(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0028180
(43) 공개일자 2016년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0116893
(22) 출원일자 2014년09월03일
심사청구일자 2014년09월03일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
성윤모
경기도 성남시 분당구 내정로 24 604동 2501호(정자동, 정든마을한진6단지아파트)
최종연
서울특별시 서초구 나루터로4길 28 311동201호(잠원동, 신반포8차아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

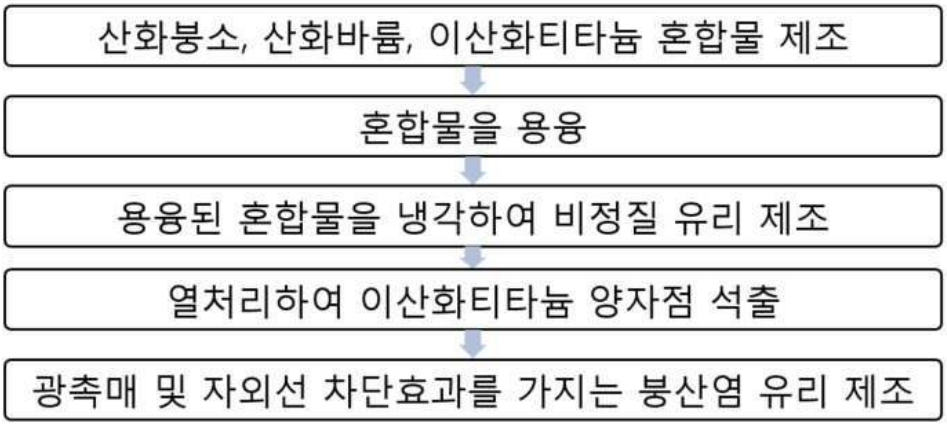
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **광촉매 특성 및 자외선 차단 효과를 가지는 결정화유리 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산화붕소(B_2O_3), 산화바륨(BaO) 및 이산화티타늄(TiO_2)을 포함하는 붕산염 결정화유리에 관한 것으로, 산화붕소(B_2O_3) 및 산화바륨(BaO)이 유리 기질을 형성하고, 이산화티타늄이 양자점 형태로 석출되어 유리 기질 내부 및 표면에 분산되어 있어 광촉매 특성 및 자외선 타단 효과를 나타내는 붕산염 결정화유리에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013060098
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원
연구과제명 양자점유리의 결정화거동 제어 연구
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2013.11.01 ~ 2014.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

산화붕소(B_2O_3), 산화바륨(BaO) 및 이산화티타늄(TiO_2)을 포함하는 붕산염 결정화유리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 붕산염 결정화유리는 몰비율이 산화붕소 110에 대하여 산화바륨 20 내지 40 및 이산화티타늄 10 내지 40인 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리.

청구항 3

제1항 있어서,

상기 붕산염 결정화유리는 산화붕소(B_2O_3) 및 산화바륨(BaO)이 유리 기질을 형성하고, 이산화티타늄이 양자점 형태로 석출되어 유리 기질 내부 및 표면에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 양자점 형태로 석출된 이산화티타늄은 결정형이 아나타제형 및 루타일형 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합인 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화 유리.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 양자점 형태로 석출된 이산화티타늄은 아나타제형과 루타일형이 10 대 0 내지 6 대 4의 몰비율로 혼합된 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화 유리.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 양자점 형태로 석출된 이산화티타늄은 직경이 2 내지 100 ㎚인 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리.

청구항 7

산화붕소(B_2O_3) 또는 산화붕소 전구체; 산화바륨(BaO) 또는 산화바륨 전구체; 및 이산화티타늄(TiO_2)을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 용융시키는 단계;

상기 용융된 혼합물을 냉각시켜 유리를 제조하는 단계; 및

유리 기질 내에 이산화티타늄이 양자점 형태로 분산되어 석출되도록 상기 제조된 유리를 열처리하는 단계;를 포함하는 붕산염 결정화유리의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 혼합물은 몰비율이 산화붕소 또는 산화붕소 전구체 110에 대하여 산화바륨 또는 산화바륨 전구체 20 내지 40 및 이산화티타늄 10 내지 40인 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

산화붕소 전구체는 붕산(H_3BO_3)이며, 산화바륨 전구체는 탄산바륨($BaCO_3$)인 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 열처리는 600 내지 700 ℃에서 10분 내지 180분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 양자점 형태로 석출된 이산화티타늄은 결정형이 아나타제형 및 루타일형 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합인 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 양자점 형태로 석출된 이산화티타늄은 아나타제형과 루타일형이 10 대 0 내지 6 대 4의 몰비율로 혼합된 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 양자점 형태로 석출된 이산화티타늄은 결정형의 직경이 2 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 붕산염 결정화유리의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광촉매 특성과 자외선 차단 효과를 나타내는 결정화유리의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비정질 붕산염 유리 기질 내에 이산화티타늄 양자점이 석출되어 광촉매 효과와 자외선 차단 효과를 나타내는 결정화유리의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] IT, ET, BT 분야에 폭넓게 응용될 수 있는 콜로이드 형태의 반도체 양자점들은 보어반경(Bohrs radius) 이하 크기에서 고유한 에너지 밴드갭과 양자 구속 효과(Quantum Confinement Effect)에 의하여 적외선, 가시광선, 자외선 영역대의 흡발광 특성을 나타내게 된다. 이러한 흡발광 특성을 이용하여 발광 다이오드, 레이저 다이오드, 광센서 등 다양한 광학적 응용이 가능하다. 하지만 이런 콜로이드 형태의 반도체 양자점들은 콜로이드 형태인 특징 때문에 광학소자의 직접적인 구현은 불가능하고 기판 상에 균일한 2차원적인 배열을 통해 소자구현이 가능한 상황이지만 물리적, 화학적 안정성이 낮은 양자점들이 소자 표면에 노출될 경우 소자의 안정성 및 사용 수명이 크게 저하되어 문제점으로 나타나고 있다.

[0003] 한편 이러한 반도체 양자점을 유리 기질 내부에 석출시키는 양자점 결정화 유리(Quantum dot glass-ceramics)는 유리 기질의 광투과도가 높아 그 내부에 석출한 반도체 양자점들의 흡발광 특성을 저해하지 않으며 기계적, 화학적 특성이 우수한 무기질 성분이라 양자점을 보호할 수 있고, 간단한 용융-냉각-열처리(melting-quenching-heating) 과정을 통하여 제조될 수 있다. 또한 제조 공정의 특성상 판상, 박막, 섬유, 벌크 등 다양한 형태로 제조될 수 있고 비정질 유리가 유리 내에 석출된 양자점들의 응집 및 해리를 방지하여 소자구현에 적합하다는 큰 장점이 있다. 하지만 이러한 양자점 결정화 유리에서는 유리 기질을 구성하는 구성 원소들과 양자점으로 석

출시키고자 하는 타겟 물질간의 상호작용으로 인해 타겟 물질의 선택적 석출을 위한 유리 기질과 석출물의 조성 결정이 중요한 부분을 차지한다.

[0004] 현재 양자점 도핑 된 유리에 대한 연구의 경우 대부분이 color filter 및 optical amplifier 응용에 집중되고 있으며, PbSe, PbS, CdSe, CdS 등 chalcogenide계 양자점이 도핑 된 유리에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 이러한 유리의 기질로는 대표적으로 이산화규소(SiO_2), 산화붕소(B_2O_3), 인산(P_2O_5) 등이 있고 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물을 이용해 유리 기질의 점성과 특성을 조절한다.

[0005] 그러나, TiO_2 결정이 내부에 석출된 양자점 유리의 경우 연구개발이 거의 되어 있지 않을 뿐만 아니라, 이러한 양자점 유리에 대한 광촉매 특성 및 자외선 차단 효과에 대한 보고는 전무한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 국제출원 제WO 2005/040058호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 국제출원 제WO 1997/010185호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3. 대한민국 공개특허 제10-1996-0017547호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 유리 기질 내에 이산화티타늄이 양자점 형태로 선택적으로 석출되어 분산됨으로써 광촉매 효과와 자외선 차단효과를 가지는 붕산염 결정화유리를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 붕산염 결정화 유리를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 산화붕소(B_2O_3), 산화바륨(BaO) 및 이산화티타늄(TiO_2)을 포함하는 붕산염 결정화유리를 제공한다.

[0010] 본 발명에 의하면, 상기 붕산염 결정화유리는 몰비율이 산화붕소 110에 대하여 산화바륨 20 내지 40 및 이산화티타늄 10 내지 40일 수 있다.

[0011] 본 발명에 의하면, 상기 붕산염 결정화유리는 산화붕소(B_2O_3) 및 산화바륨(BaO)이 유리 기질을 형성하고, 이산화티타늄이 양자점 형태로 석출(결정화)되어 상기 산화붕소 및 산화바륨으로 이루어진 유리 기질 내부 및 표면에 분산되어 있을 수 있다.

[0012] 상기 양자점 형태로 석출된 이산화티타늄은 결정형이 아나타제형 및 루타일형 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합일 수 있으며,

[0013] 바람직하게는 아나타제형 또는 아나타제형과 루타일형이 10 대 0 내지 6 대 4의 몰비율로 혼합된 것 일 수 있고, 상기 결정의 크기는 직경이 2 내지 100 nm일 수 있다.

[0014] 한편 상기 붕산염 결정화유리는 산화붕소(B_2O_3) 또는 산화붕소 전구체; 산화바륨(BaO) 또는 산화바륨 전구체; 및 이산화티타늄(TiO_2)을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 용융시키는 단계; 상기 용융된 혼합물을 냉각시켜 유리를 제조하는 단계; 및 유리 기질 내에 이산화티타늄이 양자점 형태로 분산되어 석출되도록 상기 제조된 유리를 열처리하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 제조될 수 있다.

[0015] 본 발명에 의하면, 산화붕소 전구체는 붕산(H_3BO_3)일 수 있으며, 산화바륨 전구체는 탄산바륨($BaCO_3$)일 수 있다.

[0016] 상기 열처리는 600 내지 700 ℃에서 10분 내지 180분 동안 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 붕산염 결정화유리는 붕산염 유리 기질 내에 이산화티타늄 만을 양자점 형태로 선택적으로 석출할 수 있어, 유리의 투명성을 유지하면서도 광촉매 효과와 자외선 차단효과를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화티타늄 양자점이 석출된 붕산염 유리의 제조바업에 대한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 붕산염 유리의 열처리 전과 열처리 후의 유리 투명도를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화티타늄 양자점이 석출된 붕산염 유리의 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화티타늄 양자점이 석출된 분산염 유리의 HRTEM(고해상도 전자투과현미경, High Resolution Transmission Electron Microscopy)의 이미지 및 그에 따른 FFT((Fast Fourier Transform) 패턴을 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 광촉매 효과를 이용하여 메틸렌블루(methylene blue) 수용액의 UV-Visible 흡광도 변화를 측정한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 시간에 따른 메틸렌블루 흡광도 수치 변화를 정규화하여 분율로 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화티타늄 양자점이 석출된 분산염 유리의 자외선 차단 효과를 확인하기 위하여 900-200 nm 영역의 빛 투과율을 UV-Visible spectroscopy를 이용해 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 비정질 유리가 형성되기 위해서는 모태가 되는 이산화규소, 산화붕소 또는 인산과 같은 유리 형성 인자와 필요에 따라 산화알루미늄, 산화아연, 산화나트륨, 산화칼슘과 같은 금속산화물을 첨가하여 유리 기질의 특성을 조절할 수 있다. 특히, 세 가지 이상의 물질을 넣게 되는 경우에는 비정질 유리를 형성하기 위한 조성비가 매우 중요한데, 첨가되는 물질의 종류에 따라 조성비가 크게 달라질 수 있다. 특정 조성비를 벗어나게 되면 유리가 형성이 되지 못하고 결정화된 세라믹 등이 형성될 수 있어. 상기 조성비를 찾는 것이 매우 중요한 과제이다.

[0020] 이산화규소를 기질로 하는 유리의 경우에는 변경인자(modifier)인 알칼리 금속산화물과 알칼리 토금속 산화물을 이용하여 점성과 특성을 일정부분 선형적으로 조절 할 수 있고, 특정 산화물이 추가될 시 어떤 특성을 나타냈는지 다양한 연구가 이루어진 반면, 붕산염 유리 같은 경우에는 선형적인 조성변화에 따라 유리의 특성이 불규칙적으로 변하는 특성을 나타내어 상기 불규칙성을 해석하기 위한 다양한 노력들이 이루어지고 있다. 본 발명의 발명자들은 산화붕소를 기질로 하며 광촉매 특성 및 자외선 차단 특성을 가지는 비정질 유리를 제조하는 방법에 관하여 예의 노력한 끝에 본 발명을 완성하게 되었다.

[0021] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명에 따른 붕산염 결정화 유리는 산화붕소(B_2O_3), 산화바륨(BaO) 및 이산화티타늄(TiO_2)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명에 의하면, 상기 붕산염 결정화 유리는 몰비율이 산화붕소 110에 대하여 산화바륨 20 내지 40 및 이산화티타늄 10 내지 40일 수 있다.

[0024] 본 발명에 의하면 상기 산화붕소 및 산화바륨은 각각 산화붕소 전구체 및 산화바륨 전구체를 이용하여 얻어질 수도 있는데, 상기 산화붕소 전구체는 예를 들어 붕산(H_3BO_3)일 수 있고, 산화바륨 전구체는 탄산바륨($BaCO_3$)일 수 있다.

[0025] 이때, 붕산은 용융과정에서 가수분해를 통하여 산화붕소 형태로 유리 기저로 사용되어 평상구조의 붕산염 유리를 형성시킬 수 있고, 상기 탄산바륨은 이산화탄소와 산화바륨의 형태로 분해되어 유리의 점성과 특성을 조절할 수 있어 이용될 수 있다.

[0026] 본 발명에 의하면, 상기 산화붕소와 산화바륨은 유리 기질을 형성하며, 상기 이산화티타늄은 양자점 형태로 석

출(결정화)되어 산화붕소 및 산화바륨으로 이루어진 유리 기질 내부 및 표면에 분산되는 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 산화붕소에 대하여 산화바륨의 몰비율이 상기 범위 미만이면, 이산화티타늄이 석출되기 어려우며, 상기 범위를 초과하면 유리의 투명성을 잃으며, 유리의 강도가 약해질 수 있다. 또한, 이산화티타늄의 함량이 상기 범위 미만이면, 이산화티타늄의 석출이 일어나지 않거나 석출양이 너무 적어 광촉매 효과 또는 자외선 차단 효과가 미미하며, 상기 범위를 초과하면, 유리기질 내에서 이산화티타늄이 선택적으로 석출되지 못하고 붕산 또는 산화바륨과 결합되어 새로운 상이 형성될 수 있다.

[0028] 본 발명에 의하면, 상기 붕산염 결정화유리는 특히, 산화붕소 대 산화바륨의 몰비가 110 대 32 내지 37일 때 유리의 강도가 우수하면서, 이산화티타늄 양자점의 석출이 용이한 것을 확인하였다.

[0029] 본 발명에 의하면, 상기 양자점 형태로 석출된 이산화티타늄(이하, 이산화티타늄 양자점이라 한다)은 결정형이 아나타제형(anatase) 및 루타일형(Rutile) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합일 수 있다.

[0030] 이산화티타늄 결정형이 아나타제형인 경우에는 밴드갭이 3.2 eV여서 387.5nm 이하의 파장을 갖는 자외선을 차단할 수 있어, 근적외선(UVa) 일부와 원자외선(UVb) 영역을 차단하는 효과를 가질 수 있다. 한편 이산화티타늄 결정형이 루타일형인 경우에는 밴드갭이 3.0 eV이므로, 4.13.3 nm 이하의 파장을 갖는 자외선을 차단할 수 있어 자외선 전 영역을 모두 차단하는 효과를 가질 수 있다. 그러나, 이산화티타늄 결정형이 루타일형으로만 이루어진 경우에는 굴절율이 너무 커 빛이 산란됨으로 유리의 투명성이 낮아진다는 단점이 있다.

[0031] 따라서, 유리의 투명성을 잃지 않으면서도 자외선 차단 효과를 가지기 위해서는 상기 결정형은 아나타제형 또는 아나타제형과 루타일형의 혼합인 것이 바람직하며, 구체적으로 아나타제형과 루타일형이 10 대 0 내지 6 대 4의 몰비율로 혼합된 것일 수 있다. 특히, 아나타제형과 루타일형이 7:3의 비율로 혼합된 경우 광촉매 효과가 최대치를 나타내는 것을 확인하였다.

[0032] 본 발명에 의하면 상기 이산화티타늄 양자점은 크기는 직경이 2 내지 100 nm일 수 있는데, 상기 이산화티타늄 양자점은 비정질 유리 기질 내에서 이산화티타늄의 확산을 통해 양자점을 형성하며 석출되는 것으로, 열처리를 통해 양자점이 성장하여 크기가 커지게 되는데, 크기가 커질수록 양자점과 비정질 유리 기질의 상화작용이 커져 100 nm가 넘는 양자점이 생기기 어려울 뿐더러, 한정된 이산화티타늄 조성에서 이산화티타늄 양자점의 크기가 커지면, 양자점의 밀도는 낮아지게 되므로 자외선 차단 효과 또는 광촉매 효과가 오히려 감소될 수 있어서 바람직하지 않다.

[0033] 한편, 상기 붕산염 결정화 유리는 산화붕소(B_2O_3) 또는 산화붕소 전구체; 산화바륨(BaO) 또는 산화바륨 전구체; 및 이산화티타늄(TiO_2)을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 용융시키는 단계; 상기 용융된 혼합물을 냉각시켜 유리를 제조하는 단계; 및 유리 기질 내에 이산화티타늄이 양자점 형태로 분산되어 석출되도록 상기 제조된 유리를 열처리하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 제조될 수 있다.

[0034] 상기 산화붕소 전구체는 붕산(H_3BO_3)일 수 있고, 산화바륨 전구체는 탄산바륨($BaCO_3$)일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본 발명에 의하면, 상기 산화붕소(B_2O_3) 또는 산화붕소 전구체; 산화바륨(BaO) 또는 산화바륨 전구체; 및 이산화티타늄(TiO_2)을 혼합물은 몰비율이 산화붕소 또는 산화붕소 전구체 110에 대하여 산화바륨 또는 산화바륨 전구체 20 내지 40 및 이산화티타늄 10 내지 40일 수 있다.

[0036] 상기 산화붕소에 대하여 산화바륨의 몰비율이 상기 범위 미만이면, 이산화티타늄이 석출되기 어려우며, 상기 범위를 초과하면 유리의 투명성을 잃으며, 유리의 강도가 약해질 수 있다. 또한, 이산화티타늄의 함량이 상기 범위 미만이면, 이산화티타늄의 석출이 일어나지 않거나 석출양이 너무 적어 광촉매 효과 또는 자외선 차단 효과가 미미하며, 상기 범위를 초과하면, 유리기질 내에서 이산화티타늄이 선택적으로 석출되지 못하고 붕산 또는 산화바륨과 결합되어 새로운 상이 형성될 수 있다.

[0037] 상기 혼합물의 용융은 1300 내지 1600 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 가열하여 이루어질 수 있다. 상기 용융은 일반적으로 유리를 용융시키는 용기 또는 장치를 통해 이루어질 수 있다. 이때, 승온 온도는 분당 10 내지 20 ℃를 유지하는 것이 바람직하다.

[0038] 다음으로, 상기 용융된 혼합물의 냉각은 상온에서 급냉시키는 것이 바람직한데, 이때, 용융된 혼합물이 냉각과정에서 과냉각 액체상태를 지니게 되므로, 원하는 형상으로 제조가 가능하다. 상기 급냉 시키는 방법은 통상적

인 유리 제조 방법이면 제한이 없으며, 예를 들어 용융된 혼합물을 황동판에 부어 상온에서 급냉시키는 것일 수 있다.

[0039] 다음으로, 상기 제조된 유리의 열처리는 600 내지 700 ℃에서 10분 내지 180분 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 600 내지 700 ℃로 예열된 장치에 제조된 유리를 넣고 10분 내지 180분 동안 열처리하는 것일 수 있다.

[0040] 열처리 온도가 상기 범위 미만이면 이산화티타늄 양자점이 석출되기 어렵고, 상기 범위를 초과하면, 유리가 녹을 수 있다. 또한 열처리 시간이 상기 범위 미만이면 양자점이 석출되지 않거나 석출된 양자점의 크기와 석출양이 너무 작아 광촉매 효과 및 자외선 차단 효과를 기대하기 어려우며, 상기 범위를 초과하면 석출된 양자점의 크기가 너무 커서 광촉매 효과 및 자외선 차단 효과가 오히려 감소될 수 있고, 석출된 양자점의 결정형이 루타일형의 비율이 높아져 제조된 유리의 투명도가 낮아질 수 있어 바람직하지 않다.

[0041] 특히, 상기 열처리 시, 열처리 온도와 시간을 조절하여 석출된 이산화티타늄 양자점의 결정형의 비율을 조절할 수 있으며, 상기 결정형의 혼합비율은 앞에서 제시한 바와 같다.

[0042] 종래 기술에 따라, 유리의 표면에 이산화티타늄 양자점을 도포하여 코팅층을 형성하는 경우에는 외부의 충격이나 환경적인 요인에 의해 이산화티타늄 양자점 코팅층이 벗겨질 가능성이 높으며, 이를 방지하기 위해서는 새로운 보호층으로 이산화티타늄 양자점 코팅층을 보호해야 하는 하므로, 제조공정이 길어진다는 문제점이 있다. 반면, 발명에 따른 붕산염 결정화 유리는 이산화티타늄 양자점이 산화붕소 및 산화바륨으로 이루어진 유리 기질 내부 및 표면에 분산되어 있는 것으로 유리 기질이 양자점을 보호하기 때문에 수명이 반 영구적이며 간단한 방법으로 제조가 용이하다. 또한, 열처리 온도와 시간을 조절함으로써 이산화티타늄 양자점의 크기, 석출 밀도를 손쉽게 조절할 수 있어, 유리의 사용처와 소비자의 요구에 따라 자외선 차단 효과 및 광촉매 효과의 정도 조절이 용이하다.

[0043] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0044] **실시예**

[0045] **실시예 1.**

[0046] 붕산(H_3BO_3), 탄산바륨($BaCO_3$) 및 이산화티타늄(TiO_2)의 몰비율이 110:35:20이 되도록 혼합물을 제조하였다.

[0047] 제조된 혼합물을 직경 5 cm 및 높이 5cm의 원통형 백금 도가니에 넣고, 전기로에서 1350 ℃까지 분당 10 ℃의 속도로 승온한 뒤, 1350 ℃에서 1시간 동안 유지시켜 용융물을 제조하였다. 제조된 용융물을 황동판에 부어 상온에서 급냉각시켜 비정질의 붕산염 유리를 제조하였다.

[0048] 제조된 비정질의 붕산염 유리를 전기로에서 650 ℃로 30분 동안 열처리하여 이산화티타늄 양자점을 석출시켰다.

[0049] 도 2(a)에 나타낸 바와 같이, 제조된 유리는 투명도를 나타내었으며, 도 2(b)에 나타낸 바와 같이, 열처리를 통해 이산화티타늄 양자점이 석출된 후에도 이산화티타늄 양자점으로 인하여 색상은 노란빛을 보였지만, 투명성은 유지되는 것을 확인하였다.

[0050] **실시예 2.**

[0051] 붕산(H_3BO_3), 탄산바륨($BaCO_3$) 및 이산화티타늄(TiO_2)의 몰비율을 110:35:25으로 조성한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법으로 붕산염 결정화유리를 제조하였다.

[0052] **실시예 3.**

[0053] 붕산(H_3BO_3), 탄산바륨($BaCO_3$) 및 이산화티타늄(TiO_2)의 몰비율을 110:35:30으로 조성한 것을 제외하고는 실시예

1의 방법으로 붕산염 결정화유리를 제조하였다.

[0054] 비교예 1.

[0055] 실시예 1의 방법으로 붕산염 결정화유리를 제조하되, 열처리를 과정을 수행하지 않아 이산화티타늄 양자점을 형성시키지 않았다.

[0056] 비교예 2.

[0057] 붕산(H_3BO_3), 탄산바륨($BaCO_3$) 및 이산화티타늄(TiO_2)의 몰비율을 110:35:5로 조성한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법으로 붕산염 결정화유리를 제조하였다. 그러나, 이산화티타늄 양자점이 생성되지 않았다.

[0058] 비교예 3.

[0059] 붕산(H_3BO_3), 탄산바륨($BaCO_3$) 및 이산화티타늄(TiO_2)의 몰비율을 110:35:50로 조성한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법으로 붕산염 결정화유리를 제조하였다. 그러나 이산화티타늄 양자점의 독립적인 석출이 이루어지지 못하고, 산화붕소 또는 산화바륨과 결합된 형태가 같이 생성되었다. 또한, 제조된 유리의 투명도도 좋지 않았다.

[0060] **시험예 1. 붕산염 결정화 유리 및 이산화티타늄 양자점 석출 분석**

[0061] 가. X-선 회절 분석

[0062] X-선 회절분석기기(Rigaku D/MAX-2500/PC Tokyo, Japan)를 이용하여 실시예 1 내지 3에서 제조한 붕산염 유리 내에 석출된 이산화티타늄 양자점의 상을 확인하였으며, 이를 하기 도 3에 나타내었다.

[0063] 실시예 1 내지 3은 모두 이산화티타늄이 결정상으로 석출되었다. 구체적으로 실시예 1의 경우 아나타제형과 루타일형이 함께 석출되었으며, 실시예 2 및 3의 경우 아나타제형만 석출된 것을 확인하였다.

[0064] 나. FFT pattern 분석

[0065] 붕산염 유리 내부에 석출된 이산화티타늄 상을 확인하기 위해 실시예 2의 붕산염 결정화 유리를 HRTEM(FEI Tecnai G2 F30, 300 kV) 이미지 및 FFT pattern을 측정하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0066] 도 4a 및 4b를 참조로 하면, 유리 기질 내에 이산화티타늄 양자점이 석출되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 도 4c를 통해 유리 기질 내에 결정화되어 석출된 이산화티타늄 양자점의 프린지 이미지를 확인할 수 있다. 또한, 도 4c를 참고로 하면, 석출된 이산화티타늄 양자점이 아나타제형인 것을 확인할 수 있다.

[0067] **시험예 2. 광촉매 특성**

[0068] 광촉매는 광원을 이용하여 화학반응을 촉진시키는 물질을 의미한다. 반도체와 같은 물질을 포함하고 있으며, 생물에는 색소, 엽록소 등이 포함된다. 반도체인 이산화티타늄의 광촉매 효과는 1967년에 증명된 후로 환경문제 해결에 도움이 되는 기초 기술로 실용화되기 시작했다. 이러한 광촉매 효과를 확인하기 위한 하나의 방법으로 메틸렌블루(methylene blue)용액을 사용하는 방법을 많이 사용된다. 메틸렌 블루의 화학식은($C_{16}H_{18}N_3SC_l$)로, 수용액 상에서 푸른색을 띈다. 이 메틸렌블루는 이산화티타늄과 같은 광촉매와 광원에 의하여 리우코메틸렌블루(Leucomethylene blue)로 환원되는데, 이 물질은 수용액 상에서 무색이다. 이 반응을 이용하여 광촉매 효과를 확인하는데, 메틸렌 수용액에 광촉매 물질을 파우더 상태로 첨가하여 빛을 쬐어준 시간에 따른 665 nm의 메틸렌 블루의 흡광도 변화를 측정하여 광촉매 물질의 광촉매 효과를 확인할 수 있다.

[0069] 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 붕산염 결정화유리를 분쇄하여 파우더를 제조하였다. 0.1 mmol의 메틸

렌블루 수용액에 상기 파우더 1g을 넣고, 제논 램프 광원을 이용하여 광원에서 10 cm 떨어진 위치에서 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 분 동안 광원에 노출시킨 뒤, 각각의 시간에 따른 메틸렌블루의 흡광도를 665 nm에서 측정하여 흡광도 변화를 분석하였으며, 이를 통해 광촉매 현상을 확인하였다. UV-Visible spectroscopy를 이용해 각 시간에 따른 메틸렌블루 수용액의 흡광도를 900-200 nm 까지 측정하여 665 nm의 피크의 감소되는 정도를 측정하여 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0070] 도 5에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 붕산염 유리는 광원에 노출된 시간에 따른 메틸렌블루 수용액의 665 nm에서의 피크의 위치를 비교해보면 노출된 시간이 늘어날수록 흡광도가 점점 낮아지다가, 100분과 120분은 더 이상 흡광도에 감소가 나타나질 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 광원에 노출되고 10분 이상이 지나면, 붕산염 유리에 석출된 이산화티타늄이 메틸렌블루를 환원시키는 광촉매 역할을 하는 것을 의미한다.

[0071] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 메틸렌블루의 분해도이다. 실시예 1의 붕산염 유리는 시간의 흐름에 따라 광촉매 효과가 확연히 증가되었으나, 비교예 1 및 2는 광촉매 효과가 거의 없거나 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0072] 시험예 3. 자외선 차단 효과

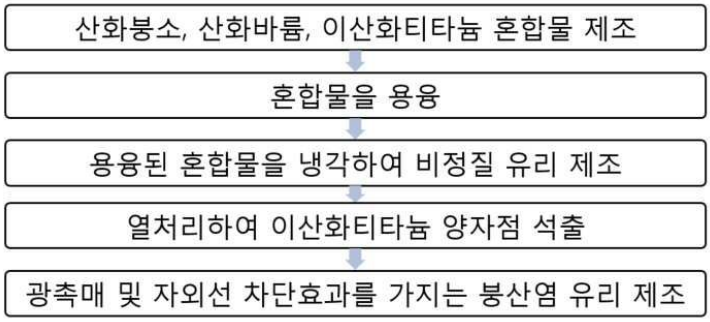
[0073] 이산화티타늄은 전도대(conduction band)와 가전자대(valence band)의 에너지 차이인 띠 간격(band gap)이 3.0 내지 3.2 eV의 범위를 갖는데 외부에서 이 이상의 에너지를 빛, 전기 등으로 가해주게 되면 가전자대에 있던 전자들이 해당 에너지를 받아 전도대로 올라가면서 에너지를 흡수한다. 여기서 3.0 eV 이상의 에너지는 413 nm 이하의 파장을 갖는 근자외선 이상의 영역의 빛이 가지는 에너지에 해당되는데, 이는 곧 이산화티타늄은 자외선 영역의 빛을 흡수한다는 것을 의미함으로 상기 이산화티타늄이 양자점 형태로 석출되어 유리 기질 내에 분산되어 있는 붕산염 결정화유리는 자외선 영역의 빛을 투과시키지 않고 차단하는 특징을 나타낼 수 있다.

[0074] 붕산염 유리 기질 내부에 석출된 이산화티타늄 양자점의 자외선 차단효과를 확인하기 위하여 실시예 1 및 비교예 1에 따른 붕산염 유리를 각각 UV-Visible spectroscopy를 이용하여 900-200 nm까지 투과도를 측정하여 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0075] 비교예 1의 유리는 자외선 영역과 가시광선 영역을 포함하는 900-400 nm 영역까지 70% 이상의 높은 투과율을 보이다가 350 nm까지 투과율이 급격히 떨어져 350 nm 이하의 원자외선 영역의 단파장에서는 투과율이 0%를 나타낸다. 반면, 실시예 1의 붕산염 유리의 투과율은 540 nm부터 지속적으로 감소하여 400 nm에서 12%의 낮은 투과율을 보이는데, 이는 이산화티타늄 양자점이 석출되어 Anatase상과 Rutile 상이 공존하고, 석출된 양자점의 굴절율 차이에 따른 산란이 함께 나타나서 가시광선과 가까운 근적외선 영역까지의 자외선을 상당부분 차단하는 것에 기인한다.

도면

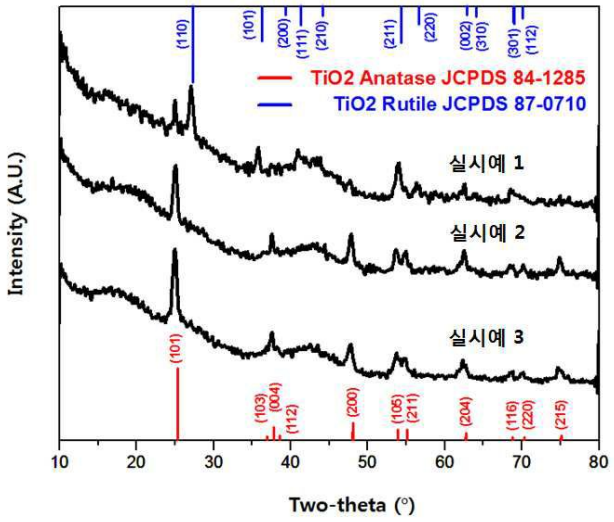
도면1



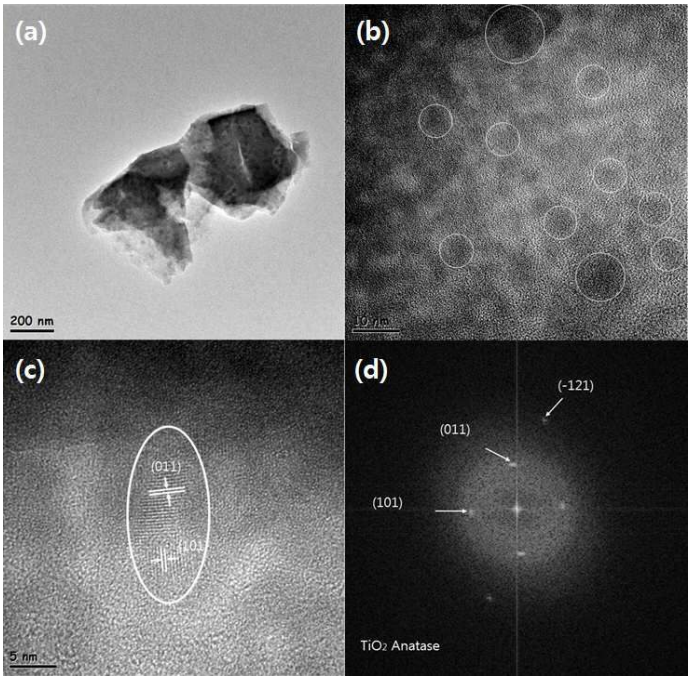
도면2


(a) 열처리 전
KOREA
UNIVERSITY
(b) 열처리 후
KOREA
UNIVERSITY

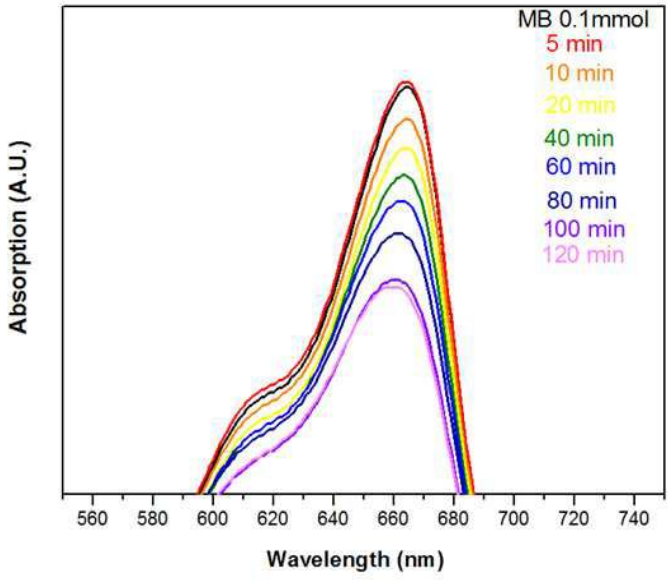
도면3


(110)
(101)
(200)
(111)
(210)
(211)
(220)
(002)
(310)
(301)
(112)
TiO2 Anatase JCPDS 84-1285
TiO2 Rutile JCPDS 87-0710
실시예 1
실시예 2
실시예 3
(101)
(103)
(004)
(112)
(200)
(105)
(211)
(204)
(116)
(220)
(215)
Intensity (A.U.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Two-theta (°)

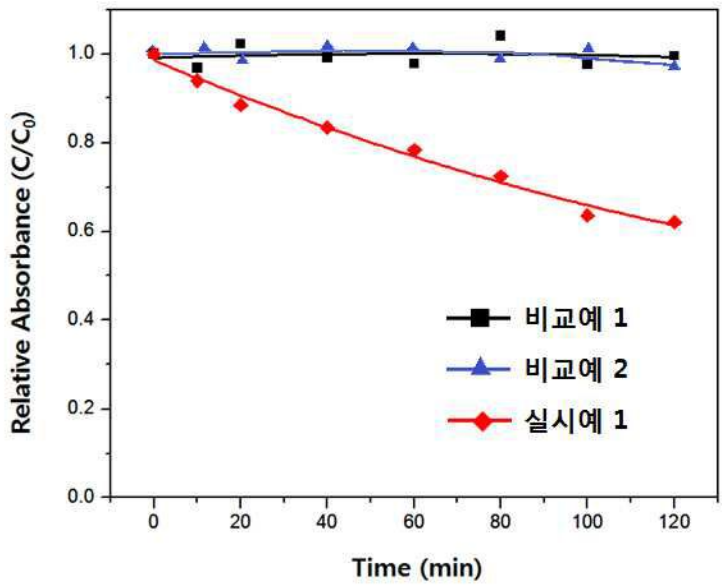
도면4


(a)
200 nm
(b)
10 nm
(c)
(011)
(101)
5 nm
(d)
(-121)
(011)
(101)
TiO2 Anatase

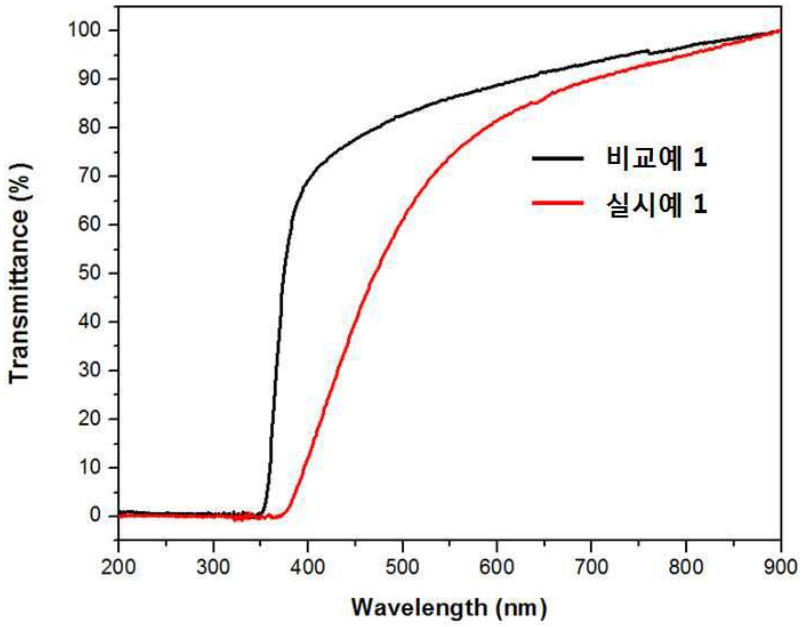
도면5


MB 0.1mmol
5 min
10 min
20 min
40 min
60 min
80 min
100 min
120 min
Absorption (A.U.)
560
580
600
620
640
660
680
700
720
740
Wavelength (nm)

도면6


Relative Absorbance (C/C0)
Time (min)
비교예 1
비교예 2
실시예 1

도면7


Transmittance (%)
Wavelength (nm)
비교예 1
실시예 1