



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0042240
(43) 공개일자 2020년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 51/00 (2006.01) H01G 11/30 (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01G 51/006 (2013.01)
H01G 11/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0122580
(22) 출원일자 2018년10월15일
심사청구일자 2018년10월15일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호(창전동, 해모로아파트)
김나진
서울특별시 서초구 방배로 63, 202동 1401호(방배동, 방배현대멤피스2)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

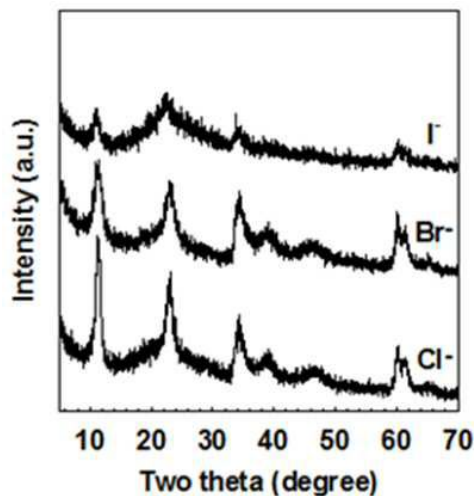
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극

(57) 요약

재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트, 상기 나노시트의 제조방법, 및 상기 나노시트를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C01P 2002/22 (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 포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성혼성촉매연구

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트로부터 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 콜로이드에 음이온을 첨가하여 상기 박리된 나노시트가 재적층되어 형성된, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 음이온은 할로젠 음이온인 X^- , CO_3^{2-} , 및 NO_3^- 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

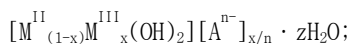
상기 첨가되는 음이온의 전하밀도가 작을수록 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트에서 상기 나노시트 간의 간격이 증가하는 것인, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로서 표시되는 금속 층상 이중 수산화물을 포함하는 것인, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트.

[일반식 1]



상기 일반식 1에 있어서,

M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,

M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,

A^{n-} 는 OH^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

n 은 1, 2, 또는 3이고,

z 는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인, 제적층된 층상 이중 수산화물 나노시트.

청구항 6

층상 이중 수산화물 나노시트로부터 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 콜로이드에 음이온을 첨가하여 상기 나노시트를 제적층하는 것

을 포함하는, 제적층된 층상 이중 수산화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

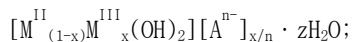
상기 음이온은 할로젠 음이온인 X^- , CO_3^{2-} , 및 NO_3^- 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 제적층된 층상 이중 수산화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로서 표시되는 금속 층상 이중 수산화물을 포함하는 것인, 제적층된 층상 이중 수산화물 나노시트의 제조 방법:

[일반식 1]



상기 일반식 1에 있어서,

M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,

M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,

A^{n-} 는 OH^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

n 은 1, 2, 또는 3이고,

z 는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인, 제적층된 층상 이중 수산화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 층상 이중 수산화물 나노시트를 함유하는 전극을 포함하는, 슈퍼캐패시터용 전극.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 재적층된 나노시트 간의 간격이 증가함에 따라 상기 나노시트의 재적층 정도가 감소하여 상기 슈퍼캐패시터용 전극의 용량이 증가하는 것인, 슈퍼캐패시터용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트, 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트의 제조방법, 및 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료의 가격상승, 온난화의 심화에 따라 에너지 소스 저장장치에 대한 연구가 급증하고 있다. 슈퍼캐패시터는 축전용량이 큰 캐패시터로 기존의 캐패시터의 특성 중 전기용량의 성능을 중점적으로 강화된 것으로, 특히 전극 표면의 산화환원을 통해 전하를 축적하는 슈도캐패시터의 경우 급속 충전이 가능하고 높은 충, 방전 효율 및 반 영구적인 사이클 수명을 특성으로 가져 기존의 콘덴서와 이차 전기가 수용하지 못하는 성능 특성 영역을 채울 수 있는 소자로 주목 받고 있다. 슈도캐패시터 전극 물질로는 RuO_2 가 높은 효율을 나타내지만 가격이 비싸며 자원이 부족하다는 단점을 갖는다. 따라서, 이를 대체할 수 있는 물질을 이용하여 더욱 우수한 슈퍼캐패시터 전극을 제조하는 것에 대한 요구가 있다.

선행기술문헌

[0003] 대한민국 공개특허 제 10-2015-0117228호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트, 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트의 제조 방법, 및 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극을 제공하고자 한다.

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

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트로부터 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 콜로이드에 음이온을 첨가하여 상기 박리된 나노시트가 재적층되어 형성된, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트를 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 층상 이중 수산화물 나노시트로부터 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 콜로이드에 음이온을 첨가하여 상기 나노시트를 재적층하는 것을 포함하는, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 층상 이중 수산화물 나노시트를 함유하는 전극을 포함하는, 슈퍼

캐패시터용 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트에 있어서, 상기 재적층시 첨가되는 음이온의 전하밀도가 작을수록 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트에서 상기 나노시트 간의 간격이 증가하여 상기 나노시트의 재적층되는 정도가 줄어들 수 있다.
- [0010] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트에 있어서, 다양한 수화반경과 전하밀도를 갖는 음이온을 이용하여 상기 나노시트를 재적층하면, 상기 음이온의 종류에 따라 재적층되는 상기 나노시트 한 층의 두께 및 상기 나노시트의 적층되는 정도가 달라져 표면적의 변화와 활성범위의 변화를 야기할 수 있다.
- [0011] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극에 있어서, 상기 재적층을 진행한 층상 이중 수산화물 나노시트 물질이 재적층을 진행하지 않은 나노시트보다 더 높은 용량을 보일 수 있다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극에 있어서, 상기 전하밀도가 작은 음이온으로 재적층할수록 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극은 더 큰 용량을 보일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 할로젠 음이온인 X^- (Cl^- , Br^- , I^-), 및 (b) CO_3^{2-} , NO_3^- 의 재적층된 나노시트의 분말 X-선 회절패턴이다.
- 도 2는, 본원의 일 구현예에 있어서, 재적층된 나노시트의 전자주사현미경 이미지이다.
- 도 3은, 본원의 일 구현예에 있어서, 재적층된 나노시트의 에너지 여과 투과 현미경-원소 매핑 이미지이다.
- 도 4는, 본원의 일 구현예에 있어서, 재적층된 나노시트의 XANES 결과이다.
- 도 5는, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 및 (b) CO_3^{2-} 와 NO_3^- , 및, (c) 내지 (e) 할로젠 음이온인 X^- (Cl^- , Br^- , I^-)를 각각 이용하여 합성한 재적층된 나노시트들에 대하여, 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry; CV) 방법으로 측정한 재적층된 나노시트를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극 성능 데이터이다: 스캔 속도는 (a) 5 mV/s, (b) 10 mV/s, (c) 5 mV/s, (d) 10 mV/s, (e) 20 mV/s임.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재

된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 제 1 측면은, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트로부터 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 콜로이드에 음이온을 첨가하여 상기 박리된 나노시트가 재적층되어 형성된, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트를 제공한다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온은 할로젠 음이온인 X^- , CO_3^{2-} , 및 NO_3^- 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로서 표시되는 금속 층상 이중 수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] [일반식 1]

[0027] $[M_{(1-x)}^{II}M_x^{III}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;

[0028] 상기 일반식 1에 있어서,

[0029] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,

[0030] M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,

[0031] A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

[0032] $0 < x < 1$ 이고,

[0033] n 은 1, 2, 또는 3이고,

[0034] z 는 0.1 내지 15의 수임.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 첨가되는 음이온의 전하밀도가 작을수록 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트에서 상기 나노시트 간의 간격이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 상기 나노시트 간의 간격이 증가함에 따라, 상기 나노시트의 재적층되는 정도가 줄어들음을 확인할 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온이 첨가되어 재적층된 상기 모든 물질들은 상기 재적층 후에도 층상 이중 수산화물 나노시트의 구조를 잘 유지하고 있고, 상기 음이온의 전하밀도가 작아질수록 나노시트 간의 간격이 증가하여 상기 나노시트 간의 재적층되는 정도가 줄어들음을 확인할 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온이 첨가되어 합성된 상기 모든 물질들은 상기 나노시트 모양을 가지고 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트를 분석하였을 때, 상기 재적층시 이용한 상기 음이온 원소들이 모두 골고루 분포되어 있는 것을 통해 상기 재적층시 층간에 상기 음이온들이 잘 존재

하고 있는 것을 예상할 수 있다.

- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 모든 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트는 박리 이전의 나노시트와 동일한 그래프 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물은 두 층의 수산화기 사이에 2가와 3가 금속이 포함되어 있어 층간의 음이온을 교환할 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 물질의 박리 후 다양한 수화반경 및 전하밀도를 갖는 음이온을 이용하여 상기 나노시트를 재적층하면, 상기 음이온의 종류에 따라 상기 재적층되는 나노시트 한 층의 두께 및 상기 나노시트의 재적층되는 정도가 달라져 표면적의 변화와 활성범위 변화를 야기할 수 있다.
- [0044] 본원의 제 2 측면은, 층상 이중 수산화물 나노시트로부터 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트를 포함하는 콜로이드에 음이온을 첨가하여 상기 나노시트를 재적층하는 것을 포함하는, 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트의 제조 방법을 제공한다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온은 할로젠 음이온인 X^- , CO_3^{2-} , 및 NO_3^- 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 음이온을 첨가하는 것은, 상기 음이온을 포함한 염, 예를 들어, 알칼리 금속의 할라이드, 탄산염, 또는 질산염 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로서 표시되는 금속 층상 이중 수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] [일반식 1]
- [0048] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;
- [0049] 상기 일반식 1에 있어서,
- [0050] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,
- [0051] M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,
- [0052] A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,
- [0053] $0 < x < 1$ 이고,
- [0054] n 은 1, 2, 또는 3이고,
- [0055] z 는 0.1 내지 15의 수임.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트를 합성한 후에 원심분리하고 세척하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은, 상기 세척하는 단계 후에 건조시키는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 첨가되는 음이온의 전하밀도가 작을수록 상기 재적층된 층상 이중 수산화물 나노시트에서 상기 나노시트 간의 간격이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 나노시트 간의 간격이 증가함에 따라, 상기 나노시트의 재적층되는 정도가 줄어들음을 확인할 수 있다.

- [0061] 본원의 제 3 측면은 상기 본원의 제 1측면에 따른 층상 이중 수산화물 나노시트를 함유하는 전극을 포함하는, 슈퍼캐패시터용 전극을 제공한다. 본원의 제 3 측면에 따른 슈퍼캐패시터용 전극에 대하여, 본원의 제 1측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었다더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터용 전극의 비정전용량은 700 F/g 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 슈퍼캐패시터용 전극의 비정전용량은 약 700 F/g 이상, 약 800 F/g 이상, 약 900 F/g 이상, 약 1,000 F/g 이상, 약 1,100 F/g 이상, 또는 약 1,200 F/g 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제적층된 나노시트 간의 간격이 증가함에 따라 상기 나노시트의 제적층 정도가 감소하여 상기 슈퍼캐패시터용 전극의 용량이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, CV(cyclic voltammetry) 방법으로 측정한 결과, 상기 제적층을 진행한 층상 이중 수산화물 나노시트 물질이 제적층을 진행하지 않은 나노시트보다 더 높은 용량을 보였다. 또한 전하밀도가 작은 음이온으로 제적층할수록 더 큰 용량을 보였다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트가 큰 수화반경을 가져, 작은 전하밀도를 갖는 음이온으로 제적층될 때, 상기 나노시트를 포함한 전극은 더욱 우수한 슈퍼캐패시터 성능을 가질 수 있다.
- [0066] 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]

[0069] <층상 Co-Al LDH 나노시트의 합성>

[0070] $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.7 g) (회사: Sigma-Aldrich)와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.1 g) (회사: Sigma-Aldrich)를 탄산염이 제거된 3차 증류수 150 mL에 녹인 후, 질소 기체 하에서 30 분간 교반하였다. 상기 교반된 용액에 1M NaOH 용액을 적가하여 용액의 pH를 9.5로 맞춘 후, 질소 기체 하에서 97℃로 5 시간 동안 환류시킨 후 12시간 동안 저어주었다. 그 후, 상기 용액을 탄산염이 제거된 3차 증류수로 세척하였고, 50℃ 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 벌크 상태의 Co-Al LDH를 수득하였다. 상기 벌크상태의 Co-Al LDH를 1 g/L의 농도가 되도록 포름아미드(formamide) (회사: JUNSEI)에 넣어준 후에 질소 기체 하에서 이틀 동안 교반시켰다. 원심분리기를 이용하여 상기 용액의 상등액만 수집하여 박리된 Co-Al LDH 나노시트를 합성하였다.

[0072] <박리된 Co-Al LDH 나노시트의 제적층>

[0073] 상기 수득된 Co-Al LDH 나노시트 콜로이드 150 mL를 질소 기체 하에서 20 분간 교반시켰다. 이 후 탄산염이 제거된 3차 증류수에 NaCl, NaBr, NaI, Na_2CO_3 , NaNO_3 를 각각 첨가하여 1 M의 농도를 갖도록 음이온-함유 용액을 100 mL씩 준비하였다. 이후, 상기 교반시키던 Co-Al LDH 나노시트 콜로이드에 안전 깔대기를 이용하여 약 30 분 동안 상기 음이온-함유 용액을 적가하였다. 이후 한 시간 동안 상기 혼합 용액을 교반시킨 후 탄산염이 제거된 3 차 증류수로 불순물을 씻어내고, 50℃ 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 상기 다양한 음이온들로 제적층된 Co-Al LDH 나노시트를 합성하였다.

[0074] 도 1은 (a) 할로젠 음이온인 X^- (Cl^- , Br^- , I^-), 및 (b) CO_3^{2-} , NO_3^- 의 제적층된 나노시트의 분말 X-선 회절패턴이다. 도 1을 참조하면, 상기 제적층된 Co-Al LDH 나노시트가 상기 제적층 후에도 상기 Co-Al LDH 나노시트의 구조를 잘 유지하고 있음을 알 수 있었고, 상기 음이온의 전하밀도가 작아질수록 상기 나노시트 간의 간격이 증가하여, 상기 나노시트의 제적층 수(restacking number)가 감소되는 것도 확인할 수 있다.

[0075] 구체적으로, 도 1(a)를 참조하면, Cl^- , Br^- , 및 I^- 각각을 이용하여 제적층된 나노시트에서 Cl^- , Br^- , 및 I^- 순서로 상기 나노시트 간의 간격이 증가함을 알 수 있고, 도 1(b)를 참조하면, CO_3^{2-} 및 NO_3^- 각각을 이용하여 제적

층된 나노시트에서 NO_3^- 로 재적층된 나노시트가 CO_3^{2-} 로 재적층된 나노시트보다 상기 나노시트 간의 간격이 증가함을 알 수 있다. 또한, 상기 나노시트의 재적층 시에 나노시트 간의 간격이 증가함에 따라 상기 나노시트의 재적층 수 (restacking number)가 감소되는 것도 확인할 수 있다.

[0076] 도 2는 재적층된 나노시트의 전자주사현미경 이미지이다. 도 2를 참조하면, 상기 다양한 음이온(Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^-) 각각을 이용하여 재적층된 물질들 모두 상기 나노시트 모양을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0077] 도 3은 재적층된 나노시트의 에너지 여과 투과 현미경-원소 매핑 이미지이다. 도 3을 참조하면, 상기 재적층된 나노시트를 분석하였을 때, 상기 재적층 시 이용한 상기 음이온들 모두 골고루 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 이를 통해 상기 재적층시 층 간에 상기 음이온들이 잘 존재하고 있는 것을 예상할 수 있었다.

[0078] 도 4는 재적층된 나노시트의 XANES 결과이다. 도 4를 참조하면, 상기 재적층된 Co-Al LDH 나노시트가 상기 박리 이전의 나노시트와 동일한 Co^{2+} 구조 데이터를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0080] <재적층된 Co-Al LDH-나노시트의 슈퍼캐패시터 전극성능 테스트>

[0081] 상기에서 합성된 재적층된 Co-Al LDH 나노시트를 전극물질로 이용하여 아세틸렌 블랙(acetylene black), PVDF와 80:15:5의 중량비로 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone) (NMP) 용액과 혼합하였고, 상기 수득된 물질을 Ni 폼(foam)에 1 cm^2 로 로딩한 후 80°C 에서 2 시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 건조 후 1.0 M KOH용액에서 SCE 전극과 Pt 와이어와 함께 3 전극 시스템을 형성하여 슈퍼캐패시터 성능 테스트를 하였다 (스캔 속도: 5 mV/s).

[0082] 도 5는, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 및 (b) CO_3^{2-} 와 NO_3^- , 및, (c) 내지 (e) 할로젠 음이온인 X^- (Cl^- , Br^- , I^-)를 각각 이용하여 합성한 재적층된 나노시트들에 대하여, 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry; CV) 방법으로 측정된 재적층된 나노시트를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극 성능 데이터이며, 스캔 속도는 각각 (a) 5 mV/s, (b) 10 mV/s, (c) 5 mV/s, (d) 10 mV/s, (e) 20 mV/s이었다.

[0083] 도 5를 참조하면, CV(cyclic voltammetry) 방법으로 측정된 결과, 상기 재적층을 진행한 Co-Al LDH 나노시트 물질을 포함한 전극이 재적층을 진행하지 않은 나노시트를 포함한 전극보다 더 높은 용량을 보임을 알 수 있었다. 또한 전하밀도가 작은 음이온으로 상기 나노시트를 재적층할 수록 더 큰 용량을 보임을 알 수 있었다.

[0084] 구체적으로, 도 5(a)는 스캔 속도 5 mV/s에서 측정된 데이터로서, 재적층하지 않은 나노시트보다 CO_3^{2-} 및 NO_3^- 각각을 이용하여 재적층된 나노시트가 더 높은 용량을 보임을 나타낸다. 또한, 상기 CO_3^{2-} 및 NO_3^- 각각을 이용하여 재적층된 나노시트 중에서 NO_3^- 로 재적층한 나노시트가 CO_3^{2-} 로 재적층한 나노시트보다 더 높은 용량을 보임을 알 수 있다. 도 5(b)는 스캔 속도 10 mV/s에서 측정된 데이터로서, 상기 스캔 속도 5 mV/s에서 측정된 도 5(a)와 동일한 경향성을 나타내었다.

[0085] 도 5(c)는 스캔 속도 5 mV/s에서 측정된 데이터로서, 재적층하지 않은 나노시트보다 Cl^- , Br^- 및 I^- 각각을 이용하여 재적층된 나노시트가 더 높은 용량을 보임을 나타낸다. 상기 Cl^- , Br^- 및 I^- 각각을 이용하여 재적층된 나노시트 중에서 Cl^- , Br^- 및 I^- 의 순서로 더 높은 용량을 보임을 알 수 있다. 도 5(d) 및 도 5(e)는 스캔 속도 10 mV/s 및 20 mV/s에서 각각 측정된 데이터로서, 상기 스캔 속도 5 mV/s에서 측정된 도 5(c)와 동일한 경향성을 나타내었다.

[0087] 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

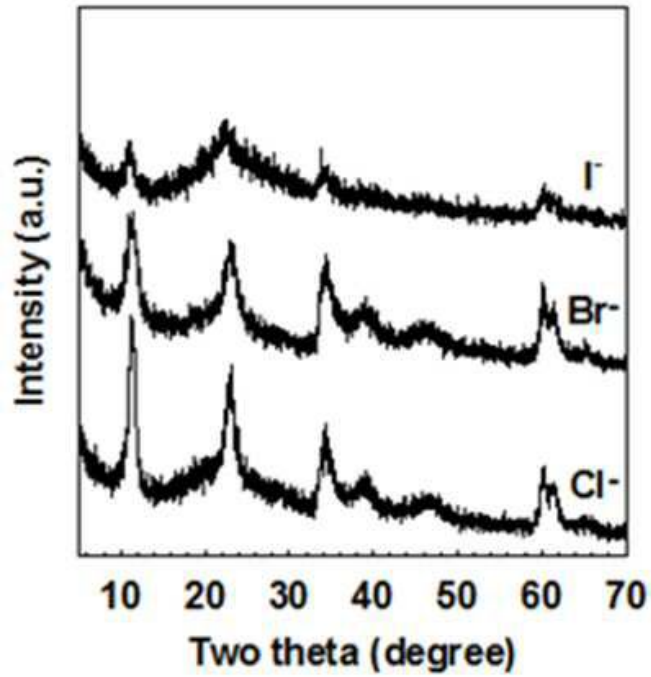
것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0088]

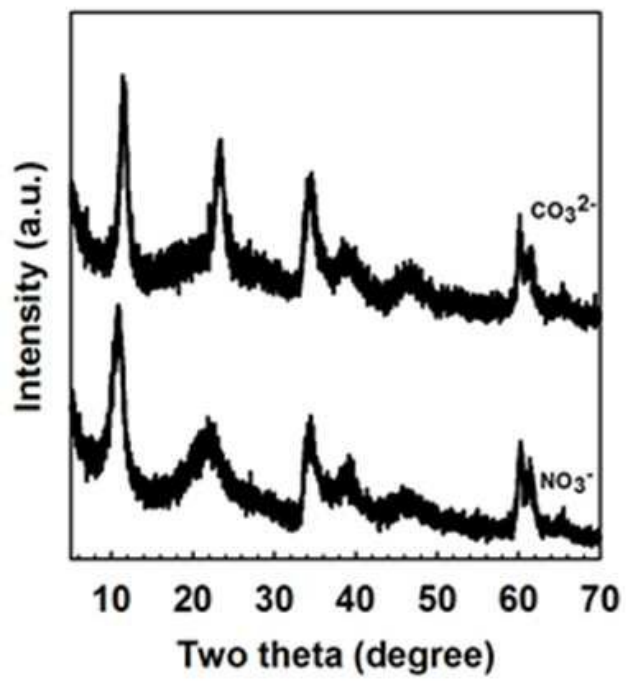
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

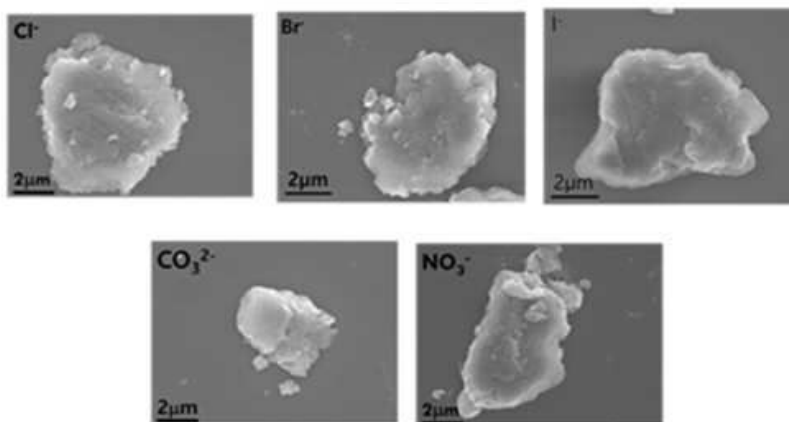
도면1a



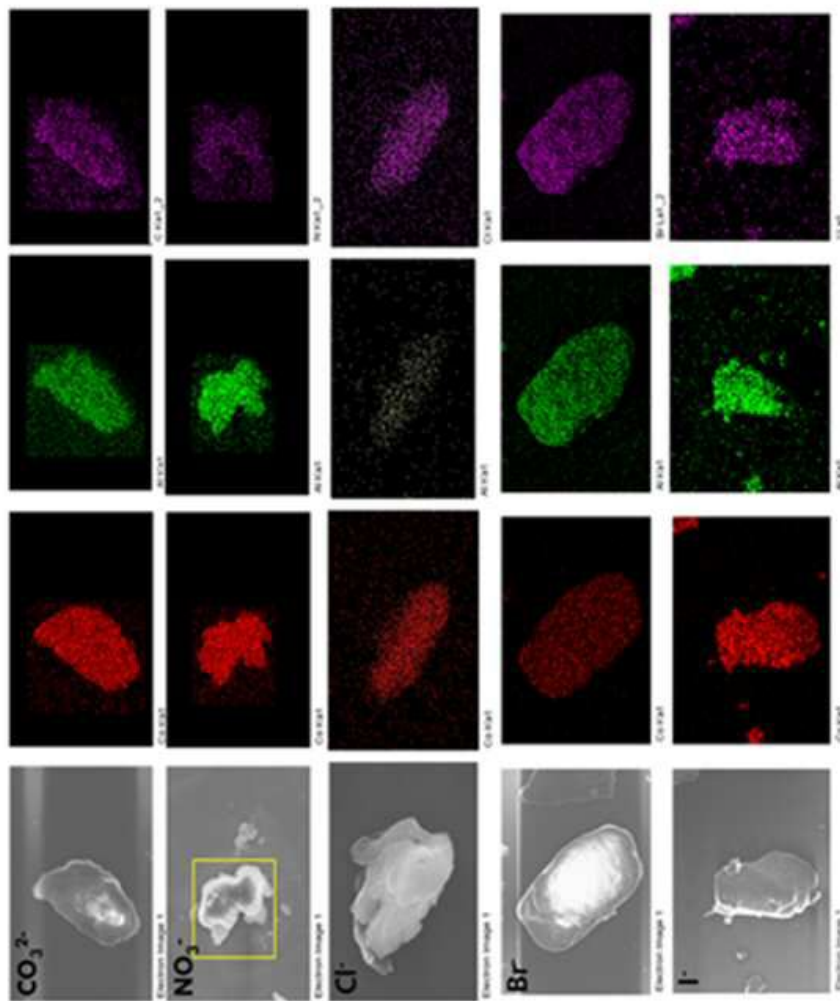
도면1b



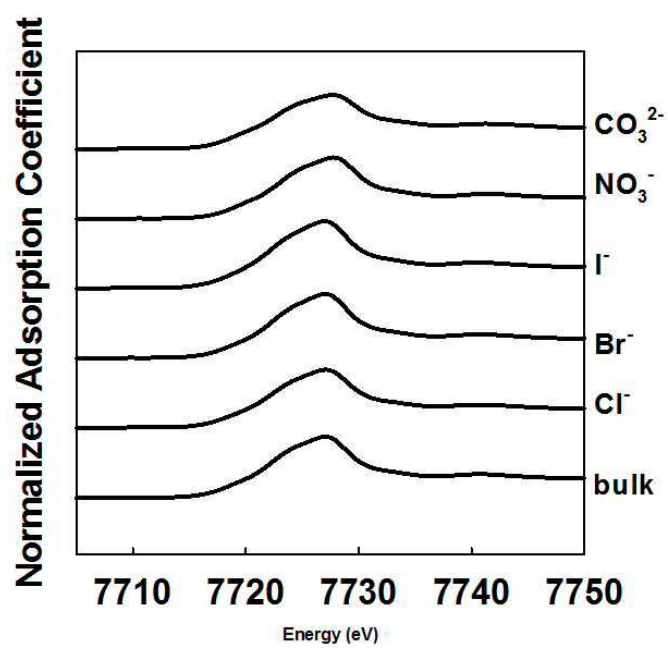
도면2



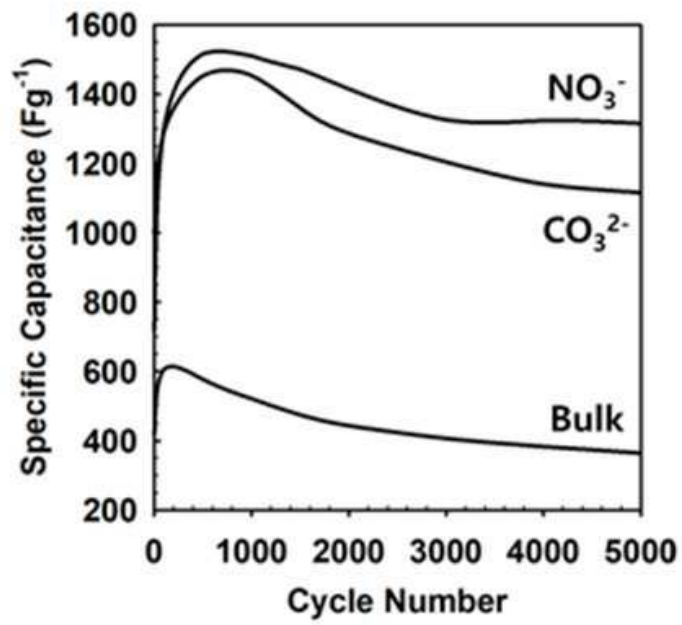
도면3



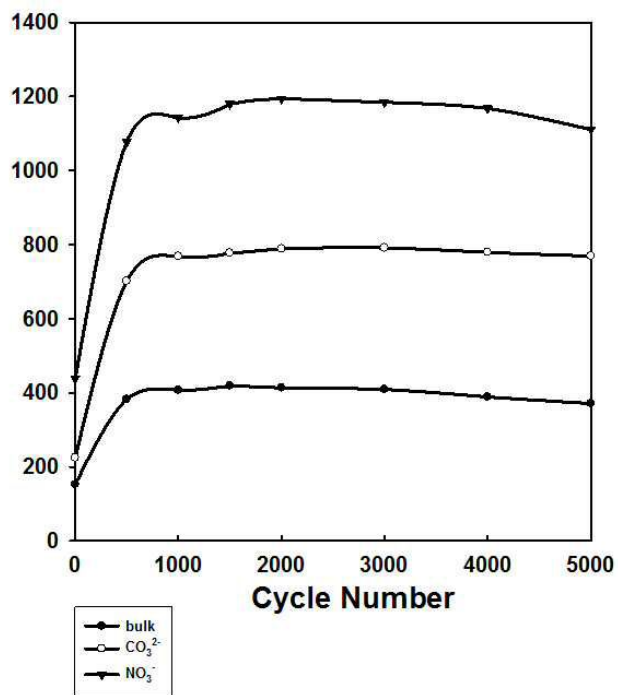
도면4



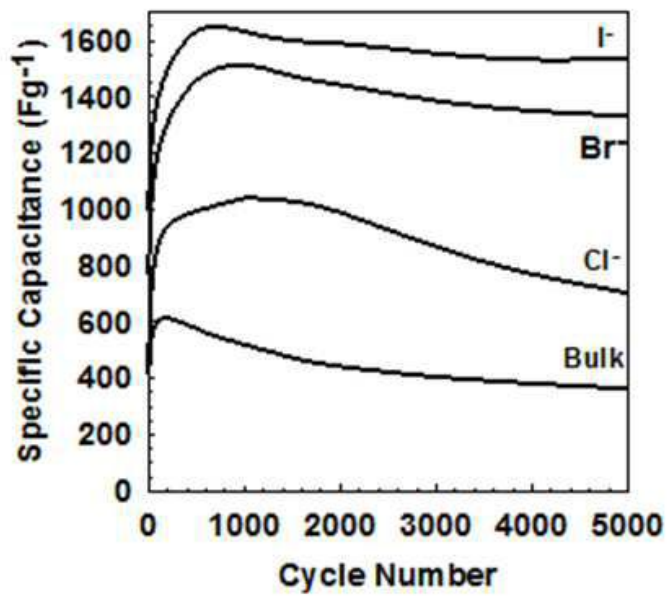
도면5a



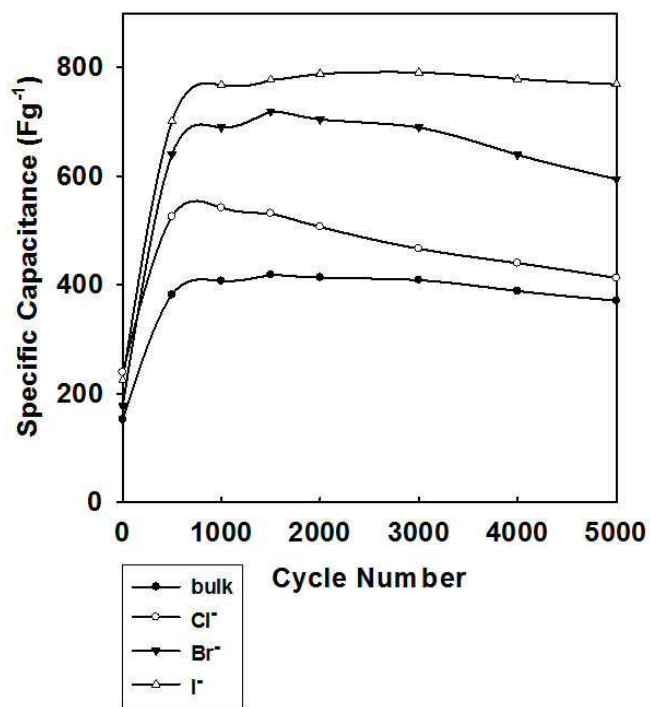
도면5b



도면5c



도면5d



도면5e

