

금홍석으로부터 이온교환에 의한 Potassium Octatitanate Whisker의 합성

이 철 태 · 이 진 식 · 고 두 완 · 김 현 중

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 1월 17일 접수, 1997년 3월 7일 채택)

The Synthesis of Potassium Octatitanate Whisker from Natural Rutile Ore using the Ion Exchange Reaction

Chul-Tae Lee, Jin-Sik Lee, Du-Wan Ko, and Hyun-Joong Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(Received January 17, 1997, Accepted March 7, 1997)

요 약 : 광물인 금홍석과 공업용 K_2CO_3 를 사용하여 $1000^\circ C$, 3시간 그리고 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비 2.0의 조건으로 초생상을 합성하였으며, 이를 비등수로 10시간 처리하여 중간상인 층상 구조의 사티탄산칼륨을 합성하였다. 그리고 중간상을 0.005 M의 염산으로 30분 동안 처리하여 $KHTi_4O_9 \cdot 1.1H_2O$ 를 얻었으며, 이를 $400\sim 600^\circ C$ 의 온도범위에서 열처리하여 길이 $10\ \mu m$, 직경 $0.2\ \mu m$ 의 팔티탄산칼륨을 합성하였다.

Abstract : The initial product was prepared by heating for 3 hrs at $1000^\circ C$ using a mixture of the rutile sand and industrial K_2CO_3 in the molar ratio 2.0. And the intermediate product, fibrous potassium tetratitanate of layer structure, was obtained by the boiling water treatment of 10 hrs for initial product using the calcination method. Also $KHTi_4O_9 \cdot 1.1H_2O$ was synthesized by ion exchange reaction through the acid treatment for 30 min at 0.005 M HCl solution and then $K_2Ti_8O_{17}$ whisker of length = $10\ \mu m$, diameter = $0.2\ \mu m$ was synthesized by heat treatment at temperature range of $400\sim 600^\circ C$.

1. 서 론

티타네이트는 그 화학적 조성식이 $M_xO_y \cdot nTiO_2$ 로 표현되는 복합산화물이다. 여기서 M은 H를 포함한 알칼리 및 알칼리토류 금속에 해당한다. 이러한 티타네이트 가운데 가장 대표적인 것이 $K_2O \cdot nTiO_2$ 로 표현되는 티탄산칼륨(potassium titanate)으로 공업적으로 유용한 것은 n이 2, 4, 6, 8이며, 이 가운데 n이 2와 4인 이티탄산칼륨($K_2Ti_2O_5$)과 사티탄산칼륨($K_2Ti_4O_9$)은 층상 구조(layer structure)를 갖고 있기 때문에 무기 이온 교환제 등의 용도로 이용이 가능하다[1~3]. 또한 n이 6과 8인 육티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)과 팔티탄산칼륨($K_2Ti_8O_{17}$)은 안정한

터널 구조(turnel structure)를 갖고 있어서 플라스틱과 금속의 보강제, 열저항 및 단열재, 그리고 자동차용 브레이크 마찰재 등의 용도로 사용된다[4~5]. 특히, 이러한 특성 외에 팔티탄산칼륨은 구조적으로 육티탄산칼륨에 비해 보다 많은 공극이 발생되므로 고온 이온 전도성을 갖을 수 있으므로 더욱 새로운 용도가 기대되는 물질이다. 이러한 티탄산칼륨 가운데 육티탄산칼륨은 소성법, 용제법, 용융법, 수열법, KDC법, Disk법에 의해 합성이 가능하며, 이에 대한 반응에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다[6~8]. 그러나 팔티탄산칼륨은 기존에 제시된 소성법이나 용제법 또는 수열합성 등의 방법으로는 그 제조가 용이하지 않으므로 새로운 합성방법과 합

성조건이 결정되어야 하며, 이에 대한 연구는 지금까지 국내에서 전혀 이루어지지 못하고 있음은 물론 외국에서도 현재 연구가 진행되고 있는 상태이다. 저자들은 이미 전보[9~11]에서 육티탄산칼륨을 시약과 광물을 이용하여 합성한바 있으며, 팔티탄산칼륨도 육티탄산칼륨의 경우와 마찬가지로 원료를 광물인 금홍석과 공업용 K_2CO_3 을 사용하여 합성할 경우 경제성 있는 팔티탄산칼륨 섬유를 합성할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 TiO_2 원료로 금홍석과 공업용 K_2CO_3 를 사용하여 경제성있는 팔티탄산칼륨 섬유를 합성하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

Fig. 1은 기존의 합성방법과 새로운 기능성 재료를 합성하기 위해서 이온교환 등의 Host-Guest 반응을 활용해서 합성하는 방법을 나타낸 것이다[12]. Fig. 1에 나타난 것처럼 기존의 소성법 등의 합성 방법에서는 A와 B 물질을 혼합하고 여러 가지 반응에 의해서 반응시키는 것으로 원하는 물질을 만들었으므로 합성할 수 있는 물질들이 한정되었다는 단점이 있다. 그러나 Host-Guest 반응을 활용하여 합성할 경우 기존의 방법으로 합성된 물질을 원료로 하여 이온교환이나 intercalation, deintercalation 등을 통해서 조성을 변화시킨 2차 화합물을 합성하고 다시 소성이나 수열반응 및 산화-환원 반응 등에 의한 조성변화 및 구조변환의 과정을 반복함으로써 기존의 방법에서 얻을 수 없는 새로운 기능성 재료를 합성하는 것이 가능하다.

Fig. 2는 여러 가지 티탄산칼륨의 형태 가운데서 소성법이나 용제법 등의 방법으로 합성한 육티탄산칼륨과 Host-Guest 반응을 활용하여 합성한 팔티탄산칼륨의 결정구조를 나타낸 것이다[13]. 이러한 Host-Guest 반응을 활용하여 합성한 팔티탄산칼륨은 TiO_6 의 팔면체가 4개 공유하며, 그 내부에 2개의 칼륨이온이 존재하는 터널 구조로 매우 안정하여 육티탄산칼륨의 특성을 그대로 지니고 있으며, 이와 함께 육티탄산칼륨의 경우 TiO_6 의 팔면체가 3개인데 비해 팔티탄산칼륨은 TiO_6 의 팔면체가 4개가 존재함에 따른 공극의 존재로 고온 이온 전도성의 특성을 나타낼 수 있는 새로운 기능성 재료로 많은 용도로 사용이 가능할 것이다[14, 15].

3. 실험

3.1. 출발 원료

경제성 있는 팔티탄산칼륨을 합성하기 위해서 출발

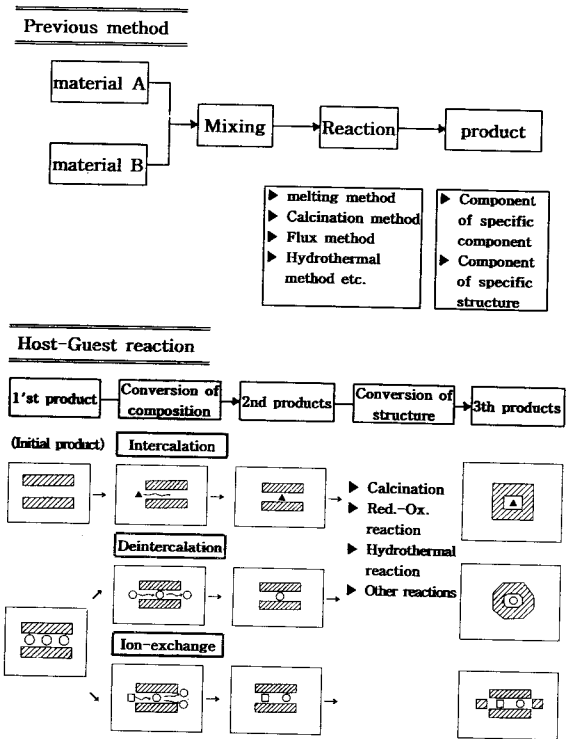


Fig. 1. Comparison of previous method and host-guest reaction for the synthesis of new materials.

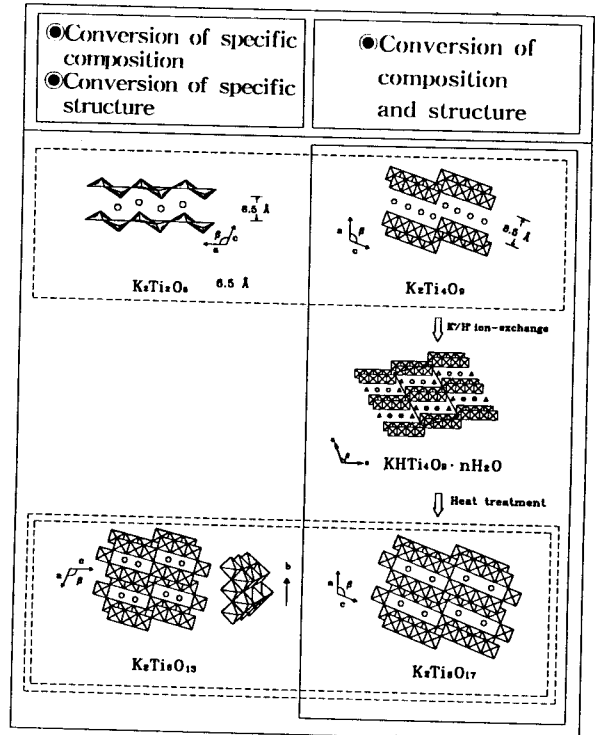


Fig. 2. Schematic diagram for the synthesis of potassium octatitanate and crystalline structure of the principal potassium titanate.(-- : Layer structure, == : Turnnel structure).

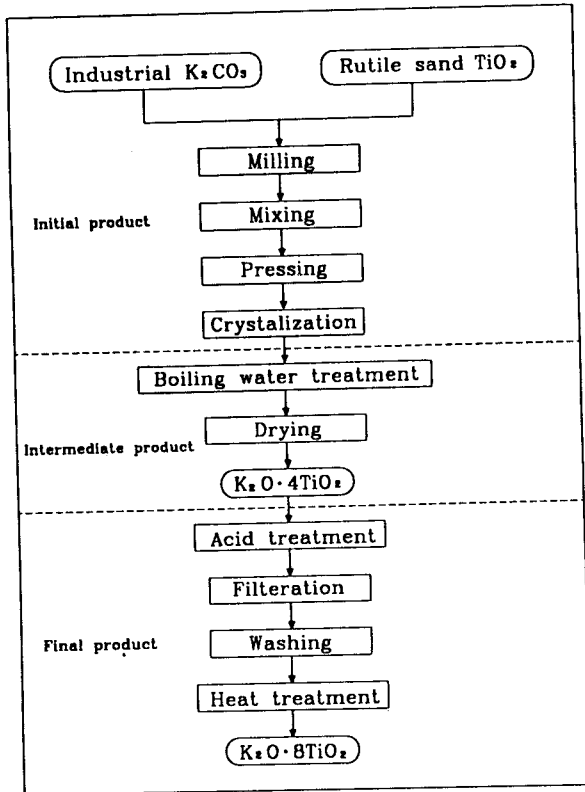


Fig. 3. Flow chart for the synthesis of $K_2Ti_8O_{17}$ whisker.

원료로 오스트리아산 금홍석(rutile ore)과 공업용 K_2CO_3 을 사용하였으며, 금홍석의 입도는 -325 mesh를 사용하였고 불밀로 분쇄한 후 dry oven에서 $105 \pm 5^\circ C$ 로 2시간 동안 건조시킨 다음 desiccator에 보관하였으며, 이를 일정 몰비로 막자사발에서 약 30분간 혼합한 후 반응 시료로 사용하였다.

3.2. 합 성

Fig. 3은 본 연구에서 $K_2Ti_8O_{17}$ 을 합성하기 위한 공정도다. 원료 물질인 K_2CO_3 과 금홍석을 일정 몰비의 량을 취하여 불밀에서 습식 혼합을 하였으며, 소성법으로 얻어진 초생상과 비등수처리를 통해 얻은 중간상은 XRD [Rigaku제, Japan] 및 EDS[Link제 10-85S, Netheland]를 통해서 확인하였다. 그리고 얻어진 중간상을 산처리 농도와 시간을 변화시키면서 칼륨이온의 적정량을 추출하고 이를 열처리하여 팔티탄산칼륨을 합성하였으며, 추출된 액의 농도는 ICP[Baird PSX-18, U.S.A]와 AA [Perkin Elmer-380, U.S.A]를 사용하여 확인하였고, 열적거동은 TG/DTA[TA제 DSC2100, U.S.A]를 통하여 확인하였으며, 최종상인 $K_2Ti_8O_{17}$ whisker는 XRD와 SEM을 통하여 확인하였다.

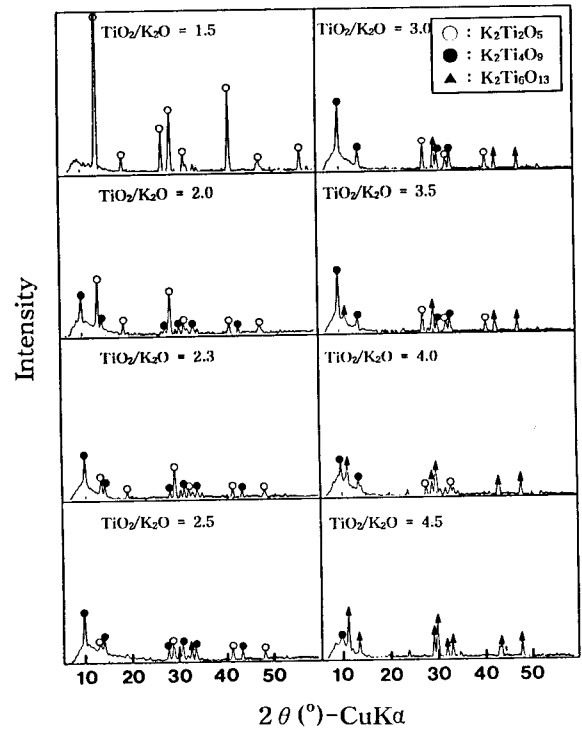


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of initial product for the investigation of the effect of TiO_2 mole ratio to K_2O (Fixed cond.: Rxn. Temp.: $950^\circ C$, Rxn. Time: 3 hrs).

4. 결과 및 고찰

팔티탄산칼륨은 육티탄산칼륨의 합성과는 다른 방법으로 합성해야 하므로 본 연구에서는 이온교환방법을 이용하여 팔티탄산칼륨을 합성하고자 하였다. 이를 위해 소성법으로 층상구조를 갖는 초생상을 합성하였고 이를 처리하여 중간상으로 사티탄산칼륨을 합성하여 팔티탄산칼륨의 합성을 위한 출발물질로 사용하였다.

4.1. 소성법에 의한 초생상의 합성

Fig. 4는 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비의 영향을 알아보기 위하여 반응온도 $950^\circ C$, 반응시간 3시간의 조건으로 소성하여 얻은 초생상의 X-선회절분석결과다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비가 1.5인 경우에 이티탄산칼륨만의 회절선이 나타나고 있으며, 2.0과 2.3의 경우에는 이티탄산칼륨과 사티탄산칼륨이 공존하고 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 2.5이상에서는 육티탄산칼륨의 회절선이 나타나기 시작하고 이는 몰비가 증가함에 따라 상대적으로 증가되는 것을 볼 수 있다. 따라서 팔티탄산칼륨을 합성하기 위해서는 층상구조의

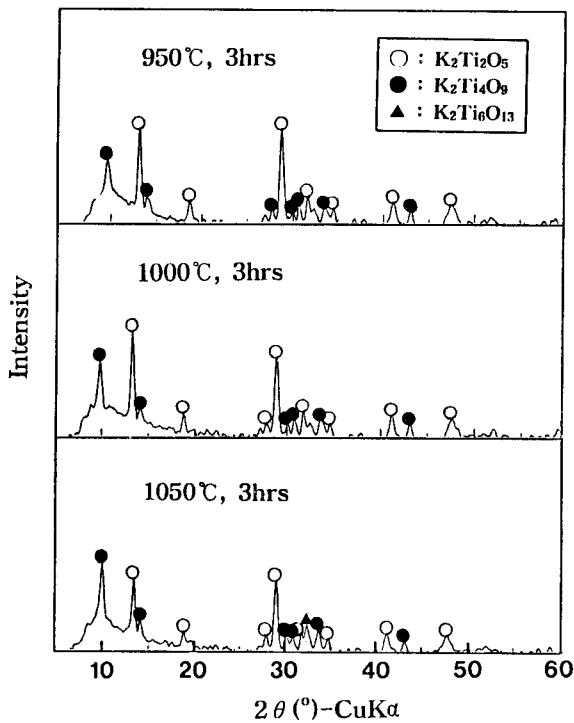


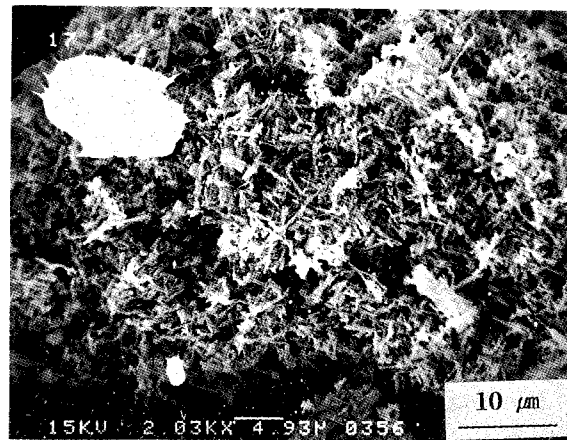
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of initial product for the investigation of the effect of reaction temperature(Fixed cond. : $TiO_2/K_2O = 2.0$).

사티탄산칼륨을 출발물질로 사용하는 것이 효율적이다. 그러나 터널구조를 갖는 안정한 육티탄산칼륨이 형성되면 다른 상으로 전이가 이루어지지 않으므로 육티탄산칼륨의 회절선이 나타나지 않는 2.0과 2.3의 경우가 사티탄산칼륨의 합성에 적절할 것이다.

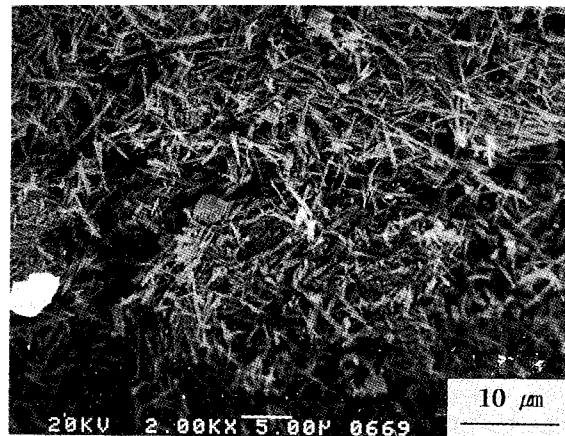
그리고 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비 2.0의 조건에서 반응 온도에 대한 영향을 알아보기 위한 Fig. 5의 초생상에 대한 X-선회절분석 결과를 볼 때 1050 °C, 3시간의 경우에는 일부 육티탄산칼륨의 회절선이 나타나고 있으므로 반응온도는 1050 °C 이하가 적절할 것이다.

Fig. 6은 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비 2.0의 조건에서 반응 온도와 반응시간에 대한 영향을 조사하기 위한 초생상의 전자현미경 사진이다. Fig. 6에 나타난 것처럼 반응 온도를 1050 °C 이하인 950 °C, 1000 °C에서 3시간 동안 반응시킨 경우 모두 섬유상의 길이가 5 μm 이하의 단 섬유상이 얻어지는 것을 볼 수 있다. 그러나 1000 °C, 3시간의 경우 단 섬유상이지만 비교적 균일한 섬유상을 나타내고 있는 것을 볼 수 있으므로 반응 온도는 1000 °C, 반응시간은 3시간이 적절하였다.

앞서의 조건으로 합성된 섬유상은 단섬유의 형태를 나타냈으므로 섬유상의 길이를 증가시키기 위해 서냉속



(a) 950 °C, 3 hrs



(b) 1000 °C, 3 hrs

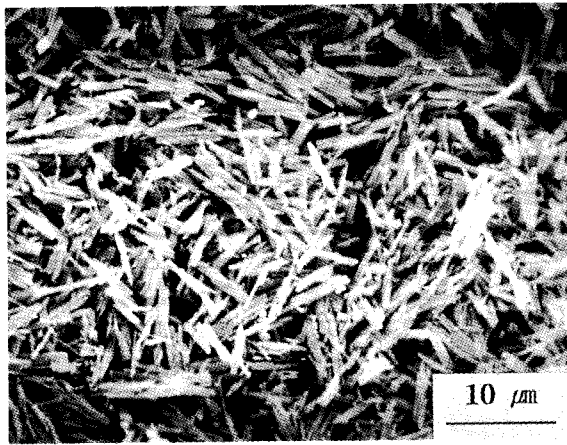
Fig. 6. Scanning electron micrographs of initial products for the investigation of the effect of reaction temperature(Fixed cond. : $TiO_2/K_2O = 2.0$).

도를 변화시키면서 서냉속도에 따른 영향을 살펴보았다.

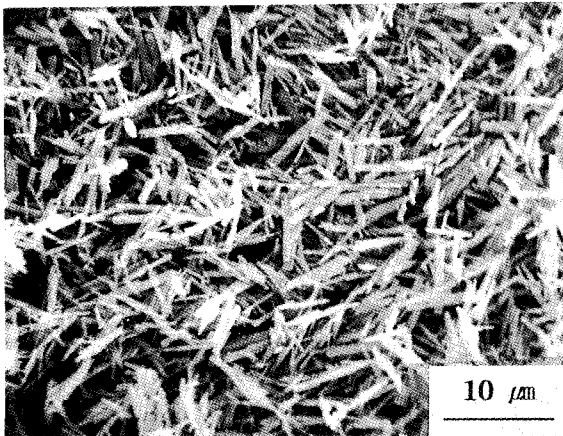
Fig. 7은 반응 온도로부터 900 °C까지 0.5~5 °C/min로 서냉속도를 변화시키면서 그 변화를 살펴본 것으로 서냉속도가 증가할수록 섬유상이 성장된 것을 볼 수 있으며, 서냉속도가 0.5 °C/min인 경우 10 μm 정도의 섬유상이 얻어지는 것을 볼 수 있다. 따라서 서냉속도를 0.5 °C/min로 하여 이후의 실험을 진행하였다.

4.2. 중간상인 사티탄산칼륨의 합성

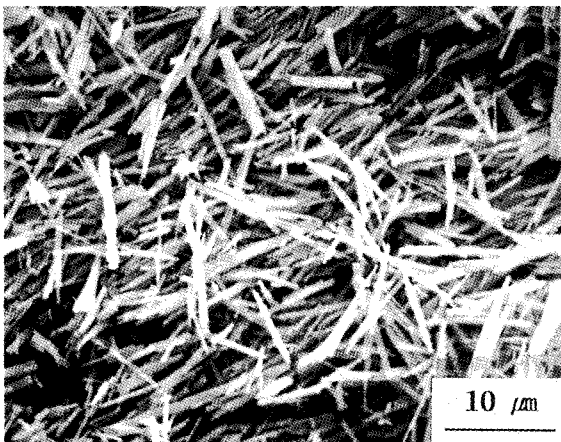
Fig. 8은 중간상인 사티탄산칼륨을 얻기 위하여 여러 가지 몰비의 조건에서 합성한 초생상을 비등수로 10시간 처리하여 얻은 중간상의 X-선회절분석결과다. 비등수 처리하여 건조한 건조상의 경우 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비 2.0의 경우에서 사티탄산칼륨만의 회절선이 나



slow cooling rate of 5 °C/min



slow cooling rate of 1 °C/min



slow cooling rate of 0.5 °C/min

Fig. 7. Scanning electron micrographs of initial products for the investigation of the effect of various slow cooling rate(Fixed cond.:Rxn. Temp.: 1000 °C, Rxn. Time: 3 hrs, $TiO_2/K_2O = 2.0$).

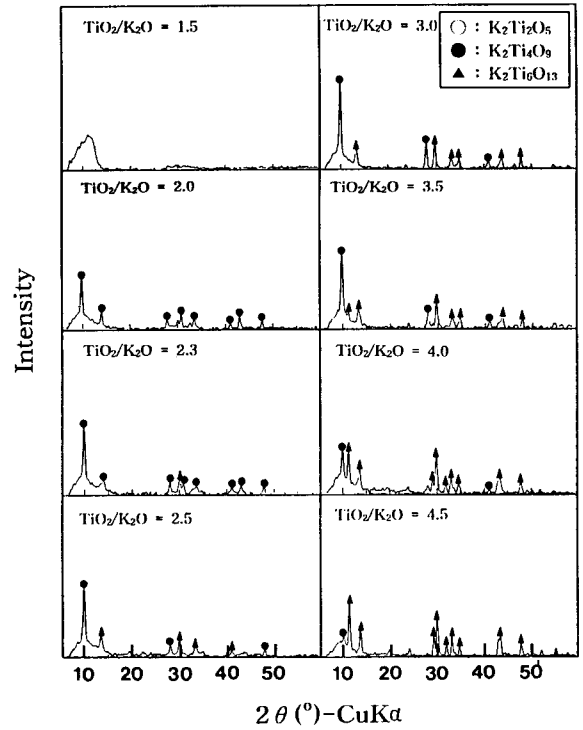


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of intermediate product for the investigation of the effect of TiO_2 mole ratio to K_2O (Fixed cond.: Rxn.: 1000 °C, Rxn. Time: 3 hrs).

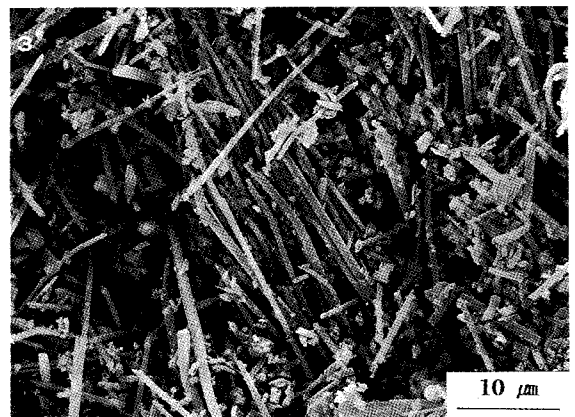


Fig. 9. Scanning electron micrograph of intermediate product($K_2Ti_4O_9$).

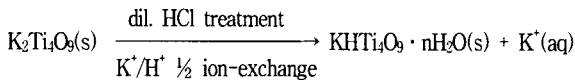
타는 것을 볼 수 있으므로 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비는 2.0이 가장 적절하였다. Fig. 9는 앞서의 결과로부터 얻어진 반응몰비 2.0, 반응 온도 1000 °C, 반응시간 3시간 그리고 서냉속도 0.5 °C/min의 조건으로 합성하여 얻은 초생상을 비등수 처리하여 얻은 사티탄산칼륨의 전자현미경 사진으로 섬유상의 길이가 10~15 μm 정도인 것을 알 수 있다.

4.3. 이온교환에 의한 팔티탄산칼륨의 합성

팔티탄산칼륨은 층상 구조를 이루고 있는 사티탄산칼륨의 $[Ti_4O_9^{2-}]_n$ 을 Host 물질로 하여 층과 층 사이에 있는 K^+ 이온과 Guest 물질로 작용하는 H^+ 이온을 이온 교환하여 K^+ 와 H^+ 이온을 1/2 만큼 치환함으로 $2KHTi_4O_9 \cdot nH_2O$ 를 제조하고 이를 열처리하여 $(2n+1)H_2O$ 를 제거시켜서 $K_2Ti_8O_{17}$ 의 섬유상을 얻을 수 있다. 그러나 이러한 새로운 형태의 화합물을 만들기 위해서는 Host 물질에서 $[Ti_4O_9^{2-}]_n$ 의 골격을 그대로 유지하면서 이온이 치환되어야 하므로 산농도와 시간이 매우 중요할 것이며, 치환되어진 후 열처리를 통해 터널구조의 팔티탄산칼륨을 얻기 위해서는 열처리에 대한 시간과 온도도 매우 중요할 것이다. 따라서 우선 산처리에 대한 조건을 살펴보았다.

4.3.1. 산처리에 의한 $KHTi_4O_9 \cdot nH_2O$ 의 합성

Fig. 10은 팔티탄산칼륨을 얻기 위하여 앞서의 조건에서 합성된 중간상을 여러 가지 산 농도에서 산 처리한 후 얻어진 ICP 분석 결과다. Fig. 10에 나타난 것과 같이 0.005 M의 염산으로 30분 동안 교환하였을 경우가 팔티탄산칼륨을 얻기 위한 조건인 칼륨이온이 50% 추출된 경우에 해당됨을 알 수 있다.



이 때 칼륨이온이 50% 추출된 $2KHTi_4O_9 \cdot nH_2O$ 는 열처리에 의해 $(2n+1)H_2O$ 만큼의 수분을 제거시키므로 안정한 터널 구조를 갖는 팔티탄산칼륨을 얻을 수 있을 것이다.

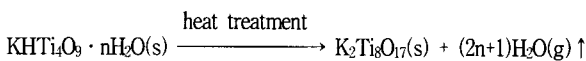


Fig. 11은 이러한 팔티탄산칼륨을 합성하기 위한 열적 거동을 알아보기 위한 TGA 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 11에 나타난 것과 같이 400 °C 이하에서 7.298%의 중량감소곡선을 나타내고 있으며, 이는 $2KHTi_4O_9 \cdot nH_2O$ 중에 부착된 흡착수와 층과 층사이에 존재하는 결정수 $[(2n+1)H_2O]$ 가 빠져나옴으로 인한 수분의 감량 곡선으로 사료된다. 또한 이때 빠져나온 수분의 양을 다음 식 (2)에 의해 계산해서 n값을 결정하면 1.1이 되므로 $2KHTi_4O_9 \cdot nH_2O$ 에 대한 화학 반응식은 $2KHTi_4O_9 \cdot 1.1H_2O$ 가 될 것이다.

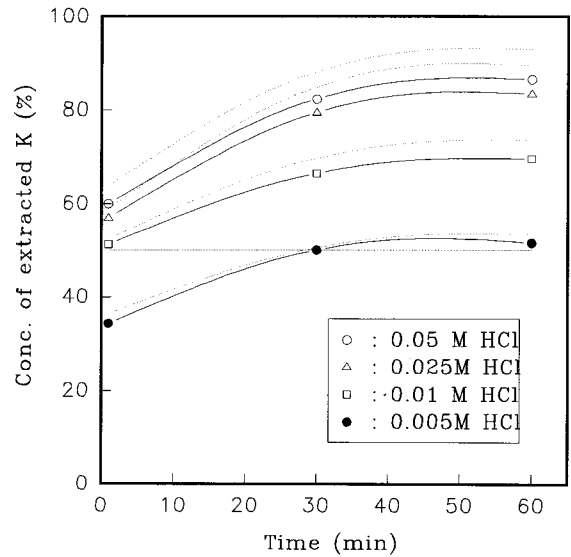


Fig. 10. Effect of acid treatment for the synthesis of $K_2Ti_8O_{17}$ whisker. (—): rutile sand, (---): reagent).

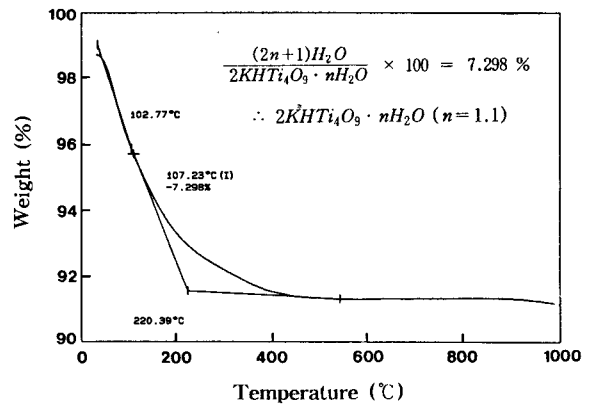


Fig. 11. T.G.A curve of $KHTi_4O_9 \cdot nH_2O$ synthesized by the ion-exchange reaction.

$$\frac{(2n+1)H_2O}{2KHTi_4O_9 \cdot nH_2O} \times 100 = 7.298\% \quad (2)$$

4.3.2. 열처리에 의한 팔티탄산칼륨의 합성

Fig. 12는 팔티탄산칼륨을 제조하기 위하여 $KHTi_4O_9 \cdot nH_2O$ 상을 여러 가지 온도 조건에서 열처리하여 얻은 X-선회절분석결과로 $K_2Ti_8O_{17}$ 은 400에서 600 °C까지 그 회절선이 나타나고 있으며, 700 °C까지 $K_2Ti_8O_{17}$ 의 섬유상을 그대로 유지하다가 그 이상의 온도에서 서서히 육티탄산칼륨의 회절선과 함께 일부 anatase형의 TiO_2 로 분해가 일어나며, 800 °C 이상에서는 높은 온도로 인하여 $K_2Ti_6O_{13}$ 과 rutile 형의 TiO_2 로 분해가 일어나고 있는

- 1023 (1980).
2. T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *ibid.*, 957 (1981).
 3. Y. Fujiki and Y. Komatsu, T. Sasaki, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **94**, 313 (1986).
 4. T. Sasaki and Y. Fugiki, *セラシツラヌ*, **27**, 432 (1992).
 5. Y. Fugiki and T. Mitsuhashi, *セラシツラヌ*, **19**, 200 (1984).
 6. Y. Fujiki and F. Izumi, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **85**, 155 (1977).
 7. T. Shimizu et al, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **85**, Japan, 2567 (1977).
 8. T. Shimizu et al, *Yogyo-kyokai-shi* **86**, Japan, 339 (1978).
 9. 이철태, 최응수, 김영명, *공업화학*, **5**, 160 (1994).
 10. 이철태, 이진식, 김성원, 권궁택, 김영명, *공업화학*, **5**, 478 (1994).
 11. 이철태, 이진식, 이상문, 박용성, *공업화학*, **6**, 997 (1995).
 12. 部光雄, *セラミックス*, **27**, 398 (1992).
 13. S. Anderson and A. D. Wadsley, *Nature*, **187**, 499 (1960).
 14. M. Watanabe and E. Watanabe, *J. Solid Chem.*, **32**, 233 (1980).
 15. J. Patarin and R. Marchand, *C. R. Acad. Sci. Paris. Ser. II*, **300**, 667 (1985).