

## In-Situ-Template-Interface Reaction (ISTIR)법에 의한 CdSe 중공 입자의 형성

최문희 · 이윤복<sup>a</sup> · 김형국<sup>a</sup> · 임영목<sup>b</sup> · 김진천<sup>b</sup> · 김영석<sup>c</sup> · 김양도\*

부산대학교 재료공학부, <sup>a</sup>부산대학교 유전체 물성연구소, <sup>b</sup>한국기계연구원 재료기술연구소

<sup>c</sup>한국생산기술연구원 부산지역본부 차세대생산공정팀

### Formation of CdSe Hollow Sphere by In-Situ-Template-Interface Reaction (ISTIR) Method

Moon Hee Choi, Yoon Bok Lee<sup>a</sup>, Hyong Kuk Kim<sup>a</sup>, Young Mok Rhyim<sup>b</sup>, Jin Chun Kim<sup>b</sup>,  
Young Seok Kim<sup>c</sup>, Yang Do Kim\*

*School of Materials Science and Engineering, Busan National University, Busan 609-735, Korea*

*<sup>a</sup>Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Busan National University, Busan 609-735, Korea*

*<sup>b</sup>Materials Research Station, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea*

*<sup>c</sup>Korea Institute of Industrial Technology, Busan Research Center Advanced Manufacturing Technology Team,  
Busan National University, Busan 609-735, Korea*

(Received July 23, 2005; Accepted August 16, 2005)

**Abstract** CdSe hollow sphere with average size of about 30-50 nm was synthesized from the mixed solution of cadmium chloride (CdCl<sub>2</sub>), sodium selenosulfate (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) and ethylenediamine(EDA, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) at room temperature. The molar ratio of EDA to Cd<sup>2+</sup> showed the most significant effect on the morphology of CdSe hollow sphere. This paper will present and discuss the possible formation mechanism of CdSe hollow sphere based on the observation of morphological changes.

**Keywords :** CdSe, Hollow sphere, Molar ratio of EDA to Cd<sup>2+</sup>

### 1. 서 론

반도체 화합물의 전기적, 광학적 성질은 크기와 형태에 따라 다양하게 변화하고, 이들 크기 및 형태 제어가 촉매, 태양전지, 발광소자, 센서 등의 응용에 있어서 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특이한 형태 중에서 중공 입자 (hollow sphere)는 기존의 입자와 비교할 때 속이 비어 있는 특수성으로 인하여 비중이 낮고 가벼울 뿐만 아니라 내부의 비어 있는 공간에 특수한 새로운 물질을 함침시킬 수 있기 때문에 그 응용 분야는 대단히 넓다.

중공 미세 입자를 제조하는데 있어 가장 중요한

점은 이들의 입자 크기 및 크기 분포와 shell의 물리적, 화학적 특성의 각종 인자를 조절하여 요구되는 물성을 갖게 하는 것이다. 이러한 형상이 제어된 중공 입자를 제조하는 방법으로는 liquid crystal<sup>1)</sup>, liquid droplets<sup>2)</sup>, self-assembly process<sup>3)</sup>, colloidal template<sup>4)</sup>, polymer beads<sup>5)</sup> 등이 있다. 한편 중공미세 입자 제조에서 최근 주목할 만한 공정은 코어 (core)와 셸(shell)이 서로 다른 화학성분으로 이루어진 합성 입자의 제조이다. Core/shell 구조의 입자제조는 미리 형성된 재료나 이미 존재하는 입자들을 새로운 이종 액체에 침전시킴으로써 안정하게 형성할 수 있고, 침전된 입자들은 미리 형성된 분산된 액체를 가

\*Corresponding Author : [Tel : +82-51-510-2487; E-mail : yangdo@pusan.ac.kr]

지고 다르게 응고시킬 수 있다. 또한 새로이 발달된 액체들의 핵과 결정성장은 미리 형성된 입자들로 대체할 수 있고 새로운 재료의 막은 이미 존재하는 액체들로 형성할 수 있다. 이 계면의 반응은 미리 형성된 액체에 흡수되는 부가물에 의하여 영향을 받을 수 있다.

본 연구에서는 II-VI족 반도체 화합물 중에서 CdSe 중공 입자를 제조하고자 하였다. 출발물질로서  $CdCl_2$ ,  $Na_2SeSO_3$ , 및 ethylenediamine(EDA)을 사용하였고  $Cd^{2+}$ 이온에 대한 EDA 몰비가 중공 입자의 형성 과정에 미치는 영향을 조사하여 metal chalcogenide 중공 입자의 제조에 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

CdSe 중공 입자를 제조하기 위하여 사용한 제조 방법의 특징은 실온에서  $CdCl_2$  수용액 중의  $Cd^{2+}$  이온과의 반응물을 형성할 수 있도록 EDA를 도입하였고 적합한 EDA 농도 조건하에서 미셀(micelle)을 형성한 후, 외측 계면에서  $SeSO_3^{2-}$  이온과의 반응이 이루어지도록 유도하였다. 본 실험에서는 Cd를 제공하는 물질로는  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ , Se를 형성하는 물질로는  $Na_2SeSO_3$ 을 사용하였다.  $Na_2SeSO_3$ 은 0.2M  $Na_2SO_3$  수용액에 Se powders를 90°C, 1시간 동안 reflux하여 제조하였다<sup>6)</sup>. 45 ml 증류수에 0.2284 g (1.0 mmol)  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 와 0.09 ml (1.5 mmol) EDA를 함유한  $CdCl_2$  수용액에 5 ml (1.0 mmol)  $Na_2SeSO_3$ 를 첨가하였다. 이렇게 얻어진 혼합 수용액을 상온에서 5분 동안 magnetic stirring하여 밝은 노란색의 콜로이드를 얻었다. 이렇게 얻어진 침전물을 증류수와 알코올을 사용하여 반복 수세하고 원심 분리한 후 50°C에서 2시간 진공 건조하였다.

반응 생성물의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절장치(XRD)를 사용하였다. 이때 X선은  $CuK\alpha$ 인 파장 1.542Å를 사용하였다. 중공 입자 크기와 형태를 투과 전자현미경 (TEM)을 사용하여 관찰하였고 자외선 분광기(UV-Vis spectrometer)를 사용하여 중공 입자의 형성에 따른 표면 공명 흡수 현상을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$Cd^{2+}$  이온에 대한 EDA 몰비가 0.5와 1.5인 조건

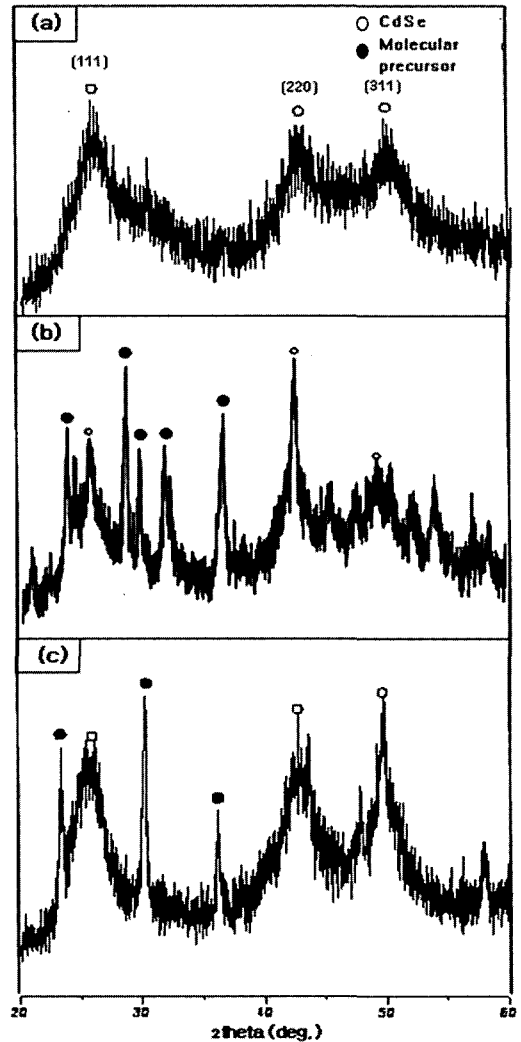


Fig. 1. XRD patterns of as-prepared products synthesized with different experimental conditions. (a) EDA/ $Cd^{2+}$  molar ratio=0.5, 25°C, (b) EDA/ $Cd^{2+}$  molar ratio=1.5, 25°C, (c) EDA/ $Cd^{2+}$  molar ratio=1.5, 50°C.

하에서 합성한 생성물에 대한 XRD 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 실온에서  $Cd^{2+}$  이온에 대한 EDA 몰비가 0.5인 경우  $2\theta$  값이 26.34°, 43.62°, 50.2°에서 회절면 (111), (220), (311)에 해당하는 broad한 3개의 회절피크가 관찰되어 전형적인 입방정의 CdSe가 형성되었음을 확인하였다. 반면에 EDA의 몰비가 1.5인 경우 CdSe 이외에 확인되지 않은 molecular precursor 상이 다수 존재하였다. 그러나 이것을 실온에서 50°C로 반응온도를 증가한 경우(그

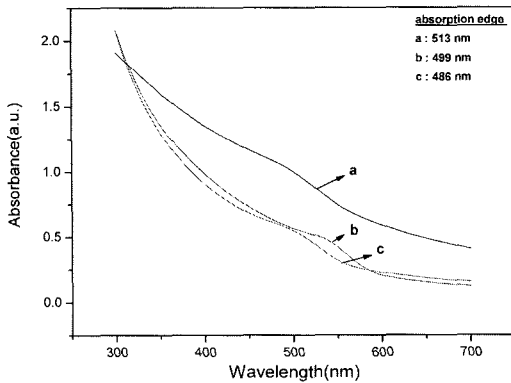
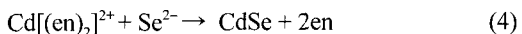
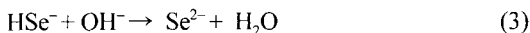
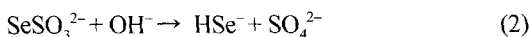
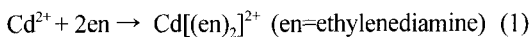


Fig. 2. UV-vis absorption spectra of the sample with molar ratio of EDA to  $\text{Cd}^{2+}$  of (a) 0.5, (b) 1.0 and (c) 1.5.

림 1(c) 다수의 molecular precursor는 일부 소멸하였고 그림 1(a)과 유사한 형태의 회절 피크를 나타내었다.

그림 2는  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA의 몰비에 따른 CdSe 콜로이드 용액의 엑시톤 흡수 스펙트럼 특성을 나타낸 것이다. 몰비가 1.5, 1.0, 0.5로 감소함에 따라 486 nm, 499 nm, 513 nm의 위치에서 단계적으로 최대 흡수 피크가 나타났고 적색 편이함을 알 수 있다. 이것은 molecular precursor의 분해에 따른 CdSe 형성에 기인한 것으로 생각한다.

다음은 EDA를 함유한  $\text{CdCl}_2$  수용액으로부터 CdSe 형성 과정을 나타내었다.



EDA는 강염기인 착염 형성제로서  $\text{CdCl}_2$  수용액에서  $\text{Cd}^{2+}$  이온과 결합하여 식(1)과 같이 카드뮴 착물(cadmium complex)을 형성하며, 또한 외부로부터  $\text{SeSO}_3^{2-}$  이 도입되면 식(2)과 식(3)과 같은 가수분해 반응에 의하여  $\text{Se}^{2-}$  이온이 형성되고, 이것이 식(4)의  $\text{Cd}[(\text{en})_2]^{2+}$  와 결합하여 CdSe를 형성한다. 그러나 식(1)에서 카드뮴 착물은 화학양론적으로  $\text{Cd}^{2+}$  이온 1몰에 대하여 2몰의 EDA이 요구되지만 본 실험에서는  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA 몰비를 2.0 이하인 조건 하에서 수행하였기 때문에, EDA 몰비 0.5로 낮은

경우 반응 초기 과정에서 형성된 카드뮴 착물은 불안정하며 지속적으로 반응이 진행함에 따라 해리된  $\text{Cd}^{2+}$  이온과  $\text{SeSO}_3^{2-}$  간의 반응에 의하여 CdSe가 형성될 것이다. 반면에  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA 몰비가 1.5로 증가한 경우 보다 안정한 착물을 형성하기 때문에 실온에서 식(4)의 CdSe 생성 반응은 어렵고 비교적 높은 온도에서 가능함을 알 수 있다. Wang과 Li등<sup>7,8</sup>에 의하면 EDA 용액에서 CdSe 생성 이전에 형성된 중간 생성물은  $\text{CdSeC}_2\text{N}_2\text{H}_8$  착물로서 이것은 중성 수용액에서 안정하며 묽은 산성 용액에서는 분해 반응하는 것으로 보고하였다. 따라서 상기의 그림 1(b)에서 형성된 molecular precursor는 CdSe 형성 이전의 중간 착물로서 추정되며 이것은 CdSe 형성과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각한다.

$\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA 몰비가 1.5인 반응 생성물에 대한 TEM 사진을 그림 3에 나타내었다. 전반적으로 구형 입자 혹은 peanut-like 입자들로 관찰되었다. 입자의 어두운 가장자리 부분과 밝은 중심 부분이 선명하게 관찰되어 중공 입자의 특성<sup>9)</sup>을 나타내었다. 이들의 중공 입자의 형성 과정을 좀 더 자세하게 관찰하기 위하여  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA 몰비를 변화시켜 조사하였다.  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA 몰비가 1.0과 1.5에 대한 반응 생성물에 대한 TEM 사진을 그림 4에 나타내었다.  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA의 몰비가 0.5인 경우 중공 입자를 얻을 수 없었다. 그러나  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA의 몰비가 1.0과 1.5

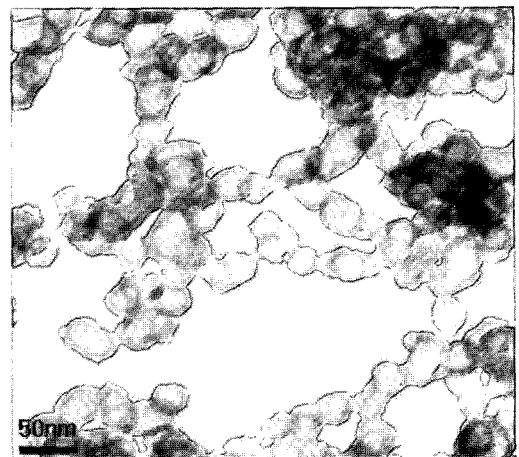


Fig. 3. TEM image of as-prepared product synthesized at 25°C with molar ratio of EDA to  $\text{Cd}^{2+}$  of 1.5

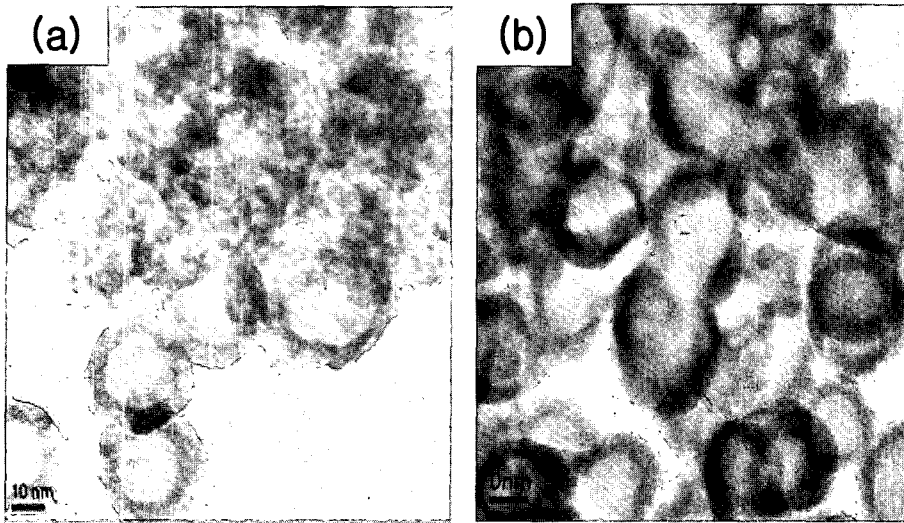


Fig. 4. TEM images of as-prepared products synthesized at 25°C with molar ratio of EDA to  $Cd^{2+}$  ions of (a) 1.0 and (b) 1.5.

인 경우 중공 입자를 얻을 수 있었다. 특히 몰비가 1.0인 경우는 그림 4(a)에서 보는 바와 같이 약 50 nm의 중공 입자로서 특히 core 내부와 shell 주위에서 중공 입자의 붕괴로 인한 다수의 미세한 입자들이 관찰되었다. 반면에 몰비가 1.5인 경우 20~50 nm의 작은 중공 입자의 특성을 나타내었다. 이때 외층의 shell의 두께는 약 3~5 nm이었다. 따라서  $Cd^{2+}$  이온에 EDA 몰비는 중공 입자의 크기 및 형태 변화에 현저히 영향을 주었고 특히 몰비가 1.5 일 때 속이 비어 있는 중공 입자를 얻을 수 있었다. 일반적으로 계면활성제는 서로 다른 농도 하에서 micelle, microemulsion, liquid crystal 등이 응집된 형태로 자기 조립(self-assemble)할 수 있다. 본 실험에서는 사용한 EDA는 강염기인 착염 형성체로서  $CdCl_2$  수용액에서  $Cd^{2+}$  이온과 결합하여 카드뮴 착물을 형성하고 이 과정에서 이것이 어느 농도 이상에 도달하면 더 이상 표면에 존재할 수 없으므로 응집체인 미셀(micelle)을 형성할 것이다. 미셀의 형상은 구형으로 소수성의 chain은 미셀의 코어 내부에 위치하고 친수성의  $Cd^{2+}$  이온이 외부로 둘러싸는 구조를 하게 된다. 만약,  $SeSO_3^{2-}$ 을 제공하는 물질인  $Na_2SeSO_3$ 가 계로부터 도입이 될 경우 head을 둘러싸고 있는 전기 이중층이 압축되어 상호 반발이 줄어들어  $SeSO_3^{2-}$  이온과 미셀의 외층 표면에  $Cd^{2+}$  이온과 반응을 할 것이다. 새로이 형성된 핵 입자들은

미리 형성된 입자들과 핵 성장과정을 거쳐 새로운 재료의 막을 형성하게 된다. 이러한 계면 반응은 미리 형성된 액체에 흡수되는 부가물에 의하여 영향을 받을 수 있다. 지속적인 반응 과정에 의하여 형성된 self-encapsulated 중공 입자는 수세 과정에 따라 core 내부에 존재하는 소수성 분자를 제거함으로써 중공 입자를 형성하게 될 것이다. 통상, SDS(sodium dodecyl sulfate)의 초음파 조사에 의한 CdSe 중공 입자의 형성<sup>1)</sup>은 이중 층상구조를 갖는 in-situ vesicle template 형성에 의한 것으로  $SeSO_3^{2-}$  물질이 외부로부터 도입이 될 경우 vesicle의 표면에  $Cd^{2+}$  이온과의 반응에 의하여 CdSe를 형성한다. 이러한 경우 반응이 지속적으로 진행함에 따라 음이온 계면 활성제인 SDS와  $SeSO_3^{2-}$  간의 정전기 반발력에 의하여  $SeSO_3^{2-}$  물질이 vesicle의 내부로 들어가는 것을 막기 때문에 주로 vesicle의 외부 계면에서 이온 반응에 의하여 핵 생성 및 결정 성장과정을 걸쳐 속이 비어 있는 중공 입자를 형성한다. 만약, 핵 생성 및 성장단계에서 입자간의 흡착이나 응집은 과도한 입자의 성장과 입자간의 응집을 초래할 수 있기 때문에 용액에서 계면반응을 적절하게 제어하는 것이 중요하다. 그러나 본 실험에서는 in-situ vesicle template 형성 반응과는 달리 실온에서 묽은  $CdCl_2$  수용액(0.02 mol/L)에 EDA 몰비를 0.5로 한 경우 소량의 카드뮴 착물이 용액 내에서 존재하지만 몰비

가 1.0 이상으로 증가함에 따라 다량의 카드뮴의 착물은 소수성 부분끼리 서로 모이게 될 것이고 집합체인 미셀을 형성할 것이다. 이러한 경우 물비가 1.0인 경우는 느슨한 분자 집합의 미셀을 형성하기 때문에 수용액에 존재하는  $\text{SeSO}_3^{2-}$  (혹은 해리된  $\text{Cd}^{2+}$  이온) 물질이 미셀의 내부로 들어가는 현상을 초래하여 미셀은 팽창하게 되어 최종적으로 큰 중공입자 내부와 외측에 분산된 다수 미세한 입자가 존재하게 된다(그림 4(a)). 그러나 EDA 물비가 1.5인 경우 상대적으로 단단한 미셀을 형성하기 때문에  $\text{SeSO}_3^{2-}$  이온이 미셀의 내부로 침투하기 어렵고 주로 미셀 표면에 흡착하여 중공 입자를 더욱 안정화시키는 것으로 생각한다. 따라서 상기의 결과로 미루어 보아 반응성 물질이 미셀 내부 또는 표면에 흡착에 의한 중공 입자 성장과정은 미셀의 형성과 밀접한 관계를 갖고 있을 것으로 생각한다.

#### 4. 결 론

II-VI 족 반도체 화합물인 CdSe 중공 입자를 제조하기 위하여 EDA를 함유한  $\text{CdCl}_2$  수용액으로부터 적합한 EDA 농도 조건하에서 미셀을 형성한 후 미셀 외측 표면에서  $\text{SeSO}_3^{2-}$ 와  $\text{Cd}^{2+}$  이온 간의 반응에 의한 CdSe 중공 입자가 형성되도록 유도하였다. CdSe 양자점의 형성을 흡수 스펙트럼을 관측하여 간접적으로 확인하였다. 또한  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 EDA 물비를 변화시킨 결과 CdSe 엑시톤 흡수피크가 적색 편이함으로써 이것은 CdSe 양자점의 형성과정을 간접

적으로 확인할 수 있었다. 이러한 과정에서 EDA는 외측에서  $\text{Cd}^{2+}$ 과  $\text{SeSO}_3^{2-}$ 를 결합시켜 주는 매개체 역할을 하였고 실온에서 반응성 물질이 미셀의 내부와 표면 흡착에 따른 중공입자의 형성과정은 미셀의 형성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2005년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며 이의 지원에 감사드립니다(KRF-2005-005-C00041).

#### 참고문헌

1. J. X. Hung, Y. Xie, B. Li, Y. Liu and Y. T. Qian: *Adv. Mater.* **12** (2000) 808.
2. P. Yan, Y. Xie, Y. T. Qian and X. Liu: *Chem Commun* (1999) 1233.
3. L. Manna, E. C. Scher and A. P. Alivisatos: *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 12700.
4. P. V. Braun, P. Osenar, V. Tohver, S. B. Kennedy and S. I. Stupp: *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 7302.
5. X. Zheng, Y. Xie, L. Zhu, X. Jiang and A. Yan: *Ultra. sonochem.*, **9** (2002) 311.
6. B. Pejova, M. Najoski, I. Grozdanov and S. K. Dey: *Mater. Lett.*, **43** (2000) 269.
7. Q. Yang, K. B. Tang and C. R. Wang: *J. Mater. Res.*, **17** (2002) 1147.
8. Z. X. Deng, L. B. Li and Y. D. Li: *Inorg. Chem.* **42** (2003) 2331.
9. P. V. Braun and S. I. Stupp: *Mater. Res. Bull.*, **34** (1999) 463.