



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0026257  
(43) 공개일자 2019년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 32/184 (2017.01) B01J 21/18 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01) H01M 4/583 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 32/184 (2017.08)  
B01J 21/18 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0112756  
(22) 출원일자 2017년09월04일  
심사청구일자 2017년09월04일

(71) 출원인  
서강대학교산학협력단  
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)  
(72) 발명자  
하경수  
경기도 하남시 위례중안로 215 위례 롯데캐슬  
6404동 1102호  
이원석  
서울특별시 송파구 성내천로6길 9-8 201호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
손민

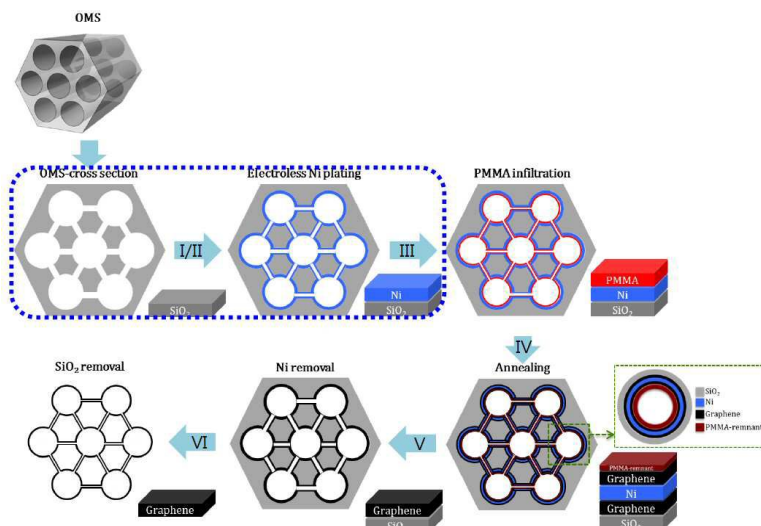
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 메조다공성 무기 주형(mesoporous inorganic template)을 중성 팔라듐( $\text{Pd}^0$ )으로 코팅하는 단계; 소정의 탄소 용해도를 갖는 제1금속을 도금하는 단계; 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자를 유입하는 단계; 어닐링하여 그래핀을 형성하는 단계; 및 제1금속을 제거하는 단계를 포함하는, 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인한 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법, 상기 방법으로 제조한 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체 및 이의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B01J 35/1052** (2013.01)

**H01M 4/583** (2013.01)

**C01B 2204/32** (2013.01)

(72) 발명자

**김만중**

서울특별시 성동구 독서당로 191 3동 807호

**김주찬**

서울특별시 종로구 평창길 310-6

**임제미**

서울특별시 노원구 동일로215길 48 326동 309호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A2B4011717

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 CO 수소화 반응을 위한 고도로 규칙적인 기공구조를 갖는 3차원 그래핀

기 여 율 34/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3D3A1A01064957

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 C1 가스리파이너리사업

연구과제명 메탄으로부터 아세틸렌을 경유한 BTX 제조 촉매기술 개발

기 여 율 33/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3D3A1A01064929

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 C1 가스 리파이너리 사업

연구과제명 C1 가스 전환 기술 공통시험 연구

기 여 율 33/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2017.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (I) 메조다공성 무기 주형(mesoporous inorganic template)을 중성 팔라듐( $\text{Pd}^0$ )으로 코팅하는 단계;
- (II) 상기 팔라듐의 촉매 반응을 통해 메조다공성 무기 주형에,  $870^\circ\text{C}$ 에서  $5 \times 10^{-4}$  wt% 이상의 탄소 용해도를 갖는, 제1금속을 도금하는 단계;
- (III) 상기 제1금속 도금된 메조다공성 무기 주형에 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자를 유입(infiltration)하는 단계;
- (IV) 어닐링하여 그래핀을 형성하는 단계; 및
- (V) 제1금속을 제거하는 단계를 포함하는, 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인한(imprinting) 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메조다공성 무기 주형은 평균 직경 2 nm 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 것인 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 I 단계에 앞서 산 용액으로 메조다공성 무기 주형을 전처리하는 단계를 추가로 포함하는 것인 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 I 단계는 주석 이온( $\text{Sn}^{2+}$ )을 흡착시키는 I-A 단계 및 환원 상태의 팔라듐( $\text{Pd}^0$ )을 코팅하는 I-B 단계를 포함하는 것인 제조방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 I-A 단계는 감압조건 하에서 주석 이온을 함유하는 산성용액으로 처리하여 수행하는 것인 제조방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 I-B 단계는 감압조건 하에서 팔라듐 이온( $\text{Pd}^{2+}$ )을 함유하는 산성용액으로 처리하여 수행하는 것인 제조방법.

#### 청구항 7

제1항 또는 제4항에 있어서, I 단계, I-A 단계, I-B 단계 또는 II 단계 이후 물로 세척하는 단계를 추가로 포함하는 것인 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 II 단계는 감압조건 하에서 제1금속 전구체로서 제1금속 이온( $M^{n+}$ ) 및 환원제를 포함하는 반응용액에 침지시켜 수행하는 것인 제조방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 반응용액은 착화제, 안정제 또는 둘 모두를 추가로 포함하는 것인 제조방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서, 상기 반응용액은 pH가 8 내지 13으로 조절된 것인 제조방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 III 단계는 감압조건 하에서 유기용매에 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자 또는 상기 고분자를 구성하는 단량체 및 중합 개시제를 용해시킨 용액에 침지시키고 80 내지 120℃에서 유기용매를 증발시켜 수행하는 것인 제조방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 III 단계 이후 잔류하는 유기용매를 제거하기 위하여 100 내지 150℃에서 진공조건 하에 건조하는 III-A 단계를 추가로 포함하는 것인 제조방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 IV 단계는 환원용 기체 200 내지 300 sccm 및 불활성 기체 600 내지 1000 sccm의 기체 흐름(gas flow) 조건 하에, 800 내지 1300℃에서 수행하는 것인 제조방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 V 단계는 감압조건 하에서 황산구리( $CuSO_4$ )를 함유하는 산성 용액으로 처리하여 수행하는 것인 제조방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 V 단계 이후, 무기 주형을 제거하는 VI 단계를 추가로 포함하는 것인 제조방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 VI 단계는 불산(HF) 용액으로 처리하거나, pH 12 이상의 염기성 용액에서 150 내지 200℃의 고온에서 수열처리(hydrothermal)하여 수행하는 것인 제조방법.

#### 청구항 17

규칙적인 3차원 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인한, 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 제1항 내지 제6항 및 제8항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된, 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체.

#### 청구항 19

제17항에 있어서, 상기 그래핀 구조체는 무기 주형을 추가로 포함하는 것인, 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체.

#### 청구항 20

제17항에 있어서, 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인하되 외부 표면은 불포함하여 형성된 것인, 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체.

#### 청구항 21

제17항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항의 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체를 포함하는 촉매 조성물.

#### 청구항 22

제17항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항의 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체를 포함하는 전극.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 메조다공성 무기 주형(mesoporous inorganic template)을 중성 팔라듐( $\text{Pd}^0$ )으로 코팅하는 단계; 소정의 탄소 용해도를 갖는 제1금속을 도금하는 단계; 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자를 유입하는 단계; 어닐링하여 그래핀을 형성하는 단계; 및 제1금속을 제거하는 단계를 포함하는, 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인한 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법, 상기 방법으로 제조한 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체 및 이의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 나노구조를 갖는 탄소물질은 촉매, 전극, 초전도체 등의 원료물질로 주목받고 있으며, 이에 따라 다양한 구조 및/또는 성질의 나노 탄소물질에 대한 연구가 지속되고 있다. 예컨대, 촉매 분야에서는 탄소물질로서 그래파이트 표면을 갖는 결정상 탄소 구조체 또는 비표면적이 높은 다공성의 비정질(amorphous) 탄소 구조체가 사용되고 있다. 대표적인 결정상 그래파이트 물질로는 CNT(carbon nanotube)가 있으며, 대표적인 비정질 물질로는 CMK-3, CMK-5, CMK-9, MSU-F-C 등의 고도로 정렬된 메조다공성 탄소 물질(ordered mesoporous carbon; OMC)이 있다.

[0004] 이들 탄소 구조체는 넓은 표면적 및 높은 다공성으로 인해 에너지 전달 및 저장에 용이하여 이차전지나 태양전

극에서 전극이나 초전도체로 사용 가능할 것으로 예측되고 있다.

[0005] 이들 탄소 구조체 중 가장 널리 알려진 것은 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)이나 다른 OMC들에 비해 상대적으로 비표면적이 낮으며 제조가 어려워 촉매 지지체로서의 활용은 제한적이었다. 그러나 결정질의 그래파이트적 물성으로 인해 전기적 성질이 우수하며 기계적 강도가 높고, 화학적으로도 안정성이 높아 다양한 분야에 사용되고 있다. 나아가 다양한 원료물질을 발굴하고 개선된 제법을 도입함으로써 물성을 개선하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

[0007] 이에, 본 발명자는 저렴한 비용으로 간단한 과정의 습식 화학반응을 이용하여 기공 크기가 조절된 메조다공성 3차원 그래핀 구조체를 제조할 수 있는 방법을 발굴하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 메조다공성 무기 주형을 기본 틀로 사용하고, 외부 표면을 소수성 처리한 후, 팔라듐으로 코팅한 후 이를 촉매로 소정의 탄소 용해도를 갖는 금속을 도금하는 경우 주형이 되는 메조다공성 무기 주형 입자의 표면이 아닌 상기 금속이 내부의 기공 표면에만 선택적으로 코팅 또는 도금되므로 상기 주형의 메조 기공 구조가 각인된 메조다공성 3차원 그래핀 구조체를 제공할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 하나의 목적은 (I) 메조다공성 무기 주형(mesoporous inorganic template)을 중성 팔라듐( $\text{Pd}^0$ )으로 코팅하는 단계; (II) 상기 팔라듐의 촉매 반응을 통해 메조다공성 무기 주형에,  $870^\circ\text{C}$ 에서  $5 \times 10^{-4}$  wt% 이상의 탄소 용해도를 갖는, 제1금속을 도금하는 단계; (III) 상기 제1금속 도금된 메조다공성 무기 주형에 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자를 유입(infiltration)하는 단계; (IV) 어닐링하여 그래핀을 형성하는 단계; 및 (V) 제1금속을 제거하는 단계를 포함하는, 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인한(imprinting) 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 규칙적인 3차원 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인한, 규칙적인 3차원 메조다공성 형상의 그래핀 구조체를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 규칙적인 3차원 메조다공성 형상의 그래핀 구조체를 포함하는 촉매, 전극 또는 초전도체를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 (I) 메조다공성 무기 주형(mesoporous inorganic template)을 중성 팔라듐( $\text{Pd}^0$ )으로 코팅하는 단계; (II) 상기 팔라듐의 촉매 반응을 통해 메조다공성 무기 주형에,  $870^\circ\text{C}$ 에서  $5 \times 10^{-4}$  wt% 이상의 탄소 용해도를 갖는, 제1금속을 도금하는 단계; (III) 상기 제1금속 도금된 메조다공성 무기 주형에 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자를 유입(infiltration)하는 단계; (IV) 어닐링하여 그래핀을 형성하는 단계; 및 (V) 제1금속을 제거하는 단계를 포함하는, 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인한(imprinting) 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은, 메조다공성 무기 주형을 기본으로 하여 팔라듐으로 코팅한 후 이를 촉매로 소정의 탄소 용해도를 갖는 금속을 도금하는 경우 주형이 되는 메조다공성 무기 주형 입자의 표면이 아닌 상기 금속이 내부의 기공 표면에만 선택적으로 코팅 또는 도금되므로 이를 이용하면 주형의 내부 기공을 따라 연속적으로 형성된 주형의 메조 기공 구조가 각인된 기공 크기가 조절된 메조다공성 3차원 그래핀 구조체를 제조할 수 있음을 발견한 것에 기초한다.

[0017] 본 발명에서 용어, "그래핀(graphene)"은 탄소 원자들이 모여 2차원 평면을 이루는 구조를 갖는 탄소 동소체

(allotrope)의 일종을 의미한다. 각 탄소원자들은 육각형의 격자를 이루며, 육각형의 꼭짓점에 탄소원자가 위치하는 벌집구조 또는 벌집 격자 형태를 갖는다. 단일층의 그래핀은 원자 1개의 두께로 이루어진 얇은 막으로 0.2 nm 정도이며, 물리적 및/또는 화학적 안정성이 우수하다. 다중층 구조를 가질 수 있으나, 탄소의 다른 동소체인 그라파이트와는 상이한 특성을 갖는다. 다른 소재와는 상이한 그래핀 고유의 성질 중 하나는 반도체와 같은 띠구조(band structure)의 전기적 성질을 나타내는 것이다. 이에 반-금속(semi-metal)로 분류될 수 있으며, 반도체의 소재로 사용될 수 있다. 전술한 바와 같이, 통상의 그래핀은 육각형 격자 구조로 구성된 2차원 평면일 수 있으나, 3차원으로 확장시 그래핀은 육각형 격자 구조 이외에 오각형 및 칠각형의 격자구조를 추가로 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 제조방법으로 형성한 3차원 메조다공성 그래핀 구조체는 이중층 내지 20중층으로, 구체적으로는 이중층 내지 10중층으로 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0020] 본 발명의 제조방법에서 용어 "메조다공성"은 통상적인 의미로 사용되는 2 내지 50 nm 크기의 기공을 갖는 물질에 한정되는 것은 아니며, 2 nm 이상, 나아가 수백  $\mu\text{m}$  크기의 기공을 갖는 다공성까지 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조에는 평균 직경 2 nm 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 메조다공성 무기 주형을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로, 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체 제조방법에 사용되는 무기 주형으로는, 최종 생성물의 사용 목적에 따라, 평균 직경 2 nm 내지 50 nm의 기공을 갖는 물질 또는 평균 직경 50 nm 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 물질을 사용할 수 있다. 예컨대, 기공의 크기가 2 nm 내지 50 nm인 주형을 사용하여 제조한 3차원 메조다공성 그래핀 구조체는 촉매반응에 유용하게 사용될 수 있으며, 50 nm 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 주형을 사용하여 제조한 3차원 메조다공성 그래핀 구조체는 에너지 전달이나 저장 매체로서의 용도에 적합할 수 있다.

[0023] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 메조다공성 무기 주형으로는 규칙성 메조다공성 실리카(ordered mesoporous silica; OMS)를 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 규칙성 메조다공성 실리카는, 당업계에 공지된 상용화된 물질인 SBA-15, MCM-41, TUD-1, HMM-33 및 FSM-16 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0025] 본 발명의 제조방법은 상기 I 단계에 앞서 산 용액으로 메조다공성 무기 주형을 전처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전처리 단계는 염산 수용액에 침지시키고 회전증발기로 감압하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이성과 같이 산성 용액으로 처리함으로써 표면 및 내부 기공의 표면을 친수화하여 I 단계의 주석 이온의 흡착을 보다 용이하게 할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 제조방법은 상기 I 단계에 앞서 메조다공성 무기 주형의 외부 표면을 소수성으로 개질하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 예컨대, 실리콘 오일로 플라즈마처리하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이성과 같이 메조다공성 무기 주형의 외부 표면을 소수성으로 개질함으로써 이어지는 팔라듐 코팅 및 소정의 탄소 용해도를 갖는 금속의 도금 등의 공정이 내부 표면에서 선택적으로 이루어지도록 할 수 있고, 이에 따라 외부 표면을 제외한 내부 표면만을 각인한 3차원 그래핀 구조체를 제공할 수 있다.

[0029] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 I 단계는 주석 이온( $\text{Sn}^{2+}$ )을 흡착시키는 I-A 단계 및 환원 상태의 팔라듐( $\text{Pd}^0$ )을 코팅하는 I-B 단계를 포함하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0030] 구체적으로, 상기 I-A 단계는 감압조건 하에서 주석 이온을 함유하는 산성용액으로 처리하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 I-A 단계는, 감압조건 하에서, 주석 이온을 제공할 수 있는  $\text{SnCl}_2$ 를 염산에 용해시킨 용액으로 처리하여 수행할 수 있다. 상기 용액은 질소 조건 하에서 2 내지 4일 동안 숙성시킨 용액을 사용할 수 있으며, 상기 반응은 상온 예컨대, 15 내지 35°C에서 10분 내지 1시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0032] 나아가, 상기 I-B 단계는 감압조건 하에서 팔라듐 이온( $\text{Pd}^{2+}$ )을 함유하는 산성용액으로 처리하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 I-B 단계는, 감압조건 하에서, 팔라듐 이온을 제공할 수 있는  $\text{PdCl}_2$ 를 염산에 용해시킨 용액으로 처리하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 반응은 상온 예컨대, 15 내지 35℃에서 10분 내지 1시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0034] 또한, I 단계, I-A 단계, I-B 단계 또는 II 단계 이후 물로 세척하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 상기 예시한 바와 같이, I 단계, I-A 단계, I-B 단계 및/또는 II 단계는 반응물로 각각의 이온 전구체를 함유하는 산성의 용액을 사용할 수 있다. 따라서, 이를 중화시키기 위하여, 반응을 완료한 후 물로 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0036] 예컨대, 상기 II 단계에서 제1금속은 전술한 조건에 부합하는, 즉, 870℃에서  $5 \times 10^{-4}$  wt% 이상의 탄소 용해도를 갖는 한, 금속의 종류 및/또는 숫자에 제한되지 않으며, 단일 금속, 2종 이상의 금속의 혼합물, 또는 2종 이상의 금속을 함유하는 합금일 수 있다.
- [0037] 예컨대, 상기 II 단계는 감압조건 하에서 제1금속 전구체로서 제1금속 이온( $\text{M}^{n+}$ ) 및 환원제를 포함하는 반응용액에 침지시켜 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이때, 상기 반응용액은 물을 용매로 하는 수용액일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0038] 전술한 바와 같이, 상기 제1금속은 870℃에서  $5 \times 10^{-4}$  wt% 이상의 비교적 높은 탄소 용해도를 갖는 물질일 수 있다. 이와 같이 높은 탄소 용해도를 갖는 금속을 사용함으로써 어닐링에 의해 그래핀을 형성하는 단계에서 유기 고분자로부터 생성하는 탄소들이 상기 II 단계를 통해 도금된 제1금속 층으로 스며들고, 제1금속 층의 양 표면으로부터 그래핀을 형성할 수 있다.
- [0039] 상기 제1금속으로는 니켈 또는 구리를 사용할 수 있다. 니켈과 구리는 각각 870℃에서  $4.38 \times 10^{-2}$  wt% 및  $9.0 \times 10^{-4}$  wt%, 1020℃에서  $9.98 \times 10^{-2}$  wt% 및  $1.4 \times 10^{-3}$  wt%의 비교적 높은 탄소 용해도를 갖는 것으로 알려져 있다 (Journal of Applied Physics 1952, 23: 1305-1309; Scripta Materialia, 2004, 51: 1).
- [0040] 예컨대, 상기 제1금속이 니켈인 경우, 상기 니켈 이온을 제공하는 니켈 전구체로는  $\text{NiCl}_2$  및  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 함께 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 반응용액 상에서 니켈 이온을 제공할 수 있는 물질이면 제한없이 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 2종의 화합물을 니켈 전구체로 사용하는 경우 상온에서 반응 가능한 염기성 니켈 반응용액을 제공할 수 있다. 이때, 환원제로는  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 소듐 보로하이드라이드, 디메틸아민, 또는 하이드라진을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 강한 전자 주개 성질을 가지므로 스스로 환원되면서 니켈 이온을 산화시킬 수 있는 물질을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0041] 한편, 상기 제1금속이 구리인 경우, 상기 구리 이온을 제공하는 구리 전구체로는  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 반응용액 상에서 구리 이온을 제공할 수 있는 물질이면 제한없이 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 화합물을 구리 전구체로 사용하는 경우 상온에서 반응 가능한 염기성 구리 반응용액을 제공할 수 있다. 이때 환원제로는  $\text{HCHO}$ 를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0043] 예컨대, 상기 반응용액은 착화제, 안정제 또는 둘 모두를 추가로 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 제1금속이 니켈인 경우, 착화제로는  $\text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , 시트르산(citric acid), 락트산(lactic acid), 글리콜산(glycolic acid), 프로피온산(propionic acid), 소듐 아세테이트(sodium acetate) 또는 소듐 파이로포스페이트(sodium pyrophosphate) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 착화제로는 니켈 이온과 배위결합 하여 니켈 이온의 부반응을 방지하고, 용액의 pH를 완충시켜 니켈 반응용액을 안정시킬 수 있는 물질이면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 제1금속이 구리인 경우, 착화제로는 에틸렌디아민테트라아세테이트의 4 소듐염 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 전술한 니켈에서의 착화제와 동일한 목적을 달성할 수 있는 물질을 제한없이 사용할 수

있다.

- [0047] 예컨대, 염기성 니켈 반응용액을 사용하는 경우 무전해 니켈 도금 과정에서 환원제로 사용하는  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  이온은 니켈 이온을 환원시키는 동시에 스스로는 환원되어  $\text{HPO}_3^{2-}$  이온(orthophosphate ion)으로 전환되며, 이에 따라 반응이 진행될수록 반응용액 내에  $\text{HPO}_3^{2-}$  이온이 축적되고 이는 부반응을 통해 원하지 않는 부산물인  $\text{Ni}_3(\text{PO}_3)_2$ (nickel phosphite)의 침전을 야기하여 니켈 반응용액의 자발적 분해(spontaneous decomposition)을 일으킬 수 있으므로, 안정제를 추가로 포함하여  $\text{HPO}_3^{2-}$  이온의 축적을 지연시키고 니켈 반응용액의 안정성을 유지할 수 있다. 예컨대, 상기 안정제로는  $\text{NH}_2 \cdot \text{SC} \cdot \text{NH}_2$ (thiourea), 납 아세테이트(lead acetate), 중금속염(heavy metal salts), 티오유기화합물(thioorganic compound), 탈륨(thallium), 또는 셀레늄(selenium) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0048] 염기성 구리 반응용액을 사용하는 경우에는 안정제로 KCN 또는 폴리에틸렌글리콜을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0050] 예컨대, 상기 반응용액은 pH가 8 내지 13의 염기성으로 조절될 수 있다. 구체적으로, 니켈 반응용액의 경우 pH 8 내지 10으로, 구리 반응용액의 경우 pH 11 내지 13으로 조절할 수 있다. 상기 반응용액의 pH는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여 조절할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0052] 예컨대, 상기 III 단계는 감압조건 하에서 유기용매에 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자 또는 상기 고분자를 구성하는 단량체 및 중합 개시제를 용해시킨 용액에 침지시키고 80 내지 120℃에서 유기용매를 증발시켜 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0054] 상기 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate); PMMA) 또는 폴리스타이렌(polystyrene; PS)일 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 고온에서 탄화하여 그래핀을 구성할 수 있는 탄소를 공급할 수 있는 한, 이에 제한되지 않는다.
- [0055] 이때, 상기 고분자는 10,000 내지 20,000의 중량평균분자량을 갖는 고분자일 수 있다. 분자량이 20,000 초과인 고분자를 사용하는 경우 고분자 자체의 부피가 커져서 기공 내로 유입이 어려울 수 있으며, 분자량이 너무 작은 경우에는 내부 표면에 균일하게 코팅되지 못하고 유출될 수 있다.
- [0056] 상기 III 단계에 있어서, 고분자를 구성하는 단량체 및 중합 개시제를 용해시킨 용액을 사용하는 경우, 상기 용액에 침지시킨 후 50 내지 80℃에서 15분 내지 1시간 동안 유지하여 중합시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 고분자를 구성하는 단량체 및 중합 개시제는 산소가 배제된 조건 즉, 질소 또는 아르곤 등의 불활성 기체 조건 하에서 혼합할 수 있다.
- [0058] 상기 고분자를 구성하는 단량체로는 MMA 단량체 또는 스타이렌 단량체를 사용할 수 있으며, 이때 중합 개시제로는 AIBN을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 당업계에 공지된 열중합 개시제를 제한없이 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 유기용매로는 아니솔(anisole) 또는 클로로벤젠(chlorobenzene)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 상온에서 유기용매에 고온에서 탄화할 수 있는 유기고분자 또는 상기 유기고분자를 구성하는 단량체를 용해시킬 수 있고 100 내지 150℃의 끓는 점을 갖는 용매를 제한없이 사용할 수 있다.
- [0061] 나아가, 상기 III 단계 이후 잔류하는 유기용매를 제거하기 위하여 100 내지 150℃에서 진공조건 하에 건조하는 III-A 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0063] 예컨대, 상기 IV 단계는 환원용 기체 200 내지 300 sccm 및 불활성 기체 600 내지 1000 sccm의 기체 흐름(gas flow) 조건 하에, 800 내지 1300℃에서 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 유량이 충분하지 않은 경우 고온에서의 어닐링 과정 동안 탄소물질이 부산물인 이산화탄소로 전환되는 등의 원하지 않는 반응을 유발할 수 있다.
- [0064] 상기 환원용 기체는 H<sub>2</sub>일 수 있다.
- [0065] 상기 불활성 기체는 Ar, N<sub>2</sub>, He 또는 이들의 조합일 수 있으나, 반응에 영향을 주지 않으면서 적절한 유량을 제공할 수 있는 기체인 한, 이에 제한되지 않는다.
- [0067] 예컨대, 상기 V 단계는 감압조건 하에서 금속 부식제(metallographic etchant)로 처리하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 당업계에 공지된, 탄소 및/또는 실리카와 혼재된 구조물에서 니켈 또는 구리를 선택적으로 제거할 수 있는 방법을 제한없이 적용하여 수행할 수 있다. 상기 금속 부식제로는 소정의 함량으로 황산구리(CuSO<sub>4</sub>)를 함유하는 산성 용액을 제조하여 사용하거나, 상용화된 제품인 마블 시약(Marble's reagent)을 구입하여 사용할 수 있다. 금속 부식제의 다른 예로는 1M FeCl<sub>3</sub>(III)을 사용하거나, Cl<sub>2</sub> 등의 산성 기체를 흘려줌으로써 제거할 수 있다. 또는 상기 V 단계는 800 내지 1200℃로 가열하여 직접 니켈 금속을 제거함으로써 달성할 수 있다.
- [0069] 예컨대, 상기 V 단계 이후 물, 에탄올 또는 이들의 혼합 용액으로 세척하는 V-A 단계, 불활성 기체 흐름 하에 80 내지 150℃에서 건조하는 V-B 단계, 또는 둘 모두를 추가로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 세척은 물과 에탄올을 30:70 내지 70:30의 비율로 함유하는 혼합 용액을 사용하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0071] 한편, 본 발명은 상기 V 단계 이후, 무기 주형을 제거하는 VI 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 VI 단계를 통해 무기 주형을 제거함으로써 그래핀 만으로 구성된 3차원 구조체를 제공할 수 있다. 다만, 상기 무기 주형이 촉매 지지체나 촉매 물질로서의 역할이 가능하므로, 그 목적상 상기 VI 단계를 필수적으로 수행할 필요는 없다.
- [0072] 예컨대, 상기 무기 주형을 제거하기 위한, 상기 VI 단계는 불산(HF) 용액으로 처리하거나, pH 12 이상의 염기성 용액에서 150 내지 200℃의 고온에서 수열처리(hydrothermal)하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 탄소 화합물과 혼재된 구조물에서 선택적으로 무기 주형을 제거할 수 있는 방법이면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0073] 예컨대, 상기 pH 이상의 염기성 용액은 NaOH 용액을 이용하여 제공할 수 있다.
- [0075] 나아가, 상기 VI 단계 이후에는 물로 세척하는 VI-A 단계, 불활성 기체 흐름 하에 80 내지 150℃에서 건조하는 VI-B 단계, 또는 둘 모두를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0077] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 규칙적인 3차원 메조다공성 무기 주형의 내부 표면을 각인한, 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체를 제공한다.
- [0079] 상기 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체는 전술한 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체는 규칙적인 크기 및/또는 구조의 기공을 갖는 다공성 구조의 결정성 탄소 구조체인 것이 특징이다.
- [0081] 이때, 규칙적인 3차원 메조다공성 무기 주형으로는 규칙성 메조다공성 실리카(ordered mesoporous silica; OMS), 예컨대, 당업계에 공지된 상용화된 물질인 SBA-15, MCM-41, TUD-1, HMM-33 및 FSM-16 등을 사용할 수 있

으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0083] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 상기 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다. 구체적으로, 상기 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체를 지지체로 포함하여 그 내부에 천연가스 셰일가스 등 메탄을 주성분으로 하는 기체 혼합물의 산화반응, 부분산화반응, 이량화반응, 개질반응을 위한 비균질 촉매를 포함함으로써 상기 반응들을 위한 촉매 조성물로 사용될 수 있다.
- [0084] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 상기 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체를 포함하는 전극을 제공한다. 예컨대, 본 발명의 그래핀 구조체는 탄소계 음극제로 또는 금속을 더 포함하여 금속함유 탄소계 양극제로 사용할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 규칙적인 3차원 메조다공 형상의 그래핀 구조체는 높은 비표면적, 촉매나 반응물질의 출입 및/또는 머무름에 유리한 크기의 기공, 우수한 전기 전도성, 기계적 강도 및 높은 화학적 안정성을 나타내므로 이러한 물성을 토대로 촉매 반응이나 전자소자 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.
- [0086] 구체적으로, 굴곡도가 높고 기공 크기가 불균일한 랜덤 구조의 다공성 물질은 이에 담지된 촉매 결정의 분포가 넓고 위치에 따라 반응성이 상이하며, 따라서 전반적으로 반응 성능이 저하되는 단점이 있는 반면 본 발명에 따른 3차원 그래핀 구조체는 규칙적인 기공을 가지므로 촉매를 균일하게 분포하도록 담지할 수 있어, 상기 기존 촉매의 단점을 극복할 수 있다. 나아가, 상기 기공은 메조 크기를 가지므로, 화학반응의 고속도로(highway)로 작용하여, 반응 속도가 저하되는 것을 방지할 수 있으므로, 이의 내부에서 일어나는 화학반응의 원활한 진행을 가능케 하며, 넓은 비표면적을 제공할 수 있으므로 흡착 후 표면화학반응하는 기체 화학반응에 적합한 촉매 조성물을 제공할 수 있다. 즉, 마이크로기공의 확산저항으로 인한 반응속도 저하를 방지하고, 매크로기공의 적은 비표면적에 의한 흡착공간의 결핍 및 낮은 기계적, 열적 및/또는 구조적 안정성으로 인한 문제를 해소할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0088] 본 발명의 제조방법은 습식 반응을 통해 촉매반응에 적합한 크기의 기공을 갖는 메조다공성 3차원 그래핀 구조물을, 고가의 제올라이트 등의 원료를 사용하거나 복잡한 기체 화학반응 없이, 저렴한 비용으로 용이하게 제조할 수 있으므로, 대량생산에 유용하며, 이와 같이 제조된 3차원 그래핀 구조체는 전기전도성을 가지므로 촉매는 물론 전극이나 에너지 저장매체의 제조에 활용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0090] 도 1은 본 발명에 따른 6단계(I 내지 VI)에 걸친 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법 중 I 및 II 단계의 구체적인 예를 개시한 도이다.
- 도 3은 팔라듐 코팅된 규칙성 메조다공성 실리카(ordered mesoporous silica; OMS), SBA-15의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 도이다.
- 도 4는, 무전해 니켈 도금한 OMS의 형태를 다양한 각도에서 TEM으로 관찰한 결과(a 내지 c)를 비처리 OMS에 대한 결과(d)와 함께 나타낸 도이다. (a) 내지 (c)는 동일한 물질을 다른 배율로 관찰한 것으로, (a) 내지 (c)에서 스케일바는 각각 20 nm, 100 nm 및 50 nm이다.
- 도 5는, 에너지 분산형 분광법(energy dispersive spectroscopy; EDS)을 통한, 무전해 니켈 도금한 OMS의 원소 분석 맵핑 결과를 나타낸 도이다.
- 도 6은 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 법을 통해 분석한, 비처리 OMS와 무전해 니켈 도금한 OMS의 기공 크기 분포를 나타낸 도이다.
- 도 7은 비처리 OMS와 무전해 니켈 도금한 OMS의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 8은 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법 중 니켈 제거 공정의 각 단계에서 수득한 생성물을 나타낸 도이다.

도 9는 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법 중 어닐링하는 IV 단계 및 니켈을 제거하는 V 단계 후 생성물의 라만 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 10은 그라파이트와 마이크로다공성 3차원 그래핀-유사 탄소 구조물의 라만 스펙트럼을 나타낸 도이다 (Nature, 2016, 535: 131-135, Extended Data Figure 6).

도 11은 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법에 있어서 각각 II 내지 V 단계 후 생성물의 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering; SAXS) 분석 결과를 반응 전 OMS에 대한 결과와 비교하여 나타낸 도이다.

도 12는 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법에 있어서 각각 III 내지 V 단계 후 생성물의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 도이다.

도 13은 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법에 있어서 III 단계 후 생성물의 SEM 이미지 및 EDS 맵핑 결과를 나타낸 도이다.

도 14는 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법에 있어서 IV 단계 후 생성물의 SEM 이미지 및 EDS 맵핑 결과를 나타낸 도이다.

도 15는 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법에 있어서 V 단계 후 생성물의 SEM 이미지 및 EDS 맵핑 결과를 나타낸 도이다.

도 16은 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법에 있어서 VI 단계를 통해 실리카를 제거한 최종 생성물의 EDS 맵핑 결과를 나타낸 도이다.

도 17은 본 발명의 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조방법에 있어서 VI 단계를 통해 실리카를 제거한 최종 생성물의 예상되는 결정구조 및 TEM 이미지를 나타낸 도이다.

도 18은 본 발명에 따른 표면을 소수성 처리하여 무기 주형의 외부 표면은 배제하고 내부 표면만을 각인하여 음각으로 형성된 3차원 그래핀 구조체의 예를 나타낸 도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0091] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

#### [0093] 제조예 1: SBA-15의 제조

[0095] 규칙성 메조다공성 실리카(ordered mesoporous silica; OMS)를 제공하기 위하여, 당업계에 공지된 방법을 다소 변형하여 SBA-15를 제조하였다. 구체적으로 36℃의 1 M HCl 용액 450 g에 P123( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , MW=5,800 g/mol) 12 g을 용해시켰다. 용액이 투명해지면, TEOS(tetraethyl orthosilicate) 25.76 g을 적가하여 24시간 동안 혼합하였다. PP 보트에 담아 100℃ 오븐에서 48시간 동안 수열처리하였다. 생성물을 물과 에탄올을 이용하여 3번씩 세척하였다. 110℃ 오븐에서 12시간 동안 건조한 후, 500℃에서 5시간 동안 소성하여 표제 화합물을 수득하였다.

#### [0097] 실시예 1: 3차원 메조다공성 그래핀 구조체의 제조

##### [0099] 단계 I: 팔라듐 촉매 코팅

##### [0100] I-A. 주석이온( $\text{Sn}^{2+}$ )의 흡착

[0101] 규칙성 메조다공성 실리카로서 상기 제조예 1에 따라 합성한 SBA-15에 0.5 M HCl 용액을 넣고 회전증발기(rotary evaporator)를 이용해 감압하여 OMS 표면 및 내부 기공 표면을 산처리하였다. 0.1 M HCl 용액에 0.1 M SnCl<sub>2</sub>를 용해시킨 후, 질소 조건 하에서 72시간 동안 숙성시켜 SnCl<sub>2</sub>/HCl 용액을 제조하였다. 회전증발기를 이용한 감압조건 하에서, 준비한 SnCl<sub>2</sub>/HCl 용액을 상기 산처리한 OMS에 넣고 상온에서 30분 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 탈이온수를 이용하여 pH 7 정도가 되도록 세척하여 Sn<sup>2+</sup> 이온 흡착된 OMS를 획득하였다.

# [0103] I-B. 환원상태의 팔라듐(Pd<sup>0</sup>)의 코팅

[0104] 0.25 M HCl 용액에 0.0014 M PdCl<sub>2</sub>를 용해시킨 후 완전히 분산시켜 PdCl<sub>2</sub>/HCl 용액을 제조하였다. 회전증발기를 이용한 감압조건 하에서, 준비한 PdCl<sub>2</sub>/HCl 용액을 상기 I-A 단계로부터 획득한 Sn<sup>2+</sup> 이온 흡착된 OMS에 넣고 상온에서 30분 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 탈이온수를 이용하여 pH 7 정도가 되도록 세척하여 팔라듐 코팅된 OMS를 획득하였다.

[0105] 획득한 팔라듐 코팅된 OMS를 X-선 회절 분석하여 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 환원된 팔라듐 즉 Pd<sup>0</sup>에 상응하는 피크가 관찰되었으며, 아울러 산화주석(SnO<sub>2</sub>)에 상응하는 피크도 존재하는 것을 확인하였다.

## [0107] 단계 II: 팔라듐 촉매반응에 의한 환원상태의 무전해 니켈 도금

[0108] 니켈 도금을 위하여, 니켈 수조용액(Ni bath)을 준비하였다. 먼저, 탈이온수에 안정제로 NH<sub>2</sub> · SC · NH<sub>2</sub>를 1.30 × 10<sup>-5</sup> M 농도로 용해시켰다. 상기 용액에 Ni 전구체로서 0.25 M의 NiCl<sub>2</sub>와 0.09 M의 NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 용해시켰다. 나아가, 상기 용액에 환원제로서 0.84 M의 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O와 0.54 M의 Na<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O를 용해시킨 후 투명한 용액이 될 때까지 상온에서 혼합하였다. 이후 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 pH를 8.75로 조절하여 니켈 수조용액을 제조하였다. 회전증발기를 이용한 감압조건 하에서, 준비한 니켈 수조용액을 상기 I-B 단계로부터 획득한 팔라듐 코팅된 OMS에 넣고 상온에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 탈이온수를 이용하여 pH 7 정도가 되도록 세척하여 니켈 도금된 OMS를 획득하였다.

[0109] 획득한 니켈 도금된 OMS의 미세구조를 TEM으로 관찰하고 그 결과를 도 4에 나타내었으며, 에너지 분산형 분광법(energy dispersive spectroscopy; EDS)으로 원소분석하여 맵핑 결과를 도 5에 나타내었다. 도 4에 나타난 바와 같이, 뚜렷한 채널 형태를 나타내는 비처리 OMS(도 4d)와 비교하여 상기 채널구조 상에 니켈 입자들이 도입된 것을 확인하였다(도 4a 내지 4c). 한편, 도 5에 나타난 EDS 맵핑 결과는 니켈 도금된 OMS 입자는 니켈, 주석 및 팔라듐이 모두 고르게 분산되었음을 나타내었다.

[0110] 나아가, BJH 법으로 상기 획득한 니켈 도금된 OMS와 비처리 OMS의 기공 크기 분포를 산출하고 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타난 바와 같이, 비처리 OMS는 6.7 nm 크기의 기공을 가지나, 니켈 도금된 OMS의 기공은 약 3.6 nm로 형성되었으며, 피크의 넓어짐(peak broadening)은 관찰되지 않았다. 이는 OMS 기공 내에 니켈이 약 1.5 nm 크기로 고르게 도금되었음을 나타내는 것이다.

[0111] 또한, 소각 X-선 회절 분석을 수행하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 우선, 비처리 OMS의 패턴으로부터 반복되는 구조((100)면, 0.88°)를 확인하였다. 이와 비교하여, 니켈 도금된 OMS는 비처리 OMS와 마찬가지로 비슷한 위치하여 피크가 나타났으나, 피크의 위치가 다소 이동(0.90°)된 것으로부터 니켈 도금에 의해 구조의 변형이 수반되었음을 확인하였다. 한편, 피크 세기가 감소하였는데, OMS의 규칙적인 구조가 니켈에 의해 뒤덮였음을 나타내는 것이다.

## [0113] 단계 III: PMMA 유입

[0114] 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate); PMMA) 4.5 g을 아니솔(anisole) 용액 25.6 mL에 충분히 용해시켜 PMMA/아니솔 용액을 준비하였다. 회전증발기를 이용한 감압조건 하에서, 상기 II 단계로부터 획득한

니켈 도금된 OMS를 준비한 PMMA/아니솔 용액과 혼합하고 95℃에서 3시간 동안 아니솔을 서서히 증발시켰다(용액 주입법; solution impregnation method). 상기와 같은 PMMA 유입(PMMA infiltration) 과정을 1회 거친 니켈 도금된 OMS의 기공 내에 잔류하는 아니솔을 제거하기 위하여, 130℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 기공 내에 최대한 많은 양의 PMMA를 유입시키기 위하여 상기 과정을 동일하게 3회 반복하여 수행하였다.

#### [0116] 단계 IV: 고온에서의 어닐링

[0117] 관 노(tube furnace)를 이용하여, 상기 III 단계를 통해 PMMA를 유입한 니켈 도금된 OMS를 H<sub>2</sub> 250 sccm, Ar 800 sccm의 기체 흐름(gas flow) 조건 하에서, 10℃/min 속도로 1000℃까지 승온시킨 후 20분 동안 유지하였다. 상기와 같은 고온에서 어닐링이 완료되면, 동일한 기체 흐름 하에 500℃까지는 약 10℃/min의 속도로, 이후로는 약 3℃/min 속도로 상온까지 냉각시켰다.

#### [0119] 단계 V: 에칭에 의한 니켈 제거

[0120] 구조물 중의 니켈을 선택적으로 제거하기 위하여, 상기 어닐링 과정을 거친 OMS에 36 중량% HCl 50 mL에 CuSO<sub>4</sub> 5 g을 용해시킨 용액을 넣고, 회전증발기를 이용한 감압조건 하에 상온에서 1분 동안 혼합하였다. pH 7이 될 때까지 1:1 부피비의 탈이온수와 에탄올의 혼합 용액으로 세척하였다. 질소 흐름 하에, 110℃에서 12시간 동안 건조하였다.

[0121] 상기 니켈 제거 공정의 각 단계별로 사진을 찍어 도 8에 나타내었다. 도 8은 좌측으로부터 차례로 니켈 제거 과정, 세척 과정, 건조 과정 및 건조 후 상태를 나타낸다.

[0122] 상기 IV 단계 및 V 단계 후 수득한 생성물의 라만 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 10에는, 비교를 위하여, 그라파이트와 제올라이트의 산점을 이용하여 제올라이트 기공 내부에 합성된 3D 그래핀으로부터 측정된 라만 스펙트럼을 나타내었다(ref. 1; Nature, 2016, 535: 131-135, Extended Data Figure 6). 도 10에 나타난 바와 같이, 2차원 그라파이트에서 D-밴드의 세기는 미약하였으나, 곡선형 탄소 구조를 갖는 3D 그래핀은, 통상의 흑연질 결정 구조에서 발생하는 C-C 신축(stretching)에 의한 G-밴드 이외에, 5각 또는 7각 형태의 탄소 고리로 인해 넓어진 D-밴드가 관찰되었다. 이와 관련하여, 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 3차원 메조다공성 그래핀 구조체 제조 공정 중 어닐링 후(단계 IV)와 니켈 제거 후(단계 V) 측정된 라만 스펙트럼 역시 G-밴드에 준하는 세기의 D-밴드를 나타내었으며, 이는 3차원 그래핀 구조가 잘 형성되었음을 나타내는 것이다. 아울러, 본 발명의 시료들에서 측정된 라만 스펙트럼의 G-밴드(~1600 cm<sup>-1</sup>)는 ref. 1의 통상의 그라파이트에 대해 측정된 G-밴드(~1582 cm<sup>-1</sup>)에 비해 높은 파수로 이동(upshift)되었는데, 복수의 층상 구조를 갖는 그라파이트에 비해 현저히 적은 그래핀 층수에 기인하는 것으로 사료된다(Chem. Commun., 2011, 47: 5976-5978). 하기 표 1에는 ref. 1과 어닐링 후 및 니켈 에칭 후 측정된 라만 스펙트럼으로부터 도출된 라만 시프트 및 세기 비율을 비교하여 나타내었다.

표 1

|               | 라만 시프트(cm <sup>-1</sup> ) |      | I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> |
|---------------|---------------------------|------|--------------------------------|
|               | D                         | G    |                                |
| ref. 1        | 1341                      | 1598 | 0.90                           |
| 어닐링 후(단계 IV)  | 1338                      | 1597 | 0.97                           |
| 니켈 에칭 후(단계 V) | 1331                      | 1610 | 0.93                           |

[0124] ref. 1; Nature, 2016, 535: 131-135.

[0126] 나아가, 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering; SAXS) 분석을 통해 각 단계로부터 수득한 생성물들의 결정구조 변화를 확인하였다(도 11). II 단계의 니켈 도금 및 III 단계의 PMMA 유입 후(각각 빨간색 및 파란색 실선), 거의 비슷한 위치에서 (100)면의 피크가 나타났으나, 피크의 세기는 비처리 OMS 자체에 대한 피크(검은색 실선)에 비해 현저히 감소되었으며, 이는 OMS의 규칙적인 구조가 도금된 니켈과 유입된 PMMA에 의한 가리움

효과에 기인할 수 있다. 한편, IV 단계의 어닐링 후의 시료에서는 비처리 OMS 측, SBA-15의 (100)면 피크의 위치가 높은 파수로 이동되었으며( $0.90^{\circ}$  으로부터  $1.18^{\circ}$  로, 오렌지색 실선), 이는 어닐링 과정에서의 고온 처리가 기공의 수축을 유발했기 때문인 것으로 사료되며, Bragg's law를 사용하여 계산한 d-스페이싱에서도 10.03 nm였던 비처리 OMS의 값이 어닐링 후 8.17 nm로 약 18.5% 가량 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 원료물질인 비처리 OMS 및 II 내지 V 단계의 생성물로부터의 SAXS 결과 2 theta 값과 계산된 d-스페이싱을 하기 표 2에 함께 나타내었다. 반면, V 단계에 따른 니켈 제거 후에는 추가적인 피크의 이동이 나타나지 않았는데(초록색 실선), 이는 상기 과정은 구조의 수축을 수반하지 않음을 나타내는 것이다.

표 2

|            | OMS<br>(원료물질) | Ni 도금<br>(단계 II) | PMMA 유입<br>(단계 III) | 어닐링<br>(단계 IV) | 니켈 제거<br>(단계 V) |
|------------|---------------|------------------|---------------------|----------------|-----------------|
| 면(plane)   |               |                  | (100)               |                |                 |
| 2 theta    | 0.88          | 0.90             | 0.90                | 1.08           | 1.08            |
| d-스페이싱(nm) | 10.03         | 9.80             | 9.80                | 8.17           | 8.17            |

나아가, III 내지 V 단계로부터의 생성물의 미세구조를 SEM으로 관찰하고 그 결과를 도 12에 나타내었다. 뿐만 아니라 EDS 맵핑을 통해 이들 구조물을 구성하는 원소의 함량을 분석하고 그 결과를 차례로 도 13 내지 15 및 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

| 원소 | PMMA 유입(단계 III) | 어닐링(단계 IV) | 니켈 제거(단계 V) |
|----|-----------------|------------|-------------|
|    | 몰%              |            |             |
| C  | 68.72           | 14.67      | 15.38       |
| O  | 22.27           | 42.99      | 51.02       |
| Si | 6.03            | 30.30      | 33.51       |
| Ni | 2.98            | 12.04      | 0.09        |

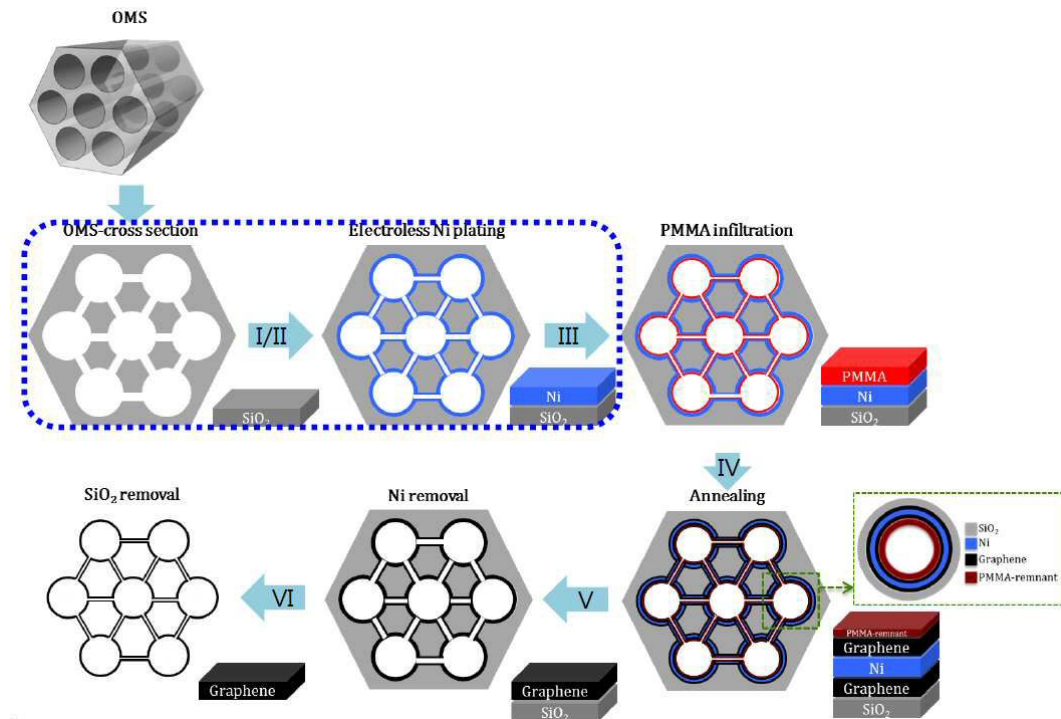
#### 단계 VI: 에칭에 의한 실리카 제거

실리카 주형을 제거하고 그래핀 구조물을 회수하기 위하여, 1 중량% HF 용액에 상기 V 단계를 통해 니켈을 제거한 시료를 넣고 1분 동안 혼합하였다. 탈이온수로 3회 세척하고, 질소 흐름 하에,  $110^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 건조하였다. 최종적으로 수득한 구조물의 원소 구성을 EDS 맵핑으로 분석하고, 그 결과를 도 16에 나타내었다. 도 16에 나타난 바와 같이, 상기 VI 단계의 에칭을 통해 실리카는 제거되고 탄소물질만이 잔류함을 확인하였다.

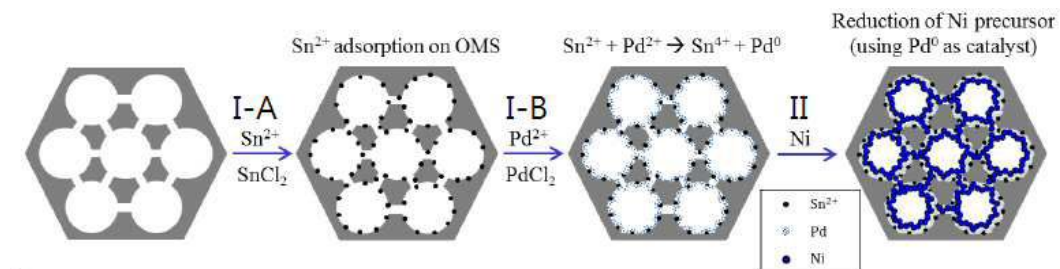
나아가, 수득한 3차원 그래핀 구조물의 미세구조를 TEM 이미지로 확인하고, 그 결과를 도 17에 나타내었다. 도 17에 나타난 바와 같이, 그래핀 고유의 결정구조에 해당하는 약  $1.5\text{\AA}$ 과  $4.9\text{\AA}$ 의 격자 간격이 관찰되었으며, 이와 더불어 그래핀과는 무관한 약  $26\text{\AA}$ 의 격자 간격이 관찰되었는데, 이는 OMS 구조에 의한 것으로 사료되었다.

도면

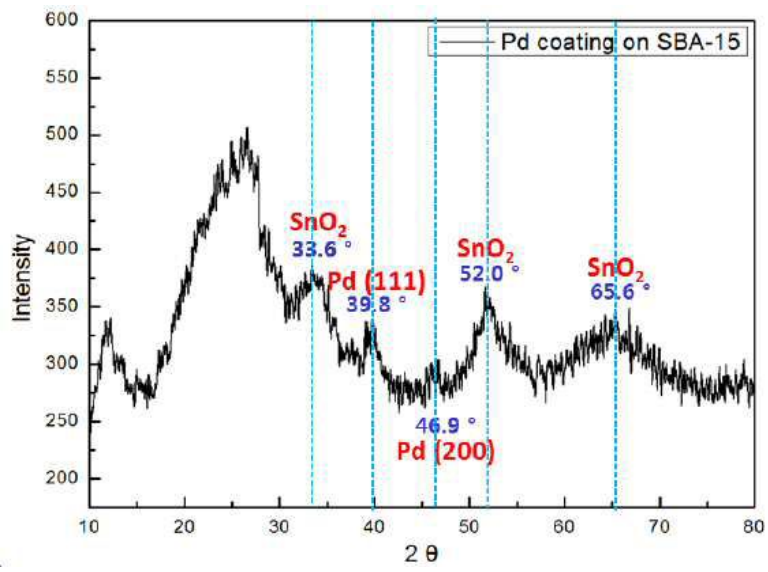
도면1



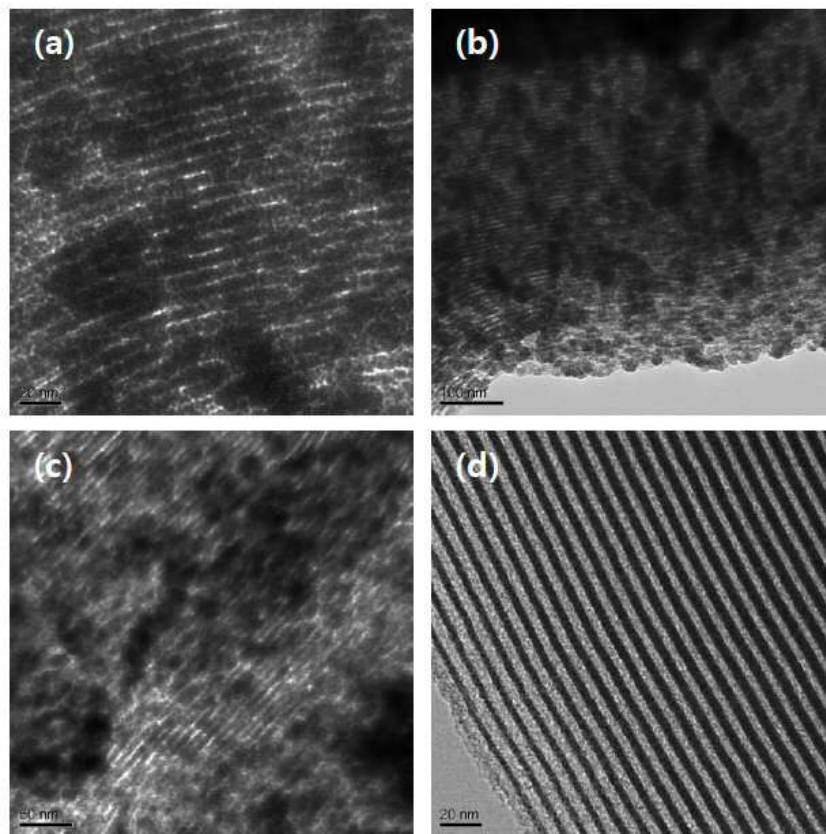
도면2



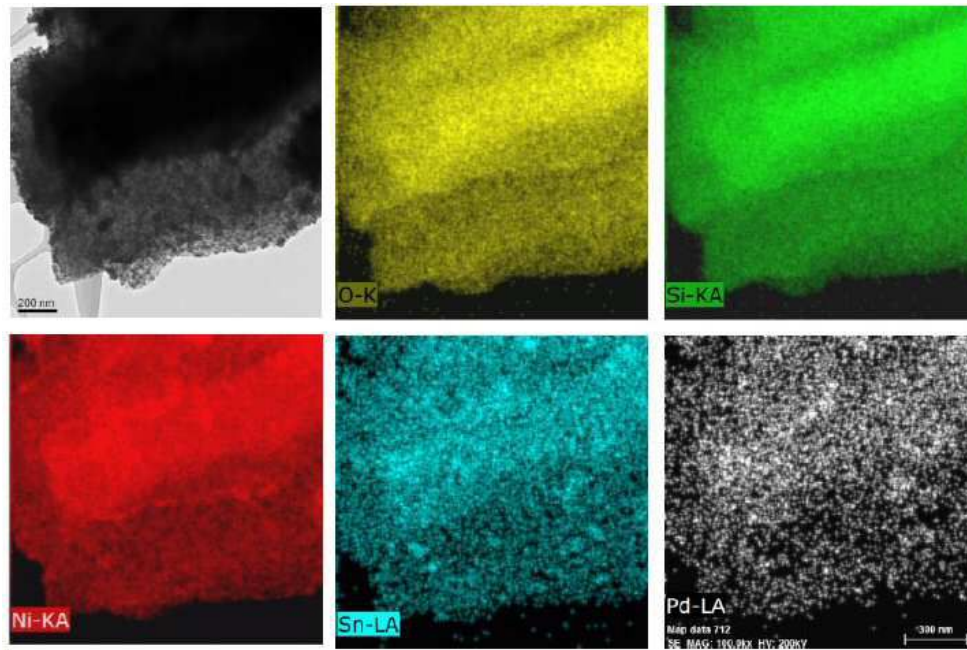
도면3



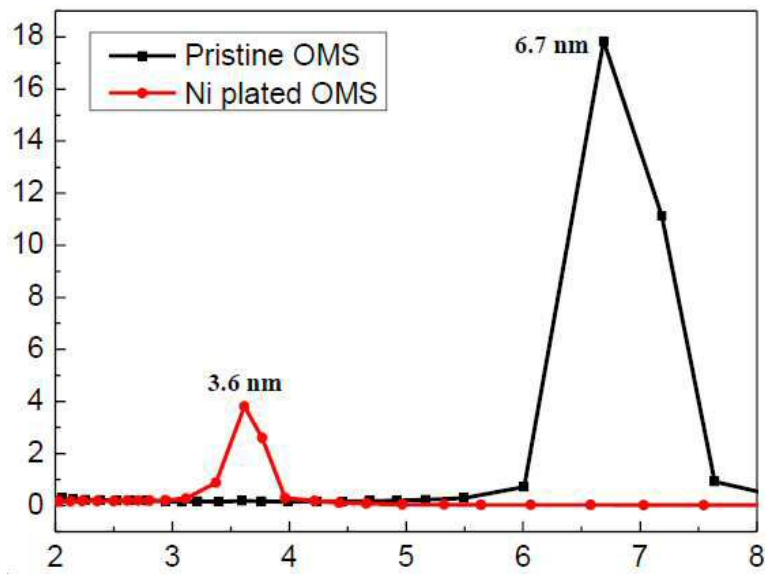
도면4



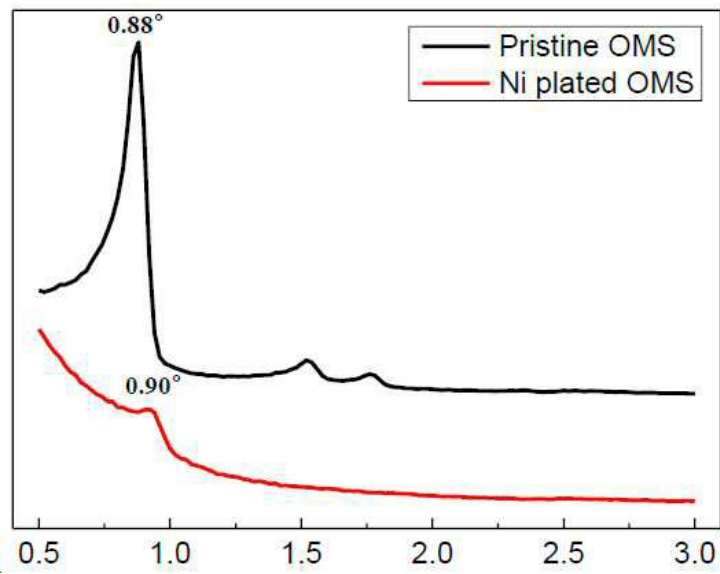
도면5



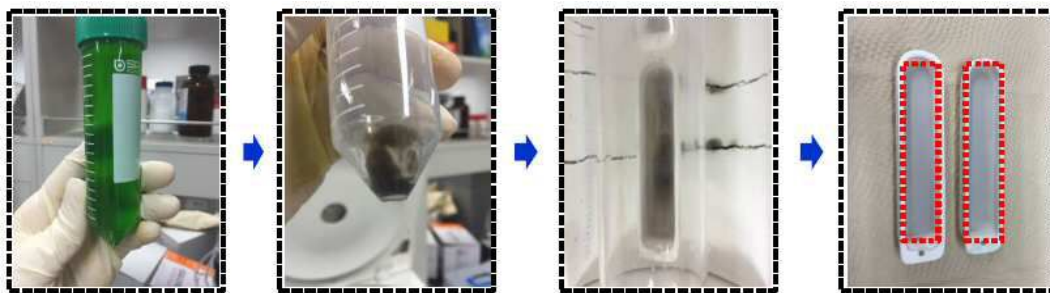
도면6



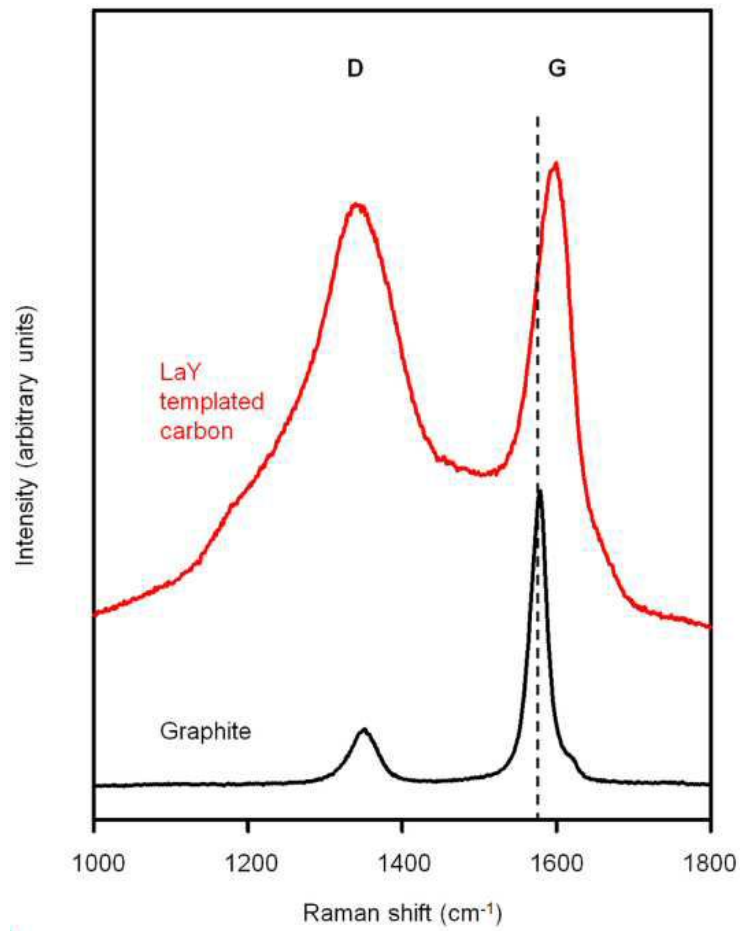
도면7



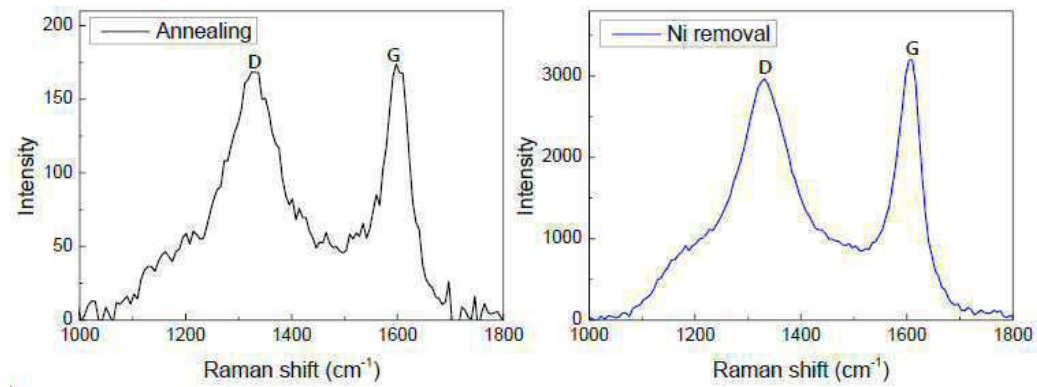
도면8



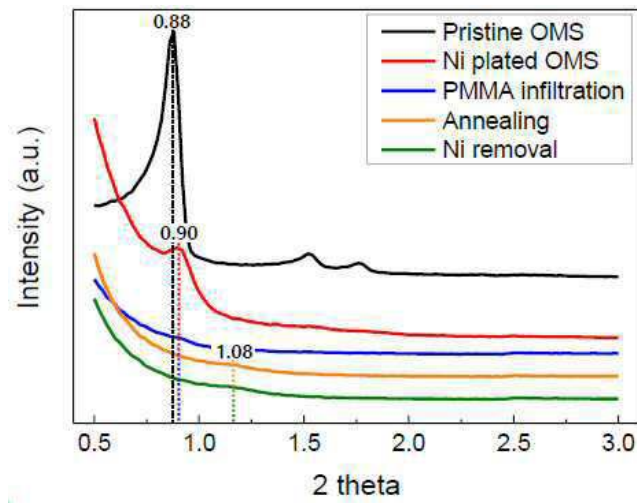
도면9



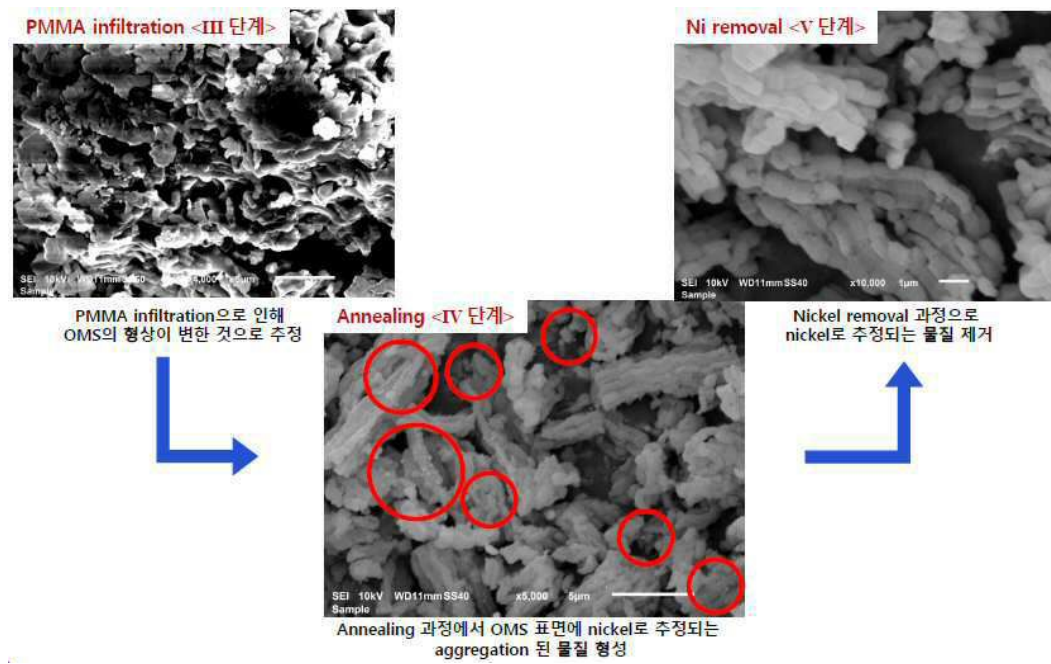
도면10



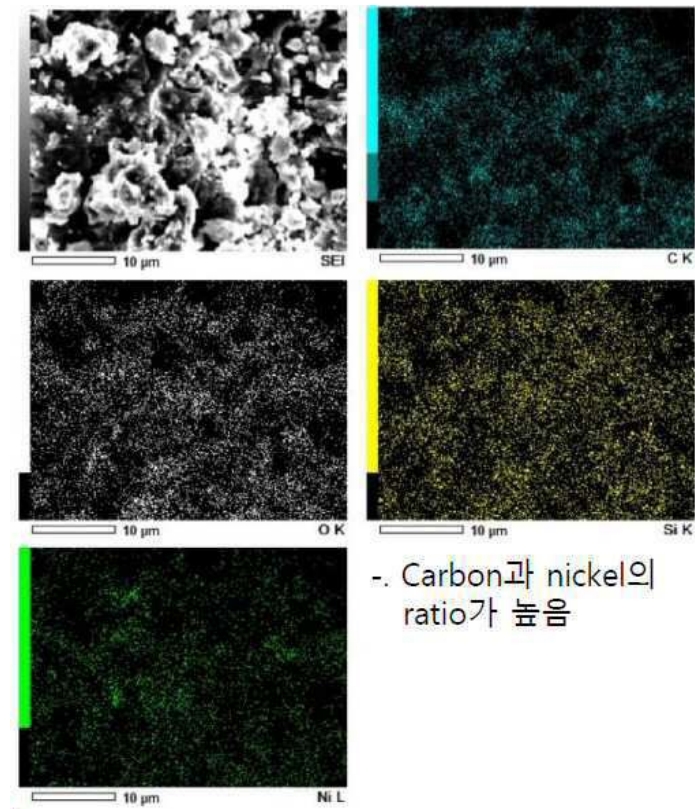
도면11



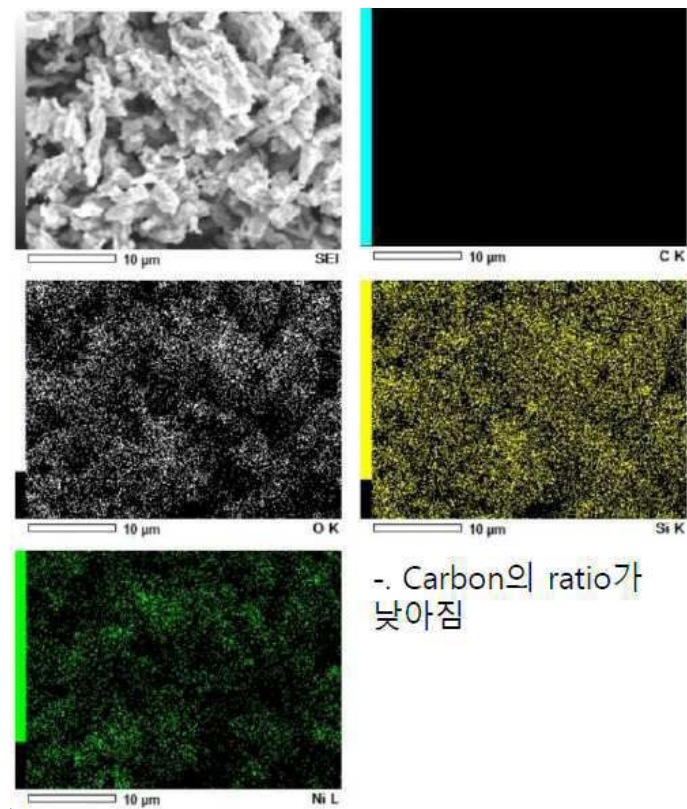
도면12



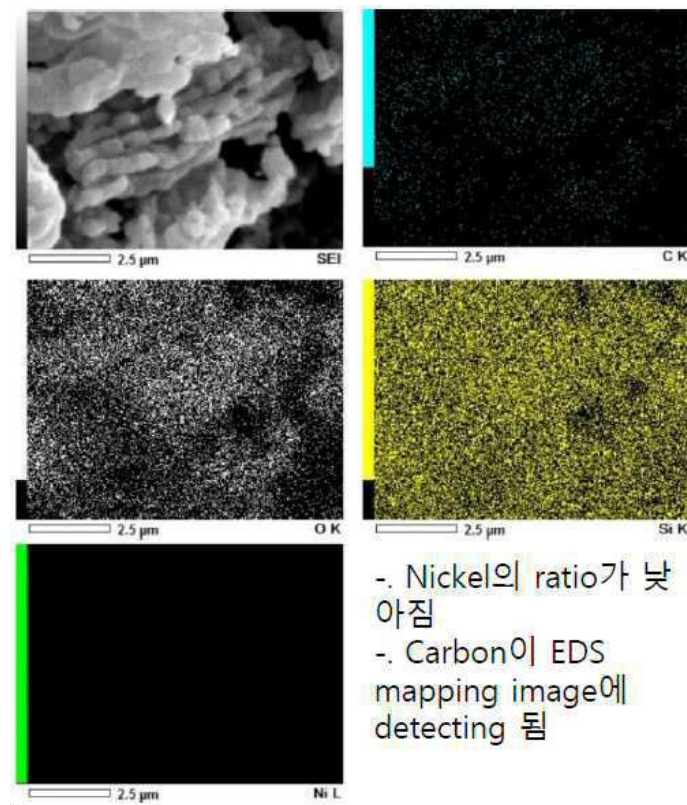
도면13



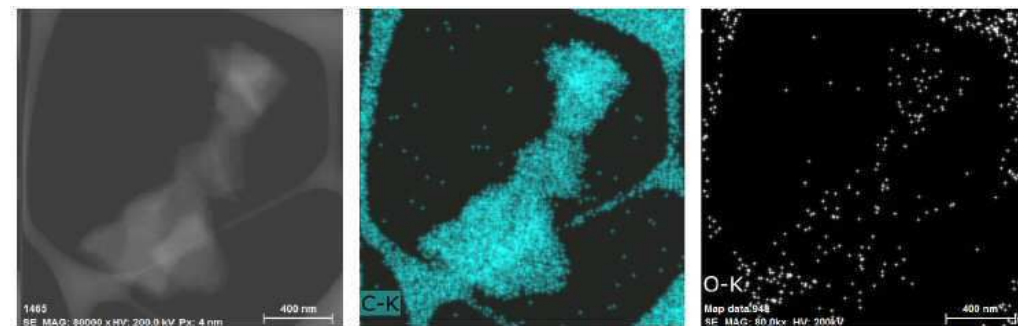
도면14



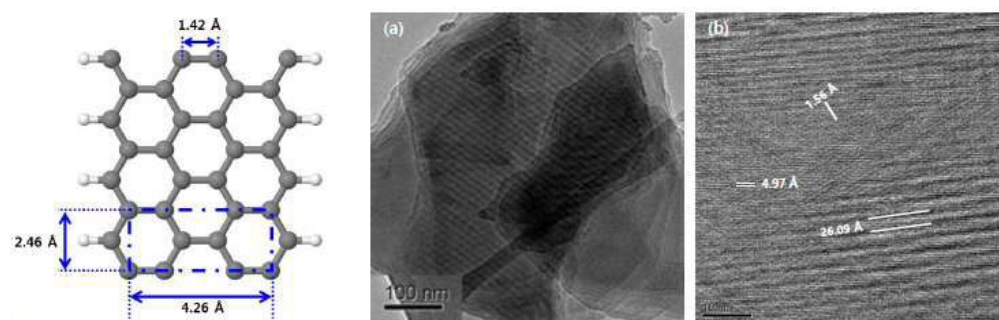
도면15



도면16



도면17



도면18

