



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0079154
(43) 공개일자 2019년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01) *B05D 1/18* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/0033 (2013.01)
B01J 23/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0181151

(22) 출원일자 2017년12월27일

심사청구일자 2017년12월27일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김동하

서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호

이지은

경기도 수원시 팔달구 효원로89번길 25-25, 302호

(74) 대리인

이인행, 김한, 김남식

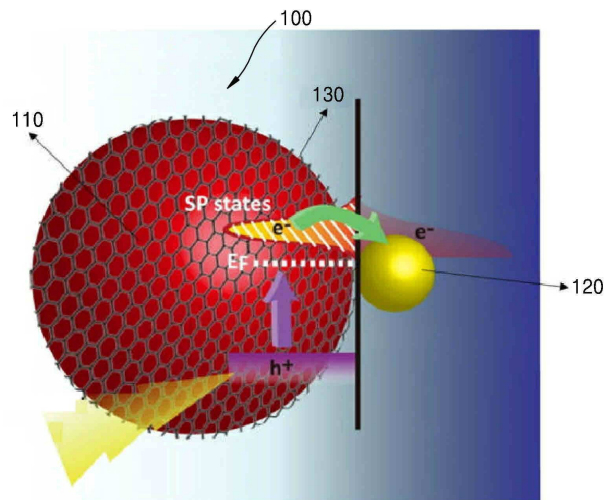
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 플라즈모닉 나노소재와 결합된 전기촉매 구조체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플라즈모닉 나노입자와 결합된 촉매구조체에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기촉매 구조체는 플라즈모닉 나노입자, 상기 플라즈모닉 나노입자의 표면의 적어도 일부를 둘러싸고 있고, 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 외각층, 상기 외각층 상에 배치되는 하나 이상의 촉매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/74 (2013.01)

B01J 35/02 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

B01J 37/349 (2013.01)

B05D 1/185 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2A1A05022387

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구-후속연구지원(도전)

연구과제명 플라스모닉결합효과극대화발현하이브리드나노구조체도출에의한광전환효율향상연구

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2017.05.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

플라즈모닉 나노입자;

상기 플라즈모닉 나노입자의 표면의 적어도 일부를 둘러싸고 있고, 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 외각층;

상기 외각층 상에 배치되는 하나 이상의 촉매를 포함하는,

전기촉매 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 외각층은 그래핀 산화물 및 환원된 그래핀 산화물을 포함하는,

전기촉매 구조체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 외각층은, 환원된 그래핀 산화물이 단층으로 이루어진,

전기촉매 구조체.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 외각층은, 2 이상의 환원된 그래핀 산화물이 적층된 다층으로 이루어진,

전기촉매 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는,

전기촉매 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매는, 금속 단원자 또는 2 이상의 금속 원자가 모여있는 클러스터(cluster)인,

전기촉매 구조체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속은 Pt, Pd, Ir, Ag, Ru, Ni, Cu, Mn 및 금속 합금으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는,

전기촉매 구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 외각층의 두께는 1nm 내지 100nm의 범위를 가지는,
전기촉매 구조체.

청구항 9

플라즈모닉 금속 전구체 및 환원제를 교반하여 플라즈모닉 나노입자를 형성하는 단계;

상기 플라즈모닉 나노입자의 표면의 적어도 일부에 층상 자기조립법(Layer-by-Layer self-assembly process)을 통해 적어도 하나의 그래핀 산화물을 포함하는 외각층을 형성하는 단계; 및

상기 외각층이 형성된 플라즈모닉 나노입자와 금속 촉매 전구체를 혼합하고, 이를 환원시켜 상기 외각층 상에 하나 이상의 촉매를 형성하는 단계;

를 포함하는 전기촉매 구조체를 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 촉매를 형성하는 단계에서 상기 외각층의 그래핀 산화물이 환원되어 환원된 그래핀 산화물을 형성하는, 전기촉매 구조체를 제조하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 외각층을 형성하는 단계에서 전기적으로 극성이 서로 다른 그래핀 산화물이 교호적으로 적층되는, 전기촉매 구조체를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라즈모닉 나노소재를 포함하는 전기촉매 구조체 대한 것으로서, 보다 상세하게는 전기촉매구조체가 표면 플라즈몬 공명을 일으키는 플라즈모닉 나노소재와 결합된 구조를 가지는 하이브리드 촉매구조체에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance)이란 나노 수준의 크기를 가지는 금속입자에 빛이 입사되면, 입사된 특정파장의 빛과의 공명으로 인하여 금속입자 표면의 자유 전자들이 집단적으로 진동하는 현상을 의미한다. 이러한 표면 플라즈몬 공명 현상이 일어나는 플라즈모닉 나노입자들은 주로 나노크기(1~150nm)를 가지는 금, 은 등과 같은 귀금속 나노크기 입자에서 나타나며, 이들은 높은 효율의 광흡수 및 광분산 특성들을 가진다. 플라즈모닉 입자는 상기 전술한 특성으로 광전변환, 발광, 광촉매 및 생의학적인 진단 및 치료 분야 등 다양한 기술분야에서 활발히 연구되고 있다.

[0003] 플라즈모닉 입자에 소정 파장의 빛이 입사될 경우 상기 입자의 표면에서 에너지적으로 여기된 표면 플라즈몬 전자는 페르미 에너지 준위 보다 높은 에너지 준위인 표면 플라즈몬 밴드에 여기될 수 있다. 이렇게 충분한 에너지를 가지는 표면 플라즈몬 전자는 주변의 다른 영역으로 전이될 수 있다. 예를 들어 근접한 반도체 물질의 전도대로 전이될 경우 전류의 발생을 유도할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기 표면 플라즈몬 전자가 근접한 촉매입자의 표면으로 전이될 경우, 상기 표면 플라즈몬 전자는 상기 촉매입자의 표면에서 과잉의 에너지를 가지는 핫전자(hot-electron)가 될 수 있으며, 이러한 핫전자로 인하여 촉매입

자의 활성이 크게 향상될 수 있다.

[0005] 본 발명은 이러한 표면 플라스몬 전자를 전기촉매의 활성 증가에 이용하기 위하여 플라스모닉 나노소재와 전기촉매 입자를 서로 결합시킨 하이브리드 촉매구조체 및 이러한 촉매 구조체를 제조하는 방법의 제공을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 플라스모닉 나노입자, 상기 플라스모닉 나노입자의 표면의 적어도 일부를 둘러싸고 있고, 적어도 일부는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 외각층, 상기 외각층 상에 배치되는 하나 이상의 촉매를 포함하는 전기촉매 구조체가 제공된다.

[0007] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 외각층은, 그래핀 산화물 및 환원된 그래핀 산화물을 포함할 수 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 외각층은, 환원된 그래핀 산화물이 단층으로 이루어질 수 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 외각층은, 2 이상의 환원된 그래핀 산화물이 적층된 다층으로 이루어질 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 플라스모닉 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매는, 금속 단원자 또는 2 이상의 금속 원자가 모여있는 클러스터(cluster)일 수 있다. 이 경우, 상기 금속은 Pt, Pd, Ir, Ag, Ru, Ni, Cu, Mn 및 금속 합금으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 외각층의 두께는 1nm 내지 100nm의 범위를 가질 수 있다.

[0013] 그리고, 본 발명의 다른 관점에 따르면, 플라스모닉 금속 전구체 및 환원제를 교반하여 플라스모닉 나노입자를 형성하는 단계, 상기 플라스모닉 나노입자의 표면의 적어도 일부에 층상 자기조립법(Layer-by-Layer self-assembly process)을 통해 적어도 하나의 그래핀 산화물을 포함하는 외각층을 형성하는 단계 및 상기 외각층이 형성된 플라스모닉 나노입자와 금속 촉매 전구체를 혼합하고, 이를 환원시켜 상기 외각층 상에 하나 이상의 촉매를 형성하는 단계를 포함하는 전기촉매 구조체를 제조하는 방법이 제공된다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매를 형성하는 단계에서 상기 외각층의 그래핀 산화물이 환원되어 환원된 그래핀 산화물이 형성될 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 외각층을 형성하는 단계에서 전기적으로 극성이 서로 다른 환원된 그래핀 산화물이 교호적으로 적층될 수 있다.

발명의 효과

[0016] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 실시예에 따르면, 플라스모닉 입자에서 발생한 표면 플라스몬 전자를 효과적으로 촉매 입자에 전이시켜 촉매의 활성을 현저하게 증가시킬 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예를 따르는 전기촉매 구조체의 개념도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기촉매 구조체를 제조하는 방법을 나타내는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기촉매 구조체를 제조하는 방법을 나타내는 순서도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기촉매 구조체와 일 비교예에 따른 촉매가 형성되지 않은 플라스모닉 나노입자를 나타내는 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노입자의 표면을 산화그래핀으로 둘러싼 나노구조체의 표면 물성 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 산화물의 적층수에 따른 자외선-가시광 흡광도를 나타내는 그래프이다.

다.

도 7은 본 발명의 실시예들에 따른 AuNP@rGO@Pd 전기촉매 구조체를 나타내는 TEM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 AuNP@rGO 나노구조체의 순환전류전압곡선 및 선형주사전위곡선을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 비교예에 따른 Pd/C 촉매의 순환전류전압곡선 및 선형주사전위곡선을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 AuNP@rGO@Pd 전기촉매 구조체의 순환전류전압곡선 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 AuNP@rGO@Pd 전기촉매 구조체의 선형주사전위곡선을 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예들에 따른 전기촉매 구조체의 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectra)의 결과를 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기촉매 구조체의 Finite-difference time-domain(FDTD) 시뮬레이션 결과를 나타내는 사진이다.

도 14 및 도 15는 본 발명의 실시예 및 비교예들에 따른 전기촉매 구조체의 x-선 흡광스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.
- [0019] 도 1에는 본 발명의 일 실시예를 따르는 전기촉매 구조체(100)의 개념도가 도시되어 있다. 도 1에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기촉매 구조체(100)는 플라즈모닉 나노입자(110), 플라즈모닉 나노입자(110)의 표면의 적어도 일부를 둘러싸고 있고, 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 외각층(130), 외각층(130) 상에 배치되는 하나 이상의 촉매(120)를 포함할 수 있다.
- [0020] 전기촉매 구조체(100)는 플라즈모닉 나노입자(110) 및 그 외주면에 결합된 하나 이상의 촉매(120)를 포함한다. 플라즈모닉 나노입자(110) 및 촉매(120) 사이에는 두 입자를 서로 매개하여 결합시키는 외각층(130)이 개재될 수 있다. 따라서 촉매(120)는 외각층(130) 상에 배치되어, 상기 외각층(130)을 사이에 두고 플라즈모닉 나노입자(110)와 결합되게 된다.
- [0021] 도 1을 참조하면, 외부에서 플라즈모닉 나노입자(110)에 소정 파장의 빛 조사되면(Incident Light), 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 플라즈모닉 나노입자(110) 내의 자유전자(e^-)가 페르미 에너지 레벨(E_F) 이상의 표면 플라즈몬 밴드(SP states)로 여기 되게 된다. 이러한 표면 플라즈몬 전자는 에너지적으로 매우 불안정한 상태이며 따라서 외각층(130) 상에 배치되어 있는 촉매(120)로 전이될 수 있다. 촉매(120)의 표면으로 전이된 표면 플라즈몬 전자는 높은 에너지를 가지는 불안정한 상태로서 핫전자(hot electron)의 역할을 수행할 수 있다. 이러한 촉매(120)의 핫전자는 촉매의 활성을 증가시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0022] 즉, 본 발명의 기술사상을 따르는 전기촉매 구조체(100)에 의하면 빛의 조사함에 플라즈모닉 나노입자(110)에서 형성된 표면 플라즈몬 전자를 촉매(120)의 표면으로 전이시켜 촉매(120)의 활성을 증가시키는 핫전자로 활용할 수 있게 된다.
- [0023] 플라즈모닉 나노입자(110)는 나노 수준의 크기를 가지는 금(Au), 은(Ag)와 같은 귀금속이나 혹은 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다. 다른 예로서, 플라즈모닉 나노입자(110)는 도핑된 반도체 등 표면 플라즈몬이 여기될 수 있는 임의의 소재로 구성될 수 있다.
- [0024] 플라즈모닉 나노입자(110)는 나노미터 단위의 크기에서 금속입자가 전자의 에너지대가 달라짐에 따라 특정 파장대의 빛 에너지와 공명할 수 있다. 이때, 페르미 전위 이상의 에너지대로 전자가 여기되면서 표면 플라즈몬 전자를 형성하게 된다.
- [0025] 촉매(120)는 금속촉매, 금속산화물 촉매 등을 포함하며, 산화반응촉매, 전기화학반응촉매, 수소반응촉매 등 다양한 영역에서 화학반응의 촉매로서 실제 활성을 나타내는 다양한 물질을 포함할 수 있다. 촉매(120)는 바람직

하게는 입자의 형태로 촉매 입자를 형성할 수 있다.

- [0026] 예를 들어 전기화학반응을 이용하여 물을 분해하는 반응의 촉매로 사용되는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag) 등과 같은 귀금속, 또는 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu), 망간(Mn) 및 금속합금 등 일 수 있다.
- [0027] 그리고, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 촉매(130)는 금속 단원자 또는 2 이상의 금속 원자가 모여있는 클러스터(cluster)일 수 있다.
- [0028] 촉매(120)는 예를 들어 팔라듐(Pd) 금속입자일 경우, d-오비탈의 전자배치에 따라 촉매활성도가 달라질 수 있다. 플라스모닉 나노입자(110)에 의해 형성되는 표면 플라스몬 전자가 핫 전자가 되어 촉매(120)에 전이되면, 촉매(120)의 d-오비탈의 전자배치에 영향을 주어 전기화학적 촉매 활성도가 향상될 수 있다. 한편 본 실시예에서 촉매(120)는 입자형태로 예시되고 있으나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니며, 외각층(130)의 외면을 도포하는 층상의 형태를 가지는 것도 가능하다.
- [0029] 외각층(130)은 플라스모닉 나노입자(110) 표면의 적어도 일부를 도포하도록 형성되며, 촉매(120)가 플라스모닉 나노입자(110)를 서로 결합시키는 매개체 역할을 수행한다. 또한 외각층(130)은 플라스모닉 나노입자(110)로부터 생성된 표면 플라스몬 전자가 촉매(120)로 전달되게 하는 매체의 역할도 수행하게 된다. 외각층(130)은 임의의 소재로 구성될 수 있으나 전기적으로 전도성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0030] 이러한 외각층(130)은 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO)을 포함할 수 있다. 예를 들어 환원된 그래핀 산화물을 단층으로 형성할 수 있으며, 다른 예로서 2이상 층이 되도록 환원된 그래핀 산화물을 적층할 수 있다. 외각층(130)의 두께는 1nm 내지 100nm의 범위를 가질 수 있다.
- [0031] 이때 상기 환원된 그래핀 산화물은 전기적으로 양(+) 또는 음(-) 중 어느 하나의 극성을 가지는 것일 수 있다. 외각층(130)이 환원된 그래핀 산화물 단층으로 형성될 경우, 플라스모닉 나노입자(110)의 표면에는 양(+) 또는 음(-)의 극성을 가지는 환원된 그래핀 산화물 단층이 형성될 수 있다.
- [0032] 다른 예로서 복수의 환원된 그래핀 산화물을 이용하여 외각층(130)을 형성하는 경우, 서로 다른 전하를 가지는 그래핀 산화물을 서로 교호적으로 적층하고 이를 환원시킴으로써 형성할 수 있다. 이 경우 서로 다른 전하를 가지는 그래핀 산화물간의 전기적 인력을 이용하여 스스로 다층박막을 형성하는 자기조립다층박막의 형성이 가능하다.
- [0033] 도 2에는 상술한 자기조립방법으로 전기촉매 구조체(100)를 제조하는 방법의 일예를 단계적으로 도시한 개념도이고, 도 3은 전기촉매 구조체(100)를 제조하는 방법을 나타내는 순서도이다.
- [0034] 도 2 및 도 3에 따르면, 플라스모닉 금속 전구체 및 환원제를 교반하여 플라스모닉 나노입자(110)를 형성하는 단계(S10), 플라스모닉 나노입자(110)의 표면의 적어도 일부에 층상 자기조립법(Layer-by-Layer self-assembly process)을 통해 적어도 하나의 그래핀 산화물을 포함하는 외각층(130)을 형성하는 단계(S20) 및 외각층(130)이 형성된 플라스모닉 나노입자(110)와 금속 촉매 전구체를 혼합하고, 이를 환원시켜 하나 이상의 촉매(120)를 형성하는 단계(S30)를 포함할 수 있다.
- [0035] 먼저, 플라스모닉 나노입자(110)를 형성하는 단계(S10)에서, 플라스모닉 나노입자(110)로서 수십 nm의 크기를 가지는 나노입자는 플라스모닉 금속 전구체와 환원제를 증류수에서 교반하는 단계를 통해 형성될 수 있다. 플라스모닉 금속 전구체를 증류수에서 가열하며 교반시키고, 환원제를 더 혼합하여 가열하며 교반시킬 수도 있다. 환원제는 통상의 반응에서 사용될 수 있는 환원제 일 수 있고, 바람직하게는, 구연산 나트륨(Sodium citrate)일 수 있다. 형성되는 플라스모닉 나노입자(110)는 100nm이하의 구형의 형태를 가질 수 있다.
- [0036] 다음으로, 플라스모닉 나노입자(110)의 표면에 그래핀 산화물을 포함하는 외각층(130)을 형성(S20)한다. 이때, 그래핀 산화물은 층상 자기조립법(Layer-by-Layer self-assembly process)를 이용하여 형성할 수 있다. 그래핀 산화물은 적어도 하나 적층될 수 있다. 음(-) 전하를 가지는 그래핀 산화물을 화학적 처리하여 반대 극성인 양(+) 전하를 가진 그래핀 산화물을 형성할 수도 있다.
- [0037] 이때, 전기적으로 서로 다른 극성을 가지는 그래핀 산화물이 정전기적 상호인력으로 교호적으로 적층될 수 있다. 외각층(130)은 플라스모닉 나노입자(110)의 적어도 일부를 둘러싸며 형성될 수 있고, 바람직하게는 플라스모닉 나노입자(110) 외부를 둘러싸도록 형성될 수 있다. 그래핀 산화물은 단층일 수 있고, 5층 이상일 수도 있다. 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 그리고, 그래핀 산화물을 포함하는 외각층(130)이 형성된 플라스모닉 나노입자(110)와 금속 촉매 전구체 수용액

상에 침지시켜 혼합한다. 금속 촉매 전구체는 양(+)전하를 띠는 그래핀 산화물 표면에 흡착될 수 있다. 그리고, 환원제를 첨가하여 환원시킴으로써 촉매(120)를 형성한다. 이때, 촉매(120)는 초음파 및 직접 환원법을 이용하여 형성할 수도 있다. 환원제는 통상의 반응에서 사용될 수 있는 환원제 일 수 있고, 바람직하게는, 수소화붕소 산나트륨(Na_2BH_4)일 수 있다. 이후, 반응하지 않고 남은 금속 촉매 전구체를 제거하기 위해 원심분리를 이용하여 전기촉매 구조체(100)를 가라앉히고, 이를 증류수에 분산시킬 수도 있다.

[0039] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 촉매(120)를 형성하는 단계(S30)에서 외각층(130)의 그래핀 산화물이 환원되어 환원된 그래핀 산화물이 형성될 수 있다. 금속 촉매 전구체를 형성하기 위해 사용된 환원제에 의해, 외각층에 포함된 그래핀 산화물이 적어도 일부 환원되어 환원된 그래핀 산화물을 형성할 수 있다. 외각층(130)을 형성하는 단계(S20)에서 전기적으로 서로 다른 극성을 가지는 그래핀 산화물이 촉매(120)가 형성되는 단계(S30)에서 환원된다. 이를 통해, 적어도 한층 이상의 환원된 그래핀 산화물이 적층된 전기촉매 구조체(100)를 제조할 수 있다. 이때, 그래핀 산화물은 모두 환원될 수 있고, 일부 환원될 수 있다. 따라서, 외각층(130)은 그래핀 산화물 및 환원된 그래핀 산화물을 포함할 수도 있다.

[0041] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실험예들을 설명한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 실시예들이 아래의 실험예들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0043] 실험예

[0045] 1. 금 나노입자(AuNP)의 합성

[0046] 금 나노입자를 합성하기 위하여 증류수 198 mL에 1wt% 금 전구체 (HAuCl_4) 2 mL를 첨가하고 강하게 교반하면서 130 °C 까지 가열하였다. 다음, 1wt% 환원제로 구연산나트륨(Sodium citrate) 1.4 mL를 추가로 첨가한 후 강하게 교반하면서 30분간 더 가열하여 구연산염으로 둘러싸인 약 55 nm 크기의 금(Au) 나노입자(AuNP)를 합성하였다.

[0047] 도 4의 (a)에는 상술한 방법에 따라 합성된 금 나노입자(AuNP)를 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM)으로 관찰한 결과가 나타나있다. 100nm 이하의 입자 크기를 가지며 대체로 구형의 형태를 가짐을 확인할 수 있다.

[0049] 2. 그래핀 산화물(GO)로 둘러싼 AuNP@GO 나노구조체의 합성

[0050] 그래핀 산화물(GO)은 Hummer의 방법에 따라 음(-)전하를 가지는 그래핀 산화물 나노시트를 합성하였다. 상기 음전하를 띠는 그래핀 산화물 중 일부를 선택하여 아민류로 표면처리를 하여 반대 극성인 양(+)전하를 띠도록 처리하였다. N-에틸-N'-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드에티오디드(EDC)을 에틸렌디아민과 반응시켜 음전하를 띠는 그래핀 산화물 표면에 아민기를 도입할 수 있다. 이후 층상 자기조립법 (Layer-by-Layer self-assembly process)을 이용하여 금 나노입자의 표면에 다층의 그래핀 산화물로 둘러싼 AuNP@GO 나노구조체를 제조할 수 있다.

[0051] 음전하를 띠는 그래핀 산화물(GO(-)) 나노시트 및 양전하를 띠는 그래핀 산화물(GO(+)) 나노시트를 상술한 방법으로 정전기적 상호인력을 통하여 교호적으로 적층하여 금 나노입자 표면에 다층막을 형성한다. 자기조립법을 이용하여 금 나노입자의 표면에 그래핀 산화물을 한 층 내지 5층으로 적층하여 이를 각각 실험예 1 내지 5로 정의한다.

[0052] 하기의 [표 1]은 상기 실험예들을 정리한 표이다.

[0053] [표 1]

	금 나노입자(AuNP)	그래핀 산화물(GO)	비고
실험예 1	0	0(GO(1))	AuNP@GO(+)
실험예 2	0	0(GO(2))	AuNP@GO(+)GO(-)
실험예 3	0	0(GO(3))	AuNP@[GO(+)GO(-)] ₁ GO(+)
실험예 4	0	0(GO(4))	AuNP@[GO(+)GO(-)] ₂
실험예 5	0	0(GO(5))	AuNP@[GO(+)GO(-)] ₂ GO(+)

[0054]

[0055] 3. AuNP@rGO(+)/Pd 전기축매 구조체의 합성

[0056] 상기 AuNP@GO 나노구조체와 팔라듐 전구체 (Na_2PdCl_4)를 함께 수용액 상에 침지시켜 양전하를 띄는 그래핀 산화물 표면위에 팔라듐 이온이 흡착될 수 있게 24 시간 가량 교반시켰다. 그 다음, 수용액에 환원제를 첨가하여 초음파 및 직접 환원법을 이용하여 팔라듐 나노입자(1~2nm)를 AuNP@GO 나노구조체 표면에 제조한다. 이때 그래핀 산화물은 팔라듐 전구체와 함께 환원이 이루어져 환원된 그래핀 산화물이 된다. 환원제는 수소화붕소나트륨(Na_2BH_4)을 사용하였으며 팔라듐 이온의 환원 후 반응하지 못한 금속 전구체를 제거하기 위하여 원심분리를 통해 전기축매 구조체를 가라앉힌 후 상층액을 제거한다. 최종적으로 가라앉은 전기축매 구조체를 증류수에 분산시켜 본 발명의 일 실시예인 AuNP@rGO(+)/Pd 전기축매 구조체가 완성된다.

[0057] 상기 실험예1 및 5의 적층된 그래핀 산화물 상에 팔라듐(Pd) 나노입자를 결합시켜 실험예 6 및 7을 제조한다. 팔라듐(Pd) 나노입자의 결합과 동시에 그래핀 산화물은 환원되어 환원된 그래핀 산화물(rGO)이 된다.

[0058] 그리고, 상기 실험예에서 그래핀 산화물을 적층하는 단계를 제외하고 동일한 방법으로 환원된 그래핀 산화물이 형성되지 않은 전기축매 구조체인 'AuNP@Pd'(이하, 비교예 1)를 제조하고, 팔라듐(Pd) 나노입자를 탄소지지체에 형성하여 Pd/C 팔라듐 촉매(이하, 비교예 2)를 제조한다.

[0059] 하기의 [표 2]는 상기 실험예 및 비교예들을 정리한 표이다.

[0060] [표 2]

	금 나노입자(AuNP)	환원된 그래핀 산화물(rGO)	팔라듐 입자(Pd)	비고
실험예 6	0	0(rGO(1))	0	AuNP@rGO(+)/Pd
실험예 7	0	0(rGO(5))	0	AuNP@r[GO(+)GO(-)] ₂ GO(+)/Pd
비교예 1	0	X	0	AuNP@Pd
비교예 2	X	X	0	Pd/C

[0061]

[0063] 다음으로, 도 5 및 도 6를 참조하여, 상기의 방법으로 제조된 전기축매 구조체의 표면 특성 분석에 대하여 설명한다.

[0064] 도 5는 본 발명의 일 실험예에 따른 금 나노입자의 표면을 그래핀 산화물로 둘러싼 나노구조체의 표면 물성 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[0065] 도 5의 (a)는 그래핀 산화물의 제타전위(Zeta potential)를 측정한 결과를 나타낸다. 표면 전처리 과정을 통해 제조된 그래핀 산화물은 제타전위가 양 또는 음의 값을 가진 것을 확인하였다. 이를 통해 양전하(+)를 띤 그래핀 산화물과 음전하(-)를 띤 그래핀 산화물을 제조할 수 있는 것을 알 수 있다. 그리고, 도 5의 (b)는 상기 실험예 1 내지 5의 제타전위를 측정한 결과이다. 이를 참조하면, 상기 실험예 1 내지 5에서 제타전위가 양 또는 음의 값을 가지는 것을 알 수 있다.

[0066] 도 5의 (c)는 금 나노입자(AuNP) 및 상술한 실험예 1 내지 5의 샘플의 정적 모드 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸다. 그래핀 산화물의 자기조립다층박막 과정을 확인하기 위해 두께를 측정하였으며, 각각 1nm, 3nm를 나타내었다. 이를 통해 측정된 그래핀 산화물 적층구조의 두

게는 TEM 이미지에서의 두께와 동일한 것을 확인하였다.

- [0067] 도 5의 (d)는 실험예 1 및 5의 샘플을 선택하여 라만 분광기(Raman spectrometer)를 이용하여 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 두께에 따른 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 측정하였다. 실험예 1 및 5의 환원된 상태를 각각 실험예 1r 및 실험예 5r로 정의한다. 실험예 1r 및 실험예5r 각각의 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 D peak와 G peak를 확인하였으며 금 나노입자 위에서의 안정성과 환원된 그래핀 산화물의 2D peak를 확인할 수 있었다. 도 5의 (d)를 참조하면 환원된 그래핀 산화물의 적층수가 많아 질수록 D peak와 2D peak의 강도가 강하게 나타나는 것을 알 수 있다.
- [0068] 도 6은 본 발명의 일 실험예에 따른 그래핀 산화물의 적층수에 따른 자외선-가시광 흡광도를 나타내는 그래프이다.
- [0069] 도 6의 (a)의 금 나노입자(AuNP)와 상술한 실험예 1 내지 5의 자외선-가시광 흡광도를 참조하면, 금 나노입자와 실험예 1의 나노구조체의 가시광선 영역 흡광도가 상승하는 것을 보아, 국소적 표면플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance, LSPR) 밴드를 확인할 수 있다. 그리고, 실험예 5의 가시광선 흡광도를 통해 그래핀 산화물의 적층수가 증가하여도 LSPR 밴드가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 6의 (b)는 비교예 1, 2, 실험예 1, 5, 6 및 7의 자외선-가시광 흡광도를 나타내는 그래프이다. 팔라듐 나노입자가 도입된 후에도, 가시광 영역대의 흡수가 일어날 수 있는데, 실험예 6의 시료를 다른 시료들과 비교하면 팔라듐 나노입자가 결합됨에 따라 가시광 흡광도와 흡수되는 파장대가 달라지는 것을 알 수 있다. 그리고, 비교예 1의 경우 가시광의 흡광이 잘 발현되지 않으며, 비교예 2의 경우에도 가시광 영역대의 흡수가 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 상기의 방법으로 제조된 금 나노입자의 표면에 환원된 그래핀 산화물이 둘러싸고 팔라듐 나노입자가 결합된 전기촉매 구조체는 가시광 영역대의 빛을 흡수하여 표면플라즈몬 공명현상이 일어나는 것을 알 수 있다.
- [0072] 다음으로, 도 7 내지 도 15를 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기촉매 구조체의 전기화학적 촉매 활성도에 대하여 설명한다.
- [0073] 도 7은 본 발명의 실험예들에 따른 AuNP@rGO@Pd 전기촉매 구조체를 나타내는 TEM 이미지이다.
- [0074] 도 7의 (a) 내지 (c)는 각각 실험예 1, 실험예 1r 및 실험예 6의 형태를 나타내는 TEM 사진이고, 도 7의 (d) 내지 (f)는 각각 실험예 5, 실험예 5r 및 실험예 7의 형태를 나타내는 TEM 사진이다.
- [0075] 도 7을 참조하면, 금 나노입자에 서로 다른 극성을 띤 환원된 그래핀 산화물이 교호적으로 적층되어 있고, 그 상부에 팔라듐 나노입자가 결합되어 있는 것을 알 수 있다. 이를 통해 전기촉매 구조체의 그래핀 산화물의 두께를 알 수 있다. 한편, 도 4의 (b)는 상술한 비교예 1의 SEM 사진이다. 환원된 그래핀 산화물이 형성되지 않고 금 나노입자에 직접적으로 팔라듐 나노입자가 결합되어 있다.
- [0076] 도 8은 본 발명의 실험예에 따른 AuNP@GO 나노구조체의 순환전류전압곡선 및 선형주사전위곡선을 나타내는 그래프이고, 도 9는 본 발명의 비교예 2에 따른 Pd/C 촉매의 순환전류전압곡선 및 선형주사전위곡선을 나타내는 그래프이다. 상기 그래프들은 파장이 420nm 이상의 빛을 Xenon lamp를 사용하여 조사하였으며, 빛의 유무와 함께 측정하였다.
- [0077] 도 8의 (a) 및 (d)는 실험예 1 및 실험예 5의 순환전류전압곡선이고, 도 8의 (b) 및 (e)는 질소가 포화된 0.1M KOH 전해질에서의 선형주사전위곡선, 도 8의 (c) 및 (f)는 산소가 포화된 0.1M KOH 전해질에서의 선형주사전위곡선이다. 이하에서는, 실험예 1 및 실험예 5의 환원된 상태인 환원된 그래핀 산화물(rGO)에 빛을 조사하지 않은 상태를 각각 실험예 1a 및 실험예 5a, 빛을 조사한 상태를 각각 실험예 1b 및 실험예 5b라고 정의한다.
- [0078] 도 8을 참조하면, 실험예 1a 및 실험예 5a의 경우 전기촉매 활성도가 뚜렷하게 나타나지 않았으며 빛을 조사한 실험예 1b 및 실험예 5b의 경우 약간의 전기촉매 활성도가 향상됨을 보였다. 이는 전기촉매의 활성표면인 팔라듐이 결합되지 않았기 때문에 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)과 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)의 두 가지 반응 모두 약하게 나타난다. 빛을 조사 하였을 때는 전류가 약간 증가하는데, 이는 표면 플라즈몬 공명 현상으로 활성도가 증가되는 것을 의미한다.
- [0079] 한편, 도 9의 (a)는 비교예 2의 순환전류전압곡선 (cyclic voltammetry)이고, 도 9의 (b)는 질소가 포화된 0.1M KOH 전해질에서의 선형주사전위곡선, 도 9의 (c)는 산소가 포화된 0.1M KOH 전해질에서의 선형주사전위곡

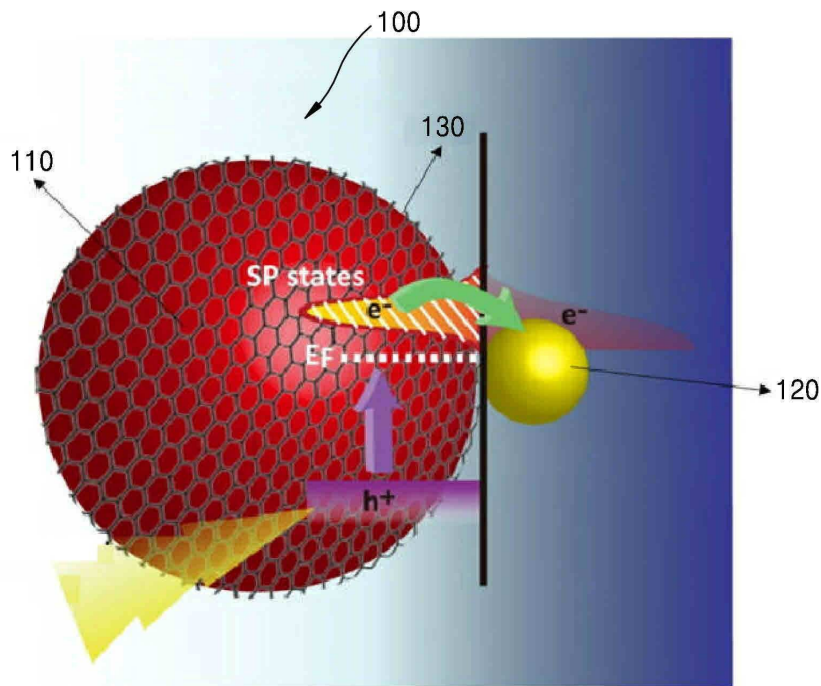
선이다. 상기와 같이, 이하에서는 비교예 2에 빛을 조사하지 않은 상태와 빛을 조사한 상태를 각각 비교예 2a 및 비교예 2b라고 정의한다.

- [0080] 도 9를 참조하면, 비교예 2a 및 비교예 2b에서 수소 발생 반응(HER)과 산소 발생 반응(OER)이 나타나는 것을 알 수 있다. 다만, 빛을 흡수할 수 없는 물질이기 때문에 표면 플라즈몬 공명현상이 일어나지 않고 빛에 의한 전기촉매 활성도가 향상되지 않는 것을 알 수 있다.
- [0081] 도 10은 비교예 1, 실험예 6 및 실험예 7에 따른 전기촉매 구조체의 순환전류전압곡선 그래프이다. 상기와 같이, 이하에서는 빛을 조사하지 않은 상태와 빛을 조사한 상태를 각각 비교예 1a, 실험예 6a, 실험예 7a 및 비교예 1b, 실험예 6b, 실험예 7b라고 정의한다.
- [0082] 도 10을 참조하면, 빛을 조사한 상태인 비교예 1b, 실험예 6b 및 실험예 7b에서 향상된 전류밀도를 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 금 나노입자에서 발현되는 표면 플라즈몬 공명 현상이 전기촉매 활성도에 영향을 줄 수 있다는 뒷받침 되는 결과를 제시하였다. 또한, 환원된 그래핀 산화물층의 두께에 따라 나타나는 전류밀도가 다른 것을 알 수 있는데, 이는, 환원된 그래핀 산화물층이 금 나노입자의 표면 플라즈몬 공명현상을 팔라듐 나노입자에 전이시키는 정도에 영향을 줄 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0083] 한편, 도 11의 (a)는 비교예 1, 실험예 6 및 7의 질소가 포화된 0.1 M KOH 전해질에서의 선형주사전위곡선이며 도 11의 (b)는 비교예 1, 실험예 6 및 7의 산소가 포화된 0.1M KOH 전해질에서의 선형주사전위곡선이다. 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)과 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER)의 두 가지 반응 모두가 빛을 주었을 때 전류밀도가 증가되는 것을 알 수 있다. 즉, 표면 플라즈몬 공명 현상으로 인해 전기촉매 활성도가 향상되는 효과가 있는 것을 알 수 있다. 한편, 환원된 그래핀 산화물 층이 없거나 환원된 그래핀 산화물 층이 너무 두꺼운 경우는 전기촉매 활성도가 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0084] 도 11의 (c)은 비교예 1, 비교예 2, 실험예 6 및 실험예 7의 HER활성의 Tafel plot 그래프이고, 도 11의 (d)는 비교예 1, 비교예 2 및 실험예 6의 OER활성의 Tafel plot 그래프이다. 상기 그래프는 HER 및 OER 활성의 과전압 상태를 확인하기 위해 측정되었으며, 실험예 6이 가장 높은 전류밀도의 증가를 보였으며 빛을 주었을 때는 과전압이 전위가 줄어드는 것을 알 수 있다.
- [0085] 도 11의 (e) 및 (f)는 비교예 1, 비교예 2 및 실험예 6의 시간대전류법(Chronoamperometry)의 결과를 나타내는 그래프이다. HER의 경우 0.2V로 일정하게 전압을 주었으며 OER의 경우 1.75V로 일정하게 전압을 가하여 총 5000 초 동안의 전류밀도를 관찰하였다. 비교예 1 및 실험예 6은 2500초에서 빛을 조사 하였을 때 전류밀도가 증가하는 것을 알 수 있고, 비교예 2는 빛의 유무와 상관없이 HER반응에서는 안정성을 보였고 OER 반응에서는 시간이 지남에 따라 전류밀도가 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0086] 도 12는 비교예1, 비교예2, 실험예 6 및 실험예 7의 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectra)의 결과를 나타내는 그래프이다. 도 12를 참조하면, 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 통해 R_{ct} (Charge transfer resistance) 값을 알 수 있는데, 실험예 6b에서 가장 큰 전하이동의 향상을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 금 나노입자에 의한 표면 플라즈몬 공명 현상이 환원된 그래핀 산화물에 의해 팔라듐 나노입자에 전이되고, 팔라듐 나노입자의 전기화학적 활성도를 향상시키는 효과가 있다.
- [0087] 팔라듐 나노입자는 d-오비탈의 전자배치에 따라 촉매적 활성도가 달라질 수 있다. 금 나노입자의 표면 플라즈몬 공명현상에 의해 페르미 전위 이상의 높은 에너지준위에 전자가 여기될 수 있고, 이때 여기된 전자는 큰 에너지를 갖는 핫전자(hot-electron)가 된다. 핫 전자는 결합된 팔라듐 나노입자의 d-오비탈의 전자배치에 영향을 주며 전기화학적 활성도가 향상된다.
- [0088] 도 13은 본 발명의 일 실험예에 따른 전기촉매 구조체의 Finite-difference time-domain(FDTD) 시뮬레이션 결과를 나타내는 사진이다.
- [0089] 도 13의 (a) 내지 (c)는 각각 금 나노입자(AuNP), 실험예 1 및 5이고, 도 13의 (d) 내지 (f)는 각각 비교예 1, 실험예 6 및 7에 해당한다.
- [0090] 도 13의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 금 나노입자(AuNP)보다 실험예 1 및 5가 더 강한 전자기장을 형성하는 것을 알 수 있다. 이는 환원된 그래핀 산화물의 도입으로 표면 플라즈몬 공명 증폭 현상이 일어나기 때문에 electric-field energy density가 증가된 것이다. 금 나노입자에 환원된 그래핀 산화물의 도입으로 인해 일함수가 낮아지고, 표면극성(surface dipole)이 증가되어 전자기장(electric field)이 커진다.

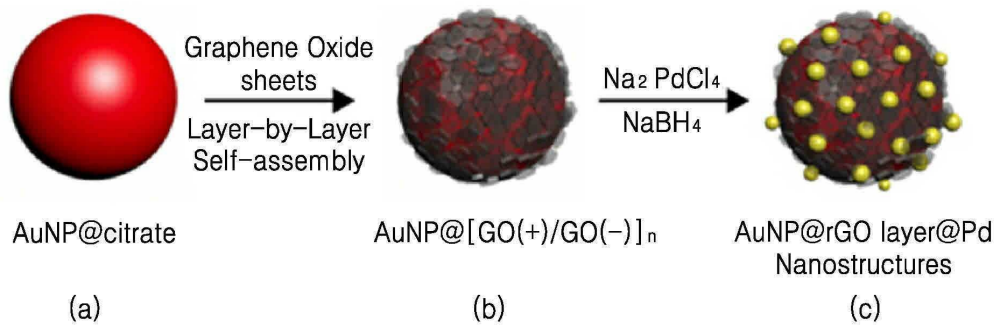
- [0091] 또한, 도 13의 (d) 내지 (f)를 참조하면, 팔라듐 나노입자가 결합된 전기촉매 구조체의 경우, 강한 전자기장이 형성되는 것을 알 수 있다. 실험예 6이 가장 강한 전자기장을 형성한다. FDTD 시뮬레이션에 따르면, 특정한 두께의 환원된 그래핀 산화물 층이 도입된 나노구조체에서 전기장 에너지 밀도(electric field energy density)가 더 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 가시광 빛을 흡수하여 금 나노입자에서 발생하는 near-field electric 의해 플라즈몬 전기촉매의 활성이 향상될 수 있음을 의미한다.
- [0092] 도 14 및 도 15는 본 발명의 실험예 및 비교예들에 따른 전기촉매 구조체의 x-선 흡광스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [0093] 도 14의 (a)를 참조하면, 비교예 1, 실험예 1, 6 및 7의 전기촉매 구조체에 포함되어 있는 각각의 원소의 전자 껍질이 흡수한 전자 밀도를 확인하여 빛의 유무에 따른 광자에너지의 위치와 전자의 흡수강도를 알 수 있다. 빛을 조사하였을 때 금 나노입자의 코어로 인하여 전기촉매 구조체에서 흡수된 빛으로 인해 발생한 전자로 Au L₃-edge의 흡수강도가 증가 했으며 Au 5d orbital로 이동한 것을 확인 할 수 있었다.
- [0094] 도 14의 (b)를 참조하면, 전기촉매 구조체에 빛을 조사하였을 때 실험예 6의 경우 최외각의 셸에 위치해 있는 팔라듐 나노입자(Pd K-edge)의 전자 밀도가 집약적으로 향상된 것을 알 수 있다. 빛에 의해 여기된 전자로 인해 Pd state에 비어있는 곳이 더 많이 위치해 있을 수 있다.
- [0095] 도 14의 (c) 및 (d)를 참조하면 환원된 그래핀 산화물의 C K-edge와 O K-edge의 경우 전하 이동이 원활하여 금 나노입자에 흡수되어 발생한 near-field electric의 전자가 Pd쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다.
- [0096] 반면에, 도 15를 참조하면, 실험예 5의 경우, Au L₃-edge에서의 흡수강도가 다른 시료들과는 다른 거동을 보였다. 이는 환원된 그래핀 산화물의 두께에 따라 Au L₃-edge에서 전자의 움직임이 다르게 관찰되기 때문이다.
- [0098] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기촉매 구조체는 플라즈모닉 나노입자에서 발생한 표면 플라즈몬 전자를 효과적으로 촉매에 전이시켜 촉매의 광흡수 영역대를 확장시키고 전기화학적 촉매활성을 현저하게 향상시키는 효과가 있다.
- [0099] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

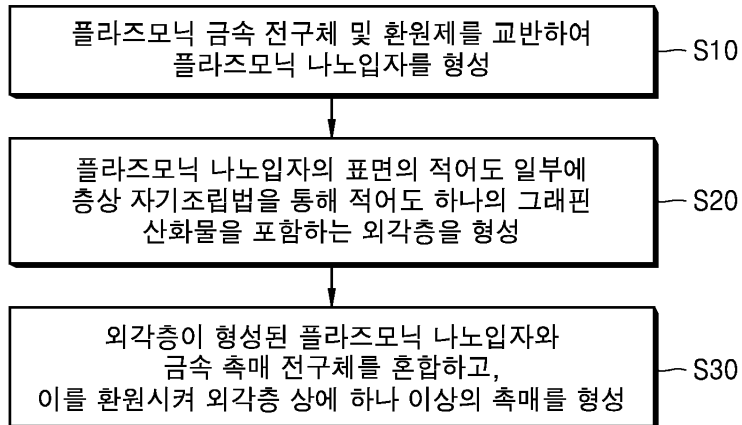
도면1



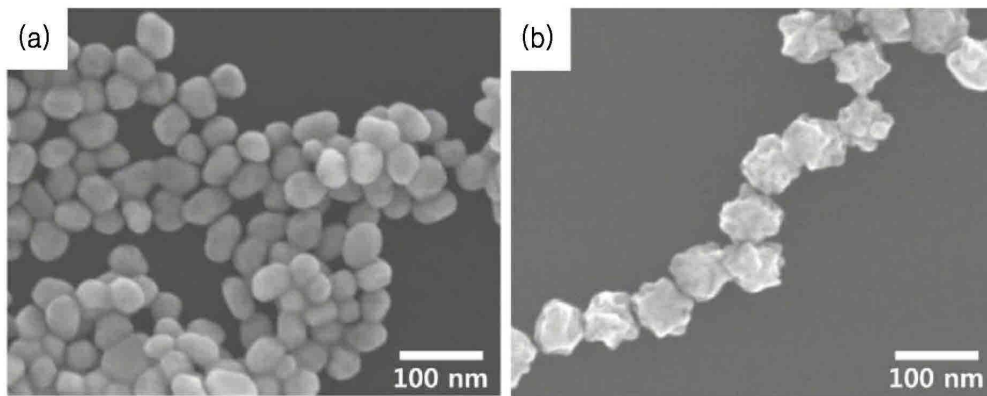
도면2



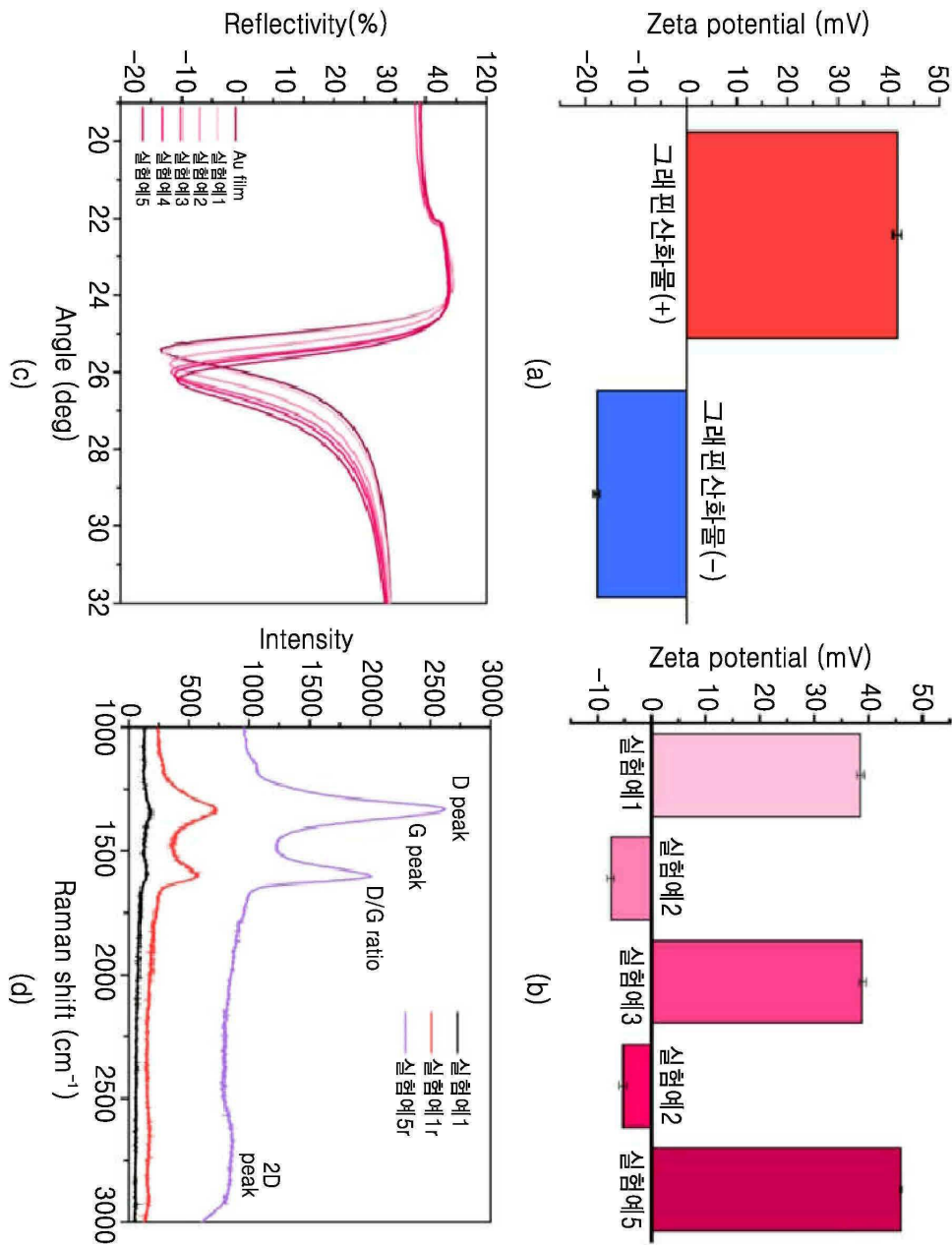
도면3



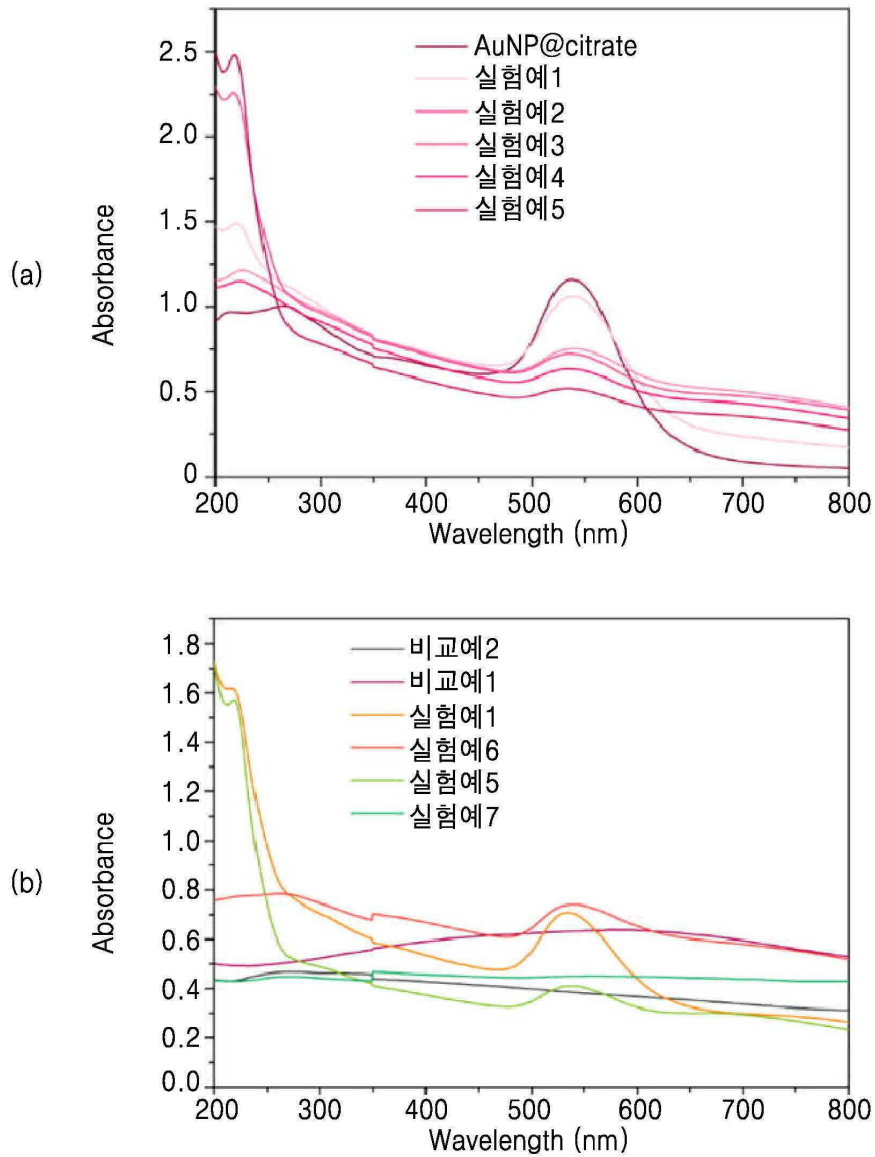
도면4



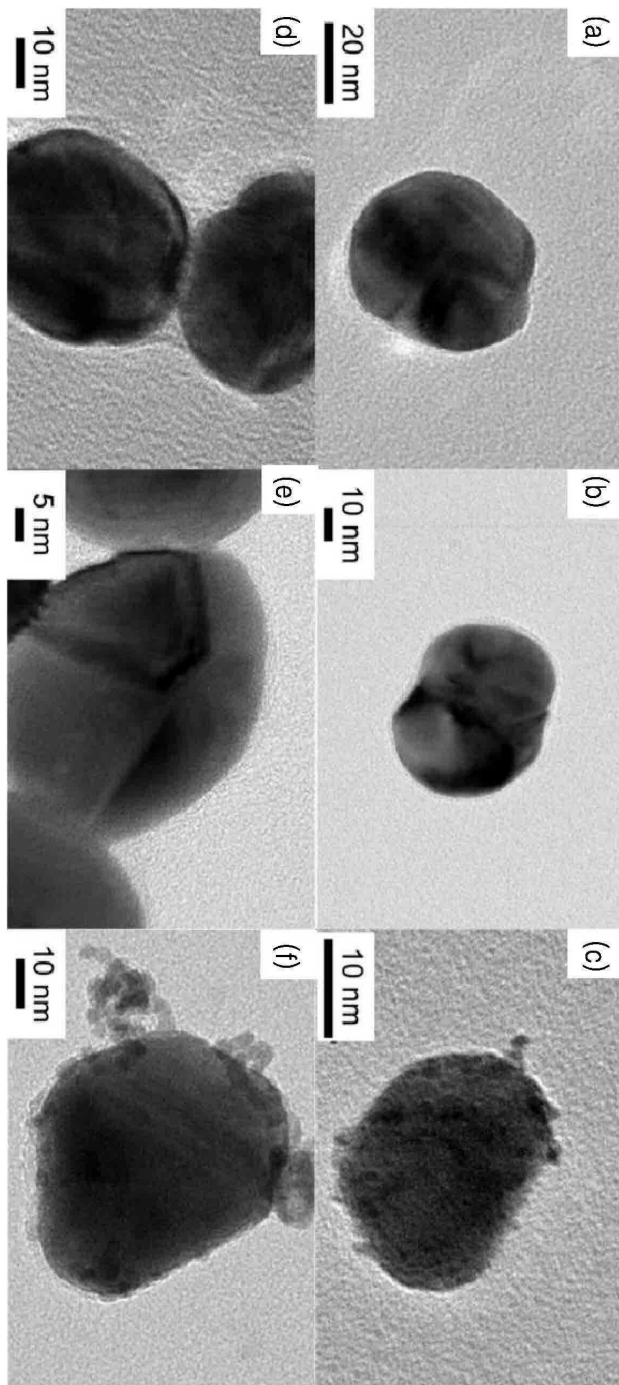
도면5



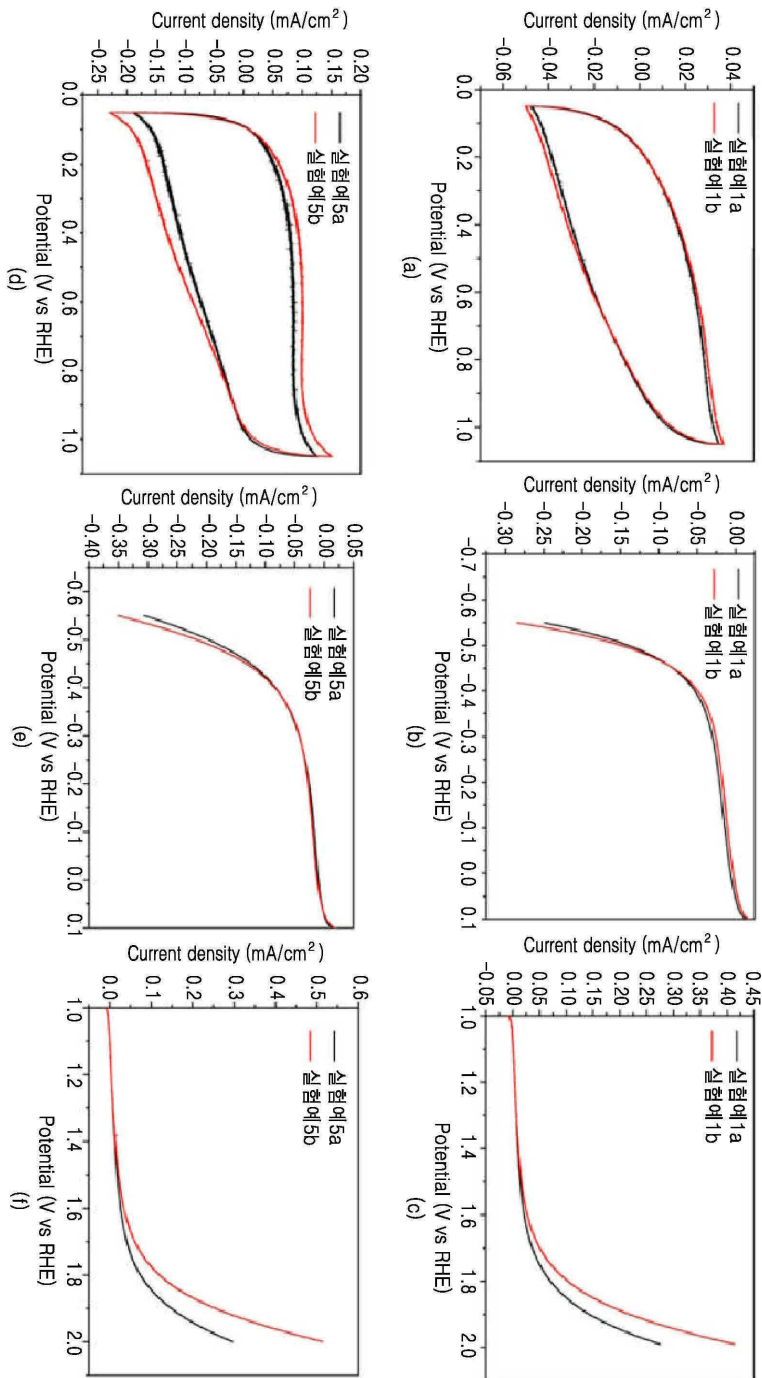
도면6



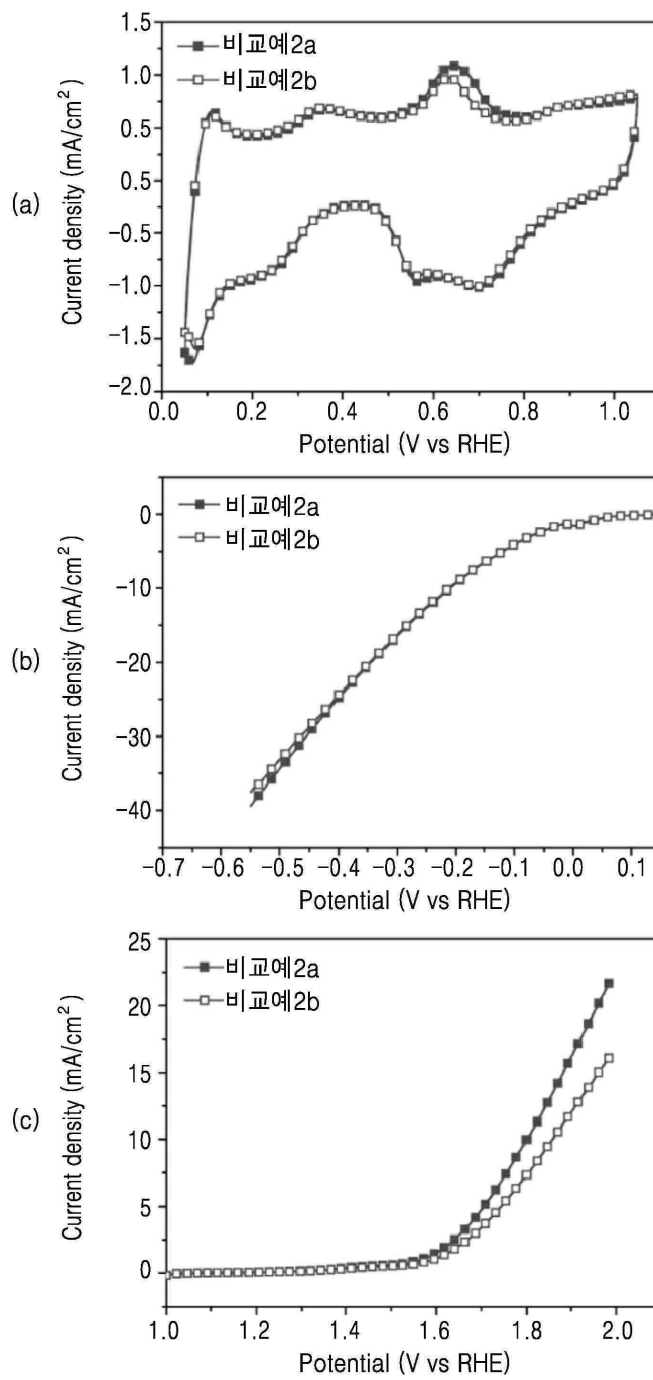
도면7



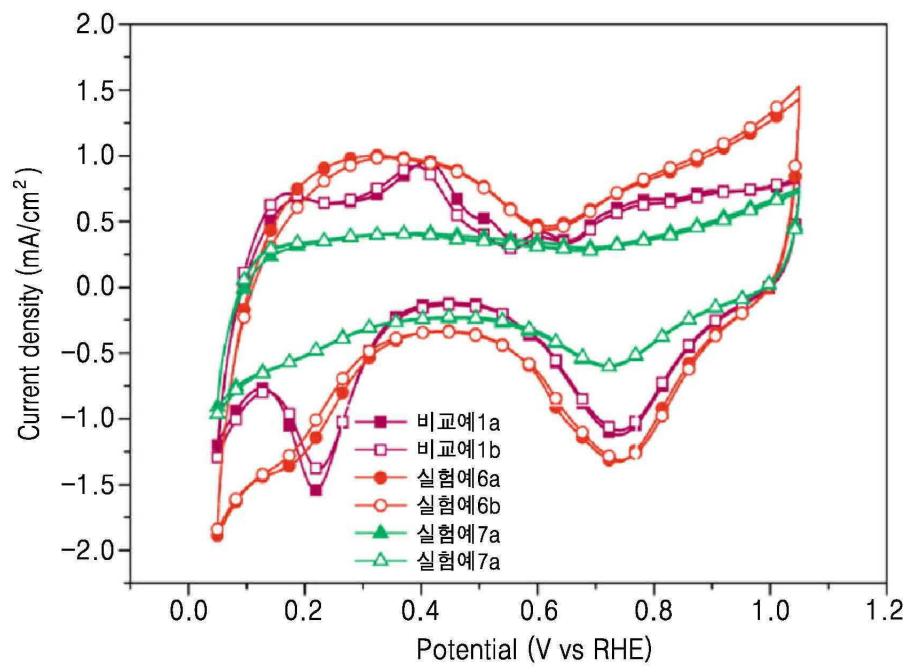
도면8



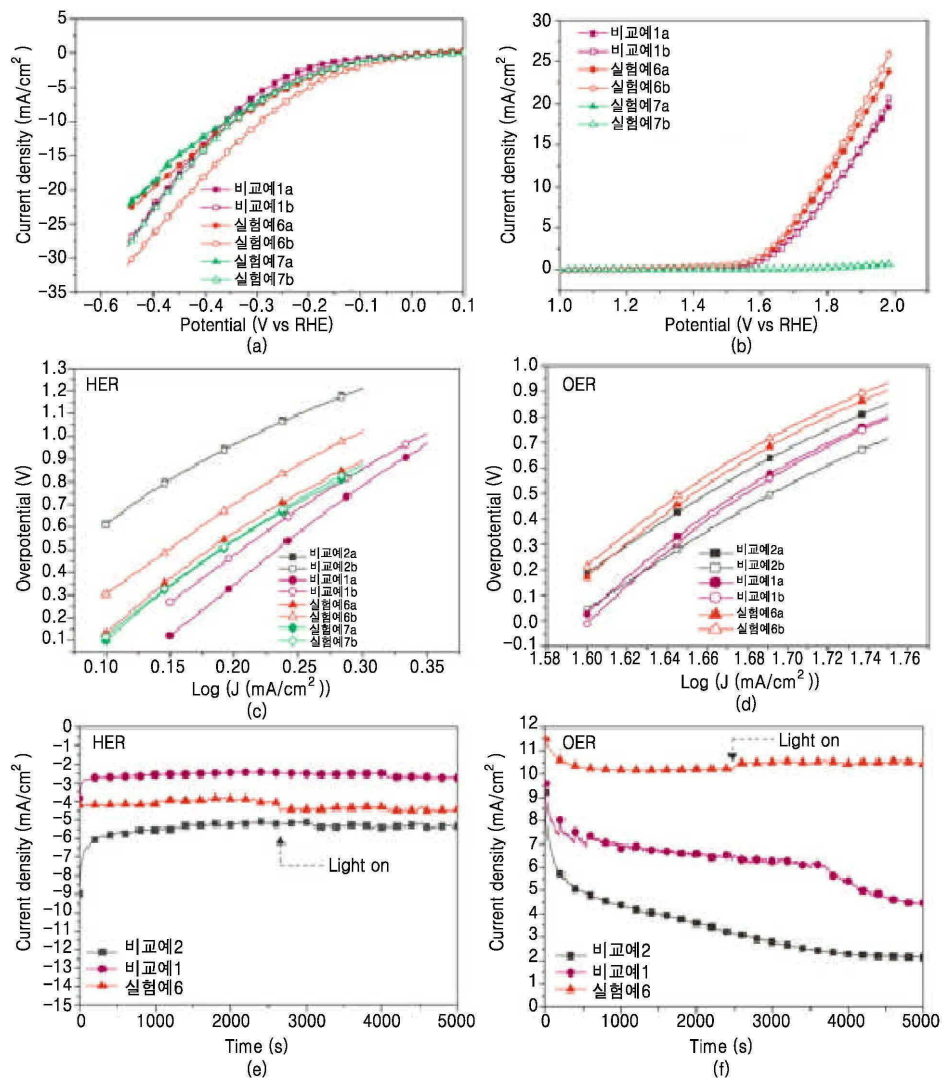
도면9



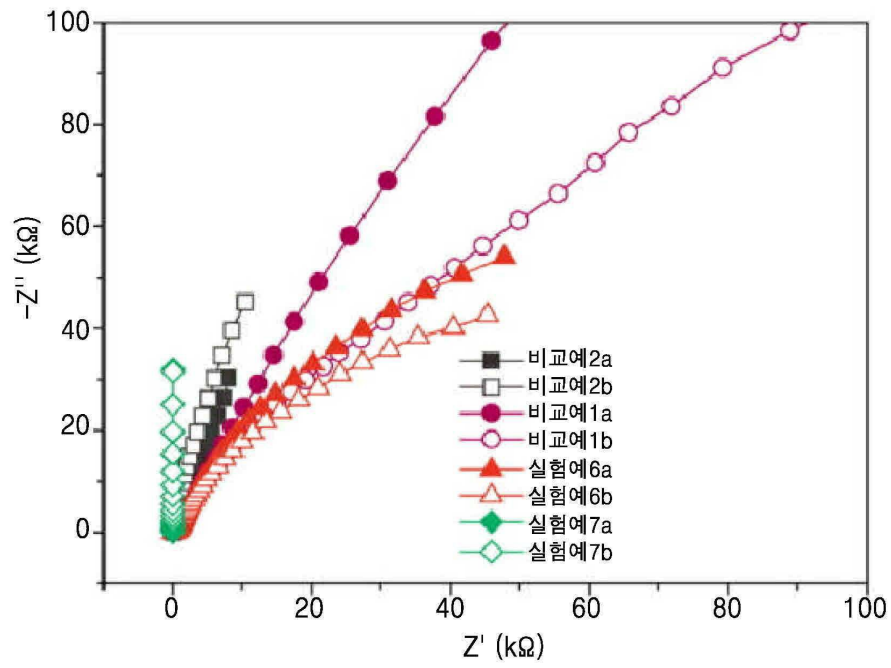
도면10



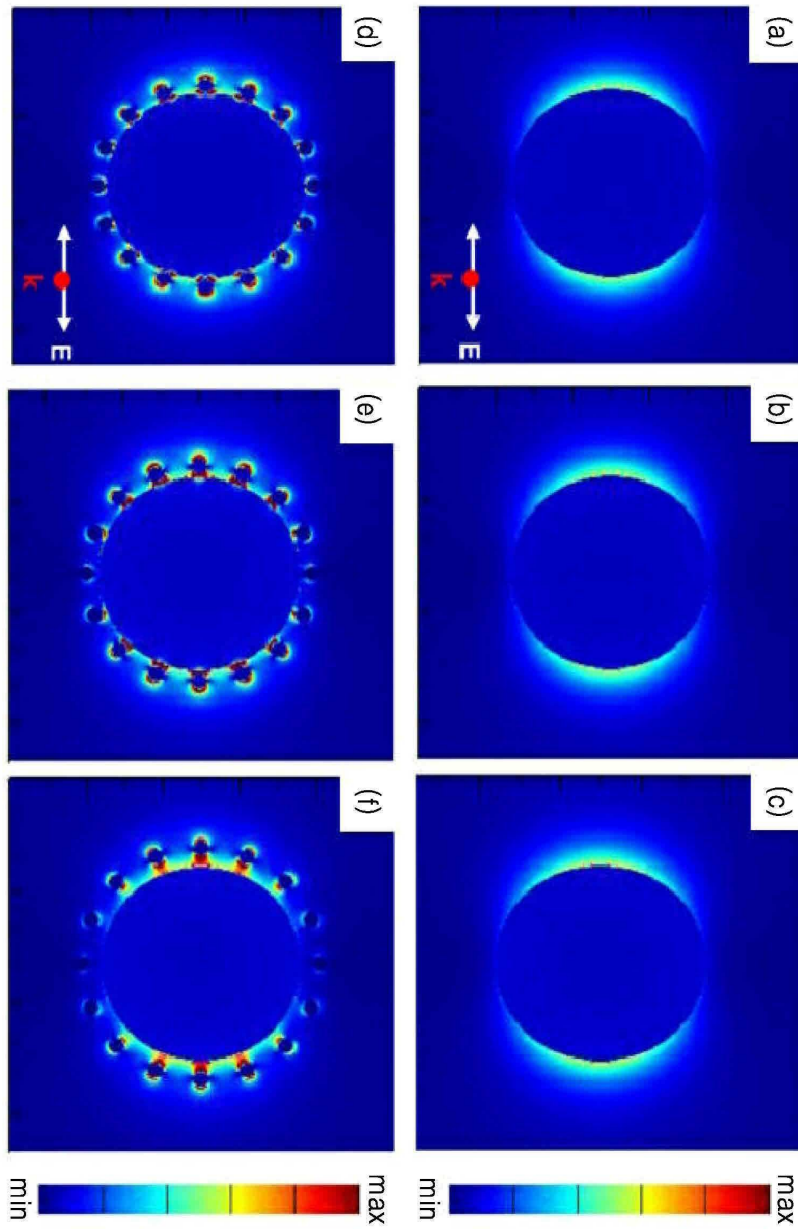
도면11



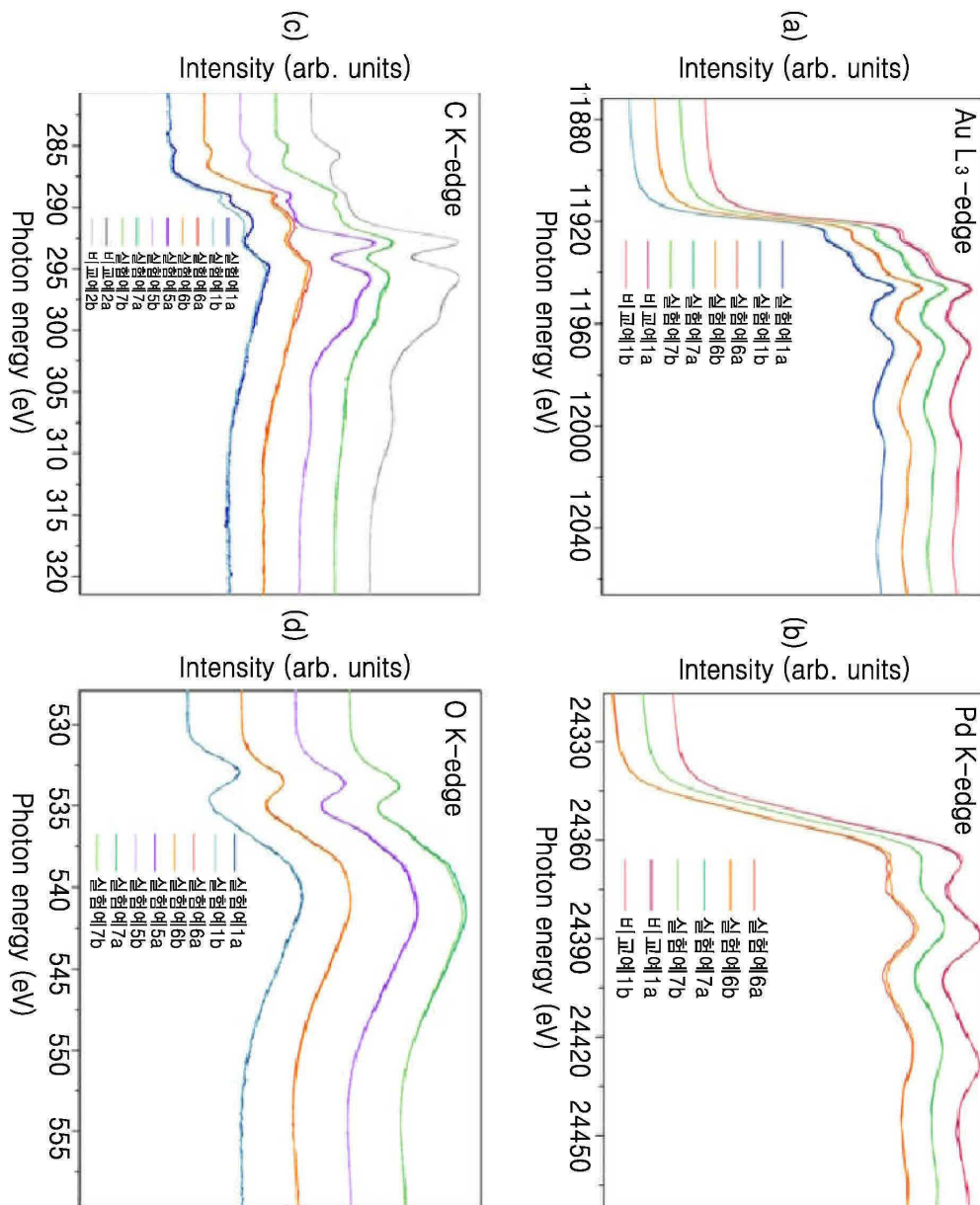
도면12



도면13



도면14



도면15

