(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0004372
(43) 공개일자 2014년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0071840
(22) 출원일자 2012년07월02일
심사청구일자 2012년07월02일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호(창전동, 해모로아파트)
신수인
광주광역시 북구 서하로 417 (문흥동, 중흥아파트 102동 909호)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

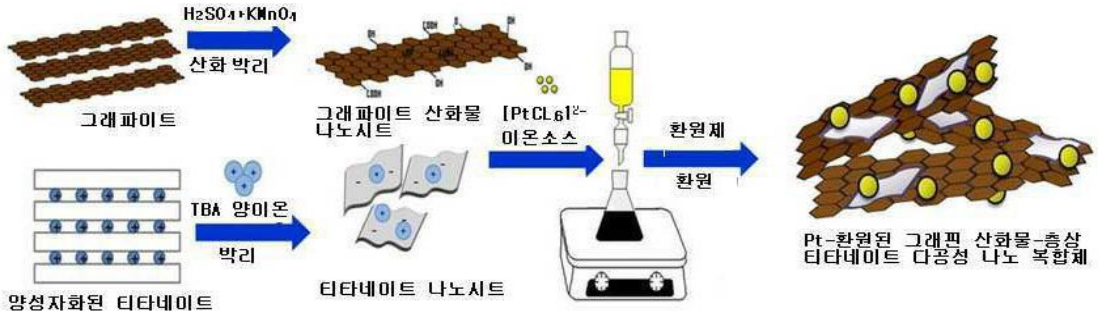
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전극촉매**

(57) 요 약

층상 금속 산화물 나노시트와 그래핀 나노시트를 포함하는 적층 구조체, 및 상기 적층 구조체 내에 분산된 금속을 포함하는, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체, 상기 나노복합체의 제조방법, 및 상기 나노복합체를 포함하는 전극촉매에 관한 것이다.

대 표 도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10041232

부처명 지식경제부

연구사업명 소재원천기술사업

연구과제명 유전율 400이상을 갖는 유전체 무기 나노시트의 합성기술 및 이를 이용한 MLCC 소자용 고유전체 박막 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2011.12.01 ~ 2012.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

층상 금속 산화물 나노시트와 그래핀 나노시트를 포함하는 적층 구조체, 및 상기 적층 구조체 내에 분산된 금속을 포함하는, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 백금, 주석, 루테늄, 비스무스, 몰리브덴, 구리, 니켈, 철, 코발트, 바나듐, 텅스텐, 은, 금, 및 팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 층상 금속 산화물 나노시트는 티타네이트 또는 티타늄 산화물, 망간 산화물, 코발트 산화물, 및 $(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트는 순수 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드, 또는 이들의 조합들을 포함하는 것인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 1 nm 내지 100 nm의 크기를 가지는 나노입자인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속의 크기는 층상 금속 산화물 나노시트의 함량이 증가됨에 따라 감소되는 것인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 층상 금속 산화물 나노시트는 레피도크로사이트(lepidocrocite)-유형 구조를 가지는 것인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 나노복합체는 카드집 유형의 적층 구조를 가지는 것인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체.

청구항 9

1) 그래파이트를 산화시켜 그래핀 산화물 나노시트를 형성하는 단계;

2) 층상 금속 산화물 또는 그의 양성자화된 유도체로부터 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 형성하는 단계;

3) 상기 그래핀 산화물 나노시트와 상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 혼합하는 단계;

4) 상기 혼합물에 금속 전구체를 첨가하는 단계; 및

5) 환원제를 이용하여 상기 그래핀 산화물 나노시트 및 상기 금속 전구체를 환원하는 단계

를 포함하는, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 단계 1)은 변형된 Hummers법에 의해 상기 그래핀 산화물 나노시트를 형성하는 것을 포함하는 것인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 단계 2)는 상기 층상 금속 산화물 또는 그의 양성자화된 유도체를 수산화 알킬 암모늄을 이용하여 처리함으로써 상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 형성하는 것을 포함하는 것인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 수산화 알킬 암모늄은 수산화 테트라부틸암모늄, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 에틸아민, 및 테트라-*n*-부틸암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 단계 3)에서는 상기 그래핀 산화물 나노시트와 상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트의 몰비율이 그래핀 산화물 : 층상 금속 산화물 = 100 : 0.5 내지 2인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 단계 4)의 상기 혼합물에 금속 전구체를 첨가하는 단계에서 pH는 pH 2 내지 pH 10으로 조정되는 것인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 단계 5)의 환원제는 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 하이드라진, 포름알데하이드, 부틸알데하이드, 아세트알데하이드, 고분자 분산제, 아스코르브산, *N*-아세틸시스테인, 및, 보로하이드라이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법.

청구항 16

제 9 항에 있어서,

상기 단계 5)는 환원된 생성물을 여과 분리하고, 세척하고, 건조하는 것을 추가 포함하는 것인, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체를 포함하는, 전극촉매.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체, 상기 나노복합체의 제조방법, 및 상기 나노복합체를 포함하는 전극촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기 에너지의 환경 친화적인 원천으로서, 연료 전지는 어떠한 해로운 분자의 방출이 없고 및 연소 엔진에 비교할 수 있는 높은 에너지(specific energy) 밀도 때문에, 수 많은 연구 활동에 관심을 끌고 있다. 연료 전지 기술에 있어서 가장 중요한 이슈 중의 하나는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction ; ORR)에 대한 효율적 촉매를 개발하는 것이다. 고체산화물 연료 전지 및 용융탄산염(molten carbonate) 연료 전지와 같이 고온에서 작동하는 연료 전지를 제외하고, 저온에서 작동하는 대부분의 연료 전지는 촉매로서 Pt 금속을 채용한다. 매우 높은 비용 및 Pt 원소의 심각한 제한된 존재량은 주변 요건 연료 전지 기술의 실질적 사용을 심하게 저해한다. 촉매 반응이 고체 촉매 표면 상에서 발생한다는 사실을 고려할 때, 상기 표면적의 확장을 통하여 촉매로서 사용되는 Pt 원소의 양을 최소화 하기 위해 많은 노력이 이루어지고 있다. 표면적의 확장은 높은 다공성 구조의 형성뿐 만 아니라 입자 크기의 감소에 의하여 달성될 수 있다. 그러나, 큰 표면적을 갖는 매우 작은 백금 나노입자는 ORR 촉매로서 반복되는 사용 중에 응집되기 쉽다.한편, 그래핀(graphene)은 sp^2 탄소원자들이 6각형의 벌집 (honeycomb) 격자를 이룬 형태의 2차원 나노시트 (2-D nanosheet) 단일층의 탄소 구조체를 의미하며, 2004년에 영국 Geim 연구진의 기계적 박리법으로 흑연에서 그래핀을 분리한 이후 그래핀에 관한 보고들이 지속되고 있다. 그래핀은 체적 대비 매우 큰 비표면적 (이론치 2600 m^2/g)과 우수한 전자전도 특성 (양자역학적 관점에서의 전형치 8×105 S/cm), 및, 물리적, 화학적 안정성으로 인해 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다. 특히, 그래핀은 높은 비표면적, 우수한 전기 전도도 및 물리적 화학적 안정성으로 인해 나노 크기의 전이금속 산화물을 증착할 수 있는 효율적인 주형으로 작용할 수 있으며, 전이금속과의 나노 복합화 시 각종 장치의 에너지 저장 소재(리튬 이온 2차 전지, 수소저장 연료전지, 슈퍼커패시터), 가스 센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복

합체 등에서 무한한 응용가능성을 가지고 있다. 하지만, 그래핀의 경우 표면에서의 sp^2 탄소 결합에 의한 그래핀 층간의 반데르발스(van der Waals) 작용 때문에 용액 상에서 쉽게 박리되지 못하고 단일층 그래핀(single layer graphene)이 아니라 대부분 두꺼운 복층 그래핀(multilayer graphene)으로 존재하며, 설사 박리되었다 하더라도 다시 재적층되는(restacking) 성질을 가지고 있다. 따라서, 그래핀을 전구체로 이용하여 용액 상에서 전이금속 산화물과의 복합소재를 합성할 경우 단층 그래핀이 가지고 있는 높은 비표면적을 활용하지 못하며 균일한 복합구조를 형성하기 힘든 문제점이 있으며, 이는 전이금속 산화물의 활용도를 저해시키는 요인으로 작용한다.

[0003] 그래핀(GP)은 일반적으로 화학기상증착법 (CVD법), 화학적 탄소층 박리법들을 통하여 제조된다[Mater. Today 10, 2026 (2007)]. 그래핀(GP)은 그래파이트의 단층이 완전히 고립되어 있는 상태의 소재를 의미하지만 10 층 내지 20 층 이하 (10 nm 내지 20 nm 이하)의 탄소층에서도 양자역학적 그래핀(GP) 고유의 물성이 살아 있어 이들을 포함하기도 한다. 이들의 구조는 sp^2 결합을 갖는 평면 벌집모양을 기본으로하며 여기에 sp 혼성화된 결합 전자 4 개 중 3 개가 이용되고 나머지 전자 1 개는 2차원적 (2D) 평면 상하면에 파이 결합 형태로 존재하며 전기전도 물성에 중요한 역할을 한다. 그래핀산화물(GO)은 탄소 표면층이 COOH, CHO, C=O, C-OH, SO_3H, 인산 등과 같이 산화된 상태를 말하며 수용액에 녹아 있는 상태로 제조된다. 비록 그래핀산화물(GO)의 순도는 낮았지만 기존에는 그래파이트를 산화시키는 다양한 방법들이 알려져 왔다. 1859년 Bodie는 KCl과 질산증기를 이용하여 흑연 분말을 산화시켰다[Phil.Trans. 149, 249 (1859)]. 그 후 다양한 산(acid)들이 흑연을 산화시키기 위하여 시도되었다. 대표적으로 대한민국 공개특허 10-2011-0016289, Hofman과 Frenzel [Ber. 53B, 1248(1930)] 그리고 Hamdi [Kolloid Beihefte, 54, 554 (1943)]는 진한 황산과 63% 질산을 흑연분말에 섞고 KCl 용액을 천천히 넣어주면서 저어주는 방법을 개발하였다. 1980년대 Hummers는 진한 황산, $NaNO_3$, $KMnO_4$를 이용하여 그래파이트 산화율을 극대화시켰다.

[0004] 그래파이트 옥사이드(graphite oxide)는 그래파이트를 강한 산화 처리를 통해 그래파이트 층상 구조를 이루고 있는 그래핀 층의 표면에 다양한 산소 작용기가 도입된 물질로서 화학적 환원법 혹은 열적 박리법을 통해 그래핀을 대량으로 합성할 때 전구체로 사용되는 물질이다. 그래파이트 옥사이드의 경우 그래핀과는 달리 표면에 존재하는 다양한 산소 작용기 때문에 수계를 포함한 다른 용액에 도포후 초음파 처리를 할 경우 그래파이트 옥사이드 단일층(single layer graphite oxide) 혹은 그래핀 옥사이드(graphene oxide)로 쉽게 분산이 되는 성질을 갖고 있다. 따라서 용액상에 균일하게 분산된 그래핀 옥사이드를 전구체로 이용하여 전이금속 산화물과의 복합소재를 합성할 경우 그래핀 옥사이드는 나노 크기의 전이금속 산화물을 균일하게 증착할 수 있는 주형으로 작용할 수 있는 장점이 있다. 하지만 산화 처리를 통해 도입된 그래핀 옥사이드 표면의 다양한 산소 작용기는 그래핀이 가지는 sp^2 결합을 부분적으로 끊으며 생성되기 때문에 전기전도도를 저하시키는 문제점이 있다. 따라서 그래핀 옥사이드를 이용하여 나노 크기의 전이금속 산화물과의 복합화 시 그래핀이 가지고 있는 우수한 전기전도도를 이용하기 위해서는 나노 크기의 전이금속 산화물과의 복합소재가 형성된 후 환원제를 이용하거나 혹은 고온 열처리를 통해 다시 그래핀 옥사이드 표면의 산소 작용기를 제거하여 그래핀이 갖는 sp^2 결합을 복원시키는 후처리가 반드시 필요한 문제점이 있다.

[0005] 한편, 지금까지 그래핀의 다양한 장점과 백금 촉매를 이용한 전극촉매에 관한 많은 연구가 진행되었는데, 예를 들어, “친환경 분해성 고분자를 함유하는 전극촉매층, 그 제조방법 및 연료전지 [대한민국 공개특허 제 2010-0055997호]” 등의 연구에서 개시되어 있다. 그러나, 그래핀과 층상 금속 산화물을 이용한 전극촉매로서 적층 구조체 내에 백금 나노결정을 포함하는 연구는 아직 이루어지지 않고 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, 층상 금속 산화물 나노시트와 그래핀 나노시트를 포함하는 적층 구조체, 및 상기 적층 구조체 내에 분산된 금속을 포함하는 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체, 상기 나노복합체의 제조방법, 및 상기 나노복합체를 포함하는 전극촉매를 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않는 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, 층상 금속 산화물 나노시트와 그래핀 나노시트를 포함하는 적층 구조체, 및 상기 적층 구조체 내에 분산된 금속을 포함하는 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체를 제공할 수 있다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0010] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 상기 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체를 포함하는 전극촉매를 제공할 수 있다.

[0011] 본원의 제 4 측면은, 상기 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체를 포함하는 전극촉매를 포함하는 전극을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본원에 있어서, 상기 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체는 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 전극촉매적 유용성을 분명하게 입증하여 금속-그래핀 나노복합체의 전극촉매적 기능성을 향상시키기 위한 전극촉매로서 효과적이다.

[0013] 예를 들어, Pt 와 같은 금속 나노결정이 고체 지지체 상에 분산되고 고정되며, 이것은 그들의 형태학적 안정성의 향상을 가져온다. 상기 결과로 수득된 나노복합체의 촉매 성능은 금속 나노결정의 상기 고정을 위한 매트릭스로서 높은 전도성 고체의 사용에 의하여 더욱 증진될 수 있다. 유망한 전도성 매트릭스로서, 그래핀의 박리된 나노시트는 그것의 높은 전기 전도도 및 금속 나노결정의 고정(anchoring)을 위해 쉽게 이용할 수 있는 넓은 평탄한 표면을 가지는 그것의 독특한 2D 형태 때문에 상당한 연구 활동이 이루어지고 있다. 상기 그래핀 나노시트는 화학적으로 그래핀 산화물(GO) 또는 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 수성 콜로이드 분산액(aqueous colloidal suspension)의 형태로 제조될 수 있기 때문에, 금속-그래핀 나노복합체의 대부분은 콜로이드 그래핀 나노시트의 존재 하에 금속 나노결정의 결정 성장에 의하여 합성된다. 그러나, 이러한 종류의 탄소-기재 지지체의 채용은 상기 결과로 수득된 나노복합체의 열안정성을 심하게 저하시킨다. 상기 그래핀 나노시트에 추가하여, 티타늄 산화물이 또한 상기 금속 나노입자에 대한 지지체로서 유용하게 사용될 수 있다. Pt와 같은 금속의 전극촉매 활성 및 높은 열적 및 화학적 안정성의 향상과 같은 TiO_2 지지체의 많은 장점에도 불구하고, 이러한 반도체성 금속 산화물의 열등한 전기 전도도는 상기 고정화된 금속 나노입자의 전극촉매 성능에 대해 기본적으로 불리하다. 그러한 단점은 본원에 따른 반도체성 금속 산화물 및 Pt와 같은 금속 나노입자의 고정을 위한 매트릭스로서 높은 전도성 그래핀의 혼합물을 사용함으로써 해결될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1a 는 본원의 일 구현예에 따른 상기 두 종류의 나노시트의 혼합 콜로이드 분산액을 이용하여 상기 환원-결정 성장 메커니즘을 통한 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 합성 개략도를 나타낸 것이다.

도 1b 는 본원의 일 실시예에 따른 (a) GO 나노시트, (b) 층상 티타네이트 나노시트 각각의 순수 콜로이드 분산액, 및 (c) 0.5%, (d) 1%, 및 (e) 2%의 상기 티타네이트/GO 몰비율을 가지는 GO 및 층상 티타네이트의 혼합 콜로이드 분산액의 사진이미지들이다.

도 2 는 본원의 일 실시예에 따른 (a) **PGT1**, (b) **PGT2**, (c) **PGT3**, 및 (d) **PGT4**의 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 분말 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3 은 본원의 일 실시예에 따른 (a) **PGT1**, (b) **PGT2**, (c) **PGT3**, 및 (d) **PGT4**의 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체를 HR-TEM으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 4 는 본원의 일 실시예에 따른 (a) **PGT1**, (b) **PGT2**, (c) **PGT3**, 및 (d) **PGT4**의 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 FE-SEM 이미지(도 4a) 및, **PGT4**의 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 원소 맵핑 데이터 및 상기 대응하는 FE-SEM (도 4b) 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 (a) **PGT1**, (b) **PGT2**, (c) **PGT3**, 및 (d) **PGT4**의 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체를 EDS로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 (a) GO, (b) RGO, 및 (c) **PGT1**, (d) **PGT2**, (e) **PGT3**, 및 (f) **PGT4**의 상기

Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 FT-IR (도 6a) 및 마이크로-라만 스펙트럼 (도 6b)을 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 7 은 본원의 일 실시예에 따른 아나타제 TiO_2 (원), 레피도크로사이트-유형 층상 티타네이트 (실선), 및 **PGT2** (점선), **PGT3** (대쉬선), 및 **PGT4** (점-대쉬선)의Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 Ti K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8 은 본원의 일 실시예에 따른 **PGT1** (실선), **PGT2** (점선), **PGT3** (대쉬선), 및 **PGT4** (점-대쉬선)의 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체, Pt 금속 (원), 및 H_2PtCl_6 (세모)의 Pt L_{III}-엣지 XANES 스펙트럼을 그래프로 나타낸 것이다.

도 9 는 본원의 일 실시예에 따른 20 mV s^{-1}의 스위프 속도 (sweep rate)에서100 (실선), 400 (대쉬선), 900 (점선), 1600 (점-대쉬선), 및 2500 rpm (점-점-대쉬선)의 다양한 회전 속도에서 산소-포화된 0.1 M H_2SO_4 용액 중에 측정된 (a) **PGT1**, (b) **PGT2**, (c) **PGT3**, 및 (d) **PGT4**의 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 분극 곡선이고, (e) 1600 rpm에서 측정된 (i) **PGT1**, (ii) **PGT2**, (iii) **PGT3**, 및 (iv) **PGT4** 의 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 비교 분극 곡선을 나타낸 것이다.

도 10 은 본원의 일 실시예에 따른 **PGT1** (실선), **PGT2** (점선), **PGT3** (대쉬선), 및 **PGT4** (점-대쉬선)의 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 CV곡선을 나타낸 것이다.

도 11 은 본원의 일 구현예에 따른 금속-RGO-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 개략도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0016] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0020] 본원에서 "나노시트"의 표현은 층상구조를 가지는 층상 티타네이트, 층상 구조를 가지는 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 또는 그래핀의 단층 또는 두 개 이상의 층을 포함하는 것을 의미한다.

[0021] 본원에서 "금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체"의 용어는 층상 금속 산화물 나노시트와 그래핀 나노시트가 혼성화(hybridization) 과정을 통하여 재적층되고 금속이 분산된, 마이크로 기공 또는 메조기공을 가지는 2차원 또는 3차원의 다공성 혼성체를 의미한다. 한편, 본원에서 "Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체"의 용어는 백금-환원된 그래핀 옥사이드-층상 티타네이트 3성분의 나노복합체를 의미하며, 층상 티타네이트 나노시트와 그래핀 나노시트가 혼성화(hybridization) 과정을 통하여 재적층되고 백금이 분산된 구조체로서, 상기 "금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체"와 같은 구조체를 의미하나, 환원된 그래핀을 보다 명확히 지칭하기 위한 기호로 명세서 전체에서 사용된다.

[0022] 본원에서 "카드집 형태(house-of-card form)"의 용어는 점토 등에서 볼 수 있는 것과 같이 층상 구조물이 쌓여 평균 0.1 nm 내지 500 nm 범위의 마이크로 기공 또는 메조기공을 가진 구조를 가진 3차원 구조체를 의미한다.

[0023] 본원의 제 1 측면은, 층상 금속 산화물과 그래핀 나노시트를 포함하는 적층 구조체, 및 상기 적층 구조체 내에

분산된 금속을 포함하는 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체를 제공할 수 있다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체는 상기 층상 금속 산화물과 그래핀 나노시트를 포함하는 적층 구조체, 및 상기 적층 구조체 내에 분산된 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속은 백금, 주석, 루테늄, 비스무스, 몰리브덴, 구리, 니켈, 철, 코발트, 바나듐, 텅스텐, 은, 금, 및 팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 티타네이트 또는 티타늄 산화물, 망간 산화물, 코발트 산화물, 및 $(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O_2$로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀 나노시트는 순수 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드, 또는 이들의 조합들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속은 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 90 nm, 약 1 nm 내지 약 80 nm, 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 60 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 5 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 90 nm 내지 약 100 nm의 크기를 가지는 나노입자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속은 구형의 나노입자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 금속은 전기 화학 성질 및 유용한 촉매적 활성을 가지고 있으며, 따라서 분산된 금속이 혼입되는 혼성화 공정을 통해 상기 다공성 나노복합체의 기능성을 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속의 크기는 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 함량이 증가됨에 따라 감소되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 레피도크로사이트(lepidocrocite)-유형 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 나노복합체는 카드집 유형(house-of-card form)의 적층 구조 또는 다공성 2차원 층상 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 나노복합체는 세공크기 범위가 마이크로 기공 또는 메조기공과 같은 기공을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 기공의 크기는 약 0.1 nm 내지 약 500 nm, 약 0.1 nm 내지 약 400 nm, 약 0.1 nm 내지 약 300 nm, 약 0.1 nm 내지 약 200 nm, 약 0.1 nm 내지 약 100 nm, 약 0.1 nm 내지 약 50 nm, 약 0.5 nm 내지 약 500 nm, 약 0.5 nm 내지 약 400 nm, 약 0.5 nm 내지 약 300 nm, 약 0.5 nm 내지 약 200 nm, 약 0.5 nm 내지 약 100 nm, 약 0.5 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 500 nm, 약 1 nm 내지 약 400 nm, 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 500 nm, 약 5 nm 내지 약 400 nm, 약 5 nm 내지 약 300 nm, 약 5 nm 내지 약 200 nm, 약 5 nm 내지 약 100 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 50 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 제 2 측면은, 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 나노복합체의 제조방법은,

[0035] 1) 그래파이트를 산화시켜 그래핀 산화물 나노시트를 형성하는 단계; 2) 층상 금속 산화물 또는 그의 양성자화된 유도체로부터 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 형성하는 단계; 3) 상기 그래핀 산화물 나노시트와 상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 혼합하는 단계; 4) 상기 혼합물에 금속 전구체를 첨가하는 단계; 및, 5) 환원제를 이용하여 상기 그래핀 산화물 나노시트 및 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 한편, 상기 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체 생성 시 층상 금속 산화물 나노시트와 그래핀 산

화물(GO) 나노시트 간에 혼입되는 형태로 수득되는 카드집 형태의 구조 내에 층간 공극이 형성됨으로써 상기 나노복합체 내 공극을 최대화할 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 또한, 상기 다공성 나노복합체는 결정 구조 내에 현저한 변화가 없는 화학적 조성의 유연성을 가진다. 이러한 본원에 따른 상기 다공성 나노복합체의 결정 구조의 변화가 없는 화학적 조성의 이러한 유연성은 물리-화학적 성질 및 나노복합체의 상승효과적 기능성을 조절하는 데 있어서 매우 중요한 성질 중 하나이다.

[0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 1)은 변형된 Hummers법에 의해 상기 그래핀 산화물 나노시트를 형성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 한편, 상기 그래핀 산화물 나노시트는 표면에 존재하는 다양한 산소 작용기 때문에 초음파 처리를 할 경우 그래파이트 옥사이드 단일층(single layer graphite oxide) 혹은 그래핀 산화물(graphene oxide: GO)로 쉽게 분산이 되는 성질을 갖고 있으므로 용액 상에 균일하게 분산된 그래핀 산화물을 전구체로 이용하여 백금 등의 금속과의 복합 소재를 합성할 경우 균일하게 증착할 수 있어 그래핀 산화물이 많은 공극을 가지는 새로운 층상 구조체를 가지는 나노복합체를 합성하는 것에 대한 유용한 재료가 될 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 2)는 상기 층상 금속 산화물 또는 그의 양성자화된 유도체를 수산화 알킬 암모늄을 이용하여 처리함으로써 상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 형성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수산화 알킬 암모늄은 수산화 테트라부틸암모늄, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 에틸아민, 및 테트라-*n*-부틸암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 예를 들어, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 층상 금속 산화물 또는 이것의 양성자화된(protonated) 유도체는 고상법 및 연속적인 산처리 (예를 들어, 1 M HCl을 이용한 처리)에 의하여 합성된 것을 박리하는 공정을 거쳐 용이하게 수득할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 상기 수산화 알킬 암모늄들을 상기 양성자화된 금속 산화물과 반응시킴으로써 박리하는 공정을 거쳐 상기 층상 금속 산화물의 박리된 나노시트를 용이하게 수득될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 3)에서는 상기 그래핀 산화물 나노시트와 상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트의 몰비율이 그래핀 산화물 : 층상 금속 산화물 = 약 100 : 약 0.5 내지 약 2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 전구체를 첨가하는 단계에서 약 pH 2 내지 약 pH 10으로 조정되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 전구체를 첨가하는 단계에서 약 pH 7로 조정되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 금속 전구체를 첨가하는 단계에서 약 pH 2 내지 약 pH 10, 약 pH 2 내지 약 pH 9, 약 pH 2 내지 약 pH 8, 약 pH 2 내지 약 pH 7, 약 pH 3 내지 약 pH 10, 약 pH 3 내지 약 pH 9, 약 pH 3 내지 약 pH 8, 약 pH 3 내지 약 pH 7, 약 pH 4 내지 약 pH 10, 약 pH 4 내지 약 pH 9, 약 pH 4 내지 약 pH 8, 약 pH 4 내지 약 pH 7, 약 pH 5 내지 약 pH 10, 약 pH 5 내지 약 pH 9, 약 pH 5 내지 약 pH 8, 약 pH 5 내지 약 pH 7, 약 pH 6 내지 약 pH 10, 약 pH 6 내지 약 pH 9, 약 pH 6 내지 약 pH 8, 또는 약 pH 6 내지 약 pH 7로 조정되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원제는 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 하이드라진, 포름알데하이드, 부틸알데하이드, 아세트알데하이드, 고분자 분산제, 아스코르브산, *N*-아세틸시스테인, 및, 보로하이드라이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 고분자 분산제는 폴리(디알릴디메틸 암모늄 클로라이드), 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜, 및 폴리(스티렌 설포네이트)로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상기 보로하이드라이드 화합물은 소듐 보로하이드라이드, 리튬 보로하이드라이드, 포타슘 보로하이드라이드, 칼슘 보로하이드라이드, 마그네슘 보로하이드라이드, 및 테트라메틸암모늄 보로하이드라이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 5)는 상기 환원된 생성물을 여과 분리하고, 세척하고, 건조하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 건조 온도는 약 -100℃ 내지 약 200℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원에 따른 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체를 포함하는 전극촉매를 제공할 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 따른 상기 전극촉매는 표면적의 팽창을 통하여 촉매로서 사용된 백금과 같은 금속 원소의 양을 최소화하도록 만들고, 상기 표면적의 팽창은 높은 다공성 구조의 형성뿐만 아니라, 입자 크기의 감소에 의하여 획득될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전극촉매는 그래핀 및 층상 금속 산화물 지지체 상에 분산되어 열적 및 화학적으로 안정하고, 비표면적이 크며, 전극촉매 활성이 뛰어난 활성을 가진다.

[0051] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원에 따른 금속-그래핀-층상 금속 산화물 다공성 나노복합체를 포함하는 전극촉매를 포함하는 전극을 제공할 수 있다.

[0052] 본원에서는, 본원의 일 구현예에서 티타늄 산화물 및 Pt 나노입자의 고정을 위한 매트릭스로서 높은 전도성 그래핀의 혼합물을 사용할 수 있는데, 많은 티타늄 산화물의 많은 다형체(polymorph) 중에서, 레피도크로사이트(lepidocrocite)-유형 구조를 가지는 층상 티타네이트는 상기 순수 층상 티타네이트의 소프트-화학적 박리 반응을 통하여 2D 나노시트의 수성 콜로이드 분산액의 형태로 합성될 수 있었다. 상기 층상 티타네이트 나노시트가 층 전하, 친수성, 및 결정 형태에 관해서 상기 그래핀 나노시트와 매우 유사하기 때문에, 이러한 나노시트의 둘 다 모두는 균일하게 혼합된 콜로이드 분산액을 형성할 수 있다. 상기 이러한 두 종류의 나노시트의 콜로이드 혼합물은 금속-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 효율적 전극촉매를 수득하기 위하여 Pt와 같은 금속의 나노입자에 대해 유용한 지지체인 것으로 여겨진다. 게다가, 매우 상이한 화학적 성질을 가지는 이러한 두 종류의 나노시트 지지체의 사용은 이들의 표면 상에 상기 금속 나노입자의 과성장(overgrowth)을 제어하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 현재 하이브리드 전극촉매의 새로운 유형을 탐구하기 위해 Pt 나노입자의 고정화를 위한 지지체로서 그래핀 및 층상 금속 산화물 나노시트의 혼합된 콜로이드의 적용에 대하여 아직 보고된 바 없다. 본원의 일 구현예에 있어서, Pt-RGO-층상 티타네이트의 메조포러스나노복합체는 층상 티타네이트 및 RGO의 이러한 두 종류의 2D 나노시트의 다공성 조립(assembly)에서 Pt 나노입자의 결정 성장에 의하여 합성될 수 있다. 상기 수득된 3성분 나노복합체의 결정 구조, 결정 형태, 및 화학적 결합 성질은 다양한 현미경적 및 분광학적 도구의 조합을 이용하여 체계적으로 특성분석을 수행할 수 있다. 이러한 물질은 상기 결과로 수득된 나노복합체의 상기 촉매 기능성에 대한 상기 층상 티타네이트 나노시트의 첨가의 효과를 조사하기 위해 ORR 전극촉매로서 적용될 수 있다.

[0053] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0054] **[실시예]**

[0055] **Pt-그래핀-티타네이트 메조포러스 나노복합체의 합성**

[0056] 이전에 보고된 것처럼, 층상 세슘 티타네이트 또는 이것의 양성자화된(protonated) 유도체는 상기 고상반응법(solid state reaction) 및 연속적인 1 M HCl 처리에 의해 합성되었다. 도 1a에서 도시된 것처럼, 상기 층상 티타네이트의 박리된 나노시트는 수산화 테트라부틸암모늄(TBA·OH)을 이용하여 상기 양성자화된 티타네이트와 반응시킴으로써 합성되었다. 박리된 티타네이트의 순수 콜로이드 분산액은 높은 속도의 원심 분리를 통하여 불완전하게 박리된 입자의 작은 분획을 제거함으로써 수득되었다. GO의 분산액은 변형된 Hummers의 방법[참고문헌; Wei., T. -Y.; Chen, C. -H.; Chang, K. -H.; Lu, S. Y.; Hu, C. C. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 32283233.]에 의하여 합성되었다. 요약하면, 천연 그래파이트 (Bay Carbon, SP-1)의 100 mg이 플라스크 내에 50 ml 진한 H_2SO_4과 혼합되었고, 그리고 나서 $KMnO_4$ 의 500 mg이 첨가되었다. $KMnO_4$ 의 첨가 후에, 상기 반응이 2 시간 동안 35℃에서 교반 하에 실시되었다. 과량의 정제수(50 ml)가 상기 플라스크 (얼음 배스 내에 배치됨)에 첨가되었고, 그리고 나서 더 많은 물(100 ml)이 1 시간 동안 교반 하에 천천히 첨가되었다. 그리고 나서 과산화수소(30 wt% in water, Sigma-Aldrich)가 가스 생성이 더 이상 관찰되지 않을 때까지 상기 혼합물에 첨가되었다.

상기 반응은 교반 하에 2 시간 동안 진행되었다. 상기 최종 분산액은 여과되었고, HCl (10% in water)를 이용하여 세척되었고, 24 시간 동안 진공 하에 실온에서 건조되었다.

[0057] 상기 GO 나노시트의 콜로이드 분산액은 박리된 층상 티타네이트 나노시트의 분산액과 혼합되었고, 이것은 두 종류의 나노시트의 균일하게 혼합된 분산액의 상기 형성을 가져왔다. 도 1b로부터 분명하게 보여지는 것처럼, 상기 수득된 혼합 콜로이드 분산액은 수 주 동안 상 분리 없이 좋은 분산능과 높은 콜로이드 안정성을 나타냈다. 세 가지 종류의 혼합 콜로이드 분산액이 RGO : 층상 티타네이트 = 100 : 0.5, 100 : 1, 및 100 : 2의 몰비율을 가지고 제조되었다. GO의 함량이 증가됨에 따라, 상기 혼합 콜로이드 분산액의 색이 점점 진하게 되었다. 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체는 층상 티타네이트 나노시트의 존재 하에서 H_2PtCl_6 및 GO의 상기 화학적 환원에 의해 합성되었다(도 1a참조). $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$의 20 wt%가 GO 및 층상 티타네이트의 상기 혼합 콜로이드 내에서 용해되었다. 상기 결과로 수득된 혼합 용액의 상기 pH는 수산화 암모늄을 이용하여 7로 조정되었다. 그리고 나서 상기 $NaBH_4$환원제(과량으로 5 mole당량)의 수용액이 24 시간 동안 실온에서 교반 하에 H_2PtCl_6, GO, 및 층상 티타네이트의 상기 콜로이드 혼합물에 천천히 첨가되었고, 이것은 H_2PtCl_6 및 GO의 각각 Pt 금속 및 RGO로의 환원을 가져왔다. 상기 환원 반응의 완료 후에, 상기 결과로 수득된 분말 생성물은 여과에 의해 분리되었고, 잔여 이온을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 완전하게 세척되었고, 그리고 나서 50℃에서 진공 오븐 내에서 12 시간 동안 건조되었다. 이후에 0%, 0.5%, 1%, 및 2% 의 층상 티타네이트/RGO의 몰비율을 가지는 상기 수득된 나노복합체는 각각 **PGT1**, **PGT2**, **PGT3**, 및 **PGT4** 로서 표시하였다.

[0058] **특성 분석**

[0059] 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 결정 구조는 분말 X-선 회절(XRD, Rigaku D/Max-2000/PC, Cu Kα radiation)에 의하여 조사되었다. 상기 본 실시예에 따른 나노복합체의 결정 형태 및 원소 조성은 전계 방출-주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM : Jeol JSM-6700F) 및 에너지 분산 분광법(energy dispersive spectrometry ; EDS)/원소 맵핑 분석을 이용하여 조사되었다. 본 실시예에 따른 상기 물질의 상기 결정 형태 및 복합체 구조는 200kV 전압 인가에서 Jeol JEM-2100F 현미경을 이용하여 고분해능-투과형 전자 현미경(high resolution-transmission electron microscopy ; HR-TEM)을 이용하여 분석하였다. 본 실시예에 따른 상기 나노복합체에서 상기 탄소 종들의 화학적 결합 성질은 마이크로-라만(micro-Raman) 및 푸리에 변환-적외선(Fourier transformed-infrared ; FT-IR) 분광계를 이용하여 조사되었다. 마이크로-라만 스펙트럼은 514.5 nm의 여기 파장을 이용하여 JY LabRam HR 분광기를 이용하여 수집되었다. X-선 흡수 분광기(X-ray absorption spectroscopy ; XAS) 실험이 대한민국에 있는 포항 가속기 연구소(Pohang Accelerator Laboratory)의 빔 라인 7C에서 설치된 시설로서, 광범위 X-선 흡수미세구조(extended X-ray absorption fine structure ; EXAFS)를 이용하여 Ti K-엣지 및 Pt L_{III}-엣지에서 수행되었다. XAS 데이터는 가스-이온화 검출기(gas-ionization detectors)를 이용하여 투과(transmission)모드로 실온에서 수집되었다. 본 실시예에 따른 상기 모든 스펙트럼은 Ti 또는 Pt 금속 호일의 상기 스펙트럼을 측정함으로써 보정되었다. 상기 실험 스펙트럼에 대한 데이터 분석은 이전에 보고된 표준 절차(standard procedure)에 의해 실행되었다.

[0060] 따라서, 본 실시예에 따른 층상 티타네이트/RGO 나노시트의 카드집 유형(house-of-cards-type) 적층 조립 내에 분산된 Pt 나노결정으로 구성된 다공성 하이브리드 구조의 상기 형성은 전자현미경 및 원소 맵핑 분석(elemental mapping analysis)에 의해 입증될 수 있었다.

[0061] **전기화학적 측정**

[0062] 본 실시예에 따른 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 순환전류전압법(Cyclic voltammetry; CV) 데이터 및 분극곡선(polarization curves)이 20 mV s^{-1}의 속도로 0.1 M H_2SO_4에서 3-전극 셀을 사용하여 측정되었다. 유리질 탄소 전극(glassy carbon electrode), 백금망전극(platinum mesh electrode), 및 Ag/AgCl 전극은 작업, 상대, 및 기준 전극으로서 각각 사용되었다. 전기적 활성(electrical activity)은 단위 중량에 대해서 전류 밀도를 사용하여 평가되었다. Pt-RGO-층상 티타네이트 촉매의 16 mg, 10 wt% Nafion 용액의 0.5 ml, 및 증류수의 20 ml가 촉매 슬러리(catalyst slurry)를 제조하기 위하여 혼합되었다. 상기 촉매 슬러리의 3 ㎕가 2 mm-원

형 유기질 탄소(circular glassy carbon; GC) 전극 상에 도핑되었다. ORR 시험용 전극은 스프레이 법을 이용하여 제조되었다. 그리고 나서 각 촉매는 이소프로필 알코올 및 나피온(Nafion) 용액 DE-1021 (Dupont, 물/지방족 알코올 중에 10 wt%)의 혼합물 중에 분산되었고, 교반되어 균일한 슬러리 형태를 형성하였다. 건조 나피온에 대한 상기 촉매의 중량 비율는 75 : 25였다.

[0063] **분말 XRD 분석**

[0064] 도 2는 층상 티타네이트/RGO의 여러 가지의 비율을 가지는 상기 제조된 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 분말 XRD 패턴을 나타내었다. 상기 제조된 나노복합체 모두는 면심입방 Pt 금속의 전형적인 XRD 피크를 나타내고, 이것은 본 실시예에 따른 나노복합체 내에 Pt 금속의 형성을 확증하였다. 상기 층상 티타네이트 및 RGO상(phase)에 대응하는 잘-정의된 어떤 피크도 본 실시예에 따른 XRD 데이터에서 인식되지 않았고, 이것은 상 분리 없이 본원의 상기 나노시트들의 우수한 분산을 나타내었다. 층상 티타네이트 나노시트의 농도가 증가됨에 따라, 상기 Pt 금속의 XRD 피크는 점점 더 약하고 넓어지는데, 이것은 상기 Pt 촉매의 입자 크기의 감소를 시사했다.

[0065] 본 실시예에 따른 나노복합체 내에 상기 Pt 금속의 입자 크기는 Scherrer 방정식의 기초하여 계산되었다(1):

[0066] $t = 0.9\ \lambda / B \cos \Theta$ (1)

[0067] 여기서, t 는 상기 입자 크기, λ는 상기 X-선의 파장, B 는 상기 XRD 피크의 반치폭 (full-width at half-maximum ; *FWHM),* 및 *Θ*는 브래그(Brag) 각도이다. 이러한 계산으로부터, 상기 백금 입자의 입자 크기는 상기 나노복합체 **PGT1**, **PGT2**, **PGT3**, 및 **PGT4** 각각에 대해 6.2 nm, 6.1 nm, 5.7 nm, 및 5.3 nm로 측정되었다. 이러한 결과는 층상 티타네이트 함량의 증가에 따라 상기 입자 크기의 감소를 확인할 수 있었다.

[0068] **HR-TEM 및 FE-SEM 분광법**

[0069] 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 상기 결정 형태 및 결정 크기는 HR-TEM 분석을 이용하여 조사되었다. 도 3에서 도시된 것처럼, 본 실시예에 따른 나노복합체 모두는 RGO 및/또는 층상 티타네이트의 얇은 나노시트의 표면 상에 ~3 nm 내지 5 nm의 작은 크기를 가지는 구형의 Pt 나노입자의 존재를 나타내는데, 이것은 상기 나노시트 지지체 상에 Pt 나노입자의 상기 안정화를 나타내었다. 본 실시예에 따른 HR-TEM 결과는 RGO 및 층상 티타네이트의 상기 혼합된 콜로이드 나노시트는 Pt 나노입자를 수용하는 높은 다공성 구조를 구축하기 위한 매우 효과적인 매트릭스일 수 있다. 이러한 HR-TEM 이미지에 대한 정밀 검사는 상기 Pt의 입자 크기가 층상 티타네이트의 상기 함량의 증가에 따라 작아진다는 것을 나타내었다. 이러한 관찰은 상기 XRD 데이터를 기초로 한 입자 크기 계산의 상기 결과와 잘-일치하였다.

[0070] 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체들의 결정 형태 및 원소 분포는 또한 FE-SEM 및 EDS/원소 맵핑 분석을 이용하여 조사되었다. 도 4a에서 도시된 것처럼, 본 실시예에 따른 나노복합체 모두는 상기 층상 티타네이트 및 RGO 나노시트의 상기 카드집 형태 적층 구조에 의하여 형성된 높은 다공성 형태를 공통적으로 나타내었다. 이러한 유형의 형태는 2D 나노시트 및 0D 나노입자를 포함하는 상기 자기-조립 하이브리드 물질에 대해 자주 관찰될 수 있었다. 층상 티타네이트 및 RGO 나노시트의 비율은 상기 나노복합체의 전체적 형태에 대해 거의 영향을 끼치지 않는데, 이것은 다공성 적층 구조의 형성에 대한 양쪽 나노시트의 동시 기여를 강하게 시사했다. Pt 나노입자는 입자의 매우 작은 크기 때문에 여기서 제시된 상기 FE-SEM 이미지 내에서 명확하게 관찰되지 않았다.

[0071] 상기 RGO, 층상 티타네이트, 및 Pt의 공존(co-existence)은 C, Ti, 및 Pt 원소에 대응하는 피크를 나타내는 EDS 결과에 의하여 분명하게 확인되었다(도 5). 추가적으로, 상기 층상 티타네이트 및 RGO 나노시트의 상기 조립 내에 Pt 나노입자의 공간 분포는 원소 맵핑 분석을 이용하여 조사되었다. 도 4b에서 도시된 것처럼, 탄소, 티타늄 및 백금 원소는 본 실시예에 따른 나노복합체 내에 균일하게 분포되는데, 이것은 RGO, 층상 티타네이트, 및 Pt 종들의 균일한 혼성화를 입증하였다.

[0072] **FT-IR 및 마이크로-라만 분광 분석**

[0073] 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체 내에 탄소 종들의 화학적 결합 성질은 FT-IR 및 마이크로-라만 분광기

를 이용하여 조사되었다. 도 6a 는 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체 및 상기 기준 RGO 및 GO의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 상기 GO는 ~900 cm^{-1} 내지 1800 cm^{-1}에서 여러 개의 IR 밴드를 보이는데, 이것은 카르복실산, 알코올, 및 에스테르의 상기 C-O 진동 모드 및 방향족 고리의 C=C 진동 모드로서 할당된다. 상기 이러한 스펙트럼 구조의 관찰은 이러한 물질 내에 산소 작용기의 존재를 입증하였다. 이러한 피크는 상기 RGO의 경우 더 약하게 나타나는데, 이것은 상기 산소 작용기의 환원을 강하게 시사했다. 유사하게, 본 실시예에 따른 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체 모두는 이러한 IR 밴드에 대해 약한 강도를 나타내는데, 이것은 $NaBH_4$과의 상기 반응에 의한 GO의 RGO로의 환원을 입증하였다.

[0074] 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체 및 상기 기준 RGO의 마이크로-라만 스펙트럼을 도 6b에 나타내었다. 그래핀 종들의 D 및 G 밴드에 대응하는 두 개의 강한 피크들은 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체 및 상기 기준 RGO에 대해 공통적으로 ~1360 cm^{-1} 및 ~1600 cm^{-1}에서 관찰되었다. 상기 D/G 피크의 강도비(intensity ratio)는 상기 그래핀 나노시트의 sp^2 도메인의 크기 및 구조적 무질서를 반영하였다. 본 실시예에 따른 나노복합체는 상기 기준 RGO가 나타내는 것보다 D/G 피크의 더 큰 강도비를 나타내는데, 이것은 본 실시예에 따른 나노복합체 중에 RGO 종들의 증가된 무질서를 나타내었다. 상기 층상 티타네이트/RGO 증가의 상대적 농도(relative concentration)가 증가함에 따라, 상기 D/G 피크의 강도비가 커지는데, 이것은 RGO 및 층상 티타네이트 나노시트 간의 화학적 상호작용의 결과이었다.

[0075] XANES (X-ray absorption near-edge structure) 분석

[0076] 본 실시예에 따른 나노복합체 내에 티타늄 및 백금 종들의 산화 상태 및 국소적 원자 배열은 X-선 흡수 근-엣지 구조 (X-ray absorption near-edge structure ; XANES) 분광기를 이용하여 Ti K-엣지 및 Pt L_{III}-엣지에서 연구되었다. 아나타제 TiO_2와 비교하여, 도 7은 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체 및 레피도크로사이트-유형 구조를 가지는 순수 층상 티타네이트에 대한 상기 Ti K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타냈다. 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 전체 스펙트럼 특성은 순수 층상 티타네이트의 스펙트럼과 거의 동일하게 보이는데, 이것은 상기 티타네이트 나노시트의 레피도크로사이트-유형 구조가 Pt 및 RGO와 함께 상기 복합체 형성 시에 본래대로(intact) 유지함을 보여주었다.

[0077] 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 엣지 점프(edge jump)는 상기 순수 층상 티타네이트의 엣지 점프에 비해 낮은 에너지 측으로 약간 이동되는데, 이것은 $NaBH_4$ 환원제와의 상기 반응 시에 상기 층상 티타네이트 내에 Ti 이온의 평균 산화 상태의 부분적 억제(partial depression)를 나타냈다. 이러한 서브나노미터-두께 나노시트 내에 상기 모든 티타늄 이온이 표면에 노출되고 $NaBH_4$와 함께 쉽게 반응할 수 있기 때문에, 상기 층상 티타네이트 나노시트의 매우 얇은 두께는 그것의 구성 티타늄 이온이 쉽게 환원될 수 있도록 만들었다. 상기 티타네이트 내에 평균 Ti 산화 상태의 감소는 Ti^{3+} 이온의 형성을 통하여 그것의 전기 전도도를 향상시킬 수 있기 때문에, 상기 층상 티타네이트 나노시트의 환원은 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 전극촉매 성능을 향상시키는 데 있어서 장점임에 틀림없었다. 프리-엣지(pre-edge)영역에 있어서, 조사된 상기 모든 물질은 쌍극자-금지된 1s → 3d 전이로서 해당되는 P_1, P_2, 및 P_3로서 표시된 3 개의 피크를 나타냈다. 이러한 피크 외에, 숄더 피크(shoulder peak)P_2'는 본 실시예에 따른 물질 모두에 대해 인지되었다. 이러한 스펙트럼 특성은 티타늄 이온의 펜타-코디네이트된 뒤틀린 기하구조(penta-coordinated distorted geometry)의 존재를 반영하였다. 이러한 피크는 상기 순수 층상 티타네이트에 대한 것보다 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체에 대해 더 강한데, 이것은 Ti^{3+}이온의 생성으로부터 유래되는 티타늄 주변의 산소 결함(vacancy)의 형성을 입증하였다. 조사된 상기 모든 물질은 A, B, 및 C로서 표시된 3 개의 메인-엣지 피크를 나타내는데, 이것은 쌍극자-허용 1s → 4p 전이에 대응하였다. 이러한 피크의 전체 형태는 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체 및 상기 순수 층상 티타네이트에 대해 거의 동일해 보이는데, 이것은 Pt 및 RGO와의 상기 혼성화에 따른 티타네이트 나노시트의 상기 레피도크로사이트-유형 구조의 유지를 입증하였다. 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체에 대한 Pt L_{III}-엣지 XANES 스펙트럼이 상기 기준 H_2PtCl_6 및 Pt 금속에 대한 스펙트럼과 비교되어, 도 8에 나타내었다. Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 전체 스펙트럼 특성은 상기 기준 Pt 금속과 거의 동일한 것으로 나타나는데, 이것은 상기 나노복합체 물질 내에 백금 금속의 형성을 입증하였다. 본 실시예에 따른 화합물 모두는 쌍극자-허용된 2p → 5d 전이에 대응하는 강한 흰색선(WL) 피크를 나타냈다. 이러한 WL 피크의 강도는 채워지지 않

는 최종 5d 상태의 밀도에 비례했다. 상기 5d 오비탈 내에 정공 밀도가 Pt 종들의 상기 산화 상태에 밀접하게 관련되었기 때문에, $5d^6$의 전자 배열(electronic configuration)을 가지는 상기 기준 H_2PtCl_6은 이러한 WL 피크에 대한 강한 강도를 보여주었다. 4가의 H_2PtCl_6 화합물과 비교하면, 상기 나노복합체 모두는 상기 WL 피크의 약한 강도를 나타내는데, 이것은 상기 $NaBH_4$와의 반응을 통하여 상기 전구체 H_2PtCl_6의 0가의 Pt 금속으로 환원을 확증하였다.

[0078] **전극촉매 테스트**

[0079] RGO 및 층상 티타네이트 나노시트와 하이브리드된 상기 Pt 나노입자의 전극촉매 기능성은 회전 원판 전극(rotating disc electrode)을 이용하는 전기화학 전지를 이용하여 캐소드 촉매의 산소 환원 전류를 모니터함으로써 조사되었다. 도 9(도 9a 내지 도 9e)는 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 분극곡선을 나타낸 것이다. 상기 층상 티타네이트 나노시트의 혼입은 환원 전류의 현저한 증가를 초래하는데, 이것은 티타네이트가 없는 동족체(homologue)보다 상기 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체의 더 좋은 ORR 촉매 성능을 나타내었다. 또한 ORR의 상기 온셋 포텐셜(onset potential)은 상기 층상 티타네이트 나노시트의 첨가에 따라 더 높은 포텐셜 영역 방향으로 이동되었다. 상기 티타네이트 함량의 증가에 따른 상기 Pt 입자 크기의 감소를 고려할 때, 상기 전극촉매 성능의 관찰된 향상은 Pt 나노입자의 표면적의 확장에 기인된다. Ti K-엣지 XANES로부터 발견된 것처럼, $NaBH_4$와의 상기 반응에 따른 층상 티타네이트 나노시트의 부분적 환원은 상기 티타네이트 성분의 전기 전도도의 상기 향상을 통하여 상기 결과로 수득된 나노복합체의 향상된 전극촉매 성능에 기여할 것이다. 상기 층상 티타네이트의 부분적 환원에도 불구하고, 상기 층상 티타네이트의 가장 큰 함량을 가지는 상기 **PGT4** 나노복합체는 더 적은 티타네이트 함량을 가지는 상기 다른 나노복합체보다 약간 감소된 환원 전류를 나타냈다. 이러한 관찰은 반도체성 층상 티타네이트의 함량의 증가에 따라 전기 전도도의 감소의 결과로서 이해될 수 있다. 이러한 것은 상기 Pt 입자의 크기 감소의 긍정적 효과 및 상기 층상 티타네이트 나노시트의 첨가에 따른 상기 전기 전도도의 감소의 부정적 효과 간의 상호작용의 결과였다.

[0080] 본 실시예에 따른 나노복합체의 전기화학적 활성은 또한 CV 분석을 이용하여 조사되었다. 도 10에서 나타낸 것처럼, 본 실시예에 따른 나노복합체의 상기 CV 곡선은 3 개의 특징적 포텐셜 영역으로 구성되는데, 예를 들어, 수소 흡착 및 탈착 영역(0.2-0.1 V), 이중층 영역(0.1-0.5 V), 및 표면 Pt 산화물의 형성 및 환원(0.5-0.8 V)으로 구성되었다. 본 실시예에 따른 나노복합체 중, 상기 **PGT3** 나노복합체는 CV곡선의 가장 큰 면적을 나타내는데, 이것은 상기 물질의 가장 높은 활성을 명확하게 보여주었다. 이것은 상기 분극 데이터에서 관찰된 경향과 잘 일치하였다. 본 실시예에 따른 전기화학적 실험 모두를 요약하면, 상기 층상 티타네이트의 첨가는 상기 Pt-RGO 나노복합체의 상기 전극촉매 성능의 현저한 향상을 유도할 수 있다.

[0081] **결론 및 고찰**

[0082] 본 실시예에 있어서, Pt-RGO-층상 티타네이트의 메조포러스 나노복합체가 층상 티타네이트 및 RGO 나노시트의 메조포러스 조립 내에서 Pt 나노입자의 결정 성장에 의해 합성되었다. 상기 층상 티타네이트 나노시트의 혼입은 상기 산소 환원 전류, 및 또한 상기 ORR 반응의 온셋 포텐셜(onset potential)을 증가시키는 데 있어서 매우 효과적인데, 이것은 본 실시예에 따른 나노복합체의 전극촉매 성능에 대한 상기 층상 티타네이트 나노시트의 긍정적 효과를 명확하게 보여주었다. 본 실시예에 따른 나노복합체에서 상기 층상 티타네이트 함량의 증가는 Pt 나노입자의 입자 크기의 감소를 초래하며, 이것은 ORR 전극촉매 활성의 수반된 향상에 기여하였다. 또한 $NaBH_4$와의 반응시 상기 단층 티타네이트 나노시트 내 티타늄 이온의 부분환원은 상기 티타네이트 성분의 전기 전도도의 증가를 통한 본 실시예에 따른 나노복합체의 전극촉매 활성을 향상시키는 데 도움을 줄 수 있었다. 본원의 실험적 발견은 상기 결과로 수득된 나노복합체의 상기 전극촉매 활성에 대한 층상 티타네이트 나노시트의 유용한 효과 및 신규 나노복합체 물질을 위한 전구체로서 상기 GO 및 층상 금속 산화물 나노시트의 혼합된 콜로이드의 유용성에 대해 강력한 증거를 제공하였다.

[0083] 또한, 상기 Pt 나노입자에 대한 지지체로서 그래핀 나노시트와 함께 MnO_2 및 CoO_2 같은 산화환원가능(redoxable) 2D 전이 금속 산화물 나노시트의 혼합 콜로이드 분산액을 채용함으로써 연료 전지를 위한 신규의 효율적인 하이브리드-유형 촉매 물질을 개발할 수 있다.

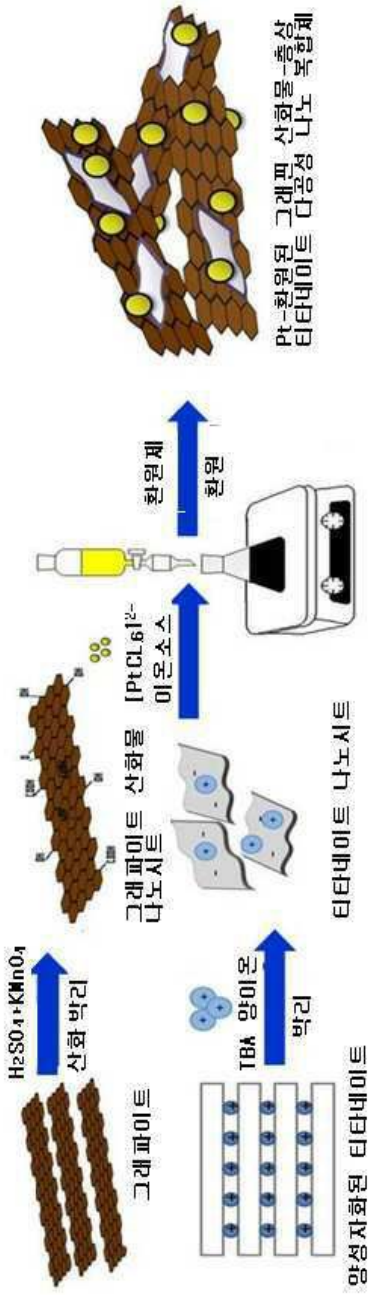
[0084] 본 실시예에 따른 상기 백금-티타네이트-그래핀 메조포러스 나노복합체는, Pt-환원된 그래핀 산화물 (RGO)-층상 티타네이트의 메조포러스 3성분 나노복합체(nanocomposites)로서, 상기 Pt-RGO 나노복합체의 상기 전극촉매적 활성에 대한 층상 티타네이트 나노시트의 효과를 연구하기 위해, 그래핀 산화물(GO) 및 층상 티타네이트 나노시트의 혼합된 콜로이드 분산액과 $NaBH_4$ 및 H_2PtCl_6의 반응에 의하여 합성되었다. 상기 수득된 Pt-RGO-층상 티타네이트 나노복합체는 층상 티타네이트 나노시트의 함량이 증가함에 따라 그의 입자 크기가 작아지는 면심입방형 Pt금속의 전형적인 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 한편, 상기 GO 나노시트 및 H_2PtCl_6이 $NaBH_4$와의 반응에 따라 각각 상기 RGO 나노시트 및 Pt 금속으로 환원되는 반면, 상기 층상 티타네이트 나노시트는 이것의 레피도크로사이트(lepidocrocite)-유형 구조의 현저한 변형없이 Ti 산화 상태의 약간의 환원만 일어났다.

[0085] 한편, 상기 GO 나노시트 및 H_2PtCl_6이 $NaBH_4$와의 반응에 따라 각각 상기 RGO 나노시트 및 Pt 금속으로 환원되는 반면, 상기 층상 티타네이트 나노시트는 이것의 레피도크로사이트(lepidocrocite)-유형 구조의 현저한 변형(modification)없이 Ti 산화 상태의 약간의 환원만 일어났다. 층상 티타네이트 나노시트의 혼입(incorporation)은 산소 환원 반응(ORR)에 대한 전극촉매적 활성의 현저한 향상을 발생시키는데, 이것은 상기 전극촉매적 기능성에 대한 층상 티타네이트 나노시트의 긍정적인 효과를 명확하게 보여주었다. 상기 층상 티타네이트 나노시트의 첨가에 따른 ORR 전극촉매적 활성의 상기 관찰된 향상은 Pt 결정 크기의 감소 및 상기 층상 티타네이트 나노시트의 티타늄 이온의 부분적 환원에 기인되었다.

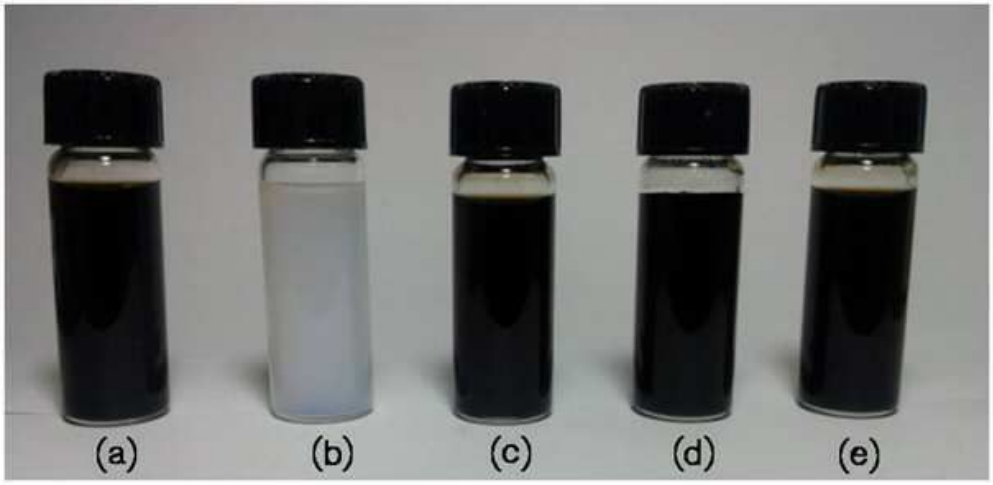
[0086] 이상, 구현예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

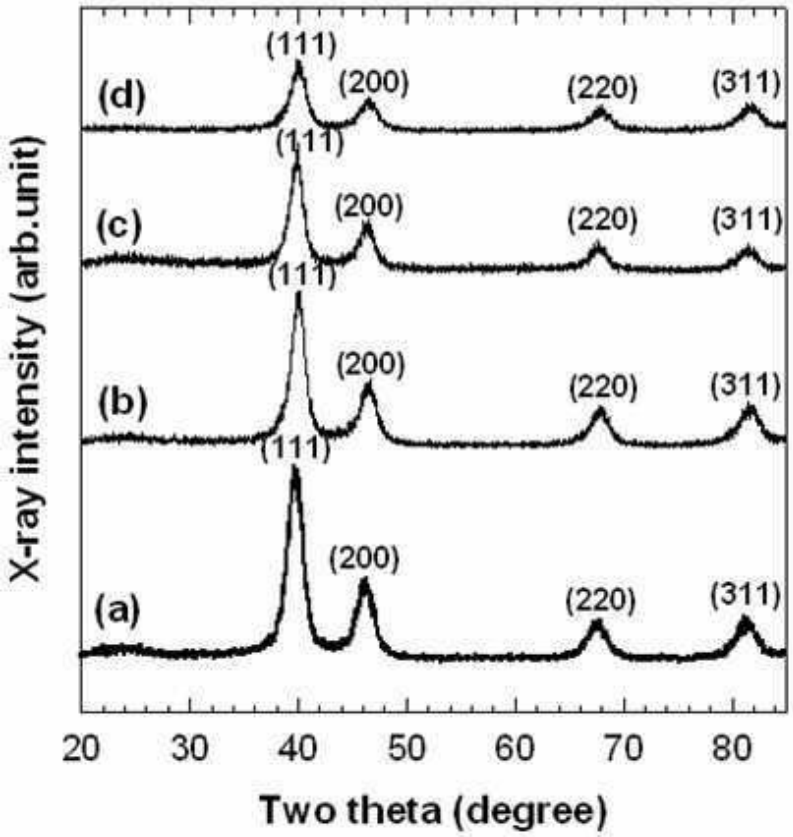
도면1a


Pt-환원된 그래핀 산화물-층상
티타네이트 다공성 나노 복합체
환원제
환원
$[PtCl_6]^{2-}$
이온소스
그래파이트 산화물
나노시트
티타네이트 나노시트
$H_2SO_4+KMnO_4$
산화 박리
그래파이트
TBA 양이온
박리
양성자화된 티타네이트

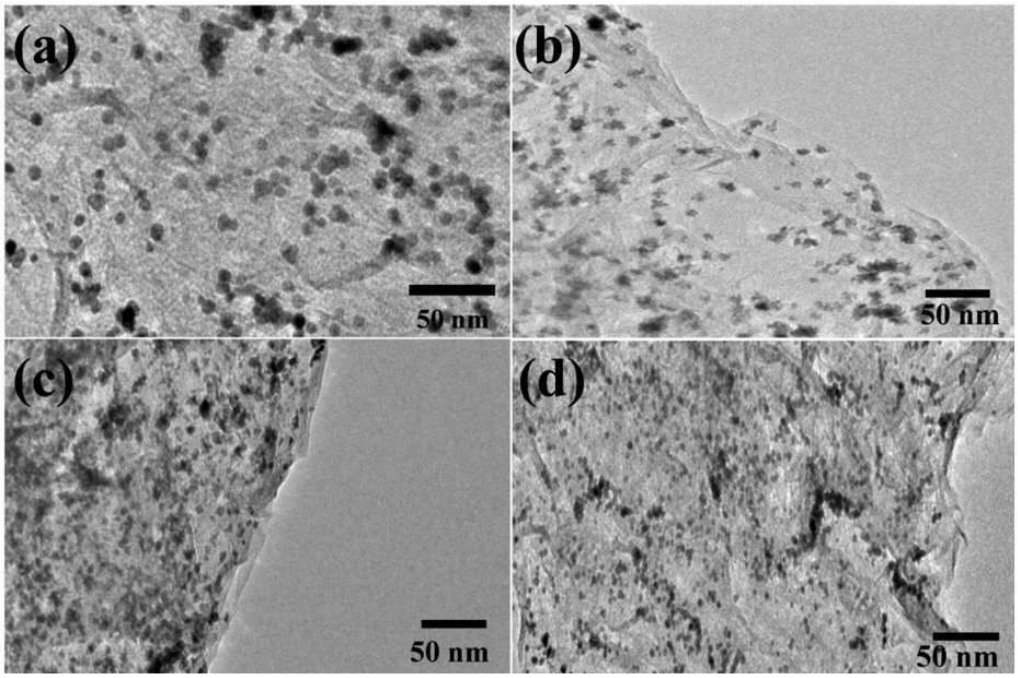
도면1b


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)

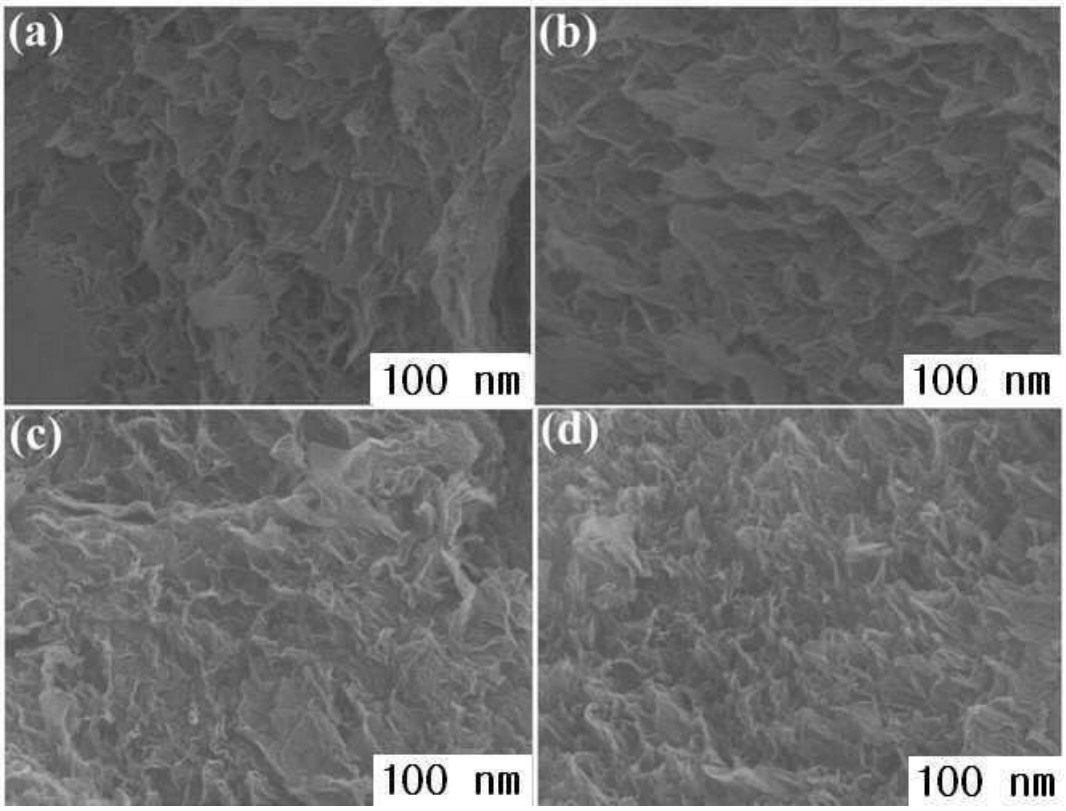
도면2


(111)
(200)
(220)
(311)
(d)
(111)
(200)
(220)
(311)
(c)
(111)
(200)
(220)
(311)
(b)
(111)
(200)
(220)
(311)
(a)
X-ray intensity (arb.unit)
20
30
40
50
60
70
80
Two theta (degree)

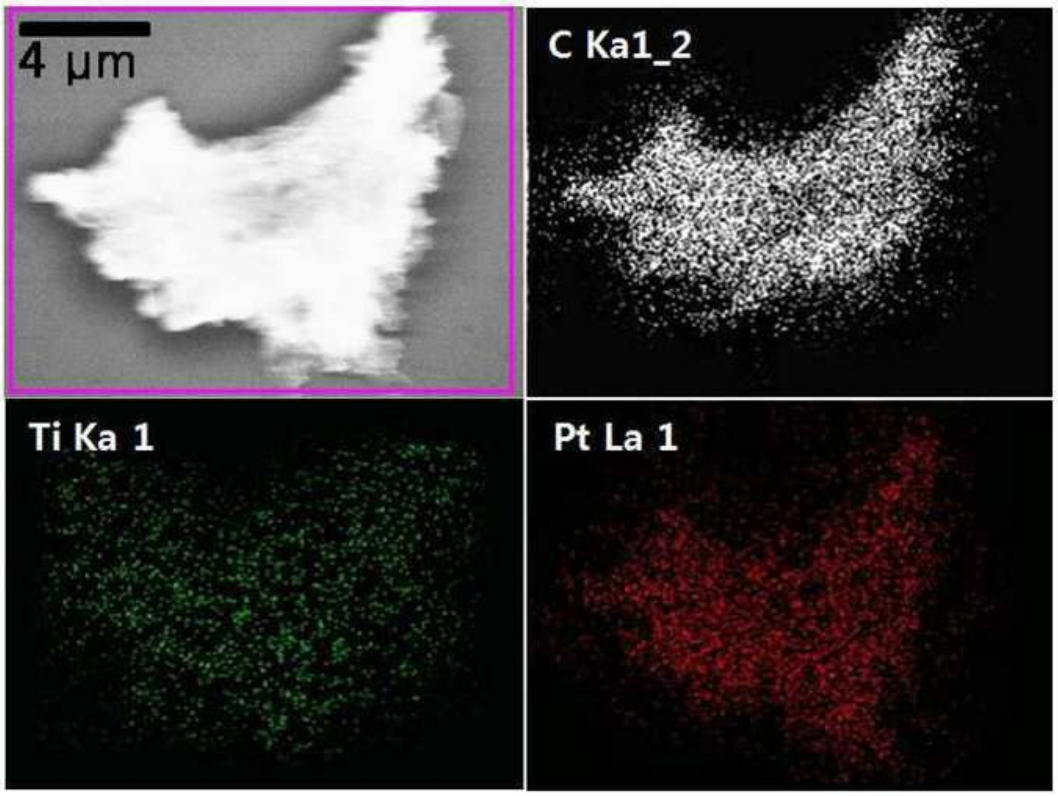
도면3



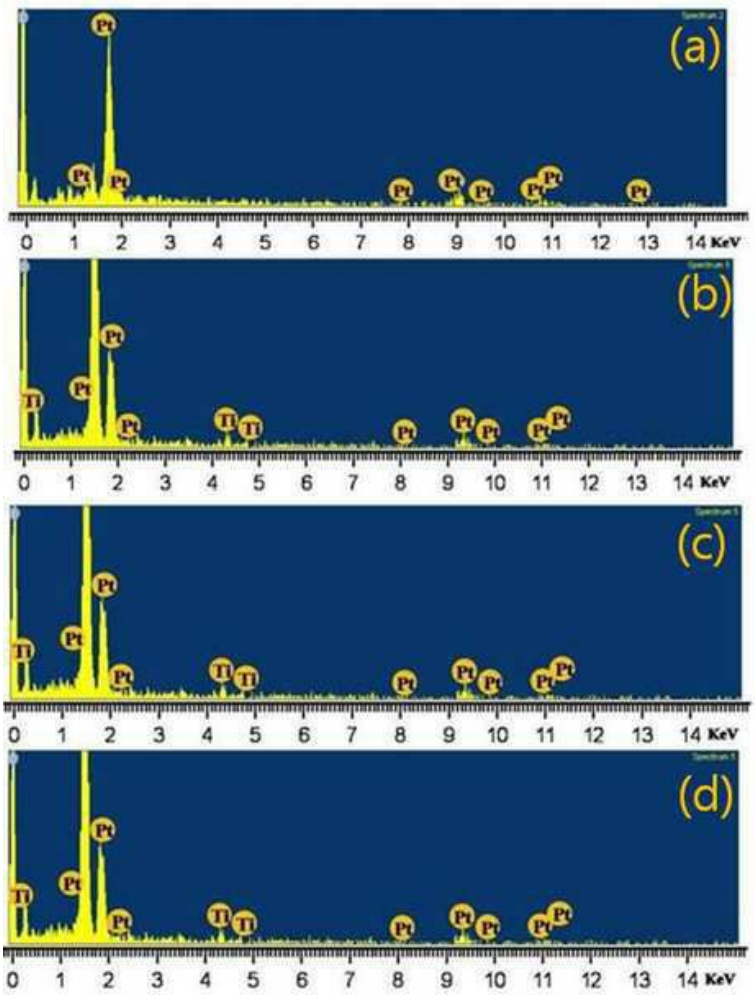
도면4a



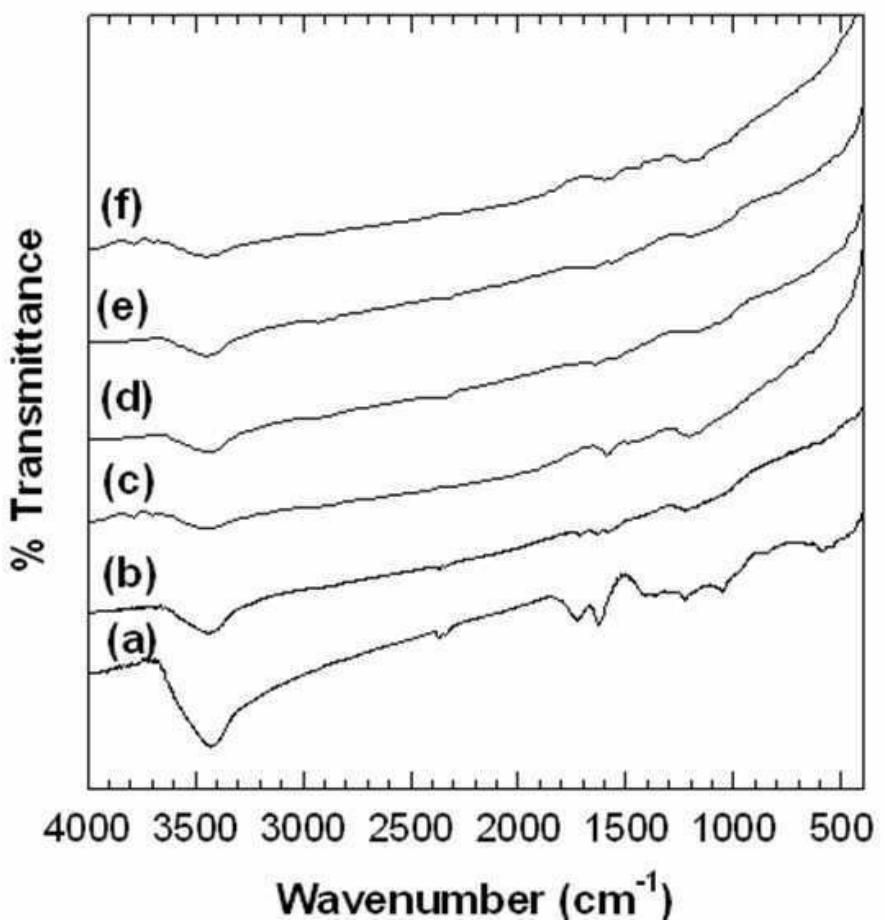
도면4b



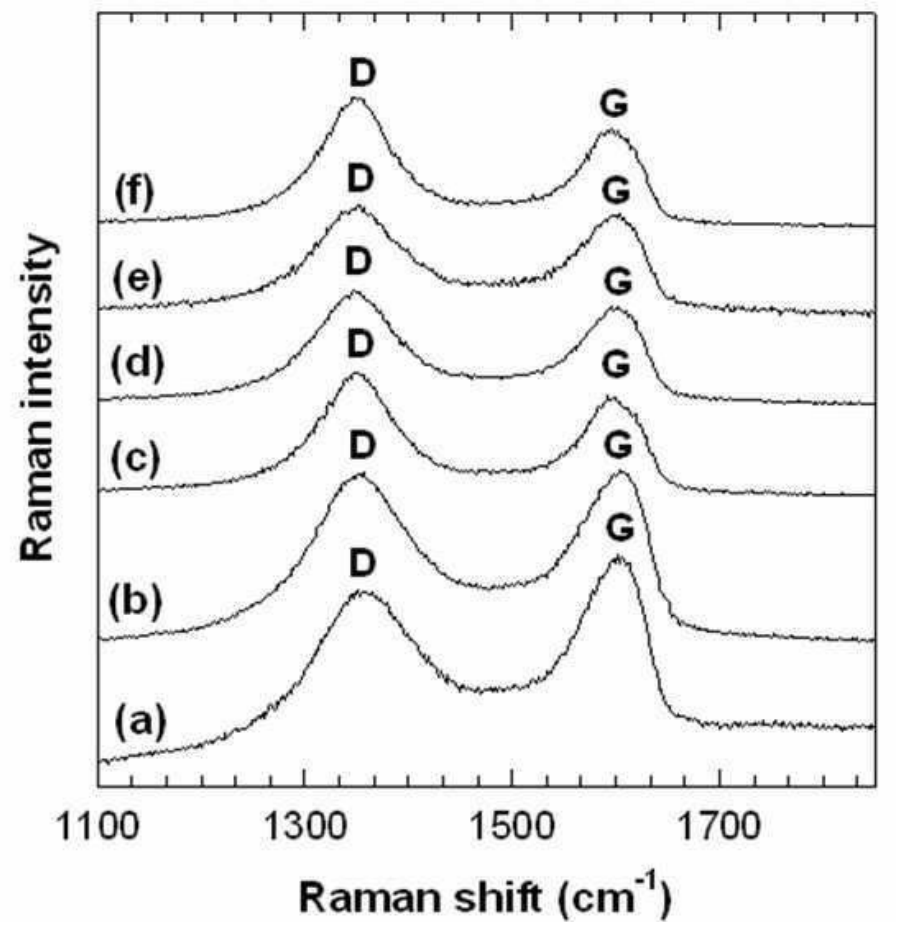
도면5



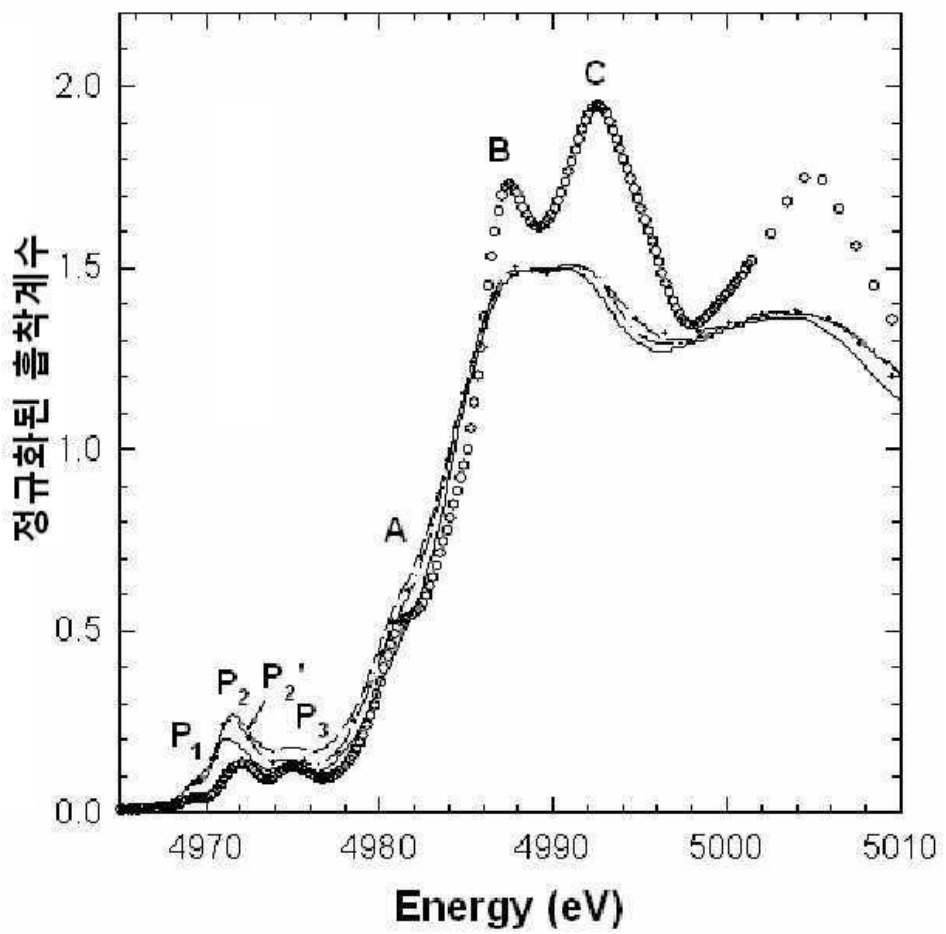
도면6a


(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
% Transmittance
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)

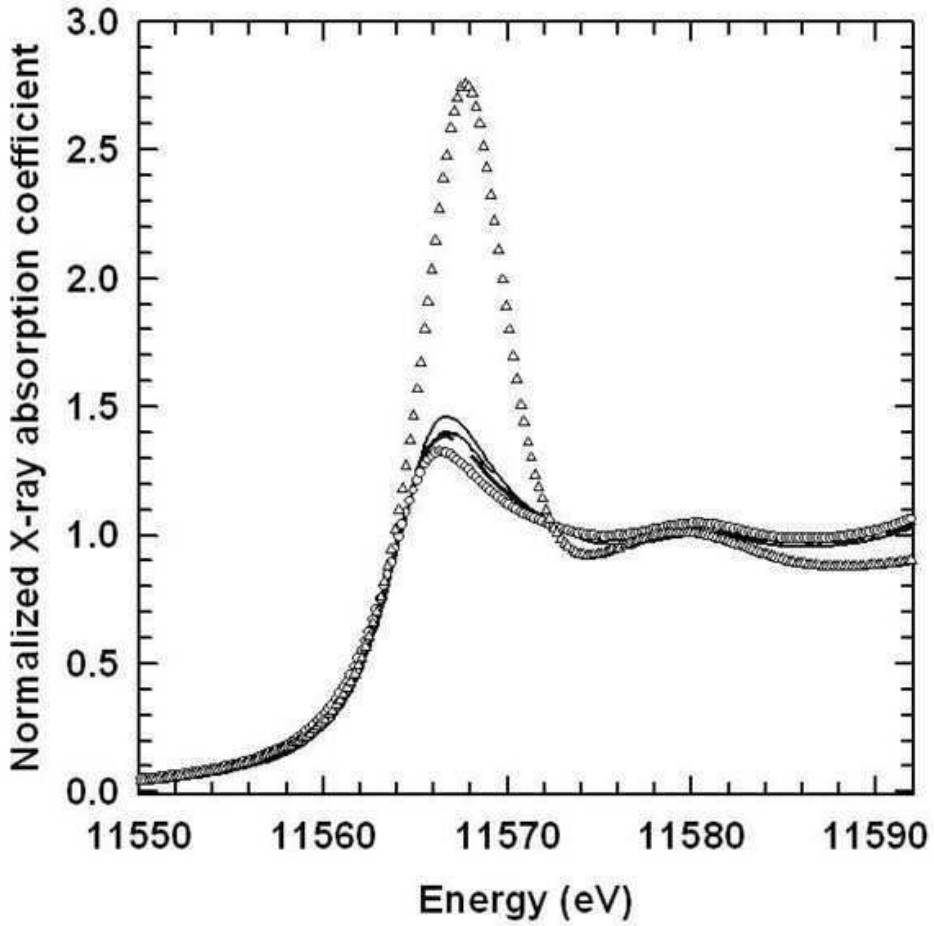
도면6b


D
G
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
Raman intensity
1100
1300
1500
1700
Raman shift (cm-1)

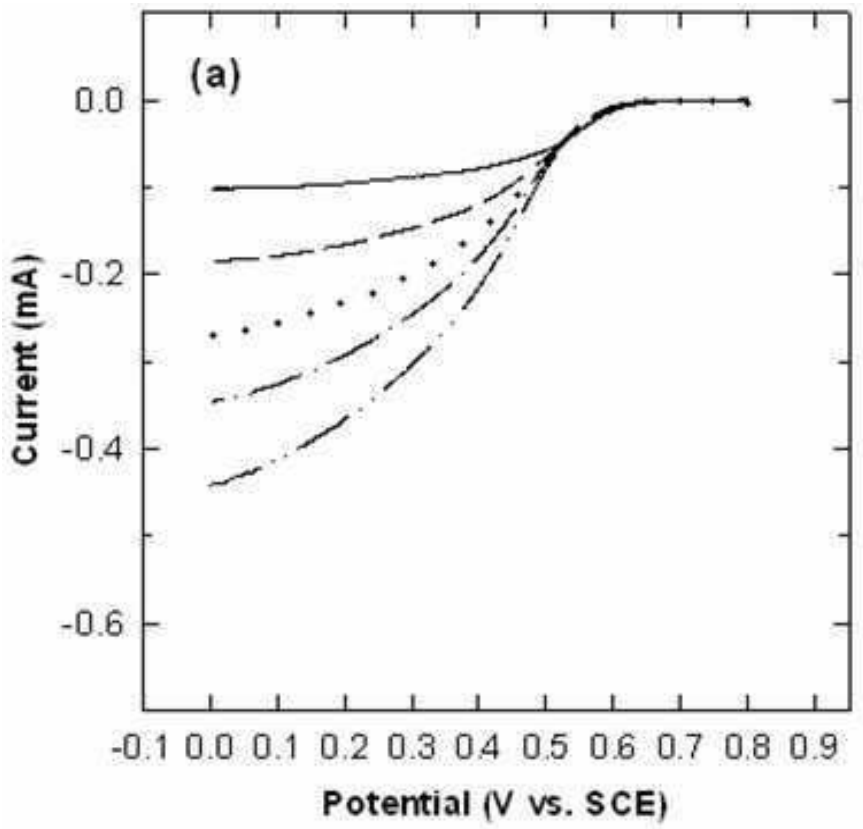
도면7


정규화된 흡착계수
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
4970
4980
4990
5000
5010
Energy (eV)
A
B
C
P1
P2
P2'
P3

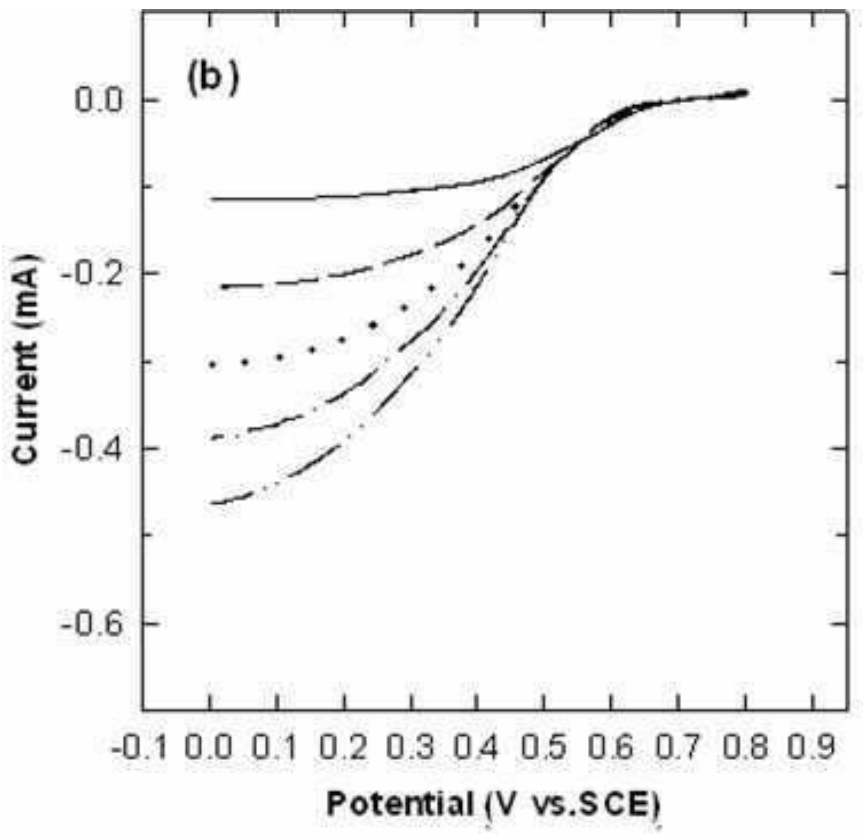
도면8


Normalized X-ray absorption coefficient
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
11550
11560
11570
11580
11590
Energy (eV)

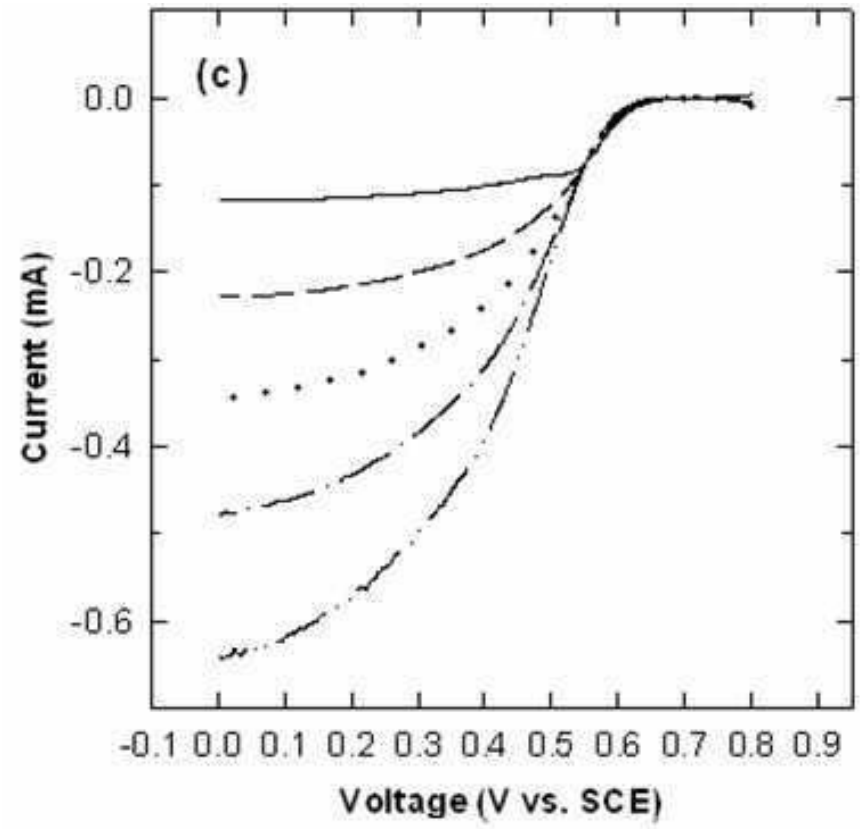
도면9a


(a)
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
Current (mA)
-0.1 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9
Potential (V vs. SCE)

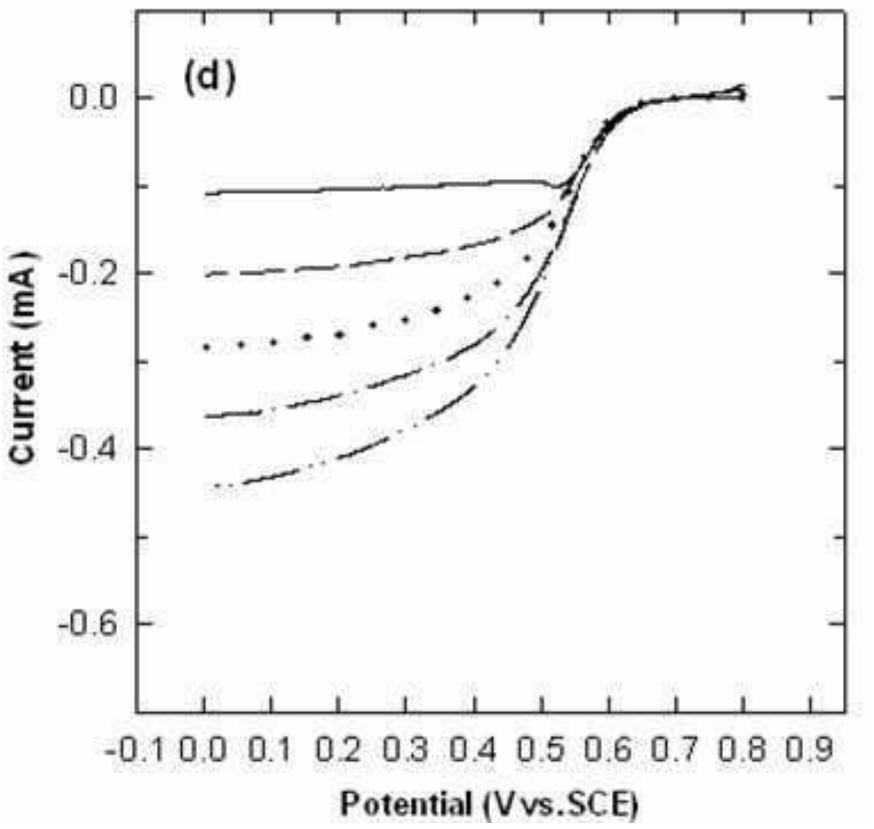
도면9b


(b)
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
Current (mA)
-0.1 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9
Potential (V vs.SCE)

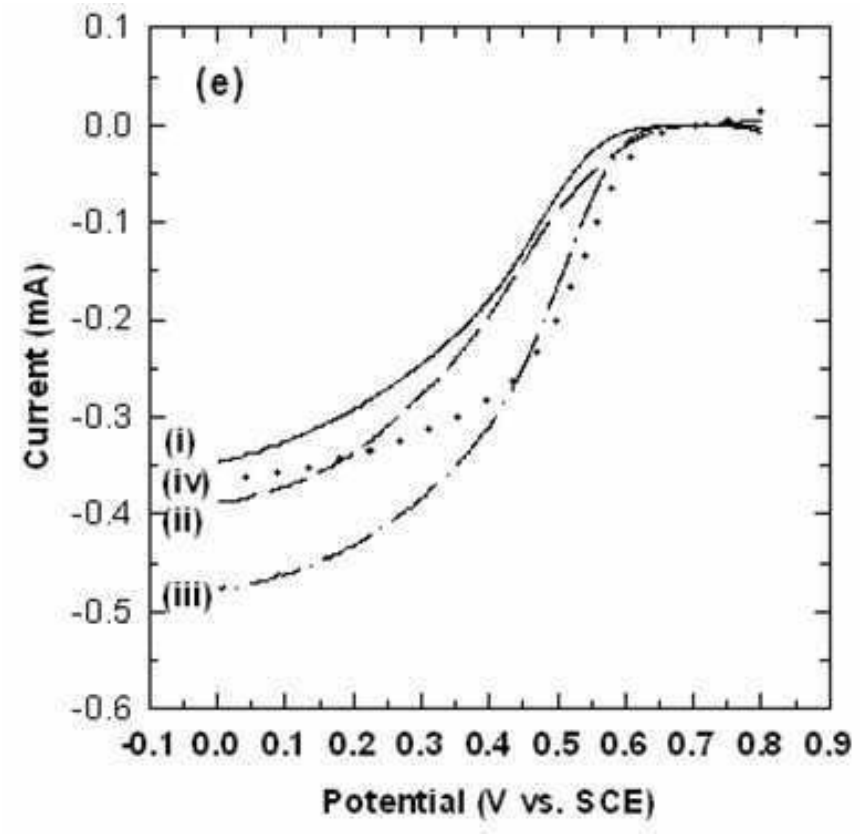
도면9c


(c)
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
Current (mA)
-0.1 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9
Voltage (V vs. SCE)

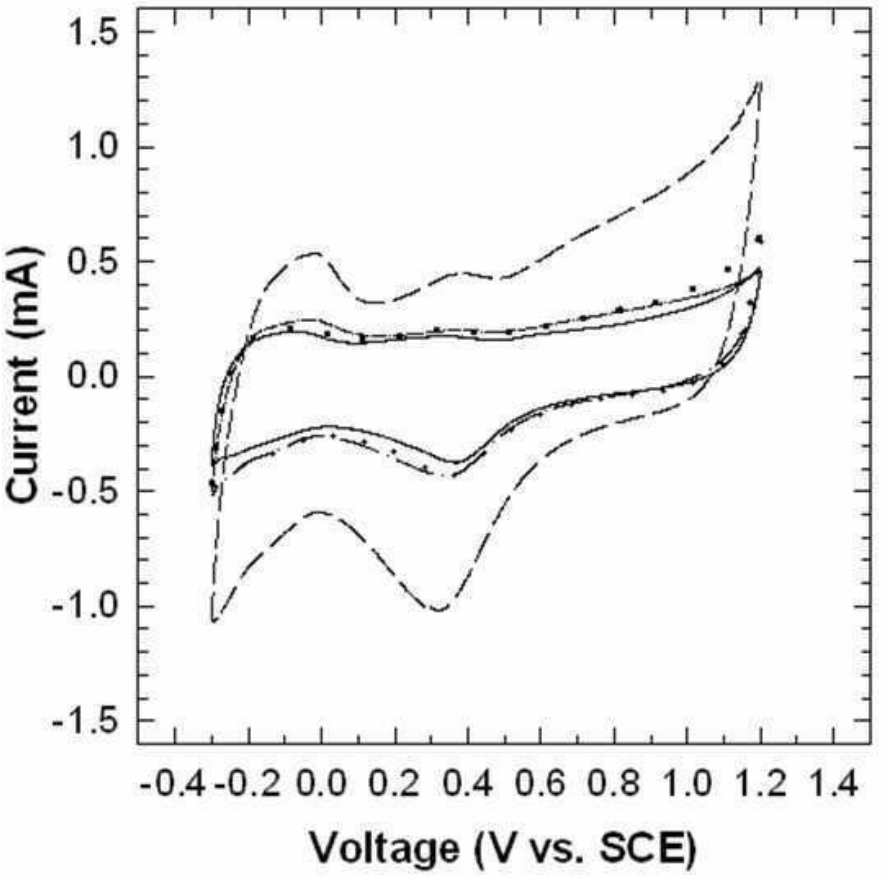
도면9d


(d)
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
Current (mA)
-0.1 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9
Potential (Vvs.SCE)

도면9e


(e)
(i)
(iv)
(ii)
(iii)
Current (mA)
Potential (V vs. SCE)
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
-0.1 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9

도면10


Current (mA)
Voltage (V vs. SCE)
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4

도면11

