(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0137980
(43) 공개일자 2017년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 19/10 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
C30B 29/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C30B 19/10 (2013.01)
C01B 32/152 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0069412
(22) 출원일자 2016년06월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
기초과학연구원
대전광역시 유성구 유성대로1689번길 70 (전민동,KT대덕2연구센타)
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
송인택
경기 파주시 가람로 22 105-604
최희철
경상북도 포항시 남구 청암로 77 화학관 134호 (효자동,포항공과대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

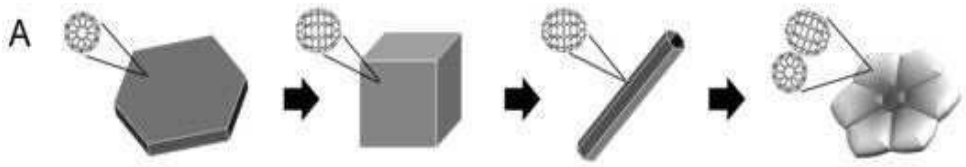
(54) 발명의 명칭 **꽃 형상 풀러렌 결정화 방법 및 이에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정**

(57) 요 약

본 발명은 C_{60} 분말 또는 C_{70} 인 풀러렌 분말에 양용매(good solvent)를 첨가하여 용해시켜 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액을 제조하는 단계(제1단계); 상기 용액을 여과하고 각각 농도를 조절하는 단계(제2단계); 상기 농도가 조절된 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액을 혼합하여 전구체용액을 제조하는 단계(제3단계); 부용매에 상기 전구체용액을 첨가하여 반응시켜 꽃 형상 풀러렌 결정을 형성하는 단계(제4단계); 및 상기 풀러렌 결정을 여과하여 회수하는 단계(제5단계)를 포함하는 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법 및 이에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정에 관한 것이다.

따라서 용액상 결정화법을 사용하여 생성되는 풀러렌 결정의 모양 및 형태를 조절할 수 있다. 용액상 결정화법을 이용하여 다양한 형상 및 구조를 가지는 풀러렌 결정을 제조할 수 있으며, 특히 용매의 종류 및 첨가비율에 따라 풀러렌 결정을 꽃 형상으로 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C30B 29/02 (2013.01)
(72) 발명자
김정아
경기 수원시 영통구 신원로 135번길 22, 우크빌 R동 702호
박치범
경북 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 대학원아파트 2-904
이민경
경북 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 대학원아파트 2-904

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 IBS-R014-G2-2016-a00
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 기초과학연구원
연구사업명 원자수준에서 창조되고 제어된 인공 저차원 전자계에서의 새로운 양자물성연구
연구과제명 저차원 분자 시스템의 구조-성질 상관관계 (3/4)
기 여 율 50/100
주관기관 기초과학연구원
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2013K1A3A1A32035430
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 해외협력기반조성-국가간협력기반조성사업
연구과제명 2차원 양자 초격자의 적층 성장
기 여 율 50/100
주관기관 포항공과대학교 산학협력단
연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

C_{60} 분말 또는 C_{70} 인 풀러렌 분말에 양용매(good solvent)를 첨가하여 용해시켜 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액을 제조하는 단계(제1단계);

상기 용액을 여과하고 각각 농도를 조절하는 단계(제2단계);

상기 농도가 조절된 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액을 혼합하여 전구체용액을 제조하는 단계(제3단계);

부용매(poor solvent)에 상기 전구체용액을 첨가하고 반응시켜 꽃 형상 풀러렌 결정을 형성하는 단계(제4단계); 및

상기 풀러렌 결정을 여과하여 회수하는 단계(제5단계)를 포함하는 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양용매는 메시틸렌(mesitylene)이며,

상기 전구체용액은 C_{60}-메시틸렌용액 : C_{70}-메시틸렌용액이 (0 ~ 2) : (0 ~ 4)의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 하는 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서,

상기 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액의 농도를 0.1 내지 0.2 ㎜로 조절하는 것을 특징으로 하는 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 부용매는 C_1 내지 C_4의 알코올 또는 이소프로필 알코올인 것을 특징으로 하는 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제4단계는,

상기 전구체용액과 에탄올을 1 : (15 ~ 30)의 부피비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제4단계에서,

상기 부용매에 전구체용액을 첨가하여 2 내지 10분 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법.

청구항 7

중심 결정; 및

상기 중심 결정의 외주에서 성장한 외주 결정을 포함하는 꽃 형상의 풀러렌 결정.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 외주 결정은 한 겹 또는 두 겹 이상의 다 겹층으로 형성되는 것을 특징으로 하는 꽃 형상의 풀러렌 결정.

청구항 9

중심 결정;

상기 중심 결정의 외주에서 성장한 외주 결정; 및

상기 중심 결정에서 하부로 성장한 줄기 결정;을 포함하는 꽃 형상 풀러렌 결정.

청구항 10

제9항에 있어서

상기 중심 결정은 C_{70}결정이며,

상기 겹꽃 형태의 외주 결정은 C_{60} 및 C_{70} 결정이고,

상기 줄기 결정은 C_{60} 인 육각 튜브인 것을 특징으로 하는 꽃 형상 풀러렌 결정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 용액상 결정화법을 통하여 다양한 형태의 풀러렌 결정을 제조할 수 있는 방법 및 이에 따른 신규한 풀러렌 결정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 풀러렌(fullerene)은 일반적으로 탄소 원소 60개가 공 형상으로 결합하여 생성되는 탄소 응집체를 말한다. 탄소 60개로 구성되어 있는 공모양의 C_{60}은 풀러렌류에서 가장 기본적인 구조이며 12개의 5원 고리와 20개의 6원 고리가 축합한 직경 7Å의 닫혀있는 구조이다. C_{60}에서는 6원 고리-6원 고리접합부위가 30개, 5원 고리-5원 고리접합

부위가 60개가 존재하고 있다. 이 C_{60}이 럭비공모양으로 늘어나면 C_{70}, C_{84} 등의 고차 풀러렌이 된다.

[0004] 한편 결정의 모양과 격자 구조는 촉매 활성도, 전기 전도도, 형광과 같은 결정 자체의 특성에 종종 영향을 끼친다. 그렇기 때문에 모양을 조절한 효과적인 결정 성장 방법이 상당한 주목을 받아왔다. 상기 목적을 달성하기 위해서는 결정 성장 환경을 효과적으로 조절할 수 있는 적절한 결정 성장 방법, 상호작용이 잘 이해되어있고 쉽게 조절이 가능한 적절한 세트의 물질들을 찾아야 한다. 결정화법의 경우 용매의 종류를 달리하여 용질분자들 또는 목표 결정들의 국소적 환경을 잘 조절할 수 있기 때문에 용액상 결정화(solution-phase crystallization)가 다른 방법보다 더 효과적일 것으로 생각된다. 일반적인 용액상 결정화 방법은 단일 스텝 결정화로서 결정화 조건을 반응 중간이나 반응 이후에 인위적으로 바꾸지 않는다. 이 방법은 복잡하지 않고 쉽지만 생산물인 결정의 다양성이 부족하다.

[0005] 따라서 단일 스텝의 결정화 과정이 아니라 두 단계 이상의 과정을 거쳐서 다양한 형태의 풀러렌 결정을 생성하는 방법을 창출하는 것이 매우 중요하다.

[0006] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 공개특허 제2005-0108457호(공개일: 2015.11.16)에 개시되어 있는 사이클로펩타이드와 풀러렌의 거대분자 착물 및 그 제조방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 용액상 결정화 방법을 이용하여 다양한 형상 및 구조를 가지는 풀러렌 결정을 제조하는데 있다.

[0009] 특히 용액상 결정화 방법에서는 용매의 종류 및 비율에 따른 생성물의 모양 및 형태가 크게 변화하기 때문에 용매의 종류 및 비율에 따른 풀러렌 결정 메커니즘을 파악하고, 생성되는 풀러렌 결정의 구조의 모양 및 형태를 파악하여 더욱 복잡한 형태의 풀러렌 결정을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 C_{60} 분말 또는 C_{70} 인 풀러렌 분말에 양용매(good solvent)를 첨가하여 용해시켜 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액을 제조하는 단계(제1단계); 상기 용액을 여과하고 각각 농도를 조절하는 단계(제2단계); 상기 농도가 조절된 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액을 혼합하여 전구체용액을 제조하는 단계(제3단계); 부용매(poor solvent)에 상기 전구체용액을 첨가하고 반응시켜 꽃 형상 풀러렌 결정을 형성하는 단계(제4단계); 및 상기 풀러렌 결정을 여과하여 회수하는 단계(제5단계)를 포함하는 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 중심 결정; 및 상기 중심 결정의 외주에서 성장한 외주 결정을 포함하는 꽃 형상의 풀러렌 결정을 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 중심 결정; 상기 중심 결정의 외주에서 성장한 외주 결정; 및 상기 중심 결정에서 하부로 성장한 줄기 결정;을 포함하는 꽃 형상 풀러렌 결정을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 용액상 결정화법을 사용하여 생성되는 풀러렌 결정의 모양 및 형태를 조절할 수 있다. 용액상 결정화법을 이용하여 다양한 형상 및 구조를 가지는 풀러렌 결정을 제조할 수 있으며, 특히 용매의 종류 및 첨가비율에 따라 풀러렌 결정을 꽃 형상으로 제조할 수 있다.

[0017] 특히 꽃 형상의 풀러렌 결정은 한 겹의 꽃 형상에서 반응 메커니즘의 조절을 통해 두 겹 또는 두 겹 이상의 꽃

잎으로 구성된 결정을 수득할 수 있다.

[0018] 풀러렌 결정의 형상을 다양하게 변형하는 경우에는 촉매활성도, 전기전도도 및 형광과 같은 결정 자체의 특성을 변경할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 풀러렌 결정화에 따른 형상의 변화를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정의 주사전자현미경 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정의 전자회절 패턴을 나타낸 사진 및 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정의 형광 사진 및 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정의 핵자기공명 스펙트럼, 열중량분석 및 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정에서 UV-vis 흡수와 풀러렌 함량비에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼에서의 흡수 피크 사이의 강도 비(335nm/383nm)를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 의하여 초음파 처리 후 성장시간을 다르게 하여 수득한 풀러렌 결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 의하여 초음파 처리 후 성장시간을 다르게 하여 수득한 풀러렌 결정의 크기를 나타낸 그래프이다.

도 9는 C_{70} 반응분말을 메시틸렌에 용해시킨 후 에탄올을 1 : 30 부피비로 첨가하고 반응시켜 수득한 풀러렌 결정들의 주사전자현미경 사진이다.

도 10은 UV-Vis 흡수를 이용한 풀러렌 결정 내에서 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율의 시간에 따른 변화를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

도 12는 C_{60}과C_{70} 모두를 메시틸렌에 용해하고 에탄올을 첨가하여 용액-용액 경계 침전법을 사용하여 수득한 판형 풀러렌 결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 13은 메시틸렌 및 이소프로필 알코올을 첨가하여 수득한 풀러렌 결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에서 꽃 겹 수를 조절하는 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 있어서 전구체용액에서 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율에 따른 풀러렌 결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 있어서 전구체용액에서 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율에 따른 풀러렌 결정을 메시틸렌에 용해하여 얻은 UV-Vis흡수 스펙트럼, $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율에 따른 풀러렌 결정의 X-선 회절 그래프 및 C60를 0%, 20%, 33%, 50%, 및 67% 포함한 용액을 사용하여 얻은 풀러렌 결정들의 격자 상수들(a, c)을 나타낸 그래프이다.

17은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 따른 풀러렌 결정화 조절을 나타낸 모식도 및 이에 따른 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0022] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0023] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0024] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0026] 본 발명에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법은 C_{60} 분말 또는 C_{70} 인 풀러렌 분말에 양용매(good solvent)를 첨가하여 용해시켜 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액을 제조하는 단계(제1단계); 상기 용액을 여과하고 각각 농도를 조절하는 단계(제2단계); 상기 농도가 조절된 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액을 혼합하여 전구체용액을 제조하는 단계(제3단계); 부용매(poor solvent)에 상기 전구체용액을 첨가하고 반응시켜 꽃 형상 풀러렌 결정을 형성하는 단계(제4단계); 및 상기 풀러렌 결정을 여과하여 회수하는 단계(제5단계)를 포함한다.

[0027] 상기 풀러렌은 고도 공액계 분자(highly conjugated)이며 용액상 결정성장법(solution-phase crystallization)에 있어서, 용매의 종류에 따라 다양한 결정화 양상을 용액상 결정 성장법으로 결정의 모양 및 형태를 변경할 수 있는 바람직한 후보물질이다.

[0028] 상기 양용매는 메시틸렌(mesitylene)일 수 있다.

[0029] 상기 양용매로 메시틸렌을 선택하는 경우에 용액상 결정화법에 의한 결정화 과정의 선택적 조절이 가능하여 꽃 형상 풀러렌 결정을 제조할 수 있다.

[0030] 상기 제2단계에서 상기 C_{60} 용액 또는 C_{70} 용액의 농도를 0.1 내지 0.2 mM로 조절할 수 있다.

[0031] 상기 농도 범위를 벗어나는 경우에는 C_{60}-메시틸렌용액 및 C_{70}-메시틸렌용액을 혼합하여 용질 및 용매의 비율에 따른 결정과정의 조절이 매우 어려운 문제가 발생될 수 있다.

[0032] 상기 전구체용액은 C_{60}-메시틸렌용액 : C_{70}-메시틸렌용액이 (0 ~ 2) : (0 ~ 4)의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0033] 여기서 C_{60}-메시틸렌용액과 C_{70}-메시틸렌용액이 각각 0 : 1, 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 1 : 0의 부피비로 혼합된 여섯 개의 전구체 용액이 준비될 수 있으며, 상기 전구체용액과 부용매인 에탄올을 혼합하는 단계를 통하여 풀러렌 결정화의 모양 및 형상을 조절할 수 있다.

[0034] 부용매에 상기 전구체용액을 혼합하여 반응시키는 경우에 결정의 모양 및 형태를 변형시켜 튜브 막대 형태 또는 꽃 형상 풀러렌 결정을 형성할 수 있다.

[0035] 상기 양용매는 용액상 결정화법에 사용되어 용매비율 및 부용매(poor solvent)종류와 함께 결정화 양상을 변화시킬 수 있는 중요한 인자이다.

[0036] 상기 양용매로 메시틸렌이 우세한 환경에서 큐브형태의 C_{70} 결정을 형성할 수 있으며, 또한 부용매로 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)을 선택하여 첨가 비율을 바꿈으로써 상기 큐브형태의 C_{70} 결정의 성장을 조절할 수 있다.

[0037] 따라서 상기 메시틸렌은 새롭고 다양한 결정들을 수득할 수 있는 최적의 양용매이다.

[0038] 상기 부용매는 C_1 내지 C_4의 알코올 또는 이소프로필 알코올일 수 있다.

[0039] 상기 부용매 중 에탄올을 선택하는 경우의 매우 소량의 양용매에 분산된 풀러렌 분말을 사용하여 풀러렌의 결정 형상을 조절할 수 있는 장점을 갖는다.

[0040] 상기 전구체용액과 에탄올을 1 : (15 ~ 30)의 부피비로 혼합할 수 있다.

[0041] 상기 에탄올이 첨가되는 범위에서 메시틸렌이 부족한 환경이 조성되며, 공 결정화(co-crystallization)이 가능하다.

[0042] 상기 전구체용액에 부용매를 첨가하여 2 내지 10분간 반응시킬 수 있다.

[0043] 상기 범위를 벗어나는 경우 전구체용액과 부용매가 충분하게 반응하지 못하여 전구체용액에서 발생하는 공결정화가 일어나지 못하여 목표로 하는 꽃 형상 풀러렌 결정이 형성되지 않으며, 10분을 초과하는 경우에는 결정의 형성 변화가 더 이상 일어나지 않는다.

[0044] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 중심 결정 및 상기 중심 결정의 외주에서 성장한 외주 결정을 포함하는 꽃 형상의 풀러렌 결정을 제공할 수 있다.

[0045] 상기 외주 결정은 한 겹 또는 두 겹 이상의 다 겹층으로 형성될 수 있다.

[0046] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 중심 결정, 상기 중심 결정의 외주에서 성장한 외주 결정, 및 상기 중심 결정에서 하부로 성장한 줄기 결정;을 포함하는 꽃 형상 풀러렌 결정을 제공할 수 있다.

[0047] 상기 중심 결정은 C_{70}결정이며, 상기 겹꽃 형태의 외주 결정은 C_{60} 및 C_{70} 결정이고, 상기 줄기 결정은 C_{60} 인 육각 튜브일 수 있다.

[0049] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0051] **<실시예 1> 용액상 결정화법에 의한 꽃 형상 풀러렌 결정화**

[0052] 풀러렌 파우더는 MTR Ltd. 에서 구입한 C_{60} (99.95%)와 C_{70} (99.0%)를 별도 처리를 하지 않은 채 사용했다. 각각의 풀러렌을 초음파 처리 하에서 상온에서 2시간 정도 메시틸렌(Alfa Aesar, 98 %)에 녹여주었으며, 이후 용액은 구멍이 0.02 ㎛ 인 실린지 필터로 여과함으로써 눈에 보이지 않는 잔여물과 녹지 않은 풀러렌들을 제거하였다. 꽃 형상 풀러렌을 만들기 위한 용액은 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 사용하여 농도를 알아낸 후 0.1 내지 0.2 mM의 농도로 희석하여 준비했다. C_{60}-메시틸렌용액과 C_{70}-메시틸렌용액을 1 : 1의 부피비로 섞어준 후 에탄올(Fisher Scientific, 99.9%)과 1 : 30의 부피비로(풀러렌 용액:에탄올) 초음파 처리 하에서 20초간 교반하였다. 교반된 용액들은 상온에서 보관하였으며, 유리병 바닥에 가라앉은 결정들은 다른 기판으로 옮겨 분석을 수행했다.

[0054] **<실시예 2> 한 겹 또는 다 겹 꽃 형상 결정화**

[0055] $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율에 따른 결정화를 여섯 개의 전구체 용액($C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$: 0%, 20%, 33%, 50%, 67%, 100%)으로 수행했다. 각각의 용액은 0.17 mM의 농도를 가지는 C_{60}-메시틸렌용액과 C_{70}-메시틸렌용액을 각각 0:1, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 및 1:0의 부피비로 혼합하여 준비했다.

[0056] 다 겹 꽃 형상의 풀러렌 결정은 두 단계 결정화를 통하여 제조하였다. 먼저 첫 번째 단계에서 0.1 mM C_{70}-메시틸렌용액과 에탄올을 1 : 30 부피비로 섞어서 울퉁불퉁한 C_{70} 막대기를 제조하였다. 이들을 2 mL의 에탄올에 재분산 시킨 후 해당 용액 중 20 ㎕ 를 새로운 유리병에 옮겨 놓는다. 두 번째 단계에서 사용되는 전구체용액으로 꽃 형상 풀러렌을 만들 때 사용하는 용액(0.17 mM, C_{60}-메시틸렌용액 : C_{70}-메시틸렌용액 = 1 : 1, 풀러렌용액 : 에탄올 = 1 : 30)을 20초 동안 초음파 처리하여 교반한 후 수분 이내로 여과하는 데, 이 때 미리 제조한 울퉁불퉁한 C_{70} 막대기가 포함된 에탄올 용액 20 ㎕를 담아놓은 유리병에 여과기를 통과한 상기 여과액을 바로 적하하여 혼합하였다.

[0058] **<실시예 3> C_{60} 육각 튜브에 연결된 꽃 형상 풀러렌 결정화**

[0059] C_{60} 육각 튜브들은 C_{60}-메시틸렌용액(0.3, 0.2, 그리고 0.1 mM)과 에탄올을 1 : 15의 부피비로 혼합하여 제조하였다. C_{60} 육각 튜브들은 2 mL의 에탄올에 재분산 시킨 후 이 중 20 ㎕를 새로운 유리병에 옮겨 담았다.

[0060] 두 번째 단계에서 사용되는 전구체용액은 풀러렌 꽃을 만들 때 사용하는 용액(0.17 mM, C_{60}-메시틸렌용액 : C_{70}-메시틸렌용액 = 1 : 1, 풀러렌용액 : 에탄올 = 1:30)을 20초 동안 초음파 처리로 혼합한 후 수분 이내로 C_{60} 육각튜브가 포함된 유리병에 여과하여 바로 적하하는 방법으로 혼합하였다.

[0062] **<실시예 4> 꽃 형상의 풀러렌 결정의 추가적 성장**

[0063] 첫 번째 단계에서 0.17 mM C_{60}-메시틸렌용액과 C_{70}-메시틸렌용액을 1 : 1 부피비로 섞은 용액 0.5 mL에 15 mL의 에탄올을 첨가하고 20초 동안 초음파 처리하여 섞어준다. 결정들만을 모으기 위해 용액을 여과하고 이들은 2 mL의 에탄올에 재분산 시켜 추가적인 성장을 위한 준비를 하였다.

[0064] 그리고 나서 꽃 형상의 풀러렌 결정이 재분산된 용액 50 ㎕를 새로운 유리병에 옮겨 놓는다.

[0065] 이 후 두 번째 단계에서 0.5 mL의 전구체용액(0.17 mM C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액 또는 0.1 mM C_{70}-메시틸렌용액)을 15 mL 부용매(이소프로필 알코올 또는 에탄올 각각)와 20초의 초음파 처리를 통해 섞어준다.

[0066] 그리고 3분 이내에 여과하는 데 이 때 실린지 여과기(구멍 크기: 0.02mm)를 통과하는 여과액은 꽃 형상의 풀러렌이 들어있는 바이알에 바로 떨어지도록 한 후, 20초간 손으로 유리병을 흔들어 섞어준다.

[0068] **<실험예 1> 풀러렌 결정화 메카니즘 분석**

[0069] 1. 실험방법

[0070] 꽃 형상 풀러렌 결정화 동안 열 번의 다른 시간 대에 얻은 풀러렌 결정들의 주사전자 현미경 이미지를 얻었다. 초기 20초의 초음파 처리 이후 10초부터 10.5분 동안에는 2 mL 용액씩을 여과하고(구멍 크기: 0.01m) 여과된 결정들은 실리콘 기판 위에 옮겼다. 10.5분 이후에 얻을 수 있는 결정들은 유리병 아래 침전형태로 관찰되기 때문에, 피펫을 사용해 적절한 기판에 바로 옮겨서 추가적인 분석을 수행했다.

[0071] UV-Vis 흡수 측정을 수행했다. 아홉 개의 전구체 용액을 준비한 후 이들 각각을 20초의 초음파 처리 이후에 아홉 번의 다른 시간에서 여과했고, 이후 여과된 결정들을 메시틸렌에 녹인 후 해당 용액을 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 이용해 분석하였다.

[0072] 결정화 방법의 영향을 확인하기 위해, 0.17 mM의 C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액과 에탄올로 용액-용액 경계 침전법을 수행했다. 15 mL의 에탄올이 들어있는 유리병 벽면을 통해 0.5 mL의 C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액을 천천히 더해주었다. 그리고 상기 용액을 상온에서 24시간 동안 보관하였다.

[0073] 부용매의 영향을 확인하기 위해 C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액(0.17 mM, 0.5 mL)과 이소프로필 알코올(15 mL)을 20초간 초음파 처리로 섞어주었다.

[0075] 2. 실험장치

[0076] 결정들의 모양은 주사전자현미경(JEOL, JSM-7410F)을 이용해 얻었다. 이들의 결정성은 투과전자현미경(Carl Zeiss, EM 912 omega), 제한시야 전자회절법, 그리고 엑스선 회절(포항 가속기연구소 5D 빔라인, λ = 1.2395 Å)을 이용해 확인했다. 쉽게 이전에 보고된 결과들과 비교하기 위해서 엑스선 회절 데이터는 엑스선 파장을 CuKα (λ = 1.54057 Å) 방사에 맞추어 나타냈다. 풀러렌 꽃들의 구성성분들을 알기 위해 ^{13}C 핵 자기 공명을 이용했으며 해당 방법은 C_{60}, C_{70}, 메시틸렌, 그리고 에탄올이 겹치지 않는 특징적인 피크들을 나타내기 때문에 꽃 형상 풀러렌의 구성성분을 확인하기에 적절한 방법이다. ^{13}C 핵 자기 공명 분석을 수행하기 위해 꽃 형상 풀러렌을 C_6D_6 용매에 녹인 용액을 준비했다. 전구체용액의 C_{60}와 C_{70} 비율은 UV-Vis 흡수 분광법을 사용해 얻었다.

결정 안에 포함된 메시틸렌의 정보는 N_2 가스 환경에서 분당 10 ℃씩 증가시켜 열중량 분석을 통해 얻었다.

[0078] **<실험예 2> 꽃 형상 풀러렌 결정 분석**

[0079] 도 1은 풀러렌 결정화에 따른 형상의 변화를 나타낸 모식도이다.

[0080] 도 1을 참조하면, 풀러렌 결정화의 첫 번째 예는 증발-응축-결정화(vaporization-condensation-recrystallization) 메커니즘을 따르는 기체-고체 성장(vapor-solid growth)을 통한 C_{60} 육각판을 성장시켰다. 이후 용액상 결정화를 채택하여 결정 모양의 다양성을 꾀할 수 있었다. C_{70}와 메시틸렌으로 구성되고 향상된 형광특성을 보이는 전례 없던 큐브모양의 풀러렌 결정들을 용액상 결정화법을 통하여 얻을 수 있었으며, 적은 양의 메시틸렌을 포함하는 C_{70} 육각 튜브들은 부용매 양을 조절하여 수득하였다. 상기 결과는 용액상 결정화법으로써 C_{70}-메시틸렌용액을 사용하는 것이 새롭고 다양한 결정들을 얻기 위한 매우 훌륭한 후보라는 것을 확인하였다.

[0081] 따라서 실시예에서는 C_{70}및 C_{60}풀러렌 분말을 메시틸렌에 녹인 용액을 에탄올과 1 : 30 부피비로 섞어줌으로써 메시틸렌이 부족한 환경에서 공 결정화 하는 것이다. 이러한 공 결정화는 C_{60}와 C_{70}가 비슷한 크기와 구조를 가지고 있기 때문에 가능할 것이라 판단된다.

[0082] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정의 주사전자현미경 이미지이다.

[0083] 도 2에서 (B)는 C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액/에탄올 혼합을 통해 얻은 꽃 모양 결정의 주사전자현미경 이미지이고, (C)는 꽃 형상 풀러렌 결정의 저배율 주사전자현미경 이미지이며, (D)는 꽃 형상 풀러렌 결정의 대표적인 명시야 투과전자현미경 이미지이고, (E)는 (D)의 빨간 동그라미 지역의 전자회절 패턴을 나타낸 이미지이다.

[0084] (C)에서 용액을 섞는 조건이 크기의 균일도에 영향을 끼치나 모양에는 영향을 끼치지 않는 것을 확인할 수 있으며, (E)에서 두 개의 빨간 선들은 정확히 같으므로, 꽃 형상의 풀러렌 결정은 완벽한 6중 대칭을 보여주었다.

[0085] 상기 공결정화의 결과 놀랍게도 자연에 존재하는 꽃, 구체적으로는 Clematis를 닮았다. 꽃 형상 풀러렌 결정의 수율은 거의 100%이다. 도 2의 (C)를 참조하면 결정 각각의 크기는 과포화 용액의 상태에 의존해 달라졌으나 모양은 동일하였다.

[0086] 도 2의(D) 및 (E)를 참조하면, 투과전자현미경과 전자회절을 사용해 추가적인 분석을 수행한 결과, 전자회절 패턴들의 경우 결정이 두껍기 때문에 잎의 가장자리에서 얻을 수 있었다. 같은 결정 안의 다른 잎들에서 무작위로 얻은 두 개의 전자회절 패턴들은 오직 0.4° 의 방향 차이를 보인다. 그러므로 결정의 전체적인 모양을 고려할 때, 결정은 거의 완벽한 6중 대칭을 가지는 것으로 확인되었다.

[0087] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정의 전자회절 패턴을 나타낸 사진 및 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0088] 도 3의 (A) 를 참조하면, 왼쪽 사진에서 꽃 형상의 풀러렌 결정으로부터 얻은 계산된 격자 상수들을 이용하고 [001] 결정띠축으로 하여 시뮬레이션 한 제한시야 전자회절 패턴을 오른쪽에 나타내었다. 제한시야 전자회절 패턴을 시뮬레이션 하기 위해서 크리스탈마커 소프트웨어 패키지(CrystalMaker software package, CrystalMaker 2.1.4, SingleCrystal 1.1.3)를 사용했다. 도 3의 (B)에서 각 피크들의 정보가 표시된 풀러렌 꽃들의 엑스선 회절 패턴들을 나타내었으며, 각 피크들을 결정하기 위해, Bragg's law와 함께 plane-spacing equation을 이용했다. 결정 구조를 육방 결정계로 가정했을 때 모든 피크들의 정보를 잘 배정할 수 있었다. 결정된 격자 상수들은 a = 27.71 Å, c = 17.62 Å (a/c = 1.57)로써 메시틸렌을 포함하는 다른 풀러렌 결정들과는 다르게 나타난 것을 확인하였다.

[0089] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정의 형광 사진 및 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0090] 도 4를 참조하면, (A)에서 풀러렌 꽃의 형광 사진들을 나타내었다. 꽃 형상 풀러렌 결정의 모든 영역을 확인하기 위해 초점거리를 달리하여 얻은 세 개의 이미지를 나타냈다. 꽃 형상 풀러렌 결정의 중앙과 가장자리가 다른

부분에 비해 밝게 나타났으며 이는 광 도파 현상으로 파악되었다.

[0091] 도 4의 (B)에서 꽃 형상 풀러렌 결정들과 다른 풀러렌 결정들의 형광 스펙트럼들을 나타내었다. 울퉁불퉁한 C_{70} 결정의 스펙트럼과 모양이 유사한 것은 꽃 형상 풀러렌 결정에 C_{70} 가 포함되어 있음을 말해준다. 또한 꽃 형상 풀러렌 결정의 형광 스펙트럼이 울퉁불퉁한 C_{70} 결정의 스펙트럼을 기준으로 했을 때 적색 이동을 하는 것은 꽃 형상 풀러렌 결정의 격자 안에 포함된 C_{60}분자의 영향인 것으로 파악되었다.

[0092] 따라서 본 발명의 실시예에 따라 제조된 꽃 형상 풀러렌 결정은 형광특성이 증가한 것을 확인하였다.

[0094] **<실험예 3> 꽃 형상 풀러렌 결정 화학조성 분석**

[0095] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정의 핵자기공명 스펙트럼, 열중량분석 및 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0096] 도 5의 (F)에서 꽃 형상 풀러렌 결정들의 ^{13}C 핵 자기 공명 스펙트럼을 나타내어, C_{60} 빨강, C_{70}파랑, 그리고 메시틸렌은 녹색의 모든 공명 피크들이 나타나 있는 것을 확인하였다.

[0097] 상기 결과는 C_{60}에 관련된 하나의 공명(143.2 ppm), C_{70}에 관련된 다섯 개의 공명들(130.8, 144.4, 147.8, 148.3, 150.8 ppm), 그리고 메시틸렌과 관련된 세 개의 공명들(21.17, 126.99, 137.66 ppm)을 모두 보여주고 있으며, 이는 꽃 형상 풀러렌 결정이 C_{60}, C_{70}, 그리고 메시틸렌을 구성성분으로 가지고 있다는 것을 의미한다. 꽃 형상 풀러렌 결정 안에 C_{60}와 C_{70}가 함께 존재하는 것은 형광 스펙트럼에서 C_{60}와 C_{70} 결정의 특성 모두가 보이는 것으로부터도 확인되었다.

[0098] 도 5의 (G)에서 C_{60}와 C_{70}을 1 : 1로 포함한 전구체용액으로부터 얻은 꽃 형상 풀러렌 결정들의 열 중량분석 데이터는 N_2 환경하에서 분당 10 ℃씩 온도를 증가시켜서 나타낸 것이다.

[0099] 메시틸렌은 풀러렌 결정화에서 빈번하게 발견되는 것처럼 용질과 용매 사이의 파이-파이 상호작용 또는 반데르발스 상호작용에 의해 결정 격자 안에 포함될 수 있기 때문에 N_2 기체 하에서 열중량 분석을 추가적으로 수행함으로써 결정 안에 메시틸렌의 포함여부를 확인하였다.

[0100] 그 결과 250 ℃와 450 ℃ 사이에서 3.1 %의 중량 감소가 나타났다. 두 풀러렌들의 승화온도는 450 ℃보다 높기 때문에 중량 감소가 세 번째 결정 구성성분인 메시틸렌에 기인하는 것으로 판단되었다.

[0101] 도 5의 (H)에서 C_{60}와 C_{70}을 1 : 1로 포함한 전구체용액으로부터 얻은 꽃 형상 풀러렌 결정들을 메시틸렌 용액에 용해시켜 준비한 용액의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타내었다.

[0102] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법으로 제조된 풀러렌 결정에서 UV-vis 흡수와 풀러렌 함량비에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼에서의 흡수 피크 사이의 강도 비(335nm/383nm)를 나타낸 그래프이다.

[0103] 도 5의 (H) 및 도 6을 참조하면, 결정 내의 C_{60}와 C_{70}의 비율은 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율에 관련된 335 nm와 383 nm에서의 UV-Vis 흡수를 이용하였다. 그 결과 내삽법을 사용해 C_{60} : C_{70} 비율이 1 : 2인 것으로 파악되었다. 이후 열중량분석 데이터와 조합하여 꽃 형상 풀러렌 결정을 구성하는 C_{60} : C_{70} : 메시틸렌 몰수비가 1 : 2 : 2인 것을 확인하였다.

[0105] **<실험예 4> 풀러렌 결정의 형상 변화**

[0106] 실시예에서 반응 조건의 인자들을 조절하여 풀러렌 결정의 형상을 변화시킬 수 있는지 확인하였다.

[0107] 우선 시간에 따른 결정 모양의 변화를 주사전자 현미경으로 확인하였다.

[0108] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 의하여 초음파 처리 후 성장시간을 다르게 하여 수득한 풀러렌 결정의 주사전자현미경 사진이다.

[0109] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 의하여 초음파 처리 후 성장시간을 다르게 하여 수득한 풀러렌 결정의 크기를 나타낸 그래프이다.

[0110] 도 9는 C_{70} 반응분말을 메시틸렌에 용해시킨 후 에탄올을 1 : 30 부피비로 첨가하고 반응시켜 수득한 풀러렌 결정들의 주사전자현미경 사진이다.

[0111] 도 7 및 도 8을 참조하면, 20초간 초음파 처리 후 2분 이내에 꽃 모양이 형성되며, 10분 이후에는 더 이상 성장하지 않는 것을 확인하였다.

[0112] 꽃 모양으로 성장하는 중심을 명확하게 확인하기 위해 초음파 처리 후 처음 2분의 반응 시간 동안을 집중적으로 관찰한 결과, 결정화 시작 초기의 결정은 도 9에서 나타낸 C_{70} 반응분말을 메시틸렌에 용해시킨 후 에탄올을 1 : 30 부피비로 첨가하고 반응시켜 수득한 풀러렌 결정과 유사한 것으로 확인되었으며, 이후 측면에서 성장을 계속하여 꽃 형상을 이루는 것을 확인하였다.

[0113] 상기 중심과 측면의 두 단계의 성장은 형상뿐만 아니라 풀러렌 구성도 상이하였다.

[0114] 도 10은 UV-Vis 흡수를 이용한 풀러렌 결정 내에서 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율의 시간에 따른 변화를 나타내는 그래프이다.

[0115] 도 10을 참조하면, UV-Vis흡수 측정은 결정 안에 안에 C_{60}의 비율이 결정화 과정이 진행됨에 따라 점차 증가하는 것으로 나타났다. 이를 보면 C_{70}이 먼저 결정화 하기 시작하고 이후 C_{60}이 결정화에 참여하는 것으로 나타났다.

[0116] 이 때 풀러렌 결정 안의 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율이 35 % 이하인 결과를 얻는 것은 사실상 불가능했다. 왜냐하면 이용 가능한 필터 페이퍼의 최소 구멍 사이즈가 0.1 ㎛이고 용액을 섞는 과정에서 이미 결정화가 진행됐을 것이기 때문이다.

[0117] 하지만 가정한 두 단계의 결정화는 여전히 유효하다. 즉, 풀러렌 꽃 결정화 메커니즘은 두 단계로 나눌 수 있다.

[0118] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

[0119] 도 11은 참조하면, 첫 번째 단계에서 불완전한 C_{70} 막대기 모양의 핵을 형성하고, C_{60}과 C_{70}이 모두 포함된 상기 핵으로부터 측면 성장하는 것을 나타내었다.

[0120] 메시틸렌과 에탄올을 사용한 용액상 결정화법에서 C_{60}과C_{70} 의 용해도 차이는 두 단계 성장을 초래한 원인으로 파악되었다.

[0121] C_{70} 그리고 C_{60}-C_{70}의 순차적인 결정화는 풀러렌용액과 부용매를 강한 초음파 처리를 통해 혼합하여 가능하다는 점을 발견했다. 양용매와 부용매를 초음파 하에서 혼합하였을 때 순간적인 핵 형성이 광범위하게 일어나는데, 이 시스템에서 상대적으로 낮은 용해도를 가지는 C_{70}가 더 불안정하기 때문에 덜 불안정한 C_{60}보다 먼저 결정화한다.

[0122] 도 12는 C_{60}과C_{70} 모두를 메시틸렌에 용해하고 에탄올을 첨가하여 용액-용액 경계 침전법을 사용하여 수득한 판형 풀러렌 결정의 주사전자현미경 사진이다.

[0123] 도 12를 참조하면, 상기 결과와 상이하게 좀 더 느린 결정화 방법인 액체-액체 계면 침전을 사용했을 때는 C_{60}와 C_{70}의 결정화되려는 경향이 차이가 의미가 있을 정도로 크진 않기 때문에 얻어지는 결정은 동일한 성분비를 가지는 균일한 모양으로 나타난 것을 확인하였다. 이는 C_{60}와 C_{70}이 균일한 구성으로써 결정 전반에 포함되어 있기 때문이다.

[0124] 한편 특별한 모양이 되기 위해서는 각 단계의 결정화가 완전히 다른 모양으로 진행하여야 한다. 비슷한 성장이 순차적으로 일어날 경우에는 복잡한 결정으로 성장하지 않는데 이는 전반적인 모양이 반응 과정이 지남에 따라 변화하지 않기 때문이다.

[0125] 도 13은 메시틸렌 및 이소프로필 알코올을 첨가하여 수득한 풀러렌 결정의 주사전자현미경 사진이다.

[0126] 도 13을 참조하면, 메시틸렌 및 이소프로필 알코올을 사용한 결정화 과정에서 용질의 성분비[$C_{60}/(C_{60}+C_{70})$ 비율

이 각각 0 %, 50 %, 100 %]에 관계없이 오직 육각 튜브만이 얻어진 것을 알 수 있다. 따라서 부용매로써 에탄올이 풀러렌 비율의 조절에 따라 결정이 변화된 성장형태를 보이는 데 중추적 역할을 하는 것을 확인하였다.

[0127] 도 9 및 도 12를 참조하면, C_{70} 그리고 C_{60}-C_{70} 단결정 모양은 메시틸렌 및 에탄올을 첨가하여 결정화하는 방법에서 각각 불완전한 막대기 같은 모양 및 판형 같은 모양을 갖는다. 이 때, 격자의 특정 형태로의 변형은 결과적으로 결정의 모양을 극단적으로 바꾸는 것으로 보인다.

[0128] 따라서 부용매가 일반적인 역할인 결정화를 유발하는 것뿐만 아니라, 원하는 형태로 용질 구성비율을 바꾸는 역할로써 결정화에 참여하여 새로운 형태의 결정화를 유도한다는 것을 확인하였다.

[0129] 부용매는 종래에 알려진 것보다 더 왕성한 역할을 하기 때문에 타당한 결정화 메커니즘을 제시하고 결정화 조절을 하기 위해서는 부용매에 대한 정보를 주요하게 고려한다.

[0131] **<실험예 5> 다 겹 꽃 형상 풀러렌 결정 분석**

[0132] 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에서 꽃 겹 수를 조절하는 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

[0133] 도 14를 참조하면, 추가적인 실험과정 변경으로 변형된 꽃 형상 풀러렌 결정들을 만들 수 있을 것이라 가정했고, 실제로 다양한 형태의 꽃 형상 풀러렌 결정을 얻을 수 있었다. 우선 우리는 전구체 용액에 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율을 줄여 꽃 형상 풀러렌 결정의 겹수를 증가시켰다.

[0134] 우선 결정화는 C_{70} 분자들의 핵형성으로부터 시작하고 이후 C_{60}와 C_{70} 둘 다가 참여한 측면 성장이 일어난다. 한 겹 형태가 초기 C_{70} 결정이 가지는 한 층의 띠 형태에서 기인한 것으로 보이기 때문에 초기 C_{70} 결정의 형태를 바꾼다면 한 겹, 두 겹, 그리고 다 겹의 풀러렌 꽃을 얻을 수 있을 것이라 판단하여 실험을 수행하였다.

[0135] 실험예 4에서 시간변화에 따른 결정화 형태 분석은 여섯 개 돌출부들이 만들어 지기 전 초기 결정의 측면 층이 측면 성장의 핵 형성 지점으로 작용한다는 것을 보여주었다.

[0136] 도 9의 (A)를 참조하면, C_{60}가 없는 C_{70} 용액(< 0.1 mM) 에서 자라난 C_{70} 결정이 막대기 주변에 여섯 개의 돌출부들을 가지고 있는 불완전한 막대기 모양을 가지고 있다는 점은 이미 확인하였다.

[0137] 도 9의 (B)를 참조하면, 높은 농도의 C_{70} 용액(> 0.1 mM)으로부터는 여섯 개의 돌출부 한 세트가 더 추가된 C_{70} 결정이 얻어지기 때문에, 전구체용액에 C_{60} 비율을 감소시키는 것은 두 겹의 잎을 가지는 풀러렌 꽃을 형성시킬 수 있는 기회를 제공할 것으로 판단하였다.

[0138] 상기 예측에 부합되는 결과로써 전구체 용액에 C_{60} 비율을 50 % 이하로 감소시켰을 때 두 겹의 풀러렌 꽃을 얻을 수 있었다. 핵 형성 과정에서 C_{70}양의 효과를 알아보기 위해서, 전구체용액에서 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율을 0 %에서 100 %까지 변화시켰다.

[0139] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 있어서 전구체용액에서 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율에 따른 풀러렌 결정의 주사전자현미경 사진이다.

[0140] 도 15를 참조하면, 울퉁불퉁한 막대기(0 %), 한 겹꽃(=< 50 %), 두 겹꽃(> 50 %), 육각 튜브(100 %)이였다.

[0141] 이 때, C_{60}의 비율이 증가할수록 결정의 크기가 증가하는 것은 과포화도가 감소하면서 핵 형성 지점 개수가 감소하기 때문이다.

[0142] 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 있어서 전구체용액에서 $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율에 따른 풀러렌 결정을 메시틸렌에 용해하여 얻은 UV-Vis흡수 스펙트럼, $C_{60}/[C_{60}+C_{70}]$ 비율에 따른 풀러렌 결정의 X-선 회절 그래프 및 C60를 0%, 20%, 33%, 50%, 및 67% 포함한 용액을 사용하여 얻은 풀러렌 결정들의 격자 상수들(a, c)을 나타낸 그래프이다.

[0143] 격자 상수들(a, c)은 전구체 용액에 C_{60} 비율이 증가할수록 감소하지만 종횡비(a/c)는 1.57로 동일한 것으로 확인되었다.

[0144] 한 겹꽃 또는 두 겹꽃 성장에서 핵 형성과 측면 성장의 두 단계를 인위적으로 두 개의 스텝으로 분리함으로써 더 증가된 겹 수의 풀러렌 꽃을 얻었다. 이러한 의도적인 결정화 과정의 분리는 울퉁불퉁한 C_{70} 막대기가 완전히 만들어진 이후 측면성장이 시작될 수 있도록 하였다.

[0145] 실제 실험에서 첫 번째 단계에서 C_{70}-메시틸렌용액에 에탄올을 1 : 3 부피비로 첨가하고 섞어주어 울퉁불퉁한 C_{70} 막대기들을 얻고, 이들을 용액 여과를 통해 용액으로부터 분리시키고 2 mL의 에탄올에 재분산시켰다.

[0146] 두 번째 단계에서 상기 울퉁불퉁한 C_{70} 막대기들을 여과한 C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액에 에탄올을 첨가한 것에 넣어주었을 때 다 겹의 풀러렌 꽃을 얻을 수 있었다. 예측하는 것은 여과를 위해 사용한 실린지 필터의 구멍 크기가 0.02 ㎛이기 때문에 C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액에 에탄올이 첨가된 경우에서 초기 발생한 C_{70}가 우세한 결정핵(seed)들은 여과되어 없어지고, 불안정한 과포화 상태의 여과액은 울퉁불퉁한 C_{70} 막대기에서 바로 측면성장을 하는 것이다. 이 때, 돌출부들의 일정하지 않은 위치는 구별된 층을 가지는 여러 잎들의 비 대칭적 형성을 초래하였다.

[0148] **<실험예 6> C_{60} 육각 튜브에 연결된 꽃 형상 풀러렌 결정 분석**

[0149] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법에 따른 풀러렌 결정화 조절을 나타낸 모식도 및 이에 따른 주사전자현미경 사진이다.

[0150] 도 17의 (A)에 참조하면, C_{60} 육각 튜브의 끝 부분들에 꽃 형상 풀러렌 결정이 접하여 결정화하는 것을 나타낸 모식도와 얻은 결과들의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. C_{60} 육각 튜브들이 핵 형성 지점으로써 이용될 때, 튜브의 끝 부분이 상대적으로 높은 표면 에너지를 가지기 때문에 꽃 형상 풀러렌 결정들이 튜브의 끝부분으로부터 결정화한다. 이러한 목적을 위해 다른 길이를 가지는 세 개의 다른 C_{60} 육각 튜브들을 사용했다. 결정핵들을 바꿈으로써 줄기가 있는 꽃과 같은 꽃을 포함한 헤테로 구조를 수득하였다. C_{60} 육각 튜브 끝은 높은 표면 에너지를 가지고 있기 때문에 결정핵(seed)으로서 그리고 궁극적으로는 줄기로 이용되었다.

[0151] 여과된 C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액에 에탄올을 첨가하여 생성된 결정이 이들 튜브들에 더해지면 한 쌍의 풀러렌 꽃이 튜브의 양 끝에서 피어난다. 또 다른 시도로 풀러렌 꽃 자체를 결정핵으로로 사용해 풀러렌 꽃의 변형을 꾀했다.

[0152] 도 17의 (B)에서 꽃 형상의 풀러렌 결정들에 C_{60}와 C_{70}를 함께 포함시켜 줌으로써 추가적으로 크기를 증가시키는 게 가능한 것을 나타내었다.

[0153] 한 겹 풀러렌 꽃을 두 번째 단계에서 여과된 C_{60}-C_{70}-메시틸렌용액에 이소프로필 알코올과 섞어주었을 때, 두 겹이면서 크기가 증가한 풀러렌 꽃을 얻을 수 있었다(도 17의 (B) 위). 또한 두 번째 스텝을 여과된 C_{70}-메시틸렌용액에 에탄올을 섞는 것으로 바꾸어 주었을 때는 C_{70} 분자들이 풀러렌 꽃의 가장자리 부분에 우세하게 붙어 자라났다(도 17의 (B) 아래).

[0154] 여기서, 용액을 C_{60}-메시틸렌용액에 에탄올을 첨가한 것으로 바꾸어 실험한 경우에는 꽃 형상 풀러렌 결정에 어떤 모양 변화도 나타나지 않는다.

[0155] 이 결과는 풀러렌 꽃에 C_{70}가 추가적으로 붙어 자라난 것은 메시틸렌/에탄올 용매 하에서 풀러렌 꽃과 C_{70} 결정이 비슷한 결정구조를 가졌기 때문에 가능했음을 시사한다.

[0156] 따라서 C_{60}와 C_{70}가 섞인 메시틸렌/에탄올 용액으로부터 매우 높은 대칭성을 가지는 꽃 모양의 풀러렌 결정들을 만들었다. 이 결정들은 C_{60}와 C_{70} 두 종류 모두로 구성되어 있었으며 메시틸렌을 포함한 형태였다. 이러한 독특한 형태의 결정 성장이 가능했던 중요 요인은 C_{60}와 C_{70} 사이의 용해도 차이로 인한 두 단계 성장이다

[0157] 먼저 C_{70}가 결정의 중앙을 형성하고 이어 C_{60}-C_{70}가 이에 붙어 자라나 잎을 형성한다. 이 때 중요한 건 부용매인 에탄올이 분자간 상호작용을 조절하여 이러한 결정화 메커니즘을 촉진했다는 점이며, 부용매가 결정화 경로에 지대한 영향을 끼친다는 점은 매우 눈에 띄는 대목이다.

[0158] 또한 결정핵 형태를 바꾸어 다양한 형태의 풀러렌 꽃을 얻을 수 있었다. 한 겹, 두 겹, 그리고 다 겹 꽃 형상 풀러렌 결정을 수득하였다.

[0159] 두 단계 성장을 채택하여 더 복잡한 결정들을 만들 수 있었다. 끝부분이 높은 표면에너지를 갖는 C_{60} 육각 튜브를 사용하여 풀러렌 꽃이 C_{60} 육각 튜브 끝부분에 선택적으로 붙어 자라난 결정들을 얻을 수 있었다. 또한 첫 번째 단계에서 꽃 형상 풀러렌 결정을 얻은 후 두 번 째 단계를 조절하여 크기가 자라나거나 가장자리가 자라난 풀러렌 꽃들을 얻을 수 있었다. 따라서 상기 결과가 용액상 결정화의 이해를 높여 의도된 결정화 조절들을 통해 새롭고, 특정한 결정들을 만들 수 있었다.

[0161] 지금까지 본 발명에 따른 꽃 형상 풀러렌 결정화 방법 및 이로부터 제조된 꽃 형상의 풀러렌 결정 에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

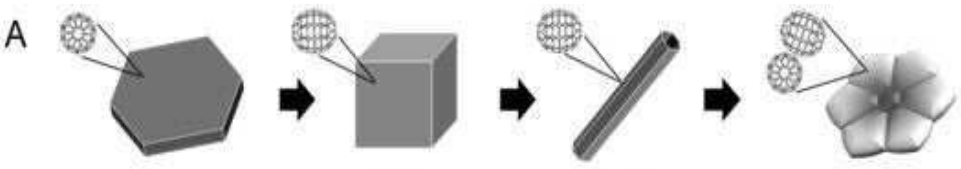
[0162] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0163] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

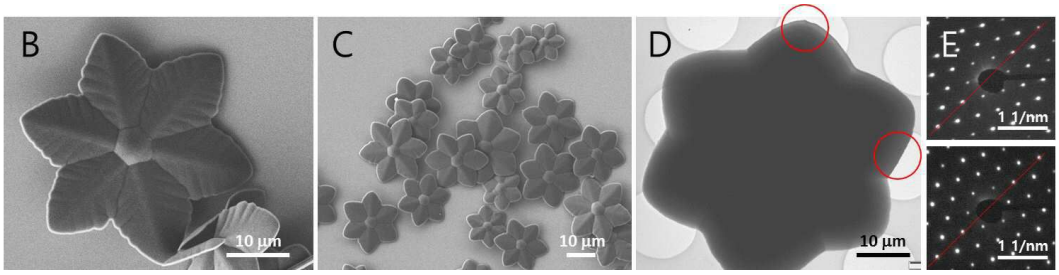
부호의 설명

도면

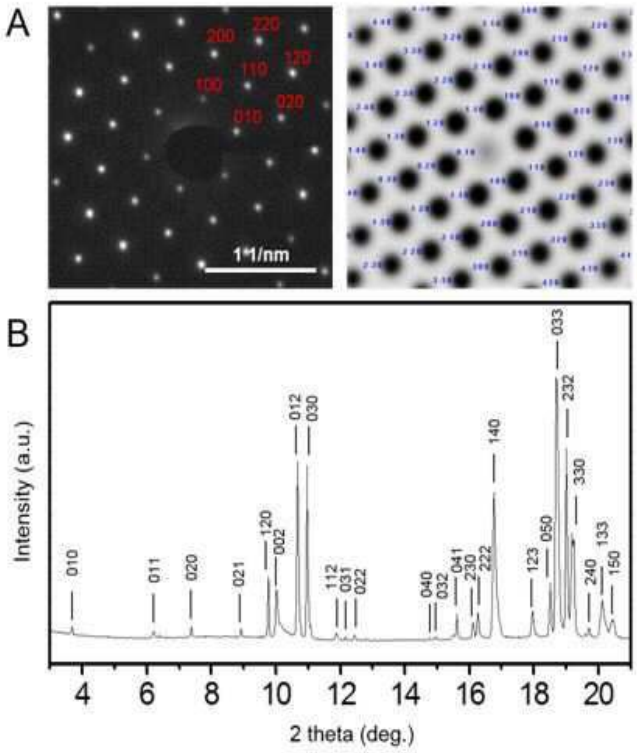
도면1



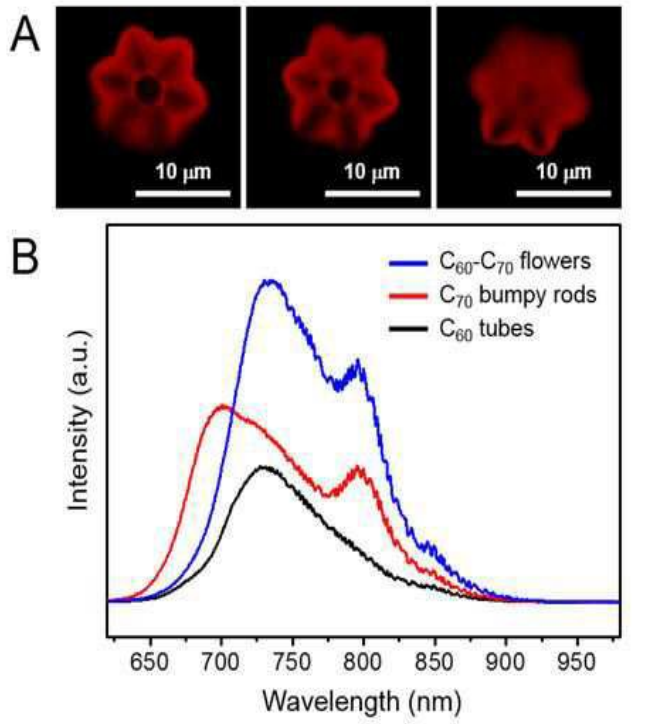
도면2



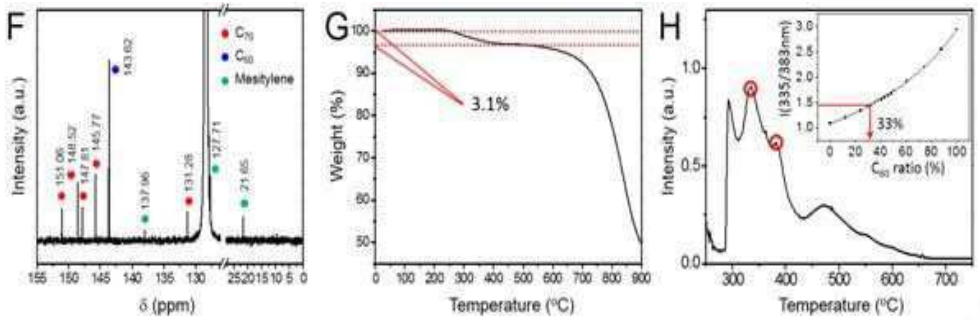
도면3


A
200
220
120
110
100
020
010
1/nm
B
Intensity (a.u.)
010
011
020
021
120
002
012
030
112
031
022
040
032
041
230
222
140
123
050
033
232
330
240
133
150
4
6
8
10
12
14
16
18
20
2 theta (deg.)

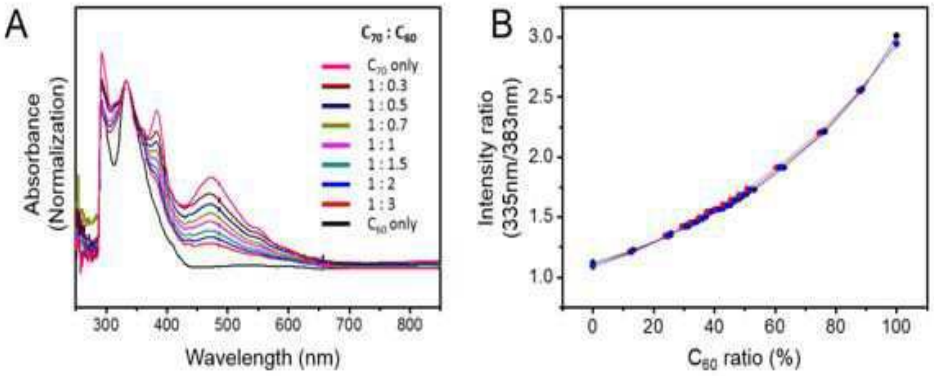
도면4


A
10 μm
10 μm
10 μm
B
C60-C70 flowers
C70 bumpy rods
C60 tubes
Intensity (a.u.)
650
700
750
800
850
900
950
Wavelength (nm)

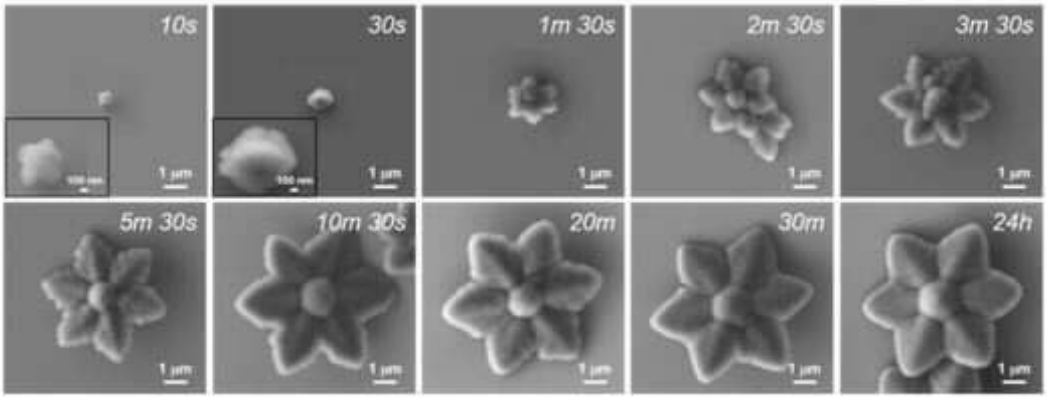
도면5


F
G
H
Intensity (a.u.)
δ (ppm)
C70
C60
Mesitylene
Weight (%)
3.1%
Temperature (°C)
I(335/383nm)
33%
C60 ratio (%)

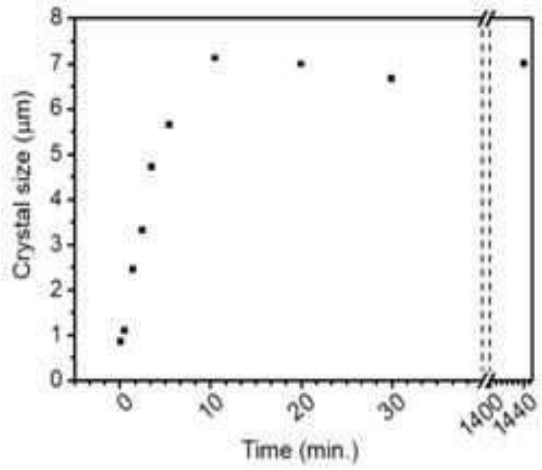
도면6


A
B
C70 : C60
C70 only
1 : 0.3
1 : 0.5
1 : 0.7
1 : 1
1 : 1.5
1 : 2
1 : 3
C60 only
Absorbance (Normalization)
Wavelength (nm)
Intensity ratio (335nm/383nm)
C60 ratio (%)

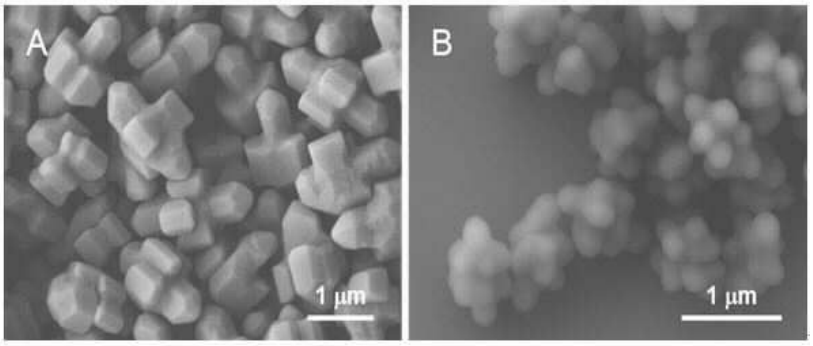
도면7


10s
30s
1m 30s
2m 30s
3m 30s
5m 30s
10m 30s
20m
30m
24h

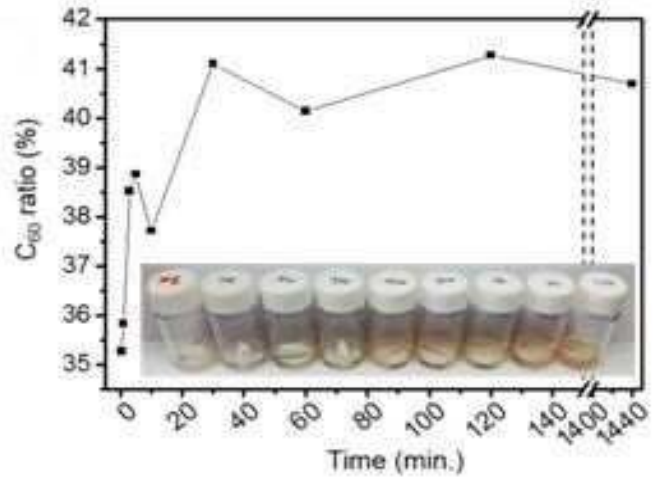
도면8


Crystal size (μm)
Time (min.)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
10
20
30
1400
1440

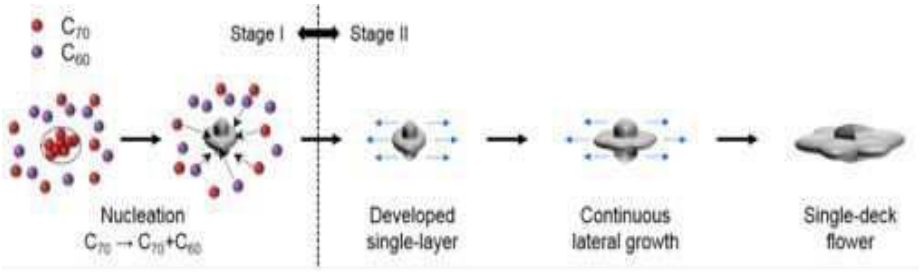
도면9


A
1 μm
B
1 μm

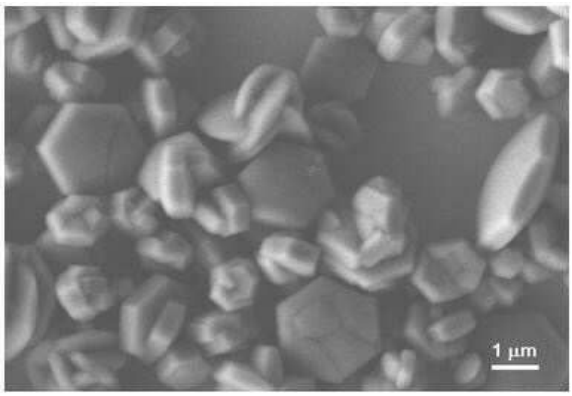
도면10


C60 ratio (%)
Time (min.)
35
36
37
38
39
40
41
42
0
20
40
60
80
100
120
140
1400
1440

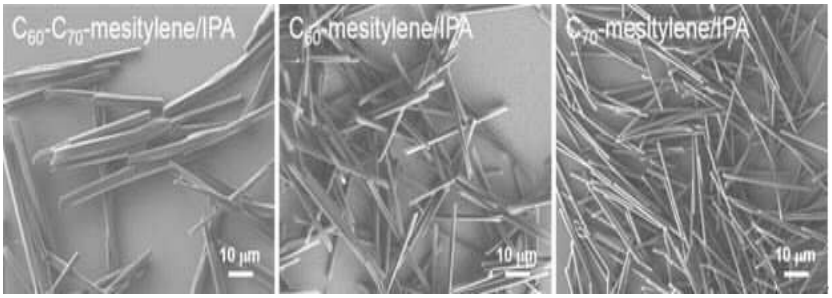
도면11



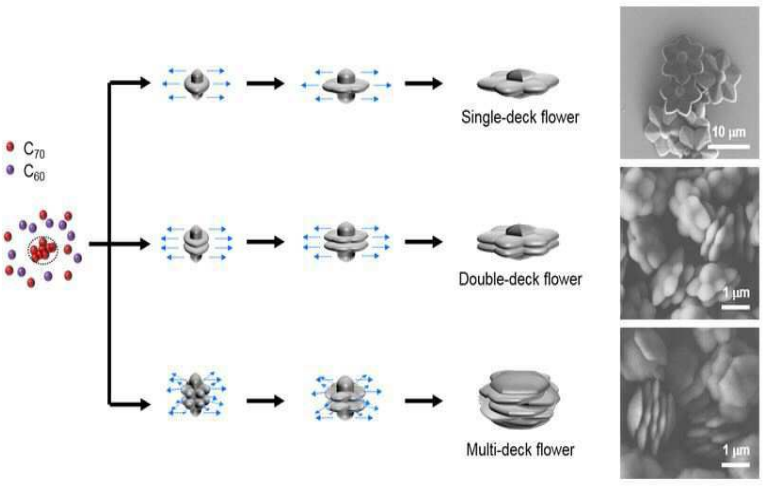
도면12



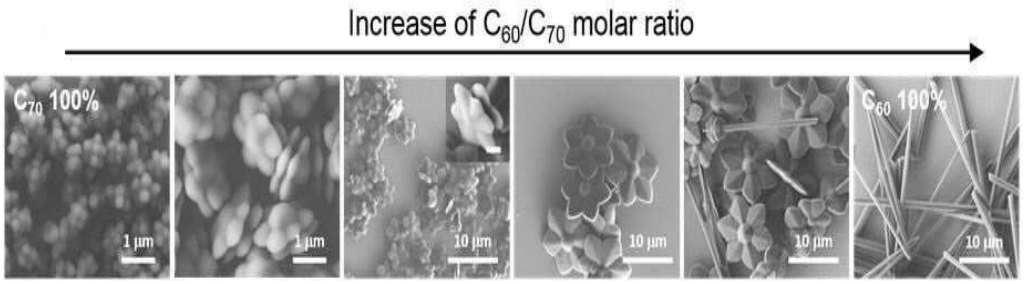
도면13



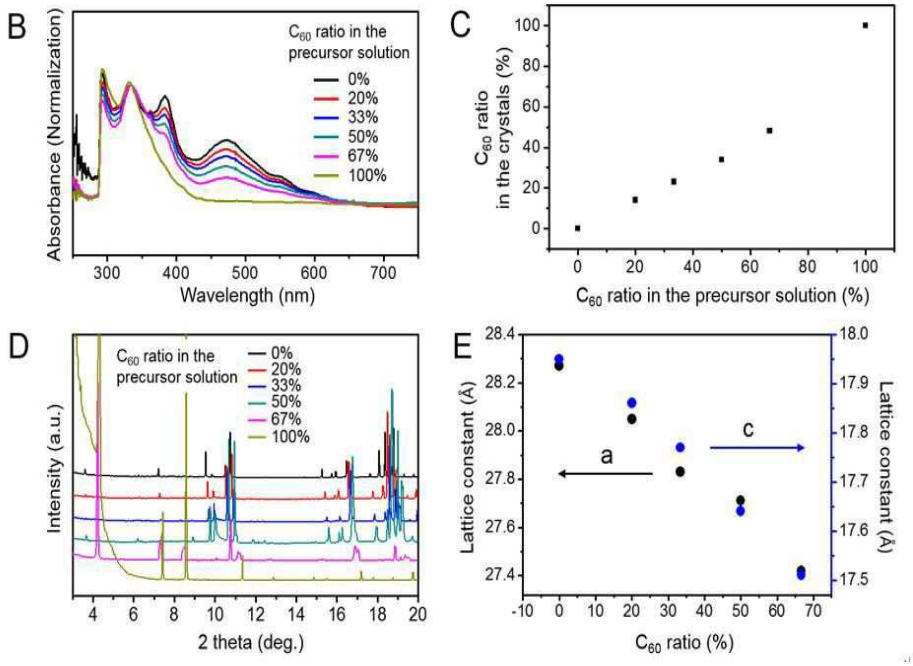
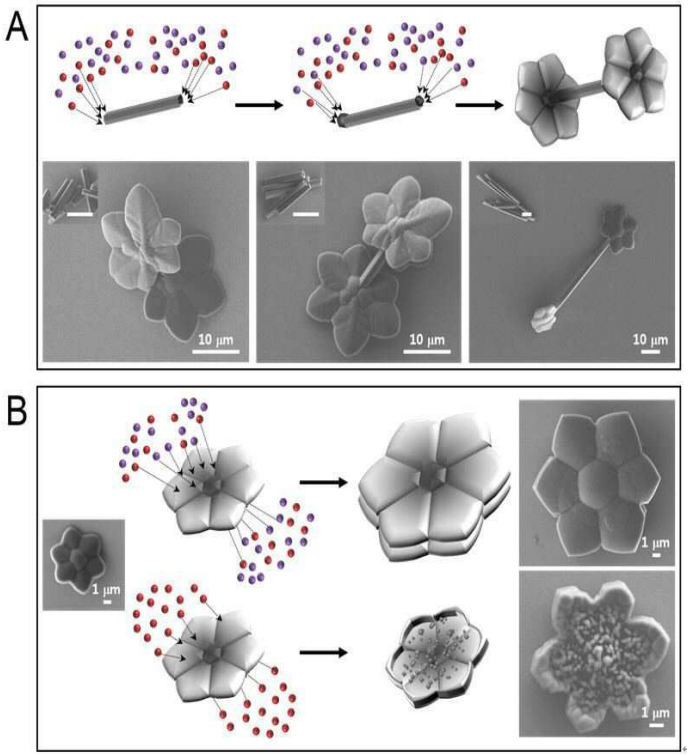
도면14



도면15


Increase of C_{60}/C_{70} molar ratio
C_{70} 100%
C_{60} 100%
1 μm
10 μm

도면16


B
Absorbance (Normalization)
Wavelength (nm)
C_{60} ratio in the precursor solution
0%
20%
33%
50%
67%
100%
C
C_{60} ratio in the crystals (%)
C_{60} ratio in the precursor solution (%)
D
Intensity (a.u.)
2 theta (deg.)
E
Lattice constant (Å)
C_{60} ratio (%)
a
c

도면17