(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0014093
(43) 공개일자 2017년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 31/18* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *C01B 3/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 31/1805 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0106836
(22) 출원일자 2015년07월28일
심사청구일자 2015년09월07일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김진홍
서울특별시 은평구 진관4로 37 805동 701호 (진관동,은평뉴타운상림마을)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 11 항

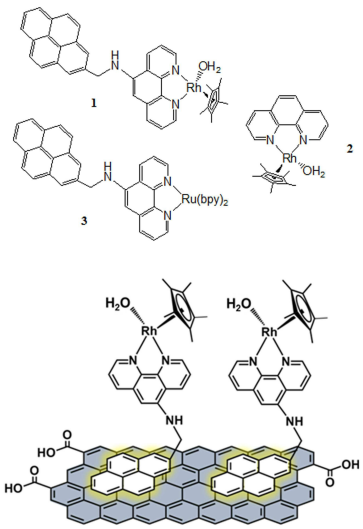
(54) 발명의 명칭 **금속 촉매가 그래핀 담지체에 담지된 수소 생성반응용 담지 광촉매 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속 촉매가 그래핀 담지체에 담지된 수소 생성반응용 담지 광촉매 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 중심 금속과 적어도 하나의 두자리 배위 리간드(bidentate ligand)로 제1 컨쥬게이트 화합물을 포함하는 수소 생성반응용 광촉매; 및 상기 광촉매가 비공유 결합으로 담지된 그래핀 담지체를 구비하는 담지 광촉매 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 수소 생성반응용 담지 광촉매는, 금속 광촉매 복합체가 비공유 결합을 통해 그래핀 담지체에 담지되어 촉매의 안정성이 향상될 수 있으며, 환원된 그래핀 옥사이드를 통해 보다 신속하고 효과적으로 전자 전달이 가능하여 수소 생성 반응 속도가 향상될 수 있으며, 수소 생성량이 증가될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 37/031 (2013.01)
C01B 3/326 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013R1A2A2A03015101
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-핵심연구지원사업-융합연구(개인)
연구과제명 태양에너지전환금속나노촉매시스템개발:생체조효소의가시광재생과수소저장
기 여 율 1/1
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

중심 금속과, 적어도 하나의 두자리 배위 리간드(bidentate ligand)로 제1 컨쥬게이트 화합물을 포함하는 수소 생성반응용 광촉매; 및 상기 광촉매가 비공유 결합으로 담지된 그래핀 담지체를 구비하는 담지 광촉매로서,

상기 두자리 배위 리간드는 제2 컨쥬게이트 화합물을 함유하는 링커를 공유결합으로 구비하고,

상기 두자리 배위 리간드에 결합된 제2 컨쥬게이트 화합물과 그래핀 표면 사이의 π,π-상호작용을 통해 상기 광촉매가 비공유 결합으로 그래핀 담지체에 담지된 것이 특징인 담지 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중심 금속은 로듐(Rh), 루테늄(Ru), 코발트(Co), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 이리듐(Ir) 및 오스늄(Os)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 담지 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 컨쥬게이트 화합물은 질소함유 화합물이고, 상기 제2 컨쥬게이트 화합물은 3개 이상의 아릴이 융합되어 평면구조를 갖는 화합물인 것이 특징인 담지 광촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 컨쥬게이트 화합물은 페난트롤린(phenanthroline), 2,2'-바이피리딘(2,2'-bipyridine), 4,4'-바이피리딘(4,4'-bipyridine) 및 p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 담지 광촉매.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 제2 컨쥬게이트 화합물은 안트라센(anthracene), 파이렌(pyrene), 페난트렌(phenanthrene), 펜타센(pentacene), 크리센(chrysene) 및 플루오렌(fluorene)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 담지 광촉매.

청구항 6

제1항 내지 제5항에 기재된 담지 광촉매의 제조방법으로서,

제2 컨쥬게이트 화합물이 링커로 연결된 제1 컨쥬게이트 화합물을, 배위결합가능한 중심금속 함유 화합물과 반응시켜 수소 생성반응용 광촉매 복합체를 제조하는 제1단계; 및

상기 수소 생성반응용 광촉매 복합체를, 제2 컨쥬게이트 화합물과 그래핀 표면 사이의 π,π-상호작용을 통해, 그래핀 담지체에 담지시키는 제2단계를 포함하는 것이 특징인 담지 광촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 중심 금속 함유 화합물은 펜타메틸사이클로펜타디에닐로듐(III) 이온을 함유한 것이 특징인 담지 광촉매의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 제1 컨쥬게이트 화합물은 페난트롤린(phenanthroline), 2,2'-바이피리딘(2,2'-bipyridine), 4,4'-바이피리딘(4,4'-bipyridine) 및 p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 담지 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 제2 컨쥬게이트 화합물은 안트라센(anthracene), 파이렌(pyrene), 페난트렌(phenanthrene), 펜타센(pentacene), 크리센(chrysene) 및 플루오렌(fluorene)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 담지 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항에 기재된 담지 광촉매 상에서 광 조사 하에 수소 생성반응을 수행하는 것이 특징인 수소 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 광 조사는 가시광선으로 수행하는 것이 특징인 수소 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 촉매가 그래핀 담지체에 담지된 수소 생성반응용 담지 광촉매 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 수소는 화학제품의 원료 및 화학공장의 공정가스로 널리 사용되고 있으며, 화석연료의 고갈에 대비한 대체 에너지원 또는 에너지 매체(energy carrier)로 주목받고 있다. 수소를 연료로 사용할 경우에 연소시 대기오염물질이 생성되지 않아 청정에너지(clean energy)로 이용가능하며, 고압가스, 액체수소, 금속 수소화물(metal hydride) 등의 다양한 형태로 저장이 용이하다. 이에, 수소의 제조, 저장 및 이용 등에 대한 기술개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

[0005] 균일한 금속 촉매 존재 하에서의 포름산/포름산염(formic acid/formate)의 전환을 통해 수소를 제조하는 방법들이 연구되어 왔다. 특히, 금속 복합체를 이용한 포름산 분해에 의한 수소 생산 방법들이 보고되었으나, 대부분 광화학 과정(photochemical processe)이 아닌, 금속촉매와 함께 고농도의 포름산/포름산염(formic acid/formate) 및 유기 아민 화합물 등의 첨가제를 추가로 사용하는 방법이다.

[0007] 수소 생성반응에 이용되는 다수의 촉매 시스템은 높은 전환율 및 수율을 수득하기 위하여 열에너지를 사용하며, 포름산 산화과정에서의 금속 촉매를 포함한 광화학적 시스템을 이용한 연구는 널리 알려져 있지 않다. 특히, 태양광을 이용한 수소 생산을 위한 효과적인 촉매 시스템을 개발하기 위해, 광촉매 메커니즘을 이해하고 폭넓은 범위의 광 흡수 및 우수한 전자 전달이 가능한 금속 촉매를 포함한 광화학적 시스템이 필요하다.

[0009] 최근, 분자 형태의 로듐 촉매가 포함된 빛 재발생 시스템(photoregeneration system)을 이용하여 넓은 범위의 가시광선 에너지를 수집하는 과정에서 유기 발색단(chromophore)이 부착된 환원된 그래핀 옥시드(rGO)를 이용한 연구가 보고되었다(Li Z et al., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev*, 2014, 18, 1-17). 또한, 촉매 시스템에 있어, 탄소 나노튜브(CNT) 및 그래핀과 같은 컨쥬게이션된(conjugated) 탄소 나노물질; 및 다양한 분자들의 π-컨쥬게이션을 통한 효과적인 전자 커뮤니케이션(electronic communication)을 이용하는 연구가 수행되고 있다(Zao Y.L; Stoddart JF, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1161-1170).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명자들은 금속 촉매, 포름산염을 이용한 수소 광생성 반응에 있어 촉매 안정성이 우수하고 수소 생성능력이 향상된 광촉매를 개발하고자 예의 연구노력한 결과, 비공유 결합이 가능한 유기 리간드를 함유한 금속 촉매를 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 담지시켜 제조한 담지 공촉매가 수소 광생성 반응에 있어 우세한 효과 및 우수한 안정성를 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1양태는 중심 금속과, 적어도 하나의 두자리 배위 리간드(bidentate ligand)로 제1 컨쥬게이트 화합물을 포함하는 수소 생성반응용 광촉매; 및 상기 광촉매가 비공유 결합으로 담지된 그라핀 담지체를 구비하는 담지 광촉매로서, 상기 두자리 배위 리간드는 제2 컨쥬게이트 화합물을 함유하는 링커를 공유결합으로 구비하고, 상기 두자리 배위 리간드에 결합된 제2 컨쥬게이트 화합물과 그라핀 표면 사이의 π,π-상호작용을 통해 상기 광촉매가 비공유결합으로 그라핀 담지체에 담지된 것이 특징인 담지 광촉매를 제공한다.

[0014] 본 발명의 제2양태는 제1양태의 담지 광촉매의 제조방법으로서, 제2컨쥬게이트 화합물이 링커로 연결된 제1 컨쥬게이트 화합물을, 배위결합가능한 중심금속 함유 화합물과 반응시켜 수소 생성반응용 광촉매 복합체를 제조하는 제1단계; 및 상기 수소 생성반응용 광촉매 복합체를, 제2 컨쥬게이트 화합물과 그라핀 표면 사이의 π,π-상호작용을 통해, 그라핀 담지체에 담지시키는 제2단계를 포함하는 담지 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 제3양태는 제1양태의 담지 광촉매 상에서 광 조사 하에 수소 생성반응을 수행하는 것이 특징인 수소 제조 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명자들은 파이렌이 연결된 페난트롤린 리간드를 로듐 촉매와 반응시켜 수소 생성반응용 로듐 광촉매 복합체를 제조하고, 상기 로듐 광촉매 복합체를 전기전도도가 우수한 그래핀 표면에 비공유 결합을 통해 담지시켜 수소 생성 능력이 향상된 담지 광촉매를 제조하였다. 또한, 로듐 광촉매 복합체를 그래핀에 담지시킴으로써, 광촉매 반응과정 중의 신속한 전자이동이 가능해지고 로듐 복합체가 담지된 담지 광촉매의 안정성이 증가되어 수소 생성반응이 향상됨을 발견하였다. 본 발명은 이에 기초한다.

[0019] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0021] 본 발명의 담지 광촉매는, 중심 금속과, 적어도 하나의 두자리 배위 리간드(bidentate ligand)로 제1 컨쥬게이트 화합물을 포함하는 수소 생성반응용 광촉매; 및 상기 광촉매가 비공유 결합으로 담지된 그래핀 담지체를 구비하는 담지 광촉매로서, 상기 두자리 배위 리간드는 제2 컨쥬게이트 화합물을 함유하는 링커를 공유결합으로 구비하고, 상기 두자리 배위 리간드에 결합된 제2 컨쥬게이트 화합물과 그래핀 표면 사이의 π,π-상호작용을 통해 상기 광촉매가 비공유결합으로 그래핀 담지체에 담지된 것이 특징이다.

[0023] 상기 중심 금속은 로듐(Rh), 루테늄(Ru), 코발트(Co), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 이리듐(Ir), 오스늄(Os) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예컨대, 수소 생성 반응에서 로듐(Rh)에 의해 반응성이 향상될 수 있다.

[0025] 본 발명의 일실시예에서의 로듐(Rh)은 적어도 하나의 두자리 배위 리간드(bidentate ligand) 및 펜타메틸사이클로펜타디에닐 리간드가 결합된 로듐 금속 복합체일 수 있다.

[0027] 본 발명의 제1 컨쥬게이트 화합물은 질소함유 화합물일 수 있으며, 제2 컨쥬게이트 화합물은 3개 이상의 아릴이 융합되어 평면구조를 갖는 화합물일 수 있다.

[0029] 상기 제1 컨쥬게이트 화합물의 비제한적인 예로, 페난트롤린(phenanthroline), 2,2'-바이피리딘(2,2'-bipyridine), 4,4'-바이피리딘(4,4'-bipyridine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0031] 상기 제2 컨쥬게이트 화합물의 비제한적인 예로, 안트라센(anthracene), 파이렌(pyrene), 페난트렌(phenanthrene), 펜타센(pentacene), 크리센(chrysene), 플루오렌(fluorene) 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0033] 구체적으로, 제1 컨쥬게이트 화합물은 페난트롤린(phenanthroline)일 수 있으며, 제2 컨쥬게이트 화합물은 파이렌(pyrene)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본 발명의 일 실시예의 제1 컨쥬게이트 화합물인 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline, phen)은 제2 컨쥬게이트 화합물인 파이렌(pyrene)을 함유하는 링커를 공유결합으로 구비할 수 있다.

[0036] 구체적으로 상기 그래핀은 환원된 그래핀 옥사이드일 수 있다.

[0038] 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)는 전기 전도성 특성이 매우 우수하여 전도체 및 반도체 등에 응용이 가능하며, 광학 센서, 촉매, 광안테나 등에 적용되는 시스템을 제조하는데 주로 이용되는 물질로, 그래핀 옥사이드(GO)에 비해 우수한 전기적 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예의 환원된 그래핀 옥사이드는 평면으로 컨쥬게이트된 형태로 표면의 산소 기능기가 환원되어, 평면 형태의 제2 컨쥬게이트 화합물과 그래핀 표면 사이의 π,π-상호작용을 원활하게 함으로써 촉매 안정성이 증가되고 수소 생성 능력이 향상된 담지 광촉매를 제조할 수 있다(실험예 1).

[0041] 본 발명의 수용액 상에서 수행되는 수소 생성 광반응은 환원된 그래핀 옥사이드를 사용할 수 있으나, 유기용매 하에서의 수소 생성 광반응의 경우 환원되지 않은 그래핀을 담지체로 적용할 수 있다.

[0043] 다른 양태로서 본 발명의 담지 공촉매의 제조방법은,

[0044] 제2 컨쥬게이트 화합물이 링커로 연결된 제1 컨쥬게이트 화합물을, 배위결합가능한 중심금속 함유 화합물과 반응시켜 수소 생성반응용 광촉매 복합체를 제조하는 제1단계; 및 상기 수소 생성반응용 광촉매 복합체를, 제2 컨쥬게이트 화합물과 그래핀 표면 사이의 π,π-상호작용을 통해, 그래핀 담지체에 담지시키는 제2단계를 포함한다.

[0046] 상기 제1단계는, 중심금속 함유 화합물 및 제2 컨쥬게이트 화합물이 링커로 연결된 제1 컨쥬게이트 화합물을 배위결합으로 연결하여 수소 생성반응용 광촉매 복합체를 제조하는 단계이다. 상기 중심금속 함유 화합물 : 제2 컨쥬게이트 화합물이 링커로 연결된 제1 컨쥬게이트 화합물의 몰비는 1:2일 수 있으며, 에탄올 용액 내에서 수행할 수 있다.

[0048] 상기 중심 금속 함유 화합물은 펜타메틸사이클로펜타디에닐로듐(III) 이온이 함유된 화합물일 수 있다.

[0049] 구체적으로, 본 발명의 중심 금속 함유 화합물은 펜타메틸사이클로펜타디에닐로듐(III) 클로라이드 다이머($[Cp^*RhCl]_2^{2+}$)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 상기 제1 컨쥬게이트 화합물의 비제한적인 예로, 페난트롤린(phenanthroline), 2,2'-바이피리딘(2,2'-bipyridine), 4,4'-바이피리딘(4,4'-bipyridine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0053] 상기 제2 컨쥬게이트 화합물의 비제한적인 예로, 안트라센(anthracene), 파이렌(pyrene), 페난트렌(phenanthrene), 펜타센(pentacene), 크리센(chrysene), 플루오렌(fluorene) 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0055] 상기 제1 컨쥬게이트 화합물은 페난트롤린(phenanthroline)일 수 있으며, 상기 제2 컨쥬게이트 화합물은 파이렌(pyrene)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 본 발명의 제2 컨쥬게이트 화합물이 링커로 연결된 제1 컨쥬게이트 화합물은 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline)에 파이렌(pyrene)을 함유하는 링커를 공유결합을 통해 연결하여 구비할 수 있다(실시예 1).

[0058] 상기 제2단계는, 제1단계에서 제조한 수소 생성반응용 광촉매 복합체를 그래핀 담지체에 담지시키는 단계이다. 구체적으로, 상기 광촉매 복합체의 제2 컨쥬게이트 화합물과 그래핀 표면 사이의 π,π-상호작용을 통해, 그래핀 담지체에 담지시킬 수 있다.

[0060] 또 다른 양태로서, 본 발명의 수소 제조 방법은 제1양태의 담지 광촉매 상에서 광 조사 하에 수소 생성 반응을 수행하는 것이 특징이다.

[0062] 상기 광 조사는 가시광선으로 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 대표적인 광화학적 수소 생성 반응은, 로듐 화합물과 포름산염(formate)과의 화학적 반응에 의해 생성된 로듐(III)-수소화물을 백금 나노입자와 반응시켜 가시광선 에너지를 이용하여 수행하는 것으로 알려져 있다. 상기 수소 생성 반응에서 포름산염이 로듐 화합물 및 백금나노입자를 통해 광촉매적으로 산화되어 수소를 생성하는 것으로 보고 되어 있다.

[0065] 상기 로듐 화합물 및 포름산염(formate)으로부터 생성된 로듐(III)-수소화물은 니코틴아마이드 아데닌 다이뉴클레오타이드(NAD^+)를 니코틴아마이드 아데닌 다이뉴클레오타이드(NADH)로 환원하는 반응에도 적용되는 것으로 알려져 있으며, 상기 환원반응에서도 포름산염이 양성자/전자 주개(donor)로 사용된다.

[0067] 본 발명의 일 실험예의 수소 생성반응은 로듐(III) 광촉매 복합체, 포름산/포름산염 및 백금 나노입자를 이용하여 수행할 수 있으며, 가시광선의 조사 하에서 수행할 수 있다.

[0068] 구체적으로, 포름산/포름산염이 로듐(III) 광촉매 복합체와의 반응을 통해 화학적으로 분해되어 로듐(III)-수소화물을 생성하며, 상기 로듐(III)-수소화물로부터 가시광선 조사에 의해 활성화된 백금 나노입자로의 전자전달을 통해 수소가 생성될 수 있다(실험예 1).

[0069] 본 발명의 수소 생성반응을 하기 반응식 1에 개략적으로 나타내었다.

[0071] [반응식 1]

[0072] $Cp^*(phen)Rh^{III}-OH_2 + HCOO^- \rightarrow Cp^*(phen)Rh^{III}-H + CO_2$

[0073] $Cp^*(phen)Rh^{III}-H + H^+ \rightarrow Cp^*(phen)Rh^{III}-OH_2 + H_2$

[0075] 본 발명의 수소 생성반응용 담지 공촉매는 로듐 광촉매 복합체를 환원된 그래핀 옥사이드에 담지된 형태로 제조함으로써, 포름산/포름산염 및 로듐(III) 광촉매 복합체에 의해 생성된 로듐(III)-수소화물의 전자를 환원된 그래핀 옥사이드를 통해 보다 신속하고 효과적으로 백금 나노입자로 전달할 수 있고, 수소 생성량 및 수소 생성 속도를 향상시킬 수 있다(실험예 1).

발명의 효과

[0077] 본 발명의 수소 생성반응용 담지 광촉매는, 금속 광촉매 복합체가 비공유 결합을 통해 그래핀 담지체에 담지되어 촉매의 안정성이 향상될 수 있으며, 환원된 그래핀 옥사이드를 통해 보다 신속하고 효과적으로 전자 전달이 가능하여 수소 생성 반응 속도가 향상될 수 있으며, 수소 생성량이 증가될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0079] 도 1은 본 발명의 백금 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 도이다.

도 2는 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)로듐(L)(H_2O) 촉매(L = 파이렌으로 유도화된 페난트롤린(pyr-phen) (1), 1,10-페난트롤린 (2)) 및 루테늄 복합체 (3)$[(pyr\text{-}phen)Ru(bpy)_2]^{2+}$의 화학 구조; 및 상기 로듐 촉매 (1) 및 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 π,π-쌓임 상호작용(π,π-stacking interaction)을 나타낸 도이다.

도 3은 파이렌으로 유도화된 페난트롤린(pyr-phen)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 4는 (a) 로듐 복합체 (1)의 질량분석 스펙트럼(ESI-MS); 및 (b) 동위원소 분포 양상(isotope distribution pattern) 및 계산된 패턴(막대 그래프)을 나타낸 도이다.

도 5는 수용액 상의, (a) 환원된 그래핀 옥사이드(rGO), (b) 30 μM 로듐 복합체 (1) 및 (c) 0.2 mg/mL rGO의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 6은 0.2 M 인산완충액에 용해된, 파이렌-유도화된 페난트롤린(pyr-phen) (60 μM, 상), 로듐 복합체 (1) (60 μM, 중) 및 로듐 복합체 (1)/환원된 그래핀 옥사이드(rGO) (0.4 mg/mL, 하)의 방출 스펙트럼을 나타낸 도이며, 여기 파장(excitation wavelength)은 350 nm이다.

도 7은 루테늄 복합체 (3)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 8은 수소 생성 반응 결과를 나타낸 그래프이다. (a)는 로듐 복합체 (1)(128 μM), 포름산/포름산염(HCOOH/HCOO-, 400 mM) 및 백금 나노입자(PtNPs, 20 nM)를 이용하여, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO, 0.60 mg/mL)의 유(적색 사각형)/무(흑색 원형)에 따른 수소 생성반응 결과를 나타낸 도이다. 상기 반응은 프탈산 완충액(phthalic acid buffer, 50 mM,pH = 4.5):아세토니트릴(1:1, v/v) 용액 내에서 가시광선(420 nm cut-off 필터)의 조사로 수행하였다. 또한, 상기와 동일한 조건하에서, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)가 존재하지 않는 상태에서 로듐 복합체 (1)을 대신하여 로듐 복합체 (2)를 이용하여 반응을 수행하였다(녹색 삼각형). (b)는 환

원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 농도 변화(0 ~ 0.6 mg/mL)에 따른 로듐 복합체 (1)(128 μM)의 방출 소광(Emission quenching)을 나타낸 도이다.

도 9는 환원된 그래핀 옥사이드(0.60 mg/mL, 흑색사각형) 및 그래핀 옥사이드(0.60 mg/mL, pH = 8.3(적색 원형) 및 pH = 2.7(녹색 삼각형)) 존재 하에서의, 로듐 복합체 (1) (128 μM), 포름산/포름산염(HCOOH/HCOO-, 400 mM) 및 백금나노입자(PtNPs, 20 nM)를 이용한 수소 광생성 반응 결과를 나타낸 도이다.

도 10은 수소 광생성 반응에 있어서의, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 담지된 로듐 복합체 (1)의 밀도효과에 대하여 나타낸 도이다. (a)는 수소 생성 초기 속도 대(vs) rGO의 플롯을 나타낸 그래프이며, 그래프 내의 도면은 세가지 상이한 농도의 rGO 및 로듐 복합체 (1)의 상호작용을 나타낸다. 각각의 반응 용액은 로듐 복합체 (1)(128 μM), 포름산/포름산염(HCOOH/HCOO-, 400 mM), 백금 나노입자(PtNPs, 20 nM) 및 각각 상이한 농도의 rGO(0, 0.3, 0.5, 0.6, 0.9, 및 1.2 mg/mL)를 포함하며, 프탈산 완충액(phthalic acid buffer, 50 mM,pH = 4.5):아세토니트릴(1:1, v/v) 용액 내에서 수행하였다. 짙은 회색 직사각형은 rGO, 적색 헥사곤은 파이렌을 나타낸다. (b)는 백금 나노입자(PtNPs)와 같이 준비된 로듐 복합체 (1) 및 rGO(0.6 및 1.2 mg/mL)의 TEM 이미지를 나타낸 도이다. (c)는 423 nm의 여기(excitation)에 의한 3/rGO (▲128/0, ◆128/0.6, ■128/1.2 μM/mg/mL)의 발광 붕괴(luminescence decay, 606 nm) 곡선을 나타낸 도이다. 실선(solid line)은 세지수 붕괴(triexponential decay) 곡선에 따라 작성하였다.

도 11은 로듐 복합체 (1)(128 μM, 흑색 사각형) 및 로듐 복합체 (1)/pyr-phen(각각 128 μM, 적색 원형)에 의한 수소 광생성량을 나타낸 그래프이다. 상기 수소 광생성 반응은 포름산/포름산염(HCOOH/HCOO-, 400 mM), 백금 나노입자(PtNPs, 20 nM) 및 rGO (1.2mg/mL)을 추가로 포함하며, 50 mM의 프탈산/아세토니트릴(1:1, v/v) 용액을 이용하여 실온에서 가시광선(420 nm cut-off 필터)의 조사로 수행하였다.

도 12는 최대 수소 생성에 있어서의 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) (0 ~ 1.2 mg/mL)의 효과를 나타낸 도이다. 수소 생성 반응은 로듐 복합체 (1)(128 μM), 포름산/포름산염(HCOOH/HCOO-, 400 mM) 및 백금 나노입자(PtNPs, 20 nM)를 이용하여 50 mM의 프탈산/아세토니트릴(1:1, v/v) 용액에서 9~12시간 동안 수행하였다.

도 13은 시간에 따른 수소 광생성량을 나타낸 도이다. (a)는 로듐 복합체 (1)(128 μM)/rGO(0.6 mg/mL)를, (b)는 로듐 복합체 (2)를 이용한 결과를 나타내며, 각각 400 mM의 포름산/포름산염(HCOOH/HCOONa, ■) 및 중수소로 치환된 포름산/포름산염(DCOOH/DCOONa, ●)를 이용하여, 백금 나노입자(PtNPs, 20 nM)존재 하에서 탈기한 프탈산 완충액/아세토니트릴(50 mM, pH 4.5) 용액 내에서 가시광선(420 nm cut-off 필터)의 조사로 수행하였다.

도 14는 로듐 복합체 (1), 포름산/포름산염, 환원된 그래핀 옥시드(rGO) 및 백금 나노입자(PtNPs)에 의한 수소 광생성 반응을 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0082] **재료 및 기기**

[0084] 알드리치로부터 구입한 모든 시약은 추가적인 정제없이 사용하였다. 물은 MilliQ 정화시스템으로 정제하였다. *Chem. Ber.* 및 *Organometallics*에 공지된 방법에 따라 로듐 복합체 (2)($[Cp^*Rh(phen)Cl]^{2+}$)를 준비하였다(Kolle, U. *et al.*, *Chem. Ber.*, 1989, 122: 1869-1880; Steckhan, E. *et al.*, *Organometallics*, 1991, 10: 1568-1577).

[0085] 200 kV에서 구동되는 JEOL 2010FX 전자현미경 상에서 투과전자현미경(TEM) 이미지를 기록하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 HP 분광광도계로 측정하였다. NMR 스펙트럼은 FT-NMR (300MHz) 분광계(Bruker Co. AVANCE III 3000)로 기록하였다. 방출 스펙트럼은 Perkin-Elmer LS 55 발광 분광광도계에 수집하였다. 전자분무 이온화 질량 스펙트럼(ESI-MS)은 실린지 펌프를 이용하여 25 μL/min로 시료를 소스에 직접 주입하여 Thermo Finnigan (San Jose, CA, USA) LCQTM Advantage MAX 4중극자 이온 트랩 장치에 수집하였다. 분무 전압은 4.7 kV로, 모세관 온도는 70℃로 세팅하였다. 서강대학교 유기화학연구센터에서, Flash EA 1112 원소분석기(thermo)를 이용하

여 탄소, 질소 및 수소에 대한 원소분석을 수행하였다.

[0087] **제조예 1: 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; rGO)의 제조**

[0089] 수정된 Hummers 방법을 이용하여 흑연 분말로부터 수득한 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO)로부터 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 제조하였다(Hummers, W.S. and Offeman, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80: 1339; Si, Y. and Samulski, E.T., *Nano Lett.*, 2008, 8: 1679-1682). 구체적으로, 그래핀 옥사이드(GO)를 0.05 wt%/L(100 mL) 농도로 탈이온수에 분산시켰다. 이후, 1 M NaOH 용액을 이용하여 상기 용액의 pH를 9 내지 10으로 조절하였다. 상기 그래핀 옥사이드(GO) 용액에 소디움 보로하이드라이드(sodium borohydride, 10 g)를 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 1시간 동안 교반하였다. 환원된 생성물을 여과하여 물로 서너번 세척하였다. 수득한 생성물을 초음파 처리하여 아세톤에 분산시키고 아세톤은 증발기로 건조시켰다. 고체 생성물을 100 mL 농축 황산에 분산시키고, 용액을 120℃에서 12시간 동안 교반하였다. 용액을 얼음수조에서 냉각시키고 500 mM 물로 희석하였다. 용액의 pH가 2.0 이하로 균일하게 유지될 때까지 소량의 1 M NaOH를 처리하였다. 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 4000 rpm에서 15분간 원심분리하고 상층인 물층을 제거하였다. 소량의 물이 포함된 농축된 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 아세톤에 분산시킨 후, 원심분리하여 아세톤을 제거하였다. 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 회전 농축기로 건조시키고, 완전히 건조된 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 물에 재분산시켜 스톡 용액(stock solution)을 제조하였다.

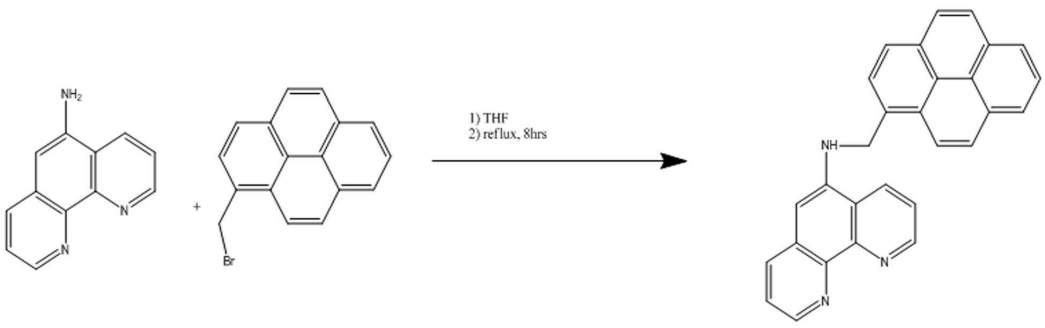
[0091] **제조예 2: 백금 나노입자(PtNPs; Platinum nanoparticles)의 제조**

[0093] *Chem. Soc. Faraday Trans.* 및 *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*에 공지된 방법에 따라, 칼륨 테트라클로로플라틴산(K_2PtCl_4)을 이용한 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, MW = 10k)의 환원을 통해 백금 나노입자(PtNPs)를 제조하였다(Furlong DN et al., *Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 1984, 80: 571-588; Okura I, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, 8: 41-42). 고온의 K_2PtCl_4 수용액(12 mM) 120 mL에 폴리비닐피롤리돈 3 g을 첨가하고 검은색으로 변화할 때까지 4시간 동안 교반하였다.

[0094] 백금 나노입자(PtNPs)의 크기 및 분포는 TEM 및 동적 광 산란(dynamic light scattering; Malvern, Zetasizer Nano ZS)을 이용하여 관찰하였다(도 1). 백금 나노입자(PtNPs)의 농도는 전반사 X-선 형광분석기(total reflection X-ray fluorescence (TXRF) analysis; S2 PICOFOX, Bruker, Germany)를 이용하여 측정하였다. 측정하여 계산한 결과, 5±1 nm의 백금 나노입자는 약 5100개의 백금 원자를 포함하였다.

[0096] **실시예 1: 파이렌-유도화된 로듐 복합체(pyrene-derivatized Rh complex) (1)의 제조**

[0098] 단계 1 : 파이렌-유도화된 페난트롤린(pyrene-derivatized phenanthroline; pyr-phen)의 제조



[0099]

[0100] 1-브로모메틸파이렌(1-bromo(methyl)pyrene) 및 페난트롤린-5-아민(phenanthroline-5-amine)의 커플링 반응을

통해 파이렌이 결합된 페난트롤린 리간드인, N-(파이렌-2-일메틸)-1,10-페난트롤린-5-아민(N-(pyrene-2-ylmethyl)-1,10-phenanthroline-5-amine; pyr-phen)을 제조하였다.

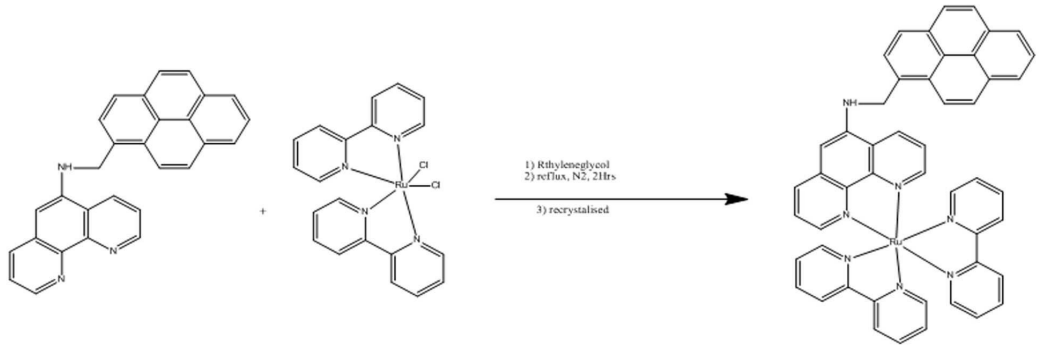
[0101] 2 mmol의 1,10-페난트롤린-5-아민(1,10-phenanthroline-5-amine) 및 2 mmol의 1-브로모(메틸)파이렌(1-bromo(methyl)pyrene)을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)에 첨가한 후 8시간 동안 환류하였다. 환류가 종료된 후, 실온으로 냉각시키고 침전물을 여과하여 0.5732 g의 파이렌-유도화된 페난트롤린(pyr-phen)을 수득하였다(수율 70%)(도 2, 도 3).

[0103] Anal. found for $C_{29}H_{19}N_3$: C, 50.37; H, 5.24; N, 5.31.

[0104] calcd: C, 85.06; H, 4.68; N, 10.26.

[0105] ^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 9.26 (t, 3H), 9.02 (d, 2H), 8.99 (m, 4H), 8.0-8.1 (m, 7H), 3.77 (s, 2H).

[0107] 단계 2 : 파이렌-유도화된 로듐 복합체(pyrene-derivatized Rh complex) (1)의 제조



[0108]

[0109] 상기에 기재된 로듐 복합체 (2) ($[Cp^*Rh(phen)Cl]^{2+}$의 제조방법과 유사한 방법으로 파이렌을 이용하여 파이렌-유도화된 로듐 복합체(1)을 제조하였다. 10 mM의 펜타메틸사이클로펜타이에닐 로듐(III) 클로라이드 다이머(pentamethylcyclopentadienyl rhodium(III) chloride dimer; $[Cp^*RhCl]_2^{2+}$, Aldrich) 및 20 mM의 파이렌-유도화된 페난트롤린(pyr-phen)을 에탄올 60 mL에 첨가하고 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 초기의 적색 용액은 2시간이 경과한 후 오렌지색으로 변하였다. 교반 후, 용액을 회전농축하여 분말을 수득하였다. 수득한 분말은 메탄올을 이용하여 재결정하였다(수율 75%)(도 2).

[0111] Anal. found for $C_{39}H_{34}Cl_2N_3Rh$: C, 65.25; H, 4.83; N, 5.61.

[0112] calcd: C, 65.19; H, 4.77; N, 5.85.

[0113] LC-MS (ESI, m/z) = 682.15 $(M+H)^+$

[0115] 전기분무이온화 질량분석기(electrospray ionization massspectrum)를 이용하여 분석한 결과, 상기 로듐 복합체 (1)의 [pyr-phen + Rh^{3+} + Cp* + Cl]$^+$ 이온에 상응하는 강한 피크가m/z = 682.15에서 확인되었다(도 4).

[0116] 상기 로듐 복합체 (1)의 흡수 스펙트럼은 230, 270 및 345 nm에서 파이렌의 특이적인 밴드를 나타내었으며, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 담지된 로듐 복합체 (1)에서도 관련 흡수 밴드가 지속적으로 관찰되었다. 또한, 가시영역에서의 로듐 복합체 모이어티에 의해 유도된 밴드도 확인되었다(도 5).

[0117] 상기 실시예 1에서 제조된 pyr-phen 및 로듐 복합체 (1)의 방출 스펙트럼을 관찰한 결과, pyr-phen 방출 스펙트럼의 355 및 390 nm에서 파이렌의 특정 밴드가 관찰되었으나, 상기 특정 밴드는 로듐 복합체 (1)에서 상당히 감소하였으며, 이 결과는 로듐 복합체 (1)에 의해, 여기된 파이렌 분자내의 소광 현상(intramolecular quenchin

g)이 발생하였음을 나타낸다(도 6). 또한, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 첨가에 의해 로듐 복합체 (1)에서 나타난 약한 방출은 소광되었으며, 상기 결과로부터 로듐 복합체 (1)이 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 담지되었음을 확인하였다(도 6).

[0119] **비교예 1 : 루테늄 복합체($[(pyrene\text{-}phen)Ru(bpy)_2]^{2+}$) (3)의 제조**

[0121] 0.40 mmol의 $Ru(bpy)_2Cl_2$ 및 0.40 mmol의 pyr-phen 혼합물을 에틸렌 글리콜에 첨가하고 질소분위기 하에서 2시간 동안 환류하였다. 환류가 종료된 용액을 냉각시킨 후 60 mL의 증류수를 첨가하였다. 상기 용액을 여과하고 여과액에 $NaClO_4$ 포화 용액을 처리하였으며 생성되는 침전물을 여과한 후 재결정을 수행하였다. 재결정은 상기 침전물이 용해된 아세톤/증류수 용액으로부터 서서히 아세톤을 증발시켜 수행하였다. 전기분무 이온화 질량분석기(electrospray ionization mass spectrum)를 이용하여 분석한 결과, 상기 루테늄 복합체 (3)의 $[pyr\text{-}phen + Ru^{2+} + 2bpy + Cl^-]^+$ 이온에 상응하는 강한 피크가 m/z = 682.15에서 확인되었다(도 7).

[0123] ^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ= 9.70 (t, 1H), 9.61(t, 2H), 8.52(m, 3H), 8.05(t, 3H), 7.84(t, 2H), 7.54(m, 5H), 7.45(t, 4H), 7.36(t, 2H) 7.11(s, 3H), 7.07(m, 2H), 7.02(m, 2H), 6.86(d, 2H), 6.68(t, 1H), 5.11(s, 2H).

[0124] LC-MS (ESI, m/z) = 682.15 $(M+H)^+$

[0126] **실험예 1 : 수소 광생성(hydrogen photoproduction) 분석**

[0128] 광촉매 반응의 전형적인 실험방법으로, 각각의 시료는 탈기된 프탈산 완충액(deaerated phthalic acid buffer, 50 mM, pH 4.5):아세토니트릴(1:1, v/v) 시료 용액 2 mL를 이용하여 28 mL 유리셀(glass cell)에서 제조하였다. 상기 셀을 격막(septum)으로 봉인하고 실온에서 7분간 용액 내로 버블링 아르곤(bubbling argon)을 부가하여 가스를 제거하였다. 시료에 420 nm의 cut-off 필터가 설치되어 있는 450 W의 제논 아크 광원 기기(Xenon Arc Light Source Instrument, Ind. Newport corporation, Oriel product line M-69920)를 이용하여 제논 램프를 조사하였다. 생성된 수소량은 OD SS Column(Carbosphere 80/100 Mesh, 6ft x 1/8" OD SS Column, Alltech, Part No.5682PC)이 장착된 가스크로마토그래피(DS6200 Gas chromatograph, Donam Instrument Inc., Korea)를 이용하여 측정하였다.

[0130] <환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 수소 광생성에 있어서의 효과 분석>

[0132] 상기 제조예 2에서 제조된 백금 나노입자(PtNPs, 5±1 nm)의 존재 하에서 포름산/포름산염을 이용하여 수소 광생성반응을 수행한 결과, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 로딩된 로듐 복합체 (1)(1/rGO)을 이용한 경우의 광반응 속도는, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 로딩되지 않은 로듐 복합체 (1)의 수소 생성 속도에 비해 50배 증가하였다(도 8a). 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 로딩된 로듐 복합체 1(1/rGO)에 의해 생성된 수소는 약 700 TN(전환수; turnover number)이었으며, 환원된 그래핀 옥사이드를 이용하지 않은 경우에 생성된 수소는 14 TN이었다. 상기와 동일한 조건하에서, 로듐 복합체 (1)을 이용하지 않은 경우, 환원된 그래핀 옥사이드/백금 나노입자 (rGO/PtNPs)는 포름산/포름산염에 의해 주목할 만큼의 수소를 생성하지 않았으며, 이 결과는 로듐 복합체 (1) 및 포름산/포름산염에 의해 생성되는 로듐-하이드라이드 종(Rh-H species)이 수소 생산의 전반적인 과정에 있어서 중요함을 나타낸다. 로듐 복합체 (1)/포름산염 및 백금 나노입자에 의한 수소 생성은 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)가 존재하지 않은 경우에도 가능하나, 로듐-하이드라이드 (Rh-hydride)의 전자가 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 통해 보다 신속하고 효과적으로 백금 나노입자(PtNPs)로 전달될 수 있는 것으로 여겨진다.

[0134] 또한, 로듐 복합체 (2)를 이용하여 수소 생성 반응을 수행한 결과, 반응 초기 속도는 2.8 μM/hr (3시간 후의 전환수: 23 TN) 이었으며, 상기 속도는 $[Cp^*Rh(bpy)(H_2O)]^{2+}$를 이용한 경우와 유사하였다. 상기와 동일한 조건하에서, 로듐복합체 (2)를 대신하여 로듐 복합체 (1)을 사용한 경우에도 수소는 생성되었으나(1.7 μM/hr및 14 TN), 추가적으로 포함된 피렌 모이어티에 의해 반응성은 감소하였다(도 8a).

[0136] 한편, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 이용한 로듐 복합체 (1)의 적정(titration) 결과, 로듐 복합체 (1)(128 μM)의 방출(emission)은 0.6 mg/mL의 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 의해 완전하게 소광되었으며, 이 결과는 상기 조건하에서 로듐 복합체 (1)이 전부 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 로딩되었음을 나타낸다(도 8b).

[0138] 비교 실험으로, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 대신하여 그래핀 옥사이드(GO)를 이용하여 수소 광생성 반응을 수행한 결과, 로듐 복합체 (1)만을 이용하였을 경우에 비해 주목할 만큼의 수소 생성 증가 양상은 나타나지 않았다(도 9). 이 결과는 그래핀 옥사이드(GO) 표면의 산소 기능기가 로듐 복합체 (1) 및 그래핀 옥사이드(GO) 사이의 π,π-쌓임 상호작용을 간섭하여 나타난 결과로 여겨진다.

[0140] <환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 담지된 로듐 복합체 (1)의 밀도 차이(density difference)에 의한 수소 생성 속도 분석>

[0142] 로듐 복합체 1(128 μM) 및 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 비율을 다양하게 변화시켜, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 담지된 로듐 복합체 (1)의 밀도 차이(density difference)에 따른 영향을 조사하였다.

[0144] 그 결과, 수소 생성 속도는 0.6 mg/mL의 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 이용한 경우 최대치인 38 μmol/hr를 나타내었으며(도 10a), 상기 결과는 로듐 복합체 (1)이 완전하게 로딩되었음을 나타내는 형광 소광(fluorescence quenching) 결과와 일치하였다.

[0145] 반면, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 양을 0.6 mg/mL에 비해 과량인 0.9 및 1.2 mg/mL 를 사용하였을 경우, 수소 생성 속도는 감소하였다. 0.6 mg/mL이상의 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 사용한 경우, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상의 로듐 복합체 (1)은 더 얇게 생성되었으며, rGO 상에 로듐 복합체 (1)이 드물게 존재할 경우, 상대적으로 수소 생성 속도가 감소된 결과를 나타내었다.

[0146] 상기 결과는 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상의 로듐 복합체 (1)의 커버리지 밀도(coverage density)가 속도 변화에 밀접하게 관련되어 있으며, 특히 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 단단하게 채워진 로듐 복합체 (1) 층(layer)이 신속한 전자 전달에 중요함을 알 수 있다.

[0148] 로듐 복합체 (1)/환원된 그래핀 옥사이드(1/rGO, 128/0.6)의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 1/rGO(128/1.2)의 TEM 이미지와 비교한 결과, 환원된 그래핀 옥사이드의 모폴로지에서 뚜렷한 차이가 관찰되었다(도 10b). 1/rGO(128/1.2) 시료에 보다 많은 양의 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)가 존재하나, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에서의 백금 나노입자(PtNPs)의 분산(distribution)에 있어, 1/rGO(128/0.6) 및 1/rGO(128/1.2) 사이에 큰 차이는 나타나지 않았다. 그러나, 1/rGO(128/1.2)를 사용한 경우, 백금 나노입자(PtNPs)는 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 접힌 측면을 따라 분산됨이 관찰되었다.

[0149] 1/rGO(128/0.6)에서 로듐 복합체 (1)은 더 밀도있게 로딩되었으며, 이로 인해 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 뒤틀림(crumpled)이 감소되었다. 상기 결과는 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 및 로듐 복합체 (1)에 포함된 파이렌 사이의 π,π-상호작용에 의한 것으로 여겨진다.

[0151] 한편, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) (1.2 mg/mL)에 로딩된 로듐 복합체 (1)(128 μM); 및 상기 1/rGO(128/1.2) 시료 용액에 파이렌으로 기능화된 페난트롤린 리간드(pyr-phen) 128 μM을 추가로 첨가한 시료를 이용하여 수소 생성 정도를 관찰한 결과, pyr-phen을 추가로 첨가하여도 수소 생성 속도는 증가하지 않았다(도 11).

[0152] 1/rGO(128/1.2) 에서 로듐 복합체 (1)이 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 드물게 형성될 경우, 파이렌으로 기능화된 페난트롤린 리간드(pyr-phen)가 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상의 비어있는 π,π-상호작용 부분들을 채우게 되어, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 모폴로지는 1/rGO(128/0.6)와 유사한 형태를 나타내었다. 상기 결과로부터 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 모폴로지 및 파이렌의 개수는 수소 생성 반응성을 향상시키는데 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

[0154] <환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 담지된 로듐 복합체 (1)의 밀도 차이(density difference)에 의한 수소 생성 수율 및 촉매 안정성 분석>

[0156] 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 사용량을 0 내지 1.2 mg/mL로 다양하게 변화시켜, 각각의 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 존재 하에서의 로듐 복합체 (1)에 의한 최대 수소 생산량을 분석하였으며, 상기 분석으로부터 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 로딩된 촉매의 안정성에 대하여 조사하였다(도 12).

[0158] 그 결과, 가장 많은 양의 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)(1.2 mg/mL)를 사용한 경우, 즉, 로듐 복합체 (1)이 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 가장 얇은 층을 형성하고 있는 경우에 최대 수소 생산량(최고 수율)을 나타내었다. 1/rGO(128/0.6) 및 1/rGO(128/1.2) 용액을 비교하여 본 결과, 로듐 복합체 (1)이 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 근접하여 형성(close formation)될 경우, 얇게 형성된 경우에 비해 촉매 회로(catalytic cycle)에서 불안정해짐을 알 수 있다. 즉, 로듐 복합체 (1)이 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 얇은 층으로 형성된 경우에, 촉매의 안정성이 더 높아짐을 알 수 있다.

[0159] 이합체화(dimerization)와 같은 근접 형성에서의 로듐 촉매의 비활성화 과정(deactivation process)이 로듐 복합체 촉매 (1)의 안정성에 영향을 줄 수 있으나, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)의 존재 하에서 훨씬 높은 수율을 나타내었으며, 상기 결과로부터 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 담지된 로듐 복합체 촉매 (1)이 담지되지 않은 상태로 용액 상에 존재하는 로듐 복합체 촉매 (1)에 비해 보다 안정적임을 알 수 있다.

[0161] <수소 광생성 반응에 있어서의 속도 제한 단계(rate-limiting step) 분석>

[0163] 반응성 종(reactive species) 및 속도제한 단계(rate-limiting step)의 유사성에 대하여 분석하기 위해, 포름산/포름산염($HCOOH/HCOO^-$)을 대신하여 중수소로 치환된 포름산/포름산염($DCOOH/DCOO^-$)을 이용하여 로듐 복합체 (1)/환원된 그래핀 옥사이드(rGO)(1/rGO) 및 로듐 복합체 (2)에 의한 수소 광생성 반응을 수행하였다.

[0165] 그 결과, 1/rGO(128/0.6) 및 로듐 복합체 (2)에서 중수소로 치환된 포름산/포름산염에 의한 수소 생성 속도는 급격히 감소하였다(도 13). 반면, 1/rGO(128/0.6)를 이용한 경우의 동적 동위원소 효과(kinetic isotope effect)는 2.5±0.4이었으며, 로듐 복합체 (2)를 사용한 경우의 수치인 2.1±0.3과 유사한 값을 나타내었다.

[0166] 상기 결과로부터, 로듐 복합체 (1)이 추가적으로 파이렌 모이어티를 포함하고 있어도, 로듐 복합체 (1)/환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 및 로듐 복합체 (2)에 의한 광반응은 모두 촉매 회로(catalytic cycle)에서 유사한 속도 제한 단계를 나타냄을 알 수 있다.

[0167] 또한, 상기 결과는 포름산/포름산염을 이용한 로듐 복합체 (1) 및 로듐 복합체 (2)의 반응은 유사한 로듐(III)-수소화물 종(Rh(III)-H species)을 생성하였으며, 로듐 복합체 (1)/환원된 그래핀 옥시드(rGO) 및 로듐 복합체 (2)를 이용한 반응은 모두 로듐(III)-수소화물 형성 단계가 속도제한 단계로 동일함을 나타낸다.

[0169] **실험예 2 : 방출 수명(emission lifetime) 분석**

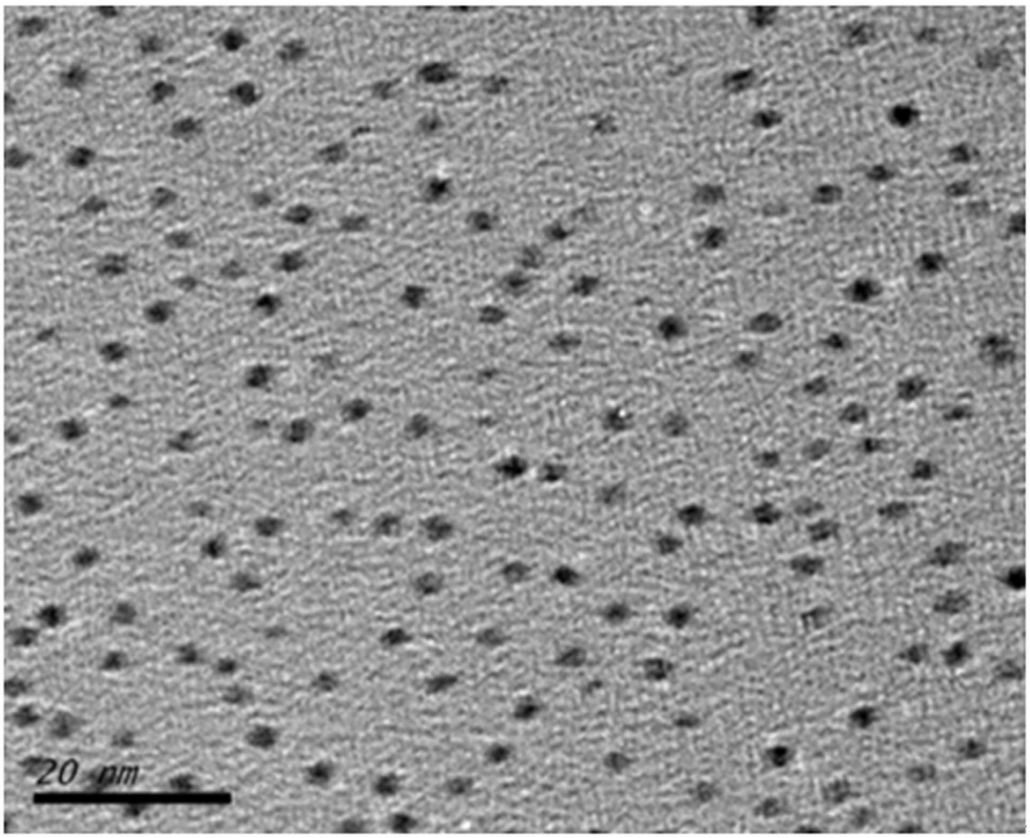
[0171] 단색화장치를 통한 Hamamatsu R5509 PMT로 0 내지 30 ms의 시간대에서 시분해 광발광 스펙트럼을 측정하였다. 저온유지장치(cryostat) 내에 로딩된 고분자 박막을 폐쇄 순환 극저온계(closed cycle cryogenic system)를 거친 헬륨 기체 흐름에 의해 7K까지 냉각시켰다. 6 ns 펄스 지속시간(pulse duration), 10 Hz 반복수(repetition rate) 및 50 mJ 광출력을 갖는 4차 조화파(fourth harmonics) Q-switched Nd:YAG 레이저를 10 mm 이내의 직경으로 시료에 느슨하게 집중시켰다.

[0173] 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상의 로듐 복합체 (1)의 밀도 효과에 대하여 조사하기 위해, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 로딩된 루테늄 복합체 (3)(상기 비교예 1에서 제조)의 방출 수명(lifetime)을 관찰하였다. 루테늄 복합체 (3)은 낮은 발광(luminescence)을 나타내는 로듐 복합체 (1)을 대신하여 사용하였다. 루테늄 복합체 (3)의 루테늄 모이어티의 방출 수명은, 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 및 여기된 루테늄 복합체 (3) 사이의 전자 전달 동력학(kinetics) 연구를 위한 좋은 프로브(probe)를 제공하였다.

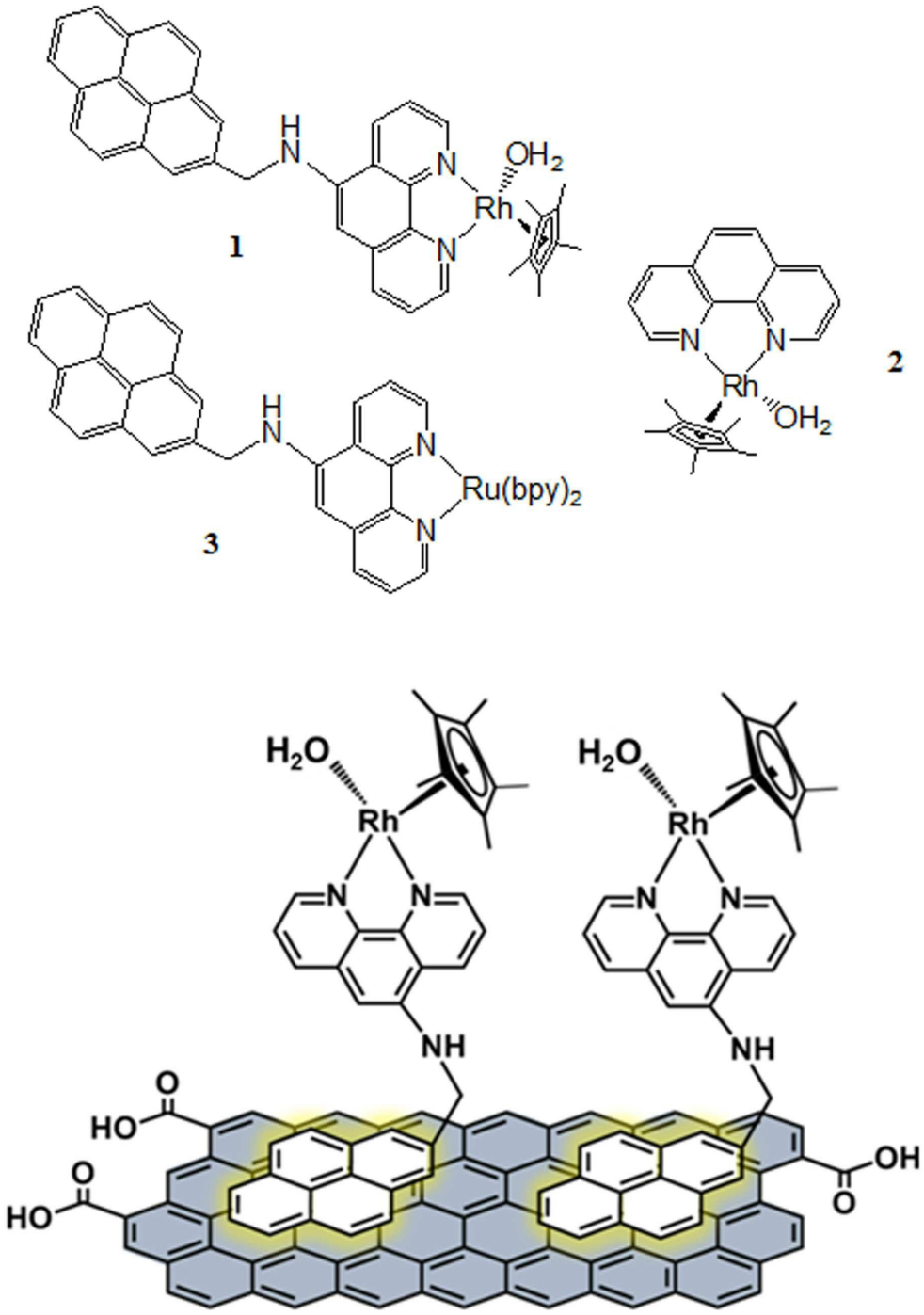
[0175] 각각 0, 0.6 및 1.2 mg/mL의 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)에 로딩된 루테늄 복합체 (3)으로부터 얻어진 방출 붕괴 곡선(emission decay curve)을 도 10c에 나타내었다. 3/rGO(128/0.6)(τ = 314 ns)의 방출 수명은 3/rGO(128/0)(512 ns)에 비해 현저히 감소하였으나, 3/rGO(128/1.2)(394 ns)의 방출 수명은 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 상에 덜 밀집되어 로딩된 루테늄 복합체 (3)로 인하여 상대적으로 적게 감소하였다.

도면

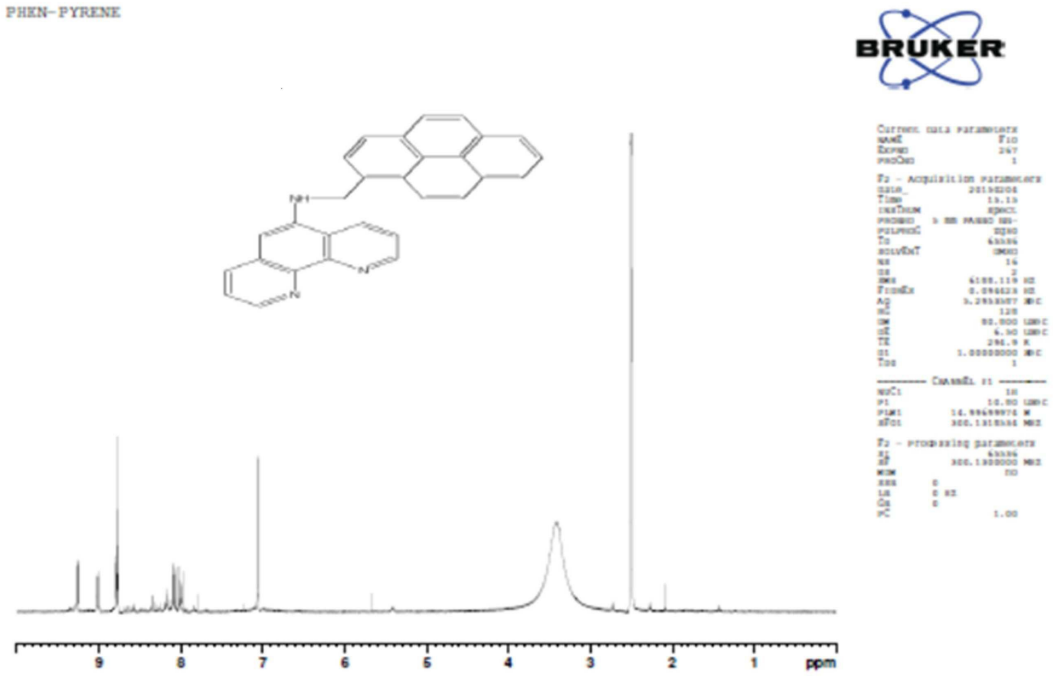
도면1



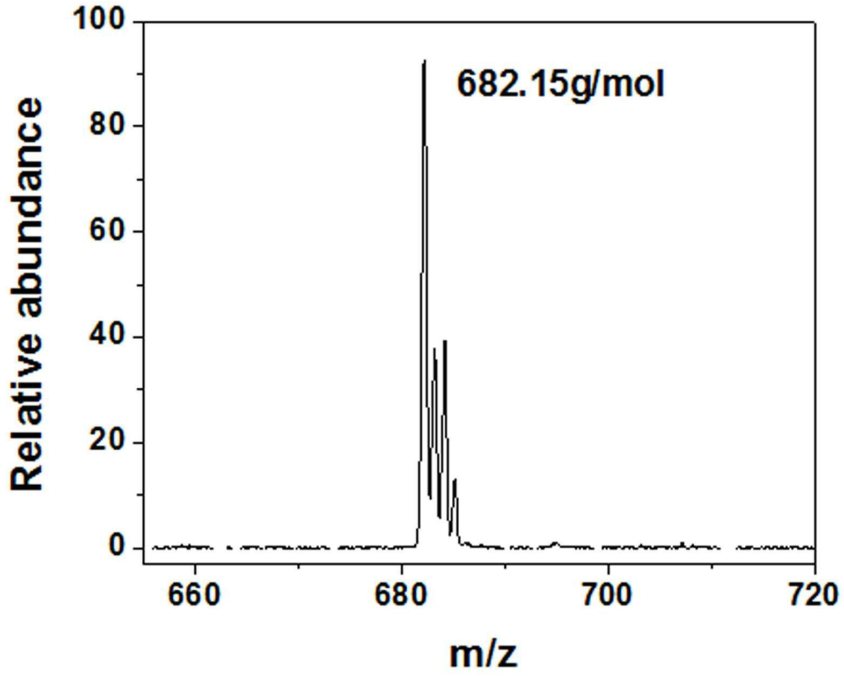
도면2

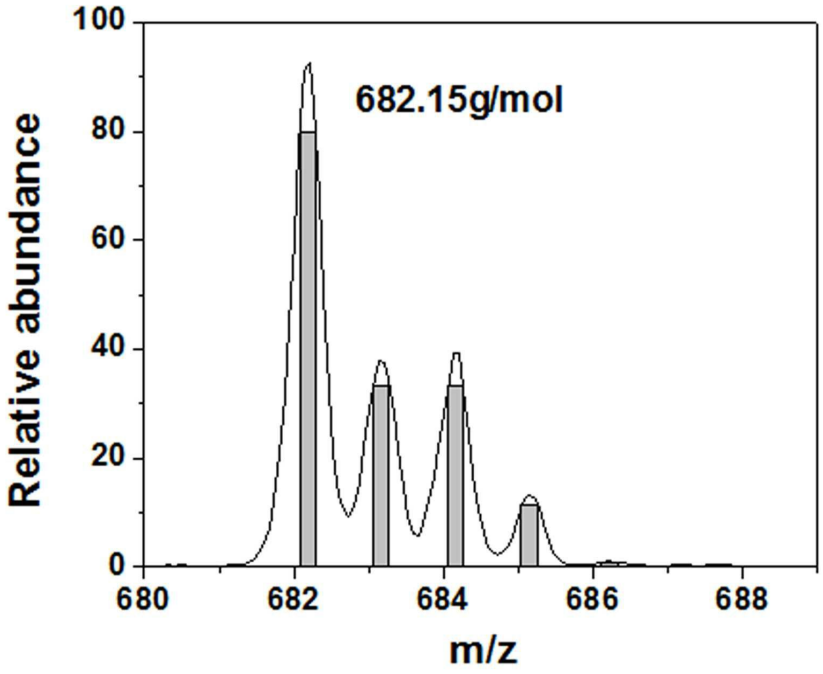


도면3

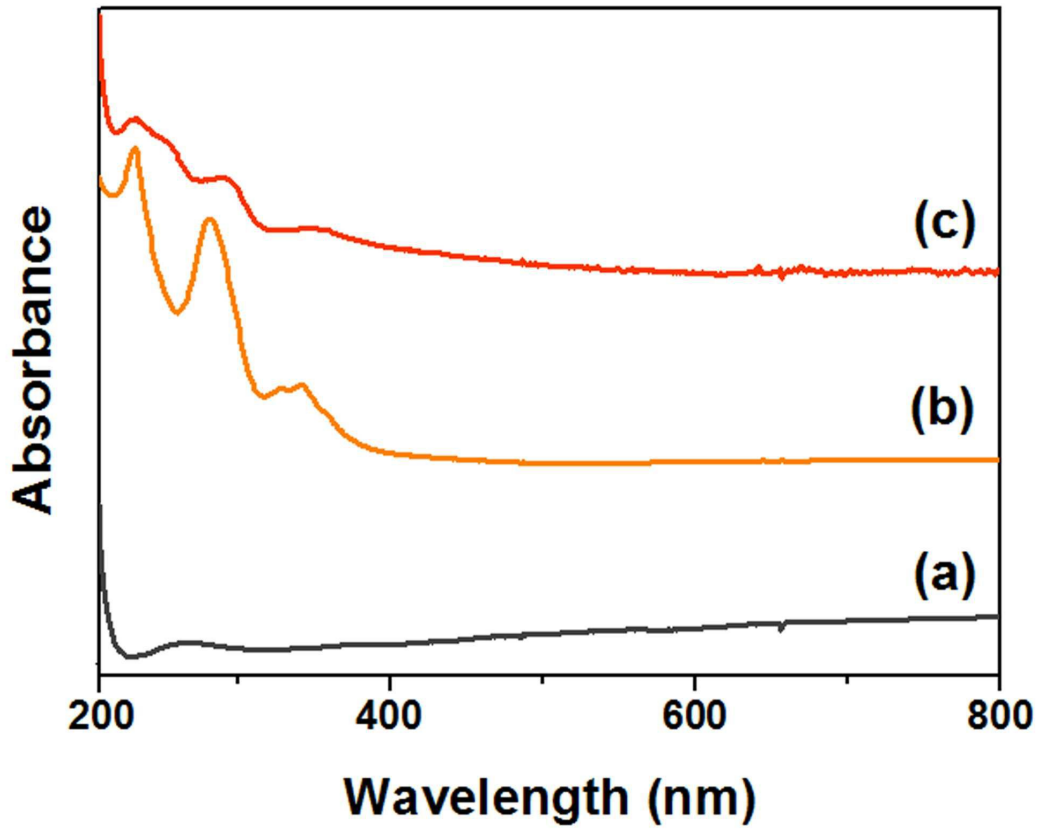


도면4

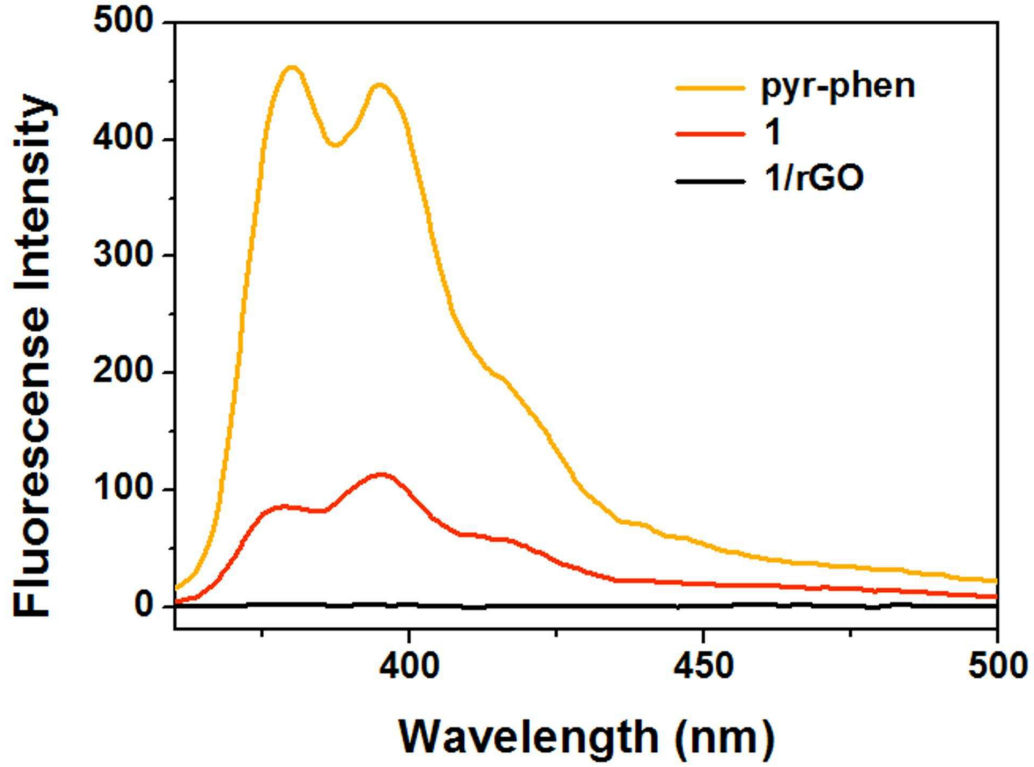

682.15g/mol
Relative abundance
m/z
100
80
60
40
20
0
660
680
700
720


682.15g/mol
Relative abundance
m/z
100
80
60
40
20
0
680
682
684
686
688

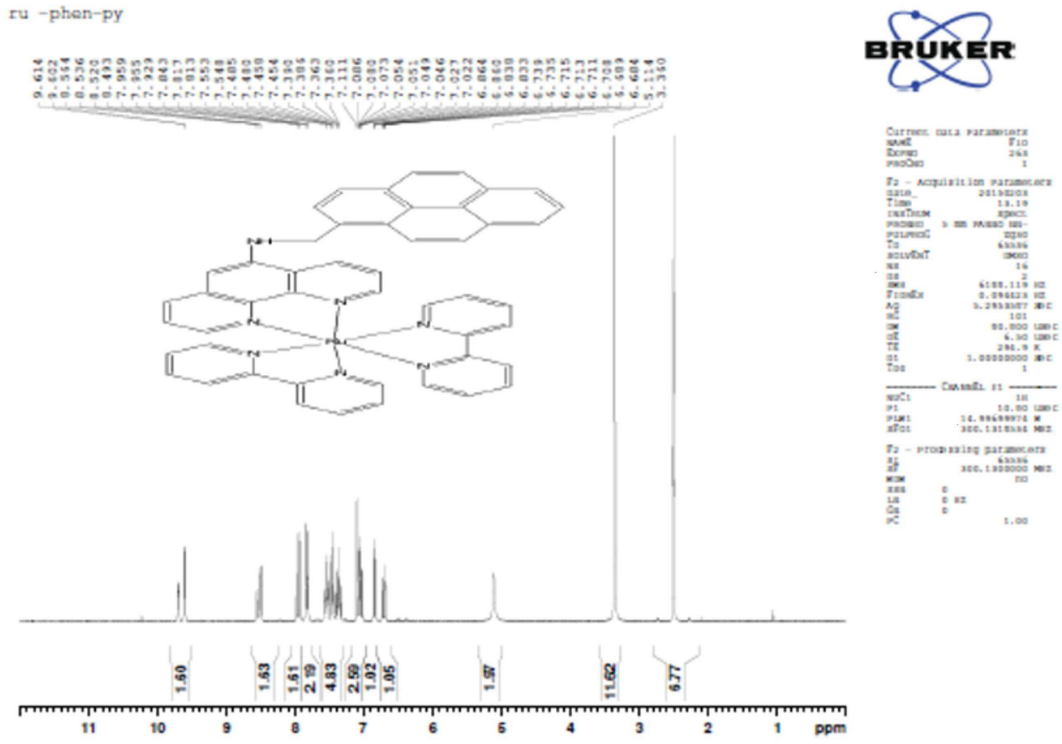
도면5


Absorbance
(c)
(b)
(a)
200
400
600
800
Wavelength (nm)

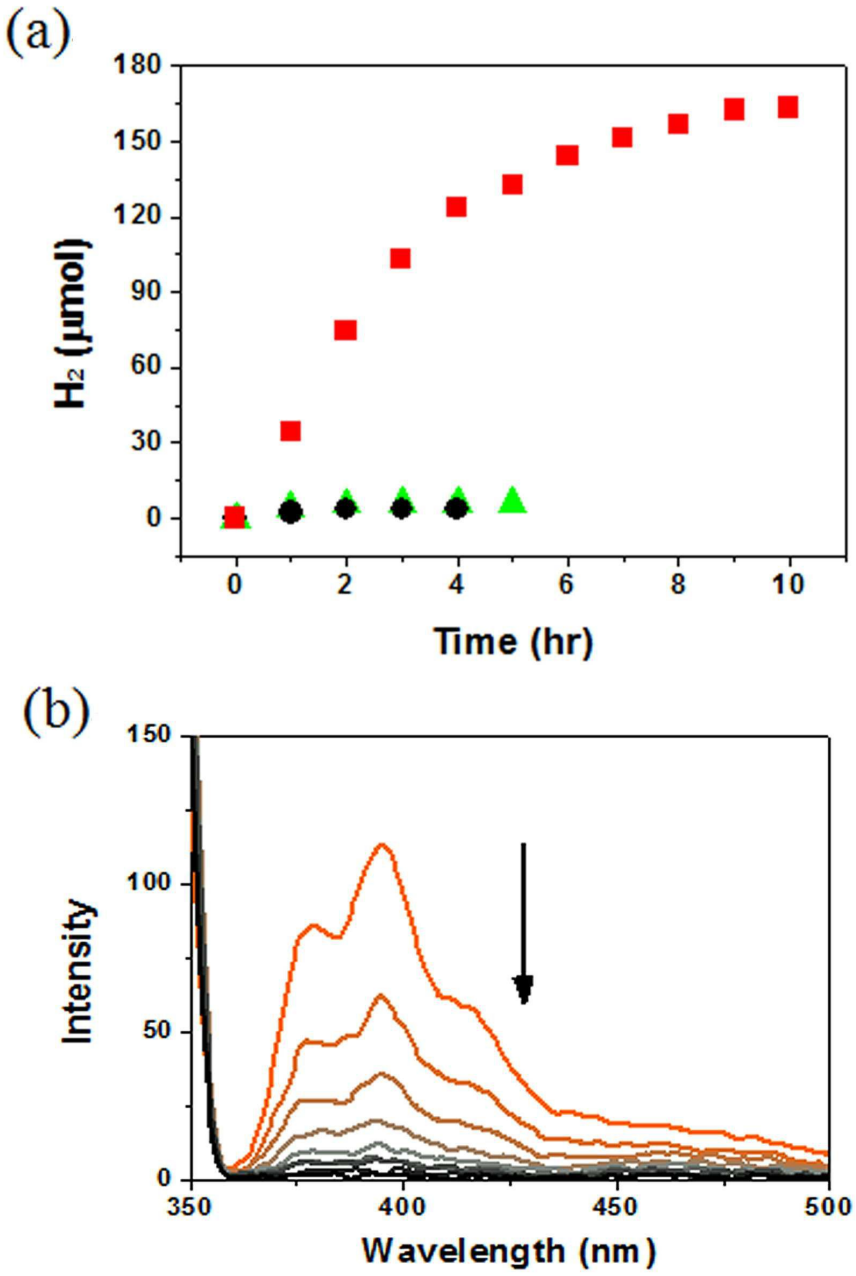
도면6


Fluorescense Intensity
500
400
300
200
100
0
pyr-phen
1
1/rGO
400
450
500
Wavelength (nm)

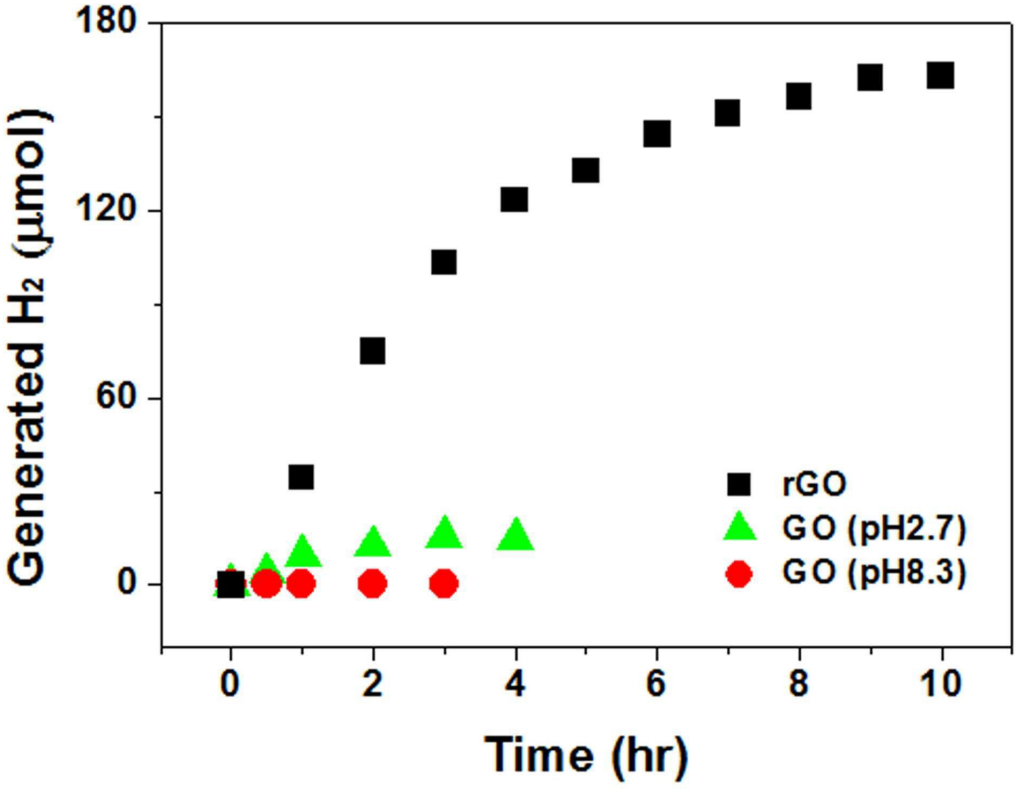
도면7


ru -phen-py
BRUKER
1.60
1.63
1.61
2.19
4.83
2.59
1.02
1.05
1.97
11.62
6.77
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm

도면8

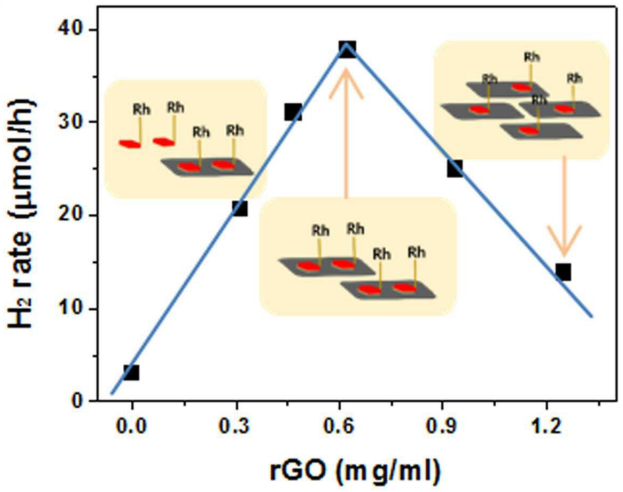

(a)
180
150
120
90
60
30
0
H2 (μmol)
0
2
4
6
8
10
Time (hr)
(b)
150
100
50
0
Intensity
350
400
450
500
Wavelength (nm)

도면9

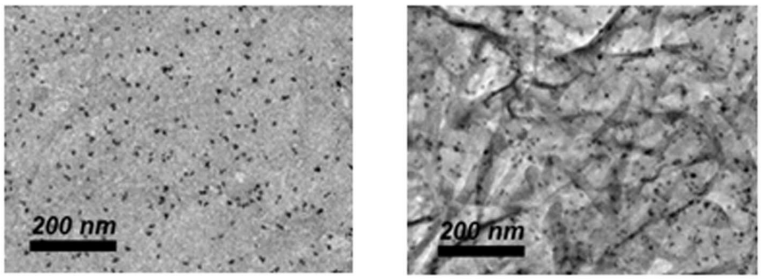

Generated H2 (μmol)
180
120
60
0
0
2
4
6
8
10
Time (hr)
rGO
GO (pH2.7)
GO (pH8.3)

도면10

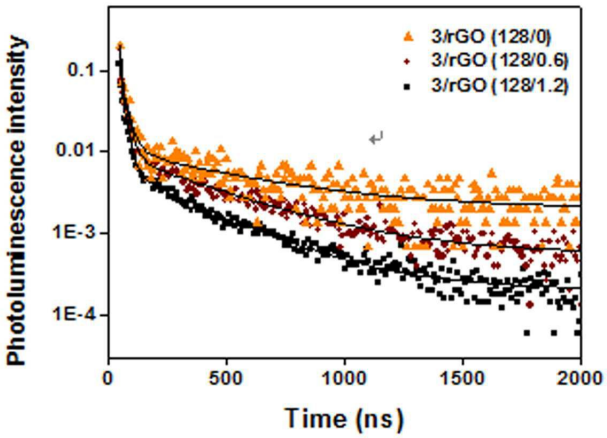
(a)


H2 rate (μmol/h)
rGO (mg/ml)
0
10
20
30
40
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
Rh

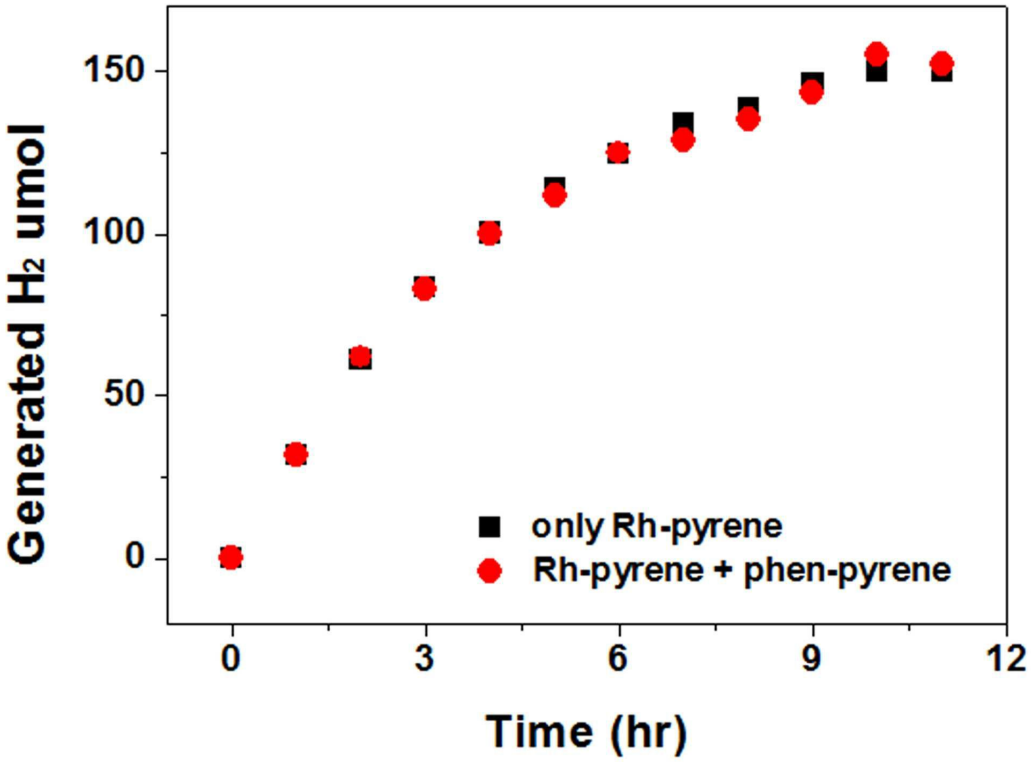
(b)


200 nm
200 nm

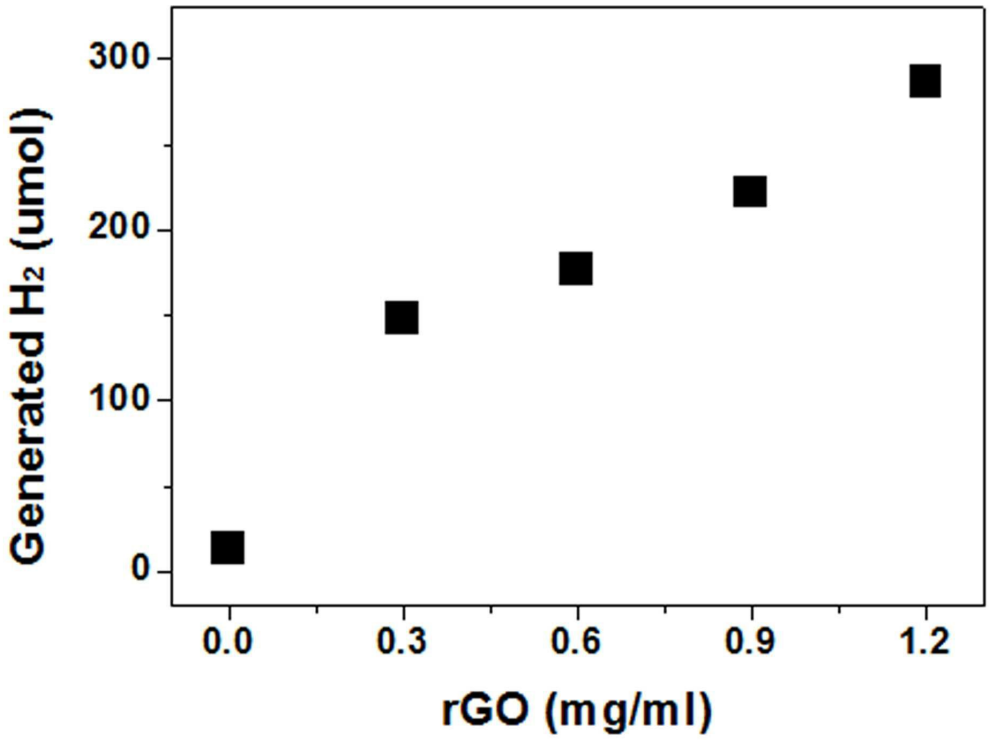
(c)


Photoluminescence intensity
Time (ns)
3/rGO (128/0)
3/rGO (128/0.6)
3/rGO (128/1.2)
0.1
0.01
1E-3
1E-4
0
500
1000
1500
2000

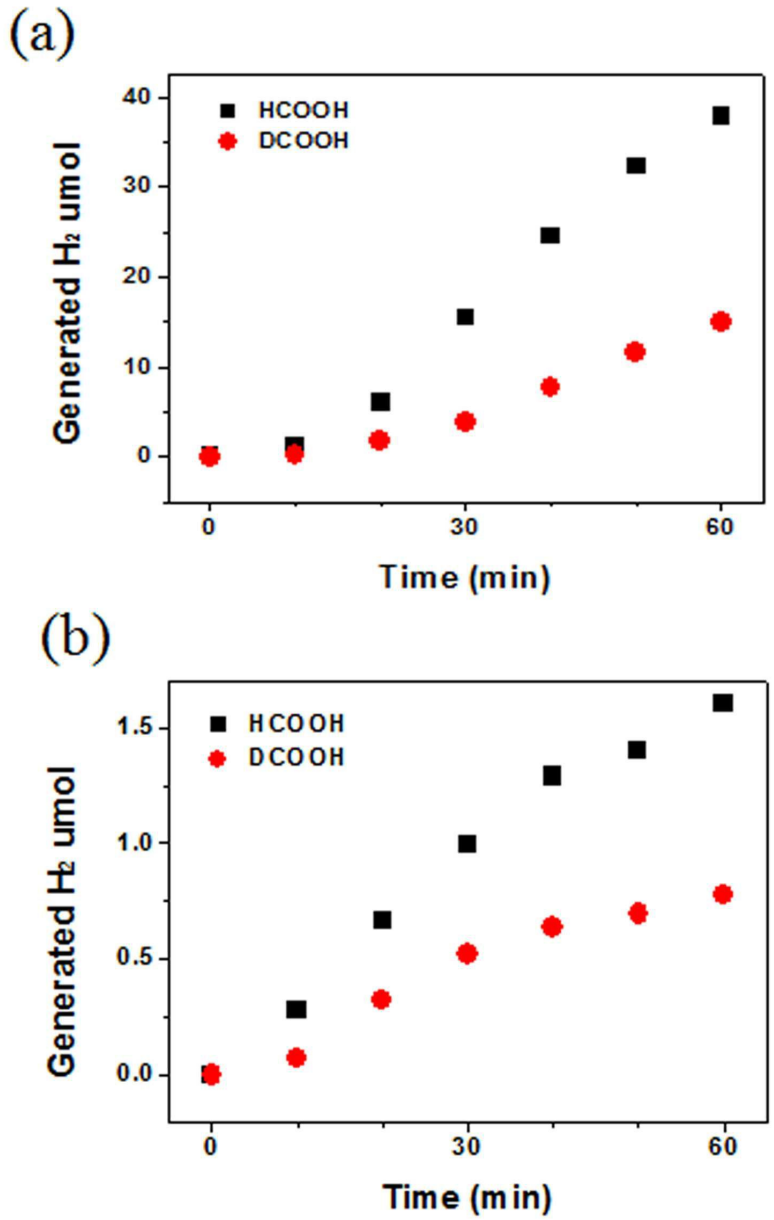
도면11


Generated H2 umol
150
100
50
0
0
3
6
9
12
Time (hr)
only Rh-pyrene
Rh-pyrene + phen-pyrene

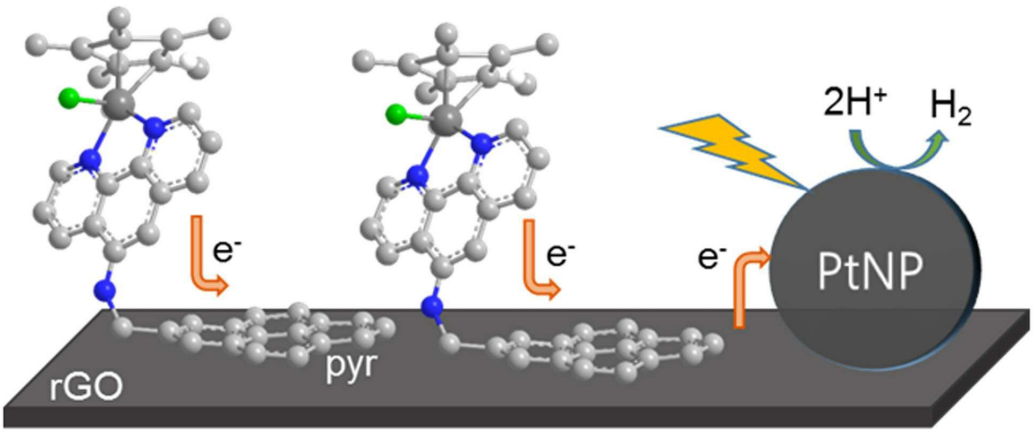
도면12


Generated H2 (umol)
300
200
100
0
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
rGO (mg/ml)

도면13


(a)
HCOOH
DCOOH
Generated H₂ umol
Time (min)
(b)
HCOOH
DCOOH
Generated H₂ umol
Time (min)

도면14


2H⁺
H₂
e⁻
e⁻
e⁻
PtNP
rGO
pyr