

Cadmium Selenide Nanoparticles를 함유하는 액상실리콘 고무의 제조와 형광특성

강두환[†] · 이병철 · 김지영

고차구조형 유기산업재료 연구센터 및 단국대학교 고분자공학과

(2006년 2월 23일 접수, 2006년 5월 18일 채택)

Preparation and Photoluminescence Characteristics of Liquid Silicone Rubber Containing Cadmium Selenide Nanoparticles

Doo Whan Kang[†], Byoung Chul Lee, and Ji Young Kim

Hyperstructured Organic Materials Research Center,

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140–714, Korea

(Received February 23, 2006; accepted May 18, 2006)

초록 : Poly[(dimethylmethylvinyl)siloxane 공중합체(PMViS)를 phosphorus oxychloride(POCl_3)와 반응시켜 poly[(dimethylmethylvinyl)siloxane]phosphine oxides(PMViSPO)를 제조하였다. Cadmium selenide(CdSe)는 cadmium oxide(CdO), tetradecylphosphonic acid(TDPA), trioctylphosphine oxide(TOPO)를 300 °C에서 반응시키고 여기에 Se를 용해시킨 tributylphosphine(TBP)과 trioctylphosphine(TOP)을 가한 다음 320 °C에서 반응시켜 제조하였다. 또한 CdSe 제조 용액에 PMViSPO를 가하여 CdSe-SPO adduct를 제조하였다. 백금 촉매 존재 하에서 α,ω -vinyl poly(dimethylsiloxane)(VPMS), HPMS, CdSe 또는 CdSe-SPO를 고속 교반기에 취하고 컴파운딩하여 CdSe 함유 액상실리콘 고무 composite(LSRC-1)와 CdSe-SPO 함유 LSR composite(LSRC-2)를 제조하였다. 제조한 LSR composites 내에 함유된 형광 물질인 CdSe nanoparticles의 분산형태를 측정하여 입자 크기가 30~50 nm인 입자가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였고 LSRC-2의 분산도가 LSRC-1보다 우수함을 확인하였다. 또한 CdSe 입자의 개수를 측정한 결과 동일한 면적에 대하여 166개와 202개로 보다 많은 개수의 CdSe가 LSRC-2에 함유됨을 알 수 있었다. LSR composites의 열적 특성을 측정한 결과 CdSe-SPO가 함유된 LSRC-2의 열안정성이 높게 나타났다.

Abstract : Poly[(dimethylmethylvinyl)siloxane]phosphineoxide (PMViSPO) was prepared by adding phosphorus oxychloride (POCl_3) to poly(dimethylmethylvinyl)siloxane (PMViS) at 0 °C under nitrogen atmosphere. Cadmium selenide (CdSe) was prepared by reacting cadmium oxide (CdO), tetradecylphosphonic acid (TDPA), trioctylphosphine oxide (TOPO) at 300 °C, and adding solution of dissolved Se to tributylphosphine (TBP) and trioctylphosphine (TOP). CdSe-poly[(dimethylmethylvinyl)siloxane]phosphine-oxide (CdSe-SPO) adduct was synthesised by adding PMViSPO to CdSe solution. Liquid silicone rubber composite (LSRC-1) was prepared by compounding α,ω -vinyl poly(dimethylsiloxane) (VPMS), α,ω -hydrogen poly(dimethylsiloxane) (HPMS), and CdSe under Pt catalyst, and also LSRC-2 was prepared from VPMS, HPMS, and CdSe-SPO using Pt catalyst. It was confirmed that CdSe nanoparticles with photoluminescence characteristics was dispersed uniformly in LSR matrix. The diameter of CdSe was 30~50 nm. By measuring the number of CdSe nanoparticles, 202 particles of CdSe in LSRC-2 and 166 particles of CdSe in LSRC-1 were dispersed in the same area of LSR matrix. Thermal stability for LSRC-2 compounded with CdSe-SPO was better than LSRC-1.

Keywords : poly[(dimethylmethylvinyl)siloxane]phosphineoxide, cadmium selenide, CdSe-poly[(dimethylmethylvinyl)siloxane]phosphineoxide, liquid silicone rubber, photoluminescence.

서 론

실리콘 및 실리콘 변성 화합물은 고기능성 재료로서 각광을 받

고 있어 현재에 이르러서는 거의 모든 산업분야에서 사용되고 있을 정도로 높은 성장률을 지속하고 있다. 또한 무기성과 유기성을 겸비한 독특한 화학재로서 여러 형태로 응용되어지며, 대부분의 산업분야에서 필수적인 고기능재료로서의 위치를 점하고 있다. 뿐만 아니라 실리콘 화합물은 탄소계 화합물보다 내열성, 내후성, 화학안

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdoowh@dankook.ac.kr

정성, 전기절연성 등이 우수하고 복합재료화가 용이하여 전기, 전자, 자동차, 항공 및 의료 등 많은 분야에서 기능재료로서의 무한한 응용 가능성을 가지고 있다.¹⁻³ 실리콘은 유기기를 갖는 규소가 실록산 결합(Si-O-Si)으로 연결된 고분자로 그 성상에 따라 오일, 고무, 레진으로 분류할 수 있다. 고무와 레진은 최종 응용제품에서 요구하는 사양을 만족하도록 각종 보강제를 첨가하여 가교시키면 다양한 물성을 낼 수가 있어 거의 전산업에 걸쳐 광범위하게 활용되고 있다.⁴ 실리콘 고무 중에서 액상실리콘 고무(liquid silicone rubber, LSR)가 많은 분야에서 이용되고 있는데 이의 가장 큰 특징은 사용시 대형 가공 기계가 거의 필요하지 않고 반죽 또는 유동성의 액상물을 용도에 맞게 압출, 펌핑 또는 주형 등의 방법으로 성형할 수가 있으며 상온 또는 약간의 가열에 의해 쉽게 가교 실리콘 고무를 얻을 수가 있다는 점이다. 70년대에 들어와서는 난연성이나 도전성과 같은 특수 기능의 부가가 쉬워졌고 도막, 젤, 폼 등으로 제품의 성상도 다양하며 새로운 가공 방법의 개발을 통해 가공 방식도 다양하게 개발되고 있다. 비닐기를 갖는 저점도의 폴리오가노실록산과 활성수소기를 갖는 폴리오가노실록산, 필러 및 소량의 백금 촉매를 포함한 이액형으로 구성되며, 대량 생산 제품에 적합하여 원가절감, 제품의 고품질화 및 생산성 향상에 이바지할 수 있는 주된 역할을 하고 있다. 기계적 특성이 비교적 약한 것 외에는 고무로서 요구되는 대부분의 특성이 우수하고 시공 및 가공이 용이하여 건축, 토목, 전기, 전자, 자동차, 사무용기기, 항공, 우주산업 등 그 응용분야가 넓어지고 있으며 패킹류, 가전, 레이저용품, 의료기기, 전선, 컴퓨터 키보드 패드 등 다양한 곳에 사용되고 있다. 또한, CdSe는 잘 알려진 대로 나노입자의 크기에 따라 광학적, 전기적 성질 차이가 나고 가시광선 영역에서 에너지 준위의 제어가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{5,6} 이러한 CdSe 나노입자는 일반적으로 유기금속 전구체를 사용해서 만들어지는데, 이 방법은 고온 하에서 Cd^{2+} 가 공기 중 산소와의 반응에 의한 CdO 생성과 selenide에서 Se^{2-} 이온의 생성 어려움으로 인하여 제조시 진공 상태, 높은 온도, 복잡한 제조 과정 등의 힘들고 민감한 조건을 필요로 한다는 단점이 있다.^{7,8} 이에 따라 유해하지 않고 비교적 단순한 제조 방법을 위한 연구가 수행되어졌지만 크기가 균일하지 못한 CdSe 결정이 제조되었다.⁹ 카드뮴 켈코게나이드(cadmium chalcogenides)의 제조에 사용되었던 dimethylcadmium은 상온에서 불안정하고 유독하며 또한 고가의 시약으로 제조의 어려움이 많았으나 최근 Peng은 dimethylcadmium 보다 저렴하고 안정한 시약인 cadmium oxide를 사용하여 균일한 크기를 갖는 결정 입자를 제조하게 되었으며 이는, 친환경적이고 폭발할 염려가 없는 원료로서 반도체, 에너지 저장, 광 전자학, 의료 산업 등에 광범위하게 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다.^{10,11} 따라서 본 연구에서는 CdSe-polyorganosiloxane-phosphineoxide adduct를 제조하고 이를 LSR 제조화합물과 컴파운딩하여 composite를 제조하고 LSR 매트릭스 내에 CdSe nanoparticle을 균일하게 분산시켰으며 confocal laser scanning microscope(CLSM)로 형광특성과 열적특성 및 LSR composite 내에 함유된 CdSe 나노입자의 분산 형태를 측정하였다.

실 험

재료. Phosphorus oxychloride($POCl_3$), 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyldisiloxane(MVS), 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(MS), cadmium oxide(CdO), trioctylphosphine oxide(TOPO), trioctylphosphine(TOP), tributylphosphine(TBP), selenium은 Aldrich사 그리고 tetradecylphosphonic acid(TDPA) 및 백금촉매는 Alfa사 및 Bayer사의 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였다. Nanosilica는 건식법으로 제조한 Degussa사의 A-200으로 입자경이 80~100 nm이며 표면적이 200 m²/g인 것을 사용하였다. 이 밖의 톨루엔 및 기타 용매는 Aldrich사의 일급 시약을 구입하여 감압 증류하고 molecular sieves로 수분을 제거하여 사용하였다.

Poly[(dimethylmethylvinyl)siloxane]phosphineoxides(PMViSPO)의 제조. PMViSPO의 제조는 교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소 가스 도입관이 장착된 200 mL 4구 플라스크에 질소가스를 주입시켜 주면서 전보에서¹² 제조한 poly(dimethylmethylvinyl)siloxane 공중합체(PMViS) 25 g(0.003 mol)을 톨루엔 30 mL에 가하여 녹인 다음 $POCl_3$ 0.125 g(0.009 mol)을 톨루엔 10 mL에 용해시킨 용액을 가하고 0 °C에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후 이 용액을 글래스 필터로 여과하여 침전된 LiCl을 제거하고 감압 증류하여 톨루엔이 제거된 점조상의 PMViSPO를 얻었다(수득률 62%).

Cadmium Selenide(CdSe) 및 CdSe-SPO Adduct의 제조. CdSe 합성은 Peng과^{7,10} Manna의¹³ 방법을 참조하여 제조하였다. 이를테면 교반기, 가스 도입관 및 온도계가 장착된 3구 플라스크에 알곤 가스를 주입시켜 주면서 CdO 0.2 g(1.6 mmol), TDPA 0.89 g(3.2 mmol), TOPO 2.9 g을 가하고 300 °C에서 1시간 동안 반응시킨 다음 320 °C로 온도를 상승시켰다. 여기에 Se 0.06 g을 TBP 0.19 g에 용해시킨 용액과 TOP 1.4 g, 톨루엔 0.3 g을 주입한 후 온도를 250 °C로 내리고 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 다음 50 °C에서 톨루엔 5 mL와 메탄올 10 mL를 가하고 침전시켰다. 침전 생성물은 진공 오븐에서 건조하여 CdSe nanoparticles를 제조하였다. CdSe-SPO adduct는 CdSe의 제조에서 반응물에 PMViSPO(3.5 mmol)를 가한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하고 정제하였다.

Liquid Silicone Rubber Composite(LSRC)의 제조. 실리콘 base수지인 α , ω -vinyl poly(dimethylsiloxane)(VPMS), 가교제로 α , ω -hydrogen poly(dimethylsiloxane)(HPMS), 나노 실리카 및 백금 촉매를 Table 1에 나타낸 바와 같은 조성 비율로 Linden 사제 고속교반기(model : KI 10)에 가하고 130 °C, 300 rpm에서 2시간 동안 컴파운딩하여 silica 함유 LSR composite를 제조하였다. 또한 상기 조성물에 CdSe 및 CdSe-SPO adduct를 각각 첨가하여 다양한 조성을 갖는 CdSe 함유 LSR composite(LSRC-1)와 CdSe-SPO 함유 LSR composite(LSRC-2)를 제조하였다.

기기분석.

형광 분광분석 : Photoluminescence(PL)는 Shimadzu사제 RF-5301PC spectrofluorophotometer를 이용하여 측정하였

Table 1. Formulation of LSR Composite Preparation

	(Unit : phr)		
	LSR	LSRC-1	LSRC-2
VPMS	100	100	100
Silica	10	10	10
CdSe	0	0.15	0
CdSe-SPO	0	0	0.15
Plastizer (OH-oil)	2	2	2
Cross-linker (HPMS)	2	2	2
Pt (ppm)	10	10	10

으며 시료는 *n*-hexane에 10^{-3} 몰농도로 용해시켜 3~5 mL의 시료 용액을 석영 셀에 넣은 후 측정하였다.

열중량 분석 : TGA는 Mettler사의 TG 50을 사용하였다. 시료 6~8 mg을 Al_2O_3 팬에 넣고 질소가류 하 20~800 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

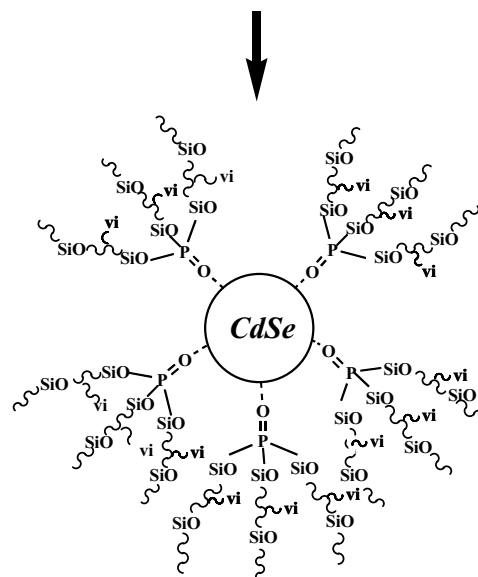
공초점 레이저 주사 현미경 : Confocal laser scanning microscope (CLSM)은 레이저를 광원으로 사용하며 형광 염료로 염색되어 있는 시료의 특성을 관측할 수 있는 장치로서 세포, 염색체, 반도체, 금속, 신소재등에서 형광 물질의 특성을 측정하는 현미경이다. CLSM은 Carl Zeiss사 LSM 510을 이용하여 측정하였다.

이미지 분석 : 이미지 분석은 Media Cybernetics사의 이미지 분석 프로그램(Image-pro plus)을 사용하여 분산된 입자의 개수를 계산하였다.

결과 및 토론

CdSe와 CdSe-SPO의 제조. 2000년 이전까지 카드뮴 셀코게나이드 인 CdSe, CdS, CsTe의 합성에 이용되는 원료 화합물인 dimethylcadmium은 매우 심한 독성을 갖는 고가의 약품으로 온도가 상승하면 폭발할 정도로 상온에서 불안정성을 갖는 물질인데 이들 화합물로부터 제조되었다.¹¹ 다른 제조 방법으로는 계면활성제를 사용하는 방법이 있는데, 이를테면 2가 금속 Cd이 들어 있는 금속 유기물과 6가 금속 Se이 들어있는 다른 유기물을 용액을 반응시켜 제조하는 방법이다. 이때 계면활성제의 농도를 조절하여 CdSe 입자의 크기를 제어할 수 있으나 수득률이 적다는 단점이 있다.¹⁴ 본 연구는 기존의 몇 가지 방법 중에 안전하고 보편화 된 Peng의¹¹ 방법을 참조하여 CdSe 나노입자를 제조하였다. 또한 CdSe의 리간드로 폴리올레핀을 도입해 주는 Skaff의¹⁵ 방법을 참조하여 CdSe에 비닐기를 가진 실록산을 리간드로 가지는 CdSe-SPO adduct를 제조하였으며 CdSe-SPO의 제조에 대한 반응 기구를 Scheme 1에 나타내었다. 제조된 CdSe 및 CdSe-SPO는 TEM을 이용하여 30~50 nm의 입자 크기를 확인하였으며 UV-Vis를 사용하여 흡수 스펙트럼을 측정하여 CdSe의 특성 흡수대를 확인하였고 또한 photoluminescence (PL)는 spectrofluorometer를 사용해 발광 스펙트럼을 얻었으며 그 결과를 Figures 1, 2에 나타내었다. Figure 1에서 보면 CdSe는 560 nm에서 강한 흡수 피크가, CdSe-SPO는 530 nm에서 강한 흡수 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. CdSe-SPO가 왼쪽으로 shift 되는 것은 화합물 중에 도입된 비닐기를 가진 실록산에 기인된 것으로 사료되었다. Figure 2에서 보면 CdSe는 565

CdSe Preparation Solution + PMViSPO



Scheme 1. Synthesis of CdSe-SPO adduct.

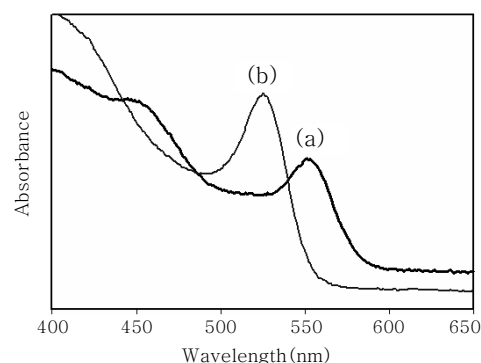


Figure 1. UV-Vis spectra of (a) CdSe and (b) CdSe-SPO.

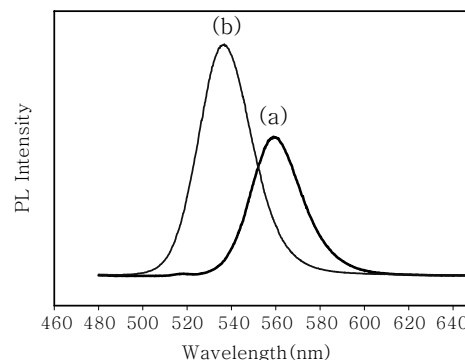


Figure 2. PL spectra of (a) CdSe and (b) CdSe-SPO.

nm에서 흡수 피크가, CdSe-SPO는 535 nm에서 흡수 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으며 UV-vis에서와 같이 왼쪽으로 shift 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 동일한 조건에서 측정한 PL 흡수강도는 착화합물 형태로 하여 분산시킨 CdSe-

SPO가 CdSe보다 강하게 나타났으며 이는 CdSe-SPO가 더 높은 농도로 존재함을 나타내는 것으로 분산이 잘 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다.

CdSe 및 CdSe-SPO 함유 LSR Composite의 제조. VPMS를 이용하여 제조한 LSR과 CdSe 함유 LSR composite(LSRC-1) 및 CdSe-SPO 함유 LSR composite(LSRC-2)를 제조하였다. 제조한 LSR composite를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보면 CdSe 및 CdSe-SPO가 첨가되지 않은 LSR의 경우 반투명한 흰색을 띠고 있는 반면 CdSe 및 CdSe-SPO가 함유된 LSR의 경우 CdSe와 CdSe-SPO의 첨가에 따라 각각 분홍색과 오렌지색을 띠고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CdSe의 입자의 크기에 따라 색상이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있으며,¹⁶ 본 시료의 색상도 이와 일치되고 있음을 알 수 있었다.

LSR Composite의 열적 특성. CdSe 및 CdSe-SPO가 함유된 LSR composites에 대해 TGA로 열분해 특성을 측정하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보면 LSRC-1은 400 °C 부근에서 초기 분해가 일어나는 반면 LSRC-2는 500 °C 이상에서 분해가 일어났다. 400 °C 이후에 CdSe가 함유된 LSRC-1은 CdSe-SPO가 함유된 LSRC-2보다 더 낮은 온도에서 중량 감소를 보이는 것을 알 수 있었는데 이는 CdSe-SPO의 제조에서 adduct에 결합되어 있는 PMViSPO에 함유되어 있는 비닐기들의 가교 반응에 의하여 강도가 증가되면서 열안정성이 증가하는 것으로 사료되었다.

LSR Composite의 형광 특성 및 이미지 분석. 제조한 CdSe 및 CdSe-SPO의 광학적 특성은 PL spectra를 측정하여 그 결과를 나타낸 Figure 2에서 확인할 수 있었다. 또한 CdSe 및 CdSe-SPO 함유 LSR composites에서 형광 물질인 CdSe 및 CdSe-

SPO의 분산 상태를 CLSM으로 측정하고 그 결과를 Figure 5에 나타내었으며 그림에서 보면 형광 물질인 CdSe가 30~50 nm의 nanoparticle로 균일하게 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. CLSM은 종래의 광학 현미경과 형광 현미경을 보완하여 실용화시킨 현미경으로, 초점이 있는 상만을 선명히 관찰할 수 있고 화상의 겹침, 입체 재구축, 형광의 정량화 등을 용이하게 하여 시료를 보다 자연의 상태로 관찰할 수 있는 특징을 가지고 있어 형태학 분야뿐 아니라 생리학, 분자 생물학, 재료 공학 등의 많은 분야에 사용되고 있다. Figure 5에서 보면 검은 부분은 매트릭스인 LSR이며, 형광 물질인 CdSe의 나노입자가 빨간 점으로 보이는 것을 확인할 수 있다. 특히 CdSe 및 CdSe-SPO adduct가 LSR 매트릭스 내에 분산되어 있는 경우 CdSe 자체만을 사용하여 제조한 (a)보다 CdSe-SPO adduct를 사용하여 제조한 (b)가 형광입자의 분산이 보다 균일하게 잘 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 또한 LSRC-1 및 -2에 분산되어 있는 형광 입자의 개수를 이미지 분석 프로그램을 사용하여 계산하였다. 이미지 분석 프로그램은 이미지의 zoom in/out, 영역의 특성, 컬러 등의 세밀한 이미지 분석이 가능한 프로그램이다. Figure 5에 나타낸 시료에 대하여 이미지 분석 프로그램을 사용하여 동일한 면적에 분산된 형광 물질인 CdSe 나노입자의 수를 측정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 그림 (a)에 나타낸 CdSe 입자를 사용한 경우가 166개, CdSe-SPO(b)는 202개로 CdSe-SPO를 사용함으로써 분산이 더 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.



(a) (b) (c)

Figure 3. Images of (a) LSR, (b) LSRC-1, and (c) LSRC-2.

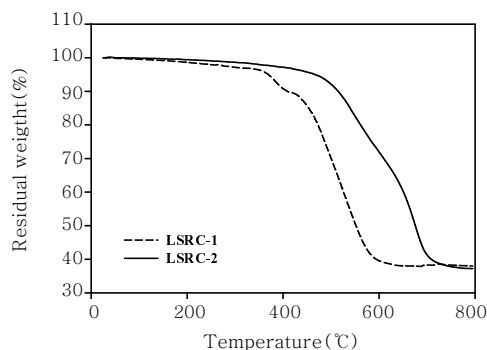
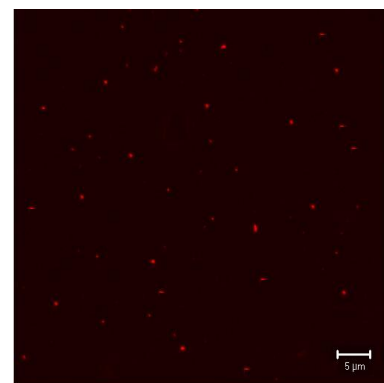
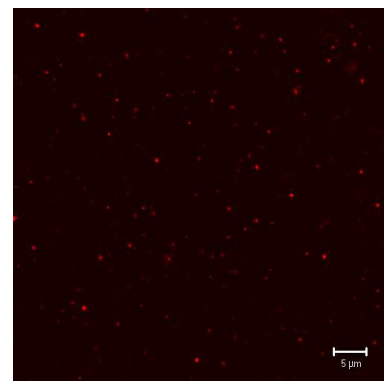


Figure 4. TGA curves of LSR nanocomposites.



(a)



(b)

Figure 5. CLSM images of LSR nanocomposites.

결 론

다양한 광학적 특성을 가지고 있는 CdSe와 PMViSPO가 리간드로 결합된 CdSe-SPO를 합성하였다. 이들을 첨가하여 CdSe nanoparticles 함유 LSR composite를 제조하였으며 이들 생성물에 대한 형광 특성을 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 크기가 30~50 nm인 CdSe 나노입자와 CdSe-poly-organosiloxane phosphineoxide(CdSe-SPO) adduct를 제조하고 PL 측정 결과 광학적 특성을 확인하였다.

2) CdSe 및 CdSe-SPO 함유 LSR composites를 제조하고 열적 특성을 측정한 결과 CdSe-SPO가 함유된 LSR composites의 열안정성이 높게 나타났다.

3) 제조한 CdSe 및 CdSe-SPO 함유 LSR composites를 CLSM을 측정한 결과 형광 물질인 입자를 확인할 수 있었고 이미지 분석 프로그램을 통해 CdSe-SPO가 함유된 LSRC-2가 CdSe를 가하여 제조한 LSRC-1 보다 더 분산이 잘된 것을 확인할 수 있었다.

4) 이미지 분석 프로그램을 사용하여 CdSe 및 CdSe-SPO adduct가 함유된 LSR composite에 대하여 CdSe 입자의 개수를 측정한 결과 동일한 면적에 대하여 166개와 202개로 보다 많은 개수의 CdSe가 LSRC-2에 함유됨을 알 수 있다.

감사의 글 : 본 연구는 고차구조형 유기산업재료 연구센터(HOMRC)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. K. Chio and T. Yoon, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **2**, 41 (1999).
2. M. S. Khun, Korea Pat., 072659 (1998).
3. D. W. Kang, K. S. Lee, H. G. Yeo, and J. S. Shim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 594 (2002).
4. R. G. Jones, W. Ando, and J. Chojnowski, *Silicon-Containing Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2000.
5. M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. P. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046 (1988).
6. A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
7. X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59 (2000).
8. C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
9. W. Wang and W. Geng *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4062 (1999).
10. Z. A. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 183 (2001).
11. Z. A. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1389 (2001).
12. D. W. Kang and J. Y. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, (2006) submitted.
13. L. Manna, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12700 (2000).
14. L. Xu, K. Chen, H. M. El-Khair, M. Li, and X. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 84 (2001).
15. H. Skaff, M. F. Ilker, E. B. Coughlin, and T. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5729 (2002).
16. B. O. Dabbousi, J. R. Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Rensen, and M. G. Bawende, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463 (1997).