



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0075377
(43) 공개일자 2016년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B82B 3/0009 (2013.01)
C01B 31/0226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0183097
(22) 출원일자 2015년12월21일
심사청구일자 2015년12월21일
(30) 우선권주장
1020140183877 2014년12월19일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)
진샤오안
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
권남희
경기도 과천시 회망길 33, 139동 106호 (중앙동, 주공아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

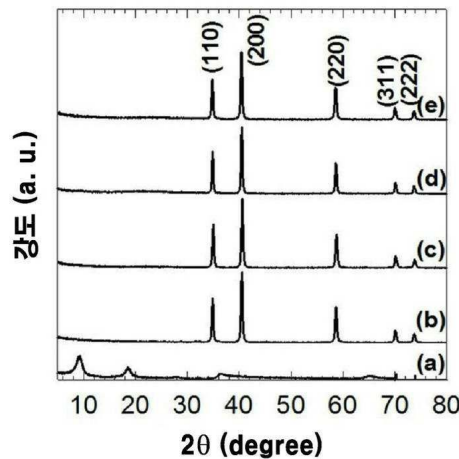
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체, 상기 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법, 및 상기 복합체를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 45/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415131298

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업-산업융합원천기술개발사업

연구과제명 유전율 400이상을 갖는 유전체 무기 나노시트의 합성기술 및 이를 이용한 MLCC 소자용 고 유전체 박막 제조기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2011.12.01 ~ 2015.11.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711002117

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응 기초원천기술개발사업

연구과제명 우수한 출력특성을 갖는 리튬이차전지 전극용 2차원 나노구조 복합체의 화학적 합성법 개발

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2016.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

충상 무기 나노시트에 탄소 소스를 포함하는 반응가스를 제공하여 반응시킴으로써, 상기 충상 무기 나노시트로부터 형성된 무기 나노입자 표면에 탄소 코팅과 동시에 탄소나노튜브를 성장시키는 것을 포함하는, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 무기 나노입자는 상기 충상 무기 나노시트로부터 상전이 되어 형성되는 것인, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 충상 무기 나노시트와 상기 반응가스의 반응은 열처리하에서 수행되는 것인, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 열처리는 300℃ 내지 1,000℃에서 수행되는 것인, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 충상 무기 나노시트는 Ti, Ru, Co, Cu, Zn, Mn, Mo, V, Zn, Ni, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물, 또는 Zn, Mo, Sn, Cd, W, Pb, Bi, Zr, Nb, Ge, Ga, In, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 칼코겐화물을 포함하는 것인, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 소스는 에틸렌, 프로판, 메탄, 아세틸렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 탄화수소를 포함하는 것인, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 반응가스는 불활성 가스를 추가 포함하는 것인, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법.

청구항 8

층상 무기 나노시트로부터 상전이 되어 형성된 무기 나노입자 표면에서 성장된 탄소나노튜브를 포함하는, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체로서,

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는,

무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체.

청구항 9

양극, 음극, 분리막, 및 전해질을 포함하고,

상기 음극은 음극 활물질로서 제 8 항에 따른 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체를 포함하는, 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체, 상기 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법, 및 상기 복합체를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 탄소의 동소체 중 탄소나노튜브(carbon nanotube)가 우수한 강도와 전도성 때문에 전자정보통신, 환경소재 및 에너지분야에서 주목 받고 있다.

[0003] 탄소나노튜브를 합성하는 방법에는 전기방전법, 레이저증착법, 수열합성법 및 화학기상증착법 등이 있다. 그 중에서도 화학기상증착법으로 합성하는 탄소나노튜브는 간편하고 고순도의 샘플을 얻을 수 있으며, 탄소나노튜브를 수직배향으로 합성할 수 있다. 이러한 합성법은 탄소나노튜브의 구조제어가 용이하다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 촉매가 필요하다. 흔히 Fe, Co, Ni, Pt, Au, Al 등의 금속 입자를 촉매로 하여 화학기상증착법으로 금속 입자 표면에 탄소나노튜브를 성장시킨다. 그러나, 아직 금속 입자를 제외하고는 금속산화물(metal oxide)이나 금속 칼코겐화물(metal chalcogenide)은 탄소나노튜브를 성장시키는 촉매로서 많은 연구가 수행되지 않았다. 그러나, 화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 합성할 때 값 비싼 금속 입자를 사용할 뿐만 아니라 고온에서 반응을 한다는 단점이 있다. 이에, 흔히 촉매로 사용되는 금속 입자들보다 더 저렴한 물질의 촉매로 대체 하는 방법이 필요하며, 또한 고온이 아닌 저온에서 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 필요하다.

[0005] 대한민국 공개특허 제10-2015-0074224호는, 탄소 나노구조체 제조방법에 관한 것으로서, 탄소지지체와 탄소나노튜브가 직접 연결된 형태의 3 차원 구조를 갖는 탄소 나노구조체 제조방법에 관하여 개시하고 있으나, 금속촉매로부터 탄소나노튜브를 성장시키는 방법을 이용함에 따라 공정 비용이 높다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체, 상기 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법, 및 상기 복합체를 포함하는 리튬이차전지를 제공하고자 한다.

[0007] 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

- [0008] 본원의 제 1 측면은, 층상 무기 나노시트에 탄소 소스를 포함하는 반응가스를 제공하여 반응시킴으로써, 상기 층상 무기 나노시트로부터 형성된 무기 나노입자 표면에 탄소 코팅과 동시에 탄소나노튜브를 성장시키는 것을 포함하는, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 본원의 제 2 측면은, 층상 무기 나노시트로부터 상전이 되어 형성된 무기 나노입자 표면에서 성장된 탄소나노튜브를 포함하는, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체로서, 본원의 제 1 측면에 따라 제조되는, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체를 제공한다.
- [0010] 본원의 제 3 측면은, 양극, 음극, 분리막, 및 전해질을 포함하고, 상기 음극(애노드)은 음극 활물질로서 본원의 제 2 측면에 따른 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체를 포함하는, 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본원의 일 구현예에 의하면, 층상 무기 나노시트에 탄소 소스를 포함하는 반응가스를 제공하여 반응시킴으로써, 상기 층상 무기 나노시트로부터 형성된 무기 나노입자 표면에 탄소를 코팅과 동시에 탄소나노튜브 성장시킴으로써 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체를 제조할 수 있다. 종래의 탄소나노튜브 합성에 있어서, 금속 입자를 촉매로 사용하여 탄소나노튜브를 성장시킨 방법과는 달리, 본원의 일 구현예에 따른 방법은 층상 무기 나노시트의 금속 산화물을 촉매로서 이용하여 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있다는 특징이 있다.
- [0012] 예를 들어, 본원의 일 구현예에 있어서, 층상 무기 나노시트로서 층상 MnO_2 나노시트를 전구체로 이용할 경우, 탄소 소스인 아세틸렌 가스 처리 하에서 단일 단계에 의해 MnO -탄소나노튜브 복합체를 합성할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 층상 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체를 리튬이온전지의 음극 물질로서 사용했을 때, 이러한 층상 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체는 전기전도도를 향상시킬 수 있는 탄소나노튜브와의 혼성화로 인해 층상 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체는 높은 방전용량을 나타낸다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 MnO_2 나노시트 및 반응 시간에 따른 MnO -탄소나노튜브 복합체의 X-선 회절(XRD)패턴을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 있어서, MnO -탄소나노튜브 복합체의 전자주사현미경 (SEM)이미지이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, MnO -탄소나노튜브 복합체의 투과전자현미경(TEM)이미지이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, MnO -탄소나노튜브 복합체의 반응시간에 따른 마이크로-라만분광기(micro-Raman spectroscopy)의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, MnO -탄소나노튜브 복합체의 반응시간에 따른 X-선 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, MnO -탄소나노튜브 복합체의 전기화학적 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 있어서, 2 차원 무기 나노시트(층상 TiO_2 나노시트 및 층상 MoS_2 나노시트)를 이용하여 탄소나노튜브를 성장시킨 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 전자주사현미경(SEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 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.
- [0016] 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.

- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 제 1 측면은, 층상 무기 나노시트에 탄소 소스를 포함하는 반응가스를 제공하여 반응시킴으로써, 상기 층상 무기 나노시트로부터 형성된 무기 나노입자 표면에 탄소 코팅과 동시에 탄소나노튜브를 성장시키는 것을 포함하는, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 무기 나노시트 2 차원의 나노시트 형태로 형성된 다공성 적층 구조를 포함할 수 있으며, 상기 층상 무기 나노시트를 리튬이차전지의 애노드로서 사용할 경우, 충전 및 방전 시 동반되는 부피 변화를 완충시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체는 상기 무기 나노입자의 표면에 탄소층(탄소 코팅)이 형성되고, 상기 탄소층 상에 탄소나노튜브가 성장되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 나노입자는 상기 층상 무기 나노시트로부터 상전이 되어 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 무기 나노시트와 상기 반응가스의 반응은 열처리하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 300℃ 내지 약 1,000℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이제 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는, 약 300℃ 내지 약 1,000℃, 약 300℃ 내지 약 900℃, 약 300℃ 내지 약 800℃, 약 300℃ 내지 약 700℃, 약 300℃ 내지 약 600℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 약 300℃ 내지 약 400℃, 약 400℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 700℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 또는 약 900℃ 내지 약 1,000℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 시 상기 층상 무기 나노시트가 무기 나노입자로 상전이 되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 무기 나노시트는 Ti, Ru, Co, Cu, Zn, Mn, Mo, V, Zn, Ni, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물, 또는 Zn, Mo, Sn, Cd, W, Pb, Bi, Zr, Nb, Ge, Ga, In, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 칼코겐화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 소스는 에틸렌, 프로판, 메탄, 아세틸렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 탄화수소를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응가스는 불활성 가스를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 불활성 가스는, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 라돈, 질소, 수소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응가스는 상기 탄소 소스와 상기 불활성 가스를 약 1:5 내지 10, 약 1:7 내지 10, 약 1:8 내지 10, 또는 약 1:9의 부피비로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 제 2 측면은, 층상 무기 나노시트로부터 상전이 되어 형성된 무기 나노입자 표면에서 성장된 탄소나노튜브를 포함하는, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체로서, 본원의 제 1 측면에 따라 제조되는, 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체를 제공한다. 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체는 상기 무기 나노입자의 표면에 형성된 탄소층(탄소 코팅)을 포함하고, 상기 탄소층 상에 성장된 상기 탄소나노튜브를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 제 3 측면은, 양극, 음극, 분리막, 및 전해질을 포함하고, 상기 음극(애노드)은 음극 활물질로서 본원의 제 2 측면에 따른 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체를 포함하는, 리튬이차전지를 제공한다. 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬이차전지는 상기 무기 나노입자-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 혼합 용액을 건조시켜 리튬이차전지용 음극을 제조하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 상기 혼합 용액은 접착제의 용도로서 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있으며, 상기 고분자는 당업계에 공지된 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride), PVDF], 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO], 폴리프로필렌옥사이드[poly(propylene oxide), PPO], 폴리아크릴로나이트릴[poly(acrylonitrile), PAN], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride), PVC], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate), PMMA], 폴리실록산(polysiloxane), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 폴리아크릴릭산(poly acrylic acid, PAA), 또는 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC) 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 용액의 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 또는 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 용액은 약 100℃ 내지 약 150℃의 온도 범위에서 건조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합 용액은 약 100℃ 내지 약 150℃, 약 100℃ 내지 약 140℃, 약 100℃ 내지 약 130℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 100℃ 내지 약 110℃, 약 110℃ 내지 약 150℃, 약 110℃ 내지 약 140℃, 약 110℃ 내지 약 130℃, 약 110℃ 내지 약 120℃, 약 120℃ 내지 약 150℃, 약 120℃ 내지 약 140℃, 약 120℃ 내지 약 130℃, 약 130℃ 내지 약 150℃, 약 130℃ 내지 약 140℃, 또는 약 140℃ 내지 약 150℃의 온도 범위에서 건조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] [실시예]
- [0047] <층상 MnO₂ 나노시트의 합성>
- [0048] 20 mL의 0.6 M TMA·OH(tetramethylammonium hydroxide)(Sigma Aldrich)와 3 중량%의 H₂O₂(Sigma Aldrich)에 10 mL의 0.3 M MnCl₂·H₂O(Sigma Aldrich)용액을 같이 혼합하였다. 혼합된 용액을 하루 동안 상온에서 교반시켰다. 상기 혼합되어 합성된 용액은 원심분리를 이용하여 침전물을 여과하였고, 상기 수득된 용액은 투석을

통해서 과량의 TMA·OH를 제거하고 동결건조기를 이용하여 건조하여 층상 MnO₂ 나노시트를 수득하였다.

[0050] <층상 TiO₂ 나노시트의 합성>

[0051] Cs₂CO₃(Sigma Aldrich)와 TiO₂(Sigma Aldrich)를 1:5.3의 몰비로 혼합하여 800℃에서 열처리하였다. 상기 열처리한 샘플은 1 M 의 염산 용액으로 4 일 동안 산처리를 수행하였다. 이후, 상기 산처리한 샘플은 TBAOH(tetrabutylammonium hydroxide, Sigma Aldrich) 용액을 넣고 10 일 동안 박리화를 시켜 TiO₂ 나노시트를 수득하였다.

[0053] <층상 MoS₂ 나노시트의 합성>

[0054] 0.3 g의 MoS₂(Sigma Aldrich) 분말에 1.6 M n-부틸리튬(n-butyllithium, Sigma Aldrich) 30 mL를 넣고 불활성 분위기에서 3 일 동안 상온에서 반응시켰다. 3 일 후 과량의 헥산(JUNSEI)을 이용하여 n-부틸리튬을 세척하고 건조시켰다. 상기 건조한 샘플을 0.1 g을 취해서 100 mL의 증류수에 초음파(Branson 5510)로 한 시간 동안 분산시켰다.

[0056] <무기 나노입자-탄소나노튜브의 합성>

[0057] 상기 본 실시예에서 제조된 층상 MnO₂ 나노시트를 아세틸렌:아르곤 기체(대성산업주식회사)를 1:9의 부피비로 흘려주면서 500℃에서 열처리(furnace, 인화 HNS)하여 MnO-탄소나노튜브를 수득하였다. 상기 열처리 시간은 반응 시간에 따른 비교를 위하여 각각 5 시간, 10 시간, 15 시간, 및 20 시간 동안 합성하였다.

[0058] 상기 본 실시예에서 제조된 TiO₂ 나노시트 및 MoS₂ 나노시트를 상기 MnO-탄소나노튜브의 제조 방법과 동일한 조건하에서 탄소나노튜브를 성장시켜, 각각 TiO₂-탄소나노튜브 및 MoS₂-탄소나노튜브를 합성하였다.

[0059] 도 1은, 아세틸렌 가스와 반응하기 전의 전구체인 층상 MnO₂와 500℃에서 아세틸렌 가스와 반응한 후의 반응 시간에 따른 시료의 분말 X-선 회절 패턴(powder X-ray diffraction, XRD)(Rigaku, D/Max-2000/PC)을 나타낸 것이다: (a) 층상 MnO₂ 나노시트, (b) MnO-탄소나노튜브: 5 시간, (c) MnO-탄소나노튜브: 10 시간, (d) MnO-탄소나노튜브: 15 시간, (e) MnO-탄소나노튜브: 20 시간.

[0060] 도 1에 나타낸 바와 같이, 전구체인 MnO₂ 나노시트는 아세틸렌/아르곤 혼합 기체 하에서 열처리 후 모두 MnO로 환원되었음을 알 수 있었다.

[0061] 도 2는, MnO-탄소-탄소나노튜브 복합체의 전계방출형 전자주사현미경(FE-SEM)(JEOL, JSM-6700-F) 이미지이다: (a) 층상 MnO₂ 나노시트, (b) MnO-탄소나노튜브: 5 시간, (c) MnO-탄소나노튜브: 10 시간, (d) MnO-탄소나노튜브: 15 시간, (e) MnO-탄소나노튜브: 20 시간.

[0062] 도 2를 참조하면, 전구체인 MnO₂는 나노시트 모양을 유지하고 아세틸렌/아르곤 혼합 기체 하에서 열처리한 샘플들은 모두 입자로 변한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 열처리 반응 시간이 길어질수록 입자표면에서 CNT가 점차 자라나는 것을 확인할 수 있었다.

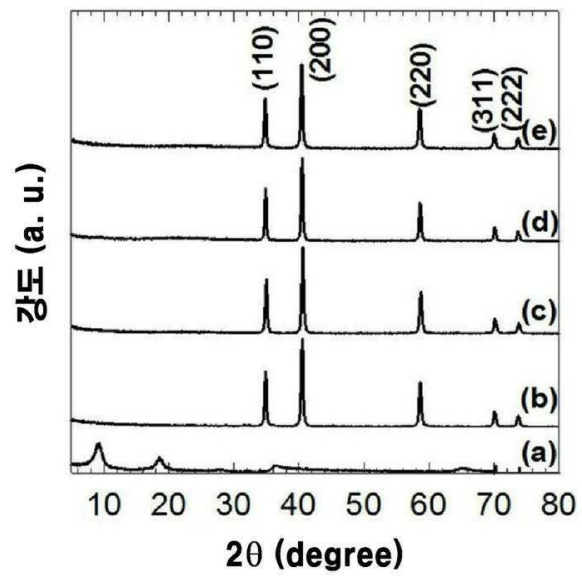
[0063] 도 3은, MnO-탄소나노튜브 복합체의 투과전자현미경(TEM)(JEOL, JEM-2100F)이미지이다: (a) 층상 MnO₂ 나노시트, (b) MnO-탄소나노튜브: 5 시간, (c) MnO-탄소나노튜브: 10 시간, (d) MnO-탄소나노튜브: 15 시간, (e) MnO-탄소나노튜브: 20 시간.

[0064] 도 3을 참조하면, 상기 도 2의 SEM 이미지에서 확인한 것과 마찬가지로 나노시트 모양의 물질은 반응 후에 입자로 바뀌었고, 반응 시간이 지날수록 입자 표면에 탄소나노튜브가 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 도 1의 XRD 및 도 2의 SEM 이미지를 참고했을 때, 아세틸렌가스와의 열처리 반응을 통해 층상 MnO₂ 나노시트로부터 MnO-탄소나노튜브가 잘 합성되었음을 증명할 수 있다.

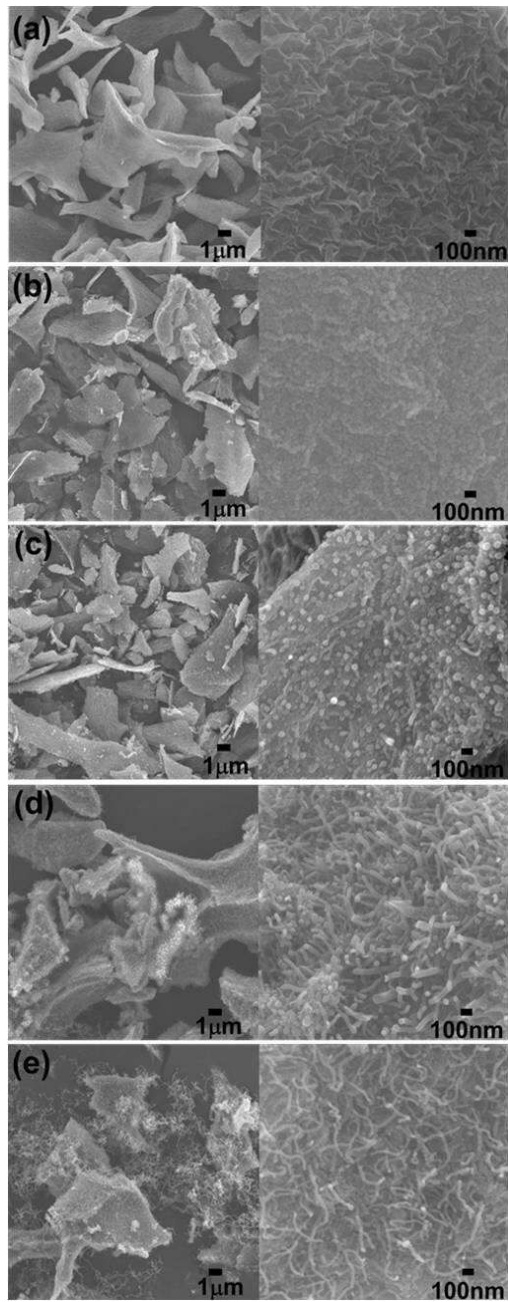
- [0065] 도 4는, MnO-탄소나노튜브 복합체의 반응시간에 따른 마이크로-라만분광기(micro-Raman spectroscopy)(JY, LabRam HR)의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0066] 도 4에 나타난 바와 같이, 모든 시료에서 D 피크와 G 피크가 관찰되었고, 이것은 탄소 코팅이 매우 잘 되었다는 증거이다. 또한, 합성 시간이 길어질수록 G 피크의 폭이 좁아지는 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 CNT가 점차 형성되기 때문이다.
- [0067] 도 5는, MnO-탄소나노튜브 복합체의 반응시간에 따른 X-선 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)(Thermo VG, UK, Al K_α)의 측정 결과를 나타낸 그래프이다: (a) MnO-탄소나노튜브: 5 시간, (b) MnO-탄소나노튜브: 10 시간, (c) MnO-탄소나노튜브: 15 시간, (d) MnO-탄소나노튜브: 20 시간.
- [0068] 도 5에 나타난 바와 같이, X-선 광전자분광기 데이터에서, 641.3 eV 및 653.4 eV에서 피크가 관찰되었고, 이것은 복합체에서 Mn의 원자가가 +2 라는 것을 의미하므로 반응 후에 Mn²⁺가 생성되었음을 알 수 있으며, 도 2의 XRD 결과를 참고하였을 때, MnO₂나노시트가 아세틸렌 가스와의 반응 후 MnO로 변화한 결과와 상응한 것을 알 수 있다.
- [0070] <전지의 제조>
- [0071] 본 실시예에서 제조된MnO-탄소나노튜브 복합체, super P, 및 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride), PVDF]를 80: 10: 10(중량%)의 비율로 혼합한 후, 상기 혼합한 분말상태의 시료가 잘 혼합되도록 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)용액을 혼합한 물질을 구리 호일에 로딩하여 120℃, 12 시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 상기 건조 후 2016 타입의 코인 셀을 제조하고 상기 제조된 코인 셀을 하루 동안 안정화시켜 WonATech 장비를 이용하여 충·방전 테스트를 실시하였다.
- [0072] 도 6, MnO-탄소나노튜브 복합체의 전기화학적 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 전압 구간은 0.01 V 내지 3 V이고, 전류 밀도는 100 mA/g이다: (a) 층상 MnO₂ 나노시트, (b) MnO-탄소나노튜브: 5 시간, (c) MnO-탄소나노튜브: 10 시간, (d) MnO-탄소나노튜브: 15 시간, (e) MnO-탄소나노튜브: 20 시간.
- [0073] 도 6에 나타난 바와 같이, 50 번의 충방전 측정 후 전구체인 MnO₂[도 6의 (a)]는 247 mAh/g의 방전용량을 나타냈고, MnO-탄소나노튜브 5 시간, MnO-탄소나노튜브 10 시간, MnO-탄소나노튜브 15 시간, 및 MnO-탄소나노튜브 20 시간 샘플들[도 6의 (b) 내지 (e)]은 각각 813 mAh/g, 1044 mAh/g, 870 mAh/g, 및 732 mAh/g의 방전용량을 나타냈다. 또한, 사이클이 증가할수록 전구체인 MnO₂ 나노시트의 용량은 현저히 감소하나, 열처리한 샘플들은 높고, 안정적인 용량을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0074] 도 7은, 2 차원 무기 나노시트에 탄소나노튜브를 성장시킨 전자주사현미경(SEM)이미지이다: (a) TiO₂ 나노시트, (b) 아세틸렌/아르곤 가스 하에서 열처리한 TiO₂ 나노시트, (c) MoS₂ 나노시트, (d) 아세틸렌/아르곤 가스 하에서 열처리한 MoS₂ 나노시트.
- [0075] 도 7에 나타난 바와 같이, MnO₂ 나노시트와 마찬가지로 MoS₂와 TiO₂ 나노시트에서도 탄소나노튜브가 성장 하는 것을 관찰할 수 있었다.
- [0077] 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.
- [0078] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

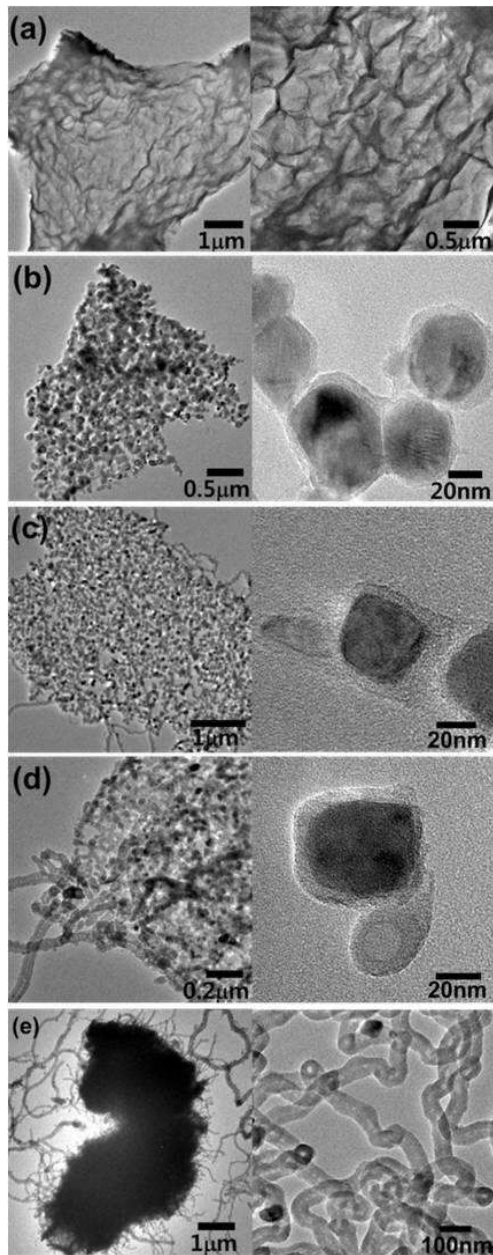
도면1



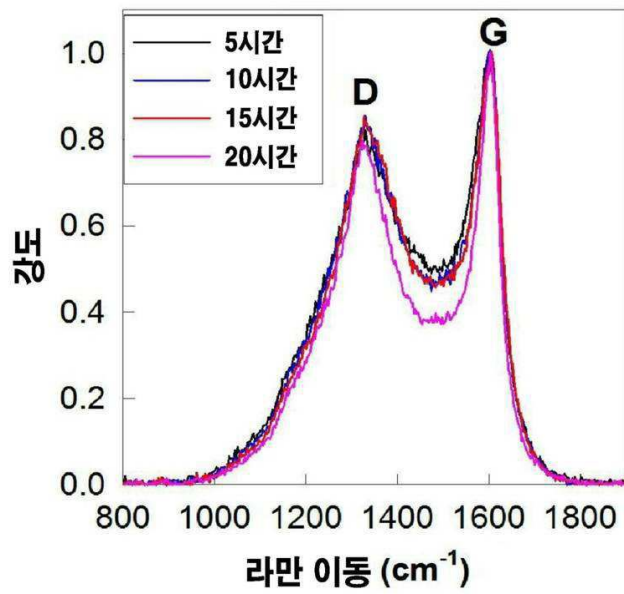
도면2



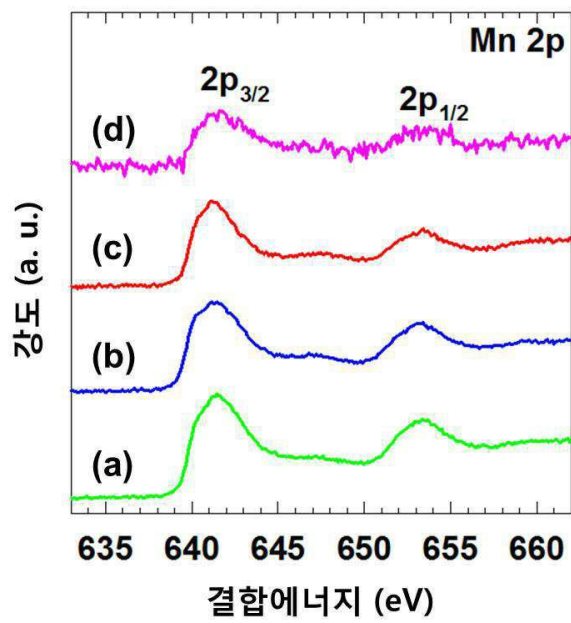
도면3



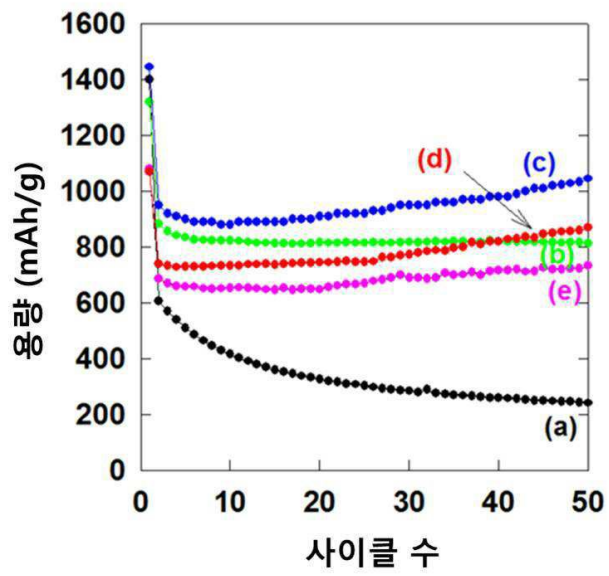
도면4



도면5



도면6



도면7

