

## 봉상형 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ ) 제조 및 형상제어

이 총 민<sup>1),2)</sup> · 장 한 권<sup>1),2)</sup> · 장 희 동<sup>1),2)\*</sup>

<sup>1)</sup>한국지질자원연구원 자원활용연구센터,

<sup>2)</sup>과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공

(2018년 12월 5일 투고, 2018년 12월 20일 수정, 2018년 12월 22일 게재확정)

## Synthesis and Morphology Control of Rod Shaped Potassium Hexatitanate

Chongmin Lee<sup>1),2)</sup> · Hankwon Chang<sup>1),2)</sup> · Hee Dong Jang<sup>1),2)\*</sup>

<sup>1)</sup>*Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,*

<sup>2)</sup>*Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science and Technology*

(Received 5 Dec 2018; Revised 20 Dec 2018; Accepted 22 Dec 2018)

### Abstract

Rod shaped Potassium hexatitanate ( $K_2Ti_6O_{13}$ ) was synthesized from colloidal mixture of  $TiO_2$ , KOH and graphene oxide (GO) by aerosol spray drying and post heat treatment. Firstly,  $TiO_2$ -KOH-GO composites were fabricated by aerosol spray drying in argon atmosphere. The composites were then calcined to form a rod shaped morphology of potassium titanate (KTO) in the presence of graphene at 900°C for 3 h in argon atmosphere. Finally, the rod shaped KTO was obtained after removal of graphene (GR) at 800°C and 3 h in air atmosphere. Characterization of the synthesized  $K_2Ti_6O_{13}$  was carried out using the XRD, BET and FE-SEM. The length and diameter of the synthesized  $K_2Ti_6O_{13}$  could be controlled by weight fraction of GO in the aerosol precursor. The length of  $K_2Ti_6O_{13}$  rod increased with decreasing its diameter as GO concentration increased. The aspect ratio of the synthesized  $K_2Ti_6O_{13}$  rod was controlled from 5 to 13.

**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](mailto:hdjang@kigam.re.kr)

## 1. 서론

티탄산칼륨은 보통 마이크로미터 크기의 섬유형태의 형상을 가지며 열적, 화학적 특성이 뛰어난 단결정 섬유이다(Endo et al., 1986). 티탄산칼륨은  $K_2O \cdot nTiO_2$  ( $n = 1 \sim 6$ )의 화학조성으로 이루어져 있으며 (Lee et al., 1996; Meng et al., 2006; Wang et al., 2009; Zhang et al., 2009; Wang et al., 2015)  $n$ 이 2, 4인 경우에는  $K^+$  이온이  $TiO_2$  결정 내에서 쉽게 치환되는 성질이 있어서 이온교환 물질로 사용되고  $n$ 이 6, 8인 경우에는  $K^+$  이온이  $TiO_2$  결정 내에 갇혀 있는 형태로써 물리 화학적으로 안정한 상태여서 공업적으로 많이 활용된다 (Bao et al., 2004; Gorokhovskiy et al., 2004).

여러 가지 형태의 티탄산칼륨 중에서 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ )은 인조광물로서 구조적으로 매우 안정하며 기계적인 강도와 수지와 혼합성이 우수하며 높은 용융점을 갖고 있어 내열재 및 단열재 등 광범위하게 이용된다. 또한 화학적 안정성, 내구성이 우수하며 촉매 담체, 이온 흡착제, 내알칼리 재료 등에서 폭넓게 적용되고 있다(Shen et al., 2008; Park, 2010; Xu and Cheng, 2010; Luo et al., 2011; Takaya et al., 2015). 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ ) 제조방법으로는 용제성장법(flux growth method) (Liu et al., 2006), 수열합성법(hydrothermal method) (Bao et al., 2004), 소성법(calcination method) (Cao et al., 2014), 고상법(solid state method) (Choy et al., 1993), 용융법(melting method) (Kang and Song, 1995), KDC법(kneading-drying-calcination method) (Lee et al., 1996) 등이 있다. 용제성장법(flux growth method)은 용제(e.g.  $K_2MoO_4$ )가 요구되며 이는 환경 친화적이지 않다. 수열합성법(Hydrothermal method)은 비교적 순수하고 균일하게 분포된 육티탄산칼륨을 제조할 수 있지만 고온-고압 하에서 반응이 진행되기 때문에 실용적인 용도로 적합하지 않다. 소성법(Calcination method)은  $K_2Ti_6O_{13}$ 를 합성하는 가장 보편적인 방법이다. 먼저  $TiO_2$ 와  $K_2CO_3$ 를 혼합한 후 고온에서 가열하여  $K_2Ti_4O_9$ 를 제조한 후, 산으로 이온 교환 및 재가열을 통해  $K_2Ti_6O_{13}$ 를 제조할 수 있다. 소성법은  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 대규모 생산 방법으로 많은 기업에서 채택되어 왔다. 그러나 이 방법은 소성, 이온 교환, 여과, 탈수 및 재가열을 포함한 많은 단계를 필요로

하며 이는 시간 소모적이고 비효율적이다. 따라서  $K_2Ti_6O_{13}$ 를 생산하기 위한 새롭고 효율적인 방법을 연구하는 것은 실제적인 관심사이다. 기상법의 하나인 에어로졸분무건조(aerosol spray drying) 기술은 기존 공정에 비해 방법이 간단하면서도 연속 공정이 가능하고 제조된 분말의 응집도가 낮은 장점을 가지고 있다. 본 연구팀이 수행한 기존 연구에서는 에어로졸 분무건조 및 후 열처리 공정을 이용하여 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  입자를 제조하였으며 후 열처리 시 반응온도 및 반응시간에 따른  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 형상을 비교한 연구를 진행하였다(Lee et al., 2017). 반응온도와 반응시간이 증가 할수록 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 길이와 폭이 증가되는 것을 확인하였으며 종횡비는 대략 3.0~7.0로 나타났다. 하지만 일반적으로  $K_2Ti_6O_{13}$ 를 마찰재 및 보강재로 활용하기 위해서는 10 이상의 종횡비를 가지는  $K_2Ti_6O_{13}$ 이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 에어로졸 분무열분해 공정을 통해 종횡비를 조절할 수 있는 첨가제를 주입하여 종횡비 10 이상의 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  분말을 제조하고자 하였다. 첨가제로서는 표면의 기능기로 인해 반응성이 높은 물질로 알려져 있는 그래핀 산화물(graphene oxide, GO)을 선택하였다(Wang et al., 2014). 본 연구에서는 봉상형의  $K_2Ti_6O_{13}$  분말 제조를 위해  $TiO_2$ , KOH와 그래핀산화물(GO)을 혼합하여 준비한 반응원료 물질 중의 GO 농도를 변화시키며 분말의 형상조절을 시도하였다. 반응조건에 따른 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ )의 형상, 결정상 및 비표면적을 FE-SEM, XRD, BET 분석을 통하여 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 봉상형 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ ) 분말 제조

봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  입자를 제조하기 위해서 먼저 에어로졸 분무건조공정을 사용하여 그래핀산화물(GO), KOH(98%, Wu Zhou, China)와  $TiO_2$ (95%, 100 nm, Nayuan Company, China)가 혼합된 콜로이드 용액으로부터 각 전구체 물질이 균일하게 혼합된 입자상 분말을 제조하였다. 두 번째로 제조한 전구체 분말을 후 열처리하여  $K_2Ti_6O_{13}$ 으로 제조하였다. 수산화칼륨(KOH)과  $TiO_2$ 를 1:3 몰 비율로 혼합 후 증류수에 분산시켜 혼합 콜로이드 용액을 준비하였으

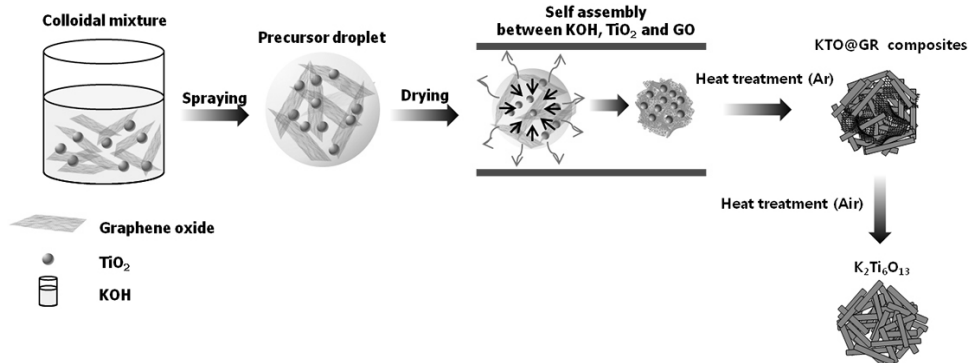


Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication process for rod shaped  $K_2Ti_6O_{13}$ .

며 이때 혼합 콜로이드 용액의 농도는 0.5 wt%로 고정하였다. 준비된 혼합 콜로이드 용액에 GO를 5, 30% 첨가하여 반응기 온도 200℃, 운반 가스(Ar) 유량 8 l/min의 조건하에서 에어로졸 분무건조 공정을 통해 건조된 전구체 분말을 제조하였으며, 후 열처리 과정을 통해  $K_2Ti_6O_{13}$ 을 제조하였다. 이 때 반응온도는 900℃, 반응시간 3시간으로 고정하였으며 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  형성 반응 후 마지막 단계로서 그래핀을 제거하기 위해 공기 분위기에서 800℃, 3시간 동안 열처리를 진행하였다. 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 건조 시킨 뒤 사이클론에서 회수하였다. 회수된 전구체 분말을 후 열처리를 하기 위해 가스 분위기 조절이 가능한 전기로를 사용하였다.

## 2.2 분석

본 연구에서 제조한  $K_2Ti_6O_{13}$  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℃에서 질소흡착을 통해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

에어로졸 분무건조 및 후 열처리에 의한  $K_2Ti_6O_{13}$  입자 제조 공정의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. KOH와  $TiO_2$  분말(평균입자크기 20 nm) 혼합된 콜로이드 용액에 그래핀 산화물(GO)을 일정 농도로 첨가하여 전구체 용액을 준비한다. 준비한 전구체 용액을 이류체 노즐을 통해 분무시켜 마이크론 크기의 액적을 발생시킨다. 액적 내부에는 용해된 KOH,  $TiO_2$  입자와 GO 나노 시트가 균일하게 공존하게 되며 이송가스(Ar)를 따라 200℃로 유지되는 액적 건조챔버를 지나게 된다. 이 때 액적 내부에 존재하는 용매인 물이 증발하면서 전구체 입자들의 자가조립이 이루어진다. 자가조립 후 건조된 전구체 입자는 사이클론에서 회수된다. 이 후 열처리공정을 통해 GO 나노시트 표면에서  $TiO_2$  나노입자들이 KOH와 반응하여 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  입자가 생성된다. 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  와 혼합되어 있는 그래핀(graphene, GR)의 제거를 위해 공기 분위기에서 열처리하여 최종적으로 순수한 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  입자를 회수하였다.

Ar 분위기 열처리공정에 의해 생성된  $K_2Ti_6O_{13}$ /GR 복합체의 결정상을 확인하기 위해 GO의 농도에 따른 XRD 분석을 진행하였다. Figure 2는  $K_2Ti_6O_{13}$ /GR 복합체의 X-ray diffraction (XRD) 패턴 분석결과를 보여준다. XRD 패턴을 보면  $2\theta$  부근에 넓게 분포한 XRD 패턴을 통해 GR이 존재한다는 것을 확인할 수 있으며 다른 XRD 패턴들은 모두 순수한  $K_2Ti_6O_{13}$ 와 일치하였으며 불순물로 존재할 수 있는 2, 4, 8 티탄산칼륨은 검출되지 않았다. 미 반응물질

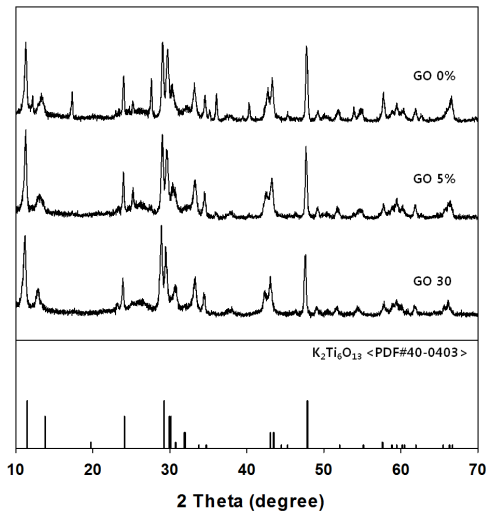


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the GR/K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> fabricated at different concentration of graphene oxide at 900°C in Ar atmosphere.

로 존재할 수 있는 KOH 및 TiO<sub>2</sub> 또한 검출되지 않았다. K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/GR 복합체를 공기 분위기에서 열처리하여 GR이 제거된 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 분말의 XRD 분석을 진행하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 모든 조건에서 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 단일 결정상이 확인되었으며, 다른 불순물은 검출되지 않았다. GO 농도에 따른 함량비의 변화는 관찰되지 않았으며 모든 조건에서 불순물 및 미반응 물질이 존재하지 않는 순수한 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>이 성공적으로 제조할 수 있었다.

에어로졸 분무건조 및 후 열처리 공정을 통해 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>분말 제조 시 첨가되는 GO의 농도에 따른 입자의 형상 변화를 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 진행하였으며 Figure 4에 나타내었다. 제조된 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 입자는 봉상으로 확인되었으며 GO 농도 0, 5, 30%에서 각각 합성된 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 입자의 형상 변화를 보여주고 있다. GO 농도가 증가함에 따라 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 길이는 1.07 μm에서 2.14 μm로 증가하였으나 폭은 200 nm에서 160 nm로 감소하였다. 이는 그래핀산화물이 다량 존재지 봉상형 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 입자가 형성될 때 길이 방향의 성장 속도가 축방향 속도보다 증가하면서 상대적으로 폭이 감소하였다고 판단되었다. FE-SEM 결과로부터 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 길이와 폭을 측정하였으며, 측정된 데이터를 사용하여 종횡비를 계산하였다.

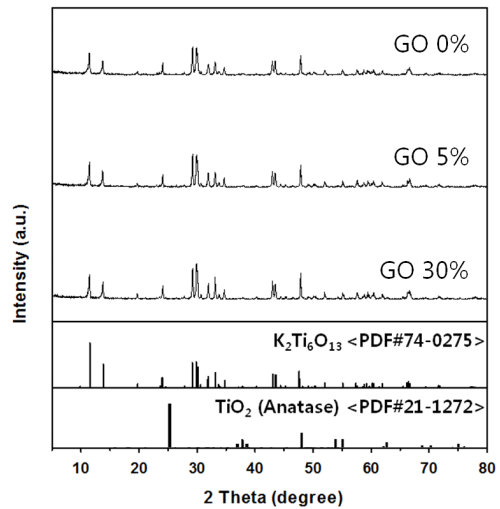


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> fabricated at different concentration of graphene oxide at 800°C in air atmosphere.

계산된 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 종횡비의 분포도를 Figure 5에 나타내었으며 평균 종횡비의 변화를 Figure 6에 나타내었다. 생성된 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 종횡비의 분포는 비교적 균일하였으나 종횡비가 증가 할수록 분포도가 증가하였음을 알 수 있었다. 종횡비의 경우는 반응물질 중의 GO 농도가 0, 5, 30%로 증가 함에 따라 종횡비가 5, 11, 13으로 증가하는 것을 확인하였다. 그래핀 산화물의 표면에 존재하는 작용기들은 티탄산칼륨 결정입자 핵생성을 위한 위치를 제공하며 생성된 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 결정입자들이 (010) 결정면 방향으로 성장하게 된다. 따라서 후 열처리 공정에서 결정의 성장이 지속되고 결국 표면에 작용기들이 존재하여 반응성이 뛰어난 GO의 농도가 증가함에 따라 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 입자의 길이와 폭 즉 종횡비가 증가한 것으로 판단된다.

공기 분위기에서의 열처리 과정에서 얻어진 봉상형 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 입자의 GO의 농도에 따른 비표면적을 확인하기 위해 BET 분석을 진행하여 Figure 7에 나타내었다. BET 분석 결과 GO 농도가 0, 5, 30%로 증가함에 따라 비표면적이 각각 2.6, 3.3, 5.7 m<sup>2</sup>/g으로 증가하는 것을 확인하였다. 이로부터 반응성이 높은 GO가 첨가됨으로서 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 종횡비가 증가하고 이에 따른 비표면적 또한 증가한 것으로 판단된다.

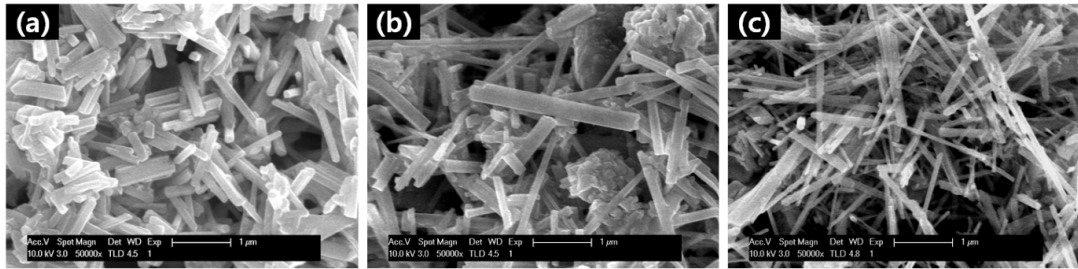


Fig. 4. FE-SEM images of the rod shaped  $K_2Ti_6O_{13}$  prepared at different concentration of graphene oxide: (a) 0%; (b) 5%; (c) 30%.

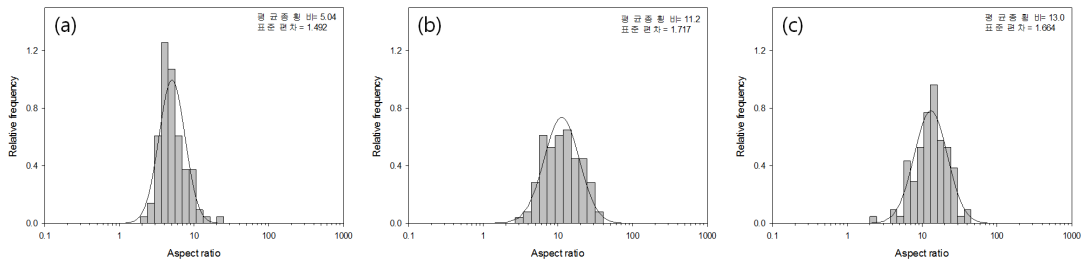


Fig. 5. Aspect ratio of the rod shaped  $K_2Ti_6O_{13}$  prepared at different concentration of graphene oxide: (a) 0%; (b) 5%; (c) 30%.

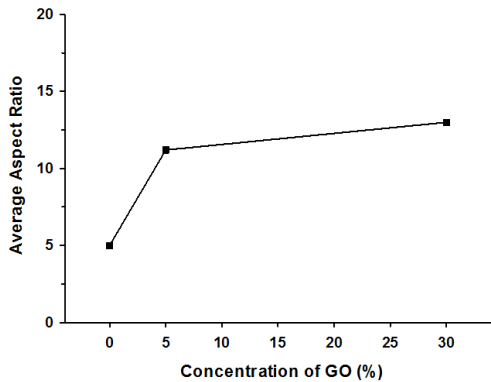


Fig. 6. Average aspect ratio of the rod shaped  $K_2Ti_6O_{13}$  prepared at different concentration of graphene oxide

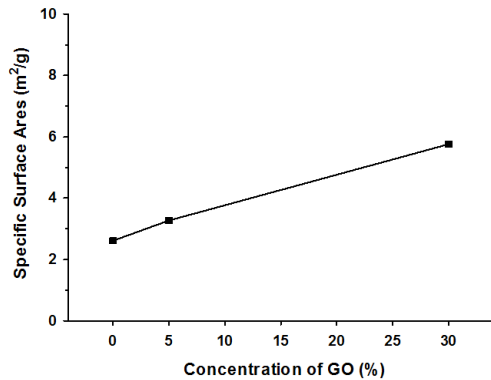


Fig. 7. Specific surface area of the rod shaped  $K_2Ti_6O_{13}$  prepared at different concentration of graphene oxide

#### 4. 결론

에어로졸 분무건조 및 후 열처리를 이용하여 중형비가 조절된 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  입자를 성공적으로 제조하였다. KOH와  $TiO_2$ 이 혼합된 콜로이드 용액에

반응성이 뛰어난 그래핀산화물(GO)를 첨가한 혼합 전구체 용액으로부터 중형비가 10 이상인 순수한 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$ 를 제조한 새로운 결과를 도출하였다. 에어로졸 분무건조 시 주입된 원료물질 중의 GO 농도를 조절하여 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 중형비 및

형상 조절을 할 수 있었다. GO 농도가 증가할수록  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 직경이 감소되고 길이가 증가하여 높은 종횡비를 얻을 수 있었으며 최대 종횡비는 13 이었다. 또한 GO 농도가 증가 함에 따라 비표면적도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이상과 같이 에어로졸 분무건조 및 후 열처리 공정 통해 봉상형  $K_2Ti_6O_{13}$  입자의 형상을 제어할 수 있는 기술을 개발하였으며, 추후 마찰재 및 보강재 소재로서 활용 가능성이 크게 기대된다.

## 감사의 글

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

## 참고문헌

- Bao, N. Z., Feng, X., Lu, X. H., Shen, L. M., and Yanagisawa, K. (2004). Low-temperature controllable calcination syntheses of potassium ditanate, *AIChE Journal*, 50, 1568-1577.
- Bao, N. Z., Shen, L. M., Feng, X., and Lu, X. H. (2004). High quality and yield in potassium titanate whiskers synthesized by calcination from hydrous titania, *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 326-330.
- Cao, Y., Zhu, K. J., Wu, Q. L., Gu, Q. L., and Qiu, J. H. (2014). Hydrothermally synthesized barium titanate nanostructures from  $K_2Ti_4O_9$  precursors, morphology evolution and its growth mechanism, *Materials Research Bulletin*, 57, 162-169.
- Choy, J. H., Han, Y. S., and Song, S. W. (1993). Flux melting route to 2-and 3-dimensional fibrous potassium titanates,  $K_2Ti_{2n}O_{4n+1}$  ( $n = 2$  and  $3$ ), *Journal of the Korean Chemical Society*, 37, 765.
- Endo, T., Nagayama, H., Sato, T., and Shimada, M. (1986). Crystal-growth of potassium titanates in the system  $K_2O-Fe_2O_3-TiO_2$ , *Journal of Crystal Growth*, 78, 423-430.
- Gorokhovskiy, A. V., Escalante-Garcia, J. I., Sanchez-Monjaras, T., and Gutierrez-Chavarria, C. A. (2004). Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of  $TiO_2$  with molten mixtures of  $KNO_3$  and  $KOH$ , *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3541-3546.
- Kang, D. G., and Song, J. T. (1995). Synthesis of potassium titanate by wet process, *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 5, 278-283.
- Lee, C., Chang, H., and Jang, H. D. (2017). Eco-friendly synthesis of rod-like potassium hexatitanate particles, *Particle and Aerosol Research*, 115, 331-337.
- Lee, J. K., Lee, K. H., and Kim, H. (1996). Microstructural evolution of potassium titanate whiskers during the synthesis by the calcination and slow-cooling method, *Journal of Materials Science*, 31, 5493-5498.
- Liu, Y. M., Qi, T., and Zhang, Y. (2006). A novel way to synthesize potassium titanates, *Materials Letters*, 60, 203-205.
- Luo, R. Y., Ni, Y. F., Li, J. S., Yang, C. L., and Wang, S. B. (2011). The mechanical and thermal insulating properties of resin-derived carbon foams reinforced by  $K_2Ti_6O_{13}$  whiskers, *Materials Science and Engineering: A*, 528, 2023-2027.
- Meng, X. D., Wang, D. Z., Liu, J. H., Lin, B. X., and Fu, Z. X. (2006). Effects of titania different phases on the microstructure and properties of  $K_2Ti_6O_{13}$  nanowires, *Solid State Communications*, 137, 146-149.
- Park, J. (2010). Photocatalytic activity of hydrox-yapatite-precipitated potassium titanate whiskers, *Journal of Alloys and Compounds*, 492, 57-60.
- Shen, L. M., Bao, N. Z., Zheng, Y. Q., Gupta, A., An, T. C., and Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal splitting of titanate fibers to single-crystalline  $TiO_2$  nanostructures with controllable crystalline phase, morphology, microstructure, and photocatalytic Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8809-8818.

- Takaya, S., Lu, Y., Guan, S., Miyazawa, K., Yoshida, H., and Asanuma, H. (2015). Fabrication of the photocatalyst thin films of nano-structured potassium titanate by molten salt treatment and its photocatalytic activity, *Surface and Coatings Technology*, 275, 260-263.
- Wang, Q., Guo, Q. J., Wang, H., and Li, B. (2015). Molten salt synthesis of crystalline photocatalytic potassium octatitanate whiskers from KCl Melt, *Materials Letters*, 155, 38-40.
- Wang, Q., Guo, Z. H., and Chung, J. S. (2009). Formation and structural characterization of potassium titanates and the potassium ion exchange property, *Materials Research Bulletin*, 44, 1973-1977.
- Wang, Q. H., Li, Y. W., Luo, M., Sang, S. B., Zhu, T. B., and Zhao, L. (2014). Strengthening mechanism of graphene oxide nanosheets for  $Al_2O_3$ -C refractories, *Ceramics International*, 40, 163-172.
- Xu, L. Q., and Cheng, L. (2010). Environmentally friendly growth of single-crystalline  $K_2Ti_6O_{13}$  nanoribbons from KCl flux, *Materials Characterization*, 61, 245-248.
- Zhang, X. K., Tang, S. L., Zhai, L., Yu, J. Y., Shi, Y. G., and Du, Y. W. (2009). A simple molten salt method to synthesize single-crystalline potassium titanate nanobelts, *Materials Letters*, 63, 887-889.