

Hydrous Titanium Dioxide로부터 H^+/Na^+ 의 이온교환에 의한 티탄산나트륨의 합성 및 상전이

이진식[†] · 송연호* · 이철태

단국대학교 공과대학 화학공학과, *조선대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 3월 24일 접수, 1998년 6월 10일 채택)

The Synthesis of Sodium Titanate by the Ion Exchange of H^+/Na^+ from Hydrous Titanium Dioxide and its Phase Transition

Jin-Sik Lee[†], Yon-Ho Song*, and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea
(Received March 24, 1998; accepted June 10, 1998)

요약: 섬유상의 $Na_xTi_nO_{2n-1}$ 는 층상구조의 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 에 대한 H^+/Na^+ 의 이온교환에 의해서 합성되었다. 이온교환 반응은 0.5~2.0 M NaOH 용액에서 이루어졌으며, 2.0 M NaOH의 용액에서 이온교환할 때 73%가 치환되었다. 이 때 길이가 약 10~20 μm 이고 직경이 약 0.7 μm 인 비교적 균일한 형태의 섬유상을 얻을 수 있었다. 그리고 층상구조의 티탄산나트륨에 대한 상전이는 열분석을 통해 확인하였으며, 이 결과 $Na_xTi_nO_{2n-1}$ 섬유는 200~600 °C의 온도에서 $Na_2Ti_6O_{13}$ 과 TiO_2 로 분해되었다.

Abstract: Fibrous $Na_xTi_nO_{2n-1}$ whisker was prepared by H^+/Na^+ ion-exchange on layered hydrous titanium dioxide ($H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$). The ion-exchange reaction was proceeded at 0.5~2.0 M NaOH solution. In the ion-exchange at 2.0 M NaOH solution, 73% of sodium was exchanged and the prepared $Na_xTi_nO_{2n-1}$ whisker was a fibrous crystal of about 10~20 μm of length and about 0.7 μm of diameter. The phase transition of the ion-exchange phases identified by the thermal analysis. The result showed that the $Na_xTi_nO_{2n-1}$ whisker was decomposed into $Na_2Ti_6O_{13}$ and TiO_2 in the temperature of 200~600 °C.

Key words: Sodium Titanate Whisker, Ion Exchange Reaction, Phase Transition

1. 서 론

섬유상의 티타네이트는 구조적으로 매우 안정하며 기계적 강도가 높고 내열성 및 내식성 등의 화학적 안정성이 좋기 때문에 강화, 보강, 마찰재와 열저항 및 단열재를 비롯하여 촉매 기질재료 등의 많은 용도로 사용이 가능하다[1,2]. 이러한 티타네이트 가운데 티탄산칼륨 ($K_2Ti_4O_9$, $K_2Ti_6O_{13}$ 그리고 $K_2Ti_8O_{17}$)은 이온교환재 및 비석면 마찰재로 사용하기 위한 연구가 이루어지고 있으나 다른 알칼리 금속 티타네이트에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다[3-7]. 특히 $M_2Ti_nO_{2n-1}$ (M : alkali metal, $1 \leq n \leq 8$)의 일반적인 화학적 조성식을 갖는 알칼리 금속 티타네이트 가운데 티탄산나트륨 ($Na_xTi_nO_{2n-1}$)은 n 이 3과 4일 때 층상구조를 갖고 있으며 n 이 6과 8인 경우 안정한 터널구조를 갖고 있어서 티탄산칼륨과 마찬가지로 내열성과 내식성 등의 화학적 안정성이 우수하고 구조 내에 나트륨 이온이 mobility를 갖고 있어서 이온전도체로서 이용이 가능하고 실온에서 전자전도도가 $10^2 \sim 10^1$ S/cm로 반도체 전극 등의 다양한 분야에도 활용이 가능하므로 이를 효과적으로 합성하기 위한 연구가 필요하다[8,9]. 이러한 티탄산나트륨을 합성하기 위한 기존의

합성 방법을 살펴보면 결정 형태를 갖는 티탄산나트륨은 900~1,300 °C의 고온에서 48시간 동안 소성하여 합성하였으며[10], 섬유상 형태는 $Tl_2Ti_4O_9$ 를 합성하여 NaCl과 함께 10^2 torr에서 460 °C로 수열합성에 의해 합성하였다[11]. 그렇지만 이러한 합성 방법으로는 적합한 섬유상의 티탄산나트륨을 합성할 수 없으며, 섬유상의 길이와 나트륨의 치환량을 조절할 수 없다. 그러나 티탄산나트륨을 이온교환을 이용하여 합성하면 섬유상의 형태를 조절이 가능하며 나트륨 이온의 치환량을 조절할 수 있으므로 합성 조건에 따른 여러 가지 특성 변화를 통해서 저온에서 사용할 수 있는 이온전도체 뿐만 아니라 새로운 용도로의 활용을 기대할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 효과적으로 티탄산나트륨을 합성하기 위해서 전보[5]에서 합성한 층상구조의 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 로부터 층간에 있는 H^+ 를 H_3O^+ 와 나트륨 이온으로 이온 교환시켜서 섬유상 티탄산나트륨의 효과적인 합성방법을 시도하고 아울러 이온교환된 섬유상 티탄산나트륨의 열처리 온도의 변화에 따른 상전이를 나트륨 이온의 치환량에 따라 고찰하여 여러 가지 용도로 사용하기 위한 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 이론적 고찰

섬유상의 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 는 층상 구조를 이루고 있어서 층간에 있

[†] 주 저자 (e-mail: chult823@ns.dankook.ac.kr)

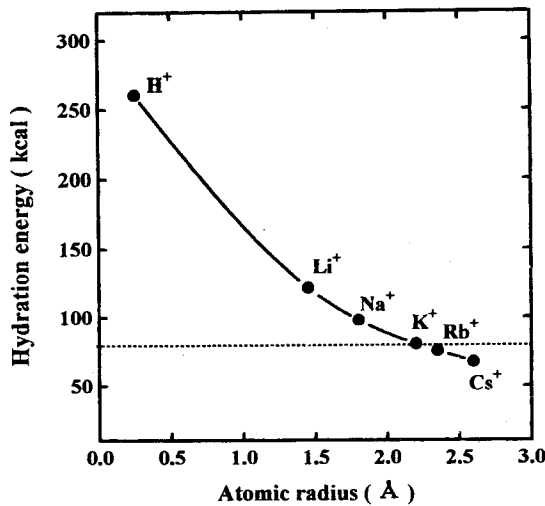


Figure 1. Hydration energy vs. atomic radius for the exchange reaction of various ions[12].

는 H⁺ 이온과 여러 가지 금속이온들의 치환이 가능하므로 H⁺/Na⁺의 이온교환을 통해서 Na_xTi₄O₉를 얻을 수 있다. 이 때 이온교환에 의한 치환량은 이온교환 시간과 이온교환 용액의 농도 및 pH 등에 의해 변화된다. 그러나 일정한 농도의 알칼리금속 이온이 포함된 수용액에서 이온교환이 이루어질 때 각각의 이온들에 대한 수화에너지가 다르기 때문에 섬유상의 층간에 H₃O⁺가 존재할 수 있으며 이는 금속이온의 치환량 및 층상구조의 층간거리에 영향을 미칠 수 있으므로 이를 Figure 1의 여러 가지 금속 이온들에 대한 원자 반경과 수화에너지를 통해서 살펴보았다[12]. Figure 1에 나타난 것처럼 원자 반경이 증가됨에 따라 상대적으로 수화에너지가 감소되고 있는 것을 볼 수 있으며 이때 수소 이온의 수화에너지가 260.5 kcal로 나트륨 이온의 수화에너지인 98.2 kcal보다 상대적으로 큰 값을 갖고 있어서 층간에 존재하는 H⁺이온과 H₂O의 결합으로 H₃O⁺가 일부 존재하게 되므로 H⁺와 Na⁺의 이온교환이 100% 이루어지지 않고 치환할 수 있는 이온이 포함된 용액의 물농도와 이온교환 시간 등에 따라서 그 치환량이 최대한 만큼 변하게 될 것이다[9]. 또한 이온 교환될 때 나트륨 이온과 함께 층간에는 H₃O⁺의 형성으로 층간 거리를 나타내는 d₂₀₀가 물분자보다 큰 2.8Å 이상이 될 것이며 이는 상대적으로 수소 이온보다 큰 이온 반경을 갖는 나트륨이온의 치환량이 많아지게 되면 보다 큰 d₂₀₀ 값을 나타낼 수 있을 것이다.

따라서 치환된 Na_xH_{2-x}Ti₄O₉ · nH₂O를 열처리할 경우 층간에 존재하는 H₃O⁺가 감소됨으로 층간거리가 감소하고 열처리 온도의 변화에 따라서 층상구조에서 터널구조로 구조변화가 나타나게 되므로 열처리 온도에 따른 영향을 고찰함으로써 열적거동에 따른 상변화를 확인할 수 있을 것이다.

3. 실험

시약용 K₂CO₃ (99.5%)와 TiO₂ (99.5%)를 사용하여 1050 °C, 3시간 교반시킨 후 비등수로 10시간 처리하여 층상구조인 K₂Ti₄O₉를 합성하였다. 이를 일정한 농도의 염산으로 산처리하여 H₂Ti₄O₉ · H₂O를 합성하였다[5]. 그리고 합성된 H₂Ti₄O₉ · nH₂O를 0.1~2.0 M의 NaOH 용액에서 5~15일간 교반시키면서 이온 교환하여 섬유상 형태의 Na_xTi_nO_{2n-1}를 합성하였으며, 합성된 Na_xTi_nO_{2n-1}를 ICP [Baird, PSX-18, USA]와 EDS [Link, 10-85S, Netheland]를 사용하

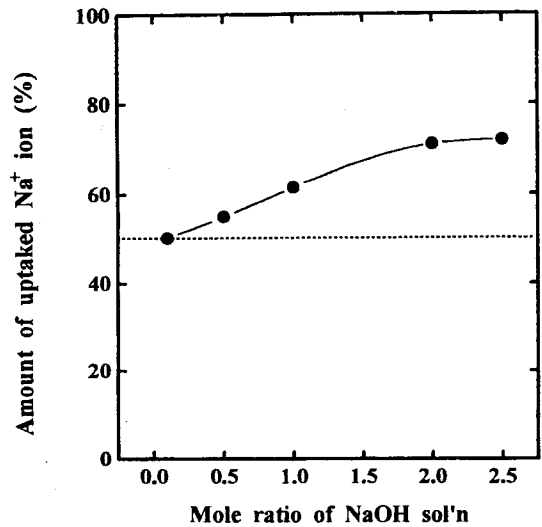


Figure 2. Effect of mole concentration of NaOH solution for the ion exchange of sodium and hydrogen ion.

여 성분을 분석하였고 TGA [TA, DSC2100, USA]를 통해 열적거동을 조사하였다. 또한 이온교환에 의해 얻어진 Na_xTi_nO_{2n-1} 섬유를 열처리한 후 상변화는 X선 회절 분석 [Rigaku, Japan]를 통해서 확인하였으며, SEM을 통해서 그 형태를 살펴보았다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 이온 교환에 의한 Na_xH_{2-x}Ti₄O₉ · nH₂O의 제조

섬유상의 티탄산나트륨을 합성하기 위해서 먼저 이온교환에 적합한 H₂Ti₄O₉ · nH₂O를 전보[5]의 합성 조건으로 합성하고 이를 0.1~2.5 M의 NaOH 용액에서 일정 시간 동안 교반하면서 H⁺/Na⁺를 이온 교환하여 섬유상 형태의 Na_xH_{2-x}Ti₄O₉ · nH₂O를 합성하였다. Figure 2는 이온 교환된 나트륨 이온의 양을 확인하기 위해서 0.1~2.0 M의 NaOH 용액에서 H⁺/Na⁺를 이온 교환한 다음 수세한 후 건조하여 얻어진 섬유상을 시료 1 g당 1~3 mL의 불산에 녹여서 ICP로 나트륨 이온을 분석한 결과를 나타낸 것이다. Figure 2에 나타난 것처럼 0.1 M의 NaOH 용액에서 15일 동안 교반시키면서 이온 교환할 경우 나트륨 이온이 수소 이온과 50%가 치환된 것을 볼 수 있으며 NaOH 용액의 농도가 높을수록 상대적으로 나트륨 이온의 치환량이 증가된 것을 알 수 있다. 또한 NaOH 용액의 물농도가 2.0일 경우 73%가 치환된 것을 볼 수 있으며, NaOH 용액의 농도가 2.0 M 이상에서는 나트륨 이온의 치환량이 거의 일정한 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 수소이온의 수화에너지가 나트륨 이온보다 크기 때문에 나트륨 이온의 치환과 함께 H₃O⁺가 존재하기 때문에 완전히 치환되지 않은 것으로 사료된다. 또한 강알칼리 용액에서 이온 교환하였기 때문에 섬유상의 골격을 이루는 [Ti₄O₉]²⁻의 일부가 용해될 수 있으며, 이를 확인하기 위해서 용액 중의 Ti의 농도를 ICP로 분석하고 이 결과를 Figure 3에 나타냈다. Figure 3은 이온 교환 후 이온교환 용액 중으로 빠져나온 Ti의 추출량을 나타낸 것으로 0.5 M 이하의 NaOH 용액에서 이온교환할 경우 Ti가 용해되지 않지만 1.0 M의 NaOH 용액에서 이온 교환할 때는 섬유상 골격을 이루는 [Ti₄O₉]²⁻의 일부인 30%의 Ti가 추출되었으며, 2.0 M의 NaOH 용액에서 이온 교환한 것은 43%의 Ti가 추출된 것을 알 수 있다. 이상의 결과로 볼 때 NaOH 용액의 농도가 높을수록 이온 교환량이 증가되었으나 용액의 농도가 높을 경우 섬유상의 일부가 용

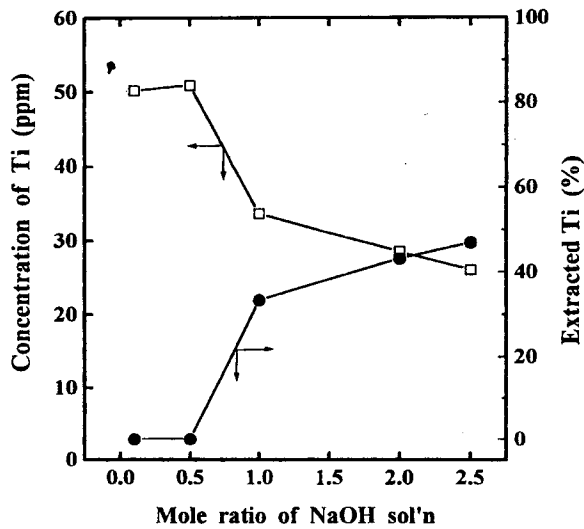


Figure 3. Extraction of Ti component from $H_2Ti_4O_9$ by ion exchange at various mole concentration of NaOH solution.

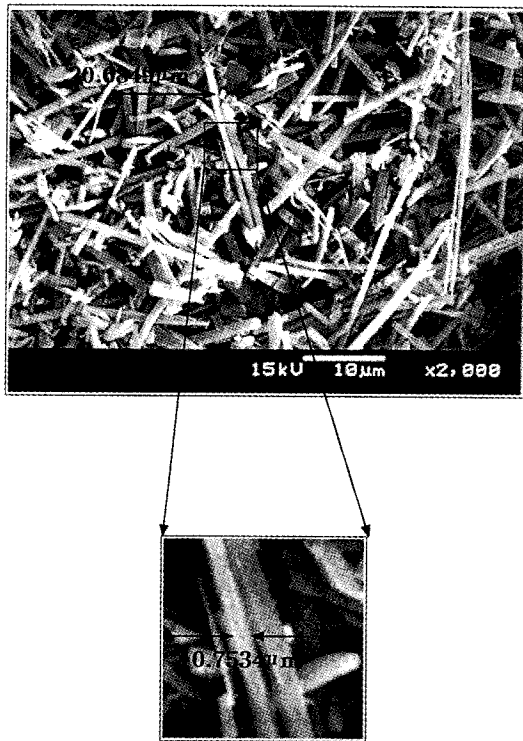


Figure 4. Scanning electron micrograph of the $Na_xTi_nO_{2n-1}$ whisker obtained by ion exchange of Na^+/H^+ ion for 15 days at 2 M NaOH solution.

해된 것을 볼 수 있다.

그러나 Figure 4의 전자현미경 사진을 보면 2.0 M의 NaOH 용액에서 이온교환한 다음 얻어진 섬유상의 길이는 약 10~20 μm 로 비교적 균일한 형태를 나타내고 있으며, 섬유상의 직경이 약 0.7 μm 로 Ti의 용해로 인한 영향은 크지 않을 것이다. 따라서 여러 가지 농도의 NaOH 용액에서 이온 교환한 티탄산나트륨을 확인하기 위해서 IR와 XRD를 통하여 자세히 살펴보았다.

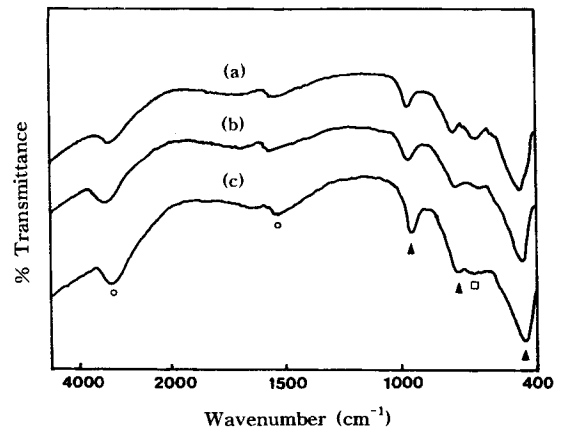


Figure 5. Infrared spectra of $Na_xTi_nO_{2n-1}$ obtained by ion exchange of Na^+/H^+ ion at various mole ratio of NaOH solution. ((a) 0.5 M NaOH sol'n, 15 day, (b) 1.0 M NaOH sol'n, 15 day, (c) 2.0 M NaOH sol'n, 15 day)

4.2. 이온 교환에 의해 합성된 $Na_xH_{2-x}Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 의 특성

Figure 5는 0.5~2.0 M의 NaOH 용액에서 이온 교환한 다음 얻어진 $Na_xH_{2-x}Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. Figure 5에 나타난 것처럼 400~600 cm^{-1} 과 700~800 cm^{-1} , 그리고 1000~1100 cm^{-1} 에서 Na-Ti-O의 특성 peak가 나타나고 있으며, 약 600 cm^{-1} 에서 Ti-O의 특성 peak가 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 1400~1500 cm^{-1} 과 2700~3600 cm^{-1} 에서 H_2O 나 OH의 신축진동에 의한 peak가 나타나고 있는 것을 볼 수 있으며, 이러한 peak들은 0.5~2.0 M의 NaOH 용액에서 이온 교환할 때 모두 같은 경향을 나타내고 있다[13]. 이와 같이 이온교환에 의해 합성된 생성물을 자세히 알아보기 위해서 X-선 회절분석 결과를 살펴보았으며, Figure 6은 이 결과를 나타낸 것이다. Figure 6에서 볼 수 있는 것처럼 이온교환 용액인 NaOH 용액의 농도가 증가할수록 섬유상의 층간거리인 d_{200} 가 8.768 Å에서 10.906 Å으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이러한 결과로 볼 때 일부 부착수와 함께 $Na_xTi_4O_9$ 의 층간에 H_2O 가 존재하는 것을 알 수 있다. 그리고 NaOH용액의 농도가 1.0 M 이상에서는 섬유상의 골격을 이루는 $[Ti_4O_9]^{2-}$ 의 일부가 용해됨으로 인해서 $Na_xTi_4O_9$ 과 동일한 층상구조를 갖는 $Na_2Ti_3O_7$ 의 peak가 나타나고 있으며, 이는 2.0 M NaOH 용액에서 이온교환할 경우 상대적으로 강하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

따라서 이상의 결과를 종합해 볼 때 $Na_xTi_nO_{2n-1}$ 의 섬유상 내부에 나트륨 이온과 함께 수소 이온 및 H_2O 의 양이 증가됨으로 섬유상의 층간거리가 증가하게 되고 NaOH의 농도가 높아지게 되면 Figure 3에 나타난 것처럼 섬유상의 골격을 이루는 $[Ti_4O_9]^{2-}$ 의 일부가 빠져나옴으로 $Na_xTi_4O_9$ 과 함께 $Na_2Ti_3O_7$ 이 나타나게 된다. 이것을 EDS 분석결과를 통해서 확인하였으며, Figure 7은 이 결과를 나타낸 것으로 2.0 M의 NaOH 용액에서 이온교환할 경우 TiO_2/Na_2O 에 대한 몰비가 2.84로 이론적인 몰비인 4.0보다 적게 나타나고 있는 것으로 볼 때 이는 TiO_2 의 일부가 용해됨으로 섬유상이 층상구조의 $Na_xTi_4O_9$ 과 $Na_2Ti_3O_7$ 로 존재하고 있음을 알 수 있다.

또한 섬유상 표면과 층간에 존재하는 수분에 대해서는 80 $^{\circ}C$ 의 vacuum dry oven에서 건조하여 그 변화를 살펴보았다. Figure 8은 10시간 동안 충분히 건조한 건조상의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 8에 나타난 것처럼 건조한 후 표면에 존재하는 수분과 일부 층간에 존재하는 수분의 증발로 인해서 층간거리 d_{200} 가 8.66~8.58 Å으로 크게 감소된 것을 볼 수 있다. 이러한 섬유상

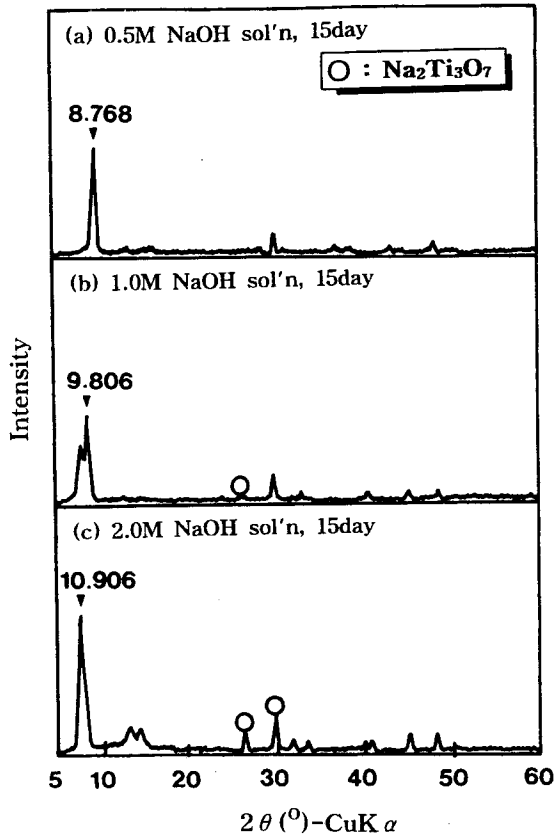


Figure 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ obtained by ion exchange of Na^+/H^+ ion at various mole ratio of NaOH solution.

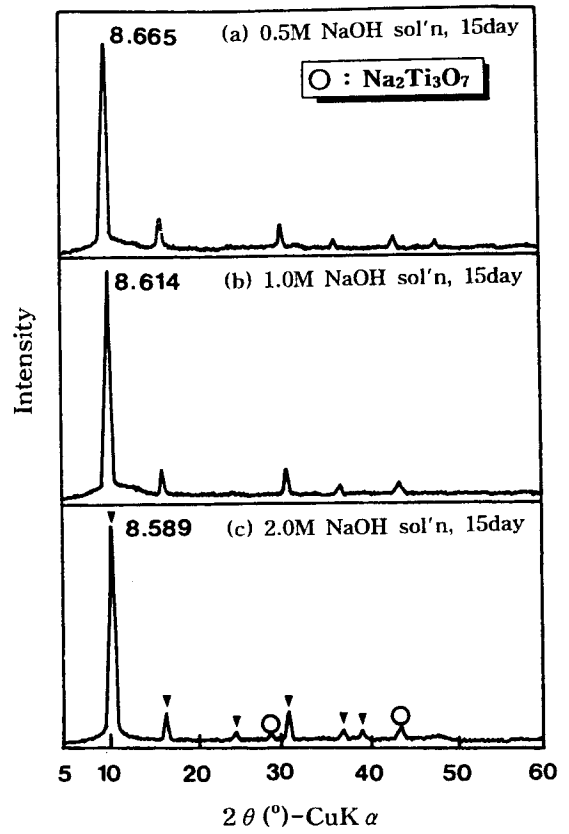
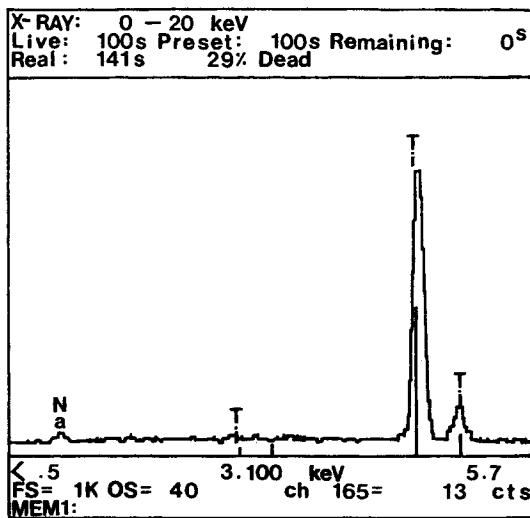


Figure 8. X-ray diffraction patterns of the dried product of $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ obtained by ion exchange at various mole ratio of NaOH solution. (Drying time : 10 hrs, drying temp. : 80 °C)



Element	Na ₂ O	TiO ₂	remarks
%	21.46	78.54	mole ratio of TiO ₂ /Na ₂ O=2.84

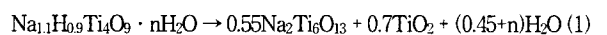
Figure 7. Energy dispersive spectrum of the $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ obtained by ion exchange of Na^+/H^+ ion for 15 days at 2 M NaOH solution.

의 티탄산나트륨 ($\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$)은 건조한 후 열처리를 통해 각각의 처리 조건에 따라 층상구조의 티탄산나트륨에서 안정한 터널구조의 티탄산나트륨으로 상전이할 수 있으므로 소성 조건에 따른 상변화를 살펴보았다.

4.3. $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 의 열처리에 의한 상전이

건조된 섬유상 형태의 $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 는 층상구조를 갖고 있어서 일정 온도에서 열처리하게 되면 터널구조로 상전이가 된다. 이를 열분석을 통해서 확인하였으며, Figure 9~11은 0.5~2.0 M NaOH 용액에서 15일 동안 이온교환한 다음 건조해서 얻어진 $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 의 TGA 곡선이다. Figure 9의 0.5 M NaOH 용액에서 이온 교환한 것은 600 °C 이하에서 두 단계의 중량 감소 곡선으로 인해서 6.19%의 중량감소가 나타나고 있는 것을 볼 수 있으며, 이 때 나타나는 중량감소 곡선은 층간에 존재하는 H_2O 가 빠져나옴으로 인한 중량감소 곡선으로 600 °C까지 계속적으로 두 단계에 걸쳐 나타나는 것을 알 수 있다.

또한 이 경우 Figure 2의 ICP 분석 결과에 의해 얻어진 것을 정량적으로 나타내서 정리한 조성식인 $\text{Na}_{1.1}\text{H}_{0.9}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 이 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 로 상전이가 일어나게 되며, 이러한 결과로부터 얻어진 반응식은 (1)과 같다.



이 때 n은 0.85로 1.3 M에 해당하는 수분이 증발되고 터널구조의 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 으로 상전이가 나타나는 것으로 사료된다.

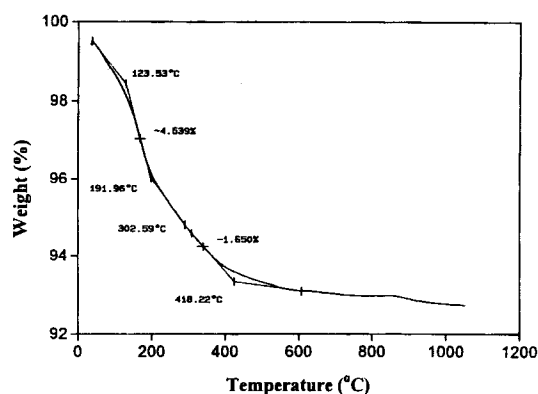


Figure 9. TGA curve on the dried product of $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ obtained by ion exchange for 15 days at 0.5 M NaOH solution.

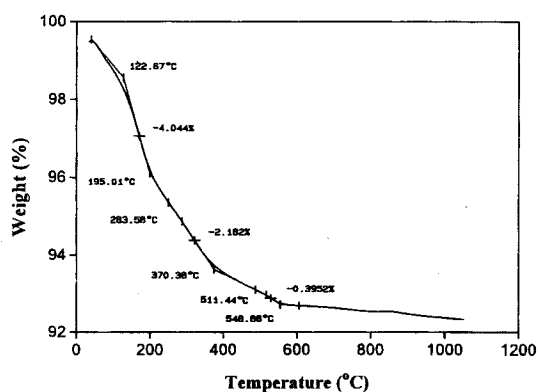


Figure 10. TGA curve on the dried product of $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ obtained by ion exchange for 15 days at 1.0 M NaOH solution.

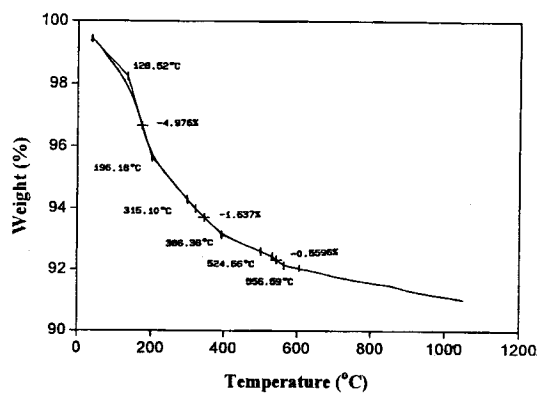


Figure 11. TGA curve on the dried product of $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ obtained by ion exchange for 15 days at 2.0 M NaOH solution.

그렇지만 1.0 M NaOH 용액에서 이온 교환한 티탄산나트륨의 TGA 곡선인 Figure 10을 보면 600 °C 이하에서 6.62%의 세 단계의 중량 감소 곡선이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 Figure 6의 X-선 회절분석 결과에 나타난 것처럼 앞서의 경우와 달리 섬유상 골격을 이루는 $[\text{Ti}_4\text{O}_9]_n$ 의 일부가 용해됨으로 인해서 $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_9$ 과 함께 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 이 나타나게 되고 이 두가지 형태의 층상구조를 갖는 티탄산나트륨이 터널구조의 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 으로 상전이가 일어나게 되기 때문에 사료되며, 이 반응식은 식 (2)와 식 (3)과

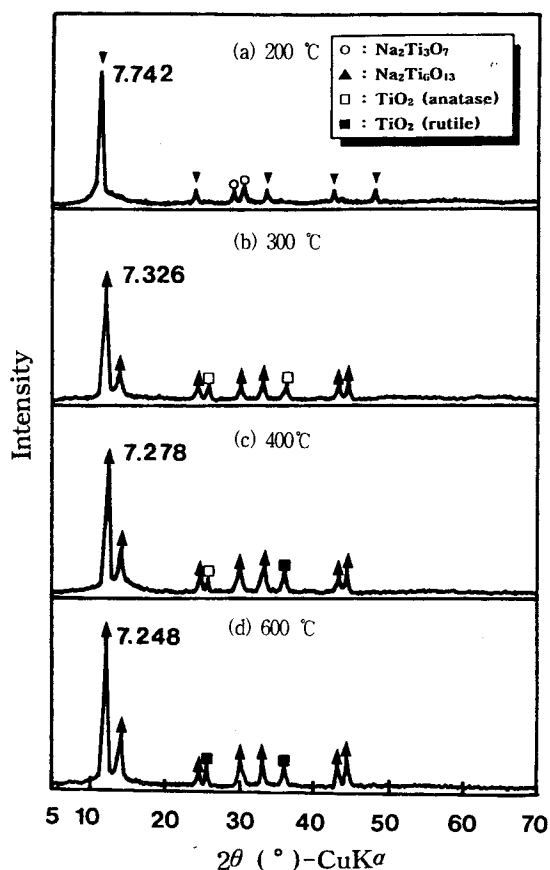
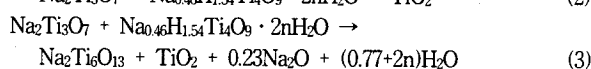
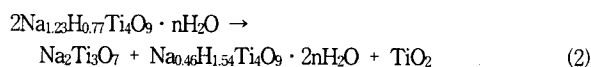
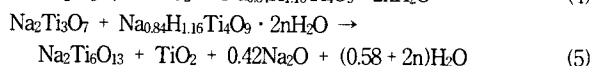
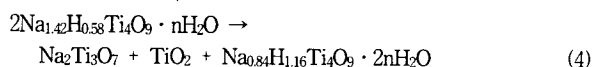


Figure 12. X-ray diffraction patterns on the dried product for the investigation of phase transition by the heat treatment of $\text{Na}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ whisker.

과 같이 나타낼 수 있다.



이 때 n은 1.02로 2.81 M에 해당하는 수분의 발생으로 0.5 M NaOH 용액에서 이온 교환한 경우보다 많은 양의 수분이 발생되는 것을 알 수 있다. 또한 2.0 M NaOH 용액에서 이온교환할 경우 앞서의 두 경우보다 큰 7.17%의 중량 감소 곡선이 나타나고 있으며, 이는 다음의 식 (4)와 식 (5)에서 알 수 있는 것처럼 n이 1.27로 3.12 M에 해당하는 수분의 발생으로 층간에 나트륨 이온과 함께 H_3O^+ 가 많이 삽입되어 있으므로 600 °C 이하에서 이러한 H_3O^+ 의 발생으로 인해서 상대적으로 중량감소가 크게 나타나고 있는 것으로 사료된다.



또한 이러한 중량감소로 나타나는 상전이는 앞서의 1.0 M NaOH 용액에서 이온교환한 것과 마찬가지로 $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_9$ 과 함께 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 이 존재하고 온도가 올라감에 따라서 두 가지 형태의 층상구조를

갖는 티탄산나트륨이 터널구조의 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 으로 상전이 됨으로 세 단계의 중량 감소 곡선이 나타나고 있다. 따라서 이러한 티탄산나트륨의 상전이를 열처리 온도에 따라서 조사하기 위해서 X-선 회절분석결과를 통해 살펴보았다. Figure 12는 2.0 M NaOH 용액에서 이온교환한 티탄산나트륨을 건조한 후 200~600 °C의 온도로 3 시간 동안 열처리하여 얻은 반응 생성물의 X-선 회절분석 결과다. Figure 12에 나타난 것처럼 200 °C 이상에서 층상구조의 티탄산나트륨이 터널구조의 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 으로 상전이가 일어나며, d_{200} 값이 감소되는 경향을 나타내고 있다. 또한 상전이 후 생성된 일부 TiO_2 는 400 °C에서는 일부 anatase 형태의 TiO_2 가 rutile 형태로 바뀌고 600 °C에서는 rutile 형태로 변화되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 열처리 온도 변화에 따라 층상구조의 티탄산나트륨에서 층상에 존재하는 H_2O 가 증발됨으로 상전이가 일어나고 이러한 온도변화에 따른 이러한 상전이를 확인함으로써 합성된 티탄산나트륨을 여러 가지 용도로 활용하는데 중요한 변수로 작용하게 될 것이다.

따라서 이온 교환할 수 있는 이온이 들어있는 용액의 농도에 따른 치환량이 변화되고 열처리 온도에 따라 층상구조에서 터널구조로 상전이가 일어남으로 이러한 조건들을 조절하면 여러 가지 용도로 사용이 기대되는 티탄산나트륨을 효과적으로 합성할 수 있을 것이다.

5. 결 론

층상구조의 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 를 NaOH 용액에서 H^+/Na^+ 의 이온교환을 통해서 층상구조의 티탄산나트륨을 효과적으로 합성하였으며, 열처리 조건에 따른 상변화를 통해서 터널구조의 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 의 합성을 위한 합성조건을 조사하였다.

1) 0.5~2.0 M NaOH 용액에서 이온 교환할 경우 NaOH 용액의 농도가 높을 수록 치환된 나트륨의 양이 50~73%로 증가하였으며, 이와 함께 H_2O 의 증가로 층간거리 (d_{200})가 8.768 Å~10.906 Å로 증가하였다.

2) 그러나 80 °C에서 건조할 경우 층간거리 d_{200} 가 8.66~8.58 Å으로 감소하였으며, 2.0 M의 NaOH 용액에서 이온교환할 때 길이가 약 10~20 μm 이고 직경이 약 0.7 μm 인 비교적 균일한 형태의 섬유상을 얻을 수 있었다.

3) 이러한 층상구조의 티탄산나트륨을 열분석한 결과 층간에 있는 H_2O 가 빠져나오면서 NaOH 용액의 농도가 0.5 M에서 2.0 M로 높을수록 6.19~7.17%로 중량 감소가 크게 나타났으며, 1.0 M와

2.0 M의 NaOH 용액에서 이온교환할 경우 $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_9$ 과 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 이 함께 존재하였다.

4) 그리고 2.0 M NaOH 용액에서 이온교환하여 얻은 티탄산나트륨의 상전이를 조사해 본 결과 200 °C 이상에서 터널구조의 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 으로 상전이가 일어나며, 상전이 후 생성된 일부 TiO_2 는 600 °C 이상에서 rutile 형태로 존재하였다.

감 사

본 연구는 1996년도 조선대학교 학술연구비에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Sasaki and Y. Fujiki, *セラミクス*, **27**, 432(1992).
2. Y. Fujiki and T. Mitsuhashi, *セラミクス*, **19**, 200(1984).
3. C. T. Lee, S. W. Kim, J. S. Lee, Y. M. Kim, and K. T. Kun, *공업화학*, **5**, 478(1994).
4. C. T. Lee, J. S. Lee, S. M. Lee, and Y. S. Park, *공업화학*, **6**, 997(1995).
5. C. T. Lee, J. S. Lee, and H. J. Kim, *공업화학*, **7**, 580(1996).
6. K. T. Kun, J. S. Lee, C. H. Oh, and C. T. Lee, *공업화학*, **8**, 410(1997).
7. C. T. Lee, J. S. Lee, D. W. Ko, and H. J. Kim, *공업화학*, **8**, 446(1997).
8. T. Sasaki, Y. Watanabe, and Y. Fujiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3500(1985).
9. S. Kikkawa, F. Yasuda, and M. Koizumi, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1221(1985).
10. H. Izawa, S. Kikkawa, and M. Koizumi, *Polyhedron*, **2**, 741(1983).
11. T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, *Inorg. Chem.*, **28**, 2776(1989).
12. Friedrich Helterich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Corp., New-York(1962).
13. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, "Infrared spectra of inorganic compounds", Academic press, Inc. (1995).