



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0022197
(43) 공개일자 2017년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 5/00 (2006.01) B82B 1/00 (2017.01)
B82B 3/00 (2017.01) H01G 11/22 (2013.01)
H01M 4/36 (2006.01) B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

H01B 5/00 (2013.01)
B82B 1/001 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0116901

(22) 출원일자 2015년08월19일

심사청구일자 2015년08월19일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

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

이슬

경상북도 경주시 황성로69번길 10, 301동 914호 (황성동, 청우아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

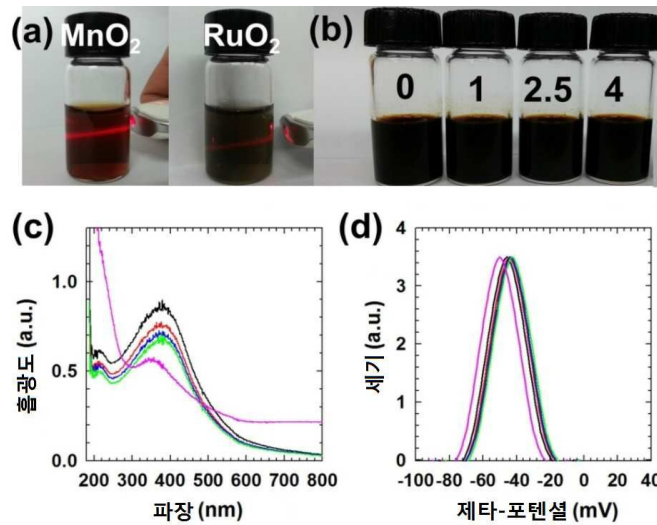
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 다공성 나노복합체, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전극 물질

(57) 요약

다공성 나노복합체 및 상기 다공성 나노복합체의 제조 방법, 및 상기 다공성 나노복합체를 포함하는 전극 물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82B 3/0019 (2013.01)

H01G 11/22 (2013.01)

H01M 4/36 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A10052809

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업-중견연구자지원-도약연구지원사업(전략)(연구분야지정)

연구과제명 박리화된2차원 무기 나노시트와 그래핀 나노시트를 플랫폼으로 이용한 에너지 및 바이오
기능성을 갖는 나노융합소재의 합성법 개발

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0029069

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응기초원천기술개발사업

연구과제명 우수한 출력특성을 갖는 리튬이차전지 전극용2차원 나노구조 복합체의 화학적 합성법 개발

기 여 율 1/2

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2016.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 금속 산화물 나노시트, 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트, 및 금속 양이온을 포함하는 다공성 나노복합체로서,

상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인,

다공성 나노복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는 산화물을 포함하는 것인, 다공성 나노복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는 산화물을 포함하는 것인, 다공성 나노복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속 산화물 나노시트의 중량에 대한 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율은 0.1% 내지 30%인 것인, 다공성 나노복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 양이온은 Li, Na, K, Mg, Zn, Al, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 양이온을 포함하는 것인, 다공성 나노복합체.

청구항 6

제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 형성하는 것;

전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 형성하는 것;

상기 제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 혼합하여 나

나노시트 콜로이드-함유 혼합 용액을 제조하고 상기 나노시트 콜로이드-함유 혼합 용액을 금속 양이온과 반응시켜 다공성 나노복합체를 제조하는 것

을 포함하는, 다공성 나노복합체의 제조 방법으로서,

상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인,

다공성 나노복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 혼합하는 것은 0℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 다공성 나노복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 나노시트 콜로이드-함유 혼합 용액을 금속 양이온과 반응시키는 것은 실온에서 수행되는 것인, 다공성 나노복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 나노복합체를 포함하는, 전극 물질으로서,

상기 다공성 나노복합체는 제 1 금속 산화물 나노시트, 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트, 및 금속 양이온을 포함하며,

상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 전극 물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 다공성 나노복합체 및 상기 다공성 나노복합체의 제조 방법, 및 상기 다공성 나노복합체를 포함하는 전극 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근까지 그래핀과 같은 이차원 나노시트의 합성과 적용에 관한 많은 연구가 진행되어왔다. 이차원 나노시트의 넓은 비표면적과 얇은 두께는 무기분자, 유기분자, 고분자, 생분자 등 다양한 화학종과의 결합을 용이하게 한다. 이차원 나노시트의 대표적인 예인 그래핀의 결정구조와 형태는 이차원 금속산화물 나노시트와 유사하여 이와 강한 결합을 이룰 수 있고, 금속산화물 나노시트의 전기적 전도성까지 향상시킬 수 있다는 이점이 있으며, 이는 에너지 저장장치나 에너지 촉매로써 적용될 수 있다. 그러나 그래핀의 높은 유연성과 강한 쌍임 현상 때문에 금속산화물 나노시트와의 자기조립구조를 형성하기 어렵다는 단점이 있다. 또한 그래핀과 금속산화물 나노시트의 화학적 조성에서의 차이는 두 물질간의 상호작용을 어렵게 한다.

[0003] 대한민국 공개특허 제2015-0044285호는 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트, 상기의 제조 방법, 및 상기를 포함하는 광촉매에 관한 것으로서, 금속 나노입자 및 금속 염 나노입자가 혼성화된 나노시트에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본원은, 다공성 나노복합체 및 상기 다공성 나노복합체의 제조 방법, 및 상기 다공성 나노복합체를 포함하는 전극 물질을 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

- [0006] 본원의 제 1 측면은, 제 1 금속 산화물 나노시트, 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트, 및 금속 양이온을 포함하는 다공성 나노복합체로서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 다공성 나노복합체를 제공한다.
- [0007] 본원의 제 2 측면은, 제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 형성하는 것; 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 형성하는 것; 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 혼합하여 나노시트 콜로이드-함유 혼합 용액을 제조하고 상기 나노시트 콜로이드-함유 혼합 용액을 금속 양이온과 반응시켜 다공성 나노복합체를 제조하는 것을 포함하는, 다공성 나노복합체의 제조 방법으로서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 다공성 나노복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0008] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 다공성 나노복합체를 포함하는 전극 물질로서, 상기 다공성 나노복합체는 제 1 금속 산화물 나노시트, 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트, 및 금속 양이온을 포함하며, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 전극 물질을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본원의 구현예에 있어서, 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 제 1 금속 산화물 나노시트와 유사한 표면 전하와 형태를 가지고 있어 균일하게 혼성화 하는 것이 가능하고, 자기조립구조가 용이하다. 이러한 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트에 의해 혼성화된 다공성 나노복합체는 넓은 비표면적과 다공성의 특징을 가지므로, 표면 흡착법을 이용하여 빠른 충방전을 하는 슈퍼캐패시터의 전극 물질로 적용할 경우 기존의 것보다 향상된 전극 성능을 나타낼 수 있다는 장점이 있다.
- [0010] 본원의 구현예에 따른 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 종래 그래핀을 대신하여 기타 다른 금속 산화물 나노시트의 전극 성능을 향상시키는데 유용한 첨가제가 될 수 있다. 이러한 제 2 금속 산화물 나노시트에 의해 혼성화된 상기 다공성 나노복합체는 슈퍼캐패시터 뿐만 아니라 리튬, 소듐, 리튬-황, 리튬-공기 배터리 등과 같은 이차 전지 배터리에도 적용이 용이하며 더 나아가 전기화학 촉매로도 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 박리화된 제 1 금속 산화물 나노시트 및 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드 사진(a), 다공성 나노복합체의 사진(b), 상기 다공성 나노복합체의 UV-vis 흡수 스펙트럼(c), 및 상기 다공성 나노복합체의 제타-포텐셜(zeta-potential) 그래프(d)이다.
- 도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체의 합성 과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3의 (a) 내지 (h)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체의 전자주사현미경(FE-SEM) 이미지[(a) 내지 (d)] 및 투과전자현미경(TEM) 이미지[(e) 내지 (h)]이다.
- 도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체의 질소 흡-탈착 등온선(N_2 adsorption-desorption isotherms) 그래프이다.
- 도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체의 기공 크기를 나타낸 그래프이다.

도 5의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체의 Mn K-엣지(Mn K-edge) (a), 프리-엣지(pre-edge) (b), Ru K-엣지(Ru K-edge) (c), 및 프리-엣지(pre-edge) (d)에 대한 XANES 스펙트럼 그래프이다.

도 6의 (A) 내지 (F)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체의 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)을 측정된 결과[(A) 내지 (D)], 상기 다공성 나노복합체의 사이클 그래프(E), 및 다양한 주사속도하에서 상기 다공성 나노복합체의 비정전 용량(specific capacity)을 나타낸 그래프(F)이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체의 Nyquist 플롯을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 아래에서는 첨부된 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.
- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원의 제 1 측면은, 제 1 금속 산화물 나노시트, 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트, 및 금속 양이온을 포함하는 다공성 나노복합체로서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 다공성 나노복합체를 제공한다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 나노복합체는 양전하를 띄는 금속 양이온, 예를 들어, Li^+ 이온과 같은 상기 금속 양이온이 음전하를 띄는 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 사이로 들어가며 형성되는 정전기적 인력으로 인해 무작위로 결합됨으로써 적층되며 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 따른 상기 다공성 나노복합체는 금속 양이온과의 정전기적 결합을 통해 넓은 비표면적과 메조 기공을 함유하는 다공성의 특징을 가질 수 있으며, 표면 흡착법을 이용하여 빠른 충방전을 하는 슈퍼커패시터의 전극 물질로 적용할 경우 기존의 것보다 향상된 전극 성능을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 전극 재료로서 사용될 수 있는 물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 높은 전도성을 가지는 금속 산화물이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트와 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 서로 상이한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 가격이 저렴하고 자원이 풍부하며 독성이 없을 뿐만 아니라 이론적 용량이 높아 전극 물질로 사용이 용이하지만, 낮은 전도성을 가지는 단점을 가진다. 이에 따라, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트를 전극 물질로서 사용할 수 있도록 보완하기 위해 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트를 혼성화 함으로써 전기 전도도가 향상된 다공성 나노복합체를 제조할 수 있다. 이에 따라, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 상기 제 1 금속 산화물 나노시트보다 전도성이 뛰어난 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 Mn, Ti, Cu, Zr, In, Zn, Mo, W, Sn, Nb, 또는 Co를 포함하는 산화물을 포함하는 것일 수 있고, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 Ru, Ag, Pt, Pd, Au, Ni, Cu, Ir, Fe, Re, Bi, Cd, 또는 Te를 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 높은 전도성을 가지는 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트를 상기 제 1 금속 산화물 나노시트와 결합시킴으로써 향상된 전극 성능을 갖는 다공성 나노복합체를 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트의 중량에 대한 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량비율은 약 0.1% 내지 약 30% 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트의 중량에 대한 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율은 약 0.1% 내지 약 30%, 약 0.1% 내지 약 25%, 약 0.1% 내지 약 20%, 약 0.1% 내지 약 15%, 약 0.1% 내지 약 10%, 약 0.1% 내지 약 5%, 약 0.1% 내지 약 1%, 약 1% 내지 약 30%, 약 1% 내지 약 25%, 약 1% 내지 약 20%, 약 1% 내지 약 15%, 약 1% 내지 약 10%, 약 1% 내지 약 5%, 약 5% 내지 약 30%, 약 5% 내지 약 25%, 약 5% 내지 약 20%, 약 5% 내지 약 15%, 약 5% 내지 약 10%, 약 10% 내지 약 30%, 약 10% 내지 약 25%, 약 10% 내지 약 20%, 약 10% 내지 약 15%, 약 15% 내지 약 30%, 약 15% 내지 약 25%, 약 15% 내지 약 20%, 또는 약 0.1% 내지 약 5%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온은 에너지 저장 소재로 이용될 수 있는 이온들을 말하며, 예를 들어 Li, Na, K, Mg, Zn, Al, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 제 2 측면은, 제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 형성하는 것; 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 형성하는 것; 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 혼합하여 나노시트 콜로이드-함유 혼합 용액을 제조하고 상기 나노시트 콜로이드-함유 혼합 용액을 금속 양이온과 반응시켜 다공성 나노복합체를 제조하는 것을 포함하는, 다공성 나노복합체의 제조 방법으로서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 다공성 나노복합체의 제조 방법을 제공한다. 본원의 제 2 측면에 따른 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 나노복합체는 양전하를 띠는 금속 양이온, 예를 들어, Li^+ 이온과 같은 상기 금속 양이온이 음전하를 띠는 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 사이로 들어가며 형성되는 정전기적 인력으로 인해 무작위로 결합됨으로써 적층되며 형성되는 것일 수 있으나,

이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드 및 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 혼합하는 것은 약 0℃ 내지 약 100℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 콜로이드 및 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드의 혼합 온도는 약 0℃ 내지 약 100℃, 약 0℃ 내지 약 80℃, 약 0℃ 내지 약 60℃, 약 0℃ 내지 약 40℃, 약 0℃ 내지 약 20℃, 약 0℃ 내지 약 10℃, 약 10℃ 내지 약 100℃, 약 10℃ 내지 약 80℃, 약 10℃ 내지 약 60℃, 약 10℃ 내지 약 40℃, 약 10℃ 내지 약 20℃, 약 20℃ 내지 약 100℃, 약 20℃ 내지 약 80℃, 약 20℃ 내지 약 60℃, 약 20℃ 내지 약 40℃, 약 40℃ 내지 약 100℃, 약 40℃ 내지 약 80℃, 약 40℃ 내지 약 60℃, 약 60℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 80℃, 약 20℃ 내지 약 30℃, 또는 상온일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 전극 재료로서 사용될 수 있는 물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 높은 전도성을 가지는 금속 산화물이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트와 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 서로 상이한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 가격이 저렴하고 자원이 풍부하며 독성이 없을 뿐만 아니라 이론적 용량이 높아 전극 물질로 사용이 용이하지만, 낮은 전도성을 가지는 단점을 가진다. 이에 따라, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트를 전극 물질로서 사용할 수 있도록 보완하기 위해 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트를 혼성화 함으로써 전기 전도도가 향상된 다공성 나노복합체를 제조할 수 있다. 이에 따라, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 상기 제 1 금속 산화물 나노시트보다 전도성이 뛰어난 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 Mn, Ti, Cu, Zr, In, Zn, Mo, W, Sn, Nb, 또는 Co를 포함하는 산화물을 포함하는 것일 수 있고, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 Ru, Ag, Pt, Pd, Au, Ni, Cu, Ir, Fe, Re, Bi, Cd, 또는 Te를 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 나노 복합체의 제조 방법에서, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 형성하는 단계는, 전도성 제 2 금속 산화물을 형성한 후, 상기 전도성 제 2 금속 산화물을 테트라알킬암모늄 하이드록사이드와 같은 염을 함유하는 용액을 이용하여 이온교환 하는 것을 포함하는 공정에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 나노 복합체의 제조 방법에서, 상기 전도성 제 2 금속 산화물을 형성한 후에, 상기 전도성 제 2 금속 산화물을 산을 이용하여 처리하는 단계를 추가로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 제 2 금속 산화물은 예를 들어, 소듐루테튬옥사이드(NaRuO_2)가 될 수 있으며, 상기 전도성 제 2 금속 산화물을 염산을 이용하여 산 처리함으로써 물과 수소 이온이 혼합된 형태인 하이드로늄 이온(H_3O^+)이 상기 전도성 제 2 금속 산화물의 층간 사이로 결합될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이때, 상기 하이드로늄 이온은 층 간격을 넓히는 역할을 할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 제 2 금속 산화물을 테트라알킬 암모늄 하이드록사이드와 같은 염을 함유하는 용액을 이용하여 처리하는 이온 교환 과정에서, 테트라알킬 암모늄 이온이 상기 형성된 층간 사이로 삽입되고 이에 따라 층간 사이로 결합되었던 하이드로늄 이온이 나오게 될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 테트라알킬암모늄 하이드록사이드는 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMA · OH), 테트라에틸 암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드, 또는 테트라부틸암모늄 하이드

록사이드(TBA·OH)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트 콜로이드를 형성하는 단계는 열처리하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리하는 약 600℃ 내지 약 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 약 600℃ 내지 약 1,300℃, 약 600℃ 내지 약 1,200℃, 약 600℃ 내지 약 1,100℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 약 700℃ 내지 약 1,300℃, 약 800℃ 내지 약 1,300℃, 또는 약 900℃ 내지 약 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 용액을 금속 양이온과 반응시키는 것은 실온에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온은 에너지 저장 소재로 이용될 수 있는 이온들을 말하며, 예를 들어 Li, Na, K, Mg, Zn, Al, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 나노복합체의 제조 방법에서, 상기 나노시트 콜로이드-함유 혼합 용액을 금속 양이온과 반응시킨 후, 수득되는 다공성 나노복합체를 유기 용매를 이용하여 세척 및 건조하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 당업계에서 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 헥세인, 아세톤, 벤젠, 메탄올, 에탄올, 사염화탄소, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 다이메틸포름아마이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 다공성 나노복합체를 포함하는 전극 물질으로서, 상기 다공성 나노복합체는 제 1 금속 산화물 나노시트, 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트, 및 금속 양이온을 포함하며, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 전극 물질을 제공한다. 본원의 제 3 측면에 따른 전극 물질에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 나노복합체를 포함하는 전극 물질은 모든 전자 디바이스에 응용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 물질을 이용하여 슈퍼캐패시터, 리튬 이차전지, 소듐 이차전지, 마그네슘 이차전지, 아연 이차전지, 리튬-황 배터리, 리튬-공기 배터리, 전계효과 트랜지스터, 광학 센서, 발광소자, 광검출기, 광자기 메모리 소자, 광촉매, 전기화학촉매, 평면 디스플레이, 플렉서블 소자 등을 제조하는 것이 가능할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질을 포함하는 슈퍼캐패시터는 기존의 슈퍼캐패시터와 비교하여 향상된 전극 성능을 지닐 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질에 포함되는 상기 다공성 나노 복합체는 제 1 금속 산화물 나노시트, 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트, 및 금속 양이온을 포함하는 다공성 나노복합체로서, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트 및 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 양이온과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질에 포함되는 상기 다공성 나노복합체는 금속 양이온과의 정전기적 결합을 통해 넓은 비표면적과 제조 기공을 함유하는 다공성의 특징을 가질 수 있으며, 표면 흡착법을 이용하여 빠른 충방전을 하는 슈퍼캐패시터의 전극 물질로 적용할 경우 기존의 것보다 향상된 전극 성능을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질에 포함되는 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 전극 재료로서 사용될 수 있는 물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들

의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질에 포함되는 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 높은 전도성을 가지는 금속 산화물이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질에 포함되는 상기 제 1 금속 산화물 나노시트와 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 서로 상이한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질에 포함되는 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 가격이 저렴하고 자원이 풍부하며 독성이 없을 뿐만 아니라 이론적 용량이 높아 전극 물질로 사용이 용이하지만, 낮은 전도성을 가지는 단점을 가진다. 이에 따라, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트를 전극 물질로서 사용할 수 있도록 보완하기 위해 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트를 혼성화 함으로써 전기 전도도가 향상된 다공성 나노복합체를 제조할 수 있다. 이에 따라, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 상기 제 1 금속 산화물 나노시트보다 전도성이 뛰어난 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 금속 산화물 나노시트는 Mn, Ti, Cu, Zr, In, Zn, Mo, W, Sn, Nb, 또는 Co를 포함하는 산화물을 포함하는 것일 수 있고, 상기 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트는 Ru, Ag, Pt, Pd, Au, Ni, Cu, Ir, Fe, Re, Bi, Cd, 또는 Te를 함유하는 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질에 포함되는 상기 금속 양이온은 에너지 저장 소재로 이용될 수 있는 이온들을 말하며, 예를 들어, Li, Na, K, Mg, Zn, Al, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 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.

[실시예]

[제조예 1: 제 1 금속 산화물 나노시트의 합성]

[0066] 0.3 M $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) 수용액 100 mL, 0.6 M $\text{TMA} \cdot \text{OH}$ (Sigma-Aldrich) 43 mL, 3 wt% H_2O_2 (삼전화학) 17 mL가 혼합된 수용액 200 mL를 상온에서 혼합하였다. 상기 혼합 용액은 4000 rpm 에서 20 분 동안 원심 분리하여 상등액을 수집하였으며, 수집된 상등액은 2 일 동안 투석하여 MnO_2 나노시트 콜로이드를 수득하였다.

[제조예 2: 전도성 제 2 금속 산화물 나노시트의 합성]

2-1: NaRuO_2 의 합성

[0070] Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich) : Ru(Alfa) : RuO_2 (Alfa)를 2 : 1 : 3 몰 비율로 정량하여 몰타르에서 1 시간 동안 합성하였다. 합성 후, 펠렛을 만들어 900°C에서 12 시간 동안 Ar 기체를 흘려 주며 열처리하였다.

2-2: $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_2$ 의 합성

[0073] 상기 제조된 NaRuO_2 1 g 당 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sigma-Aldrich) 수용액 100 mL 을 3일 동안 반응시켰다. 반응 후 수득된 $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}_2$ 1 g 당 1 M HCl (삼전화학) 수용액 100 mL 을 3 일 동안 반응시켰다. 상기 반응물은 3000 rpm 에서 10 분 동안 원심 분리하여 생성물을 가라앉힌 후, pH 가 7 내지 8이 될 때까지 증류수로 세척한 후 50°C의 오븐에서 건조하여 $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_2$ 를 수득하였다.

[0074]

[0075] **2-3: RuO₂ 나노시트의 합성**

[0076]

TBA⁺ 대 H⁺ 의 몰 비율을 1 로 하여, 수득된 0.5 g의 H_{0.2}RuO₂ 에 40 wt% TBA·OH(Sigma-Aldrich) 용액 0.5 mL 와 증류수 125 mL 를 넣고 10 일 동안 반응시켰다. 반응 후, 2000 rpm에서 30 분 동안 원심 분리함으로써 상등액을 수집하여 RuO₂ 나노시트 콜로이드를 수득하였다.

[0078]

제조예 3: 다공성 나노복합체의 합성

[0079]

도 2a에서 나타낸 바와 같이, MnO₂ 나노시트 콜로이드와 RuO₂ 나노시트 콜로이드를 혼합하여 상온에서 24 시간 동안 Li⁺ 양이온과 반응시켰다. 이 때 RuO₂ 나노시트 콜로이드는 0, 1, 2.5, 4 wt%의 비율로 혼합되었다(합성된 다공성 나노복합체는 LMR0, LMR1, LMR2.5, LMR4로 각각 명명하였다). 반응에서 얻어진 생성물을 에탄올과 증류수로 세척한 뒤, 동결 건조하여 최종산물인 Li-MnO₂-RuO₂ 다공성 나노복합체를 수득하였다.

[0081]

실시예 1: 다공성 나노복합체의 물성 평가

[0082]

상기 제조예에서 합성된 MnO₂, RuO₂ 나노시트의 콜로이드[도 1의 (a) 및 (b)] 및 MnO₂-RuO₂ 다공성 나노복합체의 UV-Vis 스펙트럼[도 1의 (c)]은 SINCO S-4100 분광기를 이용하여 수득되었고, 제타-포텐셜은 Malvern Zetasizer Nano ZS(Malvern, UK)를 이용하여 측정되었다[도 1의 (d)]. 상기 재료의 결정 구조는 분말 X-선 회절 패턴(powder X-ray diffraction)(Rigaku D/Max-2000/PC, Ni-filtered Cu K α radiation)을 통해 확인되었고(도 2b), 결정모양은 전자주사현미경(JEOL JSM-6700F)과 투과전자현미경(JEOL JEM-2100F)을 사용하여 확인되었다[도 3의 (a) 내지 (h)]. 또한 상기 재료의 표면적을 확인하기 위하여, N₂ 흡-탈착 등온선이 진공 하에서 5 시간 동안 150℃에서 샘플의 탈기 후, 77K에서 부피 측정으로 측정되었다(도 4). Mn K-엣지와 Ru K-엣지 XANES 분석은 한국의 포항 가속기 연구소(PAL)에서 빔 라인(beam line) 10 C에 설치된 EXAFS 장비로 확인되었다(도 5). XANES 실험은 가스-이온화 검출기를 사용하여 투과 모드로 상온에서 수행되었다. Mn K-엣지와 Ru K-엣지 스펙트럼의 에너지는 Mn과 Ru 금속 호일의 스펙트럼을 동시에 측정하는 것에 의해 기준되었다. 실험 스펙트럼에 대한 데이터 분석은 이전에 보고된 표준 방법에 의하여 시행되었다.

[0084]

실시예 2: 다공성 나노복합체의 전기화학적 특성 평가

[0085]

상기 재료의 전극 성능은 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)으로 확인되었고, 이는 Won A Tech 멀티채널 전위가변기/정전류(Won A Tech multichannel potentiostat/galvanostat)을 이용하여 측정되었다(도 6). 전극 제조를 위한 슬러리는 활성 물질(상기 재료), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)의 75:20:5 질량 비로 구성되었고, 이는 N-메틸-2-피롤리딘(N-methyl-2-pyrrolidene, NMP) 하에서 1 시간 동안 혼합하여 스테인리스 기판(stainless steel substrate) 위에 증착되었다. 스테인리스 기판 위에 증착된 상기 활성 재료는 1 시간 동안 80℃ 진공 오븐에서 건조되었다. 전기화학 테스트는 상대전극과 기준전극으로 Pt 메쉬와 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)를 이용하여 삼전극계 셀로 구성하여 측정되었다. 전해질로는 0.2 M Na₂SO₄ 수용액을 이용하였다. 모든 실험은 -0.1 내지 0.9 V 전압 범위에서 20 mV s⁻¹ 주사속도로 측정되었다. EIS 데이터는 0.01 Hz 내지 10⁵ Hz 주파수 범위를 이용하여 IVIUM 임피던스 분석기를 사용하여 측정되었다.

[0087]

도 1의 (a) 및 (b)는 각각 박리화된 MnO₂ 나노시트와 RuO₂ 나노시트의 콜로이드 사진이다. 도 1의 (a)를 보면 박리화된 나노시트 콜로이드의 틸팅 현상을 관찰할 수 있고, 이는 박리화가 잘 되었음을 의미한다. 도 1의 (b)는 MnO₂ 나노시트와 RuO₂ 나노시트를 다양한 비율로 혼합한 콜로이드 사진이다. 혼합된 나노시트 콜로이드는 상분리 없이 모두 안정한 상태를 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 도 1의 (c)는 액체 UV-흡수 스펙트럼이다.

그래프에서 MnO_2 나노시트(흑색), MnO_2 -1 wt% RuO_2 (적색), MnO_2 -2.5 wt% RuO_2 (청색), MnO_2 -4 wt% RuO_2 (녹색), RuO_2 나노시트(분홍색)를 나타내며, MnO_2 나노시트는 380 nm 이하에서 강한 흡수 피크를 나타낸다. 반면 RuO_2 나노시트는 350 nm 이하에서 흡수 피크가 나타나고 그 강도는 MnO_2 나노시트보다 약하다. 그 이유는 RuO_2 나노시트의 높은 전기적 전도성 때문이다. 따라서 MnO_2 나노시트 콜로이드로 RuO_2 나노시트가 첨가됨에 따라 흡수 피크가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 도체인 RuO_2 나노시트가 첨가되면서 전기적 전도성이 향상되었음을 의미한다. 도 1의 (d)는 제타-포텐셜(zeta potential)을 측정한 결과이다. 각각의 MnO_2 , RuO_2 나노시트 콜로이드와 혼합된 샘플들은 모두 마이너스의 표면 전하를 띄는 것을 확인하였다.

[0088] 도 2는 다공성 나노복합체인 $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 의 합성 과정을 나타낸 모식도(도 2a)와 분말 X-선 회절 패턴(powder X-ray diffraction) 결과를 나타낸 그래프(도 2b)이다. 도 2b에서 나타낸 바와 같이, XRD 결과 특별한 불순물 피크가 없는 것으로 보아 합성된 모든 나노복합체는 RuO_2 나노시트가 성공적으로 결합되었음을 의미한다. 또한 모든 나노복합체는 저 각에서 (001) 피크가 나타나는데, 이는 두 나노시트 모두 자기조립구조를 잘 이루고 있다는 것을 의미한다.

[0089] 도 3의 (a) 내지 (h)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다공성 나노복합체인 $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 의 전자주사현미경(FE-SEM) 이미지[(a) 내지 (d)] 및 투과전자현미경(TEM) 이미지[(e) 내지 (h)]이다. 도 3에서, 각각 (a) LMR0, (b) LMR1, (c) LMR2.5, (d) LMR4, (e) LMR0, (f) LMR1, (g) LMR2.5, (h) LMR4이며, $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 은 시트 형태의 다공성 구조임을 확인할 수 있었다.

[0090] 도 4는, $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 다공성 나노복합체의 질소 흡-탈착 등온선(N_2 adsorption-desorption isotherms) 그래프(도 4a) 및 상기 다공성 나노복합체의 기공 크기를 나타낸 그래프(도 4b)이다. 각 그래프에서 (a) LMR0, (b) LMR1, (c) LMR2.5, (d) LMR4를 나타낸다. 도 4a의 등온선 그래프를 통해, 모든 $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 은 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상의 높은 비표면적을 가지는 다공성 구조임을 확인할 수 있다. 또한 기공 크기를 나타낸 그래프(도 4b)를 통해, 모든 $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 은 3.6 내지 3.7 nm의 메조기공을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0091] 도 5의 (a) 내지 (d)는, 다공성 나노복합체의 Mn K-엣지(Mn K-edge) (a), 프리-엣지(pre-edge) (b), Ru K-엣지(Ru K-edge) (c), 및 프리-엣지(pre-edge) (d) XANES 스펙트럼 그래프이다. 각 그래프에서, $\text{LiMn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$, RuCl_3 (흑색), $\beta\text{-MnO}_2$, RuO_2 (빨간색), MnO_2 , RuO_2 나노시트(청색), LMR0(녹색), LMR1(분홍색), LMR2.5(황색), LMR4(밝은 청색)를 나타낸다. 도 5의 (a) 및 (b)를 보면, 제조된 $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 다공성 나노복합체는 박리된 MnO_2 나노시트와 유사한 에너지 스펙트럼을 가지면서 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ 와 $\beta\text{-MnO}_2$ 사이의 에너지를 준위를 가진다는 것을 알 수 있으며, 이는 $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 에는 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 가 혼재되어 있다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 도 5의 (c) 및 (d)에서도 확인할 수 있다. 따라서, $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 은 박리된 RuO_2 나노시트와 유사한 에너지 스펙트럼을 가지면서 $\text{Ru}^{3+}\text{Cl}_3$ 와 Ru^{4+}O_2 사이의 에너지 준위를 가지는 것으로 보아 Ru^{3+} 와 Ru^{4+} 가 혼재되어 있음을 알 수 있다.

[0092] 도 6의 (A) 내지 (F)는, 다공성 나노복합체의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 측정한 결과[(A) 내지 (D)], 상기 다공성 나노복합체의 사이클 그래프(E), 및 다양한 주사속도 하에서 상기 다공성 나노복합체의 비정전 용량(specific capacity)을 나타낸 그래프(F)이다. 각 그래프에서, (a) LMR0, (b) LMR1, (c) LMR2.5, (d) LMR4를 나타낸다. 도 6의 (A) 내지 (D)에서, $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 다공성 나노복합체는 뚜렷한 산화-환원 피크를 가지는 슈퍼캐패시터 형태의 그래프를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 결합되는 RuO_2 나노시트의 양이 증가할수록 그래프의 면적이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Li-MnO_2 나노복합체에 RuO_2 나노시트가 부분적으로 치환되면서 슈퍼캐패시터의 전극 성능이 향상되었다는 것을 의미한다. 도 6의 (E) 및 (F)에서는 RuO_2 나노시트가 결합된 다공성 나노복합체는 RuO_2 나노시트가 결합되지 않은 다공성 나노복합체(LMR0)보다 높은 용량과 안정성을 보인다는 것을 확인할 수 있다.

[0093] 도 7은 $\text{Li-MnO}_2\text{-RuO}_2$ 다공성 나노복합체의 Nyquist 플롯(Nyquist plot)을 나타낸 그래프이며, 각각 (a)

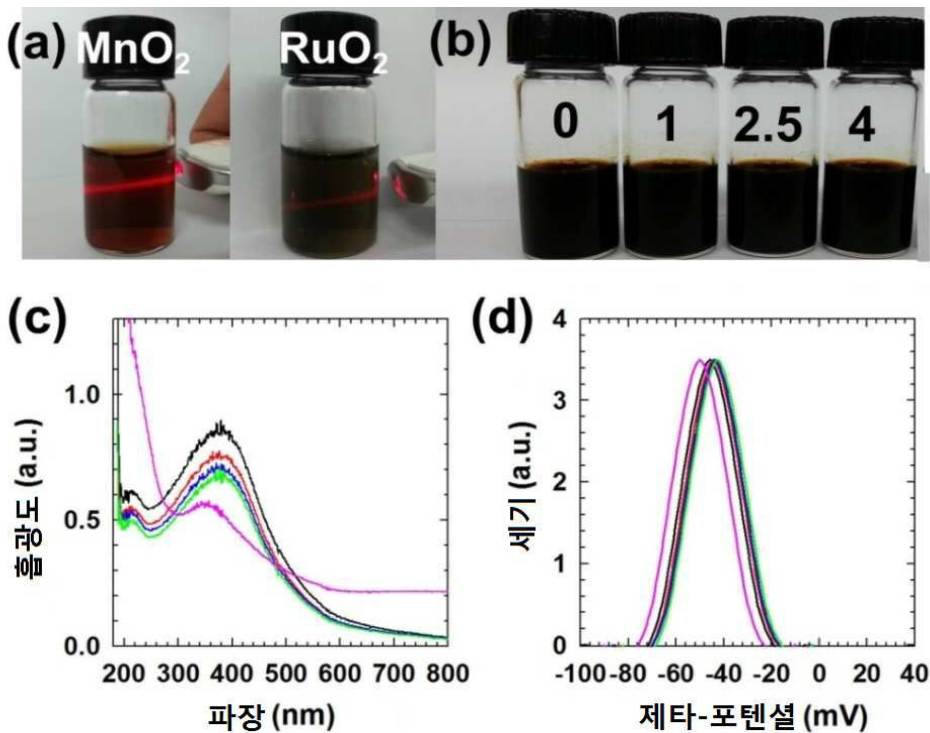
LMR0(원), (b) LMR1(삼각형), (c) LMR2.5(사각형), (d) LMR4(마름모)을 나타낸다. 도 7에서 나타낸 바와 같이, RuO₂ 나노시트의 결합 양이 증가할수록 Nyquist 플롯의 높은-중간 주파수 영역에서 반원의 직경이 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 관찰은, 높은 전도성을 가지는 RuO₂ 나노시트가 결합함으로써 전극 성능이 향상되었음을 보여준다.

[0095] 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.

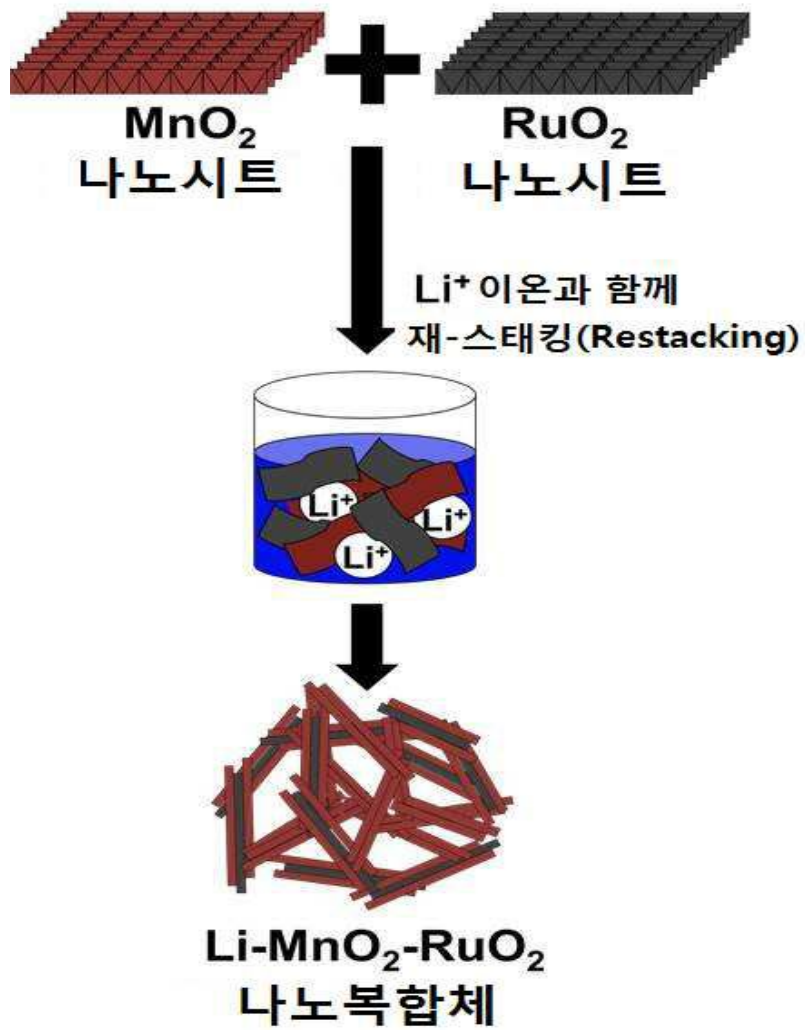
[0096] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

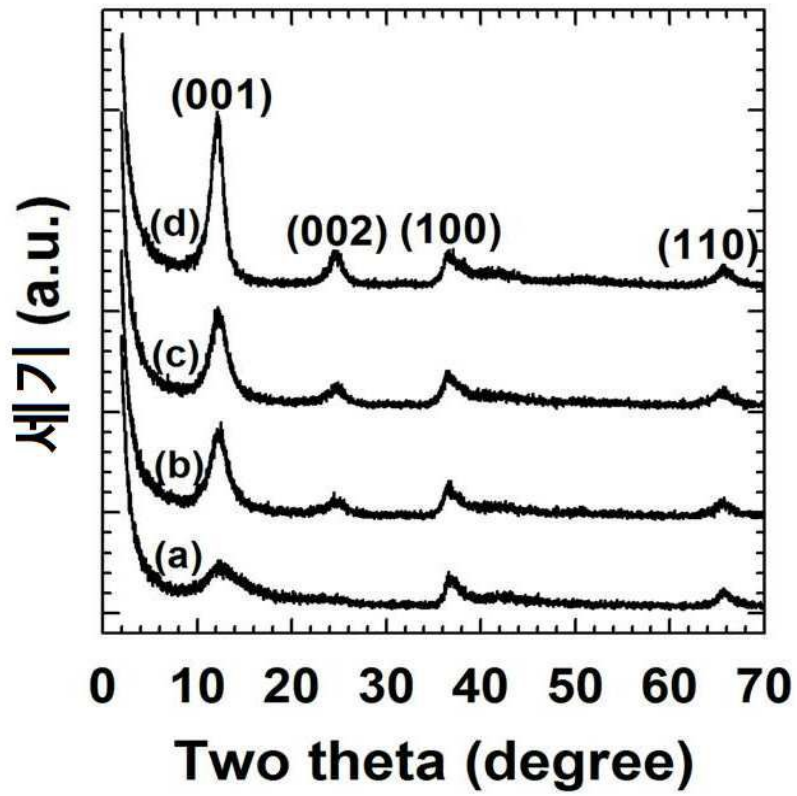
도면1



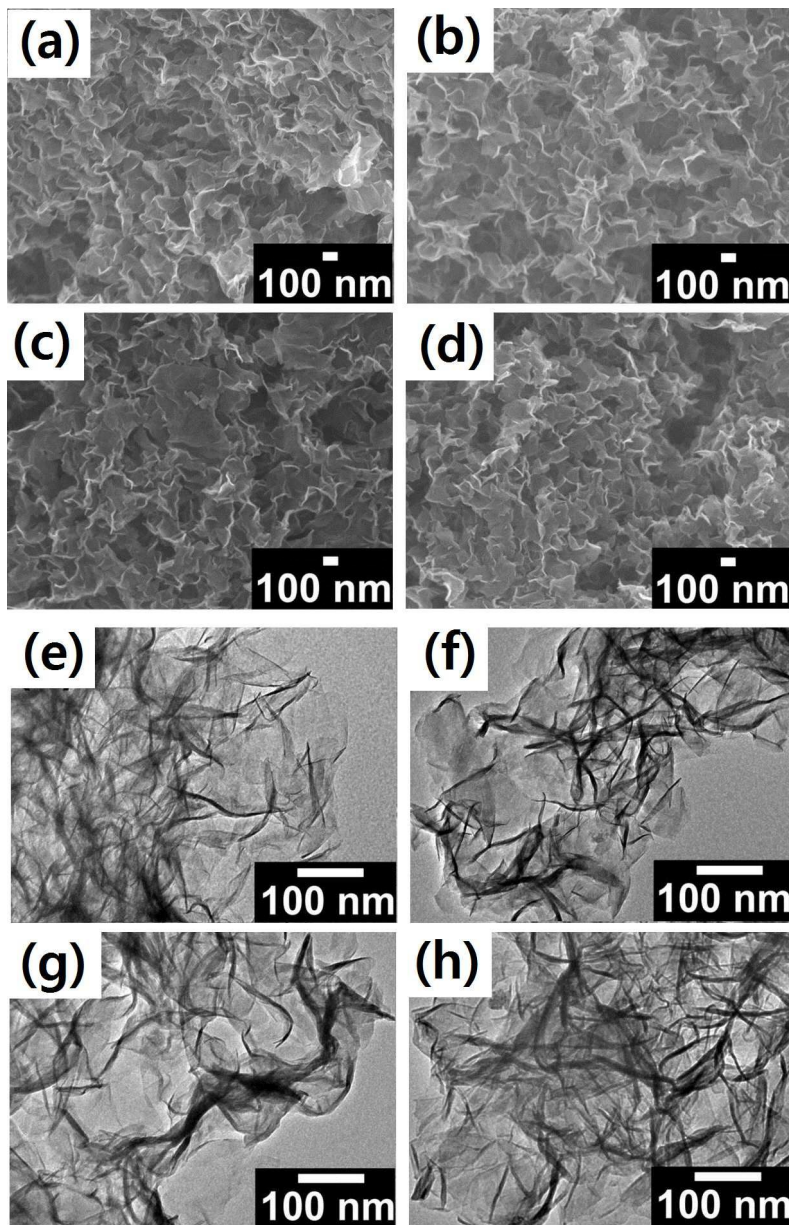
도면2a



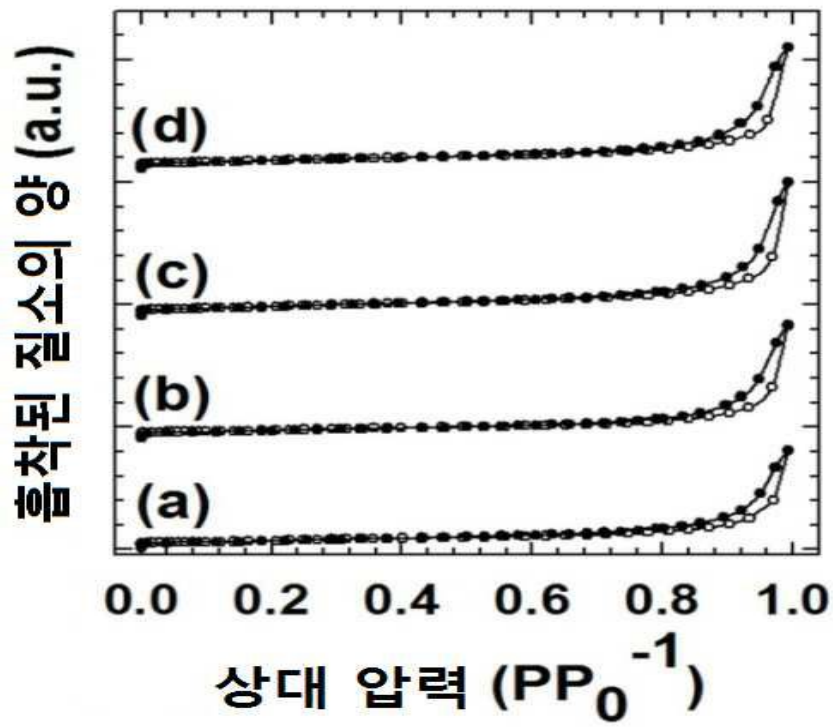
도면2b



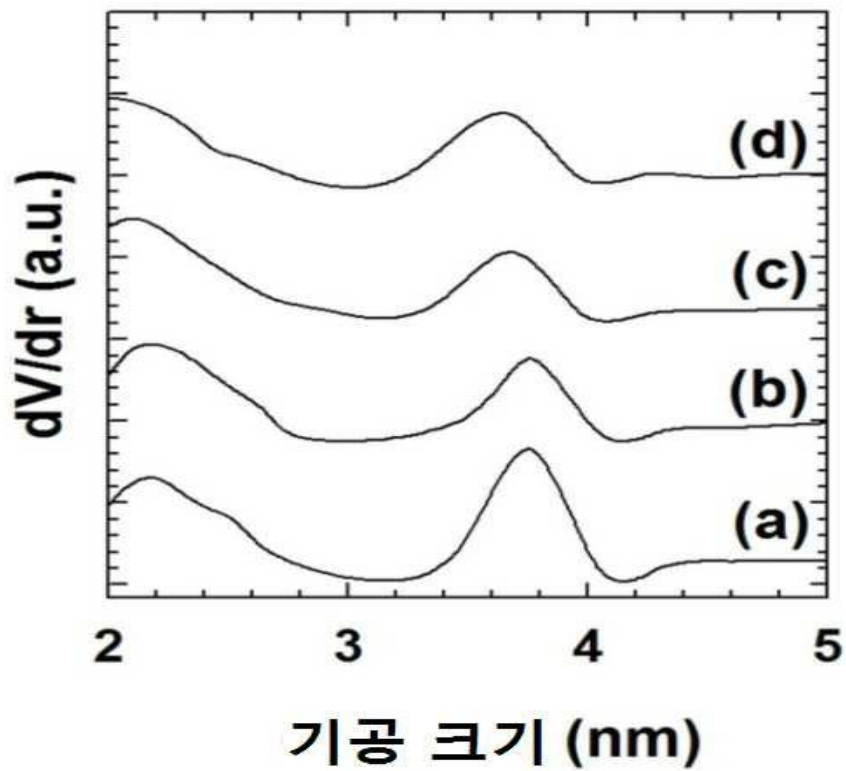
도면3



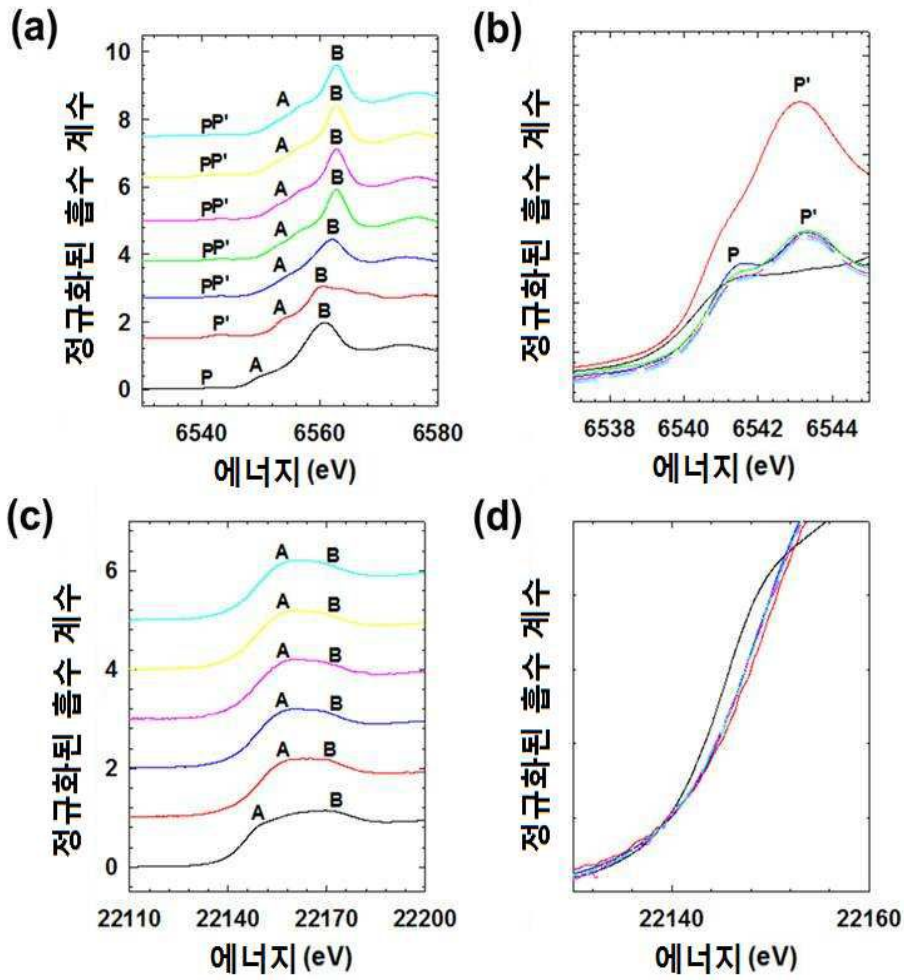
도면4a



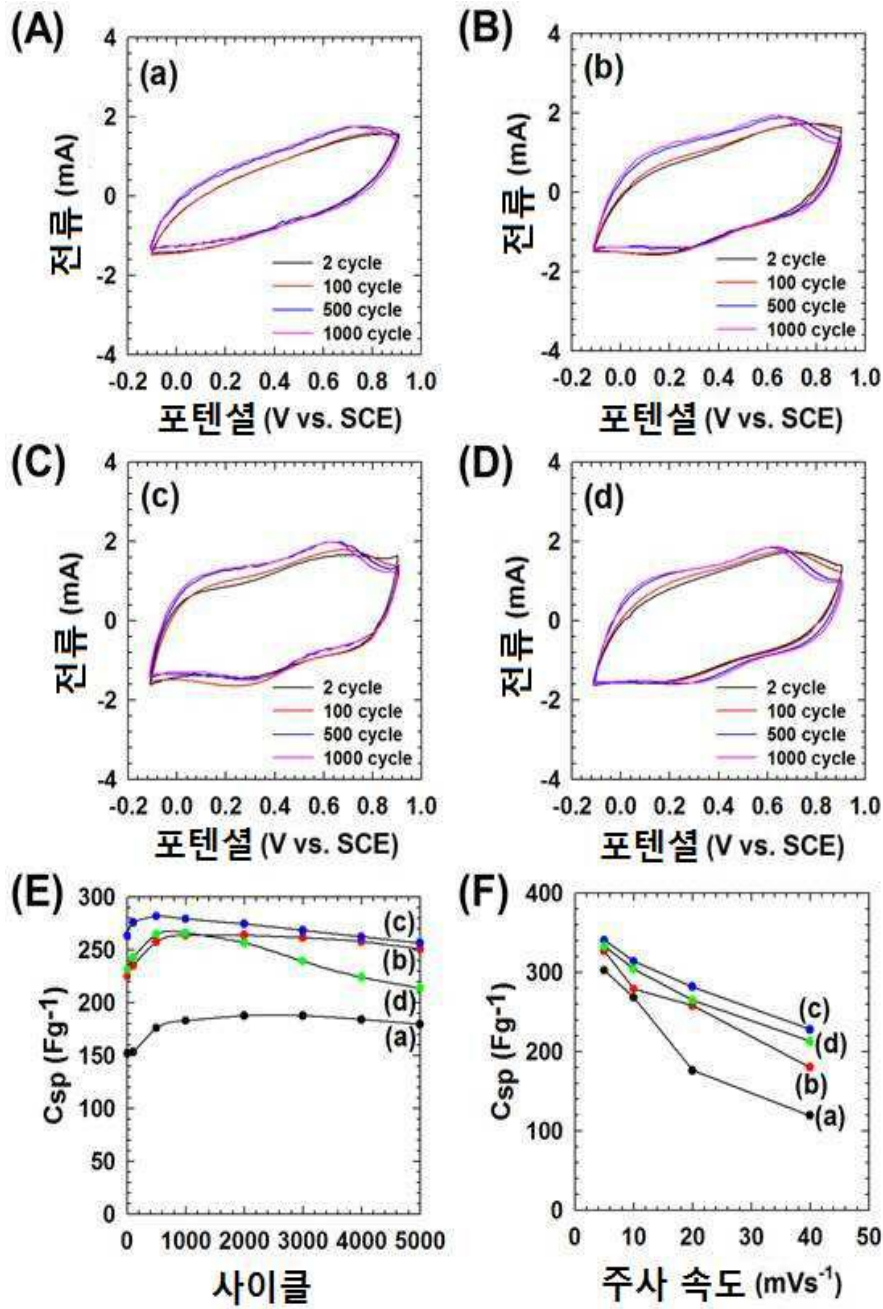
도면4b



도면5



도면6



도면7

