



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0116489
(43) 공개일자 2015년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) C01G 49/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0041033
(22) 출원일자 2014년04월07일
심사청구일자 2014년04월07일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박성진
서울특별시 서초구 잠원동 52~67 녹원한신 아파트 102동 707호
이승준
경기 성남시 분당구 궁내로76번길 4, 301호 (궁내동)
(74) 대리인
이원희

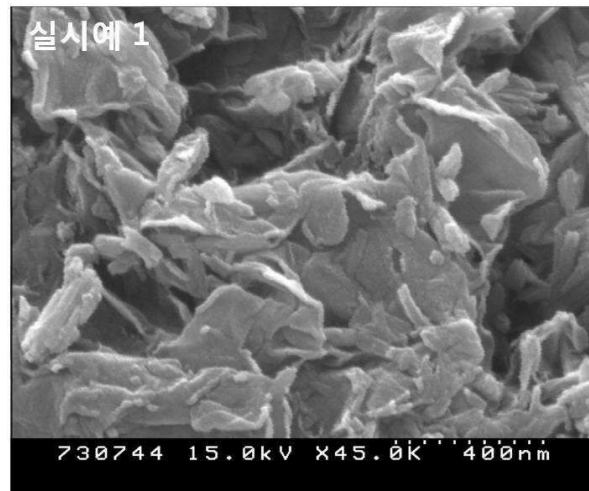
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체

(57) 요약

본 발명은 그래파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 분산 용액에 철 전구체를 첨가하여 50 내지 120 °C의 온도에서 수열 반응을 수행하는 단계(단계 2);를 포함하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법은 저온에서 수열 반응시켜 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 제조함으로써, 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기를 이용하여 산화철(β -FeOOH) 나노 입자를 효과적으로 그래핀 옥사이드 위에 분산시킬 수 있으며, 이에 따라 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 대량으로 수득할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법으로 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체는 연료전지용 산소환원반응의 촉매로 응용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 49034-1

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 고성능, 고밀도 리튬이온 2차전지의 3차원 나노구조 소재개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2013.12.01 ~ 2014.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

그래파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
상기 단계 1에서 제조된 분산 용액에 철 전구체를 첨가하여 50 내지 120 °C의 온도에서 수열 반응을 수행하는 단계(단계 2);를 포함하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 그래파이트 옥사이드는 흑연을 강산 또는 산화제로 산화시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 박리는 초음파 조사 또는 교반을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 철 전구체는 염화제2철($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 철 전구체는 그래파이트 옥사이드 중량에 대하여 1 내지 20 배로 첨가되는 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 수열 반응은 6 내지 48 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 2를 수행하고 난 후, 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 회수는 냉각, 여과, 세척 및 건조로 이루어지는 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 세척은 산 수용액을 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 건조는 공기 중 예비건조 후, 진공조건에서 최종 건조시키는 것을 특징으로 하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 11

제1항의 제조방법으로 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체.

청구항 12

제11항의 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

종래 연료전지분야에서 산소환원반응을 촉진시키기 위하여 백금을 기반으로하는 촉매들이 사용되었다. 그러나, 상기 백금은 매장량에 한계가 있을 뿐만 아니라 값이 매우 비싼 문제로 인해 산소환원반응에 대한 촉매로서 상용화시키는 데 어려움이 있었다.

[0003]

이에, 상기와 같은 문제들을 해결하기 위하여, 산소환원반응의 촉매로 전극에 사용되는 백금 사용량을 줄이거나 백금을 사용하지 않는 비백금 산소환원반응의 촉매에 대한 연구가 수행되고 있다.

[0004]

그 중 백금을 전혀 사용하지 않는 산소환원반응의 촉매로는 흑연과 같은 탄소물질 등에 대한 연구가 수행되고

있다. 이에, 최근에는 탄소물질과의 복합체, 특히 그래핀과의 복합체를 형성시키는 방법들이 연구되고 있는 실정이다.

[0005] 상기와 같이 비백금 산소환원반응의 촉매로 사용될 수 있는 탄소물질 중 그래핀은 sp^2 탄소 원자들이 6 각형의 벌집(honeycomb) 격자를 이룬 형태의 2 차원 나노 시트(2D 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 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$)과 우수한 전자 전도 특성(양자역학적 관점에서의 전형치 $8 \times 10^5 \text{ S/cm}$) 및 물리적, 화학적 안정성으로 인해 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다.

[0006] 특히, 그래핀은 높은 비표면적, 우수한 전기전도도 및 물리적 화학적 안정성으로 인해 나노 크기의 금속 산화물을 증착할 수 있는 효율적인 주형으로 작용할 수 있으며, 금속과의 나노 복합화 시 각종 장치의 에너지 저장 소재(리튬 이온 2차 전지, 수소저장 연료전지, 슈퍼커패시터), 가스 센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용 가능성을 가지고 있다.

[0007] 이와 같이, 금속과 그래핀을 나노 복합화시킨, 특히 금속 산화물/그래핀 복합체에 관한 선행기술로는 전이금속 산화물 코팅을 위해 이온성 계면활성제를 사용하여 표면에서 자가 조립을 통해 복합체를 제조하는 기술(ACS NANO, 4, 1587, 2010)이 개시된 바 있으나, 이온성 계면활성제를 사용하고 있어 이를 제거하는 처리공정이 필요한 단점이 있다.

[0008] 또한, 그라파이트 옥사이드로 분산 용액을 만들어 금속 산화물/그래핀 나노복합체를 제조하는 기술(Nano Lett., 9, 72, 2009)이 있으나, 상기 기술은 금속산화물 나노입자를 별도로 첨가시키므로, 환원제를 함께 사용해야 되는 문제가 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 금속 산화물 중, 산화철과 그래핀의 복합체를 저온에서 제조하는 방법을 연구하던 중, 그래핀 옥사이드 분산용액에 철 전구체를 첨가하여 50 내지 120°C 에서 수열 반응을 통해 제조함으로써 상대적으로 저온에서 산화철, 특히 $\beta\text{-FeOOH}$ 나노 입자가 결합된 산화철($\beta\text{-FeOOH}$)-그래핀 복합체를 형성할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 산화철($\beta\text{-FeOOH}$)-그래핀 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화철($\beta\text{-FeOOH}$)-그래핀 복합체를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0012] 그라파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0013] 상기 단계 1에서 제조된 분산 용액에 철 전구체를 첨가하여 50 내지 120°C 의 온도에서 수열 반응을 수행하는 단계(단계 2);를 포함하는 산화철($\beta\text{-FeOOH}$)-그래핀 복합체 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은

[0015] 상기의 제조방법으로 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 제공한다.

[0016] 나아가, 본 발명은

[0017] 상기의 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법은 저온에서 수열 반응시켜 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 제조함으로써, 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기를 이용하여 산화철(β -FeOOH) 나노 입자를 효과적으로 그래핀 옥사이드 위에 분산시킬 수 있으며, 이에 따라 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 대량으로 수득할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법으로 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체는 연료전지용 산소환원반응의 촉매로 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 2는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 산화철(β -FeOOH)을 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰한 사진이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰한 사진이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체, 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 및 비교예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)을 X-선 광전자 분광기(XPS)로 분석한 그래프이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 및 비교예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)을 X-선 회절 분석(XRD)으로 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은

[0021] 그래파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0022] 상기 단계 1에서 제조된 분산 용액에 철 전구체를 첨가하여 50 내지 120 °C의 온도에서 수열 반응을 수행하는 단계(단계 2);를 포함하는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법을 제공한다.

[0023] 이하, 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0024] 먼저, 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법에 있어서, 단계 1은 그래파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산 용액을 제조하는 단계이다.

[0025] 구체적으로, 상기 단계 1의 그래파이트 옥사이드는 흑연을 강산 또는 산화제를 이용하여 산화시켜 제조될 수 있다. 상기 그래파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리시키게 되면 그래파이트 옥사이드를 구성하는 면과 면 사이에

용매가 삽입되면서 각각의 면을 용이하게 박리시킬 수 있다. 이때, 상기 그래파이트 옥사이드로부터 박리된 각각의 면을 그래핀 옥사이드로 정의한다.

[0026] 또한, 상기 단계 1에서 상기 그래파이트 옥사이드를 박리시키기 위한 용매로는 물, 에탄올, 아세톤 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 단계 1의 용매는 산소를 포함하는 작용기를 포함하는 물질들로서, 상기 물질들이 그래파이트 옥사이드를 구성하는 면과 결합하여 용이하게 박리시킬 수 있다. 그러나, 상기 언급한 용매 이외에도 그래파이트 옥사이드의 각각의 면을 용이하게 박리시킬 수 있는 용매라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0027] 상기 그래파이트 옥사이드의 각각의 면을 박리시키는 방법으로는 그래파이트 옥사이드가 포함된 용매에 초음파를 조사하거나, 교반시키는 방법을 사용할 수 있다.

[0028] 또한, 상기 단계 1은 용매에 첨가된 그래파이트 옥사이드 입자가 보이지 않을 때까지 초음파를 조사하거나 교반시켜 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 것이 바람직하며, 용액의 분산 정도는 그래파이트 옥사이드의 박리 정도를 예측할 수 있는 기준이 될 수 있다.

[0029] 다음으로, 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 분산 용액에 철 전구체를 첨가하여 50 내지 120 °C의 온도에서 수열 반응을 수행하는 단계이다.

[0030] 본 발명은 저온에서 수열 반응시켜 산화철, 특히 β -FeOOH 나노 입자를 포함하는 산화철-그래핀 복합체를 제조할 수 있다. 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기를 이용하여 산화철(β -FeOOH) 나노 입자를 효과적으로 그래핀 옥사이드 위에 분산시킬 수 있으며, 이에 따라 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 대량으로 수득할 수 있다.

[0031] 구체적으로, 상기 단계 2에서 철 전구체가 첨가된 그래핀 옥사이드 분산 용액을 50 내지 120 °C의 온도에서 수열 반응한다. 상기 수열 반응은 철 전구체와 그래핀 옥사이드를 지속적으로 반응시키기 위해 수행되는 반응으로써, 저온에서 수행할 수 있다. 상기 수열 반응 과정에서 철 전구체에 의해 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기들은 다소 환원되고, 철 전구체는 산화철(β -FeOOH)로 전환되어 결과적으로 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체가 제조될 수 있다. 상기 수열 반응이 수행되는 온도는 분산 용액에 사용되는 용매에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들면 수용액으로써 물을 사용하는 경우에는 철 전구체가 첨가된 그래핀 옥사이드 분산 용액을 80 °C의 온도에서 수열 반응시킬 수 있다.

[0032] 이와 같이, 산화철(β -FeOOH)을 포함하는 그래핀 복합체는 비표면적이 넓은 산화철(β -FeOOH)을 포함함으로써 촉매로 사용시 우수한 촉매활성 효과를 가져온다. 또한, 일반적으로 산화철(β -FeOOH)을 제조하게 되는 경우 염산을 첨가하게 되는데 이 때문에 환경적인 문제가 발생할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 그래핀 옥사이드와의 복합체를 제조함으로써 염산을 사용하지 않고 제조가 가능하여 친환경적이다.

[0033] 또한, 상기 단계 2의 철 전구체는 상기 단계 1의 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기들과 강하게 이온 결합하여 그래핀 옥사이드 층층에 삽입되어 산화철(β -FeOOH) 나노 입자를 형성시킬 수 있으며, 상기 단계 2의 철 전구체로는 염화제2철($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등의 철 수화물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0034] 나아가, 상기 단계 2의 철 전구체는 그래파이트 옥사이드 중량에 대하여 1 배 이상 첨가되는 것이 바람직하며, 1 내지 20 배로 첨가되는 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 단계 2의 철 전구체가 그래파이트 옥사이드 중량에

대하여 1 배 미만으로 첨가되는 경우에는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 수득률이 낮은 문제가 있으며, 20 배를 초과하여 첨가되는 경우에는 산화철 나노 입자가 그래핀 옥사이드 위로 분산되기 어려울 수 있고, 산화철이 독립적으로 석출되는 문제가 있다.

[0035] 또한, 상기 단계 2의 수열 반응은 충분한 시간 동안 수행하여 산화철 나노 입자를 그래핀 옥사이드 위에 분산시키는 것이 바람직하며, 6 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다.

[0036] 상기 수열 반응에서 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체는 용액 내에서 침전되어 생성되는데, 이와 같이 침전되어 생성되는 산화철-그래핀 복합체를 회수하기 위하여 상기 단계 2를 수행하고 난 후, 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0037] 이때, 상기 회수는 상기 단계 2의 용액을 상온으로 서서히 냉각한 후, 상기 단계 2에서 형성된 생성물을 여과하고 세척하며, 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0038] 구체적으로, 상기 여과는 당업계에서 사용되는 통상의 여과방법을 이용하여 수행될 수 있으며, 상기 여과된 생성물은 본 발명의 제조 공정 중에 사용되는 용매, 미반응 철 전구체 등과 같은 불순물을 포함할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 세척은 산 수용액을 사용하여 수행하는 것이 바람직하며, 일례로써, 상기 건조를 수행하기 전에 염산(HCl)으로 세척을 수행할 수 있다. 그 후, 물과 같은 용매로 세척하여 생성물에 포함된 불순물들을 제거하며, 이에 따라 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 순도를 높일 수 있다.

[0040] 나아가, 상기 건조는 공기 중 예비건조 후, 진공조건에서 최종 건조시키는 것이 바람직하다. 상기 생성물을 진공조건에서 건조시키게 되면 생성물 내에 포함된 수분의 수증기압이 낮아지므로 대기 중에서 건조시키는 방법보다 상대적으로 낮은 온도에서 건조시킬 수 있어, 생성물의 변성 및 산화를 최소화할 수 있는 장점이 있다.

[0041] 또한, 본 발명은

[0042] 상기의 제조방법으로 제조되는 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 제공한다.

[0043] 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법으로 제조되는 산화철-그래핀 복합체는 그래핀 옥사이드 분산용액에 철 전구체를 첨가하여 저온에서 수열 반응시켜 제조된 산화철-그래핀 복합체이다.

[0044] 또한, 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기를 포함하기 때문에 산화철(β -FeOOH) 입자들의 뭉침 현상을 완화시켜 보다 넓은 표면적을 갖는 구조를 형성시킬 수 있다.

[0045] 나아가, 저온에서의 수열 반응으로 제조하기 때문에 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 대량으로 수득할 수 있는 장점이 있다.

[0046] 나아가, 본 발명은

[0047] 상기의 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매를 제공한다.

[0048] 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매는 산소의 환원반응 속도를 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 종래 연료전지용 산소환원반응 촉매로 사용되던 백금과 같은 값비싼 금속

을 대신하여 연료전지용 산소환원반응 촉매로서 사용될 수 있다.

[0049] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0050] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0051] <실시예 1> 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 제조 1

[0052] 단계 1 : 250 ml 둥근 플라스크에 그래파이트 옥사이드 200 mg, 증류수 70 ml 및 교반용 막대자석(stirring bar)를 넣은 후, 초음파 세정기(ultrasonic cleaner, 제조사:Branson Ultrasonics Cooperation, 제조원:멕시코)를 이용하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하였다.

[0053] 단계 2 : 상기 단계 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 분산용액에 염화제2철($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) 1.32 g을 초음파 세정기를 이용하여 물에 분산시킨 용액을 추가로 첨가하였다. 상기 염화제2철($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)이 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 80 °C로 예열된 오일조에 넣고 12시간 동안 수열 반응시켜 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0054] <실시예 2> 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 제조 2

[0055] 상기 실시예 1의 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 묽은 염산(HCl)으로 세척한 후 증류수로 여러번 세척하고 건조하여 산화철-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0056] <비교예 1> 그래핀 옥사이드의 제조

[0057] 250 ml 둥근 플라스크에 그래파이트 옥사이드 200 mg, 증류수 70 ml 및 교반용 막대자석(stirring bar)를 넣은 후, 초음파 세정기(ultrasonic cleaner, 제조사:Branson Ultrasonics Cooperation, 제조원:멕시코)를 이용하여 그래핀 옥사이드를 제조하였다.

[0058] <비교예 2> 산화철의 제조

[0059] 단계 1 : 250 ml 둥근 플라스크에 염화제2철($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) 1.32 g과 증류수 40 ml를 넣고 초음파 세정기로 염화제2철($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) 용액을 제조하였다.

[0060] 단계 2 : 상기 단계 1에서 제조된 염화제2철 용액을 80 °C로 예열된 오일조에 넣고 12 시간 동안 환류시켜 산화철을 제조하였다.

[0061] <실험예 1> 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM) 분석

[0062] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 모폴로지를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 및 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰하고, 그 결과를 도 1 내지 4에 나타내었다.

- [0063] 도 1 내지 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 상기 실시예 1 및 실시예 2의 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체는 그래핀에 산화철(β -FeOOH) 나노 입자가 붙어있는 형태임을 알 수 있다.
- [0064] 이때, 그래핀 없이 염화제2철($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)이 80 °C에서 수열 반응을 통해 산화철로 제조된 비교예 2의 경우에는 산화철 나노 입자가 매우 응집되어 있었으나, 그래핀과 같이 합성되어 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀인 실시예 1 및 실시예 2의 경우에는 응집현상이 완화된 고르게 분산되었다.
- [0065] <실험예 2> X-선 광전자 분광기 분석
- [0066] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체에서 그래핀 옥사이드의 환원정도 및 산화철-그래핀 복합체를 구성하는 성분들의 비율을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 산화철-그래핀 복합체와 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 및 비교예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)을 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, 제조사:Thermo Fisher Scientific, 제조원:영국)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 5 및 표 1에 나타내었다.
- [0067] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예 1 및 실시예 3의 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체는 sp^2 혼성 탄소에 해당하는 피크(284.6 eV)가 나타났고, 산소가 포함된 작용기(수산기, 에폭시기, 케톤기, 카르복실기 등)들에 대한 피크(286 ~ 290 eV)는 다소 감소했음을 알 수 있다.
- [0068] 이와 달리, 비교예 1의 그래핀 옥사이드는 sp^2 혼성 탄소에 해당하는 피크(284.6 eV)가 나타났고, 산소가 포함된 작용기들에 대한 피크(286 ~ 290 eV)가 상대적으로 높음을 나타내었다.
- [0069] 이로부터, 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법은 그래핀 옥사이드를 환원시킴과 동시에 저온에서 산화철(β -FeOOH) 구조를 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

표 1

[0070]

	C (At. %)	O (At. %)	Fe (At. %)
실시예 1	62.45	32.09	2.85
실시예 2	63.22	31.97	2.52
비교예 1	66.33	28.64	-
비교예 2	-	56.86	9.91

- [0071] 또한, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 그래핀 옥사이드의 산소 함량이 28.64 %인 것을 알 수 있으며, 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체의 경우에는 30 % 이상인 것을 확인할 수 있다.

- [0072] <실험예 3> X-선 회절(XRD) 분석

- [0073] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체에서 산화철의 종류를 알아보기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 산화철-그래핀 복합체 및 비교예 2에서 제조된 산화철을 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, 제조사:Rigaku, 제조원:일본)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

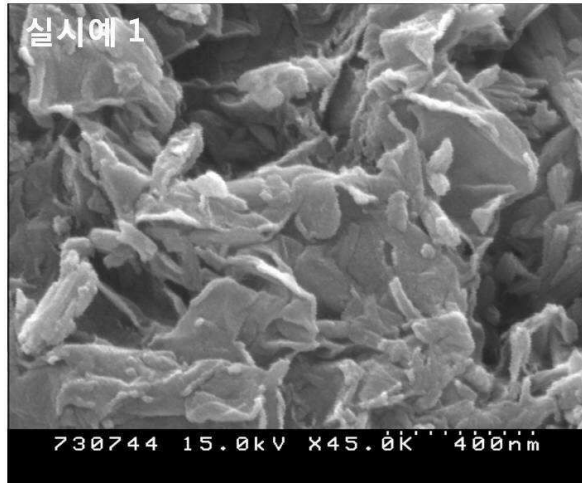
- [0074] 도 6에 나타난 바와 같이, 비교예 2에서 제조된 산화철의 종류는 JCPDS card 75-1594와 같았고 이것으로 산화철의 한 종류인 akaganite(β -FeOOH)로 검색되었다. 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체에서 $\theta = 21^\circ$ 를 보면 새로운 산화철의 종류인 Goethite(α -FeOOH)가 다소 생성되었음을 알 수 있다.

[0075]

이로부터, 본 발명에 따른 산화철(β -FeOOH)-그래핀 복합체 제조방법은 그래핀 옥사이드를 환원시킴과 동시에 저온에서 산화철(β -FeOOH) 구조를 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

도면

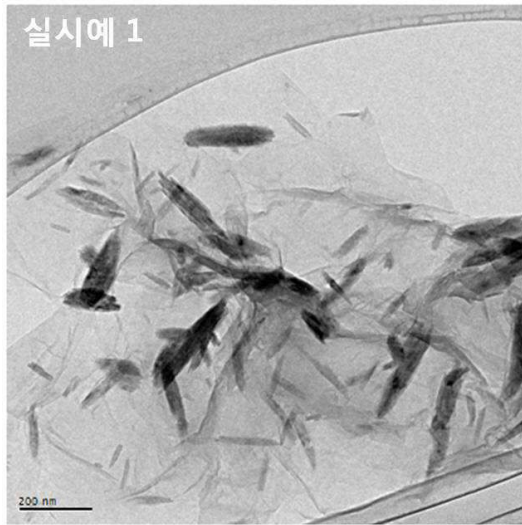
도면1



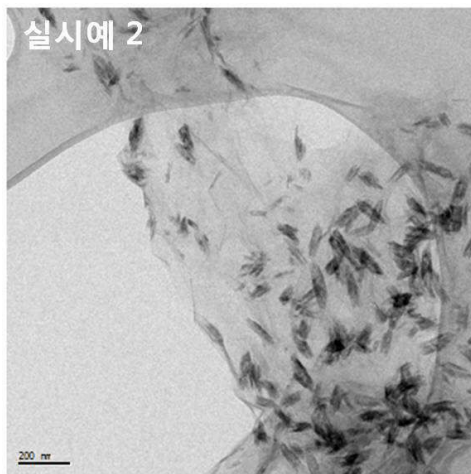
도면2



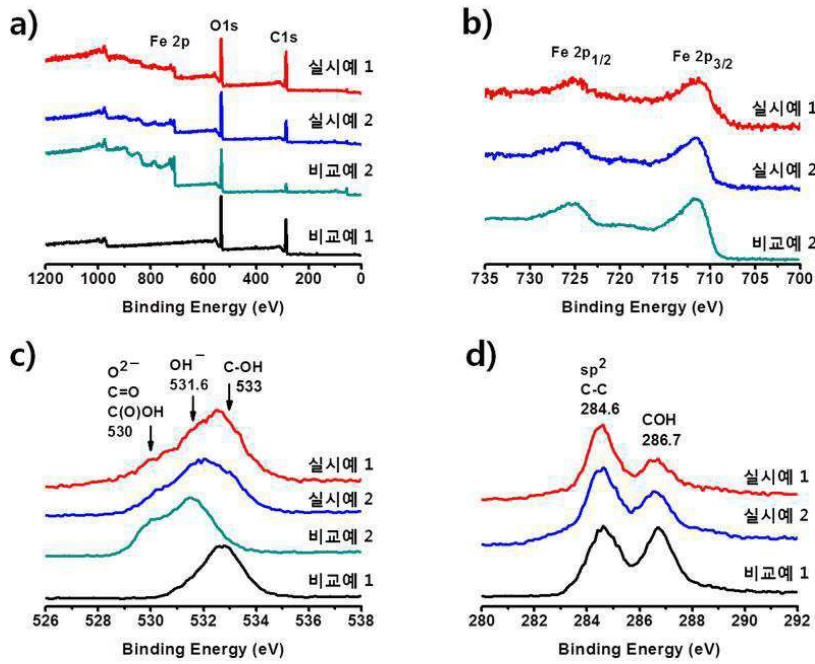
도면3



도면4



도면5



도면6

