(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0133548
(43) 공개일자 2013년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0056889
(22) 출원일자 2012년05월29일
심사청구일자 2012년05월29일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
김주훈
서울특별시 서초구 방배3동 레미안타워 201동 1105호
김준명
경기도 동두천시 생연동 334-1 에이스아파트 101동 1101호
(74) 대리인
최덕규, 임상엽, 고영갑, 권정기

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체 및 그 제조방법**

(57) 요 약

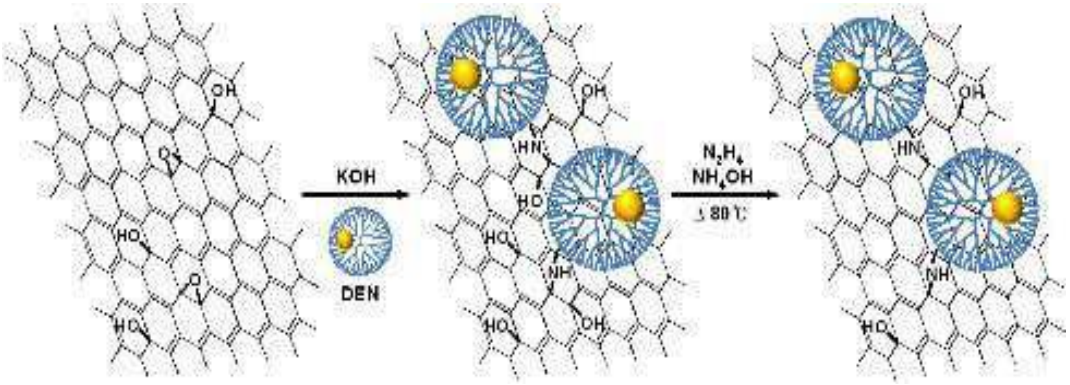
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 나노복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 나노복합체의 제조방법은 덴드리머 내부의 나노입자가 원래의 고유한 성질, 즉 크기 및 조성 등을 유지하면서 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 표면에 균일하게 분포시킬 수 있으며, 단일 나노입자 또는 다종의 나노입자들을 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 표면에 용이하게 장식할 수 있다.

[화학식 1]

X-DENs

(상기 화학식 1에서, X는 단원소 나노입자, 얼로이 나노입자 또는 코어-쉘 구조의 나노입자이다).

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20110027269
부처명	한국연구재단
연구사업명	일반 연구자 지원사업
연구과제명	유전자 마이크로어레이를 이용한 주문형 단백질 마이크로어레이의 제조
기 여 율	1/1
주관기관	경희대 산학협력단
연구기간	2009.09.01 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 나노복합체:

[화학식 1]

X-DENs

(상기 화학식 1에서, X는 단원소 나노입자, 얼로이 나노입자 또는 코어-쉘 구조의 나노입자이다).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 X는 Pt, Au, Pd, Ni, Fe, 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단원소 나노입자인 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 X-DENs의 덴드리머 말단기는 아민기이고, 상기 말단기가 그래핀 옥사이드 표면에 공유결합하여 나노입자가 고정화된 것을 특징으로 하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 그래핀 옥사이드 나노 복합체는 2종 이상의 서로 다른 나노입자들이 공동결합되어 장식된 것을 특징으로 하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 X-DENs의 평균입경은 5nm 이하인 것을 특징으로 하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 장식된 2종 이상의 서로 다른 나노입자들은 나노입자의 고유특성에 따라 각 종의 입자들이 정규분포를 갖는 것을 특징으로 하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체는 X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노복합체(DEN-GO) 또는 X-DENs로 장식된 환원된 그래핀 옥사이드(RGO)인 것을 특징으로 하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체.

청구항 8

덴드리머로 캡슐화된 나노입자(X-DENs)의 합성단계; 및

상기 X-DENs로 그래핀 옥사이드 표면을 장식하여 X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노복합체(DENs-GO)를 합성하는 단계;

를 포함하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 X-DENs의 합성단계는,

덴드리머와 나노입자의 전구체 금속 이온이 혼합된 덴드리머 수용액을 준비하는 단계; 및

상기 덴드리머 수용액에 환원제를 투입하여 이온 상태의 금속 이온을 환원시켜 덴드리머 내부에 나노입자 X를 캡슐화시킴으로써 X-DENs를 합성하는 단계를 포함하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 합성된 DENs-GO를 환원하는 단계를 더 포함하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 DENs-GO를 환원하는 단계는 히드라진, 수산화암모늄 및 소듐보로하이드레이트로 이루어진 군에서 선택된 환원제를 사용하여 DENs-GO를 환원시키는 것을 특징으로 하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 X-DENs의 나노입자 X는 DENs-GO를 합성하는 단계 또는 환원하는 단계를 경유하더라도 최초의 입자 크기를 유지하는 것을 특징으로 하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 X-DENs의 나노입자 크기는 5nm 이하인 것을 특징으로 하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 14

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀(Chemically Converted Graphenes: CCGs) 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화학적으로 가공된 그래핀(Chemically Converted Graphenes: CCGs) 표면 위에 나노입자를 고정화시키는 기존

방법으로는 크게 두 부류가 있다. 첫 번째 방법으로는, 상기 CCGs위에 나노입자를 인시튜(in situ) 방법으로 성장시키는 것으로 나노입자의 선구체 이온들을 CCGs의 존재 하에서 화학적 또는 전기화학적으로 환원을 시켜 나노입자를 인시튜(in situ) 성장시키는 방법이다. 하지만, 이러한 기존 방법은 나노입자의 모양 및 크기를 조절하기 위해 종종 캡핑 물질을 요구하고 있다. 두 번째 방법으로는, 나노입자를 합성한 후 합성된 나노입자를 CCGs의 표면 위에 상호결합시키는 방법이다. 다양한 상호결합(interaction) 방법 중 특히 정전기 상호인력에 의한 결합(electrostatic interaction)은 CCGs의 표면 위에 나노입자들이 자가 조립할 수 있게 하는 원동력이 된다. CCGs의 분산성을 확보하고자 덴드리머라는 고분자를 도입한 예가 있으나 이는 단순히 덴드리머를 그래핀 표면에 흡착시킨 것일 뿐 나노입자의 장식을 위하여 도입된 것이 아니라는 점에서 그 한계를 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 도입하여 단일 나노입자 또는 다종의 나노입자들이 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs, 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드를 총칭) 표면에 균일하게 분포된 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 나노복합체 및 그 제조방법을 제공하기 위함이다.

[0004] 본 발명의 다른 목적은 덴드리머 내부의 금속 나노입자가 원래의 고유한 성질, 즉 크기 및 조성 등을 유지하면서 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 표면에 균일하게 분포된 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 나노복합체 및 그 제조방법을 제공하기 위함이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0006] 본 발명은 일 구체예로서, 하기 화학식 1로 표시되는 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 나노복합체를 제공한다.

[0007] [화학식 1]

[0008] **X-DENs**

[0009] (상기 화학식 1에서, X는 단원소 나노입자, 얼로이 나노입자 또는 코어-쉘 구조의 나노입자이다).

[0010] 본 발명의 다른 구체예로서, 상기 식에서 X는 Pt, Au, Pd, Ni, Fe, 또는 Cu 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체일 수 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 상기 X-DENs의 덴드리머 말단기는 아민기이고, 상기 말단기가 그래핀 옥사이드 표면에 공유결합하여 나노입자가 고정화될 수 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 상기 그래핀 옥사이드 나노 복합체는 2종 이상의 서로 다른 나노입자들이 공동결합되어 장식될 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 상기 X-DENs의 평균입경은 5nm 이하일 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 상기 장식된 2종 이상의 서로 다른 나노입자들은 나노입자의 고유특성에 따라 각 종의 입자들이 정규분포를 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 상기 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체는 X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노복합체(DEN-GO) 또는 X-DENs로 장식된 환원된 그래핀 옥사이드(RGO)일 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위하여,

[0017] 본 발명은 일 구체예로서, 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(X-DENs)의 합성단계; 및 상기 X-DENs로 그래핀 옥사이드 표면을 장식하여 X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노복합체(DENs-GO)를 합성하는 단계를 포함하는 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 다른 구체예로서, 상기 X-DENs의 합성단계는, 덴드리머와 나노입자의 전구체 금속 이온이 혼합된 덴

드리머 수용액을 준비하는 단계; 및 상기 덴드리머 수용액에 환원제를 투입하여 이온 상태의 금속 이온을 환원시켜 덴드리머 내부에 나노입자 X를 캡슐화시킴으로써 X-DENs를 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 상기 합성된 DENs-GO를 환원하는 단계를 더 포함하여 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체를 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 상기 DENs-GO를 환원하는 단계는 히드라진, 수산화암모늄 및 소듐보로하이드레이트 등으로 이루어진 군에서 선택된 환원제를 사용하여 DENs-GO를 환원시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 상기 X-DENs의 나노입자 X는 DENs-GO를 합성하는 단계 또는 환원하는 단계를 경유하더라도 최초의 입자 크기를 유지하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 나노복합체의 제조방법은 덴드리머 내부의 나노입자가 원래의 고유한 성질, 즉 크기 및 조성 등을 유지하면서 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 표면에 균일하게 분포시킬 수 있으며, 단일 나노입자 또는 다종의 나노입자들을 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 표면에 용이하게 장식할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 나노 복합체의 전반적인 합성과정을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 Au DENs, Au DEN-GO 및 Au DEN-RGO의 TEM 이미지와 입자크기 분포 그래프를 각각 도시한 것이다.

도 3은 그래핀 옥사이드, 덴드리머로 캡슐화된 금 나노입자로 장식된 그래핀 옥사이드(Au DEN-GO) 및 환원된 그래핀 옥사이드(Au DEN-RGO)의 UV-Vis 흡수 스펙트라를 도시한 것이다.

도 4는 Au DEN-RGO의 AFM 이미지를 도시한 것이다.

도 5는 RGO (i)와 Au DEN-RGO (ii)의 Au(4f) 영역에서 XPS 스펙트라를 도시한 것이다.

도 6은 GO, Au DEN-GO, 및 Au DEN-RGO의 XPS 스펙트라를 도시한 것이다.

도 7은 RGO 표면에 Pt DEN과 Au DEN이 공동 결합된 Pt DEN/Au DEN-RGO의 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 8은 RGO 표면에 Pt DEN과 Au DEN이 공동 결합한 Pt DEN/Au DEN-RGO의 XPS 스펙트라를 도시한 것이다.

도 9는 산소(O_2)의 유무에 따라 유리 탄소 전극상의 Pt DEN-RGO 및 RGO에 의해 각각 일어나는 O_2환원에 대한 연속순환전위법에 따른 CVs(cyclic voltammograms)를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 벌집 모형의 2차원 격자로 채워진 탄소원자들의 평평한 단분자층인 그래핀 (graphene)은 최근 들어 학계와 산업계로부터 지대한 관심을 받고 있는 물질이다. 이러한 그래핀은 다양한 방법을 통해 제조할 수 있으며, 그 중 화학적 합성법에 의해 만들어진 그래핀은 다량으로 합성 가능하며, 상대적으로 낮은 비용으로 합성이 가능하다는 장점이 있다. 상기와 같은 화학적 합성법에 의해 제조된 그래핀은 화학적으로 가공된 그래핀으로 (chemically converted graphene : CCGs) 명명될 수 있다. 본 발명에서 상기 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs)은 그래핀 옥사이드(graphene oxide : GO) 또는 상기 그래핀 옥사이드가 화학적으로 환원된, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide : RGO) 등을 모두 포함하는 의미를 가진다.

[0025] 상기 CCGs는 독특한 전기적, 동역학적, 광학적, 자기적, 촉매적 성질 등을 지녀여러 유용한 성질들을 제공한다. 그러므로, CCGs는 그것들의 성질로부터 흥미로운 성질을 갖는 다양한 기능성 나노복합재료을 만들기 위한 중요한 구성 요소들로 종종 사용되고 있다. 특히, 나노입자로 장식된 CCGs의 나노복합재료들은 광학 전자 기기, 에너지 전환, 저장 소재, 촉매 작용, 센서와 같은 다양한 응용분야에 이용될 수 있다.

[0026] 본 발명에서는 이러한 나노입자로 장식된 CCGs 나노복합재료, 특히 매우 작고 균일한 다양한 나노입자를 하나의

CCGs 표면 위에 공동 결합시키고자 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 도입하였다. 본 발명에서 사용되는 용어 "장식"(decoration)은 화학적으로 가공된 그래핀의 표면처리, 표면개질, 표면변형 등을 포함하는 총체적 의미를 갖는다는 점을 밝혀둔다.

[0027] 덴드리머란 중심 분자로부터 나뭇가지 모양의 단위구조가 반복적으로 뻗어 나오는 구형에 가까운 구조를 가진 거대분자 화합물로서 덴드리머의 최외각에 존재하는 말단기는 덴드리머의 표면성질 및 용해도 등에 중요한 역할을 한다. 일반적으로 덴드리머는 코어 물질로부터 생성되는데, 상기 코어물질과 덴드리머 아암(arm) 전구체를 반응시켜 1세대 덴드리머를 생성하고 상기 1세대 덴드리머는 코어에 부착된 하나 이상의 "가지 (branch)"를 가질 수 있다. 2세대 덴드리머는 동일하거나 상이한 덴드리머 아암 전구체를 상기 1세대 덴드리머와 반응시켜 생성할 수 있으며, 유사한 반응을 반복 수행하여 3, 4, 5세대 등을 생성할 수 있다.

[0028] 상기 코어물질과 덴드리머 아암 전구체는 링커에 의하여 연결될 수 있다. 일 구체예로서, 상기 링커는 적어도 하나의 반응성 기를 포함하는 알킬렌기, 에테르기, 방향족기, 펩티드기, 티오에테르기, 또는 이미노기를 포함할 수 있다. 링커는 하나 이상의 반응성 기를 보유할 수 있으며, 상기 반응성 기는 덴드리머 아암 전구체 상에 존재하는 관능기와 반응할 때 공유 결합을 형성할 수 있는 기이다. 반응성 기가 각각의 링커 상에서 동일하거나 상이할 수 있으며, 반응성 기는 친전자성 기 또는 친핵성 기일 수 있다. 당업계에 공지된 기술을 사용하여 친전자성 기를 친핵성 기로 전환시킬 수 있고, 또한 그 반대로 전환시킬 수 있다. 다른 구체예로서, 상기 링커는 히드록실기, 티올기, 또는 치환된 또는 비치환된 아민을 포함하는 하나 이상의 친핵성 기를 포함할 수 있다. 또한, 상기 링커는 하나 이상의 친전자성 기를 포함할 수 있으며, 상기 친전자성 기로는 할로겐, 카르복실기, 에스테르기, 아실 할라이드기, 술포네이트기, 또는 에테르기 등을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명은 상기에서 설명한 덴드리머를 주형으로 나노입자가 캡슐화된 X-DENs를 합성하고, 상기 X-DENs로 CCGs 표면을 장식하여 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 CCGs 나노복합체 및 그 제조방법을 제공하며, 구별이 가능한 다른 크기와 다른 조성을 갖는 5 nm이하의 다양한 나노입자를 CCGs의 표면에 공동 결합했다는 점과 덴드리머의 말단기와 CCGs가 결합하는 원동력이 공유결합이라는 점에서 종래 기술과 차별화된다.

[0030] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0031] 본 발명에서 사용하는 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(dendrimer encapsulated nanoparticles : DENs)는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다. 본 발명에서, '캡슐화' 란 나노입자 X가 규칙적인 분지구조를 가진 덴드리머의 분지들에 의하여 둘러쌓여진 것을 의미하는 것이며, X-DENs는 나노입자 X 및 나노입자를 캡슐화시키는 덴드리머 일체를 포함하는 의미를 가진다.

[0032] [화학식 1]

[0033] X-DENs

[0034] 상기 식에서, X는 덴드리머(dendrimer)에 캡슐화된 나노입자로, Pt, Au, Pd, Ni, Fe 또는 Cu 와 같은 단원소 나노입자 및 합금, 또는 코어-쉘 구조의 나노입자일 수 있다. 일 예로서, Pt-DENs는 덴드리머로 캡슐화된 백금 나노입자를 표시하는 것이며, Au-DENs는 덴드리머로 캡슐화된 금나노입자를 표시하는 것이다.

[0035] 상기 X-DENs의 합성단계는, 덴드리머와 나노입자의 전구체 금속 이온이 혼합된 덴드리머 수용액을 준비하는 단계; 및 상기 덴드리머 수용액에 환원제를 투입하여 이온 상태의 금속 이온을 환원시켜 덴드리머 내부에 나노입자 X를 캡슐화시킴으로써 X-DENs를 합성하는 단계를 포함한다.

[0036] 구체적으로, 상기 X-DENs의 합성은 수용액상에서 나노입자 X의 전구체 금속이온이 다관능기를 가지는 덴드리머의 내부에 배위결합을 이루고, 상기 이온상태의 X 금속이온이 환원되도록 환원제를 투입하여 나노입자 X가 덴드리머 내부에 고정, 즉, 캡슐화 함으로서 X-DENs가 합성될 수 있다. 특히, 덴드리머는 그 구조적 특징에 기인하여 세대수가 증가할수록 덴드리머 내부에 위치한 관능기의 수가 기하급수적으로 증가할 수 있다. 따라서, 덴드리머의 세대 수나 덴드리머의 관능기 수에 따라, 덴드리머 : X 금속이온의 당량비를 조절하여 다양한 X-DENs를 합성하는 것이 가능하다. 일 구체예로서, 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(G6-NH_2 PAMAM dendrimers)를 사용하는

경우, 백금나노입자가 캡슐화된 Pt-DENs의 합성은 덴드리머와 Pt 이온의 당량비가 1 : 210이 되도록 덴드리머 수용액을 준비하여 Pt-DENs를 합성할 수 있으며, 금나노입자가 캡슐화된 Au-DENs의 합성은 덴드리머와 Au 이온의 당량비가 1 : 147이 되도록 덴드리머 수용액을 준비하여 Au-DENs를 합성할 수 있다. 상기 환원제로는 금속이온을 환원시키는 통상의 환원제로서, N_2H_4, $LiAlBH_4$, $NaBH_4$, 또는 산화에틸렌 등을 예시할 수 있다. 상기 합성된 X-DENs의 나노입자의 평균입경은 5nm이하, 바람직하게는 2nm 이하인 것이 바람직하다.

[0037] 상기 합성된 DENs는 그래핀 옥사이드 표면에 공유결합함으로서 화학적으로 가공된 그래핀 표면상에 다수의 나노입자들이 공동으로 장식된다. 도 1은 본 발명의 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 전반적인 합성과정을 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1을 참고하여 살펴보면, 앞에서 살펴본 바와 같이 말단 작용기가 아민으로 이루어진 덴드리머를 주형으로 나노입자를 포함하는 DENs를 합성하고, 상기 DENs를 그래핀 옥사이드(graphene oxide)와 반응시키게 된다. 상기 반응에 의하여 그래핀 옥사이드의 에폭시 그룹에 DENs의 아민 그룹이 친핵성 공격을 하게 되고, 그로 인하여 DENs가 그래핀 옥사이드 표면상에 고정화됨으로서 본 발명이 목적하는 DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노 복합체(DENs-GO : DENs-Graphene Oxide)가 합성된다. 이후 적절한 환원제, 일 예로 히드라진(N_2H_4)/수산화암모늄(NH_4OH)를 사용하여 그래핀 옥사이드를 환원시킴으로써 DENs로 장식된 환원된 그래핀 옥사이드 나노 복합체(DENs-RGO : DENs-Reduced Graphene Oxide)가 합성된다. 주목할 만한 점은, 이러한 과정 중에 장식되는 덴드리머 내부의 금속 나노입자는 원래의 고유한 성질, 즉 크기 및 조성 등을 유지하면서 화학적으로 가공된 그래핀(CCGs) 표면에 균일하게 분포된다는 점이다.

[0038] 상기 합성된 X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노 복합체(DENs-GO)는 그 자체로서 다양한 목적으로 사용될 수 있으나, 응용 목적에 따라 상기 히드라진/수산화암모늄과 같은 환원제를 이용하여 상기 DENs-GO의 그래핀 옥사이드 표면상에 존재하는 에폭시기나 알코올기를 제거하여, 최종적으로 DENs-GO가 환원된 형태인 DENs-RGO(Reduced Graphene Oxide)의 나노복합체 형태로 사용될 수 있다. 상기 환원제로는 히드라진(N_2H_4), 수산화암모늄(NH_4OH), 소듐보로하이드레이트($NaBH_4$) 등이 사용될 수 있다.

[0039] 본 발명은 상기에서 제시한 합성과정을 통해 매우 작고 균일한 다양한 나노입자를 그래핀 옥사이드에 공유결합을 통해 고정화시켜 나노입자로 장식된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있으며, 촉매적 활성이 각각 상이한 나노입자들, 예를 들어 Pt, Au, Pd, Ni, Fe, Cu와 같은 단일 나노입자 또는 다종의 나노입자들을 그래핀 옥사이드 표면에 용이하게 장식할 수 있다.

[0040] 특히, 2종 이상의 DENs가 장식되는 경우에도 상기 장식된 2종 이상의 서로 다른 나노입자들은 나노입자의 고유특성에 따라 각 종의 입자들의 크기는 정규분포를 갖는다. 도 7을 참고하면, 2종의 X-DENs 즉, G6-NH_2(Pt_{40}) 및 G6-NH_2(Au_{200})가 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 장식된 경우, G6-NH_2(Pt_{40}) 및 G6-NH_2(Au_{200})는 각각 지름이 1.17 ± 0.22 nm와 1.98 ± 0.25 nm로 구별된 크기를 가지며, 도 7 (d)에서 보듯이 고정화된 나노입자들의 입자 크기 분포가 2개의 피크로 나타나고 있음을 알 수 있다. 즉, 상기 2개의 피크는 1.2 nm와 2.0 nm를 중심으로 나노입자의 고유특성에 따라 정규분포 곡선을 따라 분산되어 있는 것을 의미하는 것이다.

[0041] 또한, 상기 합성된 DENs-GO 및 환원된 DENs-RGO는 나노입자가 미세한 최초 크기를 그대로 유지하며 균일하게 분산되는 특징을 가진다. 따라서 나노입자를 고정화 시키는 방법으로서 원하는 크기의 나노입자를 최초 크기를 유지하며 균일하게 분산되도록 고정화시킬 수 있으므로 이종복합체(heterogenious composite)의 제조시 각 종 물질(homogeneous)의 고유 특성을 예측가능한 범위내에서 균일하게 발현시킬 수 있다는 이점을 갖는다.

[0042] 본 발명의 일 구체예로서, 도 2를 참조하여 설명하면, 도 2(a)는 덴드리머로 캡슐화된 금 나노입자인 Au-DENs{G6-NH_2(Au_{147})}의 투과 전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이고, 도 2(b)는 Au-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드(Au DENs-GO) 표면의 TEM 이미지며, 도 2(c)는 Au-DENs가 고정된 그래핀 옥사이드 표면을 환원제로 환원시킨 후의 환원된 그래핀 옥사이드(Au DENs-RGO)의 TEM 이미지를 나타낸 것으로, Au-DENs가 그래핀 옥사이드 표면에 고정되거나, 고정 후 환원단계를 거치더라도 나노입자의 최초 크기를 유지하는 것을 확인할 수 있으며, Au-DENs의 금 나노입자들이 그래핀 옥사이드 표면상에 드문 집합체로 분산이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이것은 Au-DENs가 그래핀 옥사이드 표면에 공유결합에 따른 강한 화학결합으로 인하여 표면 유동성이 적었다는 것

을 의미하는 것이다.

[0043] 본 발명에 따라 제조된 DENs-그래핀 옥사이드(DENs-GO) 또는 DENs-환원된 그래핀 옥사이드(DENs-RGO)는 플라스틱 태양전지용 도핑물질, 수퍼 커패시터용, 리튬 배터리용 전극물질에 이용이 가능하며, 본 발명에 따라 제조된 환원된 그래핀 옥사이드 종이는 멤브레인 필터용 및 가스 저장용으로 이용이 가능하다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 환원된 그래핀 옥사이드 필름은 바이오 센서, 투명 전극소재, 플렉서블 전극 소재, 메모리 소자, 3차 비선형 광학용 소자 및 대전극판 소재로 이용 가능하다.

[0044] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0045] **실시예 1 내지 4 - 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 그래핀 옥사이드 및 환원된 그래핀 옥사이드 나노복합체의 합성**

[0046] **실시예 1 : 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(DENs)의 합성단계**

[0047] 덴드리머는 amine-terminated sixth-generation poly(amidoamine) dendrimers (G6-NH2 PAMAM dendrimers)를 사용하였고, Au DENs 및 Pt DENs의 합성 반응은 수용액에서 이루어졌다. 최종 Au DENs {G6-$NH_2(Au_{147})$ 혹은 G6-$NH_2(Au_{200})$} 및 Pt DENs {G6-$NH_2(Pt_{40})$}의 농도는 10㎛M로 맞추었다. Au-DENs의 경우, 덴드리머와 Au 이온의 당량비가 1:147 및 1:200 이 되도록 Au를 투입하였으며, Pt-DENs의 경우, 덴드리머와 Pt 이온의 당량비가 1:40 이 되도록 Pt를 투입한 후, 환원제인 $NaBH_4$로 상기 Au 및 Pt 이온을 환원시켰으며, 남아있는 불순물을 제거하기 위하여 24시간동안 합성된 용액을 투석하였다.

[0048] **실시예 2 : 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide : GO)의 합성단계**

[0049] 그래핀 옥사이드(GO)는 변형된 Hummer's method에 의해 제조했다. 요약하면 다음과 같다. 그라파이트 파우더 3g을 진한 황산 12ml, $K_2S_2O_8$, 및 P_2O_5의 80℃ 혼합용액(1)에 투입하였다. 상기 혼합 용액(1)을 5시간동안 80℃에서 유지하고 상온에서 자연 감온시켰다. 그 결과 얻어진 용액에 증류수 500 mL을 천천히 투입하여 희석시켰다. 상기 희석된 용액을 0.45㎛ 기공 크기를 가진 다공성 나일론 필터(nylon milipore filter)를 이용하여 여과한 후 잔류하는 산을 제거하기 위하여 다량의 증류수로 세척하였다. 이렇게 만든 전처리 산화 그라파이트(pre-oxidized graphite)를 상온에서 완전하게 말린 후, 냉온조 안에 채워진 진한 황산(120 mL)에 투입한 후 계속해서 섞어주어 혼합용액(2)를 준비하였다. 이후, $KMnO_4$을 20℃ 이하로 유지된 상기 혼합용액(2)로 천천히 투입하였다. 상기 혼합용액(2)을 2시간 동안 35℃ 온도로 섞어주고 나서 진한 황산의 희석으로 인한 다량의 발열 방출을 제어하기 위하여 냉온조에서 증류수(250mL)로 천천히 희석시켜 50℃ 이하로 온도를 유지하였다. 추가적으로 2시간 더 섞어준 후, 증류수 700mL 및 H_2O_2(30%) 20mL을 추가 투입함으로서 반응을 완료하였다. 상기 반응 완료 결과물인 밝은 노란 생성물을 여과하고 10 %(v/v) HCl 수용액으로 세척하여 GO 생성물을 수득하였다.

[0050] 상기 GO 생성물을 상온에서 말리고 증류수에 녹여 분산시켰다. 상기 GO 분산 용액 (약 0.5 mg/ml)을 2일 동안 투석하여 정제하였다. 상기 GO 분산 용액을 5시간 동안 초음파 처리하여 박리하였으며, 박리가 안 된 GO는 원심분리하여 제거하였다. 상기 방법으로 제조된 GO 용액은 약 0.2 mg/ml의 균일한 농도를 가진다.

[0051] **실시예 3 : X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노복합체의 합성단계 (DEN-GO)**

[0052] 상기 실시예 1에서 합성된 10㎛M 농도의 DENs 용액 2 mL를 KOH(20 mM)를 포함하는 상기 실시예 2에서 합성된 약 0.1 mg/ml 농도의 GO 2 mL용액에 투입하여 혼합용액을 준비하였다. 상기 혼합 용액을 12시간동안 40 ℃에서 섞어주었다. 0.5M 농도의 H_2SO_4 160㎛L를 추가로 투입하고 30분 동안 더 섞어주었다. 그 결과 수득된 DEN-GO 용액

을 증류수로 원심 분리를 통해 4~5회 정제한 후 수집하였다.

[0053] **실시예 4 : X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노 복합체의 환원단계 (DEN-RGO)**

[0054] 상기 실시예 3에서 합성된 DEN-GO(약 0.03 mg/ml) 1mL, 히드라진 (35중량% in DI water) 3μL, 암모니아 (28중량% in DI water) 21μL를 섞어주고 90분 동안 80 ℃에서 환원반응을 진행시켜 DEN-GO을 화학적으로 환원하였다.

[0055] 상기 실시예 1 내지 4의 방법으로 합성된 X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 혹은 환원된 그래핀 옥사이드 나노복합체를 투과전자현미경(TEM) 사진, UV-vis 흡수 스펙트럼, XPS, 및 AFM 이미지로 분석한 결과는 다음과 같다.

[0056] **실시예 5 내지 10 - 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 장식된 화학적으로 가공된 그래핀 나노복합체의 분석**

[0057] 촬영 및 측정조건

[0058] (1) TEM 촬영 : TEM 이미지들은 200kV에서 작동한 미국 FEI사의 Tecnai G2 F30 instrument를 이용하여 수집하였다. TEM 촬영시 사용된 시료는 200 mesh carbon-coated copper grid(Ted Pella사, 미국)위에 시료 용액을 떨어뜨린 후 증발시켜 준비하였다.

[0059] (2) UV-Vis 흡수 스펙트라 측정: 2 mm 광로 길이(optical path length)를 가진 셀(cell)을 이용하여 미국 Agilent사의 8453 UV-Vis 스펙트로미터로 측정하였다. 바탕용액으로 탈이온수(DI water) 또는 히드라진(hydrazine)과 암모니아(ammonia)가 섞여있는 수용액을 사용하였다.

[0060] (3) XPS 측정 : Al Ka radiation (hn = 1486.6 eV)을 사용하는 미국 피지컬 일렉트로닉스 사의 PHI 5000 스펙트로미터로 측정하였다. XPS 시료들은 실리콘 웨이퍼에 시료 용액을 떨어뜨리고 상온에서 말려 준비하였다. 얻어진 모든 스펙트라는 가우시안-로렌치안 함수(Gaussian-Lorentzian function)을 이용하여 역필터링(deconvolution)하였다.

[0061] (4) AFM 촬영 : AFM 이미지들은 미국 비코 인스트루먼트 사의 멀티모드 나노스코프 IV(Multimode Nanoscope IV)를 이용하여 상온에서 탭핑 모드(tapping mode)로 얻어졌다. AFM 시료들은 조각난 실리콘 웨이퍼 표면 위에 희석한 시료 용액을 올리고 말려줌으로써 준비했다.

[0062]

[0063] **실시 예 5 : Au DENs, Au DEN-GO, 및 Au DEN-RGO의 TEM 이미지 분석결과**

[0064] 도 2(a)는 Au DENs {G6-NH_2(Au_{147})}의 TEM 이미지를 도시한 것이다. 상기 TEM 이미지는 금 나노입자들이 드문 집합체로 이루어져 있고 크기가 매우 균일하게 분산된 것을 보여준다. 147개의 금 이온으로 이루어진 금 나노입자의 측정된 지름은 이론 값 (1.6 nm)보다 약간 큰 1.82 ± 0.32 nm인 것을 확인할 수 있다. 도 2(b)는 Au-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 표면의 TEM 사진이다. 상기 도 2(b)의 금 나노입자의 측정된 지름은 1.85 ± 0.33 nm로 공유결합 전 Au-DENs의 최초 크기 (1.82 ± 0.32 nm)를 유지하면서 그래핀 옥사이드 표면에 고정화된 것을 확인할 수 있다. 도면 2(c)는 Au-DENs가 고정된 그래핀 옥사이드 표면을 환원제로 환원시킨 후의 환원된 그래핀 옥사이드의 TEM사진으로서, 금 나노입자가 환원된 그래핀 옥사이드 표면 위에서 드문 집합체로 형성되어 있고, 상기 집합체들이 잘 분산되어있는 것을 시각적으로 확인할 수 있다. 상기 도 2(c)의 금 나노입자의 측정된 지름은 1.82 ± 0.30 nm로 최초 크기 (1.82 ± 0.32 nm)와 매우 유사하다는 결론을 통해 공유결합을 통한 고정화 단계 및 환원단계를 거치더라도 금 나노입자의 크기가 유지되었다는 것을 알 수 있다.

[0065] 상기 도 2의 TEM 사진으로 덴드리머와 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 표면 사이에 강한 화학 결합이 이루어진 것을 제시할 수 있다. 그 이유는 Au-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드에서 금 나노입자가 최초 크기를 유지하면서 잘 분산되어 있다는 점은 Au-DENs가 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 강한 결합을 하여 표면 유동성이 적었다는 것을 입증하는 것이기 때문이다.

[0066] **실시 예 6 : GO, Au DEN-GO, Au DEN-RGO의 UV-Vis 스펙트럼 분석 결과**

[0067] 도 3은 그래핀 옥사이드, 덴드리머로 캡슐화된 금 나노입자로 장식된 그래핀 옥사이드(Au DEN-GO) 및 환원된 그래핀 옥사이드(Au DEN-RGO)의 UV-Vis 흡수 스펙트라를 도시한 것이다. 그래핀 옥사이드 용액의 UV-Vis 스펙트럼은 방향족 C=C 결합의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이와 C=O 결합의 $n \rightarrow \pi^*$전이에 각각 상응하는 230nm에서 특유의 흡수 밴드(absorption band)와 300nm에서의 숄더 밴드(shoulder band)로 나타난다. 상기 Au DEN-GO의 UV-Vis 스펙트럼은 500 내지 550nm의 영역에서 은(Au) 나노입자의 특징적인 플라스몬 밴드(plasmon band)가 거의 보이지 않은 채 낮은 에너지를 향해 단조롭게 감소하는 특징이 없는 흡광도(absorbance)를 보인다. 이것은 Au DEN-GO 표면상에 금 나노입자가 Au DENs의 최초 사이즈를 유지하여 지름이 2nm보다 더 작을 것이라는 점을 제시한다. 상기 Au DEN-RGO의 UV-Vis 스펙트럼은 230nm에서 나타나는 GO 특유의 흡수 밴드(absorption band)가 265nm로 이동했다는 것과 전체적인 스펙트라 영역에서 전반적인 흡광도가 증가했다는 것을 보인다. 이것은 GO가 RGO로 성공적으로 환원되었다는 것을 의미한다.

[0068] **실시 예 7 : Au DEN-RGO의 AFM 이미지 분석 결과**

[0069] 도 4는 Au DEN-RGO의 AFM 이미지로 환원된 그래핀 옥사이드 나노시트(RGO nanosheet)상에 Au DENs가 고정화된 것을 구체적으로 보여준다. 상기 AFM 이미지는 TEM 이미지에서 확인할 수 없는 나노입자를 캡슐화하는 덴드리머의 모폴로지까지 포착하여 나타낼 수 있다. 덴드리머가 표면에 고정화된 경우, 덴드리머의 유연한(flexible) 구조에 기인하여, 원래의 구형 구조(약 6.7nm 높이)보다는 타원형 구조로 변형되는 경향을 갖는다. 따라서 고정화된 덴드리머는 타원형 구조로서 구형 구조보다 높이가 낮을 것으로 예측된다. 도 4의 AFM 이미지의 섹션 분석(section analysis) 결과, RGO 나노시트상에 고정 결합된 Au DENs의 높이가 약 4.55nm 로 측정되었고, 이는 상기 예측과 부합하고 있음을 알 수 있다.

[0070] **실시 예 8 : GO, Au DEN-GO, 및 Au DEN-RGO의 XPS 분석 결과**

[0071] 도 5는 RGO (i)와 Au DEN-RGO (ii)의 Au(4f) 영역에서 XPS 스펙트라를 도시한 것이다. Au DEN-RGO의 XPS 스펙트라에서만 특유의 Au($4f_{7/2}$) 및 Au($4f_{5/2}$)의 피크를 찾을 수 있었고 이것은 환원된 그래핀 옥사이드(RGO) 표면 위에 Au DENs가 고정화된 것을 입증하는 것이다. 더 나아가 화학 결합 상태를 검토하고자 정밀한 XPS 측정을 시도하였다. 도 6(a)를 참고하면, 그래핀 옥사이드(GO)의 디컨볼루션(deconvolution)된 C(1s) XPS 스펙트럼에는 강한 에폭사이드(C-O-C) 피크가 나타난다. 그러나 도 6(b)에서 보이듯이 Au DEN-GO를 형성하게 되면 Au DENs와 GO가 반응하여 에폭사이드(C-O-C) 피크의 세기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, Au DEN-GO의 C(1s) XPS 스펙트럼은 286.1 eV와 287.5 eV에서 각각 C-N과 C(O)-N에 대한 두 개의 추가된 새로운 피크를 나타내며 이 결과는 N(1s) XPS 스펙트럼에서도 일치되어 나타난다. 상기 분석결과에 의하여, 그래핀 옥사이드(GO) 표면 위에 덴드리머가 공유 결합된 것을 입증할 수 있으며, 더 나아가 금 나노입자가 고정화된 것을 확인할 수 있으며, 에폭사이드 개환(epoxide ring-opening) 반응이 일어난 것을 유추할 수 있다. 또한, Au DEN-GO의 N(1s) 스펙트럼에서 알킬암모니아 이온(alkylammonium ions)으로부터 생긴 약한 신호를 찾았으며 이것은 GO의 가장자리에 있는 카르복실기(carboxylate groups) 소수가 덴드리머가 결합하였다는 사실을 제시한 것이다. 더 나아가, 도 6(c)에서 보이듯이 Au DEN-GO에서 Au DEN-RGO로 환원되면 C(1s) XPS 스펙트럼에서 산소를 포함한 작용기들의 비율이 감소하고, N(1s) XPS 스펙트럼에서 히드라진을 토대로 한 화학적 환원 반응으로 생긴 히드라진의 결합을 암시하는 N-N 결합에 대한 새로운 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0072] **실시 예 9 : RGO 표면에 공동 결합된 Pt DEN/Au DEN-RGO의 TEM 이미지 분석 결과**

[0073] 2종의 X-DENs 즉, G6-NH_2(Pt_{40}) 및 G6-NH_2(Au_{200})을 준비하여 RGO 표면에 공동 결합해 줌으로써 다양한 나노입자로 장식된 CCGs 나노복합재료를 제조하였다. 도 7 (a) 및 도 7 (b)는 G6-NH_2(Pt_{40}) 및 G6-NH_2(Au_{200})의 TEM 이미지와 나노입자의 크기 분포를 나타낸다. G6-NH_2(Pt_{40}) 및 G6-NH_2(Au_{200})는 지름이 각각 1.17 ± 0.22 nm와 1.98 ± 0.25 nm로 구별된 크기를 나타냈으며 양자 모두 분산이 잘 된 것을 확인할 수 있었다. 상기 2종의 DENs를 GO 표면상에 함께 고정화하고 최종적으로 환원을 하였다. 그 결과 도 7(c)와 같이 함께 고정화된 DENs {G6-NH_2(Pt_{40}) 및 G6-NH_2(Au_{200})}는 RGO 표면상에서 드문 집합체의 형태로 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있

었다. 여기서 주목할 점은, 도 7 (d)에서와 같이 고정화된 나노입자들의 입자 크기 분포가 2개의 피크를 가진다는 점이다. 상기 2개의 피크는 1.2 nm와 2.0 nm를 중심으로 나타났으며 각각 Pt DENs(1.17 ± 0.22 nm) 및 Au DENs (1.98 ± 0.25 nm)의 최초 크기를 유지하였다는 것을 알 수 있다. 결론적으로, 본 발명의 X-DENs로 장식된 그래핀 옥사이드 나노복합체는 상이한 조성과 크기를 갖는 두 개의 구별된 나노입자들로 장식될 수 있으며, 환원되더라도 상기 나노입자들은 최초 크기가 유지된다는 점이 입증된 것으로 볼 수 있다.

[0074] **실시예 10 : RGO 표면에 공동 결합한 Pt DEN/Au DEN-RGO의 XPS 분석 결과**

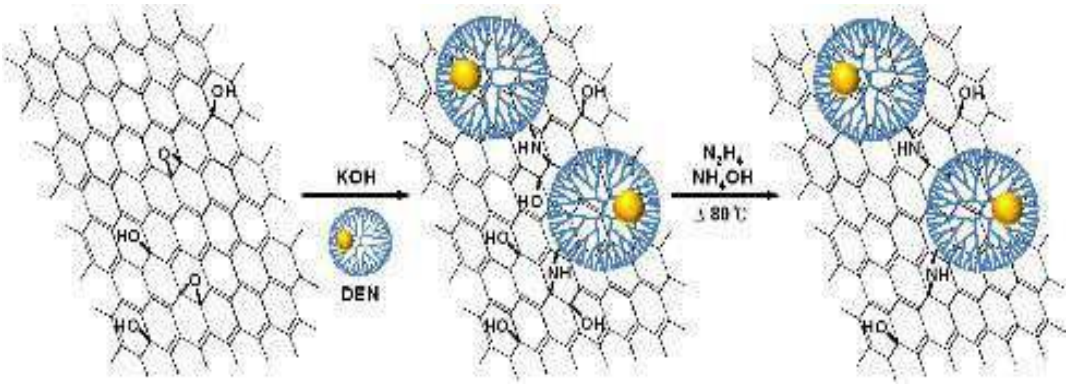
[0075] 도 8을 참조하면, 장식되지 않은 RGO(i)와 달리, 2종의 DENs {Pt DEN : G6-NH_2(Pt_{40}), Au DEN : G6-NH_2(Au_{200})}로 장식된 Pt DEN/Au DEN-RGO (ii)의 경우 특유의 Pt 및 Au의 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0076] **실시예 11 : O_2 환원에 대한 전기화학적 촉매제로써 DEN-RGO 복합체의 활성 분석 결과**

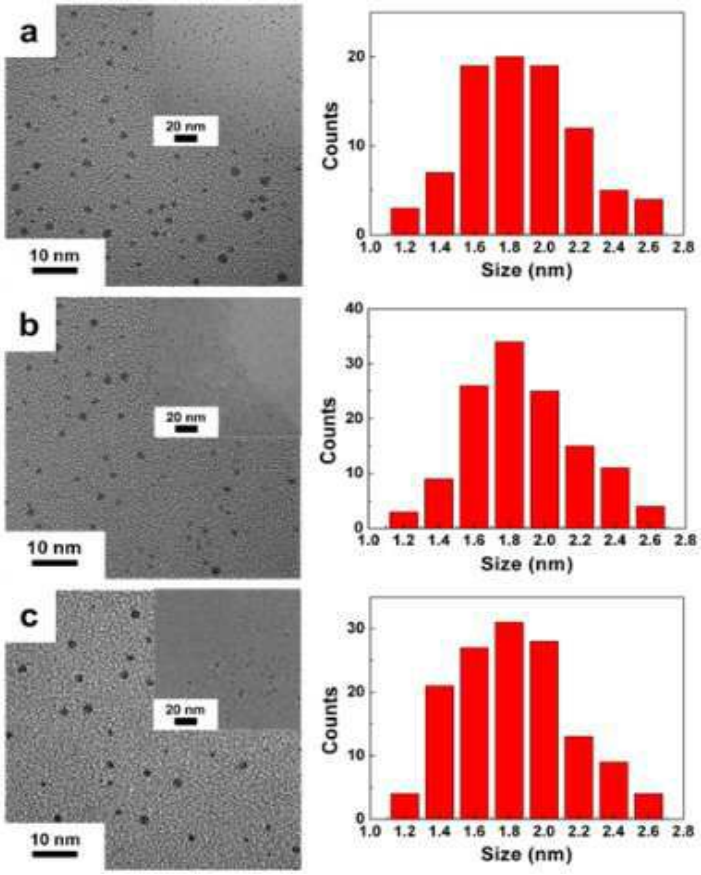
[0077] 도 9는 산소(O_2)의 유무에 따라 유리 탄소 전극상에 Pt DEN-RGO 및 RGO에 의해 각각 일어나는 O_2환원에 대한 연속순환전위법에 따른 CVs(cyclic voltammograms)를 나타낸 것이다. O_2 존재 하에서, Pt DEN-RGO는 0.54 V의 개시 전류(onset current)와 0.26 V에서 환원 피크를 보이는 반면, O_2가 존재하지 않을 때는 어떠한 신호 전류도 관찰되지 않는다. RGO에서는 O_2가 존재할 때 0.12 V의 개시전류와 -0.39 V의 환원 피크를 보인다. RGO의 환원 피크를 기준으로 Pt DEN-RGO에 대한 환원 피크의 ~650 mV 양의 값으로 이동은 O2 환원에 대한 Pt DEN-RGO의 중요한 전기화학적 촉매제로써의 활성을 보여주는 것이다.

도면

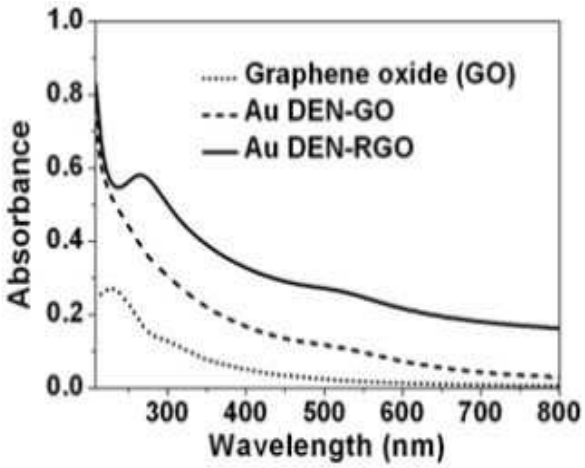
도면1



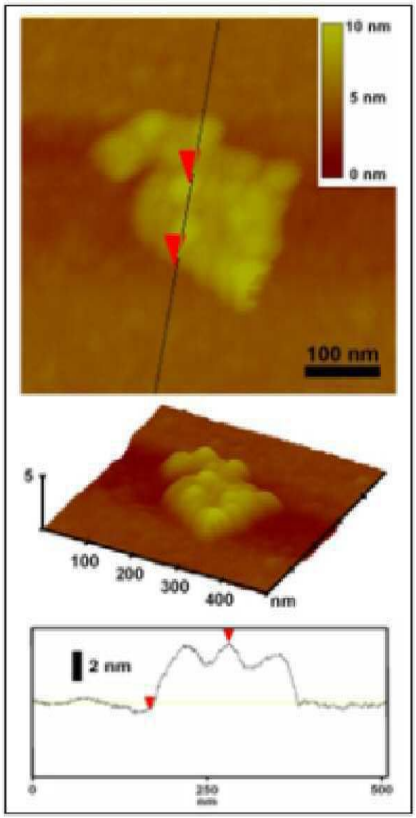
도면2


a
20 nm
10 nm
Counts
Size (nm)
b
20 nm
10 nm
Counts
Size (nm)
c
20 nm
10 nm
Counts
Size (nm)

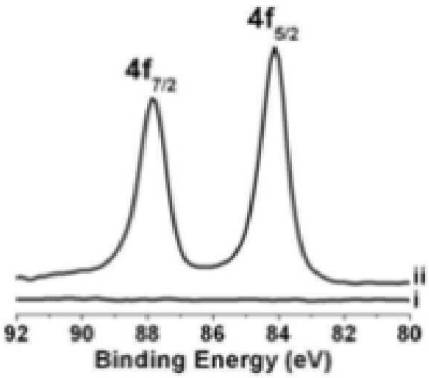
도면3


Graphene oxide (GO)
Au DEN-GO
Au DEN-RGO
Absorbance
Wavelength (nm)

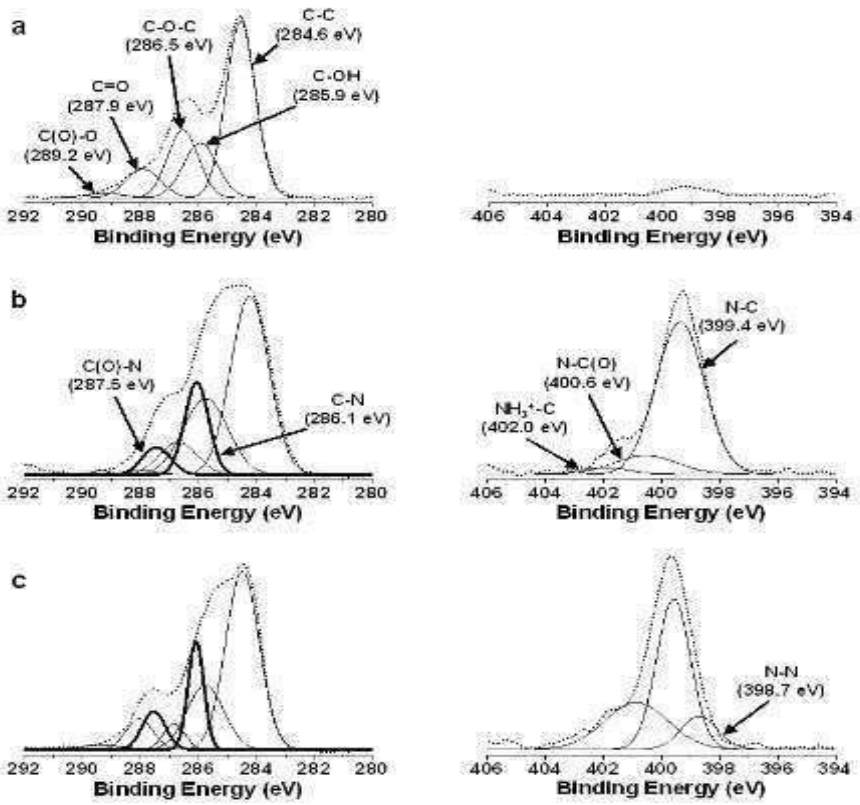
도면4


10 nm
5 nm
0 nm
100 nm
5
100
200
300
400
nm
2 nm
0
250
500

도면5


4f5/2
4f7/2
ii
i
92
90
88
86
84
82
80
Binding Energy (eV)

도면6

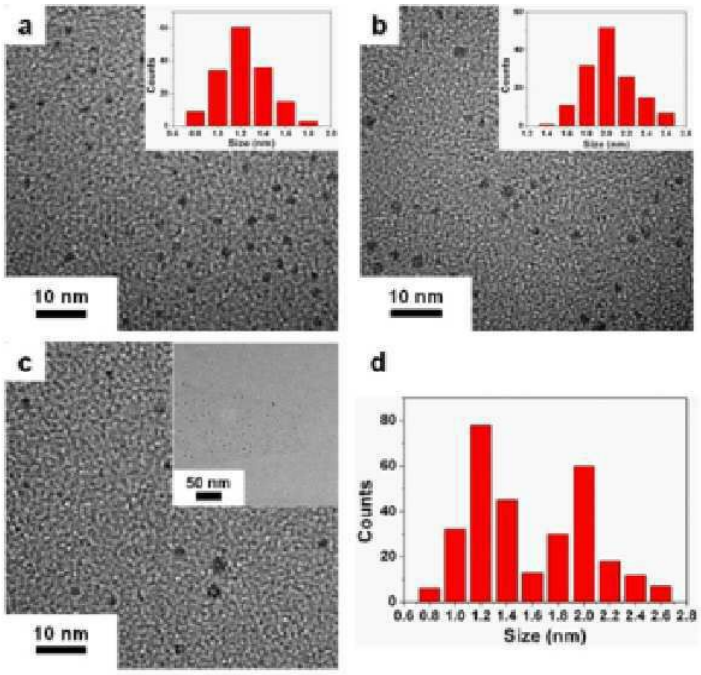


Graphene oxide (GO)		
	BE (eV)	Relative area
C-C	284.55	50.7 %
C-OH	285.94	16.0 %
C-O	286.54	20.1 %
C=O	287.92	9.5 %
C(O)-O	289.20	1.7 %
C-N	—	—
C(O)-N	—	—

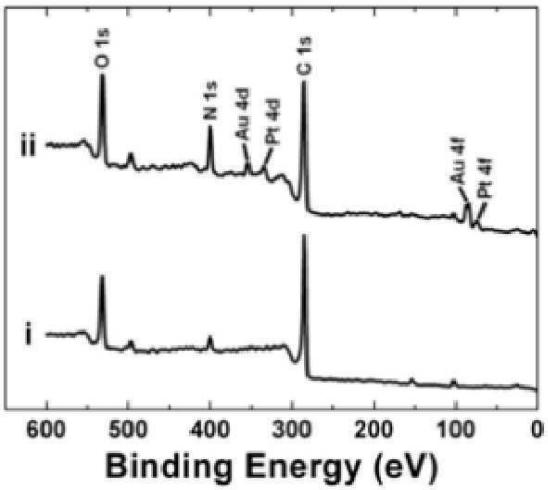
Au DEN-GO		
	BE (eV)	Relative area
C-C	284.23	46.5 %
C-OH	285.76	23.1 %
C-O	286.70	8.4 %
C=O	287.97	0.9 %
C(O)-O	289.38	0.6 %
C-N	286.07	15.1 %
C(O)-N	287.46	5.4 %
N-N	—	—
N-C	399.36	53.0 %
N-C(O)	400.56	13.4 %
NH_3^+-C	401.97	3.6 %

Au DEN-RGO		
	BE (eV)	Relative Area
C-C	284.49	47.6 %
C-OH	285.77	19.0 %
C-O	286.85	4.4 %
C=O	288.04	6.6 %
C(O)-O	289.37	1.7 %
C-N	286.09	13.6 %
C(O)-N	287.55	7.1 %
N-N	398.70	12.9 %
N-C	399.59	55.2 %
N-C(O)	400.88	31.9 %
NH_3^+-C	—	—

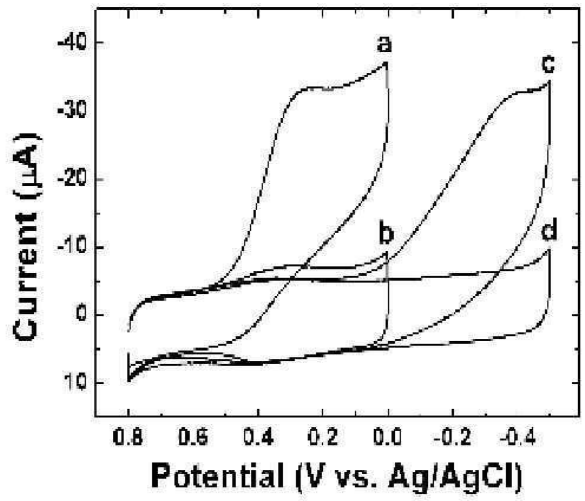
도면7


a
10 nm
b
10 nm
c
50 nm
10 nm
d
Counts
Size (nm)

도면8


O 1s
N 1s
Au 4d
Pt 4d
C 1s
Au 4f
Pt 4f
ii
i
Binding Energy (eV)

도면9


Current (μA)
-40
-30
-20
-10
0
10
a
b
c
d
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
Potential (V vs. Ag/AgCl)