



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0004365
(43) 공개일자 2021년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/75 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) *C25B 1/04* (2021.01)
C25B 11/04 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 21/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0080669

(22) 출원일자 2019년07월04일

심사청구일자 2019년07월04일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호(창전동, 해모로아파트)

옴디샤히늘 이슬람

서울특별시 마포구 고산3길 9, 301호(노고산동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

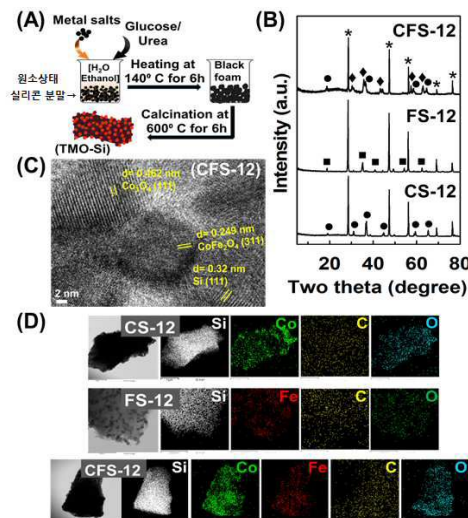
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체, 상기 복합체의 제조 방법, 및 상기 복합체를 포함하는 촉매

(57) 요약

본원은, 이방성 이차원 실리콘 나노시트들에 내포된 전이금속 산화물 나노결정을 포함하는, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 제조 방법, 및 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/745 (2013.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 11/04 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083228
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	후속연구지원(전략 연구분야지정)
연구과제명	포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성 혼성 촉매 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711091139
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학분야(S/ERC)
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

이방성 이차원 실리콘 나노시트들에 내포된 전이금속 산화물 나노결정을 포함하는, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 Co, Fe, Ti, Cr, V, Mn, Ni, Mo, Ru, Rh, W 및 Re로부터 선택되는 1 종 이상의 전이금속 원소를 포함하는 전이금속 산화물을 1종 이상 포함하는 것인, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 제 1 전이금속 원소, 제 2 전이금속 원소, 또는 이들의 조합을 포함하는 것이고,

상기 제 1 전이금속 원소 및 상기 제 2 전이금속 원소는 서로 상이하며, 각각 Co, Fe, Ti, Cr, V, Mn, Ni, Mo, Ru, Rh, W 및 Re로부터 선택되는 것이며, 상기 제 1 전이금속 원소: 상기 제 2 전이금속 원소: Si의 몰비는 0 내지 1: 0 내지 1: 1 내지 20이고, 단, 상기 제 1 전이금속 원소 및 상기 제 2 전이금속 원소의 몰비가 둘 다 동시에 0이 아닌 것인,

전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 카드집 형태 스택킹 구조를 가져 메조동공 및 상호연결된 채널을 포함하는 것인, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물과 실리콘 나노시트 복합체 사이에 계면 화학적 상호작용을 가지는 것인, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체.

청구항 6

(a) 원소 상태 실리콘 전구체, 전이금속 산화물 제조용 전구체, 형태 유도제, 및 용매를 포함하는 반응 용액을 형성하고; 및

(b) 상기 반응 용액을 2 단계 열처리함으로써 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 수득하는 것

을 포함하는, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서, 상기 형태 유도제는 글루코오스 및 우레아를 포함하는 것인, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (b)에서, 상기 2 단계 열처리는,

100℃ 내지 500℃의 온도에서 수행되는 1 차 열처리, 및

500℃ 내지 1,000℃의 온도에서 수행되는 2 차 열처리를 포함하는 것인, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는, 전극 촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 전극 촉매는 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 산소 발생 반응용 전기 촉매 및 수소 발생 반응용 전기 촉매를 포함하는 것인, 전극 촉매.

청구항 11

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는, 물 분해용 촉매.

청구항 12

제 9 항에 따른 전극 촉매를 포함하는, 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 이방성 이차원 실리콘 나노시트들에 내포된 전이금속 산화물 나노결정을 포함하는 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 제조 방법, 및 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는 촉매 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 10 년 동안, 물 전해조(water electrolyzers), 연료 전지, 및 금속- O_2 배터리는 재생가능한 에너지의 대규모 생산 및 저장에 있어서 그것들의 유용함으로 인해 많은 연구 활동들을 이끌어냈다. 이러한 신생 에너지 기술

들은 산소 종들과 수소 종들의 산화환원 반응 활성을 갖는 효과적인 전기 촉매 물질에 크게 의존한다. 일 예로, 효과적인 물 분해는 특정 pH 조건에서 수소 발생 반응(HER) 및 산소 발생 반응(OER)에 적용할 수 있는 고성능 전기 촉매들의 개발을 요구한다. 지금까지 개발된 많은 전기 촉매 중에서, Pt 금속 및 그것의 합금은 HER에 대해 가장 우수한 전기 촉매적 활성을 나타내는 반면, Ru/Ir 산화물-기반 물질들은 OER에 대해 가장 우수한 전기 촉매적 활성을 나타낸다. 그러나, 이러한 귀금속-함유 전기 촉매는 비용이 높고 제한된 자원의 문제를 갖고 있어, 에너지 전환 기술의 실제 적용에 있어서 심각한 한계를 가진다. 가장 중요한 것은 상기 HER 전기 촉매의 대부분이 H^+ 이온의 농도가 높은 산성 전해질에서만 높은 활성을 나타내는 반면 상기 OER 전기 촉매의 대부분은 OH^- 이온들의 효과적인 흡착을 향상시키기 위한 염기성 전해질을 선호한다는 것이다. 따라서 동일한 pH 환경에서 HER 공정 및 OER 공정에 활성을 갖는 신규의 비용-효과적인 이기능성 전기 촉매의 개발이 요구된다. 현재까지, 산성 매질에서 OER에 대한 및/또는 염기성 매질에서 HER에 대한 유망한 전기 촉매 성능을 나타내는 귀금속을 포함하지 않는 물질들은 단지 몇 개만이 알려져 있다. 전이금속 산화물과 실리콘 사이의 혼성화의 예상되는 이점에도 불구하고, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 합성 및 그것들의 이기능성 전기 촉매에 대한 응용에 대한 어떠한 다른 보고서도 알려진 바 없다.

[0003] [선행기술문헌]

[0004] 국제 공개번호 제 W02016/208965호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 이방성 이차원 실리콘 나노시트들에 내포된 전이금속 산화물 나노결정을 포함하는, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 제조 방법, 및 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는 촉매를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 이방성 이차원 실리콘 나노시트들에 내포된 전이금속 산화물 나노결정을 포함하는, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, (a) 원소 상태 실리콘 전구체, 전이금속 산화물 제조용 전구체, 형태 유도제, 및 용매를 포함하는 반응 용액을 형성하고; 및 (b) 상기 반응 용액을 2 단계 열처리함으로써 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 수득하는 것을 포함하는, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면의 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는, 전극 촉매를 제공한다.

[0010] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 1 측면의 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는, 물 분해용 촉매를 제공한다.

[0011] 본원의 제 5 측면은, 본원의 제 3 측면의 상기 전극 촉매를 포함하는 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 구현예들에 따른 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 상기 전이금속 산화물과 상기 실리콘 나노시트 복합체 사이의 현저한 계면 화학적 상호작용을 가진다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 상기 전이금속 산화물과 실리콘 나노시트 복합체 사이에 계면 화학적 상호작용에 의한 OH^-/H^+ 흡착의 증가를 나타낸다.

[0014] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 우수한 장기간 내구성 및 높은 화학적 안정성을 나타낸다.

[0015] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 전기화학적 표면적의 증가, 표면

결합 극성의 향상, 및 전하 전달 동역학의 향상에 따른 우수한 전기 촉매 활성을 나타낸다.

[0016] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 우수한 수소 발생 반응 전기 촉매 활성 및 산소 발생 반응 전기 촉매 활성을 나타낸다.

[0017] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 완전 물 분해용 촉매로서 우수한 활성을 나타낸다.

[0018] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 수소 발생 반응 전기 촉매, 산소 발생 반응 전기 촉매, 및 물 분해 촉매로서 작용할 때, 낮은 과전압에서 우수한 촉매 특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1a는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 합성 경로 개략도를 나타내고, 도 1b 내지 도 1d는, 본원의 일 실시예에 있어서, CS-12, FS-12, 및 CFS-12의 (b) 분말 XRD 패턴, (c) CFS-12의 HR-TEM 이미지, 및 (d) EDS-원소 맵을 나타낸다.

도 2a 및 도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , 및 Fe_3O_4 의 (a) Si 2p를 나타내고, (b) 상기 나노복합체에서 실리콘과 금속 산화물 사이의 계면 전자 커플링에 대한 개략적 모델을 나타낸다. 도 2c 내지 도 2e는, 본원의 일 실시예에 있어서, CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , 및 Fe_3O_4 의 (c) Co 2p, (d) Fe 2p XPS, 및 (e) 마이크로-라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) CS-12, FS-12, CFS-12에 대한 N_2 흡착-탈착 등온선, (b) Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 에 대한 N_2 흡착-탈착 등온선, (c) CS-12, FS-12, CFS-12에 대한 동공 크기 분포 곡선, 및 (d) Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 에 대한 동공 크기 분포 곡선을 나타낸다.

도 4a 내지 도 4d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1.0 M H_2SO_4 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 다양한 스캔 속도에 대한 (a) OER의 LSV 곡선, (b) Tafel 기울기, (c) 안정성 기울기, 및 (d) 충전 전류 밀도 차이($\Delta j=j_a-j_c$)를 나타내고, 도 4e 내지 도 4h는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 다양한 스캔 속도에 대한 (e) OER의 LSV 곡선, (f) Tafel 기울기, (g) 안정성 기울기, 및 (h) 충전 전류 밀도 차이($\Delta j=j_a-j_c$)를 나타낸다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 1.0 M H_2SO_4 , 및 (b) 1.0 M KOH 용액에서 기준 Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 나노시트들 기준의 안정성 플롯을 나타낸다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 1.0 M KOH 및 1.0 M H_2SO_4 용액 모두에서 1:12의 금속 산화물 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) 및 Si의 물리적 혼합물에 대한 OER LSV 곡선을 나타낸다.

도 7a 내지 도 7c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1.0 M H_2SO_4 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 (a) HER의 LSV 곡선, (b) Tafel 플롯, 및 (c) 안정성 플롯을 나타내고, 도 7d 내지 도 7f는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 (d) HER의 LSV 곡선, (e) Tafel 플롯, 및 (f) 안정성 플롯을 나타낸다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 전압 vs. SCE에서, 10 mV AC 전위 진폭에서 10^5 Hz 내지 10^{-1} Hz의 주파수 영역, 1.0 M H_2SO_4 용액에서 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노복합체 나노시트들, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 나노복합체 나노시트들 기준의 전기화학적 임피던스 분광 분석(EIS) 데이터를 나타낸다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 전압 vs. SCE에서, 10 mV AC 전위의 진폭에서 10^5 Hz 내지 10^{-1} Hz의 주파수 영역, 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노복합체 나노시트들, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 나노복합체 나노시트들 기준의 전기화학적 임피던스 분광 분석(EIS) 데이터를 나타낸다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 나노복합체의 수소 발생 반응 성능 및 산소 발생 반응 성능에 대한 실리콘과 금속 산화물 사이의 나노복합체 형성 효과에 대한 개략도를 나타낸다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, 5 mVs^{-1} 의 스캔 속도에서 1.0 M KOH 에서 완전 물 분해를 위해 애노드와 캐소드 모두로서 Ni 폼 상에 로딩된 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 에 대해 (a) OER의 LSV 플롯들 및 (b) 10 mAcm^{-2} 의 전류 밀도에서의 과전압 플롯을 나타내고, 및 (c) CFS-12와 원소 상태 Si의 안정성 기울기를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 제 1 측면은, 이방성 이차원 실리콘 나노시트들에 내포된 전이금속 산화물 나노결정을 포함하는, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 제공한다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 Co, Fe, Ti, Cr, V, Mn, Ni, Mo, Ru, Rh, W 및 Re로부터 선택되는 1 종 이상의 전이금속 원소를 포함하는 전이금속 산화물을 1 종 이상 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 제 1 전이금속 원소, 제 2 전이금속 원소, 또는 이들의 조합을 포함하는 것이고, 상기 제 1 전이금속 원소 및 상기 제 2 전이금속 원소는 서로 상이하며, 각각 Co, Fe, Ti, Cr, V, Mn, Ni, Mo, Ru, Rh, W 및 Re로부터 선택되는 것이며, 상기 제 1 전이금속 원소: 상기 제 2 전이금속 원소: Si의 몰비는 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 1: 약 1 내지 약 20 (단, 상기 제 1 전이금속 원소 및 상기 제 2 전이금속 원소의 몰비가 둘 다 동시에 0이 아님)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 전이금속 원소: 상기 제 2 전이금속 원소: Si의 몰비는 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 18, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 16, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 14, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 12, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 0.8: 약 6 내지 약 18,

약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 0.8: 약 6 내지 약 16, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 0.8: 약 6 내지 약 14, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 0.8: 약 6 내지 약 12, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 0.6: 약 6 내지 약 18, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 0.6: 약 6 내지 약 16, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 0.6: 약 6 내지 약 14, 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 0.6: 약 6 내지 약 12, 약 0 내지 약 0.8: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 18, 약 0 내지 약 0.8: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 16, 약 0 내지 약 0.8: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 14, 약 0 내지 약 0.8: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 12, 약 0 내지 약 0.6: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 18, 약 0 내지 약 0.6: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 16, 약 0 내지 약 0.6: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 14, 또는 약 0 내지 약 0.6: 약 0 내지 약 1: 약 6 내지 약 12일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 Co, Fe, 또는 Co 및 Fe의 전이금속 원소를 포함하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체에 있어서, Co: Fe: Si의 몰비는 약 0 내지 약 1: 약 0 내지 약 1: 약 1 내지 약 20일 수 있으나 (단, Co 및 Fe의 몰비가 둘 다 0이 아님), 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 카드집 타입 스택킹(house-of-cards-type stacking) 구조를 가져 메조동공 및 상호연결된 채널을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 상기 메조동공은 약 2 nm 내지 약 10 nm의 직경을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 상기 메조동공의 직경은 약 2 nm 내지 약 10 nm, 약 2 nm 내지 약 8 nm, 약 2 nm 내지 약 6 nm, 약 2 nm 내지 약 4 nm, 약 4 nm 내지 약 10 nm, 약 4 nm 내지 약 8 nm, 약 4 nm 내지 약 6 nm, 약 6 nm 내지 약 10 nm, 약 6 nm 내지 약 8 nm, 또는 약 8 nm 내지 약 10 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 산소 발생 반응용 전기 촉매 활성 및 수소 발생 반응용 전기 촉매 활성을 나타내고, 완전 물 분해용 촉매 활성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산성 매질은 HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, H₂CO₃, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염기성 매질은 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH, Mg(OH)₂, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 상기 전이금속 산화물과 상기 실리콘 나노시트 복합체 사이의 상기 현저한 계면 화학적 상호작용을 가진다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 상기 전이금속 산화물과 상기 실리콘 나노시트 복합체 사이에 계면 화학적 상호작용에 의한 OH⁻/H⁺ 흡착의 증가를 나타낸다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 수소 발생 반응 전기 촉매, 산소 발생 반응 전기 촉매, 및 물 분해 촉매로서 작용할 때, 낮은 과전압에서 우수한 촉매 특성을 나타낸다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 우수한 장기간 내구성 및 높은 화학적 안정성을 나타낸다.

[0043] 본원의 제 2 측면은, (a) 원소 상태 실리콘 전구체, 전이금속 산화물 제조용 전구체, 형태 유도제, 및 용매를 포함하는 반응 용액을 형성하고; 및 (b) 상기 반응 용액을 2 단계 열처리함으로써 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 수득하는 것을 포함하는, 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 원소 상태 실리콘 전구체는 원소 상태 실리콘 나노크리스탈 분말일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 전이금속 산화물 제조용 전구체는 Ti 전구체, Cr 전구체, V 전구체, Mn 전구체, Ni 전구체, Mo 전구체, Ru 전구체, Rh 전구체, W 전구체, Re 전구체, Co 전구체 및 Fe

전구체로부터 선택되는 1 종 이상의 전이금속 전구체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 전구체는 염화 코발트 (cobalt chloride), 염화 코발트 수화물 (cobalt chloride hydrate), 질산 코발트 (cobalt nitrate), 질산 코발트 수화물 (cobalt nitrate hydrate), 황산 코발트 (cobalt sulfate), 황산 코발트 수화물 (cobalt sulfate hydrate), 또는 코발트(III) 아세틸아세토네이트 (cobalt(III) acetylacetonate) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 철 전구체는 염화 철 (iron chloride), 염화 철 수화물 (iron chloride hydrate), 질산 철 (iron nitrate), 질산 철 수화물 (iron nitrate hydrate), 황산 철 (iron sulfate), 황산 철 수화물 (iron sulfate hydrate), 또는 철 펜타카르보닐 (iron pentacarbonyl) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 용매는 물 및 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 에탄올, 아세톤, 메탄올, 또는 헥산을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매에 있어서, 상기 물 및 상기 유기 용매의 부피비는 약 1: 약 0.1 내지 약 2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 물 및 상기 유기 용매의 부피비는 약 1: 약 0.1 내지 약 2, 약 1: 약 0.1 내지 약 1.5, 약 1: 약 0.1 내지 약 1.0, 약 1: 약 0.3 내지 약 2, 약 1: 약 0.3 내지 약 1.5, 약 1: 약 0.3 내지 약 1.0, 약 1: 약 0.5 내지 약 2, 약 1: 약 0.5 내지 약 1.5, 약 1: 약 0.5 내지 약 1.0, 약 1: 약 0.7 내지 약 2, 약 1: 약 0.7 내지 약 1.5, 약 1: 약 0.7 내지 약 1.0, 약 1: 약 0.9 내지 약 2, 약 1: 약 0.9 내지 약 1.5, 또는 약 1: 약 0.9 내지 약 1.0 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 형태 유도제는 글루코오스 및 우레아를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 2 단계 열처리는, 약 100℃ 내지 약 500℃의 온도에서 수행되는 1 차 열처리, 및 약 500℃ 내지 약 1,000℃의 온도에서 수행되는 2 차 열처리를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 1 차 열처리는, 약 100℃ 내지 약 500℃, 약 100℃ 내지 약 350℃, 약 100℃ 내지 약 300℃, 약 100℃ 내지 약 250℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 120℃ 내지 약 500℃, 약 120℃ 내지 약 450℃, 약 120℃ 내지 약 400℃, 약 120℃ 내지 약 350℃, 약 120℃ 내지 약 300℃, 약 120℃ 내지 약 250℃, 또는 약 120℃ 내지 약 200℃일 수 있고, 상기 2 차 열처리는 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 500℃ 내지 약 600℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 또는 약 600℃ 내지 약 700℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 1 차 열처리에서, 상기 글루코오스의 용융된 시럽으로 변형 및 상기 우레아로부터 큰 가스 버블의 생성을 유도할 수 있으며, 이것은 다공성 흑색 폼(foam)의 형성을 유도한다. 상기 버블의 월(bubble wall)은 상기 실리콘과 상기 전이금속 이온들을 함유한다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 흑색 폼을 회수하여 2 차 열처리한다. 상기 2 차 열처리에서, 상기 실리콘과 상기 전이금속 이온들을 함유하는 상기 버블 월(bubble wall)은 가스 방출과 발포(blowing)로 인해 점진적으로 더 얇아지고, 이것은 높은 이방성 이차원 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 생성한다.
- [0054] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면의 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는, 전극 촉매를 제공한다.
- [0055] 이에, 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용은 그 기재가 생략되었더라도 본원의 제 3 측면에 모두 적용된다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 전기화학적 표면적의 증가, 표면 결합 극성의 향상, 및 전하 전달 동역학의 향상에 따른 우수한 전기 촉매 활성을 나타낸다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 촉매는 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 산소 발생 반응용 전기 촉매 및 수소 발생 반응용 전기 촉매 활성을 나타내는 이기능성을 갖는 촉매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산성 매질 및 상기 염기성 매질은 상기 전기 촉매 측정을 위한 전해질로서 사용된다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산성 매질은 HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , H_2CO_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염기성 매질은 NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 수소 발생 반응 전기 촉매, 및 산소 발생 반응 전기 촉매로서 작용할 때, 낮은 과전압에서 우수한 촉매 특성을 나타낸다. 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들을 10 mAcm^{-2} 의 전류 밀도에서 상기 수소 발생 반응 전기 촉매, 및 산소 발생 반응 전기 촉매로 사용하는 경우, 상기 과전압은 약 0.01 V 내지 약 0.4 V 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 과전압은 약 0.01 V 내지 약 0.4 V , 약 0.01 V 내지 약 0.38 V , 약 0.01 V 내지 약 0.36 V , 약 0.05 V 내지 약 0.4 V , 약 0.05 V 내지 약 0.38 V , 약 0.05 V 내지 약 0.36 V , 약 0.1 V 내지 약 0.4 V , 약 0.1 V 내지 약 0.38 V , 또는 약 0.1 V 내지 약 0.36 V 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 2원금속 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 단일 금속 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체보다, 상기 산성 매질 및 상기 염기성 매질 각각에서의 더 낮은 과전압에서 훨씬 더 높은 산소 발생 반응용 전기 촉매 활성 및 수소 발생 반응용 전기 촉매 활성을 나타낸다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기 촉매 성능은 전기촉매 활성을 향상시키는데 있어서 실리콘과 전이금속 산화물 도메인들 사이의 나노스케일 혼합 및 계면 화학 결합의 결정적인 역할에 대한 강력한 증거를 제공한다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 상기 산성 매질 및 상기 염기성 매질 각각에서 우수한 상기 수소 발생 반응 전기 촉매 활성 및 상기 산소 발생 반응 전기 촉매의 이기능성 전기 촉매 활성을 나타낸다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 우수한 전기 촉매 성능은 상기 복합체 형성에 따른 전기화학 활성 표면적(ECSA; electrochemical active surface area) 및 전하 전달 동력학의 현저한 향상에 기인한다. 상기 ECSA는 개방 회로 전압에서 순환 전압전류법(CV; cyclic voltammetry)에 의해 측정된 충전 전류 vs. 스캔 속도의 플롯으로부터 측정될 수 있다.
- [0067] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 1 측면의 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는, 물 분해용 촉매를 제공한다.
- [0068] 이에, 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용은 그 기재가 생략되었더라도 본원의 제 4 측면에 모두 적용된다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 2원금속 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 단일 금속 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체보다, 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 완전 물 분해에 대한 우수한 이기능성 촉매 성능을 나타낸다.
- [0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 포함하는 물 분해용 촉매는 상기 산성 매질 및 상기 염기성 매질 각각에서 상기 완전 물 분해에 적용할 수 있는 매우 효과적이고 안정하며, 비용 효율적인 촉매로 작용할 수 있다.
- [0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산성 매질은 HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , H_2CO_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염기성 매질은 NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 산성 매질 및 염기성 매질 각각에서 매우 낮은 과전압에서 작동하는 우수한 완전 물 분해 촉매 활성을 나타낸다. 예를 들어, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들을 10 mAcm^{-2} 의 전류 밀도에서 상기 완전 물 분해 촉매로 사용하는 경우, 상기 과

전압은 약 0.2 V 내지 약 0.4 V일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 과전압은 약 0.2 V 내지 약 0.4 V, 약 0.2 V 내지 약 0.35 V, 약 0.2 V 내지 약 0.3 V, 약 0.22 V 내지 약 0.4 V, 약 0.22 V 내지 약 0.35 V, 또는 약 0.22 V 내지 약 0.3 V일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 우수한 장기간 물 분해 촉매 활성을 나타낸다.

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들은 효과적이고 안정적인 이기능성 물 분해 촉매 활성을 나타낸다.

[0077] 본원의 제 5 측면은, 본원의 제 3 측면의 상기 전극 촉매를 포함하는 전지를 제공한다.

[0078] 이에, 본원의 제 3 측면에 대하여 기재된 내용은 그 기재가 생략되었다더라도 본원의 제 5 측면에 모두 적용된다.

[0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전지는 리튬 이차전지, 나트륨 전지, 납축전지, 리튬황 전지, 포타슘 전지, 리튬 공기전지, 아연 공기전지, 소듐 공기전지 또는 커패시터를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 상기 리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도, 높은 전압, 높은 방전속도, 빠른 충전속도, 긴 수명, 높은 저장용량, 및 높은 안정성 등으로 인하여 다양한 분야에 적용이 가능하다. 예를 들어, 상기 리튬 이온 전지는 의료기기, 스마트폰, 태블릿, 노트북, 모터사이클, 자동차 등에 적용이 가능하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 상기 리튬 이온 전지를 위한 유용한 전극으로 사용될 수 있다.

[0083] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0085] [실시예]

[0086] <합성>

[0087] 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들의 합성을 위해, 전이금속 (Co, Fe) 질산염 및 실리콘 분말을 각각 전이금속 전구체와 실리콘의 전구체로서 사용하였다. 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들의 이차원 나노시트들을 이전에 보고된 것로부터 수정된 2 단계 열처리를 통해 글루코오스 및 우레아를 사용하여 합성하였다. 상기 실리콘 전구체를 물/에탄올(부피/부피=1/1)의 60 mL 용매에 분산시킨 다음, 0.5 시간 동안 교반하였다. 그 다음, Fe^{2+} 전구체 및 Co^{3+} 전구체를 연속적으로 교반하면서 첨가하였다. 1 시간 동안 보관한 후, 글루코오스 5.0 g 및 우레아 1.0 g을 첨가하고 0.5 시간 동안 계속 교반하였다. 상기 수득된 전구체들을 고체의 색이 흑색으로 변할 때까지 6 시간 동안 150℃에서 1 차 열처리하였다. 마지막으로, 상기 흑색 고체를 회수하여 6 시간 동안 600℃에서 2 차 열처리하였다. Co:Fe:Si 몰비가 각각 1:0:12, 0:1:12, 및 0.5:0.5:12인 여러개의 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체를 합성하여 그것들의 물리화학적 성질에 관한 화학적 조성의 효과를 조사하였다. 또한, 각각 0.5:0.5:6, 0.5:0.5:18, 및 0.33:0.67:12의 상이한 Co:Fe:Si 몰비를 갖는 CFS-6, CFS-18, 및 CFS-12-1:2 나노시트 복합체를 기준으로서 제조하여 화학 조성의 효과를 조사하였다. 기준으로서, 실리콘, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 $CoFe_2O_4$ 의 단일상 나노시트들도 동일한 합성 과정으로 제조하였다. 또한, $Co_3O_4/Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ 및 Si를 1:12의 몰비로 혼합함으로써 전이금속 산화물과 원소 상태 실리콘의 물리적 혼합물을 제조하였다.

[0089] <특성 분석>

[0090] Rigaku D/Max-2000/PC 회절계(Cu K_α 방사, 298 K)를 사용함으로써 분말 XRD 분석으로 본 실시예 물질의 결정 구조를 조사하였다. HR-TEM(JEOL JEM-2100F, 가속 전압 200 kV)을 사용하였고, 상기 물질들의 결정 형태를 결정

하였다. 상기 물질에서 성분 이온들의 산화 상태는 XPS(Thermo VG, UK, Al K α)를 사용하여 측정하였다. 모든 상기 XPS 데이터의 결합 에너지는 충전 효과를 제거하기 위한 기준으로서 외래(adventitious) C 1s 피크(285.0 eV)를 사용함으로써 보정되었다. 마이크로-라만 분광 분석은 Horiba Jobin Yvon LabRam Aramis 분광계로 수행되었고, 여기에서 Ar-이온 레이저 빔 ($\lambda=514.5$ nm)은 여기 방사선으로 사용되었다. 상기 물질들의 N₂ 흡착-탈착 등온선을 BET 장치(Micromeritics ASAP 2020, 77 K)로 수집하였다. 측정하기 전에, 상기 물질의 동공 구조를 423 K에서 5 시간 동안 진공 하에서 활성화하였다.

[0092]

<전기 촉매 활성 측정>

[0093]

상기 촉매 4 mg과 5 중량% 나피온 용액 50 μ L를 Milli-Q 물/이소프로판올(2/1, 부피/부피) 혼합 용액 2.0 mL에서 30 분 동안 초음파 처리함으로써 분산시켜 촉매 잉크를 수득하였다. 그 후 2 mg의 탄소소스 2 mg(RX-72CR)을 첨가하고 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 작동 전극을 제조하기 위해, 상기 촉매 잉크 10 μ L을 유리질 탄소 전극(직경 3 mm, ALS Co.) 위에 떨어트린 후 50°C에서 건조시켰다. 백금 와이어와 포화 Caromel 전극(SCE: saturated Caromel electrode)을 각각 상대 전극과 기준 전극으로 사용하였다. 1.0 M KOH 및 1.0 M H₂SO₄ 용액은 전기 촉매 측정을 위한 전해질로서 사용되었다. 측정된 전위는 가역 수소 전극(RHE; hydrogen electrode)을 기준으로 하여 표준화되었다. 모든 회전 디스크 전극(RDE; rotating disk electrode), CV, 및 LSV 실험은 로터로서, 3 RRDE-3A(ALS Co.) 및 통상적인 3-전극 셀을 갖는 IVIUM 분석기를 사용하여 수행되었다. 전기화학적 측정 전에, 30 분 동안 질소 가스를 상기 전해질에 버블링시켰다. OER의 LSV 곡선은 각각 1.0 M KOH 용액에서 0.2 V 내지 0.7 V(vs SCE) 및 1.0 M H₂SO₄ 용액에서 0.9 V 내지 1.7 V에 대해 5 mVs⁻¹ 스캔 속도로 측정되었다. HER에 대한 LSV 측정은 각각 1.0 M H₂SO₄ 용액에서 -0.1 V 내지 -0.6 V(vs. SCE) 및 1.0 M KOH 용액에서 -1.04 V 내지 -1.6 V(vs. SCE)에 대해 5 mVs⁻¹의 스캔 속도로 수행되었다. 하기 식에 따라 RHE를 기준으로서 측정된 전위를 표준화하였다: E(RHE)=E(SCE) + 1.0464 V(1.0 M KOH 용액의 경우) 및 E(SCE) + 0.241 V(1.0 M H₂SO₄ 용액의 경우). 상기 과전압은 E(과전압)=E(10 mAcm⁻²)-1.23 V(OER)에 의해 계산되었다. LSV 곡선으로부터 log(j)에 대한 과전압 Z를 플로팅할 때, Tafel 기울기가 수득되었다. 모든 상기 전기화학적 실험을 실온에서 수행하였다. 상기 물질의 전기화학적 안정성을 시험하기 위해, 정전류 측정은 10 mAcm⁻²의 고정된 전류 밀도(j)에서 1,600 rpm의 회전 속도로 수행하였다. 상기 ECSA는 서로 상이한 스캔 속도(20 mVs⁻¹, 40 mVs⁻¹, 60 mVs⁻¹, 80 mVs⁻¹ 및 100 mVs⁻¹)에서 1.1 V 내지 1.25 V vs. RHE의 전위 윈도우(potential window)에서 CV 데이터로부터 결정되었다. 스캔 속도에 대해 $\Delta j (=j_a - j_c)$ vs. RHE를 플로팅할 때, 이중층 커패시턴스(C_{dl})의 두 배인 선형 기울기를 사용하여, 상기 ECSA를 수득하였다. 상기 물질들의 EIS 데이터는 IVIUM 분석기를 사용하여 상이한 전위에서 0.1 Hz 내지 100,000 Hz의 주파수 영역에서 수집되었다. 완전 물 분해 테스트를 위해, 상기 촉매 잉크의 슬러리를 1 cm X 2 cm의 크기를 갖는 두 개의 Ni-폼(foam)에 균일하게 로딩하였고 대기에서 건조시켰다. 상기 완전 물 분해를 위해, 상기 수득된 물질들을 0.71 mgcm⁻²의 질량 로딩을 갖는 애노드 및 캐소드로서 사용하였다.

[0095]

<분말 XRD, TEM, 및 EDS-원소 상태 맵핑 분석>

[0096]

도 1a는 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들의 2차원 나노시트들의 합성 경로 개략도를 나타낸다. 도 1a에 도시된 것과 같이, 원소 상태 실리콘 나노결정(분말, 325 메쉬), 질산 코발트(II)/질산 철(III), 글루코오스, 및 우레아를 물과 에탄올(1:1 부피/부피)의 혼합 용액에서 반응시킨 후 열처리하여 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들의 2차원 나노시트들을 합성하였다. 140°C에서 1 차 열처리는 글루코오스의 용융된 시럽으로 변형 및 우레아로부터 큰 가스 버블의 생성을 유도할 수 있으며, 이것은 다공성 흑색 폼(foam)의 형성을 유도한다. 600°C에서 2 차 열처리에서, 실리콘과 전이금속 이온들을 함유하는 버블 월(bubble wall)은 가스 방출과 발포(blowing)로 인해 점진적으로 더 얇아지고, 이것은 높은 이방성 2차원 나노시트들의 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체를 생성한다. 상기 용융된 글루코오스 시럽은 많은 양의 산소 작용기를 함유하며, 이것은 금속 성분들의 균일한 분포 및 높은 함량을 달성하는데 도움이 된다. 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 기능성에 대한 전이금속 산화물 조성의 영향을 조사하기 위해, 1:0:12, 0:1:12, 및 0.5:0.5:12의 여러개의 Co:Fe:Si 몰 비율이 코발트 산화물-실리콘 나노시트 복합체, 철 산화물-실리콘 나노시트 복합체, 및

코발트 철 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 합성을 위하여 사용되었다(각각, CS-12, FS-12, 및 CFS-12로 나타냄).

[0097] 도 1b는 CS-12, FS-12, 및 CFS-12의 분말 XRD 패턴을 나타낸다. 도 1b의 분말 X-선 회절(XRD; X-ray diffraction) 패턴에서, 단일 금속 CS-12 및 FS-12 나노시트 복합체들은 각각 원소 상태 Si의 강한 브래그 반사(Bragg reflection)와 Co_3O_4 및 Fe_3O_4 의 약한 반사를 각각 나타내며, 이것은 실리콘과 전이금속 산화물의 복합체 형성을 나타낸다. 2원금속 CFS-12 나노시트 복합체의 경우, Si 원소 상태와 CoFe_2O_4 의 뚜렷한 회절 피크는 Co_3O_4 의 약한 반사와 식별가능하다. 기준으로서, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 2차원 나노시트들은 상기와 동일한 합성 과정에 의해 제조되었고, XRD 분석에 의해 분석되었다. Scherrer 방정식에 근거한 입자 크기 계산에 따르면, 본 명세서의 상기 나노시트 복합체들에서 상기 실리콘 성분의 결정 크기는 각각 CS-12, FS-12, 및 CFS-12에 대해 38 nm, 39 nm 및 37 nm로 추정되며, 이것은 순수한 Si 기준(39 nm)과 거의 동일하며, 이것은 상기 실리콘의 결정 크기, 전이금속 산화물 삽입의 무시할만한 효과를 나타낸다. 투과 전자 현미경(TEM; transmission electron microscopy) 이미지에 의하여 확인할 수 있듯이, 모든 상기 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체들은, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 기준과 같이, 공통적으로 높은 이방성 2차원 나노시트 형태를 나타내는 이들 기준 물질들 각각의 TEM 이미지로 확인하였다.

[0098] 도 1c는 CS-12, FS-12, 및 CFS-12의 HR-TEM 이미지를 나타낸다. 도 1c에서 명확히 알 수 있는 것과 같이, CFS-12에 대한 고해상도-투과 전자 현미경(HR-TEM; high resolution-transmission electron microscopy) 분석은 Si, CoFe_2O_4 , 및 Co_3O_4 나노도메인들로 형성된 밀접하게-커플링된 복합체 구조의 형성에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0099] 도 1d는 EDS-원소 맵을 나타낸다. 상기 도면에서 별표, 원, 및 사각형은 각각 Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 브래그 반사를 나타낸다. 에너지 분산 분광분석법(EDS; energy dispersive spectrometry)-원소 맵핑 분석은 CS-12, FS-12, 및 CFS-12의 전체 영역에서 Si, Co/Fe, 및 O 원소들의 균일한 분포를 명확히 나타내며, 이것은 전이금속 산화물 및 실리콘 사이의 균일한 복합체 형성을 강조한다(도 1d 참고). 또한, C 원소의 존재는 모든 본 명세서의 나노시트 복합체에서 관찰되며, 이것은 상기 유기 전구체로부터 이들 물질들에 소량의 탄소의 혼입을 강하게 시사한다.

[0101] <XPS 및 마이크로-라만 분광 분석법>

[0102] X-선 광전자 분광 분석법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) 및 마이크로-라만 분광 분석법(Micro-Raman spectroscopy)을 사용하여 상기 복합체 형성에 따른 화학 결합 특성의 변화를 조사하였다. 도 2a는 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , 및 Fe_3O_4 의 Si 2p를 나타낸다. 도 2a에서 볼 수 있는 것과 같이, 기준 Si는 ~ 99.0 eV 및 ~ 103.2 eV에서 두 종류의 Si 2p 피크들을 나타내고, 이것은 각각 원소 상태 및 산화된 실리콘 종으로 지정된다. 더 높은 결합 에너지(BE; binding energy) 피크의 발생은 대기 중 산소에 의한 표면 Si 종의 산화에 기인되었다. 유사하게, CS, FS, 및 CFS 나노시트 복합체들은 공통적으로 각각 원소 상태 및 산화된 Si 종들에 상응하는 두 개의 강한 Si 2p 피크들을 각각 나타낸다. ~ 103 eV에서 산화물-관련된 피크의 스펙트럼 비율과 피크 너비는 원소 상태 Si보다 상기 나노시트 복합체에서 더 크며, 이것은 인접한 실리콘과 전이금속 산화물 도메인들 사이의 계면(Si-O) 결합들뿐만 아니라 표면 실리콘의 대기 산화를 강력히 시사한다. 도 2a에서 명확히 알 수 있는 것과 같이, 피크 컨볼루션(convolution) 분석은 상기 복합체 형성에 따라 ~ 101.6 eV를 중심으로 하는 추가적 성분의 출현을 명확히 나타내며, 이것은 도 2b에 도시된 것과 같이, 약한 전자 전달에 의한 인접한 Si와 전이금속 산화물 도메인 사이의 계면(Si-O) 결합의 형성에 기인될 수 있다. 도 2b는 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체에서 실리콘과 전이금속 산화물 사이의 계면 전자 커플링에 대한 개략적 모델을 나타낸다.

[0103] 도 2c 및 도 2d는 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , 및 Fe_3O_4 의 (c) Co 2p, 및 (d) Fe 2p XPS를 나타낸다. 도 2c 및 도 2d의 (c) Co 2p 및 (d) Fe 2p XPS 데이터에서, 모든 본 명세서 나노시트 복합체들은 공통적으로 Co 및 Fe 이온들의 스핀-궤도 이중 피크들을 나타내며, 이것은 상기 물질들에서 전이금속 산화물의 혼입을 확인한다. 피크 디콘볼루션 분석은 조사 대상의 모든 상기 나노시트 복합체들에서 혼합된 2가 $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ 및 3가 $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ 이온들의 존재를 명확히 보여주며, 이것은 Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 상의 형성을 나타낸다.

[0104] 표 1은 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 CoFe₂O₄의 Co 2p 및 Fe 2p XPS 데이터에 대한 디볼루션 분석 결과를 나타낸다.

[0105] <표 1>

물질	Co ²⁺ /Co ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
Si		
Co ₃ O ₄	0.66	
Fe ₃ O ₄		0.92
CoFe ₂ O ₄	1.04	1.39
CS-12	0.83	
FS-12		1.00
CFS-12	1.52	1.48

[0106]

[0107] 표 1에 요약되어 있는 것과 같이, 모든 상기 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체들은, 기준 Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 Co₃O₄ 나노시트들과 비교하여, Co²⁺/Co³⁺ 및 Fe²⁺/Fe³⁺의 더 높은 비율을 공통적으로 나타내며, 이것은 상기 복합체 형성에 따른 금속 산화 상태의 감소를 강조한다. 도 2b에 도시된 것과 같이, 실리콘과의 혼성화에 따른 Co/Fe 산화 상태의 상기 관찰된 감소는 실리콘으로부터 인접한 전이금속 산화물 도메인에서 전기 음성적 산소 종으로의 계면 전자 전달의 발생에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0108] 실리콘과 전이금속 산화물 도메인 사이의 상기 현저한 계면 상호작용은 마이크로-라만 분석에 의해 추가로 확인된다. 도 2e는 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co₃O₄, 및 Fe₃O₄의 마이크로-라만 스펙트럼을 나타낸다. 도 2e에서 볼 수 있는 것과 같이, 모든 실시예에서 나노시트 복합체들은 전이금속 산화물들(Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 CoFe₂O₄)과 관련된 여러 개의 포논 라인뿐만 아니라 ~ 520 cm⁻¹에서 결정성 Si의 강한 포논 라인을 나타내며, 이것은 원소 상태 Si와 전이금속 산화물 사이의 혼성화를 확인한다. 상기 강한 Si-관련 포논 라인은 전이금속 산화물과의 복합체 형성에 따라 크게 확장되며 작지만 명확한 적색 변이를 나타낸다. 도 2b에서 도시된 것과 같이, 상기 관찰은 극성 전이금속 산화물 도메인과의 추가적 계면 상호작용의 형성에 의해 야기된 (Si-Si) 결합의 약화에 대한 증거로서 간주될 수 있다. 본 실시예에서 XPS 및 마이크로-라만 결과들은 상당한 전하 전달에 의한 실리콘과 전이금속 산화물 도메인들 사이의 계면 화학 결합의 형성에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0110] <N₂ 흡착-탈착 등온선 분석>

[0111] 상기 나노시트 복합체들의 표면적 및 동공 구조는 N₂ 흡착-탈착 등온선 측정을 통해 조사되었다. 도 3a 및 도 3b는 CS-12, FS-12, CFS-12, 및 Si, Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 CoFe₂O₄에 대한 N₂ 흡착-탈착 등온선을 나타낸다. 도 3a 및 도 3b에 도시된 것과 같이, BDDT(Brunauer-Deming-Deming-Teller)-타입-IV 등온선은 모든 상기 나노시트 복합체들에 공통적으로 발생하며, 이것은 상기 물질들에서 좁고 넓은 단면을 갖는 메조동공 및 상호연결된 채널의 생성을 반영한다. 상기 나노시트 복합체의 메조동공 구조는 나노시트 결정체의 카드집 타입 스택킹(house-of-cards-type stacking)에 기인한다.

[0112] BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방정식에 따르면, CS-12, FS-12, 및 CFS-12의 표면적은 각각 20 m² g⁻¹, 18 m² g⁻¹ 및 32 m² g⁻¹로 각각 계산되며, 이것은 Si(4 m² g⁻¹), Co₃O₄(13 m² g⁻¹), Fe₃O₄(11 m² g⁻¹), 및 CoFe₂O₄(14 m² g⁻¹)의 것보다 더 크다. 주목할만한 것은 2원금속 CFS-12 나노시트 복합체들의 상기 표면적이 단일 금속 나노시트 복합체

(CS-12 및 FS-12)의 표면적보다 더 크다는 것이며, 이것은 Si-기반 나노시트 복합체의 다공성을 향상시키는 데 혼합된 전이금속 산화물 결정의 혼입의 이점을 나타낸다는 것이다. 상기 물질의 동공 크기 분포 곡선은 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법에 의해 계산된다.

[0113] 도 3c 및 도 3d는 CS-12, FS-12, CFS-12, 및 Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 에 대한 동공 크기 분포 곡선을 나타낸다. 도 3c 및 도 3d에 도시된 것과 같이, 모든 상기 나노시트 복합체들은 ~ 3 nm 내지 9 nm의 평균 직경을 갖는 메조동공을 함유하고 있으며, 이것은 2차원 나노시트들의 카드집 타입 스택킹 구조의 형성을 확인한다. 단일 금속 CS-12 및 FS-12 나노시트 복합체들과 비교하여, 상기 2원금속 CFS-12 나노시트 복합체는 훨씬 더 작은 동공 크기를 가지며, 이것은 두 종류의 CoFe_2O_4 및 Co_3O_4 나노결정의 공존으로 인해 상기 나노결정 성분의 더 밀집한 패킹 구조의 형성을 나타낸다.

[0115] <전기 촉매 활성 시험>

[0116] 모든 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 산성 (1.0 M H_2SO_4) 및 염기성 (1.0 M KOH) 용액 모두에서 OER 전기 촉매로서 시험되었다. 도 4a 및 도 4e는 각각 1.0 M H_2SO_4 용액 및 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 다양한 스캔 속도에 대한 OER의 LSV 곡선을 나타낸다. 도 4a와 도 4e의 선형 스위프 전압 전류법(LSV; linear sweep voltammetry) 곡선에서 볼 수 있는 것과 같이, 모든 상기 CS, FS, 및 CFS 나노시트 복합체들은 Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 기준보다 산성 전해질 및 염기성 전해질 모두에서 OER 공정에 대해 훨씬 더 낮은 과전압을 공통적으로 나타내며, 이것은 그것들의 전기 촉매 활성에 전이금속 산화물과 실리콘 사이의 나노스케일 커플링의 유익한 효과를 강조한다. 상기 물질들 중에서, 단일 금속 CS-12 및 FS-12의 것보다 2원금속 CFS-12 나노시트 복합체는 1.0 M H_2SO_4 와 1.0 M KOH 용액 각각에서 10 mAcm^{-2} 에서 매우 낮은 과전압($\eta_{\text{산성}}=0.26 \text{ V}$ 및 $\eta_{\text{염기성}}=0.23 \text{ V}$)으로 최상의 OER 성능을 제공한다(표 2 참고). 상기 결과는 상기 나노시트 복합체의 산소 전기 촉매 활성에서 2원금속 전이금속 산화물 혼입의 유익한 효과에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0117] 표 2는 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 에 대한 OER의 과전압($\eta_{\text{산성}}$ 및 $\eta_{\text{염기성}}$) 및 Tafel 기울기를 나타낸다.

[0118] <표 2>

물질	$\eta_{\text{산성}}(\text{V})$ @ 10 mAcm^{-2}	Tafel 기울기 (mV dec^{-1})	$\eta_{\text{염기성}}(\text{V})$ @ 10 mAcm^{-2}	Tafel 기울기 (mV dec^{-1})
CS-12	0.33	79	0.28	73
FS-12	0.36	82	0.31	76
CFS-12	0.26	70	0.23	67
Si	0.64	141	0.47	120
Co_3O_4	0.54	106	0.39	86
Fe_3O_4	0.58	118	0.40	94
CoFe_2O_4	0.48	101	0.344	82

[0119]

[0120] 도 4b 및 도 4f는 각각 1.0 M H_2SO_4 용액 및 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 다양한 스캔 속도에 대한 Tafel 기울기를 나타낸다.

[0121] 도 4b와 도 4f, 및 표 2에서 볼 수 있는 것과 같이, Tafel 기울기는 또한 CS-12 및 FS-12의 경우보다 CFS-12의

경우 훨씬 더 작다 (각각, 1.0 M H_2SO_4 및 1.0 M KOH 용액의 경우 70 mVdec^{-1} 및 67 mVdec^{-1}), 이것은 2원금속 전이금속 산화물과의 복합체 형성에 따른 OER 동력학의 현저한 향상을 확인한다.

[0122] 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 전기 촉매 기능성에 대한 화학 조성의 영향을 조사하기 위해, 보다 더 낮은 전이금속 산화물 함량 및 더 높은 전이금속 산화물 함량을 갖는 여러개의 나노시트 복합체를 0.5:0.5:6 및 0.5:0.5:18의 Co:Fe:Si 몰비로 합성하였다(수득된 나노시트 복합체는 각각 CFS-6 및 CFS-18로 나타냄). LSV 측정에 따르면, CFS-6 및 CFS-18의 OER 과전압은 각각 1.0 M H_2SO_4 용액에서 $\eta_{\text{산성}}=0.26 \text{ V}$ 및 0.36 V, 1.0 M KOH 용액에서 $\eta_{\text{염기성}}=0.30 \text{ V}$ 및 0.33 V로 결정된다. 상기 값들은 CFS-12의 것보다 더 높으며, 이것은 그것들의 좋지 않은 OER 활성을 나타낸다(표 2 참고). 상기 결과는 OER 전기 촉매 활성에 대한 CFS-12의 최적의 전이금속 산화물/실리콘 비율을 강조한다.

[0123] 또한, 0.33:0.67:12의 상이한 Co:Fe:Si 비율을 가지는 다른 나노시트 복합체를 제조함으로써 Co:Fe:Si=1:12의 비율을 갖는 CFS-12 나노시트 복합체의 상기 전기 촉매 활성에 대한 Co:Fe 비율의 효과를 조사하였다 (상기 물질은 CFS-12-1:2로 나타냄). 상기 물질의 분말 XRD 패턴 분석에 의하면, 수득된 CFS-12-1:2 나노시트 복합체에 대해 어떠한 뚜렷한 Co_3O_4 상의 피크들 없이 원소 상태 Si 및 CoFe_2O_4 의 강한 브래그 반사가 나타나며, 이것은 상기 물질이 원소 상태 Si 및 CoFe_2O_4 도메인만으로 형성되었음을 나타낸다. 상기 CFS-12-1:2 나노시트 복합체의 OER 활성 테스트에 따르면, 상기 CFS-12-1:2 나노시트 복합체는 CFS-12의 상응하는 값(표 2 참고)보다 1.0 M H_2SO_4 용액에서 0.29 V 및 1.0 M KOH 용액에서 0.27 V의 더 큰 과전압을 나타낸다. 상기 실험 결과는 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 상기 전기 촉매 성능을 향상시키는데 있어서 CoFe_2O_4 및 Co_3O_4 도메인들의 공존의 이점을 강조한다.

[0124] 도 4c 및 도 4g는 각각 1.0 M H_2SO_4 용액 및 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 다양한 스캔 속도에 대한 안정성 기울기를 나타낸다. 도 4c의 안정성 데이터로부터 명확히 알 수 있는 것과 같이, 모든 상기 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체는 공통적으로 최대 24 시간까지 작동 전위의 어떠한 상당한 증가 없이 모두 산성 매질(1.0 M H_2SO_4 용액)에서 우수한 안정성과 내구성을 나타낸다.

[0125] 도 4d 및 도 4h는 각각 1.0 M H_2SO_4 용액 및 1.0 M KOH 용액에서 충전 전류 밀도 차이($\Delta j=j_a-j_c$)를 나타낸다. 도 4d, 도 4h에 제시된 것과 같이, 모든 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 산성 용액 및 염기성 용액 모두에서 Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 의 기준보다 훨씬 더 큰 ECSAs를 갖는다. 상기 ECSA 값들은 산성 용액에서 Si 및 전이금속 산화물 나노시트들의 것보다 더 큰 3.3(CS-12), 2.9(FS-12), 및 4.6(CFS-12)로서 측정되었다. 유사하게, 1.0 M KOH 용액에서, CS-12, FS-12, 및 CFS-12의 상기 ECSAs는 Si 및 전이금속 산화물 나노시트들의 것보다 3.2 배, 3.0 배 및 4.3 배 더 크다.

[0126] 반대로, Co_3O_4 , Fe_2O_4 , 및 CoFe_2O_4 나노시트들의 기준은 작동 전위의 현저한 증가를 나타낸다(~ 9% 내지 11%)(도 5 참고). 도 5는 (a) 1.0 M H_2SO_4 및 (b) 1.0 M KOH 용액에서 기준 Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 CoFe_2O_4 NSs 기준의 안정성 플롯을 나타낸다.

[0127] 상기 나노시트 복합체들의 관찰된 높은 안정성은 산-저항성 원소 상태 Si 매트릭스와 내포된 전이금속 산화물의 밀접한 커플링에 기인한다. 또한, 매우 조밀한 나노시트들의 형성과 글루코오스로부터의 탄소 종의 존재는 강한 산성 조건에서 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 향상된 안정성에 추가적 기여를 제공한다. 1.0 M KOH 용액의 강한 염기성 매질에서도, 모든 상기 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체들은 공통적으로 작동 전위의 무시할만한 변화만을 나타내며, 이것은 ~7,000 s의 작동 전위의 급격한 증가를 나타내는 순수 실리콘과 뚜렷한 대조를 나타낸다(도 4c 참고). 상기 나노시트 복합체의 상기 우수한 안정성은 산성 매질 및 염기성 매질 모두에서 사용가능한 높고 안정한 전기 촉매를 개발함에 있어서 나노스케일 복합체 형성의 현저한 이점에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0128] 원소 상태 Si와 전이금속 산화물 도메인들 사이의 나노스케일 혼성화의 중요성은 상응하는 물리적 혼합물의 열악한 OER 활성에 의해 확인된다. 도 6은 1.0 M KOH 및 1.0 M H_2SO_4 용액 모두에서 1:12의 전이금속 산화물($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) 및 Si의 물리적 혼합물에 대한 OER LSV 곡선을 나타낸다. 도 6에서 볼 수 있는 것과 같이, 1:12의 비율에서 전이금속 산화물($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$)과 Si의 생성된 물리적 혼합물은, CS-12, FS-12, 및

CFS-12-1:2 나노시트 복합체의 상응하는 값보다, 1.0 M H₂SO₄ 용액에서 각각 0.491 V/0.52 V/0.432 V, 및 1.0 M KOH 용액에서 0.345 V/0.367 V/0.326 V의 훨씬 더 큰 과전압을 나타낸다. 상응하는 상기 물리적 혼합물에 비해 상기 나노시트 복합체의 우수한 전기 촉매 성능은 상기 전기 촉매 활성을 향상시키는데 있어서 Si와 전이금속 산화물 도메인들 사이의 나노스케일 혼합 및 계면 화학 결합의 결정적인 역할에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0129] 상기 나노시트 복합체의 이기능성 전기 촉매 성능을 검증하기 위해, 1.0 M H₂SO₄ 및 1.0 M KOH 용액 모두에서 LSV 곡선을 측정함으로써 그것들의 HER 활성을 또한 조사하였다. 도 7a 및 도 7d는 각각 1.0 M H₂SO₄ 용액 및 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 CoFe₂O₄의 HER의 LSV 곡선을 나타낸다. 도 7a 및 도 7d에 도시된 것과 같이, 모든 상기 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체는 공통적으로 낮은 과전압에서 유망한 HER 활성을 나타내며, 이것은 기준 Si, Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 CoFe₂O₄ 나노시트들의 것보다 우수한 것이며, 실리콘과 전이금속 산화물의 HER 활성을 향상시키는데 있어서 복합체 형성의 장점을 강조한다.

[0130] 표 3은 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 CoFe₂O₄에 대한 HER의 과전압($\eta_{\text{산성}}$ 및 $\eta_{\text{염기성}}$) 및 Tafel 기울기를 나타낸다.

[0131] <표 3>

물질	$\eta_{\text{산성}}(\text{V})$ @10mAcm ⁻²	Tafel 기울기 (mVdec ⁻¹)	$\eta_{\text{염기성}}(\text{V})$ @10mAcm ⁻²	Tafel 기울기 (mVdec ⁻¹)
CS-12	0.12	71	0.28	92
FS-12	0.14	78	0.31	96
CFS-12	0.10	59	0.22	86
Si	0.24	114	0.37	118
Co ₃ O ₄	0.41	161	0.49	191
Fe ₃ O ₄	0.44	165	0.50	196
CoFe ₂ O ₄	0.21	106	0.36	110

[0132] 표 3에 요약된 것과 같이, OER 활성 테스트 결과와 마찬가지로, 2원금속 CFS-12 나노시트는, 단일 금속 CS-12 및 FS-12보다, 1.0 M H₂SO₄ 및 1.0 M KOH 용액 각각에서 0.10 V 및 0.22 V(10 mAcm⁻²에서)의 더 낮은 과전압에서 훨씬 더 높은 HER 활성을 나타내며, 이것은 상기 나노시트 복합체의 HER 성능에 대한 2원금속 전이금속 산화물의 공존의 유익한 효과를 강조한다.

[0134] 도 7b 및 도 7e는 각각 1.0 M H₂SO₄ 용액 및 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 CoFe₂O₄의 Tafel 플롯을 나타낸다. 도 7b 및 도 7e, 및 표 3에 나타난 것과 같이, CFS-12의 Tafel 기울기는 CS-12 및 FS-12의 상응하는 데이터보다 훨씬 더 작으며, 이것은 HER 전기 촉매로서의 2원금속 나노시트 복합체의 우수한 성능을 확인한다. 본 실시예의 모든 상기 물질들에 대해, HER 동역학은 산성 용액보다 염기성 용액의 경우 더 느린데, 이것은 낮은 H⁺ 농도와 작동 전극 상에서 상대 전극으로부터 용해된 Pt의 침전으로 인한 것이다.

[0135] 도 7C 및 도 7F는 각각 1.0 M H₂SO₄ 용액 및 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 CoFe₂O₄의 안정성 플롯을 나타낸다. 도 7C 및 도 7F로부터 분명히 알 수 있는 것과 같이, 모든 상기 나노시트 복합체들은 특히 염기성 조건에서 순수한 실리콘보다 훨씬 더 우수한 내구성을 나타낸다. 상기 발견은 실리콘의 화학적 안정성을 향상시키는데 전이금속 산화물과의 복합체 형성의 현저한 장점을 강조한다.

[0136] 상기 나노시트 복합체들의 우수한 전기 촉매 활성의 기원을 밝히기 위해, 그것들의 전기화학 활성 표면적(ECSA; electrochemical active surface area)과 EIS 데이터를 측정하였다. 상기 ECSA는 개방 회로 전압에서 순환 전압전류법(CV; cyclic voltammetry)에 의해 측정된 충전 전류 vs. 스캔 속도의 플롯으로부터 측정될 수 있고, 상

기 플롯의 기울기는 ECSA의 두 배와 동일하다.

[0137] 도 8은 상이한 전압 0.0(흑색), 0.3(청색), 및 0.6(녹색) vs. SCE에서, 10 mV AC 전위 진폭에서 10^5 Hz 내지 10^{-1} Hz의 주파수 영역, 1.0 M H_2SO_4 용액에서 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체 및 Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 $CoFe_2O_4$ NSs 기준의 전기화학적 임피던스 분광 분석(EIS; electrochemical impedance spectroscopy) 데이터를 나타낸다.

[0138] 도 9는 상이한 전압 0.0(흑색), 0.3(청색), 및 0.6(녹색) vs. SCE에서, 10 mV AC 전위의 진폭에서 10^5 Hz 내지 10^{-1} Hz의 주파수 영역, 1.0 M KOH 용액에서 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체 및 Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 $CoFe_2O_4$ NSs 기준의 전기화학적 임피던스 분광 분석(EIS) 데이터를 나타낸다.

[0139] 전기화학적 임피던스 분광분석법(EIS)에 따르면, 모든 상기 나노시트 복합체들은 도 8 및 도 9에 플롯된 것과 같이, 기준 Si 및 전이금속 산화물보다 더 작은 반경의 반원을 공통적으로 나타내며, 이것은 상기 복합체 형성에 따른 전하 전달 저항(R_{ct})의 감소에 의한 전하-전달 동역학의 향상을 강조한다. 0.6 V에서, 1.0 M H_2SO_4 및 1.0 M KOH 용액 각각에서 상기 CFS-12 나노시트 복합체에 대해 163 Ω 및 108.3 Ω 의 작은 R_{ct} 값이 발생하며, 이것은 원소 상태 Si(1025 Ω 및 494.9 Ω), Co_3O_4 (558 Ω 및 397 Ω), Fe_3O_4 (581 Ω 및 427 Ω) 및 $CoFe_2O_4$ (510 Ω 및 359 Ω)의 것보다 훨씬 더 작다. 2원금속 CFS-12 나노시트 복합체와 비교할 때, 상기 단일 금속 CS-12 및 FS-12 나노시트 복합체는 각각, 1.0 M H_2SO_4 용액에서 390.2 Ω 및 427.2 Ω 와 1.0 M KOH 용액에서 178.8 Ω 및 231.1 Ω 의 더 큰 R_{ct} 값을 나타내며, 이것은 2원금속 나노시트 복합체의 더 우수한 전하-전달 특성을 나타낸다. 상기 ESCA 및 EIS 결과에 기초하여, 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 우수한 전기 촉매 성능은 상기 복합체 형성에 따른 ECSA 및 전하 전달 동역학의 현저한 향상에 기인한다.

[0140] 이러한 전기화학적 특성들의 최적화에 추가하여, 여러 분광 분석에 의해 입증된 실리콘으로부터 전이금속 산화물로의 계면 전자 전달은 상기 나노시트 복합체의 향상된 전기 촉매 성능에 추가 기여할 수 있다. 도 10은 나노시트 복합체의 HER 및 OER 성능에 대한 실리콘과 전이금속 산화물 사이의 나노시트 복합체 형성 효과에 대한 개략도를 나타낸다. 도 10에 도시된 것과 같이, 전이금속 산화물과 실리콘 도메인들 사이의 계면 화학 결합은 결합 공유 결합으로의 저하를 통한 금속 산화 상태의 감소 및 (Co/Fe-O) 결합 거리의 증가를 초래한다.

[0142] <완전 물 분해 테스트>

[0143] 기준 Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 $CoFe_2O_4$ 나노시트들뿐만 아니라 모든 상기 CS-12, FS-12, 및 CFS-12 나노시트 복합체들을 모두 2-전극 셀을 이용한 완전 물 분해를 위해 애노드 물질 및 캐소드 물질로서 사용하였으며, 여기에서 1.0 M KOH 용액을 전해질로서 사용하였다. H_2 와 O_2 가스가 상기 두 전극 모두에서 효과적으로 발생되었다.

[0144] 도 11은 5 mVs^{-1} 의 스캔 속도에서 1.0 M KOH에서 완전 물 분해를 위해 애노드와 캐소드 모두로서 Ni 폼 상에 로딩된 CS-12, FS-12, CFS-12, Si, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , 및 $CoFe_2O_4$ 에 대해 (a) OER의 LSV 플롯 및 (b) 10 mAcm^{-2} 의 전류 밀도에서의 과전압 플롯, (c) CFS-12와 원소 상태 Si의 안정성 기울기를 나타낸다. 도 11a 및 도 11b에 나타낸 것과 같이, 모든 상기 나노시트 복합체들은 10 mAcm^{-2} 의 전류 밀도에서 CS-12의 경우 0.27 V, FS-12의 경우 0.30 V, 및 CFS-12의 경우 0.22 V의 낮은 과전압에서 작동할 수 있으며, 이러한 과전압은 Si 나노시트(0.46 V), Co_3O_4 나노시트(0.36 V), Fe_3O_4 나노시트(0.385 V), 및 $CoFe_2O_4$ 나노시트(0.33 V)의 것보다 훨씬 작다. 상기 관찰은 원소 상태 실리콘 및 전이금속 산화물의 전기 촉매 성능에 나노시트 복합체 형성의 긍정적 효과를 재차-확인한다. 가장 중요한 점은 상기 CFS-12가 초기 전위의 어떠한 변화 없이 최대 24 시간까지 물 전기 분해를 위한 우수한 장기간 전기 촉매 기능을 나타낸다는 것이다(도 11c 참고). 상기 결과는 완전 물 분해를 위한 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 효과적이고 안정적인 이기능성 전기 촉매 성능을 강조한다.

[0146] 요약하면, 수소 발생 반응(HER; hydrogen evolution reaction) 및 산소 발생 반응(OER; oxygen evolution reaction) 모두를 위한 높은 이방성 이차원(2D) 나노구조 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체 활성의 고효

을 및 안정한 이기능성 전기 촉매를 형태 유도제(morphology-directing agents)로서 글루코오스 및 우레아의 용융된 시럽(molten syrup)을 사용함으로써 합성하였다. 상기 생성된 나노시트 복합체들은 상기 전이금속 산화물과 상기 실리콘 나노시트 복합체 사이에 현저한 계면 화학적 상호작용을 가지며 높은 이방성 이차원 실리콘 나노시트들에 내포된 전이금속 산화물 나노결정들로 형성된다. 상기 수득된 나노시트 복합체들은 산성 매질 및 염기성 매질 모두에서, 10 mAcm^{-2} 의 전류 밀도에서 매우 낮은 과전압에서 우수한 상기 OER/HER 전기 촉매 활성을 나타내고(OER에 대해서 $\eta_{\text{산성}}=0.26 \text{ V}$ 및 $\eta_{\text{염기성}}=0.23 \text{ V}$, HER에 대해서 $\eta_{\text{산성}}=0.10 \text{ V}$ 및 $\eta_{\text{염기성}}=0.22 \text{ V}$), 우수한 장기간 내구성 및 높은 화학적 안정성을 나타내며, 이것은 상기 실리콘 및 상기 전이금속 산화물의 각각보다 훨씬 우수한 것이다. 본 명세서의 나노하이브리드들의 상기 우수한 전기 촉매 기능성은 상기 복합체 형성에 따른 전기화학적 표면적의 증가, 표면 결합 극성의 향상, 및 전하 전달 동역학의 향상에 기인한다. 본 명세서는 상기 전이금속 산화물 나노결정과 이차원 나노구조 실리콘의 나노스케일 혼성화가 경제적으로 실현가능한 고성능의 안정적인 이기능성 전기 촉매를 탐색할 수 있는 효과적인 방법론을 제공할 수 있을 강조한다.

[0147] 결론적으로, 본원에서, 2차원 나노구조 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체들의 고효율 및 안정한 전기 촉매를 형태 유도제로서 글루코오스와 우레아의 용융된 시럽을 사용함으로써 합성하였다. 상기 생성된 복합체 나노시트들(NSs)의 전기 촉매 성능 및 안정성은 그것들의 결정 구조, 형태, 및 화학 결합 특성들과 함께 체계적으로 조사된다. 상기 수득된 물질들 중에서, 2원금속 코발트 철 산화물-실리콘 복합체 나노시트(bimetallic cobalt iron oxide-silicon composite NS)는 OER과 HER 모두에 대해 매우 낮은 과전압에서 우수한 이기능성 전기 촉매 활성을 나타내며, 이것은 상기 물질이 완전 물 분해에 바로 적용될 수 있게 한다.

[0148] 고효율 및 안정적인 이기능성 전기 촉매를 합성하기 위한 효과적인 화학적 방법을 2차원 실리콘 나노시트 매트릭스 내에 전이금속 산화물 나노결정의 나노스케일 혼성화에 의해 개발하였다. 상기 생성된 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 상기 산성 조건 및 상기 염기성 조건 모두에서 OER 및 HER뿐만 아니라 완전 물 분해에도 우수한 이기능성 전기 촉매 성능을 나타낸다. 단일 금속 나노시트 복합체와 비교할 때, 상기 2원금속 코발트 철 산화물-실리콘 나노시트 복합체는 OER 공정 및 HER 공정에서 현저하게 저하된 과전압 및 향상된 장기간 내구성을 나타내며, 이것은 실리콘 격자에 상기 2원금속 전이금속 산화물의 혼입을 강조한다. 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체의 우수한 OER/HER 전기 촉매 성능은 ECSA의 증가, 전하 전달 동역학의 향상, 및 실리콘과 전이금속 산화물 사이의 계면 화학 결합에 의한 OH^-/H^+ 흡착의 증가에 기인될 수 있다. 본원은 화학적으로-약한 전기 촉매 나노결정을 산성 매질 및 염기성 매질에서 안정화로 인하여 높은 HER 활성을 갖는 효과적인 안정한 매트릭스로서 원소 상태 실리콘의 유용성을 강조한다. 상기 원소 상태 실리콘과 상기 나노시트 복합체를 형성할 수 있는 전이금속 화합물의 광대한 풀(pool)을 고려할 때, 본원은 상기 염기성 조건 및 상기 산성 조건에서 상기 완전 물 분해에 적용할 수 있는 매우 효과적이고 안정한 비용-효과적인 전기 촉매를 설계하고 합성할 수 있는 유용한 기술을 제공할 수 있다. 상기 전기 촉매 성능에 추가하여, 상기 원소 상태 실리콘은 Li 이온과의 전기화학 반응에 우수한 활성을 가지고 있으며, 이것은 본원의 상기 전이금속 산화물-실리콘 나노시트 복합체가 리튬 이온 배터리(LIB)를 위한 유용한 전극으로 기대된다.

[0149] 상기 원소 상태 실리콘이 수소 발생에 대한 높은 광촉매 활성과 산성 부식에 대한 높은 화학적 안정성을 가지고 있다는 사실을 고려할 때, 상기 물질은 상기 산성 조건에서 유망한 상기 HER 전기 촉매 활성을 나타낼 것이다. 그러나, 상기 원소 상태 실리콘은 좋지 않은 OER 활성을 나타낸다. 상기 실리콘과 같이 사용되는 물질로서, 여러개의 상기 전이금속 산화물들은 높은 OER 전기 촉매 활성을 가지며, 이것은 상기 물질들을 유망한 후보 물질로 만든다. 상기 원소 상태 실리콘과 달리, 상기(이들) 전이금속 산화물들은 심각한 부식으로 인해 상기 산성 매질에서 안정하지 못하다. 상기 원소 상태 실리콘 및 상기 전이금속 산화물들의 이러한 보완적인 특성들을 고려할 때, 상기 두 물질들의 조합은 상기 산성 조건 및 상기 염기성 조건에서 안정한 HER 및 OER에 대해 우수한 이기능성 전기 촉매를 개발하는 효과적인 방법을 제공할 수 있다.

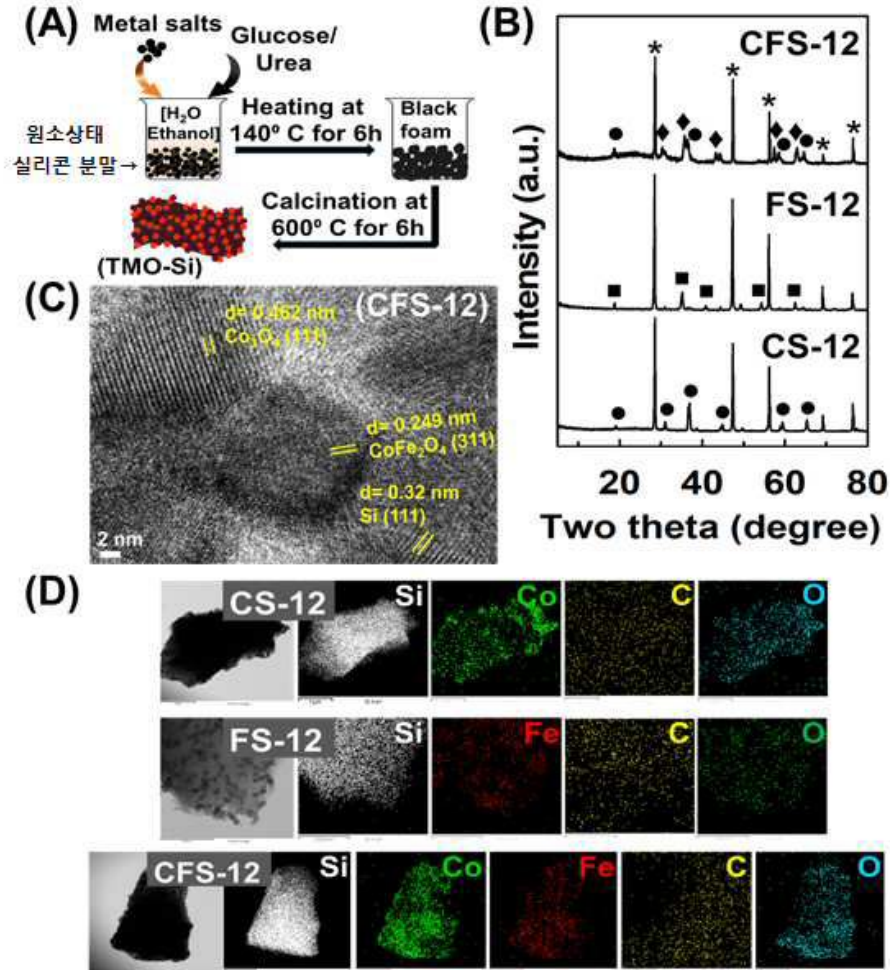
[0151] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0152] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및

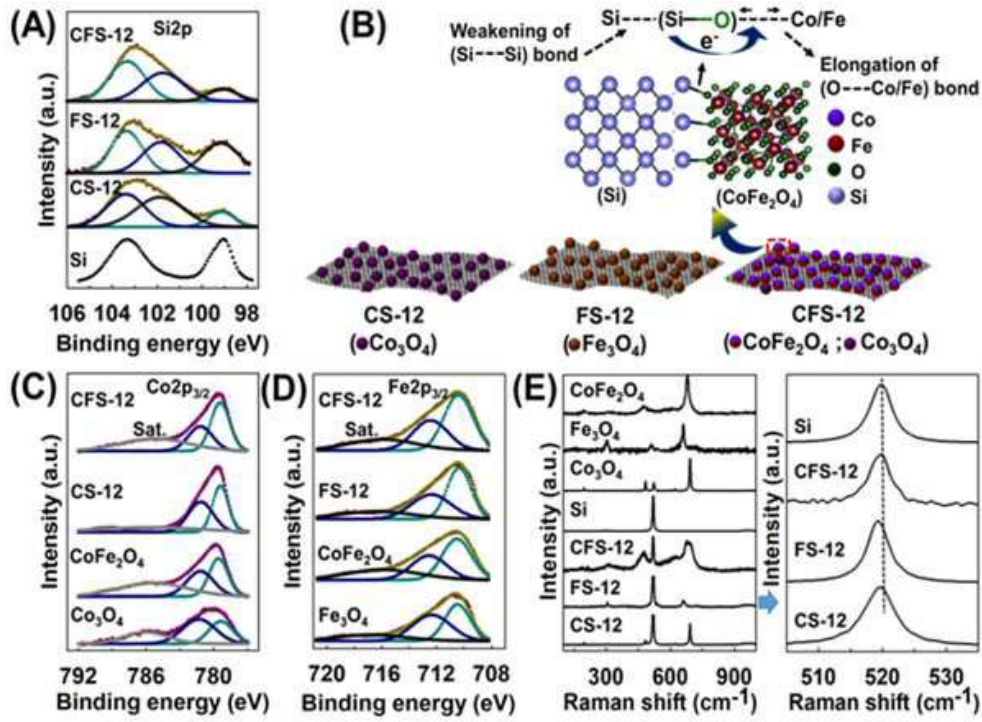
범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

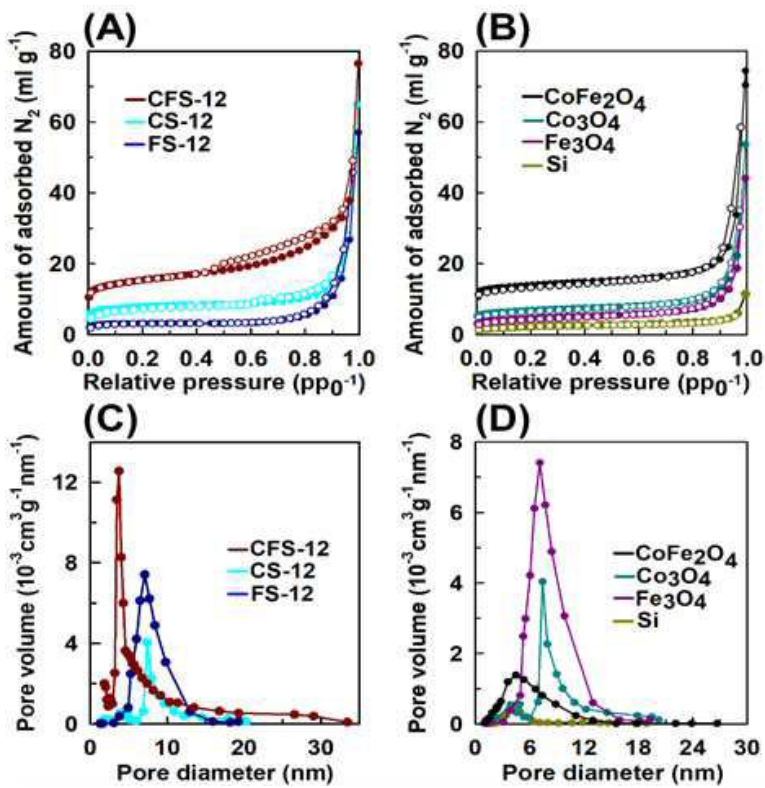
도면1



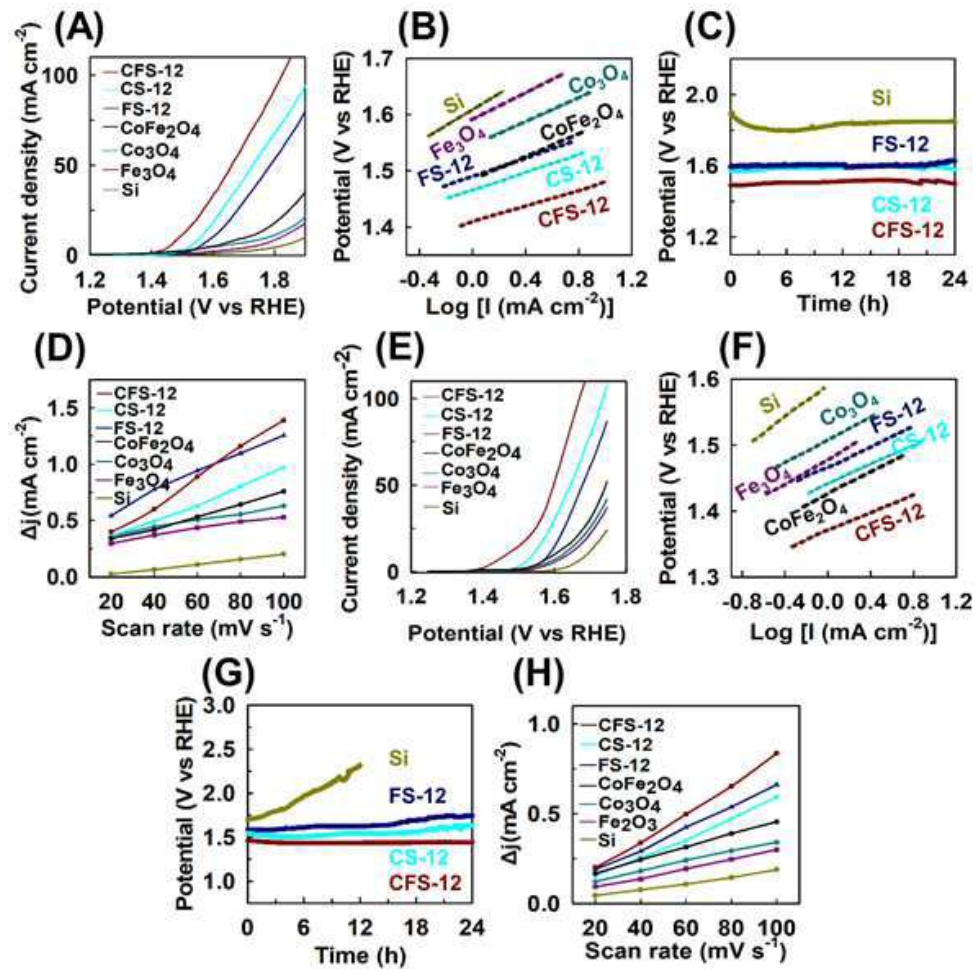
도면2



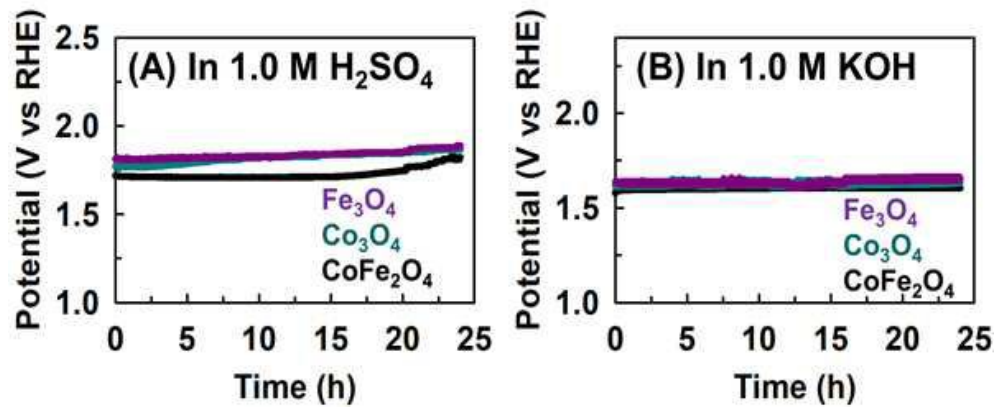
도면3



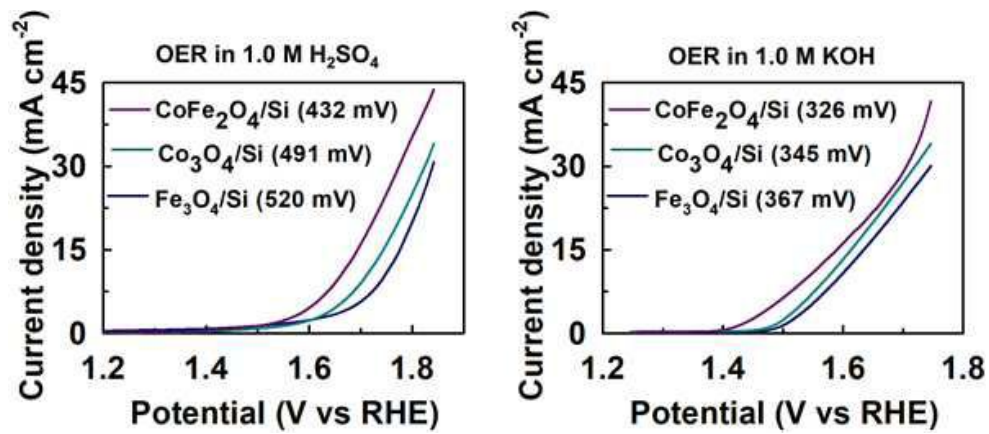
도면4



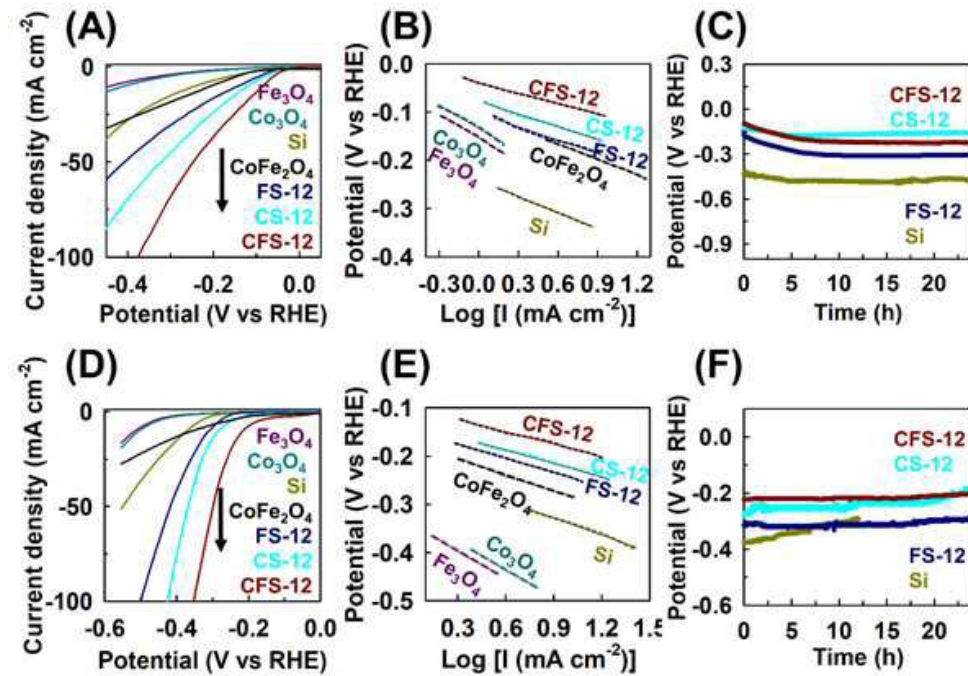
도면5



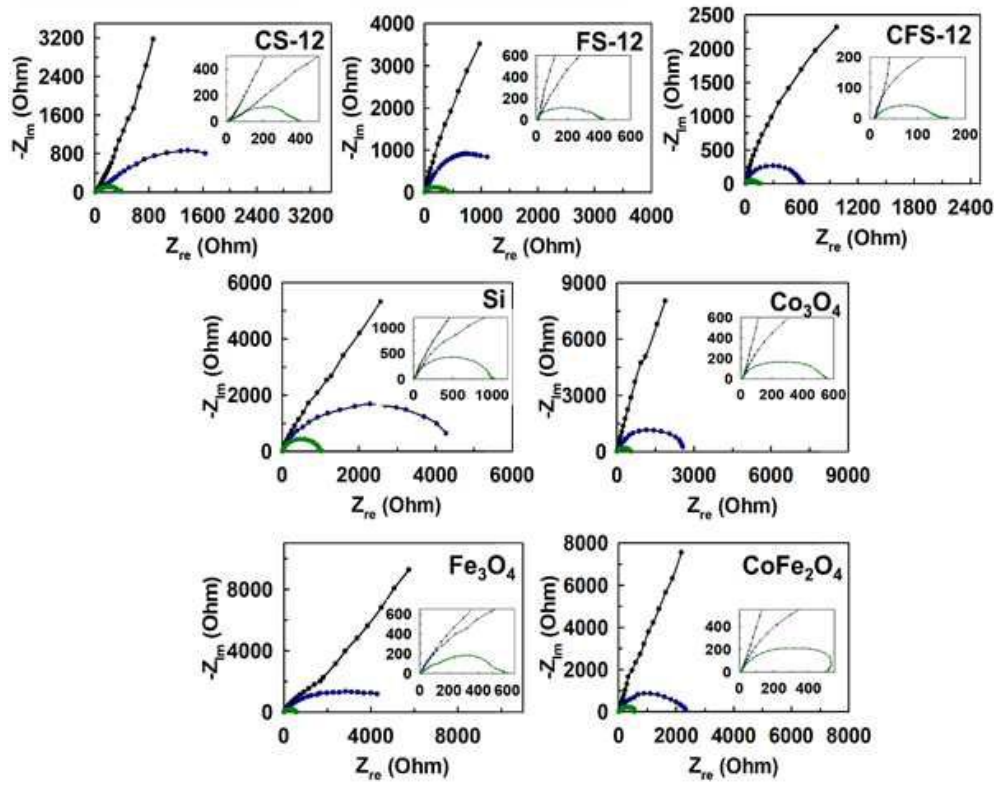
도면6



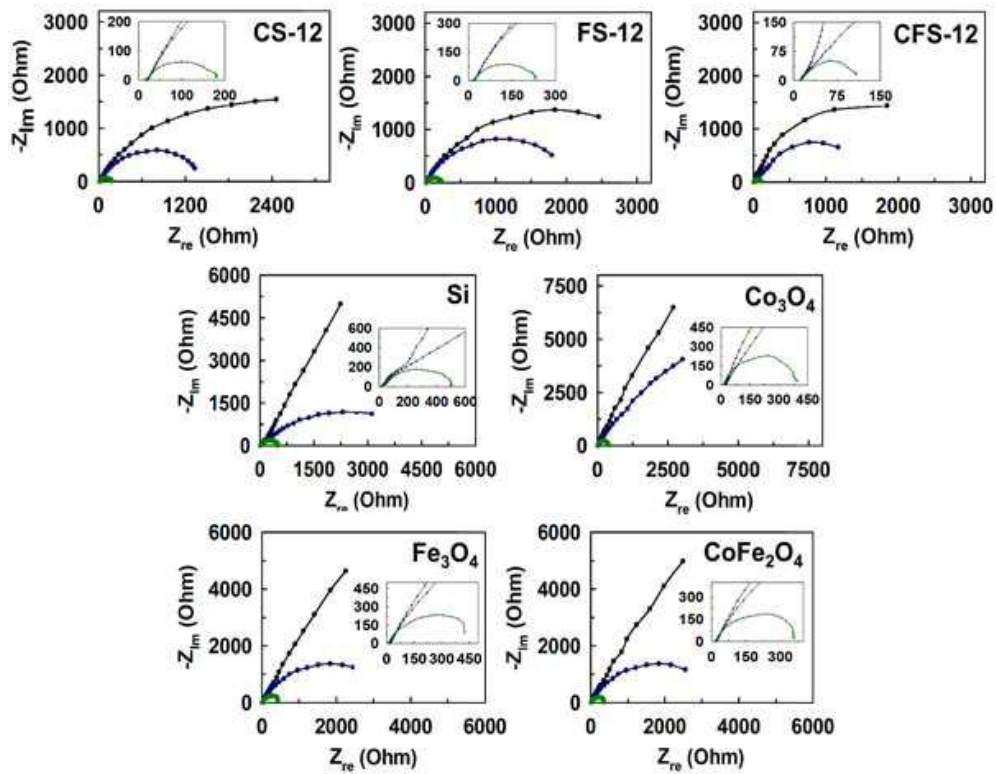
도면7



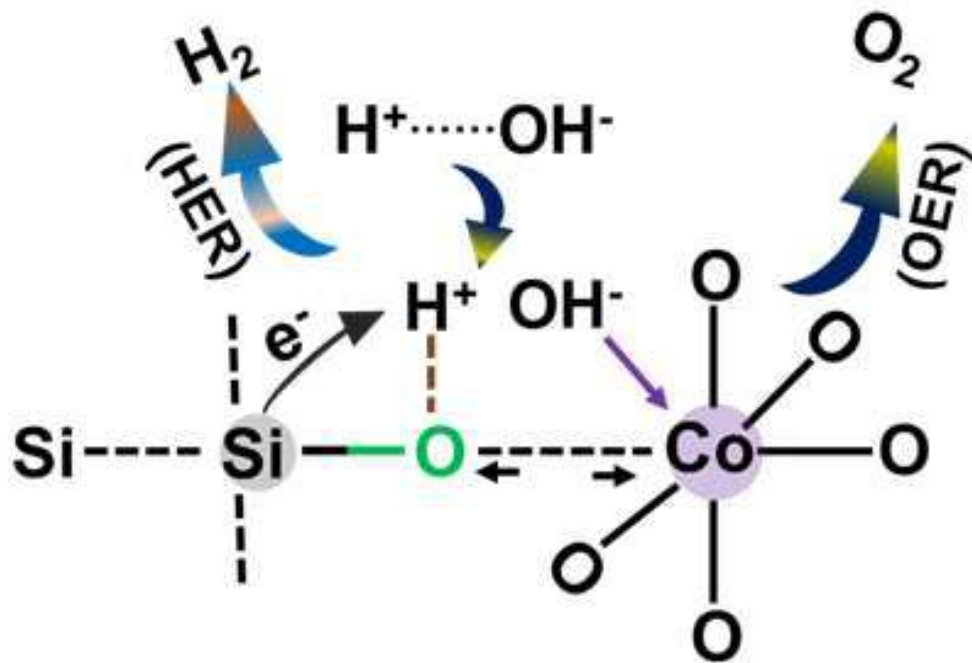
도면8



도면9



도면10



도면11

