

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0040980 (43) 공개일자 2016년04월15일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01B 31/04</i> (2006.01) <i>H01M 4/90</i> (2006.01)	(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50	
(52) CPC특허분류 <i>C01B 31/0438</i> (2013.01) <i>C01B 31/0446</i> (2013.01)	(72) 발명자 문희리 울산광역시 울주군 언양읍 현양길 202, 108동 804호 (서울산두산위브)	
(21) 출원번호 10-2015-0017486	이경주 대구광역시 달성군 논공읍 논공로23길 7, 301호 (신창빌라)	
(22) 출원일자 2015년02월04일 심사청구일자 2015년02월04일	(74) 대리인 특허법인충현	
(30) 우선권주장 62/060,232 2014년10월06일 미국(US)		

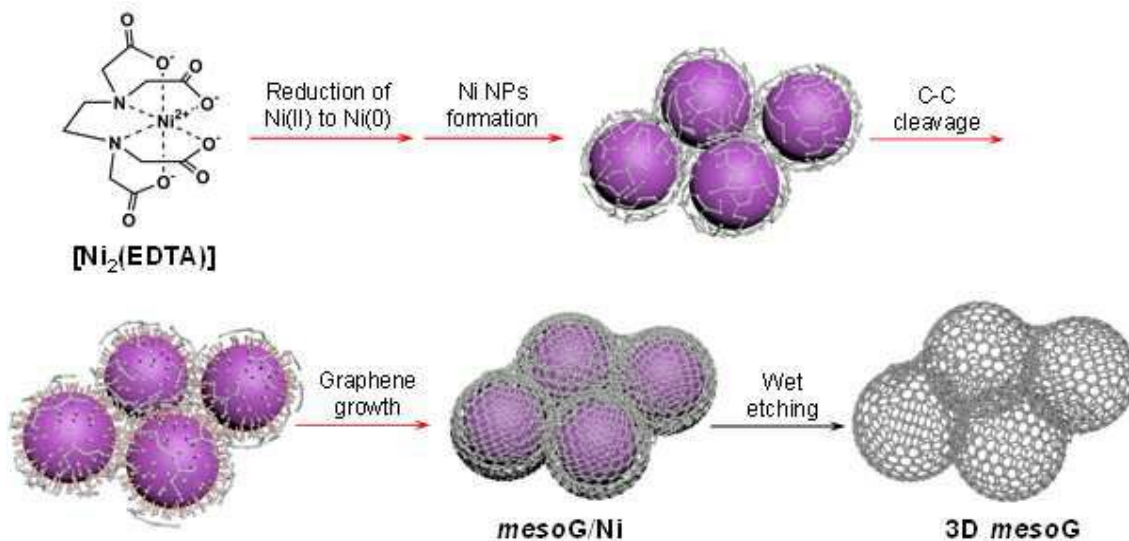
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 니켈(II) 착물의 열분해를 통하여 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 형성한 후, 이를 에칭하는 간단한 공정만으로 작고 균일한 단분산성의 메조기공을 갖는 고품질의 3차원 메조기공 그래핀을 제조한다. 본 발명의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 균일한 기공을 가지면서 비표면적 및 기공부피가 크고, 3차원 그래핀 내 탄소/산소의 함량비가 높으며, 산소 발생 및 환원 반응에서의 이작용성 전기촉매 활성과 내구성이 우수하여 재생 연료전지 및 금속공기 이차전지용 이작용성 촉매로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/9083 (2013.01)

C01P 2002/30 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

복수개의 그래핀 층;

상기 그래핀 층을 포함하는 중공 탄소 셸; 및

상기 중공 탄소 셸이 3차원적으로 상호연결된 구조로 균일한 메조기공;을 함유하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복수개의 그래핀 층은 3~4개의 그래핀 층인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중공 탄소 셸은 질소 도핑된 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 메조기공은 평균 직경이 2~5 nm인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물은 6배위 유기화합물 리간드를 함유하는 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물은 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물은 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀 내에 1.0~1.5 중량%의 니켈 금속이 잔존하는 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 비표면적이 $500\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 총 기공부피가 $1.2\sim1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 탄소/산소의 함량비가 40~50인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀.

청구항 12

(I) 3차원 메조기공 그래핀의 전구체인 니켈(II) 착물을 합성하는 단계;

(II) 상기 합성된 니켈(II) 착물을 열분해 하여 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 얻는 단계; 및

(III) 상기 얻어진 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 에칭하는 단계;를 포함하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물은 6배위 유기화합물 리간드를 함유하는 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물은 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 니켈(II) 착물은 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 인 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 는 i) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 디메틸포름아미드 용액을 H_4EDTA 및 트리에틸아민의 디메틸포름아미드 용액에 첨가하는 단계;

ii) 상기 용액을 교반하여 침전물을 형성하는 단계; 및

iii) 상기 침전물을 여과, 세척 및 건조하는 일련의 과정을 포함하여 합성되는 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 는 1) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해시킨 용액을 얻는 단계;

2) 상기 용액을 98% 에틸렌디아민에 서서히 부가하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및

3) 상기 혼합용액을 상온에서 증발시키는 단계;를 포함하여 합성되는 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 열분해는 불활성 기체 분위기 하에서 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $700\sim 1,000^\circ\text{C}$ 까지 승온한 후, $700\sim 1,000^\circ\text{C}$ 에서 1~6시간 등온 상태를 유지하여 수행되는 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 상기 에칭은 a) 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 산성 용액에 침지하는 단계;

b) 상기 메조기공 그래핀/니켈 복합체가 침지된 혼합물을 분리하여 고형물을 수득하는 단계; 및

c) 상기 수득된 고형물을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메

조기공 그래핀의 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 포함하는 재생 연료전지용 이작용성 촉매.

청구항 21

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 포함하는 금속공기 이차전지용 이작용성 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 니켈(II) 착물의 열분해를 통하여 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 형성한 후, 이를 에칭하는 간단한 공정으로 고품질의 3차원 메조기공 그래핀을 제조하고, 이를 재생 연료전지 및 금속공기 이차전지용 이작용성 촉매로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다공성 탄소 물질은 기체 흡착, 에너지 저장 및 촉매분해 등 그 다양한 응용 가능성으로 인하여 많은 관심을 받고 있다. 특히, 흑연 구조체와 결합되어 높은 다공성을 갖는 탄소 물질은 전기화학적, 기계적 성질 및 열전도도가 우수할 것으로 기대된다. 흑연의 다공성 탄소 형태들 중에서, 3차원(3D) 다공성 그래핀은 높은 전도도 및 큰 표면적과 같은 뛰어난 특성을 보유한 가장 바람직한 구조를 나타낸다.

[0003] 이상적인 그래핀은 높은 이론적인 표면적($2,630 \text{ m}^2/\text{g}$)을 갖는 sp^2 혼성 탄소원자의 단일층으로 이루어진 반면, 무한한 $\pi-\pi$ 상호작용에서 비롯되는 강한 스택 친화성 때문에 실질적인 응용에 있어서 그 고유의 특성을 온전히 이용하는 것에 장애가 있다. 최근에는 구조적으로 복잡한 이차원(2D) 그래핀 시트의 기능성을 통합할 목적으로 다각적인 노력이 수행되어 3차원 다공성 그래핀 네트워크를 합성하기에 이르렀다.

[0004] 그 예로서, 첸 등(Chen *et al.*)은 주형(template) 및 촉매로서 니켈 발포체를 사용하여 주형 지향적(template-directed) 화학기상증착(CVD)법으로 그래핀 발포체의 합성을 보고한바 있다(비특허문헌 1).

[0005] 또한, 3차원 조립된 콜로이드성 실리카와 같은 주형, 및 추가적인 흑연화 촉매 존재하에서 화학기상증착 방법에 의하여 3차원 다공성 그래핀 네트워크를 제조한 기술도 공지되어 있으나, 이러한 주형 보조 화학기상증착법은 통상 대규모 합성에 적절하지 않고 주형 제작 과정이 필요하다는 단점이 있다(특허문헌 1, 비특허문헌 2).

[0006] 그 대안적인 접근으로서 그래핀 옥사이드 및 환원된 그래핀 옥사이드처럼 화학적으로 유도된 그래핀과 후속 활성화 과정을 조합하는 방법이 있었다. 이 방법은 대량생산의 잠재적 장점에도 불구하고 그래핀 옥사이드 및 환원된 그래핀 옥사이드 표면의 심각한 손상을 회피함으로써 전기화학적 성능이 떨어지는 문제점이 있다. 또한, 그래핀 층 사이에 스페이서로서 유기 또는 무기 물질과 함께 그래핀을 혼성하는 방법이 있다. 이 방법에 있어서, 본 발명자 등도 금속거대고리에 그래핀 옥사이드 시트를 공유적 및/또는 배위적으로 세워 금속거대고리-그래핀 구조체를 구성한바 있으나, 이 방법은 2차원 그래핀 면적에 비하여 낮은 기둥 밀도 때문에 2차원 그래핀 층의 재스택에 대한 우려가 있다.

[0007] 또한, SiO_2/Si 기판과 같은 기재 위에 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 코팅하여 박막을 제조하는 단계를 포함하는 3차원 나노발포체 구조의 그래핀을 제조하는 방법도 알려져 있으나, 3차원 그래핀 구조를 형성하기 위하여 SiO_2/Si 기판과 같은 기재가 반드시 필요하고, 아울러 그 기재에 복합 박막을 코팅하는 공정도 수반되어야 하는 번거로움이 있다(특허문헌 2).

[0008] 따라서 본 발명자는 종래 주형 물질의 도입 및 제거와 같은 추가적인 기공형성 공정 및 그래핀 전구체를 기판에 코팅하는 복잡한 공정 없이 3차원 그래핀 구조체를 양산할 수 있는 방법을 지속적으로 연구한 결과, 니켈(II)

착물의 열분해 및 후속 에칭 과정을 거치는 간단한 공정으로 고품질의 3차원 메조기공 그래핀을 제조할 수 있고, 이를 재생 연료전지 및 금속공기 이차전지용 이작용성 촉매로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성 하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 등록특허공보 제10-1440850호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 등록특허공보 제10-1317708호

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1. Chen, Z. et al. Nat. Mater. 10, 424-428(2011)
(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2. Yoon, J. C. et al. Sci. Rep. 3, 1788(2013)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 제1 목적은 균일한 기공을 가지면서 비표면적 및 기공부피가 크고, 3차원 그래핀 내 탄소/산소의 함량비가 높으며, 산소 발생 및 환원 반응에서의 이작용성 전기촉매 활성과 내구성이 우수한 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 제공하고자 하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명의 제2 목적은 종래와 같은 기공형성 공정 없이도 니켈(II) 착물의 열분해 및 후속 에칭 과정을 거치는 간단한 공정만으로 작고 균일한 단분산성의 메조기공을 갖는 고품질의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 양산할 수 있는 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 복수개의 그래핀 층; 상기 그래핀 층을 포함하는 중공 탄소 셸; 및 상기 중공 탄소 셸이 3차원적으로 상호연결된 구조로 균일한 메조기공;을 함유하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 제공한다.
- [0014] 상기 복수개의 그래핀 층은 3~4개의 그래핀 층인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 중공 탄소 셸은 질소 도핑된 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 메조기공은 평균 직경이 2~5 nm인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 니켈(II) 착물은 6배위 유기화합물 리간드를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 니켈(II) 착물은 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 니켈(II) 착물은 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀 내에 1.0~1.5 중량%의 니켈 금속이 잔존하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 비표면적이 $500\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 총 기공부피가 $1.2\sim1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 한다.

- [0023] 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 탄소/산소의 함량비가 40~50인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 (I) 3차원 메조기공 그래핀의 전구체인 니켈(II) 착물을 합성하는 단계; (II) 상기 합성된 니켈(II) 착물을 열분해 하여 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 얻는 단계; 및 (III) 상기 얻어진 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 에칭하는 단계;를 포함하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 니켈(II) 착물은 6배위 유기화합물 리간드를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 니켈(II) 착물은 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 니켈(II) 착물은 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 는 i) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 디메틸포름아미드 용액을 H_4EDTA 및 트리에틸아민의 디메틸포름아미드 용액에 첨가하는 단계; ii) 상기 용액을 교반하여 침전물을 형성하는 단계; 및 iii) 상기 침전물을 여과, 세척 및 건조하는 일련의 과정을 포함하여 합성되는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 는 1) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해시킨 용액을 얻는 단계; 2) 상기 용액을 98% 에틸렌디아민에 서서히 부가하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및 3) 상기 혼합용액을 상온에서 증발시키는 단계;를 포함하여 합성되는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 열분해는 불활성 기체 분위기 하에서 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $700\sim 1,000^\circ\text{C}$ 까지 승온한 후, $700\sim 1,000^\circ\text{C}$ 에서 1~6시간 등은 상태를 유지하여 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 에칭은 a) 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 산성 용액에 침지하는 단계; b) 상기 메조기공 그래핀/니켈 복합체가 침지된 혼합물을 분리하여 고형물을 수득하는 단계; 및 c) 상기 수득된 고형물을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한, 본 발명은 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 포함하는 재생 연료전지용 이작용성 촉매를 제공한다.
- [0033] 또한, 본 발명은 상기 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 포함하는 금속공기 이차전지용 이작용성 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 균일한 기공을 가지면서 비표면적 및 기공부피가 크고, 3차원 그래핀 내 탄소/산소의 함량비가 높으며, 산소 발생 및 환원 반응에서의 이작용성 전기촉매 활성과 내구성이 우수하여 재생 연료전지 및 금속공기 이차전지용 이작용성 촉매로 응용할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 종래와 같은 기공형성공정 없이도 니켈(II) 착물의 열분해 및 후속 에칭 과정을 거치는 간단한 공정만으로 작고 균일한 단분산성의 메조기공을 갖는 고품질의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 양산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조과정을 나타낸 개념도.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 합성된 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 의 열중량분석(TGA) 결과 그래프.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 얻어진 메조기공 그래핀/니켈 복합체(mesoG/Ni)의 열중량분석(TGA) 결과 그래프.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 열중량분석(TGA) 결과 그래프.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 (a) 메조기공 그래핀/니켈 복합체(mesoG/Ni) 및 (b)~(e) 다양한 배율에서 3

차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 투과전자현미경(TEM) 사진.

도 6은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 (a) 주사전자현미경(SEM) 사진 및 (b) 실물 촬영 사진.

도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 열분해 과정에서 온도에 의존하는 메조기공 그래핀 구조의 변화도[(a) $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 의 온도별 X-선 분말 회절(VT-XRPD) 특성, (b) (111) 면에서 계산된 니켈 나노입자(Ni NPs)의 크기, (c) 400 내지 1,000°C에서 100°C 증가폭으로 열처리 후 투과전자현미경(TEM) 사진].

도 8은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 (a) 라만 스펙트럼 및 (b) 질소기체 흡착-탈착 등온곡선과 그에 상응하는 BJH 기공 크기 분포도.

도 9는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1, 2에 따른 열전환 과정(위 세 개의 그림) 및 열전환 후(아래 세 개의 그림) 생성된 메조기공 그래핀의 투과전자현미경(TEM) 사진[(a) 실시예 2, (b) 비교예 1, (c) 비교예 2].

도 10은 본 발명의 실시예 2에 따른 (a) 열분해 후 라만 스펙트럼, (b) 에칭 후 결과물의 투과전자현미경(TEM) 사진 및 (c) 질소기체 흡착-탈착 등온곡선.

도 11은 본 발명의 비교예 2에 따른 (a) 열분해 후 라만 스펙트럼, (b) 에칭 후 결과물의 투과전자현미경(TEM) 사진 및 (c) 질소기체 흡착-탈착 등온곡선.

도 12는 본 발명의 비교예 1에 따른 (a) 열분해 후 라만 스펙트럼, (b) 에칭 후 결과물의 투과전자현미경(TEM) 사진 및 (c) 질소기체 흡착-탈착 등온곡선.

도 13은 본 발명의 비교예 3에 따른 열분해 후 (a) 투과전자현미경(TEM) 사진, (b) 라만 스펙트럼 및 (c) X-선 분말 회절(XRPD) 특성 그래프[(c)의 적색 및 청색선은 종래 보고된 결과].

도 14는 본 발명의 비교예 4에 따른 (a) 열분해 과정에서의 온도 의존성을 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진 및 225°C에서 열처리 후 X-선 분말 회절(XRPD) 특성 그래프, (b) 열분해 후 라만 스펙트럼 및 (c) 열분해 후 X-선 분말 회절(XRPD) 특성 그래프[(c)의 적색선은 종래 보고된 결과].

도 15는 본 발명의 비교예 5에 따른 열분해 후 (a) 투과전자현미경(TEM) 사진, (b) 라만 스펙트럼 및 (c) X-선 분말 회절(XRPD) 특성 그래프[(c)의 적색선은 종래 보고된 결과].

도 16은 실시예 1로부터 제조된 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 산소발생반응(OER) 및 산소환원반응(ORR)에서 전기촉매 활성 시험결과 그래프.

도 17은 실시예 1로부터 제조된 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 산소발생반응(OER)에서 전기촉매 활성의 내구성 시험 결과 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하에서는 본 발명에 따른 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀 및 그 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0038] 본 발명에는 종래 3차원 메조기공 그래핀을 제조하기 위하여 사용하였던 추가적인 주형(template) 및 촉매 또는 화학기상증착(CVD) 없이도 니켈(II) 착물의 열분해 및 후속 에칭 과정을 통한 간단한 공정만으로도 수십 그램 단위까지 그 규모를 증가시켜 3차원 메조기공 그래핀을 양산할 수 있음을 발견한 기술적 사상이 내재되어 있다.
- [0039] 먼저, 본 발명은 복수개의 그래핀 층; 상기 그래핀 층을 포함하는 중공 탄소 셸; 및 상기 중공 탄소 셸이 3차원적으로 상호연결된 구조로 균일한 메조기공;을 함유하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 제공한다.
- [0040] 본 발명에서 3차원 메조기공 그래핀의 전구체 배위화합물로서는 니켈(II) 이온과 6배위 유기화합물 리간드가 배위결합된 니켈(II) 착물을 사용한다. 특히, 니켈(II) 이온과, 다수의 카르복실산 및 삼차 아민 그룹을 함유한 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid, H_4EDTA)의 배위결합에 의하여 쉽게 합성되는 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 를 바람직하게 사용하는바, 이때 카르복실산을 완벽하게 탈양자화 하기 위하여 N,N,N' -트리에틸아민(TEA)을 염기로 사용한다. 니켈(II)이 EDTA 리간드와 킬레이트를 이루어 카르복실레이트의 4개의 산소원자 및

삼차 아민의 2개의 질소원자와 6 배위결합을 형성함으로써 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 가 합성된다.

- [0041] 또한, 3차원 메조기공 그래핀의 전구체 배위화합물인 니켈(II) 착물로서 6 배위결합을 형성하는 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0042] 본 발명에서는 불활성 기체 분위기 하에서 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 와 같은 니켈(II) 착물의 열분해(열전환) 과정을 통하여 니켈(II) 이온의 중심이 2~5 nm 크기의 니켈 나노입자(Ni NPs)로 동시에 전환되는데, 이는 유기화합물 리간드로부터 탄소-탄소 결합을 깨고 무정형 탄소를 흑연화시키는 촉매로 작용하며, 또한 메조기공(mesopore)을 형성하는 주형의 기능을 수행한다.
- [0043] 본 발명에 따른 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀에서 상기 복수개의 그래핀 층은 3~4개의 그래핀 층으로 이루어질 수 있다. 그리고 상기 복수개의 그래핀 층을 포함하는 중공 탄소 셸이 형성되어 있는바, 상기 중공 탄소 셸은 EDTA 리간드로부터 비롯되는 질소가 3차원 메조기공 그래핀 내에 잔존하는 경우로서 질소-도핑된(N-doped) 것이 바람직하다. 아울러 상기 중공 탄소 셸이 3차원적으로 상호연결된 구조로 균일한 메조기공을 함유하는데, 이때 상기 메조기공은 에너지 저장 소자용 촉매로서의 응용을 고려하면 평균 직경이 2~5 nm인 것이 바람직하다.
- [0044] 한편, 본 발명에 따른 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀 내에는 니켈 나노입자의 에칭 후에도 1.0~1.5 중량%의 니켈 금속이 잔존하는바, 이는 일부 탄소 셸이 코어의 니켈 나노입자를 완벽하게 둘러싸고 있음을 의미한다.
- [0045] 또한, 본 발명의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 비표면적(specific surface area, SSA)이 500~600 m^2/g 에 달하여 단일층 그래핀의 이론적인 비표면적 값(2,630 m^2/g)으로부터 계산된 5개 층의 그래핀에 상당하는 비표면적 값을 나타내며, 아울러 총 기공부피(total pore volume, V_{tot})도 1.2~1.5 cm^3/g 로 매우 높다.
- [0046] 또한, 본 발명의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 탄소/산소의 함량비가 40~50으로 종래 화학적 또는 열적으로 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)보다 매우 높는데, 이는 제한된 산소-함유 기능성의 존재를 의미하며 3차원 메조기공 그래핀의 우수한 물리적 성질로 이어질 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명은 (I) 3차원 메조기공 그래핀의 전구체인 니켈(II) 착물을 합성하는 단계; (II) 상기 합성된 니켈(II) 착물을 열분해 하여 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 얻는 단계; 및 (III) 상기 얻어진 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 에칭하는 단계;를 포함하는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조방법을 제공한다.
- [0048] 상기 니켈(II) 착물은 6배위 유기화합물 리간드를 함유하는 것을 바람직하게 사용하며, 특히 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 또는 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 를 더욱 바람직하게 사용하는바, 상기 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 는 i) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 디메틸포름아미드 용액을 H_4EDTA 및 트리에틸아민의 디메틸포름아미드 용액에 첨가하는 단계; ii) 상기 용액을 교반하여 침전물을 형성하는 단계; 및 iii) 상기 침전물을 여과, 세척 및 건조하는 일련의 과정을 포함하여 합성된다.
- [0049] 또한, 상기 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 는 1) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해시킨 용액을 얻는 단계; 2) 상기 용액을 98% 에틸렌디아민에 서서히 부가하여 혼합용액을 얻는 단계; 및 3) 상기 혼합용액을 상온에서 증발시키는 단계;를 포함하여 합성된다.
- [0050] 그리고 상기 열분해는 질소와 같은 불활성 기체 분위기 하에서 1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 700~1,000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온한 후, 700~1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1~6시간 등은 상태를 유지하여 수행되는 것이 바람직한데, 700 $^{\circ}\text{C}$ 미만으로 열처리하면 니켈 나노입자의 크기가 5 nm 미만으로 너무 작고, 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하더라도 작은 크기의 니켈 나노입자가 응집하여 커지는 현상이 35 nm 수준에서 멈추므로 700~1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리되되, 1~6시간 동안 수행한다. 특히, 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고, 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 유지하는 것이 가장 바람직하다.
- [0051] 또한, 상기 에칭은 a) 메조기공 그래핀/니켈 복합체를 산성 용액에 침지하는 단계; b) 상기 메조기공 그래핀/니켈 복합체가 침지된 혼합물을 분리하여 고형물을 수득하는 단계; 및 c) 상기 수득된 고형물을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하여 수행되며, 상기와 같은 에칭과정 후 본 발명의 목적물인 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀이 제조된다.

[0052] 또한, 본 발명에 따라 제조되는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 및 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)에서 전기촉매 활성 및 그 내구성이 종래 귀금속계에 비하여 우수하므로, 본 발명의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 포함하는 재생 연료전지용 또는 금속공기 이차전지용 이작용성 촉매를 제공할 수 있다.

[0053] 이하 구체적인 실시예 및 비교예를 첨부된 도면과 함께 상세히 설명한다.

[0054] **(실시예 1) 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조**

[0055] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.16 g, 4.0 mmol)의 디메틸포름아미드(20 mL) 용액을 H_4EDTA (0.59 g, 2.0 mmol) 및 트리에틸아민(1.5 mL, 10.8 mmol)의 디메틸포름아미드(30 mL) 용액에 첨가하였다. 상기 두 용액을 혼합 및 교반하여 바로 침전물을 형성하였다. 상기 침전물을 여과하고 순수 디메틸포름아미드로 세척 및 상온에서 밤새 진공건조하여 청색 분말의 니켈(II) 착물인 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 1.15 g을 합성하였고, 적외선 분광법(FT-IR)으로 확인하였다 [Infrared (KBr): $\nu = 3373 \text{ cm}^{-1}$ (O-H); $\nu = 2975, 2940 \text{ cm}^{-1}$ (aliphatic C-H); $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, DMF); $\nu = 1590, 1403 \text{ cm}^{-1}$ (carboxylate); $\nu = 482 \text{ cm}^{-1}$ (Ni-N)].

[0056] 이어서, 상기 합성된 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ (1.15 g)을 미세 분말로 갈아 질소분위기(500 mL/min) 하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도로 $1,000^\circ\text{C}$ 까지 승온하고, $1,000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지한 후, 상온으로 급냉하여 0.32 g의 흑색 분말인 메조기공 그래핀/니켈 복합체(mesoG/Ni)를 얻었다.

[0057] 다음으로, 상기 얻어진 메조기공 그래핀/니켈 복합체(0.32 g)를 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8 mL) 및 1M HCl (8 mL)의 혼합물에 침지하였다. 상기 메조기공 그래핀/니켈 복합체가 침지된 혼합물을 80°C 에서 3시간 가열한 후 상온으로 냉각하였다. 상기 냉각된 혼합물을 7,000 rpm으로 원심분리하여 고형물을 수득한 후, 증류수로 수회 세척 및 상온에서 밤새 진공건조하여 0.099 g의 흑색 분말인 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)을 제조하였다.

[0058] **(실시예 2) 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조**

[0059] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.16 g, 4.0 mmol)를 증류수(2 mL)에 용해시킨 용액을 얻었다. 상기 용액을 98% 에틸렌디아민(0.8 mL, 12 mmol)에 서서히 부가하여 혼합용액을 형성하였다. 상기 혼합용액을 상온에서 증발시켜 보라색 결정질의 니켈(II) 착물인 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ (EN=N,N-에틸렌디아민) 1.07 g을 합성하였고, 적외선 분광법(FT-IR)으로 확인하였다 [Infrared (KBr): $\nu = 3332 \text{ cm}^{-1}$ (N-H); $\nu = 2955, 2942 \text{ cm}^{-1}$ (aliphatic C-H); $\nu = 1383, 826 \text{ cm}^{-1}$ (free NO_3^-); $\nu = 437 \text{ cm}^{-1}$ (Ni-N)].

[0060] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 열분해를 수행한 후 얻어진 메조기공 그래핀/니켈 복합체 0.3 g이 수용된 유리병에 conc. HNO_3 (10 mL)를 서서히 부가하였다. 상기 혼합물을 상온에서 3시간 교반한 다음, 잔류하는 고형물을 7,000 rpm으로 1시간 원심분리하여 수득한 후, 증류수로 수회 세척 및 상온에서 밤새 진공건조하여 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)을 제조하였다.

[0061] **(비교예 1) 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조**

[0062] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.16 g, 4.0 mmol)의 디메틸포름아미드(20 mL) 용액을 아디핀산(0.59 g, 4.0 mmol) 및 트리에틸아민(1.5 mL, 10.8 mmol)의 디메틸포름아미드(30 mL) 용액에 첨가하였다. 상기 혼합물을 5분 동안 교반하여 녹색 침전물을 얻었다. 상기 침전물을 여과하고 순수 디메틸포름아미드로 세척 및 상온에서 밤새 진공건조하여 녹색 분말의 니켈(II) 착물인 $[\text{Ni}(\text{adipate})]$ 1.42 g을 합성하였고, 적외선 분광법(FT-IR)으로 확인하였다 [Infrared (KBr): $\nu = 3389 \text{ cm}^{-1}$ (O-H); $\nu = 2937, 2870 \text{ cm}^{-1}$ (aliphatic C-H); $\nu = 1661 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, DMF); $\nu = 1583, 1387 \text{ cm}^{-1}$ (carboxylate)]

[0063] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 열분해를 수행하였으며, 실시예 2와 동일한 방법으로 에칭공정을 거쳐 니

켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)을 제조하였다.

[0064] **(비교예 2) 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조**

[0065] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.16 g, 4.0 mmol)의 디메틸포름아미드(20 mL) 용액을 H_2BDC (0.66 g, 4.0 mmol) 및 트리에틸아민(1.5 mL, 10.8 mmol)의 디메틸포름아미드(30 mL) 용액에 첨가하였다. 그 후, 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 녹색 분말의 니켈(II) 착물인 $[\text{Ni}(\text{BDC})](\text{BDC}^{2-}=1,4\text{-벤젠디카르복실레이트})$ 1.44 g을 합성하였고, 적외선 분광법(FT-IR)으로 확인하였다[Infrared (KBr): $\nu = 3386 \text{ cm}^{-1}$ (O-H); $\nu = 3069, 2933 \text{ cm}^{-1}$ (aromatic C-H); $\nu = 1656 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, DMF); $\nu = 1586, 1386 \text{ cm}^{-1}$ (carboxylate)].

[0066] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 열분해를 수행하였으며, 실시예 2와 동일한 방법으로 에칭공정을 거쳐 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)을 제조하였다.

[0067] **(비교예 3) 니켈(II) 착물 합성 및 열분해**

[0068] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.6 g, 1.5 mmol)의 수용액(1 mL)을 H_4EDTA (0.29 g, 1.0 mmol) 및 트리에틸아민(1.0 mL, 7.2 mmol)의 용액에 첨가하였다. 상기 혼합물을 5분 동안 교반하여 갈색 침전물을 얻었다. 상기 침전물을 원심분리하여 고형물을 수득하고 에탄올로 수회 세척 및 상온에서 밤새 진공건조하여 갈색 분말의 니켈(II) 착물인 $[\text{Fe}_4(\text{EDTA})_3]$ 0.03 g을 합성하였고, 적외선 분광법(FT-IR)으로 확인하였다[Infrared (KBr): $\nu = 3409 \text{ cm}^{-1}$ (O-H); $\nu = 2967, 2916 \text{ cm}^{-1}$ (aliphatic C-H); $\nu = 1628, 1383 \text{ cm}^{-1}$ (carboxylate)]. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 열분해를 수행하되, 에칭 공정은 진행하지 않았다.

[0069] **(비교예 4) 니켈(II) 착물 합성 및 열분해**

[0070] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.93 g, 4.0 mmol)의 디메틸포름아미드(20 mL) 용액을 H_4EDTA (0.59 g, 2.0 mmol) 및 트리에틸아민(1.5 mL, 10.8 mmol)의 디메틸포름아미드(30 mL) 용액에 첨가하였다. 그 후, 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 청색 분말의 니켈(II) 착물인 $[\text{Cu}_2(\text{EDTA})]$ 0.95 g을 합성하였고, 적외선 분광법(FT-IR)으로 확인하였다[Infrared (KBr): $\nu = 3424 \text{ cm}^{-1}$ (O-H); $\nu = 2973, 2938 \text{ cm}^{-1}$ (aliphatic C-H); $\nu = 1606, 1385 \text{ cm}^{-1}$ (carboxylate)]. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 열분해를 수행하되, 에칭 공정은 진행하지 않았다.

[0071] **(비교예 5) 니켈(II) 착물 합성 및 열분해**

[0072] $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.16 g, 4.0 mmol)의 디메틸포름아미드(20 mL) 용액을 H_4EDTA (0.59 g, 2.0 mmol) 및 트리에틸아민(1.5 mL, 10.8 mmol)의 디메틸포름아미드(30 mL) 용액에 첨가하였다. 그 후, 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 분홍색 분말의 니켈(II) 착물인 $[\text{Co}_2(\text{EDTA})]$ 1.16 g을 합성하였고, 적외선 분광법(FT-IR)으로 확인하였다[Infrared (KBr): $\nu = 3385 \text{ cm}^{-1}$ (O-H); $\nu = 2969, 2922 \text{ cm}^{-1}$ (aliphatic C-H); $\nu = 1591, 1385 \text{ cm}^{-1}$ (carboxylate)]. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 열분해를 수행하되, 에칭 공정은 진행하지 않았다.

[0073]

[0074] 도 1에는 본 발명의 실시예 1에 따른 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀의 제조과정을 간략히 나타내었다. 전체적으로 볼 때, 니켈(II) 착물인 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 합성 후, 열분해 과정에서 니켈(II) 이온이 $\text{Ni}(0)$ 금속으로 환원되고 응집되면서 니켈 나노입자(Ni NPs)를 형성한다. 동시에, EDTA 리간드로부터 비롯된 탄화수소종이 가열된 니켈 나노입자 표면에 탄소 및 수소를 생성한다. 니켈 나노입자는 sp^3 탄소-탄소 결합을 껴 뿐만 아니라 sp^2 탄소 형성을 위한 적절한 촉매이기 때문에 생성된 탄소 원자는 니켈 나노입자 상에 고품질의 그래핀 셀을 형

성하여 메조기공 그래핀/니켈 복합체(mesoG/Ni)를 만들며, 상기 열분해 과정은 간단히 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 의 1단계 열처리 방식으로 진행된다. 이어서 잔존하는 니켈을 에칭한 후, 3차원 네트워크의 형성과 함께 4 nm 크기의 메조기공 그래핀(3D mesoG)이 얻어진다.

[0075] 또한, 아래 표 1에는 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$, 메조기공 그래핀/니켈 복합체(mesoG/Ni) 및 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 원소분석 결과를 나타내었고, 도 2 내지 4에는 각각의 열중량분석(TGA) 결과를 도시하였다.

표 1

원소함량		$[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]^a$	mesoG/Ni	3D mesoG
		(1.15 g) ^b	(0.32 g) ^b	(0.099 g) ^b
니켈(Ni)	중량%	19.4	60.8 ^c	1.38 ^c
	중량(g)	0.22	0.20	1.4×10^{-3}
탄소(C)	중량%	28.77	33.37	91.63
	중량(g)	0.33	0.11	0.091
수소(H)	중량%	5.41	0.13	0.35
	중량(g)	0.062	4.2×10^{-4}	3.5×10^{-4}
질소(N)	중량%	8.10	0.72	1.71
	중량(g)	0.093	2.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}
산소(O)	중량%	38.33	1.23	2.22
	중량(g)	0.44	3.9×10^{-3}	2.2×10^{-3}

[0077] ^a 원소의 원소분석에 의하여 결정된 화학식에 근거하여 계산된 값

[0078] ^b 실시예 1로부터 얻어진 샘플의 중량

[0079] ^c 도 3, 4의 열중량분석(TGA) 결과로부터 확인된 NiO의 함량으로부터 계산된 값

[0080] 상기 표 1 및 도 3에서 보는 바와 같이, $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 의 열분해 과정에서 대부분의 수소, 질소 및 산소가 제거된 반면, 메조기공 그래핀/니켈 복합체(mesoG/Ni) 내에는 니켈이 거의 그대로, 또한 30% 정도의 탄소가 여전히 잔존하는 것을 알 수 있는데, 본 발명에 따르면 수십 그램 단위의 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 전구체를 사용함으로써 생산 규모를 쉽게 증가시킬 수 있음을 주목할 필요가 있다.

[0081] 또한, 도 5에 본 발명의 실시예 1에 따른 (a) 메조기공 그래핀/니켈 복합체(mesoG/Ni) 및 (b)~(e) 다양한 배율에서 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타내었는바, 도 5(a)로부터는 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 의 열분해 후 얻어진 흑색 분말이 3차원 탄소 물질과 50 nm 이하 크기의 니켈 나노입자(mesoG/Ni)로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 니켈 나노입자는 금속 성분이 없는 (metal-free) 탄소 물질을 얻고자 에칭 공정에 의하여 제거될 수 있었다. 다만, 상기 표 1 및 도 4에서 입증되는 바와 같이 에칭 공정 후에도 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)내에 여전히 1 중량% 정도의 니켈이 남아있는데, 이는 일부 탄소 셸이 코어의 니켈 나노입자를 완벽하게 둘러싸고 있음을 의미한다. 또한, 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)은 EDTA 리간드로부터 비롯된 1.7 중량% 정도의 질소도 함유하고 있어 질소 도핑된(N-doped) 탄소라 할 수 있다.

[0082] 도 5(b)~(d)는 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)이 커다란 셸을 포함하여 조그마한 중공 탄소 셸로 구성되어 있음을 보여준다. 게다가 도 5(e)에서처럼 원자규모의 해상도를 갖는 투과전자현미경(AR-TEM)으로 관찰하면, 상기 조그마한 중공 탄소 셸은 평균 직경 4 nm 정도의 3~4개 그래핀 층으로 이루어지고, 이들이 상호연결되어 3차원 나노구조의 메조기공 그래핀을 생성함을 확인할 수 있다. 이때, 중공 탄소로부터 니켈 나노입자를 에칭한 후에도 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG) 구조가 붕괴되지 않는 것은 주목할 만하다. 게다가 상기 표 1에 기재된 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 원소분석 결과에서 보듯이, 강산으로 에칭하여도 3차원 메조기공 그래핀(3D

mesoG)의 화학적 상태에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

- [0083] 또한, 도 6(a)의 주사전자현미경(SEM) 사진으로부터는 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)에 있어서, 통합된 그래핀 셀의 미시적인 표면 모폴로지를 관찰할 수 있고, 도 6(b)에는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 1.05 g의 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG) 실험 사진을 나타내었다.
- [0084] 또한, 중공 탄소 셀과 3차원 그래핀 구조가 형성된 기원을 검증하기 위하여 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 의 열처리 과정에 맞추어 다양한 온도에서 X-선 분말 회절(VT-XRPD) 특성을 분석하였고, 그 결과를 도 7(a)에 나타내었다. 먼저, 온도가 400℃에 이르면 $2\theta=45^\circ$ 부근에서 넓은 피크가 관찰된다. 온도가 증가함에 따라 52° 및 76° 에서 입방형 Ni(0) 구조의 특성을 반영하는 2개의 새로운 피크가 생겨남과 더불어 45° 에서의 피크는 더 예리해진다. 온도가 더욱 증가되어 1,000℃에 도달했을 때는 흑연성 탄소의 전형적인 (002)면을 반영하는 매우 작지만 뚜렷한 피크가 26° 에서 관찰된다.
- [0085] 도 7(b)는 (111)면에서 Debye-Scherrer 식을 적용하여 평가된 각 온도에서의 니켈 나노입자 크기를 보여준다. 600℃ 이하에서는 니켈 나노입자의 크기가 5 nm보다 작지만, 700℃ 이상에서는 (111)면에서 2개의 보정된 피크로 Debye-Scherrer 식으로부터 유도된 것처럼 일부 그 작은 나노 입자들이 응집하기 시작하여 더 큰 니켈 나노입자를 형성한다. 이어서 온도가 900℃에 달하면, 작은 니켈 나노입자들이 응집을 멈추어 35 nm 수준의 단일한 니켈 나노입자만을 갖는다. 보정을 위한 예상 피크의 수는 도 7(c)에 나타난 각 온도에서 얻어진 투과전자현미경(TEM) 이미지로부터 결정되었다. 다만, 300℃ 미만으로 가열된 고체는 TEM 분석시 전자빔(e-beam) 하에서 매우 불안정하기 때문에 400, 500, 600, 700, 800, 900 및 1000℃에서 열처리된 샘플을 대상으로 이미지를 얻었다.
- [0086] 도 7(a)의 XRPD 분석 결과와 유사하게 온도가 400℃에 이르렀을 때, 탄소 매트릭스에 내재된 니켈 나노입자가 형성된다. 온도가 증가함에 따라 니켈 나노입자의 형상은 더욱 규칙적이고 결정질이 되며, 5 nm 미만의 평균 직경을 갖는다. 반면, 가열된 니켈 나노입자의 촉매 기능으로 인하여 EDTA 리간드로부터 비롯된 유기물이 탄소로 분해되기 시작하고, 이어서 니켈 나노입자 상에 sp^2 탄소를 형성하는바, 이는 종래 니켈 촉매의 보조에 의한 탄소나노튜브(CNTs)의 성장에서 관찰되는 현상과 유사한 것이다. 니켈 나노입자가 탄소 층에 내재되는 본 발명에 있어서는, 니켈 나노입자 표면과 탄소가 전방향에 걸쳐 접촉함으로써 튜브형 구조보다는 구형 셀을 형성한다. 그러므로 니켈 나노입자의 크기는 중공 탄소의 내경(inner diameter)을 그대로 반영한다. 도 7(c)의 700℃에서 열처리된 고체의 TEM 이미지에서는 직경이 50 nm를 초과하는 니켈 나노입자가 직경이 약 5 nm 정도인 작은 니켈 나노입자와 공존하는 것이 관찰되는데, 이는 600℃ 이상의 온도에서 열처리함으로써 시작된 4 nm 니켈 나노입자의 2차 응집에서 기인하는 것이다. 니켈 나노입자의 유동성은 나노크기 물질들의 융점강하에 의하여 해석될 수 있는바, 벌크 상태 니켈 금속의 융점은 1,453℃인 반면, 100 nm 이하의 작은 금속 입자는 훨씬 낮은 온도에서 용융할 수 있다. 4 nm 크기의 니켈 금속 입자는 그 융점이 700℃ 이하로서, 니켈 나노입자가 응집하기 시작하는 온도이다. 따라서 1,000℃에서 1시간 열처리한 후에는 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)이 큰 니켈 나노입자와 공존하는 것이다. 아울러 도 5(b)에 나타난 것처럼 큰 니켈 나노입자의 표면은 큰 탄소 셀을 형성하는 촉매로도 작용한다.
- [0087] 또한, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 구조 및 전자적 특성을 확인하기 위하여 라만 분광분석을 수행하였고, 그 결과를 도 8(a)에 나타내었다. $2,676\text{ cm}^{-1}$ 에서 2차 밴드에 해당하는 2D 밴드와 함께 무질서 유도 모드(disorder-induced mode)에서 기인하는 넓은 D 밴드 및 sp^2 탄소 도메인으로부터 E_{2g} 모드에서 기인하는 상대적으로 예리한 G 밴드가 각각 $1,340$ 및 $1,575\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. G 피크는 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG) 내에 결정질 흑연성 탄소가 존재함을 의미한다. 통상 흑연성 물질의 무질서도 지표로 사용되는 D 밴드와 G 밴드의 강도 비율(I_D/I_G)은 0.70 이었다. 상기 비율(I_D/I_G) 0.70은 종래 그래핀 옥사이드(GO)와 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)($I_D/I_G \approx 1$) 및 화학기상증착 성장 다중벽 탄소나노튜브(CNTs)($I_D/I_G=0.7\sim 1.3$)에 상당하거나 작아서 고품질의 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)이라는 것을 의미한다. 아래 표 2에 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2로부터 제조된 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 라만 분

석 데이터를 종래 그래핀 및 탄소나노튜브 관련 물질의 라만 분석 데이터와 함께 기재하였다.

표 2

물 질	피크 위치(cm^{-1})			비율(I_D/I_G)
	D	G	2D	
그래핀 옥사이드(GO)	1325	1590	2645	1.88
그래핀 에어로졸(GA)				2.31
그래핀 옥사이드 에어로졸(GOA)				2.49
환원된 그래핀 옥사이드(rGO)	1337	1588	-	1.30
히드라진-환원 GO	1349	1577	-	0.74
전자빔-환원 GO	1328	1594	-	1.51
GO	1358	1594	2680	0.77
rGO _{HI} -AcOH	1350	1581	-	1.10
rGO/CNT	1353	1582	2697	1.04
다층 그래핀 볼로 보수된 GO(RGGB)	1355	1575	2700	0.91
다층 그래핀 볼	1340	1580	2650	> 1
다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs) 필름	1349	1579	2701	0.85
MWCNTs	1354	1584	2709	0.70
Aligned CNTs	1348	1581	2697	1.3
3D mesoG(실시예 1)	1340	1575	2676	0.70
3D mesoG(실시예 2)	1342	1578	2677	0.84
3D mesoG(비교예 1)	1354	1590	-	1.14
3D mesoG(비교예 2)	1345	1582	2677	0.96

넓은 D 피크는 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG) 내 4 nm 중공 그래핀 쉘의 높은 곡률에 기인하는 심각한 격자 응력 때문에 육각형 sp^2 탄소의 왜곡된 특성으로부터 주로 비롯된다. 상기 표 1에 기재한 바와 같이, 탄소/산소의 함량비가 41로 종래 화학적 또는 열적으로 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)(~20)보다 매우 높은데, 이는 제한된 산소-함유 기능성의 존재를 의미하며 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 우수한 물리적 성질로 이어질 수 있다.

아울러 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 다공성 구조를 평가하기 위하여 질소기체 흡착-탈착 측정을 수행하였다. 도 8(b)에서 보는 바와 같이, 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)은 상대 압력 $0.42 < P/P_0 < 0.99$ 범위에서 H3 형태의 이력곡선을 갖는 전형적인 type IV 등온곡선을 나타내었는바, 이는 메조기공 구조의 특성에 해당한다. 또한, Barret-Joyner-Halenda(BJH) 기공 크기 분포 곡선으로부터 메조기공이 약 4 nm 정도에 상당함을 알 수 있으며 상술한 TEM 분석 결과와도 잘 일치한다. 또한, 다공성이 높은 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)은 $555 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 달하는 큰 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 비표면적(specific surface area, SSA)을 나타내는바, 이는 단일층 그래핀의 이론적인 비표면적 값($2,630 \text{ m}^2/\text{g}$)으로부터 계산된 5개 층의 그래핀에 상당하는 것이며, 아울러 총 기공부피(total pore volume, V_{tot})도 $1.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로 매우 높다.

종합적으로 살펴보면, 상술한 분석 데이터들로부터 니켈(II) 착물의 간단한 열전환을 통하여 매우 큰 표면적의 흑연성 구조체인 고품질의 3차원 메조기공 그래핀이 제조됨을 알 수 있다. 종래에는 니켈 발포체 또는 실리카 비드와 같은 주형 물질의 도입 및 제거처럼 추가적인 기공형성 공정 없이 크기가 작고 단분산성의 메조기공을 갖는 3차원 그래핀을 제조할 수 없었다. 그러나 본 발명에서는 그래핀 층 내 공액 탄소를 형성하기 위하여 통상적으로 요구되는 환원 가스(수소 기체)를 사용하지 않으면서도 고품질의 3차원 그래핀 물질을 제조하였을 뿐만 아니라, 그 제조방법 측면에서도 획기적인 진전을 이루었다.

또한, 본 발명에서는 니켈(II) 착물에서 유기화합물 리간드가 3차원 메조기공 그래핀의 구조 및 특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 상기 실시예 2 및 비교예 1, 2로부터 얻어지는 니켈(II) 착물 유래 3차원 메

조기공 그래핀을 제조하여 평가하였다.

[0093] 지나치게 약한 배위결합을 하는 리간드는 니켈(II) 이온이 니켈(0) 금속으로 환원되기 전에 낮은 온도에서 쉽게 증발할 수 있기 때문에 실시예 1의 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 에 비하여 안정성이 훨씬 떨어지는 니켈(II) 착물은 적절하지 않은바, 본 발명의 실시예 2에서는 아민의 배위결합 작용기가 약하기는 하지만 여전히 킬레이트를 형성하는 것으로 기대하였기에 적정 수준의 안정성을 유지하는 $[\text{Ni}(\text{EN})_3](\text{NO}_3)_2$ 를 합성하였다. $[\text{Ni}(\text{EN})_3]^{2+}$ 착물을 열처리 하였을 때, 니켈 나노입자는 그 형상 및 크기에서 균일성이 결여되어 있어 비규칙적이고 구형이 아닌 흑연성 탄소 셸을 형성하였다(도 9(a) 참조). 그러나 이렇듯 떨어지는 성상에도 불구하고, 라만 스펙트럼과 질소기체 흡착-탈착 분석은 실시예 1의 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 로부터 제조되는 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 화학적, 물리적 성질에 상당하는 결과($I_D/I_G=0.84$, $\text{SSA}=435 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{tot}}=0.99 \text{ cm}^3/\text{g}$)를 보여주었다(표 2 및 도 10 참조).

[0094] 한편, 비교예 1의 $[\text{Ni}(\text{adipate})]$ 에서, Ni(II) 이온은 지방족 디토픽(ditopic) 리간드에 의하여 무한히 배위결합되지만 킬레이트를 형성하지는 않았다. 이러한 화합물이 분해하면 10 nm보다 큰 니켈 나노입자를 생성하는데, 이는 킬레이트가 형성되지 않은 것에 기인하며 결국 훨씬 두꺼운 탄소 셸이 얻어진다(도 9(b) 참조). 니켈 나노입자에 대하여 촉매적으로 탄소-탄소 결합이 깨지는 동안 생성된 탄소 원자가 탄화하면서 니켈 나노입자의 표면 위로 확산되었다. 이때, 니켈의 높은 탄소 용해도 때문에 다층 그래핀 구조가 형성된다. 그러므로 유사한 합성 조건하에서 더 큰 니켈 나노입자는 탄소 원자의 용해를 촉진시켜 보다 두꺼운 탄소 셸을 형성하게 되는 것이다.

[0095] 또한, 3차원 메조기공 그래핀(3D mesoG)의 흑연화도에 관련된 탄소 공급원의 방향성(aromaticity) 효과를 평가하기 위하여 비교예 2의 $[\text{Ni}(\text{BDC})]$ 를 열전환 하였다. 종래 다공성 탄소의 제조에 있어서, 방향족 탄소 공급원에 의한 나노캐스팅은 고도의 흑연성 다공 탄소 벽을 형성하였다. 그러나 $[\text{Ni}(\text{BDC})]$ 로부터 생성된 고체 결과물은 도 9(c)의 TEM 이미지 및 라만 분석결과(표 2 및 도 11 참조)에서 보는 것처럼, 지방족 EDTA^{4-} 및 EN 리간드계 배위화합물로부터 비롯된 생성물에 비하여 탄소의 품질이 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 본 발명의 방법이 니켈 나노입자에 의한 유기화합물 리간드의 탄소-탄소 결합을 깨는데 필연적으로 관여되기 때문이며, 공액 방향족 화합물에서는 보다 어렵다. 비교예 1의 $[\text{Ni}(\text{adipate})]$ 및 비교예 2의 $[\text{Ni}(\text{BDC})]$ 를 열분해한 고체 결과물을 예칭하는 과정에서 TEM 이미지에서 보는 것처럼 탄소종이 심각하게 손상되었다(도 11 및 12 참조). 따라서 질소기체 흡착 측정에서 확인된 이들의 구조적 특성은 실시예 1에 따른 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 유래 3차원 메조기공 그래핀에 비하여 훨씬 열악함을 알 수 있다(비교예 1; $\text{SSA}=71 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{tot}}=0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$, 비교예 2; $\text{SSA}=110 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{tot}}=0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$).

[0096] 또한, 본 발명에서는 금속 착물의 열전환 과정에서 금속이 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 상기 비교예 3 내지 5의 금속 착물을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 열처리 하였다. 도 13에서 보는 바와 같이, 비교예 3의 $[\text{Fe}_4(\text{EDTA})_3]$ 는 열처리 후 메조기공 그래핀 보다는 무정형 탄소를 생성하였다. XRPD 특성 그래프로부터 판단하건대, 생성된 금속종은 FeO 및 Fe 금속의 응집체로 구성되는데, 이는 탄소-탄소 결합 활성의 비효율적인 촉매로 알려져 있다. 비교예 4의 $[\text{Cu}_2(\text{EDTA})]$ 는 열처리 과정에서, 심지어는 225°C의 낮은 온도에서도 50 nm 크기의 금속성 구리 나노입자(Cu NPs)가 형성되었다(도 14 참조). 결과적으로, 탄소종에 촉매작용을 미치는데 요구되는 온도에 도달하기 전에 Cu NPs는 심각하게 응집되어 1,000°C에서 마이크로스피어를 형성한다. 이 과정에서, Cu NPs에 의한 주형화를 거의 기대할 수 없고, 구리 금속의 낮은 탄소 용해도 때문에 단지 소량의 흑연성 탄소만 무정형 탄소와 함께 라만 스펙트럼에서 발견되었다. 또한, 비교예 5의 $[\text{Co}_2(\text{EDTA})]$ 는 열처리 후 복수개의 층을 갖는 흑연성 탄소로 부분적으로 전환될 뿐, 3차원 메조기공 그래핀을 형성하지 않았다(도 15 참조).

[0097] 상기 결과들로부터 금속 배위화합물의 열분해를 통하여 3차원 메조기공 그래핀을 제조함에 있어서는 화합물의 안정성, 금속의 종류 및 리간드의 형태와 같은 다양한 인자들이 영향을 끼친다는 사실을 알 수 있다.

[0098] 또한, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 $[\text{Ni}_2(\text{EDTA})]$ 유래 3차원 메조기공 그래핀은 우수한 구조적 특성을 나타

내기 때문에 신재생에너지 기술에 관련된 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 및 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)에서 이작용성 전기촉매 활성을 조사하였으며, 이리듐/탄소(Ir/C, 20 중량% Ir, Premetek) 및 백금/탄소(Pt/C, 20 중량% 백금, Johnson-Matthey)의 활성을 대조군으로 평가하였다. ORR 및 OER의 분극 곡선은 회전 디스크 전극(RDE) 기술을 사용하여 1,600 rpm으로 0.1M KOH에서 측정하였다(도 16(a) 참조). OER에 있어서, 3차원 메조기공 그래핀은 귀금속계 Ir/C에 상당하는 매우 높은 활성을 나타내었고, Pt/C 보다는 훨씬 더 양호하였다. 3차원 메조기공 그래핀의 10 mA/cm²를 생산하는 전압은 1.622 V(vs. 가역 수소 전극(RHE), 과전압 (η)=393 mV)인데, 이는 Ir/C(1.607 V, η =378 mV)와 유사하고, Pt/C(1.894 V, η =665 mV)보다는 훨씬 양호하다. 한편, ORR에 있어서, Pt/C는 가장 높은 개시 및 반파 전압을 나타내었고, 이는 예상했던 바대로 가장 우수한 ORR 활성의 지표가 되는 것이다. 3차원 메조기공 그래핀과 Ir/C는 그들의 곡선이 약 200 mV 까지 감소하여 이동하는 것처럼 Pt/C에 비하여 ORR 활성이 다소 떨어진다. OER 및 ORR에 있어서 촉매의 이작용성 활성(산소 전극 활성)을 양적으로 비교하기 위하여 10 mA/cm²와 -3 mA/cm²를 생산하는 전압차(또는 그 전류밀도에서 과전압의 합)를 계산하였고(도 16(b) 및 표 3 참조), 아래 표 3에는 OER에서 10 mA/cm²에, ORR에서 -3 mA/cm²에 도달하는데 필요한 전압, 및 10 mA/cm²와 -3 mA/cm²를 생산하는 전압차를 기재하였다.

표 3

촉매	E_{OER}	E_{ORR}	$E_{OER} - E_{ORR}$
	@ 10 mA/cm ² (V) ^a	@ -3 mA/cm ² (V) ^b	(V)
3D mesoG	1.622	0.699	0.923
Ir/C	1.607	0.665	0.942
Pt/C	1.894	0.879	1.015

^a 10 mA/cm²는 AM1.5G에서 10% 태양-연료 효율로 광화학 연료 생산에 필요한 전류밀도이다.

^b -3 mA/cm²는 1,600 rpm 회전속도로 ORR 과정에서 확산 제한된 전류밀도의 대략 반값에 상당한다.

상기 표 3에서 주목하는 바와 같이, 3D meso G 촉매가 촉매들 중에서 가장 우수한 산소전극활성을 나타내는데, 3D meso G의 전압차(0.923 V)는 귀금속계 Ir/C(0.942 V) 및 Pt/C(1.015 V) 촉매의 전압차에 비하여 더 낮다. 이는 3D meso G가 재생 연료전지 및 금속공기 이차전지용의 유망한 비귀금속계 이작용성 촉매로 응용될 수 있음을 의미한다. 이러한 3D meso G의 현저한 이작용성 촉매 활성은 그 구조의 높은 곡률에 기인하는 수많은 결합 부위와 함께 매우 큰 표면적에서 비롯된다고 할 수 있다. 아울러 탄소 구조체 내에 존재하는 질소 및 니켈종도 높은 촉매 활성에 기여한다.

마지막으로, 본 발명에서는 OER에 있어서 내구성 시험을 통하여 3차원 메조기공 그래핀(3D meso G)의 우수한 구조안정성을 평가하고자 3D meso G, Ir/C 및 Pt/C 촉매를 대상으로 1.20 V에서 1.80 V까지 100회에 걸쳐 사이클을 반복하였고, 그 결과를 도 17에 나타내었다. 도 17에서 보는 바와 같이, 3D meso G의 초기 OER 분극 곡선에서 탄소 산화 전류가 1.2~1.5 V에서 뚜렷이 나타났다. 그러나 100회 사이클 반복 후, 1.4 V 부근에서 발달한 산화환원 쌍(redox couple) 및 탄소 산화 전류는 사라졌다(도 17(a) 참조). 이는 니켈 나노입자를 함유하는 탄소 쉘의 부분적인 산화 부식에 기인함으로써 탄소 쉘에 의하여 차폐된 니켈 종이 노출되고, 이어서 Ni(II)/Ni(II I)으로 변화되는 것이라 여겨진다. 100회 사이클 반복 후에도 3D meso G 샘플은 OER 분극 곡선에서 거의 변화가 없는 반면, Pt/C 및 Ir/C 촉매는 그 활성이 현저하게 감소하는 경향을 나타내었다.

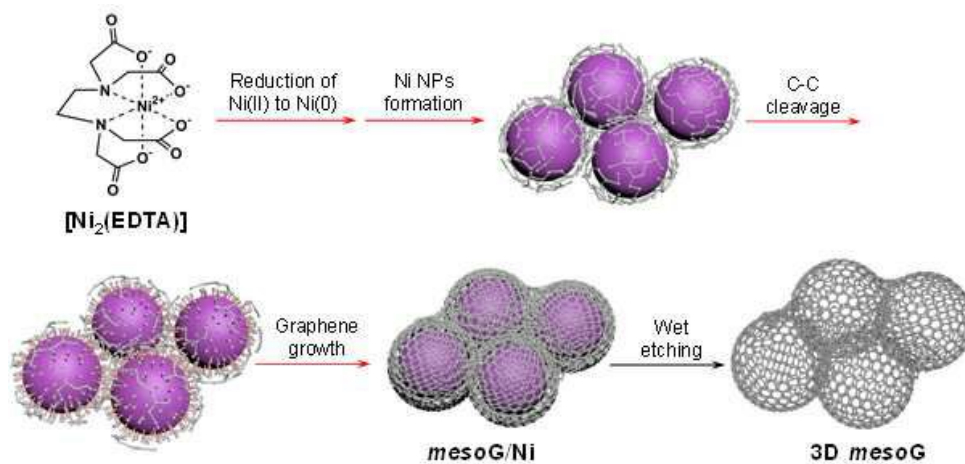
또한, 사이클 시험 전후로 3D meso G는 1.65 V에서 그 전류밀도가 단지 3% 정도만 떨어진 반면, Ir/C 및 Pt/C 촉매의 OER 활성은 각각 29%와 72%로 현저하게 감소하였다(도 16(c) 참조). 탄소 담지 금속 나노입자는 탄소 산화, 금속 용해 및 오스트왈트 숙성(Ostwald ripening)과 같은 다양한 비활성화 공정을 겪게 되는데, 이러한 현상은 높은 산화 OER 전위(>1.4 V)에서 더욱 현저하다. 3D meso G의 상기 탁월한 안정성은 Ir/C 및 Pt/C의 무정형 탄소보다 내산화성이 우수한 고도의 흑연성 탄소 구조체로부터 기인하는 것이라 할 수 있다.

[0105] 그러므로 본 발명의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀은 균일한 기공을 가지면서 비표면적 및 기공부피가 크고, 3차원 그래핀 내 탄소/산소의 함량비가 높으며, 산소 발생 및 환원 반응에서의 이작용성 전기촉매 활성과 내구성이 우수하여 재생 연료전지 및 금속공기 이차전지용 이작용성 촉매로 응용할 수 있다.

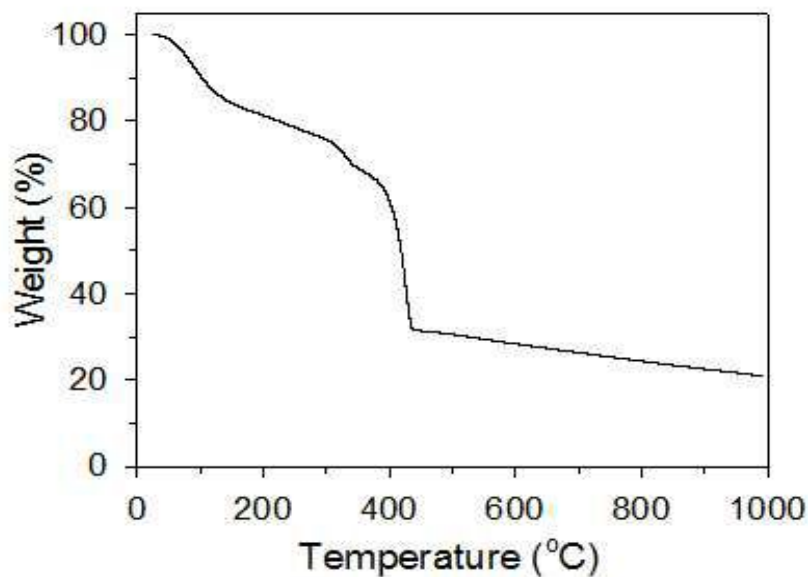
[0106] 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 종래와 같은 기공형성공정 없이도 니켈(II) 착물의 열분해 및 후속 에칭 과정을 거치는 간단한 공정만으로 작고 균일한 단분산성의 메조기공을 갖는 고품질의 니켈(II) 착물 유래 3차원 메조기공 그래핀을 양산할 수 있다.

도면

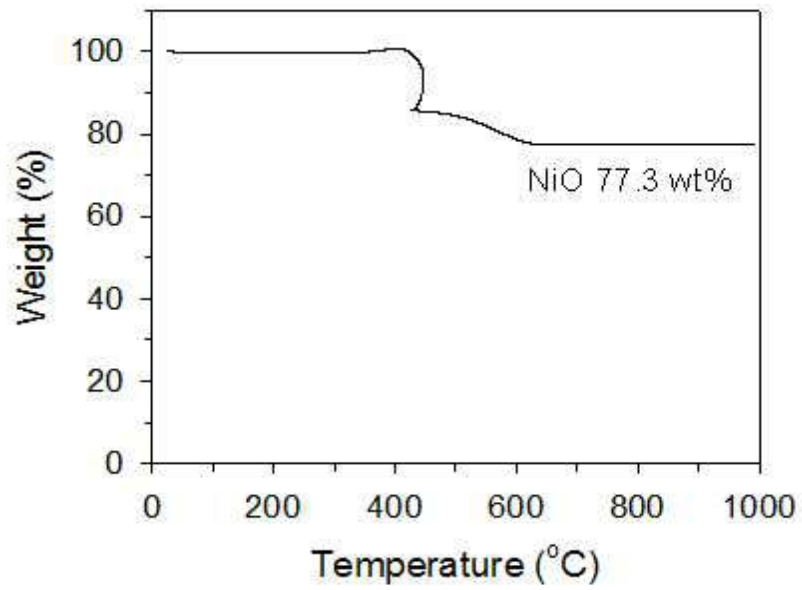
도면1



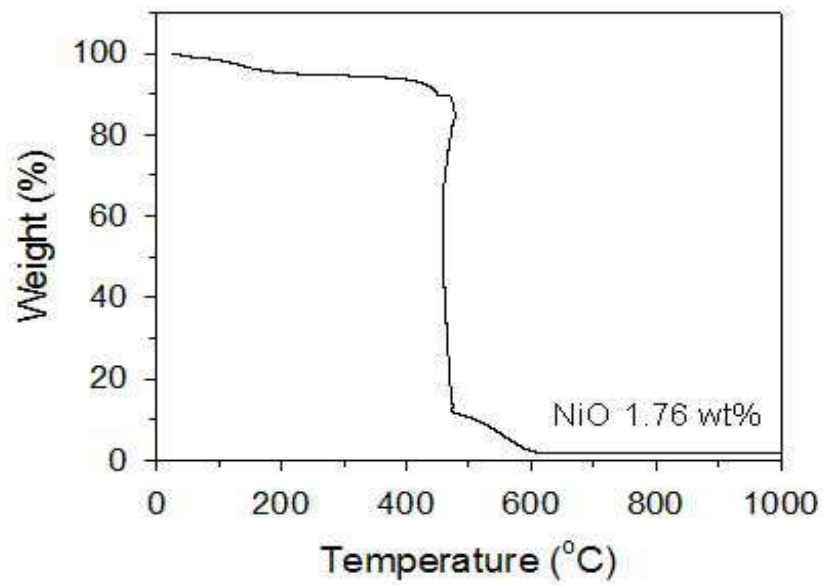
도면2



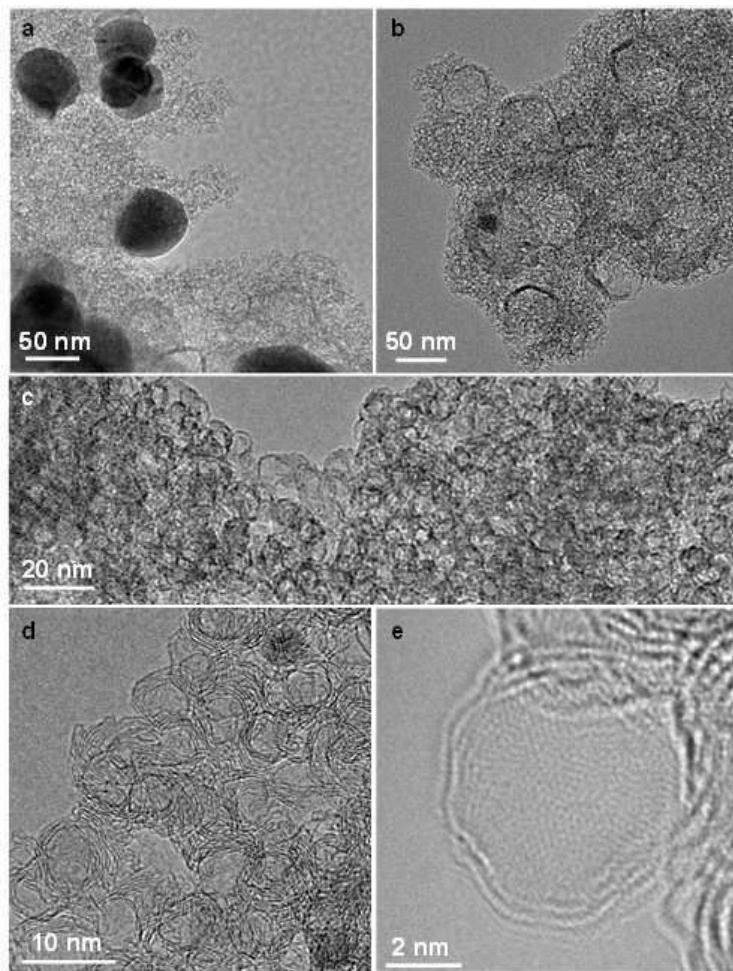
도면3



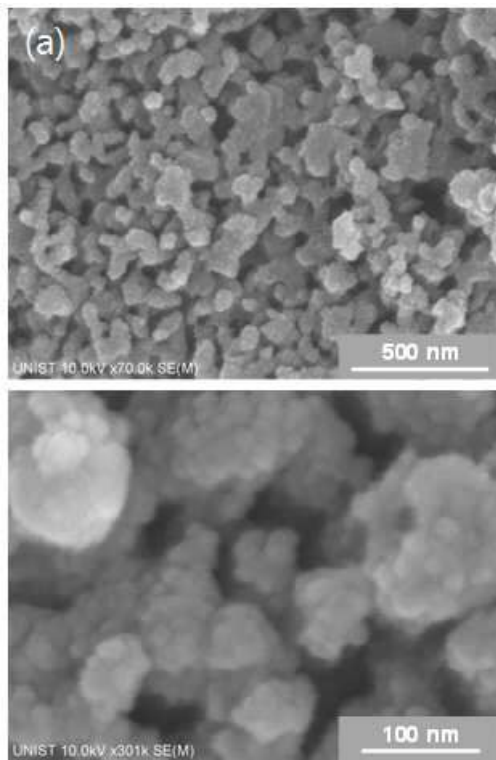
도면4



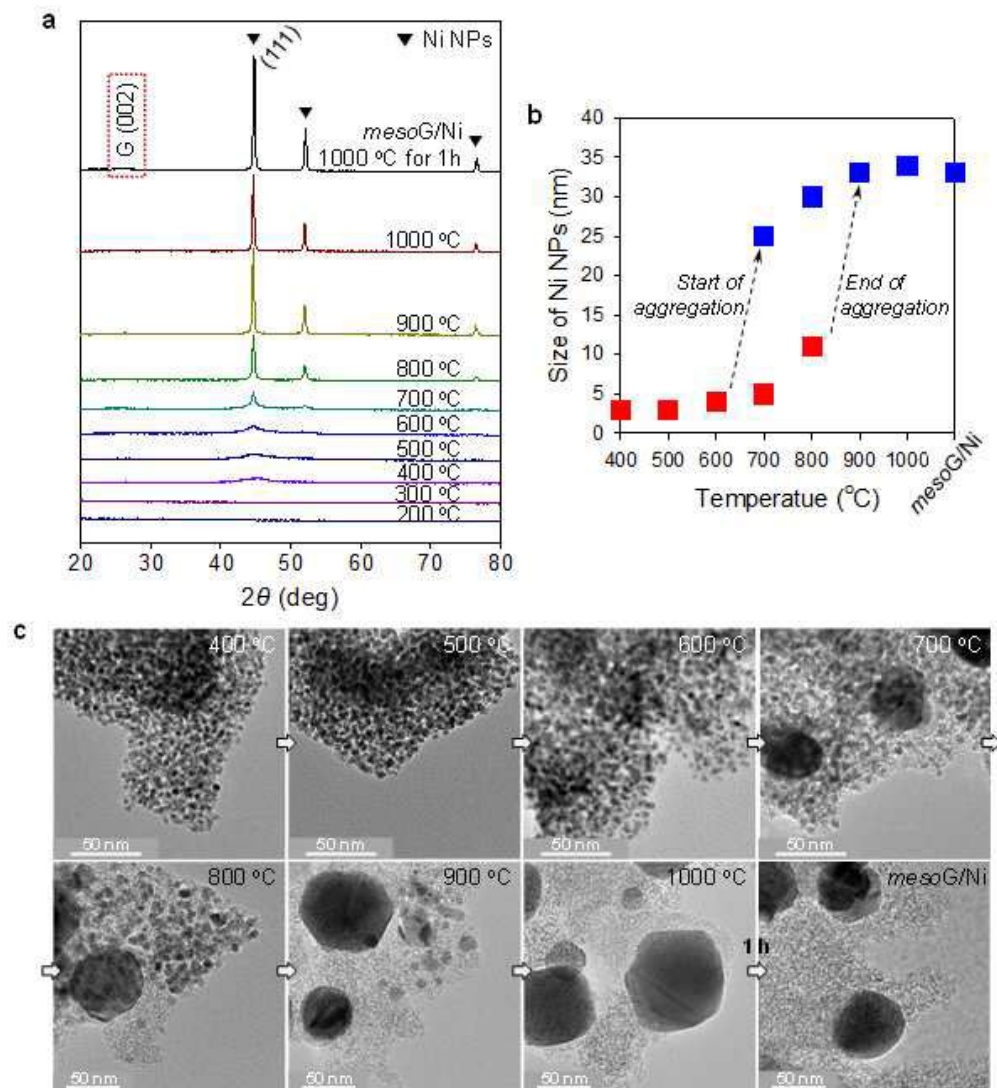
도면5



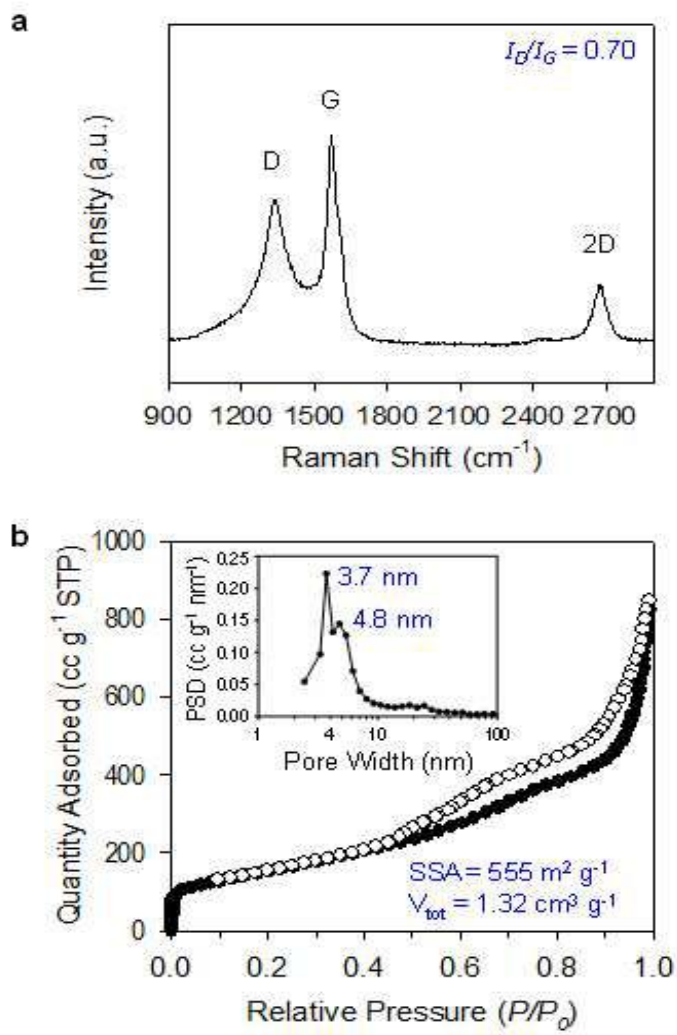
도면6



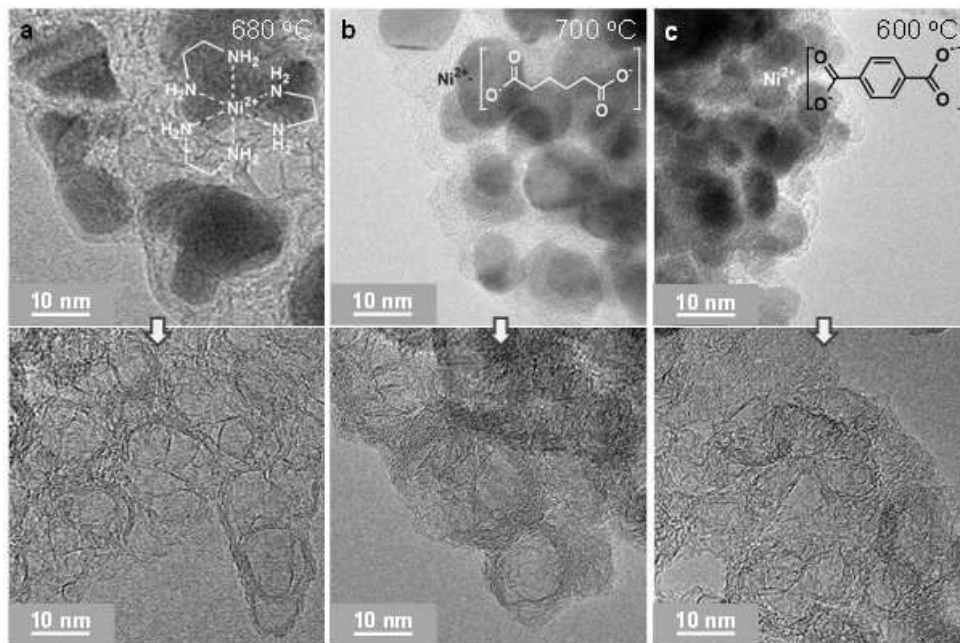
도면7



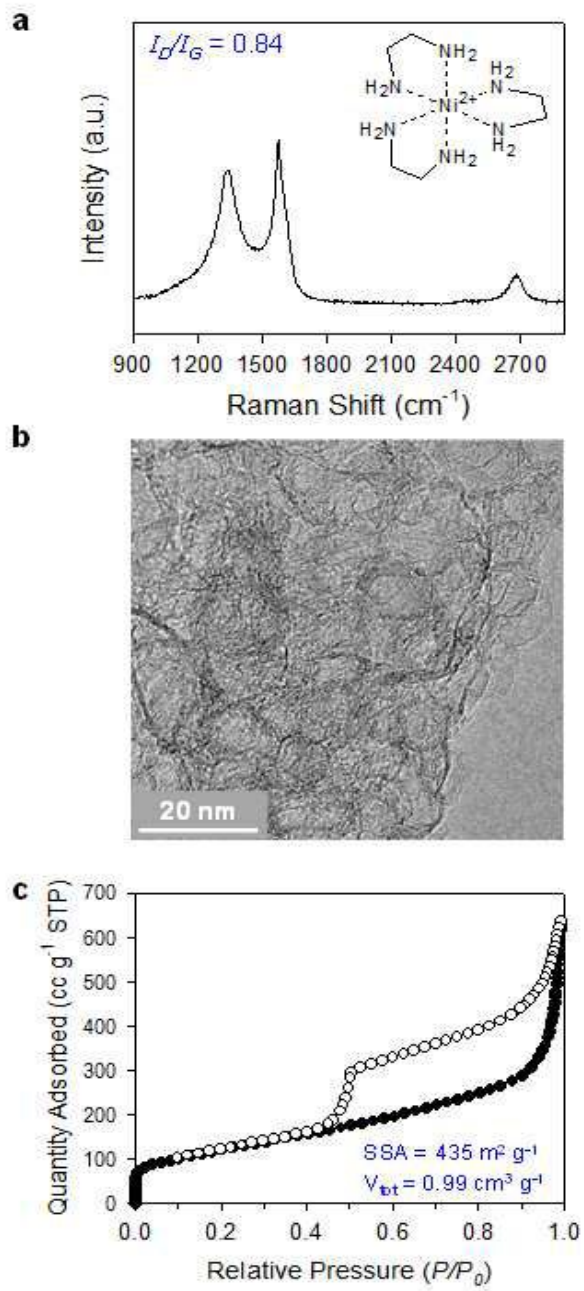
도면8



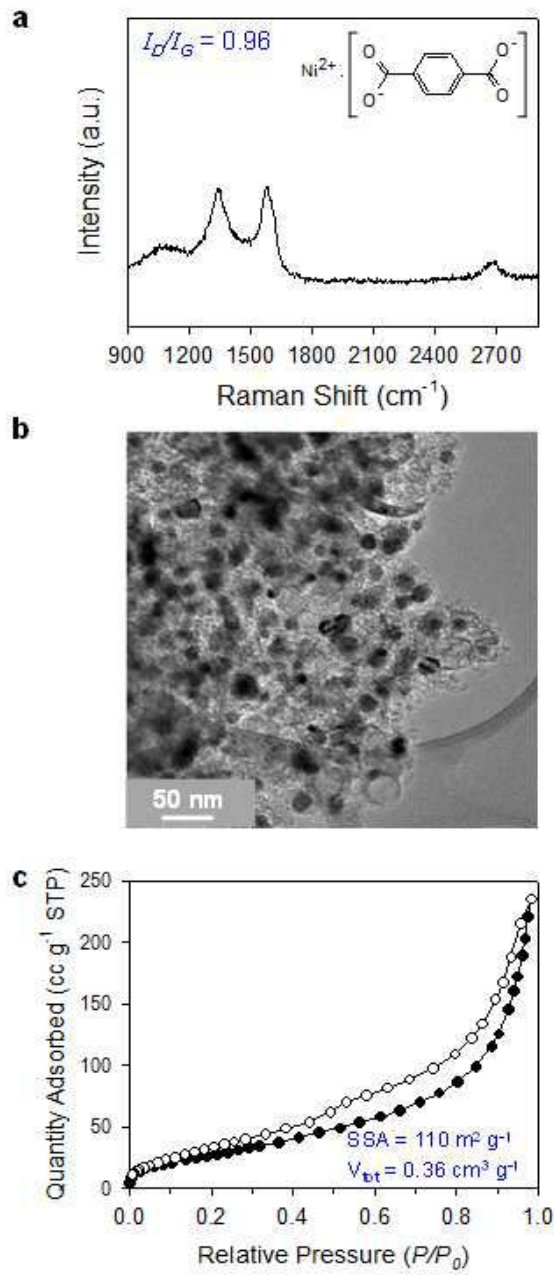
도면9



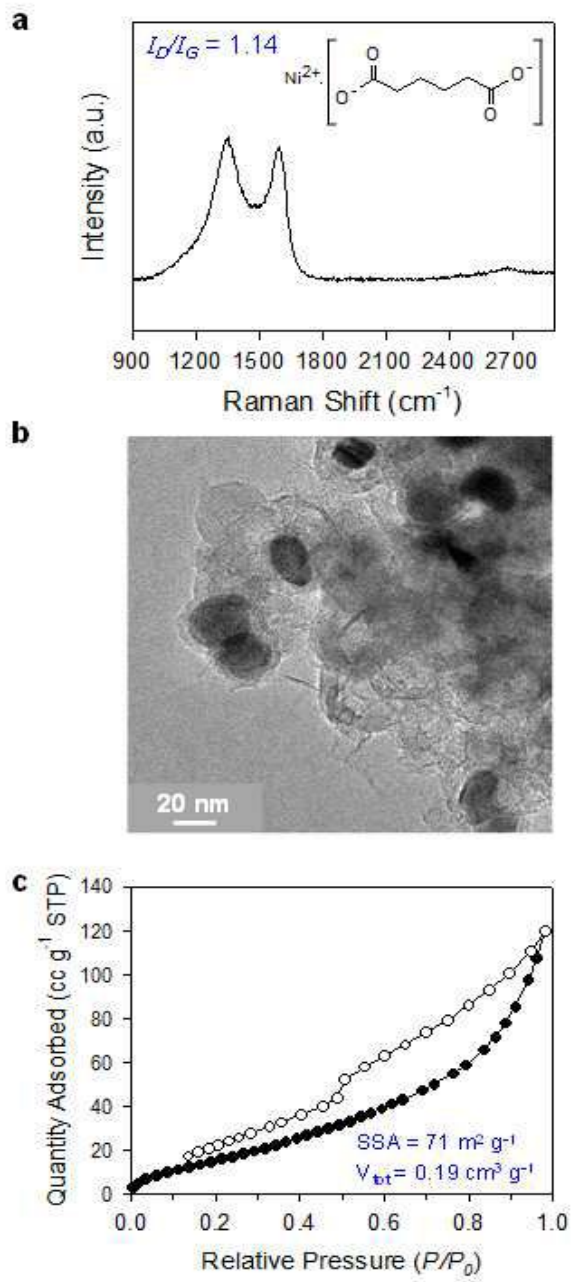
도면10



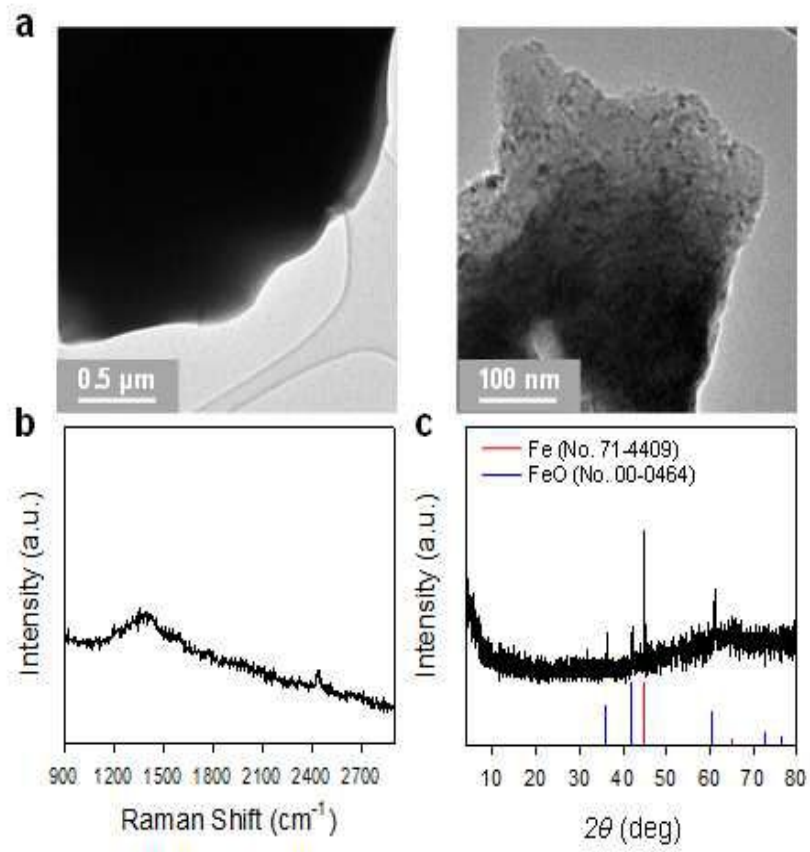
도면11



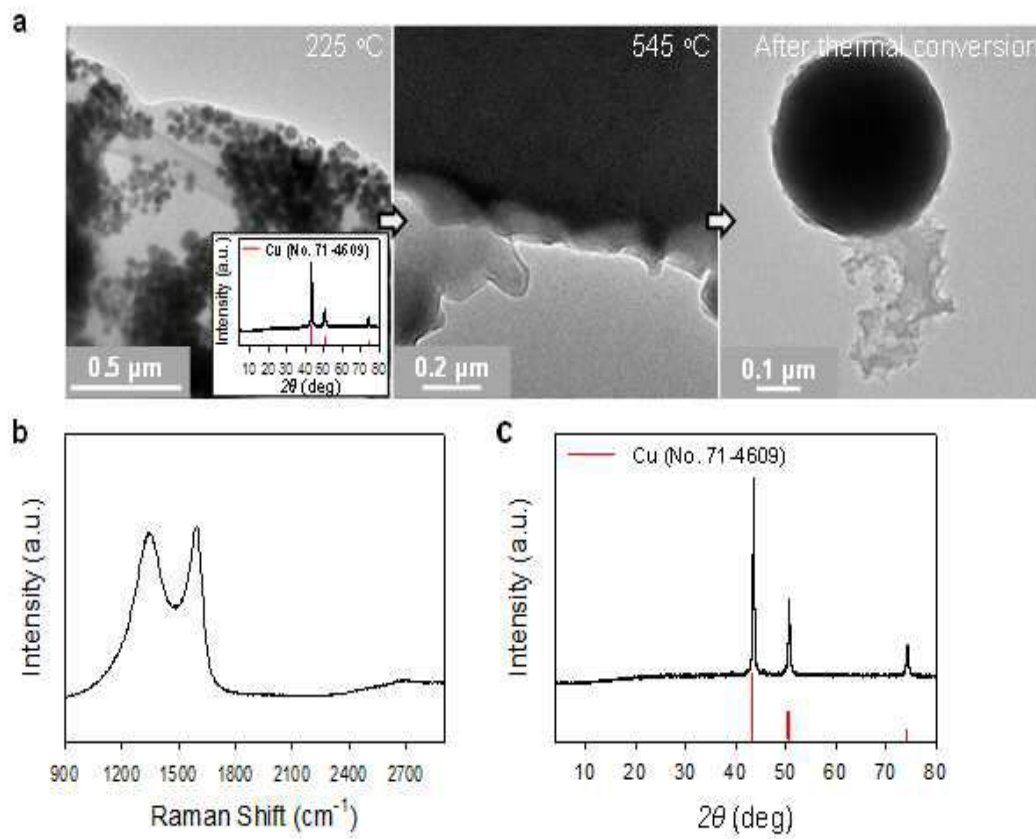
도면12



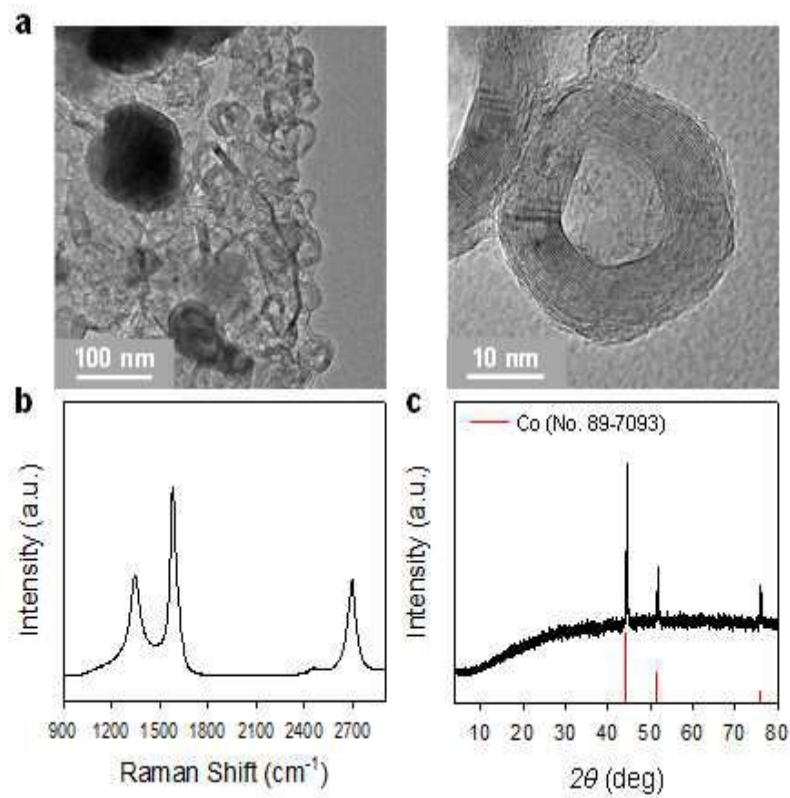
도면13



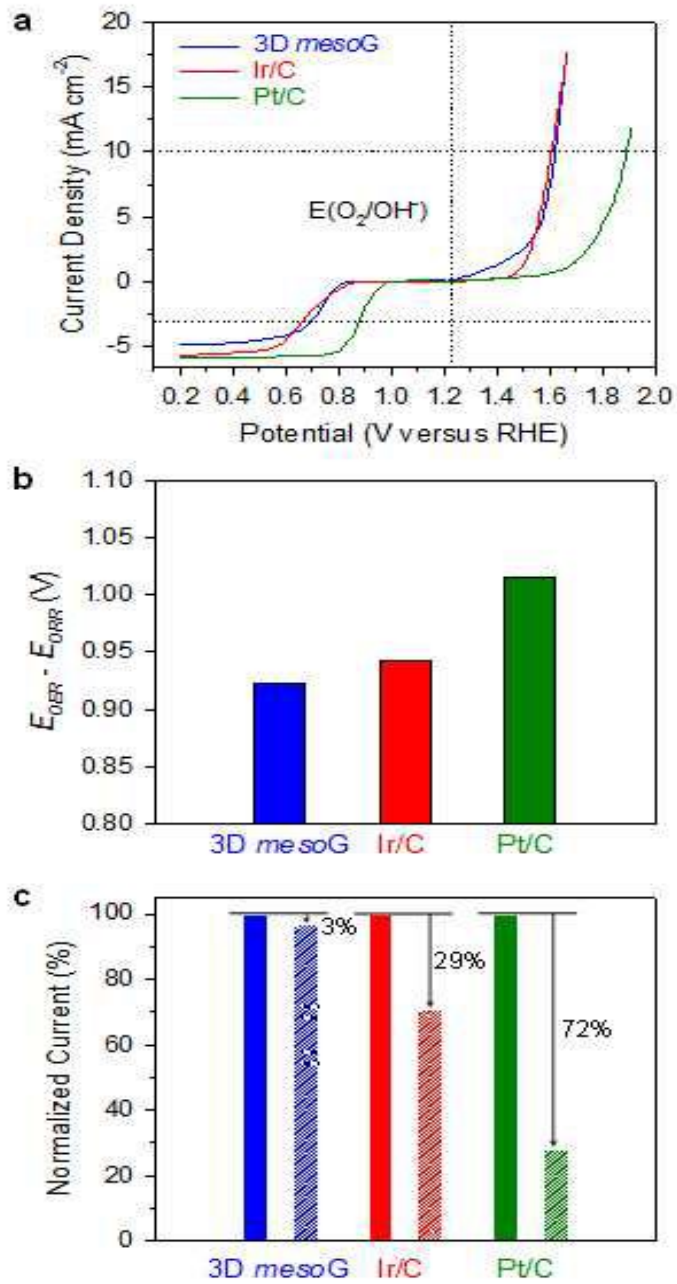
도면14



도면15



도면16



도면17

