

이온성 액체에 의한 CdSe/ZnS 나노입자의 상과 크기제어 합성

송윤미 · 장동명 · 박기영 · 박정희* · 차은희^{†,*}

고려대학교 화학과, [†]호서대학교 교양학부

(2010년 7월 30일 접수 : 2010년 10월 10일 채택)

Phase-and Size-Controlled Synthesis of CdSe/ZnS Nanoparticles Using Ionic Liquid

Yun Mi Song, Dong Myung Jang, Kee Young Park, Jeunghee Park*, and Eun Hee Cha^{†,*}

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

[†]Graduate School of Green Energy Engineering, Hoseo University, Asan Chungnam 336-795, Korea

(Received July 30, 2010 : Accepted October 10, 2010)

초 록

이온성 액체는 일정한 온도 범위에서 액체로 존재하는 이온성 염으로, 유기 양이온과 유기 또는 무기 음이온의 이온결합으로 이루어져 있다. 본 연구에서는 이온성 액체를 CdSe/ZnS 반도체 나노입자 합성의 리간드 및 용매로 사용하여 이들이 나노입자의 형태와 결정 구조에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. CdSe/ZnS 나노입자는 용매로 알킬기의 길이가 다른 imidazolium 계열; 1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([RMIM][TFSI]), R = ethyl ([EMIM]), butyl ([BMIM]), hexyl ([HMIM]), octyl ([OMIM]), 을 사용하여, 평균 크기는 약 8-9 nm 이고 두 상 zinc-blende 및 wurtzite 혼합물로 합성하는 것을 성공하였다. 또한, CdSe/ZnS 나노입자는 trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([P_{6,6,6,14}][TFSI]) 이온성 액체와 octadecene (ODE)의 혼합 용액을 사용하여 합성하였다. [P_{6,6,6,14}][TFSI]의 부피비가 증가함에 따라 나노입자의 결정 구조가 zinc-blende 구조에서 wurtzite 구조로 조절되었다. 또한 나노입자의 평균 크기는 약 5.5 nm 로써 [RMIM][TFSI] 를 사용했을 때 보다 더 작게 합성되었다. 이처럼 이온성 액체에 의해서 나노입자의 크기뿐만 아니라 결정 구조도 조절할 수 있음을 처음으로 증명하였다.

Abstract : Ionic liquids are room-temperature molten salts, composed of organic mostly of organic ions that may undergo almost unlimited structural variation. We approach the new aspects of ionic liquids in applications where the semiconductor nanoparticles used as sensitizers of solar cells. We studied the effects of ionic liquids as capping ligand and/or solvent, on the morphology and phase of the CdSe/ZnS nanoparticles. Colloidal CdSe/ZnS nanoparticles were synthesized using a series of imidazolium ionic liquids; 1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([RMIM][TFSI]), where R = ethyl ([EMIM]), butyl ([BMIM]), hexyl ([HMIM]), octyl ([OMIM]). The average size of nanoparticles was 8~9 nm, and both zinc-blende and wurtzite phase was produced. We also synthesized the nanoparticles using a mixture of trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([P_{6,6,6,14}][TFSI]) and octadecene (ODE). The CdSe/ZnS nanoparticles have a smaller size (5.5 nm) than that synthesized using imidazolium, and with a controlled phase from zinc-blende to wurtzite by increasing the volume ratio of

*E-mail: parkjh@korea.ac.kr(J.H. Park)
chaunhee@hoseo.edu(E.H. Cha)

[P_{6,6,6,14}][TFSI]. For the first time, the phase and size control of the CdSe/ZnS nanoparticles was successfully demonstrated using those ionic liquids.

Keywords : Ionic liquids, Imidazolium, Phosphonium, Solvothermal synthesis, CdSe/ZnS nanoparticles, Phase and size control

1. 서 론

이온성 액체란 일반적으로 100°C 이하에서 액체로 존재하는 이온성 염으로, 유기물 및 무기물에 대한 용해능력이 뛰어나고 회수와 재사용이 용이하며 비휘발성, 무독성, 비가연성이고 열적, 화학적 안정성을 가지는 등 매우 독특한 성질을 나타낸다. 이러한 이온성 액체의 독특한 물리적, 화학적 특성은 배터리, 태양전지, 촉매 고정화, 나노입자 합성 등에 응용되고 있다.

특히 화학 분야에서 광범위하게 사용되고 있는 기존 휘발성 유기 화합물의 독성과 환경 유해성의 문제점이 늘어남에 따라 휘발성 유기 화합물을 대체 할 수 있고 청정화학을 선도할 수 있는 이상적인 청정용매로서 이온성 액체가 크게 주목 받고 있다. 최근 이온성 액체를 반응 용매로 사용하여 나노입자의 합성에 응용한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 그 종류는 금속 나노입자,¹⁻⁷⁾ 금속 산화물 나노입자,⁸⁻⁹⁾ 금속 칼코젠 나노입자¹⁰⁻¹⁶⁾ 등으로 다양하다.

Dupont 연구팀은 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM][PF₆])를 사용하여 Rh, Ir 나노입자를 합성하였으며,¹⁻²⁾ Cui 연구팀은 -COOH, -NH₂와 같은 특정 작용기로 치환된 이온성 액체를 사용하여 Au, Pt 나노입자를 합성하였다.³⁾ 이 외에도 Ru,⁴⁾ Te,⁵⁾ Al,⁶⁾ Ag⁷⁾와 같은 다양한 금속 나노입자들이 이온성 액체를 사용하여 합성되었다. 또한 Zhou 연구팀은 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, ([BMIM][BF₄])를 사용하여 TiO₂ 나노입자로 이루어진 spherical TiO₂ aggregates를 합성하였으며,⁸⁾ Dai 연구팀은 Zn가 포함된 이온성 액체를 사용하여 ZnO를 합성하였다.⁹⁾ 또한 Rao 연구팀은 음이온이 서로 다른 imidazolium 계열의 이온성 액체를 사용하여 CdS, ZnS, PbS, CdSe, ZnSe와 같은 다양한 나노입자를 합성하였으며,¹⁰⁾ Zhu 연구팀 및 Yu 연구팀은 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF₄])를 사용하여 Bi₂S₃, Sb₂S₃ 나노막대와 Bi₂S₃ flower를 합성하였다.¹¹⁻¹²⁾

이처럼 hydrothermal 방법으로 이온성 액체를 사용한 금속 칼코젠 나노입자의 합성에 대한 연구는 많이 보고 되어 있지만, 그에 반해 solvothermal 방법으로 금속 칼코젠 나노입자를 합성할 경우는 극히 드물다. MacFarlane 연구팀은 음이온이 서로 다른 phosphonium 계열의 이온성 액체를 사용하여 CdSe 나노입자를 합성하였으며,¹³⁾

Green 연구팀은 trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis 2,4,4-trimethylpentylphosphinate ([P_{6,6,6,14}][TMPP])를 사용하여 CdSe 나노입자를 합성하였다.¹⁴⁾ 한편 hydrothermal 방법 또는 solid-state 합성법을 사용하여 이온성 액체로 나노입자의 크기와 결정 구조 조절에 대한 연구는 보고된 바 있으나,¹⁵⁻¹⁶⁾ solvothermal 방법을 사용하여 나노입자의 크기와 결정 구조를 조절한 연구는 아직 보고되지 않았다.

본 연구에서는 TFSI (Tf₂N, (CF₃SO₂)₂N⁻) 음이온을 갖는 imidazolium 및 phosphonium 계열의 이온성 액체를 반응 용매이자 리간드로 사용하여 CdSe/ZnS 나노입자를 합성하고, 이온성 액체가 이들 나노입자의 형태와 결정 구조에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 합성된 CdSe/ZnS 나노입자는 transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence (PL), X-ray diffraction (XRD) pattern 분석을 통해 그 특성을 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 물질

Cadmium oxide (CdO, 99.99%), zinc acetate (Zn(OAc), 99.9%), selenium (Se, 99.9%), sulfur powders (S, 99.9%), trioctylphosphine (TOP, 90%), oleic acid (OA, C₈H₁₇=C₈H₁₅-COOH, 90%), 1-octadecene (ODE, C₁₇H₃₄=CH₂, tech grade, 90%), lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, (Li-TFSI, battery grade)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 별다른 정제 없이 사용하였다. 이온성 액체는 1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([RMIM][TFSI]; R = ethyl [EMIM], butyl [BMIM], hexyl [HMIM], octyl [OMIM])를 C-TRI사에서 구매하여 별다른 정제 없이 사용하였다. trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([P_{6,6,6,14}][TFSI])는 trihexyltetradecylphosphonium chloride ([P_{6,6,6,14}][Cl])의 음이온 치환반응을 통해 합성하여 사용하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 이온성 액체의 구조를 보여주고 있다.

2.2. [P_{6,6,6,14}][TFSI] 합성 방법

Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, ([P_{6,6,6,14}][TFSI])를 합성하기 위하여 질소 분위기에서 trihexyl(tetradecyl) phosphonium chloride ([P_{6,6,6,14}][Cl])와 lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

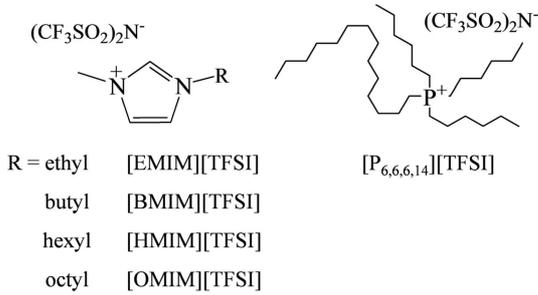


Fig. 1. Chemical structures and abbreviations of 1-Alkyl-3-methylimidazolium N-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide employed for the preparation of the CdSe/ZnS nanoparticles.

(Li-TFSI) (28.69 g, 100.0 mmol)를 70 mL 아세톤에 녹여 24시간 동안 교반시켜 주었다. 이러한 음이온 치환반응을 통해 LiCl은 침전되고 액상의 [P_{6,6,6,14}][TFSI]가 생성된다. 형성된 반응 용액을 무수 MgSO₄로 건조시키고 aluminium oxide로 여과한 후 농축하여 최종적으로 [P_{6,6,6,14}][TFSI]를 얻는다. 얻어진 반응물의 구조는 NMR로 확인하였다 (*Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*, [P_{6,6,6,14}][TFSI]); ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃): 2.0-2.3(8H, m, CH₂), 1.4-1.5(16H, m, CH₂), 1.2-1.3(32H, m, CH₂), 0.79-0.85(12H, m, CH₃) ppm.

2.3. CdSe/ZnS 나노입자 합성 방법

CdSe/ZnS 나노입자 합성은 이성훈 교수 연구팀의 합성 방법을 참고하였다.¹⁷⁾ 합성 방법은 다음과 같다. 50 mL 3구 플라스크에 CdO 0.2 mmol, zinc acetate 2 mmol, oleic acid 8.8 mmol, 용매 10 mL를 넣고 Ar 분위기에서 310°C까지 가열하여 금속을 활성화 시켜 맑은 용액이 되도록 한다. 온도가 310°C에 다다르면 여기에 Se 0.2 mmol과 S 2 mmol을 1.5 mL의 TOP에 녹인 용액 (stock solution)을 빠르게 주입한다. 주입 후 300°C에서 5분간 나노입자를 성장시키고 실온으로 식힌다. 합성된 CdSe/ZnS 나노입자는 chloroform과 과량의 acetone을 넣고 원심분리 한 후 얻어진 침전물을 다시 hexane에 분산시켜 과량의 methanol을 넣고 원심분리 하여 얻는다. 이 정제 과정을 3~4번 반복한다.

합성에 사용된 반응 용매로는 ODE, 이온성 액체 [RMIM][TFSI] (R = ethyl, butyl, hexyl, octyl), [P_{6,6,6,14}][TFSI], 그리고 ODE와 [P_{6,6,6,14}][TFSI]의 혼합 용액이 사용되었다. [RMIM][TFSI]와는 달리 [P_{6,6,6,14}][TFSI]는 ODE와 잘 섞이기 때문에 ODE : [P_{6,6,6,14}][TFSI] = 4 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 2 : 3, 1 : 4와 같이 다양한 부피 비로

혼합하여 사용하였다. 반응 용매 이외에는 모두 동일한 조건 하에서 실험을 진행하였다.

3. 실험 결과

3.1. TEM 분석

본 연구에서 합성된 CdSe/ZnS 나노입자의 형태와 크기는 고분해능 TEM 이미지로 확인 할 수 있었다. Fig. 2(a-d)에 sample 1, 2, 3, 6의 TEM 이미지를 각각 나타냈다. CdSe/ZnS 나노입자의 형태는 작은 구형이며, 평균 크기는 5.5 ± 0.5 nm이다. ODE만 사용하여 합성된 CdSe/ZnS 나노입자는 고르게 잘 분산되어 있는 반면에 [P_{6,6,6,14}][TFSI]가 들어가는 양이 많아질수록 나노입자가 서로 응집되는 모습이 관찰되었다. 이는 이온성 액체가 사용됨에 따른 CdSe/ZnS 나노입자의 큰 표면 에너지로부터 기인된 것으로 보인다.¹⁶⁾

Fig. 3(a-d)에 sample 8~11의 TEM 이미지를 나타냈다. CdSe/ZnS 나노입자의 평균 크기는 각각 8.3 ± 0.5, 8.8 ± 0.5, 9.0 ± 0.5, 8.3 ± 0.5 nm이다. CdSe/ZnS 나노입자의 크기는 imidazolium 양이온 ([RMIM]⁺)의 알킬 체인이 길어 질수록 약간씩 커지고 형태 면에서도 울퉁불퉁한 구형에서 매끄러운 구형으로 변화되었다. 그러나 [OMIM][TFSI] (octyl)를 사용한 경우에는 CdSe/ZnS 나노입자의 크기가 약간 작아졌다. 이것으로부터 CdSe/ZnS 나노입자의 크기와 형태가 imidazolium 양이온의 알킬 체인의 길이에 영향을 받은 것을 알 수 있다. 사용된 용매와 CdSe/ZnS

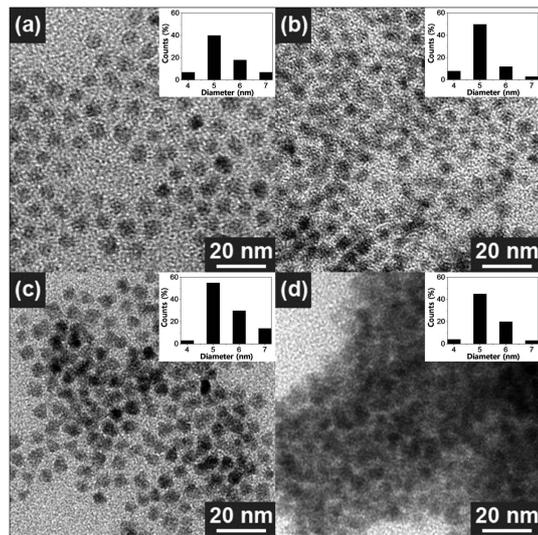


Fig. 2. TEM images for the spherical CdSe/ZnS nanoparticles synthesized using (a) ODE, (b) ODE : [P_{6,6,6,14}][TFSI] = 4 : 1, (c) ODE : [P_{6,6,6,14}][TFSI] = 3 : 2, and (d) ODE : [P_{6,6,6,14}][TFSI] = 1 : 4.

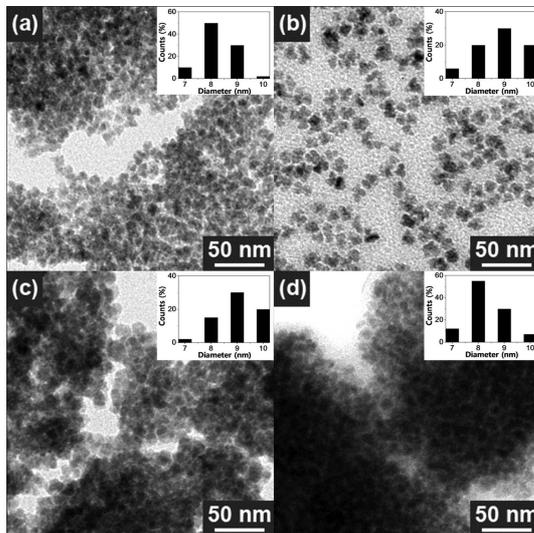


Fig. 3. TEM images for the CdSe/ZnS nanoparticles synthesized using (a) [EMIM][TFSI], (b) [BMIM][TFSI], (c) [HMIM][TFSI], and (d) [OMIM][TFSI].

나노입자의 크기를 Table 1에 정리하였다.

EDX (Energy-dispersive X-ray fluorescence) 성분 분석 결과, sample 1~7은 [Cd]:[Zn]:[S]:[Se]=1:2:2:1로 확인되었고, 따라서 [CdSe]:[ZnS]=1:2의 성분비로 코어-셸 형태로 존재하는 것으로 추정되며, 본 결과는 참고 문헌의 결론과 일치한다.¹⁷⁾ 즉 실험조건은 참고문헌 (17)을 그대로 따라 만든 샘플이 1번이며 (Sample 1), 참고

문헌에서 자세히 코어-셸 구조임을 증명하는 데이터를 보여주고 있다. 반응시간을 5초에서 10분까지 조절하면 XRD 및 성분비(ICP-AES로 얻음)가 ZnS 성분이 증가하는 것으로 측정되어, 먼저 CdSe가 합성되고 ZnS 셸이 성장됨에 따른 것으로 해석하였으며, 따라서 CdSe-ZnS 코어-셸 구조가 매우 타당하다고 판단된다. 또한 본 연구결과와 EDX 데이터에서도 Sample 1 뿐만 아니라 이온성 액체를 사용한 모든 샘플에서도 성분비 [Cd]:[S]=1:1 및 [Zn]:[S]=1:1가 유지되고 [CdSe]:[ZnS] 이 일정비를 유지함으로 각 성분이 섞여 alloy를 만드는 것이 아니라 CdSe 상과 ZnS 상이 따로 존재하고 코어-셸 구조를 유지하는 것으로 판단된다. Sample 8~11은 [CdSe]:[ZnS]=1:3~4의 일정 성분비로 구성됨을 알 수 있었다.

3.2. PL 스펙트럼 분석

합성된 CdSe/ZnS 나노입자의 광학적 특성을 살피기 위해 PL 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 4(a)에 sample 1~6의 PL 스펙트럼을 나타냈다. ODE에 대한 [P_{6,6,6,14}][TFSI]의 부피비가 커질수록 CdSe/ZnS 나노입자의 emission이 점점 red-shift 되었다; sample 1=552 nm, sample 2=593 nm, sample 3=607 nm, sample 4=612 nm. 그러나 sample 5부터는 더 이상 red-shift되지 않았으며, sample 7은 emission이 거의 없었다. Fig. 4(b)에 sample 8~11의 PL 스펙트럼을 나타냈다. Sample 1~6의 PL 스펙트럼보다 대체로 red-shift 되었으며, 이것은 CdSe/ZnS 나노입자의 더 큰 크기로부터 기인된 것이다. 420 nm 영역에서는 합성에 사용된 순수한 이온성 액체의 emission이

Table 1. Growth Condition and Size/Phase/Composition/PL emission of the CdSe/ZnS nanoparticles

Sample No.	Solvent	Average size of particles (nm)	CdSe : ZnS composition (EDX)	Phase ^a	XRD peak (111) or (002) (2θ)	CdSe : ZnS composition (XRD)	PL peak (nm)
1	ODE	5.5 ± 0.5	1 : 2	zb	26.59	1.9 : 1	552
2	ODE : [P _{6,6,6,14}][TFSI] = 4 : 1			zb	26.59	1.9 : 1	593
3	ODE : [P _{6,6,6,14}][TFSI] = 3 : 2			zb	25.90	5.7 : 1	607
4	ODE : [P _{6,6,6,14}][TFSI] = 1 : 1			zb and wz mixed	26.33	2.7 : 1	612
5	ODE : [P _{6,6,6,14}][TFSI] = 2 : 3			zb and wz mixed	26.48	2.1 : 1	607
6	ODE : [P _{6,6,6,14}][TFSI] = 1 : 4			zb and wz mixed	26.88	1.3 : 1	607
7	[P _{6,6,6,14}][TFSI]			wz	26.24	3 : 1	600
8	[EMIM][TFSI]	8.3 ± 0.5	1 : 3~4	zb and wz mixed	27.84	1 : 2.4	597
9	[BMIM][TFSI]	8.8 ± 0.5					629
10	[HMIM][TFSI]	9.0 ± 0.5					619
11	[OMIM][TFSI]	8.3 ± 0.5					604

^aPhase is indicated; zb = zinc-blende, wz = wurtzite.

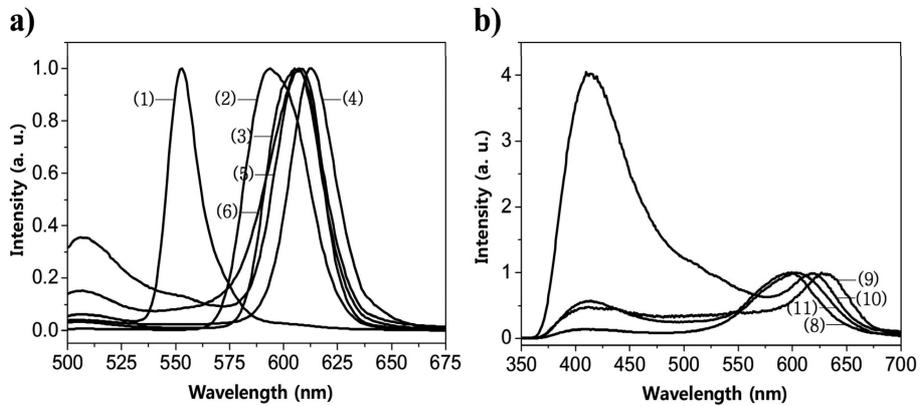


Fig. 4. PL emission spectra of (a) sample 1~6 and (b) sample 8~11. Excitation wavelength is 325 nm He-Cd laser.

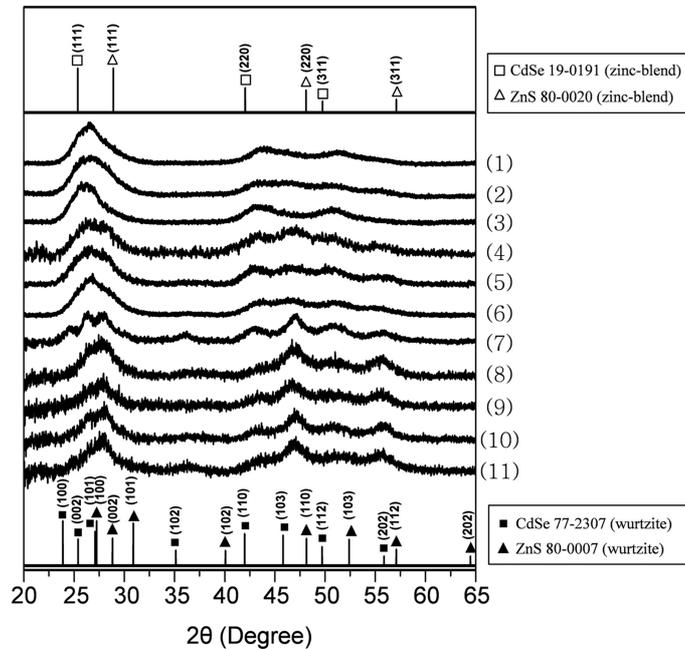


Fig. 5. XRD patterns of sample 1~11. Top : reference peaks of zb-CdSe (□, JCPDS Card No. 19-0191) and zb-ZnS (△, JCPDS Card No. 80-0020), bottom: reference peaks of wz-CdSe (■, JCPDS Card No. 77-2307) and wz-ZnS (▲, JCPDS Card No. 80-0007).

나타났다. Table 1에 sample 1~11의 PL 피크 위치를 정리하였다.

3.3. XRD 분석

합성된 CdSe/ZnS 나노입자의 결정 구조를 확인하기 위해서 분말 XRD 패턴을 측정하였다. Fig. 5에 sample 1~11의 XRD 패턴을 나타냈다. 가장 윗 단에는 zinc-blende (zb) 구조의 CdSe (JCPDS Card No. CdSe 19-0191)와 ZnS (JCPDS Card No. ZnS 80-0020)의 문헌

값 패턴을 나타냈고, 마지막 단에는 wurtzite (wz) 구조의 CdSe (JCPDS Card No. 77-2307)와 ZnS (JCPDS Card No. 80-0007)의 문헌 값 패턴을 함께 나타냈다. Sample 1 은 $2\theta = 26.59^\circ, 43.75^\circ, 51.43^\circ$ 에서, Sample 2는 $2\theta = 26.59^\circ, 43.18^\circ, 50.99^\circ$ 에서, Sample 3은 $2\theta = 26.08^\circ, 42.79^\circ, 50.60^\circ$ 에서 각각 zb 구조의 (111), (220), (311)면에 해당하는 피크가 관찰되었다. 반면에 sample 4~6과 같이 ODE에 대한 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 의 부피비가 1 : 1 이상으로 사용된 경우, 앞의 결과와는 조금 다른 XRD 패턴을

보였다. Sample 4는 $2\theta = 26.07^\circ, 42.89^\circ, 47.05^\circ, 50.89^\circ, 55.62^\circ$ 에서, sample 5는 $2\theta = 26.48^\circ, 42.89^\circ, 47.05^\circ, 50.89^\circ, 55.62^\circ$ 에서, sample 6은 $2\theta = 26.88^\circ, 42.89^\circ, 47.05^\circ, 50.89^\circ, 55.62^\circ$ 에서 각각 wz 구조의 (002), (110), (103), (112), (202)면에 해당하는 피크가 관찰되었다. 이러한 결과로부터 실험에 사용되는 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 의 부피가 늘어남에 따라 CdSe/ZnS 나노입자의 결정 구조가 zb 구조에서 wz 구조로 변화된 것을 알 수 있다. 특히 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 만 사용한 sample 7의 경우에 가장 뚜렷한 wz 구조의 패턴을 보였다. 즉 $2\theta = 24.47^\circ, 26.24^\circ, 27.84^\circ, 36.08^\circ, 42.89^\circ, 47.05^\circ, 50.89^\circ, 55.62^\circ$ 에서 wz 구조의 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (202)면에 해당하는 피크가 관찰되었다. Sample 4~6에서는 잘 나타나지 않았던 (100), (101), (102) 피크를 확인함으로써 CdSe/ZnS 나노입자의 결정 구조가 wz 구조로 완전히 변화된 것을 알 수 있다. 또한, sample 8~11은 모두 $2\theta = 27.84^\circ, 42.57^\circ, 46.89^\circ, 51.05^\circ, 55.85^\circ$ 에서 wz 구조의 (002), (110), (103), (112), (202)면에 해당하는 피크가 관찰되었다. 이 경우에는 zb와 wz 혼합물로 합성된 것으로 보인다. 두 상이 섞여 있어서 CdSe/ZnS 나노입자의 성분은 확실히 알 수 없지만, XRD 스펙트럼부터 얻은 주 피크의 2θ 값을 베가드 법칙 (Vegard's law)에 적용시켰을 때 Table 1에 정리한 것과 같은 CdSe와 ZnS의 구성 비 ($[CdSe]:[ZnS]$)는 sample 1~7은 평균적으로 2:1로 확인되었는데, 이는 EDX로 확인한 것과 차이가 난다. 반면에 sample 8~11은 평균적으로 1:2로써 EDX데이터와 유사하다. 그러나 XRD 피크 위치로부터의 성분 비가 더 정확하다고 판단되며, 성분 비가 이온성 액체에 의해 조절될 수 있음을 보여주며 앞으로 더 연구할 주제가 될 수 있다고 판단된다.

4. 고 찰

앞 절에서 TEM, PL, XRD 분석을 통해 이온성 액체의 사용에 따른 CdSe/ZnS 나노입자의 크기와 결정 구조 변화가 관찰되었다. 먼저, ODE와 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 가 사용된 sample 1~7의 경우 CdSe/ZnS 나노입자의 평균 크기는 5.5 ± 0.5 nm인 것에 반해 $[RMIM][TFSI]$ (R = ethyl, butyl, hexyl, octyl)가 사용된 sample 8~11의 경우에는 나노입자의 평균 크기가 8.3~9.0 nm로 더 크게 합성되었다. 이것은 PL 스펙트럼 (Fig. 4(a), (b))에서 sample 8~11의 발광 스펙트럼이 sample 1~7 보다 대체로 red-shift 된 것으로도 확인이 가능하다. 즉 반응 용매이자 리간드로 작용하는 이온성 액체에 의해서 나노입자의 크기가 조절되었다.

본 연구의 imidazolium 계열과 phosphonium 이온성 액체를 사용했을 때의 CdSe/ZnS 나노입자의 크기 차

이는 이온성 액체의 알킬 체인에 의한 입체장애 (steric hindrance)의 정도로 설명할 수 있다. $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 의 경우, $[P_{6,6,6,14}]^+$ 은 Fig. 1에서 보듯이 부피가 매우 큰 알킬 체인을 가지고 있다. Solvothermal 합성에서, Se과 S의 stock solution이 반응물에 주입되면 나노입자의 핵이 형성된다 (nucleation). 이 때 $[P_{6,6,6,14}]^+$ 은 Se^{2-}, S^{2-} 이온의 주위를 강하게 둘러싸게 되고, $[P_{6,6,6,14}]^+$ 의 부피가 큰 알킬 체인에 의해서 Cd^{2+}, Zn^{2+} 이온이 $[P_{6,6,6,14}]^+$ 리간드를 뚫고 들어가 Se^{2-}, S^{2-} 이온과 만나 단량체 (monomer)를 형성하여 나노입자로 성장 하는 것을 방해 받는다. 따라서 나노입자의 성장 속도는 느려지고, 크기가 작은 나노입자가 합성될 것이다. 반면에 $[RMIM][TFSI]$ (R = ethyl, butyl, hexyl, octyl)의 경우, $[RMIM]^+$ 은 $[P_{6,6,6,14}]^+$ 에 비해 알킬 체인의 부피가 작고 Se^{2-}, S^{2-} 이온을 둘러쌀 때 보다 약한 결합을 하기 때문에 나노입자가 성장 할 때의 방해 능력도 상대적으로 약하다. 따라서 나노입자의 성장 속도가 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 를 사용할 때보다 빠르고, 결국 더 큰 나노입자가 합성된다.

최근 imidazolium 양이온의 알킬 체인의 길이에 따른 나노입자의 크기 조절에 관한 연구가 보고된 바 있다. Dupont 연구팀은 imidazolium 양이온의 알킬 체인의 길이가 butyl에서 decyl로 길어질수록 Ni 나노입자의 사이즈가 약간씩 작아지고, 반면에 알킬 체인이 hexadecyl로 더 길어질 경우에 Ni 나노입자의 사이즈가 커지는 것을 관찰했다.¹⁸⁾ Hao 연구팀은 imidazolium 양이온의 알킬 체인의 길이가 methyl기 일 때 보다 hexadecyl기 일 때 더 작은 ZnO 나노입자가 합성되었다고 보고하였다.¹⁹⁾ 본 연구 결과는 이들의 연구결과와 어느 정도는 유사하며, 알킬기가 길수록 imidazolium 양이온의 리간드로써 성장하는 음이온과의 입체장애로 효과적으로 리간드 역할이 약화되어 나노입자 크기가 커지는 것으로 해석할 수 있다.

이온성 액체에 좌우되는 나노입자의 성장 속도는 CdSe/ZnS 나노입자의 크기뿐만 아니라 결정 구조에도 영향을 미친다. ODE만 사용된 sample 1은 확실한 zb 구조로 합성되었지만 ODE에 대한 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 의 부피 비를 늘릴수록 점차 wz 구조로 상 변화가 일어나며, 최종적으로 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 만 사용된 sample 7은 뚜렷한 wz 구조로 합성되었다.

Zheng 연구팀에서는 이온성 액체를 사용한 low-temperature solid-state 합성법을 통해 CdS 나노입자의 결정 구조가 zb 구조에서 wz 구조로 상 변화가 일어나는 것을 보고하였다.¹⁶⁾ Cadmium acetate와 thioacetamide만을 반응시킨 경우에는 zb 구조의 CdS 나노입자가 합성되었으나, 반응물에 $[C_2OHmim][Cl]$ 를 첨가했을 경우에는 wz 구조로 바뀌었다. 그러나 $[C_4H_9mim][Cl]$ 를 첨가했을 경우에는 상 변화가 일어나지 않았다. 그들은 반응이 진

행될 때 $[C_2OHmim][Cl]$ 의 양이온 ($[C_2OHmim]^+$)이 S^{2-} 와의 상호작용을 통해 S^{2-} 의 배열을 wz 구조로 유도하기 때문일 것이라 보고했다. 하지만 $[C_4H_9mim][Cl]$ 의 양이온 ($[C_4H_9mim]^+$)은 S^{2-} 의 배열을 바꾸지 않고 단지 CdS 나노입자의 크기 조절에만 영향을 미친다고 보고했다.

잘 알려져 있듯이, 낮은 기압에서의 bulk CdSe는 실온에서 안정한 zb (kinetically stable phase)와 $95 \pm 5^\circ C$ 이상의 고온에서 안정한 wz 구조 (thermodynamically stable phase)로 존재한다.²⁰⁾ 부피가 큰 알킬 체인으로 인해서 입체 장애가 크게 작용하는 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 의 경우 단량체의 활동성을 떨어뜨림으로써 성장 속도를 감소시키고 결과적으로 열역학적으로 더 안정한 wz구조의 CdSe/ZnS 나노입자가 합성된다. 반면에 상대적으로 알킬 체인의 부피가 작은 $[RMIM][TFSI]$ (R=ethyl, butyl, hexyl, octyl)의 경우, 단량체의 결합 기하구조 (binding geometry)에 의해 결정되는 입체장애가 약하게 작용하기 때문에 zb와 wz 혼합물로 합성된 것으로 해석할 수 있다. 이러한 예측은 최근 우리 연구실에서 발표한 논문에서 증명하 있다.²¹⁾ 즉 CdTe 테트라포드 나노 결정을 합성할 때 리간드로 tributylphosphine (TBP)를 사용하면 wz 구조가 합성되지만 알킬기가 긴 TOP를 사용하면 zb 구조로 합성되었고, 이는 알킬기의 입체효과가 성장속도를 느리게 하여 열역학적으로 안정된 zb 구조로 성장되었기 때문으로 설명할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 알킬기의 길이가 다른 imidazolium 계열의 이온성 액체, $[RMIM][TFSI]$ (R=ethyl, butyl, hexyl, octyl)와 $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 를 반응 용매이자 리간드로 사용하여 CdSe/ZnS 나노 입자를 합성하였다. 나노입자의 형태 및 크기를 TEM, PL 분석으로 조사하였고, XRD 분석을 통해 나노입자의 크기 및 결정 구조를 확인하였다. Imidazolium 계열의 이온성 액체를 사용하여 합성한 나노입자의 평균 크기는 약 8-9 nm 이고 두 상 zb및wz 혼합물로 얻었다. 또한 trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, ($[P_{6,6,6,14}][TFSI]$)은 ODE와 혼합 용액을 사용하여 합성되었다. $[P_{6,6,6,14}][TFSI]$ 의 부피 비가 증가함에 따라 나노입자의 결정 구조가 zb 구조에서 wz 구조로 조절되었다. 또한 CdSe/ZnS 나노입자의 평균 크기는 약 5.5 nm 로써 imidazolium 계열의 이온성 액체를 사용했을 때 보다 더 작게 합성되었다. 본 결과는 이온성 액체의 알킬기의 입체장애를 이용하여 설명할 수 있었다. 즉 알킬기가 클수록 성장속도가 느려지며 크기가 작고, wz 구조로 유도된다. 이처럼 이온성 액체에 의해서 나노입자의 크기뿐만 아니라 결정 구조도 조절할 수 있음을 처음으로 증명하였다. 본 연구의 결과는 향

후 금속 칼코젠 화합물 계열 뿐만 아니라 다양한 조성 및 구조의 나노입자의 합성 및 응용에 매우 유용한 기초 자료들을 제공할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 한국 연구재단 기초 연구사업 313-2007-2-C00359지원으로 수행되었고, 지식경제부 사업(호서대학교 지역 혁신 센터 과제 2010-0452)에서 일부 지원받았음.

참고문헌

1. J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, and Sergio R. Teixeira., 'Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recycable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions', *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4228 (2002).
2. G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, and Jairton Dupont., 'The Use of Imidazolium Ionic Liquids for the Formation and Stabilization of Ir⁰ and Rh⁰ Nanoparticles: Efficient Catalysts for the Hydrogenation of Arenes', *Chem. Eur. J.*, **9**, 3263 (2003).
3. H. Zhang and H. Cui., 'Synthesis and Characterization of Functionalized Ionic Liquid-Stabilized Metal (Gold and Platinum) Nanoparticles and Metal Nanoparticle/Carbon Nanotube Hybrids', *Langmuir*, **25**, 2604 (2009).
4. E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, and J. Dupont, 'The Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene by Nanoscale Ruthenium Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids', *Chem. Eur. J.*, **10**, 3734 (2004).
5. Y.-J. Zhu, W.-W. Wang, R.-J. Qi, and X.-L. Hu, 'Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1410 (2004).
6. F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter, 'Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3428 (2003).
7. A. I. Bhatt, A. Mechler, L. L. Martin, and A. M. Bond, 'Synthesis of Ag and Au nanostructures in an ionic liquid: thermodynamic and kinetic effects underlying nanoparticle, cluster and nanowire formation', *J. Mater. Chem.*, **17**, 2241 (2007).
8. Y. Zhou and M. Antonietti, 'Synthesis of Very Small TiO₂ Nanocrystals in a Room-Temperature Ionic Liquid and Their Self-Assembly toward Mesoporous Spherical Aggregates', *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14960 (2003).
9. H. Zhu, J.-F. Huang, Z. Pan, and S. Dai, 'Ionothermal Synthesis of Hierarchical ZnO Nanostructures from Ionic-Liquid Precursors', *Chem. Mater.*, **18**, 4473 (2006).
10. K. Biswas and C. N. R. Rao, 'Use of Ionic Liquids in the Synthesis of Nanocrystals and Nanorods of Semiconducting

- Metal Chalcogenides', *Chem. Eur. J.*, **13**, 6123 (2007).
11. Y. Jiang and Y.-J. Zhu, 'Microwave-Assisted Synthesis of Sulfide M_2S_3 ($M = Bi, Sb$) Nanorods Using an Ionic Liquid', *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 4361 (2005).
 12. J. Jiang, S.-H. Yu, W.-T. Yao, H. Ge, and G.-Z. Zhang, 'Morphogenesis and Crystallization of Bi_2S_3 Nanostructures by an Ionic Liquid-Assisted Templating Route: Synthesis, Formation Mechanism, and Properties', *Chem. Mater.*, **17**, 6094 (2005).
 13. P. J. Newman and D. R. MacFarlane, 'Preparation of CdSe Quantum Dots in Ionic Liquids', *Z. Phys. Chem.*, **220**, 1473 (2006).
 14. M. Green, P. Rahmana and D. Smyth-Boyle, 'Ionic liquid passivated CdSe nanocrystals', *Chem. Commun.*, 574 (2007).
 15. L. Tao, S. Pang, Y. An, H. Xu, and S. Wu, 'Enhanced photoelectric activity of CdSe nanostructures with mixed crystalline phases', *Phys. Scr.*, **42**, 014077 (5pp) (2010).
 16. J. Liu, J. Cao, Z. Li, G. Ji, S. Deng, M. Zheng, 'Low-temperature solid-state synthesis and phase-controlling studies of CdS nanoparticles', *J Mater Sci.*, **42**, 1054 (2007).
 17. W. K. Bae, K. Char, H. Hur, and S. Lee, 'Single-Step Synthesis of Quantum Dots with Chemical Composition Gradients', *Chem. Mater.*, **20**, 531 (2008).
 18. P. Migowski, G. Machado, S. R. Teixeira, M. C. M. Alves, Jonder Morais, Agnes Traversec, and Jairton Dupont., 'Synthesis and characterization of nickel nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 4814 (2007).
 19. Q.-T. Wang, X.-B. Wang, W.-J. Lou, and J.-C. Hao, 'Stable Blue- and Green-Emitting Zinc Oxide from Ionic Liquid Crystal Precursors', *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 3201 (2009).
 20. V. A. Fedorov, V. A. Ganshin, and Yu. N. Korkishko., 'Determination of the Point of the Zinblende-to-Wurtzite Structural Phase Transition in Cadmium Selenide Crystals', *Phys. Status. Solidi. (a)*, **126**, K5 (1991).
 21. J. W. Cho, H. S. Kim, Y. J. Kim, S. Y. Jang, J. Park, J.-G. Kim, Y.-J. Kim, and E. H. Cha, 'Phase-Tuned Tetrapod-Shaped CdTe Nanocrystals by Ligand Effect', *Chem. Mater.*, **20(17)**, 5600 (2008).