



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0080779
(43) 공개일자 2022년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/05 (2017.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) *C01B 32/184* (2017.01)
C25B 1/04 (2022.01) *C25B 11/073* (2021.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)
B01J 21/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0169622

(22) 출원일자 2020년12월07일

심사청구일자 2020년12월07일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

주상훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

백두산

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

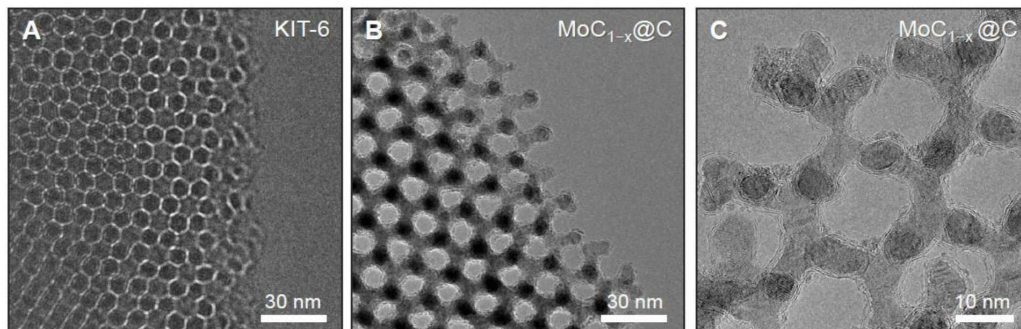
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체로서, 상기 탄소 구조체는, 구조규칙적으로 3차원적으로 연결된 그래핀 골격을 포함하고, 상기 그래핀 골격은, 그래핀 튜브를 포함하는 것인, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/89 (2013.01)
C01B 32/184 (2017.08)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/073 (2021.01)
H01M 4/9083 (2013.01)
H01M 4/926 (2013.01)
C01P 2004/13 (2013.01)
C01P 2004/133 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104435
과제번호	2019M3D1A1079306
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	중간체의 흡착세기를 독립적으로 제어할 수 있는 단일금속원자 기반의 촉매소재 합

성 및 평가

기 여 율	1/2
과제수행기관명	포항공과대학교
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711114839
과제번호	2019M3E6A1064521
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	수소에너지혁신기술개발(R&D)
연구과제명	부하변동 대응형 고효율성, 고내구성 수전해 코팅전극 핵심기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	포항공과대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체로서,
상기 탄소 구조체는, 구조규칙적으로 3차원적으로 연결된 그래핀 골격을 포함하고,
상기 그래핀 골격은, 그래핀 튜브를 포함하는 것인,
구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 그래핀 튜브는, 단일벽, 이중벽 또는 다중벽 나노튜브인 것인,
구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 이중벽 또는 다중벽 튜브에서 그래핀층 간의 간격이 1 nm 이하인 것인,
구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 그래핀 튜브에서 중공 코어 직경 대 셸 두께는, 1 : 0.1 내지 0.01인 것인,
구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 메조다공성 탄소 구조체의 비표면적은 $100 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상이고, 기공 부피는 $0.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이상이며,
상기 메조다공성 탄소 구조체는, 흑연질 결정 구조를 포함하는 것인,
구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 메조다공성 탄소 구조체의 전기전도도는 100 S m^{-1} 이상인 것인,

구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체.

청구항 7

구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체; 및
상기 탄소 구조체에 담지된 촉매;
를 포함하고,
상기 탄소 구조체는, 구조규칙적으로 3차원적으로 연결된 그래핀 골격을 포함하고,
상기 그래핀 골격은, 그래핀 튜브를 포함하는 것인,
수소 발생 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 촉매는, 0.5 nm 내지 10 nm 크기이고,
상기 촉매는, 금속, 금속간 화합물 및 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고,
상기 금속, 금속간 화합물 및 합금은, 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 망간(Mg), 코발트(Co), 은(Ag), 금(Au), 루테튬(Ru) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
수소 발생 촉매.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 수소 발생 촉매 중 촉매의 담지량은, 1 wt% 내지 50 wt%인 것인,
수소 발생 촉매.

청구항 10

제7항의 수소 발생 촉매를 포함하는 촉매전극;
을 포함하는,
연료전지.

청구항 11

제7항의 수소 발생 촉매를 포함하는 촉매전극; 및
염기성 전해질;
을 포함하는,
물 전기 분해 시스템.

청구항 12

메조다공성 템플릿을 준비하는 단계;
 상기 메조다공성 템플릿에 전이금속 전구체를 담지하는 단계;
 탄소 소스를 주입하고 탄화하여 전이금속 카바이드를 형성하는 단계;
 상기 메조다공성 템플릿을 제거하는 단계; 및
 상기 전이금속 카바이드를 제거하는 단계;
 를 포함하는,
 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
 상기 전이금속은, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Pt, Ir, Rh, Ru, Os, Re, Au, Ag 및 Cu로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,
 상기 전이금속 카바이드를 형성하는 단계는,
 상기 전이금속 카바이드층 표면 상에 그래핀층이 형성된, 전이금속 탄화물@탄소 복합체를 형성하는 것인,
 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,
 상기 그래핀층은, 단일 또는 복수층이고,
 상기 그래핀층은, 0.5 nm 내지 2 nm 두께인 것인,
 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,
 상기 전이금속 카바이드를 형성하는 단계는,
 탄소 소스 및 캐리어 가스를 포함하는 혼합 가스를 주입하고,
 650 °C 내지 950 °C 온도 및 1 시간 내지 9 시간 동안 탄화를 진행하는 것인,
 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 메조다공성 템플릿을 제거하는 단계는,
상기 메조다공성 템플릿을 에칭하여 구조규칙성 메조다공성의 전이금속 탄화물@탄소 복합체를 형성하는 것인,
구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,
상기 전이금속 카바이드를 제거하는 단계는,
상기 전이금속 카바이드를 에칭하여 제1항의 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체를 형성하는 것인,
구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 풀러렌, 탄소나노튜브(CNT), 그래핀, 나노 다공성 탄소(ordered nanoporous) 등 새로운 형태의 탄소 물질의 발견은, 화학, 물리학, 재료 과학 및 공학에 상당한 영향을 주었으며, 새로운 탄소 재료는 전례 없는 물리적, 화학적 현상의 탐구가 가능하고, 다양한 응용 분야로 가능성을 보여주고 있다.

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

[0004] 구조규칙성 메조다공성 탄소(OMC, Ordered mesoporous carbon)는, 탄소 골격의 주기적 배열 및 균일한 메조기공으로 구성된 나노구조 탄소 재료의 하나이다. 구조규칙성 메조다공성 탄소는 다양한 분야에 응용 가능한 나노구조화된 탄소 물질로 최근 각광받고 있다. 기존의 메조다공성 탄소는 대부분 무정형의 로드형태, 무정형의 튜브형태, 혹은 흑연질의 로드형태로 이루어져 있다. 무정형 탄소의 낮은 전기전도도와 흑연질 탄소의 낮은 비표면적은 상기 탄소의 에너지 변환 및 저장용 물질로서의 응용에 제한적이다.

[0005] 즉, 구조규칙성 메조다공성 탄소는 구조규칙성 메조다공성 실리카(OMS, ordered mesoporous silicas) 또는 실리카 구체 어레이를 템플릿으로 사용하는 하드나노캐스팅(hard nanocasting)과 미셀 어셈블리 기반 소프트 템플레이팅(micelle assembly-based soft-templating)으로 합성되나 현재까지 보고된 대부분의 OMC는 낮은 전기전도도를 갖는 무정형 막대형(amorphous rod-like)이 대부분이다. 높은 전기 전도도가 중요한 응용 분야에서, 전도성이 높은 OMC를 추구하기 위해 방향족 전구체와 2,000 °C 이상의 고온 어닐링이 이용되었으나, 생성된 OMC의 경우 표면적이 낮아지는 반면에 높은 전기전도도로 얻을 수 있다. 따라서, 높은 전기전도도와 넓은 표면적을 동시에 갖는 OMC의 제조 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 높은 전기전도도 및 높은 비표면적을 갖고, 구조규칙적으로 3차원적으로 연결된 그래핀 골격을 포함하는, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체를 포함하는 수소 발생 촉매를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 수소 발생 촉매를 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

- [0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 수소 발생 촉매를 포함하는 물 전기 분해 시스템을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명은, 전기전도도 및 높은 비표면적을 갖는, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체를 제공할 수 있는, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체로서, 상기 탄소 구조체는, 구조규칙적으로 3차원적으로 연결된 그래핀 골격을 포함하고, 상기 그래핀 골격은, 그래핀 튜브를 포함하는 것인, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 그래핀 튜브는, 단일벽, 이중벽 또는 다중벽 나노튜브인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이중벽 또는 다중벽 튜브에서 그래핀층 간의 간격이 1 nm 이하인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 그래핀 튜브에서 중공 코어 직경 대 셸 두께는, 1 : 0.1 내지 0.01인 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 메조다공성 탄소 구조체의 비표면적은 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상이고, 기공 부피는 $0.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이상이며, 상기 메조다공성 탄소 구조체는, 흑연질 결정 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 메조다공성 탄소 구조체의 전기전도도는 100 S m^{-1} 이상인 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체; 및 상기 탄소 구조체에 담지된 촉매;를 포함하고, 상기 탄소 구조체는, 구조규칙적으로 3차원적으로 연결된 그래핀 골격을 포함하고, 상기 그래핀 골격은, 그래핀 튜브를 포함하는 것인, 수소 발생 촉매에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매는, 0.5 nm 내지 10 nm 크기이고, 상기 촉매는, 금속, 금속간 화합물 및 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고, 상기 금속, 금속간 화합물 및 합금은, 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 망간(Mg), 코발트(Co), 은(Ag), 금(Au), 루테튬(Ru) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 수소 발생 촉매 중 촉매의 담지량은, 1 wt% 내지 50 wt%인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 수소 발생 촉매를 포함하는 촉매전극;을 포함하는, 연료전지에 관한 것이다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 수소 발생 촉매를 포함하는 촉매전극; 및 염기성 전해질;을 포함하는, 물 전기 분해 시스템에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 메조다공성 템플릿을 준비하는 단계; 상기 메조다공성 템플릿에 전이금속 전구체를 담지하는 단계; 상기 탄소 소스를 주입하고 탄화하여 전이금속 카바이드를 형성하는 단계; 상기 메조다공성 템플릿을 제거하는 단계; 및 상기 전이금속 카바이드를 제거하는 단계;를 포함하는, 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이금속은, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Pt, Ir, Rh, Ru, Os, Re, Au, Ag 및 Cu로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이금속 카바이드를 형성하는 단계는, 상기 전이금속 카바이드층 표면 상에 그래핀층이 형성된, 전이금속 탄화물@탄소 복합체를 형성하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 그래핀층은, 단일 또는 복수층이고, 상기 그래핀층은, 0.5 nm 내지 2 nm 두께인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이금속 카바이드를 형성하는 단계는, 탄소 소스 및 캐리어 가스를 포함하는 혼합 가스를 주입하고, 650 °C 내지 950 °C 온도 및 1 시간 내지 9 시간 동안 탄화를 진행하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 메조다공성 템플릿을 제거하는 단계는, 상기 메조다공성 템플릿을 에칭하여 구조규칙성 메조다공성의 전이금속 탄화물@탄소 복합체를 형성하는 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이금속 카바이드를 제거하는 단계는, 상기 전이금속 카바이드를 에칭하여 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체를 형성하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은, 이중 템플릿 경로를 통해 신규한 탄소 재료, 즉 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체를 제조하였다. OMGC는, OMC, 그래핀 및 CNT의 구조적 특성을 결합한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체는 구조규칙성 메조다공성, 큰 비표면적과 기공 부피 및 높은 전기전도도를 동시에 실현할 수 있다.

[0031] 본 발명에 의한 우수한 구조적 특성을 갖는 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체는, 전기 촉매 지지체 및 에너지 저장 매체로 활용할 수 있으며, 즉 에너지 변환 및 저장 장치, 화학 및 석유 공정 및 가스 분리 등에 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체(OMGC)의 제조공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1의 제조 공정 중 메조다공성 실리카 (A) 및 메조다공성 폴리브테늄 카바이드@탄소(B, C)의 투과전자현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 주사투과전자현미경(좌) 및 고분해능 투과전자현미경(우) 사진을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 메조다공성 실리카, 메조다공성 폴리브테늄 카바이드@탄소 및 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 소각 X선 산란 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 질소 흡탈착 등온선(좌) 및 기공크기 분포도(우)를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체와, 무정형 다공성 튜브형 탄소 및 무정형 다공성 로드형 탄소를 비교한 모식도(좌) 및 소각 X선 산란 분석(우)을 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 질소 흡탈착 등온선(좌) 및 기공크기 분포도(우)를 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 C 1s XPS 스펙트럼(좌) 및 라만 스펙트럼(우)을 나타낸 것이다.

도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 전기전도도 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 20 wt%의 루테늄을 담지한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체(20Ru/OMGC)의 고분해능 투과전자현미경(A), 주사투과전자현미경(B) 및 원소매핑(C, D) 사진을 나타낸 것이다.

도 11은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 X선 회절 분석을 나타낸 것이다.

도 12는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 20Ru/OMGC의 염기성 전해질 수소 발생 반응 활성도에 대한 분극 곡선 그래프(좌) 및 Tafel slope(우)를 나타낸 것이다.

도 13은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 20Ru/OMGC의 염기성 전해질 수소 발생 반응 고유활성도 및 회전율(좌) 및 시간 전위법 안정성 테스트(우)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0034] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0035] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0036] 이하, 본 발명의 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체 및 이의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명은, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체는, 구조규칙적으로 3차원적으로 연결된 그래핀 골격을 포함하고, 상기 그래핀 골격은, 그래핀 튜브 형태를 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 예로, 상기 그래핀 튜브는, 단일벽, 이중벽 또는 다중벽 나노튜브일 수 있으며, 상기 이중벽 또는 다중벽 나노튜브에서 인접한 그래핀층 간의 간격이 1 nm 이하; 0.8 nm 이하; 0.5 nm 이하; 또는 0.1 nm 이하일 수 있다. 상기 그래핀 튜브에서 비어있는 코어(또는, 중공 코어) 직경 대 셀 두께는, 1 : 0.1 내지 0.01일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 예로, 상기 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체는, 흑연질 결정 구조를 포함하고, 높은 비표면적 및 기공 부피와 전기 전도도를 동시에 포함할 수 있으며, 예를 들어, 비표면적은 $100 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상; $500 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상; $1,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상; 또는 $100 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $3,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, 기공 부피는 $0.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이상; $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이상; $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이상; 또는 $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 내지 $5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이상 일 수 있다. 또한, 전기전도도는, 100 S m^{-1} 이상; 300 S m^{-1} 이상; 500 S m^{-1} 이상; 또는 100 S m^{-1} 내지 1000 S m^{-1} 일 수 있다. 상기 비표면적, 기공 부피 및 전기전도도와 같은 특성은 전기화학적 촉매, 에너지 저장 장치에 응용 가능성을 높일 수 있다.
- [0040] 본 발명은, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체를 담체로 활용한 촉매에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소 구조체에 촉매가 담지된 수소 발생 촉매일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 예로, 상기 촉매는, 0.5 nm 이상; 또는 0.5 nm 내지 10 nm 크기이고, 상기 촉매는, 금속, 금속간 화합물 및 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고, 상기 금속, 금속간 화합물 및 합금은, 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 망간(Mg), 코발트(Co), 은(Ag), 금(Au), 루테튬(Ru) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 예로, 상기 수소 발생 촉매 중 촉매의 담지량은, 1 wt% 내지 50 wt%인 것일 수 있고, 상기 범위 내에 포함되면 촉매 활성 및 수소 발생 효율이 향상될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 수소 발생 촉매는, 연료전지, 물 전기 분해 시스템 등에 이용될 수 있다. 예를 들어, 상기 연료전지는, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 구성을 포함할 수 있으며, 상기 수소 발생 촉매를 포함하는 촉매 전극(또는, 캐소드), 반대전극(또는, 애노드) 및 상기 촉매 전극 및 상기 반대전극 사이에 전해질막을 포함하는 막전극집합체를 포함할 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 물 전기 분해 시스템은, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 구성을 포함할 수 있으며, 상기 수소 발생 촉매를 포함하는 촉매 전극; 반대 전극 및 염기성 전해질을 포함할 수 있다. 상기 전극 각각은 상기 염기성 전해질에 침지된 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명은, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 이중템플릿 방법을 적용하여 기존에 알려진 하드 또는 소프트 템플릿 방법에 비하여 비표면적, 기공 및 전기전도도가 우수한 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체를 제공할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 메조다공성 템플릿을 준비하는 단계; 메조다공성 템플릿에 전이

금속 전구체를 담지하는 단계; 탄소 소스를 주입하고 탄화하여 전이금속 카바이드를 형성하는 단계; 메조다공성 템플릿을 제거하는 단계; 및 전이금속 카바이드를 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예로, 상기 메조다공성 템플릿을 준비하는 단계는, 메조다공성 무기 템플릿을 준비하는 것으로, 메조다공성 실리카 템플릿을 준비하고 상기 템플릿은 구조규칙성 구조체이며, 기공 구성(크기, 부피, 형태 등) 및 전체 면적 및 크기는 적절하게 선택할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 예로, 메조다공성 템플릿에 전이금속 전구체를 담지하는 단계는, 전이금속 전구체 용액 내에 침지 등에 의한 함침; 흡착; 증착; 전착; 등의 방식으로 전이금속 전구체를 담지할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 예로, 상기 전이금속 전구체는, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Pt, Ir, Rh, Ru, Os, Re, Au, Ag 및 Cu로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속을 포함하고, 상기 전이금속 전구체는, 황산염, 아세트산염, 질산염, 인산염, 구연산염, 옥살산염, 붕산염 및 할로젠염 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 염으로 적용되고, 물; 및/또는 메탄올, 에탄올, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 에틸렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜 등의 유기용매를 포함하는 용액으로 적용될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 예로, 상기 전이금속 카바이드를 형성하는 단계는, 증기상 탄화 공정을 통해서 상기 전이금속 카바이드층 상에 그래핀층이 형성된, 전이금속 탄화물@탄소 복합체를 형성하는 단계이며, 예를 들어, 탄소 소스 및 캐리어 가스를 포함하는 혼합 가스를 주입하고, 600 °C 이상; 600 °C 내지 1000 °C; 또는 650 °C 내지 950 °C 온도 및 30 분 이상; 1 시간 내지 10 시간; 또는 바람직하게는 1 시간 내지 9 시간 동안 어닐링하여 탄화 공정을 진행할 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 카바이드 표면 탄소를 생성하는데 유리할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소 소스는, 메탄 가스이며, 상기 캐리어 가스는 아르곤, 수소, 질소 등의 비활성 가스일 수 있다. 상기 탄소 소스 대 상기 캐리어 가스의 부피비(v/v)는, 1 : 0.5 내지 1 : 4일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 카바이드 표면에 탄소를 생성하는데 유리할 수 있다. 즉, 메탄과 같은 기상 탄소원을 사용하는 전이금속 전구체의 탄화는, 초기에 산화 금속 입자를 생성하고, 이후 토평택틱 방식(topotactic manner)으로 전이금속 탄화물로 변환되고, 탄화(carburization) 중에 과잉 탄소 소스는 전이금속 입자 상에 흑연질 탄소층을 형성하는 전이금속 카바이드 틈새 자리(interstitial sites)에서 분리된다. 탄화할 때, 생성된 전이금속 카바이드 입자는 몇 개의 그래핀 탄소층, 즉 흑연질 탄소층으로 덮여져 흑연 골격을 형성할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 예로, 상기 그래핀층은, 단일 또는 복수층이고, 상기 그래핀층은, 0.1 nm 내지 2 nm; 또는 0.5 nm 내지 2 nm 두께일 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 예로, 상기 메조다공성 템플릿을 제거하는 단계는, 상기 메조다공성 템플릿을 에칭하여 구조규칙성 메조다공성의 전이금속 탄화물@탄소 복합체를 형성하는 것으로, 상기 에칭은 템플릿 제거가 가능한 본 발명의 기술 분야에서 알려진 방법, 즉 산 에칭을 이용할 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0054] 본 발명의 일 예로, 상기 전이금속 카바이드를 제거하는 단계는, 상기 전이금속 카바이드를 에칭하여 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체를 형성하는 것으로, 상기 에칭은 전이금속 카바이드의 제거가 가능한 본 발명의 기술 분야에서 알려진 방법, 즉 산 에칭을 이용할 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다. 즉, 메조다공성 템플릿의 메조기공 내부로 흑연질 탄소층 코팅된 전이금속 카바이드의 형성과 메조다공성 템플릿 및 전이금속 카바이드의 제거는, 그래핀 튜브가 구조규칙적으로 3차원적으로 연결된 메조다공성 구조체인, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소를 제공할 수 있다.

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0056] 실시예

[0057] 도 1에 나타난 바와 같이, OMS (cubic $Ia\bar{3}d$ double gyroid symmetry, KIT-6)을 PMA 수용액으로 함침한 이후에, 메탄/수소/아르곤 ($\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$, 60/30/10 vol.%) 혼합 가스로 650 °C에서 5 h 시간 동안 탄화하여 $\text{MoC}_{1x}(\text{endo-template})/\text{C}(\text{KIT6}(\text{exo-template}))$ 를 형성하였다. 다음으로, KIT-6 엑소-템플릿(exo-template) 에칭하여 제거하고, MoC_{1x}/C 의 구조규칙성 메조다공성 구조체를 형성하였다. 상기 MoC_{1x}/C 는 MoC_{1x} 면 상에 얇은 (그래핀층들 사이의 간격: 약 0.445 nm) 그래파이트층을 포함하는 구조규칙성의 메조다공성 그래핀 탄소를 확인할 수 있다. 산 에칭에 의해서 MoC_{1x}/C 에서 MoC_{1x} 엔도-템플릿(endo-template)를 제거하여 3차원적으로 연결된 그래핀 튜브형 골격(three-dimensionally (3D) interconnected graphitic tubular frameworks)을 갖는 구조규칙성 메조다공성

그래핀 골격의 탄소(OMGC)를 획득하였다.

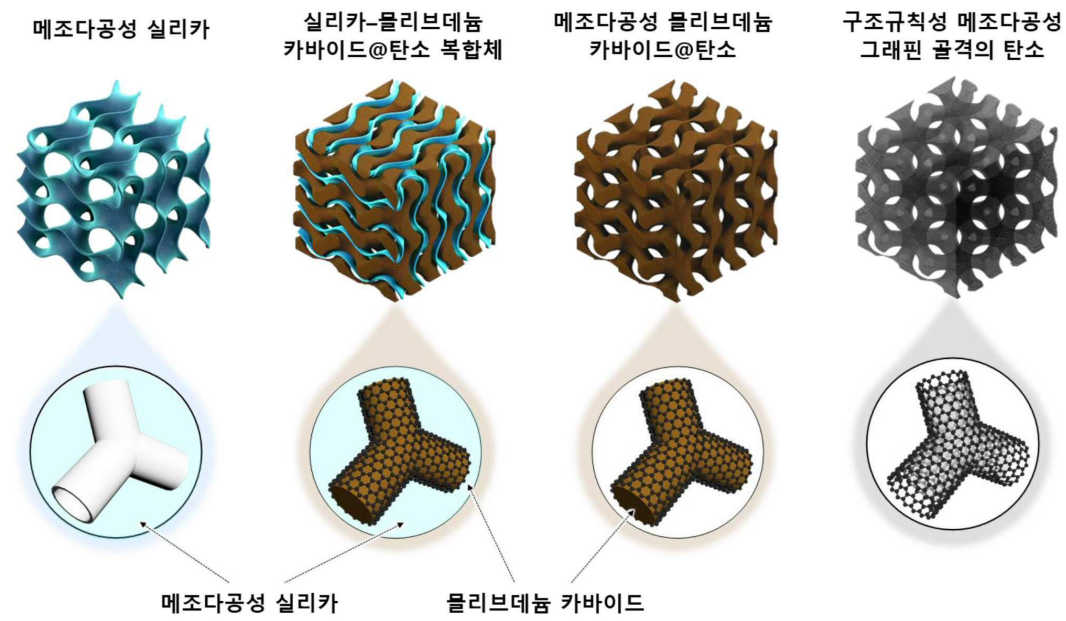
- [0058] 실시예 2
- [0059] 실시예 1에서 제조된 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체(OMGC)을 루테튬 촉매 용액에 넣어 루테튬 담지된 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소(Ru/ OMGC)를 제조하였다.
- [0060] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체(OMGC)의 제조공정을 예시적으로 나타낸 것으로, 이는 OMGC 제조를 위한 이중 템플레이팅 공정(dual templating route)에 해당된다. 메조다공성 실리카 주형(KIT-6)에 몰리브데늄 전구체 담지 후 메탄가스로 탄화하여 몰리브데늄 카바이드@탄소 복합체($\text{MoC}_{1x}/\text{@C}$)를 형성하고, 다음으로, 실리카 주형 에칭하고 몰리브데늄 카바이드를 에칭하여 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 재료를 획득하였다.
- [0061] 도 2는, 상기 도 1의 제조 공정 중 메조다공성 실리카(A, KIT-6) 및 메조다공성 몰리브데늄 카바이드@탄소(B, C, $\text{MoC}_{1x}/\text{@C}$)의 투과전자현미경 사진(Scale bars: 30 nm 및 10 nm)을 나타낸 것으로, 메조다공성 실리카를 주형으로 만든 메조다공성 몰리브데늄 카바이드의 경우 표면에 그래핀 골격의 탄소가 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [0062] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 주사투과전자현미경(좌) 및 고분해능 투과전자현미경(우) 사진을 나타낸 것으로, 몰리브데늄 카바이드를 에칭할 경우 3차원 튜브 형태의 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소를 합성한 것을 확인할 수 있고, 3차원 튜브에서 탄소층 간의 거리가 대략 0.445 nm인 것을 확인할 수 있다.
- [0063] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1의 공정에 따라 메조다공성 실리카, 메조다공성 몰리브데늄 카바이드@탄소 및 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 소각 X선 산란 분석 결과를 나타낸 것으로, 메조다공성 실리카 주형의 구조 규칙성이 메조다공성 몰리브데늄 카바이드@탄소 및 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소에 유지되는 것을 소각 X선 산란 분석의 피크로 확인하였다.
- [0064] 도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 질소 흡탈착 등온선(좌, BET 표면적) 및 기공크기 분포도(우)을 나타낸 것으로, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격 탄소는 높은 비표면적 ($1,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 및 기공 부피($2.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)를 보유하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 기공크기 분포가 3.8 nm, 4.3 nm 및 18.5 nm인 것을 확인할 수 있다.
- [0065] 도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체와, 무정형 다공성 튜브형 탄소 및 무정형 다공성 로드형 탄소를 비교한 모식도(좌) 및 소각 X선 산란 분석(우)을 나타낸 것으로, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소는 무정형 다공성 튜브형 탄소(OMC_AT)와 무정형 다공성 로드형 탄소(OMC_AR)와는 달리 흑연질의 성질을 보이는 튜브형 구조이며, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격 탄소가 무정형 탄소 대비 작은 도메인으로 인해 상대적으로 넓은 소각 X선 산란 피크를 나타내어 물성의 차이가 있음을 확인할 수 있다.
- [0066] 도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 질소 흡탈착 등온선(좌) 및 기공크기 분포도(우)를 나타낸 것으로, 기공부피는 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소가 가장 높았으며, 비표면적은 무정형 다공성 탄소들에 비해 월등하게 증가된 것을 확인할 수 있다. 또한, 기공크기 분포도에서 3.8 nm의 내부 기공을 갖는 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격은, 그래핀 튜브를 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 C 1s XPS 스펙트럼(좌) 및 라만 스펙트럼(우)을 나타낸 것으로, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격 탄소는 무정형 다공성 탄소들과는 달리 높은 흑연질의 성질로 인한 p-p^* satellite 피크가 관찰되고, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격 탄소는 무정형 다공성 탄소 대비 G피크(흑연질)가 발달했으며, 강한 산처리로 인한 D피크(결함) 또한 발달한 것을 확인할 수 있다.
- [0068] 도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 전기전도도 분석 결과를 나타낸 것으로, 무정형 다공성 튜브형 탄소는 $12.6 [\text{S m}^{-1}]$ 및 무정형 다공성 로드형 탄소는 $7.6 [\text{S m}^{-1}]$ 이지만, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 경우 $590 [\text{S m}^{-1}]$ 으로, 이

는 무정형 다공성 탄소 대비 약 80배 이상 전기전도도가 높은 것이다.

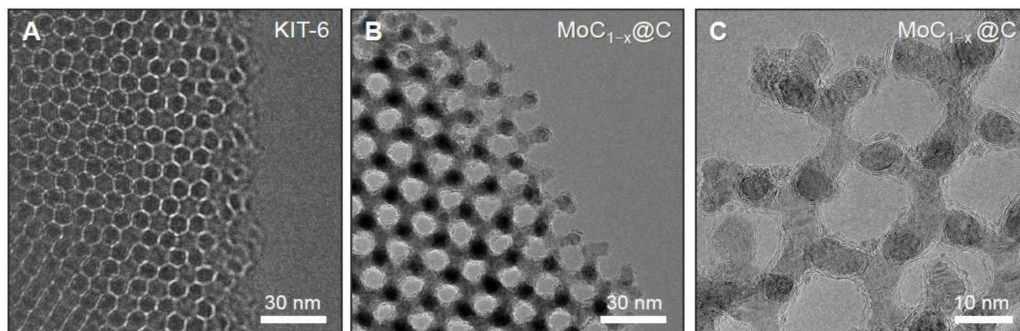
- [0069] 도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 20 wt%의 루테튬을 담지한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체(20Ru/OMGC)의 고분해능 투과전자현미경(A), 주사투과전자현미경(B) 및 원소매핑(C, D) 사진을 나타낸 것으로, 평균 사이즈 1.67 nm의 루테튬 나노입자 촉매이 담지된 것을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 11은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 본 발명에 의한 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격의 탄소 구조체의 X선 회절 분석을 나타낸 것으로, 구조규칙성 메조다공성 그래핀 골격 탄소에 담지된 루테튬 나노입자 촉매의 경우 사이즈가 작아 넓은 루테튬 X선 회절분석 피크를 확인할 수 있다.
- [0071] 도 12는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 20Ru/OMGC의 염기성 전해질 수소 발생 반응 활성도에 대한 분극 곡선 그래프(좌) 및 Tafel slope(우)를 나타낸 것으로, 10 mA cm²에서의 과전압 [mV]에서 20Ru/OMGC (30) > 20Ru/C (41) > 20Ru/OMC_AT (47) > 20Ru/OMC_AR (52) > 20Pt/C (84) 순으로 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, Tafel slope [mV dec⁻¹]에서 20Ru/OMGC (30) > 20Ru/C (31) > 20Ru/OMC_AT (42) > 20Ru/OMC_AR (45) > 20Pt/C (90) 순으로 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0072] 도 13은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 20Ru/OMGC의 염기성 전해질 수소 발생 반응 고유활성도 및 회전율(좌) 및 시간 전위법 안정성 테스트(우)를 나타낸 것으로, 고유활성도 및 회전율 경향은, 20Ru/OMGC > 20Ru/C > 20Ru/OMC_AT > 20Ru/OMC_AR > 20Pt/C 순으로 확인할 수 있다.
- [0073] 또한, 시간 전위법으로 확인 한 20Ru/OMGC의 경우 상용 20Ru/C 촉매 대비 우수한 성능 유지정도(12 h)를 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0074] 본 발명은, 이중 템플릿 경로를 통해 3 차원 (3D) 상호 연결된 흑연질(그래핀) 튜브형 골격(three-dimensionally (3D) interconnected graphitic tubular frameworks, OMGC)를 포함하는 구조규칙성 메조다공성 탄소 구조체를 제공하는 것이다. 즉, 몰리브덴 카바이드를 사용한 OMS 엑소 템플릿의 나노 캐스팅은, in-situ로 생성된 복수층 흑연질 탄소층(few-layer graphitic carbon layer)으로 코팅된 구조규칙성 몰리브덴 카바이드(ordered mesoporous molybdenum carbide)를 생성하고, 몰리브덴 카바이드 엔도 템플릿(molybdenum carbide endo-template)을 에칭하여 OMGC 구조체를 획득하였다.
- [0075] 또한, OMGC의 기공 크기와 메조 구조(mesostructured)는 적절한 OMS 템플릿을 선택하여 쉽게 조정할 수 있다. OMGC는 구조규칙성 메조구조, 넓은 표면적 (약 1,000 m² g⁻¹) 및 기공 부피 (약 2.2 cm³ g⁻¹)이고, 비정질 골격이 존재하는 OMC보다 2 배 더 큰 높은 전기 전도도를 제공한다. 이러한 특성으로 인해, OMGC는 우수한 전기 촉매 지지체(electrocatalyst support) 및 에너지 저장 재료로서 큰 잠재력을 보여준다. OMGC 상에 지지된 Ru 나노입자(NP)(Ru/OMGC)는, HER(alkaline hydrogen evolution reaction)에서 우수한 촉매 활성을 나타내며, 이는 과전압, Tafel slope, 고유활성도(specific activity) 및 TOF(turnover frequency) 평가 결과에서, 시판되는 Ru/C 및 Pt/C 촉매에 비하여 월등하게 우수한 결과를 보여준다. 또한, OMGC 기반 전극은 에너지 및 전력 밀도가 높고, 최대 10,000 사이클 동안 안정적인 사이클 안정성을 제공하므로, LICs(full-carbon symmetric OMGC//OMGC Li-ion capacitors)로서 매우 우수한 에너지 저장 성능을 제공할 수 있다.
- [0076] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

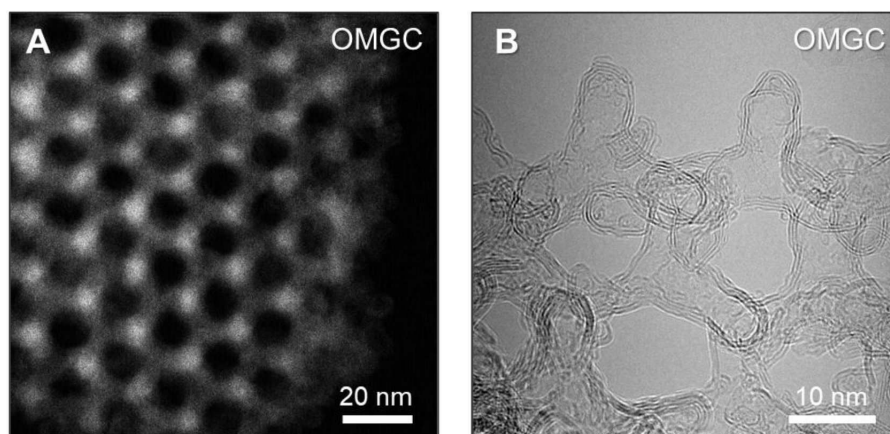
도면1



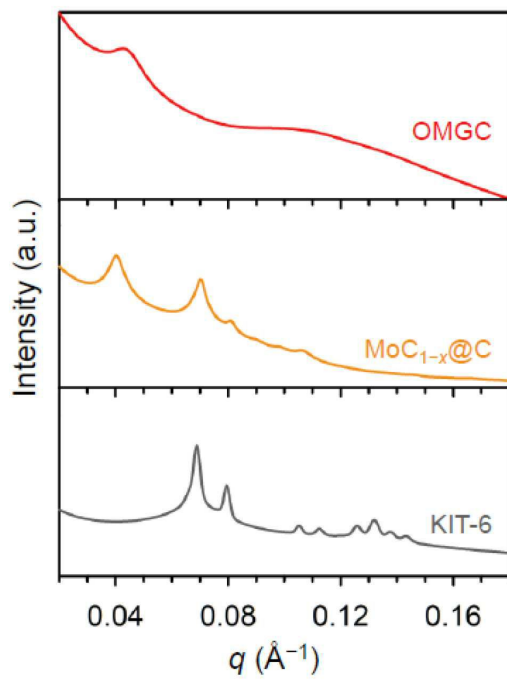
도면2



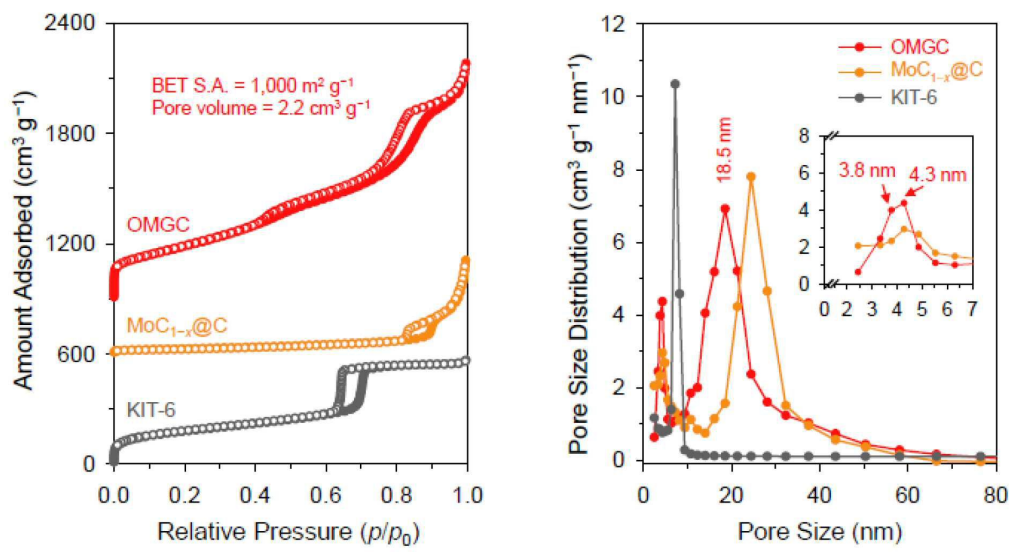
도면3



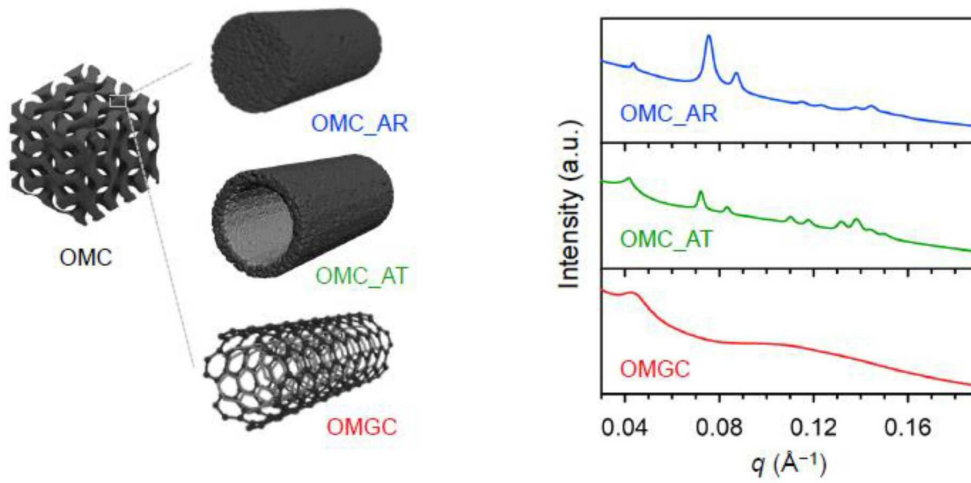
도면4



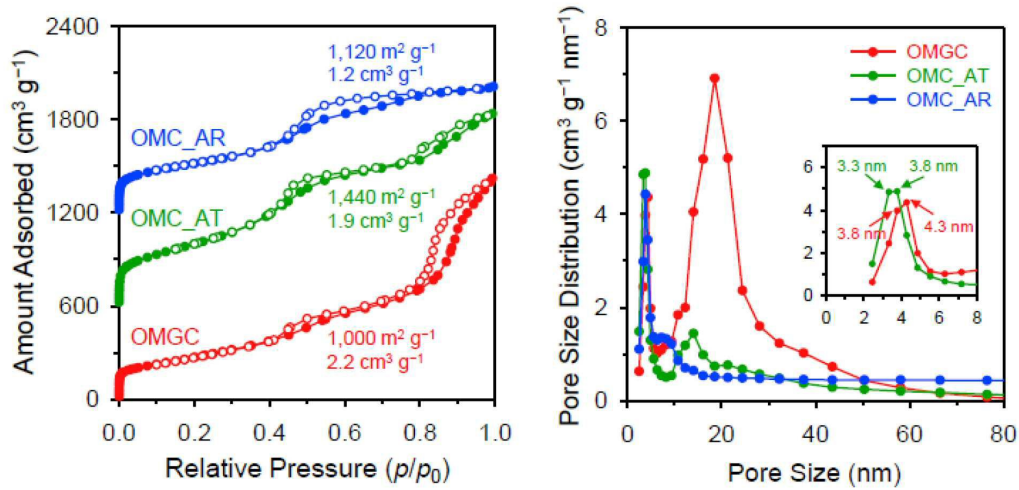
도면5



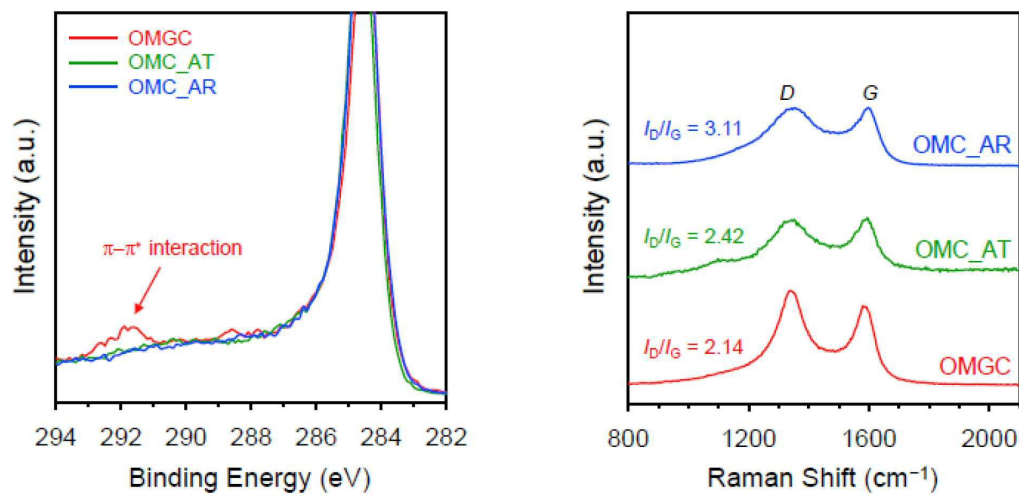
도면6



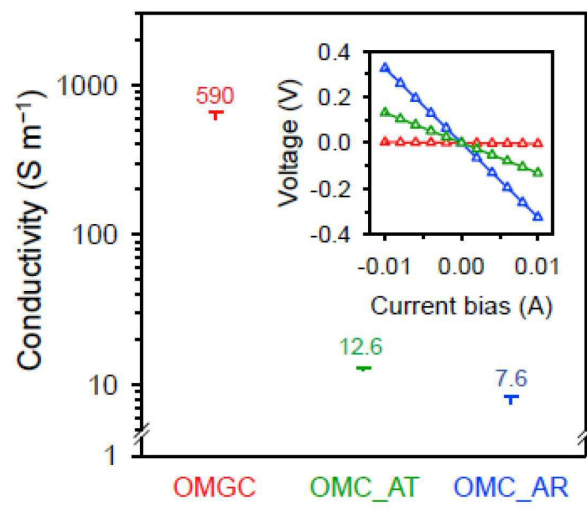
도면7



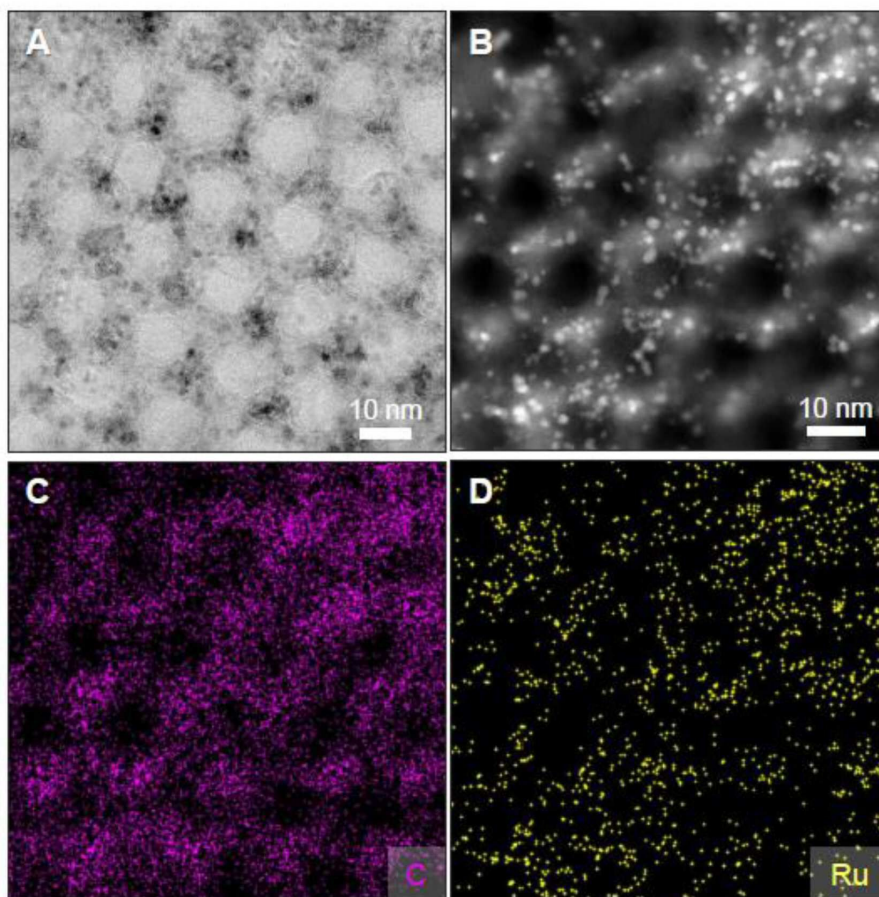
도면8



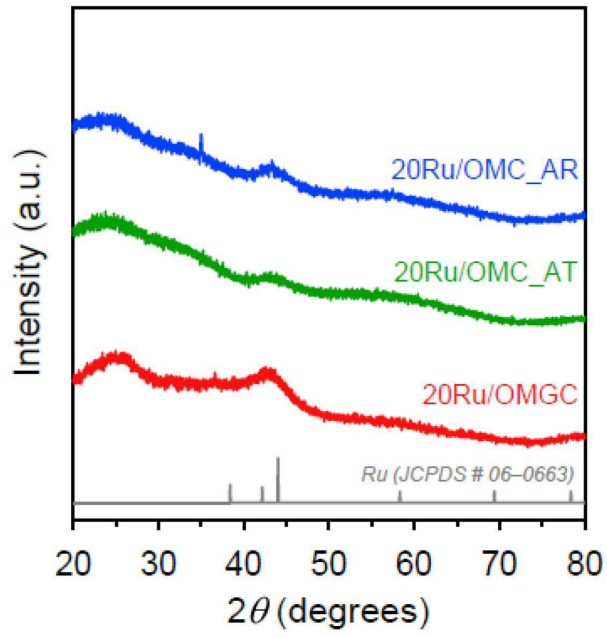
도면9



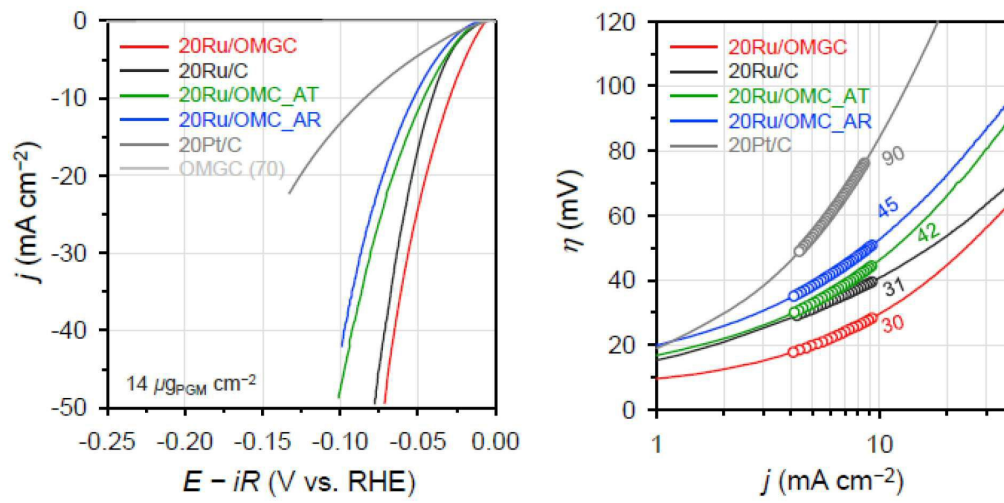
도면10



도면11



도면12



도면13

