J. of the Chosun Natural Science
Vol. 2, No. 4 (2009) pp. 285 – 288

$Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$를 이용한 CdS 나노입자의 용이한 합성 방법 및 광학적 특성

장승현†

One-pot Synthesis of CdS Nanoparticles by Using $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ Precusor and Their Optical Characteristics

Seunghyun Jang†

Abstract

A synthetic route for 12 metal thiocarboxylate complex, $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ [Lut = 3,5-dimethylpyridine (lutidine)], were investigated for their potential to act as precursors for the formation of cadmium sulfide nanoparticles. $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ were characterized by lH-NMR spectroscopy. Thermal decomposition of $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ is expected to undergo thiocarboxylic anhydride elimination to give stoichiometric cadmium sulfide nanoparticles and removes the organic supporting ligands cleanly. Prepared cadmium sulfide nanoparticles were characterized by fluorescence and UV-vis absorption spectroscopy and displayed an emission band at 500 nm with an excitation wavelength of 360 nm.

Key words : Thiocarboxylate complex, Cadmium Sulfide, Nanoparticles

1. 서 론

최근 II-VI족 반도체를 소재로 하는 나노박막, 나노클러스터, 나노입자, 나노막대, 나노선 그리고 분자 클러스터 등을 합성하기위해 다양한 합성방법이 개발되어지고 있으며 특히 여러 가지 방법을 이용한 전구체의 개발은 많은 과학자들에게 흥미를 유발시켜왔다. 또한 이러한 재료의 반도체 특성은 분자 클러스터와 나노클러스터의 크기에 따라 다른 구조속성 관계를 조사하는 근본적인 관심을 주도하고 있다. II-VI족 반도체 나노입자는 자외선과 전자기 스펙트럼의 가시영역의 흡수속성을 이용한 태양전지기술의 광학코팅,[1,2] 디스플레이 응용의 발광재료 등 광범위한 응용분야로 연구되고있다.[3,4] 12족 금속 황화물, 특히 아연과 카드뮴은 분자클러스터,[5-7] 나노클러스터[8] 및 고체[9]의 구조적 유사성으로 인해 많이 연구되고 있다. 일반적으로 II-VI족 반도체 나노입자를 만들기 위해서는 dimethyl cadmium을 전구체로 사용한다. 그러나 이 물질은 독성이 매우 높아 일반적으로 대량생산이 필요할 경우 문제점을 가지고 있어 다른 전구체의 개발이 필요로 한다. 현재 다른 대체 화합물을 이용하여 나노입자를 합성하는 방법이 많이 개발 되고 있다. II-VI족 반도체 나노입자인 금속 산화물을 합성하기 위해서 기본구조인 금속과 황 사이의 4배위 결합을 통하여 cadmium sulfide를 형성하도록 할 수 있다. 분자 클러스터,[5,10-12] 그리고 나노클러스터[7,13,14] 등을 합성하기 위해 이 논문은 아래의 반응식에서 보는 바와 같이 II-VI족 반도체 나노입자를 형성하는데 필요한 전구체인 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ (Lut = 3,5-lutidine)를 손쉽게 합성하는 방법을 연구하여 보고하였다. 또한 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$의 광학적 특징을 알아보았다. 또한 더 나아가 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$의 열분해 반응을 통하여 CdS 나노입자를 합성하였다.

전남대학교 화학과 (Department of Chemistry, Pai chonnam University, Gwangju, 505-757, Korea)

†Corresponding author: twimh108@naver.com
(Received : November 16, 2009, Accepted : November 28, 2009)

2. 실 험

2.1. 일반

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vacuum

line Schlenk technique를 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, Cadmium carbonate, 3,5-lutidine, thioacetic acid 등은 Aldrich와 Fisher에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 toluene 등을 사용하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz NMR spectrometer (^{1}H-NMR, 300.1 MHz)를 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-*d*는 하루 동안 CaH_2로 교반시켜 잔유 수분을 완전하게 제거 시킨 후 사용하였다. Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 형광스펙트럼을 측정하기 위해서 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ (Lut = 3,5-lutidine)의 농도는 10 mg/L = 10 ppm을 사용하여 측정하였다. 흡수스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, shimazu)을 이용하여 측정하였다.

2.2. $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$의 합성

Cadmium carbonate (1.0 g, 5.8 mmol)를 아르곤 가스 하에서 toluene (20 mL)에 넣고 교반하며 완전히 녹인다. 주사기를 이용하여 3,5-lutidine (1.3 mL, 11.6 mmol)을 취하여 250 mL schlenk flask에 넣고, 순수한 thioacetic acid (0.83 mL, 11.6 mmol)을 한 방울씩 떨어뜨려준다. 반응용액은 투명한 상태에서 불투명하게 변한다. 상온에서 약 11시간 교반하면 CO_2 거품이 생기고 용액은 노란색으로 변한다. 반응 종료 후 휘발성 용액을 감압 증류를 통하여 제거하면 흰 결정과 노란색 물질을 얻을 수 있다. 아르곤 가스 하에서 toluene (120 mL)를 첨가하고 여과한 후 재결정한다. 흰색 결정의 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$을 얻을 수 있다. ^{1}H-NMR (300 MHz, C_6D_6) : 1.69 ppm [12H, *CH*$_3$-lutidine], 2.58 ppm [6H, SOC*CH*$_3$], 6.55 ppm [2H, lutidine para-*CH*], 8.50 ppm [4H, lutidine ortho-*CH*]

2.3. CdS 나노입자의 합성

CdS 나노입자를 합성하는 과정은 0.2 mmol의 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ (2 g)과 1-octadecene (ODE, 10 mL)를 25 mL 가지달린 schlenk 플라스크에 혼합하여 알곤가스 하에서 주입하고 200°C 까지 가열 하였다. 가열 하는 중에 혼합된 용매가 투명한 용액이 되면 가열을 멈춘다. 그런 후 실온까지 용매를 식힌다. 합성된 CdS 나노입자는 추출과정을 통하여 불순물과 생성물을 분리해 냈다. CdS 나노입자를 적당량의 hexane에 녹인다. 같은 양의 $CHCl_3/CH_3OH$ (1:1) 용액을 사용하여 추출한다. 추출하고 나면 2개의 층으로 분리되는데 hexane 층에 CdS 나노입자 콜로이드 상태로 존재한다. CdS 나노입자가 존재하는 hexane 층을 acetone을 사용하여 원심분리하여 고체를 추출한다.

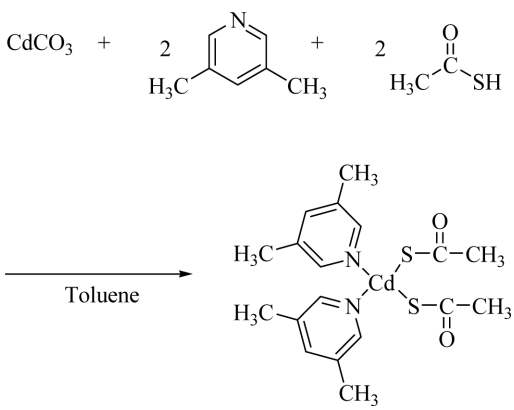
2.4. CdS 나노입자의 One-pot 합성

2.2를 통해 얻은 반응 용액에 연속하여 1-octadecene (ODE, 10 mL)를 알곤가스 하에서 주입하고 200°C 까지 가열 하였다. 가열 하는 중에 혼합된 용매가 투명한 용액이 되면 가열을 멈춘다. 그런 후 실온까지 용매를 식힌다. 합성된 CdS 나노입자는 추출과정은 2.3에 나타낸 방법을 이용하여 추출하였다.

3. 결과 및 고찰

기존의 cadmium sulfide 나노입자를 합성하기 위한 방법으로 dimethyl cadmium을 전구체 가장 많이 사용하였으나 dimethyl cadmium은 독성이 매우 높아 문제점을 가지고 있어 다른 전구체의 개발이 필요로 한다. cadmium sulfide 나노입자를 합성하기 위해서 필요한 전구체인 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$를 손쉽게 합성하는 방법을 연구하여 보고하였다. $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ (Lut = 3,5-lutidine)의 합성을 도식 1과 같은 방법을 통하여 수행하였다.

$Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ 전구체는 cadmium carbonate와 3,5-lutidine와 thioacetic acid를 이용하여 one-pot 반응으로 얻어진다. 합성된 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ 전구체는 ^{1}H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인 하였다. 합성에 이용된 thioacetic acid는 불순물이 완전히 제거하기 위하여 감압 분별증류를 하여 이용하였다. 성된 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ 전구체는 재결정을 통하여 block형



도식 1. $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$의 합성.
Scheme 1. Synthetic route for $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$.

태의 투면한 결정을 얻을 수 있다. 이와 같이 얻어진 $Cd(SOCCH_3)_2Lut_2$ 전구체는 열에 민감하여 쉽게 열분해 반응을 할 수 있다.

합성된 $Cd(SOCC(CH_3)_3)_2Lut_2$을 경정으로 정제하여 octadecene 용액 하에서 열분해 반응을 통해 CdS 나노입자를 합성하여 얻었으며 광학적 특성을 알아보기 위하여 UV-vis 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 360 nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. CdS 나노입자의 형광 스펙트럼은 측정한 결과는 그림 1에 나타 내었으며 360 nm의 여기 파장을 입사하였을 경우 λ_{max} = 500 nm에서 하나의 발광띠를 확인 하였다. 그림 2는 CdS 나노입자의 형성 기전을 나타내었다. 열적 분해를 통한 CdS 나노입자의 형성은 단계적인 thiocarboxylic 무수물을 제거함으로써 이루어지고 더 나아가 유기 리간드인 lutidine이 제거됨으로써 당량적인 CdS 나노입자가 형성된다. CdS 나노입자는 앞에 서술한바와 다르게 $Cd(SOCC(CH_3)_3)_2Lut_2$의 정제과정을 통하지 않고one-pot 반응으로 한 번에 반응을 시켜서 얻을 수 있다. 얻어진 CdS 나노입자의 광학적 특성은 단계적인 반응을 통하여 얻은 결과와 유사하였다. 형광띠의 반치폭은 약 100 nm로 이었다. 반응이 아직 선별적인 CdS 나노입자를 갖지는 못하지만 앞으로 정밀한 반응 조건에 대한 연구를 필요로한다.

그림 3은 얻어진 CdS 나노입자의 콜로이드 용액의 사진이다. 왼쪽은 백열등하에서 얻은 사진이며 오른쪽

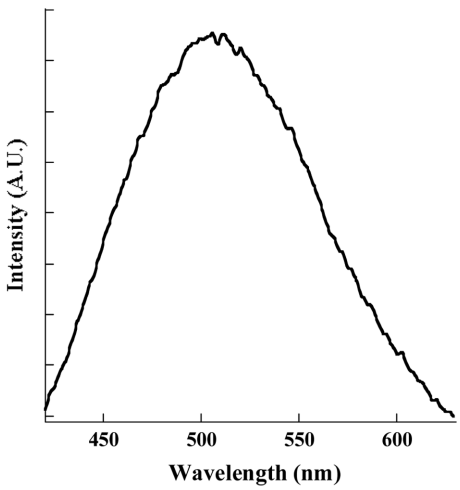


그림 1. CdS 나노입자의 형광 스펙트럼.
Fig. 1. Photoluminescence Spectrum of CdS nanoparticles.

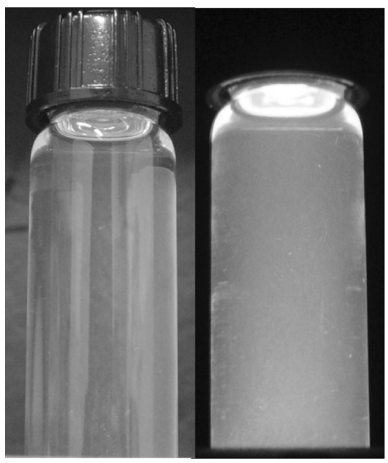


그림 3. CdS 나노입자를 함유한 콜로이드용액의 사진(왼쪽; 백열등 하에서, 오른쪽; 자외선 램프하에서)
Fig. 3. Photographs of colloid solution containing CdS nanoparticles(left; under white light, right; under UV lamp).

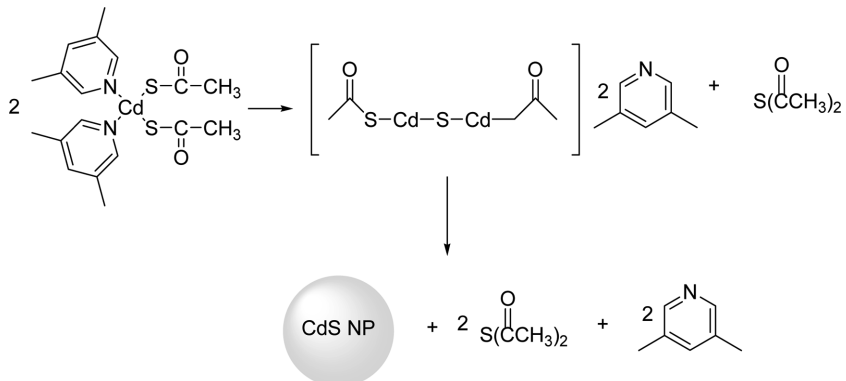


그림 2. Cadmium sulfide Nanoparticles의 합성.
Fig. 2. Synthetic route for cadmium sulfide Nanoparticles.

은 자외선램프 하에서 얻은 사진이다. 보는 바와 같이 초록색을 발광하는 CdS 나노입자를 얻을 수 있었다. 이와 같은 합성방법은 현재 선택적인 CdS 나노입자 크기를 주는 반응 조건을 찾기 위해 연구가 진행 중이며 더 나아가 특히 Zn, Cd 또는 혼합 $Zn_{1-x}Cd_x$ 황화물 나노입자를 합성 하는데 매우 적합한 화학반응이 될 것으로 사료된다.

4. 결 론

12족 금속화합물인 $Cd(SOCC(CH_3)_3)_2Lut_2$를 성공적으로 합성을 하였고 one-pot 합성 방법을 통해 얻어진 CdS 나노입자의 광학적 특성을 측정하였다. CdS 나노입자는 360 nm을 여기 파장으로 하였을 때 $\lambda_{max} = 520$ nm 에서 하나의 발광띠를 나타내었다.

참고문헌

[1] H. J. Hovel, “semiconductors and semimetals” (Solar Cell; Academic: New York, 1975).

[2] H. Kukimoto, “Conductivity control of ZnSe grown by MOVPE and its application for blue electroluminescence” J. Cryst. Growth 101, 953, 1990.

[3] N. Braithwaite, “Electronic Materials” (The Open University: London, 1990).

[4] U. Kynast, M. Bredol, and C. Ronda, “Designing luminescent materials” Adv. Mater. 3, 361, 1991.

[5] K. Fisher and I. G. Dance, “Gas-Phase Metal Cyanide Chemistry: Formation, Reactions, and Proposed Linear Structures of Copper(I) and Silver(I) Cyanide Clusters” Prog. Inorg. Chem. 41, 637, 1994.

[6] I. G. Dance, “The structural chemistry of metal thiolate complexes” Polyhedron 5, 1037, 1986.

[7] M. L. steigerwald and L. E. Brus, “Synthesis, stabilization, and electronic structure of quantum semiconductor nanoclusters” Annu, Rev. Mater. Sci. 19, 471, 1989.

[8] H. Weller, “Colloidal semiconductor Q-Particles” Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 32, 41, 1993.

[9] A. R. West, “Solid State Chemistry and its Applications” (John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1984.)

[10] M. Nyman, M. J. Hanmpden-Smith, and E. N. Duesler, “Synthesis and Structure Determination of (hfac)Ag(SEt_2), Pd(hfac-C) (hfac-O,O)(SEt_2), and [(hfac)Ag]$_4$(SEt_2): Ligand Exchange Reactions Relevant to Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition (AACVD) of Ag1-xPdx Films” Inorg. Chem. 35, 802, 1995.

[11] I, G. Dance, A. Choy, and M. L. Scudder, “Molecular and Crystal Structures of (Me 4 N) 4 [E 4 M 10 (SPh) 16](E= S, Se; M= Zn, Cd): Molecular Supertetrahedral Fragments of the Cubic Metal Chalcogenide Lattice” J. Am. Chem. Soc. 106, 6825, 1984.

[12] N. Herron, J. G. Calabrese, W. E. Farneth, and Y. Wang, “Crystal Structure and Optical Properties of $Cd_{32}S_{14}(SC_6H_5)_{36}$. DMF4, a Cluster with a 15 Angstrom CdS Core” Sicence 259, 1426, 1993,

[13] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites” J. Am. Chem. Soc. 115, 8706, 1993.

[14] M. L. Steigerwald and L. E. Brus, “Semiconductor crystallites: a class of large molecules” Acc. Chem. Res. 23, 183, 1990.