



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0040932
(43) 공개일자 2013년04월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/18 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01) *B01J 8/18* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7033589
- (22) 출원일자(국제) 2011년05월27일
심사청구일자 2013년01월02일
- (85) 번역문제출일자 2012년12월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/038327
- (87) 국제공개번호 WO 2011/150325
국제공개일자 2011년12월01일
- (30) 우선권주장
61/349,378 2010년05월28일 미국(US)
61/440,574 2011년02월08일 미국(US)

- (71) 출원인
그라페아, 임크.
미국 78754 텍사스주 헤드웨이 서클 오스틴 1624
- (72) 발명자
비알라스키 크리스토퍼 더블유
미국 78741 텍사스주 오스틴 3105 S. I-35 #2070
드레어 다니엘 알
미국 78731 텍사스주 오스틴 7121 하트 레인, 아
파트먼트 1097
- (74) 대리인
김진희, 김성기

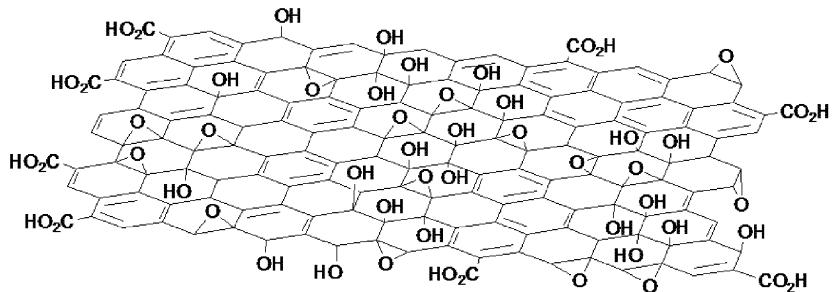
전체 청구항 수 : 총 106 항

(54) 발명의 명칭 산화그래핀 및 산화흑연 촉매 및 시스템

(57) 요 약

산화 및 중합 반응에서 사용하기 위한 카보촉매는 탄소 및 산소 함유 재료, 예를 들어 촉매적으로 활성인 산화그래핀 및/또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 갖는 입자를 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 입자는 탄소 함유 재료, 예를 들어 그래핀 또는 흑연, 또는 비탄소 함유 재료, 예를 들어 금속 또는 절연 재료로 형성된 고체 지지체 상에 배치된다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함하는 비전이 금속 촉매로서, 약 1 백만 분율(part per million) 미만의 전이 금속 함량을 갖는 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전이 금속 함량은 약 100 십억분율(part per billion) 미만인 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 전이 금속 함량은 1 십억분율 미만인 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 전이 금속 함량은 원자 흡수 분광법에 의해 측정할 때 약 100 십억분율 미만인 촉매.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전이 금속 함량은 원자 흡수 분광법에 의해 측정할 때 약 60 십억분율 미만인 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 과산화수소 말단 표면을 갖는 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, OH 말단 표면을 갖는 촉매.

청구항 8

X선 광전자 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해 측정할 때 약 25% 이상의 탄소 및 약 0.01% 이상의 산소를 갖는 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매.

청구항 9

약 0.5:1 이상의 탄소 대 산소 비를 갖는 산화그래핀 또는 산화흑연을 갖는 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 약 0.0001% 미만의 금속을 갖는 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서, 약 0.000001% 미만의 금속을 갖는 촉매.

청구항 12

제11항에 있어서, 약 0.0000001% 미만의 금속을 갖는 촉매.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 금속은 W, Fe, Ta, Ni, Au, Ag, Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Co, Mn, Os, Zr, Zn, Mo, Re, Cu, Cr, V, Ti 및 Nb로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 전이 금속인 촉매.

청구항 14

알킬 기, 아릴 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 하이드록실 기, 에폭시드 기, 페옥사이드 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 에테르 기, 카복실산 또는 카복실레이트 기, 페옥사이드 또는 하이드로페옥사이드 기, 락ton

기, 티오락톤, 락탐, 티오락탐, 쿼논 기, 언하이드리드 기, 에스테르 기, 카르보네이트 기, 아세탈 기, 헤미아세탈 기, 케탈 기, 헤미케탈 기, 아미날, 헤미아미날, 카르바메이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 시안아미드, 하이드라진, 하이드라지드, 카르보디아미드, 옥심, 옥심 에테르, N-헤테로사이클, N-옥사이드, 하이드록실아민, 하이드라진, 세미카바존, 티오세미카바존, 우레아, 이소우레아, 티오우레아, 이소티오우레아, 엔아민, 엔올 에테르, 지방족, 방향족, 폐놀족, 티올, 티오에테르, 티오에스테르, 디티오에스테르, 디설파이드, 설풍사이드, 설품, 설톤, 황산, 설펜산, 설펜산 에스테르, 설품산, 설풍파이트, 설페이트, 설포네이트, 설품아미드, 설포닐 할라이드, 티오시아네이트, 티올, 티알, S-헤테로사이클, 실릴, 트리메틸실릴, 포스핀, 포스페이트, 인산 아미드, 티오포스페이트, 티오인산 아미드, 포스포네이트, 포스피나이트, 포스파이트, 포스페이트 에스테르, 포스포네이트 디에스테르, 포스핀 옥사이드, 아민, 이민, 아미드, 지방족 아미드, 방향족 아미드, 할로겐, 클로로, 요오도, 플루오로, 브로모, 아실 할라이드, 아실 플루오라이드, 아실 클로라이드, 아실 브로마이드, 아실 요오다이드, 아실 시아나이드, 아실 아지드, 케텐, 알파-베타 불포화 에스테르, 알파-베타 불포화 케톤, 알파-베타 불포화 알데하이드, 언하이드리드, 아지드, 디아조, 디아조늄, 니트레이트, 니트레이트 에스테르, 니트로소, 니트릴, 니트라이트, 오르토에스테르 기, 오르토카르보네이트 에스테르 기, O-헤테로사이클, 보란, 보론산 및 보론산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 표면 모이어티를 갖는 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함하는 촉매로서,

하나 이상의 표면 모이어티는 약 1.0 단층(ML; monolayer) 이하의 표면 피복을 갖는 촉매.

청구항 15

촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함하고, 탄소 함유 표면 상에 산소 함유 재료의 도섬(island)을 갖는 탄소 함유 표면을 갖고, 상기 도섬은 약 1.0 단층(ML) 이하의 표면 피복을 갖는 것인 촉매.

청구항 16

연장된 탄소 원자 층; 및

상기 연장된 탄소 원자 층의 표면에 화학흡착된 또는 물리흡착된 촉매적으로 활성인 탄소 함유 재료의 층을 포함하는 탄소 함유 재료.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 연장된 탄소 원자 층은 자립(freestanding) 단층인 탄소 함유 재료.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 연장된 탄소 원자 층의 다른 표면 상에 화학흡착된 또는 물리흡착된 촉매적으로 활성인 탄소 함유 재료의 다른 층을 추가로 포함하는 탄소 함유 재료.

청구항 19

약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cmcm}^{-1}$, $1,280\text{ cmcm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cmcm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 푸리에 변환 적외선(FT-IR; Fourier Transform Infrared) 특징을 갖고, 알킬 기, 아릴 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 하이드록실 기, 에폭시드 기, 퍼옥사이드 기, 퍼옥시산 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 에테르 기, 카복실산 또는 카복실레이트 기, 퍼옥사이드 또는 하이드로퍼옥사이드 기, 락톤 기, 티오락톤, 락탐, 티오락탐, 쿼논 기, 언하이드리드 기, 에스테르 기, 카르보네이트 기, 아세탈 기, 헤미아세탈 기, 케탈 기, 헤미케탈 기, 아미날, 헤미아미날, 카르바메이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 시안아미드, 하이드라진, 하이드라지드, 카르보디아미드, 옥심, 옥심 에테르, N-헤테로사이클, N-옥사이드, 하이드록실아민, 하이드라진, 세미카바존, 티오세미카바존, 우레아, 이소우레아, 티오우레아, 이소티오우레아, 엔아민, 엔올 에테르, 지방족, 방향족, 폐놀족, 티올, 티오에테르, 티오에스테르, 디티오에스테르, 디설파이드, 설풍사이드, 설품, 설톤, 황산, 설펜산, 설펜산 에스테르, 설품산, 설풍파이트, 설페이트, 설포네이트, 설품아미드, 설포닐 할라이드, 티오시아네이트, 티올, 티알, S-헤테로사이클, 실릴, 트리메틸실릴, 포스핀, 포스페이트, 인산 아미드, 티오포스페이트, 티오인산 아미드, 포스포네이트, 포스피나이트, 포스파이트, 포스페이트 에스테르, 포스포네이트 디에스테르, 포스핀 옥사이드, 아민, 이민, 아미드, 지방족 아미드, 방향족 아미드, 할로겐, 클로로, 요오도, 플루오로, 브로모, 아실 할라이드, 아실 플루오라이드, 아실 클로라이드, 아실 브로마이드, 아실 요오다이드, 아실 시아나이드, 아실 아지드, 케텐, 알

파-베탄 불포화 에스테르, 알파-베탄 불포화 케톤, 알파-베탄 불포화 알데하이드, 언하이드리드, 아지드, 디아조, 디아조늄, 니트레이트, 니트레이트 에스테르, 니트로소, 니트릴, 니트라이트, 오르토에스테르 기, 오르토카르보네이트 에스테르 기, 0-헤테로사이클, 보란, 보론산 및 보론산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 표면 모이어티를 갖는 표면을 갖는 탄소 함유 재료를 포함하는 촉매.

청구항 20

탄소 함유 재료; 및

상기 탄소 함유 재료의 표면 상의 약 0.01 중량% 이상의 표면적을 갖는 유기 재료의 총
을 포함하는 카보촉매(carbocatalyst).

청구항 21

제20항에 있어서, 산화그래핀 및/또는 산화흑연을 포함하는 카보촉매.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 유기 재료의 총은 알킬 기, 아릴 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 하이드록실 기, 에폭시드 기, 페옥사이드 기, 페옥시산 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 에테르 기, 카복실산 또는 카복실레이트 기, 페옥사이드 또는 하이드로페옥사이드 기, 락톤 기, 티오락톤, 락탐, 티오락탐, 퀴논 기, 언하이드리드 기, 에스테르 기, 카르보네이트 기, 아세탈 기, 헤미아세탈 기, 케탈 기, 헤미케탈 기, 아미날, 헤미아미날, 카르바메이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 시안아미드, 하이드라진, 하이드라지도, 카르보디아미드, 옥심, 옥심 에테르, N-헤테로사이클, N-옥사이드, 하이드록실아민, 하이드라진, 세미카바존, 티오세미카바존, 우레아, 이소우레아, 티오우레아, 이소티오우레아, 엔아민, 엔올 에테르, 지방족, 방향족, 폐놀족, 티올, 티오에테르, 티오에스테르, 디티오에스테르, 디설파이드, 설풍사이드, 설풍, 설풍, 황산, 설펜산, 설펜산 에스테르, 설풍산, 설파이트, 설페이트, 설포네이트, 설풍아미드, 설포닐 할라이드, 티오시아네이트, 티올, 티알, S-헤테로사이클, 실릴, 트리메틸실릴, 포스핀, 포스페이트, 인산 아미드, 티오포스페이트, 티오인산 아미드, 포스포네이트, 포스피나이트, 포스파이트, 포스페이트 에스테르, 포스포네이트 디에스테르, 포스핀 옥사이드, 아민, 이민, 아미드, 지방족 아미드, 방향족 아미드, 할로겐, 클로로, 요오도, 플루오로, 브로모, 아실 할라이드, 아실 플루오라이드, 아실 클로라이드, 아실 브로마이드, 아실 요오다이드, 아실 시아나이드, 아실 아지드, 케텐, 알파-베탣 불포화 에스테르, 알파-베탣 불포화 케톤, 알파-베탣 불포화 알데하이드, 언하이드리드, 아지드, 디아조, 디아조늄, 니트레이트, 니트레이트 에스테르, 니트로소, 니트릴, 니트라이트, 오르토에스테르 기, 오르토카르보네이트 에스테르 기, 0-헤테로사이클, 보란, 보론산 및 보론산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 종을 포함하는 것인 카보촉매.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 유기 재료의 총은 온도 프로그램 탈착(TPD; temperature programmed desorption)에 의해 측정할 때 약 0.01% 이상의 표면 피복을 갖는 것인 카보촉매.

청구항 24

고체 지지체; 및

상기 고체 지지체 상의 그래핀, 흑연, 산화그래핀, 산화흑연, 및 산화 탄소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 재료로부터 형성되는 탄소 함유 입자

를 포함하는 카보촉매.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 고체 지지체는 탄소 함유 재료로부터 형성되는 것인 카보촉매.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 고체 지지체는 그래핀 또는 흑연으로부터 형성되는 것인 카보촉매.

청구항 27

제24항에 있어서, 상기 고체 지지체는 AlO_x , TiO_x , SiO_x , ZrO_x , 또는 이들의 조합을 포함하고, 여기서 'x'는 0 초과의 수인 카보촉매.

청구항 28

제24항에 있어서, 상기 탄소 함유 입자는 약 180° 미만의 접촉각을 갖는 것인 카보촉매.

청구항 29

제24항에 있어서, 상기 탄소 함유 입자는 0° 내지 180° 의 접촉각을 갖는 것인 카보촉매.

청구항 30

제24항에 있어서, $2\theta = 0 \sim 27^\circ$ 범위에 걸치는 하나 이상의 특징을 나타내는 X선 회절(XRD) 스펙트럼을 갖는 카보촉매.

청구항 31

제24항에 있어서, 온도 프로그램 탈착에 의해 측정할 때 약 $-50 \sim 600^\circ\text{C}$ 의 분해 온도를 갖는 카보촉매.

청구항 32

제24항에 있어서, 주사 터널링 현미경(STM; scanning tunneling microscopy), 별크 분말 전도율, 또는 4 포인트 프로브 전도율 측정에 의해 측정할 때 약 1×10^{-6} 내지 $1 \times 10^4 \text{ S/m}$ 의 표면 전기 전도율을 갖는 카보촉매.

청구항 33

제24항에 있어서, 약 286 eV에서의 C(1s) 피크 및/또는 약 530 eV에서의 산소(1s) 피크를 나타내는 X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼을 갖는 카보촉매.

청구항 34

제24항에 있어서, 약 $3,150 \text{ cm}^{-1}$, $1,685 \text{ cm}^{-1}$, $1,280 \text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 FT-IR 특징을 나타내는 FT-IR 스펙트럼을 갖는 카보촉매.

청구항 35

제24항에 있어서, 약 1,350 및/또는 $1,575 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 특징을 갖는 라マン 분광법 스펙트럼을 갖는 카보촉매.

청구항 36

새로운 촉매와 관련하여 감쇠된 약 $3,150 \text{ cm}^{-1}$, $1,685 \text{ cm}^{-1}$, $1,280 \text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 FT-IR 특징을 갖는 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 갖는 탄소 함유 재료를 포함하는 소모된 촉매.

청구항 37

고체 지지체; 및

상기 고체 지지체 상의 탄소 함유 입자로서, 입자의 각각은 약 1 나노미터와 10,000 마이크로미터 사이의 둘레 비에 대한 표면적을 갖는 입자

를 포함하는 소모된 카보촉매.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 입자의 각각은 약 100,000 미만의 종횡비를 갖는 것인 소모된 카보촉매.

청구항 39

제37항에 있어서, 새로운 촉매와 관련하여 감쇠된 약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 FT-IR을 갖는 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 갖는 소모된 카보촉매.

청구항 40

제37항에 있어서, 상기 탄소 함유 입자는 약 180° 미만의 접촉각을 갖는 것인 소모된 카보촉매.

청구항 41

제37항에 있어서, $2\Theta = 0 \sim 27^\circ$ 범위에 이르는 하나 이상의 특징을 나타내는 X선 회절(XRD) 스펙트럼을 갖는 소모된 카보촉매.

청구항 42

제37항에 있어서, 주사 터널링 현미경(STM), 벌크 분말 전도율, 또는 4 포인트 프로브 전도율 측정에 의해 측정 할 때 약 1×10^{-6} 내지 $1 \times 10^4\text{ S/m}$ 의 표면 전기 전도율을 갖는 소모된 카보촉매.

청구항 43

제37항에 있어서, 약 286 eV에서의 C(1s) 피크 및/또는 약 530 eV에서의 산소(1s) 피크를 나타내는 X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼을 갖는 소모된 카보촉매.

청구항 44

고체 지지체; 및

상기 고체 지지체 상의 산화그래핀 또는 산화흑연 입자
를 포함하는 불균일 촉매.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 상기 고체 지지체 상의 도섬에 분포되고, 상기 도섬은 고체 지지체에 대해 약 2.0 \AA 이상의 높이를 갖는 것인 불균일 촉매.

청구항 46

제44항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 약 1000 마이크로미터(μm) 이하의 입자 크기를 갖는 것인 불균일 촉매.

청구항 47

제44항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 약 0.1 내지 5.0 g/cm^3 사이의 입자 밀도를 갖는 것인 불균일 촉매.

청구항 48

제47항에 있어서, 상기 입자 크기는 약 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 불균일 촉매.

청구항 49

제48항에 있어서, 상기 입자 크기는 약 500 나노미터(nm) 이하인 불균일 촉매.

청구항 50

제44항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 약 1 나노미터 내지 1000 마이크로미터(μm) 사이의 입자 크기를 갖는 것인 불균일 촉매.

청구항 51

제44항에 있어서, 상기 입자는 약 1 나노미터 내지 10,000 마이크로미터 사이의 둘레(C)에 대한 면적(A) 비를 갖는 것인 불균일 측매.

청구항 52

제44항에 있어서, 원자 흡수 분광법에 의해 측정할 때 약 60 십억분율 미만의 망간 함량을 갖는 불균일 측매.

청구항 53

제44항에 있어서, 상기 고체 지지체는 Al_{10x} , Ti_{10x} , Si_{10x} , Zr_{10x} , 또는 이들의 조합을 포함하고, 여기서 'x'는 0 초과의 수인 불균일 측매.

청구항 54

제44항에 있어서, 산화그래핀 또는 산화흑연은 상기 고체 지지체의 표면 상의 약 100% 미만의 2차원 도섬 밀도를 갖는 것인 불균일 측매.

청구항 55

제44항에 있어서, 산화그래핀 또는 산화흑연은 상기 고체 지지체의 표면 상의 약 95% 미만의 2차원 도섬 밀도를 갖는 것인 불균일 측매.

청구항 56

제44항에 있어서, 산화그래핀 또는 산화흑연은 상기 고체 지지체의 결합 위치에서 배치되는 것인 불균일 측매.

청구항 57

제56항에 있어서, 결합 위치는 단(step)을 포함하는 것인 불균일 측매.

청구항 58

제56항에 있어서, 결합 위치는 나사 전위 및/또는 엣지 전위를 포함하는 것인 불균일 측매.

청구항 59

제44항에 있어서, 상기 도섬은 3차원 도섬인 불균일 측매.

청구항 60

제44항에 있어서, 상기 도섬은 산화그래핀 또는 산화흑연의 다층을 포함하는 것인 불균일 측매.

청구항 61

제44항에 있어서, 상기 고체 지지체는 탄소 함유 재료를 포함하는 것인 불균일 측매.

청구항 62

제61항에 있어서, 상기 고체 지지체는 그래핀 또는 흑연 또는 카보촉매를 포함하는 것인 불균일 측매.

청구항 63

산화그래핀 또는 산화흑연을 갖고, 고체 지지체 상의 약 0.0001 중량% 이상의 산화그래핀 또는 산화흑연 함량을 갖는 불균일 측매.

청구항 64

제63항에 있어서, 약 1 단층(ML) 이하의 산화그래핀 또는 산화흑연 표면 피복을 갖는 불균일 측매.

청구항 65

제64항에 있어서, 약 0.5 ML 미만의 산화그래핀 또는 산화흑연 표면 피복을 갖는 불균일 측매.

청구항 66

제65항에 있어서, 약 0.1 ML 미만의 산화그래핀 또는 산화흑연 표면 피복을 갖는 불균일 촉매.

청구항 67

탄소 함유 반응물의 공급원; 및

상기 탄소 함유 반응물의 공급원의 다운스트림에 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 촉매를 갖고, 상기 탄소 함유 반응물의 공급원과 유체 연통하는 반응기

를 포함하는 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 시스템.

청구항 68

제67항에 있어서, 상기 반응기는 외피 및 관(shell-and-tube) 반응기인 시스템.

청구항 69

제68항에 있어서, 상기 외피 및 관 반응기는 지지체 상의 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함하는 것인 시스템.

청구항 70

제69항에 있어서, 상기 지지체는 Al₁₀_x, Ti₁₀_x, Si₁₀_x, Zr₁₀_x, 또는 이들의 조합을 포함하고, 여기서 'x'는 0 초과의 수인 시스템.

청구항 71

제67항에 있어서, 상기 반응기는 유동층 반응기인 시스템.

청구항 72

제71항에 있어서, 상기 유동층 반응기는 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 입자를 포함하는 것인 시스템.

청구항 73

제72항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 입자는 약 1 나노미터(nm) 내지 1000 마이크로미터(μm) 사이의 직경을 갖는 것인 시스템.

청구항 74

제73항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 입자는 약 50 nm 내지 100 μm 사이의 직경을 갖는 것인 시스템.

청구항 75

제72항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 입자는 지지체 상의 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함하는 것인 시스템.

청구항 76

제75항에 있어서, 상기 지지체는 Al₁₀_x, Ti₁₀_x, Si₁₀_x, Zr₁₀_x, 또는 이들의 조합을 포함하고, 여기서 'x'는 0 초과의 수인 시스템.

청구항 77

제67항에 있어서, 상기 반응기에 열을 제공하기 위해 반응기와 열 연통하는 열 교환기를 추가로 포함하는 시스템.

청구항 78

제67항에 있어서, 상기 반응기에 진공을 제공하기 위해 반응기와 유체 연통하는 펌프를 추가로 포함하는

시스템.

청구항 79

제67항에 있어서, 임의의 반응 부산물 및 미반응 탄소 함유 반응물로부터 상기 반응기에서 형성된 반응 생성물을 분리하기 위해 반응기로부터의 다운스트림에 하나 이상의 유닛 조작을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 80

제79항에 있어서, 상기 하나 이상의 유닛 조작은 종류 칼럼을 포함하는 것인 시스템.

청구항 81

제67항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 촉매를 재생성하기 위해 반응기와 유체 연통하는 촉매 재생성기를 추가로 포함하는 시스템.

청구항 82

제81항에 있어서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 촉매 또는 카보촉매를 재생성하기 위한 상기 촉매 재생성기와 유체 연통하는 산화 화학물질의 공급원을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 83

반응기 입구 및 반응기 입구로부터의 다운스트림에 반응기 출구를 갖는 하우징; 및
하우징 내의 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함하는 촉매 입자
를 포함하는 유동층 반응기.

청구항 84

제83항에 있어서, 상기 촉매 입자는 약 1 나노미터(nm) 내지 1000 마이크로미터(μm) 사이의 직경을 갖는 것인 시스템.

청구항 85

제84항에 있어서, 상기 촉매 입자는 약 50 nm 내지 100 μm 사이의 직경을 갖는 것인 시스템.

청구항 86

제85항에 있어서, 상기 촉매 입자는 각각 고체 지지체 상의 산화그래핀 또는 산화흑연 또는 카보촉매를 포함하는 것인 시스템.

청구항 87

제86항에 있어서, 상기 지지체는 Al₂O_x, TiO_x, SiO_x, ZrO_x, 또는 이들의 조합을 포함하고, 여기서 'x'는 0 초과의 수인 시스템.

청구항 88

반응기 입구 및 반응기 입구로부터의 다운스트림에 반응기 출구를 갖는 하우징; 및
반응기 입구 및 반응기 출구와 유체 연통하고, 산화그래핀 또는 산화흑연을 갖는 하나 이상의 내부 표면을 갖는
하나 이상의 관
을 포함하는 외피 및 관 반응기.

청구항 89

제88항에 있어서, 상기 하나 이상의 내부 표면은 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 입자를 포함하는 것인 외피 및
관 반응기.

청구항 90

제88항에 있어서, 상기 하나 이상의 관은 지지체 재료로부터 형성되는 것인 외피 및 관 반응기.

청구항 91

제90항에 있어서, 상기 지지체 재료는 AlO_x , TiO_x , SiO_x 및 ZrO_x 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 재료를 포함하고, 여기서 ' x '는 0 초과의 수인 외피 및 관 반응기.

청구항 92

(a) 그래핀 또는 흑연을 포함하는 초기 촉매(nascent catalyst)를 반응 챔버에 제공하는 단계;

(b) 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시키는 단계; 및

(c) 상기 초기 촉매를 화학 산화제와 접촉시키는 단계

를 포함하는 초기 촉매로부터 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매를 형성하는 방법.

청구항 93

제92항에 있어서, 상기 하나 이상의 산은 황산을 포함하는 것인 방법.

청구항 94

제92항에 있어서, 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시키기 전에 상기 초기 촉매를 과황산칼륨에 의해 침투시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 95

제92항에 있어서, 상기 화학 산화제는 과망간산칼륨, 과산화수소, 유기 페옥사이드, 페옥시 산, 루테늄 함유 종, 납 함유 종, 크롬 함유 종, 요오드 함유 종, 황 함유 산화제, 산소, 오존, 염소 함유 종, 과붕산나트륨, 질소 함유 종, 은 함유 종, 오스뮴 함유 종, 2,2'-디페리딜디설파이드, 세륨 함유 종, 벤조퀴논, 데스 마틴(Dess Martin) 폐리오디난, 메타-클로로페벤조산, 몰리브덴 함유 종, N-옥사이드, 바나듐 함유 종, (2,2,6,6-테트라메틸페리딘-1-일)옥시다닐 및 철 함유 종으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 96

제92항에 있어서, 상기 화학 산화제는 산소 함유 화학물질의 플라즈마 여기 종인 방법.

청구항 97

제92항에 있어서, 상기 초기 촉매를 상기 화학 산화제와 접촉시킨 후 상기 초기 촉매를 과산화수소와 접촉시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 98

고체 지지체 상의 그래핀 또는 흑연을 포함하는 초기 촉매를 반응 챔버에 제공하는 단계;

상기 반응 챔버 내의 초기 촉매를 고온으로 가열하는 단계; 및

상기 초기 촉매를 화학 산화제와 접촉시키는 단계

를 포함하는 초기 촉매로부터 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매를 형성하는 방법.

청구항 99

제98항에 있어서, 상기 화학 산화제는 과망간산칼륨, 과산화수소, 유기 페옥사이드, 페옥시 산, 루테늄 함유 종, 납 함유 종, 크롬 함유 종, 요오드 함유 종, 황 함유 산화제, 산소, 오존, 염소 함유 종, 과붕산나트륨, 질소 함유 종, 은 함유 종, 오스뮴 함유 종, 2,2'-디페리딜디설파이드, 세륨 함유 종, 벤조퀴논, 데스 마틴 폐리오디난, 메타-클로로페벤조산, 몰리브덴 함유 종, N-옥사이드, 바나듐 함유 종, (2,2,6,6-테트라메틸페리딘-1-일)옥시다닐 및 철 함유 종으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 100

제98항에 있어서, 고온은 약 10°C 내지 3000°C인 방법.

청구항 101

제98항에 있어서, 상기 초기 촉매를 약 0.1 초 내지 100 일의 기간 동안 고온에서 가열하는 것인 방법.

청구항 102

- (a) 흑연을 포함하는 초기 촉매를 반응 챔버에 제공하는 단계;
 - (b) 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시키는 단계; 및
 - (c) 상기 초기 촉매를 염소산나트륨, 염소산칼륨 또는 과염소산칼륨과 접촉시키는 단계
- 를 포함하는 초기 촉매로부터 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매를 형성하는 방법.

청구항 103

제102항에 있어서, 상기 하나 이상의 산은 황산 및 질산을 포함하는 것인 방법.

청구항 104

제102항에 있어서, 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시키기 전에 상기 초기 촉매를 과황산칼륨에 의해 침투시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 105

반응 챔버 내에 탄소 함유 재료를 제공하는 단계; 및
 상기 탄소 함유 재료의 탄소 대 산소 비가 약 1,000,000 내지 1 이하일 때까지 상기 반응 챔버 내의 탄소 함유 재료를 산화 화학물질과 접촉시키는 단계
 를 포함하는 카보촉매를 형성하는 방법.

청구항 106

반응 챔버 내에 흑연 또는 그래핀 기재를 제공하는 단계; 및
 상기 흑연 또는 그래핀 기재의 적외선 분광법 스펙트럼이 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 특징을 나타낼 때까지 상기 흑연 또는 그래핀 기재를 산화 화학물질과 접촉시키는 단계
 를 포함하는 산화된 흑연 또는 산화된 그래핀을 형성하는 방법.

명세서**기술분야**

[0001]

상호 참조

[0002]

본 출원은 2010년 5월 28일자에 출원된 미국 가출원 제61/349,378호, 및 2011년 2월 8일자에 출원된 미국 가출원 번호 제61/440,574호에 대한 우선권을 주장하고, 이를 가출원은 그 전문이 본원에 참고문헌으로 포함된다.

[0003]

연방 정부 지원 연구에 대한 진술

[0004]

본 발명 중 적어도 일부는 인가(Grant) 번호 DMR-0907324 하에 국립 과학 재단(National Science Foundation)으로부터 미국 정부 지원으로 개발되었다.

배경기술

[0005]

촉매는 화학 반응을 촉진하지만 통상적으로 반응에서 소모되지 않는 물질이다. 동역학적으로, 촉매는 활성화에 대한 장벽을 낮춤으로써 화학 반응을 촉진한다.

- [0006] 불균일 촉매는 통상적으로 액체 또는 가스 반응 반응물 중에 기재에서 작용하는 고체이다. 불균일 촉매 표면 상에서의 반응에 대한 다양한 기계가 액체-대-고체 또는 가스-대-고체 흡착이 어떻게 일어나는지에 따라 공지되어 있다(예를 들면, Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal 및 Mars-van Krevelen).
- [0007] 다양한 유형의 반응에 사용하기 위한 촉매는 통상적으로 촉매적으로 활성인 재료로서 하나 이상의 전이 금속을 포함한다.
- ### 발명의 내용
- [0008] 본 발명의 일 양태에서, 본 발명은 카보촉매를 제공한다. 일 실시양태에서, 비전이 금속 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함하고, 상기 촉매는 약 1 백만분율(part per million) 미만의 전이 금속 함량을 갖는다.
- [0009] 다른 실시양태에서, 촉매는 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함하고, 상기 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연은 알킬 기, 아릴 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 하이드록실 기, 에폭시드 기, 퍼옥사이드 기, 퍼옥시산 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 에테르 기, 카복실산 또는 카복실레이트 기, 퍼옥사이드 또는 하이드로퍼옥사이드 기, 락톤 기, 티오락톤, 락탐, 티오락탐, 퀴논 기, 언하이드리드 기, 에스테르 기, 카르보네이트 기, 아세탈 기, 헤미아세탈 기, 케탈 기, 헤미케탈 기, 아미날, 헤미아미날, 카르바메이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 시안아미드, 하이드라진, 하이드라지드, 카르보디이미드, 옥심, 옥심 에테르, N-헵테로사이클, N-옥사이드, 하이드록실아민, 하이드라진, 세미카바존, 티오세미카바존, 우레아, 이소우레아, 티오우레아, 이소티오우레아, 엔아민, 엔올 에테르, 지방족, 방향족, 페놀족, 티올, 티오에테르, 티오에스테르, 디티오에스테르, 디설파이드, 설풍사이드, 설풍, 설풍, 술핀산, 설펜산, 설펜산에스테르, 설풍산, 설파이트, 설페이트, 설포네이트, 설풍아미드, 설포닐 할라이드, 티오시아네이트, 티올, 티알, S-헵테로사이클, 실릴, 트리메틸실릴, 포스핀, 포스페이트, 인산 아미드, 티오프스페이트, 티오인산아미드, 포스포네이트, 포스피나이트, 포스파이트, 포스페이트 에스테르, 포스포네이트 디에스테르, 포스핀 옥사이드, 아민, 이민, 아미드, 지방족 아미드, 방향족 아미드, 할로겐, 클로로, 요오도, 플루오로, 브로모, 아실 할라이드, 아실 플루오라이드, 아실 클로라이드, 아실 브로마이드, 아실 요오다이드, 아실 시아나이드, 아실 아지드, 케텐, 알파-베타 불포화 에스테르, 알파-베타 불포화 케톤, 알파-베타 불포화 알데하이드, 언하이드리드, 아지드, 디아조, 디아조늄, 니트레이트, 니트레이트 에스테르, 니트로소, 니트릴, 니트라이트, 오르토에스테르기, 오르토카르보네이트 에스테르 기, O-헵테로사이클, 보란, 보론산 및 보론산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 표면 모이어티를 갖는다. 상기 하나 이상의 표면 모이어티는 약 1.0 단층(ML; monolayer) 이하의 표면 피복을 갖는다.
- [0010] 다른 실시양태에서, 촉매는 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함하고, 상기 촉매는 탄소 함유 표면 상의 산소 함유 재료의 도심을 갖는 탄소 함유 표면을 갖고, 상기 도심은 약 1.0 단층(ML) 이하의 표면 피복을 갖는다.
- [0011] 다른 실시양태에서, 탄소 함유 재료는 연장된 탄소 원자 층; 및 상기 연장된 탄소 원자 층의 표면에 화학흡착된 또는 물리흡착된 촉매적으로 활성인 탄소 함유 재료의 층을 포함한다.
- [0012] 다른 실시양태에서, 촉매는 약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 푸리에 변환 적외선(FT-IR; Fourier Transform Infrared)을 갖는 탄소 함유 재료를 포함하고, 상기 탄소 함유 재료는 알킬 기, 아릴 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 하이드록실 기, 에폭시드 기, 퍼옥사이드 기, 퍼옥시산 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 에테르 기, 카복실산 또는 카복실레이트 기, 퍼옥사이드 또는 하이드로퍼옥사이드 기, 락톤 기, 티오락톤, 락탐, 퀴논 기, 언하이드리드 기, 에스테르 기, 카르보네이트 기, 아세탈 기, 헤미아세탈 기, 케탈 기, 헤미케탈 기, 아미날, 헤미아미날, 카르바메이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 시안아미드, 하이드라진, 하이드라지드, 카르보디이미드, 옥심, 옥심 에테르, N-헵테로사이클, N-옥사이드, 하이드록실아민, 하이드라진, 세미카바존, 티오세미카바존, 우레아, 이소우레아, 티오우레아, 이소티오우레아, 엔아민, 엔올 에테르, 지방족, 방향족, 페놀족, 티올, 티오에테르, 티오에스테르, 디티오에스테르, 디설파이드, 설풍사이드, 설풍, 설풍, 술핀산, 설펜산, 설펜산에스테르, 설풍산, 설파이트, 설페이트, 설포네이트, 설풍아미드, 설포닐 할라이드, 티오시아네이트, 티올, 티알, S-헵테로사이클, 실릴, 트리메틸실릴, 포스핀, 포스페이트, 인산 아미드, 티오프스페이트, 티오인산 아미드, 포스포네이트, 포스피나이트, 포스파이트, 포스페이트 에스테르, 포스포네이트 디에스테르, 포스핀 옥사이드, 아민, 이민, 아미드, 지방족 아미드, 방향족 아미드, 할로겐, 클로로, 요오도, 플루오로, 브로모, 아실 할라이드, 아실 플루오라이드, 아실 클로라이드, 아실 브로마이드, 아실 요오다이드, 아실 시아나이드, 아실 아지드, 케텐, 알파-베타 불포화 에스테르, 알파-베타 불포화 케톤, 알파-베타 불포화 알데하이드, 언하이드리드, 아지드, 디아조, 디아조늄, 니트레이트, 니트레이트 에스테르, 니트로소, 니트릴, 니트라이트, 오르토에스테르기, 오르토카르보네이트 에스테르 기, O-헵테로사이클, 보란, 보론산 및 보론산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 표면 모이어티를 갖는다. 상기 하나 이상의 표면 모이어티는 약 1.0 단층(ML; monolayer) 이하의 표면 피복을 갖는다.

실 요오다이드, 아실 시아나이드, 아실 아지드, 케텐, 알파-베타 불포화 에스테르, 알파-베타 불포화 캐톤, 알파-베타 불포화 알데하이드, 언하이드리드, 아지드, 디아조, 디아조늄, 니트레이트, 니트레이트 에스테르, 니트로소, 니트릴, 니트라이트, 오르토에스테르 기, 오르토카르보네이트 에스테르 기, O-헵테로사이클, 보란, 보론산, 및 보론산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 표면 모이어티를 갖는 표면을 갖는다.

- [0013] 다른 실시양태에서, 카보촉매는 탄소 함유 재료 및 상기 탄소 함유 재료의 표면 상의 약 0.01 중량% 이상의 표면적을 갖는 유기 재료의 총을 포함한다.
- [0014] 다른 실시양태에서, 카보촉매는 고체 지지체 및 상기 고체 지지체 상의 그래핀, 흑연, 산화그래핀, 산화흑연, 및 산화 탄소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 재료로부터 형성되는 탄소 함유 입자를 포함한다.
- [0015] 다른 양태에서, 소모된 촉매는 새로운 촉매와 관련하여 감쇠된 약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 FT-IR 특징을 갖는 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 갖는 탄소 함유 재료를 포함한다.
- [0016] 일 실시양태에서, 소모된 카보촉매는 고체 지지체 및 상기 고체 지지체 상의 탄소 함유 입자를 포함하고, 상기 입자의 각각은 약 1 나노미터와 10,000 마이크로미터 사이의 둘레에 대한 표면적 비를 갖는다.
- [0017] 다른 양태에서, 불균일 촉매는 고체 지지체 및 상기 고체 지지체 상의 산화그래핀 또는 산화흑연 입자를 포함한다. 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함한다.
- [0018] 일 실시양태에서, 본 발명은 고체 지지체 상의 산화그래핀 또는 산화흑연을 갖는 불균일 촉매로서, 약 0.0001 중량% 이상의 산화그래핀 또는 산화흑연 함량을 갖는 불균일 촉매를 제공한다. 산화그래핀 또는 산화흑연은 촉매적으로 활성이다.
- [0019] 다른 양태에서, 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 시스템은 탄소 함유 반응물의 공급원 및 탄소 함유 반응물의 공급원으로부터의 다운스트림에 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 촉매를 갖고, 탄소 함유 반응물의 공급원과 유체 연통하는 반응기를 포함한다.
- [0020] 일 실시양태에서, 유동층 반응기는 반응기 입구 및 반응기 입구로부터의 다운스트림에 반응기 출구를 갖는 하우징, 및 상기 하우징 내의 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함하는 촉매 입자를 포함한다.
- [0021] 다른 실시양태에서, 외피 및 관(shell-and-tube) 반응기는 반응기 입구 및 반응기 입구의 다운스트림에 반응기 출구를 갖는 하우징, 및 반응기 입구 및 반응기 출구와 유체 연통하고 산화그래핀 또는 산화흑연을 갖는 하나 이상의 내부 표면을 갖는 하나 이상의 관을 포함한다.
- [0022] 다른 양태에서, 본 발명은 상기 카보촉매를 제조하는 방법을 제공한다. 일 실시양태에서, 초기 촉매(nascent catalyst)로부터 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매를 형성하는 방법은 (a) 그래핀 또는 흑연을 포함하는 초기 촉매를 반응 챔버에 제공하는 단계; (b) 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시키는 단계; 및 (c) 상기 초기 촉매를 화학 산화제와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0023] 다른 실시양태에서, 초기 촉매로부터 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매를 형성하는 방법은 고체 지지체 상의 그래핀 또는 흑연을 포함하는 초기 촉매를 반응 챔버에 제공하는 단계; 상기 반응 챔버 내의 초기 촉매를 고온으로 가열하는 단계; 및 상기 초기 촉매를 화학 산화제와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0024] 다른 실시양태에서, 초기 촉매로부터 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매를 형성하는 방법은 (a) 흑연을 포함하는 초기 촉매를 반응 챔버에 제공하는 단계; (b) 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시키는 단계; 및 (c) 상기 초기 촉매를 염소산나트륨, 염소산칼륨 또는 과염소산칼륨과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0025] 다른 실시양태에서, 카보촉매를 형성하는 방법은 반응 챔버 내에 탄소 함유 재료를 제공하는 단계; 및 탄소 함유 재료의 탄소 대 산소 비가 약 1,000,000 내지 1 이하일 때까지 상기 반응 챔버 내의 탄소 함유 재료를 산화화학물질과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0026] 다른 실시양태에서, 산화된 흑연 또는 산화된 그래핀을 형성하는 방법은 반응 챔버 내에 흑연 또는 그래핀 기재를 제공하는 단계; 및 상기 흑연 또는 그래핀 기재의 적외선 분광법 스펙트럼이 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 특징을 나타낼 때까지 상기 흑연 또는 그래핀 기재를 산화화학물질과 접

촉진시키는 단계를 포함한다.

[0027] 본 개시내용의 추가의 양태 및 이점은 하기 상세한 설명으로부터 당해 기술의 당업자에게 용이하게 명확할 것이고, 본 개시내용의 오직 예시적인 실시양태가 도시되어 있고 기재되어 있다. 실시될 수 있는 것처럼, 본 개시내용은 다른 실시양태 및 상이한 실시양태에서 실시될 수 있고, 이의 몇몇 상세사항은 모두 개시내용으로부터 벗어남이 없이 다양한 명확한 관점에서 변경될 수 있다. 따라서, 도면 및 명세서는 본질상 예시로서 고려되고, 제한으로서 고려되지 않는다.

참조문헌의 통합

[0029] 이 명세서와 관련하여 언급된 모든 공보, 특히 및 특허 출원은 각각의 개별적인 공보, 특히 및 특허 출원이 참조문헌으로 구체적으로 및 개별적으로 포함되는 것으로 표시된 것과 같은 정도로 참조문헌으로 본원에 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 본 발명의 새로운 특징은 특히 첨부된 특허청구범위에 기재되어 있다. 본 발명의 특징 및 이점의 더 우수한 이해는 본 발명의 원칙이 이해되는 예시적인 실시양태를 기재한 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 대한 참조로 얻어지고, 첨부한 도면은 다음과 같다:

도 1은 산화그래핀의 가능한 구조를 도식적으로 예시한다.

도 2는 본 발명의 실시양태에 따른 카보촉매를 예시한다.

도 3a는 본 발명의 실시양태에 다른 불균일 촉매의 도식적인 측면도이다. 도 3b는 도 3a의 불균일 촉매의 도식적인 상면도이다.

도 4는 본 발명의 실시양태에 따른 카보촉매를 포함하는 반응기를 갖는 시스템을 도식적으로 예시한다.

도 5는 본 발명의 실시양태에 따른 카보촉매의 푸리에-변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 다양한 실시양태가 본원에 도시되어 있고 기재되어 있지만, 이러한 실시양태가 오직 예의 방식으로 제공된다는 것이 당해 분야의 당업자에게 명확하다. 다양한 변형, 변경 및 대체가 본 발명을 벗어나는 일 없이 당해 분야의 당업자에게 일어날 수 있다. 본원에 기재된 본 발명의 실시양태에 대한 다양한 변경이 본 발명을 실행시 이용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 본원에서 사용되는 바와 같은 "촉매"라는 용어는 하나 이상의 화학 반응을 촉진시키는 물질 또는 종을 의미한다. 촉매는 화학 반응을 촉진시키기 위한 하나 이상의 반응성 활성 자리, 예를 들면 모이어티(예를 들면, OH 기, 케톤, 알데하이드, 카르복실산) 등을 포함한다. 촉매라는 용어는 산화그래핀, 산화흑연, 또는 화학 반응, 예를 들어, 산화 반응 또는 중합 반응을 촉진시키는 다른 탄소 및 산소 함유 재료를 포함한다. 몇몇 상황에서, 상기 촉매는 반응 생성물 및/또는 부산물 내로 혼입된다. 일 예로서, 중합 반응을 촉진시키기 위한 산화그래핀 또는 산화흑연 촉매는 반응에서 형성된 중합체의 중합체 매트릭스 내로 적어도 부분적으로 혼입된다.

[0033] 본원에서 사용되는 바와 같은 "카보촉매"라는 용어는 흑연, 산화흑연, 그래핀, 산화그래핀, 또는 유기 또는 무기 기재의 변환 또는 합성, 또는 단량체 하부단위(본원에서는 또한 "단량체"라 칭함)의 중합을 위한 밀접하게 관계된 탄소 재료를 포함하는 촉매를 의미한다.

[0034] 본원에서 사용되는 바와 같은 "소모된 촉매"라는 용어는 생성물을 생성하기 위해 반응물에 노출된 촉매를 의미한다. 몇몇 상황에서, 소모된 촉매는 화학 반응을 촉진시킬 수 없다. 소모된 촉매는 새로 생성된 촉매(본원에서는 또한 "새로운 촉매"라 칭함)에 비해 감소된 활성을 갖는다. 상기 소모된 촉매는 부분적으로 또는 완전하게 불활성화된 상태이다. 몇몇 경우에서, 상기와 같이 감소된 활성은 반응성 활성 자리의 개수가 감소하는 것에 기인한다.

[0035] 본원에서 사용되는 바와 같은 "불균일 촉매"라는 용어는 화학 변환을 촉진시킬 수 있도록 구성된 고상 종을 의미한다. 불균일 촉매 작용에서, 불균일 촉매의 상은 일반적으로 반응물(들)의 상과는 다르다. 불균일 촉매는 고체 지지체 상에 촉매적으로 활성인 재료를 포함한다. 몇몇 상황에서, 상기 지지체는 촉매적으로 활성이거나 불

활성이다. 몇몇 상황에서, 상기 촉매적으로 활성인 재료 및 상기 고체 지지체를 총칭하여 "불균일 촉매"(또는 "촉매"라 칭함)라고 언급한다.

[0036] 본원에서 사용되는 바와 같은 "고체 지지체"라는 용어는 촉매적으로 활성인 재료, 예를 들어, 촉매(예를 들면, 카보촉매)를 고정시키거나 지지하기 위한 지지체 구조물을 의미한다. 몇몇 경우에서, 고체 지지체는 화학 반응을 촉진하지 않는다. 그러나, 다른 경우에서, 상기 고체 지지체는 화학 반응에 참여한다.

[0037] 본원에서 사용되는 바와 같은 "초기 촉매"라는 용어는 촉매를 형성하는 데 사용되는 물질 또는 재료를 의미한다. 초기 촉매는 예를 들어 추가의 프로세싱 또는 화학적 및/또는 물리적 변형 또는 변환시 촉매로서 작용할 수 있는 가능한 종인 것을 특징으로 한다.

[0038] 본원에서 사용되는 바와 같은 "표면"이라는 용어는 액체와 고체, 가스와 고체, 고체와 다른 고체, 또는 가스와 액체 사이의 경계를 의미한다. 표면 상에 있는 종은 기상 또는 액상 중의 종에 비해 감소된 자유도를 갖는다.

[0039] 본원에서 사용되는 바와 같은 "단층"이라는 용어는 원자 또는 분자의 단일 층을 의미한다. 단층은 1개의 원자 층의 두께를 갖는 1원자 단층(ML)을 포함한다. "완전 단층"이라는 용어는 특정한 종의 최대 피복이 표면에 존재하는 실시양태를 의미한다. "부분 단층"이라는 용어는 특정한 종의 최대보다 적은 피복이 표면에 존재하는 실시양태를 의미한다. "단층"이라는 용어는 완전 단층 및 부분 단층 둘 다를 포함한다. 완전 단층의 경우에, 표면에 흡착된 종의 모든 개별적인 구성원은 밑에 있는 기재, 박막, 또는 필름의 표면과 직접적으로 물리적으로 접촉한다. 표면 상의 종의 최대 피복은 상기 표면에 흡착된 종 사이의 인력 및 척력 상호작용에 의해 결정한다. 몇몇 상황에서, 1개의 단층의 피복에서의 종의 층은 이 층에서의 종의 추가의 흡착을 허용하지 않는다. 몇몇 상황에서, 1개의 단층의 피복에서의 종의 층은 이 층에의 추가의 종의 흡착을 허용하여, 이 종의 "다층" 피복을 생성시킨다. 그러나, 다른 상황에서, 1개의 단층의 피복에서의 특정한 종의 층은 이 층에서의 다른 종의 흡착을 허용하지 않는다.

[0040] 본원에서 사용되는 바와 같은 "유체"라는 용어는 인가된 전단 응력 하에 연속적으로 변형시키는(흐르는) 임의의 물질을 의미한다. 유체는 액체, 가스, 플라즈마 및 중합체 재료 중 하나 이상을 포함한다.

[0041] 본원에서 사용되는 바와 같은 "여기 종"이라는 용어는 반응물 가스 또는 증기에 대한 에너지의 인가(또는 커플링)를 통해 생성된 라디칼, 이온 및 다른 여기(또는 활성화) 종을 의미한다. 에너지는 자외선 복사선, 마이크로파 복사선, 유도 커플링 및 용량 커플링 등과 같은 다양한 방법을 통해 인가된다. 몇몇 경우에서, 에너지는 플라즈마 생성기, 예를 들어 직접 플라즈마 생성기(즉, 위치내 플라즈마 생성) 또는 리모트 플라즈마 생성기(즉, 탈위치 플라즈마 생성)의 도움으로 인가된다. 이러한 경우에서, 여기 종을 "플라즈마 여기 종"이라 칭한다. 커플링 에너지의 부재시, 플라즈마 생성이 종료된다. 리모트 플라즈마 생성의 경우에, 특정한 기상 화학물질의 플라즈마 여기 종(예를 들면, 산소 함유 플라즈마 여기 종)이 가공하고자 하는 기재를 갖는 반응 챔버와 유체 연통하는(또는 유체 커플링하는) 플라즈마 생성기에서 형성된다. 몇몇 상황에서, 에너지는 뜨거운(또는 가열) 표면 또는 와이어에 대한 가스 또는 액체의 종의 노출에 의해 인가되어, 가스 또는 액체와 가열 표면 또는 와이어의 상호작용은 가스 또는 액체의 여기 종을 생성시킨다.

[0042] 본원에서 사용되는 바와 같은 "산화그래핀"이라는 용어는 촉매적으로 활성인 산화그래핀을 의미한다.

[0043] 본원에서 사용되는 바와 같은 "산화흑연"이라는 용어는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 의미한다.

[0044] 화학 반응을 촉진하기 위한 현재의 상업적으로 이용 가능한 방법과 관련된 다양한 제한이 본원에서 인식된다. 예를 들면, 전이 금속 기반 촉매는 상업적으로 이용 가능한 반응 속도를 제공할 수 있으므로, 금속 촉매의 사용은 생성된 생성물의 금속 오염과 같은 다양한 단점을 갖는다. 이는 생성물이 건강 또는 생물학적 용도, 또는 금속의 존재에 민감한 다른 용도에 의도되는 산업에서 특히 문제가 된다. 금속 촉매의 다른 단점은 금속 촉매는 산화 반응에 통상적으로 민감하지 않고 반응물에서의 작용기의 존재를 견딜 수 없다는 것이다.

[0045] 본원에서 인정되는 금속 기반 촉매의 단점을 예시하기 위한 다른 예로서, 전이 금속 기반 촉매는 제조하기 비쌀 수 있고 이러한 촉매를 사용하는 방법은 상당한 기동 및 유지 비용을 가질 수 있다.

[0046] 현재의 촉매 및 시스템과 관련된 이러한 제한과 관련하여, 반응 최종 생성물의 금속 오염과 관련된 문제점을, 제거하지 않는다면, 최소화하고, 또한 비용 감소를 제공하는 촉매, 예를 들어 산화, 수화, 축합, 및 탈수 촉매 및 중합 촉매에 대한 필요성이 본원에서 인식된다.

[0047] 본 발명의 몇몇 실시양태에서, 본 발명은 산화 및/또는 중합 반응에 사용하도록 구성된 카보촉매를 기재하고 있다. 이러한 카보촉매는 반응 속도를 전이 금속 기반 촉매의 반응 속도에 이르도록 심지어 이를 초과하도록 하지

만, 전이 금속 기반 촉매의 사용과 관련된 오염 문제를, 제거하지 않는다면, 감소시킨다.

[0048] 몇몇 실시양태에서, 본 발명은 고체 지지체 상에 촉매적으로 활성인 산화그래핀 및/또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 갖는 촉매를 제공한다. 다른 실시양태에서, 본 발명은 고체 지지체 상에 촉매적으로 활성인 탄소 및 산소 함유 재료를 갖는 촉매가 제공한다.

[0049] 몇몇 실시양태에서, 본 발명은 고체 지지체 상에 촉매적으로 활성인 산화그래핀 및/또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 갖는 불균일 촉매를 제공한다. 다른 실시양태에서, 본 발명은 고체 지지체 상에 촉매적으로 활성인 탄소 및 산소 함유 재료를 갖는 불균일 촉매를 제공한다.

[0050] 몇몇 실시양태에서, 불균일 촉매를 비롯하여 본원에 제공된 카보촉매는 산화, 수화, 탈수, 축합, 또는 중합 반응, 또는 오토 텐덤(auto-tandem) 산화-수화-축합 반응에서 사용된다. 예를 들면, 본원에 제공된 촉매는 이의 각각의 케톤 또는 알데하이드로의 1차 알콜 또는 2차 알콜의 촉매 산화에 사용된다. 다른 예로서, 본원에 제공된 촉매는 디온으로의 알켄, 예를 들어 방향족 또는 지방족 알켄의 변환을 위한 촉매 산화체로서 촉매가 작용하는 알켄 산화에 사용된다. 다른 예로서, 본원에 제공된 촉매는 알킨 수화에 사용된다.

[0051] 몇몇 실시양태에서, 본원에 제공된 촉매는 알콜, 알데하이드, 케톤 및 카복실산 중 하나 이상으로의 알칸, 알켄 또는 알킨의 산화에 사용된다. 다른 실시양태에서, 본원에 제공된 촉매는 케톤(예를 들면, 메틸 케톤) 및 알데하이드로부터의 칼콘의 형성을 촉진하는 데 사용된다. 다른 실시양태에서, 본원에 제공된 촉매는 오토 텐덤 화학 반응을 촉진하여 칼콘을 형성하는 데 사용된다. 다른 실시양태에서, 본원에 제공된 촉매는 중합 반응에서, 즉 하나 이상의 단량체 하부단위(본원에서는 또한 "단량체"라 칭함)를 중합하여 중합체 재료를 형성하는 데 사용된다. 중합 반응의 예로는 산화 반응, 탈수 반응, 및 양이온 중합 반응을 들 수 있다.

그래핀 또는 산화흑연 촉매

[0053] 본 발명의 일 양태에서, 본 발명은 산화 반응 또는 중합 반응과 같은 화학 반응을 촉진하도록 구성된 탄소 함유 촉매를 기재하고 있다. 몇몇 실시양태에서, 탄소 함유 촉매는 촉매적으로 활성인 산화그래핀, 산화흑연 또는 불균일 촉매를 비롯한 다른 탄소 및 산소 함유 촉매이다. 몇몇 상황에서, 탄소 함유 촉매는 산화그래핀 촉매 또는 산화흑연 촉매이다.

[0054] 도 1은 몇몇 경우에 하이드록실(OH), 알데하이드 및 카복실산 등과 같은 복수의 산소 함유 작용기를 갖는 산화그래핀의 가능한 구조의 대표예인 탄소 및 산소 함유 재료를 도식적으로 예시한다. 몇몇 상황에서, 산소 함유 작용기 중 적어도 몇몇은 유기 종, 예를 들어 알켄 및 알킨을 산화시키는 데 사용되거나, 단량체 하부단위(본원에서는 또한 "단량체"라 칭함)를 중합하는 데 사용된다. 본 발명의 다양한 실시양태는 다양한 조성물, 농도 및 도심 형상, 피복 및 흡착 위치에서 산화그래핀을 갖는 카보촉매를 기재한다.

[0055] 본원에 제공된 탄소 함유 촉매는 비지지된 촉매적으로 활성인 그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연 및 고체 지지체, 예를 들어 탄소 함유 고체 지지체 또는 금속 함유 고체 지지체(예를 들면, TiO₂, Al₂O₃) 상의 그래핀 또는 산화흑연을 포함한다. 몇몇 상황에서, 본원에 제공된 촉매는 실질적으로 낮은 전이 금속 함량을 갖는다. 예로서, 비전이 금속 촉매는 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함하고 약 1 백만분율(ppm) 이하의 전이 금속 함량을 갖는다. 몇몇 경우에서, 상기 비전이 금속 촉매의 전이 금속 함량은 약 0.5 ppm 이하, 또는 약 0.1 ppm 이하, 또는 약 0.06 ppm 이하, 또는 약 0.01 ppm 이하, 또는 약 0.001 ppm 이하, 또는 약 0.0001 ppm 이하, 또는 약 0.00001 ppm 이하이다. 몇몇 상황에서, 상기 비전이 금속 촉매의 전이 금속 함량을 원자 흡수 분광법(AAS) 또는 다른 원소 분석 기술, 예를 들어 X선 광전자 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) 또는 질량 분광광도법(예를 들면, 유도 커플링된 플라즈마 질량 분광광도법, 또는 "ICP- MS")에 의해 결정한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 비전이 금속 촉매는 W, Fe, Ta, Ni, Au, Ag, Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Co, Mn, Os, Zr, Zn, Mo, Re, Cu, Cr, V, Ti 및 Nb로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전이 금속의 낮은 농도를 갖는다. 몇몇 실시양태에서, 상기 비전이 금속 촉매는 약 0.0001% 미만, 또는 약 0.000001% 미만, 또는 약 0.0000001% 미만인 금속 함량(몰%)을 갖는다.

[0056] 몇몇 실시양태에서, 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 갖는 비전이 금속 촉매는 산화를 위한 탄화수소 또는 중합을 위한 단량체 하부단위와 같은 반응물과 접촉하도록 구성된 표면을 갖는다. 몇몇 경우에서, 상기 촉매는 과산화수소, 하이드록실 기(OH), 알데하이드 기, 또는 카복실산 기 중 하나 이상에 의해 말단된 표면을 갖는다. 일 실시양태에서, 상기 촉매는 알킬 기, 아릴 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 하이드록실 기, 에폭시드 기, 페옥사이드 기, 페옥시산 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 에테르 기, 카복실산 또는 카복실레이트 기, 페옥사이드 또는 하이드로페옥사이드 기, 락톤 기, 티오락톤, 락탐, 티오락탐, 쿼논 기,

언하이드리드 기, 에스테르 기, 카르보네이트 기, 아세탈 기, 헤미아세탈 기, 케탈 기, 헤미케탈 기, 아미날, 헤미아미날, 카르바메이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 시안아미드, 하이드라진, 하이드라지드, 카르보디이미드, 옥심, 옥심 에테르, N-헵테로사이클, N-옥사이드, 하이드록실아민, 하이드라진, 세미카바존, 티오세미카바존, 우레아, 이소우레아, 티오우레아, 이소티오우레아, 엔아민, 엔올 에테르, 지방족, 방향족, 폐놀족, 티올, 티오에테르, 티오에스테르, 디티오에스테르, 디설파이드, 설포사이드, 설플론, 설톤, 황산, 설펜산, 설펜산에스테르, 설플론, 설파이트, 설페이트, 설포네이트, 설플온아미드, 설포닐 할라이드, 티오시아네이트, 티올, 티알, S-헵테로사이클, 실릴, 트리메틸실릴, 포스핀, 포스페이트, 인산 아미드, 티오포스페이트, 티오인산아미드, 포스포네이트, 포스피나이트, 포스파이트, 포스페이트 에스테르, 포스포네이트 디에스테르, 포스핀 옥사이드, 아민, 이민, 아미드, 지방족 아미드, 방향족 아미드, 할로겐, 클로로, 요오도, 플루오로, 브로모, 아실 할라이드, 아실 플루오라이드, 아실 클로라이드, 아실 브로마이드, 아실 요오다이드, 아실 시아나이드, 아실 아지드, 케텐, 알파-베타 불포화 에스테르, 알파-베타 불포화 케톤, 알파-베타 불포화 알데하이드, 언하이드리드, 아지드, 디아조, 디아조늄, 니트레이트, 니트레이트 에스테르, 니트로소, 니트릴, 니트라이트, 오르토에스테르기, 오르토카르보네이트 에스테르 기, O-헵테로사이클, 보란, 보론산 및 보론산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 종(또는 "표면 모이어티")을 포함하는 표면을 갖는다. 일 예에서, 이러한 표면 모이어티는 촉매의 다양한 반응성 활성 자리에서 표면에 배치된다.

[0057] 몇몇 실시양태에서, 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연 촉매(또는 다른 탄소 및 산소 함유 촉매)는 약 25%, 또는 30%, 또는 35%, 또는 40%, 또는 45%, 또는 50%, 또는 55%, 또는 60%, 또는 65%, 또는 70%, 또는 75%, 또는 80%, 또는 85%, 또는 90%, 또는 95%, 또는 99%, 또는 99.99% 이상의 탄소 함량(몰%)을 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 촉매의 잔량은 산소이다. 다른 상황에서, 상기 촉매의 잔량은 산소, 봉소, 질소, 황, 인, 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 산화그래핀 또는 산화흑연은 약 0.01%, 또는 1%, 또는 5%, 또는 15%, 또는 20%, 또는 25%, 또는 30%, 또는 35%, 또는 40%, 또는 45%, 또는 50% 이상의 산소 함량을 갖는다. 예를 들면, 그래핀 또는 산화흑연 촉매는 약 25% 이상의 탄소 함량 및 약 0.01% 이상의 산소 함량을 갖는다. 산소 함량을 다양한 표면, 적정, 또는 별크 분석적 분광분석 기술의 도움으로 측정한다. 일 예로서, 산소 함량을 X선 광전자 분광법(XPS)으로 측정한다.

[0058] 몇몇 실시양태에서, 카보촉매는 약 0.1:1, 또는 0.5:1, 또는 1:1, 또는 1.5:1, 또는 2:1, 또는 2.5:1, 또는 3:1, 또는 3.5:1, 또는 4:1, 또는 4.5:1, 또는 5:1, 또는 5.5:1, 또는 6:1, 또는 6.5:1, 또는 7:1, 또는 7.5:1, 또는 8:1, 또는 8.5:1, 또는 9:1, 또는 9.5:1, 또는 10:1, 또는 100:1, 또는 1000:1, 또는 10,000:1, 또는 100,000:1, 또는 1,000,000:1 이상의 별크 탄소 대 산소 비를 갖는다. 몇몇 경우에서, 카보촉매는 약 0.1:1, 또는 0.5:1, 또는 1:1, 또는 1.5:1, 또는 2:1, 또는 2.5:1, 또는 3:1, 또는 3.5:1, 또는 4:1, 또는 4.5:1, 또는 5:1, 또는 5.5:1, 또는 6:1, 또는 6.5:1, 또는 7:1, 또는 7.5:1, 또는 8:1, 또는 8.5:1, 또는 9:1, 또는 9.5:1, 또는 10:1, 또는 100:1, 또는 1000:1, 또는 10,000:1, 또는 100,000:1, 또는 1,000,000:1 이상의 표면 탄소 대 산소 비를 갖는다.

[0059] 몇몇 실시양태에서, 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연 함유 촉매는 약 0.1:1, 또는 0.5:1, 또는 1:1, 또는 1.5:1, 또는 2:1, 또는 2.5:1, 또는 3:1, 또는 3.5:1, 또는 4:1, 또는 4.5:1, 또는 5:1, 또는 5.5:1, 또는 6:1, 또는 6.5:1, 또는 7:1, 또는 7.5:1, 또는 8:1, 또는 8.5:1, 또는 9:1, 또는 9.5:1, 또는 10:1, 또는 100:1, 또는 1000:1, 또는 10,000:1, 또는 100,000:1, 또는 1,000,000:1 이상의 별크 탄소 대 산소 비를 갖는 산화그래핀 또는 산화흑연을 갖는다. 몇몇 경우에서, 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 촉매는 약 0.1:1, 또는 0.5:1, 또는 1:1, 또는 1.5:1, 또는 2:1, 또는 2.5:1, 또는 3:1, 또는 3.5:1, 또는 4:1, 또는 4.5:1, 또는 5:1, 또는 5.5:1, 또는 6:1, 또는 6.5:1, 또는 7:1, 또는 7.5:1, 또는 8:1, 또는 8.5:1, 또는 9:1, 또는 9.5:1, 또는 10:1, 또는 100:1, 또는 1000:1, 또는 10,000:1, 또는 100,000:1, 또는 1,000,000:1 이상의 표면 탄소 대 산소 비를 갖는 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함한다.

[0060] 몇몇 실시양태에서, 본원에 제공된 카보촉매는 다양한 별크 특성을 갖는다. 일 실시양태에서, 카보촉매는 비중 측정법에 의해 측정할 때 약 0.01 g/cm³ 내지 10 g/cm³, 또는 0.1 g/cm³ 내지 5.0 g/cm³, 또는 0.2 g/cm³ 내지 2.2 g/cm³의 별크 밀도를 갖는다. 다른 실시양태에서, 카보촉매는 열무게 분석에 의해 측정할 때 약 -50°C 내지 600 °C의 분해 온도(개시) 범위를 갖는다. 다른 실시양태에서, 카보촉매는 BET 방법을 통해 측정할 때 약 0.001 m²/g 내지 5000 m²/g, 또는 0.01 m²/g 내지 3000 m²/g의 표면적을 갖는다.

[0061] 몇몇 실시양태에서, 본원에 제공된 카보촉매는 다양한 별크 전도율 특성을 갖는다. 일 실시양태에서, 산화흑연

함유 카보촉매는 약 10^{-6} S/m, 10^{-5} S/m, 또는 10^{-4} S/m, 또는 10^{-3} S/m, 또는 10^{-2} S/m, 또는 10^{-1} S/m, 또는 1 S/m, 또는 5 S/m, 또는 10 S/m, 또는 50 S/m, 또는 100 S/m, 또는 500 S/m, 또는 1000 S/m, 또는 5000 S/m, 또는 10,000 S/m 이하의 별크 전도율을 갖는다. 다른 실시양태에서, 산화흑연 함유 카보촉매는 약 0.001 W/m·K 내지 1 W/m·K, 또는 약 0.01 W/m·K 내지 0.5 W/m·K, 또는 약 0.05 W/m·K 내지 0.1 W/m·K의 별크 열 전도율을 갖는다.

[0062]

몇몇 실시양태에서, 본 발명은 알킬 기, 아릴 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 하이드록실 기, 에폭시드 기, 페옥사이드 기, 페옥시산 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 에테르 기, 카복실산 또는 카복실레이트 기와 같은 상기 기재된 하나 이상의 표면 모이어티를 갖는 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함하는 촉매를 제공한다. 몇몇 경우에서, 상기 하나 이상의 표면 모이어티는 약 1.0 단층(ML) 이하인 표면 피복을 갖는다. 몇몇 경우에서, 상기 표면 모이어티는 약 0.99 ML, 또는 0.95 ML, 또는 0.9 ML, 또는 0.85 ML, 또는 0.8 ML, 또는 0.75 ML, 또는 0.7 ML, 또는 0.65 ML, 또는 0.6 ML, 또는 0.55 ML, 또는 0.5 ML, 또는 0.45 ML, 또는 0.4 ML, 또는 0.35 ML, 또는 0.3 ML, 또는 0.25 ML, 또는 0.2 ML, 또는 0.15 ML, 또는 0.1 ML, 또는 0.05 ML, 또는 0.01 ML, 또는 0.005 ML, 또는 0.001 ML 이하인 표면 피복을 갖는다. 다른 경우에서, 상기 하나 이상의 표면 모이어티는 약 1 ML, 또는 2 ML, 또는 3 ML, 또는 4 ML, 또는 5 ML, 또는 6 ML, 또는 7 ML, 또는 8 ML, 또는 9 ML, 또는 10 ML, 또는 20 ML, 또는 30 ML, 또는 40 ML, 또는 50 ML, 또는 60 ML, 또는 70 ML, 또는 80 ML, 또는 90 ML, 또는 100 ML, 또는 500 ML, 또는 1000 ML, 또는 10,000 ML 이상인 피복을 갖는다.

[0063]

몇몇 상황에서, 카보촉매는 탄소 함유 표면 상의 산소 함유 재료의 도섬을 갖는 탄소 함유 표면을 갖는 탄소 함유 종, 예를 들어 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 포함한다. 일 실시양태에서, 상기 도섬은 약 1.0 단층(ML) 이하인 표면 피복을 갖는다. 몇몇 경우에서, 상기 도섬은 약 0.99 ML, 또는 0.95 ML, 또는 0.9 ML, 또는 0.85 ML, 또는 0.8 ML, 또는 0.75 ML, 또는 0.7 ML, 또는 0.65 ML, 또는 0.6 ML, 또는 0.55 ML, 또는 0.5 ML, 또는 0.45 ML, 또는 0.4 ML, 또는 0.35 ML, 또는 0.3 ML, 또는 0.25 ML, 또는 0.2 ML, 또는 0.15 ML, 또는 0.1 ML, 또는 0.05 ML, 또는 0.01 ML, 또는 0.005 ML, 또는 0.001 ML 이하인 표면 피복을 갖는다. 이러한 경우의 도섬 피복은 다양한 표면 분석 기술, 예를 들어, XPS, 주사 터널링 현미경(STM; scanning tunneling microscopy) 및/또는 원자간 힘 현미경(AFM) 등의 도움으로 결정한다.

[0064]

몇몇 실시양태에서, 탄소를 포함하는 촉매적으로 활성인 재료, 예를 들어 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연을 갖는 카보촉매는 약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 특징(또는 "파수")을 갖는다(도 5 참조). 몇몇 경우에서, 카보촉매의 FT-IR 스펙트럼은 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 로부터 선택되는 1개, 2개, 3개 또는 모든 FT-IR 특징을 나타낸다. 몇몇 상황에서, FT-IR 특징의 분포는 카보촉매의 표면에 존재하는 작용기에 따라 달라진다. 몇몇 경우에서, 이러한 FT-IR 특징은 카보촉매의 표면으로 제한된다.

[0065]

몇몇 실시양태에서, 카보촉매는 탄소 함유 재료, 예를 들어 산화그래핀 또는 산화흑연, 및 상기 탄소 함유 재료의 표면 상의 유기 재료의 층을 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 유기 재료의 층은 약 0.005%, 또는 0.01%, 또는 0.05%, 또는 0.1%, 또는 0.5%, 또는 1%, 또는 5%, 또는 10%, 또는 15%, 또는 20%, 또는 25%, 또는 30%, 또는 35%, 또는 40%, 또는 45%, 또는 50%, 또는 55%, 또는 60%, 또는 65%, 또는 70%, 또는 75%, 또는 80%, 또는 85%, 또는 90%, 또는 95%, 또는 99%, 또는 99.9% 이상의 표면적을 갖는다. 상기 표면적을 다양한 표면 분석 기술에 의해 측정할 수 있다. 표면 분석 기술의 예로는 STM, AFM 및 온도 프로그램 탈착(TPD; temperature programmed desorption) 분광법을 들 수 있다. 몇몇 상황에서, 상기 유기 재료의 층은 하이드록실 기, 에폭시드 기, 페옥사이드 기, 페옥시산 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 에테르 기, 카복실산, 알킬 기, 아릴 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 또는 카복실레이트 기와 같은 상기 기재된 하나 이상의 표면 모이어티를 포함한다.

[0066]

몇몇 상황에서, 카보촉매는 연장된 탄소 원자 층 및 상기 연장된 탄소 원자 층의 표면에 화학흡착된 또는 물리흡착된 산소, 봉소, 질소, 황, 인, 불소, 염소, 브롬 및/또는 요오드 함유 종(예를 들면, OH 층, SO_3 층) 중 하나 이상을 갖는 층을 포함한다. 일 예에서, 상기 연장된 탄소 원자 층은 자립(freestanding) 단층이다. 몇몇 경우에서, 상기 카보촉매는 상기 연장된 탄소 원자 층의 다른 표면에 화학흡착된 또는 물리흡착된 산소, 봉소, 질소, 황, 인, 불소, 염소, 브롬 및/또는 요오드 함유 종 중 하나 이상을 갖는 다른 층을 추가로 포함한다. 일 예에서, 상기 카보촉매는 탄소 지지체의 반대 표면에 형성된 탄소 함유 재료의 층을 갖는 탄소 지지체 구조를 포함한다. 상기 탄소 함유 재료의 층은 산화그래핀 또는 산화흑연 유형의 구조를 갖는 탄소 및 탄소를 포함한다.

[0067]

대안적으로, 카보촉매는 연장된 탄소 원자 층 및 촉매적으로 활성인 탄소 함유 재료의 층을 포함한다. 몇몇 경

우에서, 이러한 층은 산소, 붕소, 질소, 황, 인, 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 카보촉매는 촉매적으로 활성인 탄소 함유 재료의 다른 층을 포함한다. 몇몇 경우에서, 이러한 층은 산소, 붕소, 질소, 황, 인, 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함한다. 일 예에서, 촉매적으로 활성인 탄소 함유 재료의 층은 산소(예를 들면, OH 기)를 포함한다.

[0068] 몇몇 경우에서, 산소 함유 종의 도섬은 단(예를 들면, 1원자 단), 나사 전위, 헤어핀 턴 전위 및/또는 옛지 전위와 같은 표면 결합 위치에 또는 그 근처에 배치된다. 이러한 도섬은 2차원 또는 3차원 도섬이다.

[0069] 도 2는 본 발명의 실시양태에 따른 카보촉매(200)를 보여준다. 상기 카보촉매(200)는 지지체 구조(205) 상의 탄소 및 산소 함유 재료의 제1 층(210)을 갖는 지지체 구조(205)를 포함한다. 몇몇 상황에서, 상기 제1 층(210)은 차립 층이다. 일 예로서, 상기 제1 층(210)은 촉매적으로 활성인 산화흑연 또는 촉매적으로 활성인 산화그래핀을 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 카보촉매(200)는 지지체 구조(205) 상의 탄소 및 산소 함유 재료의 하나 이상의 다른 층을 포함한다. 예를 들면, 상기 카보촉매(200)는 지지체 구조(205) 상의 탄소 및 산소 함유 재료의 제2 층(215)을 포함한다. 몇몇 상황에서, 상기 제2 층(215)은 차립 층이다. 일 예로서, 상기 제2 층(215)은 산화흑연 또는 산화그래핀을 포함한다.

[0070] 몇몇 경우에서, 상기 지지체 구조(205)는 탄소 또는 탄소 함유 재료, 예를 들어 원소 탄소, 그래핀, 흑연, 산화그래핀 및/또는 산화흑연으로 형성된다. 일 예에서, 상기 지지체 구조(205)는 그래핀 또는 흑연을 포함한다. 다른 경우에서, 상기 지지체 구조(205)는 비탄소 함유 재료, 예를 들어 금속 또는 절연 재료로 형성된다. 일 예에서, 상기 지지체 구조(205)는 Al_{10x} , Ti_{10x} , Si_{10x} , Zr_{10x} , 또는 이들의 조합으로부터 형성되고, 여기서 'x'는 0 초과의 수이다.

[0071] 몇몇 실시양태에서, 카보촉매는 고체 지지체 및 상기 고체 지지체 상의 탄소 함유 입자를 포함한다. 일 실시양태에서, 상기 탄소 함유 입자는 그래핀, 흑연, 산화그래핀, 산화흑연, 및 산화 탄소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 재료로 형성된다. 몇몇 상황에서, 상기 카보촉매는 그래핀 또는 산화흑연으로 형성된다. 다른 실시양태에서, 상기 고체 지지체는 촉매적으로 활성인 탄소 함유 재료, 예를 들어 흑연 또는 그래핀, 또는 비탄소 함유 재료, 예를 들어 Al_{10x} , Ti_{10x} , Si_{10x} , Zr_{10x} , 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 재료로 형성되고, 여기서 'x'는 0 초과의 수이다.

[0072] 촉매적으로 활성인 탄소 함유 입자는 상기 고체 지지체 상에 흡착 또는 흡수될 수 있다. 일 예에서, 상기 탄소 함유 입자는 상기 고체 지지체에 공유 결합(또는 "화학흡착")된다. 다른 예에서, 상기 탄소 함유 입자는 상기 고체 지지체에 물리흡착된다.

[0073] 몇몇 실시양태에서, 상기 탄소 함유 입자는 약 180° 이하, 또는 0° 내지 180° 의 접촉각을 갖는다. 일 예에서, 상기 탄소 함유 입자는 약 45° 또는 90° 의 접촉각을 갖는다. 상기 접촉각은 고체 지지체의 재료에 기초하여 변할 수 있다. 몇몇 경우에서, 탄소 함유 고체 지지체 상의 입자는 비탄소 함유 고체 지지체 상의 입자보다 낮은 접촉각을 갖는다.

[0074] 몇몇 실시양태에서, 상기 입자는 약 1000 마이크로미터("μm"), 또는 500 μm , 또는 100 μm , 또는 50 μm , 또는 10 μm , 또는 5 μm , 또는 1 μm , 또는 500 나노미터("nm"), 또는 100 nm, 또는 50 nm, 또는 10 nm, 또는 5 nm, 또는 1 nm 이하의 입자 크기(예를 들면, 직경)를 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 입자는 약 1 nm 내지 1000 μm , 또는 50 nm 내지 100 μm 의 직경을 갖는다.

[0075] 상기 입자는 다양한 형상 및 크기를 가질 수 있다. 몇몇 경우에서, 입자는 원형, 타원형, 삼각형, 정사각형, 직사각형, 오각형, 육각형, 칠각형, 팔각형, 십각형 또는 구각형인 단면을 갖는다. 추가로, 상기 입자는 1면, 또는 2면, 또는 3면, 또는 4면, 또는 5면, 또는 6면, 또는 7면 또는 8면, 또는 9면, 또는 10면, 또는 11면, 또는 12면, 또는 13면, 또는 14면, 또는 15면, 또는 16면, 또는 17면, 또는 18면, 또는 19면, 또는 20면 중 하나 이상을 갖는다. 상기 입자는 2차원 또는 3차원이다. 즉, 상기 입자는 1 단층 이하, 또는 1 단층 초과(즉, 다층)의 두께를 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 입자는 단(예를 들면, 1원자 단), 나사 전위, 헤어핀 턴 전위 및/또는 옛지 전위와 같은 표면 결합 위치에 또는 그 근처에 배치된다.

[0076] 상기 카보촉매는 다양한 분광분석 특징을 나타낼 수 있다. 일 실시양태에서, 상기 카보촉매는 약 0 내지 27° 의 하나 이상의 2θ 특징을 갖는 X선 회절(XRD) 스펙트럼을 나타낸다. 다른 실시양태에서, 상기 카보촉매는 TPD에 의해 측정할 때 약 -50°C 내지 600°C 의 분해 온도를 갖는다. 예를 들면, TPD 측정 하에, CO_2 (질량 대 하전 비

약 44) 및/또는 H₂O(질량 대 하전 비 약 18) 피크(및 크랙킹 패턴)가 분해 온도 범위에서 질량 분광광도법 신호로 관찰된다.

[0077] 일 실시양태에서, 상기 카보촉매는 주사 터널링 현미경(STM), 별크 분말 전도율, 또는 4 포인트 프로브 전도율 측정으로 측정할 때 약 1×10^{-6} 내지 1×10^4 지멘스("S")/m의 표면 전기 전도율을 갖는다. 다른 실시양태에서, 상기 카보촉매는 약 10,000 S/m, 또는 9,000 S/m, 또는 8,000 S/m, 또는 7,000 S/m, 또는 6,000 S/m, 또는 5,000 S/m, 또는 4,000 S/m, 또는 3,000 S/m, 또는 2,000 S/m, 또는 1,000 S/m, 또는 500 S/m, 또는 100 S/m, 또는 50 S/m, 또는 10 S/m, 또는 5 S/m, 또는 1 S/m, 또는 10^{-1} S/m, 또는 10^{-2} S/m, 또는 10^{-3} S/m, 또는 10^{-4} S/m, 또는 10^{-5} S/m 미만의 표면 전기 전도율을 갖는다.

[0078] 상기 카보촉매는 다양한 표면 및 별크 분광분석 특징을 가질 수 있다. 일 실시양태에서, 상기 카보촉매는 XPS 측정 하에 약 286 전자 볼트("eV")에서의 C(1s) 피크 및 약 530 eV에서의 산소(1s) 피크를 나타낸다. 다른 실시양태에서, 상기 카보촉매는 약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 푸리에 변환 적외선("FT-IR") 분광법 특징을 나타낸다(도 5 참조). 다른 실시양태에서, 상기 카보촉매의 라만 분광법 스펙트럼은 약 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 및/또는 $1,575\text{ cm}^{-1}$ 에서의 특징을 나타낸다. 몇몇 상황에서, 흑연으로부터 형성된 카보촉매는 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 에서의 특징을 나타내는 라만 분광법 스펙트럼을 갖는다. 이러한 경우에서, 라만 스펙트럼은 몇몇 경우에는 $1,575\text{ cm}^{-1}$ 에서의 특징을 나타내지만 다른 경우에는 $1,575\text{ cm}^{-1}$ 특징이 부재한다.

[0079] 몇몇 실시양태에서, 불균일 촉매는 탄소 함유 촉매를 포함한다. 탄소 함유 불균일 촉매는 상기 기재된 촉매와 유사한 또는 동일한 특징을 갖는다.

[0080] 몇몇 실시양태에서, 불균일 촉매는 고체 지지체 및 상기 고체 지지체 상의 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연 입자(또는 다른 탄소 및 산소 함유 입자)를 포함한다. 일 실시양태에서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 상기 고체 지지체 상의 도섬에 분포되고, 상기 도섬은 (고체 지지체에 대해 측정될 때) 약 2.0 Å, 또는 3 Å, 또는 4 Å, 또는 5 Å, 또는 6 Å, 또는 7 Å, 또는 8 Å, 또는 9 Å, 또는 10 Å, 또는 20 Å, 또는 30 Å, 또는 40 Å, 또는 50 Å, 또는 100 Å, 또는 500 Å, 또는 1000 Å 이상의 높이를 갖는다. 다른 실시양태에서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 약 1 nm 내지 1000 μm의 입자 크기를 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 약 1000 μm, 또는 500 μm, 또는 100 μm, 또는 50 μm, 또는 10 μm, 또는 5 μm, 또는 1 μm, 또는 500 나노미터("nm"), 또는 100 nm, 또는 50 nm, 또는 10 nm, 또는 5 nm, 또는 1 nm 이하의 입자 크기를 갖는다.

[0081] 몇몇 상황에서, 상기 산화그래핀 또는 산화흑연 입자는 약 0.01 g/cm³ 내지 10 g/cm³, 또는 0.1 g/cm³ 내지 5.0 g/cm³ 또는 0.2 g/cm³ 내지 2.2 g/cm³의 입자 밀도를 갖는다. 일 실시양태에서, 상기 각각의 입자는 약 1 나노미터(nm) 내지 10,000 마이크로미터(μm), 또는 10 nm 내지 1,000 μm, 또는 50 nm 내지 1 μm 범위의 둘레(C)에 대한 면적(A) 비를 갖는다. 몇몇 상황에서, A/C는 약 10,000 μm, 또는 5000 μm, 또는 1000 μm, 또는 500 μm, 또는 100 μm, 또는 50 μm 또는 10 μm, 또는 5 μm, 또는 1 μm, 또는 500 nm, 또는 100 nm, 또는 50 nm, 또는 10 nm, 또는 1 nm, 또는 0.5 nm, 또는 0.1 nm, 또는 0.01 nm, 또는 0.001 nm 이하이다. 몇몇 경우에서, 상기 각각의 입자는 약 100,000, 또는 50,000, 또는 10,000, 또는 5,000, 또는 1,000, 또는 500, 또는 100, 또는 50, 또는 10, 또는 1 미만의 종횡비를 갖는다. 일 예에서, 상기 각각의 입자는 약 1인 종횡비를 갖는다.

[0082] 상기 입자는 다양한 단면을 가질 수 있다. 일 실시양태에서, 상기 입자는 원형, 타원형, 삼각형, 정사각형, 직사각형, 오각형, 육각형, 칠각형, 팔각형, 십각형 또는 구각형인 단면을 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 입자는 1면, 또는 2면, 또는 3면, 또는 4면, 또는 5면, 또는 6면, 또는 7면 또는 8면, 또는 9면, 또는 10면, 또는 11면, 또는 12면, 또는 13면, 또는 14면, 또는 15면, 또는 16면, 또는 17면, 또는 18면, 또는 19면, 또는 20면 중 하나 이상을 갖는다. 상기 입자는 2차원 또는 3차원이다. 몇몇 경우에서, 상기 입자는 단(예를 들면, 1원자 단), 나사 전위, 헤어핀 텐 전위 및/또는 엣지 전위와 같은 표면 결함 위치에 또는 그 근처에 배치된다.

[0083] 몇몇 실시양태에서, 상기 불균일 촉매는 실질적으로 낮은 금속 함량을 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 불균일 촉매는 원자 흡수 분광법 또는 ICP-MS로 측정할 때 약 1 백만분율("ppm"), 또는 0.5 ppm, 또는 0.1 ppm, 또는 0.06 ppm, 또는 0.01 ppm, 또는 0.001 ppm, 또는 0.0001 ppm, 또는 0.00001 ppm 미만의 망간 함량을 갖는다.

[0084] 몇몇 실시양태에서, 상기 고체 지지체는 탄소 함유 재료, 예를 들어 그래핀, 산화그래핀, 흑연, 산화흑연, 또는 카보촉매를 포함한다. 다른 실시양태에서, 상기 고체 지지체는 비탄소 함유 재료, 예를 들어 금속 함유 재료를

포함한다. 예를 들면, 상기 고체 지지체는 AlO_x , TiO_x , SiO_x , ZrO_x , 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 재료를 포함하고, 여기서 'x'는 0 초과의 수이다.

[0085] 몇몇 경우에서, 상기 입자는 표면 분석 기술, 예를 들어 STM 또는 AFM로 측정할 때 약 100%, 또는 95%, 또는 90%, 또는 85%, 또는 80%, 또는 75%, 또는 70%, 또는 65%, 또는 60%, 또는 55%, 또는 50%, 또는 45%, 또는 40%, 또는 35%, 또는 30%, 또는 25%, 또는 20%, 또는 25%, 또는 20%, 또는 15%, 또는 10%, 또는 5%, 또는 1%, 또는 0.1%, 또는 0.01% 미만인 2차원 도섬 밀도(표면의 전체 면적으로 나눈 도섬으로 피복된 영역)에서 고체 지지체의 표면에 2차원 도섬으로 분포된다. 몇몇 상황에서, 예를 들어 낮은 표면 피복에서, 상기 입자는 주로 단 위치, 나사 전위, 헤어핀 턴 전위 및/또는 엣지 전위와 같은 표면 결함 위치에서 위치한다. 상기 2차원 도섬이 산화그래핀 또는 산화흑연으로부터 형성되는 경우, 상기 각각의 2차원 도섬은 탄소 또는 산소와 같은 단일 원자의 두께를 갖는다. 몇몇 경우에서, 상기 입자는 상기 고체 지지체 상의 3차원 도섬에 분포된다. 상기 3차원 도섬은 수 원자 두께이고 몇몇 경우에 입자를 포함하는 재료의 별크 특성에 접근하거나 얇은 특성을 갖는다. 일 예에서, 상기 고체 지지체는 산화그래핀 또는 산화흑연으로 형성된 3차원 입자를 포함하고, 상기 3차원 입자는 별크 산화그래핀 또는 산화흑연과 유사한 또는 동일한 특성을 갖는다. 이러한 경우에서, 상기 각각의 3차원 도섬은 산화그래핀 또는 산화흑연의 하나 이상의 다층을 포함한다. 상기 입자가 3차원 도섬으로 분포되는 경우에서, 이러한 도섬의 표면 피복은 1 ML 미만(100% 미만의 도섬 밀도)일 수 있다. 다른 상황에서, 상기 입자는 2차원 및 3차원 도섬으로 분포된다.

[0086] 몇몇 실시양태에서, 고체 지지체 상의 산화그래핀 또는 산화흑연을 갖는 불균일 촉매는 약 0.0001%, 또는 0.001%, 또는 0.01%, 또는 0.1%, 또는 1%, 또는 5%, 또는 10%, 또는 15%, 또는 20%, 또는 25%, 또는 30%, 또는 35%, 또는 40%, 또는 45%, 또는 50%, 또는 55%, 또는 60%, 또는 65%, 또는 70%, 또는 75%, 또는 80%, 또는 85%, 또는 90%, 또는 95%, 또는 100%, 또는 200%, 또는 300%, 또는 400%, 또는 500%, 또는 1000%, 또는 5000%, 또는 10,000% 이상의 산화그래핀 또는 산화흑연 함량(중량%)을 갖는다. 몇몇 경우에서, 상기 불균일 촉매는 표면 분석 기술, 예를 들어 STM 또는 XPS로 측정할 때 약 1 단층(ML), 또는 0.99 ML, 또는 0.95 ML, 또는 0.9 ML, 또는 0.85 ML, 또는 0.8 ML, 또는 0.75 ML, 또는 0.7 ML, 또는 0.65 ML, 또는 0.6 ML, 또는 0.55 ML, 또는 0.5 ML, 또는 0.45 ML, 또는 0.4 ML, 또는 0.35 ML, 또는 0.3 ML, 또는 0.25 ML, 또는 0.2 ML, 또는 0.15 ML, 또는 0.1 ML, 또는 0.05 ML, 또는 0.01 ML, 또는 0.005 ML, 또는 0.001 ML 이하인 산화그래핀 또는 산화흑연 표면 피복을 갖는다.

[0087] 도 3은 본 발명의 실시양태에 따른 고체 지지체(315)의 표면(310)에 배치된 입자(305)를 갖는 불균일 촉매(300)를 보여준다. 상기 입자(305)는 탄소 함유 입자, 예를 들어, 산화그래핀 또는 산화흑연 입자 등이다. 상기 입자는 산화 및/또는 중합 반응에서 촉매적으로 활성이다. 몇몇 상황에서는, 상기 고체 지지체(315)는 촉매적으로 활성이 아니지만, 다른 상황에서는 상기 고체 지지체는 산화 및/또는 중합 반응에서 촉매적으로 활성이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 입자는 본원에 기재된 표면 밀도, 표면 피복, 입자 크기, 입자 밀도 및 조성물을 갖는다.

[0088] 몇몇 경우에서, 입자(305) 및 고체 지지체(315)를 포함하는 불균일 촉매(300)는 실질적으로 낮은 금속(예를 들면, 전이 금속) 함량을 갖는다. 일 예에서, 상기 불균일 촉매(300)는 W, Fe, Ta, Ni, Au, Ag, Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Co, Mn, Os, Zr, Zn, Mo, Re, Cu, Cr, V, Ti 및 Nb로 이루어지는 군으로부터 선택되는 실질적으로 낮은 농도의 금속을 갖는다. 일 실시양태에서, 상기 불균일 촉매(300)는 원자 흡수 분광법으로 측정할 때 약 1 백만분율("ppm"), 또는 0.5 ppm, 또는 0.1 ppm, 또는 0.06 ppm, 또는 0.01 ppm, 또는 0.001 ppm, 또는 0.0001 ppm, 또는 0.00001 ppm 이하인 전이 금속 농도를 갖는다. 다른 실시양태에서, 상기 불균일 촉매(300)는 약 0.0001% 미만, 또는 약 0.000001% 미만, 또는 약 0.0000001% 미만인 금속 함량(몰%)을 갖는다.

[0089] 몇몇 상황에서, 상기 입자(305)는 실질적으로 낮은 금속(예를 들면, 전이 금속) 함량을 갖는다. 일 예에서, 상기 입자(305)는 W, Fe, Ta, Ni, Au, Ag, Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Co, Mn, Os, Zr, Zn, Mo, Re, Cu, Cr, V, Ti 및 Nb로 이루어지는 군으로부터 선택되는 실질적으로 낮은 농도의 금속을 갖는다. 일 실시양태에서, 상기 입자(305)는 원자 흡수 분광법 또는 ICP-MS로 측정할 때 약 1 백만분율("ppm"), 또는 0.5 ppm, 또는 0.1 ppm, 또는 0.06 ppm, 또는 0.01 ppm, 또는 0.001 ppm, 또는 0.0001 ppm 이하인 전이 금속 농도를 갖는다.

[0090] 몇몇 경우에서, 상기 입자(305)는 실질적으로 낮은 망간 함량을 갖는다. 일 예에서, 상기 입자는 원자 흡수 분광법으로 측정할 때 약 1 ppm, 또는 0.5 ppm, 또는 0.1 ppm, 또는 0.06 ppm, 또는 0.01 ppm, 또는 0.001 ppm, 또는 0.0001 ppm, 또는 0.00001 ppm 미만인 망간 함량을 갖는다.

[0091] 몇몇 실시양태에서, 상기 입자(305)는 단, 나사 전위, 헤어핀 턴 전위 및/또는 엣지 전위에서와 같은 고체 지지체의 표면에 2차원 도섬으로 분포된다. 몇몇 상황에서, 예를 들어 낮은 표면 피복에서, 상기 입자는 주로 단 위치, 나사 전위, 헤어핀 턴 전위 및/또는 엣지 전위와 같은 표면 결함 위치에서 위치한다. 상기 2차원 도섬이 산화그래핀 또는 산화흑연으로부터 형성되는 경우, 상기 각각의 2차원 도섬은 탄소 또는 산소와 같은 단일 원자의 두께를 갖는다. 몇몇 경우에서, 상기 입자는 상기 고체 지지체 상의 3차원 도섬에 분포된다. 상기 3차원 도섬은 수 원자 두께이고 몇몇 경우에 입자를 포함하는 재료의 별크 특성에 접근하거나 얕은 특성을 갖는다. 일 예에서, 상기 고체 지지체는 산화그래핀 또는 산화흑연으로 형성된 3차원 입자를 포함하고, 상기 3차원 입자는 별크 산화그래핀 또는 산화흑연과 유사한 또는 동일한 특성을 갖는다. 이러한 경우에서, 상기 각각의 3차원 도섬은 산화그래핀 또는 산화흑연의 하나 이상의 다층을 포함한다. 상기 입자가 3차원 도섬으로 분포되는 경우에서, 이러한 도섬의 표면 피복은 1 ML 미만(100% 미만의 도섬 밀도)일 수 있다. 다른 상황에서, 상기 입자는 2차원 및 3차원 도섬으로 분포된다.

체(315)의 결합 위치에서 위치한다. 상기 입자의 분포는 고체 지지체(315)를 포함하는 재료에 기초하여 변할 수 있다. 몇몇 상황에서, 산화 및 중합 반응에서와 같은 촉매(300)의 사용시, 촉매(300)로부터 형성된 소모된 촉매는 (단으로부터 먼) 단구 위치 또는 대안적으로, 결합 위치에 위치한 소모된 입자를 갖는다. 상기 촉매(300)와 유사하게, 소모된 촉매에 대한 입자의 분포는 상기 고체 지지체(315)를 포함하는 재료에 기초하여 변할 수 있다.

[0092] 소모된 촉매

본 발명의 다른 양태에서, 본 발명은 소모된 촉매를 기재하고 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 소모된 촉매는 소모된 카보촉매, 예를 들어 소모된 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 촉매이다. 상기 소모된 촉매는 산화 및/또는 환원 반응 이후 형성되어 반응 생성물을 형성할 수 있다. 몇몇 경우에서, 상기 소모된 촉매는 새로운 촉매와 관련하여 감소된 촉매 활성을 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 소모된 촉매는 소모된 불균일 촉매, 예를 들어 산화 또는 중합 시스템에 이용된 불균일 촉매이다(하기 참조).

몇몇 실시양태에서, 소모된 카보촉매는 새로운 촉매와 관련하여 감쇠된 약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 FT-IR 특징을 갖는 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 갖는 탄소 함유 재료를 포함한다. 즉, 약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및/또는 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 FT-IR 특징을 나타내는 새로운 카보촉매에 의해(도 5 참조), 소모된 촉매의 FT-IR 스펙트럼에서, 이러한 특징 중 하나 이상은 부재하거나 강도가 감소한다(총체적으로 본원에서 "감쇠된"이라 칭함). 일 예에서, 상기 소모된 촉매는 하나 이상의 이러한 특징을 나타내는 새로운 촉매와 관련하여 10%, 또는 20%, 또는 30%, 또는 40%, 또는 50%, 또는 60%, 또는 70%, 또는 80%, 또는 90%, 또는 99% 이상 강도가 감소한 약 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 FT-IR 특징을 나타낸다.

몇몇 실시양태에서, 소모된 카보촉매는 고체 지지체 및 상기 고체 지지체 상의 탄소 함유 입자를 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 각각의 입자는 약 1 나노미터(nm) 내지 10,000 마이크로미터(μm), 또는 10 nm 내지 1,000 μm , 또는 50 nm 내지 1 μm 사이의 표면적(A) 대 둘레(C) 비를 갖는다. 몇몇 상황에서, A/C는 약 10,000 μm , 또는 5000 μm , 또는 1000 μm , 또는 500 μm , 또는 100 μm , 또는 50 μm 또는 10 μm , 또는 5 μm , 또는 1 μm , 또는 500 nm, 또는 100 nm, 또는 50 nm, 또는 10 nm, 또는 1 nm, 또는 0.5 nm, 또는 0.1 nm, 또는 0.01 nm, 또는 0.001 nm 이하이다. 몇몇 상황에서, 상기 각각의 입자는 약 100,000, 또는 50,000, 또는 10,000, 또는 5,000, 또는 1,000, 또는 500, 또는 100, 또는 50, 또는 10, 또는 1 미만인 중횡비를 갖는다.

몇몇 실시양태에서, 상기 소모된 촉매의 탄소 함유 입자는 약 180° 미만, 또는 약 0° 내지 180° 사이의 접촉각을 갖는다. 일 실시양태에서, 상기 소모된 카보촉매는 약 0° 내지 27° 사이의 하나 이상의 2 쪰타(2Θ) 특징을 나타내는 XRD 스펙트럼을 갖는다. 다른 실시양태에서, 상기 소모된 카보촉매는 STM, 벌크 분말 전도율, 또는 4 포인트 프로브 전도율 측정으로 측정할 때 약 1×10^{-6} 내지 $1 \times 10^3\text{ S/m}$ 의 표면 전기 전도율을 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 소모된 카보촉매는 XPS로 측정할 때 약 286 eV에서의 C(1s) 피크 및 약 530 eV에서의 산소(1s) 피크를 나타낸다.

소모된 촉매는 다양한 벌크 특성을 가질 수 있다. 예를 들면, 소모된 촉매는 약 500 S/m 내지 6000 S/m, 또는 1000 S/m 내지 5500 S/m, 또는 2000 S/m 내지 5000 S/m의 벌크 전도율을 갖는다. 몇몇 상황에서, 소모된 촉매는 약 500 W/m·K 내지 6000 W/m·K, 또는 1000 W/m·K 및 5500 W/m·K의 벌크 열 전도율을 갖는다.

[0098] 카보촉매 시스템

본 발명의 다른 양태에서, 본 발명은 카보촉매 시스템을 제공한다. 카보촉매 시스템은 카보촉매를 포함하는 반응기 및 반응 생성물 및 임의의 부산물 및 미사용 반응물을 분리하도록 구성된 다양한 유닛 조작을 포함한다.

몇몇 실시양태에서, 카보촉매 시스템은 탄소 함유 반응물의 공급원 및 상기 탄소 함유 반응물의 공급원로부터의 다운스트림에 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 촉매를 갖는 반응기를 포함하는 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 시스템이고, 상기 반응기는 탄소 함유 반응물의 공급원과 유체 연통한다. 상기 시스템은 상기 반응기로 그리고 상기 반응기로부터의 유체의 흐름을 지시하기 위한 하나 이상의 펌프 및 밸브를 포함한다.

도 4는 반응물 저장 유닛(405 및 410), 상기 반응물 저장 유닛(405 및 410)으로부터의 다운스트림에 반응기(415), 및 상기 반응기(415)로부터의 다운스트림에 복수의 분리 유닛 조작을 갖는 시스템(400)을 도시한다. 상기 복수의 분리 유닛 조작은 제1 중류 칼럼(420), 제2 중류 칼럼(425) 및 제3 중류 칼럼(430)을 포함한다. 각각

의 중류 칼럼은 유체의 분리를 수행하기 위한 하나 이상의 증기-액체 평형 단(또는 "트레이")을 포함한다. 추가로, 각각의 중류 칼럼은 응축기 및 리보일러(도시되지 않음)를 포함한다. 상기 복수의 분리 유닛 조작은 다른 생성물, 부산물 및 미사용 반응물로부터 (반응기(415)에서 형성된) 반응 생성물을 분리하도록 구성된다. 몇몇 경우에서, 상기 복수의 분리 유닛 조작에 의해 분리된 하나 이상의 반응물은 상기 반응기(415) 내의 카보촉매의 도움으로 반응하고자 하는 반응기(415)로 재순환된다.

[0102] 상기 시스템(400)은 3개의 중류 칼럼(420, 425 및 430)을 포함하지만, 상기 시스템(400)은 소정의 조성의 생성물에 영향을 미치는 데 필요한 더 적거나 더 많은 중류 칼럼을 포함할 수 있다. 일 예에서, 상기 시스템(400)은 오직 1개의 중류 칼럼을 포함한다. 다른 예로서, 상기 시스템(400)은 2개, 4개, 5개, 6개, 7개, 8개, 9개, 10개, 11개, 12개, 13개, 14개, 또는 15개의 중류 칼럼을 포함한다. 상기 중류 칼럼의 수는 상기 반응기(415)에서 생성된 생성물의 수에 기초하여 선택될 수 있다. 예를 들면, 상기 반응기가 메탄올 및 에탄올을 생성시키는 경우에, 단일의 중류 칼럼이 일반적으로 (중류 칼럼의 상부로부터) 메탄올 스트림으로 그리고 (중류 칼럼의 하부로부터) 에탄올 스트림으로 메탄올 및 에탄올의 분리를 수행하기에 충분하다. 그러나, 상기 반응기(415)로부터의 생성물 스트림이 미사용 반응물(들)을 포함하는 경우에, 추가의 중류 칼럼이 생성물(들)로부터 미사용 반응물을 분리하는 데 필요할 수 있다.

[0103] 상기 시스템(400)은 반응기로 열을 제공하고 반응기로부터 열을 제거하기 위해 반응기(415)와 열 연통하는 열 교환기(435)를 포함한다. 몇몇 상황에서, 상기 열 교환기(435)는 작업 유체를 열 교환기(435)로 순환시키고 작업 유체를 열 교환기(435)로부터 순환시키기 위해 펌프와 같은 다른 장치와 유체 연통한다.

[0104] 상기 시스템(400)은 소모된 촉매로부터 카보촉매, 예를 들어 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 촉매를 재생성하도록 구성된 반응기(415)와 유체 연통하는 촉매 재생성기(440)를 포함한다. 몇몇 상황에서, 상기 촉매 재생성기(440)는 소모된 카보촉매를 산화시키기 위해 산화 화학물질의 공급원과 유체 연통한다(하기 참조).

[0105] 상기 시스템(400)은 하나 이상의 반응 생성물을 저장하기 위한 하나 이상의 생성물 저장 유닛(또는 용기)을 포함한다. 예를 들면, 상기 시스템(400)은 제3 중류 칼럼(430)으로부터 생성물을 저장하기 위한 저장 유닛(445)을 포함한다.

[0106] 상기 시스템(400)은 다른 유닛 조작을 포함할 수 있다. 일 예에서, 상기 시스템은 여과 유닛, 고체 유동화 유닛, 증발 유닛, 축합 유닛, 질량 이동 유닛(예를 들면, 가스 흡수, 증류, 추출, 흡착, 또는 건조), 가스 액화 유닛, 냉동 유닛, 및 기계적 가공 유닛(예를 들면, 고체 이동, 파쇄, 분쇄, 스크리닝 또는 체질)으로부터 선택되는 하나 이상의 유닛 조작을 포함한다.

[0107] 상기 반응기(415)는 화학 반응, 예를 들어 산화 또는 중합 반응을 촉진하기 위한 카보촉매를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 카보촉매는 그래핀, 산화그래핀, 흑연 및/또는 산화흑연을 포함한다. 몇몇 상황에서, 상기 카보촉매는 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함한다.

[0108] 몇몇 경우에서, 상기 반응기(415)는 진공 하에 조작된다. 일 실시양태에서, 상기 반응기(415)는 약 760 torr, 또는 1 torr, 또는 1×10^{-3} torr, 또는 1×10^{-4} torr, 또는 1×10^{-5} torr, 또는 1×10^{-6} torr, 또는 1×10^{-7} torr 미만의 압력에서 조작된다. 다른 경우에서, 상기 반응기(415)는 고압에서 조작되고, 일 실시양태에서, 상기 반응기(415)는 고압, 예를 들어 1 atm, 또는 2 atm, 또는 3 atm, 또는 4 atm, 또는 5 atm, 또는 6 atm, 또는 7 atm, 또는 8 atm, 또는 9 atm, 또는 10 atm, 또는 20 atm, 또는 50 atm 이상에서 조작된다.

[0109] 몇몇 실시양태에서, 상기 반응기(415)는 플러그 흐름 반응기, 연속 교반 탱크 반응기, 세미-벳치 반응기 또는 촉매 반응기이다. 몇몇 상황에서, 촉매 반응기는 외피 및 관 반응기 또는 유동층 반응기이다. 다른 상황에서, 상기 반응기(415)는 병렬의 복수의 반응기를 포함한다. 이것은 소정의 한계 내에 각각의 반응기의 크기를 유지하면서 가공 필요성을 맞추는 것을 도울 수 있다. 예를 들면, 500 리터/시간의 에탄올을 원하지만 반응기가 250 리터/시간을 제공하는 경우에, 병렬의 2개의 반응기는 에탄올의 원하는 출력을 만족시킨다.

[0110] 몇몇 상황에서, 상기 반응기(415)는 고체 지지체 상의 산화그래핀 또는 산화흑연을 갖는 외피 및 관 반응기이다. 몇몇 상황에서, 상기 고체 지지체는 탄소 함유 지지체, 예를 들어 그래핀, 흑연, 산화흑연 또는 산화그래핀, 또는 비탄소 함유 지지체, 예를 들어 젤연, 반전도 또는 금속 지지체이다. 일 예에서, 상기 지지체는 Al_{10x} , TiO_x , SiO_x 및 ZrO_x 로부터 선택되는 하나 이상의 재료를 포함하고, 여기서 ' x '는 0 초과의 수이다.

[0111] 상기 반응기(415)가 외피 및 관 반응기인 경우에, 상기 반응기는 반응기 입구 및 반응기 입구의 다운스트림에 반응기 출구, 및 반응기 입구 및 반응기 출구와 유체 연통하는 하나 이상의 관을 갖는 하우징을 포함하고, 상기

하나 이상의 관은 하나 이상의 내부 표면을 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 하나 이상의 내부 표면은 산화그래핀, 산화흑연, 또는 다른 카보촉매를 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 외피 및 관 반응기의 하나 이상의 내부 표면은 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 입자를 포함한다. 상기 하나 이상의 관은 탄소 함유 지지체 재료(예를 들면, 그래핀, 흑연, 산화그래핀, 또는 산화흑연) 또는 비탄소 함유 지지체 재료(예를 들면, 금속 지지체 재료, 절연 지지체 재료, 반전도 지지체 재료) 등과 같은 지지체 재료로 형성된다. 일 예에서, 상기 지지체 재료는 AlO_x , TiO_x , SiO_x 및 ZrO_x 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 재료를 포함하고, 여기서 'x'는 0 초과의 수이다.

[0112] 몇몇 실시양태에서, 상기 외피 및 관 반응기는 외피 내에 1개 이상, 또는 2개 이상, 또는 3개 이상, 또는 4개 이상, 또는 5개 이상, 또는 6개 이상, 또는 7개 이상, 또는 8개 이상, 또는 9개 이상, 또는 10개 이상, 또는 20개 이상, 또는 30개 이상, 또는 40개 이상, 또는 50개 이상, 또는 100개 이상, 또는 200개 이상, 또는 300개 이상, 또는 400개 이상, 또는 500개 이상, 또는 1000개 이상의 관을 갖는 외피를 포함한다. 몇몇 상황에서, 상기 관은 촉매적으로 활성인 재료, 예를 들어 카보촉매(예를 들면, 산화그래핀, 산화흑연)를 포함한다.

[0113] 몇몇 상황에서, 상기 반응기(415)는 유동층 반응기이다. 일 실시양태에서, 상기 유동층 반응기는 산화그래핀, 산화흑연, 또는 다른 탄소 및 산소 함유 입자를 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 유동층 반응기는 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 입자, 예를 들어 고체 지지체에 코팅된 산화그래핀 또는 산화흑연을 갖는 입자를 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 고체 지지체는 탄소 함유 지지체이다. 예를 들면, 상기 입자는 그래핀, 흑연, 산화흑연 및 산화그래핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 지지체 상에 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함한다. 다른 경우에서, 상기 입자는 비탄소 함유 지지체, 예를 들어 금속 지지체, 절연 지지체 또는 반전도 지지체 상에 산화그래핀 또는 산화흑연을 포함한다. 일 예에서, 상기 지지체는 AlO_x , TiO_x , SiO_x 및 ZrO_x 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 재료를 포함하고, 여기서 'x'는 0 초과의 수이다.

[0114] 상기 반응기(415)가 유동층 반응기인 경우에, 상기 반응기(415)는 반응기 입구 및 반응기 입구로부터의 다운스트림에 반응기 출구를 갖는 하우징 및 상기 하우징 내의 촉매 입자를 갖는다. 몇몇 상황에서, 상기 촉매 입자는 산화그래핀, 산화흑연, 또는 다른 카보촉매를 포함한다. 몇몇 실행에서, 상기 반응기(415)는 반응기 입구에서의 메쉬 및 반응기(415)의 사용 동안 촉매 입자가 반응기(415)를 벗어나는 것을 막는 반응기 출구에서의 메쉬를 포함한다.

[0115] 몇몇 실시양태에서, 상기 반응기(415)는 유동층 반응기이고, 산화그래핀 또는 산화흑연 함유 입자와 같은 입자는 약 1 나노미터("nm") 내지 1000 마이크로미터("μm"), 또는 약 10 nm 내지 500 μm, 또는 약 50 nm 내지 100 μm, 또는 약 100 nm 내지 10 μm의 직경을 갖는다.

[0116] 상기 시스템(400)은 반응기(415)로의 반응물의 흐름 및 반응기(415)로부터의 그리고 상기 시스템(400)의 다양한 유닛 조작으로의 및 이로부터의 반응 생성물, 부산물 및 미사용 반응물의 흐름을 조절하기 위한 하나 이상의 펌프, 밸브 및 제어 시스템을 포함한다. 일 실시양태에서, 펌프는 용적형 펌프(예를 들면, 왕복, 회전), 임펄스 펌프, 속도 펌프, 중력 펌프, 스텀 펌프, 및 무밸브 펌프로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 다른 실시양태에서, 펌프는 회전 로브 펌프, 추진 공동형 펌프, 회전 기어 펌프, 피스톤 펌프, 격막 펌프, 나사 펌프, 기어 펌프, 수격 펌프, 회전 펌프, 재생성(원주류식) 펌프, 연동 펌프로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 예를 들어 반응기에 진공을 제공하기 위해, 다른 상황에서, 상기 시스템(400)은 상기 반응기(415)와 유체 연통하는 기계적 펌프, 터보분자("터보") 펌프, 이온 펌프, 확산 펌프 및 극저온("한랭") 펌프로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 펌프를 포함한다. 몇몇 경우에서, 펌프는 하나 이상의 다른 펌프, 예를 들어 기계적 펌프와 "맞단다". 예를 들면, 터보 펌프는 기계적 펌프와 맞단다. 몇몇 실시양태에서, 밸브는 볼 밸브, 나비형 밸브, 세라믹 디스크 밸브, 체크 밸브(또는 역지변 밸브), 하스텔로이 체크 밸브, 초크 밸브, 격막 밸브, 스테인리스 강재이트 밸브, 글로브 밸브, 나이프 밸브, 니들 밸브, 펀치 밸브, 피스톤 밸브, 플러그 밸브, 포켓 밸브, 스폴 밸브, 열 팽창 밸브로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

카보촉매를 형성하고 소모된 카보촉매를 재생성하기 위한 방법

[0118] 본 발명의 다른 양태에서, 본 발명은 카보촉매를 형성하는 방법을 제공한다. 일 실시양태에서, 이러한 방법은 촉매적으로 활성인 산화그래핀, 촉매적으로 활성인 산화흑연 및 다른 촉매적으로 활성인 탄소 및 산소 함유 재료를 형성하기 위해 사용된다. 일 실시양태에서, 이러한 방법은 소모된 촉매를 재생성하기 위해 사용된다.

[0119] 몇몇 실시양태에서, 초기 촉매로부터 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연 촉매를 형성하기 위한 방법은 초기 촉매를 반응 챔버(또는 "반응 용기"라 칭함)에 제공하는 단계를 포함하고, 상기 초

기 촉매는 고체 지지체 상에 그레핀 또는 흑연을 포함한다. 다음에, 상기 초기 촉매를 고온으로 반응 챔버 내에서 가열한다. 상기 초기 촉매를 화학 산화제와 접촉시킨다.

[0120] 몇몇 실시양태에서, 상기 화학 산화제는 과망간산칼륨, 과산화수소, 유기 퍼옥사이드, 퍼옥시산, 루테늄 함유 종(예를 들면, 테트라프로필암모늄 퍼루테네이트 또는 다른 퍼루테네이트), 납 함유 종(예를 들면, 납 테트라아세테이트), 크롬 함유 종(예를 들면, 크롬 옥사이드 또는 크롬산), 요오드 함유 종(예를 들면, 페리오데이트), 황 함유 산화제(예를 들면, 칼륨 퍼옥시모노설페이트), 분자 산소, 오존, 염소 함유 종(예를 들면, 클로레이트 또는 퍼클로레이트 또는 하이포클로라이트), 과붕산나트륨, 질소 함유 종(예를 들면, 아산화질소 또는 사산화이질소), 은 함유 종(예를 들면, 은 옥사이드), 오스뮴 함유 종(예를 들면, 오스뮴 테트라옥사이드), 2,2'-디페리딜디설파이드, 세륨 함유 종(예를 들면, 암모늄 세륨 니트레이트), 벤조퀴논, 데스 마틴(Dess Martin) 페리오디난, 메타-클로로페벤조산, 몰리브덴 함유 종(예를 들면, 몰리브덴 옥사이드), N-옥사이드(예를 들면, 페리딘 N-옥사이드), 바나듐 함유 종(예를 들면, 바나듐 옥사이드), (2,2,6,6-테트라메틸페리딘-1-일)옥시다닐(TEMPO) 및 철 함유 종(예를 들면, 칼륨 페리시아나이드)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 재료를 포함한다.

[0121] 다른 실시양태에서, 상기 화학 산화제는 산소 함유 화학물질의 플라즈마 여기 종이다. 일 예로서, 상기 화학 산화제는 O₂, H₂O₂, NO, NO₂, 또는 다른 화학 산화제의 플라즈마 여기 종을 포함한다. 이런 경우에, 상기 반응 챔버 내의 초기 촉매를 예를 들어 약 0.1 초, 또는 1 초, 또는 10 초, 또는 30 초, 또는 1 분, 또는 10 분, 또는 30 분, 또는 1 시간, 또는 2 시간, 또는 3 시간, 또는 4 시간, 또는 5 시간, 또는 6 시간, 또는 12 시간, 또는 1 일, 또는 2 일, 또는 3 일, 또는 4 일, 또는 5 일, 또는 6 일, 또는 1 주, 또는 2 주, 또는 3 주, 또는 1 달, 또는 2 달, 또는 3 달, 또는 4 달, 또는 5 달, 또는 6 달 이상의 소정의 기간 동안 연속적으로 산소 함유 화학물질의 플라즈마 여기 종과 접촉시킨다. 대안적으로, 상기 반응 챔버 내의 초기 촉매를 펠스로, 예를 들어 약 0.1 초, 또는 1 초, 또는 10 초, 또는 30 초, 또는 1 분, 또는 10 분, 또는 30 분, 또는 1 시간, 또는 2 시간, 또는 3 시간, 또는 4 시간, 또는 5 시간, 또는 6 시간, 또는 12 시간, 또는 1 일, 또는 2 일, 또는 3 일, 또는 4 일, 또는 5 일, 또는 6 일, 또는 1 주, 또는 2 주, 또는 3 주, 또는 1 달, 또는 2 달, 또는 3 달, 또는 4 달, 또는 5 달, 또는 6 달 이상의 기간을 갖는 펠스로 산소 함유 화학물질의 플라즈마 여기 종과 접촉시킨다. 몇몇 상황에서, 초기 촉매를 약 0.1 초 내지 100 일의 기간 동안 화학 산화제에 노출시킨다.

[0122] 몇몇 상황에서, 상기 초기 촉매를 화학 산화제에의 노출 동안 가열한다. 일 예에서, 상기 초기 촉매를 약 10°C 내지 3000°C, 또는 150°C 내지 2000°C의 온도에서 가열한다. 몇몇 경우에서, 상기 초기 촉매를 초기 촉매와 열연통하는 저항 가열기의 도움으로, 대류 가열의 도움으로 및/또는 방사 가열의 도움으로 가열한다.

[0123] 대안적으로, 초기 촉매로부터 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연 촉매를 형성하기 위한 방법은 그레핀 또는 흑연을 포함하는 초기 촉매를 반응 챔버에 제공하는 단계를 포함한다. 상기 반응 챔버는 하나 이상의 초기 촉매를 보유하기 위한 홀더 또는 서셉터를 갖는다. 다음에, 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시킨다. 몇몇 경우에서, 상기 하나 이상의 산은 황산을 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시키기 전에 상기 초기 촉매를 과황산칼륨으로 전처리한다. 다음에, 상기 초기 촉매를 화학 산화제와 접촉시킨다. 다음에, 상기 초기 촉매를 과산화수소과 접촉시킨다.

[0124] 다른 대안으로서, 초기 촉매로부터 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연 촉매를 형성하기 위한 방법은 그레핀 또는 흑연을 포함하는 초기 촉매를 반응 챔버에 제공하는 단계를 포함한다. 다음에, 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시킨다. 몇몇 경우에서, 상기 초기 촉매를 하나 이상의 산과 접촉시키기 전에 상기 초기 촉매를 과황산칼륨으로 전처리한다. 몇몇 경우에서, 상기 하나 이상의 산은 황산 및 질산을 포함한다. 이후, 상기 초기 촉매를 염소산나트륨, 염소산칼륨 및/또는 과염소산칼륨과 접촉시킨다.

[0125] 몇몇 실시양태에서, 카보촉매를 형성하기 위한 방법은 반응 챔버 내에 탄소 함유 물질을 제공하는 단계 및 탄소 함유 재료의 탄소 대 산소 비가 약 1,000,000 대 1이 될 때까지 소정의 기간 동안 반응 챔버 내의 탄소 함유 재료를 산화 화학물질(본원에서는 또한 "화학 산화제"라 칭)과 접촉시키는 단계를 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 비는 원자 분석법, 예를 들어, XPS를 통해 결정한다. 몇몇 실시양태에서, 이러한 탄소 대 산소 비를 성취하는데 충분한 시간은 약 0.1 초, 또는 1 초, 또는 10 초, 또는 30 초, 또는 1 분, 또는 10 분, 또는 30 분, 또는 1 시간, 또는 2 시간, 또는 3 시간, 또는 4 시간, 또는 5 시간, 또는 6 시간, 또는 12 시간, 또는 1 일, 또는 2 일, 또는 3 일, 또는 4 일, 또는 5 일, 또는 6 일, 또는 1 주, 또는 2 주, 또는 3 주, 또는 1 달, 또는 2 달, 또는 3 달, 또는 4 달, 또는 5 달, 또는 6 달 이상이다. 몇몇 경우에서, 원자 분석법에 의해 결정할 때 탄소 대 산소 비가 약 500,000 내지 1, 또는 100,000 내지 1, 또는 50,000 내지 1, 또는 10,000 내지 1, 또는 5,000 내

지 1, 또는 1,000 내지 1, 또는 500 내지 1, 또는 100 내지 1, 또는 50 내지 1, 또는 10 내지 1, 또는 5 내지 1, 또는 1 내지 1 이하가 될 때까지 상기 탄소 함유 재료를 상기 화학 산화제와 접촉시킨다.

[0126] 대안으로서, 산화된 흑연 및 촉매적으로 활성인 흑연 또는 산화된 그래핀 및 촉매적으로 활성인 그래핀을 형성하기 위한 방법은 반응 챔버 내에 흑연 또는 그래핀(예를 들면, 흑연 또는 그래핀 기재)을 제공하는 단계 및 흑연 또는 그래핀의 적외선 분광법 스펙트럼이 $3,150\text{ cm}^{-1}$, $1,685\text{ cm}^{-1}$, $1,280\text{ cm}^{-1}$, 또는 $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 하나 이상의 FT-IR 특징을 나타낼 때까지 상기 흑연 또는 그래핀을 상기 산화 화학물질과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0127] 몇몇 실시양태에서, 소모된 촉매, 예를 들어, 카보촉매를 재생성하기 위한 방법은 반응 챔버 또는 용기 내에 소모된 촉매를 제공하는 단계 및 상기 소모된 촉매를 화학 산화제와 접촉시키는 단계를 포함한다. 몇몇 경우에서, 상기 화학 산화제는 상기 군으로부터 선택되는 하나 이상의 재료를 포함한다. 다른 경우에서, 상기 화학 산화제는 산소 함유 화학물질의 플라즈마 여기 종이다. 일 예에서, 상기 화학 산화제는 O_2 , H_2O_2 , NO , NO_2 , 또는 다른 화학 산화제의 플라즈마 여기 종을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 소모된 촉매를 상기 기재된 바와 같이 연속적으로 또는 펄스식으로 화학 산화제와 접촉시킨다. 상기 소모된 촉매를 화학 산화제와 접촉시키면, 촉매적으로 활성인 재료를 갖는 카보촉매가 생성된다. 일 예에서, 그래핀 또는 흑연(또는 다른 탄소 함유 및 산소 결핍 재료)으로 피복된 소모된 촉매를 접촉시키면 촉매적으로 활성인 산화그래핀 또는 촉매적으로 활성인 산화흑연 층이 형성된다.

실시예

실시예 1: 촉매적으로 활성인 산화흑연의 제조

[0130] 100 mL의 반응 플라스크에 천연 플레이크 흑연(2.04 g; SP-1, Bay Carbon Inc. 또는 Alfa Aesar [99%; 7-10 μm]), 농축 황산(75 mL), 및 교반 막대를 충전시킨 후, 얼음 배쓰 상에서 냉각시켰다. 이후, 플라스크에 2 시간 동안 KMnO_4 (6.13 g)를 천천히 충전하여 어두운 색상의 혼합물을 얻었다. 반응물을 0°C에서 1 시간 동안 교반하였다. 다음에, 반응물을 실온에서 추가로 2 시간 동안 교반하고 이후 35°C에서 3 시간 동안 교반하였다. 플라스크를 실온으로 냉각시키고, 생성된 점성의 분산액을 1 L 탈이온수에 부었다. 이후, H_2O_2 의 30% 수성 용액(5 mL)을 수성 반응물에 천천히 첨가하였다. 이후, 생성된 선명한 황색의 반응물을 미정제 프릿 깔때기 또는 나일론 막 필터(0.2 μm , Whatman)를 통해 여과시키고 분리된 재료를 추가의 탈이온수(2 L) 및 6 N HCl (1 L)로 세척하였다. 여과된 고체를 수집하고 고 진공 하에 건조시켜 암갈색의 분말로서 생성물(4.16 g)을 제공하였다.

실시예 2: 산화흑연의 제조

[0132] 100 mL의 반응 플라스크에 천연 플레이크 흑연(6.0 g; SP-1, Bay Carbon Inc. 또는 Alfa Aesar [99%; 7-10 μm]), 농축 황산(25 mL), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5 g), P_2O_5 (5 g) 및 교반 막대를 충전시킨 후, 반응물을 80°C에서 4.5 시간 동안 가열하였다. 이후, 반응물을 실온으로 냉각시켰다. 다음에, 반응물을 물(1 L)로 희석하고 약 8~10 시간의 기간 동안 방해받지 않게 두었다. 전처리된 흑연을 여과로 수집하고 물(0.5 L)로 세척하였다. 침전물을 공기 중에서 1 일 동안 건조시키고 농축 H_2SO_4 (230 mL)로 읊겼다. 이후, 반응물을 KMnO_4 (30 g)로 2 시간 동안 천천히 충전하고, 이로써 어두운 색상의 반응물을 얻었다. 침가 속도를 조심스럽게 제어하여 혼탁액의 온도가 10°C를 초과하는 것을 막았다. 반응물을 0°C에서 1 시간 동안 교반하였다. 이후, 반응물을 35°C에서 2 시간 동안 가열하였다. 이후, 플라스크를 실온으로 냉각시키고 반응물을 460 mL 얼음물에 부어서 반응물을 급냉시키고 실온에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응물을 물로 1.4 L로 추가로 희석하고 과산화수소의 30% 수성 용액(25 mL)으로 처리하였다. 이후, 생성된 선명한 황색의 반응물을 여과시키고 수성 HCl 용액(10%)(2.5 L)으로 세척하고 이후 물로 세척하였다. pH 값이 중성이 될 때까지 여액을 모니터링하고 여액에 수성 염화바륨 또는 질산은을 첨가할 때 침전물이 관찰되지 않았다. 여과된 고체를 수집하고 고 진공 하에 건조시켜 어두운 갈색의 분말로서 생성물(11 g)을 얻었다.

실시예 3: 산화흑연의 제조

[0134] 250 mL의 반응 플라스크에 천연 플레이크 흑연(1.56 g; SP-1 Bay Carbon Inc. 또는 Alfa Aesar [99%; 7-10 μm]), 50 mL 농축 황산, 25 mL 품드 질산, 및 교반 막대를 충전시킨 후, 얼음 욕 내에서 냉각시켰다. 이후, 플라스크에 교반 하에 NaClO_3 (3.25 g; 주의: 몇몇 경우에 NaClO_3 이, 반응 동안 형성될 수 있는 KCIO_4 의 수성 불용 해도로 인해, KCIO_3 에 비해 바람직하다)을 충전하였다. NaClO_3 (3.25 g)의 추가의 충전을 매일 11회의 연속 시간

동안 매시간 수행하였다. 이 절차를 3 일 동안 반복하였다. 생성된 반응물을 2 L 탈이온수에 부었다. 이후, 불균일 분산액을 미정제 프릿 깔때기 또는 나일론 막 필터($0.2 \mu\text{m}$, Whatman)를 통해 여과시키고 분리된 재료를 추가의 탈이온수(3 L) 및 6 N HCl(1 L)로 세척하였다. 여과된 고체를 수집하고 고 진공 하에 건조시켜 생성물(3.61 g)을 암갈색의 분말로서 얻었다.

[0135] 실시예 4: 산화그래핀의 제조

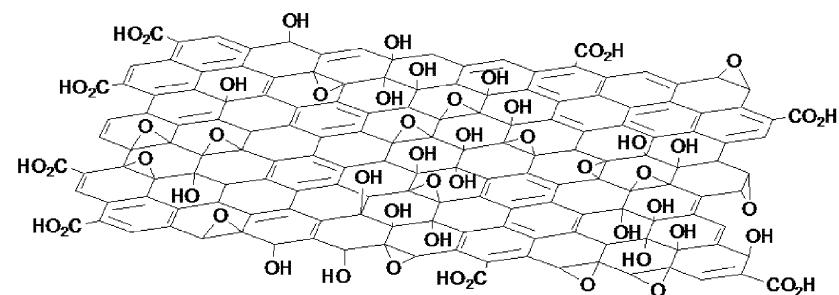
[0136] 그래핀 기재를 반응 챔버 내에 제공하였다. 기재는 $3,150 \text{ cm}^{-1}$, $1,685 \text{ cm}^{-1}$, $1,280 \text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 FT-IR 피크를 나타내지 않았다. 다음에, 산소의 플라즈마 여기 종을 플라즈마 생성기로부터 반응 챔버로 지시하고 그래핀 기재의 노출된 표면과 접촉시켰다. 그래핀 기재의 FT-IR 스펙트럼이 $3,150 \text{ cm}^{-1}$, $1,685 \text{ cm}^{-1}$, $1,280 \text{ cm}^{-1}$ 및 $1,140 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크를 보일 때까지 그래핀 기재를 산소의 플라즈마 여기 종에 노출시켰다. 그래핀 기재는 그래핀 기재의 노출된 표면 상에 산화그래핀의 층을 가졌다.

[0137] 본원에 제공된 시스템 및 방법은 미국 특허 출원 제61/349,378호; 미국 특허 출원 제61/440,574호; 문헌 [W.S. Hummer Jr. and R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80:1339 (1958); A. Lerf et al. J. Phys. Chem. B 102: 4477-4482 (1998); L. Staudenmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31:1481-1487 (1898); L. Staudenmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32:1394-1399 (1899); T. Nakajima et al., Carbon 44: 537-538 (2006); Begin et al., J. Mol. Catal. A: Chem. 2009, 302, 119-123; Fu et al., Chem. Rev. 1978, 78, 317-361; Dreyer et al., "The Chemistry of Graphene Oxide," Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 228; Szabo et al., "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphene Oxides," Chem. Mater., 2006, 18, 2740; and Marcano et al., "Improved Synthesis of Graphene Oxide," ACS Nano, 2010, 4, 4806]에 기재된 시스템 및/또는 방법 등과 같은 다른 시스템 및 방법과 합해질 수 있거나 이에 의해 변경될 수 있고, 이들은 전체가 참조문헌으로 본원에 포함된다.

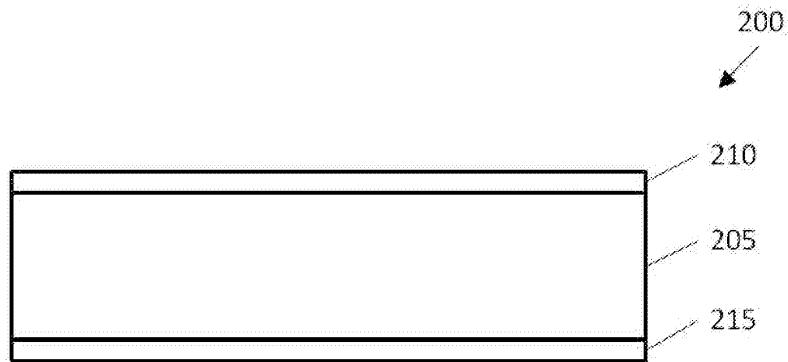
[0138] 특정한 실행이 예시되어 있고 기재되어 있지만, 본원에 다양한 변형이 이루어질 수 있고 본원에서 고려될 수 있는 것으로 상기로부터 이해해야 한다. 또한 본 발명은 명세서 내에 제공된 특정한 예에 의해 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 본 발명은 상기 언급한 명세서를 참조하여 기재되어 있지만, 본원에서의 본 발명의 실시양태의 명세서 및 예시는 제한하는 의미로 구성되는 것을 의미하지 않는다. 추가로, 본 발명의 모든 양태는 다양한 조건 및 변수에 따라 달라지는 본원에 기재된 특정한 서술, 구성 또는 관련 비율에 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 실시양태의 형태 및 상세내용에서의 다양한 변형이 당해 분야의 당업자에게 명확할 것이다. 따라서, 본 발명은 또한 임의의 이러한 변형, 변경 및 등가물을 포함해야 하는 것으로 고려된다.

도면

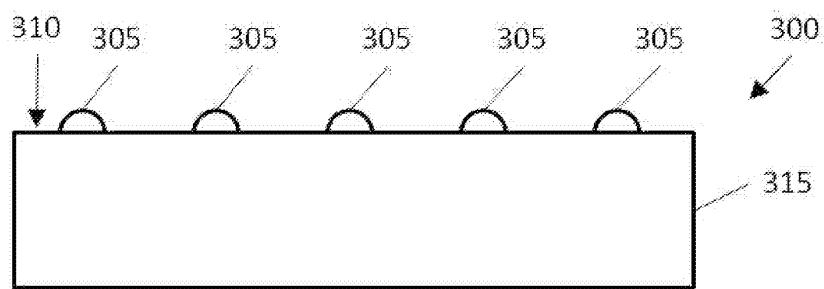
도면1



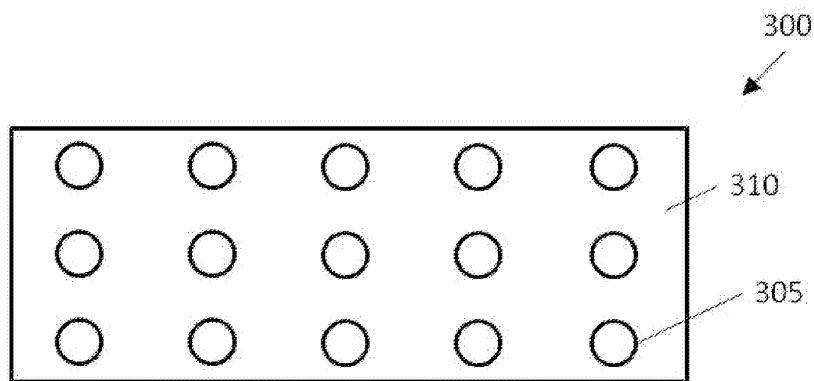
도면2



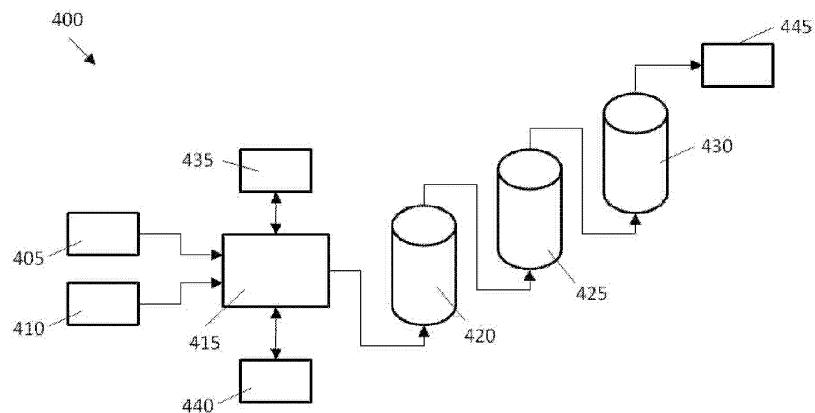
도면3a



도면3b



도면4



도면5

