

## Synthesis and characterization of potassium titanate whisker by hydrothermal process

Yeon-Bin Choi, Jeong-hun Son, Je Kyun Lee\* and Dong-Sik Bae†

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

\*Basic Materials & Chemicals R & D of LGChem., Daejeon 34122, Korea

(Received November 4, 2016)

(Revised November 17, 2016)

(Accepted January 31, 2017)

**Abstract**  $K_2Ti_6O_{13}$  whisker have been synthesized by hydrothermal process at low temperature and pressure condition. The average length of the synthesized  $K_2Ti_6O_{13}$  whisker was about in the range of 300 nm to 1.5  $\mu m$ . The average diameter of the synthesized  $K_2Ti_6O_{13}$  whisker was 15 nm to 60 nm. The aspect ratio of the synthesized  $K_2Ti_6O_{13}$  whisker was below 12. The average length and diameter of the synthesized  $K_2Ti_6O_{13}$  whisker can be controlled by reaction temperature and time, KOH molar ratio.  $K_2Ti_6O_{13}$  whisker was synthesized from more than 210°C and 4 h at reaction temperature and time. The length of the whisker is increased with increasing reaction temperature. Characterization of the synthesized  $K_2Ti_6O_{13}$  whisker was carried out using the XRD and FE-SEM.

**Key words** Hydrothermal process, Potassium titanate whisker, Microstructure

## 수열합성법을 이용한 티탄산칼륨 휘스커의 합성과 특성

최연빈, 손정훈, 이제균\*, 배동식†

창원대학교 신소재공학과, 창원, 51140

\*LG화학기술연구원 정밀화학 연구부, 대전, 34122

(2016년 11월 4일 접수)

(2016년 11월 17일 심사완료)

(2017년 1월 31일 게재확정)

**요약**  $K_2Ti_6O_{13}$  휘스커는 낮은 온도 및 압력조건에서 수열합성법을 통해 합성하였다. 합성된  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 평균길이는 300 nm~1.5  $\mu m$ 이고, 평균 반경은 15 nm~60 nm이다. 합성된  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 Aspect ratio는 12 이하로 측정되었다. 합성된  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 평균 길이와 직경은 반응온도와 시간, KOH 몰 농도를 조절하여 제어하였다. 결정구조 상 반응온도 210°C, 반응 시간 4시간 이상에서 potassium hexatitanate가 합성되었고, 휘스커의 길이는 반응온도가 증가할수록 증가하였다. 합성된  $K_2Ti_6O_{13}$ 은 X선 회절분석기(XRD)와 전계 방사 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 특성평가를 실시하였다.

### 1. 서론

티탄산칼륨 휘스커는 보통  $\mu m$  크기의 섬유형태의 형상을 가지며 열적, 화학적 특성이 뛰어난 단결정 섬유이다[1, 2]. 티탄산칼륨은 여러 가지 형태로 존재하는데,  $K_2O \cdot nTiO_2$ 의 일반식으로 나타내며  $n=2$ 는 2티탄산칼륨(Potassium dititanate,  $K_2Ti_2O_5$ ),  $n=4$ 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 Fig. 1과 같이 결정구조 상 Fiber 섬유 상으로 기계적 강도 및 내열성이 우수하고, 수지와 복합성, 절연성이 우수하며 관동 마찰성, 강화 보강성이 뛰어나 보강재, 마찰재, 내열재, 단열재 등 광범위하게 이용된다. 또한 화학적 안정성, 내구성이 강하며, 촉매 담체, 이온 흡착제, 내알칼리 재료 등에서 폭넓게 적용되고 있

†Corresponding author

E-mail: dsbae7@changwon.ac.kr

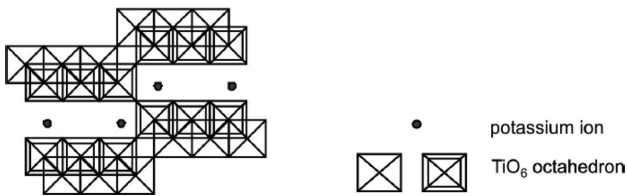


Fig. 1. Idealized crystal structure of  $K_2Ti_6O_{13}$  [12].

다[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 낮은 온도 조건에서 반응속도가 빠르고, 입자의 분산성이 좋으며, 입경, 형상, 입도분포, 조성 및 순도의 제어가 가능하다는 점과 입자의 크기 및 형태가 균일한 미세입자의 제조가 가능한 공정법이다[25]. 따라서 본 연구에서는 루타일(Rutile)상보다 저온에서 용해도가 상대적으로 높아 반응성이 우수한 아나타제(Anatase)상의  $TiO_2$  분말에  $K^+$  이온의 전구체로 Potassium hydroxide를 첨가하여 반응온도, 반응시간, 첨가되는 KOH 몰 농도에 따라 수열반응을 통해 합성되는  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

수열합성법을 이용한 티탄산칼륨 휘스커의 합성 방법을 Fig. 2에 도식화하여 나타내었다. 티탄산칼륨 휘스커의 합성은 250 ml flask에 출발원료인 2 g의  $TiO_2$ (Titanium(IV) oxide, Anatase, 98 %, DEAJUNG) 분말과 10~15 M 농도의 KOH(Potassium hydroxide, 85 %, DEAJUNG)를

증류수(D.I Water) 50 ml에 혼합하고 30분 간 교반을 실시하였다. 혼합된 용액을 50 ml 용량의 Vessel reactor에 넣고 밀봉한 후 4 MPa의 수증기 압력에서 반응온도 150~240°C로 1~4시간 동안 수열합성을 하였다. 반응이 끝나고 상온으로 서냉 후 원심분리기를 통해 에탄올(Ethanol)로 5회 세척을 실시하고 건조기에 100°C에서 24시간 동안 건조한 후 티탄산 칼륨 휘스커를 얻었다. 티탄산칼륨 휘스커의 결정구조는 X-회절분석기(XRD)(Model MiniFluxII; Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 확인하였고, 미세구조는 전계 방사 주사전자현미경(FE-SEM)(MIRA II LMH)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응온도에 따른 Potassium titanate whisker 합성 실험결과

Fig. 4은 합성된 티탄산칼륨의 반응온도에 따른 결정성을 알아보기 위한 XRD 분석 결과이다. 반응온도가 180°C까지는 2차상인  $TiO_2$ 상과 potassium hexatitanate 상이 혼재되어있다가 210°C부터 2차상인  $TiO_2$ 상이 사라지고 potassium hexatitanate상만 검출되었다.

180°C 이하의 온도에서  $TiO_2$ 상이 잔재한다는 것은 Fig. 3의 potassium titanate의 형성과정을 나타낸 모식도를 참고하여 수산화기( $OH^-$ )에 의해 분쇄된  $TiO_2$  입자에 산소이온( $O^{2-}$ )이 결합하여 생성된 titanate ion( $TiO_3^{2-}$ )이 서로 layer를 형성한 polytitanate ion과  $K^+$  이온의 반응이 완전히 일어나지 못한 것으로 판단되며, 210°C 이상에서는  $TiO_2$ 상이 잔재하지 않는 것으로 보아 충분한 polytitanate ion이 생성되어  $K^+$  이온과 포화반응을 한 것으로 판단된다[15].

Fig. 5는 반응온도에 따른 티탄산칼륨의 미세구조를

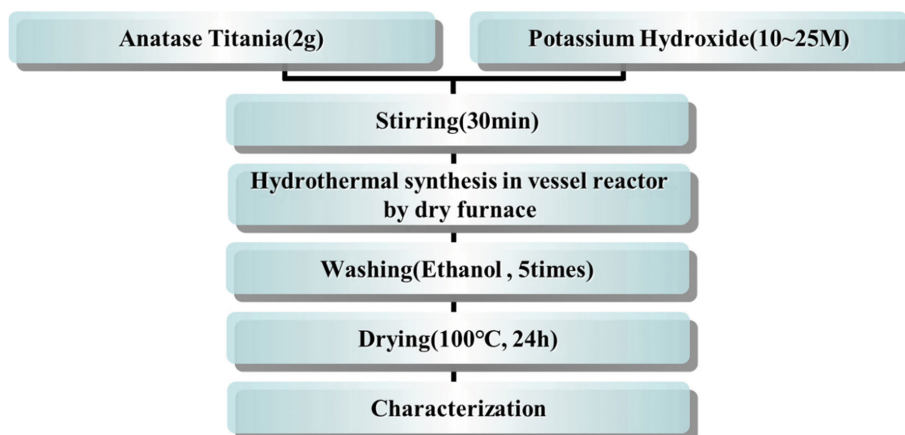


Fig. 2. Experimental procedure for the synthesis of potassium titanate whisker by a hydrothermal process.

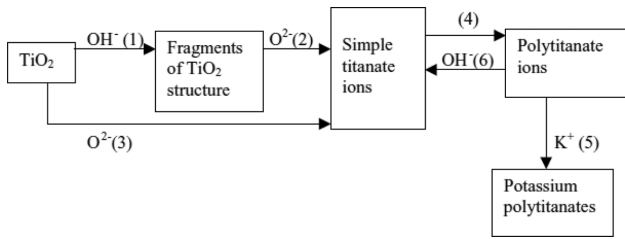


Fig. 3. Scheme of chemical processes in the system KOH-TiO<sub>2</sub> for forming potassium polytitanates [15].

알아보기 위한 FE-SEM 측정 결과이다. 반응온도가 증가함에 따라 혼재된 TiO<sub>2</sub>상의 구형입자가 점점 사라지고 whisker가 형성되는 것을 확인할 수 있었고, 반응 온도 증가에 따른 whisker의 직경과 길이가 증가하는 경향을 확인하였다. 이는 같은 반응시간에서 반응온도가 클수록 핵 생성에 필요한 에너지 장벽이 크고, 과포화도가 감소하여 핵 생성속도가 느리기 때문에 생성되는 핵의 비율이 상대적으로 작고, 임계반지름이 커지며 전체 Gibbs자유에너지를 낮추기 위해 생성된 핵들끼리 핵 성장을 하면서 형성된 potassium polytitanate의 길이와 직경이 점점 증가한 것으로 판단된다[24, 28].

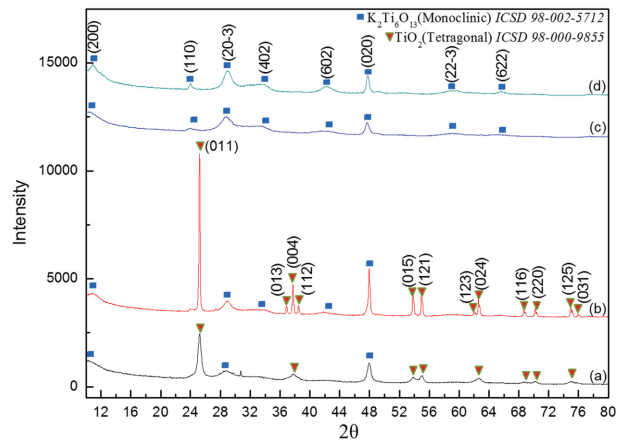


Fig. 4. XRD patterns of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2] = 600$ ) for 4 h various reaction temperature (a) 150°C, (b) 180°C, (c) 210°C and (d) 240°C.

Fig. 6는 반응온도에 따른 티탄산칼륨의 정량분석을 위한 EDS 분석결과이고, 티탄산칼륨의 조성 원소인 K, Ti, O 원소가 검출되었고, 다른 불순물은 검출되지 않았다. Table 1은 합성된 티탄산칼륨의 각 반응온도에 따른

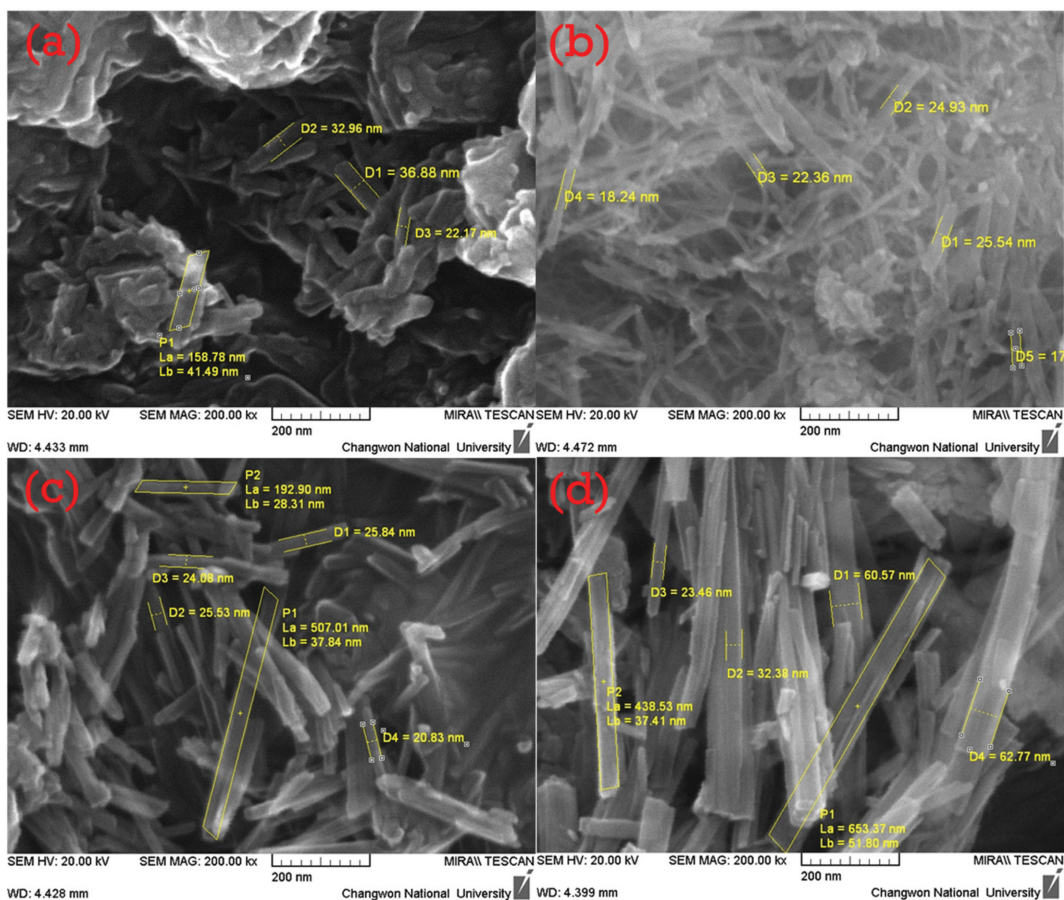


Fig. 5. FE-SEM image of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2] = 600$ ) for 4 h various reaction temperature (a) 150°C, (b) 180°C, (c) 210°C and (d) 240°C.

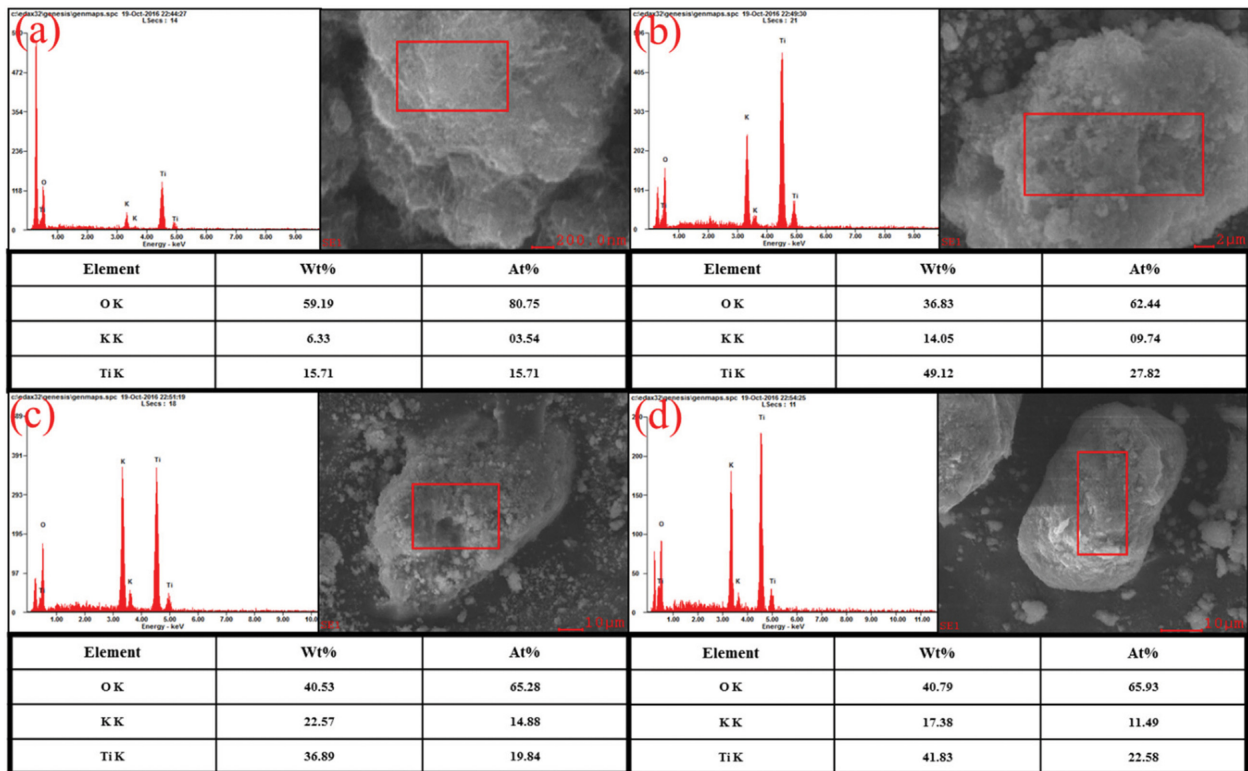


Fig. 6. Energy dispersive spectroscopy (EDS) results of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) = 600 for 4 h various reaction temperature (a) 150°C, (b) 180°C, (c) 210°C and (d) 240°C.

Table 1

Aspect ratio results of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) = 600 for 4 h various reaction temperature

Fixed condition	Reaction temperature	Aspect ratio
<ul style="list-style-type: none"> <li>Molar ratio (<math>R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]</math>): 600</li> <li>Reaction time: 4 h</li> </ul>	150	$0.158 \mu\text{m}/0.033 \mu\text{m} = 4.79$
	180	$0.185 \mu\text{m}/0.022 \mu\text{m} = 8.41$
	210	$0.311 \mu\text{m}/0.027 \mu\text{m} = 11.52$
	240	$0.546 \mu\text{m}/0.045 \mu\text{m} = 12.13$

Aspect ratio의 분석결과를 나타낸 표이다. 반응온도가 증가할수록 Aspect ratio는 증가하는 경향을 보였으며, 180°C 이하에서는 10 이하, 210°C 이상에서는 10 이상의 Aspect ratio를 보였다.

### 3.2. 반응시간에 따른 Potassium titanate whisker 합성 실험결과

Fig. 7은 합성된 티탄산칼륨의 반응시간에 따른 결정성을 알아보기 위한 XRD 분석 결과이다. 반응시간이 2시간일 때까지는 2차상의  $\text{TiO}_2$ 상과 Potassium hexatitanate 상이 혼재되어있고, 3시간 이상부터는 대부분 Potassium hexatitanate의 결정구조를 보였다. 이는 반응시간이 2시간 이하일 때는 polytitanate ion의 형성이 충분하지 못하여  $\text{K}^+$  이온과 정량 반응하여 potassium polytitanate를

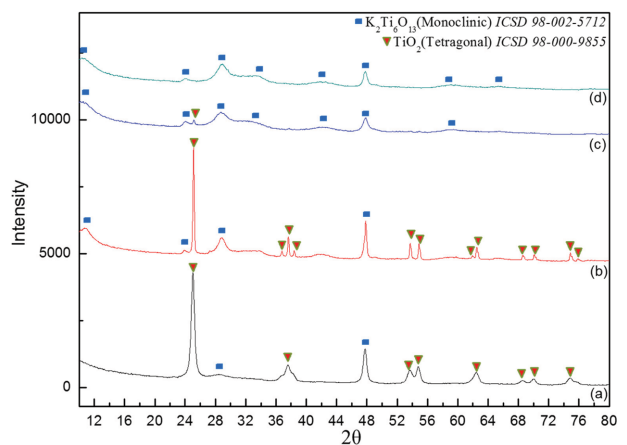


Fig. 7. XRD patterns of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at 210°C, molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) = 600 various reaction time (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h and (d) 4 h.

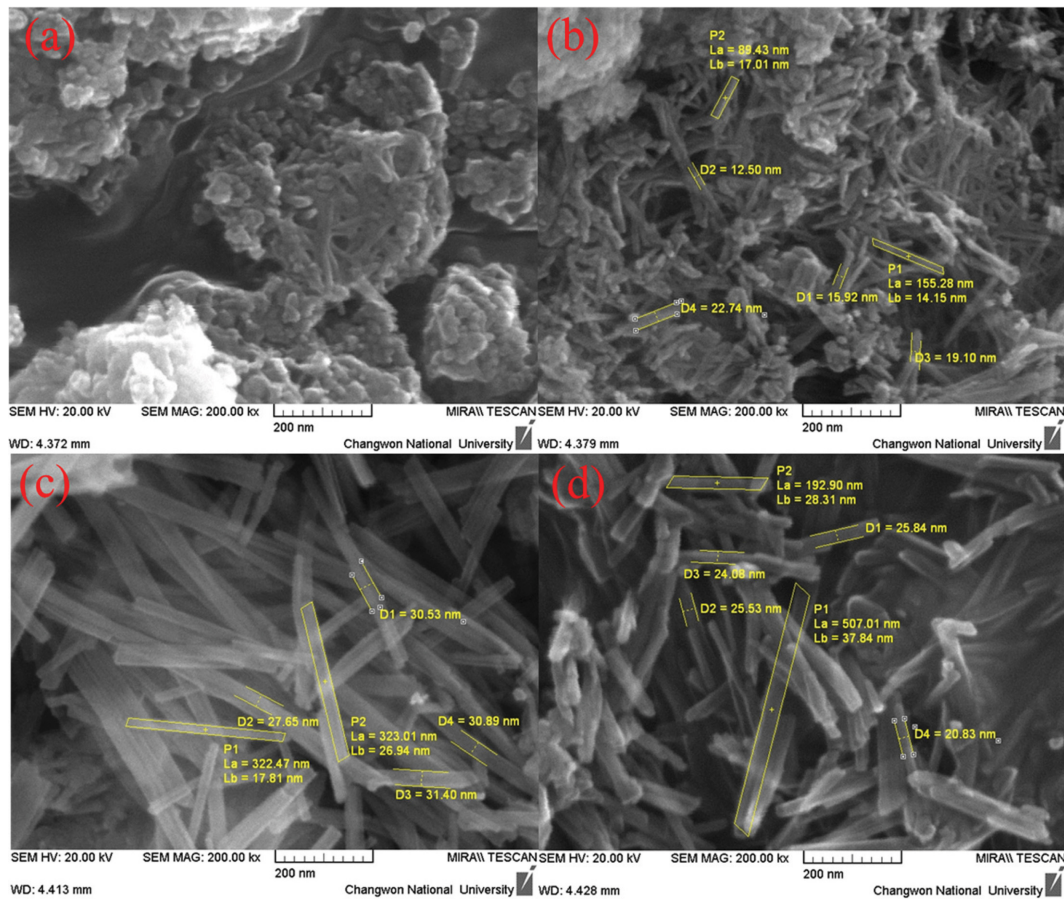


Fig. 8. FE-SEM image of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at 210°C, molar ratio ( $R = [\text{KOH}] / [\text{TiO}_2]$ ) = 600 various reaction time (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h and (d) 4 h.

형성하기에 짧은 시간으로 판단되며, 3시간 이상일 때는 대부분 결정상으로 Potassium hexatitanate의 상이 보이는 것으로 보아 충분한 polytitanate ion의 형성되고,  $\text{K}^+$  이온과 정량 반응하여 potassium polytitanate를 형성한 것으로 판단된다[15].

Fig. 8은 합성된 티탄산칼륨의 반응시간에 따른 미세 구조를 알아보기 위한 FE-SEM 측정 결과이다. 반응시간이 증가함에 따라 2차상인  $\text{TiO}_2$ 상의 구형입자가 점점 감소하고, whisker가 형성되는 것을 확인하였고, 반응시간이 3시간일 때까지는 합성된 티탄산칼륨의 직경과 길이가 증가하는 경향을 보였지만 4시간일 때는 티탄산칼륨의 직경과 길이가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응시간이 증가함에 따라 poly titanate ion과  $\text{K}^+$  이온 사이에 포화반응을 하여 potassium polytitanate가 형성될 시간이 증가하여 점점 2차상인  $\text{TiO}_2$ 상이 titanate ion( $\text{TiO}_3^{2-}$ )으로 전이되면서 감소하고, 그에 따라 형성된 layer의 poly titanate ion 내에  $\text{K}^+$  이온이 침투하면서 whisker가 형성되고 직경과 길이도 증가한 것으로 판단된다[15]. 4시간 이상으로 반응할 때 whisker의 직경과 길이가 감소한 것은 반응시간이 계속 증가함에 따라

potassium titanate를 형성하기 위해 수산화기( $\text{OH}^-$ ) 이온이 계속 산소이온( $\text{O}^{2-}$ )을 내놓아 분쇄된  $\text{TiO}_2$  입자를 titanate ion( $\text{TiO}_3^{2-}$ )으로 전이시킴으로써 용액 내 수산화기( $\text{OH}^-$ ) 이온이 감소하고 염기도가 떨어지며, 그로 인해 포화된 potassium titanate으로부터  $\text{K}^+$  이온이 다시 용출되기 때문이다[15, 26]. 그리고 potassium titanate 결정구조는 열린 터널구조가 되고 모서리에 위치한  $\text{TiO}_6$  팔면체가 회전하여 결정구조는 다시 닫힌 구조가 되면서 4시간 이상 반응 시 whisker의 길이와 직경이 감소하게 된다[27].

Fig. 9은 합성된 티탄산칼륨의 반응시간에 따른 정량 분석을 위한 EDS 분석 결과이고, 티탄산칼륨의 조성 원소인 K, Ti, O 원소가 검출되었고, 다른 불순물은 검출되지 않았다.

Table 2는 합성된 티탄산칼륨의 각 반응시간에 따른 Aspect ratio의 분석결과를 나타낸 표이다. 반응시간이 1시간일 때는 Aspect ratio를 측정할 수 있는 whisker가 형성되지 않아 측정할 수 없었고, 반응시간이 2시간 이하일 때는 10 이하, 3시간 이상일 때는 10 이상의 Aspect ratio가 측정되었다. 3시간일 때에 비해 4시간일 때 Aspect ratio가 작게 측정된 것은  $\text{K}^+$  이온의 용출로 인

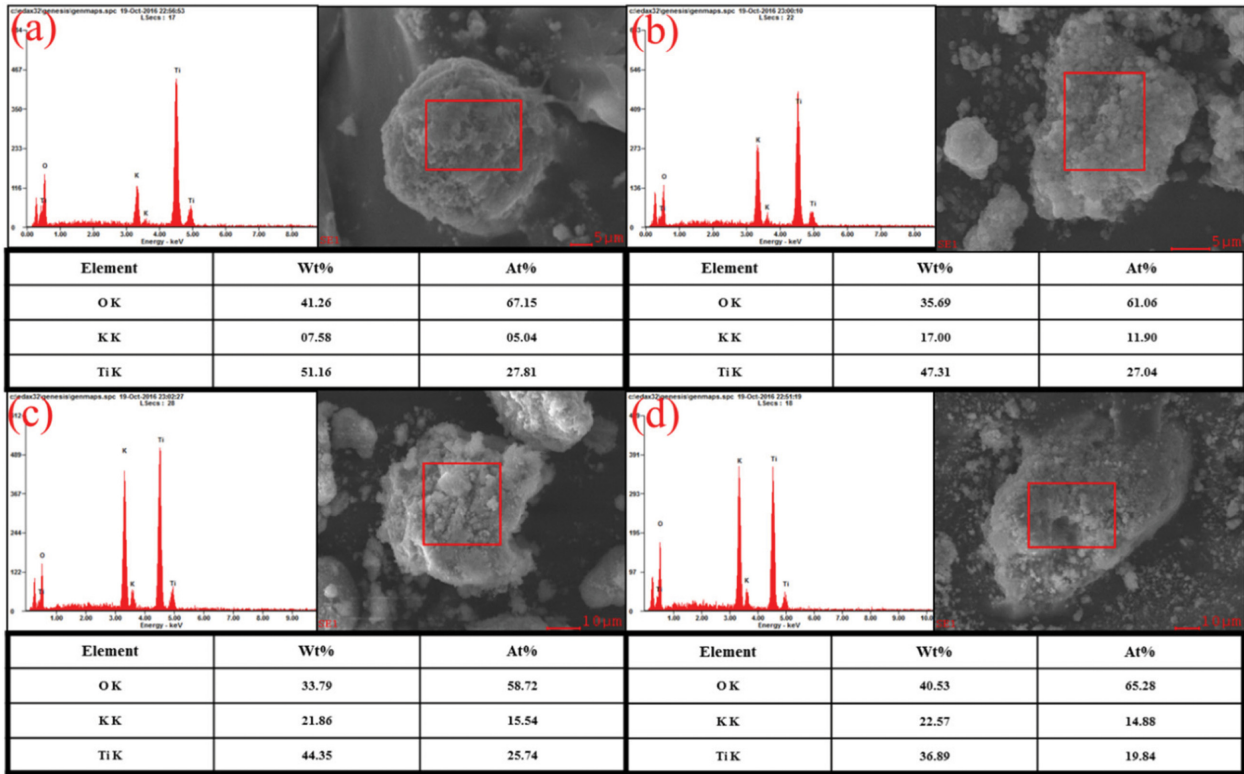


Fig. 9. Energy dispersive spectroscopy (EDS) results of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at 210°C, molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) = 600 various reaction time (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h and (d) 4 h.

Table 2

Aspect ratio results of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at 210°C, molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) = 600 various reaction time

Fixed condition	Reaction time	Aspect ratio
<ul style="list-style-type: none"> <li>Molar ratio (<math>R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]</math>): 600</li> <li>Reaction temperature: 210</li> </ul>	1 h	.
	2 h	$0.122 \mu\text{m}/0.017 \mu\text{m} = 7.18$
	3 h	$0.323 \mu\text{m}/0.028 \mu\text{m} = 11.54$
	4 h	$0.311 \mu\text{m}/0.027 \mu\text{m} = 11.52$

한 whisker의 직경과 길이가 줄어든 것에 기인된 것으로 판단된다.

### 3.3. 몰 비율( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ )에 따른 Potassium titanate whisker 합성 실험결과

Fig. 10는  $\text{TiO}_2$ 의 농도는 0.0025 M로 고정한 상태에서 KOH 첨가량을 몰 비율( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) 400, 500, 600로 증가시켰을 때 합성된 티탄산칼륨의 결정성을 알아보기 위한 XRD 분석 결과이다. 몰 비율(R) 400일 때, 2차상인  $\text{TiO}_2$ 상과 Potassium hexatitanate상이 혼재되어있고, 몰 비율(R) 500일 때부터 2차상인  $\text{TiO}_2$ 상이 점점 사라지고 대부분 Potassium hexatitanate상이 검출되었다. 몰 비율(R) 400일 때 2차상인  $\text{TiO}_2$ 상이 잔재하는 것은 형성된 poly titanate ion과 포화반응 할  $\text{K}^+$  이온이 충분하지 못한

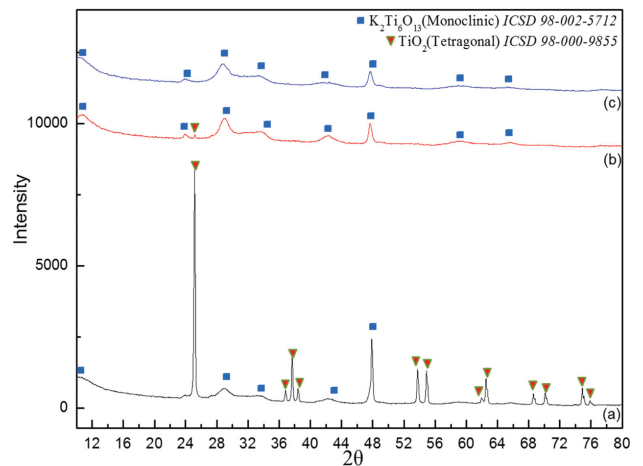


Fig. 10. XRD patterns of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at 210°C for 4 h various molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) (a) 400, (b) 500 and (c) 600.

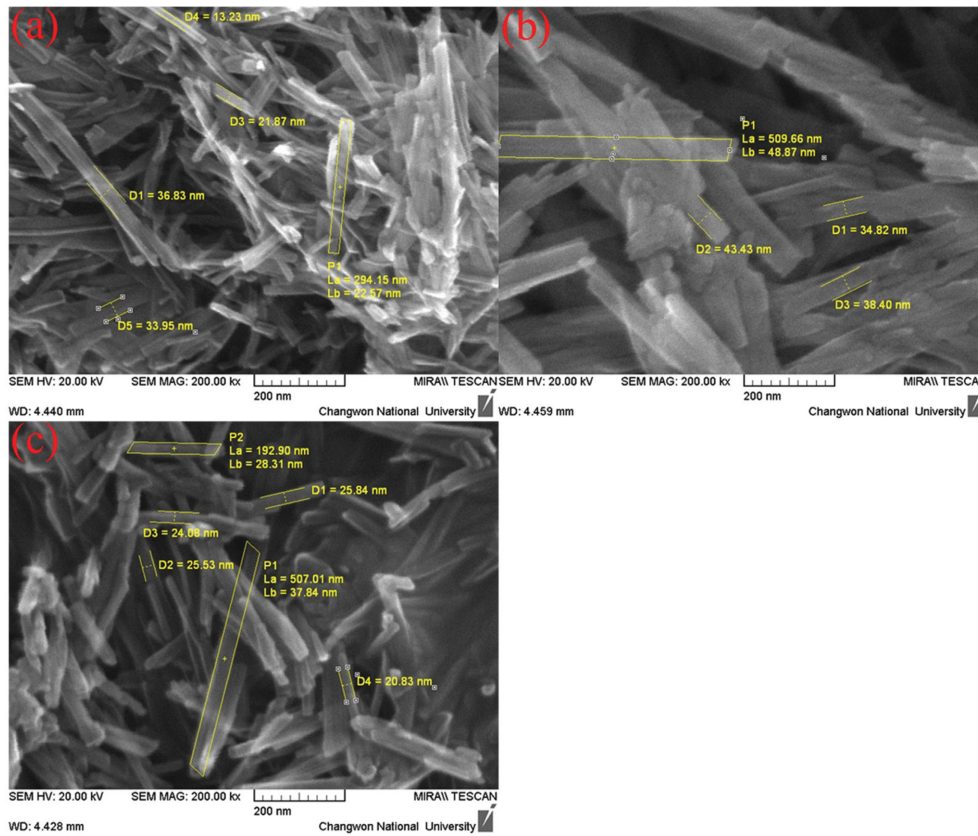


Fig. 11. FE-SEM image of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at 210°C for 4 h various molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) (a) 400, (b) 500 and (c) 600.

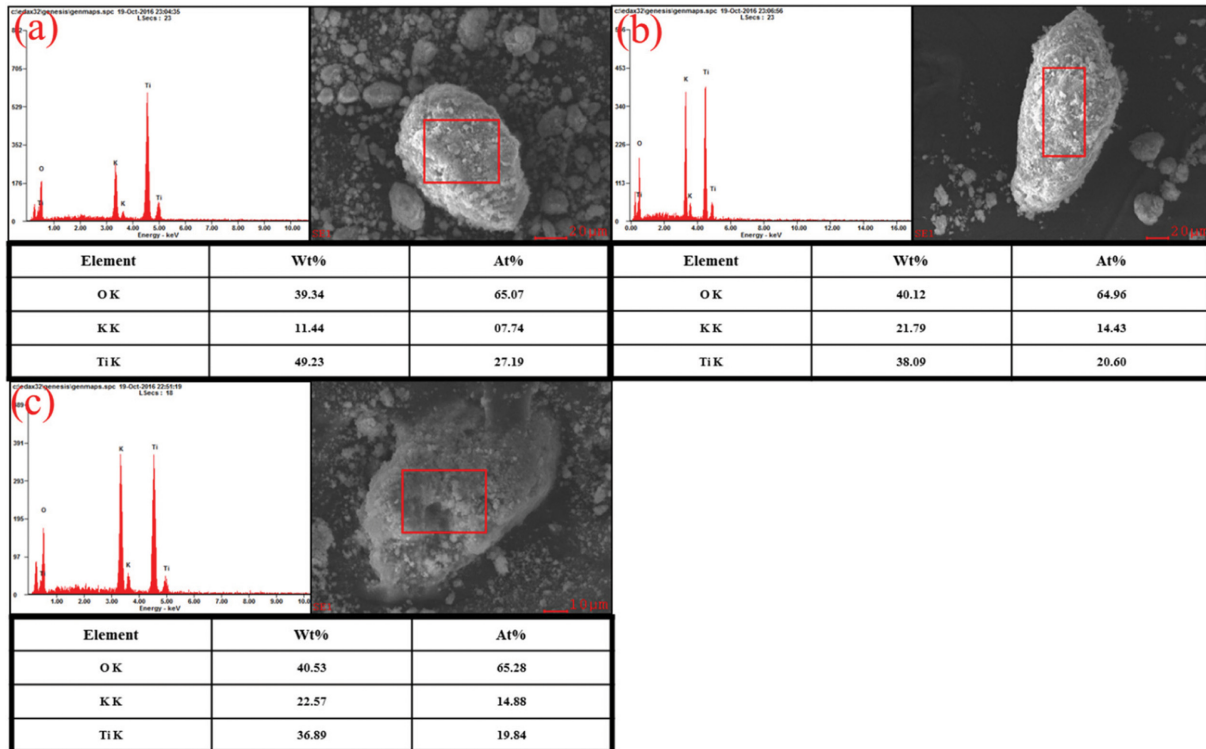


Fig. 12. Energy dispersive spectroscopy (EDS) results of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at 210°C for 4 h various molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ ) (a) 400, (b) 500 and (c) 600.

Table 3

Aspect ratio results of potassium titanate whisker synthesized by hydrothermal method at 210°C for 4 h various molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ )

Fixed condition	Molar ratio ( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ )	Aspect ratio
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaction temperature: 210</li> <li>• Reaction time: 4 h</li> </ul>	400	0.294 $\mu\text{m}$ /0.026 $\mu\text{m}$ = 11.31
	500	0.465 $\mu\text{m}$ /0.041 $\mu\text{m}$ = 11.34
	600	0.311 $\mu\text{m}$ /0.027 $\mu\text{m}$ = 11.52

것으로 판단되며, 몰 비율(R) 500 이상부터 2차상인  $\text{TiO}_2$  상이 점점 사라지고 대부분 Potassium hexatitanate상이 검출되는 것으로 보아 형성된 poly titanate ion과  $\text{K}^+$  이온 사이에 포화반응이 충분히 일어난 것으로 판단된다[15].

Fig. 11은 합성된 티탄산칼륨의 몰 비율( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ )에 따른 미세구조를 알아보기 위한 FE-SEM 분석 결과이다. 몰 비율(R) 400일 때 평균 직경은 0.026  $\mu\text{m}$ , 길이는 0.294  $\mu\text{m}$ 로 측정되었고, 몰 비율(R) 500일 때 평균 직경은 0.041  $\mu\text{m}$ , 길이는 0.465  $\mu\text{m}$ 로 측정되었으며, 몰 비율(R) 600일 때 평균 직경은 0.027  $\mu\text{m}$ , 길이는 0.311  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 몰 비율(R)을 400에서 500으로 변화시켰을 때 whisker의 길이와 직경은 증가했고 [26] 500에서 600으로 변화시켰을 때는 whisker의 길이와 직경이 감소하였다. 이는 몰 비율(R) 400일 때보다 몰 비율(R) 500일 때 KOH 농도가 증가하면서 충분한  $\text{K}^+$  이온이 생성되어 poly titanate ion과 포화반응을 하여 대부분 potassium titanate의 성장이 이루어졌으므로 whisker의 평균 직경과 길이가 증가한 것으로 판단된다. 반면 몰 비율(R)을 600으로 증가했을 때는 평균 직경과 길이가 감소하였는데, 이는 potassium polytitanate의 형성 시  $\text{TiO}_2$  분말을 OH기가 분쇄할 때 수산화기(OH)기의 농도가 높아 몰 비율(R) 500일 때보다 더 많이  $\text{TiO}_2$  입자로 분쇄를 하고  $\text{TiO}_3^{2-}$  이온으로 전이 시[15] OH기와 정전기적 반발에 의해 분산되어 성장함으로써 whisker의 성장이 감소한 것으로 추론된다.

Fig. 12은 합성된 티탄산칼륨의 몰 비율( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ )에 따른 정량분석을 위한 EDS 분석 결과이고, 티탄산칼륨의 조성 원소인 K, Ti, O 원소가 검출되었고, 다른 불순물은 검출되지 않았다.

Table 3은 합성된 티탄산칼륨의 몰 비율( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ )에 따른 Aspect ratio의 분석 결과를 정리한 표이다. 몰 비율(R) 500에서 몰 비율(R) 600으로 변화 시 whisker의 직경과 길이는 감소하였지만 전체적으로 몰 비율(R) 증가 시 Aspect ratio도 증가하는 경향을 보였고, 10 이상의 Aspect ratio가 측정되었다.

#### 4. 결 론

수열합성법을 통해 Potassium titanate whisker를 합성

하였다. Potassium titanate whisker의 결정성 및 형상을 분석하기 위한 실험조건으로 반응온도, 반응시간, 몰 비율( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ )를 제어하였고, 그 조건을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) 반응온도에 따른 경우, 210°C 이상에서 potassium hexatitanate상이 검출되었고, 반응온도가 증가할수록 핵 생성 에너지 장벽이 높아져 핵 생성 시 임계반지름이 증가하므로 형성되는 whisker의 평균 직경 및 길이는 증가하였고, Aspect ratio 또한 증가하였다.

2) 반응시간에 따른 경우, 3시간 이상에서 대부분 potassium hexatitanate상이 검출되었고, 반응시간이 3시간까지는 증가할수록 whisker의 평균 직경 및 길이는 증가하였고, 4시간까지 반응 시 염기도 감소에 따른  $\text{K}^+$  이온의 용출로 whisker의 평균 직경 및 길이는 감소하였다.

3) 몰 비율( $R = [\text{KOH}]/[\text{TiO}_2]$ )에 따른 경우, 몰 비율(R) 500 이상에서 potassium hexatitanate상이 검출되었다. 충분한 포화반응에 의해 potassium titanate를 형성하기 위해서는 몰 비율(R)이 500 이상은 되어야 한다.

#### 감사의 글

이 연구는 2016년 LG 화학 정밀화학 연구소 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

#### References

- [1] M.A. Siddiquia, V.S. Chandel and A. Azam, "Comparative study of potassium hexatitanate ( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) 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  $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ", 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  $K_2Ti_6O_{13}$  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  $TiO_2$  with molten mixtures of  $KNO_3$  and  $KOH$ ”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3541.
- [16] L. Xu and L. Cheng, “Environmentally friendly growth of single-crystalline  $K_2Ti_6O_{13}$  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  $TiO_2$  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.
- [24] J.H. Choy, Y.S. Han and S.W. Song, “Flux melting route to 2- and 3-dimensional fibrous potassium titanates,  $K_2Ti_{2n}O_{4n+1}$  ( $n=2$  and  $3$ )”, *J. Kor. Chem. Soc.* 37 (1993) 765.
- [25] E.K. Jung, Ph. D.Y. Kim (in Korean), “Study on nucleation and growth process of iron oxide nanoparticles”, Andong University, Kyungpook (2016) p. 16.
- [26] D.G. Kang and J.T. Song, “Synthesis of potassium titanate by wet process”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 5 (1995) 278.
- [27] 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”, *Mater. Sci.* 31 (1996) 5493.
- [28] S.H. Lee, Ph G.J. Lee (in Korean), “(The) effects of Si and austenite grain size on the ferrite transformation by using the classical nucleation & growth theory”, Hanyang University, Seoul (2008) p. 25.