



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0020175
(43) 공개일자 2020년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/184 (2017.01) C01B 3/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/184 (2017.08)
C01B 3/326 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0095561
(22) 출원일자 2018년08월16일
심사청구일자 2018년08월16일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백종범
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김석진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한 가오펑
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인태백

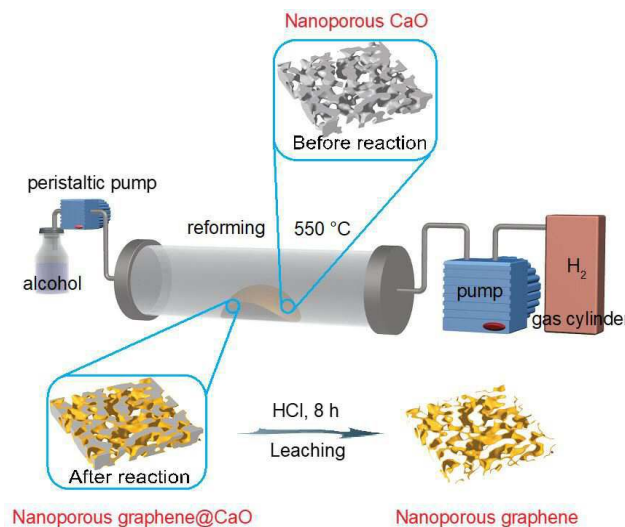
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **생물의 껍질을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 그래핀 및 수소 제조방법에 관한 것으로, 생물의 껍질을 열처리하는 단계(제1단계); 상기 열처리된 생물의 껍질과 알코올을 이용해 그래핀과 수소 가스를 제조하는 단계(제2단계); 상기 생성된 수소 가스를 모으는 단계(제3단계); 및 상기 열처리된 생물의 껍질을 산처리하여 그래핀을 분리하는 단계(제4단계);를 포함하여 폐 생물의 껍질을 그래핀과 수소 가스 생성의 촉매로 이용함으로써 촉매의 비용을 상당히 줄일 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01B 2203/1041 (2013.01)

C01B 2203/1217 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A3A2069102

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 창의적연구(리더연구자)

연구과제명 차원조절 유기구조체 연구단

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.12.01 ~ 2018.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

생물의 껍질을 열처리하는 단계(제1단계);

상기 열처리된 생물의 껍질과 알콜을 이용해 그래핀과 수소 가스를 제조하는 단계(제2단계);

상기 생성된 수소 가스를 모으는 단계(제3단계); 및

상기 열처리된 생물의 껍질을 산처리하여 그래핀을 분리하는 단계(제4단계);를 포함하는, 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 생물의 껍질은 산화칼슘(CaO)을 포함하는 계란껍질, 어패류 껍질 및 갑각류 껍질로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 생물의 껍질을 열처리하는 단계는

300 ~ 400℃에서 5 ~ 7시간 동안 열처리하여 유기질을 제거하는 단계; 및

800 ~ 900℃에서 1 ~ 3시간 동안 열처리하여 탄산칼슘(CaCO_3)을 산화칼슘(CaO)로 분해하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 알콜은 C1 내지 C6 알콜로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제2단계는 열처리된 생물의 껍질과 알콜을 500 ~ 600℃, 0.1 ~ 100torr, 및 5초 ~ 6시간(216000초)의 조건 하에서 반응시켜 그래핀 및 수소를 제조하는 것을 특징으로 하는, 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 제4단계의 산처리에 사용되는 산은 염산, 황산, 아세트산 및 질산 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수용액인 것을 특징으로 하는, 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 수용액에 C1 내지 C6 알콜을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수

소 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 제4단계의 산처리는 6시간 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 생물의 껍질과 알코올을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 그래핀은 생물의 껍질 외각 상부에 둘러싸여 형성되는 것을 특징으로 하는, 생물의 껍질과 알코올을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 및 수소 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 생물의 껍질을 촉매로 이용하여 알코올을 개질시킴으로써 생성되는 그래핀과 수소의 제조에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알코올은 바이오매스 소스로부터 대량으로 재생가능하게 생산될 수 있으며, 이산화탄소를 배출하지 않기 때문에 환경 친화적인 대체 에너지 자원으로서 상당한 주목을 받고 있다. 전통적으로, 알코올은 미래 수소 경제에 중요한 에너지 운반자(carrier)인 고가치의 수소와 부산물인 이산화탄소로 개질되어왔다. 이러한 개질반응은 보통 고온(700℃ 이상)에서 낮은 선택성(70%)을 가지며, 메탄(CH_4), 일산화탄소(CO), 에틸렌(C_2H_4)과 같은 탄소와 관계된 부산물을 많이 생성 시켰다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 생성되는 부산물의 탈탄소화를 위하여 추가적인 개질반응과 물-가스(water-gas) 이동(shift) 반응을 비롯한 복잡한 과정을 필요로 하였으며, 이로 인해 비용이 증가하며, 수소의 순도 또한 낮아지는 결과를 초래하였다.

[0003] 알코올의 개질반응 동안, 모든 탄소 원자는 대기 중으로 다시 돌아와 CO_2 를 형성한다. 이것은 전체적인 탄소 사이클에 새로운 CO_2 의 발생이 없는 반응이다. 하지만, CO_2 의 온실효과와 그래핀과 같은 탄소재료에 증가하는 관심을 고려한다면, 알코올의 탄소원자가 CO_2 로서 대기중에 방출되는 대신 고상의 그래핀에 고정되고, 고순도의 H_2 가 얻어진다면 비용 효과적일 수 있으며, 이러한 반응 과정은 현재 에너지와 환경적인 문제에 좋은 해결책이 될 수 있을 것이다.

[0004] 코킹(coking)과 같은 개질과정 동안 탄소 생성물을 형성하기 위한 몇번의 시도가 있었지만, 이러한 현상은 촉매를 비활성화 시키기 때문에 환영받지 못했다. 또한, 선택적이지 않은 촉매 또는 직접적인 열분해를 매개로 촉매의 표면에 생성되는 코크(coked) 탄소 부산물은 현재 낮은-가치의 제어할 수 없는 비정질 탄소 또는 탄소 위스커(whisker)였다.

[0005] 따라서 높은 효율성, 낮은 비용, 쉬운 재사용, 환경 친화적인 효과를 가지며, 높은 선택성을 가진 촉매를 기초로 한 알코올 개질 반응이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2012-0125149호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 상기 한계점을 극복하기 위한 것으로, 폐 계란껍질을 촉매로 사용하여 저온에서 알콜을 출발 물질로 이용하여 그래핀과 고순도의 수소 가스로 제조하고, 이때, 생성되는 이산화탄소를 흡착제거 함으로써 경제적이며, 친환경적이고 대량생산이 가능한 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0009] 본 발명은 생물의 껍질을 열처리하는 단계(제1단계); 상기 열처리된 생물의 껍질과 알콜을 이용해 그래핀과 수소 가스를 제조하는 단계(제2단계); 상기 생성된 수소 가스를 모으는 단계(제3단계); 및 상기 열처리된 생물의 껍질을 산처리하여 그래핀을 분리하는 단계(제4단계);를 포함하는, 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 제조방법은 폐 계란껍질을 그래핀과 수소 가스 생성의 촉매로 이용함으로써 촉매의 비용을 상당히 줄일 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 저온에서 반응이 이루어지기 때문에 에너지 소비를 줄일 수 있으며, 넓은 범위의 온도, 압력, 시간 조건하에서 간단한 공정을 통해 선택적으로 폐 계란껍질 상부에 그래핀을 생성시키기 때문에 대량생산이 가능하다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 제조방법을 통해 제조된 그래핀은 매끄러운 구조 때문에 매우 높은 전기화학적 운동(kinetic) 특성을 가지고 있으며, 화학기상증착(CVD) 방법에 의해 형성된 그래핀처럼 결정성(crystallinity) 있는 구조를 보이지 않아 필터 막, 센서 뿐만 아니라 에너지 변환 및 저장 재료 등에 응용될 수 있다.

[0013] 또한, 반응과정에서 발생하는 수소는 고순도 수소 가스로, 에너지 원료로써 수소 자동차 및 연료전지 분야에 쓰일 수 있으며, 생성된 이산화탄소는 흡착되어 제거되기 때문에 탄소 저감 효과도 가져올 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 CaO 표면 위에서 에탄올 개질을 통해 형성되는 그래핀과 수소의 반응 메커니즘을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 알콜 개질 반응을 나타낸 도면이다.

도 3은 하소된 계란껍질의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도면이다. 평균 기공 기름 크기(a)와 3차원 나노기공성 구조(b)를 보여준다.

도 4는 알콜 개질 반응 후의 퀴즈 튜브를 찍은 사진이다.

도 5는 알콜 개질의 선택 반응을 나타낸 도면이다. (a) 반응 온도, 압력 및 시간에 따른 알콜 개질 반응의 차트. (b) 가스 생성물과 H₂의 생성(yield) 속도를 나타낸 그래프. (c) 시간이 지남에 따라 CaO 위에 그래핀이 형성되는 반응 사진.

도 6은 다른 압력, 온도 및 시간에 따른 알콜 개질 후의 하소된 계란 껍질을 찍은 사진이다.

도 7은 두-전극 장치를 나타낸 도면이다.

도 8은 알콜 개질 전과 후의 형성되는 그래핀을 찍은 사진이다. (a) 하소된 계란껍질. (b) 알콜 개질 후에 CaO에 형성된 그래핀. (c) 산 용액에서의 침출반응. (d),(e) 건조된 그래핀.

도 9는 (a) 저배율 FE-SEM이미지, (b) BNPG_r의 단면 FE-SEM이미지, (c),(d) 고배율 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 10은 BNPG_r의 HR-TEM 이미지이다.

도 11은 (a) BNPG_r의 XRD 패턴, (b) BNPG_r의 BET 분석, (c) NLDFT를 이용한 이점 분포(bimodal distribution), (d) 고해상 XPR O1s 스펙트럼, (e) 고해상 XPR S2p 스펙트럼, (f) 고해상 XPR C1s 스펙트럼, (g) BNPG_r의 고상 ¹³C NMR, (h) FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 12는 BNPG_r의 라만 스펙트라를 나타낸 도면이다.

도 13은 BNPG_r의 CV를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0016] 본 발명자들은 산화칼슘(CaO)을 포함하는 생물의 껍질을 이용하여 알코올을 낮은 온도에서도 선택적으로 한층의 그래핀과 수소(H₂)로 전환시킬 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0018] 본 발명은 생물의 껍질을 열처리하는 단계(제1단계); 상기 열처리된 생물의 껍질과 알코올을 이용해 그래핀과 수소 가스를 제조하는 단계(제2단계); 상기 생성된 수소 가스를 모으는 단계(제3단계); 및 상기 열처리된 생물의 껍질을 산처리하여 그래핀을 분리하는 단계(제4단계);를 포함하는, 생물의 껍질과 알코올을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 생물의 껍질은 산화칼슘(CaO)을 포함하는 계란껍질, 어패류 껍질 및 갑각류 껍질로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 상기 생물의 껍질을 열처리하는 단계는 300 ~ 400℃에서 5 ~ 7시간 동안 열처리하여 유기질을 제거하는 단계; 및 800 ~ 900℃에서 1 ~ 3시간 동안 열처리하여 탄산칼슘(CaCO₃)을 산화칼슘(CaO)로 분해하는 단계를 포함하는 것을 제공한다. 바람직하게는, 상기 생물의 껍질을 열처리하는 단계는 350℃에서 6시간 동안 열처리하여 유기질을 제거하는 단계; 및 850℃에서 2시간 동안 열처리하여 탄산칼슘(CaCO₃)을 산화칼슘(CaO)로 분해하는 단계를 포함하는 것을 제공한다.
- [0021] 이때, 상기 유기질을 제거하는 온도와 시간 조건을 벗어나면, 유기질이 제대로 제거되지 않거나, 생물의 껍질이 손상될 수 있으며, 탄산칼슘(CaCO₃)을 산화칼슘(CaO)로 분해하는 온도와 시간 조건을 벗어나면, 탄산칼슘(CaCO₃)이 산화칼슘(CaO)로 제대로 분해되지 않는 문제가 야기될 수 있다.
- [0022] 상기 알코올은 C1 내지 C6 알코올로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 알코올이 기체 상태로 퍼졌다가 CaO 위에 안착되면서 그래핀을 형성하기 때문에 휘발성을 가진 알코올이면 모두 가능하며, 바람직하게는 에탄올(Ethanol)일 수 있다.
- [0023] 이때, 알코올반응으로 생성되는 CO₂의 양은 알코올의 종류에 따라 달라지는데, 예를 들어 C2 에탄올에서 탄소 원자의 3/4은 그래핀으로 탄소화 되어지고, 오직 1/4만의 탄소원자는 CO₂로 형성되는 것이다.
- [0024] 또한, 상기 제2단계는 열처리된 생물의 껍질과 알코올을 500 ~ 600℃, 0.1 ~ 100torr, 및 5초 ~ 6시간(216000초)의 조건 하에서 반응시켜 그래핀 및 수소를 제조하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 550℃, 0.1torr, 1시간의 조건하에서 반응시킬 수 있다.
- [0025] 이때, 상기 조건보다 낮은 온도, 시간, 압력의 조건일때 불완전한 그래핀이 성장되는 불완전한 반응 부분이 나타나며, 상기 조건보다 높은 온도, 시간, 압력의 조건일때 선택적이지 않은 반응 부분 즉, 직접적인 분해를 보여주었다. 이와 같은 직접적인 열분해는 낮은 H₂의 생산과 많은 부산물(CH₄ 및 CO)의 생산을 초래하고, 그래핀이 CaO의 표면에 잘 성장할 수 없는 문제가 야기될 수 있다.
- [0026] 제4단계의 산처리에 사용되는 산은 염산, 황산, 아세트산 및 질산 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수용액이며, 여기에 C1 내지 C6 알코올이 더 포함될 수 있으나, 휘발성을 가진 알코올이면 모두 가능하다.
- [0027] 이때, 상기 산은 염산이며, 여기에 C2 알코올(에탄올)이 더 포함됨이 바람직하다.
- [0028] 상기 제4단계의 산처리는 6시간 내지 10시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0029] 이때, 상기 시간조건 보다 적거나 많은 시간 산처리가 이루어지면, CaO가 제대로 제거되지 않거나 너무 많이 제거되어, 원하는 그래핀을 얻을 수 없는 문제가 야기될 수 있다.

[0030] 또한, 상기 그래핀은 생물의 껍질 외각 상부에 둘러싸여 형성되는 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명에 따른 생물의 껍질과 알콜을 이용한 그래핀 및 수소 제조방법의 반응 메커니즘을 DFT(Density Functional Theory) 계산을 적용하여 알아냈다. 최적화 계산된 반응 메커니즘 개요를 도 1에 나타냈다. 도 1과 같이 에탄올의 탈수소화가 일어나 알데하이드(aldehyde)로의 생성이 발생하였다(단계 I-III). 그 후에, 알데하이드는 CH_3 및 CHO 중간체로 분해되었다(단계 III-IV). 한개의 수소 원자를 잃은 후에(단계 IV-V), 중간체 CHO 는 CO 로 변했다. 마침내, CO 는 활성화된 중간체 CH_3 를 C 와 H_2 로의 분해를 촉진하는 역할을 했다(단계 V-VIII). 전체적인 반응은 흡열반응이며, 속도-결정 단계는 1.82eV의 에너지 장벽과 함께 C-C 결합이 나뉘지는 단계(단계 III-IV)였다. 발생한 CO 는 성장된 그래핀의 가장자리에 부다반응(Boudouard Reaction)을 매개로 즉시 그래핀으로 변형 되었다. 부산물인 CO_2 는 CaO 에 의해 흡착되어 부다반응의 순방향을 용이하게 했다. 이것은 가스 생성물 H_2 가 고순도를 갖는 이유 중 하나이다. 따라서, 알콜은 하기의 반응식으로 촉매적으로 가치 있는 CaO 를 이용해 그래핀과 H_2 로 분해되었다(식(1)).

[0033]
$$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 3 \text{C (graphene)} + \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2 \quad (1)$$

[0034] 대표적인 반응 과정은 도 2에 나타내었다. 간단하게, 모아진 폐 계란껍질은 유기질 제거를 위해 850℃에서 2시간동안 공기 중에서 하소되었으며, CaCO_3 를 CaO 로 변환시켰다. 이것은 3차원(3D)적으로 연속적인 약 600nm 지름의 나노기공성 구조를 보였다(도 3). 그 후에, 알콜은 촉매 분해를 매개로 H_2 가스와 함께 흑연 층이 선택적으로 CaO 표면에 형성되었다. 반응 후에 쿼츠 튜브의 내부 표면은 매우 깨끗했으며(도 4), 이것으로 직접적인 열분해가 일어나지 않고, 오직 CaO 의 표면에서 개질반응이 일어남을 알아냈다. 마지막으로 벌키 나노기공성 그래핀(bulky nanoporous graphene, BNPGGr)은 산에서 CaO 를 침출 제거함으로써 얻었다. 또한, 생성된 H_2 가스는 가스 실린더에 모아졌다.

[0036] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0038] <실시예 1> 계란껍질과 알콜을 이용한 그래핀과 수소의 제조

[0039] 1-1. 계란껍질의 전처리

[0040] 폐 계란껍질에 남아있는 흰자를 제거하기 위해 탈이온수로 행귀낸 후, 오븐에 건조시켰다. 상기 계란껍질의 하소과정은 머플로(Muffle furnace)에서 하기의 2단계로 수행하였다.

[0041] 1) 계란껍질의 단백질 제거

[0042] 1단계 하소온도는 열중량분석(TGA)에 의해 350℃로 결정되었고, 이것으로 계란껍질은 단백질의 산화 때문에 약 2wt%의 중량 감소가 있었다. 10℃min⁻¹의 히팅속도로 350℃의 온도에 도달된 후에, 완전히 단백질을 제거하기 위해 6시간동안 유지하였다.

[0043] 2) 계란껍질의 나노기공성 산화칼슘(CaO)으로의 분해

[0044] 분해온도 또한 열중량분석(TGA)에 의해 850℃, 2시간으로 결정되었다. 1단계와는 달리, CaCO_3 의 CaO 로 분해동안 CO_2 의 급격한 발생 때문에 생길 수 있는 어떠한 폭발을 피하기 위해 히팅 속도는 2℃min⁻¹으로 낮게 하였다.

[0045] 1-2. 알콜주입 및 그래핀 성장

[0046] 그래핀의 성장은 직접 만든 장비(home-modified device)에서 수행하였다. 알콜을 개질하기 전에, 머플로(Muffle furnace)로부터 상기 직접 만든 알콜 개질 장비로 이동하는 잠시동안 노출되는 공기 때문에 흡착된 수분 또는 CO_2 를 제거하기 위하여 상기 전처리된 계란껍질은 750℃에서 2시간동안 처리되었다. 온도를 낮추고 안정화 된 후

에, 알콜은 연동하는 펌프에 의해 장비에 주입되었다. 반응조건을 450 ~ 650℃의 온도, 0.01 ~ 760torr의 압력 및 10 ~ 360분으로 달리하여 실험을 수행하였다(도 5a, 도 6). 생산된 수소 가스는 펌프에 의해서 모아졌으며, 가스 실린더에 저장되었다.

[0047] 1-3. 그래핀 수거

[0048] 5wt% HCl과 20 vol% 에탄올(99.5%, DaeJung)을 포함하는 혼합 수용액을 사용하여 산화칼슘(CaO)을 제거하였다. 이때, 나노기공성 그래핀의 습윤성 향상을 위해 에탄올을 첨가하였다. 획득한 그래핀을 상기 혼합 수용액에 담근 후에, 약간의 버블(bubble) 처리로 CaO 그래핀의 색이 회색에서 검은색으로 바뀌었다. 보통, 침출반응은 약 6시간 후에 멈추나, CaO를 완전하게 제거하기 위해, 반응 시간을 10시간으로 늘렸다. 그 후에, 침출되어진 나노기공성 그래핀은 희석된 에탄올 용액(10vol%)으로 5번 이상 행궤냈다. 그리고 낮은 표면장력을 가진 삼차-부탄올을 용매로 사용하여 24시간동안 동결건조 하였다.

[0049] <실시에 2> 구조적 측정

[0050] XRD(X-Ray Diffraction) 분석 데이터는 4° min^{-1} 의 스캔속도에서 Cu-K α 선($\lambda=1.5418\text{\AA}$)을 이용하여 D/max2500V(Rigaku, Japan)으로 얻어졌다. 나노기공성 그래핀의 측정동안, 탄력 있는 샘플을 샘플 홀더에 붙게 하기 위해 한 방울의 에탄올을 첨가하였다. 미세구조는 Nova Nano230의 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscope)과 JEM-2100의 HR-TEM(High-Resolution Transmission Electron Microscope)으로 특징지어졌다. 표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 이용하여 질소의 흡-탈착 등온선에 의해 Micromeritics ASAP 2504N으로 분석되었다. 기공 분포는 NLDFT(Non-Local Density Functional Theory) 방법에 의해 계산되었다.

[0051] 중량 변화와 건조된 계란껍질의 하소 온도는 STA8000의 TGA(ThermoGravimetric Analysis, PerkinElmer Instruments Co. Ltd, USA)에 의해 히팅속도 $10^\circ \text{C min}^{-1}$ 에 질소 대기하에서 분석되었다. 샘플은 보통 5mg 로딩되었다. 나노기공성 그래핀의 낮은 질량 밀도 때문에, TGA는 가스 밀도의 변화에 의해 일어나는 부력효과(buoyancy effect)를 보상함으로써 수행되었다. 부력효과(buoyancy effect)는 샘플이 없는 것을 제외하고는 같은 조건하에서 측정된 배경 커브(curve)를 뺀으로써 제거되었다.

[0052] EA(Elemental Analysis)는 Flash 2000 CHNS/O Analyzers(Thermo Scientific)를 이용하여 수행되었다. 화학조성 및 화학환경은 Thermo Fisher K-alpha XPS 분광계로 기록되는 XPS(X-ray photoelectron spectra)를 이용하여 분석되었다.

[0053] FT-IR(Fourier Transform-InfraRed spectra)은 Perkin-Elmer Spectrum 100으로 분석되었다. 나노기공성 그래핀을 분말로 만들어 포타슘 브로마이드(KBr, Sigma-Aldrich)와 혼합하고, 그 후에 압력을 가해 펠릿(pellet)으로 만들어 분석을 수행하였다. 고체 NMR(nuclear magnetic resonance) 분석은 Varian VNMRs 600으로 수행되었다. NMR의 요구조건을 충족시키기 위해, 벌크 나노기공성 그래핀은 동결건조 전에 3차-부탄올에서 초미세 나노분말로 초음파분해(sonicate) 처리되었다.

[0054] 라만 스펙트라는 532nm 파장의 레이저로 WITec alpha300R을 이용해 얻어졌다.

[0055] 가스 생성물은 FID와 TCD 검출기가 함께 갖춰진 가스 크로마토그래피(Shimadzu, GC 2010 Plus)를 이용해 분석되었다. H_2 의 생성 속도는 $v = 2n \cdot \alpha_{\text{H}_2} \alpha_{\text{alcohol}}$ (n , 알콜에서 H의 원자수; v , H_2 생성속도; α_{H_2} , H_2 의 생성; α_{alcohol} , 에탄올의 공급)을 이용하여 계산되었다.

[0056] <실시에 3> 전기화학적 측정

[0057] CV(Cyclic Voltammogram) 커브 및 정전류법 충/방전 커브는 실온에서 3-전극(카운터 전극으로서 초순수 카본 로드 전극(Alfa Aesar)을 이용했으며, 레퍼런스 전극으로서 Ag/AgCl 전극을, 워킹 전극으로서 벌크 나노기공성 그래핀을 이용하였다.)의 전기화학셀에서 얻어졌다. 모든 퍼텐셜은 네른스트 방정식(Nernst equation)에 의해서 RHE(reversible hydrogen electrode)에 대해 보정되었다. 전해질은 0.1M KOH에 포화된 N_2 를 이용하였다. 모든 전기화학 데이터는 COMPACTSTAT (IVIUM Technologies, Netherlands) 워크스테이션에 기록되었다.

[0058] 조립된 두-전극 장치를 도 7에 나타냈다. 두-전극 장치는 전해질을 밀봉하기 위해 사용된 유연한 기판을 제외하고는 모두 종이로 구성되었다. 세퍼레이터(separator)를 고분자막으로 사용하는 전통적인 슈퍼 캐패시터와는 달리, 세퍼레이터로 필터 종이를 사용하였다. 이때, 전체적인 벌크 전극은 나노입자의 손실 없이 통합되어 있기

때문에 필터 종이를 세퍼레이터로서 이용될 수가 있다. 따라서, 크랙이 가해진 나노입자 때문에 합선의 문제가 생기지 않는다.

[0060] <실험예 1> 반응조건의 최적화

[0061] 상기 <실시예 1>에서 반응시간, 압력 및 온도를 달리한 결과, 도 5a와 도 6에서 알 수 있듯이, 반응은 불완전한 반응 부분, 선택적 반응 부분 및 선택적이지 않은 반응 부분의 3가지 명확한 부분이 나타났다. 반응시간과 압력은 주로 그래핀 성장속도를 결정하기 때문에, 적은 시간과 낮은 압력은 불완전한 그래핀 성장을 초래하였다. 또한, 반응온도는 성장 메커니즘을 결정하였다. 높은 열역학 활성화 장벽(barrier)을 극복하기에 온도가 너무 낮을 때, 불완전한 반응 부분이 발생하였다. 이와 대조적으로, 선택적이지 않은 반응 부분은 높은 온도로 에너지 장벽이 더 낮아지기 때문에 알코올의 직접적인 분해를 보여주었다. 이와 같은 직접적인 열분해는 낮은 H_2 의 생산과 많은 부산물(CH_4 및 CO)의 생산을 초래한다(도 5b). 이러한 경우에, 그래핀은 CaO 의 표면에 잘 성장할 수 없다. 이러한 결과는 기본적인 금속 산화물은 높은 온도에서 탄화수소의 개질동안 탄소의 가스화를 증가시킴으로써 탄소 형성을 줄인다는 사실과 일관된다.

[0062] 선택적 반응 부분에서, 그래핀은 넓은 범위의 실험 조건 하에서 CaO 의 표면에 형성되었으며, 이와 동시에 고순도의 H_2 가스가 생성되었다($500^\circ C$ 에서 약 99%, 도 5b). 또한, CO_2 를 포함하여 산소를 포함하는 종들은 순간적으로 CaO 에 흡착되어 탄산칼슘($CaCO_3$)으로 전환되었다.

[0063] 여러번의 실험에서 $500 \sim 600^\circ C$ 의 온도, $0.1 \sim 100$ torr의 압력, 및 5초 ~ 6시간(21600초)의 반응시간 조건하에서 알코올은 그래핀과 순수한 H_2 로 선택적으로 전환할 수 있음을 밝혀냈다. 일단 0.1 torr, $550^\circ C$ 에서 반응시간이 약 1시간의 임계점에 도달하면, 반응시간을 6시간까지 늘려도 생성물의 색 변화 없이 반응이 멈춤을확인하였다(도 6). 또한, 반응온도가 더 증가했을 때에도 순수한 H_2 의 생성은 선택적 반응 부분에서 98%이상을 유지하며 눈에 띄만한 변화가 없었다(도 5b). 높은 결함-포용력(fault-tolerant capability)과 함께 이러한 강력한 선택성은 온도와 압력 조건을 동시에 균일하게 유지하기 어려운 대규모 생산에 매우 이점이 있다.

[0064] <실험예 2> 선택성 촉매반응

[0065] CaO 를 좁은 입구와 긴 몸체를 가진 유리 바이알(vial)(10ml)에 놓아서 그래핀 성장동안 가스가 오직 입구부분을 통해 공급되도록 하였다. 느린 반응을 위하여, 압력과 온도를 0.1 torr, $550^\circ C$ 로 유지하였다. 도 5c에서 볼 수 있듯이, CaO 가 균일한 회색의 반응이 일어난 부분과 흰색의 반응이 일어나지 않은 부분의 두 부분으로 나뉘지는 구분선이 있었다. 반응 후에, CaO 는 전체적으로 균일하게 회색이 되었으며, 바이알 입구 근처 CaO 에 검은 탄소 클로그(clog)도 생성되지 않았다. 한층의 그래핀이 형성된 후에, CaO 의 촉매반응 위치(site)는 분해와 형성을 촉진하기 위해 더이상 이용할 수 없기 때문에 성장은 종결되었다. 모든 알코올분자들은 100%의 전환 속도로 구분선 근처의 CaO 에 의해 분해되었으며, 이것으로 이러한 촉매반응은 매우 빠르고, 자기제어(self-limiting)방식으로 발생함을 알아냈다.

[0066] 부산물 CO_2 가 $700^\circ C$ 의 분해온도에서 CaO 와 반응하여 안정한 $CaCO_3$ 를 형성하는 것을 고려하여 $CaCO_3$ 의 기여를 배제하는 실험을 수행하였다. $CaCO_3$ 의 촉매 활성을 확인하기 위하여, $CaCO_3$ 분말을 알루미나 보트(alumina boat)의 바닥으로 펍 눌러 CaO 와 유사한 조건을 형성하였다. 상기와 같은 압력, 온도로 그래핀 성장반응 조건을 처리한 후에도 $CaCO_3$ 의 표면에는 어떠한 카본도 형성되지 않음을 알았으며, 이것으로 $CaCO_3$ 가 촉매활성을 보이지 않음을 알아냈다. 이러한 결과로 또한, CaO 가 공기 중에 노출되어 $CaCO_3$ 의 형성을 피하는 것이 중요함을 알아냈다.

[0067] <실험예 3> 형태(morphology) 및 미세구조(microstructure) 특성

[0068] 에탄올을 $550^\circ C$, 0.1 torr에서 2시간동안 반응시킨 그래핀 샘플의 형태를 측정하였다. 상기 그래핀은 단단함이 높은 유연한 막이었으며, 다른 재료의 표면으로 쉽게 이동 가능했다. 3D BNPG(벌키 나노기공성 그래핀)의 육안으로 보이는 크기는 하소된 계란껍질의 조각을 이용하여 결정하였다(도 8a). 일반적으로, 크기는 약 $1 \sim 2$ cm정도였다(도 8b, c). 또한, 3차-부탄올을 사용하여 동결건조한 후에 약 80%의 수축이 있음을 확인하였으며(도 8c, d, e), 공기중에 건조한 후에는 98%의 수축이 일어남을 확인하였다. 이러한 높은 수축은 건조과정 동안 독립된 흑연 막의 밴딩(bending)과 컬링(curling)으로부터 초래되었으며, 이것은 자유표면 에너지의 감소와 관련이 있

다.

[0069] 3D BNPGGr(벌키 나노기공성 그래핀)의 미세구조를 더 분석하였다. FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy) 이미지(도 9a)에서 표면 에너지의 감소 때문에 주름진 형태의 나노기공성 구조를 확인하였다. 단면 이미지(도 9b)에서 막의 두께는 약 $60\mu\text{m}$ 임을 확인하였다. 또한, TEM(Transmission Electron Microscopy) 이미지(도 9c, d)로 매우 얇은 흑연층을 확인하였다. HR-TEM(High Resolution TEM) 이미지(도 10)는 그래핀 필름이 오직 1-2층으로 구성됨을 보여주었다. 이러한 결과는 보통 흑연층을 알아내기 위해 이용되는 XRD 패턴에서 약한 (002)의 양상을 보임으로써 일관되게 나타났다(도 11a). 낮은 각에서의 큰 세기(intensity)는 산란(scattering)에 의해 일어나며, 이것으로 많은 미세공(micropore)가 있음을 알 수 있었다. 미세공은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 결과로 더욱 증명되었다. NLDFT(Non-Local Density Functional Theory) 계산을 통해 얻어진 기공 크기 분포는 이점점 분포(bimodal distribution)로 확인되었으며, $790\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 의 표면적과 함께 작고 큰 기공 크기는 각각 약 1.2nm 와 65nm 였다(도 11b, c).

[0070] 라만 스펙트럼은 강한 G-밴드(band) 뿐만 아니라 D-밴드(band)를 보여줬으며, 이것은 이전에 보고된 굽어진(curved) 그래핀과 유사한 결과이다. 흑연(graphite)과 비교하여, G-밴드는 1580cm^{-1} 에서 1585cm^{-1} 로 위쪽으로 이동하였으며, 이것은 보통 흑연 구조의 굽어짐에 의해 발생하는 것이다. 큰 D-밴드는 굽어진 구조와 미세공으로부터 비롯된 것이다(도 12).

[0071] <실험예 4> 화학조성

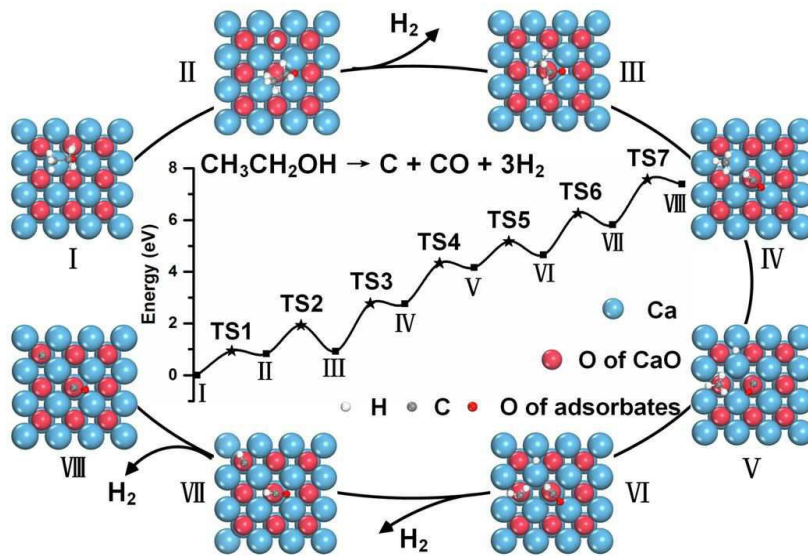
[0072] BNPGGr(벌키 나노기공성 그래핀)의 화학조성은 EA(Elemental Analysis)에 의해 확인되었으며, C, S, O 및 H의 함량이 각각 87.9, 6.2, 3.9 및 $2.0\text{wt}\%$ 임을 보여 주었다. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)에서도 C, S 및 O의 함량이 각각 88, 7.5 및 $4.5\text{wt}\%$ 임을 보여 이와 유사한 결과를 보여주었다. 또한, FT-IR(Fourier-Transform Infrared)분석과 고상 NMR(Nuclear Magnetic Resonance)분석 결과, BNPGGr(벌키 나노기공성 그래핀)은 주로 전도성의 sp^2 C=C 결합으로 구성됨을 확인하였다(도 11d-h).

[0073] <실험예 5> 전기화학적 특성

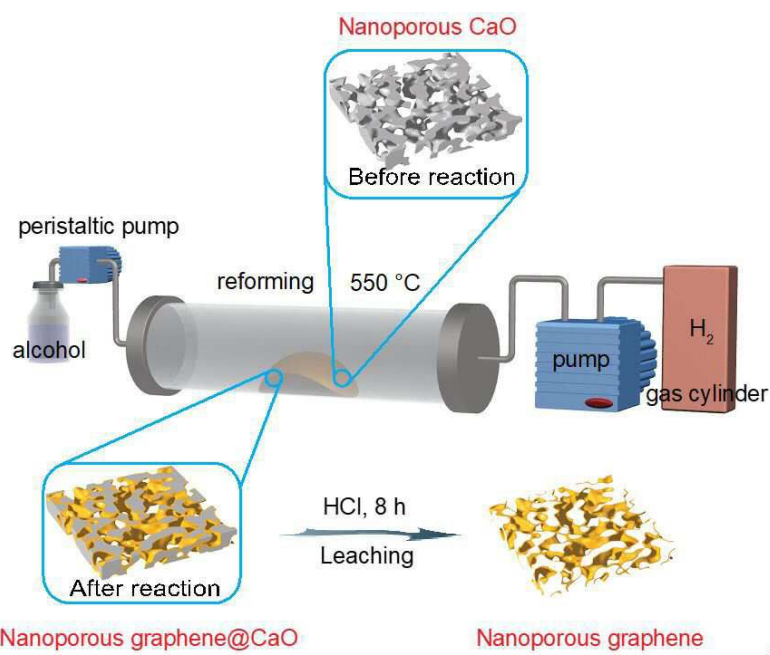
[0074] BNPGGr(벌키 나노기공성 그래핀)의 전기화학적 특성은 CV(Cyclic Voltammogram)로 평가하였다. CV 곡선은 매우 높은 스피드(ultra-high speed)인 $10,000\text{mVs}^{-1}$ 에서도 거의 직사각형 형태를 보였으며, 이것으로 독립된 BNPGGr(벌키 나노기공성 그래핀) 전극은 매끄러운 구조 때문에 매우 높은 전기화학적 운동(kinetic) 특성을 가지고 있음을 알아냈다(도 13). 또한, 환원된 그래핀 산화물(Reduced Graphene Oxide, RGO)과 비교하여, BNPGGr(벌키 나노기공성 그래핀)은 벌키(bulky) 결합-자유(binder-free) 3D 구조 때문에 낮은 접촉 저항을 가지는 큰 장점이 있다.

도면

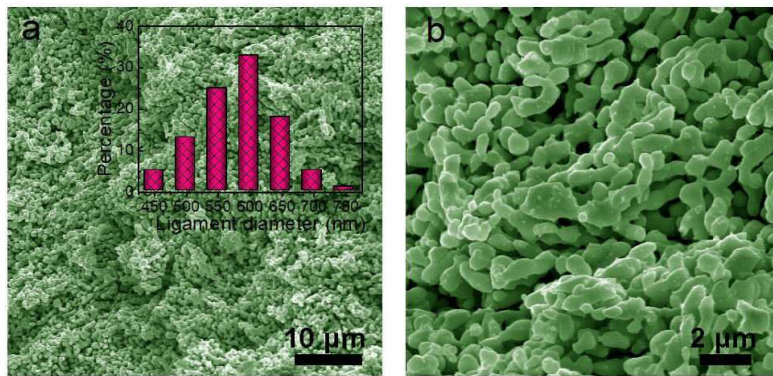
도면1



도면2



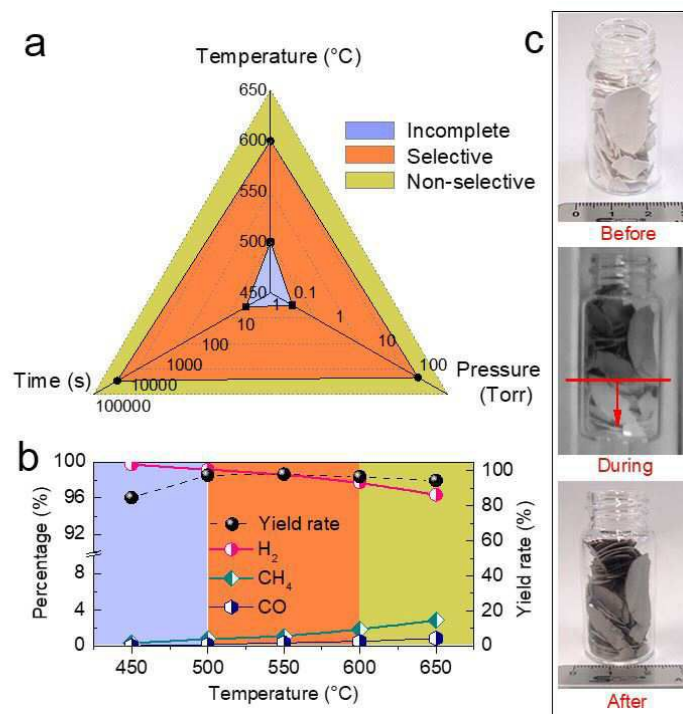
도면3



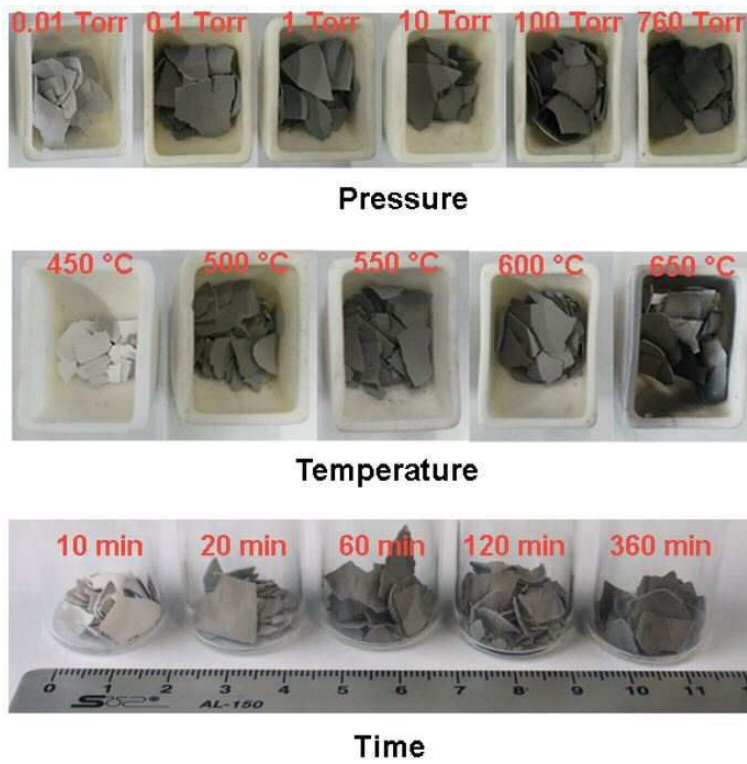
도면4



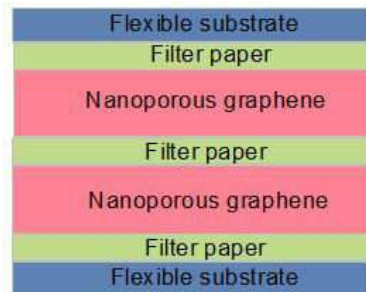
도면5



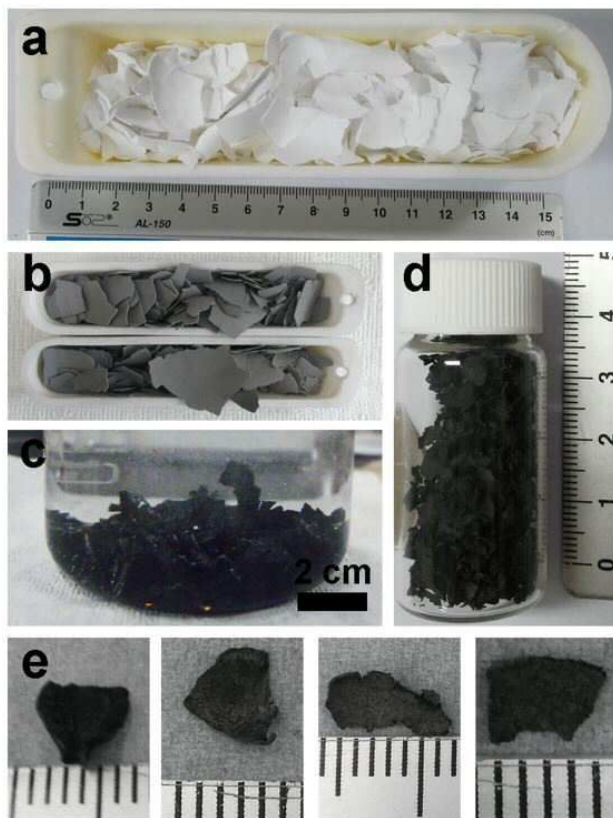
도면6



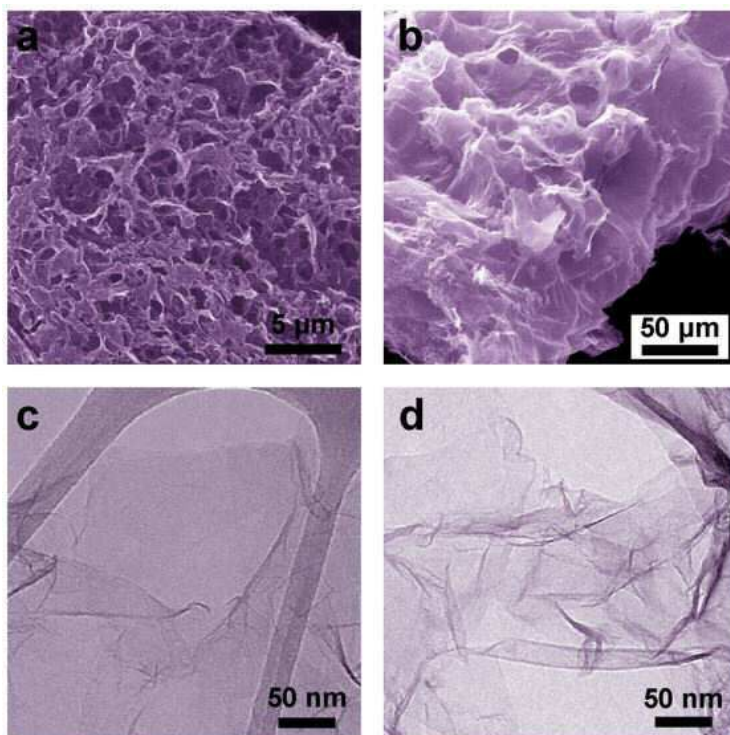
도면7



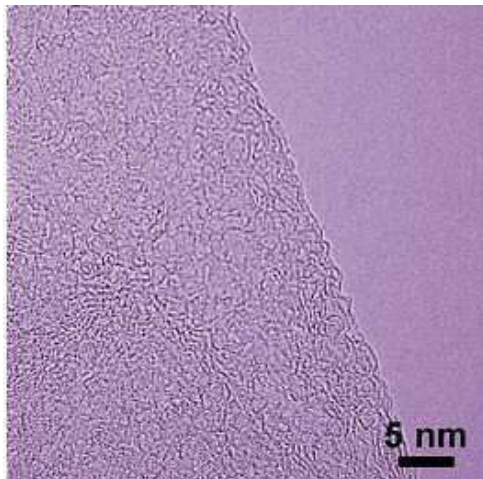
도면8



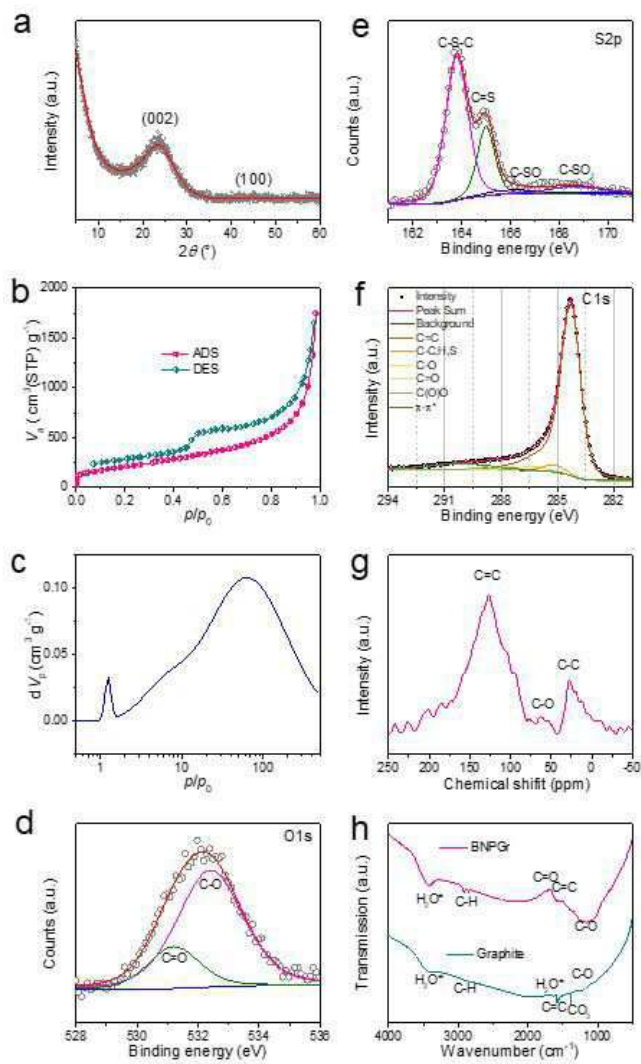
도면9



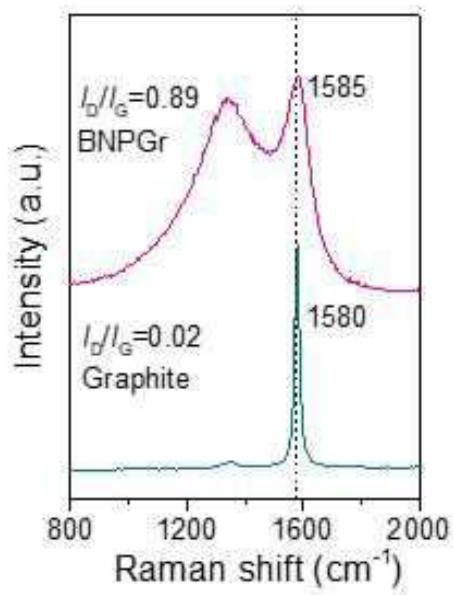
도면10



도면11



도면12



도면13

