(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0126058
(43) 공개일자 2009년12월08일

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0052213
(22) 출원일자 2008년06월03일
심사청구일자 2008년06월03일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내
(72) 발명자
김성진
경기도 고양시 일산서구 탄현동 탄현마을아파트 104동 302호
홍정훈
대전시 유성구 도룡동 우성아파트 101동 501호
정영리
경기도 부천시 소사구 심곡본동 극동아파트 6동 602호
(74) 대리인
한양특허법인

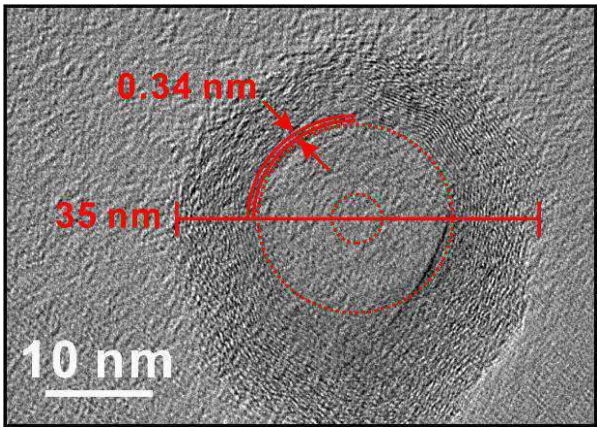
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 다층 그라펜 중공 나노구

(57) 요 약

본 발명은 그라펜(graphene) 층에 의한 층상구조로 형성되는 다층 그라펜 중공 나노구에 관한 것이다. 상기 다층 그라펜 중공 나노구는 기존의 탄소나노튜브나 풀러렌이 가지고 있는 물리화학적 특성을 보유할 뿐만 아니라, 외부 표면은 친수성을 나타내고 중공을 형성하는 내부곡면은 금속계 카바이드를 포함하여 소수성을 나타내므로 생화학적 응용이 가능하다.

대 표 도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

그라펜(graphene) 층에 의한 층상구조로 형성되는 다층 그라펜 중공 나노구.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 외경이 25 nm ~ 300 nm이고 내경이 6 nm ~ 250 nm인 것을 특징으로 하는 다층 그라펜 중공 나노구.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 그라펜의 층간 거리가 0.34 nm ~ 0.60 nm이고 다층 그라펜의 두께가 3.4 nm ~ 60 nm인 것을 특징으로 하는 다층 그라펜 중공 나노구.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 외부 표면은 하이드록시기를 포함하여 친수성을 나타내고, 중공을 형성하는 내부곡면은 금속계 카바이드를 포함하여 소수성을 나타내는 것을 특징으로 하는 다층 그라펜 중공 나노구.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 외부 표면은 물리화학적인 환원처리에 의해 소수성으로 전환되는 것을 특징으로 하는 다층 그라펜 중공 나노구.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 금속계 카바이드가 미세한 형태의 막을 형성하는 것을 특징으로 하는 다층 그라펜 중공 나노구.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 금속이온의 증착이나 담지에 의한 불순물 도입에 의하여, 구조상 광학적 비대칭 및 화학적 활성 축을 형성하여 광학적 발광이나 전자기성 발현이 가능한 것을 특징으로 하는 다층 그라펜 중공 나노구.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 기존의 폐껍질 탄소 나노동소체(나노튜브 및 풀러렌)가 갖는 물리화학적 특성을 가질 뿐만 아니라, 생화학적 응용도 가능한 다층 그라펜 중공 나노구에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 탄소 나노튜브(SWNT, MWNT), 풀러렌(fullerene; C_{60}) 및 관련 폐-껍질 탄소 나노동소체(closed-shell carbon nanoallotrope) 또는 그들의 산화물은 그들의 독특한 물리적 성질 및 잠재적 기술 응용성으로 인하여 지속적인 관심의 대상이 되어왔다. 지난 20년 동안 균일 토폴로지(homogeneous topology)를 갖는 탄소계 나노구조를 만들기 위한 이론적 연구에 있어서, 그리고 물리적 또는 화학적 합성방법에 있어서 중요한 진보가 있었다. 특히, 저독성 및 우수한 생체적합성에 기인한 생화학적 유용성 때문에, 탄소 전구체로부터 콜로이드 형태의 그라펜 다층 나노구(graphene multilayered nanosphere)로의 형태학적 콘트롤(morphological control) 또는 표면 변형은 많은 연구에서 주요한 주제가 되어 왔다.

<3> 그러나 기존의 폐껍질 탄소 나노동소체(나노튜브 및 풀러렌)가 갖는 물리화학적 특성을 가질 뿐만 아니

라, 생화학적 응용도 가능한 다층 그라펜 중공 나노구에 관하여는 알려진 바가 없다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<4> 본 발명은 기존의 폐껍질 탄소 나노동소체(나노튜브 및 풀러렌)가 갖는 물리화학적 특성을 가질 뿐만 아니라, 생화학적 응용도 가능하며, 고결정성 및 반도체적 특성을 갖는 다층 그라펜 중공 나노구를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<5>

과제 해결수단

<6> 본 발명은,

<7> 그라펜(graphene) 층에 의한 층상구조로 형성되는 다층 그라펜 중공 나노구를 제공한다.

<8> 상기 다층 그라펜 중공 나노구는 외경이 약 25 nm ~ 300 nm이고 내경이 약 6 nm ~ 250 nm이다. 또한, 상기 그라펜의 층간 거리는 약 0.34 nm ~ 0.60 nm이고 다층 그라펜의 두께는 약 3.4 nm ~ 60 nm이다.

<9> 또한, 상기 다층 그라펜 중공 나노구는 외부 표면은 하이드록시기를 포함하여 친수성을 나타내고, 중공 내부은 금속계 카바이드를 포함하여 소수성을 나타내는 것을 특징으로 한다.

효 과

<10> 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구는

<11> (a) 특이 금속이온의 증착이나 담지 등의 불순물 도입처리에 의하여 광학적 발광이나 전자기성을 발현하는 특성을 가지므로 광학적 및 전자기적 응용이 필요한 특정용도에 사용될 수 있으며,

<12> (b) 기존의 탄소나노튜브나 풀러렌이 가지고 있는 물리화학적 특성을 보유하고 있어 동일 용도에 대체할 수 있으며,

<13> (c) 외부 표면은 하이드록시기를 포함하여 친수성을 나타내고, 중공을 형성하는 내부곡면은 금속계 카바이드를 포함하여 소수성을 나타내므로 별도의 화학적, 물리적 표면조절이나 처리 없이도 생체친화성을 만족시키며,

<14> (e) 상기 탄소막의 최고 외부 표면의 친수성은 물리화학적인 환원처리에 의해서 쉽게 소수성으로 전환될 수 있으며,

<15> (f) 일반 금속성을 지닌 금속 금(Au) 나노입자와 대비하여 볼 때, 반도체(반금속)적 특성을 지니므로, 관련 산업분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<16> 본 발명은,

<17> 그라펜(graphene) 층에 의한 층상구조로 형성되는 다층 그라펜 중공 나노구에 관한 것이다.

<18> 상기 다층 그라펜 중공 나노구는 외경이 약 25 nm ~ 300 nm이고 내경이 약 6 nm ~ 250 nm이다. 나노구 전체의 공칭(nominal) 내경 및 공칭 외경의 겉보기 크기는 모 주형(mother template)의 크기 또는 글루코오스의 초기 몰양(molar dosage)에 의존한다.

<19> 또한, 상기 그라펜의 층간 거리는 약 0.34 nm ~ 0.60 nm이고 다층 그라펜의 두께는 약 3.4 nm ~ 60 nm이다.

<20> 또한, 층간 거리 최소값의 기준이 되는 그라파이트 2H의 층간거리는 약 0.34 nm이다. 따라서, 상기 다층 그라펜층은 단일 그라펜층 약 10 내지 100장 포함한다.

<21> 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구는, 외부 표면은 하이드록시기를 포함하여 친수성을 나타내고, 중공을 형성하는 내부곡면은 금속계 카바이드를 포함하여 소수성을 나타내는 것을 특징으로 한다. 상기에서 외부 표

면의 하이드록시기는 다당류에 포함된 하이드록시기로부터 유도되며, 상기 금속계 카바이드는 합성 시 적용된 금속 또는 금속 산화물의 종류에 따라 내부 곡면에 형성되며, 실라놀 그룹의 축합 반응에 의하여 미세한 형태의 Si-Si 소수성막을 형성한다.

<22> 그러나, 상기 탄소 주재의 외부 표면은 환원성 기체 및 반응성 아세테이트 그룹 등에 의한 물리, 화학적인 환원처리에 의해 소수성으로 용이하게 전환될 수 있다. 특히, 산화 그라펜 표면층은 아르곤 기체의 존재하에서 600℃로 가열시 산화물의 적절한 제거가 이루어지며, 이렇게 형성된 그라펜층은 반응성 아세테이트에 의한 용액상 반응에 따라 소수성으로 전환될 수 있다.

<23> 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구는 화학적 증기 증착법(CVD) 또는 물리적 증기 증착법(PVD)등의 금속이온 증착이나 담지에 의한 불순물 도입에 의하여, 구조상 광학적 비대칭 및 화학적 활성 축을 형성하여 특정 용매에 대한 광학적 발광이나 전자기성 발현이 가능하다.

<24> 원칙적으로는 4가의 탄소가 가지는 사면체 구조에 대비하여 8면체 등의 고차원 결합 또는 반대로 저차원 결합은 탄소 결합 내에 비대칭 요소의 투입이 가능하므로, 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구는 형광 특성을 가지는 Fe(II), Fe(III) 등의 도입에 의하여 발광특성을 나타낸다. 또한, 이러한 화합물이 가지는 반도체적 특성은 전지장의 인가 시 한계전압 이상에서 축척된 전자가 발광을 하는 전계방출(Field Emission) 특성을 나타낸다.

<25> 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구는 광학적 및 전자기적 응용이 필요한 특수 목적의 도료 등에 첨가되는 첨가제의 용도, 거의 순수한 탄소 동소체로서 가지는 생체친화성을 만족하므로 체내로 약물과 같은 물질을 전달하는 용도, 반도체(반금속)적 특성을 지니므로 전지의 음극제 등의 용도로 유용하게 사용될 수 있다.

<26>

<27> 이하에서, 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

<28> 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구는

<29> (a) 금속(또는 금속산화물) 나노입자에 다공성 실리카를 코팅하여 금속(또는 금속산화물)/실리카 복합 나노입자를 제조하는 단계,

<30> (b) 상기 금속(또는 금속산화물))/실리카 복합나노입자를 다당류 분산액 중에서 가열하면서 수열반응(hydrothermal reaction)시켜 탄화 생성물을 얻고 이를 분리하는 단계, 및

<31> (c) 상기 단계 (b)의 탄화 생성물을 산성 용액에서 에칭하는 단계를 포함하여 제조된다.

<32> 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구는 상기 단계 (b)의 탄화 생성물 또는 단계 (c)의 에칭 처리된 탄화 생성물을 극성(polarity)이 조절된 용매(또는 혼합 용매)에 분산하여 나노구의 균일 분산과 그 분산도에 따른 광 여기-방출(Photo exitation-emission) 감도를 조절하는 단계를 더 포함하여 제조될 수도 있다.

<33> 상기의 제조방법에 있어서, 금속 또는 금속산화물은 이 분야에서 공지된 기술에 의하여 제조하거나, 상업적으로 판매되는 것을 구입하여 사용하는 것이 가능하다. 상기 금속 또는 금속산화물로는 예컨대, Fe, Co, Mn 및 이들의 산화물 등을 들 수 있으며, 특히, Fe, Fe_3O_4 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

<34> 상기의 제조방법에 있어서, 다공성 실리카 코팅은 사이클로헥산 용매에 금속 또는 금속산화물 나노입자(헥산 용매에 분산시켜서 투입), 암모니아수, 및 테트라알킬(C1~C5) 오소실리케이트(Tetraalkyl orthosilicate, TAOS)를 넣고 반응시켜서 형성되는 것을 특징으로 한다. 상기에서 TAOS로는 테트라에틸 오소실리케이트(TEOS)가 바람직하게 사용될 수 있다.

<35> 상기의 제조방법에 있어서, 상기 다당류 용액은 탈이온수로 제조되는 수용액이 바람직하며, 특수한 용도 및 제법에 따라 정제 알콜류나 유기용제가 사용될 수도 있다. 상기 다당류 용액은 5~10 M인 것을 사용하는 것이 이온 비이상확산효과(Kirkendall Effect)를 효율적으로 유발하는데 유리하다. 또한, 상기에서 다당류로는 공지된 다당류를 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 글루코오스, 락토오스, 슈크로오스 등을 들 수 있다.

<36> 상기의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)의 수열반응은 금속(또는 금속 산화물)/실리카 복합나노입자 100 중량부에 대하여 다당류 500 내지 1000 중량부를 반응시켜 수행되는 것이 바람직하다. 다당류를 500 중량부 미만으로 반응시키면 효과적인 확산반응이 저해되는 점에서 바람직하지 않고, 1000 중량부를 초과하여 반응시키면 그라펜 레이어가 국부적으로 비정상 성장을 하는 문제가 발생할 수 있다.

<37> 상기의 제조방법은 상기의 범위 내에서 다당류의 양을 조절함으로써 얻어지는 다층 그라펜 중공 나노구의 두께를 조절할 수 있다.

<38> 상기의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)의 수열반응을 위한 가열 온도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 반응의 효율성 및 경제성 측면에서 160~250℃에서 진행하는 것이 좋다. 상기와 같은 온도 범위에서 수열반응은 Fick의 제 1 확산법칙에 의거하여 대략 5~20 시간 동안 진행된다. 만약, 수열반응의 온도가 160℃ 미만이면 수열반응의 진척도는 온도에 대하여 지수함수적으로 감소하는 경향을 따르므로 최장 20시간의 반응시간으로부터 반응시간의 연장이 필요하고, 250℃를 초과하면 반응시간이 단축되고 고결정성 그라펜 다중껍질이 얻어지지만, 고온 작업을 위한 수열반응기의 내구성이 뒷받침 되어야 하는 등 작업이 복잡해지고, 경제성이 저하될 수 있다.

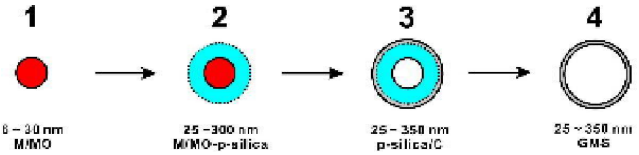
<39> 상기의 제조방법에 있어서, 상기 산성 수용액은 잔류하는 다공성 실리카 또는 미반응 금속 이온을 용해 또는 세척하는 역할을 한다. 이를 위하여 바람직하게는 5 내지 9 M, 더욱 바람직하게는 7 M의 산성 수용액을 사용하여 상온에서 3 내지 10 시간 동안 복합물 3을 담지시킨다. 효과적인 처리를 위하여 교반을 할 경우 처리효과는 증대될 수 있다. 처리를 위한 pH는 강산성을 유지하여야 하고 pH의 범위는 0 ~ 3이 적절하다. 따라서, 비산소산 계열의 HF, HCl 또는 이들의 혼합물 등이 유리하며, 산소산 계열인 황산이나 질산을 사용할 경우, 그라펜 산화물이 증가하여 전기, 광학적 물성에 영향을 줄 수 있으므로 HF를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

<40> 상기의 제조방법은 실리카가 코팅된 금속 또는 금속산화물 형태의 나노입자들을 주형(template)으로 하고, 친환경적(environmental friendly)인 다당류의 열수 경로(polysaccarides hydrothermal route) 및 금속 또는 금속 산화물과 다당류 간의 이온 비이상확산효과(Kirkendall Effect)를 이용하는 것을 특징으로 한다.

<41>

<42> 이하에서, 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구의 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.

<43> 경로 1. 다층 그라펜 중공 나노구의 생성을 위한 합성 경로

<44>


<45> 상기 경로 1을 일예로 본 발명의 제조방법에 대해 구체적으로 설명하면, 먼저 직경 6nm 내지 30 nm를 갖는 크기 조절이 가능한 금속 또는 금속 산화물 나노입자(복합물 1)를 공지의 방법(Nature, 2004, 3, 891)에 의해 제조하거나, 상업적으로 구입하여 사용한다.

<46> 다음으로 사이클로헥산 용매에 금속 또는 금속산화물 나노입자(헥산 용매에 분산시켜서 투입), 암모니아수 그리고 테트라알킬 오소실리케이트(Tetraalkyl orthosilicate, TAOS, 직경 25~30 nm)를 넣고 반응시켜 다공성 실리카가 코팅된 복합나노입자(복합물 2)를 만든다. 상기 반응은 바람직하게는 상온에서 10 내지 14시간 수행된다. 이 때 TAOS의 양을 조절함으로써 다공성 실리카의 코팅층 두께를 수백 나노미터까지 변형시킬 수 있다. 상기에서 TAOS로는 테트라에틸 오소실리케이트가 바람직하게 사용될 수 있다.

<47> 상기 복합물 2를, 다당류를 용제에 미리 용해시킨 다당류 용액과 함께 테플론으로 마감된 스테인레스 스틸 오토클레이브에 넣고 160~250℃에서 수열반응(hydrothermal reaction) 시킨다. 상기 수열반응 후, 얻어진 검정색 침전물을 분리하고, 세척하고 원심분리하여 금속 산화물이 제거된 실리카/탄소층(복합물 3)을 얻는다. (도 1의 모식도 참조) 상기 수열반응은 Fick의 제 1 확산법칙에 의거하여 바람직하게는 5~20 시간 동안 시킨다.

<48> 상기 다당류 용액은 바람직하게는 탈이온수로 만들며 특수한 용도 및 제법에 따라 정제 알콜류나 유기용제가 사용될 수 있다. 상기 수열반응은 바람직하게는 복합물 2 100중량부에 대하여 다당류 500 내지 1000중량부를 반응시켜 수행한다. 상기 다당류의 양을 조절함으로써 얻어지는 다층 그라펜 중공 나노구의 두께를 조절할 수 있다.

<49> 상기 복합물 3을 산성 수용액에서 에칭 및 수세하여 고결정성 및 금속-반도체 전이성 다층 그라펜 중공 나노구(복합물 4)를 제조한다. 상기 산성 수용액은 5 내지 9 M, 더욱 바람직하게는 7 M의 산성 수용액을 사용하여 상온에서 3 내지 10 시간 복합물 3을 담지시킨다. 효과적인 처리를 위하여 교반을 할 경우 처리효과는 증대

될 수 있다. 상기에서 산성 수용액으로는 HF 수용액이 바람직하게 사용될 수 있다.

<50>

<51> 이하, 본 발명의 실시예를 통해 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시예는 여러 가지 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 인하여 한정되는 식으로 해석되어서는 안된다.

<52> **[실시예]**

<53> 평균 직경 6nm를 갖는 크기 조절이 가능한 자철광 나노입자(Fe_3O_4 나노입자)를 공지의 방법(Nature, 2004, 3, 891)에 의해 제조하였다. 제조된 입자 50mg을 100 ml 헥산에 분산시켰다. 200 ml 사이클로헥산 용매에 상기 Fe_3O_4 나노입자의 헥산 분산액 1 ml, 암모니아수 1.3 ml , 그리고 액상 테트라에틸 실리케이트(99.9%) 3ml를 주사기를 이용하여 넣은 후, 12 시간 상온에서 반응시켰다. 얻어진 자철광/실리카로 이루어진 복합나노입자를 원심분리(6000 rpm x 20 min)의 방법으로 회수하였다. 100 ml 테프론으로 마감된 스테인레스 오토클레이브에 40 ml 물, 4g의 글루코오스, 0.5 g의 자철광/실리카로 이루어진 복합나노입자를 넣고, 교반 하에서 180℃까지 1시간 30분 동안 온도를 올리고 16시간 동안 수열반응을 진행하였다. 16 시간 반응 후 압력게이지를 열어 급격하게 압력을 떨어뜨렸다. 상기 수열반응 후, 얻어진 검정색 침전물을 분리하고, 세척하고 원심분리(6000rpm x 30min)하여 복합물 3을 회수하였다. 얻어진 복합물 3을 7 M HF 수용액에서 상온에서 4시간 반응시킨 후 적용된 용제에 세척 및 원심분리를 반복하여 부유된 복합물 4를 획득 후, 120℃에서 12시간 건조하여 최종 생성물을 제조하였다.

<54> 복합물 1, 2, 3 및 4가 각 단계에서 형성되었음을 입증하기 위하여 HRTEM(high-resolution transmission electron spectroscopy observation) 및 마이크로 라만 스펙트럼을 관찰하였다. 상기 복합물 3 및 4 중의 탄소/산소 원자비(atomic percentage)는 ICP-MS로 측정하였다. 또한, 상기에서 제조된 다층 그라펜 중공 나노구의 전기적 특성을 측정하여 나타내었다. 이하에서, 첨부된 도면을 참고하여 상기 실험 결과를 설명한다.

<55> 복합물 1, 2, 3 및 4의 HRTEM 이미지를 도 2에 나타내었다.

<56> 도 2에서 보여지는 바와 같이 모든 코어/셀 구조는 명백하게 이산된 0-D (zero-dimentional) 나노입자 형태를 나타낸다.

<57> 도 2-1의 좌측 이미지는 단일 분산된 6nm의 Fe_3O_4 나노입자(복합물 1)의 이미지이고, 우측 상단의 이미지는 (110)방향에서 측정한 상기 입자의 확대 이미지이며, 우측 하단의 이미지는 대응되는 SAED 패턴으로, 이들이 우수한 결정성을 갖고 있음을 보여주고 있다.

<58> 도 2-2의 이미지는 잘 분리된 20nm의 Fe_3O_4/SiO_2 코어/셀 나노입자(복합물 2)를 보여주고, 삽입된 단일 입자의 이미지는 실리카의 평균 두께가 약 7 nm인 것을 보여준다.

<59> 도 2-3은 SiO_2/C 나노입자(복합물 3)가 증대된 입자 직경을 갖는 것을 보여준다.

<60> 도 2-4는 HF를 이용한 에칭 처리에 의해 생성된 GMFs(복합물 4)를 보여준다.

<61> 또한, 도 3은 복합물 1의 확대된 HRTEM 이미지로 직접적으로 관찰되는 래티스 프린지(lattice fringe)로부터 나노결정성 Fe_3O_4(복합물 1)이 잘 만들어진 것을 알 수 있다.

<62> 도 4는 복합물 4의 확대된 HRTEM 이미지로 중공의 그라펜 다층 풀러렌이 형성된 것을 알 수 있다.

<63> 도 5는 시간 경과에 따른 복합물 2에서 복합물 3으로의 글루코오스 열수반응이 진행되는 것을 HRTEM으로 확인한 것이다.

<64> 도 7은 본 발명에서 합성된 복합물 1~4의 탄소/산소 원자비를 나타내는 그래프로서, 상기 그래프에 의하면 복합물 3의 C/O 원자비는 2.3이고, 복합물 4의 C/O 원자비는 3.6으로 그 비가 증가한 것을 알 수 있다.

<65> 도 8은 상온에서 찍은 복합물 3 및 복합물 4에 대한 마이크로 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

<66> 도 9는 팔라듐 나노파티클로 처리된 중공 나노구의 라만 스펙트럼 D/G 밴드 강도를 나타낸 그래프로서, 상기 D/G 밴드 강도의 비율은 2 ~ 3을 나타내며, 이러한 값은 고온(1200℃이상)에서 합성된 HOPG(highly

oriented pyrolytic graphite)의 특성 라만(Raman) 값과 유사하기 때문에 이로부터 다층 그라펜이 형성되었음을 확인할 수 있다. 특히, 1은 팔라듐 나노 파티클에 그라펜 중공 나노구를 직접 코팅한 것이고, 2는 200 nm 그라펜 중공 나노구에 팔라듐 나노파티클을 자가조립법에 의거하여 부착한 것이며, 3은 3차원 그라펜 복합물에 팔라듐 나노파티클을 자기조립법에 의거하여 부착한 것이다.

<67> 도 10은 상기에서 제조된 다층 그라펜 중공 나노구의 전기적 특성을 확인하기 위하여, 단일 나노구 형태로 측정한 결과를 일반 금속성을 지닌 금속인 금(Au) 나노입자와 대비하여 나타낸 것이다. 도 10에 나타난 결과로 볼 때, 본 발명의 다층 그라펜 중공 나노구는 반도체(반금속)적 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<68> 도 1은 글루코오스가 열수반응하여 그라펜 다층 풀러렌을 형성하는 것을 모식적으로 나타낸 개념도이다.

<69> 도 2는 복합물 1, 2, 3 및 4의 HRTEM 이미지이다.

<70> 도 3은 복합물 1의 확대된 HRTEM 이미지이다.

<71> 도 4는 복합물 4의 확대된 HRTEM 이미지이다.

<72> 도 5는 시간 경과에 따른 커켄달 효과(Kirkendall Effect)의 글루코오스 열수반응을 확인하는 HRTEM 이미지이다.

<73> 도 6은 상온에서 복합물 3의 UV-vis 스펙트럼과 용제의 변경에 따른 광발광 스펙트럼(Photoluminescence spectra)을 기존의 MWNT와 C_{60}를 대비하여 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

<74> 도 7은 합성된 단계별 복합물 1, 2, 3, 4를 X-ray 광전자 분광기(Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 정성 및 정량한 그래프이다.

<75> 도 8은 합성된 복합물 3, 4의 라만 스펙트럼(Raman spectra)이다 (복합물 4는 700℃에서 열처리한 결과를 추가함).

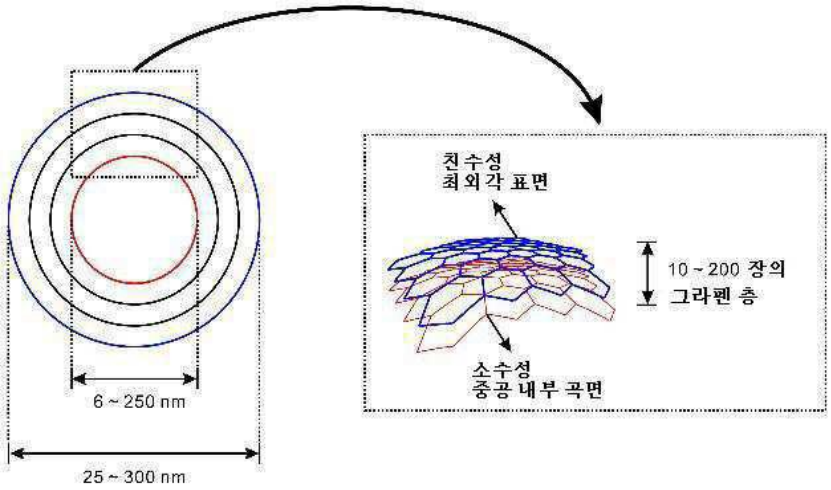
<76> 도 9는 팔라듐 나노파티클로 처리된 중공 나노구의 라만 스펙트럼 D/G 밴드 강도를 나타낸 그래프이다 (도면에서 1은 팔라듐 나노 파티클에 그라펜 중공 나노구를 직접 코팅한 것이고, 2는 200 nm 그라펜 중공 나노구에 팔라듐 나노파티클을 자가조립법에 의거하여 부착한 것이며, 3은 3차원 그라펜 복합물에 팔라듐 나노파티클을 자기조립법에 의거하여 부착한 것이다).

<77> 도 10은 다층 그라펜 중공 나노구의 전기적 특성을 확인하기 위하여, 단일 나노구 형태로 측정한 복합물 4의 전기적 특성을 일반 금속성을 지닌 금속인 금(Au) 나노입자와 대비하여 나타낸 것이다.

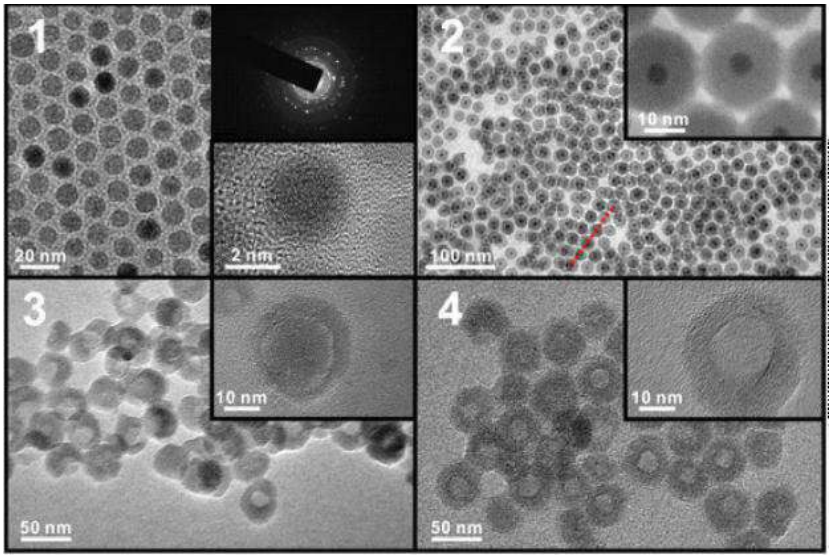
<78> 도 11은 복합물 4를 에탄올에 분산한 후 UV 램프로 조사하여 PL(photoliminescence)가능성을 확인한 사진이다.

도면

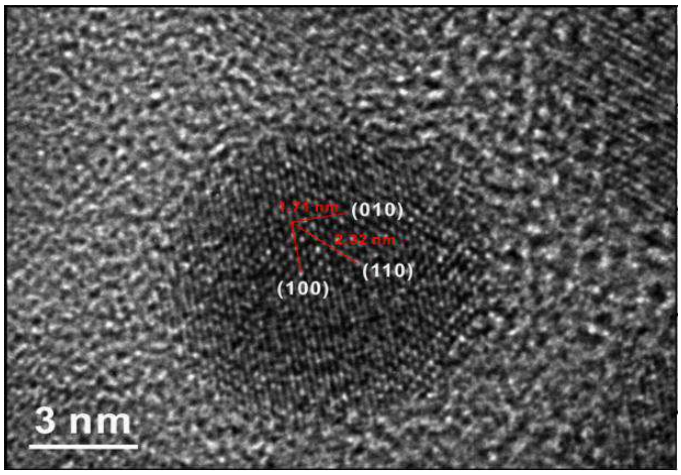
도면1


친수성
최외각 표면
10 ~ 200 장의
그라핀 층
소수성
중공 내부 곡면
6 ~ 250 nm
25 ~ 300 nm

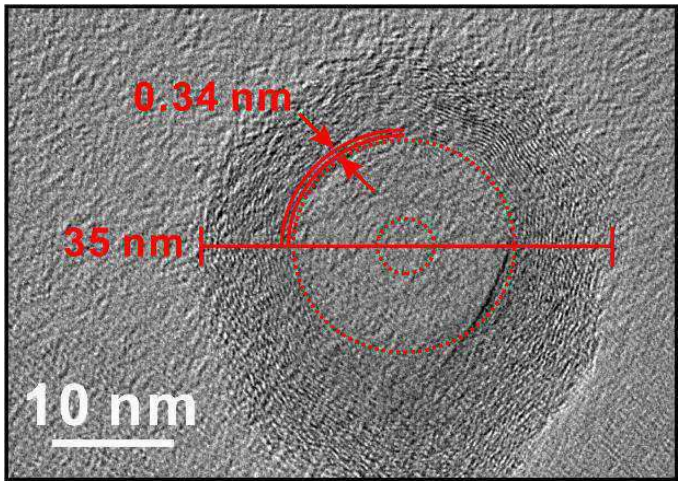
도면2


1
20 nm
2 nm
2
10 nm
100 nm
3
10 nm
50 nm
4
10 nm
50 nm

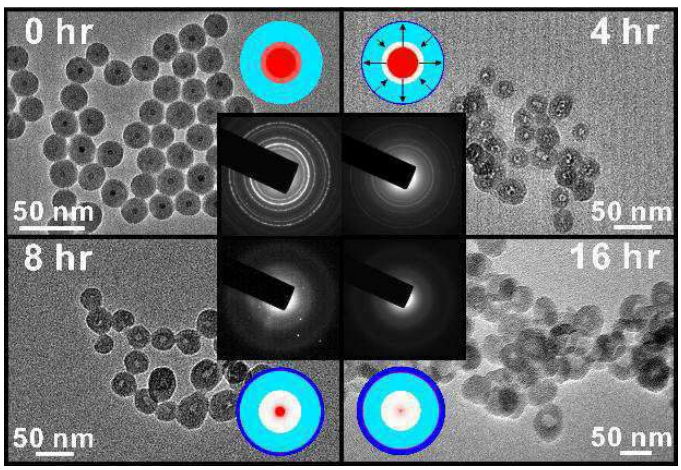
도면3


(010)
(110)
(100)
3 nm

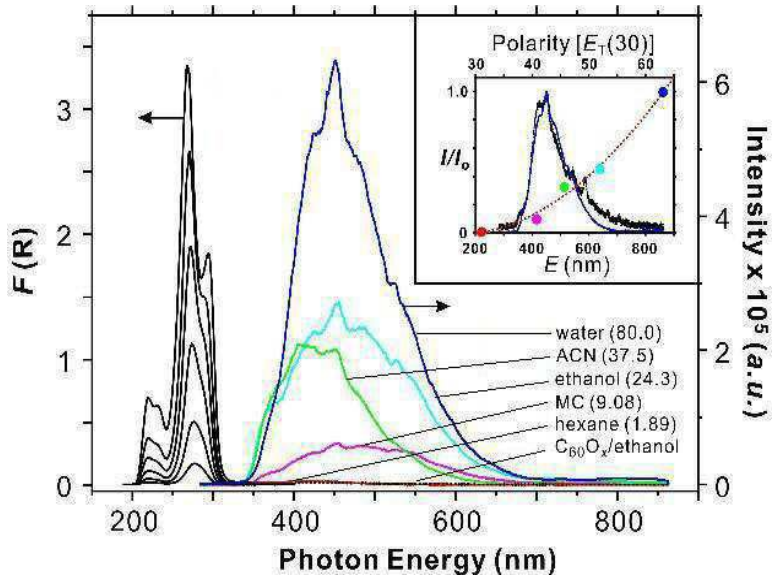
도면4


0.34 nm
35 nm
10 nm

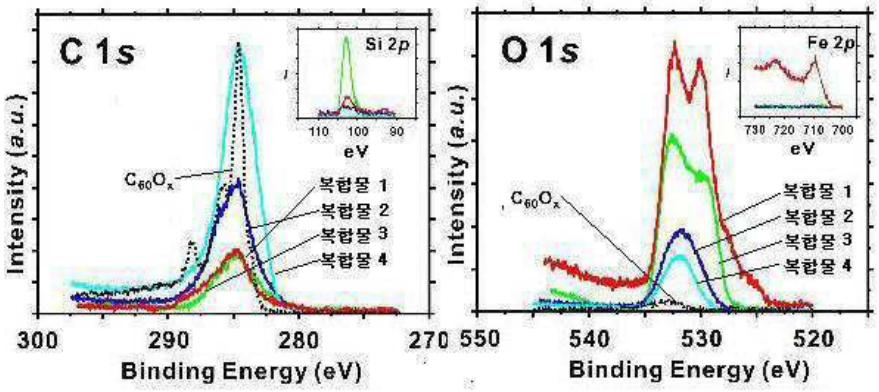
도면5


0 hr
4 hr
8 hr
16 hr
50 nm
50 nm
50 nm
50 nm

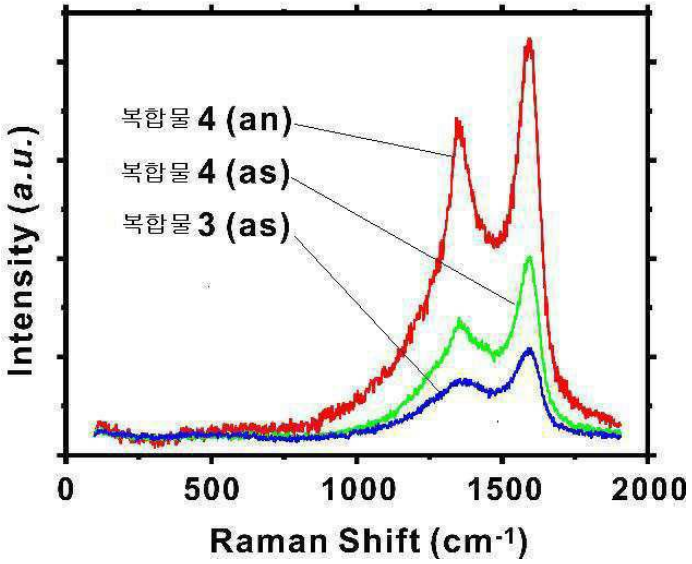
도면6


Polarity [E_T(30)]
30 40 50 60
1.0
I/I_o
0
200 400 600 800
E (nm)
F (R)
Intensity x 10^5 ($a.u.$)
water (80.0)
ACN (37.5)
ethanol (24.3)
MC (9.08)
hexane (1.89)
$C_{60}O_x$/ethanol
0 1 2 3
0 2 4 6
200 400 600 800
Photon Energy (nm)

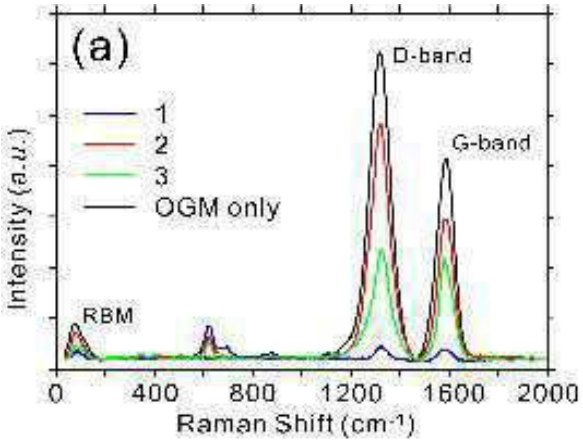
도면7


C 1s
Si 2p
110 100 90
eV
$C_{60}O_x$
복합물 1
복합물 2
복합물 3
복합물 4
Intensity ($a.u.$)
300 290 280 270
Binding Energy (eV)
O 1s
Fe 2p
730 720 710 700
eV
$C_{60}O_x$
복합물 1
복합물 2
복합물 3
복합물 4
Intensity ($a.u.$)
550 540 530 520
Binding Energy (eV)

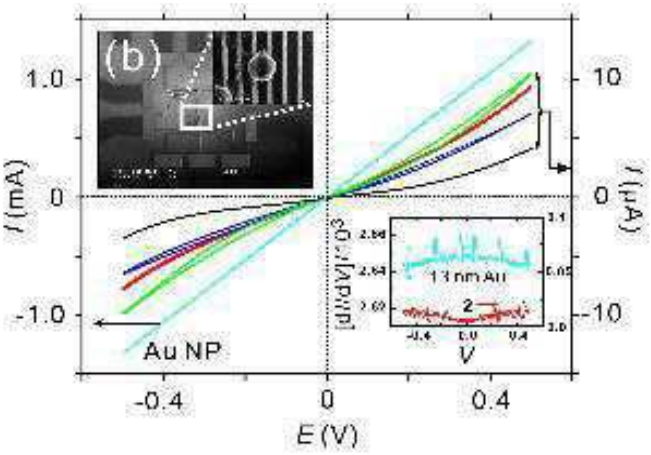
도면8


복합물 4 (an)
복합물 4 (as)
복합물 3 (as)
Intensity (a.u.)
0
500
1000
1500
2000
Raman Shift (cm-1)

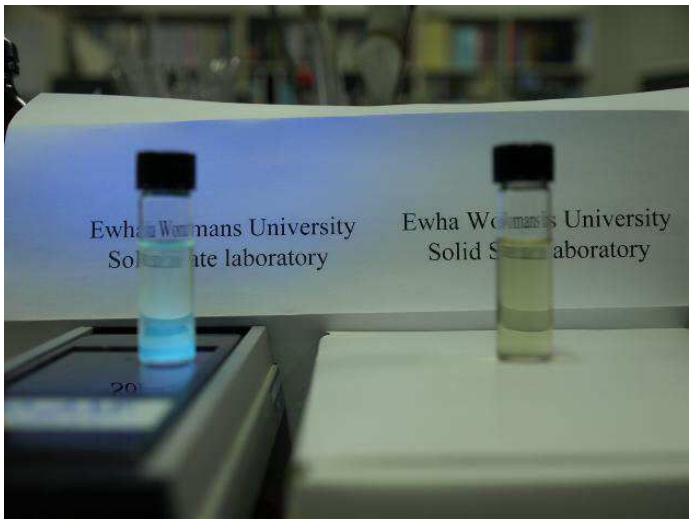
도면9


(a)
D-band
G-band
1
2
3
OGM only
RBM
Intensity (a.u.)
0
400
800
1200
1600
2000
Raman Shift (cm-1)

도면10


(b)
1.0
0
-1.0
I (mA)
10
0
-10
I (μA)
Au NP
13 nm Au
2
V
-0.4
0
0.4
E (V)

도면11


Ewha Womans University
Solid State laboratory
Ewha Womans University
Solid State laboratory