(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 12 월 6 일 (06.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/221794 A1

(51) 국제특허분류:
*C01G 23/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/011868

(22) 국제출원일: 2017 년 10 월 25 일 (25.10.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0066607 2017 년 5 월 30 일 (30.05.2017) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). **창원대학교 산학협력단 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS)** [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: **김종훈 (KIM, Jong Hun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이제균 (LEE, Je Kyun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **배동식 (BAE, Dong Sik)**; 51499 경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 305동 1104호, Gyeongsangnam-do (KR). **최연빈 (CHOI, Yeon Bin)**; 51225 경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 삼풍로 82, 101동 208호, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

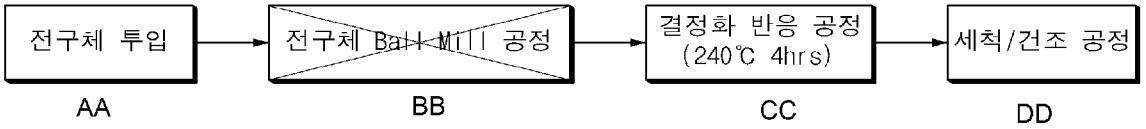
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING POTASSIUM TITANATE

(54) **발명의 명칭:** 티탄산칼륨 제조방법




AA ... Precursor feeding
BB ... Precursor Ball mill process
CC ... Crystallization reaction process (240°C, 4 hrs)
DD ... Washing/drying processes

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for preparing potassium titanate. The present invention provides a method for preparing potassium titanate, the method being capable of: improving economic feasibility and productivity by simplifying a process through hydrothermal synthesis using anatase-phase titanium dioxide as a titanium precursor; and preparing high-purity nano-sized potassium titanate whiskers having a uniform shape by controlling the reaction temperature, the reaction time, and the molar ratio of precursors.

(57) **요약서:** 본 발명은 티탄산칼륨 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명은 아나타제상의 이산화티탄을 티타늄 전구체로 이용하여 수열합성법을 통해 공정을 단순화시켜 경제성 및 생산성을 개선시킬 수 있으며, 반응 온도, 반응 시간 및 전구체의 몰비를 조절하여 균일한 형상의 나노 사이즈를 갖는 고순도의 티탄산칼륨 휘스커를 제조할 수 있는 티탄산칼륨 제조방법을 제공한다.

WO 2018/221794 A1

# 명세서

# 발명의 명칭: 티탄산칼륨 제조방법

## 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2017년 5월 30일자 한국 특허출원 제10-2017-0066607호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 티타늄 전구체로서 아나타제(Anatase)상의 이산화티탄을 사용하고 수열합성법을 통해 티탄산칼륨을 합성하는 티탄산칼륨 제조방법에 관한 것이다.

[6]

## 배경기술

[7] 티탄산칼륨 휘스커(potassium titanate whisker)는 역학 성능이 우수할 뿐 아니라, 특히 자체 터널구조로 인하여 아주 독특한 물리화학적 특성을 지니고 있다. 예를 들어서 높은 적외선반사율, 저열전도율, 고내열성, 고내마모성, 고전기절연성 및 저유전율, 화학안정성 등이 있다.

[8] $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커는 성능이 뛰어나고, 기타 휘스커에 비해 원가가 훨씬 낮으므로 광범위하게 적용이 되며 전망이 좋아, 특히 자동차업계의 높은 관심을 받고 있는데, $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커로 만든 마찰 재료는 고급 승용차 및 소형 승용차의 brake block로 사용된다. 그 외, 보온자재, 내열단열자재 및 건축자재에도 적용이 되므로, 수요량이 수천 톤이 넘을 것으로 예상된다. 그리고, 휘스커 강화 열가소성, 열경화성 플라스틱 복합자재는 자동차 및 기타 정밀기기, 설비의 이상적인 중요 재료로 사용되고 있으며, 각종 기능 특성으로 도료, 군사, 화공, 제지 등에도 개발되어 적용이 되고 있다.

[9] $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커는 고상법(Solid state method), 수열합성법(Hydrothermal method), 소성법(Calcination method), 융제법(Flux method), 서냉법(Slow-cooling method), 용융법(Melting method), KDC법(Kneading-drying-calcination method), 졸-겔법(Sol-gel method) 등의 방법으로 생산되고 있다. $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커는 상업화 응용에 어느 정도 성공한 몇 개 휘스커 중 하나이긴 하지만, 고가의 생산원가는 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커 양산화 및 적용범위 확대를 제약하는 주요한 주원인이 되고 있다. 따라서, $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커를 통용 휘스커로 적용하려면 생산원가의 절감이 필수적으로 요구되고 있다.

[10] 이를 위하여 본 발명의 발명자들은 아나타제상의 이산화티탄을 티타늄 전구체로 이용하여 수열합성법을 통해 공정을 단순화시켜 경제성 및 생산성을

개선시킬 수 있으며, 반응 온도, 반응 시간 및 전구체의 몰비를 조절하여 균일한 형상의 나노 사이즈의 고순도 티탄산칼륨 휘스커를 제조할 수 있는 티탄산칼륨 제조방법을 제공하고자 한다.

[11] [선행기술문헌]

[12] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허공보 제10-1150075호 (2012.05.18 공고)

[13]

## 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

[14] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 공정의 단순화, 경제성 및 생산성을 개선시키기 위하여, 아나타제상의 이산화티탄을 티타늄 전구체로 이용하여 수열합성법을 통해 티탄산칼륨을 합성할 수 있는 티탄산칼륨 제조방법을 제공하는 것이다.

[15] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 공정 변수인 반응 온도, 반응 시간 및 전구체의 몰비를 조절하여 균일한 형상의 나노 사이즈의 고순도 티탄산칼륨을 합성할 수 있는 티탄산칼륨 제조방법을 제공하는 것이다.

[16]

## 과제 해결 수단

[17] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로서,

[18] 1) 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및

[19] 2) 상기 혼합 용액을 열처리하여 티탄산 칼륨을 합성하는 단계를 포함하는 것으로서,

[20] 상기 티타늄 전구체는 아나타제(Anatase)상의 이산화티탄(a-$TiO_2$)이고,

[21] 상기 열처리 온도는 200 내지 300 ℃ 이고, 열처리 시간은 3 시간 이상인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법을 제공한다.

[22]

## 발명의 효과

[23] 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법에 의하면, 수열합성법을 이용함으로써, 낮은 온도 조건에서도 반응 속도를 증가시키고, 전구체의 밀링 단계를 배제하여 원가 절감 효과를 기대할 수 있으며, 저가의 반응성이 우수한 아나타제상의 이산화티탄을 티타늄 전구체로 사용하여 추가적인 원가 절감을 이룰 수 있으며, 반응 시간 및 반응 온도를 대폭 감소시킬 수 있어 공정의 단순화, 경제성 및 생산성을 개선시킬 수 있는 효과가 있다.

[24] 또한, 본 발명은 공정 변수인 상기 반응 온도, 반응 시간 및 전구체의 몰비를 조절함으로써, 균일한 형상의 나노 사이즈의 고순도 티탄산칼륨을 합성할 수 있는 효과가 있다.

[25]

## 도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 종래의 고상법에 의한 티탄산칼륨 제조공정을 나타내는 순서도이다.

[27] 도 2는 본 발명의 수열합성법에 의한 티탄산칼륨 제조공정을 나타내는 순서도이다.

[28] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 티탄산칼륨의 FE-SEM 사진이다(scale bar: 1 ㎛).

[29] 도 4는 본 발명의 비교예 1에 의해 제조된 티탄산칼륨의 FE-SEM 사진이다(scale bar: 1 ㎛).

[30] 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 티탄산칼륨의 X선 회절 분석 그래프이다.

[31] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 티탄산칼륨의 FE-SEM 사진이다(scale bar: 200 nm).

[32] 도 7은 본 발명의 비교예 2에 의해 제조된 티탄산칼륨의 FE-SEM 사진이다(scale bar: 1 ㎛).

[33] 도 8은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2에 의해 제조된 티탄산칼륨의 X선 회절 분석 그래프이다.

[34] 도 9는 본 발명의 실시예 1 및 2 및 비교예 3 및 4에 의해 제조된 티탄산칼륨의 FE-SEM 사진이다(scale bar: 200 nm).

[35] 도 10은 본 발명의 실시예 1 및 2 및 비교예 3 및 4에 의해 제조된 티탄산칼륨의 X선 회절 분석 그래프이다.

[36] 도 11은 본 발명의 실시예 2 및 3 및 비교예 5 및 6에 의해 제조된 티탄산칼륨의 FE-SEM 사진이다(scale bar: 200 nm).

[37] 도 12는 본 발명의 실시예 2 및 3 및 비교예 5 및 6에 의해 제조된 티탄산칼륨의 X선 회절 분석 그래프이다.

[38] 도 13은 본 발명의 실시예 2, 4 및 5 에 의해 제조된 티탄산칼륨의 FE-SEM 사진이다(scale bar: 200 nm).

[39] 도 14는 본 발명의 실시예 2, 4 및 5 에 의해 제조된 티탄산칼륨의 X선 회절 분석 그래프이다.

[40] 도 15는 본 발명의 실시예에 의해 제조된 $K_2Ti_6O_{13}$의 결정구조를 나타내는 모식도이다.

[41] 도 16은 Potassium Polytitanates 가 형성되는 반응을 나타내는 순서도이다.

[42]

## 발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로

해석되어야만 한다.

[44]

[45] 티탄산칼륨 휘스커(potassium titanate whisker) 섬유 형태의 형상을 가지는 재료이며, 여러 가지 형태의 티탄산칼륨 중에서 6티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)은 절연성과 내화학성, 내열성이 뛰어난 특징이 있다. 이러한 티탄산칼륨 휘스커는 탄소섬유와 동등수준의 고강도, 고강성 재료이며, 알루미나와 동등수준의 경도를 가지는 내마모성이 우수한 특성을 지니기 때문에, 절연체, 강화복합재료, 금속보강재, 단열재 및 마찰재료 등으로 응용되고 있으며, 최근에는 광촉매 재료로도 활발히 연구가 진행되고 있다.

[46] 티탄산칼륨을 합성하는 방법은 고상법(Solid state method), 수열합성법(Hydrothermal method), 소성법(Calcination method), 융제법(Flux method), 서냉법(Slow-cooling method), 용융법(Melting method), KDC법(Kneading-drying-calcination method), 졸-겔법(Sol-gel method) 등이 있다.

[47] 한편, 도 1에서 보는 바와 같이 종래 고상법의 경우 티탄산칼륨 섬유를 제조하기 위해 일정비율의 칼륨 전구체와 티타늄 전구체를 Ball Milling 장비를 이용해 강한 에너지로 혼합한 후, 1100 ℃ 이상의 고온에서 장시간 열처리를 하여 제조되고 있었다. 열처리 온도를 1000 ℃ 이하로 하여 소성하거나 소성 시간이 짧을 경우 티탄산칼륨은 섬유의 형태가 되지 않고 과립형의 형태가 되어, 고상법에서 고온 장시간 열처리는 불가피한 실정이었다. 따라서, 상기 방법은 고온에서 장시간 열처리를 함으로써 다량의 에너지가 소모되어 제조 원가가 올라가고, 생산 설비에도 무리가 가는 단점이 존재하였다.

[48] 이에 본 발명에서는 티탄산칼륨 휘스커의 양산화를 위해 여러 가지 기술적인 문제를 해결하여 원가 절감을 통한 경제적인 방법으로 나노 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커를 제조하는 방법을 제공한다.

[49]

[50] 이하, 도 2에 나타난 순서도를 참고하여 본 발명의 일 실시예에 따른 티탄산칼륨 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[51]

[52] 단계 1)

[53]

[54] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 1)은 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 것을 특징으로 한다.

[55] 본 발명은 경제성 및 생산성이 우수한 고순도의 나노 사이즈의 티탄산칼륨을 제조하기 위하여 수열합성법을 이용하여 티탄산칼륨을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[56] 구체적으로 본 발명의 수열합성법은 초임계 상태의 조건에서 전구체의 핵 생성 및 결정의 성장을 이용하여 티탄산칼륨을 합성하는 방법으로서, 낮은 온도 조건에서 반응 속도가 빠르고, 입자의 분산성이 좋으며, 입경, 형상, 입도분포,

조성 및 순도의 제어가 용이하여, 균일한 형태 및 나노 사이즈의 티탄산칼륨을 제조할 수 있는 특징이 있다.

[57] 또한, 본 발명의 제조방법과 같이 수열합성법에 의하는 경우, 전구체 입자들을 혼합하기 위한 Ball Milling 공정이 필요하지 않기 때문에, 종래의 고상법과 비교하여 불필요한 별도의 Ball Milling 설비 없이 단시간에 티탄산칼륨을 제조할 수 있어, 공정이 단순화되고, 제조원가를 절감시킬 수 있어 경제성 및 생산성에 효과적이다.

[58] 한편, 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법은 상기 티타늄 전구체로서 아나타제(Anatase)상의 이산화티탄(a-$TiO_2$)을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[59] 이산화티탄은 전이온도에 따라 루타일(Rutile)상 또는 아나타제상이 존재하는데, 본 발명에서는 아나타제(Anatase)상의 이산화티탄(a-$TiO_2$)을 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 수열합성법은 티타늄 전구체로서 상대적으로 비싼 티타늄 클로라이드($TiCl_4$)를 사용하였다. 그러나, 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법은 상기 티타늄 클로라이드와 비교하여 비교적 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 잇는 아나타제상의 이산화티탄(a-$TiO_2$)을 사용하여 추가적인 원가 절감을 이룰 수 있다.

[60] 또한, 아나타제상의 이산화티탄은 저온에서 용해도가 상대적으로 높아 $K^+$ 이온과 반응성이 우수한 바, 티타늄 클로라이드와 달리 중간체를 거치지 아니하고 티탄산칼륨을 합성할 수 있어, 티탄산칼륨을 합성하는 결정화 반응 시간 역시 24 시간에서 약 5 시간 이하, 더 구체적으로는 4 시간 이하로 대폭 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

[61]

[62] 한편, 상기 아나타제상의 이산화티탄은 금속 티탄 및 수소화 티탄을 포함할 수 있으나, 그 순도가 90 % 이상인 것이 바람직하다.

[63] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 칼륨 전구체는 산화칼륨, 탄산칼륨, 수산화칼륨 및 옥살산칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 티타늄 전구체와의 결정화 반응 시 반응성이 높고, 불순물이 잔존하기 어려운 수산화칼륨을 사용하는 것이 바람직하다.

[64] 본 발명은 수열합성법에 의해 티탄산칼륨을 제조하는 바, 상기 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를 증류수 또는 헥산 에탄올 등의 유기용매, 보다 바람직하게는 증류수에 혼합하여 혼합 용액을 제조한 후 결정화 반응을 수행하는 것을 특징으로 한다.

[65] 구체적으로 상기 혼합 용액은 증류수, 헥산, 에탄올 등의 탄소수 2 내지 8의 알코올 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하며, 균일한 형상의 티탄산칼륨을 합성하기 위해서는 증류수가 가장 바람직하다.

[66]

[67] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 티탄산칼륨 제조방법은 균일한 형상의 나노

사이즈의 고순도 티탄산칼륨을 합성하기 위하여 전구체의 몰비를 특정의 범위로 제어하는 것을 특징으로 한다.

[68] 티탄산칼륨이 6티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)인 경우, 이론적으로는, 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를, 티타늄 원자의 몰수:칼륨 원자의 몰수=6:2가 되는 양을 혼합 공정에 제공하는 것이 효율적이지만, 티타늄 전구체(a-$TiO_2$)와 칼륨 전구체(KOH) 간의 낮은 반응성을 향상시키기 위해서 칼륨 전구체의 양을 티타늄 전구체의 양보다 500 배 이상의 과량으로 첨가하는 것이 보다 바람직하다.

[69] 보다 구체적으로 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법은 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를 1:500 내지 1:600 의 몰비로 혼합하는 것을 특징으로 한다. 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를 상기 범위의 몰비로 사용하지 않은 경우, 특히 칼륨 전구체가 충분히 공급되지 않은 경우, $K_2Ti_6O_{13}$ 이 형성되지 못하고, 티타늄 전구체가 루타일(Rutile)상의 $TiO_2$ 로 잔존하게 되는 문제가 있을 수 있으며, 칼륨 전구체가 과량으로 공급된 경우, 칼륨 이온이 불순물로 작용해 결정상의 형성을 방해함으로써 휘스커 형태의 티탄산칼륨이 제대로 형성되지 못하는 문제가 있을 수 있다.

[70]

[71] 단계 2)

[72]

[73] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 2)는 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를 포함하는 혼합 용액을 열처리하여 티탄산칼륨을 합성하는 결정화 반응인 것을 특징으로 한다.

[74] 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법은 수열합성법을 이용하여 초임계 상태의 조건에서 핵 생성 및 결정의 성장을 이용하여 티탄산칼륨 섬유를 합성하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로 본 발명은 초임계 상태가 되어 초임계수를 유지하게 되는데 초임계수는 낮은 유전 상수를 가지고 있어 이온성 무기염에 대해 낮은 용해력을 가지며, 이는 초임계수 내에서 과포화상태로 도달하는 속도가 매우 빠르다는 것을 의미한다.

[75] 따라서, 본 발명은 비교적 낮은 온도 조건에서도 반응 속도가 빠른 것을 특징으로 한다. 이에 1000 ℃ 이상이 필수적으로 요구되었던 종래의 제조방법에 비해 상대적으로 저온에서 합성할 수 있어 공정이 간단하고 티탄산칼륨의 제조원가를 절감할 수 있는 효과가 있다.

[76] 구체적으로, 본 발명의 상기 티탄산칼륨은 200 내지 300 ℃, 보다 바람직하게는 210 내지 240 ℃ 의 온도에서의 결정화 반응에 의해 합성되는 것을 특징으로 한다. 210 ℃ 보다 낮은 온도에서 결정화 반응을 수행하는 경우, 미반응의 티타늄 전구체가 과량으로 혼재할 수 있으며, 일정한 종횡비를 갖지 못하고 불균일하게 응집된 형태의 티탄산칼륨이 합성될 수 있으며, 240 ℃ 보다 높은 온도에서 결정화 반응을 수행하는 경우, 저온 공정에 의한 제조원가 감소 효과가 덜할 수

있다.

[77] 또한, 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법은 티타늄 전구체로 칼륨 전구체와의 반응성이 우수한 아나타제상의 이산화티탄을 사용함으로써, 티탄산칼륨을 합성하는 결정화 반응에 소요되는 시간을 종래 24 시간에서 3 내지 5 시간 이하로 대폭 감소시킨 것을 특징으로 한다. 한편, 이 경우 균일한 형태 및 크기의 티탄산칼륨을 합성하기 위하여 결정화 반응 완료 시까지 일정한 압력을 유지시키는 것이 보다 바람직하다.

[78] 또한, 상기 제조방법은 합성된 티탄산칼륨을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로 결정화 반응 종료 이후 증류수를 이용하여 약 5 회 세척하여 미반응의 전구체, 불순물 또는 용매를 제거할 수 있으며, 그 후 100 ℃ 의 건조기에서 2 시간 동안 열처리하여 고순도의 티탄산칼륨을 수득할 수 있다.

[79] 한편, 티탄산칼륨은 여러 가지 형태로 존재하는데, $K_2O{\cdot}nTiO_2$ (n은 1~12의 정수)의 일반식으로 나타낼 수 있으며, n=2는 2티탄산칼륨(Poatssium dititanate, $K_2Ti_2O_5$), n=4는 4티탄산칼륨(Poatssium tetratitanate, $K_2Ti_4O_9$), n=6은 6티탄산칼륨(Poatssium hexatitanate, $K_2Ti_6O_{13}$), n=8은 8티탄산칼륨(Poatssium Octatitanate, $K_2Ti_8O_{17}$)이다. n=2, 4는 $K^+$ 이온이 $TiO_2$ 결정 내에서 쉽게 치환되는 성질이 있어서 이온교환 물질로 사용되고, n=6, 8은 $K^+$ 이온이 $TiO_2$ 결정 내에 갇혀 있는 형태로써, 물리 화학적으로 안정한 상태여서 공업적으로 많이 활용된다.

[80] 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 티탄산칼륨은 상기 여러 가지 형태의 티탄산칼륨 중에서 도 15에 나타난 결정구조를 갖는 6티탄산칼륨($K_2Ti_6O_{13}$)인 것을 특징으로 한다.

[81]

[82] 또한, 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법은 상기와 같이 수열합성법을 이용하여 초임계 상태의 조건에서 핵 생성 및 결정 성장을 이용하여 합성하기 때문에 본 발명은 초임계 상태가 되어 초임계수를 유지하게 되는데 초임계수는 낮은 유전상수를 가지고 있어 이온성 무기염에 대해 낮은 용해력을 가지며, 이는 초임계수 내에서 과포화상태로 도달하는 속도가 매우 빠르다는 것을 의미하고, 핵이 생성되는 입자의 임계 크기가 매우 작고, 생성된 입자들의 주변에 더 이상 반응물의 공급이 되지 않기 때문에 균일한 나노 입자들이 쉽게 형성되는 것을 특징으로 한다. 이로 인해 $TiO_3^-$ 나 $K^+$ 이온 사이의 반응으로 $K_2Ti_6O_{13}$의 단위체가 되는 $KTiO_3$ 상의 생성 크기가 매우 작고 이는 최종적으로 $K_2Ti_6O_{13}$상으로 반응이 완료 시 나노 사이즈의 휘스커가 합성되는 것이다.

[83] 따라서, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 티탄산칼륨은 특정한 종횡비를 가지는 휘스커 형태인 것을 특징으로 하며, 그 길이는 평균 100 내지 600 nm 로서 균일한 크기를 갖는 것을 특징으로 한다.

[84]

[85] 또한, 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법은 특정 온도의 범위에서 전구체를 특정 몰비로 첨가하여 결정화 반응을 수행함으로써, 직경(단경) 방향의 성장을 억제시키면서, 길이(장경) 방향의 성장을 적절히 조절하여 평균 종횡비(Aspect ratio, 길이(장경)/직경(단경)의 평균)가 10:1 내지 15:1 인 것을 특징으로 한다. 한편, 상기 직경과 길이는 Linear intercept method 를 이용하여 계산할 수 있다.

[86] 이와 같이 본 발명의 티탄산칼륨 제조방법은 아나타제상의 이산화티탄을 티타늄 전구체로 이용하여 수열합성법을 통해 티탄산칼륨을 합성하는 것을 특징으로 하고, 공정 변수인 반응 온도, 반응 시간 및 전구체의 몰비를 조절함으로써, 공정의 단순화, 우수한 경제성 및 생산성을 이루고, 균일한 형상의 나노 및 마이크로급 크기를 갖는 고순도의 티탄산칼륨 휘스커를 합성할 수 있는 바, 관련 산업에서의 광범위한 활용이 기대된다.

[87]

[88] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[89]

[90] 실시예 1

[91] 1) 아나타제상의 $TiO_2$(Titanium(IV) oxide, Anatase, 99.8 %, SIGMA-ALDRICH)와 KOH(Potassium hydroxide, 85 %, DEAJUNG)를 1:600 의 몰비로 증류수(D.I Water)에 혼합하여 교반한 후, 2) 240 ℃ 에서 4 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[92]

[93] 실시예 2

[94] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 KOH를 1:600 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 210 ℃ 에서 4 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[95]

[96] 실시예 3

[97] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 KOH를 1:600 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 210 ℃ 에서 3 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[98]

[99] 실시예 4

[100] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 KOH를 1:500 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 210 ℃ 에서 4 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[101]

[102] 실시예 5

[103] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 KOH를 1:400 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 210 ℃ 에서 4 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[104]

[105] 비교예 1

[106] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 $K_2CO_3$(Potassium carbonate, 98 %, SIGMAALDRICH) 및 $KNO_3$(Potassium nitrate, 96+%, SIGMAALDRICH)를 1:600 의 몰비로 혼합 후 ball-milling을 6 시간 수행한 후, 2) 1150 ℃ 에서 4 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[107]

[108] 비교예 2

[109] 1) $TiCl_4$와 KOH를 1:600 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 240 ℃ 에서 24 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[110]

[111] 비교예 3

[112] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 KOH를 1:600 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 150 ℃ 에서 4 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[113]

[114] 비교예 4

[115] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 KOH를 1:600 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 180 ℃ 에서 4 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[116]

[117] 비교예 5

[118] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 KOH를 1:600 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 210 ℃ 에서 1 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[119]

[120] 비교예 6

[121] 1) 아나타제상의 $TiO_2$와 KOH를 1:600 의 몰비로 증류수에 혼합하여 교반한 후, 2) 210 ℃ 에서 2 시간 동안 열처리하여 반응시킨 뒤, 3) 세척 및 건조하여 티탄산칼륨 휘스커를 제조하였다.

[122]

[123] 실험예 1: FE-SEM 사진 촬영

[124] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6 에서 제조한 각 티탄산칼륨의 형상 및

결정성을 비교하기 위하여 전계 방사 주사전자현미경(FE-SEM)(MIRA II LMH)을 이용하여 사진을 촬영하였으며, 그 결과를 도 3, 4, 6, 7, 9, 11 및 13 에 나타내었다. 각 도면에 대한 구체적인 설명은 후술한다.

[125]

[126] 실험예 2: XRD 회절분석

[127] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 2 내지 6 에서 제조한 각 티탄산칼륨의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-회절분석기(X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD)을 Model MiniFlux II(Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 실시하였으며, 그 결과 그래프를 도 5, 8, 10, 12 및 14 에 나타내었다. 각 도면에 대한 구체적인 설명은 후술한다.

[128]

[129] 실험예 3: 아스펙트 비 측정(Aspect Ratio)

[130] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 3 내지 6 에서 제조된 각 티탄산칼륨 결정의 균일성을 확인하기 위하여 반응 온도, 반응 시간 및 전구체의 몰비를 조절하여 제조된 티탄산칼륨 결정의 아스펙트 비를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1 내지 표 3에 나타내었다.

[131]

[132] [표1]

| 고정 조건 | 반응 온도 | 아스펙트 비 |
|---|---|---|
| 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체의 몰비: 1:600반응 시간: 4 시간 | 150 ℃(비교예 3) | 0.158um/0.033um = 4.79 |
| | 180 ℃(비교예 4) | 0.185um/0.022um = 8.41 |
| | 210 ℃(실시예 2) | 0.311um/0.027um = 11.52 |
| | 240 ℃(실시예 1) | 0.546um/0.045um = 12.13 |

[133]

[134] [표2]

| 고정 조건 | 반응 시간 | 아스펙트 비 |
|---|---|---|
| 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체의 몰비: 1:600반응 온도: 210 ℃ | 1 시간(비교예 5) | - |
| | 2 시간(비교예 6) | 0.122um/0.017um = 7.18 |
| | 3 시간(실시예 3) | 0.323um/0.028um = 11.54 |
| | 4 시간(실시예 4) | 0.311um/0.027um = 11.52 |

[135]

[136] [표3]

| 고정 조건 | 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체의 몰비 | 아스펙트 비 |
|---|---|---|
| 반응 온도: 210 ℃반응 시간: 4 시간 | 1:400(실시예 5) | 0.294um/0.026um = 11.31 |
| | 1:500(실시예 4) | 0.465um/0.041um = 11.34 |
| | 1:600(실시예 2) | 0.311um/0.027um = 11.52 |

[137]

[138] <합성 공정법에 따른 티탄산칼륨의 형상비교>

[139] 실시예 1은 수열합성법, 비교예 1은 고상법을 통해 티탄산칼륨을 제조하였으며, 그 FE-SEM 사진을 각각 도 3 및 도 4에, XRD 그래프를 도 5에 나타내었다.

[140] 도 3에서 보는 바와 같이 실시예 1의 수열합성법에 의하는 경우 상대적으로 저온인 240 ℃ 에서 반응하여도 균일한 나노 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커가 제조되는 것을 확인할 수 있었고, 비교예 1의 고상법에 의하는 경우에는 볼 밀링 단계가 필수적이고, 1150 ℃의 상대적으로 매우 높은 온도에서 반응하여야만 티탄산칼륨 휘스커가 제조되었으며, 도 4에서 보는 바와 같이 상기 티탄산칼륨 휘스커의 사이즈 또한 마이크로 사이즈인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 5에서 보는 바와 같이 비교예 1의 경우 $K_2Ti_6O_{13}$ 결정상에서 변화가 발생된 $K_2Ti_4O_9$ 티탄산칼륨이 소량 혼재되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 반응이 끝난 후 공정의 온도가 서서히 감소함에 따라, $K_2Ti_6O_{13}$ 가 형성되는 온도 구간(1000 ℃이상)에서 결정상이 변화되는 온도 구간(850 ~ 950 ℃)을 지나면서 $K_2Ti_6O_{13}$ 에서 $K_2Ti_4O_9$로 일부 결정상의 변화 및 형상의 변화가 일어난 것에 따른 것이다.

[141]

[142] <티타늄 전구체에 따른 티탄산칼륨의 형상 및 결정성 비교>

[143] 티타늄 전구체로 실시예 1은 아나타제상의 이산화티탄을 사용하였으며, 비교예 2는 $TiCl_4$ 를 사용하여 티탄산칼륨을 제조하였으며, 그 FE-SEM 사진을 각각 도 6 및 도 7에, XRD 그래프를 도 8에 나타내었다.

[144] 도 6에서 보는 바와 같이 티타늄 전구체로 아나타제상의 이산화티탄을 사용하는 실시예 1에 의하는 경우 240 ℃의 저온에서 4 시간의 상대적으로 짧은 시간 동안 반응하여도 균일한 형태 및 나노 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커가 제조되는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 7에서 보는 바와 같이 $TiCl_4$ 를 사용하는 비교예 2의 경우 24 시간 동안 매우 장시간의 반응에도 불균일한 형태의 티탄산칼륨이 제조되는 것을 확인할 수 있었으며, 도 8에서 보는 바와 같이 비교예 2의 경우 미반응상의 $TiO_2$ 가 존재하는 것으로 보아 결정화 반응이 완전하게 이루어지지 못한 것을 확인할 수 있었다.

[145]

[146] <반응 온도에 따른 티탄산칼륨의 형상 및 결정성 비교>

[147] 실시예 1 및 2는 각각 240 ℃ 및 210 ℃의 온도에서 결정화 반응을 수행하였고, 비교예 3 및 4는 150 ℃및 180 ℃의 온도에서 결정화 반응을 수행하여 티탄산칼륨을 제조하였으며, 그 FE-SEM 사진을 각각 도 9에, XRD 그래프를 도 10에 나타내었다.

[148] 도 9에서 보는 바와 같이, 실시예 1 및 2는 균일한 형태 및 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커가 제조된 반면, 비교예 3 및 4는 불균일한 형태 및 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커가 제조된 것을 확인할 수 있었으며, 도 10에서 보는 바와 같이 비교예 3 및 4의 경우 미반응상의 $TiO_2$가 존재하는 것으로 보아 결정화 반응이 완전하게 이루어지지 못한 것을 확인할 수 있었다.

[149] 이처럼 180 ℃이하의 온도에서 $TiO_2$ 상 이 잔재한다는 것은 도 15의 순서도에서 보는 바와 같이 수산화기($OH^-$)에 의해 분쇄된 $TiO_2$ 입자에 산소 이온($O_2^-$)이 결합하여 생성된 titanate ion($TiO_3^{2-}$)이 서로 layer를 형성한 polytitanate ion 과 $K^+$ 이온의 반응이 완전히 일어나지 못한 것으로 판단되며, 210 ℃이상에서는 $TiO_2$ 상이 잔재하지 않는 것으로 보아 충분한 polytitanate ion 이 생성되어 $K^+$ 이온과 포화반응을 한 것으로 판단된다(A. V. Gorokhovsky, J. I. E. Garcia, T. S. Monjaras 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).

[150]

[151] <반응 시간에 따른 티탄산칼륨의 형상 및 결정성 비교>

[152] 210 ℃ 를 기준으로 실시예 2 및 3은 각각 4 시간 및 3 시간 동안 결정화 반응을 수행하였고, 비교예 5 및 6은 각각 1 시간 및 2 시간 동안 결정화 반응을 수행하여 티탄산칼륨을 제조하였으며, 그 FE-SEM 사진을 각각 도 11에, XRD 그래프를 도 12에 나타내었다.

[153] 도 11에서 보는 바와 같이, 실시예 2 및 3은 균일한 형태 및 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커가 제조된 반면, 비교예 5 및 6은 불균일한 형태 및 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커가 제조된 것을 확인할 수 있었으며, 도 12에서 보는 바와 같이 비교예 5 및 6의 경우 미반응상의 $TiO_2$가 존재하는 것으로 보아 결정화 반응이 완전하게 이루어지지 못한 것을 확인할 수 있었다.

[154]

[155] <반응 몰비에 따른 티탄산칼륨의 형상 및 결정성 비교>

[156] 실시예 2 및 4는 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를 각각 1:600 및 1:500의 몰비로 혼합하여 결정화 반응을 수행하였고, 실시예 5는 1:400의 몰비로 혼합하여 결정화 반응을 수행하여 티탄산칼륨을 제조하였으며, 그 FE-SEM 사진을 각각 도 13에, XRD 그래프를 도 14에 나타내었다.

[157] 도 13에서 보는 바와 같이, 실시예 2 및 4은 균일한 형태 및 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커가 제조된 반면, 실시예 5는 비교예에 비해서는 비교적 휘스커 형태가 뚜렷하고 미반응 $TiO_2$가 적지만, 실시예 2 및 4에 비해서는

불균일한 형태 및 사이즈의 티탄산칼륨 휘스커가 제조된 것을 확인할 수 있었으며, 도 14에서 보는 바와 같이 실시예 2 및 4에 비해 실시예 5의 경우 미반응상의 $TiO_2$가 존재하는 것으로 보아 결정화 반응이 실시예 2 및 4 만큼 충분하지 못한 것을 확인할 수 있었다.

[158]

[159] <티탄산칼륨의 아스펙트비 측정>

[160] 본 발명의 실시예에 의할 경우, 특정한 종횡비를 가지는 균일한 티탄산칼륨 휘스커가 합성되는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 3, 4 및 6의 경우 휘스커 형상은 확인이 되나, 본 발명의 특정 아스펙트비를 만족하지 못하는 것을 확인할 수 있었고, 미반응되어 잔존하는 $TiO_2$ 비율이 높아 결정화 반응이 완전하게 이루어지지 못한 것을 확인할 수 있었다. 한편, 반응 시간이 1 시간인 비교예 5는 휘스커의 형태가 형성되지 못할 정도로 결정화 반응 시간이 매우 짧아 아스펙트비를 측정할 수 없었다.

[161]

[162] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

[163]

# 청구범위

[청구항 1] 1) 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및
2) 상기 혼합 용액을 열처리하여 티탄산 칼륨을 합성하는 단계를 포함하는 것으로서,
상기 티타늄 전구체는 아나타제(Anatase)상의 이산화티탄(a-$TiO_2$)이고,
상기 열처리 온도는 200 내지 300 ℃ 이고, 열처리 시간은 3 시간 이상인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 티타늄 전구체 및 칼륨 전구체의 몰비는 1:500 내지 1:600 인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 열처리 온도는 210 내지 240 ℃ 인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 열처리 시간은 3 내지 5 시간인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 단계 2)는 반응 완료 시까지 일정한 압력이 유지되는 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제조방법은 합성된 티탄산칼륨을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 혼합 용액은 증류수, 헥산, 에탄올 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 칼륨 전구체는 산화칼륨, 탄산칼륨, 수산화칼륨 및 옥살산칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 티탄산칼륨은 $K_2O{\cdot}nTiO_2$(n은 1~12의 정수)로 표시되는 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 티탄산칼륨은 $K_2Ti_6O_{13}$인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

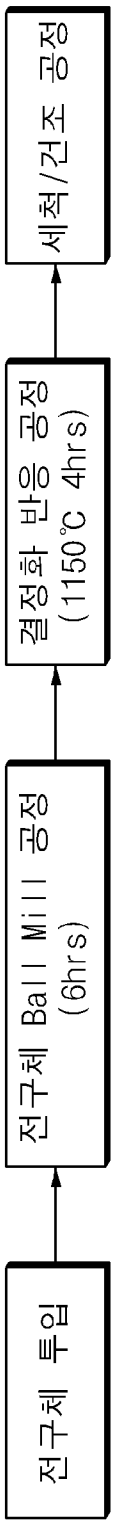
[청구항 11] 제1항에 있어서,

상기 티탄산칼륨은 종횡비(Aspect ratio)가 10:1 내지 15:1 인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

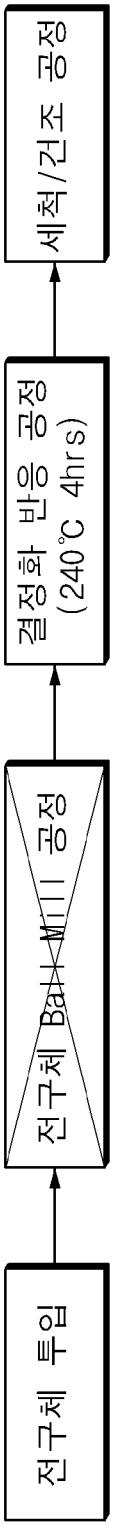
[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 티탄산칼륨은 휘스커(whisker) 형태인 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 티탄산칼륨은 100 내지 600 nm 의 길이를 갖는 것을 특징으로 하는 티탄산칼륨 제조방법.

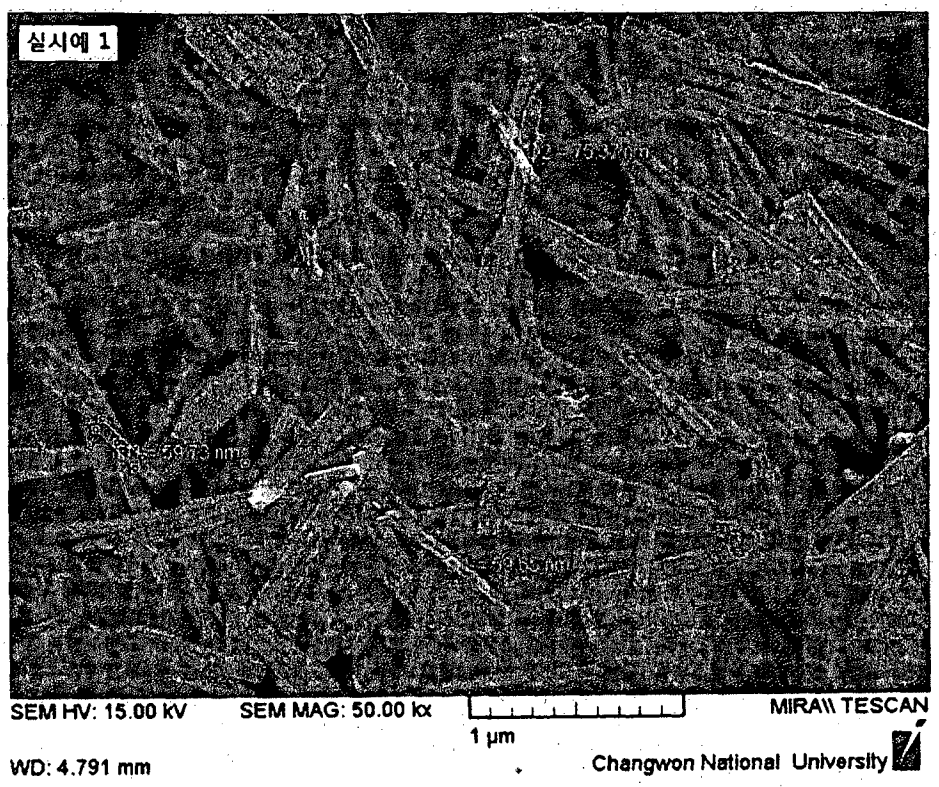
[도1]



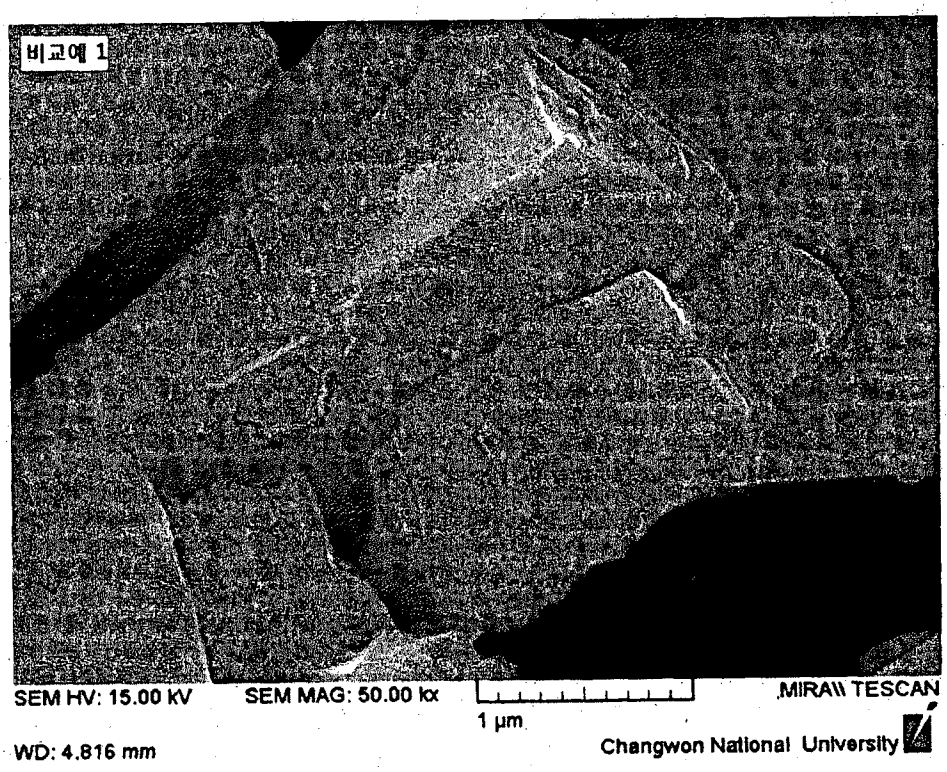
[도2]



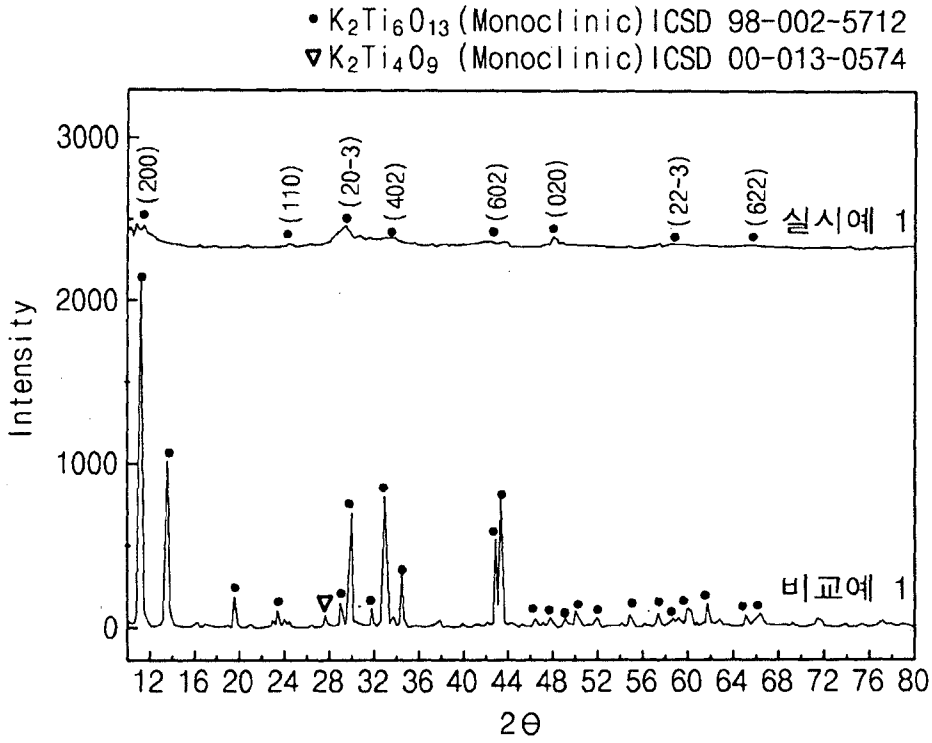
[도3]


실시예 1
SEM HV: 15.00 kV
SEM MAG: 50.00 kx
1 μm
MIRA\\ TESCAN
WD: 4.791 mm
Changwon National University

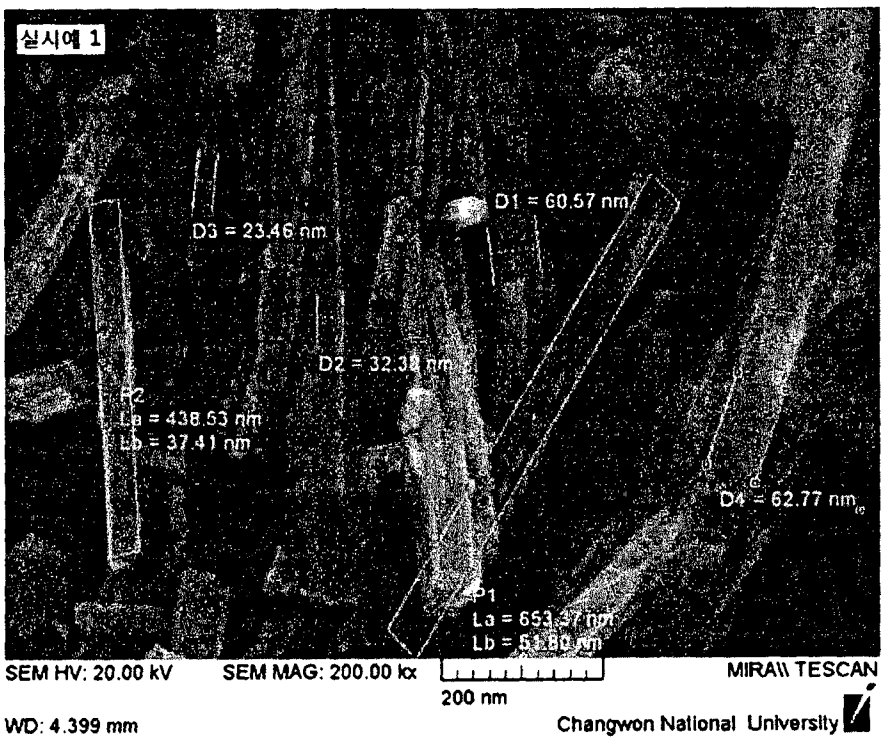
[도4]


비교예 1
SEM HV: 15.00 kV
SEM MAG: 50.00 kx
1 μm
MIRA\\ TESCAN
WD: 4.816 mm
Changwon National University

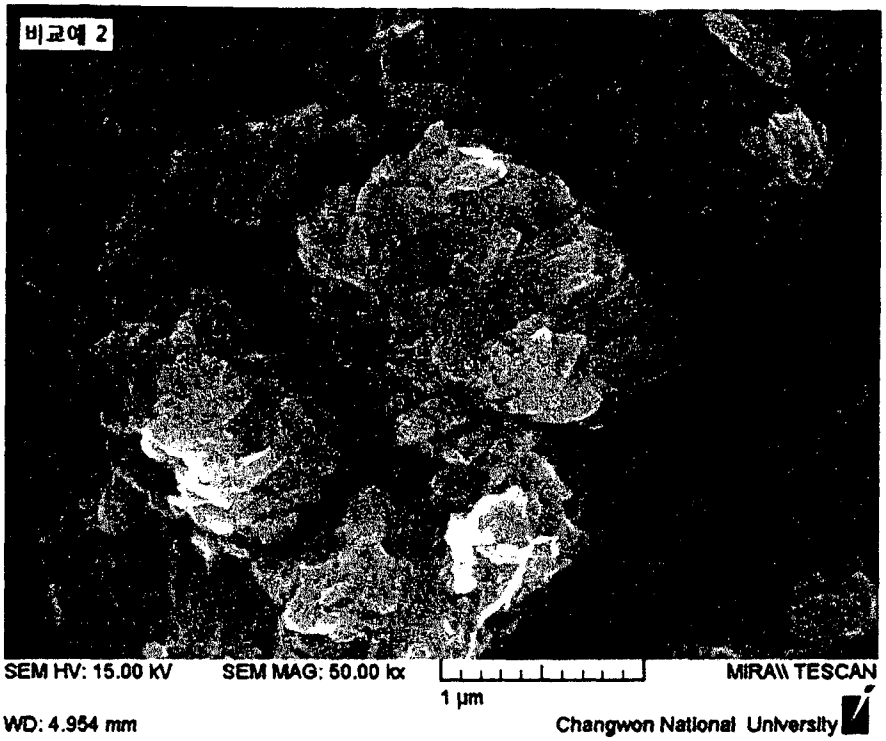
[도5]


• $K_2Ti_6O_{13}$ (Monoclinic) ICSD 98-002-5712
▽ $K_2Ti_4O_9$ (Monoclinic) ICSD 00-013-0574
(200)
(110)
(20-3)
(402)
(602)
(020)
(22-3)
(622)
실시예 1
비교예 1
Intensity
3000
2000
1000
0
12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
2θ

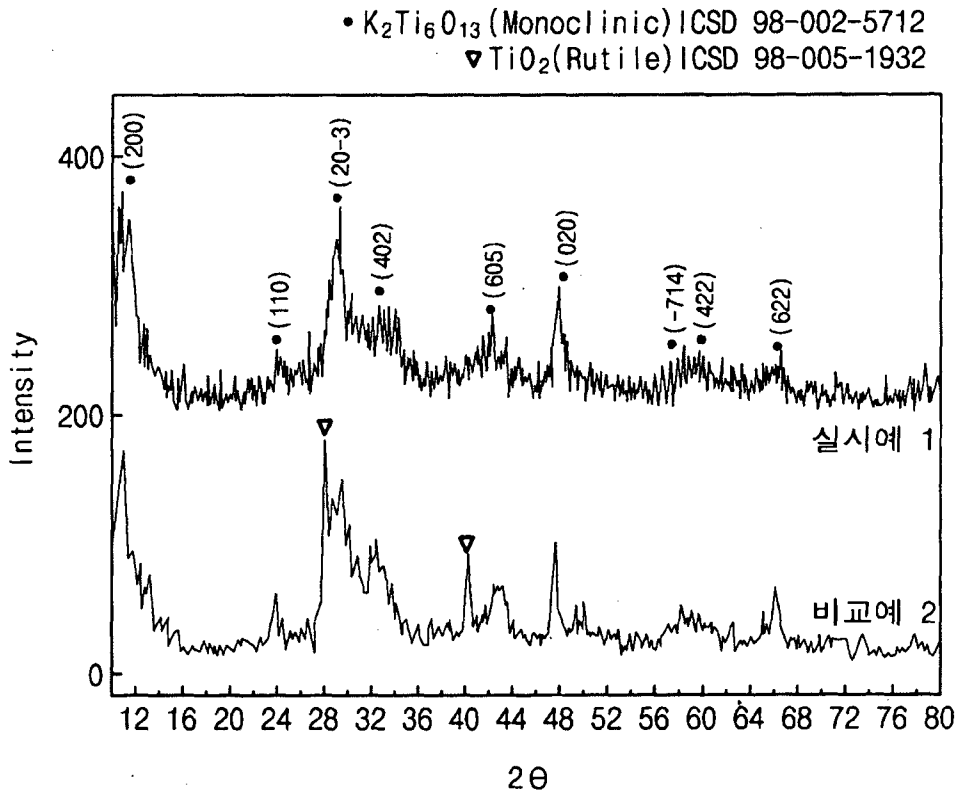
[도6]


실시예 1
D1 = 60.57 nm
D3 = 23.46 nm
D2 = 32.38 nm
P2
La = 438.53 nm
Lb = 37.41 nm
D4 = 62.77 nm
P1
La = 653.7 nm
Lb = 51.80 nm
SEM HV: 20.00 kV
SEM MAG: 200.00 kx
200 nm
MIRA\\ TESCAN
WD: 4.399 mm
Changwon National University

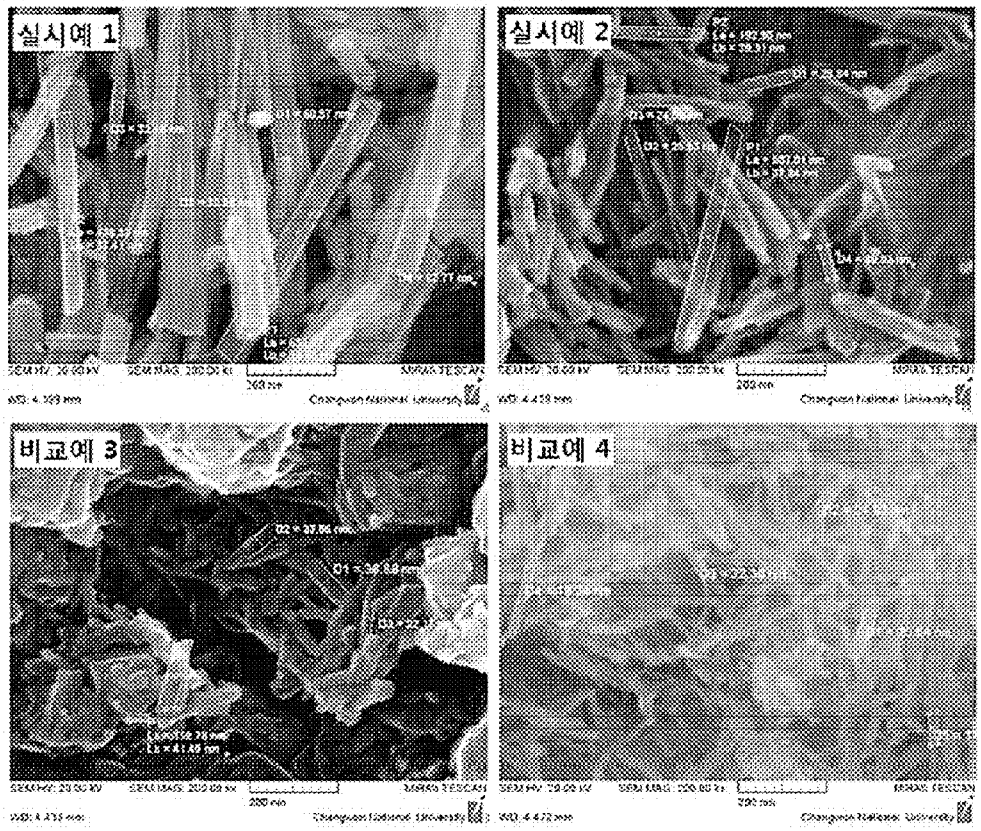
[도7]


비교예 2
SEM HV: 15.00 kV
SEM MAG: 50.00 kx
1 μm
MIRA\\ TESCAN
WD: 4.954 mm
Changwon National University

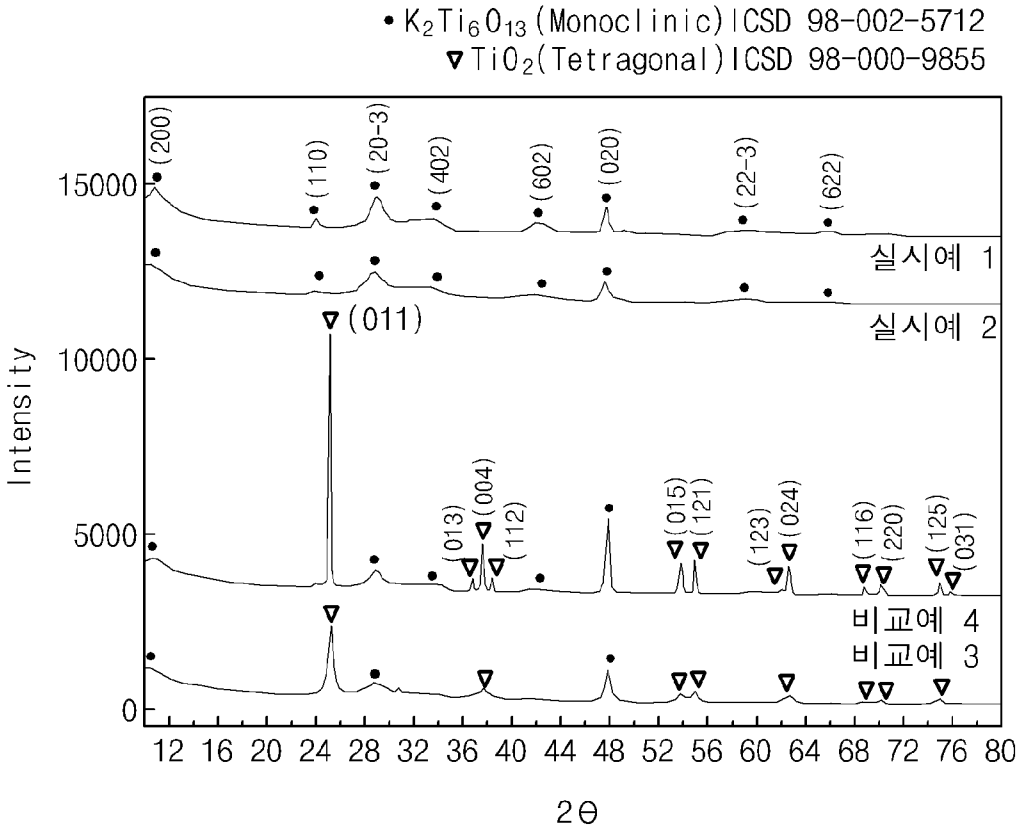
[도8]


• $K_2Ti_6O_{13}$ (Monoclinic) ICSD 98-002-5712
▽ $TiO_2$ (Rutile) ICSD 98-005-1932
Intensity
400
200
0
(200)
(110)
(20-3)
(402)
(605)
(020)
(-714)
(422)
(622)
실시예 1
비교예 2
12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
2θ

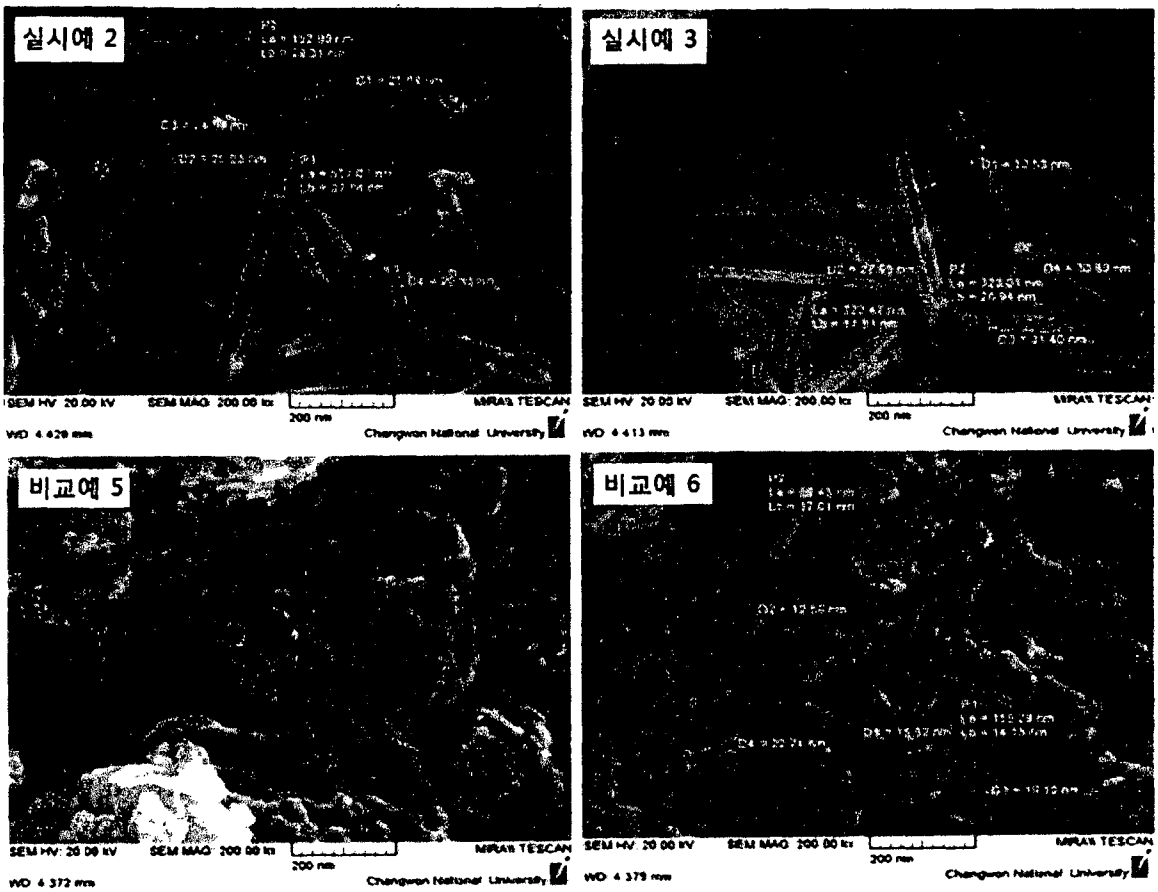
[도9]


실시예 1
실시예 2
비교예 3
비교예 4

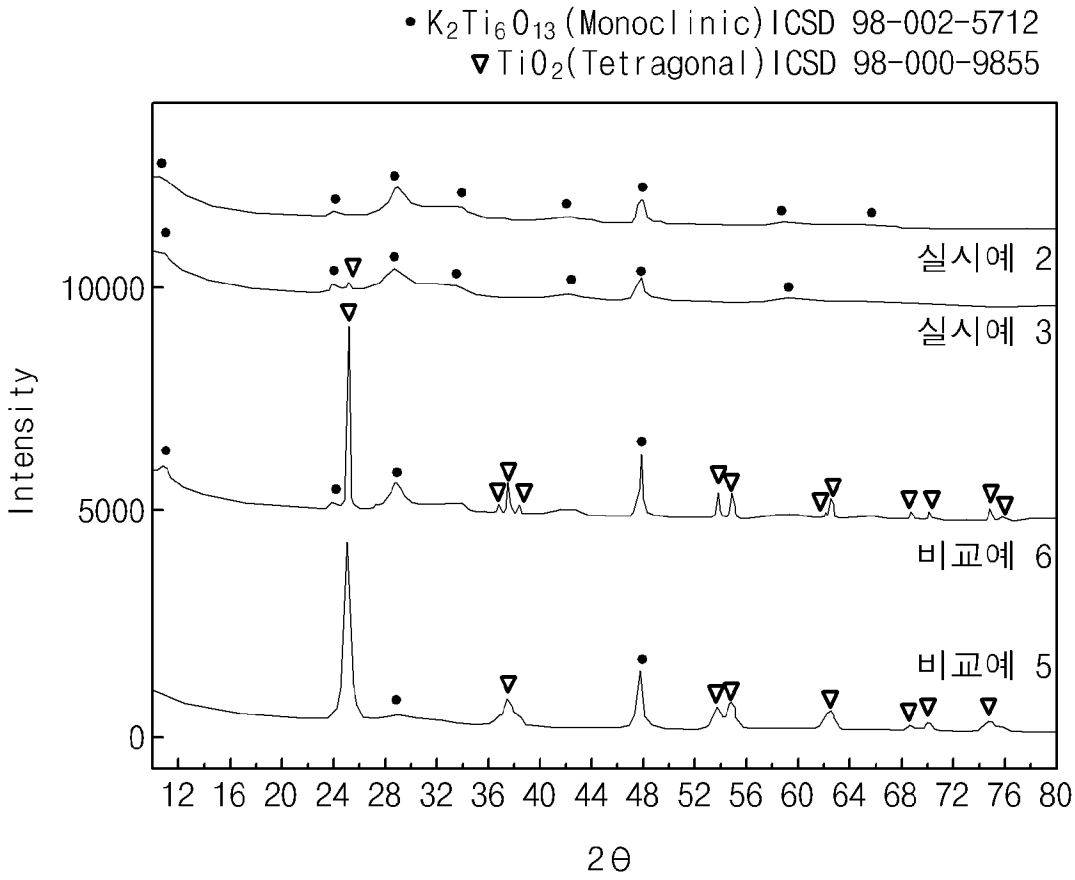
[도10]


• $K_2Ti_6O_{13}$ (Monoclinic) ICSD 98-002-5712
▽ $TiO_2$ (Tetragonal) ICSD 98-000-9855
(200)
(110)
(20-3)
(402)
(602)
(020)
(22-3)
(622)
실시예 1
실시예 2
▽(011)
(013)
(004)
(112)
(015)
(121)
(123)
(024)
(116)
(220)
(125)
(031)
비교예 4
비교예 3
Intensity
15000
10000
5000
0
12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
2Θ

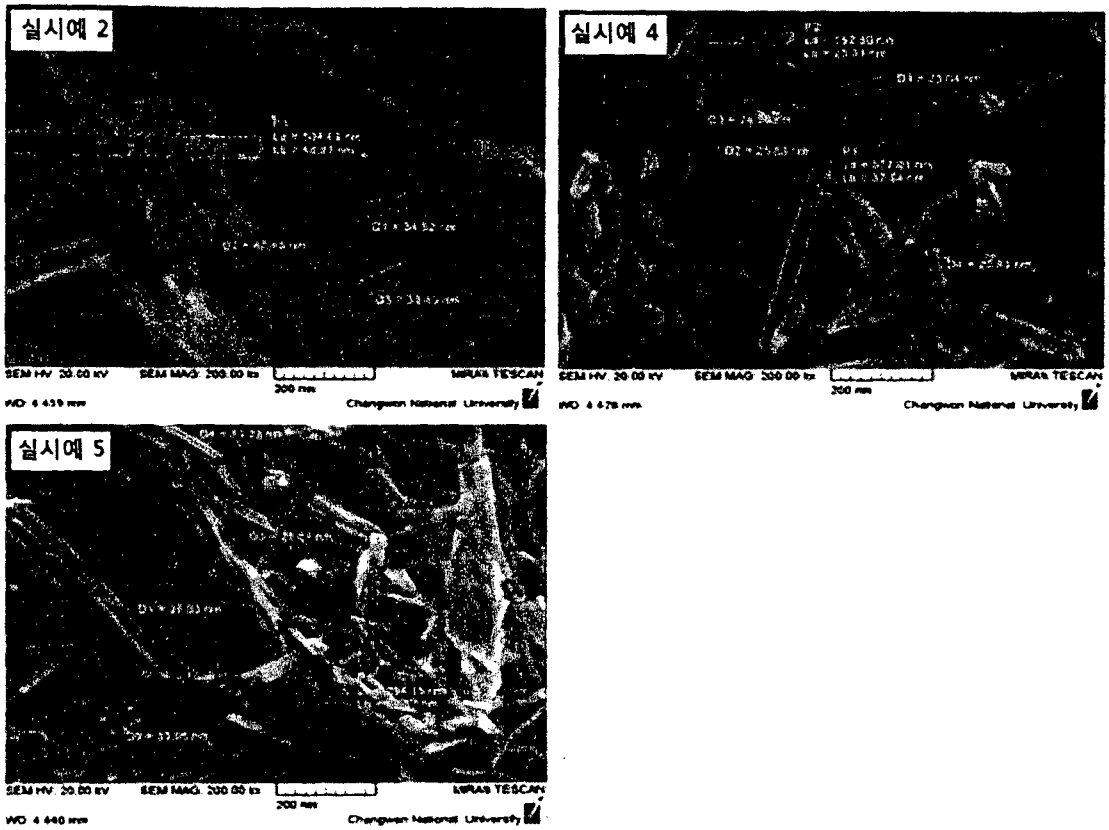
[도11]



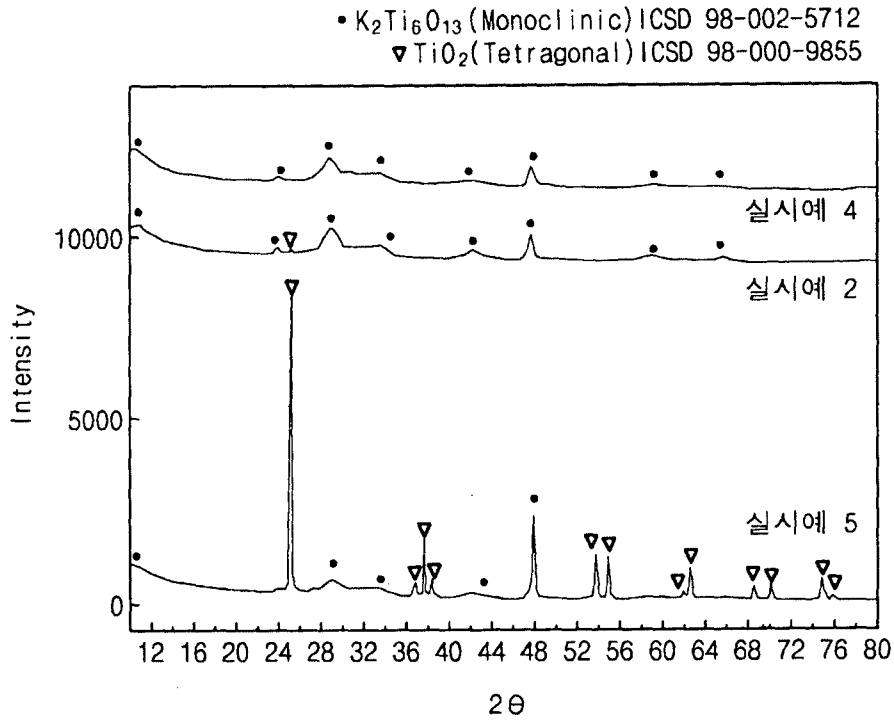
[도12]


• $K_2Ti_6O_{13}$(Monoclinic)ICSD 98-002-5712
▽ $TiO_2$(Tetragonal)ICSD 98-000-9855
실시예 2
실시예 3
비교예 6
비교예 5
Intensity
10000
5000
0
12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
2θ

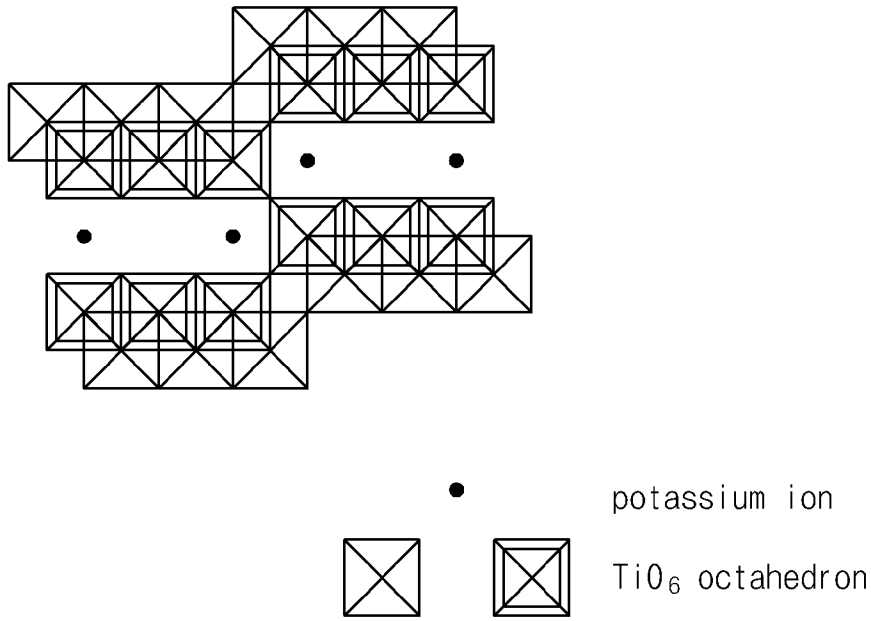
[도13]


실시예 2
실시예 4
실시예 5

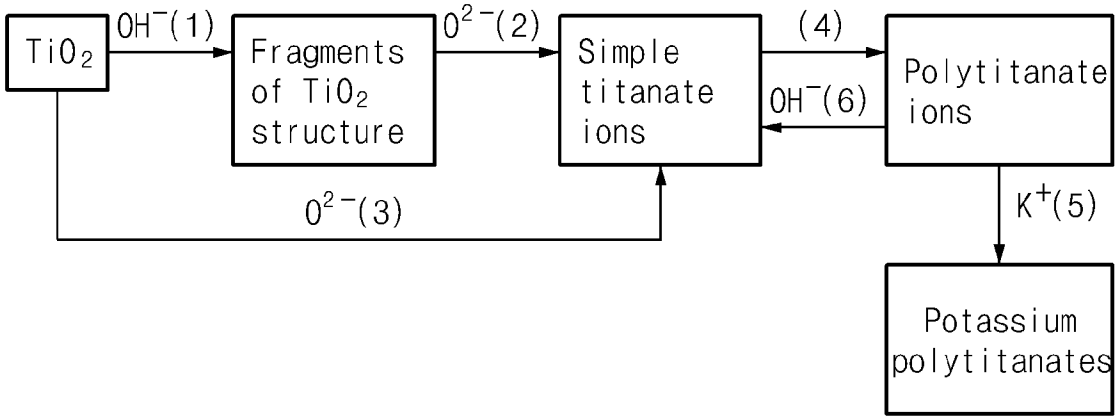
[도14]


• $K_2Ti_6O_{13}$ (Monoclinic) ICSD 98-002-5712
▽ $TiO_2$ (Tetragonal) ICSD 98-000-9855
실시예 4
실시예 2
실시예 5
Intensity
10000
5000
0
12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
2θ

[도15]


potassium ion
TiO6 octahedron

[도16]


TiO2
OH−(1)
Fragments of TiO2 structure
O2−(2)
Simple titanate ions
(4)
OH−(6)
Polytitanate ions
K+(5)
Potassium polytitanates
O2−(3)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/011868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C01G 23/00(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G 23/00; C08K 3/18; C04B 35/626

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: anatase, titanium dioxide, potassium titanate, K2Ti6O13, sequence synthesis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | WANG, Ju et al., "Synthesis of Potassium Hexatitanate Whiskers Using Hydrothermal Method", Rare Metals, 2009, vol. 28, no. 1, pages 24-32<br>See page 25, 2.2. Experimental Procedure; page 27, 3.2.1. Effect of Annealing Temperature and Initial KOH Concentration; page 28, 3.2.2. Effect of the Molar Ratio of K2O/TiO2; page 30, right paragraph, lines 10-13; pages 30-31, 4. Conclusion; and figures 3(b), 7(a), 11(c). | 1-13 |
| A | CN 106629827 A (HEFEI INSTITUTES OF PHYSICAL SCIENCE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 May 2017<br>See claims 1-8. | 1-13 |
| A | KR 10-1727503 B1 (B&B CO., LTD. et al.) 19 April 2017<br>See claim 1. | 1-13 |
| A | KR 10-2017-0058986 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 29 May 2017<br>See claim 6. | 1-13 |
| A | KR 10-2016-0146683 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 21 December 2016<br>See claims 1, 2. | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 20 MARCH 2018 (20.03.2018) | **20 MARCH 2018 (20.03.2018)** |

| Name and mailing address of the ISA/KR | Authorized officer |
|---|---|
| Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea<br>Facsimile No. +82-42-481-8578 | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
**PCT/KR2017/011868**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| CN 106629827 A | 10/05/2017 | CN 106629827 B | 19/01/2018 |
| KR 10-1727503 B1 | 19/04/2017 | NONE | |
| KR 10-2017-0058986 A | 29/05/2017 | CA 2959845 A1 | 28/04/2016 |
| | | CN 107108256 A | 29/08/2017 |
| | | EP 3210941 A1 | 30/08/2017 |
| | | JP 6030277 B2 | 24/11/2016 |
| | | MX 2017004616 A | 10/07/2017 |
| | | TW 201619060 A | 01/06/2016 |
| | | US 2017-0291855 A1 | 12/10/2017 |
| | | WO 2016-063688 A1 | 28/04/2016 |
| KR 10-2016-0146683 A | 21/12/2016 | CN 106232525 A | 14/12/2016 |
| | | EP 3138815 A1 | 08/03/2017 |
| | | US 2017-0044023 A1 | 16/02/2017 |
| | | WO 2015-166717 A1 | 05/11/2015 |

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2017/011868**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**C01G 23/00(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01G 23/00; C08K 3/18; C04B 35/626

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 아나타제, 이산화티탄, 티탄산칼륨, K2Ti6O13, 수열합성

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| X | WANG, JU 등, "Synthesis of potassium hexatitanate whiskers using hydrothermal method", Rare Metals, 2009, 28권, 1호, 페이지 24-32 페이지 25, 2.2. Experimental procedure; 페이지 27, 3.2.1. Effect of annealing temperature and initial KOH concentration; 페이지 28, 3.2.2. Effect of the molar ratio of K2O/TiO2; 페이지 30, 오른쪽 단락, 라인 10-13; 페이지 30-31, 4. Conclusion; 및 도면 3(b), 7(a), 11(c) 참조. | 1-13 |
| A | CN 106629827 A (HEFEI INSTITUTES OF PHYSICAL SCIENCE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2017.05.10 청구항 1-8 참조. | 1-13 |
| A | KR 10-1727503 B1 (주식회사 비앤비 등) 2017.04.19 청구항 1 참조. | 1-13 |
| A | KR 10-2017-0058986 A (오츠카 가가쿠 가부시키가이샤) 2017.05.29 청구항 6 참조. | 1-13 |
| A | KR 10-2016-0146683 A (도호 티타늄 가부시키가이샤) 2016.12.21 청구항 1, 2 참조. | 1-13 |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| 국제조사의 실제 완료일 | 국제조사보고서 발송일 |
|---|---|
| 2018년 03월 20일 (20.03.2018) | 2018년 03월 20일 (20.03.2018) |


ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김연경
전화번호 +82-42-481-3325

# 국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2017/011868**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| CN 106629827 A | 2017/05/10 | CN 106629827 B | 2018/01/19 |
| KR 10-1727503 B1 | 2017/04/19 | 없음 | |
| KR 10-2017-0058986 A | 2017/05/29 | CA 2959845 A1 | 2016/04/28 |
| | | CN 107108256 A | 2017/08/29 |
| | | EP 3210941 A1 | 2017/08/30 |
| | | JP 6030277 B2 | 2016/11/24 |
| | | MX 2017004616 A | 2017/07/10 |
| | | TW 201619060 A | 2016/06/01 |
| | | US 2017-0291855 A1 | 2017/10/12 |
| | | WO 2016-063688 A1 | 2016/04/28 |
| KR 10-2016-0146683 A | 2016/12/21 | CN 106232525 A | 2016/12/14 |
| | | EP 3138815 A1 | 2017/03/08 |
| | | US 2017-0044023 A1 | 2017/02/16 |
| | | WO 2015-166717 A1 | 2015/11/05 |