

Synthesis, photoluminescence and thermal properties of laponite-X (X = Eu, Tb) phosphors

Pyo-Ra Kim, Dong-Min Son, Han-Na Lee and Youhyuk Kim[†]

Department of Chemistry and Institute of Basic Science, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received June 12, 2009)

(Revised June 23, 2009)

(Accepted July 16, 2009)

Abstract In order to give emission functionality for laponite the laponite-X (X = Eu, Tb) phosphors were prepared by calcination of cryogels which were prepared through Na ion exchange reaction with Eu and Tb ions. Thermal stability and emission properties of new laponite-X (X = Eu, Tb) phosphors were investigated by X-ray diffractometer and UV/VUV spectrofluorometer. The phosphors were stable around up to 600°C and new crystalline phases were observed at 700°C. Red and green emissions of phosphors under UV/VUV excitation were also identified at 300°C and 500°C as emission peaks of Eu^{3+} and Tb^{3+} , respectively.

Key words Laponite, Eu^{3+} and Tb^{3+} , Thermal stability, Emission spectrum, XRD

라포나이트-X(X = Eu, Tb) 형광체의 합성 및 열적 안정성과 발광특성 연구

김표라, 손동민, 이한나, 김유혁[†]

단국대학교 첨단과학대학 화학과, 기초과학 연구소, 천안, 330-714

(2009년 6월 12일 접수)

(2009년 6월 23일 심사완료)

(2009년 7월 16일 게재확정)

요약 본 연구에서는 라포나이트의 발광 기능성을 부여하기 위하여 수용액에서 라포나이트의 층간에 존재하는 Na 이온을 Eu 및 Tb 이온으로 치환하여 동결 건조 후 소성하여 라포나이트-X(X = Eu, Tb) 형광체를 제조하였다. 합성된 형광체의 열적 안정성을 조사하기 위하여 여러 온도에서 소성하여 XRD로 결정구조를 분석한 후 형광체가 600°C까지 안정하고 700°C 이후에는 새로운 결정상이 형성됨을 확인할 수 있었다. 합성된 형광체의 발광 특성은 UV 및 VUV 여기 광원하에서 조사하였으며 적색 및 녹색 발광 특성은 300°C와 500°C에서 각각 Eu^{3+} 와 Tb^{3+} 에 기인하는 발광 피크로 확인 할 수 있었다.

1. 서론

라포나이트(laponite)는 층간 구조를 하고 있는 판상형 인조 점토로 각 입자는 두께 1~2 nm에 지름 약 30 nm의 디스크(disc) 형태를 하고 있으며, 정팔면체의 MgO_6 층이 두 정사면체의 SiO_4 층 사이에 샌드위치 형태로 연결되어 있는 구조로 되어있다. laponite의 화학식은 $\text{Na}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.5})\text{O}_{20}]^{0.7}$ 로 Mg 이온의 일부는 Li 이온으로 치환되어 있으며 층 사이에 존재하는 Na 이온은 다른 이온으로 치환이 가능하다[1]. 라포나이트는 많은 상업적 용도를 갖는 인조 점토로 특히 종이 및 폴리머

필름에 방전코팅 및 특수용도 첨가물로 사용되어지고 있다. 기능성 라포나이트는 현재 상업적 이용을 위하여 많이 연구되고 있으며 기능성은 라포나이트 층 사이의 Na 이온을 염료[2] 및 금속 이온으로 치환하거나 라포나이트에 존재하는 수산화기를 폴리머로 전환[3]함으로써 이루어진다. 예를 들어 전도성을 갖는 기능성 라포나이트는 층 사이에 있는 Na 이온을 K 이온으로 치환[4] 함으로써 얻어진다고 알려져 있으며, 폴리머의 기계적 특성과 난연성을 향상시키는 폴리머-점토 나노복합체는 라포나이트의 수산화기를 알콕시 실란(alkoxysilane)기로 기능화 함으로써 만들어진다[5]. 본 연구에서는 라포나이트 층 사이에 있는 Na 이온을 희토류 이온인 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온으로 치환하여 발광 기능성을 갖는 라포나이트를 제조하여 발광특성을 연구하고자 하였다. 희토류 이온인 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온은 많은 무기 형광체에서 활성화제(activator)로

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-550-3436

Fax: +82-41-550-3409

E-mail: hyukim@dankook.ac.kr

사용되고 있으며 발광 스펙트럼은 f-f 전이에 기인한 선 폭이 작은 스펙트럼의 특성을 보이고 있다[6].

무기 형광체는 어떤 형태의 에너지를 흡수하여 흡수된 에너지를 빛으로서 방출하는 고체 화합물로 임자결정(host lattice)과 활성제로 이루어진다[7]. 일반적으로 형광체의 활성제는 주로 양이온으로 이루어지며 임자결정의 양이온 자리에 치환되어 발광특성을 나타낸다. 임자결정은 단일 상을 형성하여야 하며, 복합 상을 이루거나 이차상의 형성이 쉽게 이루어지는 물질은 그 광 특성을 제어하기가 어려워진다. 라포나이트는 비결정질의 물질로 임자결정의 특성을 갖고 있지 않으나 앞에서 언급한 대로 코팅물질로 많은 상업적 응용성을 가지므로 이들을 모체로 하여 희토류 이온의 광 특성을 살펴보는 것도 의미가 있다고 생각되어진다. 이러한 점들을 고려하여 새로운 형광체를 합성하고자 반응물 양을 화학 양론적으로 조절 가능하고 비교적 낮은 온도에서 형광체 합성이 가능한 용액상법을 이용하여 새로운 형광체를 합성하고 이들에 대한 광 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 기기

라포나이트-X(X = Eu, Tb) 형광체는 희토류 금속 질 산화물로부터 제조하였으며, 제조하기 위한 출발 물질로는 졸(sol)을 만들 수 있는 Laponite RDS(Rockwood Additives Ltd. U.K.)와 Europium(III) nitrate hydrate ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, Aldrich, 99.99%), Terbium(III) nitrate pentahydrate($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99.9%) 시약이 사용되었다.

합성된 형광체를 확인하고 입자의 결정성을 측정하기 위해 XRD(X-ray Diffraction, Shimadzu, Model XD-D1, lamp 30 kV, 30 mA, Cu $K\alpha$)를 사용하였고, 입자의 모양 및 균일성을 알기 위해서 SEM(Scanning Electron Micrograph, S-4300)을 사용하였다. 발광(emission) 및 여기(excitation) 스펙트럼은 spectrofluorometer(JASCO, Model FP-6500, light source-150W Xenon lamp)로 측정하였다. PDP용 형광체로서의 사용 가능성을 확인하기 위하여 진공 자외선 하에서의 발광 및 여기 스펙트럼 분석은 VUV spectrofluorometer를 사용하였다. VUV spectrofluorometer의 광원은 중수소(deuterium) 램프를 사용하였으며 단색화 장치(monochromator)를 이용하여 여기(excitation) 파장으로 단색화 하여 사용하였다. 단색화 장치와 sample chamber는 Turbo Molecular Pump(TMP)를 사용해 4×10^{-5} torr 이상의 진공으로 유지시켰으며, 형광체의 발광은 1200 groove/mm의 회절발(grating)을 사

용해 380~780 nm 범위를 0.5 nm 간격으로 주사(scanning)한 후 광증배관(photomultiplier tube)으로 검출하였다.

2.2. 라포나이트-X(X = Eu, Tb) 형광체의 합성

형광체 제조에 사용한 출발 물질은 Laponite RDS와 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 및 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 을 사용하였으며, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 및 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 은 증류수에 정량적으로 녹여 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 용액을 제조하고 적가 깔때기(dropping funnel)에 옮겨 담았다. Laponite는 정확히 쟀 후에 증류수에 녹여 비커에 magnetic stirring bar와 교반기를 이용하여 잘 섞어주었다. 실온에서 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 용액을 라포나이트가 들어있는 비커에 서서히 떨어뜨리고 두 용액이 완전히 섞인 뒤 하루정도 더 교반을 해주었다. 이때 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온이 형광체 발광세기에 미치는 영향을 알아보고 최적의 활성제 양을 결정하기 위한 실험으로 조성비를 라포나이트의 음전하(50 mmol/100 g)에 대해 100%, 10%의 몰비(molar ratio)로 변화하여 실험하였다. 합성한 액체 상태의 시료를 동결 건조기(Freeze Dryer)를 사용하여 완전히 건조하여 분말 형태로 만든 후, 형광체의 최적 소성 온도를 결정하기 위해 온도에 변화를 주어 실험하였다. 이때 각각의 온도에서 소성한 덩어리진 시료는 마노 유발(agate mortar)을 사용하여 다시 혼합 분쇄하여 다음 소성 온도에서 소성하였다.

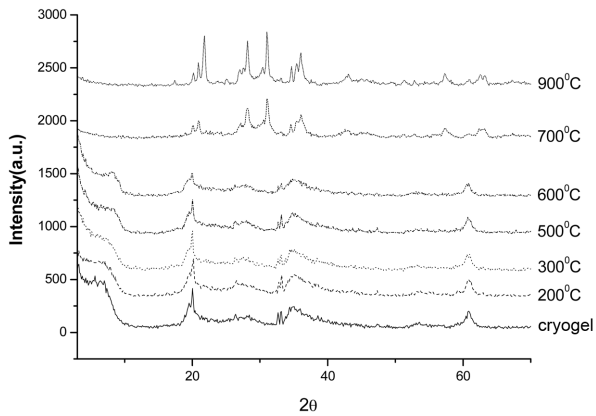
2.3. 소성 온도에 따른 라포나이트의 구조변화

모체로 사용한 라포나이트의 소성 온도에 따른 결정구조의 변화를 알기위하여 200°C, 300°C, 500°C, 600°C, 700°C, 900°C에서 각각 3시간 소성하여 실험하였다.

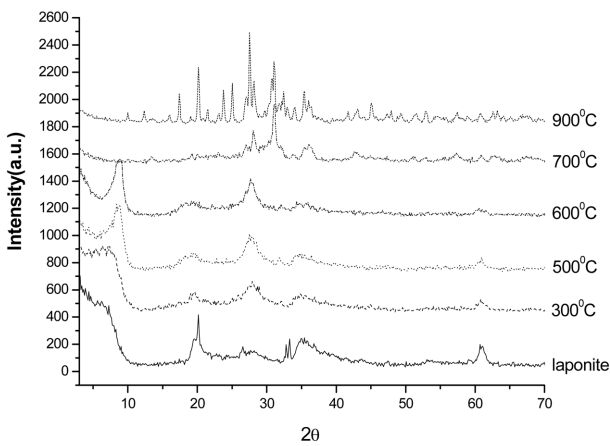
3. 결과 및 고찰

3.1. 소성 온도에 따른 라포나이트 및 라포나이트-X (X = Eu, Tb) 형광체의 구조변화

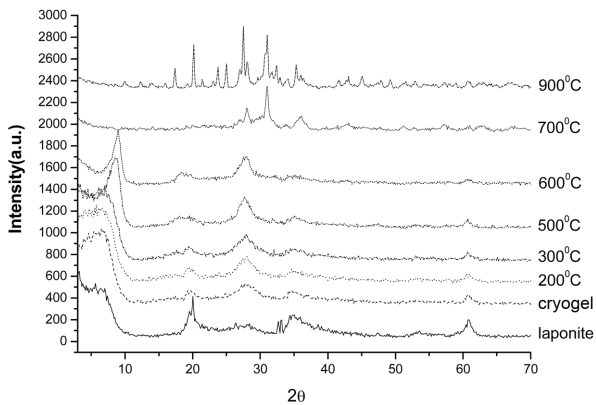
라포나이트는 Fig. 1(a)의 X선 회절 스펙트럼에서 보여 지듯이 층과 층 사이에 Na 이온이 삽입 되어 있는 구조로 d_{001} 피이크는 $2\theta = 7^\circ$ 에서 관측되고 있다. 소성온도가 올라감에 따라 d_{001} 피이크는 큰 2θ 값으로 이동하고 점점 날카로운 형태를 나타내고 있다. 이는 수화된 Na 이온에서 물이 떨어져 나가 층간 간격이 좁아지고 있음을 보여 주고 있는 것으로 설명할 수 있다[8]. 비슷한 경향은 Na 이온을 Eu 및 Tb 이온으로 100% 치환한 라포나이트-X 형광체에서도 관측되고 있으며 이는 Fig. 1(b)와 (c)에 보여지고 있다. 이들 형광체의 경우에



(a)



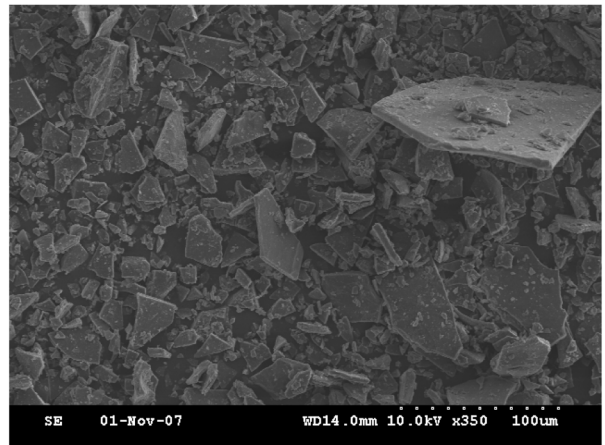
(b)



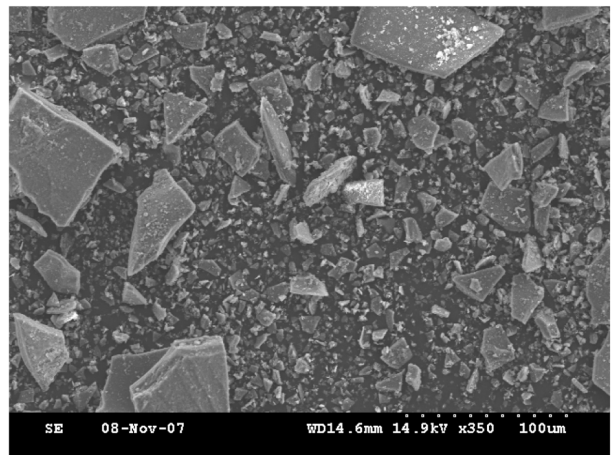
(c)

Fig. 1. XRD patterns of (a) laponite RDS, (b) laponite-Eu (100%), and (c) laponite-Tb (100%) phosphors with various calcination temperatures.

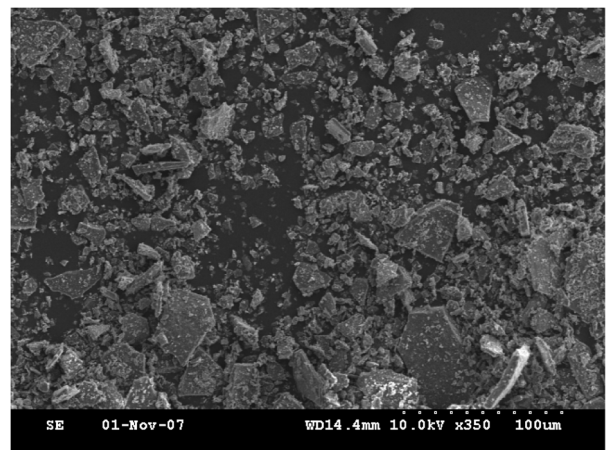
는 소성 온도가 올라감에 따라 이러한 경향이 더 두드러진 경향을 보이고 있는데 이것은 Eu 이온과 Tb 이온의 이온반지름이 배위수가 6인 경우 각각 108.7 pm와 106.3 pm로 Na 이온의 이온반지름 116 pm 보다 작아 라포나이트 층간 간격이 더 좁아지고 있음을 나타낸다. 이러한 X선 회절 스펙트럼의 차이는 Eu 및 Tb 이온이 성공적으로 Na 이온을 치환하고 있음을 보여주고 있는 증거이



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM micrographs of laponite-Eu (100%) phosphors: (a) before calcination, and after calcination at (b) 600°C, and (c) 700°C.

다. 라포나이트에서 보여지는 날카로운 피이크는 줄 형성을 위해 첨가된 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 에 기인하는 피이크이다. 라포나이트 및 합성된 형광체는 600°C까지 기존 라포나이트에 존재하는 피이크를 보여주고 있으며 700°C 이후에서

는 새로운 결정구조를 갖는 화합물이 형성되고 있었다. 그러므로 라포나이트 및 합성된 형광체는 최소 600°C 부근까지 열적으로 안정함을 알 수 있었다. 라포나이트 및 라포나이트-X 형광체의 소성하기 전과 소성후의 입자의 형태 및 크기는 전반적으로 소성 전에 비해 온도를 올릴수록 판상형태가 깨어진 좀 더 작고 균일해 지는 모습을 Fig. 2에 SEM 사진을 통하여 관측할 수 있었다.

3.2. 소성 온도 및 활성제 조성에 따른 라포나이트-Eu 및 라포나이트-Tb 형광체의 발광 특성

Fig. 3과 4는 소성온도와 활성제 조성 변화에 따른 라포나이트-X(X = Eu, Tb) 형광체의 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. 발광 스펙트럼은 여기 파장(λ_{ex})을 254 nm에 고정하여 측정하였다. Fig. 3(a)에 Eu 이온이 100% 치환된 라포나이트-X 형광체는 300°C에서 Eu^{3+} 에 기인하는 적색 발광 피크가 570~630 nm의 영역에서 잘 분리된 형태로 관측되고 있다. Eu^{3+} 는 이 영역에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 의한 발광 피크를 보이는 것으로 알려져

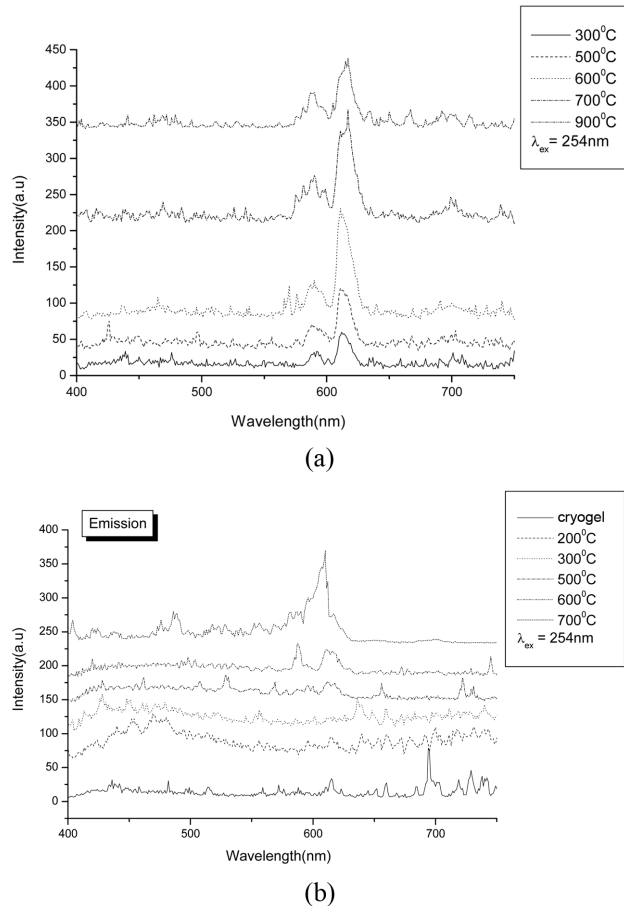


Fig. 3. Photoluminescence emission spectra of Laponite-Eu phosphors: (a) 100% and (b) 10% with various calcination temperatures ($\lambda_{ex} = 254$ nm).

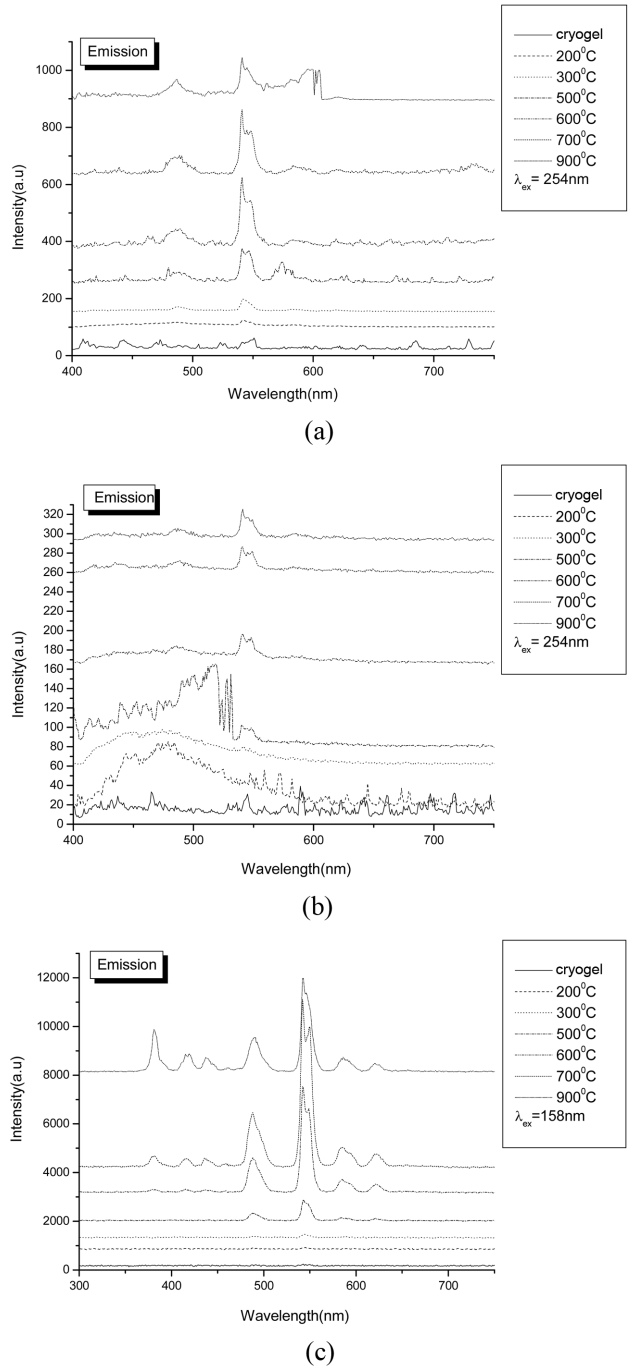


Fig. 4. Photoluminescence emission spectra of Laponite-Tb phosphors: (a) 100%, (b) 10% ($\lambda_{ex} = 254$ nm), and (c) 100% ($\lambda_{ex} = 158$ nm) with various calcination temperatures.

있으며[9], Fig. 3에 나타나는 580 nm, 615 nm 및 630 nm의 발광 피크는 각각 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 및 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 전이에 기인하는 발광 피크로 해석할 수 있다. 온도가 올라감에 따라 발광 피크의 세기는 점점 증가함을 보이며, 이것은 라포나이트 층간에 존재하는 수화된 물 분자의 탈수에 기인하는 것으로 물 분자의 -OH기는 활성제의 발광세기를 감소시키는 것으로 이해할 수

있다. 700°C 이후에서는 Eu^{3+} 의 발광 피크의 세기가 더 증가하고 피크의 모양도 더 날카로워 지는 것을 관측할 수 있는데 이것은 앞의 Fig. 2에서 관측했듯이 새롭게 형성되는 결정상에 기인하는 것으로 결정성이 좋아짐에 따라 발광효율이 증가함을 보여 주고 있다. Eu^{3+} 이온이 10% 치환된 경우인 Fig. 3(b)에는 300°C에서 Eu^{3+} 에 기인하는 발광 스펙트럼이 관측되고 있지 않으며, 이는 수화된 물 분자와 Na 이온에 기인하는 것으로 생각되어진다. 흥미로운 관측은 200°C에서 450~480 nm 영역에 넓은 띠의 발광스펙트럼을 관측할 수 있는데 이는 라포나이트에 기인하는 발광스펙트럼으로 생각되어진다. 이러한 증거는 700°C 이후에서는 라포나이트가 열적으로 안정하지 않아 분해되어 새로운 결정상이 형성되므로 이 발광 띠가 더 이상 관측되지 않는 것으로 알 수 있다. 라포나이트-Eu 형광체에서는 동종 이온간 에너지 전이에 기인하는 농도소광(concentration quenching)[7] 현상은 관측되고 있지 않으며, 이는 Eu 이온이 충분히 먼 거리에 서로 떨어져있어 에너지 전이가 일어나지 않고 있음을 나타낸다고 할 수 있다. Tb 이온이 100% 치환된 라포나이트-Tb 형광체는 라포나이트-Eu 형광체와는 달리 Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 500°C부터 Tb^{3+} 에 기인하는 녹색 발광 피크가 540nm 부근에 잘 분리된 형태로 관측되고 있다. Tb^{3+} 는 이 영역에서 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이에 의한 발광 피크를 보이는 것으로 알려져 있으며[10], Fig. 4(a)에 나타나는 480 nm, 540 nm 및 570 nm의 발광 피크는 각각 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 및 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 전이에 기인하는 발광 피크로 해석할 수 있다. 온도에 따른 형광체의 발광세기는 600°C와 700°C에서 최대를 보여주고 있으며 이는 Eu 이온과는 달리 Tb 이온이 비결정성의 라포나이트에서 유용한 활성제로 작용할 수 있음을 보여주고 있다. 이러한 현상은 여기 파장을 VUV 영역인 158 nm로 고정하여 측정된 발광 스펙트럼인 Fig. 4(b)에서도 관측할 수 있다. Fig. 4(b)에서는 540 nm 부근의 녹색 발광 피크 뿐만 아니라 400 nm 부근에서도 청색 발광 피크를 관측할 수 있는데 이는 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이에 의한 것으로 해석 되고 있다. 본 논문에서는 보여 지고 있지 않지만 Eu 이온의 경우에는 여기파장이 158 nm인 발광스펙트럼에서는 낮은 적색 발광 세기의 피크가 관측되고 있다. Fig. 4(c)는 Tb 이온의 농도가 10%인 경우로 600°C에서도 낮은 발광세기의 녹색 피크를 보이며 이는 라포나이트 내의 Na 이온에 의한 영향으로 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 라포나이트에 발광 기능을 주기 위하

여 무기 형광체에서 활성제로 많이 이용하는 Eu 및 Tb 이온을 라포나이트에 첨가하여 라포나이트-X(X = Eu, Tb) 형광체를 합성한 후, 이들의 열적 안정성을 살펴 보았다. 그 결과 라포나이트 및 라포나이트-X 형광체는 600°C 부근까지 안정함을 보여주고 있었다. 발광 기능을 살펴보기 위하여 UV 및 VUV 영역의 여기 파장을 이용하여 이들의 발광 스펙트럼을 분석하였다. 그 결과 라포나이트-Eu 형광체는 비교적 낮은 온도인 300°C에서 적색 발광을 보이고 있어 이 온도에 적합한 기질에 코팅 물질로 적용 가능함을 보여 주고 있다. Tb 이온을 활성제로 하는 형광체도 500°C에서 녹색 발광 특성을 보여 주고 있으며 비교적 큰 발광세기를 보여주고 있었다. 특히 VUV 여기 파장 하에서는 청색 및 녹색 발광파장이 모두 관측되고 있으며 이는 Tb 이온의 농도 조절에 의해 색 조절이 가능함을 보여주고 있다.

감사의 글

이 연구는 단국대학교 대학원 연구보조장학금의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사합니다.

참 고 문 헌

- [1] P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia and P.A. Schroeder, "Dielectric properties of smectite clays", *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1897.
- [2] F. Lopez Arbeloa, J.M. Herran Martinez, T. Lopez Arbeloa and I. Lopez Arbeloa, "The hydrophobic effect on the adsorption of rhodamines in aqueous suspensions of smectites. The rhodamine 3B/laponite B system", *Langmuir* 14 (1998) 4566.
- [3] C. Konn, F. Morel, E. Beyou, P. Chaumont and E. Bourgeat-Lami, "Nitroxide-mediated polymerization of styrene initiated from the surface of laponite clay platelets", *Macromolecules* 40 (2009) 7464.
- [4] R.C. Greaves, S.P. Bond and W.R. Mcwhinnie, "Conductivity studies on modified laponites", *Polyhedron* 14 (1995) 3635.
- [5] P.A. Wheeler, J. Wang, J. Baker and L.J. Mathias, "Synthesis and characterization of covalently functionalized laponite clay", *Chem. Mater.* 17 (2005) 3012.
- [6] G. Blasse and B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag (1994).
- [7] M.D. Lumb, "Luminescence Spectroscopy" (Academic Press, London, 1978) p. 70.
- [8] M. Ogawa and Y. Takizawa, "Intercalation of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) into a layered silicate, magadiite, with the aid of a crown ether", *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5005.
- [9] S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat and J.C. Ronfard-Haret, "Photoluminescence of polycrystalline

zinc oxide co-activated with trivalent rare-earth ions and lithium. Insertion of rare-earth ions into zinc oxide”, J. Lumin. 75 (1997) 35.

[10] F.J. Avella, O.J. Sovers and C.S. Wiggins, “Rare earth

cathodoluminescence in InBO_3 and related orthoborates”, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science 114 (1967) 613.