



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0040091
(43) 공개일자 2020년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/18 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01G 45/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/18 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0119936
(22) 출원일자 2018년10월08일
심사청구일자 2018년10월08일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호(창전동, 해모로아파트)
조윤경
서울특별시 서대문구 신촌로 189, 616호(대현동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

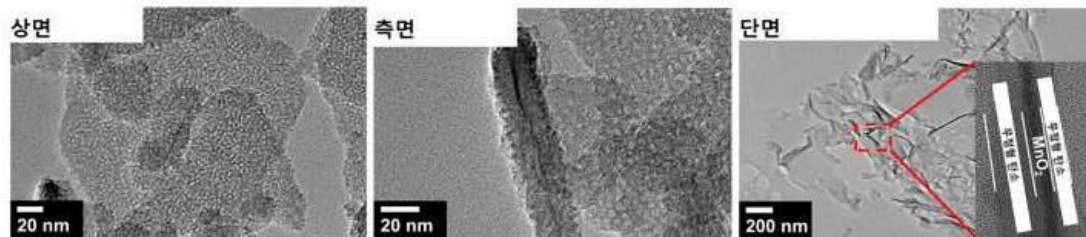
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기 촉매 및 전극

(57) 요약

향상된 전기촉매 및 전극 기능성들을 갖는 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법, 그리고 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는 전기 촉매 및 전극이 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

C01G 45/02 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/8647 (2013.01)
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 4/9016 (2013.01)
C01P 2004/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A5A1015365
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업(학술진흥)(2017)-선도연구센터지원사업-이공학분야(S/ERC)
 연구과제명 혼성계면화학구조연구센터
 기 여 율 1/2
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2A1A17069463
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업(학술진흥)(2017)-중견연구자지원사업-도약연구-후속연구지원(도전)
 연구과제명 포스트그래핀무기금속화합물나노시트기반에너지기능성혼성촉매연구
 기 여 율 1/2
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2017.09.01 ~ 2020.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 각각에 고정된 메조동공 탄소층을 함유하는 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 박리된 금속 산화물 나노시트는 MnO_2 나노시트, TiO_2 나노시트, 또는 RuO_2 나노시트를 포함하는 것인, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 샌드위치형 하이브리드 2 차원 나노시트의 복수 개가 스택킹되어 카드집 형태 (house-of-cards-type)의 계층적 메조동공 적층 구조를 갖는 것인, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 메조동공 탄소층의 고정화에 의하여 상기 금속 산화물에 포함된 금속 양이온이 환원되는 것인, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 메조동공 탄소층의 두께는 5 nm 내지 30 nm인, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체.

청구항 6

박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 각각에 메조동공 실리카층을 고정하여 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계;

상기 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트에 탄소 전구체를 코팅한 후 탄화시켜 탄소층이 코팅된 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계; 및

상기 탄소층이 코팅된 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트로부터 상기 실리카를 제거하여 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계

를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 페놀 포름알데하이드, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 리그닌, 폴리아크릴로니트릴 (PAN; polyacrylonitrile), 폴리에틸렌 (PE; polyethylene), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 셀룰로오스 (cellulose) 또는 피치 (pitch)를 포함하는 것인, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 탄화는 환원 분위기 하의 열처리에 의하여 수행되는 것인, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 실리카의 제거는 알칼리 용액을 이용한 식각에 의하여 수행되는 것인, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 박리된 금속 산화물 나노시트는 MnO_2 나노시트, TiO_2 나노시트, 또는 RuO_2 나노시트를 포함하는 것인, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는, 전기화학 촉매로서

상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체는, 박리된 MnO_2 나노시트의 양면 각각에 고정된 메조동공 탄소층을 함유하는 메조동공 탄소-적층 MnO_2 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는 것인,

전기화학 촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체가 산소 환원 반응(ORR) 전기 촉매로서 작용하는 것인, 전기화학 촉매.

청구항 13

제 11 항에 따른 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는 전기화학 촉매를 포함하는, 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 향상된 전기촉매 및 전극 기능성들을 갖는 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법, 그리고 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는 전기 촉매 및 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 저차원 나노구조 물질들을 형성하는 최고 물질로서, 높은 이방성 2 차원 나노시트는 그것의 독특한 물리화학적 특성들 및 유용한 응용성들 때문에 많은 연구 활동들을 이끌어낸다. 그래핀의 첫 번째 보고 이후, 많은 연구 노력들이 붕소 질화물류, 탄소 질화물류, 포스포렌, 금속 이칼코겐화물류, 금속 산화물류, 및 금속 수산화물류와 같은 다양한 무기 2 차원 나노시트들의 합성 및 응용에 대해 집중적인 연구 노력들을 기울여왔다. 상기 2 차원 무기 나노시트들은 그것들의 화학적 조성들과 결정 구조들의 많은 다양성을 가지고 있기 때문에, 상기 물질들은 광범위한 물리화학적 특성들과 가치있는 기능성들을 나타낸다. 2 차원 무기 나노시트들의 많은 성질들은 그것들의 화학적 조성들의 미세한 조절에 의해 향상시킬 수 있다. 대안적으로, 다른 종들과 상기 무기 나노시트들의 혼성화는 혼성화된 종들과 다공성 구조의 형성 사이의 강한 계면 전자 커플링을 통해 그것들의 기능성들을 최적화하는 다른 방법을 제공할 수 있다. 상기 혼성화 효과는 복층 2 차원 하이브리드 나노시트들의 형성에 의해 최대화가 될 것이고, 여기서 2 차 층들은 무기 나노시트들의 표면 상에서 직접 성장된다. 박리된 2 차원 무기 나노시트의 잘 정의된 표면 구조와 폭이 넓은 양면은 2 차 코팅층들을 위한 효율적인 고정 사이트들을 제공할 수 있다. 코팅층들과 코어 2 차원 무기 나노시트들 사이의 원자-수준 접촉은 그들 사이의 비정상적으로 강한 계면 전자 커플링을 유도할 것이고, 이것은 구성 성분의 기존 기능성을 향상시킬 뿐만 아니라 예기치 못한 신규 특성들을 형성하는데 매우 유용하다. 박리된 금속 산화물 나노시트 상의 2 차 층들에 대한 가장 유망한 후보들 중 하나는 메조동공 탄소이며, 그 이유는 메조동공 탄소와 금속 산화물의 강한 커플링이 그것들의 전기촉매 및 전극 성능들을 현저히 향상시킬 수 있기 때문이다. 금속 산화물 나노시트의 표면 상에 메조동공 탄소층들의 균일한 고정은 향상된 전기촉매 및 전극 기능성들을 갖는 메조동공 탄소-금속 산화물의 독특한 하이브리드 복층 나노시트들을 얻을 것이다. 상기 복층 탄소-금속 산화물 하이브리드 나노시트를 박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 상에 메조동공 실리카 및 탄소층들의 순차적인 코팅에 의해 합성한다. 무기 나노시트와 2 차 코팅층의 적층으로부터 기대되는 독특한 이점들에도 불구하고, 아직 메조동공 탄소-적층 금속 산화물의 2 차원 하이브리드 복층 나노시트의 상기 합성에 대한 보고들은 없다.

선행기술문헌

[0003] 대한민국 공개특허 제 10-2011-0125819 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 향상된 전기촉매 및 전극 기능성들을 갖는 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법, 그리고 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는 전기 촉매 및 전극을 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본원의 제 1 측면은, 박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 각각에 고정된 메조동공 탄소층을 함유하는 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, 하기를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 각각에 메조동공 실리카층을 고정하여 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계;
- [0010] 상기 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트에 탄소 전구체를 코팅한 후 탄화시켜 탄소층이 코팅된 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계; 및
- [0011] 상기 탄소층이 코팅된 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트로부터 상기 실리카를 제거하여 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계.
- [0012] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는, 전기화학 촉매로서, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체는, 박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 각각에 고정된 메조동공 탄소층을 함유하는 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는 것인, 전기화학 촉매를 제공한다.
- [0013] 본원의 제 4 측면은, 제 3 측면에 따른 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는 전기화학 촉매를 포함하는, 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체에 있어서, 박리된 무기 금속 산화물 나노시트가 상기 신규 다기능성 2 차원 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 합성하기 위한 효율적인 고정화 매트릭스로서 사용될 수 있다.
- [0016] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체에 있어서, 상기 박리된 금속 산화물 나노시트 상에 메조동공 탄소층을 고정하여 표면적 및 동공 부피의 향상뿐만 아니라 상기 금속 산화물에 포함된 금속 양이온의 환원에 의한 안정화를 유도할 수 있다.
- [0017] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체에 있어서, 2 차원 MnO_2 , TiO_2 또는 RuO_2 나노시트 상에 메조동공 탄소층을 고정하여 표면적 및 동공 부피의 향상뿐만 아니라 불안정한 Mn^{3+} , Ti^{3+} 또는 Ru^{3+} 함량의 안정화를 유도할 수 있다.
- [0018] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체에 있어서, 상기 메조동공 탄소-적층 금속 산화물의 하이브리드 복층 나노시트 구조체들은 과전압 강하, ~4 개의 이상적인 전자 전달 수, 및 향상된 장기 안정성 및 메탄올 내성을 가질 수 있고, 산소 환원 반응 (ORR)에 대한 뛰어난 전기촉매적 활성을 가질 수 있다.
- [0019] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체에 있어서, 상기 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 나노시트 구조체는 메조동공 탄소 나노구체(nanosphere) 및 금속 산화물 나노시트보다 우수한 장기 안정성을 갖는 Li-O₂ 배터리를 위한 현저히 향상된 산소 전기촉매 및 전극 성능을 나타낼 수 있고, 이것은 전극 기능성을 향상시키는데 적층 혼성화의 현저한 장점을 강조할 수 있다.
- [0020] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체에 있어서, 상기 하이브리드 복층 나노시트들은 금속 산화물 나노시트보다 현저히 더 높은 온-셋 전위를 나타낼 수 있다.
- [0021] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 나노시트 상에 고정된 메조동공 탄소의 전기촉매 및 전극 기능성들의 개선은 전자 전달 동역학의 향상, 동공 구조의 최적화, 및 ORR 동역학의 촉진에 기인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023]

도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) MCM564 하이브리드 나노시트의 상면, 측면 및 단면 TEM 이미지, (b) FE-SEM 및 (c) EDS- MCM 하이브리드 나노시트들의 원소 맵들을 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, MCM564에 대한 투과 전자 현미경 (TEM)-에너지 분산 분광법 (EDS) 라인 스캔 분석을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄화 및 실리카-식각 과정 동안 (a) MC 및 (b) MCM564에 대한 TEM 이미지들을 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조동공 실리카-적층 MnO_2 와 메조동공 탄소-적층 MnO_2 의 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들에 대한 합성 경로들을 나타낸 개략도이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, MCM 하이브리드 나노시트들과 비교예 MC 및 층상 MnO_2 의 (a) 낮은-각 및 (b) 넓은-각 분말 XRD 패턴들을 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, MCM 하이브리드 나노시트들과 비교예 MC 및 층상 MnO_2 의 (a) FT-IR 및 (b) 마이크로-라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 주변 대기 중 10°Cmin^{-1} 의 가열 속도에서 MCM 나노하이브리드들과 MC의 열 중량 분석 (TGA) 그래프들을 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, MCM 하이브리드 나노시트들 및 비교예 MC의 (a) Mn K-엣지 XANES 스펙트럼, (b) Mn $2p_{3/2}$ XPS 데이터, 및 (c) C 1s XPS 데이터를 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, MCM 하이브리드 나노시트들의 Mn K-엣지 확장된 X-선 흡수 미세 구조 (EXAFS) 스펙트럼 및 층상 $\delta\text{-MnO}_2$ 및 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 비교예들에 대한 푸리에 변환 (FT) 데이터를 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 최적 핏팅 MCM 하이브리드 나노시트들과 층상 $\delta\text{-MnO}_2$ 의 Mn K-엣지 EXAFS 스펙트럼의 FT 데이터 (왼쪽)와 역 FT 데이터 (오른쪽)이고, 실선들과 원들은 각각, 실험적 및 핏팅 데이터를 나타낸 것이고, (b) 망간 산화물의 국부적 구조와 ORR 경로에서 Mn^{3+} 증가의 효과에 대한 모델을 나타낸 개략도이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, MCM 하이브리드 나노시트들과 비교예 MC의 (a) N_2 흡착-탈착 등온선들 및 (b) 동공 크기 분포 그래프들을 나타낸 것이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) LSV 곡선들은 MCM 하이브리드 나노시트들 및 MC에 대한 상이한 회전 속도를 갖는 10 mVsec^{-1} 의 스캔 속도에서 O_2 -포화된 0.1 M KOH 용액에서 측정된 것이고, (b) $1,600\text{ rpm}$ 의 회전 속도에서 측정된 LSV 플롯들 및 (c) 상기 MCM 하이브리드 나노시트들, MC, 층상 MnO_2 , 및 $20\text{ wt\% Pt/C}$ 에 대한 반파장 전위들의 비교 플롯을 나타낸 것이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 다른 회전 속도들을 가지는 10 mVsec^{-1} 의 스캔 속도에서 O_2 -포화된 0.1 M KOH 용액에서 측정된 MCM727 나노하이브리드의 선형 스위프 전압전류법 (LSV; Linear sweep voltammetry) 곡선들을 나타낸 것이고, (b) 본원 MCM 하이브리드 나노시트들과 비교예 MC, 층상 $\delta\text{-MnO}_2$, 및 $20\text{ wt\% Pt/C}$ 의 반-파장 전위들의 비교 플롯을 나타낸 것이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) K-L 플롯들, (b) ORR 동안 전달된 전자들의 수, 및 (c) MCM 하이브리드 나노시트들 및 MC에 대한 과산화물 수율 플롯들 및 타펠 (Tafel) 플롯들, (d) ORR 내구성 데이터 및 (e) MCM564 및 MC에 대한 3 M 메탄올 의 첨가 및 첨가하지 않은 N_2 -포화된 0.1 M KOH 용액 및 O_2 -포화된 0.1 M KOH 용액에서의 메탄올 내성 시험의 CV 곡선들을 나타낸 것이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 나이퀴스트 (Nyquist) 플롯들 및 (b) 하이브리드 MCM 나노시트들 및 MC의 동등한 회로 모델. (a)에서 원들과 실선들은 각각, 실험적 및 피팅 데이터를 나타낸 것이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조동공 실리카-적층 MnO_2 와 메조동공 탄소-적층 MnO_2 의 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들에 대한 합성 메커니즘을 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0025] 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.
- [0026] 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.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 본 명세서에서 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.
- [0029] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0030] 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.
- [0031] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 제 1 측면은, 박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 각각에 고정된 메조동공 탄소층을 함유하는 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 제공한다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 금속 산화물 나노시트는 MnO_2 나노시트, TiO_2 나노시트, 또는 RuO_2 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 샌드위치형 하이브리드 2 차원 나노시트의 복수 개가 스택킹되어 카드집 형태 (house-of-cards-type)의 계층적 메조동공 적층 구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공 탄소층의 고정화에 의하여 상기 금속 산화물의 적어도 일부가 환원될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공 탄소층의 고정화에 의하여 상기 MnO_2 의 환원에 의하여 형성되는 Mn^{3+} 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공 탄소층의 고정화에 의하여 상기 TiO_2 의 환원에 의하여 형성되는 Ti^{3+} 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공 탄소층의 고정화에 의하여 상기 RuO_2 의 환원에 의하여 형성되는 Ru^{3+} 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공 탄소층의 두께는 약 5 nm 내지 약 30 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 메조동공 탄소층의 두께는 약 5 nm 내지 약 30 nm, 약 5 nm 내지 약 25 nm, 약 5 nm 내지 약 20 nm, 약 5 nm 내지 약 15 nm, 약 5 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 15 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 30 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물과 상기 탄소의 중량비는 약 1: 약 0.1 내지 약 2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 산화물과 상기 탄소의 중량비는 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 0.1 내지 약 0.8, 약 1: 약 0.1 내지 약 0.7, 약 1: 약 0.1 내지 약 0.5, 약 1: 약 0.1 내지 약 0.4, 약 1: 약 0.5 내지 약 2, 약 1: 약 0.5 내지 약 1.5, 또는 약 1: 약 0.5 내지 약 1.0일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 박리된 금속 산화물 무기 나노시트가 신규 다기능성 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들을 합성하기 위한 효율적인 고정화 매트릭스로서 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 2 차원 금속 산화물 나노시트 상에 메조동공 탄소층을 고정하여 표면적 및 동공 부피의 향상뿐만 아니라 불안정한 Mn^{3+} , Ti^{3+} 또는 Ru^{3+} 함량의 안정화를 유도할 수 있다.
- [0046] 본원의 구현예들에 의하면, 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 나노시트는 메조동공 탄소 나노구체(nanosphere) 및 금속 산화물 나노시트보다 우수한 장기 안정성을 갖는 Li-O_2 배터리를 위한 현저히 향상된 산소 전기촉매 및 전극 성능을 나타낼 수 있고, 이것은 전극 기능성을 향상시키는데 적층 혼성화의 현저한 장점을 강조할 수 있다.
- [0047] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 하이브리드 복층 나노시트들은 금속 산화물 나노시트보다 현저히 더 높은 온-셋 전위를 나타낼 수 있다.
- [0048] 본원의 구현예들에 의하면, 층상 MnO_2 나노시트 상에 고정에 따른 메조동공 탄소의 전기촉매 및 전극 기능성들의 개선은 전자 전달 동역학의 향상, 동공 구조의 최적화, 및 Mn^{3+} 농도의 증가에 의한 ORR 동역학의 촉진에 기인할 수 있다.
- [0049] 본원의 구현예들에 의하면, 층상 TiO_2 나노시트 상에 고정에 따른 메조동공 탄소의 전기촉매 및 전극 기능성들의 개선은 전자 전달 동역학의 향상, 동공 구조의 최적화, 및 Ti^{3+} 농도의 증가에 의한 ORR 동역학의 촉진에 기인할 수 있다.
- [0050] 본원의 구현예들에 의하면, 층상 RuO_2 나노시트 상에 고정에 따른 메조동공 탄소의 전기촉매 및 전극 기능성들의 개선은 전자 전달 동역학의 향상, 동공 구조의 최적화, 및 Ru^{3+} 농도의 증가에 의한 ORR 동역학의 촉진에 기인할 수 있다.
- [0051] 본원의 구현예들에 의하면, 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들의 우수한 전기촉매 및 전극 성능들은 동공 구조의 최적화, 전자 전달 동역학의 향상, 및 매우 활성인 Mn^{3+} , Ti^{3+} 또는 Ru^{3+} 함량의 안정화를 통한 ORR (산소 환원 반응) 동역학의 개선에 기인될 수 있다.
- [0053] 본원의 제 2 측면은, 하기를 포함하는, 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0054] 박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 각각에 메조동공 실리카층을 고정하여 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계;
- [0055] 상기 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트에 탄소 전구체를 코팅한 후 탄화시켜 탄소

층이 코팅된 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계; 및

- [0056] 상기 탄소층이 코팅된 메조동공 실리카-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트로부터 상기 실리카를 제거하여 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 형성하는 단계.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 전구체는 페놀 포름알데하이드, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 리그닌, 폴리아크릴로니트릴 (PAN; polyacrylonitrile), 폴리에틸렌 (PE; polyethylene), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 셀룰로오스 (cellulose), 또는 피치 (pitch)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화는 환원 분위기 하의 열처리에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 열처리 는 약 600℃ 내지 약 900℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 850℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 약 600℃ 내지 약 750℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 약 600℃ 내지 약 650, 약 700℃ 내지 약 900℃, 약 700℃ 내지 약 850℃, 약 700℃ 내지 약 800℃, 약 700℃ 내지 약 750℃, 약 800℃ 내지 약 900℃, 또는 약 800℃ 내지 약 850℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카의 제거는 NaOH, KOH 수용액과 같은 알칼리 용액을 이용한 식각에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 금속 산화물 나노시트는 MnO_2 나노시트, TiO_2 나노시트, 또는 RuO_2 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는 전기화학 촉매로서, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체는, 박리된 금속 산화물 나노시트의 양면 각각에 고정된 메조동공 탄소층을 함유하는 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 2 차원 나노시트를 포함하는 것인, 전기화학 촉매를 제공한다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 금속 산화물 나노시트는 MnO_2 나노시트, TiO_2 나노시트, 또는 RuO_2 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체가 산소 환원 반응 (ORR) 전기 촉매로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 메조동공 하이브리드 복층 나노시트 구조체를 포함하는 전기화학 촉매를 포함하는, 전극을 제공한다.
- [0067] 본원의 구현예들에 의하면, 메조동공 탄소-적층 금속 산화물 하이브리드 나노시트는 메조동공 탄소 나노구체 (nanosphere) 및 금속 산화물 나노시트보다 우수한 장기 안정성을 갖는 $Li-O_2$ 배터리를 위한 현저히 향상된 산소 전기촉매 및 전극 성능을 나타낼 수 있고, 이것은 전극 기능성을 향상시키는데 적층 혼성화의 현저한 장점을 강조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 본원의 구현예들에 의하면, 상기 하이브리드 복층 나노시트들은 금속 산화물 나노시트보다 현저히 더 높은 온-셋 전위를 나타낼 수 있다.
- [0069] 본원의 구현예들에 의하면, 층상 MnO_2 나노시트 상에 고정에 따른 메조동공 탄소의 전기촉매 및 전극 기능성들의 개선은 전자 전달 동역학의 향상, 동공 구조의 최적화, 및 Mn^{3+} 농도의 증가에 의한 ORR 동역학의 촉진에 기인할 수 있다.
- [0070] 본원의 구현예들에 의하면, 층상 TiO_2 나노시트 상에 고정에 따른 메조동공 탄소의 전기촉매 및 전극 기능성들의 개선은 전자 전달 동역학의 향상, 동공 구조의 최적화, 및 Ti^{3+} 농도의 증가에 의한 ORR 동역학의 촉진에 기인할 수 있다.
- [0071] 본원의 구현예들에 의하면, 층상 RuO_2 나노시트 상에 고정에 따른 메조동공 탄소의 전기촉매 및 전극 기능성들

의 개선은 전자 전달 동역학의 향상, 동공 구조의 최적화, 및 Ru^{3+} 농도의 증가에 의한 ORR 동역학의 촉진에 기인할 수 있다.

[0072] 본원의 구현예들에 의하면, 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들의 우수한 전기촉매 및 전극 성능들은 동공 구조의 최적화, 전자 전달 동역학의 향상, 및 매우 활성인 Mn^{3+} , Ti^{3+} 또는 Ru^{3+} 함량의 안정화를 통한 ORR (산소 환원 반응) 동역학의 개선에 기인될 수 있다.

[0074] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0077] 메조동공 실리카-적층 MnO_2 의 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들의 합성

[0078] 메조동공 실리카-적층 MnO_2 의 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들의 합성을 위해, 트리에탄올아민 (TEA)을 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드 (CTAB)의 에탄올 용액에 첨가함으로써 스톱 용액을 제조하였다. 60°C 에서 10 분간 가열한 후, 상기 용액은 교반 하에서 TEOS와 함께 혼합되었다. 상기 메조동공 실리카-적층 MnO_2 의 2 차원 복층 나노시트들은 층상 MnO_2 나노시트의 콜로이드성 현탁액에 상기 스톱 용액을 첨가함으로써 합성되었다. 응집된 물질들은 원심 분리에 의해 분리되었고, 공기 중에서 600°C 에서 3 시간 동안 하소되었다. 2 차원 복층 실리카-적층 MnO_2 하이브리드 나노시트를 위한 탄소 코팅은 하기 다단계 과정에 의해 달성되었다; 첫째, Al^{3+} 이온이 수득된 2 차원 실리카-적층 MnO_2 하이브리드 나노시트의 메조동공 벽에 대해 도핑되었고, 이후 상기 Al^{3+} 이온은 페놀 포름알데하이드의 무정형 탄소로의 중합을 촉진시키기 위한 촉매로서 작용하였다. 상기 수득된 Al^{3+} -도핑된 전구체 물질들은 페놀 및 파라포름알데하이드를 갖는 메시틸렌에 분산되었다. 상기 복원된 분말 혼합물들은 90°C 에서 12 시간 동안 가열되었고 이후, 에탄올로 세척되고 건조되었다. 이어서 Ar 흐름 하에서 800°C 에서 3 시간 동안의 열처리는 층상 MnO_2 나노시트의 상기 표면 상에 메조동공 탄소층의 형성을 유도하였다. 실리카층을 식각하기 위해, 상기 수득된 물질들은 초음파를 이용하여 물에 재분산되었고, 이후 70°C 에서 30 분 동안 NaOH 용액으로 식각되었고, 이에 따라 복층 MCM 2 차원 하이브리드 나노시트들을 수득하였다. 비교예 0 차원 메조동공 실리카 나노입자 및 MC들은 MnO_2 나노시트의 부재를 제외하고는 상기 동일한 합성 과정으로 합성되었다.

[0080] 메조동공 탄소-적층 MnO_2 의 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들의 합성

[0081] 2 차원 복층의 탄소-적층 MnO_2 하이브리드 나노시트들의 효율적인 2 기능성 전기촉매 및 전극 물질들을 박리된 MnO_2 나노시트의 양면에 메조동공 실리카층들을 고정화시킨 후, 탄소 나노시트로 상기 실리카층을 대체함으로써 합성되었다. 메조동공 탄소-적층 금속 산화물의 독특한 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들은 박리된 금속 산화물 나노시트들의 양면 2 차원 표면들 상의 메조동공 실리카층들의 안정화에 의해 첫 번째로 합성될 수 있고, 이후 탄화-실리카 식각 과정을 한다. 상기 생성된 2 차원 하이브리드 복층 MCM 나노시트들은 계층적 메조동공 스택킹 구조 및 전기촉매적인 활성 Mn^{3+} 종들의 증가된 함량을 갖는 독특한 샌드위치형 하이브리드 구조를 나타낸다.

[0083] 특성 분석

[0084] 본 실시예 물질들의 하이브리드 구조들 및 결정 형태들은 HR-TEM (Jeol JEM-2100F) 및 FE-SEM (Jeol JSM-6700F) 분석으로 분석되었다. MCM 하이브리드 나노시트들의 원소 분포들은 EDS-원소 맵핑 분석에 의해 조사되었다. 분말 XRD 분석은 본 실시예 물질들의 구조적 특성 분석을 위해 $\text{Cu K}\alpha$ 방사선을 구비한 Rigaku D/Max-200/PC 회절계를 사용하여 수행되었다. 본 실시예 물질들의 화학 결합 특성들은 FT-IR 및 마이크로-라만 분광기들로 연구되었다. 본 실시예 FT-IR 스펙트럼은 KBr 펠렛을 사용하여 분광기(Scimitar Series FTS800)로 측정되었다. 본 실시예의 모든 마이크로-라만 스펙트럼은 Horiba Jobin-Yvon Labram Aramis 분광기로 수집되었고, 여

기에서 514 nm의 파장을 구비한 Ar 이온 레이저가 여기원으로 사용되었다. 본 실시예 나노하이브리드들의 열 안정성들은 TGA로 연구되었다. 상기 모든 TGA 데이터는 열 분석기로 공기 분위기에서 수집되었다. Mn K-엣지 XANES/EXAFS 스펙트럼은 한국의 포항 가속기 연구소 (PAL; Pohang Accelerator Laboratory)의 빔 라인 10C에서 측정되었다. 본 실시예의 모든 스펙트럼은 실온에서 투과 모드로 수집되었다. 상기 모든 측정된 스펙트럼은 Mn 금속의 상기 스펙트럼의 동시 측정으로 에너지 보정되었다. 이전에 보고된 것과 같이, 상기 측정된 XAS 데이터에 대한 데이터 분석은 표준 절차에 의해 수행되었다. 본 실시예 물질들의 산화 상태들 및 화학 결합 특징들은 XPS (PHI5100 Perkin-Elmer 분광기)에 의해 결정되었다. 상기 XPS 데이터는 PHI5100 Perkin-Elmer 분광기를 사용하여 측정되었다. 상기 모든 측정된 XPS 데이터에 대한 에너지 보정은 우발적인 C 1s 피크 (284.8 eV)의 상기 에너지를 기준으로 수행되었다. 본 실시예 물질들의 표면적은 77 K에서 Micromeritics ASAP2020을 사용하여 N₂ 흡착-탈착 등온선들을 측정함으로써 측정되었다. 상기 측정 전에, 상기 물질들은 진공 하에서 120℃에서 5 시간 동안 탈기되었다.

[0086] 전기 화학적 측정

[0087] 3-전극 유리 셀을 이용하여 모든 전기측매 테스트들이 수행되었고, 여기서 각각 포화된 칼로멜 전극 (SCE; Saturation Calomel Electrode)과 Pt 와이어는 비교에 및 카운터 전극들로서 사용되었다. 작용 전극의 제조를 위해, 활성 전기측매의 2 mg (즉, MCM 및 MC)을 초음파에 의해 물: 이소프로필 알콜 (v/v, 4:1) 혼합물의 1 mL에 재분산 하였고, 이후 나피온(Nafion) 수용액 (5 μ L, 5 중량%)을 상기 혼합 용액에 적가하였고, 이에 따라 균일한 잉크를 수득하였다. 상기 작용 전극은 연마된 유리 탄소 전극 (GCE; Glass Carbon Electrode) 상에 상기 수득된 잉크 (10 μ L)를 적가함으로써 제조되었다. 비교 물질로서, Pt/C (Vulcan XC-72 상의 20 중량%, Aladdin, China) 전극은 상기 동일한 절차로 제조되었다. 상기 모든 수득된 물질들의 ORR 활성들은 O₂-포화된 0.1 M KOH 수용액에서 10 mVs⁻¹의 스캔 속도로서 LSV 방법으로 조사되었다. 측정 전에, 산소 가스가 30 분 동안 전해액에 버블링되었다. 회전 링-디스크 전극 (RRDE; Rotating Ring-Disk Electrode) 전압들은 이중 전위차계를 구비한 3-전극 세포를 이용하여 측정되었다. 상기 링 전류는 10 mVs⁻¹의 스캔 속도에서 상기 GCE로 측정되었다. EIS 데이터는 -0.3 V에서 0.01 Hz 내지 30,000 Hz의 주파수 영역에서 IVIUM 분석기로 수집되었다.

[0089] 전자 현미경 및 EDS-원소 맵핑 분석

[0090] 메조동공 실리카/탄소층의 두께를 조절하기 위해, 테트라에틸오르쏘실리케이트의 상이한 양들 (TEOS, 255 μ L, 364 μ L 및 564 μ L)이 층상 MnO₂ 현탁액 (2 mgmL⁻¹) 20 mL에 첨가되었다. 상기 생성된 메조동공 탄소-적층 MnO₂의 하이브리드 복층 2 차원 나노시트들은 각각 MCM255, MCM364, 및 MCM564로서 표시되었다. 비교예로서, 0 차원 메조동공 탄소 나노구체 (MC로서 표시됨) 또한 층상 MnO₂ 나노시트의 부재를 제외하고 MCM의 경우와 동일한 상기 합성 과정에 의해 제조되었다.

[0091] 독특한 2 차원 하이브리드 복층 나노시트의 형성은 상기 MCM 나노하이브리드들에 대한 투과 전자 현미경(TEM) 분석에 의해 입증되었다. 도 1a로부터 명확히 볼 수 있는 것과 같이, 층상 MnO₂ 나노시트의 표면 상에 육각형으로 배열된 메조동공 탄소층들의 고정은 MCM564의 상면 TEM 이미지에서 명확하게 확인되었다. 또한, 단면 TEM 이미지는 2 차원 MnO₂ 나노시트의 코어와의 복층 샌드위치 스택킹 구조의 형성을 명확히 보여주었다. 메조동공 탄소-적층 MnO₂ 나노시트의 상기 샌드위치형 하이브리드 구조는 상기 코어층의 망간 원소와 주변의 이중층의 탄소 원소의 존재를 보여주는 TEM-에너지 분광법 (EDS) 라인-스캔 결과에 의해 더 확인되었다 (도 2 참조).

[0092] 도 2에서 나타낸 것과 같이, TEM-LED 라인-스캔 분석은 메조동공 탄소-적층 MnO₂의 하이브리드 복층 2 차원 나노시트의 형성을 확인하고, 여기서 Mn 원소들은 탄소 원소들의 이중층에 의해 둘러싸인다.

[0094] 본 실시예의 MCM 나노하이브리드들과 대조적으로, 비교예 MC는 전구체 0 차원 실리카 나노구체와 같은, 40 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 구형의 0 차원 나노입자들을 나타내었다 (도 3 참조). MCM과 MC 사이에 상기 관찰된 뚜렷한 형태학적 차이는 층상 상기 MnO₂ 나노시트의 표면 상에 균일한 2 차원 탄소층의 성공적인 고정에 대한 다

른 증거로서 간주되었다. 도 4에서 상기 하이브리드 복층 나노시트의 형성을 위한 제안된 스킴은 메조동공 실리카-적층 MnO_2 하이브리드 2 차원 나노시트의 중간 생성물에 대한 TEM 분석으로 입증되었다.

[0095] 도 3a에 예시된 것과 같이, 메조동공 실리카 나노입자 (즉, MC용 전구체)에 대한 TEM 분석은 단분산 0 차원 구형 형태를 명확하게 보여준다. 상기 실리카 나노입자들은 ~ 40 nm 내지 50 nm의 좁은 크기 분포를 나타낸다. 상기 전구체 층상 MnO_2 나노시트의 높은 이방성 2 차원 형태는 실리카의 탄소 코팅 및 식각, 탄화동안 유지되었고, 이것은 상기 나노시트의 높은 형태학적 안정성을 나타내었다. 도 3b에 예시된 것과 같이, 메조동공 실리카-적층 MnO_2 나노시트 (즉, MCM용 상기 전구체)의 다른 전구체는 2 차원 나노시트 형태를 나타낸다. 탄화 및 실리카 식각 과정에서, 상기 2 차원 나노시트 형태는 메조동공 탄소 셀들의 형성과 함께 변하지 않는다. 상기 결과는 도 4의 제안된 형성 메커니즘과 잘 일치하였다.

[0096] 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 상기 스택킹 구조들은 전계 방출-주사 전자 현미경(FE-SEM; Field Emission-Scanning Electron Microscopy)을 이용해서 분석되었다. 도 1b에서 볼 수 있는 것과 같이, 상기 모든 본 실시예의 MCM 하이브리드 나노시트들은 공통적으로 카드집 형태 스택킹 구조들을 갖는 2 차원 시트형 형태들을 나타내었고, 이것은 하이브리드 복층 나노시트의 상기 형성 시 2 차원 나노시트 형태 및 다공성 구조의 유지를 확인하였다. 상기 MnO_2 나노시트 표면 상에 메조동공 탄소층의 균일 고정화는 상기 MCM 하이브리드 나노시트들에 대한 EDS-원소 맵핑 분석에 의해 더 확인되었고 이것은 상기 물질들의 전체 부분에서 Mn 및 C 원소들의 균일한 분포를 나타내었다 (도 1c 참조).

[0098] 분말 XRD, FT-IR, 마이크로-라만, 및 열 분석

[0099] MCM 하이브리드 물질들의 결정 구조들은 분말 X-선 회절 (XRD; X-ray Diffraction) 분석으로 검사되었다. 도 5a에 나타난 것과 같이, 상기 모든 MCM 하이브리드 나노시트들은 공통적으로 육각형으로 배열된 메조동공 탄소 상(phase)의 (100) 반사에 대응하는 $2\theta \sim 1^\circ$ 에서 강하고 넓은 특징을 나타내었고, 이것은 상기 하이브리드 물질들 내의 메조동공 탄소층의 상기 존재를 나타내었다. 또한, 탄소 종들의 (002) 반사에 대응하는 뚜렷한 회절 피크는 상기 모든 본 실시예 물질들에 대해 $2\theta \sim 26^\circ$ 에서 확인되었다 (도 5b 참조).

[0100] MCM 나노하이브리드들의 상기 관찰된 XRD 특징들은 비교예 MC의 상기 특징과 거의 동일하였고, 이것은 상기 MCM 하이브리드 나노시트들에서 메조동공 상기 탄소층들의 형성에 대한 설득력있는 증거를 제공하였다. 반대로, 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 본 실시예의 XRD 패턴들에서 층상 MnO_2 -관련 브래그 반사들이 없으며, 이것은 MnO_2 층들의 직접적인 스택킹 없이 MnO_2 나노시트의 균일한 분산에 기인하였다.

[0101] 본 실시예의 MCM 하이브리드 나노시트들의 화학적 결합 특성들은 푸리에 변환-적외선 (FT-IR) 및 마이크로-라만 분광법으로 조사되었다. 도 6a에 나타난 것과 같이, 상기 모든 MCM 물질들 및 상기 비교예 MC는 공통적으로 각각 1033 cm^{-1} 및 1620 cm^{-1} 에서 (C-O) 및 (C=C) 결합들의 진동들에 대응하는 강한 IR 밴드들을 나타내었고, 이것은 상기 MCM 하이브리드 나노시트들에서 탄소층들의 고정화를 확인하였다. MC가 없는 MnO_2 와는 달리, 상기 모든 MCM 하이브리드 나노시트들은 491 cm^{-1} 에서 (Mn-O) 결합의 신축 모드에 대응하는 고유한 IR 밴드를 나타내었고, 다른 IR 밴드들은 1631 cm^{-1} 및 1392 cm^{-1} 에서 Mn 원자들과 결합하는 (O-H)의 굽힘 (bending) 진동들과 관련이 있으며, 이것은 MnO_2 성분의 존재를 나타내었다. 본 실시예의 FT-IR 결과는 상기 MCM 하이브리드 나노시트들에서 탄소와 층상 MnO_2 종들 사이의 혼성화에 대한 강한 지지를 제공하였다. 탄화 과정을 통해 MCM 하이브리드 나노시트들의 표면 상에 탄소층의 성공적인 형성은 마이크로-라만 분석에 의해 더욱 입증되었다. 도 6b에 나타난 바와 같이, 상기 모든 MCM 하이브리드 나노시트들 뿐만 아니라 상기 비교예 MC는 공통적으로 1330 cm^{-1} 과 1590 cm^{-1} 에서 D와 G의 두 개의 강한 피크들을 나타내었고, 이것은 각각 무질서화된 탄소와 흑연 sp^2 탄소에 상응하였다. 상기 관찰은 sp^2 탄소 종들의 상당량의 존재와 코팅된 메조동공 탄소층들의 우수한 전기 전도도를 강하게 제시하였다. $I_{(D)}/I_{(G)}$ 비율은 sp^3 탄소의 농도 및 이에 따른 결합 사이트들의 수에 대한 민감도 측정을 제공하기 때문에, 상기 모든 MCM 및 MC 물질들은 비슷한 ~ 0.93 의 $I_{(D)}/I_{(G)}$ 비율을 나타내었고, 이것은 층상 MnO_2 나노시트와의 상기 혼성화의 탄소 종들의 화학적 특성에 대한 무시할 만한 영향을 나타내었다. 낮은 파수 영역에서,

상기 모든 MCM 하이브리드 나노시트들 뿐만 아니라 상기 층상 MnO_2 는 공통적으로 180 cm^{-1} 내지 450 cm^{-1} , 450 cm^{-1} 내지 550 cm^{-1} 및 550 cm^{-1} 내지 700 cm^{-1} 에서 일련의 MnO_2 -관련 포논 라인들을 나타내었고, 이것은 MC의 FT-IR 스펙트럼에서는 존재하지 않는다. 상기 결과는 메조동공 탄소층의 고정 동안 층상 MnO_2 구조의 유지를 확인하였다.

[0102] 상기 MCM 나노하이브리드들 및 비교예 MC의 탄소 함량은 열 중량 분석 (TGA; Thermogravimetric Analysis)으로 검사되었다 (도 7 참조).

[0103] 도 7에서 볼 수 있는 것과 같이, 모든 본 실시예의 MCM 나노하이브리드들은 100°C 내지 200°C 에서 약한 무게 손실만을 나타내었고, 이것은 흡착된 물 분자들의 증발에 대응하였다. 300°C 이상에서, 조사된 상기 모든 물질들에 대한 현저한 무게 손실이 발생하였고, 이것은 층상 탄소 종들의 연소에 기인하였다. 상기 무게 손실은 비혼성화된 MC보다 상기 모든 MCM 나노하이브리드들에 대하여 더 높은 온도에서 발생하였고, 이것은 강한 계면 상호작용에 의해 MnO_2 나노시트 상에 상기 고정화에 의한 탄소 종들의 향상된 열적 안정성을 강조하였다. 상기 무게 손실의 정도는 메조동공 탄소층의 상기 고정에 사용된 TEOS 전구체의 농도에 비례하였고, 이것은 상기 TEOS 전구체의 농도를 변화시킴으로써 탄소층의 로딩량의 제어 가능성을 확인하였다.

[0105] X-선 흡수 및 광전자 분광 분석

[0106] 본 실시예의 MCM 하이브리드 나노시트들의 국부적 원자 배열과 전자 구조는 X-선 흡수 분광법 (XAS)으로 분석되었다. 도 8a는 상기 모든 MCM 하이브리드 나노시트들 및 비교예 층상 $\delta\text{-MnO}_2$ 의 Mn K-엣지 X-선 흡수 니어-엣지 구조 (XANES; X-ray Absorption Near-Edge Structure) 스펙트럼을 나타내었다. 프리-엣지(pre-edge) 영역에서, 본 실시예의 모든 MCM 물질들은 쌍극자-금지된 $1s \rightarrow 3d$ 전이들에 상응하는 약한 프리-엣지 피크들 P와 P'를 나타내었고, 이것은 상기 메조동공 탄소층의 고정 시 Mn 이온들의 정팔면체 대칭성의 유지를 나타내었다. 메인-엣지(main-edge) 영역에서, 쌍극자-허용된 $1s \rightarrow 4p$ 전이들과 관련된 여러 피크들 A, B, 및 C는 상기 모든 물질들에 대해 확인되었다. 상기 모든 MCM 물질들은 샤프하고 강한 피크 C를 나타내었고, 이것은 비교예 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 넓은 특징과 구별 가능하다. 상기 피크 C의 세기와 선명도(sharpness)가 MnO_6 정팔면체의 엣지/코너 공유의 상대적인 농도들을 반영하기 때문에, 샤프하고 강한 피크 C의 상기 관찰은 상기 하이브리드 복층 나노시트들의 형성 시 엣지-공유된 MnO_6 정팔면체로 형성된 층상 $\delta\text{-MnO}_2$ 구조의 유지를 확인하였다.

[0107] 박리된 MnO_2 나노시트와 메조동공 탄소 사이의 계면 전하 전달은 표면-민감성 X-선 광전자 분광법 (XPS) 방법에 의해 조사되었다. 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 Mn 2p XPS 데이터를 층상 MnO_2 와 비교함으로써, 도 8b에 나타내었다. 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 평균 Mn 산화 상태들은 Mn $2p_{3/2}$ 피크에 대한 피크 디컨볼루션(deconvolution) 분석에 의해 정량적으로 분석되었다.

[0108] 층상 MnO_2 , MCM255, MCM364, 및 MCM564의 Mn $2p_{3/2}$ X-선 광전자 스펙트럼 (XPS)에 대한 디컨볼루션(deconvolution) 분석 결과들을 표 1에 나타내었다.

[0110] [표 1]

샘플	층상 MnO ₂		MCM255		MCM364		MCM564	
구성성분	BE (eV)	면적 (%)	BE (eV)	면적 (%)	BE (eV)	면적 (%)	BE (eV)	면적 (%)
Mn ²⁺	640.53	26.0	640.49	17.4	640.35	17	640.47	13.1
Mn ³⁺	641.84	35.4	641.93	57.5	641.96	68	641.96	70.3
Mn ⁴⁺	642.99	32.7	643.49	19.2	643.69	11	643.68	14.2
위성	645.01	5.9	645.47	5.9	645.21	4	645.34	2.5

[0111]

[0112] MCM 하이브리드 나노시트들과 층상 MnO₂의 Mn 2p_{3/2} XPS 데이터에 대한 결합 에너지들(BEs; The Binding Energies)은 표 1에 요약되어있다. 모든 본원 스펙트럼은 Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, 및 위성(satellite)에 상응하는 네 가지 구성 요소들로 디콘볼루션(deconvolution)될 수 있다. 상기 Mn²⁺, Mn³⁺, 및 Mn⁴⁺ 성분들은 각각 ~640.7, ~641.2, 및 ~ 642.1의 Bes를 가지는 반면, 상기 위성 피크는 ~ 645.2 eV에 나타난다. 표 1에 나타낸 것과 같이, 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 탄소 함량의 증가는 Mn³⁺ 농도의 증가를 유도한다. 상기 Mn³⁺ 이온은 높은 특정 ORR 활성을 달성하는데 결정적인 역할을 하기 때문에, Mn³⁺ 종들의 증가는 층상 MnO₂ 성분의 상기 ORR 활성에 대한 탄소 증착의 유익한 효과에 중요한 기여를 한다.

[0113]

표 1에 요약된 것과 같이, 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 탄소 함량의 증가는 Mn³⁺ 이온의 농도를 더 크게 하고, 이것은 층상 MnO₂ 나노시트의 표면 상에 탄소 증착 시 Mn 산화 상태의 감소가 나타났다. 상기 탄소 함량의 증가에 따른 평균 Mn 산화 상태의 상기 관찰된 감소는 유기 전구체와 격자 산소 사이의 반응 때문에 상기 탄화 과정 동안 4가 MnO₂ 성분의 부분적 산소 손실에 기인할 수 있다. 상기 MCM 하이브리드 나노시트들에서 관찰된 Mn³⁺ 함량의 증가는 층상 MnO₂ 성분의 전기촉매적 활성에 대한 탄소 증착의 유익한 효과를 강력히 시사하였고, 이것은 e_g¹의 전자 배열을 갖는 상기 Mn³⁺ 종들의 존재가 망간 산화물의 높은 전기촉매적 활성에서 중요한 역할을 하기 때문이다.

[0114]

도 8c는 상기 본 실시예의 MCM 하이브리드 나노시트들과 상기 비교예 MC의 C 1s XPS 데이터를 나타내었다. 피크 컨볼루션(convolution) 분석에 따르면, 본 실시예의 모든 물질들은 ~ 284.7 eV, ~ 285.2 eV, ~ 287.0 eV, 및 ~ 288.9 eV를 중심으로 여러 개의 탄소-관련 성분들을 나타내었고, 이것은, 각각 C-C, C-O, C=O, 및 카르복시 종들로서 지정되었다. 상기 결과는 상기 하이브리드 물질들에서 탄소층의 증착을 확인하였다. 상기 피크들에 추가하여, 상기 비교예 MC는 π-π* 전이에 상응하는 ~290 eV에서 더 높은 에너지 성분을 나타내었고, 이것은 상기 MCM 하이브리드 나노시트들에 대하여 현저하게 감소되었다. 상기 π-π* 셰이크업(shake-up) 피크는 방향족 및 지방족 탄소 종들의 분자 내 전하 전달로서 지정되기 때문에, MnO₂ 나노시트 상에 고정 시 상기 피크의 저하는, Mn 2p XPS 분석에 의해 입증된 것과 같이, 상기 탄소층으로부터 층상 MnO₂ 나노시트로의 계면 전하 전달에 의해 야기되는 π 전자 밀도의 감소에 기인하였다.

[0115]

상기 하이브리드 복층 나노시트들의 형성 시 층상 MnO₂ 구조의 국부적 구조 변화는 상기 Mn K-엣지 확장된 X-선 흡수 미세 구조 (EXAFS; Extended X-ray Absorption Fine Structure) 분석에 의해 조사되었다. 도 9에서 나타낸 것과 같이, 상기 MCM 하이브리드 나노시트들은 공통적으로 층상 δ-MnO₂의 비교예처럼, 각각, (Mn-O)와 (Mn-Mn_{엣지-공유된})의 배위 셸들에 대응하는 ~1.6 Å 와 ~2.6 Å에서 두 개의 강한 푸리에 변환(FT) 피크들을 나타내었다. 상기 스펙트럼 특성은 (Mn-O), (Mn-Mn_{엣지-공유된}), 및 (Mn-Mn_{코너-공유된}) 쌍들과 관련된 세 개의 강한 FT 피크들을 나타내는 비교예 α-MnO₂의 피크들과 구별될 수 있다. (Mn-Mn_{코너-공유된}) 결합에 상응하는 세 번째 FT 피크

의 부재는 메조동공 탄소층들의 증착 시 엣지-공유된 MnO_6 정팔면체로 형성된 층상 MnO_2 격자의 유지에 대한 분명한 증거를 제공하였다. 상기 FT 피크들은 층상 $\delta\text{-MnO}_2$ 나노시트의 경우보다 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 경우 더 작은 스펙트럼의 비율을 나타내었다. 상기 특성 피크들의 세기들은 Jahn-Teller 활성 Mn^{3+} 이온의 함량을 증가시킴으로써 저하되기 때문에, 상기 관찰된 피크 저하는 상기 메조동공 탄소층의 고정 시 상기 MnO_2 나노시트의 평균 Mn 산화 상태의 감소의 증거로서 간주될 수 있다. 이것은 상기 Mn 2p XPS 결과들과 잘 일치하였다 (도 8b). 본 실시예의 MCM 물질들에서 망간 이온들의 상기 국부적 원자 배열과 산화 상태를 정량적으로 조사하기 위해, 도 10a에 제시된 것과 같이, 비선형 곡선 피팅 분석을 본 실시예의 EXAFS 데이터에 대해 수행하였다. 규칙적인 Mn^{4+}O_6 정팔면체는 동일한 ($\text{Mn}^{4+}\text{-O}$) 결합 거리를 가지는 반면, 상기 Jahn-Teller-활성 Mn^{3+}O_6 정팔면체에서는 두 개의 상이한 ($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$) 및 ($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$) 결합들이 있다. ($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$)와 ($\text{Mn}^{4+}\text{-O}$) 결합들 둘 다 $\sim 1.9 \text{ \AA}$ 의 거의 동일한 결합 거리들을 가지고, 이것은 $\sim 2.3 \text{ \AA}$ 의 ($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$) 결합 거리보다 더 짧다. 따라서, (Mn-O) 결합들에 상응하는 첫 번째 FT 피크는 더 짧은 ($\text{Mn}^{4+}\text{-O}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$) 결합들과 더 긴 ($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$) 결합들을 갖는 정팔면체 구조 모델에 피팅된다. 상기 모델에서, +3.5의 평균 Mn 산화 상태를 갖는 혼합된 망간 산화물 (즉, $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{4+}]=1$)은 5:1의 비율로 ($\text{Mn}^{4+}\text{-O}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$)와 ($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$) 결합들을 가진다. 상기 결합들의 비율의 변화는 상기 본 실시예의 MCM 물질들의 평균 Mn 산화 상태에 대한 정량적인 정보를 제공할 수 있다. 배위수 (CN; Coordination Number)와 Debye-Waller 지수 (σ^2) 사이의 강한 상관 관계 때문에, σ^2 값들이 상기 탄소 함량의 변화 시 상기 CN 값들의 변화를 조사하기 위해 두 종류의 (Mn-O) 쉘들에 대해 동일하게 설정되었다. 상기 구조 모델을 기반으로, MCM 나노시트들 뿐만 아니라 층상 $\delta\text{-MnO}_2$ 의 실험적 FT 스펙트럼이, 도 10a에 플롯팅된 것과 같이, 잘 재현되었다. 상기 계산된 구조 파라미터들은 표 2에 요약 기재되었다. 상기 탄소 함량의 증가는 더 긴 ($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$) 결합들에 대한 CN의 증가를 이끌어 내지만 더 짧은 ($\text{Mn}^{4+}\text{-O}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$) 결합들에 대한 CN의 감소를 이끌어 내었고, 이것은 Mn^{3+} 함량의 점진적인 증가를 명확히 보여주었다. 동시에, 두 개의 결합 쌍들의 상기 (Mn-O) 결합 거리들 둘 다 공통적으로 탄소 함량의 증가에 따라 연장되었고, 이것은 평균 Mn 산화 상태의 저하를 확인하였다. 상기 수득된 EXAFS 피팅 결과들은 본 실시예의 Mn 2p XPS 결과들과 잘 일치하였다.

[0116] 층상 $\delta\text{-MnO}_2$ 및 MCM 나노시트들의 Mn K-엣지 EXAFS 스펙트럼의 첫 번째 피크에 대한 비선형 최소-제곱 곡선 피팅들의 결과들이 표 2에 나타나 있다.

[0117] [표 2]

샘플	결합	CN	R (Å)	$\sigma^2 (10^{-3} \text{ Å}^2)$
$\delta\text{-MnO}_2$	($\text{Mn}^{4+}\text{-O}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$)	5.41	1.88	3.27
	($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$)	0.59	2.23	3.27
MCM255	($\text{Mn}^{4+}\text{-O}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$)	4.92	1.89	2.60
	($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$)	1.08	2.24	2.60
MCM364	($\text{Mn}^{4+}\text{-O}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$)	4.81	1.91	2.80
	($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$)	1.19	2.26	2.80
MCM564	($\text{Mn}^{4+}\text{-O}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{eq}}$)	4.74	1.92	3.39
	($\text{Mn}^{3+}\text{-O}_{\text{ax}}$)	1.26	2.27	3.39

[0118]

[0119] 상기 커브 피팅 분석은 $2.700\text{-}k\text{-}11.300 \text{ \AA}^{-1}$ 및 $0.644\text{-}R\text{-}2.056 \text{ \AA}$ 의 범위에 대해 수행되었다.

[0120] 도 10b에 도시된 것과 같이, 상기 탄소층의 고정 시 연장된 ($Mn^{3+}-O_{ax}$) 결합들의 증가는 산소 환원 반응 (ORR) 과정을 위한 반응 중간체의 부착을 향상하는데 유익하다. 알칼리 용액에서 전체적 ORR에 대한 속도 제한 단계는 전이 금속 부위에서 O_2^{2-}/OH^- 변위(displacement) (단계 1)인 것으로 보고되었다. 단계 1에서, Mn^{3+} 의 고에너지 e_g 전자의 존재는 ($Mn-OH^-$) 결합을 불안정화시키고, 이것은 흡착된 산소 종들의 Mn^{3+} 의 빠른 전자 전달을 통해 더 안정한 $Mn-O_2^{2-}$ 단위의 촉진된 형성을 유도하였다.

[0122] N₂ 흡착-탈착 등은 분석

[0123] 본 실시예의 MCM 하이브리드 나노시트들의 동공 구조들 및 표면적들은 N_2 흡착-탈착 등은 측정들을 이용하여 조사되었다. 도 11a에 도시된 것과 같이, 본 실시예의 상기 MCM 하이브리드 나노시트들 뿐만 아니라 비교예 MC는 H3 형 또는 H4 형의 약한 히스테리시스 (hysteresis)를 나타내었고, 이것은 메조동공 탄소층들의 증착 및 2 차원 하이브리드 나노시트들의 메조동공 스택킹 구조들을 확인한다. 상기 MCM 하이브리드 나노시트들은 메조동공 탄소 종들의 농도 증가에 따라 N_2 흡착의 점진적인 향상을 나타내었고, 이것은 상기 물질들의 전체적인 다공성에 대한 코팅된 탄소층의 주된 기여를 강력히 시사하였다. BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방정식에 기반한 표면적 계산에 따르면, MCM 하이브리드 나노시트들의 표면적들은 각각 MCM255의 경우 $586 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, MCM364의 경우 $745 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었고, MCM564의 경우 $1044 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 결정되었다. 상기 MCM564 하이브리드 나노시트는 MC가 없는 상기 MnO_2 보다 더 작은 메조동공 탄소 종들의 함량을 가지고 있음에도 불구하고, MCM564의 표면적이 MC ($1040 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)보다 훨씬 더 크며, 이것은 상기 메조동공 탄소의 상기 다공성에 대한 층상 MnO_2 나노시트 상에 고정된 표면의 유익한 효과를 나타낸다.

[0124] 본 실시예 물질들의 상기 동공 크기 및 동공 부피는 등온의 탈착 분기 데이터를 사용하여 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 방정식에 기반하여 계산되었다. 도 11b에서 볼 수 있는 것과 같이, 상기 모든 MCM 하이브리드 나노시트들과 상기 비교예 MC는 공통적으로 3 nm 내지 4 nm의 크기를 갖는 상기 메조동공을 가지고 있고, 이것은 상기 물질들에서 메조동공 탄소층들의 존재를 확인한다. 본 실시예 물질들의 총 동공 부피들은 각각 MCM255의 경우 $0.94 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, MCM364의 경우 $1.07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이고, MCM564의 경우 $1.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 로 추정되었다. 가장 중요한 점은 더 작은 탄소 함량을 갖는 상기 MCM564가 MC ($1.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)보다 $1.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 더 큰 동공 부피를 가진다는 것이며, 이것은 상기 MnO_2 나노시트의 표면 상에 메조동공 탄소층들의 응집되지 않은 고정에 따른 다공성의 향상을 강조한다. 본 실시예의 결과는 상기 메조동공 탄소 종들의 다공성 및 표면적을 향상시키기 위한 혼성화 매트릭스로서 층상 MnO_2 나노시트의 유용한 역할을 강조하였다.

[0126] 산소 전기촉매 테스트

[0127] 메조동공 탄소 및 MnO_2 의 전기촉매 활성들에 대한 2 차원 복층 나노시트의 형성의 효과를 조사하기 위해 본 실시예의 MCM 하이브리드 나노시트들 뿐만 아니라 MC 및 층상 $\delta-MnO_2$ 가 산소 환원 반응(ORR) 전기촉매로서 적용되었다. 도 12a는 MC, 층상 MnO_2 , 및 Pt/C과 비교하여, 변화 가능한 회전 속도들에서 0.1 M KOH 용액에서 측정된 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 선형 스위프 전압전류법 (LSV; Linear Sweep Voltammetry) 곡선들을 나타내었다. 본 실시예의 모든 물질들은 유사한 LSV 곡선 형태를 나타내었고, 여기서 환원 전류의 급격한 증가는 0.6 V 내지 0.8 V의 전위 영역에서 발생하였고 상기 환원 전류는 0.4 V 미만에서 포화되었다. 상기 환원 전류는 회전 속도 증가에 따라 증가하였고, 이것은 전극으로의 충분한 산소 유량의 향상된 제공에 기인하였다. 도 12b에 도시된 것과 같이, 상기 모든 MCM 하이브리드 나노시트들은 MC 및 층상 MnO_2 의 상기 비교예보다 현저히 더 높은 온-셋 전위들을 갖는 더 우수한 ORR 전기촉매 성능들을 나타내었고, 이것은 메조동공 탄소 및 층상 MnO_2 의 전기촉매 활성들에서 복층 나노시트 형성의 유익한 효과를 강조한다. 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 관찰된 우수한 ORR 활성들은 메조동공 탄소와 층상 MnO_2 나노시트 사이의 시너지 효과를 갖는 혼성화에 기인하였고, 이것

은 동공 부피 및 전기촉매적 활성 사이트들의 증가를 보유하는 상기 층상 MnO_2 나노시트 상에 메조동공 탄소의 응집되지 않은 고정화를 유도한다. 또한, 탄소층들의 증착 시 불안정한 Mn^{3+} 종들의 안정화는 ORR 동역학의 촉진 을 통해 MCM의 향상된 전기촉매적 활성에 부가적인 기여를 생성할 수 있다.

[0128] 도 12c에서 명확히 볼 수 있는 것과 같이, 상기 메조동공 탄소 함량의 변화는 상기 MCM 하이브리드 나노시트들의 상기 ORR 활성의 중요한 효과를 갖는다. 최고 전기촉매 성능은 더 두꺼운 탄소층들을 갖는 MCM564에서 발생 하였고, 이것은 본 실시예의 하이브리드 나노시트들의 우수한 ORR 활성에서 메조동공 탄소 성분의 주요 역할을 보여주었다. MCM564의 최적 조성을 초과하여, 상기 탄소 함량의 추가 증가는 본 실시예의 하이브리드 나노시트들의 전기촉매적 활성을 저하하였다 (도 13 참조). 상기 결과는 본 실시예의 MCM 하이브리드 나노시트들의 전기 촉매 성능에서 상기 성분들 사이의 커플링 효과를 극대화하기 위한 메조동공 탄소와 층상 MnO_2 의 상기 최적 비율의 존재를 강력히 시사한다.

[0129] 도 13a에 나타난 것과 같이, 큰 MnO_2 함량을 가지는 MCM727 하이브리드 나노시트는 전형적인 LSV 곡선 형태를 나타내고, 여기서 환원 전류의 급격한 증가는 0.6 V 내지 0.8 V의 전위 영역에서 발생하고, 상기 환원 전류는 0.4 V 미만에서 포화 상태가 된다. 상기 환원 전류는 회전 속도의 증가로 인해 증가하고, 이것은 전극으로의 충분한 산소 유량의 향상된 공급에 기인한다. 도 13b에서 나타난 것과 같이, 상기 MCM727 하이브리드 나노시트는 MC 및 층상 MnO_2 의 비교예보다 현저히 더 높은 온-셋 전위들을 가지는 더 우수한 ORR 전기촉매 성능들을 나타내 고, 이것은 메조동공 탄소 및 층상 MnO_2 의 전기촉매 활성들에서 복층 나노시트 형성의 유용한 효과를 강조한다. 더 큰 MnO_2 함량을 가지는 상기 MCM727의 ORR 활성은 더 작은 MnO_2 함량을 가지는 MCM564 보다 약간 작고, 여기 서 메조동공 탄소의 상기 ORR 성능을 향상시키기 위한 최적의 탄소/ MnO_2 비의 존재를 나타낸다.

[0130] 상기 하이브리드 복층 나노시트의 형성 시 ORR 동역학의 변화를 조사하기 위해, Koutecky-Levich (K-L) 플롯들 이 상기 조사된 모든 물질들에 대해 0.5 V의 전위에서 계산되었다. 상기 물질들의 전자 전달 수 n 은 상기 플롯 들의 기울기들로부터 결정되었다. 도 14a에서 볼 수 있는 것과 같이, 본 실시예의 모든 물질들의 상기 K-L 플롯 들은 공통적으로 우수한 선형성을 나타내었고, 이것은 용존 산소의 농도에 따른 1 차 반응 동역학을 시사하였다. 주목할만한 것은 MCM564가 3.94의 거의 이상적인 전자 전달 수를 나타내는 반면, MCM255 및 MCM364 의 상이한 하이브리드 나노시트들은 각각 3.29 및 3.42의 약간 낮은 수를 나타낸다는 것이다 (도 14b 참조). 이 것은 두 개의 전자 전달 메커니즘을 통해 ORR의 발생을 나타내는 MC가 없는 MnO_2 에 대한 1.69의 매우 낮은 값과 뚜렷하게 대조된다. 이러한 발견은 상기 층상 MnO_2 나노시트와의 혼성화가, 종래 Pt-기반 전기촉매와 같이, 탄 소질 물질의 두 개의 전자 전달 경로를 보다 효율적인 네 개의 전자 전달 경로로 변경하는데 매우 유용하다는 것을 강조한다. 층상 MnO_2 나노시트와의 혼성화 시 상기 관찰된 전자 전달 수의 증가는 산화 환원 가능한 MnO_2 나노시트와의 강력한 전자 커플링 및 최적화된 동공 구조로부터 유래한 본 실시예의 하이브리드 나노시트에서의 전자 전달의 향상에 기인하였다.

[0131] MnO_2 나노시트와의 혼성화 시 전자 전달 수의 증가는 과산화물 형성의 시험에 의해 더 확인되었다. 도 14c에서 볼 수 있는 것과 같이, 상기 MCM564 하이브리드 나노시트는 MC가 없는 MnO_2 (<4 %) 보다 HO_2^- (<2 %)의 더 낮은 생산 수율을 나타내었고, 이것은 상기 K-L 플롯의 결과와 잘 일치하였다. ORR의 동역학 특성을 더 결정하기 위 해, ORR 과정 동안 전체적인 전류 밀도를 설명하는 타펠 (Tafel) 기울기들은 1,600 rpm에서 측정된 LSV 데이터 를 사용하여 MCM564 및 MC에 대해 계산되었다. 도 14c에서 나타난 것과 같이, 상기 MCM564는 MC (114 mVdec^{-1})와 비교하여 96 mVdec^{-1} 의 더 작은 타펠(Tafel) 기울기를 나타내었고, 이것은 상기 층상 MnO_2 나노시트와의 혼 성화 시 ORR 동역학의 중요한 향상을 강조한다.

[0132] ORR 촉매로서 MCM564 및 MC의 장기 내구성들 또한 시간대 전류 측정법 (chronoamperometry)으로 평가되었다. 도 14d에서 볼 수 있는 것과 같이, 상기 MCM564는 20,000 초 후 ~86%의 초기 활성의 유지율에서 현저한 내구성을 나타내었고, 이것은 MC (~80%)보다 월등하였다. 상기 하이브리드 복층 나노시트의 형성 시 내구성의 상기 관찰 된 개선은 강한 스택킹 구조의 형성에 의한 메조동공 탄소 및 불안정한 Mn^{3+} 종들의 향상된 안정성에 기인하였다.

[0133] 본 실시예 물질들의 상기 ORR 활성들은 N_2 - 및 O_2 -포화된 0.1 M KOH 용액에서 순환 전압전류법(CV) 곡선들을 측

정함으로 인해 추가로 증명되었다. 도 14E에서 볼 수 있는 것과 같이, 상기 MCM564와 MC 둘 다 공통적으로 O₂-도입된 전해질에서 측정된 상기 CV 데이터에는 잘 정의된 환원 피크를 나타냈지만, N₂-포화된 전해질에서 측정된 것은 피크가 나타나지 않았고, 이것은 상기 물질들의 고유한 ORR 활성들을 확인한다. 또한, 상기 물질들의 메탄올에 대한 내성은 3 M 메탄올을 첨가하거나 첨가하지 않은 O₂-포화된 0.1 M KOH 용액에서 상기 LSV 데이터를 측정하여 조사되었다. 도 14e에서 나타낸 것과 같이, 전류의 현저한 감소를 나타내는 상기 MC와는 대조적으로, 상기 MCM564는 3 M 메탄올의 주입 후 어떠한 현저한 전류 감소가 일어나지 않았고, 이것은 상기 하이브리드 복층 나노시트의 형성 시 메조동공 탄소의 메탄올 침독 (poisoning)의 저하를 확인하였다. 상기 본 실시예의 결과들은 안정적인 ORR 전기촉매로서 본 실시예의 하이브리드 나노시트들의 실제적인 유용성을 강조한다.

[0134] 상기 하이브리드 복층 나노시트의 형성 시 전하 전달 동역학의 변화는 전기화학적 임피던스 분광법 (EIS; Electrochemical Impedance Spectroscopy)으로 조사되었다. 도 15a는 상기 하이브리드 MCM 나노시트들과 상기 비교예 MC의 나이퀴스트 플롯들 (Nyquist plots)을 보여주었다. 본 실시예의 모든 물질들은 전극 근처의 계면 영역에서 전하 전달 저항을 반영하는 반원을 나타내었다. 상기 반원의 직경은 MC의 경우보다 상기 하이브리드 MCM 나노시트들의 경우 더 작고, 이것은 상기 하이브리드 복층 나노시트의 형성 시 R_{ct} 의 감소를 나타내었다. 상기 관찰된 전자 전달 능력의 향상은 MCM 나노하이브리드들의 상기 ORR 활동들의 향상에 중요한 공헌을 생성할 수 있다.

[0135] 상기 수득된 나이퀴스트 플롯들은 관련된 동등한 회로를 사용하여 곡선-핏팅 (curve-fitted)되어 본 실시예 물질들의 전하 전달-관련된 파라미터들을 정량적으로 결정하였다. 도 15b에 도시된 것과 같이, 채용된 동등한 회로는 (R_{ct} , Q_{ct})와 (R_f , Q_f)의 조합을 갖는 용액 저항 (R_s)으로 구성되었고, 여기서 R_{ct} 는 GC 계면의 상기 ORR에 대한 전하 전달 저항, Q_{ct} 는 전기 이중층의 일정 위상 요소 (CPE; Constant Phase Element), R_f 는 증착된 층의 저항, 및 Q_f 는 증착된 층의 CPE이다.

[0136] 상기 MCM564 나노하이브리드는 최소의 R_{ct} 값을 나타내었고, 이것은 상기 복층 나노시트들의 형성으로 인한 메조동공 탄소와 MnO₂ 나노시트 사이의 강한 커플링에 적합하였다. 이것은 상기 물질의 최상의 ORR 기능성과 잘 일치하였다. 상기 R_{ct} 와 Q_{ct} 는 O₂를 H₂O₂로 환원시키기 위한 전하 전달 과정과 관련되어 있기 때문에, 실제 이중층 커패시턴스(C_{dl})는 하기 식들 (1)과 (2)를 따르는 CPE의 임피던스 함수로부터 계산되었다:

$$Z_{CPE} = Q_0^{-1}(j\omega)^{-n}$$

[0137] (1)

$$C_{dl} = [Q_0 \times R_{(1-n)}]^{1/n}$$

[0138] (2)

[0139] 하기 식에서, j 는 허수 ($j = \sqrt{-1}$), ω 는 각 주파수, Q_0 는 CPE 상수, 및 n 은 CPE 지수이다. 커패시턴스 (c) 대신에, Q 로 표시되는 상기 CPE는, 상기 전극의 표면 거칠기 및 불균일성에 기인된 실험적인 데이터를 핏팅하기 위해 사용되었다.

[0140] 1,600 rpm의 회전 속도 하에서 O₂ 포화된 0.1 M KOH에서 -0.3 V에서 하이브리드 MCM 나노시트들 및 비교예 MC의 ORR에 대한 동등한 회로들에서 상기 성분들의 시뮬레이션된 파라미터들을 표 3에 나타내었다.

[0141] [표 3]

샘플	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$Q_{ct} \cdot 10^{-3} (S \cdot s^n)$	n	$R_f (\Omega)$	$Q_f \cdot 10^{-3} (S \cdot s^n)$	$C_{dl} \cdot 10^{-3} (F)$
MC	69.32	606.7	0.89	0.93	198.3	1.65	0.84
MCM255	62.83	536.4	1.52	0.93	380.8	1.38	1.49
MCM364	70.48	252.5	1.31	0.92	491.4	0.25	1.20
MCM564	70.45	211.9	1.55	0.98	528.2	0.25	1.51

[0142]

[0143] 표 3에 요약된 것과 같이, 계산된 커패시턴스 (C_{dl}) 값은 상기 비교예 MC의 경우보다 상기 MCM 나노하이브리드들의 경우가 더 크고, 이것은 MnO_2 나노시트의 넓은 2 차원 표면에서 상기 메조동공 탄소층의 형성 시 상기 2 차원 나노시트에서 전기촉매적인 활성 사이트들로 산소 종들의 향상된 접근성에 기인될 수 있다. 상기 전하 전달 동역학의 향상은 MC보다 MCM564의 더 높은 ORR 전기촉매 활성에 결정적인 기여를 할 수 있다.

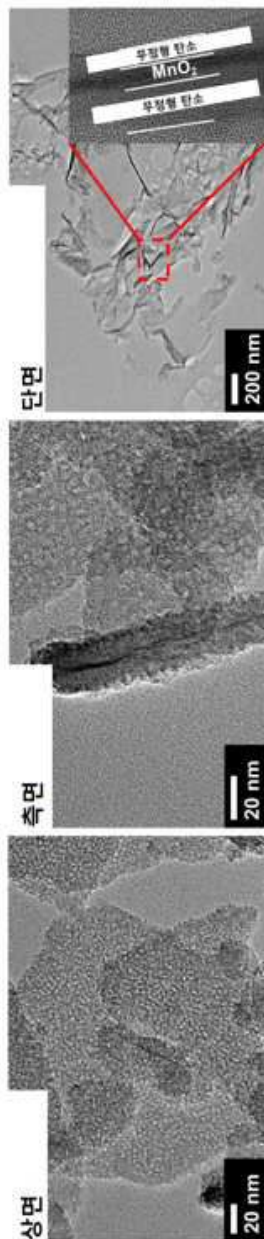
[0144] 도 16은 본 실시예에 있어서, 메조동공 실리카-적층 MnO_2 와 메조동공 탄소-적층 MnO_2 의 2 차원 하이브리드 복층 나노시트들에 대한 도식 합성 매커니즘을 나타낸 것이다. 메조동공 탄소-적층 금속 산화물의 하이브리드 복층 2 차원 나노시트는 박리된 금속 산화물 나노시트의 양면에서 메조동공 탄소층들의 고정화로 인해 합성되었다. 하이브리드 복층 나노시트들 결과는 현저하게 감소된 온-셋 포텐셜과 우수한 장기 안정성을 갖는 $Li-O_2$ 배터리를 위한 산소 전기촉매 및 전극으로서 뛰어난 성능을 나타내고, 이것은 하이브리드 복층 나노시트 형태의 독특한 장점을 강조한다.

[0145] 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 수도 있다.

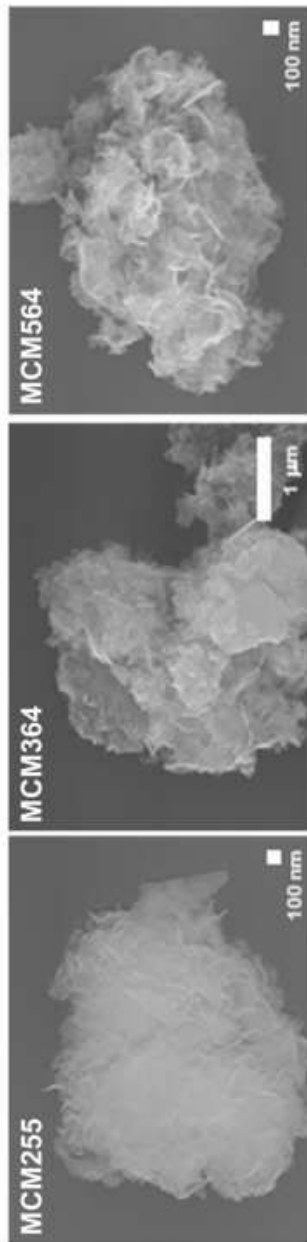
[0146] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

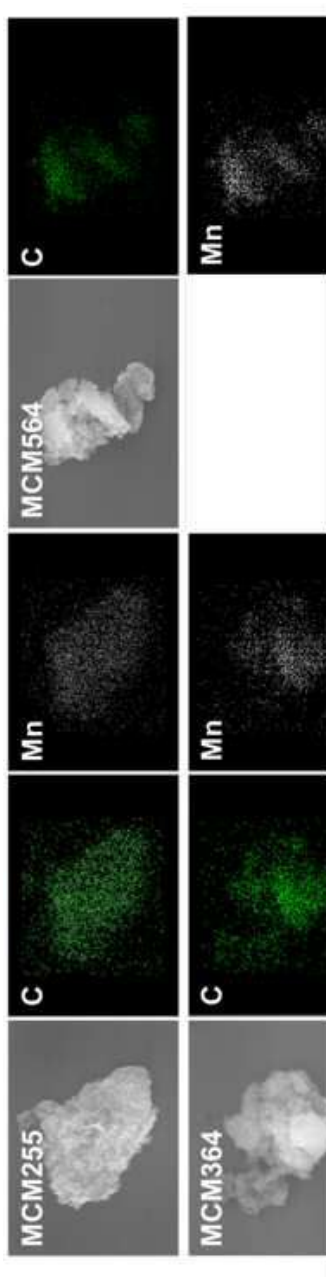
도면1a



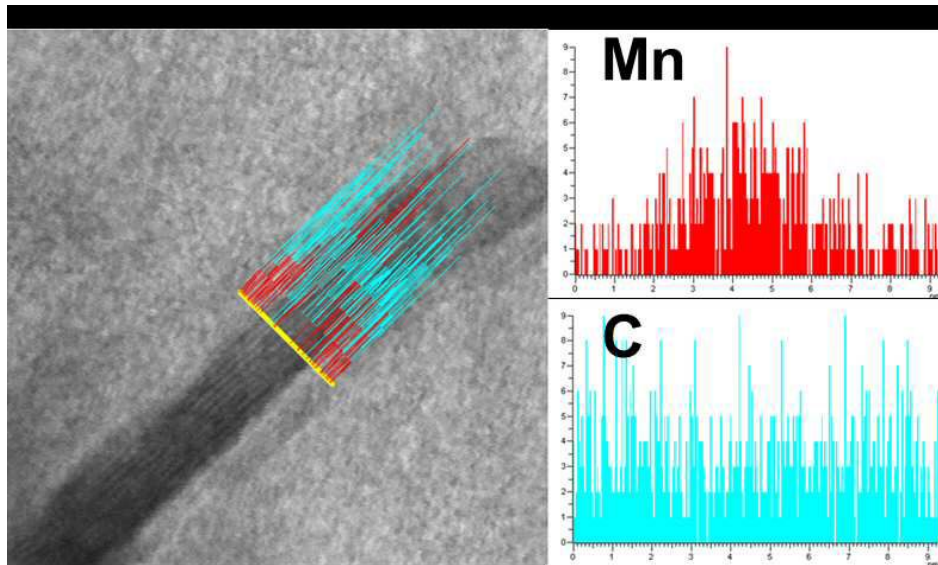
도면1b



도면1c

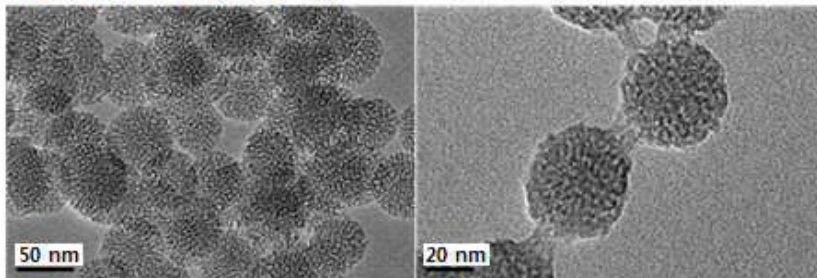


도면2

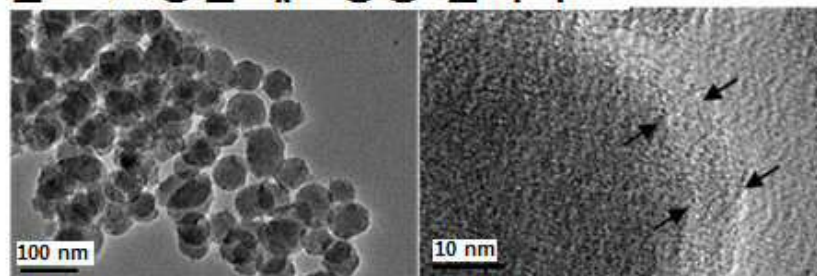


도면3a

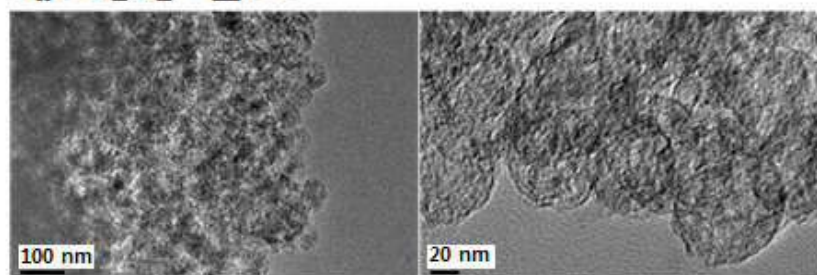
MC 메조통공 실리카



탄소 코팅된 메조통공 실리카



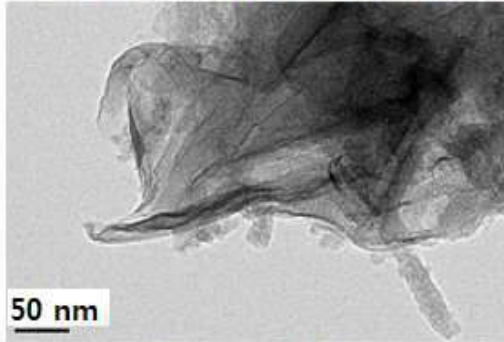
메조통공 탄소



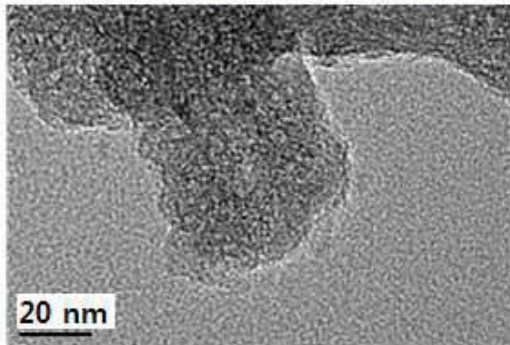
도면3b

MCM564

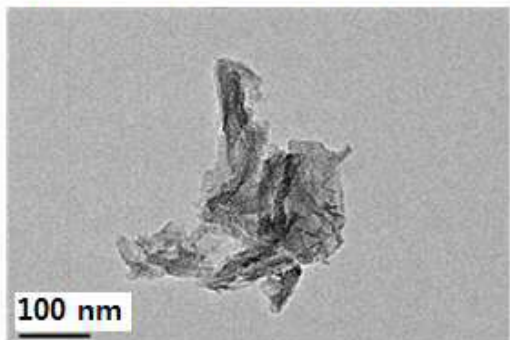
메조동공 실리카(층상 MnO_2)



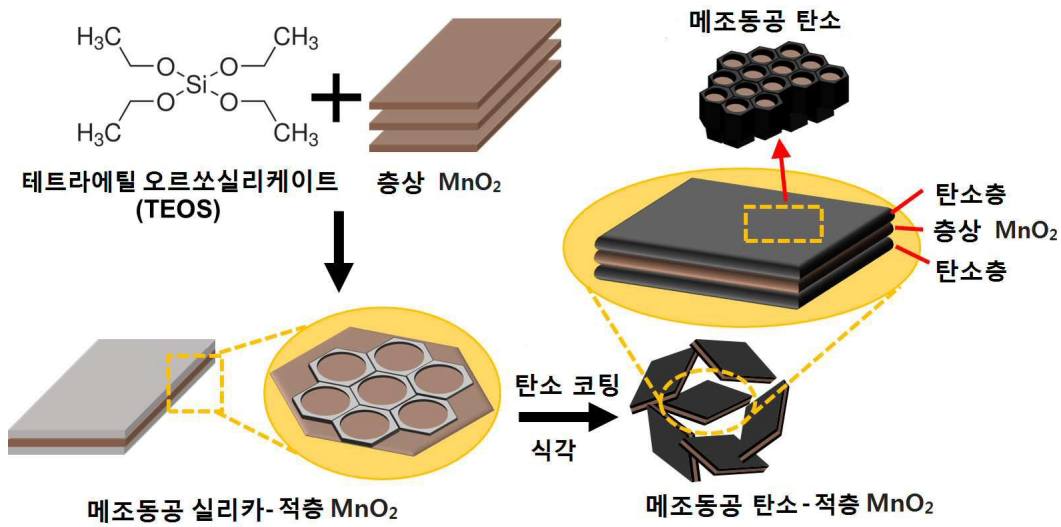
탄소 코팅된
메조동공 실리카 (층상 MnO_2)



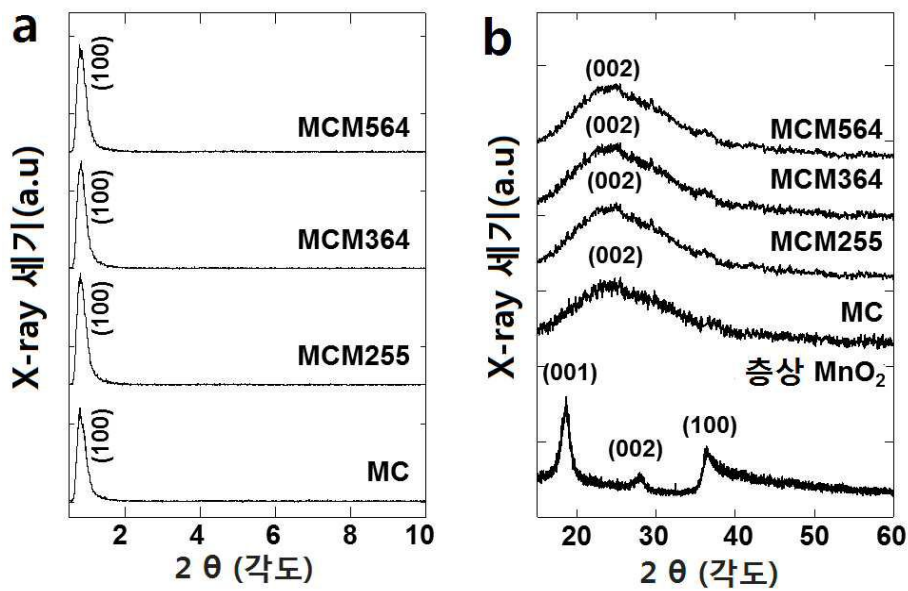
메조동공 탄소 (층상 MnO_2)



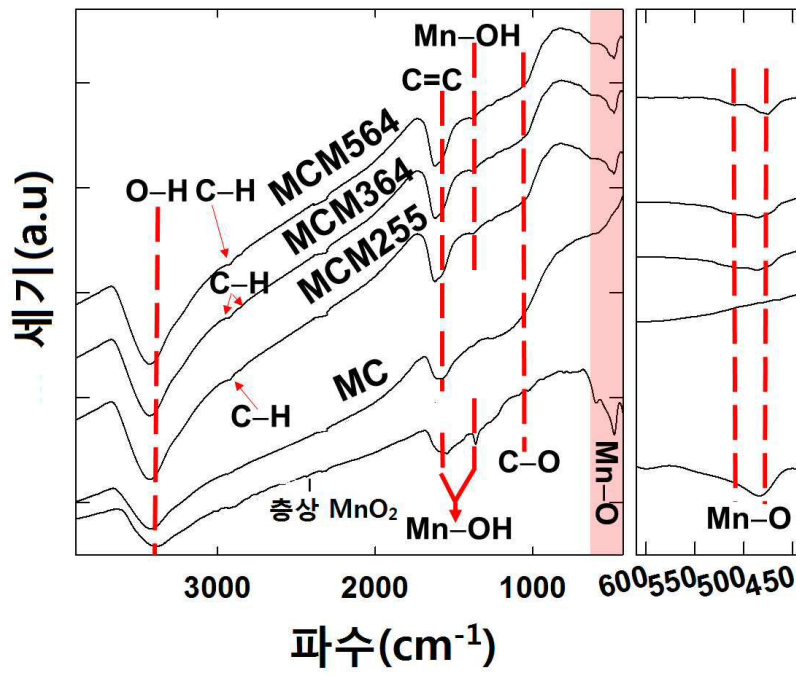
도면4



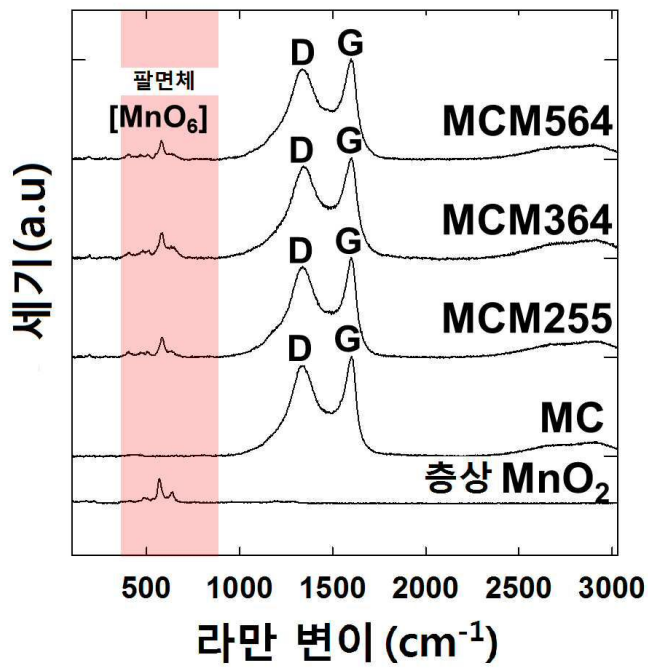
도면5



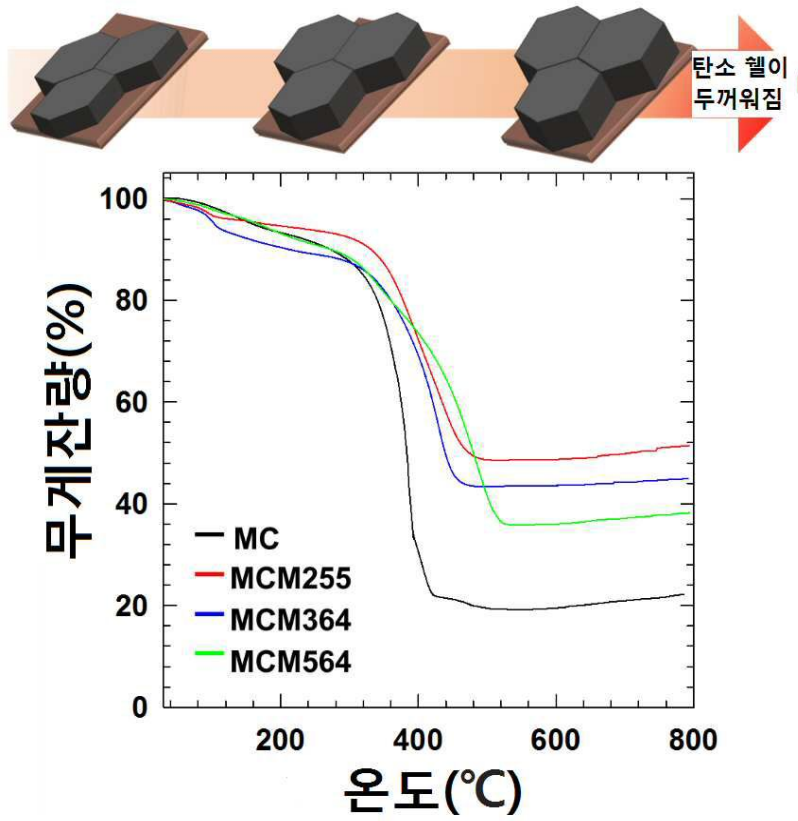
도면6a



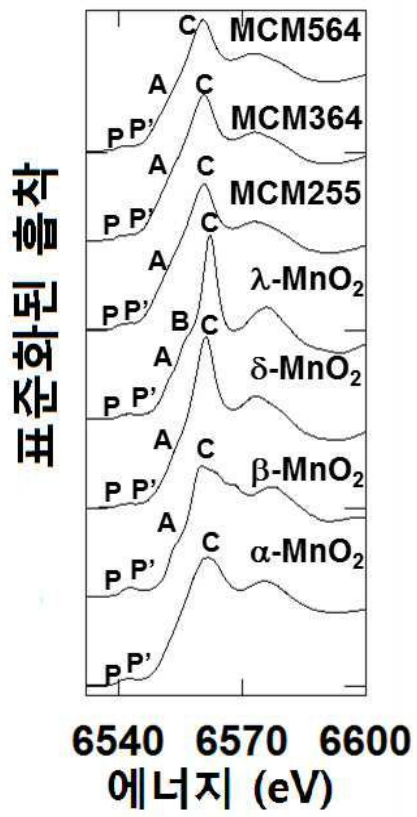
도면6b



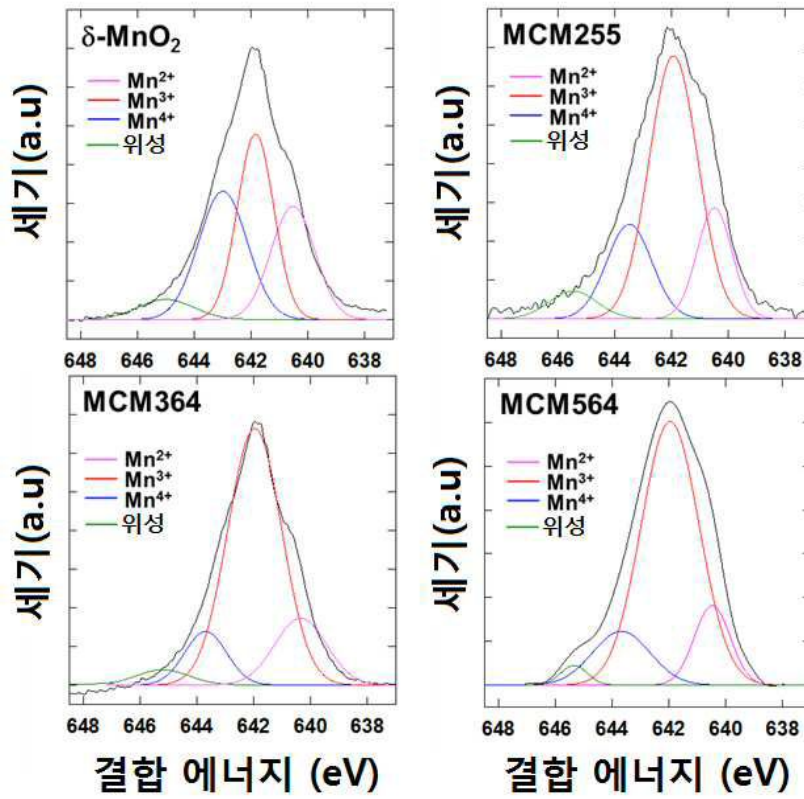
도면7



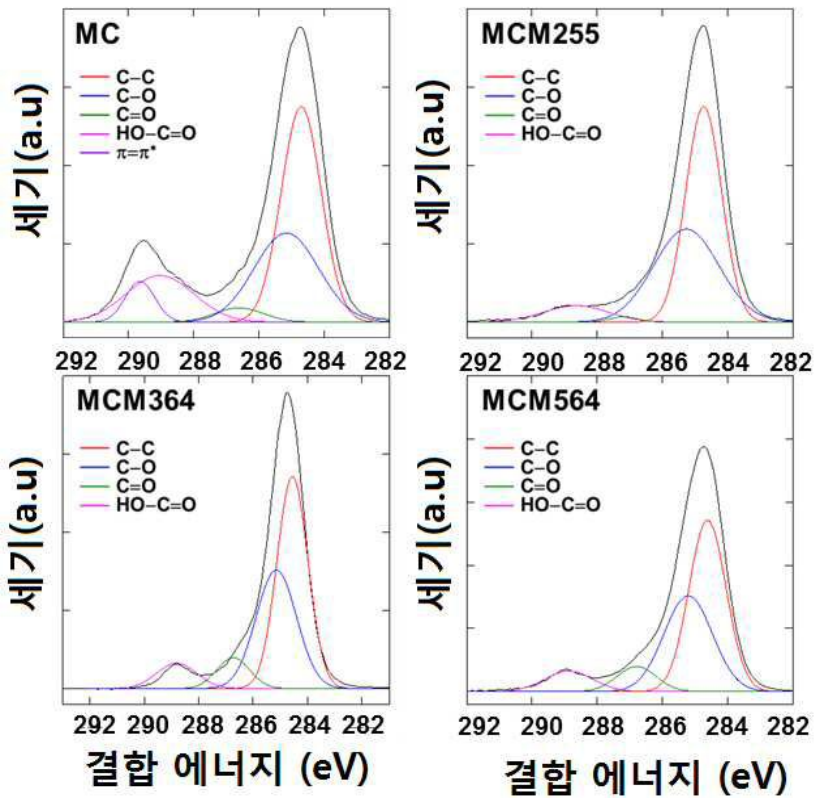
도면8a



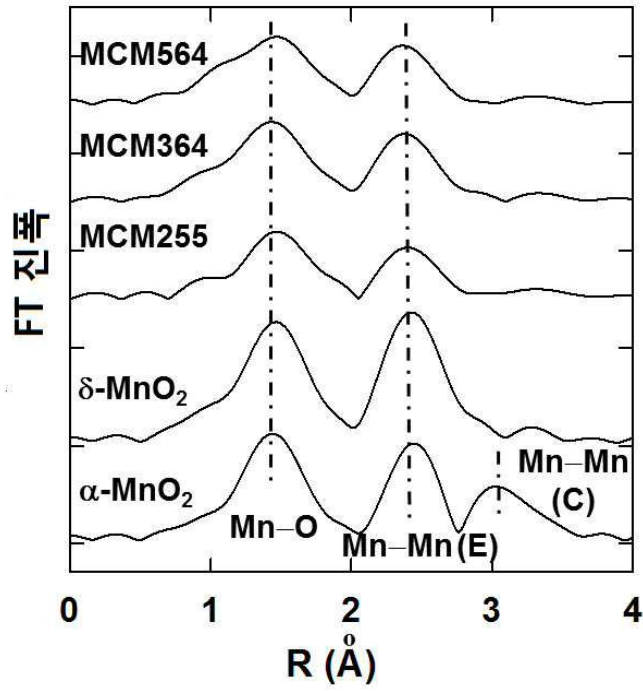
도면8b



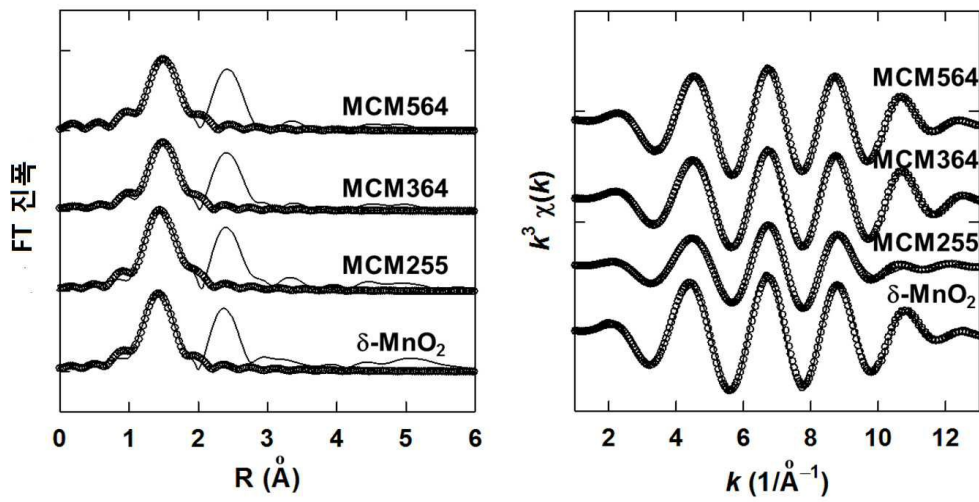
도면8c



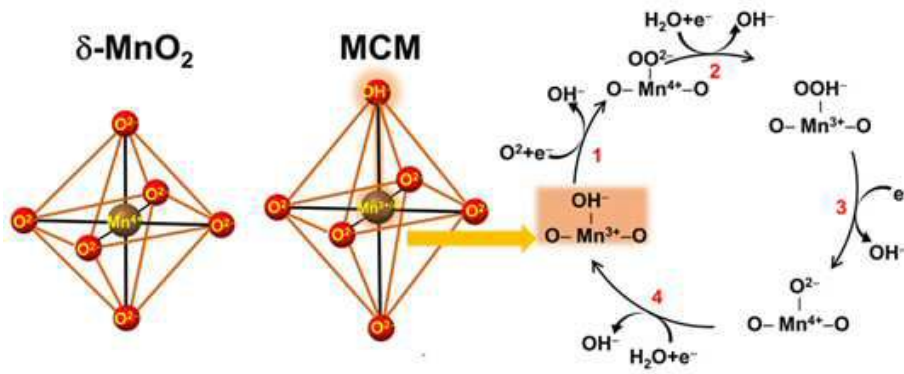
도면9



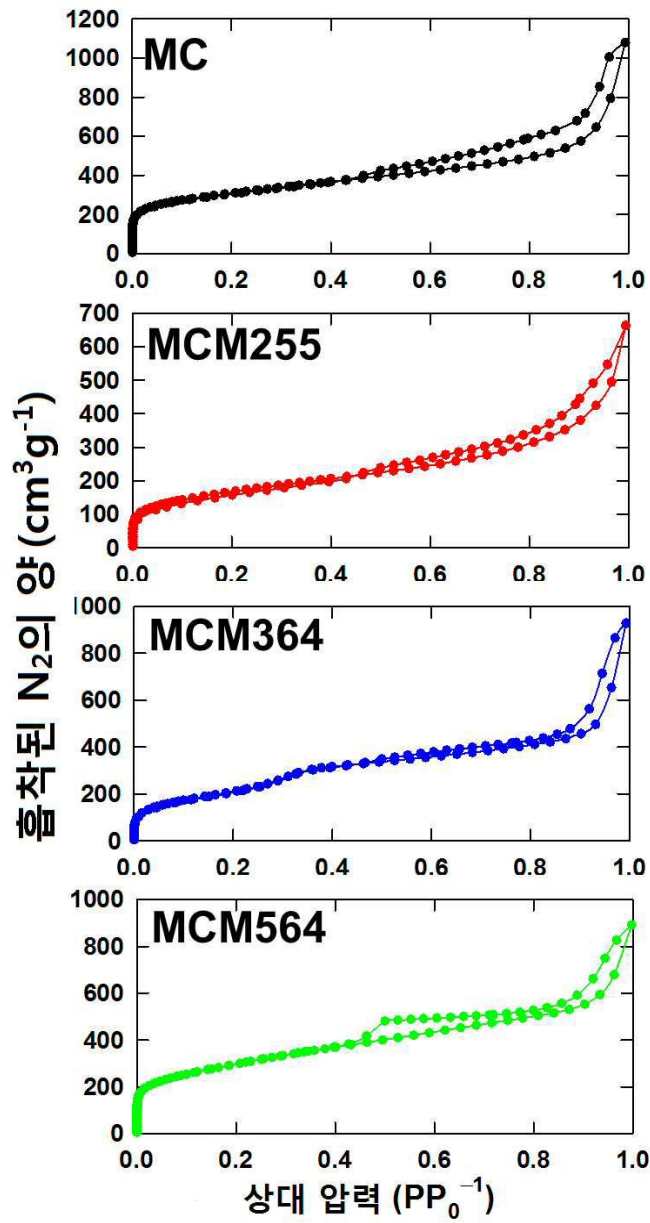
도면10a



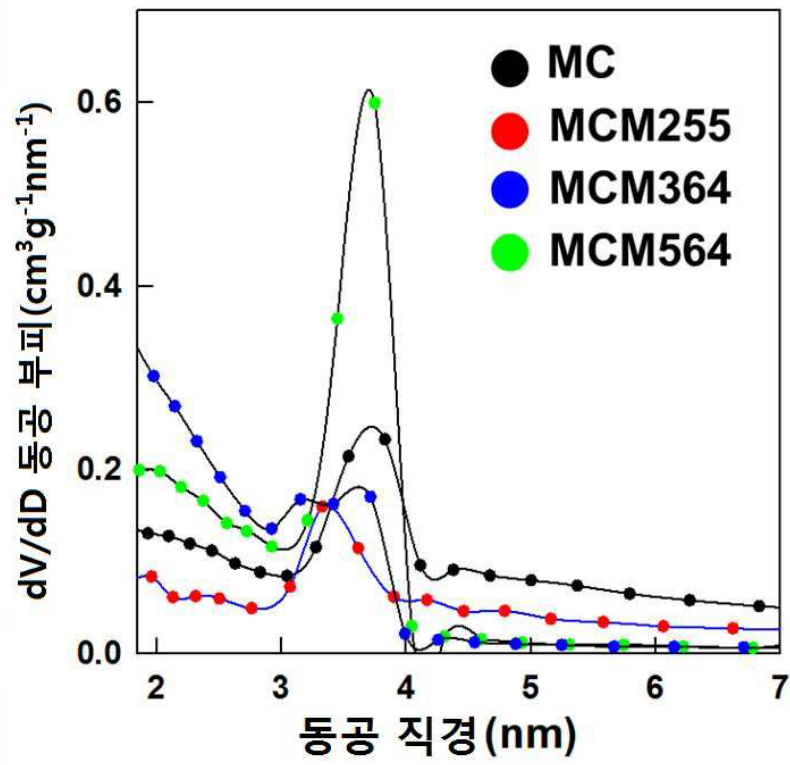
도면10b



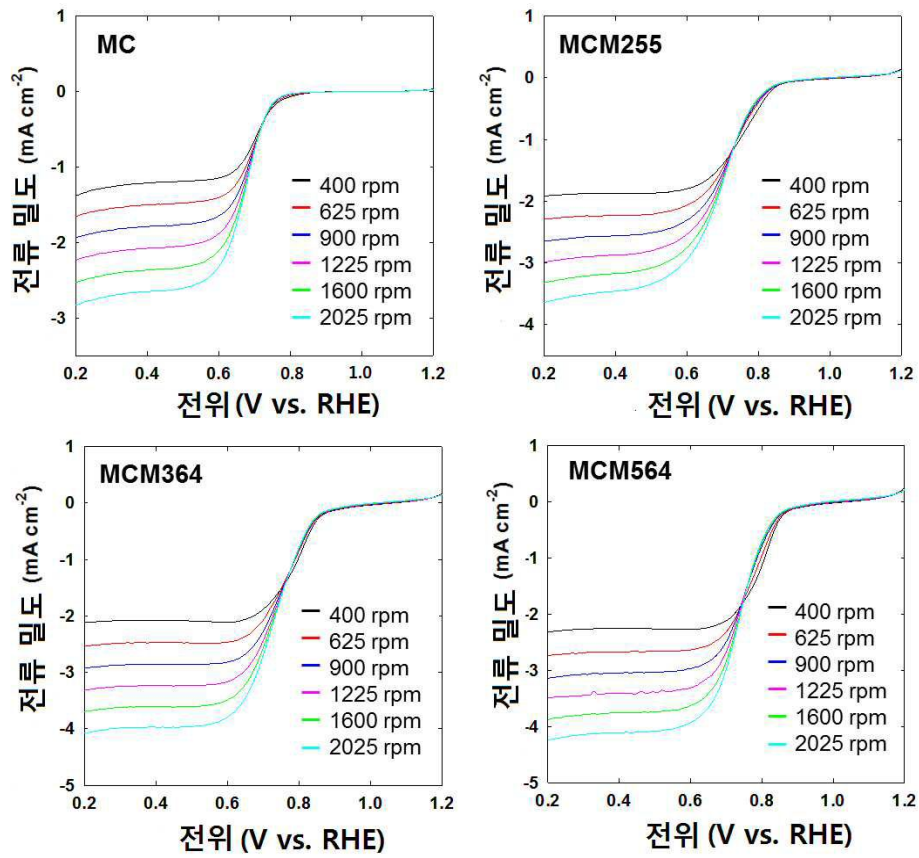
도면11a



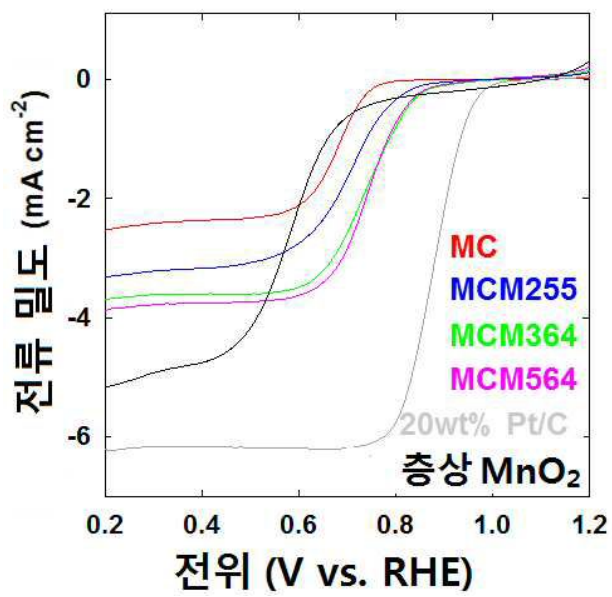
도면11b



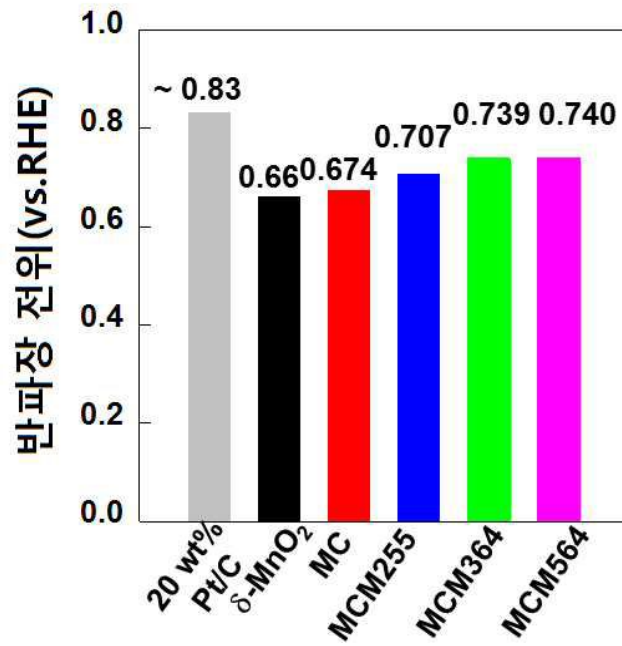
도면12a



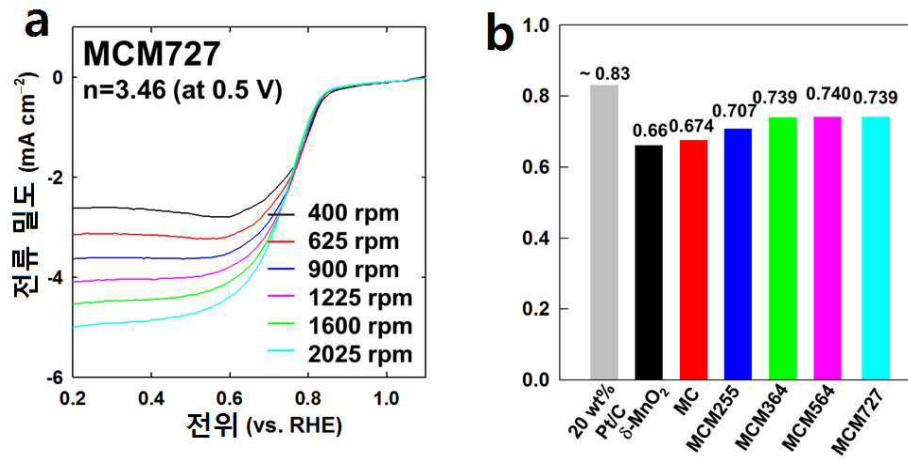
도면12b



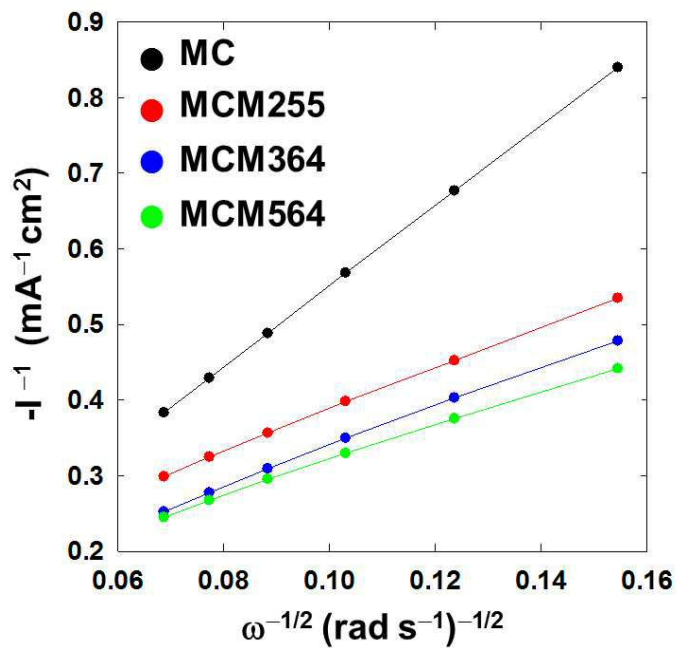
도면12c



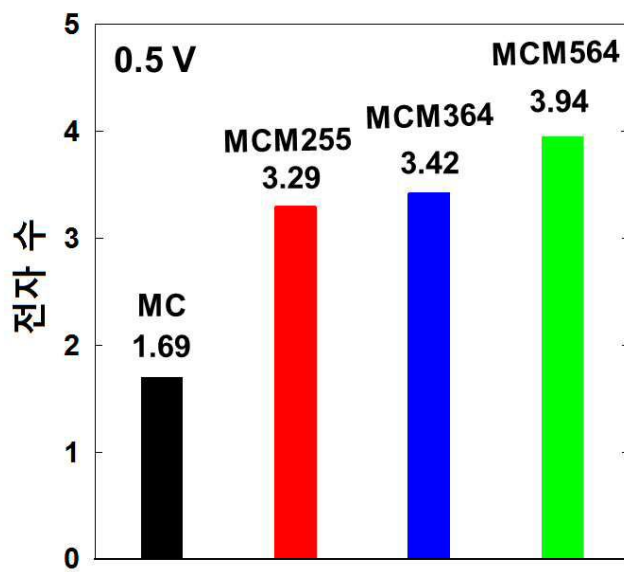
도면13



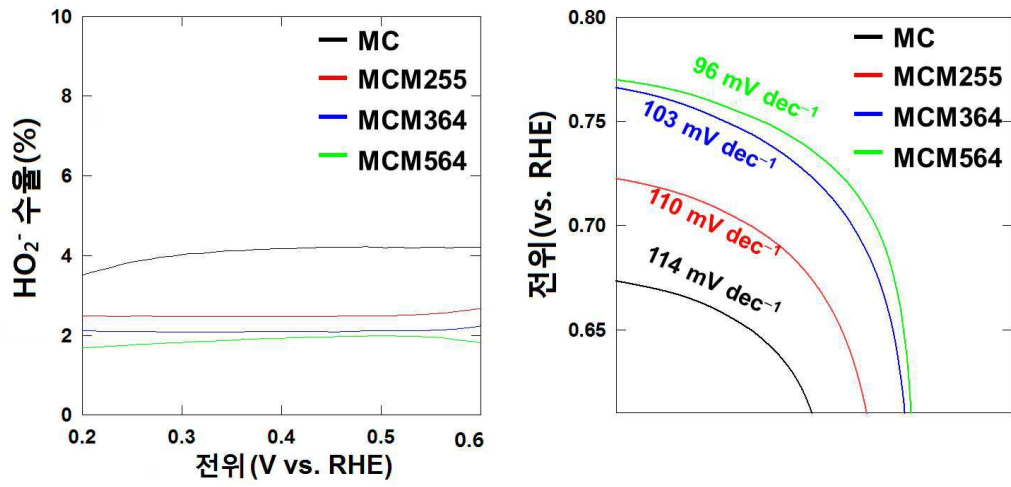
도면14a



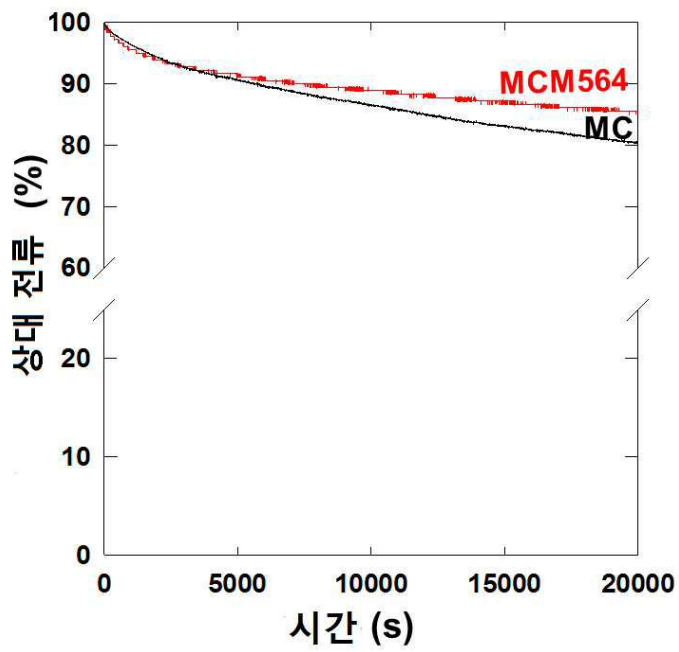
도면14b



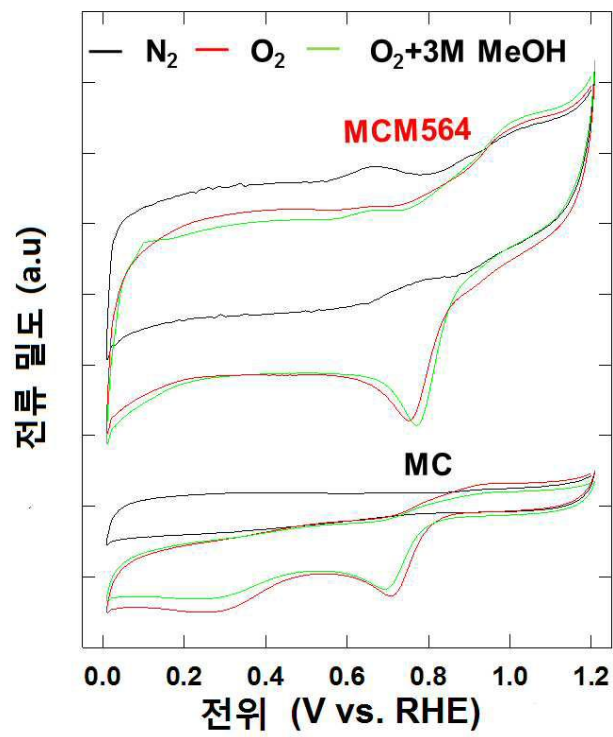
도면14c



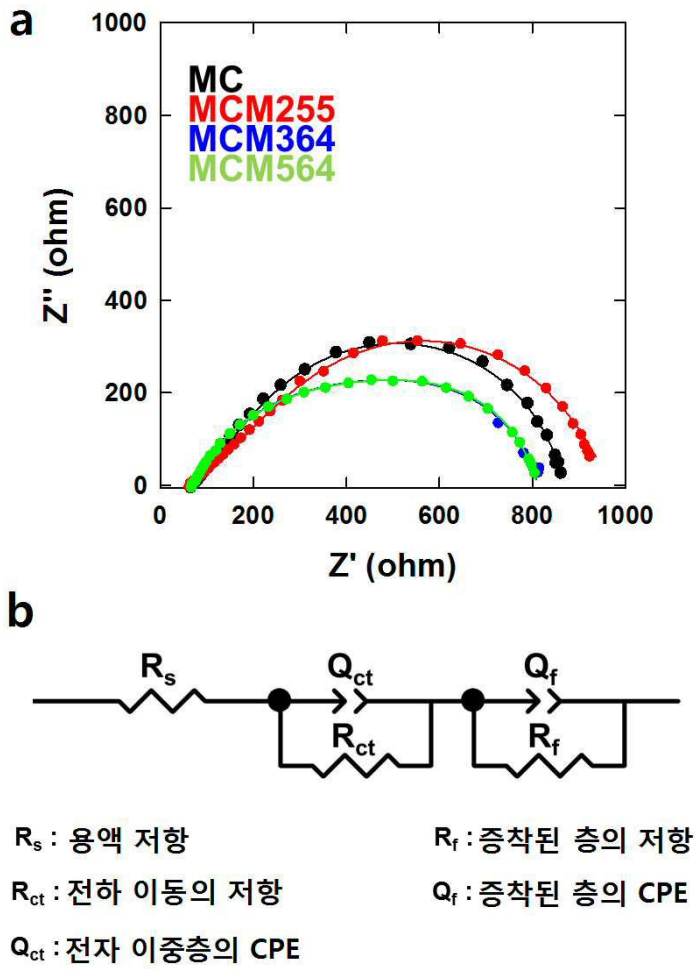
도면14d



도면14e



도면15



도면16

