

단일 공액화 고분자를 사용한 나노입자의 발광 특성 변화에 대한 연구 동향

김종호[†]

경북대학교 섬유시스템공학과

(2024년 09월 09일 접수, 2024년 09월 22일 수정, 2024년 10월 06일 채택)

Research Trends on Changes in Emission Properties of Nanoparticles Using a Single Conjugated Polymer

Jongho Kim[†]

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

(Received September 09, 2024; Revised September 22, 2024; Accepted October 06, 2024)

요약: 수분산 공액화 고분자 나노입자는 응집된 고체 상태임에도 불구하고 우수한 발광 특성으로 바이오 및 광전자 소자 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 각 분야에 따라서 다양한 색을 발광하는 공액화 고분자 나노입자가 요구되고 있으며, 이를 해결하기 위해 기존에는 새로운 공액화 고분자를 설계 및 합성했다. 하지만, 최근 단일 공액화 고분자를 사용한 나노입자의 발광 특성을 제어해서 다양한 색으로 조절한 연구가 보고되고 있다. 이를 위해 나노입자의 크기를 제어하거나 다양한 외부 자극을 가하는 방법 등이 제시되었다. 이는 시간과 에너지를 절약할 수 있는 방법이며, 나아가 발광 특성과 함께 전기화학적 특성 또한 제어할 수 있기에 더욱 폭넓은 분야에 공액화 고분자 나노입자의 응용을 기대할 수 있다. 본 논문에서는 이러한 단일 공액화 고분자를 사용한 나노입자의 발광 특성제어를 위한 전략들에 대해 소개한다.

Abstract: Conjugated polymer nanoparticles dispersed in water have been applied to various fields such as bioapplications and optoelectronic devices due to their excellent emission properties despite being in an aggregated solid state. Depending on the field, conjugated polymer nanoparticles that emit light of various colors are required, and to solve this problem, new conjugated polymers should be designed and synthesized. However, recently, studies have been reported on controlling the emission properties of nanoparticles using a single conjugated polymer to achieve various emission colors. For this purpose, methods such as controlling the size of nanoparticles or applying various external stimuli have been suggested. This is a method that can save time and energy, and since it is possible to control not only the emission properties but also the electrochemical properties, it can be expected that conjugated polymer nanoparticles will be applied to a wider range of fields. In this paper, we introduce strategies for controlling the emission properties of nanoparticles using a single conjugated polymer.

Keywords: Nanoparticles, Conjugated polymers, Emission properties, Color change, Size control

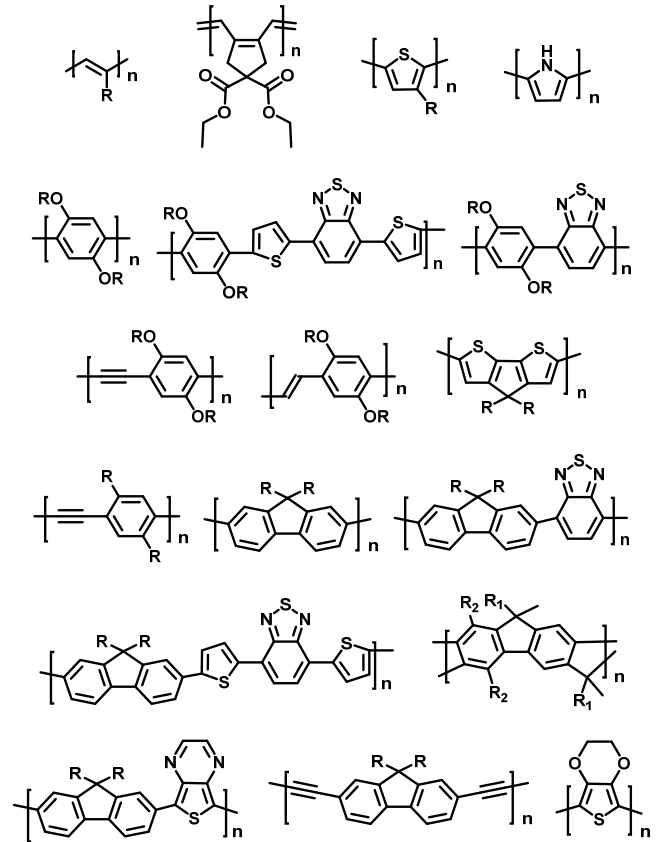
[†] Corresponding author: Jongho Kim (sci.jongho@knu.ac.kr)

1. 서론

물에 분산되거나 용해된 공액 중합체를 포함하는 형광 물질은 세포 이미징 및 치료 또는 생체 재료 감지와 같은 생물학적 응용 분야에서 사용할 수 있는 프로브의 필요성 때문에 수많은 연구자들에 의해 널리 연구되어 왔다[1-8]. 대표적인 형광 물질은 공액 중합체 나노입자와 공액화 고분자 전해질(conjugated polyelectrolytes)이다[7,8]. 그 중에서도 공액화 고분자 전해질은 물에 잘 용해되지만 과학자들이 사용하는 데 주저하는 이유는 다음과 같은 몇 가지 문제가 있기 때문이다. 첫 번째는 여러 분야에 응용하기 위해서는 생체 재료 등과 다양한 상호 작용을 일으킬 수 있는 이온성 측쇄의 고분자에 도입하는 것이 필요하며, 두 번째는 이러한 이온성 측쇄의 도입을 위한 합성 과정이 길고 낮은 수율로 경제성이 떨어진다. 마지막으로, 공액화 고분자 나노입자에 비해 낮은 양자 효율(quantum yield)을 나타내는 문제점이 있다.

이러한 이유로, 높은 양자 효율, 물에서의 좋은 안정성, 간단한 제조법과 같은 좋은 특성을 보이는 수분산 공액화 고분자 나노입자와 그 응용 분야에 대한 연구가 상당히 증가했다[9-15]. 수분산 공액화 고분자 나노입자에 대한 연구는 2009년 미국 Clemson 대학의 Jason McNeill 교수팀에 의해 처음 발표되었으며[16], 이 결과는 생물학적 응용 분야에서 형광 세포 이미징 프로브로 사용되는 것에 대한 밝은 미래를 제시했다[17-20]. 이 소수성 공액화 고분자를 수분산 나노입자로 사용하는 방법에 대한 위대한 발견 이후, 공액화 고분자 나노입자는 생물학적 응용 분야뿐만 아니라 유기 광전지 소자(organic photovoltaics), 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diodes), 유기 전계 효과 트랜지스터(organic field-effect transistors)와 같은 유기 전자 소자 분야에서도 사용되기 위해 연구되었다[21-24]. 공액화 고분자 나노입자는 활성층을 형성하여 유기 전자 소자의 성능에서 좋은 결과를 얻을 수 있게 해주기 때문이다.

다양한 공액화 고분자는 공액화 고분자 나노입자가 된 후 발광 및 흡수 특성과 같은 광전자적 특성을 최적화하기 위해 합성되었다(Scheme 1)[11]. Jamson McNeill 교수팀은 2008년에 생물학적 형광 이미징을 위해 다양한 공액화 고분자를 사용하는 발광 나노입자에 대해 보고했다[25]. 그들의 연구에서는 화학구조가 다른 5개의 공액화 고분자가 합성되었고, 파란색에서 빨간색까지 다양한 형광 색상을 가진 각 공액화 고분자를 사용하여 공액화 고분자 나노입자가 제조되었다. 공액화 고분자 나노입자의 형광 색상은 입자 형성 전과 후에 차이가 없었으며, 이 공액화 고분자 나노입자는 형광 세포 이미징 실험에 사용하여 형광 색상이 세포에서 잘 발광하고 있음을 보였다. 추가적으로 적외선 발광 특성이 있는 공액화 고분자 나노입자를 광열(photo-thermal) 또는 광역학적(photodynamic) 효과에 의한 암 치료



Scheme 1. Chemical structures of conjugated polymers for water-dispersed nanoparticles.

와 세포 이미징 및 광음향 이미징(photoacoustic cell imaging)을 위해 개발되었다[26-30]. 공액화 고분자 나노입자를 사용한 광열 및 광역학적 치료의 경우, 공액화 고분자의 광학적 특성은 Guo 등이 이전에 보고한 공액화 고분자처럼 긴 파장에서 흡수되도록 설계되어야 한다[31]. 이와 같이 많은 과학자들이 생물학적 응용 분야에 사용될 공액화 고분자 나노입자의 광학적 특성을 조정하기 위한 다양한 공액화 고분자를 개발하기 위해 열심히 노력해 왔다.

최근 많은 공액화 고분자 나노입자는 생물학적 또는 광전자적 응용 분야와 같이 최종 목적지에 따라 다양한 방법으로 제조되어 보고되고 있다. 기존에는 발광색을 제어하기 위해서 새로운 공액화 고분자를 설계 및 합성했다. 이러한 방법은 에너지와 시간을 많이 요구하기 때문에, 경제적이거나 간단한 방법으로 단일 공액화 고분자를 사용한 나노입자의 크기를 제어하거나 외부 자극을 통해 그 발광 특성을 제어하는 연구가 보고되고 있다. 본 논문에서는 이러한 공액화 고분자 나노입자의 발광 특성을 제어하기 위한 일반적인 방법에 대한 연구를 공유하고, 이를 통해 많은 연구자들이 공액화 고분자 나노입자를 사용한 새로운 응용 분야의 개척을 기대하고자 작성하였다.

2. 공액화 고분자 나노입자의 제조 방법

물에 분산된 공액화 고분자 나노입자는 주로 두 가지 방법을 사용해서 제조할 수 있으며, 이는 공액화 고분자를 용해하는 유기 용매가 물과 섞일 수 있는지 여부에 따라 분류된다. 수분산 공액화 고분자 나노입자를 제조하는 가장 일반적인 방법은 재침전법(реprecipitation method)으로 물과 섞일 수 있는 유기 용매를 사용한다. 반면, 마이크로에멀전법(microemulsion method)은 물과 섞이지 않는 유기 용매를 사용해서 나노입자를 만드는 방법이다. 따라서 공액화 고분자 나노입자 제조를 위한 방법 유형은 이 나노입자의 생산량 및 응용분야에 따라 선택적으로 활용될 것이다.

2.1. 마이크로 에멀전법(Microemulsion method)

광전자 소자를 활용하는 응용 분야를 위한 일반적인 공액화 고분자 나노입자의 제조 방법은 마이크로에멀전법이다(Fig. 1(a)). 이 방법의 경우, 클로로포름(chloroform)과 같이 물과 섞이지 않는 유기 용매를 사용하여 공액화 고분자를 용해하고 유화제인 계면활성제는 물에 용해한다. 그런 다음 섞이지 않는 두 용액을 기반으로 특정 비율로 혼합하여 프로브 유형(probe-type) 초음파 시스템을 사용하여 용액에 강한 에너지를 가하며 유기 용매에 용해된 공액화 고분자를 분리하고 물 내부의 계면활성제가 공액화 고분자 용액 액적을 감싸며 안정적인 미세한 크기의 고분자 용액 유화액을 형성한다. 마지막으로 유기 용매를 증발시키고 주사기 필터 시스템을 통해 여과하여 물에 고르게 분산된 공액화 고분자 나노입자를 얻을 수 있다. 이때 공액화 고분자 나노입자의 크기는 수용액의 계면활성제 농도 또는 유기 용매에 용해된 고분자 농도의 제어를 통해 조절할 수 있다. 때때로 공액화 고분자 나노입자 수용액에서 과량의

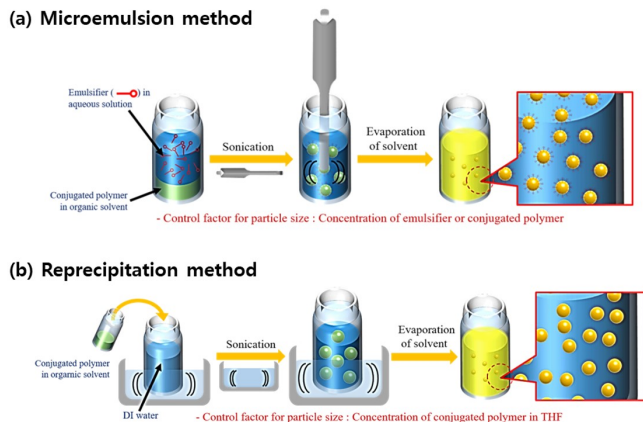


Figure 1. Schematic illustration of (a) microemulsion method and (b) reprecipitation method[32] for fabrication of conjugated polymer nanoparticles dispersed in water. Reproduced with permission from ref [32]. Copyright 2017 Wiley.

계면활성제를 제거하는 과정이 응용 분야에 따라 필요할 수 있다.

2.2. 재침전법(Reprecipitation method)

재침전법을 도입하기 위해서는 공액화 고분자를 물과 섞일 수 있는 유기용매에 녹여야 한다(Fig. 1(b))[32]. 그리고, 이 유기용매에 녹인 소량의 공액화 고분자 용액을 초음파 처리하여 물에 주입하면, 공액화 고분자가 물과 빈용매로 마주하게 되어 나노 응집체인 공액화 고분자 나노입자를 형성하게 된다. 공액화 고분자 나노입자 수분산 용액에 여전히 유기용매가 남아 있을 수 있으므로, 질소 기체를 불어서 유기용매를 제거한다. 마지막으로, 물에 분산된 공액화 고분자 나노입자를 주사기 필터 시스템을 통해 여과하여 얻을 수 있다. 재침전법을 통한 나노입자의 제조는 그 크기와 모양의 균일성이 마이크로에멀전법에 비해서 다소 낮은 단점이 있다. 반면에, 과량의 계면활성제를 필수적으로 사용하는 마이크로에멀전법과 달리 재침전법은 응용분야에 맞게 추가적인 화합물의 농도와 화학구조를 선택적으로 사용할 수 있다. 또한 입자 표면의 공액화 고분자에 화학반응을 통해 기능화를 할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 이유로, 생물학적 응용에 사용되는 많은 공액화 고분자 나노입자가 이 재침전법으로 제조되었으며, 경우에 따라서 생물학적 응용에 사용할 수 있도록 공액화 고분자 나노입자 표면에 작용기의 도입이 필요하다.

3. 공액화 고분자 나노입자의 발광 스펙트럼 변화

3.1. 입자 크기에 따른 발광 특성의 변화

재침전법으로 제조된 공액화 고분자 나노입자의 크기는 공액화 고분자 농도(재침전법의 경우) 또는 용액 내 유화제 농도(미세유화법의 경우)의 제어를 통해 조절할 수 있다(Fig. 1)[10,11]. 양자점(quantum dots, Qdots)은 크기에 따라 변동하는 발광 스펙트럼을 갖는 잘 알려진 나노입자이다. 하지만, 독성이 있는 Cd^{2+} 이온이 수분산 상태에서 Q-dot에서 용출될 수 있기 때문에 그 응용이 제한적이다[33]. 이에 반해, 공액화 고분자 나노입자는 수분산 상태에서 상대적으로 독성을 나타내지 않고 안정적이다. 더불어, 용액 및 고체상태의 발광 스펙트럼의 차이를 보이는 공액화 고분자를 사용해서 나노입자로 제조했을 때 응집 상태의 정도에 따른 발광 스펙트럼 변화를 유도할 수 있다(Fig. 2). 이는 공액화 고분자간의 분자 간 상호 작용(intermolecular interaction)의 수준이 달라지며 나타나는 현상이다. 따라서, 응집 상태의 정도에 따라서 공액화 고분자 나노입자의 크기는 달라지므로, 단일 공액화 고분자를 사용하여 제조한 나노입자의 크기에 따른 발광 스펙트럼 변화를 달성하려는 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

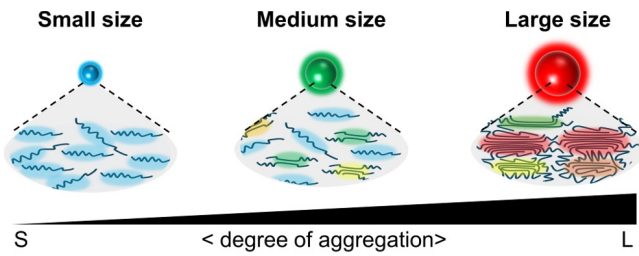


Figure 2. Schematic illustration of mechanism for change in emission properties of conjugated polymer nanoparticles using a single polymer according to degree of aggregation and their size.

예를 들어, CP1 나노입자의 크기에 따른 발광 특성 변화와 열변색 거동(thermochromic behavior)이 조사되었다. 구체적으로, 크기가 40~420 nm인 CP1 나노입자는 tetrahydrofuran (THF)에 0.5~1.0 wt%의 CP1를 용해시킨 용액을 사용해서 재침전법으로 제조되었다[34]. CP1 나노입자의 크기가 커짐에 따라 흡수 스펙트럼이 더 긴 파장으로 이동하는 결과를 보였다(Fig. 3(a)). 40 nm CP1 나노입자(가장 작은 크기) 수분산 용액의 흡수 스펙트럼은 용액 상태의 흡수 스펙트럼과 비슷했지만, 340 nm 및 420 nm의 크기가 큰 CP1 나노입자의 흡수 스펙트럼은 고체 상태의 흡수 스펙트럼과 유사했다. CP1 나노입자의 발광 스펙트럼은 크기가 증가함에 따라 700 nm에서 새로운 솔더 피크가 나타났다. 이는 CP1 나노입자의 크기가 커짐에 따라 공액화 고분자 사슬이 더 단단히 패키징되고 분자간 π - π interaction이 강해지며 공액화 고분자 주쇄가 평면화(planarization)됨을 의미한다. PT계열의 고분자는 열변색 특성을 보이는 것으로 잘 알려져 있다. 그래서 저자는 55 및 145 nm CP1 나노입자의 열변색 거동을 조사했다. 55 nm CP1 나노

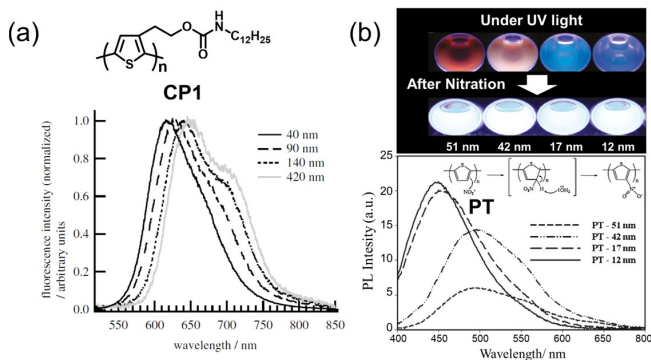


Figure 3. (a) Chemical structure and emission spectra of CP1 nanoparticles with various sizes. Reproduced with permission from ref [34]. Copyright 2004 Wiley. (b) Photographs of PT nanoparticles with various sizes under UV lamp before and after nitration, and emission spectra of various sized PT nanoparticles. Reproduced with permission from ref [35]. Copyright 2010 ACS Publications.

입자의 최대 발광 파장은 온도가 증가함에 따라 더 짧은 파장으로 이동한 반면, 145 nm CP1 나노입자의 발광 스펙트럼은 이동이 없었고 발광 강도만 감소했다. 이는 사이즈 큰 나노입자가 강한 분자 간 상호 작용과 높은 공액화 고분자 주쇄 강성으로 인해 온도 상승의 영향을 비교적 덜 받기 때문이다.

또한, 다양한 크기(12~51 nm)의 polythiophene (PT) 나노입자는 수용액 매질에서 중합과 동시에 제조되었으며, 입자형성을 위한 PT 중합과정에서 과산화수소(H_2O_2)의 농도를 제어하며 입자의 크기를 조절할 수 있었다[35]. 결과적으로, 나노입자 크기가 증가함에 따라 최대 발광파장은 411 nm에서 450 nm로 장파장 이동을 동반한 발광 스펙트럼 변화가 관찰되었다(Fig. 3(b)). 저자는 PT 나노입자의 크기가 증가함에 따라 고분자 주쇄의 스테킹에 따른 평면화와 더불어 PT 분자의 자가 흡수 효과(self-absorption effect)로 인해 500 nm 이하의 발광 특성이 감소하며 발광 파장의 장파장 이동이 유도되었다고 보고했다. 나아가 PT 나노입자에 nitration을 처리하여 THF에 용해시킨 결과 모두 밝은 청색을 발광하였으며, 이는 모두 비슷한 분자량을 보여 주는 증거이다. 더불어, nitration 후 분자량을 측정된 결과 모두 6 kg/mol 내외로 비슷한 분자량으로 분석되었으므로, 이는 분자량 증가에 따른 효과가 아닌 오직 사이즈의 변화에 따른 결과임이 분명하다.

공액화 고분자 주쇄 내에 0.7% 또는 1.1%의 benzosele-nadiazole (BSeD) 단위를 갖는 페닐렌(phenylene) 기반 공액화 고분자(CP2와 CP3)가 합성되었으며, 이는 상태(chloroform 용액 및 고체 상태)에 따라 다른 발광 스펙트럼을 보였다[32]. 자세하게는 용액 상태에서 모두 450 nm대의 최대 발광파장과 함께 청색을 발광했으며, 반면 고체상태에서는 540 nm의 장파장 솔더 피크가 나타나고 이로 인해 파란색에서 녹색으로 색상이 변했다. 나아가 다양한 크기(26~138 nm)의 수 분산 CP2 나노입자는 THF에서 CP2의 농도를 조절하며 제조되었고, 그 결과 크기가 증가함에 따라 540 nm에서 장파장의 발광 강도가 점차 증가하는 발광 스펙트럼의 변화가 관찰되었다(Fig. 4(a)). 이들의 광물리적 특성(photophysical properties)을 분석한 결과, CP2 나노입자의 발광 수명과 양자 효율은 나노입자 크기가 증가 또는 감소함에 따라 각각 고체상태와 용액상태의 특성과 가까워지고 있음을 보였다. CP2 나노입자의 응집 정도가 증가하고 격자 구조가 조밀해지며 폴리페닐렌(polyphenylene) 주쇄와 BSeD 단위 사이에서 더 강한 응집-조절된 분자간 에너지전이(inter-molecular electrotransfer)가 발생한다는 것을 나타낸다. 크기에 따라 다양한 색을 발광하고 나아가 백색 발광 공액화 고분자 나노입자를 제조하기 위해 BSeD 단위의 비율이 다양하게 조절(4%, 6%, 15%)된 CP 4-6가 합성되었다. 다양한 크기(30~116 nm)의 CP4-6 나노입자는 그 크기가 증가함에 따라 550 nm(CP4 나노입자의

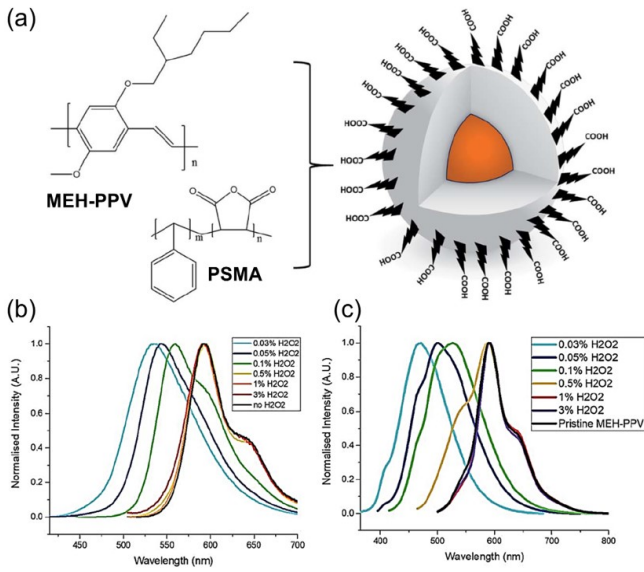


Figure 6. (a) Chemical structure and illustration of MEH-PPV, PSMA and nanoparticles. Emission spectra of (b) MEH-PPV/PSMA nanoparticles and (c) MEH-PPV/F-127 using MEH-PPV with H₂O₂-treatment. Reproduced with permission from ref [38]. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

연구가 보고되었다(Fig. 6)[38]. MEH-PPV와 H₂O₂의 반응에 의해 주쇄 내에 있는 이중 결합이 에폭시화되어 그 발광 특성이 변화했으며, H₂O₂의 농도가 증가할수록 최대 발광 파장은 약 500 nm에서 600 nm까지 이동했다. PSMA와 F-127를 사용한 각 나노입자의 발광 특성은 차이가 없었다(Fig. 6(b) and (c)).

2016에 광활성을 보이는 Dithienylethene (DTE)와 함께 폴리(페닐렌) 기반 공액화 고분자(CP8) 나노입자를 제조하여 자외선 및 가시광선에 의한 나노입자의 발광 특성 변화에 대한 연구가 보고되었다(Fig. 7(a))[39]. DTE는 자외선(UV)과 가시광선(Vis) 조사에 의해서 close-form과 open-form으로 화학구조가 변하며, 자외선 조사에 의해 close-form으로 변하면 장파장 영역(500 nm대)의 빛을 흡수할 수 있다. 따라서 DTE와 함께 공존할 경우 CP8로부터 발광하는 빛의 장파장 영역이 DTE에 의해 흡수되어 발광색이 녹색에서 청색으로 변한다. 이러한 현상을 이용해서 DTE-CP8 나노입자를 제조하고, 나노입자 수분산 용액에 자외선 또는 가시광선을 조사하여 발광색의 변화를 확인했다. 이러한 광활성 특성은 제브라피쉬(Zebrafish) 내에서도 유지됨을 나타냈다(Fig. 7(b)).

공액화 고분자의 화학구조에 따라서 금속 이온의 배위 결합에 의해서 그 발광 특성이 달라질 수 있다. 이러한 현상을 위해 2,6-bis(pyrazolyl)pyridine (BPP)가 주쇄 내에 포함된 공액화 고분자(CP9 및 CP10)이 합성되었다(Fig. 8) [40]. CP9와 CP10는 주쇄 내 BPP가 적색 인광을 발광하는

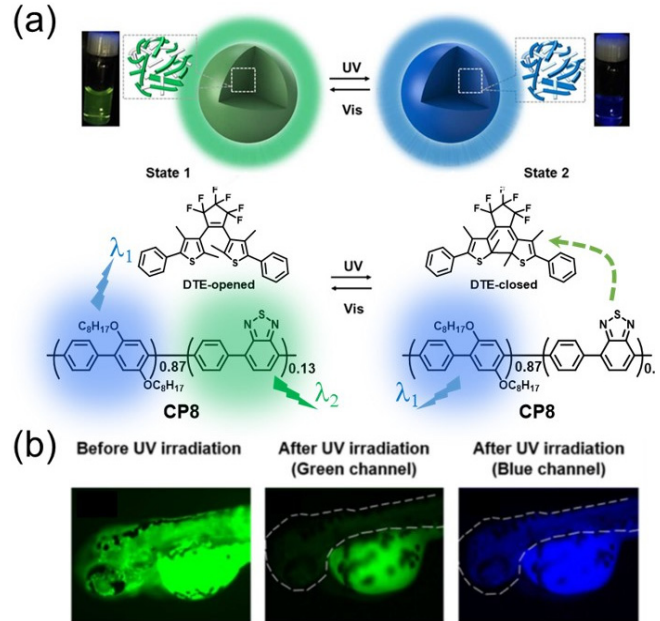


Figure 7. (a) Schematic illustration of photoactive behavior of CP8/DTE nanoparticles, and (b) fluorescence images of Zebrafish treated with CP8/DTE nanoparticles before/after UV irradiation. Reproduced with permission from ref [39]. Copyright 2016 ACS Publications.

유로퓸 3가 이온(Eu(III) ion)과 배위 결합을 형성하며 고분자의 청색과 녹색 발광에 Eu(III) 이온의 적색 인광이 추가되어 백색 발광을 나타냈다. 이러한 특성은 CP9 또는 CP10 수분산 나노입자를 제조 후 Eu(III) 이온 첨가해도 여전히 유지되어, 발광 특성을 제어하고 나아가 백색 발광 나노입자를 제조할 수 있는 방법을 제시했다. 제조된 Eu(III) 이온을 포함하는 백색 발광 나노입자의 CIE 좌표는 (0.33, 0.37)으로 상당히 순수한 백색을 발광하는 것으로 나타났다.

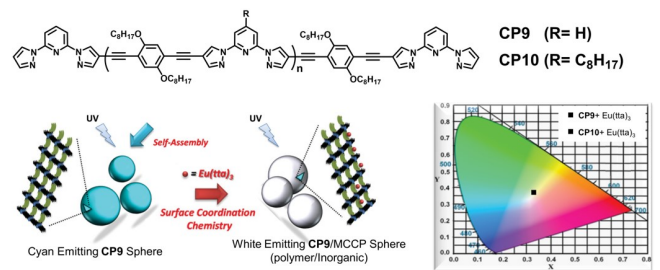


Figure 8. Chemical structure of CP9. (a) Emission spectra of CP9 nanoparticles with various size, and (b) ratio between emission intensity at 570 nm (I₅₇₀) and at 465 nm (I₄₆₅) according to their size. Reproduced with permission from ref [40]. Copyright 2013 Wiley.

4. 결론 및 Perspective

본 논문에서는 단일 공액화 고분자를 사용한 나노입자의 발광 특성 변화에 대한 연구들을 소개하였다. 일반적으로 다른 발광색을 위해서 다양한 공액화 고분자를 새로 설계 및 합성하는 단계가 필요하다. 하지만, 최근 단일 공액화 고분자를 사용해서 다양한 색을 발광할 수 있는 나노입자의 제조 및 응용에 대한 연구가 보고되고 있다. 이를 위해서 (1) 나노입자의 크기를 제어하거나, (2) 다양한 외부 자극을 가하여 발광 특성의 변화를 유도할 수 있었다. 추가 물질 및 외부 자극 없이 나노입자의 크기만을 제어하면 고분자 주쇄의 평면성 및 에너지 전이 현상의 변화가 나타나며 이로 인해 발광 특성을 조절할 수 있었다. 외부 자극을 가할 경우, 외부 물질과의 반응에 의해 주쇄 내 화학구조가 변하거나 외부 자극에 의한 흡수/발광 특성의 변화로 인해 나노입자의 발광 특성을 조절할 수 있었다. 이로써, 연구 결과는 단일 구성 요소를 사용해서 다양한 발광색의 나노입자를 간단히 제조할 수 있기 때문에 상대적으로 경제적인 방법이 될 수 있으며, 나아가 다양한 자극에 의해 그 특성이 제어될 수 있으므로 센서와 같은 분야에 응용될 수 있다.

단일 공액화 고분자 나노입자의 크기에 따른 발광 특성 변화에 대한 연구는 대부분 재침전법을 사용하여 그 크기를 제어하고 있으며, 이는 공액화 고분자의 농도를 줄이기 위해 아주 묽은 농도의 고분자 용액을 사용하고 있다. 그 결과 작은 크기의 농도가 아주 묽은 수분산 공액화 고분자 나노입자 용액이 제조되며, 이를 사용해서 응용하기에는 농축을 다시 하거나 여러 배치의 실험이 필요한 단점이 있다. 이를 위해 농도의 변화 없이 다양한 크기의 수분산 나노입자를 제조하기 위해서 마이크로에멀전법을 수행할 수 있으나, 이 또한 과량의 잔여 계면활성제를 제거해야 하는 공정이 필요하다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해 (1) 입자들의 aggregation이 일어나지 않고 그 크기를 유지하며 농축할 수 있는 공정을 개발하거나, (2) 동일한 분자량의 공액화 고분자와 다양한 길이의 coil 분자를 포함하는 rod-coil 블록 공중합체를 설계해서 자기조립(self-assembly)된 다양한 크기의 나노입자를 제조하는 방법이 제안될 수 있을 것이다. 이러한 크기에 따라 다양한 발광 특성을 나타내는 공액화 고분자 나노입자는 여기된 상태(excited state)에서 서로 다른 LUMO level의 전자를 포함하고 있을 것으로 예상되며, 이는 입자 크기에 따라서 같은 파장의 빛을 사용해서 서로 다른 전기화학반응에 사용할 수 있다는 가능성을 나타낸다. 따라서, 동일한 공액화 고분자를 사용해서 다양한 발광색에 따른 나노입자 기반의 전기화학발광 소자(electrochemiluminescent device) 응용이 가능할 것이며, 더불어 물질 분해 및 수전해 등과 같이 다른 LUMO level이 요구되는 다양한 광촉매에 역시 응용이 가능할 것

이다[41-43]. 이에 대한 연구들은 아직 많이 보고되고 있지 않지만, 그 장점이 명확하기에 다양한 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2024년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012770, 2024년 산업혁신인재성장지원사업).

References

1. M. Sun, B. Sun, Y. Liu, Q.-D. Shen, and S. Jiang, *Sci. Rep.*, **6**, 22368 (2016).
2. C.-G. Qian, Y.-L. Chen, P.-J. Feng, X.-Z. Xiao, M. Dong, J.-C. Yu, Q.-Y. Hu, Q.-D. Chen, and Z. Gu, *Acta Pharmacol. Sin.*, **38**, 764 (2017).
3. X. Feng, L. Liu, S. Wang, and D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2411 (2010).
4. T. Chen, W. Xu, Z. Huang, H. Peng, Z. Ke, X. Lu, Y. Yan, and R. Liu, *J. Mater. Chem. B*, **3**, 3564 (2015).
5. C. Yang, S. Huang, X. Wang, and M. Wang, *Polym. Chem.*, **7**, 7455 (2016).
6. B. Muthuraj, S. Mukherjee, C. R. Patra, and P. K. Iyer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 32220 (2016).
7. N. Y. Kwon, D. Kim, G. Jang, J. H. Lee, J.-H. So, C.-H. Kim, T. H. Kim, and T. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 1429 (2012).
8. S. Seo, J. Kim, G. Jang, D. Kim, and T. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 918 (2014).
9. A. Kaeser and A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.*, **22**, 2985 (2010).
10. D. Tuncel and H. V. Demir, *Nanoscale*, **2**, 484 (2010).
11. J. Pecher and S. Mecking, *Chem. Rev.*, **110**, 6260 (2010).
12. K. Li and B. Liu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 1257 (2012).
13. Z. Tian, J. Yu, C. Wu, C. Szymanski, and J. D. McNeill, *Nanoscale*, **2**, 1999 (2010).
14. U. Asawapirom, F. Bulut, T. Farrell, C. Gadermaier, S. Gamerith, R. Güntner, T. Kietzke, S. Patil, T. Piok, R. Montenegro, B. Stiller, B. Tiersch, K. Landfester, E. J. W. List, D. Neher, C. Sotomayor Torres, and U. Scherf, *Macromol. Symp.*, **212**, 83 (2004).
15. J. Suk and A. Bard, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 2279 (2011).
16. C. Wu, C. Szymanski, and J. McNeill, *Langmuir*, **22**, 2956 (2006).
17. Wu, Y. Zheng, C. Szymanski, and J. D. McNeill,

- J. Phys. Chem. C*, **112**, 1772 (2008).
18. Wu, C. Szymanski, Z. Cain, and J. D. McNeill, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12904 (2007).
 19. Wu, T. Schneider, M. Zeigler, J. Yu, P. G. Schiro, D. R. Burnham, J. D. McNeill, and D. T. Chiu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15410 (2010).
 20. C. Wu, H. Peng, Y. Jiang, and J. D. McNeill, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14148 (2006).
 21. E. Bundgaard and F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 954 (2007).
 22. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
 23. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, *Chemical Materials*, **16**, 4556 (2004).
 24. L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, and T. Bleve-Zacheo, *Solid-State Electron.*, **45**, 1479 (2001).
 25. C. Wu, B. Bull, C. Szymanski, K. Christensen, and J. McNeill, *ACS Nano*, **2**, 2415 (2008).
 26. C. Kim, S.-Y. Kim, Y. T. Lim, and T. S. Lee, *Macromol. Res.*, **25**, 572 (2017).
 27. J. Lin, S. Wang, P. Huang, Z. Wang, S. Chen, G. Niu, W. Li, J. He, D. Cui, G. Lu, X. Chen, and Z. Nie, *ACS Nano*, **7**, 5320–5329 (2013).
 28. D. E. J. G. J. Dolmans, D. Fukumura, and R. K. Jain, *Nat. Rev. Cancer*, **3**, 380–387 (2003).
 29. C. Yin, X. Zhen, Q. Fan, W. Huang, and K. Pu, *ACS Nano*, **11**, 4174 (2017).
 30. J. Yang, J. Choi, D. Bang, E. Kim, E.-K. Lim, H. Park, J.-S. Suh, K. Lee, E.-K. Kim, Y.-M. Huh, and S. Haam, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **50**, 441 (2011).
 31. L. Guo, W. Liu, G. Niu, P. Zhang, X. Zheng, Q. Jia, H. Zhang, J. Ge, and P. Wang, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 2832 (2017).
 32. J. Kim and T. S. Lee, *Small*, **14**, 1702758 (2018).
 33. C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. Muñoz Javier, H. E. Gaub, S. Stölzle, N. Fertig, and W. J. Parak, *Nano Lett.*, **5**, 331 (2005).
 34. N. Kurokawa, H. Yoshikawa, N. Hirota, K. Hyodo, and H. Masuhara, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1609 (2004).
 35. S. J. Lee, J. M. Lee, H.-Z. Cho, W. G. Koh, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *Macromolecules*, **43**, 2484 (2010).
 36. J. Kim, J. Lee, T. S. Lee, *Nanoscale*, **12**, 2492 (2020).
 37. H. Wang, Y. Xu, T. Tsuboi, H. Xu, Y. Wu, Z. Zhang, Y. Miao, Y. Hao, X. Liu, B. Xu, and W. Huang, *Org. Electron.*, **14**, 827 (2013).
 38. S. Bourke, Y. T. Gonzalez, F. Donà, M. Panamarova, K. Suhling, U. Eggert, L. A. Dailey, P. Zammit, and M. A. Green, *RSC Adv.*, **9**, 37971 (2019).
 39. D. Kim and T. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 34770 (2016).
 40. Y. S. L. V. Narayana, S. Basak, M. Baumgarten, K. Müllen, and R. Chandrasekar, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 5875 (2013).
 41. Y.-L. Chang, R. E. Palacios, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, and P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8906 (2008).
 42. S. Kim, K. Landfester, and C. T. J. Ferguson, *ACS Nano*, **16**, 17041 (2022).
 43. S. Kim, X. Zhou, Y. Li, Q. Yang, X. Liu, R. Graf, P. W. M. Blom, C. T. J. Ferguson, and K. Landfester, *Adv. Mater.*, **36**, 2404054 (2024).