한국환경생태학회지 29(4): 564-569, 2015 pISSN 1229-3857 eISSN 2288-131X
Korean J. Environ. Ecol. 29(4): 564-569, August 2015 http://dx.doi.org/10.13047/KJEE.2015.29.4.564

유기발광소자를 위한 해양 미세조류 유래 물질 및 광 발광 탐색[1a]

정상목[2] · 이한성[3] · 강슬기[2] · 이한주[2] · 손지수[2] · 전재혁[2] · 채희백[4] · 신현웅[2*]

Extracion and Photoluminescence Properties of Marine Microalgae for Organic Light Emitting Diode Applications[1a]

Sang-Mok Jung[2], Han-Seong Lee[3], Seul-Gi Kang[2], Han-Joo Lee[2], Ji-Su Son[2], Jae-Hyuk Jeon[2], Hee-Baik Chae[4], Hyun-Woung Shin[2*]

요 약

본 연구는 해양 미세조류에서 추출한 물질에 대한 광 발광(Photoluminescence) 측정 및 GC-MS 분석을 통해 유기발광다이오드 소자로 이용 가능한 물질을 탐색하고자 하였다. 국내에서 주로 서식하는 해양 미세조류 14종의 추출물을 분획으로 얻었으며 광 발광 측정 결과, *Nitzschia denticula*, *Navicula cacellata*, *Nannochloropsis salina* 총 3종의 추출물에서 광 발광 반응이 나타났다. 광 발광 반응을 보인 물질의 특성을 알아내기 위해 GC-MS로 분석하였으며, 그 결과 3종의 추출물이 imidazole, purine 및 quinoline기를 가진다는 것을 확인하였고, 이 계열의 물질들이 광 발광에 영향을 주는 것으로 판단된다.

주요어: **조류**, **추출**, GC-MS, **발광물질**

ABSTRACT

In order to discover materials that can be used for OLED, extractions of marine microalgae was screened for photoluminescence(PL) properties and analyzed using gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). The extractions of *Nitzschia denticula*, *Navicula cancellat*a and *Nannochloropsis salina* showed PL spectroscopy among fourteen marine microalgae species. The selected three fractions from three microalgae were analyzed by GC-MS. According to the results, it was found that the identified organic light-emitting materials can be subdivided into three functional groups based on imidazole, purine and quinoline. These chemicals are considered to have a strong relationship with PL spectroscopy for OLED materials.

KEY WORDS: ALGAE, EXTRACTION, GC-MS, LUMINOUS MATERIALS

1 접수 2015년 6월 5일, 수정 (1차: 2015년 7월 7일), 게재확정 2015년 7월 8일
Received 5 June 2015; Revised (1st: 7 July 2015); Accepted 8 July 2015
2 순천향대학교 생명시스템학과 Dept. of Life Science and Biotechnology, Soonchunhyang Univ., Asan 31538, Korea (thinkdi@gmail.com)
3 해양경비안전본부 Korea Coast Guard, Cheonan 330-860, Korea(leechungwol@hanmail.net)
4 순천향대학교 전자물리학과 Dept. of Physics, Soonchunhyang Univ., Asan 31538, Korea(hbchae@sch.ac.kr)
a 이 논문은 한국연구재단 해양극지기초원천기술개발사업 2010-0020711과 순천향대학교의 지원에 의하여 연구되었음.
* 교신저자 Corresponding author: Tel: +82-41-530-1284, Fax: +82-41-530-1256, E-mail: hwshin@sch.ac.kr

서 론

유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diodes, OLED)는 저분자 화합물을 기초로 하고 있으며 차세대 평판 디스플레이로 각광받고 있는데 이는 낮은 전압으로도 구동이 가능하고, 생산비용이 저렴하며, 빠른 응답속도 등의 장점을 가지기 때문이다(Jung *et al*., 2002). OLED는 양극과 음극 두 개의 전극 사이에 전압을 인가하여 전류를 통하게 하고, 이의 조절을 통하여 원하는 시간과 밝기를 얻는 방식이다(Kim and Kim, 2002). 크게 정공수송층, 전자수송층 및 발광층으로 구성되며, 정공수송층은 정공의 주입과 이동을 원활하게 해주며, 전자수송층은 전자의 주입과 이동을 원활하게 해주는 역할을 하며 발광층은 전자와 정공의 재결합이 이루어져 실제 빛을 형성하게 한다(Jung *et al*., 2002).

이러한 OLED 소자로 주로 사용되는 발광물질에는 저분자로는 Alq3, 4,4-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD), poly(p-phenylenevinylene)(PPV)가 있다. Alq3는 전자의 이동도가 높으며 주로 녹색과 적색 소자의 발광층으로 사용된다(Hamada *et al*., 1999; Tang *et al*., 1989). α -NPD는 정공수송층이나 청색 소자 발광에 주 물질로 사용되며, 10-3-10-4㎠/Vs의 운송성을 가지는 것으로 보고되었다(van Mensfoort *et al*., 2010). PPV는 공액 구조를 가진 고분자로, 발광 효율 및 열에 대한 안정성의 뛰어나며 이에 alkyl사슬을 포함시켜 공액길이 조절 및 장파장 이동을 유도할 수 있다(Burroughes *et al*., 1990; Yang and Karasz, 1993).

OLED 소자 개발을 위한 최근 연구에서는 인광재료를 사용하여 양자효율을 높이거나 전자수송층과 음극사이에 1㎚ 이하의 매우 얇은 레이저 유도 형광(laser-induced fluorescence)을 도핑하여 전자주입 향상 및 구동전압을 줄이는 효과를 보였고 대면적 및 구조, 공정의 단순화를 위해 고분자 재료를 사용하는 등의 많은 연구들이 진행되고 있다(Jung and Moon, 2013).

또한 OLED는 대기 중의 산소나 수분과 민감하게 반응하여 흑점을 유발하여, 소자의 수명을 단축시킨다(Lin *et al*., 2001). 대부분 합성소재 이기 때문에 환경적인 문제와 고가의 생산 비용 등이 문제되고 있어, 최근에는 생물소재인 cytochrome c, myoglobin, hemin, chlorophyll a, DNA 등을 이용한 새로운 연구가 진행되고 있다(Tajima *et al*., 2006).

생물소재 중에서도 해양 미세조류는 성장이 빠르고 배양이 용이하며, 대기의 이산화탄소를 고정하여 대기 중 고농도의 이산화탄소를 저감할 수 있어 차세대 바이오 원료로서 각광받고 있으며, 그 중 일부는 이미 화장품, 식품, 원료제, 의약품, 기타 고부가가치 생산물의 생산에 이용되고 있다(Choi *et al*., 2015; Shin *et al*., 2011).

따라서, 본 연구는 국내연안에서 주로 서식하는 해양 미세조류 유래의 유기발광물질을 탐색하기 위해 해양 미세조류를 배양하고 정제 및 분리하여 광 발광 활성이 있는 분획을 GC-MS 통해 분석하였다.

연구방법

1. 미세조류 배양

국내연안에서 주로 발견되는 미세조류 14종을 선정하여 한국해양미세조류은행(Korea Marine Microalgae Cultrue

Table 1. List of marine microalgae for extraction

Phylum	Class	Order	Family	Genus	Species
Bacillario phyta	Bacillariophyceae	Bacillariales	Bacillariaceae	*Cylindrotheca*	*closterium*
				Nitzschia	*pungens*
					denticula
		Naviculales	Naviculaceae	*Navicula*	*cancellata*
		Naviculales	Phaeodactylaceae	*Phaeodactylum*	*tricornutum*
Heterokon tophyta	Eustigmatophyceae	Eustigmatales	Monodopsidaceae	*Nannochloropsis*	*salina*
Haptophyta	Prymnesiophyceae	Isochrysidales	Isochrysidaceae	*Isochrysis*	*galbana*
Rhodophyco phyta	Porphyridiophyceae	Porphyridiales	Porphyridiaceae	*Porphyridium*	*cruentum*
Chlorophyco phyta	Trebouxiophyceae	Chlorellales	Chlorellaceae	*Chlorella*	*vulgaris*
	Chlorophyceae	Chlorococcales	Radiococcaceae	*Gloeocystis*	*gigas*
			Coccomyxaceae	*Nannochloris*	*oculata*
		Tetrasporales	Palmellaceae	*Sphaerocystis*	*schroeteri*
		Volvocales	Dunaliellaceae	*Dunaliella*	*tertiolecta*
			Chlamydomonadaceae	*Tetraselmis*	*suecica*

Center, KMMCC)에서 분양받아 사용하였다(Table 1). 미세조류 배양조건은 광량은 40μ mol m^{-2} s^{-1}, 온도는 25℃로 설정하였고 F/2배지를 사용하여 3일간 배양하였다. 배양된 미세조류는 원심분리(2,500rpm, 15분)하여 배지와 미세조류를 분리하였으며, 증류수로 3회 세척 후 90℃에서 완전 건조하여 추출에 사용하였다.

2. 물질 정제 및 분리

완전 건조된 미세조류 1g을 메탄올 100㎖에 24시간 동안 25℃에서 추출하였다. 추출용매는 톨루엔과 에틸아세테이트로 선정하였고, 용매의 비율은 thin-layer chromatography (TLC)를 이용하여 톨루엔 : 에틸아세테이트 (7:3) 비율로 결정하였다. 고정상으로 실리카겔을 톨루엔 : 에틸아세테이트(7:3) 비율로 컬럼(pyrex glass 24/40, 70g)에 충진 한 후 순차적으로 20㎖씩 용출 분리 하였다.

3. 광 발광 분석

미세조류 14종에서 분리한 분획을 석영재질의 큐벳에 담고 자외선(60W, 365㎚)을 조사하여 광 발광 반응을 확인하였다. 이를 분광방사휘도계(CS-1000, minolta, Japan)를 이용하여 발광스펙트럼, 색좌표를 분석하였다.

4. GC-MS 분석

미세조류 추출물 중 광 발광 반응이 나타난 분획의 물질을 분석하기 위해 Gas Chromatography-mass spectrometry (GC-MS, Headspace, Agilent, Germany)로 분석하였다. Rtx-5MS (30m×0.25㎜×0.25㎛) 컬럼을 사용하였으며, 250℃까지 승온하여 추출물 1㎕를 주입한 후 50㎖/min에서 100℃ 2분, 200℃ 5분 , 235℃ 10분에서 유지 분석된 피크 spectrum을 얻었다. 분석된 피크는 National Institute of Standards and Technology(USA)에서 제공하는 library를 통하여 물질 특성 및 분자량을 비교분석하였다.

결 과

1. 광 발광 분석 결과

미세조류 14종 중 *Nitzschia denticula*, *Navicula cancellata*, *Nannochloropsis salina*에서 광 발광 반응이 나타났으며, 이 3종의 추출물 모두 푸른색 계열의 광 발광 반응이 나타났다. *N. denticula*분획 추출물 중 47번 샘플은 짙은 청색의 광 발광 반응이 나타났으며, 400㎚ 대역에서 가장 높은 값이 측정되었고 400-470㎚에서 발광하는 것을 확인할 수 있었다(Figure 1). *N. cancellata*의 31번 분획 추출물도 400-480 ㎚ 대역에서 발광하였다(Figure 2). *N. salina*의 103번 분획 추출물은 가장 뚜렷한 스펙트럼을 보였다. 주 발광 물질은 400-500㎚에서 발광이 일어나는 것으로 확인되었다(Figure 3).

2. GC-MS 분석 결과

광 발광 반응이 나타난 분획 3개를 GC-MS로 분석한 결과, 총 22가지 물질이 나타났다. *N. denticula* 유래의 물질은 총7가지로, 이중 N-(3-fluorobenzyl)-7H-purin-6-amine은 분자량 243, 분자식 $C_{12}H_{10}FN_5$, 끓는점은 523.8℃, 인화점은 270.6℃, 밀도가 1.466g/㎤인 벤젠고리를 가진 화합물이다(Table 2).

N. cancellata 유래의 물질은 총5가지가 분석되었으며,

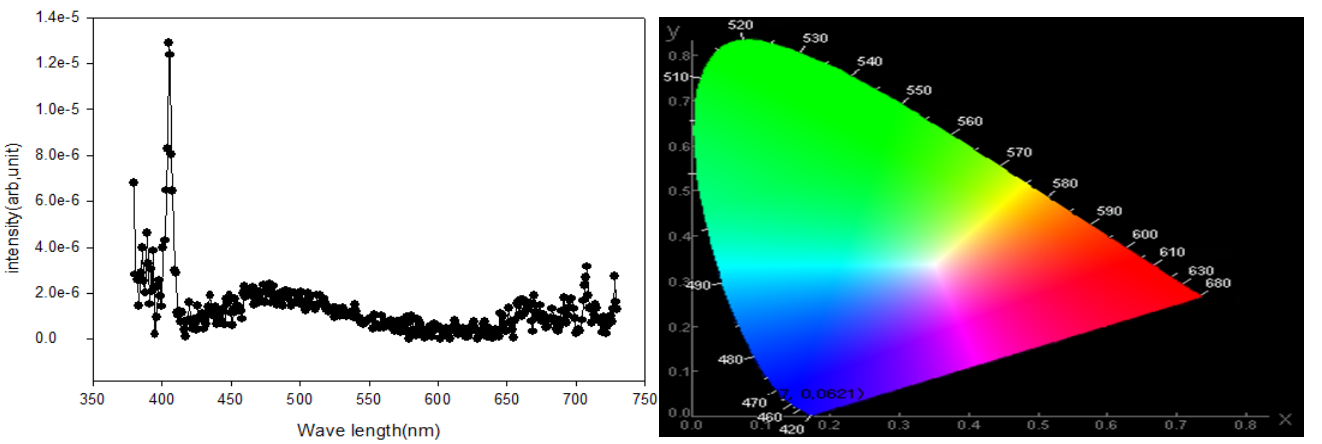

Figure 1. Photoluminescence spectra and chromaticity(0.027, 0.062) of forty seventh fraction extracted from marine microalgae, *Nitzschia denticula*

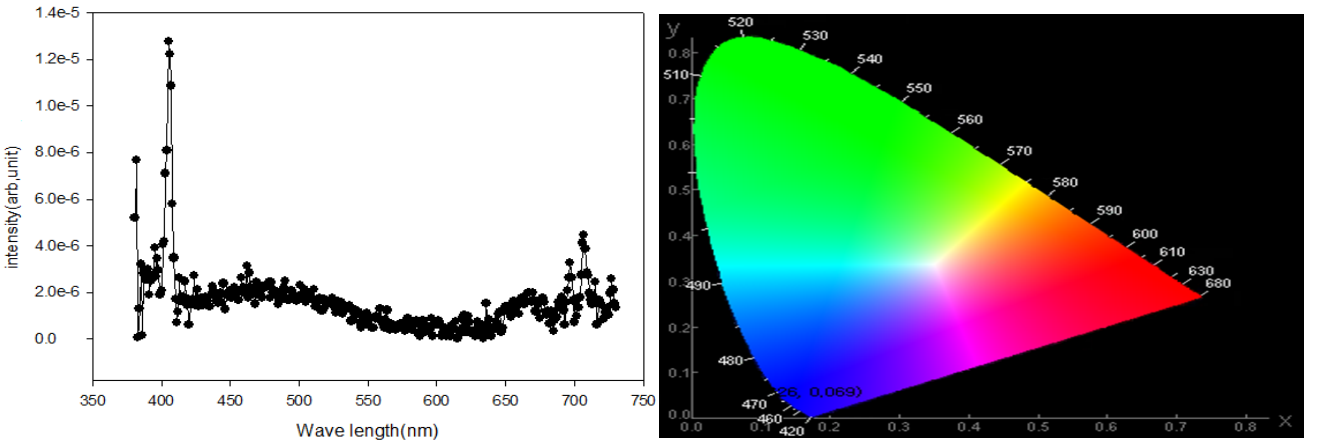

Figure 2. Photoluminescence spectra and Chromaticity(0.026, 0.069) of thirty first fraction extracted from marine microalgae, *Navicula cancellata*

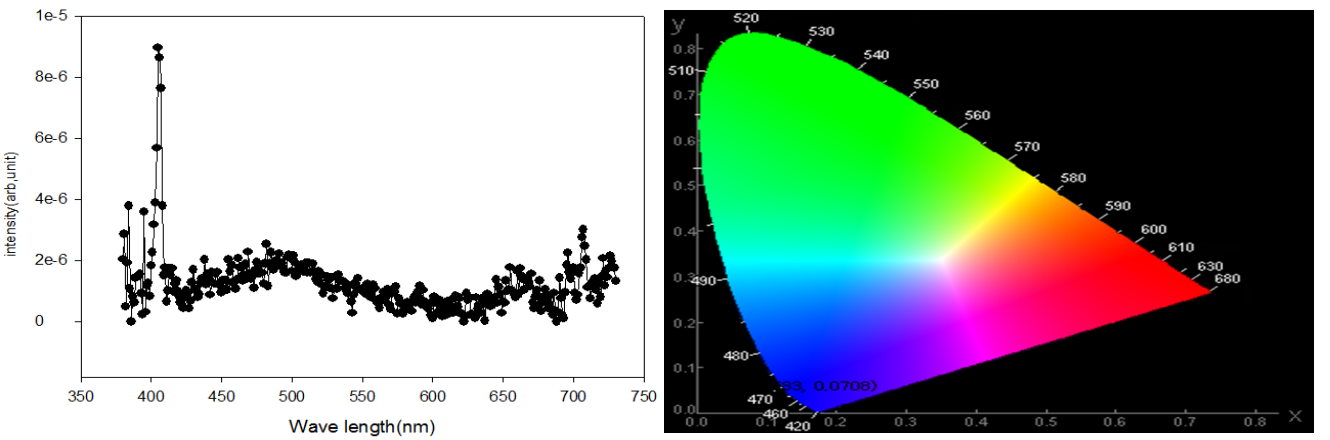

Figure 3. Photoluminescence spectra and Chromaticity(0.083, 0.071) of one hundred third fraction extracted from marine microalgae, *Nannochloropsis salina*

4-Phenyl-3,4-dihydroisoquinoline은 분자량 207, 분자식이 $C_{15}H_{13}N$인 물질이며, 밀도 1.07g/㎤, 끓는점 326.5℃, 인화점이 143.4℃이다. 두 물질 모두 벤젠고리를 가지는 화합물이다(Table 2).

N. salina 유래의 물질은 총10가지가 나타났으며, 이중 2,5-Dihydro-2,3-diphenyl-1H-Imidazole만 두 개의 벤젠고리를 가지는 화합물이다(Table 2).

고 찰

최근 인류의 환경문제에 대한 관심이 증가하면서 친환경적 신소재에 대한 수요가 증가하고 있으며, 친환경적 소재는 유해물질 발생이 일어나지 않고 부존자원의 고부가가치화를 이룰 수 있다(Shin, 2011). 그 중 해양 미세조류는 화장품, 의약품, 식품 등 다양한 분야에서 활용되고 있으며, 특히 최근에는 기존의 바이오에너지 자원들을 대체할 수 있는 새로운 자원으로서의 연구가 진행되고 있다(Shin *et al*., 2011; Yun *et al*., 2012). 이는 미세조류의 배양이 작물생산에 적합하지 않은 고 염도 및 알칼리의 극한 환경에서도 가능하며, 대량배양을 통해 고부가가치의 산업이 가능하기 때문이다(Oh *et al*., 2003). 이러한 점에서 본 연구에서는 해양 미세조류를 새로운 분야에 적용하고자, 유기발광소자로서의 적용가능성을 탐색·연구를 진행하였다. 산업화를 위해서는 재료의 확보가 용이해야 한다는 점에서 본 연구에서는 국내연안에서 주로 발견되는 해양 미세조류 14종을 선정하여 추출하였으며, *N. salina*, *N. denticula*, *N. cancellata* 총3종의 분획 추출물에서 광 발광 반응을 확인하였다. *N. denticula*는 400-470㎚, *N. cancellata*는 400-480㎚, *N. salina*는 400-500㎚ 범위에서 피크가 관찰되었다. 광 발광은 비 파괴분광법으로 쓰이며, 소량의 물질을 사용하기 때

Table 2. List of substances extracted from marine microalgae analyzing by GC-MS

종	물질 명	분자량	분자식	CAS No.
N. denticula	Octadecamethylcyclononasiloxane	666	$C_{18}H_{54}O_9Si_9$	556-71-8
	5,6,8,9-Tetrametoxy-2-Methylpepero(3,4)	355	$C_{21}H_{25}NO_4$	74199-94-3
	Pentasiloxane, dodecamthyl	384	$C_{12}H_{36}O_4Si_5$	141-63-9
	Hexasiloxane, tetradecamethyl	458	$C_{14}H_{42}O_5Si_6$	107-52-8
	N-(3-fluorobenzyl)-7H-purin-6-amine	243	$C_{12}H_{10}FN_5$	67023-51-2
	Tetracosamethylcyclododecasiloxane	888	$C_{24}H_{72}O_{12}Si_1$	181919-94-3
	Tricontamethylcyclopentadecasiloxane	1110	$C_{30}H_{90}O_{15}Si_1$	23523-14-0
N. cancellata	4-Phenyl-3,4-dihydroisoquinoline	207	$C_{15}H_{13}N$	52250-50-7
	heprasiloxane,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13	504	$C_{14}H_{44}O_6Si_7$	19095-23-9
	9,12-Octadecadienoic acid	498	$C_{27}H_{54}O_4Si_2$	54284-45-6
	pyrrolo[2,3-b]dibenzofuran	207	$C_{14}H_9NO$	998201-57-1
	Carbobonic acid	207	$C_{12}H_{17}NO_2$	998201-33-6
N. salina	Hexadecamethylcyclooctasiloxane	592	$C_{16}H_{48}O_8Si_8$	556-68-3
	Hexasiloxane, tetradecamethyl	458	$C_{14}H_{42}O_5Si_6$	107-52-8
	Tetracosamethylcyclododecasiloxane	888	$C_{24}H_{72}O_{12}Si_1$	181919-94-3
	Pentasiloxane, dodecamthyl	384	$C_{12}H_{36}O_4Si_5$	141-63-9
	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexa methl-3,5	576	$C_{18}H_{52}O_7Si_7$	71579-69-6
	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,9	578	$C_{16}H_{50}O_7Si_8$	19095-24-0
	Benzeneacetic acid, alpha	472	$C_{20}H_{40}O_5Si_4$	37148-65-5
	3-Butoxy-1,1,1,7,7,7 hexamethyl-3,5,5	590	$C_{19}H_{54}O_7Si_7$	72439-84-0
	Heptasiloxane, hexadecamethyl	532	$C_{16}H_{48}O_6Si_7$	541-01-5
	2,5-Dihydro-2,3-diphenyl-1H-Imidazole	222	$C_{21}H_{25}NO_5$	55955-50-5

문에 주로 소수 운반자 특성 분석에 사용된다고 한다. 또한, 불순물 및 결함에 대한 분석 연구에도 용이한 것으로 보고되었다(Baek, 2014). *N. salina*의 광 발광물질은 Li *et al.* (2009)에서 imdazole계가 있는 물질인 1-(4-fluorobenzyl) -2-(4-fluorophenyl)-1H-benzo[d]imidazole의 광 발광이, 483㎚와 474㎚ 파장에서 가장 높은 것으로 보아 2,5-Dihydro-2,3-diphenyl-1H-Imi dazole가 광 발광에 영향을 주는 것으로 사료 된다. *N. cancellata* 는 quinoline계인 1,2,2'-(1,4-phenylenedivinylene)bis-8-quinoline과 2,2'-(1,4-phenylenedivinylene)bis-8-methoxyquinoline,2,2'-(1,4-phenylenedivinylene)bis-8-acetoxyquinoline 세물질의 광 발광 각각 435, 443, 439㎚ 파장에서 paek가 보고되어, 추출된 4-Phenyl-3,4-dihydroisoquinoline가 광 발광에 영향을 주는 것으로 사료된다(Liang *et al*., 2003). *N. denticula*의 광 발광은 Vabre *et al.*(2014)의 연구에서 (E)-9-benzyl-N-(2-methoxyethyl)-8-(4-(trifluoromet hyl)styryl)-9H-purin-6-amine의 광 발광을 분석하였으며, purin기가 포함되어 454㎚에서 강한 peak이므로, N-(3-fluorobenz yl)-7H-purin-6-amine가 광 발광에 영향을 주는 것으로 사료된다. 이 결과들에 따르면, OLED 소자는 광 발광 분석 결과 최소 435㎚, 최대 474㎚에서 peak가 확인되며, 본 연구에서는 400-500㎚에서 peak가 나타났다. 또한 imidazole, purin, quinoline이 포함된 물질은 광 발광에 영향을 주는 것으로 판단된다. 본 연구 결과를 통해 해양 미세조류와 같은 살아있는 생물 유래의 물질이 특정 조건에 의해 광 발광하는 원리를 이용하여 OLED 소재 분야와 조명 분야 등에 활용이 가능하며, 생물 소재이므로 재생가능한 친환경 소재가 될 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 향후 관련 산업분야의 가능성을 위한 추가 연구가 필요하고, 해양 생물 유래의 OLED소자 개발을 위한 연구의 기초자료로 제공되어 해양의 신 분야 적용을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 해양극지기초원천기술개발사업 2010-0020711과 순천향대학교의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

Burroughes, J.H., D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns and A.B. Holmes(1990)

Light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature. 347(6293): 539-541.

Baek, D.H. (2014) Properties of silicon for photoluminescence. Appl. Sci. Converg. Technol. 23(3): 113-127.

Choi, K.S., C.J. Ryu, D.J. Park, S.C. Oh and H. Kwak(2015) Lipid extraction *Nannochloropsis* sp. microalgae for biodiesel production using supercritical carbon dioxide. Korean Chem. Eng. Res. 53(2): 205-210.

Hamada, Y., H. Kanno, T. Tsufioka, H. Takahashi and T. Usuki(1999) Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant. Appl. Phys. Lett. 75(12): 1682-1684.

Jung, J.H. and D.G. Moon(2013) Emission characteristics of polymer blue organic light emitting devies on the plastic substrates. J. KIEEME. 26(9): 682-685. Surface treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting diodes

Jung, S., N.G. Park, M.Y. Kwak, B.O. Kim, K.H. Choi, Y.J. Cho, Y.K. Kim and Y.S. Kim(2002) Surface treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting diodes. Opt. Mater. 21(1): 235-241.

Kim, J.H. and S.Y. Kim(2007) Functional verification method of OLED driver IC using PLI. The Magazine of the IEEK. 44(6): 83-88.(in Korean with English abstract)

Li, C. , G. Zhang, H.H. Shih, X. Jiang, P. Sun. Y. Pan and C.H. Cheng(2009) High-effcient phosphorescent iridium(Ⅲ) complexes with benzimidazole ligand for organic light-emitting diodes: synthesis, electrochemistry and electroluminescent properties. J. Organomet. Chem. 694: 2415-2420.

Liang, F., J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma X. Jing and F. Wang(2003) Synthesis, characterization, photoluminescent and electroluminescent properties of new conjugated 2,2'-(arylenedivinylene)bis-8-su bstituted quinolines. J. Mater. Chem. 13(6): 1392-1399.

Lin, K.K., S.J. Chua and S.F. Lim(2001) Influence of electrical stress voltage on cathode degradation of organic light-emitting devices. J. Appl. Phys. 90(2): 976-979.

Oh, H.M., A.R. Choi and T.I. Mheen(2003) High-value materials from microalgae. Kor J. Microbiol. Biotechnol. 31(2):95-102. (in Korean with English abstract)

Shin, E.M.(2011) Technology of electrical barrier material. Elastomers Compos. 46(1):22-28.(in Korean with English abstract)

Shin, H.J., J.H. Park, W.K. Jung, H. Cho and S.W. Kim(2011) Development of biorefinery process using microalgae. J. KSPE. 22(10): 7-16.

Tajima, H., K. Shimatani, T. Komino, M. Matsuda, S. Ikeda, Y. Ando and H. Akiyama(2006) A voltage-induced transition of hemin in BIODE(biomolecular light-emitting diode). Bull. Chem. Soc. Jpn. 79(4): 549-554.

Tang, C.W., S.A. VanSlyke and C.H. Chen(1989) Electroluminescence of doped organic thin films. Appl. Phys. 65(9): 3610-3616.

Vabre, R., M. Legraverend and S. Piguel(2014) Synthesis and evaluation of spectroscopic properties of newly synthesized push-pull 6-amino-8-styryl purines. DYES PIGMENTS. 105: 145-151.

van Mensfoort, S.L.M., V. Shabro, R.J. de Vries, R.A.J. Janssen and R. Coehoorm(2010) Hole transport in the organic small molecule material α-NPD: evidence for the presence of correlated disorder. J. Appl. Phys. 107(11): 113710.

Yang, Z., I. Sokolik and F.E. Karasz(1993) A soluble blue-emitting polymer. Macromolecules. 26(5): 1188-1190.

Yun, Y.M., K.W. Jung, D.H. Kim, Y.K. Oh and H.S. Shin(2012) Optimization of bio-H_2 production from acid pretreated microalgal biomass. J. KORRA. 20(1):78-86.(in Korean with English abstract)