(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0029752
(43) 공개일자 2012년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0091782
(22) 출원일자 2010년09월17일
심사청구일자 2010년09월17일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 구로구 경인로 382, 114동 402호 (개봉동, 한마을아파트)
조창열
인천광역시 연수구 해송로 143, 119동 1001호 (송도동, 송도웰카운티1단지APT)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

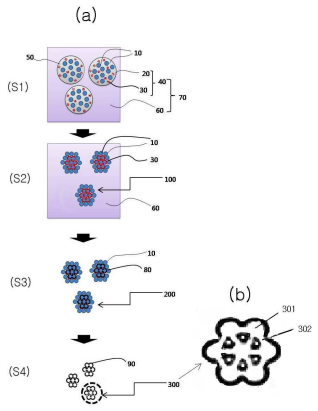
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **구형의 다공성 탄소구조체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 구형의 나노입자 응집체를 주형으로서 이용하여 형성되는 구형의 다공성 구조체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본원의 일 측면에 따른 상기 구형의 다공성 구조체의 제조 방법은, 복수개의 나노입자 및 탄소전구체를 포함하는 액적으로부터 용매를 제거하여 형성되어, 상기 복수개의 나노입자의 표면에 탄소전구체를 포함하는 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 주형으로 사용하는 것:을 포함한다. 본원에 의하여, 구형의 다공성 탄소 구조체를 용이하게 제조할 수 있으며, 원하는 크기의 기공 사이즈를 가지면서 원하는 크기의 구형의 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있기 때문에, 사용되어질 목적에 맞게 구형의 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있고, 본원에 따른 상기 구형의 다공성 탄소 구조체는, 나노미터 크기의 기공을 가지면서 상기 기공이 서로 연결되어 3차원의 네트워크 구조를 가지는 구형의 다공성 구조체를 제공하여 광촉매 반응 및 광전기 화학 전환 특성을 통해 공기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물 분해를 통한 수소 생산 등 폭넓은 범위에서 다양한 응용이 가능하다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

강지환

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

진우민

부산광역시 해운대구 해운대로 428, 116동 904호 (우동, 동부올림픽타운)

신주환

서울특별시 송파구 가락로18길 11-1 (송파동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20093020030010
부처명	지식경제부
연구사업명	신재생에너지기술개발사업
연구과제명	나노구조의 고활성 탄소전극제조
주관기관	성균관대학교산학협력단
연구기간	2009.04.01 ~ 2010.03.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-0015434
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기초연구사업-일반연구자지원사업-신진연구지원사업
연구과제명	연료전지에 응용가능한 멀티스케일 미세구조의 탄소전극 형성 및 특성연구
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2010.05.01 ~ 2011.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	NRF-2010-C1AAA001-2010-0028958
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응 기초원천기술개발사업
연구과제명	차세대 리튬이차전지용 전극소재 자기완화형 구조제어 및 전극계면기능제어 사업단
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2010.09.30 ~ 2016.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

희생주형법을 통해 구형의 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법으로서,

복수개의 나노입자 및 탄소전구체를 포함하는 액적으로부터 용매를 제거하여 형성되어, 상기 복수개의 나노입자의 표면에 탄소전구체를 포함하는 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 주형으로서 사용하는 것:을 포함하는,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 환원분위기에서 소성(燒成, calcination)하여 구형의 나노입자-탄소 응집체를 형성하고;

상기 구형의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 복수개의 나노입자를 제거하는 것:을 추가 포함하는,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 나노입자는, 무기물 입자 및 유기물 입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것인,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄소전구체는,

페놀-포름알데히드, 페놀, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 탄소수 1 내지 20을 가지는 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것; 또는,

디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), CH_2=CRR' (여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것인,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 구형의 나노입

자 응집체를 형성하는 것인,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 구형의 나노입자 응집체를 형성하면서, 상기 구형의 나노입자 응집체의 공극 사이로 상기 탄소전구체가 침투되어, 상기 탄소전구체가 상기 구형의 나노입자 응집체의 중심부의 나노입자 표면에서부터 형성되는 것인,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 수중유형 액적 또는 유중수형 액적의 오일상은 지방족 탄화수소계 유기용매 또는 방향족 탄화수소계 유기용매를 포함하여 형성되는 것인,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는,

상기 탄소전구체가 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 중심부의 나노입자 표면으로부터 시작하여 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 외부의 나노입자 표면에까지 포함되도록, 상기 나노입자의 크기 및/또는 상기 액적에 포함되는 탄소전구체의 양을 조절하여 형성되는 것인,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 구형의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 나노입자를 제거하는 것은, 상기 나노입자를 용해시켜 제거하는 것을 포함하는 것인,

구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되며 역오팔의 구조를 가지는, 구형의 다공성 탄소 구조체.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 구형의 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 가지는 것인, 구형의 다공성 탄소 구조체.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 구형의 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것인, 구형의 다공성 탄소 구조체.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 구형의 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 100 nm 내지 1 ㎛ 인, 구형의 다공성 탄소 구조체.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 ㎛ 내지 100 ㎛ 인, 구형의 다공성 탄소 구조체.

청구항 15

제 10 항에 따른 상기 구형의 다공성 탄소 구조체에 금속 입자 또는 금속 코팅층 포함하는, 구형의 다공성 금속 촉매체.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 금속은, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Re, Co, Ni, Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd 및 Ga 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 구형의 다공성 금속 촉매체.

청구항 17

제 15 항에 따른 상기 구형의 다공성 금속 촉매체를 포함하는 연료전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 주형으로서 이용하여 형성되는 구형의 다공성 탄소 구조체, 이의 제조 방법, 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 물질 또는 다공성 구조체의 기공(pore)은 그 직경 크기에 따라 마이크로포어(< 2 nm), 메조포어(2 ~ 50 nm) 및 매크로포어(> 50 nm)의 세 가지로 분류될 수 있다. 또한, 이러한 기공 크기의 제어를 통해 다공성 물질은 촉매, 분리 시스템, 저유전 물질, 수소 저장 물질, 광결정, 전극 등을 포함하여 많은 분야에 이용될 수 있어 최근 주목을 받고 있는 물질이다.

[0003] 이러한 다공성 물질 또는 구조체는 산화금속, 반도체 등의 무기 물질, 금속, 폴리머 또는 탄소 등을 포함할 수 있으며, 특히 반도체성 산화금속을 포함하는 다공성 구조체는 광촉매 반응 및 광전기화학 전환 특성을 통해 공

기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물 분해를 통한 수소 생산 등 폭넓은 범위의 다양한 응용이 가능하다. 특히, 다공성 탄소 구조체는 그의 표면 특성, 이온 전도성, 내부식성 및 저비용 때문에 다양한 종류와 다양한 형태의 탄소 물질이 현재 이용되고 있다.

[0004] 이와 같은 다공성 탄소 구조체를 제조하기 위해서, 종래에 템플릿의 사용이 제안되어 왔고, 템플릿으로는 구형의 실리카 또는 라텍스 폴리머 나노입자의 정렬된 응집체에 기초된 콜로이달 결정성 어레이가 사용되고 있다. 또한, 정렬된 메조다공성 M41S 실리카 물질은 실리카 중합을 위한 구조-디렉팅 제제(structure-directing agent)로서 계면활성제 분자의 미셀 어레이를 사용하여 제조되고 있다. 한편, 최근에는 제올라이트, 메조다공성 물질 및 콜로이달 크리스탈을 이용한 템플릿 복제에 의하여 규칙적으로 정렬된 다공성을 갖는 탄소를 합성하는 노력이 있음에도 불구하고 이들 탄소 구조체는 그 기공이 규칙적으로 정렬된 방식으로 분포되지 않았다.

[0005] 그리고, 다공성 탄소 구조체는 그 기공분포, 연결성, 표면적, 표면특성 등의 구조에 따라서 그 효율에 큰 차이를 보이고 있으며, 더불어 표면적과 기공부피의 경우에는 탄소 구조체가 사용 되어질 목적에 따라 알맞게 제조되어야 한다. 예를 들어, 연료전지의 전극에 사용되는 경우, 탄소 구조체의 표면적과 세공부피가 큰 것을 담체로 사용하면 담지되는 금속 촉매입자의 크기는 작아지고 탄소 담체에 보다 균일하게 분포하여 활성면적이 증가하고, 연료 및 반응 생성물의 확산이 쉽게 일어나 활성이 향상될 수 있지만, 탄소 구조체의 세공의 크기가 극단적으로 작은 경우에는 비표면적이 매우 높아져서 촉매물질의 담지량이 증가하지만, 반응가스 등의 전달 및 확산이 어려워지고, 미세기공 내부로 고분자 전해질의 침입할 수 없기 때문에 촉매의 이용효율이 저하되어 연료전지 특성을 향상시키지 못하는 경향이 있다.

[0006] 그런데, 탄소 구조체의 기공이 상호 연결성을 지니고, 다양한 사이즈를 가질 수 있는 탄소 구조체의 제조방법, 그리고 탄소 구조체의 기공 크기와 모양을 용이하게 제어하여 다공성 탄소 구조체를 효과적으로 제조할 수 있는 방법은 잘 알려진 바가 없는 실정이며, 특히 탄소 구조체의 "기공 크기와 모양을 제어" 하면서 기공들이 역오팔 구조를 가진 "구형"의 탄소 구조체의 제조방법은 아직 제시가 없는 실정이다.

[0007] 한편, 일반적으로 마이크로미터 크기의 입자의 제조법은 고분자 입자의 경우 다양한 합성 방법들이 잘 알려져 있는데, 폴리스타이렌(PS, polystyrene)이나 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, polymethylmethacrylate) 입자는 분산중합(dispersion polymerization)으로 알려진 중합방법으로 수 마이크로미터 크기까지 제조될 수 있다. 상기 입자에 대하여, 크기가 마이크로미터 이하인 경우에는 유화중합(emulsion polymerization)으로 마이크로미터 크기의 입자를 생성할 수 있으며, 이는 콜로이드 결정을 만들기 위한 단위체로 널리 사용되고 있다. 그러나, 다공성 탄소 구조체로서 “수 마이크로미터 크기”의 균일한 입자로서의 구형의 다공성 탄소 구조체의 합성에 대해서는 그 대안이 아직 없는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본원은 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 주형으로서 이용하는 것을 포함하는, 구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법, 이에 의하여 제조되며 역오팔의 구조를 가지면서 3 차원 기공 배열을 가지는 구형의 다공성 탄소 구조체, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체에 금속을 포함하는 구형의 다공성 금속 촉매, 및 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 용도를 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본원의 제 1 측면은, 희생주형법을 통해 구형의 다공성 탄소 구조제를 제조하는 방법에 있어서, 복수개의 나노입자 및 탄소전구체를 포함하는 액적으로부터 용매를 제거하여 형성되어, 상기 복수개의 나노입자의 표면에 탄소전구체를 포함하는 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 주형으로서 사용하는 것:을 포함하는, 구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0011] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 환원분위기에서 소성(燒成, calcination)하여 구형의 나노입자-탄소 응집체를 형성하고; 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 복수개의 나노입자를 제

거하는 것:을 추가 포함하는, 구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자는, 복수개의 무기물 입자 및 복수개의 유기물 입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체는, 페놀-포름알데히드, 페놀, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 탄소수 1 내지 20을 가지는 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), CH_2=CRR'(여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 구형의 나노입자 응집체를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 구형의 나노입자 응집체를 형성하면서, 상기 구형의 나노입자 응집체의 공극 사이로 상기 탄소전구체가 침투되어, 상기 탄소전구체가 상기 구형의 나노입자 응집체의 중심부의 나노입자 표면에서부터 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 일 구현예에 있어서, 상기 수중유형 액적 또는 유중수형 액적의 오일상은 지방족 탄화수소계 유기용매 또는 방향족 탄화수소계 유기용매를 포함하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 상기 탄소전구체가 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 중심부의 나노입자 표면으로부터 시작하여, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 외부의 나노입자 표면에까지 포함되도록, 상기 나노입자의 크기 및/또는 상기 액적에 포함되는 탄소전구체의 양을 조절하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 나노입자를 제거하는 것은, 상기 복수개의 나노입자를 용해시켜 제거하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 제 2 측면은, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법으로 제조되며, 역오팔의 구조를 가지는, 구형의 다공성 탄소 구조체를 제공할 수 있다.

[0020] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체는, 3 차원 기공 배열을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 100 nm 내지 1 ㎛ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 ㎛ 내지 100 ㎛ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 제 3 측면은, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체에 금속 입자 또는 금속 코팅층 포함하는, 구형의 다공성 금속 촉매체를 제공할 수 있다.

[0025] 일 구현예에 있어서, 상기 금속은, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Re, Co, Ni, Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd 및 Ga 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 제 4 측면은, 상기 구형의 다공성 금속 촉매체를 포함하는 연료전지를 제공할 수 있다.

[0027] 본원의 제 5 측면은, 상기 연료전지를 포함하는 휴대폰, 노트북 또는 자동차를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본원에 의하면, 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 주형으로서 사용하여 마이크로미터 크기를 가지는 구형의 다공성 탄소 구조체를 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 액적을 이용하여 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 제조하는 과정에서, 다양한 크기를 가지는 나노입자의 선택과 액적에 포함되는 탄소전구체의 양을 조절하여, 원하는 크기의 기공 사이즈를 가지면서 원하는 크기의 구형의 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있기 때문에, 사용되어질 목적에 맞게 구형의 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다. 그리고, 본원에 따른 상기 구형의 다공성 탄소 구조체는, 나노미터 크기의 기공을 가지면서 상기 기공이 서로 연결되어 3 차원의 네트워크 구조를 가지는 구형의 다공성 구조체를 제공하여 광촉매 반응 및 광전기 화학 전환 특성을 통해 공기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물 분해를 통한 수소 생산 등 폭넓은 범위에서 다양한 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1의 (a)는 본원의 일 구현예에 있어서, 구형의 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법의 개략도이고, (b)는 구형의 다공성 탄소 구조체의 확대도이다.

도 2의 (a)는 본원의 일 구현예에 있어서, 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 제조에 따른, 실리카 입자를 포함하는 페놀-포름알데히드 레졸로서 액적 내부의 전자현미경 사진이다.

도 2의 (b)는 상기 도 2의 (a)에 있어서, 실리카 입자를 확대한 전자현미경 사진이다.

도 2의 (c)는 본원의 일 실시예에 있어서, 액적이 제거된 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 외부의 나노입자 표면의 전자현미경 사진이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, 구형의 다공성 탄소 구조체의 전자 현미경 사진이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, 서로 상이한 온도에서 소성된 구형의 다공성 탄소 구조체의 라만 스펙트럼이다.

도 5는 본 실시예에 따른, 구형의 다공성 금속 촉매체와, 종래의 다공성 탄소 구조체를 이용하여 백금을 코팅한 촉매의 순환전압전류 데이터를 비교한 CV (cyclic voltammetry) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 들어 상세히 설명한다.

[0031] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0034] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 “~ (하는) 단계” 또는 "~ 의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하

지 않는다.

[0035] 본원의 제 1 측면은, 희생주형법을 통해 구형의 다공성 탄소 구조제를 제조하는 방법에 있어서, 복수개의 나노입자 및 탄소전구체를 포함하는 액적으로부터 용매를 제거하여 형성되어, 상기 복수개의 나노입자의 표면에 탄소전구체를 포함하는 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 주형으로 사용하는 것:을 포함하는, 구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0036] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 환원분위기에서 소성(燒成, calcination)하여 구형의 나노입자-탄소 응집체를 형성하고; 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 나노입자를 제거하는 것:을 추가 포함하는, 구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 도 1의 (a)는 본원의 일 구현예에 있어서, 구형의 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법의 개략도이다. 도 1의 (a)를 참조하여 본원의 일 구현예를 이하에서 상세히 설명하도록 한다.

[0038] (S1) 단계에서는, 서로 섞이지 않는 두 종류의 유체, 즉, 수상(40) 및 오일상(60)을 포함하여 형성된 에멀젼(70)에 있어서 상기 수상(40) 내에 복수개의 나노입자(10) 및 탄소전구체(30)가 액적 용매(20)에 분산된 유중수형 액적(50)이 형성될 수 있으며, 상기 액적(50)으로부터 수상(20)에 포함되는 액적 용매(20)를 증발 등의 방법에 의하여 서서히 제거함으로써 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)를 형성할 수 있다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자(10)를 액적 용매(20)에 분산시킨 후, 상기 액적 용매에 탄소전구체(30)를 혼합시키고 교반한 후, 이미 준비한 오일상을 형성할 오일에 떨어뜨려 에멀젼(70)을 형성하고, 이를 다시 교반하여 액적(50)을 제조할 수 있다.

[0039] 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자는, 복수개의 무기물 입자 및 복수개의 유기물 입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 복수개의 무기물 나노입자의 경우에는, 당업자에게 통상 알려진 것을 사용할 수 있으며, 특별한 제한이 없다. 본원에서는 당업계에 알려진 통상적인 무기물 성분, 예를 들어, 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 황화물, 기타 세라믹 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 나노입자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 복수개의 무기물 나노입자의 제조에 있어서, 무기물 나노입자를 형성하는 무기물 나노입자 전구체의 비제한적인 예로는 금속 원소 또는 복합체; 금속-함유 황산염, 염산염, 질산염, 인산염, 초산염, 수산염 등의 각종 산염; 수산화물, 염화물, 유화물, 산화물, 질화물, 탄화물, 시안화물 및 이들의 조합에서 선택되는 1 이상을, 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매 또는 분산매에 균일하게 용해 및 혼합하여, 졸-겔법을 통해 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매 또는 분산매의 경우, 특별한 제한이 없으나, 용해 및 혼합이 균일하게 이루어질 수 있으며, 이후 용매 또는 분산매를 용이하게 제거할 수 있는 것이 바람직하다. 상기 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매의 비제한적인 예로는 증류수; 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol) 등의 알코올류; 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane); 및 이들의 조합에서 선택된 1 종 이상의 용매를 사용할 수 있다.

[0040] 예시적 구현예에 있어서, 상기 무기 나노입자가 실리카 나노입자를 포함할 수 있다. 상기 실리카 나노입자는 균일한 나노입자를 제조할 수 있는 방법으로서 당업계에 공지된 방법을 특별히 제한 없이 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카 나노입자는 수용액상에서 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)와 같은 실리카 전구체를 암모니아와 적정비율로 혼합하는 Stober-Fink-Bohn 방법을 이용하여 졸겔법으로 합성할 수 있다. 구체적으로, 상기 실리카 나노입자는 하기와 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다. 우선, 음이온성 고분자를 증류수나 완충용액에 혼합 및 교반시키고 에탄올 또는 메탄올 등의 알코올류를 첨가하여 혼합용액을 제조한다. 그 후에 상기 혼합용액에 암모니아와 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)를 혼합시키고 교반시켜 졸겔법에 의하여 실리카 나노입자를 제조할 수 있다. 한편, 실리카 나노입자의 크기는 증류수와 음이온성 고분자를 적정한 질량비로 조절하여 균일한 입자크기의 다양한 실리카 나노입자를 제조할 수 있다. 상기 음이온성 고분자는 수용성이고 음이온 기능기를 가진 고분자인 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 상기 음이온성 고분자는 폴리아크릴산(PA: poly(acrylic acid)) 계열, 폴리메타크릴산(PMA:poly(methylacrylate)) 계열, 폴리티오펜아세트산(PTTA: poly(thiophene acetic acid)) 계열, 폴리술포네이트스티렌(PSS: poly(sulfonate styrene)) 계열 중 어느 하나

또는 적어도 두 개 이상의 조합으로 이루어지는 것이 바람직하고, 상기 음이온 기능기는 카르복시기($-COO^-$), 술폰산기($-SO_3^-$), 아세톡시기($-CH_2COO^-$) 등이 포함될 수 있다. 상기 교반된 혼합 용액과 상기 알콜류의 질량비는 1 : 5 ~ 15 인 것을 특징으로 한다. 상기 암모니아와 상기 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)의 질량비는 1 : 0.5 ~ 5 일 수 있으며, 상기 반응 후에 알콜류로 세정하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 나노입자는 90 ㎚ ~ 350 ㎚ 크기를 가질 수 있다. 상기 교반 과정에서의 반응 온도는 40℃ ~ 80℃ 인 것이 바람직하다.

[0041] 예시적 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자는 유기물 나노입자를 포함할 수 있으며, 상기 복수개의 유기물 나노입자는 고분자 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자 나노입자는 균일한 나노크기의 입자로서 제조 가능한 고분자 나노입자라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 고분자 나노입자는 균일한 크기를 가지는 구형의 나노입자일 수 있는데, 예를 들어, 상기 고분자 나노입자는, 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 또는 이들의 공중합체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 예시적 구현예에 있어서, 상기 고분자 나노입자는 당업계에 공지된 방법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들어, 무유화제 유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization) 방법을 이용하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 고분자 나노입자는 가교제(cross-linker)를 첨가하여 형성되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 가교제는 다이비닐벤젠 또는 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 사용할 수 있고, 상기 가교제를 첨가함으로써 톨루엔과 같은 오일상에 의한 입자 변형을 방지할 수 있다. 상기 유기물 나노입자는, 예를 들어, 상기 기재한 고분자, 당업계에 공지된 레진 구 또는 유기 계면활성제를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 유기물 나노입자는 레졸(resol) 형태로 제조되어 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 상기 액적(50)은 탄소전구체(30)를 포함할 수 있으며, 상기 탄소전구체는 산소를 포함하지 않는 환원분위기에서 열처리 또는 소성에 의한 탄화 과정을 통하여 탄소로 환원될 수 있는 물질이 사용될 수 있다. 상기 액적(50)에 포함되는 탄소전구체의 상(phase)는 액상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체는, 페놀-포름알데히드, 페놀, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류로서 탄소수 1 내지 20을 가지는 것, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민 (melamin), CH_2=CRR'(여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 중합개시제는 부가중합반응을 형성할 수 있는 물질이 제한 없이 사용될 있으며, 그 예로서, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butyl peracetate), 벤조일퍼옥시드(BPO), 아세틸퍼옥시드(acetyl peroxide), 라우릴퍼옥시드(lauryl peroxide), 또는 이들의 조합에서 선택되는 1종 이상의 개시제를 사용할 수 있다.

[0045] 예시적 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체로서, 페놀-포름알데히드(PF) 레졸(resol)을 제조하여 사용할 수 있으며, 페놀을 약 60 ~ 80℃의 분위기에서, 20 ~ 30 분간 오븐에서 가열한 후, 마이크로튜브에 상기 페놀을 넣고 20% NaOH 수용액에 한 방울씩 적하(dropwise)시킨다. 그리고, 포르말린 수용액을 투입하고 60 ~ 80℃의 분위기에서 50 ~ 70 분간 반응을 시킨 후, 0.6 M 염산 수용액으로 적정하여 pH 를 7.0 으로 중화시키고, 진공 상태에서 약 24 시간 건조한 후, 에탄올에 40 ~ 50%의 질량분률로 녹여서 제조되는 페놀-포름알데히드 레졸을 탄소전구체로 사용할 수 있다.

[0046] 상기 도 1의 (a)에서 (S2) 단계는, (S1) 단계에서 살펴본 바와 같이, 상기 에멀젼(70)에 포함되는 액적(50)이 복수개의 나노입자(10) 및 탄소전구체(30)를 포함할 수 있으며, 상기 액적(50)으로부터 수상(40)에 포함된 액적 용매(20)를 증발 등을 통해 서서히 제거하면서, 상기 복수개의 나노입자(10)의 표면에 탄소전구체(30)를 포함하는 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)를 형성할 수 있다. 상기 액적(50)은 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type)의 액적일 수 있다.

[0047] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 구형의 나노입자 응집체를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 기상에 액적이 분산되어 있는 에어로졸 형태에서도 액적의 용매 제거를 통해 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 제조할 수 있다.

[0048] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 구형의 나노입자 응집체를 형성하면서, 상기 구형의 나노입자 응집체의 공극 사이로 상기 탄소전구체가 침투되어, 상기 탄소전구체가 상기 구형의 나노입자 응집체의 중심부의 나노입자 표면에서부터 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 예시적 구현예에 있어서, 도 1의 (a)의 (S2) 단계에서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)는, 복수개의 나노입자(10) 및 탄소전구체(30)가 분산되어 있는 액적(50)으로부터 상기 액적을 형성하는 액적 용매(20) 성분을 제거함으로써 상기 복수개의 나노입자를 자기 조립하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 액적(50)은 서로 다른 두 종류의 섞이지 않은 유체에 기계적인 힘을 가하여 구형의 미세한 방울이 분산상으로서 연속상에 분산되어 있는 것을 나타낸다. 예를 들어, 상기 액적(50)은 수상(water phase)이 연속상이고 오일상(oil phase)이 분산상 일 경우 수중유형 액적일 수 있고, 오일상이 연속상이고 수상이 분산상일 때 유중수형 액적일 수 있다.

[0050] 예시적 구현예에 있어서, 연속상으로서 유기 용매를 포함하는 오일상에 분산된 물 액적(water droplet) 내에 복수개의 나노 입자 및 탄소전구체를 도입하여 분산시키고 상기 액적 내의 물을 제거함으로써 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 제조할 수 있다. 다른 예시적 구현예에 있어서, 연속상으로서 수상(water phase)에 분산된 오일상 액적에 복수개의 나노 입자 및 탄소전구체를 도입하여 분산시키고 상기 액적 내 오일을 제거함으로써 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 제조할 수 있다.

[0051] 일 구현예에 있어서, 상기 수중유형 액적 또는 유중수형 액적의 오일상은 지방족 탄화수소계 유기용매 또는 방향족 탄화수소계 유기용매를 포함하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 예시적 구현예에 있어서, 상기 지방족 탄화수소계 유기 용매 또는 방향족 탄화수소계 유기 용매로서 탄소수 6 내지 20을 가지는 것들 중에서 특별한 제한 없이 당업자가 적의 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 지방족 탄화수소계 유기 용매는 탄소수 6 내지 20, 또는 탄소수 10 내지 20인 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매는 톨루엔을 포함할 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소는 헥사데칸을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 한편, 상기 오일상의 액적은 물에 의해 물/오일 액적 시스템을 형성하고, 상기 시스템을 안정화시킬 수 있도록 하기 위해 계면활성제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 계면활성제로서 플로닉 F108(Pluronic F108), SPAN 80(Sorbitan monooleate) 또는 하이퍼머 2296(Hypermer 2296)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 상기 탄소전구체가 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 중심부의 나노입자 표면으로부터 시작하여, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 외부의 나노입자 표면에까지 포함되도록, 상기 나노입자의 크기 및/또는 상기 액적에 포함되는 탄소전구체의 양을 조절하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 액적(50) 내부에 포함된 액적 용매(20)를 서서히 증발시킬 때, 상기 액적에 포함된 복수개의 나노입자들은 반데르 발스의 힘에 의해 자기 조립을 하며 구형의 나노입자 응집체를 서서히 형성하게 되면서, 액적에 포함되어 있는 탄소전구체는 상기 구형의 나노입자 응집체의 공극 사이로 상기 탄소전구체가 침투되면서 상기 구형의 나노입자 응집체의 중심부의 나노입자 표면에서부터 상기 탄소전구체가 함께 응집하게 되면서, 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 형성하게 된다.

[0054] 도 1의 (a)의 (S2)단계를 살펴보면, 상기 액적(50) 내의 액적 용매(20)가 서서히 증발되면서, 상기 탄소전구체

가 나노입자 내부로 스며들면서 액적에 포함되는 탄소전구체(30)의 양에 따라 그 양이 적은 경우에는 나노입자-탄소전구체 응집체의 중심부로부터 좁은 범위에서 탄소전구체가 나노입자의 공극 사이에 스며들게 되며, 한편 탄소전구체의 양을 증가 시킨 경우에는 나노입자-탄소전구체 응집체의 중심부로부터 넓은 범위에서 탄소전구체(30)가 나노입자의 공극사이에 스며들게 된다. 따라서, 액적에 포함되는 탄소전구체(30)의 양을 조절하여, 그리고, 액적에 포함되는 나노입자의 크기를 선택하여, 나노입자-탄소전구체 응집체(100)를 다양한 형태와 크기로 제조할 수 있다.

[0055] 도 1의 (a)의 (S3)단계에서 보는 바와 같이, 상기 (S2)단계에서 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)를 제조한 후, 오일상(60)을 제거한 뒤 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)를 수득하고, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 탄소전구체(30)를 가교시킨 후, 환원분위기에서 열처리 또는 소성(燒成)시켜 (S3) 단계에서의 나노입자(10)에 탄소 코팅층(80)을 포함하는 구형의 나노입자-탄소 응집체(200)를 제조할 수 있다.

[0056] 예시적 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)의 탄소전구체(30)를 가교함에 있어서 약 하루 정도 80 ~ 120℃에서 진공챔버에 보관한 후, 120 ~ 160℃ 에서 또 약 하루 정도 진공챔버에 보관하여 탄소전구체를 가교할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 탄소전구체를 고형화할 수 있는 당업자 수준에서 통상의 방법으로 가교할 수 있다.

[0057] 예시적 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체(30)를 가교시킨 상기 나노입자-탄소전구체 응집체(100)의 열처리 또는 소성을 시키는 과정은, 산소를 포함하지 않는 환원분위기 즉, He, Ne 등의 비활성 기체, 수소, 질소, 또는 SF_6 가스를 포함하는 분위기일 수 있으며, 이러한 환원분위기에서의 열처리 또는 소성시켜 상기 나노입자-탄소전구체 응집체(100)에 포함된 탄소전구체(30)을 탄화시켜 상기 나노입자-탄소 응집체(200)를 형성할 수 있다. 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 온도는 사용되는 탄소 전구체의 물질의 종류에 따라 탄화될 수 있는 온도 범위를 선택하면 되며, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 시간은 특별히 제한되지 않으며, 상기 탄소전구체 물질이 모두 탄화되기에 충분한 시간 범위에서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 온도는 600 ~ 1200℃, 또는 700 ~ 1100℃, 또는 800 ~ 1000℃ 범위일 수 있으며, 상기 열처리 또는 소성 시간은 1 시간 이상, 예를 들어, 1 ~ 10 시간의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 나노입자를 제거하는 것은, 상기 나노입자를 용해시켜 제거하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 도 1의 (a)의 (S4) 단계에서 살펴보는 바와 같이, (S3) 단계에서 수득한 구성의 나노입자-탄소 응집체(200)에 포함된 복수개의 나노입자(10)는, 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체의 제조에 선택되는 나노입자는 앞서 설명한 바와 같이, 복수개의 무기물 입자 및 복수개의 유기물 입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으며, 이와 같이 선택되는 나노입자들의 성질에 따라, 상기 나노입자-탄소 응집체에 포함된 탄소 성분을 제외하고 나노입자들을 선택적으로 제거할 수 있는 방법으로서 당업자 수준에서 적의 선택될 수 있는 방법을 이용하여 상기 복수개의 나노입자를 제거할 수 있고, 이에 따라, 기공이 형성된 탄소입자(90)들이 역오팔의 구조를 지니는, 도 1의 (a)의 (S4) 단계에서의 구형의 다공성 탄소 구조체(300)을 수득할 수 있다.

[0060] 예시적 구현예에 있어서, 도 1의 (a)의 (S1) 단계에서, 나노입자로서 실리카 입자를 선택하여 액적을 제조하고, (S2) 및 (S3) 단계를 거쳐 실리카-탄소 응집체를 제조한 후에, 10 ~ 30% HF, NaOH 또는 KOH 에칭액에 12 ~ 36 시간 함침시켜 실리카를 제거하여, (S4) 단계에서의 구형의 다공성 탄소 구조체(300)를 제조할 수 있으나, 이에 제한 되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 HF, NaOH 또는 KOH 의 농도를 높인 에칭액을 사용하여 나노입자들을 제거하는 경우에는 제거되는 시간이 상대적으로 적을 수 있다. 한편, 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체는 상기 나노입자가 서로 응집되어 있는 부분을 통해 에칭액이 투입될 수 있기 때문에, 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체의 내부에 있는 나노입자들의 제거가 가능하다.

[0061] 본원의 제 2 측면은, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 제조방법으로 제조되며, 역오팔의 구조를 가지는, 구형의 다공성 탄소 구조체를 제공할 수 있다.

[0062] 도 1의 (b)는 본원의 일 구현예에 있어서, 구형의 다공성 탄소 구조체의 확대도이고, 도 3은 본원의 일 실시예

에 있어서, 구형의 다공성 탄소 구조체의 전자 현미경 사진이다.

[0063] 도 1의 (b) 및 도 3을 참조하여 상세히 설명하면, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체(300)는 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체(200)에 포함된 복수개의 나노입자(10)가 오팔의 구조를 형성하고 있으며, 상기 복수개의 나노입자(10)가 제거되면서 역오팔 구조의 구형의 다공성 탄소 구조체가 형성되는 것이다.

[0064] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체는, 3 차원 기공 배열을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 도 1의 (b) 및 도 3을 참조하여 상세히 설명하면, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체(300)는 그 내에 기공(301)을 포함하고 있으며, 역오팔의 구조를 가지면서 3 차원의 기공배열을 가질 수 있다. 상기 기공(301)은 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체(200)에 포함된 나노입자가 위치하였던 공간으로서, 상기 나노입자가 제거 되면서 기공(301)을 형성하게 되는 것이다. 한편, 상기 기공(301)은 기공과 기공 사이에서 기공터널(302)을 형성하고 있으며, 상기 기공터널은 액적(50)을 이용하여 용매를 제거함으로써 자기 조립에 의해 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)가 형성되면서, 나노입자들 사이의 접촉면에 탄소전구체(30)가 침투되지 못하게 되므로, 상기 나노입자들을 제거하면서 형성되는 것이다. 이와 같은 기공터널(302)은 상기 구형의 다공성 탄소 구조체가 그 자체로 촉매체로 사용되거나, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체에 금속을 담지 또는 금속을 코팅한 형태로 촉매체로 사용되는 경우, 비제한적인 예로서, 연료전지에 사용되는 경우 프로론의 전달에 더욱 효율적인 구조적 특징을 형성할 수 있는 것이다.

[0067] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 100 nm 내지 1 ㎛ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 입자 내부의 기공의 크기는 사용되는 상기 구형의 나노입자 응집체를 형성하기 위하여 사용되는 나노입자의 크기에 따라 조절될 수 있다. 상기 기공(301)이 서로 연결되는 기공터널(302)의 크기는 사용되어지는 나노입자의 크기에 따라 상기 나노입자들 간의 접촉되는 면적에 따라 달라질 수 있다.

[0069] 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 ㎛ 내지 100 ㎛ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 예시적 구현예에 있어서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 ㎛ 내지 100 ㎛ 일 수 있으며, 예를 들어, 1 ㎛ 내지 100 ㎛, 또는 10 ㎛ 내지 100 ㎛일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 크기는 상기 구형의 나노입자-탄소전구체(100)의 형성에 있어서 선택되는 나노입자의 크기 및/또는 액적(50)에 포함되는 탄소전구체(30)의 함량에 따라 그 크기가 조절될 수 있음은 앞서 살펴본 바와 같다. 한편, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)의 크기는 액적(50)의 크기 또는 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(100)의 나노 입자(10)의 농도를 통해 제어가 가능하다. 형성되는 액적의 크기가 클수록 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체에 포함되는 나노입자의 농도가 높을수록 마이크로 미터 입자 수준의 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체가 형성되는데, 상기 마이크로 미터 입자의 지름은 액적의 크기에 비례하고 상기 구형의 나노입자 응집체에 포함되는 나노입자의 농도의 1/3 승에 비례한다.

[0071] 본원의 제 3 측면은, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체에 금속 입자 또는 금속 코팅층 포함하는, 구형의 다공성 금속 촉매체를 제공할 수 있다.

[0072] 일 구현예에 있어서, 상기 금속은, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Re, Co, Ni, Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd 및 Ga 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 상기 구형의 다공성 탄소 구조체에 금속 입자를 포함하는 것은, 담지체로서 구형의 다공성 탄소 구조체가 사용

될 수 있으며, 상기 금속을 담지는 방법은 당업자 수준에서 적절한 금속의 선택과 시약 및 조건 등을 선택하여 용이하게 수행될 수 있을 것이다. 한편, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체에 금속 코팅층을 형성하는 방법에 있어서도, 당업계의 공지된 코팅 방법들 중 당업자가 적의 선택할 수 있다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 금속을 화학적 습식 증착법에 의하여 코팅시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 화학적 습식 증착법은 무전해도금(electroless plating) 방법 또는 전해도금(electrodeposiion) 방법을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 상기 화학적 습식 증착법은 당업계에 기술적 상식에 의하여 당업자가 적절한 시약 및 조건 등을 선택하여 용이하게 수행될 수 있을 것이다. 예를 들어, 상기 금속은 상기 금속의 적절한 염, 환원제 등을 포함하는 수용액을 이용하여 pH를 적절히 조절하여 화학적 습식 증착법에 의하여 코팅될 수 있다. 한편, 상기 코팅되는 금속의 두께는 상기 화학적 습식 증착법에 있어서 사용되는 금속염 수용액의 농도, 온도 및 pH 등을 조절함으로서 상기 두께를 조절할 수 있다.

[0074] 본원의 제 4 측면은, 상기 구형의 다공성 금속 촉매체를 포함하는 연료전지를 제공할 수 있다.

[0075] 연료 전지(fuel cell)는 메탄올, 에탄올, 천연가스와 같은 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 화학 반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템이다. 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라, 인산형 연료 전지, 용융탄산염형 연료 전지, 고체 산화물형 연료 전지, 고분자 전해질형 또는 알칼리형 연료 전지 등으로 분류된다. 이들 각각의 연료 전지는 근본적으로 같은 원리에 의해 작동되지만 전극에 사용되는 촉매는 필수적 구성요소이며, 본원에 의한 상기 구형의 다공성 금속 촉매체를 사용할 수 있다.

[0076] 예시적 구현예에 있어서, 고분자 전해질형 연료 전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC) 연료전지 시스템에 있어서, 전기를 실질적으로 발생시키는 스택은 막-전극 어셈블리(Membrane Electrode Assembly: MEA)와 세퍼레이터(Separator 또는 바이폴라 플레이트(Bipolar Plate))포함하여 형성되는 단위 셀이 수 개 내지 수 십 개로 적층된 구조를 가진다. 이러한 연료전지를 제조하는 과정에서, 상기 구형의 다공성 금속 촉매체를 당업자 수준에서 적의 선택하여 사용이 가능할 것이다. 예를 들어, 상기 연료전지는 고분자 전해질막과 상기 고분자 전해질막의 양면에 배치되는 상기 구형의 다공성 금속 촉매층을 포함하는 전극을 막-전극 어셈블리에 도입하고, 상기 막-전극 어셈블리의 양면에 배치되는 세퍼레이터를 포함하여 제조되는 공정에 의해, 제조될 수 있다.

[0077] 본원의 제 5 측면은, 상기 연료전지를 포함하는 휴대폰, 노트북 또는 자동차를 제공할 수 있다.

[0078] 상기 연료전지를 포함하여 구비되는 휴대폰, 노트북 또는 자동차의 경우, 당업자 수준에서 생산되어지는 제품에 맞는 공정의 일부에, 상기 연료전지를 포함하는 공정을 적의 선택하여 채용함으로써, 휴대폰, 노트북 또는 자동차를 제조할 수 있다. 예시적인 구현예에 의하면, 상기 연료전지를 포함하는 자동차의 경우, 연료가스로서의 수소와 산화가스로서의 공기중의 산소와의 전기화학반응에 의해 발전하는 적층된 구형의 다공성 금속 촉매체를 포함하는 연료전지를 구성하고, 상기 적층된 구형의 다공성 금속 촉매체를 포함하는 연료전지와 인버터를 거쳐 접속된 모터와, 인버터와 상기 적층된 구형의 다공성 금속 촉매체를 포함하는 연료전지를 접속하는 전력라인에 DC/DC 컨버터를 거쳐 접속된 배터리와, 시스템 전체를 컨트롤하는 전자제어 유닛을 구비하도록 제조하고, 구동축은 디퍼런셜 기어를 거쳐 구동륜에 접속시키고, 모터에서 출력된 동력은 구동축을 거쳐 최종적으로는 구동륜으로 출력되도록 구성하여 제조될 수 있다.

[0079] 본원에 따른 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 주형으로서 사용하여 형성되는 마이크로미터 크기를 가지는 구형의 다공성 탄소 구조체는, 나노미터 크기의 기공을 가지면서 상기 기공이 서로 연결되어 3 차원의 네트워크 구조를 가지며, 이를 통해 광촉매 반응 및 광전기 화학 전환 특성을 통해 공기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물 분해를 통한 수소 생산 등 폭넓은 범위에서 다양한 응용이 가능하다.

[0080] 이하, 실시예를 이용하여 본원을 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0081] **구형의 다공성 탄소 구조체의 제조**

[0082] **1. 탄소전구체로서 페놀-포름알데히드 레졸(resol)의 제조**

[0083] 페놀(Phenol)을 70℃의 오븐에서 30 분간 가열한 후, 마이크로튜브(microtube)에 상기 페놀을 1 g 넣고, 20% 농도의 NaOH 수용액 200 ㎕ 를 적하(dropwise)하면서 투입하였다. 그리고, 여기에 37 % 포르말린 수용액을 1 ml 를 투입한 후, 70℃에서 60 분간 반응시켰다. 그 후에, 0.6 M의 염산 수용액으로 적정하여 pH 7.0 으로 중화시켰다. 그 후, 진공 하에서에서 24 시간동안 건조시키고, 에탄올에 50%의 질량분률로 녹여, 탄소전구체로 사용할 페놀-포름알데히드 레졸을 제조하였다.

[0084] **2. 액적을 이용한 구형의 실리카-탄소전구체 응집체 제조**

[0085] Stober-Fink-Bohn 방법을 이용하여 졸겔법으로 균일한 실리카 입자를 합성 하였다. 구체적으로, 에탄올 70 ml, 물 10 ml, 및 암모니아 수용액 5 ml 를 섞은 용액과, 테트라에틸오르소실리케이트(tetra ethyl ortho silicate; TEOS)를 7 ml를 에탄올 30 ml에 녹인 용액을 서로 혼합한 후, 3 시간 정도 상온에서 교반하여 졸겔법으로 균일한 실리카 입자(직경 250 nm)를 합성하였다. 상기 실리카 입자를 증류수와 에탄올로 여러 번 세척한 후, 증류수에 재분산시켰다. 37 부피%의 상기 실리카 입자(직경 250 nm)와 앞서 제조한, 탄소전구체로 이용될 페놀-포름알데히드 레졸 5~20 ㎕ 를 소니케이션 기기를 이용하여 혼합하였다. 1 중량%의 하이퍼머2296(분산안정제, Croda 사)가 혼합된 헥사데칸 10 ml를 바이알(vial)에 준비하고, 상기 헥사데칸이 포함된 바이알에 상기 실리카 입자와 페놀-포름알데히드 레졸을 포함하는 혼합물을 떨어뜨렸다. 에멀전(water in oil) 방울을 포함하는 헥사데칸을 교반기를 이용해 3000 rpm 으로 10초 동안 섞어주고, 상기 에멀전 방울중 물을 증발시키기 위한 결정화를 위해 60℃의 오븐 내에 12 시간 동안 보관하였다. 그 후, 상기 헥사데칸을 제거하기 위해, 헥산으로 여러 번 세척하고, 진공챔버에서 헥산을 제거 시켜, 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체를 수득하였다.

[0086] 도 2의 (a)는 본원의 일 실시예에 있어서, 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 제조에 따른, 실리카 입자를 포함하는 페놀-포름알데히드 레졸로서 액적 내부의 전자현미경 사진이다.

[0087] 도 2의 (b)는 상기 도 2의 (a) 에 있어서, 실리카 입자를 확대한 전자현미경 사진이다.

[0088] 도 2의 (c)는 본원의 일 실시예에 있어서, 액적이 제거된 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체의 외부의 나노입자 표면의 전자현미경 사진이다. 상기 도 2의 (c) 를 통해 알 수 있는 바와 같이, 균일한 크기의 실리카 입자가 역오팔의 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

[0089] **3. 실리카-탄소 응집체의 제조**

[0090] 상기 수득한 탄소전구체로서 페놀-포름알데히드 레졸을 포함하는 구형의 실리카-탄소전구체 응집체를 100℃에서 하루, 140℃에서 하루 동안 보관해 페놀-포름알데히드 레졸을 가교하였다. 가교된 실리카-탄소전구체 응집체 3 개의 샘플을 아르곤 분위기의 퍼니스(furnace)에서 700℃, 800℃ 및 900℃ 각각 상이한 온도에서 3 시간 동안 가열시켜 상기 탄소전구체로서 페놀-포름알데히드 레졸을 탄화시켜 실리카-탄소 응집체를 제조하였다.

[0091] 도 4는, 본 실시예에 있어서, 서로 상이한 온도에서 소성된 구형의 다공성 탄소 구조체의 라만 스펙트럼이다. 700, 800, 900℃에서 탄화되어 형성된 실리카-탄소 응집체 각각의 라만 스펙트럼을 측정하여 분석하였고 모두 표면이 잘 처리된 유리질 탄소(glassy carbon) 형태를 지님을 알 수 있었다. 한편, 1300 cm^{-1} 부근의 라만 피크는 "D" 피크이며 1600 cm^{-1} 부근의 라만 피크는 "G" 피크로서, 상기 G/D 비율이 클수록 그래파이트(graphite)가 증가하는 것이며 상기 라만 스펙트럼에서는 온도가 증가할수록 상기 G/D 비율이 증가하여 그래파이트 상(phase)이 증가하는 것으로 분석되었다.

[0092] **4. 다공성 탄소 구조체의 제조**

[0093] 상기 수득된, 구형의 실리카-탄소 응집체를 20% HF 수용액에 하루 동안 보관하여 실리카를 에칭하여 제거하였다. 그 후, 20% HF 수용액을 제거하기 위해, 물로 여러 번 세척하여 다공성 탄소 구조체를 수득하였다.

[0094] 도 3은 본 실시예에 따라 제조된 구형의 다공성 탄소 구조체의 전자 현미경 사진으로서, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체가 역오팔의 구조를 가짐과 동시에 3 차원의 규칙적 배열을 가지는 정렬된 구조임을 확인할 수 있었다.

실 시 예 2

[0095] **백금 금속 촉매가 코팅된 구형의 다공성 금속 촉매체의 제조**

[0096] 백금(Pt)염으로서 1 g 의 $H_2PtCl_6?H_2O$ 을 탈이온수에 용해시켜 백금염 수용액을 제조하였다. 한편, 상기 실시예 1을 통해 제조된 구형의 다공성 탄소 구조체의 적당량(0.3 ~ 0.4 마이크로그램)을 물에 넣어 잘 교반하여 균질의 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이어서, 앞서 준비한 백금염 수용액 0.5 ml 를 상기 슬러리에 첨가하여 혼합 슬러리를 수득한 후 3.0M NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 8로 조정하였다. 상기 혼합 슬러리를 교반하면서 상기 백금에 대해여 몰비율 약 10의 $NaBH_4$ 을 포함하도록 과량의 $NaBH_4$ 용액을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합 슬러리 중 백금 이온이 완전히 환원될 때까지 밤새 교반한 후에 약 70℃에서 밤새 건조하여, 백금 금속 촉매가 코팅된 구형의 다공성 금속 촉매체를 수득하였다.

[0097] 도 5는 본 실시예에 따라 제조된 상기 백금 금속 촉매가 코팅된 구형의 다공성 금속 촉매체를 탄소 작업전극(working electrode)에 코팅하여 3 전극 방법에 의해 측정한 순환전압전류(cyclic voltammetry, CV) 데이터를 나타내는 CV 그래프이다. 도 5에 있어서, Pt 60%는 상기 백금 금속 촉매가 코팅된 구형의 다공성 금속 촉매체에서 탄소 질량대비 Pt 60 중량%가 코팅되었다는 것을 의미하고 Pt 40%는 탄소 질량대비 Pt 40 중량%가 코팅되었다는 것을 의미한다. 도 5에서 살펴보는 바와 같이, 수소의 흡탈착에 의한 CV 피크를 분석한 결과, 본 실시예에 따른 구형의 다공성 탄소 금속 촉매체는 전극 물질로서 우수한 전기화학적 활성 표면 특성을 보임을 알 수 있다.

[0098]

[0099] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

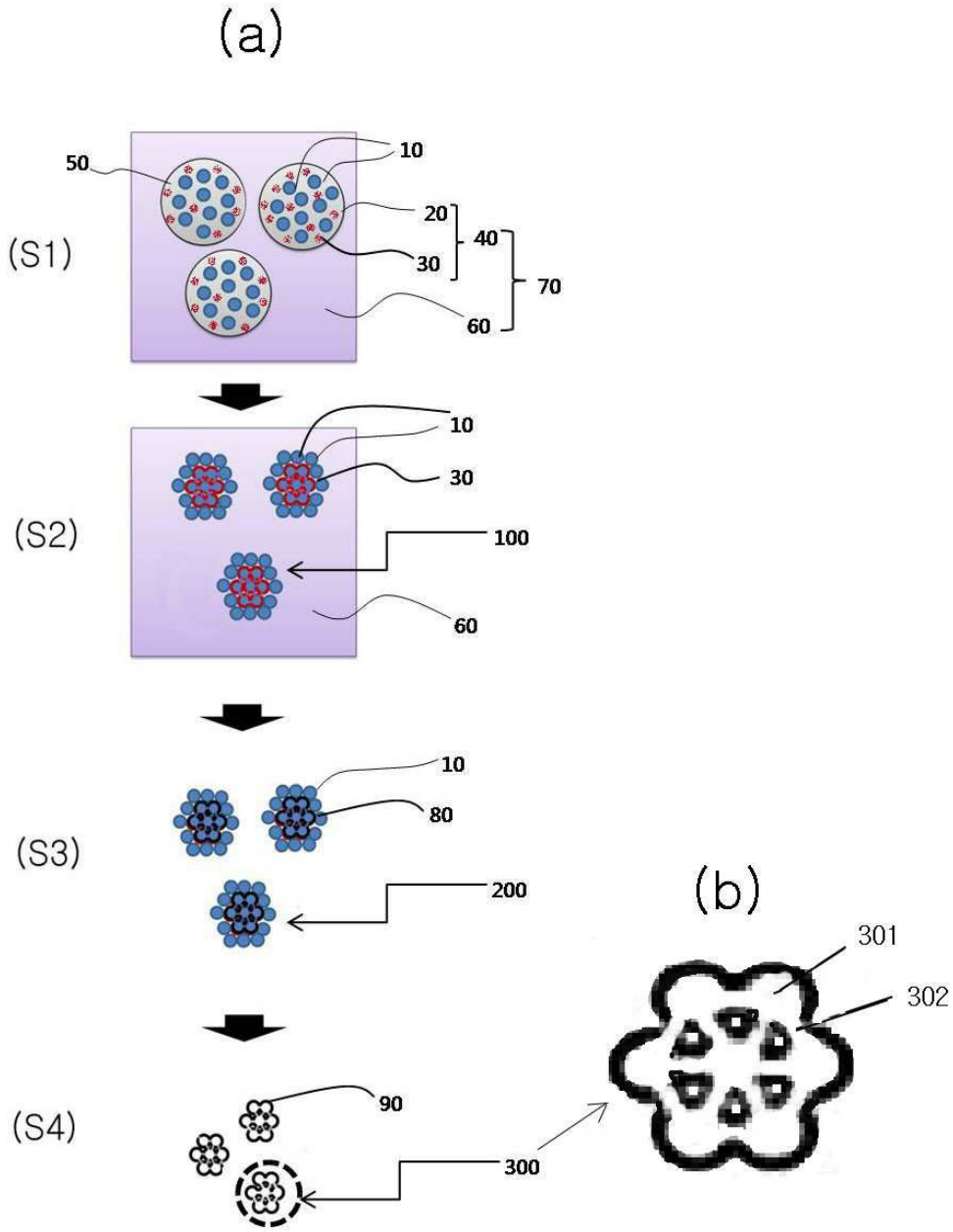
부호의 설명

[0100]

10 : 복수개의 나노입자
20 : 액적 용매
30 : 탄소전구체
40 : 수상(water phase)
50 : 액적
60 : 오일상(oil phase)
70 : 에멀젼
80 : 탄소 코팅층
90 : 탄소 입자
100 : 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체
200 : 구형의 나노입자-탄소 응집체
300 : 구형의 다공성 탄소 구조체
301 : 기공
302 : 기공 터널

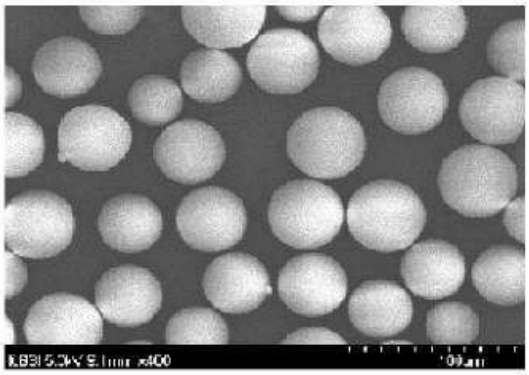
도면

도면1

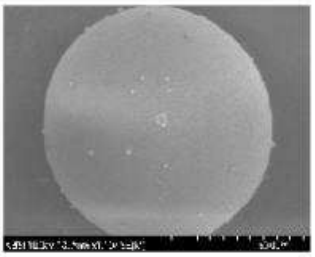

(a)
(S1)
50
10
20
40
30
70
60
(S2)
10
30
100
60
(S3)
10
80
200
(S4)
90
300
(b)
301
302

도면2

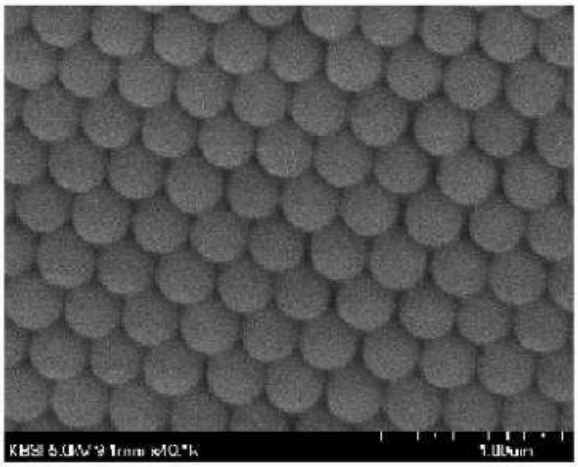
(a)



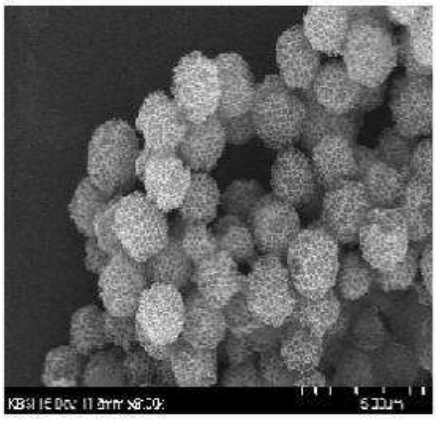
(b)

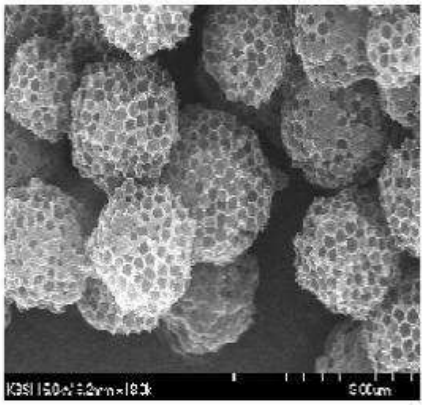


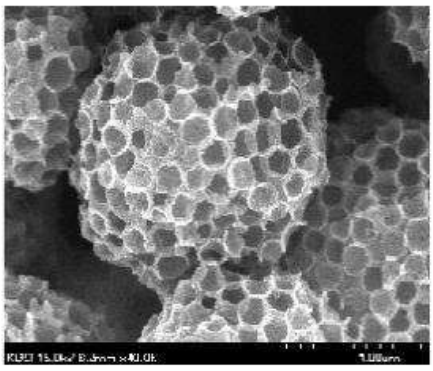
(c)



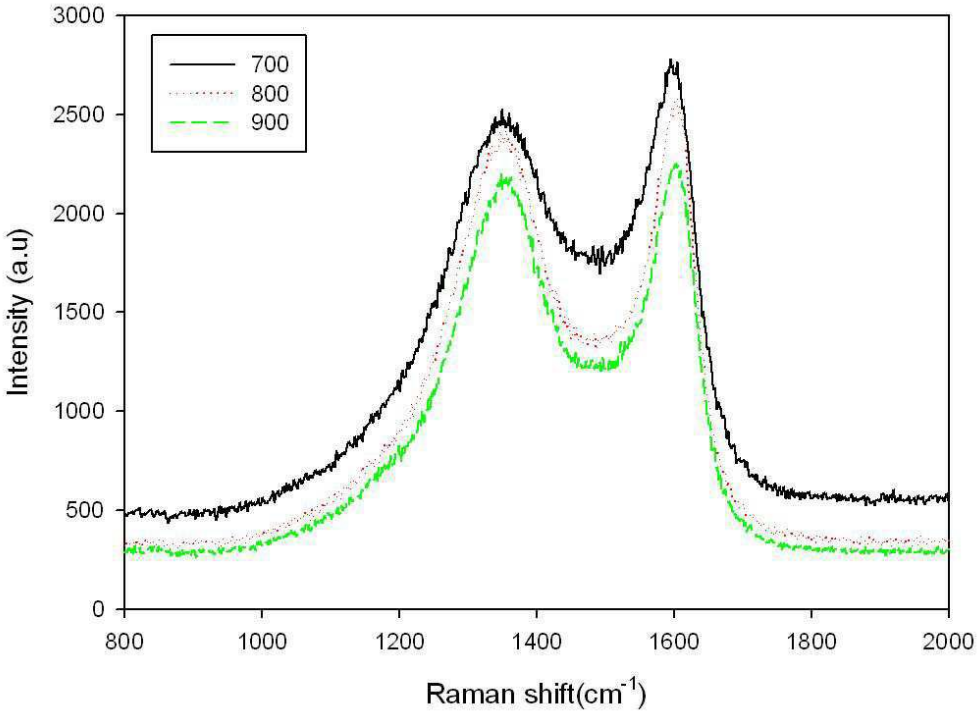
도면3



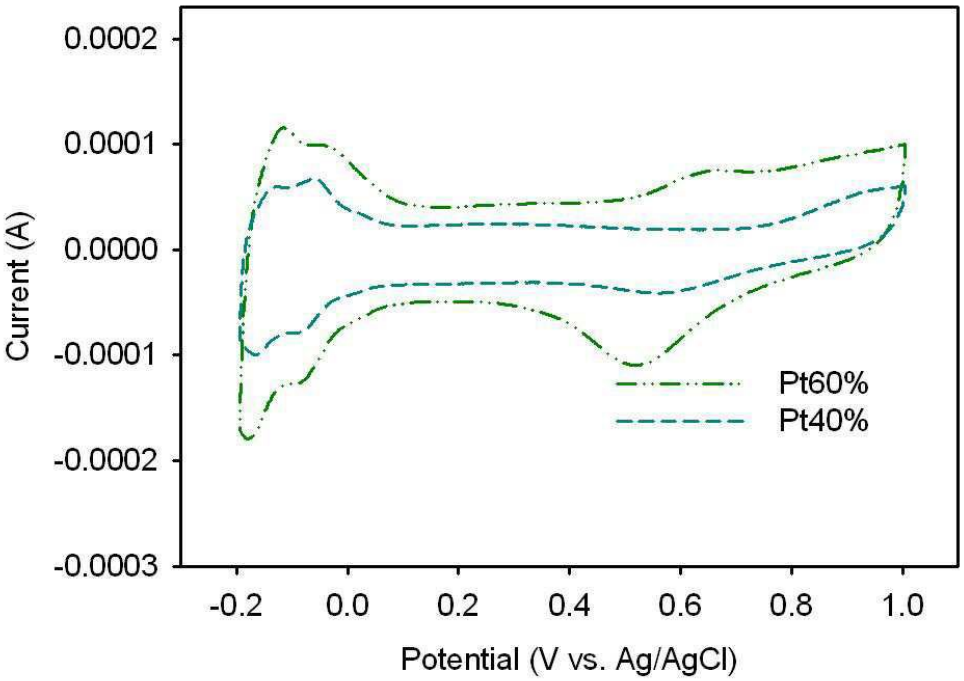




도면4


700
800
900
Intensity (a.u)
Raman shift(cm-1)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000

도면5


Pt60%
Pt40%
Current (A)
Potential (V vs. Ag/AgCl)
0.0002
0.0001
0.0000
-0.0001
-0.0002
-0.0003
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0