

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0134797 (43) 공개일자 2013년12월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/02 (2006.01) B01J 27/24 (2006.01) B01J 19/18 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2012-0058577	(72) 발명자 박성진 서울특별시 서초구 잠원동 녹원한신 APT 102동 707호	
(22) 출원일자 2012년05월31일 심사청구일자 2012년05월31일	오정훈 서울특별시 도봉구 도봉2동 도봉파크빌3단지 301동 1402호	
	(74) 대리인 이원희	

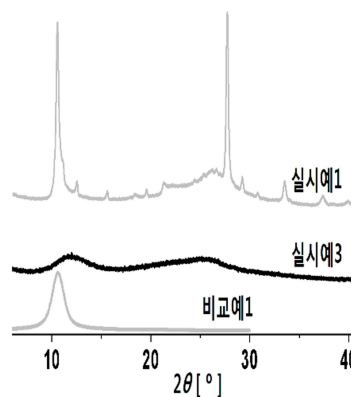
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **카본 나이트라이드(C₃N₄)-그래핀 복합체 제조방법 및 이에 의해 제조되는 카본 나이트라이드(C₃N₄)-그래핀 복합체**

(57) 요약

본 발명은 카본 나이트라이드(C₃N₄)-그래핀 복합체 제조방법 및 이에 의해 제조되는 카본 나이트라이드(C₃N₄)-그래핀 복합체에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 분산용액에 시안아마이드(cyanamide)를 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 카본 나이트라이드(C₃N₄)-그래핀 복합체 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C₃N₄)-그래핀 복합체 제조방법은 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기를 효과적으로 환원시킬 뿐만 아니라 종래 알려진 카본 나이트라이드 제조공정보다 상대적으로 저온에서 카본 나이트라이드 구조를 형성시킬 수 있고, 카본 나이트라이드(C₃N₄)-그래핀 복합체를 대량으로 수득할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

그라파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
상기 분산용액에 시안아마이드(cyanamide)를 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는
카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 그라파이트 옥사이드는 흑연을 강산 또는 산화제로 산화시켜 제조되는 것을 특징으로 하는
카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 용매는 물, 에탄올 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징
으로 하는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 박리는 초음파조사 또는 교반을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 카본 나이트라이
드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 단계 2의 시안아마이드(cyanamide)는 그라파이트 옥사이드 중량에 대하여 100 ~ 2000 %
로 첨가되는 것을 특징으로 하는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 환류는 96 시간 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합
체 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 단계 2 이후에 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 회수하는 단계를 더 포함하는
것을 특징으로 하는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 회수는 냉각, 여과, 세척 및 건조단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 카본 나이트라
이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 건조는 공기 중 예비건조 후, 진공조건에서 최종 건조시키는 것을 특징으로 하는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법.

청구항 10

제 1항의 방법으로 제조되며, 카본 나이트라이드와 그래핀이 각각 독자적으로 분산된 형태를 갖는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체.

청구항 11

제 10항의 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조되는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-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, 백금 사용량을 줄이거나 백금을 사용하지 않는 비백금 산소환원반응의 촉매에 대한 연구가 수행되고 있다.

[0004] 그 중 백금을 전혀 사용하지 않는 산소환원반응의 촉매로는 효소에 의한 전기·화학적 촉매 또는 질소를 대량으로 도핑시킨 탄소물질 등에 대한 연구가 수행되고 있다.

[0005] 최근 연구에서 질소가 탄소나노튜브 등과 같은 탄소가 뼈대를 이루는 물질 내에서 산소환원반응에 대한 전기화학적 촉매활성을 나타낼 수 있는 중요한 역할을 한다고 밝혀져 질소를 대량으로 도핑시킨 탄소물질에 대한 연구가 활발히 수행되고 있는 실정이다.

[0006] 예를 들면, 산소환원반응의 촉매로서 질소를 대량으로 도핑시킨 탄소물질로는 질소가 도핑된 탄소나노튜브와 질소가 도핑된 다공성 흑연이 연구되고 있다. 상기 물질들은 전기화학적 촉매로서 우수한 성능을 나타내며, 내구성도 우수하고, 환경친화적일 뿐만 아니라 백금을 기반으로 한 산소환원반응의 촉매보다 값이 매우 저렴하다는 장점이 있다.

[0007] 또한, 질소를 포함하는 탄소물질로서, 카본 나이트라이드(C_3N_4 , Carbon Nitride)에 대한 관심이 증폭되고 있다.

상기 카본 나이트라이드는 탄소와 질소가 교대로 배열되면서 육각형 고리가 2차원으로 펼쳐진 구조를 갖는 물질로서, 물 분해 반응의 광촉매, 연료전지용 산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)에 대한 촉매로서 활성이 있는 것으로 나타났다.

[0008] 종래 카본 나이트라이드를 제조하는 다양한 방법들이 공지되어 있다.

[0009] 예를 들면, 미국등록특허 US 6,428,762호(등록일:2002.08.06)는 카본 나이트라이드의 제조방법에 관한 것이다(특허문헌1). 상기 등록특허문헌에는 할로젠화 트리아진과 알칼리 금속계 나이트라이드를 혼합하여 상기 할로젠화 트리아진의 끓는점보다 높은 온도에서 탄소와 질소의 비가 3:4가 되도록 하소하여 카본 나이트라이드를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 방법은 300 ~ 400 °C 부근에서 열처리하는 공정을 포함함으로써, 본 발명에서 제시하고자 하는 방법과 상대적으로 고온에서 수행될 뿐만 아니라, 최종산물인 카본 나이트라이드의 수율이 0.7 중량%로 매우 낮은 문제가 있다.

[0010] 이외에도 대한민국공개특허 제10-2009-7000330호(출원일:2009.01.08)는 탄소질화물의 제조방법에 관한 것이다(특허문헌2). 상기 공개특허문헌에는 $10^{-1} \sim 10^{-9}$ mmHg 압력하에서 최대 850 °C, 상온간의 온도구배 하에서 비금속성 로다나이드를 열분해하여 탄소와 질소의 몰비가 3:4인 흑연계 탄소 질화물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 상온간의 온도구배를 나타내는 최대온도가 500 °C 이상일수록 제조되는 탄소질화물의 수율이 높아짐을 나타내었다. 그러나, 상기 방법은 본 발명에서 제시하고자 하는 방법과 상대적으로 고온에서 수행될 뿐만 아니라, 거의 진공상태에 가까운 환경에서 수행되어야 하는 한계가 있다.

[0011] 그러나, 상기에 언급한 바와 같이 카본 나이트라이드 광촉매 등에 대해 활성을 나타내지만 카본 나이트라이드 자체만으로는 산업상 이용될 만큼에 효율을 나타내지 않는다. 구체적으로 카본 나이트라이드는 통상 10^{-2} Scm^{-1} 미만의 전기전도도를 나타내어 그 자체만으로 연료전지에서 산소환원반응의 전극으로 사용하는 데 어려움이 있었다. 이에, 최근에는 상기와 같은 문제를 해결하고자 그래핀과의 복합체를 형성시키는 방법들이 연구되고 있는 실정이다.

[0012] 그래핀은 이차원의 판상 구조 형태를 갖는 넓은 표면적을 가진 물질로서, 전기적, 열적, 기계적 특성이 뛰어나 초고용량 캐패시터, 이차전지, 센서 등 다양한 분야에서 각광받는 물질이다.

[0013] 따라서, 카본 나이트라이드와 그래핀 복합체를 형성시킬 경우, 카본 나이트라이드의 전자 수송 능력을 그래핀이 보완할 수 있어 카본 나이트라이드의 전자 전달에 대한 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.

[0014] 종래 카본 나이트라이드와 그래핀 복합체를 제조하는 다양한 방법들이 공지되어 있다.

[0015] 예를 들면, Xincheng Wang 등은 산소환원반응에 대한 촉매활성을 나타내는 그래핀-카본 나이트라이드 나노시트를 제조하였다(비특허문헌1). 상기 방법은 그래핀 옥사이드 시트를 TEOS(tetraethylorthosilicate)와 CTAB(cetyltrimethyl ammoniumbromide)를 사용하여 가수분해시켜 그래핀 옥사이드를 기반으로 하는 실리카 나노시트를 제조하고, 이를 아르곤 기체 또는 대기환경에서 800 °C로 열처리한 후, 상기 시트 공극에 에틸렌디아민과 카보테트라클로라이드 용액을 함침시켜 90 °C에서 4 시간 동안 중합하고, 이를 600 °C 이상의 온도에서 열분해시켜 카본 나이트라이드를 형성시킨 후, 후처리하여 그래핀-카본 나이트라이드 나노시트를 제조한다. 그러나, 상기 방법은 본 발명에서 제시하고자 하는 방법과 상대적으로 고온에서 수행되며, 제조과정이 다단계로 수행되는 단점이 있다.

[0016] 또 다른 예로, Stefano Sanvito 등은 광전지 및 광촉매에 활성을 나타내는 그래핀-흑연화 카본 나이트라이드 나노복합체를 제조하였다(비특허문헌2). 상기 흑연화 카본 나이트라이드는 흑연에 일부 질소가 치환된 물질로서 이차원 구조를 갖는다. 상기 방법은 이산화규소(SiO_2) 또는 규소(Si)와 같은 기재상에 그래핀 이중층을 형성시키고 상기 그래핀 이중층 계면 사이에 흑연화 카본 나이트라이드 층이 삽입접촉된 구조를 갖는다.

[0017] 이에, 본 발명자들은 카본 나이트라이드를 저온에서 제조하는 방법을 연구하던 중, 그래핀 옥사이드 분산용액에 시안아마이드를 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 환류시키는 방법은 종래 알려진 카본 나이트라이드 합성방법보다 상대적으로 저온에서 카본 나이트라이드 구조를 형성시킬 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 미국등록특허 US 6,428,762호(등록일:2002.08.06)
(특허문헌 0002) 대한민국공개특허 제10-2009-7000330호(출원일:2009.01.08)

비특허문헌

- [0019] (비특허문헌 0001) Shubin Yang, Xinliang Feng, Xinchun Wang, and Klaus Mullen. 2011. "Graphene-Based Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions." *Angew Chemie*, 50(23):pp.5339-5343.
(비특허문헌 0002) Aijun Du, Stefano Sanvito, Zhen Li, Dawei Wang, Yan Jiao, Ting Liao, Qiao Sun, Yun Hau Ng, Zhonghua Zhu, Rose Amal, and Sean C. Smith. 2012. "Hybrid Graphene and Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite: Gap Opening, Electron-Hole Puddle, Interfacial Charge Transfer, and Enhanced Visible Light Response." *American Chemical Society*, 134(9):pp.4393-4397.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 제조방법을 제공하는 데 있다.
[0021] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법으로 제조되는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 상기의 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
[0023] 상기 분산용액에 시안아마이드(cyanamide)를 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법을 제공한다.
[0024] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되며 카본 나이트라이드와 그래핀이 각각 독자적으로 분산된 형태를 갖는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제공한다.
[0025] 나아가, 본 발명은 상기 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매를 제

공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법은 그래핀 옥사이드 분산용액에 시안아마이드를 첨가하여 100 ~ 150 °C 에서 환류시켜 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제조함으로써, 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기를 효과적으로 환원시킬 뿐만 아니라 종래 알려진 카본 나이트라이드 제조공정보다 상대적으로 저온에서 카본 나이트라이드 구조를 형성시킬 수 있으며 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 대량으로 수득할 수 있다. 또한, 상기 방법으로 제조되는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체는 연료전지용 산소환원반응의 촉매로 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체와 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체와 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드의 열중량 분석 결과이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체와 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드의 X-선 회절분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은,

[0029] 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0030] 상기 분산용액에 시안아마이드(cyanamide)를 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법을 제공한다.

[0031] 이하, 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계이다.

[0033] 구체적으로, 상기 그래파이트 옥사이드는 흑연을 강산 또는 산화제를 이용하여 산화시켜 제조될 수 있다. 상기 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리시키게 되면 그래파이트 옥사이드를 구성하는 면과 면 사이에 용매가 삽

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

[0034] 본 발명에 따른 상기 단계 1에서, 상기 그래파이트 옥사이드를 박리시키기 위한 용매로는 물, 에탄올, 아세톤 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용매들은 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 제한없이 사용할 수 있다.

[0035] 상기 그래파이트 옥사이드의 각각의 면을 박리시키는 방법으로는 그래파이트 옥사이드가 포함된 용매에 초음파를 조사하거나, 교반시키는 방법을 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 용매에 첨가된 그래파이트 옥사이드 입자가 보이지 않을 때까지 초음파를 조사하거나 교반시켜 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 것이 바람직하며, 용액의 분산정도는 그래파이트 옥사이드의 박리정도를 예측할 수 있는 기준이 될 수 있다.

[0037] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1의 분산용액에 시안아마이드(cyanamide)를 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 환류시키는 단계이다.

[0038] 본 발명에 있어서, 상기 시안아마이드는 상기 단계 1의 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기들을 환원시켜 그래핀 옥사이드의 물리적 성질을 복원시킬 수 있을 뿐만 아니라 카본 나이트라이드를 형성시키기 위한 원료물질로 제공된다.

[0039] 본 발명에 따른 상기 단계 2에서 시안아마이드는 그래파이트 옥사이드의 중량에 대하여 100 ~ 2000 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 시안아마이드가 그래파이트 옥사이드의 총 중량에 대하여 100 중량 % 미만으로 첨가되는 경우에는 카본 나이트라이드-그래핀 복합체의 수득률이 낮은 문제가 있을 수 있고, 2000 중량%를 초과하여 첨가되는 경우에는 시안아마이드의 첨가량에 비하여 비효율적으로 사용될 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 제조방법에서는 상기 범위에서 시안아마이드의 첨가량을 늘릴수록 제조되는 카본 나이트라이드-그래핀 복합체 내에 카본 나이트라이드가 많이 생성되는 효과가 있다.

[0041] 본 발명에 따른 제조방법에서는 상기 시안아마이드가 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 100 ~ 150 °C 에서 환류시킨다. 상기 환류는 시안아마이드와 그래핀 옥사이드를 지속적으로 접촉시키기 위해 수행되는 동작으로서, 용매의 휘발 및 응축이 반복적으로 일어나므로 환류가 일어나는 장치의 온도는 일정하게 유지될 수 있다. 상기 환류과정에서 시안아마이드에 의해 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기들은 환원되고, 시안아마이드는 카본 나이트라이드(C_3N_4)로 전환되어 결과적으로 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체가 제조된다. 상기 환류 반응온도는 사용되는 환류액에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들면, 환류액으로써 물을 사용하는 경우에는 시안아마이드가 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 100 °C 에서 환류시킬 수 있다.

[0042] 예를 들면, 상기 환류는 130 ~ 140 °C로 예열된 장치에서 96 시간 이상 수행되는 것이 바람직하다. 상기 환류과정에서 제조되는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체는 용액 내에서 침전된다.

- [0043] 다음으로, 본 발명은 상기 단계 2 이후에 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 회수는 상기 단계 2의 용액을 상온으로 서서히 냉각한 후, 상기 단계 2에서 형성된 생성물을 여과하고 세척한 후, 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 여과는 당업계에서 사용되는 통상의 여과방법을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 여과된 생성물은 본 발명의 제조과정 중에 사용되는 용매, 미반응 시안아마이드 등과 같은 불순물을 포함할 수 있다.
- [0046] 따라서, 상기 생성물을 여과한 후, 물과 같은 용매로 세척하는 과정을 더 포함함으로써 생성물에 포함된 불순물들을 제거하여 제조되는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 순도를 높일 수 있다.
- [0047] 상기 세척된 생성물은 진공조건에서 건조시키는 것이 바람직하다. 상기 생성물을 진공조건에서 건조시키게 되면 생성물 내에 포함된 수분의 수증기압을 낮아지므로 대기중에서 건조시키는 방법보다 상대적으로 낮은 온도에서 건조시킬 수 있어, 생성물의 변성 및 산화를 최소화 할 수 있는 장점이 있다.
- [0048] 상기 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 회수하는 방법으로는 당업에서 사용되는 통상적인 방법으로 수행될 수 있으며, 상기 언급한 방법으로 한정되지 않는다.
- [0049] 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법은 그래핀 옥사이드 분산용액에 시안아마이드를 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 환류시켜 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제조함으로써, 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기를 효과적으로 환원시킬 뿐만 아니라 종래 알려진 카본 나이트라이드 제조공정보다 상대적으로 저온에서 카본 나이트라이드 구조를 형성시킬 수 있고, 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 대량으로 수득할 수 있는 장점이 있다.
- [0050] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 카본 나이트라이드와 그래핀이 각각 독자적으로 분산된 형태를 갖는 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제공한다(도 1 ~ 도 3).
- [0051] 나아가, 본 발명은 상기 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매를 제공한다. 본 발명의 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체는 산소의 환원반응 속도를 향상시킬 수 있다. 본 발명의 카본 나이트라이드-그래핀 복합체는 종래 연료전지용 산소환원반응 촉매로 사용되던 백금과 같은 금속을 대신하여 연료전지용 산소환원반응 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0052] 이하, 본 발명의 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0053] <실시예 1> 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 제조 1
- [0054] 단계 1. 그래핀 옥사이드 분산용액 제조
- [0055] 250 ml 둥근 플라스크에 그라파이트 옥사이드 500 mg, 물 167 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.

[0056] 단계 2. 시안아마이드(cyanamide)를 첨가하여 환류시키는 단계

[0057] 상기 단계 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 분산용액에 시안아마이드 9.042 g 을 첨가하였다. 상기 시안아마이드가 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 130 ~ 140 ℃로 예열된 오일조에 넣고 96시간 동안 환류시켜 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0058] <실시예 2> 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 제조 2

[0059] 실시예 1의 단계 2에서 그래핀 옥사이드 분산용액에 시안아마이드 4.5186 g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0060] <실시예 3> 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 제조 3

[0061] 실시예 1의 단계 2에서 그래핀 옥사이드 분산용액에 시안아마이드 1.1294 g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0062] <비교예 1> 그래핀 옥사이드의 제조

[0063] 실시예 1의 단계 2를 거치지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 그래핀 옥사이드를 제조하였다.

[0064] <비교예 2> 환원된 그래핀 옥사이드의 제조

[0065] 단계 1. 그래핀 옥사이드 분산용액 제조

[0066] 250 ml 둥근 플라스크에 그래파이트 옥사이드 500 mg, 물 167 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.

[0067] 단계 2. 하이드라진을 첨가하여 환류시키는 단계

[0068] 상기 단계 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 분산용액에 하이드라진 167 μ l 을 첨가하였다. 상기 하이드라진이 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 80 ℃로 예열된 오일조에 넣고 12 시간 동안 환류시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.

[0069] <실험예 1> 주사전자현미경(SEM) 분석

[0070] 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 주사전자현미경(SEM)으로 측정하고 그 결과를 도 1 ~ 도 3에 나타내었다.

[0071] 도 1 ~ 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 카본 나이트라이드-그래핀 복합체는 그래핀에 카본 나이트라이드가 붙어있는 형태임을 알 수 있다. 또한, 제조과정시 사용한 시안아마이드의 양이 적은 경우(도 3)에는 그래핀 상에 카본 나이트라이드가 알갱이 형태를 갖는 것을 알 수 있고, 시안아마이드의 양이 많아질수록 카본 나이트라이드가 서로 뭉쳐 막대모양의 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0072] <실험예 2> X-선 광전자 분광기 분석 1

[0073] 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체와 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드의 환원정도를 알아보기 위하여 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, 제조사:Thermo Fisher Scientific, 제조원:영국)를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0074] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-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 제조과정시 사용된 시안아마이드의 양이 많을수록 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 또한, 카본 나이트라이드에 해당하는 피크(288.2 eV)는 제조과정시 사용된 시안아마이드의 양이 많을수록 높아짐을 나타내었다.

[0075] 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.

[0076] 이로부터, 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법은 그래핀 옥사이드를 환원시킴과 동시에 100 ~ 150 °C에서 카본 나이트라이드 구조를 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0077] <실험예 3> X-선 광전자 분광기 분석 2

[0078] 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3의 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 구성하는 성분들의 비율을 측정하기 위하여, X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, 제조사:Thermo Fisher Scientific, 제조원:영국)를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3
Cl _s (원자%)	46.09	45.03	70.06
N _{1s} (원자%)	26.98	19.46	11.64
O _{1s} (원자%)	20.87	25.88	15.33

[0080] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체는 제조시 사용되는 시안아마이드의 양이 증가할수록 질소의 함량이 점차 증가함을 알 수 있다. 또한, 실시예 1(시안아마이드 사용량: 9.042 g)은 실시예 2 및 3에 비하여 질소를 포함하는 혼합물의 함량이 가장 많을 뿐만 아니라, 탄소를 포함하는 화합물/질소를 포함하는 화합물의 비가 1에 가까워짐을 알 수 있다.

[0081] 이로부터, 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법은 제조과정시 시안아마이드 사용량을 조절하여 카본 나이트라이드 구조를 더욱 효과적으로 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0082] <실험예 4> 원소분석실험

[0083] 본 발명에 따른 실시예 1 및 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체와 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드를 구성하는 성분들의 함량을 분석하기 위해 원소분석 실험을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0084] 상기 원소분석 실험은 원소분석 장치(EA1110-FISONS, 제조사:ThermoQuest, 제조원:이탈리아; FlashEA 1112, 제조사:Thermo Finnigan, 제조원:이탈리아)를 이용하여 장치 내에 잔류하는 공기 중의 산소 및 이산화탄소를 제거한 후, 시료를 연소시켜 발생하는 기체의 양으로 탄소, 질소, 산소, 수소의 질량을 측정하는 방법을 이용하였다.

표 2

	실시예1	실시예3	비교예1
탄소(중량%)	41.6832	66.5880	45.0819
질소(중량%)	37.0163	14.5519	-
산소(중량%)	16.1225	17.5258	45.5969
수소(중량%)	3.1122	2.0627	3.3689
탄소/산소 원자비	3.444	5.061	1.317
탄소/질소 원자비	1.313	5.336	-
질소/산소 원자비	2.623	0.948	-

[0085]

[0086]

[0087]

상기 표 2를 참조하면, 실시예 3 보다 실시예 1에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체가 질소를 더 많이 함유하고 있음을 알 수 있다. 또한, 실시예 1에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체는 탄소/질소의 원자비가 약 1에 가까운 값을 나타내어 카본 나이트라이드 구조가 많이 생성된 것을 알 수 있다.

[0088]

나아가, 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드는 탄소/산소 원자비가 1.317인 것과 달리 본 발명에 따라 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체는 탄소/산소 원자비가 약 3 ~ 5임을 나타내었다.

[0089]

이로부터, 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법은 그래핀 옥사이드를 환원시킴과 동시에 100 ~ 150 °C에서 카본 나이트라이드 구조를 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0090]

<실험예 5> 열중량 분석

[0091]

본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3 에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 및 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드의 환원정도를 알아보기 위하여 열중량 분석(Thermogravimetry Analysis, TGA, 제조사:NETZSCH, 제조원:독일) 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0092]

도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체는 350 ~ 370 °C 이하에서 질량이 서서히 감소함을 알 수 있다. 또한, 실시예 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체는 550 °C 이하에서 질량이 서서히 감소함을 나타내나 400 °C 이하에서는 실시예 1 및 2보다 질량감소 폭이 상대적으로 큼을 알 수 있다.

[0093]

이와 달리, 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드는 100 °C 이하, 150 ~ 200 °C 및 450 ~ 600 °C 에서 질량이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 100 °C 이하에서는 그래핀 옥사이드 시료에 존재하는 물 분자들이 증발하면서 그래핀 옥사이드의 질량이 감소한 것으로 판단되고, 150 ~ 200 °C 및 450 ~ 600 °C 부근에서는 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기들이 열에 의해 분해되면서 그래핀 옥사이드의 질량이 감소한 것으로 판단된다.

[0094]

이로부터, 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법은 환원상태가 우수한 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0095]

<실험예 6> X-선 회절분석

[0096]

본 발명에 따른 실시예 1 및 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체와 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드의 환원정도를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD, 제조사:Rigaku, 제조원:일본)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

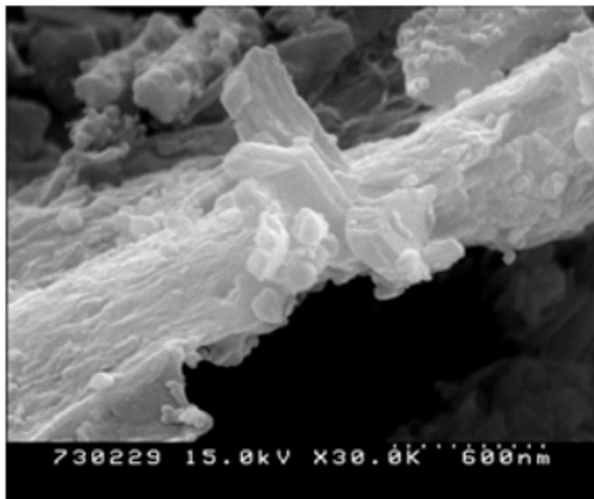
[0097]

X-선 회절분석에서 2θ 값은 그래핀의 층간 거리에 대한 간접적인 정보를 제공하는 격자거리 d(d-spacing)에 관한 정보를 제공한다. 예를 들면, X-선 회절분석에서 2θ 값이 커지게 되면 d 값이 작아져 이로부터 그래핀의 층간 거리가 가까워짐을 알 수 있다.

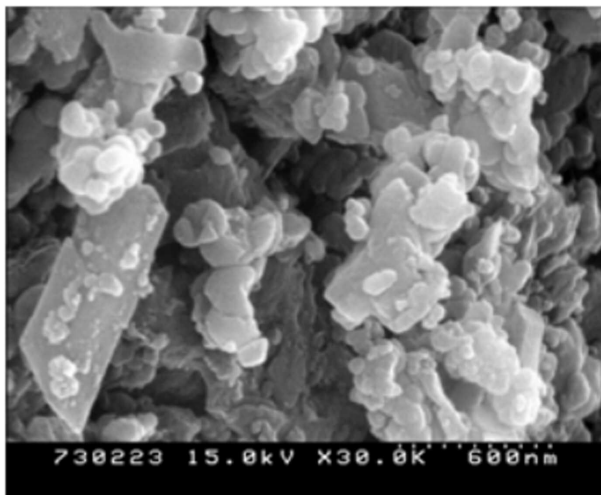
- [0098] 도 6을 참조하면, 흑연의 d가 약 0.334 nm 임을 감안할 때, 비교예 1의 그래핀 옥사이드의 d가 약 0.8 ~ 0.9 nm 를 나타내므로, 산화반응 및 초음파 조사에 의해 산소가 포함된 작용기들이 그래핀의 상 하면에 결합하면서 그래핀의 층간 거리가 멀어진 것을 알 수 있다.
- [0099] 반면, 본 발명에 따른 실시예 1 및 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 2 θ 값은 비교예 1의 그래핀 옥사이드의 2 θ 값보다 크므로 그래핀의 상하면에 결합된 산소를 포함하는 작용기들이 환원되어 그래핀의 층간 거리가 가까워진 것으로 판단할 수 있다.
- [0100] 또한, 본 발명에 따른 실시예 1 및 3에서 제조된 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 X-선 회절분석 패턴에서는 제조과정시 사용한 시안아마이드의 양이 많아짐에 따라 카본 나이트라이드에 해당하는 피크($2\theta=27.1^\circ$)가 더 크게 나타남을 알 수 있다.
- [0101] 이로부터, 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법은 그래핀 옥사이드를 환원시킴과 동시에 100 ~ 150 $^\circ\text{C}$ 에서 카본 나이트라이드 구조를 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0102] <실험예 7> 시안아마이드를 이용한 카본 나이트라이드(C_3N_4)제조 실험
- [0103] 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체의 제조방법과 동일한 조건에서 그래파이트 옥사이드 없이 시안아마이드만을 사용하여 카본 나이트라이드(C_3N_4)를 제조할 수 있는지를 알아보기 위하여, 하기 실험을 수행하였다.
- [0104] 단계 1. 시안아마이드 수용액 제조
- [0105] 250 ml 둥근 플라스크에 시안아마이드 0.2161 g, 물 9 ml 및 교반용 막대자석(stirring bar)를 넣은 후, 혼합하여 시안아마이드 수용액을 제조하였다.
- [0106] 단계 2. 시안아마이드 수용액을 환류시키는 단계
- [0107] 시안아마이드 수용액을 130 ~ 140 $^\circ\text{C}$ 로 예열된 오일조에 넣고 96 시간 동안 환류시켰다.
- [0108] 실험결과, 그래파이트 옥사이드 없이 시안아마이드만을 사용하여 본 발명의 실시예 1과 동일한 조건으로 환류시킨 결과 아무런 물질도 생성되지 않았음을 확인할 수 있었다.
- [0109] 이로부터, 본 발명에 따른 카본 나이트라이드(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법은 시안아마이드와 그래핀 옥사이드가 상호작용함으로써 100 ~ 150 $^\circ\text{C}$ 에서 카본 나이트라이드를 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

도면

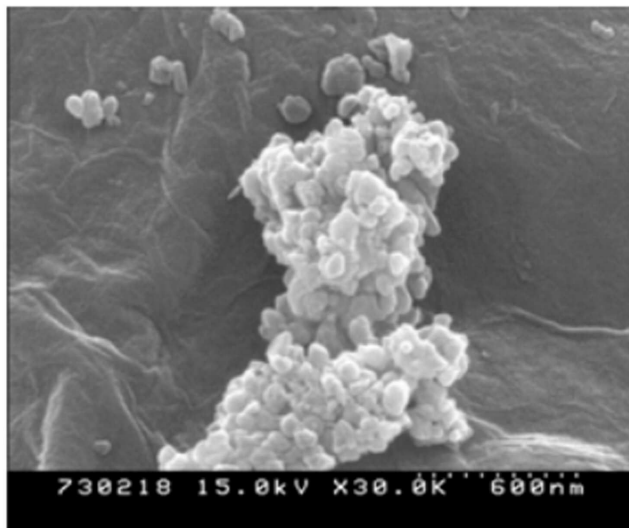
도면1



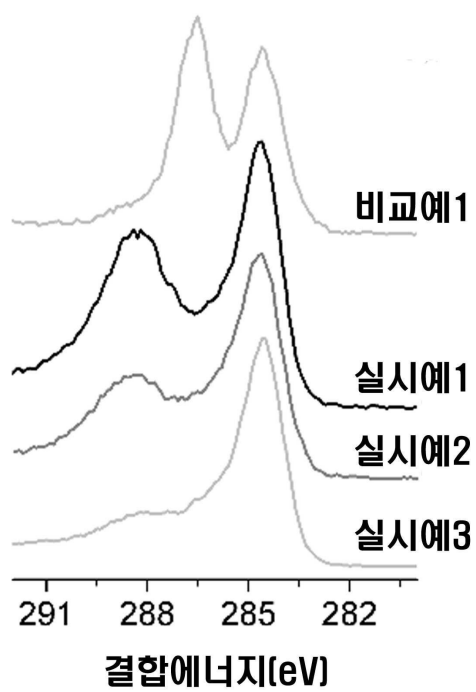
도면2



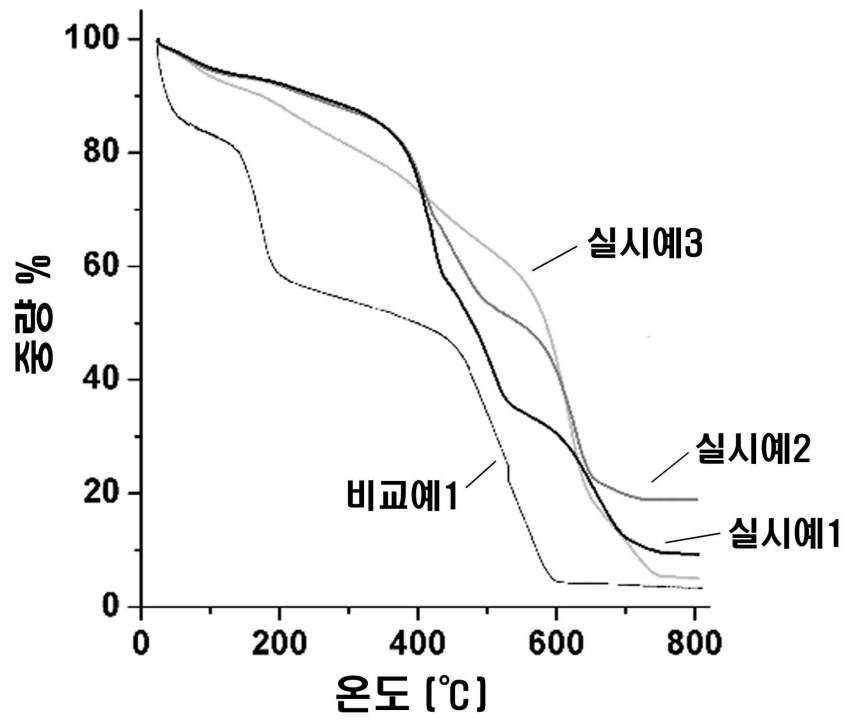
도면3



도면4



도면5



도면6

