

옥시나이트라이드 유리의 제조 및 특성

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 김병호
(bhkim42@reseat.re.kr)

1. 머리말

옥시나이트라이드(Oxynitride 이하 Oxy-N) 유리는 규산염 유리, 인산염 유리 등 산화물 유리를 구성하는 음이온인 산소의 일부를 질소로 치환한 유리의 총칭이다. 질소도입에 따라 마이크로 적으로는 화학결합이 강화되고 이에 따라 매크로 한 여러 특성 즉 열물과 같은 역학적 특성, 내수성, 내산성, 내알칼리성과 같은 화학적 성질 및 내열성이 크게 향상된다.

또한 유리 중의 산소의 질소에 의한 치환, 즉 N^3/O^2 에 따라 공유결합성이 강해져 광 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하게 된다. 그 결과 2000년 이후부터 Oxy-N 유리의 연구가 착색안료의 광학재료, UV흡수재 및 가시 광 광촉매로의 사용 가능성에 대한 연구가 진행되고 있다.

2. 옥시나이트라이드 유리의 특징과 응용¹⁾

산화물 유리의 옥시나이트라이드화는 음이온 일부 치환에 의해 본래 유리의 특성을 개선하려는 것이다. 환언하면 기초가 되는 산화물유리의 특징을 유지한 상태로 유리망목을 강화시켜 탄성률과 같은 역학적 성질과 내수성, 내산성, 내알칼리성과 같은 화학적 성질을 비약적으로 개선하는 것이다. 새로운 특성이 나타나는 것은 아니므로 Oxy-N 유리의 용도는 산화물의 용도와 비슷하나 각종 성질이 현저히 개선된다.

예를 들면 플라스틱의 보강용으로 우수할 뿐만 아니라 유리와 조합하여 고인성, 고강도의 복합체를 만들기 위한 Oxy-N 유리섬유를 생각할 수 있다. 산화물 유리에는 없는 높은 열팽창률이 얻어지고 동시에 내열성이 높아지기 때문이다. 나이트라이드화로 화학적 내구성이 현저히 개선되면 유해 중금속 폐기물이나 방사성 폐기물의 유리 고화를 위한 유리로서 가능성이 커진다. 또 나이트라이드화로 화학적 내구성이 크게 개선되면 팽창계수가 큰 유리의 실용화가 가능하게 되어 고분자 재료와 무기산화물 유리의 복합체 또는 하이브리드 물질을 제조하기 쉬워진다.

3. 유리 중 질소의 도입

3-1. 질소에 의한 유리 중 물의 제거²⁾

독일의 H. O. Mulfinger 등은 1960년대에 최초로 유리 중에 질소를 도입하였다. 질소 원료로 Si₃N₄를 함유한 배치를 용융하여 약 3.2%(중량)까지의 질소를 함유한 소다석회 유리를 만들어 유리 중의 물의 거동을 조사하였다. 이 결과 질소도입에 따라 유리 중의 수분이 매우 적어진다는 것을 발견하였고, N이 실리카 유리 구조 중 ≡Si-O-Si≡의 O를 치환하여 (≡Si)₃N구조를 만든다고 생각하였다.

그 후 S. Sakka 등은 1980년대 유리 중의 수분을 감소시키기 위한 목적으로 E 유리 (CaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂계의 무 알칼리 유리로 전기절연성이 우수하며 유리섬유의 대부분은 E 유리)를 1500°C에서 재 용융하여 건조 N₂가스를 불어 넣은 결과 유리 중의 수분은 0.001% 이하로 감소되었다

3-2. NH₃ 중에서 가열에 의한 옥시나이트라이드 유리의 제조³⁾

T. H. Elmer는 Vycor 유리 제조공법에 의한 다공질 실리카유리를 NH₃가스 중에서 가열하면 세공표면에서 유리골격과 반응하여 유리 중에 N이 들어간다, 가열온도를 높이면 유리가 수축하여 세공이 없어지고 무공질의 고 실리카 나이트라이드 유리가 된다는 것을 알았다. N의 도입으로 점도 및 전기저항이 높아지고 유리는 실투하기 어려워진다.

4. 옥시나이트라이드 유리의 종류

<표 4-1>에 1 및 2성분 실리케이트계 Oxy-N 유리를 나타냈다. 여기서는 Oxy-N 유리의 조성과 유리 중의 N 함유량의 최대값을 실었다.

<표 4-1> 1 및 2성분 실리케이트계 옥시나이트라이드 유리^{4),5)}

계	기초 산화물 조성	N 함유량
Si-O-N	SiO ₂	3 wt %
Li-Si-O-N	30Li ₂ O·70SiO ₂	3.3 7 wt %
Na-Si-O-N	30Na ₂ O·70SiO ₂	2.6 wt %
K-Si-O-N	30K ₂ O·70SiO ₂	0.7 wt %
Mg-Si-O-N	MgO 37.5, SiO ₂ 52.5, Si ₃ N ₄ 10 (wt%)	배치 중 N의 70%
Al-Si-O-N	Al ₂ O ₃ 27, SiO ₂ 58, Si ₃ N ₄ 58 (wt%)	배치 중 N의 90%
La-Si-O-N	20Si·19.3La·42.50·18.2N(at%)	18.2 at %

4-1. 실리카계 및 2성분 실리케이트계 옥시나이트라이드 유리

Si-O-N 유리는 NH₃ 중에서 SiO₂ 유리를 가열하는 방법으로 제조되나, 2성분계 유리는

질소화합물을 배치에 첨가하는 방법으로 보통 만들어진다. 3 및 4성분계 Oxy-N 유리의 대표적인 것으로는 Li-Al-Si-O-N, Mg-Al-Si-O-N, Al-Y-Si-O-N 및 Li-Mg-Al-Si-O-N, Na-Ba-Al-P-O-N 등이 있다.

대표적인 3 또는 4성분 Oxy-N 유리는 2성분계 유리보다 유리제조가 쉽다. Li-Al-Si-O-N계 Oxy-N 유리는 시판되고 있는 저 팽창 결정화 유리의 기초 유리와 같으며 이 결정화 유리를 SiC 섬유로 강화한 재료는 고온에서 높은 강도와 파괴인성을 나타낸다. Ca-Al-Si-O-N계 Oxy-N 유리는 B₂O₃ 성분을 함유하지 않은 것을 제외하면 유리섬유의 유리조성인 E 유리의 조성과 비슷하다. E 유리는 내수성이 매우 높고 영률이 다른 유리에 비해 크기 때문에 그 성능을 N의 도입으로 더욱 비약적으로 증대시킬 수 있을 것이다.

4-2. 비 실리케이트 옥시나이트라이드 유리

Oxy-N 유리로 제조된 최초 유리는 실리케이트계 유리이나 붕산염 유리에 기초를 둔 Oxy-N 유리에 대한 연구도 있다. 그 예를 <표 4-2>에 실었다. J. A. Wilder 등은 다성분 인산염 Oxy-N 유리를 만들어 약 1%의 질소 도입으로 유리의 화학적 내구성을 크게 증대시켰다. 그 결과 수중에서 용해에 의한 중량감소가 1% N 도입으로 1/1000 이하로 감소하여 거의 판유리 정도의 내구성이 된다는 것을 알았다.

<표 4-2> 비실리케이트 옥시나이트라이드 유리^{6,7)}

계	기초산화물 조성의 예	N 함유량
Na-B-O-N	15Na ₂ O·85B ₂ O ₃	3.3wt%
Li-P-O-N	LiPO ₃	9.8wt%
Na-P-O-N	NaPO ₃	9.8wt%
K-P-O-N	KPO ₃	8.5wt%
Na-Ba-Al-P-O-N	40Na ₂ O·10BaO·1Al ₂ O ₃ ·49P ₂ O ₅	1.5wt%(AlN)

5. 옥시나이트라이드 유리의 생성

5-1. 고온용융 시의 질소화합물 열분해⁸⁾

Oxy-N 유리를 제조하기 위해서는 NH₃ 가스를 유리용액 중에 불어 넣어 직접 반응시키는 방법도 있으나, 보통은 Si₃N₄, AlN, BN 등을 산화물 유리분말과 섞어 만든 원료 혼합물을 가열 용융하는 방법이 이용되고 있다. 이 방법에서 필수조건은 배치가 용융하여 용액이 되는 온도에서 가마내 가스로 N₂나 Ar을 사용하여 분위기를 환원성으로 유지하는 것이다.

용융온도는 가능한 범위에서 낮게 하는 것이 좋다. 용융온도를 너무 높이면 기포가 Ca-Al-Si-O-N 유리 중에 많이 포함되어 유리가 불투명하게 된다. Loehman은 각종 양이

온의 산화-환원반응에 관한 열역학 데이터를 사용하여 Si_3N_4 와 산화물이 공존하는 경우의 산화-환원반응 가능성에 대한 연구로 다음과 같은 결과를 얻었다. ① Si_3N_4 는 B_2O_3 , Na_2O 및 P_2O_5 에 의해 산화되고 반대로 이들 산화물은 Si_3N_4 에 의해 환원된다. ② Si_3N_4 는 Al_2O_3 , CaO , MgO 및 Li_2O 에 의해 환원되지 않는다.

5-2. 용액의 액상 불 혼화와 용액냉각 시의 결정화⁹⁾

Oxy-N 유리는 보통 용액의 냉각으로 만들기 때문에 유리를 얻기 위해서는 용융온도에서 균질한 용액이 되는 것과 용액 냉각 시에 결정화가 일어나지 않아야 된다. 용융온도에서 균질한 용액이 되기 위해서 용액온도에서 액상 불 혼화가 일어나지 않을 뿐만 아니라 용융온도가 액상온도(Liquidus temperature)보다 높아야 한다. N을 함유하는 조성에서는 N을 함유하는 결정이 석출하는 경우가 있어 액상온도는 상승할 가능성이 있다.

산화물 유리에서는 구성성분의 수가 많을수록 유리화가 쉬워진다는 것이 알려져 있다. Oxy-N 유리로 하면 질화물이 여분의 성분으로 가해지기 때문에 유리화가 쉬워진다고 생각된다. 또 똑같이 MgO-SiO_2 , CaO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 2성분계 유리보다 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 3성분계를 기초로 하는 쪽이 Oxy-N 유리를 만들기 쉽다고 할 수 있다.

Oxy-N 유리계의 유리형성 범위는 대응하는 산화물계보다 작다. 유리 중에 도입할 수 있는 N의 최고 함유량은 MgO계에서 5.8wt%(8.4at%), CaO계에서 5.1wt%(8.0at%), BaO계에서 4.5wt%(10.2at%), MnO계에서 4.7wt% (8.0at%), Nd_2O_3 계에서 7.0wt%(14.3at%)라고 알려져 있다.

6. 옥시나이트라이드 유리의 물리적 성질

산화물 유리를 나이트라이드화 하여 Oxy-N 유리로 하면 밀도 등의 기초적 성질이 변할 뿐만 아니라 열적, 역학적 특성이 크게 향상된다.

6-1. 밀도 및 굴절률^{10),11)}

$36\text{CaO}\cdot 24\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2$ (mol%)를 기초유리 조성으로 양이온 비를 일정하게 유지한 채 O를 N으로 치환하여 만들어진 Ca-Al-Si-O-N 유리의 밀도와 N 함유량의 관계를 조사하였다. N 함유량에 따라 유리의 밀도가 크게 증가하여, N을 함유하지 않은 유리의 밀도 2.78이 5.5wt%의 N 도입에 따라 약 2.93으로 증대하였다. 이런 밀도 증가는 산화물 유리 부분 기여와 Si_3N_4 기여의 가성성에 바탕을 두고 설명할 수 있다.

Na-Ca-Si-O-N 유리의 굴절률은 5.8mol%까지 N을 첨가함으로써 1.516에서 1.551까지 직선적으로 증가한다. 이 증가는 밀도의 증가에 의한 것으로 설명된다.

6-2. 색¹²⁾

Oxy-N 유리는 진한 또는 맑은 회색, 회갈색 또는 흑갈색을 띄며 파장이 400~800nm의 가시광 전체에 광흡수가 보인다. 착색의 원인을 조사하기 위해 36CaO·24Al₂O₃·40SiO₂ 유리에 대해 용융조건(발열체, 용융 분위기, 도가니, 온도)을 바꿔 착색의 유무를 조사하였다.

그 결과 배치에 N 화합물이 첨가되지 않아도 착색이 생기는 경우가 있고, 용융 분위기가 환원성이 강한 경우에도 알루미나 도가니를 사용하면 착색이 생기지 않으며, BN 도가니를 사용하면 SiC 전기가마에서 공기분위기로 가열하여도 착색이 생겼다. 도가니를 BN으로 하면 용융 분위기에 상관없이 착색을 띄었다. 지금까지 연구결과는 유리용융 중에 유리성분의 환원이 일어나 Si 미립자가 생성되어 이것이 착색의 원인이 된다고 생각하고 있다.

6-3. 경도 및 탄성률^{5),13)}

30Na₂O·70SiO₂(mol%) 유리에 2.6wt%까지 N을 첨가할 때 비커스경도가 크게 증가하여 403kg/mm²에서 470kg/mm²이 되었다. 이 경우 특히 최초 0.4wt% N의 첨가에 따라 444kg/mm²로 크게 증가하나 이것은 N의 첨가에 따라 유리 중의 수분이 감소하는 효과가 동시에 나타나기 때문이라고 추정된다.

36CaO·24Al₂O₃·40SiO₂ 조성의 유리에 N을 도입하였을 때의 비커스경도는 약 5.5% N의 첨가에 따라 570kg/mm²에서 900kg/mm²까지 직선적으로 크게 증가하였다. N의 도입에 의한 비커스경도의 현저한 증대는 Na-Ca-Si-O-N계 유리, Mg-Al-Si-O-N계 유리, Y-Al-Si-O-N계 유리에서 확인되고 있다. 특히 큰 경도의 유리가 얻어지는 것은 La-Si-O-N계 유리로 N의 첨가에 의해 1220kg/mm²라는 큰 값이 관찰되고 있다.

산화물 유리에 N을 도입하면 대개의 경우 유리 탄성률이 현저하게 증대한다. 그리고 N의 도입에 따라 순수한 산화물 유리에서는 볼 수 없는 높은 탄성률이 얻어진다. 이 사실은 매우 중요하며 Oxy-N 유리의 실용화를 생각할 때 큰 장점이 된다.

탄성률은 체적 탄성률 *K*, 영률 *E*, 강성률 *G*가 있다. 영률이 큰 것은 강성률, 체적 탄성률도 크다고 할 수 있다. 인장력에 의한 신장이 일어나기 어렵게 하기 위해서 영률을 문제로 하기 때문에 강화용 유리섬유에 대한 탄성률을 생각할 때에 영률이 중요하게 된다. <표 6-1>에 각종 Oxy-N 유리 및 산화물 유리의 N 함유량과 영률을 나타냈다.

<표 6-1> 옥시나이트라이드 유리 및 산화물 유리의 영률^{13),14)}

유 리	N함유량	영률(GPa)
실리카	0	73
소다석회실리카	0	73
74SiO ₂ ·16Na ₂ O·10CaO (+N)	7mol%	84
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -SiO ₂	0	115
36CaO·24Al ₂ O ₃ ·40SiO ₂	0	105
36CaO·24Al ₂ O ₃ ·40SiO ₂ (+N)	5.5wt%	135
10Al·15Si·15Y·45O·15N	15at%	183

산화물 유리 중에 최고의 영률을 나타내는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리의 탄성률도 나타났다. Ca-Al-Si-O-N 유리의 영률은 N을 첨가함으로써 N을 함유하지 않은 경우 105GPa이나 N 함유량에 비례하여 증가하며 약 5.5wt %에서는 135GPa이 되었다. 약 5.5wt%의 N을 첨가함으로써 영률은 약 30% 증가하고 있다. 산화물 유리 중에서 115GPa로 가장 큰 영률을 나타내는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계가 있으나 Ca-Al-Si-O-N계 유리에 질소를 도입하면 쉽게 이 값보다 큰 열률 135GPa을 얻을 수 있었다. 또 10Al·15Si·15Y·45O·15N 유리에서는 183GPa의 높은 값을 얻을 수 있어 N의 도입이 유리의 영률을 높이는데 효과적이었다.

Ca-Al-Si-O-N 유리에 대한 체적 탄성률 및 강성률의 N 함유량에 의한 변화를 보면 체적 탄성률은 N 함유량 0.8wt%에서 75GPa로부터 5.5wt%에서 95GPa로 직선적으로 증가하였고, 강성률은 44GPa에서 54GPa로 약간의 증가를 보였다. 탄성률 증가 원인은 유리 구조 중에 N첨가에 의한 치밀 화 때문이라고 생각된다.

6-4. 파괴강도와 파괴인성^{12),15)}

유리와 같은 취성 재료에서 실제 강도는 재료의 제조과정, 제조 후의 취급, 시험편의 크기, 측정 시 하중을 가하는 방법, 하중시간 등 다수 인자에 의해 영향을 받는다. 이것은 강도가 재료표면의 균열발생 및 성장에 의해 큰 영향을 받기 때문이다. Li-K-Al-Si-O-N계 Oxy-N 유리의 굽힘강도는 기초 산화물 유리의 굽힘강도인 1243 kg/cm²에서 8.1at% N 첨가에 의해 1476kg/cm²로 증가하였다.

파괴인성은 균열 성장으로 파괴가 일어나는 취성재료의 파괴확률, 수명 등을 생각할 때 중요하다. 산화물 유리에 질소를 도입하여 Oxy-N 유리로 하면 영률이 향상하기 때문에 파괴인성이 커진다. 기초산화물 조성 10MgO·25Al₂O₃·65SiO₂(mol%) 유리에 약 5%의 N첨가에 따라 파괴인성이 약 40% 증가한다는 보고도 있으며, 1.5MN·m^{-3/2}로 별로 크지 않으나 N 도입에 의한 파괴인성의 증가는 영률 증대와 함께 Oxy-N 유리가 강화용 재료 또는 구조재료로 유망하다는 것을 시사하고 있다.

7. 옥시나이트라이드 유리의 화학적 내구성

Oxy-N 유리는 앞에서 서술한 것과 같이 N을 함유하지 않은 산화물 유리에 비해 매우 우수한 물리적 성질을 나타낸다. 특히 탄성률은 산화물 유리에서는 달성 불가능한 높은 탄성률의 유리를 만들 수 있다. Oxy-N 유리의 또 하나의 우수한 성질은 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다는 것이다. 이 특징은 유리를 실용재료로 사용하는 경우 매우 중요하다. 여기서는 몇 개의 Oxy-N 유리에 대한 내수성, 내산성, 내알칼리성에 대해 설명한다.

7-1. Na-Si-O-N계 유리¹⁶⁾

$30\text{Na}_2\text{O} \cdot (70-3x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$ 조성에서 $x=1-4$ 의 경우에는 $1350-1400^\circ\text{C}$, 1시간 용융으로 회갈색의 무정형 Oxy-N 유리가 얻어졌다. 유리 중의 N 함유량은 각각 $x=1$ 에서 0.4, $x=2$ 에서 1.2, $x=3$ 에서 2.2, $x=4$ 에서 2.6wt%이었다.

물(이온 교환수, $\text{pH} \approx 5.8$), 산(0.1N-HCl, $\text{pH}=1$), 알칼리(0.1N-NaOH, $\text{pH}=12.3$) 용액 등에 각각의 유리시편을 넣고 40°C 에서 교반한 후 유리표면을 광학현미경으로 관찰하고 유리시편의 중량감소를 측정하였다. 그 결과 N을 함유하지 않은 유리는 물과 염산용액에서는 유리표면에 두께 수십~ $100\mu\text{m}$ 의 반응 층이 보였고 알칼리 용액 중에서는 유리표면이 거칠어졌다. N을 포함한 유리표면에는 어떤 용액 중에 침지하였을 때라도 반응 층이 보이지 않고 표면은 평활함을 유지하여 N의 도입이 화학적 내구성을 증대시킨다는 것이 확인되었다. 실험액 침지에 의한 유리의 중량 감소율은 물, 염산, 수산화나트륨 용액 모두에서 N 함유량의 증가에 따라 현저하게 감소하여 N 함유량이 2.6wt%의 경우에는 N을 함유하지 않은 유리의 1/5~1/15 정도가 되었다.

7-2. Ca-Al-Si-O-N계 유리¹⁷⁾

$36\text{CaO} \cdot 24\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$ (mol%)을 기초조성으로 양성원소 Ca, Al, Si의 원자 비를 일정하게 유지하고 N 함유량을 변화시킨 Oxy-N 유리의 화학적 내구성을 같은 방법으로 측정하였다. 이 유리는 N 함유량에 따라 105~135GPa의 높은 탄성률을 나타내는 유리이다.

0.1N-HCl 용액 중에서 중량손실은 48시간까지 시간에 비례하여 증가하다가 그 시간 이후에는 변화가 거의 없었다. N을 도입하여도 Na-Si-O-N계 유리와 달리 별로 내산성이 증가하지 않았다. 0.1N-NaOH 중에서 120시간의 침지에 따른 중량손실은 직선적으로 증가하였다. 즉 N의 도입에 따른 내알칼리성은 거의 변화가 없었다.

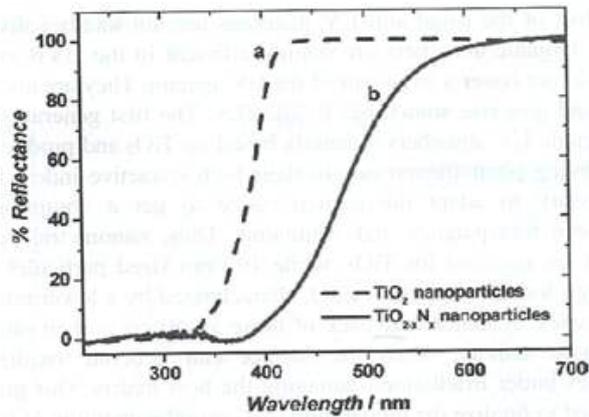
Ca-Al-Si-O 산화물유리는 내수성이 매우 크고 pH 5~10의 용액에서 침식은 거의 측정할 수 없으나 pH4 이하 산성 용액 및 pH11 이상의 알칼리 용액에서 내산성, 내알칼리성이 크게 낮아졌다. 이것은 다량 함유된 Al_2O_3 가 중간산화물로 산 및 알칼리에 녹기 쉽기 때문이라고 생각된다. 따라서 3.4wt%의 N을 도입하여도 N을 함유하지 않은 유리와 거의 같은 거동을 나타낸다.

Li-K-Al-Si-O-N계 유리는 N을 첨가하지 않은 유리에 비해 불화수소산 중에서 용해하지 않으며 Y-Al-Si-O-N계 유리는 증류수 중에서 용해하지 않는다. 또 La-Si-O-N계 유리는 가성소다 용액에 용해하지 않는다는 것이 알려져 있다. 인산염유리는 메타조성(P/O=1/3)과 오르토조성(P/O=1/4)에 따라 화학적 내구성이 다르기 때문에 유리 중의 구조와 화학적 내구성을 관계 맺는 연구가 필요하다.

8. 옥시나이트라이트 유리의 광학적 성질

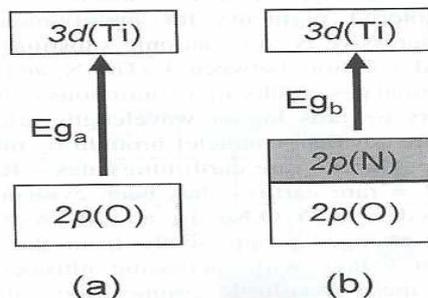
8-1. 이론적 배경

산화물 유리 중의 산소 일부가 질소로 치환(N^{3-}/O^{2-})되면 음이온 형식하전이 증가하고 공유결합성이 증가되어 유리 중의 가교밀도가 커지게 된다. TiO_2 를 질소로 도핑할 때 UV-V의 산란반사 스펙트럼을 보면 <그림 8-1> 과 같이 흡수단이 장파장대로 이동한다.



<그림 8-1> TiO_2 와 $TiO_{2-x}N_x$ 옥시나이트라이트의 산란반사 스펙트럼¹⁸⁾

그 이유는 금지띠의 크기는 <그림 8-2> 와 같이 산소의 2p 준위와 전이금속의 3d 준위의 위치와 직접 관계된다. 따라서 전도띠는 3d(Ti) 금속거동을 나타내나 원자가 띠는 우세한 2p(O) 특성을 나타낼 것이다. 질소가 도핑되면 질소가 원자가 띠에 2p(N) 거동이 가해져 부가적 수준이 주어진다. 또 산소보다 질소의 전기음성도($\chi_O=3.50$) $\chi_N=3.05$)가 작아 산소와 질소의 2p 궤도의 에너지 레벨에서 차이가 생긴다. 즉, 원자가 띠의 상단에서 $E_{2p}(O)=-14.8eV$, $E_{2p}(N)=-13.4eV$ 로 단순히 원자가 띠와 전도띠 간의 광학적 간격의 감소로 설명할 수 있다($E_{g_b} < 3.1eV < E_{g_a}$).



<그림 8-2> TiO_2 (a)에서 질소가 도핑된 $TiO_{2-x}N_x$ (b)으로의 광학적 밴드간격의 전개¹⁹⁾

8-2. 착색 안료^{20),21),22)}

공유결합이 증가하면 특색 있는 색을 띠게 된다. 산화물이 무색인 세라믹 분말이라도 여러 성분의 질화물들은 각종 색을 띤다. 색의 다양성은 다음의 상들에 의해 잘 설명되고 있다. 즉, Mg_3N_2 는 황색, Li_3N 은 적갈색, Zn_3N_2 는 흑색이다. 전이금속 질화물은 보통 흑색인데 그 이유는 전이원소는 그 최대 산화상태에 도달하지 않기 때문이다. Ta^{+V} 의 질화물형 화합물에서 알려진 것 같이 Ta는 예외이다. 즉 Ta_3N_5 는 적-주황색, TaON 옥시나이트라이드는 황색이다. 질화물형 화합물의 색은 밴드간격의 에너지 값의 감소로 설명된다.

그러나 적당한 상대 양이온의 유발효과의 장점을 살려 삼성분계 옥시나이트라이드에서 가장 높은 산화상태를 유지할 수 있다. 따라서 Ti^{IV} 페로브스카이트 구조인 $LaTiO_2N$ 구조로, W^{VI} 는 회중석(Scheelite)구조인 $NdWO_3N$ 로 안정화 된다.

환경규제로 페인트나 플라스틱에 널리 사용되었던 납, 코발트, 크롬 등이 함유된 안료 대신 비 독성 안료의 사용이 요구되고 있어 질화물 고용체가 주목받고 있다. Jansen 등은 페로브스카이트형 $Ca_{1-x}La_xTaO_{2-x}N_{1+x}$ 계에서 옥시나이트라이드 안료의 색을 조절할 수 있다는 것을 보여 주었다. $x=0$ 에서 1까지 질소함유량을 바꾸면 색은 황색($CaTaO_2N$)에서 주황색과 진한 적색의 중간 색을 거쳐 다갈색($LaTaON_2$)으로 변화된다. 이 고용체는 독성인 상업용 Cd(S,Se)의 황색에서 적색까지의 색과 잘 일치한다.

900-950°C에서 암모니아 중에서 가열하여 제조된 희토류 탄탈산염 ($R=La \rightarrow Yb$, Y)의 거동에 대해 다시 논의되고 있다. $YTa(O, N)_4$ 분말의 색은 황색 ($YTaO_{2.76}N_{0.83}$)에서 질소가 가장 많이 치환된 조성 ($YTaO_{2.39}N_{1.08}$)의 다갈색까지 변화한다. Y과 Ta 주위의 배위수는 $YTa(O, N)_4$ 형식 결합구조에서의 6에 가깝다. 이 구조는 음이온 결합이 자유롭게 분포된 매우 결합이 많은 형석형 구조이며 앞으로의 연구가 기대된다.

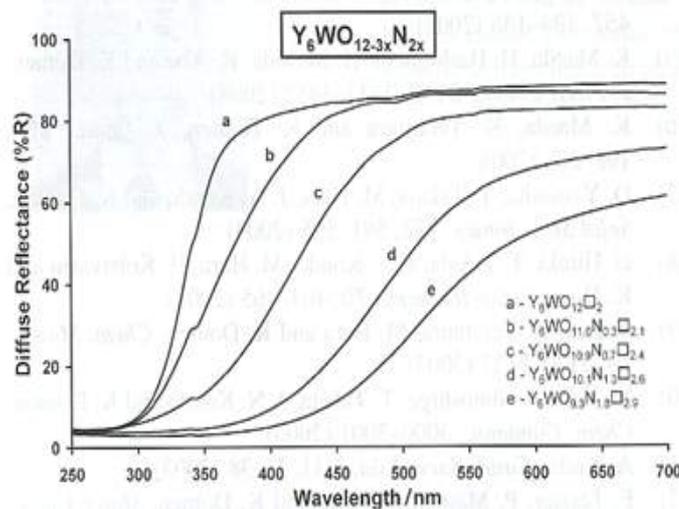
최근에 전이금속 Oxy-N 페로브스카이트 $A(Ta, Nb)O_2N$ ($A=Ca, Sr, Ba$)이 재조명되고 있고 그들의 정확한 색이 비색계로 측정되고 있다. 결정구조에서 양이온 치환효과가 색의 차이를 설명하는데 초점이 맞춰지고 있다. 안료로서 착색 분말을 고려할 때 중요한 두 가지 특성은 ① 질소함유량에 대해 정확하게 조절할 수 있는 흡수단의 위치, ② 색의 순도와 깊이 관련된 흡수단의 경사도이다.

8-3. UV 흡수재^{23),24)}

UV 차단재의 대부분은 전체적으로 만족스럽지 못하다. 유기 흡수재는 중 파장(UVB) 범위에서 주로 효과적이고 UV 전 범위를 커버하지 못한다. 이들은 안정하지 않고 종종 알레르기를 일으킨다. 최초의 무기질 UV 흡수재는 주로 TiO_2 를 바탕으로 하였으나 높은 굴절률 때문에 백화현상이 나타났다. 투명성과 백화현상을 조절하기 위해 입도를 조절할 필요가 있다. 따라서 나노미터 입자인 TiO_2 가 필요하며 100nm의 입자는 낮은 굴절률로 특정 지워지는 ZnO와 충분히 경쟁이 된다. 이들 흡수재의 큰 결점은 그들이 광촉매 능력이 있어 광선 하에서는 표면이 산화 중을 발생하여 주재료에 손상을 준다는 것이다.

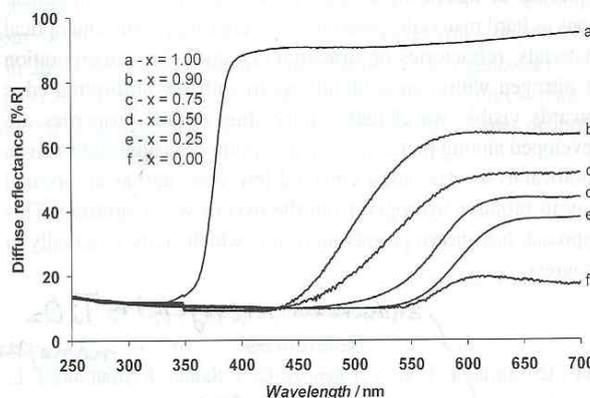
무기질 UV 흡수재로 Y_6WO_{12} 를 출발원료로 $Y_6WO_{12-3x}N_{2x}$ 의 형석형 고용체를 통해 양이

온과 음이온의 치환이 광학 성질에 미치는 영향을 조사하였다. <그림 8-3> 에서와 같이 낮은 질소함유물에서는 흰색 또는 옅은 황색으로 흡수단은 400nm(3.1eV) 근처에 위치하여 무기질 UV 흡수재로 잠재적 관심을 갖게 되었다. 질소 함유량을 증가시키면 흡수단이 340nm에서 약 525nm까지 흡수단이 연속적으로 이동할 뿐만 아니라 산란반사 최대 강도도 감소하였다. 이트륨 텅스텐산염 구조 중에 도입되는 질소량을 조절함으로써 흡수단이 400nm 즉 3.1eV에 나타나도록 옥시나이트라이드 조성으로 합성할 수 있으나 스펙트럼 선택성이 너무 낮아 응용에는 부적합하다.



<그림 8-3> $Y_6WO_{12-3x}N_{2x}$ 계에서 산란반사 스펙트럼²⁵⁾

비슷한 연구가 페로브스카이트 산화물 고용체인 $LaTiO_2N$ 착색 페로브스카이트 Oxy-N를 출발물질로 상호치환($La^{III}+N^{III-} = Sr^{II}+O^{II-}$)함으로써 흡수단을 낮은 파장 쪽으로 이동 가능하였다. $La_{1-x}A_xTiO_{2+x}N_{1-x}$ (A=Sr, Ba)계에서 새로운 Oxy-N 고용체를 합성하여 N와 La의 함유량을 변화시켜 그 분말의 색을 갈색($LaTiO_2N$)에서 적색, 주황색, 황색 최종적으로 흰색($SrTiO_3$)까지 점차적으로 변화시킬 수 있었다.

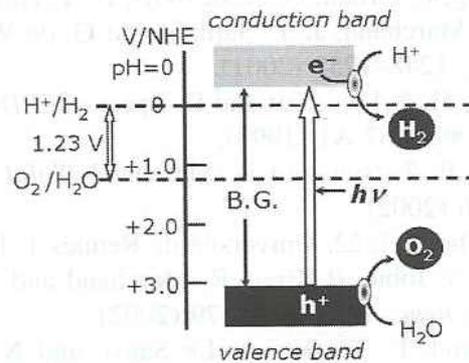


<그림 8-4> $La_{1-x}Sr_xTi(O,N)_3$ 조성물의 산란반사 스펙트럼²⁶⁾

8-4. 가시광 유발 광촉매반응^{27),28)}

잘 알려진 광촉매(TiO_2 등)는 UV광이 광 여기로 전자-정공 쌍을 생산하는데 필요한 넓은 갭을 가진 반도체이다. 태양에너지의 사용이 환경적 영향 관점에서는 가장 흥미롭다. 질화물형 화합물은 가시 광 유발 광촉매반응을 위한 유망 재료이다. 따라서 그 첫 번째 연구목표는 질소가 도핑된 산화물을 사용하여 공기나 물 중에 있는 오염물질을 분해하는 것이다. 두 번째는 가시광선 하에서 전체 물 분해를 위한 새로운 재료로 질소를 더 많이 포함한 옥시나이트라이드를 합성하는 것이다.

반도체의 밴드 갭보다 큰 에너지를 갖는 광자는 흡수되어 전자-정공 쌍을 형성하고 반도체 광촉매 표면으로 이동한다. <그림 8-5> 과 같이 물 분열(splitting) 반응에서 분리된 전자와 정공들은 각각 환원제와 산화제로 작용하여 수소와 산소를 생산한다. 광 분리된 선택에는 다음과 같은 규격의 제한이 있다. ① 광촉매 재료가 가시광을 흡수하기 위해서 밴드 갭이 3.1eV 보다 작으나 물 분리 퍼텐셜인 1.23eV 보다 커야 한다. ② 유효한 전하분리와 운반자의 이동은 전자와 정공간의 재결합을 피하도록 이루어져야 한다.



<그림 8-5> 전체 물 분열 반응의 개념도²⁹⁾

TaON 및 CaTaO_2N 는 광화학적 환원능력을 나타내고 Ta_3N_5 및 TaON 은 강한 광화학적 산화능력을 나타낸다. 루테튬이 TaON 표면에 첨가되면 수소발생이 매우 강해진다. 단지 두 종류의 우르츠광-형 고용체 Zn-Ga-O-N 및 Zn-Ge-O-N 이 물 분열반응에 유효하고 시험 중에 질소가 방출되지 않아 매우 안정하다.

9. 맺음말

1960년대 중반부터 1990년대 중반까지 Oxy-N 유리에 관한 연구는 규산염 유리와 인산염 유리와 같은 산화물 유리의 물리적 및 화학적 특성을 크게 개선시키는 것이 목적이었다. 이들 연구결과에서 다음과 같은 응용이 가능하다. ① Oxy-N 유리섬유를 사용하여 복합체를 만들면 변형이 적고 강도가 크며 산이나 알칼리에 강한 FRP가 얻어진다. ② 영률이 높은 Oxy-N 유리섬유를 보강재로 저 융점이며 탄성률이 작은 유리를 매트릭스로 하면 고 인성 무기복합체가 가능하다. ③ Oxy-N 유리의 매트릭스는 경도가 매우 커

지므로 흡이 생기기 어려워 사용 중 강도의 저하를 막을 수 있다. ④ 고 방사성 중금속 폐기물을 포함한 폐액의 고화에 방사성 성분의 휘발을 막기 위해 저융점 유리로 인산염 유리를 사용하나 내수성이 약해 Oxy-N 유리를 사용하면 된다. 이상과 같이 열악한 환경에서 장기 사용가능한 호스트 재료로 사용이 가능하다.

1990년대 중반부터는 착색안료 및 UV 흡수체에 관한 연구가 활발하였다. 산화물 유리나 고용체에 질소를 첨가하면 광 흡수단의 파장과 흡수단의 경사도를 조절할 수 있어 정밀하게 각종 색과 색도를 조절할 수 있게 되었고 환경규제가 강화되어 페인트나 플라스틱에 널리 사용되었던 중금속 등의 사용이 억제되었기 때문에 보호 및 장식용 화장품, 페인트, 코팅제 등 안료 페이스트의 충전재료, 착색 안료를 포함한 자외선 차단 조성물, LED용 봉지재, 태양전지용 보호필름 등에 사용되는 Oxy-N 유리 및 질화물 고용체에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

2000년대 들어서는 태양광선을 흡수하여 물을 분해하기에 충분한 에너지를 얻을 수 있는 전극물질 즉, 광전자화학 전지(PEC)의 개발이 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 광촉매로 TiO₂에 각종 금속(Pt, Au, Fe, Ag)이나 비금속(N, C, S)을 도핑한 재료들이 일본, 중국, 인도, 대만 등에서 경쟁적으로 연구되고 있고 국내에서는 한국에너지기술연구원에서 광화학적 수소제조 프로그램이 진행되고 있다. 탈 원전 및 무한 청정에너지원 개발이라는 목표아래 장기적 과제로 이 연구를 심도 있게 진행시켜 나가야 하겠다.



<참고문헌>

1. S. Sakka, "Oxynitride glasses", *Annual. Rev. Mat. Sci.*, 16 Annual Reviews, Inc. 1986, pp.29-46.
2. H. O. Mulfingher, "Physiscal and chemical solubility of nitrogen in glass melt" *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, 1966, pp.463-467.
3. H. O. Mulfingher, "Physiscal and chemical solubility of nitrogen in glass melt" *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, 1966, pp.463-467.
4. K. H. Jack, "Sialons and related nitrogen ceramics", *J. Mater. Sci.*, 11, 1976, pp.1135-1158.
5. T. H. Shaw, G. Thomas and R. E. Loehman, " Formation and Microstructure of Mg-Si-O-N glasses", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67, 1984, pp.643-647.
6. G. H. Frischat, W. Krause and H. Hubenthat, "Preparation and Properties of Nitrogen-Containing Na₂O-B₂O₃ Glasses", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67, 1984, C10-C12.
7. J. A. Wilder, D. E. Day and B. C. Bunker, " Preparation and properties of phosphorus-oxynitride glasses", *Glastech. Ber.*, 56K, 1983, pp.845-849.
8. R. E. Loehman, "Preparation and properties of oxynitride glasses", *J. Non-Crystal. Solids*, 56, 1983, pp.123-134.
9. R. Pastuszak and P. Verdier, "M-Si-Al-O-N glasses(M=Mg, Ca, Ba, Mn, Nd)

- existence range and comparative study of some properties", *J. Non-Crystal. Solids*, 56, 1983 pp.141-146.
10. S. Sakka, K. Kamiya and T. Yoko, "Preparation and properties of Ca-Al-Si-O-N oxynitride glasses", *J. Non-Crystal. Solids*, 56, 1983, pp.147-152.
 11. C. Schrimpf and G. H. Frischat, "Some properties of nitrogen-containing Na₂O-CaO-SiO₂ Glasses", *J. Non-Crystal. Solids*, 52, 1982, pp.479-485.
 12. L. P. Yao, Q. X. Fang, G. G. Hu and J. Z. Li, "Preparation and properties of some Li-Al-Si-O-N glasses", *J. Non-Crystal. Solids*, 56, 1983, pp.167-172.
 13. R. E. Loehman, "Preparation and properties of Y-Si-Al-O-N", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 62, 1979, pp.491-494.
 14. D. R. Messier and A. Broz, "Microhardness and Elastic Moduli of Si-Y-Al-O-N Glasses", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67, 1984, pp.643-647.
 15. D. R. Messier and A. Broz, "Microhardness and Elastic Moduli of Si-Y-Al-O-N Glasses", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67, 1984, pp.643-647.
 16. M. Tomozawa, C. Y. Erwin, M. Takata and E. B. Watson, "Effect of Water Content on the Chemical Durability of Na₂O□3SiO₂ Glass", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65, 1982, pp.719-724.
 17. A. Paul, "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall, New York, 1982, pp.137-139.
 18. C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout and J. L. Gole, "Enhanced nitrogen in TiO₂ nanoparticles", *Nano letters*, 3, 2003, pp.1049-1051.
 19. R. Hoffmann, "Perspective on "An extended Huckel theory. I. Hydrocarbons" *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, pp.1397-1412.
 20. R. Hoffmann, "Perspective on "An extended Huckel theory. I. Hydrocarbons", *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, pp.1397-1412.
 21. E. Orhan, F. Tessier and R. Marchand, "Synthesis and energetics of yellow TaON", *Solid state Sci.*, 4, 2002, pp.1071-1076.
 22. R. Aguiar, D. Legvinivich, A. Weidenkaff, et al, "The vast colour spectrum of ternary metal oxynitride pigments", *Dyes pigments*, 76, 2008 pp.70-75.
 23. F. Chevire, F. Munoz, C. F baker, et al, "UV absorption properties of ceria-modified composition within the fluorite-type solid solution CeO₂-Y₆WO₁₂", *J. Solid State Chem.*, 179, 2006, pp.3184-3190.
 24. F. Tessier, F. Chevire, F. Munoz et al, "Powder preparation and UV absorption properties of selected compositions in the CeO₂-Y₂O₃ system", *J. Solid State Chem.*, 179, 2006, pp.3184-3190.
 25. F. Chevire, F. Tessier and R. Marchand, "Optical properties of the Perovskite solution LaTiO₂N-ATiO₃(A=Sr, Ba)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, pp.1223-1230.
 26. K. Maeda and K. Domen, "New non-oxide photocatalysts designed for overall

- water splitting under visible light", *J. Phys. Chem.*, C111, 2007, pp.7851-7861.
27. Y. Lee, K. Teramura, M. Hara and K. Domen, "Zinc germanium oxynitride as a photocatayst for overall water splitting under visible light", *Chem. Mater.*, 19, 2007, pp.2120-2127
28. Y. Lee, K. Teramura, M. Hara and K. Domen, "Zinc germanium oxynitride as a photocatayst for overall water splitting under visible light", *Chem. Mater.*, 19, 2007, pp.2120-2127.
29. M. Hara, J. Nunoshige, T. Takata, et al, "Unusual enhancement of H₂ evolution by Ru on TaOn phocatalyst under visible light irradiation", *Chem. Commun.*, 2003, pp.2120-2127.

<관련기술목록>

1. 作花 濟夫, "オキシナイトライドガラス", 内田老鶴圃, 1989, pp.108-128.
2. Stuart Hampshire, "Oxynitride glasses", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28,2008, pp.1475-1483.
3. Zhiwei Luo, Anxian Lu, Xiaolin Hu and Weizhen Liu, " Effects of nitrogen on phase formation, microstructure and mechanical properties of Y-Ca-Si-Al-O-N oxynitride glass-ceramcs", *J. Non-Crystal. Solids*, 368, 2013, pp.79-85.
4. Sara Ahmadi, Bijan Eftekhari Yekta, Hossein Sarpoolaky, et al, "Preparation of oxynitride glasses by sol-gel method", *J. Non-Crystal. Solids*, 404, 2014, pp.61-66.
5. Gao Qu, Xiaolin Hu, Lei Cui, et al, " Synthesis, crystallization behavior an microstructure of oxynitride glass-ceramics with different modifier elements", *Ceramics International*, 40, 2014, pp.4213-4218.
6. Gao Qu, Xiaolin Hu, Lei Cui, et al, " Synthesis, crystallization behavior and microstructure of oxynitride glass-ceramics with different modifier elements", *Ceramics International*, 40, 2014, pp.4213-4218.
7. Ahmed Bachar, Cyrille Mercier, Arnaud Tricotteaux, et al, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36, 2016 pp.2869-2881.
8. Georgiana Laura Paraschiv, Francisco Munoz, Gregory Tricot, et al, " Mixed alkali Silicophosphate oxynitride glasses", *J. Non-Crystal. Solids*, 462, 2017, pp.51-64.

이 분석물은 과학기술정보통신부 과학기술진흥기금, 복권기금의 지원을 받아 작성하였습니다.