



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월29일
(11) 등록번호 10-1750915
(24) 등록일자 2017년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
C09K 11/65 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C01B 31/043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0002845
(22) 출원일자 2016년01월08일
심사청구일자 2016년01월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150120664 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김병수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최유리
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

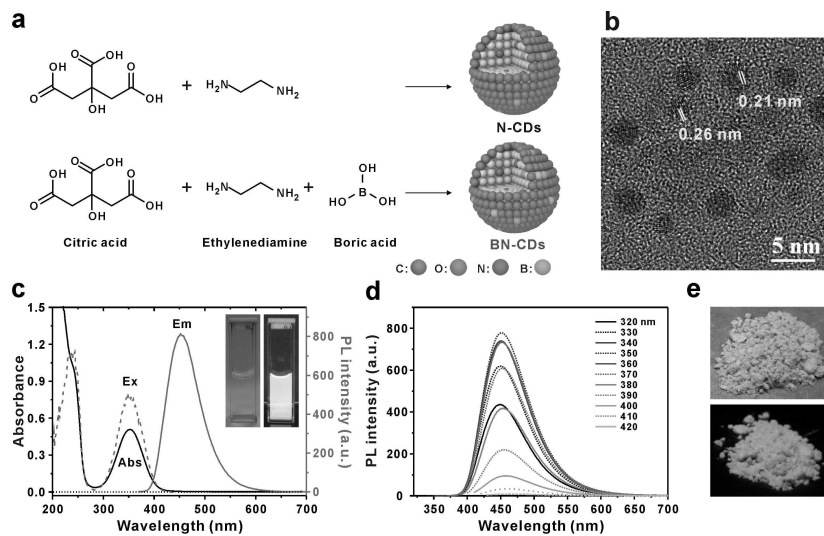
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 질소와 붕소로 도핑된 고휘광 효율의 탄소나노점 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 붕소와 질소가 도핑된 탄소나노점, 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 간편한 탄화를 통해 형광 효율이 높은 탄소나노점의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/65 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

논문1:J. Phys. Chem. C 2014, 118, 20034-20041

논문2:CARBON 83 (2015) 173 - 179

논문3:Journal of Power Sources 186 (2009)
551-556

논문4:J. Mater. Chem., 2011, 21, 13163-13167

명세서

청구범위

청구항 1

질소(N)와 붕소(B)로 도핑된 탄소나노점(carbon nanodot)으로서,

상기 탄소나노점은 도핑된 질소의 총 중량을 기준으로 60 중량% 이상의 흑연질 질소(graphitic N)를 포함하고, 상기 흑연질 질소에 연결된 B-OH의 말단기를 갖는, 탄소나노점.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노점은 질소 성분 에 대한 탄소 성분의 원소비(C/N)가 2 내지 6 이고, 0 초과 내지 10 원소%의 붕소를 포함하는, 탄소나노점.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소나노점은 붕산을 유기산 및 아민 화합물과 함께 탄화시켜 수득되고, 여기서 상기 유기산과 상기 붕산 이 0.5~1.3 : 1의 당량비로 사용되고, 상기 아민 화합물이 상기 붕산 1 당량에 대해 0.5~1.3 당량의 양으로 사용되는, 탄소나노점.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기산은 시트르산인, 탄소나노점.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소나노점은 하기 수학식 1로 계산되는 수용액 내에서 450 nm에서의 들뜬 상태의 평균 수명이 9,000 내지 11,000 펨토초(femtosecond)인, 탄소나노점:

[수학식 1]

$$\tau_{avg} = \sum_i^n \alpha_i \tau_i$$

상기 수학식 1에서, τ 는 들뜬 상태의 수명이고, α 는 들뜬 상태 수명의 분율이고,

상기 들뜬 상태는 기준 에너지 상태 위로 에너지 준위가 상승한 상태이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노점은 광깜빡임(photoblinking)이 없는, 탄소나노점.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탄소나노점은 양자 수율(quantum yield)이 70 내지 90 %인, 탄소나노점.

청구항 8

(1) 유기산과 봉산을 혼합하는 단계;

(2) 단계 (1)의 결과물에 아민 화합물을 첨가 및 교반하는 단계; 및

(3) 단계 (2)의 결과물을 탄화(carbonization)시키는 단계를 포함하는,

봉소와 질소가 도핑된 탄소나노점의 제조방법으로서,

상기 유기산과 상기 봉산이 0.5~1.3 : 1의 당량비로 혼합되고,

상기 아민 화합물이 상기 봉산 1 당량에 대해 0.5~1.3 당량의 양으로 첨가되며, 상기 탄소나노점이 70 내지 90 %의 양자 수율을 갖는, 탄소나노점의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탄소나노점은 도핑된 질소의 총 중량을 기준으로 60 중량% 이상의 흑연질 질소를 포함하고, 상기 흑연질 질소에 연결된 B-OH의 말단기를 갖는, 탄소나노점의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 유기산이 시트르산, 키토산, 알긴산 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 탄소나노점의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 유기산은 시트르산인, 탄소나노점의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 단계 (2)의 교반은 1,000 내지 5,000 rpm으로 1 내지 5 분 동안 수행하는, 탄소나노점의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 탄화가 열분해(pyrolysis)에 의해 수행되는, 탄소나노점의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 열분해가 마이크로파 열분해인, 탄소나노점의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 마이크로파 열분해가 500 내지 1,000 ㎞의 마이크로파를 1 내지 5 분 동안 처리하는 것인, 탄소나노점의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 형광 효율을 갖는 탄소나노점, 및 간편한 탄화를 통해 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀, 탄소나노튜브, 풀러렌(fullerene) 및 탄소나노점(carbon nanodot)을 포함하는 탄소기반 나노 소재는 물리적 및 화학적 특성과 다양한 분야에서의 잠재적 적용성 덕분에 상당한 관심을 얻고 있다. 그 중에서도 탄소나노점은 우수한 물리적, 광학적 및 화학적 특성으로 인해 새로운 부류의 광학 소재로 부각되고 있다. 특히, 탄소나노점은 형광성(photoluminescence), 광안정성 및 생체 적합성이 우수하고 합성이 용이하여, 종래의 반도체성 양자점(semiconducting quantum dots)의 대안이 되고 있다. 최근 탄소나노점 관련 기술은 다양한 합성 방법을 이용하여 치수와 표면 특성을 제어하는데 집중되었다(문헌[Zhu, S. J. *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 3953; Choi, Y. *et al.* *Adv. Funct. Mater.* 2014, **24**, 5781; 및 Choi, Y. *et al.* *ACS Nano* 2014, **8**, 11377] 참조).

[0003] 탄소 나노 소재는 헤테로원자로 도핑함으로써 전자적 및 화학적 특징들을 효과적으로 조절할 수 있다. 여러 헤테로원자 중에서도, 탄소와 비슷한 원자 크기를 가진 질소는 탄소 나노 소재의 화학적 도핑에 널리 이용되고 있다. 상기 질소 도핑을 통해 그래핀에서 밴드갭을 조절하거나, 탄소나노튜브에서 전기화학적 활성을 높이거나, 그래핀 양자점에서 가변 전자 밀도와 광물리적 특성을 강화시키는 등 다양한 장점을 얻을 수 있다. 또한, 최근에는 2종 이상의 헤테로원자들 간의 시너지 효과를 이용하기 위하여 2종 이상의 헤테로원자들을 도핑하는 것이 시도되고 있으며, 이를 통해 도핑 효율과 전하 분포를 조절할 수 있고 광학적 특성을 강화시킬 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0004] (비특허문헌 0001) Zhu, S. J. *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 3953
 (비특허문헌 0002) Choi, Y. *et al.* *Adv. Funct. Mater.* 2014, **24**, 5781
 (비특허문헌 0003) Choi, Y. *et al.* *ACS Nano* 2014, **8**, 11377

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 헤테로원자로 도핑되어 높은 형광성 및 광안정성을 갖는 탄소나노점, 및 이를 간편하면서도 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적에 따라, 본 발명은 질소(N)와 붕소(B)로 도핑된 탄소나노점(carbon nanodot)을 제공한다.

[0007] 상기 다른 목적에 따라, 본 발명은 (1) 유기산과 붕산을 혼합하는 단계; (2) 단계 (1)의 결과물에 아민 화합물을 첨가 및 교반하는 단계; 및 (3) 단계 (2)의 결과물을 탄화(carbonization)시키는 단계를 포함하는, 질소와 붕소로 도핑된 탄소나노점의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 탄소나노점은 2종의 헤테로원자 도핑을 통해 우수한 형광성 및 광안정성을 가지며, 저분자 전구체로부터 간단한 탄화 공정을 통해 합성될 수 있어서, 의학 분야 등에서 바이오 이미징용으로 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0009] 이하 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기에 사용된 약어들의 의미는 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 설명하였다.

도 1: (a) N-CD와 BN-CD의 합성 개요; (b) 층간 간격이 표시된 BN-CD의 고해상도 투과전자현미경(TEM) 이미지; (c) BN-CD의 UV-vis 흡광도 및 형광 스펙트럼, 삽입이미지는 실내 전등(좌) 및 365 nm UV 조명(우) 하에서의 BN-CD 현탁액(농도 0.01 mg/mL)의 사진; (d) 320 nm부터 420 nm까지 10 nm 간격으로 가변되는 여기 파장 하에서의 BN-CD의 광발광 스펙트럼; 및 (e) 합성된 BN-CD의 사진.

도 2: 다양한 탄소나노점들의 XRD 회절 패턴.

도 3: (a) N-CD의 UV-vis 흡수 및 발광 스펙트럼, 삽입이미지는 실내 전등(좌) 및 365 nm UV 조명(우) 하에서의 N-CD 현탁액(농도 0.01 mg/mL)의 사진; (b) 320 nm부터 420 nm까지 10 nm 간격으로 가변되는 여기 파장 하에서의 N-CD의 발광 스펙트럼; (c) N-CD의 여기 및 방사 파장 그래프; 및 (d) BN-CD의 여기 및 방사 파장 그래프.

도 4: 365 nm UV 조광 하에서 고체 상태의 탄소나노점들의 광발광 이미지.

도 5: 퀴닌설페이트(quinine sulfate)를 기반으로 한 N-CD, BN-CD0.5, BN-CD 및 BN-CD2의 양자 수율.

도 6: (a) BN-CD0.5 및 BN-CD2의 UV-vis 흡광도; (b) BN-CD0.5의 발광 스펙트럼; (c) BN-CD2의 발광 스펙트럼; 및 (d) 여기 파장 증가에 따른 탄소나노점들의 방출 이동.

도 7: (a) N-CD와 BN-CD의 FT-IR 스펙트럼; (b) N-CD와 BN-CD의 XPS 스펙트럼; (c) N-CD와 BN-CD의 B1s, C1s 및 N1s의 고해상도 XPS 스펙트럼.

도 8: XPS로 분석된 N-CD 및 BN-CD의 화학 조성.

도 9: (a) 375 nm에서 여기시켜 450 nm에서 모니터링한 탄소나노점들의 정규화된 형광 감쇄 프로파일; (b) 365 nm에서 여기시켜 450 nm에서 검출한 탄소나노점들의 펄스초-분해 감쇄 동역학; (c) 탄소나노점들의 에너지 수준 다이어그램과 개략적인 구조 및 관련된 광물리적 전이(photophysical transitions).

도 10: 375 nm 여기 파장 조건으로 (a) 430 nm, (b) 450 nm 및 (c) 480 nm의 방출 파장에서 각각 측정된 탄소나노점들의 정규 방출 붕괴(normalized fluorescence decay) 프로파일.

도 11: 365 nm 여기 파장 조건으로 (a) 430 nm, (b) 450 nm 및 (c) 480 nm의 방출 파장에서 각각 측정된 탄소

나노점들의 펨토초-상관 방출 붕괴(femtosecond-resolved fluorescence decay) 프로파일.

도 12: (a) 375 nm, (b) 450 nm 및 (c) 510 nm의 파장으로 각각 여기된 N-CD의 시간상관 방출 스펙트럼(time-resolved emission spectra).

도 13: (a, b) (a) N-CD와 (b) BN-CD에 대한 상태 전자 밀도(DOS) 및 모델 구조. (c, d) (c) N-CD와 (d) BN-CD에 대한 진동 강도 및 가우스 함수(FWFM = 0.46 eV). 처음 한 개(N-CD) 또는 두 개의(BN-CD) 주요 피크들의 원인이 되는 HOMO와 LUMO의 전하 분포를 (c)와 (d)에서 별표로 표시하였다.

도 14: BN-CD의 밀도 함수 이론(density functional theory) 구조.

도 15: (a) N-CD의 파장-진동자강도 그래프; 및 (b) BN-CD의 파장-진동자강도 그래프.

도 16: (a) 1단계 광열화(46.5%), 2단계 광열화(18.6%) 및 광감박임(20.9%)을 나타내는 단일 N-CD의 시간에 따른 형광 그래프; (b) 1단계 광열화(50.0%), 2단계 광열화(28.6%) 및 광감박임 없음을 나타내는 단일 BN-CD의 시간에 따른 형광 그래프; 및 (c) 단일 N-CD와 BN-CD의 1단계 광열화 시간별 빈도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 명세서에서, 원소 A에 대한 원소 B의 "원소비(B/A)"라 함은, 원소 A의 원자 갯수에 대한 원소 B의 원자 갯수의 비율을 의미한다. 또한, 탄소나노점 내의 특정 원소의 함량에 대한 단위로 기재된 "원소%"는, 탄소나노점 내에 포함된 탄소, 산소, 질소 등의 총 원자의 갯수에 대한 해당 원소만의 원자 갯수를 백분율로 나타낸 것을 의미한다.
- [0011] **탄소나노점**
- [0012] 본 발명의 탄소나노점은 질소와 붕소로 도핑된 것이다.
- [0013] 상기 탄소나노점은 탄소 성분 및 산소 성분을 주로 함유하며, 구체적으로, 탄소 성분을 20 내지 70 원소% 및 산소 성분을 20 내지 60 원소%로 함유할 수 있다. 더 구체적으로, 탄소 성분을 35 내지 43 원소% 및 산소 성분을 38 내지 46 원소%로 함유할 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 탄소나노점은 탄소 및 산소 이외에도 질소 및 붕소 성분을 함유한다. 상기 탄소나노점은 구체적으로, 질소 성분을 10 내지 30 원소%, 더 구체적으로, 11 내지 13 원소%로 함유할 수 있다. 나아가, 상기 탄소나노점은 구체적으로, 붕소 성분을 0 초과 내지 10 원소%, 더 구체적으로, 0 초과 내지 3.5 원소%로 함유할 수 있다.
- [0015] 상기 탄소나노점은 질소 성분에 대한 탄소 성분의 원소비(C/N)가 2 내지 6 일 수 있고, 구체적으로, 질소 성분에 대한 탄소 성분의 원소비가 4 내지 5 일 수 있다.
- [0016] 상기 탄소나노점은 카르보닐기, 카르복실기, B-OH, 피롤릭 질소(pyrrolic-N) 및 흑연질 질소(graphitic N)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 그룹을 가질 수 있다.
- [0017] 상기 탄소나노점은 도핑된 질소의 총 중량을 기준으로 60 중량% 이상의 흑연질 질소(graphitic N)를 포함할 수 있다. 구체적으로, 도핑된 질소의 총 중량을 기준으로 60 내지 70 중량%의 흑연질 질소(graphitic N)를 포함할 수 있다. 더 구체적으로, 도핑된 질소의 총 중량을 기준으로 63 내지 69 중량%의 흑연질 질소(graphitic N)를 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 탄소나노점은 흑연질 질소에 연결된 B-OH의 말단기를 가질 수 있다. 상기 흑연질 질소에 연결된 B-OH의 말단기의 함량은 탄소나노점이 포함하는 흑연질 질소 총 중량을 기준으로 60 내지 100 중량% 일 수 있다. 구체적으로, 상기 흑연질 질소에 연결된 B-OH의 말단기의 함량은 탄소나노점이 포함하는 흑연질 질소 총 중량을 기준으로 75 내지 80 중량% 일 수 있다.
- [0019] 상기 탄소나노점은 하기 수학식 1로 계산되는, 수용액 내에서 450 nm에서의 들뜬 상태의 평균 수명이 9,000 내지 11,000 펨토초(femtosecond)일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소나노점은 하기 수학식 1로 계산되는, 수용액

내에서 450 nm에서의 들뜬 상태의 평균 수명이 9,100 내지 10,100 펨토초(femtosecond)일 수 있다.

수학식 1

$$\tau_{avg} = \sum_i^n \alpha_i \tau_i$$

[0020]

[0021] 상기 수학식 1에서, τ 는 들뜬 상태의 수명이고, α 는 들뜬 상태 수명의 분율이고,

[0022] 상기 들뜬 상태는 기준 에너지 상태 위로 에너지 준위가 상승한 상태이다.

[0023] 상기 기준 에너지 상태는 양자역학에서 가장 낮은 에너지를 가진 상태이다.

[0024] 또한, 상기 탄소나노점은 광깜빡임(photoblinking)이 없을 수 있다.

[0025] 상기 탄소나노점은 양자 수율(quantum yield)이 70 내지 90 %일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소나노점은 양자 수율(quantum yield)이 73 내지 85 %일 수 있다.

[0026] 상기 탄소나노점은 평균 입경이 1 내지 10 nm일 수 있고, 구체적으로 2 내지 8 nm일 수 있으며, 더 구체적으로 2 내지 5 nm일 수 있다.

[0027] 상기 탄소나노점은 다양한 색상을 발광할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소나노점은 청색 계열의 형광을 낼 수 있으며, 상기 형광의 여기 파장은 400 내지 500 nm일 수 있다.

[0028] 상기 탄소나노점은 종래의 반도체 양자점과 비교하여 형광성 및 광안정성이 우수하므로 의학 분야에 매우 적합하다. 구체적으로, 탄소나노점은 뛰어난 형광성, 수중 안정성 및 양자 수율을 나타내므로, 의학적 용도에 높은 잠재성을 갖는다. 특히, 상기 탄소나노점은 바이오이미징 분야 및 광전자 소재 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0029] 탄소나노점의 제조방법

[0030] 본 발명의 탄소나노점은 봉산을 유기산 및 아민 화합물과 함께 탄화시켜 수득될 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소나노점은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0031] (1) 유기산과 봉산을 혼합하는 단계;

[0032] (2) 단계 (1)의 결과물에 아민 화합물을 첨가 및 교반하는 단계; 및

[0033] (3) 단계 (2)의 결과물을 탄화(carbonization)시키는 단계.

[0034] 이하, 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0035] (1) 유기산과 봉산의 혼합

[0036] 단계 (1)은 유기산과 봉산을 혼합하는 단계이다.

[0037] 상기 유기산은 시트르산, 키토산, 알긴산 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0038] 상기 유기산과 봉산은 0.3 내지 1.5: 1의 당량비로 혼합될 수 있다. 구체적으로, 0.5 내지 1.3: 1의 당량비로

혼합될 수 있다. 유기산과 붕산이 상기 범위 내의 당량비로 혼합될 경우, 최종 제조된 탄소나노점의 양자 수율이 향상될 수 있다.

[0039] (2) 아민 화합물의 첨가 및 교반

[0040] 단계 (2)는 단계 (1)의 결과물에 아민 화합물을 첨가 및 교반하여, 탄소나노점에 질소 도핑을 준비하는 단계이다.

[0041] 상기 아민 화합물은, 예를 들어 C_{2-10} 알킬렌디아민일 수 있으며, 보다 구체적으로는 에틸렌디아민일 수 있다.

[0042] 상기 아민 화합물은 붕산 1 당량에 대해 0.3 내지 1.5 당량의 양으로 첨가될 수 있으며, 구체적으로 0.5 내지 1.3 당량의 양으로 첨가될 수 있다. 아민 화합물의 첨가량이 상기 범위 내일 때, 최종 제조된 탄소나노점의 광학적 특성 등이 보다 우수할 수 있다.

[0043] 상기 교반은 1,000 내지 5,000 rpm으로 1 내지 5 분 동안 수행할 수 있으며, 구체적으로, 2,000 내지 3,000 rpm으로 1 내지 3 분 동안 수행할 수 있다.

[0044] (3) 탄화

[0045] 단계 (3)은 단계 (2)의 결과물을 탄화(carbonization)시켜 탄소나노점을 수득하는 단계이다.

[0046] 상기 탄화는 열분해(pyrolysis)에 의해 수행될 수 있다.

[0047] 본 발명의 일례로, 상기 탄화는 마이크로파 열분해(microwave pyrolysis)를 이용할 수 있다. 상기 마이크로파 열분해는 그 주파수 및 출력 범위에 크게 제한되지 않으나, 예를 들어 500 내지 1,000 kHz의 주파수, 및 700 내지 800 W의 출력을 이용할 수 있다. 또한, 상기 마이크로파 열분해의 처리 시간은 크게 제한되지 않으나, 예를 들어 2 내지 3 분 동안 처리할 수 있다. 이때, 용매가 충분히 증발할 수 있는 시간이 좋으므로, 용매의 양이 증가할수록 마이크로파 처리 시간을 늘리는 것이 좋다. 구체적으로, 용매가 5 내지 15 ml인 경우, 상기 마이크로파 처리 시간이 1 내지 5 분인 것이 바람직하며, 그 결과 반응이 과하게 수행되는 것을 방지할 수 있고, 탄소나노점의 수용성 및 형광 특성을 향상시킬 수 있다.

[0048] 이상의 탄화 공정이 완료되면, 질소와 붕소가 도핑된 탄소나노점이 합성될 수 있다.

[0049] 도 1의 (a)는 본 발명의 일례에 따른 탄소나노점의 제조방법을 도식적으로 나타낸 것으로서, 유기산, 붕산 및 아민 화합물을 혼합하고, 탄화시켜 탄소나노점을 제조하고 있다.

[0050] 이와 같이, 본 발명의 탄소나노점의 제조방법은, 간편한 탄화법을 이용하여 질소와 붕소가 도핑된 높은 형광성을 가지는 탄소나노점을 합성할 수 있다.

[0051] [실시예]

[0052] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 이하에서, 용어 "CD"는 탄소나노점(carbon nanodot, carbon dot 또는 C-dot)을 의미한다.

[0054] 재료 및 원료:

[0055] - 시트르산, 1,2-에틸렌디아민(99 %, EDA), 붕산, 2-(모르폴리노)에탄설폰산(MES) 및 N-하이드록시석신이미드

(NHS)는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구입하였다.

[0056] - 1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드 메티오다이드(EDC, 98%)는 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 구입하였다.

[0057] 실시예 1: 질소와 붕소가 도핑된 탄소나노점의 합성

[0058] 960 mg의 시트르산(5.0 mmol)과 310 mg의 붕산(5.0 mmol)을 10 mL의 물에 용해시켰다. 수득한 투명 용액에 347 μ L의 EDA(5.0 mmol)를 첨가하고 2000 rpm으로 2 분 동안 격렬히 교반하였다. 이후 용액을 마이크로웨이브 오븐(700 W)에 넣고 2 분 동안 가열하고, 실온에서 냉각시켜 황색 고체를 수득하였다. 상기 황색 고체를 5.0 mL의 물에 희석하고, 2 일간 투석(Spectra Pore MWC0 500-1,000)하여 염 및 미반응 물질을 제거하였다. 그 결과 질소 및 붕소로 도핑된 탄소나노점(이하 'BN-CD'로 기재)이 합성되었다.

[0059] 실시예 2: 질소 및 붕소로 도핑된 탄소나노점의 합성

[0060] 상기 붕산을 2.5 mmol(시트르산 및 EDA 대비 0.5 당량)로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노점(이하 'BN-CD0.5'로 기재)을 합성하였다.

[0061] 실시예 3: 질소 및 붕소로 도핑된 탄소나노점의 합성

[0062] 상기 붕산을 10 mmol(시트르산 및 EDA 대비 2 당량)로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노점(이하 'BN-CD2'로 기재)을 합성하였다.

[0063] 비교예 1: 질소만 도핑된 탄소나노점의 합성

[0064] 붕산을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 질소만 도핑된 탄소나노점(이하 'N-CD'로 기재)을 합성하였다.

[0065] 시험 방법

[0066] (1) 특성 평가

[0067] UV/Vis 분광 광도계(UV-2550, Shimadzu)를 이용하여 CD의 흡광도를 측정하였다. Varian Cary 5000 분광 광도계로 형광 방출을 측정하였으며, CD의 구조를 XPS(K-alpha, Thermo Fisher)와 FT-IR(Varian, Cray 660)로 분석하였다. 또한, 제타 전위 분석기(Malvern, Zetasizer Nano-ZS)를 이용하여 제타 전위를 측정하였다. 나아가, TEM(JEOL JEM-2100, 200 kV의 가속 전압)을 이용하여 CD의 형상과 크기를 측정하였다. 더불어, 고출력 X선 회절 분석기(Rigaku Co., D/MAZX 2500V/PC)로 10° 내지 50°의 XRD를 측정하였다.

[0068] (2) 형광 수명 측정

[0069] 시간상관 단일광자 계수 광도계(Fluotime 300, Pico Quant)를 이용하여 피코초 분해 형광 감쇄 프로파일을 측정하였다. 펄스 분해 트랜센트는 형광 업컨버전 기법을 이용하여 얻었다. 상기 펄스 분해 트랜센트는 증폭된 이테르븀 기반 레이저 시스템(Pharos, Light Conversion)을 이용하여 측정하였으며, 50 kHz 반복률, 1030 nm에 중심을 둔 약 170 fs 펄스와 300 mW의 출력 전력을 사용하였다. 출력 빔을 두 부분으로 나누어 펌프와 게이트 펄스 트레인을 생성하였으며, 펌프 빔 생성을 위해, 기본 빔을 이용하여 광학 파라메트릭 증폭기(Orpheus, Light Conversion)를 사용하였다. 아이들러 빔(idler beam)을 β -붕산 바륨(BBO) 결정(II형) 내의 잔여 기본과 와 진동수를 혼합하였다. 365 nm의 펌프 펄스를 광전자 증배관(PMC-100, Becker & Hickl's)과 단색화 장치(MSA-130, solar Laser System)를 구비한 펄스 분해 형광 업컨버전 분광 광도계(Chimera, Light conversion) 내의 샘플에서 약 20 nJ까지 약화시켰다. 신호에 미치는 이방성의 영향을 제거하기 위하여, 펌프 빔 분극화를 업컨버전 결정축에 대해 매직각을 54.7°로 설정하였다. 형광 트랜센트는 이고르(Igor)를 이용하는 이론 함수에 적용

했다.

[0070] (3) 계산 방법

[0071] 수소 부동화 불포화 탄소 시그마 결합이 있는 암체어-말단 클러스터로 CD 내 sp^2 탄소를 모델화하였다. 카르보닐기, 카르복시산기, 피롤릭-N, 흑연질-N 및 B-OH와 같은, 적절한 수의 기능기들을 도입하여 N-CD와 BN-CD를 구현하였다. 다양한 원자 배치를 최적화하고, 원자들의 전자 구조는 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 교환 상관관계 함수, 밀도함수이론(density functional theory; DFT) 및 VASP(Vienna Ab initio simulation package)를 이용하여 계산하였다. 실험값과 일치하는 에너지 갭을 가진 일부 배치에 대해, 진동자 강도는 시간 의존적 DFT 계산법을 수행하여 B3LYP 함수, 6-31G* 기저 함수 및 Gaussian09 패키지를 이용하여 결정하였다. 진동자 강도는 Gaussian에 의해 0.46 eV의 폭으로 확대되었다.

[0072] (4) 단일분자 분광법

[0073] 단일 입자 분광법을 위해, 비오틴이 결합된 CD를 합성하였다. 2.0 mg/ml의 비교예 1의 N-CD 또는 실시예 1의 BN-CD를 포함하는 수용액을 10.0 mM MES 완충액 3.0 ml에 용해시켰다. 이후 EDC(0.10 mmol), NHS(0.20 mmol) 및 비오틴(0.10 mmol)을 순서대로 첨가하였다. 이후 6 시간 동안 2,000 rpm으로 교반한 후, 용액을 2일 동안 MWCO 500-1000으로 투석시켰다.

[0074] 시험 결과

[0075] 도 1의 (b)는 BN-CD의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지로서, 이를 통해 BN-CD가 평균 직경이 2.8 ± 0.3 nm이고 그라파이트의 (100) 및 (020) 면들과 일치하는 층간 간격 0.21 및 0.26 nm의 준구형(quasi-spherical) 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

[0076] 또한, 도 2에서 보는 바와 같이, X선 회절(XRD) 패턴 상에서 N-CD는 0.47 nm의 층간 간격에 해당하는 넓은 피크를 나타내었고, BN-CD의 0.42 nm의 층간 간격에 해당하는 넓은 피크를 나타냈다. 이는 벌크형 그라파이트의 평면들 사이에서 발견되는 층간 간격(0.344 nm)보다 큰 것으로서, 이를 통해 탄소 골격 내의 헤테로원자의 존재를 확인할 수 있다.

[0077] 또한, BN-CD의 경우 산소-관련 작용기 및 물 분자의 도입으로 인해 0.74 nm에서 또 다른 피크가 나타났다. UV/Vis 흡수 및 발광 스펙트럼 결과, 도 1의 (c)에서 보는 바와 같이, BN-CD는 241 nm(sp^2 -탄소 네트워크)와 351 nm(카르보닐 기의 $n-\pi^*$ 전이)에서 두 개의 특징적인 흡수 피크를 보여주었다. 반면, N-CD는 도 3에서 보는 바와 같이, 비슷한 흡수 피크들을 보여주었으나, 420 nm에서의 숄더 피크(shoulder peak)도 관찰되어, 표면 결합과 관련된 방출 트랩으로부터 기인하는 더 낮은 에너지 상태의 존재를 나타냈다. 또한, 도 1의 (c)의 삽입 이미지에서 보는 바와 같이, BN-CD를 포함하는 수용액은 UV 조사 하에서 350 nm에서 여기되어 450 nm에서 최대 방출 파장을 갖는 밝은 청색을 나타냈다. 나아가, BN-CD의 발광 스펙트럼은 여기 비의존성을 나타낸 반면, N-CD의 발광 스펙트럼은 여기 의존성을 나타내었다. CD의 다색 형광은 양자 구속 효과(quantum confinement effects) 및 서로 다른 방출 표면 트랩들의 분포로 인해 발생하며, 따라서 BN-CD가 상대적으로 균일한 표면 상태를 갖는다는 것을 확인할 수 있다(도 1d 및 도 3 참조).

[0078] 또한, CD는 다른 양자점들과 달리 간편하게 다량 합성이 가능하며, 약 2분 안에 수 그램 규모의 분말을 75%를 초과하는 평균 수율로 생산할 수 있었다(도 1e 참조). 도 4는 365 nm UV 조광 하에서 고체 상태의 CD의 광발광 이미지를 나타낸다. 도 4에서, PVA 필름과 드롭 캐스팅(drop casting) 시편은 1 중량%의 CD와 10 중량%의 PVA 및 2 중량%의 CD 수용액으로 제조되었다. 도 4에서 보는 바와 같이, BN-CD의 분말 및 PVA 필름은 N-CD와 비교하여 우수한 청색 형광을 보였다.

[0079] 도 5에서 보는 바와 같이, 탄화시 봉산과 시트르산의 당량비에 따라 CD의 양자 수율이 상이했으며, 실시예 1의 BN-CD 및 실시예 2의 BN-CD0.5는 N-CD 및 BN-CD2보다 양자 수율이 우수했다. 특히, 실시예 1의 BN-CD는 비교예 1의 N-CD보다 2배 더 높은 양자 수율을 보였다.

[0080] 도 6에서 보는 바와 같이, CD의 광학 특성들은 붕소 원자들을 도입한 후 상당히 변화되었다. 여기 상태의 BN-CD는 320 nm로부터 420 nm까지 12 nm의 방출 이동을 보였으며, N-CD는 446 nm로부터 510 nm까지 64 nm의 적색-이동을 보였다. UV/vis 스펙트럼에서 BN-CD2는 420 nm에서 숄더 피크(shoulder peak)을 보였고, 광발광 그래프에서 N-CD는 여기-의존적 특성을 보였다. 그러므로, CD의 낮은 양자 수율은 400 nm 부근에서의 흡광도와 관련이 있다.

[0081] FT-IR 결과, 도 7의 (a)에서 보듯이, N-CD와 BN-CD는 1086 cm^{-1} (C-O 신축진동), 1539 cm^{-1} (C=C 신축진동), 그리고 2838 cm^{-1} 과 2929 cm^{-1} (C-H 신축진동)에서 특징적인 IR 피크들을 나타냈고, 대략 3455 cm^{-1} (O-H 및 N-H 신축진동)에서 넓은 피크를 나타냈다. 또한, BN-CD에서 B-O, B-C 및 B-N 신축진동에 해당하는 새로운 피크들이 나타난 것으로부터, 탄소 골격 내에 붕소가 성공적으로 도핑된 것을 확인할 수 있다.

[0082] 하기 표 1은 N-CD와 BN-CD의 원소 분석(EA) 결과를 나타낸 것이고, 도 7의 (b)는 이들의 X선 광전자 분광(XPS) 결과를 나타낸 것이다. XPS 측정 스펙트럼에서 BN-CD는 3.51 원소%의 B와 12.16 원소% N을 나타내었다. 또한 하기 표 2는 상기 XPS 결과로부터 산출된 원소 조성을 정리한 것이다. 이로부터 N-CD와 BN-CD의 주요 구성요소는 C, N 및 O이고, N-CD와 비교하여 증가된 N 도핑 비율 때문에 BN-CD에서 C/N 및 C/O 원소비는 감소하였음을 확인할 수 있다.

표 1

원소%	N-CD	BN-CD0.5	BN-CD	BN-CD2
C	43.57	38.67	37.22	36.86
O	38.24	43.67	45.08	45.64
N	12.78	11.58	11.42	11.10
H	5.39	6.07	6.27	6.40
C/O	1.14	0.89	0.83	0.81
C/N	3.41	3.34	3.26	3.32

표 2

원소%	N-CD	BN-CD
C	64.47	48.85
O	21.89	35.49
N	13.64	12.16
B	-	3.51
C/O	2.94	1.37
C/N	4.72	4.02

[0085] 탄소 매트릭스의 전하 밀도를 수용하기 위하여, 덜 음전기를 띠는 붕소 원자보다 더 음전기를 띠는 질소 원자가 더 많이 도입되었다. FT-IR 결과와 동일하게, BN-CD에서 B1s의 디콘볼루션된(deconvoluted) 고해상도 XPS 스펙트럼 또한, B-N-C로부터의 작은 기여(191.5 eV, 9.8 %) 및 B 도핑이 산화된 붕소 형태(BCO_2 , BC_2O , 192.3 eV, 91.2 %)로 일어남을 확인하였다(도 7c, 문헌[Wu, Z. S. *et al. Adv. Mater.* 2012, 24, 5130 및 Iyyamperumal, E., *et al. ACS Nano* 2012, 6, 5259] 참조).

[0086] 고해상도 C1s 스펙트럼에서는, N 및 O 성분이 탄소와 결합되는 비율 면에서 BN-CD 및 N-CD가 서로 다르게 나타났다. 예를 들어, BN-CD의 C=C 및 C=O 결합(284.74 및 287.92 eV)의 비율은 N-CD에 비해 증가된 반면, C-N 및 COOH기(285.77 및 288.79 eV)의 비율은 N-CD에 비해 감소되었다(도 7의 (c) 및 도 8 참조). 이는 BN-CD의 구조가 합성 도중 붕산의 첨가에 의해 상당히 변한다는 것을 의미하며, 이와 같은 카르복시산기의 감소와 카르보닐기의 증가에 의해 더 적은 트랩 지점을 갖는 고휘광 방출이 이루어진다. 이는 이론적 연구와 잘 일치하는 결과이다. 또한, N1s 스펙트럼에서도 BN-CD와 N-CD에서 서로 다른 질소 구성을 나타냈다(도 7의 (c) 및 도 8 참조). 구체적으로, N-CD는 주로 피롤릭-N(pyrrolic-N)으로 구성된 반면, BN-CD에서는 주로 흑연질-N(graphitic-N)으로 구성되었다. 이와 같이 N-CD와 BN-CD에서의 질소 구성이 다르다는 사실은, 흑연질-N이 CD에서 형광성을 강화하는데 중요한 역할을 함을 의미한다. 상기 흑연질-N의 sp^2 -탄소 클러스터의 π^* 상태로 전자가 전이한 뒤 π 상태로 다시 돌아올 때 다량의 에너지가 방출되며, 그 결과 상당히 높은 강도의 형광을 발생시킨다(문헌[Wen, J.

F. *et al. J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 12329 및 Chiou, J. W. *et al. J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 16251] 참조). 이러한 결과들을 고려할 때, CD의 그래파이트 구조와 산소 관련기들이 CD의 형광 특성에 밀접한 관계가 있다고 판단할 수 있다. 특히, 붕소 도핑은 C와 N의 배치를 변화시켜, 결과적으로는 흑연질 C 및 흑연질 N의 비율을 높이고, 분포가 고른 표면 상태를 유발하며, 양자 수율을 향상시키는 주요한 원인이 된다.

[0087] 또한, BN-CD와 N-CD의 방출 수명을 측정함으로써 CD의 초고속 완화 역학을 조사하였다. 도 9의 (a) 및 도 10에 시간상관 단일광자 계수법(TSCPC)에 의한 결과를 나타내었고, 도 9의 (b) 및 도 11에 형광 업컨버전 분광법(fluorescence upconversion spectroscopy)의 결과를 나타내어 다른 시간 단위에서의 형광 동역학을 알아보았다(도 9의 (a)와 (b)의 시간 단위가 다름에 유의).

[0088] 상기 도면의 결과들을 하기 표 3에 정리하였다.

표 3

[0089] 수용액에서의 N-CD 및 BN-CD의 여기 상태 수명 (τ)^a

샘플	λ_m^b (nm)	시간(ps)					$\tau_{avg}(ps)^d$
		$\tau_1(a_1)^c$	$\tau_2(a_2)$	$\tau_3(a_3)$	$\tau_4(a_4)$	$\tau_5(a_5)$	
N-CD	430	0.2 ± 0.03 (80 ± 4%)	5 ± 0.7 (10 ± 1%)	330 (3 ± 0.4%)	5000 (2 ± 0.2%)	15000 (5 ± 0.6%)	861 ± 91
	450	-	2.6 ± 0.27 (47 ± 3%)	330 (14 ± 0.4%)	5000 (7 ± 0.2%)	15000 (32 ± 0.9%)	5197 ± 135
	480	-	2.3 ± 0.65 (23 ± 4%)	330 (22 ± 0.8%)	5000 (10 ± 0.3%)	15000 (45 ± 2%)	7524 ± 300
BN-CD	430	0.2 ± 0.08 (72 ± 30%)	2.5 ± 0.68 (10 ± 4%)	440 (3 ± 0.7%)	-	15000 (15 ± 4%)	2263 ± 600
	450	-	1.5 ± 0.3 (25 ± 4%)	440 (11 ± 0.5%)	-	15000 (64 ± 3%)	9649 ± 450
	480	-	2.0 ± 2.1 (7 ± 5%)	440 (14 ± 0.8%)	-	15000 (79 ± 5%)	11912 ± 750

[0090] ^a 형광 감쇄 곡선은 다중 지수 함수 $I(t) = \sum_i^n A_i e^{-t/\tau_i}$ 를 이용하였다.

[0091] ^b 모니터링한 방출 파장.

[0092] ^c 부분 진폭.

[0093] ^d 평균 수명(τ_{avg})은 아래 식을 이용하였다:

[0094]
$$\tau_{avg} = \sum_i^n \alpha_i \tau_i$$

[0095] 표 3에서 보는 바와 같이, 수백 펨토초에서 수십 나노초에 달하는 다양한 수명이 관찰되었다. 관찰된 수명들 중 몇 가지 특징적인 부류, 약 200 fs(τ_1), 2-5 ps(τ_2), 330-440 ps(τ_3), 5 ns(τ_4) 및 15 ns(τ_5)를 확인할 수 있었다. 이로부터 CD에 다수의 경쟁적인 불활성화 경로나 다양한 재결합물이 존재함을 알 수 있다(문헌[Wen, X. M., *et al. Adv. Opt. Mater.* 2013, 1, 173] 참조). 특히, 5 ns 수명(τ_4)은 N-CD에서만 나타났다. 또한, 시간에 대한 다중 지수 적합도를 적분하여 얻은 평균 수명(τ_{avg})은 BN-CD보다 N-CD의 경우에 상당히 짧았는데, 이는 N-CD의 낮은 양자 수율과 일치하는 결과이다. 예를 들어, 450 nm의 방출 파장에서 비교 시, N-CD와 BN-CD의 평균 수명의 비율은 54 ± 3 %였는데 이는 양자 수율의 비율(67 %)과 비슷한 수치이다.

[0096] BN-CD의 형광의 시간적 변화를 시간분해 분광법(time-resolved spectra)에 의해 피코초 단위로 측정하여 하기 표 4에 나타냈다.

표 4

[0097]

	λ_{em} (nm)	시간 (ns)			τ_{avg} (ns)
		τ_1 (α_1)	τ_2 (α_2)	τ_3 (α_3)	
N-CD	430	0.330 (32%)	4.987 (17%)	14.812 (73%)	11.804
	450	0.330 (27%)	4.987 (14%)	14.812 (80%)	12.532
	480	0.330 (28%)	4.987 (13%)	14.812 (81%)	12.675
BN-CD	430	0.441 (16%)	—	15.102 (84%)	12.700
	450	0.441 (14%)	—	15.102 (86%)	12.986
	480	0.441 (15%)	—	15.102 (85%)	12.836

[0098] 상기 표 4에서 보는 바와 같이, N-CD와 BN-CD는 모두 15 ns의 최장 수명을 가졌는데, 이는 CD 내의 코어 π 콘 주게이션된 영역들의 형광 수명 때문인 것으로 보인다. 또한, N-CD의 τ_{avg} 가 BN-CD에 비해 감소된 것은, N-CD에서 15 ns 수명이 감소하면서 5 ns 수명이 증가하였기 때문이다. 형광 업컨버전 데이터 이외에도, 5 ns의 여기 상태 수명은 증가된 수의 표면 트랩 상태들과 관련이 있었는데, 추가적인 흡수 밴드에 의해 증명된 바와 같이 N-CD가 더 많은 산소 관련들을 함유하기 때문이다. CD 코어가 우세하게 여기되는 375 nm로부터 멀어지도록 여기 파장을 조정하였을 때 5 ns 요소의 변화를 조사함으로써 본 연구 과제를 더 뒷받침하였다(도 12 참조).

[0099] 도 12에서 보는 바와 같이, 5 ns 수명의 비율은 여기 파장이 375 nm에서 450 nm까지 바뀔에 따라 0.22에서 0.31로 증가하였으며, 이는 510 nm에서 0.55까지 상승하였다. 또한, 파장이 각각 375 nm에서 450 nm, 및 510 nm까지 증가되었을 때, CD의 코어 영역의 수명은 15 ns에서 9.8 ns와 8.4 ns로 감소되어, 형광 밴드의 적색 편이를 초래하였다. 따라서, CD의 코어에는 서로 다른 수명 및 전자 전이 에너지를 가지는 π 콘주게이트 영역들이 분포한다(문헌 [Turro, N. J. Modern Molecular Photochemistry (University Science Books, Mill Valley, CA, 1991)] 참조).

[0100] 펌프초 업컨버전 형광 분광 결과를 고려할 때, 표 4의 약 200 fs(τ_1)와 2 내지 5 ps(τ_2) 수명 성분들은 각각 전자-포논 상호 작용 및 전도대의 바닥으로부터 산소 관련 표면 상태로의 완화에 기인한 것으로 보인다(문헌 [Kaniyankandy, S., *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 19110] 참조). 또한 수백 피코초의 성분(τ_3)은 얇은 표면 트랩 상태에서부터 비롯되며, 이는 또한 N-CD에 풍부하며, N-CD는 특유의 깊은 트랩 상태를 함유한다.

[0101] 이러한 결과들을 분광학적 데이터들과 종합할 때, N-CD에서의 짧은 수명은 트랩 및/또는 여기자 형성과 연관되며, BN-CD에서의 긴 수명은 트랩에 의한 형광의 긴 수명과 관련이 있는 것으로 보인다(도 9의 (c) 참조). 구체적으로, N-CD는 깊은 트랩과 sp^2 영역의 분포 때문에 상대적으로 낮은 형광 효율성 및 여기 의존적인 반응을 나타낸다.

[0102] CD 구조와 관련된, 관찰된 형광 메커니즘의 기원을 설명하는 실험적 조사 이외에도, PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 교환 상관관계 함수와 VASP(Vienna Ab initio simulation package)를 이용하는, DFT를 기초로 한 이론적 접근법을 적용하였다. B3LYP/6-31G*와 함께 진동자 강도에 대한 시간 의존적 밀도함수이론(DFT) 계산법을 이용하여 광학 전이 특성을 계산하였다(도 13 참조).

[0103] FT-IR, EA 및 XPS로부터의 실험 결과를 조합하여, N-CD와 BN-CD에 대한 원자 배열 구조를 작성하였다. 작성된 원자 배열 구조는 카르보닐, 카르복실, B-OH, 피롤릭-N 및 흑연질-N과 같은 다수의 특징적인 기들과 구조를 갖는다.

[0104] 도 13의 (a)에서 보는 바와 같이, N-CD의 가장 안정적인 배열은 카르복실기(COOH)에 인접한 피롤릭-N을 갖는 것이며, 그 외 말단에서 카르보닐기(C=O) 바로 옆에 위치한 흑연질-N을 갖는 것이다. 그러나, 이러한 피롤릭-N 배열은 N-CD의 상태 전자 밀도(DOS)에 영향을 미치지 않으므로, 흑연질-N만 CD의 광학 특성과 관련이 있음을 알 수 있었다. 반면, BN-CD에서의 붕소의 가장 유리한 원자 배치 및 배열은, 탄소 골격 내의 B-N-C 배열보다는, 말단 자리에서 흑연질-N을 갖는 B-OH로 확인되었다(도 13의 (b) 참조). 특히, 흑연질-N 바로 옆에 위치한 B-OH는 카르보닐기처럼 작용하여, BN-CD의 형광 특성에 영향을 미쳤다. 게다가, C 및 N에 대한 B-OH 기의 상대적인 연

결성은 전체 에너지에 중요하였다. 예를 들어, B-OH가 C-N-B-OH의 배치에서와 같이 N의 말단 자리 근처에 있을 때, N-C-B-OH의 배치보다 전체 에너지가 2.24 eV 더 낮아서 안정하였다(도 14 참조). 이러한 결과들로부터, BN-CD 내의 풍부한 카르보닐기/흑연질-N 배열이 BN-CD의 우수한 광물리적 특성의 원인이 됨을 알 수 있다.

[0105] 도 13의 (c) 및 (d)의 진동자 강도와 BN-CD의 형광 강화와의 관계 그래프에서, N-CD와 BN-CD에 대해 각각 대략 570 nm와 500 nm에서 주요 피크들이 나타났다. BN-CD에서 진동자 강도의 규모는 N-CD에서보다 대략 두 배 더 컸는데, 이는 HOMO 모델과 LUMO 모델에 나타난 바와 같이, 두 가지 유형의 전이가 BN-CD에서 발생하였기 때문이다. N-CD에서 별표로 표시한 전이는 LUMO로부터 HOMO로의 전자-홀 재결합을 수반한 반면, LUMO에서 HOMO-1 및 LUMO+1에서 HOMO-1로의 두 가지 뚜렷한 전이가 BN-CD에서 발생하였다. 이로부터 광학 전이의 증가가 흑연 질-N과 카르보닐기를 갖는 BN-CD의 말단기에 주로 기인한 것임을 알 수 있다. 이와 대조적으로, N-CD는 말단기가 비교적 적어 N-CD의 광학적 특성이 크게 증진되지 않았다(도 15 참조). 도 15는 (a) N-CD의 파장-진동자강도 그래프, 및 (b) BN-CD의 파장-진동자강도 그래프이다. 도 15에서 보듯이, 쌍극자 전이의 증가는 주로 말단 작용기들에 의해 유발됨을 알 수 있다. 광학 전이 강도는 N-CD와 BN-CD에서 피롤-카르복실 복합 말단기 또는 BN-CD에서 N-C=O에 의한 C-N-B-OH의 치환에 의해서는 거의 변하지 않음을 확인할 수 있다. 또한, HOMO, HOMO-1, LUMO 및 LUMO+1 오비탈은 흑연질 N 및 O의 혼성화를 통해 탄소 π 오비탈 특성을 가진다.

[0106] 단일 입자 수준에서 CD의 광물리적 특성을 더 분석하였다. N-CD와 BN-CD의 개별적인 입자들은 1 단계 및 다단계 광열화 반응들과 같이, 그것들의 형광 강도에 있어서 변동을 나타내었다(도 16 참조). 단일 N-CD에서 조사된 43 개 입자들의 46.5 %, 18.6 % 및 14 %는 각각 1 단계, 2 단계 및 3 단계 광열화 반응을 보여주었다(도 16a 및 표 5). 한편, BN-CD는 조사한 70개 입자들의 28.6 % 및 21.4 %가 각각 2 단계와 3 단계 광열화를 나타내어 다단계 광열화에서 증가를 보여주었으나, 1 단계 프로세스는 대략 50.0 %에서 일정하게 유지되었다(도 16의 (b) 및 표 5 참조). N-CD에서의 다단계 형광 변동이 더 낮은 백분율을 나타내는 것은, 산소화된 결점들이 형광 소거제로서 기능함을 의미한다.

표 5

샘플	열화(%)			깜박임 (%)
	1단계	2단계	3단계	
N-CD	46.5 ^a	18.6	14.0	20.9
BN-CD	50.0	28.6	21.4	0

[0108] ^a 개별적으로 측정된 43개의 N-CD와 70개의 BN-CD로부터 백분율을 계산하였다.

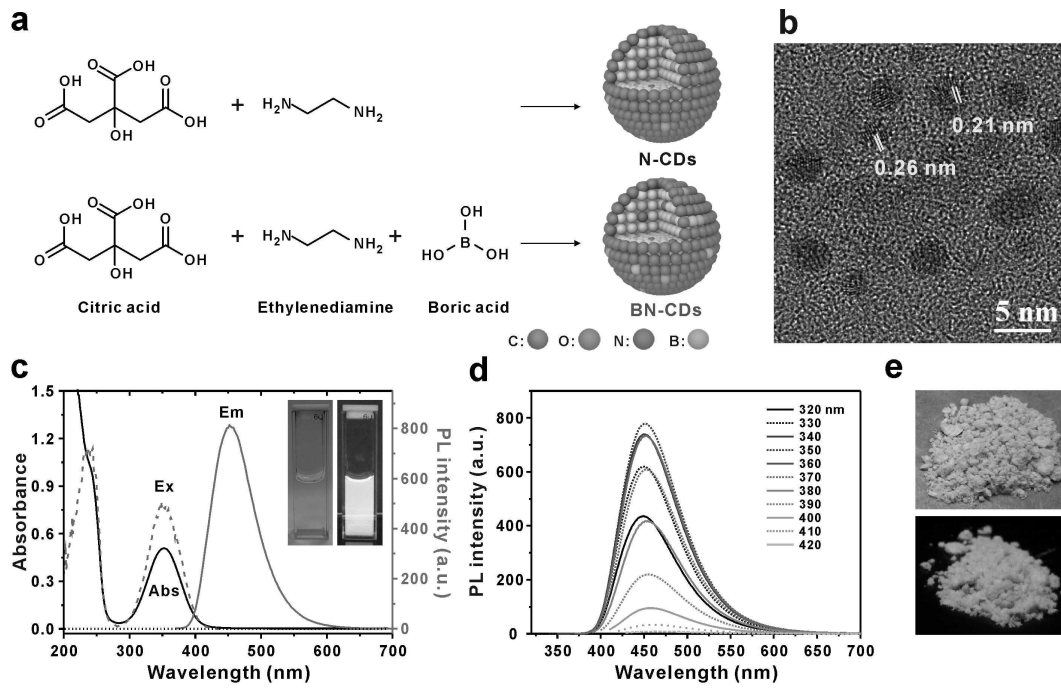
[0109] N-CD에서의 광열화 반응 이외에도, 입자들의 대략 20.9%는 광깜박임 현상을 나타냈는데, 이때의 형광 강도는 여러 수준들을 이동한다. N-CD에서 관찰된 이러한 광깜박임 반응은 풍부한 표면 트랩 자리들로 인한 비방사성 재결합과 관련이 있다. 그에 반해, BN-CD에서는 극명히 대조적으로 어떠한 광깜박임도 관찰되지 않았다(문헌 [Wang, X. Y. *et al.* *Nature* 2009, 459, 686] 참조). 전체적으로, 평균 광열화 수명(τ_{avg})은 N-CD와 BN-CD 각각에 대해 8.1 ± 4.9 초와 13.2 ± 6.6 초였다. 단일 입자 분광법에 의해 측정된, N-CD(160 %)와 비교한 BN-CD의 더 큰 광열화 수명은 현탁액에서 측정된 수명 감쇄 거동과 잘 일치하였다(도 16의 (c) 및 10). 도 16의 (c)에서 보듯이 평균 광활도 수명(τ_{avg})은 8.1 ± 4.9 초와 13.2 ± 6.6 초였다. 또한 시간 막대 그래프가 BN-CD에서 고르게 분포하였음을 관찰하는 것은 BN-CD의 균일한 표면 상태를 나타낸다.

[0110] 이와 같이, UV/가시광선, 형광성, HR-TEM, FT-IR, EA 및 XPS를 포함하는 다양한 기법들로 BN-CD의 특성을 분석한 결과, BN-CD가 N-CD보다 균일한 표면 상태와 적은 표면 트랩을 갖는 그라파이트 코어 구조를 가짐으로써, N-CD에 비해 형광이 증진됨을 알 수 있었다. 또한 시간분해 초고속 분광법과 밀도함수이론(DFT) 계산법에 의해, 헤테로원자로 조절된 탄소 네트워크를 갖는 CD 구조를 확인할 수 있었다. 또한 단일분자 분광법에 의해, BN-CD에서 광열화 및 광깜박임과 같은 비방사성 프로세스가 N-CD에 비해 감소되었기 때문에 고휘광 특성이 발휘됨을 확인하였다. 따라서, 본 발명의 탄소나노점은 바이오이미징 및 광전자 소자 시험을 위한 신규 형광 발색단으

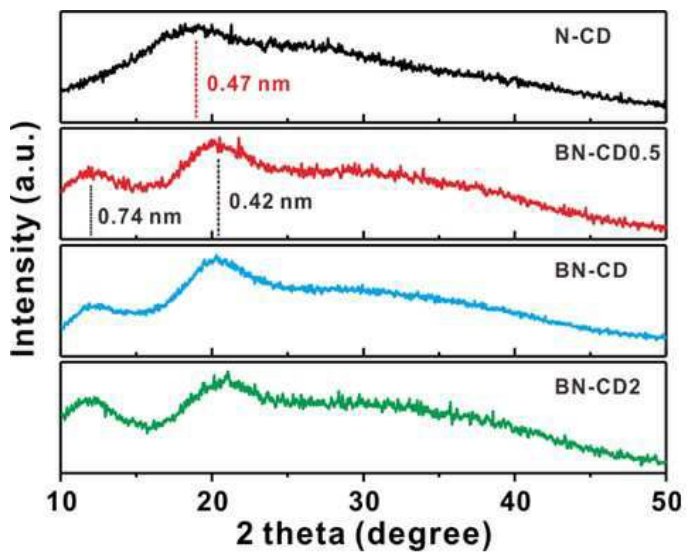
로 유용하게 상용될 수 있다.

도면

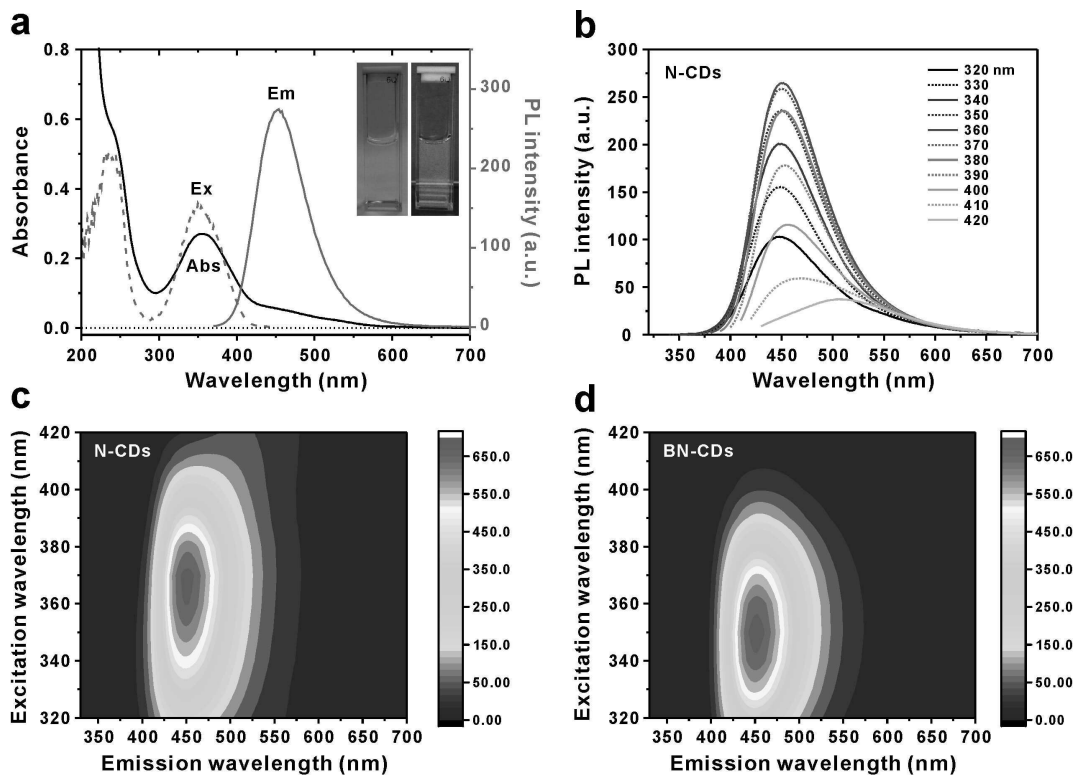
도면1



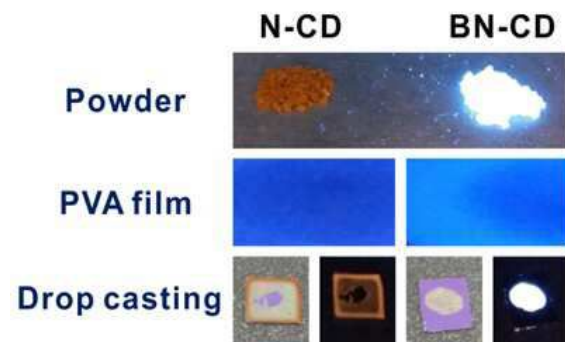
도면2



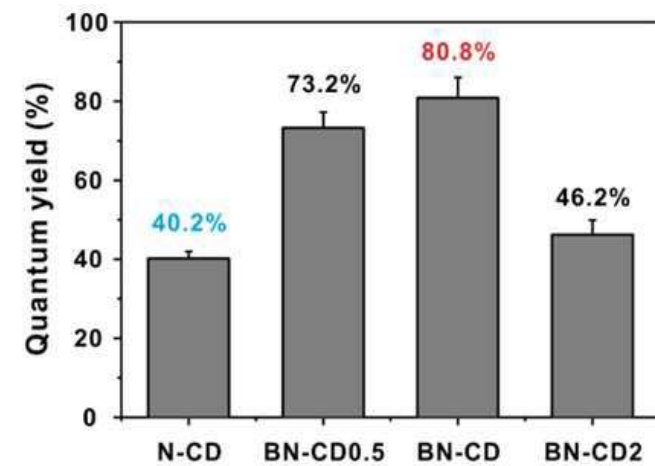
도면3



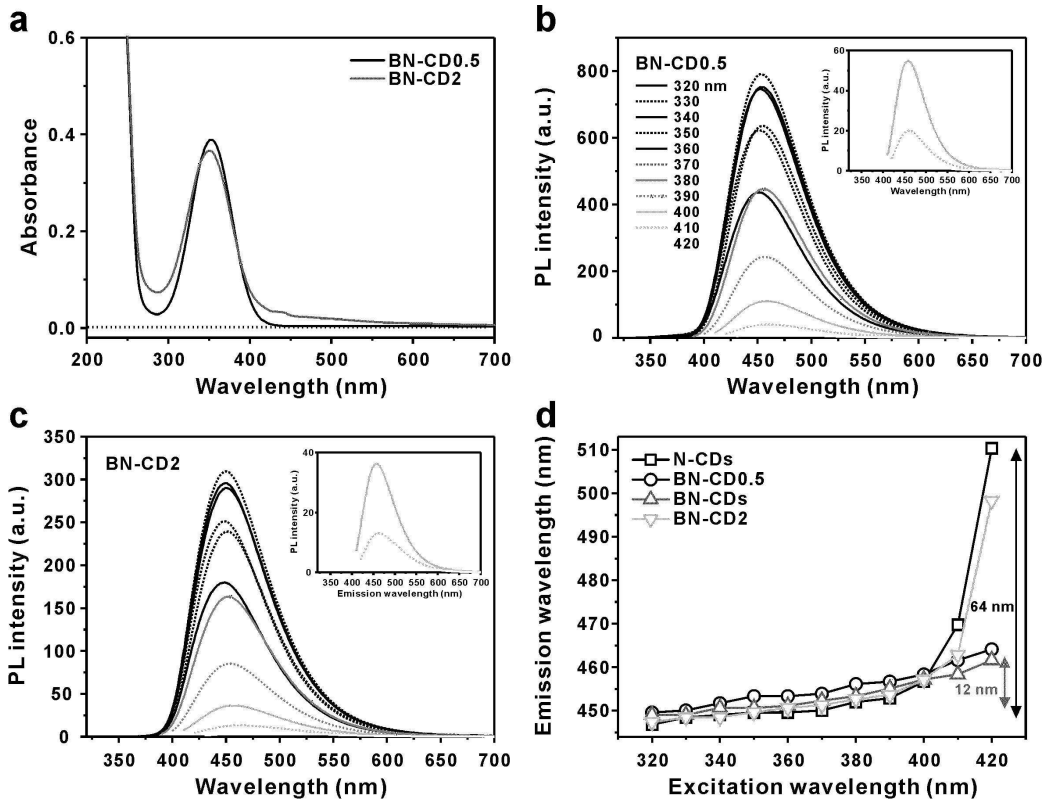
도면4



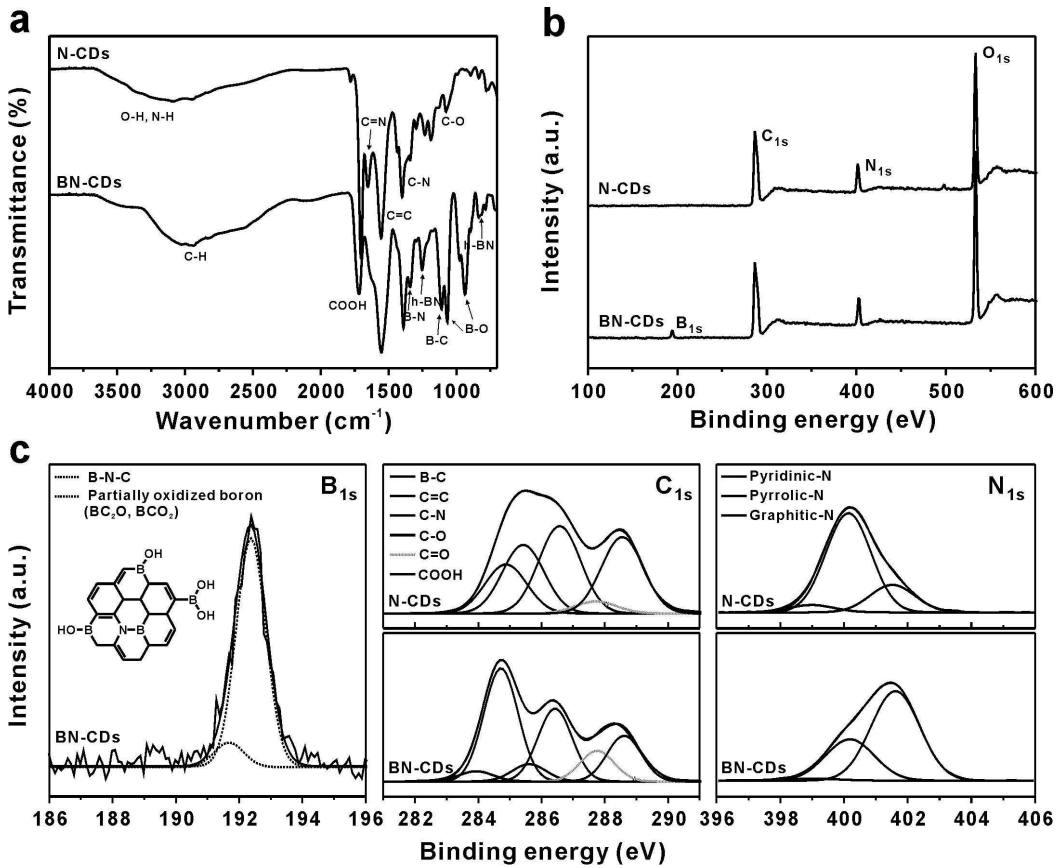
도면5



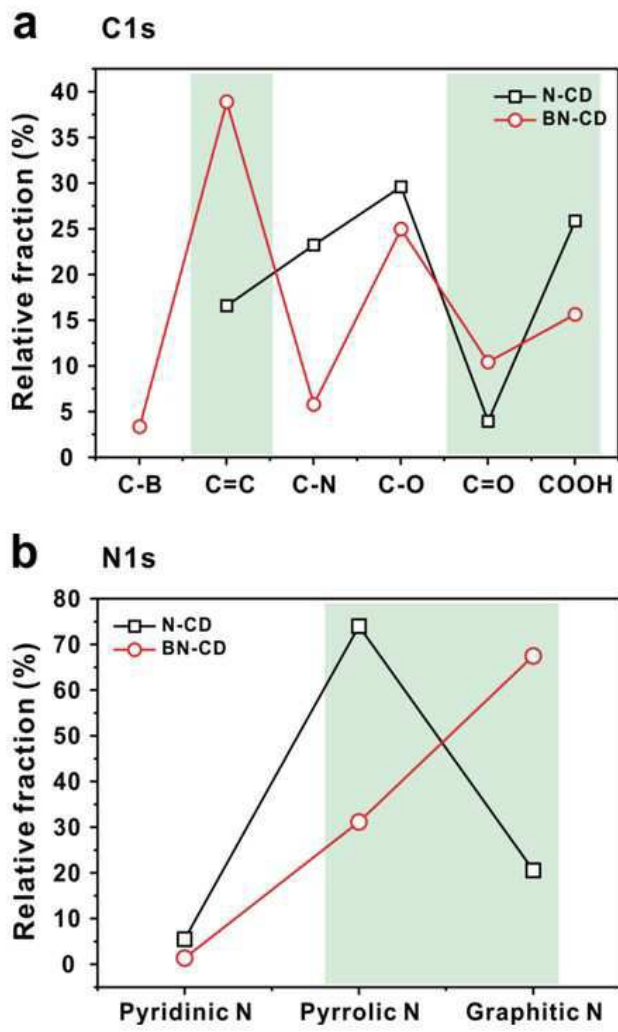
도면6



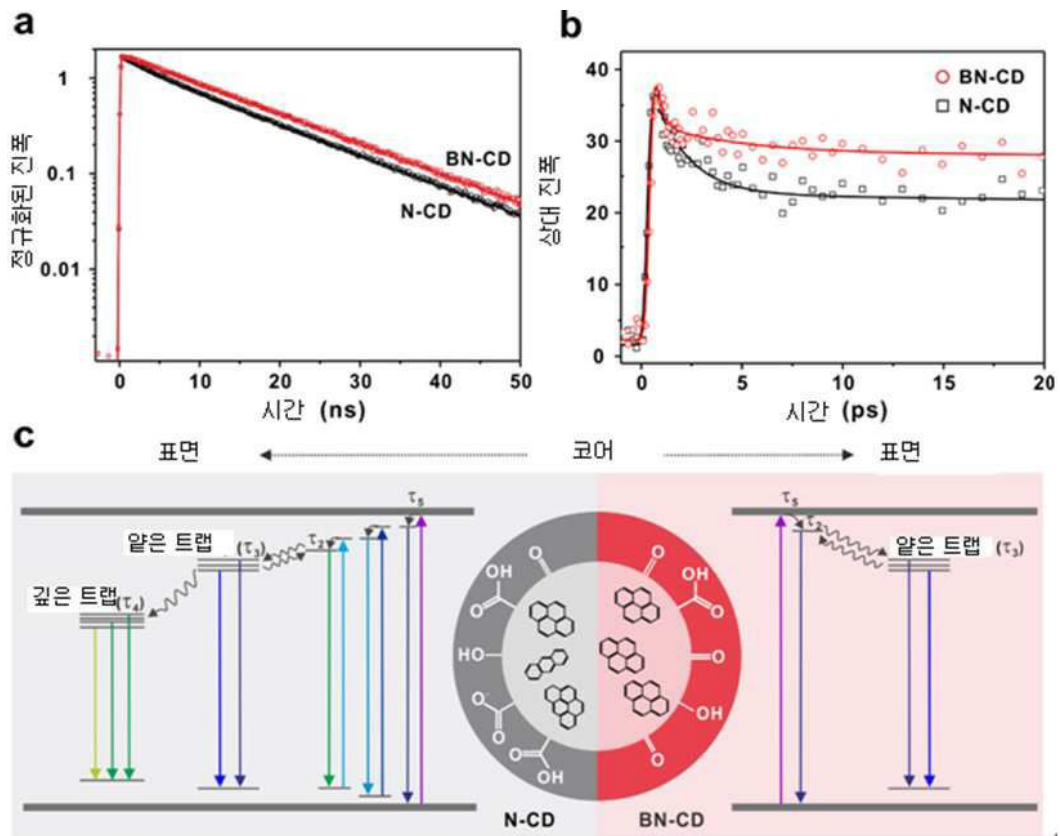
도면7



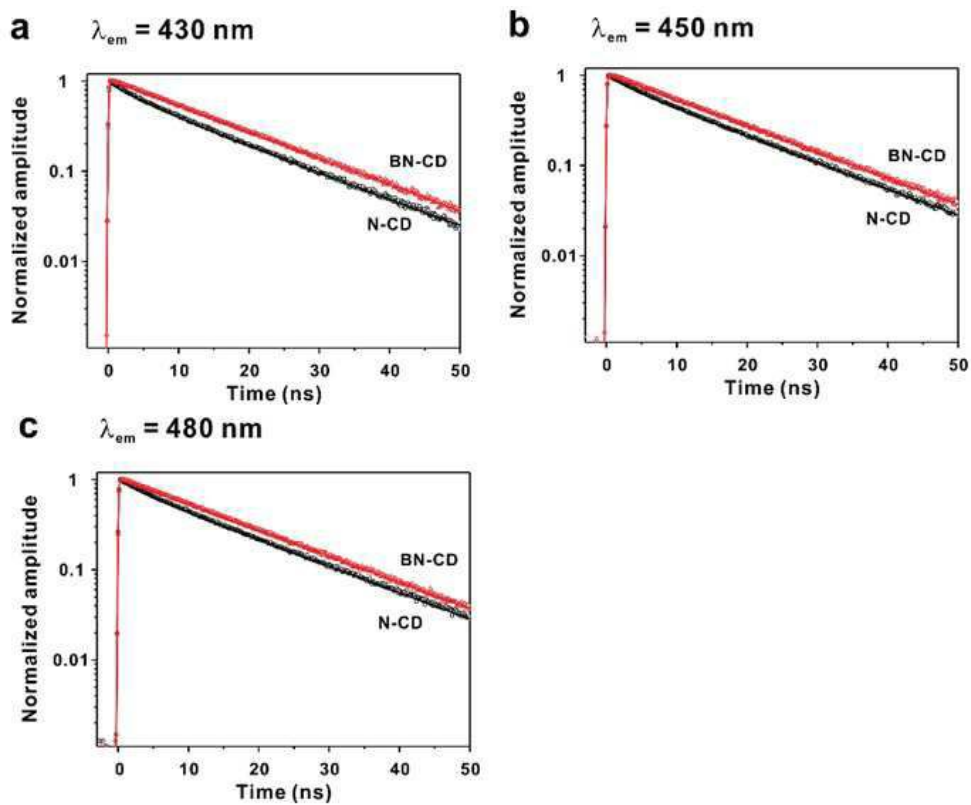
도면8



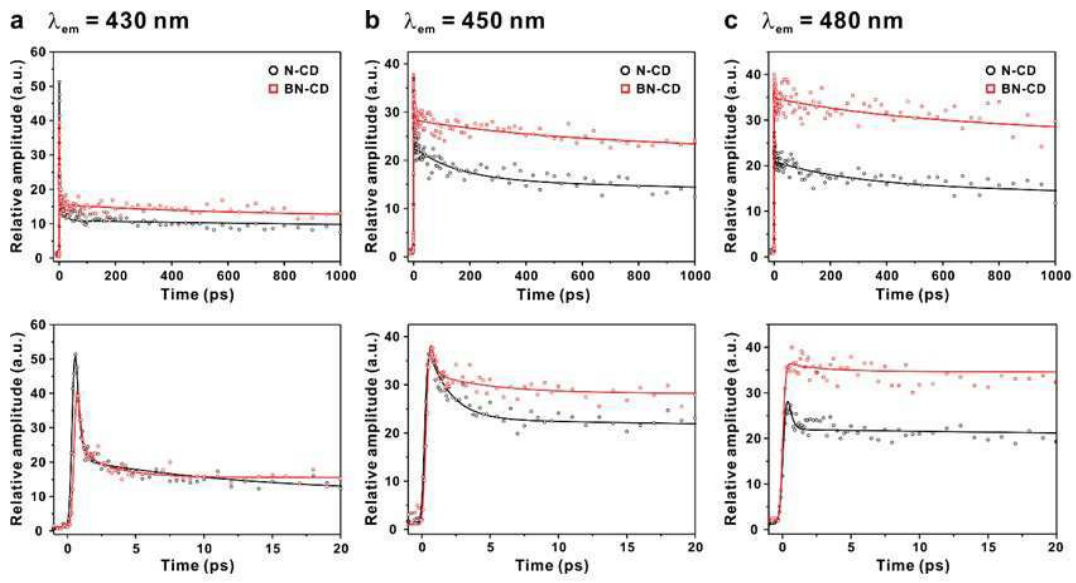
도면9



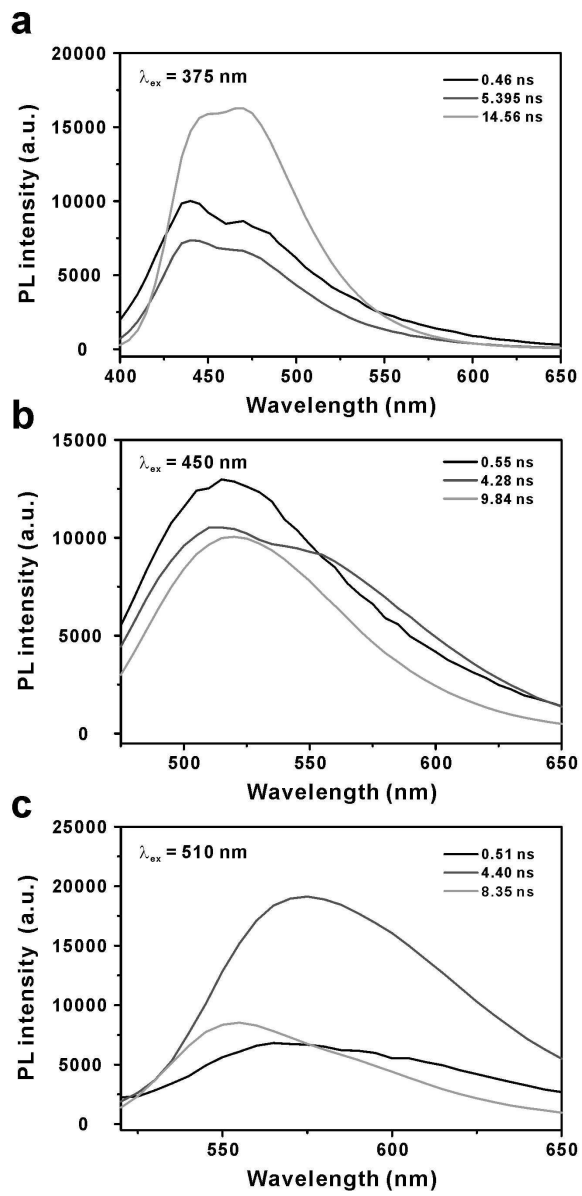
도면10



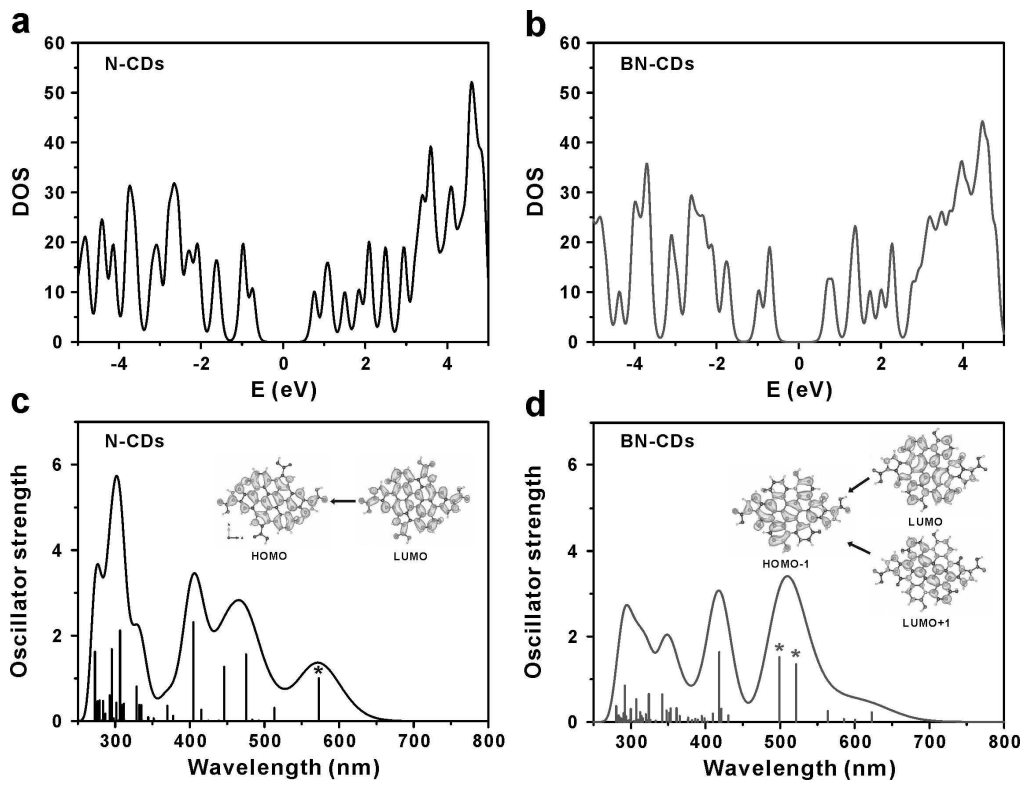
도면11



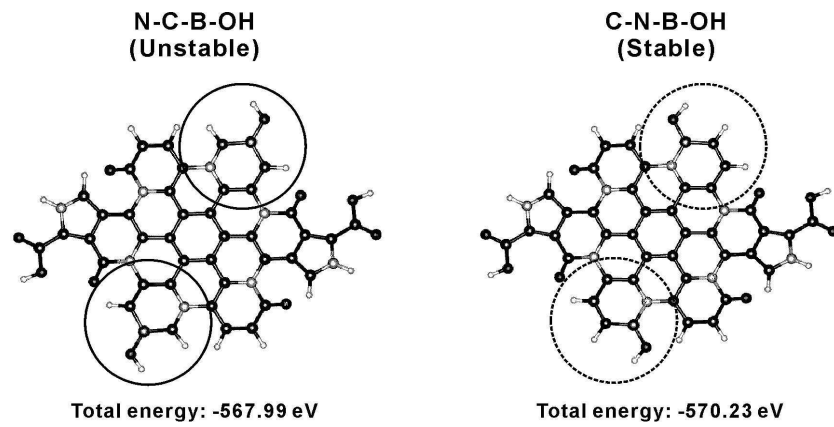
도면12



도면13

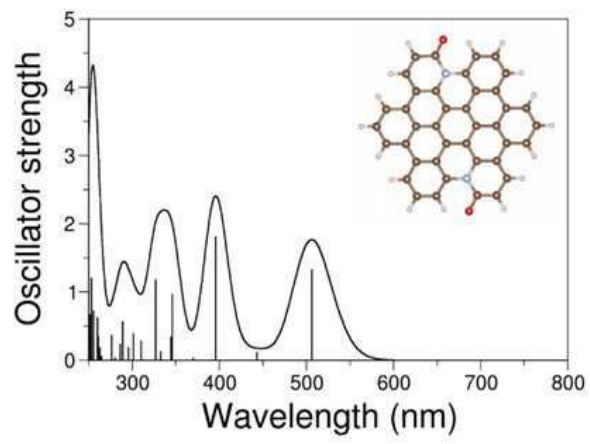


도면14

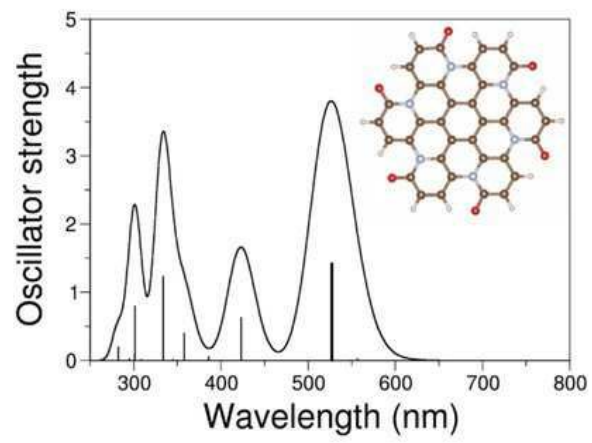


도면15

a



b



도면16

