

형광성 Willemite 의 수열, 습식 및 고상 합성에 관한 연구

이경희·이병하·남경호·이재영

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 11월 7일 접수)

The Study on the Preparation of Fluorescence Willemite Powders by Hydrothermal, Wet and Solid State Reaction

K.H. Lee, B.H. Lee, K.H. Nam and J.Y. Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng., Myung Ji Univ

(Received November 7, 1990)

요 약

일반 고상합성에 의하여 생성된 분말은 분쇄 공정상에서 입자표면에 손상을 입어 mechanochemical 효과에 의한 비정질화 현상을 동반하기 쉽고 또한 분쇄중에 불순물 혼입의 영향을 받기 쉽기 때문에 이로 인한 발광효율 저하의 원인이 된다.

본 연구의 목적은 이와같은 점을 개선하는 데 목적을 두고 습식 및 수열합성법에 의한 Mn doped willemite 의 합성법을 행함으로 분쇄 공정을 거치지 않고 고순도 미립의 입자를 만드는 데 그 목적이 있다.

willemite 의 합성은 SiO_2 및 ZnO 와 MnO 를 출발 원료로 하여 2N KOH 용액중에서 220°C , 10시간 수열합성 하였을 때 단상의 $\text{Zn}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{SiO}_4$ willemite 의 합성이 가능하였다. 생성물은 침상에 가까운 외형을 하고 있다.

ABSTRACT

Willemite powders which have been prepared by solid state reaction were easy to intermixed impurities, and particle surfaces were damaged in the progress of crushing.

The above defects were easy to accompany non-crystallization for mechanochemical effects and luminescence efficiency was deteriorated.

The goal of this study improve each of defects, and synthesize high purity and fine Mn doped willemite powders by wet and hydrothermal methods without crushing progress.

It has been experimentally verified that the single phase $\text{Zn}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{SiO}_4$ willemite powders which prepared by hydrothermal syntheses is at 220°C for 10 hours in 2N KOH solution. The products are like needle and composition is the same with starting composition.

1. 서 론

일반적인 무기결정 발광체를 보면 그 구성이 모체와 부활제로서 구성되어 있다. 칼라 형광램프나 오실로스코프의 형광재료 등으로 사용되는 규산이연 형광체는 α -Zn₂SiO₄(willemite)가 모체로 되어 있으며 부활제로는 Mn²⁺를, 그리고 잔광제로는 As를 사용하는 것으로 α -Zn₂SiO₄, Mn, As 형광체이다 Mn doped willemite의 경우 254nm 수준의 자외선이나 전자선에 의하여 자극되면 Zn²⁺의 위치에 치환되어 들어가 있는 Mn²⁺의 천이에 의하여 녹색 발광을 일으키게 된다.¹⁻³⁾ 한편 As는 Si 위치에 치환되며 As 트랩이 생기며 이 트랩으로부터 방출된 캐리어가 Mn²⁺에 포획되어 잔광을 만들게 된다.

Mn doped willemite 형광체의 특색은 발광색의 체도가 높고 잔광시간이 길며 열화가 적다는 특징을 가지고 있으나 단점의 하나는 일반 TV 수상관의 건류밀도에서는 발광 효율이 약간 떨어진다는 약점을 가지고 있다.^{4,5)} 일반 형광체의 발광효율은 대체로 그 제조 공정에 있어서 형광분말의 분쇄 공정과 깊은 관계가 있다.^{6,7)} 즉 일반 고상반응법에 의하여 생산된 분말은 분쇄 공정상에서 인자포면에 손상을 입어 메카노케미칼 효과에 의한 비정질화 현상을 동반하기 쉽고 또한 분쇄중에 불순물 혼입의 영향을 받기 쉽기 때문에 이로 인한 발광효율 저하의 원인이 된다.

본 연구의 목적은 이와 같은 점을 개선하는 데 목적을 두고 습식 및 수열합성법에 의한 Mn doped willemite의 합성을 행함으로 분쇄 공정을 거치지 않고 고순도 미립의 입자를 만드는 데 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

출발물질로는 SiO₂는 일본 관동화학의 특급 시약을 용입도를 조절하여 평균입경을 1.5 μ m-2.5 μ m로 하였으며 그 순도는 99% 이상이다. 또한 ZnO 및 MnO는 특급시약으로 99% 이상이었으며 평균입경은 0.5 μ m이었다 SiO₂의 분쇄는 철분을 사용하여 밀링한 후 왕수로 철분을 제거하기 위하여 씻어내고 충분히 세척한 후 입도분포를 좁게 하기 위하여 1.5 μ m를 정계로 분급하여 사용하였다. 분급된 SiO₂는 크리프론 흡착에 의한 비표면적을 측정하였다. 그 결과에 의하면 1.86m²/g을 나타내고 있다. 한편 sol-gel 법에 의한 합성 시에는 wako pure chemical 계의

ZnCl₂, MnCl₂와 Si(OC₂H₅)₄를 사용하였다.

2.2. 실험장치

Autoclave 실험장치는 Fig.1과 같으며 내용적 1500ml 스테인레스스틸 고압용기를 사용하였으며 그 내부는 teflon-coating 이 되어있는 교반봉을 magnetic sealing 으로 하여 설치하여 교반하며 반응시켰다. autoclave 는 승온도중 약 2기압 부근에서 리크시커 내부의 공기를 완전히 축출하고 다시 승온하여 소정의 온도까지 올려 주었다. 압력 하강을 약 1기압 까지 한 후 리크시커 상압으로 하였다.

2.3. 수열합성

입도가 균일한 SiO₂와 ZnO 및 MnO를 사용하여 Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO₄가 되도록 배합한 후 용매속에 분산시켰다. 용매로는 0.5N, 2N KOH 수용액을 사용하였으며 용질농도는 10wt%로 하였다. 반응조건은 220 $^{\circ}$ C에서 10시간으로 하였으며 교반은 50RPM, 승온속도는 5 $^{\circ}$ C/min으로 하였다. 반응 생성물은 110 $^{\circ}$ C에서 48시간 건조 후 XRD, SEM 및 자외선 조사(파장 254nm)로 형광유무를 알아보고 있다. 수열합성 순서를 도표로 표시하면 Fig.2와 같다

2.4. sol-gel 법에 의한 합성

C₂H₅OH 에 희석시킨 TEOS 를 magnetic stirrer 위에 설치된 3구 flask 에 넣고 TEOS 에 mole 비로 2배가 되는 증류수를 첨가한 후 60 $^{\circ}$ C에서 2시간 유지시켰다. 여기에 ZnCl₂를 NH₄OH 에 넣어 만든 Mn 첨가 Zn(OH)₂ 침전물을 넣고 혼합 gel 을 만들었다. 이 gel 은 밀폐된 상태

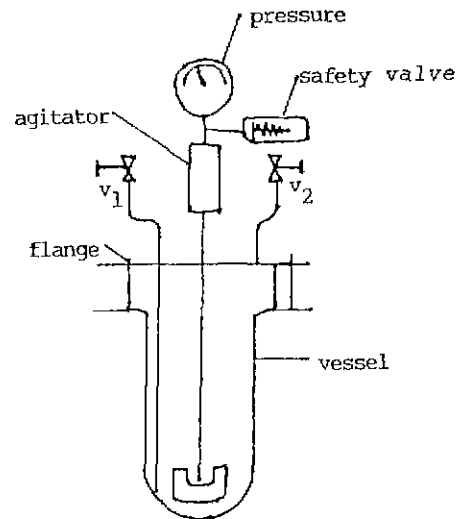


Fig.1. Schematic diagram of 1.5 liter autoclave used for hydrothermal synthesis

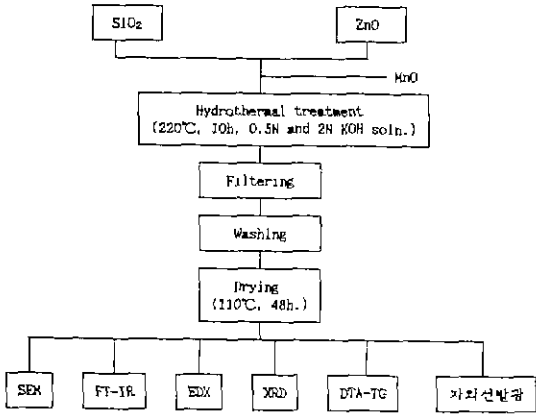


Fig.2. Flow chart for preparation of willemite powders by hydrothermal synthesis.

로 60°C항온 속에서 48시간 유지시켜 gel을 숙성 시켰다. 숙성된 gel은 건조하여 1200°C 공기중에서 3시간 하소하였다.

2.5. 고상합성법에 의한 합성

출발물질인 SiO₂, ZnO 에 이론조성량의 MnO 를 첨가시켜 유발을 사용하여 에탄올에 분산시켜 약 3시간 정도 습식 혼합하였다. 완전 혼합이 끝난 상태에서 소량의 PVA 를 사용하여 직경 1cm, 높이 2cm 인 금형 몰드에 넣어 60 kg/cm²의 압력으로 성형하여 최종 시편의 크기는 직경 1 cm, 높이 0.8cm 정도가 되도록 하였다. 이렇게 얻어진 시편을 가마에 넣고 승온속도 10°C/min으로 하여 1250-1350°C에서 5시간 동안 소결시켜 그것을 재분쇄하여 동일한 방법의 반복소결을 3번 한 후 분쇄하여 시료로 하였다.

2.6. XRD, EDX 및 FT-IR 분석

첨가된 MnO 의 치환량은 에너지 분산형 X-선 분석장치에 의하여 생성물의 MnO 함량을 측정 하였다. 한편 생성물은 FT-IR 및 DTA-TG 분석을 함께 행하여 생성물의 특징을 조사하였다. XRD 분석에서 분말 X-선 회절은 동경 이학 제품으로 X-선원은 CuK α 로 하고 전압 40kv, 전류 30mA, 주사속도 1/4, 차트속도 20/min, 사점수 5s로 하였다. IR 분석은 H₂O 의 혼입을 막기 위하여 흡습성 KBr 을 사용하지 않고 직접 분체 확산 빈사장치가 달린 리코데사의 fourier-transform infrared, FT-IR(60SX) 을 사용하였다. 한편 시료의 photoluminescence 에 기인하는 형광의 유무는 등경 광학기계 제품 형광 검사등 (FI-31 S)을 사용하였다.

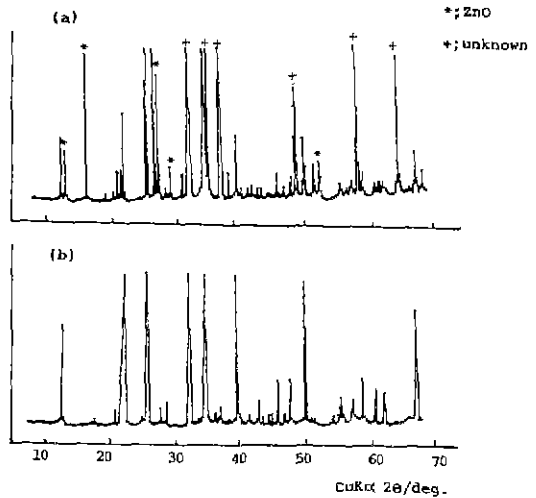


Fig.3. X-ray patterns of willemite powders synthesized hydrothermally in 0.5N KOH (a) and 2N KOH, (b) solutions at 220°C for 10h.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. X-선 회절 분석 결과

수열합성 생성물의 X-선 회절 결과를 Fig.3에 나타낸다. Fig.3에 의하면 Fig.3(a), 즉 용매의 KOH 를 0.5N 로 하여 220°C에서 10시간 반응 시키면 출발물질 중의 SiO₂는 모두 반응하여 Willemite 를 생성하고 있으나 그와 반대로 ZnO 의 반응은 매우 늦어서 미반응 ZnO 가 다량 남아 있음을 알 수 있다. 한편 부산물로서 미확인 화합물의 생성을 볼 수 있었다. Fig.3(b), 즉 용매를 2N KOH 를 사용하여 220°C에서 10시간 반응시킨 결과는 미반응 ZnO 도 볼 수 없었으며 모든 출발물질이 모두 반응하여 단상인 willemite 가 생성되었다. 이것은 KOH 의 농도에 따라 ZnO 의 반응속도가 빨라진 것과 동시에 willemite 합성이 추진됨을 설명해주는 것이다.

고상반응에 의하여 1250°C 및 1300°C에서 얻어진 생성물의 XRD 결과는 Fig.4에 나타낸다. Fig.4에 의하면 1250°C에서는 미반응 ZnO 가 다량 존재하여 반응이 완결하지 않았음을 보여주고 있으며 1300°C에서의 반응 생성물은 거의 모든 ZnO 의 반응이 끝나 단상의 willemite 의 생성이 완결되었음을 알 수 있다.

한편 sol-gel 법에 의하여 형성된 생성물의 XRD 결과를 Fig.5에 나타낸다. 대체로 반응이 상당히 빨리 그리고 쉽

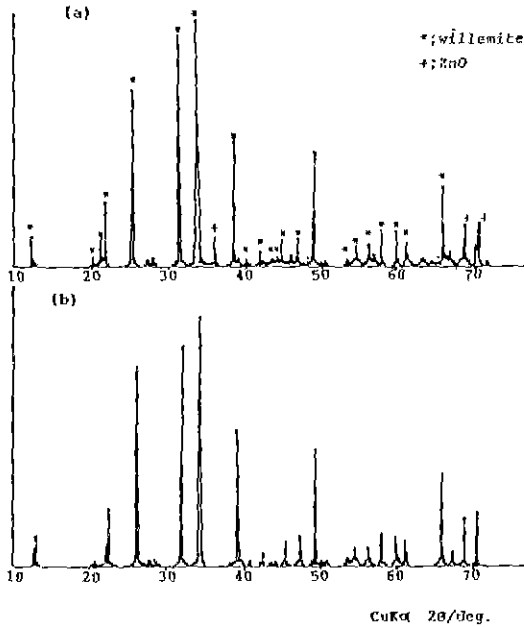


Fig. 4. X-ray patterns of willemite powders prepared by solid state reaction (a) reacted third at 1250°C for 5h., (b) reacted third at 1300°C for 5h.

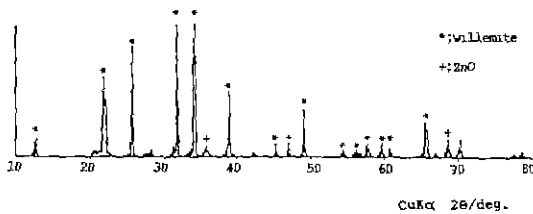


Fig. 5. X-ray patterns of willemite powders prepared by sol-gel process.

게 이루어지리라고 기대하였으나 gel을 1200°C에서 3시간 처리한 후에도 미반응 ZnO 피크가 많이 남아 있음을 알 수 있다. 이는 SiO₂-ZnO 계의 sol-gel 반응에서는 단일 혼합 gel에서의 Zn(OH)₂가 1200°C에서도 그리 반응성이 높지 않음을 암시하는 것으로 사려된다. 이들 X선 결과들 정리하면 역시 willemite 합성에 유리한 방법은 수열합성법임을 확인할 수 있었다.

3.2. SEM 분석 결과

수열합성법에 의하여 얻어진 willemite 생성물(220°C, 10시간, 2N KOH)의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타낸다.

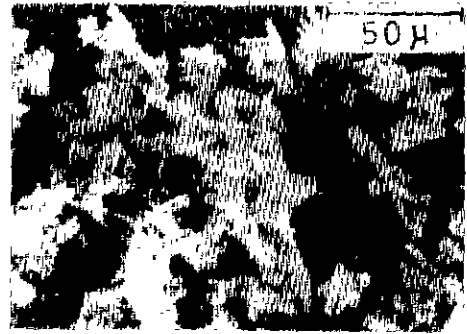


Fig. 6. SEM photograph of willemite particles synthesized hydrothermally in 2N KOH solution at 220°C for 10h.

Fig. 6에 의하면 수열합성에 의하여 얻어진 willemite의 모양은 침상에 가까우며 아스펙비는 약 10이었다. 즉 직경 2-3μm에 길이 20-30μm이었다.

3.3. EDX 분석 결과

합성된 α-Zn₂SiO₄ 속에 고용된 Mn의 치환을 확인하기 위하여 에너지 분산형 X-선 분석에 의하여 합성된 willemite의 조성을 분석하였다. 그 결과에 의하면 수열합성에 의한 willemite가 고상반응에서 얻은 willemite에 비하여 Mn의 함유량 비율이 직계 나타남을 알 수 있었다. 질대치로의 비교는 불가능 하였으나 상대치로 볼때 수열합성에 의하여 얻어진 willemite 속의 Mn 함유량은 고상 생성물에 비하여 약 반 밖에는 되지 않는다. 그 이유는 Mn의 용해도 만큼 수용액속에 녹아 들어가 실질적으로 고용량이 적게 나타난 것으로 추측된다.

3.4. FT-IR 분석 결과

Fig. 7은 수열합성에서 얻어진 willemite와 고상반응에서 얻어진 willemite의 FT-IR 분석 결과이다. 이 결과에 의하면 수열합성에서 얻어진 willemite는 3000-3700 cm⁻¹와 1600cm⁻¹ 부근에서 H₂O에 의한 흡수피크가 나타나고 있으나 고상반응에 의한 willemite에서는 그러한 것이 보이지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 H₂O는 상태에 따라 두가지로 분류 가능하며, 중심금속 이온의 종류, 배위방법 등에 따라 그 피크의 다소의 이동이 가능하다. 여기서 3580cm⁻¹의 피크는 수소 결합을 하고 있는 M-OH (M; Si, Zn)과 물분자의 신축진동에 의한 것으로 생각되며 또한 3440cm⁻¹ 및 1600cm⁻¹의 피크는 M-OH 결합을 하고 있지 않은 자유수에 의한 것으로 생각된다. 즉 일반

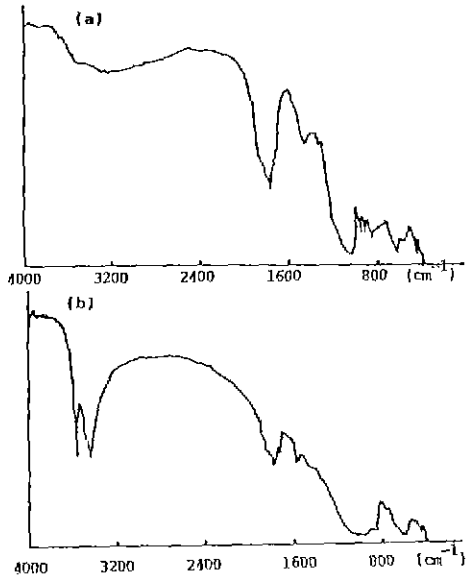


Fig 7. FT-IR spectra of willemite powders
(a) solid state reaction at 1300°C in air for 5 h., (b) hydrothermal synthesis at 220°C in 2N KOH for 10h.

적으로 수열합성법에서 흔히 보이는 물분자의 화학결합이 이번 실험에서도 확실히 나타나고 있다. 이와 같은 물분자는 일반적으로 300°C - 700°C 까지 넓은 온도 범위까지 안정하게 존재하여 최종 물질에 영향을 끼치게 된다.

3.5. 형광성 검사 결과

고상반응 생성물과 수열반응 생성물에 대하여 254nm 형광 검사등의 조사에 의하여 휘도와 잔광의 정도를 목적으로 관찰한 결과 수열합성물이나 고상합성물 모두 형광성을 보이고는 있으나 일반적으로 그 휘도는 고상반응 생성 willemite 쪽이 약간 우월한 것으로 사려된다. 휘도가 수열합성물이 열성으로 나타나는 것은 앞의 EDX 분석 결과에서와 같이 MnO의 용해도로 인하여 수열합성시 willemite 속에 MnO의 함량이 고상반응 willemite에 비하여 반 정도 밖에 녹아 있지 않기 때문이며 또한 내부 화학 결합수의 영향으로 생각되므로 앞으로 이에 대한 보다 정밀한 실험이 요구된다.

4. 결 론

수열합성에 의한 willemite의 합성은 SiO₂ 및 ZnO와 MnO를 출발원료로 하여 2N KOH 용액에서 220°C에서

10시간 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 2N KOH 수용액에서 220°C, 10시간 수열반응에서 단상의 Zn_{1.63}Mn_{0.02}SiO₄ willemite 합성이 가능하였다.
- 2) 생성물은 침상에 가까운 외형을 하고 있다.
- 3) FT-IR 분석 결과 수열합성물은 고상합성물에 비하여 물분자를 약 700°C까지 가지고 있음을 알 수 있다.
- 4) 합성물은 건식고상합성이나 수열합성에서 얻은 것 모두 다 자외선 형광검사에 의하여 녹색 발광체임을 알 수 있다.

[감사의 글]

본 연구는 한국과학재단 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 鹽谷, 豊泱 國府田 編 "光物性 핸드ブック," 朝倉書店, p.496-510 (1985).
2. H.K. Perkins and M.J. Shinko, "ESR study of Manganese-Doped α -Zinc Silicate Crystals," *J. Chem. Phys.*, **46** (6) 2398-2464 (1966).
3. I.F. Chang and G.A. Sai-Halasz, "Investigation of Energy Traps and Phosphorescence in Zinc Silicate Phorsors by Photostimulated Emission," *J. Electrochem. Soc.*, **127**, p.2458-2464 (1980).
4. 富田, 加納, "テフビ用 けい光體," *材料科學*, **14** (4, 5) 250-258 (1977).
5. J.M. Brdwnlow and I.F. Chang., "Novel Synthesis Technique for Zinc-Silicate Phosphors," *IEEE Transaction on Electron Devices*, **30** (5) 479-483 (1983)
6. K. Kuboniwa, T. Hoshina, T. Nakahara and M. Kanamaru, "Effect of Communication on the Luminescence of Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **120** (12) 1734-1741 (1973).
7. T. Takamori and L.D. David, "Controlled Nucleation for Hydrothermal Growth of Yttrium-Aluminum Garnet Powders," *Am Ceram Soc. Bull.*, **65** (9) 1282-1286 (1986).