

## 카드뮴 셀레나이드 나노입자를 이용한 HF의 감지

김성진<sup>†</sup>

### Detection of Hydrofluoric Acid Using Cadmium Selenide Nanoparticles

Sungjin Kim<sup>†</sup>

#### Abstract

Prepared CdSe nanoparticles were systems, one of the most studied and useful nanostructures. Semiconductor quantum dots (QDs) have been the subject of much interest for both fundamental research and technical applications in recent years, due mainly to their strong size dependent properties and excellent chemical processibility. CdSe nanocrystals were synthesized by using sol-gel process. Synthesized CdSe quantum dots were studied to evaluate the optical, electronic and structural properties using UV-absorption, and photoluminescence (PL) measurement. Prepared CdSe nanoparticles were subjected to sense hydrofluoric acid. Photoluminescence was quenched upon adding of hydrofluoric acid.

**Key words** : CdSe nanocrystal, Sensor, Hydrofluoric acid, Fluorescence

#### 1. 서 론

지난 십년 동안 반도체 나노입자 (nanoparticles)들은 그들의 독특한 물리적 특성으로 인해 과학자들에게 대단한 흥미를 유발시켜 활발한 연구가 진행되어 왔다. 나노입자의 개발은 전자, 광학, 촉매, 센서분야 등에서 응용이 가능하며 차세대 핵심 성장 동력 주력산업을 이끌어 나아갈 것으로 사료된다.<sup>[1]</sup> 반도체 나노입자 또는 양자점(quantum dots)은 거시적 물질과 분자화합물 사이의 중간적인 물리적 특성을 갖는 물질로 표현할 수 있다. 최근에 II-VI 반도체 나노입자, 특히 카드뮴-셀레나이드(CdSe) 나노입자에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다.<sup>[2]</sup> 그리고 III-V 나노입자들, 즉 InP 그리고 InAs 나노입자에 관한 연구도 광범위하게 진행되고 있으며,<sup>[3]</sup> 그 이외의 반도체성 나노입자로 PbS,<sup>[4]</sup> Ag<sub>2</sub>S,<sup>[5]</sup> TiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup> 등이 합성되었으며 현재 수많은 연구가 진행되고 있다.

II-VI 나노입자는 상대적으로 단일분포도를 가진 양자점을 얻기 위해 또는 양자점 배열기술, 발광 다이오

드, 그리고 바이오센서 등을 위한 형광표지 (fluorescent probe)로 사용하기 위해 대량생산 제법에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. CdSe 나노입자는 수없이 많은 합성방법이 개발되었으며 그 예로는 Na<sub>2</sub>S 등을 inverse micelles로 하여 합성하는 방법,<sup>[7]</sup> 고분자 안정제(polymer stabilizer)를 이용하여 합성하는 방법,<sup>[8]</sup> 유기금속 화합물을 이용하여 합성하는 방법,<sup>[9]</sup> 그 외에 기체상태<sup>[10]</sup> 또는 고출력 레이저 펄스(high power laser pulse)를 이용하여 합성하는 방법,<sup>[11]</sup> 전기화학적 식각(etching),<sup>[12]</sup> 전기적 침전(electrodeposition)<sup>[13]</sup> 등의 방법을 이용하여 합성할 수 있다. 그러나 대다수의 합성방법이 대량생성에 문제점이 있어 콜로이드화학기술 (colloidal chemical technique)이 주로 사용되고 있으나, 몇몇 제한적인 물질에만 성공적 이다. 최근 II-VI 나노입자의 경우 대량생산할 수 있는 화학적 합성방법이 개발되어<sup>[14]</sup> 양자점배열(quantum dot array)이나,<sup>[15]</sup> 발광소자 (light emitting diode)<sup>[16]</sup>, 또는 바이오센서<sup>[17,18]</sup> 등의 응용연구가 활발히 이루어지고 있다.

화학적 합성법에 의해 제작된 II-VI족 반도체 양자점은 그 크기나 화학적 조성을 달리하여 원하는 파장의 가시광선영역의 형광을 거의 다 낼 수 있다는 장점을 가진다. CdSe는 상온에서 띠틈 간격이 2.69 eV이기 때문에 가시광선 영역에서의 발광 및 소광 소자를 제작할 수 있는 물질이다.

(주) 엔비오(ENVIO, 307/315 Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseoung-gu, Daejeon, Korea)

<sup>†</sup>Corresponding author: sagezin@empas.com

(Received : June 15, 2010, Revised : June 21, 2010,

Accepted : June 24, 2010)

Alivisators 그룹은 core-shell 나노입자(CdSe/CdS)를 개발하여 바이오센서에 이용하여 이 나노입자가 바이오센서의 생물분자의 형광표지 물질로서 훌륭한 물질임을 보여 주었다. CdSe 나노입자의 표면은 TOPO (trioctylphosphine)가 단일 층으로 코팅 되어 있으며, 이 TOPO는 계면 활성제로서 나노입자의 용해도를 용매에서 증가시키거나 광산화반응(photooxidation)에 불안정하다. 즉 표면에서의 chalcogenide (Se 또는 S)를 기시광선에 노출 시키면 sulfate나 selenate로 산화된다. CdSe 나노입자에 보다 큰 band gap을 가진 예로 들면 ZnS 로 코팅한 core-shell 나노입자는 core에서 여기에 의한 non-radiative relaxation을 좀 더 효과적으로 가둘 수 있게 되어 광화학 분해 (photochemical degradation)를 막아 준다고 보고 되어있다.<sup>[18]</sup>

HF는 매우 유독한 산으로 HF의 감지는 HF가 많이 사용되는 반도체 및 석유 산업에서 매우 중요하다. 이런 독가스를 감지하기 위해서 산업체에서는 세 가지 종류의 센서를 사용한다. 먼저 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)이 있으나 고비용과 샘플 채집 및 분석에 오랜 시간이 소요된다. 다음은 고체상태의 금속 산화물이 있으며 이는 전도도를 측정하는 방법으로 저렴하고 매우 오랜 수명을 가지고 있으나 그 감도가 매우 나쁘다. 마지막으로 가장 흔히 사용되는 전기화학방법이 있으나 단점은 그 선택성에 있다. 본 연구에서는 화학적 합성법을 이용하여 CdSe 나노입자를 합성하였으며 합성된 나노입자의 광학적 특성을 알아보았고 더 나아가 CdSe 나노입자를 이용하여 HF 탐지센서로 응용 가능성을 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험 시약 및 장치

실험에서 합성기술은 Schlenk line techniques을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich와 Fisher에서 구입하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류(reflux)시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, methanol등을 사용하였다.

Cadmium oxide (99.99%), selenium (99.5%, 100 mesh), trioctylphosphine oxide(TOPO, 90%), tributylphosphine (TBP, 97%), 1-octadecene (ODE), octadecylamine (ODA, 97%), Stearic acid (99%)와 hydrofluoric acid (ACS reagent, 48%)는 Aldrich의 제품을 사용하였다. 광학측정시 사용되는 용매인 THF, toluene과 H<sub>2</sub>O는 Fisher

화학회사에서 HPLC grade를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다.

### 2.2. CdSe 나노입자의 합성

발광성이 매우 뛰어난 CdSe 나노입자의 합성방법은 기존에 많이 보고되었다. 0.2 mmol CdO와 0.8 mmol stearic acid와 2 g의 ODE를 25 mL의 three-neck 플라스크에 아르곤 가스 하에서 혼합하여 넣은 후 맨틀을 이용하여 200°C 까지 가열 하였다. 가열 하는 중에 혼합된 혼합물이 투명한 용액이 되면 가열을 멈추고 실온까지 용액을 식힌다. 실온이 된 후에 아르곤 가스를 흘려주며 ODA (1.5 g)과 TOPO (0.5 g)을 플라스크에 넣는다. 두 가지의 시약을 넣은 후 280°C 까지 다시 가열을 한다. 280°C를 유지한 상태에서 selenium 용액을 넣는다. selenium 용액은 2 mmol의 selenium 을 0.472 g의 TBP용액에 넣어서 완전히 녹여서 만든다. 제조된 selenium 용액은 1.37 g의 ODE 용액과 함께 재빠르게 실린지를 사용하여 주입한다. 주입한 후 250°C를 유지한다. 250°C로 유지하는 시간에 따라서 CdSe 나노입자의 크기가 달라진다. 본 연구에서는 250°C에서 15분 동안 유지를 시켜 주어 크기를 조정 하였다. 합성된 CdSe 나노 입자는 추출과정을 통하여 불순물과 product를 분리해 냈다. CdSe 나노입자를 적당량의 hexane에 녹였다. 같은 양의 CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (1:1) 용액을 사용하여 추출하였다. 추출하고 나면 2개의 층으로 분리되는데 hexane 층에 CdSe 나노입자 콜로이드 상태로 존재하였다. CdSe 나노입자가 존재하는 hexane 층을 acetone을 사용하여 원심분리하여 고체를 추출하였다.

### 2.3. 실험에 사용된 측정기계

흡수 파장영역을 조사하기 위해서 UV-vis spectrometer (UV-2401 pc shimazu)를 사용 하였고, 광발광성을 측정하기 위해서 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 55를 이용하였다. 분석용 용매인 헥산은 실험실 내에서 정류 작업을 통해 무수 상태를 만든 후 다른 후처리 없이 사용하였다. Fluorescence 측정에 사용된 CdSe 나노입자의 농도는 100 ppm이 되게 항상 일정한 농도를 유지시켜 주고 HF의 농도는 10 ppm과 100 ppm으로 감지 실험을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

21세기 현대과학에서는 새로운 형태나 특성을 연구하는 영역으로 분자설계 및 분자 특성구현이 급속히

발전하고 있으며 나노과학과 연계하여 독특한 특성을 연구하는 추세임. “광화학(photochemistry)”는 디스플레이 및 센서과학의 응용분야로서 분자 수준의 구조적 특성을 조작함으로써 나노 구조물의 특성을 이용하여 유기발광 다이오드(O-LED), 유기박막 트랜지스터(OTFT), 또는 나노센서(nanosensor)등에 응용할 수 있다 1. 반도체 양자점 (quantum dots; QD) 또는 나노결정 (nanocrystals, NC)은 나노 전자 공학이나 나노 광학 분야의 핵심재료로 많은 관심을 모으고 있다.

특히 II-VI 나노입자들은 그 광학적 특성이 매우 우수어 LED나 바이오센서 등과 산업체로의 응용에 많은 진전이 있었다.

CdSe 양자 점의 표면은 화학적 환경에 매우 민감하고, 표면의 변형으로 인하여 소광현상이 발생한다. 본 실험을 통하여 얻어진 CdSe 양자점은 실험 과정 중에 selenium 용액을 넣은 후 250℃를 15분 동안 시간을 유지시켜 주어 CdSe 나노입자를 합성 할 수 있었다. 그림 1은 CdSe 나노입자를 합성하는 방법을 나타낸 모식도이다.

CdSe 나노입자는 원심분리기를 이용하여 고체로 추출할 수 있었으며 얻어진 CdSe 나노입자는 센싱 실험을 수행하기 전까지 아르곤 가스 하에서 보관하였다. 그림 2는 합성된 CdSe 나노입자의 전자 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 합성된 CdSe 나노입자는 460 nm의 파장을 흡수 하였으며 이를 여기파장으로 하였을 경우 형광파장은 680 nm에서 일어나는 것을 확인 하였다.

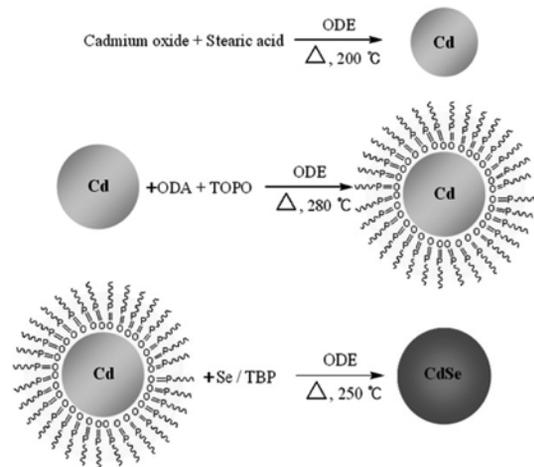


그림 1. CdSe 나노입자의 합성 방법.  
Fig. 1. Synthetic Schemes for synthesis of CdSe nanocrystals.

그림 3은 합성된 CdSe 나노입자들을 그림 3에의 아래에 있는 샘플을 이용하여 HF를 감지하였다. 이용된 CdSe 나노입자는 그 발광 파장이 570 nm인 것을 사용하였다. 의 흡수 파장을 확인 하기 위하여 UV-vis spectrometer를 사용하였다.

그림 4는 HF를 첨가하였을 때 CdSe 나노입자의 소광을 나타내는 소광 스펙트럼이다. 소광의 정도는 HF의 첨가하는 양에 따라 비례하였다. 2.5 ppth(part per thousand)의 HF를 첨가하였을때 약 35%의 소광과

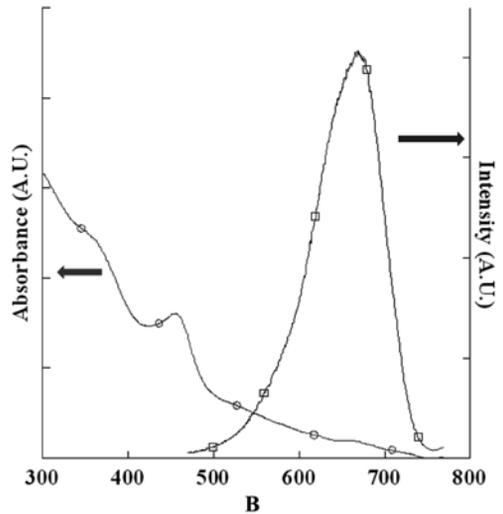


그림 2. 합성된 CdSe 나노입자의 UV-vis 흡광 스펙트럼 (외쪽)과 형광 스펙트럼(오른쪽).  
Fig. 2. UV-vis absorption spectrum (left) and fluorescence spectrum (right) of prepared CdSe nanoparticles.



그림 3. 합성된 CdSe 나노입자들의 자외선 하에서의 사진 (왼쪽)과 백열등 하에서의 사진(오른쪽).  
Fig. 3. Photographs of CdSe nanoparticles under the black light (left) and white light (right).

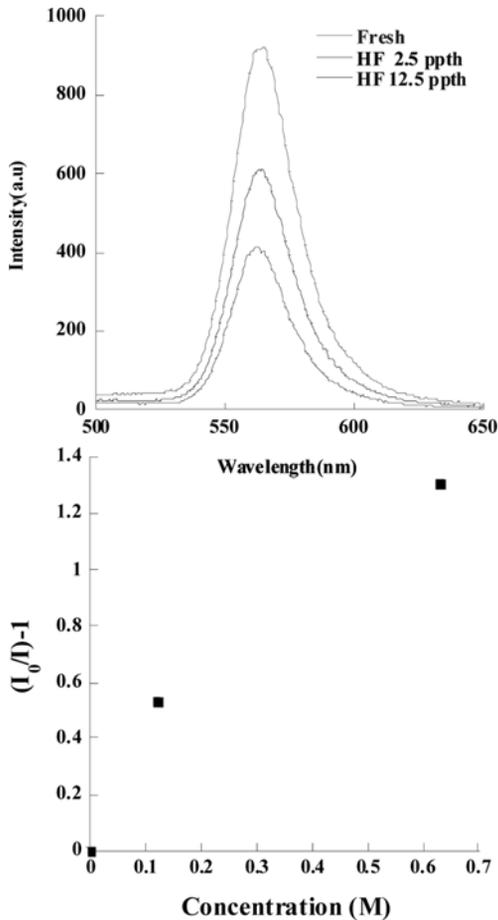


그림 4. HF농도에 따른 CdSe 나노입자의 소광 스펙트럼 (위)과 Stern-Volmer plot (아래).

Fig. 4. Quenching photoluminescence spectrum of CdSe nanoparticles depending on concentration of HF (top) and Stern-Volmer plot (bottom).

12.5 ppth를 첨가하였을 때 56%의 소광율을 각각 나타내었다.

#### 4. 결 론

고온결정성 카드뮴-셀레나이드 (CdSe) 나노입자결정 (nanocrystal)을 합성하였고, 광학적 특성을 확인하기 위하여 흡수과장과 발광과장 스펙트럼을 각각 확인하였다. 발광 스펙트럼을 이용하여 무기산인 HF를 감지하였다. 2.5 ppth(part per thousand)의 HF를 첨가하였을 때 약 35%의 소광과 12.5 ppth를 첨가하였을 때 56%의 소광율을 각각 나타내었다. CdSe 나노결정은 광 발광 소재로써 광학적으로 독특한 성질들을 나타내

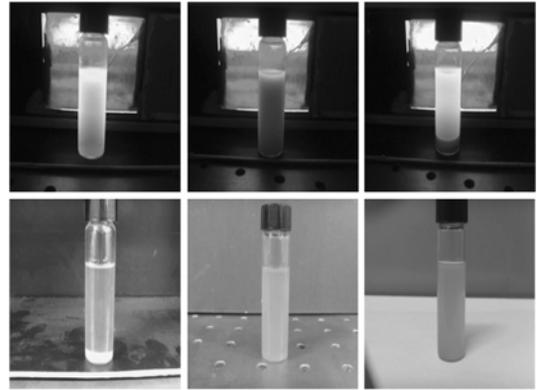


그림 5. HF농도에 따른 CdSe 나노입자의 소광을 나타내는 사진. (위는 자외선 하에서의 사진 아래는 백열등 하에서의 사진, 왼쪽부터 0 ppth, 2.5 ppth, 12.5 ppth)

Fig. 5. Photographs indicating quenching photoluminescence of CdSe nanoparticles depending on concentration of HF. (top; under UV light, bottom; under white light, from left; 0 ppth, 2.5 ppth, 12.5 ppth of HF)

기 때문에 휘발성유기화합물 (VOCs) 센서, 생화학 병기센서등 광학 센서로 응용이 가능하고, 더 나아가 의료용 진단 장비나 인체에서의 약물전달 시스템, 유전자 치료제등 특정 분자 감지 센서 등으로 이용될 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

- [1] A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*, Vol. 271, p. 933, 1996.
- [2] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Fenofibrate and LDL metabolic heterogeneity in hypercholesterolemia", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, p. 8706, 1993.
- [3] M. A. Olshavsky, A. N. Goldstein, and A. P. Alivisatos, "Organometallic synthesis of GaAs crystallites exhibiting quantum confinement", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112, p. 9438, 1990.
- [4] F. C. Meldrum, J. Flath, and W. Knoll, "Chemical Deposition of PbS on Self-Assembled Monolayers of 16-Mercaptohexadecanoic Acid", *Langmuir*, Vol. 13, p. 2033, 1997.
- [5] L. Spanhel, H. Weller, A. Fojtik, and A. Henglein, "Photochemistry of semiconductor colloids. 17. Strong luminescing CdS and CdS-Ag 2 S particles", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 91, p. 88, 1987.
- [6] E. Stathatos, P. Lianos, F. DelMonte, D. Levy, and

- D. Tsiourvas, "Nanocrystallite titanium dioxide films made by the sol-gel method using reverse micelles", *Langmuir* . Vol. 13, p. 4295, 1997.
- [7] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, "Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 110, p. 3046, 1988.
- [8] X. C. LI, J. R. Fryer, and D. J. C. DJ, "Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots", *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, Vol. 14, p. 1715, 1994.
- [9] Y. Xie, Y. T. Qian, W. Z. Wang, S. Y. Zhang, and Y. H. Zhang, "A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN", *Science* , Vol. 272, p. 1927, 1996.
- [10] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, and R. G. Osifchin, "Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters", *Science*, Vol. 273, p. 1690, 1996.
- [11] G. Chumanov, K. Sokolov, B. W. T. Gregory, and M. J. Cotton, "Colloidal metal films as a substrate for surface-enhanced spectroscopy", *Phys. Chem.*, Vol. 99, p. 9466, 1995.
- [12] T. R. Jensen, G. C. Schatz, and R. P. V. Duyne, "Organ Procurement: Various Legal Systems and Their Effectiveness", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 103, p. 2349, 1999.
- [13] S. E. Gilbert, O. Cavalleri, and K. Kern, "Electrodeposition of Cu nanoparticles on decanethiol-covered Au (111) surfaces: An in situ STM investigation", *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, p. 1212, 1996.
- [14] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, "Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals", *Nature*, Vol. 383, p. 802, 1996.
- [15] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, "Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices", *Science*, Vol. 270, p. 1335, 1995.
- [16] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer", *Nature*, Vol. 370, p. 354, 1994.
- [17] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, "Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels", *Science*, Vol. 281, p. 2013, 1998.
- [18] W. C. W. Chan and S. M. Nie, "Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection", *Science*, Vol. 281, p. 2016, 1998.