와 $K_2O \cdot 2TiO_2$ 그리고 일부 확인되지않은 결정상의 화합물로 확인되었다.

이러한 결과는 전보[10-12]의 소성법과 용제법의 연구결과에서 반응생성물의 형태가 K_2O 와 TiO_2 의 조성비 또는 용제의 사용여부에 따라 차이가 있었던 점과 본 연구와 같은 온도조건인 1000~1100°C에서 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 가 얻어졌던 것과 비교해 볼 때 반응온도 자체가 생성물의 형태에 미치는 영향은 K_2O 와 TiO_2 의 조성비 또는 용제의 사용여부에 비해 적음을 알 수 있다. 그러나 주어진 온도와 소성시간에 따라 결정성장의 형태는 영향을 받는 것으로 사료된다.

4. 1. 2. 전자현미경 사진분석

전자현미경을 통한 소성온도 및 소성시간 변화에 따른 결정성장의 형태 및 장섬유화 여부를 조사하였다. Fig. 2는 1000~1100°C까지 3시간 동안 반응한 후 950°C까지 1°C/min로 서냉하여 얻은 섬유상의 전자현미경 사진이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 결정성장의 형태는 1000°C에 비해 1050°C로 높아짐에 따라 더욱 잘 이루어지나 1100°C의 경우는 섬유상이 종축 방향으로의 성장보다는 직경방향으로 성장되는 등 목적하는 섬유상의 형태와는 바람직하지 못한 즉, aspect ratio(L/D)가 감소하는 방향으로 성장하였다. 그러나 Table 1에 제시된 전체의 결과는 조사된 어느 조건에서이든지 섬유의 길이는 전보의 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 의 섬유상의 길이가 용제법[11]의 경우 또는 소성법[10]의 경우 압력을 가하지 않을 경우 10~20μm 정도이었으나 비등처리하지 않은 초생상의 형태상에

Table 1. Aspect Ratio of Initial Product According to Reaction Temperature and Time

| Reaction condition | 1000°C | | | 1050°C | | | 1100°C | | |
|----------------------------|--------|-------|------|--------|-------|-------|--------|------|------|
| | 1 | 3 | 5 | 1 | 3 | 5 | 1 | 3 | 5 |
| length (μm) | 12.75 | 18.5 | 20.5 | 28.3 | 48.5 | 49 | 24.5 | 27.7 | 36 |
| diameter (μm) | 0.45 | 0.88 | 1.03 | 1.10 | 1.25 | 1.35 | 3.8 | 4.2 | 6.8 |
| L/D | 28.33 | 21.02 | 19.9 | 25.73 | 38.80 | 36.30 | 6.45 | 6.60 | 5.29 |

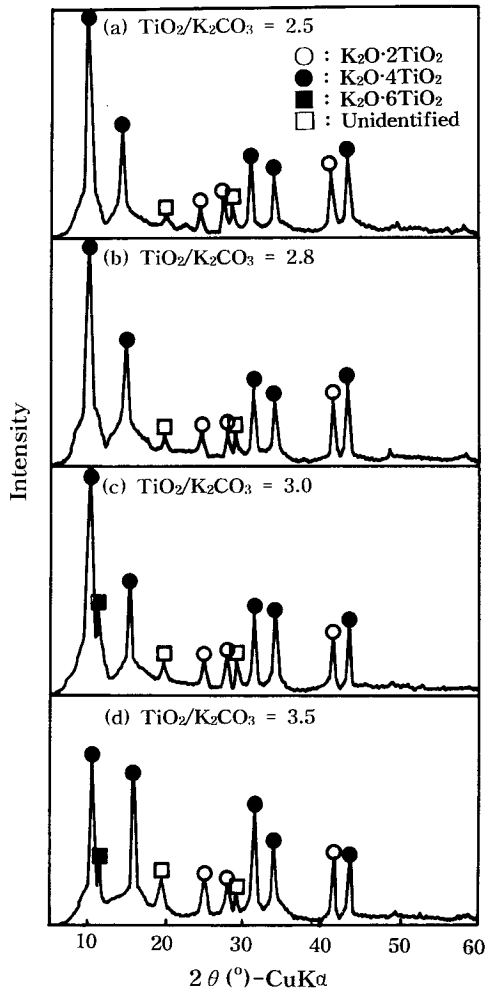


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of initial product by the various TiO_2/KO mole ratios. (Fixed cond. : Rxn. Temp. : 1050°C, Rxn. Time : 3hrs, Slow cooling rate : 1°C/min).

도 Table 1에 나타난 섬유의 길이는 1050°C의 경우 28~49 μm 로 비교적 긴 섬유상을 얻을 수 있었다. 이들 결과들은 해섬처리하여 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 외의 다른

상을 분리해내는 경우 더욱 정련된 장섬유가 얻어질 것으로 사료된다.

4.2. K_2O 와 TiO_2 조성비의 영향

$\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 결정성장 및 장섬유화에 TiO_2 및 K_2O 의 조성비가 미치는 영향을 조사하기 위해 반응온도를 앞서의 결과에 따라 반응온도 1050°C, 반응시간 3시간의 조건으로 고정하고 TiO_2 의 량은 K_2O 에 의한 mole ratio로서 2.5~3.5까지 변화시키며 반응시킨 결과 얻어진 초생상을 X-선 회절분석, 전자현미경사진을 통해 조사하였다.

4.2.1. X-선 회절분석

Fig. 3은 K_2O 에대한 TiO_2 의 mole ratio 변화에 따라 얻어진 초생상의 X-선회절분석도이다. 생성물의 형태는 앞서와 마찬가지로 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$ 그리고 일부의 확인되지 않은 회절선이 나타나고 있다. 그러나 결정의 성장은 TiO_2 의 mole ratio 2.5~3.0의 조건에서 잘 이루어지는 것으로 보이나 상대적으로 TiO_2 mole ratio 3.0 이상의 경우는 원하는 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 의 성장이 좋지 못하였다. 이는 TiO_2 의 량이 많아짐에 따라 반응계에서 생성물의 형태가 $\text{K}_2\text{O}\cdot 6\text{TiO}_2$ 로 생성되려는 경향이 크기 때문에 상대적으로 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 의 성장이 억제되는 결과로 볼 수 있으며, 이는 상평형도상의 해석과 일치되는 결과이다.

4.2.2. 전자현미경 사진분석

Fig. 4는 TiO_2 와 K_2O 의 조성비를 달리하여 1050°C, 3시간의 반응조건에서 1°C/min로 서냉하여 얻은 반응생성물의 초생상에 대한 전자현미경 사진이다. K_2O 에 대한 TiO_2 의 mole ratio가 증가함에 따라 섬유 길이가 증가되었으며, 직경이 커지는 것은 제시된 전자현미경 사진을 통해서 잘 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 초생상이 X-선 회절분석 결과에 따르면 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 와 $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$ 와 함께 확인되지 않은 결정상이 존재하므로 결정상이 단상의 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$

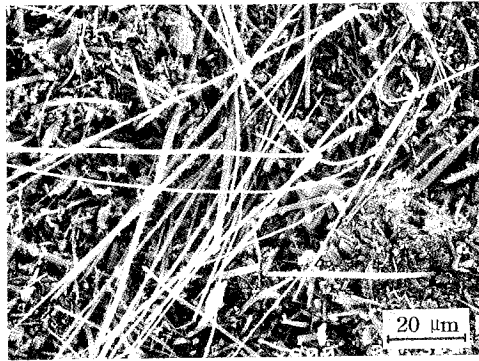
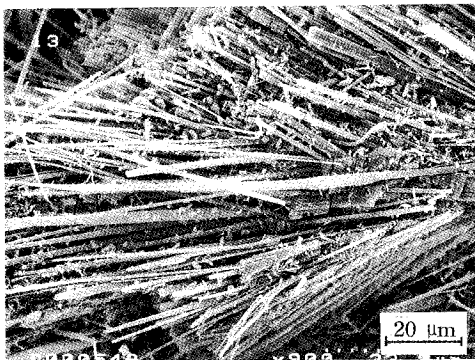
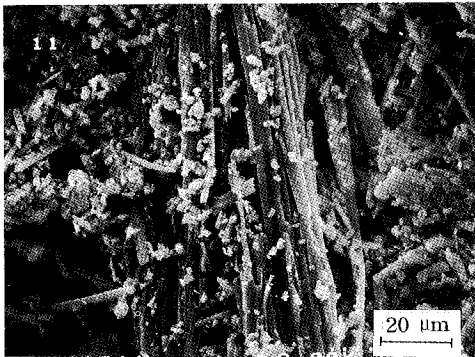
(a) $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3=2.5$ (b) $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3=2.8$ (c) $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3=3.0$

Fig. 4. Scanning electron micrographs of initial product by the various $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ mole ratios. (Fixed cond.: Rxn. Temp.: 1050°C , Rxn. Time: 3hrs, Slow colling rate: $1^\circ\text{C}/\text{min}$).

는 아니지만 TiO_2 의 mole ratio 2.8의 조건에서 균일한 형태의 섬유상을 나타내는 것을 알 수 있다.

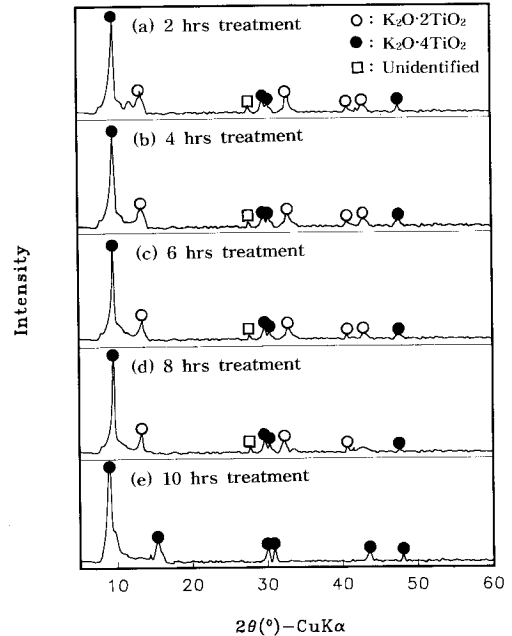


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams for the investigation of $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ synthesized by boiling water treatment of the various time.

4.3. 4티탄산칼륨의 제조를 위한 해섬처리에 대한 영향

앞서의 결과에 따라 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 결정상 및 장섬유화는 충분히 가능하다. 그러나 반응결과 얻어진 초생상은 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 외에 $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$ 를 비롯하여 확인되지 못한 결정상도 함께 존재하므로 얻어진 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 를 처리하여 장섬유상의 $\text{K}_2\text{O}\cdot 6\text{TiO}_2$ 의 제조 또는 $\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{TiO}_2$ 제조 및 다른 titanate 유도체의 제조에 재현성있는 처리조건 설정이 어려울 것이므로 해섬처리를 통해 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ 단상의 장섬유를 얻는 것이 필요하다.

4.3.1. X-선 회절분석

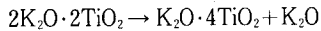
이를위해 먼저 앞서 조사된 실험결과에서 적절한 반응조건으로 고려되는 반응온도 1050°C 반응시간 3시간 그리고 반응물의 조건은 K_2O 에 대한 TiO_2 의 mole ratio 2.8의 조건하에 제조된 초생상을 비등수로 2~10시간동안 해섬처리한 후 이를 X-선 회절분석을 실시 하였다. Fig. 5는 그 결과이다. Fig. 5에서 나타난 바와같이 반응후 초생상에는 $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$ 및 미상의 회절선이 존재하나 이들은 비등수로 처리할 경우 10시간 이상에서의 조건에서는 존재치 않음

Table 2. Chemical Analyses of the Initial Product and Final Product with Scattering by Hot Boiling Water

| component product | K ₂ O | TiO ₂ | remarks |
|------------------------|------------------|------------------|---|
| initial product (%) | 26.93 | 73.07 | mole ratio of TiO ₂ /K ₂ O=3.199 |
| final product(%) | 22.54 | 79.31 | mole ratio of TiO ₂ /K ₂ O=4.04 |

며, 4티탄산칼륨의 단독상이 얻어지는 것을 볼 수 있다.

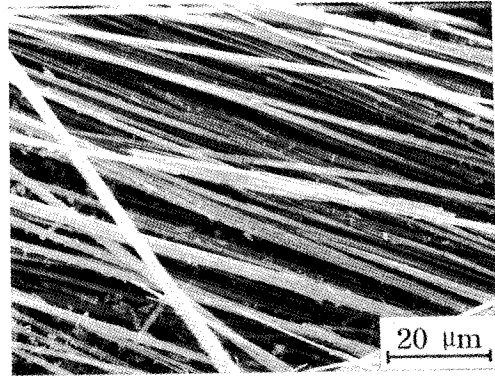
이상의 결과를 볼 때 초기에 K₂O·2TiO₂와 K₂O·4TiO₂ 그리고 일부 확인되지 않은 결정상이 함께 공존하였으나 비등수로 10시간이상 해섬처리 할 경우 K₂O·4TiO₂의 단독상만이 얻어지는 것으로 보아 상대적으로 K₂O·2TiO₂보다는 K₂O·4TiO₂이 상대적으로 안정하며, 해섬처리과정 중에 상대적으로 불안정한 K₂O·2TiO₂ 중의 K₂O 성분이 빠져나오므로 K₂O·4TiO₂가 얻어지는 것으로 생각된다.



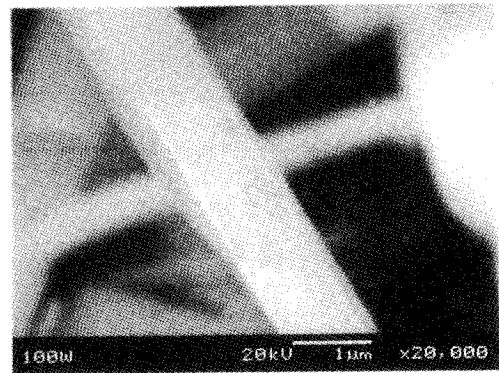
4.3.2. 성분의 조성변화

이러한 결과에 따라 앞서 해섬처리를 하였던 반응 생성물 초생상과 이 초생상을 비등수로 10시간동안 해섬처리한 후 건조해서 얻어진 최종 생성물에 대한 화학분석을 실시하였으며, Table 2는 그 결과이다. Table 2에서 먼저 초생상의 조성을 보면 반응시작전 K₂CO₃와 TiO₂의 혼합시 K₂O에 대한 TiO₂의 mole ratio는 2.8이었으나 얻어진 초생상의 분석결과는 3.199로 얻어졌다.

이러한 결과는 반응전 장입된 성분중 K₂O 성분이 K₂CO₃로 도입되나 반응동안 K₂O 성분의 melting point가 881℃[15]이므로 결정물이 생성되기 전에 K₂CO₃ → K₂O(l) + CO₂(g)로 분해되고 K₂O(l)와 TiO₂가 반응하여 K₂O·4TiO₂ 등 결정물이 생성될 것이다. 그러나 초생상의 조성은 K₂O에 대한 TiO₂의 mole ratio가 3.199 이므로 K₂O·nTiO₂으로 표현되는 티탄산칼륨의 n=3.2에 해당되므로 K₂O·2TiO₂, K₂O·4TiO₂ 그리고 일부 미반응 K₂O가 함께 존재할 것이다. 따라서 K₂O·4TiO₂를 얻기 위해서는 해섬처리 과정을 통한 추가적인 K₂O 성분의 분리제거가 필요함을 알 수 있으며, 또한 이 과정을 통한 섬유상의 형태 변화가 없어야 할 것이다. 그러나 Table 2에 나타



(a) magnification of 2,000



(b) magnification of 20,000

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the synthesized long fibrous K₂Ti₂O₆. (Fixed cond. : Boiling water treatment : 10hrs).

난 바와 같이 해섬처리한 최종생성물의 분석결과는 초생상의 경우와는 달리 K₂O에 대한 TiO₂의 mole ratio는 4.04로 이론적인 mole 비인 4.0과 거의 일치하는 것으로 확인되었다.

4.3.3. 전자현미경 사진분석

Fig. 6은 비등수로 해섬처리후 얻어진 최종상인 4티탄산칼륨에 대한 전자현미경 분석결과로서 Fig. 6-(a)는 장섬유화된 상태이며 Fig. 6-(b)는 최종상의 표면상태를 조사한 것이다. Fig. 6-(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 수백 μm 이상의 장섬유상의 4티탄산칼륨이 얻어짐을 알 수 있다. 그리고 Fig. 6-(b)에 나타난 해섬처리한 섬유의 표면상태는 Fig. 2 또는 Fig. 4에서 볼 수 있는 것과 같이 미반응물질 등과 같은 것이 휘스커 표면에 붙어있지않고 표면이 깨끗

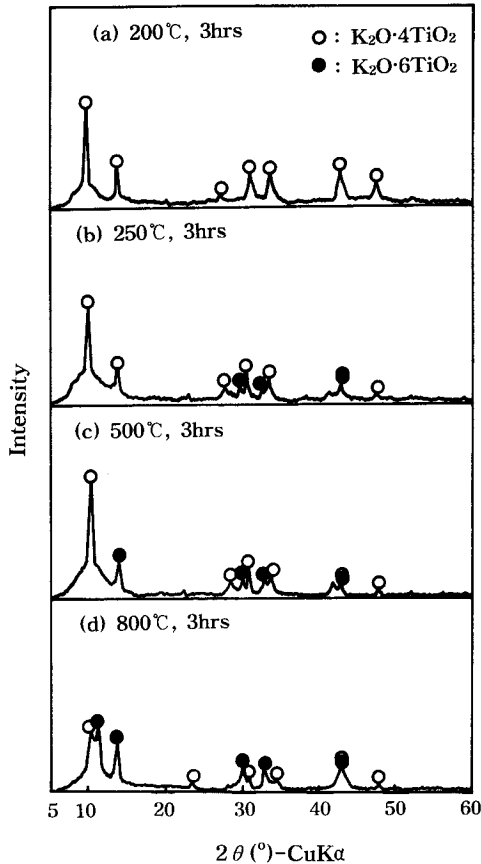


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams for the investigation of thermal stability from $K_2Ti_4O_9$ synthesized by boiling water treatment of initial product.

함을 확인할 수 있다.

4. 4. 4티탄산칼륨의 온도변화에 따른 영향

Fig. 7은 $K_2Ti_4O_9$ 의 온도변화에 따른 형태 변화를 확인해 보기 위하여 앞서 얻어진 장섬유상의 $K_2Ti_4O_9$ 을 200°C, 250°C, 500°C, 800°C로 3시간 동안 열처리 한 후의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 250°C부터 $K_2Ti_4O_9$ 와 함께 약한 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 회절선을 확인할 수 있으며, 이는 층상구조의 $K_2Ti_4O_9$ 이 온도를 가하면 안정한 터널구조를 갖는 $K_2Ti_6O_{13}$ 으로 일부 전이되는 것으로 사료된다. 또한 온도가 500°C, 800°C로 증가함에 따라 안정한 터널구조의 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 회절선이 더욱 많이

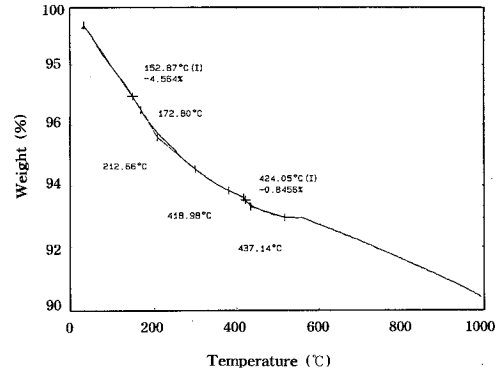
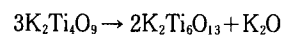
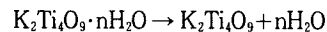


Fig. 8. T.G.A curve for the investigation of thermal stability from $K_2Ti_4O_9$ synthesized by boiling water treatment of initial product.

나타나는 것으로 보아 $K_2Ti_4O_9$ 은 열적으로 매우 불안정하며, 250°C 이상의 온도로 가열할 경우 $K_2Ti_6O_{13}$ 으로 전이되는 $K_2Ti_4O_9$ 이 더욱 많아 지는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 이러한 4티탄산칼륨의 온도변화에 따른 열적 안정성을 확인해 보기위하여 앞서 얻어진 장섬유상의 4티탄산칼륨을 10°C/min로 1000°C까지 측정된 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 것처럼 212°C까지의 중량감소 곡선은 앞서 X선회절 분석결과에서 볼 수 있는 것과 같이 K_2O 성분의 분리 증발로 보기는 어려우며 중량감소의 폭 및 중량감소 곡선의 기울기가 거의 일정한 점으로 보아 제조된 4티탄산칼륨을 100°C 이하에서 건조했기 때문에 부착되어 있는 수분의 증발이 함께 일어난 중량 감소 곡선으로 사료된다. 그리고 그 이후의 서서히 일어나는 중량감소 곡선은 K_2O 의 일부가 빠져나오면서 $K_2Ti_4O_9$ 이 $K_2Ti_6O_{13}$ 로 분해됨에 따라 중량감소가 일어나는 것으로 사료된다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 온도가 증가할수록 서서히 K_2O 가 빠져나옴으로 인하여 터널구조를 갖는 안정한 $K_2Ti_6O_{13}$ 가 더 많이 생성되며, 1000°C까지 연속적으로 빠져나와서 온도가 증가할수록 많은 $K_2Ti_6O_{13}$ 이 생성되는 것으로 생각된다.



따라서 층상구조의 4티탄산칼륨을 이온교환재나 기타 유도체의 합성에 관한 중간물질로 이용할 경우는 열적으로 매우 불안정하기 때문에 높은 온도에서

의 건조나 열처리를 하지 않고 그대로 사용하여야 할 것이다. 아울러 이와 같은 방식에 의해 장섬유의 육티탄산칼륨 및 8티탄산칼륨의 제조가 가능할 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

1. 이상의 실험으로부터 경제적이고 연속적인 공정으로 대량생산이 가능한 소성법에 의해 TiO_2 (rutile)와 K_2CO_3 를 이용하여 4티탄산칼륨을 효과적으로 합성하였으며, 이의 합성조건은 다음과 같다.

① 섬유상의 결정화는 반응온도 1050°C , 반응시간 3시간일 때 균일하고 aspect ratio가 큰 섬유상이 얻어졌다.

② K_2CO_3 에 대한 TiO_2 의 반응 mole ratio는 2.8이 가장 적절하였다.

③ 소성반응된 초생상을 100배수의 증류수로 10시간 처리하였을 때 균일하고 긴 섬유의 4티탄산칼륨을 얻을 수 있었다.

2. 4티탄산칼륨을 열처리하였을 경우 250°C 이상에서 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 와 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 으로 분리 되었다. 이에 대한 식은 다음과 같다.



감 사

본 연구는 1995년도 한국과학재단의 산학 협력 연구비(과제번호: 95-1-10-01-012)에 의해 수행되었으며 지원해주신 한국과학재단과 삼중정밀화학에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, *Inorg. Chem.*, **28**, 2776(1989).
2. T. Sasaki et al, *J. Solid State Chem.*, **92**, 537 (1991).
3. T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1321(1987).
4. T. Sasaki and Y. Fujiki, *セラシツラヌ*, **27**, 432 (1992).
5. Y. Fujiki and T. Mitsuhashi, *セラミツクス*, **19**, 200(1984).
6. T. Shimizu et al, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **85**, 567(1977).
7. N.Ohta and Y. Fujiki, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **89**, 134(1981).
8. Y. Fujiki, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **91**, 189 (1983).
9. Y. Fujiki and N.Ohta, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **88**, 12(1980).
10. 이철태, 최웅수, 김영명, *공업화학*, **5**, 160 (1994).
11. 이철태, 이진식, 김성원, 김영명, 권궁택, *공업화학*, **5**, 478(1994).
12. 이철태, 이진식, 이상문, 박용성, *공업화학*, **6**, 997(1995).
13. C. Heitner-Wirguin and A. Albu-Yaron, *J. Inorg.Nucl.Chem.*, **28**, 2379(1966).
14. M. Abe and M. Tsuji, *Chromatographia*, **13**, 626 (1980).
15. John A. Dean, *Lange's Handbook*, 4-95, McGraw-Hill, Inc., New York(1985).