

분무열분해 전구체를 사용한 규산아연 형광물질의 합성에 관한 연구

김영일, 이경희*

(주)대한중석 종합기술연구소 세라믹연구개발실, 대구, 711-860

*명지대학교 무기재료공학과, 용인, 449-728

The preparation of Zinc-Silicate phosphors by noble technique

Young Il Kim and Kyoung Hee Lee*

Korea Tungsten Co., LTD. R&D Center Department of Ceramic, Taegu 711-860, Korea

*Department of Inorganic Materials Engineering, Myongi University YongIn 449-728, Korea

요 약 분무열분해된 전구체로부터 수열반응에 의해 분말 Zinc-Silicate 형광물질 합성에 대하여 연구하였다. 열분해 전구체를 사용한 수열반응의 특징은 고상반응에서의 분쇄시의 불순물의 함유를 배제하였으며, 250°C의 수열반응에 의해 α -Zn₂SiO₄ 분말 합성이 가능하였다.

Abstract The powder preparation of Zinc-Silicate phosphors compound was studied by hydrothermal reaction starting from the precursor which prepared by spray pyrolysis method. This process protect including of impuritized from crushing process and Mineralizing in hydrothermal reactions. Using spray pyrolysis precursor, α -Zn₂SiO₄ powder was prepared by the hydrothermal reaction under 250°C.

1. 서 론

형광성 Zn-Si-Mn계 산화물은 녹색발광체

이다. 일반적인 무기 결정질형광체는 결정속에 발광에 관련되는 결함을 가지고 있으며 모체 결정 구성원소에 다른 원소(부활제)를 첨

가시켜 만들어지며 적절한 용제를 사용하여 소성합성한다.

이때 무기결정질 현광체 분말은 특히 불순 성분의 함유가 발광효율에 미치는 영향이 크다. 본 연구는 $\alpha(\text{Zn.Mn})_2\text{SiO}_4$ 의 형광특성의 개선을 위하여 고상합성 반응 후 생성물의 분쇄시의 불순물의 혼입 및 Mechanochemical반응에 의한 표면 비정질질화의 방지를 위한 미립분말의 합성법으로써 PRECURSOR를 이용한 수열합성에 관한 연구이다. 수열합성의 경우라 할지라도 출발물질이 결정질 광물일 경우 일반적으로 광화제의 사용을 필요로 하며 이때 역시 광화제 성분 혼입의 가능성이 높다. 본 연구는 상기 고상합성의 결점 및 단순 수열합성의 결점을 보완하기 위하여 수열합성 출발물질로써 전구체를 사용하여 효율적인 $\alpha(\text{Zn.Mn})_2\text{SiO}_4$ 분말의 합성에 목적을 두었다.

2. 실험 방법

2.1. 출발물질

분무열분해용원료는 특급시약을 사용하였으며 이들 시약의 조제는 다음과 같다. 출발원료로써 질산아연수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산망간수화물($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 메타놀에 녹혀 각각 메타놀용액을 만든 후 이들과 올토티산($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 에칠을 혼합하여 일정조성의 분무용 메타놀용액을 만들었다. 이때의 조성은 $\text{Zn}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{SiO}_4$ 이었으며 이와 같이 만들어진 메타놀용액은 50°C의 온도에서 5시간과 10시간에 걸쳐 예비숙성시켰다.

2.2. 분무

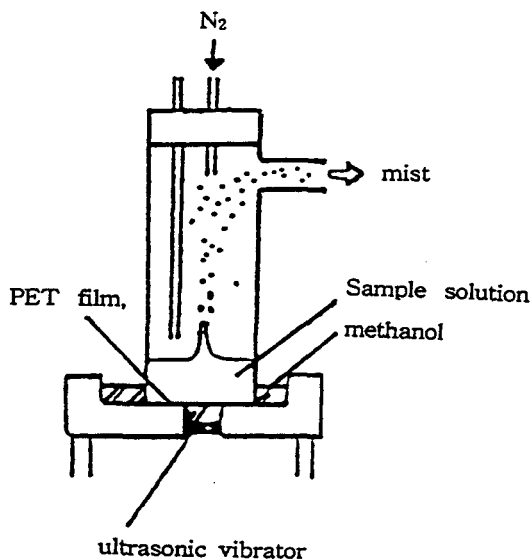


Fig. 1. Mist generator.

출발원료인 혼합메타놀 용액은 pump로 분무기로 보내진다. Fig. 1과 같은 초음파 진동막을 사용한 분무기를 사용하여 분무시킨후 질소가스에 실려 분무액적을 건조기로 보내 건조시켰다. 이때 질소가스의 유량은 3 l/min이었으며 분무액의 건조온도는 180°C로 하였다.

2.3. 열분해

건조기를 통과한 액적은 Fig. 2와 같이 분무기와 연속적으로 연결된 열분해 가마로 보내지며 이때 열분해온도는 300°C 및 550°C로 하였다. 열분해된 입자들은 물로 차 있는 포집병에 포집된 후 50°C에서 48시간 건조시켰다.

2.4. 수열반응

50 cc 테프론 반응 용기에 물/고상 중량비 10으로하여 25 cc 충전후 밀봉하여 Fig. 3과 같

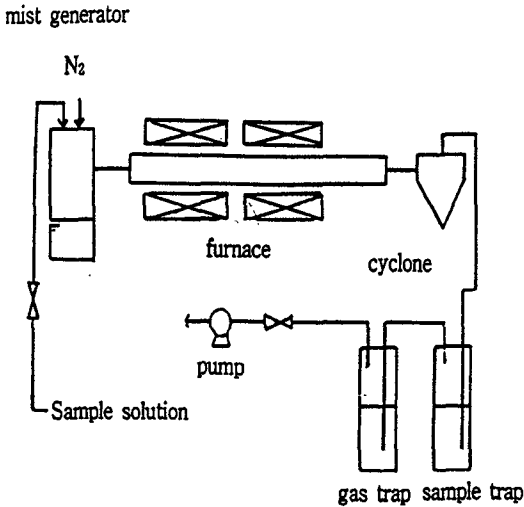


Fig. 2. Apparatus for spray pyrolysis.

은 parr제의 2ℓ 용적의 autoclave에 넣고 증유수로 autoclave 용적에 50%를 넣은 후 5°C/min의 속도로 가열하여 200°C 및 250°C에서 10시간 반응시켰다.

2.5. 반응생성물의 분석

분무열처리 후의 $\alpha(\text{Zn.Mn})_2\text{SiO}_4$ 전구체 및 수열합성반응후의 생성물에 대하여 X선 및 DTA 분석과 SEM 관찰을 행하였으며 발광효율에 대한 것은 254 nm 파장의 자외선 조사에 의한 측정만을 행하였다. 본 실험의 흐름을 Fig. 4에 실었다.

3. 실험 결과

3.1. 열분해온도와 전구체의 특성

Figs 5, 6은 분무열분해후의 전구체에 대한 분말 X선 결과를 나타낸다. Fig. 5은 메타놀 혼합용액의 숙성시간과 분무 열분해생성물과

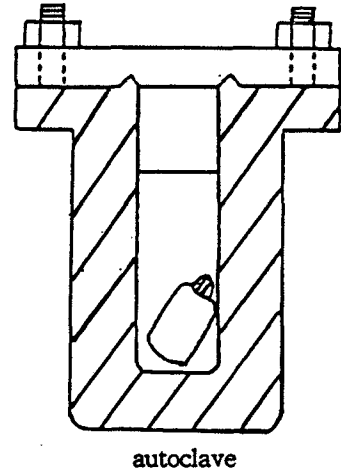


Fig. 3. Apparatus for hydrothermal treatment of amorphous zinc silicate precursor.

의 관계를 나타낸 것으로서 숙성시간을 50°C에서 5시간 및 10시간 했을 경우 열분해 온도 550°C에서 얻어진 열분해 분말의 X선 회절 결과이다. Fig. 5의 결과에 의하면 메타놀 용액의 50°C에서의 숙성시간은 열분해후의 전구체의 특성에 미치는 영향이 매우 크며 전혀 숙성을 거치지 않은 단순 혼합물은 550°C 열분해 후 단순상인 ZnO의 결정만이 생성됨을 볼 수 있었으며 숙성시간이 5시간 10시간으로 늘어남에 따라 전구체의 열분해물은 결정화 및 상분리가 늦어지고 따라서 비정질 precursor로 볼 수 있다. 이는 50°C 숙성중에 메타놀 혼합용액속에서 ZnO·SiO₂간의 반응이 어느정도 일어나고 있음을 암시하고 있으며 일종의 올토 규산의 가수분해 및 축중합이 이루어져 silicate chain의 형성이 이루어지고 있음을 암시하고 있다. 한편 Fig. 6은 50°C 숙성시간을 10시간으로 고정하고 단지 열분해 온도만을 300°C 및 550°C로 하여 얻어진 열분해 전구체의 X선 회절의 결과이다. Fig. 6에 의하면 동일한 숙성시간 즉 10시간 숙성물인 경우라 할 지라도 열분해 온도가 낮아진 경우 전구체의

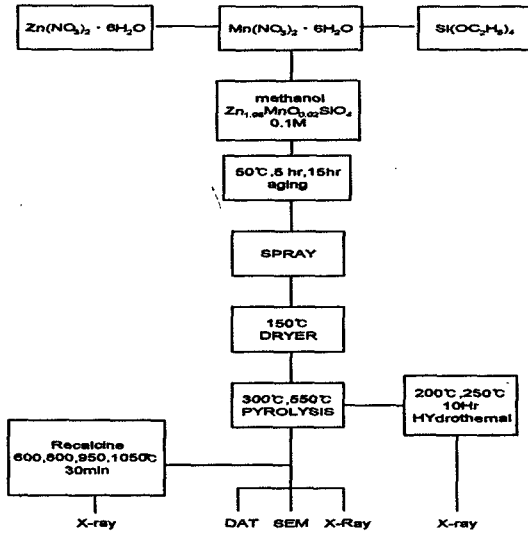


Fig. 4. Flow chart of experiment.

특성은 보다 무정질이었음을 알 수 있다. 한편 이들 전구체의 가열특성을 보기 위하여 열분해 전구체를 500°C, 600°C, 800°C, 950°C, 1050°C로 30분씩 재가열하여 생성된 상을 X선회절분석을 행한 결과를 Table 1에 나타낸다. Table 1 결과를 보면 재가열처리온도 600°C까지는 모두 무정형 및 Trace ZnO만이 보이던 것이 800°C가 되면 모두 β-Zn₂SiO₄로

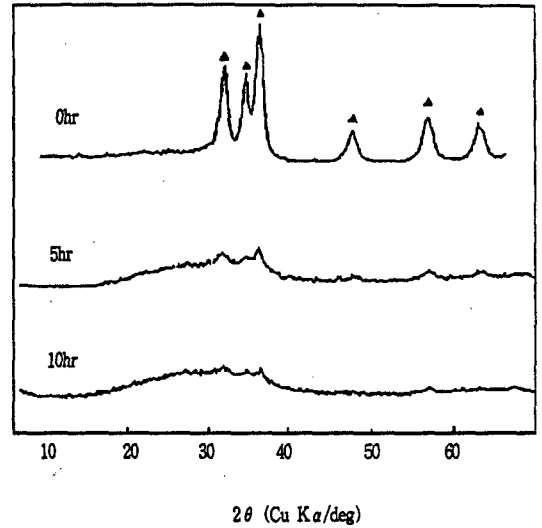


Fig. 5. X-ray profile of precursor depend on the aging time at 50°C (pyrolysis at 550°C).

그리고 950°C가 되면 열분해온도 550°C의 것의 일부가 α-Zn₂SiO₄로 전이되며 1050°C가 되면 모두 α-Zn₂SiO₄로 전이됨을 볼 수 있었다. Fig. 7에는 열분해온도와 재가열조건에 따른 DTA 분석결과를 보여준다. 모든 시료가 700-800°C에 걸쳐 β-Zn₂SiO₄ 결정화 발열피크가 나타나고 있음을 볼 수 있었으며 또한 열분해 조건에 따른 차이는 β-Zn₂SiO₄로부터 α-

Table 1

Result of high temperature X-ray powder diffraction

Temperature(°C)	Phase detected	
	500°C	600°C
20	Am	Am(ZnO Trace)
600	Am	Am(ZnO Trace)
800	β	β
950	β	α
1050	α	α

* Am : amorphous zinc silicate

β : β-Zn₂SiO₄

α : α-Zn₂SiO₄

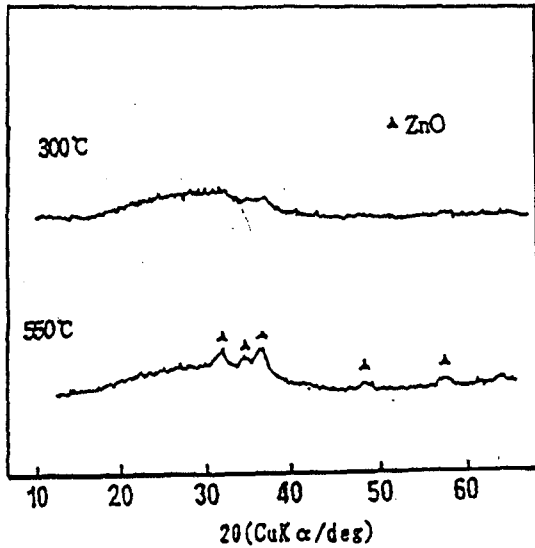


Fig. 6. XRD profile of the effect of temperature on products after spray pyrolysis (aging time 10 Hr).

Zn₂SiO₄에의 전이온도에서 볼 수 있었으며 또한 열분해온도가 높을수록 재가열에 따른 β-α 전이는 열분해온도가 높은 쪽이 낮은 재가열온도에서 전이가 일어나고 있음을 알 수 있다. 즉 300°C 열분해의 경우 약 1000°C 이던 것이 550°C 열분해인 경우 900°C 정도에서 일어나고 있다. 전구체의 형태는 열분해온도 등 전구체 제조조건에 거의 영향을 받지 않으며 대체로 구형으로써 2 μm 전후의 크기로 되어 있었다.

3.2. 수열반응

열분해온도를 달리하여 만든 전구체를 원료로 사용한 수열합성 생성물의 X선 회절 결과를 Fig. 8에 나타낸다. Fig. 8는 열분해 온도 300°C의 시료를 사용하여 수열반응조건을 200°C, 250°C에서 10시간 반응시켜 얻어진 생성물의 X선 회절 결과이다. 반응온도 200°C에

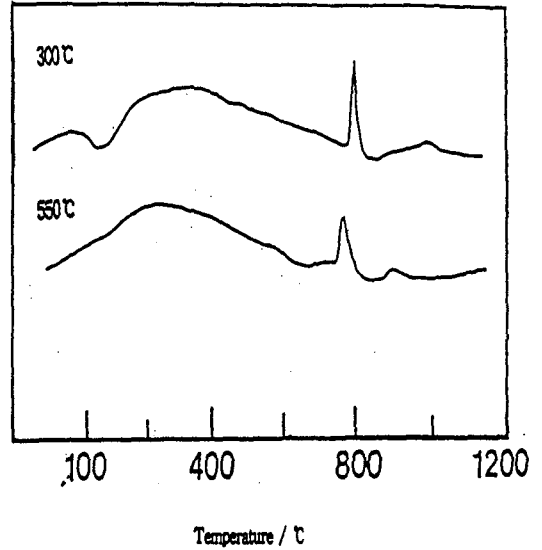


Fig. 7. DTA curves of powder prepared at different temperature by spray pyrolysis

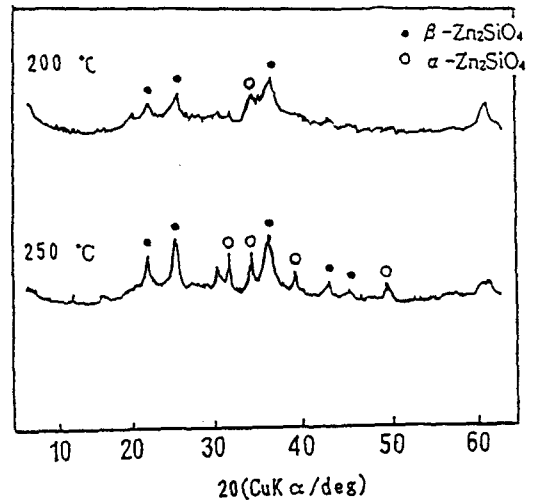


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of zinc silicate powder after hydrothermal treatment (pyrolysis at 300°C).

서 α 및 β- Zn₂SiO₄ 결정의 생성이 이루어지고 있으며 반응온도 250°C에서는 그 생성이 더욱 뚜렷해지고 있음을 알 수 있다. 그러나

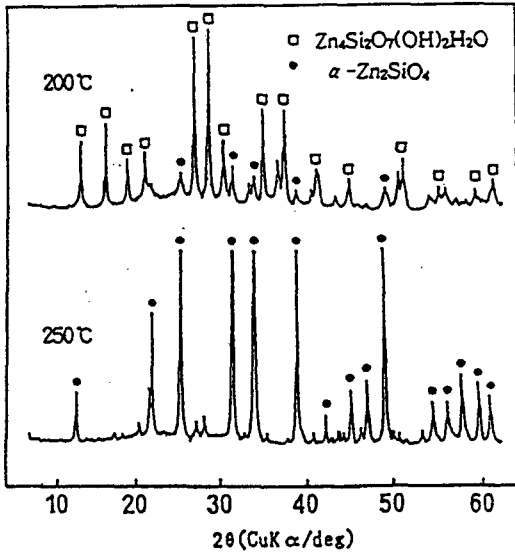


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of zinc silicate powder after hydrothermal treatment (pyrolysis at 550°C).

실험조건 범위내에서는 순수한 상태의 α - Zn_2SiO_4 의 생성은 불가능하였다. Fig. 9은 열분해 온도를 550°C로 하고 그 전구체를 원료로 사용하여 수열합성 시킨 후 합성물의 수열반응조건에 따른 X선 회절결과이다. Fig. 9에 의하면 수열온도 200°C까지는 α - Zn_2SiO_4 와 β - Zn_2SiO_4 의 혼합상으로 나오나 250°C반응에서

는 거의 순수한 α - Zn_2SiO_4 생성물이 얻어짐을 알 수 있었다. 그러나 약간의 β - Zn_2SiO_4 가 함께 존재하게 된다. 이러한 결과들을 정리해보면 전구체를 사용한 수열반응은 전구체 열분해 온도를 550°C로 하여 250°C 이상의 수열반응온도에서 약 10시간 반응에 의하여 α - Zn_2SiO_4 결정으로 되며 이때 결정의 크기는 전구체의 크기와 흡사한 2 μ m 정도로 된다. 반응과정은 무정질 전구체가 수열반응에 의하여 우선 β - Zn_2SiO_4 를 생성하게 되며 그 후 서서히 α - Zn_2SiO_4 로 넘어

가게 된다.

4. 결 론

질산아연수화물, 질산망간수화물 및 올토규산의 메타놀 용액을 출발 원료로 하여 $Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO_4$ 조성으로 한후 분무열분해법에 의하여 전구체를 만들었다.

전구체는 오토크레이브 처리에 의한 수열반응에 의하는 α - $(ZnMn)_2SiO_4$ 합성원료로 사용되었다.

이 과정에 있어서 전구체의 분무 열분해 반응과정에서 혼합용액의 숙성시간과 열분해 온도를 각각 변구로 택하여 이에 따른 수열반응 최종 생성물에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 혼합용액의 숙성시간은 5시간 보다는 10시간 처리의 경우 재가열시 상분리 온도가 높아졌으며, 이는 숙성에 의한 올토규산의 가수분해 및 축중합에 의한 silicate chain의 형성이 이루어지고 있음을 암시하고 있다.

2) 분해온도는 300°C보다는 550°C처리된 전구체가 수열반응성이 좋다. 이는 DTA결과에서는 알 수 있듯이 전구체의 특성이 고온 열분해의 경우 최종생성물의 구조에 보다 가까웠던것에 기인한다.

3) 수열반응온도는 250°C이상의 온도가 요구되며 250°C 10시간에서 약간의 미반응물이 보이는 하나 거의 모두 α - $(ZnMn)_2SiO_4$ 로 합성되었다.

감사의 글

본연구수행의 일부는 1996년 명지대학교 R.C 센터의 연구조성기금에 의하여 이루어졌

음으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J.R.S. BBhalla and E.W. White, J. Electrochem. Soc. Vol. 119, No. 6 (1972) pp. 740- 743.
- [2] H.K. Perkins and M.J. Sienko, Jhem. Phys. 46(6) (1966) pp. 2398- 2401.
- [3] K. Kidaira, S. Ito and Matsushita, Journal of Crystal Growth 29 (1975) 123.
- [4] I.F. Chang and G.A. Sai-Halasz, J. Electro Chem. Soc. 127. (1980) 2458.
- [5] J.M. Brownlow and I.F Chang, Novel Synthesis Technique for Zinc-Silicate Phosphors, IEEE Transactions on Electron Devices Vol. ED-30. No. 5 MAY (1983).
- [6] 星名 産, 最近の螢光體研究, 應用物理 제49권 제 6호 (1980) pp. 572- 578.
- [7] 富田好文 加納剛, テレビ用けい光體材料科學, Vol. 14, No. 5 oct (1977) pp. 250- 258.
- [8] E. Ingerson and O.F. Tuttle AM Jour. Sci. Vol. 245, No. 5, MAY(1947) 313.
- [9] 이경희, 이병하, 남경호, 이재영, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 18, No. 1, 974.