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

단 신

정전기적 자기조립법을 이용한 CdSe 나노입자의 폴리전해질 코팅

안민석 · 홍종달*
인천대학교 화학과
(접수 2009. 4. 22; 수정 2009. 7. 6; 게재확정 2009. 8. 11)

Polyelectrolyte Coating of CdSe Nanoparticles by Means of Electrostatic Self-Assembly

Minshi An and Jong-Dal Hong*
Department of Chemistry, University of Incheon, 177 Dohwa-dong Nam-gu, Incheon, Korea 402-749
(Received April 22, 2009; Revised July 6, 2009; Accepted August 11, 2009)

주제어: 정전기적 자기조립법, 폴리전해질 코팅, CdSe 나노입자, 제타전위

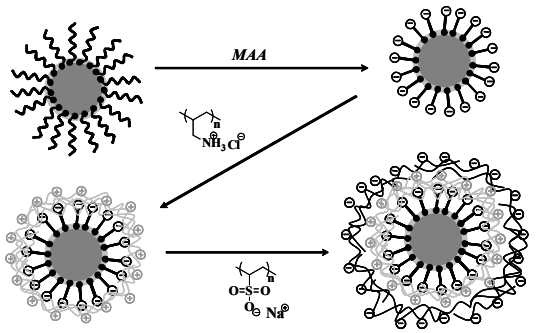
Keywords: Electrostatic self-assembly, Polyelectrolyte coating, CdSe nanoparticles, Zeta-potential

서 론

지난 수십 년 동안 반도체 나노입자들은 양자구속 효과(quantum confinement effect), 즉 입자 크기가 벌크재료에서 엑시톤(exciton)의 이동거리와 비슷하거나 더 작을 경우에 나타나는 특수한 물리적, 화학적 특성 때문에 매우 많은 과학자 들의 관심의 대상이 되었다.[1-6] 또한 나노입자는 작은 부피에 넓은 표면적을 지니고 있기 때문에 표면조성은 입자의 구조와 광학적 특성에 직접적으로 영향을 미칠 수가 있다. 따라서 입자의 크기와 표면조성을 개질하는 기술은 반도체 나노입자의 특성 조절을 위하여 아주 중요하다.[7]

반도체 나노입자를 소자 내에서 공간적으로 잘 정돈시키기 위하여서는 반드시 나노입자와 소자에 들어가는 기타 물질들과의 상호작용을 조절할 수 있는 입자표면처리 기술이 필요하다.[8] 일반적으로 균일한 크기에 안정성이 높은 반도체 나노입자들은 trioctylphosphine(TOP)/trioctylphosphine oxide(TOPO)와 같은 소수성 유기물로 표면이 코팅되어 있으므로 수용액에서는 사용할 수 없는 단점을 지닌다. 이런 문제점들을 해결하고자 나노입자의 표면처리에 관한 많은 연구들이 수행되었다. 예를 들면 입자표면을 amphiphilic phospholipids,[9] 폴리머,[10] 멀캅토산,[11] dihydrolipoic acid로[12] 치환하는 결과들이 보도되었다.

정전기적 자기조립법(electrostatic self-assembly method, ESA)은 마이크로미터 크기의 콜로이드 입자의 표면을 다양한 폴리전해질으로 코팅할 수 있는 것으로 널리 알려졌었다. 하지만 10 나노미터미만의 나노입자는 입자의 표면곡선때문에 폴리전해질로 코팅하기 어려운 것으로 보도되었다.[13] 그러나 최근에 ESA 방법을 이용하여 일정한 이온 농도에서 수용성 음이온 금 나노입자(직경 = 7 nm)의 표면을 양이온 폴리전해질-poly(diallyldimethylammonium chloride) (Mw 20 000)로 코팅한 후에, 그 위에 음이온 폴리전해질-poly(styrenesulfonate)(Mw 15200)을 코팅한 예를 보고하였다.[14] 따라서 본 논문에서는 ESA 방법의 단계적 적층법(Layer-by-Layer, LBL deposition)을 활용하여 CdSe 반도체 나노입자(직경 ~ 6 nm)의 표면을 다층 폴리전해질로 코팅할 수 있는지를 조사하였다. 왜냐하면 CdSe 나노입자는 레이저 다이오드,[15] 나노센서,[16] 바이오 이미징,[17] 태양전지와[18] 같은 다양한 응용 분야에 활용될 수 있는 가능성이 있고 이러한 표면전하와 기능기의 다양한 변화를 통하여 응용범위를 더욱 광범위하게 확대할 수 있기 때문이다. 특히 폴리전해질로 나노입



Scheme 1. Layer-by-layer coating steps of CdSe nanoparticles with polyelectrolytes by means of ESA method.

자 표면을 코팅하는 기술은 나노입자 표면 전하를 임의로 전환할 수 있기에, 정전기적 자기조립법을 기초한 나노입자의 다층박막 제어 및 이것을 이용한 메모리 소자, 발광소자 및 광학부품 제작에 응용될 수 있다.[19] 본 논문에서 진행한 나노입자의 표면개질 단계와 순서는 아래의 도표(*Scheme* 1)에서 상징적인 그래픽을 사용하여 자세하게 설명하고 있다. 먼저 CdSe 나노입자의 합성과정에서 용액 내에서의 안정성을 높이기 위하여 사용한 계면활성제의 일종인 TOPO는 mercaptoacetic acid (MAA)로 치환하여 표면에 음전하를 띨 수 있는 카르복실기를 도입하였다. 다음 단계에서 음으로 하전된 MAA-CdSe 나노입자 표면을 양이온 폴리전해질(PAH)을 양-음이온 사이의 정전기적 인력을 이용하여 흡착하여 코팅하였다. 이어서 동일한 방법으로 그 위에 음이온 폴리전해질(PVSA)을 한 층 더 코팅하였다. 이렇게 한 층씩 코팅하는 과정에서 변화되는 나노입자의 표면전하는 전기영동 광산란법(electrophoretic light scattering method)를 통하여 분석하였으며, 그 부피변화는 투과전자현미경을 활용하여 분석하였다.

실 험

시약 및 용액

Trioctylphosphine(TOP), trioctylphosphine oxide (TOPO), cadmium oxide, selenium, mercaptoacetic acid (MAA), poly(allylaminehydrochloride) (Mw = 14000), poly(vinylsulfonic acid) (Mw = 4000 ~ 6000), tris(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS) 시약들은 알드리치사에서 구입하여 정제과정 없이 사용하였다.

MAA-CdSe 나노입자의 합성

직경이 6 nm 인 TOPO-CdSe 반도체 나노입자의 합성은 Peng의 논문을 참고하였다.[20-21] 그리고 TOPO-CdSe 나노입자의 표면을 MAA으로 개질하는 실험은 Caruso 논문을 참고하여 이루어졌으며,[14] 그 구체적인 과정은 다음과 같다. 먼저 10 mg TOPO-CdSe 나노입자를 10 mL 톨루엔에 분산시키고 110 °C로 가열하였다. 이어서 이 혼합용액에 20 mmol MAA를 1 mL/h 속도로 천천히 적하하고, 3시간 더 반응시켰다. 반응이 끝난 후에 용매를 진공 증류를 거쳐서 건조시킨 후에 MAA-CdSe 나노입자를 클로로포름에 분산시켰다. 이어서 나노입자는 원심분리(4000 rpm)를 통하여 침전시킨 후에, 반응하지 않은 과량의 MAA와 해리된 TOPO를 포함하고 있는 부유물은 모두 제거하였다. 그리고 상기 과정을 세 번 더 반복하여 불순물을 모두 분리한 후에 나노입자 침전물을 0.1 M TRIS 완충용액(pH = 9)에 분산하였다.

ESA방법을 이용한 폴리전해질로 MAA-CdSe 나노입자 표면코팅

PAH와 PVSA 수용액의 농도를 각각 5 mM가 되게 만든 후에 이 용액에 NaCl를 첨가하여 염의 농도가 또한 5 mM되게 조절하였다. 이어서 20 mL의 5 mM PAH 수용액에 2 mL의 MAA-CdSe(0.5 mg/ml)를 한 방울씩 천천히 적하하면서 빨리 젓어주었다. 이 용액을 1 시간 동안 젓어준 후에 초고속원심분리기(100,000 rpm, optima TM TL Beckman)를 이용하여 PAH가 코팅된 나노입자는 침전시키고 과량의 PAH 부유물은 버린 다음에, 다시 나노입자 침전물을 pH 9인 TRIS 완충용액에 분산시키고 상기 과정을 3 차례 더 반복해주었다. 최종적으로 PAH-MAA-CdSe 나노입자를 pH 9인 TRIS 완충용액에 분산하였다. 참고로 PAH-MAA-CdSe 나노입자를 PVSA로 코팅하는 과정도 상기에서 기술한 동일한 방법과 절차에 따라서 진행되었다.

기기 및 기구

CdSe 나노입자의 TEM 사진을 얻기 위하여 나

노입자 용액을 탄소가 코팅된 구리 그리드(grid)에 떨군 후에 건조하였다. 이렇게 제작된 샘플을 TEM(Jeol EM-2010)을 이용하여 200 kV의 가속 전압하에서 측정하였다. 나노입자의 제타전위는 전기영동 광산란 측정기(Otsuka electronics, Photal ELS-8000)를 활용하였고, 50 mM NaCl 수용액(pH = 9)에서 분석하였다.

결과 및 토의

ESA 방법을 이용하여 폴리전해질을 나노입자의 표면에 코팅하는 기술은 폴리전해질의 사슬 길이, 입자의 크기 및 이온의 농도 등 다양한 요소들의 영향을 받는다.[22-23] 나노입자를 폴리전해질로 코팅하기 위해서는 표면이 전하를 띠게 하는 것이 우선되는 조건이다. CdSe 나노입자(~6 nm)는 합성과정에 TOPO로 코팅되어 있는 데 이를 카르복실기를 지닌 MAA로 치환하기 위해서는 나노입자에 대한 TOPO의 phosphine과 MAA의 티올기 사이에 경쟁반응에 의하여 치환된다. 다시 말하면 CdSe입자 표면에 대한 친화도가 높은 기능기가 자신 보다 낮은 기능기를 치환하는 과정에서 나노입자의 개질이 발생하게 된다. 표면 개질이 끝난 뒤에 MAA-CdSe 나노입자를 0.1 M TRIS 완충용액(pH = 9)에 분산시켰으며, 이 용액은 몇 달 동안 지나도 침전물의 형성이 없이 안정하였다. 이것은 MAA 분자가 CdSe 나노입자 표면에 전체적으로 잘 도포되어 있음을 간접적으로 말해준다. 나노입자의 표면 개질 상태를 확인하기 위하여 TOPO-CdSe, MAA, MAA-CdSe 나노입자의 적외선 스펙트럼을 그림(*Fig*. 1)에서 서로 비교하였다. TOPO-CdSe와 MAA-CdSe 나노입자의 적외선 스펙트럼의 비교에서 개질 후에 카르복시기의 C=O의 특징적인 진동 파동수인 1680 cm^{-1}를 명확하게 관측할 수 있었다.

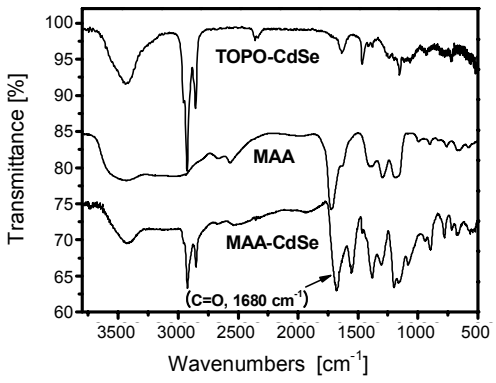


Fig. 1. FT-IR spectra of TOPO-CdSe, MAA and MAA-CdSe nanoparticles.

합성되어진 MAA-CdSe 나노입자, PAH로 코팅된 PAH-MAA-CdSe, PVSA로 코팅된 PVSA-PAH-MAA-CdSe 나노입자의 크기 분포는 투과전자현미경을 이용하여 분석하였으며, 그 이미지는 그림(*Fig*. 2)에 주어졌다. 먼저 MAA-CdSe 나노입자의 투과전자현미경의 이미지를 통하여 입자크기가 매우 균일하게 분산되어있음을 확인할 수 있고, 그림 내에 주어진 막대그래프(*Fig*. 2a)에서 확인할 수 있듯이 샘플은 혼합된 상태로 그 조성을 살펴보면 직경이 5.0 nm(12%),6.0 nm(73%), 7.0 nm(15%)임을 확인할 수 있었다. 그리고 이 혼합물로부터 나노입자의 평균 직경은 6.0 ± 0.3 nm로 확인 되었다. 이어서 음으로 하전된 MAA-CdSe 나노입자를 양이온 폴리전해질 PAH (NaCl = 5 mM)으로 코팅한 후에 PAH-MAA-CdSe 나노입자를 얻었으며, 그 입자들은 투과전자현미경을 통하여 폴리전해질의 코팅 후에도 매우 균일하게 분산되어 있으며, 혼합물 내에서 직경이 5.0 nm (17%), 6.0 nm(50%), 7.0 nm(33%)으로 크기 분산도의 차이 확인할 수 있으며, 그 평균 직경은 6.1 ± 0.6 nm로 계산되었다. 이로서 나노입자의 크기가 단층 폴리전해질의 코팅 후에 약 0.1 nm 증가하였다는 것을 의미한다. 이어서 동일한 방법으로 음이온 폴리전해질 PVSA(NaCl = 5 mM)로 코팅한 후에 나노입자 크기 분포는 직경이 5.0 nm(10%), 6.0 nm(35%), 7.0 nm(55%)로 변화되었으며, 평균 직경은 6.6 ± 0.7 nm로 계산되었으며, 약 0.5 nm 정도 증가하였음을 확인하였다. 이 결과는 낮은 이온 농도에서 제작한 폴리전해질 막의 두께와 비슷하였다.[24-25] 이 코팅과정에서 나노입자의 크기가 PAH코팅보다 더 크게 증가한 이유는 나노입자 크기가 조금 더 커졌고, PVSA의 분자량이 훨씬 작은 것에 기인하는 것으로 생각된다. 이와 같이 폴리전해질 코팅을 반복하면서 나노입자의 크기가 증가하는 것을 확인함에 따라서 직경이 6 nm 정도인 CdSe 나노입자의 표면을 폴리전해질

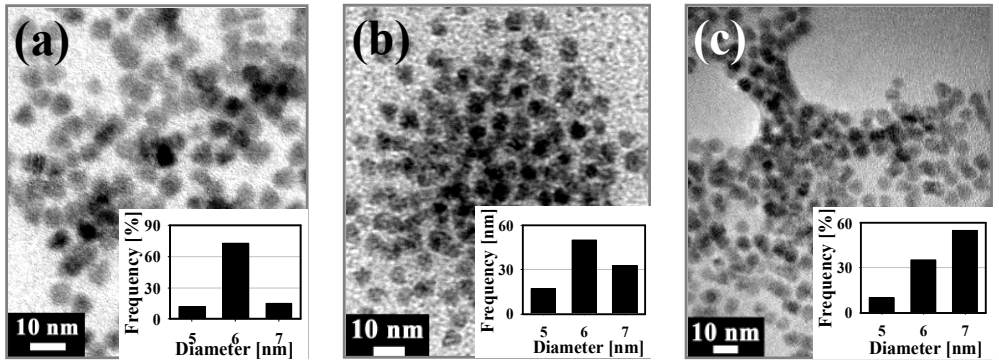


Fig. 2. Transmission electron microscope images and size distribution graphs of surface modified CdSe nanoparticles: a) MAA-CdSe (6.0 ± 0.3 nm), b) PAH-MAA-CdSe (6.1 ± 0.6 nm), c) PVSA-PAH-MAA-CdSe (6.6 ± 0.7 nm).

로 코팅하는 것이 가능함을 확인하였다.

다음으로 CdSe 나노입자(~6 nm) 표면이 폴리전해질로 LBL 방식으로 코팅되는 과정을 전기영동광산란법을 활용한 표면전하의 분석을 통하여 확인하였으며, 그 결과를 *Fig*. 3에서 종합하였다. 농도가 50 mM NaCl 수용액(pH 9)에 분산된 MAA-CdSe 나노입자의 제타전위 값은 입자표면의 카르복실레이트 음이온의 존재에 의하여 -38.87 mV로 측정되었다. 그리고 그 위에 양이온 폴리전해질로 코팅한 후에 얻은 PAH-MAA-CdSe의 제타전위 값은 21.84 mV, 이어서 음이온 폴리전해질로 코팅한 후에 얻은 PVSA-PAH-MAA-CdSe의 경우에는 -47.44 mV로 각각 측정되었다. 이 실험결과는 폴리전해질을 코팅해 주는 과정에서 입자의 표면전하가 음-양-음 형식으로 전환되었다는 것을 나타낸다. 또한 이러한 경향은 입자의 표면전하가 폴리전해질의 전하와 동일하며, 콜로이드 시스템을 폴리전해질로 코팅하는 과정에서 관측한 결과와 매우 유사하였다.[14]

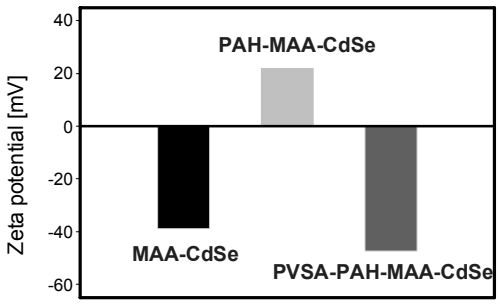


Fig. 3. Zeta-potential graph of polyelectrolyte coated CdSe nanoparticles: MAA-CdSe (-38.87 mV), PAH-MAA-CdSe (21.84 mV) and PVSA-PAH-MAA-CdSe (-47.44 mV).

결 론

본 논문에서는 정전기적 자기조립법을 활용하여 메르캅토 아세트산으로 안정화된 음이온 MAA-CdSe 반도체 나노입자(직경 ~6 nm)의 표면을 양이온 폴리전해질 PAH와 음이온 폴리전해질 PVSA로 LBL 형식으로 코팅할 수 있음을 확인하였다. 나노입자의 TEM 분석에서 폴리전해질 코팅 후에도 크기가 대체로 균일하게 유지 되었으며, 서로 잘 분산되어 있음을 확인하였다. 이때 MAA-CdSe 나노입자의 크기는 6.0 ± 0.3 nm로 측정되었고, PAH와 PVSA로 코팅 된 후에는 평균 직경이 6.1 ± 0.6 nm와 6.6 ± 0.7 nm으로 각각 증가하였다. 또한 MAA-CdSe 나노입자의 코팅이 순조롭게 진행되고 있음을 입자의 제타전위 측정을 통하여 추적할 수 있었다. 즉 음으로 하전된 MAA-CdSe의 제타전위는 -38.87 mV로 측정되었고, 양이온 폴리전해질 PAH와 음이온 폴리전해질 PVSA로 코팅된 후에는 각각 +21.84와 -47.44 mV이었다. 이와 같이 입자의 표면전하가 음-양-음 형식으로 전환된다는 것을 확인한 것은 폴리전해질의 코팅이 정상적으로 진행되고 있다는 것을 간접적으로 입증해주고 있다. 끝으로 본 논문에서 소개한 나노입자의 코팅 기술은 향후 다양한 나노소자의 제작과정에 중요하게 응용될

수 있을 것으로 예측된다.

감사의 글. 이 논문은 인천대학교 2008년도 자체연구비 지원에 의하여 완성되었음.

REFERENCES

1. Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933.
2. Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem*. **1996**, *100*, 13226.
3. Henglein, A. *Chem. Rev*. **1989**, *89*, 1861.
4. Weller, H. *Angew. Chem. Int. Edn Engl*. **1993**, *32*, 41.
5. Nirmal, M.; Brus, L. *Acc. Chem. Res*. **1999**, *32*, 407.
6. Henglein, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. **1997**, *101*, 1562.
7. Zhang, S.; Yu, J.; Li, X.; Tian, W. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1108.
8. Caruso, F. *Adv. Mater*. **2001**, *13*, 11.
9. Dubertret, B.; Skourides, P.; orris, N. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A. *Science* **2002**, *298*, 1759.
10. Wu, X. Y.; Liu, H. J.; Liu, J. Q.; Haley, K. N.; Treadway, J. A.; Larson, J. P.; Ge, N. F.; Peale, F.; Bruchez, M. P. *Nature Biotechnol* **2003**, *21*, 41.
11. Chan, W. C. W.; Nie, S. M. *Science* **1998**, *281*, 2016.
12. Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 12142.
13. a) Gittins, D. I.; Caruso, F.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6846. b) Kunze, K. K.; Netz, R. R. *Phys. Rev. Lett*. **2000**, *85*, 4389. c) Netz, R. R.; Joanny, J. F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 9026.
14. a) Mayya, S. K.; Schoeler, B.; Caruso, F. *Adv. Funct. Mater*. **2003**, *13*, 183. b) Schneider, G.; Decher, G. *Langmuir* **2008**, *24*, 1778.
15. Sundar, V. C.; Lee, J.; Heine, J. R.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *Adv. Mater*. **2000**, *12*, 1102.
16. Schlamp, M. C.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P. *J. Appl. Phys*. **1997**, *82*, 5837.
17. Artemyev, M.; Woggon, U.; R., W.; Jaschinski, H.; W., L. *Nano Lett*. **2001**, *1*, 309.
18. Califano, Marco; Zunger, Alex; Franceschetti, Alberto, *Appl. Phys. Lett*. **2004**, *84*, 2409.
19. a) An, M.; Hong, J.-D.; Cho, K.-S.; Yoon, S.-M.; Lee, E.-S.; kim, B.; Choi, J.-Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1119. b) An, M.; Hong, J.-D.; Cho, K.-S.; Lee, E.-S.; Choi, J.-Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 623.
20. Qu, L.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 2049.
21. Penf, A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 3343.
22. Wong, K.; Cabane, C.; Duplessix, R. *J. Colloid Interface Sci*. **1987**, *123*, 466.
23. Pefferkorn, E. *Adv. Colloid Interface Sci*. **1995**, *56*, 33.
24. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 592.
25. Glinel, K.; Gao, C.; Leporatti, S.; Jonas, A. M.; Laschewsky, A. *Langmuir* **2002**, *18*, 1408.