



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0111441
(43) 공개일자 2021년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 38/00 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C07F 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 38/0022 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2020-0026360
(22) 출원일자 2020년03월03일
심사청구일자 2020년03월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
양승재
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 송도
자이하버뷰2단지아파트 207동 702호
변진슬
인천광역시 미추홀구 한나루로489번길 110, 601호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 8 항

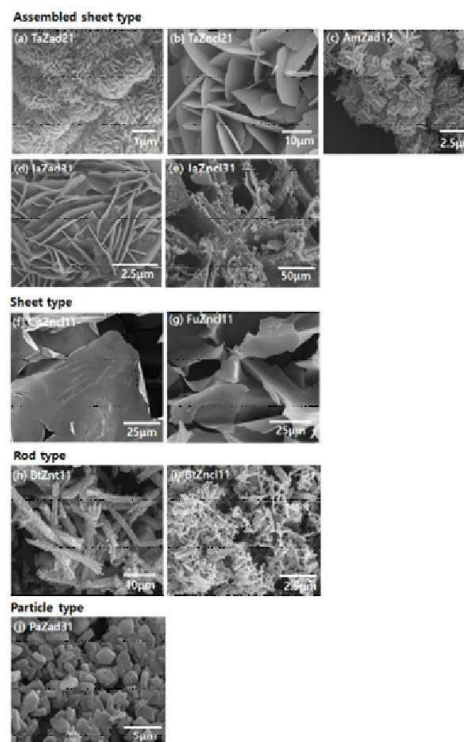
(54) 발명의 명칭 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법 및 유기-무기 전구체

(57) 요약

본 발명은 유기-무기 배위 결합을 기반으로 하는 간단한 공정방법으로 독특한 모양의 메조 구조를 갖는 다공성 탄소의 제조방법을 제시한다. 일반적으로 탄소 전구체로 사용되기 어려웠던 저분자 유기물의 탄화 메커니즘을 제시하여 전구체의 접근성을 높였으며, 하나의 메커니즘에 다양한 전구체 조합을 적용할 수 있다. 카르복실 기능기

(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



를 가진 저 분자량 유기물질과 유기-무기 유사 배위 결합이 가능한 전이금속인 아연을 포함하는 금속염을 전구체로 함께 사용하면 고온의 열처리를 거쳐 다소 불규칙한 유기-무기 유사 배위 결합이 유도된다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 이 결합으로 인해 단순한 혼합 및 열처리 과정을 거치는 일련의 공정만으로 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질과 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 종류에 따라 독특한 메조 구조를 갖는 다공성 탄소를 수득함으로써, 메조 구조는 다공성 탄소에서 거대공처럼 작용해 물질수송의 통로가 되고 에너지 저장 소재로의 응용 가능성을 높여주는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C07F 3/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711085983
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실육성사업(BRL)
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711095665
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진중견연계
연구과제명	유무기 배위결합을 기반으로한 CNT섬유 하이브리드 복합소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체를 상온에서 균일하게 혼합하는 단계; 상기 혼합된 유기-무기 전구체를 승온하여 300 ~ 500 °C 사이 온도에서 열처리를 해주어 아연과 카르복실산간 스스로 불규칙한 배위결합을 형성하는 유사 배위 결합을 형성시키는 단계; 및 계속 승온하여 상기 유사 배위 결합된 유기-무기 전구체를 열처리 온도 900 ~ 1000 °C의 온도에서 3 ~ 6시간의 유지시간을 거치는 단계를 포함하는 일련의 공정으로 구성된 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 전구체는 Terephthalic acid, 2-amino terephthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, Citric acid, Fumaric acid, Isophthalic acid, phthalic acid, Trimesic acid 및 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylic acid로 이루어진 군 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 무기 전구체는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2$ 및 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 로 이루어진 군 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합된 유기-무기 전구체를 승온하여 열처리하기 위한 승온 속도는 3 ~ 10 °C/min인 것을 특징으로 하는 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 전구체와 무기 전구체는 1:1 ~ 3:1의 몰 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법.

청구항 6

카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체를 1:1 ~ 3:1의 몰 비율로 포함하는 다공성 탄소 제조용 유기-무기 전구체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기 전구체는 Terephthalic acid, 2-amino terephthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, Citric acid, Fumaric acid, Isophthalic acid, phthalic acid, Trimesic acid 및 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylic acid로 이루어진 군 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 제조용 유기-무기 전구체.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 무기 전구체는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2$ 및 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 로 이루어진 군 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 제조용 유기-무기 전구체.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법 및 유기-무기 전구체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체를 이용하여 전구체간 스스로 불규칙한 유사 배위결합을 형성하는 일련(一連)의 공정으로 독특한 메조구조와 다양한 기공 특성을 갖는 다공성 탄소 제조방법 및 다공성 탄소를 제조하기 위한 유기-무기 전구체에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 다공성 탄소는 높은 비표면적과 우수한 접근성을 가진 소재로서 여과, 흡착 등의 소재로 널리 응용되어 왔으며, 에너지 저장, 연료전지, 촉매, 해수 담수화, 기체 분리막 등 폭 넓게 용도를 확장하고 기능성을 부여하여 환경 및 에너지 분야에서 주목받고 있는 핵심 소재이다.
- [0004] 최근 나노 탄소재료의 연구에 대한 발전과 더불어, 높은 비표면적과 물리/화학적 안정성, 높은 생산성을 가진 탄소 소재로 꾸준한 연구가 진행되고 있다. 다공성 탄소가 특정 응용 분야에서 적합한 성능을 가지기 위해선 기공 분포와 구조를 조절하는 것이 중요하다.
- [0005] 다공성 탄소는 세공의 크기에 따라 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 정의한 기준에 의해 3개의 분류로 구분된다. 비표면적에 가장 큰 영향을 미치는 2nm 이하의 미세공(Micropore)과, 2 ~ 50nm 의 중간공(Mesopore), 그리고 50nm 이상의 거대공(Macropore)으로 나뉘어진다.
- [0006] 미세공(Micropore)은 주로 탄소 소재의 비표면적을 높게 해주고, 기상, 액상 등의 흡착에서도 중요한 역할을 한다. 하지만 미세공(Micropore)만 있는 경우 단혀 있는 비활성 세공이 다량 존재하며 물질수송에 불리하다. 반대로 중간공(Mesopore)과 거대공(Macropore)은 비표면적에 큰 영향을 주지 않지만, 단혀 있는 미세공(Micropore)으로의 접근성을 높여주고 이온이 이동할 수 있는 통로 역할을 해준다. 따라서 크기별 기공들이 적절히 분배되어 있는 형태의 계층적 구조의 다공성 탄소는 복합적인 장점을 가지고 있어 활발히 연구되고 있다.
- [0007] 전통적인 다공성 탄소의 합성방법으로는 활성화 방법과 템플릿 방법이 있다. 활성화 방법은 다양한 탄소 전구체로 탄소를 합성한 후 활성화와 작용제를 투입해 한 차례 더 열을 가하여 기공을 도입하는 방법이다. 이러한 활성화 방법은 폭 넓은 탄소에 적용할 수 있는 방법으로 대표적인 방법으로는 물리적 활성화 방법과 화학적 활성화 방법이 있다.
- [0008] 물리적 활성화 방법(physical activation method)은 O_2 , H_2O , CO_2 등의 기체 활성화 작용제를 이용해 600~1200 °C 사이 온도에서 넓은 분포의 기공을 활성화하는 방법이다. 산화성 가스와의 접촉으로 주로 비교적 큰 공극이 다량 만들어진다.

- [0009] 화학적 활성화 방법(chemical activation method)은 KOH, NaOH, H₃PO₄ 등의 화학적 활성화 작용제를 이용해 400~900 °C 사이 온도에서 미세공을 활성화하는 방법이다. 화학적 활성화 방법은 용매에 의한 2차 환경오염 문제, 추가 열처리 공정으로 인한 제조공정의 복잡성과 활성화 작용제에 의한 장치 부식 등 공정에서의 문제점을 가지고 있다. 또한, 활성화 이후 탄소의 구조 안정성이 저해되는 등 재료의 설계에 있어 한계점을 가지고 있다.
- [0010] 템플릿 방법(template method)은 일정한 크기의 기공을 갖는 템플릿을 함께 넣어 합성한 후 템플릿을 제거하는 추가공정을 통해 기공을 만든다. 다양한 재료를 템플릿으로 사용해 원하는 크기와 모양을 가진 기공을 설계할 수 있다는 장점이 있지만, 템플릿으로 활용되는 전구체의 비용이 비싸고, 템플릿을 제거하는 약품은 대체로 환경에 해로운 약품과 가스 등이 쓰이며 템플릿을 씻어내는 추가적인 공정비용이 발생하게 되는 등의 한계점이 존재한다.
- [0011] 또한, 다공성 탄소는 여러 응용 가능성을 가지고 있음에도 꾸준히 언급되는 몇 가지 한계점이 존재한다. 첫째는, 한정된 전구체의 종류이다. 전구체로서 탄화되기 위해서 고온에서도 분해되지 않고 탄화될 수 있는 조건을 만족해야 하며, 각 합성법에 맞는 특정 전구체가 필요하므로 생산성과 접근성에 제약을 받는다. 두 번째로, 대부분의 다공성 탄소의 합성법은 비표면적의 확보를 목표로 하므로 추가적인 후처리 공정이 반드시 수반된다. 이는 공정의 최소화를 어렵게 하여 탄소 재료의 장점인 생산성을 저해하는 요인으로 작용한다. 세 번째는 탄소의 기공성과 구조적 설계를 동시에 이루기 힘들다는 것이다. 후처리 공정을 통해선 한정적으로 미세공을 활성화할 수 있지만, 계층적 구조를 설계하는 데 필요한 중간공, 거대공까지의 조절은 후처리 공정만으로 이루어지기 힘들다. 또한, 후처리 공정의 가혹한 환경은 기공의 크기를 설계하고 조절하는 과정을 더욱 어렵게 한다.
- [0012] 이처럼 기존의 합성법만으로는 다공성 탄소의 미세한 나노 구조를 조절하기 위해서 복잡한 공정과 추가 활성화 공정의 필요성, 비싼 전구체의 사용 때문에 생산성과 접근성이 떨어진다는 문제점을 가지고 있다.
- [0013] 따라서 다양한 전구체의 적용이 가능하고 후처리 공정이 필요 없으며, 기공성과 구조적 조절이 가능한 다공성 탄소 제조방법의 제시가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1206913호(2012. 11. 30. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과 카르복실 기능기를 갖는 저 분자량 유기 물질과 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 결합 및 열분해 메커니즘에 의한 전구체간 스스로 불규칙한 유사 배위결합을 형성하는 일련(一連)의 공정을 제공함으로써, 독특한 메조구조를 갖는 높은 비표면적의 다공성 탄소를 합성할 수 있음을 확인하였다.
- [0016] 이에 본 발명의 목적은 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체를 이용하여 전구체간 스스로 불규칙한 유사 배위결합을 형성하는 일련의 공정으로 독특한 메조구조와 높은 비표면적의 다양한 기공 특성을 갖는 다공성 탄소 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 다른 목적은 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체를 일정 몰 비율로 포함함으로써 독특한 메조구조와 높은 비표면적의 다양한 기공 특성을 갖는 다공성 탄소 제조용 유기-무기 전구체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체를 상온에서 균일하게 혼합하는 단계; 상기 혼합된 유기-무기 전구

체를 승온하여 300 ~ 500 °C 사이 온도에서 열처리를 해주어 아연과 카르복실산 간 스스로 불규칙한 배위결합을 형성하는 유사 배위 결합을 형성시키는 단계; 및 계속 승온하여 상기 유사 배위 결합된 유기-무기 전구체를 열처리 온도 900 ~ 1000 °C 온도에서 3 ~ 6시간의 유지시간을 거치는 단계를 포함하는 일련의 공정으로 구성된 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법인 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 상기 유기 전구체는 Terephthalic acid, 2-amino terephthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, Citric acid, Fumaric acid, Isophthalic acid, phthalic acid, Trimesic acid 및 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylic acid 로 이루어진 군 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 무기 전구체는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2$ 및 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 로 이루어진 군 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 상기 혼합된 유기-무기 전구체를 승온하여 열처리하기 위한 승온 속도는 3 ~ 10 °C/min인 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 상기 유기 전구체와 무기 전구체는 1:1 ~ 3:1의 몰 비율로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 다른 측면으로, 본 발명은 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체를 1:1 ~ 3:1의 몰 비율로 포함하는 다공성 탄소 제조용 유기-무기 전구체인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 상기와 같은 본 발명에 따른 다공성 탄소 제조방법으로 제조된 다공성 탄소는 4 가지의 독특한 메조구조와, 높은 비표면적의 다양한 기공 특성을 갖는 것을 동시에 확보할 수 있으며, 후처리 공정이 필요 없이 단순한 혼합 및 열처리 과정을 거치며 전구체간 스스로 불규칙한 유사 배위결합을 이루고 탄화되는 과정이 계속 이루어지는 일련의 공정의 다공성 탄소 제조방법으로 다양한 종류의 유기-무기 전구체 조합에 적용할 수 있으므로 다공성 탄소 제조방법이 복잡하지 않고 전구체의 선택성을 넓혀주는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 N_2 등은 흡착/탈착 곡선의 타입별 분류를 나타낸 그래프이다.

도 2는 열처리 온도별 TaZad21 시료의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지 사진이다.

도 3은 TaZad21 시료의 350 °C 온도 상승 후 XRD(X-Ray Diffraction) 그래프이다

도 4는 TEM(Transmission electron microscopy) 이미지 상에 나타난 유기-무기 전구체의 조합에 따른 다양한 크기별 pore를 나타낸 사진이다.

도 5는 4 가지 모폴로지(morphology) 종류별 SEM 이미지 분류를 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0031] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예 및 도면에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0032] 유기물이 리간드로서 금속 양이온을 중심으로 공유 배위 결합을 이루는 경우 유기-무기물간 상호작용을 하며 결합을 이룰 수 있다. 결합이 반복되어 무한한 배열로 이루어져 있는 경우 배위 고분자를 형성하며 이러한 클러스

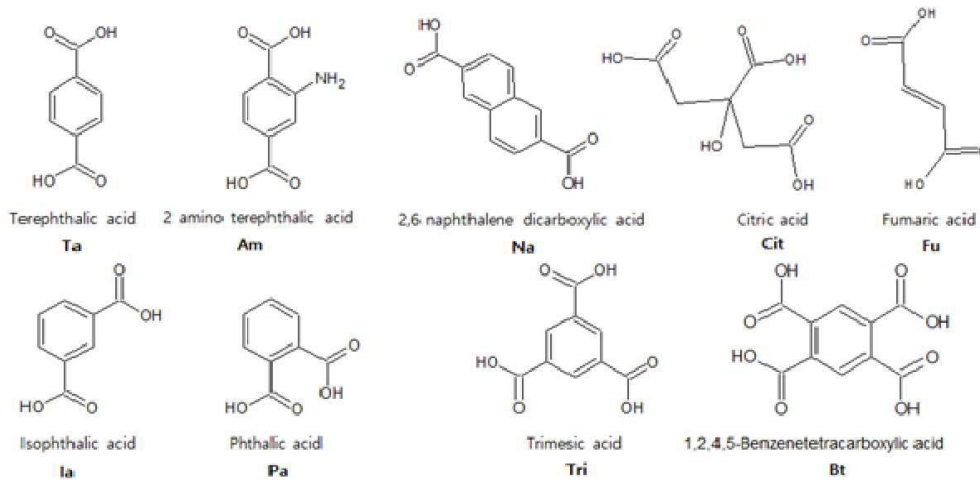
터가 다양한 구조를 이루며 금속-유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)를 형성할 수 있다.

- [0033] 금속-유기 골격체를 탄소의 전구체로 사용할 수 있지만, 금속-유기 골격체는 금속물질을 포함하기 때문에 탄화 후 잔여 금속물질이 다공성 탄소의 비표면적을 저해시키는 요인으로 작용한다. 따라서 탄화 후 산성 용액으로 세척 공정을 거쳐 금속물질을 제거해 다공성 탄소를 제조할 수 있다. 그 중 아연을 포함하는 금속-유기 골격체는 열분해 과정에서 금속물질의 제거가 함께 이루어질 수가 있다.
- [0034] 아연은 908 °C의 끓는점을 가지고 있지만, 열처리 과정 중 산화아연으로 변환되어 2,360 °C의 높은 끓는점을 가진 물질로 산화된다. 유기물을 포함한 금속-유기 골격체의 열분해로 형성한 비정질 탄소 물질은 산화아연을 환원시켜 아연으로서 증발할 수 있도록 한다. 즉 산화아연이 있던 자리에 기공이 형성되며 다공성 탄소를 제조할 수 있다.
- [0035] 본래 금속-유기 골격체와 같은 규칙적인 구조의 완전한 배위 결합 구조를 형성하기 위해선 높은 압력과 에너지가 필요하지만, 본 발명과 같이 단순한 혼합 및 열처리 과정을 거치며 전구체가 스스로 배위결합을 이루고 탄화되는 과정이 계속 이루어져 전구체간 스스로 불규칙한 배위결합을 형성하는 유사 배위 결합의 결정성 물질에서도 비슷한 탄화 메커니즘을 확인할 수 있다.
- [0036] 이처럼 금속-유기 골격체를 이루지 않더라도 저 분자량 유기물질과 전이금속 간 배위 결합력에 의해 저분자 유기물을 탄화시켜 다공성 탄소를 수득할 수 있다.
- [0037] 한편, 저 분자량 유기물질은 산소를 포함한 기능기를 포함하며 열 안정성이 낮으므로 개별적으로 비활성 환경에서 열처리를 거치는 경우 400 °C 부근에서 모두 분해되어 탄화할 수 없다는 사실이 일반적으로 알려져 있다. 아연 금속염 또한 300 °C 부근에서 모두 분해되거나, 열처리 도중 아연이 산화되며 산화아연을 형성하게 된다. 이처럼 개별적인 탄화가 어려운 두 전구체를 기계적으로 혼합 후 열처리하는 것이다.
- [0038] 본 발명에서 저 분자량 유기물질과 전이금속을 이용한 다공성 탄소 제조방법은 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연 금속염의 무기 전구체를 상온에서 균일하게 혼합한 후, 상기 혼합된 유기-무기 전구체를 저 분자량 유기물질과 전이금속간 배위 결합력에 의해 아연과 카르복실산간 스스로 불규칙한 배위결합을 형성하는 유사 배위 결합을 형성하고 산화아연이 충분히 환원되기에 적합한 승온 속도인 3~10 °C/min로 승온할 수 있으며, 바람직하게는 4 ~ 6 °C/min, 더욱 바람직하게는 5 °C/min로 승온할 수 있다.
- [0039] 승온 후 300 ~ 500 °C 사이 온도에서 열처리를 해주면 아연과 카르복실산간 스스로 불규칙한 배위결합을 형성하는 유사 배위 결합이 형성된다. 이 과정에서 전구체의 열 안정성이 향상되며 기존에 열 분해되어 탄화하지 못하던 시료의 탄화가 가능해진다.
- [0040] 본 발명은 저온부(300 ~ 500 °C 사이 온도)에서 아연과 카르복실산간 배위 결합이 형성되며 전구체의 열 안정성이 향상되며 시료가 탄화된다. 메커니즘에 의하면 이후 고온부에서 유사 배위 결합이 끊어지며 산화아연은 비정질 탄소로 둘러싸인 형태로 변화하게 된다. 이 과정에서 산화아연의 결정 형태에 따라 시료의 독특한 구조가 결정된다.
- [0041] 즉, 계속 승온하여 아연과 카르복실산간 유사 배위 결합이 끊어지며 산화아연은 비정질 탄소로 둘러싸는데 적합하고, 산화아연을 환원시켜 아연으로서 증발할 수 있는데, 산화아연의 환원 및 아연의 제거가 충분히 이루어지기 적합하고 유기-무기 전구체 수득물의 구조가 붕괴되지 않는 적정 열처리 온도인 900 ~ 1000 °C로 상승시킬 수 있으며, 바람직하게는 900 ~ 930 °C, 더욱 바람직하게는 900 °C로 상승시킬 수 있다.
- [0042] 그 상승된 열처리 온도에서 산화아연의 산소가 주변의 비정질 탄소에 의해 환원되어 CO와 CO₂ 형태로 분해되어 잔여 산화아연이 존재하지 않는 충분한 시간을 갖도록 3 ~ 6시간의 유지시간을 거칠 수 있으며, 바람직하게는 3시간의 유지시간을 거칠 수 있다.
- [0043] 남은 아연은 끓는점 이상의 온도 환경에서 기화되어 탄화 후 모두 제거되며 산화아연이 빠져나가고 남은 자리에 기공이 형성되게 된다. 위의 메커니즘에 의해 단일단계의 탄화 과정 후 시료는 독특한 메조구조와 높은 비표면적의 다양한 기공 특성을 가질 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 형태에 따라 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체는 Terephthalic acid, 2-amino terephthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, Citric acid, Fumaric acid, Isophthalic acid, phthalic acid, Trimesic acid 및 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylic acid 로 이루어진 군 중 어느 하나인 것일 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명은 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체가 $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2$ 및 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 로 이루어진 군 중 어느 하나인 것일 수 있다.

[0046] 또한, 상기 유기 전구체와 무기 전구체는 1:1 ~ 3:1의 몰 비율로 혼합하는 것에 의해 독특한 메조구조와 높은 비표면적의 다양한 기공 특성을 가질 수 있다.

[0047] 결과적으로 혼합된 수득물질은 다공성 탄소 제조용 유기-무기 전구체로서 AB_{nm} 로 명명하며 A와 B는 각각 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체(Ta, Am, Na, Cit, Fu, Ia, Pa, Tri, Bt)와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염인 무기 전구체(Znt, Znc1, Zad)의 대체 이니셜을 사용하였으며 nm은 유기 전구체와 무기 전구체의 몰 비율을 나타낸다.



[0049]

[0050] <카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체>

표 1

$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$ZnCl_2$	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
Zinc nitrate tetrahydrate	Zinc chloride	Zinc acetate dehydrate
Znt	Znc1	Zad

[0052] <전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체>

[0054] 도 1은 N_2 등은 흡착/탈착 곡선의 타입별 분류를 나타낸 그래프로서, 탄화된 시료의 N_2 등은 흡착/탈착 곡선은 유기-무기 전구체 조합에 따라 다양한 그래프 개형을 보인다. N_2 등은 흡착/탈착 곡선 그래프 개형을 통해 시료의 대략적인 기공 분포를 알 수 있다. 도 1과 같이 그래프를 개형별로 분류한 결과 3가지 종류의 개형 특징을 확인할 수 있었다.

[0055] 좌측 첫 번째 그래프의 경우 II와 IV 등은(isotherm) 개형이 섞인 그래프 개형이 관찰되었다. 이 시료들은 낮은 상대 압력 ($0.1 < p/p_0$)에서의 흡착량 증가가 관찰되며, 이는 1 ~ 3nm 근처의 미세공이 많이 존재함을 나타낸다.

[0056] 중간 그래프는 II와 V 등은(isotherm) 개형이 섞인 H_2 히스테리시스(hysteresis) type 그래프 개형을 확인할 수 있었는데, 이는 폭 넓은 상대 압력에서의 흡착을 나타내며 다양한 크기의 기공이 분포된 구조를 나타낸다. 특히 상대 압력 0.5에서 1사이에 나타나는 히스테리시스로 시료의 중간공이 발달해 있음을 예상할 수 있다.

[0057] 가장 우측 그래프는 III 개형과 IV 개형이 섞인 그래프 개형을 관찰할 수 있다. 이 시료들은 높은 상대 압력 ($0.8 < p/p_0$)에서 흡착량이 가파르게 증가하는데, 이는 50nm 이상의 거대공이 많이 존재한다는 것을 나타낸다.

[0058] 즉, 유기-무기 전구체 조합 종류의 선택과 몰 비율 조절을 통해 대략적인 기공 분포의 조절 가능성을 확인할 수

있다.

- [0059] 시료의 기공은 도 4의 TEM(Transmission electron microscopy) 이미지 상에 나타난 유기-무기 전구체 조합에 따른 다양한 크기별 기공(pore)을 나타낸 사진에서도 확인할 수 있다.
- [0060] 이미지 상에서 상대적으로 밝게 보이는 부분은 탄소 내에 형성된 기공을 보여준다. 제조된 다공성 탄소는 전구체에 따라 거대공과 미세공이 혼합된 형태로 관찰된다. 도 4의 (a)는 미세공이 발달된 시료, (b), (c), (e), (f), (g)는 중간공의 모습, (d)와 (h)에서는 거대공이 발달한 모습을 확인할 수 있다. 대부분의 시료는 나노 크기의 기공을 가지고 있었으며, TEM 상에서도 거대공과 미세공이 고루 분포되어 있는 모습 또한 확인할 수 있다.
- [0061] 탄화된 탄소 시료는 도 5의 4 가지 모폴로지(morphology) 종류별 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지 분류와 같이 각 카르복실 기능기를 가진 저 분자량 유기물질의 유기 전구체와 전이금속인 아연을 포함하는 금속염의 무기 전구체 조합 종류 및 몰 비율에 따라 각기 다른 구조를 형성한다. 이러한 독특한 메조 구조는 비교적 저 배율에서도 관찰이 가능한 형태로 다공성 탄소의 역할에도 영향을 주게 된다.
- [0062] 거대공은 미세공 및 중간공으로 접근성을 높여주는 채널로 작용해 결과적으로 향상된 비표면적 성능을 구현할 수 있도록 도와주는 요인으로 작용한다. 독특한 메조 구조는 각 유기-무기 전구체 조합 종류와 몰 비율에 따라 경향성을 보이며 구조가 잘 관찰되는 적정 몰 비율 또한 존재한다.
- [0063] 특정 유기-무기 전구체 조합 종류와 몰 비율에서 총 4 가지 타입의 구조 형태가 나타나는 것을 SEM 이미지로 확인하고 분류하였다. 4 가지 형태는 각각 Assembled sheet type, Sheet type, Rod type, Particle type이며 각각을 도 5에서 확인할 수 있다. 이처럼 독특한 메조 구조는 산화아연 결정에서 비슷하게 나타나는 점을 고려해 독특한 메조 구조의 형성이 유기-무기 전구체 조합별 형성된 합성 조건 및 환경에 영향을 받음을 유추할 수 있다.
- [0064] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 사람에게 있어서 자명할 것이다.
- [0066] **실시예 1. 메조 구조의 다공성 탄소 제조**
- [0067] Terephthalic acid의 유기 전구체(Ta) 2 mole과 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 아연 금속염인 무기 전구체(Zad) 1 mole을 초당 25회 진동하는 볼 밀링머신으로 15분 동안 균일하게 혼합하여 주었다.
- [0068] 혼합된 전구체를 도가니에 넣어 N_2 분위기 하에서 승온 속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 사이 온도에서 열처리를 해주면 아연과 카르복실산간 유사 배위 결합이 형성된다. 계속 승온하여 900°C 까지 온도를 올린 후 3시간의 유지시간을 거쳐 상온으로 냉각시켜 다공성 탄소를 제조하였다(TaZad21).
- [0069] **실시예 2**
- [0070] Citric acid의 유기 전구체(Cit) 1 mole과 ZnCl_2 의 아연 금속염인 무기 전구체(Zncl) 1 mole을 균일하게 섞어 준비된 전구체로 하는 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다(CitZncl11).
- [0071] **실시예 3**
- [0072] 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylic acid의 유기 전구체(Bt) 1 mole과 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 아연 금속염인 무기 전구체(Znt) 1 mole을 균일하게 섞어 준비된 전구체로 하는 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다(BtZnt11).
- [0073] **실시예 4**
- [0074] Pthalic acid의 유기 전구체(Pa) 3 mole과 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 아연 금속염인 무기 전구체(Zad) 1 mole을 균일하게 섞어 준비된 전구체로 하는 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다(PaZad31).
- [0076] **실험예 1. 다공성 탄소의 기공성과 비표면적**

[0077] 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 여러 유기-무기 전구체 조합에서 최대 비표면적을 갖는 물 비율이 모두 존재했으며, 제조된 다공성 탄소의 기공성과 비표면적은 77K에서 N₂ 등은 흡착/탈착 측정을 통해 확인하였다. 탄화된 시료의 비표면적 값은 측정된 데이터를 기반으로 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 식에 의해 계산하였다. 제조된 다공성 탄소는 대부분 1000m² g⁻¹ 이상의 BET 비표면적을 가졌고 이를 [표 2]에 정리했다.

[0078] 또한, [표 2]는 1000m² g⁻¹ 이상 BET 비표면적을 갖는 시료의 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)법으로 계산한 흡착 시 micropore volume, meso/macropore volume과 total pore volume을 나타낸다.

표 2

Sample	BET SSA(m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Meso,macro volume (cm ³ /g)	Total pore volume
Tazad21	1434	0.0752	0.6854	0.7606
Taznt12	1776	0.0916	0.4264	0.5180
TaZncl21	1167	0.0167	0.7661	0.7828
IaZad11	1613	0.0902	0.9723	1.0625
PaZnt12	1713	0.1687	0.8713	1.0401
PaZad13	1141	0.0820	0.9398	1.0218
PaZncl21	1699	0.0877	1.8132	1.9009
Naznt13	1568	0.0911	0.4136	0.5047
Amzncl13	1519	0.2911	0.2447	0.5358
CitZncl11	1330	0.0052	1.4582	1.4634
Fuzncl11	2170	0.1823	1.1269	1.3092
btznt11	1892	0.1481	1.0425	1.1906

[0080]

[0081] 물 비율별 비표면적 값을 비교한 결과, 특정 혼합 물 비율에서 시료의 비표면적이 극대화되며 대부분의 시료에서 이러한 물 비율이 나타남을 확인할 수 있다.

[0082] 즉, 최적 비표면적 조건을 가질 수 있는 전구체의 특정 혼합 물 비율이 존재하는 점과, 유기-무기 전구체 조합 간 상호작용이 물 비율에 영향을 받을 것이라는 점을 유추할 수 있다.

[0084] 실시예 1을 통하여 제조된 유기-무기 전구체의 다공성 탄소 수득 물질은 TaZad21로서, [표 2]에서 나타난 바와 같이 1,434 m² g⁻¹의 높은 BET 비표면적을 가졌으며, 도 2에서 열처리 온도별로 촬영한 TaZad21 시료의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지 사진에서 TaZad21_400 °C와 TaZad21_500 °C 구간부터 작은 입자 형태의 구조가 형성됨이 관찰되고, TaZad21_900 °C 구간에서 완전한 구조가 나타남을 확인할 수 있다. 이후 3시간의 유지시간 동안 아연이 분해되어 날아간 후에도 시료의 구조가 그대로 유지되고 있는 점을 (f)와 (g)에서 확인할 수 있다.

[0085] 또한, 도 3의 'TaZad21 시료의 350 °C 온도 상승 후 XRD 그래프'에서 전구체를 독립적으로 승온한 경우 나타나는 피크는 유기-무기 전구체의 ball milling 혼합 후 승온한 시료에서 형성된 피크와 차이가 있음을 확인할 수 있으며, 이를 통해 350 °C 부근에서 유기-무기 전구체 간의 유사 배위 결합이 형성된다는 점을 유추할 수 있다.

[0086] 또한, 도 4의 TEM(Transmission electron microscopy) 이미지 상에 상대적으로 밝게 보이는 부분으로 나타난 다양한 크기별 pore를 나타낸 사진에서 TaZad21 시료는 중간공이 발달된 모습을 보여 주며, 도 5의 모폴로지 종류별 SEM 이미지 분류를 나타낸 사진에서 (a)TaZad21 시료는 Assembled sheet type의 독특한 메조 구조 형태를

나타내고 있다.

[0087] 실시예 2를 통하여 제조된 유기-무기 전구체의 다공성 탄소 수득 물질은 CitZnc111로서, [표 2]에서 나타난 바와 같이 $1,330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 BET 비표면적을 가졌으며, 도 5의 모폴로지 종류별 SEM 이미지 분류를 나타낸 사진에서 (f)CitZnc111 시료는 Sheet type의 독특한 메조 구조 형태를 나타내고 있다.

[0088] 실시예 3을 통하여 제조된 유기-무기 전구체의 다공성 탄소 수득 물질은 BtZnt11로서, [표 2]에서 나타난 바와 같이 $1,892 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 BET 비표면적을 가졌으며, 도 5의 모폴로지 종류별 SEM 이미지 분류를 나타낸 사진에서 (h)BtZnt11 시료는 Rod type의 독특한 메조 구조 형태를 나타내고 있다.

[0089] 실시예 4를 통하여 제조된 유기-무기 전구체의 다공성 탄소 수득 물질은 PaZad31로서, 도 5의 모폴로지 종류별 SEM 이미지 분류를 나타낸 사진에서 (j)PaZad31 시료는 Particle type의 독특한 메조 구조 형태를 나타내고 있다.

[0091] 위 실시예들의 실험 분석결과에서 시료의 비표면적이 극대화되거나, 독특한 메조구조를 갖는 전구체의 특정 혼합 몰 비율이 존재한다는 것을 확인하였다.

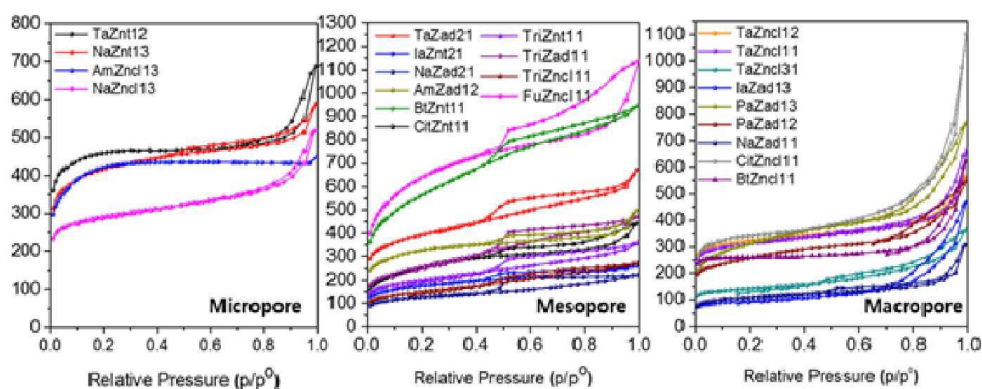
[0092] 이처럼 시료의 비표면적이나 독특한 메조 구조가 유기-무기 전구체의 몰 비율에 영향을 받는 이유를 기공 형성의 메커니즘과 연관 지어 설명할 수 있다. 이는 기공 형성제로 작용하는 산화아연의 투입량 및 제거과정과 관련이 있다.

[0093] 특정 혼합 몰 비율보다 부족한 양의 아연 금속염이 투입되는 경우 기공의 총 부피가 상대적으로 줄어든다. 하지만 반대로 과량의 아연 금속염이 투입되는 경우에도 산화아연이 과량으로 생성되며 크게 성장한다. 이 경우, 탄소 때문에 충분히 분해되지 못한 아연 금속염이 잔류하며 기공의 형성을 방해한다. 즉 기공은 아연 금속염과 카르복실산기가 최대로 배워 결합하여 적당한 크기의 산화아연을 만들 수 있는 특정 혼합 몰 비율에서 극대화됨을 추정할 수 있다.

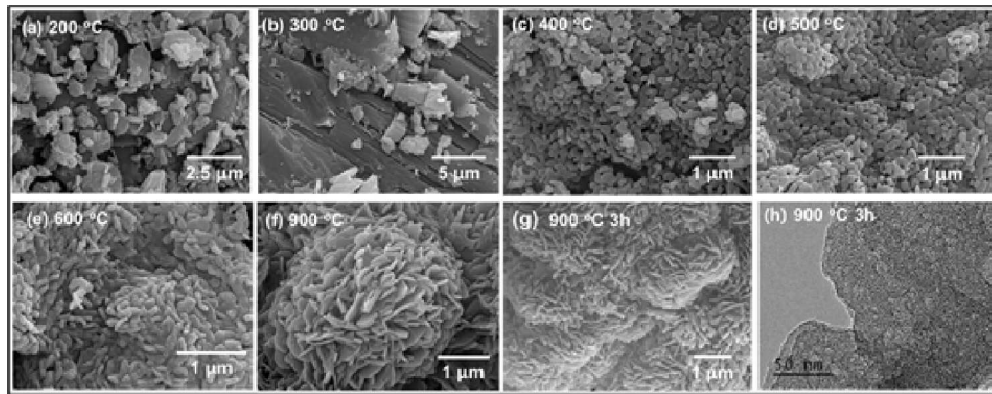
[0094] 이상, 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 사람에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위의 청구항 및 그것들의 균등물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

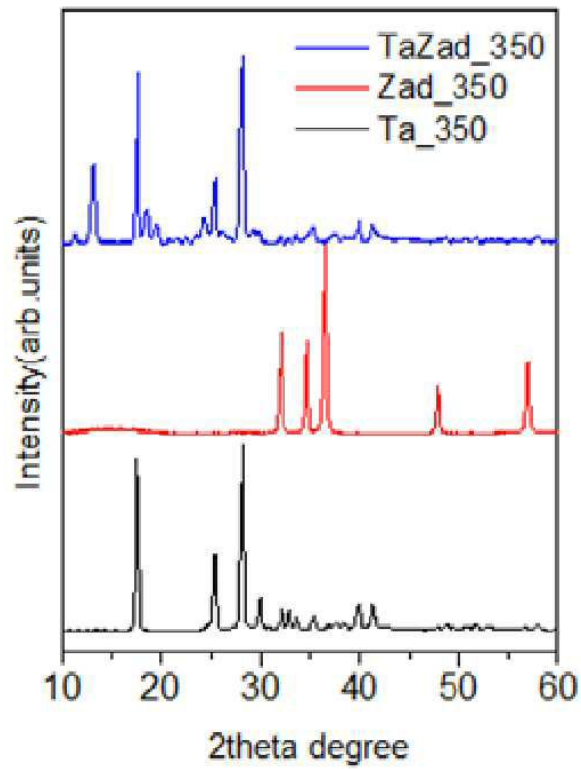
도면1



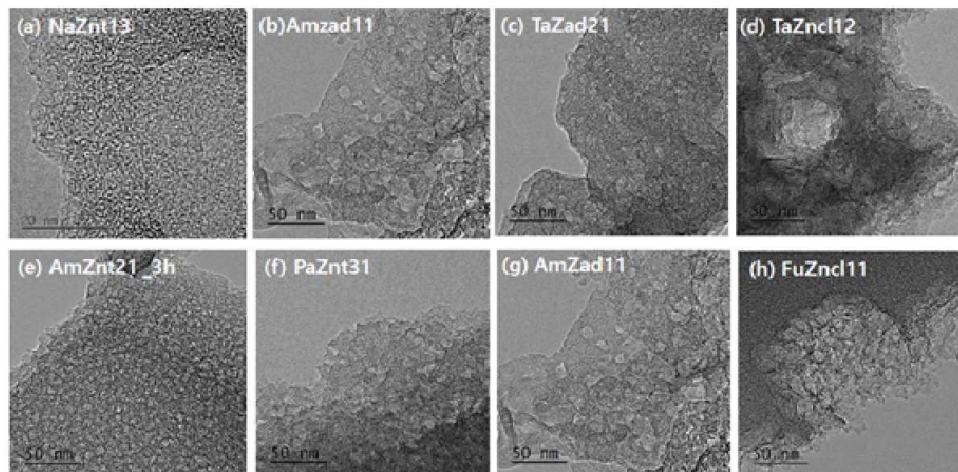
도면2



도면3



도면4



도면5

