



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월26일

(11) 등록번호 10-1496021

(24) 등록일자 2015년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0094425

(22) 출원일자 2013년08월08일

심사청구일자 2013년08월08일

(65) 공개번호 10-2015-0018034

(43) 공개일자 2015년02월23일

(56) 선행기술조사문헌

JP2008266039 A*

KR1020130036639 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

서영수

서울 노원구 노원로 214, 3동 104호 (하계동, 삼익선경아파트)

유제승

서울 광진구 군자로15길 32, (군자동)

박건우

대전광역시 유성구 상대남로 26, 910동 1403호

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 12 항

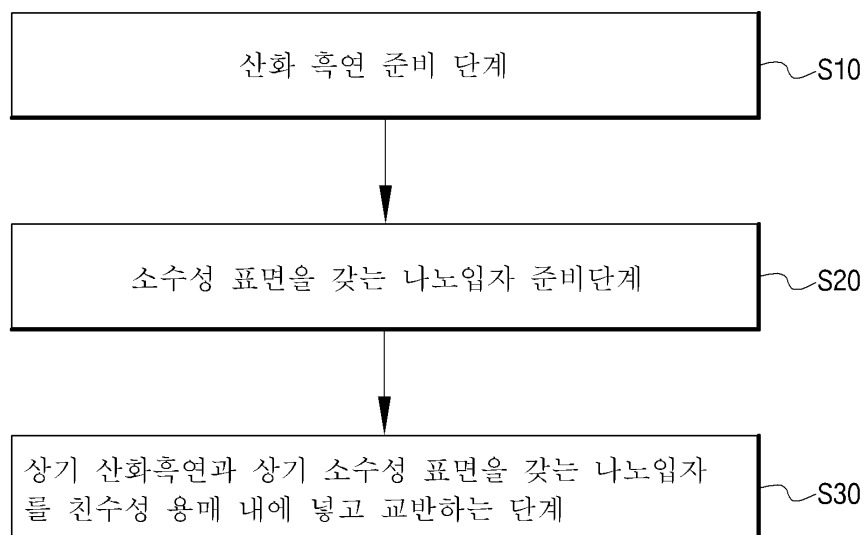
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 그래핀-나노입자 복합체, 복합체의 용도, 및 복합체의 제조방법

(57) 요약

그래핀-나노입자 복합체, 복합체의 용도, 및 복합체의 제조방법을 제공한다. 산화흑연과 소수성 표면을 갖는 나노입자를 준비한 후, 상기 산화흑연과 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자를 친수성 용매 내에 넣고 교반하여, 상기 산화흑연을 산화그래핀들로 박리하면서 상기 산화그래핀들에 상기 나노입자를 결합시켜 그래핀-나노입자 복합체를 제조한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345200463
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 방사선기술개발사업
연구과제명 중성자 자기 산란 이용 물성 연구
기 여 율 1/1
주관기관 한국원자력연구원
연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

산화흑연과 소수성 표면을 갖는 나노입자를 준비하는 단계; 및

상기 산화흑연과 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자를 친수성 용매 내에 넣고 교반하여, 상기 산화흑연을 산화 그래핀들로 박리하면서 상기 산화그래핀들에 상기 나노입자를 소수성 결합시키는 단계를 포함하는 그래핀-나노입자 복합체 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 소수성 표면을 갖는 나노입자는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 소수성을 나타내는 그래핀-나노입자 복합체 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 나노입자의 코어는 금속입자, 금속산화물입자, 또는 반도체입자인 그래핀-나노입자 복합체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 교반단계 전에, 상기 산화흑연을 친수성 용매를 사용하여 스웰링시키는 단계를 더 포함하는 그래핀-나노입자 복합체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 친수성 용매는 물 또는 알코올인 그래핀-나노입자 복합체 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 교반은 교압균질기 또는 초음파기를 사용하여 수행하는 그래핀-나노입자 복합체 제조방법.

청구항 8

소수성 영역과 친수성 영역을 갖는 산화그래핀; 및

상기 산화그래핀의 소수성 영역에 소수성 결합되고 소수성 표면을 갖는 나노입자를 포함하는 그래핀-나노입자 복합체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 소수성 표면을 갖는 나노입자는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 소수성을 나타내는 그래핀-나노입자 복합체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 나노입자의 코어는 금속입자, 금속산화물입자, 또는 반도체입자인 그래핀-나노입자 복합체.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 나노입자의 코어는 자성입자인 그래핀-나노입자 복합체.

청구항 12

소수성 영역과 친수성 영역을 갖는 산화그래핀; 및 상기 산화그래핀의 소수성 영역에 소수성 결합되는 소수성 표면을 갖는 나노입자를 포함하는 그래핀-나노입자 복합체를 중금속이 함유된 용매 내에 넣어 중금속을 그래핀-나노입자 복합체에 흡착시키는 단계; 및

상기 중금속이 흡착된 그래핀-나노입자 복합체를 용매로부터 분리하는 단계를 포함하는 중금속 제거방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 나노입자는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 소수성을 나타내며, 상기 코어는 자성입자이고,

상기 중금속이 흡착된 그래핀-나노입자 복합체를 용매로부터 분리하는 것은 자석을 이용하는 중금속 제거방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 그래핀에 관한 것으로 구체적으로는 그래핀-나노입자 복합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀(Graphene)은 흑연을 이루는 단위층으로서 sp^2 결합을 하고 있는 탄소들로 이루어져 벌집모양과 같이 육각형의 격자 구조를 갖는다. 이러한 구조적 특징과 독특한 밴드갭으로 인해 그래핀은 전기전도성이 매우 우수하며 물리적 특성이 우수하다고 알려져 있다. 이러한 그래핀은 층간 반데르발스힘으로 인해 단일층으로 박리되기 어려우며, 대부분 두꺼운 다수층 그래핀으로 존재하는 것이 일반적이다.

[0003] 최근 이러한 그래핀의 성능을 더욱 향상시키기 위해 금속나노입자를 그래핀의 표면 상에 도입한 그래핀-금속나노입자 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 2012-0039799호는 산화그래핀 분산용액에 티타늄 이소프로폭사이드와 같은 금속산화물 졸을 첨가하여 산화그래핀의 관능기 즉, 카르복시기와 금속산화물 졸 사이의 결합에 의한 금속산화물 졸이 결합된 산화그래핀 분산용액을 형성하는 것을 개시한다.

[0004] 그러나, 이러한 그래핀-금속산화물나노입자 복합체 형성방법은 금속산화물 나노입자를 형성하기 위해 화학 반응기 설정과 반응 조건을 잘 조절해야 하는 등 비교적 복잡한 공정을 진행하여야 할 뿐 아니라, 그래핀과 금속산화물나노입자 전구체(금속산화물 졸)를 혼합한 후 금속산화물나노입자를 졸-겔법등을 통하여 합성하므로, 금속산화물나노입자의 크기를 제어하기 어려운 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 매우 간단한 방법을 사용하여 낮은 공정비용에서 그래핀-나노입자 복합체를 대량 생산할 수 있는 방법, 그리고 성능이 향상된 그래핀-나노입자 복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 그래핀-나노입자 복합체 제조방법을 제공한다. 먼저, 산화흑연과 소수성 표면을 갖는 나노입자를 준비한다. 상기 산화흑연과 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자를 친수성 용매 내에 넣고 교반하여, 상기 산화흑연을 산화그래핀들로 박리하면서 상기 산화그래핀들에 상기 나노입자를

결합시켜 그래핀-나노입자 복합체를 제조한다.

- [0007] 상기 산화그래핀과 상기 나노입자는 소수성 결합할 수 있다. 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 소수성을 나타낼 수 있다. 상기 나노입자의 코어는 금속입자, 금속산화물입자, 또는 반도체입자일 수 있다.
- [0008] 상기 교반단계 전에, 상기 산화흑연을 친수성 용매를 사용하여 스웰링시킬 수 있다. 상기 친수성 용매는 물 또는 알코올일 수 있다. 상기 교반은 교압균질기 또는 초음파기를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0009] 상기 과정을 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 그래핀-나노입자 복합체를 제공한다. 상기 복합체는 소수성 영역과 친수성 영역을 갖는 산화그래핀을 구비한다. 상기 산화그래핀의 소수성 영역에 소수성 표면을 갖는 나노입자가 소수성 결합된다.
- [0010] 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 소수성을 나타낼 수 있다. 상기 나노입자의 코어는 금속입자, 금속산화물입자, 또는 반도체입자일 수 있다. 일 예로서, 상기 나노입자의 코어는 자성 입자일 수 있다.
- [0011] 상기 과정을 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 그래핀-나노입자 복합체를 사용한 중금속 제거방법을 제공한다. 먼저, 소수성 영역과 친수성 영역을 갖는 산화그래핀; 및 상기 산화그래핀의 소수성 영역에 소수성 결합되는 소수성 표면을 갖는 나노입자를 포함하는 그래핀-나노입자 복합체를 중금속이 함유된 용매 내에 넣어 중금속을 그래핀-나노입자 복합체에 흡착시킨다. 상기 중금속이 흡착된 그래핀-나노입자 복합체를 용매로부터 분리한다.
- [0012] 상기 나노입자는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 소수성을 나타내며, 상기 코어는 자성입자이고, 상기 중금속이 흡착된 그래핀-나노입자 복합체를 용매로부터 분리하는 것은 자석을 이용할 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 실시예들에 따르면, 미리 제조된 나노입자를 사용하므로, 나노입자 전구체를 사용한 졸-겔법 등에 의한 나노입자의 합성과 동시에 그래핀과 복합화를 수행하는 방법에 비하여, 매우 간단하여 생성 단가를 줄일 수 있고 복합체를 형성하는 제조시간도 단축할 수 있다. 또한, 복합체 형성 전 나노입자의 크기를 선택할 수 있으므로, 나노입자의 크기에 대한 제어가 용이할 수 있다. 이와 더불어, 나노입자와 산화그래핀은 화학적 결합이 아닌 소수성 결합에 의해 복합체를 형성하므로, 나노입자에 화학적 결합을 위한 특정 리간드를 도입할 필요가 없어 생산단가가 더욱 줄어들 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-나노입자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-나노입자 복합체를 나타낸 개략도이다.
- 도 3a 및 도 3b는 각각 제조된 산화흑연 표면을 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 측정한 결과를 나타내는 사진과 그래프이다.
- 도 4는 그래핀-나노입자 복합체 제조에 1에서 얻어진 그래핀-나노입자 복합체 분산액을 촬영한 사진들이다.
- 도 5는 산화그래핀과 그래핀-나노입자 복합체 제조에 1에서 얻어진 그래핀-나노입자 복합체 분산액의 표면 이미지를 촬영한 SEM 이미지들(A, C)과 TEM 이미지들(B, D)이다.
- 도 6은 그래핀-나노입자 복합체 제조에 3에서 얻어진 그래핀-나노입자 복합체 분산액의 표면 이미지를 촬영한 TEM 이미지들이다.
- 도 7은 그래핀-나노입자 복합체 제조에 4에서 얻어진 그래핀-나노입자 복합체 분산액의 표면 이미지를 촬영한 TEM 이미지들이다.
- 도 8은 크롬 저장액 내에 그래핀-나노입자 복합체를 넣은 후 시간에 따라 크롬이 제거되는 분율을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 납 저장액 내에 그래핀-나노입자 복합체를 넣고 Ph를 조절하여 Ph에 따라 납이 제거되는 분율을 나타낸 그래프이다.

도 10은 납 저장액 내에 그래핀-나노입자 복합체를 넣은 후 시간에 따라 납이 제거되는 분율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0016] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.
- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-나노입자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.
- [0018] 도 1을 참조하면, 먼저, 산화 흑연(graphite oxide)을 준비한다(S10).
- [0019] 산화 흑연은 흑연을 화학적으로 산화시켜 얻어진 것을 의미한다. 이러한 산화 흑연은 단위층 즉, 적층된 그래핀의 표면에 에폭시기, 하이드록시기, 카르복시기 등 다양한 기능기가 결합된 것으로서, 단위층들 사이의 간격이 흑연에 비해 넓은 특징을 갖는다. 이러한 산화 흑연에서 상기 기능기가 결합된 부분은 탄소와 탄소 사이의 sp^2 결합이 끊어질 수 있다. 또한, 상기 기능기로 인해 산화 흑연은 친수성을 가질 수 있다. 이와 더불어서, 상기 기능기가 부착되지 않은 탄소와 탄소 사이의 sp^2 결합이 유지되는 영역은 소수성을 가질 수 있다.
- [0020] 소수성 표면을 갖는 나노입자를 준비한다(S20). 나노입자는 탄소나노튜브 또는 무기입자 예를 들어, 금속입자, 금속산화물 입자, 또는 반도체 입자일 수 있다. 다른 예로서, 상기 무기입자는 철산화물 입자 등의 자성입자일 수 있다.
- [0021] 다른 예로서, 상기 나노입자는 코어-셸 형태를 가질 수 있다. 이 때, 나노입자의 셸은 소수성일 수 있다. 상기 나노입자의 코어는 무기입자 예를 들어, 금속입자, 금속산화물 입자, 또는 반도체 입자일 수 있다. 다른 예로서, 상기 나노입자의 코어는 철산화물 입자 등의 자성입자일 수 있다. 이러한 나노입자의 코어는 졸-겔법, 수열합성법 등을 통해 합성한 것일 수 있고, 다수의 원자 또는 분자의 집합체일 수 있다. 또한, 상기 나노입자의 셸은 상기 코어에 결합, 예를 들어 배위 결합되고 탄화수소기를 갖는 유기층일 수 있다. 일 예로서, 상기 셸은 비극성을 나타내는 장쇄 알킬 또는 아릴기를 갖는 포스핀 옥사이드, 유기 아민, 유기산, 포스포산 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다. 이를 위해, 상기 나노입자는 코어의 표면을 소수성 처리한 것일 수 있다.
- [0022] 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자는 시중에서 판매하는 나노입자 파우더 또는 소수성 용매(ex. 톨루엔)에 분산된 나노입자일 수 있다. 이와 같이, 소수성 표면을 갖는 나노입자는 친수성 용액에는 분산되지 않을 수 있다.
- [0023] 이 후, 상기 산화흑연과 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자를 친수성 용매 내에 넣고 교반한다(S30).
- [0024] 교반과정에서 상기 산화흑연은 단위층들 즉, 산화그래핀들로 박리될 수 있다. 이를 더욱 용이하게 하기 위해, 상기 교반단계(S30) 전에 상기 산화흑연을 친수성용매를 사용하여 스웰링시켜, 상기 산화흑연 내의 단위층들 사이의 간격을 더욱 넓힐 수 있다. 박리된 산화그래핀은 우수한 물성과 함께 넓은 표면적을 갖고 있다. 또한, 산화그래핀은 기능기가 붙지 않은 영역이 함께 존재하기 때문에 소수성 영역과 친수성 영역을 갖고 있다.
- [0025] 한편, 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자는 상기 친수성 용매 내에서는 분산되지 않는 것이 일반적이다. 그러나, 상기 소수성 영역과 친수성 영역을 동시에 갖는 산화그래핀이 계면활성제와 유사한 역할을 수행하여 상기 소수성 표면을 갖는 나노입자를 친수성 용매 내에서 분산시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 교반과정에서 상기 나노입자의 소수성 표면과 상기 산화그래핀의 소수성 영역은 표면들 사이의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction) 또는 반데르발스 힘(van der Waals force)에 의해 서로 결합 즉, 소수성 결합할 수 있다. 그 결과, 그래핀-나노입자 복합체를 형성함에 따라, 상기 나노입자를 분산시킬 수 있다. 상기 박리와 상기 결합은 동시에 이루어질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 그래핀-나노입자 복합체는 다른 종류의 상호작용 즉, 극성-극성 상호작용에 의해서도 형성될 수 있다.
- [0026] 상기 친수성 용매는 물, 알코올류, 또는 아세톤일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 교반은 고압균질기 또는 초음파기를 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 교반 과정에서 발생하는 캐비테이션(cavitation) 에너

지는 상기 박리와 상기 결합을 동시에 일으킬 수 있다.

[0027] 이와 같이, 본 실시예에서는 미리 제조된 나노입자를 사용하므로, 나노입자 전구체를 사용한 졸-겔법 등에 의한 나노입자의 합성과 동시에 그래핀과 복합화를 수행하는 방법에 비하여, 매우 간단하여 생성 단가를 줄일 수 있고 복합체를 형성하는 제조시간도 단축할 수 있다. 또한, 복합체 형성 전 나노입자의 크기를 선택할 수 있으므로, 나노입자의 크기에 대한 제어가 용이할 수 있다. 이와 더불어, 나노입자와 산화그래핀은 화학적 결합이 아닌 상호작용 구체적으로, 소수성 결합에 의해 복합체를 형성하므로, 나노입자에 화학적 결합을 위한 특정 리간드를 도입할 필요가 없어 생산단가가 더욱 줄어들 수 있다.

[0028] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-나노입자 복합체를 나타낸 개략도이다.

[0029] 도 2를 참조하면, 산화그래핀(graphene oxide, 50)은 에폭시기, 하이드록시기, 카르복시기 등 다양한 기능기가 결합되어 탄소와 탄소 사이의 sp^2 결합이 끊어진 친수성 영역과 탄소와 탄소 사이의 sp^2 결합을 유지하는 소수성 영역으로 구분될 수 있다.

[0030] 이러한 산화그래핀(graphene oxide, 50)과 나노입자가 상호작용에 의해 결합될 수 있다. 구체적으로, 상기 산화그래핀(50)의 소수성 영역에 소수성 표면을 갖는 나노입자(40)가 상호작용(hydrophobic interaction) 또는 반데르발스 힘(van der Waals force)에 의해 서로 결합 즉, 소수성 결합할 수 있다.

[0031] 나노입자(40)는 그 자체로 소수성 표면을 갖는 나노입자일 수 있다. 구체적으로, 나노입자(40)는 탄소나노튜브 또는 무기입자 예를 들어, 금속입자, 금속산화물 입자, 또는 반도체 입자일 수 있다. 다른 예로서, 상기 무기입자는 철산화물 입자 등의 자성입자일 수 있다. 다른 예로서, 상기 나노입자(40)는 코어-셸 형태를 가질 수 있다. 이 때, 나노입자의 셸(45)은 소수성일 수 있다. 상기 나노입자의 코어(43)는 무기입자 예를 들어, 금속입자, 금속산화물 입자, 또는 반도체 입자일 수 있다. 일 예로서, 상기 나노입자의 코어(43)는 철산화물 입자 등의 자성입자일 수 있다. 상기 나노입자의 셸(45)은 상기 코어(43)에 결합된 탄화수소 일 예로서, 알킬기일 수 있다. 일 예로서, 상기 나노입자는 코어(43)의 표면을 소수성 처리(45)한 것일 수 있다.

[0032] 이와 같이, 소수성 결합에 의해 형성된 복합체는 친수성 용액 중에서 안정한 구조를 형성할 수 있다. 이 때, 산화그래핀(50)은 소수성 표면을 갖는 나노입자(40)를 수용성화하는 계면활성제 역할을 할 수 있다. 이러한 구조적인 이유로 복합체를 형성한 후, 산화그래핀(50)의 표면은 나노입자(40) 흡착에 의해 울퉁불퉁한 구조, 예를 들어 산화그래핀(50)의 소수성 영역이 나노입자(40)을 일부분 감싸는 구조를 나타내게 될 수 있다(도 5 (D) 참조). 이러한 울퉁불퉁한 표면은 전하 트랩에 효과적일 수 있으므로, 이 복합체를 슈퍼캐패시터의 전극으로 사용하는 경우에 안정한 충방전을 가능하게 할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 나노입자의 코어가 자성입자인 경우에는 용매로부터 이 복합체를 자석에 의해 용이하게 수집할 수 있다. 이 경우, 상기 복합체는 중금속 흡착 및 제거 또는 오일 흡착 및 제거에 사용될 수 있다. 상기 중금속은 중금속 이온일 수 있다. 구체적으로, 복합체를 중금속이 함유된 용매 내에 넣어 중금속을 그래핀-나노입자 복합체, 특히 그래핀에 흡착시킨 후, 상기 중금속이 흡착된 그래핀-나노입자 복합체를 자석을 사용하여 용매로부터 분리할 수 있다. 일 예로서, 상기 자성나노입자는 철 산화물일 수 있다. 또한, 중금속은 크롬(이온) 또는 납(이온)일 수 있다.

[0034] 이 외에도, 상기 복합체는 이차전지의 음극, 약물전달, 센서 등 다양한 응용분야에 사용될 수 있다.

[0035] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0036] [실험예들; Examples]

[0037] **산화 흑연 제조예**

[0038] 진한 황산 (95 내지 98 wt%) 50ml를 90℃가 되도록 가열하고, $K_2S_2O_8$ 10g 과 P_2O_5 10g을 넣고 교반하면서 완전히 녹였다. 그 후, 이 용액을 80℃로 유지하면서, 이 용액에 흑연 12g을 넣고 5시간 교반하였다. 가열을 중단한 후, 2L의 증류수를 넣고 하루 동안 방치하였다. 5μm 공극크기 필터종이를 사용하여 과량의 3차 증류수로 세척

하여 잔류하는 산을 제거하였다. 필터된 흑연은 상온에서 하룻동안 건조하였다. 진한 황산 46mL를 플라스크에 넣고 빙점조(ice bath)에서 0℃가 되도록 한 후, 건조된 흑연 2g과 질산나트륨 1g를 넣고 교반하였다. 여기에 KMnO_4 6g을 온도가 10℃가 넘지 않도록 매우 천천히 넣은 후, 35℃에서 2시간 반응시키고, 증류수 92mL를 50℃가 넘지 않도록 천천히 넣었다. 다시, 증류수 280mL를 넣은 후 과산화수소(30wt%) 8mL를 넣어주면 거품이 생기면서 용액의 색이 밝은 노란색으로 변하였다. 교반을 멈추고 하룻 동안 방치한 후 맑은 상등액만 따라 버렸다. 그 후, 원심분리법을 이용하여 잔류하는 불순물을 4M 염산과 증류수로 세척하여 산화흑연을 제조하였다. 이후, 결과물을 다시 원심분리한 후 상등액을 취하여, 다양한 크기와 두께를 나타내는 산화흑연으로부터 층수가 적고 비교적 균일한 크기를 갖는 산화흑연을 얻었다.

[0039] 도 3a 및 도 3b는 각각 제조된 산화흑연 표면을 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 측정한 결과를 나타내는 사진과 그래프이다.

[0040] 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 산화흑연 제조예를 통해 제조된 산화흑연은 약 1~10 μm 의 크기를 가지며, 두께는 1.3 nm로 측정되었다.

[0041] 그래핀-나노입자 복합체 제조예 1

[0042] 산화흑연 제조예로부터 얻어진 1mg/mL의 농도를 갖는 산화흑연 수분산액을 준비하였다. 준비된 분산액 10mL에 입자크기가 약 50nm인 파우더 형태인 Fe_3O_4 입자 90mg을 넣어 혼합물을 만들었다. 이 후, 베스 형태의 초음파 분해기(bath sonicator)를 사용하여 혼합물을 30분간 초음파 처리하여, 그래핀-나노입자 복합체를 제조하였다.

[0043] 그래핀-나노입자 복합체 제조예 2

[0044] 산화흑연 제조예로부터 얻어진 1mg/mL의 농도를 갖는 산화흑연 수분산액을 준비하였다. 한편, 입자크기가 5 nm이고, 코어인 Fe_3O_4 입자에 올레산(oleic acid) 셸을 갖는 나노입자가 톨루엔에 5mg/mL 농도로 분산된 나노입자 분산액을 원심분리하여 나노입자 10mg이 포함된 침전물을 수득하였다. 톨루엔이 소량 포함된 이 침전물을 메탄올과 물이 5:1 비율로 섞인 용매에 혼합한 후, 상기 준비된 산화흑연 수분산액 1mL와 혼합하고 초음파 분해기(bath sonicator)를 사용하여 혼합물을 30분간 초음파 처리하여, 그래핀-나노입자 복합체를 제조하였다.

[0045] 그래핀-나노입자 복합체 제조예 3

[0046] 입자크기가 10nm인 나노입자를 사용한 것을 제외하고는 그래핀-나노입자 복합체 제조예 2와 동일한 방법을 사용하여 그래핀-나노입자 복합체를 제조하였다.

[0047] 그래핀-나노입자 복합체 제조예 4

[0048] 입자크기가 20nm인 나노입자를 사용한 것을 제외하고는 그래핀-나노입자 복합체 제조예 2와 동일한 방법을 사용하여 그래핀-나노입자 복합체를 제조하였다.

[0049] 도 4는 그래핀-나노입자 복합체 제조예 1에서 얻어진 그래핀-나노입자 복합체 분산액을 촬영한 사진들이다.

[0050] 도 4를 참조하면, 그래핀-나노입자 복합체 분산액 옆에 자석을 배치시키지 않은 경우의 그래핀-나노입자 복합체 분산액은 불투명해지기는 하였지만, 나노입자 투입 직후와는 달리 바닥으로 가라앉은 고형물이 없는 것을 확인할 수 있다. 이 후, 그래핀-나노입자 복합체 분산액 옆에 자석을 배치시킨 경우 자력에 의해 복합체가 자석이 배치된 면으로 모이게 됨을 확인할 수 있다. 이에 따라, 자석과 멀리 떨어진 부분은 투명하게 변화함을 알 수 있다. 또한, 자석을 제거한 경우에는 본래의 상태로 되돌아감을 확인하였으며, 자석의 유무에 의해 이러한 현상을 반복적으로 구현가능하였다. 이는 산화그래핀과 나노입자 즉, 산화철 나노입자가 수용액중에서 강한 복합체를 이루고 있음을 의미한다.

[0051] 도 5는 산화그래핀과 그래핀-나노입자 복합체 제조에 1에서 얻어진 그래핀-나노입자 복합체 분산액의 표면 이미지를 촬영한 SEM 이미지들(A, C)과 TEM 이미지들(B, D)이다.

[0052] 도 5를 참조하면, 복합체 형성 전 산화그래핀(50)의 표면(A, B)에 접히거나 주름진 곳이 나타나는 데, 이는 산화에 따른 구조의 변형과 기능기에 의해 박막이 접히거나 굽어지기 때문인 것으로 파악된다. 그래핀-나노입자 복합체의 표면(B, C)을 살펴보면, 나노입자가 결합됨에 따라 그래핀의 해당 부분이 약간씩 접히고 있음을 알 수 있다. 이는 그래핀과 나노입자 사이의 접합이 이루어진 것을 의미할 수 있다.

[0053] 도 6은 그래핀-나노입자 복합체 제조에 3에서 얻어진 그래핀-나노입자 복합체 분산액의 표면 이미지를 촬영한 TEM 이미지들이다. 도 7은 그래핀-나노입자 복합체 제조에 4에서 얻어진 그래핀-나노입자 복합체 분산액의 표면 이미지를 촬영한 TEM 이미지들이다.

[0054] 도 6 및 도 7을 참조하면, 나노입자의 크기에 상관없이 그래핀과 복합체를 형성하였음을 알 수 있다.

[0055] 그래핀-나노입자 복합체를 사용한 Cr⁶⁺ 흡착예

[0056] 물 1000mL에 K₂Cr₂O₇ 2.829g를 녹여 제조한 크롬 함량이 1g/L인 크롬저장용액을 100배 희석하여 크롬 함량이 10 mL/L이 되도록 하였다. 이 용액을 0.01 또는 0.1 mol/L NaOH 또는 HNO₃를 사용하여 pH 5.3으로 조정한 후, 4개의 50 mL 팔콘 튜브(Falcon Tube)에 40mL씩 분취하였다. 각 팔콘 튜브에 34mg NaNO₃를 투입하여 용액 내에 NaNO₃가 0.01M이 되도록 하였다. 이 후, 각 팔콘 튜브에 상기 그래핀-나노입자 복합체 제조에 1에서 얻어진 복합체 16mg을 넣고, 팔콘 튜브들을 0분, 30분, 5시간, 및 24시간동안 150rpm으로 각각 흔든 후에, 팔콘 튜브를 하나씩 꺼내서, 0.20μm의 셀룰로오스 아세테이트 필터(cellulose acetate filter)를 사용하여 그래핀-나노입자 복합체를 제거하였다. 이 후, UV-vis 분광광도계를 사용하여 UV 흡광도를 측정하여 용액 내 Cr⁶⁺ 농도를 측정하였다.

[0057] 도 8은 크롬 저장액 내에 그래핀-나노입자 복합체를 넣은 후 시간에 따라 크롬이 제거되는 분율을 나타낸 그래프이다.

[0058] 도 8을 참조하면, 그래핀-나노입자 복합체에 의해 크롬 이온이 30분 동안 1.4mg/g (6.2wt%), 5시간 동안 1.8mg/g (7.5wt%), 24시간 동안 2.2mg/g (9.5wt%) 흡착되어 제거됨을 알 수 있다.

[0059] 그래핀-나노입자 복합체를 사용한 Pb 흡착예

[0060] Pb 표준용액(Pb 함량: 1 mg/mL)을 사용하여 Pb함량 40μg/mL의 Pb 용액을 만들었다. 상기 그래핀-나노입자 복합체 제조에 1에서 얻어진 복합체를 사용하여 1.6 mg/mL의 복합체 수분산액을 제조하였다. 6개의 50 mL 팔콘 튜브(Falcon Tube) 각각에 준비한 Pb 용액 20mL, 상기 복합체 수분산액 10mL, 및 3차 증류수 10mL을 넣었다. 이 후, 0.01 또는 0.1 mol/L NaOH 또는 HNO₃를 사용하여, 팔콘 튜브들 내의 용액의 pH를 1.28, 2.98, 5, 7.02, 8.9, 및 10.96으로 각각 조정하였다. 그 후, 팔콘 튜브들을 3시간 동안 150rpm으로 흔들어주고 자석을 이용하여 Pb가 흡착된 복합체를 제거하였다. 복합체가 제거된 용액의 Pb 농도를 전압전류법(Voltammetry, 797 VA Computrace, metrohm)를 사용하여 측정하였다.

[0061] 도 9는 납 저장액 내에 그래핀-나노입자 복합체를 넣고 Ph를 조절하여 Ph에 따라 납이 제거되는 분율을 나타낸 그래프이다.

[0062] 도 9를 참조하면, 용액이 산성일 때보다 염기성일 때 복합체 에 흡착되는 Pb양이 더 많은 것으로 나타났다. 이에 더하여, pH 11에서 가장 높은 흡착률 (93.38%)을 나타냈다.

[0063]

그래핀-나노입자 복합체를 사용한 Pb 흡착에

[0064]

Pb 표준용액(Pb 함량: 1 mg/mL)을 사용하여 Pb함량 40 μ g/mL의 Pb 용액을 만들었다. 상기 그래핀-나노입자 복합체 제조예 1에서 얻어진 복합체를 사용하여 1.6 mg/mL의 복합체 수분산액을 제조하였다. 5개의 50 mL 팔콘 튜브(Falcon Tube) 각각에 준비한 Pb 용액 20mL, 상기 복합체 수분산액 10mL, 및 3차 증류수 10mL를 넣었다. 이후, 0.01 또는 0.1 mol/L NaOH 또는 HNO₃를 사용하여, 팔콘 튜브들 내의 용액의 pH를 5.8로 조정하였다. 그 후, 팔콘 튜브들을 0, 0.5, 1, 3, 및 5시간 동안 150rpm으로 각각 흔들어주고 자석을 이용하여 Pb가 흡착된 복합체를 제거하였다. 복합체가 제거된 용액의 Pb 농도를 전압전류법(Voltammetry, 797 VA Computrace, metrohm)를 사용하여 측정하였다.

[0065]

도 10은 납 저장액 내에 그래핀-나노입자 복합체를 넣은 후 시간에 따라 납이 제거되는 분율을 나타낸 그래프이다.

[0066]

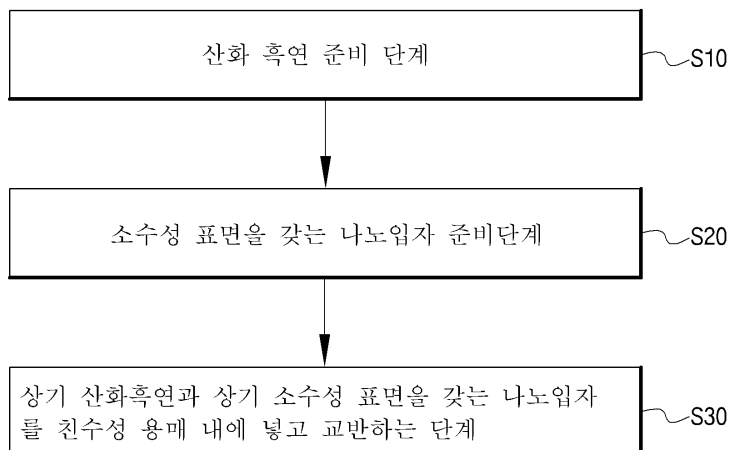
도 10을 참조하면, 5시간 후 흡착률은 68.48%로 나타났다. 30분간의 반응에서도 흡착률은 45% 이상으로 대부분 초기에 흡착되는 것으로 관찰되었고, 초기 반응 이후에는 시간에 따라 흡착률이 조금씩 증가하고 있는 것을 알 수 있다

[0067]

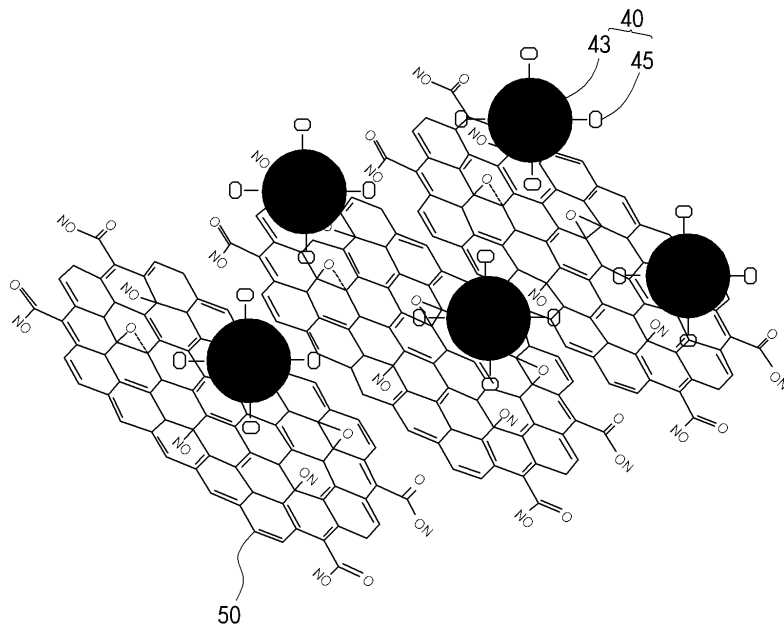
이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

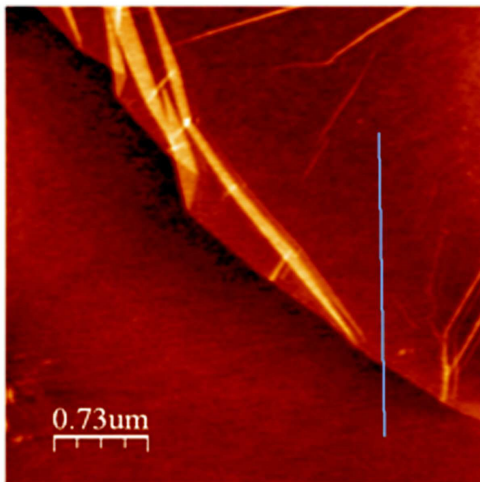
도면1



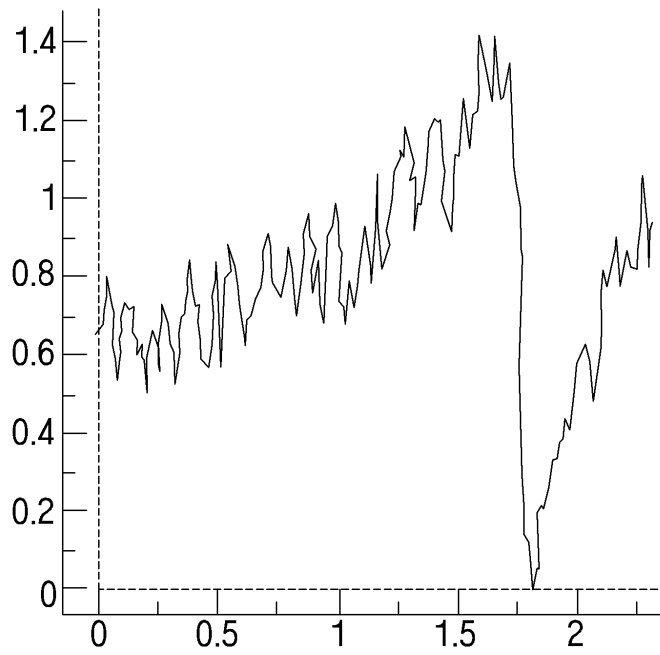
도면2



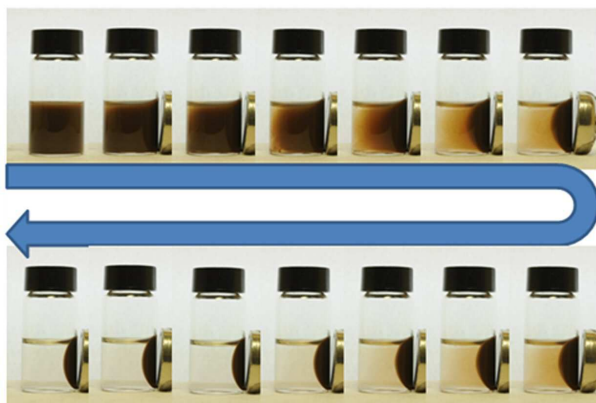
도면3a



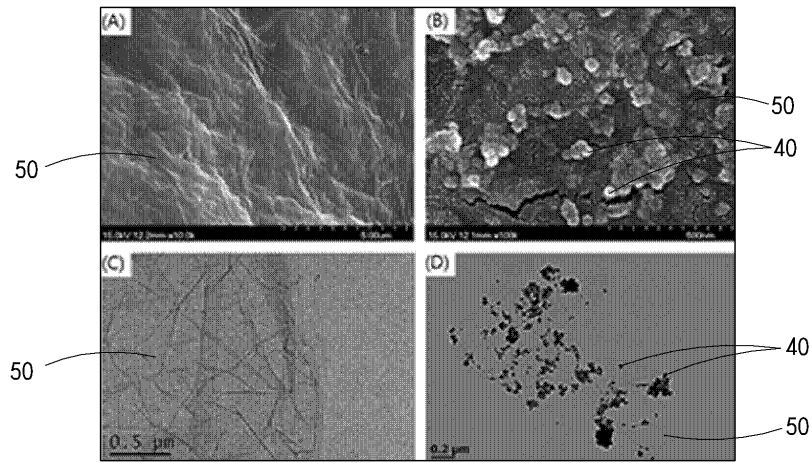
도면3b



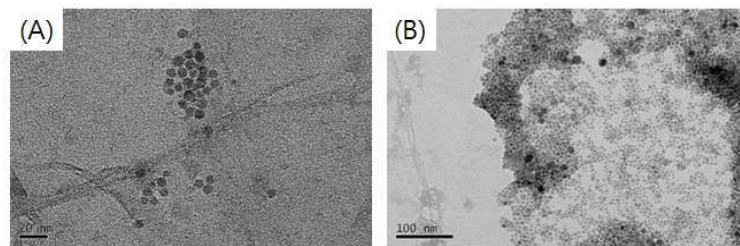
도면4



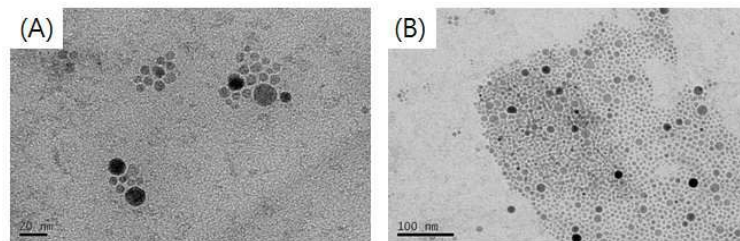
도면5



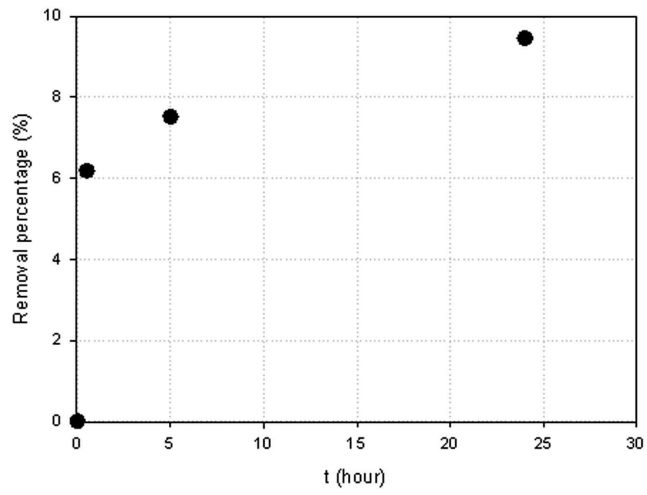
도면6



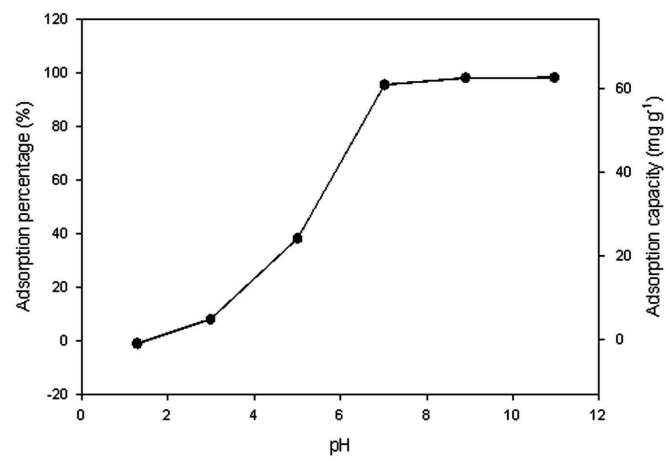
도면7



도면8



도면9



도면10

