(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0008942
(43) 공개일자 2018년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/1011* (2016.01)
B82Y 30/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/08 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0089079
(22) 출원일자 2016년07월14일
심사청구일자 2016년07월14일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김규원
인천광역시 연수구 청능대로 124 117동 104호 (동춘동,금호동아아파트)
강인학
인천광역시 남구 매소홀로 68, 금호2차아파트 207동 705호
(74) 대리인
차준용

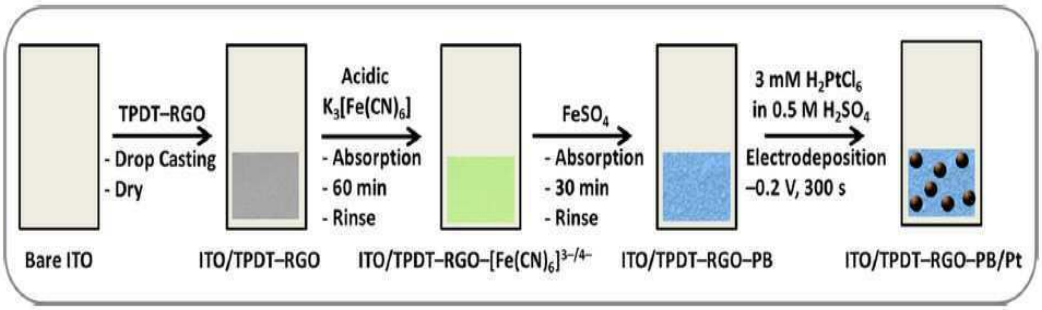
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **환원된 산화그래핀과 프루시안 블루를 이용한 전기 촉매의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 환원된 산화그래핀과 프루시안 블루를 이용한 전기 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전극(ITO)에 형성된 아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스 및 환원된 산화그래핀의 복합체(TPDT-RGO composite) 상에, 프루시안 블루(PB) 나노구조를 정전기적 상호작용에 의해 인시츄(In situ) 성장시키고, 그 위에 백금(Pt) 나노구조를 전착시켜 RGO-PB/Pt 구조의 전기 촉매를 제조함으로써, 메탄올 연료 전지 등의 전기 촉매로 사용시 메탄올 산화 반응(MOR)에 대해 상승적인 전기화학적 촉매 활성과 높은 안정성을 구현할 수 있는, 환원된 산화그래핀 상에의 프루시안 블루와 백금의 성장 및 이것의 메탄올 연료 전지 전기 촉매로의 활용에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/42 (2013.01)
H01B 1/02 (2013.01)
H01M 4/9041 (2013.01)
H01M 4/921 (2013.01)
H01M 8/1011 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
Y02E 60/523 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 전극 상에, 아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(TPDT) 및 환원된 산화그래핀(RGO)의 복합체(TPDT-RGO) 층을 형성하는 단계;

b) 상기 TPDT-RGO 층 상에, $[Fe(CN)_6]^{3-}$(FC) 및 Fe^{2+} 간의 정전기적 상호작용을 통해 프루시안 블루(PB) 나노구조를 인시츄(In situ) 성장시키는 단계; 및

c) 상기 PB 나노구조 상에, 백금(Pt) 나노구조를 형성하는 단계;를 포함하는,

환원된 산화그래핀과 프루시안 블루를 이용한 전기 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 전극은 ITO(Indium tin oxide) 전극인 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(TPDT)는 N^1-(3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민을 실란 모노머로 하여 제조된 것임을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는 드롭 캐스팅(Drop casting)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는 TPDT-RGO 층이 형성된 전극을 $K_3[Fe(CN)_6]$ 용액 및 $FeSO_4$ 용액에 순차적으로 침지시켜 수행되는 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 $K_3[Fe(CN)_6]$ 용액은 산성 $K_3[Fe(CN)_6]$ 용액인 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는 전착(Electrodeposition)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전착은 염화백금산(H_2PtCl_6) 및 황산(H_2SO_4)을 함유하는 전해액에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 PB 나노구조는 RGO 층 상호연결에 의해 인시츄(In situ) 성장되어 3차원의 케이지-형(Cage-like) 다공성 나노구조를 이루게 되는 것임을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제조방법에 따라 전극 상에 형성된 RGO-PB/Pt 구조의 물질은 메탄올 산화 반응(MOR)용 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제조방법에 따라 전극 상에 형성된 RGO-PB/Pt 구조의 물질은 메탄올 연료 전지의 메탄올 산화 반응(MOR)용 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 메탄올 연료 전지는 직접 메탄올 연료 전지(Direct methanol fuel cell; DMFC)인 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제조된 상기 제조방법에 따라 전극 상에 형성된 RGO-PB/Pt 구조의 물질은 센서 또는 에너지 저장 소자에 사용되는 것을 특징으로 하는,

전기 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 환원된 산화그래핀과 프루시안 블루를 이용한 전기 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전극(ITO)에 형성된 아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스 및 환원된 산화그래핀의 복합체(TPDT-RGO composite) 상에, 프루시안 블루(PB) 나노구조를 정전기적 상호작용에 의해 인시츄(In situ) 성장시키고, 그 위에 백금(Pt) 나노구조를 전착시켜 RGO-PB/Pt 구조의 전기 촉매를 제조함으로써, 메탄올 연료 전지 등의 전기 촉매로 사용시 메탄올 산화 반응(MOR)에 대해 상승적인 전기화학적 촉매 활성과 높은 안정성을 구현할 수 있는, 환원된 산화그래핀 상에의 프루시안 블루와 백금의 성장 및 이것의 메탄올 연료 전지 전기 촉매로의 활용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 프루시안 블루(PB)는 전기화학적 바이오센서에서 매개체로 널리 사용되며, 전기화학적 촉매 활성, 안정성, 다공성 및 낮은 포텐셜에서 분석 물질에 대한 선택성이 높아 생물학적으로 중요한 전기화학적 연구용 인조 페록시다아제로 통상 지칭되고 있다. 또한 최근 다수의 분야, 특히 전기변색 소자, 촉매작용 및 센서 관련 분야에서 PB-기반 나노컴포짓에 대한 광범위한 연구가 착수된 바 있다.

[0003] 다수의 적용예 중에서, PB에 기초한 실용 소자의 제작은 특히 매력적인 분야로 여겨지고 있다. 이러한 소자를 위해서는, PB 나노입자(NPs)를 고정화할 수 있는 안정한 활성 지지체가 필요하다.

[0004] PB는 보통 Fe^{3+}를 $[Fe^{(II)}(CN)_6]^{4-}$와 혼합하거나 Fe^{2+}를 $[Fe^{(III)}(CN)_6]^{3-}$(FC)와 혼합하여 합성되며, 그 결과 불용성의 진한 청색 콜로이드가 얻어진다. 또한 과잉의 지지 전해질 존재 하에 음이온 및 양이온을 함유하는 전해질로부터 다양한 기판 위에 PB를 전착(Electrodeposition)하는 방법도 보고되어 있다. 그러나 전술한 반응은 PB의 용해도 곱 상수(K_{sp} = 3.3 × 10^{-41})가 작아 너무 빨리 진행되고, 그 결과 PB의 모폴로지 및 크기를 쉽게 조절할 수 없다.

[0005] 그래핀(GR)은 전자전달 반응을 촉진하는 능력이 있고 2D 전기 전도성 및 표면적이 크며 비용이 낮아 전기화학을 위한 이상적인 소재로 부각되고 있다. 또한 GR의 기능성 탐구를 위한 GR 나노컴포짓 제작에 대해 많은 관심이 쏠리고 있다. 구체적으로 백금(Pt) 및 PB 나노구조(NSs)를 GR 표면에 고정하면 촉매 및 센서 분야에 유리하게 적용할 수 있다.

[0006] 지금까지, 다수의 GR-PB, GR-Pt 및 GR-PB-Pt 나노컴포짓이 촉매작용 및 센서 연구에 사용되어 왔다. 예를 들어 Wang 등은 메탄올 산화 반응(Methanol oxidation reaction; MOR)용 전기 촉매 소재로서 GR-PB-Pt 나노컴포짓이 GR-Pt 나노컴포짓보다 더욱 우수한 성능을 나타낸다고 밝힌 바 있다.

[0007] 한편, 기존 화석 연료가 고갈되고 환경오염이 빠르게 진행되면서 대체 전력원이 필요한 상황이며, 특히 직접 메탄올 연료 전지(Direct methanol fuel cell; DMFC)는 메탄올의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 소자로서 환경 친화적이라는 장점이 있다. 그러나 고-비용 및 CO 피독으로 인해 다결정 Pt 전극을 DMFC에 적용하는 데에는 한계가 있다.

[0008] 따라서, 나노스케일 수준에서 Pt를 이용하여 저-비용, 조절된 조성 및 조직화된 필름 모폴로지로 다양한 소재를

혼성화하는 방법이 큰 관심을 모으고 있으며, 이 경우 얻어지는 나노컴포짓은 기존과 다른 새로운 특성을 갖게 된다.

[0009] 요컨대, 특별한 전기 촉매 특성을 갖는 환원된 산화 그래핀(Reduced graphene oxide; RGO) 및 PB의 나노컴포짓을 경제적으로 손쉽게 제조하는 것은 여전히 중요한 이슈가 되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; Lezna, R. O. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. Chem. Mater. 2003, 15, 3046-3062.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 환원된 산화그래핀과 프루시안 블루를 이용한 전기 촉매의 제조방법 및 이를 통해 제조된 전기 촉매의 용도를 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

[0012] 구체적으로, 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 표면 흡수된 FC 및 Fe^{2+} 이온 간의 정전기적 상호작용을 통해 아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(TPDT)-RGO 복합체에 PB NSs를 인시츄(In situ) 성장시킨 후, Pt NPs를 전착시켜 RGO-PB/Pt 촉매를 제조할 수 있었다.

[0013] 이처럼 제조된 RGO-PB/Pt 촉매는 MOR에 대해 상승적인 전기화학적 촉매 활성을 나타내었으며, RGO 표면에서 PB NSs의 성장 및 안정성과 관련된 이슈들을 상당 부분 해소할 수 있었다.

[0014] 또한, 전기화학적 침착(Electrochemical deposition) 및 공침(Coprecipitation)에 의해 제조된 PB NSs의 경우 그 구조가 적절히 제어될 수 없는 반면, 정전기적 상호작용을 통한 PB NSs의 성장은 이러한 문제를 해결할 수 있어 고밀도의 균일한 PB NSs 제조가 가능함을 확인하였다.

[0015] 또한, TPDT 및 PB NSs의 다공성 성질과 RGO 및 Pt NPs를 상호연결하는 PB NSs 고유의 촉매 특성으로 인해 상승적인 전기 촉매 효과를 구현할 수 있었다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[0017] a) 전극 상에, 아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(TPDT) 및 환원된 산화그래핀(RGO)의 복합체(TPDT-RGO) 층을 형성하는 단계;

[0018] b) 상기 TPDT-RGO 층 상에, $[Fe(CN)_6]^{3-}$(FC) 및 Fe^{2+} 간의 정전기적 상호작용을 통해 프루시안 블루(PB) 나노구조를 인시츄(In situ) 성장시키는 단계; 및

[0019] c) 상기 PB 나노구조 상에, 백금(Pt) 나노구조를 형성하는 단계;를 포함하는,

[0020] 환원된 산화그래핀과 프루시안 블루를 이용한 전기 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0021] 즉, 본 발명은 TPDT 및 페리시아나이드(FC) 이온 간의 비가역적인 정전기적 인력과 FC 및 Fe^{2+} 간의 정전기적 상호작용을 통해, 아민-기능화 실리케이트 졸-겔 매트릭스(TPDT)-RGO 복합체에 프루시안 블루 나노구조(PB NSs)를 손쉽게 인시츄(In situ) 성장시키고, 이처럼 형성된 ITO/TPDT-RGO-PB 전극 위에 Pt 나노구조 전착시켜 RGO/PB/Pt 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0022] 본 발명은 RGO 층 상호연결에 의해 PB NSs가 인시츄(In situ) 성장되고, 그 결과 3D 케이지-형(Cage-like) 다공성 나노구조를 형성하게 되는 점에서 중요성을 지니며, RGO의 존재 하에서 PB는 높은 작동 안정성을 나타내었다.

[0023] 또한, 본 발명에 따라 개질된 전극을 FESEM, EDAX, XRD, XPS 및 전기화학적 기법에 의해 특성화하였으며, 본 발

명에 따라 제조된 RGO/PB/Pt 촉매는 메탄올 산화 반응에 대해 상승적인 전기화학적 촉매 활성과 높은 안정성을 나타내었다. 이는 Pt 나노구조와 더불어, TPDT 및 PB의 다공성 성질과 RGO와 상호연결된 PB 특유의 전자전달 매개 거동이 메탄올 산화에 대한 전기화학적 촉매 활성에 대해 시너지 효과를 부여한 것으로 여겨진다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따라 제조된 전기 촉매는 메탄올 산화 반응(MOR)에 대해 우수한 촉매 성능과 높은 안정성을 나타낸다.

[0025] 본 발명에 따른 RGO, 금속 헥사시아노철산염 및 금속 나노구조의 나노컴포짓은 그 특유의 특징으로 인해 메탄올 연료 전지는 물론 각종 센서 및 에너지 관련 분야에도 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 제작 과정을 보여주는 개략도이다.

도 2는 (A,B) ITO/TPDT-PB 전극의 SEM 이미지; (C,D) ITO/TPDT-RGO-PB 전극의 SEM 이미지; (E) ITO/TPDT-RGO-PB 전극의 EDAX 분석 결과;이다.

도 3은 (A,D) ITO/TPDT-PB/Pt 전극의 SEM 이미지; (B,E) ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 SEM 이미지; (C,F) ITO/TPDT-RGO/Pt 전극의 SEM 이미지; (G) ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 EDAX 분석 결과;이다.

도 4는 (a) ITO/TPDT-PB, (b) ITO/TPDT-RGO-PB, (c) ITO/Pt, (d) ITO/TPDT-PB/Pt), (e) ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 XRD 패턴이다.

도 5는 (a) ITO/TPDT-PB, (b) ITO/TPDT-RGO-PB, (c) ITO/TPDT-PB/Pt, (d) ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 XPS 스펙트럼을 비교한 것이다.

도 6은 (A,C,E) ITO/TPDT-PB 전극 및 (B,D,F) ITO/TPDT-RGO-PB 전극의 (A,B) C 1s, (C,D) Fe 2p 및 (E,F) N 1s 스펙트럼을 비교한 것이다.

도 7은 (A,C,E,G) ITO/TPDT-PB/Pt 전극 및 (B,D,F,H) ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 (A,B) C 1s, (C,D) Fe 2p, (E,F) Pt 4f 및 (G,H) N 1s를 비교한 것이다.

도 8은 (A) ITO/TPDT-FC, (B) ITO/TPDT-PB 및 (C) ITO/TPDT-RGO-PB 전극의 연속적 CVs(* 0.1 M KCl, 스캔 속도 100 mV/s); (D) (a) ITO/TPDT-FC, (b) ITO/TPDT-PB 및 (c) ITO/TPDT-RGO-PB 전극의 CVs를 비교한 것(* 0.1 M KCl, 스캔 속도 100 mV/s, 50 포텐셜 사이클 후);이다.

도 9는 (A) 0.5 M H_2SO_4 + 스캔 속도 50 mV/s 및 (B) 0.5 M H_2SO_4 내 1 M CH_3OH + 스캔 속도 20 mV/s에서, (a) ITO/Pt, (b) ITO/TPDT-Pt, (c) ITO/TPDT-RGO-Pt, (d) ITO/TPDT-PB/Pt 및 (e) ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 CVs; (C) (a) ITO/TPDT-PB, (b) A(b) 및 (c) A(d) 전극의 CVs(* 0.5 M H_2SO_4 내 1 M CH_3OH + 스캔 속도 20 mV/s); (D) (a) ITO/TPDT-RGO-PB, (b) A(c) 및 (c) A(e) 전극의 CVs(* 0.5 M H_2SO_4 내 1 M CH_3OH + 스캔 속도 20 mV/s); (E) (a) CH_3OH 부존재시 및 (b) 0.5 M H_2SO_4 내 1 M CH_3OH 존재시 A(e) 전극의 CVs(* 스캔 속도 20 mV/s); (F) 인가 포텐셜 0.7 V에서 0.5 M H_2SO_4 내 1 M CH_3OH에 대해 관찰된 전류계(Amperometric) i-t 곡선;이다.

도 10은 (A) 다양한 스캔 속도(10, 20, 50, 75, 100, 150, 200 및 250 mV/s)에서 ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 CVs(* 0.5 M H_2SO_4 내 1 M CH_3OH); (B) log j 및 log (v)의 대응관계; (C) 피크 포텐셜 E_p vs. log(v)의 대응관계;이다.

도 11은 ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극에서의 MOR을 보여주는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0028] **실시예: 개질된 전극의 제조**

[0029] (1) 재료 및 방법

[0030] 그래파이트(분말 < 20 μm), 염화백금산 6수화물(H_2PtCl_6) 및 N^1-(3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민(TPDT 제조에 사용되는 실란 모노머)을 Sigma-Aldrich로부터 입수하고, $K_3[Fe(CN)_6]$, $FeSO_4$ 및 MeOH를 DaeJung chemicals로부터 입수하였다.

[0031] ITO(크기 2×1 cm) 및 그 개질된 형태를 작업전극으로 사용하고, Pt 와이어를 상대전극으로, Ag/AgCl(포화된 KCl 용액 내)을 기준전극으로 사용하였다.

[0032] 모든 전기화학적 실험은 Ivium Technologies 전기화학 워크스테이션을 이용하여 단일구획 3-전극 셀에서 수행하였다.

[0033] 각 실험에 앞서 질소 가스(N_2)를 30분 동안 버블링시켰다.

[0034] (2) TPDT 실리케이트 졸-겔 매트릭스의 합성

[0035] 격렬한 교반 조건 하에서 1 M TPDT 실란 모노머 5 μL를 수용액 10 mL에 첨가하여 균일한 0.5 mM TPDT 용액을 제조하고, 60분 동안 계속 교반하였다.

[0036] (3) RGO 나노시트 및 TPDT-RGO 복합체의 합성

[0037] 수정된 Hummers법에 따라 그래파이트로부터 산화그래핀(GO)을 제조하였다. 예를 들어 RGO는 GO에 N_2H_4, NaOH 또는 $NaBH_4$ 환원제를 가한 뒤, 60 ~ 100℃로 2 ~ 6시간 동안 가열하여 환원시킴으로써 합성할 수 있다.

[0038] RGO 나노시트의 상세한 합성 절차는 "Lu, D.; Lin, S.; Wang, L.; Shi, X.; Wang, C.; Zhang, Y. Synthesis of Cyclodextrin-Reduced Graphene Oxide Hybrid Nanosheets for Sensitivity Enhanced Electrochemical Determination of Diethylstilbestrol. *Electrochim. Acta* **2012**, *85*, 131-138"에서 확인할 수 있다.

[0039] 즉, GO(2 mg/mL) 20 mL를 2시간 동안 초음파 처리하여 황갈색 분산액을 얻은 후, 반응 혼합물에 아스코르브산(AA) 80 mg을 첨가한 다음, 혼합물을 실온에서 48시간 동안 교반하였다. 얻어진 검정색 분산액을 원심분리하고, 물로 5회 세척한 후, 오븐에서 건조시켰다.

[0040] TPDT-RGO 복합체를 제조하기 위해, 1시간 동안 격렬히 교반하면서 RGO(0.1 mg/mL) 앨리쿼트(Aliquots)를 TPDT 용액에 첨가한 후, 얻어진 균일한 용액을 사용시까지 냉장고에 보관하였다.

[0041] (4) 개질된 전극의 제작

[0042] 도 1에 도시된 바에 따라 개질된 전극을 제작하였다.

[0043] 소정량(50 μL)의 TPDT 또는 TPDT-RGO 용액(0.5 mM to 0.1 mg/mL)을 세척된 ITO 전극 표면 위에 드롭 캐스팅하고, 37℃ 인큐베이터에서 2시간 동안 건조시켰다. 이때 TPDT 필름의 두께는 1 μm로 계산되었다.

[0044] 건조된 ITO/TPDT 또는 ITO/TPDT-RGO 전극을 3 mM $K_3[Fe(CN)_6]$의 산성 용액(0.01 M HCl)에 60분 동안 침지하고, 꺼낸 뒤 DDW(Double-distilled water)에서 린스하였다.

[0045] 다음 단계로, 3 mM $FeSO_4$ 용액에 30분 동안 추가로 침지하고(PB 성장에 따라 전극 표면에서 특징적인 청색이 관찰됨), 꺼낸 뒤 DDW(Double-distilled water)에서 린스한 다음, 실온(25℃)에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0046] 제작된 전극은 각각 ITO/TPDT-PB 또는 ITO/TPDT-RGO-PB 전극으로 명명하였다.

[0047] 이어서, 0.5 M H_2SO_4 내 3 mM H_2PtCl_6 전해액에서 -0.2 V(Ag/AgCl)의 포텐셜을 300초 동안 인가하여 Pt NSs를 전착시켰다.

[0048] 제작된 전극은 각각은 ITO/TPDT-PB/Pt 또는 ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극으로 명명하였다.

[0049] 전착 과정 중 전류를 모니터하고, 전하량을 사용하여 Pt의 양을 평가하였다.

[0050] Pt의 질량은 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 계산하고 전류밀도를 플롯하는데 사용되었다.

[0051] Pt의 비질량(Specific mass; M)은 전하량 및 하기 식 1을 이용하여 계산하였다. 질량별(Mass-specific) 피크

전류(mA/mg_{Pt})는 다양한 개질 전극에 대해 피크 전류밀도 및 Pt의 비질량을 이용하여 계산하였다:

[0052] $M = Q \times MW / (nFA)$ (1)

[0053] (상기 식에서, M = 전착 후 비질량, Q = 전착에 소요된 전하량, MW = Pt의 분자량, n = 전착을 위해 전달된 전자의 수, F = 패러데이 상수, A = 전극("O" 링) 의 기하학적 면적($0.44\ cm^2$)).

[0054] (5) 전기화학적 연구 방법

[0055] 순환전압전류법(CV)(* 조건: 0.1 M KCl, -0.2 ~ 1.3 V)을 이용하여 PB의 산화환원 거동을 확인하였다.

[0056] 개질된 전극의 ECSA는 수소 흡착/탈착 곡선으로부터 계산하였다(* 기록 조건: 0.5 M H_2SO_4 용액(질소로 포화), 스캔 속도 50 mV/s, -0.2 ~ 1.3 V).

[0057] 촉매의 MOR에 대한 전기 촉매 성능은 순환전압전류(CV)를 기록하여 연구하였다(* 조건: 1 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4 용액, 스캔 속도 20 mV/s, 0 ~ 0.9 V)

[0058] 촉매의 안정성은 전류계 i-t 곡선 기법을 통해 평가하였다(* 인가 포텐셜 0.7 V, 1500초).

[0059] **실험예: 개질된 전극의 특성 평가**

[0060] (1) 개질된 전극의 모폴로지 및 특성화

[0061] 실리케이트 졸-겔 매트릭스에 임베딩된 NPs의 합성 및 안정화는 나노미터-크기 입자의 단일-단계 제조 및 균일한 분포라는 장점을 지닌다. 이러한 매트릭스는 용액 및 고체 상 모두에 있어 NPs용 지지체 및 안정제로서 매우 매력적이다. 따라서 본 발명자들은 PB NSs의 인시츄(In situ) 성장을 위한 고체 지지체로서 TPDT를 선택하였다.

[0062] 전계방출 주사전자 현미경(FESEM)을 이용하여 다양한 개질된 전극의 모폴로지를 분석하고, 그 결과를 도 2 및 3에 요약하였다.

[0063] 도 2A,B에서 뚜렷하게 분포된 ~100 nm 크기의 PB NPs가 관찰된 반면, TPDT-RGO-PB 나노컴포짓에서는 고도로 상호연결된 다공성 3D 케이지-형(Cage-like) NSs가 관찰되었다(도 2C,D).

[0064] 이러한 결과는 PB NSs가 RGO 나노시트 표면에 순수하게 부착되고, 그 결과 RGO 나노시트의 양측에 있는 PB NSs와 상호연결된 RGO 층을 형성함을 의미한다.

[0065] 이러한 근접-접촉 및 3D 케이지-형 다공성 구조는 촉매 성능을 향상시키는데 매우 유리하게 작용한다.

[0066] 또한, ITO/TPDT-RGO-PB 전극의 EDAX 분석(도 2E)은 전극의 원소 매핑을 요약하여 보여주는데, 여기서 Fe는 전극 표면에 PB가 존재함을 확인시켜 주는 것이다.

[0067] ITO/TPDT-RGO-PB 전극에 Pt NSs가 전착된 후, 구형의 Pt NPs는 RGO-PB 표면에서 0.1 ~ 2 μm에 이르는 다양한 크기를 나타내었다(도 3B,E).

[0068] 한편, ITO/TPDT-RGO-PB/Pt(도 3B,E) 및 ITO/TPDT-RGO-Pt(도 3C,F) 전극에서 Pt NSs의 구조적 특징을 살펴본 결과, PB가 없는 경우 RGO 표면에서 NPs가 불규칙하게 성장되었다.

[0069] TPDT-PB 및 TPDT-RGO-PB 복합체의 다공성으로 인해 Pt 전구체($PtCl_6^{2-}$)가 스트레스 없이 확산할 수 있고, 그 결과 균일한 구형의 Pt NPs가 성장될 수 있다.

[0070] ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 EDAX 분석 결과(도 3G)는 전극 표면에 PB 및 Pt NPs가 모두 존재함을 확인시켜 준다.

[0071] 또한, Fe 농도는 Pt NPs 아래에서 더욱 높았는바, 이 또한 다공성 PB NSs에 Pt 전구체가 확산되었음을 뒷받침해 주는 것이다.

[0072] TPDT 및 PB NSs 간의 상호작용은 (+)로 하전된 TPDT(양성자화된 NH_3^+에 기인)와 산성 매질 내에 존재하는 (-)로 하전된 FC 이온 간의 정전기적 상호작용이다. TPDT에 존재하는 NH_2 그룹의 양성자화(Protonation)는 전극이 FC 이온을 함유하는 산성 용액에 딥핑될 때 발생하였다.

[0073] 다음 단계로, ITO/TPDT-FC 전극이 Fe^{2+} 이온을 함유하는 용액에 딥핑됨에 따라, TPDT에 임베딩된 PB NSs가 인시츄(In situ) 형성되었다. 청색 관련 PB NSs의 포화 성장은 30분 경과 후에 관찰되었다.

[0074] ITO/TPDT-FC (a), ITO/TPDT-PB (b) 및 ITO/TPDT-RGO-PB (c) 전극에 대해 기록된 흡수 스펙트럼 결과, 필름 내 PB의 존재에 관한 흡수 밴드가 699 nm에서 관찰되었는바, 이는 $Fe^{(II)}$로부터 $Fe^{(III)}$로의 전하 전달에 기인한 것이다.

[0075] XRD 분석 결과(도 4), 21.5, 27.1, 30.2, 35.2, 45.6, 50.6 및 60.4° 에서 관찰된 피크(도 4a,b)는 면심입방(fcc) PB 결정 구조의 (100), (220), (222), (400), (422), (440) 및 (622) 평면에 속하는 것이다.

[0076] ITO/Pt 개질 전극의 XRD 프로파일(도 4c)은 더욱 샤프한 Pt (111) 피크를 나타내었는바, 이러한 거동은 Pt 로딩이 높고 40.6, 46.9 및 68.2° 에서 관찰된 피크가 각각 (111), (200) 및 (220) Pt 평면에 속함을 명확히 보여주는 것이다.

[0077] ITO/TPDT-PB/Pt(도 4d) 및 ITO/TPDT-RGO-PB/Pt(도 4e) 전극의 경우, 피크 이동 없이 PB 및 Pt 피크 모두를 명확히 볼 수 있었다.

[0078] 이러한 결과는 Pt NSs가 PB 표면에 성공적으로 전착되었고 그들의 배향을 보유하며 PB XRD 패턴을 변경시키지 않음을 의미한다.

[0079] 또한, 31.1, 35.9, 51.5 및 61.5° 에서 나타난 피크(도 4, 별표 표시)는 ITO 상(JCPDS card number 89-4599)의 (1 2 1), (1 1 3), (1 4 0) 및 (4 2 1) 평면에 속하는 것이었다.

[0080] (2) XPS 분석

[0081] 제조된 개질 전극의 화학적 조성에 관한 상세한 정보를 확보하기 위해, XPS 스펙트럼을 기록하여 도 5 내지 7에 요약하였다.

[0082] 서베이 스펙트럼 비교 결과, C, O, N(TPDT-RGO 복합체), Fe(PB) 및 Pt의 존재가 확인되었다.

[0083] 도 6은 ITO/TPDT-PB(도 6A,C,E) 및 ITO/TPDT-RGO-PB(B,D,F) 전극의 C 1s(A,B), Fe 2p(C,D) 및 N 1s(E,F) 스펙트럼을 요약한 것이다.

[0084] 즉, C 1s 스펙트럼은 C-Si, C-H 및 평면내(In-plane) sp^2 탄소(C=C)에 결합된 탄소 원자에 상응하는 3개의 요소로 피팅되었다.

[0085] ITO/TPDT-PB(도 6C)의 PB NSs의 경우, $Fe^{II}2p3/2$, $Fe^{III}2p3/2$ 및 $Fe^{II}2p1/2$의 결합에너지가 각각 709.3, 711.6 및 723.4 eV에서 관찰되었다. ITO/TPDT-RGO-PB(도 6D) 전극에서는 $Fe^{II}2p3/2$, $Fe^{III}2p3/2$, $Fe^{II}2p1/2$ 및 $Fe^{III}2p1/2$의 결합에너지가 각각 709.9, 706.8, 722.9 및 725.9 eV에서 관찰되었는바, 이는 PB NSs의 Fe^{2+} 및 FC의 존재에 기인한 것이다.

[0086] N 1s의 경우, 피크가 396.1, 398.3 및 400.3 eV에서 3개의 요소로 피팅되었는바, 이는 두 개질 전극 모두에서 C-N($[Fe^{(III)}(CN)_6]^{3-}$) 및 TPDT가 존재함을 의미한다.

[0087] 두 전극의 Fe 2p 및 N 1s 스펙트럼 분석으로부터, PB NSs가 전극 표면에서 성공적으로 인시츄(In situ) 성장되었음을 명확히 확인할 수 있었다.

[0088] 또한, 본 발명자들은 Pt NPs의 전착 이후 PB NSs의 전자적 상태를 분석하는데 큰 관심을 기울였으며, 그 분석 결과를 도 7에 요약하였다.

[0089] Pt 전착 후, C 1s 및 N 1s 스펙트럼(각각 도 7A,B 및 G,H)의 경우 별다른 변화가 관찰되지 않은 반면, Fe 2p 스펙트럼의 경우 두 개질 전극(도 7C,D) 모두에서 $Fe^{II}2p3/2$의 결합에너지(709.3 eV)가 사려졌다.

[0090] 이러한 결과는 전착 도중 $PtCl_6^{2-}$가 스트레스 없이 확산하고 다공성 PB NSs 및 $PtCl_6^{2-}$ 간에 활성 상호작용이 일어남을 명확히 확인시켜주는 것으로서, 균일한 구형 Pt NPs(도 3D,E)에 관한 또 다른 증거가 된다.

[0091] 도 7E,F는 Pt 4f 프로파일을 나타낸다.

[0092] ITO/TPDT-PB/Pt 전극의 경우 Pt 4f7/2 및 Pt 4f5/2 결합에너지가 각각 69.58, 72.8 및 75.2 eV에서 발견되었고, ITO/TPDT-RGO-PB/Pt 전극의 경우는 각각 69.6, 72.7 및 74.9 eV에서 발견되었다.

[0093] 이러한 결과는 Pt^{0}(4f7/2), Pt^{2+}(4f5/2) 및 Pt^{4+}(4f5/2) 상태가 존재함을 의미하는바, Pt^{2+} 및 Pt^{4+} 상태는 전구체 염 또는 Pt와 TPDT 및 PB NSs의 상호작용에 기인한 것일 수 있다.

[0094] Pt 4f의 표준 데이터(71.1 및 74.5 eV)와 비교했을 때, 두 전극 모두에서 결합에너지의 편차가 관찰되었는바, 이는 Pt 및 PB NSs 간에 전자전달이 일어났음을 시사해준다.

[0095] 이러한 Pt 결합에너지의 편차는 RGO-PB/Pt 전기 촉매의 잠재적인 내구성 증가에 기여할 수 있다.

[0096] (3) 개질된 전극의 성장 및 안정성 분석

[0097] ITO/TPDT-FC, ITO/TPDT-PB 및 ITO/TPDT-RGO-PB 전극의 전기화학적 특성 및 안정성을 이해하기 위해, 0.1 M KCl에서 CVs를 수행하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0098] TPDT 또는 TPDT-RGO에서의 PB NSs 성장의 첫 번째 단계로, 산성 용액으로부터 FC 이온이 비가역적으로 흡수되었으며, 이는 ITO/TPDT-FC 전극(도 8A,D(a))의 CV 기록 결과 확인되었다.

[0099] 즉, 0.385 V에서 특징적인 표면 제한 산화환원 웨이브가 나타났고 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 산화환원 커플에 대한 피크 to 피크 분리는 92 mV였다.

[0100] ITO/TPDT-PB(도 8B,D(b)) 및 ITO/TPDT-RGO-PB(도 8C,D(c)) 전극에서 PB NSs가 성장된 후, CVs는 0.265 V, 0.685 V 및 0.271 V, 0.692 V에서 2개의 산화환원 커플(* 피크 to 피크 분리는 각각 117 및 83 mV)을 명확하게 나타내었는바, 이는 기보고된 PB의 특징적인 산화환원 프로세스와 일치하는 것이다.

[0101] 도 8D(a,b)에서 보듯이, 0.2 V 근방에 위치한 산화환원 쌍은 PB에서 프루시안 화이트(PW)로의 환원에 상응하는 것이며, 0.7 V 근방에서 관찰된 산화환원 쌍은 PB에서 베를린 그린(BG)으로의 가역적 전환에 상응하는 것이다.

[0102] 또한, ITO/TPDT-FC 전극(도 8A,D(a))의 경우 0.385 V에서의 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 산화환원 피크와 더불어 0.709 V(BG)에서 또 다른 피크가 관찰되었는바, 이는 하기 식 2로부터 이해될 수 있다. 즉 산성 $K_3[Fe(CN)_6]$ 용액에서 발생된 Fe^{3+}가 BG를 형성하여 전극 표면에 흡수된 것이다:

[0103] $6HCl + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 6HCN + FeCl_3 + 3KCl$ (2)

[0104] 7이 넘는 pH 값에서 PB는 불안정하고 분해될 수 있다는 점을 잘 알려진 사실이다. 따라서 PB가 결합된 전극의 작동 안정성은 촉매 또는 센서의 설계에 있어 중요한 요소가 된다.

[0105] 이에, 0.1 M KCl에서 50회 연속 CV 사이클을 기록하여, TPDT가 비가역적으로 흡수된 FC 이온(도 8A)을 홀딩하는 능력, TPDT(도 8B) 및 TPDT-RGO 복합체(도 8C)가 PB NSs를 보호하는 효과에 대해 평가하였다.

[0106] 도 8A에서, 피크 전류는 스캔 사이클로 빠르게 감소하고, 50 사이클 동안 거의 37%까지 점진적으로 감소하였는바, 이는 TPDT에 흡수된 FC 이온이 적당한 안정성을 지님을 의미한다. 반면 도 8B,C에서는 피크 전류가 단지 8.3 및 5.3%만 감소하였는바, 이는 TPDT 및 TPDT-RGO를 통해 안정된 성능과 PB NSs에 우수한 보호 효과가 부여됨을 의미한다.

[0107] 도 8D의 CVs로부터, 전극 표면에서 FC 및 PB의 농도(Γ)를 하기 식 3에 의거하여 계산하였다:

[0108] $\Gamma = Q / (nFA)$ (3)

[0109] (상기 식에서, Q = PB에서 PW로의 환원 피크(~0.2 V)에 동등한 전하, n = 산화환원 프로세스에 관계된 전자의 수, F = 패러데이 상수, A = 전극 면적).

[0110] 50 사이클 후 결합된 FC 및 PB의 양은 ITO/TPDT-FC, ITO/TPDT-PB 및 ITO/TPDT-RGO-PB 전극에 대해 각각 4.85×10^{-9}, 1.03×10^{-8} 및 6.52×10^{-9} mol cm^{-2}로 계산되었다.

[0111] 이러한 결과는 ITO/TPDT-PB 전극에서 PB 농도가 ITO/TPDT-RGO-PB 전극의 경우보다 1.58배 더 높은 것으로서, TPDT 및 FC 간에 정전기적 상호작용이 전반적으로 잘 일어났음을 의미한다.

[0112] 스캔 속도(v)가 피크 전류(i_{pa} 및 i_{pc})에 미치는 영향을 50 ~ 500 mV/s의 범위에서 조사하였다. 구체적으로 ITO/TPDT-FC, ITO/TPDT-PB 및 ITO/TPDT-RGO-PB 전극에 대해 CVs(* 0.1 M KCl, 포텐셜 범위 -0.2 ~ 1.3 V)를 수행하였다.

[0113] 산화환원 반응에 대한 피크 전류 및 스캔 속도의 제곱근($v^{1/2}$) 간의 대응 검정선은 선형이었는바, 이는 전극 프로세스가 확산에 의해 제어됨을 의미한다.

[0114] 이상의 결과는 TPDT 및 TPDT-RGO에서 PB NSs가 3D 실리케이트 졸-겔 매트릭스에 걸쳐 핵화되고 RGO 층 사이에서 성장하여 기판 및 용액 계면 사이에서 전하 수송 운반체로 작용함을 제시해 준다.

[0115] (4) 메탄올 산화 반응(MOR) 분석

[0116] RGO-PB/Pt 촉매의 MOR에 대한 전기화학적 촉매 활성을 평가하였다. 또한 전술한 촉매의 상승적 전기 촉매 능력을 RGO, PB 및 Pt-개질 전극과 비교하여 도 9에 요약하였다.

[0117] ECSA 값은 0.5 M H_2SO_4에서 CVs(도 9A)를 수행하여 하기 식 4를 통해 계산하였고, 그 결과를 표 1에 요약하였다:

[0118] $ECSA = QH / QH^*$ (4)

[0119] (상기 식에서, QH = 더블-레이어 보정 후 수소 흡착 영역으로부터 수집한 전하량, QH* = 다결정 Pt 표면에서 수소 단분자층의 흡착과 관련된 표준 값 210 $\mu C\ cm^{-2}$).

[0120] [표 1] 다양한 개질 전극의 MOR 관련 전기화학적 파라미터

[0121]

modified electrodes	specific mass (mg/cm^2)	ECSA (cm^2)	peak (forward) current density(mA/cm^2)	mass specific peak current (mA/mg_{Pt})
ITO/Pt	0.013680	0.11	0.1312	9.59
ITO/TPDT/Pt	0.001789	0.69	0.0914	51.08
ITO/TPDT-RGO/Pt	0.001994	0.99	0.1386	69.50
ITO/TPDT-PB/Pt	0.065821	0.03	0.1511	2.29
ITO/TPDT-RGO-PB/Pt	0.005764	0.55	0.5086	88.23

[0122] PB/Pt 촉매의 ECSA는 0.03 cm^2으로, 기하학적 면적(0.44 cm^2), RGO/Pt(0.99 cm^2) 및 RGO-PB/Pt(0.55 cm^2) 촉매의 경우보다 현저하게 낮았다.

[0123] 이는 PB 또는 RGO-PB 상에 지지된 Pt NPs가 더욱 크고(~700 nm 크기) 평탄한 구형 NPs(도 3D,F)인 반면, RGO 상에 지지된 Pt NPs는 비교적 작고(~300 nm 크기) 거친 표면(도 3F)을 지녀 ECSA가 더욱 높아졌기 때문이다.

[0124] CV(* 0.5 M H_2SO_4 + 1 M CH_3OH)를 통해 개질된 전극의 MOR에 대한 전기화학적 촉매 활성을 평가하였다.

[0125] 도 9B 내지 9D는 5개의 서로 다른 Pt NS-개질 전극의 비교, PB 및 RGO의 역할을 각각 보여주는 도면이다.

[0126] 도 9E는 (a) CH_3OH 부존재시 및 (b) 1 M CH_3OH 존재시 MOR에 대한 RGO-PB/Pt 촉매의 거동을 비교한 것이다.

[0127] 도 9B 내지 9D 및 표 1에서 보듯이, RGO-PB/Pt(0.5086 mA/cm^2 및 88.23 mA/mg_{Pt}) 촉매의 ECSA-정규화 포워드 피크 전류밀도(mA/cm^2) 및 질량-정규화 포워드 피크 전류(mA/mg_{Pt})는 RGO/Pt(0.1386 mA/cm^2 및 69.5 mA/mg_{Pt}) 촉매보다 3.68배 및 1.26배, PB/Pt(0.1511 mA/cm^2 및 2.29 mA/mg_{Pt}) 촉매보다 3.36배 및 38.5배 더욱 높았다. 이는 이들의 ECSA 값과는 합리적으로 일치하지 않는 것인바, 이는 RGO-PB/Pt 촉매가 MOR에 대해 어떠한 상승적 전기 촉매 효과를 가짐을 의미한다.

[0128] 또한, RGO-PB/Pt 촉매에서 PB의 존재는 그 고유의 전도성으로 인해 전하 수송을 소정 수준까지 증가시킨다.

[0129] 한편, 순수 ITO, ITO/TPDT 및 ITO/TPDT-RGO 전극의 경우 MOR에 대해 특별한 촉매 활성이 나타나지 않았다.

[0130] 도 9F에서와 같이, 인가 포텐셜 0.7 V(1500초)로 1 M CH_3OH 및 0.5 M H_2SO_4의 혼합물에서 전류계 i-t 곡선을 기록하여, MOR에 대한 촉매(Pt, RGO/Pt 및 RGO-PB/Pt)의 안정성 및 내구성을 분석하였다. 이러한 결과는 MOR에 대해 확보한 CV 데이터와 일치하였다.

[0131] RGO-PB/Pt 촉매(도 9F(c))의 경우 초기 전류가 더욱 높았고, 이후에는 다른 촉매보다 전류가 천천히 감쇠하였다. 초기의 빠른 감쇠는 MOR 도중 CO_{ad} 및 CHO_{ad} 중간체 종이 형성되었기 때문이다.

[0132] RGO-PB/Pt 촉매에서 MOR의 반응속도론을 조사하기 위해 양극 피크 전류(j_p) 및 피크 포텐셜(E_p)의 관계를 포워드 CV 스캔으로부터 확보한 스캔 속도(v)의 함수로 분석하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0133] 도 10A는 다양한 스캔 속도에서 RGO-PB/Pt 촉매의 CVs(* 1 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4)를 나타낸다.

[0134] 도 10B를 볼 때, RGO-PB/Pt 촉매에서 log j_p 및 log (v) 간에 선형관계를 나타내었고 기울기는 약 0.31로 0 ~ 0.5 사이에 위치하였는바, 이는 본 시스템이 확산-제어 프로세스임을 의미한다.

[0135] 또한, E_p 및 log(v) 간의 선형관계(도 10C)는 MOR이 비가역적인 전하-전달 프로세스임을 의미한다.

[0136] 요컨대, RGO-PB/Pt 촉매는 MOR에 있어 상승적인 전기화학적 촉매 활성을 뚜렷이 나타내었다. 이는 TPDT 및 PB NSs의 다공성, RGO와 상호연결된 PB NSs 고유의 촉매 특성과 더불어 TPDT-RGO-PB 복합체가 Pt NPs를 수용하는 완벽한 플랫폼으로 작용했음을 의미한다. 또한 도 11에서 보듯이 본 발명의 다공성 촉매 시스템은 전자 전달 및 CO의 산화 제거를 촉진한다.

[0137] **결과 검토**

[0138] 본 발명자들은 정전기적 상호작용을 통해 아민-기능화 실리케이트 졸-겔 매트릭스(TPDT)-RGO 복합체에 PB NSs를 결합시키는 손쉬운 성장 방법을 제시하고, 이어서 Pt NSs를 전착시켜 RGO-PB/Pt 촉매를 제조하였다.

[0139] 이처럼 형성된 PB는 RGO의 존재 하에 높은 작동 안정성을 나타내고, RGO 층 상호연결에 의해 3D 케이지-형(Cage-like) 다공성 NSs를 제공하였다.

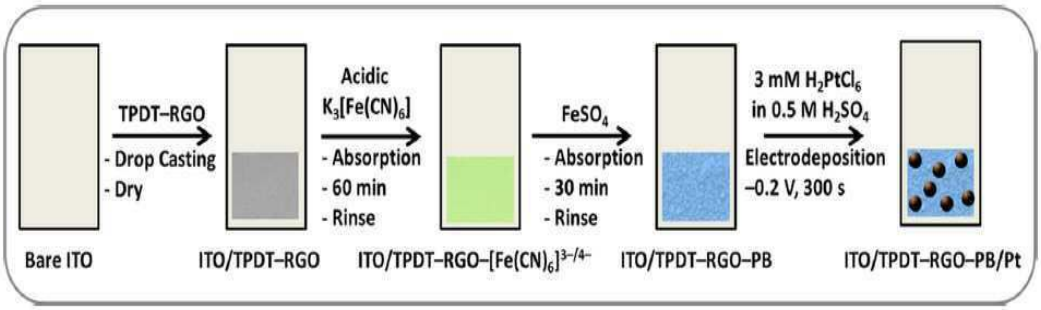
[0140] 한편, 이러한 구조는 PB의 전기화학적 침착 또는 공침을 통해서는 달성될 수 없었다.

[0141] 특히, 본 발명에 따라 제조된 RGO-PB/Pt 나노컴포짓은 메탄올 산화 반응용 전기 촉매로 적용시 상승적인 촉매 활성을 나타내었는바, 이는 RGO-PB/Pt 촉매의 다공성 성질과 더불어 RGO 및 Pt NPs와 상호연결된 PB NSs 고유의 촉매 특성이 복합적으로 작용했기 때문으로 여겨진다.

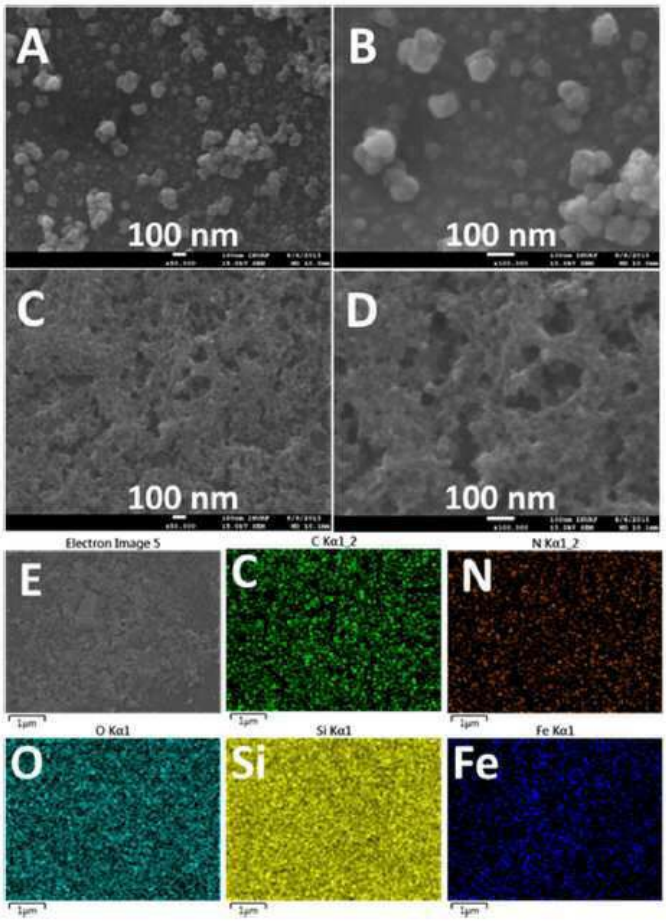
[0142] 또한, 본 발명이 제안하는 RGO, 금속 헥사시아노철산염 및 금속 NSs가 결합된 나노컴포짓은 그 특유의 특징으로 인해 센서 및 에너지 분야에 있어서도 유망하게 적용이 가능할 것으로 예상된다.

도면

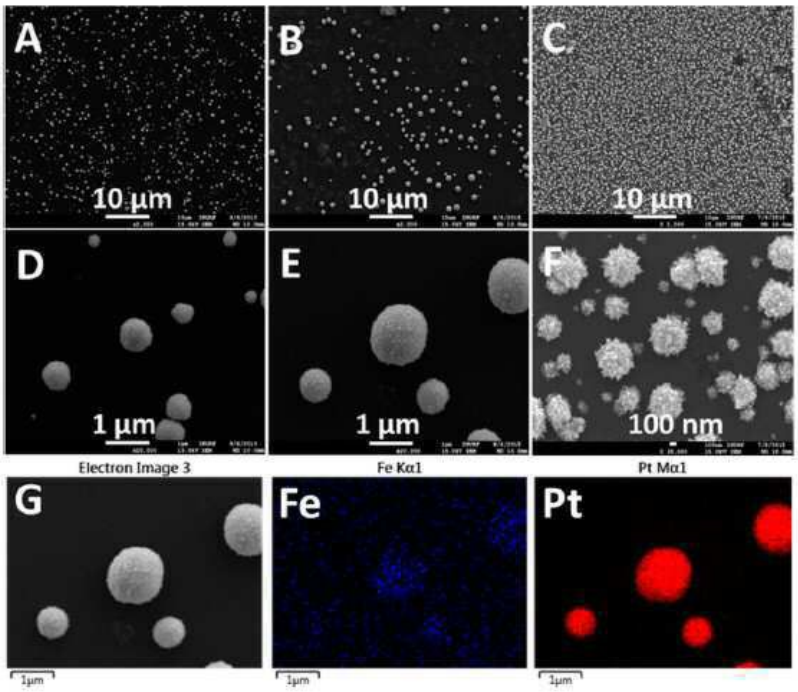
도면1



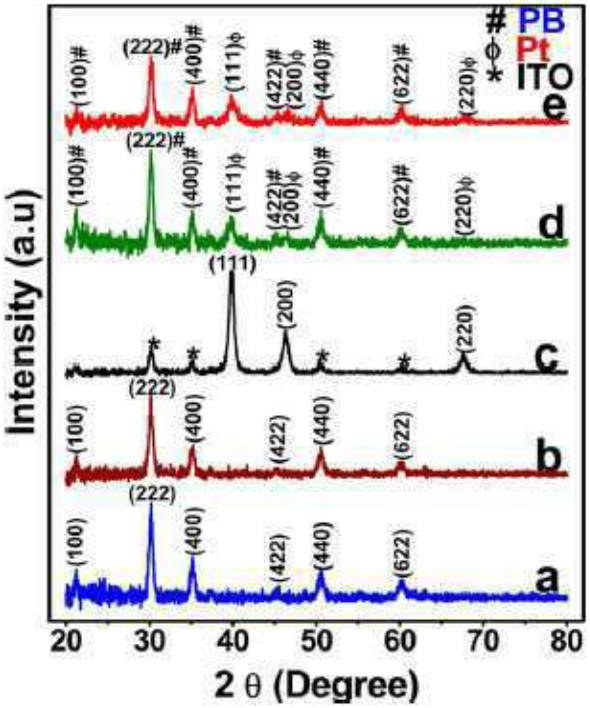
도면2


A
100 nm
B
100 nm
C
100 nm
D
100 nm
Electron Image 5
C Kα1_2
N Kα1_2
E
C
N
O Kα1
Si Kα1
Fe Kα1
O
Si
Fe

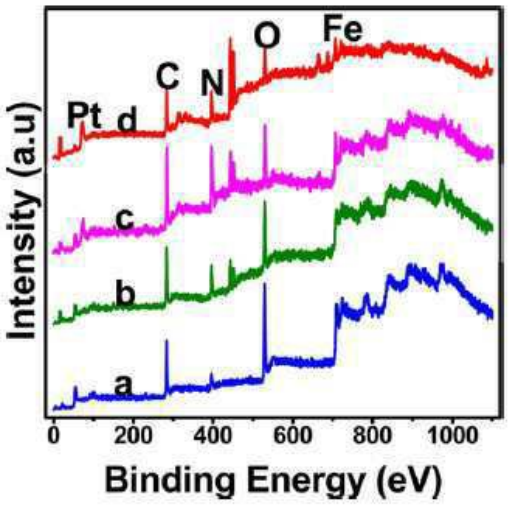
도면3


A
10 µm
B
10 µm
C
10 µm
D
1 µm
E
1 µm
F
100 nm
Electron Image 3
Fe Kα1
Pt Mα1
G
Fe
Pt

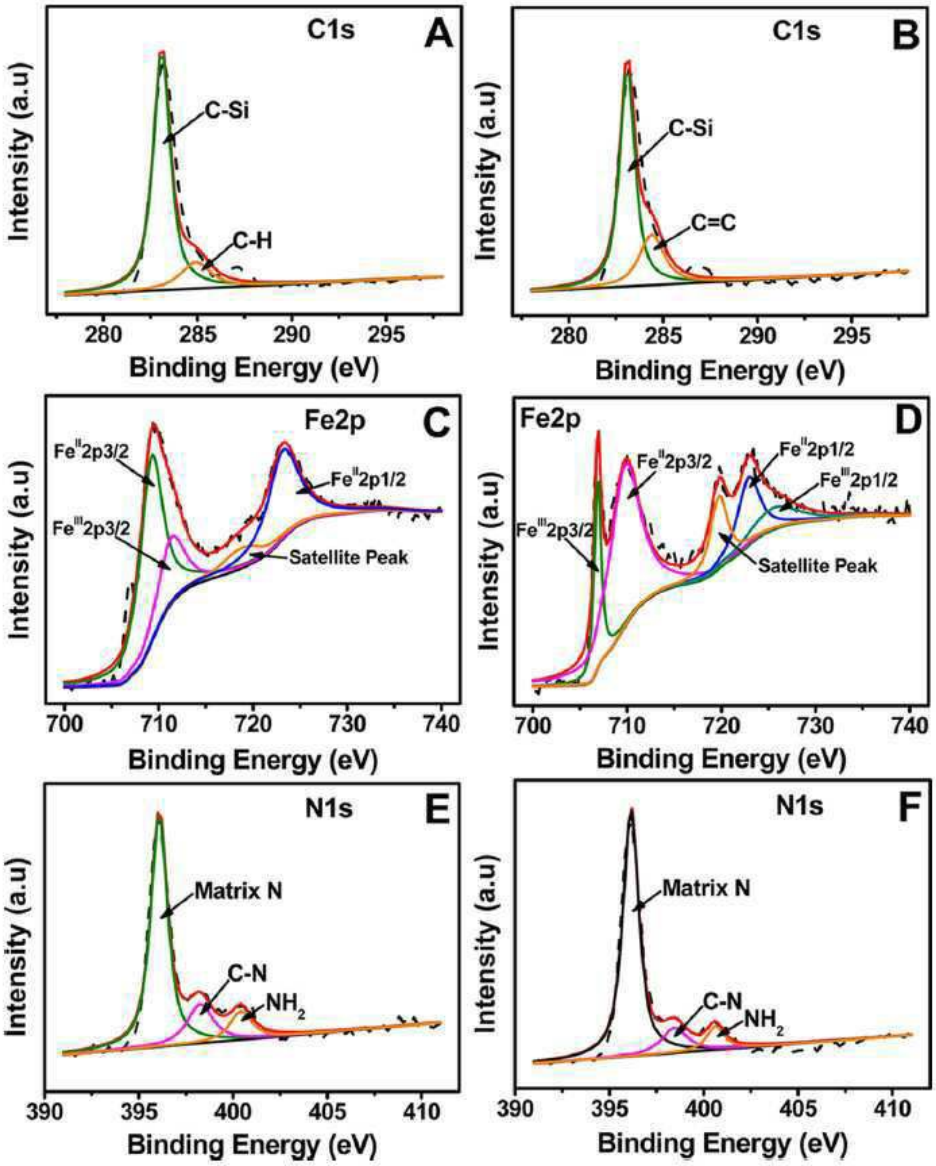
도면4


Intensity (a.u)
2 θ (Degree)
20
30
40
50
60
70
80
PB
Pt
ITO
e
d
c
b
a
(100)#
(222)#
(400)#
(111)φ
(422)#
(200)φ
(440)#
(622)#
(220)φ
(100)
(222)
(400)
(111)
(200)
(422)
(440)
(622)
(220)

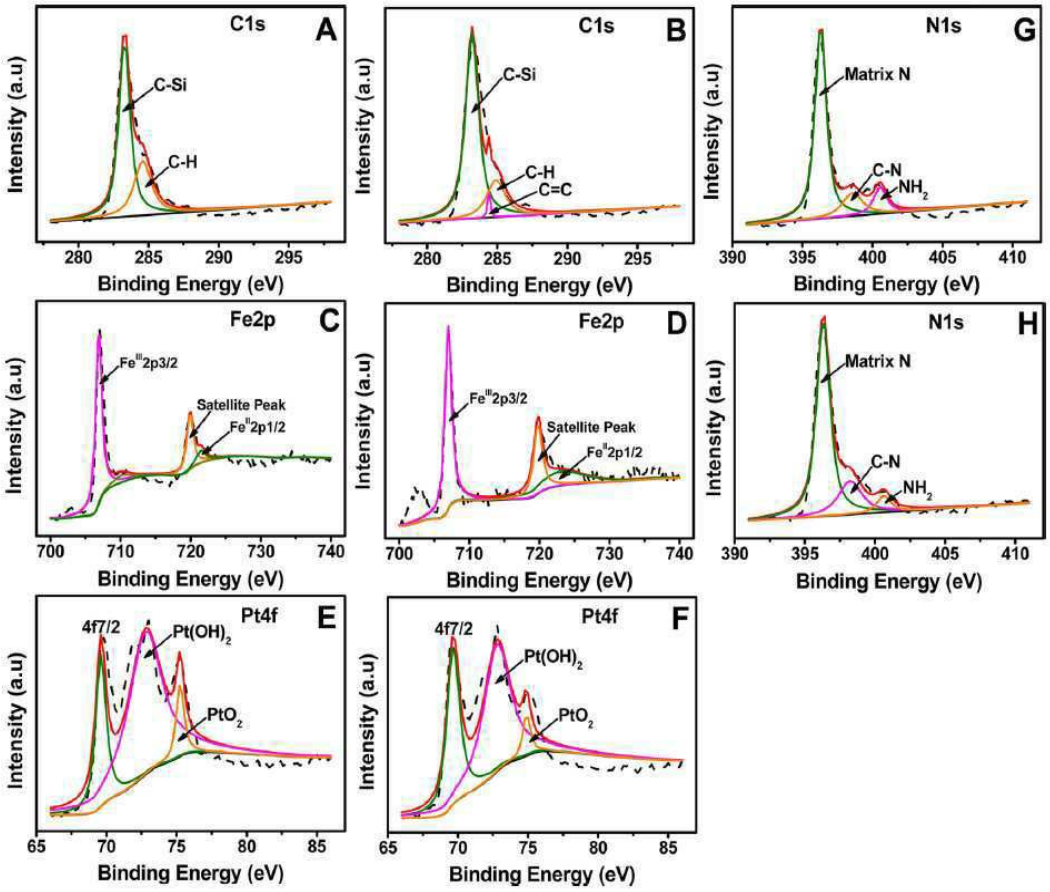
도면5


Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
0
200
400
600
800
1000
Pt
d
C
N
O
Fe
c
b
a

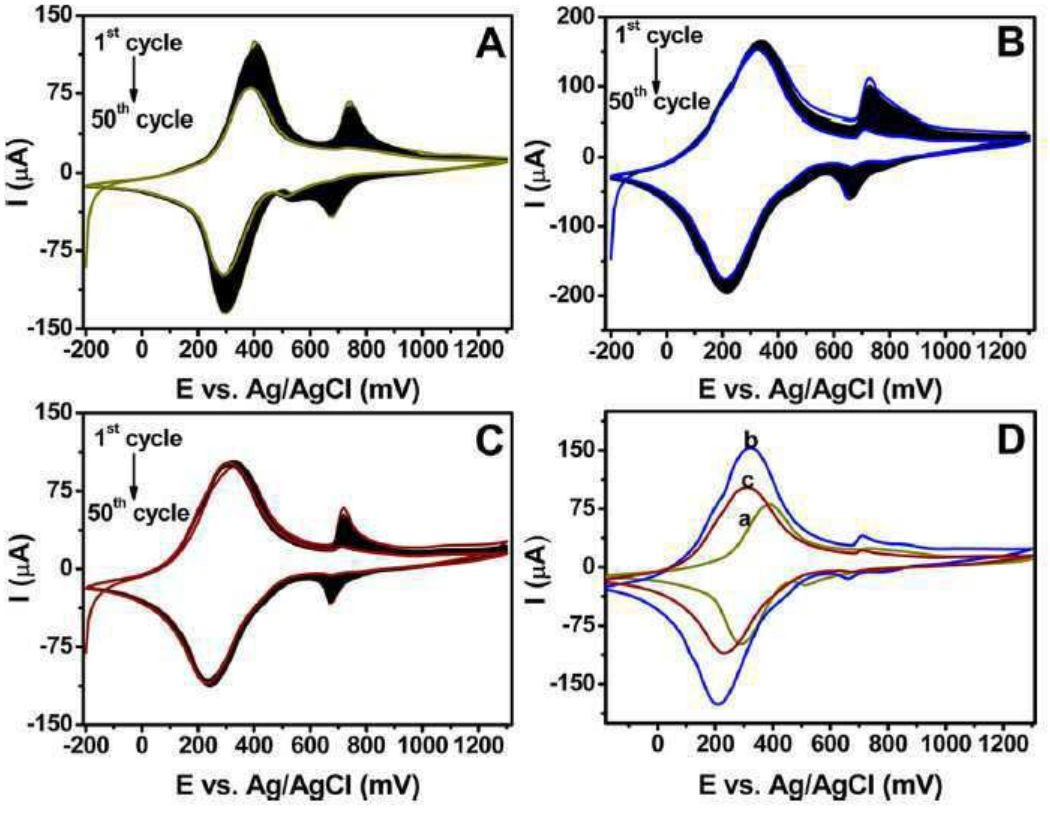
도면6


C1s
A
C-Si
C-H
Intensity (a.u)
280
285
290
295
Binding Energy (eV)
C1s
B
C-Si
C=C
Intensity (a.u)
280
285
290
295
Binding Energy (eV)
Fe2p
C
Fe^{II}2p3/2
Fe^{II}2p1/2
Fe^{III}2p3/2
Satellite Peak
Intensity (a.u)
700
710
720
730
740
Binding Energy (eV)
Fe2p
D
Fe^{II}2p3/2
Fe^{II}2p1/2
Fe^{III}2p1/2
Fe^{III}2p3/2
Satellite Peak
Intensity (a.u)
700
710
720
730
740
Binding Energy (eV)
N1s
E
Matrix N
C-N
NH$_2$
Intensity (a.u)
390
395
400
405
410
Binding Energy (eV)
N1s
F
Matrix N
C-N
NH$_2$
Intensity (a.u)
390
395
400
405
410
Binding Energy (eV)

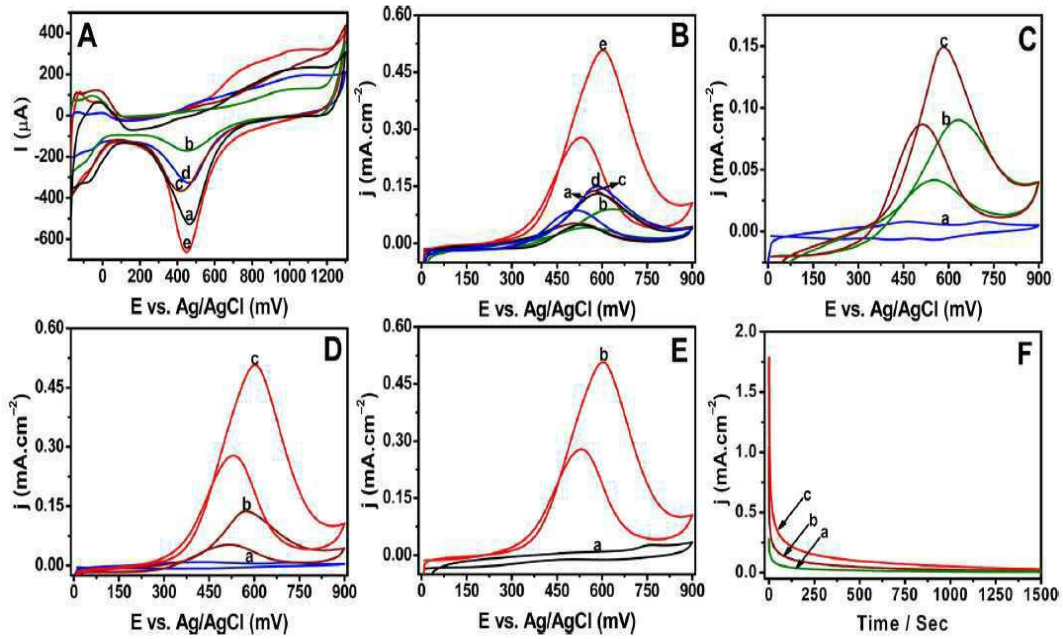
도면7


C1s
A
C-Si
C-H
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
C1s
B
C-Si
C-H
C=C
N1s
G
Matrix N
C-N
NH2
Fe2p
C
Fe3+2p3/2
Satellite Peak
Fe2+2p1/2
Fe2p
D
N1s
H
Pt4f
E
4f7/2
Pt(OH)2
PtO2
Pt4f
F

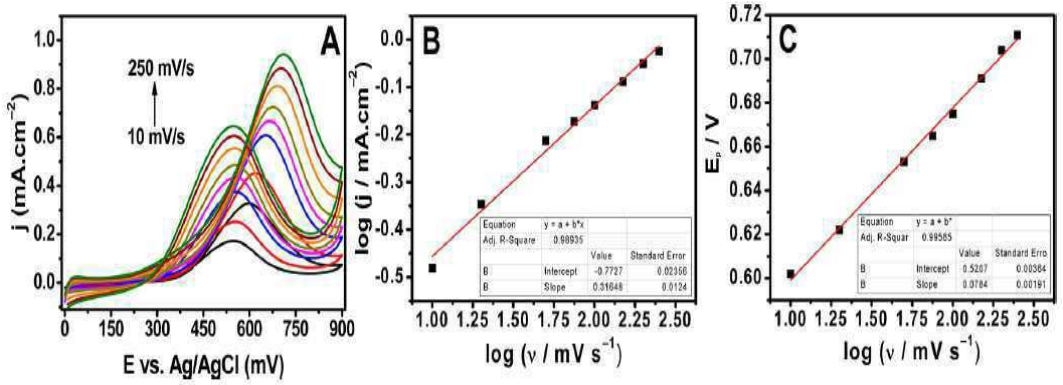
도면8


1st cycle
50th cycle
A
B
C
D
I (μA)
E vs. Ag/AgCl (mV)
a
b
c

도면9



도면10



도면11

