(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0107853
(43) 공개일자 2018년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/182 (2017.01) *C01B 32/18* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/23 (2017.08)
C01B 32/18 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2017-0036666
(22) 출원일자 2017년03월23일
심사청구일자 2017년03월23일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김병수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최유리
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인(유)

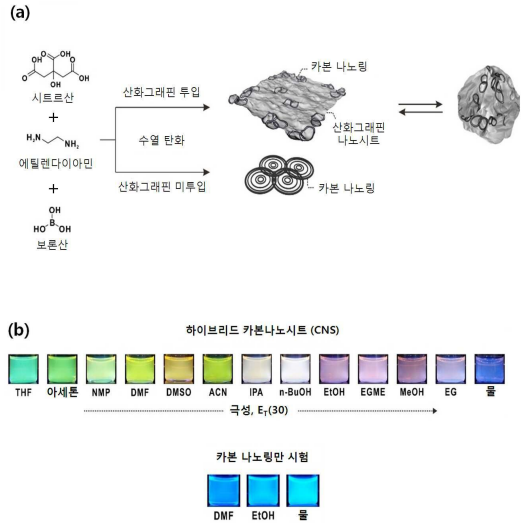
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **형상변화를 통한 용매변색성 하이브리드 카본나노시트**

(57) 요 약

본 발명은 용매변색성 하이브리드 카본나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 산화그래핀 나노시트의 존재 하에 저분자 전구체를 수열 탄화시킴으로써, 산화그래핀 나노시트의 표면 상에 카본 나노링이 형성된 하이브리드 카본나노시트가 제공될 수 있으며, 상기 하이브리드 카본나노시트는 용매의 극성에 따라 UV 및 가시광 조사 하에서 매우 다양한 색을 발광할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2004/10 (2013.01)
C01P 2004/24 (2013.01)
C01P 2006/60 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711043445
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인연구지원
연구과제명 바이오매스기반 탄소나노입자의 합성과 고효율 에너지 변환 촉매 응용
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

산화그래핀 나노시트; 및

상기 산화그래핀 나노시트 상에 형성된 카본 나노링(carbon nanoring)을 포함하는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 하이브리드 카본나노시트는, 용매 중에 존재할 때, 용매의 극성에 따라 형상 및 발광색이 변화하는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 하이브리드 카본나노시트의 형상 및 발광색의 변화는 용매에 따라 가역적이고 재현성 있게 일어나는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 하이브리드 카본나노시트는, 55~65 kcal/mol의 $E_T(30)$을 갖는 용매 중에서 평평하게 펼쳐진 형상을 갖고, 35~45 kcal/mol의 $E_T(30)$을 갖는 용매 중에서 구겨지고 뭉쳐진 형상을 갖는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 하이브리드 카본나노시트는, 360 nm 파장의 광으로 여기될 때, 55~65 kcal/mol의 $E_T(30)$을 갖는 용매 중에서는 청색 계열의 광을 발광하고, 35~45 kcal/mol의 $E_T(30)$을 갖는 용매 중에서는 황색 내지 오렌지색 계열의 광을 발광하는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 하이브리드 카본나노시트는, 480 nm 파장의 광으로 여기될 때, 55~65 kcal/mol의 $E_T(30)$을 갖는 용매 중에서는 오렌지색 계열의 광을 발광하고, 35~45 kcal/mol의 $E_T(30)$을 갖는 용매 중에서는 황색 계열의 광을 발광하는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 하이브리드 카본나노시트는

산화그래핀 나노시트의 존재 하에 저분자 전구체를 수열 탄화(hydrothermal carbonization)하여 얻어지는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 카본 나노링은 질소(N)와 붕소(B)로 도핑된 것인, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 카본 나노링은 10~20 nm의 직경을 갖고, 상기 산화그래핀 나노시트는 50~2000 nm의 평균 입경을 갖는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 카본 나노링은 상기 산화그래핀 나노시트의 단위 면적(μm^2)당 180~230 개/μm^2로 형성되는, 하이브리드 카본나노시트.

청구항 11

제 1 항의 하이브리드 카본나노시트를 포함하는 광전자 소자.

청구항 12

산화그래핀 나노시트의 분산 용액을 제조하는 단계;

상기 분산 용액에 유기산 및 아민 화합물을 포함하는 저분자 전구체를 첨가하여 혼합 분산 용액을 얻는 단계; 및

상기 혼합 분산 용액을 수열 탄화(hydrothermal carbonization)시키는 단계를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 유기산이 시트르산을 포함하는, 하이브리드 카본나노시트의 제조방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 저분자 전구체가 붕산을 추가로 포함하는, 하이브리드 카본나노시트의 제조방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 수열 탄화가 180~185℃의 온도에서 수행되는, 하이브리드 카본나노시트의 제조방법.

청구항 16

제 1 항의 하이브리드 카본나노시트; 및

물, 에틸렌글리콜, 메탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에탄올, n-부탄올, 이소프로판올, 아크릴로나이트릴, 다이메틸설폭사이드, 다이메틸폼아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트 용액.

청구항 17

(1) 제 1 항의 하이브리드 카본나노시트를 제 1 용매에 첨가하여 제 1 용액을 제조하는 단계; 및

(2) 상기 제 1 용액에 여기 광을 조사하여 제 1 색상을 발광시키는 단계를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트의 발광방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 단계 (2) 이후에,

(3) 상기 제 1 용액의 제 1 용매를 제 2 용매로 교체하여 제 2 용액을 제조하는 단계; 및

(4) 상기 제 2 용액에 여기 광을 조사하여 제 2 색상을 발광시키는 단계를 추가로 포함하고,

여기서 상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 서로 다른 극성을 갖고,

상기 제 1 색상 및 제 2 색상은 서로 다른 CIE 색좌표(x, y)를 갖는, 하이브리드 카본나노시트의 발광방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 하이브리드 카본나노시트는

상기 제 1 용매 중에서와 비교하여 상기 제 2 용매 중에서 다른 형상을 갖는, 하이브리드 카본나노시트의 발광방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 하이브리드 카본나노시트의 발광방법은, 상기 단계 (4) 이후에,

(5) 상기 제 2 용액의 제 2 용매를 상기 제 1 용매로 교체하여 제 3 용액을 제조하는 단계; 및

(6) 상기 제 3 용액에 여기 광을 조사하여 제 3 색상을 발광시키는 단계를 추가로 포함하되,

상기 제 1 색상과 상기 제 3 색상은 동일한 CIE 색좌표(x, y)를 갖는, 하이브리드 카본나노시트의 발광방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광발광 특성을 갖는 카본계 나노재료에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 용매변색성 하이브리드 카본나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광발광성 카본 나노재료는 이들의 뛰어난 광학적 특성과 광안정성에 의해 주목을 받고 있으며, 광전자소자, 생물학적 라벨, 및 센서 등에서 유용하게 사용되고 있다. 지금까지 다양한 기계적 프레임을 이용한 사례를 통해, 카본 나노재료의 결정 구조, 치수 및 화학적 관능화에 따라 광발광 특성이 달라지는 것으로 알려져 있다(Sun, Y. P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7756-7757 (2006) 참조). 그러나 종래의 카본 나노재료는 주로 상대적으로 낮은 양자수율(quantum yield; QY)의 청색 발광에 의해 좁은 색상 범위에서 발광하므로 적용분야에 한계가 있었다.

[0003] 이를 개선하기 위해 종래에는 다양한 전구체를 이용한 합성 조절, 표면 보호, 헤테로원자 도핑, 화학적 환원, 및 합성 이후에 크로마토그래피 분리하는 것과 같은 방식에 의해 카본 나노재료의 광발광 특성을 향상시키는 시도가 있었다. 또한 앞서 언급한 합성 방식 외에도, 주변 조건, 예를 들어 용매의 극성을 변화시켜 발광단(luminophore)의 광발광 스펙트럼을 조절하는 용매변색(solvatochromism) 현상을 이용하기도 하였다.

[0004] 유기 염료에서도 종종 발견되는 바와 같이, 전자 전이 에너지는 용질-용매 간의 상호작용을 통해 용매화를 일으키고, 그 결과 흡광 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼을 이동시킬 수 있다. 최근 카본나노튜브, 산화그래핀(graphene oxide; GO) 및 카본나노점(carbon dot; CD)과 같은 카본 나노재료들은 용매 분자와의 우선적 상호작용 또는 용매 극성에 따라 달라지는 표면 결함 상태(surface trap state)에 기인하여 광발광이 변화하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 그러나, 종래의 용매 의존성 광발광을 나타내는 카본 나노재료에 대한 다양한 연구에도 불구하고, 아직까지는 모든 색상을 다양하게 나타낼 수는 없었다.

[0006] 한편, 산화그래핀은 표면 관능기와 넓은 비표면적으로 인해, 카본 나노재료의 분자 구조를 변형시키는데 사용되어 왔다. 예를 들어, 산화그래핀은 수열반응에 의해 탄화된 글루코스의 구상 형상을 2차원 구조로 변화시킬 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Sun, Y. P. et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. J. Am. Chem. Soc. 128, 7756-7757 (2006)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 용매에 따라 UV 및 가시광 조사 하에서 매우 다양한 색으로 변화할 수 있는 하이브리드 카본나노시트, 이의 다양한 분야에의 응용, 이를 간단한 방식으로 제조할 수 있는 방법, 및 이를 이용하여 다양한 색을 가역적이고 재현성이 있게 발광하는 방법에 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적에 따라, 본 발명은 산화그래핀 나노시트; 및 상기 산화그래핀 나노시트 상에 형성된 카본 나노링(carbon nanoring)을 포함하는, 하이브리드 카본나노시트를 제공한다.

[0010] 본 발명은 또한, 상기 하이브리드 카본나노시트를 포함하는 광전자 소자, 생물학적 라벨 및 센서를 제공한다.

[0011] 본 발명은 또한, (1) 산화그래핀 나노시트의 분산 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 분산 용액에 유기산 및 아민 화합물을 포함하는 저분자 전구체를 첨가하여 혼합 분산 용액을 얻는 단계; 및 (3) 상기 혼합 분산 용액을 수열 탄화(hydrothermal carbonization)시키는 단계를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, 상기 하이브리드 카본나노시트; 및 물, 에틸렌글리콜, 메탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에탄올, n-부탄올, 이소프로판올, 아크릴로나이트릴, 다이메틸설폭사이드, 다이메틸폼아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트 용액을 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한, (1) 하이브리드 카본나노시트를 제 1 용매에 첨가하여 제 1 용액을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 제 1 용액에 여기 광을 조사하여 제 1 색상을 발광시키는 단계를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트의 발광 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 산화그래핀 나노시트의 존재 하에 저분자 전구체를 수열 탄화시킴으로써, 산화그래핀 나노시트의 표면 상에 카본 나노링의 클러스터가 형성된 신규의 용매변색 하이브리드 카본나노시트가 제공될 수 있다.

[0015] 상기 하이브리드 카본나노시트는 용매의 극성에 따라 UV 및 가시광 조사 하에서 매우 다양한 색으로 변화할 수 있다.

[0016] 이와 같은 용매변색 특성은, 카본나노시트와 용매 간의 수소결합 상호작용에 의해, 2차원적 형상의 카본나노시트가 3차원적으로 구겨지는 형상 변이가 유발됨으로써 발생하는 것이다.

[0017] 따라서, 상기 신규의 카본 나노구조체는 카본 나노재료의 광물리학적 특성을 이용한 새로운 가능성을 열어줄 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 이하 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

하기에 사용된 약어들의 의미는 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 설명하였다.

도 1의 (a)는 하이브리드 카본나노시트(CNS)의 합성 방법을 나타내는 도식이고, (b)는 CNS 분산액을 서로 다른 용매(농도 0.10 mg/mL)에서 365 nm 광으로 여기시킬 때의 광학 이미지이다.

도 2의 (a) 내지 (c)는 각각 물, EtOH 및 DMF에서의 CNS의 UV/Vis 및 광발광 스펙트럼이고, (d)는 430 nm에서, (e)는 590 nm(물), 575 nm(EtOH) 및 550 nm(DMF)에서, (f)는 590 nm(물), 575nm(EtOH) 및 550nm(DMF)에서 관찰한 3개의 대표적 용매에서의 CNS의 정규 광발광 소광 곡선(normalized PL decay profiles)이다.

도 3의 (a) 및 (b)는 물에서의 CNS의 TEM 이미지이고, (c) 및 (d)는 DMF에서의 CNS의 TEM 이미지이며, (e)는 용매에 따른 CNS의 수력학적 입경(D_h)을 DLS에 의해 측정하여 부피평균 분율로 나타낸 그래프이다.

도 4의 (a)는 480 nm에서 여기된 광발광 밴드가 용매 극성($E_T(30)$) 및 산도(Kamlet-Taft acidity, α)의 변화에 따른 스토크스 이동(Stokes shift)한 그래프이고, (b)는 극성 및 비극성 용매에서 CNS의 변화되는 형상에 대한 모식도이고, (c)는 용매에 따른 CNS의 에너지 다이아그램이고, (d)는 360 nm 및 480 nm에서 서로 다른 극성의 용매로부터 얻어진 광발광 스펙트럼의 CIE 색좌표(x, y)이다(1: THF, 2: 아세톤, 3: NMP, 4: DMF, 5: DMSO, 6: ACN, 7: IPA, 8: n-BuOH, 9: EtOH, 10: EGME, 11: MeOH, 12: EG, 13: 물).

도 5의 (a) 내지 (e)는 각각 EG, MeOH, EGME, n-BuOH 및 IPA 중에서 측정한 CNS의 UV/Vis 및 광발광 스펙트럼이다.

도 6의 (a) 내지 (e)는 각각 MeCN, DMSO, NMP, 아세톤 및 THF 중에서 측정한 CNS의 UV/Vis 및 광발광 스펙트럼이다.

도 7의 (a)는 물과 DMF가 10:0, 7:3, 5:5, 3:7 및 0:10의 비율로 혼합된 용매 중에서 관찰한 CNS의 광학 이미지이고, (b)는 480nm에서 여기된 CNS의 광발광 스펙트럼이며, (c)는 CNS의 2차원 광발광 스펙트럼이다.

도 8은 에탄올, IPA 및 DMSO 중에서 CNS의 TEM 이미지(상) 및 DLS 히스토그램(하)이다.

도 9의 (a) 및 (b)는 각각, 물에서 DMF로, 또한 DMF에서 물로 용매를 변경하였을 때에 관찰된 TEM 이미지와 광학 이미지이다.

도 10의 (a) 내지 (c)는 산화그래핀(GO) 나노시트 없이 저분자로부터 합성된 카본 나노링의 TEM 이미지와 광학 이미지이고, (d) 내지 (f)는 각각 상기 카본 나노링의 물, 에탄올 및 DMF 중에서 광발광 스펙트럼이다.

도 11은 CNS-물 및 CNS-DMF의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 12의 (a) 내지 (c)는 각각 CNS-물, CNS-EtOH 및 CNS-DMF의 디콘볼루션된 고해상도 C1s XPS 스펙트럼이다.

도 13은 용매 극성 인자인 Kamlet-Taft 인자(β 및 π*)에 대한 스토크스 이동(stokes shift)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0020] 본 발명은, 산화그래핀 나노시트; 및 상기 산화그래핀 나노시트 상에 형성된 카본 나노링을 포함하는, 하이브리드 카본나노시트를 제공한다.

[0021] 상기 산화그래핀 나노시트는 본 발명의 하이브리드 카본나노시트에서 지지체로 작용한다.

[0022] 상기 산화그래핀 나노시트는 통상의 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 산화그래핀 나노시트는 허머(Hummer)법에 의해 또는 이를 약간 변형한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0023] 상기 산화그래핀 나노시트는 표면에 다양한 작용기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 산화그래핀 나노시트는 표면에 산소 함유 작용기를 가질 수 있다. 구체적인 예로서 상기 산화그래핀 나노시트는 표면에 카복실기(-COOH), 옥소기(-C=O) 등을 가질 수 있다.

[0024] 상기 카본 나노링은 탄소 구조가 링 형태로 이루어진 나노물질이다.

[0025] 상기 카본 나노링은 산화그래핀 나노시트 상에 형성되고, 하이브리드 카본나노시트에서 발색단으로 작용한다.

[0026] 상기 카본 나노링은 저분자 전구체가 수열 탄화(hydrothermal carbonization)되어 형성된 것일 수 있다.

[0027] 여기서 상기 저분자 전구체는 30~1000 g/mol 또는 50~500 g/mol의 분자량을 갖는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 저분자 전구체는 유기산을 포함할 수 있다. 상기 유기산은 시트르산을 포함할 수 있다. 또한, 상기 저분자 전구체는 아민 화합물을 포함할 수 있고, 이에 따라 상기 카본 나노링은 질소(N)가 도핑된 것일 수 있다. 또한, 상기 저분자 전구체는 붕산을 포함할 수 있고, 이에 따라 상기 카본 나노링은 붕소(B)가 도핑된 것일 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 저분자 전구체는 유기산, 아민 화합물 및 붕산을 포함할 수 있다.

[0029] 종래에 저분자 전구체를 별도의 지지체나 프레임 없이 마이크로웨이브 등으로 탄화시켜 구상의 카본 나노점들을 얻는 것이 알려져 있으나, 본 발명에 따르면 산화그래핀 나노시트의 존재 하에 저분자 전구체를 수열반응에 의해 탄화시킴으로써 산화그래핀 나노시트 상에 카본 나노링을 형성할 수 있다.

[0030] 상기 카본 나노링은 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.

[0031] 상기 카본 나노링은 질소로 도핑된 것일 수 있다. 즉 상기 카본 나노링은 질소 성분을 함유할 수 있다. 구체적으로, 상기 카본 나노링은 질소 성분을 10 내지 30 원소%, 더 구체적으로, 11 내지 13 원소%로 함유할 수 있다.

[0032] 또한, 상기 카본 나노링은 붕소로 도핑된 것일 수 있다. 즉 상기 카본 나노링은 붕소 성분을 더 함유할 수 있다. 구체적으로, 상기 카본 나노링은 붕소 성분을 0 초과 내지 10 원소%, 더 구체적으로, 0 초과 내지 3.5 원소%로 함유할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 카본 나노링은 질소와 붕소로 도핑된 것일 수 있다. 즉 상기 카본 나노링은 질소와 붕소 성분을 더 함유할 수 있다. 이때 상기 질소와 붕소 성분의 함량은 앞서 예시한 바와 같을 수 있다.

[0034] 상기 카본 나노링은 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.

[0035] 상기 카본 나노링은 카르보닐기, 카르복실기, B-OH, 피롤릭 질소(pyrrolic-N) 및 흑연질 질소(graphitic N)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 그룹을 가질 수 있다.

[0036] 상기 카본 나노링은 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.

[0037] 상기 카본 나노링은 5~50 nm의 직경을 가질 수 있고, 보다 구체적으로 10~20 nm의 직경을 가질 수 있다.

[0038] 또한, 상기 카본 나노링은 0.30~0.40 nm의 층간거리(interlayer spacing)을 가질 수 있고, 보다 구체적으로 0.340~0.349 nm의 층간거리를 가질 수 있다.

[0039] 또한, 상기 카본 나노링은 상기 산화그래핀 나노시트의 단위 면적(μm^2)당 180 개/μm^2 이상, 200 개/μm^2 이상, 또는 180~230 개/μm^2로 형성될 수 있다.

[0040] 상기 카본 나노링은 저분자 전구체를 수열 탄화시켜 얻을 수 있으며, 본 발명에서는 산화그래핀 나노시트의 존재 하에 저분자 전구체를 수열 탄화시킴으로써, 산화그래핀 나노시트 상에 카본 나노링이 형성될 수 있다. 즉, 상기 하이브리드 카본나노시트는 산화그래핀 나노시트의 존재 하에 저분자 전구체를 수열 탄화하여 얻어질 수 있다.

[0041] 상기 하이브리드 카본나노시트는 형상변화를 통한 용매변색성(morphology-induced solvatochromism)을 갖는다. 구체적으로, 하이브리드 카본나노시트는 용매 중에 존재할 때, 용매의 극성에 따라 형상 및 발광색이 변화할 수 있다.

[0042] 상기 하이브리드 카본나노시트를 구성하는 산화그래핀 나노시트는 물, 에탄올, DMF 등의 용매에서 분산력이 우수하나, 카본 나노링은 물 이외의 용매에서의 분산력이 좋지 않다. 이와 같은 분산력 차이로 인해 상기하이브리드 카본나노시트는 다양한 형상을 가질 수 있다.

[0043] 예를 들어, 상기 하이브리드 카본나노시트는 접히거나 굽힘 없이 평평한 형상을 가질 수도 있고 또는 구겨진 형상을 가질 수도 있다. 구체적으로, 상기 하이브리드 카본나노시트는 극성이 높은 용매 중에서 평평한 형상을 갖고, 극성이 낮은 용매 중에서 구겨진 형상을 가질 수 있다.

[0044] 양자성 용매에서, 하이브리드 카본나노시트의 산소 함유 작용기의 비결합 전자는, 용매의 양자성 수소 원자와 수소결합을 이룸으로써 매우 안정화될 수 있다. 반면, 비양자성 용매에는 수소결합을 이룰 양자성 수소 원자가 존재하지 않으므로, 하이브리드 카본나노시트는 형상이 구겨짐으로써 전기음성의 산소 원자가 비양자성 환경에 노출되는 것을 최소화하는 동시에, 하이브리드 카본나노시트의 산소 함유 표면 작용기 간의 내부 수소결합의 갯수를 최대화함으로써, 하이브리드 카본나노시트의 자유 에너지를 낮추어 안정화시킨다.

[0045] 상기 하이브리드 카본나노시트는 50~2000 nm의 평균 입경을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 하이브리드 카본나노시트는 극성이 높은 물, 에틸렌글리콜, 메탄올 등의 용매 중에서 1000~2000 nm의 평균 입경을 갖고, 극성이 낮은 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤 등의 용매 중에서 50~500 nm의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0046] 용매의 극성 정도에 따라 하이브리드 카본나노시트의 구조 형상이 달라짐에 따라, 하이브리드 카본나노시트의 형광 특성이 결정된다. 양자성 용매에서는 나노시트의 구조를 유지하고 있어 산화그래핀 나노시트와 카본 나노링에서의 형광이 동시에 발광된다. 이로 인해 푸른색과 오렌지색의 형광을 발광한다. 하지만, 비양자성 용매에서는 구겨진 형상으로 인해 카본 나노링의 형광의 발광이 줄어, 주로 초록색의 형광이 발광된다.

[0047] 이와 같은 용매의 경향성은, 용매의 극성 나타내는 인자(solvent polarity parameter)인 $E_T(30)$ 값, 및 용매의 산도(solvent acidity)를 나타내는 Kamlet-Taft 인자인 α 값에 근거하여, 아래와 같은 순서(극성이 낮거나 비양자성의 용매 -> 극성이 높거나 양자성의 용매의 순서)로 예시될 수 있다:

[0048] 1: 테트라하이드로퓨란(THF), 2: 아세톤, 3: N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 4: 다이메틸폼아마이드(DMF), 5: 다이메틸설폭사이드(DMSO), 6: 아크릴로나이트릴(ACN), 7: 이소프로필알콜(IPA), 8: n-부탄올(n-BuOH), 9: 에탄올

(EtOH), 10: 에틸렌글리콜모노메틸에테르(EGME), 11: 메탄올(MeOH), 12: 에틸렌글리콜(EG), 13: 물.

[0049] 예를 들어, 본 명세서에서 극성이 높거나 양자성의 용매는 $E_T(30)$이 50~70 kcal/mol이거나 α 값이 0.6~1.5의 범위인 용매를 지칭할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 명세서에서 극성이 높거나 양자성의 용매는 $E_T(30)$이 55~65 kcal/mol이거나 α 값이 0.9~1.3의 범위인 용매를 지칭할 수 있다. 예컨대, 상기 극성이 높거나 양자성의 용매는 물, EG, MeOH, EGME, EtOH, n-BuOH, IPA 등일 수 있다.

[0050] 또한, 본 명세서에서 극성이 낮거나 비양자성의 용매는 $E_T(30)$이 30~47 kcal/mol이거나 α 값이 0~0.4의 범위인 용매를 지칭할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 명세서에서 극성이 낮거나 비양자성의 용매는 $E_T(30)$이 35~45 kcal/mol이거나 α 값이 0~0.1의 범위인 용매를 지칭할 수 있다. 예컨대, 상기 극성이 낮거나 비양자성의 용매는 THF, 아세톤, NMP, DMF, DMSO, ACN 등일 수 있다.

[0051] 상기 극성이 높은 용매로는 대표적으로 물을 들 수 있고, 극성이 낮은 용매로는 대표적으로 다이메틸폼아마이드(DMF)를 들 수 있다.

[0052] 상기 하이브리드 카본나노시트는 용매의 극성, 특히 수소결합과 같은 용매의 특성(양자성 또는 비양자성)에 따라 발광색이 변화한다.

[0053] 예를 들어, 상기 하이브리드 카본나노시트는 약 360 nm 파장의 광으로 여기될 때, 극성이 높은 용매(예: $E_T(30)$=55~65 kcal/mol) 중에서는 청색 계열의 광(약 400~450 nm에서 피크)을 주로 발광하는 반면, 극성이 낮은 용매(예: $E_T(30)$=35~45 kcal/mol) 중에서는 황색 내지 오렌지색 계열의 광(약 520~620 nm에서 피크)을 주로 발광한다.

[0054] 또한, 상기 하이브리드 카본나노시트는 약 480 nm 파장의 광으로 여기될 때, 극성이 높은 용매(예: $E_T(30)$=55~65 kcal/mol) 중에서는 오렌지색 계열의 광(약 570~620 nm에서 피크)을 주로 발광하는 반면, 극성이 낮은 용매(예: $E_T(30)$=35~45 kcal/mol) 중에서는 황색 계열의 광(약 520~570 nm에서 피크)을 주로 발광한다.

[0055] 특히, 상기 하이브리드 카본나노시트는 용매의 극성에 따라 형상이 변화하면서 그로 인해 발광색이 변화한다. 예를 들어, 상기 하이브리드 카본나노시트는 극성이 높은 용매(예: $E_T(30)$=55~65 kcal/mol) 중에서는 평평하게 펼쳐진 형상을 갖는 반면, 극성이 낮은 용매(예: $E_T(30)$=35~45 kcal/mol) 중에서는 구겨지고 뭉쳐진 형상을 갖는다.

[0056] 이와 같은 상기 하이브리드 카본나노시트의 형상 및 발광색의 변화는 용매에 따라 가역적이고 재현성 있게 일어날 수 있다.

[0057] 또한, 상기 하이브리드 카본나노시트는 용매의 극성에 따라 양자수율이 변화한다. 예를 들어, 상기 하이브리드 카본나노시트는 약 360 nm 파장의 광으로 여기될 때, DMF 중에서 10~20%의 양자수율을 갖는 반면, 물 중에서 20~30%의 양자수율을 가질 수 있다. 또한, 상기 하이브리드 카본나노시트는 약 480 nm 파장의 광으로 여기될 때, DMF 중에서 15~25%의 양자수율을 갖는 반면, 물 중에서 5~15%의 양자수율을 가질 수 있다.

[0058] 또한, 상기 하이브리드 카본나노시트는 용매의 극성에 따라 주 발광밴드의 수명이 달라질 수 있다.

[0059] 일례로서, 상기 하이브리드 카본나노시트는 약 375 nm 파장의 광으로 여기될 때 청색 밴드(약 400~450 nm에서 피크)를 나타내고, 이때 상기 청색 밴드가 물 중에서 4~6 ns의 수명을 갖는 반면, DMF 중에서 2~4 ns의 수명을 가질 수 있다.

[0060] 다른 예로서, 상기 하이브리드 카본나노시트는 약 375 nm 파장의 광으로 여기될 때 황색 내지 오렌지색 밴드(약 520~620 nm에서 피크)를 나타내고, 이때 상기 황색 내지 오렌지색 밴드가 물 중에서 1~3 ns의 수명을 갖는 반면, DMF 중에서 4~6 ns의 수명을 가질 수 있다.

[0061] 또 다른 예로서, 상기 하이브리드 카본나노시트는 약 450 nm 파장의 광으로 여기될 때 황색 내지 오렌지색 밴드(약 520~620 nm에서 피크)를 나타내고, 이때 상기 황색 내지 오렌지색 밴드가 물 중에서 0.1~2 ns의 수명을 갖는 반면, DMF 중에서 4~6 ns의 수명을 가질 수 있다.

[0062] 상기 하이브리드 카본나노시트는 용매의 변화에 따라 청색에서 오렌지색, 나아가 백색에 이르기까지 다양하게 변화되는 뛰어난 용매변색 특성을 갖는다.

[0063] 특히, 본 발명의 하이브리드 카본나노시트는 용매의 변화에 따라 거의 전 가시광 영역을 커버하도록 발광하는 최초의 물질로 파악된다.

[0064] 이와 같은 풀-컬러의 발광은 용매에 따라 하이브리드 카본나노시트의 형상 변화가 일어나고 그에 따라 용매변색성 광발광이 유발되기 때문이다.

[0065] 구체적으로, 이와 같은 카본나노시트의 형상 변화에 의해 표면 작용기가 용매에 노출되는 정도와 용질-용매간 수소결합 정도가 달라지게 되고, 그에 따라 광여기된 표면 작용기 비방사적 완화가 달라지게 되어, 광발광의 스펙트럼이 조절될 수 있다.

[0066] 상기 하이브리드 카본나노시트는 광전자 소자, 생물학적 라벨, 센서 등의 용도로 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한, 상기 하이브리드 카본나노시트를 포함하는 광전자 소자, 생물학적 라벨 및 센서를 제공한다.

[0067] 본 발명은 또한, (1) 산화그래핀 나노시트의 분산 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 분산 용액에 유기산 및 아민 화합물을 포함하는 저분자 전구체를 첨가하여 혼합 분산 용액을 얻는 단계; 및 (3) 상기 혼합 분산 용액을 수열 탄화시키는 단계를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트의 제조방법을 제공한다.

[0068] 이하, 각 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0069] 상기 단계 (1)에서는 산화그래핀 나노시트의 분산 용액을 제조한다.

[0070] 상기 산화그래핀 나노시트는 통상의 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 산화그래핀 나노시트는 흑연 분말을 초음파 처리로 박피하여 얻을 수 있다.

[0071] 상기 분산 용액에 사용되는 용매는 물, 에탄올, DMF 등이 가능하다.

[0072] 상기 단계 (2)에서는 앞서의 단계에서 얻은 분산 용액에 유기산 및 아민 화합물을 포함하는 저분자 전구체를 첨가하여 혼합 분산 용액을 얻는다.

[0073] 상기 유기산은 시트르산을 포함할 수 있다. 또한, 상기 혼합 분산 용액에는 상기 시트르산 이외의 유기산, 예를 들어 키토산, 알긴산, 또는 이들의 혼합물을 추가로 첨가할 수 있다.

[0074] 상기 아민 화합물은, 예를 들어 C_{2-10}알킬렌다이아민일 수 있으며, 보다 구체적으로는 에틸렌다이아민일 수 있다.

[0075] 상기 저분자 전구체는 그 외 화합물들을 더 포함할 수 있다. 일례로서, 상기 저분자 전구체는 붕산을 더 포함할 수 있다.

[0076] 또한, 상기 붕산과 유기산의 당량비는 1 : 0.3~1.5일 수 있으며, 구체적으로 1 : 0.5~1.3일 수 있다. 붕산과 유기산의 당량비가 상기 범위 내일 경우, 최종 제조된 카본나노시트의 양자 수율이 보다 향상될 수 있다.

[0077] 이때 상기 붕산과 아민 화합물의 당량비는 1 : 0.3~1.5일 수 있으며, 구체적으로 1 : 0.5~1.3일 수 있다. 붕산과 아민 화합물의 당량비가 상기 범위 내일 때, 최종 제조된 카본나노시트의 광학적 특성 등이 보다 우수할 수 있다.

[0078] 상기 단계 (3)에서는 앞서의 단계에서 얻은 혼합 분산 용액을 수열 탄화시켜 하이브리드 카본나노시트를 얻는다.

[0079] 상기 수열 탄화 공정을 통해, 저분자 전구체로부터 카본 나노링이 합성되어 산화그래핀 나노시트 상에 형성될 수 있다.

[0080] 또한 상기 수열 탄화 시에 상기 산화그래핀 나노시트가 부분적으로 환원될 수 있다.

[0081] 상기 수열 탄화는 170~200℃의 온도 범위, 구체적으로 180~190℃의 온도 범위, 보다 구체적으로 180~185℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0082] 본 발명은 또한, 하이브리드 카본나노시트; 및 1종 이상의 용매를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트 용액을 제공한다.

[0083] 여기서 상기 하이브리드 카본나노시트는, 앞서 설명한 하이브리드 카본나노시트와 동일한 구성을 가질 수 있고, 또한 동일한 제법으로 제조될 수 있으므로, 이에 대한 내용을 생략한다.

[0084] 또한 상기 용매는 물, 에틸렌글리콜, 메탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에탄올, n-부탄올, 이소프로판올, 아크릴로나이트릴, 다이메틸설폭사이드, 다이메틸폼아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 아세톤 및 테트라하이드로퓨

란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

[0085] 상기 용액 내의 하이브리드 카본나노시트는, 용매의 종류에 따라 다양한 다양한 색상 및 형상을 가질 수 있으며, 이에 대한 구체적인 설명은 앞서 예시한 바와 같다.

[0086] 본 발명은 또한, (1) 하이브리드 카본나노시트를 제 1 용매에 첨가하여 제 1 용액을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 제 1 용액에 여기 광을 조사하여 제 1 색상을 발광시키는 단계를 포함하는, 하이브리드 카본나노시트의 발광 방법을 제공한다.

[0087] 또한 상기 방법은, 상기 단계 (2) 이후에, (3) 상기 제 1 용액의 제 1 용매를 제 2 용매로 교체하여 제 2 용액을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 제 2 용액에 여기 광을 조사하여 제 2 색상을 발광시키는 단계를 추가로 포함할 수 있고, 여기서 상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 서로 다른 극성을 갖고, 상기 제 1 색상 및 제 2 색상은 서로 다른 CIE 색좌표(x, y)를 가질 수 있다.

[0088] 여기서 상기 하이브리드 카본나노시트는, 앞서 설명한 하이브리드 카본나노시트와 동일한 구성을 가질 수 있고, 또한 동일한 제법으로 제조될 수 있으므로, 이에 대한 내용을 생략한다.

[0089] 상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 서로 다른 극성을 갖는다. 예를 들어, 상기 제 1 용매 및 상기 제 2 용매는 서로 다르며, 각각 수성 용매 또는 유기 용매 중 어느 1종 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있다.

[0090] 구체적으로, 상기 제 1 용매 및 상기 제 2 용매는 서로 다르며, 각각 물, 에틸렌글리콜, 메탄올, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에탄올, n-부탄올, 이소프로판올, 아크릴로나이트릴, 다이메틸설폭사이드, 다이메틸폼아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있다.

[0091] 상기 제 1 용액에 여기 광을 조사하여 발광된 제 1 색상, 및 상기 제 2 용액에 여기 광을 조사하여 발광된 상기 제 2 색상은 서로 다른 CIE 색좌표(x, y)를 갖는다. 이때 상기 제 1 용액에 조사된 여기 광과 상기 제 2 용액에 조사된 여기 광은 동일한 파장을 갖는 광일 수 있다.

[0092] 즉, 상기 하이브리드 카본나노시트는 용매를 변경시킬 경우 동일한 조사 광에도 서로 다른 색상을 발광할 수 있다.

[0093] 또한, 상기 하이브리드 카본나노시트는 상기 제 1 용매 중에서와 비교하여 상기 제 2 용매 중에서 다른 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 하이브리드 카본나노시트는 양자성 용매 중에서 존재할 때 평평하게 펼쳐진 형상을 갖는 반면, 비양자성 용매 중에서 존재할 때 구겨지고 뭉쳐진 형상을 가질 수 있다. 여기서 상기 양자성 용매로는 대표적으로 물을 들 수 있고, 상기 비양자성 용매로는 대표적으로 DMF를 들 수 있다.

[0094] 상기 하이브리드 카본나노시트의 발광 및 형상 변화는 용매에 따라 가역적이며 재현성 있게 이루어질 수 있다. 즉, 상기 하이브리드 카본나노시트에 용매를 변경한 뒤 다시 원래의 용매로 돌려놓았을 때 원래의 형상으로 회복되어 원래의 색상을 다시 발광할 수 있다.

[0095] 예를 들어, 상기 하이브리드 카본나노시트의 발광방법은, 상기 단계 (4) 이후에, (5) 상기 제 2 용액의 제 2 용매를 상기 제 1 용매로 교체하여 제 3 용액을 제조하는 단계; 및 (6) 상기 제 3 용액에 여기 광을 조사하여 제 3 색상을 발광시키는 단계를 추가로 포함하되, 상기 제 1 색상과 상기 제 3 색상은 동일한 CIE 색좌표(x, y)를 가질 수 있다.

[0096] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0097] 이하의 실시예에서 사용된 약어들의 정의는 다음과 같다.

[0098] - ACN, MeCN: 아크릴로나이트릴

[0099] - n-BuOH: n-부탄올

[0100] - CD: 카본나노점, carbon nanodot

[0101] - CIE: 국제조명위원회, Commission Inernationale De L'eclairage

[0102] - CNS: 카본나노시트, carbon nanosheet

[0103] - CNS-DMF: DMF 중의 CNS

[0104] - CNS-EtOH: EtOH 중의 CNS

[0105] - CNS-물: 물 중의 CNS

[0106] - DLS: 동적광산란법, dynamic light scattering

[0107] - DMF: 다이메틸폼아마이드

[0108] - DMSO: 다이메틸설폭사이드

[0109] - EDA: 에틸렌다이아민

[0110] - EG: 에틸렌글리콜

[0111] - EGME: 에틸렌글리콜모노메틸에테르

[0112] - EtOH: 에탄올

[0113] - FT-IR: 푸리에변환 적외선분광법

[0114] - GO: 산화그래핀, graphene oxide

[0115] - IPA: 이소프로필알콜

[0116] - MeOH: 메탄올

[0117] - NMP: N-메틸-2-피롤리돈

[0118] - PL: 광발광, photoluminescence

[0119] - QY: 양자수율, quantum yield

[0120] - THF: 테트라하이드로퓨란

[0121] - TCSPC: 시간상관 단일광자계수법, time-correlated single-photon counting

[0122] - XPS: X-선 광전자 분광법, X-ray photoelectron spectroscopy.

[0123] 이하의 실시예들에서 사용된 재료는 특별한 언급이 없는 한 모두 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

[0124] 제조예 1: 산화그래핀 나노시트의 제조

[0125] 입경 45 ㎛의 흑연 분말(Baycarbon사)를 변형된 Hummer법에 따라 초음파 처리로 박피하여 산화그래핀의 갈색 분산 용액을 얻었다.

[0126] 실시예 1: 용매변색성 하이브리드 카본나노시트(CNS)의 합성

[0127] 상기 제조예 1에서 얻은 10 mL의 GO 분산 용액(0.50 mg/mL)에, 96 mg의 시트르산(0.50 mmol, $C_6H_8O_7$), 31 mg의 붕산(0.50 mmol, H_3BO_3), 및 34.7 μL의 EDA(0.50 mmol, $C_2H_8N_2$)를 첨가하였다. 10분간 교반 후에, 응고된 흑색 용액을 반응기(Teflon-lined stainless steel autoclave)에 넣었다. 180℃에서 6시간 동안 수열 탄화시켜 흑갈색 용액(상청액) 및 흑색 분말(침전물)을 얻었다. 침전물을 에탄올 및 클로로폼으로 5회 세척하면서 상청액의 용매를 진공에서 증발시켜 분말을 얻었다.

[0128] 비교예 1

[0129] 상기 실시예 1과 동일한 절차를 반복하되, GO 분산 용액의 첨가 없이 저분자들을 수열 탄화시켰다.

[0130] 실험예

[0131] 이하의 실험예들에서 CNS의 흡광 스펙트럼은 UV/Vis 분광분석기(UV/vis spectrophotometer, UV-2550, Shimadzu)를 이용하여 얻었다. CNS의 발광 스펙트럼은 형광측정기(fluorimeter, RF-6000, Shimadzu)를 이용하여 측정되었다. CNS의 구조는 XPS(K-alpha, Thermo Fisher) 및 FT-IR 분광분석기(Cray 660, Varian)를 이용하여 분석되었다. CNS의 형상 및 크기는 투과전자현미경(JEM-2100, JEOL)을 이용하여 관찰하였다. 형광 수명은 TCSPC 분광기(Fluotime 300, PicoQuant) 및 피코초-펄스 다이오드 레이저(375 nm 발광: LDH-D-C-375, PicoQuant, 및 450 nm 발광: LDH-D-C-450, PicoQuant)를 이용하여 측정하였다. 총 IRF(instrument response function)은 200~220 ps이었다. 광발광 수명은 소프트웨어(FluoFit, PicoQuant)에 의한 다중지수 함수의 광발

광 소멸 곡선에 대입하여 산출되었다.

[0132] 도 1은 CNS의 합성 및 광학적 특성을 나타낸 것으로서, (a)는 하이브리드 CNS의 합성 방법을 나타내는 도식이고, (b)는 CNS 분산 용액을 서로 다른 용매(농도 0.10 mg/mL)에서 365 nm 광으로 여기시킬 때의 광학 이미지이다. 또한 비교를 위해, 용매변색이 없는 비교예 1의 카본 나노링 분말을 대표 용매들에서 시험하였다. 도면에는 용매의 $E_T(30)$ 값에 근거하여 낮은 극성으로부터 높은 극성의 순으로 나타내었다.

[0133] 도 1 (a)에서 보듯이, 시트르산, 붕산 및 에틸렌다이아민과 같은 저분자를 GO 나노시트의 존재 하에서 수열반응에 의해 분해하여 CNS를 제조할 수 있다. GO 나노시트를 흑연질 프레임으로서 합성에 사용함으로써, 수열반응에 의한 분해가 GO 나노시트의 표면 상에서 발생하였다.

[0134] 다른 탄소질의 잔여물들은 클로로폼 및 에탄올의 혼합물에 의한 세척과 침전 과정에서 모두 제거되었다.

[0135] 한편, 정제 단계 후에 상청액으로부터 분리한 최종물은 나노링의 클러스터를 갖는 그래핀 유사 시트로 확인되었다.

[0136] CNS 분말을 회수한 뒤 용매의 극성을 변화시켜가며 재용해시킨 결과, 도 1 (b), 도 5 및 6에서 보듯이, CNS 분산 용액으로부터 뛰어난 용매변색성을 확인할 수 있었다.

[0137] 도 2는 용매 변경에 따른 CNS의 광물리학적 특성을 나타낸 것으로서, (a) 내지 (c)는 각각 물, EtOH 및 DMF에서의 CNS의 UV/Vis 및 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 CNS의 광발광 스펙트럼은 360 nm에서 480 nm까지 40 mn씩 증가하는 파장의 광 조사 하에서 얻었다. 도 2의 (d)는 430 nm에서, (e)는 590 nm(물), 575 nm(EtOH) 및 550 nm(DMF)에서, (f)는 590 nm(물), 575nm(EtOH) 및 550nm(DMF)에서 관찰한 3개의 대표적 용매에서의 CNS의 정규 광발광 소광 곡선(normalized PL decay profiles)이고, 이때의 여기 파장을 각 도면에 표시하였다.

[0138] 다양한 용매 중에서 CNS의 광물리학적 특성을 더 알아보기 위해, 서로 다른 극성을 갖는 대표적인 용매로서 물, 에탄올(EtOH), 및 다이메틸폼아마이드(DMF)를 선택하였다. 본 발명에서는 이들 용매를 이용한 CNS 분산 용액들을 각각 CNS-물, CNS-EtOH, 및 CNS-DMF라 표기하였다.

[0139] 각 분산 용액에서 UV/Vis 스펙트럼은 약 330 nm 및 약 500 nm에서 흡광 밴드를 나타내었다.

[0140] 이 중 330 nm의 밴드는 산소 결함을 갖는 카본 나노재료의 $n-\pi^*$ 전이에 의한 것이고, 500 nm 근방의 밴드는 CNS의 특징적인 피크이다.

[0141] 알려진 바에 따르면, 표면 관능기의 산화 상태에 따라 다양한 표면 상태들이 형성되고, 그 결과 흡광 곡선이 400 nm 너머까지 이어질 수 있다.

[0142] 그에 따라 이들 밴드는 CNS의 표면 상태의 전기적 전이에 의해 가시 범위에 놓여질 수 있다.

[0143] CNS의 광발광은 용매에 따라 현격히 달라지고, 여기 파장에 매우 민감함을 알 수 있었다. 특히 360 nm 여기 파장 하의 모든 용매에서 430 nm 이하 및 550~590 nm의 두 발광 밴드가 관찰되었다(도 5 및 6 참조).

[0144] 물에서 청색 발광이 주로 관찰된 반면, 보다 낮은 극성의 EtOH 및 DMF에서는 황색 내지 오렌지색 밴드(550~590 nm)가 점진적으로 증가하였다.

[0145] 480 nm에서 여기된 경우 DMF 중에서 황색(550 nm)의 주 발광 밴드를 나타내었으나, 물 중에서는 오렌지색(590 nm)로 변화하여 용매변색성을 분명히 나타내었다.

[0146] 황색 내지 오렌지색 밴드는 표면 상태에 기인한 것인데, 이는 선택적으로 여기된 표면 상태가 형성되고, 용매에 따라 밴드의 위치(550~590 nm)가 크게 변하기 때문이다.

[0147] 아래 표 1은 물, 에탄올 및 DMF 중의 CNS의 양자 수율(%)을 나타낸 것이다.

표 1

[0148]

여기 파장	CNS-물	CNS-EtOH	CNS-DMF
360 nm[a]	23.1%	18.0%	14.3%
480 nm[b]	8.9%	16.7%	20.2%

[a] 참조물질: 퀴닌설페이트(0.10 M H_2SO_4에서 QY=54%)

[b] 참조물질: 로다민6G(에탄올에서 QY=95%)

[0149] 상기 표 1에서 보듯이, 480 nm 가시광선 여기 하에서, DMF 중의 CNS의 양자수율(QY)은 20.2%로 측정되었고, 이는 물 중의 CNS의 양자수율(8.9%)의 약 2배에 해당하였다.

[0150] 또한, 물과 DMF의 혼합비를 달리하며 혼합 용매를 제조하고 여기에 CNS를 용매시켜 용매 의존성 광학 특성을 시험하였다.

[0151] 그 결과, 도 7에서 보듯이, DMF 대비 물의 비율이 줄어들수록 CNS의 발광이 변화하고 광발광 강도가 증가하였다. 구체적으로, 360 nm 여기 파장 하에서, 물 중에서는 430 nm에서 최대 피크를 갖는 청색의 주 밴드를 나타내었으나, 물/DMF(1:1) 혼합용매 중에서는 430 nm 및 538 nm의 이중 밴드로 분리되었고, 순수한 DMF 중에서는 548 nm에서 피크를 갖는 단일 밴드로 변화하였다. 이를 통해 CNS가 용매 극성에 매우 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

[0152] 두 개의 광발광 주 밴드의 상대적 강도는 용매에 따른 두 개의 밴드의 수명의 변화에 기인한 것임을 알 수 있었다(도 2 (d) 내지 (f) 참조).

[0153] 아래 표 2는 물, 에탄올 및 DMF 중에서 CNS의 여기상태 수명을 나타낸 것이다. 이때 발광 파장은 용매의 종류에 따라 선택되었다.

표 2

[0154]

평균 수명 (ns)							
	λ_{ex} = 375 nm				λ_{ex} = 450 nm		
λ_{em} (nm)	430	550	575	590	550	575	590
CNS-물	5.2	-	-	1.9	-	-	0.8
CNS-EtOH	3.4	-	3.1	-	-	2.8	-
CNS-DMF	3.0	5.0	-	-	4.9	-	-

[0155] 상기 표 2 및 도 2 (d)에서 보듯이, 용매를 물에서 EtOH 또는 DMF로 변경함에 따라 청색 밴드의 소멸이 가속화되었으며, 중량-평균 수명은 5.2 ns에서 3.0 ns로 감소하였다.

[0156] 또한, 황색 내지 오렌지색 밴드의 완화 시간은, 용매를 물에서 EtOH 또는 DMF로 변경함에 따라, 375 nm의 여기 파장에서 1.9 ns에서 5.0 ns로 증가하였고(도 2 (e) 참조), 450nm의 여기 파장에서 0.8ns에서 4.9ns로 증가하였다(도 2 (f) 참조).

[0157] 따라서 용매의 변화에 따라 달라지는 두 밴드의 수명에 의해 광발광 스펙트럼의 형태가 결정됨을 알 수 있다.

[0158] 도 3은 용매에 따른 CNS의 형상 변형를 나타낸 것이다. 도 3의 (a) 및 (b)는 물에서의 CNS의 TEM 이미지이고, (c) 및 (d)는 DMF에서의 CNS의 TEM 이미지로서, 각 샘플을 용매를 제거한 후에 관찰되었다. 또한 도 3의 (a) 및 (c)의 삽입도는 각각 물 및 DMF 중의 CNS에 대해 DLS로 측정한 입경분포 히스토그램이다. 도 3의 (e)는 용매에 따른 CNS의 수력학적 입경(hydrodynamic diameter, D_h)을 DLS로 측정하여 부피평균 분율로 나타낸 것으로서, 개방형 표식은 주요 성분을 나타내고 밀폐형 표식은 미소 성분들을 나타낸다(n = 10).

[0159] 먼저, 도 3 (a) 및 (b)에서 보듯이, CNS-물을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과, 그래핀 시트와 같은 구조와 함께 직경 15 nm의 나노링이 확인되었다. 결정형 카본 나노링에서 층간 거리는 0.34 nm로 확인되었고, 이는 고해상도 TEM 이미지에서 그래핀의 (002)면 간격에 대응한다. 이들 카본 나노링은 수열반응 과정에서 그래핀 시트 상 분자 전구체가 탄화되어 발생한 것으로 보인다.

[0160] 이와 달리, 도 3 (c) 및 (d)에서 보듯이, CNS-DMF는 평균 직경 110±10 nm의 접히고 주름진 형상으로 관찰되었으므로, 용매에 따라 형상이 변함을 알 수 있었다. DMF 분산 용액은 수 개월간 특별한 응집없이 매우 안정된 상태를 가질 수 있었다.

[0161] 이와 함께, DLS 분석에 의해, 물 및 DMF 중에서 형상 변화에 의해 각각 1280±330 nm 및 310±20 nm의 수력학적 평균 직경을 갖는 것이 확인되었다. 건조 상태에서 TEM에 의해 측정한 사이즈의 편차를 일부 감안하더라도,

CNS의 크기는 재현성있게 측정되었다.

[0162] 또한, CNS의 형상은 용매의 극성, 특히 수소결합과 같은 용매의 특성(양자성 vs 비양자성)에 좌우되었다(도 3(e) 참조). 특히, 도 8에서 보듯이, 양자성 용매 중에서 시트 형상이 관찰되었고, 비양자성 용매 중에서 CNS의 접힘 구조가 관찰되었다.

[0163] 특히, 도 9에서 보듯이, 용매를 DMF에서 물로 또는 그 반대로 변경시켰을 때, 가역적인 형상 변화와 분광학적 특성이 관찰되었다. 이러한 결과는 CNS의 형상이 환경 조건에 따라 크게 변화한다는 것을 의미한다.

[0164] CNS가 용매에 따라 형상이 변화하면서 광학 특성이 조절되는 것을 더 알아보기 위해, 산화그래핀 나노시트 없이 저분자 전구체의 수열반응을 거친 비교예 1의 분말을 시험하여 도 10에 나타내었다. 도 10에서 보듯이, 비교예 1에서 제조된 카본 나노입자는 평균입경 20 nm의 카본 나노링 유사 구조를 나타내었으며, 용매의 극성에 관계없이 약 440 nm 파장의 청색 발광을 지속적으로 내었다. 실시예 1의 CNS 또는 산화그래핀 나노시트와 달리, 비교예 1의 카본 나노링은 EtOH 또는 DMF와 같은 비교적 낮은 극성의 용매 중에서 잘 분산되지 않았다. 이들 결과를 고려할 때, 용해성이 낮은 흑연질 카본 나노링이 산화그래핀 나노시트의 표면에 고정되어 형상 변화를 유발하는 것으로 보인다.

[0165] 용해도는 용질과 용매 분자 간의 물리적 상호작용에 따라 달라진다.

[0166] 분자의 상호작용을 설명하기 위해, CNS의 화학적 조성 확인이 필요하며, 이를 위해 FT-IR 및 XPS를 수행하였다.

[0167] 도 11에서 보듯이, CNS는 1375 cm^{-1}(CH_2 굽힘), 1465 cm^{-1}(CH_3 굽힘), 및 1591 cm^{-1}(C=C 스트레칭) 및 2846 , 2923 및 2956 cm^{-1}에서 특징적인 IR 피크를 나타내었고; 또한 약 3249 cm^{-1}(O-H 및 N-H 스트레칭)에서 넓은 피크를 나타내었다. XPS 결과에 따르면, 물에서 DMF로 용매를 바꿀때 산소 함유 작용기의 강도가 감소한 반면, sp^3 컨쥬게이션은 증가하였다.

[0168] 도 12의 (a) 내지 (c)는 각각 CNS-물, CNS-EtOH 및 CNS-DMF의 디콘볼루션된 고해상도 C1s XPS 스펙트럼이다. 극성이 낮은 용매 중에서 접히고 구겨지기 때문에, CNS의 산소기는 현저히 감소하고 에탄올 및 DMF에서 sp^2- 및 sp^3-카본의 비율이 물에서와 달라지게 된다.

[0169] 또한 아래 표 3은 XPS에 의해 CNS-물 및 CNS-DMF의 화학적 조성을 나타낸 것이다.

표 3

[0170]

	CNS-물		CNS-DMF	
카본 C 1s	전위 (eV)	%	전위 (eV)	%
C=C	284.25	31.44	284.28	19.56
C-C	285.12	27.54	285.02	69.03
C-N	286.14	19.28	286.28	6.39
C-O	287.16	10.23	287.12	2.64
C=O	288.07	8.85	288.16	1.82
COOH	289.34	2.64	289.22	0.53

[0171] 상기 표 3 및 도 12에서 보듯이, 디콘볼루션된 고해상도 C1s XPS 스펙트럼에서 하이드록실기, 카보닐기 및 카복실산기와 같은 산소기의 함량은, CNS-물에서 고함량(약 22%)으로 나타낸 반면, CNS-DMF에서 약 5%로 현저히 감소하였다. 또한, 용매를 물에서 DMF로 바꿀 때, C1s에서 sp^2-와 sp^3-영역의 비율은 1.14에서 0.28로 변화하였다.

[0172] XPS의 탐침 깊이가 최대 수 나노미터이고 XPS로부터 확인되는 화학적 조성이 용매 변화에 따라 가역적으로 재현되는 것을 고려할 때, XPS 측정에서 DMF 중의 산소 함유 작용기의 함량이 감소하는 것은, DMF 중에서 CNS가 산소 함유 표면 작용기의 노출이 최소화되는 방향으로 접혔기 때문으로 추측할 수 있다. 상기 XPS 측정으로부터 추측된 결과는 TEM 및 DLS 결과와도 잘 맞는다.

[0173] 도 4는 CNS의 용매변색 특성을 나타낸 것으로서, (a)는 480 nm에서 여기된 광발광 밴드가 용매 극성($E_T(30)$) 및 산도(Kamlet-Taft acidity, α)의 변화에 따라 황색에서 오렌지색으로 스토크스 이동(Stokes shift)한 것을 나

타낸다. 도 4의 (b)는 극성 및 비극성 용매에서 CNS의 변화되는 형상을 모식적으로 나타낸 것이고, (c)는 용매에 따른 CNS의 에너지 다이아그램을 나타낸 것이다. 또한 도 4의 (d)에서 좌측 및 우측의 CIE 색좌표(x, y)는 각각 360 nm 및 480 nm에서 서로 다른 극성의 용매로부터 얻어진 광발광 스펙트럼에서 계산된 것이고, 상하로 나누어 도시된 CNS 분산 용액의 광학 이미지는 각각 360 nm 및 480 nm에서 여기된 용매로부터 얻어진 것이다. CIE 색좌표(x, y)에서 각 용매들은 다음과 같은 번호로 표시되었다. 1: THF, 2: 아세톤, 3: NMP, 4: DMF, 5: DMSO, 6: ACN, 7: IPA, 8: *n*-BuOH, 9: EtOH, 10: EGME, 11: MeOH, 12: EG, 13: 물.

[0174] 또한 도 13은 용매 극성 인자인 Kamlet-Taft 파라미터(β 및 π*)와 연관된 스토크스 이동(stokes shift)을 나타내며, 이를 볼 때 β 및 π*는 CNS의 스토크스 이동과 연관되어 있지 않음을 알 수 있다.

[0175] 상기 CNS의 화학적 구조에 기초하여, 용질-용매 상호작용(즉 용매화)의 특성을 분자 수준으로 설명할 수 있다.

[0176] 용매화는 비특이적 상호작용과 특이적 상호작용을 포함하며, 이들은 각각 쌍극성/분극률 및 용매의 수소결합 정도에 기인한다.

[0177] 용매의 $E_T(30)$ 지수로부터 일반적으로 용매의 극성을 나타내는데, 상기 수치는 다양한 용매 중에서의 염료의 현상학적인 용매변색으로부터 얻어진다. 또한 Kamlet-Taft (K-T) 파라미터 α, β, 및 π*를 이용하여 용매의 특이적/비특이적 용매화 특성을 범주화할 수 있다. 용매의 α 및 β 값은 각각 수소결합을 주거나 받을 수 있는 용매의 특성을 의미하고, π*는 용매가 유전 효과에 의해 전하/쌍극성을 안정화시킬 수 있는 정도를 의미한다.

[0178] 이들 파라미터 중에서, 도 4 (a)에서 보듯이, 용매의 K-T 산도 파라미터인 α에 대한 곡선은 분명한 연관성을 보여준다.

[0179] 4.9 ns(CNS-DMF)에서부터 2.8 ns(CNS-EtOH) 내지 760 ps(CNS-물)에 달하는 녹색 내지 오렌지색 밴드의 용매 의존성 광발광 수명에서 볼 수 있듯이(도 2 참조), 양자성 용매에서 수소결합이 가능한 산소 함유기를 갖는 유기 염료의 여기 상태 수명이 일반적으로 감소하는 경향이 있다.

[0180] 일반적으로 산소 함유 표면 작용기의 비결합 전자들 및 용매 분자의 양자성 수소 간의 수소결합이 CNS의 용매화에 매우 중요하다.

[0181] 용매에 따른 CNS의 용매변색성 및 형상변이성의 시험결과를 고려할 때, 다음과 같은 형상-유발 용매변색성 메커니즘이 제기될 수 있다.

[0182] 첫째, CNS가 가역적으로 접히고 펴지는 형상학적 변이를 일으키는 것은 양자성 용매 분자와의 수소결합에 의한 CNS의 특이적 용매화가 주요 원인이다(도 4 (b) 참조).

[0183] 양자성 용매에서, CNS의 산소 함유 작용기의 비결합 전자는 용매의 양자성 수소 원자와 수소결합을 이룸으로써 매우 안정화될 수 있다. 그러나, 비양자성 용매에서는 이와 같은 결합이 적어지고, 그에 따라 CNS가 가장 낮은 자유 에너지로 가기 위한 길을 찾게 된다. 이를 위하여 CNS는 형상이 구겨짐으로써 전기음성의 산소 원자가 비양자성 환경에 노출되는 것으로 최소화하는 한편, CNS의 산소 함유 표면 작용기 간의 내부 수소결합의 갯수를 최대화한다.

[0184] 둘째로, CNS의 형상에 따른 광발광의 변화는 두 개의 주요 광발광 밴드의 수명이 달라지는 것에 기인한다(도 4 (c) 참조).

[0185] CNS가 굽힘없이 평평할 때, 산소 함유 작용기는 양자성 용매 분자와 수소결합하게 된다. 이는 표면 상태의 비방사 전이(non-radiative transition)를 가속화시키고, 그 결과 산화그래핀 나노시트에서 나타나는 녹색 내지 오렌지색 밴드는 카본 나노링에서 발생한 청색 밴드보다 더 짧은 여기 상태 수명을 갖게 된다. CNS가 구겨지고 뭉친 형태가 될 때, 용매 분자에 대한 효과적인 진동 완화가 없어지기 때문에 녹색 내지 오렌지색 밴드의 수명이 증가한다.

[0186] 반면, CNS가 접힘으로써 공명 에너지가 산화그래핀 나노시트의 인접한 표면 영역으로 전이되어 카본 나노링의 청색 발광을 위한 완화 채널이 열리게 되고, 이에 따라 뭉친 형상에서는 청색 영역 발광이 흡수될 수 있다. 또한, 청색 광발광 밴드의 중량-평균 수명은 양자성 용매에서보다 비양자성 용매에서 감소하는데, 구체적으로 CNS-물에서 5.2 ns이지만 CNS-DMF에서 3.0 ns로 감소한다.

[0187] 공명 에너지의 전달 효율(E)은 공여체와 수용체 간의 거리와 밀접하게 관계되어 있으며, 이는 $E = 1 - \tau_F/\tau_D$의 식에 따라 공여체의 수명을 조절하고, 여기서 τ_D는 공여체의 광발광 수명이고 τ_F는 공명 에너지 전달체에 의해

단축된 수명이다. 이때 τ_F는 CNS 광발광의 다중지수적 소멸의 평균 중량으로 얻어지고 τ_D는 물 중에 분산된 카본 나노링 시트의 광발광 수명으로부터 얻어진 것이다. 그 결과 공명 에너지 전이의 효율은 물, EtOH 및 DMF에서 각각 0.1, 0.4 및 0.5로 산출되었다.

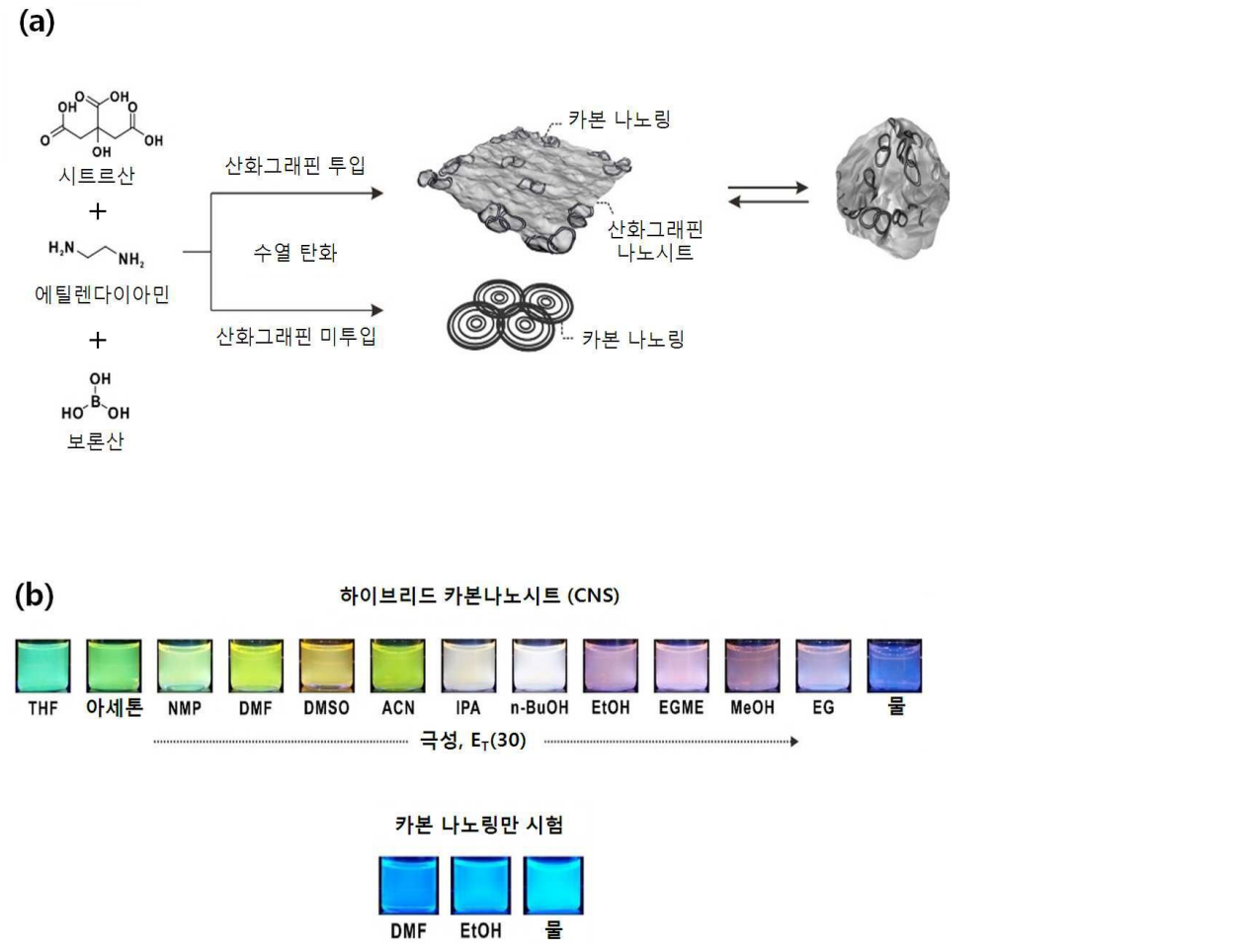
[0188] 이상의 결과를 볼 때, CNS의 분산 용매와 여기 파장에 따라 두 개의 주요 광발광 밴드의 수명과 여기 상태 정도가 달라지게 되고, 그에 따라 이들 두 개의 광발광 밴드의 상대적인 강도가 변화함으로써, 발광 색상이 변화하는 것으로 풀이된다.

[0189] 이에 따라, CNS의 광발광이 용매에 강하게 영향받아 CIE 색좌표(x, y)가 변하는 것이 관찰되었다. 360 nm 여기광에서 용매의 변화에 따라 다양한 영역의 CIE 색좌표를 갖는 발광 색들이 관찰되었다(도 4 (d) 참조). 특히 다양한 용매 중에서, IPA 중에 분산된 CNS의 CIE 색좌표(0.30, 0.33)는 백색의 CIE 색좌표(0.33, 0.33)와 유사하며, 이는 광전자 분야에 매우 유용함을 의미한다.

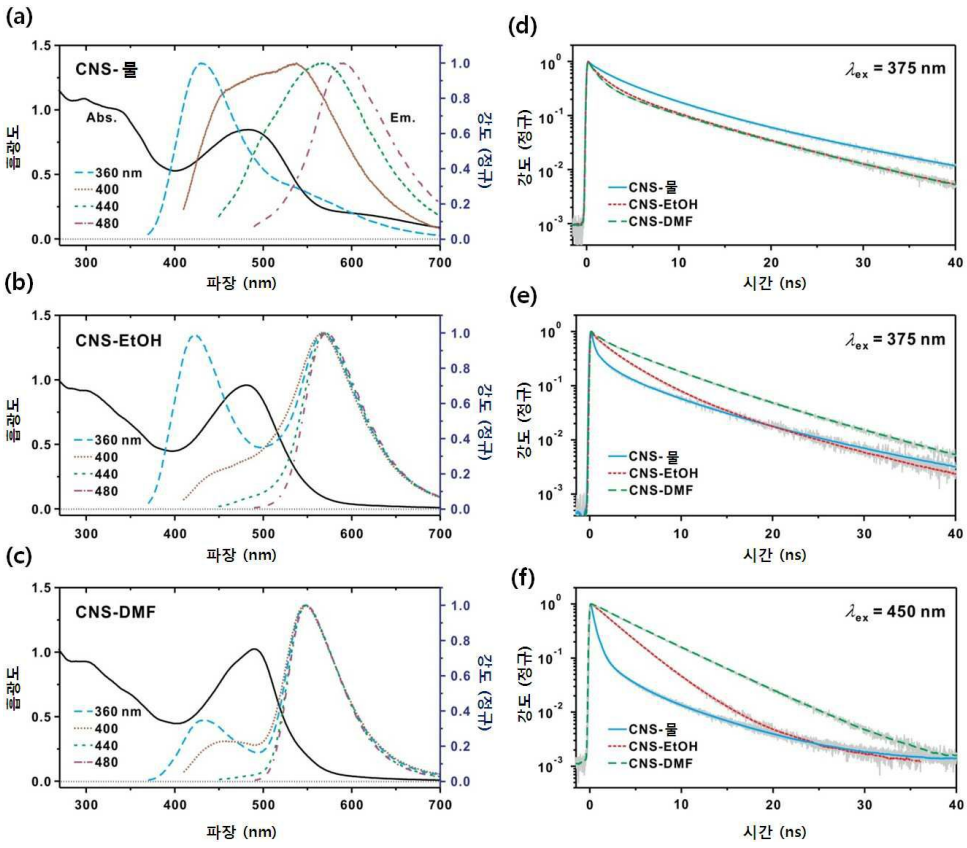
[0190] 이상의 실험예 1 내지 4에서 보듯이, GO 나노시트를 프레임으로 하여 저분자 전구체를 수열 탄화시켜 용매변색성 카본나노시트를 제조할 수 있었다. 상기 하이브리드 카본나노시트에서 다량의 표면 산소기와 카본 나노링의 클러스터로 인해, CNS-물에서 여기-의존성 거동이 관찰되었다. 또한 XPS, FT-IR 분광법 및 TCSPC와 같은 구조적/광물리학적 분석을 통해, 비극성의 DMF로 용매를 변경할 경우 구겨진 내부 수소결합에 의해 CNS가 녹색 발광을 나타냄이 확인되었다. 이와 같은 하이브리드 카본 나노구조체의 특징은 서로 시너지 효과를 일으켜 예측치 못한 효과를 나타내므로, 카본 나노재료의 광학적 특성을 보다 활용할 수 있는 기회를 제공한다. 따라서 본 발명에 따른 용매변색성 하이브리드 CNS는 광전자 소자 및 센서에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

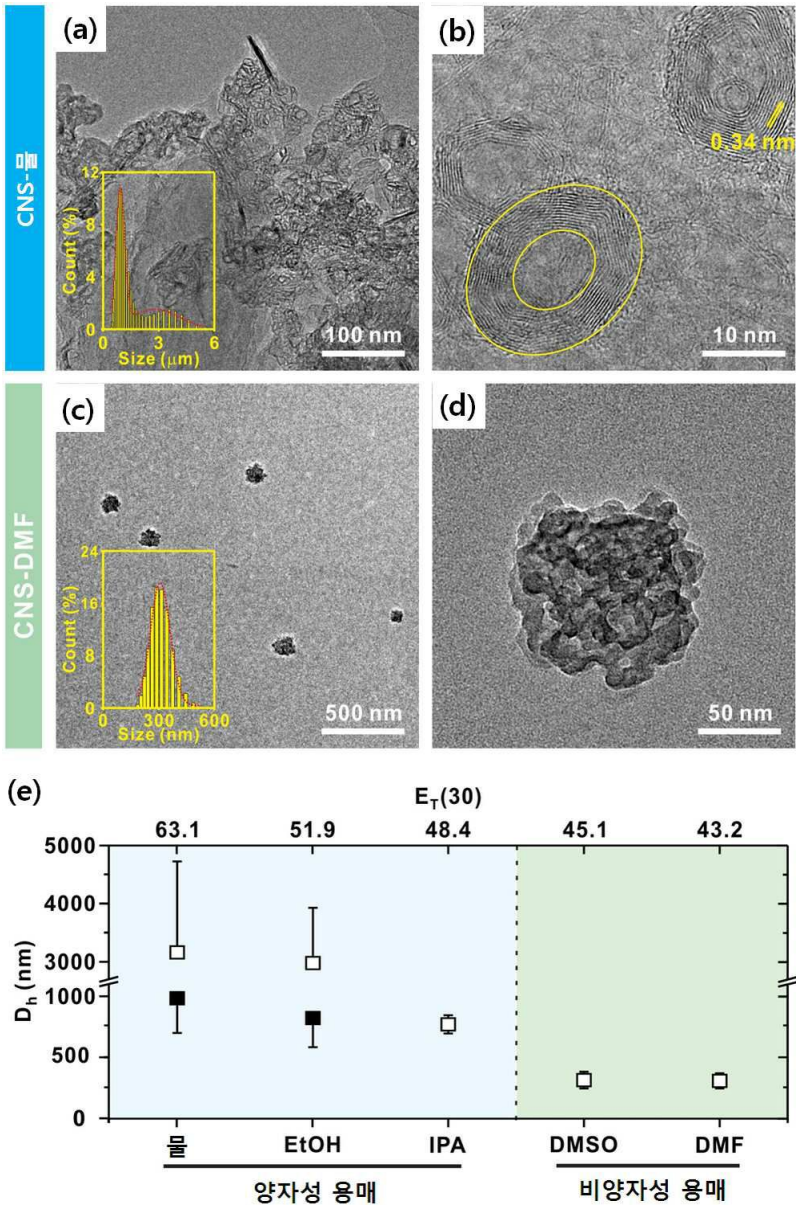
도면1



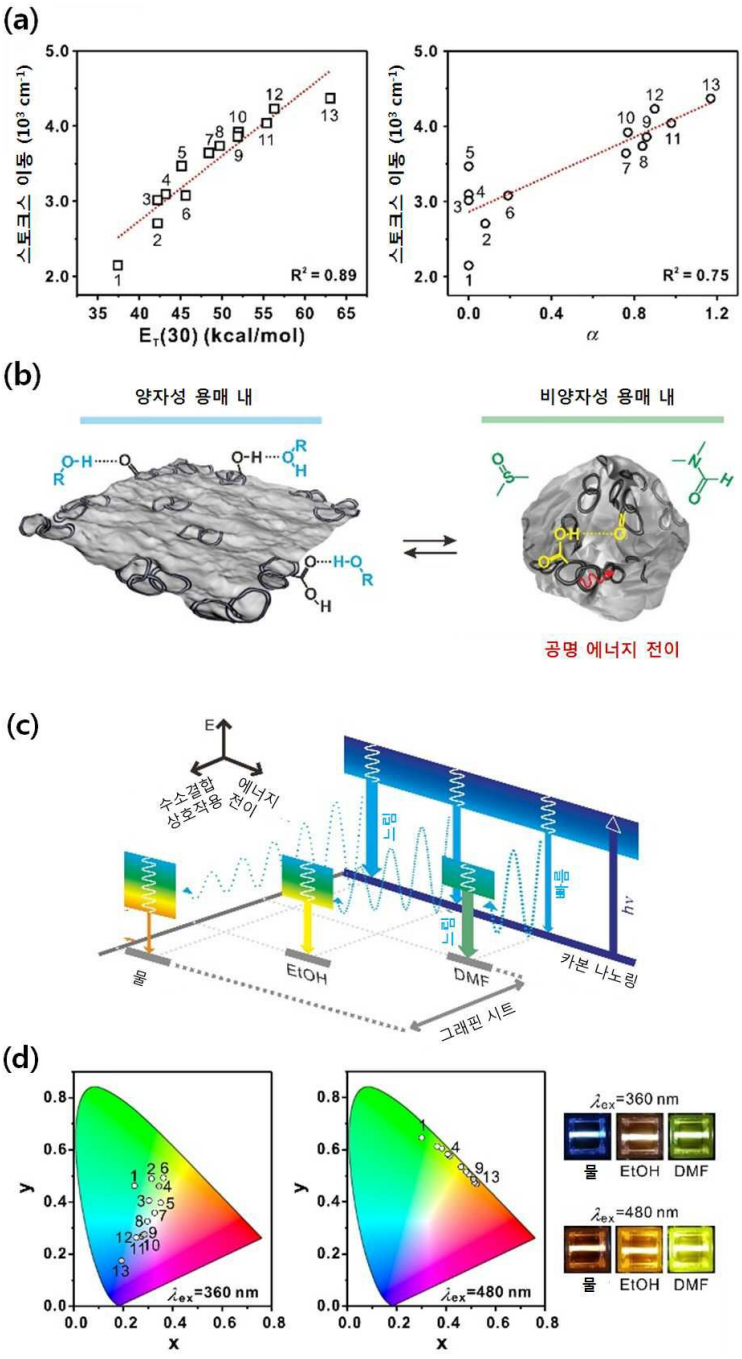
도면2


(a)
CNS-물
Abs.
Em.
360 nm
400
440
480
흡광도
강도 (정규)
파장 (nm)
(b)
CNS-EtOH
(c)
CNS-DMF
(d)
λex = 375 nm
CNS-물
CNS-EtOH
CNS-DMF
강도 (정규)
시간 (ns)
(e)
λex = 375 nm
(f)
λex = 450 nm

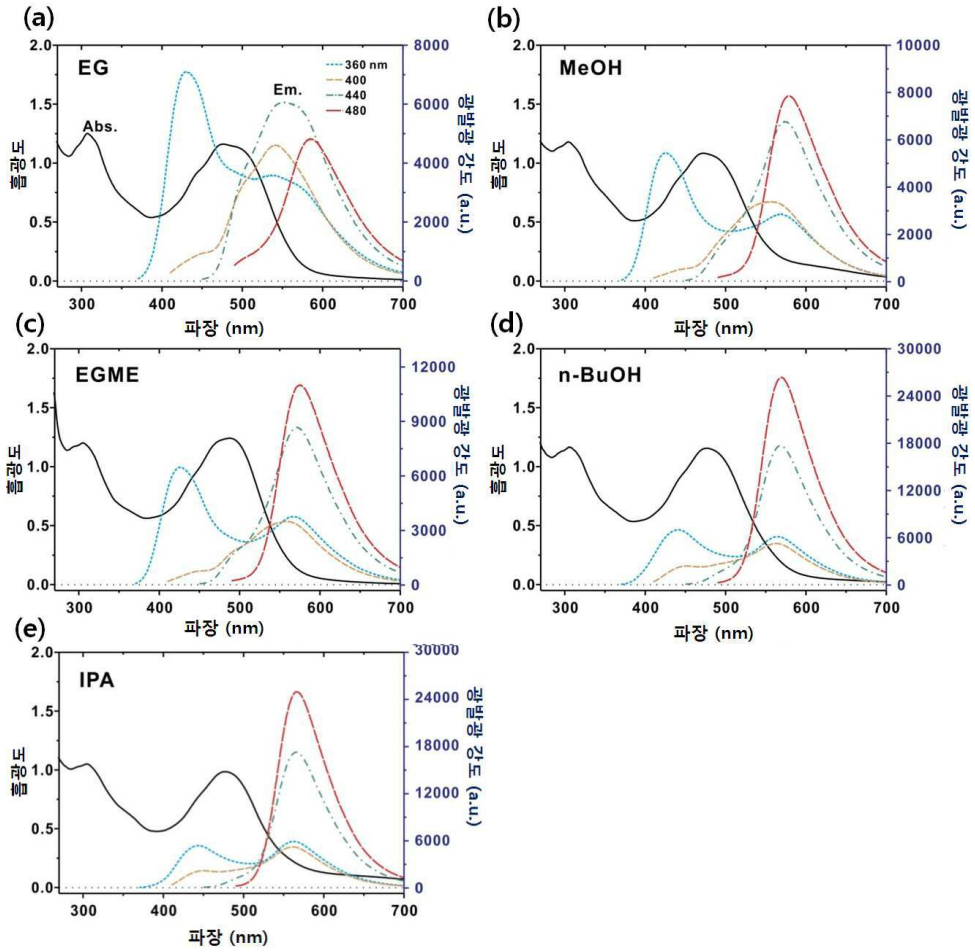
도면3


CNS-물
CNS-DMF
(a)
(b)
(c)
(d)
Count (%)
Size (μm)
Size (nm)
100 nm
10 nm
500 nm
50 nm
0.34 nm
(e)
$E_T(30)$
63.1
51.9
48.4
45.1
43.2
D_h (nm)
물
EtOH
IPA
DMSO
DMF
양자성 용매
비양자성 용매

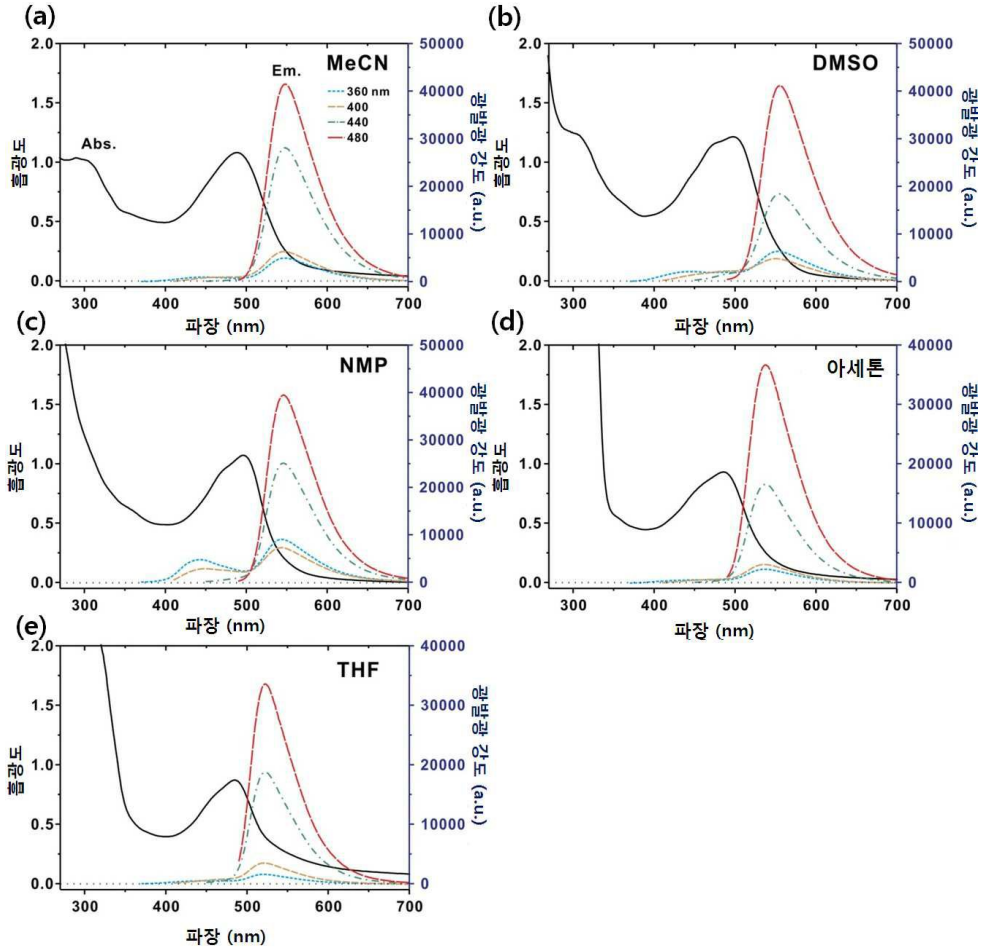
도면4


(a)
스토크스 이동 (10^3 cm^{-1})
E_T(30) (kcal/mol)
R^2 = 0.89
α
R^2 = 0.75
(b)
양자성 용매 내
비양자성 용매 내
공명 에너지 전이
(c)
E
수소결합 상호작용 에너지 전이
릴리
릴리
물
EtOH
DMF
그래핀 시트
카본 나노링
(d)
λ_{ex}=360 nm
λ_{ex}=480 nm
물
EtOH
DMF

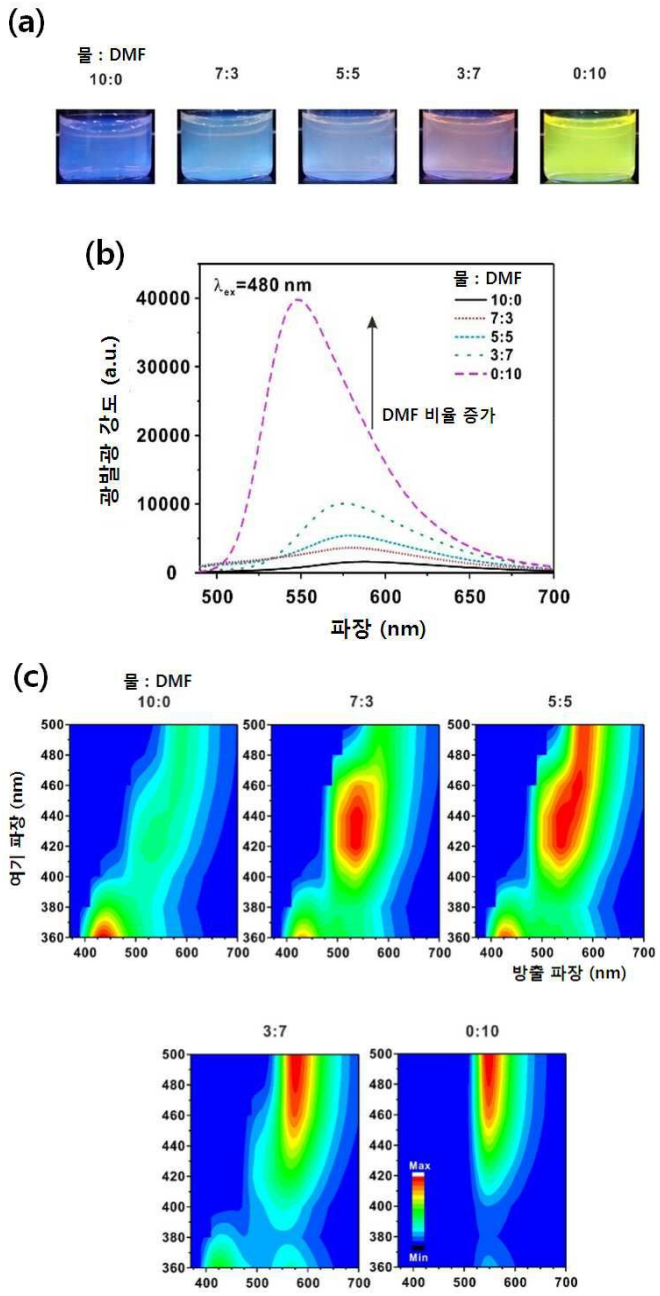
도면5


(a)
EG
Abs.
Em.
360 nm
400
440
480
흡광도
광발광 강도 (a.u.)
파장 (nm)
(b)
MeOH
(c)
EGME
(d)
n-BuOH
(e)
IPA

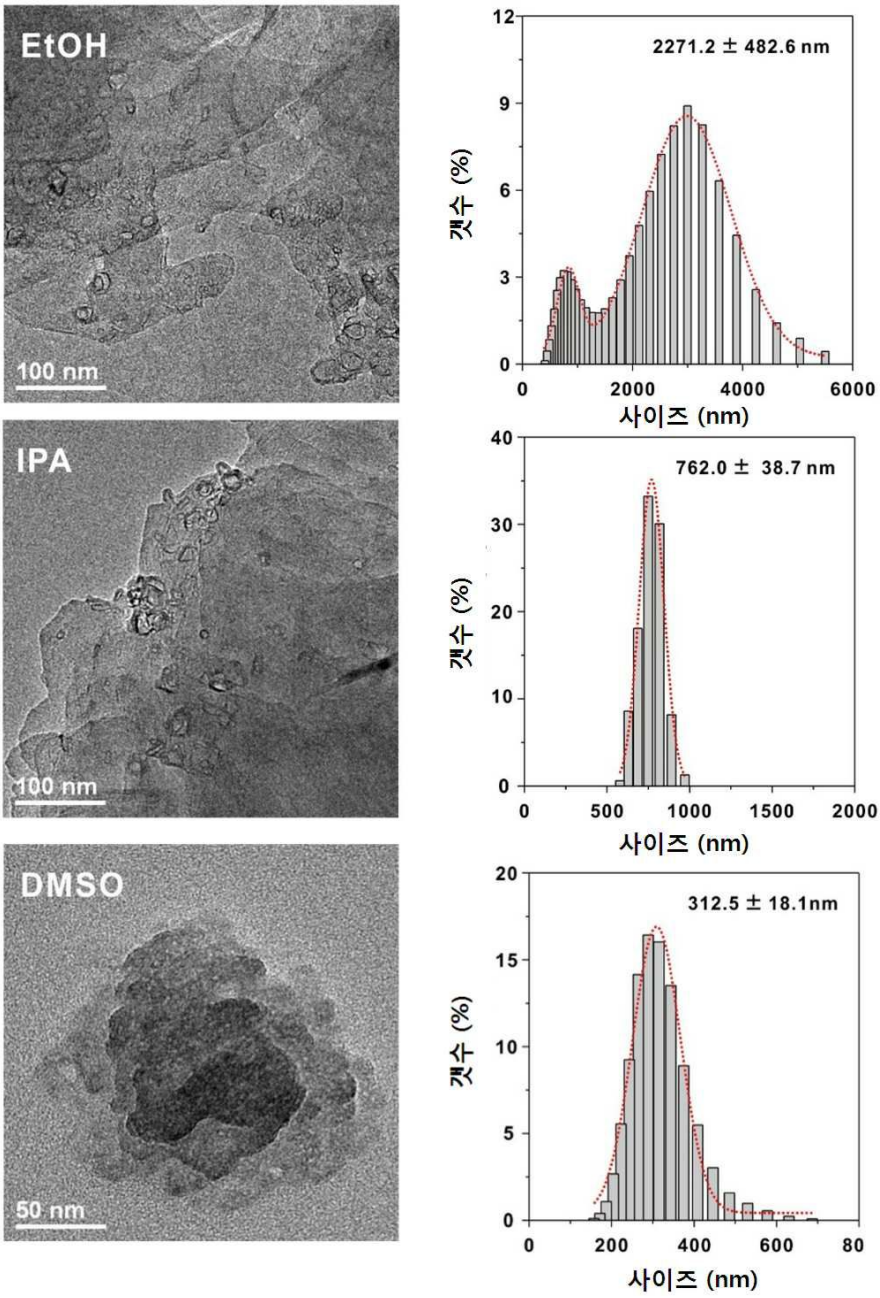
도면6


(a)
MeCN
Em.
Abs.
360 nm
400
440
480
(b)
DMSO
(c)
NMP
(d)
아세톤
(e)
THF
흡광도
형광발광 강도 (a.u.)
파장 (nm)

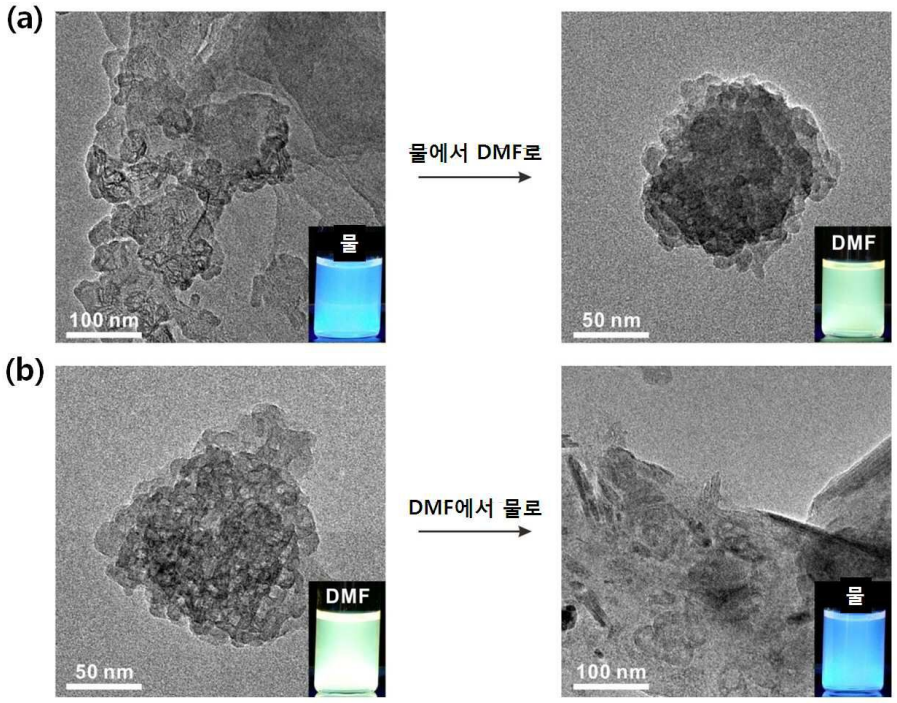
도면7


(a)
물 : DMF
10:0
7:3
5:5
3:7
0:10
(b)
λex=480 nm
물 : DMF
10:0
7:3
5:5
3:7
0:10
DMF 비율 증가
광발광 강도 (a.u.)
파장 (nm)
(c)
물 : DMF
10:0
7:3
5:5
3:7
0:10
여기 파장 (nm)
방출 파장 (nm)
Max
Min

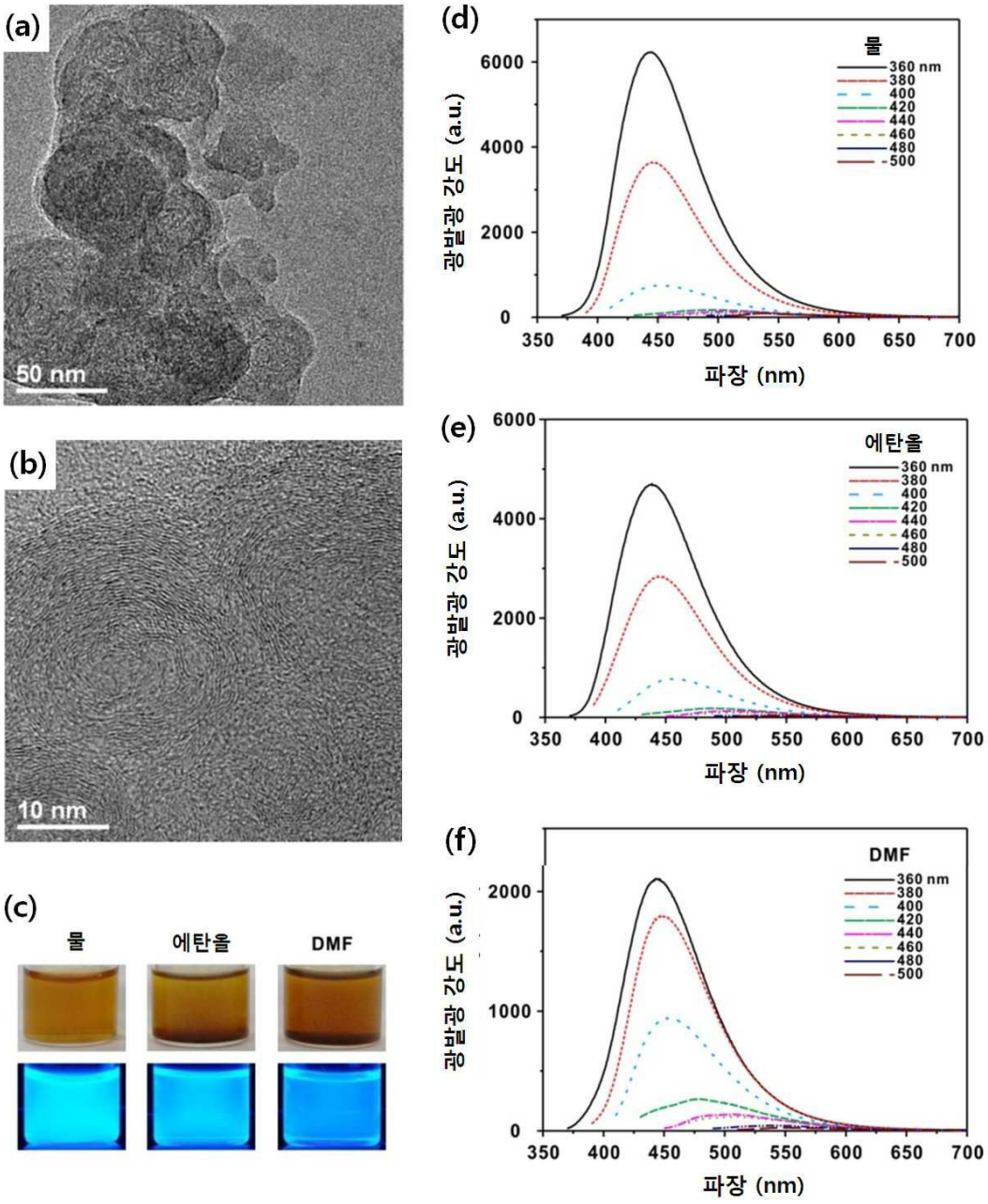
도면8


EtOH
100 nm
2271.2 ± 482.6 nm
갯수 (%)
사이즈 (nm)
IPA
100 nm
762.0 ± 38.7 nm
갯수 (%)
사이즈 (nm)
DMSO
50 nm
312.5 ± 18.1nm
갯수 (%)
사이즈 (nm)

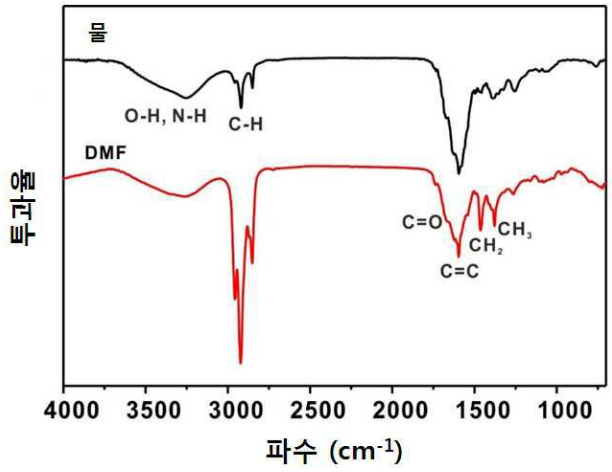
도면9



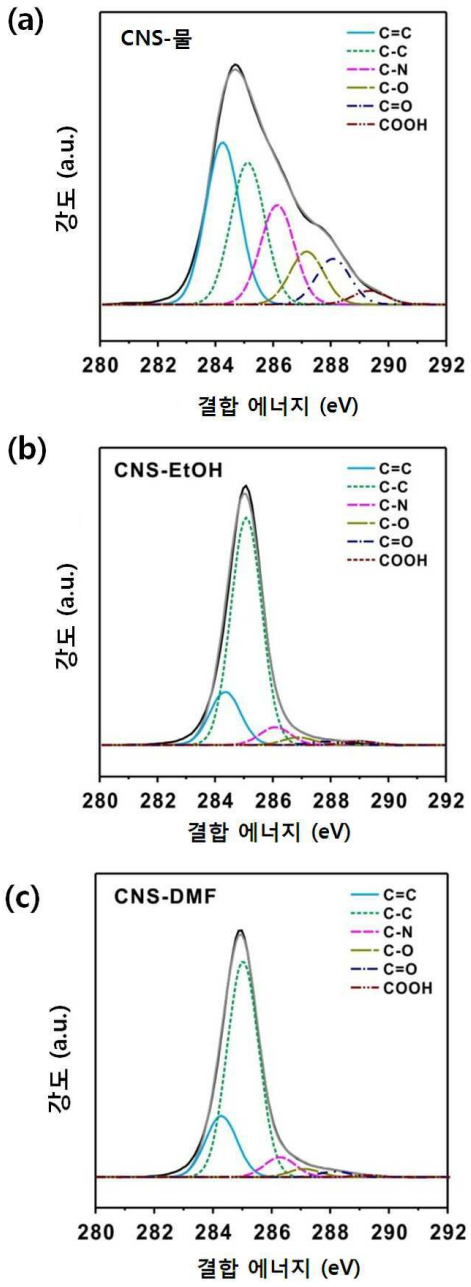
도면10


(a)
50 nm
(b)
10 nm
(c)
물
에탄올
DMF
(d)
물
360 nm
380
400
420
440
460
480
500
광발광 강도 (a.u.)
파장 (nm)
(e)
에탄올
(f)
DMF

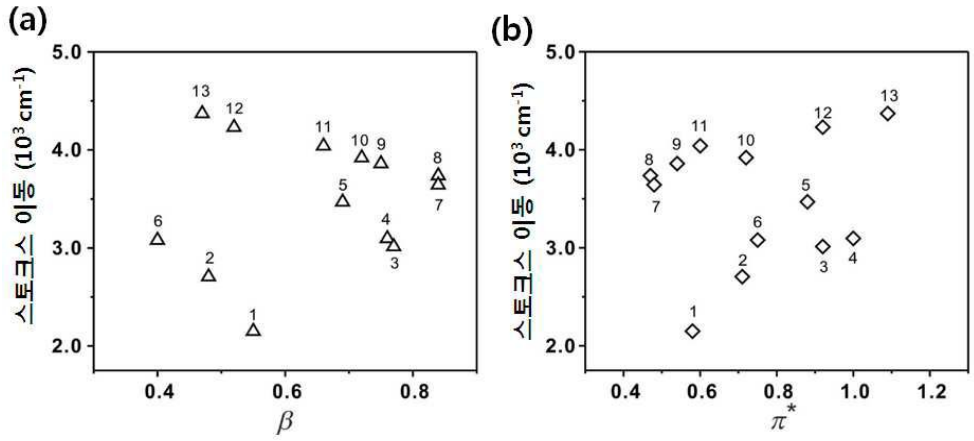
도면11


물
O-H, N-H
C-H
DMF
C=O
CH2
CH3
C=C
투과율
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
파수 (cm-1)

도면12


(a)
CNS-물
C=C
C-C
C-N
C-O
C=O
COOH
강도 (a.u.)
280 282 284 286 288 290 292
결합 에너지 (eV)
(b)
CNS-EtOH
C=C
C-C
C-N
C-O
C=O
COOH
강도 (a.u.)
280 282 284 286 288 290 292
결합 에너지 (eV)
(c)
CNS-DMF
C=C
C-C
C-N
C-O
C=O
COOH
강도 (a.u.)
280 282 284 286 288 290 292
결합 에너지 (eV)

도면13


(a)
(b)
스토크스 이동 (10^3 cm^{-1})
5.0
4.0
3.0
2.0
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
β
π^*
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13