(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0031689
(43) 공개일자 2024년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/65 (2006.01) *A23L 3/3436* (2006.01)
B65D 81/26 (2006.01) *C01B 32/15* (2017.01)
G01N 31/22 (2006.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/65 (2013.01)
A23L 3/3436 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0110716
(22) 출원일자 2022년09월01일
심사청구일자 2022년09월01일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김준태
서울특별시 강동구 풍성로65길 72-12, 2층
바타차리아 타니마
서울특별시 동대문구 이문로9나길 27, 202호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 11 항

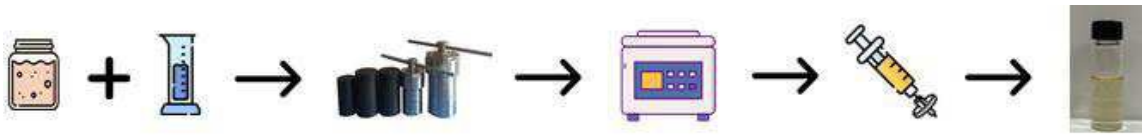
(54) 발명의 명칭 **히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점 및 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점 및 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지로부터 합성된 탄소양자점은 355 내지 375 nm의 자외선 파장에서 청색 방출(emission)을 보이며, 평균 입자의 크기는 14 내지 18 nm이고, 제타전위는 -20

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



내지 -24 mV이다. 또한, 본 발명에 따른 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지 기반의 탄소양자점은 우수한 형광성 및 항산화 특성을 가지고 있으며, 색소를 추출하고 버려지는 부산물을 활용하여 독성이 없으므로 식품이 산화되거나 갈변되는 것을 방지하는 포장에 활용할 수 있다. 또한, pH 인디케이터 및 살충제 감지 센서 등 인텔리전트 패키징의 소재로 활용이 가능하다. 따라서, 본 발명에 의하면 탄소 양자점의 합성 방법이 상대적으로 용이하고, 버려지는 부산물을 사용하여 다양한 기능성을 활용하면 활성 및 지능형 포장 산업에서 유용한 원료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

(52) CPC특허분류
B65D 81/266 (2013.01)
C01B 32/15 (2017.08)
G01N 31/221 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자
임종환
서울특별시 성북구 화랑로 210-26, 101동 502호

도현아
대구광역시 북구 침산남로37길 24, 101동 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711173098
과제번호	2022M3H4A1A03085361
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	고분자 복합소재의 항바이러스/항균 성능 시험 및 사멸 기작 규명
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교
연구기간	2022.04.21 ~ 2026.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 히비스커스 로사-시넨시스는 히비스커스 로사-시넨시스의 꽃잎으로부터 안토시아닌 색소를 추출하고 남은 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지인 것을 특징으로 하는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지는 히비스커스 로사-시넨시스의 꽃잎 분말에 메탄올을 첨가한 다음 교반시켜 안토시아닌 색소를 추출하여 분리해내고 수득되는 것임을 특징으로 하는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 355 내지 375 nm의 자외선 파장에서 청색 방출(emission)을 보이며, 평균 입자의 크기는 14 내지 18 nm이고, 제타전위는 -20 내지 -24 mV인 것을 특징으로 하는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 탄소 이외에 질소, 황, 인, 보론, 산소, 염소, 브롬, 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 비탄소 원소가 추가로 도핑되는 것을 특징으로 하는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점.

청구항 6

히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 수열(hydrothermal) 반응시키는 것을 특징으로 하는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지는 히비스커스 로사-시넨시스의 꽃잎 분말에 메탄올을 첨가한 다음 교반시켜 안토시아닌 색소를 추출하여 분리해내고 수득되는 것임을 특징으로 하는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

히비스커스 로사-시넨시스를 추출하고 남은 찌꺼기인 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 이용하여 180~260℃ 온도에서 4~8시간 동안 수열법(hydrothermal)으로 반응하여 탄소양자점을 합성하는 것을 특징으로 하는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 제조방법.

청구항 9

하기 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 제조방법:

(S1) 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 제조하는 단계;

(S2) 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 이용하여 180~260℃ 온도에서 4~8시간 동안 수열법(hydrothermal)으로 탄화반응시키는 단계;

(S3) 상기 단계 (S2)에서 탄화 반응시킨 용액을 여과막으로 여과시키는 단계;

(S4) 상기 단계 (S3)에서 여과 후 원심분리하여 고형물을 걸러내고 상층액을 수득하는 단계; 및

(S5) 상기 상층액을 마이크로 필터로 여과하여 탄소양자점을 분리하는 단계.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 항산화성 포장재 또는 산소 제거제(scavenger)로 이용하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 안토시아닌 색소와 함께 pH 인디케이터로 이용하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점 및 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 히비스커스 로사-시넨시스 꽃잎으로부터 안토시아닌 색소를 추출하고 남은 찌꺼기인 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지 기반의 우수한 형광성 및 항산화 효과를 가지는 탄소양자점 및 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점을 수열법(hydrothermal)으로 탄화 반응시킴으로써 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자점(quantum dot)은 10 nm 내외의 금속 또는 반도체 결정을 일컫는 말로 보통 수백에서 수천 개 가량의 원자로 구성되어 있다. 1980년대 초 컬럼비아대 루이스 브루스(Louis Brus) 교수팀이 콜로이드 상태의 양자점을 발견하고 1993년 MIT 모운지 바웬디(Moungi Bawendi) 교수팀이 효율적인 습식 합성법을 개발한 이래로 카드뮴(탄소양자점), 인듐(In), 납(Pb) 등 다양한 재료를 이용한 양자점에 대한 연구가 이루어지고 있다. 일반적으로 양자점은 단일 원자와 벌크 재료 사이의 중간적 물성을 보이며 특히 작은 공간에 구속된 전자의 양자 제한 효과(quantum confinement effect)에 의해 밴드갭(band-gap)이 크기에 반비례하는 특징을 나타낸다. 이러한 특징을 이용하면 화학적 조성의 변화 없이 에너지 구조를 조절할 수 있기 때문에 태양전지, 발광소자, 광촉매, 트랜지스터, 센서, 바이오이미징 등 다양한 분야에 응용 가능하다. 그러나 대부분의 양자점이 유독한 중금속 재료를 이용할 뿐만 아니라 공기 중의 산소와 수분에 취약하여 이용에 많은 제약이 따른다. 따라서 안전하고 안정한 양자점에 대한 관심이 최근 급증하고 있다. 양자점은 우수한 광, 전기적 특성 및 내구성을 보이지만 유독하고 값비싼 중금속 원료와 고온의 합성 공정을 필요로 한다는 단점이 있다. 이에 기존의 양자점을 안전하고 경제적인 물질로 합성하기 위한 연구가 진행되고 있으며 최근 탄소 기반의 양자점(carbon quantum dot)을 합성하는 연구가 크게 주목받고 있다.

[0003] 탄소양자점은 수 nm 크기의 탄소 입자로 2004년 사우스캐롤라이나대 월터 스크리벤스(Walter Scrivens) 교수팀이 검댕을 정제하는 과정에서 우연히 발견하였으며, 최근 효율적인 합성법 개발을 목표로 많은 연구가 진행되고 있다. 탄소양자점은 비정질(amorphous) 탄소형 나노구조로, 다이아몬드형 나노구조인 나노 다이아몬드와 흑연(graphite)형 나노구조인 그래핀, 나노튜브, 풀러렌과 구별되는 완전히 새로운 종류의 물질이다. 21세기 들어 다양한 탄소 나노구조들, 특히 그래핀, 나노튜브, 풀러렌의 형태와 물성에 대한 규명이 상당 부분 이루어진 반면 탄소양자점이 나타내는 다양한 물성에 대한 연구는 부족한 실정이다. 탄소양자점은 값싸고 안전한 재료를 이

용할 뿐만 아니라 생체적합성과 안정성을 두루 갖추고 있어 기존 양자점의 단점을 보완할 수 있는 후보로 각광받고 있다.

[0004] 탄소양자점은 입자 크기에 따라 다른 색깔을 띠고, 발광 파장이 달라지는 등 양자점의 특성을 가지고 있다. 유기물 기반의 비정질 탄소나노소재로서 기존과 동일한 광발광(또는 광루미네선스) (Photoluminescence) 및 반도체적 특성을 가지고 있어, 바이오 이미징, 바이오센서, 발광다이오드(LED, light emitting diode), 광촉매, 유기태양전지 등과 같이 많은 분야에서 무기계 양자점의 대안으로 다양하게 응용이 이루어지고 있다. 또한 탄소양자점은 합성시 대부분의 경우 표면에 카르복실(Carboxyl) 혹은 하이드록실(Hydroxyl) 그룹과 같은 친수성 작용기를 갖고 있기 때문에 매우 우수한 수용성을 나타내며 세포독성(Cytotoxicity)을 거의 나타내지 않는다는 장점을 갖는다.

[0005] 이러한 탄소양자점 합성법은 크게 탑다운(top-down)과 바텀업(bottom-up) 방식으로 나뉜다. 탑 다운 방식은 흑연 등의 탄소 덩어리를 물리, 화학적으로 잘게 부수어 나온 조각들 중 탄소양자점을 분류해 사용하며 대표적으로, 아크 방전(arc discharge), 레이저 박리(laser ablation), 전기화학 산화(electrochemical oxidation) 등의 방법이 있다. 바텀업 방식은 포도당, 유기산 등의 탄수화물에 열을 가해 탄화 반응을 일으켜 탄소양자점을 형성하며 대표적으로 습식 산화(wet oxidation), 마이크로웨이브(microwave), 고열 주입(hot-injection), 수열(hydrothermal) 등의 방법이 널리 쓰이고 있다.

[0006] 최근에는 고온, 강산, 특수 장비 등이 필요한 탑다운 방식에 비해 상대적으로 간단하고 반응 수득률이 높은 바텀업 방식이 주로 쓰이고 있으며 특히 마이크로웨이브법과 열수법 관련 연구가 많은 관심을 받고 있다. 그러나 아직까지 대부분의 합성법에서 탄소양자점의 크기 조절이 불가능하고 별도의 크기 분류과정을 필요로 하며 사용할 수 있는 용매가 제한적이다.

[0007] 탄소양자점은 가시광선 영역의 광학적 밴드갭을 갖는 것으로 알려져 있으며, 이에 특정한 조건이 갖춰질 경우 발광 현상을 관찰할 수 있다. 일반적으로 자외선을 받아 파란색에서 초록색 사이의 빛을 방출하며 이러한 발광 현상에는 내부의 탄소이중결합에 의한 π-π 오비탈과 표면에 존재하는 다양한 화학기능기가 중요한 역할을 담당하는 것으로 알려져 있으나 정확한 원리는 아직까지 밝혀지지 않았다. 일반적인 양자점의 경우 크기와 밴드갭이 반비례 관계에 있는 것과는 달리 탄소양자점의 경우 특정한 관계가 없거나 오히려 비례하는 것으로 보고되고 있으며 밴드갭에 영향을 미치는 인자가 불분명하기 때문에 밴드갭 조절이 용이하지 못한 실정이다. 따라서 대부분의 탄소양자점이 빨간색 등 장파장 영역의 빛을 방출하지 못하며 이러한 단점은 탄소양자점 관련 응용 연구에 있어 큰 장애물로 작용하고 있다.

[0008] 탄소양자점은 값싸고 안전한 원료를 이용할 뿐만 아니라 생체적합성과 안정성을 두루 갖추고 있어 다양한 산업, 특히 에너지, 환경, 바이오 분야에서 그 효용이 클 것으로 기대되고 있다. 이에 최근 탄소양자점 관련 응용 연구가 널리 이루어지고 있으며 특히 탄소양자점의 광발광(photoluminescence) 또는 전기발광(electroluminescence) 현상을 이용한 바이오 이미징과 발광 소자 관련 연구가 학계의 큰 주목을 받고 있다.

[0009] 최근 들어서는 오렌지 주스, 계란, 수박껍질 등과 같이 다양한 원료(Precursor)를 기반으로 무기물 양자점 대비 대량의 탄소양자점을 합성하는 연구결과가 발표(R. Das et al., Mater Today Chem., 2018, 8, 96-109; S.Y. Lim et al., Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 362-381)되어 종래 제조방법의 한계를 극복하고자 하고 있다. 예를 들어, 대한민국 등록특허 1403534호는 유기화합물과 유기용매와 촉진제를 혼합한 용액을 고온에서 반응시켜 수열 합성하는 탄소양자점 제조방법을 개시한다.

[0010] 이에 본 발명자들은 신규한 재료를 기반으로 하는 탄소양자점을 합성하기 위해 계속 연구를 진행하던 중 히비스커스 로사-시넨시스로부터 안토시아닌 색소를 추출하고 남은 찌꺼기인 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 이용하여 우수한 형광성 및 항산화 효과를 가지는 탄소양자점을 합성할 수 있다는 사실을 발견함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제는 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 제공하기 위한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점의 제조방법

을 제공하기 위한 것이다.

[0013] 또한, 본 발명에서 해결하고자 하는 또다른 기술적 과제는 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 형광성 및 항산화 용도로 이용하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0014] 또한, 본 발명에서 해결하고자 하는 또다른 기술적 과제는 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 pH 인디케이터 용도로 이용하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점을 제공한다.

[0016] 바람직하게, 상기 히비스커스 로사-시넨시스는 히비스커스 로사-시넨시스의 꽃잎으로부터 안토시아닌 색소를 추출하고 남은 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지인 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지는 히비스커스 로사-시넨시스의 꽃잎 분말에 메탄올을 첨가한 다음 교반시켜 안토시아닌 색소를 추출하여 분리해내고 수득되는 것임을 특징으로 한다.

[0018] 바람직하게, 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 355 내지 375 nm의 자외선 파장에서 청색 방출(emission)을 보이며, 평균 입자의 크기는 14 내지 18 nm이고, 제타전위는 -20 내지 -24 mV인 것을 특징으로 한다.

[0019] 바람직하게, 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 탄소 이외에 질소, 황, 인, 보론, 산소, 염소, 브롬, 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 비탄소 원소가 추가로 도핑될 수 있다.

[0020] 상기한 다른 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 수열(hydrothermal) 반응시킴으로써 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점을 제조하는 방법을 제공한다.

[0021] 바람직하게, 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점을 제조하는 방법은 히비스커스 로사-시넨시스를 추출하고 남은 찌꺼기인 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 이용하여 180~260℃ 온도에서 4~8시간 동안 수열법(hydrothermal)으로 반응하여 탄소양자점을 합성하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 바람직하게, 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 하기 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 한다:

[0023] (S1) 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 제조하는 단계;

[0024] (S2) 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 이용하여 180~260℃ 온도에서 4~8시간 동안 수열법(hydrothermal)으로 탄화 반응시키는 단계;

[0025] (S3) 상기 단계 (S2)에서 탄화 반응시킨 용액을 여과막으로 여과시키는 단계;

[0026] (S4) 상기 단계 (S3)에서 여과 후 원심분리하여 고형물을 걸러내고 상층액을 수득하는 단계; 및

[0027] (S5) 상기 상층액을 마이크로 필터로 여과하여 탄소양자점을 분리하는 단계.

[0028] 상기한 또다른 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 항산화성 포장재 또는 산소 제거제(scavenger)로 이용하는 방법을 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명에서는 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 안토시아닌 색소와 함께 pH 인디케이터로 이용하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0030] 이와 같이, 본 발명에서는 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지가 열수 경로를 통해 탄소양자점을 합성하는 경제효율적인 녹색 전구체가 될 수 있다는 사실을 확인하였다. 이러한 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지 기반의 탄소양자점은 355 내지 375 nm의 자외선 파장에서 청색 방출(emission)을 보이며, 평균 입자의 크기는 14 내지 18 nm이고, 제타전위는 -20 내지 -24 mV이다. 또한, 본 발명에 따른 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지 기반의 탄소양자점은 우수한 형광성 및 항산화 특성을 가지고 있으며, 색소를 추출하고 버려지는 부산물을 활용하여 독성이 없으므로 식품이 산화되거나 갈변되는 것을 방지하는 포장에 활용할 수 있다. 또한, pH 인디케이터 및 살충제 감지 센서 등 인텔리전트 패키징의 소재로 활용이 가능하다. 따라서, 본 발명에 의하면 탄소 양자점의 합성 방

법이 상대적으로 용이하고, 버려지는 부산물을 사용하여 다양한 기능성을 활용하면 활성 및 지능형 포장 산업에서 유용한 원료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0031] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 합성과정을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 합성과정을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 365 nm UV 파장에서 청색 발광을 보여주는 것이다.

도 4는 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 TEM 이미지 분석 결과를 보여주는 것이다.

도 5는 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 DLS/Zeta 분석을 통한 입자크기의 측정결과를 보여주는 것이다.

도 6은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 DLS/Zeta 분석을 통한 제타전위의 측정결과를 보여주는 것이다.

도 7은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 조정가능한 광발광(tunable luminescence (PL))을 보여주는 것이다.

도 8은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 ABTS 분석에 의한 항산화 평가결과를 보여주는 것이다.

도 9는 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 DPPH 분석에 의한 항산화 평가결과를 보여주는 것이다.

도 10은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점과 안토시아닌 색소를 이용한 pH 인디케이터로서의 적용예를 보여주는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하 본 발명을 좀더 상세하게 설명하고자 한다.

[0033] 본 발명에서는 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점을 제공한다.

[0034] 탄소양자점(carbon quantum dot, CQD)이란 흑연 나노입자를 기반으로 하고, 주성분은 탄소(흑연나노입자)이며, 탄소나노입자(carbon nanoparticle), 그래핀나노입자 또는 그래핀양자점으로도 불리운다.

[0035] 본 발명에서 탄소양자점의 탄소원으로는 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지가 사용된다.

[0036] 상기 히비스커스 로사시넨시스(Hibiscus losa-sinensis)는 중국 히비스커스, 중국 장미, 하와이 히비스커스, 장미 말로우, 구두검은 식물로 구어적으로 알려져 있으며, 열대 히비스쿠스의 일종으로 말바과과의 히비스체 부족에 있는 꽃식물이다. 열대와 아열대에서는 장식용 식물로 널리 재배되고 있으나, 원산지는 바누아투이다. 히비스커스 로사-시넨시스의 꽃은 먹을 수 있고 태평양 제도에서 샐러드에 사용된다. 히비스커스 꽃잎은 pH 표시기로도 사용할 수 있다. 꽃은 산성 용액을 진한 분홍색이나 자홍색으로, 기본 용액을 녹색으로 바꾸는 특징이 있다. 히비스커스 로사-시넨시스는 중국 약초에서 많은 의학적 용도가 있으며, 화장품 피부 관리에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 히비스커스 로사-시넨시스 꽃잎에서 추출물이 자외선을 흡수하여 태양 방지제로 기능하는 것으로 알려져 있다.

[0037] 특히 히비스커스 로사-시넨시스 꽃잎에는 많은 양의 안토시아닌 색소가 함유되어 있어 꽃잎으로부터 루비 색조를 추출할 수 있다. 이러한 안토시아닌은 혈관벽을 강화하고 저밀도 콜레스테롤 침전물을 정화하고 과도한 지방 침전물을 제거하는 효과가 있어 배변을 촉진하고 신체의 대변 축적을 제거할 수 있다.

[0038] 본 발명에서 사용하는 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지는 히비스커스 로사-시넨시스 꽃잎으로부터 “안토시아닌 색소를 추출하고 남은 찌꺼기”를 의미하는 것으로, 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지는 안토시아닌 색소를

추출하고 남은 사용되지 않는 폐기물이다.

[0039] 상기 히비스커스 로사-시넨시스로부터 안토시아닌 색소를 추출하는 방법은 당분야에 공지된 통상의 방법으로 수행될 수 있으며, 이에 특별한 제한은 없다. 구체적으로 예를 들어, 히비스커스 로사-시넨시스 꽃잎 분말 10 g과 45% 메탄올 100 mL을 혼합하여 24 시간 동안 교반시켜서 안토시아닌 색소를 추출해 내고 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 수득할 수 있다.

[0040] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지가 원재료로 사용된다. 본 발명에서는 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 bottom-up 방식인 수열반응으로 탄화과정(Carbonization)을 통해 탄소양자점을 합성할 수 있다.

[0041] 탄소양자점은 크기에 따라 광학적 성질이 크게 변하는 양자점의 특성을 가진다. 본 발명에서 합성된 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 355 내지 375 nm의 자외선 파장에서 청색 방출(emission)을 보이며, 평균 입자의 크기는 14 내지 18 nm이고, 제타전위는 -20 내지 -24 mV를 나타내었다.

[0042] 또한, 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 히비스커스의 유용한 성분인 안토시아닌 색소를 분리해내고 남은 찌꺼기인 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 기반으로 합성한 것으로 폐기물을 이용한 산업으로 신소재 개발 측면에서 그 의의를 갖는다고 할 수 있다. 본원의 한 구현예에서 상기 탄소양자점은 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 bottom-up 방식인 수열반응으로 탄화과정(Carbonization)을 수행하여 합성할 수 있다.

[0043] 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 DPPH 및 ABTS 자유 라디칼 소거능이 우수하게 우수한 항산화 활성을 나타낸다.

[0044] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 탄소 이외에 질소, 황, 인, 보론, 산소, 염소, 브롬, 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 비탄소 원소가 추가로 도핑될 수 있다.

[0045] 일반적으로, 탄소양자점이 합성될 때 탄소 외에 다른 원자가 섞이는 도핑(Doping)에 의해서 그 특성이 변화한다고 알려져 있다.

[0046] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 황(sulfur) 원소로 도핑(doping)된 탄소양자점의 경우 우수한 항산화성을 나타낸다.

[0047] 한편, 본 발명에서는 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 수열(hydrothermal) 반응시킴으로써 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점을 제조하는 방법을 제공한다.

[0048] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점을 제조하는 방법은 히비스커스 로사-시넨시스를 추출하고 남은 찌꺼기인 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 이용하여 180~260℃ 온도에서 4~8시간 동안 수열법(hydrothermal)으로 반응하여 탄소양자점을 합성하는 것을 특징으로 한다.

[0049] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 하기 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 한다:

[0050] (S1) 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 제조하는 단계;

[0051] (S2) 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 이용하여 180~260℃ 온도에서 4~8시간 동안 수열법(hydrothermal)으로 탄화 반응시키는 단계;

[0052] (S3) 상기 단계 (S2)에서 탄화 반응시킨 용액을 여과막으로 여과시키는 단계;

[0053] (S4) 상기 단계 (S3)에서 여과 후 원심분리하여 고형물을 걸러내고 상층액을 수득하는 단계; 및

[0054] (S5) 상기 상층액을 마이크로 필터로 여과하여 탄소양자점을 분리하는 단계.

[0055] 한편, 본 발명에서는 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 항산화성 포장재 또는 산소 제거제(scavenger)로 이용하는 방법을 제공한다.

[0056] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 상기 히비스커스 로사-시넨시스 기반 탄소양자점을 안토시아닌 색소와 함께 pH 인디케이터로 이용하는 방법을 제공한다.

[0057] 이와 같이, 본 발명에서는 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지가 열수 경로를 통해 탄소양자점을 합성하는 경제

효율적인 녹색 전구체가 될 수 있다는 사실을 확인하였다. 이러한 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지 기반의 탄소양자점은 355 내지 375 nm의 자외선 파장에서 청색 방출(emission)을 보이며, 평균 입자의 크기는 14 내지 18 nm이고, 제타전위는 -20 내지 -24 mV이다. 또한, 본 발명에 따른 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지 기반의 탄소양자점은 우수한 형광성 및 항산화 특성을 가지고 있으며, 색소를 추출하고 버려지는 부산물을 활용하여 독성이 없으므로 식품이 산화되거나 갈변되는 것을 방지하는 포장에 활용할 수 있다. 또한, pH 인디케이터 및 살충제 감지 센서 등 인텔리전트 패키징의 소재로 활용이 가능하다. 따라서, 본 발명에 의하면 탄소 양자점의 합성 방법이 상대적으로 용이하고, 버려지는 부산물을 사용하여 다양한 기능성을 활용하면 활성 및 지능형 포장 산업에서 유용한 원료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0058] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0059] <실시예 1> 탄소양자점 합성 및 특성화

[0060] 히비스커스 로사-시넨시스 꽃잎 분말 10 g에 45%(v/v) 메탄올 100 mL을 혼합하여 24 시간 동안 교반한 다음 왓트만 1번 종이 필터로 여과를 통해 안토시아닌 색소를 분리해내고 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지를 수득하였다.

[0061] 이어서, 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지 1 g을 테플론 라이닝된 스테인리스 스틸 반응기(100mL)에서 50mL의 증류수와 결합하고 머플 퍼니스에서 6시간 동안 유지하면서 250℃의 온도에서 가열하였다. 8000rpm에서 30분 동안 원심분리하여 냉각시킨 후 고체를 분리하였다. 회수된 상등액을 멤브레인 필터(Whatman International Ltd., Maidstone, England, 25mm 직경 나일론 필터, 기공 크기: 0.20㎛)를 통해 1차 여과한 다음 0.22 ㎛ 실린지 필터로 2차 여과하여 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점을 합성하였다.

[0062] 도 1은 히비스커스 로사-시넨시스 꽃잎으로부터 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지의 수득과정을 도시한 것이다.

[0063] 도 2는 히비스커스 로사-시넨시스 슬러지로부터 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 합성과정을 도시한 것이다. 여기에서 보듯이, 본 발명에 따라 합성된 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점 용액은 황갈색을 나타내는 것을 볼 수 있다.

[0064] 도 3은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 365 nm UV 파장에서 청색 발광을 보여주는 것이다. 여기에서 보듯이, 본 발명에 따라 합성된 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점 용액은 365 nm UV 파장에서 청색의 방출 특성을 확인하여 탄소 양자점 용액이 성공적으로 획득됨을 알 수 있다.

[0065] 또한, TEM(Transmission Electron Microscopy)을 사용하여 나노 스케일의 탄소양자점 이미지를 생성하였다. 도 4는 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 TEM 이미지 분석 결과를 보여주는 것이다. 여기에서 보듯이, 투과 전자현미경인 TEM 분석을 통해 탄소 양자점 용액 속 입자의 유무, 입자의 크기 및 입자 분포의 균일함 정도를 알 수 있다. 입자는 거의 구형의 형태를 띠며, TEM 이미지 분석 결과 약 16.5 nm의 입자 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0066] 한편, DLS/Zeta 분석을 통해 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 입자크기 및 제타전위를 측정하였다. 도 5는 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 DLS/Zeta 분석을 통한 입자크기의 측정결과를 보여주는 것이다. 도 6은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 DLS/Zeta 분석을 통한 제타전위의 측정결과를 보여주는 것이다. 여기에서 보듯이, 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 입자 크기는 195.5 nm이고, 제타 전위는 -21.9 mV 임을 확인하였다.

[0067] 도 7은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 조정가능한 광발광(tunable luminescence (PL))을 보여주는 것이다. 여기에서 보듯이, 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 PL (Photoluminescence) 분석 결과는 355 nm에서 약 10,000 a.u.의 intensity를 보여주었다.

[0068] <실시예 2> 탄소양자점의 항산화 효과 측정

[0069] 탄소양자점을 ABTS 및 DPPH 분석에 의해 항산화 평가를 측정하였다.

[0070] 모든 측정은 샘플을 사용하여 3회 수행하였으며, 그 결과는 평균 및 표준 편차(평균 SD)로 기록하였다. 일원 분산 분석(ANOVA)은 SPSS 소프트웨어(SPSS Inc., Chicago, IL, US)를 사용하여 완전히 무작위화된 설계에 대한

통계를 실행하여 사용하였다. 평균 간의 불일치를 발견하기 위해 Duncan의 다중 범위 검정(p 0.05)이 사용되었다.

[0071] 도 8은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 ABTS 분석에 의한 항산화 평가결과를 보여주는 것이다. 여기에서 보듯이, 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 ABTS 라디칼 소거능 시험에서는 농도별로 47.1%, 66.4%, 89.9%, 98.3% 그리고 99.2%의 항산화 활성을 나타내었다.

[0072] 도 9는 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 DPPH 분석에 의한 항산화 평가결과를 보여주는 것이다. 여기에서 보듯이, 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점의 DPPH 라디칼 소거능 시험에서는 농도별로 35.2%, 55.2%, 85.3%, 93.3% 그리고 93.4%의 항산화 활성을 나타내었다.

[0073] <실시예 3> 탄소양자점의 pH 인디케이터로의 적용

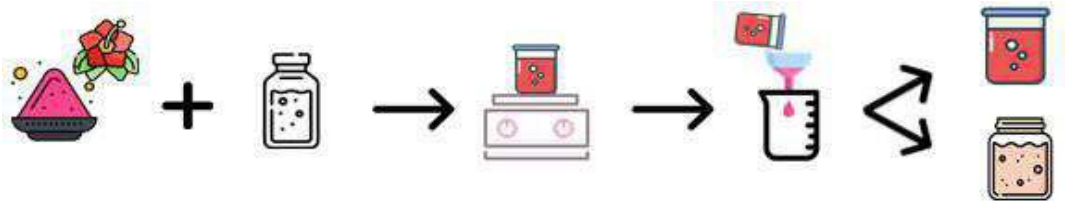
[0074] 본 발명에 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점과 안토시아닌 색소를 이용하여 pH buffer solution에 따른 색깔 변화를 측정하였다.

[0075] 도 10은 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점과 안토시아닌 색소를 이용한 pH 인디케이터로서의 적용예를 보여주는 것이다. 여기에서 보듯이, 본 발명의 히비스커스 로사-시넨시스 기반의 탄소양자점은 안토시아닌 색소와 함께 pH 인디케이터로서 이용이 가능함을 확인하였다.

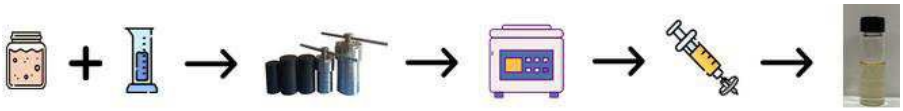
[0076] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

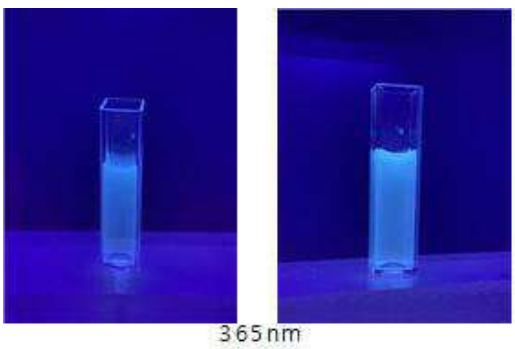
도면1



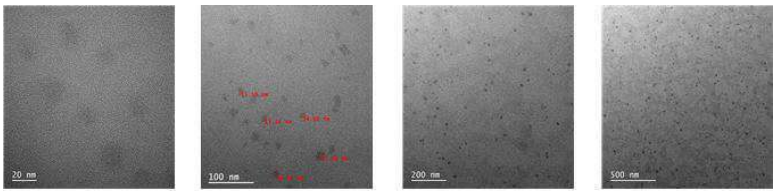
도면2



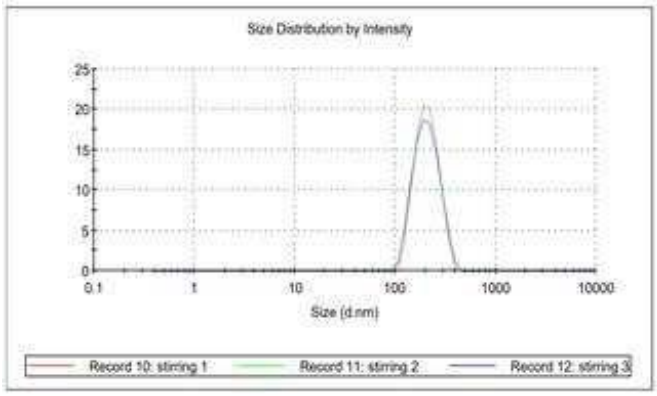
도면3



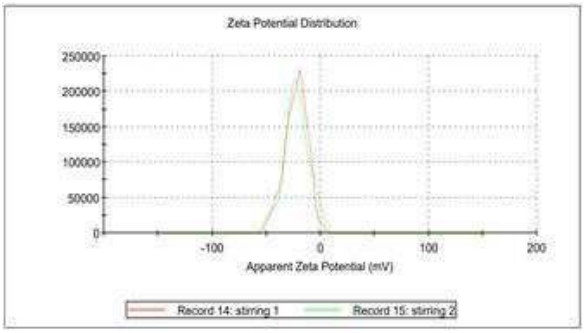
도면4



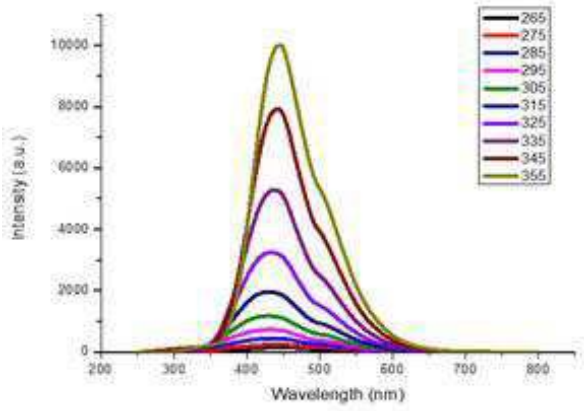
도면5



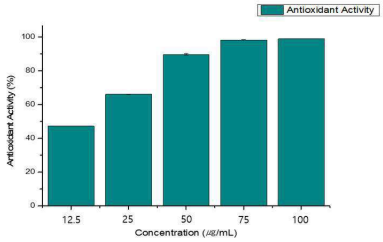
도면6

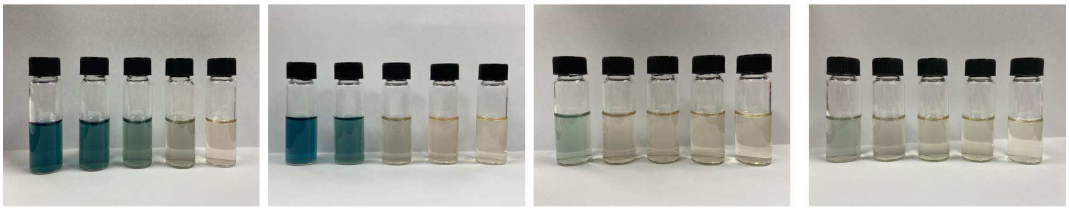


도면7



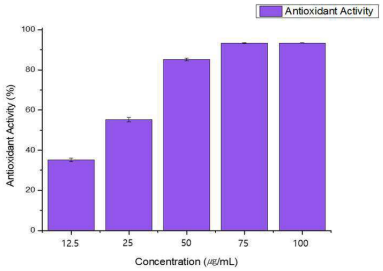
도면8

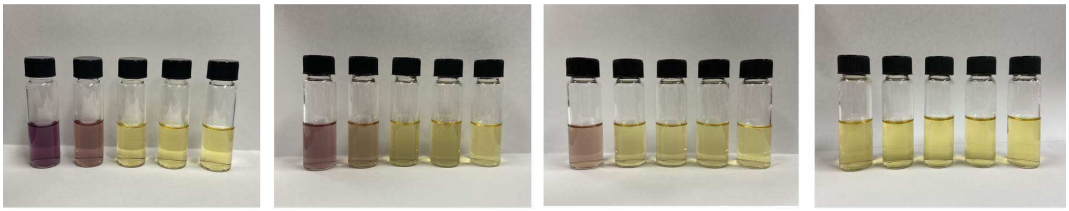




0 min 10 min 6 h 24 h

도면9





0 min 10 min 6 h 24 h

도면10

