creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:21031-000002301557

이 학 석 사 학 위 논 문

방향족 아민을 이용한 탄소 양자점의 합성과 전기화학적 성질

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2016년 8월

부경대학교 대학원

화 학 과

오 성 훈

이 학 석 사 학 위 논 문

방향족 아민을 이용한 탄소 양자점의 합성과 전기화학적 성질

지도교수 장 병 용

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함

2016 년 8 월

부경대학교 대학원

화 학 과

오 성 훈

오성훈의 이학석사 학위논문을 인준함.

2016년 08월 26일

위 원 장 이학박사 김 돈 (인)

위 원 이학박사 김 영 일 (인)

위 원 이학박사 장 병 용 (인)

방향족 아민을 이용한
탄소 양자점의 합성과 전기화학적 성질

오 성 훈

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 과

요약

질소가 도핑된 탄소 양자점을 탄소 전구체로 아닐린과 방향족 아민들 (벤질 아민, 페네틸아민, 페닐 프로필 아민)을 사용하여 단순한 열 처리 (thermal treatment) 방법으로써 합성하였다. 합성된 탄소 양자점은 전구체내에 있는 아민기와 방향족 벤젠고리로 표면에 자가 부동화(self-passivated)되어 있다.

또한, 다양한 방향족 아민을 사용하여 전구체에서 벤젠 고리와 아민사이의 탄소 사슬 길이에 따라 합성된 탄소 양자점 들의 크기, 광학적 성질 전기화학적 성질에 대한 연구를 수행하였다.

아닐린을 전구체로 하여 합성한 탄소 양자점의 경우 기존의 폴리아닐린과 폴리아닐린 나노입자보다 더 작은 크기를 가진 것으로 보이며, 그로 인해 기존의 두 물질이 보이지 못한 형광, 그리고 first exciton 피크 등을 관측할 수 있으며, 형광의 경우 여기에 사용한 파장에 따라 형광의 세기가 달라지는 점을 알 수 있었다.

그 이외에 방향족 아민을 이용한 탄소 양자점들은 전구체에서 벤젠 고리와 아민기 사이의 탄소 사슬의 길이에 따라 탄소 양자점의 크기가 달라지는 것을 UV-vis spectrum, TEM image 등의 결과로 알 수 있었으며 그 크기가 약 3nm 이하 라는 것을 알 수 있었고, 양자점들의 형광 세기가 여기에 사용한 파장에 의존하는 성질을 보임을 알 수 있었다.

실험 결과로부터 탄소 양자점의 합성 경로, 그리고 전구체의 방향족 고리에 붙어있는 탄소 사슬의 길이에 따라서 합성된 탄소 양자점의 광학적, 전기화학적 성질에 어떠한 경향성을 가지는지 알아 볼 수 있었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Synthesis of carbon quantum dots using aromatic amine compound and it's electrochemical properties

Sung hoon Oh

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

We synthesized nitrogen-doped carbon quantum dots using aromatic amines (benzyl amine, phenethylamine, 3-phenylpropylamine) as carbon precursors and it was prepared by using simple thermal treatment and self-passivated by functional group (amine, benzene ring).

Also, we have found out a correlation that depend on carbon chain length between benzene ring and the amine in carbon precursors.

Aniline carbon quantum dots has smaller size than polyaniline and polyaniline nanoparticles, thereby it has dual-peak photoluminescence and it's photoluminescence intensity depends on excitation wavelength. And we could observe first exciton peak of carbon quantum dots.

In addition, we could find out that size of aromatic amine carbon quantum dots are inversely proportion to carbon chain length between amine and aromatic ring (confirmed by TEM, UV-vis spectrum). Unlike aniline carbon quantum dots, it has excitation wavelength dependent photoluminescence wavelength properties.

From the results, we could conclude that carbon quantum dots have different size, optical, electrochemical properties according to carbon chain length between amine and aromatic ring.

목차

요약 ····· i

목차 ····· iv

그림 목록 ····· vi

I. 서론 ····· 1

II. 이론적 배경 ····· 4

2.1 탄소 양자점 ····· 4

2.2 폴리아닐린과 폴리아닐린 나노입자 ····· 5

2.3 양자점의 전기화학적 성질 ····· 6

III. 실험 방법 및 실험 ····· 9

3.1 시약 및 기구 ····· 9

3.2 탄소 양자점의 합성 ····· 9

3.3 탄소 양자점의 characterization ····· 10

IV. 결과 및 논의 ····· 13

4.1 탄소 양자점의 합성 ····· 13

4.2 폴리아닐린 양자점과 폴리아닐린의 비교 ····· 13

4.2.1 폴리아닐린 양자점의 광학적 성질 ····· 15

4.2.2 폴리아닐린 양자점의 구조와 모양 ····· 18

4.2.3 폴리아닐린 양자점의 전기화학적 성질 ····· 21

4.3 방향족 아민 탄소 양자점의 성질 ····· 24

4.3.1 방향족 아민 탄소 양자점의 광학적 성질 ····· 24

4.3.2 방향족 아민 탄소 양자점의 구조 ····· 25

4.3.3 방향족 아민 양자점의 전기화학적 성질 ····· 31

V. 결론 ····· 33

VI. 참고문헌 ····· 34

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

그림 목록

그림 1. 양자점의 산화-환원과정 (a) 전극과 양자점 사이의 전자 이동으로 산화-환원을 설명하는 모식도 (b) Quasi - Particle band gap (c) Optical band gap (광학적 밴드 갭) …… 8

그림 2. 방향족 아민의 열 분해에 의한 질소 도핑된 탄소 양자점의 합성 …… 12

그림 3. 합성된 탄소 양자점 …… 14

그림 4. 폴리아닐린 탄소 양자점의 UV-vis spectrum ……17

그림 5. 폴리아닐린 양자점의 여기 파장에 따른 형광 스펙트럼 · 19

그림 6. (a) 폴리아닐린 양자점, (b) 폴리아닐린의 SEM 이미지 …20

그림 7. 폴리아닐린 양자점의 FT-IR 스펙트럼 …… 22

그림 8. (a) 폴리아닐린과 (b) 폴리아닐린 탄소 양자점의 Cyclic voltammogram …… 23

그림 9. 방향족 아민 탄소 양자점의 FT-IR 스펙트럼 (a) 벤질 아민 (b) 페네틸아민 (c) 페닐 프로필 아민 …… 26

그림 10. 방향족 아민 탄소 양자점의 형광 스펙트럼 (a) 벤질 아민 (b) 페네틸아민 (c) 페닐 프로필 아민 …… 27

그림 11. 탄소 양자점의 TEM 이미지 (a),(b) 페네틸 아민 탄소 양자점의 TEM 이미지 (c),(d) 페닐 프로필 아민 탄소 양자점의

TEM 이미지 ····· 28

그림 12. 탄소 양자점의 크기 분포 (a) 페네틸 아민 탄소 양자점의 크기 분포 (b) 페닐 프로필 아민 탄소 양자점의 크기 분포 ····· 29

그림 13. 합성된 탄소 양자점 들의 UV-vis spectrum (a) 아닐린 (b)벤질 아민 (c)페네틸아민 (d) 페닐 프로필 아민 ····· 30

그림 14. 방향족 아민 탄소 양자점의 산화-환원 반응 (a) 벤질 아민 탄소 양자점의 Cyclic Voltammogram (b) 페네틸 아민 탄소 양자점의 Cyclic Voltammogram (c)페닐 프로필 아민 탄소 양자점의 Cyclic Voltammogram ····· 32

I. 서론

크기가 수 nm 정도 이면서, 그 크기가 엑시톤 보어반경보다 작아 (대표적으로 CdSe의 경우 엑시톤 보어반경이 약 4.9 nm) 양자제한효과 (quantum confinement effect)로 인해 매우 유용한 광학적 (형광), 전기적 성질 (전기화학발광 등)이 나타내는 입자를 양자점(Quantum dots)라고 한다. 그러한 물리적인 특성을 이용하여 지금까지 태양 전지[1], 전기화학센서[2,3] 등 여러가지 분야에 양자점을 사용하기 위한 연구가 진행되었다. 그러나 기존의 양자점의 경우 그 합성과정의 복잡성, 합성에 사용되는 물질인 중금속(카드뮴, 납, 아연 등)과 셀레늄, 텔루륨 등 때문에 환경오염에 대한 우려가 있었다. 또한 양자점을 주로 응용하는 분야 중 하나인 바이오 센서 등에서 양자점의 유독성으로 인해 생체 적합성이 떨어지고, 이로 인해서 양자점의 응용에 제한사항들이 존재하였다..

그러던 중 2004년 아크 방전 그을음(arc discharge soot)으로부터 단일벽 탄소나노튜브을 합성하고 전기영동법을 이용하여 정제 하는 중 처음으로 형광을 나타내는 나노물질(탄소 양자점)이 발견 되었고[4], 그 뒤 다양한 색상 형광을 나타내는 탄소 양자점의 합성[5]과 태양 전지[6]와 바이오 센서[7–12] 부분에서 기존의 양자점을 대체하려는 연구가 진행되었으며, 기존의 양자점에 비해 탄소 양자점이 낮은 유독성을 가지는 점을 살려 세포 바이오 이미징[8,13]등에 사용하려는 연구 진행되었다. 또한 이러한 탄소 양자점의 경우 기존의 양자점이 전기화학적으로 산화-환원되면서 나타나며, 그 자체로 양자점의 성질을 알 수 있으면서, 바이오 센서로 응용이 가능한 전기화학발광

[7,14–16] 또한 나타내는 것으로 밝혀졌다.

이러한 탄소 양자점을 합성하기 위해서 다양한 탄소 전구체들[7,17–23]이 사용되었는데, 주로 극성 작용기들, 대표적으로 카복실기(-COOH)를 가진 탄소 전구체(대표적으로 Citric acid)들이 주로 사용되었으며, 그 결과 합성된 탄소 양자점의 대부분이 친수성이었고, 소수성을 나타내는 탄소 양자점을 합성하기 위해서는 주로 탄소 전구체에 capping agent를 사용하여 합성하는 경우[24]가 대부분 이었다. 그러나, 지금까지 소수성을 띄는 탄소 양자점을 합성하였다고 하더라도 물리적인 성질을 알아보기 위한 목적이었으며, 상대적으로 전기화학적 성질에 대한 연구는 부족한 것이 현실이다.

그러므로 이번 연구에서는 아닐린 또는 방향족 아민에 산화제(과산화수소)를 첨가하여 단순히 170 ~ 190℃로 가열해 줌으로써 기존의 소수성 탄소 양자점을 합성하는 방법과 달리 전구체와 산화제를 함께 넣고 단순히 가열하여 소수성 탄소 양자점을 합성하였고, 친수성 탄소 양자점과는 달리 전기화학적 포텐셜 윈도우 (electrochemical potential window)가 물에 비해 상대적으로 넓은 유기 용매들 (예를 들어 acetonitrile, N,N-Dimethylmethanamide, propylene carbonate 등)을 사용함으로써 탄소 양자점의 전기화학적 성질을 알아보았다.

그 중에서 아닐린의 경우 산화제인 과산화수소(H_2O_2)와 반응시키는 경우 일반적으로는 고분자인 폴리아닐린 (PANI) 가 합성이 된다. 그러나, 이번 연구에서 아닐린과 과산화수소를 함께 넣고 고온 (약 170 ℃ 이상)에서 순간적으로 반응시키는 경우, 기존의 폴리아닐린이 아닌 나노 크기의 탄소 양자점이 합성되는 것을 볼 수 있다. 이러한 아닐린 탄소 양자점의 경우

지금까지의 폴리아닐린 나노입자 (polyaniline nanoparticles)와는 달리 양자제한효과(quantum confinement effect)가 나타날 만큼의 작은 크기이며, 형광또한 나타내는 것을 확인하였다.

아닐린을 이용하여 만든 탄소 양자점을 합성한 후, 광학적, 전기화학적 성질을 알아 보았다. 또한 아닐린 외 방향족 아민 (Benzyl amine, Phenethylamine, 3-Phenyl-1-propyl amine)등 을 이용해서 합성한 탄소 양자점들의 특징을 비교해 봄으로써 전구체의 방향족 고리에 달린 탄소 사슬의 길이에 따른 탄소 양자점의 크기, 성질들에 대해서 알아 보았다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

II. 이론적 배경

2.1 탄소 양자점

벌크 물질과는 다르게 그 크기가 엑시톤 보어 반경 (exciton bohr radius)보다 작아 양자제한효과 (quantum confinement effect)로 인해 벌크 물질일 때와는 다른 특이한 물리적인 성질을 나타내는 반도체 물질을 양자점(quantum dots)이라고 한다. 이러한 양자점은 반도체 성질을 나타내므로 기존의 반도체 물질이 사용되던 태양 전지[1]나 전기화학센서[2,3] 등에 응용되고 있었다.

그러나 양자점을 만들기 위해 사용되는 물질이 전구체의 경우 Cd, Pb , Zn , Se, Te 등의 중금속을 사용하며, 합성 방법이 지나치게 복잡한 점등으로 인해 양자점의 합성에 대한 문제점, 그리고 합성한 양자점을 바이오 센서 등에 응용하기에 지나치게 독성이 강한 등 응용에 관한 문제점 또한 제기되고 있었다.

이런 문제가 제기되던 중, 2004년 단일벽 탄소나노튜브 (singlewall Carbon nanotube)의 아크 방전 그을음(arc discharge soot)으로부터 합성 후 전기영동법 (electrophoretic method)를 이용한 분리에서 처음으로 반도체 탄소 양자점이 발견되었다. 그 뒤 PEG-1500N을 이용하여 표면을 부동태화 (passivation) 시킴으로써 표면 상태에 존재하는 방사성 에너지 덫(emissive energy trap)을 활성화 시켜 다양한 색의 형광을 나타내는 탄소 양자점을 합성할 수 있었고[5], 그 이후 다양한 방법 (열 분해, 레이저 분해, 마이크로파 이용 또는 전기화학적 방법 등)으로 합성된 탄소 양자점이 상대적으로 낮은 독성을 가지면서, 기존의 형광 물질들이 사용되던 부분 (바이오 이미징[8,13], 형광 센서

[22] 등)에 대체될 수 있을 만큼 형광이 뛰어나다는 점이 연구를 통해서 밝혀졌고, 이외에도 기존의 반도체 양자점이 가지는 전기화학적 성질 역시 가지고 있기 때문에 그 특성을 살려서 전기화학센서[25], 전기화학발광[7,14–16,26] 그리고 태양 전지[6]등 기존의 양자점이 쓰이는 분야에도 연구가 활발히 이루어 지고 있다.

그러나 기존의 양자점의 경우에는 탄소 양자점의 물리·전기화학적인 성질인 전기화학적 밴드 갭, HOMO-LUMO 에너지 준위를 전기화학적인 방법으로 연구하여 정리한 경우[27,28]가 있으나, 탄소 양자점의 경우 이러한 전기화학적 성질에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

2.2 폴리아닐린과 폴리아닐린 나노입자

전도성 고분자의 일종인 폴리아닐린은 상대적으로 쉬운 합성방법, 그리고 환경적인 안정성 때문에 많은 연구의 대상이 되어왔다. 그러나, 여러가지 장점과 뛰어난 전도성을 나타냄에도 불구하고, 순수한 폴리아닐린 자체는 가공성이 뛰어나지 않은 단점이 있다. 이러한 점을 보완하기 위하여 나노입자의 형태로 폴리아닐린을 합성하려는 시도가 있었고, 입자의 크기가 수십nm 크기에 달하는 형태로 얻을 수 있었다[29].

그러나, 합성한 폴리아닐린 나노입자의 경우, 기존의 폴리아닐린과 흡사한 UV-vis 흡수를 나타내고, SEM을 통해 관측한 그 모양 또한 기존의 폴리아닐린과 흡사한 구조를 나타내지만, 그 크기가 충분히 작지 않기 때문인지 양자점과 같은 성질을 나타내지는 않는 것으로 나타났다.

만약, 폴리아닐린 나노입자의 크기가 충분히 작을 경우, 그 입자는 기존

의 전도성 고분자인 폴리아닐린의 성질과, 양자점의 성질을 동시에 나타낼 수 있으므로, 새로운 물질로 사용이 가능할 것이고, 단순히 폴리아닐린 만이 아닌, 다른 전도성 고분자에도 적용될 수 있을 것이다.

2.3 양자점의 전기화학적 성질

그림 1-(a)와 같이 전극의 전위를 조절해 줌으로써 전극내 전자 에너지를 바꾸어 줄 수 있고, 이를 이용해서 전기화학반응을 일으킬 수 있다. 전자의 에너지 준위가 낮아 질수록 전극의 전위는 더 큰 양의 값을 가지고, 이와 반대로 전자의 에너지 준위가 높아 질수록 전극의 전위가 더 큰 음의 값을 가짐을 나타내었다. 이를 통해서 전극의 전위가 더 큰 음의 값이 되어 전극 내 전자의 에너지 준위가 전기 활성 물질의 최저 비점유 분자 오비탈(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)보다 높아지는 경우, 전극에서 활성 물질로 전자가 이동하여 환원이, 반대로 전극 전위가 더 큰 양의 값을 가지는 경우 전자의 에너지 준위가 전기 활성 물질의 최고 점유 분자 오비탈(highest occupied molecular orbital, HOMO)로 이동하여 산화가 일어나게 된다.

이와 같이 양자점이 전기화학적으로 산화-환원 일어나는 경우 그 과정[30]은 위에서 설명한 과정과 같이 나타낼 수 있으며, 이처럼 전기화학적으로 알아낸 양자점의 산화-환원 전위로부터 valence effective Hamiltonian (VEH)[31]을 이용하여 양자점의 HOMO-LUMO 에너지 준위를 계산해 낼 수 있다.

이러한 양자점의 산화-환원 과정은 그림 1-(b), (c)와 2가지로 나타낼 수 있는데, 1-(c)의 경우 두개의 서로 상호작용하지 않는 양자점 사이의 전이를 나타내는 그림이고, 1-(d)의 경우는 광학적으로 양자점을 들뜨게 하는 과정,

즉, 하나의 입자안에 전자-정공 쌍이 생기는 과정을 나타낸다. 1-(b)의 경우, 서로 상호작용하지 않는 전자-정공 쌍을 만들어 내고, 이 때의 밴드 갭을 quasi-particle bandgap (ΔE_{el}) 이라고 하며, 1-(c)의 경우 전자-정공 쌍이 서로 상호 작용하며, 이 때의 밴드 갭을 광학적 밴드 갭(Optical bandgap, ΔE_{Op})이라고 한다.

이러한 두개의 밴드 갭은

$$\boldsymbol{\Delta E_{Op} = \Delta E_{el} - J_{e,h}}$$

다음과 같은 식으로 서로 상관관계를 나타낼 수 있으며, $J_{e,h}$ 의 경우 하나의 입자안에 존재하는 전자와 정공의 쿨롱 상호작용으로 인해서 나타내는 부분이다. 이러한 상호작용으로 인해서 광학적 밴드 갭과 전기화학적 밴드 갭은 서로 차이가 있을 수 밖에 없으며, 어떠한 반도체 물질의 전기화학적인 이용을 위해서는 전기화학적인 밴드갭이 반도체 물질의 중요한 성질 중 하나이다.

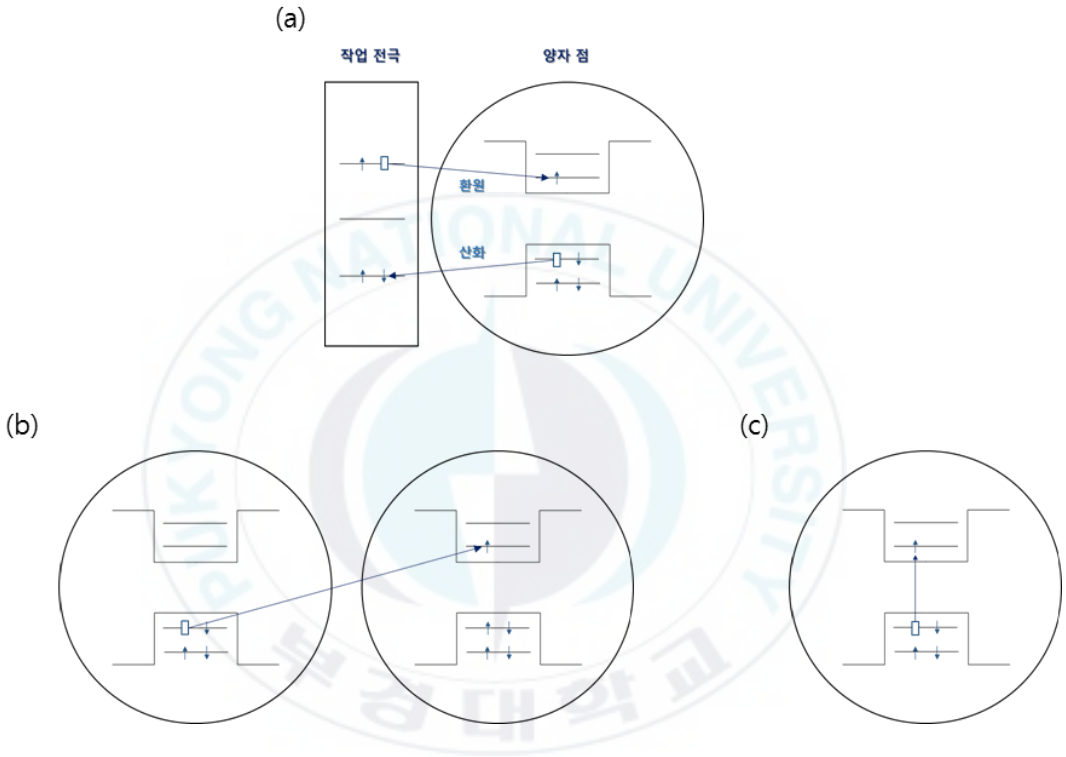

그림 1. 양자점의 산화-환원 과정

(a) 전극과 양자점 사이의 전자 이동으로 산화-환원을 설명하는 모식도

(b) Quasi - Particle band gap (c) Optical band gap (광학적 밴드 갭)

III. 실험 방법 및 실험

3.1. 시약 및 기구

탄소 양자점 합성에 사용된 전구체들로는 Aniline (99.0%, Junsei Chemicals), Benzyl amine (99.0%, Samchun Chemicals), Phenethylamine (99.0% ,ACROS Organics), Phenylpropylamine (98%, Sigma Aldrich)가, 합성을 위해서 첨가해준 산화제로는 H_2O_2(30 %, Junsei chemicals)이며, 모든 시약은 구매 후 특별한 처리없이 사용하였다. 합성한 탄소 양자점을 정제하기 위해서 2-Propanol (99.5%, Samchun chemicals), 3차 증류수 (18MΩ·cm)를 사용하였고, 전기화학 실험을 위한 용매와 전해질로는 각각 N,N-Dimethylformamide (DMF) (99.8%, DAEJUNG CHEMICAL), Tetrabutylammonium tetrafluoroborate (99%, Sigma Algrich), Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (≥99%, Sigma Algrich)를, 작업 전극으로는 금 전극(1.6mm diameter, BASI), 기준전극으로는 은 전선 전극 (Ag wire electrode), 상대전극으로는 백금 포일 전극(Pt foil electrode)를 사용하였다.

3.2. 탄소 양자점의 합성

질소 도핑된 탄소 양자점은 단순히 방향족 아민을 열 처리 함으로써 합성되었다. 20 mmol의 아닐린과 방향족 아민 (Aniline 1.84 ml, Benzyl amine 2.14 ml, Phenethylamine 2.54 ml, 3-Phenyl-1-propylamine 2.84 ml)과 30% 과산화수소 (H_2O_2) 1 ml를 250 ml 둥근 바닥 플라스크에

넣고 적당히 잘 섞어준 다음 가열 맨틀을 이용하여 공기 중에서 170 ~ 190 ℃로 1시간동안 가열해 주었다. 합성한 탄소 양자점으로부터 불순물을 제거하기 위해 먼저 탄소 양자점을 2-propanol 에 분산 시키고, 같은 양의 3차 증류수를 첨가해서 분산된 양자점을 침전 시킨 뒤, 13500 rpm으로 15분간 원심 분리하는 과정을 약 5회 반복한다. 그 뒤 얻어진 침전물은 150 ℃에서 약 8시간동안 진공 건조 시켜서 분말 형태로 얻어준다.

3.3. 탄소 양자점의 Characterizations

탄소 양자점의 광학적 성질을 알아보기 위해서 2-Propanol에 탄소 양자점을 일정 농도(0.05 ~ 0.1 mg/ml)로 분산시켜서 UV-vis absorption, 그리고 광발광(photoluminescence)을 측정하였다.

또한 탄소 양자점의 표면에 존재하는 작용기의 종류는 퓨리에 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 이용하였으며, 크기와 모양은 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM)을 이용해서 관측하였다.

마지막으로 탄소 양자점의 전기화학적인 성질을 알아보기 위해서 탄소 양자점을 일정 농도(0.1 mg/ml)로 용매인 N,N-Dimethylformamide에 분산시키고,로 전해질로 0.1 M $TBABF_4$를 이용하여 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry) 를 이용하였다. 모든 실험은

작업전극으로 금 전극, 상대전극으로 백금 포일 전극, 기준전극으로 은 전선 전극의 3전극 전기화학 셀을 구성하여 실행되었다. 순환 전압 전류법 - 0.5 V or -0.7 V 에서 + 2.0V의 범위에서 주사속도를 50 mV/s로 수행하였다.

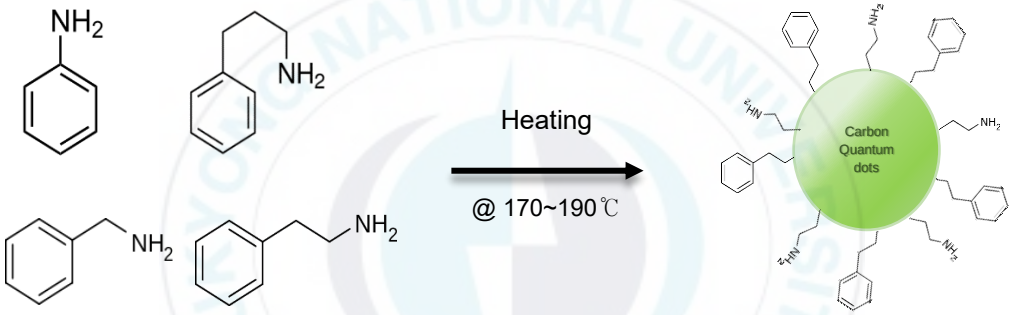

그림 2. 방향족 아민의 열 분해에 의한 질소 도핑된 탄소 양자점의 합성

IV. 결과 및 논의

4.1. 탄소 양자점의 합성

탄소 양자점은 합성 후 파우더 형태로 얻어주었다. 탄소 양자점 파우더는 차이는 있지만, 짙은 갈색에서 검은색 (그림3.)을 나타낸다. 170 ~ 190 ℃의 온도에서, 일정한 양의 산화제 (1 ml)를 첨가하여 만들어 주었는데, 온도가 지나치게 높거나, 산화제의 양이 과하게 첨가된 경우 전구체가 과도하게 반응하여 물질이 다 타버리는 모습을 보여주었으며, 온도가 지나치게 낮거나 산화제의 양이 적은 경우 반응속도가 느려 탄소 양자점이 합성시간이 길어지는 것을 알 수 있었다.

4.2 폴리아닐린 양자점과 폴리아닐린의 비교

합성된 폴리아닐린 탄소 양자점의 경우, 양자제한효과로 인해서 벌크 상태와는 다른 성질을 나타낼 것으로 생각되는데 이러한 성질이 벌크 상태의 폴리아닐린과 다른 어떠한 다른 성질을 지니는지 알아보기 위해서 광학적, 전기화학적인 부분에서의 다른 점을 알아 보았다,

그림 3. 합성된 탄소 양자점

(왼쪽부터 아닐린, 벤질 아민, 페네틸아민, 페닐 프로필 아민을 전구체로 사용하여 합성한 탄소양자점)

4.2.1 폴리아닐린 양자점의 광학적 성질.

반도체 양자점의 경우, 흡수 스펙트럼에서 그림 2-(c)에 나온 것과 같이 밴드 갭 만큼에 해당하는 에너지의 흡수 피크가 나타나는데. 이러한 피크를 첫번째 엑시톤 피크라고 한다. 그림 4-(a)에서 나타난 것과 같이 폴리아닐린의 양자점의 경우에는 약 273 nm에서 그러한 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 그 이외에 380 nm 부근에서 넓은 흡수 피크가 나타나는데, 이는 아닐린 올리고머에 해당하는 피크로, 완벽한 폴리아닐린은 아니지만, 아닐린 단량체가 중합된 형태로 작은 크기의 양자점이 합성되었음을 알 수 있다.

또한, 탄소 양자점의 특이한 성질로는 형광을 말할 수 있는데, 기존의 탄소 양자점의 경우 여기에 사용한 파장에 따라서 형광 파장과 형광 세기가 달라지는 경우[16,21,32], 그리고 형광 세기의 변화만 나타나다가 다른 탄소 양자점과 같이 형광 파장과 세기가 달라지는 현상이 모두 나타나는 경우[33]가 일반적이다. 그러나 이번에 합성된 폴리아닐린 탄소 양자점의 경우는 그림5 와 같이, 여기에 사용한 파장에 따라서 형광의 파장에는 변화가 없으나, 두개의 형광 피크가 여기에 사용한 파장에 따라서 세기의 변화만 보이는 기존의 탄소 양자점과는 다른 특이한 형광을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 기존의 탄소 양자점의 형광이 표면 상태에 존재하는 방사성 에너지 덫(emissive energy trap)에서 전자가 들뜨고, 이완하면서 발생하게 되며[34], 다양한

크기의 방사성 에너지 덫이 표면상태에 존재하므로 여기 파장 (excitation wavelength, λ_{ex})에 따라서 형광 파장과 세기가 달라지는 성질을 나타내는 것이 일반적이다. 그러나 아닐린을 전구체로 하여 합성한 경우, 기존의 탄소양자점과 동일하게 λ_{ex}에 따라서 형광의 세기가 변하는 점은 동일하나, λ_{ex}에 따라서 형광의 파장이 달라지지 않음을 볼 수 있다. 이는 아닐린을 전구체로 합성한 탄소 양자점의 경우 기존의 탄소양자점의 형광 메커니즘과 다르게 방사성 에너지 덫이 아닌 탄소 양자점의 중심부에서 일어나는 것으로 생각할 수 있다.

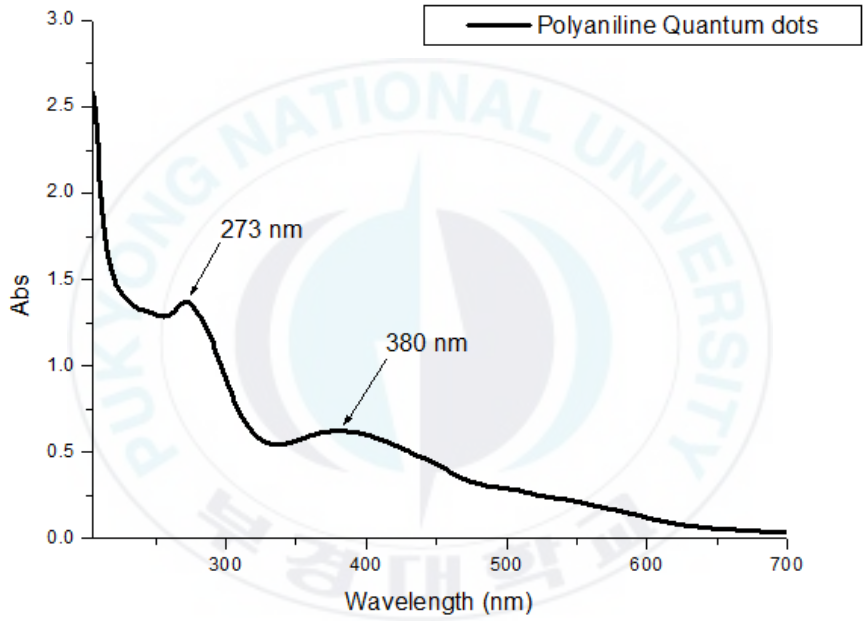

그림 4. 폴리아닐린 탄소 양자점의 UV-vis spectrum

4.2.2 폴리아닐린 양자점의 구조와 모양.

그림 6.은 폴리아닐린 탄소 양자점과 폴리아닐린을 SEM을 이용해서 측정한 사진이다. 그림6-(c)의 경우는 폴리아닐린의 SEM 사진으로, 기존과 같이 막대모양이 나타나는 것을 볼 수 있으며, 폴리아닐린 양자점의 경우는 폴리아닐린과 같은 막대 모양의 구조가 나타나지 않음을 알 수 있다.

또한 표면에 존재하는 작용기를 알아보기 위해서 FT-IR을 이용해 주었다. 그림 7.을 보면, 3424 cm^{-1} , 3053 $cm^{-1,}$ 1900~1850 cm^{-1}, 1588 cm^{-1}, 1508 cm^{-1}, 752 cm^{-1}, 693 cm^{-1} 의 피크가 나오는데, 각각 N-H 스트레칭, 그리고 벤젠 링의 C-H 스트레칭, 벤젠 고리의 C-H 벤딩, 아민기의 N-H 벤딩, 벤젠고리 내에서 존재하는 C-C의 스트레칭, 그리고 벤젠 고리 내에서 존재하는 Out-of-Plane C-H bending 등을 나타냄으로써 표면에 존재하는 작용기는 아민기와 벤젠고리가 존재 함을 알 수 있다.

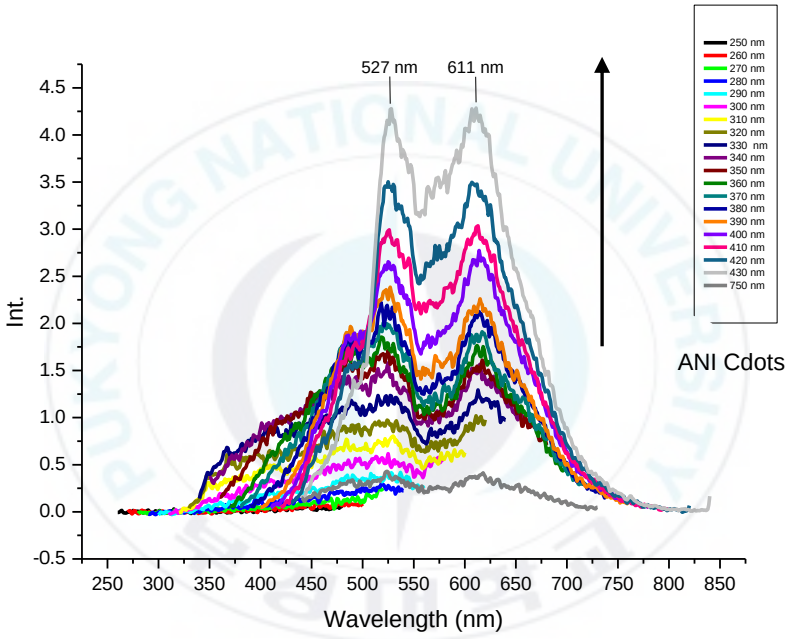

그림 5. 폴리아닐린 양자점의 여기 파장에 따른 형광 스펙트럼

(a) (b)

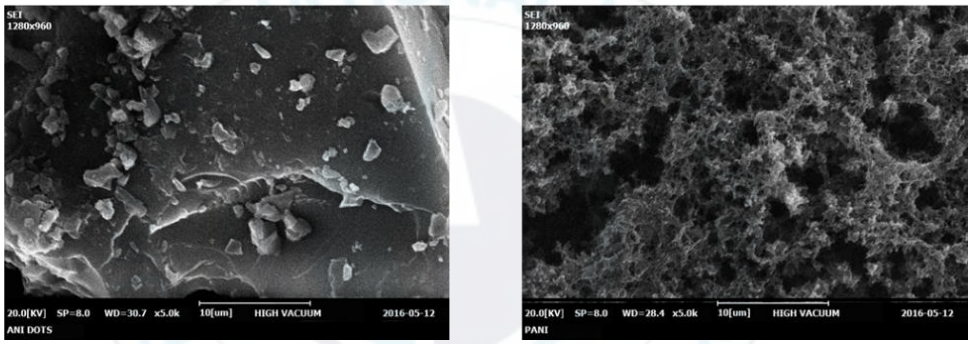

그림 6. (a) 폴리아닐린 양자점, (b) 폴리아닐린 SEM 이미지

4.2.3 폴리아닐린 양자점의 전기화학적 성질

합성된 폴리아닐린의 탄소 양자점의 경우 다음과 같은 위치에서 산화-환원 피크를 나타내며, 계산된 밴드 갭은 약 1.06 eV정도의 값을 가지는 것을 알 수 있으며, HOMO-LUMO 에너지 준위 이외에도 산화-환원 피크가 나타나는 것을 보아 반도체와 같은 밴드(band) 형태의 에너지 준위가 아닌 기존의 양자점과 같이 discrete된 양자점을 가지는 것을 알 수 있고, 기존의 폴리아닐린의 산화-환원 그래프와 다른 모양을 가지는 것을 알 수 있다.

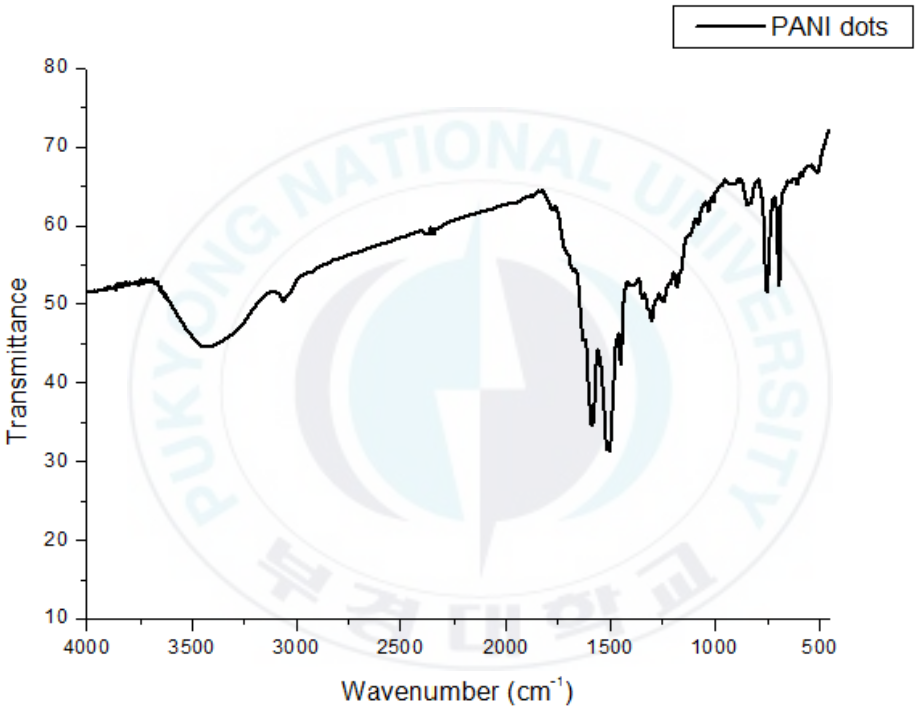

그림 7. 폴리아닐린 양자점의 FT-IR 스펙트럼

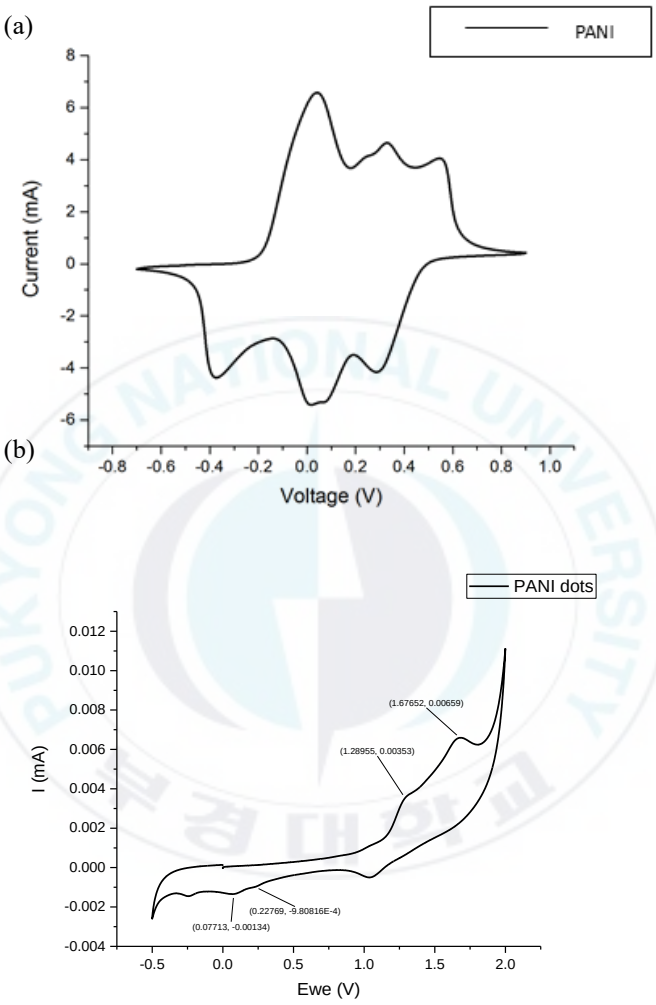

그림 8. (a) 폴리아닐린과 (b) 폴리아닐린 탄소 양자점의 Cyclic voltammogram

4.3 방향족 아민 탄소 양자점의 성질

4.3.1 방향족 아민 탄소 양자점의 광학적 성질

아닐린 이외에, 방향족 아민 (벤질 아민, 페네틸아민, 페닐 프로필 아민)을 이용해서 합성한 탄소 양자점의 그림 13.의 UV-vis spectrum 을 보면, 벤젠 고리와 아민기 사이의 탄소 사슬의 길이에 따라 첫번째 엑시톤 피크가 커지는 것을 알 수 있는데, 이는 탄소 양자점의 밴드 갭과 관련이 있으며, 탄소 사슬이 길이가 길수록 합성된 탄소 양자점의 밴드 갭이 작다는 크다는 것을 알 수 있었다.

또한, 이들의 형광은 그림 10..와 같이 일괄적으로 여기 파장 (excitation wavelength, λ_{ex})따라서 세기와 최대 세기를 나타내는 형광 피크의 파장이 달라지는 성질을 볼 수 있다. 이는 기존의 탄소 양자점의 형광 성질과 동일한 것인데, 위에서 설명한 것처럼 방향족 아민으로 합성한 탄소 양자점의 형광은 표면 상태에 존재하는 다양한 크기의 방사성 에너지 덫에 의해서 일어나는 것으로 생각이 된다. 그러나 이러한 에너지 덫이 형광을 나타내도록 활성화 되려면 표면이 부동태화(passivation)되어야 하는데, 탄소 양자점 합성시 탄소 전구체와 산화제 이외에는 다른 물질이 첨가되지 않았으므로, 결과적으로 전구체에 존재하는 작용기가 탄소 양자점의 표면을 자가 부동태화(self-passivation)하여 표면 상태의 에너지 덫이 활성화 된 것으로 생각된다.

4.3.2 방향족 아민 탄소 양자점의 구조

방향족 아민 탄소 양자점의 경우, 그림 11.의 퓨리에 변환 적외선 분광법 스펙트럼을 통해서 표면에 존재하는 작용기는 폴리아닐린 양자점과 동일한 아민, 벤젠 고리인 것으로 나타났다. 이점을 통해서 별도의 물질(대표적으로 PEG)이 필요없이 표면을 전구체에 존재하는 작용기들로 부동태화(passivation) 시킬 수 있었으며, 이를 통해서 표면 상태에 존재하는 방사성 에너지 덫들이 활성화되었음을 알 수 있다.

그리고, TEM 으로 탄소 양자점의 크기를 측정해 주었는데, 그림10, 그림 11. 의 페네틸아민, 페닐 프로필 아민의 크기를 비교해 보면, 벤젠 고리와 아민기 사이의 탄소 사슬 길이가 길어 질수록 탄소 양자점의 크기가 점점 줄어드는 것을 볼 수 있었고, 그림 12의 UV-vis 스펙트럼의 첫번째 엑시톤 피크를 비교해 보면, 폴리아닐린 탄소 양자점을 포함한 다른 탄소 양자점 들도 그러한 경향을 따를 것으로 예측된다.

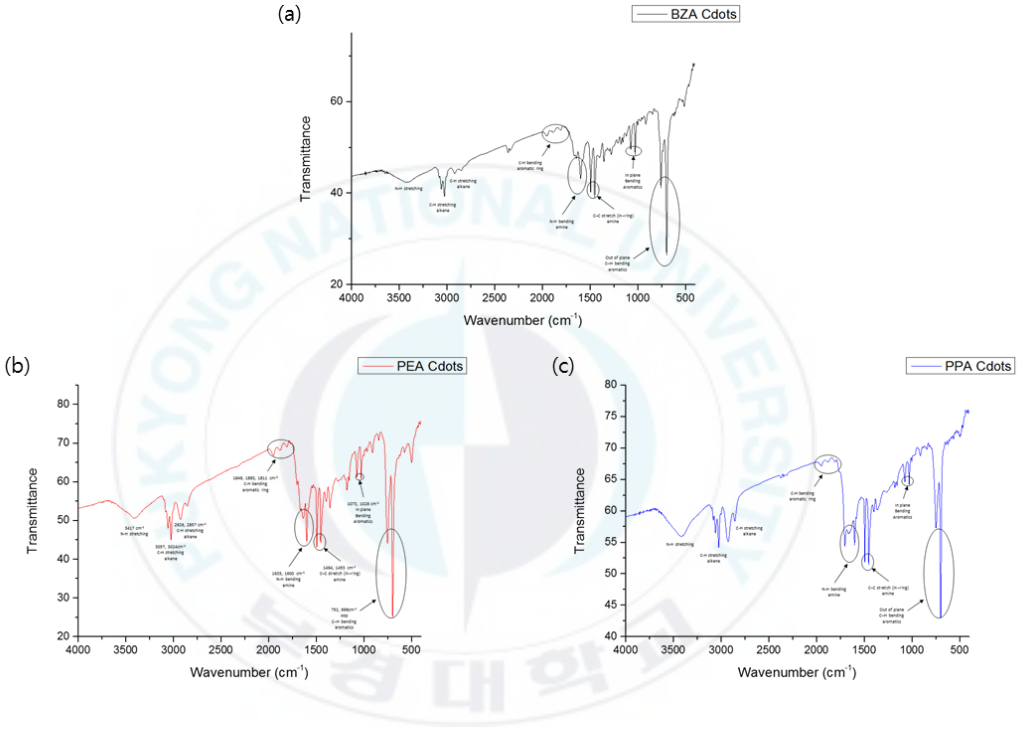

그림 9. 방향족 아민 탄소 양자점의 FT-IR 스펙트럼

(a) 벤질 아민 (b) 페네틸아민 (c) 페닐 프로필 아민

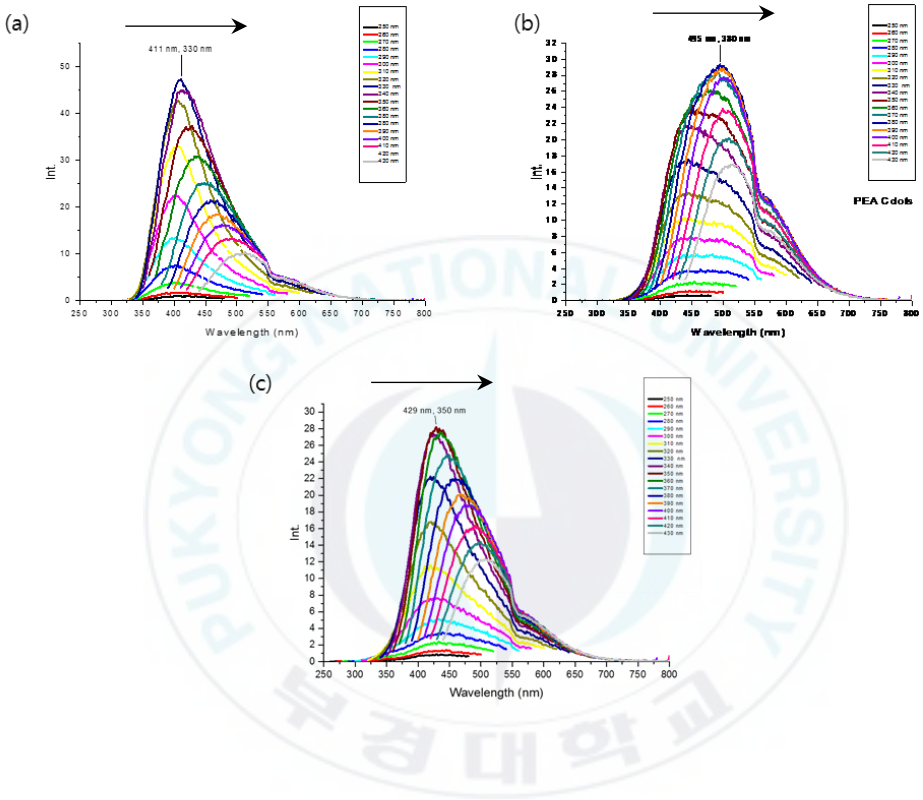

그림 10. 방향족 아민 탄소 양자점의 형광 스펙트럼

(a) 벤질 아민 (b) 페네틸아민 (c) 페닐 프로필 아민

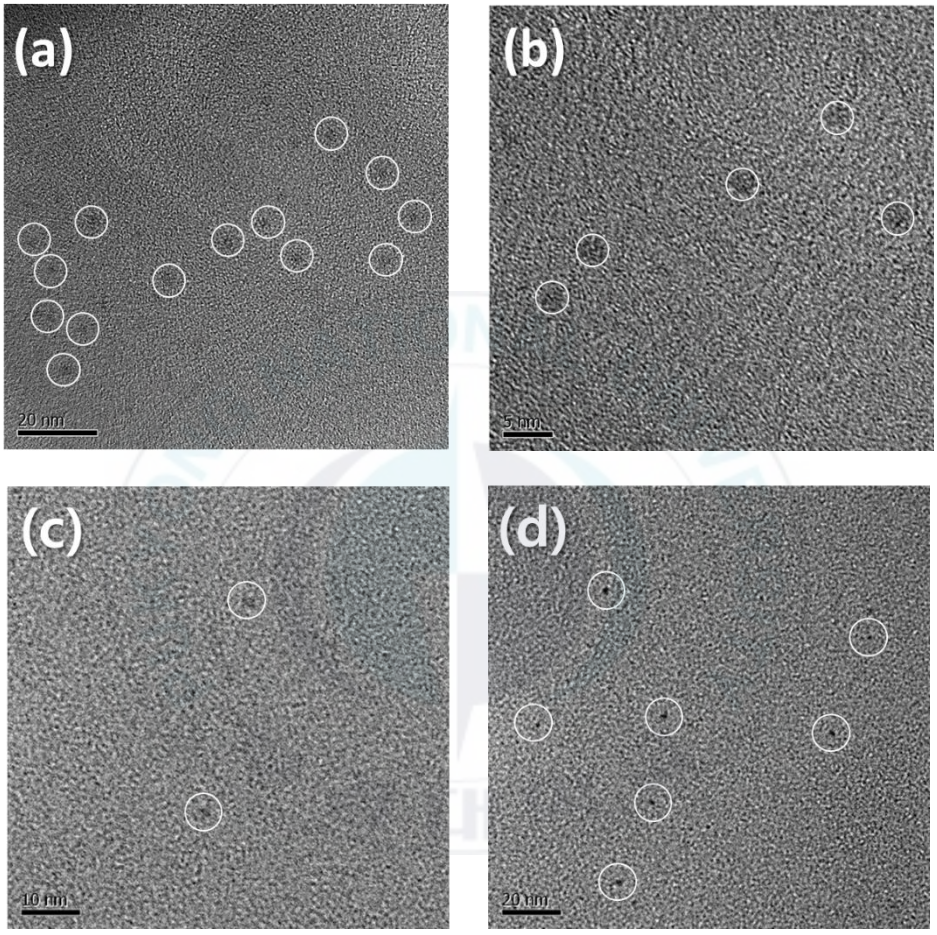

그림 11. 탄소 양자점의 TEM 이미지

(a),(b) 페네틸 아민 탄소 양자점의 TEM 이미지

(c),(d) 페닐 프로필 아민 탄소 양자점의 TEM 이미지.

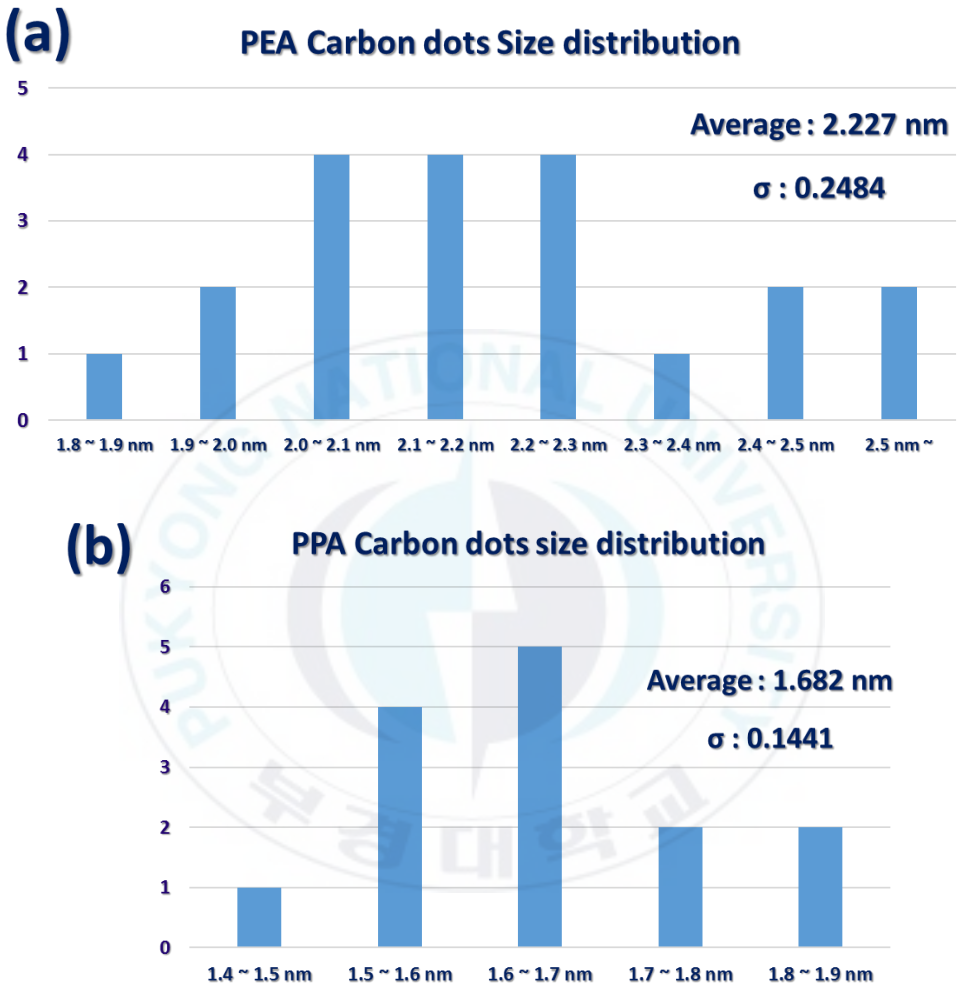

그림 12. 탄소 양자점의 크기 분포

(a) 페네틸 아민 탄소 양자점의 크기 분포

(b) 페닐 프로필 아민 탄소 양자점의 크기 분포

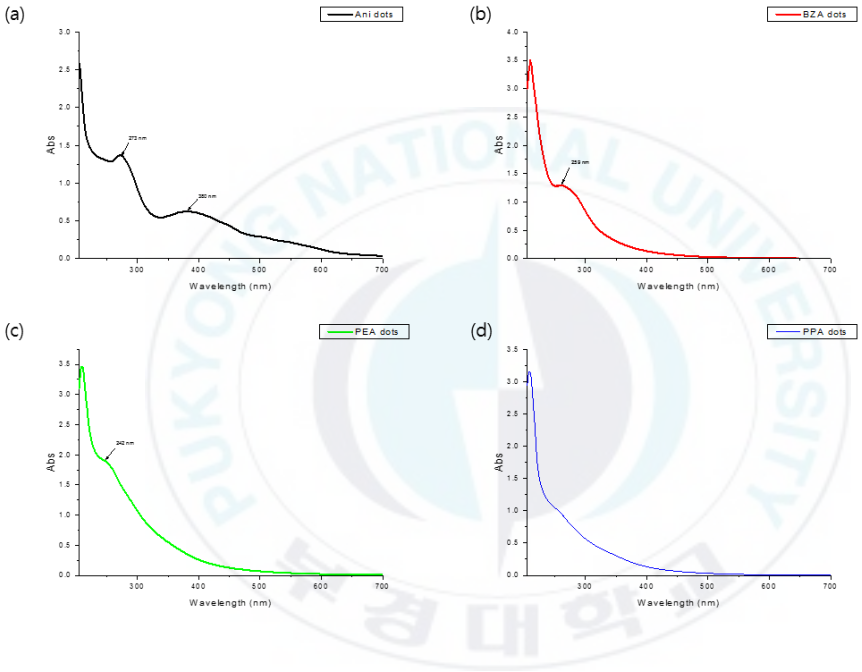

그림 13. 합성된 탄소 양자점 들의 UV-vis spectrum

(a) 아닐린 (b)벤질 아민 (c)페네틸아민 (d) 페닐 프로필 아민

4.3.3 방향족 아민 양자점의 전기화학적 성질

합성한 탄소 양자점 들의 전기화학적인 성질 (전기화학적 산화-환원성질) 을 알아보기 위해서 순환전압전류법을 이용해서. 벤젠 고리와 아민기 사이의 탄소 사슬의 길이에 따라서, 그림 13.의 UV-vis spectrum의 결과를 보면 첫번째 엑시톤 피크에 해당하는 흡수 피크의 파장이 점점 짧아지는 변화가 보이는데, 이는 크기에 따라 광학적 밴드 갭의 변화가 생긴 것으로 볼 수 있었으나, Cyclic voltammogram에서 측정한 산화-환원 피크 사이의 값은 광학적 밴드 갭의 변화와 일치 하지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 전기화학적으로 탄소 양자점이 산화-환원되는 경우 탄소 양자점의 중심이 아닌, 표면 상태에서 산화-환원이 일어나기 때문으로 생각된다.

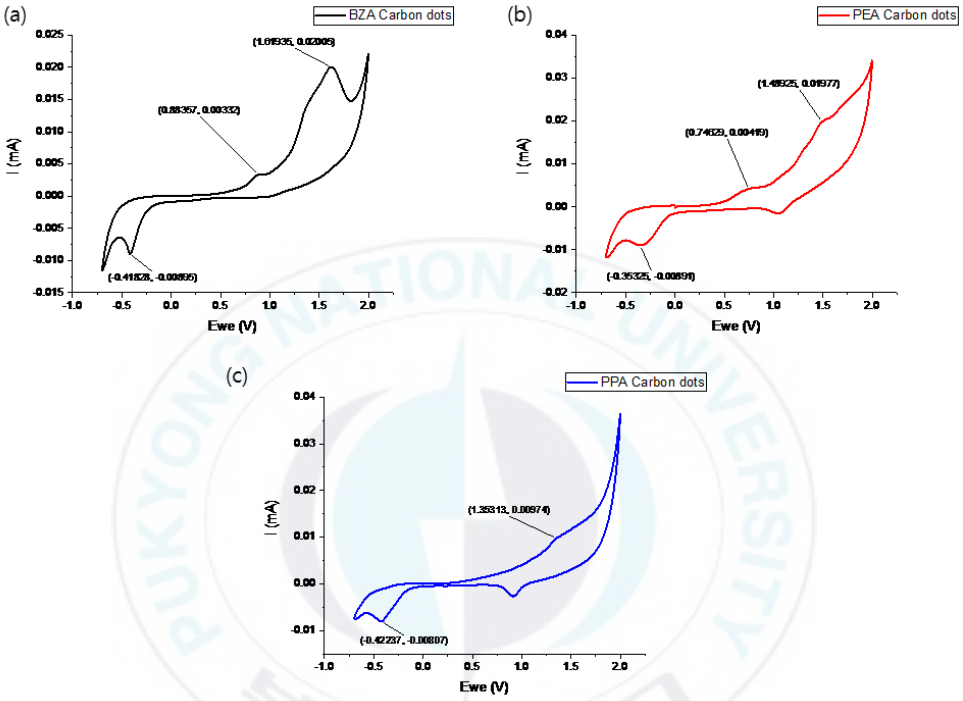

그림 14. 방향족 아민 탄소 양자점의 산화-환원 반응

(a) 벤질 아민 탄소 양자점의 Cyclic Voltammogram

(b) 페네틸 아민 탄소 양자점의 Cyclic Voltammogram

(c)페닐 프로필 아민 탄소 양자점의 Cyclic Voltammogram

V. 결론

아닐린과 방향족 아민을 이용해서 합성한 탄소 양자점을 합성하였다. 그 후 폴리아닐린 탄소 양자점의 기존의 폴리아닐린과 광학적, 전기화학적인 성질을 알아보았고, 폴리아닐린 탄소 양자점의 경우 SEM을 이용해서 폴리아닐린과 구조가 다름을 볼 수 있었다.

그 이외에 방향족 아민들의 탄소 양자점의 광학적, 전기화학적 성질 그리고 TEM을 이용해서 그 크기를 알아보았다. 이러한 실험 결과들을 종합해 보았을 때, 방향족 아민의 벤젠 고리와 아민 기 사이의 탄소 사슬의 길이에 따라서 크기와 형광, 그리고 전기화학적인 산화-환원 성질이 달라짐을 알 수 있었다.

VI. 참고문헌

1. Salant, A. *et al.* Quantum Dot Sensitized Solar Cells with Improved Efficiency Prepared Using Electrophoretic Deposition. *ACS Nano* **4,** 5962–5968 (2010).

2. Guo, L., Liu, X., Hu, Z., Deng, S. & Ju, H. Electrochemiluminescence of CdSe Quantum Dots Composited with Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *Electroanalysis* **21,** NA–NA (2009).

3. Huan, J. *et al.* Amplified solid-state electrochemiluminescence detection of cholesterol in near-infrared range based on CdTe quantum dots decorated multiwalled carbon nanotubes@reduced graphene oxide nanoribbons. *Biosens. Bioelectron.* **73,** 221–227 (2015).

4. Xu, X. *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **126,** 12736–12737 (2004).

5. Sun, Y. P. *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **128,** 7756–7757 (2006).

6. Chen, L. *et al.* Synthesis of a carbon quantum dots functionalized carbon nanotubes nanocomposite and its application as a solar cell active material. *RSC Adv.* **4,** 51084–51088 (2014).

7. Han, T. *et al.* Eco-friendly synthesis of electrochemiluminescent

nitrogen-doped carbon quantum dots from diethylene triamine pentacetate and their application for protein detection. *Carbon N. Y.* **91,** 144–152 (2015).

8. Zhang, Y.-Q. *et al.* One-pot synthesis of N-doped carbon dots with tunable luminescence properties. *J. Mater. Chem.* **22,** 16714 (2012).

9. Hu, S. *et al.* Reduced graphene oxide-carbon dots composite as an enhanced material for electrochemical determination of dopamine. *Electrochim. Acta* **130,** 805–809 (2014).

10. Li, Y., Zhong, Y., Zhang, Y., Weng, W. & Li, S. Carbon quantum dots/octahedral Cu2O nanocomposites for non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide amperometric sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **206,** 735–743 (2015).

11. Liu, S., Yu, B., Fei, T. & Zhang, T. Low temperature thermal treatment of hexamethylenetetramine to synthesize nitrogen-doped carbon for non-enzymatic H2O2 sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **201,** 240–245 (2014).

12. Xu, Z., Yu, J. & Liu, G. Fabrication of carbon quantum dots and their application for efficient detecting Ru(bpy)3 2+ in the solution. *Sensors Actuators, B Chem.* **181,** 209–214 (2013).

13. Wang, W., Li, Y., Cheng, L., Cao, Z. & Liu, W. Water-soluble and phosphorus-containing carbon dots with strong green fluorescence for

cell labeling. *J. Mater. Chem. B* **2,** 46–48 (2014).

14. Dong, Y. *et al.* Electrochemiluminescence emission from carbon quantum dot-sulfite coreactant system. *Carbon N. Y.* **56,** 12–17 (2013).

15. Zheng, L., Chi, Y., Dong, Y., Lin, J. & Wang, B. Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 4564–4565 (2009).

16. Zhu, H. *et al.* Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. *Chem. Commun.* 5118–5120 (2009). doi:10.1039/b907612c

17. Bourlinos, A. B. *et al.* Green and simple route toward boron doped carbon dots with significantly enhanced non-linear optical properties. *Carbon N. Y.* **83,** 173–179 (2015).

18. Hu, X. *et al.* Surface passivated carbon nanodots prepared by microwave assisted pyrolysis : effect of carboxyl group in precursors on fl uorescence properties. 18818–18826 (2014). doi:10.1039/c4ra01817f

19. Kwon, W., Do, S. & Rhee, S.-W. Formation of highly luminescent nearly monodisperse carbon quantum dots via emulsion-templated carbonization of carbohydrates. *RSC Adv.* **2,** 11223 (2012).

20. Peng, H. & Travas-Sejdic, J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. *Chem. Mater.* **21,**

5563–5565 (2009).

21. Qu, S., Wang, X., Lu, Q., Liu, X. & Wang, L. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51,** 12215–12218 (2012).

22. Song, Y. *et al.* Investigation into the fluorescence quenching behaviors and applications of carbon dots. *Nanoscale* **6,** 4676–82 (2014).

23. Dong, X. *et al.* Fast one-step synthesis of N-doped carbon dots by pyrolyzing ethanolamine. *J. Mater. Chem. C* **2,** 7477–7481 (2014).

24. Kwon, W., Do, S., Kim, J.-H., Seok Jeong, M. & Rhee, S.-W. Control of Photoluminescence of Carbon Nanodots via Surface Functionalization using Para-substituted Anilines. *Sci. Rep.* **5,** 12604 (2015).

25. Nguyen, H. V. *et al.* Electrochemical sensing of etoposide using carbon quantum dot modified glassy carbon electrode. *Analyst* **141,** 2665–2675 (2016).

26. Xu, Y. *et al.* Reduced carbon dots versus oxidized carbon dots: Photo- and electrochemiluminescence investigations for selected applications. *Chem. - A Eur. J.* **19,** 6282–6288 (2013).

27. Amelia, M., Lincheneau, C., Silvi, S. & Credi, A. Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. *Chem. Soc. Rev.* **41,** 5728 (2012).

28. Haram, S. K., Quinn, B. M. & Bard, a J. Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps. *J. Am. Chem. Soc.* **123,** 8860–8861 (2001).

29. Kim, B. J., Oh, S. G., Han, M. G. & Im, S. S. Preparation of polyaniline nanoparticles in micellar solutions as polymerization medium. *Langmuir* **16,** 5841–5845 (2000).

30. Franceschetti, A. & Zunger, A. Pseudopotential calculations of electron and hole addition spectra of InAs, InP, and Si quantum dots. *Phys. Rev. B* **62,** 2614–2623 (2000).

31. Bredas, J. L., Silbey, R., Boudreaux, D. S. & Chance, R. R. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* **105,** 6555–6559 (1983).

32. Hou, Y., Lu, Q., Deng, J., Li, H. & Zhang, Y. One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion. *Anal. Chim. Acta* **866,** 69–74 (2015).

33. Yang, Z.-C. *et al.* Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate. *Chem. Commun. (Camb).* **47,** 11615–7 (2011).

34. Tang, L. *et al.* Deep Ultraviolet Photoluminescence Graphene Quantum

Dots. *ACS Nano* **6,** 5102–5110 (2012).

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교