

## 합성방법에 따른 $K_2Ti_4O_9$ 섬유의 형상변화

정경택 · 문제권\* · 설용건<sup>†</sup> · 오원진\*

연세대학교 화학공학과

\*한국원자력연구소

(1995년 9월 16일 접수, 1996년 2월 23일 채택)

## Effects of Synthetic Methods on the Morphological Changes of $K_2Ti_4O_9$ Fiber

Kyeong Tak Jung, Jei Kwon Moon\*, Yong Gun Shul<sup>†</sup> and Won Jin Oh\*

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., Shinchondong, Sudaemungu, Seoul 120-749, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, Korea

(Received 16 September 1995; accepted 23 February 1996)

### 요 약

용융법과 졸겔법을 이용하여 4티탄산칼륨( $K_2Ti_4O_9$ )을 합성하여 형상 및 표면적 변화를 연구하였다. 용융법으로 생성한  $K_2Ti_4O_9$ 보다 졸겔법의 경우 더 길고 얇은 섬유상인 길이 7-10  $\mu m$ , L/D가 40-50의  $K_2Ti_4O_9$ 가 성장되었다. 초임계 건조를 적용한 졸겔법으로부터 초임계 건조 후 섬유상의 중간체가 형성이 되었고 이를 다시 소성시킴에 따라 길이 0.5-1  $\mu m$ , L/D는 10-300의  $K_2Ti_4O_9$  섬유를 얻을 수 있었다. 표면적은 초임계 건조를 행한 졸겔법의 경우 가장 큰 20-25  $m^2/g$ 를 나타내었다. 형성된  $K_2Ti_4O_9$ 의 형태와 표면적은 합성방법과 조건에 영향을 받는 것으로 나타났다.

**Abstract**—Potassium tetratitanate( $K_2Ti_4O_9$ ) was synthesized by melting method and sol-gel method. Changes of morphology and surface area of  $K_2Ti_4O_9$  were also investigated. In sol-gel method,  $K_2Ti_4O_9$  fiber was formed with 7-10  $\mu m$  in length and L/D was 40-50 which is higher than that of melting method. Intermediate phase was obtained by sol-gel method adopted with supercritical drying. After calcination of the intermediate phase,  $K_2Ti_4O_9$  fibers were formed with 0.5-1  $\mu m$  in length and L/D was 10-300, which is thinner and shorter than that of melting and sol-gel method. By using sol-gel method adopted supercritical drying, the highest surface area of 20-25  $m^2/g$  was obtained. The morphology and surface area of  $K_2Ti_4O_9$  were affected by synthetic methods and conditions.

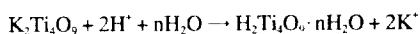
**Key words:**  $K_2Ti_4O_9$  Fiber, Morphological Change, Sol-gel, Supercritical Drying, Radioactive Waste

### 1. 서 론

티타니아계 물질 중 흡착제로 최근 주목을 끄는 것은 티탄산칼륨 산소재를 들 수 있다. 꼭지점 결합인 삼각양추형과 b축을 따라서  $TiO_6$ , 즉 8면체의 모서리 및 꼭지점 결합으로 특징지어지는 티탄산칼륨은  $K_2O \cdot nTiO_2$ 로 표시되는 화합물로 플라스틱의 보강재나 단열 재료로 사용되었다. 공업재료로서 중요한 것은 n의 값이 2, 4, 6으로 각각 2티탄산칼륨( $K_2Ti_2O_7$ ), 4티탄산칼륨( $K_2Ti_4O_9$ ) 그리고 6티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ )으로 불리고 Fig. 1에 나타난 바와 같이  $K_2Ti_4O_9$ 와  $K_2Ti_6O_{13}$ 은 층상구조,  $K_2Ti_2O_7$ 은 터널구조를 지니고 있다[1-4]. 티탄산칼륨은 기계적 강도가 고강도재료인 지르코니아에 해당하고 선풍창계 수는 알루미늄보다 작아 우수한 내열 및 단열 고강도재료이며 용막재, 이온교환재 등으로도 쓰인다. 층상구조의 티탄산칼륨을 산처리하여 칼륨을 추출하고 수소이온으로 치환한 결정질 티탄산칼륨 섬유( $H_2Ti_4O_9 \cdot 1.2-1.3H_2O$ )는 층간에 교환가능한 두 개의 프로톤이온과 하이드로늄이온을 지니는  $(H^+, H_3O^+)Ti_4O_9$ 의 형태를 지니게 된다[5].

또한 이 섬유는 교환가능한 프로톤이온과 히드로늄이온으로 인한 양이온 교환반응이 우수하기 때문에 미래 에너지자원으로 주목받고 있는 해수 중의 우라늄회수, 고준위 방사성 폐액처리 및 고화체의 지층 처리시에 사용할 이온교환재로 사용이 되고 있으며 최근 중금속 이온의 폐수처리로의 이용이 검토되고 있다. 이외에도 내산성, 내알칼리성, 내약품성을 지니고 있으며 용막재로 알칼리 전지나 소다전지에 중요하게 사용되고 있다[1-4].

이러한 티탄산칼륨을 얻기 위한 방법 중 고상법으로는 상평형도에 근거하여 고온에서 용융, 공기 중에서 냉각하는 용융법(melting method)이 있다. 출발물질에 회합반응을 촉진하는 용제(flux)를 사용하여 광석의 용점보다 낮은 온도에서 반응시켜 용해, 자발적인 핵형성을 가능하게 하고 석출에 의해 섬유상을 분리하는 용제법(flux method, 성장속도: 0.01 mm/min), 원료혼합물을 조화용융한 후 용제를 급히 냉각하여 티탄산칼륨을 얻는 급냉법(rapid cooling method), 반응물을 고온에서 용융시킨 후에 서서히 냉각시키는 서냉법(slow cooling method), 원료 혼합물을 물을 용매로 하여 고온고압하에서 반응시키는 수열법(hydrothermal method) 그리고 베르누이(verneuil)법 등이 있고 이외에도 종침가성장(seeded-growth), ACRT(accele-



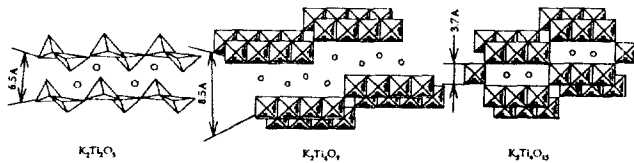


Fig. 1. Crystal structures of potassium titanate.

rated crucible rotation technique), 용융염(molten salt)으로부터의 섬유상 성장법 등 다양한 방법이 있다. 또한 결정성장 속도가 가장 빠르고 긴(최고 1 mm/min) 결정을 얻을 수 있는 기상법인 화학증착법(chemical vapor deposited method)이 있다. 최근 액상법으로 각광을 받고 있는 졸겔법은 액상법(wet chemical method)으로 합성에 필요한 출발물질들을 균일한 용액상태에서 반응시키고 가수분해 및 중축합반응에 의한 용액의 졸(sol)화, 생성된 졸의 겔(gel)화 과정을 거쳐 탈수 및 탈기를 위한 소결처리를 행하여 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다[6-8]. 졸겔법은 기존의 분말혼합물 용융법에 비하여 상당히 낮은 온도에서 반응을 시키는 것 이외에도 형성되는 최종 생성물의 형태 또한 분말, 섬유, 막 등 여러 형태를 가질 수 있어 생성물의 다양화로 인한 응용분야의 확대 가능성이 크다. 입경이 1  $\mu\text{m}$  이상의 분말을 원료로 하는 기존의 소결법과는 달리 높은 표면적과 미세한 입자 크기를 지니기 때문에 이를 이용한 이온교환 분야의 응용이 활발히 대두되고 있다. 하지만 분말상의 경우에는 반응기에서 충전시켜 사용하거나 펠렛(pellet)을 만들어 사용할 때 압력강하로 반응물의 충분한 확산이 이루어지지 않는 단점이 존재하게 되고 섬유상의 경우에는 직접 충전제로의 사용이 가능할 뿐만 아니라 분리흡착제로의 최적사용을 가능하게 하는 장점을 지닌다.

금속산화물을 건조하는 방법인 초임계를 이용한 건조방법은 건조시 미세기공에 발생되는 상당히 큰 표면장력 때문에 미세기공이 파괴되는 기존의 건조방법과는 달리 기액간의 상이 구분되지 않는 초임계(supercritical)를 형성시켜서 금속산화물이 지니는 특성을 유지하는 건조방법이다[9].

이러한 티탄산칼륨에 대한 연구는 국외에서 Fujiki 등[2]에 의한 연구가 오래 전부터 진행되어 오고 있지만 졸겔법과 초임계 건조를 이용한  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 의 합성은 시도되지 않았다. 최근 국내에서 자동차의 브레이크 라이닝재로 사용되는 석면을 대체하기 위한  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  섬유에 관한 연구[10]가 활발히 진행되고 있지만 분리흡착제로의  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 의 합성은 시도되고 있지 않다.

본 연구에서는 분리흡착제로의 이용을 위하여 용융법과 졸겔법 그리고 초임계 건조를 이용한 졸겔법을 사용하여  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 을 합성하고 그에 따른 형상과 표면적의 변화를 살펴보았다.

## 2. 실험

용융법에 의한 티탄산칼륨 합성은 출발물질인 99.9%  $\text{TiO}_2$ (rutile)와  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 을 각 분말형태로 사용한다. 출발물질을 일정한 물비로 넣고 2시간 교반한 후 30 ml의 백금도가니에 넣고 실리코나바이드 가열로를 이용하여 주어진 온도에서 용융시켜 실험을 하였다. 졸겔법의 출발물질로는 금속알콕사이드, 에틸알코올, 물을 사용하였고 에틸알코올은 희석제로 사용하였다. 금속알콕사이드의 전구체로는 티타늄의 경우 티타늄 에톡사이드( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Aldrich), 칼륨의 경우에는 분말상인 칼륨메톡사이드( $\text{CH}_3\text{OK}$ , Aldrich)를 사용하였다. 칼륨메톡사이드를 사용하는 에틸알코올 용액의 절반에 넣어 희석시킨 다음 티타늄 에톡사이드 용액을 K/Ti의 비에 따라서 넣는다. 나머지 에틸알코올 용액에 물을 넣고 교반 후 이를 알콕사이드와 에틸알코

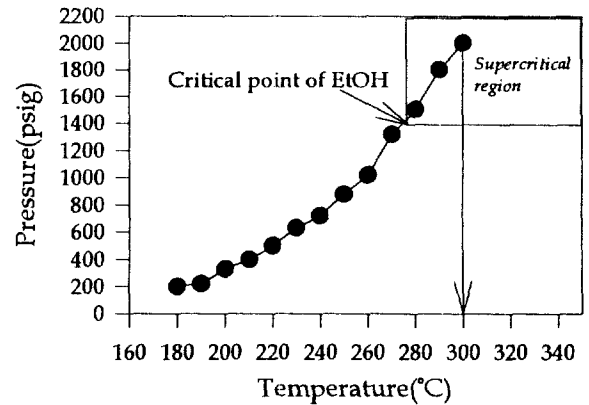


Fig. 2. Supercritical drying process used in sol-gel method.

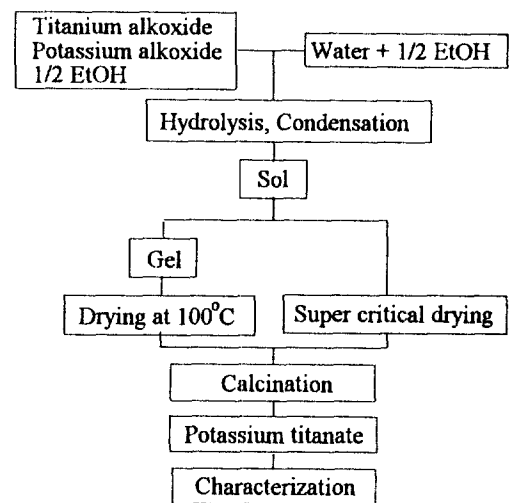


Fig. 3. Schematic diagram of experimental.

올이 섞여있는 용액에 투여하였다. 반응시 물의 양이 형상에 미치는 효과를 알아보기 위하여 알콕사이드에 대한 물의 물비가 0.5와 10일 때에 형성되는 티탄산칼륨의 형상변화를 살펴보았다. 가수분해 후 상온에서 일주일 정도 유지하고 이를 다시 100°C에서 48시간 건조하였다. 반응에 의해서 형성된 겔을 결정화시키기 위해 800°C에서 2시간 소성하였다. 반응시 대기 중의 수분과 알콕사이드와의 반응을 제거하기 위하여 제올라이트 4A를 거친  $\text{N}_2$  분위기 하에서 글로브박스(glove box)를 사용하여 실험을 행하였다. 글로브박스의 조작은 플랜지이음으로 연결된 구멍으로 장갑을 연결하여 수행하였고 배기 밸브를 이용하여 휘발성분을 배출시켰다. 초임계 건조는 형성한 졸상태의 금속알콕사이드 용액을 반응용기에 넣고 1.5°C/min의 속도로 승온시켜 300°C, 2000 psig에 도달하였다. 이는 티탄산칼륨 용액의 대부분을 차지하고 있는 에틸알코올의 초임계조건인 임계온도(243°C)와 임계압력(925.8 psi)보다 높은 고온고압조건이다. Fig. 2에는 초임계를 형성하기 위해 사용한 반응기에 졸용액을 넣고 승온시 반응온도에 따른 압력변화를 나타내었다. 초임계에 도달 후 평형상태를 이루기 위하여 같은 온도와 압력 하에서 2시간 유지하였고 밸브를 조절하여 배기시키면서 반응기의 압력을 상압으로 내린 후 시료에 용매가 응축하는 것을 방지하기 위하여  $\text{N}_2$ 를 사용하여 남아있는 유기물을 제거하면서 상온까지 냉각시켰다. 졸겔법과 초임계 건조를 이용한 졸겔법의 반응흐름도는 Fig. 3에 나타내었다.

티탄산칼륨의 특성화를 위한 결정 구조 분석을 위해 X선 회절분

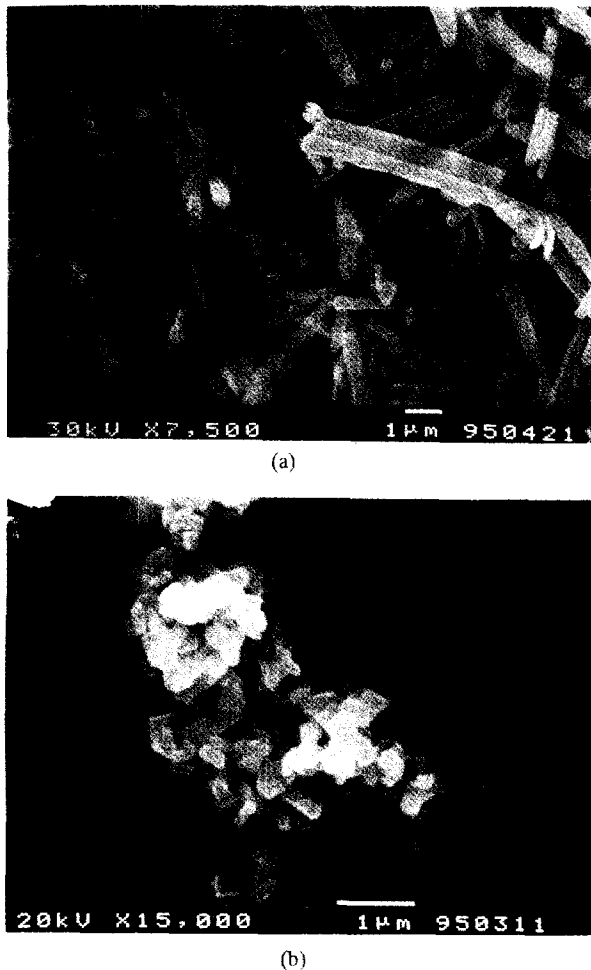


Fig. 4. SEM images of potassium titanate synthesized by melting method.

(a) K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>, (b) K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>

석기(D-Max. 3, RigaKu, Japan)를 사용하였고 비표면적의 변화를 측정하기 위해서 질소흡착 BET법을 사용한 표면적분석기(U.S.A.)를 이용하였다. 이때 탈기온도인 300°C까지 승온속도 15°C/min으로 승온하여 실험하였다. 형성된 입자 형상 분석은 주사전자현미경(H-600, Hitachi, Japan)을 사용하였다. 각기 형성된 섬유상의 길이를 두께로 나눈 어스펙트비(aspect ratio=L/D)를 구하여 비교하여 합성방법에 따른 섬유상의 형상을 수치화하는데 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 용융법에 의한 합성

상평형도를 이용한 전 실험[11]에서와 같이 일정한 온도에서 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>와 K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>을 용융법으로 합성하였다. 반응물을 양론비(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>=1:4)로 혼합한 다음 950°C에서 반응시켰을 때에는 30시간까지 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>와 K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>의 혼상이 존재하다가 50시간에 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>만이 형성되었다. 900°C에서 반응한 경우에는 50시간까지 혼상이 존재하다가 70시간부터 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>이 합성되었다. 반응비(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>)가 1:6인 경우에는 950°C에서 10시간만에 K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>이 형성되었다[11]. 이는 반응물의 조성, 온도 그리고 반응시간에 따라서 형성되는 티탄산칼륨의 구조가 다르다는 것을 나타내고 있는데 이는 Fujiki 등[2]의 결과와 일치하고 있다. K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>와 K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>의 형상을 관찰한 주사전

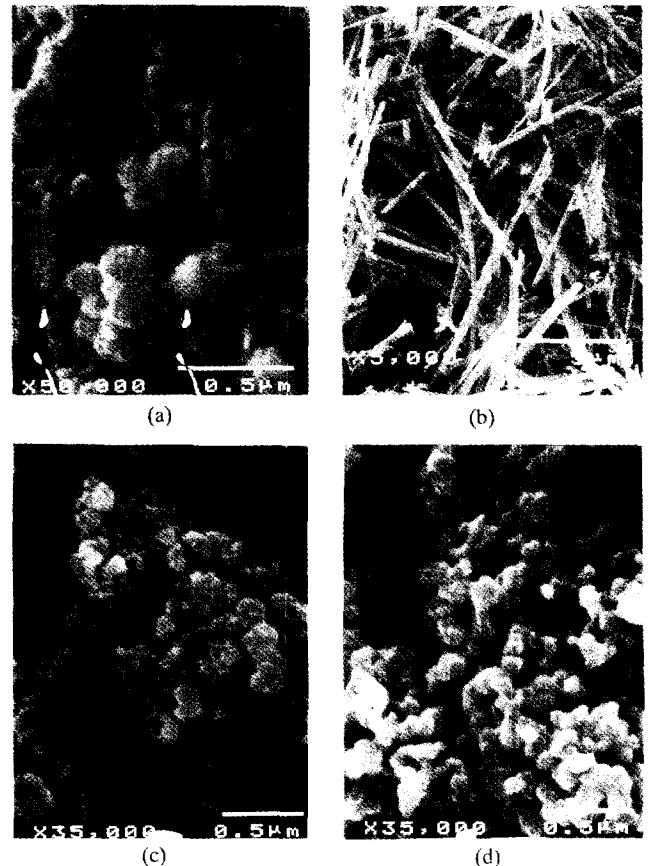


Fig. 5. SEM images of potassium titanate synthesized by sol-gel method.

(a) K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub> gel powders, (b) K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>, (c) K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub> gel powders, (d) K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>

자현미경 사진이 Fig. 4에 나타나 있다. K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>의 경우에는 평균길이 5 μm 그리고 L/D가 10-15인 섬유상이 형성됨을 알 수 있고 K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>의 경우에는 0.5 μm, L/D는 1-2의 섬유상이 얻어졌는데 이는 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>의 경우에 비해서 작은 L/D값을 나타내고 있다.

#### 3-2. 졸겔법에 의한 합성

졸겔법으로 양론비(titanium alkoxide : potassium alkoxide=2 또는 3)에 맞추어 반응한 경우 가수분해 및 축합반응 후에 형성된 겔의 건조 후의 형상은 Fig. 5(a)와 (c)에 나타나는 것처럼 0.1 μm 이하의 구형입자들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이를 800°C까지 승온시켜 완전한 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>와 K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>을 형성시킨 후에는 상이한 형상이 나타났다. (b)와 (d)에서 보듯이 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>의 경우에는 길이 5 μm, L/D는 40-50의 섬유상이 형성이 되었지만 K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>13</sub>의 경우에는 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>의 경우와는 달리 초기 겔상태에서의 구형을 유지하고 있음을 알 수 있다.

졸겔법은 알콕사이드에 대한 물의 양이 가수분해, 축합반응 및 형성되는 겔분말의 형태를 변화시키기 때문에 알콕사이드에 대한 물의 물비를 변화시켜 보았다(Fig. 6). 알콕사이드에 대한 물의 물비가 0.5인 경우에는 가수분해 및 축합반응 후의 티탄산칼륨 겔입자의 평균크기는 2-3 μm인데 반하여 물비가 10인 경우에는 평균크기 0.2-0.3 μm로 나타났다. 물비가 증가함에 따라 형성되는 티탄산칼륨 겔분말의 입자 크기가 감소하였다. 이를 다시 800°C에서 소성시킨 경우, 물비가 0.5인 경우에는 섬유상의 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>9</sub>이 길이 1-3 μm, L/D는 10-20이지만 물비가 10인 경우에는 평균길이가 7-10 μm이고 L/D의 값이 40-50으로 커짐을 알 수 있다. 이는 물비가 10인 경우(겔분말

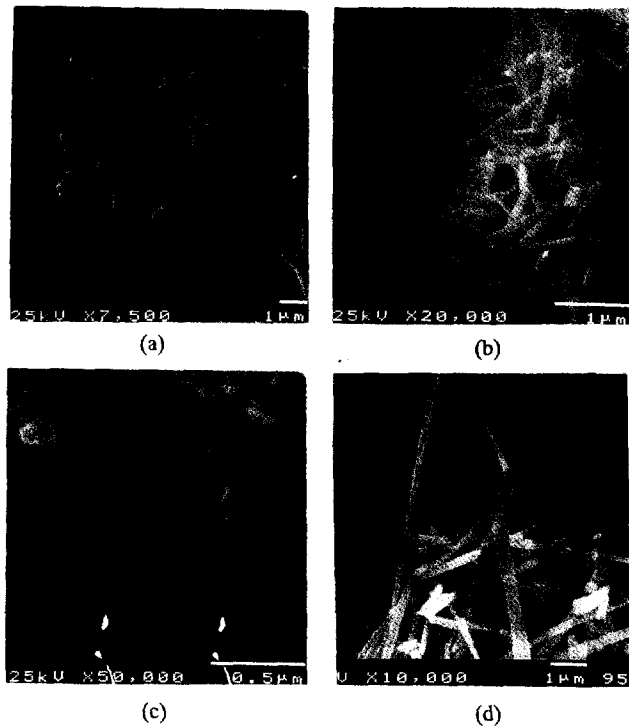


Fig. 6. SEM images of potassium titanate synthesized by sol-gel method.  
(a)  $[H_2O]/[Ti]=0.5$ , (b) calcinated sample (a) at  $800^\circ C$ , (c)  $[H_2O]/[Ti]=10$ , (d) calcinated sample (c) at  $800^\circ C$

의 크기  $0.2-0.3 \mu m$ )에 물비가 0.5인 경우(겔분말의 크기  $2-3 \mu m$ )보다 형성된 겔분말의 입자 크기가 작기 때문에 소성시킨 후의 섬유상의 길이가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결정성장은 종(seed)을 첨가하여 보다 빠르고 긴 결정을 성장하였다고 보고한 Chi[12] 등의 결과와 유사하다. 대표적인 섬유상 성장방법인 용제법(flux method)의 경우에는 용제(flux)를 넣고 반응시켜 광석의 용점보다 낮은 온도에서 용해, 자발적인 핵형성이 가능하게 된다. 하지만 졸겔법의 경우에는 티타니아와 칼륨알콕사이드의 가수 및 축합반응에 의해서 형성된 티탄산칼륨 겔분말의 크기에 따라서 최종적으로 형성되는 섬유상의 길이 및 L/D가 영향을 받고 있음을 나타내고 있다.

형성된 티탄산칼륨 졸용액을  $300^\circ C$ , 2000 psig에서 초임계 건조 행한 후의 X선 회절분석 형태를 Fig. 7(a)에 나타내었다. 초임계 건조를 행한 경우에는  $2\theta$ 가  $11^\circ$ 와  $29^\circ$  부근에서 나타나는 중간체(intermediate)를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 중간체는 졸겔법만을 행

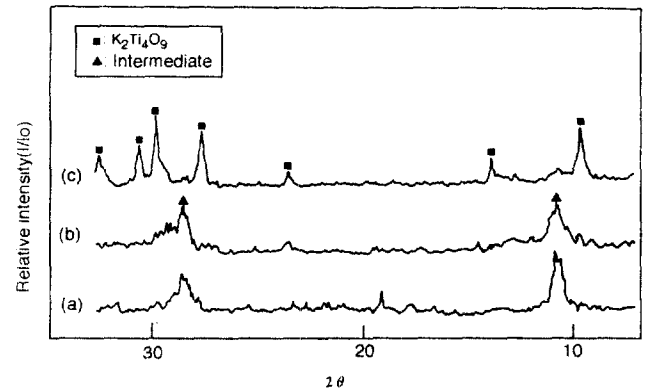


Fig. 7. Changes of XRD patterns with calcination temperature( $[H_2O]/[Ti]=10$ ).  
(a) after supercritical drying( $300^\circ C$ , 2000 psig), (b)  $700^\circ C$ , 10 min, (c)  $800^\circ C$ , 1.5 hrs

Table 1. Effects of synthetic methods on the morphologies of  $K_2Ti_4O_9$ .

	Melting method	Sol-gel method	
		Drying at $100^\circ C$ ( $H_2O/Ti=10$ )	Supercritical drying ( $H_2O/Ti=10$ )
Structure type	$K_2Ti_4O_9$ : fiber	$K_2Ti_4O_9$ : fiber	$K_2Ti_4O_9$ : fiber
Length	$5 \mu m$	$7-10 \mu m$	$0.5-1 \mu m$
L/D	10-15	40-50	10-300

한 경우에도 나타나는 형태[13]로 정확한 결정구조에 관한 ASTM 자료에서는 X선 회절분석 형태를 확인할 수 없는 중간 결정구조였으며 중간체에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다. 이 중간체를 다시  $800^\circ C$ 에서 1.5시간 소성하였을 경우 완전한  $K_2Ti_4O_9$ 로 상전이가 일어났다. 이는 용융법과는 달리 졸겔법[13]과 초임계 건조를 행한 졸겔법으로  $K_2Ti_4O_9$ 의 합성시에는 중간체를 거쳐서  $K_2Ti_4O_9$ 가 형성이 됨을 나타내고 있다. 초임계 건조를 통한  $K_2Ti_4O_9$  합성시 형상변화에 대한 주사전자현미경 사진이 Fig. 8에 나타나 있다. (a)의 경우에는 졸겔법만을 이용하여 형성한  $K_2Ti_4O_9$ 의 형상이다. 이에 비하여 초임계 건조 후에 형성된 중간체의 경우에는 가늘고 얇은 섬유상과 함께 끝이 갈라지는 형태를 나타내는 관상이 혼재하는 형태가 얻어졌다. 이를 다시 소성하여 형성한  $K_2Ti_4O_9$  섬유의 경우에는 초임계 건조를 행하지 않고 건조를 한 후 졸겔법으로만 형성한  $K_2Ti_4O_9$ (평균크기  $1 \mu m$ , L/D=10)보다 얇은 섬유상  $K_2Ti_4O_9$ (길이  $0.5-1 \mu m$ , L/D=10-300)이 형성되었다. 초임계 건조를 통하여 상당히 얇고

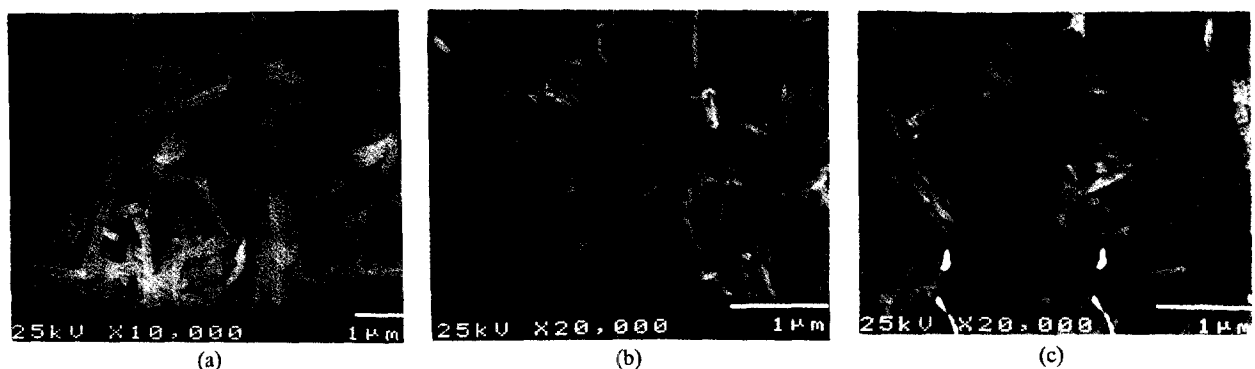


Fig. 8. SEM images of potassium titanate with different synthetic method.

(a) sol-gel method, (b) intermediate phase after supercritical drying, (c) sol-gel method, supercritical drying method

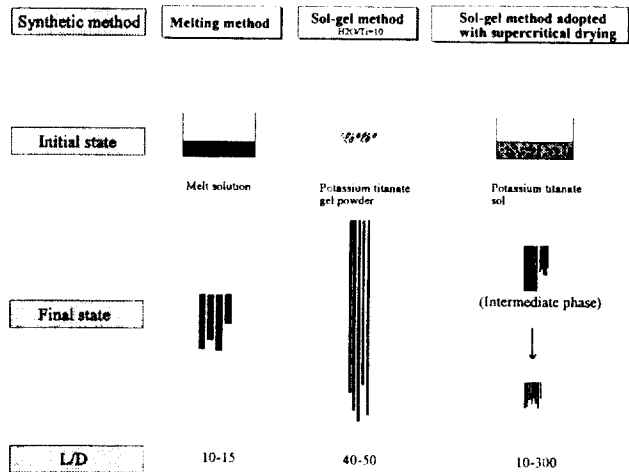


Fig. 9. Morphological changes of potassium tetratitanate depending on the synthetic methods.

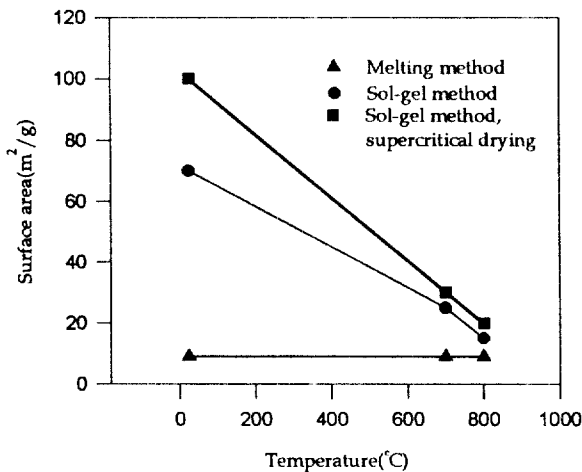


Fig. 10. Changes of surface area with calcination temperature.

가는 형태의 섬유상이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 고온고압하의 초임계 조건에서 섬유상의 중간체가 형성이 되었고 이러한 섬유상의 중간체가 소성과정을 통하여 다른 방법보다 작은 크기의 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 섬유로 형성되는 것으로 사료된다.

각기의 합성방법에 따른 섬유상의 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>에 형상변화 및 L/D의 변화를 Fig. 9에 요약하였다. 합성방법에 따라 달라지는 섬유상의 형상을 수치화하는데 사용한 L/D의 값이 용융법, 졸겔법, 초임계 건조를 행한 졸겔법의 방법에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 합성방법과 조건의 변화에 따른 L/D의 증가와 두께의 감소는 반응물이 확산되는 거리를 짧게 함으로써 흡착제로의 사용을 용이하게 할 것으로 사료되었다. 용융법의 경우에는 용융된 TiO<sub>2</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 내에서 티탄산칼륨 1차 입자들이 만들어지고 섬유상의 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>이 형성되는 반면 졸겔법은 반응에 의해서 미세한 티탄산칼륨 분말이 형성된 후 분말의 크기에 따라 용융법보다 가늘고 긴 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>가 얻어졌다. 하지만 초임계 건조를 행한 경우에는 티탄산칼륨 용액이 고온고압 반응조건에 의해서 섬유상의 중간체가 형성이 되어 최종적으로 가장 얇고 짧은 형태의 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>가 얻어졌다.

### 3-3. 형상에 따른 표면적 변화

Fig. 10에는 용융법과 졸겔법 및 초임계 건조방법을 이용한 졸겔법의 온도에 따른 표면적의 변화를 나타내었다. 흡착제로의 사용시 표

면적이 흡착량의 결정에 중요한 역할을 하기 때문에 흡착제로의 이용에 있어서 형상 뿐만 아니라 표면적은 중요요소이다. 용융법의 경우에는 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 표면적이 7-8 m<sup>2</sup>/g인데 반해 졸겔법에서는 표면적이 상온 건조시에 70 m<sup>2</sup>/g을 나타내다가 온도 증가와 상전이에 따른 기공의 소결로 15-20 m<sup>2</sup>/g으로 감소함을 알 수 있다. 졸겔법이 용융법에 비해 높은 표면적을 나타내는 것은 Fig. 5에서 보듯이 초기에 생성되는 0.1 μm 이하의 입자들에 기인하는 것으로 사료된다. 그리고 초임계 건조방법을 이용한 졸겔법의 경우에는 졸겔법만을 사용한 경우보다 높은 20-25 m<sup>2</sup>/g을 나타내었다. 초임계 건조를 행한 경우 졸겔법만을 사용한 경우보다 800°C에서 높은 표면적을 가지고 있고 소성 후에도 졸겔법보다 높은 표면적을 지니고 있음을 알 수 있다. 이는 졸겔법만을 이용한 것과는 달리 초임계 건조시에 형성된 미세기공이 소성 후에도 유지되어 표면적을 증가시킨 것을 알 수 있다. 이러한 표면적의 증가는 이온교환재로의 사용시 이온교환능력과 교환속도를 증가시킬 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

용융법과 졸겔법 및 초임계 건조를 사용한 졸겔법을 이용하여 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>를 합성하였다. 용융법으로 생성한 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 경우보다 졸겔법을 사용한 경우에 생성되는 0.1 μm 이하의 겔분말로 인하여 더 길고 L/D가 큰 섬유상의 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>를 얻을 수 있었다. 이러한 L/D의 증가와 두께의 감소는 반응물이 확산되는 거리를 짧게 함으로써 흡착제로의 사용을 용이하게 할 것이다. 섬유상은 초임계 건조를 이용한 졸겔법의 경우에는 초임계 건조를 행한 후에 중간체를 거쳐서 가장 작고 얇은 섬유상(L/D=10-300)이 얻어졌고 용융법과 졸겔법을 이용한 경우보다 높은 표면적 값인 20-25 m<sup>2</sup>/g을 얻었다.

## 감 사

본 연구는 IAEA(Research Program on Waste Treatment Immobilization Technologies Involving Inorganic Sorbent)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Jung, K.T., Shul, Y.G. and Hong, W.M.: *J. of Chem. Ind. & Tech.*, **8**(3), 33(1990).
2. Fujiki, Y. and Izumi, F.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**(4), 155(1977).
3. Fujiki, Y., Komatsu, Y. and Ohta, N.: *Chem. Lett.*, 1023-26(1980).
4. Muto, F., Nakagomi, T. and Taks, S.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(19), 443(1978).
5. Komatsu, Y., Fujiki, Y. and Sasaki, T.: *Japan Analyst Sect E31*, E225(1982).
6. Wenzel, J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 693(1985).
7. Dislich, H.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10**, 363(1971).
8. Yoldas, B.E.: *J. Mater. Sci.*, **21**, 1087(1986).
9. Param, H.T., Arion, J.H. and Kelvin, D.L.: *J. of Material Letters*, **3**(9) 363(1986).
10. Lee, C.T., Choi, U.S. and Kim, Y.M.: *Korea Ind. & Eng. Chem.*, **5**, 478(1994).
11. Jung, K.T. and Shul, Y.G.: *J. of the Eng. Research Institute, Yonsei Univ.*, **26**, 2(41)(1994).
12. Chi, C.-H. and Sand, L.B.: *Nature*, **304**, 255(1983).
13. 정경택, 문재권, 설용진, 오원진 '95 추계 화학공학회 발표, 1293 (1995).