

액상법에 의한 단분산 ZnS 입자 및 피복형복합입자의 합성

○김영도, 신건철
강원대학교 재료공학과

액상법에 의해 단분산 ZnS 입자의 합성을 60~90℃에서 행하여, 반응조건이 ZnS 입자의 형태에 미치는 효과를 검토했다. ZnS 입자의 형태는 반응 시간의 경과와 더불어 단분산으로 부터 다분산 혹은 응집체로 변화하였다. 반응 온도 60~90℃에서 초기 농도적이 중간값이고, 반응 시간이 짧을 경우 입경 0.2 ~ 0.8μm 의 구상 단분산 입자를 얻었다. 또한 Ag₂S 피복 ZnS 입자의 합성 조건을 검토한 결과 ZnS를 현탁한 AgNO₃, EtOH 용액, 0℃에서, Ag₂S에 의한 ZnS의 균일 피복이 가능 하였다.

1. 서 론

최근, 미립자의 제조·응용에 관한 연구가 활발히 행하여지고 있다. 이것은 미립자가 세라믹스·안료·촉매등 종래부터 이용되고 있던 분야를 더욱 발전시켜 자성재료·감광재료·뉴세라믹재료등의 새로운 기능을 갖는 폭 넓은 분야·영역에까지 그 응용범위가 확대되고 있기 때문이다.

황화아연(ZnS)는 형광체¹⁾, 태양전지²⁾, 안료³⁾, 광도전체⁴⁾, 적외선용창재료⁵⁾ 등에 광범위하게 응용되고 있거나 실용화가 검토되고 있다. 이러한 응용분야는 ZnS 분말을 그대로 사용하거나, 소결에 의해 제조되고 있다. 분체를 출발 원료로하는 재료에서는 원료 입자의 형상이나 성분의 균일성을 제어한 입자를 사용함에 따라 고기능화·고성능화를 도모하는 경우가 많다.

본 연구에서는 액상법에 의한 단분산 ZnS 미립자의 생성에 대한 반응 조건의 영향을 검토하고, 생성된 단분산 ZnS 입자를 core 입자로 하여 피복형 복합구조 입자인 Ag₂S 피복 ZnS 입자의 합성 조건을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 단분산 ZnS의 합성

초산아연((Zn(NO₃)₂·6H₂O)을 증류수에 용해후, 초산을 첨가하여 pH를 1.52 ± 0.01로 조정하였다. 이용액을 0.1 μm membrane filter로 여과후 water bath에서 60 ~ 90℃로 가열후, TAA (CH₃CSNH₂)를 첨가하여 반응을 개시하였다. 소정의 반응시간후 반응 용액을 냉수로 냉각하여 반응을 정지시켰다. 얻은 생성물은 증류수를 사용하여 초음파분산과 원심분리를 반복하여 분리하였다. 회수 생성물은 감압하 70℃로 3시간 건조하였다.

2.2 Ag₂S 피복 ZnS 복합입자의 합성

소정량의 단분산 ZnS 입자를 용기에 넣고, 용매를 첨가해 20분간 초음파분산을 실시하였다. 그후, 현탁용액을 water bath에 옮겨 설정온도에서 20분간 agitator로 각반을 행하면서 초산은(AgNO₃)을 첨가하여 반응을 개시하였다. ZnS현탁량 0.05~1.0 g/l, Ag⁺ 농도 0.0001~0.01 mol dm⁻³, 반응온도 0 ~ 50℃로

변화시켰다. 반응중에도 agitator 에 의한 각반을 행하였다. 그 후 얻은 입자는 원심 분리, 세척을 반복후, 감압 건조를 행했다. 시료의 형상은 주사형전자현미경(SEM) 으로, 시료의 결정상의 동정은 X선 회절장치를 이용해 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성조건과 단분산 입자의 생성

Table 1 에 합성조건을 나타내었다. 본실험에서는 주로 Zn²⁺ 이온 및 TAA 농도, 반응온도, 반응시간이 생성입자의 형상에 미치는 영향에 대해서 조사했다. 각 조건에 있어서 생성입자의 대표적인 SEM 사진은 Fig.1 에 나타내었다. 본연구 조건하에 생성물의 결정상은 β-ZnS(zincblende, 형구조)였다.

3.1.1 합성조건과 생성입자의 형상

Fig.1 에서 알 수 있듯이 생성입자는 구상이지만, 그 형태는 단분산, 다분산 및 응집입자로 대별된다. 합성조건에 있어서 생성물형 형태의 반응시간에 의한 변화를 Fig.2에 나타내었다. 본 연구에서는 단분산입자의 생성조건에 주목하였지만 Fig.2에서 알 수 있듯이 반응시간의 경과와 더불어 생성물의 형태는 일반적으로 단분산 → 다분산

→ 응집체로 변화한다. 또 반응시간, Zn²⁺ 이온 과 TAA 농도에 따라서는 Celikkaya⁶⁾ 등의 보고와는 달리 60℃와 80℃에서도 단분산 입자를 얻을 수 있었다. 70℃의 결과로부터 반응물의 초기농도적 [TAA]₀ [Zn²⁺]₀이 중간적인 값일때 단분산입자가 생성되기 쉬운 것을 알 수 있었다. 생성반응액은 초기에는 무색 투명하지만 어느 시간에서 얻은 청색으로 변화하고 더욱더 시간이 경과하면 백색이 된다. 이 얻은 청색으로 착색되는 것은 ZnS입자의 석출이 개시하기 때문이다. Table 1 에 착색 시간을 나타내었다. 착색 시간은 동일 조건에서 1~10 회 행한 실험의 평균치를 나타내었다. 착색 시간은 반응계의 과포화도가 균일핵생성의 임계치에 도달하는 속도의 척도이다. Table 1 로 부터 착색 시간 t_c는 초기 농도적 [TAA]₀ [Zn²⁺]₀가 K 클수록, 또는 반응온도가 클수록 짧았다. 착색 시간과 초기 농도적 사이에는 다음과 같은 관계가 성립하였다.

$$t_c = t_0 + \frac{k_0}{[TAA]_0 [Zn^{2+}]_0} \quad (1)$$

3.2 단분산 ZnS 입자의 생성 과정

입자의 생성은 균일 핵생성과 그 성장에 의해 일어난다. 단분산 입자의 생성은 초기

Table 1 Experimental parameters

Run No.	Temp (°C)	Concentration (M)		Time of bluish change (min)	
		[Zn ²⁺]	[TAA]		
a	60	0.02	0.4	27.4±1.9	
b		0.03	0.4	26.0±1.4	
c		0.04	0.4	18.4±0.1	
d		0.05	0.4	13.0±2.1	
e	70	0.01	0.4	18.8±0.7	
f		0.02	0.4	12.5±0.3	
g		0.03	0.4	10.1±0.4	
h		0.04	0.2	12.4±0.9	
i		0.04	0.4	8.5±0.2	
j		0.04	0.8	5.6±0.4	
k		0.05	0.4	7.8±0.3	
l	80	0.08	0.4	6.3	
m		0.10	0.4	5.9±0.3	
n		0.02	0.4	7.0±0.0	
o		0.03	0.4	6.0	
p		0.04	0.4	4.6±0.2	
q		0.05	0.4	4.0	
r		90	0.04	0.4	1.5

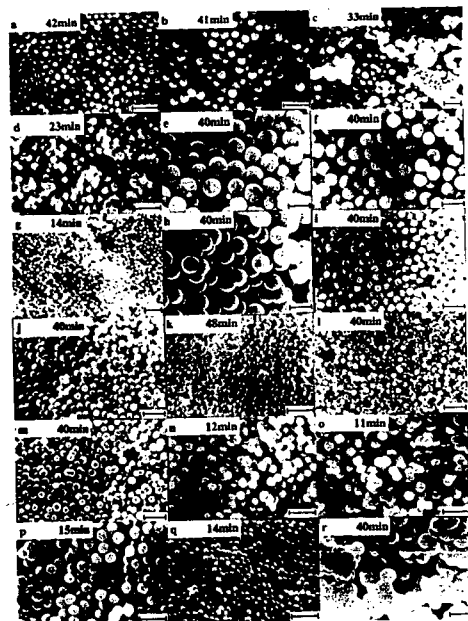
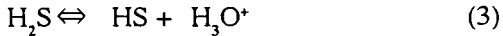
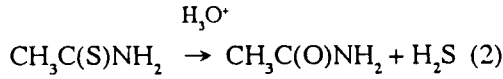


Fig.1 Scanning electron micrographs of ZnS particles(Marker = 1 μm) Reaction conditions are given in Table 1. Reaction time are shown on photographs.

에는 균일 핵생성이 일어나고, 이후에는 성장만이 일어나서, 핵생성이 새롭게 일어나지 않도록 과포화 상태를 제어하지 않으면 안된다. 산성 용액에서의 TAA의 가수분해는 다음과 같이 진행된다⁶⁾.



가수분해반응에서는, 반응(2)가 율속단계이므로, 그 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[\text{TAA}]}{dt} = k [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{TAA}] \quad (5)$$

S^{2-} 의 소비(ZnS석출)가 없고, 또 H_3O^+ 가 일정할 때, 시간 t 에 있어서 $[\text{S}^{2-}]$ 는

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{TAA}]_0 \{1 - \exp(-k[\text{H}_3\text{O}^+]t)\}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + 1} \quad (6)$$

로 나타낼 수 있다. K_1, K_2 는 각각 반응(3) 및 (4)의 평형 정수이다.

ZnS의 석출 반응(7)에 대해 과포화비 SR는 (8)식으로 정의된다.



$$\text{SR} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{\{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]\}_{\text{equil}}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{K_{\text{sp}}} \quad (8)$$

여기서 K_{sp} 는 ZnS의 용해도적이다. (6)식과 (8)식으로 부터 과포화비 (9)식을 계산할 수 있다.

$$\text{SR} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_0 [\text{TAA}]_0}{K_{\text{sp}}} \cdot \frac{1 - \exp(-k[\text{H}_3\text{O}^+]t)}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_1 K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_2 + 1} \quad (9)$$

본 실험 조건하에서는 $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_1 K_2 \gg [\text{H}_3\text{O}^+] / K_2 + 1$, 또는 실측의 착색 시간과 k 값으로 부터 $k[\text{H}_3\text{O}^+]t < 0.2$ 이며, (9)식은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\text{SR} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_0 [\text{TAA}]_0}{K_{\text{sp}}} \cdot \frac{k[\text{H}_3\text{O}^+]t}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_1 K_2} \quad (10)$$

이 식으로 부터 착색시간 t_c 는

$$t_c = \frac{(\text{SR})_c K_{\text{sp}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{k K_1 K_2} \cdot \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]_0 [\text{TAA}]_0} \quad (11)$$

Run No.	Temp. (°C)	Reaction time (min)		
		0	40	80
a	60		MM	P
b			MM	A
c			AA	A
d			AA	A
e	70			P
f			MMM	M P A
g			MMM	A
h				A
i			MMM	M M A
j				M
k			MM	M A
l	80			P
m				P
n			MAA	A
o			MPP	P P
p			MMMA	A
q	90		MMM	A
r				A

Fig. 2 Effect of reaction time on morphology of ZnS particles. Symbols: M=Monodispersed, P=Polydispersed, and A=Agglomerated. Reaction conditions are given in Table 1.

가 된다. 여기서 (SR)c는 임계 과포화비이다. Table 1의 착색 시간의 결과와 (1) 식으로 부터 임계 과포화비를 계산 하면 60°C 4.1×10^2 , 70°C에서는 4.5×10^2 , 80°C 일때는 1.1×10^2 이었다.

3.3 Ag₂S 피복 ZnS 복합 입자의 합성

3.3.1 반응온도와 용매의 영향

본 실험은 주로 반응온도 및 용매의 종류가 Ag₂S 피복층의 형태에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. Table 2 에 반응조건을 정리하였다. Ag₂S의 용해도는 ZnS의 용해도 보다 작으므로 이온 교환 반응에 의한 Ag₂S 석출은 ZnS의 용해 과정이 율속 단계라고 생각된다. 따라서, 생성하는 피복체의 형태는 반응온도와 용매의 종류에 크게 영향을 받을 것으로 예상된다. ZnS의 현탁량 1.0 g/l, Ag⁺ 농도 0.01 mol dm⁻³에서 반응온도(0°, 25°, 50 °C)와 용매(물, Ethanol)의 영향을 검토한 결과, 용매가 물의 경우, 반응온도가 0°C인 경우,

Table 2 Reaction conditons

Run No.	Concentration		[Ag ⁺] (mol/l)	Solvent	Reaction temp. (°C)	Stirring speed (rpm)	
	[ZnS] (g/l)	[ZnS] (mol/l)					
A	0.5	0.005	0.01	EtOH	0	250	
B	1.0	0.01					
C	2.0	0.02					
D	1.0	0.01	0.0001				
E			0.001				
F			0.02				
G			0.01		0		25
H							50
I							0
J			Water		0		0
K	250						

Reaction time; 150min.

Ag₂S가 분리 생성되었다. 한편, 용매가 EtOH의 경우, 반응온도가 0°C의 경우에는 Ag₂S의 분리 생성은 거의 관찰되지 않았으나 반응온도가 상승하게 되면 Ag₂S의 분리 생성은 현저하게 관찰되었다. 반응온도가 높은 경우, Ag₂S의 분리 생성 되고, 피복이 불균일하게 되는 것은 온도 상승과 더불어 ZnS의 용해속도가 증대하기 때문으로 생각된다. 이 결과로부터 ZnS입자를 Ag₂S로 균일하게 피복시키기 위해서는 ZnS의 용해반응을 천천히 일으킬 필요가 있다는 것을 알았다.

교환 반응의 속도를 조사하기 위하여, 반응시간에 따른 반응 용액의 상등액에 NaCl를 첨가하여 AgCl의 백색 침전의 생성에 의한 잔존 Ag⁺ 이온을 정성적으로 조사하였다. 용매가 물의 경우는 반응온도가 0°C이어도 20분이내에 반응이 종료하였다. 한편, 용매가 EtOH이며, 반응온도가 0°C의 경우, 반응의 완결 시간은 120 분이상 소요되어 반응이 천천히 일어나는 것을 알수 있었다. Ag₂S의 석출속도가 EtOH중에서 작은것은 비유전율이 큰 물(78.54)보다도 비유전율이 작은 EtOH(24.3)중에서 ZnS의 용해도가 저하되어, ZnS의 용출속도가 작아졌기 때문이라고 사료된다.

3.3.2 AgNO₃ 농도 및 ZnS 현탁량의 영향

생성한 피복체의 형태는 ZnS 현탁량 및 AgNO₃ 농도에 크게 영향받았다. 몰비 [Ag⁺] / [ZnS] 가 작을때는 ZnS 입자 표면에 Ag₂S가 섬모양의 형상으로 석출하고, [Ag⁺] / [ZnS] 비의 증가와 더불어 Ag₂S에 의한 ZnS 입자의 피복이 전면에서 생성하였다. 이러한 결과로부터 ZnS 입자의 Ag₂S에 의한 coating process는 ZnS의 용출로 생성한 S²⁻는 용액중의 Ag⁺와 즉시 반응하여 ZnS 입자 표면에 Ag₂S로서 석출하고, 최종적으로는 Ag₂S 피복 ZnS 입자가 얻어진다고 사료된다. ZnS 입자 표면이 Ag₂S로 치밀히 피복되어도 ZnS의 용해 속도가 감소된다고 생각된다.

한편 [Ag⁺] / [ZnS] 비가 큰 반응 조건의 경우는 Ag₂S가 ZnS 입자와 분리되

어 석출되는 것을 알 수 있었다. 즉, Ag₂S의 분리 생성은, ZnS현탁량이 작을 수록, 또는 동일 ZnS현탁량에서는 Ag⁺ 농도가 높을 수록 일어나기 쉬웠다. 이것은 ZnS현탁량이 작으면 Ag₂S의 불균일 핵생성의 발생으로 ZnS 표면적이 감소하여, 균일 핵생성이 발생하기 쉽기 때문이다.

4. 결 론

액상법에 의한 초산 아연 수용액으로 부터 TAA를 이용한 단분산 ZnS의 생성에 관한 반응 조건과 Ag₂S를 균일히 피복시킨 ZnS입자의 합성조건을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 반응 온도 60, 70 및 80℃에서 반응물의 농도 및 반응 시간의 선택에 의해, 입경이 0.2~ 0.8 μm의 단분산 ZnS 입자를 얻을 수 있었다.
- (2) ZnS를 현탁한 AgNO₃의 EtOH 용액, 0℃에서 Ag₂S에 의한 ZnS의 균일 피복이 가능하였다.
- (3) 균일한 피복을 얻기 위해서, 반응조건으로서는 낮은 반응 온도 및 용매를 선택해서 ZnS의 용해 속도를 낮게 할 것, 몰비 [Ag⁺] / [ZnS] 를 0.5 ~ 1.0 일때 가능하였다.

참고문헌

- 1) 蛍光体同学会編, “ 蛍光体ハンドブック ”, オーム社 (1987) p.143.
- 2) A. Clandra, M. Mishra, Energy Conver., 25, 387(1985).
- 3) 色材協会編, “ 色材工学ハンドブック ”, 朝倉書店 (1987) p.258.
- 4) 高木引義, 田崎潤三, 中川一兵, 工業材料, 32, 56 (1984).
- 5) P.A.Miles, J.Opt.Soc.Am., 63, 1323(1973).
- 6) A.Celikkaya, M.Akinc, J.Am.Ceram.Soc., 73, 245(1990).