Polymer(Korea), Vol. 39, No. 2, pp. 353-358 (2015)
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2015.39.2.353

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

전도성 올리고전해질과 에리스로신 B간 형광공명 에너지전달에 의한 수용액 기반 광전류 생성

강인성 · 박종협 · 조현진 · 박주현†

중앙대학교 화학신소재공학부

(2014년 12월 16일 접수, 2015년 1월 5일 수정, 2015년 1월 20일 채택)

Aqueous-Based Photocurrent Generation by Fluorescence Resonance Energy Transfer between Conjugated Oligoelectrolytes and Erythrosin B

Insung Kang, Jonghyup Park, Hyunjin Jo, and Juhyun Park†

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University, 84 Heukseok-ro, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

(Received December 16, 2014; Revised January 5, 2015; Accepted January 20, 2015)

초록: 수용액 기반 광전류 생성 연구는 자연의 광합성을 모사하여 친환경적으로 전기를 생산하기 위한 연구의 하나로서 주목받고 있다. 본 연구에서는 지질 소액포에 집적된 전도성 올리고전해질과 수용액 중에 용해된 형광염료를 이용하여 광전류 생성 소자를 제작하고, 두 염료 사이의 형광공명 에너지전달 현상이 결과적인 광전류 생성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 양극성 전도성 올리고전해질은 지질 이중층 내에 집적되어 지질 소액포의 형태로 수용액 중에 분산되었고 이 수용액에 형광염료를 농도를 변화시키며 형광공명 에너지전달 효율과 광전류의 변화를 측정하였다. 전자공여체인 전도성 올리고전해질에서 전자수용체인 형광염료로 에너지전달 효율은 형광염료 농도의 증가에 따라 증가하였으며, 광전류 생성은 증가 후 감소하였다. 광전류 변화에 있어서 염료 사이의 에너지전달과 전자수송체의 역할에 대해 논의하였다.

Abstract: Aqueous-based, environmentally friendly photocurrent generation has been highlighted to produce electricity by mimicking photosynthesis in nature. We fabricated a photocurrent generation system using a conjugated oligoelectrolyte (COE) assembled in lipid vesicles and a fluorescence dye, and investigated the fluorescence resonance energy transfer (FRET) between two species and the influence of FRET on the photocurrent generation. The FRET efficiency from the electron donor, COE, to the electron acceptor, the dye, increased with the dye concentrations, but the photocurrent increased and then decreased with the dye concentrations. We discussed about the role of FRET and electron shuttles over the variation of photocurrent.

Keywords: fluorescence resonance energy transfer, conjugated oligoelectrolyte, Erythrosin B, photocurrent, phospholipid.

서 론

현재 전 세계적으로 자원의 고갈 문제를 해결하기 위한 대안으로서 자연에 존재하는 에너지를 이용하거나 현상을 모사하여 인공적으로 에너지를 생산하려는 노력이 지속되고 있다.[1,2] 최근에는 자연에 존재하는 광합성 현상을 모사하여 광전자소자에 적용하려는 연구결과가 활발하게 진행되고 있다. 식물의 잎에서 발생하는 광합성 현상은 엽록소 내에 존재하는 클로로필(chloropyl)과 카로텐(carotene) 염료가 적색 및 청색 영역의 가시광선을 흡수한 후 다단계의 산화환원 경로를 거쳐 에너지를 전달하여 이산화탄소를 산소로 변환시키는 동시에 탄수화물을 생성하는 과정으로 요약될 수 있다.[3-8] 이와 같은 과정을 모사하여 전극 위에 염료를 배열시킨 후 광을 조사하여 에너지 준위의 차이에 의해 전류를 생성시키는 원리는 태양전지, 트랜지스터, 센서 등의 제조에 이용되고 있다.[4,9-13] 특히 빛을 흡수할 수 있는 광감지제(photosensitizer)를 인지질(phospholipid) 층 내부에 위치시켜 전극 위에 배열시키는 방법은 친환경적인 수용액 기반 광전류 생성 장치를 제조할 수 있다는 측면에서 주목받고 있다.[10,11] 알킬 사슬이 결합된 루테늄 또는 포피린 계열 염료는 양극성인 인지질 분자들과 소수성 상호작용(hydrophobic interaction) 및 정전기

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jpark@cau.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

적 상호작용을 통해 전극 기판 위에 자기 조립될 수 있고 광을 조사할 때 전류를 생성시킬 수 있다는 것이 확인되었다.[13] 또한 광감지제와 플러렌(fullerene, C60)과 같은 전자 수용체를 전극 기판에 대해 직각이 되도록 인지질 이중층 내부에 위치시킬 경우 광감지제에 의해 흡수된 에너지가 전자 수용체와 전극에 순차적으로 전달되어 생성되는 광전류의 양을 증대시킬 수 있음이 보고되었다.[14-17]

본 연구진은 형광공명에너지전달(Förster resonance energy transfer 또는 fluorescence resonance energy transfer, FRET) 현상이 수용액 기반 광전류 생성 장치의 효율을 효과적으로 증대시킴을 최근 보고한 바 있다.[18] 양이온성 전도성 올리고전해질(conjugated oligoelectrolyte)인 4,4'-bis(4'-(*N*,*N*-bis(6"(*N*,*N*,*N*-trimethylammonium)hexyl)amino)-styryl)stilbene tetraiodide (DSSN+)은 페닐렌비닐렌 반복단위를 보유하고 있는 올리고머로서 주사슬 말단에 위치한 질소에 사차 아민기를 함유한 알킬 사슬을 공유결합시킬 경우 친수성과 소수성을 동시에 보유한 화합물이 된다. 이와 같은 화학구조는 이 전도성 올리고전해질이 소수성 상호작용과 전하상보작용에 의해 지질 이중층에 직각으로 배열되는 것을 가능하게 한다.[15] 그리고 미생물의 세포막에 내입될 경우 미생물 내부에서 대사작용의 부산물로 생산된 전자를 세포막 외부의 전극으로 효과적으로 전달하는 전도성 분자선(molecular wire)역할을 하여 미생물 기반 연료전지의 전압을 27배 증대시킬 수 있음이 확인되었다.[19] 한편, DSSN+의 에너지 방출(emission) 스펙트럼 범위와 겹치는 흡수스펙트럼을 가지는 형광염료를 1~10 nm 이내의 근접한 거리에 위치시킨 후 광을 조사시킬 경우 전자공여자(donor)인 DSSN+에 의해서 흡수된 에너지는 FRET에 의해 효과적으로 전자수용체(acceptor)인 형광염료로 전달되고 결과적인 형광염료의 형광강도를 증폭시킨다. 본 연구진은 DSSN+와 Nile red를 금으로 코팅된 기판에 집적시켜 결과적인 광전류 형성장치의 생성 전류량을 FRET에 의해 36% 증가시킴을 최근 보고한 바 있으며, 이는 수용액 기반 광전류 생성 장치의 효율을 증대시키기 위해 FRET 현상을 적용한 최초의 연구결과이다.[18]

본 연구에서는 기존에 보고된 FRET을 이용한 수용액 기반 광전류 생성장치의 구조를 개선하여 새로운 디자인의 소자를 제시하고자 한다. 기존 수용액 기반 광전류 생성장치에서 광전류 생성량을 증대시키기 위해서는 전하이동(charge transfer) 현상 또는 FRET이 용이하게 발생하도록 전극기판 위에 전자공여체와 전자수용체를 직각으로 조합시킬 필요성이 있었다. 그러나 이와 같은 소자구조에서는 분자조합의 용이성을 위해 금(gold) 전극 위에 복층구조의 자기조립층(self-assembled layer)을 제조할 필요성이 있었으며 전극의 불투명성 및 복층구조의 제조 공정에서의 불안정성에 기인하여 소자의 안정적인 제작 및 최대효율 구현이 어려운 문제점이 있었다.[20]

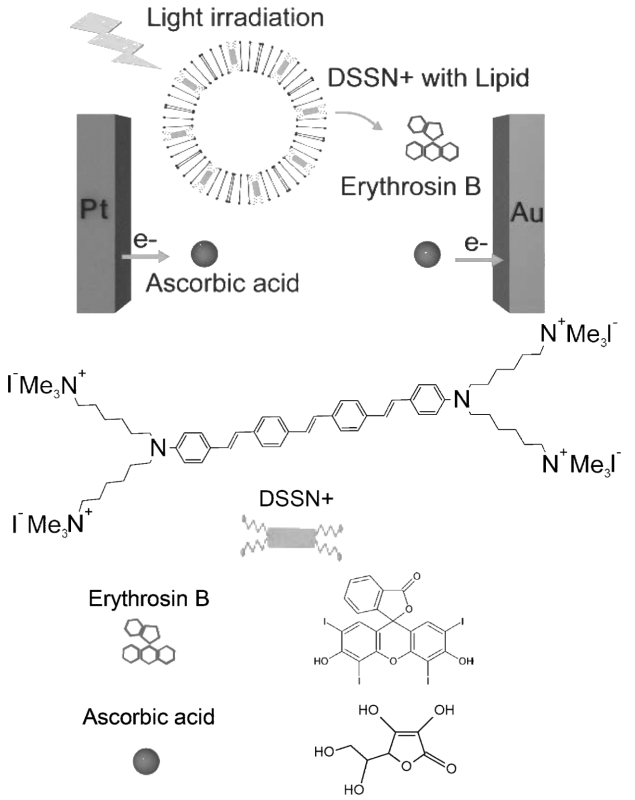

Figure 1. Aqueous-based photocurrent generation system using fluorescence resonance energy transfer from DSSN+ to Erythrosin B.

본 연구에서는 수용액상에 용해되거나 분산되어 있는 염료들에 의해 흡수된 에너지가 전자수송체(electron shuttle)에 의해 전극으로 전달되는 구조의 소자를 제작하여 복잡한 전극 코팅이 없는 용액상 소자에서의 광전류 형성을 조사하였다. FRET 전자공여체인 DSSN+를 지질 소액포 내에 집적시킨 후 수용액에 분산시키고 전자수용체인 형광염료, 에리스로신 B(erythrosin B)와 전자수송체인 아스코브산(ascorbic acid)을 직접 수용액에 용해시킨 후 Pt 및 Au 전극을 설치하였고, 광조사시 전자공여체와 전자수용체에 의해 흡수된 에너지가 전자수송체에 의해 전극으로 전달되어 발생하는 광전류에 대해 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC)는 Avanti polar lipids Inc에서, 4-(2-hydroxyethyl)-1-pierazie-ethanesulfonic acid(HEPES)는 Fluka에서, 에리스로신 B와 아스코브산(L-ascorbic acid)은 Sigma-Aldrich Co에서 구매하였고 추가 정제없이 사용하였다. 전도성 올리고전해질 DSSN+은 보고된 문헌을 참조하여 합성하였다.[18] 10 mM의 HEPES 완충용액은 HEPES(1.1916 g)와 염화나트륨(4.3822 g)을 증류수(500 mL)에 녹여 제조하였고 pH를 7.4로 조절하였다.

지질 소액포의 제조. 2개의 바이얼에 메탄올에 녹인 DMPC 20 mM과 DSSN+0.4 mM을 각각 1 mL씩 준비한 뒤에 두 용액을 하나의 바이얼에 혼합하였다. 혼합용액을 포함하는 용기를 30 ℃로 유지되는 oil bath 내에 위치시킨 후 용액에 질소 가스를 분사하여 용매를 제거하였다. 결과적으로 용기 내부 표면에 형성되는 전도성 올리고전해질과 인지질로 구성된 필름을 12시간 동안 상온에서 진공 건조하였다. 건조된 필름에 2 mL의 완충용액을 넣고 DMPC의 녹는점 이상의 온도인 40 ℃ oil bath에 넣어 용액을 승온시킨 후 용액을 격렬하게 흔들어 필름을 분쇄하였다. 결과적으로 형성된 수십 μm 직경의 다층라멜라 인지질 소액포(multi lamellar lipid vesicle, MLV)가 분산되어 있는 백색 용액은 100 nm 직경의 기공으로 구성된 폴리카보네이트 필터를 장착한 Mini-Extruder를 이용하여 10차례 이상 필터하여 최종적으로 직경 120 nm의[18] 균일한 크기를 가지며 지질 이중층 내에 DSSN+가 집적된 지질 소액포(small unilamellar vesicle)의 투명용액을 제조 하였다.

형광공명 에너지전달(FRET) 효율 분석. 3 mL의 증류수에 상술된 지질 소액포 용액 16 μL을 첨가한 용액을 제조하고 다른 한 편에서는 0.5 mM 에리스로신 B를 10 mL 증류수에 녹인 형광염료 용액을 제조하였다. 지질 소액포 용액에 형광염료 용액을 첨가하여 0, 0.16, 0.8, 1.6, 3.2 μM 농도를 만들어 각각의 형광스펙트럼을 측정하였고(PTI, QM-3/2004SE, λ_{ex}=425 nm) 스펙트럼을 분석하여 FRET 효율을 계산하였다.

수용액기반 광전류 생성장치 제조 및 측정. 음극으로 Au 전극을 이용하였고 양극으로는 Pt전극(gauze 형태)을 이용하였다. 0.1 M HEPES 완충용액에 DSSN+가 집적된 지질 소액포와 아스코브산 0.5 mL를 분산시킨 후 에리스로신 B를 0.25, 0.75, 1.25, 1.5, 2, 2.5 μM의 농도인 용액으로 제조하였다. 다른 한편으로는 비교실험을 위해 DSSN+가 집적된 지질 소액포를 포함하지 않는 에리스로신 B만이 용해되어 있는 용액들을 제조하였다. 이들 용액에 상기 전극을 담지한 후 10초 간격으로 백색광(Xe arc lamp, illumination intensity= 285 mW/cm^2, Solar Simulator PEC-L01, Peccell Technologies Inc)을 조사하면서 광전류를 측정(Keithley 2612A meter, Keithley Inc)하였다.

결과 및 토론

전도성 올리고전해질인 DSSN+와 형광염료인 Erythrosin B는 FRET을 효과적으로 발생시킬 수 있는 화합물임이 확인되었다. Figure 1에서 보여지는 바와 같이 페닐렌비닐렌을 반복단위로 하는 전도성 올리고전해질인 DSSN+는 분자 주변의 환경에 영향을 받아 발광스펙트럼이 변화하는 용매변색성(solvatochromism) 현상을 보이는 화합물이다. DSSN+분자 주위에 물이나 메탄올과 같은 극성 분자가 인접할 경우 DSSN+

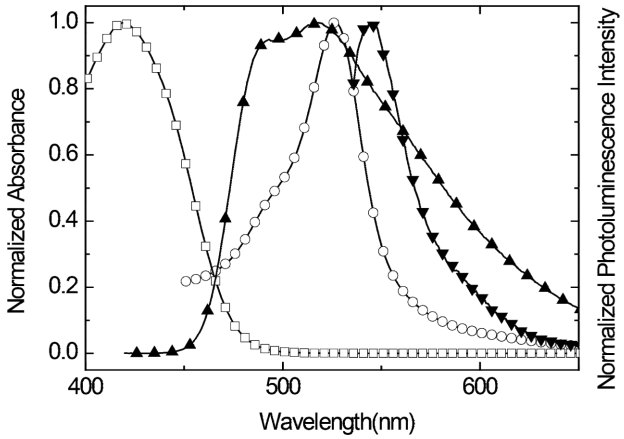

Figure 2. UV absorption and photoluminescence of DSSN+ in unilamellar lipid vesicles (absorbance = open square, emission = upward triangles) and Erythrosin B in water (absorbance = open circle, emission = downward triangle).

분자 내의 쌍극자(dipole)와 인접 분자의 쌍극자가 서로 배향하여 DSSN+분자의 에너지준위를 안정화시킨다. 결과적으로 밴드갭이 감소하여 발광스펙트럼은 장파장 영역으로 이동한다. 이와 비교하여 DSSN+분자가 인지질 이중층 내부 또는 무극성 용매와 같은 환경 내에 있으면 발광스펙트럼은 보다 단파장 영역에서 나타난다. Figure 2에서 DSSN+의 발광스펙트럼은 520 nm에서 최대강도를 나타내고, 이는 이들 분자가 지질 소액포의 이중층 내부에 집적되어 있음을 나타낸다. 대표적인 적색형광체이며 식료품에 사용될 정도로 인체 유해성이 낮은 에리스로신 B는 이러한 DSSN+의 발광스펙트럼 영역과 유사한 흡수스펙트럼(Figure 2, ○)을 보유하고 있으며 527 nm에서 최대흡수를 보인다. 동시에 에리스로신 B는 물에 용해되었을 때 부분적인 음이온 성격을 보유하게 되는데 이는 표면에 양이온 성격을 보유하고 있는 DSSN+가 집적된 지질 소액포와 정전기적 인력에 의해 인접하게 될 수 있음을 의미한다.[21-24] 따라서 DSSN+가 집적된 지질 소액포와 에리스로신 B를 수용액 중에 분산시킨 후 광을 조사하였을 때 두 화합물 사이의 효과적인 FRET을 기대할 수 있다.

광전류 형성에 FRET이 미치는 영향을 조사하기에 앞서 지질 소액포 내부에 집적된 DSSN+와 수용액에 용해되어 있는 에리스로신 B 사이의 FRET을 먼저 분석하였다. 수용액 내에 존재하는 DSSN+의 농도(4.2 μM)를 일정하게 고정시킨 후에 에리스로신 B의 농도를 0에서 3.2 μM까지 점차적으로 증가시키면서 형광스펙트럼을 측정하였다. 형광스펙트럼 측정을 위해서 425 nm에서 빛을 조사함으로써 DSSN+에서 최대로 흡수가 발생하고 에리스로신 B에서 발생하는 빛의 흡수도 최소화되었다. Figure 3(a)에 요약된 결과를 보면 수용액 내에 에리스로신 B가 존재하지 않을 경우 발광스펙트럼의 최대강도는 520 nm에서 나타나고 이는 DSSN+의 발광스

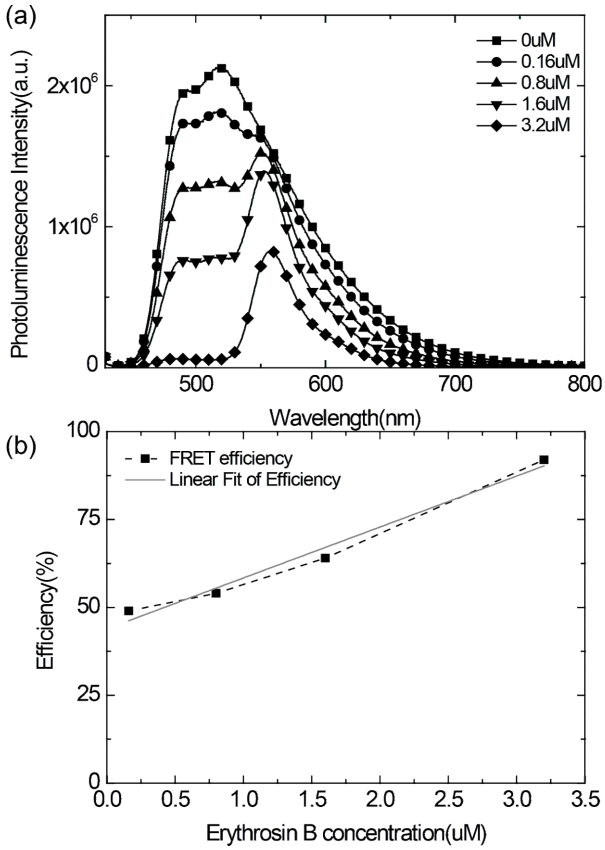

Figure 3. (a) Photoluminescence spectra of DSSN+ with varing Erythrosin B concentrations; (b) efficiency of FRET between DSSN+ and Erythrosin B.

펙트럼과 일치한다. 이와 비교하여 수용액에 존재하는 에리스로신 B의 농도가 증가할수록 520 nm 파장에서의 발광피크는 감소하는 대신에 560 nm 파장에서의 발광강도가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 425 nm 파장에서 광을 조사하였을 때 DSSN+에 의해 흡수된 에너지가 에리스로신 B로 전달되어서 에리스로신 B에서 형광이 나타남을 의미하고 FRET 현상이 발생하였음을 나타낸다. 이 정상상태 형광스펙트럼(steady-state photoluminescence spectra)과 식 (1)을 이용하여 FRET 효율(E)을 계산하였다.

$$E = \frac{I_A}{I_D + I_A} \quad (1)$$

I_D는 전자수용체 존재하에 전자공여체의 형광스펙트럼 최대강도이고 I_A는 전자공여체 존재하에 전자수용체의 형광스펙트럼 최대 강도이다. Table 1과 Figure 3(b)에 요약된 바와 같이 FRET 효율은 최대 92%까지 에리스로신 B의 농도증가와 함께 일차적으로 증가하였다. 이로써 지질 소액포 내에 집적된 DSSN+와 수용액 중에 용해되어 있는 에리스로신 B는 매우 효과적으로 FRET을 발생시킬 수 있는 시스템이라는 것이 확인되었다.

Table 1. Calculated FRET Efficiency with Increasing Erythrosin B Concentrations

	Concentration of Erythrosin B			
	0.16 μM	0.8 μM	1.6 μM	3.2 μM
I_D	1.81 E+06	1.32 E+06	7.84 E+05	7.10 E+04
I_A	1.77 E+06	1.52 E+06	1.40 E+06	8.30 E+05
E	0.49	0.54	0.64	0.92

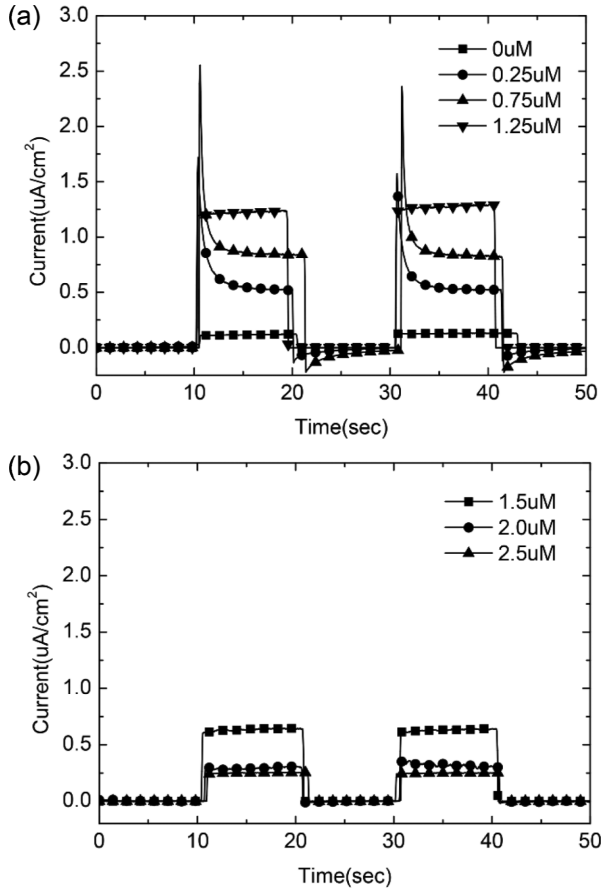

Figure 4. Photocurrent (a) increased; (b) decreased with concentrations of Erythrosin B.

위와 같은 효과적인 FRET 시스템을 적용한 광전류생성장치를 제조하기 위해 DSSN+가 집적된 지질 소액포와 에리스로신 B는 아스코브산과 함께 0.1 M HEPES 완충용액에 용해되었다. 이 수용액에 Pt와 Au 전극을 담지한 후 백색광을 조사하면서 광전류의 생성유무를 측정하였다. FRET 효율 측정실험과 유사하게 광전류 측정 실험에서도 사용된 DSSN+의 양은 고정(10 μM)시키고 수용액 내의 에리스로신 B의 양을 변화시키면서 광전류를 측정하였다.

생성된 광전류의 양은 광전류생성시스템 내에 전자수용체인 에리스로신 B의 농도와 함께 증가하다가 감소하는 경향

을 보였다. Figure 4(a)와 (b)에 요약된 바와 같이 시스템에 존재하는 에리스로신 B의 농도가 0에서 1.25 μM까지 증가하는 동안 생성된 광전류는 0.12에서 1.23 μA/cm^{2}까지 10배 정도 증가하였다. 또한 0.25와 0.75 μM의 에리스로신 B를 사용하여 광전류를 측정하였을 때 광조사와 동시에 광전류가 급격히 상승하였다가 안정화되는 전기적 충격 현상까지 발생하는 것이 관찰되었다. 이와 비교하여 에리스로신 B의 농도를 1.5 μM으로 증가시켰을 때에는 반대로 생성된 광전류의 양이 급격히 감소하는 것이 관찰되었다(Figure 4(b)).

에리스로신 B 농도의 증가와 함께 측정되는 광전류의 증대 및 감소의 일차적인 원인은 전자수송체인 아스코브산의 유동성 변화에 기인한 것으로 해석된다. 아스코브산은 Pt전극으로부터 전자를 전달받아 환원되고 다시 용액 중의 다른 염료 또는 상대 전극인 Au전극에 전자를 전달하면서 산화되어 전체적으로 닫힌 회로(short circuit) 구조의 전류흐름을 생성하는데 핵심적인 역할을 한다. 또한 수용액 중에서 음전하 성격을 보유할 수 있는 아스코브산은 DSSN+가 집적되어 양전하 성격을 보유한 지질 소액포 표면에 정전기적 인력에 의해 용이하게 근접한다. 이에 따라 시스템 내에 에리스로신 B의 농도가 일정농도 0.25 또는 0.75 μM처럼 작아서 아스코브산 분자의 이동을 저해하지 않으면 아스코브산 분자는 외부전압을 인가할 때 이 자극에 급격하게 반응하여 광전류의 생성량이 급격히 증대하였다가 안정화되는 전기적 충격 현상이 나타나는데 기여하는 것으로 해석된다. 한편, 시스템 내에 에리스로신 B의 농도가 가 1.25 μM 이상으로 증가하면 전자수송체인 아스코브산의 움직임을 저해하여 전류의 흐름이 원활하지 않게 되는 것으로 보인다. Figure 4(b)에서 나타나는 바와 같이 광전류가 감소하게 되고 빛의 on/off 시 아스코브산이 전압 인가에 따라 움직일 때 발생하는 전류의 급격한 증가현상도 사라지게 된다.

전도성 올리고전해질 DSSN+와 형광염료 에리스로신 B를 이용하는 광전류생성시스템에서는 두 화합물 사이의 FRET이 미치는 영향은 FRET이 없는 시스템과의 비교에 의해 확인되었다. 상술한 바와 같이 10 μM의 DSSN+가 집적된 지질 소액포로 구성된 시스템에서 생성된 광전류는 0.12 μA/cm^2 이었다. 한편, 시스템 내에 DSSN+가 존재하지 않는 상태에서 에리스로신 B의 농도를 증가시키면서 광전류를 측정하였을 때, Figure 5에서 보여지는 바와 같이 광전류은 지속적으로 증가하였으며 1.25 μM의 에리스로신 B 농도에서 0.81 μA/cm^{2}에 도달하였다. 이와 비교하여 시스템 내에 10 μM의 DSSN+와 1.25 μM의 에리스로신 B가 동시에 존재하였을 때 측정된 광전류의 양은 1.23 μA/cm^{2}로써 DSSN+와 에리스로신 B가 각각 독립적으로 존재할 때 측정된 광전류량의 산술적인 합인 0.93 μA/cm^{2}보다 32% 증대된 량이다.

이와 같이 증폭된 광전류의 생성량은 DSSN+와 에리스로신 B 사이에서 FRET이 광전류 생성에 중요한 역할을 하였다는 사실을 나타낸다. Figure 6은 광전류생성시스템을 이용해 광전류가 최대값일 때의 에리스로신 B농도인 1.25 μM에서 425 nm이 빛을 조사하여 측정한 형광 스펙트럼이고, 계산된 FRET 효율은 64%이다. 이와 같은 FRET에 의해 증폭된 광전류의 양은 DSSN+에 흡수된 에너지가 전극으로 보다 효과적으로 전달되었음을 의미한다. 지질 소액포의 지질 이중층 내부에 DSSN+를 집적시킬 경우에는 물과 같은 극성 분자와 접촉하는 기회가 감소하고 비극성 환경 하에 존재하게 되기 때문에 DSSN+가 에너지를 흡수한 후 전이상태 수명이 증가하는 이점이 있다. 따라서 외부 분자 및 전극으로 에너지 전달이 증가할 수 있다. 반면에 지질 소액포 내부에 위치하여 분자 유동성이 제한됨으로써 전극으로의 에너지 전달 확률이 감소하고 인근 물 분자들에게 에너지가 전달되어 소실될 수 있는 단점도 있다. 본 연구에서 조사된 광전류생성 시스템에서는 DSSN+에 흡수된 에너지가 FRET에 의해 수

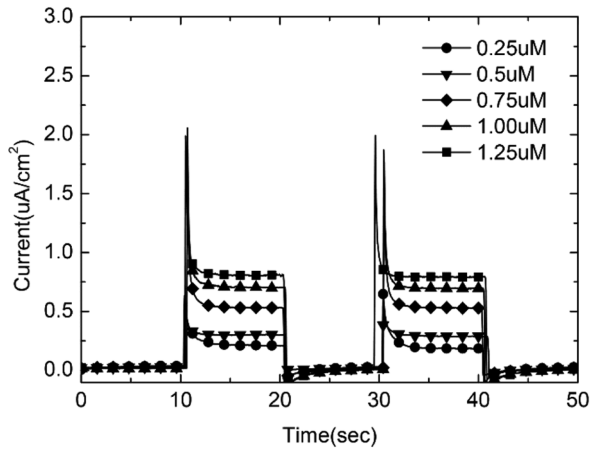

Figure 5. Photocurrent measured with increasing concentrations of Erythrosin B for devices without DSSN+.

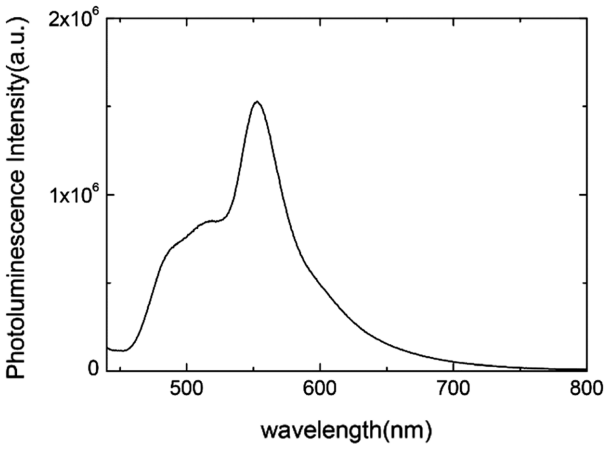

Figure 6. Photoluminance measured at concentration of maximum photocurrent.

용성 형광염료인 에리스로신 B에 효과적으로 전달되었고 이는 에너지소실의 가능성이 감소함을 의미한다. 그리고 연이어 아스코브산 및 전극으로 전달되어 전체적인 광전류 생성량을 증가시켰다.

결 론

본 연구에서는 전도성 올리고전해질인 DSSN+가 집적된 지질 소액포와 형광염료인 에리스로신 B 사이에서 효과적으로 형광공명 에너지전달 현상이 발생하는 것을 확인하였다. 수용액 상에서 최대 92%의 에너지전달 효율을 습득하였다. 이 두 염료를 사용하여 제작된 광전류생성시스템은 두 염료 사이의 에너지전달에 의해 32%의 광전류가 증폭되는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 염료를 전극표면에 집적하는 복잡한 과정을 이용하지 않는 수용액 기반 광전류생성시스템에서 형광공명 에너지전달 현상이 중요한 역할을 할 수 있음을 확인시켜 주었다.

감사의 글: 강인성과 박종협은 동등하게 이 논문에 기여하였습니다. 이 논문은 2012년도 중앙대학교 연구장학기금 및 한국연구재단 일반연구자지원 사업(Grant No. 2013R1A1A-2058816)의 지원을 받아 연구하였습니다.

참 고 문 헌

1. D. W. Kim, K. M. Kim, C. H. Chung, and T. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 152 (1992).
2. J. M. Kim and K. Toyoki, *Polymer(Korea)*, **13**, 617 (1989).
3. A. Badura, B. Esper, K. Ataka, C. Grunwald, C. Woell, J. Kuhlmann, J. Heberle, and M. Roegner, *Photochem. Photobiol*., **82**, 1385 (2006).
4. Y. Amao and A. Kuroki, *Electrochemistry*, **77**, 862 (2009).
5. Y. Jin, T. Honig, I. Ron, N. Friedman, M. Sheves, and D. Cahen, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 2422 (2008).
6. F. Boucher, S. G. Taneva, S. Elouatik, M. Dery, S. Messaoudi, E. HarveyGirard, and N. Beaudoin, *Biophys. J.*, **70**, 948 (1996).
7. L.-K. Chu, C.-W. Yen, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 15358 (2010).
8. V. Balzani, A. Credi, and M. Venturi, *Chemsuschem,* **1**, 26 (2008).
9. A. O. Govorov and I. Carmeli, *Nano Lett.*, **7**, 620 (2007).
10. L. Frolov, Y. Rosenwaks, S. Richter, C. Carmeli, and I. Carmeli, *J. Phys. Chem. C*, **112,** 13426 (2008).
11. M. T. Giardi, V. Scognamiglio, G. Rea, G. Rodio, A. Antonacci, M. Lambreva, G. Pezzotti, and U. Johanningmeier, *Biosen. Bioelectron*., **25**, 294 (2009).
12. H.-J. Koo, S. T. Chang, J. M. Slocik, R. R. Naik, and O. D. Velev, *J. Mater. Chem.*, **21,** 72 (2011).
13. K. Jiang, H. Xie, and W. Zhan, *Langmuir*, **25**, 11129 (2009).
14. W. Zhan, K. Jiang, M. D. Smith, H. E. Bostic, M. D. Best, M. L. Auad, J. V. Ruppel, C. Kim, and X. P. Zhang, *Langmuir*, **26**, 15671 (2010).
15. W. Zhan and K. Jiang, *Langmuir*, **24**, 13258 (2008).
16. T. Ochiai, M. Nagata, K. Shimoyama, M. Amano, M. Kondo, T. Dewa, H. Hashimoto, and M. Nango, *Langmuir*, **26**, 14419 (2010).
17. S. S. Um and J. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 519 (2012).
18. Y. Lee, I. Yang, J. E. Lee, S. Hwang, J. W. Lee, S.-S. Um, N. Thanh Luan, P. J. Yoo, H. Y. Woo, J. Park, and S. K. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **117,** 3298 (2013).
19. L. E. Garner, J. Park, S. M. Dyar, A. Chworos, J. J. Sumner, and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 10042 (2010).
20. V. Bhalla and V. Zazubovich, *Anal. Chim. Acta*, **707**, 184 (2011).
21. P. G. Wu and L. Brand, *Anal. Biochem.*, **218**, 1 (1994).
22. T. Ha, T. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin, and S. Weiss, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **93**, 6264 (1996).
23. P. R. Selvin, *Nat. Struct. Biol.*, **7**, 730 (2000).
24. L. Wang, B. Qian, H. Chen, Y. Liu, and A. Liang, *Chem. Lett*., **37**, 402 (2008).