

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0143370

(43) 공개일자 2023년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/26 (2013.01) C25B 1/04 (2022.01)

C25B 11/091 (2021.01) H01G 11/30 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/26 (2023.08)

C25B 1/04 (2022.01)

(21) 출원번호 10-2022-0042171

(22) 출원일자 2022년04월05일

심사청구일자 2022년04월05일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유재수

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

세일 찬드라 세카르

경기도 수원시 영통구 청명로59번길 51, 602호 (영통동)

(74) 대리인

김연권

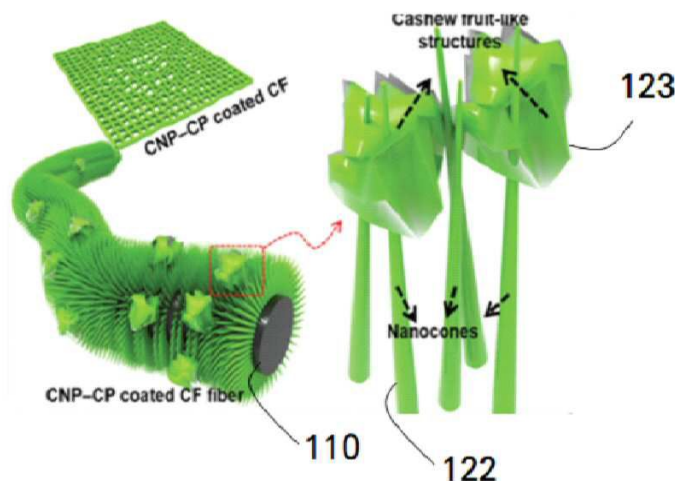
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물(3D-on-1D Hybrid Nanoarchitecture) 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 슈퍼캐패시터, 이를 포함하는 산소 발생 반응(OER)용 촉매

(57) 요약

본 발명은 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물(3D-on-1D Hybrid Nanoarchitecture) 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 슈퍼캐패시터, 이를 포함하는 산소 발생 반응(OER)용 촉매를 개시한다. 본 발명은 탄소 천 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 콘; 및 상기 나노 콘 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 입자;를 포함하고, 상기 나노 콘 및 상기 나노 입자는 CoNiP-CoP₂(cobalt nickel phosphide-cobalt phosphide)의 이중 금속 인화물(dual metal phosphides)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/091 (2021.01)

H01G 11/30 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711152115
과제번호	2E31241-21-103
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국과학기술연구원
연구사업명	(혁신법)KHU-KIST 공동융합연구사업
연구과제명	에너지저장/변환을 위한 계층적 하이브리드 나노구조기반 물산화 촉매소재의 활성

및 내구성 개선기술 개발(2/2)

기 여 율	34/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130980
과제번호	2020R1A2B5B01002318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법) 이공개인기초/중견후속연구(연평균연구비 1억원 이내)
연구과제명	저차원 TMDC 및 금속-유기구조체 (MOF)기반 인체부착형 에너지 발전-저장 소자기술

개발

기 여 율	33/100
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332280
과제번호	2018R1A6A1A03025708
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법)이공분야기초연구사업/기초연구기반구축사업/대학중점연구소지원사업
연구과제명	[대학중점연구소] 융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구 2단계-(1/3)
기 여 율	33/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 천 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 콘; 및
상기 나노 콘 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 입자;
를 포함하고,
상기 나노 콘 및 상기 나노 입자는 CoNiP-CoP_2 (cobalt nickel phosphide-cobalt phosphide)의 이중 금속 인화물(dual metal phosphides)을 포함하는 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물(3D-on-1D Hybrid Nanoarchitecture).

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 CoNiP-CoP_2 의 이중 금속 인화물은 CoNiP 와 CoP_2 가 이종접합(Heterojunction) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 나노 입자의 평균 크기는 850nm 내지 900nm인 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 접촉각은 0° 인 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물.

청구항 5

제1항에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 양극(cathode);
음극(anode); 및
상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 전해질;
을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터.

청구항 6

제1항에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 산소 발생 반응(OER)용 전극 촉매.

청구항 7

탄소 천을 준비하는 단계;

니켈 전구체, 코발트 전구체, 인 전구체 및 용매를 포함하는 성장 용액을 준비하는 단계;

상기 성장 용액에 상기 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 상기 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 성장 용액은 탄소 천 상에 형성된 Co-Ni 인화물 핵(Co-Ni phosphide nuclei)을 수직 성장시키는 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 성장 용액에 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 상기 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계에서, 성장 온도는 130℃ 내지 170℃인 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 성장 용액에 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 상기 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계에서, 성장 시간은 3시간 내지 7시간 인 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 성장 용액에 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 상기 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계(S130)는,

탄소 천 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물(3D-on-1D Hybrid Nanoarchitecture) 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 슈퍼캐패시터, 이를 포함하는 산소 발생 반응(OER)용 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 장수명 하이브리드 셀 및 산소 발생 반응을 위한 1 단계 수열합성법 기반 CoNiP-CoP₂ 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 슈퍼캐패시터, 이를 포함하는 산소 발생 반응(OER)용 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근 휴대용 전자기기 및 전기 자동차의 붐으로 인해 재충전 가능한 전기화학 시스템과 녹색 수소 생산의 중요성이 부각되고 있다. 활성 물질이 위에서 언급한 두 시스템 모두에서 핵심적인 역할을 한다는 것은 잘 알려진 바와 같다. 따라서, 전기화학 시스템의 비용은 활물질과 그 제조에 따라 달라진다.
- [0004] 지금까지 화학기상증착법, 열증착법, 스퍼터링법, 잉크젯 인쇄법, 전기방사법 등 다양한 제조 방법을 사용하여 제조하였으나 이러한 방법은 고에너지 소비 장비, 유해 화학물질/용제, 중장비 및 복잡한 작업이 포함하기 때문에 전기화학 시스템의 생산 비용을 증가시킨다.
- [0005] 따라서, 전기화학 시스템의 생산 비용을 감소시키기 위해서는 전극 재료를 공정 단순화가 필요하며, 원가를 낮추고 환경 안전성을 높일 수 있는 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1883005호, "전극, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 슈퍼캐패시터"
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제2019-0042268호, "슈퍼캐패시터 전극형성용 조성물 및 이를 이용한 슈퍼캐패시터"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 실시예는 탄소 천(CF) 상에 성장된 나노 콘 및 나노 입자를 포함하는 CoNiPCo₂(cobalt nickel phosphide-cobalt phosphide)의 이중 금속 인화물(dual metal phosphides)을 포함하여 플렉서블(flexible) 특성을 갖는 동시에 높은 면적 용량 및 전기화학적 특성을 갖는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 슈퍼캐패시터, 이를 포함하는 산소 발생 반응(OER)용 촉매를 제공하고자 한다.
- [0009] 본 발명의 실시예는 1 단계 수열합성법을 이용하여 매우 유연한 탄소 천(CF) 상에 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물을 직접 합성함으로써 공정을 단순화시키는 동시에 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 슈퍼캐패시터, 이를 포함하는 산소 발생 반응(OER)용 촉매를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 탄소 천 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 콘; 및 상기 나노 콘 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 입자;를 포함하고, 상기 나노 콘 및 상기 나노 입자는 CoNiP-CoP₂ (cobalt nickel phosphide-cobalt phosphide)의 이중 금속 인화물(dual metal phosphides)을 포함한다.
- [0012] 상기 CoNiP-CoP₂는 CoNiP와 CoP₂가 이종접합(Heterojunction) 구조를 가질 수 있다.
- [0013] 상기 나노 입자의 평균 크기는 850nm 내지 900nm일 수 있다.
- [0014] 상기 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 접촉각은 0° 일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼캐패시터는 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 양극(cathode); 음극(anode); 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 전해질;을 포함한다.

- [0016] 본 발명의 실시예에 따른 산소 발생 반응(OER)용 전극 촉매는 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함한다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 탄소 천을 준비하는 단계; 니켈 전구체, 코발트 전구체, 인 전구체 및 용매를 포함하는 성장 용액을 준비하는 단계; 상기 성장 용액에 상기 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 상기 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계;를 포함한다.
- [0018] 상기 성장 용액은 탄소 천 상에 형성된 Co-Ni 인화물 핵(Co-Ni phosphide nuclei)을 수직 성장시키는 계면활성제를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 성장 용액에 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 상기 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계에서, 성장 온도는 130℃ 내지 170℃일 수 있다.
- [0020] 상기 성장 용액에 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 상기 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계에서, 성장 시간은 3시간 내지 7시간일 수 있다.
- [0021] 상기 성장 용액에 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 상기 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계(S130)는, 탄소 천 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 실시예에 따르면, 탄소 천(CF) 상에 성장된 나노 콘 및 나노 입자를 포함하는 CoNiP-CoP₂ (cobalt nickel phosphide-cobalt phosphide)의 이중 금속 인화물(dual metal phosphides)을 포함하여 플렉서블(flexible) 특성을 갖는 동시에 높은 면적 용량 및 전기화학적 특성을 갖는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 슈퍼캐패시터, 이를 포함하는 산소 발생 반응(OER) 용 촉매를 제공할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 따르면, 1 단계 수열합성법을 이용하여 매우 유연한 탄소 천(CF) 상에 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물을 직접 합성함으로써 공정을 단순화시키는 동시에 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 슈퍼캐패시터, 이를 포함하는 산소 발생 반응 (OER) 용 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 도시한 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼캐패시터를 도시한 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법을 도시한 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 이미지 및 저배율에서 고배율의 FE-SEM(field-emission scanning electron microscope) 측정 결과를 도시한 이미지이다.
- 도 5a는 탄소 천, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 접촉각 측정 결과를 도시한 이미지이다.
- 도 5b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 EDS(X-ray spectroscopy) 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 5c는 원소 매핑 이미지이며, 도 5d는 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 도시한 그래프이고, 도 5e는 TEM(Transmission electron microscope) 이미지, SAED(selected area electron diffraction) 패턴 및 TEM 측정에서 기록된 원소 매핑 이미지이며, 도 5f는 Ni 2p, Co 2p 및 P 2p 요소의 HR XPS 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- 도 6a는 비교예 1, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의

5mV s⁻¹에서 CV 곡선을 도시한 그래프이고, 도 6b는 2mA cm⁻²에서 GCD(galvanostatic charge-discharge) 곡선을 도시한 그래프이며, 도 6c는 면적 용량 값을 도시한 그래프이다.

도 6d 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 다양한 스윕 속도(sweep rate)로 기록된 CV 곡선을 도시한 그래프이고, 도 6e는 스윕 속도의 로그(logarithm)와 피크 전류(peak currents) 사이의 관계를 도시한 그래프이며, 도 6f는 v^{1/2} 대 i/v^{1/2} 간의 관계를 도시한 그래프이고, 도 6g는 측정된 스윕 속도에서 확산 및 용량 제어(Diffusion- and capacitive-controlled)된 전류 기여 결과를 도시한 그래프이며, 도 6h는 GCD 곡선을 도시한 그래프이고, 도 6i는 다른 전류 밀도에서 면적 용량 값을 도시한 그래프이며, 도 6j는 7 mA cm⁻² 및 10 mA cm⁻²에서 조사된 내구성 시험 결과를 도시한 그래프이고, 도 6k는 내구성 테스트 전후의 피팅된 나이퀴스트 선도(Fitted Nyquist plot)를 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 오퍼랜드 XANES(Operando X-ray absorption near-edge structure) 측정에 대한 개략도를 도시한 것이고, 도 8은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 최적 전압 윈도우(optimum voltage window)를 추정하기 위해 해당 전압 윈도우(corresponding voltage window)에서 측정된 CNP-CP-150 및 AC 전극의 CV 곡선을 도시한 그래프이며, 도 9는 0-1.5V의 전압 윈도우 내에서의 CV 곡선을 도시한 그래프이고, 도 10은 0-1.5V의 전압 윈도우 내에서의 GCD 곡선을 도시한 그래프이며, 도 11은 Ni K-edge 및 Co K-edge에서의 XANES 스펙트럼(spectra)을 도시한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 상이한 전류 밀도에서의 비/면적 용량 값을 도시한 그래프이고, 도 13은 비/면적 에너지 및 전력 밀도 값을 도시한 그래프이며, 도 14는 속도 성능 테스트 결과를 도시한 그래프이고, 도 15는 내구성 테스트 결과를 도시한 그래프이며, 도 16은 내구성 테스트 전후에 얻은 나이퀴스트 선도(Fitted Nyquist plot)를 도시한 그래프이고, 도 17은 다양한 스윕 속도에서의 CV 곡선을 도시한 그래프이며, 도 18은 다양한 스윕 속도에서의 GCD 곡선을 도시한 그래프이고, 도 19는 QSSD(quasi-solid-state device; 실시예 5)의 면적/특정 용량 값을 도시한 그래프이며, 도 20은 팔찌 형태로 디자인된(bracelet-like set-up) QSSD(quasi-solid-state device)를 도시한 이미지이다.

도 21은 2 mV s⁻¹의 낮은 스윕 속도에서의 비교예 1, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매의 LSV(linear sweep voltammograms) 프로파일을 도시한 그래프이고, 도 22는 8.5 10mA cm⁻² 또는 10mA cm⁻²의 전류 밀도를 구동하는 데 필요한 촉매의 OP(onset overpotential) 값을 도시한 그래프이며, 도 23은 타펠 기울기(Tafel slope)를 도시한 그래프이고, 도 24는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매와 참고물질들의 타펠 기울기를 비교하여 도시한 그래프이며, 도 25는 24시간 동안 10mA cm⁻²에서 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매에 대해 수행된 시간 전위차계 테스트 결과를 도시한 그래프이다.

도 26은 OER 안정성 테스트 후, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매의 나노입자의 TEM 결과 및 SAED 패턴을 도시한 이미지이고, 도 27은 나노콘의 TEM 결과 및 SAED 패턴을 도시한 이미지이며, 도 28은 EDS 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 29는 HNA의 원소 매핑 이미지를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0030] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다.

다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포괄적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0031] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0032] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0033] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0034] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0035] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0037] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 도시한 개략도이다.

[0038] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 탄소 천(110) 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 콘(122) 및 나노 콘 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 입자(123)를 포함하고, 나노 콘(122) 및 나노 입자(123)는 CoNiP-CoP₂ (cobalt nickel phosphide-cobalt phosphide)의 이중 금속 인화물(dual metal phosphides)을 포함한다.

[0039] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 탄소 천(CF; 220) 상에 성장된 나노(122) 콘 및 나노 입자(123)를 포함하는 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물을 포함하여 플렉서블(flexible) 특성을 갖는 동시에 높은 면적 용량 및 전기화학적 특성을 가질 수 있다.

[0040] CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물은 CoNiP와 CoP₂가 이중접합(Heterojunction) 구조를 가질 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 CoNiP와 CoP₂가 이중접합이 형성되어 빠른 전자 전달을 촉진하고, 물질의 활성 사이트(active site)의 전자 구조를 변화시켜 전하 이동 저항을 감소시키고 슈퍼캐패시터 및 전기 촉매 활성 성능을 향상시킬 수 있다.

[0041] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 탄소 천(110)을 포함한다.

[0042] 탄소 천(110)은 기관으로 사용될 수 있고, 직물 형태로 형성되어 유연성을 갖질 수 있다.

[0043] 따라서, 탄소 천(110)은 유연한 에너지 저장 장치에서 우수한 전기 전도성으로 효율적인 집전체 역할을 할 수 있다,

[0044] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 탄소 천(110) 상에 형성된 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물을 포함하고, CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물은 적어도 하나 이상의 나노 콘(122) 및 나노 콘 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 입자(123)를 포함한다.

[0045] 나노 콘(122)은 탄소 천(110)에 맞닿은 일단 및 탄소 천(110)과 맞닿지 않은 타단을 포함하고, 타단은 날카로운 모서리를 갖도록 탄소 천(110)에서 수직 성장되어 높은 표면적을 제공할 수 있다.

- [0046] 나노 입자(123)은 캐슈 과일(cashew fruit) 형상을 가질 수 있고, 캐슈 과일 형상은 나노 입자의 양 끝단을 기준으로, 일단에서 타단으로 너비가 변화되는 너비 프로파일을 가질 수 있다.
- [0047] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 나노 콘(122) 및 나노 입자(123)에 의해 표면 거칠기가 증가되어 외부 표면이 거친 나노 시트를 형성할 수 있다.
- [0048] 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 형상은 슈퍼캐패시터 또는 산소발생반응(OER)에서 전기화학적 특성을 조절하는 중요한 매개변수로, 형태학적 크기, 표면적, 다공성 및 합리적인 구조의 특성은 활성 부위의 접근성, 질량 확산 및 전하 수송 과정을 제어할 수 있다. 모든 형태의 크기를 나노 규모 범위로 축소하면 표면적이 상당히 증가하고, 이는 전기화학적 활성 사이트의 수를 조절할 수 있다.
- [0049] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물이 적어도 하나 이상의 나노 콘(122) 및 적어도 하나 이상의 나노 입자(123)를 포함하기 때문에, 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 형상의 표면적이 증가되어 전기화학적 활성 사이트의 수가 증가됨으로써 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.
- [0050] 나노 콘의 평균 길이(높이)는 나노미터 내지 마이크로미터일 수 있고, 바람직하게는, 나노 콘의 평균 길이(높이)는 1.1 μm 일 수 있다. 예를 들어, 나노 콘의 평균 길이가 마이크로 크기를 가지면 전기화학 반응에서 기여하는 전체 활성 사이트를 제공하지 않을 수 있기 때문에, 나노 사이즈를 가지면 활성 표면적을 증가시켜 보다 많은 활성 사이트를 제공하여 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0051] 나노 입자의 평균 크기(너비)는 나노 크기를 가질 수 있고, 바람직하게는, 850nm 내지 900nm일 수 있다. 예를 들어, 나노 입자의 평균 크기가 마이크로 크기를 가지면 전기화학 반응에서 기여하는 전체 활성 사이트를 제공하지 않을 수 있기 때문에, 나노 사이즈를 가짐으로써 보다 많은 활성 사이트를 제공할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 접촉각은 0° 일 수 있다.
- [0053] 보다 구체적으로, 전극은 소수성을 가지면 전해질을 흡수할 수 없기 때문에 에너지 저장 또는 변환 분야에서 전기화학 반응을 실행하기 위해서는 전극이 액체/겔 전해질과 접촉해야 하므로 친수성은 전극의 중요한 특성이다. 베어 탄소 천은 123°의 높은 접촉각을 나타내어 높은 소수성을 나타내나, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 0°의 접촉각을 나타내기 때문에 높은 친수성을 가져 전기화학적 특성을 측정하면서 활성 물질과 전해질 사이의 상호 작용을 개선하기 때문에 활물질이 전해질에 의해 완전히 젖어 많은 전기화학 반응을 일으킬 수 있다.
- [0054] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 소수성을 갖는 탄소 천(110) 상에 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물을 형성함으로써, 높은 친수성을 통해 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물과 전해질 사이의 상호작용이 개선되어 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물이 전해질에 의해 완전히 젖어 더 많은 전기화학 반응을 유발할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 높은 산화 환원 화학, 형태 및 빠른 동전기 덕분에 우수한 OER 활성뿐만 아니라 에너지 저장 성능을 나타낼 수 있다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 10mA cm⁻²에서 수행된 안정성 테스트에서 24시간 동안 안정적인 전기촉매 활성을 나타내고, 30000 사이클 이상에서 탁월한 내구성을 나타낼 수 있기 때문에, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 실용성은 준고체 하이브리드 셀을 제작한 후 전자 부품에 전원을 공급하여 응용될 수 있다.
- [0056] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 에너지 저장 소자 또는 OER 소자의 전극 또는 전극 촉매로 사용될 수 있고, 이에 제한되지 않고, 에너지 저장 및 촉매 응용을 위한 각종 에너지 소재에 포함될 수 있다.
- [0057] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 슈퍼캐패시터의 전극 또는 OER 소자의 전극 촉매로 사용될 수 있다.
- [0058] 보다 구체적으로, 최근 몇 년 동안 웨어러블 및 휴대용 전자 장치의 변장은 유연하고 오래 지속되는 전력 장치에 대한 탐구를 자극했다. 슈퍼캐패시터(SC) 및 리튬 이온 배터리(LIB)는 다른 에너지 저장 시스템 중에서 휴대용 전자 제품에 전력을 공급하는 데 앞장서고 있다.

- [0059] 특히, 슈퍼커패시터(SC)는 안전성, 내구성, 전력 밀도 및 유연성 측면에서 리튬 이온 배터리(LIB)에 대한 관심이 증가하고 있다. 높은 산화 환원 활성 배터리 유형 재료와 다공성 탄소 관련 재료를 양극 및 음극으로 사용하는 하이브리드 셀 구성의 슈퍼커패시터(SC)는 각각 더 높은 에너지 밀도를 달성한다.
- [0060] 유연한 전자 장치에서 슈퍼커패시터(SC)의 적응성은 높은 유연성 전극으로 제작된 경우에만 생각할 수 있다. 유연한 섬유와 짜여진 질감을 가진 전도성 섬유/직물 기반 기질은 인상적인 모양 탄력성, 높은 전기 전도성 및 경량으로 인해 유연한 슈퍼커패시터(SC)를 제조하기 위한 적절한 집전체로 매료되었다. 여러 전도성 섬유/직물 중에서 탄소 섬유(CF)는 위에서 언급한 특성 외에도 높은 기계적 강도, 화학적 안정성, 내식성 및 열전도성을 나타낸다. 이러한 탄소 섬유(CF)의 특성을 고려할 때, 바인더와 첨가제를 제거하여 표면에 직접 활물질을 형성하는 것이 유리하며, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 1 단계 수열합성법을 이용하여 탄소 천(110) 상에 직접적으로 CoNiP-CoP_2 의 이중 금속 인화물을 합성함으로써, 집전체, 바인더 및 첨가제를 제거하여 공정 단순화 및 공정 코스트를 감소시키는 동시에 전극의 유연성 및 전기화학적 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0061] 또한, 에너지 저장과 별도로 녹색 에너지를 생산하는 것도 화석 연료의 급속한 소비와 환경 문제의 시나리오에서 필수 불가결하다. 일산화탄소를 환경으로 배출하지 않고 전기화학적 물분해 기술로 수소(H_2)를 생산하는 것은 미래 에너지의 이상적인 원천으로 여겨진다. 물 분해 과정은 두 가지 핵심 산화환원 반응, 즉 양극과 음극에서 각각 산소 발생 반응(OER)과 수소 발생 반응으로 구성된다. 따라서 OER 활성이 높은 촉매는 생태 회소성과 생산 비용을 줄이기 위해 손쉬운 합성 경로를 통해 귀금속을 포함하지 않고 제조되어야 한다.
- [0062] 높은 전기화학적 활성, 준금속 구조, 높은 화학적 안정성 및 다중 전자 궤도를 갖는 전이 금속 인화물(TMP)은 최근 에너지 저장, 물 분해 등의 잠재적 전극 후보로 각광받고 있다.
- [0063] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 탄소 천 상에 성장된 CoNiP-CoP_2 의 이중 금속 인화물을 포함하고, 전이 금속 인화물(TMP)인 CoNiP-CoP_2 의 이중 금속 인화물은 코발트 전이 금속으로 구성되어 있고, 더 가까운 원자 및 전자 구조를 가지고 있으며, 코발트(Co) 또는 니켈(Ni)이 높은 산화 환원 화학, 다가 상태, 높은 전기 전도도 및 우수한 내구성을 갖기 때문에, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 에너지 저장 분야의 전극 재료 및 물 분해 기술의 잠재적 촉매로 사용될 수 있다.
- [0064] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 산소 발생 반응(OER) 용 전극 촉매는 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함한다.
- [0066] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 도시한 개략도이다.
- [0067] 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 양극(cathode), 음극(anode) 및 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.
- [0068] 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 양극(cathode)을 포함한다.
- [0069] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 도 1에서 설명한 바와 동일하기에 동일한 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0070] 종래에는 니켈 폼/포일, 구리 폼/호일, 티타늄 포일, 스테인리스 스틸 포일, 흑연 시트 등과 같은 다양한 전도성 기판을 집전체로 사용하여 양극을 제조하였으나, 전도성 기판은 강성과 비유연성을 가져 유연한 에너지 저장 시스템을 제조하지 못하는 문제가 있었다.
- [0071] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 탄소 천 상에 성장된 CoNiP-CoP_2 의 이중 금속 인화물을 포함하는 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 양극으로 사용하기 때문에, 전도성 기판으로 탄소 천이 사용되고, 활물질로 CoNiP-CoP_2 의 이중 금속 인화물을 사용함으로써, 굽힘, 롤링, 비틀림, 접힘 등 다양한 물리적 변형 조건에 유연성을 갖는 유연한 에너지 저장 시스템을 제조할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 음극(anode)을 포함한다.
- [0073] 음극은 음극 집전체 상에 코팅된 음극 코팅층을 포함할 수 있다.

- [0074] 음극 코팅층은 활물질을 포함할 수 있고, 활물질은 탄소를 포함하는 탄소 재료로 형성될 수 있으며, 예를 들어, 활물질은 석유계 피치(pitch), 석탄계 피치(pitch), 생 코크스(그린 코크스), 칼시네이션(calcination) 코크스 및 코크스 더스트 등의 탄소 재료를 이용하여 형성될 수 있다.
- [0075] 탄소 재료로 형성된 활물질은 활성탄, 흑연(graphite), 풀러렌(fullerene, C60), 소프트 카본(soft carbons) 및 카본 블랙(carbon black) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 활물질에 요구되는 특성을 충족시킬 수 있는 물질을 포함할 수 있다.
- [0076] 실시예에 따라, 음극 코팅층은 바인더를 더 포함할 수 있고, 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 선형 (Linear) 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 가지(Branched) 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리비닐알콜(PVA) 등 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 그러나, 실시예는 이에 제한되지 않고, 바인더에 요구되는 특성을 충족시킬 수 있는 소재를 포함할 수 있다.
- [0077] 실시예에 따라, 음극 코팅층은 도전제를 더 포함할 수 있고, 도전제는 카본 블랙(CB ; carbon black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 캐첸 블랙(ketjen black), 흑연 또는 슈퍼-피(super-p) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0078] 집전체는 도전성 금속을 포함할 수 있고, 도전성 금속은 알루미늄(Al), 금(Au), 은(Ag), 스테인리스스틸(STS), 니켈(Ni), 구리(Cu) 및 이들의 조합으로 이루어진 합금 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼캐패시터는 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.
- [0080] 전해질은 전해액 또는 겔 전해질일 수 있다. 만약, 겔 전해질을 사용하는 경우, 안정성이 향상될 수 있다. 또한, 전해질은 고체전해질을 포함할 수 있다.
- [0081] 전해액은 수계 전해액 또는 비수계 전해액일 수 있다. 수계 전해액은 전기적 특성이 우수하다. 자세하게, 수계 전해액은 전기 전도도가 우수하여 전해액을 사용한 슈퍼캐패시터는 내부 저항을 감소시킬 수 있다. 그러나, 수계 전해액을 사용할 경우 슈퍼캐패시터의 사용 전압 즉, 구동 전압이 낮아 슈퍼캐패시터의 에너지 밀도가 낮아지는 단점이 있다.
- [0082] 반면, 비수계 전해액은 수계 전해액에 비해 전기 전도도가 낮고 점도가 높지만, 적용 가능한 전위차가 높아 고온 및 고전압의 환경에서 슈퍼캐패시터에 적용되어 이용될 수 있다. 또한, 비수계 전해액을 사용할 경우 슈퍼캐패시터를 소형화할 수 있다.
- [0083] 전해액은 용매(solvent) 및 전해질 염(salt)을 포함할 수 있으며, 용매(solvent) 및 전해질 염(salt)은 특별히 제한되지 않고, 슈퍼캐패시터에 요구되는 특성을 충족시킬 수 있는 물질을 포함할 수 있다.
- [0084] 겔 전해질은 고분자(polymer)와 액상 전해질을 포함할 수 있다
- [0085] 고분자는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol), 폴리아크릴아미도메틸프로판설폰산(poly2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, PAMPS), 폴리아크릴산(Polyacrylic Acid), 폴리피롤리돈(Poly(N-pyrrolidone)), 폴리사카라이드(Polysaccharide), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate, HEMA), 아크릴 아마이드(acryl amide) 및 디메틸아크릴아마이드(dimethylacrylamide) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0086] 액상 전해질은 액상 전해질은 이온성 액체(ionic liquid) 또는 유기 전해질을 포함할 수 있다.
- [0087] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼캐패시터는 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막을 더 포함할 수 있다. 분리막은 별도로 포함되거나 전해질과 일체로 형성될 수 있다.
- [0088] 전해질이 겔 전해질 또는 고체 전해질이 사용되는 경우, 양극 및 음극 각각에 코팅되어 양극 및 음극이 상호 전기적으로 절연되도록 배치될 수 있다.
- [0089] 분리막은 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스테르 부직포, 폴리아크릴로니트릴 다공성 격리막, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 헥사플루오로프로판 공중합체 다공성 격리막, 셀룰로스 다공성 격리막, 크라프트지 및 레이온 섬유 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 분리막(230)은 슈퍼캐패시터의 분리막에 요구되는 특성을 충족시킬 수 있는 물질을 포함할 수 있다

- [0091] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법을 도시한 개략도이다.
- [0092] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 탄소 천(110)을 준비하는 단계(S110), 니켈 전구체, 코발트 전구체, 인 전구체 및 용매를 포함하는 성장 용액을 준비하는 단계(S120) 및 성장 용액에 탄소 천(110)을 넣어 수열합성법으로 탄소 천(110) 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘(122) 및 적어도 하나 이상의 나노 입자(123)를 성장시키는 단계(S130)를 포함한다.
- [0093] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 전극 물질의 제조에 있어서 손쉽고 효율적인 방법인 수열합성법을 이용한 1 단계 수열합성법으로 매우 유연한 탄소 천(110) 상에 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물을 직접 합성하여 공정을 단순화시키는 동시에 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0094] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 탄소 천(carbon cloth; 110)을 준비하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0095] 탄소 천(110)은 바람직하게는, 탄소 천 섬유일 수 있고, 탄소 천(110)에 포함되는 탄소 소재는 특별히 제한되지 않는다.
- [0096] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 니켈 전구체, 코발트 전구체, 인 전구체 및 용매를 포함하는 성장 용액을 준비하는 단계(S120)를 진행한다.
- [0097] 니켈 전구체는 니켈염을 포함할 수 있고, 예를 들어, 니켈염은 NiCl₂, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Ni(CH₃CO₂) · H₂O 및 NiSO₄ · 6H₂O 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는, 니켈 전구체는 NiCl₂를 포함할 수 있다.
- [0098] 코발트 전구체는 코발트염을 포함할 수 있고, 예를 들어, 코발트염은 CoCl₂, Co(NO₃)₂ · 6 H₂O, Co(CH₃CO₂) · 4 H₂O 및 CoSO₄ · 6H₂O 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는, 코발트 전구체는 CoCl₂를 포함할 수 있다.
- [0099] 인 전구체는 NaPO₂H₂, Na₃PO₄ 및 ((NH₄)₃PO₄ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는, 인 전구체는 NaPO₂H₂를 포함할 수 있다.
- [0100] 용매는 당분야에서 사용되는 물질이 제한없이 사용될 수 있다,
- [0101] 성장 용액은 탄소 천(110) 상에 형성된 Co-Ni 인화물 핵(Co-Ni phosphide nuclei)을 수직 성장시키는 계면활성제를 더 포함할 수 있다.
- [0102] 계면활성제는 요소, NH₄F, EDTA(C₁₀H₁₆N₂O₈) 및 HMTA(C₆H₁₂N₄) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는, 계면활성제는 요소를 포함할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 성장 용액에 탄소 천(110)을 넣어 수열합성법으로 탄소(110) 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘(122) 및 적어도 하나 이상의 나노 입자(123)를 성장시키는 단계(S130)를 진행한다.
- [0104] 단계 130은 탄소 천(110) 상에 Co-Ni 인화물 박막(121)을 형성하는 단계(S131), Co-Ni 인화물 박막(121)의 Co-Ni 인화물 핵이 수직 성장하여 적어도 하나 이상의 나노 콘(122)을 형성하는 단계(S132) 및 적어도 하나 이상의 나노 콘(122) 상에 적어도 하나 이상의 나노 입자(123)를 형성하는 단계(S133)를 포함할 수 있다.
- [0105] 또한, Co-Ni 인화물 박막(121)은 탄소(110) 천 상에 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물을 형성하기 위한 시드층(seed layer)으로 사용되어, Co-Ni 인화물 박막(121)에서 연속적으로 나노 콘(122) 및 나노 입자(123)가 성장될 수 있다.
- [0106] 보다 구체적으로, 단계 S130은 수열합성법을 통해 니켈 전구체 및 코발트 전구체에서 유리된 금속 양이온(CO²⁺ 및 Ni²⁺)은 H₂PO₂⁻ 이온과 반응하여 탄소 천(110) 표면에 Co-Ni 인화물 박막(121)이 형성된다.
- [0107] 이후, 반응 시간이 지남에 따라 반응 매질(reaction medium)에서 염기도(basicity)가 점점 증가되어 Co-Ni 인화물 핵의 침전이 더욱 가속화되고, 이 때, 계면활성제는 Co-Ni 인화물 핵을 수직 성장시켜 나노 콘(122)을 형성

할 수 있다.

- [0108] 또한, 나노 콘(122)이 형성된 후에도 수많은 금속 양이온(CO^{2+} 및 Ni^{2+})은 H_2PO_2^- 이온이 존재하여 접근성이 증가되나, 탄소 천(110) 표면으로는 확산되지 않기 때문에 과도한 이온으로 인해 나노 콘(122) 상에 캐슈 열매 형상의 나노 입자(123)가 특정 방향 없이 무작위로 증착될 수 있다.
- [0109] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 캐슈 과일 형상의 나노 입자(123)와 나노 콘(122)의 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 사용하여 1 단계 수열합성법으로 매우 유연한 탄소 천(110) 기판 상에 CoNiP-CoP_2 의 이중 금속 인화물을 직접 합성할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 성장 온도에 따라 전기화학적 특성이 조절될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 성장 온도가 증가됨에 따라 나노 입자(123)가 형성될수는 있으나, 성장 온도가 너무 높아지면 균열 및 오버코팅이 발생할 수 있다. 예를 들어, 성장 온도가 너무 낮으면(예; 150°C) 나노 입자(123)가 형성되지 않아, 활성 사이트가 줄어들고, 성장 온도가 너무 높으면(예; 170°C) 균열 및 오버코팅으로 인해 전기화학 반응을 전달할 수 없어 균열이 전하 수송 및 내구성을 저해할 수 있다.
- [0112] 즉, 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 반응은 더 높은 침착 활성 질량(나노콘 및 나노입자) 및 하이브리드 형태에 기인하기 때문에 나노 입자(123)는 나노콘(122) 외에 보조 활성 부위를 제공하여 전기화학 반응을 유도할 수 있으므로 나노 콘(122) 및 나노 입자(123)의 활성 부위가 알칼리 전해질에서 측정된 전위 범위에서 수많은 가역적 산화환원 반응을 가능하게 할 수 있다.
- [0113] 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 성장 온도에 따라 CoNiP-CoP_2 의 이중 금속 인화물의 구조가 조절될 수 있다.
- [0114] 성장 용액에 탄소 천을 넣어 수열합성법으로 탄소 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 성장시키는 단계(S130)에서, 성장 온도는 130°C 내지 170°C 일 수 있다. 만약, 성장 온도가 130°C 미만이면 너무 낮은 성장 온도로 인해 나노 입자가 형성되지 않고, 성장 온도가 170°C 를 초과하면 과성장으로 인해 균열이 발생하는 문제가 있다.
- [0115] 보다 구체적으로, 만약, 성장 온도가 130°C 미만인 경우, 나노 콘(120)만이 형성되기 때문에 나노막을 제외하고는 나노구조가 형성되지 않는다. 반면에, 성장 온도가 170°C 를 초과하는 경우, 전체적으로 다수의 균열이 발생되어 심각한 크랙이 발생하거나 오버코팅이 발생할 수 있다.
- [0116] 성장 용액에 탄소 천(110)을 넣어 수열합성법으로 탄소(110) 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘(122) 및 적어도 하나 이상의 나노 입자(123)를 성장시키는 단계(S130)에서, 성장 시간은 3시간 내지 7시간일 수 있고, 바람직하게는, 성장 시간은 5시간일 수 있다.
- [0117] 만약, 성장 시간이 3시간 미만이면 잘 정의된 나노 콘(122)과 나노 캐슈 과일의 형상의 나노입자(120)이 생성이 낮아 개수가 적어 효과가 미비해지는 문제가 있고, 7시간을 초과하면, 탄소 천(110) 상에 오버코팅/균열 또는 덩어리가 형성되어 전해질 침투 및 전하 속도를 방해할 수 있다.
- [0118] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 저온(예; 150°C)에서 성장이 진행되기 때문에 별도의 냉각과정을 필요로 하지 않아, 공정 단순화가 가능하다.
- [0119] 성장 용액에 탄소 천(110)을 넣어 수열합성법으로 탄소(110) 천 상에 적어도 하나 이상의 나노 콘(122) 및 적어도 하나 이상의 나노 입자(123)를 성장시키는 단계(S130)는, 탄소 천 상에 성장된 적어도 하나 이상의 나노 콘 및 적어도 하나 이상의 나노 입자를 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0120] 건조 단계는 열풍 오븐을 이용하여 진행될 수 있다.
- [0122] **실시예 1 : CNP-CP-130**
- [0123] 코발트($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.43g) 및 니켈($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.48g)의 염화물 염을 60mL의 탈염수(DMW; demineralized

Water)를 포함하는 테플론 라이너(Teflon liner)에서 혼합하였다. 그런 다음, 차아인산나트륨(NaPO_2H_2 , 0.14 g)과 요소($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 0.47g)를 위의 용액에 첨가하고, 이 성장 용액을 모든 화학물질이 완전히 용해될 때까지 약 10분 동안 방치하였다.

[0124] 한편, 탄소 천(CF) 기판은 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 표면적에만 활물질이 성장될 수 있도록 테프론 테이프를 사용하여 유리 슬라이드에 부착한 다음, CF 기판을 친수성으로 만들기 위해 머플 로(muffle furnace)에서 산화시켰다.

[0125] 성장 용액에 CF를 침지시키고, 성장 용액을 130°C 의 오토클레이브 반응 시스템(autoclave reaction system)에서 가열하고, 5시간 동안 유지하였다.

[0126] 오토클레이브(autoclave)를 냉각시킨 후 CNP-CP가 장착된 CF 기판을 DMW로 여러 번 세척한 다음 오븐에서 밤새 건조하였다.

[0128] 실시예 2: CNP-CP-150

[0129] 성장 온도가 150°C 인 것을 제외하면 실시예 1과 동일하게 제조되었다.

[0131] 실시예 3: CNP-CP-170

[0132] 성장 온도가 170°C 인 것을 제외하면 실시예 1과 동일하게 제조되었다.

[0134] 비교예 1: CP-150

[0135] 코발트($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.43g)의 염화물 염을 60mL의 탈염수(DMW; demineralized Water)를 포함하는 테플론 라이너(Teflon liner)에서 혼합하였다. 그런 다음, 차아인산나트륨(NaPO_2H_2 , 0.14g)과 요소($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 0.47g)를 위의 용액에 첨가하고, 이 성장 용액을 모든 화학물질이 완전히 용해될 때까지 약 10분 동안 방치하였다.

[0136] 한편, CF 기판은 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 표면적에만 활물질이 성장될 수 있도록 테프론 테이프를 사용하여 유리 슬라이드에 부착한 다음, CF 기판을 친수성으로 만들기 위해 머플 로(muffle furnace)에서 산화시켰다.

[0137] 성장 용액에 CF를 침지시키고, 성장 용액을 130°C 의 오토클레이브 반응 시스템(autoclave reaction system)에서 가열하고, 5시간 동안 유지하였다.

[0138] 오토클레이브(autoclave)를 냉각시킨 후 CNP-CP가 장착된 CF 기판을 DMW로 여러 번 세척한 다음 오븐에서 밤새 건조하였다.

[0139] 즉, 종래의 인화 코발트(cobalt phosphide)는 실시예 1에서 니켈 전구체를 추가하지 않는 것을 제외하면 실시예 1과 동일하게 제조될 수 있다.

[0141] 비교예 2: NP-150

[0142] 니켈($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.48g)의 염화물 염을 60mL의 탈염수(DMW; demineralized Water)를 포함하는 테플론 라이너(Teflon liner)에서 혼합하였다. 그런 다음, 차아인산나트륨(NaPO_2H_2 , 0.14g)과 요소($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 0.47g)를 위의 용액에 첨가하고, 이 성장 용액을 모든 화학물질이 완전히 용해될 때까지 약 10분 동안 방치하였다.

[0143] 한편, CF 기판은 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 표면적에만 활물질이 성장될 수 있도록 테프론 테이프를 사용하여 유리 슬라이드에 부착한 다음, CF 기판을 친수성으로 만들기 위해 머플 로(muffle furnace)에서 산화시켰다.

[0144] 성장 용액에 CF를 침지시키고, 성장 용액을 130°C 의 오토클레이브 반응 시스템(autoclave reaction system)에서 가열하고, 5시간 동안 유지하였다.

[0145] 오토클레이브(autoclave)를 냉각시킨 후 CNP-CP가 장착된 CF 기판을 DMW로 여러 번 세척한 다음 오븐에서 밤새 건조하였다.

- [0146] 즉, 종래의 인화 니켈(nickel phosphide)은 실시예 1에서 코발트 전구체를 추가하지 않는 것을 제외하면 실시예 1과 동일하게 제조될 수 있다.
- [0148] **실시예 4: 하이브리드 셀(hybrid cell) 구성의 슈퍼캐패시터**
- [0149] 실시예2에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물(CNP-CP-150), 미세 다공성 여과지, 활성탄 담지 CF 기질(AC@CF) 및 2M KOH 용액이 각각 양극, 분리막, 음극 및 전해질 역할을 하는 하이브리드 셀을 조립하였다.
- [0150] 활성탄(AC) 분말, 슈퍼 P 카본 블랙 및 PVDF 분말을 각각 80:10:10의 중량비로 혼합한 혼합물을 마노 절구(mortar)에 넣었다. 이어서, 혼합물을 약 30분 동안 잘 분쇄한 이후, 혼합물에 충분한 양의 NMP 용매를 적하하고, 10분 더 분쇄하였다. 마지막으로 점성 슬러리를 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 활성 영역 내에서 세척된 탄소 천(CF) 기판에 로드한 다음, 80 °C에서 밤새 건조시킨 후, 혼합물이 탄소 천(CF) 기판에 강하게 접촉되도록 프레스 기구를 사용하여 AC 로딩된 CF(AC@CF) 전극(음극)을 ~3 MPa로 압착하였다. 탄소 천(CF) 기판 상의 AC 물질의 질량은 $\sim 3.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다.
- [0152] **실시예 5: QSSD**
- [0153] KOH 용액 대신 PVA-KOH 겔폴리머-전해질을 사용하는 것을 제외하면 실시예 4와 동일하게 제조되었다.
- [0154] PVA-KOH 겔폴리머-전해질은 하기와 같이 제조되었다.
- [0155] 2g의 PVA를 20mL의 DMW에 첨가하고 용액을 약 5분 동안 자기 비드를 이용하여 격렬하게 교반한 다음, 교반 용액의 PVA가 DMW에 완전히 용해될 때까지 80°C 에서 가열하였다.
- [0156] 이어서, 교반 용액에 KOH 용액(10mL DMW 중 2m)을 적가하고, 전체 용액을 교반 하에 다시 가열함으로써, 과도한 물의 증발로 인해 겔을 형성하고, 겔을 냉각 후, 양극 및 음극 모두에 도포하였다.
- [0157] 마지막으로, 두 전극을 서로 겹쳐서 파라핀 필름으로 포장하였다.
- [0159] 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 이미지 및 저배율에서 고배율의 FE-SEM(field-emission scanning electron microscope) 측정 결과를 도시한 이미지이다.
- [0160] 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 롤링, 굽힘, 비틀림과 같은 다양한 물리적 변형에 유리한 유연성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0161] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 매끄러운 탄소 천 섬유 표면과 달리 수열합성법에 의해 탄소 천 섬유 표면에 캐슈 과일 형상의 나노 입자와 나노 콘이 형성되어 거친 표면을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0162] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 탄소 천 섬유 표면에 균열 없이 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물이 균일하게 형성된 것을 알 수 있다.
- [0164] 도 5a는 탄소 천, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 접촉각 측정 결과를 도시한 이미지이다.
- [0165] 도 5a를 참조하면, 탄소 천 섬유 기판은 소수성 특성을 나타내는 $\approx 123^\circ$ 의 높은 접촉각을 나타내나, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 0° 의 낮은 접촉각을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0166] 따라서, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 높은 친수성을 통해 활물질과 전해질 사이의 상호작용이 개선되어 활물질이 전해질에 의해 완전히 젖어 더 많은 전기화학 반응을 유발하는 것을 알 수 있다.

- [0168] 도 5b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 EDS(X-ray spectroscopy) 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 5c는 원소 매핑 이미지이며, 도 5d는 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 도시한 그래프이고, 도 5e는 TEM(Transmission electron microscope) 이미지, SAED(selected area electron diffraction) 패턴 및 TEM 측정에서 기록된 원소 매핑 이미지이며, 도 5f는 Ni 2p, Co 2p 및 P 2p 요소의 HR XPS 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0169] 도 5b 내지 도 5f를 참조하면, $\approx 25.8^\circ$ 에서 높은 강도의 넓은 피크가 검출되고, $\approx 43.4^\circ$ 및 $\approx 55.7^\circ$ 에서 다른 두 피크가 검출되는 것으로 보아, 탄소 천 기판을 확인할 수 있고, 다른 날카로운 회절 피크는 아나타제(anatase) CoNiP(#71-2336) 및 CoP₂(#77-0263) 상의 특징적인 피크가 검출되는 것으로 보아, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물이 탄소 천 및 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물을 포함하는 것을 알 수 있다.
- [0170] 또한, 나노 콘의 내부는 나노 입자에 비해 상대적으로 투명하게 나타나는 것은, CoP₂ 상의 결정구조가 지배적이기 때문이다.
- [0172] 도 6a는 비교예 1, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 5mV s⁻¹에서 CV 곡선을 도시한 그래프이고, 도 6b는 2mA cm⁻²에서 GCD(galvanostatic charge-discharge) 곡선을 도시한 그래프이며, 도 6c는 면적 용량 값을 도시한 그래프이다.
- [0173] 도 6a 내지 도 6c를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물에서 가장 큰 CV 영역 및 더 높은 양극 및 음극 전류로 산화환원 반응을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0174] 따라서, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 나노 콘 및 나노 입자를 포함하여 보조 활성 사이트를 형성하기 때문에 전기화학 반응을 증가시키고, 특히, CoNiP 및 CoP₂ 활성 사이트가 알칼리 전해질에서 측정된 전위 범위에서 수많은 가역적 산화환원 반응(하기 식 1 및 식 2 참조)을 가능하게 한다.
- [0175] [식 1]
- [0176] $\text{CoNiP} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CoP}_x\text{OH} + \text{NiP}_{1-x}\text{OH} + 2\text{e}^-$
- [0177] [식 2]
- [0178] $\text{CoP}_x\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CoP}_x\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- [0179] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 비교예 1, 비교예 2, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물 대비 긴 충방전 시간을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0180] 이는, 탄소 천 상에 형성되는 나노 콘 및 나노 입자가 더 많은 전기활성 사이트를 생성하여 사역적 산화환원 반응을 향상시키는 것을 알 수 있다.
- [0181] 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 2mA cm⁻²에서 82.8 $\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 의 더 높은 면적 용량(areal capacity)을 나타내는 것을 알 수 있다. 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 비용량(specific capacity) 값은 82.8 mAh g⁻¹을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0183] 도 6d 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 다양한 스위프 속도(sweep rate)로 기록된 CV 곡선을 도시한 그래프이고, 도 6e는 스위프 속도의 로그(logarithm)와 피크 전류(peak currents) 사이의 관계를 도시한 그래프이며, 도 6f는 $v^{1/2}$ 대 $i/v^{1/2}$ 간의 관계를 도시한 그래프이고, 도 6g는 측정된 스위프 속도에서 확산 및 용량 제어(Diffusion- and capacitive-controlled)된 전류 기여 결과를 도시한 그래프이며, 도 6h는 GCD 곡선을 도시한 그래프이고, 도 6i는 다른 전류 밀도에서 면적 용량 값을 도시한 그래프이며, 도 6j는

7 mA cm⁻² 및 10 mA cm⁻²에서 조사된 내구성 시험 결과를 도시한 그래프이고, 도 6k는 내구성 테스트 전후의 피팅된 나이퀴스트 선도(Fitted Nyquist plot)를 도시한 그래프이다.

[0184] 도 6d 내지 도 6k를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 산화 환원 피크는 특히 20mVs⁻¹의 높은 스캔 속도에서 모든 CV 프로파일이 잘 유지되어 우수한 전기 화학적 가역성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0185] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 용량 값은 82.8 μAh cm⁻²로, 기존에 보고된 금속 인화물 기반 재료와 비교하여 높은 값을 갖는 것을 알 수 있다.

[0186] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 내구성 시험 종료 시, 7 mAcm⁻² 및 10mAcm⁻²의 전류 밀도에서 사이클링 안정성을 나타내고, 7000 사이클의 끝에서 각각 초기 용량의 96.9% 및 90.3%를 유지하며, 안정성 테스트 전에 측정된 나이퀴스트 선도의 Rs 값과 Rct 값(각각 2.4 Ω cm⁻² 및 4.7 Ω cm⁻²)과 안정성 테스트 후 이 값(각각 2.65 Ω cm⁻² 및 5.1 Ω cm⁻²)이 실질적으로 변화되지 않는 것으로 보아 우수한 전기 전도도 및 빠른 동전기(electrokinetics)를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0187] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 내구성 테스트 이후에도, 탄소 천 섬유 상에 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물이 조밀하게 코팅되어 박리되거나 균열이 발생하지 않는 것으로 보아, 탄소 천 섬유와 CoNiP-CoP₂의 이중 금속 인화물이 강한 접착을 나타내어 구조적 안정성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0188] 따라서, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물은 일정한 스위프 속도(sweep rate)와 전류 밀도에서 수행된 순환 전압전류법 및 정전류 충방전 테스트에서 모두 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0190] 도 7은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 오퍼란도 XANES(Operando X-ray absorption near-edge structure) 측정에 대한 개략도를 도시한 것이고, 도 8은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 최적 전압 윈도우(optimum voltage window)를 추정하기 위해 해당 전압 윈도우(corresponding voltage window)에서 측정된 CNP-CP-150 및 AC 전극의 CV 곡선을 도시한 그래프이며, 도 9는 0-1.5V의 전압 윈도우 내에서의 CV 곡선을 도시한 그래프이고, 도 10은 0-1.5V의 전압 윈도우 내에서의 GCD 곡선을 도시한 그래프이며, 도 11은 Ni K-edge 및 Co K-edge에서의 XANES 스펙트럼(spectra)을 도시한 그래프이다.

[0191] 도 7 내지 도 11은 실시간 전기화학적 측정 동안 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 전자 구조 변화에 대한 통찰력을 얻기 위해 HC 및 X선 흡수 근단부 구조(XANES) 기기를 사용하여 in situ/operando 측정을 진행하였다.

[0192] 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터는 CNP-CP-150 및 활성탄소를 양극과 음극으로 사용하여 하이브리드 전지(HC)를 제작하였다.

[0193] 도 7을 참조하면, in situ/operando XANES 분석은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물 전극 측에서 Ni 및 Co K-에지 스펙트럼을 조명함으로써 수행되고, in situ/operando XANES 스펙트럼은 인가된 셀 전압(즉, 1.5, 1.0, 0.5 및 0 V) 5mV s⁻¹의 낮은 sweep rate에서 CV 분석된다.

[0194] 도 8 내지 도 11을 참조하면, in situ/operando XANES 측정은 실시간 전기화학 측정 동안 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 Co 및 Ni 원소 원자가의 가역적 변화를 검증하였고, 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 내구성 시험 후, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물 상의 (Ni,Co)OOH 상으로의 변태가 ex situ XRD 및 X-선 광전자 분광법(XPS) 분석에 의해 확인되었다.

[0195] 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 CV 및 GCD 프로파일은 높은 테스트 조건에서도 윤곽을 잘 유지하여 전하의 균형이 잘 잡혀 있고, 하이브리드 셀의 탁월한 가역성이 나타내는 것을 알 수 있다.

- [0197] 도 12는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 상이한 전류 밀도에서의 비/면적 용량 값을 도시한 그래프이고, 도 13은 비/면적 에너지 및 전력 밀도 값을 도시한 그래프이며, 도 14는 속도 성능 테스트 결과를 도시한 그래프이고, 도 15는 내구성 테스트 결과를 도시한 그래프이며, 도 16은 내구성 테스트 전후에 얻은 나이퀴스트 선도(Fitted Nyquist plot)을 도시한 그래프이고, 도 17은 다양한 스윙 속도에서의 CV 곡선을 도시한 그래프이며, 도 18은 다양한 스윙 속도에서의 GCD 곡선을 도시한 그래프이고, 도 19는 QSSD(quasi-solid-state device; 실시예 5)의 면적/특정 용량 값을 도시한 그래프이며, 도 20은 팔찌 형태로 디자인된(Bracelet-like set-up) QSSD(quasi-solid-state device)를 도시한 이미지이다.
- [0198] 준고체상태소자(quasi-solid-state device, QSSD)는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 전극으로 포함하지만, 분리막 및 액체 전해질은 폴리(비닐알코올)(PVA) 및 KOH 겔 전해질로 대체되고, QSSD는 $23.7 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ 의 면적 용량을 나타낸다.
- [0199] 또한, 전압 범위를 확장하기 위해 직렬 연결로 2개의 QSSD를 결합한 다음, 스카치 테이프로 감아 팔찌형 구성을 설계함으로써 QSSD의 실용성을 테스트하였으며, 팔찌와 같은 형태는 잠재적으로 녹색 발광 다이오드(LED)와 모터 팬에 전원을 공급할 수 있다.
- [0200] 도 12 내지 도 20을 참조하면, 0-1.5V의 최대 작동 전압에서 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터는 2mA cm^{-2} 에서 최대 면적 용량(maximum areal capacity)이 $43 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ (17.23mAh g^{-1})를 나타내고, 78.3%의 우수한 속도 성능과 함께 20mA cm^{-2} 의 높은 전류 밀도에서도 여전히 $30.1 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ (12mAh g^{-1})를 유지하는 것을 알 수 있다.
- [0201] 또한, 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터는 50회 더 주기 동안 거의 동일한 값을 유지하여 높은 속도 성능을 드러냈습니다.
- [0202] 또한, 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 슈퍼캐패시터는 각각 $31 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 와 $10.9\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 최대 에너지 밀도와 전력 밀도 값을 나타내고, 30,000회 충방전 사이클 종료 시 95.8%의 유지율로 우수한 내구성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0204] 도 21 내지 도 29는 촉매를 이용한 OER(oxygen evolution reaction) 활성 테스트 결과를 도시하였다.
- [0205] 도 21은 2mV s^{-1} 의 낮은 스윙 속도에서의 비교예 1, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매의 LSV(linear sweep voltammograms) 프로파일을 도시한 그래프이고, 도 22는 8.510mA cm^{-2} 또는 10mA cm^{-2} 의 전류 밀도를 구동하는 데 필요한 촉매의 OP(onset overpotential) 값을 도시한 그래프이며, 도 23은 타펠 기울기(Tafel slope)를 도시한 그래프이고, 도 24는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매와 참고물질들의 타펠 기울기를 비교하여 도시한 그래프이며, 도 25는 24시간 동안 10mA cm^{-2} 에서 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매에 대해 수행된 시간 전위차계 테스트 결과를 도시한 그래프이다.
- [0206] 비교예 1, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매의 전기촉매 활성은 낮은 스위프 속도에서 2mV s^{-1} 에서 선형 스위프 전압전류도(LSV)를 측정하여 알칼리 매질에서 산소 발생 반응(OER)에 대해 테스트 하였다.
- [0207] 도 21 내지 도 29를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매는 10mA cm^{-2} 의 전류 밀도를 구동하기 위해 230mV의 낮은 개시 과전위(OP) 값에서 가장 높은 OER 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0208] 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매는 다른 촉매보다 38mV dec^{-1} 의 더 낮은 타펠(Tafel) 기울기와 더 안정적인 촉매 활성(24시간)을 나타내었다.

[0210] 도 26은 OER 안정성 테스트 후, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물을 포함하는 촉매의 나노입자의 TEM 결과 및 SAED 패턴을 도시한 이미지이고, 도 27은 나노콘의 TEM 결과 및 SAED 패턴을 도시한 이미지이며, 도 28은 EDS 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 29는 HNA의 원소 매핑 이미지를 도시한 것이다.

[0211] 또한, OER 안정성 테스트 후, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 ex situ XPS 및 TEM 분석은 금속 인화물에서 금속 옥시수산화물((Ni,Co)OOH)로의 상 변화를 추가로 확인하고 금속 인화물 기반 물질의 "실제 활성 사이트(real-active sites)"가 (Ni,Co)OOH 종인 것을 알 수 있다.

[0212] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 3D-on-1D 하이브리드 나노 구조물의 제조 방법은 1 단계 수열합성법을 이용하여 에너지 저장 시스템 및 전기 촉매 활동을 위한 저렴한 전극 재료를 제조할 수 있는 동시에 향상된 전기화학적 성능을 가져, 다기능 응용 분야에서 적용될 수 있는 것을 알 수 있다.

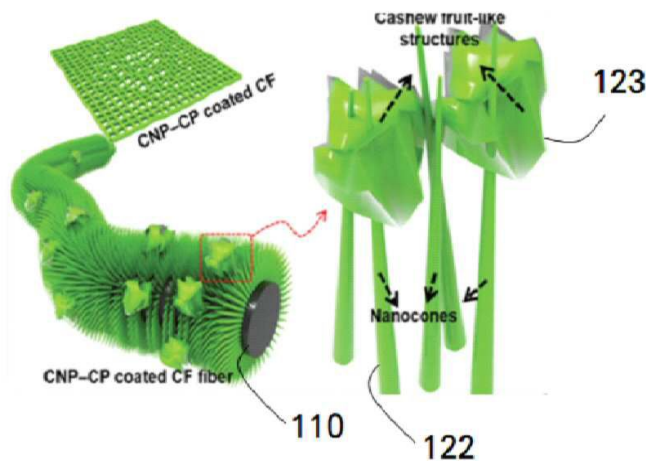
[0214] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범 위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

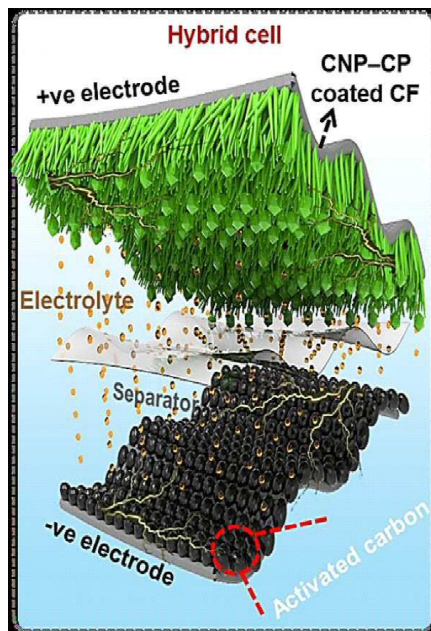
[0216] 110: 탄소 천 121: 나노막
 122: 나노 콘 123: 나노입자

도면

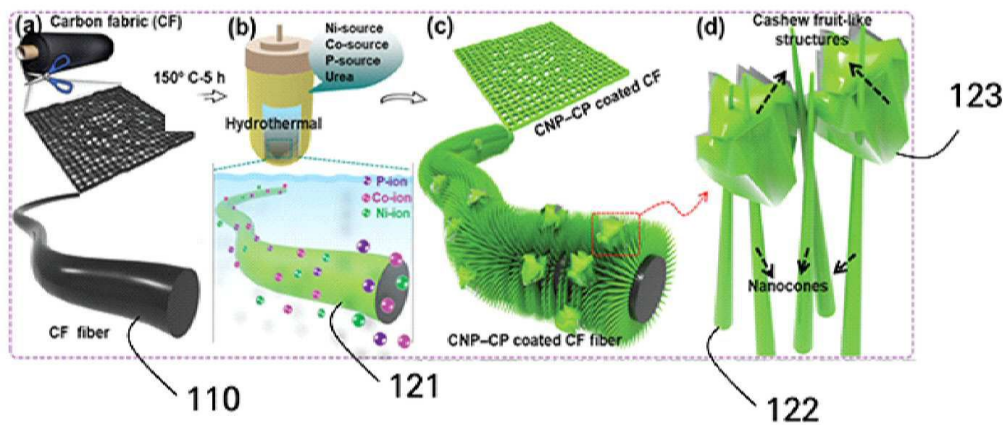
도면1



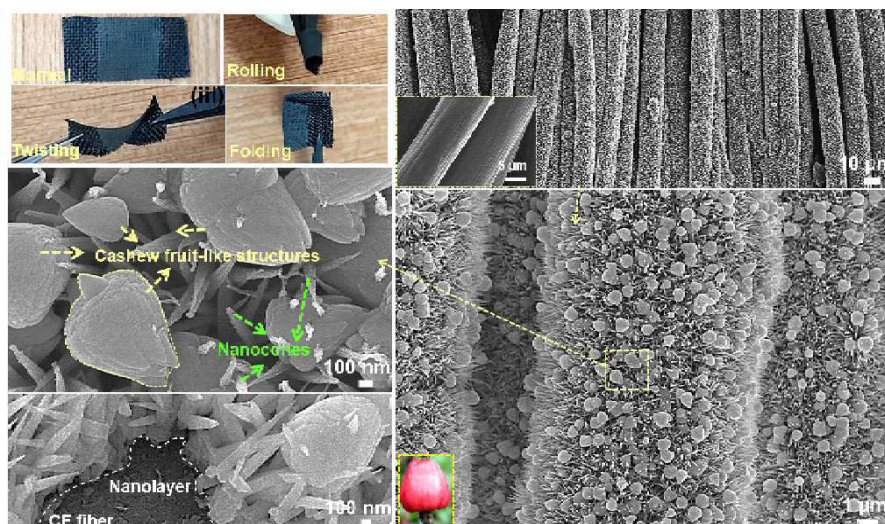
도면2



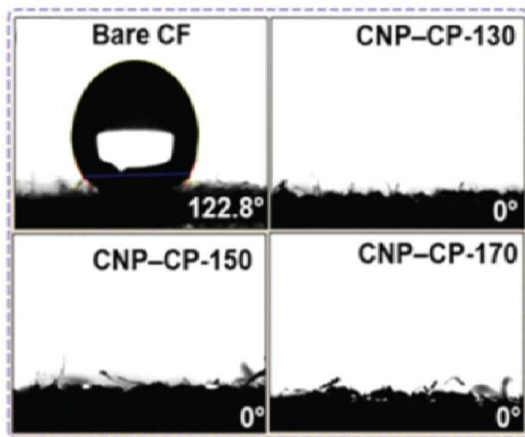
도면3



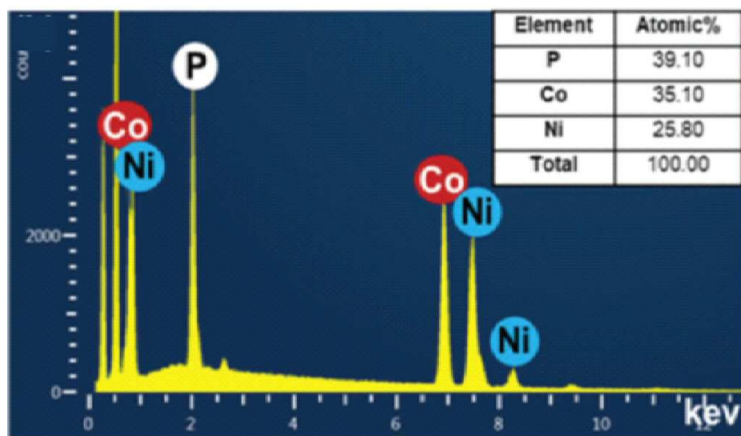
도면4



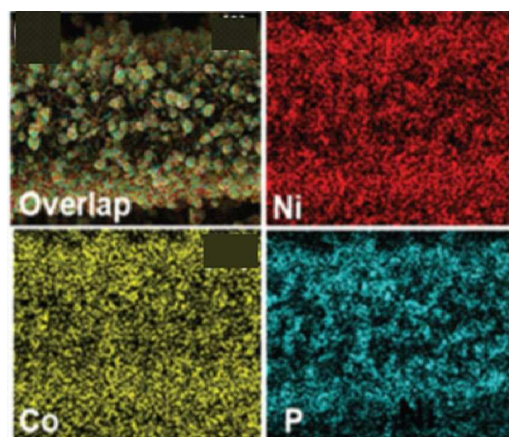
도면5a



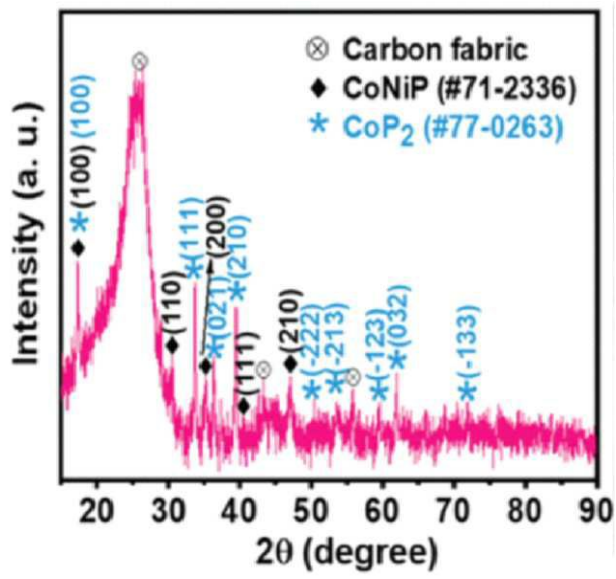
도면5b



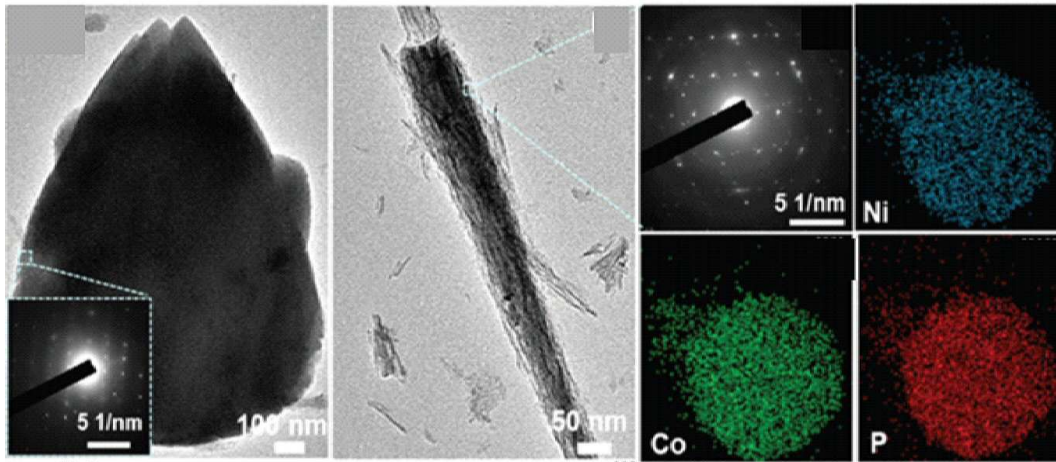
도면5c



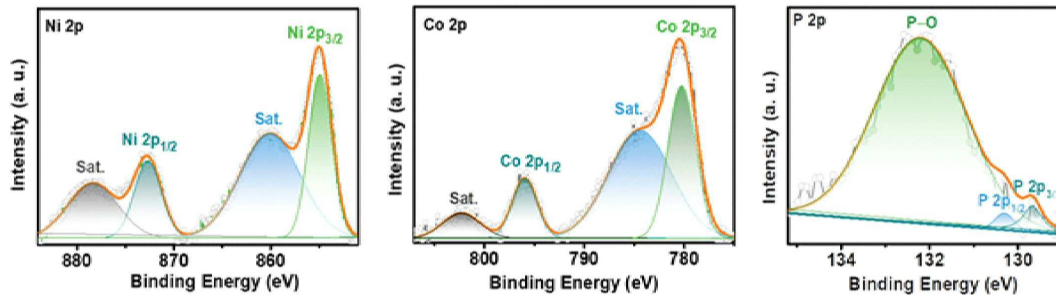
도면5d



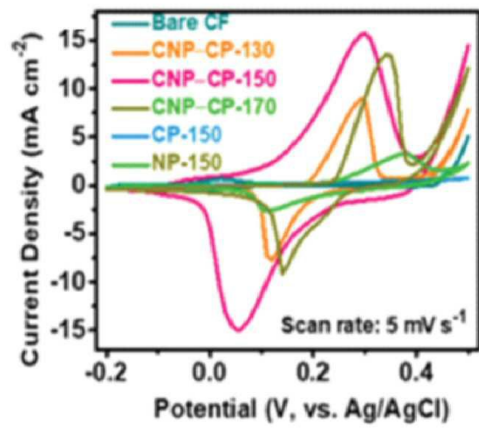
도면5e



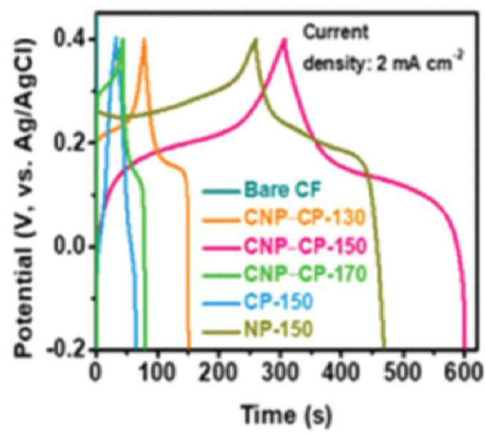
도면5f



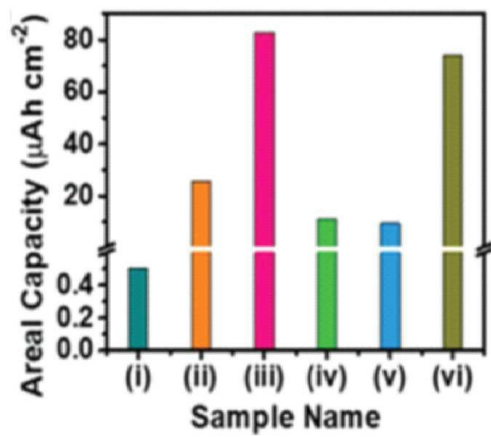
도면6a



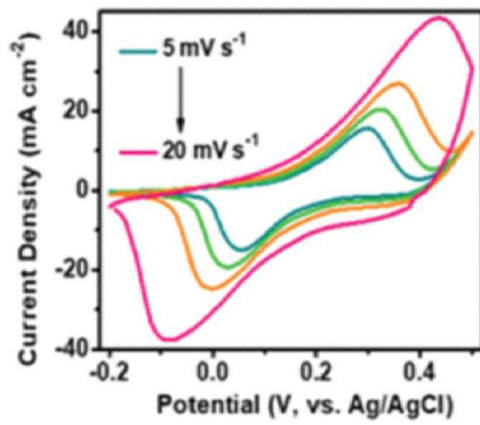
도면6b



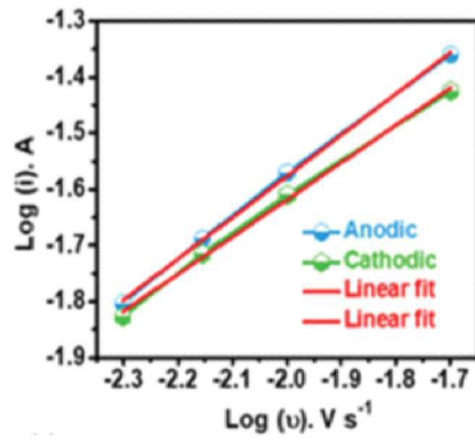
도면6c



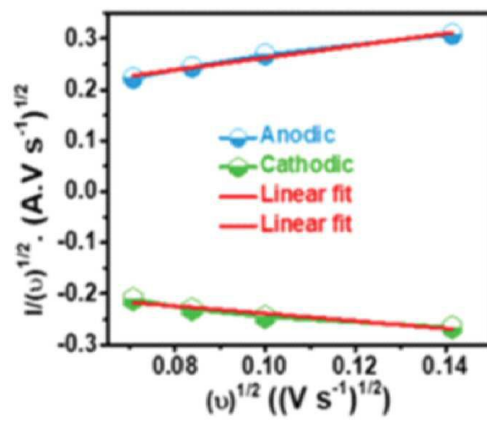
도면6d



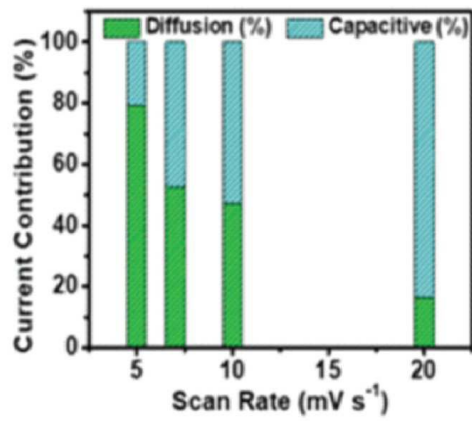
도면6e



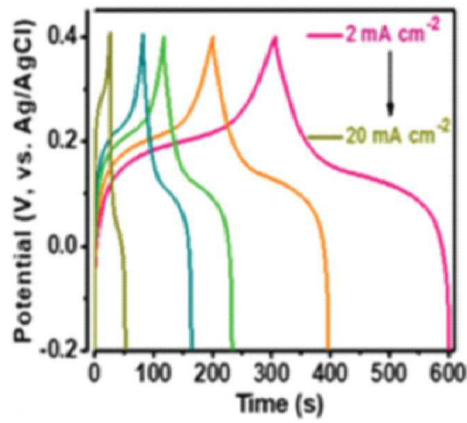
도면6f



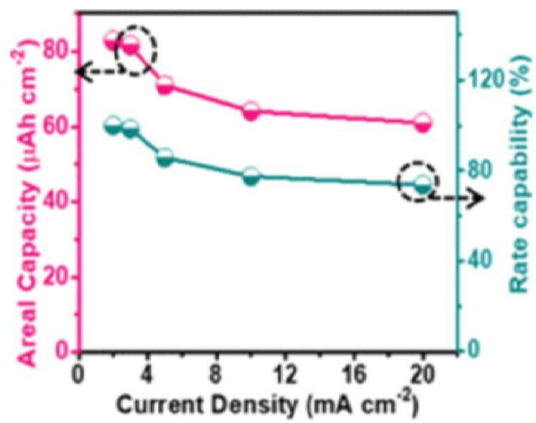
도면6g



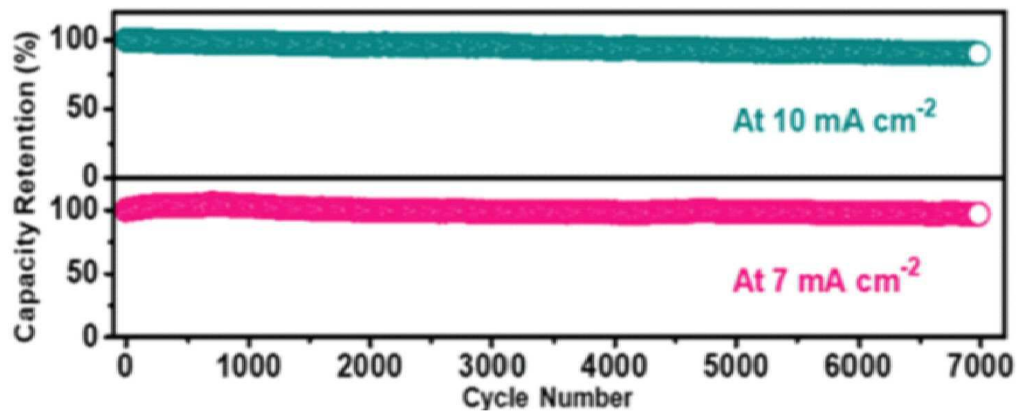
도면6h



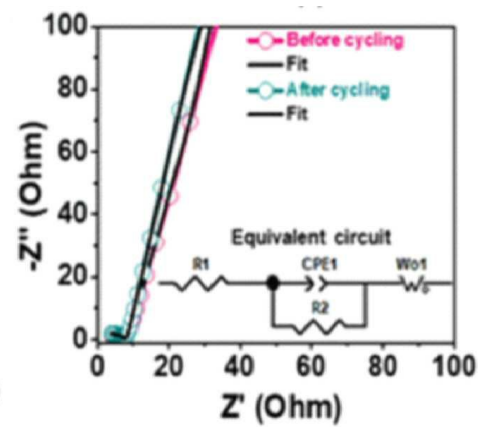
도면6i



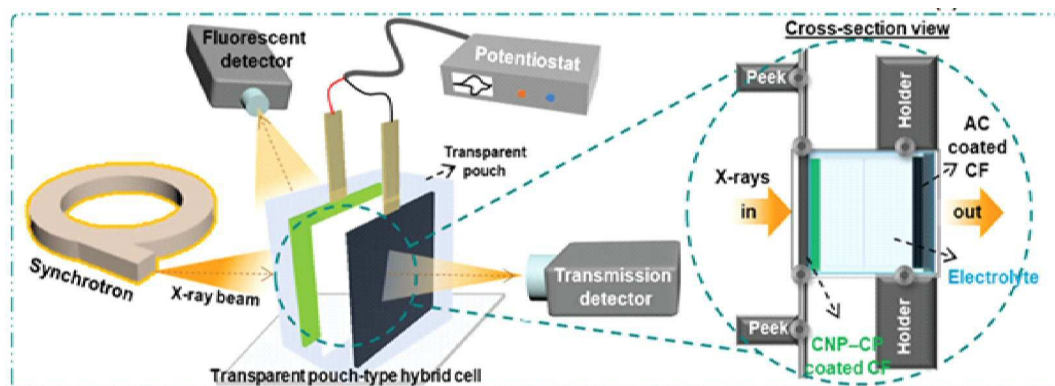
도면6j



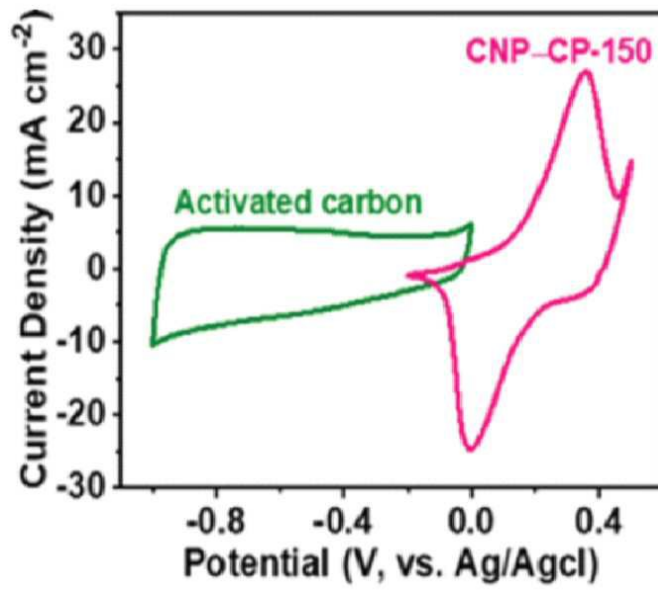
도면6k



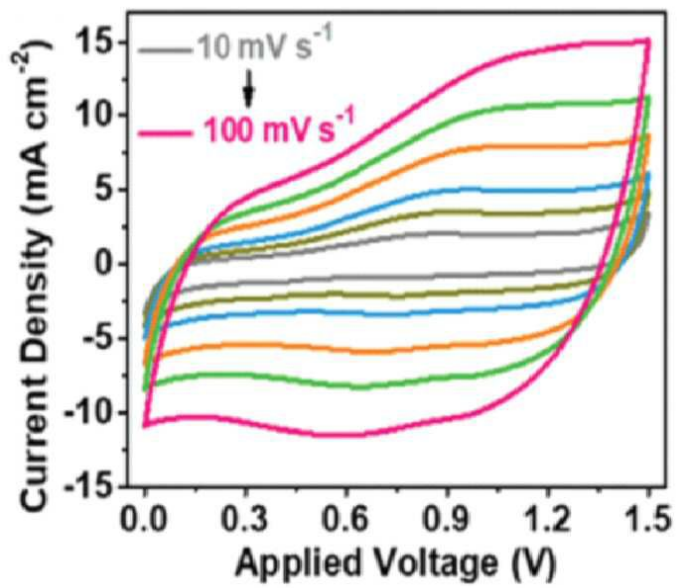
도면7



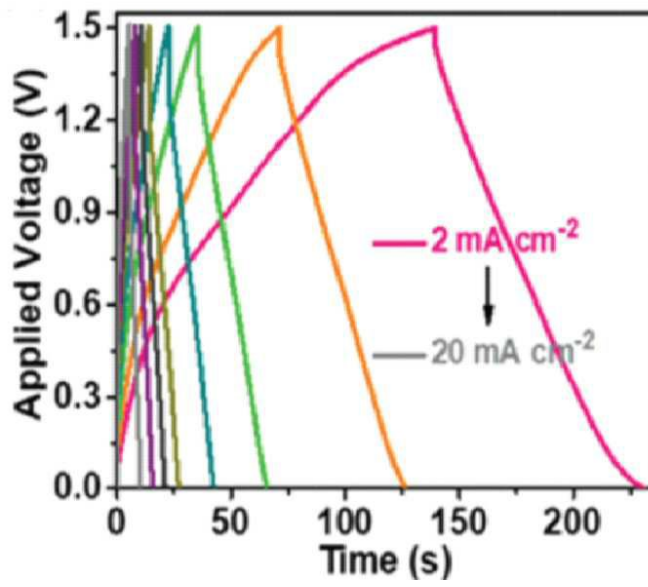
도면8



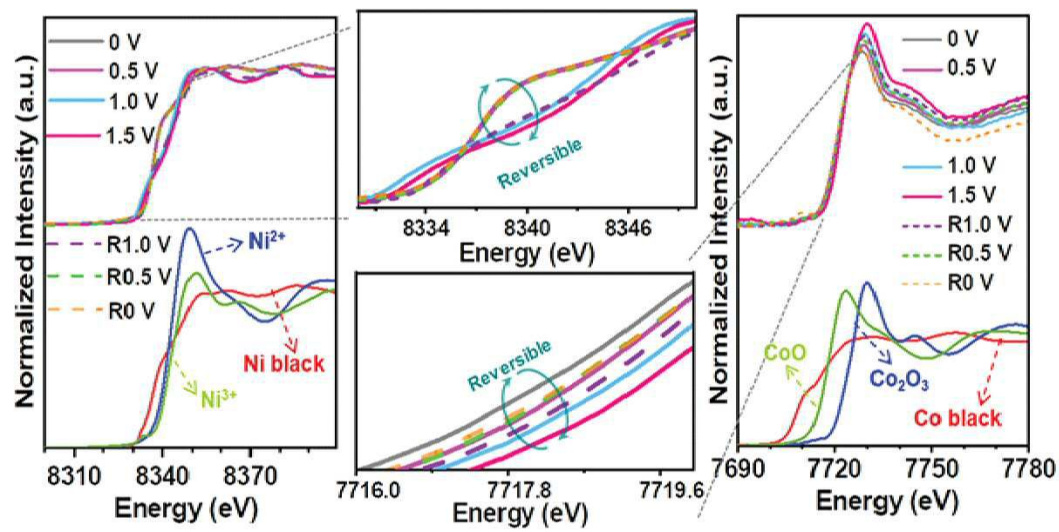
도면9



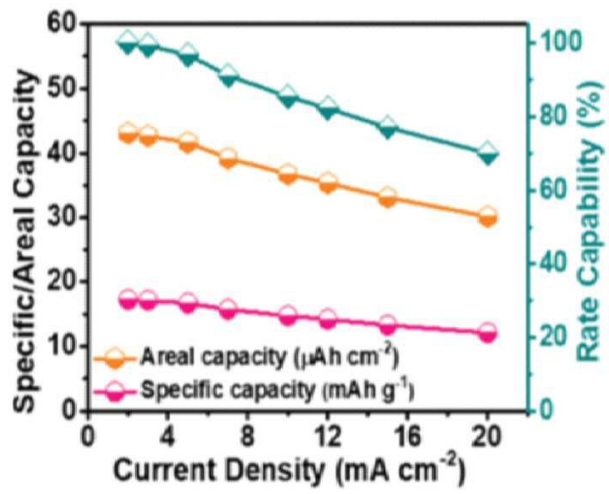
도면10



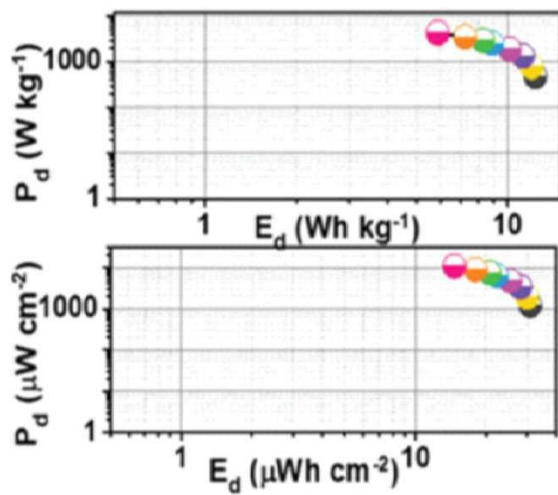
도면11



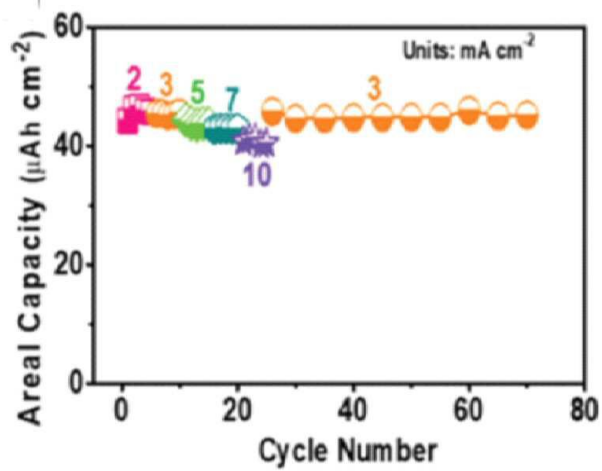
도면12



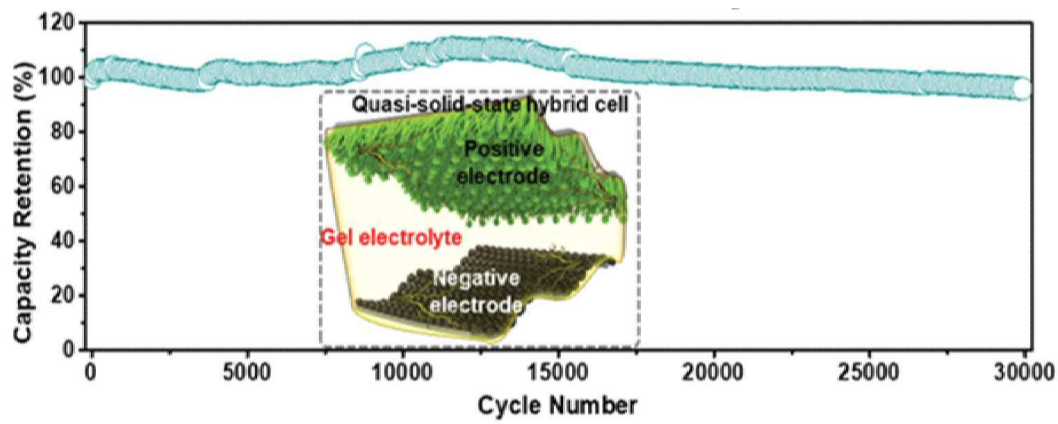
도면13



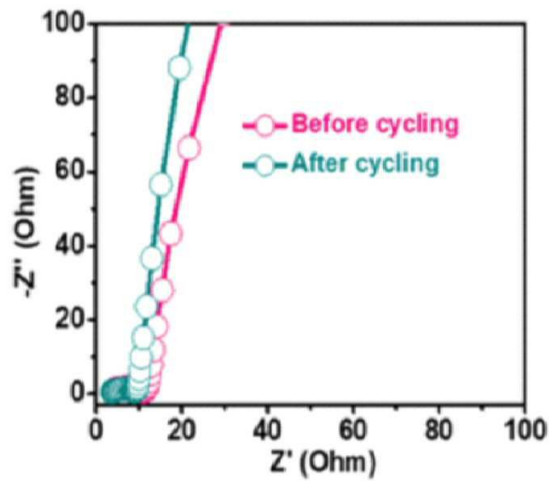
도면14



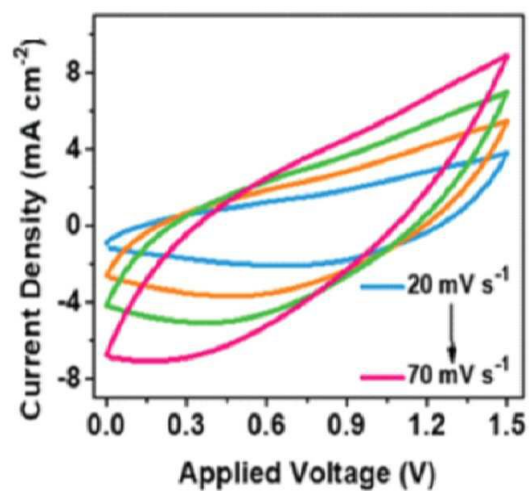
도면15



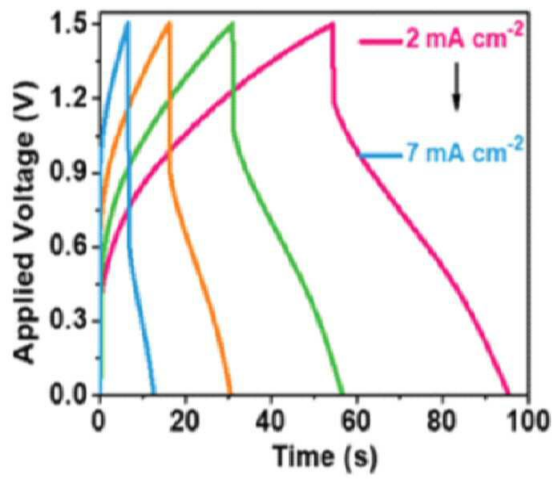
도면16



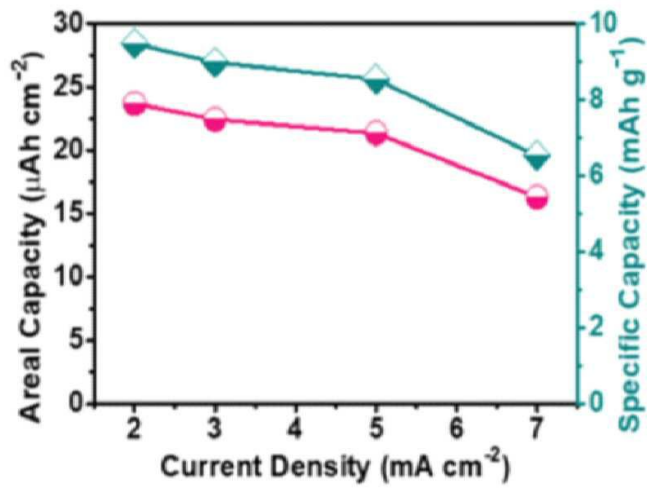
도면17



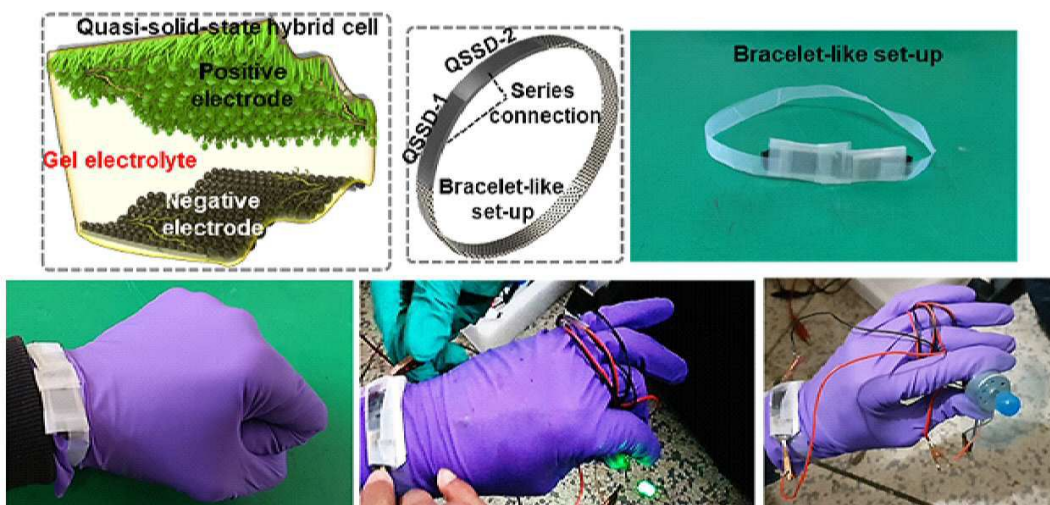
도면18



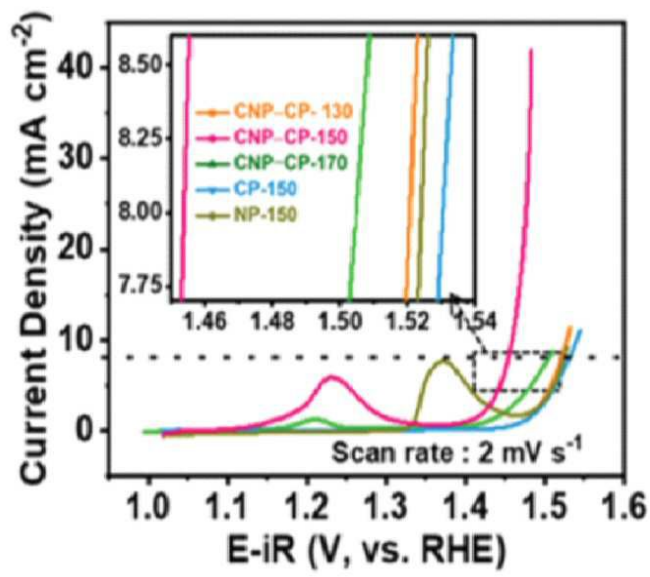
도면19



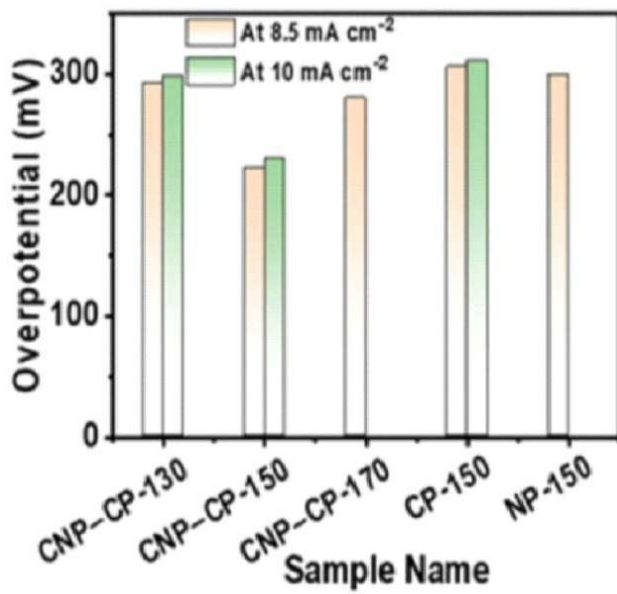
도면20



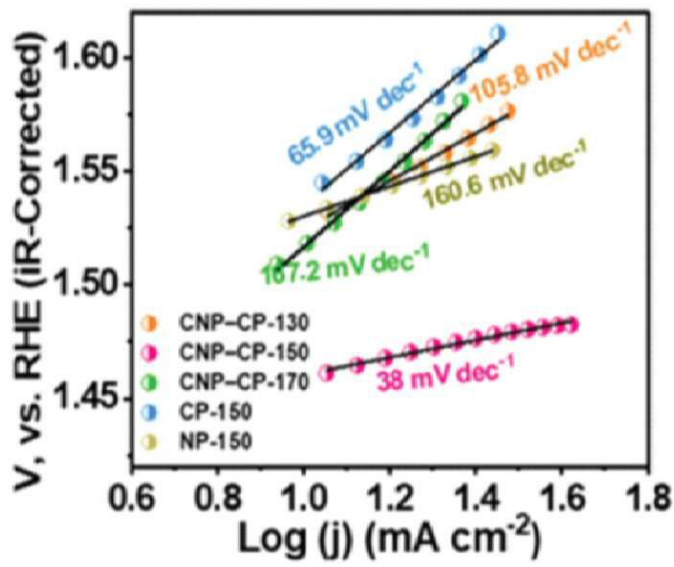
도면21



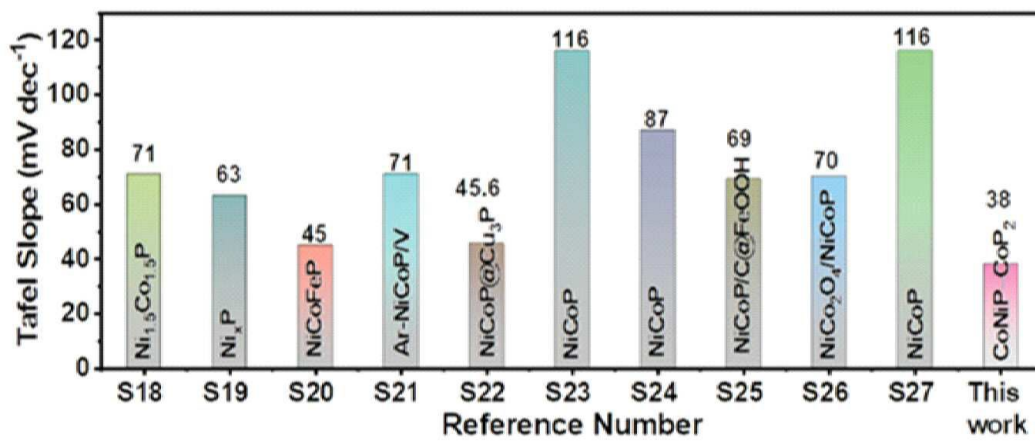
도면22



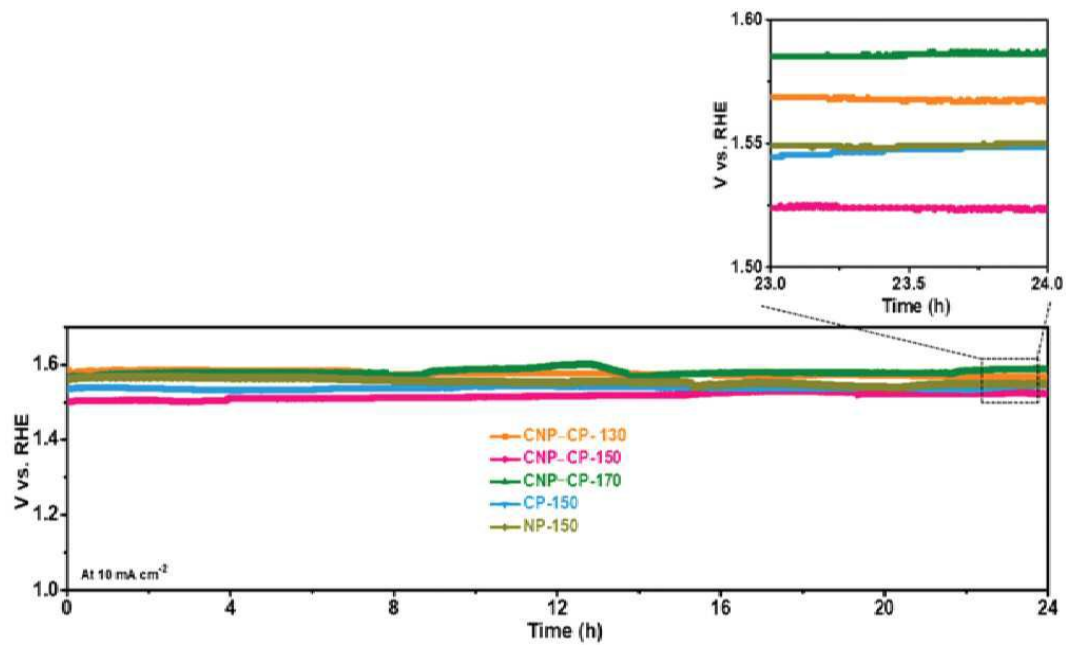
도면23



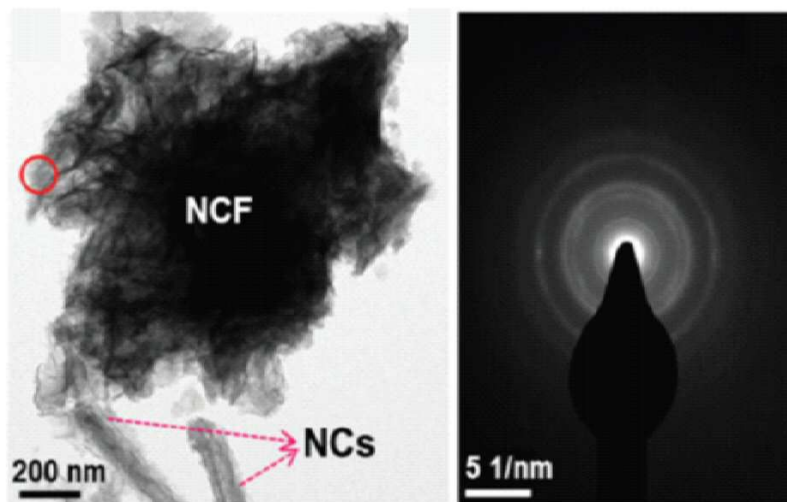
도면24



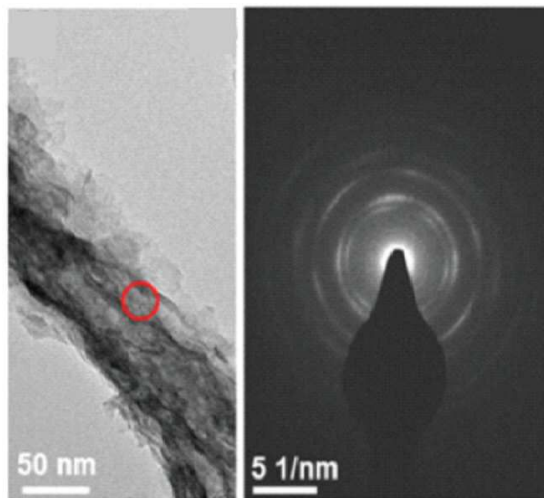
도면25



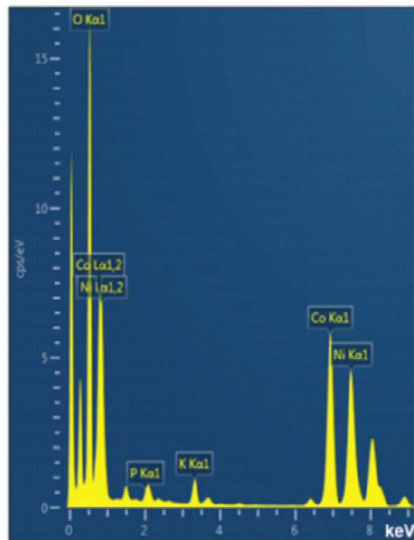
도면26



도면27



도면28



도면29

