



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0102402

(43) 공개일자 2015년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/04 (2006.01) *B01J 6/00* (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0024217

(22) 출원일자 2014년02월28일

심사청구일자 2014년02월28일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

유종성

서울특별시 관악구 난곡로 30 102-1404(신림동, 관악산휴면시아1단지아파트)

김정호

세종특별자치시 조치원을 돌마루7길 7-1, 302호

(74) 대리인

특허법인충현

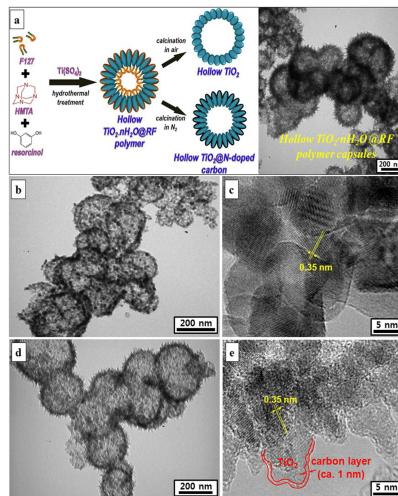
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 중공형 금속 산화물 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 소성된 중공형 금속 산화물 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로 트리블록 코폴리머 계면활성제, 헥사메틸렌테트라민, 금속 화합물, 레조르시놀 및 탈이온수/에탄올 혼합물을 포함하여 원팟(one-pot)반응으로 제조된 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 질소가스 또는 공기 분위기에서 소성하여 제조됨으로써, 높은 비정전용량 및 내구성으로 인하여 전기화학적 커패시터에 이용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KRF 2010-0029245

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 전략연구

연구과제명 차세대 연료전지용 M1M2M3M4 다원계 최적 복합 전극 소재 및 특성평가

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.01 ~ 2015.08.01이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF 2011-0031571

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 클러벌후런티어

연구과제명 멀티스케일 에너지시스템 연구

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.29 ~ 2020.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

계면활성제, 헥사메틸렌테트라민(HMTA), 금속 화합물, 레조르시놀 및 탈이온수와 에탄올의 혼합용액을 포함하여 제조된 N-도핑 RF(resorcinol-formaldehyde)고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 소성하여 제조된 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 계면활성제는 트리블록 코폴리머 계면활성제, 폴리알킬렌옥사이드블록 코폴리머 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머 계면활성제로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 질소가스 분위기에서 소성하는 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 공기 분위기에서 소성하는 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 소성 온도는 600 내지 1000 °C인 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속 화합물은 티타늄(IV) 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), 이소프로폭사이드, 사염화티탄(TiCl_4) 및 황산티타늄($\text{Ti}(\text{IV})(\text{SO}_4)_2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 티타늄 화합물; 니켈디아세테이트($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 염화니켈(NiCl_2) 및 니켈 질산염($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 니켈 화합물; 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 또는 염화코발트(CoCl_2)인 코발트 화합물; 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 황산철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 및 염화철(FeCl_3)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 철 화합물; 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 또는 염화구리($\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$)인 구리 화합물; 염화아연($\text{Zn}(\text{II})\text{Cl}_2$) 또는 요오드화 아연($\text{Zn}(\text{II})\text{I}_2$)인 아연 화합물; 염화인듐(InCl_3) 또는 질산인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3$)인 인듐 화합물; 루테튬삼염화물(RuCl_3), 루테튬아세틸아세토네이트($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) 및 루테튬설퍼이드(RuS_2)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 루테튬 화합물; 및 염화망간($\text{Mn}(\text{II})\text{Cl}_2$), 황산망간(MnSO_4) 및 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 망간 화합물;로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 소성된 중공형 금속 산화물의 BET표면 영역은 150 내지 350 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 소성된 중공형 금속 산화물의 총 기공 부피는 0.4 내지 1.2 cm^3/g 인 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 소성된 중공형 금속 산화물의 비정전용량은 0.1 A/g의 전류 밀도에서 130 내지 280 F/g인 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체.

청구항 10

(A) 트리블록 코폴리머 계면활성제, 헥사메틸렌테트라민, 금속 화합물, 레조르시놀 및 탈이온수와 에탄올의 혼합용액을 혼합하여 균일하게 교반하는 단계;

(B) 상기 (A)혼합물을 80 내지 110 °C에서 방치하여 수열반응을 수행함으로써 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 제조하는 단계;

(C) 상기 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 (C)단계에서 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 질소가스 분위기에서 소성하는 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 (C)단계에서 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 공기 분위기에서 소성하는 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 (A)단계에서 탈이온수와 에탄올은 1 : 3 내지 4의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 (A)단계에서 트리블록 코폴리머 계면활성제와 헥사메틸렌테트라민은 1 : 0.1 내지 0.3의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 (A)단계에서 금속 화합물과 헥사메틸렌테트라민(HMTA), 및 레조르시놀과 헥사메틸렌테트라민은 각각 1 : 0.1 내지 1.5의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 (C)단계에서 소성 온도는 600 내지 1000 °C인 것을 특징으로 하는 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 또는 중공형 금속 산화물 복합체의 제조 및 응용에 관한 것으로서, 높은 비정전용량, 우수한 전기화학적 특성 및 내구성으로 인하여 전기화학적 커패시터, 이차전지 및 연료전지, 태양전지 및 광촉매 등 다양한 곳에 이용할 수 있다.

배경기술

[0002]

환경 친화적인 에너지의 사용에 의한 신에너지 시스템의 요구와 정보화 사회로의 변화에 따라 환경친화형이며 고효율, 고밀도, 고출력의 전기에너지 저장 및 공급 장치의 개발은 21세기 선진국가의 필수 개발 기술로 추진되고 있다.

[0003]

최근 개발되고 있는 차세대 에너지 저장시스템은 모두 전기화학적 원리를 이용한 것으로 리튬 이온계 이차 전

지와 전기화학적 커패시터가 대표적이다. 특히, 고출력 전기에너지 저장용 전기화학적 커패시터 기술은 에너지 저장 및 공급 장치 기술로 현재 상용화된 고용량 리튬계 2차 전지에 이어 고출력 소형 휴대용 전원과 중, 대형 전원으로 일본과 미국에서 개발되고 있는 신기술이다.

[0004] 전기화학적 커패시터(Electrochemical Capacitor)는 에너지 밀도 면에서는 이차 전지에 비해 작으나 사용시간, 충전시간, 출력밀도 면에서는 이차 전지에 비해 매우 우수한 특성을 보이고 있다. 따라서 전기화학적 커패시터의 경우에 에너지 밀도를 향상시키기 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 슈퍼커패시터(supercapacitor) 혹은 울트라커패시터(ultracapacitor)라고 불리는 전기화학 커패시터(electrochemical capacitor)는 기존 커패시터보다 높은 에너지밀도(energy density), 이차전지보다 높은 출력밀도(power density), 기타 에너지 저장장치보다 훨씬 우수한 사이클 수명 특성 등으로 인하여 신규 에너지 저장장치로서 각광을 받고 있다.

[0005] 슈퍼커패시터는 활성탄을 전극물질로 사용하는 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)와 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole) 등과 같은 전도성 고분자, 금속 산화물 및 이들의 복합체(Mn-Ni, Mn-Co등) 등을 전극물질로 사용하는 의사커패시터(pseudo-capacitor)로 나눌 수 있다. 전극물질로 금속 산화물을 사용할 경우에는 EDLC에 비해 10배 정도 높은 축적용량을 구현할 수 있으며, 낮은 내부 저항으로 인해 고전류 출력이 가능하여 고출력, 고용량을 나타낸다.

[0006] 현재까지 연구 개발되는 금속 산화물 전극소재로는 산화루테늄(Ruthenium Oxide), 산화코발트 (Cobalt Oxide), 산화망간(Manganese Oxide), 수산화코발트(Co(OH)_2), 산화니켈(Nickel Oxide), 수산화니켈(Ni(OH)_2), 산화철(Fe_2O_3) 등이 보고되고 있다. 이중 산화루테늄(Ruthenium Oxide)이 가장 우수한 전기화학적 거동을 보이고 있지만, 고가의 원소재, 산화물 전극 제조공정의 어려움 등으로 상용화 및 상업화에 어려움이 있는 실정이다. 금속 산화물을 제조하는 방법으로는 종래 화학적 공침(coprecipitation)과 동결 건조(freeze-drying)에 의해 제조하는 방법, 알루미늄 주형의 나노 기공에 스퍼터링하여 얻는 방법, 전도성 고분자를 코팅한 금속산화물 제조법, 또는 탄소나노튜브 나노복합소재를 사용하여 제조하는 방법 등이 있다. 또한 기존의 N-도핑 탄소를 금속 산화물 표면에 도입하기 위해서는 다양한 전구체의 이용 및 별도의 과정을 거쳐야 한다.

[0007] 따라서, 간단한 합성방법으로 N-도핑 탄소를 금속 산화물의 표면에 도입하고 전기화학적 효율 및 내구성이 향상된 물질의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0649092호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2013-0140946호
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제10-2008-0093309호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 높은 비정전용량, 우수한 전기화학적 특성 및 내구성으로 인하여 전기화학적 커패시터, 이차 전지, 태양전지, 광촉매, 연료전지 등 다양한 곳에 이용할 수 있는 중공형 금속 산화물 복합 구조체를 제공하는 데 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 중공형 금속 산화물 복합 구조체를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 중공형 금속산화물 복합체는 헥사메틸렌테트라민, 금속 화합물, 레조르시놀 및 탈이온수와 에탄올의 혼합용액을 포함하여 제조된 N-도핑 RF(resorcinol-formaldehyde) 고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물복합체를 소성하여 제조될 수 있다.

[0012] 상기 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물 복합체는 트리블록 코폴리머 계면활성제 등의 다양한 계면

활성제를 소프트 주형제로 이용하여 제조될 수 있다.

- [0013] 상기 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물 복합체를 합성시 이용되는 포름알데하이드, 암모늄하이드록사이드는 별도로 추가되는 것이 아니라 초기에 혼합된 헥사메틸렌테트라민의 수열반응에 의해 제조되는 것이다.
- [0014] 상기 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 질소가스 분위기에서 소성하여 N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물을 제조, 또는 공기 분위기에서 소성하여 중공형 금속 산화물을 제조할 수 있다.
- [0015] 상기 소성 온도는 600 내지 1000 °C일 수 있다.
- [0016] 상기 금속 화합물은 티타늄(IV) 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), 이소프로폭사이드, 사염화티탄(TiCl_4) 및 황산티타늄($\text{Ti}(\text{IV})(\text{SO}_4)_2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 티타늄 화합물; 니켈디아세테이트($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 염화니켈(NiCl_2) 및 니켈 질산염($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 니켈 화합물; 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 또는 염화코발트(CoCl_2)인 코발트 화합물; 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 황산철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 및 염화철(FeCl_3)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 철 화합물; 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 또는 염화구리($\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$)인 구리 화합물; 염화아연($\text{Zn}(\text{II})\text{Cl}_2$) 또는 요오드화 아연($\text{Zn}(\text{II})\text{I}_2$)인 아연 화합물; 염화인듐(InCl_3) 또는 질산인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3$)인 인듐 화합물; 루테튬삼염화물(RuCl_3), 루테튬아세틸아세토네이트($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) 및 루테튬설파이드(RuS_2)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 루테튬 화합물; 및 염화망간($\text{Mn}(\text{II})\text{Cl}_2$), 황산망간(MnSO_4) 및 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 망간 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0017] 상기 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 BET표면 영역은 150 내지 350 m^2/g 이고; 총 기공 부피는 0.4 내지 1.2 cm^3/g 이며; 비정전용량은 0.1 A/g의 전류 밀도에서 130 내지 280 F/g일 수 있다.
- [0018] 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 소성된 중공형 금속 산화물 복합체의 제조방법은 (A) 트리블록 코폴리머 계면활성제, 헥사메틸렌테트라민, 금속 화합물, 레조르시놀 및 탈이온수와 에탄올의 혼합용액을 혼합하여 균일하게 교반하는 단계; (B) 상기 (A)혼합물을 80 내지 110 °C에서 방치하여 수열반응을 수행함으로써 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 제조하는 단계; (C) 상기 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 소성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 (C) 단계에서 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 질소가스 분위기에서 소성 또는 공기 분위기에서 소성할 수 있다.
- [0020] 상기 (A) 단계에서 탈이온수와 에탄올은 1 : 3 내지 4의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0021] 상기 (A) 단계에서 트리블록 코폴리머 계면활성제와 헥사메틸렌테트라민은 1 : 0.1 내지 0.3의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0022] 상기 (A)단계에서 금속 화합물과 헥사메틸렌테트라민(HMTA), 및 레조르시놀과 헥사메틸렌테트라민은 각각 1 : 0.1 내지 1.5의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0023] 상기 (C)단계에서 소성 온도는 600 내지 1000 °C일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 소성된 중공형 금속 산화물 복합체는 N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 또는 중공형 금속 산화물로서, N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물의 소성시 사용되는 가스의 종류에 따라 제조되는 중공형 금속 산화물의 종류가 달라진다.
- [0025] 또한, 본 발명의 소성된 중공형 금속 산화물은 우수한 BET 표면적, 총 기공 부피, 전기화학적 활성 및 내구성을 보이므로 다양한 분야에 적용할 수 있다. 구체적으로, 기존 중공형 금속 산화물에 비하여 BET 표면적, 총 기공 부피, 전기화학적 활성 및 내구성이 더욱 우수한 N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 및 중공형 금속 산화물은 슈퍼커패시터에 전극으로뿐만 아니라, 연료전지 및 2차전지의 전극소재, 촉매, 크로마토그래피, 수소 저장재, 약물 및 물질의 전달, 생물학 및 광응답성 반응 등에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1a는 본 발명의 제조에 및 실시예에 따라 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도

펑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형  $\text{TiO}_2$ 에 대한 합성과정(왼쪽) 및 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 TEM 이미지(오른쪽)이다.

도 1b 및 도 1c는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 TEM 및 HR-TEM 이미지이다.

도 1d 및 도 1e는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에 대한 TEM 및 HR-TEM 이미지이다.

도 2a는 본 발명의 제조에 및 실시예에 따라 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 2b는 본 발명의 제조에 및 실시예에 따라 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 라만 스펙트럼이다.

도 2c는 본 발명의 제조에 및 실시예에 따라 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대하여 -196°C 에서 일반적인 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸 그래프이다.

도 2d는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 XPS 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 질소 또는 공기 하에서 600°C , 800°C 및 1000°C 로 소성된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 제조에 및 실시예에 따라 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 기공 크기 분포 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 (a) Ti 2p, (b) C 1s 및 (c) N 1s 코어 레벨 XPS 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 (a) XPS 조사 스캔, (b) Ti 2p, (c) C 1s 및 (d) N 1s에 대한 좁은 범위 XPS 스펙트럼이다.

도 7은 (a) 공기 및 질소 분위기 하에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (b) 공기 하에서  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로  $600^\circ\text{C}$ 에서 제조된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대하여 소성 온도의 함수로 중량변화를 나타내는 TGA 그래프이다.

도 8a는 10 mV/s 포텐셜 스캔 속도에서 기록된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 비교순환전압전류법(CV) 곡선을 나타낸 것이다.

도 8b는 0.1 A/g 의 전류 밀도에서 수집된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 정전류식 충전 및 방전(CD) 프로파일이다.

도 8c는 1.0 A/g 전류 밀도에서 측정된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 8d는 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 등가 회로와 충전-방전의 1000 사이클 후 얻어진 전기화학적 임피던스 스펙트럼이다.

도 9는 (a) ②` N-도핑 탄소가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$ 의 10, 50, 및  $100\text{ mV/s}$ 의 스캔속도에서 순환전압전류곡선; 및 (b) ②` N-도핑 탄소가 코팅된 중공형 TiO_2 의 0.1, 0.3, 0.5, 및 1.0 A/g 전류밀도에서 정전류 충전-방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 높은 전기화학적 활성 및 내구성으로 인하여 전기화학적 커패시터 등 다양한 곳에 이용할 수 있는 소성된 N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 복합체 또는 중공형 금속 산화물 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0028] 하기에서는 구분을 용이하게 하기 위하여 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물은 ①, N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물은 ② 및 중공형 금속 산화물은 ③으로 표시한다.

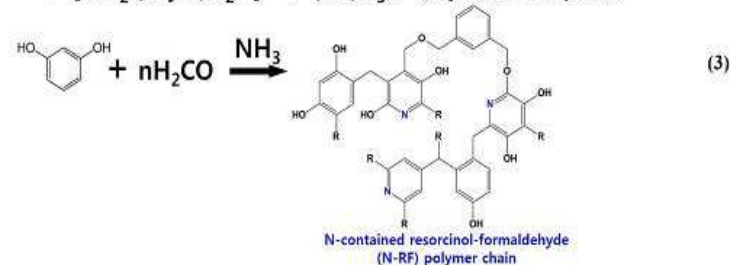
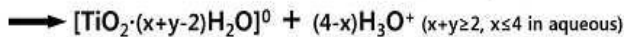
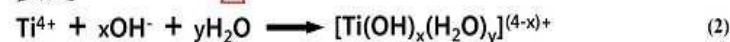
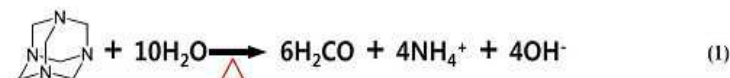
[0029] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명의 소성된 중공형 금속 산화물 복합체는 ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 또는 ③ 중공형 금속 산화물로서, ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물의 소성시 가스의 종류에 따라 상이하게 제조된다.

[0031] 구체적으로, 원팟(one-pot)으로 수열반응, 가수분해반응 및 암모니아 촉매 중합반응을 수행하여 ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 제조한 후 이를 질소가스 하에서 소성하면 ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물이 제조되고; 상기 ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 공기 하에서 소성하면 ③ 중공형 금속 산화물이 제조된다.

[0032] 먼저, 상기 ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 제조하는 방법을 하기 [반응식 1-3]을 참조하여 설명한다. 하기 [반응식 1-3]은 구체적인 예시로 금속 화합물로 티타늄 화합물을 사용하였으나, 이에 한정하는 것은 아니고 티타늄 화합물 대신 다른 금속 화합물을 사용할 수도 있다.

[0033] [반응식 1-3]



[0034]

[0035] 상기 ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물은 [반응식 1] 내지 [반응식 3]이 원팟(one-pot)으로 수행되어 제조되는 것으로서, 먼저 헥사메틸렌테트라민(HMTA) 및 탈이온수와 에탄올의 혼합용액이 80 내지 110 ℃로 수행되는 수열반응(hydrothermal decomposition)을 통해 인시츄(*in-situ*)에서 포름알데하이드와 암모니아로 분해되고, 상기 암모니아는 부가적으로 암모늄 이온(NH_4^+) 및 수산화 이온(OH^-)을 형성한다[반응식 1].

[0036] 상기 [반응식 1]에서 생성된 수산화 이온, 금속 화합물 및 물을 이용한 가수분해 반응을 통해 수화된 금속 이온 상태를 거쳐 수화된 금속 산화물이 형성된다[반응식 2]. 이때 [반응식 1]에서 생성된 암모늄 이온이 [반응식 2]의 가수분해 반응의 촉매로 이용된다.

[0037] 또한, 상기 [반응식 1]에서 생성된 상기 포름알데하이드는 고분자 전구체인 레조르시놀(resorcinol)과 중합반응을 통해 N-도핑 RF고분자 복합체를 형성한다[반응식 3]. 이때 [반응식 1]에서 생성된 암모늄 이온은 중합반응의 염기촉매로 작용하여 고분자 중합반응을 유도할 뿐만 아니라, 반응 내의 질소 전구체로 작용하여 질소가 도핑된 고분자를 형성한다. 또한, 암모니아의 존재하에서의 중합반응은 암모니아 분자의 정전기적 상호작용으로 인하여 RF고분자의 형성에 있어 다양한 위치에 끼워져 중합된다.

- [0038] 상기 [반응식 1-3]에서는 상대적으로 반응속도가 빠른 금속 산화물의 수열반응 및 가수분해 반응이 먼저 일어나 수화된 금속 산화물(금속 나노입자)을 형성하고 그 후 [반응식 3]에서 생성된 N-도핑 RF고분자가 금속 산화물의 표면에 코팅되어 ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물이 제조된다.
- [0039] 상기 [반응식 1]은 소프트 주형제로 계면활성제를 포함하여 수열반응이 수행되는데, 상기 계면활성제는 수열반응이 수행되는 온도에서 안정한 수성매질에 구형 미셀을 형성하기 위하여 사용된다. 상기 안정한 미셀은 레조르시놀-포름알데하이드(RF) 고분자 복합체로 코팅된 수화 금속 산화물로 형성된 중공형 자기 조립 구조체의 구조를 형성한다.
- [0040] 상기 계면활성제로는 트리블록 코폴리머 계면활성제, 폴리알킬렌옥사이드블록 코폴리머 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌블록 코폴리머 계면활성제로 이루어진 군에서 선택된 1종을 들 수 있으며, 바람직하게는 트리블록 코폴리머 계면활성제이다. 또한, 상기 트리블록 코폴리머 계면활성제로는 P123, F127 또는 L64를 들 수 있으며, 바람직하게는 플루론 F127이다.
- [0041] 상기 금속 산화물로 티타늄 산화물, 니켈 산화물, 코발트 산화물, 철 산화물, 구리 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 루테튬 산화물 및 망간 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종을 들 수 있다. 그러므로 금속 산화물로는 티타늄(IV) 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), 이소프로폭사이드, 사염화티탄(TiCl_4) 및 황산티타늄($\text{Ti}(\text{IV})(\text{SO}_4)_2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 티타늄 화합물; 니켈디아세테이트($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 염화니켈(NiCl_2) 및 니켈 질산염($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 니켈 화합물; 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 또는 염화코발트(CoCl_2)인 코발트 화합물; 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 황산철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 및 염화철(FeCl_3)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 철 화합물; 질산구리 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 또는 염화구리($\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$)인 구리 화합물; 염화아연($\text{Zn}(\text{II})\text{Cl}_2$) 또는 요오드화 아연($\text{Zn}(\text{II})\text{I}_2$)인 아연 화합물; 염화인듐(InCl_3) 또는 질산인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3$)인 인듐 화합물; 루테튬삼염화물(RuCl_3), 루테튬아세틸아세토네이트($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) 및 루테튬설파이드(RuS_2)로 이루어진 군에서 선택된 1종의 루테튬 화합물; 및 염화망간 ($\text{Mn}(\text{II})\text{Cl}_2$), 황산망간(MnSO_4) 및 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 망간 화합물;로 이루어진 군에서 선택된 1종을 들 있다.
- [0042] 다음으로, 본 발명에 따른 ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물은 상기 ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 질소가스 분위기에서 600 내지 1000 °C로 소성하여 N-도핑 RF고분자가 N-도핑 탄소로 변환됨으로써 제조된 것이다.
- [0043] 또한, 이때 질소가 아닌 공기 분위기 하에서 동일한 온도로 소성하면 N-도핑 RF고분자가 제거된 ③ 중공형 금속 산화물이 생성된다.
- [0044] 또한, 본 발명은 ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 및 ③ 중공형 금속 산화물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0045] 본 발명의 ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 및 ③ 중공형 금속 산화물은 (A) 트리블록 코폴리머 계면활성제, 헥사메틸렌테트라민(HMTA), 금속 화합물, 레조르시놀 및 탈이온수와 에탄올의 혼합용액을 혼합하여 균일하게 교반하는 단계; (B) 상기 (A)혼합물을 수열반응을 통해 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 제조하는 단계; (C) 상기 N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 소성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0046] 먼저, 상기 (A) 및 (B)단계에서는 트리블록 코폴리머 계면활성제, 헥사메틸렌테트라민(HMTA), 금속 화합물, 레조르시놀 및 탈이온수와 에탄올의 혼합용액을 혼합하여 상온에서 20 내지 50분 동안 교반한다.
- [0047] 상기 탈이온수와 에탄올의 혼합용액은 1 : 3 내지 4의 중량비로 혼합되는데, 에탄올의 함량이 상기 범위를 벗어 나는 경우에는 중공형 입자의 형성 반응이 원활히 수행되지 않을 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 트리블록 코폴리머 계면활성제와 헥사메틸렌테트라민은 1 : 0.1 내지 0.3의 중량비, 바람직하게는 1 : 0.15 내지 0.2의 중량비로 혼합된다.
- [0049] 헥사메틸렌테트라민(HMTA)의 함량이 상기 하한치 미만인 경우에는 N-도핑 RF고분자가 충분히 형성되지 않아 금속 산화물이 전부 코팅되지 않을 수 있으며 질소의 함량이 낮아지고 금속 산화물의 입자크기가 커져 중공형으로 제조되지 않거나 다른 구조가 제조될 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 RF고분자가 너무 많이 형성될 수 있어 RF고분자만으로 된 구형의 부산물이 생성되거나 중공형으로 제조되지 않거나 다른 구조가 제조될 수 있다.

- [0050] 또한, 상기 금속 화합물과 헥사메틸렌테트라민(HMTA), 및 레조르시놀과 헥사메틸렌테트라민은 각각 1 : 0.1 내지 1.5 (금속 화합물 : 헥사메틸렌테트라민, 또는 레조르시놀 : 헥사메틸렌테트라민)의 중량비, 바람직하게는 각각 1 : 0.5 내지 1.0의 중량비로 혼합하는데, 금속 화합물 또는 레조르시놀의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 금속화합물 입자 및 구형의 RF고분자 부산물이 제조될 수 있다.
- [0051] 다음으로, 상기 (B)단계에서는 (A)단계에서 교반된 혼합물을 80 내지 110 °C 오븐에서 4 내지 8시간 동안 방치하여 수열반응을 수행해 ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 제조하였다.
- [0052] 다음으로, 상기 (C)단계에서는 ① N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 금속 산화물을 가스의 종류를 달리하여 600 내지 1000 °C로 소성함으로써 ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 또는 ③ 중공형 금속 산화물이 제조된다.
- [0053] 상기 ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물은 질소가스 분위기 하에서 소성하여 제조된 것이며, ③ 중공형 금속 산화물은 공기 분위기 하에서 소성하여 제조된 것이다.
- [0054] 이와 같이 제조된 본 발명에 따른 ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물 및 ③ 중공형 금속 산화물은 BET표면 영역이 150 내지 350 m²/g, 바람직하게는 250 내지 320 m²/g이고; 총 기공 부피가 0.4 내지 1.2 cm³/g, 바람직하게는 0.6 내지 0.8 cm³/g이며; 비정전용량이 0.1 A/g의 전류 밀도에서 130 내지 280 F/g, 바람직하게는 140 내지 280 F/g이다.
- [0055] 특히, ② N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 금속 산화물은 ③ 중공형 금속 산화물에 비하여 BET 표면적, 총 기공 부피 및 비정전용량이 우수하므로 연료전지와 같은 에너지 관련 슈퍼커패시터에 전극으로뿐만 아니라, 촉매, 수소 저장, 약물 및 물질의 통제배달, 생물학 및 광응답성 반응 등에 적용할 수 있다. 또한, ③ 중공형 금속 산화물은 광학, 태양전지 전극소재, 크로마토그래피, 광활성 환경정화, 생물학 및 광응답성 반응에 사용될 수 있다.
- [0056] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0057] **제조예 1. ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 TiO₂·nH₂O의 제조**
- [0058] F127 2.0 g 및 HMTA 0.3 g을 200 ml의 무수 에탄올 및 60 ml의 탈이온수(DI)의 혼합용액에 첨가하여 30분 동안 교반한 후 상기 혼합용액에 0.6 g의 레조르시놀 및 0.6 g의 Ti(IV)(SO₄)₂를 첨가하여 25 °C에서 30분 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 상기 혼합물을 100 °C의 오븐에서 6시간 동안 방치하였다. 형성된 적갈색의 물질을 필터하고, 무수 에탄올로 세척한 다음 70 °C로 건조하여 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 TiO₂·nH₂O를 제조하였다. 이때 n은 1 내지 6의 정수이다.
- [0059] RF 고분자가 코팅된 중공형 TiO₂·nH₂O은 열수 조건에서 졸-겔 공정에 의해 합성된다.
- [0060] **실시예 1. ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO₂의 제조**
- [0061] 상기 제조예 1에서 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O를 질소가스 분위기에서 6시간 동안 600 °C에서 소성하여 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO₂를 제조하였다.
- [0062] **실시예 2. ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO₂의 제조**
- [0063] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 600 °C 대신 800 °C에서 소성하여 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO₂를 제조하였다.
- [0064] **실시예 3. ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO₂의 제조**

[0065] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 600 °C 대신 1000 °C에서 소성하여 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 를 제조하였다.

[0066] **실시예 4. ③` 중공형 TiO_2 의 제조**

[0067] 상기 제조예 1에서 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된  $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 을 공기 분위기에서 6시간 동안 600 °C에서 소성하여 ③` 중공형 TiO_2 를 제조하였다.

[0068] **실시예 5. ③` 중공형 TiO_2 의 제조**

[0069] 상기 실시예 4와 동일하게 실시하되, 600 °C 대신 800 °C에서 소성하여 ③` 중공형 TiO_2 를 제조하였다.

[0070] **실시예 6. ③` 중공형 TiO_2 의 제조**

[0071] 상기 실시예 4와 동일하게 실시하되, 600 °C 대신 1000 °C에서 소성하여 ③` 중공형 TiO_2 를 제조하였다.

[0072] **[시험예]**

[0073] 하기 도면에 기재된 Hollow $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}@\text{RF polymer}$ 는 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 를 의미하고; Hollow  $\text{TiO}_2@\text{N-doped C}$ 는 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 를 의미하며; Hollow TiO_2 는 ③` 중공형 TiO_2 를 의미한다.

[0074] 또한, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$ ; 및 ③` 중공형 TiO_2 는 특별히 언급이 없는 한 600 °C에서 소성한 것이다.

[0075] **시험예 1. TEM 및 HR-TEM 이미지 측정**

[0076] 도 1a는 본 발명의 제조예 및 실시예에 따라 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형  $\text{TiO}_2$ 에 대한 합성과정(왼쪽) 및 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 에 대한 TEM 이미지(오른쪽)이며;

[0077] 도 1b 및 도 1c는 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 TEM 및 HR-TEM 이미지이고;

[0078] 도 1d 및 도 1e는 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에 대한 TEM 및 HR-TEM 이미지이다.

[0079] 도 1a의 왼쪽 그림은 트리블록 코폴리머 계면활성제(F127), 헥사메틸렌테트라민(HMTA), 레조르시놀, $\text{Ti(IV)(SO}_4)_2$ 및 탈이온수와 에탄올의 혼합용액을 반응시켜 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 를 제조한 후 이를 각각 질소가스로 소성하여 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 를 제조하고, 공기로 소성하여 ③` 중공형 TiO_2 를 제조하는 과정을 나타낸 개략도이다. 이때 제조된 N-도핑 RF고분자가 코팅된 $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 을 여과 및 세척하여 계면활성제 F127을 제거하면 중공형으로 형성된다.

[0080] 또한 도 1a의 오른쪽 사진에 도시된 바와 같이, 제조된 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 은 150 내지 300 nm의 직경을 갖는 중공구가 관찰되었으며, 어두운 가장자리와 상대적으로 밝은 중심 사이의 전자밀도 차이로 중공형 내부를 명확히 확인하였다. 뿐만 아니라, ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 은 표면이 자기 조립된 쌀알 무늬와 같은 N-도핑 RF고분자로 코팅되어 있으므로 성게표면과 같은 거친 구조를 보인다.

- [0081] 도 1b 및 도 1d에 도시된 바와 같이, ③` 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 는 150 내지 250 nm 범위의 직경을 갖는다.
- [0082] 또한 도 1c에 도시된 바와 같이, ③` 중공형 TiO_2 는 작은 TiO_2 나노입자(NPs)의 집합으로 구성된 중공형 TiO_2 골격의 셀이 나타난다. 상기 TiO_2 나노입자(NPs)를 X-선 회절(XRD)로 측정한 결과, 직경의 크기가 8.0 내지 12 nm 인 것을 확인하였으며(도 2), 표면상에 크리스탈 보이드 사이에서 TiO_2 나노입자의 각 집합 및 중공형 TiO_2 골격의 셀에서 다공성 구조를 만든다.
- [0083] 또한 도 1e에 도시된 바와 같이, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 는 표면이 쌀알 무늬와 같은 거친 구조를 보이는 것을 관찰하였으며, TiO_2 나노입자가 약 1.0 nm 두께의 비정질 N-도핑 탄소 셀에 의해 보호된다는 것을 XRD 및 라만(Raman) 분석을 통해 입증하였다(도 2 및 도 3).
- [0084] 상기 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 는 HR-TEM 이미지를 통해 0.35 nm의 격자 간격과 TiO_2 나노입자의 단결정을 확인하였다.
- [0085]
- [0086] **시험예 2. XRD 패턴 측정**
- [0087] 도 2a는 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 XRD 패턴을 나타낸 그래프이고;
- [0088] 도 3은 질소 또는 공기 하에서 600 °C, 800 °C 및 1000 °C로 소성된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.
- [0089] TiO_2 입자의 결정성은 [101] TiO_2 아나타제상 회절면에 Scherrer 식을 이용하여 평가하였다.
- [0090] 상기 결정성 크기는 600 °C 및 800 °C의 공기분위기에서 제조된 각각의 ③` 중공형  $\text{TiO}_2$ 에 대하여 8.97 nm 및 8.58 nm로 계산되었고, 600 °C 및 800 °C의 질소 분위기에서 제조된 각각의 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에 대하여 5.68 nm 및 5.50 nm로 계산되었다. 상기 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에서 탄소 셀은 다소 근본적인 TiO_2 의 결정성 크기를 억제하는 역할을 한다는 것을 나타낸다.
- [0091] 또한, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 는 TiO_2 나노입자 표면 위에 비정질 탄소층의 형성으로 인하여 $2\theta = 20$ to 30° (ca. $2\theta = 24.8^\circ$)에서 브로드 [101]회절 피크를 보여준다.
- [0092] 또한, TiO_2 는 결정구조와 굴절률이 상이한 아나타제 상 또는 루틸 상으로 존재하는데, 상기 800 °C에서의 열분해 온도 증가는 700 °C에서 아나타제 상이 루틸 상으로 변화가 시작되는 것으로 알려진 것과 달리 아나타제가 루틸 상태로 변형이 발생하지 않는다는 것을 의미하므로 매우 흥미로운 것이다.
- [0093] 아나타제 피크는 고온에서도 아나타제에서 루틸로의 상변화의 제한에 기여하는 코팅층(N-도핑 RF고분자층 및 N-도핑 탄소층)을 입증하는 열분해 온도 600 °C 내지 800 °C에서의 증가와 함께 명확하게 나타난다. 비슷한 현상으로 고온에서 아나타제 상에서 루틸 상으로의 변화를 억제한 TiO_2 입자에 코팅된 탄소 코팅층이 관찰된다.
- [0094] 반면, 루틸 피크는 1000 °C로 온도가 증가할 때 생성되며, 루틸의 양은 각각 ③` 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에 대하여 약 89% 및 34%로 계산된다. 나머지는 여전히 아나타제로 남아있다. 흥미롭게도, 1000 °C의 질소 분위기에서 소성되어 제조된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$ (1000 °C,  $\text{N}_2$ )는 공기분위기하에서 동일한 절차로 제조된 탄소 코팅이 없는 ③` 중공형 TiO_2 (1000 °C, air) 보다 적게 루틸로 변화를 보인다.
- [0095] 구체적으로, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 (1000 °C, N_2)는 1000 °C에서 소성했을 때 조차 골격에서 루틸보다 아나타제가 여전히 더 존재한다.

[0096] TiO_2 나노입자 위에 탄소층 형성을 명백히 증명한 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  및 ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 에 대하여 감소된 아나타제 XRD 강도(도 2a)와 마찬가지로, TiO_2 위에 다소 경질의 탄소 코팅이 고온에서 아나타제에서 루틸로 상변화를 억제할 수 있는 것이 도 1e의 TEM 이미지에 나타내었다.

[0097] **시험예 3. 라만(Raman) 측정**

[0098] 도 2b는 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 라만 스펙트럼이다.

[0099] ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 뿐만 아니라, 소성으로 제조된 ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 모두 순수한 아나타제 TiO_2 의 전형적인 라만 특징을 보여준다.

[0100] 아나타제 TiO_2 에 일치하는 라만 강도는 N-도핑 RF고분자층 및 N-도핑 탄소층 코팅에 의한 라만 밴드의 마스킹으로 인하여 ③` 중공형  $\text{TiO}_2$  보다 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 및 ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 가 더 약하다. 이는 도 2a에 도시된 바와 같이, 그들을 위한 약한 아나타제 XRD 강도와 잘 일치한다.

[0101] ③` 중공형  $\text{TiO}_2$ 에 대한 라만 스펙트럼은 각각  $\text{TiO}_2$ 의 아나타제 상의  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  또는  $B_{1g}$ , 및  $E_g$ 에 해당하는  $150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $500 \text{ cm}^{-1}$ , 및  $650 \text{ cm}^{-1}$ 에서 신호를 보인다. 예상한 바와 같이, ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 는 탄소 셀에 기인하는 $D(1357 \text{ cm}^{-1})$ 및 $G(1586 \text{ cm}^{-1})$ 라인에 해당하는 두 개의 추가 라만 신호가 보인다.

[0102] **시험예 4. 질소 흡착-탈착 등온선 측정**

[0103] 도 2c는 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대하여 -196°C 에서 일반적인 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸 그래프이다.

[0104] ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 질소 흡착 등온선은 H3 이력현상(hysteresis)으로 IV 등온선의 특성을 표시한다. 반면, ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 는 H4 이력현상(hysteresis) 루프($P/P_0 \geq 0.2$)로 IV 등온선에 배정될 수 있으며, 마이크로 및 메조 기공의 존재를 나타낸다.

[0105] ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 의 BET표면 영역은 각각 $170 \text{ m}^2/\text{g}$, $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 및 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며; 총 기공 부피는 각각 $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 및 $0.61 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다.

[0106] 상기 질소 흡착-탈착 등온선으로부터 BJH 방법에 따른 기공 크기 분포 측정은 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대하여 각각 3.1 nm , 3.8 nm 및 4.3 nm 의 중심으로 비교적 넓은 메조기공 분포를 나타낸다(도 4).

[0107] **시험예 5. XPS 측정**

[0108] 도 2d는 ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 XPS 스펙트럼이며;

[0109] 도 5는 ②` N-도핑 탄소에 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 (a) Ti 2p, (b) C 1s 및 (c) N 1s 코어 레벨 XPS 스펙트럼이고;

[0110] 도 6은 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 (a) XPS 조사스캔, (b) Ti 2p, (c) C 1s 및 (d) N 1s에 대한 좁은 범위 XPS 스펙트럼이다.

- [0111] 도 2d에 도시된 바와 같이, 모든 샘플에 대하여 C, N, O, 및 Ti 원소의 존재를 확인하였다.
- [0112] 도 5a에 도시된 바와 같이, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 둘 모두에 대한 고해상도 Ti 2p 스펙트럼은 Ti^{4+} 2p_{1/2} 및 2p_{3/2} 산화 상태에 해당하는 465 eV 및 459 eV 의 바인딩 에너지(BE)에서 두 개의 주요 피크를 보인다. 또한 도 5b에 도시된 바와 같이, 284.7 eV의 결합 에너지에서 C=C, C-C 및/또는 C-H와 그래파이트성 탄소; 286.0 eV에서 C-O 및/또는 C-N와 탄소; 및 288.4 eV에서 O=C와 탄소를 대표하는 세 개의 개별 성분 피크가 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 의 C 1s 스펙트럼으로 나타내었다. 뿐만 아니라 도 5c에 도시된 바와 같이, N 1s 신호의 비권취된 고해상도 스펙트럼은 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에 대하여 398.4 eV에서 피리디닉-N, 399.4 eV에서 피롤릭-N, 401.1 eV에서 그래파이트-N, 및 401.9 eV에서 피리디닉 N-O의 구성을 분석한다.
- [0113] 이러한 관찰로부터, 반응 매질에 헥사메틸렌테트라민(HMTA)의 도입으로 중공형 TiO_2 나노입자에 N-도핑 탄소층이 성공적으로 코팅되었다는 것을 확인하였다.
- [0114] ③` 중공형  $\text{TiO}_2$ 의 N 1s 피크 강도는 샘플에서 N의 양이 매우 낮은 것으로 나타나므로 매우 약하며, 비권취된 N 1s 스펙트럼은 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에서 피리디닉 N-O 유사한 401.3 eV에서 중심 N종에 해당한다. Ti-N-O 및/또는 Ti-O-N 및/또는 Ti-O-N-C 구조로 결합이 있는 격자 시트에서 산소 또는 티타늄 또는 탄소와 결합된 질소가 TiO_2 격자에서 N 사이에 포함하여 기인된다. 399 내지 402 eV에서 유사한 N 종은 N-도핑 TiO_2 에서 Ti-N-O 또는 Ti-O-N에 할당되고 관찰된다.
- [0115] 도 6에 도시된 바와 같이, ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 C, O, N, S 및 Ti가 관찰되었다. 상기 S는 Ti 전구체에 사용된 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 전구체에 의하여 관찰되지만, 소성 처리 후 사라지며, C는 레조르시놀 및 포름알데하이드의 중합으로 형성된 RF 고분자에서 유래된다.
- [0116] Ti 2p에 대한 XPS 스펙트럼은 각각 464.6 eV 및 458.7 eV에서 별개의 Ti 2p_{1/2} 및 Ti2p_{3/2} 신호로 구성된다.
- [0117] 284.6 eV에서 C 1s 신호는 C=C, C-C 및/또는 C-H와 그래파이트 탄소에 할당될 수 있는 반면, 285.7 eV 및 287.2 eV에서 신호는 각각 C-O 및/또는 C-N, 및 O=C 결합에 할당된다.
- [0118] N 1s 스펙트럼의 경우, 피리디닉-N(398.2 eV), 피롤릭-N(399.6 eV) 및 그래파이트-N(401.0 eV)의 세 피크가 관찰된다.
- [0119] ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 전기화학적 성능은 1.0 M H_2SO_4 전해액에서 두 전극 대칭 배열로 평가한다. 상기 두 전극 구성에 있어서, 전해액에 침지된 다공성 매트릭스(세퍼레이터)에 의해 분리된 두 전극 활물질은 분석을 위해 사용된다. 전기화학적으로 측정하는 동안, 셀의 한 전극은 양극 전극으로 사용되고, 음극 전극으로서 다른 하나가 사용된다.
- [0120] ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 중량 비율을 하기 [표 1]에 나타내었다.

표 1

구분	C	N	O	Ti	S
①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (중량%)	21.33	2.72	39.81	30.22	5.92
②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 (중량%)	31.44	1.63	37.10	29.83	-
③` 중공형 TiO_2 (중량%)	6.40	1.50	49.16	42.94	-

[0122] 시험예 6. TGA 측정

[0123] 도 7은 (a) 공기 및 질소 분위기 하에서 5 °C/min의 가열속도로 ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot$

nH_2O , (b) 공기 하에서 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 제조된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대하여 소성 온도의 함수로 중량변화를 나타내는 TGA 그래프이다.

[0124] TGA(열중량분석)로 분석한 결과, ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형 $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 를 공기 및 질소 분위기로 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시 처음 중량의 약 30% 및 22%가 감소되었으며, 이는 거의 정확한 중량 감소이다.

[0125] 또한, 25 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시 처음 중량의 5%가 감소되는데, 이는 고분자 및 고분자에 존재하는 하이드록실 그룹의 미세기공 갇힌 용매(에탄올 및 물)의 제거에 의한 것으로 보인다.

[0126] 또한, 200 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 공기 분위기하에서 일어난 25%의 중량 감소는 고분자 축합 및 분해, 남은 계면활성제 및 다른 유기물질의 제거 및 TiO_2 골격의 축합에 기인한 것이다. 반면, 200 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 질소 분위기하에서 일어난 17%의 중량 감소는 N-도핑 RF 고분자의 탄화 및 TiO_2 골격의 축합에 의한 결과라고 보여진다.

[0127] 도 7b에 도시된 바와 같이, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$ 는 400  $^{\circ}\text{C}$ 까지 우수한 열 안정성을 보이지만, 더 높은 온도에서 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에 존재하는 탄소 셸의 분해 때문에 가파른 감소를 보이기 시작하여 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 초기 중량의 16%가 감소된 것을 확인하였다.

[0128] 또한, ③` 중공형 TiO_2 는 약간의 수분 및 불순물 때문에 초기 중량의 2%의 중량 감소를 보이고, 고순도 TiO_2 성분을 나타내었다.

[0129] 시험예 7. CV 측정

[0130] 도 8a는 10 mV/s 포텐셜 스캔 속도에서 기록된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 비교순환전압전류법(CV) 곡선을 나타낸 것이다.

[0131] 도 8a에 도시된 바와 같이, 상기 두 CV 프로파일은 균형을 이루지만 직사각형은 아니다. 직사각형의 편차는 TiO_2 뿐만 아니라 N-도핑 탄소 셸과 관련된 유도 전류의 산화, 환원 과정에 기인할 수 있다.

[0132] CV 분석으로부터 측정된 비정전용량은 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대하여 각각 247 F/g 및 131 F/g이다. 상기 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에서 높은 에너지 저장은 추가적인 유도 전류의 산화, 환원 과정인 높은 표면적, 및 표면에 존재하는 N-도핑 탄소와 OH 작용기의 존재에 기인할 수 있다.

[0133] 시험예 8. 전류밀도 충전-방전 측정

[0134] 도 8b는 0.1 A/g의 전류 밀도에서 수집된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 에 대한 정전류식 충전 및 방전(CD) 프로파일이다.

[0135] 실질적으로 높은 CD 기간, 즉 뛰어난 용량 성능은 ③` 중공형  $\text{TiO}_2$  보다 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에서 관찰되었다.

[0136] 또한, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$ 에 대한 CD 곡선은 거의 대칭이며, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 위에 형성된 코팅층인 N-도핑 탄소층의 존재로 인하여 빠르고 효율적인 전하 전송과정 및 우수한 전기전도도를 가지며, 이로 인하여 ③` 중공형 TiO_2 와 비교되는 작은 IR 드롭을 가진다.

[0137] CV 결과와 일관성이 있는 유도 전류의 산화, 환원 과정의 발생으로 인하여 두 CD 곡선에서 비선형성이 존재한다. 다양한 전류 밀도에서 기록된 CD 프로파일은 슈퍼커패시터의 중요한 벤치마크인 빠른 CD에서 오히려 낮은 에너지 소비를 나타내는 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 에 대하여 낮은 IR 드롭을 보여준다(도 9).

[0138] 0.1, 0.3, 0.5, 및 1.0 A/g의 다른 전류 밀도에서 방전시간으로 측정된 비정전용량(specific capacitances)은 각각 252 F/g, 224 F/g, 202 F/g 및 165 F/g이다. 이는 중공형 TiO_2 의 값(140 F/g, 108 F/g, 90 F/g, 및 60

F/g) 보다 더 높다.

시험예 9. 장기 순환 동작 측정

도 8c는 1.0 A/g 전류 밀도에서 측정된 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO<sub>2</sub> 및 ③` 중공형 TiO₂에 대한 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

장기 순환 동작은 슈퍼커패시터 적용에서 전극 물질의 성능을 평가하는데 필수적인 파라미터 중 하나이다.

도 8c에 도시된 바와 같이, 정전용량의 거의 100% 유지와, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO<sub>2</sub> 및 ③` 중공형 TiO₂ 모두 우수한 순환 성능을 발휘하는 10000 CD 사이클에 대한 1.0 A/g 전류 밀도에서 기록된 CD에서 측정된 비정전용량의 변화를 제시한다.

비정전용량에서 초기 증가는 5000 내지 6000 사이클까지 두 샘플에서 관찰되었는데, 이는 유도 전류의 산화, 환원 과정 및 안정한 중공형 형태로 인한 활성화 현상으로 설명될 수 있다.

두 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO<sub>2</sub> 및 ③` 중공형 TiO₂는 충전 및 방전 과정의 경과와 함께 산화, 환원 반응에 대해 더 많은 표면에 접근하는 전해액의 침투가 가능한 다공성 셀로 독특한 중공형 구조를 가진다.

시험예 10. 장기 순환 동작 측정

도 8d는 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO<sub>2</sub> 및 ③` 중공형 TiO₂에 대한 등가 회로와 충전-방전의 1000 사이클 후 얻어진 전기화학적 임피던스 스펙트럼이다.

전기화학 임피던스 분광법(EIS)은 전극 물질의 내부 저항, 및 전극과 전해질 사이의 저항 모두에 의해 제어되는 전하 전송 메커니즘을 조사하는 강력한 기술이다.

도 8d에 도시된 바와 같이, 0.0 V의 정전압(constant potential)에서 10 kHz~100 mHz의 주파수 범위 및 10 mV의 사인 섭동(sinusoidal perturbation)에서 1000 CV 사이클 후 ③` 중공형 TiO<sub>2</sub> 및 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO₂의 나이퀴스트(Nyquist) 그래프를 비교한다.

상기 두 스펙트럼은 도 8d의 삽입도에 도시된 바와 같이, 등가회로(equivalent circuit)를 사용하여 ZFit 소프트웨어에 의해 분석된다.

②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO<sub>2</sub>에서 두 등가 직렬 저항( $R_s$ ) 및 전하 이동 저항( $R_{ct}$ )은 전자 전도를 위한 통로뿐만 아니라 CD 과정에서 전극 및 전해액 사이의 전하 전송을 향상시키는 것으로 작용하는 N-도핑 탄소 셀의 존재로 인하여 ③` 중공형 TiO₂ 보다 낮다. 또한, 물질 전달에 대한 저항을 의미하는 warburg 임피던스(Z_w)는 거의 동일한 중공형 형태로 인하여 상기 두 물질 모두 거의 유사하다.

반면, ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO<sub>2</sub>에 대한 정전용량(C)은 높은 마이크로 기공 표면적 및 N-도핑 탄소 셀의 존재로 인하여 ③` 중공형 TiO₂ 보다 유의적으로 높다.

상기 ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO<sub>2</sub> 및 ③` 중공형 TiO₂의 EIS 매개 변수는 [표 2]에 나타내었다.

표 2

구분	직렬 저항(R_s)(Ω)	전하 이동 저항(R_{ct})(Ω)	warburg 임피던스(Z_w)($\Omega \cdot \text{sec}^{-1/2}$)	정전용량(C)(mF)
②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO ₂	2.95	1.81	81.95	280
③` 중공형 TiO ₂	4.92	3.04	84.29	200

[0154] - ①` N-도핑 RF고분자가 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형 TiO_2 및 ③` 중공형 TiO_2 의 표면 특성

[0155] TEM 이미지는 120 kV의 가속 전압과 EM912 오메가 전자 현미경에 의해 취득되며, HR-TEM 이미지는 200 kV에서 작동된 JEM 2200-FS를 사용하여 취득되었다. 또한, 30 kV에서 작동된 Hitachi S-5500을 사용한 이미지이다.

[0156] 또한, 샘플의 XRD 패턴은 $0.2^\circ/\text{min}$ 의 스캔 속도로 니켈 β -필터를 사용하여 구리 K α 방사선과 Rigaku Smartlab 회절장치를 이용하여 기록되며, X-선 소스는 40 kV 및 30 mA에서 작동시킨다.

[0157] 또한, 라만 스펙트럼은 마이크로-라만 분광기에 Nanofinder30(Tokyo Instrument)를 사용하여 기록되었으며, 488 nm에서 라만 여기(excitation)는 DPSS(diode-pumped solid-stage)레이저에 의해 제공되었다. 1.011 mW의 레이저 파워는 샘플에 이용된다.

[0158] 또한, XPS 측정은 모노크로믹 Al K α 선 소스와 Escalab 250 XPS 시스템을 사용하였으며, 샘플은 탄소 테이프에 탑재되고, 스펙트럼은 정상 표면으로부터 15° 의 인출각 및 40 eV 통과 에너지로 취득된다. 바인딩 에너지는 그라파이트 표준(C 1s = 284.6 eV)을 기준으로 한다.

[0159] 또한, TGA는 Bruker TG-DTA3000SA 분석기를 사용하여 공기 분위기하에서 수행되었으며, 질소 흡착-탈착 등온선은 Micromeritics ASAP 2020 시스템을 사용하여 -196°C 로 측정되었다.

[0160] 샘플의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 0.05-0.2의 상대 압력 범위에서 질소흡착까지에 의해 결정되었으며, 총 기공 부피는 0.99의 상대압력에서 흡착된 가스의 양으로부터 측정되었다.

[0161] 또한, PSD(Pore size distribution)는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법에 의해 흡착가지로부터 계산되었다.

[0162] - 전극제조 및 전기화학 특성

[0163] ②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  및 ③` 중공형 TiO_2 전극은 다음과 같이 제조된다.

[0164] 모든 전기화학 측정은 생물학적 전기화학 워크스테이션(Biologic VSP)으로 수행되었으며, 전극 슬러리는 용매로 N-메틸피롤리디논(NMP) 약간을 사용하여 모르타르 파스텔에서 10 중량% 전도성 첨가제(그라파이트) 및 10 중량% 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 결합제와 80 중량% 활성물질(②` N-도핑 탄소로 코팅된 중공형  $\text{TiO}_2$  또는 ③` 중공형 TiO_2)을 혼합하여 제조된다. 얻어진 균일한 슬러지는 그라파이트 호일 전류 콜렉터(1 cm^2)에 코팅되고, 12시간 동안 진공 오븐에서 80°C 로 건조하고 뒤따라 상온에서 밤새 건조하였다.

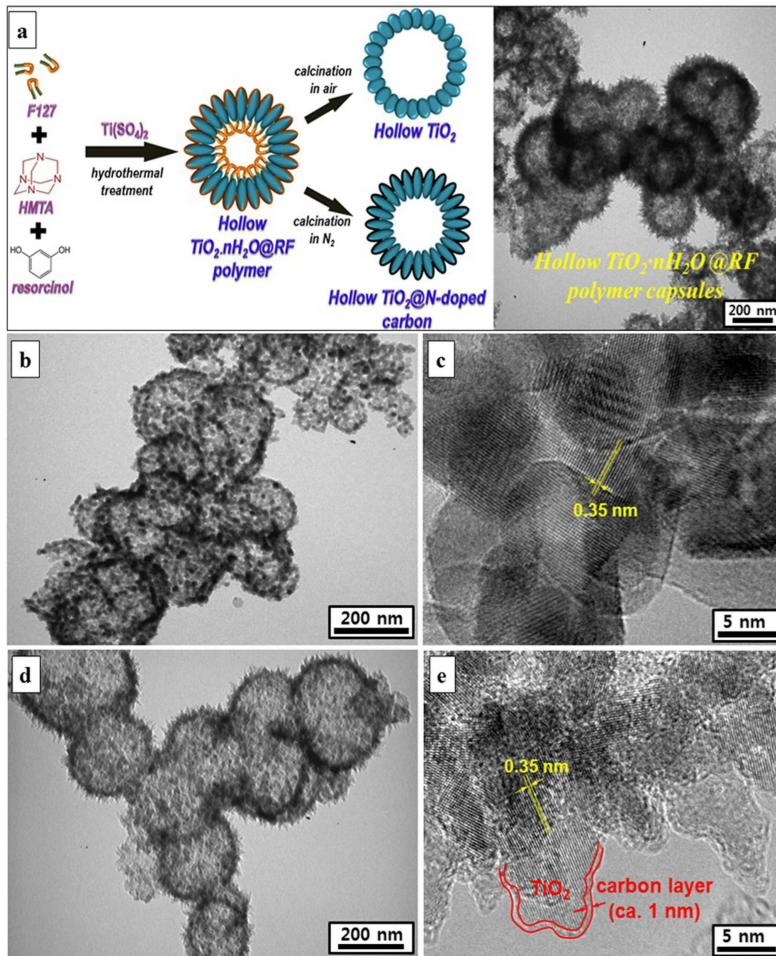
[0165] 전극의 전기화학 성능은 수성 1.0 M H_2SO_4 전해액에 대칭적으로 배열된 두 전극을 사용하여 시험하였다.

[0166] 순환전압전류법(CV), 정전류 충전/방전(CD) 및 전기화학 임피던스 분광법(EIS)은 전기화학 성능의 측정을 위해 사용된다. 상기 CV 및 CD 곡선은 $0.1\sim 1.0\text{ A g}^{-1}$ 의 전류밀도 및 10, 50 및 100 mV s^{-1} 의 포텐셜 스캔 속도에서 $0.0\sim 1.0\text{ V}$ 사이를 기록하였다.

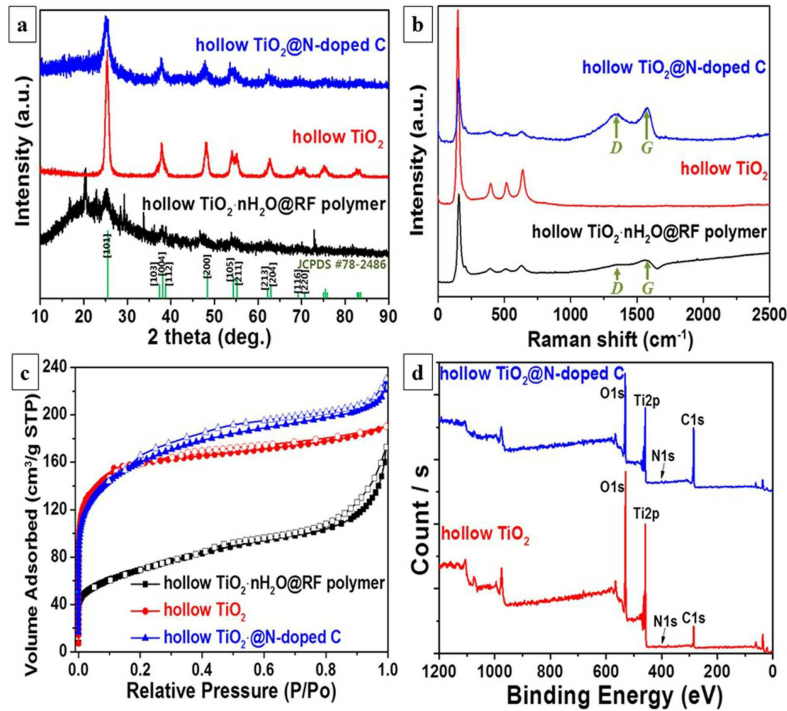
[0167] EIS 측정은 10 mV의 사인곡선 진폭(sinusoidal amplitude)과 10 kHz ~ 100 mHz의 주파수 범위에서 수행되며, 임피던스 스펙트럼은 ZFit 프로그램을 이용하여 등가회로에 장착하였다.

도면

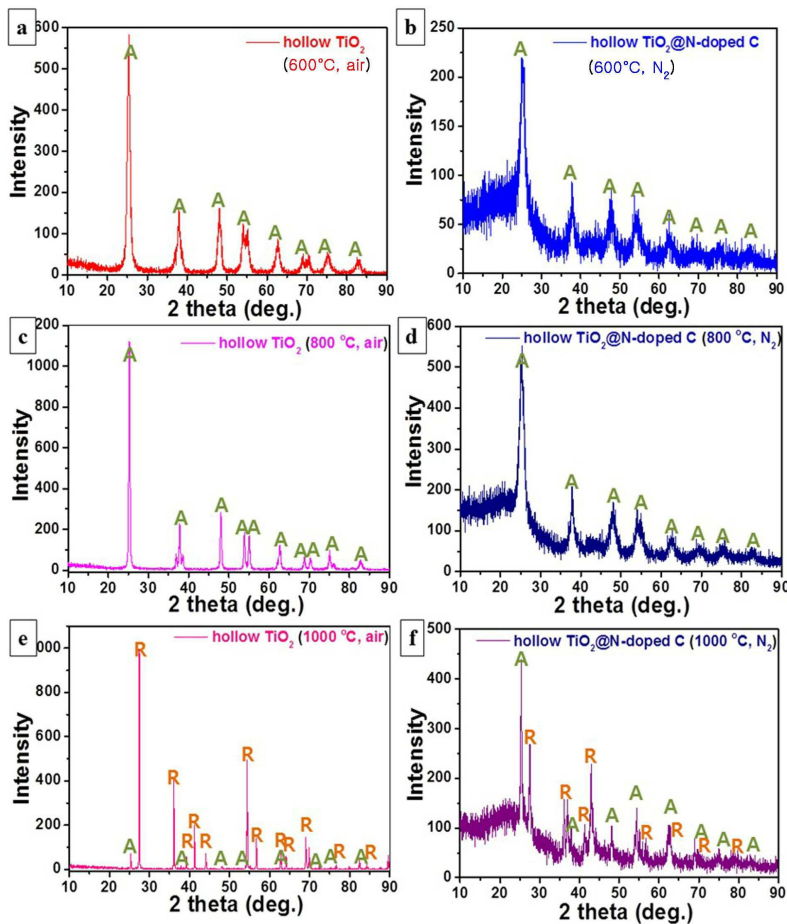
도면1



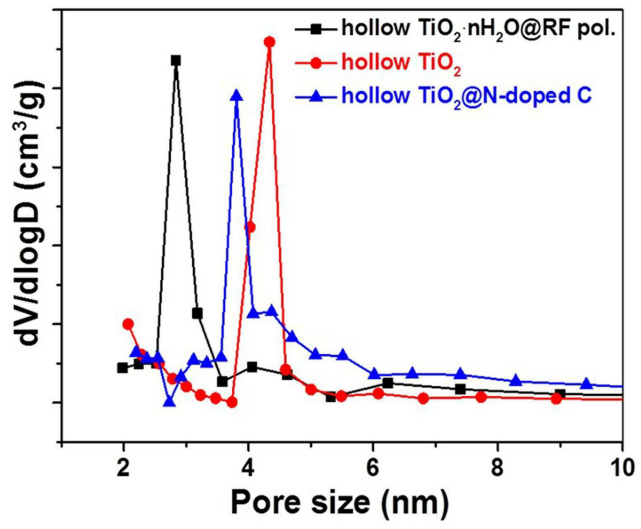
도면2



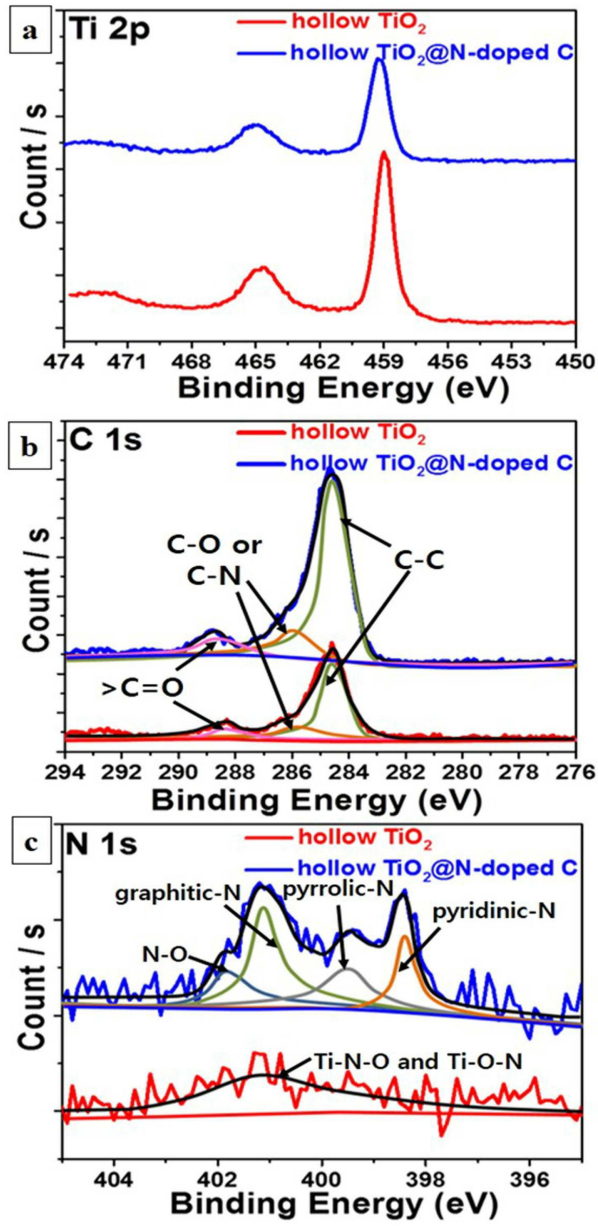
도면3



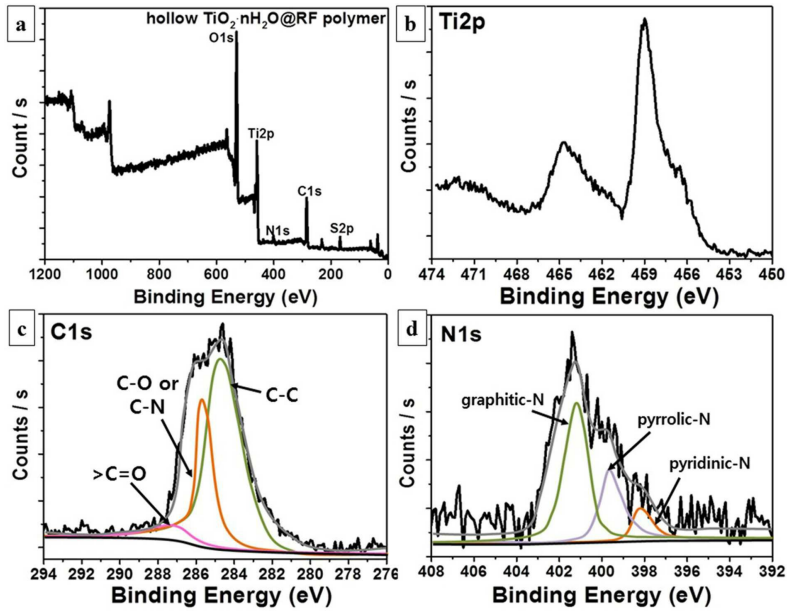
도면4



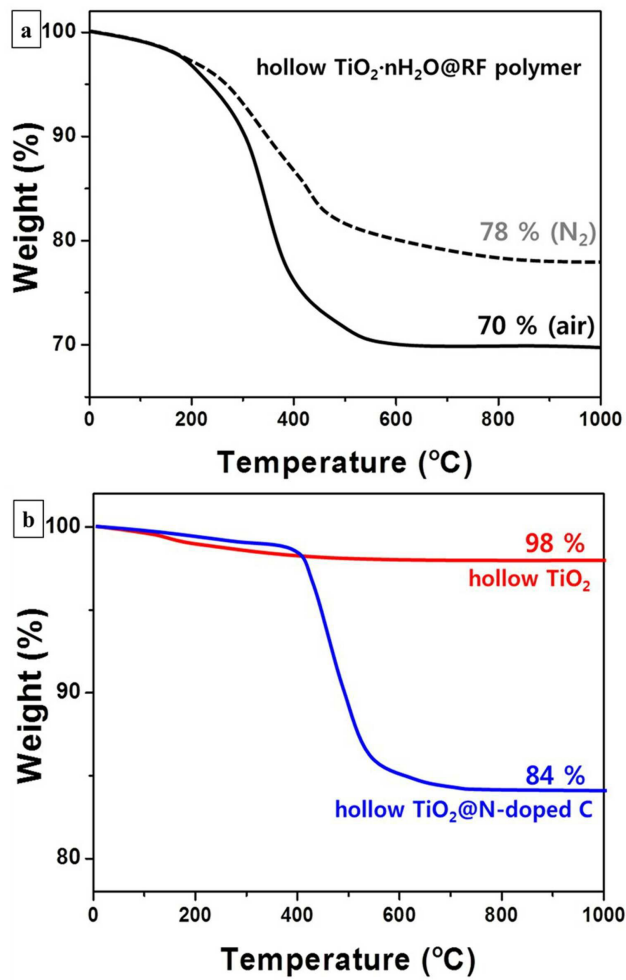
도면5



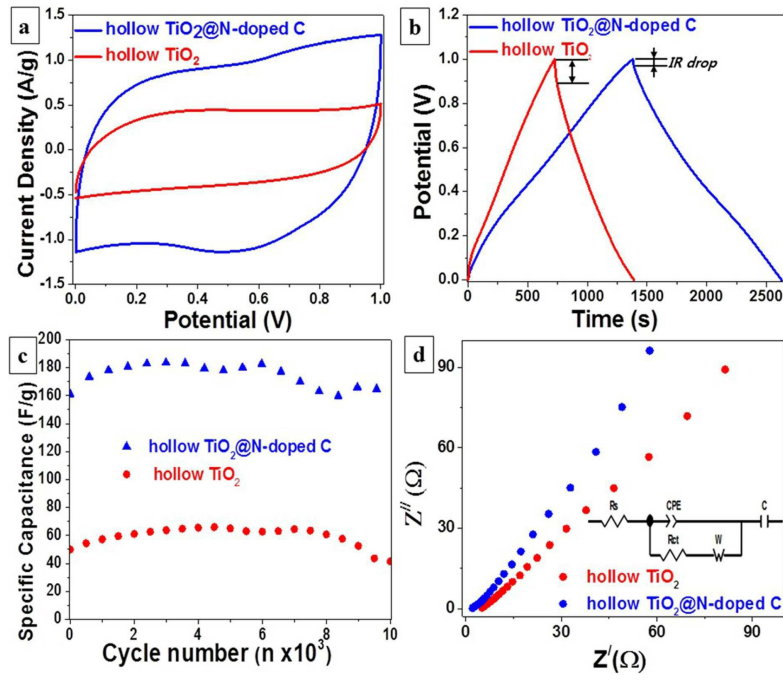
도면6



도면7



도면8



도면9

