Journal of the Korean Chemical Society
2009, *Vol. 53, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

Valine 및 Alanine 분자로 표면 처리된 수용성의 ZnS 나노입자의 합성 및 특성연구

이상민 · 김기문 · 황청수*
단국대학교 자연과학대학 화학과, 나노센서 바이오텍 연구소
(접수 2009. 8. 17; 수정 2009. 9. 15; 게재확정 2009. 9. 16)

Syntheses and Characterizations of Valine and Alanine Capped Water Soluble ZnS Nanoparticles

Sang-Min Lee, Kimoon Kim, and Cheong-Soo Hwang*
Department of Chemistry, Institute of Nanosensor and Biotechnology, Dankook University, 126 Jukjeon, Gyeonggi 448-701, Korea
(Received August 17, 2009; Revised September 15, 2009; Accepted September 16, 2009)

요 약. 본 논문에서는 구조가 간단하고 생체분야에 응용 가능한 valine, alanine등의 아미노산 분자를 이용하여 수용성 ZnS 나노입자를 합성하였다. 얻어진 고체 생성물들은 XRD, HR-TEM, 및 EDXS분석으로 그 특성을 조사하였다. HR-TEM image 분석의 결과 크기가 대략 3.3에서 3.6 nm 의 입자들이 만들어 졌음을 확인 할 수 있었으며, 나노 입자 표면의 아미노산 분자들은 FT-IR 과 FT-Raman spectrum 을 얻어 결합 모드 등을 분석하였다.

주제어: ZnS 나노결정, 수용성 나노입자, 아미노산 캐핑

ABSTRACT. Water soluble ZnS nanocrystals were synthesized by capping the surface of the nanocrystals with valine and alanine molecules, which are structurally simple and bio friendly amino acids. The obtained ZnS nanocrystal powders were characterized by XRD, HR-TEM, and EDXS spectroscopies. The measured particle sizes by HR-TEM images were in the range of 3.3 to 3.6 nm. In addition, the surface capping amino acids molecules were characterized by FT-IR and FT-Raman spectroscopies.

Keywords: ZnS nanocrystal, water soluble nanocrystal, amino acid capping

서 론

반도체 나노결정 물질들은 다양한 분야에서 매우 높은 관심을 받아온 연구 주제이다.[1-3] 이러한 물질들은 벌크 상태의 같은 조성의 고체물질에 비해 매우 상이한 광학적, 물리적 특성을 보이므로 주로 전자재료분야에서 널리 응용이 되어 왔으며 최근 들어서는 첨단 의료 및 제약 등의 분야로도 그 응용의 범위가 빠르게 확대되고 있는 추세이다.[4,5] 특히 나노결정들을 의약 분야나 생체 내에 직접 응용하기 위해서는 불용성의 나노물질의 표면을 적절히 조절하여 물에 분산이 되도록 하는 것이 필수적인 과정인데 이를 위해 주로 이용되어 온 방법이 mercaptoacetate (MAA)[6] 또는 sulfodiisooctyl succinate (AOT)[7] 등의 극성분자를 나노물질 표면에 캐핑(capping)하는 것이다. 이렇게 극성분자로 표면이 캐핑된 나노결정들은 물리적인 극성의 변화뿐 아니라 표면성질 또한 개선되어 형광 나노물질의 경우 그 양자효율이 크게 증가하는 형상을 보였고, CdSe와 같이 인체에 유해한 금속이온을 포함하는 나노물질들의 경우에는 캐핑한 분자들이 그 표면을 적절히 감

싸서 일부 유독한 금속입자가 녹아 이온화되는 것을 획기적으로 방지하는 것으로도 알려졌다. 본 연구실에서도 이미 이러한 연구를 위하여 상용되고 값이 저렴하면서 생체 친화적인 histidine, cysteine 등의 아미노산분자로 표면이 캐핑된 수용성의 오렌지색 형광물질인 ZnS: Mn 나노입자를 합성하여 논문으로 발표한 바 있다. [8] 다만 기존의 논문에서 알려진 분자들은 구조가 다소 복잡하여 IR, Raman 분광법등으로 표면특성을 조사하는 데에는 많은 어려움이 있었다. 따라서 본 논문에서는 아미노산 중에서 가장 구조가 간단한 valine 과 alanine 을 극성의 표면 캐핑 분자들로 사용하여 ZnS 나노입자를 합성하였고 표면 특성들을 조사하고자 하였다.

실험방법

측정기기

본 연구에서 합성된 ZnS 나노결정의 입자의 크기와 모양을 알기 위한 HR-TEM 이미지는 JEOL JEM 3010 electron microscope로 측정하였다. 이 기종은 가속 전압이 300 kV인 고분해능 투과전자 현미경이며, 측정을 위해 얻어진 나노결정 고체분말들을 메탄올에 분산시켜 탄소가 코팅된 copper grid위에 떨어뜨린 후에 진공상태에서 건조시켜서 시료를 준비하였다. 또한, HR-TEM에 장착 된 EDS collecting unit(Si detector)은 Gatan digital camera가 장착되어 있어 HR-TEM상에서의 시료의 X-ray를 이용한 성분 분석이 가능했으며 실시간으로 digital image file을 얻을 수 있었다. ZnS 결정의 구조는 X-Ray Diffractometer를 이용하여 확인하였다. 사용된 powder XRD는 광원으로 Cu-Kα 선을 사용하는 Bruker사의 D5005 기종이다. FT-IR spectrum은 ATR (attenuated total reflection) unit 을 갖춘 Perkin-Elmer사의 spectrum one기기를, 그리고 FT-Raman spectrum은 Bruker FRA 106/S 기기를 이용하여 얻었으며 이때 reference로 polystyrene film을 이용하여 얻어진 peak 값들을 보정하였다.[9]

ZnS 나노입자의 합성

본 실험에서 사용된 모든 시약들은 Aldrich사에서 순도 90% 이상의 것들로 구입하여 곧 바로 사용하였다. 우선 둥근 바닥 플라스크에 증류수를 약 50 mL 넣고 4.9 mmol의 $ZnSO_4$를 용해시킨다. 또 다른 비커에 약 50 mL의 증류수를 넣고 해당 amino acid (Val and Ala) 5 mmol과 고체 NaOH 10 mmol을 넣어 섞어준다. 이 수용액을 $ZnSO_4$가 들어있는 용액에 섞어준다. 약 60분 간 교반 후 5 mmol의 Na_2S를 녹인 수용액 25 mL를 천천히 가하면서 섞어준다. 그 후 reflux 온도에서 20시간 aging하여 결정이 자라게 한다. aging이 끝나면 실온으로 식힌 후 ethanol을 가해 고체가 생긴 탁한 용액을 원심분리하여 흰색 분말의 나노결정을 얻는다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 valine, alanine 등의 아미노산 분자로 ZnS 나노결정의 표면을 캐핑하여 본래 물에 녹지 않는 ZnS 입자의 표면성질을 변화시켰다. 이미 이와 비슷한 역할을 하는 MAA, AOT, EDTA 등의 분자로 표면처리된 ZnS 나노입자에 대한 선행 연구결과가 있음에도 아미노산 분자를 택한 이유는 예의 분자들보다 훨씬 생체 친화적이고 가격도 저렴하면서 합성법 또한 간단하기 때문이다. 특히 *Fig*. 1에서와 같이 본 연구에 쓰인 valine과 alanine의 경우 아미노산들 중 가장 구조가 간단하여 IR 및 라만분광법등을 이용한 표면분석이 비교적 용이할 것으로 기대된다.

본 연구에 최종 적으로 합성된 ZnS(Val), ZnS (Ala) 나노결정들의 모양과 크기는 고분해능 전자투과현미경 (HR-TEM) 이미지로 확인 할 수 있었다. *Fig*. 2는 각 각의 얻어진 나노결정의 HR-TEM이미지들이다. 사진에 따르면 아미노산으로 캐핑된 ZnS 나노결정들은 대체로 구형 모양이고, 측정된 ZnS(Val)의 평균입자크기는

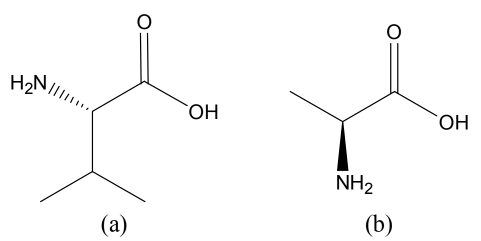

Fig. 1. Structures of (a) Valine and (b) Alanine.

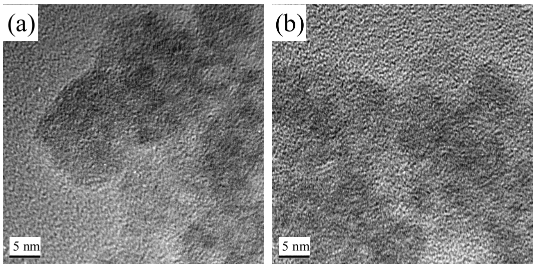

Fig. 2. HR-TEM images for (a) ZnS (Val) and (b) ZnS (Ala).

3.6 nm이고 ZnS(Ala)의 경우는 3.3 nm로 서로 크게 차이는 나지 않았다. 또 Fringe 이미지 분석은 HR-TEM의 격자 이미지에서 조밀하게 찍힌 격자들 간격으로부터 비례식으로 하나의 격자 간격(lattice spacing)을 계산할 수 있었다.[10] 이렇게 Fringe 이미지 분석을 통해 얻은 격자 간격은 각각 3.0 Å (ZnS(Val)), 3.3 Å (ZnS(Ala))이었다. 이는 이미지상의 검은 구 형태의 입자들이 polycrystalline adduct가 아닌 단결정의 물질임을 간접적 으로 알려 주는 것이다.

Fig. 3는 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) diagram이며, 이에 대한 분석으로 나노결정을 구성하고 있는 원소의 종류 및 비율 등을 확인 할 수 있었다. 이에 따르면 각 ZnS(Val), ZnS (Ala) 나노결정들 모두에서 약 1:1의 Zn과 S의 원자 조성비율을 보여주었다.

Fig. 4는 ZnS 나노결정 시료의 결정구조를 확인하기 위해서 측정한 분말 X-ray 회절분석 (XRD) 스펙트럼이다. 같이 첨부된 마지막 단의 Bulk ZnS의 회절 유형은 wurtzite이다. 합성된 수용성 ZnS 나노결정들의 XRD 스펙트럼과 비교하여 보면 ZnS(Val)과 ZnS(Ala) 모두 (0 0 10), (1 1 0), (1 1 10)의 Miller index가 모두 일치하므로 위의 ZnS 나노결정들 역시 $P6_3mc$ space group 에 속하는 hexagonal wurt-

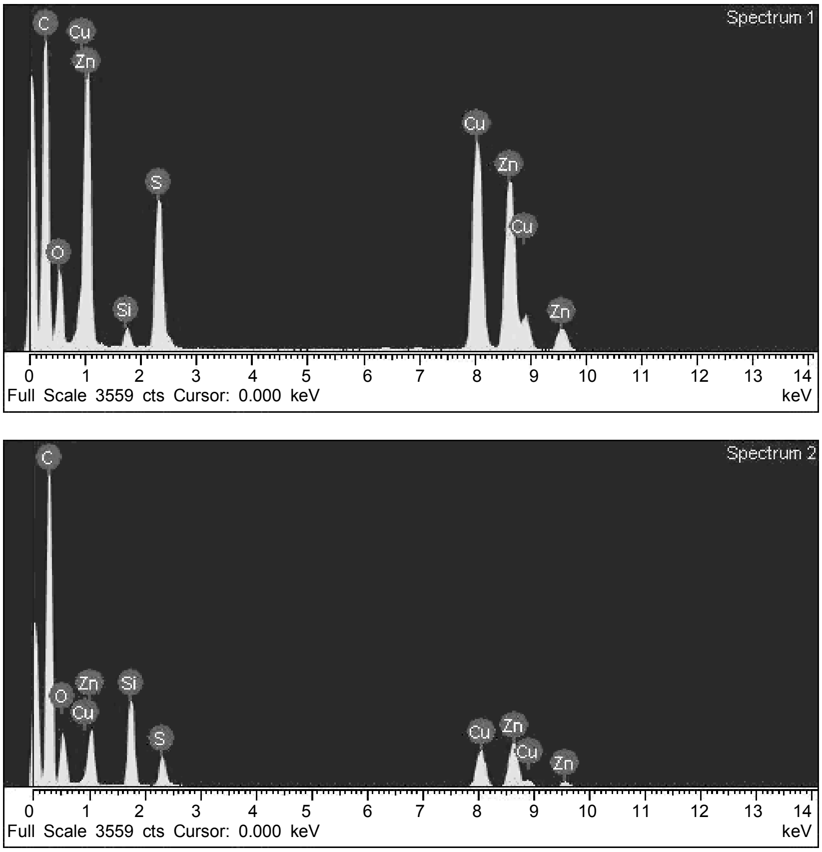

Fig. 3. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) diagrams: (a) ZnS(Val) and (b)ZnS(Ala).

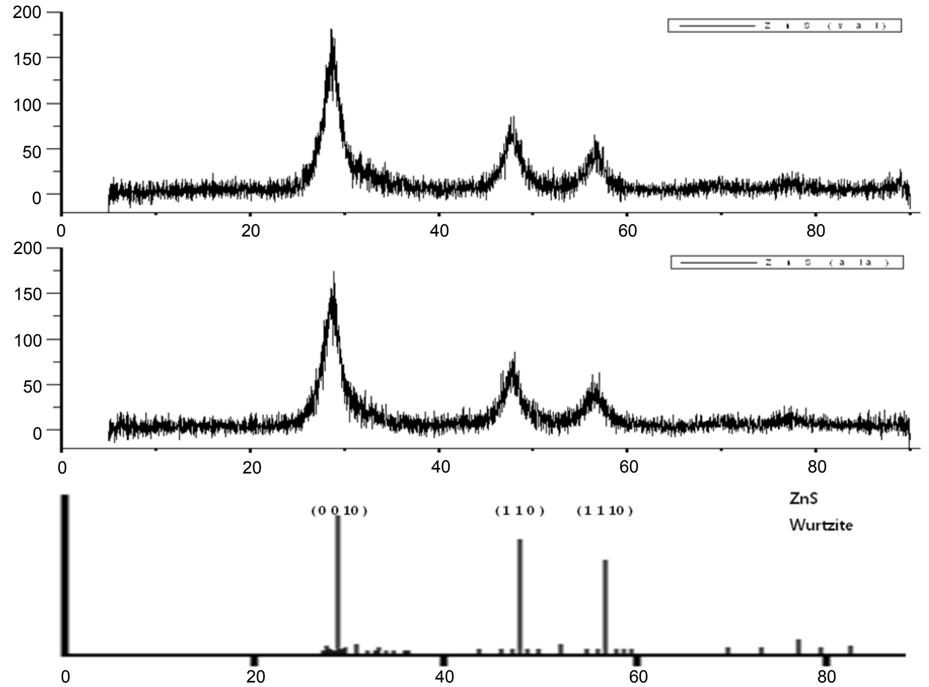

Fig. 4. XRD pattern diagrams: top (ZnS(Val)), middle (ZnS(Ala)), and bottom (bulk ZnS, wurtzite).

zite의 구조임을 확인할 수 있다.[11]

Fig. 5는 ZnS(Val) 과 ZnS(Ala)의 FT-IR spectrum 들을 도시한 것이다. 비교를 위하여 반응 이전의 free valine과 free alanine 전구물질의 IR spectrum을 점선으로 같이 겹쳐서 표시하였다. 또한 얻어진 데이터를 *Table* 1에 정리하여 수록하였다. 각 peak 들의 assign은 free valine과 alanine의 FT-IR spectrum peak들을 SCF-MO *ab initio* 계산으로 보정하여 assign한 기존 논문을 참조하였다.[12] 출발물질인 free valine과 ZnS(Val) 나노결정을 비교해 보면 NH stretching peak이 3250에서 3100 cm^{-1}로 150 cm^{-1} 정도 downshift 되어 있고 COO^- group에서의 C-O peak 또한 1177에서 1105 cm^{-1} 로 같은 경향을 보인다. 뿐만 아니라 free alanine과 ZnS(Ala)를 비교해 보아도 NH stretching peak이 3392에서 3072 cm^{-1}로, COO^- group에서의 C-O peak 또한 1149에서

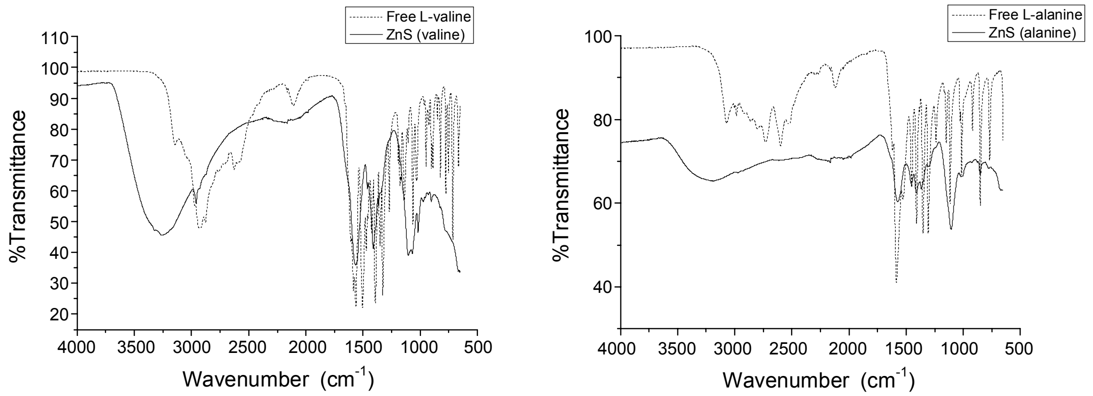

Fig. 5. FT-IR spectra: (a) free Valine(dot)/ZnS(Val)(solid) and (b) free Alanine(dot)/ZnS(Ala)(solid).

Table 1. FT-IR and Raman data summary (ν = stretching, δ = bending, ω = wagging, ρ = rocking, Lat = lattice vibration)

	FT-IR (cm^{-1})	**FT-Raman** (cm^{-1})
ZnS(Val)	3100(νNH), 2959(νCH), 1563(νCO), 1410 (δ CH3), 1105(νCOO), 1018(ρ CH3), 903(ω NH), 783(ν C-COO)	2960, 2930, 2915(νCH), 1612br(νCO), 1425(δ CH3), 1327(ρ CH3), 1127(νCOO), 939(ωNH), 355(ZnS), 219(ZnS)
$[Zn(val)_2(H_2O)]$[13]	3157(νNH), 2966(νCH), 1585(νCO), 1396 (ρ CH3), 1110(νCOO), 772(ν C-COO)	2966, 2923, 2911(νCH), 1610br(νCO), 1454(δ CH3), 1328(ρ CH3), 1152(νCOO), 948(ωNH), 646, 540(ν C-COO), 187(Lat)
Free Valine[14]	3250(νNH), 2931(νCH), 2628(νNH), 1562 (νCO), 1504(δ NH), 1392, 1328(ρ CH3), 1177(νCOO), 948(ωNH), 823, 776, 716(ν C-COO)	2996, 2968, 2947(νCH), 1618(νCO), 1452 (δ CH3), 1396(ρ CH3), 1271(δ C-H), 1190 (νCOO), 947(ωNH), 848, 775(ν C-COO), 132(Lat)
ZnS(Ala)	3072(νNH), 2971(νCH), 1575(νCO), 1454, 1410(δ CH3), 1365(ρ CH3), 1105(νCOO), 852(ν C-COO)	2937, 2932(νCH), 1599br(νCO), 1458, 1427(δ CH3), 983(ωNH), 857, 636(ν C-COO), 354(ZnS), 225(ZnS)
Free Alanine[12]	3392(νNH), 2985(νCH), 2598(νNH), 1585 (νCO), 1451, 1408(δ CH3), 1352, 1307 (ρ CH3), 1238(δ CH), 1149(νCOO), 919(ωNH), 850, 768(ν C-COO)	2986, 2932(νCH), 1482, 1461, 1412(δ CH3), 1359, 1308(ρ CH3), 1015(νCOO), 852(ν C-COO), 646, 543, 408, 284, 148(Lat)

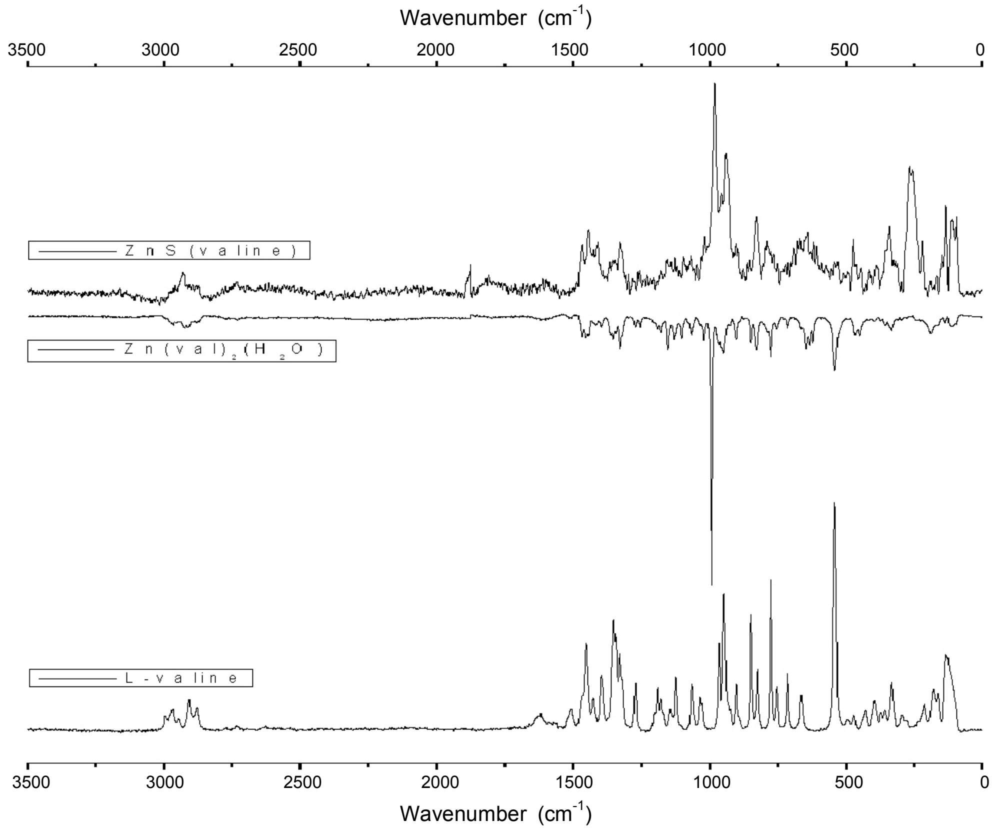

Fig. 6. FT-Raman spectra: top (ZnS(Val)), middle ($[Zn(val)_2(H_2O)]$), and bottom (free valine).

1105 cm^{-1}로 같은 경향을 보인다. 이는 각 아미노산 분자의 질소원자와 카보닐기의 산소원자가 보다 무거운 Zn 금속이온과 배위되어 있기 때문으로 설명할 수 있다.[9]

Fig. 6와 *Fig*. 7은 ZnS(Val)과 ZnS(Ala)의 FT-Raman spectrum들을 도시한 것이다. 비교를 위하여 반응 이전의 free valine과 free alanine의 Raman spectrum을 같이 표시하였다. 특히 valine의 경우 본 실험실에서 이전에 발표한 $[Zn(val)_2(H_2O)]$ complex의 Raman data와도 비교를 하여 나노입자 표면에서의 valine분자의 coordination mode를 더 정확히 알아 보고자 하였다.[13] 상세한 데이터를 역시 *Table* 1에 수록하였다. 각 peak들의 assign은 free valine과 alanine의 FT-Raman spectrum peak들을 역시 SCF-MO *ab initio* 계산으로 보정한 논문을 참조하였다.[14]

다음 그림에서 $[Zn(val)_2(H_2O)]$ complex의 구조는 X-ray crystallography로 알려진 결정 구조이다. 우선 이와 free valine 의 Raman spectrum을 비교해 보면 COO stretching peak이 1190에서 1152 cm^{-1}로 down shift 되었다. 이는 ZnS(Val)에서의 1127 cm^{-1}

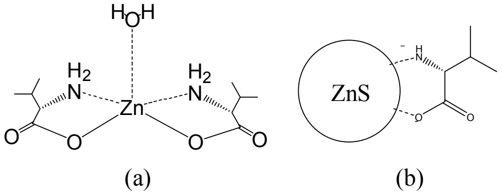

Fig. 8 structures of (a) $[Zn(val)_2(H_2O)]$(crystal)[13] and (b) valine capped ZnS nanocrystal (proposed)

(COO)와도 비슷한 경향을 보였다. 따라서 나노결정의 표면에서도 valine 분자의 COO group 이 Zn과 가까이에 위치하는 것으로 추정할 수 있다. Raman spectrum 상에는 NH peak들이 분명히 나타나지 않아서 이 부분을 설명하기는 힘들지만, 그러나 위에서 언급한 IR 및 Raman data를 조합해서 보면 위 *Fig*. 8의 (b)와 같은 형태로 즉 아미노산 분자의 NH 와 COO group 이 ZnS 나노결정의 표면의 Zn에 동시에 배위되어 붙어 있다고 잠정적으로 결론 지을 수 있다. 이는 조성은 다르지만 구조가 매우 비슷한 (NH 대신 SH가 있는) 알려진 MAA(mercaptoacetic acid)의 나노입자 표면에의

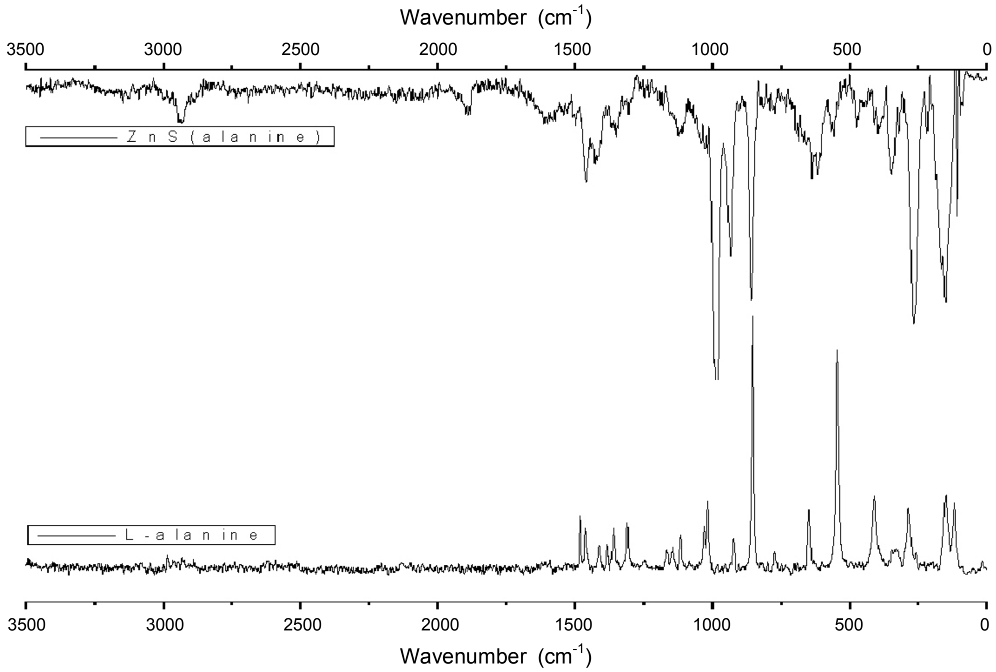

Fig. 7. FT-Raman spectra: top (ZnS(Ala)) and bottom (free alanine).

coordination mode와도 매우 유사하다.[15] 더불어 *Table* 1에서 500 cm^{-1} 이하의 Raman peak들 중에서 ZnS(Val)의 경우 355, 219 cm^{-1} peak들과 ZnS (Ala)에서의 354, 225 cm^{-1} peak들은 ZnS 나노결정의 특성 peak인 surface phonon mode에 해당하는 것으로 보인다. 기존 논문에 이론 계산으로 알려진 ZnS 나노결정의 surface phonon mode 에 의한 Raman peak은 354, 222 cm^{-1} 이다.[16]

결 론

본 연구에서는 구조가 간단하고 생체 친화적인 아미노산인 valine과 alanine을 이용하여 수용성의 ZnS 나노입자를 합성하였다. 나노결정의 크기 및 조성을 HR-TEM으로 조사하였고 XRD로 ZnS 나노입자들이 hexagonal wurtzite 격자구조를 가짐을 알 수 있었으며, IR 및 Raman분광법에 의해 ZnS 나노입자의 phonon peak과 나노결정 표면의 아미노산 분자의 coordination mode를 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과 향후 ZnS계 또는 이와 유사한 조성 및 구조의 수용성 나노입자의 합성 및 그 응용에 매우 유용한 기초 자료들을 제공 하였다.

감사의 글. 본 연구는 단국대학교 교내연구비(2008)의 지원으로 수행 되었음.

REFERENCES

1. Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
2. Weller, H. *Angew. Chem. Int. ed. Engl.* **1993**, *32*, 41.
3. Bol, A. A.; Meuijernk, A. *Phys. Rev. B* **1998**, *24*, 58.
4. Milliron, D. J.; Alivisatos, A. P.; Pitois, C.; Edder, C.; Frechet, J. M. *J. Adv. Mater.* **2003**, *15*, 58.
5. Jaiswal, J. K.; Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Simon, S. M. *Nature Biotechnol.* **2002**, *21*, 47.
6. Kuobo, T.; Isobe, M.; Senna, M. *J. Lumin.* **2002**, *99*, 39.
7. Barrelet, C.; Wu, Y.; Bell, D. C.; Lieber, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11498.
8. Lee, J. H.; Kim, Y. A.; Kim, K. M.; Huh, Y. D.; Hyun, J. W.; Kim, H. S.; Noh, S. J.; Hwang, C. S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1091.
9. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds, Part B, 5th Ed. Wiley, 1997, p 59.
10. Judge, T. R.; Bryanston-Cross, P. *J. Opt. Lasers. Eng.* **1994**, *21*, 199.
11. Evans, H.; McNight, E. *Am. Mineral.* **1959**, *44*, 1210.
12. Rasado, M, T.; Duarte, M. L.; Fausto, R. *J. Mol. Struc.* **1997**, *410*, 343.
13. Hwang, C. S.; Lee, N.; Kim, Y. A.; Park, Y. B. Bull. Kor. Chem. Soc. **2006**, *27*, 1809.
14. Lima, J. A.; Friere, P. T.; Lima, R. J. C.; Moreno, A. J. D.; Filho, J. M.; Melo, F. E. A. *J. Raman Spec.* **2005**, *36*, 1076.
15. Kim, J. E.; Hwang, C. S.; Yoon, S. W. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2008**, *29*, 1247.
16. Abdulkhadar, M.; Thomas, B. *Nano Struc. Mater.* **1995**, *5*, 289.