

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0109714 (43) 공개일자 2014년09월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) G01N 27/30 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(21) 출원번호 10-2013-0024053	(22) 출원일자 2013년03월06일	(72) 발명자 박정호 서울 성동구 왕십리로 36, 101동 804호 (성수동1가, 건영아파트)
심사청구일자 2013년03월06일		유학추 중국 헤이룽장 프로빈스 하얼빈 웨스트 다자히 스트리트 넘버92 A-01 룸4044(우:150001)
		(74) 대리인 송경근, 박보경

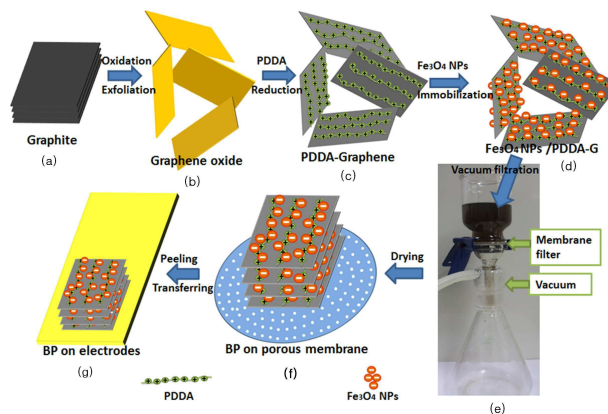
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 그래핀-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소 측정 센서 제조방법

(57) 요약

그래핀-PDDA[poly(diallyldimethylammoniumchloride)] 용액과 산화철 나노입자 용액을 혼합하여 혼합액을 형성한 후, 감압 필터링하고 건조시켜 자유기립의 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 복합물질을 수득하는 단계를 포함하는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법을 제안한다. 본 발명에 따르면, 그래핀에 산화철 나노입자를 복합화하여 재현성이 뛰어난 과산화수소 측정 센서 전극용 복합물질을 쉽게 제작할 수 있다. 이 방법으로 제조된 과산화수소 측정 센서는 전기화학적인 방법을 이용하여 시료에 포함된 과산화수소의 농도를 보다 빠른 시간에 쉽게 측정할 수 있으며, 시료에 포함된 적은 양의 과산화수소도 민감하게 측정할 수 있고, 효소를 사용하지 않으므로 안정적이다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

그래핀-PDDA[poly(diallyldimethylammoniumchloride)] 용액과 산화철 나노입자 용액을 혼합하여 혼합액을 형성하는 단계; 및

상기 혼합액을 감압 필터링하고 건조시켜 자유기립의 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 복합물질을 수득하는 단계를 포함하는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래핀-PDDA 용액은,

그래파이트를 산화시켜 그래파이트 산화물을 형성하는 단계;

상기 그래파이트 산화물을 초음파 분산시켜 개별적인 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액을 형성하는 단계; 및

상기 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액에 PDDA를 혼합하여 상기 산화 그래핀을 환원시키는 단계를 포함하여 얻는 것을 특징으로 하는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산화철 나노입자 용액은,

산화철 나노입자 분말을 TMAOH 용액에 분산시켜 얻는 것을 특징으로 하는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법.

청구항 4

그래핀-PDDA[poly(diallyldimethylammoniumchloride)] 용액과 산화철 나노입자 용액을 혼합하여 혼합액을 형성하는 단계;

가열된 상기 혼합액을 감압 필터링하고 건조시켜 자유기립의 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 복합물질을 수득하는 단계; 및

상기 복합물질을 포함하는 전극을 구성하여 과산화수소 측정 센서를 제조하는 단계를 포함하는 과산화수소 측정 센서 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 그래핀(graphene) 복합물질, 그 제조방법, 그래핀 복합물질을 이용한 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀과 금속 산화물 나노입자의 복합물질, 그 제조방법, 이것을 이용한 전기화학 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀은 sp² 결합을 이루는 평면 2차원 탄소 구조를 말하며, 물리적, 화학적 안정성이 높은 물질이다. 상온에서 실리콘보다 전자를 100배 빨리 이동시킬 수 있고, 구리보다 단위 면적당 100배 많은 전류를 흘려보낼 수 있다. 또한 다이아몬드보다 열전도성이 2배 이상 높고, 강철보다 기계적 강도가 200배 이상 강하며 투명성을 가진다. 게다가 탄소가 그물처럼 연결된 육각형 벌집 구조의 공간적 여유로 신축성이 생겨, 늘리거나 접어도 전기전도성을 잃지 않는다. 이러한 그래핀의 특이한 구조와 물성을 이용해 전자 분야, 센서, 기계 공진기(mechanical resonator), 에너지 저장 및 변환(슈퍼 커패시터, 전지, 연료전지, 태양전지 등) 및 디스플레이와 같은 다양한 분야에 적용하기 위한 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 현재 그래핀을 제조하는 방법으로는 기계적, 에피택시, 열팽창, 기체상, CVD(chemical vapor deposition), 그래핀 산화-환원, 흑연 층간 화합물 방법 등이 이용되고 있다. 우수한 특성을 가진 그래핀을 다양한 분야에 적용

하기 위해서는 그래핀을 복합물질로 제조할 필요가 있다. 이러한 복합물질 제조를 위해서는 그래핀을 대량생산할 수 있어야 하며 낮은 온도에서 그래핀의 제조가 이루어져야 한다. 또한 상용화하기 위해서는 가격 경쟁력을 갖춰야 하며, 공정의 안전성이 확보되어야 한다.

[0004] 한편, 과산화수소(H_2O_2)는 강한 산화성을 가지며, 이러한 특성상 여러 분야에서 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 과산화수소는 유기 화합물 합성, 식품 제조, 펄프 및 제지 표백 및 의료 분야에서 다양하게 사용된다. 또한 과산화수소는 연료 전지용 산화제로도 사용할 수 있으며, 화장품이나 의약품 등의 여러 시판 제품에도 광범위하게 사용되고 있다. 그 외에도 과산화수소는 인간의 몸에서 일어나는 여러 가지 생체 메커니즘에 필수 불가결하게 발생하는 화학물질인 점에 착안하여 최근 바이오센서 분야에서 효소 반응의 중요한 부산물로 주목받고 있다. 이와 같이 과산화수소의 검출 및 정량화는 여러 분야에서 그 필요성이 상당히 크다.

[0005] 종래 과산화수소 검출용 센서들은 대부분 과산화수소 산화효소인 HRP(horseradish peroxidase)를 전극의 감지부에 고정하여 검출하도록 구성되어 있다. 이런 효소 센서들은 효소의 가격이 비싸다는 점과 효소의 활성이 열적 화학적인 요인에 의해 많은 영향을 받는다는 문제점이 있을 뿐만 아니라 오랜 시간 저장을 하면 효소의 활성이 저하된다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 그래핀의 우수한 성능을 다양한 분야에 이용할 수 있도록 하는 그래핀 복합물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 그래핀 복합물질을 이용함으로써 효소가 필요 없는 과산화수소 측정 센서를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 그래핀-PDDA[poly(diallyldimethylammoniumchloride)] 용액과 산화철(Fe_3O_4) 나노입자 용액을 혼합하여 혼합액을 형성하는 단계; 및 상기 혼합액을 감압 필터링하고 건조시켜 자유기립(free standing)의 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 복합물질을 수득하는 단계를 포함하는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법을 제안한다.

[0009] 상기 그래핀-PDDA 용액은, 그래파이트를 산화시켜 그래파이트 산화물을 형성하는 단계; 상기 그래파이트 산화물을 초음파 분산시켜 개별적인 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액을 형성하는 단계; 및 상기 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액에 PDDA를 혼합하여 상기 산화 그래핀을 환원시키는 단계를 포함하여 얻을 수 있다.

[0010] 상기 산화철 나노입자 용액은, 산화철 나노입자 분말을 TMAOH 용액에 분산시켜 얻을 수 있다.

[0011] 상기 다른 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 위의 방법으로 제조한 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼를 포함하는 전극을 구성하여 과산화수소 측정 센서를 제조하는 방법도 제안한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 원료 용액의 혼합 등 간단한 공정을 거쳐 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 복합물질을 제조할 수 있으며, 본 발명에서는 각각의 그래핀-PDDA-산화철 나노입자의 플레이트를 감압 필터링 방법으로 조립하여 자유기립 형태의 버키페이퍼로 제조함이 특징이다. 이 버키페이퍼는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자의 플레이트가 적층된 형태를 가지는데, 반 데르 발스 힘과 플레이트간의 맞물리는 적층 구조에 기인해 유연하면서도 기계적 강도가 우수하다. 또한, 그래핀 자체의 성능으로부터 전기적 물성이 우수하고 산화철 나노입자는 전기화학 센서로의 적용이 가능하도록 효소와 비슷한 활성을 보인다.

[0013] 이 점을 이용해 본 발명에서는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼를 과산화수소를 측정하는 전극에 도입함으로써 재현성이 뛰어난 전극을 쉽게 제작할 수 있고, 전기화학적 방법을 이용한 측정으로 과산화수소의 농도를 보다 빠른 시간에 쉽게 측정할 수 있다. 그리고 측정하고자 하는 시료에 포함된 적은 양의 과산화수소에 대해서도 민감하게 측정할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따라 제조된 과산화수소 화학 센서는 직선상관계수가 0.986 정도로, 10 ppm (~0.3mM) 내지 800 ppm

(~23mM)의 넓은 범위에 대하여 선형성을 가지고 우수한 전기촉매적 활성을 보일 뿐만 아니라, 과산화수소의 첨가에 매우 빠른 응답성을 보이며, $218 \mu\text{Amm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 에 이르는 우수한 감도를 보인다. 본 발명에 따라 제조되는 과산화수소 측정 센서는 효소를 사용하지 않으면서, 작업 전극의 면적을 극대화하여 감응 속도가 빠르고, 저농도의 과산화수소까지 검출이 가능한 고감도의 센서이다.

[0015] 이와 같이 본 발명에 따르면, 쉽고 경제적인 방법으로 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼라는 그래핀 복합물질을 제조할 수 있고, 이 버키페이퍼는 보다 나은 성능의 과산화수소 측정 센서를 제조하는 데에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법에 대한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법에 대한 전체 공정도이다.

도 3은 본 발명 실험예에 따른 산화 그래핀 콜로이드와 PDDA 첨가로 환원된 그래핀-PDDA 콜로이드를 보여주는 도면이다.

도 4는 본 발명 실험예에 따른 산화 그래핀 필름과 PDDA 환원된 그래핀 필름의 EDX 분석 결과이다.

도 5는 본 발명 실험예에 따른 산화 그래핀 콜로이드, 그래핀-PDDA 콜로이드 및 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 콜로이드를 보여주는 도면이다.

도 6은 본 발명 실험예에 따른 PDDA-그래핀 필름의 AFM 사진이다.

도 7은 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 필름의 AFM 사진이다.

도 8은 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 사진들이다.

도 9는 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 SEM 사진이다.

도 10은 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 표면의 SEM 사진이다.

도 11은 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 EDX 분석 결과이다.

도 12는 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 XRD 패턴이다.

도 13은 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼를 전극에 사용하여 측정한 순환전압전류 그래프이다.

도 14는 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼에 일정 전위 -0.2V를 주고 과산화수소의 농도에 따른 전류의 변화를 도시한 그래프이다.

도 15는 과산화수소 환원을 위한 그래핀-PDDA-산화철 나노입자의 전기촉매적 메커니즘을 보이는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

[0018] 먼저, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법에 대한 순서도이다.

[0019] 도 1을 참조하면, 제1 단계(S100)는 그래핀-PDDA[poly(diallyldimethylammoniumchloride)] 용액과 산화철 나노입자 용액을 혼합하여 혼합액을 형성하는 단계이다.

[0020] 제1 단계(S100)에서, 상기 그래핀-PDDA 용액은, 그래파이트를 산화시켜 그래파이트 산화물을 형성하는 단계; 상기 그래파이트 산화물을 초음파 분산시켜 개별적인 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액을 형성하는 단계; 및

상기 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액에 PDDA를 혼합하여 상기 산화 그래핀을 환원시키는 단계를 포함하여 얻을 수 있다. 상기 산화철 나노입자 용액은, 산화철 나노입자 분말을 TMAOH 용액에 분산시켜 얻을 수 있다.

- [0021] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조방법에 대한 전체 공정도로서, 도 2를 참조하여 상기 제1 단계(S100)를 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0022] 도 2에서 (a)는 원료인 그래파이트를 도식한다. 도 2의 (b)는 그래파이트를 산화시켜 그래파이트 산화물을 형성하는 단계, 그리고 상기 그래파이트 산화물을 초음파 분산시켜 개별적인 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액을 형성하는 단계에 해당한다. 다음으로, 도 2에서 (c)는 상기 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액에 PDDA를 혼합하여 상기 산화 그래핀을 환원시키는 단계에 해당한다.
- [0023] 산화 그래핀은 기능기에 의해 물에 잘 분산되지만 그래핀은 분산성을 잃고 응집하여 침전된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 발명에서는 PDDA를 사용하는데, 산화 그래핀이 환원되기 전에 PDDA를 첨가하면 PDDA-그래핀은 응집하지 않는다.
- [0024] 상기 그래핀-PDDA 용액과 산화철 나노입자 용액의 혼합액을 형성하면 PDDA가 글루(glue) 역할을 하여 그래핀 위에 산화철 나노입자가 부착되어, 도 2의 (d)에서와 같이 그래핀-PDDA-산화철 나노입자(NP) 플레이트가 형성된다. 나노입자는 용액으로부터 OH⁻ 이온을 흡착하여 음으로 하전되고, 그래핀은 양으로 하전된 PDDA에 의해 기능화되므로 양으로 하전되어 있다. 따라서, 나노입자는 그래핀-PDDA 위에 정전기적 힘으로 부착이 되어 나노 스케일의 그래핀-PDDA-산화철 나노입자의 플레이트를 형성할 수 있다.
- [0025] 다시 도 1을 참조하면, 제2 단계(S200)는 상기 그래핀-PDDA 용액과 산화철 나노입자 용액의 혼합액을 감압 필터링하고 건조시켜 자유기립의 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 복합물질을 수득하는 단계이다. 필터로부터 벗겨낸 복합물질은 자유기립의 버키페이퍼(BP)이다.
- [0026] 이 버키페이퍼는 단독으로, 혹은 Au이나 Pt 전극에 부착되어 효소를 사용하지 않는 과산화수소 화학 센서로 제조될 수 있다. 버키페이퍼 안의 산화철 나노입자는 천연의 과산화효소(peroxidase)처럼 효소와 유사한 활성을 가진다. 그래핀은 높은 표면적과 우수한 전기전도성을 가지므로 산화철 나노입자의 촉매 능력을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 나노입자가 그래핀 층 사이의 간격을 증가시키는 역할을 하므로 표면적이 더욱 증가되도록 한다.
- [0027] 감압 필터링 단계는 도 2의 (e)와 같은 장치 구성을 이용할 수 있다. 혼합액을 멤브레인 필터 위로 붓고 필터 아래에서 진공으로 뽑아내는 것이다. 이 상태에서 건조시킨 후, 멤브레인 필터를 들어내면 도 2의 (f)와 같이 멤브레인 필터 위에 복합물질이 얻어진 상태가 되며, 이것을 벗겨내면 버키페이퍼이다. 이 버키페이퍼는 도 2의 (g)와 같이 다른 기재, 예컨대 전극 상에 전사되어 활용되거나 기재 없이 단독으로 사용이 가능하다.
- [0028] 이와 같이 본 발명에 따르면, 그래핀 복합물질을 간단하고 경제적이며 저온 공정으로 대량 제조할 수 있게 된다. 또한, 제조된 그래핀 복합물질은 자유기립의 버키페이퍼이므로 센서와 같은 소자 적용에 있어, 분말이나 용액으로 얻어지는 복합물질에 비하여 적용하기가 매우 유리하다.
- [0029] 후술하는 실험예에서와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼는 전극에 포함되어 과산화수소 측정 센서에 있어서 촉매로서의 역할을 수행할 수 있다. 이하에서는 실험예를 통해 본 발명의 실시예를 보다 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0030] 산화 그래핀 분산액 제조
- [0031] 그래파이트를 강산으로 전처리해 완전히 산화시키면 그래파이트 산화물을 만들 수 있다.
- [0032] 전처리에서는 비커에 농축된 H₂SO₄ 100ml와 그래파이트 5g를 넣고 교반하면서 90 ℃로 30분간 가열하였다. 혼합물 온도를 80 ℃로 낮춘 후 핫플레이트를 이용해 혼합물 온도를 5 시간 동안 80 ℃로 유지한 후 가열을 중단하였다. 이후, 2L의 탈이온수로 혼합물을 희석하여 하룻밤 두었다. 다음 날, 남아있는 산을 제거하기 위하여 혼합물을 세척하고 0.2 마이크론 밀리포어 필터를 사용해 필터링하였다. 얻어진 고체는 건조 접시에 담아 공기 중에서 하룻밤 건조시켰다.
- [0033] 그래파이트 산화 단계를 위해, 200 ml의 H₂SO₄를 3 L 플라스크에 담아 얼음 배쓰(ice bath)를 이용해 0 ℃로 냉각하였다. 위와 같이 전처리된 그래파이트를 위 플라스크에 담고 교반하면서 산화제인 KMnO₄ 30 g을 천천히 첨가하여 용해시켰다. 이 혼합물을 35 ℃에서 10 시간 정도 반응시킨 후 처음에는 20-30 ml 증류수를 첨가하는

식으로 총 1L를 첨가하였다. 물을 첨가하면 혼합물의 온도가 급격히 상승하므로, 증류수의 첨가는 얼음 베쓰 안에서 진행시켜 온도가 50 °C 이상 올라가지 않도록 하였다. 첨가되는 물의 양이 증가함에 따라, 혼합물의 반응성이 떨어져 마지막 500 ml 정도는 온도 상승 없이 첨가될 수 있었다.

[0034] 1L의 증류수 첨가 완료 후, 혼합물은 2 시간 정도 교반하였다. 30% H₂O₂를 혼합물에 50 ml 첨가하자 혼합물에 기포가 발생하면서 노란색으로 변하였다. 이 혼합물은 하루 정도 안정화시킨 후 윗부분의 맑은 용액은 따라내고, 남아 있는 혼합물을 원심분리하고 10% HCl 용액 5 L로 세척한 후 증류수 세척까지 진행하여 남아 있는 산을 제거하였다. 얻어진 고체는 건조시킨 후 희석시켜 3mg/mL 분산액으로 제조하고 3일간 투석하여 잔류 금속을 제거하였다. 분산액의 농도는 적절히 변화시킬 수 있다.

[0035] 이렇게 하여 얻어진 그래파이트 산화물 분산액은 초음파 분산을 1 시간 정도 진행하면 그래파이트 산화물 층간 구조가 벌어지면서 박리된 산화 그래핀(GO) 시트로 제조할 수 있었다. 이로써 개별적인 산화 그래핀 시트의 콜로이드 분산액을 얻을 수 있었다.

[0036] PDDA 유도 산화 그래핀 환원

[0037] PDDA를 이용해 산화 그래핀을 환원시켰다. 먼저, 앞의 실험 단계에서 제조한 산화 그래핀 용액(3 mg/mL) 100 mL에 PDDA (20 wt%) 용액 20 mL를 강하게 교반하면서 30분간 혼합하였다. 혼합물은 온도 조절이 가능한 히터가 장착한 초음파 물 베쓰에 넣어 90 °C로 가열하며 5 시간 초음파 처리하고 환류 상태에 두었다.

[0038] 도 3은 이와 같은 실험예에 따라 박리된 산화 그래핀(0.3 mg mL⁻¹) 콜로이드와 PDDA 첨가로 환원된 그래핀-PDDA 콜로이드를 보여주는 도면이다. 용액의 색깔은 도 3에 도시한 바와 같이, 처음의 황갈색에서 점차 검게 변해 그래핀이 생성되었음을 알 수 있다.

[0039] 산화 그래핀의 환원 정도를 분석하기 위하여 EDX(Energy-dispersive X-선 spectroscopy) 분석을 실시하였다. 도 4는 산화 그래핀 필름과 PDDA 환원된 그래핀 필름의 EDX 분석 결과이다. 도 4를 참조하면, 산화 그래핀에서의 산소 원자 비율은 46.41%임에 반하여, PDDA-그래핀에서의 산소 원자 비율은 25.98%이므로, 박리된 산화 그래핀에서의 산소 원자 비율이 PDDA 첨가로 인한 환원에 의해 눈에 띄게 감소한 것을 알 수 있다. 산화 그래핀의 환원이 가능한 것은 PDDA의 암모늄 그룹 때문이다.

[0040] 환류 후의 결과물은 실온으로 냉각한 후 증류수로 세척하고 필터링하였다. 수득된 그래핀-PDDA는 증류수에 희석하여 3mg/mL의 농도로 만들었다. 그래핀-PDDA 분산액의 농도는 적절히 변화시킬 수 있다.

[0041] 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 콜로이드 합성

[0042] NH₄OH 용액을 사용하여 Fe²⁺와 Fe³⁺를 공침시켜 산화철(Fe₃O₄) 나노입자 분말을 준비하였다. 준비된 나노입자 분말은 TMAOH 용액에 분산시켰다. 나노입자 분산액 농도는 적절히 변화시킬 수 있다. 나노입자는 용액으로부터 OH⁻ 이온을 흡착한다. 이에 따라, 부착된 이온은 나노입자에 음의 전하를 부여하게 된다. TMAOH 안정화된 산화철 나노입자의 제타포텐셜은 -7.9 mV이었다. 반면에, 그래핀은 양으로 하전된 PDDA에 의해 기능화되었으므로, 위 과정으로 제조된 PDDA-그래핀은 양의 제타포텐셜(54.7 mV)을 보였다.

[0043] 음으로 하전된 나노입자는 정전기적인 상호작용에 의하여 양으로 하전된 PDDA-그래핀에 쉽게 결합될 수 있다. 3mg/mL PDDA-그래핀 용액과 3mg/mL 나노입자 분산액은 200ml 배치 안에서 균일하게 혼합하여 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 콜로이드를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 콜로이드는 곧바로 감압 필터링에 사용되었다.

[0044] 감압 필터링시 단순히 약한 힘을 가할 수 있는 로터리 펌프를 사용하여도 충분하며, 물이 다 빠져나간 후 종이 처럼 남은 멤브레인 필터를 벗겨낼 수 있을 때까지 물을 제거한 후 멤브레인 필터를 벗겨서 사용할 수 있다.

[0045] 도 5는 (a)박리된 산화 그래핀 콜로이드, (b)그래핀-PDDA 콜로이드 및 (c)그래핀-PDDA-산화철 나노입자 콜로이드를 보여주는 도면이다. 도 5에서 보는 바와 같이, 그래핀-PDDA의 검은색 용액은 산화철 나노입자의 부착으로 인해 황갈색으로 변하였다.

[0046] 도 6과 도 7은 각각 PDDA-그래핀 필름, PDDA-그래핀-나노입자 필름을 AFM 측정한 결과이다. 측정은, PDDA-그래핀 용액과 PDDA-그래핀-나노입자 용액 방울을 각각 적하하여 형성한 필름에 대하여 수행하였다.

[0047] 높이 측정 결과, 얻어진 그래핀 표면은 비교적 평활하며 도 6에서 보는 바와 같이, 그래핀층의 평균 두께는

0.5nm 정도 된다. 반면에, 그래핀-나노입자 플레이트는 표면에 부착된 나노입자 때문에 매우 거친 표면을 보여 주며, 도 7에서 제시하는 바와 같이, 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 필름의 평균 표면 거칠기는 3.8nm 정도가 된다.

[0048] 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 제조

[0049] 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 콜로이드를 폴리카보네이트 멤브레인 필터(직경 47mm, 포어 사이즈 0.4 μm)를 이용해 감압 필터링한 후 건조시키고 필터로부터 벗겨내는 방법으로 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼를 제조하였다. 콜로이드 분산액의 양을 조절하면 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 두께를 조절할 수 있다. 분산액의 양이 많으면 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 두께가 커지고 분산액의 양이 적으면 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 두께가 작아진다. 실험예에서는 1 내지 30 μm 의 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼를 제조할 수 있었다. 제조된 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼는 15 mm x 10 mm 크기로 자른 샘플로 분석을 실시하였다.

[0050] 감압 필터링은 필터 아래에서 진공을 적용하므로 혼합액의 이동에 있어 하측 방향으로 일정한 방향성이 있다. 따라서, 감압 필터링으로 제조한 그래핀-나노입자 시트는 잘 정렬된 매크로 구조로 제조될 수 있다.

[0051] 도 8은 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 사진들이다. 버키페이퍼는 도 8(a)에서와 같이 10 μm 이상일 때에 검은색이며, 유연성을 갖는다. 버키페이퍼의 소자 적용에 있어서 다양한 활용이 가능하다. 예를 들어, 버키페이퍼를 도 8(b)에서와 같이 Pt가 코팅된 스테인리스 스틸 바에 감거나, 도 8(c)에서와 같이 Au가 코팅된 유리 기관 위에 붙일 수 있다. 이 때 도전성 은(Ag) 페이스트를 이용할 수 있다. 물론 버키페이퍼가 자유기립 상태이므로 스테인리스 스틸 바나 유리 기관과 같은 추가의 기재 없이 버키페이퍼 단독으로 전극 물질로 활용할 수 있다. 따라서, 분말이나 용액 상태로 얻어지는 복합물질은 추가의 기재 위에 막으로 형성한 후 건조 과정을 거치며 추가의 기재가 반드시 필요하다는 한계가 있음에 반하여, 본 발명에 따른 버키페이퍼는 원하는 대상물에 그대로 가져다 붙여 전사하는 간단한 방법으로 사용하거나 추가의 기재 없이 사용할 수 있기 때문에 간편하고 또 소자의 소형화에 매우 적합하다.

[0052] 도 9는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 파단면의 SEM 사진이다. 도 9를 참조하면, 샘플 전체에 걸쳐 층상화된 구조를 관찰할 수 있다. 도 9의 탐뷰에서 보는 바와 같이, 나노입자는 버키페이퍼의 표면에서 관찰된다.

[0053] 도 10은 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 표면의 SEM 탐뷰인데, 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 플레이트의 배열이 자연적으로 떨어져 쌓인 벚꽃 꽃잎처럼 되어 있음을 보여준다. 플레이트 사이의 반 데르 발스 힘과 맞물리는 타일 구조같은 이러한 배열은 버키페이퍼에 유연성과 견고함을 부여한다.

[0054] 도 11은 본 발명 실험예에 따른 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 EDX 분석 결과이다. 버키페이퍼의 조성을 확인하기 위하여 EDX 분석을 실시한 결과, 도 11에서와 같이, 탄소 : 철 : 산소 원자 비율이 50.16 : 13.74 : 25.98임을 확인하였다.

[0055] 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 층상 구조는 X-선 회절 패턴으로부터도 명백하다. 도 12는 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼의 XRD 패턴이다. $2\theta=26.4^\circ$ 에 위치하는 회절 피크(G)는 PDDA-그래핀(002) 층간거리에 기인한 것이다. 버키페이퍼 안의 그래핀(002) 회절이 넓으면 적층 방향을 따라 PDDA-그래핀이 정렬되지 않은 것을 시사한다. 이로써 버키페이퍼 안에 자유 상태의 넓은 PDDA-그래핀 시트가 존재하는 것을 알 수 있다. 도 12에서 나머지 피크들은 입방정 산화철(JCPDS 75-0033)의 다양한 회절 피크에 해당한다.

[0056] 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼를 이용한 과산화수소 측정 센서 제조

[0057] PDDA-그래핀-산화철 나노입자 버키페이퍼를 15 mm x 10 mm 크기로 자른 샘플을Au가 증착된 유리 기관 위에 붙여 과산화수소 측정 센서의 작업 전극으로 제조하였다. 실험에 사용된 기준 전극은 Ag/AgCl 전극이고, 상대 전극은 백금 상대 전극이었다.

[0058] Au만 이용하는 전극은 과산화수소에 대하여 작은 전류 반응을 보인다. 본 발명 실험예에서와 같이 Au 전극에 PDDA-그래핀-산화철 나노입자 버키페이퍼를 부착하면, 환원 전류가 급격히 증가한다. 그래핀은 표면적이 크고, 전하 이동도와 전기전도도가 높으므로, 그래핀과 산화철 나노입자를 집적하면 전기촉매적 활성을 증가시킬 수 있다. 따라서, PDDA-그래핀-산화철 나노입자 버키페이퍼 전극은 과산화수소 감지에 우수한 성능을 보인다.

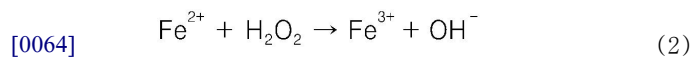
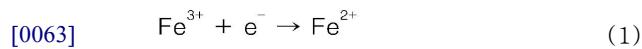
[0059] 도 13은 PBS(0.1 M, pH 7.0) 하에서 과산화수소가 없는 경우, 50ppm 존재하는 경우, 그리고 100ppm 존재하는 경우에 대하여 Au 전극에 부착된 PDDA-그래핀-산화철 나노입자 버키페이퍼의 순환전압전류 그래프(스캔 속도

100 mV/s)를 도시한 것이다. 과산화수소가 도입된 경우에 환원 전류가 급격히 증가하는 경향으로부터, PDDA-그래핀-산화철 나노입자 버키페이퍼가 공기 포화된 환경에서 과산화수소를 환원하는 데에 우수한 전기촉매적 활성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[0060] 센서의 감도와 안정성을 고려하여 -0.2 V를 인가 전위로 정하였다. 전류 응답은 과산화수소 농도 증가에 비례하여 증가하였다. 도 14는 과산화수소 농도와 전류 응답 사이의 관계를 보여준다. 본 발명에 따라 제조된 과산화수소 화학 센서는 직선상관계수가 0.986 정도로, 10 ppm (~0.3mM) 내지 800 ppm (~23mM)의 넓은 범위에 대하여 선형성을 가지는데, 이것은 HRP를 사용하는 종래의 센서에 비해 더 넓은 범위이다. 또한, 본 발명에 따른 과산화수소 화학 센서는 $218 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 에 이르는 우수한 감도를 보였다.

[0061] 일반적으로, 효소 전극의 불충분한 안정성은 효소의 손실 및 불활성화의 결과이다. 그러나 본 발명에 따라 제조된 센서는 효소를 포함하지 않기 때문에 장시간 안정성을 가지며, 이는 대기 조건에서 과산화수소에 대한 감도를 측정하여 평가될 수 있었다. 본 발명에 따라 제조된 센서는 그래핀을 이용함에 따라 전극의 표면적이 넓어 감응 속도가 빠르고, 저농도의 과산화수소까지 검출이 가능한 고감도의 센서이다.

[0062] 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 전극을 이용해 과산화수소 측정을 하는 동안의 전자 전달 메커니즘이 도 15에 도시되어 있다. 과산화수소의 환원 반응을 위해 Fe^{3+} 는 Fe^{2+} 로 환원되고, 동시에 H_2O_2 는 OH^- 를 내놓는다. 즉, 하기 반응식 1의 반응이 일어난 다음 바로 반응식 2와 같은 반응이 일어나 과산화수소가 환원되는 것을 알 수 있다.

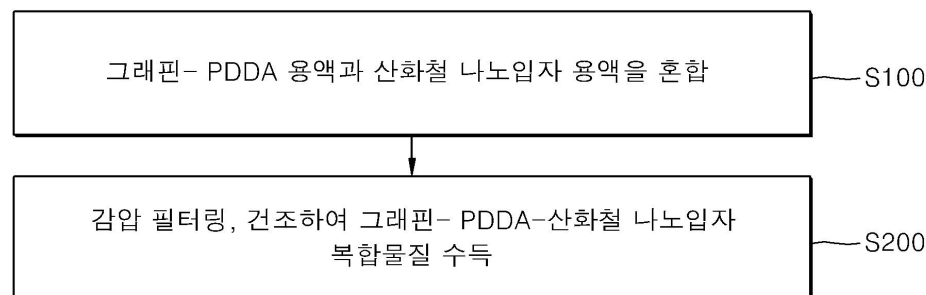


[0065] 종래 효소를 이용하는 센서들은 효소의 가격이 비싸다는 점과 효소의 활성이 열적 화학적인 요인에 의해 많은 영향을 받는다는 문제점이 있을 뿐만 아니라 오랜 시간 저장을 하면 효소의 활성이 저하된다는 단점이 있다. 본 발명에 따라 제조된 그래핀-PDDA-산화철 나노입자 버키페이퍼 전극을 채용하는 센서는 효소를 사용하지 않으므로 장기적으로 안정하고, 버키페이퍼 전극이 환원 결과물에 의해 피독화되지 않으므로 과산화수소 측정에 반복적으로 사용될 수 있다.

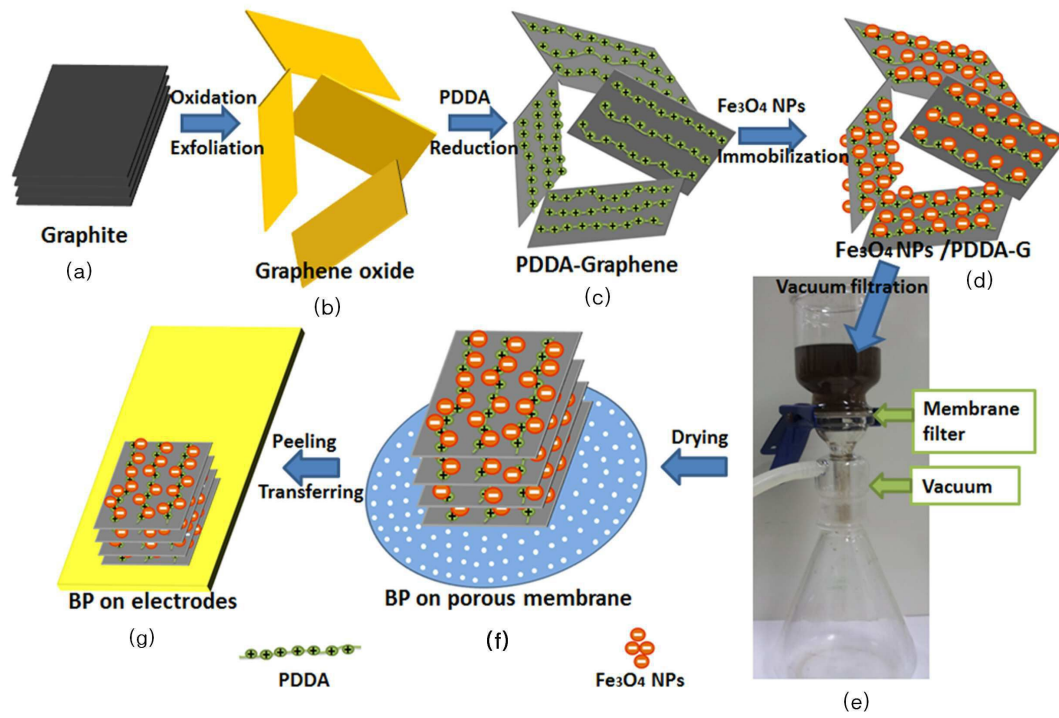
[0066] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

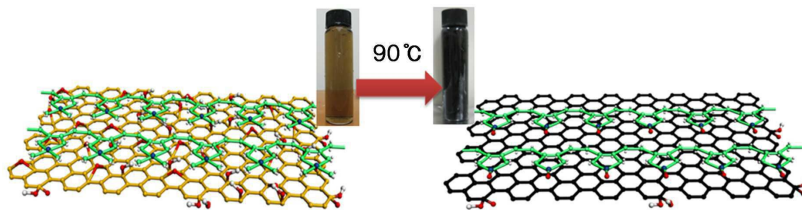
도면1



도면2

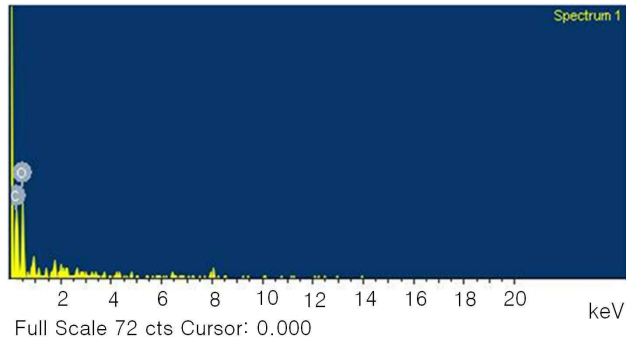
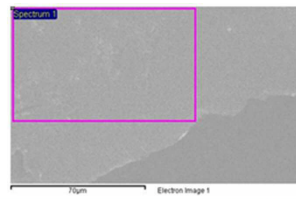


도면3

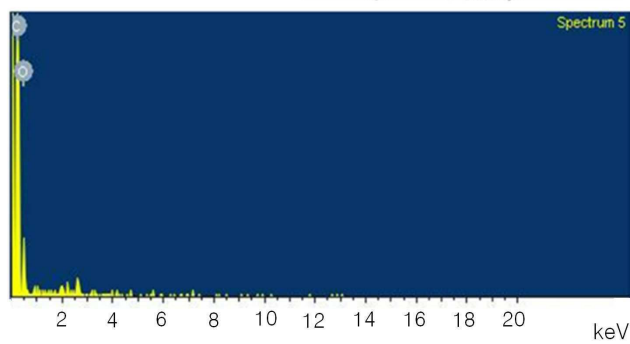
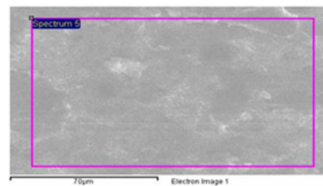


도면4

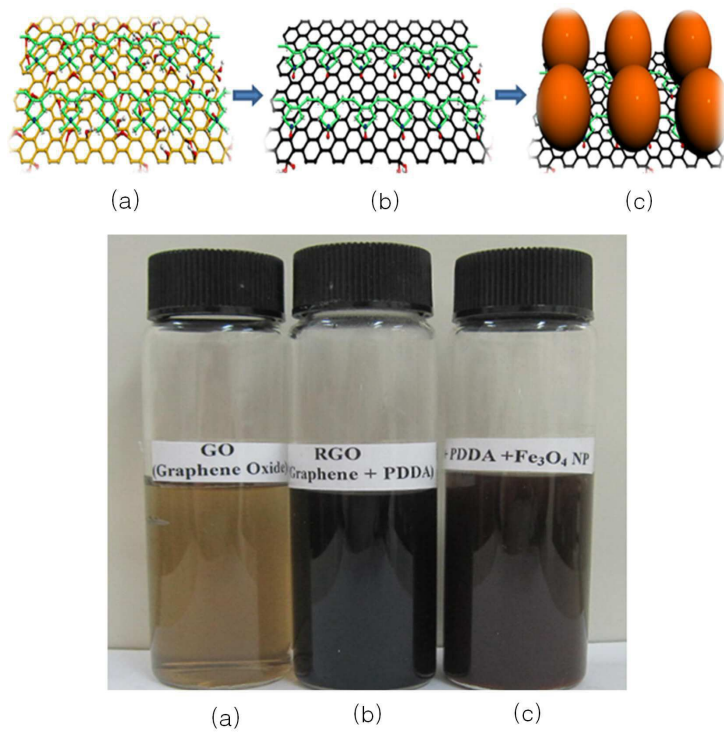
Element	Weight%	Atomic%
C K	46.44	53.59
O K	53.56	46.41
Totals	100.00	



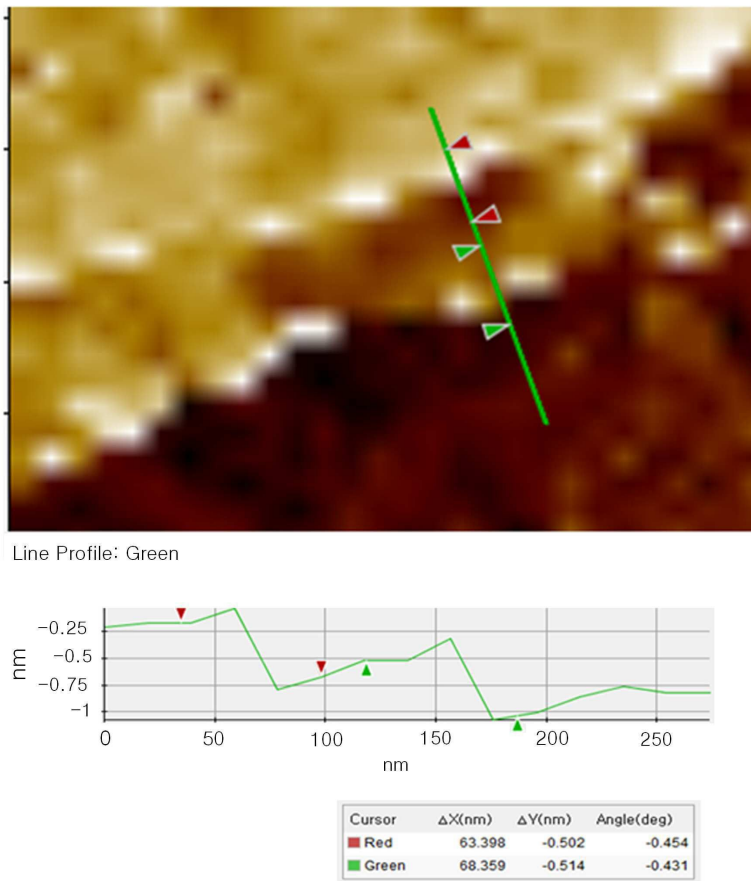
Element	Weight%	Atomic%
C K	68.14	74.02
O K	31.86	25.98
Totals	100.00	



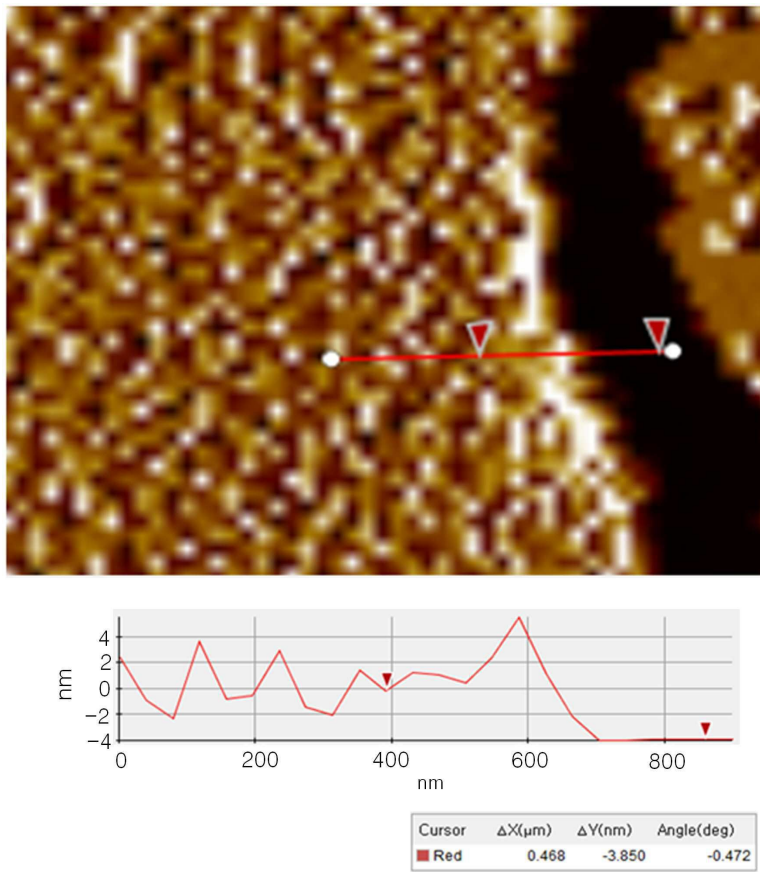
도면5



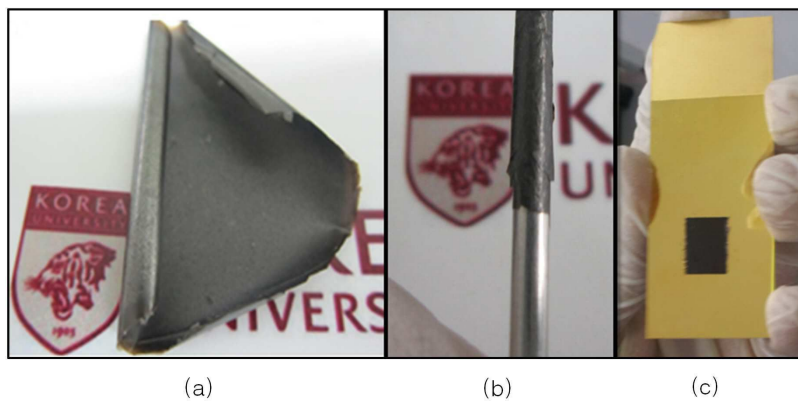
도면6



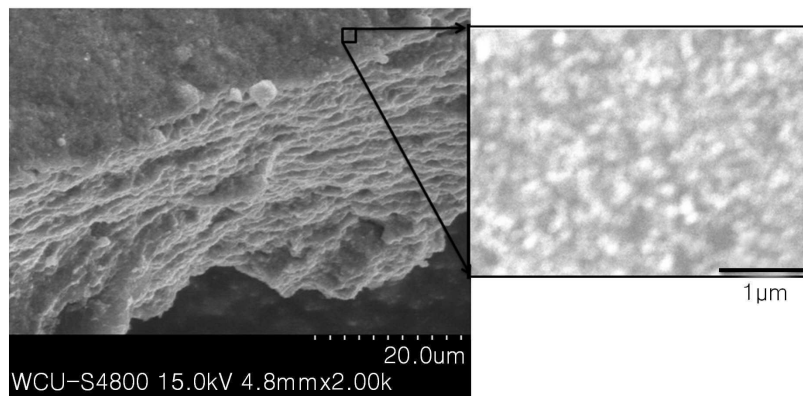
도면7



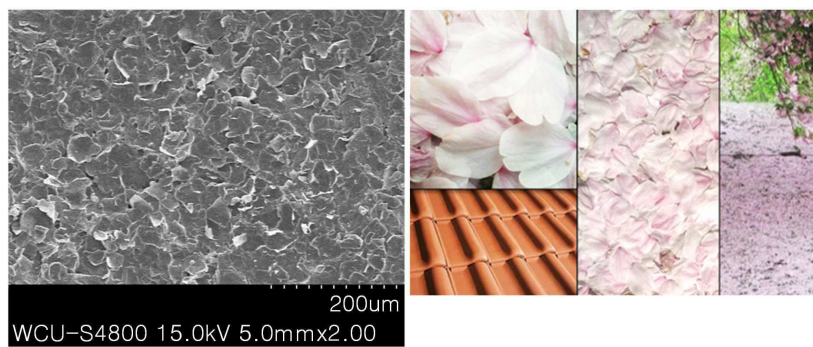
도면8



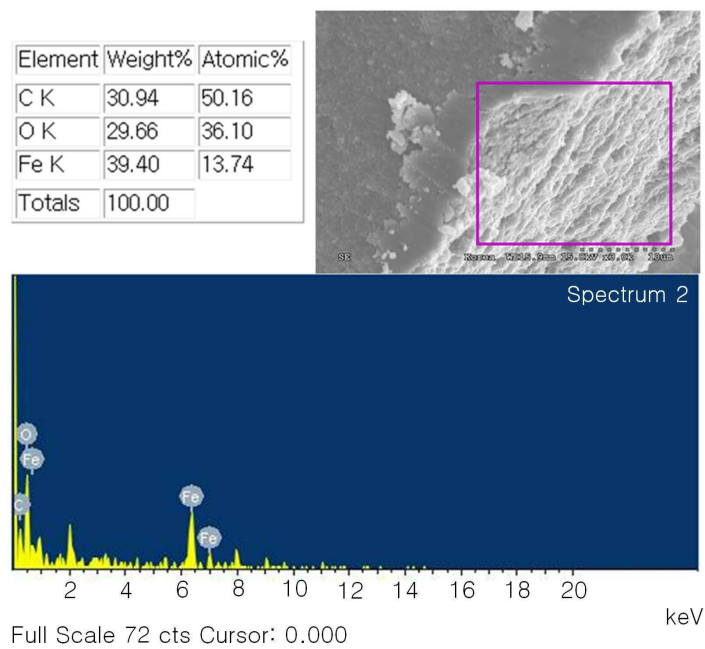
도면9



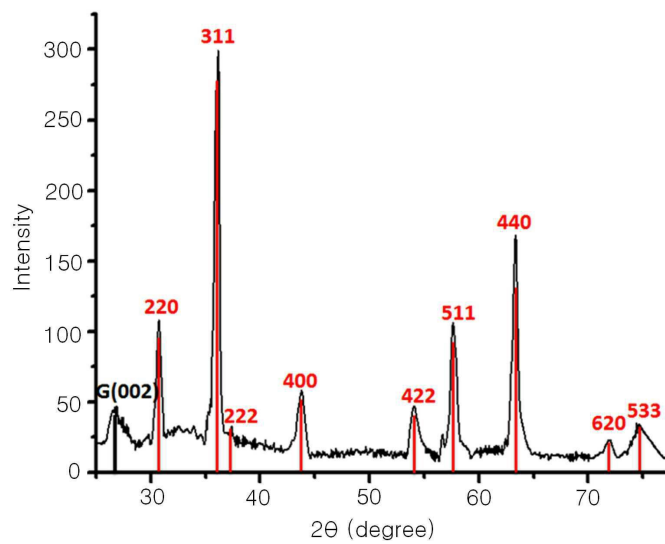
도면10



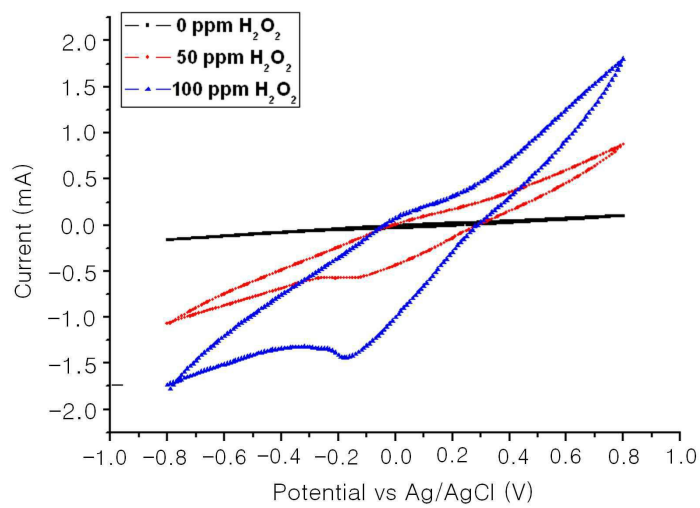
도면11



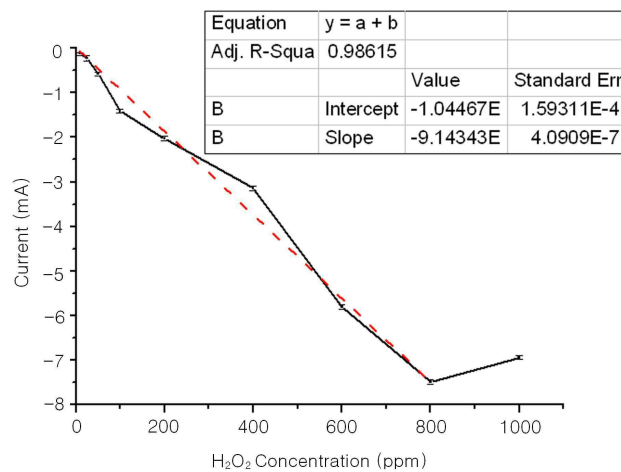
도면12



도면13



도면14



도면15

