

Synthesis and characterization of potassium titanate whisker by flux method

Yeon-Bin Choi, Jeong-hun Son and Dong Sik Bae[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

(Received June 9, 2016)

(Revised June 21, 2016)

(Accepted July 22, 2016)

Abstract Method for synthesizing a $K_2Ti_6O_{13}$ whisker is a solid-state method, hydrothermal synthesis method, calcination method, flux method, slow-cooling method, melting method, kneading-drying-calcination method, sol-gel method etc. $K_2Ti_6O_{13}$ whisker have been synthesized by a flux method. The average size and distribution of the synthesized $K_2Ti_6O_{13}$ whisker can be controlled by a kind of potassium precursors and reaction temperature and time. The average size of the synthesized $K_2Ti_6O_{13}$ whisker was about in the size range of 500 nm to 2 μ m. The effect of synthesis parameters, such as the molar ratio of KOH to TiO_2 , pH, reaction temperature and time, are discussed. The synthesized $K_2Ti_6O_{13}$ whisker were characterized by x-ray diffraction analysis (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM).

Key words Synthesis, Nanostructure, Potassium titanate, Microstructure

용제법을 이용한 티탄산칼륨 휘스커의 합성과 특성

최연빈, 손정훈, 배동식[†]

창원대학교 신소재공학과, 창원, 51140

(2016년 6월 9일 접수)

(2016년 6월 21일 심사완료)

(2016년 7월 22일 게재확정)

요약 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커를 합성하는 방법은 고상법, 수열합성법, 소성법, 용제법, 서냉법, 용융법, KDC법, 졸-겔법 등이 있다. 용제법을 이용하여 $K_2Ti_6O_{13}$ 을 합성하는 연구를 진행하였다. 칼륨 전구체의 종류와 반응온도와 시간을 조절하여 합성된 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 입자크기와 분포를 제어하였고, 합성된 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 평균입자 크기는 500 nm~2 μ m였다. KOH와 TiO_2 의 비율, pH(KOH 첨가량), 반응온도와 반응시간 등의 공정변수에 대해 연구를 진행하였다. 합성된 $K_2Ti_6O_{13}$ 은 X-선 회절분석기와 전계방사 주사전자현미경을 이용하여 특성평가를 실시하였다.

1. 서론

티탄산칼륨 휘스커는 보통 μ m 크기의 섬유형태의 형상을 가지는 재료이다[1, 2]. 티탄산칼륨은 여러 가지 형태로 존재하는데, $K_2O \cdot nTiO_2$ 의 일반식으로 나타내며 $n = 2$ 는 2티탄산칼륨(Potassium dicitrate, $K_2Ti_2O_5$), $n = 4$ 는 4티탄산칼륨(Potassium tetratitanate, $K_2Ti_4O_9$), $n = 6$ 은 6티탄산칼륨(Potassium hexatitanate, $K_2Ti_6O_{13}$), $n = 8$ 은 8티탄산칼륨(Potassium Octatitanate, $K_2Ti_8O_{17}$)이다 [1, 3-13]. $n = 2, 4$ 는 k^+ 이온이 TiO_2 결정내에서 쉽게 치환되는 성질이 있어서 이온교환 물질로 사용되고, $n = 6, 8$ 은 k^+ 이온이 TiO_2 결정 내에 갇혀 있는 형태로써,

물리 화학적으로 안정한 상태여서 공업적으로 많이 활용된다[5, 7, 10-12, 14, 15]. 여러 가지 형태의 티탄산칼륨 중에서 6티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)은 절연성과 내화학성, 내열성이 뛰어나다. 탄소섬유와 동등수준의 고강도, 고강성 재료이며, 알루미늄과 동등수준의 경도를 가지는 내마모성이 우수한 특성을 지니기 때문에, 절연체, 강화복합재료, 금속보강재, 단열재 및 마찰재료 등으로 응용되고 있으며, 최근에는 광촉매 재료로도 활발히 연구가 진행되고 있다[1, 5-7, 9, 11, 12, 16-20]. 티탄산칼륨의 합성하는 방법은 고상법(Solid state method), 수열합성법(Hydrothermal method), 소성법(Calcination method), 용제법(Flux method), 서냉법(Slow-cooling method), 용융법(Melting method), KDC법(Kneading-drying-calcination method), 졸-겔법(Sol-gel method) 등이 있다[1, 3-7, 8-10, 15, 16, 21-23]. 이 중에서 수열합성법은 수열 반응

[†]Corresponding author
E-mail: dsbae7@changwon.ac.kr

의 공정변수의 조절을 통해 합성된 입자의 크기를 제어할 수 있고 양질의 휘스커를 합성할 수 있는 방법이지만, 합성조건이 복잡하고 공정이 연속적이지 못하여 실제 양산에는 이용하기 힘든 방법이다. 하지만 용제법은 용제의 양과 종류에 따라 비교적 간단한 방법으로 합성되는 티탄산칼륨 휘스커의 길이 제어가 용이하고, 장섬유의 성장에 보다 효과적이며, 상대적으로 대량생산에 적합한 공정이다. TiO_2 는 전이온도에 따라 아나타제(Anatase)상과 루타일(Rutile)상을 가지는데 본 연구에서는 저온에서 용해도가 상대적으로 높아 K^+ 이온과 반응성이 우수한 아나타제(Anatase)상의 TiO_2 분말에 각종 용제(KOH, K_2CO_3 , KNO_3 , KCl)를 첨가하여 첨가되는 용제의 종류에 따른 합성되는 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

용제법을 이용한 $K_2Ti_6O_{13}$ 을 합성하는 방법을 Fig. 1에 도식화하여 나타내었다. 0.479 g의 TiO_2 (Titanium(IV) oxide, Anatase, 99.8%, SIGMA-ALDRICH) 분말에 1~2 mM 농도의 KOH(Potassium hydroxide, 85%, DEAJUNG), KNO_3 (Potassium nitrate, 96+%, SIGMA-ALDRICH), K_2CO_3 (Potassium carbonate, 98%, SIGMA-ALDRICH)의 용제를 혼합하고, 수율을 향상시키기 위해 KCl(Potassium chloride, 99%, DEAJUNG)을 10 g 첨가하였다. 혼합된 분말을 알루미나 유발을 이용하여 30분간 고르게 핸드믹싱을 하였다. 혼련한 분말을 알루미나 도가니에 담고, 박스로에 넣어 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $850^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리 한 뒤, 증류수(D.I Water)를 이용하여 5회 세척하여 KCl을 제거하였다. 그 후 $100^\circ C$ 건조기에서 24시간 동안 건조 한 뒤 분쇄하여 $K_2Ti_6O_{13}$ 분말을 회수하였다. $K_2Ti_6O_{13}$ 의 결정구조는 X-회절분석기(XRD)(Model MiniFlux II; Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 확인하였고, 미세구조는 전계

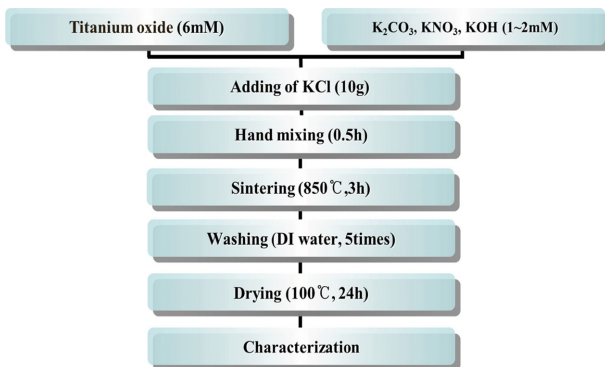


Fig. 1. Experimental procedure for the synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ nanoparticles by a flux method.

방사 주사전자현미경(FE-SEM)(MIRA II LMH)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

다른 종류의 용제를 첨가하여 $K_2Ti_6O_{13}$ 를 합성하는 실험을 진행하였다. Fig. 2는 합성된 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 결정성을 알아보기 위한 XRD 결과이다. 동일한 TiO_2 첨가량(6 mM)과 열처리 온도($850^\circ C$) 조건에서 용제를 Fig. 2(c) K_2CO_3 를 첨가하였을 때는 TiO_2 의 이차상의 Peak가 약간 검출되었으나, Fig. 2(a) KOH와 Fig. 2(b) KNO_3 를 첨가하였을 때는 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 Peak가 확인되었고, Fig. 2(b) KNO_3 를 용제로 첨가하였을 때 Peak의 강도가 강해지면서 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 성분원소들의 확산거리, 이온화도, 용해도, 과포화도, 점도, 핵 형성 조건 등이 결정의 성장에 영향을 미치는데, Fig. 3과 같이 동일한 조건에서 첨가되는 용제의 종류에 따라 TiO_2 와 OH^- 이온과 O^{2-} 이온과의 반응성 차이로 인해 중간반응물인(K_2TiO_3) 생성에 차이가 생기고 최종적으로 중간반응물과 K^+ 이온과의 결정화 차이로 인한 결과로 추론된다[15,24]. Fig. 4는 합성된 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 미세구조를 알아보기 위한 FE-SEM 결과이다. 합성

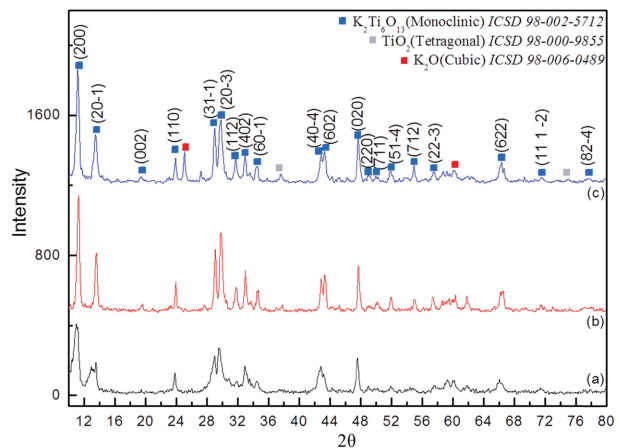


Fig. 2. XRD patterns of $K_2Ti_6O_{13}$ nanoparticles synthesized by various molten mixture; (a) KOH, (b) KNO_3 and (c) K_2CO_3 .

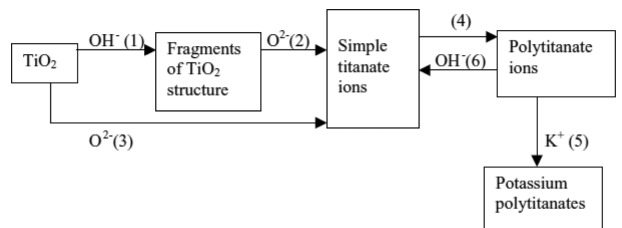


Fig. 3. Scheme of chemical processes in the system TiO_2 -molten mixture of KNO_3 - KOH - K_2CO_3 [15].

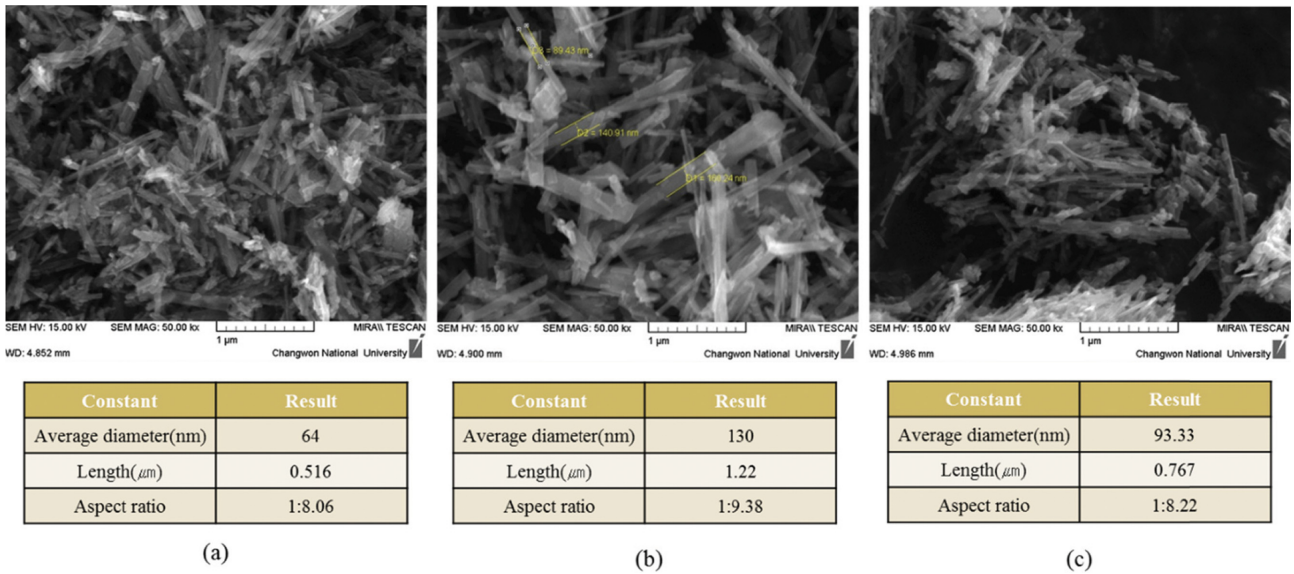


Fig. 4. FE-SEM image of $K_2Ti_6O_{13}$ nanoparticles synthesized by various molten mixture; (a) KOH, (b) KNO_3 and (c) K_2CO_3 .

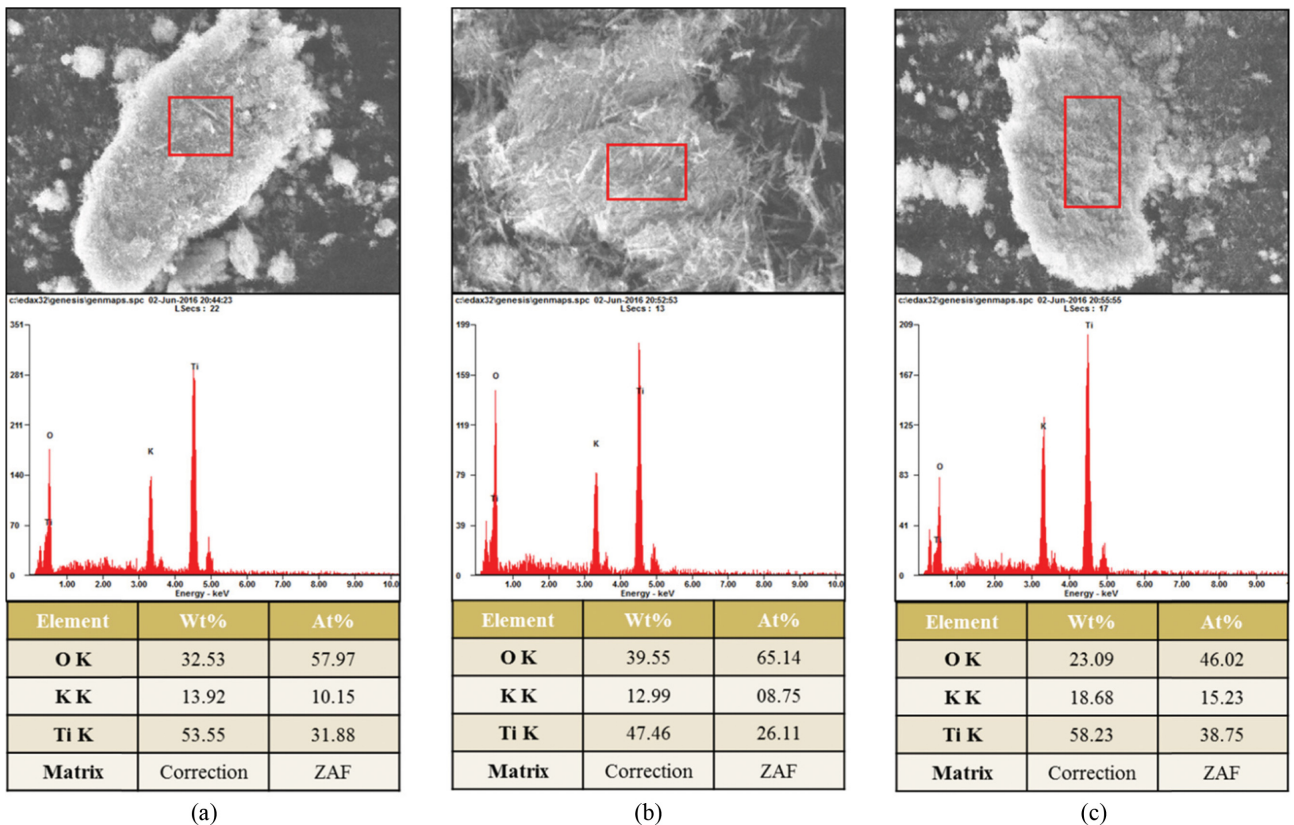


Fig. 5. Energy dispersive spectroscopy (EDS) results of $K_2Ti_6O_{13}$ nanoparticles synthesized by various molten mixture; (a) KOH, (b) KNO_3 and (c) K_2CO_3 .

된 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 직경과 길이는 Linear intercept method를 이용하여 계산하였다. Fig. 4(a) KOH를 용제로 첨가하였을 때 길이는 평균 0.516 μm 이고 직경은 64 nm이며, 1 : 8.06의 종횡비를 가졌고, Fig. 4(b) KNO_3 를 용제로 첨가하였을 때에는 길이는 평균 1.22 μm 이고, 직경은 130

nm이며, 1 : 9.38의 종횡비를 가졌으며, Fig. 4(c) K_2CO_3 를 용제로 첨가하였을 때에는 길이는 평균 0.767 μm 이고 직경은 93.33 nm이며, 1 : 8.22의 종횡비를 가지는 $K_2Ti_6O_{13}$ 가 합성된 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 5는 합성된 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 성분을 분석하기 위한 EDS 결과이다.

합성을 위해 첨가하였던 K, Ti, O의 원소들이 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 이론적인 정량비는 K : Ti : O의 비율은 1 : 3 : 6.5이다. 실제 EDS 분석된 성분비는 Fig. 5(a) 용제를 KOH 첨가하였을 때는 1 : 2.54 : 3.02이고, Fig. 5(b) 용제를 KNO₃를 첨가하였을 때는 1 : 2.98 : 7.44였으며, Fig. 5(c) 용제를 K₂CO₃를 첨가하였을 때는 1 : 3.14 : 5.7이었다. 이것은 첨가되는 용제의 종류에 따라 활성화 에너지가 달라서, Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 용제를 KNO₃와 K₂CO₃를 첨가한 경우에는 반응이 (3)으로 진행되고, 이때, TiO₃을 생성하면서 산소의 비율이 높아지게 되고, 용제를 KOH를 첨가한 경우에는 (1) → (5)의 반응으로 진행될 때 TiO₃을 생성하는 단계를 거치지 않고 K₂TiO₃를 바로 형성하기 때문에 산소의 비율이 상대적으로 낮기 때문으로 추론된다[15].

4. 결 론

용제법을 이용하여 K₂Ti₆O₁₃를 합성하는 연구를 실시하였다. 실험을 실시한 결과 첨가되는 용제의 종류에 따라 합성된 K₂Ti₆O₁₃의 결정성과 미세구조에 많은 영향을 미치는 것을 확인하였다. 용제로 K₂CO₃를 첨가하였을 때는 휘스커의 형태를 보이지만, XRD결과 이차상이 약간 관찰되는 결과를 확인하였다. 용제로 KOH와 KNO₃를 첨가하였을 때 K₂Ti₆O₁₃의 결정구조를 나타내는 휘스커를 합성하였고, KOH를 첨가하였을 때 보다 KNO₃를 첨가하였을 때, 결정성이 증가하고 더욱 직경이 굵고 긴 섬유 형태의 K₂Ti₆O₁₃가 합성되는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 지역특화산업육성(R&D)기술개발사업으로 수행된 연구결과입니다.

References

- [1] M.A. Siddiquia, V.S. Chandel and A. Azam, "Comparative study of potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃) whiskers prepared by sol-gel and solid state reaction routes", *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7354.
- [2] T. Endo, H. Nagayama, T. Sato and M. Shimada, "Crystal growth of potassium titanates in the system K₂O-Fe₂O₃-TiO₂", *J. Cryst. Growth* 78 (1986) 423.
- [3] X. Zhang, S. Tang, L. Zhai, J. Yu, Y. Shi and Y. Du, "A simple molten salt method to synthesize single-crystalline potassium titanate nanobelts", *Mater Lett.* 63 (2009) 887.
- [4] X. Wang, S.J. Liu, Y.M. Qi, L.C. Zhao and C.X. Cui, "Behavior of potassium titanate whisker in simulated body fluid", *Mater Lett.* 135 (2014) 139.
- [5] X. Meng, D. Wang, J. Liu, B. Lin and Z. Fu, "Effects of titania different phases on the microstructure and properties of K₂Ti₆O₁₃ nanowires", *Solid State Comm.* 137 (2006) 146.
- [6] Q. Wang, Z. Guo and J.S. Chung, "Formation and structural characterization of potassium titanates and the potassium ion exchange property", *Mater Res Bull.* 44 (2009) 1973.
- [7] J.K. Lee, K.H. Lee and H. Kim, "Microstructural evolution of potassium titanate whiskers during the synthesis by the calcination and slow-cooling method", *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 5493.
- [8] Q. Wang, Q. Guo, H. Wang and B. Li, "Molten salt synthesis of crystalline photocatalytic potassium octatitanate whiskers from KCl melt", *Mater Lett.* 155 (2015) 38.
- [9] H. Manyu, L. Yimin, L. Chunguang and L. Xia, "Structural, electronic and elastic properties of potassium hexatitanate crystal from first-principles calculations", *Phys. B Condens Matter.* 407(2012) 2811.
- [10] S.O. Kang, H.S. Jang, Y.I. Kim, K.B. Kim and M.J. Jung, "Study on the growth of potassium titanate nanostructures prepared by sol-gel-calcination process", *Mater Lett.* 61 (2007) 473.
- [11] Y. Li, H. Yu, Y. Yang, F. Zheng, H. Ni, M. Zhang and M. Guo, "Synthesis of potassium hexatitanate whisker with high thermal stability from Ti-bearing electric arc furnace molten slag", *Ceram Int.* 42 (2016) 11294.
- [12] T. Zaremba and D. Witkowska, "Methods of manufacturing of potassium titanate fibres and whiskers. A review", *Mater Sci.* 28 (2010) 25.
- [13] N. Bao, X. Feng, L. Shen and X. Lu, "Calcination syntheses of a series of potassium titanates and their morphologic evolution", *Cryst. Growth Des.* 2 (2002) 437.
- [14] N. Bao, X. Feng, X. Lu, L. Shen and K. Yanagisawa, "Low-temperature controllable calcination syntheses of Potassium dititanate", *AIChE J.* 50 (2004) 1568.
- [15] A.V. Gorokhovskiy, J.I.E. Garcia, T.S. Monjarás and C.A.G. Chavarria, "Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH", *J. Eur. Ceram Soc.* 24 (2004) 3541.
- [16] L. Xu and L. Cheng, "Environmentally friendly growth of single-crystalline K₂Ti₆O₁₃ nanoribbons from KCl flux", *Mater Char.* 61 (2010) 245.
- [17] S. Takaya, Y. Lu, S. Guan, K. Miyazawa, H. Yoshida and H. Asanuma, "Fabrication of the photocatalyst thin films of nano-structured potassium titanate by molten salt treatment and its photocatalytic activity", *Surf Coating Tech.* 275 (2015) 260.
- [18] L. Shen, N. Bao, Y. Zheng, A. Gupta, T. An and K. Yanagisawa, "Hydrothermal splitting of titanate fibers to single-crystalline TiO₂ nanostructures with controllable crystalline phase, morphology, microstructure, and photocatalytic activity", *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8809.
- [19] J. Park, "Photocatalytic activity of hydroxyapatite-precipitated potassium titanate whiskers", *J. Alloy Comp.* 492 (2010) 57.

- [20] R. Luo, Y. Ni, J. Li, C. Yang and S. Wang, "The mechanical and thermal insulating properties of resin-derived carbon foams reinforced by $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers", *Mater Sci. Eng.* 528 (2011) 2023.
- [21] Y. Liu, T. Qi and Y. Zhang, "A novel way to synthesize potassium titanates", *Mater Lett.* 60 (2006) 203.
- [22] N Bao, L. Shen, X. Feng and X. Lu, 'High quality and yield in potassium titanate whiskers synthesized by calcination from hydrous titania', *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 326.
- [23] Y Cao, K. Zhu, Q. Wu, Q. Gu and J. Qiu, "Hydrothermally synthesized barium titanate nanostructures from $K_2Ti_4O_9$ precursors: Morphology evolution and its growth mechanism", *Mater Res. Bull.* 57 (2014) 162.