



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월20일
 (11) 등록번호 10-1614053
 (24) 등록일자 2016년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0011632
 (22) 출원일자 2014년01월29일
 심사청구일자 2014년01월29일
 (65) 공개번호 10-2015-0090703
 (43) 공개일자 2015년08월06일
 (56) 선행기술조사문헌
 J. Am. Chem. Soc., 2007, Vol. 129 (27), pp 8402-8403.
 KR1020130056668 A
 You Zhou, et al., Covalent organic polymer supported palladium catalysts for CO oxidation, Chem. Commun., 2013, Vol. 49, pp. 5633-5635.
 Zhonghua Xiang and Dapeng Cao, Porous covalent-organic materials: synthesis, clean energy application and design, J. Mater. Chem. A, 2013, Vol. 1, pp. 2691-2718.

(73) 특허권자
한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
현대중공업 주식회사
 울산광역시 동구 방어진순환도로 1000 (전하동)
 (72) 발명자
자페르 야부즈
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
변지혜
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
하스무크 파텔
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
 (74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 정명주

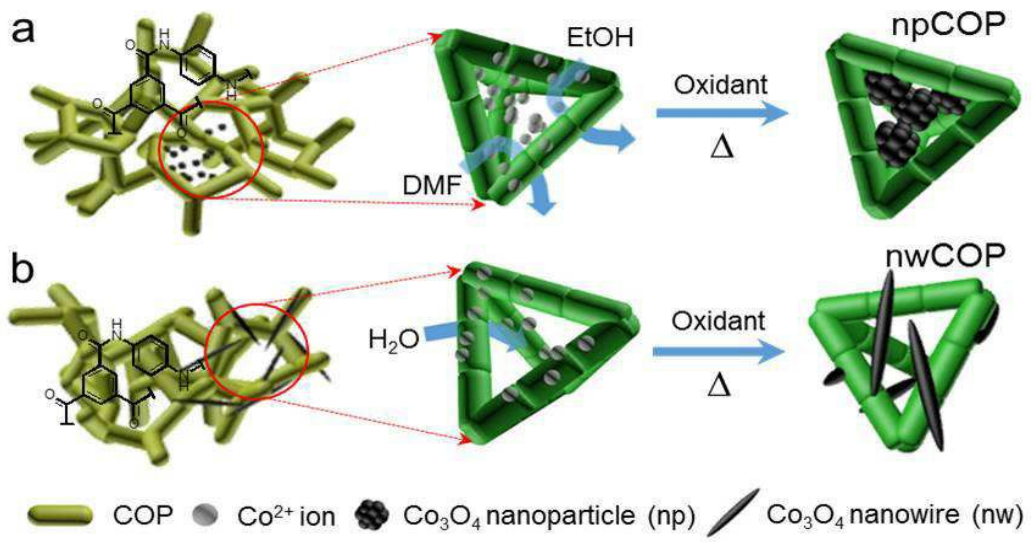
(54) 발명의 명칭 **공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 공유결합을 기반으로 형성된 나노다공성 유기 고분자를 이용하여 공극에서 나노 결정을 인-시츄 성장 (in-situ growth)시킴으로써 금속 산화물 입자의 크기를 수 나노로 제한할 수 있으며, 공유결합 유기 고분자의 서로 다른 용매에의 젖음성(wettability)을 이용하여 나노 입자의 분산력을 조절함으로써 금속 산화물의 형상을 조절할 수 있는 나노다공성 공유결합 유기 고분자의 공극에 금속 산화물 나노 결정이 포함된 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 계면활성제를 사용하지 않고, 높은 분산도와 조절된 크기를 갖는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체를 제조할 수 있으며, 제조된 나노 복합구조체는 높은 전류밀도에서 우수한 용량과 안정성을 가짐으로써 에너지 저장 및 변환 애플리케이션에 경제적으로 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-035189

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발과제

연구과제명 분자동역학 분광학을 이용한 SMART 지하수 통합관리 시스템 개발

기여율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

다음 단계를 포함하는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체의 제조방법:

- (a) 나노다공성을 갖는 공유결합 유기 고분자(COP)를 소수성 용매에 분산시키는 단계; 및
- (b) 상기 소수성 용매에 분산된 COP와 금속 산화물을 혼합하여 COP의 공극 내에서 금속 산화물을 열처리함으로써 인-시츄 성장(in-situ growth)시켜 COP 내부에 직경이 5nm 내지 30nm인 구형의 금속 산화물의 나노입자를 형성시키는 단계.

청구항 8

다음 단계를 포함하는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체의 제조방법:

- (a) 나노다공성을 갖는 공유결합 유기 고분자(COP)를 친수성 용매에 분산시키는 단계; 및
- (b) 상기 친수성 용매에 분산된 COP와 금속 산화물을 혼합하여 COP의 공극 내에서 금속 산화물을 열처리함으로써 인-시츄 성장(in-situ growth)시켜 COP 내부에 길이가 10nm 내지 100nm이고 폭은 1nm 내지 10nm인 바늘형의 금속 산화물의 나노와이어를 형성시키는 단계.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 (a) 단계의 COP는 페닐렌디아민과 디옥산의 혼합물에 아민을 반응시켜 수득된 것을 특징으로 하는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 소수성 용매는 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 데칸(decane), 시클로헥산(cyclohexane),

1-펜텐(1-pentene), 이소부틸렌(isobutylene), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디옥산(dioxane), 디에틸 설파이드(diethyl sulfide), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide), 디에틸아민(diethylamine), 디메틸 포름아미드(dimethyl formamide) 및 피리딘(pyridine)으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 공유결합 유기 고분자와 금속산화물의 나노 복합구조체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 친수성 용매는 물, 메탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜 등의 알코올류, 아세톤, 부탄올로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 공유결합 유기 고분자와 금속산화물의 나노 복합구조체의 제조방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 (b) 단계의 금속 산화물은 Co_3O_4 , Fe_2O_3 , RuO_2 , ZnO , CuO , 철 산화물, 주석 산화물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 공유결합을 기반으로 형성된 나노다공성 유기 고분자의 공극에서 나노 결정을 인-시츄 성장(in-situ growth)시킴으로써 금속 산화물 입자의 크기를 수 나노로 제한할 수 있으며, 서로 다른 용매에 대한 공유결합 유기 고분자의 젖음성(wettability)을 이용하여 나노 입자의 분산력을 조절함으로써 금속 산화물의 형상을 조절할 수 있는, 나노다공성 공유결합 유기 고분자의 공극에 금속 산화물 나노 결정이 형성되어 있는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 물질의 광학, 열 및 전기적 특성은 크기 분포와 형태에 따라 달라지므로, 나노 물질의 모양, 크기 및 구조를 조절하는 능력은 나노 기술에 있어서 가장 중요하다. 형태와 구조가 조절된 나노 물질은 태양광 전지(B.Z. Tian *et al.*, *Nature*, 449:885, 2007), 불균일 촉매(Astruc *et al.*, *Angew Chem Int Edit*, 44:7852 2005, G.A. Somorjai and J.Y. Park, *Top Catal*, 49:126, 2008), 물처리 흡착제(C.T. Yavuz *et al.*, *Science*, 314:964, 2006) 및 리튬 이온 배터리 전극(P. Poizot *et al.*, *Nature*, 407:496, 2000)과 같이 많은 응용 영역

에 있어서 중대한 개발을 이끈다.

[0003] 안정하게 분산되는 나노 입자를 제조하기 위한 계면활성제 및 광범위한 형태 조절로 사용자의 요구에 맞는 구조를 생산하기 위한 템플릿을 이용한 합성이 가장 일반적으로 사용되고 있다. 균일한 구조를 갖는 나노 물질을 생산하기 위해 다공성 실리카(KIT-16, SBA-15 및 MCM-41)와 같은 하드 템플릿(K.M. Shaju *et al.*, *Phys Chem Chem Phys*, 9:1837, 2007, G.X. Wang *et al.*, *Chem-Eur J*, 16:11020, 2010)과 생체 및 블록 혼성 중합체와 같은 소프트 템플릿(G.J.D. Soler-illia *et al.*, *Chem Rev.*, 102:4093, 2002, D.Y. Zhao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 120:6024, 1998)이 사용되었다. 하드 템플릿은 규칙적인 기공과 결정도가 좋은 잘 조직된 구조를 생성할 수 있으나, 제조 조건의 조작에 따라 구조가 크게 달라지는 단점이 있다. 큰 구조적 변화를 갖는 소프트 템플릿은 무기물 전구체와 쉬운 초분자 상호작용으로 나노 입자를 지탱할 뿐만 아니라 분자 강도 및 기능성에 따라 구조적 안정성과 표면 특성을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

[0004] 나노 스케일의 다공성을 갖는 공유결합 유기 고분자(Covalent Organic Polymers, COPs)는 다공성 구조 내에 헤테로 원자가 풍부하여, 우선적으로 COPs 스스로 금속이온에 결합할 것으로 예상되고, 그 합성물은 그것들의 본질적인 표면적과 반응성 때문에 가스 저장, 불균일 촉매, 오염 흡착, 전기 장치와 같이 매우 다양한 응용 잠재력이 있어 상당한 관심을 받고 있다. 공유결합 유기 고분자의 주된 이점은 응용 대상을 위해 다양한 구성요소로 합성의 다양성 및 기공 구조를 설계할 수 있다는 점이다. 최근 Zhou 등은 Pd 나노 물질 생성을 위한 소프트 템플릿으로 사용할 수 있는 높은 표면적을 갖는 COPs를 보고한 바 있다. 인-시츄 리덕션(in-situ reduction)으로 COPs로 스며든 Pd 나노 물질은 매우 균일하며, 상기 합성물은 CO 산화를 위한 불균일 촉매로서 훌륭한 성능을 나타내었으나(Y. Zhou *et al.*, *Chem. Commun.*, 49:5633, 2013), 그러한 활성에도 불구하고, 분산도를 증가시키고 나노 물질의 크기를 감소시키기 위해 글로 방전(glow discharge)을 도입하면, COPs의 기존 결합 능력이 저하되는 문제점이 있다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 높은 분산도 및 조절된 크기를 갖는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체를 개발하고자 예의 노력한 결과, 계면활성제의 사용 없이도 공유결합을 기반으로 형성된 나노다공성 유기 고분자를 이용하여 공극에서 나노 결정을 인-시츄 성장(in-situ growth)시킴으로써 금속 산화물 입자의 크기를 수 나노로 제한할 수 있고, 공유결합 유기 고분자의 서로 다른 용매에의 젖음성(wettability)을 이용하여 나노 입자의 분산력을 조절함으로써 금속 산화물의 형상을 조절할 수 있으며, 또한, 이렇게 제조된 높은 분산도를 가지고 크기가 조절된 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체를 사용하여 리튬 이온 전지의 양극과 CO 산화반응의 불균일 촉매를 위한 활성물질로서 사용 가능한 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 크기와 형태가 조절된 공유결합 유기 고분자(Covalent Organic Polymers, COPs)와 금속 산화물의 나노 복합구조체 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 나노다공성 공유결합 유기 고분자(Covalent Organic Polymers, COPs)의 공극에 금속 산화물 나노 결정이 포함된 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체를 제공한다.

[0008] 본 발명은 또한, (a) 나노다공성을 갖는 공유결합 유기 고분자를 합성하는 단계; (b) 상기 합성된 공유결합 유기 고분자를 용매에 분산시키는 단계; 및 (c) 상기 용매에 분산된 공유결합 유기 고분자에 금속 산화물을 첨가하여 공유결합 유기 고분자의 공극 내에서 인-시츄 성장(in-situ growth)을 실시하는 단계를 포함하는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따르면, 공유 결합을 기반으로 형성된 다공성 유기 고분자를 응용하여 금속 산화물 나노입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있으며, 용매의 종류를 달리함으로써 나노입자의 분산력을 조절하여 금속 산화물의 형상 또한 조절할 수 있다. 계면활성제를 사용하지 않으면서 간단한 합성 방법으로 높은 분산도와 조절된 크기를 갖는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체를 제조할 수 있다. 또한, 공유결합 유기 고분자에 주입되는 금속 산화물 나노 결정의 종류에 따라 리튬이온전지의 음극 재료 및 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하여 매우 다양하게 응용될 수 있다. 높은 전류밀도에서 우수한 용량과 안정성을 가짐으로써 에너지 저장 및 변환 애플리케이션에 경제적으로 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 각기 다른 용매 시스템으로 합성된 (a) npCOP 및 (b) nwCOP의 TEM(transmission electron microscopy) 이미지, 격자간 거리 측정을 위한 (c) npCOP 및 (d) nwCOP의 고해상(high resolution) TEM 이미지, (e) COP의 SEM 이미지 및 (f) COP 템플릿 없이 합성된 기존 나노 Co₃O₄ 이미지이다.

도 2는 낮은 배율로 확인한 (a) npCOP 및 (b) nwCOP의 TEM 이미지이다.

도 3은 아마이드계 다공성 중합체를 템플릿 사용하여 합성한 Co₃O₄의 형태를 나타낸 것이다[(a): 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine)링커; (b): 2,5-다이메틸-1,4-페닐렌 디아민(2,5-Dimethyl-1,4-phenylenediamine)링커; (c): 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline)링커; (d): 1,5-디아미노나프탈레인(1,5-Diaminonaphthalein)링커].

도 4의 (a)는 npCOP와 nwCOP의 X-선 회절 패턴, (b)는 합성물의 XPS 스펙트럼, (c)는 CO 2p 스펙트럼, (d)는 합성물 및 COP 자체의 FTIR 스펙트럼이다.

도 5는 스트레칭 진동 범위에서 나타난 혼합물의 FTIR 스펙트럼이다.

도 6은 COP의 습윤성에 따라 다른 용매를 사용하였을 때 금속의 주입을 나타낸 것이다 [(a): 용매 혼합물(에탄올과 DMF); (b): 물(H₂O)].

도 7은 나노 입자로 패킹(packaging)된 (a) npCOP와 (b) nwCOP를 나타낸 것이다.

도 8의 (a)는 77K에서 측정된 N₂ 흡/탈착 등온선, (b)는 나노 혼합물의 각기 다른 기공 부피에 의한 기공 크기를 나타낸 것이다.

도 9는 npCOP(a)와 nwCOP(b)의 전류밀도 0.06C(50mA⁻¹)에서 측정된 최초 2회의 정전류 사이클 및 npCOP(c)와 nwCOP(d)의 10회의 사이클 후에 나타난 정전류 전압 프로파일을 나타낸 것이다.

도 10은 200uA/s의 주사율에서 측정된 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammograms)(a) 및 0.06C(50mA/g)의 전류밀도에서 나타난 최초 5회의 사이클까지의 COP 정전류 전압 프로파일(전압범위: 0.05-2V)을 나타낸 것(b)이다.

도 11은 npCOP(a) 및 nwCOP(b)의 사이클 성능을 나타낸 것이다.

도 12는 60번의 충/방전 사이클 후의 npCOP(a) 및 nwCOP(b)의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 13은 60번의 사이클 후 npCOP의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

도 14는 npCOP 및 nwCOP 촉매의 CO 전환(a) 및 80℃ 에서 37시간 동안 측정된 npCOP 및 nwCOP의 장기 안정성 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 npCOP 및 nwCOP를 80℃에서 37시간 동안 일산화탄소(CO)에 노출시킨 후의 DRIFT 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0012] 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.
- [0013] 본 명세서에서 전체적으로, 용어 COPs는 공유결합 유기 고분자를 한정하는 의미로 사용되는 것이며, 용어 npCOP(NP=나노 입자, nanoparticle)는 에탄올 및 DMF로 이루어진 용매 혼합물을 사용하여 제작된 나노 혼합물을, nwCOP(nw=나노 와이어, nanowire)는 물을 용매로 사용하여 제작된 나노 혼합물을 의미한다.
- [0014] 본 발명에서는 공유결합을 기반으로 형성된 나노다공성 유기 고분자를 이용하여 공극에서 나노 결정을 인-시츄 성장(in-situ growth)시킴으로써 금속 산화물 입자의 크기를 수 나노로 제한할 수 있으며, 공유결합 유기 고분자의 서로 다른 용매에의 젖음성(wettability)을 이용하여 나노 입자의 분산력을 조절함으로써 금속 산화물의 형상을 조절할 수 있는 공유결합 유기 고분자(Covalent organic polymers, COPs)를 제조하였다. 그 결과 계면 활성제를 사용하지 않고도 나노결정의 크기 및 형상이 조절가능하며, 생성된 최종 생성물은 리튬 이온 전지의 양극과 CO 산화반응의 불균일 촉매를 위한 활성물질로서 매우 유용한 것을 확인할 수 있었다.
- [0015] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 나노다공성 공유결합 유기 고분자(Nanoporous Covalent organic polymers, COPs)의 공극에 금속 산화물 나노 결정이 형성되어 있는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 공유결합 유기 고분자는 소수성 성질인 것을 특징으로 한다. 상기 금속 산화물 나노 결정은 금속 산화물 나노 입자(nanoparticle) 또는 금속 산화물 나노 와이어(nanowire)인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 금속 산화물은 Co₃O₄, Fe₂O₃, RuO₂, ZnO, CuO, 철 산화물, 주석 산화물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 코발트 산화물을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0018] 상기 금속 산화물 나노 입자의 직경은 5nm 내지 30nm, 바람직하게는 10.82±1.88nm일 수 있다.
- [0019] 상기 금속 산화물 나노 와이어의 길이는 10nm 내지 100nm이고, 폭은 1nm 내지 10nm일 수 있다. 바람직하게는 상기 금속 산화물 나노 와이어의 길이는 38.36±12.7nm이며, 폭은 3.036±0.816nm일 수 있다.
- [0020] 이 때, 상기 범위는 COP 나노 세공의 분포에 따라서 조절될 수 있으며, 세공 깊은 곳에서 제한적으로 성장할수록 크기가 작아진다고 볼 수 있다. 반대로 메조 세공 및 고분자 표면에서 성장한 경우에는 크기가 커진다. 따라서 나노 입자의 크기는 나노 입자가 위치한 세공의 크기와 연관된다고 볼 수 있으나, 다만, 세공 깊은 곳에서 성장한 나노 입자가 안정성이 높을 것으로 기대되며, 실제 응용 예시에서도 npCOP가 더 높은 안정성을 보인다.
- [0021] 그리고 본 발명은 다른 관점에서, (a) 나노다공성을 갖는 공유결합 유기 고분자(COP)를 소수성 용매에 분산시키는 단계; 및 (b) 상기 소수성 용매에 분산된 COP와 금속 산화물을 혼합하여 COP의 공극 내에서 금속 산화물을 인-시츄 성장(in-situ growth)시켜 COP 내부에 금속 산화물의 나노입자를 형성시키는 단계를 포함하는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체의 제조방법의 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 또한, 본 발명은 또 다른 관점에서, (a) 나노다공성을 갖는 공유결합 유기 고분자(COP)를 친수성 용매에 분산시키는 단계; 및 (b) 상기 친수성 용매에 분산된 COP와 금속 산화물을 혼합하여 COP의 공극 내에서 금속 산화물을 인-시츄 성장(in-situ growth)시켜 COP 내부에 금속 산화물의 나노와이어를 형성시키는 단계를 포함하는 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계의 공유결합 유기 고분자(Covalent organic polymers, COPs)는 페닐렌디아민(phenylenediamine)과 디옥산의 혼합물에 아민을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0024] 이와 비슷한 링커 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine), 2,5-다이메틸-1,4-페닐렌 디아민(2,5-Dimethyl-1,4-phenylenediamine) 및 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline),

1,5-디아미노나프탈레인(1,5-Diaminonaphthalein)을 사용할 경우 바늘형 나노 입자를 생산하였지만 메틸 그룹의 입체장애로 인하여 균일한 나노 입자가 나타나지 않았다. 그러므로 페닐렌디아민 링커를 사용할 경우 균일한 나노 입자가 생산되는 것을 확인하였다.

- [0025] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 소수성 용매로는, 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 데칸(decane), 시클로헥산(cyclohexane) 등의 알칸류, 1-펜텐(1-pentene), 이소부틸렌(isobutylene) 등의 알켄류, 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 등의 벤젠류, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디옥산(dioxane) 등의 에테르류, 디에틸 설파이드(diethyl sulfide), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide) 등의 황류와 디에틸아민(diethylamine), 디메틸 포름아미드(dimethyl formamide), 피리딘(pyridine) 등의 아민류가 적용될 수 있으며, 이때 상기 소수성 용매와 에탄올의 혼합 균에서 선택될 수 있다.
- [0026] 또한, 친수성 용매는 물, 메탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜 등의 알코올류, 아세톤, 부탄올의 케톤류가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 (b) 단계의 금속 산화물은 Co_3O_4 , Fe_2O_3 , RuO_2 , ZnO , CuO , 철 산화물, 주석 산화물로 구성된 균에서 선택되는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 코발트 산화물을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 본 발명에 의한 제조방법에 있어서, 공유결합 유기 고분자는 소수성 성질인 것을 특징으로 한다. 유기 용매는 COP 구조와 친화성이 좋기 때문에 에탄올과 DMF의 혼합용매를 사용할 경우 COPs의 내부를 쉽게 통과하여 코발트 금속이 구조체에 깊게 주입될 수 있으며, 내장된 금속은 기공 구조로부터 유도된 나노 스케일에 갇힌 채로 커져(Q. Jiang and M. D. Ward, *Chemical Society Reviews*, 2013), 나노 입자의 크기는 줄어들게 되는 반면, 물은 COP 구조와 친화성이 낮아 코발트 금속이 COP의 큰 기공 안에 부착된다. 결국 물에서 생산된 혼합물은 메조기공 템플레이션(mesopore templation)으로 인하여 와이어 모양의 큰 입자로 확인되는 반면, 용매 혼합물에서 생산된 혼합물은 크기가 작고 많이 분산된 나노 입자이다.
- [0029] 본 발명에 있어서, COP 내부에 금속 산화물 나노 입자의 형성은 소수성 용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 금속산화물의 나노 복합 구조체의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에서는 에탄올 및 DMF의 혼합 용매를 사용하였다.
- [0030] 본 발명에 있어서, COP 내부에 금속 산화물 나노 와이어의 형성은 친수성 용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 금속산화물의 나노 복합 구조체의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에서는 물을 사용하였다.
- [0031] 또한, 본 발명의 또 다른 관점에서 상기 공유결합 유기 고분자와 금속 산화물의 나노 복합구조체를 포함하는 리튬 이온전지의 음극재료 또는 일산화탄소 산화용 촉매에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명의 전기 화학적 성능 측정을 위한 모든 분석은 아르곤 충전 글로브 박스 내에서 조립된 코인 타입의 셀을 사용하여 WBCS 3000 battery cycler(Wonatech, Korea)로 수행하였다. 작동 전극(working electrode)은 60wt% 활성물질, 30wt% 카본블랙 및 10wt% 폴리비닐이덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride (PVdF))를 N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidinone)에 녹인 슬러리로 준비하였으며, 상기 슬러리를 구리호일에 도포한 후, 용매를 제거하기 위하여 밤새 70°C 및 진공상태에서 건조시켰다. 금속 리튬호일(Hosen, Japan)은 표준전극과 상대전극으로 사용하였고, 분리를 위해 Celgard 2302 막(membrane)을 사용하였으며, 1M 리튬 헥사플로로포스페이트(lithium hexafluorophosphate (LiPF_6))를 에틸카보네이트와 디에틸 카보네이트(1:1 v/v)의 혼합물에 용해시켰다. 정전류식 충/방전 사이클은 대 0.05 ~ 3.0V사이 25°C에서 50-2000 mA g^{-1} 의 다양한 전류밀도에서 측정 시험하였다.
- [0033] 본 발명에서, 촉매 활성 측정은 유동반응기에서 수행하였으며, 약 100mg의 복합재료를 석영관에 채운 후, 250°C에서 30분간 H_2 를 흘리며 헬륨균형가스 (5 % H_2 in He, a flow of 45 mL min^{-1})처리하여 감소하였다. 촉매를 실온까지 냉각한 후 4 % CO , 10 % O_2 , and 86 % He (balance)의 가스 혼합물하에 반응시킨 후, 총 가스 유량을 질량 유량 제어기(Brooks Instrument)를 사용하여 측정하였고, 25~120 °C의 온도범위에서 CO_2 로 100% 전환될 때까지 수행하였다. 비어있는 반응기에서 CO 의 전환은 발견되지 않았으며, 석영관을 통과하는 기체 혼합물을 가스

크로마토그래피를 통해 모니터하였다.

[0034] 리튬 이온 전지(Lithium-ion batteries, LIBs)는 일반적인 전기장치뿐만 아니라 전기 차량과 그리드 시스템 같은 미래의 에너지 저장 시스템을 위한 중요한 자원이다(P. G. Bruce *et al.*, *Angew Chem. Int. Edit.*, 47:2930, 2008). 미래 에너지 저장 시스템의 요구를 만족시키기 위한 고성능 LIBs 개발을 위해, 탄소계 나노 물질, 전이 금속 산화물 및 인터칼레이션(intercalation) 기반질 제작과 같은 막대한 노력이 이루어지고 있다.(C. Q. Feng *et al.*, *Mater Res. Bull.*, 44:1811, 2009) 그 중, 금속 산화물이 현재 상용화되고 있는 탄소계 물질 (~300 mAh g⁻¹)과 비교하여 높은 비용량(~900 mAh g⁻¹)으로 큰 관심을 끌었지만(Z. S. Wu *et al.*, *Acs. Nano*, 4:3197, 2010), 그러나 리튬 이온의 연속적인 삽입과 추출로 인하여 수반된 입자 응집과 큰 부피 변화에서 기인한 낮은 라이프 사이클(life cycle) 때문에, 금속 산화물 전극을 사용하는데 문제가 있다. 상당한 부피의 변화로 전극과 집전장치 사이의 전기 접촉에서 장애가 유발되어 전극의 분쇄가 일어나며, 연계된 나노 입자의 응집 또한 전해질 침투를 크게 방해하여(X. Wang *et al.*, *Chem. Commun.*, 47:12280, 2011) 궁극적으로 순환 성능의 감소를 야기한다. 그러므로, 금속 산화물계 전극의 사이클 성능을 향상시키기 위하여, 다층 구조의 제작, 전극의 부피 팽창을 수용하기 위한 공간을 제공하는 다공성 기질의 응용, 그리고 나노 입자의 빠른 응집을 막는 것(F. Li *et al.*, *J Power Sources*, 117:546, 2008, H. J. Liu *et al.*, *Electrochim Acta*, 53:6497, 2008)과 같은 몇몇의 합성전략이 입증되었다. 그러나 이러한 합성 접근 방법은 늘 상품화 가능성을 방해하는 많은 조작 비용을 수반한다. 우리는 손쉬운 합성으로 제작할 수 있는 COPs와 통합된 Co₃O₄ 나노 복합물(Co₃O₄-COPs)을 준비하였고, 복합물은 LIBs 전극으로써 개선된 순환 성능을 보여준다.

[0035] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0036] **실시예 1: Co₃O₄-COPs의 합성**

[0037] 실시예 1-1: COPs 합성 및 Co₃O₄-COPs 제작(에탄올과 DMF의 용매 혼합물)

[0038] 상온에서 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylene diamine, 1.65g, 15.23mmol)이 녹아있는 1,4-디옥산(1,4-dioxane, 250ml) 용액에 DIPEA(N,N-Diisopropylethylamine)를 넣어 준비하고, 1,3,5-벤젠 트리카보닐트리클로라이드(1,3,5-benzene tricarbonyltrichloride, 2.5g, 9.42mmol)가 함유된 1,4-디옥산(250ml) 용액을 대기 상태 및 상온에서 계속 교반하면서 상기 용액에 한 방울씩 떨어뜨렸다. 생성된 혼합물은 24시간 동안 숙성시켰고, 하얀 침전물은 1,4-디옥산으로 씻어내고 에틸 알코올로 12시간 동안 세 차례 적셨다. 수득된 생성물은 진공 및 상온에서 2시간 동안 건조시켰다. 86%의 산출량을 얻었고, 재현성을 증명하기 위하여 최소 3번의 합성을 반복하여 COP 분말을 1g 초과하는 양으로 얻었다.

[0039] 합성된 COP분말 0.1g을 에탄올과 DMF의 혼합물(에탄올:DMF=1:1, v/v) 20ml에 분산시키고, 질산 코발트 6수화물(cobalt nitrate hexahydrate, 0.2M, 10ml) 수용액에 첨가하여 제작한 혼합물을 코발트 이온이 COPs 내부로 잘 확산될 수 있도록 24시간 동안 8rpm으로 회전시켰다. 혼합물은 중력침강(8,000rpm)시킨 후 상층액의 3분의 2를 따라낸 후, 수산화 나트륨 용액(0.15M, 20ml)을 혼합물에 첨가하여 지속적으로 텀블링하여 6시간 동안 추가 숙성시켰다. 마지막으로, 분말을 여과시키고 탈이온수로 세척한 후 에틸 알코올로 수회 세척하였다. 수득된 생성물은 상온에서 건조시킨 후, 300℃에서 열처리하여 Co₃O₄-COPs를 제조하였다.

[0040] 실시예 1-2: COPs 합성 및 Co₃O₄-COPs 제작(물 용매)

[0041] 실시예 1-1에서 에탄올과 DMF의 혼합물 대신에 물 20ml에 분산시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 Co₃O₄-COPs를 제조하였다.

[0042] 실시예 2: Co_3O_4 -COP의 형태와 화학적 성분 분석

[0043] 각기 다른 용매 시스템(실시예 1-1 및 실시예 1-2)으로 생산된 2개의 Co_3O_4 -COP의 형태를 TEM 이미지로 분석하였다. 그 결과 도 1에 나타난 바와 같이, 구형 나노 입자(npCOP, 도 1의 (a))와 바늘형 나노 와이어(nwCOP, 도 1의 (b))를 나타내었다. 균일한 분산과 입자의 크기를 확인하였으며, npCOP의 평균 직경은 $10.82 \pm 1.88\text{nm}$ 이고, nwCOP의 입자 길이는 $38.36 \pm 12.7\text{nm}$ 이고 폭은 $3.036 \pm 0.816\text{nm}$ 였다. 또한 npCOP와 nwCOP의 크기 분포는 낮은 배율의 TEM 이미지에서도 매우 균일한 것으로 확인되었는데, 이것은 계면활성제를 사용하지 않고 나노 입자를 합성하는 경우에 매우 이례적인 결과이다(도 2). HRTEM 이미지는 npCOP(도 1의 (c))와 nwCOP(도 1의 (d))가 $d=0.467\text{nm}$ 의 정확한 격자 프린지를 가지며, 하나의 결정구조를 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 구조는 스피넬 Co_3O_4 의 (111)면에서 기인한 것이다. 또한 COP의 SEM 이미지(도 1의 (e))를 분석한 결과, 울챙이 형태가 확인되었는데, 이는 조직화된 기공 구조를 가지는 COP의 케이징 효과(caging effect)로 내부 Co_3O_4 나노 입자가 균일한 구조를 가지는 것이라고 볼 수 있다.

[0044] COP에 의한 템플레이션(templation)임을 확인하기 위하여 COP 대신에 여러 아마이드계 다공성 중합체(amide-based porous polymers)를 사용하여 Co_3O_4 나노 입자를 합성하였다. COPs의 페닐렌디아민(phenylenediamine) 링커와 비슷한 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine, 도 3의 (a))와 2,5-디메틸-1,4-페닐렌 디아민(2,5-Dimethyl-1,4-phenylenediamine, COP-59, 도 3의 (b))링커를 사용하여 nwCOP와 같은 실험조건에서 합성하였다.

[0045] 그 결과, 여러 장소에서 바늘형 나노 입자를 생산하였지만 메틸 그룹의 입체장애로 인하여 나노 입자의 형태는 nwCOP만큼 형태가 균일하지 않았으며, 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline, 도 3의 (c)) 및 1,5-디아미노나프탈레인(1,5-Diaminonaphthalein, 도 3의 (d)) 링커를 사용한 경우에도 균일한 나노 입자를 나타내지 않았다. 즉, 수용액에서 COPs(페닐렌디아민링커)를 사용하였을 때 균일한 나노 입자가 생산되는 것을 확인하였다. 마찬가지로, 기존 Co_3O_4 나노 입자를 COPs 없이 생산하였을 때 불규칙한 나노 입자 형태와 응집을 확인할 수 있었다(도 1의 (f)).

[0046] npCOP와 nwCOP의 XRD 패턴(도 4의 (a))을 분석한 결과, Co_3O_4 스피넬(JCPDS # 00-043-1003, fcc, Fd3m (227), $a = 0.808\text{nm}$)이 형성된 피크를 나타내었으며, 2θ 에서 회절 피크는 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) 및 (533)의 회절 평면과 일치하는 것을 알 수 있는데, 이것은 Co_3O_4 가 잘 결정화된 것을 의미한다. 또한 합성물을 1-1300eV 범위에서 XPS 측정하여 화학적 조성을 분석하였다(도 4의 (b)). nwCOP의 Co 2p XPS 스펙트럼 분석결과, Co_3O_4 의 Co $2p_{1/2}$ 와 Co $2p_{3/2}$ 의 스핀레도 피크와 일치하는 두 피크를 795.5eV와 780.1eV에서 확인하였고(도 4의 (c)), npCOP는 중합체와 코발트이온 사이의 상호작용으로 인하여 nwCOP보다 약간 높은 위치(796.2eV)에서 Co $2p_{1/2}$ 피크를 확인하였다. 기존 COP 및 Co_3O_4 -COP의 FTIR 스펙트라를 분석한 결과(도 4의 (d)), COPs의 IR 스펙트럼은 약 3380cm^{-1} (N-H) 및 1650cm^{-1} (C=O)에서 2차 아마이드 작용기의 존재와 스트레칭 진동을 나타내었고, 1520cm^{-1} 과 1400cm^{-1} 주변의 흡수 피크는 각각 C-N-H와 C-N 스트레칭 진동과 일치하였다. 1290cm^{-1} 주변 피크는 방향족 고리의 C=C로 할당될 수 있으나, 1216cm^{-1} 에서 나타난 흡수 밴드는 방향족 C-H 면상 밴딩모드(in-plane bending mode) 때문이며, 830cm^{-1} 에서 나타난 밴드는 1,3,5-치환된 벤젠고리(1,3,5-substituted benzene ring) 안의 C-H의 평면의 변형(out-of-plane deformation)을 나타낸다. npCOP 합성물의 IR 스펙트럼은 COPs와 거의 동일하지만, nwCOP 합성물의 스펙트럼은 스트레칭 진동 변화를 나타내었다. 상기 스펙트럼의 변화는 나노 와이어와 아마이드 작용기 사이의 강한 상호작용 때문이며, 트리메조일과 아민사이에 연결이 방해성이 큰 나노 와이어가 형성되어 약해진 것처럼 보였다. 또한 nwCOP의 경우, 2차 아마이드로 할당된 3380cm^{-1} 에서 나타나는 피크가 코발트 이온과 아마이드 작용기 사이의 강한 상호작용으로 3590cm^{-1} 과 3150cm^{-1} 으로 쪼개진 것으로 보였으며, 아마이드의 N-H 결합과 일치하는 1615cm^{-1} (별로 표시)의 피크는 점점 강해진 것을 확인하였다. 금속 옥사이드의 결합으로 인한 스트레칭 진동범위에서 나타난 FTIR 분석 결과, npCOP와 nwCOP 두 혼합물 모두 560cm^{-1} 와 670cm^{-1} 근처에서 두 밴드가 확인되었으며(도 5), 560cm^{-1} 밴드는 스피넬 구조의 OM_3 진동과 관련이 있고, M은 팔면체 구멍 안의 CO^{3+} 를 나타내며, 670cm^{-1} 밴드는 $\text{M}'\text{MO}_3$ 진동에서 기인하였고, M'는 사면체

구멍의 CO^{2+} 로부터 유래된 것으로, 두 혼합물에 형성된 Co_3O_4 스피넬 형(spinel phase)을 확인할 수 있었다.

[0047] 상기 결과에 따르면, 나노 입자의 균일한 구조는 다른 무정형 다공성 탄소와 달리 COPs의 독특하고 조직적인 기공 구조 때문이므로, 형태의 조절은 용매에 따라 침수성이 다른 성질을 이용하였다(도 6)(Y. Zhou *et al.*, *Chem. Commun.*, 49:5633, 2013). 유기 용매는 COP 구조와 친화성이 좋기 때문에 에탄올과 DMF의 혼합물 용매를 사용할 경우 COPs의 내부를 쉽게 통과하여 코발트 금속이 구조체에 깊게 주입될 수 있으며, 내장된 금속은 기공 구조로부터 유도된 나노 스케일에 갇힌 채로 커져(Q. Jiang and M. D. Ward, *Chemical Society Reviews*, 2013), 나노 입자의 크기는 줄어들게 된다. 반면, 물은 COP 구조와 친화성이 낮아 코발트 금속이 COP의 큰 기공 안에 부착된다. 결국 물에서 생산된 혼합물은 메조기공 템플레이션(mesopore templation)으로 인하여 와이어 모양의 큰 입자로 확인되는 반면, 용매 혼합물에서 생산된 혼합물은 크기가 작고 많이 분산된 나노 입자이다.

[0048] ICP-MS로 측정된 코발트 농도를 바탕으로 COP의 Co_3O_4 양을 계산하여, npCOP와 nwCOP의 기공 분포 및 입자의 로딩(loading)율을 분석하였다.

[0049] [표 1]

COP 및 Co_3O_4 -COP 혼합물의 로딩 율과 기공 분포

	npCOP	nwCOP	COP
Co₃O₄ loading (%)	80.12	67.7	-
SA_{BET}(m² g⁻¹)	154.55	133.7	53.2
V_p(cm³ g⁻¹)	0.153	0.39	0.2
d_p(nm)	12.67	17.62	21.49

[0050]

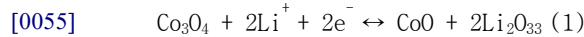
[0051] 표 1에 나타난 바와 같이, npCOP의 로딩율이 nwCOP보다 훨씬 높은 것은 유기용매 내에서 금속의 분산이 훨씬 용이하여 깊게 주입되었기 때문으로, 흡착된 금속의 양이 많은 것을 나타내었다. 또한 다른 용매의 효과로 인하여 npCOP와 nwCOP는 기공구조는 서로 다르다(도 7). COPs의 초기 표면적은 $53.2m^2 g^{-1}$ 였으나, npCOP와 nwCOP 각각 2.9 및 2.5배로 증가하였으며, 이는 작은 나노 입자가 COP 구조에 잘 분산되어 복합물의 표면적이 상승한 것이다. 표면적의 증가는 기공이 작은 나노 입자가 세공 내부에서 새로운 표면을 형성하는데 기여했기 때문이라고 예상되며, 딱 들어맞는 것보다 달랑거리는 형태의 혼합물이라고 할 수 있다. npCOP 기공 부피의 감소는 내부 구조에 있는 나노 입자의 포화 때문이지만, nwCOP는 높은 이방성(anisotropic) 나노 와이어가 COP 표면에 있는 메조 기공 내에 부착 및 패킹(packaging)되어 와이어 사이의 공간이 COP 자체의 기공 공간이 손실되지 않고 부피를 증가시키는 것으로 예상하였다. 예상한 바와 같이 npCOP와 nwCOP의 기공 직경은 기존 COP 보다 작으며, npCOP의 기공 크기는 나노 입자의 패킹으로 인하여 nwCOP의 폭과 비교하여 감소하였다.

[0052] N_2 흡착 등온선과 나노 혼합물의 기공 분포를 분석한 결과, COP와 nwCOP는 타입 II 등은 가역 흡착 등온선으로, 단일층 흡착이 완료된 후 무한정 다중층이 형성되었음을 나타내었다. 이러한 등온선은 기공 크기 분포가 넓은 물질에서 발견되는 것이며, 도 8의 (b)에서 나타난 바와 같이, nwCOP가 넓은 기공 분포를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 타입 II 등온선이 변한 형태인 타입 IV 등온선을 보이는 npCOP의 경우, 기공의 완전한 패킹 때문에 한정된 다중층(narrow multilayer)을 나타내는데, 이것은 기공 구조 내부에 작은 나노 입자들이 모두 앉아 npCOP의 제한된 기공 분산을 나타낸다.

[0053] **실시예 3: Co_3O_4 -COP 혼합물의 전기화학적 성능**

[0054] npCOP와 nwCOP의 전기화학적 성능은 2032 코인타입 단극 전지를 사용하여 다른 전류밀도에서 정전류법 충/방전형 사이클을 이용하여 조사하였다. 작업 전극은 모르타르 슬러리(mortar slurry) 혼합물로 준비하였고, 금속 리튬 호일은 카운터/표준(counter/reference) 전극으로 사용하였다. 본 발명의 모든 C-rate은 $1C(890 mA g^{-1})$ 를 기반으로 하였다. $0.06C(50 mA g^{-1})$ 전류 밀도에서 처음 두 사이클을 분석한 결과, 첫 방전 단계에서 두 혼합물은 1.09V에서 나타난 긴 전압 정체기에 이어 0.01V 방전 말기 전압으로, 아래로 경사진 곡선을 나타내었으며, 첫

충전 단계(탈리튬화)에서는, 두 샘플 모두 1.7V 주위에서 정체를 보였다, npCOP 및 nwCOP 각각 959mAh g^{-1} 와 886mAh g^{-1} 의 용량을 나타내었다. 이러한 전압 프로파일은 하기 Co_3O_4 변환의 일반적인 반응(1) 특성과 일치하였다.



[0056] 두 혼합물의 첫 사이클(npCOP: 52%, nwCOP: 66%)에서 낮은 쿨롱 효율(Coulombic effect)은 방전단계에서 형성된 고체 전해질 계면(Solid electrolyte interphase, SEI)층 때문이며, 두 번째 사이클부터, npCOP는 967mAh g^{-1} , nwCOP는 898mAh g^{-1} 용량의 가역적인 충/방전형 사이클을 나타내었다. 반면, 기존 COP는 $0.06\text{C}(50\text{mAh g}^{-1})$ 의 전류 밀도에서 50mAh g^{-1} 인, 보통의 용량을 보여주었다(도 10).

[0057] 복합물의 방전 용량비는 $0.06\text{C}(50\text{mAh g}^{-1})$, $0.24\text{C}(200\text{mAh g}^{-1})$, $0.96\text{C}(1000\text{mAh g}^{-1})$ 및 $1.92\text{C}(2000\text{mAh g}^{-1})$ 의 다른 전류 밀도에서 측정하였다(도 9의 (c)와 (d)). 0.06C 에서 1.92C 까지 증가함에 따라 npCOP의 용량은 1237mA g^{-1} 에서 580mA g^{-1} 까지 떨어져 47%의 용량 유지율을, nwCOP는 1109mA g^{-1} 에서 835mA g^{-1} 까지 용량이 떨어져 75%의 용량 유지율을 나타내었다. 그러나 흥미롭게도, npCOP와 nwCOP 사이의 사이클 성능은 합성물의 방전 용량비와 상이하였다.

[0058] 60회의 사이클 후, nwCOP 용량은 전류밀도 $0.96\text{C}(1000\text{mA g}^{-1})$ 에서 601mAh g^{-1} , $1.92\text{C}(2000\text{mA g}^{-1})$ 에서 434mAh g^{-1} 로 확인되는 반면, npCOP의 용량은 전류밀도 $0.96\text{C}(1000\text{mA g}^{-1})$ 에서 978mAh g^{-1} , $1.92\text{C}(2000\text{mA g}^{-1})$ 에서 457mAh g^{-1} 로 나타내었다. 따라서, 높은 전류밀도에서 나타난 우수한 방전 용량비에도 불구하고, nwCOP의 용량은 약 25%(도 11의 (b))로 가파르게 떨어졌으나, npCOP는 0.96C 에서 60회의 사이클 후에 35%(도 11의 (a)) 용량 증가를 나타내었다. npCOP와 nwCOP 사이의 방전 용량비에서 나타난 다른 양상과 사이클 성능은 Co_3O_4 -COP 나노 입자의 투과성과 위치가 다르기 때문이다. 즉, 나노 와이어가 중합체 구조의 큰 기공에 존재하여 구조의 전체 기공 부피가 커진 nwCOP는 기공 부피가 넓고, 가까이 인접하여 빠른 Li^+ 수송으로 좋은 수행율을 보여줄 수 있으나, 부피 팽창에 취약하여 용량비가 점차 감소하였다. 반면, npCOP는 나노 입자가 COP구조 내에 깊숙하게 포함되어 낮은 기공 부피 및 분포를 야기하여 때문에, 느린 Li^+ 수송으로 높은 전류밀도에서 낮은 수행율을 나타내었다. 지속적인 충/방전형 과정으로 나노 입자가 npCOP 안에 삽입될 때, 완전히 Li^+ 이온과 반응하였고, npCOP는 용량 $\sim 980\text{mAh g}^{-1}$ 까지의 좋은 사이클 성능을 보여주었다. npCOP에서 나타난 좋은 순환 안정성은 TEM 및 XRD 측정에서도 확인하였다. 60회의 사이클 후, 활성 물질이 TEM과 XRD에 의해 수집 및 분석한 결과, TEM 이미지는 npCOP 내에 있는 나노 입자들이 고유 형태를 유지하고 있음을 나타내었으나, 나노 와이어는 부피 변화로 대부분 분해되었다(도 12). 60회의 사이클 후 합성물의 XRD 패턴은 강한 강도로 형성된 LiXC_3O_4 중간체(Co_3O_4 , Li_2O 및 LiCoO_2)를 보여주었으며(도 13), 그 중 LiCoO_2 중간체의 형성은 빠른 방전 속도 때문이다(D. Larcher *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 149:A234, 2002). 같은 조건에서 측정되었음에도 npCOP의 강도는 nwCOP보다 훨씬 강하고, nwCOP내의 나노 와이어가 무정형이 되는 것은 크리스탈 구조의 붕괴 때문인 것을 나타낸다.

[0059] 중요한 것은 기존 Co_3O_4 나노 입자는 20번의 사이클 후 200mAh g^{-1} 보다 낮은 용량의 좋지 않은 순환능력을 보여주었다(G. X. Wang *et al.*, *J. Power Sources*, 109:142, 2002). 문헌에 보고된 용량과 비교하면, 빠른 충/방전이 이루어지는 사이클의 안정적인 측면에서, 60회의 사이클 후 npCOP의 용량은 비교할 만하게 높은 것이다(K. M. Shaju *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:1837, 2007, Z. S. Wu *et al.*, *Acs. Nano*, 4:3187, 2010, N. Du *et al.*, *Adv Mater*, 19:4505, 2007, X. Wang *et al.*, *Adv. Funct. Mater*, 20:1680, 2010).

[0060] **실시예 4: Co_3O_4 -COP 복합물의 합성**

[0061] Co_3O_4 나노 입자는 CO 산화를 위해 좋은 촉매로 알려져 있으므로, 함유된 나노 입자의 안정성을 증명하기 위해

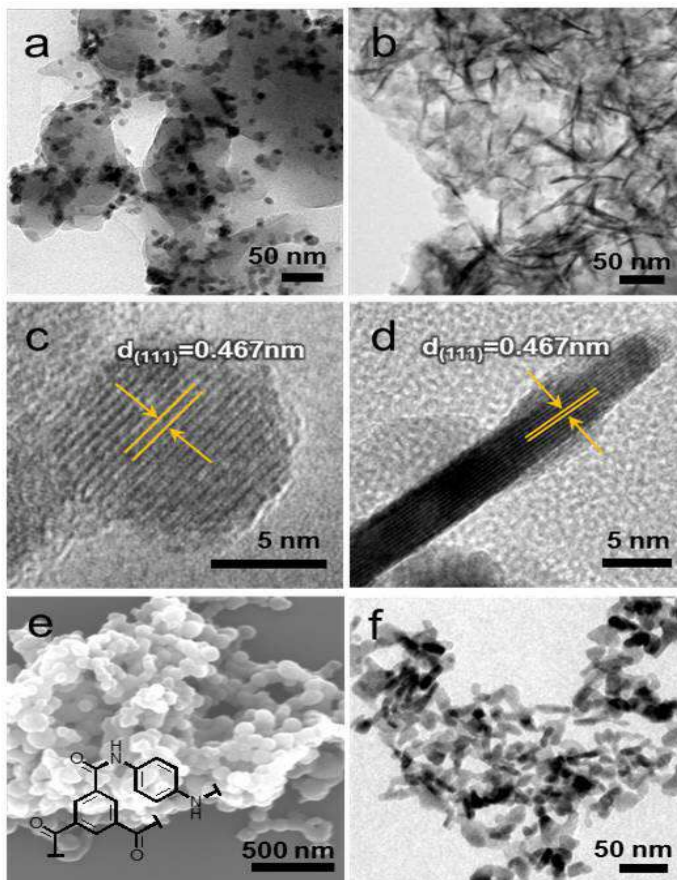
CO 산화 효과와 사이클 수명을 분석하였다. 팔면체에 있는 Co_3O_4 의 CO^{3+} 이온은 CO 산화반응을 위한 활성자리이고, 사면체의 CO^{2+} 이온은 거의 비활성이기 때문에 Co_3O_4 표면에서 일어나는 CO 산화 활성은 주로 표면에 노출된 CO^{3+} 양이온의 양에 의존한다. npCOP 및 nwCOP 촉매의 CO 산화반응을 분석한 결과, 처음 두 사이클에서 100%의 CO 전환이 관찰된 온도 T_{100} 는 npCOP의 경우 100°C , nwCOP의 경우 110°C 로 확인하였다. 이러한 결과는 이산화 실리콘 나노 캡슐(SiO_2 nanocapsule) 안의 Co_3O_4 ($T_{100} = 150^\circ\text{C}$), ZIF-8 프레임워크 안의 Co_3O_4 (150°C), KIT-6에 의한 Co_3O_4 템플릿(100°C), 예열처리한 Co_3O_4 나노 입자(130°C), Co_3O_4 마이크로디스크(100°C), Co_3O_4 나노 벨트와 나노 튜브(80°C)와 같은 복합물 및 다양한 Co_3O_4 나노 입자와 비교할 만한 값이다. npCOP는 2번째 사이클의 90°C 와 100°C 사이에서 값이 뛰지만 1번째와 2번째 사이클 사이의 전환 효과의 변화가 없는 가역적인 촉매 활성을 보여주었으며, 이는 90°C 근처에서 CO 점화(ignition of CO)가 일어났기 때문이라 가정하였다. 높은 표면적을 갖는 구조 내에 있는 나노 입자는 정량적으로 양이 많기 때문에 종합적인 전환 효율이 npCOP에서 더 높게 확인되었으나, 샘플의 장기간 안정성 테스트 실시한 결과, npCOP보다 nwCOP의 안정성이 더 높은 것을 확인하였다(도 13의 (b)). 80°C 에서 나타난 두 혼합물의 초기 CO 전환율은 8%이었으나, 37시간 후 npCOP는 6%로 감소하였고, nwCOP는 11%로 상승하였다. 이것은 COP의 큰 구멍에 노출된 나노 와이어가 CO^{3+} 의 활성자리가 많기 때문에, 좋은 사이클 안정성을 야기한 것이라 판단하였다. IR 스펙트럼은 이러한 과정을 평가하는데 연관시킬 수 있는데, CO^{3+} 와 산소 진동으로 나타난 560cm^{-1} 피크가 npCOP보다 nwCOP가 더 강하였으며(도 5), 37시간의 CO 노출 후 측정된 DRIFR 스펙트럼에서도 상기 결과를 한번 더 확인할 수 있었다(도 15). 스펙트럼은 각각 CO 및 CO_2 분자의 존재를 나타내는 2220cm^{-1} 과 2340cm^{-1} 에서 피크가 나타나는데, nwCOP가 npCOP보다 상대적으로 강하게 나타나는 것은 CO 가스 분자와 Co_3O_4 표면 사이의 인접하고 유리한 상호작용 때문이라고 할 수 있다.

[0062]

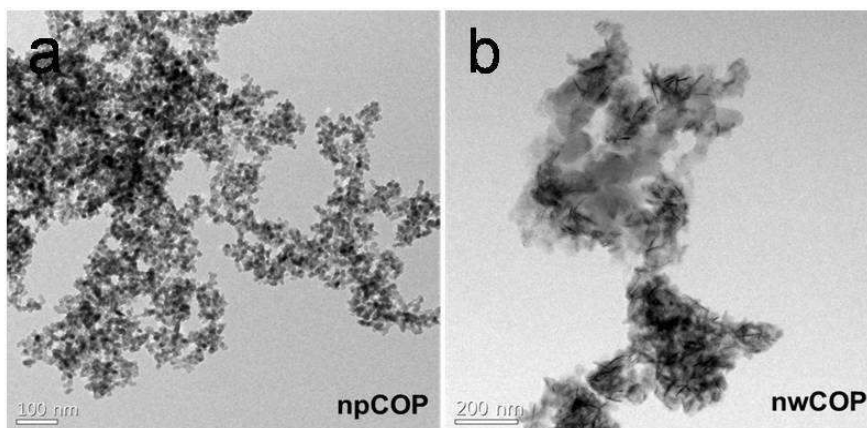
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점이 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

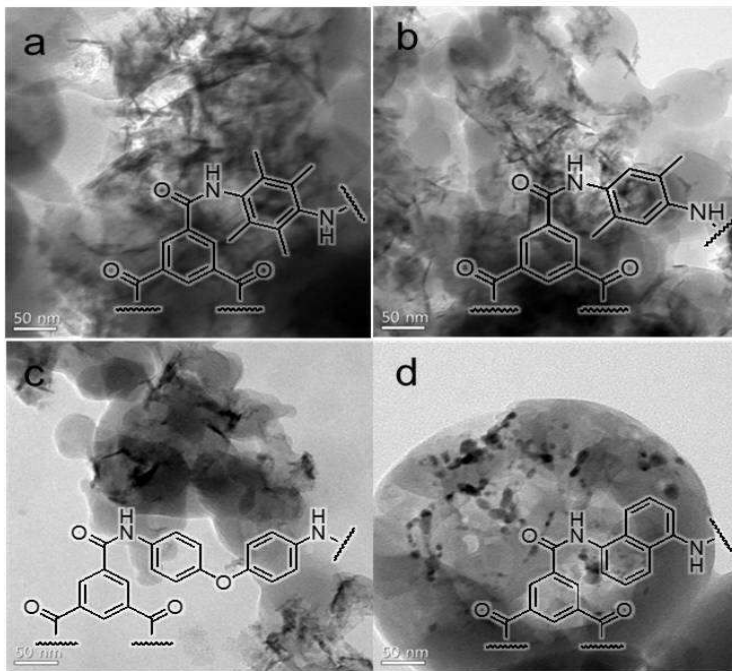
도면1



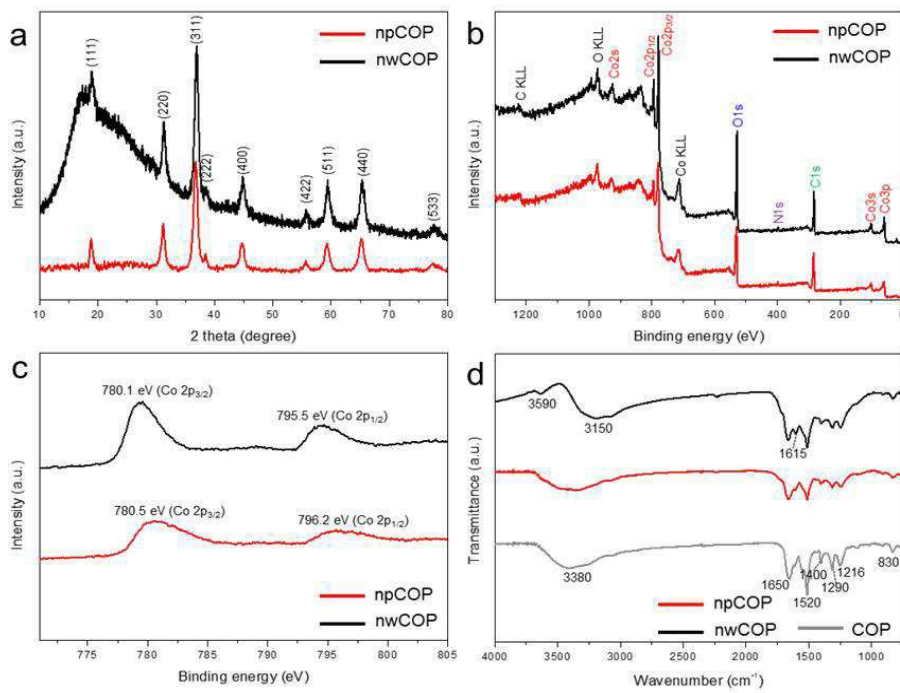
도면2



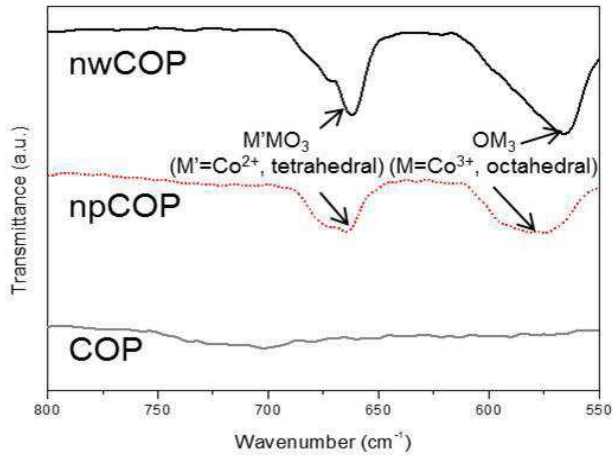
도면3



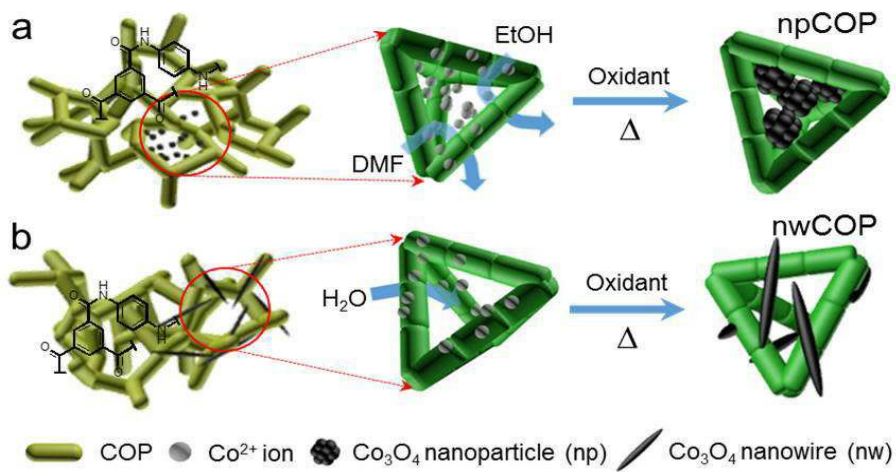
도면4



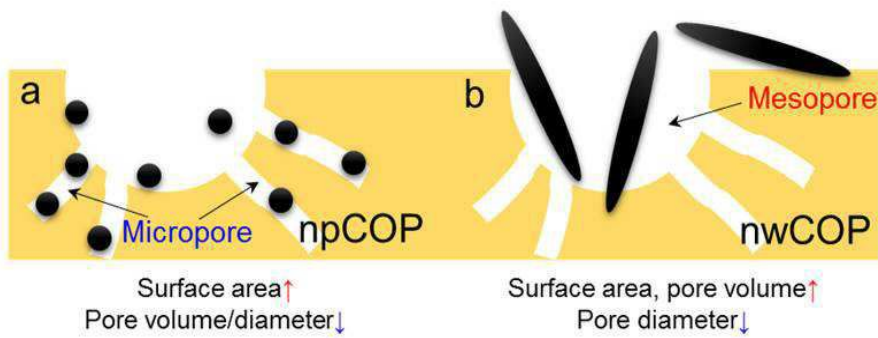
도면5



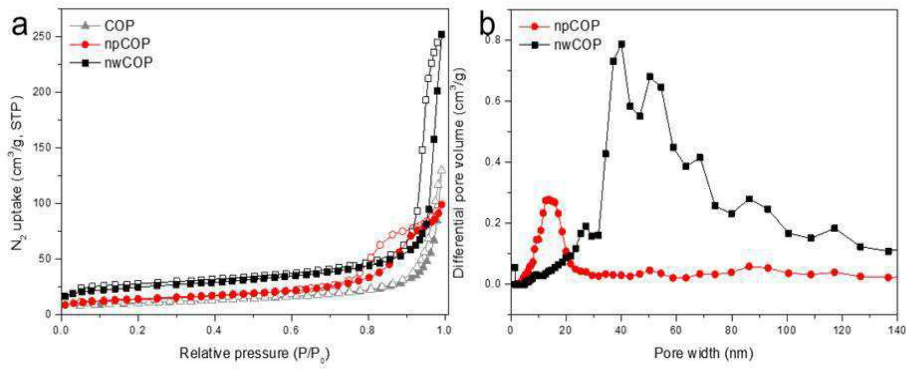
도면6



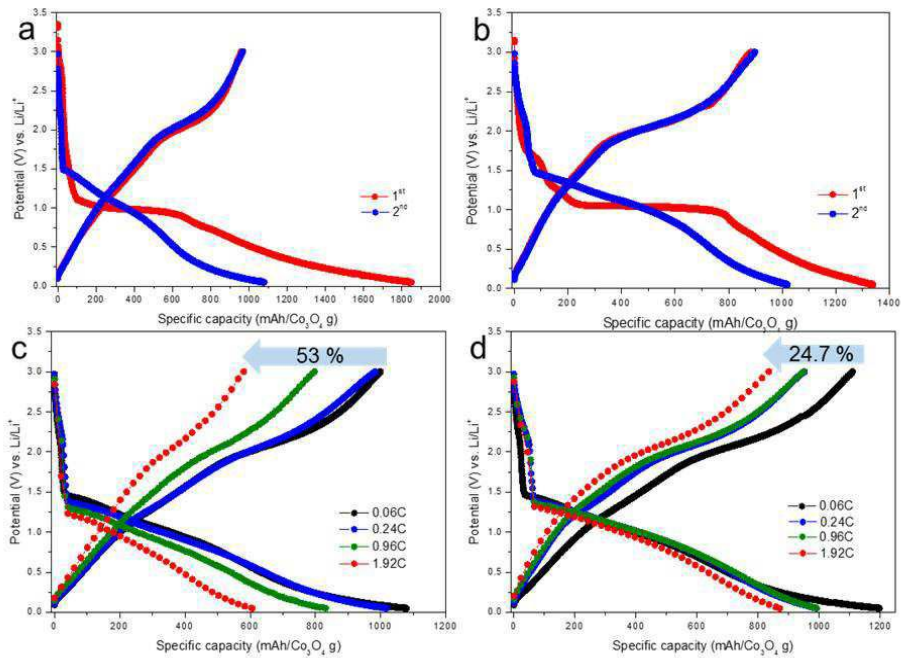
도면7



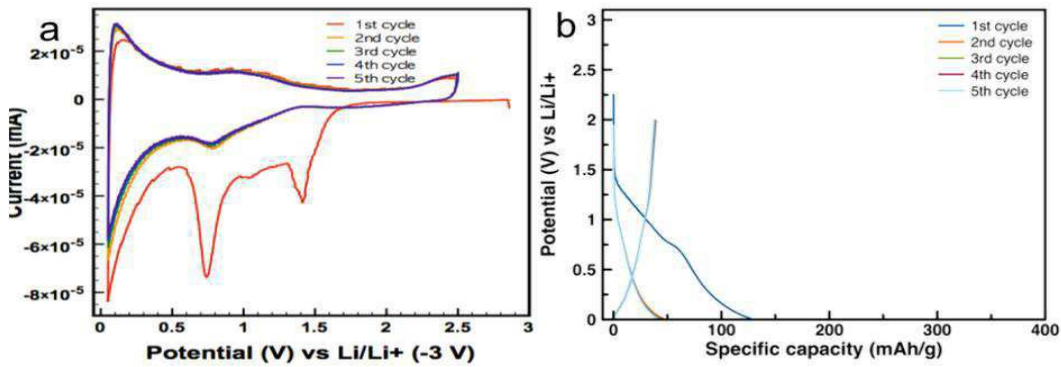
도면8



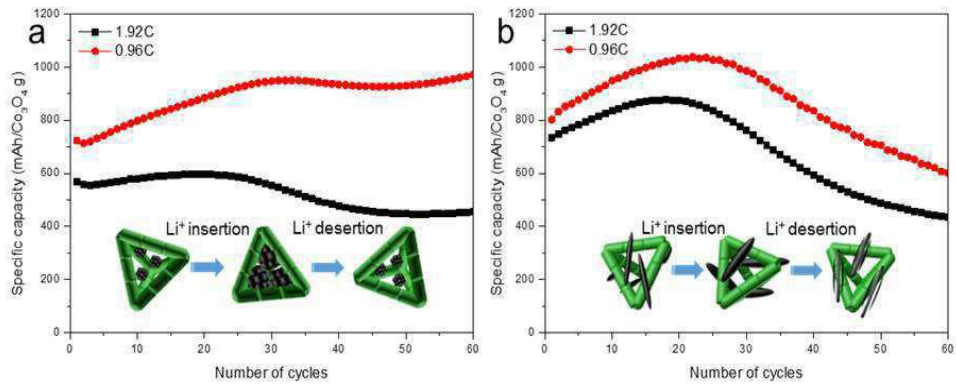
도면9



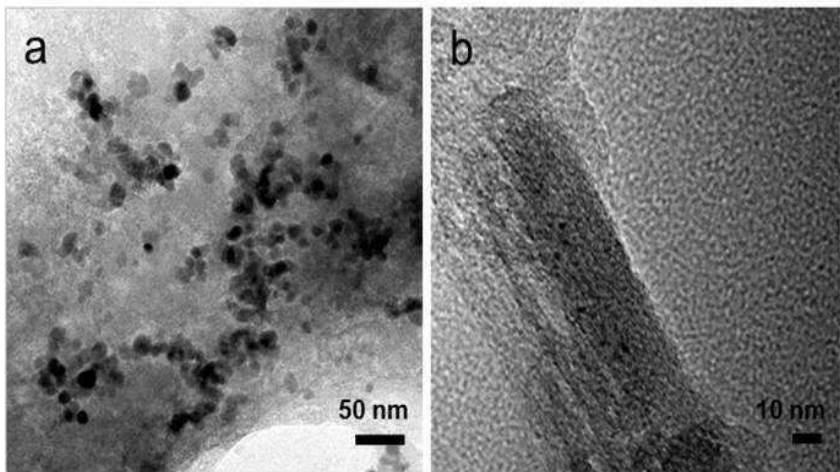
도면10



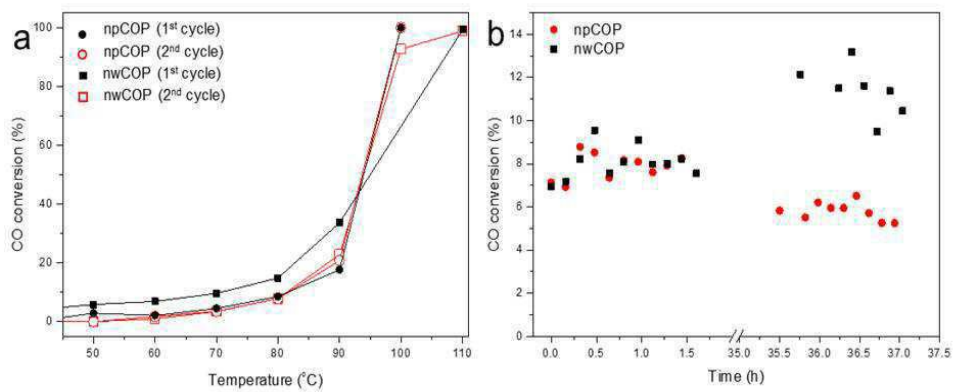
도면11



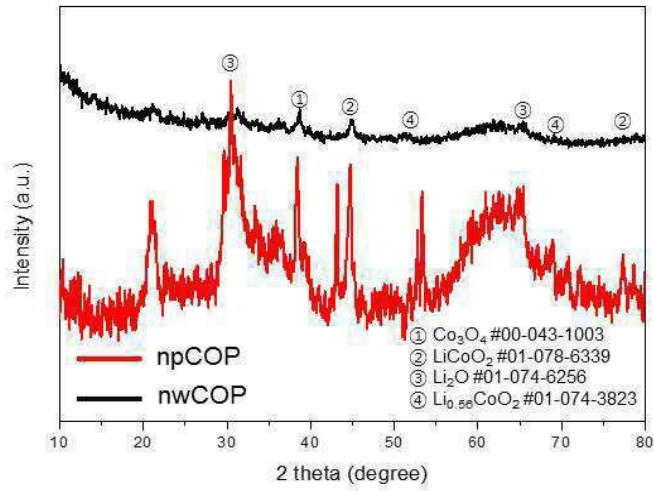
도면12



도면13



도면14



도면15

