

녹색 촉매반응을 위한 코발트 옥사이드/그래핀의 계층적 다공성 3D 젤

정재민 · 장석현 · 김윤수 · 김현빈 · 김도현[†]

한국과학기술원 생명화학공학과
34141 대전광역시 유성구 대학로 291
(2018년 1월 18일 접수, 2018년 2월 19일 수정본 접수, 2018년 2월 27일 채택)

Hierarchical Porous 3D gel of the Co₃O₄/graphene with Enhanced Catalytic Performance for Green Catalysis

Jae-Min Jeong, Sukhyeon Jang, Yunsu Kim, Hyun Bin Kim and Do Hyun Kim[†]

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST, 291, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34141, Korea
(Received 18 January 2018; Receive in revised form 19 February 2018; accepted 27 February 2018)

요 약

나노사이즈의 유기물과 무기물을 조합하여 계층적인 크기의 기공을 가지는 촉매의 개발은 서로 다른 특징을 갖는 물질의 구조제어를 통한 반응물의 이동 통로를 만들어 주어 다양한 촉매에 적용 될 수 있다. 본 연구에서는 계층적 크기의 기공을 가지기 때문에 PET 글리콜리시스에서 우수한 촉매 활성을 보일 수 있는 코발트 옥사이드/그래핀 3D 젤을 수열합성법에 의하여 제조하였다. 코발트 옥사이드와 그래핀 시트의 상호작용에 의하여 3D 젤을 얻었고, 다양한 크기의 기공 구조는 넓은 활성 면적을 주어 코발트 옥사이드의 효과적인 촉매반응을 가능하게 하였다. 촉매로 사용하였을 때 코발트와 그래핀의 시너지 효과는 제조한 물질의 구조적 장점을 가지도록 하였고, 제조한 물질을 PET 분해반응의 BHET의 높은 전환률(97.5%), 빠른 PET 분해속도(94.5%, 60 min), 반응 안정성(93.1%, 18회 재사용) 등 우수한 촉매 활성능을 보였다.

Abstract – The integration of organic and inorganic building blocks into hierarchical porous architectures makes potentially desirable catalytic material in many catalytic applications due to their combination of dissimilar components and well-constructed reactant transport path. In this study, we prepared the hierarchical porous Co₃O₄@graphene 3D gel by hydrothermal method to achieve high catalytic performance in PET glycolysis reaction. Obtained Co₃O₄@graphene 3D gel consisted of interconnected networks of Co₃O₄ and graphene sheets, providing large number of accessible active sites for efficient catalytic reaction. These structural merits from synergistic effect of Co₃O₄ and graphene gave a high performance in the PET degradation reaction giving high conversion yield of BHET, fast degradation rate of PET, and remarkable stability.

Key words: Nanocomposite, Graphene, Cobalt oxide, Catalyst, Glycolysis, PET

1. 서 론

최근 환경오염과 석유자원 고갈의 대한 관심이 증가함에 따라 사용된 자원의 재활용에 많은 연구가 진행되고 있다[1,2]. 그 중에서도 PET (poly ethylene terephthalate)는 2015년 현재 7,060만톤까지 사용량이 늘어나면서 알루미늄 다음으로 두번째로 상업가치가 높은 재활용 물질로 평가되고 있다[3]. PET의 재활용은 여러 방법

으로 수행되는데 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 분류된다. 최근에는 물리적 방법의 성패는 PET 폐기물의 오염상태에 의존하며 깨끗한 PET 만 사용할 수 있기 때문에 다양한 PET 폐기물을 사용하기 위하여 화학적 재활용 방법이 주로 연구되고 있다[4]. PET를 분해하여 단량체로 만드는 화학적 재활용 방법 중에서 특히 용매를 가하여 PET 고분자 사슬을 끊어 단량체로 만드는 가용매 반응이 그 방법의 간편성과 작은 소비에너지, 높은 단량체 회수율때문에 많이 연구되고 있다. 메탄올리시스(methanolysis), 가수분해(hydrolysis), 글리콜리시스(glycolysis), 아미놀리시스(aminolysis) 등이 주로 연구되고 있는데[5,6], 그 중 글리콜리시스는 PET 분해 방법 중 가장 간단하고 생성된 BHET (bis (2-hydroxyethyl) terephthalate) 단량체의 PET 제조가 쉬운 편이어서 상업적으로도 폭넓게 이용되는 방

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: DoHyun.Kim@kaist.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

법이다. 그러나 BHET는 분리가 어려워 오염의 위험성이 크기 때문에 재생 BHET의 품질을 유지하기 위해서 많은 주의가 필요하며 반응 후 생성물로부터 반응물, 첨가물, 부산물 등을 분리하는 것이 중요하다[7].

글리콜리시스 반응에서 촉매는 반응 효율을 높이고 반응 시간을 단축하는 중요한 역할을 한다. 보통 아연이나 리튬 아세테이트 촉매의 존재하에 반응이 이루어지는데 이 촉매들은 가격이 비싸고 생성물과의 분리가 힘든 단점이 있다[8]. 이를 보완하기 위해 가격이 저렴한 망간, 코발트, 아연 등의 금속염화합물을 촉매로 사용하는 연구가 진행되어 왔지만 이런 염들은 에틸렌 글리콜에 용해성이 있어 분리가 힘든 단점이 있다. 또한 촉매효율이 높지않아 높은 반응 온도가 필요하다. 그러므로, 우수한 촉매는 글리콜에 용해성이 없으면서 분리가 쉽고, 반응속도가 높으면서 가격이 저렴한 특성을 가져야 하며 이러한 촉매를 합성할 수 있어야 하겠다[3].

나노사이즈의 물질로부터 계층적 크기의 기공을 갖는 물질의 합성은 여러 분야에 뛰어난 특징을 나타내어 널리 연구되고 있다[9]. 특히, 메탈 옥사이드와 탄소물질(그래핀, 탄소나노튜브, 활성탄 등)이 조립된 다공성 물질은 넓은 표면적과 산화환원 반응에서 높은 효율을 보이는 촉매로 잠재성을 가지고 있다. 계층적 크기의 기공을 통해 반응물이 촉매표면으로 자유롭게 이동하고, 반응물이 반응할 수 있는 활성 면적이 넓어져 반응속도가 빠르고 면적당 반응 효율이 향상된다. 특히, 3D 젤로의 합성은 반응에 따른 촉매의 응집을 막고, 기계적 물질 또한 향상시켜 반응 중 촉매 비표면적의 감소를 막고 반응물과 생성물의 분리도 손쉽게 만들어 준다[10-12].

본 연구에서는 PET 분해반응과 같은 여러 촉매반응에 널리 사용될 수 있는 계층적 크기의 다공성 코발트 옥사이드/그래핀 3D 젤 촉매를 제조하는 연구를 수행하였다. 간단하고 저렴한 수열합성법을 이용하여 합성된 코발트 옥사이드/그래핀 촉매는 우수한 물리적 특성을 가짐으로 안정성이 좋고 분리가 쉬워 재사용이 가능하며, 효과적인 물질전달을 가능하게 하는 계층적 크기의 기공과 넓은 반응면적을 바탕으로 촉매반응 속도의 향상을 기대할 수 있다. 성능을 검증하기 위하여 PET 글리콜리시스 반응에 촉매로 사용하여 높은 반응속도 및 단량체 전환율을 확인할 수 있었다.

2. 실험 재료와 방법

2-1. 촉매 합성

먼저 그래핀 옥사이드는 우리가 이전 논문에 보고했던 수정된 휴머스(Hummers) 방법을 통해 준비하였다[13]. 코발트 옥사이드/그래핀 젤은 기존의 수열합성법을 통해 합성하였다. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mM)과 그래핀 40 mg을 15 mL의 탈이온화수에 분산시키고, 10 분간 초음파처리 후 50 μL 의 에틸렌 다이아민(ethylene diamine)을 떨어뜨린 후 다시 3분간 초음파처리를 하였다. 18 mL의 용량을 가진 teflon-lined 스테인레스 스틸 고압반응기에 혼합된 용액을 넣고 180 °C에 12시간 유지시켜 제조한 물질은 여과과정을 통해 고체 분말을 얻었고 충분히 세척한 후 동결건조를 통해 구조의 변형없이 제조하였다.

2-2. 촉매 특성분석

제조된 촉매들의 구조를 확인하기 위해서 주사형 전자 현미경(SEM, S-4800)과 투과형 전자 현미경(TEM, JEM-2100F)을 이용

하였으며, 촉매의 결정구조 확인을 위해서 X선 회절기(XRD, Rigaku D/MAX-2500/Cu $\text{K}\alpha$ radiation)와 라만 분석기(Raman spectra, ARAMIS Spectra)를 사용하여 확인하였다.

2-3. 반응활성 조사

제조된 촉매 활성 특성을 PET 글리콜리시스 분해반응을 통하여 조사하였다. 산소가 제거된 스테인레스 고압반응기에 0.3 g의 PET, 0.55 g의 에틸렌 글리콜, 촉매 0.3 mg을 넣고 200 °C에 30 분 -120 분 반응을 진행하였다. 미리 정한 반응 시간 후에 차가운 물을 이용하여 온도를 낮추어 반응을 멈추었다[14]. 모노머 BHET의 정량분석을 위해 THF 솔벤트에 녹여 HPLC (Zorbax C8 column)를 수행하였다. 이동상은 THF/ H_2O (50/50 v/v) 용액을 1.0 mL 흐름속도로 이용하였다. BHET 정량은 스탠다드 BHET를 다른 농도로 녹여 반응하는 HPLC 커브의 면적을 이용하여 검정선을 그린 후 계산하였다[14]. BHET 몰 수율은 다음의 식을 통해 계산하였다[15].

$$\text{몰 수율 (mol\%)} = \frac{\text{생성된 BHET 몰수}}{\text{PET 단위당 몰수}} \times 100 \quad (1)$$

반응 후 생성물에서 촉매를 제거한 후 95 °C 증류수 200 mL에 넣어 45분간 교반을 통해 잘 섞어준 후 여과장치를 통해 불순물을 걸러 주었다. 4 °C의 냉장고에 24시간동안 보관하여 BHET 결정을 얻었다.

2-4. 촉매 재사용 가능성 조사

반응 활성을 위해 사용 된 촉매를 200 nm 사이즈의 기공을 갖는 거름막을 통하여 세척, 회수 한 후 최적화 된 반응 조건으로 120분간 글리콜리시스 반응을 진행하였다. 총 9회의 재사용 반응 후 얻어 낸 BHET 결정을 DMSO (Dimethyl sulfoxide)-d6 수용액이 담긴 NMR 튜브에 녹인 후 ^1H NMR과 ^{13}C NMR (AMX 500 Bruker Germany, 500 MHz) 분석을 수행하였다[15].

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 합성과 특성

본 연구에서 개발된 계층적 크기의 다공성 코발트 옥사이드/그래핀 촉매는 수열합성 방법을 이용하여 합성하였다. 테플론으로 라이닝된 오토클레이브에 그래핀 옥사이드와 코발트, 에틸렌 다이아민이 잘 혼합된 용액을 넣고 180 °C에서 12시간동안 반응시켰다. 제조한 코발트 옥사이드/그래핀 촉매의 구조를 SEM과 TEM으로 조사하였다(Fig. 1). 2D 모양의 시트들이 수습에서 수백 마이크로 사이즈의 기공을 가지며 연결되어 있었고(Fig. 1a), 하나의 시트는 수십 nm에서 수 μm 사이즈의 기공을 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1b). 수습 나노에서 수백 마이크로까지 계층적 크기의 기공을 가지는 이유는 반응기에서 그래핀 젤이 형성되는 과정중 코발트와 그래핀의 강한 상호작용으로 일정부분 코팅이 되고 그래핀의 코팅되지 않은 부분은 에틸렌 다이아민의 가교역할로 젤을 형성하기 때문이다. 또한 에틸렌 다이아민이 소프트 템플레이트 역할도 하면서 수십 nm에서 수 μm 의 작은 기공을 형성시킨다[15]. 이는 Co_3O_4 를 제외한 rGO 젤을 합성한 결과와 비교해 보면 확실히 다른 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다(Fig. S1). 고배율 SEM과 TEM 이미지에서도(Fig. 1b,c) 계층적 크기의 기공을 가지는 시트들이 서로 엮히는 구조를 이루는 것을 볼 수 있다. 하나의 시트를 EDS 분

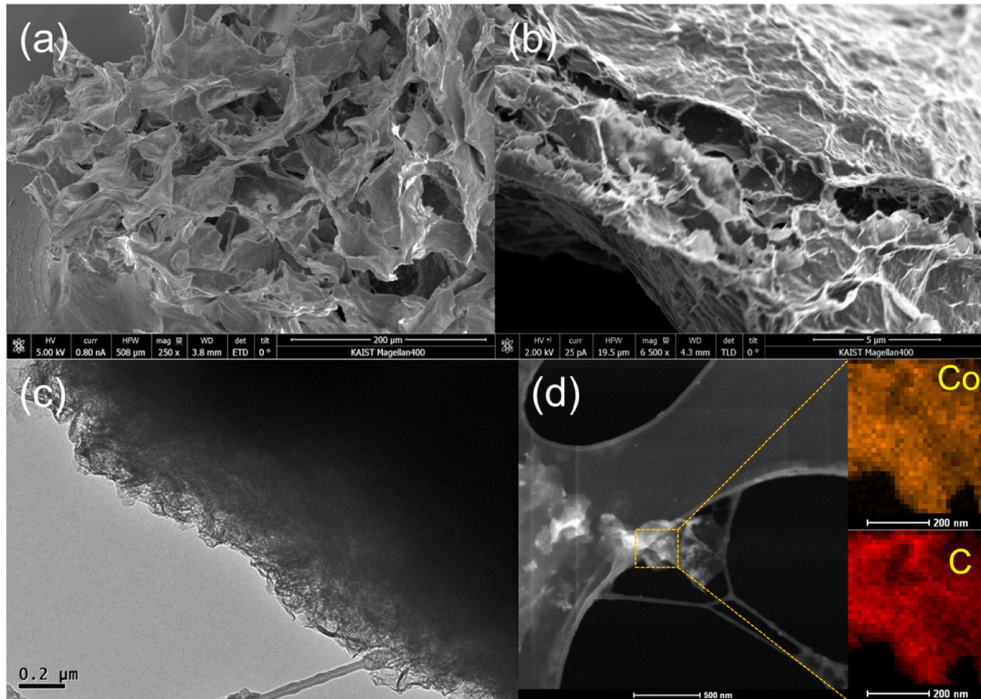


Fig. 1. (a) Low magnification and (b) high-magnification SEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$. (c) TEM image of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$. (d) The EDS mapping of Co (orange) and C (red) elements of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ on selected areas.

석을 통해 확인하였을 때 Co와 C원소가 전체적으로 동일한 위치에 나타났고 이는 코발트 옥사이드와 그래핀이 전체시트에 일정하게 같이 존재하는 것을 뚜렷이 나타낸다(Fig. 1d).

코발트 옥사이드/그래핀 젤의 XRD 패턴에서 (111), (220), (311), (511)과 (440) 회절피크들이 나타났고, 이는 코발트 옥사이드가 면심입방구조의 트라이코발트 테트라옥사이드(JCPDS, Card No. 42-1467) 결정임을 보여준다(Fig. 2a). 또한, $2\theta = 22\sim 24^\circ$ 에서 나타나는 회절피크(*)는 불규칙하게 쌓인 그래핀 시트를 나타낸다[13]. 그래핀의 결합상을 좀 더 확인하기 위해 라만 분광법을 사용했다(Fig. 2b). 코발트 옥사이드/그래핀 시료의 라만피크에서 159, 480, 520, 690의 피크가 관찰되었고, 이는 스피넬 구조의 코발트 옥사이드 F_{2g} , E_g , F_{2g} , A_{1g} 진동 모드에서 확인되는 피크이다[15]. 1400과 1600에서 나타나는 그래핀의 D, G 피크는 환원된 그래핀 옥사이드에서와 같이 D 피크의 세기가 G 피크보다 낮아 그래핀의 존재를 확인 할 수 있었고 에틸렌 다이아민의 환원제 역할로 젤이 잘 형성되며 환원되었음을 확인할 수 있었다[16].

코발트 옥사이드/그래핀의 화학적 조성 and 그래핀의 환원을 더 분석하기 위하여 XPS 측정을 하였다(Fig. 3a). 스펙트럼에서 C, O, Co 원소가 동시에 존재하여 그래핀 시트에 코발트 옥사이드가 잘 코팅되어 있다고 판단하였다. 코발트 옥사이드/그래핀의 C1s 피크 분리(deconvolution)를 통해 에폭시/하이드록실과 카보닐 그룹이(C-O (286.1 eV), C=O (288.1 eV)) 감소하여 그래핀의 환원이 잘 이루어진 것을 확인하였고, 이는 에틸렌 다이아민이 그래핀 시트 사이에 가교제 역할을 하여 코발트 옥사이드/그래핀 젤을 잘 형성한 결과로 판단하였다[17].

이 코발트 옥사이드/그래핀의 다공성 구조를 질소 흡-탈착 분석을 통해 확인하였다(Fig. 3b). 뚜렷한 흡착 히스테리시스 루프를 갖는 전형적인 타입-4의 등온선 특징을 보였고[17], 기공 크기 분포도에

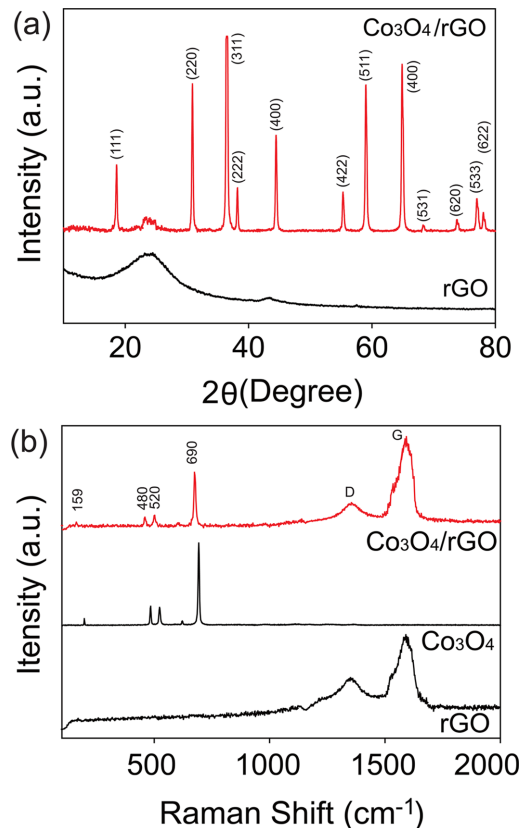


Fig. 2. (a) XRD patterns of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ and rGO and (b) Raman spectra of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, Co_3O_4 and rGO.

서도 1.5 nm에서 $100\ \mu\text{m}$ 까지 넓은 분포도를 볼 수 있었다(Fig. S2). 이는 코발트 옥사이드/그래핀 3D젤 안에 큰 마크로 기공들과

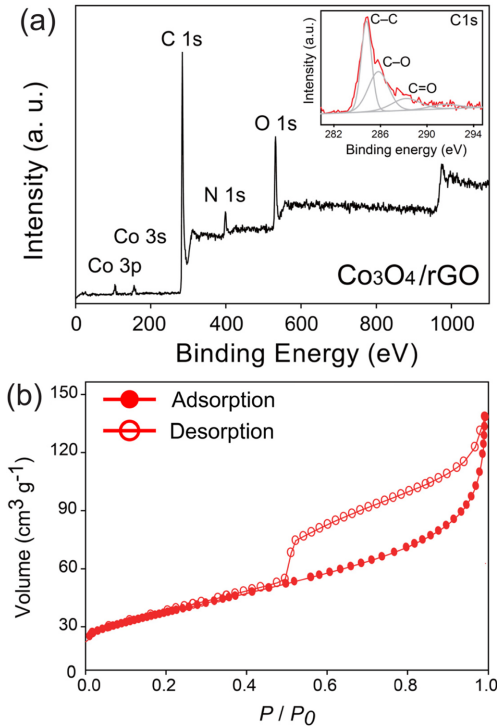


Fig. 3. (a) XPS survey spectra obtained from $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ (Inset shows a C 1s peak.) (b) N_2 adsorption/desorption isotherms of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$.

메조 기공들이 같이 존재하는 것을 보여주는 결과이다. 또한 BET 표면적 분석으로 $0.26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 기공부피와 $142.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 넓은 비표면적을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 계층적 크기의 기공과 넓은 면적은 반응물이 녹아있는 용액이 촉매와 접촉하고 반응할 수 있는 기회가 많아져 촉매에 의한 반응효율을 향상시킨다.

3-2. 촉매 활성

촉매활성을 확인하기 위해 PET 글리콜리시스 반응에 코발트 옥사이드/그래핀을 촉매로 사용하였다. 글리콜리시스 반응 후에 생성물을 HPLC를 이용하여 생성물인 BHET의 양을 확인하였다(Fig. 4a). 2.485 min에서 나타나는 주요 피크는 BHET 모노머를 나타내는 피크이고 4.217 min에서 나타나는 작은 피크는 BHET 다이머를 나타낸다[3]. 이는 모노머와 다이머가 같이 존재하는 것을 나타내며, 이는 모노머와 다이머 사이에 가역적인 반응에 의해 존재한다[18]. 촉매를 사용하지 않았을 때와 상용 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 컴포짓 촉매를 사용했을 때(Fig. S3)에 비하여 코발트 옥사이드/그래핀을 촉매로 사용했을 경우 동일한 시간에서 BHET 모노머의 피크 세기가 매우 강하게 나타났다. 30분 반응한 반응물에서는 큰 차이가 없었지만 60분 이후의 반응물에서는 촉매 없을 시 약 10배, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 컴포짓 촉매를 사용 시 약 1.5배이상 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. 우리 그룹이 앞서 보고한 결과[14]와 같이 촉매 없는 반응은 nucleation-controlled kinetics를 보이고 촉매 사용시 common second-order kinetics를 보인다. 이러한 이유로 초기 30분간 반응률 차이가 작다가 이후로 큰 차이를 보이게 되는 것이다. 더욱 정확한 BHET 모노머의 전환 수율을 확인하기 위하여 식 (1)을 통해 수율을 계산하였다(Fig. 4b). 그래프에서 확인할 수 있듯이 촉매를 사용하였을 경우 60분에 94.5%, 90분에 96.7%, 120분에 97.6%의 수율을 보였고, 이는 다른 메탈 옥사이드를 사용한 논문들과 비교했을 때 짧은 시간에

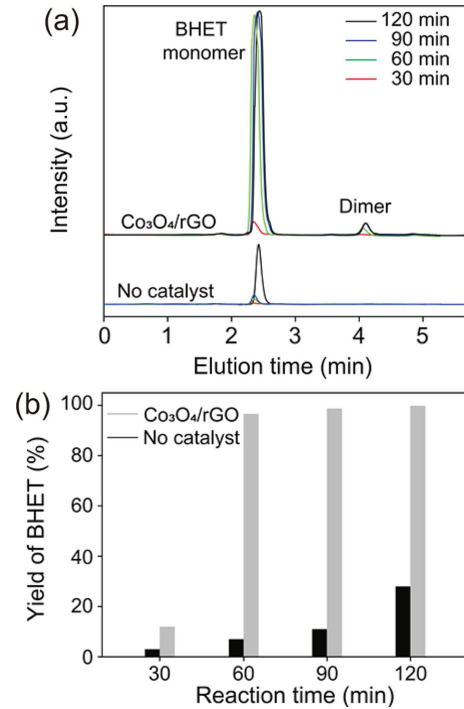


Fig. 4. (a) HPLC spectra of the product from PET glycolysis. (b) Conversion yield (%) of PET-to-BHET reaction with time.

상대적으로 높은 수율을 보이는 것이다[3,8,19,20]. PET 글리콜리시스에서 메탈 옥사이드 촉매로 주로 사용되는 징크 옥사이드, 망간 옥사이드, 코발트 옥사이드 중에 코발트 옥사이드는 가장 촉매효율이 낮은 것으로 보고되어 있었다[3]. 하지만 가격이 저렴하고 손쉬운 합성이 가능한 코발트 옥사이드의 구조제어를 통하여 넓은 면적과 다양한 크기의 기공을 만들어 이전에 보고된 다른 메탈옥사이드의 수율보다 높은 수율을 얻을 수 있었다. 이 결과는 다양한 크기의 기공을 통해 반응물이 촉매표면으로 접근하는 경로를 짧게 만들고, 넓은 면적을 통해 PET에서 BHET 모노머로의 전환을 효과적이 되도록 하는 구조가 촉매의 활성에 영향을 주는 것을 보이는 것이고 촉매에서 구조의 중요성을 보여주었다고 할 수 있다.

3-3. 촉매 재사용

친환경적이고 경제적인 촉매 시스템을 개발하기 위하여, 글리콜리시스 반응에서 3D $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 의 재사용 가능여부를 확인하였다(Fig. 5). 매반응마다 촉매는 반응된 혼합물에서 거름막을 통해 분리하였고, 최적화된 조건아래 다음 반응에 사용하였다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 촉매를 9번 재사용했음에도 불구하고, BHET 수율이 95% 이상 유지하고 있다. 촉매 9번 재사용한 후 반응에서 나온 BHET의 순도를 확인하기 위하여 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼 분석을 수행하였다(Fig. 6). δ 8.08 ppm 피크는 벤젠 링에서 4개의 아로마틱 프로톤의 존재를 나타낸다. 피크 δ 4.28과 δ 3.69 ppm은 COO-CH_2 와 $\text{CH}_2\text{-OH}$ 의 메틸렌 프로톤을 각각 나타낸다. δ 4.93 ppm 피크는 하이드록실의 프로톤을 나타낸다. 또한 ^{13}C NMR의 피크들은 ^1H NMR에서 예측된 정보에 부합되게 나타나고 있다. 이러한 결과로부터, 촉매의 재사용 반응에서도 처음 반응에서와 같이 고품질 BHET로의 전환이 잘 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 18회까지 촉매 재사용 횟수를 늘렸음에도 불구하고 93% 이상의 높은

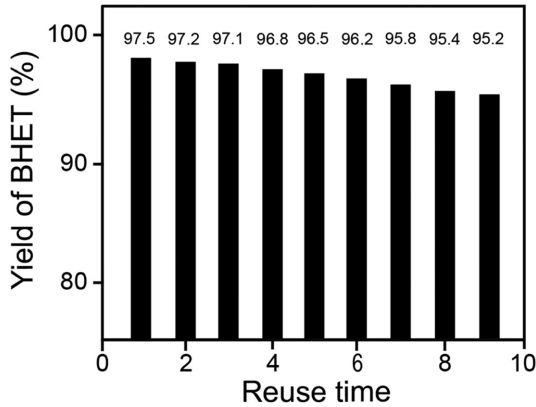


Fig. 5. The conversion yield of BHET (%) with reuse time of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ (200 °C, 120 min).

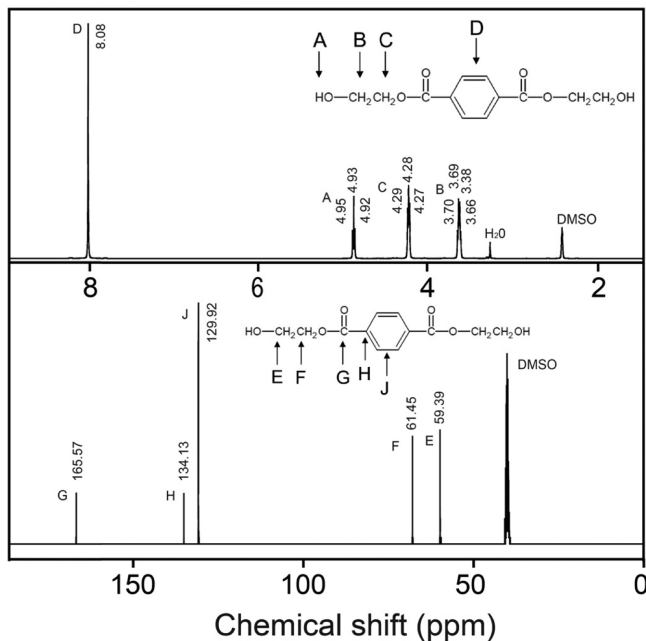


Fig. 6. H-NMR and C-NMR spectra of BHET (9th catalyst reuse time).

BHET 수율을 보이는 것을 확인할 수 있었다(Fig. S4).

4. 결 론

본 연구에서는 코발트 옥사이드/그래핀 3D 젤을 수열합성법으로 합성하여 구조 제어를 통해 계층적 크기의 기공과 넓은 면적을 가지도록 촉매를 제조하였고 PET 글리콜리시스 반응의 촉매로 사용하여 촉매활성을 조사하였다. 또한 이들의 물리화학적 특성을 SEM, TEM, XRD, Raman, XPS, BET 등으로 조사하여 그래핀에 코발트가 전체적으로 코팅되어 있는 것을 확인하였고, 촉매에 적합한 트라이코발트 테트라옥사이드 상으로 합성된 것을 확인하였다. 계층적 크기의 기공과 넓은 면적을 갖는 이 촉매는 PET 글리콜리시스 반응에서 반응물의 접근을 용이하게 하고, 넓은 코발트 옥사이드의 활성면적을 제공하여 높은 수율과 빠른 반응속도를 보여주었다. 또한, 사용된 촉매를 9회 재사용한 반응에서 높은 품질의 BHET 모노머를 95% 이상의 전환율로 얻음으로써 경제적인 촉매 시스템에 적합한 촉매임을 보였다. 우리는 이와 같은 디자인과 합

성방법으로 형성된 이 촉매가 반응물과의 제한된 접근을 해결할 수 있기 때문에 PET 분해반응 뿐만 아니라 산소, 수소, 과산화수소 생성반응 등 다양한 촉매반응 분야에 사용 가능할 것으로 기대한다.

감 사

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다 (과제번호: 2016002240001).

References

1. Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M. and Schalkwijk, W. V., "Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices," *Nat. Mater.*, **4**, 366-377(2005).
2. Simon, P. and Gogotsi, Y., "Materials for Electrochemical Capacitors," *Nat. Mater.*, **7**, 845-854(2008).
3. Imran, M., Kim, D. H., Al-Masry, W. A., Mahmood, A., Hassan, A., Haider, S. and Ramay, S. M., "Manganese-, Cobalt-, and Zinc-based Mixed-oxide Spinel as Novel Catalysts for the Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) via Glycolysis," *Polym Degrad Stab.*, **98**, 904-915(2013).
4. Wang, Q., Geng, Y., Lu, X. and Zhang, S., "First-row Transition Metal-containing Ionic Liquids as Highly Active Catalysts for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET)," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 340-348(2015).
5. Khoonkari, M., Haghghi, A. H., Sefidbakht, Y., Shekoochi, K. and Ghaderian, A., "Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts," *Int. J. Polym. Sci.*, **2015**, 1-11(2015).
6. Duque-Ingunza, I., López-Fonseca, R., de Rivas, B. and Gutiérrez-Ortiz, J. I., "Process Optimization for Catalytic Glycolysis of Post-consumer PET Wastes," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**, 97-103(2014).
7. Vitkauskienė, I. and Makuška, R., "Glycolysis of Industrial Poly(ethylene terephthalate) Waste Directed to Bis(hydroxyethylene) Terephthalate and Aromatic Polyester Polyols," *CHEMIJA*, **19**, 29-34(2008).
8. López-Fonseca, R., Duque-Ingunza, I., de Rivas, B., Amaiz, S. and Gutiérrez-Ortiz, J. I., "Chemical Recycling of Post-consumer PET Wastes by Glycolysis in the Presence of Metal Salts," *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1022-1028(2010).
9. Choi, B. G., Chang, S.-J., Lee, Y. B., Bae, J. S., Kim, H. J. and Huh, Y. S., "3D heterostructured Architectures of Co_3O_4 Nanoparticles Deposited on Porous Graphene Surfaces for High Performance of Lithium ion Batteries," *Nanoscale* **4**, 5924-5930(2012).
10. Baydi, M. E., Poillerat, G., Rehspringer, J.-L., Gautier, J.-L., Koenig, J.-F. and Chartier, P., "A Sol-gel Route for the Preparation of Co_3O_4 Catalyst for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Medium," *J. Solid State Chem.*, **11**, 109-281(1994).
11. Sinha, A. K., Seelan, S., Okumura, M., Akita, T., Tsubota, S. and Haruta, M., "Three-dimensional Mesoporous Titanosilicates Prepared by Modified Sol-gel Method: Ideal Gold Catalyst Supports for Enhanced Propene Epoxidation," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3956-3965(2005).
12. Kumar, N. A., Dar, M. A., Gul, R. and Baek, J.-B., "Graphene and Molybdenum Disulfide Hybrids: Synthesis and Applica-

tions," *Mater. Today*, **18**, 286-298(2015).

13. Choi, B. G., Park, H., Park, T. J., Yang, M. H., Kim, J. S., Jang, S.-Y., Heo, N. S., Lee, S. Y., Kong, J. and Hong, W. H., "Solution Chemistry of Self-assembled Graphene Nanohybrids for High-performance Flexible Biosensors," *ACS Nano*, **4**, 2910-2918 (2010).

14. Sangalang, A., Bartolome, L. and Kim, D. H., "Generalized Kinetic Analysis of Heterogeneous PET Glycolysis Nucleation-controlled Depolymerization," *Polym. Degrad. Stab.*, **115**, 45-53(2015).

15. Yang, M.-H., Jeong, J.-M., Lee, K. G., Kim, D. H., Lee, S. J. and Choi, B. G., "Hierarchical Porous Microspheres of the Co_3O_4 @graphene with Enhanced Electrocatalytic Performance for Electrochemical Biosensors," *Biosens. Bioelectron.*, **89**, 612-619 (2017).

16. Choi, B. G., Huh, Y. S., Hong, W. H., Kim, H. J. and Park, H. S., "Electrochemical Assembly of MnO_2 on Ionic Liquid-graphene

Films into a Hierarchical Structure for High Rate Capability and Long Cycle Stability of Pseudocapacitors," *Nanoscale*, **4**, 5394-5400(2012).

17. Yang, M.-H., Jeong, J.-M., Huh, Y. S. and Choi, B. G., "High-performance Supercapacitor Based on Three-dimensional MoS_2 /Graphene Aerogel Composites," *Comp. Sci. Tech.*, **121**, 123-128 (2015).

18. Park, G., Bartolome, L., Lee, K. G., Lee, S. J., Kim, D. H. and Park, T. J., "One-step Sonochemical Synthesis of a Graphene Oxide-manganese Oxide Nanocomposite for Catalytic Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)," *Nanoscale*, **4**, 3879-3885(2012).

19. Lee, K. G., Lee, S., Chang, S. G., Choi, B. G., Seo, J., Sangalang, A., Kim, D. H., Park, T. J., Lee, M. K., Lee, S. J. and Lee, H., "Bio-inspired Hierarchical Nanowebs for Green Catalysis," *Small*, **11**, 4292-4297(2015).

Supporting Information

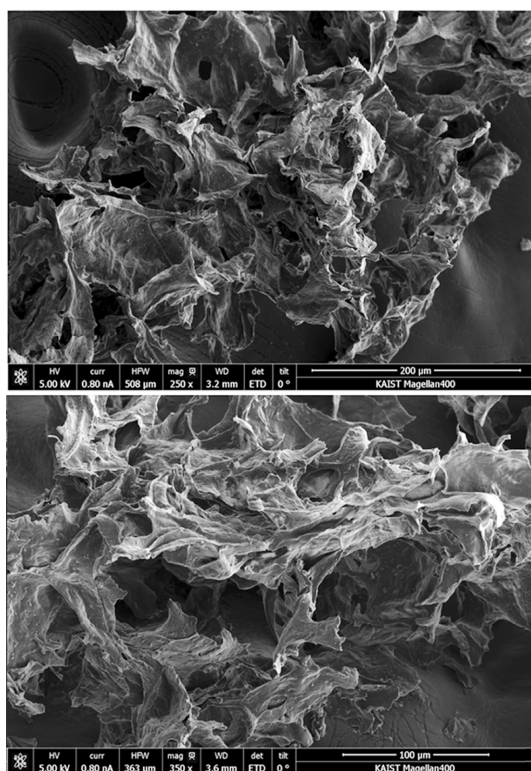


Fig. S1. Low and high-magnification SEM images of rGO gel.

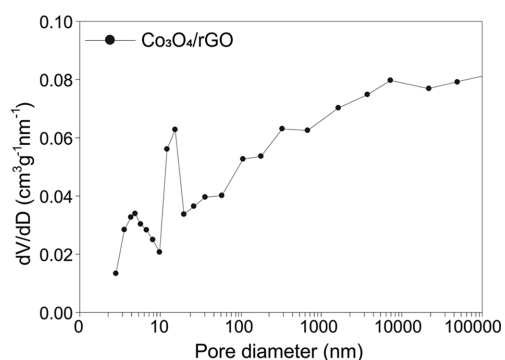


Fig. S2. Pore size distributions of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$.

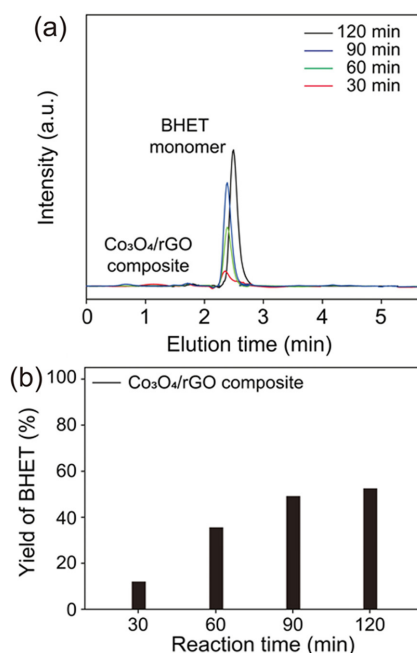


Fig. S3. (a) HPLC spectra of the product from PET glycolysis using the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ composite. (b) Conversion yield (%) of PET-to-BHET reaction with time.

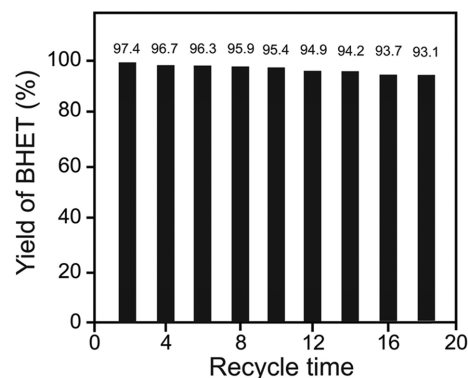


Fig. S4. The conversion yield of BHET (%) with reuse time of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ (200 °C, 120 min).