

## Low Temperature Synthesis of Willemite Powder

Se Gu Son<sup>†</sup>, Ji Hyeon Lee, Jeong Mi Lee, and Young Do Kim

GEOHWA E.S.R Research Center, Chuncheon 200-944, Korea

(Received May 24, 2008; Accepted July 8, 2008)

### Willemite 분말의 저온합성

손세구<sup>†</sup> · 이지현 · 이정미 · 김영도

거화이에스알 기술연구소

(2008년 5월 24일 접수; 2008년 7월 8일 승인)

#### ABSTRACT

Willemite ( $Zn_2SiO_4$ ) are a wide range of applications such as a phosphor host and an important crystalline phase in glass ceramics, electrical insulators, glazes, and pigments. In this study, Willemite precursors were synthesized with zinc silicate gels from mixture of zinc nitrate solution and various sodium silicate solution by the geopolymer technique. To examine the crystallization behavior, precursors were have been monitored by the XRD. A pure willemite phase was obtained at 900°C. TEM investigations revealed that the sample with 50 nm particle size was obtained via heat-treated at 900°C for W-3.

**Key words :** Geopolymer technique, Willemite, Nano size, Crystallization behavior

#### 1. 서 론

Willemite ( $Zn_2SiO_4$ )는 형광체나 glass ceramic, 전기절연체, 안료 유약 등 적용분야가 넓은 재료의 하나이다.<sup>1-3)</sup> 일반적으로 연소법,<sup>1)</sup> 고상법,<sup>2)</sup> 액상법,<sup>3-5)</sup> 졸-겔법,<sup>6)</sup> CVS 법(Cheical Vapor Synthesis)<sup>7)</sup> 등과 같은 방법으로 합성되며, 기존의 고상법을 이용한 willemite 합성에는 1300°C의 고온이 요구되며, sol-gel법에 의한 합성은 1200~1400°C, 수열합성시에는 220~250°C, 연소합성법에 의해서는 약 800~900°C의 범위에서 얻어진다. 또한 액상법은 900°C부터 willemite가 생성되기 시작하지만 미반응 불순물 결정상이 없어지고 순도 높은 willemite가 생성되는 온도는 1100°C 이상으로 보고되고 있다.

Geopolymer는 1978년 Davidovits에 의해서 처음 명명된 것으로, 시멘트와 유사한 특성을 나타내는 inorganic polymer이다.<sup>8,9)</sup> Geopolymer는 시멘트 생산시 발생하는 CO<sub>2</sub> 가스의 80% 저감 가능성이 있어 시멘트 대체소재로서 기대되고 있는 기술이다. (1) 무기바인더로서 활용이 가능하며, (2) 유해한 중금속의 고정화가 가능하고, (3) sol-gel 법과 유사하게, 낮은 온도에서 나노미터 크기의 silicate 결정을 합성할 수 있다는 것이다.<sup>10,11)</sup>

본 연구에서는 geopolymer technique을 이용한 zinc silicate gel과 공침법에 의한 zinc silicate 전구체를 합성하고 이것을 소정의 온도로 열처리하여 결정화 거동을 조사하였다.

#### 2. 실험 방법

본 연구에서 출발용액은 sodium silicate solution ( $Na_2SiO_3$ .aq, (주)영일화성)을 희석한 것(pH=10)과 sodium silicate solution에 sodium hydroxide(1급, Duksan)을 이용하여 pH=13으로 조정한 것, 그리고 sodium orthosilicate ( $2Na_2OSiO_2 \cdot 1.1H_2O$ , Wako)에 의한 pH=>14로 제조한 것이다. Zinc nitrate( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Yakuri)는 Zn 공급원으로 사용하였다. 실험은  $Zn^{2+}$  용액을  $Si^{4+}$  용액에 주입하며 알칼리 영역에서 반응이 진행되도록 하였다. 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. 비정질 zinc silicate gel은 여과, 수세 과정을 거친 후 일반건조기에서 50°C로 24시간 건조시켰다. 건조된 gel 상의 전구체는 각각 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C 온도로 열처리하여 결정화 거동을 조사하였다. 또한 열처리 된 분말은 XRD 회절분석기(PHILIPS, XPERT-PRO)를 이용하여 결정상을 확인하였으며, TEM을 이용하여 결정입자의 크기와 결정성을 조사하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Se Gu Son

E-mail : sgson@hanmail.net

Tel : +82-33-264-0980 Fax : +82-33-264-0970

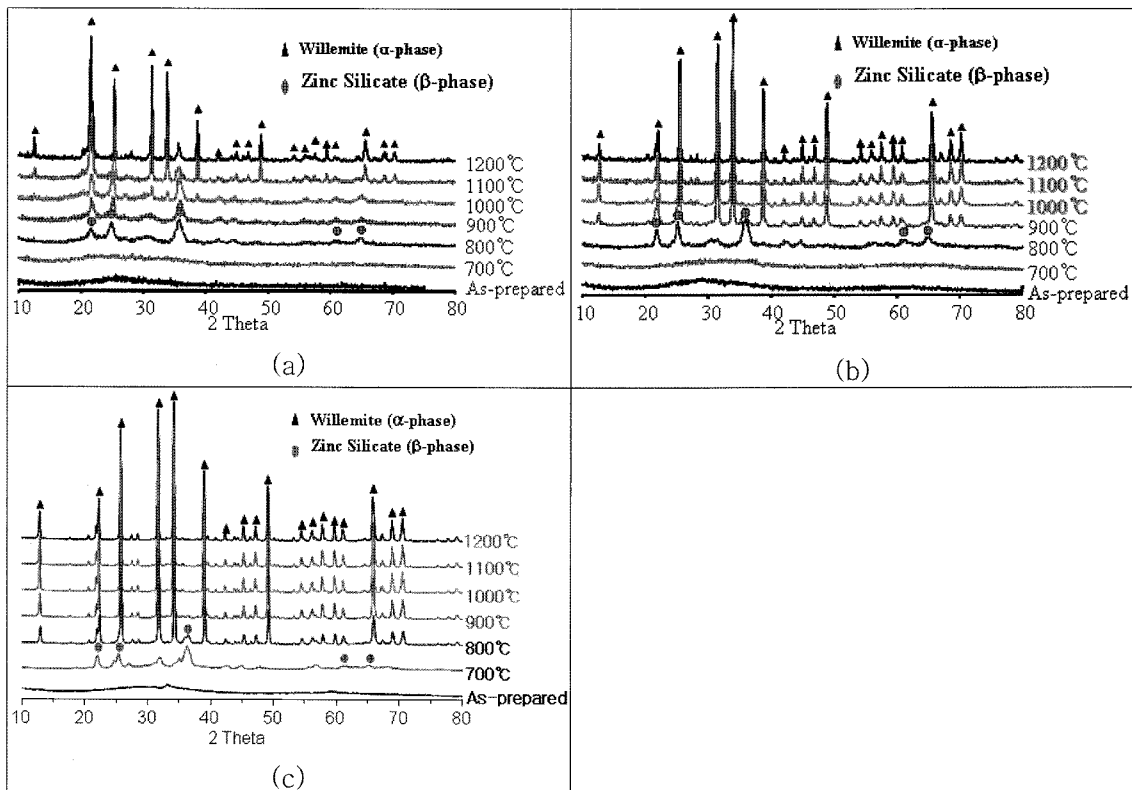
**Table 1.** Experimental Conditions on the Preparation of Precursors

|     | Start Materials   |     |                     | Zn/Si (vol.) | Stirring         |
|-----|---|-----|---------------------|--------------|------------------|
|     | [Si <sup>4+</sup> ]                                     | pH  | [Zn <sup>2+</sup> ] |              |                  |
| W-1 | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .aq                    | 10  | 1.0M                | 2:1          | Magnetic Stirrer |
| W-2 | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .aq + Sodium hydroxide | 13  |                     |              |                  |
| W-3 | 2Na <sub>2</sub> OSiO <sub>2</sub> ·1.1H <sub>2</sub> O | >14 | 0.5M                |              |                  |

**Table 2.** Identified Crystalline Phase as a Function of Heating Temperature

| Sample | Calcination temperature (°C) |      |      |      |      |      |  |
|--------|------------------------------|------|------|------|------|------|--|
|        | 700                          | 800  | 900  | 1000 | 1100 | 1200 |  |
| W-1    | Am                           | Z    | Z    | Z    | Z, W | Z, W |  |
| W-2    | Am                           | Z    | Z, W | W    | W    | W    |  |
| W-3    | Z                            | Z, W | W    | W    | W    | W    |  |

\*Am: Amorphous phase, Z: Zinc silicate phase, W: Willemite phase

**Fig. 1.** X-ray diffraction results of heat-treated samples prepared in various reaction conditions; (a) W-1, (b) W-2, (c) W-3.

### 3. 결과 및 고찰

Table 2와 Fig. 1에 XRD 분석결과를 나타내었다. Si 공급원 용액의 pH 조건에 따라 제조된 전구체는 700~1200°C의 온도범위로 100°C의 간격으로 승온속도 5°C/min으로 열처리 하였다. 열처리된 시료를 XRD 분석한 결과, W-1의 시료(pH=10)의 경우, 700°C로 열처리한 시료는 비정질 패턴을 나타내었으나 800°C부터 zinc silicate (β-

phase)가 생성되었다. 1000°C에서는 willemite (α-phase)가 결정화되기 시작하였으며, 1100°C 이상에서는 강한 피크의 willemite를 확인할 수가 있었다. 그러나 zinc silicate는 1200°C에서도 willemite로 전이되지 않고 혼상으로 존재하였다. W-2의 시료(pH=13)의 경우, W-1과 마찬가지로 700에서 비정질상으로 존재하나 800°C부터 zinc silicate로 결정화되었다. 900°C에서는 willemite 결정상과 zinc silicate가 혼상으로 존재하였다. 1000°C에서 열처리된 시

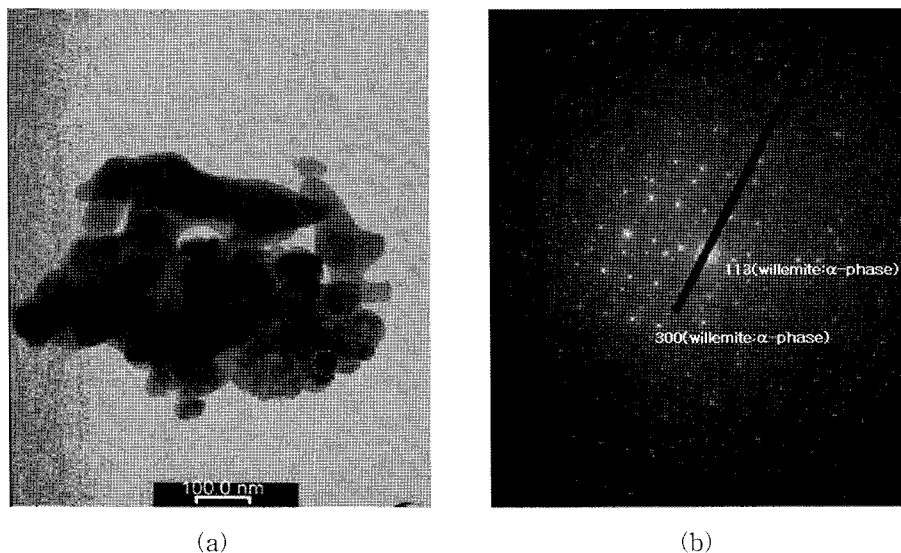


Fig. 2. The electron diffraction pattern(a) and the bright-field image(b) of the heat-treated zinc silicate gel (W-3) at 900°C.

료의 XRD 회절 피크에서는 zinc silicate 특성피크는 완전히 소멸되고 단일상의 willemite만이 확인되었다. W-3 (pH=>14)의 시료는 앞의 두 실험조건과 달리 700°C부터 zinc silicate로 결정화되는 것을 알 수가 있었다. 또한 900°C에서 zinc silicate 결정상은 willemite로 완전하게 결정전이 되는 것을 확인할 수가 있었다. pH 영역에 따른 결정전이 온도는 pH가 높은 Si 공급원 용액을 사용한 것일수록 낮았으며, 단일상의 willemite가 얻어지는 것을 알 수가 있다. 이는 pH가 높은 Si 공급원 쪽에서 Sol-gel 법과 유사한 축중합반응(geopolymerisation)이 일어나며, pH가 낮은 약 알칼리 영역에서는 일반적인 공침법에 의존하여 precursor가 얻어지기 때문에 결정화 온도에 차이가 있는 것이라 생각된다. K. Ikeda 등<sup>11)</sup>은 낮은 pH 영역에서 합성되는 전구체 gel은 Si(OH)<sub>4</sub>와 Al(OH)<sub>3</sub>의 공침에 의한 입자조합에 기인하여 결정화되기 때문에 고온에서 spinel 상을 형성시키는 등의 고상소결법과 유사하게 진행되므로 결정화온도가 높으며, geopolymerisation에 의한 높은 pH 영역에서의 전구체 gel의 합성은 천연의 mineral이나 산업부산물인 플라이 애쉬 등이 alkali activation에 의해서 용해→응축→축중합으로 형성되는 gel과 유사한 silicate 화합물을 형성하기 때문에 보다 낮은 온도에서 silicate를 얻을 수 있는 것이다. 특히 geopolymerisation에 의해 얻어진 전구체 gel은 고온에서도 무기고분자체인 형태를 띠는 silicate gel의 구조를 유지하다가 결정화되기 때문에 보다 낮은 온도에서 목적하는 silicate 화합물을 합성하는 것이 가능한 것이다. 또한 이 geopolymer technique를 이용하여 제조한 willemite는 CVS 법, 연소합성법 그리고 sol-gel 법 등과는 유사한 결정화 온도이며<sup>1,6,7)</sup>, 고상법<sup>2)</sup>에 의해서 제조된 willemite (1300°C) 보다 400°C 정도 낮은 결과이다. 그러나 CVS법이나 연소합성법 및 sol-gel

법은 장치를 필요로 하거나 고가의 원료를 사용하는 것에 반하여 geopolymer technique는 상업적으로 시판되고 있는 물유리나 일반적인 시약을 사용하기 때문에 경제적인 측면에서 매우 유용한 기술이라고 생각된다.

Fig. 2.는 합성된 willemite 전구체(W-3)를 900°C로 열처리한 시료의 TEM 사진을 나타낸 것이다. 사진에서와 같이 결정성 willemite 입자의 크기는 약 50 nm 이하의 크기를 갖는 것을 확인할 수가 있으며, 결정입자가 구형임을 알 수가 있었다. 또한 Fig. 2(b)에 볼 수 있듯이 willemite 입자는 XRD 결과에서와 같이 단일결정성의 α-phase(willemite) 결정구조를 확인할 수 있는 높은 좌우 대칭의 점 격자를 띠고 있음을 알 수가 있다.

#### 4. 결 론

Geopolymer technique을 이용하여 상온에서 zinc silicate 전구체를 성공적으로 합성하였으며, 이를 900°C로 열처리하여 willemite 분말의 제조가 가능하였다. XRD 분석결과, pH가 높은 시편일수록 낮은 온도에서 willemite 결정이 생성되며, 단일상의 willemite를 합성할 수 있음을 알 수가 있었다. 특히 pH=>14의 실험조건인 W-3의 경우에는 900°C에서 단일상의 willemite만이 생성됨을 알 수가 있었다. TEM 분석을 통하여 900°C에서 열처리된 W-3의 willemite 입자는 결정성의 50 nm 이하의 크기임을 확인하였다.

#### Acknowledgment

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발사업 (No.2006-R-RU11-P-23-0-000-2006)지원으로 수행되었으며,

이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. G.T. Chandrappa, S. Ghosh, and K.C. Patil, "Synthesis and Properties of Willemite,  $Zn_2SiO_4$ , and  $M^{2+}:Zn_2SiO_4$  (M=Co and Ni)," *J. Mater. Synth. Process.*, **7** [5] 273-79 (1999).
2. K.H. Lee, B.H. Lee, K.H. Nam, and J.Y. Lee, "The Study on the Preparation of Fluorescence Willemite Powders by Hydrothermal, Wet and Solid State Reaction(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [1] 74-8 (1991).
3. C.S. Jang, K.K. Orr, and C.K. Lee, "The Study of Photoluminescence on Willemite Phosphor(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21** [3] 245-52 (1984).
4. E.S. Park, H.J. Chang, and T.H. Cho, "Photoluminescent Properties of  $Zn_2SiO_4:Mn$  Green Phosphors Prepared by the Solution Reaction Method," *Kor. J. Mater. Res.*, **9** [1] 46-50 (1999).
5. T.S. Ahmadi, M. Haase, and H. Weller, "Low-temperature Synthesis of Pure and Mn-doped Willemite Phosphor ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ) in Aqueous Medium," *Mater. Res. Bull.*, **35** 1869-79 (2000).
6. A.G. Golovkin, F.F. Grekov, and B.V. Chernovets, "Synthesis of Willemite by Modified Sol-Gel Technique," *Russ. J. Appl. Chem.*, **77** [10] 1593-97 (2004).
7. A. Roy, S. Polarz, S. Rabe, B. Rellinghaus, H. Zähres, F.E. Krus, and M. Driess, "First Preparation of Nanocrystalline Zinc Silicate by Chemical Vapor Synthesis Using an Organometallic Single-Source Precursor," *Chem. Eur. J.*, **10** 1565-75 (2004).
8. J. Davidovits, "Geopolymers and Geopolymeric Materials," *J. Therm. Anal.*, **35** 429-41 (1989).
9. J. Davidovits, "Inorganic Polymeric New Materials," *J. Therm. Anal.*, **37** 1633-56 (1991).
10. K. Ikeda, K. Onikura, Y. Nakamura, and S. Vedanand, "Optical Spectra of Nickel-bearing Silicate Gels Prepared by the Geopolymer Technique, with Special Reference to the Low-temperature Formation of Lievenbergite ( $Ni_2SiO_4$ )," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [8] 1717-20 (2001).
11. T. Iwahiro, Y. Nakamura, R. Komatsu, and K. Ikeda, "Crystallization Behavior and Characteristics of Mullites Formed from Alumina-silica Gels Prepared by the Geopolymer Technique in Acidic Conditions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 2515-19 (2001).