



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0094560
(43) 공개일자 2013년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)

H01L 31/042 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0015911

(22) 출원일자 2012년02월16일

심사청구일자 2012년02월16일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산 남구 무거2동 산29

주식회사 케이씨씨

서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)

(72) 발명자

정진석

울산광역시 남구 대공원로99번길 25 202동 103호
(옥동)

당 탄 총

베트남 호치민시 탠빈 디스트릭트 워드 10 더마
이 62 부이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 충정

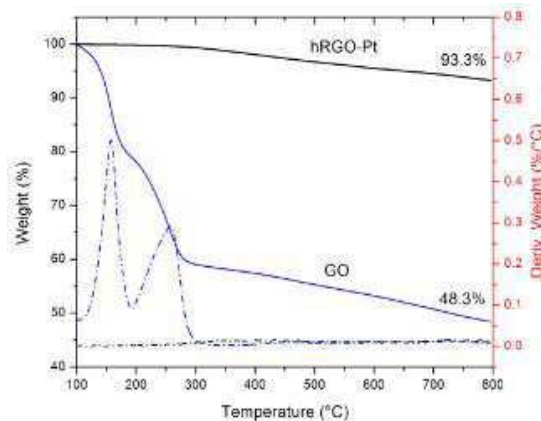
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 수소환원을 이용한 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 하이브리드 물질의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 수소환원을 이용하여 산화그래핀 시트 상에 금속 나노입자를 데코레이션하고, 금속 나노입자 상에 해리된 활성수소 및 산화그래핀 시트 상에 퍼져있는 활성수소에 의해 산화그래핀을 환원한다. 본 발명의 제조방법은 무독성이고 일련의 윈스텝 반응을 통해 금속환원과 그래핀 환원이 이루어지므로 핸들링이 용이하고 신속하며, 환원물이 우수하여 고품질의 환원된 산화그래핀을 대면적으로 생산할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

팜 베트 홍

베트남 호치민시, 탄반 디스트릭트 워드 10 트란
반 쿠당 스트리트 108/65 케이

허승현

울산광역시 울주군 범서읍 대리로 15-17 706동 90
5호

공병선

경기도 용인시 기흥구 동백중앙로 73 5204-802(중
동, 초당마을현진에버빌아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

금속 전구체의 수소환원 작용에 의해 산화그래핀 시트 상에 금속 나노입자를 데코레이션되는 제1 단계; 및
상기 금속 나노입자 상에 흡착되어 해리된 수소원자 및 산화그래핀 시트 상에 퍼져있는 수소원자에 의해 상기 산화그래핀을 환원하는 제2 단계;
를 포함하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제1 단계는,
(a) 반응조에서 산화 그래파이트와 금속 전구체를 혼합한 후 초음파 분산을 통하여 산화그래핀 현탁액을 얻는 단계; 및
(b) 반응조의 바닥으로부터 수소가스를 투입하면서 산화그래핀 현탁액과 교반하여 산화그래핀 상에 환원된 금속 나노입자를 데코레이션하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 (b) 단계는 수소 가스를 10 내지 200 scc/min 의 속도로 투입하고, 현탁액과 수소 가스를 100 내지 1000 rpm의 속도로 교반하며, 반응은 50 내지 100℃에서 3 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 제2 환원 단계는,
(c) 반응조의 하부로부터 수소가스를 투입하면서 제1 단계의 반응물인 금속 나노입자가 데코레이션된 산화그래핀과 수소환원을 통하여 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 하이브리드 물질을 제조하는 단계; 및
(d) 상기 제조된 물질을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 (c) 단계 반응은 50 내지 150℃에서 3 내지 24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 금속 나노입자는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 은(Ag) 및 금(Au)으로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물.

청구항 8

제8항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 크기는 1 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀의 탄소 대 산소(C/O)의 원자비는 10 대 30 인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물.

청구항 10

제8항의 혼성물을 포함하는 반응촉매.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 반응촉매는 연료전지, 가스센서, 전기화학적 감지장치, 화학반응에 이용되거나 각종 표시소자, 태양전지의 투명전극 또는 TFT 반도체층에 사용되는 것을 특징으로 하는 반응촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수소환원을 이용한 금속 나노입자와환원된 산화그래핀의 하이브리드 물질의 제조방법 및 이러한 방법으로 제조된 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 하이브리드 물질에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 그래파이트(graphite)는 탄소원자가 6각형 모양으로 연결된 판상의 2차원 그래핀 시트(graphene sheet)가 적층되어 있는 구조이다. 최근 그래파이트로부터 1 또는 수 층의 그래핀 시트를 벗겨 내어 특성을 조사한 결과 기존의 물질과 다른 매우 유용한 특성이 발견되었다. 가장 주목할 특징으로는 그래핀 시트에서 전자가 이동할 경우 마치 전자의 질량이 제로인 것처럼 흐른다는 것이며, 이는 전자가 진공 중의 빛이 이동하는 속도, 즉 광속으로 흐른다는 것을 의미한다. 상기 그래핀 시트는 또한 전자와 정공에 대하여 비정상적인 반정수 양자 홀 효과(half-integer quantum hall effect)를 진다는 것이다.

[0003] 현재까지 알려진 상기 그래핀 시트의 이동도는 약 20,000 내지 50,000cm²/Vs의 높은 값을 가진다고 알려져 있다. 무엇보다도 상기 그래핀 시트와 비슷한 계열인 카본나노튜브의 경우, 합성 후 정제를 거치는 경우 수율이 매우 낮기 때문에 값싼 재료를 이용하여 합성을 하더라도 최종 제품의 가격은 비싼 반면, 그래파이트는 매우 싸다는 장점이 있으며, 단일벽 카본나노튜브의 경우 그 키랄성 및 직경에 따라 금속, 반도체 특성이 달라질 뿐만 아니라, 동일한 반도체 특성을 가지더라도 밴드갭이 모두 다르다는 특징을 가지므로, 주어진 단일벽 카본나노튜브로부터 특정 반도체 성질 또는 금속성 성질을 이용하기 위해서는 각 단일벽 카본나노튜브를 모두 분리해야 될 필요가 있으며, 이는 매우 어렵다고 알려져 있다.

[0004] 반면 그래핀 시트의 경우, 주어진 두께의 그래핀 시트의 결정 방향성에 따라서 전기적 특성이 변화하므로 사용자가 선택 방향으로의 전기적 특성을 발현시킬 수 있으므로 소자를 쉽게 디자인 할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 그래핀 시트의 특징은 향후 탄소계 전기 소자 또는 탄소계 전자기 소자 등에 매우 효과적으로 이용될 수 있다.

[0005] 그러나 이와 같은 그래핀 시트는 매우 유용한 성질을 가지고 있음에도 불구하고 경제적이고, 대면적으로, 재현성 있게 제조할 수 있는 방법은 현재까지 개발되지 않았다. 현재까지 개발된 방법은 2가지로 분류할 수 있으며,

미세 기계적(micromechanical) 방법과 SiC 결정 열분해 방법이다. 미세 기계적 방법은 그래파이트 시료에 스카치 테이프를 붙인 다음, 상기 스카치 테이프를 떼어내는 방식이다. 이 경우 떼어져 나온 그래핀 시트는 그 층의 수가 일정하지 않으며, 또한 모양도 종이가 찢어진 형상으로 일정하지가 않다. 아울러, 상기 SiC 결정 열분해 방법은 SiC 단결정을 가열하게 되면 표면의 SiC는 분해되어 Si는 제거되며, 남아 있는 카본(C)에 의하여 그래핀 시트가 생성되는 원리이다.

[0006] 한편 최근에는 화학적 방법을 이용하여 그래핀을 제조하려는 시도가 일고 있다. 그래파이트에 화학물질을 처리하여 박리시키는 방법이 시도되고 있다. 그러나 아직까지도 완벽한 제어에는 어려움이 있다. 또 다른 방법으로는 산화그래핀을 형성하여 분산하는 방법이 있다. 그래파이트가 산화물 형태가 되면 분산이 용이하므로 박막화를 형성하기에 용이하다. 이와 같은 산화그래핀(Graphene Oxide, GO)을 환원제를 이용하여 그래핀을 형성하려는 시도들이 진행되고 있다. 한국 특허공개 제2009-0059871호는 환원제를 포함하는 용액에 산화그래핀을 침지하여 환원시킨 후 유/무기계 도펀트를 도핑하는 기술을 개시하고 있다.

[0007] 또한, 본 발명과 관련된 선행문헌에는 다양한 금속 나노입자와 그래핀의 혼성체를 제조하는 기술들이 개시되어 있다.

[0008] Ruoff 등은 개질된 폴리올을 환원제로서 NaBH_4 와 120°C 에서 이용하는 방법을 개시하였다(Ha H-W, Kim IY, Hwang S-J, Ruoff RS. *One-Pot Synthesis of Platinum Nanoparticles Embedded on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction in Methanol Fuel Cells. Electrochemical and Solid-State Letters. 2011;14(7):B70*).

[0009] Erkang Wang 등은 에틸렌 글리콜(EG)을 GO와 Pt 전구체 모두를 환원하는 환원제로서 사용하는 기술을 개시한다(Guo S, Wen D, Zhai Y, Dong S, Wang E. *Platinum Nanoparticle Ensemble-on-Graphene Hybrid Nanosheet: One-Pot, Rapid Synthesis, and Used as New Electrode Material for Electrochemical Sensing. ACS Nano. 2010;4(7):3959-68*).

[0010] Sen Liu 의 보고에 따르면, GO와 H_2PtCl_6 이 EG을 환원제와 용매로서 사용하여 마이크로파 매개 환원을 하여 Pt-RGO를 제조하였다(Liu S, Wang L, Tian J, Lu W, Zhang Y, Wang X, et al. *Microwave-assisted rapid synthesis of Pt/graphene nanosheet composites and their application for methanol oxidation. Journal of Nanoparticle Research. 1-7*).

[0011] 또 다른 방법으로는, 높은 pH 분위기에서 열적 환원을 사용하여 Pt-RGO를 제조하는 기술이 개시되어 있다. Hui Yang 등은 pH 12, 140°C 에서 열적 환원을 수행하고 있다(여기서 pH 값은 NaOH 용액을 사용하여 제어하였음)(He W, Jiang H, Zhou Y, Yang S, Xue X, Zou Z, et al. *An efficient reduction route for the production of PdPt nanoparticles anchored on graphene nanosheets for use as durable oxygen reduction electrocatalysts. Carbon. (0)*).

[0012] 이들 방법들은 독성이 강한 환원제를 사용하고 많은 부산물이 발생한다. 또한, 환원된 산화그래핀은 환원제의 낮은 환원 수준 때문에 우수한 품질을 재현하지 못한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 이에 본 발명의 목적은 간단하고 신속한 공정으로 우수한 품질을 갖는 환원된 산화그래핀과 금속 나노입자의 하이브리드 물질을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 목적은 금속 나노입자가 환원된 산화그래핀 시트 상에 균일하게 분포되어 있는 산화그래핀과 금속 나노입자의 하이브리드 물질을 제공하는데 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 목적은 상기 하이브리드 물질을 포함하는 반응촉매를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금속 전구체의 수소환원 작용에 의해 산화그래핀 시트 상에 금속 나노입자를 데코레이션되는 제1 단계; 및 상기 금속 나노입자 상에 해리된 수소원자 및 산화그래핀 시트 상에 퍼져있는 수소원자에 의해 산화그래핀을 환원하는 제2 단계를 포함하는 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법을 제공한다.

- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제1 단계는 (a) 반응조에서 산화 그래파이트와 금속 전구체를 혼합한 후 초음파 분산을 통하여 산화그래핀 현탁액을 얻는 단계; 및 (b) 반응조의 바닥으로부터 수소가스를 투입하면서 산화그래핀 현탁액과 교반하여 산화그래핀 상에 환원된 금속 나노입자를 데코레이션하는 단계를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 수소 가스를 10 내지 200 scc/min 의 속도로 투입하고, 현탁액과 수소 가스를 100 내지 1000 rpm의 속도로 교반하며, 반응은 50 내지 100 °C에서 3 내지 48시간 동안 수행할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (b) 단계 이후에 산화 그래핀을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하고, 상기 건조는 60 내지 100 °C 오븐에서 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2 환원 단계는 (c) 반응조의 하부로부터 수소가스를 투입하면서 제1 단계의 반응물에 수소를 흘리면서 반응도를 향상시키는 단계 및 (d) 상기 제조된 물질을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (c) 단계 반응은 50 내지 150 °C에서 3 내지 48 시간 동안 수행 될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속 나노입자는 귀금속군, 즉, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir) 및 오스뮴(Os), 또는 전이금속군, 즉 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 은(Ag) 및 금(Au) 으로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나 이상의 금속을 사용할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속 나노입자의 크기는 1 내지 100 nm인 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 환원된 산화그래핀의 탄소 대 산소(C/O)의 원자비는 10 내지 30인 것일 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 상기 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물을 포함하는 반응촉매를 제공한다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 반응촉매는 연료전지, 가스센서, 전기화학적 감지장치, 기타 화학반응에 이용될 수 있다. 또한, 그 외 각종 표시소자 또는 태양전지의 투명전극이나 TFT 반도체층 등 환원된 산화그래핀이 사용되는 다양한 용도에 널리 활용될 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물 제조방법은 반응단계가 적고 간단하며, 청결하고 신속하다. 본 발명의 방법에 따르면 환원이 매우 잘된 산화그래핀 상에 금속 나노입자가 균일하게 분포시킨 혼성물을 대량으로 생산할 수 있어 공정성 및 경제성이 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 산화그래핀(GO)과 백금-환원된 산화그래핀 혼성물(hRGO-Pt)의 TGA와 DTG 열분석 결과를 나타낸 그래프이다
- 도 2는 백금-환원된 산화그래핀 혼성물(hRGO-Pt)의 형상(morphology)을 촬영한 SEM 이미지이다
- 도 3은 백금-환원된 산화그래핀 혼성물(hRGO-Pt)의 HRTEM 이미지이다
- 도 4는 산화그래핀(GO)과 백금-환원된 산화그래핀 혼성물(hRGO-Pt) 및 그래파이트(Graphite)의 XRD 스펙트럼을 나타낸 그래프이다
- 도 5는 산화그래핀(GO), 환원된 산화그래핀 (HRG), 백금-환원된 산화그래핀 혼성물(hRGO-Pt) 및 그래파이트(Graphite)의 d-스페이싱을 나타낸 그래프이다
- 도 6은 산화그래핀(GO)과 백금-환원된 산화그래핀 혼성물(hRGO-Pt)의 C1s XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다
- 도 7은 산화그래핀(GO)과 백금-환원된 산화그래핀 혼성물(hRGO-Pt)의 라만분광분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 활성수소에 의한 수소환원을 이용하여 금속 나노입자(이하, NP라고도 함)와 환원된 산화그래핀(이하, RGO라고도 함)이 하이브리드된 혼성물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0031] 종래에는 독성이 강한 유기용매를 사용하여 금속을 환원시킨 후 재차 고온이나 강한 케미컬을 사용하여 그래핀을 환원하였다. 그러나, 본 발명의 제조방법은 금속 전구체와 산화그래핀을 함께 수소환원시키는 일련의 연속 반응을 통해 간단하게 금속의 환원과 산화그래핀의 환원을 달성하고 있다. 구체적으로 본 발명의 제조방법은 하기와 같은 2단계의 연속반응을 포함한다.
- [0032] (1) 금속 전구체의 수소환원 작용에 의해 산화그래핀 시트 상에 금속 나노입자를 데코레이션하는 제1 단계; 및
- [0033] (2) 상기 금속 나노입자 상에 흡착되어 해리된 수소원자에 의해 산화그래핀을 환원하는 제2 단계.
- [0034] 상기에서 제1 단계와 제2 단계는 모두 활성수소를 이용한 수소환원 공정을 통해 이루어지는 바 실질적으로 연속적인 하나의 공정(one step)으로 볼 수 있다. 또한, 수소환원 공정은 수용액 중에서 수소 버블을 제공하는 습식 공정으로서 유해물질을 사용하지 않아 독성이 없고, 핸들링 및 공정성이 우수하다.
- [0035] 상기 제1 단계는 산화그래핀과 금속 전구체를 동시에 수소환원하여 산화그래핀 상에 금속 나노입자를 데코레이션하는 공정이다. 여기서 산화그래핀은 산화 그래파이트를 초음파 분산을 통해 얻을 수 있고, 산화그래핀과 금속 전구체를 혼합한 후 수소를 투입하면 산화그래핀의 환원과 금속 전구체의 금속으로의 환원이 동시에 진행된다.
- [0036] 하나의 바람직한 예에서 제1 단계는 하기와 같은 단계들을 포함할 수 있다.
- [0037] (a) 반응조에서 산화 그래파이트와 금속 전구체를 혼합한 후 초음파 분산을 통하여 산화그래핀 현탁액을 얻는 단계; 및
- [0038] (b) 반응조의 바닥으로부터 수소가스를 투입하면서 산화그래핀 현탁액과 교반하여 산화그래핀 상에 환원된 금속 나노입자를 데코레이션하는 단계
- [0039] 상기 (a) 단계에서 산화그래핀 형성 공정은 공지의 스타우덴마이어법(Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der graphitsäure, Ber Dtsch Chem Ges 1898, 31, 1481-99)), 험머스법(Hummers w. Offeman r. Preparation of graphite oxide. J Am Chem Soc 1958, 80, 1339), 브로디법(BrodieBC. Sur le poids atomique graphite. Ann Chim Phys 1860, 59, 466-72) 등에 알려져 있고, 인용에 의해 본 명세서에 통합되어 있다.
- [0040] 상기 (b) 단계에서 수소 가스를 반응조의 바닥으로부터 투입하여 산화그래핀과 금속 전구체를 동시에 환원시킨다. 두 개의 환원반응은 동시에 진행되므로 금속 나노입자는 환원과 함께 산화 그래핀 또는 환원된 산화그래핀 상에 데코레이팅된다. 특히 백금과 같은 금속 입자는 수소를 매우 잘 흡착하므로 그래핀 표면의 산소 그룹을 없애 효과적으로 그래핀을 환원시키는 작용을 한다.
- [0041] 본 발명의 수소환원은 수용액 중에서 교반하면서 수소 버블을 제공하는 습식 수소환원 반응을 이용함으로써 금속 나노입자가 균일한 크기 및 분포를 나타내고 산화 그래핀의 환원 비율을 높일 수 있다. 또한, 무독성의 수용액 중에서 반응이 이루어지므로 핸들링이 용이하다는 장점이 있다.
- [0042] 필요에 따라, 상기 (b) 단계 이후에는 생성된 반응물을 세척 및 건조하는 단계를 더욱 수행할 수 있다. 상기 건조는 바람직하게는 60 내지 100℃ 온도범위, 더욱 바람직하게는 80 내지 100℃ 온도범위의 오븐에서 수행될 수 있다.
- [0043] 상기와 같이 제1 단계를 거쳐 금속입자와 산화그래핀의 환원이 동시에 이루어지지만, 추가적인 환원반응을 통해 산화그래핀의 환원률을 높이는 것이 바람직하다. 이에, 본 발명에서는 제1 단계를 거쳐 제조된 금속입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물이 담긴 반응조에 재차 수소가스를 투입하여 수소환원을 실시하는 제2 단계를 거친다.
- [0044] 제2 단계에서는 금속 나노입자가 활성수소를 흡착하여 산화 그래핀 표면의 산소기를 더욱 효과적으로 제거할 수 있다. 즉, 반응조로 투입된 수소가스는 금속 나노입자에 흡착되었다가 해리된 활성수소와 산화그래핀 시트 상으로 퍼져나간 활성수소의 2가지 형태로 존재하며 이들이 모두 산화그래핀을 환원시키는데 이용될 수 있다.
- [0045] 하나의 바람직한 예에서, 상기 제2 단계는 하기와 같은 두 단계들을 포함할 수 있다.
- [0046] (c) 반응조의 하부로부터 수소가스를 투입하면서 제1 단계의 반응물인 금속 나노입자가 데코레이션된 산화그래핀과 수소환원을 통하여 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 하이브리드 물질을 제조하는 단계; 및

- [0047] (d) 상기 조된 물질을 건조하는 단계.
- [0048] 한편, 본 발명에서 사용되는 금속 나노입자는 귀금속 군, 즉, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os) 또는 전이금속군, 즉 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 으로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나 또는 그 이상을 사용할 수 있다.
- [0049] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.
- [0050] 상기 "그래핀(Graphene)"은 복수 개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 형성된 폴리시클릭 방향족분자를 의미하며, 상기 공유결합으로 연결된 탄소원자들은 기본 반복단위로서 6원환을 형성하나, 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 따라서 상기 그래핀은 서로 공유결합된 탄소원자들(통상 sp²결합)의 단일층으로서 보이게 된다. 상기 그래핀은 다양한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5원환 및/또는 7원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 상기 그래핀은 단일층으로 이루어질 수 있으나, 이들이 여러 개 서로 적층되어 복수층을 형성하는 것도 가능하며, 최대 100nm까지의 두께를 형성하게 된다. 통상 상기 그래핀의 측면 말단부는 수소원자로 포화된다.
- [0051] 상기 "산화그래핀(Graphene Oxide, GO)"은 그래파이트를 산화시켜 산화물을 형성한 것으로서, 이와 같은 산화그래핀은 그래파이트와 달리 분산 용액을 제조하는 것이 가능하므로, 박막화가 가능하다는 특징을 갖는다. 따라서 산화그래핀의 분산용액을 사용하여 산화그래핀을 박막화시킨 후, 이를 환원시킬 경우, 시트 형상의 그래핀을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0052] 상기 "환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide, RGO)"은 이와 같은 산화그래핀을 환원시켜 얻어진 환원물을 의미한다. 상기와 같은 환원된 산화그래핀은 완전한 그래핀의 형태(C=C/C-C 공액 구조체)를 갖고 있지는 않으며, 그래핀보다 적은 C=C를 함유한다. 즉, 탄소 이외의 원소로서 산소원자나 질소원자들이 일부 혼재하여 환원된 산화그래핀들 사이에서 다양한 밴드갭이 존재하게 된다.
- [0053] 상기 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 25, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.
- [0054] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0055] 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물
- [0056] 본 발명은 상술한 방법으로 제조된 금속 나노입자와 환원된 산화그래핀의 혼성물을 제공한다. 본 발명에 따른 방법으로 제조된 혼성물은 금속 나노입자가 균일하게 분포되어 있고, 그래핀의 환원정도가 매우 높아 전도성이 우수하며 품질이 매우 높다.
- [0057] 본 발명에서 환원된 산화그래핀 혼성물에는 금속 나노입자가 혼성화되어 있는바 환원된 산화그래핀으로부터 전자를 빼앗아 다양한 밴드갭을 가지는 환원된 산화그래핀들 사이의 밴드갭 장벽을 낮추어 줌으로써 환원된 산화그래핀이 갖는 전기적 성질을 보완한다. 이에 본 발명에 다른 환원된 산화그래핀으로 박막을 형성하는 경우, 높은 투과도 및 전도도를 갖게 된다.
- [0058] 상기 나노입자의 크기는 특별히 제한되지 않지만 1 내지 100 nm일 수 있다. 금속입자의 크기가 1000 nm를 초과하면 유효표면적이 감소하고 금속의 사용량이 너무 많아 불필요한 비용 상승을 초래한다.
- [0059] 본 발명의 환원된 산화그래핀에서 탄소 대 산소(C/O)의 원자비는 10 내지 30으로서 산소의 비율이 매우 낮고 환원 정도가 매우 우수하다. 이와 같이 환원정도가 높아지면 전도도가 상승하게 된다.
- [0060] 이에 본 발명의 금속 나노입자가 하이브리드된 환원된 산화그래핀은 전도도가 개선되어 연료전지, 가스센서, 전기화학적 감지장치, 기타 화학반응에 이용될 수 있고, 각종 표시소자 또는 태양전지의 투명전극으로

유용하며, TFT 반도체층 등 다양한 분야에 사용하는 것이 가능해진다.

[0061] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 추가적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 특히, 하기 실시예에서는 백금만을 예시하였으나, 다른 종류의 금속 나노입자를 사용하는 것 역시 당업자에게 자명한 사항이라 할 것이다.

[0062] <실시예 1>

[0063] <1-1> 산화그래파이트 및 산화그래핀의 제조

[0064] 변형된 Hummers 방법에 따라, 그래파이트를 H_2SO_4 와 $KMnO_4$ 으로 산화시켜 산화 그래파이트를 제조한다. 제조된 산화 그래파이트를 $80^\circ C$ 에서 진공 하에서 24 시간 동안 건조한 후 측정된 농도는 1.2 wt% 였다. 산화 그래파이트를 탈이온수에 분산시켜 소망하는 농도인 1 mg/mL로 되게 하였다.

[0065] <1-2> 제1 단계

[0066] 이후, 산화 그래파이트 내 백금 농도가 1 wt% 이 되게 염화 백금산 헥사하이드레이트 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 37%)를 비이커 안에 넣은 후, 제조된 현탁물을 1시간동안 교반하였다. 산화 그래파이트의 박편(exfoliation)을 수조에서 초음파를 이용하여 1시간 동안 분산시켜 산화그래핀(GO)을 얻었다.

[0067] 산화그래핀(GO) 현탁액이 담긴 반응기에 바닥으로부터 수소 가스를 25 scc/min 의 속도로 투입하였다. 환원 동안 교반기를 이용하여 현탁액을 수소 가스와 섞었다(450 rpm). 반응은 $80^\circ C$ 에서 24시간 동안 수행하였다. 제조된 Pt-RGO를 물로 3번 세척하였다. 세척한 후 반응물을 $100^\circ C$ 의 오븐에서 건조시켜 모든 잔류 용매를 제거하였다.

[0068] <1-3> 제2 단계

[0069] 제1단계에서 제조한 백금-환원된 산화그래핀(Pt-RGO)이 담긴 반응기에 바닥에서부터 수소 가스를 25 scc/min 의 속도로 가하면서 추가적인 환원 반응을 반응기에서 수행하여 Pt-RGO 분말의 환원을 하였다. 상기 환원 과정은 $80^\circ C$ 에서 24시간 동안 수행하였다. 최종 제조된 분말형태의 Pt-RGO 하이브리드 물질을 $100^\circ C$ 오븐에서 건조하였다.

[0070] <실시예2>

[0071] 다른 금속 나노입자의 스크리닝

[0072] 본 발명에서 금속 나노입자는 백금 이외의 다양한 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os) 또는 전이금속군, 즉 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au) 등이 이용될 수 있다. 특히 금속입자로서 팔라듐을 사용하는 경우 백금과 유사한 효과를 가지면서도 비용면에서 현저히 저렴하므로 상업화하기에 유리하다.

[0073] <실시예 3>

[0074] 반응조건 검토

[0075] 반응조건은 출발물질인 금속 전구체에 따라 광범위 내에서 가변적이며 특별히 제한되지 않는다. 다만, 본 실시예에서는 제1 또는 제2 단계에서 수소 가스는 포화상태까지 투입가능하며, 투입 속도는 바람직하게는 10 내지 200 scc/min 범위, 더욱 바람직하게는 50 내지 100 scc/min 범위이다. 또한, 현탁액과 수소가스의 교반 속도는 산화그래핀이 응집되는 것을 방지하기 위한 것으로서 바람직하게는 100 내지 1000 rpm의 범위, 더욱 바람직하게는 200 내지 500 rpm의 범위이다.

[0076] 또한 반응시간은 사용되는 조건들에 따라 수분 내지 수일이고, 바람직하게는 3 내지 48 시간 범위, 보다 바람직하게는 6 내지 24 시간 범위, 및 더욱 바람직하게는 12 내지 24 시간 범위이다. 반응온도는 50 내지 150℃ 범위, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 100℃ 범위, 및 더욱 바람직하게는 80℃ 내지 100℃ 범위이다. 상기 온도 범위보다 저온에서는 반응이 불필요하게 느려지거나 반응이 되지 않는 한편, 고온에서는 금속 나노입자의 결정입자가 커지고 불필요한 에너지 낭비를 초래할 수 있다.

[0077] 본 발명에 사용되는 그래파이트, 산화 그래파이트, 금속 전구체는 시판제품을 사용하거나, 공지된 방법으로 상기 방법에 적합하고 공지된 반응조건하에서 제조될 수 있다. 공지된 방법의 변형 방법들도 사용될 수 있지만, 본 명세서에서는 상세하게 언급하지 않는다.

[0078] <실험예 1>

[0079] <제조된 Pt-RGO 하이브리드 물질의 특성>

[0080] 실시예 1에 따라 제조된 Pt-RGO 하이브리드 물질('hRGO-Pt'로 약칭함)의 물성을 측정하기 위해, 원소분석(Elemental Analysis, EA), 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)과 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM), HRTEM(high resolution transmission electron microscope), XRD(X-ray diffraction), 및 라만분광기(Raman microscope) 관찰을 실시하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 1 내지 도 7에 나타내었다.

표 1

GO와 Pt-RGO의 EA 데이터 결과

샘플	C (wt%)	O (wt%)	H (wt%)	Pt (wt%)	C/O ratio
GO	54.53	43.29	2.18	-	1.68
Pt-RGO	88.89	5.42	0.56	1	22

[0081]

[0082] 먼저 상기 표 1은 산화그래핀과 백금-환원된 산화그래핀의 EA 결과로서 실시예 1의 혼성물은 탄소의 함량이 매우 높고 산소의 함량이 매우 낮게 나타났으며 그에 따른 C/O 비율이 22로서 환원물이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0083] 다음으로 도 1에 나타난 열분석 결과를 살펴보면, 산소가 포함된 관능기들의 함량이 대폭 감소했음을 알 수 있다. 또한 도 2에 SEM 사진을 통해 생성된 백금-환원된 산화그래핀의 형상을 나타내었다.

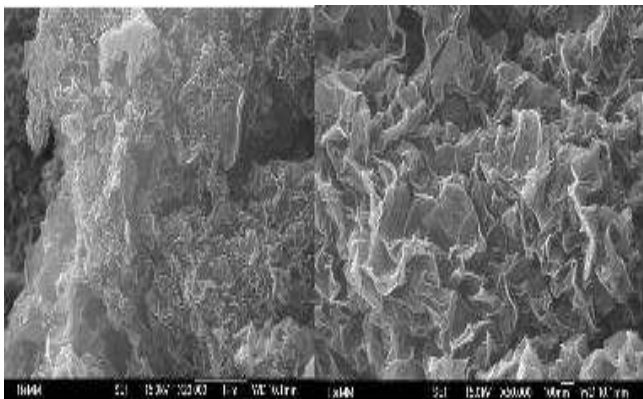
[0084] 다음으로 도 3의 HRTEM 이미지를 살펴보면, 매우 작은 백금 나노입자들이 환원된 산화그래핀 시트의 표면에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다(도 3a). 상기 HRTEM 이미지 상에서 백금 나노입자는 2.3nm에서 5 nm의 다양한 사이즈를 나타내며, 대부분의 나노입자 사이즈는 약 4 nm였다(도 3b). 백금의 결정격자의 d-스페이싱을 측정한 결과 0.23 nm 였다(도 3c & 3d).

[0085] 도 4의 XRD 스펙트럼을 통해 제조한 백금-환원된 산화그래핀상에 백금이 존재함을 알 수 있고, 도 5의 d-스페이싱 측정 결과와 Scherrer 식을 통해 금속입자의 크기가 약 4.9 nm임을 확인할 수 있다.

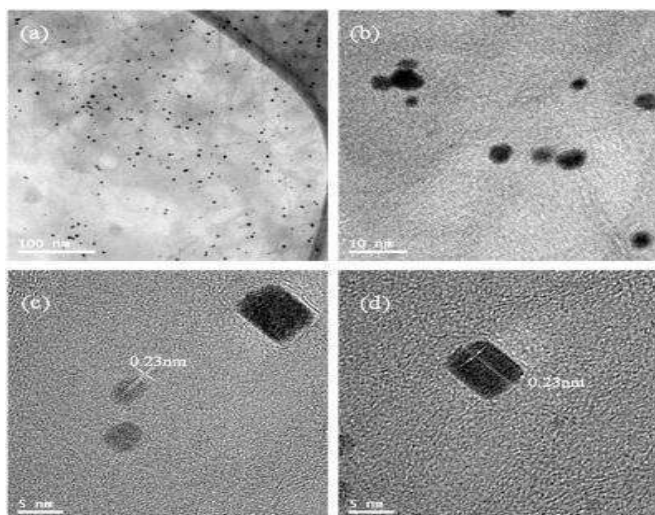
[0086] 도 6의 XPS 스펙트럼을 살펴보면, GO와 Pt-RGO demonstrated that after 활성수소환원 후 C1s/O1s 피크의 상대적 강도가 현저하게 증가되었고, 백금에 대한 새로운 피크(Pt4f)가 나타났음을 알 수 있다(도 6a). XPS Pt4f 스펙트럼(도 6b)에서, Pt 4f_{7/2}와 Pt 4f_{5/2}의 결합에너지는 각각 71.37 eV와 74.58 eV였고, 이는 0가 상태의 백금(Pt(0))에 대응하는 결과이다. 이러한 C1s XPS 결과를 통해 활성수소 환원 동안에 산화그래핀으로부터 산소 관능기가 제거되었음을 확인할 수 있다(도 6c). 산화그래핀에서 히드록실기, 에폭시기, 과산화기, 및 카르보닐기와 같은 산소 관능기에 해당하는 피크들의 강도가 현저히 감소하였고 이는 산소 관능기가 대부분 제거되었음을 나타낸다.

[0088] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

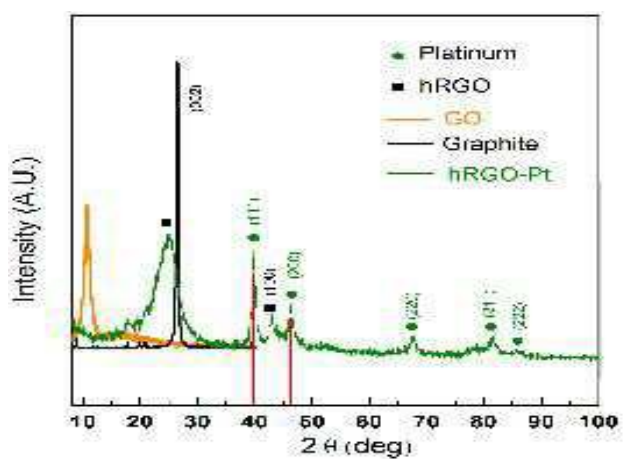
도면1



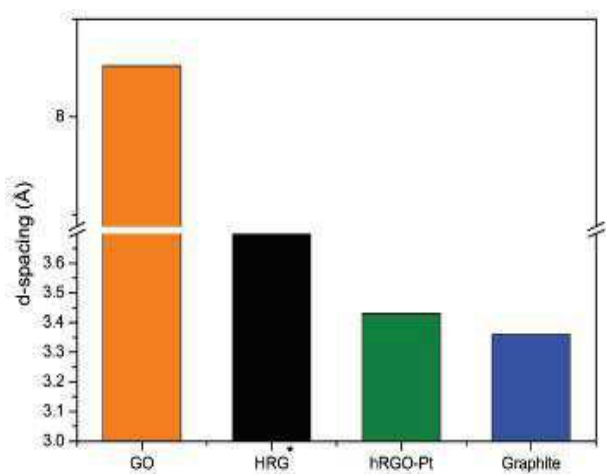
도면3



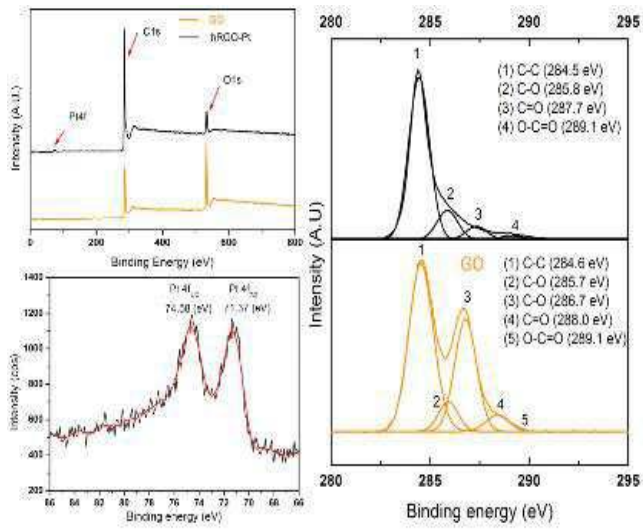
도면4



도면5



도면6



도면7

