

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0037834

(43) 공개일자 2022년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 51/00 (2006.01) H01G 11/30 (2013.01)

B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01G 51/40 (2013.01)

H01G 11/30 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0120763

(22) 출원일자 2020년09월18일

심사청구일자 2020년09월18일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유재수

서울특별시 강남구 역삼로 438, 103동 603호(대치동, 풍림아이원아파트)

카자 후세인 세익

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 565-1호(서천동, 전자정보대학)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 다공성 중공 나노구조체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 나노입자들을 포함하는 다공성 나노구조체를 제공하며, 상기 다공성 나노구조체는 안정성이 우수하고, 슈퍼커패시터의 성능 개선에 효과적이다.

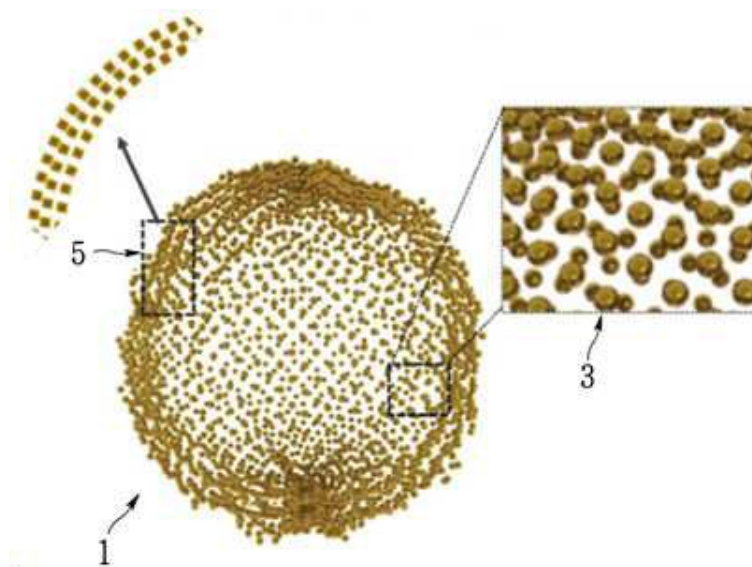
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A와 B는 각각 Co 또는 Mn이며, 서로 다른 원소를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 40/00 (2013.01)
C01P 2002/32 (2013.01)
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315500
과제번호	2018R1A6A1A03025708
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 대학중점연구소지원사업
연구과제명	융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구
기 여 율	33/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711110718
과제번호	2020R1A2B5B01002318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견후속연구
연구과제명	저차원 TMDC 및 금속-유기구조체 (MOF)기반 인체부착형 에너지 발전-저장 소자기술

개발

기 여 율	33/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116659
과제번호	2017H1D8A2031138
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대 공학연구자 육성사업
연구과제명	미래청정 SMART 에너지 플랫폼연구
기 여 율	33/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2017.05.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 나노입자들을 포함하는 다공성 나노구조체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A와 B는 각각 Co 또는 Mn이며, 서로 다른 원소를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노스피어(hollow nanosphere) 또는 다공성 중공 나노플라워(nanoflower)인 다공성 나노구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 나노구조체의 평균 입자 크기는 200 nm 내지 500 nm인 다공성 나노구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 나노구조체의 평균 입자 크기는 250 nm 내지 450 nm인 다공성 나노구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 A는 Co이고, B는 Mn이며, 상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노스피어인 다공성 나노구조체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 다공성 중공 나노스피어의 공간군(space group)이 I4(1)/amd(no.141)에 속하는 다공성 나노구조체.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 다공성 중공 나노스피어 내 Co 및 Mn은 각각 2가 및 3가 이온 형태가 혼합된 형태로 존재하고, 상기 Co 및 Mn은 모두 사면체 위치(tetrahedral site)에 위치하는, 다공성 나노구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 A는 Mn이고, B는 Co이며, 상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노플라워인 다공성 나노구조체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 다공성 중공 나노플라워의 공간군(space group)은 Fd-3m(no.227)에 속하는 다공성 나노구조체.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 다공성 중공 나노플라워 내 Co 및 Mn은 각각 2가 및 3가 이온 형태가 혼합된 형태로 존재하고, 상기 Co 및 Mn이 2가 이온 형태인 경우, 각각 사면체 위치에 위치하고, 상기 Co 및 Mn이 각각 3가 이온인 경우, 각각 팔면체 위치에 위치하는 다공성 나노구조체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 다공성 나노구조체의 BET 비표면적(specific surface area)은 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상인, 다공성 나노구조체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 다공성 나노구조체의 기공 크기는 1 nm 내지 10 nm인 다공성 나노구조체.

청구항 13

Co 함유 화합물 및 Mn 함유 화합물을 에틸렌글리콜 용액에 용해시켜 제1 용액을 제조하고,

계면 활성제를 탈이온수에 용해시켜 제2 용액을 제조하고,

상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합한 용액을 실리콘 오일 베쓰에 투입하여 반응시키고, 상기 반응시킨 혼합물을 분리하여 건조한 후 열처리하는 것을 포함하는,

하기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 나노입자들을 포함하는 다공성 나노구조체의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 및 B는 Co 또는 Mn이며, 서로 다른 원소를 나타낸다.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 Co 함유 화합물은 코발트 아세테이트를 포함하고, 상기 Mn 함유 화합물은 망간 아세테이트를 포함하는, 다공성 나노구조체의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 실리콘 오일 베쓰의 온도는 80°C 내지 90°C 인 다공성 나노구조체의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 열처리는 300°C 내지 500°C 의 온도 범위에서 이루어지는 다공성 나노구조체의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 다공성 나노구조체를 포함하는 슈퍼캐퍼시터 전극.

청구항 18

제17항의 슈퍼캐퍼시터 전극을 포함하는 슈퍼캐퍼시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 다공성 중공 나노구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 수요가 계속 증가하고 있고, 화석 연료의 급속한 고갈로 인해 최근 친환경 및 고전력 전기 화학 에너지 저장 시스템의 개발은 상당한 관심을 받고 있다. 고전력 전기 화학 에너지 저장 시스템은 휴대용 및 웨어러블 전자 장치 분야에서 광범위한 응용 분야를 가지고 있다. 특히 에너지 및 전력 밀도는 상기 응용 분야에 상당한 영향을 미치는 변수이다. 일반적으로 배터리 및 전기 화학 커패시터(electrochemical supercapacitor; EC)(슈퍼커패시터라고도 함)는 다양한 전자 및 하이브리드 전기 자동차에서 효율적인 저장 장치로 간주되어 왔다. 배터리에 비해 EC는 높은 전력 밀도와 빠른 충방전 능력, 긴 주기 수명 및 친환경적이라는 장점을 가진다.

[0003] 현재, EC의 우수한 기능을 이용하여 첨단 휴대용 전자 기기 및 기타 전기 제품들이 개발되고 있으나, EC는 여전히 4 내지 $10\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 정도의 낮은 에너지 밀도를 나타내며 잠재적인 응용 분야에서 폭 넓은 활용이 제한되어 있는 상태이다. 이러한 문제를 극복하기 위해 최근 에너지 밀도를 높이기 위한 방법으로 EHC (Electrochemical Hybrid Capacitor) 개발이 큰 관심을 받고 있다. EHC는 Faradaic 전극 재료(양극)와 non-faradic 전기 이중층 커패시터(non-faradic electric double-layered capacitor; EDLC) 전극 재료(음극)의 조합으로 구성된다. 이러한 EHC는 에너지 저장 장치로서 EC(고전력 소스)와 배터리(고에너지 소스)의 장점을 모두 가진다.

[0004] 그래핀, 탄소 나노튜브 및 활성탄(activated carbon; AC)과 같은 EDLC 유형 재료는 용량성(capacitive) 전극(음극)인 반면, Faradaic 전극(양극) 재료의 배터리의 특징은 대부분 전이 금속 산화물/산화물에서 비롯된다. 최근에는 환원된 산화 그래핀의 전도성 특성과 2차원 산화된 헤테로 원자 특성을 공유 결합을 통해 결합함으로써 표면 산화-환원 슈도용량(pseudocapacitance)이 실제 반응 역학보다 커지고 있다. 이러한 특징은 헤테로 원자 유도 화합물 자체의 우수한 전기 전도도, 초고용량 및 향상된 사이클링 성능 측면에서 우수한 전하 저장 특성을 추가로 나타낸다. 따라서, 높은 전기 화학적 성능과 넓은 전위창(potential window)을 가진 새로운 양극 재료의 개발은 고성능 EHC에 대한 더 중요한 연구가 되고 있다.

[0005] 계층적 플라워형(hierarchical flower-like) 또는 고 다공성 중공/코어-셸 모양의 전이 금속 산화물 나노 구조 물질은 뚜렷한 물리 화학적 특성을 가지고 있으며 생물 의학, 가스 감지, 자기 저장, 촉매 작용, 및 에너지 변환 및 저장과 같은 첨단 연구 분야에서 다양하게 응용되고 있다. 일반적으로 다공성 중공 코어-셸 모양의 나노 구조체는 나노 크기의 다공성 빌딩 블록(나노 입자, 나노 와이어, 나노 튜브 등)을 통해 구축되며, 표면적이 넓어 게스트 이온의 확산에 도움이 되기 때문에 구조적으로 안정적이다. 더욱이, 이러한 고 다공성 중공 코어-셸 형태를 전극 재료로 사용하면 수명이 향상된다. 따라서 고성능 에너지 저장 장치를 위한 다공성 재료의 설계 구조에 많은 관심이 집중되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 구현예는 안정성이 우수하고, 슈퍼캐퍼시터의 성능 개선에 효과적인 슈퍼캐퍼시터의 전극 재료로 사용되는 다공성 중공 나노 구조체를 제공한다.

[0007] 다른 구현예는 상기 다공성 중공 나노 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또 다른 구현예는, 상기 다공성 중공 나노 구조체를 포함하는 전극을 채용하여, 성능이 우수한 슈퍼캐퍼시터를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 일 구현예는, 하기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 나노입자들을 포함하는 다공성 나노구조체를 제공한다:
- [0010] [화학식 1]
- [0011] AB_2O_4
- [0012] 상기 화학식 1에서,
- [0013] A와 B는 각각 코발트 (Co) 또는 망간 (Mn)이며, 서로 다른 원소를 나타낸다.
- [0014] 상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노스피어(hollow nanosphere) 또는 다공성 중공 나노플라워(nanoflower) 일 수 있다.
- [0015] 상기 다공성 나노구조체의 평균 입자 크기는 200 nm 내지 500 nm일 수 있다.
- [0016] 상기 다공성 나노구조체의 평균 입자 크기는 250 nm 내지 450 nm일 수 있다.
- [0017] 상기 화학식 1의 A는 Co이고, B는 Mn인 경우, 상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노스피어일 수 있다.
- [0018] 상기 다공성 중공 나노스피어의 공간군(space group)은 I4(1)/amd(no.141)에 속할 수 있다.
- [0019] 상기 다공성 중공 나노스피어 내 Co 및 Mn은 각각 2가 및 3가 이온 형태가 혼합된 형태로 존재하고, 상기 Co 및 Mn은 모두 사면체 위치(tetrahedral site)에 위치할 수 있다.
- [0020] 상기 화학식 1의 A는 Mn이고, B는 Co인 경우, 상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노플라워일 수 있다.
- [0021] 상기 다공성 중공 나노플라워의 공간군은 Fd-3m(no.227)에 속할 수 있다.
- [0022] 상기 다공성 중공 나노플라워 내 Co 및 Mn은 각각 2가 및 3가 이온 형태가 혼합된 형태로 존재할 수 있고, 상기 Co 및 Mn이 2가 이온 형태인 경우, 각각 사면체 위치에 위치할 수 있으며, 상기 Co 및 Mn이 각각 3가 이온인 경우, 각각 팔면체 위치에 위치할 수 있다.
- [0023] 상기 다공성 나노구조체의 BET 비표면적(specific surface area)은 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상일 수 있다.
- [0024] 상기 다공성 나노구조체의 기공 크기는 1 nm 내지 10 nm일 수 있다.
- [0025] 다른 일 구현예는, Co 함유 화합물 및 Mn 함유 화합물을 에틸렌글리콜 용액에 용해시켜 제1 용액을 제조하고, 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 제2 용액을 제조하고, 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합한 용액을 실리콘 오일 베쓰에 투입하여 반응시키고, 상기 반응시킨 혼합물을 분리하여 건조시킨 후, 열처리하는 것을 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 나노입자들을 포함하는 다공성 나노구조체의 제조방법을 제공한다:
- [0026] [화학식 1]
- [0027] AB_2O_4
- [0028] 상기 화학식 1에서,
- [0029] A 및 B는 Co 또는 Mn이며, 서로 다른 원소를 나타낸다.
- [0030] 상기 Co 함유 화합물은 코발트 아세테이트를 포함할 수 있고, 상기 Mn 함유 화합물은 망간 아세테이트를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 실리콘 오일 베쓰의 온도는 80°C 내지 90°C 일 수 있다.
- [0032] 상기 열처리는 300°C 내지 500°C 의 온도 범위에서 이루어질 수 있다.
- [0033] 또 다른 일 구현예는, 상기 다공성 나노구조체를 포함하는 슈퍼캐퍼시터 전극을 제공한다.
- [0034] 또 다른 일 구현예는, 상기 슈퍼캐퍼시터 전극을 포함하는 슈퍼캐퍼시터를 제공한다.

발명의 효과

- [0035] 일 구현예의 다공성 중공 나노 구조체를 전극 재료로 사용하는 슈퍼 캐퍼시터는 에너지 밀도가 높고, 용량 유밀 및 수명 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0036]

- 도 1은 다공성 중공 나노스피어의 개략도이다.
- 도 2는 다공성 중공 나노플라워의 개략도이다.
- 도 3은 다공성 중공 나노스피어 형태의 CMO의 XRD 회절 그래프이다.
- 도 4는 다공성 중공 나노스피어 형태의 CMO의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 5는 다공성 중공 나노플라워 형태의 MCO의 XRD 회절 그래프이다.
- 도 6은 다공성 중공 나노플라워 형태의 MCO의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 1 및 2에 따른 다공성 나노구조체의 N₂ 흡착/탈착 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1 및 2에 따른 다공성 나노구조체의 XPS 스펙트럼이다.
- 도 9는 Co 2p에 대한 고분해능 XPS 스펙트럼이다.
- 도 10은 Mn 2p에 대한 고분해능 XPS 스펙트럼이다.
- 도 11은 O 1s에 대한 고분해능 XPS 스펙트럼이다.
- 도 12는 실시예 1에 따른 다공성 나노 구조체의 SEM 이미지이다.
- 도 13은 실시예 1에 따른 다공성 나노 구조체의 TEM 이미지이다.
- 도 14는 실시예 2에 따른 다공성 나노 구조체의 SEM 이미지이다.
- 도 15은 실시예 2에 따른 다공성 나노 구조체의 TEM 이미지이다.
- 도 16는 CMO 나노구조체의 EDS 조성 분석 그래프이다.
- 도 17은 MCO 나노구조체의 EDS 조성 분석 그래프이다.
- 도 18은 실시예 3에 따른 나노구조체 전구체의 형태의 SEM 이미지이다.
- 도 19는 실시예 4에 따른 나노구조체 전구체의 형태의 SEM 이미지이다.
- 도 20은 실시예 1에 따른 나노구조체 전구체의 형태의 SEM 이미지이다.
- 도 21은 실시예 5에 따른 나노구조체 전구체의 형태의 SEM 이미지이다.
- 도 22는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 나노 구조체를 이용한 전극의 CV 곡선이다.
- 도 23은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 나노 구조체를 이용한 전극의 GCD 분석 그래프이다.
- 도 24는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 나노 구조체를 이용한 전극의 EIS 분석 그래프이다.
- 도 25는 실시예 1 및 실시예 2의 나노 구조체를 이용한 전극의 전류 밀도에 대한 비용량 계산 결과 및 쿨롱 효율을 도시한 것이다.
- 도 26은 실시예 1 및 실시예 2의 나노 구조체를 이용한 전극의 용량 유지율을 나타낸 것이다.
- 도 27은 EHC 장치의 CV 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 28은 EHC 장치의 전류 밀도에 대한 비용량 계산 결과 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다.
- 도 29는 EHC 장치의 용량 유지율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037]

이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이로 인해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0038]

본 발명에 있어서 "입자 크기" 또는 "입경"은, 입경 분포 곡선(cumulative size-distribution curve)에서 체적 누적량의 50% 기준에서의 평균 입경(D50)으로 정의할 수 있다. 상기 입경은 예를 들어 주사전자 현미경

(scanning electron microscopy, SEM) 또는 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 등을 이용한 전자 현미경 관찰이나, 또는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 레이저 회절법에 의해 측정 시, 보다 구체적으로는, 측정하고자 하는 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac社 MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 60 W의 출력으로 조사한 후, 측정장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D50)을 산출할 수 있다.

[0039] 일 구현예에서, 다공성 나노구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 나노입자들을 포함할 수 있다:

[0040] [화학식 1]

[0041] AB_2O_4

[0042] 상기 화학식 1에서, A와 B는 각각 Co 또는 Mn일 수 있고, 서로 다른 원소를 나타낸다. 즉, 상기 A가 Co인 경우, 상기 B는 Mn이 되어 상기 스피넬 구조의 나노입자가 CMO(이하, CMO)로 표시될 수 있고, 상기 A가 Mn인 경우, 상기 B는 Co가 되어 상기 스피넬 구조의 나노입자가 MCO(이하, MCO)로 표시될 수 있다.

[0043] 상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노스피어(hollow nanosphere) 또는 다공성 중공 나노플라워(nanoflower)일 수 있다.

[0044] 슈퍼캐퍼시터의 연속적인 전기화학적 사이클 동안, 부피 팽창에 의해 응력이 쉽게 유도 될 수 있으며, 일부 산화 환원 반응의 최소화로 인해 전기 화학적 성능이 저하될 수 있는데, 이는 이온 수송을 촉진/가속시키는 다공성 중공 나노스피어 및 다공성 중공 나노플라워의 특별한 형태학적 이점에 의해 더욱 안정화될 수 있고, 다공성 중공 나노스피어 및 다공성 중공 나노플라워에 존재하는 중공 및 다공성 공간은 이온 버퍼링 저장소 역할을 하여 내부 표면으로의 확산 경로를 줄일 수 있고, 반응 속도가 가속화되어, 우수한 전기 화학적 사이클 성능을 가질 수 있게 한다.

[0045] 도 1에 일 구현예에 따른 다공성 중공 나노스피어(1)의 개략도를 나타내었다. 도 1의 확대도에 나타난 바와 같이, 상기 "다공성 중공 나노스피어(1)"는 구 형태의 수많은 나노입자들(3)이 서로 응집하여 나노 크기의 구 형태 구조체를 이룬다. 상기 다공성 중공 나노스피어(1)는 상기 나노입자들(3) 사이에 나노 크기의 기공들을 포함하여 다공성이다. 또한, 상기 나노입자(3)들은 결집하여 셸(5)을 이루고, 상기 다공성 중공 나노스피어(1)의 속은 비어 있어 상기 다공성 중공 나노스피어(1)는 중공을 가진다.

[0046] 도 2에는 일 구현예에 따른 다공성 중공 나노플라워(11)의 개략도를 나타내었다. 상기 "다공성 중공 나노플라워(11)"는 직사각형 형태의 수많은 나노입자(13)들이 서로 응집하여 나노 크기의 꽃 모양 구조체를 이룬다. 상기 다공성 중공 나노플라워(11)는 상기 나노입자(13)들 사이에 나노미터 크기의 기공들을 포함하여 다공성이다. 상기 나노입자(13)들이 결집하여 꽃 모양의 셸(15)을 형성하고, 상기 다공성 중공 나노플라워(11)의 속은 비어 있어 중공을 가진다. 도 2에서 확인할 수 있듯이, 다공성 중공 나노플라워(11)는 직사각형 형태의 나노입자(13)들이 응집함으로써, 도 1에 나타낸 다공성 중공 나노스피어(1)와 달리 그 응집체가 꽃과 같은 형태를 이루는 점에서 나노플라워로 불린다.

[0047] 이러한 다공성 중공 나노스피어(1) 및 다공성 중공 나노플라워(11)는, 후술하는 일 구현예에 따른 다공성 나노구조체의 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0048] 상기 다공성 나노구조체의 평균 크기는 200nm 내지 500 nm일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 다공성 나노구조체의 평균 크기는 200 nm 이상, 250 nm 이상, 300 nm 이상, 350 nm 이상, 400 nm 이상, 또는 450 nm 이상일 수 있고, 500 nm 이하, 450 nm 이하, 400 nm 이하, 350 nm 이하, 300 nm 이하, 또는 250 nm 이하일 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 다공성 나노구조체의 평균 크기는 250 nm 내지 450 nm, 예를 들어, 250 nm 내지 400 nm, 250 nm 내지 350 nm, 250 nm 내지 300 nm, 일 수 있다.

[0049] 상기 다공성 나노구조체에 포함되는 나노 입자의 평균 크기는 1 nm 내지 20 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 나노구조체에 포함되는 나노 입자의 평균 크기는 1 nm 이상, 2 nm 이상, 3 nm 이상, 4 nm 이상, 5 nm 이상, 6 nm 이상, 7 nm 이상, 8 nm 이상, 9 nm 이상, 10 nm 이상, 11 nm 이상, 12 nm 이상, 13 nm 이상, 14 nm 이상, 15 nm 이상, 16 nm 이상, 17 nm 이상, 18 nm 이상, 또는 19nm 이상일 수 있고, 또한 20 nm 이하, 19 nm 이하, 18 nm 이하, 17 nm 이하, 16 nm 이하, 15 nm 이하, 14 nm 이하, 13 nm 이하, 12 nm 이하, 11 nm 이하, 10 nm 이하, 9 nm 이하, 8 nm 이하, 7 nm 이하, 6 nm 이하, 5 nm 이하, 4 nm 이하, 3 nm 이하, 또는 2 nm 이하일 수 있다.

- [0050] 상기 다공성 나노구조체의 셀(5, 15)은 상기 나노구조체의 중심으로부터 최표면까지의 총 거리 중 최표면으로부터 중심 방향으로 10 내지 40 길이% 내에 위치할 수 있다.
- [0051] 상기 다공성 나노구조체가 다공성 중공 나노스피어일 때보다, 다공성 중공 나노플라워일 때, 상기 나노구조체에 포함되는 나노 입자의 평균 크기가 더 클 수 있다. 일 구현예에서, 상기 다공성 나노구조체가 다공성 중공 나노스피어 인 경우, 상기 다공성 중공 나노스피어에 포함되는 나노 입자의 평균 크기는 1 nm 내지 10 nm일 수 있고, 상기 다공성 나노구조체가 다공성 중공 나노플라워인 경우, 상기 다공성 중공 나노플라워에 포함되는 나노 입자의 평균 크기는 1 nm 내지 15 nm일 수 있다.
- [0052] 상기 화학식 1에서, A가 Co이고, B가 Mn인 경우, 상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노스피어일 수 있다. 이 경우, 상기 다공성 중공 나노스피어의 공간군(space group)은 I4(1)/amd(no.141)에 속할 수 있다. 도 3에 다공성 중공 나노스피어의 CMO의 XRD 회절 그래프를 나타내었다. 도 3에 나타난 주요 XRD 패턴은 I4(1)/amd(no.141)의 공간군에 속하는 기존의 표준 JCPDS#77-0471 데이터와 일치하였으며, 이는 다공성 중공 나노스피어의 CMO가 체심 정방정계(body-centered tetragonal) 스피넬 구조이면서, I4(1)/amd(no.141)의 공간군에 속한다는 것을 나타낸다.
- [0053] 도 4에, 다공성 중공 나노스피어의 CMO의 결정 구조를 개략적으로 나타내었다. 상기 CMO의 결정 구조 내에서, Co 및 Mn은 2가 및 3가 양이온 형태로 존재할 수 있고, 상기 Co 및 Mn은 각각 2가 및 3가 양이온 형태가 혼합된 형태로 존재할 수 있다. 여기서, 상기 Co 및 Mn은 결정 구조 중 사면체 위치(tetrahedral site)에 모두 위치한다.
- [0054] 상기 화학식 1에서, A가 Mn이고, B가 Co인 경우, 상기 다공성 나노구조체는 다공성 중공 나노플라워일 수 있다. 이 경우, 상기 다공성 중공 나노플라워의 공간군은 Fd-3m(no.227)에 속할 수 있다. 도 5에 다공성 중공 나노플라워의 MCO의 XRD 회절 그래프를 나타내었다. 도 5에 나타난 주요 XRD 패턴은 Fd-3m의 공간군에 속하는 기존의 표준 JCPDS#23-1237 데이터와 일치하였으며, 이는 다공성 중공 나노플라워의 MCO가 큐빅 결정 구조이면서, Fd-3m(no.227)의 공간군에 속한다는 것을 나타낸다.
- [0055] 도 6에, 다공성 중공 나노플라워의 MCO의 결정 구조를 개략적으로 나타내었다. 상기 MCO의 결정 구조 내에서, Mn 및 Co은 2가 및 3가 양이온 형태로 존재할 수 있고, 상기 Mn 및 Co은 각각 2가 및 3가 양이온 형태가 혼합된 형태로 존재할 수 있다. 여기서, 상기 Mn 및 Co가 각각 2가 양이온 형태인 경우, 결정 구조 중 사면체 위치(tetrahedral site)에 각각 위치할 수 있고, 상기 Co 및 Mn이 각각 3가 양이온 형태인 경우, 결정 구조 중 팔면체 위치(octahedral site)에 각각 위치할 수 있다.
- [0056] 상기 다공성 나노구조체는 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상의 높은 BET 비표면적(BET specific surface area)을 가진다. 일 구현예에서, 상기 다공성 나노구조체의 BET 비표면적은 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, 또는 $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상일 수 있다. 상기 다공성 나노구조체는 높은 BET 비표면적을 가지므로, 표면 면적이 넓어 전기화학적 특성이 우수할 수 있다.
- [0057] 상기 다공성 나노구조체가 다공성 중공 나노스피어인 경우, 다공성 중공 나노플라워인 경우보다 비표면적이 더 클 수 있다. 상기 다공성 나노구조체가 다공성 중공 나노스피어인 경우, BET 비표면적은 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, 또는 $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상일 수 있다.
- [0058] 상기 다공성 나노구조체의 기공 부피는 $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 나노구조체의 기공 부피는 $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, 또는 $0.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상일 수 있다.

¹ 이상일 수 있다. 상기 다공성 나노구조체는 높은 기공 부피를 가지므로 표면적이 크고, 또한, 상기 다공성 나노구조체를 통한 이온들의 이동이 활발할 수 있어 전기화학적 특성이 우수할 수 있다.

- [0059] 상기 다공성 나노구조체가 다공성 중공 나노스피어인 경우, 다공성 중공 나노플라워인 경우보다 기공 부피가 더 클 수 있다. 상기 다공성 나노구조체가 다공성 중공 나노스피어인 경우, 기공 부피는 $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, 또는 $0.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상일 수 있다.
- [0060] 상기 다공성 나노구조체는 1 nm 내지 10 nm의 미세한 기공 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 나노구조체의 기공 크기는 1 nm 이상, 2 nm 이상, 3 nm 이상, 4 nm 이상, 5 nm 이상, 6 nm 이상, 7 nm 이상, 8 nm 이상, 또는 9 nm 이상일 수 있고, 또한 10 nm 이하, 9 nm 이하, 8 nm 이하, 7 nm 이하, 6 nm 이하, 5 nm 이하, 4 nm 이하, 3 nm 이하, 또는 2 nm 이하일 수 있다. 상기 다공성 나노구조체는 미세한 기공 크기를 가지므로 표면적이 넓어, 전기화학적 특성이 우수할 수 있다.
- [0061] 상기 다공성 나노구조체는 간단하고 친환경적(eco-benign)인 습식 화학적(wet-chemical) 방법에 의해 제조되며, 구체적으로 하기 제조방법에 따라 제조될 수 있다:
- [0062] 먼저, Co 함유 화합물 및 Mn 함유 화합물을 에틸렌글리콜 용액에 용해시켜 제1 용액을 제조한다.
- [0063] 상기 Co 함유 화합물은 코발트 아세테이트, 코발트 옥살레이트, 코발트 포스페이트, 코발트 나이트레이트, 코발트 설포네이트 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 예를 들어, 상기 Co 함유 화합물은 코발트 아세테이트일 수 있다.
- [0064] 상기 Mn 함유 화합물은 망간 아세테이트, 망간 옥살레이트, 망간 포스페이트, 망간 나이트레이트, 망간 설포네이트 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 예를 들어, 상기 Mn 함유 화합물은 망간 아세테이트일 수 있다.
- [0065] 상기 Co 함유 화합물 및 Mn 함유 화합물을 에틸렌글리콜 용액에 용해시킬 시, 초음파(ultra-sonication)를 이용하여 용해시킬 수 있다.
- [0066] 상기 제1 용액을 제조한 후, 별개의 공정을 통해 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 제2 용액을 제조한다.
- [0067] 상기 계면활성제로 HMTA, NH_4F 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0068] 이 때, 상기 HMTA 및 NH_4F 는 1:1 내지 1:2의 비율로 탈이온수에 용해시킬 수 있다.
- [0069] 상기 계면활성제는 나노스피어 및 나노플라워가 잘 형성될 수 있도록 도와주는 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 중 HMTA는 높은 배위 능력(coordination ability)을 가져, 성장 용액 중 금속 복합체(CoMn 복합체)의 제조에 도움이 된다. 또한, NH_4F 는 수계 성장 용액에 용해되면 암모늄(NH_4^+) 가스를 배출하여 성장 용액 내 pH를 증가시킬 수 있고, 이는 나노스피어 및 나노플라워 형태의 형성에 도움이 된다.
- [0070] 상기 제2 용액을 제조한 후, 상기 제 1용액 및 제 2용액을 혼합한다. 제1 용액 및 제2 용액을 혼합할 시, 제1 용액에 제2 용액을 적가하는 방법을 사용하여 혼합할 수 있다.
- [0071] 이 때, 상기 제1 용액 및 제2 용액의 혼합 용액에서 Co 및 Mn의 농도 비율을 조정함으로써, CMO 상 또는 MCO 상이 형성되도록 할 수 있다.
- [0072] 이후, 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합한 용액을 실리콘 오일 배쓰(silicon oil bath)에 투입하여 나노입자를 성장시킬 수 있다.
- [0073] 상기 실리콘 오일 배쓰를 이용하는 경우, 반응 용액의 온도를 균일하게 유지하여 입자를 성장시킬 수 있기 때문에, 입자가 균일한 모양 및 크기를 가지도록 할 수 있어, 간단하고 친환경적으로 다공성 나노구조체를 제조할 수 있다.
- [0074] 상기 실리콘 오일 배쓰의 반응 온도를 25° C 내지 100° C로 설정하여, 반응시킬 수 있다. 일 실시예에서, 상기 실리콘 오일 배쓰의 반응 온도는 25° C 이상, 30° C 이상, 35° C 이상, 40° C 이상, 45° C 이상, 50° C 이상, 55° C 이상, 60° C 이상, 65° C 이상, 70° C 이상, 75° C 이상, 80° C 이상, 85° C 이상, 90° C 이상, 또는 95° C 이상으로 할 수 있고, 또한, 100° C 이하, 95° C 이하, 90° C 이하, 85° C 이하, 80° C 이하, 75° C 이하, 70° C 이하, 65° C 이하, 60° C 이하, 55° C 이하, 50° C 이하, 45° C 이하, 40° C 이하, 35° C 이하, 또는 30° C 이하일 수 있다.

- [0075] 상기 반응 온도를 유지하면서 3 시간 내지 9 시간 동안 입자를 균일한 모양 및 크기로 성장시킬 수 있다. 일 실시예에서, 상기 반응 시간은 3 시간 이상, 4 시간 이상, 5 시간 이상, 6 시간 이상, 7 시간 이상, 또는 8 시간 이상일 수 있고, 또한, 9 시간 이하, 8 시간 이하, 7 시간 이하, 6 시간 이하, 5 시간 이하, 또는 4 시간 이하일 수 있다.
- [0076] 상기 반응이 종료된 후, 나노 입자를 분리, 건조한 후 열처리함으로써, 하기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 나노입자들을 포함하는 다공성 나노구조체를 제조할 수 있다:
- [0077] [화학식 1]
- [0078] AB_2O_4
- [0079] 상기 화학식 1에서,
- [0080] A 및 B는 Co 또는 Mn이며, 서로 다른 원소를 나타낸다.
- [0081] 상기 분리, 건조, 및 열처리 과정은 하기의 방법으로 진행될 수 있다.
- [0082] 실리콘 오일 베스에서 반응시킨 나노 입자들(혼합물)을 냉각 후 분리한다. 이때 나노 입자를 냉각 할 때 자연 냉각하여 상온(25° C)까지 냉각시킬 수 있고, 원심 분리 등의 분리방법을 통해 나노 입자를 잔류 염과 분리시킨다.
- [0083] 분리시킨 나노입자를 진공 오븐을 이용하여 건조시킨다. 건조 후 얻어진 나노입자는 나노크기의 속이 빈 구형 입자이다.
- [0084] 상기 구형 입자를 열처리함으로써, 전구체에 포함되었던 유기물들은 연소하여 제거되고, 코발트, 망간, 및 산소로 이루어진 결정체의 나노입자들이 서로 응집하여 결합함으로써, 나노입자들 사이에 기공을 포함하는 다공성 나노구조체를 형성할 수 있다. 상기 열처리 온도는 300° C 내지 600° C일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 열처리 온도는 300° C 이상, 350° C 이상, 400° C 이상, 450° C 이상, 500° C 이상, 또는 550° C 이상일 수 있고, 또한 600° C 이하, 550° C 이하, 500° C 이하, 450° C 이하, 400° C 이하, 또는 350° C 이하일 수 있다.
- [0085] 상기 열처리 시간은 2 시간 내지 5 시간일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 열처리 시간은 2 시간 이상, 3 시간 이상, 또는 4 시간 이상일 수 있고, 또한 5 시간 이하, 4 시간 이하, 또는 3 시간 이하일 수 있다.
- [0086] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0088] **실시예**
- [0089] **실시예 1: 다공성 중공 나노구조체 CMO의 제조**
- [0090] 1. 성장 용액 제조
- [0091] 코발트 아세테이트 수화물(Sigma Aldrich Co.) 및 망간 아세테이트 수화물(Sigma Aldrich Co.)을 코발트 및 망간의 원자 비가 2:1이 되도록 정량하여 50ml 에틸렌글리콜 용액에 투입하였고, 초음파를 이용하여 10분 동안 이를 용해시켰다. 용해 후, 상기 용액을 15분 동안 추가로 교반하여, 투명한 용액을 얻었고, 이를 용액 1로 표시하였다.
- [0092] 상기 용액 1과 별개로, HMTA 8mmol 및 NH_4F 10mmol을 20 ml 탈이온수에 15분 동안 용해시켰고, 이를 용액 2로 표시하였다.
- [0093] 용해 후, 상기 용액 2를 용액 1에 적가하고, 상기 혼합 용액을 약 20분 동안 추가로 교반하여, 성장 용액인 CoMn-글리콜레이트를 제조하였다.
- [0094] 2. 다공성 중공 나노구조체의 제조
- [0095] 상기 성장 용액을 Parafilm으로 감싼 뒤, 이를 실리콘 오일 베스로 옮겨 90° C의 온도로 6 시간 동안 반응시켜, 성장 용액 내 입자들을 균일한 모양 및 크기로 성장시켰다.
- [0096] 반응 후, 상기 오일 베스를 상온까지 자연 냉각시켰고, 침전물을 원심 분리를 통해 분리하여, 잔류 염을 제거한

뒤, 10 시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0097] 이후, 상기 건조물을 3 시간 동안 400° C에서 소성시켜, 다공성의 나노구조체 $\text{CoMn}_2\text{O}_4(\text{CMO})$ 를 수득하였다.

[0098] **실시예 2: 다공성 중공 나노구조체 MCO의 제조**

[0099] 상기 코발트 및 망간의 원자비를 1:2로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 다공성의 중공 나노구조체 $\text{MnCo}_2\text{O}_4(\text{MCO})$ 를 수득하였다.

[0100] **비교예 1: 다공성 중공 나노구조체 CO의 제조**

[0101] 망간 아세테이트를 투입하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노구조체 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{CO})$ 를 수득하였다.

[0103] **평가 1: X선 회절(X-ray diffraction) 분석**

[0104] 실시예 1 및 실시예 2에서 수득한 다공성 중공 나노구조체의 결정 구조를 XRD를 이용하여 분석하였다.

[0105] 도 3는 다공성 중공 나노스피어 형태의 다공성 나노구조체 CMO의 XRD 패턴을 나타낸다. 도 3에 나타난 바와 같이, CMO는 체심 정방정계 CMO 스피넬 구조, 즉 공간군 $I4_1/amd(\text{no.141})$ 에 해당하는 회절 피크인 (101), (103), (202), (220) 및 (321) 결정면을 갖는 18.3°, 33.5°, 36.3°, 44.6° 및 58.9° 인 회절 피크를 가진다. 또한, 상기 피크 외에 다른 피크는 나타나지 않았으며, 이는 상기 다공성 나노구조체 CMO가 고순도임을 의미한다.

[0106] 도 5는 다공성 중공 나노플라워 형태의 다공성 나노구조체 MCO의 XRD 패턴을 나타낸다. 도 5에 나타난 바와 같이, MCO는 큐빅 MCO 결정상, 즉, 공간군 $Fd-3m(\text{no.227})$ 에 해당하는 회절 피크인 (111), (220), (311), (400), (511) 및 (440) 결정면을 갖는 18.6°, 30.8°, 36.3°, 43.9°, 58.2° 및 63.9° 인 회절 피크를 가진다. 또한, 상기 피크 외에 다른 피크는 나타나지 않았으며, 이는 상기 다공성 나노구조체 MCO가 고순도임을 의미한다.

[0107] **평가 2: BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석**

[0108] 질소 흡착/탈착 측정을 이용하여 실시예 1 및 실시예 2의 다공성 나노구조체의 표면적 및 다공도를 분석하였다.

[0109] 도 7에 실시예 1 및 실시예 2에 따른 다공성 중공 나노구조체의 N_2 흡착/탈착 그래프 및 CMO 및 MCO의 평균 기공 직경 플롯을 나타내었다. 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 CMO와 MCO는 모두 동일한 IV형의 등온선을 나타내었다. CMO의 BET 비표면적은 $61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, MCO의 BET 비표면적은 $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로, CMO 및 MCO 모두 큰 비표면적을 가지나, CMO가 MCO보다 큰 비표면적을 가졌다.

[0110] 또한, CMO의 기공 부피는 $0.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이었고, 기공 크기는 5 nm이었고, MCO의 기공 부피는 $0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이었고, 기공 크기는 3.9 nm으로, CMO 및 MCO 모두 큰 기공 부피 및 기공 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었으나, CMO가 MCO보다 큰 기공 부피 및 기공 크기를 가졌다.

[0111] **평가 3: XPS 분석**

[0112] XPS 스펙트럼을 측정하여, 실시예 1 및 실시예 2의 다공성 중공 나노구조체 내 Co 및 Mn의 산화수를 분석하였다.

[0113] 실시예 1 및 실시예 2의 다공성 나노구조체의 XPS 스펙트럼을 도 8에 나타내었다. C 1s 283.2 eV를 기준으로 하여 Mn, Co 및 O의 결합 에너지를 측정하였다. 측정 결과, CMO 및 MCO의 그래프에 차이가 있었고, 이는, 실시예 1 및 실시예 2의 나노구조체가 서로 상이한 조성을 가짐을 나타낸다. Co 2p, Mn 2p, O 1s 원소의 고분해능 XPS 스펙트럼을 도 9 내지 도 11에 나타내었다. 도 9에서, Co 2p가 Co $2p_{1/2}(793.6\text{eV})$ 및 Co $2p_{3/2}(778.5\text{eV})$ 인 스핀 궤도 이중항 피크를 나타내었다. 이러한 웨이크업 위성 피크를 갖는 스핀 궤도 이중항의 특성은 Co가 2가 및 3가 양이온의 형태로 존재한다는 것을 나타낸다. 특히, 788.5 eV에 나타난 작은 위성 피크는 Co 3가 양이온의 존재를 나타내고, 784.7 eV에 나타난 작은 위성 피크는 Co 2가 양이온의 존재를 나타낸다.

[0114] 도 10에서, Mn 2p가 Mn $2p_{1/2}(651.8\text{eV})$ 및 Mn $2p_{3/2}(640.23 \text{ eV})$ 인 스핀 궤도 이중항을 나타내었다. 상기 스핀 궤도 이중항은 추가로 4개의 피크로 분리되었다. 이러한 분리된 피크에서, 640.1 eV 및 651.7 eV 피크는 Mn 2가

양이온의 존재를 나타내고, 643.1 eV 및 654.5 eV 피크는 Mn 3가 양이온의 존재를 나타낸다. 따라서, 실시예 1 및 실시예 2의 나노 구조체 모두 Co 2가 양이온 및 3가 양이온, 및 Mn 2가 양이온 및 3가 양이온이 혼재되어 존재한다는 것을 알 수 있다.

[0115] 도 11에서, O 1s가 529.5 eV 및 528.3 eV 위치에 존재하는 2개의 피크를 나타내며, 이는 금속-산소 결합 및 산소 격자(lattice)를 각각 나타내는 것이다.

[0116] CMO 및 MCO 나노구조체의 조성을 정량적으로 나타낸 XPS 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	CMO HNSs		MCO NFs	
	결합 에너지 피크	원자%	결합 에너지 피크	원자%
O _{1s} A	528.32	45.94	528.51	44.90
O _{1s} B	529.54	22.08	529.65	22.57
Mn _{2p} (Mn ²⁺)	640.13	9.37	640.43	6.08
Mn _{2p} (Mn ²⁺)	651.65	5.97	651.94	3.99
Mn _{2p} (Mn ³⁺)	643.01	3.47	643.25	1.92
Mn _{2p} (Mn ³⁺)	654.49	1.2	654.88	0.57
Co _{2p} (Co ³⁺)	778.59	6.18	778.76	9.63
Co _{2p} (Co ³⁺)	793.46	1.39	793.61	1.85
Co _{2p} (Co ²⁺)	794.81	1.88	795.03	3.98
Co _{2p} (Co ²⁺)	780.92	2.52	781.14	4.51

[0118] 상기 표 1에는, 결합 에너지에 상응하는 Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺ 및 Mn³⁺의 원자%가 개시되어 있다. CMO의 경우, Co 2p의 원자% 합과 Mn 2p의 원자% 합이 11.97:20.01로 1:2에 상응하는 원자비를 가지며, MCO의 경우, Co 2p의 원자% 합과 Mn 2p의 원자% 합이 19.97:12.56로 2:1에 상응하는 원자비를 가진다. 즉, 상기 CMO 및 MCO 모두 Co:Mn 비가 1:2 및 2:1로 각각 존재하는 스핀넬 구조의 화합물인 것을 확인할 수 있다.

[0119] 평가 4: FE-SEM 및 TEM 분석

[0120] 실시예 1에 따른 다공성 중공 나노구조체의 SEM 이미지를 도 12에 나타내었다. 도 12에 나타나 있듯이, CMO는 균일한 나노스피어 형태로 존재하며, 중공을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 각각의 CMO 중공 나노스피어는 수많은 나노입자들의 결합으로 구성되며, 이는, CoMn 글리콜레이트, 즉 나노구조체의 전구체를 열처리한 것에 의한 것이다.

[0121] 도 13에 CMO 중공 나노스피어의 TEM 이미지를 나타내었다. CMO 중공 나노스피어가 다공도가 높으며, 균일한 모양을 갖고 있음을 알 수 있다. 이때 각 중공 나노스피어의 크기는 약 300 nm 내지 약 400 nm로 나타났다. 또한 중공 나노스피어가 수많은 작은 나노입자(10 nm 이하)로 구성된다는 것을 확인할 수 있다.

[0122] 실시예 2에 따른 다공성 나노 구조체의 FE-SEM 이미지를 도 14에 나타내었다. MCO는 각각 다른 크기의 나노플라워 형태가 유지되며, 나노구조체의 표면은 직사각형 형태의 나노입자로 구성된다.

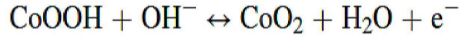
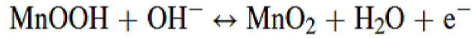
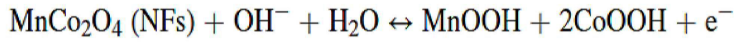
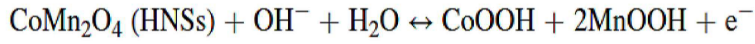
[0123] 도 15에 실시예 2의 나노구조체의 TEM 이미지를 나타내었다. 상기 나노구조체 내 플라워 형태를 이루는 부분은 평균 크기가 약 15nm인 직사각형의 나노입자들로 구성되며, 각 나노플라워는 약 250 nm의 직경을 가진다. 실시예 2의 나노구조체 역시 열처리 과정에서 나노입자들에 적용된 응착력(adhesion force)에 의해 기공이 생성되어 다공성으로 된 것이다.

[0124] 평가 5. EDS 분석

[0125] 실시예 1 및 실시예 2의 나노구조체의 조성을 EDS를 통해 분석하였다.

[0126] 실시예 1의 CMO 나노구조체의 조성 분석 그래프를 도 16에 나타내었다. 그래프 내 구리(cu)에 대한 피크는 TEM 측정 시 사용된 Cu 그리드에 의한 것이다.

- [0127] 도 16에서 확인할 수 있듯이, CMO 내 Co 및 Mn의 원자%는 각각 10.43 원자% 및 21.29 원자%로, Co 및 Mn이 약 1:2의 원자비로 존재한다.
- [0128] 실시예 2의 MCO 나노구조체의 조성 분석 그래프를 도 17에 나타내었다. 그래프 내 구리(cu)에 대한 피크는 TEM 측정 시 사용된 Cu 그리드에 의한 것이다.
- [0129] 도 17에서 확인할 수 있듯이, MCO 내 Mn 및 Co의 원자%는 각각 15.83 원자% 및 27.33 원자%로, Mn 및 Co가 약 1:2의 원자비로 존재한다.
- [0130] **평가 6. 실리콘 오일 배쓰의 반응 온도에 따른 형태 분석**
- [0131] 이하, 실리콘 오일 배쓰의 온도가 나노구조체의 형태에 영향을 미치는 정도를 확인하기 위해 실시예 3 내지 실시예 5의 나노구조체를 제조하였다.
- [0132] **실시예 3**
- [0133] 상기 실리콘 오일 배쓰의 온도를 70° C로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 다공성의 나노구조체를 수득하였다.
- [0134] **실시예 4**
- [0135] 상기 실리콘 오일 배쓰의 온도를 80° C로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 다공성의 나노구조체를 수득하였다.
- [0136] **실시예 5**
- [0137] 상기 실리콘 오일 배쓰의 온도를 100° C로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 다공성의 나노구조체를 수득하였다.
- [0138] 이하, 실시예 1, 및 실시예 3 내지 실시예 5에 따른 나노구조체 전구체(CoMn 글리콜레이트)의 형태를 도 18 내지 도 21을 통해 설명한다.
- [0139] 실시예 3과 같이 실리콘 오일 배쓰의 온도를 70° C로 설정하여 반응시킨 경우의 나노스피어를 도 18에 나타내었다. 이 때, CoMn 글리콜레이트가 균일한 나노스피어 형태로만 존재한다. 이는, 낮은 온도 조건에서 반응이 진행되므로, 계면활성제가 활성화되지 않아 표면 활성화 에너지의 활성 위치(active site)가 나노구조체의 전구체에 존재함에 따라, 표면이 평활한 (smooth) 형태를 나타낸다.
- [0140] 실시예 4와 같이 실리콘 오일 배쓰의 온도를 80° C로 설정하여 반응시킨 경우의 나노스피어를 도 19에 나타내었다. 이 때, 나노스피어의 표면에 나노시트가 성장하여, 중공 셸이 형성된다.
- [0141] 실시예 1과 같이, 실리콘 오일 배쓰의 온도를 90° C로 설정하여 반응시킨 경우의 나노스피어를 도 20에 나타내었다. 이 때, 오스트발트 (Ostwald) 숙성 현상에 의해 나노시트로 구성되며, 중공 셸을 갖는 균일한 모양의 CoMn 글리콜레이트가 수득된다.
- [0142] 실시예 5와 같이, 실리콘 오일 배쓰의 온도를 100° C로 설정하여 반응시킨 경우의 나노스피어를 도 21에 나타내었다. 이 때, 반응 온도가 높아 계면활성제가 지나치게 활성화되어 몇몇 나노스피어가 붕괴된다.
- [0143] **평가 7. 전기화학적 특성 측정**
- [0144] 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1에서 제작된 다공성 나노구조체를 다공성 Ni 폼 기체에 코팅한 것을 각각 작업 전극으로 사용하여, 1M KOH 수용액에서, 이들의 순환 전압(cyclic voltammetry; CV), 및 갈바닉 충방전(galvanic charge-discharge; GCD)을 3전극 시스템에서 측정하였다. 0.0 V 내지 0.45 V의 전압 범위에서, 12 $\text{mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 의 고정된 스캔 비율(scan rate)로 측정하였다.
- [0145] 도 22는 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1의 출력 특성을 평가하기 위한 CV 곡선을 나타낸 것이다. 실시예 1 및 실시예 2의 CV 곡선은 비슷한 모양을 나타내고 있으며, 실시예 1 및 실시예 2의 CV 곡선은 각기 다른 전류에서 한 쌍의 산화 환원 피크를 가진다. CV 곡선 내 상기 산화 환원 피크는 하기의 Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} 및 Mn^{3+} 의 패러데이 산화 환원(faradaic redox reaction)에 의한 것이다:



[0146]

[0147]

실시에 1 및 실시예 2는 비교예 1의 CV 곡선이나, Ni 폼의 CV 곡선과 비교하여 현저히 높은 전류를 가지며, 곡선의 면적 또한 실시예 1 및 실시예 2의 CV 곡선이 현저히 크다. 이러한 결과는 실시예 1 및 실시예 2의 나노구조체를 전극 물질로 사용할 경우, 높은 용량을 가져 전기화학적 특성이 우수하다는 것을 나타내는 것이다.

[0148]

도 23은 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1의 용량 성능을 평가하기 위한 GCD 분석 그래프이다. GCD는 낮은 전류 밀도인 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서 측정하였다. 도 23에 나타나 있듯이, 실시예 1 및 실시예 2의 방전 시간이 비교예 1과 비교하여 길고, 그래프 면적 또한 현저히 크므로, 실시예 1 및 실시예 2의 나노구조체를 전극 물질로 사용하는 경우, 용량이 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0149]

도 24는 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1의 반응 속도, 계면 전기 화학 및 내부 전하 이동 저항을 평가하기 위한 EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 분석 그래프이다. 측정 시, 개방 회로 전압은 5 mV이었고, 진동수 영역은 0.01 Hz 내지 100 Hz이었다.

[0150]

도 24 내 반원의 직경이 전하 이동 저항(R_{ct})을 뜻하는 것이고, 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1의 R_{ct} 값은 각각 1.37 Ω , 1.75 Ω 및 2.2 Ω 이었다. 또한, 진동수가 높은 영역에서, 첫번째 x축 절편은 내부 저항(R_i)을 뜻하는 것이고, 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1의 R_i 값은 각각 0.16 Ω , 0.40 Ω , 및 0.32 Ω 이었다. 즉, 실시예 1 및 실시예 2의 나노구조체, 특히 실시예 1의 나노구조체를 전극 재료로 사용하는 경우, 비교예 1의 나노구조체를 전극 재료로 사용하는 경우보다 전하 이동 저항 및 내부 저항 값이 낮아, 산화-환원 전기화학적 및 전기 전도도가 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0151]

평가 8. 비용량(specific capacity) 측정

[0152]

비용량은 하기 식 1을 이용하여 계산하였다.

[0153]

[식 1]

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times 3.6}$$

[0154]

[0155]

여기서, I는 방전 전류를 의미하고, Δt 는 방전 시간을 의미하며, m은 전기 활성 물질의 질량을 의미한다.

[0156]

도 25는 전류 밀도에 대한 비용량 계산 결과 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다.

[0157]

실시에 1의 나노구조체를 전극 재료로 사용한 경우, 전류 밀도가 1, 2, 2.5, 5, 7, 9, 11 및 13 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서, 각각 168, 141, 111, 98, 86, 80, 73 및 68 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 비용량 값이 측정되었고, 실시예 2의 나노구조체를 전극 재료로 사용한 경우, 동일한 전류 밀도에서 118, 94, 81, 61, 56, 50, 46 및 44 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 비용량 값이 측정되었다.

[0158]

즉, 실시예 1 및 실시예 2의 나노구조체를 전극 재료로 사용하는 경우, 전류 밀도가 1 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 때, 비용량 값이 각각 168, 118 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 로 높았다. 또한, 전류 밀도가 13 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 높은 경우에도, 초기 용량 값이 각각 42% 및 38%로 유지되었고, 쿨롱 효율 또한 96% 및 95%로 우수하였다.

[0159]

평가 9. 수명 특성 측정

[0160]

실시에 1 및 실시예 2의 나노구조체를 전극 재료로 사용하는 경우, KOH 전해질 내에서 전극의 안전성 데이터를 측정하기 위해, 6 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 3000 사이클을 연속적으로 각각 수행하였다.

[0161] 결과를 도 26에 나타내었다. 실시예 1 및 실시예 2는 3,000 사이클 후에도 각각 90% 및 83%로 높은 용량 유지율을 보였다. 따라서, 실시예 1 및 실시예 2의 나노구조체를 전극 재료로 사용하는 경우, 전극의 수명이 우수할 것임을 알 수 있다.

[0162] **평가 10. EHC(Electrochemical hybrid capacitor) 장치의 전기화학적 특성**

[0163] 실시예 1의 나노구조체를 전극 재료로 사용한 전극을 양극, Ni 폼에 AC가 코팅된 AC@Ni 을 음극으로 하였고, 상기 양극 및 음극의 중량비를 1:1.5로 하여 파우치형 EHC 장치를 제조하였다. 양 전극의 총 중량은 4.56 mg이었다. 양 전극을 1M KOH 용액에 2 시간 내지 3 시간 정도 담궈 전기화학적 특성을 향상시켰고, 양극과 음극 사이에 작은 셀룰로오스 페이퍼를 세퍼레이터로 사용하여 합선을 제한하였다.

[0164] 전압 범위를 1.0 V 내지 1.45 V, 스캔 비율을 $40 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 로 고정하여 CV 곡선을 측정하였고, 이를 도 27에 나타내었다.

[0165] 도 27의 CV 곡선에는 높은 전압(1.45V)에서도 수소/산소 피크가 나타나지 않았고, 이는 양 전극 내 활동량(active mass)이 균형을 이루고 있고, 에너지 저장 성능이 안정적이라는 것을 나타낸다.

[0166] 도 28은 전류 밀도에 대한 비용량 계산 결과 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다. 비용량은 하기 식(2)를 이용하여 계산하였다.

[0167] [식 2]

$$C_s = \frac{2}{mV^2} \int I V(t) dt$$

[0168]

[0169] 상기 m은 양극 및 음극 재료의 중량, $\int I V(t) dt$ 는 방전 곡선의 면적, t는 시간(초), 및 I는 방전 전류(A)를 의미한다.

[0170] 실시예 1의 나노구조체를 전극 재료로 사용한 경우, 전류 밀도가 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11 및 13 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서, 각각 93, 91, 89, 85, 81, 78, 75, 72 및 71 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 비용량 값이 측정되었고, 용량 유지율은 약 76%였다. 또한, 쿨롱 효율을 상기 전류 밀도에서 측정하였고, 13 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 높은 전류 밀도에서도 99%의 높은 효율을 나타냈다.

[0171] EHC 장치의 에너지 밀도(E) 및 전력 밀도(P)를 하기 식 3 및 4를 통해 계산하였다.

[0172] [식 3]

$$E = \frac{1}{m} \int I V(t) dt$$

[0173]

[0174] [식 4]

$$P = \frac{E}{\Delta t}$$

[0175]

[0176] 상기 기호의 정의는 상기 식(2)와 동일하다.

[0177] 전류 밀도가 0.5 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 때, 에너지 밀도의 최대값은 26.8 $\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이었고, 전력 밀도는 384.8 $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이었고, 전류 밀도가 13 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 때, 에너지 밀도의 최대값은 13.3 $\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이었고, 전력 밀도는 9816 $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로, 높은 에너지 밀도 및 전력 밀도를 나타냈다.

[0178] 이는 높은 표면적 및 2가 및 3가가 혼합된 원자가 상태를 갖는 다공성의 CMO 중공 나노스피어가 양극 재료로 사용되었기 때문이다.

[0179] 실시예 1의 나노구조체를 양극 재료로 사용하는 경우, EHC 장치의 안전성 데이터를 측정하기 위해, 1 $\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$

¹의 전류 밀도에서 10,000 사이클을 연속적으로 각각 수행하였다.

[0180] 결과를 도 29에 나타내었다. 상기 EHC 장치는 10,000 사이클 후에도 96% 로 높은 용량 유지율 및 95%의 쿨롱 효율을 가진다. 또한, 첫 5 사이클과 마지막 5 사이클의 GCD 곡선 모양이 동일한 바, 사이클 성능 및 가역성(reversibility)이 우수하다는 것을 알 수 있다.

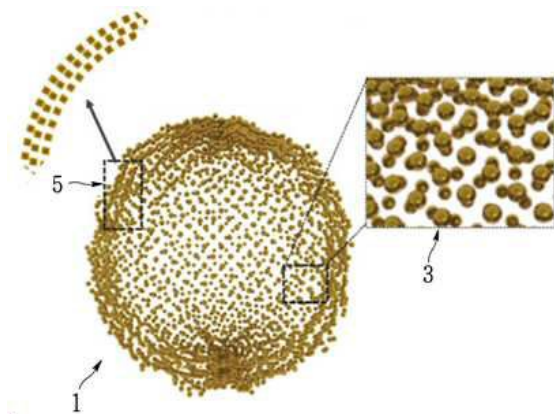
[0181] 이상에서 본원 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만, 본원 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 첨부된 청구 범위에서 정의하고 있는 본원 발명의 기본 개념을 이용한 당해 기술 분야의 통상의 기술자들에게 가능한 여러 변형 및 개량 형태 또한 본원 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

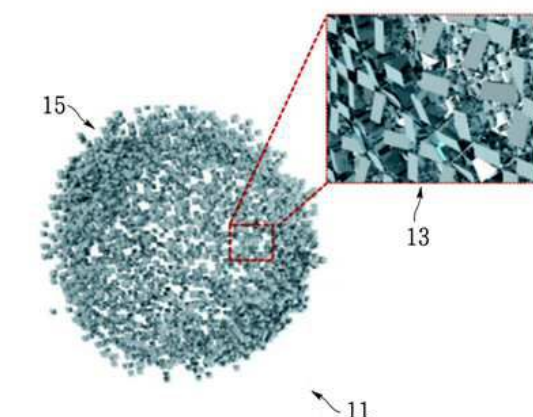
[0182] 1: 다공성 중공 나노스피어
3: 나노입자
5: 셀
11: 다공성 중공 나노플라워
13: 나노입자
15: 셀

도면

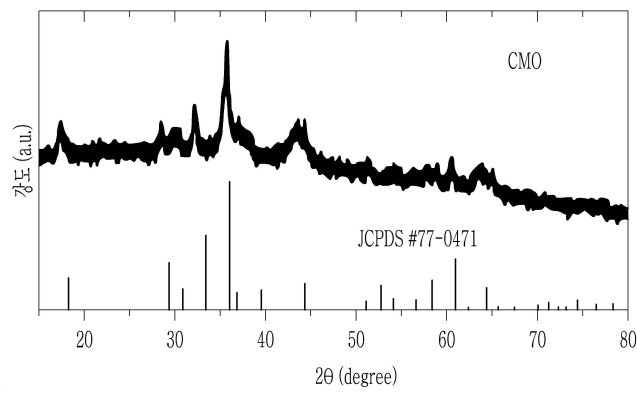
도면1



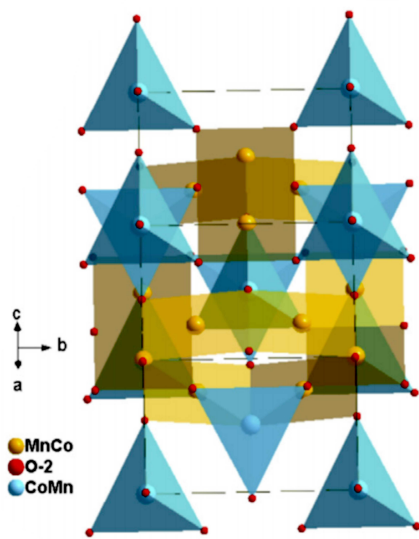
도면2



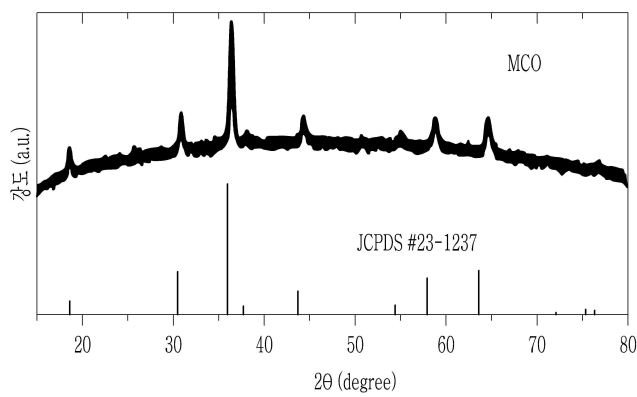
도면3



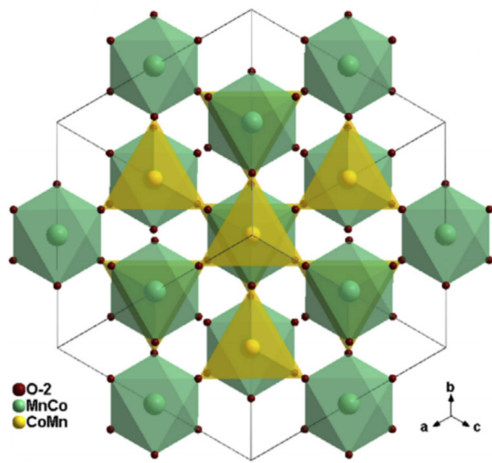
도면4



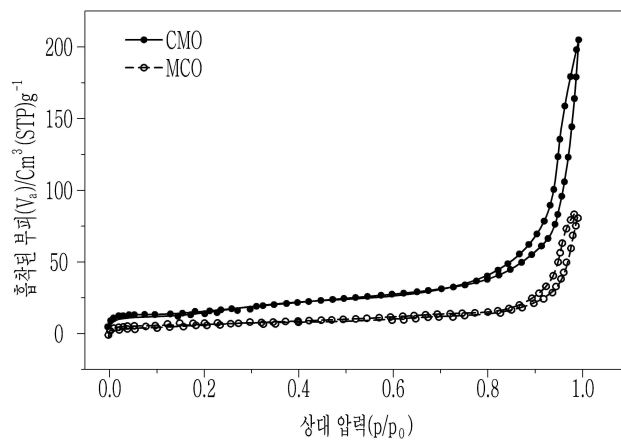
도면5



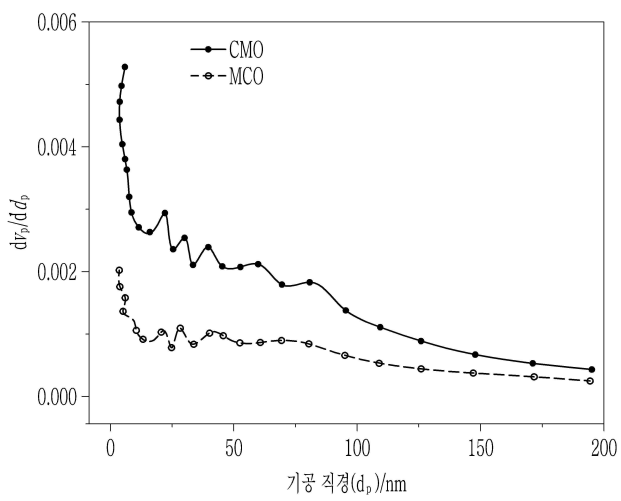
도면6



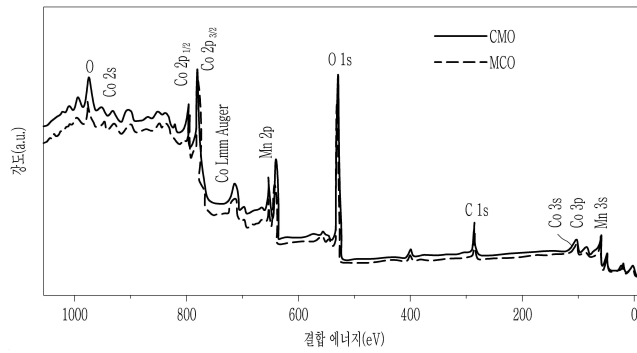
도면7



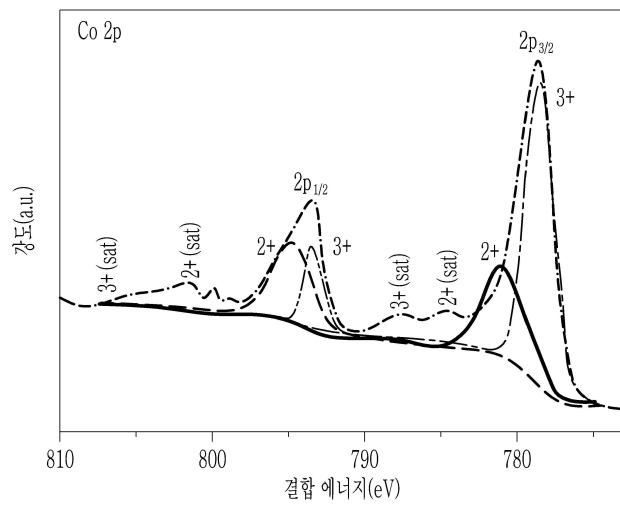
도면8



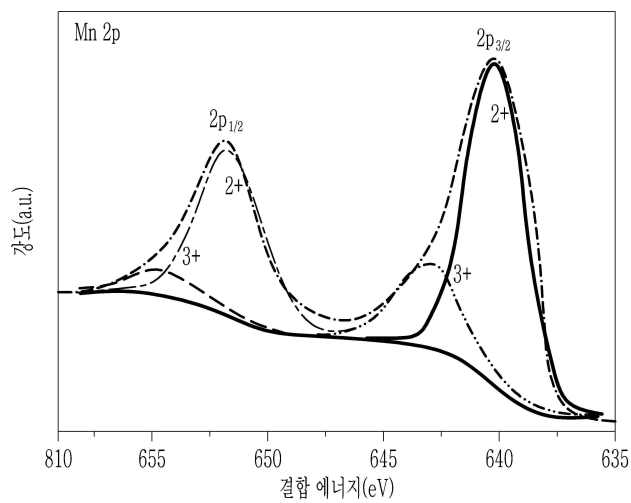
도면9



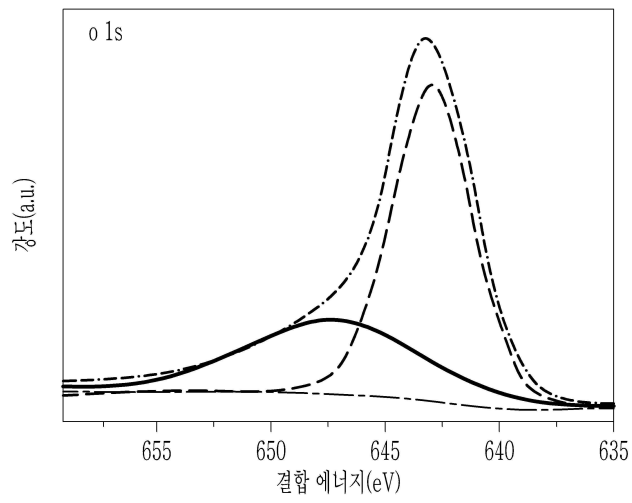
도면10



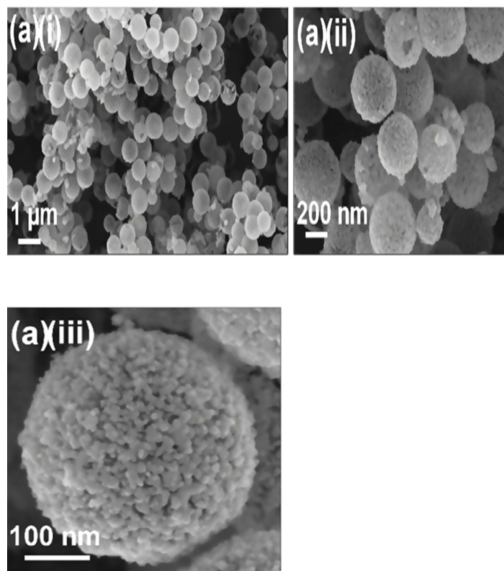
도면11



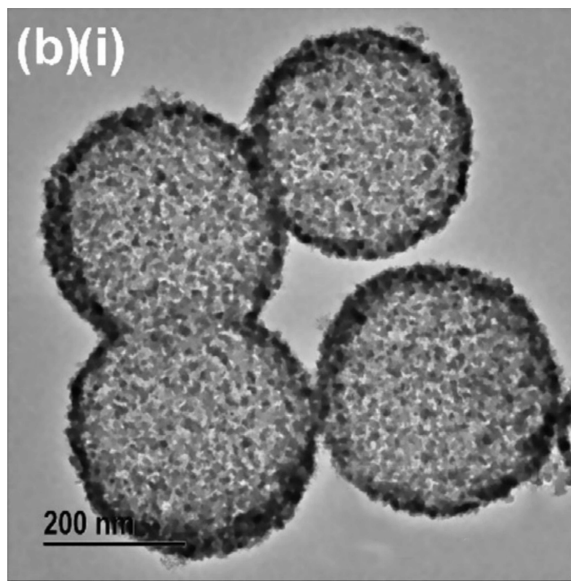
도면12



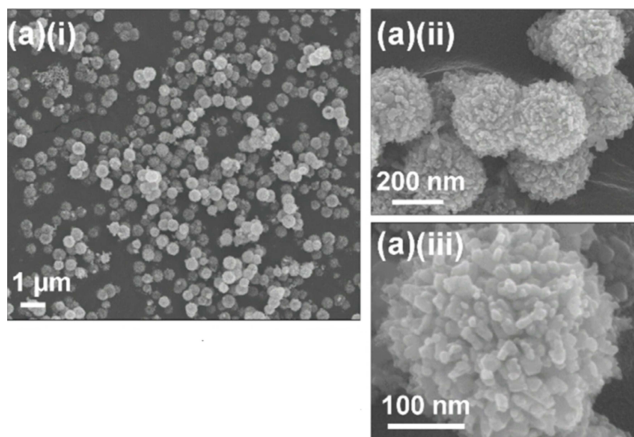
도면13



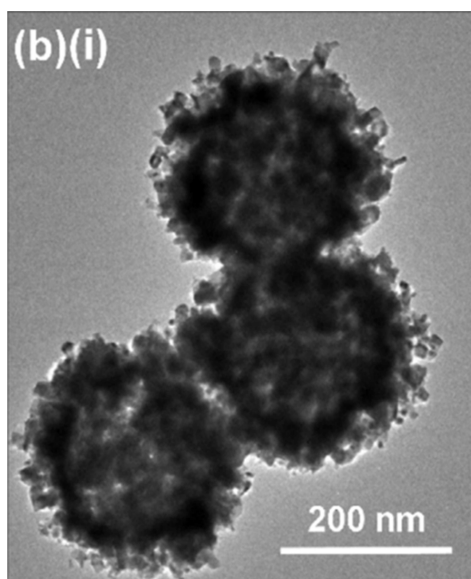
도면14



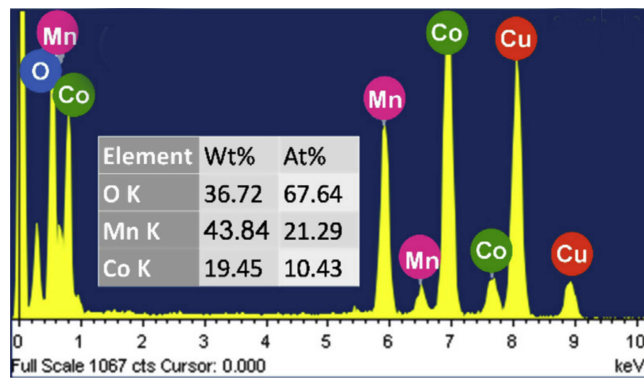
도면15



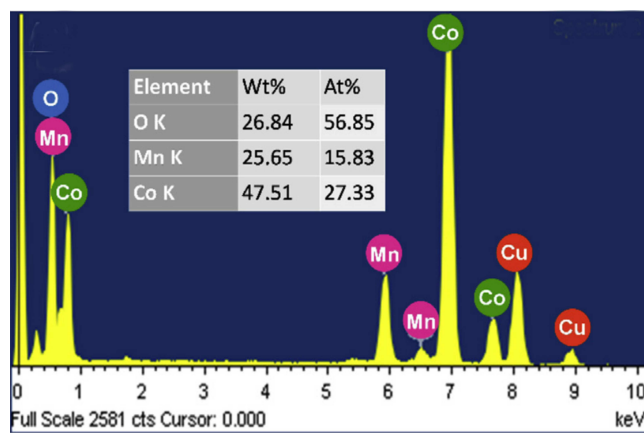
도면16



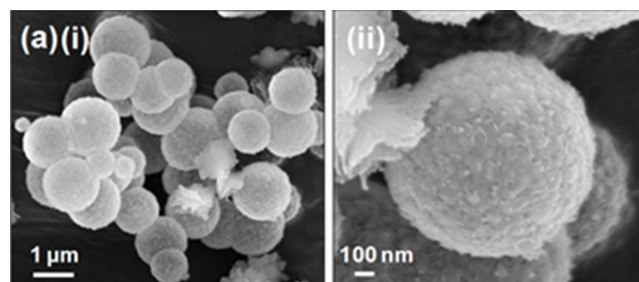
도면17



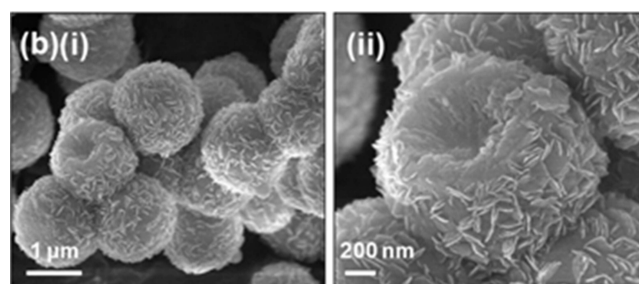
도면18



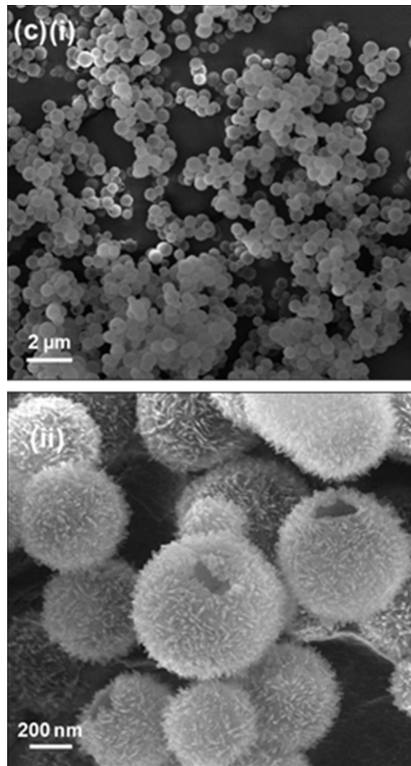
도면19



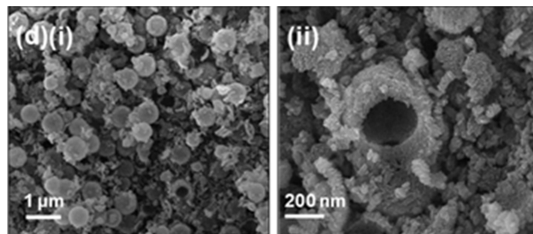
도면20



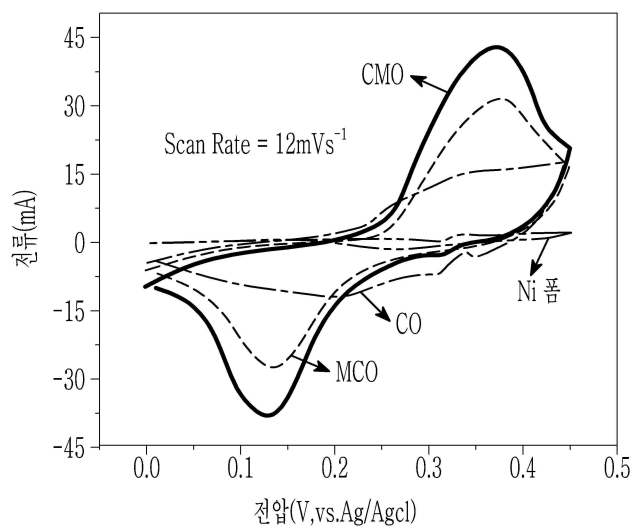
도면21



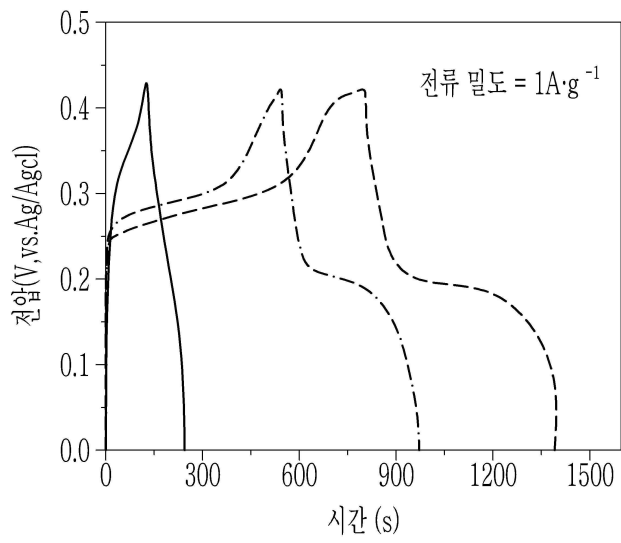
도면22



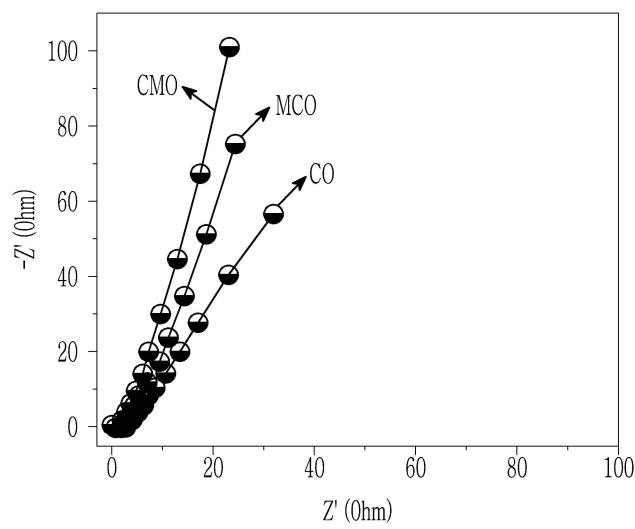
도면23



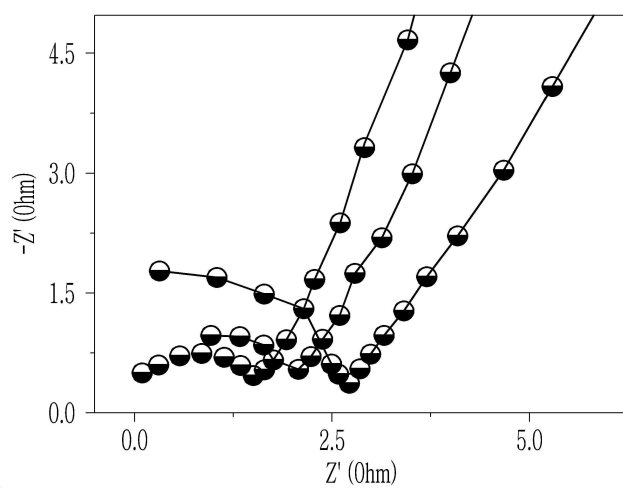
도면24



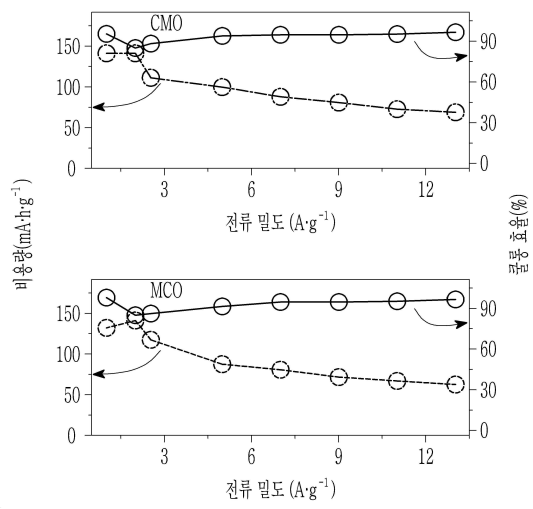
도면25



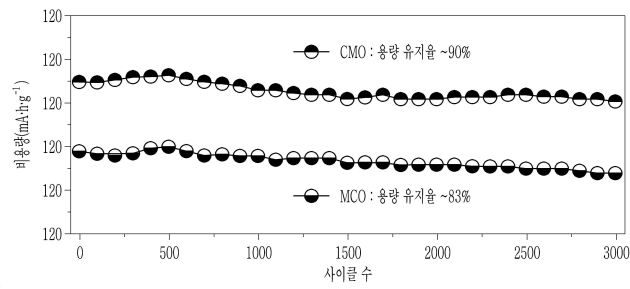
도면26



도면27



도면28



도면29

