

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0036893

(43) 공개일자 2021년04월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $C01G\ 39/06$ (2006.01) $H01M\ 10/052$ (2010.01)
 $H01M\ 4/36$ (2006.01) $H01M\ 4/58$ (2015.01)
 $H01M\ 4/62$ (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 $C01G\ 39/06$ (2013.01)
 $H01M\ 10/052$ (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0038118(분할)
(22) 출원일자 2021년03월24일
심사청구일자 2021년03월24일
(62) 원출원 특허 10-2019-0063345
원출원일자 2019년05월29일
심사청구일자 2019년05월29일

- (71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
- (72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)
김정은
경기도 성남시 분당구 서현로 170, C동 2305호 (서현동, 풍림아이원플러스)
오승미
제주특별자치도 제주시 서사로23길 39-2 (삼도일동)
- (74) 대리인
특허법인엠에이피에스

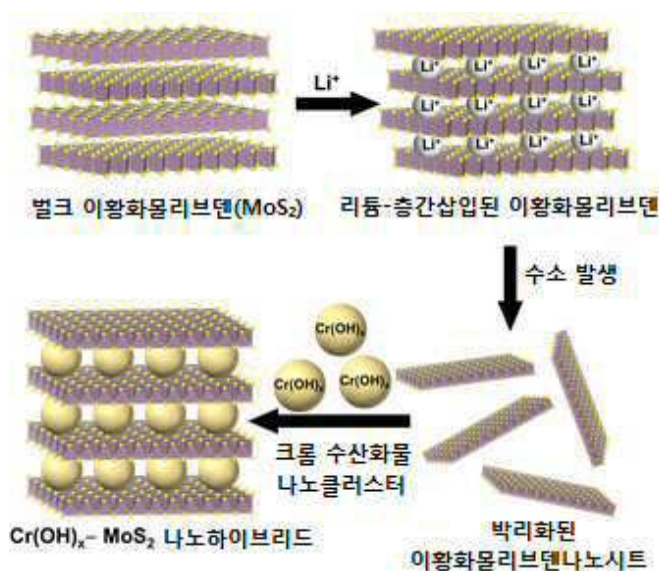
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **헤테로적층 나노하이브리드, 상기 나노하이브리드를 포함하는 전극재료, 및 상기 전극재료를 포함하는 이차전지**

(57) 요약

본원은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는 헤테로적층 나노하이브리드, 상기 나노하이브리드의 제조 방법, 상기 나노하이브리드를 포함하는 전극재료, 및 상기 전극재료를 포함하는 리튬 이차전지 등과 같은 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/5815 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

CO1P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083228
과제번호	2017R1A2A1A17069463
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	후속연구지원(전략 연구분야지정)
연구과제명	포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성 혼성 촉매 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

헤테로적층 나노하이브리드(heterolayered nanohybrid)를 포함하는, 전극재료로서,

상기 헤테로적층 나노하이브리드는 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는 것인,

전극재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 박리화된 이황화 몰리브덴 나노시트와 상기 크롬 수산화물 나노클러스터는 음이온성 이황화몰리브덴 나노시트와 양이온성 크롬 수산화물 나노클러스터의 자기조립에 의해 형성되는 것인, 전극재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트는 100 nm 내지 1 μm 의 크기를 가지는 것인, 전극재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 헤테로적층 나노하이브리드는 다공성 필라(pillar) 구조를 가지는 것인, 전극재료.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 헤테로적층 나노하이브리드에 포함되는 크롬: 몰리브덴의 몰비가 3:1 내지 5:1인 것인, 전극재료.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 크롬: 몰리브덴의 몰비가 3:1인 것인, 전극재료.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 크롬: 몰리브덴의 몰비가 5:1인 것인, 전극재료.

청구항 8

- (a) 벌크 이황화몰리브덴에 리튬 이온을 층간삽입시켜 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 분산액을 수득하는 단계; 및
- (b) 상기 박리화된 이황화 몰리브덴 나노시트를 포함하는 분산액에 크롬염을 첨가한 혼합액을 상온에서 반응시켜 자기조립에 의하여 크롬 수산화물 나노클러스터가 층간삽입된 헤테로적층 나노하이브리드를 형성하는 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 전극재료의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 단계 (b)에서,
상기 혼합액의 pH는 4.5 내지 7 인 것인, 전극재료의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 전극재료를 포함하는, 이차전지.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
상기 이차전지는 리튬 이차전지, 나트륨 이차전지, 연축전지, 마그네슘 전지, 알루미늄 전지, 아연 전지, 니켈-철 전지, 나트륨-황 전지, 또는 리튬-황 전지인 것인,
이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는 헤테로적층 나노하이브리드, 상기 나노하이브리드의 제조 방법, 상기 나노하이브리드를 포함하는 전극재료, 및 상기 전극재료를 포함하는 리튬 이차전지 등과 같은 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀에 대해 집중되었던 연구 활동이 최근 전이금속 디칼코게나이드(TMD, transition metal dichalcogenide)와 같은 반데르발스-타입 적층된 무기 고체들의 다른 무기 나노시트들에 대해 확장되었다. 그래핀과 대조적으로, 이러한 TMD 나노시트들은 그것들의 화학적 조성들에 의존하는 조정가능한 물리화학적 특성들의 넓은 스펙트럼을 가진다. 상기 물질들은 전자제품으로부터 재생가능한 에너지 기술들에 이르기까지 다양한 응용 분야에서 많은 유용한 기능성을 나타낸다. 다양한 TMD 물질들 중에서, 높은 전기화학적 활성 및 산화환원 능력을 가진 이황화몰리브덴(MoS_2)은 Li 및 Na 이온 배터리들(LIB 및 SIB)을 위한 전극들 및 수소 생성 반응(HER, hydrogen evolution reaction)을 위한 전극 촉매들에 대한 주요한 후보이다. 이황화몰리브덴의 많은 기능성들은 금속성 1T 구조로의 흥미있는 상전이 및 표면적의 확장을 나타내는 높은 이방성 2차원(2D) 나노시트로 박리화됨으로써 더 강화될 수 있다. 이황화몰리브덴의 화학적 박리화가 Li^+ 이온의 환원적 층간삽입 후 수산화(hydroxylation)를 통해 발생하기 때문에, 생성된 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트는 명확한 음전하를 가지며, 이것은 상기 물질이 헤테로적층 나노하이브리드들(heterolayered nanohybrids)을 합성하기 위한 적합한 효과적인 빌딩 블록이 되도록 한다. 예를 들어, 양으로 하전된 무기 0D 나노클러스터와 음으로 하전된 이황화몰리브덴 2D 나노시트의 정전기적으로 유도되는 자기조립은 매우 다공성인 필라 하이브리드 물질들을 생성한다고 가정된다. 현저한

표면 확장을 가지는 메조포러스 필라 구조의 형성은 반복적인 충전-방전 과정동안 급격한 부피 변화의 수용을 통해 상기 이황화몰리브덴의 전극 성능을 향상하는데 매우 효과적이다. 많은 3d 전이금속 이온들이 제어된 pH 조건에서 양이온성 다핵 금속 수산화물 나노클러스터들을 형성할 수 있다는 사실을 고려하면, 다양한 나노클러스터 종들과의 상기 층간삽입 혼성화(intercalative hybridization)를 통해 이황화몰리브덴 물질의 상기 전기화학적 활성을 최적화할 수 있는 많은 기회들이 있다. 적층된 이황화몰리브덴으로의 금속 이온의 상기 층간삽입이, 상기 전기촉매 성능을 향상하는 데 유용하다고 보고되었지만, 박리화-재조합 전략 및 Li 및 Na 이온 배터리들(LIB 및 SIB)을 위한 전극 물질들로서 상기 생성된 나노하이브리드들의 응용 측면에서 나노크기의 금속 수산화물 클러스터들의 층간삽입 혼성화에 대한 어떠한 다른 연구도 보고되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 공개번호 제 10-2016-0088121호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는 헤테로적층 나노하이브리드, 상기 나노하이브리드의 제조 방법, 상기 나노하이브리드를 포함하는 전극재료, 및 상기 전극재료를 포함하는 리튬 이차전지 등과 같은 이차전지를 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, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는, 헤테로적층 나노하이브리드(heterolayered nanohybrids)를 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, (a) 벌크 이황화몰리브덴에 리튬 이온을 층간삽입시켜 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 분산액을 수득하는 단계; 및 (b) 상기 박리화된 이황화 몰리브덴 나노시트를 포함하는 분산액에 크롬염을 첨가한 혼합액을 상온에서 반응시켜 자기조립에 의하여 크롬 수산화물 나노클러스터가 층간삽입된 헤테로적층 나노하이브리드를 형성하는 단계를 포함하는, 헤테로적층 나노하이브리드의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 3 측면은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는, 본원의 제 1 측면에 따른 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는, 전극재료를 제공한다.

[0009] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면의 전극재료를 포함하는, 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 구현예들에 따르면, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는, 신규 헤테로적층 나노하이브리드를 제공한다.

[0011] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터의 혼성화는 상기 신규 헤테로적층 나노하이브리드의 표면적을 향상시킨다.

[0012] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터의 혼성화는 상기 이황화몰리브덴 나노시트들 사이의 면 간격(basal spacing)을 증가시킨다.

[0013] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는 전극재료를 포함하는 이차전지는 다공성 필라 구조의 형성이 리튬 이온 전지에서 Li^+ 이온 확산성을 향상시키기 때문에, 우수한 속도 성능을 가진 향상된 방전 용량을 나타낸다.

[0014] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는 전극재료를 포함하는 상기 이차전지는

순수 이황화몰리브덴을 포함하는 이차전지 보다 높은 전하 용량을 가진다.

[0015] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는 전극재료를 포함하는 상기 이차전지의 충전/방전 혼성화에 대한 상기 전극 기능성의 향상은 다공성 필라 구조의 형성에 의하여 전하 전달 동역학을 향상시킨다.

[0016] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는 전극재료를 포함하는 상기 이차전지의 충전/방전 혼성화에 대한 상기 전극 기능성의 향상은 전기화학적 사이클 동안의 급격한 부피 변화의 수용에 기인한다.

[0017] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는 전극재료를 포함하는 상기 이차전지는 상기 순수 이황화몰리브덴 물질보다 더 우수한 충방전 사이클 특성(cyclability)을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1a는, 충전/방전 크롬 수산화물-이황화몰리브덴 나노하이브리드로의 박리화-재조합 경로를 나타내며, 도 1b는, (i) 순수 벌크 이황화몰리브덴, (ii) CrMS1, (iii) CrMS3, 및 (iv) CrMS5의 분말 XRD 패턴들을 나타낸다.

도 2는, (i) 순수 벌크 이황화몰리브덴, (ii) CrMS1, (iii) CrMS3, 및 (iv) CrMS5의 (a) 단면 TEM 이미지들, (b) FE-SEM 이미지들 및 (c) 및 (d) EDS 원소 맵들을 나타낸다.

도 3은, (i) CrMS1, (ii) CrMS3, (iii) CrMS5, 및 (iv) Cr₂O₃/순수 벌크 이황화몰리브덴 및 (v) Na₂CrO₄/박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 기준 스펙트럼의 (a) Cr K-엣지 및 (b) Mo K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는, (a) 순수 이황화몰리브덴, (b) CrMS1, (c) CrMS3, 및 (d) CrMS5에 대한 미분적 용량 vs 전압 (dQ/dV) 곡선들을 나타낸다.

도 5는, (i) CrMS1, (ii) CrMS3, 및 (iii) CrMS5의 Mo 3p XPS 데이터에 대한 (a) Cr 2p XPS 데이터, (b) Mo 3p XPS 데이터, 및 (c) 피크 디컨볼루션 분석 결과들을 나타낸다.

도 6은, (a) CrMS1, (b) CrMS3, 및 (c) CrMS5에 대한 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸다.

도 7은, 200 mAg⁻¹의 전류 밀도에서 (a) 순수 벌크 이황화몰리브덴, (b) CrMS1, (c) CrMS3, 및 (d) CrMS5을 위한 방전-충전 사이클들의 전위 프로파일을 나타낸다.

도 8a는, 200 mAg⁻¹의 전류 밀도에서 측정된 방전 용량의 플롯들을 나타내며, 도 8b는, 순수 이황화몰리브덴(흑색), CrMS1(적색), CrMS3(청색), 및 CrMS5(녹색)의 속도 용량 플롯들을 나타낸다.

도 9a는, 나이퀴스트 플롯들을 나타내며, 도 9b는, 순수 이황화몰리브덴(흑색), CrMS1(적색), CrMS3(청색), 및 CrMS5(녹색)에 대한 플롯들의 확장된 고주파 영역을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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 절대

적인 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.

- [0023] 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.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 제 1 측면은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는, 헤테로적층 나노하이브리드 (heterolayered nanohybrids)를 제공한다.
- [0029] 자연적으로 존재하는 이황화몰리브덴은 주로 단일층이 아닌 다중층으로 존재하며, 층과 층 사이는 반데르발스힘 (van der waals force)에 의해 결합되어 있다. 이에, 본원의 구현예들에 따르면, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터의 혼성화는 상기 신규 헤테로적층 나노하이브리드의 표면적을 향상하며, 상기 이황화몰리브덴 나노시트들 사이의 면 간격(basal spacing)을 증가시킨다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트와 상기 크롬 수산화물 나노클러스터는 음이온성 이황화몰리브덴 나노시트와 양이온성 크롬 수산화물 나노클러스터의 자기조립에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 상기 자기조립은 원자, 분자, 나노입자들이 자발적으로 조합되어 나노구조물을 만드는 것을 의미한다. 따라서 상기 자기조립은 입자 간의 상호작용에 의한 에너지에 의해 무질서도를 극복하게 되며, 에너지의 근원으로는 쿨롱 상호작용(culomb interaction), 반데르발스힘, 수소결합 및 친수성/소수성 작용기간의 상호작용 (hyhilic/hyhobic interaction), 및 근접거리에서의 반발력(short-range repulsive force) 등이 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이황화몰리브덴 나노시트는 약 100 nm 내지 약 1 μm 의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 층상 이황화몰리브덴 나노시트의 크기는 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 900 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 700 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 크롬 수산화물 나노클러스터는 약 0.5 nm 내지 약 1.5 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 크롬 수산화물 나노클러스터의 크기는 약 0.5 nm 내지 약 1.5 nm, 약 0.7 nm 내지 약 1.5 nm, 약 0.9 nm 내지 약 1.5 nm, 약 1.1 nm 내지 약 1.5 nm, 약 1.3 nm 내지 약 1.5 nm, 약 0.5 nm 내지 약 1.3 nm, 약 0.7 nm 내지 약 1.3 nm, 약 0.9 nm 내지 약 1.3 nm, 약 1.1 nm 내지 약 1.3 nm, 약 0.5 nm 내지 약 1.1 nm, 약 0.7 nm 내지 약 1.1 nm, 약 0.9 nm 내지 약 1.1 nm, 약 0.5 nm 내지 약 0.9 nm, 약 0.7 nm 내지 약 0.9 nm, 또는 약 0.5 nm 내지 약 0.7 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 헤테로적층 나노하이브리드는 다공성 필라(pillar) 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 제 2 측면은, (a) 벌크 이황화몰리브덴에 리튬 이온을 층간삽입시켜 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 분산액을 수득하는 단계; 및 (b) 상기 박리화된 이황화 몰리브덴 나노시트를 포함하는 분산액에 크롬염을 첨가한 혼합액을 상온에서 반응시켜 자기조립에 의하여 크롬 수산화물 나노클러스터가 층간삽입된 헤테로적층 나노하이브리드를 형성하는 단계를 포함하는, 헤테로적층 나노하이브리드의 제조 방법을 제공한다.

- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)는, 상기 벌크 이황화몰리브덴에 상기 리튬 이온을 층간삽입할 때 과량의 알킬리튬을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 알킬리튬은 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 부틸리튬, 이들의 이성질체 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 혼합액의 pH는 약 4.5 내지 약 7인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 혼합액의 pH는 약 4.5 내지 약 7, 약 5.5 내지 약 7, 약 6.5 내지 약 7, 약 4.5 내지 약 6, 약 5.5 내지 약 6, 또는 약 4.5 내지 약 5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)는, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 분산액에 크롬염을 첨가하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 반응의 결과물에 상기 과량의 크롬염을 첨가하는 온도는 약 25℃ 이하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 반응의 결과물에 상기 과량의 크롬염을 첨가하는 것은 약 8 시간 이하의 시간에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 수행 시간은 약 8 시간 이하, 약 6 시간 이하, 약 4 시간 이하, 약 1 시간 내지 약 8 시간, 약 1 시간 내지 약 6 시간, 또는 약 1 시간 내지 약 4 시간 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)는, 상기 크롬 수산화물 나노클러스터가 층간삽입된 헤테로적층 나노하이브리드를 원심분리하고, 증류수로 세척하여 반응하지 않은 크롬염을 제거하여, 공기중에서 건조될 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 건조 온도는 약 60℃ 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 건조 온도는 약 60℃ 이하, 약 55℃ 이하, 약 50℃ 이하, 약 45℃ 이하, 약 40℃ 이하, 약 35℃ 이하, 약 30℃ 이하, 또는 약 25℃ 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본원의 제 3 측면은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는, 본원의 제 1 측면의 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는, 전극재료를 제공한다.
- [0047] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터의 혼성화는 상기 신규 헤테로적층 나노하이브리드의 표면적을 향상하며, 상기 이황화몰리브덴 나노시트들 사이의 면 간격(basal spacing)을 증가시킨다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트와 상기 크롬 수산화물 나노클러스터는 음이온성 이황화몰리브덴 나노시트와 양이온성 크롬 수산화물 나노클러스터의 자기조립에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 자기조립은 원자, 분자, 나노입자들이 자발적으로 조합되어 나노구조물을 만드는 것을 의미한다. 따라서 상기 자기조립은 입자 간의 상호작용에 의한 에너지에 의해 무질서도를 극복하게 되며, 에너지의 근원으로는 쿨롱 상호작용(culomb interaction), 반데르발스힘, 수소결합 및 친수성/소수성 작용기간의 상호작용(hyphilic/hyphobic interaction), 및 근접거리에서의 반발력(short-range repulsive force) 등이 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이황화몰리브덴 나노시트는 약 100 nm 내지 약 1 μm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 층상 이황화몰리브덴 나노시트의 크기는 약 100 nm 내지 약 1 μm, 약 300 nm 내지 약 1 μm, 약 500 nm 내지 약 1 μm, 약 700 nm 내지 약 1 μm, 약 900 nm 내지 약 1 μm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 700 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 크롬 수산화물 나노클러스터는 약 0.5 nm 내지 약 1.5 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 크롬 수산화물 나노클러스터의 크기는 약 0.5 nm 내지 약 1.5 nm, 약 0.7 nm 내지 약 1.5 nm, 약 0.9 nm 내지 약 1.5 nm, 약 1.1 nm 내지 약 1.5 nm, 약 1.3 nm 내지 약 1.5 nm, 약 0.5 nm 내지 약 1.3 nm, 약 0.7 nm 내지 약 1.3 nm, 약 0.9 nm 내지 약 1.3 nm, 약 1.1 nm

내지 약 1.3 nm, 약 0.5 nm 내지 약 1.1 nm, 약 0.7 nm 내지 약 1.1 nm, 약 0.9 nm 내지 약 1.1 nm, 약 0.5 nm 내지 약 0.9 nm, 약 0.7 nm 내지 약 0.9 nm, 또는 약 0.5 nm 내지 약 0.7 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 헤테로적층 나노하이브리드는 다공성 필라(pillar) 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 다공성 필라 구조의 형성이 리튬 이온 전지에서 Li^+ 이온 확산성을 향상시키기 때문에, 상기 크롬 수산화물 나노클러스터와의 층간삽입 혼성화가 상기 이황화몰리브덴의 방전 용량을 현저하게 향상시킨다.

- [0053] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면의 전극재료를 포함하는, 이차전지를 제공한다.
- [0054] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터의 혼성화는 상기 신규 헤테로적층 나노하이브리드의 표면적을 향상하며, 상기 이황화몰리브덴 나노시트들 사이의 면 간격(basal spacing)을 증가시킨다.
- [0055] 최적의 조성을 가지는 상기 생성된 헤테로적층 나노하이브리드는 상기 순수 이황화몰리브덴 물질보다 훨씬 더 큰 방전 용량 및 더 우수한 충방전 사이클 특성(cyclability)을 제공하며, 상기 이황화몰리브덴 물질의 이차전지 전극 기능성을 향상하는 상기 혼성화 전략의 유용성을 강조한다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트와 상기 크롬 수산화물 나노클러스터는 음이온성 이황화몰리브덴 나노시트와 양이온성 크롬 수산화물 나노클러스터의 자기조립에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 자기조립은 원자, 분자, 나노입자들이 자발적으로 조합되어 나노구조물을 만드는 것을 의미한다. 따라서 상기 자기조립은 입자 간의 상호작용에 의한 에너지에 의해 무질서도를 극복하게 되며, 에너지의 근원으로는 쿨롱 상호작용(culomb interaction), 반데르발스힘, 수소결합 및 친수성/소수성 작용기간의 상호작용(hyphilic/hyphobic interaction), 및 근접거리에서의 반발력(short-range repulsive force) 등이 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지, 나트륨 이차전지, 연축전지, 마그네슘 전지, 알루미늄 전지, 아연 전지, 니켈-철 전지, 나트륨-황 전지, 또는 리튬-황 전지일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는 전극재료를 포함하는 상기 이차전지는 우수한 속도 성능을 가진 향상된 방전 용량을 나타낸다.
- [0060] 상기 층간삽입 혼성화시 상기 이차전지 전극 성능의 향상은 전기화학적 사이클링 동안, 상기 다공성 필라 구조의 형성에 의한 표면적의 증가, 전하 전달 동역학의 향상, 및 전기화학적 사이클 동안의 급격한 부피 변화의 수용에 기인된다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지의 방전 용량은 약 800 mAhg^{-1} 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 방전 용량은 약 800 mAhg^{-1} 이상, 약 850 mAhg^{-1} 이상, 약 900 mAhg^{-1} 이상, 약 950 mAhg^{-1} 이상, 약 1000 mAhg^{-1} 이상, 약 800 mAhg^{-1} 내지 약 $1,200 \text{ mAhg}^{-1}$, 약 900 mAhg^{-1} 내지 약 $1,200 \text{ mAhg}^{-1}$, 약 $1,000 \text{ mAhg}^{-1}$ 내지 약 $1,200 \text{ mAhg}^{-1}$, 약 $1,100 \text{ mAhg}^{-1}$ 내지 약 $1,200 \text{ mAhg}^{-1}$, 약 800 mAhg^{-1} 내지 약 $1,100 \text{ mAhg}^{-1}$, 약 900 mAhg^{-1} 내지 약 $1,100 \text{ mAhg}^{-1}$, 약 $1,000 \text{ mAhg}^{-1}$ 내지 약 $1,100 \text{ mAhg}^{-1}$, 약 800 mAhg^{-1} 내지 약 $1,000 \text{ mAhg}^{-1}$, 약 900 mAhg^{-1} 내지 약 $1,000 \text{ mAhg}^{-1}$, 또는 약 800 mAhg^{-1} 내지 약 900 mAhg^{-1} 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 순수 이황화몰리브덴을 포함하는 이차전지 보다 리튬 이온 배터리들을 위한 우수한 속도 성능을 가진 현저하게 향상된 높은 전하 용량을 가진다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들에 층간삽입된 크롬 수산화물 나노클러스터를 포함하는 헤테로적층 나노하이브리드를 포함하는 전극재료, 도전제, 및 결합제를 혼합하여 제조한다. 예를 들어, 상기 도전제로는 도전성 금속, 도전성 카본, 도전성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로 케첸 블랙, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 활성탄, 슈퍼-P(super-P), 도전성 고분자 수지, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할

수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 결합제로는 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 결합제로는 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), 카르복시메틸셀룰로오스 (carboxymethyl cellulose, CMC) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 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.

[0067] [실시예]

[0068] <헥테로적층 나노하이브리드의 합성>

[0069] 이황화몰리브덴(MoS_2)의 박리화는 과량의 n-부틸리튬을 가지는 순수 이황화몰리브덴과 증류수에서의 하기의 분산액으로의 화학적 리튬 이온 층간삽입에 의해 수행되었다. 선층간삽입된(preintercalated) 리튬 이온들의 수산화(hydroxylation)에 의해 생성된 수소(H_2) 발생은 단층 이황화몰리브덴 나노시트들로의 박리화를 유도하였다. 크롬 수산화물 나노클러스터의 층간삽입 혼성화를 위해, 과량의 크롬염을 25°C 에서 8 시간 동안 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 콜로이드성 현탁액에 첨가하였다. 상기 용액의 pH가 10으로 고정되었기 때문에, 양으로 하전된 크롬 수산화물 클러스터들 (약 0.8 nm 내지 0.9 nm의 크기)이 형성되었고 따라서 음으로 하전된 이황화몰리브덴 나노시트들(약 100 nm 내지 약 1 μm 의 크기)로 정전기적으로 조합되었다. 상기 생성된 분말형 나노하이브리드를 원심 분리에 의해 복원하였고, 증류수로 세척하여 반응하지 않은 과량의 크롬 수산화물 용액을 제거하였고, 및 공기 중 60°C 에서 건조시켰다. 자기조립된 나노하이브리드의 특성들에 미치는 화학적 조성의 효과를 조사하기 위해, 여러 개의 1, 3, 5의 Cr/Mo 몰비를 사용하였다(상기 수득된 물질들은 각각, CrMS1, CrMS3, 및 CrMS5로 표시됨).

[0071] <특성 분석>

[0072] 상기 크롬 수산화물-층간삽입된 이황화몰리브덴 나노하이브리드들의 결정 구조는 Ni-필터링된 $\text{Cu K}\alpha$ 방사를 이용한 Rigaku D/Max 2000 회절계를 사용하여 분말 X-선 회절(XRD, X-ray diffraction) 분석으로 연구되었다. 상기 물질들의 결정 모양 및 원소 분포는 전계 방출-주사 전자 현미경(FE-SEM, field emission-scanning electron microscopy) 및 에너지 분산 분광법(EDS, energy dispersive spectrometry)-원소 맵핑 분석(Jeol JSM-6700F)으로 조사되었다. 상기 나노하이브리드들의 스택킹 구조들 및 형태들은 고해상-투과 전자 현미경(HR-TEM, Jeol JEM-2100F)을 사용하여 조사되었다. 유도성 커플링된 플라즈마-질량 분광법(ICP-MS, Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry) 분석 (Perkin Elmer Nexion300)을 수행하였고 상기 나노하이브리드의 화학적 조성들을 측정하였다. 상기 나노하이브리드들의 화학적 결합 특성들은 Cr K-엡지와 Mo K-엡지에서 X-선 흡착 분광학(XAS, X-ray absorption spectroscopic) 분석을 통해 조사되었다. 모든 상기 XAS 데이터는 한국의 PAL(Pohang Accelerator Laboratory)의 빔라인 10C에서 투명 접착적 테이프에 증착된 분말 샘플들의 얇은 층에서 수집되었다. 상기 측정은 실온에서 Si (111) 단결정 단색화기를 사용하여 전송 모드로 수행되었다. 모든 상기 XAS 데이터는 Cr 금속 호일 또는 Mo 금속 호일의 스펙트럼을 기준으로 보정되었다. 모든 상기 데이터 처리는 이전에 보고된 표준 절차에 따라 수행되었다. X-선 광전자 분광학(XPS, X-ray photoelectron spectroscopic) 분석은 이중 X-선 빔(Thermo VG, UK, Al KFA)을 사용하여 XPS 분광기로 수행되었다. 상기 물질들의 동공 구조 및 표면적을 액체 질소 온도에서 질소 흡착-탈착 등온선 측정들로 조사되었다(Micromeritics ASAP 2020 Analyzer). 상기 샘플들은 상기 흡착 측정 전에 진공 하에서 100°C 에서 5 시간 동안 탈기되었다.

[0074] 전기화학적 측정

[0075] 크롬 수산화물-층간삽입된 이황화몰리브덴 나노하이브리드들은 리튬 이온 배터리(LIB, lithium ion batteries)

전극 물질들로서 테스트되었다. 정전류 방전-충전 사이클링 데이터는 일부 정전류 밀도에서 0.05 V 내지 3.0 V의 전위 범위에서 측정되었다. 코인 셀에서, 리튬 금속을 애노드로서 사용하였고, 전해질로서 에틸렌 카보네이트 : 디에틸 카보네이트(EC : DEC, 1 : 1 부피, 95 중량%) + 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 5 중량%)에서 1 M LiPF₆를 적용하였다. 양이온성 물질 구성은 N-메틸-2-피롤리덴스(NMP)에서 활성 물질(80 중량%), 슈퍼 P(15 중량%), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF, 5 중량%)으로 제조되었고, Cu 호일에 증착되었다. 상기 이황화몰리브덴 물질의 전하 전달 동역학에 대한 혼성화의 효과는 순환 전압 전류법(CV, cyclic voltammetry) 및 전기화학 임피던스 분광법(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)으로 조사되었다. 100 kHz 내지 10 mHz의 주파수 범위에서의 상기 EIS 데이터는 상기 전기화학적 사이클 후 개방 회로 전위에서 수집되었다.

[0077] 분말 XRD, TEM/FE-SEM, 및 화학적 분석

[0078] 도 1a는, 층간삽입 크롬 수산화물-이황화몰리브덴 나노하이브리드로의 박리화-재조합 경로를 나타내며, 구체적으로, 도 1a에 나타낸 것과 같이, 크롬 수산화물 나노클러스터-이황화몰리브덴 나노시트의 메조포러스 나노하이브리드들은 양이온성 무기 나노클러스터와 음이온성 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트 사이의 자기조립을 통해 합성될 수 있다. 크롬 수산화물 나노클러스터와의 상기 층간삽입 혼성화에 대한 이황화몰리브덴 나노시트의 결정 구조 및 화학 결합 특성의 변화를 생성된 나노하이브리드들의 결정 형태와 다공성과 함께 조사하였다. 상기 수득된 나노하이브리드들은 LIB 및 SIB을 위한 전극뿐만 아니라 신규 에너지-기능성 물질들을 이용하기 위한 상기 혼성화 전략의 유용성을 조사하기 위한 전극 촉매들로서 시험된다.

[0079] 순수 이황화몰리브덴 물질과 크롬 수산화물-층간삽입된 CrMS 나노하이브리드들의 분말 XRD 패턴들이 도 1b에 설명되어 있다. 도 1b는, (i) 순수 벌크 이황화몰리브덴, (ii) CrMS1, (iii) CrMS3, 및 (iv) CrMS5의 분말 XRD 패턴들을 나타낸다.

[0080] 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들은 일반적으로 낮은 각 영역에서, 일련의 (001) 반사를 나타내며, 크롬 수산화물 나노클러스터들 및 이황화몰리브덴 단일 층들로 구성된 단일 상 헤테로구조의 형성을 명확히 보여준다. 상기 브래그 반사는 상기 CrMS 나노하이브리드들의 경우 순수 이황화몰리브덴 물질보다 낮은 각에서 나타나고, 크롬 수산화물 나노클러스터의 층간삽입시 이황화몰리브덴 격자의 기저 확장(basal expansion)을 강조한다.

[0081] 표 1은 측정된 순수 벌크 이황화몰리브덴, CrMS1, CrMS3, 및 CrMS5의 면간 거리를 요약한 것이다.

[0082] <표 1>

물질	d ₍₀₀₁₎ (Å)	d ₍₀₀₂₎ (Å)
벌크 MoS ₂	-	6.137
CrMS1	13.306	6.665
CrMS3	13.703	6.838
CrMS5	15.3	7.598

[0083] 표 1은 측정된 순수 벌크 이황화몰리브덴, CrMS1, CrMS3, 및 CrMS5의 면간 거리를 요약한 것이다.

[0084] 도 2는, (i) 순수 벌크 이황화몰리브덴, (ii) CrMS1, (iii) CrMS3, 및 (iv) CrMS5의 (a) 단면 TEM 이미지들, (b) FE-SEM 이미지들 및 (c) 및 (d) EDS 원소 맵들을 나타낸다.

[0085] 상기 CrMS 나노하이브리드들의 층간삽입 헤테로적층 구조는 단면 투과 전자 현미경(TEM, transmission electron microscopic) 분석에 의해 교차-확인된다. 도 2a에서 명확히 알 수 있는 것과 같이, 모든 상기 나노하이브리드들은 이황화몰리브덴 층들을 나타내는 평행하게-정렬된 어두운 선들의 상기 TEM 이미지들을 나타내며, 교대로 이황화몰리브덴과 크롬 수산화물 층들로 구성된 층별로-정렬된 헤테로구조 형성을 나타낸다.

[0086] 도 2b의 FE-SEM 이미지들에서 볼 수 있는 것과 같이, 상기 나노하이브리드들의 층간 거리는 각각 CrMS1의 경우 0.688 nm, CrMS3의 경우 0.863 nm, 및 CrMS5의 경우 0.947 nm로 계산되었으며, 이것은 상기 XRD 결과들과 잘 일치한다. 또한, 모든 본 실시예의 상기 나노하이브리드들은 시트-같은 이황화몰리브덴 나노시트의 다공성 하우

스-오브-카드-타입(house-of-card-type) 스택킹 구조를 나타내며, 크롬 수산화물 나노클러스터와의 상기 혼성화 시 이황화몰리브덴 물질의 다공성의 향상을 암시한다.

[0088] 도 2c 및 도 2d의 EDS 원소 맵들에서 볼 수 있는 것과 같이, 균일한 크롬 수산화물-이황화몰리브덴 나노하이브리드들의 형성은 EDS-원소 맵핑 분석에 의해 더욱 증명된다. 모든 상기 나노하이브리드들은 상기 샘플의 전체 부분들에 Cr, Mo, 및 S 원소들의 균일한 분포를 나타내며, 이황화몰리브덴 나노시트와 크롬 수산화물 나노클러스터 사이의 균일한 혼성화를 확인한다. ICP 분석에 따르면, 상기 나노하이브리드들에서 크롬 수산화물의 양은 각각, CrMS1의 경우, CrMS3의 경우, CrMS5의 경우로 결정된다. 상기 결과는 상기 나노하이브리드의 화학적 조성의 조정가능함을 확인한다.

[0090] XANES 및 XPS 분석

[0091] 상기 CrMS 나노하이브리드들의 Cr과 Mo 이온들의 산화 상태와 국부적 구조는 Cr K-엣지와 Mo K-엣지에서 XANES 분광학을 사용하여 조사되었다.

[0092] 도 3은, (i) CrMS1, (ii) CrMS3, (iii) CrMS5, 및 (iv) Cr₂O₃/순수 벌크 이황화몰리브덴 및 (v) Na₂CrO₄/박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 기준 스펙트럼의 (a) Cr K-엣지 및 (b) Mo K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸다.

[0093] 구체적으로, 도 3a는 Cr₃⁺²O₃ 및 Na₂Cr⁺⁶O₄의 기준 스펙트럼과 비교하여, 상기 CrMS 나노하이브리드들에 대한 상기 Cr K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타내었다. 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들의 엣지 에너지는 Cr₂O₃의 것과 거의 동일하며, 상기 화합물들의 3가 Cr 산화 상태를 나타낸다. 프리-엣지(pre-edge) 영역에서, 4극자-허용된 1s → 3d 전이에 상응하는 여러 개의 피크들 P 및/또는 P'가 있고, 이것의 강도 및 모양은 Cr 이온의 국부적 대칭 및 산화 상태에 대해 민감하다. 사면체 국부 대칭을 가지는 6가 Na₂CrO₄는 매우 강한 피크 P를 나타내는 반면, 8면체 대칭을 가지는 상기 3가 Cr₂O₃ 기준에 대해 단지 약한 프리-엣지 피크들 P 및 P'가 나타난다.

[0094] 상기 기준 Cr₂O₃와 유사하게, 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들은 상기 프리-엣지 피크에 대해서만 낮은 스펙트럼 중량을 나타내며, 8면체 대칭에서 Cr³⁺ 이온의 안정화를 명확히 보여준다. 메인-엣지 영역에서, 조사중인 모든 상기 물질들은 여러 개 피크들 A, B 및/또는 C를 나타내며, 이것은 쌍극자-허용된 1s→4p 전이들과 관련된다. 잘 결정화된 Cr₂O₃ 기준의 스펙트럼 특성들과 비교하여, 훨씬 간단한 스펙트럼 특성들은 상기 CrMS 나노하이브리드들에 대해 식별가능하며, 짧은 구조적 일관성을 가지는 층간삽입된 크롬 수산화물 클러스터의 나노 결정 성질을 반영한다. CrMS 나노하이브리드들의 상기 XANES 스펙트럼은 이전에 보고된 크로미아 클러스터-층간 삽입된 적층된 티타네이트 나노복합체의 스펙트럼과 매우 유사하며, 이황화몰리브덴 층들 사이에 나노크기의 크롬 수산화물 클러스터의 층간삽입을 강조한다.

[0095] 벌크 이황화몰리브덴 및 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 경우와 비교하여, 상기 CrMS 나노하이브리드의 Mo K-엣지 XANES 스펙트럼이 도 3b에 설명되어 있다. 상기 물질들은 쌍극자-허용된 1s→5p 전이들에 상응하는 일부의 메인-엣지 피크들 A와 B를 보여주며, 이러한 스펙트럼 특성들은 Mo 이온의 국부적인 원자 배열에 대한 민감한 측정을 제공한다. 화학적으로-박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 스펙트럼 모양은 벌크 이황화몰리브덴의 것과 매우 다르며, 기준 물질들 모두, 즉 벌크 이황화몰리브덴의 2H 구조, 및 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 1T 구조의 상이한 국부적 구조들을 반영한다. 화학적 조성 기준 물질들 모두, 즉 벌크 이황화몰리브덴의 2H 구조, 및 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 1T 구조의 서로 상이한 국부적 구조를 반영한 것과 관계없이, 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들은 거의 동일한 전체 스펙트럼 특성들을 나타내며, 이것은 벌크 이황화몰리브덴 물질 및 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 기준 스펙트럼과 현저히 다르다. 상기 결과는 크롬 수산화물 클러스터와의 혼성화시 이황화몰리브덴 층의 상기 국부적인 결정 구조 변형을 나타낸다. CrMS 나노하이브리드들의 관찰된 스펙트럼은 벌크 이황화몰리브덴 물질과 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 기준 스펙트럼의 조합으로 재현될 수 있으며, 이러한 물질들에서 1T 및 2H 구조들의 공존을 강조한다 (도 4 참조).

[0096] 도 4를 참조하면, 상기 충전 및 방전 과정에서 발생하는 전기화학적 산화환원 반응들은 상응하는 dQ/dV 플롯들을 사용하여 면밀히 조사된다. 도 4는, (a) 순수 이황화몰리브덴, (b) CrMS1, (c) CrMS3, 및 (d) CrMS5에 대한 미분적 용량 vs 전압 (dQ/dV) 곡선들을 나타낸다.

[0097] 상기 CrMS 나노하이브리드들의 크롬 수산화물 나노클러스터와 이황화몰리브덴 층 사이의 계면 전자 커플링은 표

면-민감성 XPS 기술로 조사되었다.

[0098] 도 5는, (i) CrMS1, (ii) CrMS3, 및 (iii) CrMS5의 Mo 3p XPS 데이터에 대한 (a) Cr 2p XPS 데이터, (b) Mo 3p XPS 데이터, 및 (c) 피크 디컨볼루션 분석 결과들을 나타낸다.

[0099] 구체적으로, 도 5a의 Co 2p XPS 데이터에서 명확히 알 수 있는 것과 같이, 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들은 Cr 2p_{3/2} 피크의 경우 ~ 577.4 eV 및 Cr 2p_{1/2} 피크의 경우 ~ 587.1 eV와 거의 유사한 결합 에너지(Bes, binding energies)를 나타내며, 이것은 3가 크롬 수산화물 Cr(OH)₃의 것과 잘 일치한다. 상기 결과는 3가 크롬 수산화물 클러스터와 이황화몰리브덴 나노시트 사이의 혼성화에 대한 확실한 증거를 제공한다.

[0100] 도 5b의 Mo 3d XPS 데이터에서, 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들에 대해 일반적으로 ~ 229 eV 및 ~ 232 eV에 두 개의 강한 Mo 3d_{5/2} 및 Mo 3d_{3/2} 피크들이 나타나며, 이러한 물질들의 4가 Mo 산화 상태를 나타낸다. 크롬 수산화물 함량의 증가는 점진적으로 Mo 3d 피크들의 청색-전이를 유도하며, 음으로 하전된 이황화몰리브덴 에서 양으로 하전된 Cr(OH)₃ 나노클러스터로의 전자 전달로 인한 Mo 산화 상태의 현저한 증가를 나타낸다. 크롬 수산화물 함량의 증가는 이황화몰리브덴 층으로부터 이동된 전자의 양을 향상시켜, Mo 산화 상태의 점진적인 증가를 가져온다. 상기 CrMS 나노하이브리드들에서의 이황화몰리브덴의 화학적 결합 성질은 상기 Mo 3d 피크에 대한 피크 디컨볼루션 분석에 의해 정량적으로 조사된다.

[0101] 표 2는 CrMS1, CrMS3, 및 CrMS5의 Mo 3d XPS 데이터에 대한 디컨볼루션 분석 결과들을 나타낸다.

[0102] <표 2>

물질	CrMS1	CrMS3	CrMS5
1T-MoS ₂	28.2%	24.3%	21.6%
2H-MoS ₂	71.8%	75.7%	78.4%
총 합	100%	100%	100%

[0103]

[0104] 도 5c와 표 2에서 볼 수 있는 것과 같이, 모든 상기 Mo 3d 스펙트럼은 1T와 2H 이황화몰리브덴에 상응하는 두 가지 구성 요소들로 디컨볼루션 될 수 있다. Cr 함량의 증가는 2H-이황화몰리브덴 구조에 대한 농도를 더 크게 하며, 이것은 이황화몰리브덴 층에서의 전자 밀도의 감소 및 1T-이황화몰리브덴 구조의 생성된 불안정화를 일으킨다.

[0105]

[0106] N₂ 흡착-탈착 등온선 측정

[0107] 도 6은, (a) CrMS1, (b) CrMS3, 및 (c) CrMS5에 대한 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸다.

[0108] 구체적으로, 도 6은 CrMS 나노하이브리드의 질소 흡착-탈착 등온선들을 나타낸다. 상기 등온선은 BDDT 타입 I 및 IV로 분류될 수 있으며, 마이크로포러스 흡착물질(adsorbents)의 존재를 시사한다. 또한, 히스테리시스 루프는 IUPAC 분류에서 H4와 유사하며, 매우 넓은 몸체와 좁은 짧은 목을 가지는 개방 슬릿-모양 모세관들을 나타낸다. 낮은 상대 압력(pp₀⁻¹) 영역에서 질소 분자들의 두드러진 흡착은 상기 나노하이브리드들의 층간삽입 구조에서 기인하는 상당한 양의 마이크로포러스의 존재를 나타낸다.

[0109] BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방정식에 기초한 표면적 결정에 따르면, CrMS1, CrMS3, 및 CrMS5의 상기 나노하이브리드들은 각각, 52 m² g⁻¹, 33 m² g⁻¹ 및 12 m² g⁻¹의 표면적을 가진다. CrMS1과 CrMS3의 상기 표면적은 상기 순수 이황화몰리브덴 물질(13 m² g⁻¹)의 표면적보다 더 크며, 이황화몰리브덴의 다공성에 대한 크롬 수산화물 나노클러스터와의 혼성화의 유의한 효과를 명확히 보여준다. Cr 함량의 증가는 표면적의 감소를 가져오며, 층간삽입된 나노클러스터들에 의한 동공들의 블로킹으로 인한 다공성의 저하를 반영한다.

[0110] 상기 CrMS1 및 CrMS3 나노하이브리드들 모두 상기 순수 이황화몰리브덴보다 더 큰 동공 부피들을 나타내며, 층간삽입 구조의 형성에 의한 동공들의 생성을 나타낸다. 표면적과 마찬가지로, 상기 나노하이브리드들의 상기 동

공 부피는 Cr 함량 증가에 따라 더 작아진다.

[0112] 전기화학적 측정

[0113] 이황화몰리브덴의 LIB 전극 활성화에 대한 크롬 수산화물 나노클러스터와의 혼성화의 유익한 효과는 정전류 방전-충전 사이클링 테스트로 조사되었다.

[0114] 도 7은, 200 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 (a) 순수 벌크 이황화몰리브덴, (b) CrMS1, (c) CrMS3, 및 (d) CrMS5을 위한 방전-충전 사이클들의 전위 프로파일을 나타낸다.

[0115] 모든 상기 물질들이 잘 정의된 플래토(plateau)의 출현 없이 충전압입된 Li^+ 이온들의 양에 따른 전위의 점진적인 변화를 나타내기 때문에, 사이클링 중 단일-상 반응의 발생을 나타낸다. 첫 사이클 프로파일에서, 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들의 전하 용량은 $\sim 900 \text{ mA g}^{-1}$ 인 것으로 계산되며, 이것은 순수 이황화몰리브덴 것보다 훨씬 크다. 방전 과정 후, 조사 하에서 모든 상기 물질들은 현저한 비가역적인 용량을 나타내며, 이것은 전해질의 분해로 인한 고체 전해질 계면(SEI, solid electrolyte interface)의 형성 및 Li^+ 이온들의 비가역적인 트랩핑에 주로 기인한다.

[0116] 구체적으로, 도 7에서 볼 수 있는 것과 같이, 상기 CrMS1은 상기 사이클을 진행하면서 방전-충전 용량의 점진적인 저하를 나타내는 반면, 높은 게스트 함량을 지닌 상기 CrMS3 및 CrMS5 나노하이브리드들 둘 다 방전-충전 용량의 유지를 더 잘 나타낸다. 상기 관찰은 증가된 면 간격으로 게스트 층과 호스트 층들 사이의 향상된 정전기 상호작용으로 인한 CrMS 나노하이브리드들의 상기 전기화학적 및 구조적 안정성의 향상에 대한 분명한 증거로 간주될 수 있다. 상기 순수 이황화몰리브덴의 첫 번째 충전 사이클에서, 약 1.5 V 및 약 2.4 V에서 두 개의 플래토들이 발생하며, Mo 원자들 및 Li_2S 화합물들의 산화로부터 발생한다. 첫 번째 방출 곡선에서 약 0.4 V와 약 0.8 V에서 추가적인 플래토가 나타났으며, 이것은 각각, Li_xMoS_2 의 Li_2S 와 Mo로의 전환, 및 SEI 형성에 상응한다. 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들은 상기 순수 이황화몰리브덴의 것과 유사한 전위 프로파일을 나타내며, 상기 물질들에 의해 총 저장 Li^+ 이온에 이황화몰리브덴 성분의 주요 구성을 강하게 시사한다. 가장 주요한 관심사는 CrMS3와 CrMS5 모두를 위한 방전 시 1.6 V에서 충전 시 2.6 V가 신규로 발생하는 추가적인 전위 플래토들이며, 이것은 상기 크롬 수산화물 나노클러스터의 가역적인 산화환원 반응 때문일 수 있다.

[0117] 이황화몰리브덴 성분들에서 기인된 많은 산화환원 피크들에 추가하여, CrS3과 CrMS5 모두는 dQ/dV 플롯들에서 1.6 V 및 2.6 V의 추가적인 피크들을 나타내며, 이것은 크롬 수산화물 종들의 상기 산화환원 전위들에 상응한다. 충전압입된 게스트 종들의 상기 산화환원 과정은 크롬 수산화물 나노클러스터들과 상기 혼성화 시 방전-충전 용량의 향상에 현저한 기여를 한다.

[0118] 상기 순수 이황화몰리브덴 및 CrMS 나노하이브리드들의 상기 방전 용량 플롯들을 도 8a에 나타내었다. 도 8a는, 200 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 측정된 방전 용량의 플롯들을 나타낸다.

[0119] 상기 CrMS 나노하이브리드들 중에서, CrMS3은 50 번 사이클에 대해 794 mAh g^{-1} 의 가장 큰 방전 용량을 제공하며, 이것은 상기 순수 이황화몰리브덴, CrMS1, CrMS5(각각, 700 mAh g^{-1} , 697 mAh g^{-1} , 782 mAh g^{-1})의 것보다 더 크다. 상기 관찰은 CrMS 나노하이브리드들의 상기 다공성 필라 구조의 형성이 Li^+ 이온 확산성을 향상시키기 때문에, 크롬 수산화물 나노클러스터와의 충전압입 혼성화가 이황화몰리브덴의 방전 용량을 현저하게 향상시킨다는 것을 입증한다.

[0120] 상기 CrMS 나노하이브리드들의 속도 성능은 상기 순수 이황화몰리브덴의 것과 비교하여, 도 8b에 나타내었다. 도 8b는, 순수 이황화몰리브덴(흑색), CrMS1(적색), CrMS3(청색), 및 CrMS5(녹색)의 속도 용량 플롯들을 나타낸다. 모든 상기 CrMS 나노하이브리드들은 유망한 속도 능력을 나타내며, 심지어 높은 전류 밀도에서 나노구조의 이황화몰리브덴 층에서 쉽고 빠른 리튬-이온 저장을 나타낸다. 다른 물질들 보다 CrMS3에 대해 방전 용량의 더 약한 저하가 발생하며, 이황화몰리브덴의 속도 특성들에서 최적의 함량으로 크롬 수산화물 혼성화의 유익한 효과를 명확히 보여준다. CrMS3과 비교하여, CrMS5는 특히 열등한 속도 성능을 나타내며, 충전 공간에서 Li-이온 확산 경로를 블로킹함으로써 속도 특성들에 너무 높은 게스트 함량의 해로운 효과를 강하게 시사한다. 상기 결과들은, 최적의 조성에서, 무기 나노클러스터와의 상기 충전압입 혼성화가 이황화몰리브덴 물질의 상기 전극 성

능을 최적화하는 효과적인 방법을 제공하는 것을 강조한다.

[0122] EIS 분석

[0123] 모든 상기 물질들의 EIS 데이터는 도 9a에 나타내었다. 도 9a는, 나이퀴스트 플롯들을 나타내며, 상기 나이퀴스트 플롯들의 핏팅 분석에 사용된 등가 회로는 R_s : 용액 저항, R_{ct} : 전하 전달 저항, CPE: 이중층의 일정 상 요소들, Z_w : 워버그(Warburg) 임피던스를 나타낸다.

[0124] 고주파 영역에서, 반원의 시작점은 용액 저항(R_s)에 상응하는 반면, 상기 반원의 직경은 전극과 전해질 사이의 계면에서 발생하는 전하 전달 저항(R_{ct})을 반영한다.

[0125] 도 9b는, 순수 이황화몰리브덴(흑색), CrMS1(적색), CrMS3(청색), 및 CrMS5(녹색)에 대한 플롯들의 확장된 고주파 영역을 나타낸다. 도 9b에서 명확히 알 수 있는 것과 같이, 모든 상기 나노하이브리드들은 상기 순수 벌크 이황화몰리브덴보다 높은 빈도에서 매우 더 작은 반원 직경을 나타내며, 크롬 수산화물 나노클러스터들과의 상기 혼성화시 계면 전하 전달의 향상을 강조한다. 저주파수 영역에서, 직선의 기울기가 CrMS1과 상기 순수 이황화몰리브덴에 대한 것에 비해 CrMS5와 CrMS3에 더 가파르게 나타난다. 상기 저주파 영역에서 신호는 상기 Li 이온 확산과 관련이 있기 때문에, 직선의 상기 증가된 기울기는 상기 전극으로 Li 이온의 더 우수한 확산을 분명히 보여주며, 이것은 그것들의 더 큰 표면적에 기인된다.

[0126] 상기 곡선 핏팅 분석은 관련 등가 회로가 있는 수득된 나이퀴스트 플롯들에 대해 수행된다.

[0127] 표 3은, 보이트(Voigt)-타입 등가 회로를 기반으로한 나이퀴스트(Nyquist) 플롯들에 대한 핏팅 분석들로 수득된 파라미터들을 나타낸다.

[0128] <표 3>

물질	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
벌크 MoS_2	24.73	157
CrMS1	19.47	241.9
CrMS3	20.08	143.4
CrMS5	24.67	136.2

[0129]

[0130] 표 3에 요약된 것과 같이, CrMS3 및 CrMS5 모두 상기 순수 이황화몰리브덴 보다 더 작은 R_{ct} 값들을 가지며, 게스트 종들의 적절한 양의 층간삽입에 의한 전하 전달 동역학의 향상을 나타낸다. 크롬 수산화물 함량이 증가가 금속성 1T 상의 감소 및 반도체성 2H 상의 증가를 일으킴에도 불구하고, 더 높은 게스트 함량을 가진 CrMS5 및 CrMS3 물질들 모두 CrMS1의 것보다 더 높은 전기 전도도를 가진다. 상기 결과는 다공성 필라 구조의 형성 및 잘 정의된 전자 경로의 생성으로 인한 상기 전하 및 이온 확산을 최적화할 때 층간삽입 하이브리드 구조의 유리한 역할에 대한 강한 증거를 제공한다. 다른 동족체보다 관찰된 CrMS1의 더 큰 R_{ct} 는 높은 전류 밀도 하에서 그것의 열등한 전극 성능에 대한 주요한 책임이 있다(도 8b 참조). 주목할만한 점은, CrMS5의 상기 전하 전달 저항 및 이온 확산성을 CrMS3의 것과 비교함에도 불구하고, 상기 전자는 상기 후자보다 더 열등한 속도 성능을 나타낸다는 것이다. 전극 물질의 속도 특성은 상기 R_{ct} 가 전극 물질 표면 근처의 계면 전기화학적 임피던스에 상응하기 때문에, 상기 R_{ct} 값뿐만 아니라 상기 전극 격자 내부에서 상기 Li^+ 이온 확산성에 의존한다. 많은 게스트 나노클러스터의 결합은 전극 격자 내부에서 Li^+ 이온에 대한 상기 확산 경로를 블로킹할 수 있다. 이러한 해로운 효과는 높은 전류 밀도에서 더 현저하게 되기 때문에, CrMS3보다 CrMS5의 상기 관찰된 열등한 속도 성능들은 이황화몰리브덴 층들의 층간 공간에서 크롬 수산화물 나노클러스터들의 더 높은 함량으로 기인될 수 있다.

[0132] 본원에서, 이황화몰리브덴 물질의 전극 성능을 향상하는 효과적인 방법이 박리화-재조합 전략에 의해 개발되었

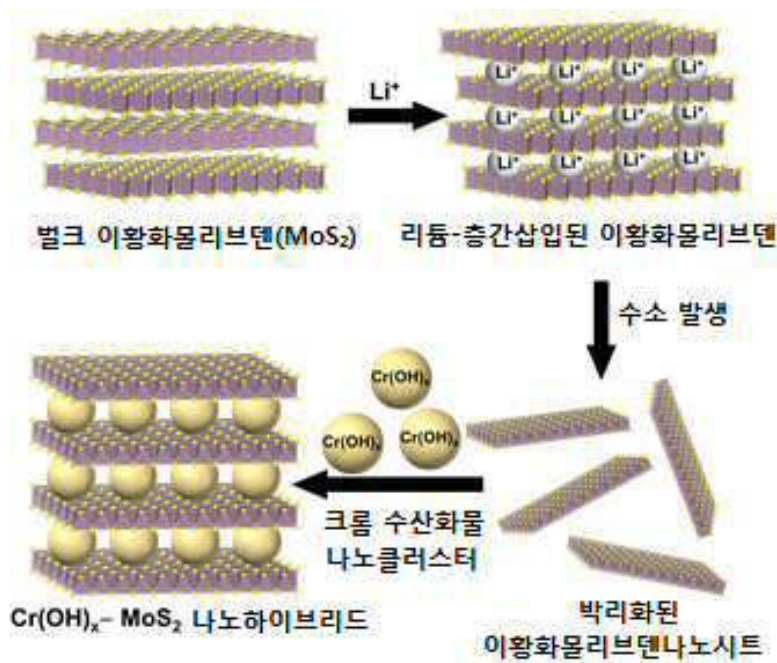
다. 향상된 전극 기능성을 가지는 상기 헤테로적층 CrMS 나노하이브리드들은 음으로 하전된 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트와 양이온성 크롬 수산화물 나노클러스터 사이에서 정전기적으로 유도되는 자기조립에 의해 합성될 수 있다. 크롬 수산화물 나노클러스터와의 층간삽입 혼성화는 상기 이황화몰리브덴 나노시트들 사이의 면 간격과 상기 신규 헤테로적층 나노하이브리드의 표면적을 향상하는데 매우 효과적이다. 최적의 조성을 가지는 상기 생성된 CrMS 나노하이브리드는 상기 순수 이황화몰리브덴 물질보다 훨씬 더 큰 방전 용량 및 더 우수한 충방전 사이클 특성을 제공하며, 이황화몰리브덴 물질의 LIB 전극 기능성을 향상하는 상기 혼성화 전략의 유용성을 강조한다. 상기 혼성화시 전극 성능의 향상은 상기 전기화학적 사이클링 동안 급격한 부피 변화를 수용하는 다공성 필라 구조(porous pillared structure)의 형성 및 전하 전달 동역학 및 이온 확산성의 향상에 기인될 수 있다. 본원은 적절한 면 간격과 게스트 함량을 가지는 내부결정질 구조의 최적화가 TMD 물질들의 상기 전극 기능성을 향상하는데 중요하다는 것을 강조한다. 여러 종류의 TMD 물질들에 대한 상기 박리화-재조합 전략의 보편적인 적용가능성을 고려하여, 본원에서 전극, 전극 촉매, 및 광촉매로서 상기 물질들의 에너지-관련된 성능들을 향상하는 효율적인 방법을 제공할 수 있다. Mg^{2+} , Al^{3+} , 및 Zn^{2+} 와 같은 다가 이온들이 호스트 전극 격자의 층간 공간에서의 좋지 않은 확산성을 겪기 때문에, 무기 나노클러스터와의 상기 혼성화를 통한 내부결정 구조의 조성은 다가 이온 배터리들에 대한 적층된 화합물들의 상기 전극 성능을 향상하는데 유용할 것으로 가정된다. 본 발명자들의 현재 프로젝트는 다가 Mg^{2+} , Al^{3+} , 및 Zn^{2+} 이온 배터리들을 위한 효율적인 전극 물질들의 개발을 위한 다양한 무기 나노클러스터와 함께 본원에서의 혼성화 전략을 적용하는 것이다.

[0134] 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.

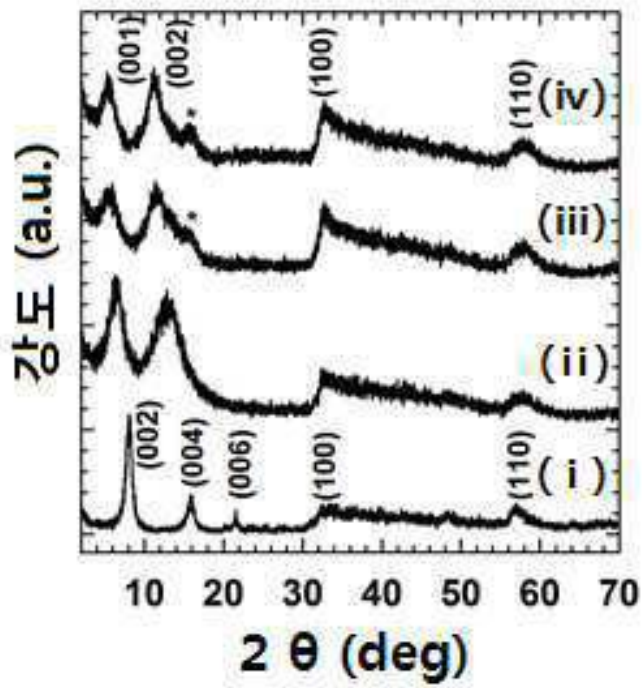
[0135] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

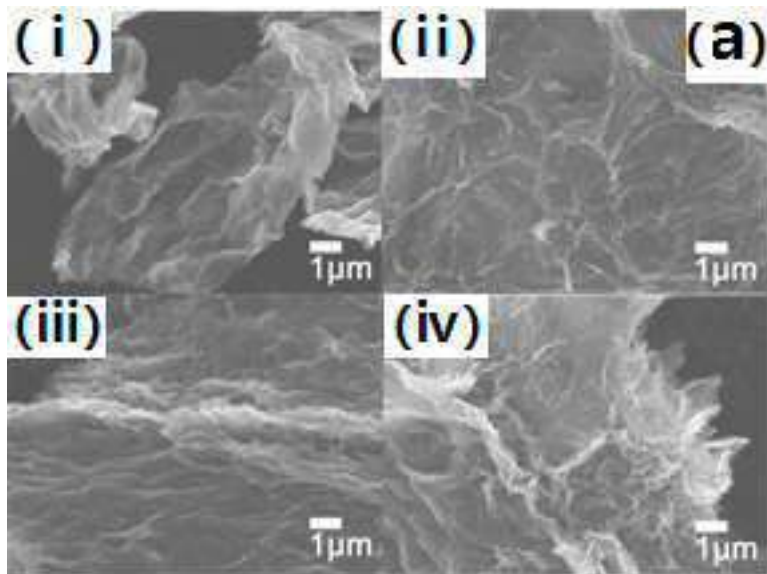
도면1a



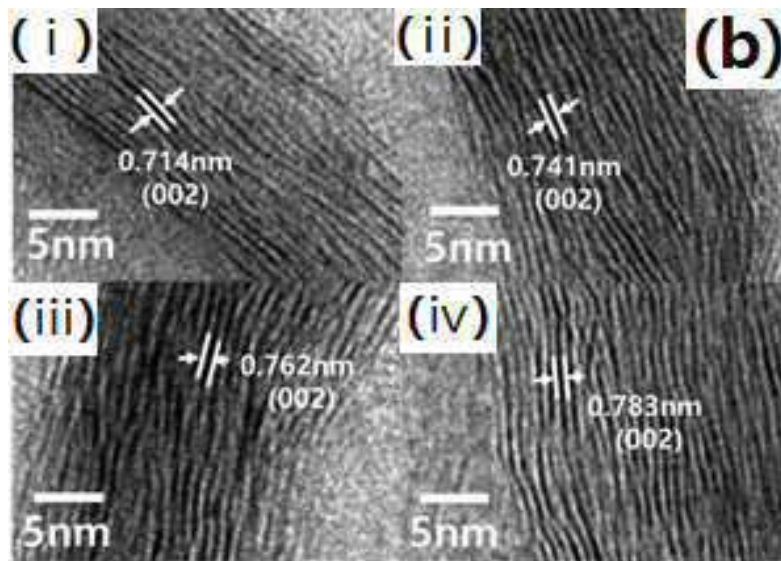
도면1b



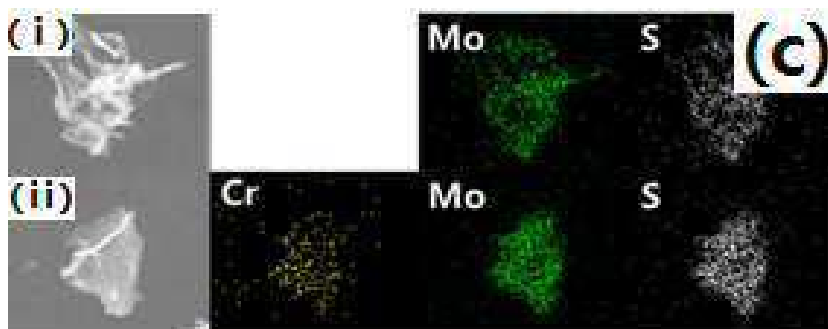
도면2a



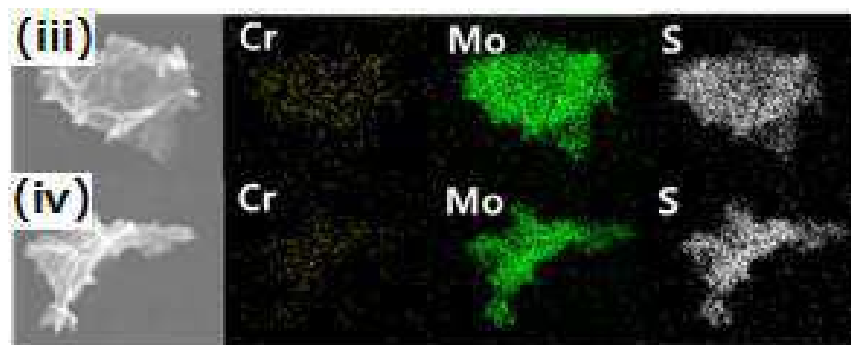
도면2b



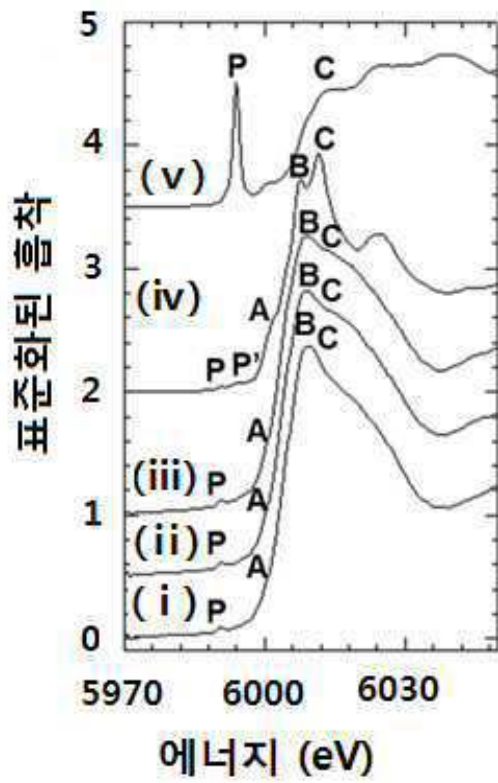
도면2c



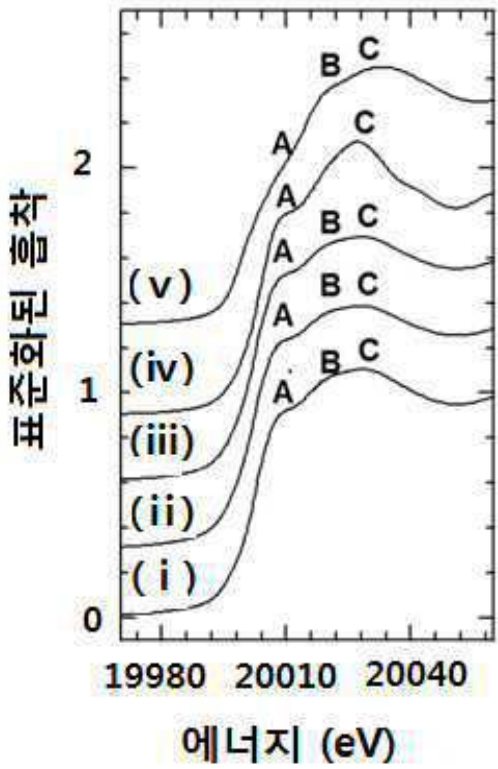
도면2d



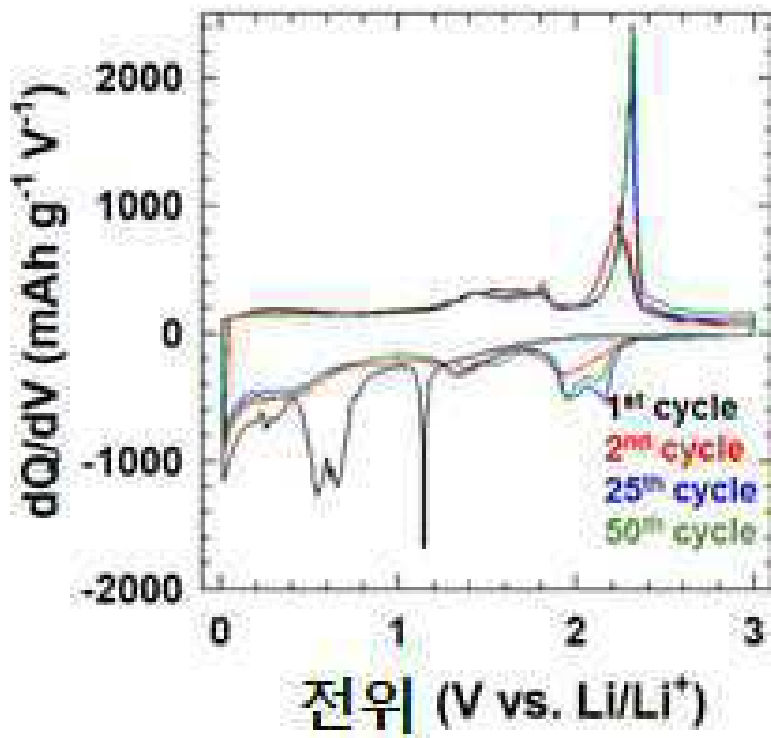
도면3a



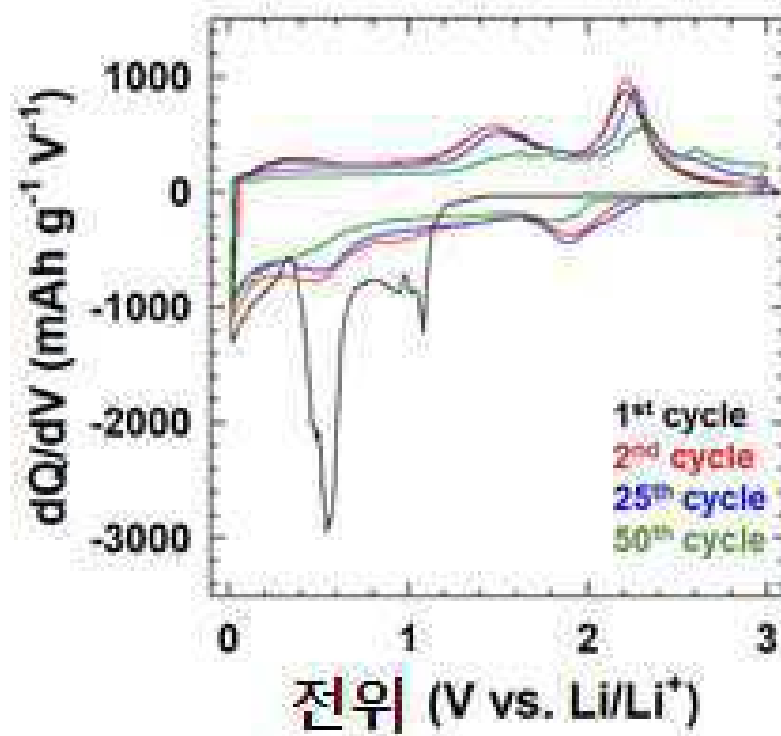
도면3b



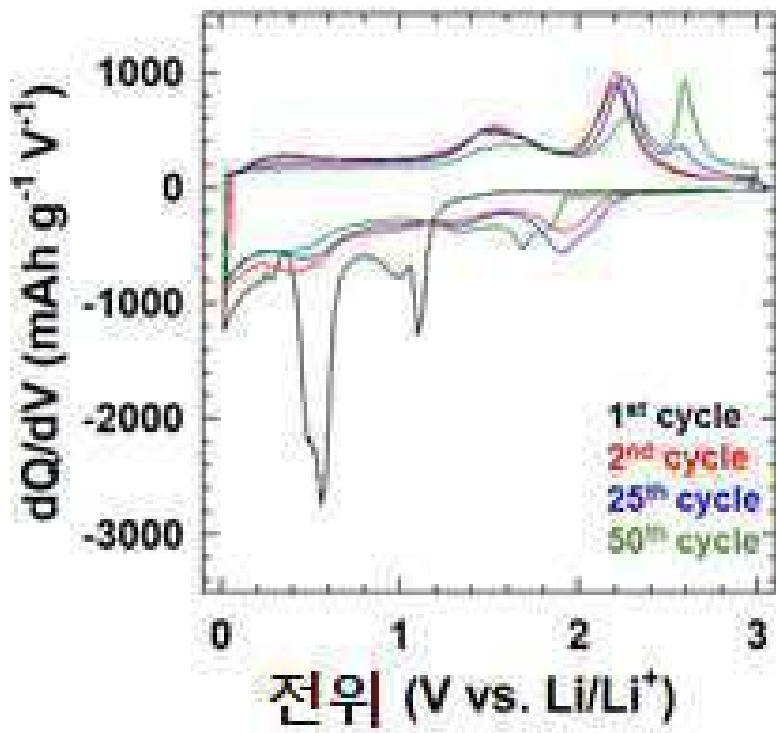
도면4a



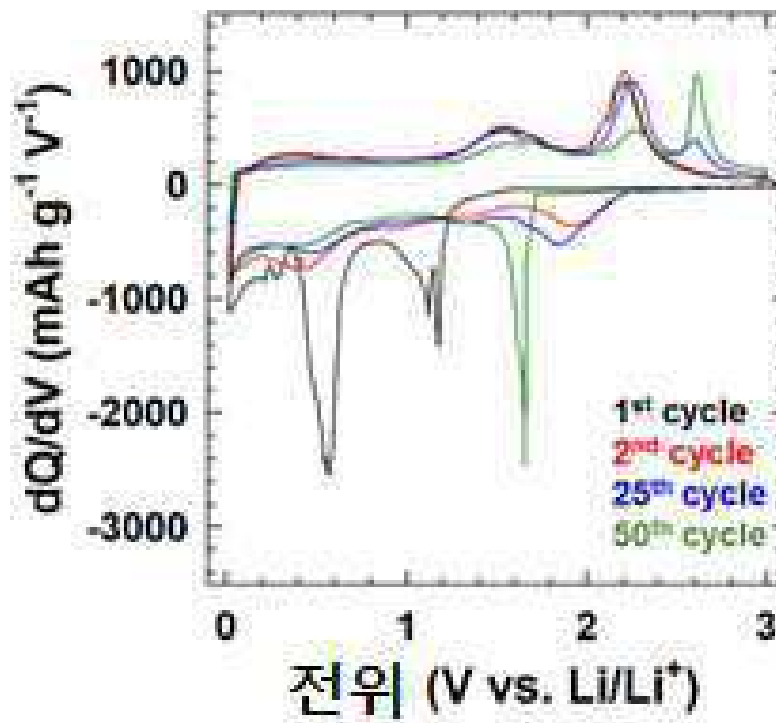
도면4b



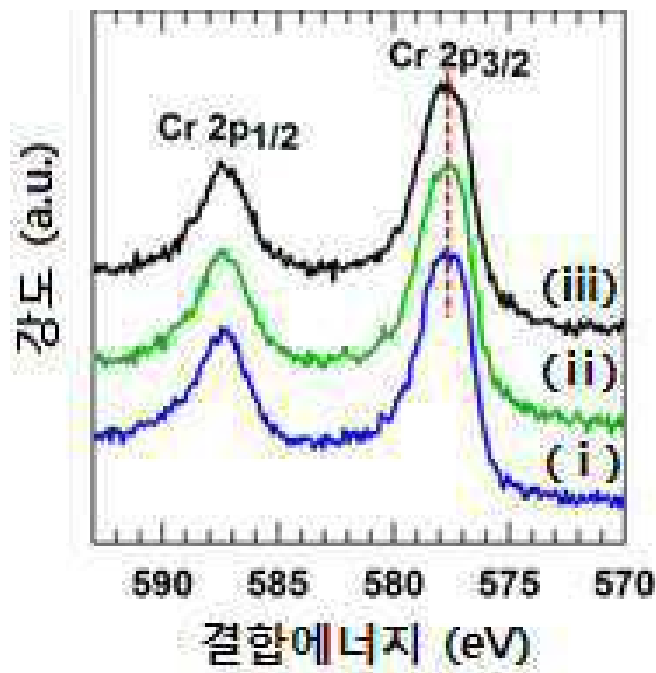
도면4c



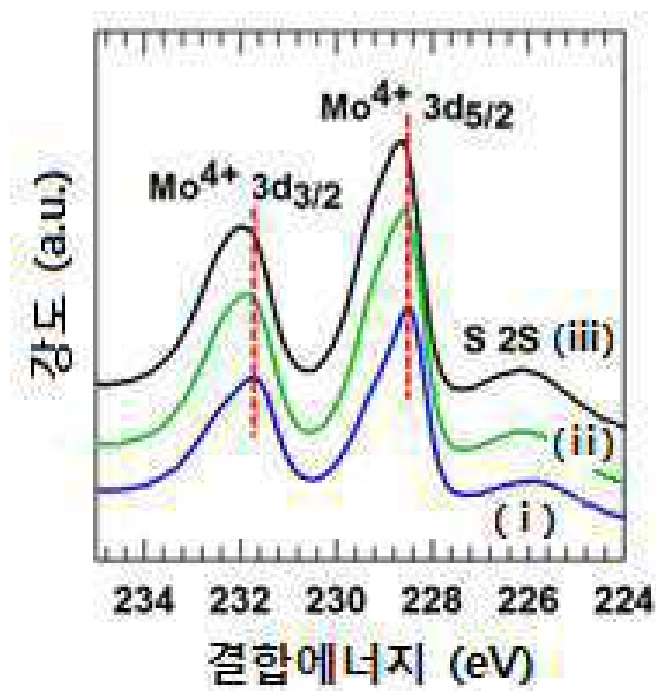
도면4d



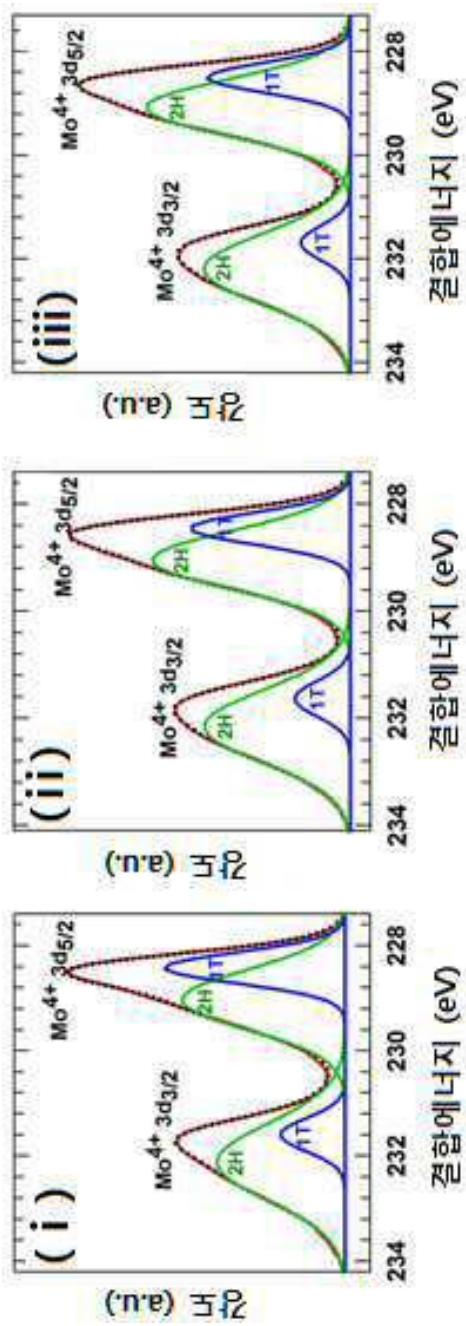
도면5a



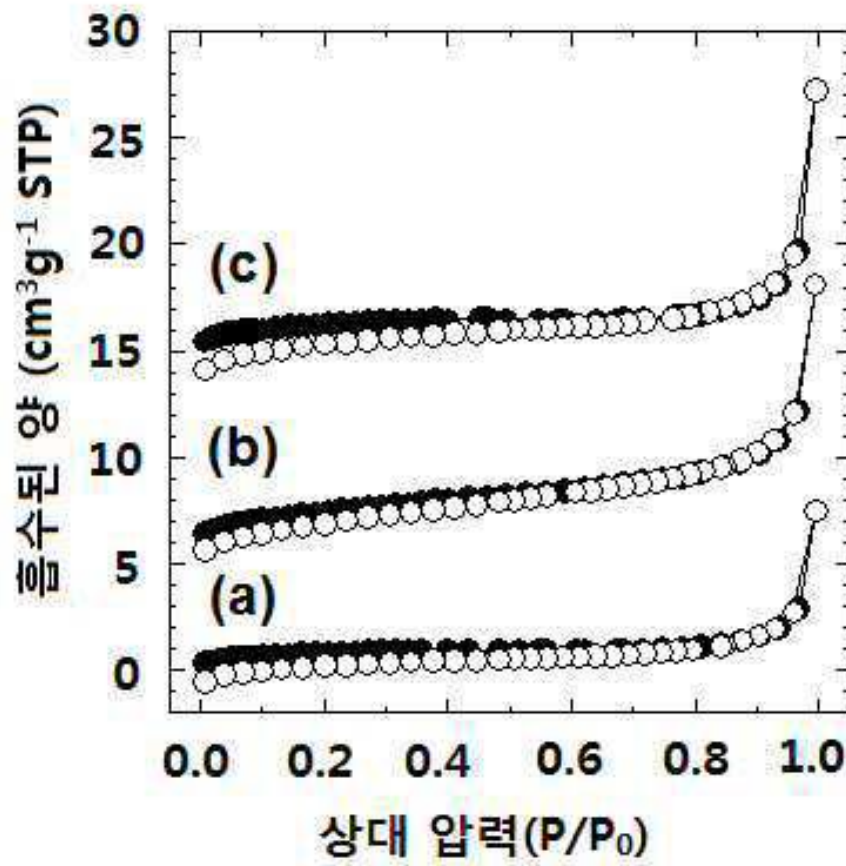
도면5b



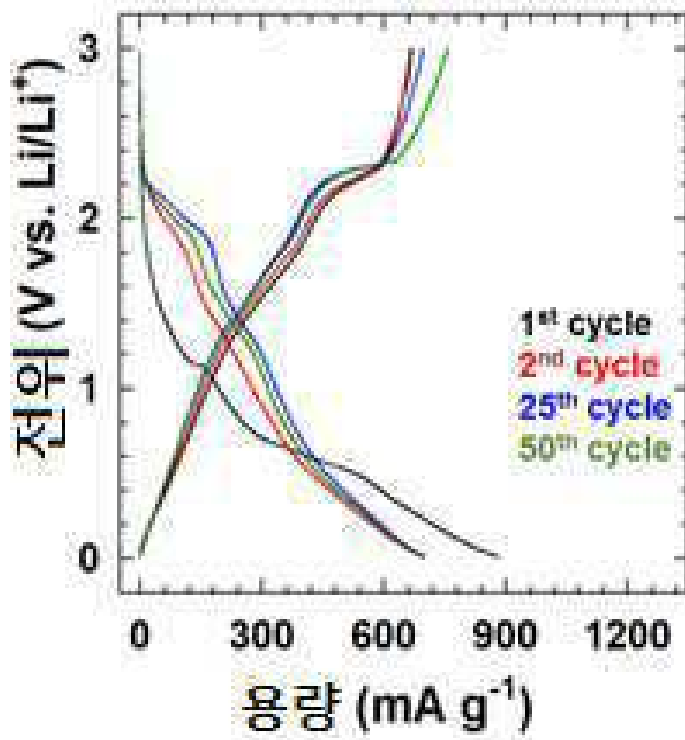
도면5c



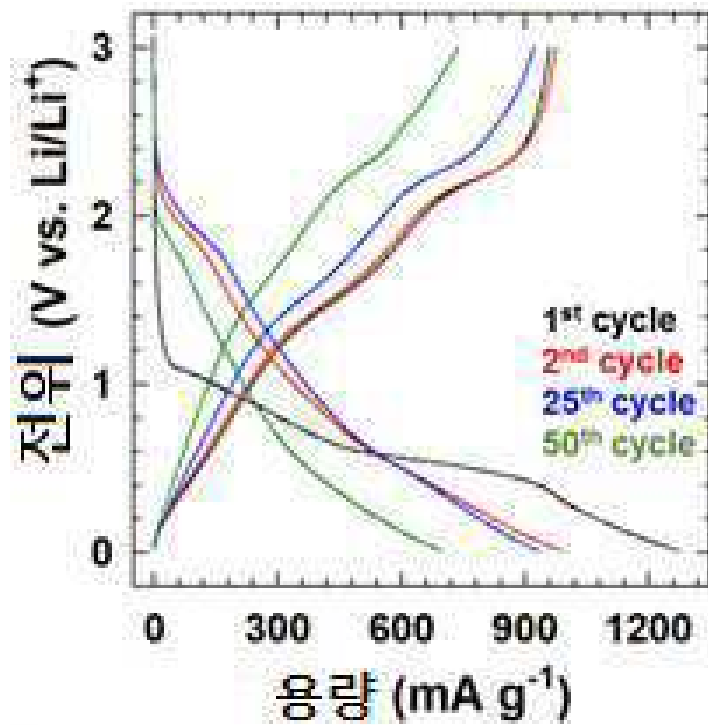
도면6



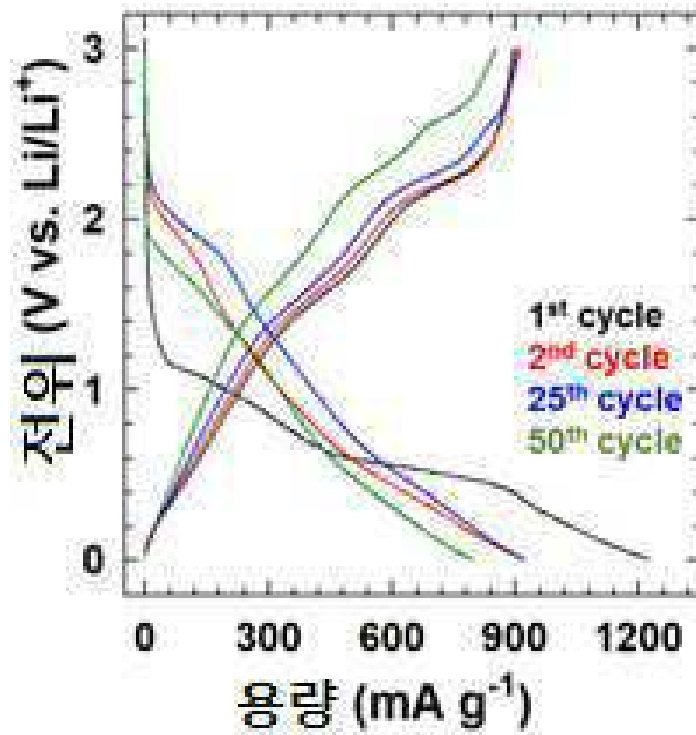
도면7a



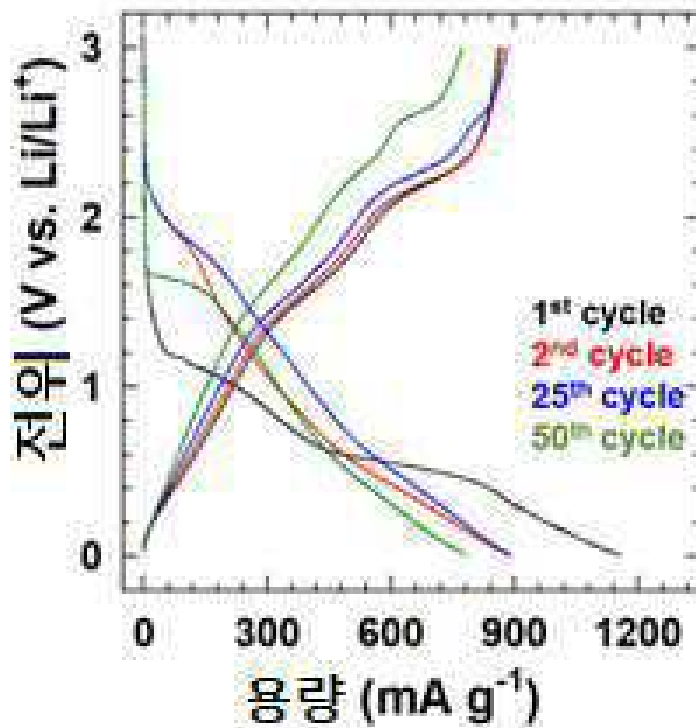
도면7b



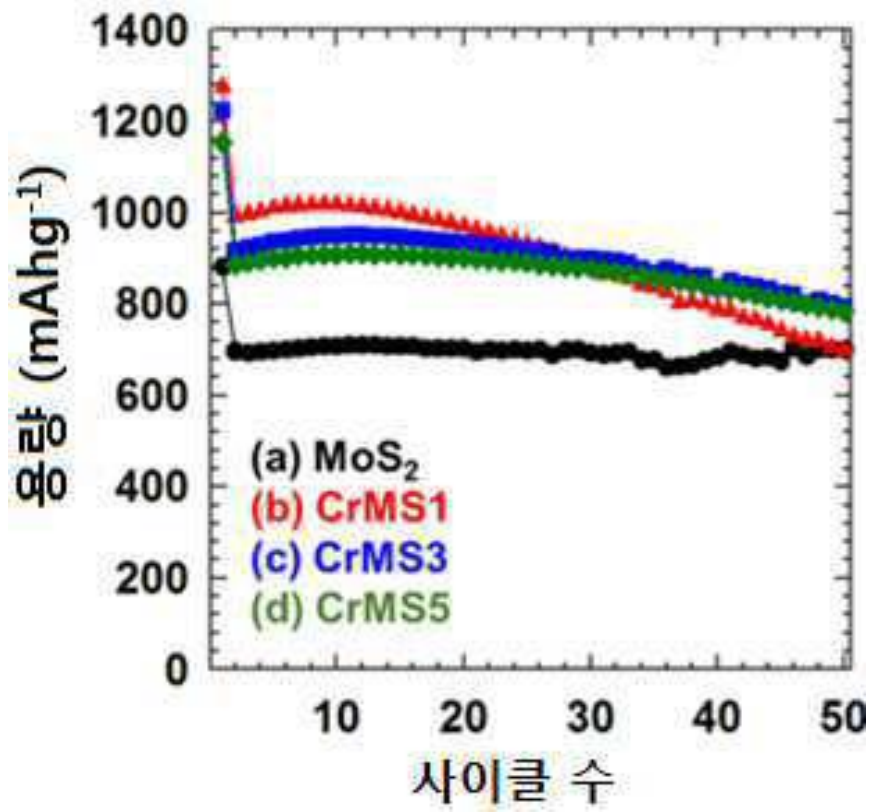
도면7c



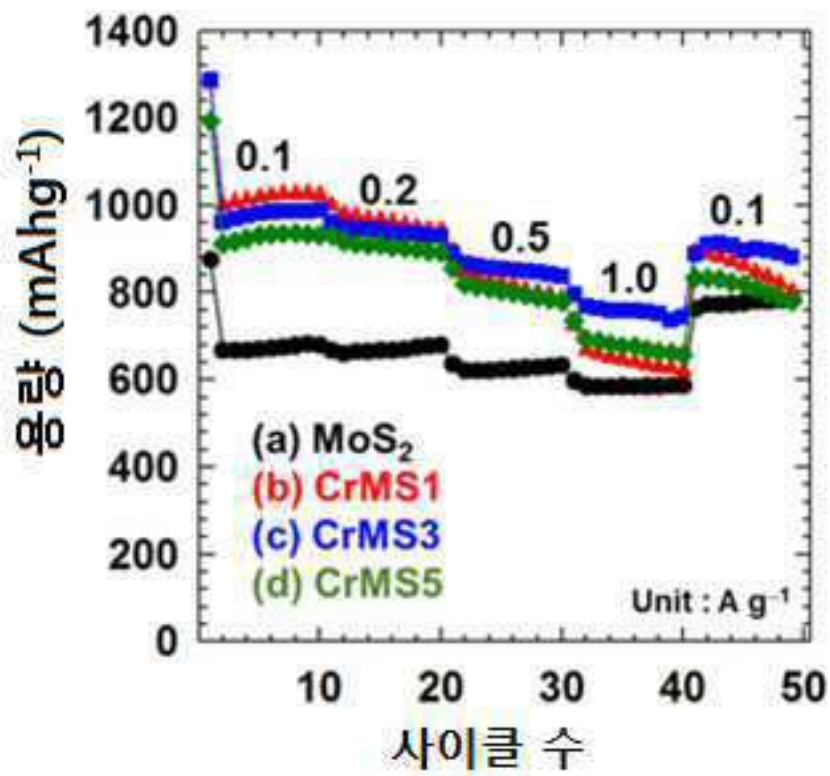
도면7d



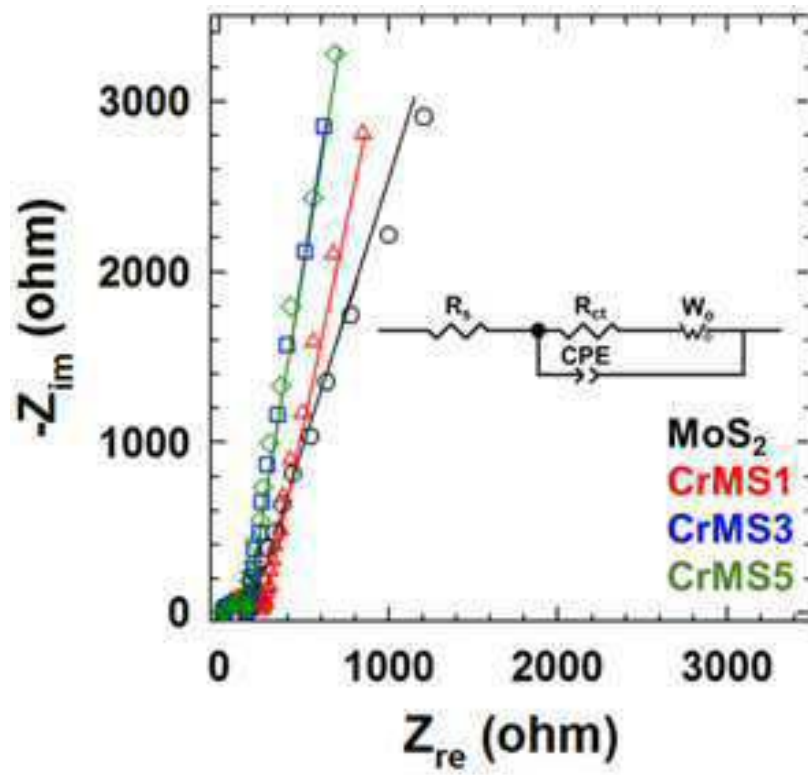
도면8a



도면8b



도면9a



도면9b

