

금속이온에 의한 CdSe 나노결정의 형광 소광 및 회복 특성

방지원^{*,†} · 김봄이[‡] · 구은희[†] · 김성지^{*,‡}

[†]한국세라믹기술원 기초소재융합본부

[‡]포항공과대학교 화학과

(접수 2015. 11. 19; 게재확정 2016. 1. 11)

Photoluminescence Quenching and Recovery of the CdSe Nanocrystals by Metal Ions

Jiwon Bang^{*,†}, Bomi Kim[‡], Eunhae Koo[†], and Sungjee Kim^{*,‡}

[†]Advanced Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Jinju 52821, Korea. *E-mail: jwbang@kicet.re.kr

[‡]Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 37673, Korea. *E-mail: sungjee@postech.ac.kr

(Received November 19, 2015; Accepted January 11, 2016)

요 약. CdSe 기반 나노결정의 구리이온에 의한 형광 소광 특성 및 아연이온에 의한 형광 회복 특성을 관찰하였다. 구리이온이 첨가되었을 경우, CdSe 양자점에서는 매우 빠르고 급격한 형광 소광 특성을 보이는 반면에 CdSe 나노로드의 경우에는 형광이 서서히 소광되는 특성을 보인다. 구리이온으로 형광을 소광시킨 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점에 아연이온이 첨가되면 소광된 양자점의 형광이 회복된다. 용액 내 1 μM 의 아연농도에서 양자점의 형광이 50% 증가됨을 확인하였으며, 아연 농도가 증가함에 따라 양자점의 형광세기가 증가되며 이는 Langmuir binding isotherm 모델로 해석할 수 있다. 이러한 연구를 바탕으로 CdSe 기반의 나노결정을 이용한 형광 화학 센서를 구현할 수 있을 것으로 기대한다.

주제어: 나노결정, 형광, 금속이온, 센서, 배위

ABSTRACT. Copper ion induced photoluminescence (PL) quenching dynamics and recovery of the PL by zinc ions were investigated for CdSe based nanocrystals. When copper ions were added, CdSe quantum dots showed fast and dramatically PL quenching whereas PL of CdSe nanorod gradually decreased. In the presence of zinc ions, the PL of CdSe/CdS (core/shell) nanocrystals that have quenched by copper ions was efficiently recovered. It showed that the PL intensity of nanocrystals increased by 50% in a solution containing 1 μM zinc ions. The PL intensity was increasing with increasing zinc ions, and could be described by Langmuir binding isotherm model. We showcase that the CdSe based nanocrystals can be used as fluorescence turn-on sensor.

Key words: Nanocrystal, Photoluminescence, Metal ion, Sensor, Coordinate

서 론

Zn^{2+} 이온은 인체에서 철 다음으로 많이 존재하는 금속 이온으로써, 세포 내 기관에 따라 수 nM에서 0.3 mM의 농도를 가지며, 인체의 면역시스템 및 단백질 합성에 관여하는 중요한 미네랄 요소이다.¹⁻³ Zn^{2+} 결핍은 생리학적 및 병리학적인 과정에서 중요한 장애를 일으키며 불임, 골육저하, 고지혈증, 인슐린 활성 저해 등의 현상을 일으킨다고 보고되고 있지만, 아직까지 생물학적인 시스템에서 이러한 Zn^{2+} 이온의 정확한 역할에 대해서는 밝혀지지 않고 있다.^{4,5} 따라서 Zn^{2+} 이온 검출 센서는 생체 내에서

Zn^{2+} 이온의 기능을 연구하는데 큰 도움이 될 수 있다.

금속이온을 검출하는 분석법으로는 산(acid)을 이용하여 성분을 용해시킨 뒤 atomic absorption spectrometry⁶ 또는 inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)⁷를 이용하는 파괴 분석법이 널리 사용되어 왔지만 살아있는 유기체(in vivo) 시스템에서는 이를 모니터링 할 수 없고 복잡한 전처리 과정을 거치는 단점을 가지고 있다.

따라서, 형광 신호를 기반으로 한 센서와 같이 고감도와 높은 선택성으로 신속하게 검출할 수 있는 장점이 있으며 살아있는 유기체에서의 실시간 모니터링이 가능하여 생명현상을 정확하게 이해할 수 있는 비파괴 분석법이

많이 연구되고 있다.⁸⁻¹⁰ 형광 화학 센서에서 분석하고자 하는 물질이 존재할 때 형광이 감쇄하는 turn-off 센서와는 달리, 검출물이 존재할 때 형광이 발현되는 turn-on 센서에서는 주위 잡음 형광 신호에 의한 오차를 줄일 수 있어 센서의 민감도를 증대시킬 수 있다.

콜로이드 반도체 나노결정은 크기나 조성을 조절하여 흡광 및 발광대역을 자유롭게 조절할 수 있고, 유기 형광 염료에 비해 수천 배 이상의 형광 신호를 발할 수 있으며, 무기 물질로 구성되어 광화학적 안정성, 내구성이 뛰어나고 양자점의 표면을 개질 함으로써 표적화가 용이하다는 장점이 있다.¹¹ 반도체 나노결정의 뛰어난 광학특성을 응용하여 발광소자,¹² 레이저,¹³ 태양전지,¹⁴ 분자영상¹⁵ 및 생체 이미징 프로브¹⁶로의 활용이 보고되고 있으며, 높은 특이성과 민감성을 가지는 형광 센서로의 응용도 보고되고 있다.¹⁷

이와 같이 뛰어난 광특성을 보이는 반도체 나노결정을 이용하여 고 기능성 이온 검출 형광 센서로의 활용이 가능하다. 수용액에 분산된 II-VI 화합물 형광 반도체 나노결정에 Zn^{2+} 이온을 도입하면, Zn^{2+} 이온이 나노결정의 표면 결함(surface defect)을 보호하여 나노결정의 발광 특성이 향상된다는 연구결과들이 있다.¹⁸⁻²⁰ 본 연구에서는 Cu^{2+} 금속이온을 CdSe 나노결정의 표면에 도입시켜 표면 결함을 유도하여 나노결정의 형광을 소광시키며, 이때 나노결정의 결정면(crystal facet)에 따른 소광특성을 비교 분석한다. 또한 형광이 소광된 나노결정에 Zn^{2+} 이온을 도입하여 나노결정의 형광이 회복되는 turn-on센서를 구현하고자 한다. 이를 통해 추후 생물학적 시스템에서 Zn^{2+} 이온의 기작을 규명할 수 있는 형광 프로브로의 활용방안을 고찰하고자 한다.

실 험

시약

본 실험에 사용된 시약은 다음과 같다.

Cadmium acetate dihydrate (99.999%, Alfa Aesar), Selenium pellet (Se, 99.999+ %, ~2 mm, Aldrich), Tri *n*-octylphosphine (TOP, 90%, Aldrich), Tri *n*-octylphosphine oxide (TOPO, 90%, Aldrich), 1-Hexadecylamine (HDA, 98%, Aldrich), 1-Octadecene (ODE, 90%, Aldrich), Oleylamine (70%, Aldrich), Oleic acid (OA, 90%, Aldrich), Tetradecylphosphonic acid (TDPA, 98%, Alfa Aesar), Hexylphosphonic acid (HPA, Alfa Aesar), 3-Mercaptopropionic acid (MPA, Aldrich), Copper(II) chloride ($CuCl_2$, 99%, Aldrich), Zinc acetate ($Zn(OAc)_2$, 99.99%, Aldrich).

CdSe 양자점(Quantum dot) 합성

Cadmium acetate dehydrate 1 mmol에 3당량의 OA를 추가하여 진공상태에서 100 °C로 1시간 동안 교반-가열하여

cadmium-oleate complex 전구체를 준비한다. 그리고 글로브 박스 내부에서 5 mL TOP에 Se를 0.5 M 농도로 녹여 selenium 전구체를 준비한 다음 cadmium 전구체와 혼합한다. 반응 용기에 20 mL의 ODE와 4 mL의 oleylamine을 질소환경에서 합성하고자 하는 양자점의 크기에 따라 270~300 °C의 온도범위 내에서, 혼합한 cadmium과 selenium 전구체를 반응용기 내에 빠르게 주입한 뒤, 원하는 크기의 양자점이 수득되면 용액을 상온으로 식혀 반응을 종결시킨다. 이후 양자점 용액을 chloroform으로 희석시킨 뒤에 과량의 methanol을 넣어 양자점을 침전시킨 뒤 다시 chloroform 또는 toluene에 분산시킨다.

CdSe/CdS 핵/껍질 양자점 합성

CdSe/CdS 핵/껍질 양자점은 successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)²¹ 방법을 바탕으로 합성하였다. Cadmium-oleate complex와 sulfur를 각각 ODE에 0.1 M 농도로 녹여, cadmium 전구체와 sulfur 전구체를 준비한다. 반응용기에 ODE 5 mL와 oleylamine 2 mL를 섞은 후에 200 nmol의 CdSe 양자점을 분산시킨 뒤, 질소환경의 250 °C에서 cadmium 전구체와 sulfur전구체를 교차하면서 3회 반복하여 주입하여, CdSe 양자점에 3 monolayer의 CdS 껍질 층을 적층하였다. 이후 양자점 용액에 과량의 methanol을 넣어 양자점을 침전시킨 뒤 다시 chloroform에 분산시킨다.

CdSe 나노로드(nanorod) 합성

Cadmium acetate dehydrate 1 mmol에 3당량의 OA를 추가하여 진공상태에서 100 °C로 1시간 동안 교반가열하여 cadmium 전구체를 준비한다. 글로브 박스 내부에서 5 mL TOP에 Se를 0.25 M 농도로 녹여 selenium 전구체를 준비한 다음 cadmium 전구체와 혼합한다. 반응용기에 10 g의 TOPO와 1.5 mmol의 TDPA 및 0.3 mmol의 HPA를 주입한 후, 질소환경에서 300 °C로 가열하여 cadmium과 selenium 전구체를 빠르게 주입한 뒤, 원하는 크기의 나노결정이 형성되면 용액을 상온으로 식혀 반응을 종결시킨다. 이후 용액을 chloroform으로 희석시킨 뒤에 과량의 methanol을 넣어 양자점을 침전시킨 뒤 다시 toluene에 분산시킨다.

CdSe/CdS 핵/껍질 양자점 표면 개질

유기용매에 분산된 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점을 수용액에 분산시키기 위해 양자점의 표면을 개질 하였다. 50 nmol의 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점을 2 mL의 chloroform에 분산시키고, 0.5 mmol의 MPA를 2 mL의 3차 증류수에 혼합하고 소량의 2 N NaOH 수용액을 첨가하여 pH 12로 조정하였다. 이를 양자점이 분산된 chloroform 용액에 옮겨서 4시간 동안 상온에서 교반하여 양자점을 chloroform 층에서 수

용액 층으로 이동시킨다. 이후 염(salt)과 과량의 MPA를 제거하기 위해 양자점 수용액을 Amicon 50 kDa MW cutoff centrifugal kit를 이용하여 투석 한 뒤, pH 7.4의 Tris-HCl 버퍼 수용액에 분산시킨다.

결과 및 고찰

Cu²⁺이온에 의한 CdSe 나노결정의 발광 특성 변화

Cu²⁺ 이온은 II-VI반도체 나노결정의 표면에 강하게 결합하여 나노결정의 형광을 효과적으로 감쇄시키는 소광체로 널리 알려져 있다.^{20,22} Fig. 1은 고온 열분해법으로 합성된 CdSe 양자점과 나노로드의 TEM사진이다. CdSe 양자점은 3.9(±0.3) nm의 직경을 가지며 590 nm의 발광 파장을 가진다. CdSe 나노로드는 4.5(±0.5) nm의 직경과 16.6(±2.2) nm의 길이를 가지며 645 nm의 발광 파장을 가진다(Fig. 1, 2).

Cu²⁺ 이온에 의한 CdSe 양자점과 CdSe 나노로드의 발광특성의 변화를 비교하기 위해 CuCl₂를 methanol에 녹인 후 toluene에 분산된 CdSe 나노결정 용액에 혼합하여(methanol:

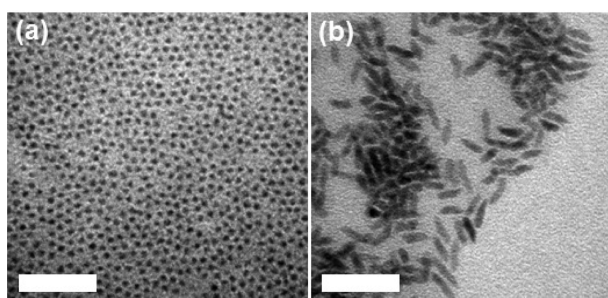


Figure 1. TEM image of (a) CdSe quantum dots and (b) CdSe nanorods (scale bar: 50 nm).

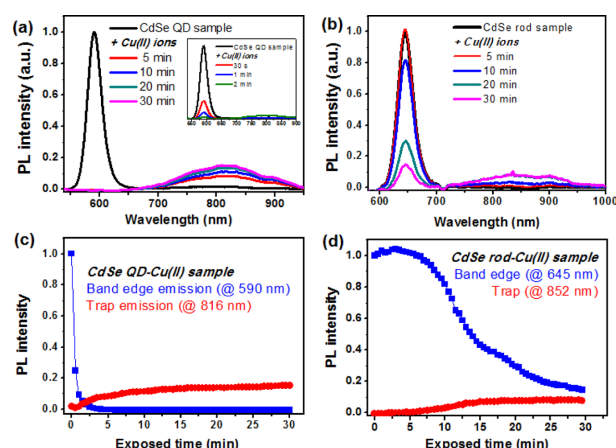


Figure 2. (a,b) Emission spectra and (c,d) the band edge/trap emission intensity plot of (a,c) the CdSe quantum dot (QD) sample (0.5 μM), and (b,d) the CdSe nanorod sample (0.0625 μM) during exposed to Cu²⁺ ions (12.5 μM).

toluene=1:4, vol/vol) Cu²⁺ 이온 첨가 후 시간에 따른 CdSe 나노결정의 발광특성을 관찰하였다(Fig. 2). 양자점과 나노결정의 크기 및 모양이 다르므로 이를 보정하기 위해, CdSe 양자점과 나노로드 입자의 표면적을 계산하여 CdSe 나노결정의 단위표면적(nm²) 당 0.55개의 Cu²⁺ 이온을 첨가하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 CdSe 양자점과 나노로드에 Cu²⁺ 이온을 첨가하여 상온에서 교반하면, 시간이 지남에 따라 600 nm 부근의 CdSe 나노결정의 락지 발광(band edge emission)이 감소하면서 700 nm~1000 nm 사이의 넓은 파장대역에서의 발광(trap emission)이 나타남을 알 수 있다. Cu²⁺ 이온을 CdSe 나노결정 용액에 첨가하면, 나노결정에 의해 Cu²⁺ 이온이 환원되어 Cu⁺ 상태로 CdSe 표면에 흡착되어 CdSe 가전자띠와 전도띠 사이에 새로운 에너지 레벨이 생겨 CdSe 나노결정의 락지 발광이 감소하고 trap 발광이 생기는 것으로 알려져 있다.^{18,22,23}

CdSe 양자점의 경우에는 Cu²⁺ 첨가 후 30초만에 락지 발광세기가 50% 이상 약해지면서 trap 발광이 생기는 반면에 나노로드 샘플에서는 락지 발광이 서서히 소광되어 약 10분이 지난 뒤에야 발광세기가 50% 정도 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 CdSe 나노로드의 결정면에 Cu 이온이 흡착되는 속도가 양자점에 비해 느리다는 것을 의미한다. CdSe 나노로드와 양자점에는 C₈~C₁₈ 정도의 긴 알킬체인을 가지는 유사한 소수성 리간드가 표면에 결합하고 있어 Cu 이온이 나노결정의 표면까지 확산하기 위한 입체장애(steric hindrance)는 나노로드와 양자점이 유사하다고 가정하면, CdSe 양자점과 나노로드에서의 소광 속도의 차이는 Cu이온의 흡착 동역학이 CdSe의 결정면에 따라 다르다고 예상할 수 있다. 본 연구에서 고온 열분해법으로 합성한 CdSe 양자점과 CdSe 나노로드는 wurtzite (W) 결정구조를 가진다.^{25,26} 1차원 구조의 나노로드는 W 구조의 c축 [001] 방향으로 성장하여 3.7 정도의 종횡비를 가진다(Fig. 1b). 따라서 종횡비가 거의 1에 가까운 양자점에 비해 CdSe 나노로드는 전체 표면적에서 나노로드의 양 끝면에 존재하는 (001) 결정면이 차지하는 비율이 작으며, 나노로드의 측면에 존재하는 (110)과 같은 결정면이 대부분을 차지한다.^{25,26} 나노결정에서의 결정면의 분포와 Cu 이온에 의한 형광 소광 동역학 특성을 비교하면, 상대적으로 (001) 결정면의 분포가 큰 양자점에서 형광 소광이 빠르게 일어나는 것으로 볼 때, Cu 이온이 W CdSe 나노결정의 (001) 결정면에 빠르게 흡착되는 것으로 추측된다. Alivisatos 그룹의 연구결과를 참고하면 W 구조의 CdS 나노로드의 표면에 Cu 이온이 흡착되면서 S 이온과 결합할 때의 결합 에너지를 계산하면 나노로드의 측면보다 끝면인(001) 결정면에서의 에너지 이득이 크며, CdS 나노로드에

Cu 이온을 첨가하여 양이온 치환 과정을 관찰하면 나노라드의 장축방향의 끝부분인(001) 결정면으로부터 Cu_2S 로 양이온 치환이 되는 것을 확인하였다.²⁶ 이에 따라 중형비가 큰 나노라드에서는 Cu 이온과(001) 결정면과의 충돌 단면적이 양자점에 비해 감소하여 형광 소광이 느리게 나타나는 것으로 추정된다. 또한 나노라드의 장축의 끝 부분인(001) 결정면에 흡착된 Cu 이온은 CdSe 엑시톤(exciton)과의 겹침(overlap integral)이 작아, Cu 이온 첨가 후 평형상태(Cu 이온 첨가 후 30분 뒤)에서의 소광 효율도 양자점에 비해 감소하는 것으로 보인다(Fig. 2c, d).

Zn^{2+} 이온에 의한 CdSe/CdS 양자점의 형광 회복

pH 7.4의 완충용액에 분산된 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점에 Cu^{2+} 이온을 도입하여 양자점의 형광을 소광시킨 뒤, Zn^{2+} 이온을 첨가하여 양자점의 형광이 회복되는 turn-on 센서를 구현하였다. 유기용매에 분산된 양자점을 수용액에 분산시키기 위한, 양자점의 표면개질 과정에서의 안정성을 확보하고자 CdSe 양자점에 CdS 보호층을 적층한 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점을 이용하였다. MPA 리간드로 표면개질한 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점을 pH 7.4의 Tris-HCl 버퍼용액에 $0.5 \mu\text{M}$ 농도로 묶힌 뒤, CuCl_2 를 양자점 대비 200 당량 첨가하여 Cu 이온을 양자점의 표면에 흡착시키고 투석(dialysis) 과정을 거쳐 흡착되지 않은 Cu 이온은 제거하였다. Fig. 3에서 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점에 Cu 이온 도입 전 후의 형광 스펙트럼을 도시하였다. CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점의 경우, CdS 껍질층에 의해 CdSe의 전하가 양자점 표면에 trapping 되는 확률을 감소시킨다. 따라서 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점은 CdSe 양자점에 비해 Cu 이온에 의한 소광효율이 다소 떨어지지만, 과량의(양자점 대비 200당량) Cu 이온을 용액상에 도입하였을 때 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점의 락 형광을 효과적으로 소광시키는 것을 알 수 있다.

Cu 이온에 의해 형광이 소광된 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점 용액에 Zn^{2+} 이온을 첨가하면 양자점의 형광이 회복되는 것을 관찰하였다. $1 \mu\text{M}$ 의 Zn 이온을 첨가하였을 때 초기 형광세기에 비해 약 1.5배 밝아진 형광을 나타내며, Zn^{2+} 이온의 농도가 증가할수록 양자점의 형광 세기도 증가하는 것을 확인하였다. 염기성 용액에서는 Zn^{2+} 이온이 OH^- 와 결합하여 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 침전물을 생성하지만, 본 실험에서 사용한 pH 7.4의 Tri-HCl 버퍼용액에서는 수백 μM 의 Zn^{2+} 이온 농도에서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 를 형성하지 않는다. 따라서 용액 내에 존재하는 Zn^{2+} 이온이 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점의 표면에 흡착하면서, 양자점의 노출된 표면 결합 부분을 보호하여 양자점의 형광이 회복 되는 것으로 추측된다.¹⁸⁻²⁰ 하지만 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점을 Cu 이온으로 전처리 하지 않은 샘플의 경우에는, Zn^{2+} 이온을 200 μM 농도까지 첨가하여도 CdSe의 락 발광 세기의 변화가 관찰되지 않았다. 이는 Cu 이온으로 전처리 하지 않은 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점 샘플에서는 양자점의 표면 결합 밀도가 낮아서 양자점에서 광여기된 전하들이 표면 결합에 포획되지 않고 발광 재결합(radiative recombination) 효율이 높을 것이고, 따라서 Zn^{2+} 이온이 양자점 표면에 흡착되더라도 CdSe 엑시톤의 발광 세기에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 추정된다. 그러나 Cu 이온이 흡착되어 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점의 표면 결합이 활성화 되어 형광이 소광된 양자점 샘플에 Zn^{2+} 이온을 첨가하게 되면, 양자점 표면에 Cu 이온이 결합된 부분을 Zn^{2+} 이온으로 대체되면서(cation exchange)²⁷ Cu 이온으로 유도된 표면 결합을 일부분 보호하면서 양자점의 발광 재결합 확률이 증대된다.¹⁸⁻²⁰ 이에 따라 거의 감지되지 않던 기저 형광신호에 대비하여 양자점 형광의 검출이 가능하다.

용액 내 첨가한 Zn^{2+} 농도와 이에 따른 Cu^{2+} 처리한 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점의 형광 세기의 상관관계를 Fig. 4a에 도시하였다. 약 25 μM 의 Zn^{2+} 농도까지 양자점의 형광세

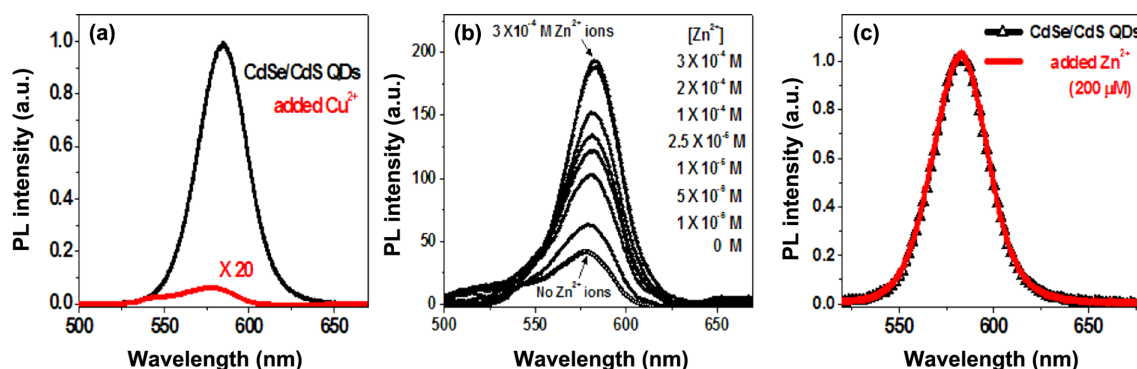


Figure 3. (a) PL spectra of CdSe/CdS QD sample ($0.5 \mu\text{M}$) in untreated state (black line) and in the presence of Cu^{2+} ions (red line). (b) PL spectra of Cu^{2+} treated QD sample ($0.5 \mu\text{M}$) upon addition of increasing concentration of Zn^{2+} ions. (c) PL spectra of untreated CdSe/CdS QD sample (black line) and in the presence of Zn^{2+} ions (red line).

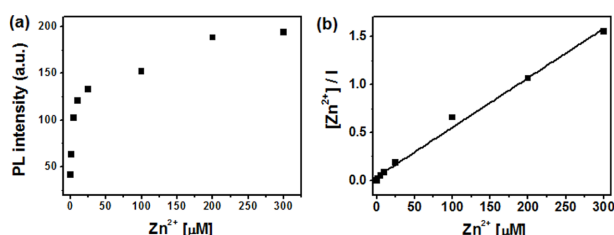


Figure 4. (a) Effect of Zn²⁺ ion concentration on the PL intensity of CdSe/CdS QD sample, and (b) Langmuir binding isotherm description of the data showing a linear fit throughout the zinc ion concentration range.

가가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 100 μM 농도 이상의 Zn²⁺ 이온이 양자점 용액에 첨가되었을 때는 양자점 표면에 Zn²⁺ 이온이 흡착할 수 있는 결합 부위가 줄어들어 형광세기의 증가 추세가 완화된다.

Zn²⁺ 이온 농도에 따른 양자점의 형광 세기 특성은 Langmuir-type binding 모델에 의해 잘 묘사된다.^{18, 19} Langmuir 이론에 따라, 양자점 표면에 Zn²⁺ 이온이 흡착할 수 있는 부위가 유한하고 Zn²⁺ 이온이 결합하는 속도는 용액 내의 이온 농도에 비례한다고 가정하면 Zn²⁺ 이온 농도와 양자점 형광 세기는 다음과 같은 관계식을 가진다.

$$\frac{C}{I} = \frac{1}{K_{ads} \cdot I_{max}} + \frac{1}{I_{max}} C \quad (1)$$

여기서 C 는 Zn²⁺ 이온 농도, K_{ads} 는 흡착평형상수, I 는 양자점 형광 세기, 그리고 I_{max} 는 Zn²⁺ 이 양자점 표면의 결합부위에 모두 흡착된 경우에서의 최대 형광세기를 나타낸다.

용액 내 Zn²⁺ 이온의 농도(C)와 양자점 형광세기(I)와의 관계에서, Fig. 4b에서 도시한 바와 같이 C/I 와 C 는 정비례관계를 보이며 상관계수(correlation coefficient)는 0.996이다. 또한 식 (1)에서 Zn²⁺ 이온이 양자점 표면에 흡착하는 평형상수인 K_{abs} 는 1.3×10^{-1} M임을 알 수 있다.

Cu²⁺으로 형광을 소광시킨 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점에 1 μM 농도의 Zn²⁺ 이온이 첨가되어도 형광세기가 153% 증가하며, 이를 통해 수백 nM 수준의 Zn²⁺ 이온농도도 감지가 가능할 것으로 예상된다. 실제 Fig. 4b에서 선형 외삽에 의해 검출한계(3시그마)를 산출하면 ~0.4 μM의 Zn²⁺ 농도까지 감지가 가능한 것으로 추정된다.

결론

본 연구에서는 Cu²⁺이온에 의한 CdSe 나노결정의 형광 소광 특성을 분석하여, 나노결정의 모양에 따라 형광 감쇄 특성이 달라짐을 확인하였다. 이는 나노결정의 결정면에 따라 Cu²⁺의 흡착 성질이 달라지는 것에 기인하는 것으로

생각된다. Cu²⁺ 이온에 의해 CdSe 양자점의 형광이 효과적으로 소광되는 특성을 바탕으로 Cu²⁺ 처리한 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점을 이용하여 Zn²⁺ 감지 turn on 센서를 구현하였다. 용액 내에 Zn²⁺ 이온이 형광이 소광된 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점의 표면에 흡착하게 되면 표면 결함을 보호함으로써 양자점의 형광세기가 증대된다. Cu²⁺ 처리한 CdSe/CdS(핵/껍질) 양자점을 이용하여 pH 7.4의 완충용액에서 수백 nM 농도 수준의 Zn²⁺ 이온을 감지할 수 있음을 확인하였다.

이러한 나노결정을 이용한 이온감지 형광화학 센서 연구의 결과를 토대로 향후 생물학적인 시스템에서 여러 이온들의 기작을 규명하는 연구에 널리 이용될 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgments. 이 연구는 산업통상자원부의 핵심소재 원천기술개발사업(과제번호: 10047831)과 한국세라믹기술원의 정책사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Lippard, S. J.; Berg, J. M. In *Principles of Bioinorganic Chemistry*; University Science Books; Mill Valley, CA 1994; p. 10, 14, 78.
- Maret, W.; Jacob, C.; Vallee, B. L.; Fischer, E. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1999**, *96*, 1936.
- Falchuk, K. H. *Mol. Cell. Biochem.* **1998**, *188*, 41.
- Kaya, S.; Kececi, T.; Haliloglu, S. *Res. Veter. Sci.* **2001**, *71*, 135.
- Rostan, E. F.; DeBuys, H. V.; Madey, D. L.; Pinnell, S. R. *Int. J. Dermatol.* **2002**, *41*, 606.
- Tewari, P. K.; Singh, A. K. *Analyst* **2000**, *125*, 2350.
- Binet, M. R. B.; Ma, R.; McLeod, C. W.; Poole, R. K. *Anal. Biochem.* **2003**, *318*, 30.
- Kim, J. S.; Quang, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3780.
- Gupta, V. K.; Singh, A. K.; Mergu, N. *Electrochim. Acta* **2014**, *117*, 405.
- Gupta, V. K.; Singh, A. K.; Kumawat, L. K. *Sens. Actuator B* **2014**, *195*, 98.
- Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nat Mater.* **2005**, *4*, 435.
- Coe, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. *Nature* **2002**, *420*, 800.
- Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. G. *Science* **2000**, *290*, 314.
- Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, *295*, 2425.
- Chan, W. C.; Nie, S. *Science* **1998**, *281*, 2016.
- Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir,

- S. S.; Weiss, S. *Science* **2005**, *307*, 538.
17. Jin, H.; Won, N.; Ahn, B.; Kwag, J.; Heo, K.; Oh, J.-W.; Sun, Y.; Cho, S. G.; Lee, S.-W.; Kim, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6045.
18. Chen, Y. F.; Rosenzweig, Z. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5132.
19. Li, J.; Bao, D.; Hong, X.; Li, D.; Li, J.; Bai, Y.; Li, T. *Colloids. Surf. A* **2005**, *257*, 267.
20. Wang, G.; Dong, Y.; Li, Z. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 085503.
21. Xie, R.; Kolb, U.; Li, J.; Basche, T.; Mews, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7480.
22. Isarov, A. V.; Chrysochoos, J. *Langmuir* **1997**, *13*, 3142.
23. Bear, J. C.; Hollingsworth, N.; McNaught, P. D.; Mayes, A. G.; Ward, M. B.; Nann, T.; Hogarth, G.; Parkin, I. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1598.
24. Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389.
25. Shiang, J. J.; Kadavanich, A. V.; Grubbs, R. K.; Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17417.
26. Sadtler, B.; Demchenko, D. O.; Zheng, H.; Hughes, S. M.; Merkle, M. G.; Dahmen, U.; Wang, L.-W.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5285.
27. Li, H.; Brescia, R.; Krahne, R.; Bertoni, G.; Alcocer, M. J. P.; D'Andrea, C.; Scotognella, F.; Tassone, F.; Zanella, M.; Giorgi, M. D.; Manna, L. *ACS Nano*, **2012**, *6*, 1637.
-