

TiO₂를 함유한 규산염 유리의 상분리를 이용한 다공질 유리의 제조

김병훈·최석진·박태철

전남대학교 무기재료공학과

(1990년 11월 7일 접수)

Preparation of Porous Glasses by the Phase-separation of the Silicate Glass Containing TiO₂

B.H. Kim, S J Choi and T.C. Park

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Chonnam National University

(Received November 7, 1990)

요 약

분상기구를 이용하여 TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-Na₂O 계 다공질 유리를 제조하였다. 열처리와 가용성분의 용출 조건에 따른 기공의 형태와 분포상태 및 비표면적 등의 변화를 주사전자현미경과 porosimeter로 조사하였으며, 열처리에 의한 실정화 과정을 X-선 회절 분석으로 조사하였다

기공의 크기 및 체적 분율은 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라서 증가하였으나, 비표면적은 일정 온도 이상에서는 감소하였다. 상분리와 비표면적 및 기공의 변화는 열처리 시간보다 온도에 더욱 민감하였다. 본 연구에서 제조된 다공질 유리의 표면적과 미세기공체적은 각각 120-330m²/g, 0.001-0.01cc/g이었으며, 평균기공의 크기는 약 20-90Å이었다. 모유리를 750°C에서 6시간 열처리 하였을때 Anatase 상이 생성되었다

ABSTRACT

Microporous glasses in the system TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-Na₂O were prepared by the phase-separation technique. Morphology and distribution of pore and specific surface area of glasses heated and leached out at various conditions were investigated by SEM and Porosimeter. Crystallization of glasses heated above transition temperature was also inspected by X-ray diffraction method

When the heating temperature and time increased, the pore size and volume increased, but the specific surface area decreased above the critical temperature. The phase-separation, specific surface area and pore size showed more sensitive change on the variation of heating temperature than of heating time. The specific surface area and micropore volume of porous glasses prepared in this study were about 120-330m²/g and 0.001-0.01cc/g, respectively. Mean pore size of porous glasses were about 20-90Å. Anatase phases was deposited when the parent glass was heat-treated at 750°C for 6hrs

1. 서 론

다공질 유리는, 해수의 담수화, 공업 폐수의 처리 등과 같은 물질 분리막으로서, 흡착제, 촉매 및 담체등으로 이용될 수 있으며, 최근에는 인공뼈와 인공치아와 같은 생체재료로 이용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다^{2,3)}. 특히 다공질 유리는 종래에 사용되었던 고분자 분리막에 비하여 열적, 기계적, 화학적으로 안정하여 여러 공업 분야에 이용 가치가 높으며, 특히 제조 조건에 따라 기공의 크기, 분포 등의 미세구조를 조절할 수 있다는 장점이 있다^{4,10)}.

다공질 유리는 처음 고규산질 유리를 얻기 위한 중간 물질로 얻어졌다¹¹⁾. 용점이 비교적 낮은 붕규산 유리를 전이 온도 영역에서 열처리 하여 고 규산질 상과 이용성인 고 알칼리 상으로 상분리를 일으켜서 이것을 산 또는 열수처리 하면 고규산질 골격의 다공질 유리가 얻어진다. 이렇게 해서 제조된 다공질 유리는 실험조건을 개선하여 여러 가지 용도로 이용하게 될 것이다. 그러나 기존에 연구되었던 조성들은, 저알칼리 함유의 소다 붕규산 유리가 주류를 이루고 있는데, 산처리시 일부 용출되는 SiO₂가 세공중에 colloid 상으로 침적되어 filter로서의 기능을 저하시키며, 산처리 후 다공질 골격이 붕괴되기 쉽기 때문에 MoO₃, P₂O₅, TiO₂, Al₂O₃ 등과 같은 산화물을 첨가시키는 등 개선을 위한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다⁵⁻⁷⁾. 그러나 Al₂O₃는 과량 첨가되면 상분리 작용을 억제시킨다는 보고가 있다⁸⁻¹¹⁾.

한편 Al₂O₃와 함께 TiO₂가 SiO₂에 첨가되면, 상분리역이 넓을 뿐만 아니라 TiO₂는 상분리를 촉진시킨다는 보고가 있으며^{12,13)}, T. Kokubu 등은 SiO₂에 TiO₂와 Al₂O₃ 등을 첨가시켜 물성을 향상시켰으나, 유리의 용융온도가 높고, 용융유리를 물속에서 급냉시키는 등 다공질 유리를 얻기 위한 방법이 실용상 많은 문제점을 포함하고 있었다³⁾.

따라서 본 연구에서는 TiO₂와 Al₂O₃를 첨가시키 물성의 향상을 기하며, 용융온도를 낮추고, 다공질 유리의 제조가 용이하게 하기 위하여, 다량의 B₂O₃, CaO, Na₂O 등의 성분을 첨가시켜 SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-Na₂O 계에서 상분리 방법에 의한 다공질 유리의 제조와, 이 과정에서 열처리온도와 시간의 변화에 의한 분상유리의 구조, 다공질 유리의 비표면적, 미세기공면적, 기공분포 등의 변화를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 다공질 유리의 제조

사용된 원료로는 SiO₂(Junsei chem Co. 1급), H₃BO₃(Shinyo chem. Co. 1급), TiO₂(Hayashi chem. Co. 1급), Al₂O₃, Na₂CO₃(Yakuri chem. Co. 1급), CaCO₃(Kanto chem. Co. 1급) 등의 시약을 건조기에서 150℃에서 24시간 동안 건조시킨 후 사용하였으며, 예비 실험 결과 조성은 spinodal 분해가 용이하게 일어나며, 용점이 낮아 실제 유리를 제조하기 쉬운 15TiO₂-30SiO₂-3Al₂O₃-20B₂O₃-20CaO-12Na₂O(mol%) 조성을 선택하였다. 원료 조합물을 백금도기니에 담아, 1250-1300℃에서 완전 용융시킨 후, 1350℃에서 2시간 동안 유지시켜 유리를 균질화 시켰다. 용융유리를 약 300-400℃ 정도로 예열된 stainless 강판 위에 부어, 공기중에서 상온까지 방냉 시켰다. 열처리조건을 정하기 위하여 급냉시킨 모유리를 시차 열분석하여 유리전이온도와 결정화온도를 규명하였고, 유리전이온도인 500-650℃까지, 1-2시간씩 각각 열처리 하여 그 특성 변화를 조사하였다. 열처리 시, 일정 크기로 분쇄된 유리시편을 알루미나 도가니에 담아 전기로 내에서 각각 열처리 시켰으며, 열처리에 의해 상분리된 유리에서 이용성인 Alkali-Borate rich phase를 용출 시킴으로써 다공질 유리를 얻었으며, 용출속도를 증가시키기 위하여 열처리 시킨 유리를 분쇄하여 12-28mesh로 체가름하여 균일한 크기의 유리로 만든 후, 예비 실험 결과에 따라 유리 1g 당 100ml의 1N-HNO₃ 용액으로 80℃에서 5시간씩 항온조 내에서 용출 처리하였다. 이와 같이 용출

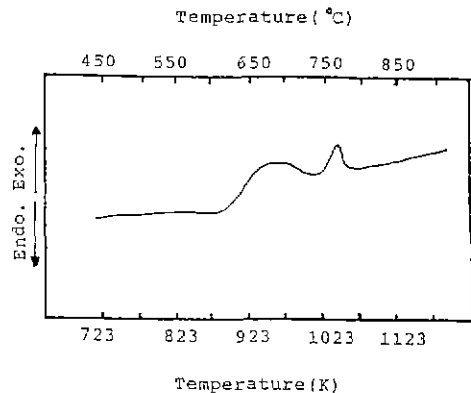


Fig.1. DTA curve of the as-melted glass.

처리한 시료는 증류수로 충분히 세척한 후, 메탄올로 2회 세척하여 건조기 내에서 130°C로 24시간 건조시킨 후, 여러가지 물성측정의 시료로 사용하였다.

2.2. 물성 측정

용융된 모유리를 Thermal Analysis System TAS 100(Rigaku 사 제품)을 이용하여 시차 열분석하여 유리전이온도와 결정화온도를 규명하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다. 열처리한 유리를 1N-HCl 용액으로 상온에서 1시간 etching 시킨 후, JEOL 사제 JSM-35 주사전자현미경을 이용하여 유리의 표면을 분석하였고, 그 결과는

Fig. 2 및 3과 같다. 한편, 열처리 조건과 결정화와의 관계를 규명하기 위하여 각 온도에서 6시간씩 열처리한 유리를 미분으로 한 후, 체가름하여 200-300mesh 통과분을 X-선 회절 분석(Rigaku 제 Geiger-Flex)하였으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다. 열처리 한 유리를 1N-HNO₃ 용액으로 용출처리 한 유리시료를 체가름하여 10-40mesh 통과분을 BET 법에 의해 Micromeritics ASAP 2000 porosimeter 를 이용하여 비표면적을 측정하였고, 동시기로 BJH 법에 의해 기공경 및 기공분포를 측정하는 시료로 이용하였다.

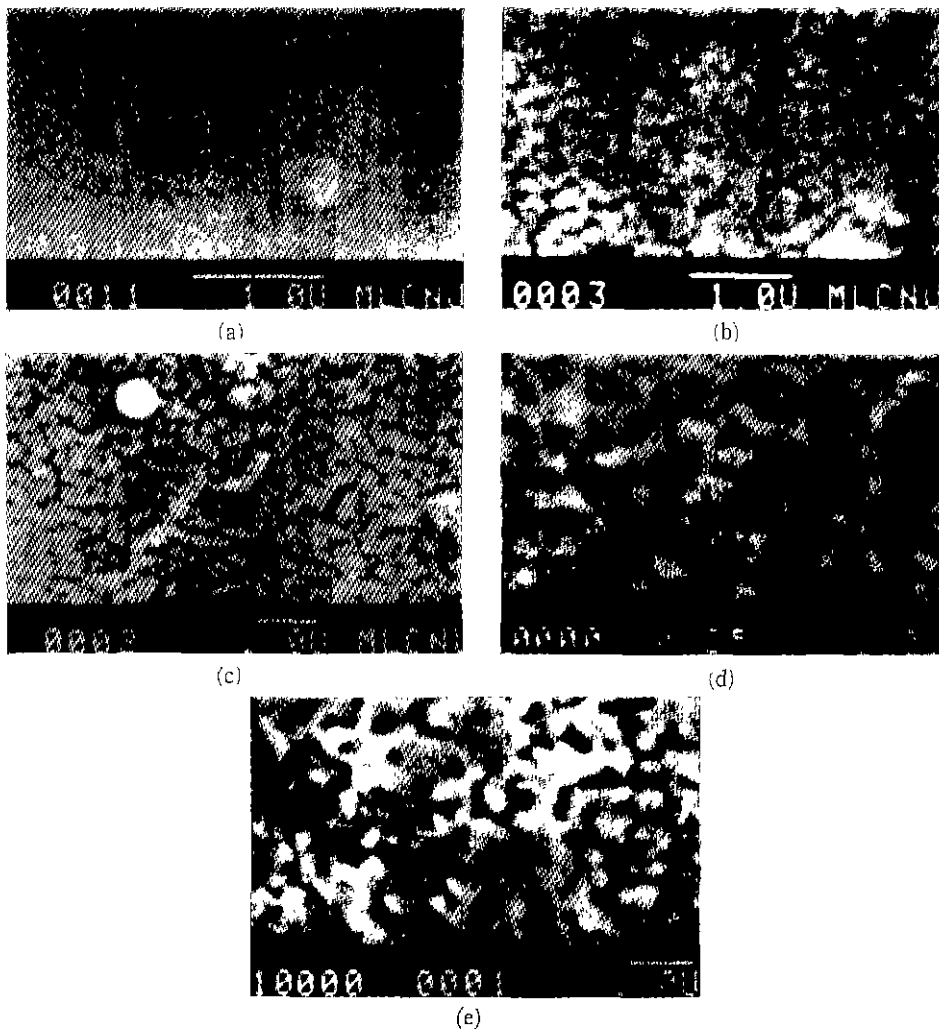


Fig. 2. Scanning electron microscopy of glasses heat-treated for 10hrs. at (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C and (e) 700°C.

본 실험 조성 중에는 실험과정 중 일부 휘발하는 성분이 있어서 이론조성과 용융유리의 조성간에 차이가 있지만, 이를 규명하기에는 그 양이 너무 적고 또한 본 실험 목적이 실험 조성에서 spinodal 분해를 일으키는 것이므로 조성규명은 생략하였으며, 이러한 예는 문헌상에서도 언급되고 있다¹⁴⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분상유리의 구조

용융유리를 유리전이 온도범위(500–650°C)내에서 일정 시간동안 열처리 시켰을 때 분상된 유리의 구조는 Fig. 2 및 3과 같다. Fig 2에서는 일정한 열처리 시간에서 열처리 온도가 높아갈수록 분상효과가 높아지고, 기공의 크기도 증가하는 것을 알 수 있다. 650°C 이상의 온도에서 열처리하면 기공의 크기는 증가하지만, 유리자체가 심한 변형을 일으켜서 원하는 형태를 유지 할 수 없으므로, 이 온도 이상에서는 열처리 하지 않았다. Fig.3은 일정한 열처리 온도에서 시간이 변화됨에 따라 분상에 미치는 영향을 비교한 것으로, 열처리 시간이 길어짐에 따라 분상효

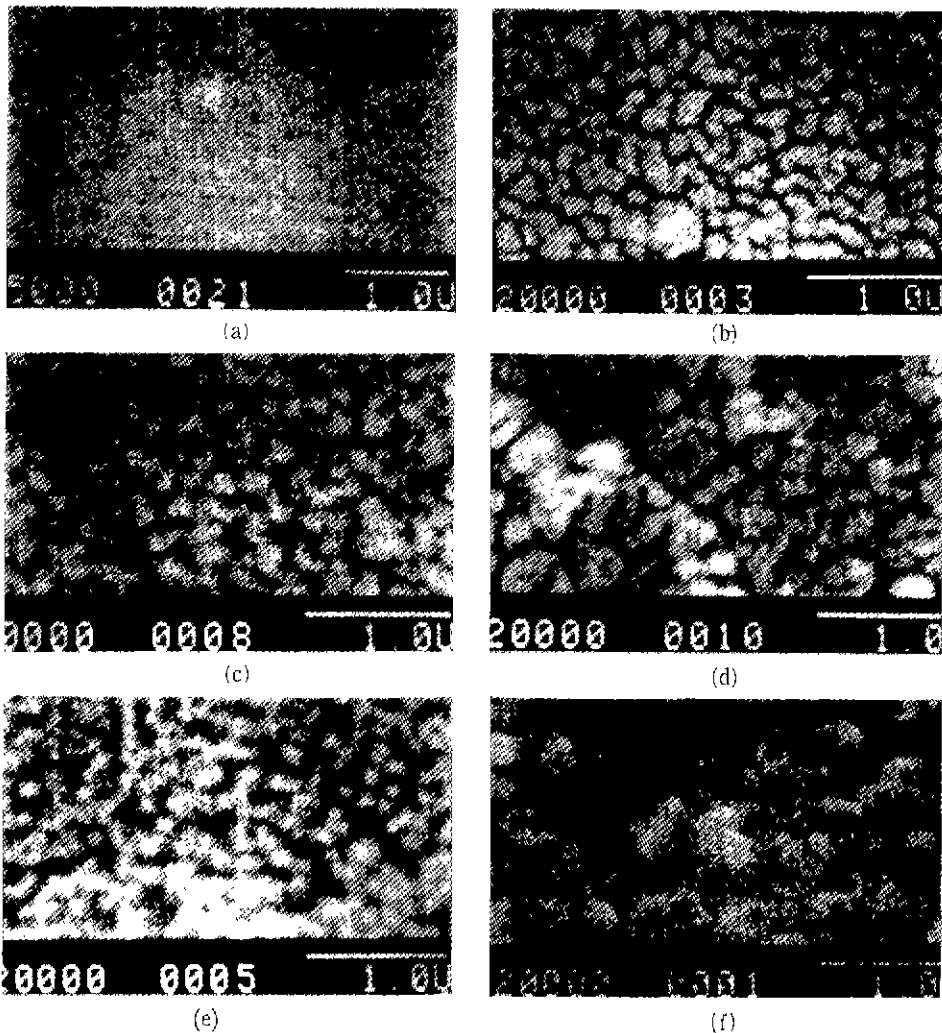


Fig.3. Scanning electron microscopy of glasses heat-treated at 580°C for (a) 1hr, (b) 3hrs, (c) 6hrs, (d) 10hrs, (e) 15hrs and (f) 20hrs.

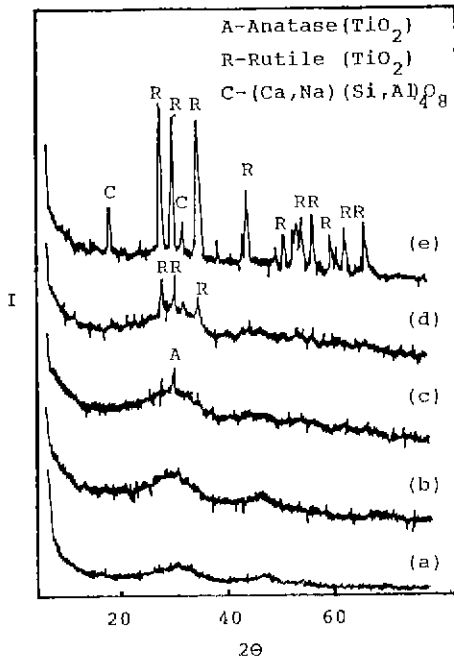


Fig.4. X-Ray diffraction patterns of heat-treated glasses for 6hrs at (a) untreated (b) 580°C, (c) 680°C, (d) 780°C and (e) 880°C.

과가 높아지지만, 그 정도는 열처리 온도에 비하여 덜 민감한 것을 알 수 있다. 이들 그림에서 검은 부분이 가용성 성분의 용출로 인해 생긴 기공이며, 나머지는 SiO₂-TiO₂가 주성분이 되어 골격으로 남아있는 부분임을 알 수 있다^{14,15)}. 그림으로 부터 알 수 있는 바와 같이 상분리는 spinodal mechanism^{15,16,19)}에 의한 상호연결된 구조를 하고 있는 것을 알 수 있다.

3.2. XRD 분석

본 실험에서 사용된 조성의 모유리를 각 온도에서 6시간씩 열처리 하였을 때, 결정화 된 것을 XRD 분석하여 Fig.4에 나타내었다. Fig.1에서 첫번째 peak 인 680°C에서 Anatase 상이 생성되었고, 두번째 peak 인 780°C에서 Rutile 이 생성되었으며, 880°C에서는 세가지 결정상이 측정되었다. 이들 결정상들은 유리전이온도 이상에서 생성된 것으로 650°C 이상의 온도에서 열처리 할 경우, 유리가 심하게 변형이 일어나서 원하는 형태의 다공질 유리의 제조가 불가능하였으며, 이 결정들이 상분리 과정에 미치는 영향은 구체적으로 연구 되지 않았다.

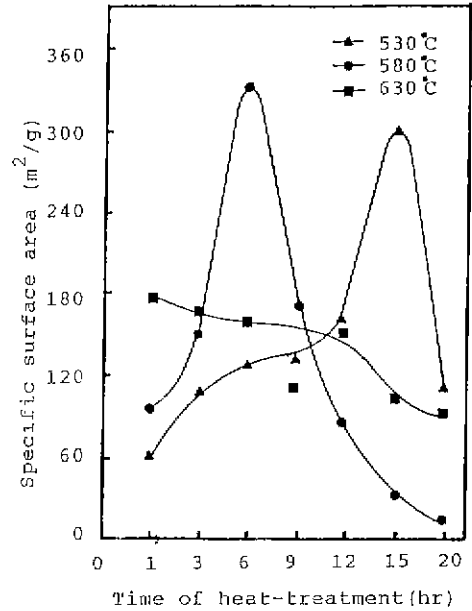


Fig.5. Dependence of the specific surface areas on heating time.

3.3. 비표면적

본 실험 조성의 모유리를 열처리 온도와 시간에 따른 비표면적의 변화를 Fig.5 및 6에 나타냈다. Fig.5에서는 일정 온도하에서 시간의 변화에 따른 비표면적의 변화를 나타낸 것으로, 530°C로 열처리 했을 때는 15시간에서, 580°C로 열처리 했을 때는 6시간에서, 630°C로 열처리 했을 때는 1시간에서 각각 최대의 비표면적을 나타내고 있으며, 이 사실은 열처리 과정에서 상분리가 일어날 때, 어떤 한계 이상으로 상이 분리되면 비표면적이 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 630°C에서는 비표면적이 1시간 열처리 했을 때 부터 꾸준히 감소하고 있는데, 이 온도에서는 분리된 상이 서로 연결되는 것을 알 수 있다. 즉 비교적 낮은 온도에서는 Fig.2의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 상분리의 초기 단계로서 많은 미세기공을 갖게 되어 큰 비표면적을 나타내지만, 열처리 온도가 증가할 수록 분리상이 커져서 상대적으로 큰 기공을 갖게 되어 작은 비표면적을 나타낸다고 생각된다. Fig.6은 일정 시간하에서 온도변화에 따른 비표면적의 변화를 나타내고 있으며, 온도변화가 상분리에 미치는 영향을 단적으로 보여주고 있다. 각 온도에서 3시간씩 열처리 시킨 결과 비

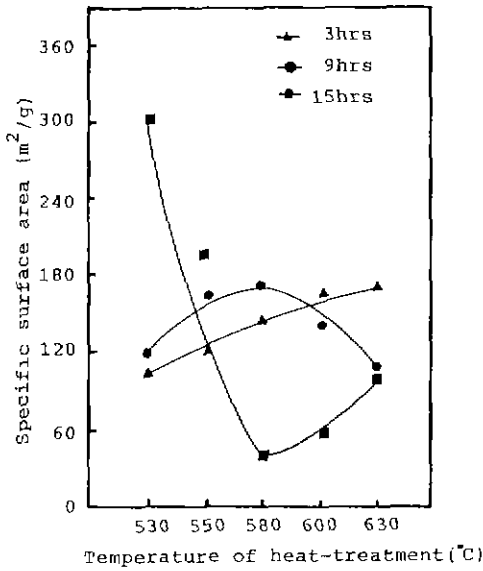


Fig. 6. Dependence of the specific surface areas on heating temperature.

표면적이 꾸준히 증가하였고, 9시간 열처리 시킨 유리의 비표면적은 580°C에서 최고치를 나타내다가 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하였는데 상분리가 활발하게 진행되어 기공이 커진 결과로 생각된다. 15시간 열처리 시킨 유리의 비표면적은 감소하다가 600°C에서 부터 오히려 증가하는데, 그 이유는 유리 전이온도 이상에서 장시간 열처리 할 경우, 이용성인 Alkali rich phase 내에 TiO₂, SiO₂, Al₂O₃와 같은 골격을 이루는 성분이 일부 용해되어 골격을 취약하게 만들어 골격을 파괴시키고, 용출과정에서 이용성상에 함유되어 있던 SiO₂, TiO₂ 등의 성분들이 colloid 상으로 기공내에 침적되어 큰 비표면적을 나타내는 것으로 문헌상에서도 지적되고 있다⁸⁾.

이상의 열처리 온도와 시간에 따른 비표면적의 변화로부터, 본 조성의 모유리를 열처리하여 다공질 재료를 만들기 위해서는 유리전이 온도내에서 열처리하는 것이 바람직하며, 본 실험 제조 조건하에서 제조된 다공질 유리의 비표면적은 약 120m²/g-330m²/g으로서, 일반적으로 분리막에 요구되는 비표면적 100m²/g-300m²/g의 조건에 충족된다고 생각된다¹⁷⁾.

3.4. 기공경 및 기공분포

Fig. 7 및 8은 열처리 한 유리를 산처리 하여 다공질 유리로 만든 후, BET 법으로 측정된 평균 기공 크기를 나

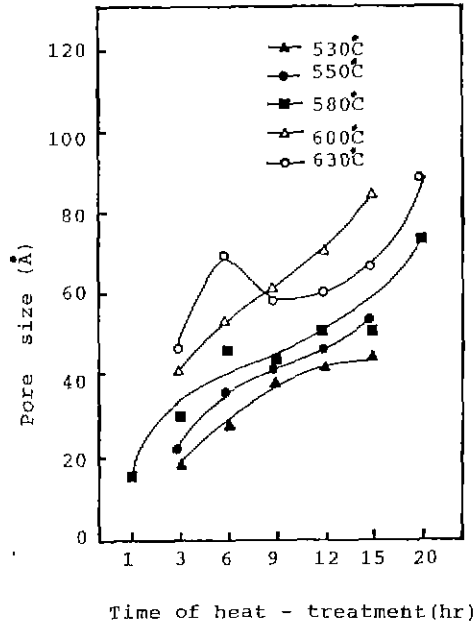


Fig. 7. Mean pore size distributions of porous glasses heat-treated at 530°C, 550°C, 580°C, 600°C and 630°C.

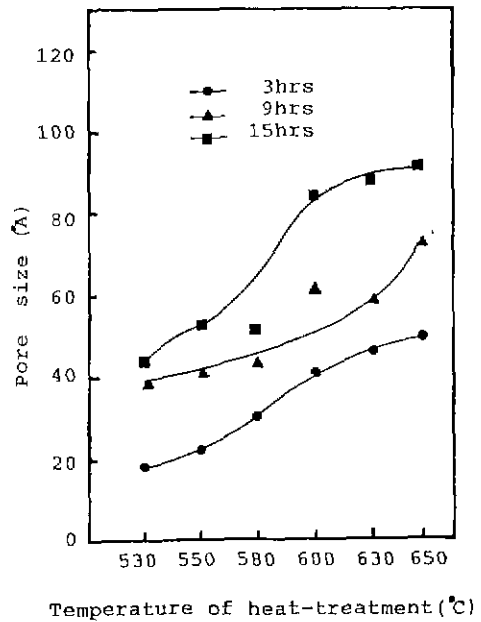


Fig. 8. Mean pore size distributions of porous glasses heat-treated for 3hrs, 9hrs and 15hrs.

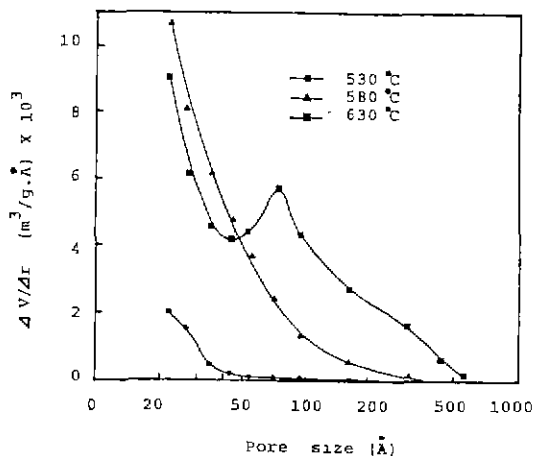


Fig. 9. Pore radius distributions of porous glasses heat-treated for 6hrs at 530°C, 580°C and 630°C.

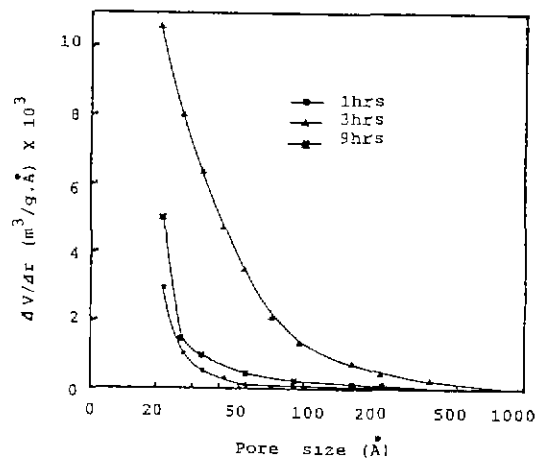


Fig. 10. Pore radius distributions of porous glasses heat-treated at 580°C for 1hr, 3hrs, and 9hrs.

타낸 것이다.

Fig. 7은 유리 전이온도 내에서 열처리 시간의 변화에 따른 평균 기공을 나타낸 것으로, SEM 사진으로부터 본 바와 같이 시간이 지남에 따라서 기공이 커지는 것을 나타내고 있다. Fig. 8은 일정 시간 하에서 온도 변화에 따른 평균 기공의 변화를 나타낸 것으로 고온에서 기공경의 성장율이 둔화되는 것을 알 수 있고, 이러한 이유는 고온에서 분상이 진행되는 중에 골격의 파괴와 용출 과정에서 큰 기공 속에 colloid 상의 생성과 같은 이유에 의해서 기공이 막힘으로서 기인 된다고 생각된다. 본 실험에서 평균 기공경이 갖는 의미는 열처리 조건에 따른 기공의 변화를 나타내코자 한다.

Fig. 9는 다공질 유리의 기공분포를 나타낸 것으로, 각 온도에서 6시간 열처리 한 유리를 산처리하여 다공질 유리로 만든 후, 각각의 기공 분포를 측정하였다. 유리전이 시작되는 초기온도인 530°C에서는 기공이 비교적 적게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. Fig 1의 유리전이 영역에서 최저 변곡점인 580°C에서는 본 실험에서 최소 측정 범위인 20 Å 부터 200 Å까지 기공이 발달한 것을 알 수 있으며, 유리 전이온도를 넘어서는 630°C에서는 기공이 성장하여 100 Å 영역에서 새로운 peak를 형성하고 있으며, 기공분포도 500 Å까지 확장 되어 있는 것을 나타내고 있다. 이것은 상분리 작용이 보다 활발하게 진행 되었다는 것을 의미한다.

Fig. 10에서는 580°C에서 각기 다른 시간내에 열처리 된

유리의 기공분포를 나타낸 것이며 기공 분포가 조건에 따라서 unimodal 한 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 약 20 Å 이하의 기공은 분석하지 않았는데, 그 이유는 분석에 사용되는 질소의 반경이 약 3.5 Å 이므로 기공의 크기가 이것의 2-3배 이내일 경우, 측정이 어렵고, 실제 응용면에서도 이 범위내에서의 분석을 요구하지 않기 때문이다¹⁷⁾.

그러나 Fig. 9 및 10에서 보는 바와 같이 다공질 유리내에 20 Å 이하의 기공들이 가장 많이 분포하고 있음을 알 수 있고, 실제 응용상에 있어서 이 범위의 미세기공이 물성에 미치는 영향이 지대 할 것을 생각하면, 이 범위의 특성 규명이 연구되어야 할 것이다.

4. 결 론

이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-Na₂O 계에서 본 조성의 모유리를 유리전이온도에서 열처리 하였을 때 spinodal 분상 구조를 나타내었다.
- 2) 본 조성의 모유리를 580°C에서, 6시간 열처리한 유리를 1N-HNO₃ 용액으로 산처리 한 다공질 유리에서 최대의 비표면적을 나타내었다.
- 3) 상분리와 비표면적 및 기공의 변화는 열처리 시간보다 온도에 더욱 민감했다.
- 4) 680°C에서 6시간 열처리 한 유리에서 Anatase 가 생

성되었고, 780°C에서 6시간 열처리 한 유리에서 Rutile 이 생성되었다.

[감사의 글]

본 연구는 1988년도 문교부 첨단공학(신소재 분야) 학술 연구 조성비에 의해서 수행 되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H.P. Hood and M.E. Nordberg, U.S., Patent, **2**, 744 (1983).
2. idem., "Properties of some Vycor-Brand Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 299 (1944).
3. T. Kokubu and M. Yamane, "Preparation of Porous Glass-Ceramics of the TiO₂-SiO₂ System," *J. Mater. Sci.*, **20**, 4309 (1985).
4. T.H. Elmer, "Evaluation of Porous Glass as Dasalination Membrane," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1051 (1971).
5. D.G. Burnett and R.W. Douglas, "Liquid-Liquid Phase Separation in the Soda-Lime-Silica System," *Phy. & Chem. Glasses*, **11**, 125 (1970).
6. R.A. McCurrie and R.W. Douglas, "Diffusion-Controlled Growth of Second Phase Particles in a Lithium-Silica Glass," *Phy. & Chem. Glasses*, **8**, 132 (1967).
7. M. Yamane and T. Sakaino, "Composition Limit for the Phase Separation of the Glass of Na₂O-CaO-SiO₂ System," *J. Mater. Sci. Soc. JPN.*, **10**, 338 (1973).
8. T. Nakajima and H. Kuroki, "Effects of Composition and Heat Treatment on the Phase Separation of Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-CaO Glass Prepared from Volcanic Ashes," *Chem. Soc. JPN.*, **8**, 1231 (1981).
9. H. Tanaka et al., "Precipitation of Colloidal Silica and Pore Size Distribution in High Sillica Porous Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **65**, 301 (1984).
10. Y. Luping, H. Xihuai and W. Wenhau, "Relationship between the Pore Structure and Doping of Vycor Type Porous Glass," *ibid.*, **52**, 295 (1982).
11. B.H. Kim et al, "Effect of Alumina on the Ion-Exchange Capacity of Porous Glasses," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**, 251 (1988).
12. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica* (Wiley, New York, 1979) 98.
13. H.P. Hood and M.E. Nordberg, "Borosilicate Glass," *U.S., Patent*, **2**, 709 (1940).
14. Y. Kawamoto, K. Clemens and M. Tomozawa, "Effects of MoO₃ on Phase Separation of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 292 (1981).
15. J.W. Chan, "Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic System," *J. Chem. Phy.*, **42**, 93 (1965).
16. S.P. Zhdanov, *The Structure of Glass* (Consultants Bureau, New York, 1958) 125.
17. S.H. Hyun and G.T. Kim, "Preparation of Microporous Glasses by the Phase-Separation Technique and Their Salt-Rejection Characteristics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**, 93 (1986).
18. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, New York, 323 (1976).
19. J.W. Chan & R.J. Charles, "The Initial Stages of Phase Separation in Glasses," *Phy. Chem. Glasses*, **6**, 181 (1965).