

## 다공질유리의 이온교환성에 미치는 알루미나의 영향

김병호 · 이덕열 · 김성길

고려대학교 재료공학과

(1988년 4월 25일 접수)

### Effect of Alumina on the Ion-Exchange Capacity of Porous Glasses

Byong-Ho Kim, Duk-Yul Lee and Sung-Kil Kim

Dept. of Materials Science, Korea University

(Received April 25, 1988)

#### 요 약

10 Li<sub>2</sub>O·(90-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xSiO<sub>2</sub> 기초유리에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 MoO<sub>3</sub>를 첨가한 유리를 열처리한 후 열수 또는 산처리하여 이온교환성 다공질유리를 제조하였다. 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 MoO<sub>3</sub> 첨가가 분상과 양이온교환능(CEC)에 미치는 영향을 조사하였다.

이들 유리의 분상최적조건은 480°C, 10시간 열처리였다. 분상은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 mol %까지는 급격히 억제되고 그 이후에는 분상억제 효과가 완화되었다. 양이온교환능의 최대 값은 10 Li<sub>2</sub>O·45 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·45 SiO<sub>2</sub> + 7.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성유리를 열수처리한 다공질유리에서 약 252 meq/100 g 물 나타냈으며 이 유리의 세공평균반경은 약 16.3Å 이었다.

MoO<sub>3</sub> 첨가는 분상과 용출속도를 증가시켰다. MoO<sub>3</sub> 첨가에 의해 다공질유리의 세공반경과 세공용적이 크게 증가하는 것으로 보아 MoO<sub>3</sub>는 유리의 분산염상중의 실리카 농도를 낮추고 용출처리중 실리카를 수용성 착체로 형성시키는 효과가 있다고 생각된다.

#### ABSTRACT

Ion-exchange porous glasses were prepared by heat treatment and subsequently hydro thermal or acid leaching treatment 10 Li<sub>2</sub>O·(90-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xSiO<sub>2</sub> base glasses containing various amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or MoO<sub>3</sub>. It was investigated how the phase separation and the cation exchange capacity(CEC) were affected by the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or MoO<sub>3</sub>.

The optimum condition of phase separation in these glasses was about 480°C for 10 hrs. The degree of phase separation was rapidly suppressed by the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> up to 10 mol% and thereafter suppression effect was decreased. The maximum value of CEC, about 252 meq/100g, was observed with the 10Li<sub>2</sub>O·45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·45SiO<sub>2</sub> + 7.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous glass prepared by hydrothermal treatment and its mean pore radius was about 16.3Å.

The addition of MoO<sub>3</sub> accelerated phase separation and leaching rate. Looking at the remarkable increment of pore diameter and pore volume of these porous glasses by the addition of MoO<sub>3</sub>, the effect of MoO<sub>3</sub> may be ascribed to the lowering of silica concentration in the borate phase and to the forming of water-soluble complex with silica during the leaching treatment.

1. 서 론

특정 조성범위의 저알칼리 붕규산유리를 전이온도와 액상온도 사이에서 열처리하면 silica rich phase 와 alkali borate rich phase 로 분상이 일어나고 이것을 산 또는 염수처리하여 얻어지는 고품질 골격으로 된 다공질유리<sup>1,2)</sup>는 흡착제, 반투막, 미립여과제, Vycor 유리제조와 촉매담체 등에 이용되고 있다.<sup>4)</sup>

또한, 붕규산소다유리에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 첨가시키면 Al 은 SiO<sub>4</sub> 망부구조 중에 치환되며 이때 전하결핍이 생겨 Na<sup>+</sup>[AlO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>의 이온교환 site 를 갖게 된다. 따라서 이온의 출입이 자유롭도록 다수의 기공을 생성시키고 Al 잔량을 많게 하면 이온 교환능이 큰 다공질유리가 형성된다.<sup>5-6)</sup>

한편 소다계 붕규산유리는 분상영역이 좁아 SiO<sub>2</sub> 골격이 불연속이 되어 산처리후의 다공질 골격이 붕괴되기 쉽기 때문에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 같은 산화물을 첨가시키고 있으나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 는 분상억제작용을 하기 때문에 과잉의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 는 다공질유리의 제조를 불가능하게 할 뿐만 아니라 이온교환능도 감소시킨다. 또한 산처리시 다공질유리의 골격을 이루는 SiO<sub>2</sub> 가 세공중에 콜로이드상의 실리카로 퇴적되어 일정한 세공경을 갖지 못하고 세공용적을 감소시켜 다공질유리내부로의 물질이동을 방해한다.<sup>7-9)</sup>

Table 1. Chemical Composition of Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses.

Sample Name	Batch Composition (mol %)			
	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	added amount of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S <sub>35</sub> A <sub>5</sub>	10	55	35	5
S <sub>35</sub> A <sub>7.5</sub>	10	55	35	7.5
S <sub>35</sub> A <sub>10</sub>	10	55	35	10
S <sub>35</sub> A <sub>12.5</sub>	10	55	35	12.5
S <sub>40</sub> A <sub>7.5</sub>	10	50	40	5
S <sub>40</sub> A <sub>7.5</sub>	10	50	40	7.5
S <sub>40</sub> A <sub>10</sub>	10	50	40	10
S <sub>40</sub> A <sub>12.5</sub>	10	50	40	12.5
S <sub>45</sub> A <sub>5</sub>	10	45	45	5
S <sub>45</sub> A <sub>7.5</sub>	10	45	45	7.5
S <sub>45</sub> A <sub>10</sub>	10	45	45	10
S <sub>45</sub> A <sub>12.5</sub>	10	45	45	12.5
S <sub>50</sub> A <sub>5</sub>	10	40	50	5
S <sub>50</sub> A <sub>7.5</sub>	10	40	50	7.55
S <sub>50</sub> A <sub>10</sub>	10	40	50	10
S <sub>50</sub> A <sub>12.5</sub>	10	40	50	12.5

한편 MoO<sub>3</sub> 는 붕규산유리의 불혼화영역을 넓혀 망상상 중의 실리카 농도를 낮추기 때문에 콜로이드상 실리카의 석출을 억제하며 또 가용성의 규화몰리브덴 착체<sup>10)</sup>를 만들어 실리카를 용해시켜 콜로이드 형성을 방지할 것이라고 생각된다.

본 연구에서는 분상영역이 넓은 Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계에서 10 Li<sub>2</sub>O·(90-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xSiO<sub>2</sub> (x=35, 40, 45, 50) 조성의 유리에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 각각 5, 7.5, 10, 12.5 mol % 씩 첨가시켜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 분상과 양이온교환능(CEC)에 미치는 영향을 조사하고 비표면적과 양이온교환능이 가장 큰 4 성분계 붕규산유리를 선택하여 MoO<sub>3</sub> 를 2 및 5 mol % 첨가하여 MoO<sub>3</sub> 가 다공질유리의 제특성에 미치는 영향도 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 유리의 조성

알루미늄이 붕규산계 다공질유리에 미치는 영향을 조사하기 위한 배지조성은 Hummel<sup>10)</sup> 의 분상영역과 Kim 등<sup>5)</sup> 의 배지조성을 고려하여 Table 1 에 나타낸 조성을 선택하였다.

MoO<sub>3</sub> 첨가에 의한 다공질유리의 제특성을 조사하기 위해 Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 다공질유리에서 비표면적과 양이온교환능이 큰 10 Li<sub>2</sub>O·45 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·45 SiO<sub>2</sub>+7.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (93 Li<sub>2</sub>O·41.86 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·41.86 SiO<sub>2</sub>·6.98 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 에 MoO<sub>3</sub> 를 2 및 5 mol % 첨가한 배지조성을 Table 2 와 같이 선택하였다.

2.2 유리시편의 제조 및 열처리

원료는 SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Junsei chem. Co. 1급), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Junsei chem. Co. 특급), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shinyo pure chem. Co. 1급), MoO<sub>3</sub> (Wako pure chem. Co. 1급) 을 사용하였다. 각각의 배지를 Y형 혼합기중에서 충분히 혼합한 후 백금도가니에 넣고 siliconit 전기로에서 1250-1350 °C로 2시간 용융한 다음 급랭시켜 유

Table 2. Chemical Composition of Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> Glasses.

Sample Name	Batch Composition (mol %)				
	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	added amount of MoO <sub>3</sub>
1	10	45	45	-	-
2 (=S <sub>35</sub> A <sub>7.5</sub> )	9.3	41.86	41.86	6.98	-
3	9.3	41.86	41.86	6.98	2
4	9.3	41.86	41.86	6.98	5

리시편을 제조하였다. 유리를 분상시키기 위해 1 mm<sup>2</sup> ~ 1 cm<sup>2</sup> 크기로 각 시편을 분쇄한 후 알루미늄도카니에 넣고 전기머플가마에서 각 온도, 각 시간에서 열처리 하였다.

2.3 알칼리용출량 및 비중측정

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MoO<sub>3</sub>의 첨가량과 열처리온도에 따른 분상성을 조사하기 위해 급랭유리와 열처리한 서냉유리를 분쇄한 후 ASTM No. 30 - 100의 표준체로 체가름하여 알칼리용출량 측정법<sup>11)</sup>에 따라 실험한 후 methylred를 지시약으로 여액을 0.01 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 적정하였다. 또한 분상온도를 구하기 위해 각 온도에서 열처리한 유리를 분쇄후 ASTM No. 100 - 200의 분말 2 g을 취하여 비중병으로 참비중을 측정하였다.

2.4 용출속도 측정

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MoO<sub>3</sub>가 분상에 미치는 영향을 조사하기 위해 No. 1-4의 유리시편을 480°C, 10시간 열처리하여 분상시킨 후 2 g을 취하여 증류수 50 ml에 넣고 98°C에서 각 시간 열수처리하여 무게의 감소량을 측정하였다.

2.5 다공질유리의 제조 및 양이온교환능 측정

다공질유리의 제조에 사용된 조건은 Table 3과 같다. 산처리한 시료는 남아있는 산을 제거하기 위해 증류수로 충분히 세척한 후 메탄올로 세척, 건조하였다.

제조된 다공질유리의 양이온교환능(CEC)은 Schollenberger<sup>12)</sup>의 암모니아추출법을 이용하여 측정하였다.

2.6 세공구조의 관찰

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MoO<sub>3</sub> 첨가와 열수처리 및 산처리가 다공질유리의 세공구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 BET 법<sup>13)</sup>을 이용하여 액체질소 온도에서 질소가스를 흡착시켜 비표면적을 측정하였다. 실험에 사용된 BET

장치는 AccuSorb-2100E(Micro meritics)로, 시료의 무게는 0.25-0.30 g을 취했고 측정압 20-140 mmHg에서 4점을 plot하여 BET 식에 의해 구했다. 또한 세공반경 및 분포는 BET 장치로 adsorption-desorption isotherm을 이용하여 cylindrical model<sup>14-16)</sup>로 구하였다.

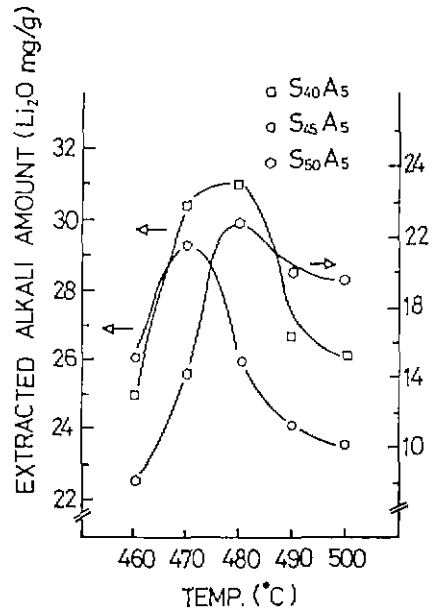


Fig. 1. Change of extracted alkali amount with heat treatment temp. for 10 hrs.

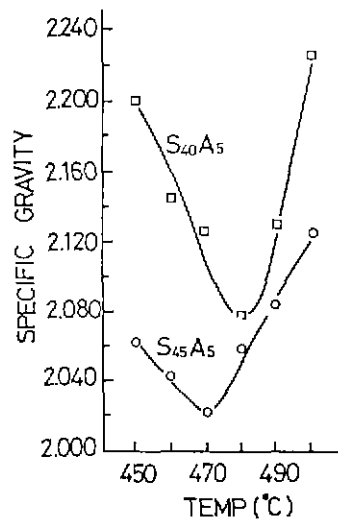


Fig. 2. Change of specific gravity with heat treatment temp. for 10 hrs.

Table 3. Condition used for Preparation of Porous Glasses.

Temp. and Holding Time of Heat Treatment		480°C, 10 hours
Hydro-thermal Treatment	Solution	distilled water, 100 ml
	Temp., Holding time	98°C, 4 hours
	Glass Specimen	ASTM No. 30 - 100, 6 g
Acidic Treatment	Solution	0.1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 N-Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 ml
	Temp., Holding time	98°C, 4 hours
	Glass Specimen	ASTM No. 30 - 100, 6 g

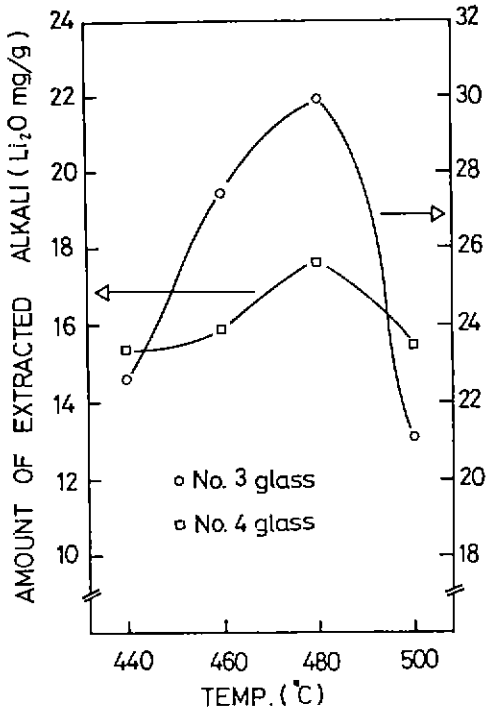


Fig. 3. Change of extracted alkali amount with heat treatment temperature for 10 hrs.

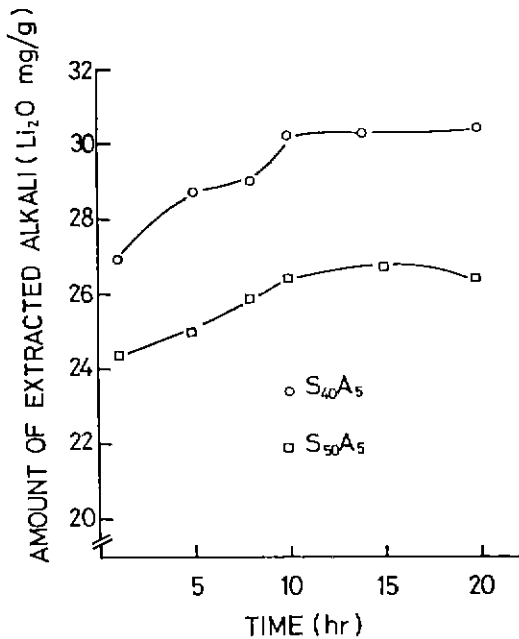


Fig. 4. Change of extracted alkali amount with heat treatment time at 480 °C.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 분상온도와 시간

보통유리와는 다르게 저알칼리붕규산유리를 열처리 하면 원자간에 제배열이 일어나 알칼리이온이  $[BO_4]$  사면체와 결합하여 silica rich phase와 alkali borate로 분리되기 때문에 분상이 발달할수록 알칼리용출량은 증가하고 비중은 감소한다.

Fig. 1과 2는 붕규산리튬유리에  $Al_2O_3$ 를 5 mol % 첨가한 시편들을 각 온도에서 10시간 열처리하여 알칼리용출량과 참비중을 측정한 값을 나타낸 것인데 470 - 480 °C에서 최대 알칼리용출량과 최소비중을 나타냈다. 또한 Fig. 3에서 보는 바와 같이  $MoO_3$ 를 2 및 5 mol % 첨가한 No. 3 및 No. 4의 시편에서도 같은 경향을 나타냈다. 따라서 이 온도영역에서 분상이 잘 일어난다고 판단되어 열처리온도를 480 °C로 정하였다.

Fig. 4는 480 °C에서 각 시간 열처리하여 알칼리용출량을 측정한 결과이다. 10시간 열처리까지는 알칼리용출량이 점차로 증가하지만 그 이후에는 거의 평형에 도달하고 있다. 이는 10시간 열처리까지는 분상된 alkali borate rich phase가 용체화되었기 때문이라고 생각되며 위의 결과들로 부터 분상을 일으키기 위한 열처리시간은 10시간으로 하였다.

Fig. 5는 No. 3의 유리를 10시간 동안 440, 460, 480 및 500 °C에서 열처리한 시편의 fractography를 관찰한 것이다. Droplet 형태로 검게 보이는 부분이 alkali borate rich phase이며 그 이외의 부분이 silica rich phase로서 열처리 온도가 높아짐에 따라 droplet의 크기가 커지고 있으나 500 °C에서 열처리된 시편(d)보다는 480 °C에서 열처리된 시편(c)에서 droplet이 더 잘 연결된 것을 볼 수 있다.

#### 3.2 분상에 미치는 $Al_2O_3$ 및 $MoO_3$ 의 영향

각 성분과 열처리가 분상에 미치는 영향을 조사하기 위해 급랭유리와 480 °C에서 10시간 열처리한 서빙유리의 알칼리용출량과 서빙유리와 급랭유리의 알칼리용출량의 차  $\Delta Li$ 를 측정하여 Fig. 6과 7 및 Table 4에 나타냈다.

Fig. 6에서 알칼리용출량은  $SiO_2$  및  $Al_2O_3$  함량이 많을수록 작았다. 이 현상은  $SiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 가 유리의 내수성을 증가시키며 분상억제작용을 한다는 것을 의미한다.

열처리에 의한 분상의 진행상태는  $\Delta Li$ 를 보고 추정할 수 있다.  $\Delta Li$ 의 값이 크다는 것은 열처리에 의해 분상이 발달한 것을 의미하나  $\Delta Li$  값이 작다고 해

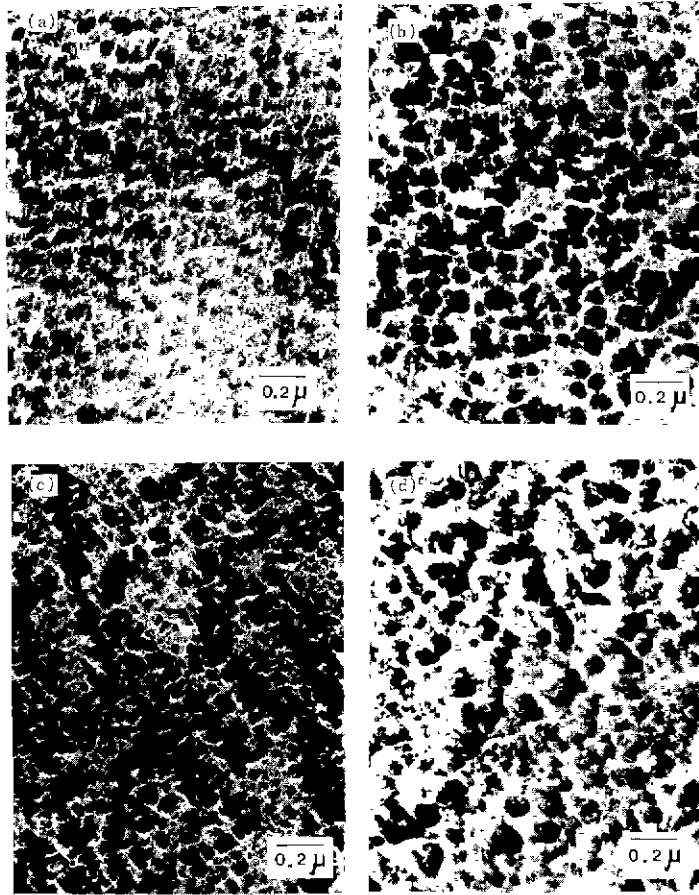


Fig. 5. Replica electron micrographs of No. 3 glass heat treated (a) at 440°C, (b) at 440°C, (c) 480°C, (d) 500°C for 10 hrs.

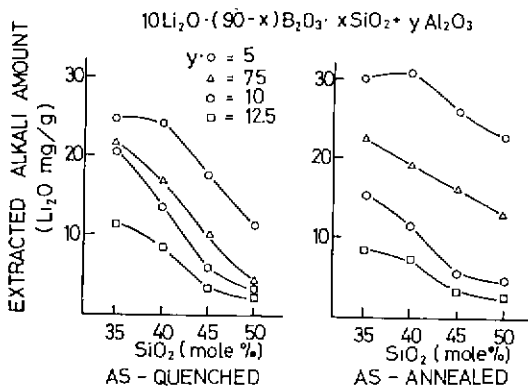


Fig. 6. Change of extracted alkali amount.

서 분상이 일어나기 어렵다고 단정할 수는 없다. Fig. 7에서 SiO<sub>2</sub> 함량이 많을수록 ΔLi 값이 커졌다. 따라서 SiO<sub>2</sub> 함량이 적을수록 글래스에 이미 분상이 진행되었다고 추측되며 SiO<sub>2</sub> 함량이 많을수록 열처리에 의한 분상증대효과가 크다고 생각된다.

Fig. 7에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 10 mol %를 지나면서 ΔLi가 "0"에 접근하고 있는 것은 주목할 사실이다. 이 현상은 Li<sup>+</sup> 이온이 [AlO<sub>4</sub>] 사면체와 우선적으로 결합되고 여분의 Li<sup>+</sup> 이온이 열처리에 의해 [BO<sub>4</sub>] 사면체와 결합하여 분상이 증대하지만 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 Li<sub>2</sub>O 양보다 많게 되면 거의 모든 Li<sup>+</sup> 이온이 [AlO<sub>4</sub>] 사면체와 결합되기 때문에 [AlO<sub>4</sub>] 사면체의 형성온도보다 낮은 온도에서 형성되는 [BO<sub>4</sub>] 사면체는 형성되지 못

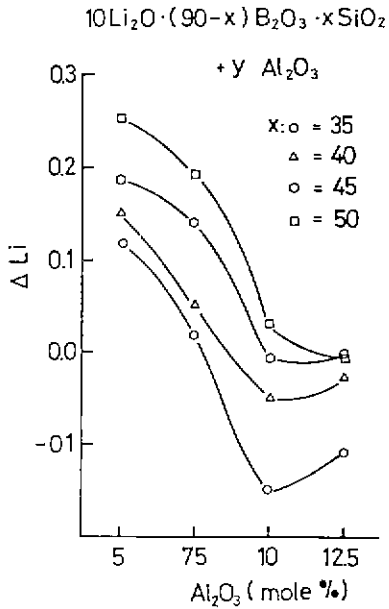


Fig. 7. Differential alkali extraction ratio as a function of  $Al_2O_3$  amount.

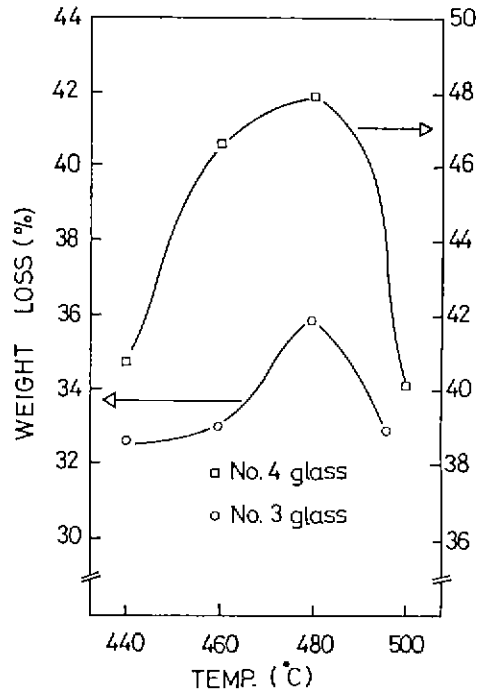


Fig. 8. Change of weight loss with heat treatment temperature for 10 hrs.

해 열처리에 의한 분상증대는 거의 일어나지 않아  $\Delta Li$  값이 "0"에 가까운 값을 갖는다고 생각된다. 이 결과는  $Na_2O$ 계에 대한 Kim 등<sup>11)</sup>의 결과와 잘 일치하며  $Li_2O$  계에서도  $Al_2O_3$ 는 분상억제작용을 하지만  $Al_2O_3 / Li_2O$ 의 mol 비가 1보다 커지면 분상억제효과는 완화된다

Table 4는  $MoO_3$ 의 첨가가 알칼리용출량과 분상에 미치는 영향을 조사하기 위한 것이다.  $MoO_3$ 가 첨가되지 않은 No. 2 유리에 비해  $MoO_3$ 가 2 및 5 mol% 첨가된 No. 3 및 4 유리의 알칼리용출량이 더 커  $MoO_3$  첨가에 의해 분상이 촉진되었다고 생각된다.

Fig. 8은 No. 3 및 4 유리를 10시간 각 온도에서 열처리하고 알칼리용출 시킨 후의 각 시편의 무게

감소를 측정된 것이다. 무게감소의 측정결과는 알칼리 용출량의 변화와 같은 경향을 보이고 있으나 No. 4의 유리가 No. 3의 것보다 무게감소가 더 크다. 그 이유는 Makishima 등<sup>12)</sup>에 의하면 붕규산알칼리유리에  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  등을 첨가하면 boric oxide anomaly 경향이 작아지고 유리구조의 일부가 물에 잘 녹는 borate glass 구조로 되어 용출속도가 증가하기 때문이라고 생각된다. Table 4에서 No. 4 유리의  $\Delta Li$ 가 No. 3의 것보다 훨씬 작은 값을 나타내는 것으로 부터도  $MoO_3$ 의 함유량이 증가할수록 열처리에 의한 붕규산 유리의 분상이상현상은 작아진다고 추측된다.

### 3.3 용출속도에 미치는 $Al_2O_3$ 및 $MoO_3$ 의 영향

Fig. 9는  $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ 의 첨가가 용출속도에 미치는 영향을 조사하기 위해 480  $^{\circ}C$ , 10시간 열처리한 시편들은 98  $^{\circ}C$  증류수 중에서 각 시간 용출시킨 후의 무게변화를 측정된 결과이다.

No. 1의 유리는  $Al_2O_3$ 와  $MoO_3$ 가 첨가되지 않은 붕규산리튬유리로 매우 큰 용출속도를 보이고 있으나 No. 2 유리는 분상억제효과를 갖는  $Al_2O_3$ 가 함유되어 있어 분상이 억제되고 유리의 내수성도 커져 매우 작은 용출속도를 보이고 있다. 그러나 No. 3 및 4

Table 4. The Amount of Alkali Extracted from  $Li_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-MoO_3$  Glasses.

Sample No.	Quenched		Annealed		$\Delta Li$ (La-Lq)
	Extracted alkali amount ( $Li_2O$ mg/g)	Extraction ratio (La)	Extracted alkali amount ( $Li_2O$ mg/g)	Extraction ratio (La)	
2	10.0	0.231	15.20	0.374	0.143
3	13.45	0.324	29.87	0.720	0.396
4	14.23	0.366	17.72	0.456	0.090

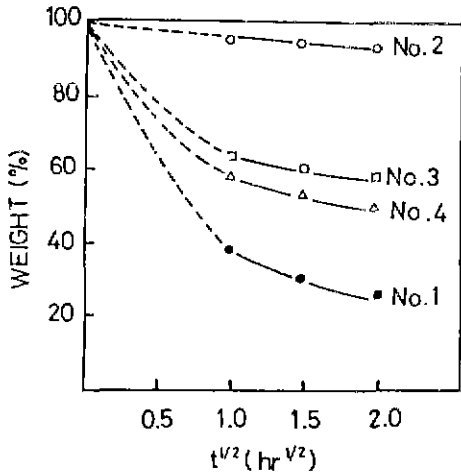


Fig. 9. Change of weight (%) with leaching time (t) for glasses heat treated at 480 °C, for 10 hrs.

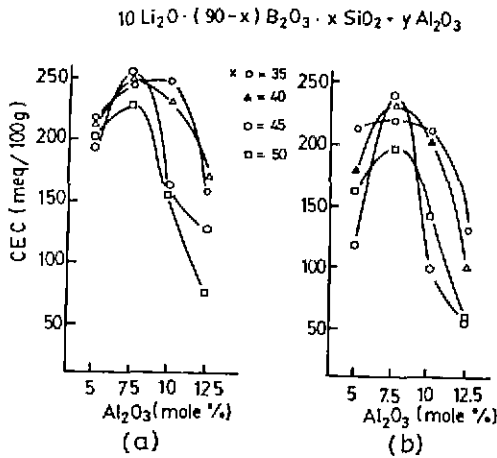


Fig. 10. Cation exchange capacity of porous glasses prepared by (a) hydrothermal and (b) acidic treatment.

유리는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  가 첨가된 붕규산리튬 유리에  $\text{MoO}_3$  가 함유되어 있어 No. 2 유리보다는 훨씬 큰 용출속도를 보이고 있다. 이는 Makshima 등<sup>(7)</sup> 이 보고한 바와같이  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  등과 같은 이온장 강도가 큰 양이온들의 산화물들은 붕규산유리의 분산화 경향을 증가시키고 Tanaka 등<sup>(8)</sup> 의 보고와 같이  $\text{MoO}_3$  의 첨가가 borate phase에서의 silica 농도를 낮추고 용출동안에 silica 와 함께 물에 용해될 수 있는 착체를 형성하였기 때문이라고 생각된다.

따라서  $\text{MoO}_3$  의 첨가에 의해 다공질유리의 비표면적과 기공의 크기가 증가될 수 있으리라 예측된다.

### 3.4 다공질유리의 양이온교환능

붕규산리튬유제 유리에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 CEC 값을 Fig. 10에 나타냈다. 모든 조성에서 열수처리된 경우가 산처리 보다 더 큰 값을 나타내었다. 이 현상은 산처리에 의해 알칼리뿐만 아니라  $\text{Al}_2\text{O}_3$  도 함께 용출되었기 때문이라고 생각된다. 이 결과로 부터 열수처리에 의한 알칼리용출 제조공정이 더 간단하고 경제적이다. CEC가 큰 다공질유리를 제조할 수 있다는 사실을 알 수 있다. Fig. 10에서 열수처리 및 산처리한 경우 대부분  $\text{Al}_2\text{O}_3$  가 7.5 mol % 첨가되었을 때 최대의 CEC 값을 나타내고 있는데 이 현상은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  가 7.5 mol % 첨가되었을 때 분상이 적당히 억제되어 비표면적이 증가하고 Al 잔량도 비교적 많기 때문이라 생각되며 이에 대한 해석은 다음 절에서 설명하겠다.

Table 5는  $\text{MoO}_3$  첨가가 다공질유리의 CEC에 미치는 영향을 조사한 결과이다.  $\text{MoO}_3$  첨가량이 증가할수록 CEC 값이 작아진것은  $\text{MoO}_3$  가 용출속도를 증가시켜 다공질유리중의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  도 알칼리성분과 함께 일부 용출되었기 때문이라고 생각된다. 이것으로서  $\text{MoO}_3$  가 용출을 촉진시켜 비표면적은 커지나 비표면적이 어느 정도를 경우에 CEC 값은 다공질유리중의 Al 잔량에 의존한다는 것을 알 수 있다.<sup>(6)</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$  가 함유된 유리의 CEC 값이 열수처리한 경우가 산처리 경우 보다 컸던 경향은  $\text{MoO}_3$  가 첨가된 경우에는 나타나지 않는데 이는  $\text{MoO}_3$  의 분상 촉진효과와 용출속도의 촉진효과가 복합적으로 나타난 결과라고 생각된다.

### 3.5 다공질유리의 세공구조

$\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 다공질유리의 미세구조의 변화와 열수 및 산처리가 다공성에 미치는 영향을 조사하고 비표면적과 CEC의 관계를 규명하기 위해 BET 법에 의해 비표면적을 측정 한 결과를 Fig. 11과 12에 나타냈다. Fig. 11에서 산처리와 열수처리의 경우

Table 5. Cation Exchange Capacity of Porous Glasses Prepared by Hydrothermal and Acidic Treatment.

Sample No.	CEC (meq/ 100 g)	
	Hydrothermal treatment	Acidic treatment
2	252.3	236.6
3	147.5	205.0
4	102.5	169.0

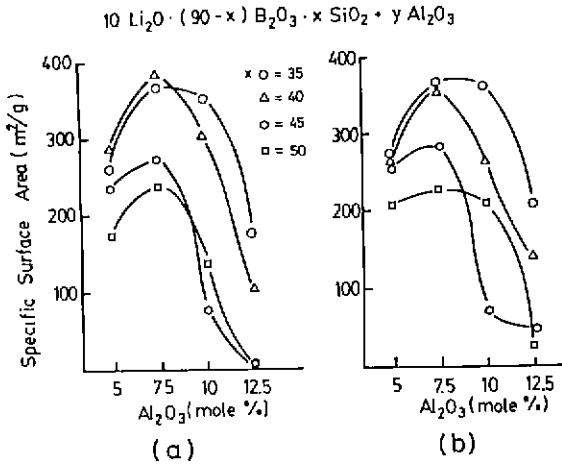


Fig. 11. Specific surface area of porous glasses prepared by (a) hydrothermal and (b) acidic treatment.

모두  $Al_2O_3$  7.5 mol % 첨가때 극대의 비표면적을 나타냈다. 즉 이 조성에서 분상이 적당히 억제되어 micro-phase separation<sup>19)</sup>이 잘 발달되었음을 의미한다.

열수 및 산처리가 다공질구조에 미치는 영향은 다음과 같이 설명할 수 있다. 분상이 잘 일어나지 않는  $Al_2O_3$  가 12.5 mol % 첨가된 계열의 유리에서는 산처리한 경우가 보다 큰 비표면적을 나타냈는데 이는 산에 의한 침식 때문이라고 생각된다 산 또는 열수처리에 의한 영향이 비슷하여 분상이 어느 정도 발달되면 열수처리에 의해서도 충분히 다공질유리가 얻어질 수 있음을 알았다.

Fig. 12에서  $Al_2O_3$  가 10 mol % 첨가된 경우가 7.5 mol % 첨가된 경우보다 비표면적은 약간 작지만 CEC는 더 크게 나타났다. 이는 CEC가 비표면적이 클 경우에는 다공질유리중의 Al 잔량에 의해 영향을 받는다는 것을 의미한다고 생각된다

Table 6. The Specific Surface Area of  $Li_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-MoO_3$  Porous Glasses Prepared by Hydrothermal and Acidic Treatment

Sample No.	Specific Surface Area ( $m^2/g$ )	
	Hydrothermal treat.	Acidic treat.
2	270.1	282.3
3	375.4	328.3
4	337.3	358.0

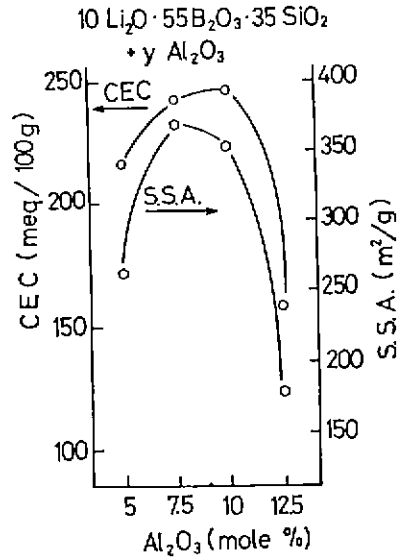


Fig. 12. Change of CEC and specific surface area for  $S_{35}A_7$  porous glasses prepared by hydrothermal treatment.

Table 6은  $MoO_3$  첨가에 의한 다공질유리의 비표면적의 결과를 나타낸 것이다. 열수 또는 산처리에 관계없이  $MoO_3$ 가 분상축진과 알칼리용출속도 증가에 큰 영향을 준 결과라고 생각된다.

Table 7은 CEC와 비표면적이 큰  $Al_2O_3$ 가 7.5 mol % 첨가된 계열의 다공질유리에 대해 세공용적의 상대 분포로부터 평균세공반경을 구하는 과정을 나타낸 것이며 Table 8 및 9는  $MoO_3$ 가 첨가되지 않은 또는

Table 7. Relative Percentage Volume Distribution : Tabular Calculation of Mean Pore Radius for  $S_{45}A_{7.5}$  Porous Glass Prepared by Hydrothermal Treatment.

Pore radius range $r_1$ to $r_2$ (Å)	Interval $dr$ (Å)	Average radius $r$ (Å)	Percentage in range $dv$ (%)	$dV/dr$	$rdV$
0 to 12	12	6	10	0.83	60
12 to 13	2	13	11	5.5	143
14 to 16	2	15	24	12	360
16 to 18	2	17	30.5	15.25	518.5
18 to 20	2	19	16.5	8.25	313.5
20 to 25	5	22.5	3	0.6	67.5
25 to 50	25	37.5	4	0.16	150

$$\sum dV = 99 \quad \sum rdV = 1612.5$$

$$\text{mean radius} = \frac{\sum rdV}{\sum dV} = 16.29 \text{ \AA}$$



침가된 각종 다공질유리에 대해 세공용적의 누적분포로부터 구한 50 vol % 중앙값(median pore radius)과 평균세공반경(mean pore radius) 및 비표면적과 평균세공반경으로부터 구한 세공용적의 값들을 나타낸 것이다. Table 8로부터 평균세공반경은  $S_{35}A_{7.5}$  계 유리를 제외하고는 열수처리한 경우가 산처리한 경우보다 약간 작았으나 그 차이는 거의 무시할 정도였다. 한편 세공반경의 중앙값과 평균세공반경값의 차이가 작다는 것은 다공질유리층의 세공들이 균일한 세공반경을 더 많이 함유하고 있다는 것을 의미하기 때문에 분상후 알칼리용출시 열수처리의 경우가 더 균질한 세공을 갖는 다공질유리를 제조하는데 유리하며 경제적이라고 생각된다.

Table 9로부터  $MoO_3$ 가 첨가된 다공질유리(No. 3 및 4)에서 세공반경의 중앙값과 평균값 및 세공용적이 거의 두배이상 증가되었음을 알 수 있다. 이것은  $MoO_3$  첨가에 의한 분상축진 및 알칼리용출속도 증가에 따라 세공층의 콜로이드상 실리카가 크게 감소된 결과라고 생각된다.

Table 8. The Values of Median and Mean Pore Radius and Pore Volume for Porous Glasses.

Sample Name	Median (Å)		Mean (Å)		Pore vol. (ml/g)	
	Hydrothermal treat.	Acidic treat.	Hydrothermal treat.	Acidic treat.	Hydrothermal treat.	Acidic treat.
$S_{35}A_{7.5}$	14.8	14.7	15.41	14.59	0.282	0.269
$S_{40}A_{7.5}$	15	15	15.12	16.34	0.287	0.288
$S_{45}A_{7.5}$	16	16.8	16.29	17.5	0.220	0.248
$S_{50}A_{7.5}$	15.7	15.4	15.66	15.94	0.184	0.182

Table 9. The Values of Median and Pore Radius and Pore Volume for  $Li_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-MoO_3$  Porous Glasses

Sample No.	Treatment	Median (Å)	Mean(A)	Pore Vol. (ml/g)
2	Hydrothermal Acidic	16	16.29	0.220
		16.8	17.5	0.248
3	Hydrothermal Acidic	30.1	32.54	0.611
		33	34.33	0.564
4	Hydrothermal Acidic	36	39.87	0.672
		31.5	33.21	0.594

#### 4. 결 론

이상의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분상은 약 480 °C, 10 시간 열처리가 최적조건이었다.

2)  $Al_2O_3$  첨가량이 증가할수록 분상억제효과가 크나 10 mol % 부근에서 분상완화 현상이 나타났다.

3) CEC 값은  $Al_2O_3$ 가 7.5 mol % 첨가된 경우에 극대를 나타냈으며 최대 CEC 값은 열수처리한  $S_{45}A_{7.5}$  계 다공질유리에서 252 meq/100 g이었다.

4)  $MoO_3$  첨가는 분상을 촉진하나 알칼리용출속도 증가 이외에도  $Al_2O_3$ 를 용출시켜 CEC 값이 감소하였다.

5) 비표면적값은  $Al_2O_3$ 가 7.5 mol % 첨가된 경우에 극대를 나타냈으며 최대 비표면적은  $S_{40}A_{7.5}$  계 유리에서 379 m<sup>2</sup>/g이었다.

6)  $Al_2O_3$ 가 7.5 mol % 첨가된 다공질유리의 세공반경은 열수 및 산처리의 경우 모두 대부분 10 - 20 Å 범위에 분포되어 있었으며 열수처리의 경우가 약간 더 일정한 세공반경을 나타냈다.

7)  $MoO_3$  첨가에 의해 세공반경은 약 두배 증가되었으며 그 분포는 30 - 40 Å 범위였다.

8)  $MoO_3$  첨가는 세공층의 콜로이드상 실리카의 석출에 의해 세공반경뿐만 아니라 세공용적 및 비표면적의 큰 증가를 가져왔다.

9) 다공질유리를 양이온교환체로 이용하기 위해서는  $Al_2O_3$ 를 7.5 mol % 첨가시킨 붕규산리튬유리가 가장 적합하였다.

#### 「 후 기 」

이 연구는 1984년도 과학재단연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드린다.

#### REFERENCES

- H. P. Hood and M. E. Nordberg. "Method of Treating Borosilicate Glasses," U.S. Pat. 2, 286, 275 (1942)
- ibid., "Properties of Some Vycor-Brand Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, 27, 299 (1944)
- 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)
- P. H. Emmett and T. Dewitt, "The Low

- Temperature Adsorption of Nitrogen, Oxygen, Argon, Hydrogen, n-Butane and Carbon Dioxide on Porous Glass and on Partially Dehydrated Chabazite," *J. Am. Chem. Soc.*, **65**(7), 1253 (1943)
5. B. H. Kim, M. J. Park and J. S. Park, "A Study on the Manufacturing of Ion-Exchange Porous Glasses," *The Sci. and Tech. of Korea Univ.*, **23**, 177 (1982)
  6. B. H. Kim and Y. M. Yu, "Ion Exchange Capacity and Phase Separation of Alkali Borosilicate Glass by Substituting  $Al_2O_3$ ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(1), 41 (1984)
  7. T. Yazawa, K. Eguchi, T. Yamaguro, "Effects of Sample Size and Concentration of Leaching Acid on Formation of Colloidal Silica in Porous Glass," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(9), 492 (1984)
  8. T. Takamori, "Structural Anisotropy and Birefringence in Microporous Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 434 (1978)
  9. R. H. Iler, "The Chemistry of Silica," John, Wiley & Sons, 195-196 (1979)
  10. J. J. Hammel, "Experimental Evidence for Spinodal Decomposition in Glasses of the  $Na_2O-SiO_2$  System," *J. Chem. Phys.*, **46** (6), 2234 (1967)
  11. KS L 2303
  12. C. J. Schollenberger and R. H. Simmon, "Determination of Exchange Capacity and Exchangeable Basis in Soil Ammonium Acetate Method," *Soil Sci.*, **59**, 13 (1945)
  13. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, "The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 309 (1938)
  14. A. Wheeler, "Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores," *Catalysis Vol. II* (P. H. Emmett, ed.), Reinhold Publishing Corp., New York, 1955
  15. S. J. Greg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity," Academic Press, New York, 1955
  16. R. W. Cranston and F. A. Inkley, "The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms," *Advances in Catalysis and Related Subjects Vol. 9*, 143 (A. Farkas, ed.), Academic Press, New York, 1957.
  17. A. Makishima & J. D. Mackenzie, J. J. Hammel, "The Leaching of Phase-Separated Sodium Borosilicate Glass," *J. Non-Cryst. Solids.*, **31**, 377 (1979).
  18. H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, "Effect of Molybdenum Oxide on Pore Characteristics of Porous Glass," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(3), 137 (1985).
  19. 김병호, "다공질유리의 이온교환능과 미세구조", *본학회지*, **21** (63), 181 (1984).