

## 산화알루미늄의 치환에 따른 붕규산 유리의 분상 및 이온교환성에 관한 연구

김 병 호 · 유 영 문  
고려대학교 재료공학과  
(1984년 2월 10일 접수)

### Ion Exchange Capacity and Phase Separation of Alkali Borosilicate Glass by Substituting $Al_2O_3$

Byong-Ho Kim and Young-Moon Yu  
Dept. of Matls. Sci., Korea Univ.  
(Received February 10, 1984)

#### ABSTRACT

The ion-exchange porous glasses were prepared by heat treating and subsequently acid treating the  $(95-y)SiO_2 \cdot yB_2O_3 \cdot 5Na_2O + xAl_2O_3$  glasses with  $y=55, 45, 35, 25$  mole% and  $x=0, 2, 5, 9$  mole%. It was then investigated how the cation exchange capacity was affected by the phase separation in these glasses. For that matter, such quantities as alkali extraction amount, pore volume and specific surface area of the glasses were measured.

The phase separation in these glasses was in general suppressed by the addition of  $Al_2O_3$ , maximally around the composition of 5 mole%  $Al_2O_3$ . This may be because the micro-phase separation prevailed in the glass of that composition over the macro-phase separation, increasing thereby the specific surface area as well as the residual amount Al of after acid-treatment and accordingly the cation exchange capacity. The maximum value of the cation exchange capacity was observed to be about 150 meq/100g for the glasses of  $(40 \sim 50)SiO_2 \cdot (55 \sim 45)B_2O_3 \cdot 5Na_2O + 5Al_2O_3$ .

#### 1. 서 론

특정 조성범위의 지알칼리붕규산 유리를 전이온도영역에서 열처리하면 고규산질상과 용융성인 분상소오다상으로 분상이 일어나며, 이것은 산처리하면  $Na_2O$ 와  $B_2O_3$  등은 용출되어 결과적으로  $SiO_2$  98% 이상의 고규산질 골격으로 된 다공질유리물 얻을 수 있다는 것은 잘 알려져 있다<sup>1-3)</sup>. 유리의 분상에 관한 연구<sup>4-7)</sup>가 각종 유리체에 대해 이루어져 많은 현상이 규명됨에 따라 핵대기물의 유리포장에 분상이 미치는 영향<sup>8)</sup>, laser의 효율에 미치는 분상의 영향<sup>9)</sup>, 분상이 유리의 결정

화에 미치는 영향<sup>10)</sup> 등 폭넓은 분야에서 관심을 모으고 있다.

유리를 이온교환체로 이용하려는 몇 개의 연구보고가 있으나 이들은 유리전극<sup>11)</sup>이나 유리의 기계적 강도를 증가시키기 위한 것이며, 다공질유리물 이온교환체로 이용하려는 시도는 Kato<sup>12)</sup>, 길자<sup>13)</sup> 등에 의해 연구되었으나, 전자는 양이온교환능이 작고 후자는  $Al_2O_3$ 와  $Na_2O$  조성의 선택범위가 좁았다.

$SiO_2$ - $B_2O_3$ - $Na_2O$ 계 유리에 이온교환성을 부여하기 위해  $Al_2O_3$ 를 첨가하된 유리의 망목구조를 형성하고 있는  $[SiO_4]$ 사면체에  $[AlO_4]$ 사면체가 치환되나, 후자

는 전하부족이 생겨  $\text{Na}^+$  을 배위하게 되어 이온교환능을 갖게 되나  $\text{Na}^+$  는 유리구조중에 밀폐되어 밖으로 나오지 못한다. 따라서 Vycor 유리 제조의 원리를 도출시켜 응용한 후 유리에 다수의 제공을 생성시켜 이온의 출입이 자유롭도록 하면 이온교환성 다공질유리가 얻어질 것이다. 그러나 이 때  $[\text{BO}_3]$  삼각형은  $\text{Na}^+$  의 부족으로  $[\text{BO}_4]$  사면체로 될 수 없으므로  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  rich phase의 형성이 방해되고 그 결과 분상이 억제되어 이온교환자리 또는 이온교환의 표면적이 줄어들게 된다.

따라서 본 연구에서는  $[\text{AlO}_4]$  사면체 형성에 따른 양이온교환능(Cation Exchange Capacity:CEC)의 증가와 분상억제효과에 의한 CEC의 감소가 상호 영향을 미칠 것이라 생각하여  $(95-y)\text{SiO}_2 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 기초조성에서  $y=55, 45, 35, 25$  mole%,  $x=0, 2, 5, 9$  mole%씩 순차적으로 치환시킨 각종 유리를 열 및 산처리한 후 얻어진 다공질유리에 대한 알칼리용출량, 세공반경, 세공용적, 비표면적, CEC 등을 측정하여 분상과 양이온교환능의 관계를 조사함으로써 이온교환성이 큰 다공질유리의 제조 조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 원료와 용융

벤티는 Moltschanowa의 분상력<sup>15)</sup>, Haller 등<sup>16)</sup>의 不混和溫度曲線 및 Kato 등<sup>13)</sup>의 이온교환성 다공질유리의 제조조건을 고려하여 Table 1에 표시한 조성을 선택하였다. 원료는 무수규산(純正化學), 활성알루미나(Shinyo 純粹化學), 붕산(和光純藥), 탄산나트륨(和光純藥)의 특급시약을 사용하였다. 무수규산, 활성알루미나의 평량은 수분 손실량을 고려하여 算入하였고 붕산은 가스버너장에서 가열하여 붕산유리( $\text{B}_2\text{O}_3$ )로 평량하였다. 원료는 혼합 후 30ml 백금도가니에 넣고 가스버너장에서 반응용 후 Siliconit 로 내에서 1200~1400°C에서 2시간 가열하고 1300~1400°C에서 8시간 청정 후 백금도가니와 함께 水中에서 급냉, 고화시켜 투명한 유리를 얻었다.

2.2 열처리 및 산처리

열처리는 1mm<sup>3</sup>~1cm<sup>3</sup>의 피상유리를 백금도가니에 넣고 550°C, 10시간 유지하여 충분히 분상이 일어나도록 한 후 공기중에서 放冷한 후 데시케이터에 보관하여 1차시료로 하였다.

산처리는 산에 의한 유리성분들의 용출속도를 완만히 하고 다공성이 전유리중에 균일하게 분포되도록 하기 위해 다음과 같이 하였다. 1차시료를 분쇄, 30~80

Table 1. Chemical composition of  $\text{SiO}_2$   $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  glasses.

Sample No.	Batch composition(mole %)			
	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	Added amount of $\text{Al}_2\text{O}_3$
A-1	40	55	5	0
A-2	40	55	5	2
A-3	40	55	5	5
A-4	40	55	5	9
B-1	50	45	5	0
B-2	50	45	5	2
B-3	50	45	5	5
B-4	50	45	5	9
C-1	60	35	5	0
C-2	60	35	5	2
C-3	60	35	5	5
C-4	60	35	5	9
D-1	70	25	5	0
D-2	70	25	5	2
D-3	70	25	5	5
D-4	70	25	5	9

mesh로 체가름한 후 5g을 평량, 0.2N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2.0N- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  수용액에 넣고 약 95°C에서 4시간 처리하였다. 산처리 후의 洗淨은 여액 중에 황산근이 검출되지 않을 때까지 증류수로 洗淨한 후 메탄올로 2회 洗淨하고 oven 중에서 건조시켰다. 얻어진 다공질유리는 데시케이터 중에 보관하고 이후의 측정용 2차시료로 하였다.

2.3 알칼리 용출량 측정

열처리에 의한 분상효과를 알기 위해 열처리하지 않은 급냉유리와 열처리한 서냉유리를 분쇄, 30~80mesh로 체가름한 후 각각 2.2g을 취해 알칼리용출측정실험방법<sup>17)</sup>에 따라 용출량을 0.01N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 적정하였다.

2.4 양이온 교환능 측정

Schollenberger의 암모니아 추출법<sup>18)</sup>을 사용하여 다공질유리의 양이온교환능(CEC)을 측정하였다. 즉, 2차시료를 약 1g을 精秤하여 1N- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  용액 100ml에 4N- $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 약 3방울 넣고 pH7로 조제한 용액에 24시간 이상 킷지시켜 충분히 이온교환시킨 후 여과, 脫離시켰다. 시료를 여과지와 함께 원용여과지에 넣고 Soxhlet 장치 속에서 메탄올로 8시간 세척한 후 여과지와 함께 시료를 삼각플라스스크에 넣고 여기에 증류수 20ml와 약 15% NaOH 용액 20ml를 주입하

고 충분히 가열하여 암모니아를 추출시켰다. 추출된 암모니아는 냉각중인 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 25ml 에 흡수시켰다. 이 황산용액의 농도저하를 0.1N-NaOH 용액 및 메틸레드를 지시약으로 적정하여 다음식으로 CEC 값을 구하였다.

$$CEC(\text{meq}/100\text{g}) = \frac{(N_1 - N_2)V}{W_s} \times 100$$

여기서 N<sub>1</sub>; NH<sub>3</sub> 흡수 전의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도  
 N<sub>2</sub>; NH<sub>3</sub> 흡수 후의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도  
 V; NH<sub>3</sub> 흡수용 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 양(25ml)  
 W<sub>s</sub>; 다공질유리의 중량

2.5 비표면적 및 세공용적의 측정

2차시료의 비표면적은 BET 법을 사용하여 액체질소 온도에서 질소흡착량 측정에 의해 구하였다. 즉, 다공질유리 약 0.1g 을 精稱한 후 BET 장치 P-700(紫田化學機械工業)을 사용하여 측정압 30~180mmHg 에서 6 점을 plot 하여 BET 식에 의해 비표면적을 구하였다.

세공용적은 Benesi<sup>20)</sup>법에 따라 구하였다. 즉 2차시료 약 0.1g 을 평량병에 넣고 130°C 에서 2시간 건조, 평량 후 진공 데시케이터 중에 넣었다. 데시케이터에는 일정량의 CCl<sub>4</sub> 와 n-Cetane 의 혼합용액(n-Cetane

13.1 Vol. %)이 들어 있으며 데시케이터와 진공펌프의 중간에는 냉각 trap 을 설치하였다. 데시케이터 중의 CCl<sub>4</sub> 가 증발하여 trap 에 10ml 모일 때 까지 진공펌프로 흡인한 후 실온에서 16시간 흡착이 평형에 도달할 때 까지 방치하였다. 다음에 데시케이터의 뚜껑을 열고 곧 평량병의 뚜껑을 덮고 평량하였다. 동시에 바탕 시험을 하여 평량병중의 CCl<sub>4</sub> 량의 보정을 하여 세공용적을 계산하였다. 평균세공반경은 비표면적과 세공용적의 측정값으로부터 세공을 원통상으로 가정하여 다음식에 의해 구했다.

$$\bar{r} = \frac{2Vg}{S}$$

여기서  $\bar{r}$ ; 평균세공반경[A]  
 Vg; 세공용적[ml/g]  
 S; 비표면적[m<sup>2</sup>/g]

2.6 다공질 유리의 성분 분석

다공질유리 중의 Na 량은 熒光光度計(KOTAKI, Model SKM4W)를 사용하여 측정하였고, Al 의 정량 분석은 표준용액으로 칼리명만을 조제하여 170-30 원자흡광도계(HITACHI)를 사용, 아산화질소-아세틸렌상으로 309.3nm 파장에서 측정하였다<sup>20)</sup>. B 의 분

Table 2. The amount of alkali extracted from SiO<sub>2</sub>-BaO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses

Sample No.	Amount of Na <sub>2</sub> O in batch(Wt%)	Quenched		Annealed		ΔNa (Na-Nq)
		Extracted alkali amount (Na <sub>2</sub> Omg/g)	Extraction ratio (Nq)	Extracted alkali amount (Na <sub>2</sub> Omg/g)	Extraction ratio (Na)	
A-1	4.7	52.8 (47.0)	1.00	48.1 (47.0)	1.00	0
A-2	4.6	27.5	0.598	28.2	0.613	0.015
A-3	4.4	18.2	0.414	18.8	0.427	0.013
A-4	4.1	14.2	0.346	12.3	0.300	-0.046
B-1	4.8	51.8 (48.0)	1.00	49.3 (48.0)	1.00	0
B-2	4.7	28.4	0.604	30.1	0.640	0.036
B-3	4.5	16.7	0.371	15.1	0.336	-0.035
B-4	4.2	11.1	0.264	10.8	0.257	-0.007
C-1	4.9	32.1	0.655	48.5	0.990	0.335
C-2	4.7	17.4	0.370	19.4	0.413	0.043
C-3	4.5	6.2	0.138	7.7	0.171	0.033
C-4	4.2	3.1	0.074	5.7	0.136	0.062
D-1	5.0	9.0	0.180	43.7	0.874	0.694
D-2	4.8	4.7	0.098	13.1	0.273	0.175
D-3	4.6	4.2	0.091	3.4	0.074	-0.017
D-4	4.3	8.1	0.188	2.0	0.047	-0.141

Values in parenthesis are theoretically calculated.

적은 붕소가 황산-초산 중에서 curcumin 과 적외체계를 만들어 아세톤+클로로포름+페놀용액에 추출되어 555nm 파장에서 극대 흡수를 나타내는 성질<sup>21)</sup>을 이용하여 UV-210A double beam spectrometer(SHIMADZU)를 사용하여 측정하였다. Si의 분석은 하지 않고 다른 3성분의 분석값으로 부터 balance 하여 구하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 유리의 내수성에 미치는 조성의 영향

급냉 및 서냉유리에 대한 Na<sup>+</sup>의 용출량과 batch 조성 중의 Na<sub>2</sub>O 함량에 대한 알칼리 용출물을 Table 2에 실었다.

Table 2에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하지 않은 A-1, B-1의 서냉 및 급냉유리들은 batch 중의 Na<sub>2</sub>O 함량 보다 큰 알칼리 용출량을 나타내고 있다. 이것은 양 시료의 알칼리 용출량이 크기 때문에 측정용기 유리를 침식시켜 이와같은 값이 나타났다고 생각된다. 따라서 이들의 알칼리 용출량은 batch 중의 Na<sub>2</sub>O 량이 전부 용출되었다고 간주하여 괄호 내에 표시하였다.

Table 2로 부터, 서냉 및 급냉유리에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 커질수록 알칼리 용출량이 작아져 내수성이 상당히 향상되며 같은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 가진 유리도 SiO<sub>2</sub> 함량이 커질수록 알칼리 용출량이 작아 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다는 작으나 SiO<sub>2</sub>도 내수성을 이끄는 정도 향상시키는 효과가 있다고 생각된다. 이 결과들은 田村<sup>22)</sup>의 연구결과와 거의 같은 경향을 나타내고 있으며 이 이유는 분상과 관계 지워 종합적으로 설명하겠다.

#### 3.2 분상에 의한 알칼리 용출물의 변화

열처리에 의한 분상의 진행상태는 급냉유리와 서냉유리의 알칼리 용출물을 비교함으로써 추정할 수 있다<sup>23)</sup>. 분상의 크기를 알기 위해 알칼리 용출물의 차 ( $\Delta Na = Na - Na_0$ )를 사용하여 Table 2의 오른쪽에 실었다.

$\Delta Na$ 의 값이 크다는 것은 열처리에 의해 분상이 발달한 것을 의미하나  $\Delta Na$ 의 값이 작으니까 분상하기 어렵다고는 단정할 수 없다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하지 않은 저 SiO<sub>2</sub> 조성의 유리(A-1, B-1)에서는 급냉시에 이미 분상이 일어났다고 생각할 수 있다. 또  $\Delta Na$ 가 부(負)의 값을 나타내는 것은 田村<sup>24)</sup>에 의하면, 급냉시료가 조대한 상태에서 동결되어 이것이 열처리에 의해 보다 치밀한 구조로 밀화하기 때문이다. 분상하지 않는 또는 분상하기 어려운 유리는 이와같은 현상을 나타낸다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른  $\Delta Na$  값의 변화를 나타낸 Fig. 1로 부터, 전 시료에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 5mole%일 때

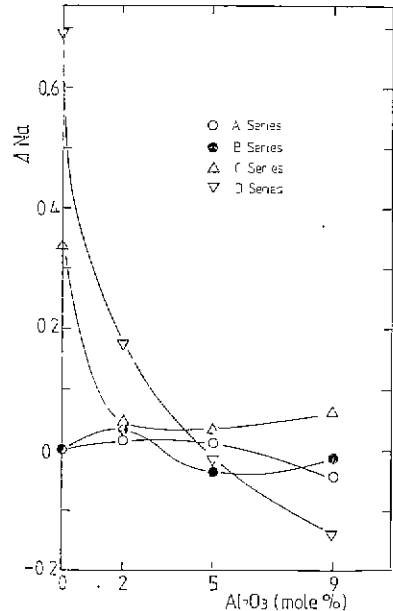


Fig. 1 Differential alkali extraction ratio as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount for (95-y) SiO<sub>2</sub>-yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Na<sub>2</sub>O+xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.

$\Delta Na$ 가 "0"에 가까운 값을 나타내고 있는 것은 주목할만한 결과이다. 이 현상은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 [SiO<sub>4</sub>]사면체 망목구조중에 Al이 [AlO<sub>4</sub>]사면체를 형성하여 [SiO<sub>4</sub>]망목구조 속에 치환되고 이 때 발생하는 [AlO<sub>4</sub>]사면체의 전하부족으로 인해 Na<sup>+</sup>를 배위하게 되므로 [BO<sub>3</sub>]삼각형은 Na<sup>+</sup>를 배위할 수 없게 되어 [BO<sub>4</sub>]사면체로 되지 못하고 [BO<sub>3</sub>]로 안정화되기 때문에 [Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]상의 분리가 억제된다고 할 수 있다. 따라서 [AlO<sub>4</sub>]사면체의 수/free Na<sup>+</sup>의 수, 즉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O의 몰비가 1 이상일 경우에는 파인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 분상억제효과를 나타내지 않는다고 설명할 수 있다.

Fig. 2는 95(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·5Na<sub>2</sub>O+xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 유리의 각 mole%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에서 SiO<sub>2</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따른  $\Delta Na$  값의 변화를 나타내고 있다. Fig. 2의 결과만으로는 확실하지는 않으나 x=0, 2에서는 SiO<sub>2</sub> 70mole% 부근에서, x=5, 9mole%에서는 SiO<sub>2</sub> 60mole%에서 분상의 극대치가 나타나며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증대에 의한  $\Delta Na$ 는 규감하고 있다. 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 뿐만 아니라 규산질 붕규산유리에서는 [SiO<sub>4</sub>]사면체의 망목구조가 잘 형성되어 분상이 일어나기 어렵기 때문이라고 생각된다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 5mole% 이상 첨가된 x=9에서는

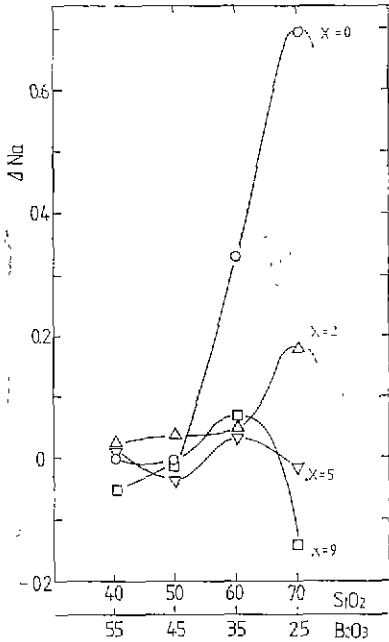


Fig. 2 Differential alkali extraction ratio as a function of SiO<sub>2</sub> amount for (95-y) SiO<sub>2</sub> · yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5Na<sub>2</sub>O + xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.

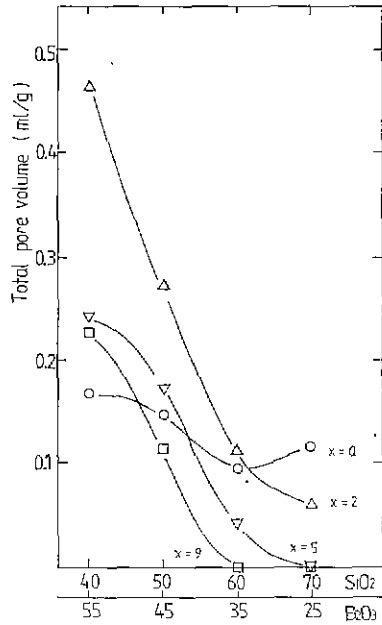


Fig. 3 Total pore volume as a function of SiO<sub>2</sub> amount for (95-y) SiO<sub>2</sub> · yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5Na<sub>2</sub>O + xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.

과잉의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분상억제 효과를 나타내지 못해 SiO<sub>2</sub> 70mole%에서 ΔNa가 거의 0인 값, 즉 분상이 촉진된 것으로 생각된다. 이것은 [SiO<sub>4</sub>] 사면체의 망목구조가 잘 형성되어 있는 곳에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되면 Bishop의 보고<sup>23)</sup>에서 추론된 것 처럼, 4 성분계에서는 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O) - (Na<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>)의 2 성분리가 일어나 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O)를 보다 Na<sub>2</sub>O 쪽으로 이동시켜 분상이 촉진된 것으로 생각된다.

### 3.3 다공질 구조와 분상의 관계

산처리 후의 다공질유리에 대한 전세공용적, 비표면적 및 평균세공경의 측정 결과를 Table 3에 실었다.

#### 3.3.1 전세공용적의 변화

SiO<sub>2</sub> 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율에 따른 전세공용적의 변화를 Fig. 3에 실었다. 용출성분인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 큰 자료일수록 전세공용적은 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 계(x=0)에서는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 전세공용적의 변화는 거의 없으며 용출성분이 가장 많은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55mole%인 유리는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 다른 계의 유리 보다 전세공용적이 가장 작아 다공질구조가 잘 이루어지지 않았음을 나타내고 있다. 한편 Fig. 4의 결

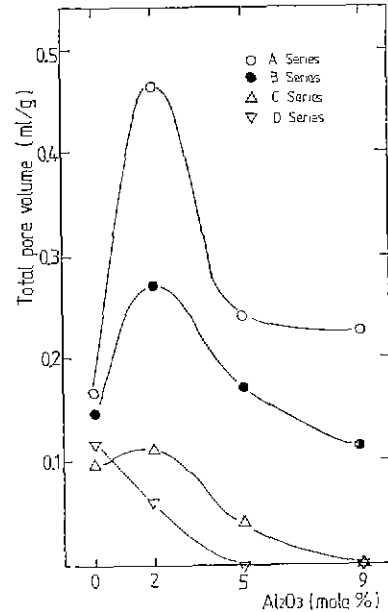


Fig. 4 Total pore volume as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount for (95-y) SiO<sub>2</sub> · yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5Na<sub>2</sub>O + xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.

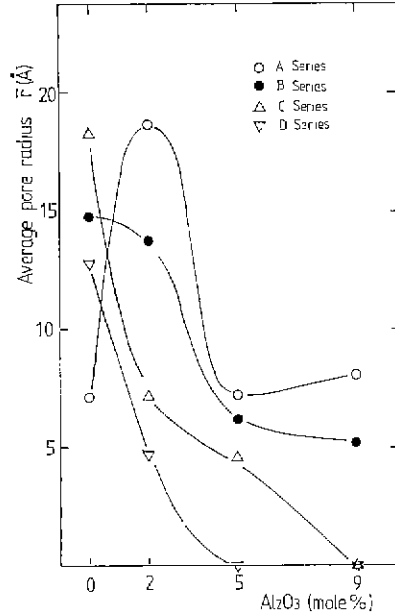
**Table 3.** The values of total pore volume, specific surface area and average pore radius for porous glasses.

Sample No.	Total pore volume Vg(ml/g)	Specific surface area SSA(m <sup>2</sup> /g)	Average pore radius $\bar{r}$ (Å)
A-1	0.166	476	7.0
A-2	0.463	493	18.6
A-3	0.241	667	7.2
A-4	0.221	562	7.9
B-1	0.141	191	14.8
B-2	0.277	408	13.6
B-3	0.177	581	6.1
B-4	0.114	447	5.1
C-1	0.095	104	18.3
C-2	0.122	348	7.0
C-3	0.042	189	4.5
C-4	0	213	0
D-1	0.115	181	12.7
D-2	0.059	260	4.6
D-3	0	178	0
D-4	0	213	0

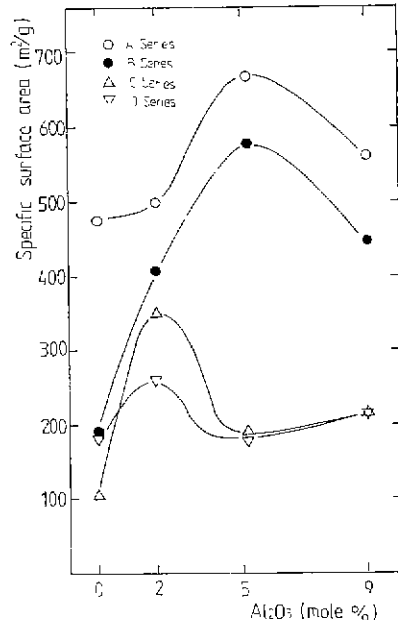
과로부터, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성이 큰 시료일수록 세공용적이 크며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2mole% 첨가량에서 극대의 세공용적을 나타내고 있다. 이들 결과를 종합하면, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Na<sub>2</sub>O 의 결합유량이 많은 유리가 분상성은 좋으나 이것은 조대분상(macro-phase separation)으로 어느 정도 세공용적을 증가시키나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2mole% 첨가에 의해 분상이 적당히 억제되어 미세분상(micro-phase separation)이 일어나고 그 결과 세공경이 비교적 작고 다공성이 큰 유리가 얻어져 세공용적의 극대치가 나타났다고 생각된다. 또 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25mole%인 고규산질 유리에서는 세공용적이 매우 작고 특히 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 및 9mole% 첨가에 의해 세공용적 및 세공경이 거의 나타나지 않아 다공질유리가 형성되지 않고 표면에 과잉의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 퇴적된 것으로 생각된다.

3.3.2 평균 세공반경의 변화

Fig. 5는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 다공질유리의 평균 세공반경의 변화를 나타내었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유량이 많을수록 조대분상이 일어나 55mole%에서는 세공반경의 최대치가 나타나, 일반적으로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의해 조대분상으로부터 미세분상으로 점차 전환되어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가율의 증가에 따라 세공반경이 작아지고 있다.



**Fig. 5** Average pore radius as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount for (95-y)SiO<sub>2</sub>·yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Na<sub>2</sub>O+xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.



**Fig. 6** Specific surface area as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount for (95-y)SiO<sub>2</sub>·yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Na<sub>2</sub>O+xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.

3.3.3 비표면적의 변화

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 비표면적의 변화를 나타내는 Fig. 6의 곡선들은 세공용적의 변화를 나타내는 Fig. 4와 거의 같으며 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량의 증대가 비표면적을 증대시키고 있다. 한편 Fig. 5와 Fig. 6를 비교하면, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55 및 45mole%인 조성에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5mole% 첨가시 세공반경은 매우 작으나 비표면적은 최대로 나타나고 있어 미세한 세공이 매우 많이 형성되어 있다고 생각된다.

3.3.4 분상이 다공질 구조에 미치는 영향

열처리 후의 분상상태와 산처리 후의 다공질구조의 관계를 고찰하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0mole%인 조성과 5mole%인 조성의 유리에 대한 각 특성치를 Fig. 7과 8에 실었다.

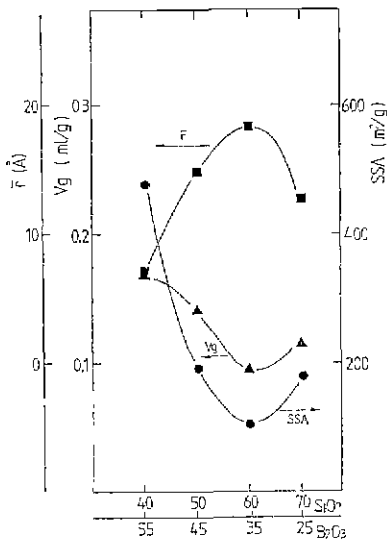


Fig. 7 The curves of total pore volume, average pore radius and specific surface area for 95(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·5Na<sub>2</sub>O glasses.

Fig. 7에서 보는 바와 같이, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 시료에서는 처음에는 세공반경이 증대함에 따라 세공용적 및 비표면적이 감소하여 조대분상이 일어나다 SiO<sub>2</sub> 60mole% 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 35mole% 조성 이후에는 세공반경이 감소하고 세공용적 및 비표면적은 증가하여 조대분상으로부터 미세분상으로 전환되고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 8은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시료의 미세구조변화의 특성을 대표하는 그림으로 Fig. 7과는 달리 세공반경, 세공용적 및 비표면적이 계속적으로 감소하고 있다. 이 현상은 조대분상이 역제되어가는 과정 즉, 미세분상의

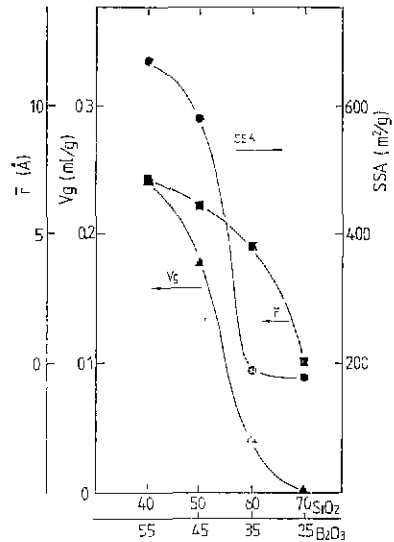


Fig. 8 The curves of total pore volume, average pore radius and specific surface area for 95(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·5Na<sub>2</sub>O+5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.

축진을 의미한다. 이와같이 분상의 적당한 억제체는 미세한 다공질구조를 주게 된다.

따라서 분상의 적당한 억제 방법은 이 연구범위 내에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 시료에서는 Na<sub>2</sub>O량을 Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비로 1/7 이상으로 하거나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량을 2~5%로 증대시키는 방법이 있다는 사실을 알 수 있다. 그러나 1/7 이상으로 Na<sub>2</sub>O량을 증대하면 미세분상은 축진되나 동시에 유리의 밀도를 급격히 증대시켜 산처리 지항이 커져 이온교환성 다공질구조의 형성에 불리한 조건이 된다. 한편 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 분상을 적당히 억제하며 유리의 밀도에는 거의 영향을 주지 않기 때문에 세공경이 적당히 작고 세공용적이 어느 정도 크며 비표면적이 큰 다공질 유리의 형성에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의한 분상억제가 더 좋은 효과를 준다고 할 수 있다.

3.4 다공질유리의 양이온 교환능

양이온 교환능이 큰 다공질 유리를 얻기 위해서는 산처리 후의 시료의 비표면적이 크고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유량이 많아야 한다. 비표면적의 증대에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의한 분상억제가 뒤따라야 한다는 것이 밝혀졌다. 그러나 큰 CEC를 갖는 유리를 실제로 제조하는 경우, CEC에 영향을 주는 인자로는 원유니조성, 열처리 온

Table 4. Chemical composition and cation exchange capacity of porous glasses.

Sample No.	Chemical composition (mole%)				Residual amount of Al (meq/100g)	CEC (meq/100g)
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
A-1	95.8	3.5	0.7	0	0	9
A-2	95.0	0.2	2.5	2.3	78	54
A-3	86.0	2.0	5.2	6.7	217	142
A-4	82.4	4.2	3.1	10.3	318	150
B-1	94.6	5.0	0.4	0	0	13
B-2	95.0	0.7	2.1	2.2	7.4	69
B-3	85.2	6.6	2.7	5.5	175	148
B-4	76.5	9.5	3.8	10.3	315	114
C-1	93.2	6.5	0.4	0	0	25
C-2	89.7	5.6	2.4	2.3	75	40
C-3	81.6	9.3	3.8	5.3	169	140
C-4	75.2	12.2	3.9	8.6	265	48
D-1	85.3	13.8	0.9	0	0	2
D-2	91.8	3.8	2.5	2.0	64	61
D-3	67.1	23.9	4.2	4.8	149	36
D-4	64.6	22.1	4.9	8.4	255	12

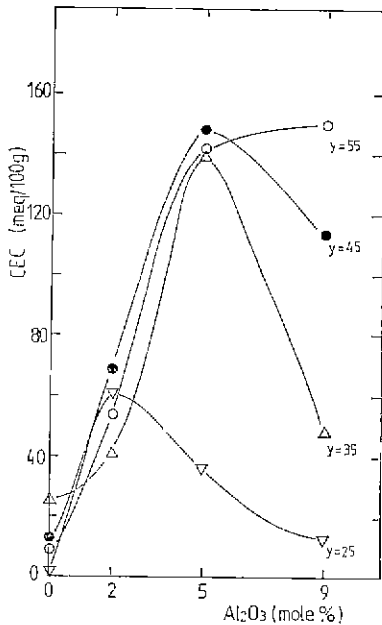


Fig. 9 Cation exchange capacity as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount for porous glasses prepared from (95-y)SiO<sub>2</sub> · yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5Na<sub>2</sub>O + xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.

도 및 시간, 산처리용 산의 종류, 농도, 처리온도 및 시간, 산처리시의 공존이온의 종류, 농도 등을 생각할 수 있으며 이들 인자의 미지의 조합에 의해 큰 CEC를 갖는 다공질유리가 얻어질 것이다.

본 연구에서는 총체에 얻어진 연구결과를 고려하여 열 및 산처리조건을 일정하게 하고 각종 원유리에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량을 변화시켜 각 조성의 영향을 조사하였다.

Table 4에 열 및 산처리한 다공질유리의 조성과 다공질유리 중의 Al 잔량 및 양이온교환능의 측정값을 실었다.

Fig. 9에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 CEC의 변화를 나타냈다. Table 4의 결과로부터 (95-y)SiO<sub>2</sub> · yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5Na<sub>2</sub>O + xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계열로 부터 제조된 다공질유리에서는 고규산질 유리일 수록 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 잔량이 많고 비표면적도 작아 조대분상이 진행된 결과 CEC 값이 작게 나타났다. 같은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에서도 고규산질일 수록 Al 잔량이 작아 CEC가 감소하고 있다. 이와같이 CEC에는 비표면적과 Al 잔량이 큰 영향을 주고 있다고 생각된다.

Fig. 9의 결과를 고찰하여 보면, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 건열 함유하지 않은 유리에서는 CEC는 거의 발현되지 않아 25meq/100g 이 최대값이다. 산처리 후의 다공질유리가 어느 정도의 비표면적을 갖고 있으면 불리함작용 만으



로도 이 정도의 CEC를 나타낸다고 생각된다.  $Al_2O_3$  2mole% 첨가에서는 전체적으로 Al 잔량이 부족하여 미세분상에 의한 비표면적이 증가하여도 CEC는 별로 증가하지 않는다.

$y=25$  및 35인 시료에서는  $Al_2O_3$  2~5mole% 이상의 첨가에 의해 CEC가 급감하고 있다. 알칼리 용출량의 차, 세공구조들의 결과를 참조하면, 이 유리는 미세분상이 과도하게 진행된 곳에  $Al_2O_3$ 가 첨가 퇴적되어 세공이 거의 형성되지 못하고 망목구조 중에 일부 치환된  $[AlO_4]$ 사면체도 이온교환자리로서의 역할을 하지 못하기 때문에 CEC가 급감하는 것으로 추정된다.

$y=45$ 인 시료에서는 CEC는 비표면적과 대응하고 있다.  $Al_2O_3$  9mole%와 같이 과잉의  $Al_2O_3$ 는 비표면적의 감소를 가져와 CEC도 감소하고 있다.

$y=55$ 인 시료에서도 CEC 변화는 비표면적과 대응하나  $Al_2O_3$  9mole% 부근에서 CEC가 거의 최대를 나타내고 있다. 이와같이  $B_2O_3$ 와  $Al_2O_3$ 가 다량 존재하는 곳에서는  $\Delta Na$ 가 주로, 미세분상의 축진에 의한 비표면적 증가와 과잉의  $Al_2O_3$ 의 퇴적에 의한 비표면적 감소가 복합적으로 작용하여 CEC가 약간 증가된 것으로 생각된다.

이상의 고찰에 의해  $(95-y)SiO_2 \cdot yB_2O_3 \cdot 5Na_2O + xAl_2O_3$ 의 기초유리조성으로 부터 CEC가 큰 다공질유리를 얻기 위해서는  $y=45$  및 55mole%인 유리에  $Al_2O_3$ 를 5mole% 첨가시키는 것이 좋은 것으로 판명되었다.

#### 4. 결 론

$(95-y)SiO_2 \cdot yB_2O_3 \cdot 5Na_2O$ 인 3성분계 유리에  $Al_2O_3$ 를 첨가시켜 열 및 산처리하여 얻어진 유리에 대한 분상과 양이온교환성의 관계를 연구한 결과는 다음과 같다.

(1)  $Al_2O_3$  첨가량이 증가한 수록 분상억제 효과는 커지나  $Al_2O_3$  5mole% 부근에서 분상 완화현상이 나타나  $\Delta Na$ 가 "O"에 가까워진다. 이 분상 완화현상은 조대분상이 미세분상으로 전환된 결과이다.

(2)  $Al_2O_3$ 를 함유하지 않은 유리에서는 서냉 (annealing)에 의해 조대분상이 일어나,  $Al_2O_3$ 를 함유한 유리에서는  $Al_2O_3$  5mole% 첨가까지는 분상이 적당히 억제되어 미세분상이 일어나 비표면적이 증대되고 CEC도 증가된다.

(3) 일반적으로, Al 잔량과 비표면적이 큰 다공질유리일 수록 CEC는 크나,  $Al_2O_3$  5mole% 이상 첨가시킨 유리에서는 과잉의  $Al_2O_3$ 는 세공중에 퇴적되어 비표면적을 감소시켜 CEC도 낮게 된다.

(4) 세공경이 비교적 작고 세공용적이 적당히 커 비표면적이 크고 CEC값이 큰 다공질유리는  $B_2O_3$ 가 45 및 55mole%인 유리에  $Al_2O_3$ 를 5mole% 첨가한 열유리로부터 얻어졌으며 이 다공질유리의 최대 CEC값은 150meq/100g이었다.

후기; 본 연구는 1981년도 야산사회복지사업재단의 연구비지원에 의해 수행되었으며, 연구의 많은 부분이 일본 와세다대학 응용화학과 加藤연구실에 있는 동안 실시되었다. 이에 깊은 감사사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) H. P. Hood and M. E. Nordberg, "Method of Treating Borosilicate Glasses", U. S. Pat. 2286275 (1942)
- 2) *ibid.*, "Properties of Some Vycor-Brand Glasses", *J. Am. Cer. Soc.*, **27**, 299(1944).
- 3) W. Skatulla, W. Vogel and H. Wessel, "Phase Separation and Boron Anomaly in Simple Sodium Borate and Technical Alkali-Borosilicate Glasses", *Silikat Tech.*, **9**(2), 51(1958).
- 4) K. K. Damura, "The Phase Separation of Borosilicate Glass", G. I. R. L., OSAKA, No. 299, 15(1953).
- 5) F. Ya. Galakhov and O. S. Alekseeva, "Regions of Metastable Phase Separation in Ternary Alkaliborosilicate System", *The Structure of Glass*, **8**, 80(1973).
- 6) Y. W. Park and B. W. Min, "Studies on the Phase Separation of Borosilicate Glass by Addition of Titanium Dioxide", *本誌*, **18**(4), 257 (1981).
- 7) J. S. Yang, "The Phase Separation of Low Alkali Borosilicate Glass by Substituting  $Li_2O$  for  $Na_2O$ ", *本誌*, **18**(1), 27(1981).
- 8) Y. Kawamoto, K. Clemens and T. Tomozawa, "Effect of  $MoO_3$  on Phase Separation of  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  Glasses", *J. Am. Cer. Soc.*, **64**(5), 292(1981)
- 9) E. A. Weaver, D. R. Stewart and G. F. Neilson, "Lasing in a Phase Separated Glass", *J. Am. Cer. Soc.*, **56** (2), 68(1973).
- 10) P. W. McMillan, "Glass Ceramics", 2nd Ed., P.40, Academic Press, New York & London (1979)

- 11) F. P. Fehlner, "The Electrodeposition of Metals in Porous Glasses", *J. Electrochem. Soc.*, 3(3), 411(1970).
- 12) A. K. Varshneya and R. J. Petti, "Finite Element Analysis of Stress in Ion-Exchanged Glass", *J. Am. Cer. Soc.*, 59, 42(1976).
- 13) C. Kato and K. Fukuda, "The Preparation of Cation Exchange Glass from Borosilicate Glass and the Property", 旭硝子工業技術奨勵會研究報告, 16, 39(1970).
- 14) B. H. Kim, M. J. Park, and J.S. Park "A Study on the Manufacturing of Ion-Exchange Porous Glasses," *The Science and Technologies of Korea Univ.*, Vol. XXIII, 177(1982).
- 15) O. S. Moltchanowa, "Field of Anomalous Glasses in the System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ ", *Steklo Keram.*, 14(5), 5(1957).
- 16) W. Haller, D. H. Blackburn, F.E. Wagstaff and R. J. Charles, "Metastable Immiscibility Surface in the System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ," *J. Am. Cer. Soc.*, 53, 34(1975).
- 17) KSL-2303
- 18) C. J. Schollenberger and R.H. Simon, "Determination of Exchange Capacity and Exchangeable Basis in Soil-Ammonium Acetate Method", *Soil. Sci.*, 59, 13(1945).
- 19) H. A. Benesi, R.U. Bonnar and C. F. Lee, "Determination of Pore Volume of Solid Catalysts", *Anal. Chem.*, 27, 1963(1955).
- 20) 日本化學會編, "新實驗化學講座", Vol. 9, P. 82, 丸善(1976)
- 21) H. Goto, Y. Kakita and K. Takad, "Spectro-Photometric Determination of Micro Amounts of Boron in Steel by Extraction of Boron-Curcumin Complex", *Japan Analyst*, Vol. 18, 52(1969).
- 22) T. Abe. "Borosilicate Glasses", *J. Am. Cer. Soc.*, 35(11), 284(1952).
- 23) S. G. Bishop and P.J. Bray, "Nuclear magnetic resonance studies of Calcium Boroaluminate", *Phys. Chem. Glass*, 7(3), 73(1966).