



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0015719
(43) 공개일자 2013년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/20 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
C04B 35/16 (2006.01) B01J 20/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0077880
(22) 출원일자 2011년08월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신
촌동)
(72) 발명자
김광범
경기도 고양시 일산동구 탄중로 403, 1202동 803
호 (중산동, 중산마을)
이창욱
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제1
공학관 에너지변환재료 연구실 532호 (신촌동)
(74) 대리인
특허법인다나

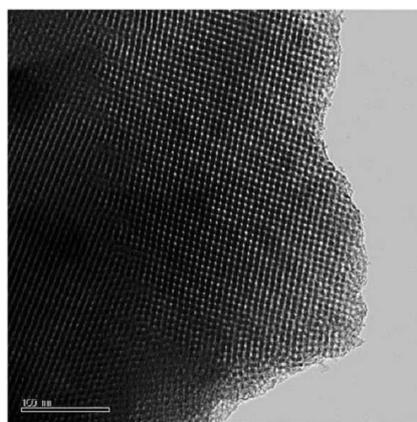
전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 **메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 그라 파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 분산시키고, 상기 분산 용액의 pH를 2 이하로 조절한 후, 상기 분산 용액에 실리콘 염을 혼합하여 마이크로파의 인가에 따라 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 합성 함으로써, 합성 시간을 단축시킬 수 있고, 그래핀 상에 실리콘 산화물이 매우 고르게 분포되어 코팅될 수 있으며, 상기 실리콘 산화물은 장범위의 규칙성이 있는 3차원 기공(3D-pore) 구조를 가지는 메조동공구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 정밀 화학 촉매 등에 적용할 수 있 고, 또한 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀, 메조동공구조 탄소/그래핀 복합체를 제조하기 위한 주형 (template)으로 활용할 수도 있다. 또한, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 주형으로 하여 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 또한 장범위 규칙성이 있는 3차원 기공 구조를 가지고 있어, 물질 이동성 및 표면적이 극대화되므로, 2차 전지, 연료 전지 또는 슈퍼 캐퍼시터 등과 같은 에너지 저장 소재에 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10035379

부처명 지식경제부

연구사업명 지식경제기술혁신사업 [전자정보디바이스산업원천기술개발사업(반도체)]

연구과제명 모바일 IT용 Rollable 소형 이차전지 기술

주관기관 삼성전자

연구기간 2010.03.01 ~ 2015.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 분산시키는 단계;
- (b) 상기 분산 용액의 pH를 2 이하로 조절하는 단계;
- (c) 상기 pH 2 이하인 분산 용액 및 실리콘 염을 혼합하는 단계; 및
- (d) 상기 혼합 용액의 온도를 30℃ 내지 150℃로 유지시켜 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하는,
메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제는 초음파 처리를 통해 용매 내에서 분산되는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
용매는 증류수인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
그래파이트 옥사이드 분말은 용매 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 2 중량부로 포함되는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
계면 활성제는 용매 100 중량부에 대하여 3 중량부 내지 20 중량부로 포함되는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
계면 활성제는 주 계면활성제 및 부 계면활성제의 혼합물인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

주 계면활성제는 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제 및 고분자성 계면 활성제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, 부 계면활성제는 에탄올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

주 계면활성제는 SDS, AOT, CTAB, CTACI, P123, F127, Brij56 및 Brij78로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

단계 (b)는 황산, 염산, 질산 및 인산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 강산을 분산 용액에 혼합함으로써 수행되는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

실리콘 염은 그래파이트 옥사이드 분말 1 중량부에 대하여 5 중량부 내지 30 중량부로 포함되는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

실리콘 염은 TEOS(tetraethoxysilane), TMOS(tetramethylorthosilicate), 규산 나트륨(Na_2SiO_3), 규산 리튬(Li_2SiO_3) 및 규산 칼륨(K_2SiO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

혼합 용액의 온도를 승온시키기 위하여 마이크로파를 인가하는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

마이크로파의 진동수는 2.45 GHz 내지 60 GHz인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

마이크로포의 인가 시간은 10 분 내지 60 분인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

(e) 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 세척 후 건조하는 단계를 추가로 포함하는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

메조동공구조 실리콘 산화물의 기공 크기(pore size)가 1 nm 내지 10 nm인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

비표면적이 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

3차원 기공 구조를 가지는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체.

청구항 20

제 16 항에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 정밀 화학 촉매.

청구항 21

제 16 항에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 제조용 주형.

청구항 22

제 16 항에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 메조동공구조 탄소/그래핀 복합체 제조용 주형.

청구항 23

- (1) 제 16 항에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 전이금속 염 용액에 침지시키는 단계;
- (2) 상기 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 열처리하여 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및
- (3) 상기 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체에서 실리콘 산화물을 제거하여 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

단계 (1)의 전이금속 염은 루테튬, 바나듐, 티타늄, 망간, 코발트, 철, 주석, 니켈 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 전이금속의 염인 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

단계 (1)에서 전이금속 염 용액의 용매는 증류수; 또는 증류수 및 알코올의 혼합물인 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 26

제 23 항에 있어서,

단계 (1)은 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 전이금속 염 용액에 넣은 후, 25℃ 내지 60℃의 온도에서 전이금속 염 용액의 용매를 증발시킴으로써 수행되는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 27

제 23 항에 있어서,

(4) 단계 (1) 이후, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 건조시키는 단계를 추가로 포함하는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

단계 (4)의 건조는 60℃ 내지 100℃의 온도에서 수행되는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 29

제 23 항에 있어서,

단계 (2)의 열처리는 150℃ 내지 400℃의 온도에서 수행되는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 30

제 23 항에 있어서,

단계 (3)에서 실리콘 산화물을 제거하는 공정은 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체를 불산(HF) 용액 또는 수산화나트륨(NaOH) 용액에 침지시킴으로써 수행되는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 31

제 23 항에 있어서,

(5) 단계 (3) 이후, 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 세척 및 건조하는 단계를 추가로 포함하는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 32

제 23 항의 제조 방법에 의해 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

3차원 기공 구조를 가지는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체.

청구항 34

제 32 항에 따른 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 에너지 저장 소재.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

에너지 저장 소재는 2차 전지, 연료 전지 및 슈퍼 캐퍼시터로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 에너지 저장 소재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀(graphene)은 sp^2 탄소 원자들이 6각형의 벌집 (honeycomb) 격자를 이룬 형태의 2차원 나노시트(2-D nanosheet) 단일층의 탄소 구조체를 의미하며, 2004년에 영국 Geim 연구진의 기계적 박리법으로 흑연에서 그래핀을 분리한 이후 그래핀에 관한 보고들이 지속되고 있다. 그래핀은 체적 대비 매우 큰 비표면적(이론치 2600

m²/g)과 우수한 전자전도 특성(양자역학적 관점에서의 전형치 8×10^5 S/cm) 및 물리적, 화학적 안정성으로 인해 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다.

[0003] 특히 그래핀은 높은 비표면적, 우수한 전기전도도 및 물리적, 화학적 안정성으로 인해 나노 크기의 금속 산화물을 증착할 수 있는 효율적인 주형(template)으로 작용할 수 있으며, 전이금속과의 나노 복합화 시 각종 장치의 에너지 저장 소재(리튬이온 2차전지, 수소저장 연료전지 또는 초고용량 캐패시터의 전극), 가스 센서, 의공학용 미세부품 및 고기능 복합체 등에서 무한한 응용 가능성을 가지고 있다.

[0004] 하지만 그래핀의 경우 표면에서의 sp² 탄소 결합에 의한 그래핀 층간의 반데르발스(van der Waals) 작용 때문에 용액상에서 쉽게 박리되지 못하고 단일층 그래핀(single layer graphene)이 아니라 대부분 두꺼운 복층 그래핀(multilayer graphene)으로 존재하며, 설사 박리되었다 하더라도 다시 재적층되는(restacking) 성질을 가지고 있다. 따라서 그래핀을 전구체로 이용하여 용액상에서 금속 산화물과의 복합소재를 합성 할 경우 단층 그래핀이 가지고 있는 높은 비표면적을 활용하지 못하며 균일한 복합구조를 형성하기 힘든 문제점이 있으며, 이는 금속 산화물의 활용도를 저하시키는 요인으로 작용한다.

[0005] 이에 반해 그라파이트 옥사이드(graphite oxide)는 그라파이트를 강한 산화 처리를 통해 그라파이트 층상구조를 이루고 있는 그래핀 층의 표면에 다양한 산소 작용기가 도입된 물질로서 화학적 환원법 혹은 열적 박리법을 통해 그래핀을 대량으로 합성할 때 전구체로 사용되는 물질이다. 그라파이트 옥사이드의 경우 그래핀과는 달리 표면에 존재하는 다양한 산소 작용기 때문에 수계를 포함한 다른 용액에 도포 후 초음파 처리를 할 경우 그라파이트 옥사이드 단일층 또는 그래핀 옥사이드(single layer graphite oxide or graphene oxide)로 쉽게 분산이 되는 성질을 갖고 있다. 따라서 용액상에 균일하게 분산된 그래핀 옥사이드를 전구체로 이용하여 금속 산화물과의 복합소재를 합성할 경우 그래핀 옥사이드는 나노 크기의 금속 산화물을 균일하게 증착할 수 있는 주형(template)으로 작용할 수 있는 장점이 있다.

[0006] 그러나, 산화 처리를 통해 도입된 그래핀 옥사이드 표면의 다양한 산소 작용기는 그래핀이 가지는 sp² 결합을 부분적으로 끊으며 생성되기 때문에 전기 전도도를 저하시키는 문제점이 있다. 따라서 그래핀 옥사이드를 이용하여 나노 크기의 금속 산화물과의 복합화 시 그래핀이 가지고 있는 우수한 전기 전도도를 이용하기 위해서는 나노 크기의 금속 산화물과의 복합소재가 형성된 후 환원제를 이용하거나 또는 고온 열처리를 통해 다시 그래핀 옥사이드 표면의 산소 작용기를 제거하여 그래핀이 갖는 sp² 결합을 복원시키는 후처리가 반드시 필요한 문제점이 있다.

[0007] 한편, Mobil 사의 연구원들에 의해서 M41S군의 메조동공구조 물질이 처음 합성된 이래로 나노 기술(Nano technology, NT) 분야에서는 메조동공구조 물질에 대한 많은 관심과 함께 연구가 진행되어 왔다. 메조동공구조 물질이란 2 nm 내지 50 nm크기의 동공구조를 갖는 물질을 말하며, 제조 방법에 따라 다양한 구조 및 균일한 크기의 동공을 갖는 것이 특징이다. 이러한 구조 및 동공의 크기가 갖고 있는 특징 때문에 정밀 화학 촉매, 센서, 태양전지, 에너지 저장 소재와 같은 다양한 분야에서 그 응용이 기대되고 있다. 메조동공구조 물질에 대한 연구 방향을 살펴보면 초기에는 실리콘 산화물 계열의 물질을 중심으로 연구가 진행되었다. 그러나, 실리콘 산화물의 경우 촉매 활성이 없고, 열적, 화학적으로 불안정한 단점을 갖고 있으면서 전기적, 자기적, 광학적 특징이 없거나 미약하기 때문에 이로 이루어진 메조동공구조 물질의 활용은 기능성 물질의 담체로서의 역할이 주를 이루고 있으며, 그 응용 분야가 제한적이다. 이의 극복을 위해 다양한 탄소 물질과의 복합화에 관한 연구가 진행 중이나, 그 연구가 부진한 실정이다. 이에 따라 메조동공구조 실리콘 산화물 및 탄소의 복합체를 제조하기 위한 가장 효과적인 합성 방법의 필요성이 증대되고 있다.

[0008] 또한 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체에 대한 연구가 일부 진행되었으나, 본 발명과 같이 장범위 규칙성 및 3차원 기공(3D-pore)을 갖는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체에 대한 연구는 전무한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 장범위 규칙성 및 3차원 기공(3D-pore)을 가지는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체, 그 제

조 방법, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 이용한 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법 및 그 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, (a) 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 분산시키는 단계; (b) 상기 분산 용액의 pH를 2 이하로 조절하는 단계; (c) 상기 pH 2 이하인 분산 용액 및 실리콘 염을 혼합하는 단계; 및 (d) 상기 혼합 용액의 온도를 30℃ 내지 150℃로 유지시켜 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하는, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법에 의해 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제공한다.
- [0012] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 정밀 화학 촉매를 제공한다.
- [0013] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 제조용 주형을 제공한다.
- [0014] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 메조동공구조 탄소/그래핀 복합체 제조용 주형을 제공한다.
- [0015] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, (1) 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 전이금속 염 용액에 침지시키는 단계; (2) 상기 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 열처리하여 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체에서 실리콘 산화물을 제거하여 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명은 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법에 의해 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제공한다.
- [0017] 본 발명은 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 에너지 저장 소재를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법은 장범위 규칙성이 있는 3차원 기공(3D-pore) 구조를 가지는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법은 마이크로파를 이용함으로써, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 시간을 단축시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 메조동공구조 실리콘 산화물의 입자의 크기가 매우 작고 균

일하며, 장범위 규칙성이 있는 3차원 기공(3D-pore)을 통하여 물질 이동성 및 표면적이 극대화된 구조이므로, 정밀 화학 촉매 등에 적용할 수 있고, 특히 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 제조용 주형 또는 메조동공구조 탄소/그래핀 복합체 제조용 주형으로 활용될 수 있다. 또한, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 주형으로 하여 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 또한 장범위 규칙성이 있는 3차원 기공(3D-pore) 구조를 가지고 있어, 물질 이동성 및 표면적이 극대화된 구조이므로, 2차 전지, 연료 전지 또는 슈퍼 캐퍼시터 등과 같은 에너지 저장 소재에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 구체예에 따라 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체, 메조동공구조 실리콘 산화물(KIT-6) 및 그래핀(RGO)의 질소 기체(N₂)에 대한 흡착/탈착 거동을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 (a) 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 분산시키는 단계; (b) 상기 분산 용액의 pH를 2 이하로 조절하는 단계; (c) 상기 pH 2 이하인 분산 용액 및 실리콘 염을 혼합하는 단계; 및 (d) 상기 혼합 용액의 온도를 30℃ 내지 150℃로 유지시켜 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하는, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0022] 이하, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

[0023] 본 발명의 제조 방법은 단계 (a)를 포함한다. 상기 단계 (a)는 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 분산시키는 단계이다. 본 발명에서는 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 첨가하고, 초음파 처리를 통해 상기 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매 내에서 균일하게 분산시킴으로써, 단계 (a)를 수행할 수 있다. 상기 단계 (a)에서 초음파 처리는 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 첨가하면서 동시에 수행될 수도 있고, 상기 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 첨가한 이후 수행될 수도 있다. 또한, 본 발명의 단계 (a)에서 그래파이트 옥사이드 분말 및 계면 활성제를 용매에 분산시키는 것은 상기 초음파 처리 이외에 단순히 교반(stirring)을 통해 수행될 수도 있다.

[0024] 본 발명의 단계 (a)에서 계면 활성제는 용매 내에서 그래파이트 옥사이드 분말과 함께 균일하게 분산되면서, 상기 그래파이트 옥사이드의 표면에 결합하여 후술할 실리콘 염이 코팅될 수 있는 주형(template)으로 사용될 수 있다.

[0025] 본 발명의 단계 (a)에서 사용되는 용매의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 증류수를 사용할 수 있다.

[0026] 본 명세서에서 사용되는 용어 『중량부』는 중량 비율을 의미한다.

[0027] 본 발명의 단계 (a)에서 상기 그래파이트 옥사이드 분말은 상기 용매 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 2 중량부, 바람직하게는 0.5 중량부 내지 1 중량부로 사용될 수 있다. 본 발명의 제조 방법에서는 그래파이트 옥사이드 분말의 함량을 조절하여 메조동공구조 실리콘 산화물의 로딩량을 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 그래파이트 옥사이드 분말의 함량이 0.5 중량부 미만이면, 메조동공구조 실리콘 산화물 및 그래핀 복합체의 제조 후, 상기 복합체 내에서의 그래핀 첨가에 의한 전기 전도도 향상을 달성하기 어려울 수 있고, 2 중량부를 초과하면, 그래파이트 옥사이드 분말이 균일하게 분산되기 어려울 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 단계 (a)에서 상기 계면 활성제는 상기 용매 100 중량부에 대하여 3 중량부 내지 20 중량부, 바람직하게는 3 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다. 상기 계면 활성제의 함량이 3 중량부 미만이면, 계면 활성제의 함량이 불충분하여 그래파이트 옥사이드 분말의 불균일한 분산이 발생하거나, 메조동공구조를 형성하

지 못할 우려가 있고, 20 중량부를 초과하면, 용액의 점도가 높아져 그라파이트 옥사이드 분말의 불균일한 분산이 발생할 우려가 있다.

- [0029] 본 발명에서 사용될 수 있는 계면 활성제의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 주 계면활성제 및 부 계면활성제의 혼합물일 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 상기 주 계면활성제는 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제 및 고분자성 계면 활성제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 구체적으로, SDS 및 AOT 등과 같은 양이온성 계면 활성제; CTAB 및 CTACI 등과 같은 음이온성 계면 활성제; 및 P123, F127, Brij56, Brij78 등과 같은 고분자성 계면 활성제를 들 수 있으나, 바람직하게는 상대적으로 큰 분자 구조를 갖는 P123, F127, Brij56 및 Brij78 등의 고분자성 계면활성제를 사용할 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 상기 부 계면활성제의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 에탄올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 제조 방법에서는 상기 계면 활성제가 후술할 메조동공구조 실리콘 산화물의 주형으로 사용되기 때문에, 계면 활성제의 종류에 따라, 다양한 구조의 메조동공구조 실리콘 산화물을 그래핀 표면에 코팅할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 제조 방법은 단계 (b)를 포함한다. 상기 단계 (b)는 상기 단계 (a)를 통하여 제조된 분산 용액의 pH를 2 이하로 조절하는 단계이다. 본 발명에서는 상기 단계 (a)의 분산 용액 및 강산 용액을 혼합함으로써, 단계 (b)를 수행할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 제조 방법에서는 단계 (b)를 통해 상기 분산 용액의 pH를 2 이하로 조절함으로써, 후술할 실리콘 염이 상기 분산 용액과 혼합되어 반응을 통해, 메조동공구조 실리콘 산화물 및 그래핀의 복합체를 형성하는 과정에서 상기 반응이 느리게 진행되도록 함으로써, 장범위의 규칙성을 가지는 메조동공구조 실리콘 산화물이 그래핀 상에 형성되도록 할 수 있다. 즉, 분산 용액의 pH가 2를 초과하는 경우에는 메조동공구조 실리콘 산화물이 장범위의 규칙성을 가지기 어려울 수 있다.
- [0035] 본 발명의 단계 (b)에서 사용될 수 있는 강산 용액의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 황산, 염산, 질산 및 인산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있다.
- [0036] 본 발명의 단계 (b)에서 상기 강산 용액이 함량은 특별히 제한되지 않고, 사용되는 강산의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 제조 방법은 단계 (c)를 포함한다. 상기 단계 (c)는 상기 단계 (b)를 통하여 제조된 pH 2 이하의 분산 용액 및 실리콘 염을 혼합하는 단계이다. 본 발명에서는 상기 단계 (b)의 분산 용액 및 실리콘 염을 혼합하여 균일하게 교반함으로써, 단계 (c)를 수행할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 상기 실리콘 염은 그라파이트 옥사이드 분말 1 중량부에 대하여 5 중량부 내지 30 중량부, 바람직하게는 10 중량부 내지 26 중량부로 혼합될 수 있다. 상기 실리콘 염의 함량이 5 중량부 미만이면, 제조되는 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 내에서 상기 실리콘 산화물의 로딩량이 너무 적은 문제가 생길 수 있고, 30 중량부를 초과하면, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체 이외에 실리콘 산화물이 별도로 석출될 우려가 있다.
- [0039] 본 발명에서 메조동공구조 실리콘 산화물의 전구체인 실리콘 염으로는 TEOS(tetraethoxysilane), TMOS(tetramethylorthosilicate), 규산 나트륨(Na_2SiO_3), 규산 리튬(Li_2SiO_3) 및 규산 칼륨(K_2SiO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명의 제조 방법은 단계 (d)를 포함한다. 상기 단계 (d)는 상기 단계 (c)를 통하여 제조된 혼합 용액의 온도를 30°C 내지 150°C로 유지시켜 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계이다. 본 발명에서는 상기 단계 (c)의 혼합 용액의 온도를 30°C 내지 150°C, 바람직하게는 100°C 내지 150°C로 유지시켜 주형 역할을 하는 계면 활성제의 표면에 실리콘 염이 결합되어 그래핀 표면에 코팅되도록 한 후, 상기 계면 활성제를 제거함으로써, 단계 (d)를 수행할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 단계 (d)에서는 혼합 용액의 온도를 30°C 내지 150°C, 바람직하게는 100°C 내지 150°C로 유지시키기 위하여, 마이크로파를 인가하거나 또는 리플렉스(reflux) 법을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 마이크로파를 인가할 수 있다. 상기 마이크로파 가열법은 마이크로파를 이용한 가열법으로 환류 장치를 이용하는 리플렉스 법에 비해 빠른 승온률을 가지며, 혼합 용액 전체가 균일하게 가열되는 특징이 있어, 반응 시간을 단축시킬 수 있

는 장점이 있다.

- [0042] 특히, 마이크로파를 이용한 가열법의 경우, 혼합 용액 중의 그래파이트 옥사이드가 그래핀 형태로 환원됨과 동시에 상기 그래핀의 표면에 결합되어 있는 계면 활성제의 표면에서 실리콘 염이 단시간 내에 선택적 불균일 핵 생성 및 성장을 야기하여 그래핀-계면 활성제-실리콘 산화물의 복합 구조체가 형성될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 단계 (d)에서는 혼합 용액의 온도를 30℃ 내지 150℃, 바람직하게는 100℃ 내지 150℃로 유지시킴으로써, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체 내의 상기 메조동공구조 실리콘 산화물이 장범위의 규칙성 및 3차원 기공 구조(3D-pore)를 가지도록 할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 단계 (d)에서 혼합 용액의 온도를 승온시키기 위하여 마이크로파를 인가하는 경우, 상기 인가되는 마이크로파의 진동수는 2.45 GHz 내지 60 GHz, 일 수 있고, 상기 마이크로파의 인가 시간은 10 분 내지 60분, 바람직하게는 30 분 내지 60 분 일 수 있다. 본 발명의 제조 방법에서는 상기 마이크로파의 진동수 및 인가 시간을 상기 범위로 제어함으로써, 장범위 규칙성 및 3차원 기공 구조를 가지는 메조동공구조 실리콘 산화물이 그래핀의 표면에 형성될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 단계 (d)에서 혼합 용액의 온도를 승온시키기 위하여 리플럭스 법을 사용하는 경우, 상기 리플럭스 법을 통한 가열 시간은 12 시간 내지 24 시간, 바람직하게는 12 시간 내지 18 시간일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 단계 (d)에서 혼합 용액의 온도를 30℃ 내지 150℃, 바람직하게는 100℃ 내지 150℃로 유지시키면, 혼합 용액 중의 실리콘 염은 그래핀 표면에 결합되어 주형 역할을 하는 계면 활성제와 반응하여 계면 활성제의 표면에 실리콘 산화물이 형성될 수 있다.
- [0047] 상기와 같이, 그래핀/계면활성제/실리콘 산화물의 복합 구조체가 형성된 후, 상기 계면 활성제를 제거하는 공정을 수행하게 되면, 계면 활성제가 차지하고 있던 공간이 실리콘 산화물 내에서 기공으로 자리 잡게 되어, 비로소 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 형성할 수 있다.
- [0048] 본 발명에서 상기 그래핀/계면활성제/실리콘 산화물의 복합 구조체로부터 계면 활성제를 제거하는 하기 위하여 열처리를 수행할 수 있고, 상기 열처리 수단은 특별히 한정되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 통용되는 수단을 제한 없이 채용할 수 있다. 특히, 열처리 조건에 따라 계면 활성제의 제거는 물론, 그래파이트 옥사이드의 환원 정도를 제어할 수도 있다. 상기 그래파이트 옥사이드의 환원 정도가 높아질수록, 전기 전도도 등과 같은 그래핀의 물성이 우수해질 수 있고, 상기 그래파이트 옥사이드의 환원 정도를 높이기 위해서는 열처리 온도를 더욱 높여야 한다. 그러나, 일반적으로 탄소계 재료의 경우, 대기 분위기하에서는 400℃를 초과하는 온도에서 타버리기 때문에, 그래파이트 옥사이드의 환원 정도를 높이는데 한계가 있다.
- [0049] 이에 따라, 본 발명에서는 대기 분위기하에서 열처리 온도를 400℃로 유지하여, 계면 활성제를 제거할 수 있고, 그래파이트 옥사이드의 환원 정도를 높이기 위해서, 아르곤(Ar) 및 수소(H₂)의 혼합 가스 분위기하에서 추가 열처리를 수행할 수 있다. 상기 혼합 가스 분위기하에서는 900℃의 온도까지 열처리 온도를 승온할 수 있다. 상기 혼합 가스에서 수소 기체의 부피는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1 부피% 내지 10 부피%, 보다 바람직하게는 3 부피 % 내지 7 부피%일 수 있다. 상기 혼합 가스 분위기 하에서는 열처리 온도를 400℃를 초과하여 승온하더라도, 그래파이트 옥사이드가 타지 않고, 환원 정도를 높일 수 있다.
- [0050] 본 발명에서는 상기 열처리 온도를 조절하면서, 계면 활성제를 제거할 뿐만 아니라, 그래파이트 옥사이드의 환원 정도를 조절할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 제조 방법은 단계 (e)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 단계 (e)는 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 세척 후 건조하는 단계이다. 본 발명에서는 단계 (d)에서 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조한 후, 혼합 용액에 남아 있는 용매 또는 부가적으로 형성될 수 있는 유기 화합물을 제거하기 위하여, 세척 과정을 수행할 수 있다. 상기 세척을 위해 사용될 수 있는 세척 용액으로는 에탄올, 아세톤 또는 증류수 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 세척 과정은 상기 복합체에 잔존하는 용매 또는 부가적인 유기 화합물이 모두 제거될 때까지 반복하여 수행될 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 세척 과정이 끝난 후, 상온 내지 70℃의 온도 조건에서 건조시키는 것이 바람직하며, 상기 건조 방법은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 통상적으로 사용될 수 있는 건조 방법을 제한 없이 채용할 수 있다.
- [0053] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체에 관한

것이다.

- [0054] 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 그래핀 표면에 실리콘 산화물이 콜로이드 코팅되어 있고, 상기 실리콘 산화물은 장범위의 규칙성 및 3차원 기공 구조를 가지는 메조동공 구조를 가지며, 상기 기공 크기(pore size)는 1 nm 내지 10 nm일 수 있다. 또한, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 700 m²/g 이상, 바람직하게는 750 m²/g 이상의 비표면적을 가지고 있다.
- [0055] 상기 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 비표면적의 상한은 특별히 제한되지 않고, 비표면적이 높을수록 에너지 저장 소재 또는 정밀 화학 촉매에 적용시 우수한 물성을 발휘할 수 있으나, 바람직하게는 2000 m²/g 이하, 보다 바람직하게는 1500 m²/g 이하일 수 있다.
- [0056] 상기와 같이, 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 높은 비표면적을 가지며, 상기 메조동공구조가 장범위의 규칙성 및 3차원 기공 구조를 가지고 있어, 물질 이동성이 매우 우수하다.
- [0057] 본 발명은 또한, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 정밀 화학 촉매에 관한 것이다.
- [0058] 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 상기와 같이, 높은 비표면적 및 장범위 규칙성과 3차원 기공 구조를 가지는 메조동공구조를 통하여 물질의 반응 면적을 최대화하므로, 정밀 화학 촉매로 적용될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 정밀 화학 촉매는 전술한 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 한, 그 조성이 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 통용되는 다른 성분도 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명은 또한, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 제조용 주형에 관한 것이다.
- [0061] 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 상기와 같이, 장범위 규칙성 및 3차원 기공 구조를 가지고 있으므로, 상기 복합체 중 메조동공구조 실리콘 산화물의 기공 내로 전이금속 산화물의 전구체를 침투시킨 후, 상기 전구체를 전이금속 산화물로 합성할 경우, 메조동공구조 실리콘 산화물의 3차원 기공 내부를 전이금속 산화물로 가득 채울 수 있다. 이 때, 메조동공구조 실리콘 산화물을 제거하게 되면, 메조동공구조 전이금속 산화물 및 그래핀만 남게 되어, 결국 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조하기 위한 주형으로 용이하게 사용될 수 있다.
- [0062] 상기 메조동공구조 실리콘 산화물을 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 통용되는 수단을 제한 없이 채용할 수 있으며, 예를 들면, 불산(불화수소산) 용액 또는 고농도의 수산화나트륨 용액 등을 이용하여 메조동공구조 실리콘 산화물을 쉽게 제거할 수 있다.
- [0063] 본 발명에서 상기 그래핀과 복합체를 구성하는 전이금속 산화물의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, MnO₂, Mn₃O₄ 또는 Mn₂O₃과 같은 망간 산화물; Co₃O₄와 같은 코발트 산화물; Fe₂O₃ 또는 Fe₃O₄과 같은 철 산화물; SnO₂과 같은 주석 산화물; NiO와 같은 니켈 산화물; WO₃과 같은 텅스텐 산화물; LiMn₂O₄과 같은 리튬 망간 산화물; 또는 LiCoO₂과 같은 리튬 코발트 산화물 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 전이금속 산화물의 전구체로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 망간, 코발트, 철, 주석, 니켈, 텅스텐 및 리튬 각각의 질산염(nitrate), 황산염(sulfate), 아황산염(sulfite), 아세트산염(acetate) 및 염화물(chloride)을 들 수 있다.
- [0065] 본 발명은 또한, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 메조동공구조 탄소/그래핀 복합체 제조용 주형에 관한 것이다.
- [0066] 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 상기와 같이, 장범위 규칙성 및 3차원 기공 구조를 가

지고 있으므로, 상기 복합체 중 메조동공구조 실리콘 산화물의 기공 내로 탄소 전구체를 침투시킨 후, 상기 전구체를 탄소를 합성할 경우, 메조동공구조 실리콘 산화물의 3차원 기공 내부를 탄소가 가득 채울 수 있다. 이때, 메조동공구조 실리콘 산화물을 제거하게 되면, 메조동공구조 탄소 및 그래핀만 남게 되어, 결국 메조동공구조 탄소/그래핀 복합체를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 메조동공구조 탄소/그래핀 복합체를 제조하기 위한 주형으로 용이하게 사용될 수 있다.

- [0067] 상기 메조동공구조 실리콘 산화물을 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 통용되는 수단을 제한 없이 채용할 수 있으며, 예를 들면, 불산(불화수소산) 용액 또는 고농도의 수산화나트륨 용액 등을 이용하여 메조동공구조 실리콘 산화물을 쉽게 제거할 수 있다.
- [0068] 본 발명에서 상기 그래핀과 복합체를 구성하는 탄소의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유(platelet type 또는 herringbone type), 활성탄, 슈퍼 탄소(super-C) 또는 케첸 블랙(Ketchen black) 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 탄소의 전구체로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 수크로오스(sucrose); 알코올; 또는 SDS, AOT, CTAB, CTACl, P123, F127, Brij56 및 Brij78 등과 같은 각종 계면활성제를 들 수 있다.
- [0070] 본 발명은 또한, (1) 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 전이금속 염 용액에 침지시키는 단계; (2) 상기 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 열처리하여 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체에서 실리콘 산화물을 제거하여 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0071] 본 발명의 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조하기 위해, 우선 단계 (1)을 수행할 수 있다. 상기 단계 (1)은 메조동공구조 실리콘 산화물의 기공 내로 전이금속 염을 침투시키기 위하여, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 전이금속 염 용액에 침지시키는 단계이다.
- [0072] 상기 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 전이금속 염 용액에 침지시킬 경우, 전이금속 염 용액이 메조동공구조 실리콘 산화물의 3차원 기공 내부를 채우고, 메조동공구조 실리콘 산화물의 표면에 코팅될 수도 있다.
- [0073] 상기 단계 (1)에서 사용되는 전이금속 염은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 루테튬, 바나듐, 티타늄, 망간, 코발트, 철, 주석, 니켈 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 전이금속의 염일 수 있고, 보다 바람직하게는 전술한 전이금속의 질산염, 황산염, 아황산염, 아세트산염 또는 염화물일 수 있다.
- [0074] 상기 단계 (1)의 전이금속 염 용액은 전술한 전이금속 염을 용매인 증류수; 또는 증류수 및 알코올의 혼합물에 첨가하고, 균일하게 분산시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 용매로서, 증류수 및 알코올의 혼합물을 사용하는 경우에는 증류수를 단독으로 사용하는 경우보다 용매의 증발이 용이하도록 할 수 있다. 상기 증류수 및 알코올의 혼합물에서 알코올의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 80 중량% 이하, 보다 바람직하게는 50 중량% 이하일 수 있다. 상기 알코올의 함량이 80 중량%를 초과하면, 전이금속 염의 용해도가 저하될 우려가 있다. 상기 알코올의 함량의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 10 중량% 이상일 수 있다.
- [0075] 상기 전이금속 염을 용매에 균일하게 분산시키는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 교반하거나 초음파 처리를 통해 수행될 수 있다.
- [0076] 상기 단계 (1)은 구체적으로, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 전이금속 염 용액에 넣은 후, 상온 이상, 바람직하게는 25℃ 내지 60℃의 온도에서 전이금속 염 용액의 용매를 증발시킴으로써 수행될 수 있다. 상기 용매의 증발은 대기 분위기 또는 진공 상태에서 수행될 수 있다.
- [0077] 본 발명에서 전이금속 염 용액의 용매를 상기 조건으로 증발시킬 경우, 용매의 증발에 따른 모세관 효과에 의해 전이금속 염이 메조동공구조 실리콘 산화물의 3차원 기공 내부로 침투할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 제조 방법은 단계 (1) 이후, 단계 (4)를 추가로 수행할 수 있다. 상기 단계 (4)는 잔존하는 용매를 제거하기 위하여, 상기 단계 (1)에서 침지된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 건조시키는 단계이다.

- [0079] 상기 단계 (4)의 건조 온도는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 60℃ 내지 100℃의 온도에서 건조시킬 수 있다.
- [0080] 본 발명의 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 제조 방법은 단계 (2)를 수행할 수 있다. 상기 단계 (2)는, 상기 단계 (1)에서 전이금속 염이 담지된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 열처리하여 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계이다.
- [0081] 상기 단계 (1)에서 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 침지시키고, 추가로 단계 (4)에서 건조시키는 경우, 전이금속 염 용액의 용매는 제거되고, 전이금속 염이 메조동공구조 실리콘 산화물의 표면에 코팅되어 있으며, 메조동공구조 실리콘 산화물의 3차원 기공 내부에 담지 되어 있다. 따라서, 전이금속 염을 전이금속 산화물로 전환시키기 위하여 열처리를 수행할 수 있다.
- [0082] 본 발명에서, 건조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 열처리할 경우, 메조동공구조 실리콘 산화물의 표면 및 그 3차원 기공 내부에 있는 전이금속 염이 전이금속 산화물로 전환되어, 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체를 형성할 수 있다.
- [0083] 상기 단계 (2)의 열처리 온도는 특별히 제한되지 않고, 전이금속 염을 전이금속 산화물로 전환시킬 수 있는 온도 범위에서 제한 없이 채택할 수 있으나, 바람직하게는 150℃ 내지 400℃일 수 있다. 상기 열처리 온도가 150℃ 미만이면, 전이금속 염이 전이금속 산화물로 전환되지 않을 우려가 있고, 400℃를 초과하면, 그래핀이 연소되어 복합체를 구성할 수 없다.
- [0084] 본 발명의 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 제조 방법은 단계 (3)을 수행할 수 있다. 상기 단계 (3)은, 상기 단계 (2)에서 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체에서 실리콘 산화물을 제거하여 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계이다.
- [0085] 상기 단계 (2)에서 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/실리콘 산화물/그래핀 복합체에서 실리콘 산화물을 제거할 경우, 메조동공구조 전이금속 산화물 및 그래핀만 남게 되어, 결국 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조할 수 있다.
- [0086] 상기 단계 (3)에서 실리콘 산화물을 제거하는 공정은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 통용되는 수단을 제한 없이 채용할 수 있으며, 예를 들면, 불산(HF) 용액 또는 고농도의 수산화나트륨(NaOH) 용액 등을 이용하여 실리콘 산화물을 쉽게 제거할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체 제조 방법은 단계 (3) 이후, 단계 (5)를 추가로 수행할 수 있다. 상기 단계 (5)는, 상기 단계 (3)에서 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 세척 및 건조하는 단계이다.
- [0088] 상기 단계 (3)에서 제조된 전이금속 산화물/ 그래핀 복합체에는 불산 용액 또는 수산화나트륨 용액으로부터 잔존하는 용매 또는 부가적으로 형성될 수 있는 불순물이 존재할 수 있으므로, 이를 제거하기 위하여 세척 및 건조 단계를 추가로 수행할 수 있다.
- [0089] 상기 세척 단계에서 사용되는 세척 용액의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 에탄올 및 메탄올 등과 같은 알코올, 증류수 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 세척 단계 이후, 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체는 상온 내지 70℃의 온도 조건에서 건조시키는 것이 바람직하며, 건조 방법은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 통상적인 건조 방법을 사용할 수 있다.
- [0091] 본 발명은 또한, 전술한 본 발명에 따른 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조 방법에 의해 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체에 관한 것이다.
- [0092] 전술한 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체는 그래핀 표면에 전이금속 산화물이 고르게 코팅되어 있고, 상기 전이금속 산화물의 기공 크기는 1 nm 내지 10 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 8 nm일 수 있다.
- [0093] 또한, 본 발명의 메조동공구조 전이금속 산화물/그래핀 복합체에서는 메조동공구조 전이금속 산화물이 장범위의 규칙성이 있는 3차원의 기공 구조를 가지기 때문에, 물질 이동성 및 표면적이 극대화될 수 있고, 이러한 특성을 이용하여 에너지 저장 소재로 적용될 수 있다.

[0094] 본 발명은 또한, 전술한 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 에너지 저장 소재에 관한 것이다.

[0095] 본 발명의 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 상기와 같이, 높은 비표면적 및 장범위 규칙성과 3차원 기공 구조를 가지는 메조동공구조를 통하여 우수한 물질 이동성을 발휘할 수 있으므로, 에너지 저장 소재로 적용 시 우수한 충방전 특성 등을 구현할 수 있다.

[0096] 본 발명의 에너지 저장 소재의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 2차 전지, 연료 전지 및 슈퍼 캐패시터로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있다.

[0097] 본 발명에서 에너지 저장 소재의 구조는 특별히 제한되지 않고, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 한, 이 분야에서 일반적으로 통용되는 구조를 제한 없이 채택할 수 있다.

[0098] **[실시예]**

[0099] 이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0100] **제조예: 그라파이트 옥사이드 분말의 제조**

[0101] Modified Hummer 방법을 통해 그라파이트 옥사이드 분말을 제조하였다. 구체적으로, 그라파이트 옥사이드의 전구체인 그라파이트를 황산(H₂O₄) 및 과망간산칼륨(KMnO₄) 용액과 혼합하고, 상온에서 2 시간 이상 교반하여 상기 혼합 용액의 색이 노랗게 변할 때에 과산화수소를 첨가하여 반응을 수행하였다. 상기 반응이 완료된 후, 원심분리를 실시하고, 건조 과정을 통해 고온 분말 형태의 그라파이트 옥사이드를 얻었다.

[0102] **실시예: 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조**

[0103] (1) 분산 용액의 제조

[0104] 상기 제조예에서 준비된 그라파이트 옥사이드 분말 0.5 중량부, 주 계면 활성제인 P123 3 중량부 및 부 계면활성제인 부탄올 3 중량부를 용매인 증류수 100 중량부에 첨가하고, 30 분 동안 초음파 처리하여 그라파이트 옥사이드 및 계면 활성제가 용매 내에서 균일하게 분산되도록 하였다.

[0105] (2) 분산 용액의 pH 조절

[0106] 35% 염산 용액 5 중량부를 상기 제조된 분산 용액 100 중량부에 첨가하고, 교반함으로써, 상기 분산 용액의 pH를 2가 되도록 조절하였다.

[0107] (3) 분산 용액과 실리콘 염의 혼합

[0108] 상기 pH 2인 분산 용액에 실리콘 염으로서 TEOS 6 중량부를 첨가하고 혼합한 후, 교반함으로써 실리콘 염이 완전히 용해된 혼합 용액을 제조하였다.

[0109] (4) 혼합 용액의 승온

[0110] 상기 제조된 혼합 용액의 온도를 100℃로 승온시키기 위해 마이크로파 합성 장치에서 진동수 2.45 GHz의 마이크로파를 60 분 동안 인가함으로써, 그라파이트 옥사이드를 그래핀으로 환원시킴과 동시에 상기 그래핀 표면에 결합된 계면 활성제의 표면에 실리콘 산화물 나노입자를 형성함으로써, 그래핀-계면 활성제-실리콘 산화물의 복합 구조체를 합성하였다.

[0111] (5) 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 제조

[0112] 상기 합성된 그래핀-계면 활성제-실리콘 산화물의 복합 구조체로부터 계면 활성제를 제거하고, 그래파이트 옥사이드를 환원시키기 위하여, 400℃ 대기 분위기에서 열처리를 수행하였다. 상기 계면 활성제가 제거됨으로써, 계면 활성제가 차지하고 있던 공간이 장범위의 규칙성 및 3차원의 기공(pore)을 가지는 기공 구조로 형성되면서, 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조하였다.

[0113] (6) 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 세척 및 건조

[0114] 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체를 제조한 후, 혼합 용액에 남아 있는 용매 또는 부가적으로 형성될 수 있는 유기 화합물을 제거하기 위하여, 상기 메조동공구조 실리콘 산화물/복합체를 에탄올 및 증류수로 세척한 후, 70℃의 오븐에서 건조하였다.

[0115] **실험예 1**

[0116] 상기 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 존재를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM) 및 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

[0117] 첨부된 도 1 은 상기 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 첨부된 도 1 에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 장범위의 규칙성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 실리콘 산화물의 메조동공구조가 매우 규칙적으로 배열되어 있음을 확인할 수 있다.

[0118] 첨부된 도 2 는 상기 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체 및 메조동공구조 실리콘 산화물의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 첨부된 도 2 에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 3차원 형상의 기공(3-D pore)을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

[0119] **실험예 2**

[0120] 상기 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체, 메조동공구조 실리콘 산화물(KIT-6) 및 그래핀(RGO)의 질소 기체(N₂) 흡착/탈착 거동, 기공 크기 및 비표면적을 알아보기 위하여 비표면적 측정기(Fu11 Automatic Physisorption Analyzer)(ASAP ZOSO))를 사용하여 관찰하였다.

[0121] 첨부된 도 3 은 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체, 메조동공구조 실리콘 산화물(KIT-6) 및 그래핀(RGO)의 질소 기체(N₂) 흡착/탈착 거동을 나타내는 그래프이다. 첨부된 도 3 에 나타난 바와 같이, 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 메조동공구조 실리콘 산화물(KIT-6) 및 그래핀(RGO)의 질소 기체(N₂) 흡착/탈착 거동을 모두 가지고 있음을 알 수 있다. 즉, 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 메조동공구조 실리콘 산화물(KIT-6) 및 그래핀(RGO)의 기공 구조를 모두 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0122] 또한, 상기 실시예에서 제조된 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체, 메조동공구조 실리콘 산화물(KIT-6) 및 그래핀(RGO)의 비표면적 및 기공 크기의 측정 결과를 하기의 표 1에 기재하였다.

표 1

[0123]

구분	비표면적 (m ² /g)	기공 크기 (nm)
KIT-6	929.9	5.5
KIT-6 / RGO	806.3	3.7, 5.4
RGO	310	3.3

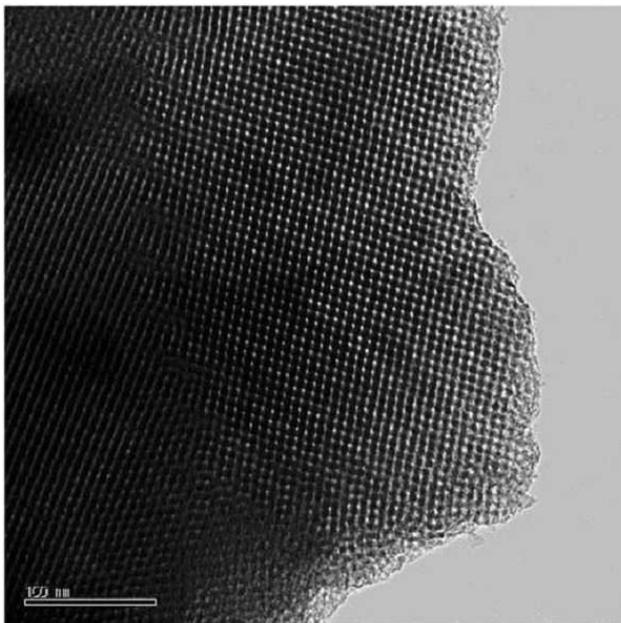
KIT-6: 메조동공구조 실리콘 산화물
 KIT-6/RGO: 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체
 RGO: 그래핀

[0124]

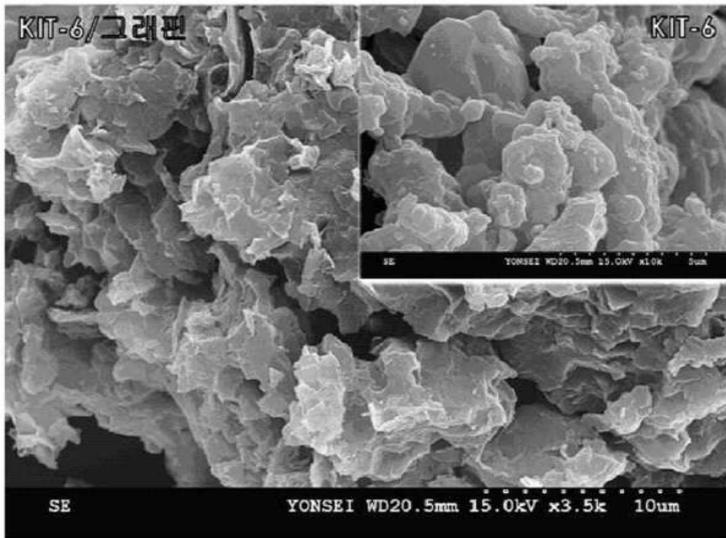
상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 3.7 nm 및 5.4 nm 의 2 가지 기공 크기를 가지고 있다. 상기 3.7 nm 및 5.4 nm의 기공 크기는 각각 메조동공구조 실리콘 산화물의 기공 크기 및 그래핀의 기공 크기와 대응하는 것으로, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체가 메조동공구조 실리콘 산화물 및 그래핀의 기공 구조를 모두 가지고 있음을 보여준다. 즉, 본 발명에 따른 메조동공구조 실리콘 산화물/그래핀 복합체는 메조동공구조 실리콘 산화물 및 그래핀이라는 두 가지 소재의 물성을 모두 가지고 있어, 두 소재의 복합화가 이루어졌음을 확인 할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

