

탄소양자점의 합성과 응용의 연구동향

Recent Trends in Synthesis and Application of Carbon Quantum Dots

권빈희¹ · 정금비¹ · 정우준¹ · 박종엽¹ · 채아리¹ · 인인식^{1,2} |

Binhee Kwon¹ · Geumbi Jeong¹ · Woojun Jeong¹ · Jongyeap Park¹ · Ari Chae¹ · Insik In^{1,2}

¹Department of IT Convergence (BK PLUS 21), Korea National University of Transportation,
50, Daehak-ro, Chungju, Chungcheongbuk-do 27469, Korea

²Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
50, Daehak-ro, Chungju, Chungcheongbuk-do 27469, Korea

E-mail: in1@ut.ac.kr

1. 서론

탄소양자점(carbon dot, CQD)은 기존의 양자점(quantum dot, QD)이 무기물 기반으로 이루어진 것과 달리 주원소가 탄소로 구성되어 있으며, 부원소로 수소와 산소, 그리고 합성원료에 따라서 질소 등의 기타 원소들이 추가적으로 함유된 유기물 기반의 탄소나노소재로서 무기계 양자점과 유사하게 형광(photoluminescence) 및 반도체적 특성을 나타낸다는 점에서 바이오 이미징, 센서, 발광다이오드(light emitting diode, LED) 조명, 유기태양전지, 광촉매 등의 분야에서 최근 많은 응용이 이루어지고 있다.¹⁻¹¹

탄소양자점은 합성과정에 따라 약간의 차이가 있지만 대부분 표면에 히드록실(hydroxyl) 또는 카르복실산(carboxylic acid) 그룹과 같은 친수성 작용기를 많이 가지고 있기 때문에 매우 우수한 수용성을 나타내며 따라서 기존의 탄소나노튜브(carbon nanotube) 혹은 그래핀(graphene)과 같은 탄소나노소재와 달리 용매 분산 안정성에 대한 문제를 나타내지 않는다는 것이 큰 장점이다. 또한, CQD는 사용하는 원료와 무관하게 생체 독성을 거의 나타내지 않는다는 것이 알려지고 있는데, 천연 원료 그리고 심지어 생체 유해성을 약간 나타내는 원료를 사용하여도 탄소양자점 형성 후에는 최대 20,000 ppm 수준의 농도에서 까지도 세포 독성을 나타내지 않는다는 것이 보고된 바 있다. CQD의 형광 특성은 현재 기존 양자점 수준인 형광효율(photoluminescence quantum yield, PLQY) 90% 수준까지 합성 가능하다는 것이 일부 보고에서 밝혀져 있으며, 또한 기존 양자점과 매우 상이한 형광 기작으로 인하여 외부 환경에 따라 형광 특성이 현저하게 바뀌게 되는 독특함을 지님으로써 다양한 바이오, 환경 센서로서의 응용 또한 많이 이루어지고 있는 상황이다.

본 특집에서는 이러한 특징을 가지고 있는 탄소양자점의 최신 합성과 응용에 대한 원리와 연구 동향을 자세히 논의하고자 한다.

Author



권빈희
2017 한국교통대학교
나노고분자공학과 (학사)
2017-현재 한국교통대학교
정보기술융합학과 (석사)



정금비
2015 한국교통대학교
나노고분자공학과 (학사)
2017-현재 한국교통대학교
정보기술융합학과 (석사)



정우준
2017 한국교통대학교
나노고분자공학과 (학사)
2017-현재 한국교통대학교
정보기술융합학과 (석사)



박종엽
2017 한국교통대학교
나노고분자공학과 (학사)
2017-현재 한국교통대학교
정보기술융합학과 (석사)



채아리
2017 한국교통대학교
나노고분자공학과 (학사)
2017-현재 한국교통대학교
정보기술융합학과 (석사)



인인식
1996 한국과학기술원 화학과 (학사)
1998 한국과학기술원 화학과 (석사)
2003 한국과학기술원 화학과 (박사)
2004 한국과학기술원 자연과학부
연구원
2007 위스콘신 주립대 재료과 연구원
2007-현재 한국교통대학교 나노고분자공학과
및 정보기술융합학과 (BK PLUS 21)
교수

2. 본론

2.1 탄소양자점(CD)의 분류

탄소양자점 관련 연구 동향을 살펴보면 일반적인 연구자들이 느끼는 가장 큰 혼란은 탄소양자점을 지칭하는 용어가 매우 다양하다는 점으로, 본 특집에서는 탄소양자점의 분류에 따라 가급적 정확한 명칭을 소개하고 또한 사용하고자 한다.

수~수십 나노미터 직경이며 주원소 탄소로 이루어진 탄소양자점을 총칭하는 용어는 기존의 QD와 대응하여 carbon dot(CD)으로 명칭하는 것이 일반적이다. 상기 CD의 국문 명칭이 마땅한 것이 없기 때문에, CQD를 일컫는 국문명칭인 탄소양자점으로 불리어지고 있으며, 따라서 일반적으로 탄소양자점은 CD 혹은 CQD를 둘 다 지칭가능하며, 정확한 표현을 위해서는 영문 명칭을 동시 표기하는 것이 필요하다(그림 1).

합성법에 따라서 다양한 형태의 탄소양자점(CD)이 제조될 수 있다. 첫째, 그래핀양자점(graphene quantum dot, GQD)은 대부분 1 nm 이하의 단일 그래핀 두께를 보여주며, 직경이 수 nm 정도의 판상으로 판의 내부는 단일 그래핀 격자로 이루어져 있다. 주로, 탄소함량이 매우 높은 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소섬유 혹은 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)를 출발물질로 한 top-down 방식의 합성에서 그래핀양자점을 제조할 수 있다. 둘째, CQD는 수~수십 nm 직경의 구형 탄소나노소재로서 선명한 그래핀 격자를 가지고 있으며, 앞서 언급한 고 탄소함량 물질을 사용한 top-down 방식 및 단분자 혹은 고분자를 원료로 하는 bottom-up 방식으로 CQD를 제조하는 것이 일반적이다. 셋째, carbon nanodot(CND)는 CQD와 매우 유사하지만 그래핀 격자를 가지고 있지 않고

따라서 내부가 비정질탄소(glassy carbon)로 이루어진 것이 특징이며, bottom-up 방식의 합성으로 제조하는 것이 일반적이다. 마지막으로, polymer dot(PD) 형태의 탄소양자점도 최근 많이 보고되고 있는데 PD는 내/외부에 고분자적 분자구조 특징을 상당부분 가지고 있고 따라서 그래핀 격자를 가지지 않으며, 고분자를 원료로 사용한 bottom-up 방식의 합성으로 제조하는 것이 일반적이다.

상기의 분류 이외에도 carbon nanoparticle 등의 용어도 형광 탄소양자점을 지칭하는 용어로 사용되고 있는 상황이며, 따라서 탄소양자점 구조에 따른 명확한 용어를 사용하는 것이 연구 현장에서 불필요한 혼란을 줄이기 위해서 필요한 시점이다. 본 특집에서는 상기 탄소양자점 중 CQD의 합성과 응용 분야를 집중적으로 다루고자 한다. CQD와 달리 한판의 그래핀 격자로 이루어진 GQD는 내부 그래핀 격자의 defect가 CQD보다 상대적으로 적기 때문에 크기에 따른 밴드 갭 구조를 보여주며 따라서 유기태양전지, LED 분야에서 활발히 연구되고 있으나 본 특집에서는 GQD의 합성과 응용은 간략하게 소개하고자 하며, 더욱 자세한 GQD 합성 및 응용에 관한 연구동향 소개는 다른 문헌을 참조할 것을 추천한다.^{6,7}

2.2 탄소양자점(CD)의 합성

탄소양자점의 합성은 크게 top-down 방식과 bottom-up 방식으로 구분할 수 있다.

첫째, top-down 방식은 탄소양자점 보다 더 큰 크기를 나타내는 탄소나노소재(그래핀, 탄소나노튜브, 탄소섬유, GO 등) 혹은 비정질탄소소재(carbon soot, activated carbon 등)를 원료로 사용하며, 상기 고 탄소함량 소재의 물리적/화학적 박리를 위하여 고온/고압 반응 혹은 강산을 사용하는 것

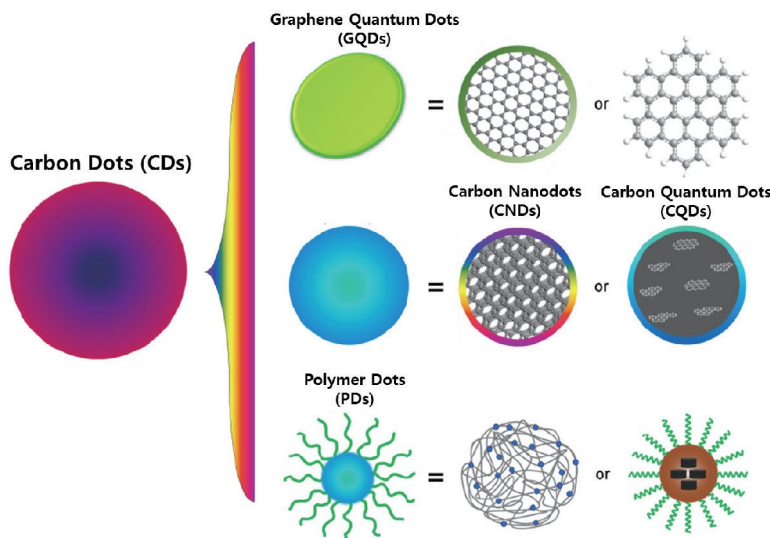


그림 1. 탄소양자점(CD)의 분류.²

이 특징이다. Top-down 방식의 탄소양자점 합성에서 일부 CQD 제조가 보고된 바 있지만, 통상적으로 GQD를 만드는 제법으로 가장 널리 사용된다.

둘째, bottom-up 방식은 상대적으로 탄소양자점보다 크기가 작은 단분자 혹은 고분자를 원료로 하며, 주로 CQD 혹은 일부 CND 형태의 탄소양자점 제조에 일반적으로 적용되는 방식이다. 출발 원료에 그래핀 격자를 이미 가지고 있는 top-down 방식과 달리 bottom-up 방식은 유기물을 출발물질로 하기 때문에 탄화(carbonization) 과정이 필수적이며, 유기물 원료의 탄소양자점으로의 탄화과정을 효율적으로 진행하기 위하여 산처리, 열분해(thermal pyrolysis), 수열(hydrothermal) 반응, 마이크로웨이브(microwave) 반응, 레이저 빔 조사 등의 외부 에너지 주입이 필수적이다. 어떠한 외부 에너지 주입이 이루어졌냐에 따라 제조된 CQD 혹은 CND는 현저히 다른 광학적 특성을 보여준다. CQD와 CND 사이의 물리적 차이는 그래핀 격자의 유무 이외에는 거의 없는 것으로 이해되고 있으며 따라서, CQD와 CND의 형광 기작은 앞서 언급한 GQD의 밴드 갭 형광과는 현저히 다른 방식으로 구동되는 것으로 현재까지 이해되고 있다.

2.3 탄소양자점(CQD)의 합성

산처리 방식은 CQD 제조에 있어서 가장 범용적으로 사용될 수 있는 방식이며 사용하는 산의 종류 및 산처리 과정에서 열처리 미세 조건 등을 조절함으로써, 하나의 원료로부터 다양한 형광 색을 구현하는 여러 종류의 탄소양자점을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 화학 원료로부터 과일, 머리카락, 맥주, 동물성 원료 등 매우 다양한 출발 물질들

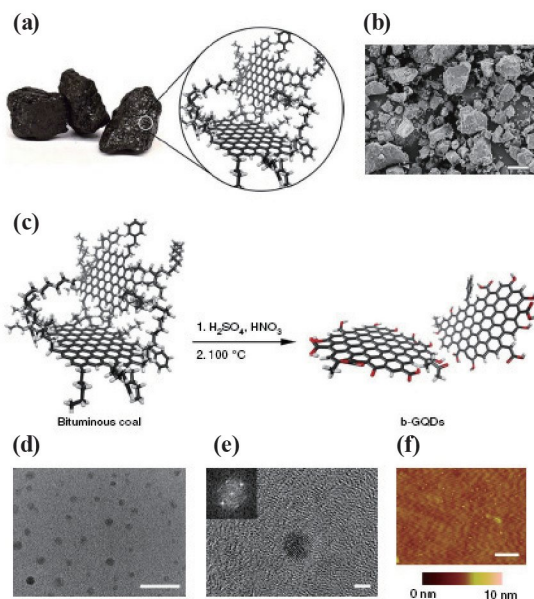


그림 2. 숯의 산처리로 제조된 GQD의 모식도 및 전자현미경, 원자현미경 이미지.¹²

이 산처리 방식의 CQD 제조 원료로서 활용되고 있다. 하지만, 사용한 산을 제거하기 위하여 오랜 시간의 중화(neutralization) 과정 및 염 제거를 위한 투석(dialysis) 과정이 필요하다는 점과, 산처리 방식으로 제조된 CQD의 표면에 매우 많은 양의 히드록실 혹은 카르복실산 그룹의 존재로 인하여 일반적으로 10% 이하의 현저히 낮은 형광수율을 나타낸다는 문제점을 가지고 있다(그림 2).^{12,13}

열분해 방식은 400 °C 이하의 온도에서 탄화과정이 효율적으로 진행되는 원료를 기반으로 CQD 제조에 사용될 수 있으나, 고온 조건에서 경쟁적인 탄화와 분해 반응의 미세조절이 매우 어렵기 때문에 일부 원료에만 국한되어 보고되고 있다(그림 3). 특히, 길이가 긴 알킬(alkyl) 그룹을 가지는 원료를 사용할 경우 지용성 CQD를 만들 수 있다는 점과 일반적으로 용매를 사용하지 않는 벌크(bulk) 반응으로써 1회 실험에서 매우 많은 양의 CQD를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.¹⁴

수열 반응은 수용성 단분자를 원료로 하며 대부분 200 °C 이상의 매우 높은 온도에서 구동되는 CQD 합성법으로 현존하는 CQD 합성법 중 가장 높은 레벨인 80~90% 정도의 형광수율을 나타내는 CQD 제조에 사용될 수 있는 합성법이다(그림 4). 기존의 산처리로 제조된 CQD의 낮은 형광 효율을 개선하기 위하여 아민(amine)계 원료를 동시에 사용할 경우 제조된 CQD의 카르복실산 그룹이 아미드(amide) 그룹으로 전환되면서 이루어지는 표면보호(surface passivation) 효과에 의하여 높은 형광효율 달성이 가능하다고 알려져 있다. 수열 반응의 단점으로는 24시간 이상의 긴 반응시간과 낮은 제조수율, 효율적인 교반의 어려움으로 인한 재현성의 부족 등을 들 수 있다. 최근에는 수열 반응에 유기용매를 사용함으로써 높은 형광 효율의 지용성 CQD를 제조하고 이를 LED 조

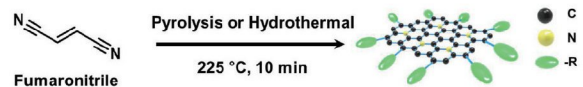


그림 3. Fumaronitrile의 열처리 또는 수열반응으로 제조된 CQD의 모식도.¹³

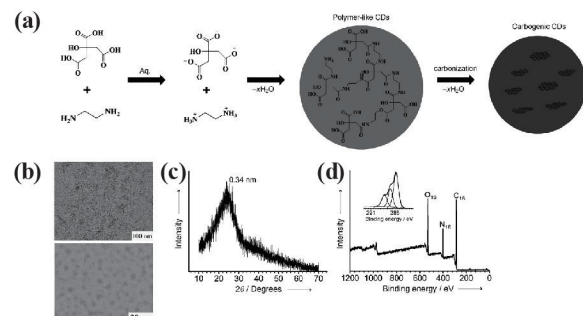


그림 4. Citric acid 및 ethylene diamine의 수열반응으로 제조된 CQD의 모식도 및 전자현미경 사진 등.¹⁴

명 등에 활용하는 연구 또한 다양하게 이루어지고 있다.

마이크로웨이브 반응은 전자레인지를 마이크로웨이브 반응기 등을 사용하여 CQD를 제조하는 방식으로 물을 용매로 사용하고 수용성 원료를 기반으로 하는 것이 일반적이다. 마이크로웨이브 조사에 의하여 물의 휘발과 더불어 경쟁적으로 수백 °C 이상의 매우 뜨거운 hot spot이 발생한다고 알려져 있으며 이를 통하여 탄화가 이루어지면서 CQD 합성이 이루어지는 합성 방식이다. 주로 5분 이내의 매우 빠른 시간 내에 CQD 제조가 완료될 수 있고 매우 저가의 가정용 전자레인지를 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있으나 수열 반응과 유사하게 효율적인 교반의 어려움으로 인하여 재현성이 부족하다는 단점을 가지고 있다. 최근에는 폴리이미드 중합 단량체를 원료로 하여 높은 형광효율의 CQD를 제조하는 연구가 활발히 발표되고 있는데 이 경우 lysine과 같은 AB₂ 형태의 단량체(A: 카르복실산, B: 아민) 혹은 succinic acid/tris(2-aminoethyl)amine의 조합과 같은 A₂/B₃ 단량체 조합을 원료로 사용할 경우 CQD 제조 수율이 약 17% 정도이며 또한 제조된 CQD 양자효율이 아민 단량체에 의한 표면보호 효과의 의해 약 50% 정도 구현되는 것으로 보고된 바 있다(그림 5). 특히하게도 AB 혹은 A₂/B₂ 형태의 단량체의 조합으로는 CQD 합성이 성공적으로 이루어지지 않는다는 점에서 단량체 분자 구조에 있어서 가지점(branching point)의 존재가 단량체의 중합과 탄화과정을 통한 3차원적인 CQD 구조 형성에 있어서 중요한 요소임이 보고된 바 있다. 특히, 상기 폴리이미드 중합 단량체를 사용한 마이크로웨이브 반응 기반의 CQD 제조법은 많은 조합의 상용 폴리이미드 단량체

를 그대로 CQD 합성에 적용할 수 있다는 점에서 다양한 복합 특성을 가지는 다기능성 CQD 제조에 활발히 적용될 수 있다. 그러나, 마이크로웨이브 반응을 사용하여 제조된 CQD는 자외선 조사 시에 대부분 청색 형광을 나타내며, 이는 다른 합성법에서 합성 조건의 미세조절 혹은 단량체 분자 구조 변화를 통하여 청색/녹색/적색 형광을 구현하는 CQD를 폭넓게 제조할 수 있는 것처럼 앞으로 마이크로웨이브 반응을 사용한 CQD 제조에 있어서 해결해야 할 가장 큰 기술적 이슈이다.^{15,16}

상기 CQD의 제조에 있어서 최근 큰 관심을 받는 이슈는 친환경적인 CQD 합성법을 디자인하는 것으로써, GQD의 합성에서 일부 성공적이었던 레이저 빔 조사 등을 통하여 CQD 제조를 하는 것을 들 수 있겠다. 아직 많은 보고가 있지는 않지만 레이저 빔 혹은 방사선 조사에 의하여 GQD 합성 혹은 CQD의 광학적 특성 조절에 관한 보고가 이루어지고 있으며 이와 같은 탄소양자점 제조법이 더욱 개선되고 특히, 배치(batch) 반응이 아닌 연속(continuous) 반응을 통하여 CQD 합성이 이루어진다면, 제조된 CQD의 광학적 특성의 일관성이 현저하게 개선될 수 있다는 점에서 추가 연구가 필요한 실정이다.

2.4 탄소양자점(CQD)의 광학적 특성

일반적으로 GQD가 크기에 따라 조절되는 밴드 갭 에너지 및 밴드 갭 형광 특성을 나타내는 것과 달리, CQD에서는 다양한 요소들이 CQD의 형광 특성을 결정한다고 알려져 있다. GQD는 기존의 QD와 유사하게 직경이 적을수록 큰 밴드 갭을 가지게 되고 청색 발광을 하게 된다. CQD에서도 유사하게 입자의 직경이 작을수록 청색 발광을 한다는 보고가 이루어져 왔으나, 최근 CQD의 표면 산화상태가 CQD의 형광 특성 제어에 더욱 큰 기여를 한다는 것이 알려진 바가 있다.

중국 Fudan대 연구진은 요소(urea)와 *p*-phenylene diamine을 원료로 하여 수열반응으로 제조된 crude CQD에서 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 통하여 자외선 조사 시에 청색/녹색/적색 형광을 나타내는 CQD를 각각 분리하고 이들 CQD가 모두 2.6 nm의 동일 직경을 가지는 것을 확인하였다. 상기 CQD의 형광 색을 결정하는 가장 핵심 요소는 CQD의 표면 산화상태라는 것이 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석으로 규명되었는데 CQD 표면에 카르복실산 그룹의 양이 늘어남에 따라 늘어난 산소의 양 만큼 CQD의 HOMO(highest occupied molecular orbital)과 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 사이의 intermediate 에너지 레벨의 주입이 늘어나게 되고 결과적으로 CQD의 apparent 밴드 갭이 줄어서 CQD가 적색 형광을 구현하게 된다고 보고된 바 있다.¹⁷

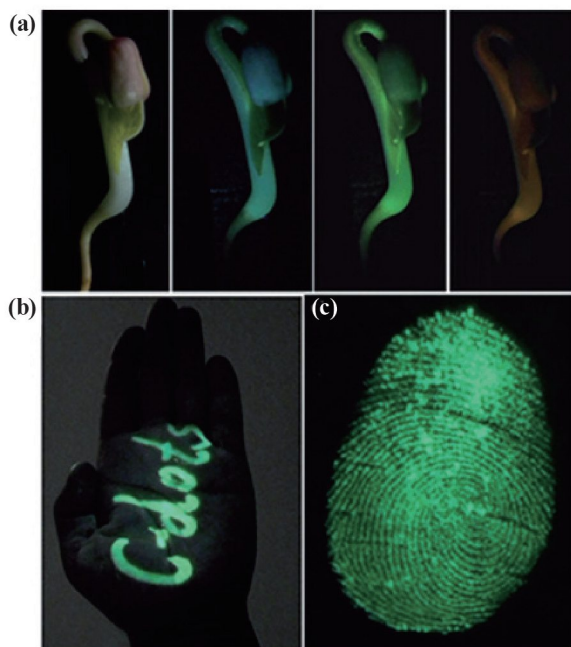


그림 5. Citric acid 및 urea의 마이크로웨이브 반응으로 제조된 CQD 용액에서 배양된 콩나물의 형광 사진 및 형광 지문 이미지.¹⁵

많은 경우 CQD를 합성하고 나서 형광 스펙트럼을 조사해보면 여기 파장-의존 형광 특성(excitation wavelength-dependent fluorescence emission)을 나타내게 된다. 이는 제조된 CQD에 자외선/청색/녹색 파장을 조사하면 CQD가 각각 청색/녹색/적색 파장의 형광을 나타내는 현상으로 이 원인에 대해서는 다양한 실험 결과가 양립하고 있는 상황이다. 먼저, 일반적으로 합성된 CQD가 단일 형광 특성을 나타내는 순물질이 아니라, 다양한 형광 특성을 나타내는 혼합물이라는 연구 결과가 소개된 바가 있는데, 단일 CQD 입자 수준에서 CQD 개별 입자의 형광 색을 여기 파장 별로 추적해본 결과, 예를 들어 561 nm 파장 여기로 녹색 형광을 나타내는 CQD 입자들과 640 nm 파장 여기로 적색 형광을 나타내는 CQD 입자들이 서로 다르다는 것을 보여주었다(그림 6).¹⁸ 이는 CQD의 여기 파장-의존 형광 특성이 하나의 CQD 입자에서 구현되는 현상이 아니라 다양하게 광학적으로 응답하는 서로 다른 광학특성 및 분자구조를 가진 CQD 들의 복합적인 앙상블(ensemble) 형광이라는 점을 보여준다. 그러나, 단일 CQD 수준의 형광수명이미지 현미경(fluorescence lifetime image microscopy, FLIM) 분석에서, 동일한 CQD 입자가 여기 파장-의존 형광 특성을 나타낸다는 실험적 결과도 발표된 바 있는데, 이와 같이 서로 상충하는 CQD의 여기 파장-의존 형광 특성에 대한 설명은 분석에 사용한 CQD의 조성 및 구조가 상이함에서 기인한다고 판단되며, 더욱 체계적인 연구가 필요하다고 할 수 있겠다(그림 7).

최근 CQD의 형광 현상이 CQD의 내부 그래픽 격자에서 기인하는 형광과 CQD의 분자 표면의 경쟁으로 기인한다는 연구결과가 보고된 바 있다. Citric acid와 ethylene diamine을 원료로 하여 수열 반응을 통해서 제조된 CQD의 형광 특성을 수열 반응 온도에 따라 추적한 결과, 200 °C 이하의 낮은 온도에서는 합성된 CQD가 여기 파장-비의존 형광 특성을 보이며, 높은 온도에서는 250 °C 이상의 높은 온도에서는

합성된 CQD가 기존 CQD의 형광 특성과 유사하게 여기 파장-의존 형광 특성을 나타내는 것을 관측하였다. 이를 통하여, 낮은 온도에서의 수열 반응에서는 분자 상태의 fluorophore가 CQD 표면에 많이 형성되어서 분자 상태의 형광이 주효하고, 높은 온도에서의 수열 반응에서는 탄소 코어가 잘 발달하여서 탄소코어로부터의 형광이 주효하다는 가정을 제시하게 되었다. 상기 연구에서는 단일 CQD 입자 수준에서의 형광 분석은 수행되지 않아서 기존 CQD 형광 특성 평가 연구와의 직접적인 비교는 어려운 상황이다.¹⁹

CQD의 또 다른 광학적 특성으로 광표백(photobleaching) 특성이 현저히 낮다는 점을 들 수 있겠다. CQD는 지속적인 자외선 조사 시에도 초기 대비 거의 떨어지지 않는 형광 강도를 나타내는 데 이와 같은 CQD의 우수한 광학 안정성은 QD 수준과 거의 근접하는 것으로 알려져 있다. 특히, 이와 같은 CQD의 광학 안정성은 장기간 형광 추적이 필요한 바이오 이미징 분야 혹은 형광 센서 등의 분야에서 매우 큰 장점을 발휘할 수 있다.

이외에도 몇몇 CQD들은 수십 ps 수준의 형광수명, upconversion 형광 특성 등을 보여주기도 한다. 특히, 긴 형광수명을 가진 CQD는 기존 세포 형광 이미지 보다 더욱 선명한 형광수명이미지(fluorescence lifetime image)를 얻을 수 있다는 점에서 큰 활용가치를 가지고, 또한 upconversion 형광 특성을 보여주는 CQD의 경우 근자외선 흡수를 통해서 가시광선 형광을 구현하는 소재로서 다양한 바이오/전자소자 분야에서 매우 가치 있는 응용성을 발휘할 것으로 기대되는 소재이다.

2.5 탄소양자점(CQD)의 응용

CQD는 기존 QD와 달리 현저히 우수한 생체 무독성을 나타내는 것이 일반적이다. CQD의 *in-vitro* 생체무독성에 관한 많은 연구에서 CQD는 적게는 1,000 ppm 수준, 많게는

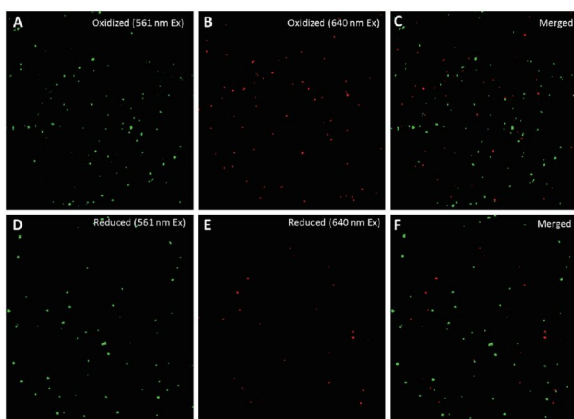


그림 6. 단일 입자 수준에서 측정된 서로 다른 여기 파장에서의 CQD의 형광 발현색 이미지.¹⁸

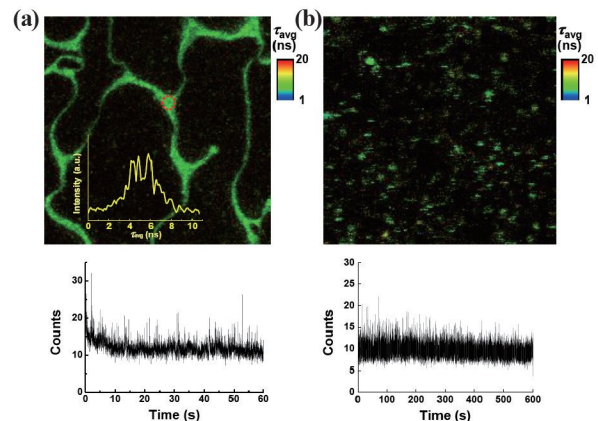


그림 7. 단일 입자 수준에서 측정된 서로 다른 여기 파장에서의 CQD의 형광 수명 이미지.²¹

20,000 ppm 수준의 농도까지 세포 독성이 거의 발현되지 않는다는 것이 보고된 바 있으며, 일부 *in-vivo* 실험에서도 현저히 우수한 생체 적합성이 보고된 바 있으나 더욱 체계적인 연구가 필요하겠다.

CQD가 지니는 우수한 생체 적합성을 보여주는 단적인 예로서, 인류가 매일 먹고 마시는 많은 식품/음료에 CQD가 이미 상당량 존재한다는 사실을 들 수 있다. 식품/음료의 원료에 많은 양의 탄수화물과 단백질이 있고 원료 조리 과정에서 고온, 고압 처리를 수반한 경우, 수 %까지의 CQD가 식품/음료에 존재하는 것이 최근 연구 결과로 밝혀졌다. 식품/음료에 존재하는 CQD는 특별한 화학적 처리 없이 단순한 추출(extraction) 과정에 의하여 뽑아낼 수 있었으며, 이와 같이 추출에 의하여 식품/음료에서 뽑아낸 CQD는 인공적으로 합성한 CQD와 모든 면에서 동일한 광학적 특성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다. 커피, 빵의 표면, 카라멜, 콜라, 바비큐 표면 등의 진갈색을 나타내는 식품/음료의 경우 원료 고형분 대비 1% 수준까지의 CQD가 존재하는 것이 보고된 바 있으며 또한 이렇게 추출된 CQD 또한 현저히 낮은 세포 독성을 나타낸다는 것이 알려져 있다(그림 8).²¹

따라서, CQD가 가지는 우수한 광학적 특성, 높은 수분산성, 낮은 생체 독성은 바이오 이미징 분야에서 높은 활용 가능성을 보여주며 이에 따라 많은 연구가 보고되고 있다. CQD는 작은 직경으로 인하여 세포 내부로 endocytosis 과정을 통하여 손쉽게 주입될 수 있으며, 세포 주입 후 형광 현미경을 사용하여 손쉽게 세포의 형광 이미지를 얻을 수 있다. 특히, 기존 단백질 형광체와 달리 CQD만이 가지는 고유한 여기 파장-외존 형광 특성으로 인하여, 여기 파장을 조절한다면 한 가지 CQD를 사용한 세포 이미징 실험에서도 청색/녹색/적색 세포 형광 이미지를 동시에 얻을 수 있다는 장점

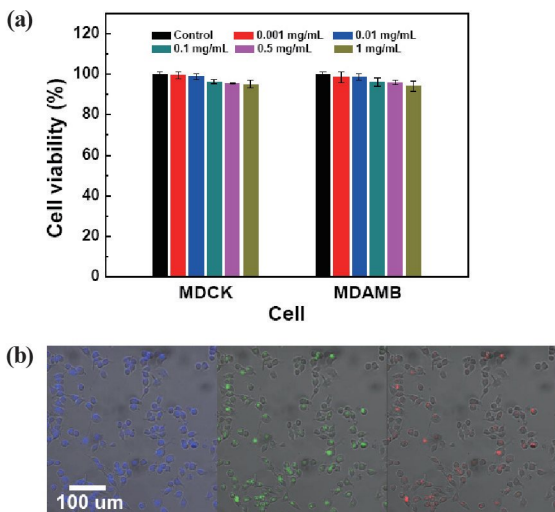


그림 8. 마이크로웨이브 반응으로 제조한 CQD의 세포 독성 평가 결과 및 세포 형광 이미지 사진.²¹

이 있다. 특히, 세포외기질(extracellular matrix, ECM)에 존재하는 NADPH(nicotinamide adenine dinucleotide phosphate) 혹은 flavin 등이 일반적인 자외선 조사에서 청색 형광을 나타내는 autofluorescence 현상으로 인하여 보다 선명한 세포의 형광 이미징을 얻기 위해서는 녹색 혹은 적색 형광체가 필요한데 CQD의 경우 새로운 형광 발색단의 도입 없이 단순히 여기 파장의 변화만으로 이를 얻을 수 있다는 점에서 그 중요도가 크다고 할 수 있겠다.

또한, CQD에 존재하는 많은 수의 표면 작용기 및 내부 그라핀 구조는 세포 내부로의 약물의 로딩 및 전달에 유용한 분자 구조적 요소라고 할 수 있겠다. 특히, CQD 내부의 그라핀 격자는 상용 항암제인 탁솔(Taxol, paclitaxel)과 같은 소수성 약물의 π - π 상호작용에 의한 로딩에 매우 효과적이며, 세포 주입 후 간단한 pH 변화 등으로 손쉽게 이들 항암제가 CQD에서 방출되어 세포에 약효를 발휘할 수 있게 된다. 더불어, CQD의 형광은 표면 작용기의 외부 자극의 존재 하에서 형광의 on/off 혹은 형광 파장의 변화 등으로 현저한 형광 특성의 변화가 가능하기 때문에 일반세포와 암세포를 형광 강도의 변화 혹은 형광색의 변화로 인지하는 등의 센서 및 진단의 역할 또한 수행할 수 있다는 장점이 있겠다. 마지막으로, CQD 표면이 가지고 있는 유기 분자 구조는 목표지향 리간드(target specific ligand), 약물, 기타 지시제 등을 효과적으로 CQD와 공유결합할 수 있는 분자 플랫폼을 제공한다는 점에서 향후 바이오 진단 및 치료 분야에서 CQD의 폭넓은 활용이 기대된다.

전자 분야에서 현재 가장 CQD가 폭넓게 응용되고 있는 분야는 LED 조명 분야와 QDEF(quantum dot-enhanced film) 분야이다. 이 두 경우 모두 blue 등의 고효율 LED 광원 위에 양자점 필름이나 시트를 배치하여 백색 광원으로 변환을 한다는 점에서 매우 유사하며 CQD의 고유한 up conversion 광변환 특성(자외선→청색, 청색→녹색, 녹색→적색)을 활

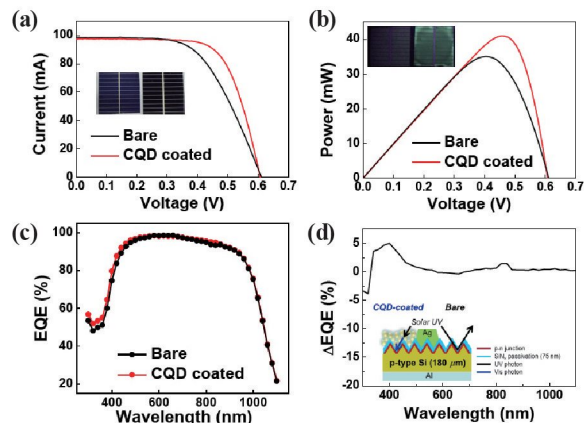


그림 9. 마이크로웨이브 반응으로 제조한 CQD를 탑코팅으로 사용한 실리콘 태양전지의 효율 개선 결과.²¹

용하여 백색 LED 소자를 만드는 연구가 많이 진행되고 있다. 특히, CQD가 가지는 우수한 형광 효율 및 낮은 광표백 특성 및 우수한 상용성은 상기 분야에서 CQD의 상업적 활용에 대한 큰 기대를 불러일으키게 한다. 또한, 기존 QD와 달리 CQD의 경우 광표백 현상이 적다는 결과가 보고된 바 있는데 이와 같은 요소를 고려하여 CQD 고분자 필름이나 시트 형태를 제조한다면, 현재의 QD-LCD 및 향후 QD-LED 시대에서 탄소양자점의 전폭적인 활용이 긍정적으로 기대된다. 상기 CQD의 upconversion 특성을 활용하여 기존 결정질 실리콘 태양전지의 효율을 개선하는 연구 또한 보고된 바 있는데, 실리콘 태양전지의 경우 태양 스펙트럼에서 자외선 부분에서 가장 낮은 효율을 나타내게 되는 문제점을 가지고 있는데 결정질 실리콘 태양전지 표면에 CQD 박막을 탑 코팅으로 도입할 경우 태양전지에 도달하는 자외선을 청색 계열의 가시광으로 전환하여 약 2% 정도 실리콘 태양전지의 효율을 개선시킬 수 있다는 연구 결과도 소개된 바 있다(그림 9).²¹ 유기태양전지 및 OLED(organic light emitting diode) 분야에도 탄소양자점이 활용된 바 있으나 에너지 레벨의 정밀한 제어가 필요하기 때문에 밴드 갭 에너지 구조를 가진 GQD가 대부분 활용되고 있다. 하지만, 상기의 내용과 같이 CQD의 광학적 특성에 대한 이해가 깊어지면서, GQD 대신 더 대량생산에 용이한 CQD를 상기 분야에 활용하는 연구 결과도 점점 더 증가되는 추세이다.

3. 결론

CQD는 유기물로서의 분자적 특성과 더불어 탄소나노소재료의 특성을 동시에 지니는 독특한 카테고리의 형광 나노소재로서 현저하게 뛰어난 생체 적합성, 환경 친화적 제조 공정, 우수한 광학 안정성, 분자 설계 요소 도입의 용이성 등으로 인하여 점점 더 많은 분야에서 활용이 이루어지고 있다. 특히, 폴리아미드 단량체를 활용하는 등 기존의 고분자화학 기반의 CQD 제조법은 다양한 다응답성 및 다기능성의 CQD 제조에 폭넓게 사용될 수 있고, 이를 통하여 현재 제한적으로 사용되고 있는 CQD의 응용성을 현저하게 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다. CQD의 정밀한 크기 조절, 표면 분자 상태 조절, 내부 탄화상태 조절 등을 CQD의 화학적 분자 구조에 대한 이해를 통하여 수행할 수 있기 위하여 더욱 많은 실험실 단계에서의 연구가 필요하며, 이를 통하여 CQD가

고분자 화학과 나노 화학의 브릿지 역할을 하는 첨단 하이브리드 소재로서 최선을 역할을 다할 수 있기를 기대해본다.

참고문헌

1. Y. Wang and A. Hu, *J. Mater. Chem. C.*, **2**, 6921 (2014).
2. S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, and B. Yang, *Nano Res.*, **8**, 355 (2015).
3. K. A. Shiral Fernando, S. Sahu, Y. Liu, W. K. Lewis, E. A. Gulians, A. Jafariyan, P. Wang, C. E. Bunker, and Y. P. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 8363 (2015).
4. O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 4743 (2015).
5. S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 362 (2015).
6. Z. Wang, H. Zeng, and L. Sun, *J. Mater. Chem. C.*, **3**, 1157 (2015).
7. S. Bak, D. Kim, and H. Lee, *Curr. Appl. Phys.*, **16**, 1192 (2016).
8. J. Zhang and S. H. Yu, *Mater. Today*, **19**, 382 (2016).
9. F. Yuan, S. Li, Z. Fan, X. Meng, L. Fan, and S. Yang, *Nano Today*, **11**, 565 (2016).
10. C. J. Reckmeier, J. Schneider, A. S. Susha, and A. L. Rogach, *Opt. Express*, **24**, A312 (2015).
11. R. Wang, K. Q. Lu, Z. R. Tang, and Y. J. Xu, *J. Mater. Chem. A.*, **5**, 3717 (2017).
12. R. Ye, C. Xiang, J. Lin, Z. Peng, K. Huang, Z. Yan, N. P. Cook, E. L. G. Samuel, C.-C. Hwang, G. Ruan, G. Ceriotti, A.-R. O. Raji, A. A. Marti, and J. M. Tour, *Nat. Commun.*, **4**, 2943 (2013).
13. C. J. Jeong, A. K. Roy, S. H. Kim, J. E. Lee, J. H. Jeong, I. In, and S. Y. Park, *Nanoscale*, **6**, 15196 (2014).
14. B. J. Moon, Y. Oh, D. H. Shin, S. J. Kim, S. Lee, T.-W. Kim, M. Park, and S. Bae, *Chem. Mater.*, **28**, 1481 (2016).
15. Y. Choi, N. Thongsai, A. Chae, S. Jo, E. B. Kang, P. Paoprasert, S. Y. Park, and I. In, *J. Ind. Eng. Chem.*, **47**, 329 (2017).
16. A. Chae, Y. Choi, S. Jo, Nur'aeni, P. Paoprasert, S. Y. Park, and I. In, *RSC Adv.*, **7**, 12663 (2017).
17. H. Ding, S. B. Yu, J. S. Wei, and H. M. Xiong, *ACS Nano*, **10**, 484 (2016).
18. S. K. Das, Y. Liu, S. Yeom, D. Y. Kim, and C. I. Richards, *Nano Lett.*, **14**, 620 (2014).
19. Y. Choi, S. Jo, A. Chae, Y. K. Kim, J. E. Park, D. Lim, S. Y. Park, and I. In, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 27883 (2017).
20. Y. Song, S. Zhu, S. Zhang, Y. Fu, L. Wang, X. Zhao, and B. Yang, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5976 (2015).
21. Z. A. I. Mazrad, K. Lee, A. Chae, I. In, H. Lee, and S. Y. Park, *J. Mater. Chem. B*, **6**, 1149 (2018).