

역마이셀에 의한 나노미터 크기의 PbS 입자의 합성

이성수 · 조성민[†]

성균관대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 8월 11일 접수, 1999년 10월 8일 채택)

Synthesis of Nanocrystalline PbS Particles in Reverse Micelles

Sungsoo Lee and Sung Min Cho[†]

Department of Chemical Engineering, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received 11 August 1998; accepted 8 October 1999)

요 약

역마이셀을 이용하여 나노미터 크기의 PbS 미립자가 합성되었다. 계면활성제로서 AOT를 사용한 마이크로에멀전에서 형성된 역마이셀은 혼합되는 물과 AOT의 비에 따라 역마이셀의 크기가 달라지게 되며 이를 이용하여 합성되는 PbS 미립자의 크기가 조절될 수 있도록 하였다. 합성된 PbS 미립자의 크기는 물과 AOT의 비인 w 값을 1에서 8까지 변화시키기에 따라 평균 크기가 약 18 Å에서 31 Å 정도까지 변화될 수 있음을 보였다. 그러나 w 값이 10 이상에서는 역마이셀이 안정하지 않아 더욱 큰 크기의 PbS 미립자를 얻을 수 없었다. 형성되는 PbS 미립자의 직경과 w 값은 선형적인 비례관계를 보였으며 그 비례상수는 1.8로 구해졌다.

Abstract – Nanocrystalline PbS particles were synthesized in reverse micelles. The size of reverse micelles derived from a functional surfactant AOT was controlled by changing the water-surfactant molar ratio ($w=[H_2O]/[AOT]$), and so the PbS synthesis reaction was allowed to occur only in the reverse micelles. The average sizes of PbS nanocrystals were in a range of 18 Å–31 Å in diameter, when the value of w changed from 1 to 8. At the higher values for w , the reverse micelles were not so stable that it was impossible to obtain the larger PbS nanocrystals controllably. The diameter of PbS nanocrystals was found to show a linear proportionality to the w value, of which the constant was 1.8.

Key words: Reverse Micelles, Nanocrystal, PbS, Microemulsion, Surfactant

1. 서 론

PbS는 IV-VI족 반도체로서 에너지 밴드폭이 매우 작아 주로 적외선 검출기 등의 특수한 용도의 광학소자의 재료로 사용되어 왔다[1, 2]. PbS는 에너지 밴드폭이 상온에서 0.41 eV로서 약 3.0 μm 이하의 파장을 가진 빛을 모두 흡수하기 때문에 검정색을 띄어 태양전지와 같은 광전기화학 소자의 재료로서는 활용성에 제약이 있어 왔다. 그러나 물질의 크기가 나노미터 크기로 작아져서 반도체 미립자의 크기가 exciton의 Bohr 직경과 비슷해지면 나타나는 양자구속효과(quantum confinement effect)로 인해 물질의 에너지 밴드폭이 점차 커지게 되며 물질의 광학적 특성 또한 변화한다는 사실[3] 때문에 많은 연구자들이 나노미터 크기의 PbS 미립자를 합성하여 광학소자로의 활용 가능성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-9]. PbS의 경우에 이러한 양자구속효과는 10⁵개의 원자 크기인 약 18 nm 정도의 크기에서 나타나는 것으로 알려져 있다[6].

나노미터 크기의 반도체 미립자를 합성하기 위해 여러 가지 방법이 강구되어 활용되고 있지만 본 연구에서는 역마이셀(reverse micelles)

을 나노미터 크기의 화학반응기로 활용하여 반도체 미립자의 크기를 엄격히 제어할 수 있는 마이크로에멀전(microemulsion) 방법을 사용하였다[5, 7, 8]. 이 역마이셀을 이용한 나노미터 크기의 미립자 합성은 주로 화학적 합성이 유리한 CdS 등의 II-VI족 반도체나 금속미립자 등에 국한되어 연구되었으나 최근에는 PbS 등의 화합물 등에도 적용되어 많은 연구[1, 10]가 수행되고 있다. 그러나 최근의 연구결과에 따르면 PbS의 경우에는 역마이셀을 이용하여 나노미터 크기의 입자의 크기를 조절하기 어려운 것으로 알려져 있으며 그 이유도 명확히 밝혀지지 않은 상태이다. PbS 미립자의 크기는 반응시간에 의해서만 조절이 가능하며 역마이셀의 크기에 의해서 합성되는 PbS 미립자의 크기를 제한하지 못하는 것으로 보고되어 있다[1].

본 연구에서는 계면활성제인 AOT를 사용한 역마이셀의 크기를 w 값($w=[H_2O]/[AOT]$)에 따라 변화시켜 합성되는 PbS 미립자의 크기를 조절할 수 있음을 살펴보고자 하였다. 보고된 바에 따르면 물과 계면활성제의 비인 w 값에 따라 역마이셀의 크기가 결정되며 그 상관관계는 역마이셀의 반경과 w 값이 직접 비례관계가 있는 것으로 알려져 있다[7]. 본 연구에서 역마이셀 내에서 합성된 PbS의 크기는 직접 TEM을 통해 확인하지는 않았으나 자외선/가시광선 분광기를 통해 관찰된 흡수파장과 이론적으로 계산된 PbS 미립자의 에너지폭[4, 11]으

[†]E-mail: smcho@yurim.skku.ac.kr

로부터 미립자의 크기를 유추하였다.

2. 실험

나노미터 크기의 PbS 미립자의 합성을 위해 계면활성제인 AOT[Aerosol OT: sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate]를 사용하여 역마이크셀을 만들고 역마이크셀 내에서 PbS가 합성될 수 있도록 하였다. 본 실험에서 AOT를 사용하여 역마이크셀을 형성한 이유는 AOT 자체가 안정제를 사용하지 않아도 비교적 안정적이라는 특징을 가지고 있기 때문이다. 역마이크셀의 크기는 물과 계면활성제의 농도의 비인 w 값을 변화시키면서 조절하였다. PbS 미립자의 합성에 사용된 시약은 $Pb(NO_3)_2$ 와 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 였으며 각각의 시약을 원하는 농도의 수용액으로 만들고 AOT 0.1 mole과 n -heptane 100ml를 혼합하여 n -heptane 내에서 AOT 역마이크셀이 형성되도록 하였다. 두 개의 반응물의 비인 x 값($x=[Pb^{2+}]/[S^{2-}]$) 역시 중요한 실험 변수로서 본 실험에서는 주로 $Pb(NO_3)_2$ 와 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 를 각각 4.0×10^{-3} M과 1.6×10^{-2} M의 농도로 하여($x=0.25$) 실험을 수행하였다. 두 가지 원료의 마이크로에멀전을 각각 만들어서 약 3시간 이상 격렬하게 교반시킨 후 하나의 용액을 다른 용액에 액적 상태로 천천히 혼합하면서 교반을 계속하여 고르게 섞은 후 형성된 역마이크셀 내부에서 PbS의 합성반응이 일어나도록 하였다. 이때 PbS의 빛에 의한 영향을 배제하기 위하여 외부에서 빛이 조사되지 않도록 암실에서 반응을 진행하였다. 또한 실험결과가 반응온도에 영향을 받지 않게 하기 위해서 모든 실험은 상온($25^\circ C$)에서 수행되었다. w 값이 1로부터 시작하여 점차 증가함에 따라 투명하게 보이는 에멀전 용액은 옅은 노란 색에서부터 짙은 갈색으로 점차 변화하며 특히 w 값이 9 이상이 되면 역마이크셀의 크기가 커져 에멀전의 안정도가 감소하며 PbS 미립자들이 서로 응집하여 보다 큰 검정색의 응집체가 만들어지는 것을 육안으로 관찰할 수 있다. 본 실험에서는 물과 계면활성제의 비, 즉 w 값을 1에서부터 40까지 변화시키면서 PbS 미립자를 합성시켰다. 반응시간을 알아보기 위해 두 역마이크셀의 용액을 혼합한 후 30분이 지나서부터 30분 간격으로 흡수스펙트럼을 측정하였으며 흡수스펙트럼의 변화가 없다면 반응을 종료하였다.

나노미터 크기의 PbS 용액을 분말로 얻어내기 위해 합성이 완료된 PbS 에멀전 용액에 메탄올을 서서히 첨가하여 이 용액을 잘 혼합하면 무색의 투명한 n -heptane 층, 미세한 PbS를 함유하는 메탄올 층, 그리고 그 사이에 합성된 PbS 입자가 응집된 세 개의 층으로 분리된다. 이 중에서 PbS 입자의 응집층을 취하여 다시 메탄올을 혼합하여 여러 번 원심분리를 반복하여 PbS 입자를 얻었다. 이러한 과정을 거친 PbS 분말은 w 값에 따라, 즉 입자의 크기에 따라 노란색으로부터 오렌지색, 갈색, 검은색 등 여러 가지 색을 띤다.

3. 결과 및 고찰

계면활성제를 유기용매에 녹이게 되면 구형의 역마이크셀을 형성한다. 이러한 역마이크셀은 물이 존재하거나 혹은 존재하지 않더라도 형성되기는 하지만 물이 없는 경우에는 역마이크셀의 크기가 매우 작거나 혹은 다분산상이 형성되게 된다[7]. 그러나 물이 존재하게 되면 상대적으로 큰 역마이크셀이 형성되며 계면활성제의 극성부가 물과 결합하여 소위 “water pool”이라 불리는 역마이크셀이 형성된다. 이러한 역마이크셀의 형성에 있어서 가장 중요한 변수는 물과 계면활성제 농도의 비($w=[H_2O]/[계면활성제]$)이다. 본 연구의 대상계인 물과 계면활성제인 AOT의 비에 따라 용액 내에 형성되는 역마이크셀의 크기는 다음의 식과 같이 선형적으로 변화하는 것으로 알려져 있다[7].

$$D = a \cdot w \quad (1)$$

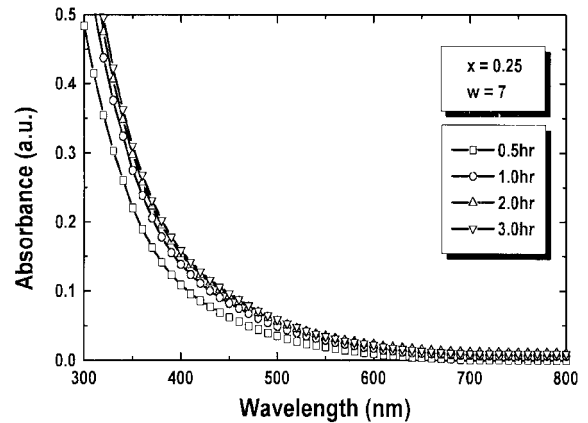


Fig. 1. Absorption spectra of PbS particles prepared from the solution after different length of time.

여기에서 D 는 입자의 직경, w 는 $[H_2O]/[AOT]$, 그리고 a 는 비례상수이다. 물에 각각 용해된 반응물인 $Pb(NO_3)_2$ 와 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 는 혼합된 역마이크셀 내부에서 서로 반응이 일어나게 되며 역마이크셀 내부에서 일어나는 PbS 입자의 합성반응은 시간의 경과에 따라 계속 진행되다가 역마이크셀 내부의 반응물의 감소에 따라 종료된다. 이때 반응에 의해 형성되는 PbS 입자의 크기는 형성된 역마이크셀의 크기 및 초기에 공급해준 반응물의 농도에 의해 제한된다. 이는 화학반응이 반응기의 크기 및 반응물의 농도에 달려있는 것과 마찬가지로이다. Fig. 1에는 $x=0.25$, $w=7$ 인 경우에 합성시간에 따른 용액의 자외선/가시광선 영역의 흡수스펙트럼의 변화를 보였다. 흡수스펙트럼은 합성을 시작하면서부터 30분 단위로 합성조 내에 있는 에멀전 상태의 PbS 시료를 채취하여 흡수스펙트럼의 변화가 매우 적을 때까지 측정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응시간이 약 3-4시간 이상 경과하면 형성되는 PbS 미립자가 마이크로에멀전의 크기에 제한되어 더 이상 커지지 않거나 혹은 반응물이 거의 소모되기 때문에 흡수스펙트럼의 변화가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. PbS 합성반응이 시간에 따라 계속 진행되어 역마이크셀 내부에 PbS 입자가 형성되기 시작하면서 자외선 영역의 빛의 흡수를 보이는 스펙트럼이 얻어지기 시작하여 시간의 경과에 따라 점차 가시광선 영역의 흡수가 증가하는 결과를 보인다. 앞서 설명한 바와 같이 별크상태의 PbS 에너지폭은 상온에서 0.41 eV로 흡수파장은 적외선에 해당하지만 PbS 입자의 크기가 매우 작아져서 나노미터 크기가 되면 양자구속효과로 인해 에너지폭은 크게 증가하게 된다[3]. 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 반응의 초기에 형성된 PbS는 그 크기가 매우 작아 큰 에너지폭을 가지기 때문에 자외선 영역의 흡수 스펙트럼을 보이게 되지만 시간경과에 따라 입자의 크기가 점차 커지면서 점차 긴 파장의 빛을 흡수하게 된다. 그러나 입자의 크기는 반응물이 충분히 공급된 경우에는 역마이크셀의 크기 이하로 제한되기 때문에 충분한 반응시간의 경과 후에도 흡수스펙트럼이 더 이상 장파장 쪽으로 변화하지(red shift) 않고 정지하게 된다. 이러한 결과로부터 역마이크셀을 이용하여 일정한 크기를 가지는 나노미터 크기의 PbS 미립자의 합성이 가능함을 알 수 있다. 본 연구에서는 역마이크셀 내부에서 PbS 미립자의 합성을 위한 충분한 반응시간으로서 여러 가지 w 조건에서 동일하게 약 3-4시간을 선택하였다.

x 값을 0.25로 고정하고 각각 w 값의 변화에 따른 반응 종료 후의 흡수스펙트럼의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 반응은 반응시작 후 약 3-4시간 후에 종료하였으며 합성조에 있는 에멀전 상태의 PbS 입자들을 채취하여 흡수스펙트럼을 측정하였다. w 값의 증가에 따라 역마이크셀의 크기가 식 (1)과 같이 선형적으로 증가하며 이에 따라 형성되는 PbS 미립자의 크기도 증가할 것으로 예측된 바와 마찬가지로, w

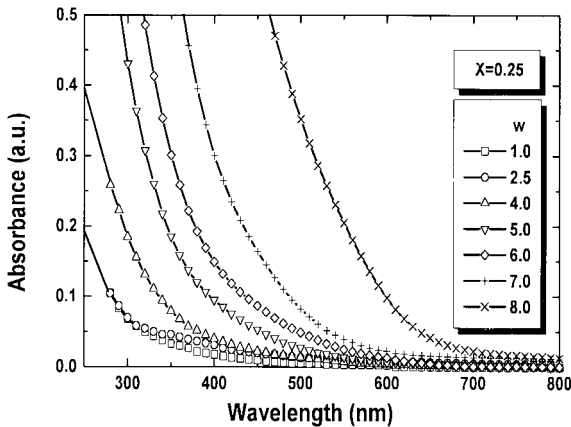


Fig. 2. Absorption spectra of PbS particles for different water/surfactant molar ratios.

값의 증가에 따라 흡수스펙트럼은 장파장 쪽으로의 변화를 보인다. 이러한 결과는 w 값의 증가에 따라 더욱 큰 PbS 미립자가 얻어지기 때문에 장파장 쪽으로의 변화를 보이는 것으로 이해되며 실제로 얻어진 에멀전 용액도 w 값의 증가에 따라 녹색으로부터 노란색, 오렌지색, 검정색으로 변화하는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. 이 결과는 역마이셀의 크기에 따라 합성되는 PbS 미립자의 크기가 조절될 수 있음을 보이는 것으로서, PbS 미립자의 경우에는 CdS 미립자의 합성과는 달리 마이크로에멀전법으로 미립자의 크기가 조절되기 어렵다는 기존의 보고[1]와 다른 결과로서 중요성을 지닌다. 더욱 큰 PbS 미립자를 균일하게 형성하기 위하여 x 값을 0.25로 고정시키고 w 값을 증가하였으나 Fig. 3에 보인 바와 같은 다른 양상을 보였다. w 가 10이상으로 커진 경우에는 가시광 영역에서 고르게 빛의 흡수가 일어나는 것으로 보아 역마이셀이 안정하지 않고 서로 다른 크기의 PbS 미립자가 불균일하게 형성되는 것으로 판단된다. 실험과정에서도 반응이 시작됨과 동시에 큰 직경을 가지는 검정색의 입자가 형성되는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. Fig. 2의 흡수스펙트럼에서 여러 가지 w 값에 대하여 빛의 흡수가 시작되는 파장을 결정하고 이로부터 각각의 경우에 대한 에너지 밴드폭을 구하였다. 또한 이 에너지 밴드폭으로부터 입자의 직경을 이론적으로 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. PbS 미립자의 경우에 유효질량근사법(effective mass approximation)을 사용한 particle in a box model은 100 Å 이하 크기의 입자에 대해서 잘 맞지 않는 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 일반적으로 이를 변

형한 hyperbolic band model을 사용하게 되는데 이를 이용하여 입자의 직경을 구하면 비교적 작은 크기의 PbS도 잘 맞는 것으로 알려져 있으며 그 결과는 식 (2)와 같이 주어진다[11].

$$\Delta E = \left[E_g^2 + 2\hbar^2 E_g \left(\frac{2\pi/D}{m^*} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

식 (2)에서 ΔE 는 나노미터 크기의 PbS 에너지 밴드폭이고, E_g 는 bulk 상태의 PbS 에너지 밴드폭이다. D 는 입자의 지름이며 m^* 는 유효질량으로서 PbS의 경우 유효질량은 $m^* = 0.085 m_e$ 이다. Fig. 4에서 보인 바와 같이 예상했던 대로 입자의 크기가 w 값에 따라 선형적으로 증가하는 사실을 확인할 수 있다. w 가 1에서 8까지 변화에 따라 입자의 평균 크기는 약 18 Å에서 31 Å까지 변화하였으며 평균 에너지 밴드갭은 3.07 eV에서 1.79 eV까지 변화하였다. w 값이 10 이상이 되면 역마이셀의 형성이 불안정하여 일정한 크기의 PbS 입자가 형성되지 않기 때문에 그 이상의 값에서는 입자의 직경이나 에너지 밴드폭을 구할 수 없었다. Fig. 4와 같이 입자의 크기는 w 값이 증가함에 따라 증가하며 그 기울기 a 는 1.8 정도로서[7] 계면활성제인 AOT의 구조를 고려한 이론적인 model로부터 계산된 값인 3.0보다 약 60%정도 낮은 결과를 보였다.

PbS 미립자의 합성에 영향을 주는 변수는 w 값 이외에 반응물의 비인 x 값 ($x=[Pb^{2+}]/[S^{2-}]$)을 들 수 있다. w 를 5로 고정하고 x 값의 변

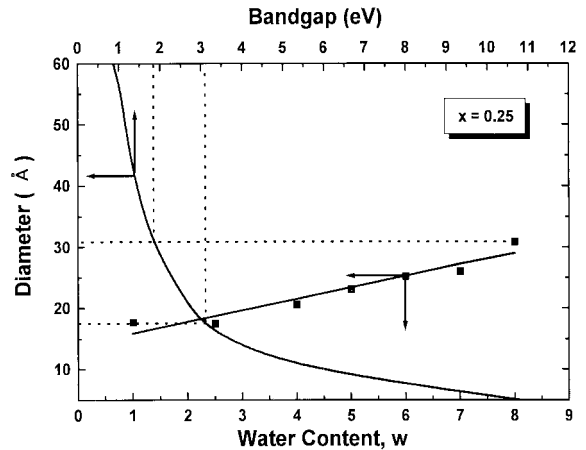


Fig. 4. The dependence of PbS particle diameter on the water content and optical bandgap of the particles. The optical bandgap of the particles was calculated from the hyperbolic band model as a function of the particle diameter.

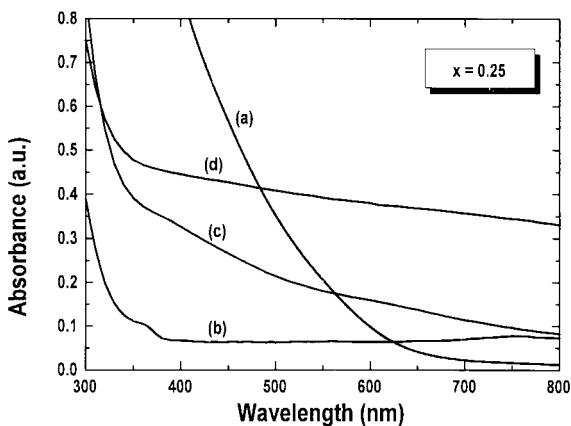


Fig. 3. Absorption spectra of PbS particles for different water/surfactant molar ratios; (a) $w=8$, (b) $w=10$, (c) $w=20$, (d) $w=40$.

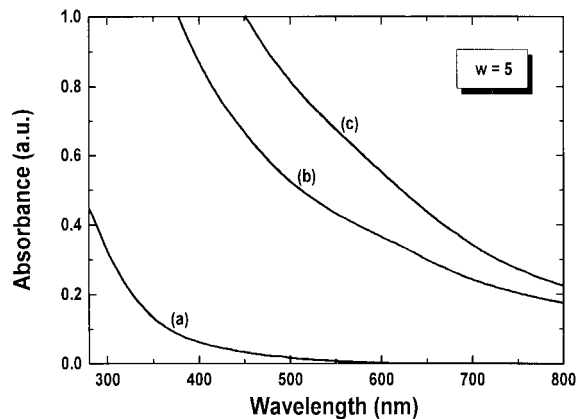


Fig. 5. Absorption spectra of PbS particles for different $[Pb^{2+}]/[S^{2-}]$ molar ratios; (a) $x=0.25$, (b) $x=1.0$, (c) $x=2.0$.

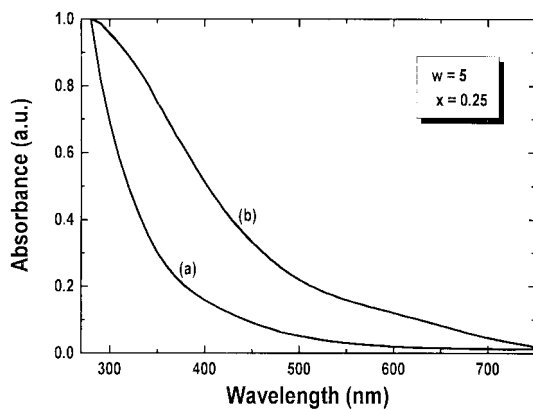


Fig. 6. Comparison of the normalized absorption spectra of (a) PbS particles in microemulsion with (b) PbS particles extracted from the microemulsion.

화에 대한 스펙트럼의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 시료의 채취는 30 분 단위로 하였으며 x 값이 1일 때와 2일 때는 반응시간이 2-3시간 정도 소요되었다. x 값의 변화를 위해서 Pb^{2+} 의 농도는 고정시키고 S^{2-} 의 농도를 감소시켰다. PbS 미립자의 합성 반응을 위한 양론비인 $x=1$ 인 경우에 광흡수도는 자외선 및 가시광선 영역에서 전체적으로 크게 나타났으며, 실험 도중 검정색 입자의 응집을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 x 가 양론비 이상으로 클 경우에 역마이셀이 안정하지 않아 합성 입자들이 큰 응집체를 형성하는 것으로 판단할 수 있다. x 값이 2로서 더욱 커진 경우에 에멀전 용액의 안정성은 더욱 떨어지는 것으로 보인다. x 값이 커질수록 입자의 크기가 증가되는 이유를 알아보기 위해서 계면활성제를 넣지 않은 실험조건으로 수용액 상에서 PbS를 합성해 보았다. x 값이 1 이상으로 큰 경우에는 반응물을 넣자마자 입자의 침전 현상을 관찰할 수 있었다. 반면, x 값이 1 이하인 경우에는 반응이 서서히 진행되면서 입자의 크기가 작아 수용액 내에 어느 정도 분산된 상태를 유지하는 것을 관찰하였다. 따라서 x 값이 1 이상으로 커지는 경우에는 합성반응의 속도가 증가하며 입자의 크기도 커지기 때문에 에멀전의 안정성은 감소하는 것으로 추론해 볼 수 있다.

w 값이 5일 때 합성된 PbS 미립자를 분리한 후 다시 초음파를 사용하여 메탄올에 고르게 분산하여 광흡수스펙트럼을 얻어 파장에 따른 입자의 흡수분포를 조사하였다. 이에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 얻어진 분말 입자는 분산된 상태의 분포에 비해 더 큰 입자가 많아 더 큰 파장 영역에서 높은 흡수도를 보였다. 이러한 이유는 입자의 분리과정에서 응집되지 않은 상태로 메탄올에 분산되어 있는 매우 미세한 입자의 분리가 쉽지 않았기 때문이다.

본 연구를 통해 나노미터 크기의 PbS 미립자를 마이크로에멀전을 통해 제조하였다. 제조된 PbS 입자는 그 평균 크기가 약 18-31 Å 정도로 나타났고 그 이상의 크기는 사용한 계면활성제인 AOT와 *n*-heptane계의 마이크로에멀전이 안정하지 않기 때문에 조절이 불가능하였다. 본 연구를 통해 마이크로에멀전 내에 형성되는 역마이셀의 크기에 따라 PbS의 미립자 크기가 나노미터 크기 영역에서 조절될 수 있음을 보였다.

4. 결 론

마이크로에멀전을 사용하여 IV-VI족 반도체인 PbS를 나노미터 크기의 미립자로 합성하였다. 마이크로에멀전 내에 형성된 역마이셀의 크기는 물과 계면활성제 AOT의 비인 w 값에 따라 선형적으로 증가하며 역마이셀 내부에서 일어나는 PbS 합성반응은 이 역마이셀의 크기로 제한되는 것을 확인하였다. 역마이셀 내부에서 일어나는 PbS 합성반응은 시간의 경과에 따라 계속 진행되어 PbS 미립자의 크기가 점차 커지지만 약 3-4시간 정도 경과한 후에는 더 이상 커지지 않음을 확인하였다. 합성된 PbS 미립자는 w 값을 1에서부터 8까지 변화하여 그 평균 크기를 18 Å에서 31 Å까지 조절할 수 있었으며 그 크기 이상의 미립자는 더 높은 w 값에서 역마이셀이 안정하지 않기 때문에 얻을 수 없었다. 합성된 PbS 미립자의 직경과 w 값은 선형적인 비례관계를 보였으며 비례상수는 1.8로 나타났다.

참고문헌

1. Ogawa, S., Hu, K., Fan, F.-R. F. and Bard, A. J.: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5707(1997).
2. Chaudhuri, T. K.: *Int. J. Energy Res.*, **16**, 481(1992).
3. Nozik, A. J., Williams, F., Nenadovic, M. T., Rajh, T. and Micic, O. I.: *J. Phys. Chem.*, **89**, 397(1985).
4. Nosaka, Y.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 5054(1991).
5. Petit, C. and Pileni, M. P.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 2282(1988).
6. Wang, Y. and Herron, N.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 525(1991).
7. Pileni, M. P.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 6961(1993).
8. Petit, C., Lixon, P. and Pileni, M. P.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 1598(1990).
9. Murray, C. B., Norris, D. J. and Bawendi, M. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706(1993).
10. Torimoto, T., Sakata, T., Mori, H. and Yoneyama, H.: *J. Phys. Chem.*, **98**, 3036(1994).
11. Wang, Y., Suna, A., Mahler, W. and Kasowski, R.: *J. Chem. Phys.*, **87**, 7315(1987).