

폴리사카라이드의 기능기 차이에 따른 탄소점의 구조 발현 기구 연구

안정빈* · 우정연*** · 김형섭*[†]

*건국대학교 공과대학 유기나노시스템공학과

**현소속: 한국고분자시험연구소

(2021년 4월 20일 접수, 2021년 6월 18일 수정, 2021년 7월 9일 채택)

Study on Structural Difference of Carbon Dot Synthesized from Polysaccharide with Different Functional Groups

Jungbin Ahn*, Jeongyeon Woo***, and Hyungsup Kim*[†]

*Department of Organic and Nano System Engineering, Konkuk University, Seoul 05029, Korea

**Current Address: Korea Polymer Testing & Research Institute, Seoul 02633, Korea

(Received April 20, 2021; Revised June 18, 2021; Accepted July 9, 2021)

초록: 이온성 액체 내 폴리사카라이드의 용해 공정으로 탄소점을 제조하였다. 기본 골격은 동일하나 서로 다른 기능기를 갖는 4종의 폴리사카라이드를 사용하여 고분자의 구조적 차이에 의한 탄소점의 구조 형성의 차이를 분석하였다. 탄소점의 내/외부 구조의 발달을 설명하기 위해 고분자의 용해·분해 과정을 유변학적 거동을 통해 고찰하였다. 화학적/광학적 특성 분석 결과를 통해 탄소점으로의 재축합 과정 중 고분자 기능기의 다이폴 모먼트(dipole moment) 차이에 따라 질소 도핑된 내부 구조의 조절이 가능하며, 질소 기능기를 갖는 고분자를 사용할 경우 표면에 질소 기능기를 가지는 탄소점 구조가 발현됨을 확인하였다. 이러한 고찰은 타 고분자에 적용되어 목적 지향적 구조 발현을 위한 플랫폼으로 활용될 수 있을 것이다.

Abstract: In this study, carbon dots were synthesized using different polysaccharides via ionic-liquid based solution process. Using the polymer structure with same glucose unit but different functional groups, synthesized carbon dots exhibited different chemical structures and optical properties. The rheological properties of the solutions were deeply analyzed to study the structure develop mechanism of core structure and functional group of carbon dot. N-doped core structure was obtained when imidazole ring participated in structural formation. When polysaccharides with N-functional groups (acetamide group and amino group) was used as precursors, N-containing functional groups were developed. The structural formation mechanism of carbon dot regarding the structural difference of polysaccharides can be applicable to the other polymers and can be utilized as a platform for purpose-oriented structure development.

Keywords: polysaccharide, carbon dot, rheology, structural development, optical property.

서론

탄소점은 발광 특성을 갖는 탄소 나노 재료로 단순한 제조 공정, 용이한 발광 파장 및 발광 효율 제어 특성으로 많은 관심을 받고 있다.^{1,3} 특히 탄소를 기반으로 하는 유기물의 대부분을 전구체로 활용할 수 있다는 점에서 양자점을 비롯한 기존의 전이 금속 기반 발광 재료 대비 큰 이점을 가진다. 현재까지 합성 고분자 및 단분자 뿐만 아니라 음식물 쓰레기 등의 폐기물을 포함한 다양한 전구체로 탄소점을 제조하고

성능 향상을 이룬 연구는 꾸준히 보고되고 있다.^{4,5} 그러나, 대부분의 연구들은 실험의 결과적인 해석에 의존할 뿐 공정 과정 중 전구체의 분해-재축합 과정에 대한 깊이 있는 이해가 이뤄지지 못하고 있다. 그 결과 효율적인 탄소점의 구조 제어가 이루어지지 못하고 부동태화(passivation) 등의 후처리 공정을 통해 고성능화를 달성한 연구가 대부분이다.^{6,7}

열수탄화 및 마이크로웨이브 열처리법은 탄소점 제조에 활용되는 가장 일반적인 방법이다.⁸⁻¹⁰ 그러나, 고온에서 이뤄지는 빠른 재축합 반응은 공정 과정 중 탄소점의 구조 발달을 관찰하기에 적합하지 않다. 본 연구진은 이러한 한계를 극복하기 위해 보다 온화한 조건인 용액 공정을 통한 탄소점 제조를 보고하고 처리 시간에 따라 제조된 탄소점의 구조적 변화를 깊이 있게 분석한 바 있다.^{11,12} 연구 결과, 처리 시간이

[†]To whom correspondence should be addressed.
iconclast@konkuk.ac.kr, ORCID[®]0000-0003-3017-6296
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

길어질수록 치밀도가 높은 내부 구조가 발달되어 높은 형광 효율을 갖는 탄소점을 얻을 수 있었다. 이는 공정 과정 중 분해된 셀룰로오스가 탄소점으로 재축합되는데 주어진 시간이 충분히 길었기 때문이다.

본 연구에서는 폴리사카라이드의 기능기 차이가 탄소점의 구조 형성 과정 및 광학적 특성에 미치는 영향을 확인하고자 한다. 이를 위해 글루코오스를 기본 골격구조로 가지나 서로 다른 기능기를 지닌 네 가지 폴리사카라이드의 용액 공정을 통해 탄소점을 제조하였다. 유변학적 분석을 통해 탄소점 제조 과정 중 고분자의 거동 변화를 비교 분석하고, 용해-분해 과정의 차이에 따른 탄소점의 화학적 구조 및 광학적 특성의 차이를 깊이 있게 분석하였다. 이러한 연구 결과는 목적 지향적 탄소점 제조를 위해 필요한 전구체의 선정에 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

실 험

재료 및 용액 공정을 통한 탄소점 제조. 서로 다른 전구체로부터 탄소점을 제조하기 위해 Sigma-Aldrich(미국)에서 구매한 미세결정질 셀룰로오스(microcrystalline cellulose, MCC, DP 200), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, Mn ~30000, wt% of acetyl: 40), 키틴(chitin, obtained from shrimp shells), 키토산(chitosan, low molecular weight, deacetylation: >75%)을 각각 1-butyl-3-methylimidazolium acetate(BMIMAc, Sigma-Aldrich, 미국)에 첨가한 후 120 °C의 오일 베스에서 교반하였다. 이 때 각 전구체는 전체 용액 무게 대비 7 wt%로 첨가해 주었다. 12시간의 처리 후 얻어진 용액을 증류수에 분산시킨 후 0.45 μm 기공 크기를 갖는 나일론 필터지를 사용하여 재생된 고분자와 분리, 탄소점이 분산된 하층액을 얻었다. 수세를 위해 얻어진 탄소점 용액을 에탄올로 용매 교환한 후 5일 동안 투석하였다. 각 폴리사카라이드로부터 제조된 탄소점은 각각 CD-microcrystalline cellulose(CDMCC), CD-cellulose acetate(CDCA), CD-chitin(CDCT), CD-chitosan(CDCTS)로 명명하였다.

특성 분석. 12시간 동안의 처리 시간 중 전구체의 용해-분해 거동 관찰을 위해 각각 2, 7, 12시간에 용액을 추출하여 전단 점도를 측정하였다. 이 때 평행 디스크 레오미터(dynamic stress rheometer, Haake, 독일, RS-1)를 사용하여 전단율을 변화시키며 측정하였다. 얻어진 탄소점의 모폴로지를 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM, Jeol, 일본, JEM 1010)으로 관찰하였으며 각 전구체 및 전구체로부터 전환된 탄소점의 화학적 구조 분석을 위해 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform-infrared spectroscopy, FTIR, JASCO, 일본, FT/IR-4000)와 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, Thermo Scientific, K-alpha)를 사용하였다. 탄소점의 표면 전하는 입도분석기(particle size distribution analyzer, Otsuka Electronic Co., 일본, ELSZ-2000S)를 사용해 분석되었다. 광학적 특성 분석을 위해 자외선-가시광선 분광광도계(ultra-violet spectroscopy, Agilent Technologies, 미국, Cary 60 UV/vis spectrophotometer)와 형광 분광광도계(photoluminescence spectroscopy, SCINCO, 한국, FS-2)를 사용하였다.

결과 및 토론

용액 공정을 통한 탄소점 제조. Figure 1은 사용된 폴리사카라이드 전구체의 화학적 구조와 용액 공정을 거쳐 제조된 탄소점 용액이 365 nm UV 조사 하에 발광하는 모습을 보여 준다. 기능기의 차이에 따른 용해-재축합 거동의 비교 분석을 위해 사용된 전구체로서, 글루코오스 링을 기본 단위로 가지며 수산화기, 아세틸기, 아세트아마이드기 및 아마이드의 기능기를 갖는 폴리사카라이드를 선정하였다. 제조된 탄소점은 모두 푸른 빛으로 발광하는 모습을 보였다. 이를 통해 모든 용액에서 탄소점이 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

시간에 따른 용액의 유변학적 고찰. 본 연구에서 사용된 전구체의 시간에 따른 용액 내 용해 및 분해 거동을 분석하기 위해 시간별로 각 용액을 추출하여 유변학적 거동을 확인하고 Figure 2에 나타냈다. 유변학적 결과는 일반적으로 고분

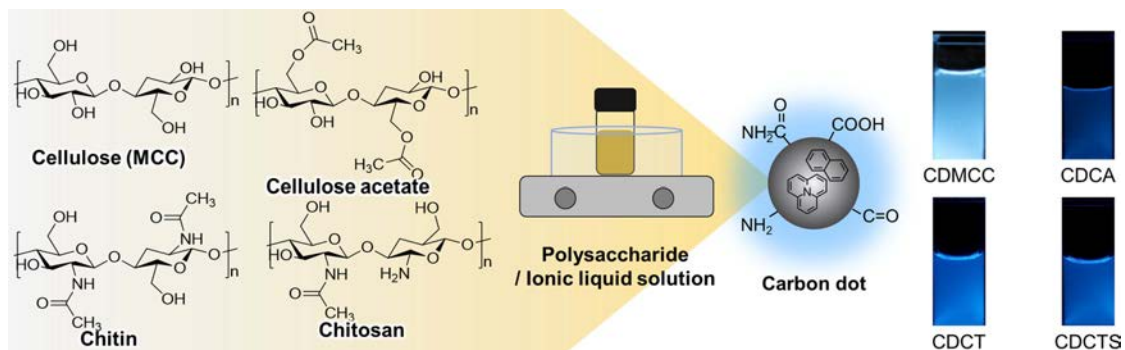


Figure 1. Chemical structures of the precursors and luminescent images of synthesized carbon dots.

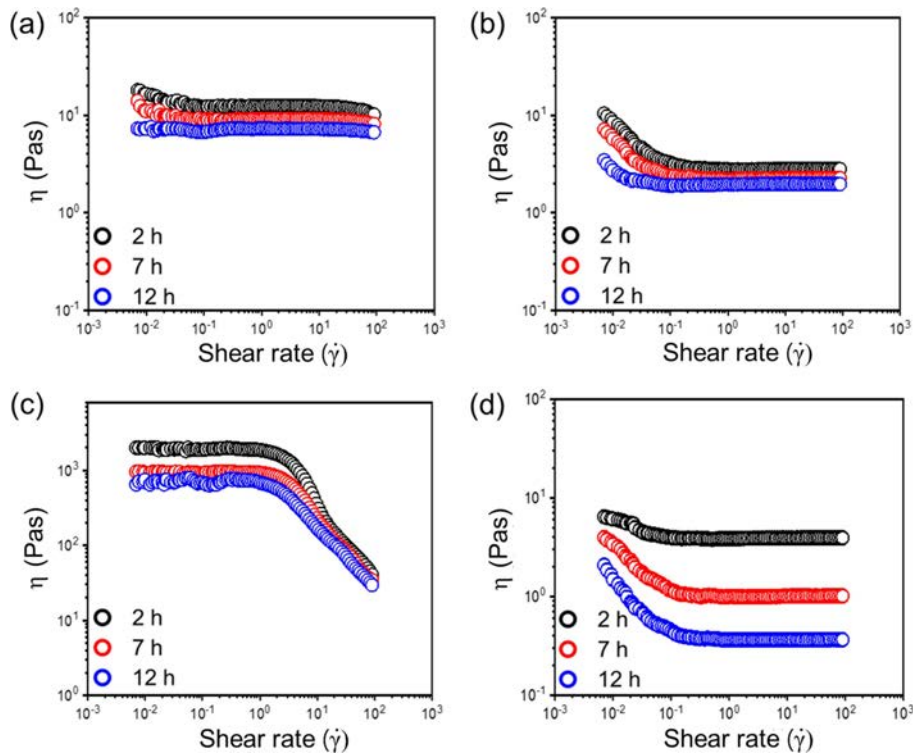


Figure 2. Shear viscosity of solutions (a) cellulose; (b) cellulose acetate; (c) chitin; (d) chitosan at different dissolution time.

자의 분자량에 크게 의존한다. 그러나, 본 연구에서 사용된 고분자의 분자량은 통일되지 못하였으므로 고분자 간 절대 점도 값의 비교는 이뤄지지 않았으며, 시간에 따른 유변학적 거동의 변화에 집중하였다. 모든 고분자 용액은 용해 시간이 길어질수록 전단 점도가 낮아지는 결과를 보였다. 이는 시간에 따라 고분자가 점차 용해되거나 분해되는 거동이 발생하였음을 보여준다.¹³

셀룰로오스 용액은 2시간의 처리 시간 후 매우 낮은 전단 속도 범위($\sim 10^{-1} \dot{\gamma}$)와 높은 전단 속도 범위($10^2 \sim \dot{\gamma}$)에서 약한 전단 박화 거동을 보였다(Figure 2(a)). 높은 전단 속도에서의 전단 박화는 고분자 사슬의 엉킴이 풀리면서 관찰되는 현상으로 2시간의 처리 시간이 지나도 아직 엉킴이 발생할 정도로 긴 셀룰로오스 사슬이 존재함을 의미한다.¹³ 낮은 전단 속도에서의 전단 박화는 아주 짧은 사슬 혹은 입자 간의 미끄러짐에 의한 거동으로 생각된다. 이온성 액체 내 셀룰로오스의 용해 과정 중 이온성 액체의 양이온(이미다졸 링, imidazole ring)과 음이온(아세테이트기)은 셀룰로오스 사슬 간의 수소 결합을 끊으며 사슬 간으로 침투한다.¹⁴ 이와 동시에 이온성 액체는 카르벤(carbene)과 프로톤(proton) 중간체를 형성하고, 발생하는 프로톤에 의해서 셀룰로오스 사슬은 분해가 일어난다.¹⁵ 즉, 사슬이 무작위적으로 분해되어 생긴 짧은 사슬 간의 미끄러짐이 발생하거나 혹은 탄소점과 같은 나노 입자들 간의 마찰이 존재함을 보여준다. 전단 박화 현상은 시간이 지

날수록 점차 약화되었다. 12시간의 용해 시간 이후에는 전단 박화 거동이 관찰되지 않고 모든 전단 속도 범위에서 뉴토니안 거동을 보였다. 이는 셀룰로오스 사슬 간의 엉킴이 없을 만큼 충분한 분해가 이루어졌음을 보여준다.

셀룰로오스 아세테이트는 셀룰로오스와 동일한 기본 골격을 가짐에도 불구하고 셀룰로오스 용액과 다른 유변학적 거동을 보였다(Figure 2(b)). 2시간의 처리 시간 이후 높은 전단 속도에서의 전단 박화는 관찰되지 않았으며 이를 통해 짧은 시간에도 셀룰로오스 아세테이트 사슬들이 엉킴이 없을 만큼 충분히 용해, 분해되었음을 알 수 있었다. 낮은 전단 속도 범위($\sim 10^{-1} \dot{\gamma}$)에서는 셀룰로오스와 비교하여 더 빠른 전단 박화 현상이 관찰되었다. 이는 주어진 시간 동안 무작위로 분해된 짧은 사슬들의 다분산성이 더 크기 때문으로 생각된다. 셀룰로오스 아세테이트는 셀룰로오스와 비교하여 사슬 간 거리가 멀다. 따라서 동일한 처리 시간 동안 더 빠르게 분해가 이루어질 수 있다. 이러한 전단 박화 현상은 용해 시간이 길어질수록 점차 약해졌는데 이는 무작위로 분해된 사슬이 프로톤에 의해 더 짧게 분해되고, 탄소점으로서의 재축합이 일어나고 있음을 보여준다.

키틴 용액의 경우 타 고분자들과 다르게 12시간의 처리 시간 이후에도 $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 수준의 높은 전단 점도를 보이며, 높은 전단 속도에서 빠른 전단 박화 현상을 보였다(Figure 2(c)). 이는 긴 사슬 간의 엉킴이 심하게 존재함을 의미하며, 주어

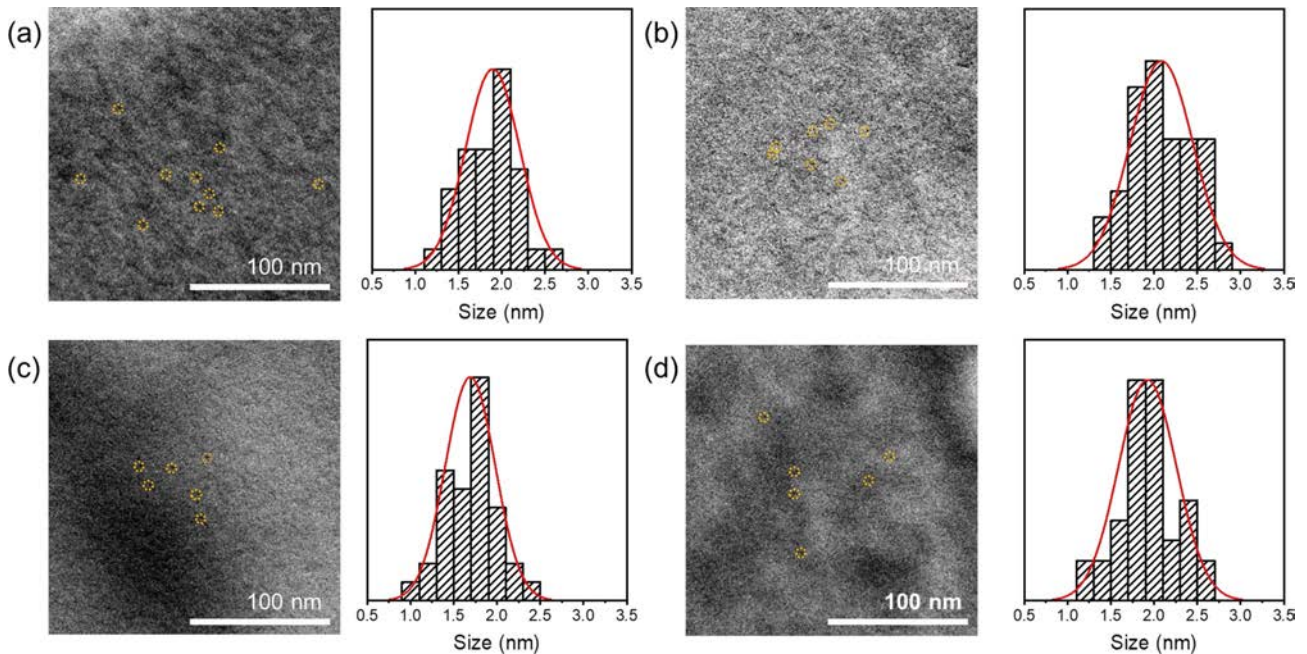


Figure 3. TEM images of (a) CDMCC; (b) CDCA; (c) CDCT; (d) CDCTS.

진 시간 동안 충분한 용해 및 분해가 이뤄지지 않았음을 보여준다. 키틴은 셀룰로오스와 비슷하게 이온성 액체의 양이온 및 음이온들이 사슬 간 수소 결합을 끊으면서 용해가 일어나며 용해는 키틴 결정의 외곽부터 내곽 방향으로 진행된다.¹⁶ 상대적으로 큰 기능기(아세트아마이드)를 갖는 키틴은 크기가 큰 양이온(이미다졸 링)이 사슬 내로 침투하는 것을 저해하여 셀룰로오스 대비 느린 속도로 용해가 일어난다. 그 결과 12시간의 처리 시간 동안 용해와 분해가 국부적으로 일어났음을 유변학적 결과로 확인할 수 있었다.

키토산은 키틴과 비슷한 화학 구조를 가지나, 아세트아마이드기가 아민기로 치환된 형태를 가져 사슬 간 상호작용이 약하다. 결과적으로 용해와 분해가 보다 용이하게 일어날 수 있다. 셀룰로오스 아세테이트 용액과 마찬가지로 높은 전단 속도 범위에서 전단 박화 현상이 관찰되지 않는 것으로 보아 2시간의 용해에도 모든 사슬들이 엉킴이 생기지 않을 만큼 충분히 용해, 분해되었음을 알 수 있다(Figure 2(d)). 낮은 전단 속도 범위($\sim 10^1 \gamma$)에서는 매우 빠른 전단 박화 현상이 관찰되었으며 이는 셀룰로오스 아세테이트와 마찬가지로 빠른 분해로 인해 생성된 짧은 길이의 사슬이 존재함을 보여준다.

모폴로지 분석. Figure 3은 각 고분자에서 제조된 탄소점의 TEM 이미지이다. 12시간의 처리 시간 이후 전구체의 종류와 관계없이 모든 용액에서 탄소점이 잘 생성된 것을 확인할 수 있었다. 동일한 시간 동안 처리되었지만 제조에 사용된 폴리사카라이드의 종류에 따라 얻어진 탄소점은 서로 다른 크기 분포를 보였다. 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 키틴, 키토산으로부터 제조된 탄소점은 각각 1.90, 2.09, 1.69,

1.92 nm의 크기를 가졌다. 이러한 차이는 앞서 분석된 제조 과정 중의 고분자 거동 차이에서 기인된다. 제조에 사용된 고분자 사슬이 더 많이 분해되고 재축합에 주어진 시간이 길수록 더 크기가 큰 탄소점이 제조될 수 있다.^{11,12} 유변학적 분석 결과에서 셀룰로오스는 12시간 동안 충분히 분해되어 탄소점으로 재축합됨을 확인하였다. 셀룰로오스 아세테이트는 셀룰로오스 보다 더 빠른 분해가 이루어졌으며, 주어진 시간 동안 더 많은 분자들이 더 용이하게 재축합될 수 있었다. 결과적으로 더 큰 크기의 탄소점이 제조되었다. 이 때, 셀룰로오스 아세테이트로부터 얻어진 탄소점의 크기 분포는 셀룰로오스로부터 얻어진 탄소점보다 컸다. 이는 무작위로 빠르게 분해된 사슬의 다분산성이 크기 때문으로, 다양한 크기의 탄소점이 제조될 수 있었기 때문이다. 유변학적 결과에서 키틴은 주어진 시간 동안 가장 낮은 효율로 분해가 이뤄졌다. 그 결과 탄소점으로서의 재축합에 사용될 수 있는 분자의 양이 적어 크게 성장하지 못하고 가장 작은 크기의 탄소점이 제조되었다. 키토산은 셀룰로오스 아세테이트와 마찬가지로 빠른 분해가 이루어졌고 셀룰로오스로부터 얻어진 탄소점과 비슷한 크기를 보였다.

화학적 구조 분석. 각 용액에서 제조된 탄소점의 화학적 구조 분석을 위해 FTIR을 측정하였으며, 각 전구체와 탄소점의 분석 결과를 Figure 4에 나타냈다. 전구체의 구조적 차이와 관계없이 모든 용액에서 전구체와는 확연히 다른 피크를 가짐을 확인하였으며, 모든 전구체들이 공정 중 분해 후 재축합되어 탄소점으로 전환되었음을 알 수 있다. 그러나 고분자 기능기의 구조적 차이에 따라 제조된 탄소점의 구조에는

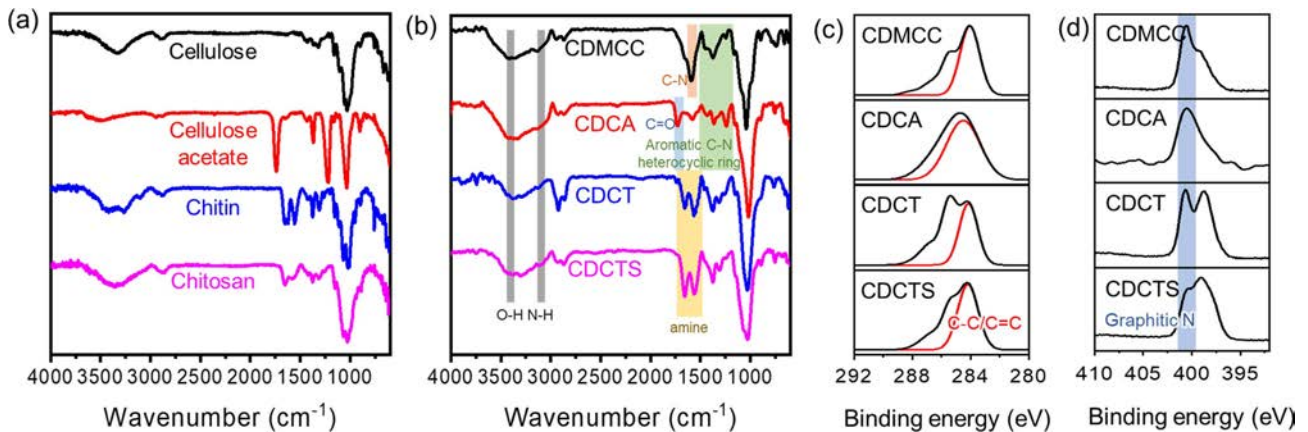


Figure 4. FTIR spectra of (a) precursors; (b) carbon dots, high-resolution; (c) C1s; (d) N1s spectra of carbon dots.

차이가 있었다.

모든 탄소점에서 전구체의 종류와 관계없이 아미노기, 카복시기, 카보닐기 및 수산화기 등의 기능기를 가짐을 확인하였다.¹¹ 셀룰로오스로부터 제조된 CDMCC는 1560 cm⁻¹에서 뚜렷한 C-N의 결합을 보였으며, 셀룰로오스 아세테이트로부터 제조된 CDCA는 1639 cm⁻¹에서 C=O의 피크가 관찰되었다.^{17,18} 두 탄소점 모두 1407, 1383 cm⁻¹에서 C-N(aromatic C-N heterocyclic ring)의 구조가 확인되었다.¹⁹ 이를 통해 질소가 탄소 육각 구조와 결합한 형태, 즉 내부 구조에 도핑되어 있으며 CDMCC는 많은 내부 질소 결합을 가지고 있는 반면 CDCA는 내부 질소 결합의 양이 상대적으로 적음을 알 수 있다. 셀룰로오스는 잘 알려진 바와 같이 이온성 액체 내 용해 과정 중 양이온으로부터 생성되는 카르벤 중간체와의 반응으로 셀룰로오스 환원 말단에 이미다졸 링이 부착될 수 있다.²⁰ 용해 시간이 더 길어질수록 셀룰로오스 사슬은 용액 내의 프로톤에 의해 가수분해되어 점차 끊어지게 되고 이미다졸 링이 부착된 사슬들이 점차 많아지게 된다. 고리 구조를 갖는 이미다졸 링은 탄소점의 내부 구조 형성에 용이하게 참여할 수 있어 질소 도핑된 구조(graphitic N)를 발현할 수 있다. 셀룰로오스 아세테이트는 셀룰로오스보다 더 빠른 분해가 일어나지만, 질소 도핑된 구조의 발현은 상대적으로 약한데 이는 고분자 사슬에 존재하는 기능기의 다이폴 모멘트(dipole moment)의 차이에 의한 결과이다. 카르벤은 주변 환경의 극성이 더 클수록 고분자 사슬 말단에 부착된 형태로 존재하는 것이 열역학적으로 더 안정하다.²⁰ 셀룰로오스의 수산화기는 셀룰로오스 아세테이트의 아세테이트기 보다 더 큰 다이폴 모멘트를 갖고, 결과적으로 셀룰로오스의 사슬 말단에 카르벤이 부착될 가능성이 더 크다. 즉, 셀룰로오스 아세테이트는 분해과정 중 사슬 말단에 이미다졸 링이 부착되어 질소 도핑된 구조가 발현될 수 있으나 그 가능성이 매우 적다.

질소 기능기를 갖는 키틴 및 키토산으로부터 제조된 CDCT와 CDCTS는 1664, 1573 cm⁻¹에서 강한 아민기의 피크가 확

인되었으며 aromatic C-N의 구조의 발달은 미미하였다. 이는 CDMCC와 CDCA와는 확연히 다른 결과이다. 앞서 설명한 것과 같이 질소 도핑된 구조는 분자의 용해 및 분해 과정 중 이미다졸 링이 고분자의 사슬 말단에 부착되어 발달된다. 키틴의 경우 질소를 포함하는 아세타마이드기가 이미다졸 링의 부착을 방해할 뿐 아니라 주어진 시간 동안 충분한 용해 및 분해가 이루어지지 못하여 사슬 말단에 이미다졸 링이 부착될 가능성이 적다. 키토산의 경우 아민기를 가지며, 4 가지 폴리사카라이드 중 가장 작은 다이폴 모멘트를 가져 중간체로 생성된 카르벤이 사슬 말단에 부착될 수 있는 가능성이 가장 적다. 그 결과 질소가 내부 구조로 도핑되지 못하였다. 키틴, 키토산 모두 글루코오스 외부에 있는 질소 기능기로부터 탄소점 표면의 질소 기능기를 발달시켰다. 이러한 결과는 용액 공정 중 고분자 사슬의 관능기에 의한 다이폴 모멘트 차이로부터 이온성 액체의 구조 형성 과정의 참여도를 조절할 수 있고, 질소의 도핑 혹은 기능화 정도를 조절할 수 있음을 보여준다. 각 탄소점의 제타 전위를 측정된 결과 CDMCC, CDCA, CDCT, CDCTS는 각각 -26, -16, 14, 24 eV의 값을 가졌다. CDMCC, CDCA는 아미드 등의 양전하를 갖는 기능이 발달되지 않아 음의 제타 전위를 가졌고, CDCT, CDCTS는 아미드 등의 양전하를 갖는 기능을 다수 포함하여 양의 제타 전위를 가졌다.

X선 광전자 분광 분석을 통해 탄소점의 graphitic 구조 발현 및 질소의 결합을 확인하였다(Figure 4(c), (d)). Figure 4(c)에서, 모든 탄소점에서 C-C/C=C, C-O/C-N, C=O의 결합이 존재함을 확인하였다. 이를 통해 모든 탄소점에서 탄소의 graphitic 구조가 잘 발현되었으며 다양한 기능기를 포함하고 있음을 알 수 있다. CDCT, CDCTS는 C-O/C-N, C=O 등의 피크 강도가 우세한 반면, CDMCC, CDCA의 경우 C-C/C=C의 피크 강도가 더 우세한 결과를 보여 graphitic 구조가 더 잘 발현되었음을 다시 한번 확인하였다. 다이폴 모멘트의 차이에 따른 질소의 도핑 구조 형성은 Figure 4(d)에서 확인할

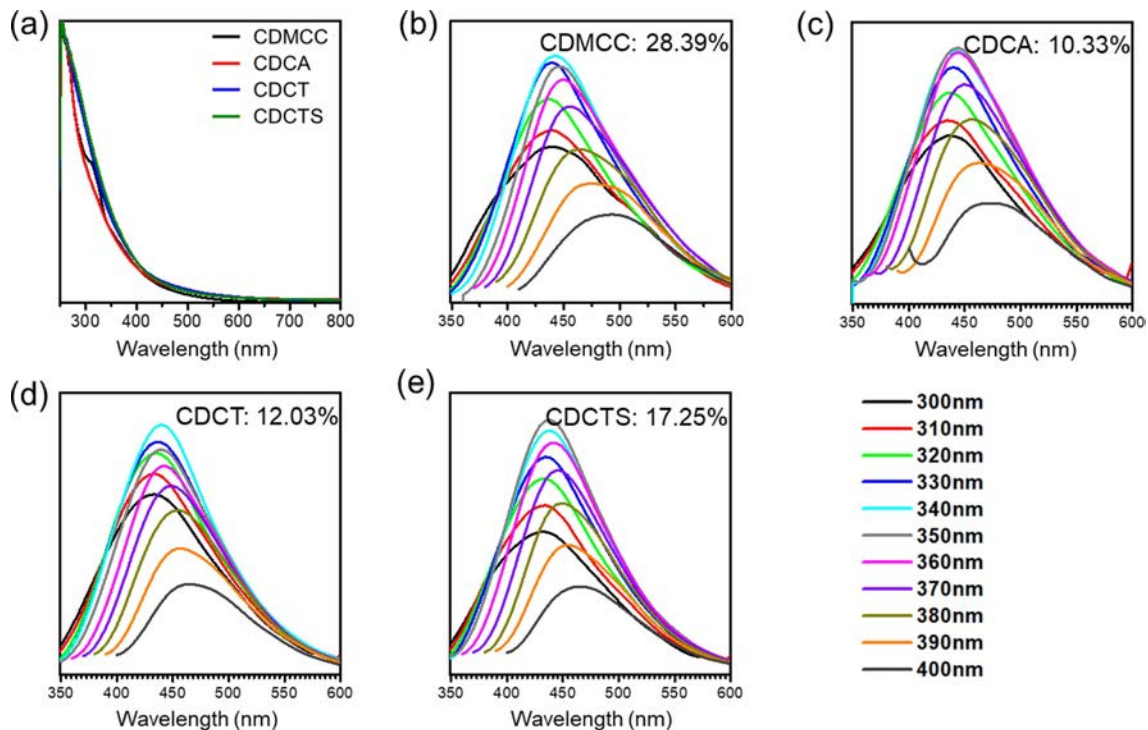


Figure 5. Optical properties of carbon dots (a) UV absorbance and PL spectra and quantum yield of (b) CDMCC; (c) CDCA; (d) CDCT; (e) CDCTS.

수 있다. CDMCC와 CDCA의 경우 아마이드 결합 분율 대비 graphitic N의 결합 분율이 눈에 띄게 많았다. 반면, CDCT, CDCTS에서는 아마이드 결합 분율이 더 많았다. 이러한 결과는 앞선 FTIR에서의 구조 분석 결과와 일치하며, 폴리사카라이드의 다이폴 모멘트의 차이에 따른 구조 형성에 차이가 있음을 다시 한번 보여준다.

광학 특성 분석. Figure 5는 각 탄소점의 광학적 분석 결과이다. Figure 5(a)의 UV 흡수 그래프에서 모든 탄소점은 파장이 증가됨에 따라 점차 줄어드는 흡수를 가졌으며, 이는 탄소점의 전형적인 특징이다.^{21,22} CDMCC는 330 nm 부근에서 뚜렷한 숄더 피크(shoulder peak)를 보였는데, 이는 C=O, C-N으로부터 기인되는 $n-\pi^*$ 전이의 흡수이다. 앞선 구조 분석에서 확인하였듯 가장 많은 질소 원자가 내부 구조에 도핑되었기 때문에 판단된다. CDMCC를 제외한 모든 탄소점들은 숄더 피크 없이 완만한 곡선 형태를 가졌으며, 질소의 도핑이 상대적으로 어려웠던 CDCA는 모든 파장대에서 가장 낮은 흡수를 보였다. CDCT, CDCTS는 300-400 nm 부근에서 CDMCC, CDCA보다 높은 흡수를 보였다. 숄더 피크를 가지지 않고 완만하게 떨어지는 곡선은 π^* 준위 아래에 기능기로부터 도입된 에너지 준위가 존재함을 보여준다.²³ 앞선 구조 분석에서 확인하였듯, CDCT 및 CDCTS는 탄소점으로 재추합되는 과정 중 아민기와 같은 질소 기능기가 탄소점 표면에 다수 생성되었기 때문이다.

Figure 5(b)-(e)는 각각 CDMCC, CDCA, CDCT, CDCTS의 여기 파장에 따른 형광 방출 그래프이며, 주어진 여기 파장은 300 nm부터 400 nm까지로 조절되었다. 모든 탄소점은 여기 파장에 따라 다른 방출 파장을 가졌으며 이는 탄소점의 전형적인 특징으로 모든 전구체로부터 탄소점이 잘 생성되었음을 보여주는 결과이다.²² CDMCC와 CDCA는 444 nm에서 최대 방출 파장을 보였으며, CDCT와 CDCTS는 439 nm에서 최대 방출 파장을 보였다. 이러한 차이는 내부 구조의 발달 정도와 관계가 있다. 더 치밀한 내부 구조는 보다 작은 에너지 갭을 가져 장파장 방출을 갖게 한다.²³ CDMCC와 CDCA는 앞선 구조분석에서 질소 도핑된 내부 구조를 가져 CDCT 및 CDCTS와 비교하여 더 높은 치밀도를 가진다. 이러한 구조는 $\pi-\pi^*$ 간의 에너지 갭을 줄여 더 낮은 에너지의 방출을 일으킨다. 반면 CDCT와 CDCTS는 질소 도핑이 이루어지지 않아 낮은 치밀도를 가지고, 더 높은 에너지의 방출, 즉 낮은 파장의 방출을 가진다.

각 전구체의 구조적 차이에 따라 제조된 탄소점은 양자 효율에 큰 차이를 보였다. CDMCC와 CDCA는 각각 28, 10%의 양자 효율을 가졌는데, 이는 질소의 내부 구조 도핑에 의한 차이이다. 질소 도핑에 의해 생성된 graphitic N 구조는 질소의 비공유 전자쌍으로부터 탄소점의 π 시스템에 더 많은 전자를 부여해 준다.²⁴ 그 결과 더 많은 전자가 π^* 으로 여기되어 더 높은 양자 효율을 가진다. 질소 도핑이 가장 많이 이

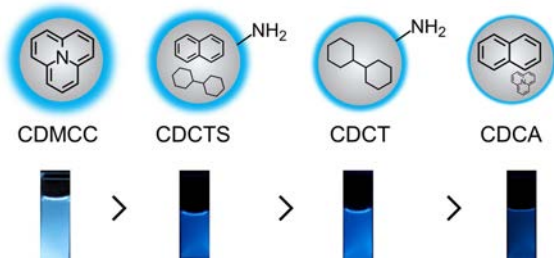


Figure 6. Proposed chemical structure of carbon dots and its digital images under UV lamp.

루어진 CDMCC는 가장 높은 양자 효율을 가질 수 있었으나, 질소 도핑이 효율적으로 이뤄지지 못한 CDCA는 가장 낮은 양자효율을 가졌다. 반면, CDCT와 CDCTS는 각각 12, 17%의 양자 효율을 가졌다. CDCT와 CDCTS는 내부 구조의 질소 도핑은 거의 이루어 지지 않았으나 아민기 등 질소 기능이 다수 발달되었다. 이러한 기능기는 π^* 에 존재하는 전자를 당겨와 빠른 방출을 이루게 한다.⁶ 그 결과 질소 도핑이 일부 이루어졌으나 질소 기능이 발달되지 못한 CDCA보다 높은 양자 효율을 가졌다. CDCT는 CDCTS와 비교하여 낮은 양자 효율을 가졌는데, 이는 주어진 시간 동안 충분한 재축합이 이루어지지 못하였기 때문이다. 유변학적 거동 분석에서 키토산은 빠른 분해가 이루어져 탄소의 graphitic 구조 발달이 용이한 반면 키틴은 매우 느린 속도로 용해 및 분해되어 탄소의 graphitic 구조 발달이 상대적으로 어렵다. 결과적으로 보다 낮은 양자 효율을 가지는 구조가 생성되었다.

전구체의 구조에 따른 탄소점의 구조 형성 기구. 유변학적 거동 및 화학적·광학적 분석 결과를 바탕으로 각 용액에서 제조된 탄소점의 구조를 Figure 6과 같이 나타냈다. 탄소점의 발광 특성은 내부 구조의 치밀도, 질소 도핑 및 기능기의 차이에 크게 의존하며 이러한 구조 발현의 과정은 용액 공정 중 사슬의 분해 및 재축합 거동에 의해 결정된다. 셀룰로오스는 용해 및 분해 과정 중 사슬 말단에 부착된 이미다졸 링이 탄소점의 구조 형성에 참여하여 가장 많은 질소 원자가 내부 구조에 도핑될 수 있었고 결과적으로 가장 높은 양자 효율을 보였다(CDMCC). 키토산은 주어진 시간 동안 빠른 분해가 일어나 탄소의 graphitic 구조가 발달될 수 있었다(CDCTS). 그러나 셀룰로오스와 다르게 낮은 다이폴 모멘트를 갖는 아민기를 가져 질소 도핑 구조는 발달되지 못하고, 탄소점 표면의 아민기 발달이 이루어졌다. Graphitic N 구조와 아민기의 상승 효과로 두 번째로 높은 양자 효율을 갖는 구조가 생성되었다. 반면, 키틴은 주어진 처리 시간 동안 용해 및 분해가 충분히 이뤄지지 못하였다(CDCT). 그 결과 재축합이 용이하게 이뤄지지 못해 graphitic 구조는 발달되지 못하였고, 고분자의 질소기능기로부터 기인되는 아민기를 가졌다. 셀룰로오스 아세테이트는 키토산과 같이 주어진 시간

동안 빠른 분해가 일어나 탄소의 graphitic 구조가 발달되었다. 그러나 낮은 다이폴 모멘트를 갖는 아세테이트기를 가져 질소 도핑 구조가 미미하게 발달되었고, 탄소점 표면의 질소 기능화가 이루어지지 않아 가장 낮은 양자 효율을 갖는 구조가 생성되었다. 이러한 결과를 종합적으로 보았을 때, 이온성 액체의 용액공정을 통한 탄소점 제조 시 큰 다이폴 모멘트를 가지며 질소 기능을 갖는 고분자를 선정할 경우 높은 양자 효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

결론

글루코오스를 기본 골격으로 하는 서로 다른 4종 폴리사카라이드의 용액 공정을 통해 탄소점을 제조하며, 전구체의 기능기 차이에 따라 제조된 탄소점의 화학적 구조 분석 및 광학적 특성 분석을 진행하였다. 제조된 탄소점의 구조는 고분자의 이온성 액체 내 용해 정도, 분해 정도, 그리고 고분자 기능기의 다이폴 모멘트에 따라 큰 차이를 보였다. 고분자의 용해 및 분해가 빠르게 일어나는 고분자는 탄소점으로의 재축합에 쓰이는 시간이 길어 높은 치밀도를 갖는 구조가 형성될 수 있다. 고분자 기능기의 다이폴 모멘트가 높을수록 질소 도핑된 구조의 발현이 용이하며, 질소를 포함하는 기능을 가질 경우 탄소점 표면에 질소 기능을 발달시킬 수 있다. 탄소점/이온성 액체 용액에 고분자를 추가적으로 용해시키는 연속공정을 통해 필름, 에어로겔, 울가노겔 등의 탄소점을 포함하는 복합체의 제조가 가능하며 이는 그동안 활용이 제한되어 오던 폴리사카라이드의 활용 범위를 크게 넓힐 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (2020R1A6A3A13075205 & 2020R111A2069032).

참고 문헌

1. Wu, M.; Zhan, J.; Geng, B.; He, P.; Wu, K.; Wang, L.; Xu, G.; Li, Z.; Yin, L.; Pan, D. Scalable Synthesis of Organic-soluble Carbon Quantum Dots: Superior Optical Properties in Solvents, Solids, and LEDs. *Nanoscale* **2017**, *9*, 13195-13202.
2. Ding, H.; Wei, J. S.; Zhang, P.; Zhou, Z. Y.; Gao, Q. Y.; Xiong, H. M. Solvent-controlled Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots with a Wide Color Gamut and Narrowed Emission Peak Widths. *Small* **2018**, *14*, 1800612.
3. Wang, L.; Li, W.; Yin, L.; Liu, Y.; Guo, H.; Lai, J.; Han, Y.; Li, G.; Li, M.; Zhang, J.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Wu, M. Full-color Fluorescent Carbon Quantum Dots. *Sci. Adv.* **2018**, *6*, eabb6772.
4. Himaja, A. L.; Karthik, P. S.; Sreedhar, B.; Singh, S. P. Synthesis of Carbon Dots from Kitchen Waste: Conversion of Waste to Value Added Product. *J. Fluoresc.* **2014**, *24*, 1767-1773.

5. Sarswat, P. K.; Free, M. L. Light Emitting Diodes Based on Carbon Dots Derived from Food, Beverage, and Combustion Wastes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27642-27652.
6. Li, X.; Zhang, S.; Kulinich, S. A.; Liu, Y.; Zeng, H. Engineering Surface States of Carbon Dots to Achieve Controllable Luminescence for Solid-luminescent Composites and Sensitive Be^{2+} Detection. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4976.
7. Sachdev, A.; Matai, I.; Gopinath, P. Implications of Surface Passivation on Physicochemical and Bioimaging Properties of Carbon Dots. *RSC. Adv.* **2014**, *4*, 20915-20921.
8. Du, F.; Yuan, J.; Zhang, M.; Li, J.; Zhou, Z.; Li, Z.; Cao, M.; Chen, J.; Zhang, L.; Liu, X.; Gong, A.; Xu, W.; Shao, Q. Nitrogen-doped Carbon Dots with Heterogeneous Multi-layered Structures. *RSC. Adv.* **2014**, *4*, 37536-37541.
9. Liu, Q.; Zhang, N.; Shi, H.; Ji, W.; Guo, X.; Yuan, W.; Hu, Q. One-step Microwave Synthesis of Carbon Dots for Highly Sensitive and Selective Detection of Copper Ions in Aqueous Solution. *New. J. Chem.* **2018**, *42*, 3097-3101.
10. Yang, H.; He, L.; Long, Y.; Li, H.; Pan, S.; Liu, H.; Hu, X. Fluorescent Carbon Dots Synthesized by Microwave-assisted Pyrolysis for Chromium(VI) and Ascorbic Acid Sensing and Logic Gate Operation. *Spectrochim. Acta, Part A* **2018**, *205*, 12-20.
11. Woo, J.; Song, Y.; Ahn, J.; Kim, H. Green One-pot Preparation of Carbon Dots (CD)-embedded Cellulose Transparent Film for Fe^{3+} Indicator Using Ionic Liquid. *Cellulose* **2020**, *27*, 4609-4621.
12. Woo, J.; Kim, H.; Song, Y. Preparation of Carbon Dots from Cellulose Using Ionic Liquid under Mild Condition. *Fiber Polym.* **2020**, *21*, 1643-1648.
13. Ahn, Y.; Kwak, S.-Y.; Song, Y.; Kim, H. Physical State of Cellulose in BmimCl: Dependence of Molar Mass on Viscoelasticity and Sol-gel Transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1460-1469.
14. Meng, Y.; Pang, Z.; Dong, C. Enhancing Cellulose Dissolution in Ionic Liquid by Solid Acid Addition. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *163*, 317-323.
15. Ahn, Y.; Song, Y.; Kim, H. *In situ* Formation of Autodispersing Cellulose Nanoparticles with Extreme Uniformity. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 762-767.
16. Uto, T.; Idenoue, S.; Yamamoto, K.; Kadokawa, J.-I. Understanding Dissolution Process of Chitin Crystal in Ionic Liquids: Theoretical Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 20669-20677.
17. Xu, J.; Li, S.; Tan, L.; Kou, B. Enhanced Catalytic Activity of Mesoporous Graphitic Carbon Nitride on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate via Copper Oxide Modification. *Mater. Res. Bull.* **2017**, *93*, 352-360.
18. Xu, Y.; Li, D.; Liu, M.; Niu, F.; Liu, J.; Wang, E. Enhanced-Quantum Yield Sulfur/nitrogen Co-doped Fluorescent Carbon Nanodots Produced from Biomass *Enteromorpha Prolifera*: Synthesis, Posttreatment, Applications and Mechanism Study. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 4499.
19. Kim, M.; Hwang, S.; Yu, J.-S. Novel Ordered Nanoporous Graphitic C_3N_4 as a Support for Pt-Ru Anode Catalyst in Direct Methanol Fuel Cell. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1656-1659.
20. Du, H.; Qian, X. The Effects of Acetate Anion on Cellulose Dissolution and Reaction in Imidazolium Ionic Liquids. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 1985-1990.
21. Ding, H.; Yu, S.-B.; Wei, J.-S.; Xiong, H.-M. Full-color Light-emitting Carbon Dots with a Surface-state-controlled Luminescence Mechanism. *ACS nano* **2016**, *10*, 484-491.
22. Lin, L.; Zhang, S. Creating High Yield Water Soluble Luminescent Graphene Quantum Dots via Exfoliating and Disintegrating Carbon Nanotubes and Graphite Flakes. *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 10177-10179.
23. Zhu, B.; Sun, S.; Wang, Y.; Deng, S.; Qian, G.; Wang, M.; Hu, A. Preparation of Carbon Nanodots from Single Chain Polymeric Nanoparticles and Theoretical Investigation of the Photoluminescence Mechanism. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 580-586.
24. Ahn, J.; Song, Y.; Kwon, J. E.; Lee, S. H.; Park, K. S.; Kim, S.; Woo, J.; Kim, H. Food Waste-driven N-doped Carbon Dots: Applications for Fe^{3+} Sensing and Cell Imaging. *Mater. Sci. Eng., C* **2019**, *102*, 106-112.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.