



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0010509
(43) 공개일자 2014년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/65 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0076208

(22) 출원일자 2012년07월12일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 북악산로 918 (돈암동

(72) 발명자

이철의

서울특별시 종로구 평창11길 28, 을동 201호(평창동, 아름마을)

이규원

서울특별시 성북구 인촌로17가길 64 래미안 안암APT 111-703 (안암동1가, 래미안안암아파트)

조현진

서울특별시 종로구 창신6다길 20, 2층 (창신동)

(74) 대리인

송경근, 박보경

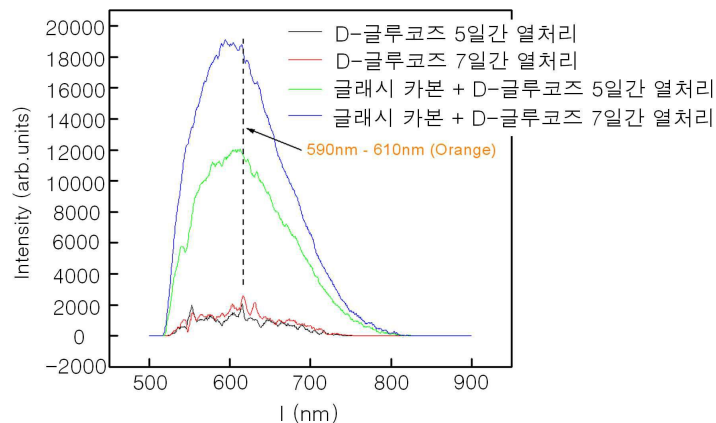
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 탄소 발광체 및 그 제조 방법

(57) 요약

용매열 방법에 의한 탄소 발광체 및 탄소 발광체의 제조 방법이 개시된다. 탄소 발광체는 글래시 카본 분말과 글루코즈, 그리고 용매를 넣은 반응기를 열처리하여 용매열(solvothermal) 방법으로 제조된다. 본 발명에 따르면, 용매열 방법을 이용하여 탄소 발광체를 상대적 저온과 저압에서 제조할 수 있으며 용매열 처리 기간에 따라 탄소 발광체의 특징을 조절할 수 있다.

대표도 - 도8



특허청구의 범위

청구항 1

글래시 카본 분말, 글루코즈 및 용매를 넣은 반응기를 열처리하여 용매열 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 탄소 발광체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는 탄소 발광체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열처리는 180℃에서 7 일동안 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소 발광체.

청구항 4

반응기에 글래시 카본 분말, 글루코즈 및 용매를 넣는 단계; 및

상기 반응기를 열처리하는 단계를 포함하는 탄소 발광체의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는 탄소 발광체의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 열처리는 180℃에서 7 일동안 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소 발광체의 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 글래시 카본 분말과 글루코즈는 분자량비로 1 : 1이 되게 혼합하는 것을 특징으로 하는 탄소 발광체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소 기반의 발광체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 비교적 간단하게 저온과 저압에서 제조할 수 있는 탄소 발광체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소는 유기 물질이나 생체 물질의 근간을 이루는 가장 기본적인 원소이며 인류 역사 발전과 현대 과학기술 발전에서 중대한 역할을 발휘해오고 있다. 고체탄소의 존재 형태로는 다이아몬드와 흑연(graphite)이 대표적이었으나 풀러렌(fullerene, C60) 발견 이후 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT), 그래핀 등과 같은 탄소 물질에 대한 연구도 활발하다. 기존에는 탄소 물질이 가진 기계적, 전기적 특성을 이용한 연구 위주로 진행이 되어 왔으나 최근에는 발광 재료로서의 탄소 물질에 대한 연구도 이슈가 되고 있다.

[0003] 풀러렌은 분자 골격 전체에 퍼져있는 공액(conjugated) π 전자계가 빛과 상호 작용함에 따라 광 흡수, 발광, 광전도성, 광기전력 효과, 비선형 광학효과 등 다양한 광전자 기능이 기대되고 있다. 그러나 풀러렌 자체의 발

광은 보통 매우 미약하기 때문에 더 많은 연구가 필요하다.

- [0004] IBM의 연구원들은 기존의 발광 다이오드보다 1000배나 밝은 탄소나노튜브의 미세 광원을 발견했다(Science 18 November 2005: Vol. 310. no. 5751, pp. 1171~1174). 일반적으로 전자 소자와 광 소자에 사용되기 위해서는 반도체 재료의 p-형과 n-형이 이용되지만, 탄소나노튜브를 이용한 것은 기존의 연구된 것보다 훨씬 더 잘 전류를 이동시키는 것으로 밝혀졌다.
- [0005] 2004년, S. J. Henley 등은 PLA(pulsed laser ablation) 방법으로 증착한 비정질 탄소(amorphous carbon) 박막의 상온에서의 포토루미네선스(photoluminescence, PL)를 연구하여 보고하였다(Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 25, (2004) 6236-6238). 또 S. I. Drapak 등은 벌꿀의 일종인 프로폴리스(propolis)를 알코올과 혼합하여 PL 신호를 측정하여 보고하였다(Technical Physics, 2007, Vol. 52, No. 8, pp 1036-1039).
- [0006] 기존에 반도체를 이용한 발광에 비하여 탄소를 이용한 발광은 더욱 안정적이고 기능화와 산업화를 실현하는 데 용이하며 독성이 없고 개발하기가 간단하고 저렴하다. 따라서, 향후 탄소 발광체, 광전자 장치, 녹색 및 환경 친화 산업, 바이오 의학 등 분야에서 새로운 발전 가능성을 제공해 줄 것으로 전망된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 탄소 기반의 새로운 발광체를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 탄소 기반의 새로운 발광체 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기의 기술적 과제를 달성하기 위한, 본 발명에 따른 탄소 발광체는, 글래시 카본 분말, 글루코즈 및 용매의 혼합 용액을 열처리하여 용매열(solvolothermal) 방법으로 제조된다.
- [0010] 상기의 기술적 과제를 달성하기 위한, 본 발명에 따른 탄소 발광체의 제조 방법은, 글래시 카본 분말, 글루코즈 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 열처리하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따르면, 글래시 카본 분말과 글루코즈로부터 탄소 발광체를 제조할 수 있다. 글래시 카본과 글루코즈 각각은 발광하지 않지만 본 발명에 따른 용매열 방법으로 비교적 간단하게 저온과 저압에서 탄소 발광체로 제조할 수 있으며 처리 기간에 따라 탄소 발광체의 특징을 조절할 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따르면, 비교적 간단한 용매열 방법에 의해 탄소 발광체를 얻을 수 있다. 따라서, 탄소 발광체의 제조 공정이 단순화되고 원가 절감이 가능해지며 대량 생산에 보다 유리하다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1과 도 2는 글래시 카본(glassy carbon)의 구조를 보여주는 도면들이다.
- 도 3은 D-글루코즈(D-glucose)의 구조를 보여주는 그림이다.
- 도 4는 글래시 카본의 모폴로지(morphology)를 나타내는 SEM 이미지이다.
- 도 5는 D-글루코즈의 모폴리지를 나타내는 SEM 이미지이다.
- 도 6은 원료 상태의 글래시 카본 0.5g 버진 샘플과 에탄올을 이용해 7일간 수열처리한 샘플의 PL 신호를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 원료 상태의 D-글루코즈 0.5g 버진 샘플과 에탄올을 이용해 7일간 수열처리한 샘플의 PL 신호를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 D-글루코즈 0.466g과 글래시 카본 0.334g, 에탄올 20 ml를 섞어서 180 °C에서 5일과 7일 동안 수열처리한 샘플의 PL 신호를 나타낸 것이다.
- 도 9는 도 8에서 측정한 샘플의 실제 발광장면을 촬영한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 용매열 방법에 의한 탄소 발광체 및 그 제조 방법의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0015] 본 발명에 따른 탄소 발광체를 제조하기 위해서는, 먼저 글래시 카본 분말과 글루코즈, 그리고 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조한 후, 이 혼합 용액을 열처리한다.
- [0016] 글래시 카본은 페놀이나 퓨란과 같은 열경화성 수지를 불활성 분위기에서 열처리할 때 얻어지는 탄소 재료이다. 도 1과 도 2는 글래시 카본의 구조를 보여주는 선행문헌의 도면들이다. 도 1은 1971, Nature, 231, 175에서 발췌한 것으로, La는 흑연 c 축에 수직인 흑연성 도메인의 길이이고 Lc는 흑연 c 축에 평행인 흑연성 도메인의 길이이다. 도 2는 Journal of Non-crystalline Solid 354 (2008) 2136에서 발췌한 것으로, 도 2의 (a)는 글래시 카본의 저온에서의 모델이고, (b)는 글래시 카본의 고온에서의 모델이다.
- [0017] 도 1과 도 2에서 보는 바와 같이, 글래시 카본은 흑연 나노리본(nanoribbon)으로 둘러싸여 있다. 이 때문에 글래시 카본은 흑연과 유사한 특성을 가질 것으로 추정되어 왔다. 그러나 최근에는 글래시 카본의 결정 구조가 풀러렌과 같다고 보는 연구 결과도 나오고 있다. 따라서, 특정한 형태의 결정 구조로 단정지어 말하기는 어렵다고 할 수 있다.
- [0018] 글래시 카본은 열전도성이나 전기전도성이 일반 세라믹 제품에 비해 매우 우수하고 흑연에 비해 고탄성이라는 점과 그 외의 기계적 특성 등은 유리와 유사하다는 점 등 일반 탄소 재료뿐만 아니라 세라믹 재료와도 다른 매우 특이한 특성을 갖는 재료이다. 이러한 특이한 성질로 인하여 글래시 카본은 반도체 제조용으로부터 금속공업용 도가니, 집전기용 재료, 생체 재료 등에 이르기까지 그 사용 범위가 매우 광범위하다. 그러나, 선행문헌들에서는 글래시 카본의 발광 특성을 본 것이 없다.
- [0019] 본 발명에 따른 제조 방법에서, 글래시 카본 분말은 상업적으로 판매하는 것을 구입하여 준비할 수 있다. 글루코즈는 단당류의 한 종류로써, 결합 구조에 따라 여러 종류로 나뉜다. 도 3은 D-글루코즈의 구조를 보여주는 그림이다. D-글루코즈는 포도당이라고도 불리며 $C_6H_{12}O_6$ 의 분자식을 가진다. 실험예에서는 글루코즈 중에서도 이 D-글루코즈를 사용하였다.
- [0020] 용매는 글래시 카본을 분산시킬 수 있으면서 가열에 의한 열에너지를 글래시 카본에 효과적으로 전달하는 적절한 것을 선택하도록 한다. 바람직하게, 상기 용매는 에탄올이다.
- [0021] 글래시 카본 분말과 글루코즈, 그리고 용매의 혼합비는 적절히 조절될 수 있으며, 예컨대 용매가 에탄올인 경우 글래시 카본 분말과 글루코즈의 총중량 0.5g에 대하여 에탄올 20 ml 비율로 할 수 있다. 이러한 혼합비에서 혼합 용액은 점성을 유동성의 액체이다.
- [0022] 글래시 카본 분말, 글루코즈 및 용매를 혼합하여 제조한 혼합 용액은 일반적인 반응기 안에 담겨 열처리될 수 있다. 이 때 이용되는 반응기는 진공기밀의 테플론 용기와 같은 압력 용기일 수도 있으나 고압 조건이 필요하지 않으므로 압력 용기가 아닌 일반적인 용기여도 된다. 예를 들어, 도가니에 뚜껑을 덮은 간단한 용기를 이용하여도 된다.
- [0023] 혼합 용액의 가열은 예를 들어 30 ~ 300 °C와 같이 비교적 저온으로 할 수 있으며, 용매가 에탄올인 경우 바람직하게 180 °C로 가열한다. 30 ~ 300 °C 온도 조건에서, 압력 용기를 사용하지 않은 경우 반응기 안의 압력은 수 MPa 정도가 되며, 별도의 가압 과정이 필요 없고, 상대적으로 저압 조건이 된다. 열처리후에는 분말 상태의 탄소 발광체를 얻을 수 있다.
- [0024] 가열 온도가 30 °C보다 낮으면 발광 특성을 보이도록 글래시 카본의 분자 구조가 변화되는 시간이 길어져 대량 생산에 문제점이 있고, 온도가 300 °C보다 높으면 시간은 짧아지나 압력 용기 등이 필요하기 때문에 이 또한 대량 생산에 바람직하지 못하다. 열처리는 1일 이상 수행될 수 있다. 반응 시간이 너무 짧으면 충분한 강도의 발광을 얻기 힘들고 너무 길면 공정의 효율상 불리하다. 필요에 따라 혼합 용액을 교반할 수도 있는데 반응 과정 중 일부 구간(반응 초기)에서만 선택적으로 교반할 수도 있다.
- [0025] 글래시 카본과 글루코즈 각각은 발광하지 않지만 본 발명에 따른 용매열 방법으로 비교적 간단하게 저온과 저압에서 탄소 발광체로 제조할 수 있으며 처리 시간에 따라 탄소 발광체의 특징을 조절할 수 있다.

[0026] <실험예>

[0027] 상업적으로 판매하는 글래시 카본 분말을 구입한 다음, 글래시 카본 분말과 D-글루코즈 총중량 0.5g에 에탄올 20 ml를 섞어 직경 7 cm, 두께 1 cm의 셀에 넣어, 180 ℃의 온도에서 시간을 달리하여 용매열 처리를 하였다.

[0028] 도 4는 글래시 카본(Sigma Aldrich)의 모폴러지를 나타내는 SEM 이미지이다. 도 4의 (a)는 저배율 사진이고, (b)는 고배율 사진이다. 글래시 카본 분말들은 동그란 알갱이 모양을 띠고 있다.

[0029] 도 5는 D-글루코즈(Sigma Aldrich)의 모폴러지를 나타내는 SEM 이미지이다.

[0030] 표 1은 글래시 카본 분말, D-글루코즈 질량 및 용매열 처리 시간에 따른 발광 측정 결과를 정리한 표이다. 비교를 위하여, 혼합물이 아닌 개개의 물질만을 수열처리한 경우도 실험하였다.

표 1

	Virgin	1 Day	3 Day	5 Day	7 Day
D-Glucose (0.466g) + Glassy carbon (0.034g) + Ethanol (20ml)	×	×	×	○	○
D-Glucose (0.25g) + Glassy carbon (0.25g) + Ethanol (20ml)	×	×	×	×	×
D-Glucose (0.034g) + Glassy carbon (0.466g) + Ethanol (20ml)	×	×	×	×	×
D-Glucose (0.5g) + Ethanol (20ml)	×	×	×	△	△
Glassy carbon (0.5g) + Ethanol (20ml)	×	×	×	×	×

[0031]

[0032] 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시를 위한 실험은 글래시 카본 분말과 D-글루코즈 총중량 0.5g에 대해 에탄올 20 ml를 혼합하여 진행하였다. 두 물질 중에서 D-글루코즈의 비율을 높게 하였을 때(D-글루코즈 0.466g에 글래시 카본 0.034g을 혼합한 경우) 5일, 7일 처리한 시료에서 PL 신호가 뚜렷하게 관측되었다. D-글루코즈의 분자량은 180이고 글래시 카본의 분자량은 12이므로 이 경우는 분자량비로 D-글루코즈 : 글래시 카본이 1 : 1이 된다. 최대의 발광 세기를 얻을 수 있는 최적 조건은 글래시 카본 0.034g, D-글루코즈 0.466g과 에탄올 20 ml를 섞어서 180 ℃에서 7 일동안 용매열 처리를 하였을 때이다.

[0033] 비교를 위하여, 혼합물이 아닌 개개의 물질만을 수열처리한 후 PL 신호를 관측하였을 경우에는 미세하게나마 D-글루코즈를 에탄올로 처리하였을 때 5일, 7일 신호가 나타났다.

[0034] 도 6은 원료 상태의 글래시 카본 0.5g 버진 샘플과 에탄올을 이용해 7일간 수열처리한 샘플의 PL 신호를 나타낸 그래프이다. 아무런 처리를 하지 않은 버진 상태에서는 글래시 카본이 전혀 발광하지 않음을 확인하였다. 7일간 수열처리한 샘플에서는 PL 신호가 매우 미약하게 감지되었으나 그 세기는 발광 물질로 사용하기에는 매우 작은 것이었다.

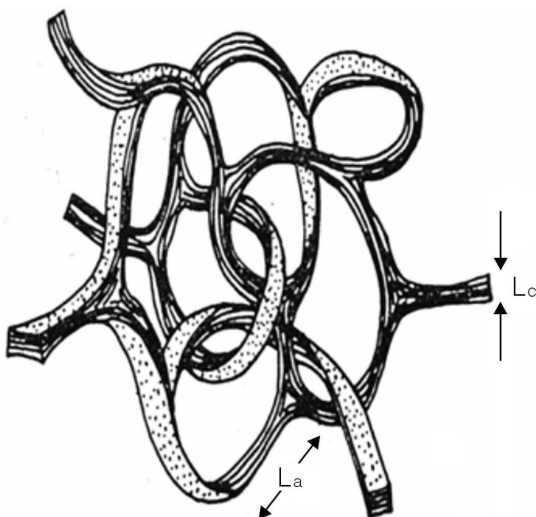
[0035] 도 7은 원료 상태의 D-글루코즈 0.5g 버진 샘플과 에탄올을 이용해 7일간 수열처리한 샘플의 PL 신호를 나타낸 그래프이다. 아무런 처리를 하지 않은 버진 상태에서 D-글루코즈 역시 전혀 발광하지 않음을 확인하였다. 7일간 수열처리한 샘플에서는 PL 신호가 미약하게 감지되었으나 역시 그 세기는 발광 물질로 사용하기에는 작은 것이었다.

었다.

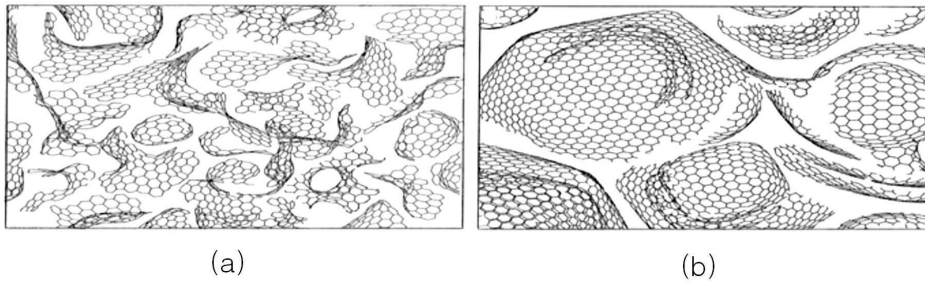
- [0036] 도 8은 D-글루코즈 0.466g과 글래시 카본 0.334g, 에탄올 20 ml를 섞어서 180 °C에서 5일과 7일 동안 수열처리한 샘플의 PL 신호를 나타낸 것이다. 도 7에 보인 바와 같은 D-글루코즈 0.5g을 에탄올로 수열처리한 샘플의 PL 신호와 비교하였을 때, 도 8의 경우 발광 세기가 50배 이상 증가하였음을 알 수 있다. 즉, D-글루코즈, 글래시 카본 각각은 발광 세기가 매우 미약하거나 발광을 하지 않는 것이었지만 본 발명에 따른 용매열 방법 후에는 발광 세기가 매우 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 글래시 카본과 글루코즈로부터 새로운 탄소 발광체가 제조되었다는 것을 보여주는 증거이다. 즉 용매열 방법에 의해 탄소 발광체가 형성된 것이다.
- [0037] 글래시 카본과 글루코즈로부터 제조된 탄소 발광체는 전자와 정공의 재결합에 의해 발광한다. 이것은 기존 반도체 발광 재료에서 p-형과 n-형이 이용되는 것에 비하여 효율이 좋고 발열이 적다.
- [0038] 도 9는 도 8에서 측정한 샘플의 실체 발광장면을 촬영한 것이다.
- [0039] 발광 파장은 590nm - 610nm으로서 주황색 빛을 얻을 수 있었다.
- [0040] 본 발명에서는 용매열 방법을 통해, 고온과 고압 조건 필요 없이 180 °C 정도의 가열 조건으로 글래시 카본으로부터 탄소 발광체를 제조할 수 있다. 용매열 방법, 즉 용매를 통해 가열에 의한 열에너지를 글래시 카본과 글루코즈에 효과적으로 전달하는 경우에는 글래시 카본과 글루코즈의 조합에서 발광 현상을 발견할 수 있다. 특히 압력 용기나 압력 장치와 같은 고가의 장비가 필요하지 않고 탄소 발광체를 저렴하게 대량 생산하기에 적합한 방법이다.
- [0041] 선행문헌들에서는 글래시 카본의 발광 특성을 본 것이 없다. 본 발명은 기존에 연구되지 못했던 글래시 카본과 같은 비정질 탄소 자원의 물질에서 매우 밝은 빛을 만들어내는 새로운 방법이다.
- [0042] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면

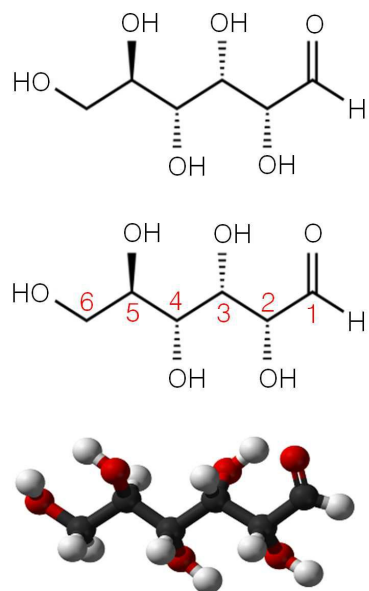
도면1



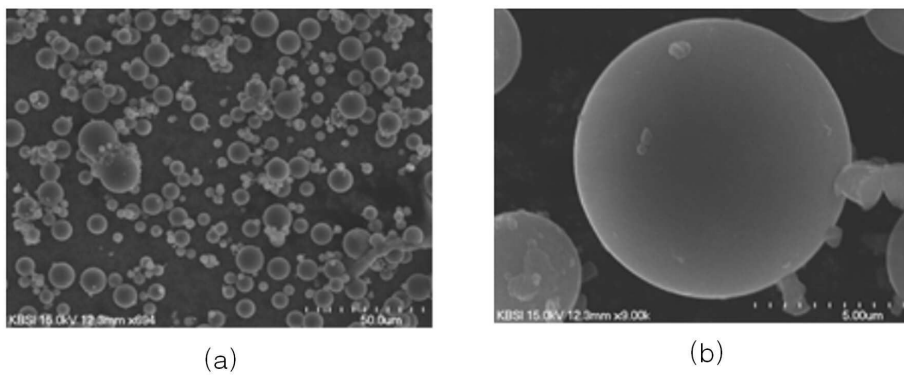
도면2



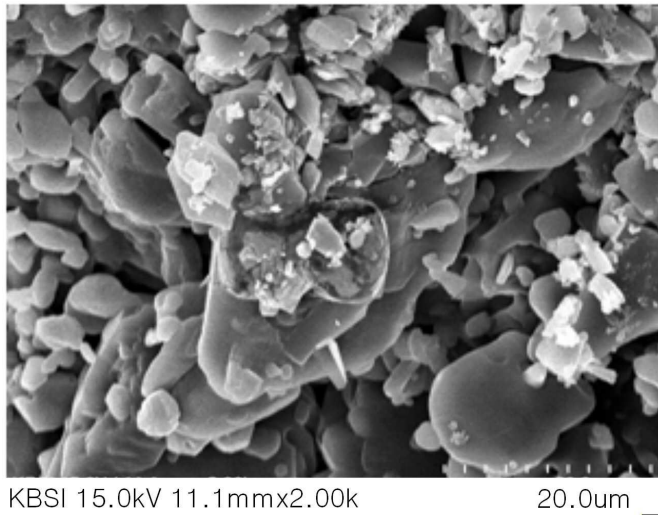
도면3



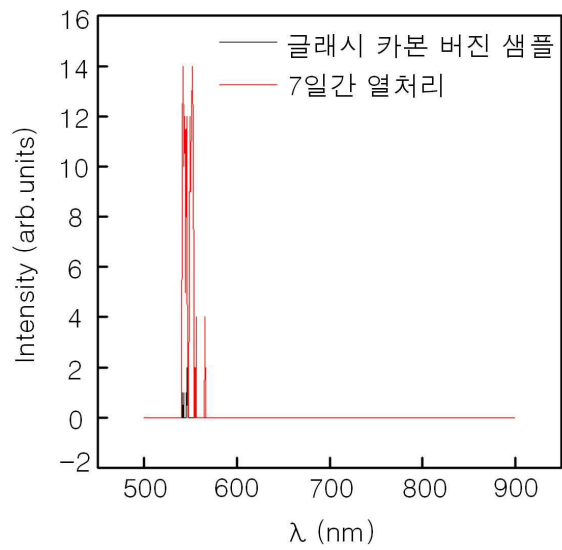
도면4



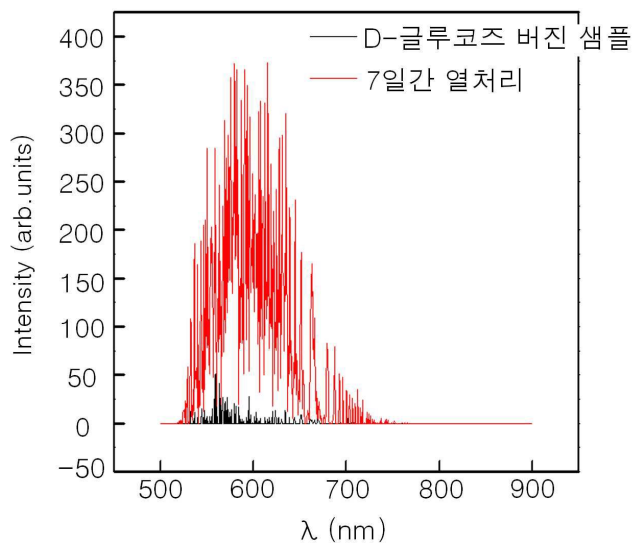
도면5



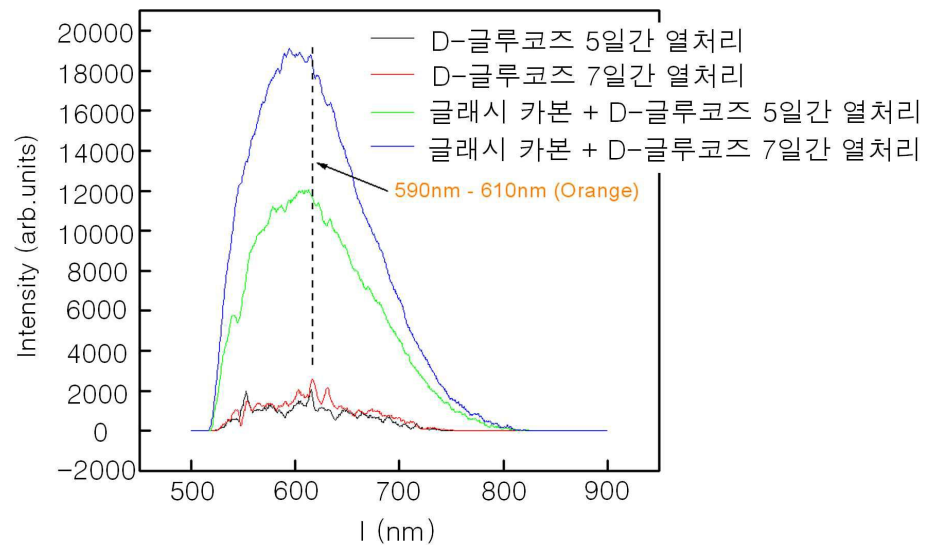
도면6



도면7



도면8



도면9

