



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0020145

(43) 공개일자 2015년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

C01G 45/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0106097

(22) 출원일자 2014년08월14일

심사청구일자 2014년08월14일

(30) 우선권주장

1020130096630 2013년08월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

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

조경연

서울특별시 양천구 목동동로 180, 102동 103호 (신정동, 아이파크아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

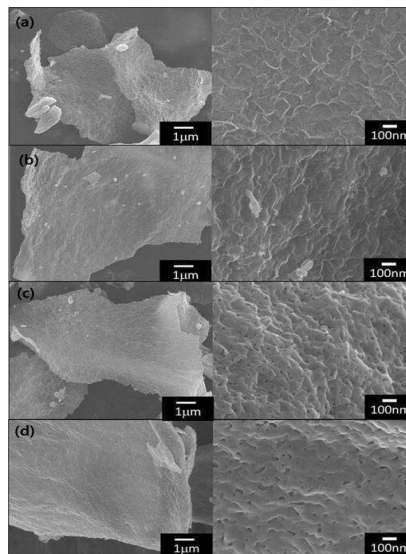
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본원은, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법, 및 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 포함하는 리튬이차전지용 애노드(anode)에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345168993

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응 기초원천기술개발사업

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

발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2016.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

망간-함유 용액, 과산화수소, 및 테트라알킬암모늄-하이드록사이드 수용액을 교반시켜 박리화 반응시킴으로써 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 형성하고,

상기 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 동결건조 후 열처리함으로써 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 형성하는 것을 포함하는, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 망간-함유 용액은 망간할라이드를 포함하는 것인, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 열처리하는 산소 분위기에서 200°C 내지 800°C 의 온도범위에서 수행되는 것인, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트는,

층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 형성한 후 상기 콜로이드를 건조 후 열처리하는 과정에서 상기 MnO_2 가 Mn_2O_3 로서 상전이되며 상기 나노시트의 기공이 발달되는 것인, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트는,

층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 형성한 후 상기 콜로이드를 건조 후 열처리하는 과정에서 상기 MnO_2 가 Mn_2O_3 로서 상전이되며 상기 나노시트의 기공이 발달되는 것인, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 따른 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 포함하는, 리튬이차전지용 애노드.

명세서

기술 분야

[0001] 본원은, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법, 및 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 포함하는 리튬이차전지용 애노드(anode)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 전기 저장 장치로서 널리 사용되고 있는 리튬이차전지의 성능을 보다 향상시키기 위한 연구가 국내 외에 걸쳐 활발히 수행되고 있으며, 그 중 핵심을 이루고 있는 연구분야는 높은 전류 밀도 하에서 충전 및 방전 시 대용량 및 고율 용량 특성(high rate capability)을 갖는 새로운 전극물질에 관한 것이다. 현재 상용화되어 있는 리튬이차전지의 애노드(anode)에는 흑연 등이 있는데, 이를 보다 큰 전하 저장 용량을 갖는 새로운 애노드(anode) 물질로 대체하고자 하는 연구가 활발히 수행되고 있다. 현재 가장 집중적으로 연구되고 있는 리튬이차전지용 애노드(anode) 물질로는 실리콘을 위시한 원소상태 물질과 +2 내지 +3의 낮은 산화상태를 갖는 3d 전이 금속산화물 등이 있다. 특히, 다양한 전이금속산화물 중에서도 망간 산화물은 풍부한 매장량과 낮은 가격, 독성이 적다는 점에서 경제성 있는 애노드(anode) 물질로서 주목 받고 있다. 망간 산화물 중 Mn_2O_3 는 1,018 mA · h/g의 매우 큰 이론 용량을 가지며 작동 전압이 낮다는 점에서 차세대 리튬이차전지의 애노드(anode) 물질로서 주목 받고 있다. 그러나 이들 망간 산화물은 상전이 메커니즘을 통해 리튬이온과 반응하며 이에 따라 충전 및 방전 시 큰 구조변화 및 결정 부피 변화를 겪게 되어 사이클 특성과 고율 용량 특성이 나쁘다는 단점이 있다. 예를 들어, 대한민국 등록특허 제 10-0400482 호인 '리튬이차전지용 리튬전이금속산화물계 음극 재료의 조성물'에서는 망간 산화물을 포함하는 리튬이차전지용 음극 재료를 개시하고 있으나, 재료의 성질을 개선하지 못하여 저용량 및 저효율 효과를 나타내고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본원은, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법, 및 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 포함하는 리튬이차전지용 애노드(anode)를 제공하고자 한다.

[0004] 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

[0005] 본원의 제 1 측면은, 망간-함유 용액, 과산화수소, 및 테트라알킬암모늄-하이드록사이드 수용액을 교반시켜 박리화 반응시킴으로써 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 형성하고, 상기 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 동결건조 후 열처리함으로써 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 형성하는 것을 포함하는, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법을 제공한다.

[0006] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법에 의해 제조되는, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 제공한다.

[0007] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 포함하는, 리튬이차전지용 애노드(anode)를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본원의 일 구현예에 있어서, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조시 열처리 조건에 따라 망간 산화물의 결정구조, 표면구조, 또는 다공성을 조절함으로써, 전기화학적 특성이 향상되고, 충전 및 방전 시 동반되는 부피변화를 완

충시킬 수 있는 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 제조할 수 있다.

- [0009] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 포함하는 리튬이차전지용 애노드(anode)는 높은 전류 밀도 하에서 충전 및 방전 시 대용량 및 고율 용량 특성을 갖는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 박리화된 MnO_2 나노시트 시료, 및 이를 다양한 온도에서 열처리하여 수득한 Mn_2O_3 나노시트 시료들에 대한 분말 X-선 회절(XRD) 패턴의 결과 그래프이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 박리화된 MnO_2 나노시트 시료, 및 이를 다양한 온도에서 열처리하여 수득한 Mn_2O_3 나노시트 시료들에 대한 전자주사현미경(FE-SEM) 사진이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 박리화된 MnO_2 나노시트 시료, 및 이를 다양한 온도에서 열처리하여 수득한 Mn_2O_3 나노시트 시료들에 대한 전자투과현미경(TEM) 사진이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 박리화된 MnO_2 나노시트 시료, 및 이를 다양한 온도에서 열처리하여 수득한 Mn_2O_3 나노시트 시료들에 대한 반쪽전지의 1 번째 사이클의 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 박리화된 MnO_2 나노시트 시료, 및 이를 다양한 온도에서 열처리하여 수득한 Mn_2O_3 나노시트 시료들에 대한 반쪽전지의 50 번째 사이클의 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 박리화된 MnO_2 나노시트 시료, 및 이를 다양한 온도에서 열처리하여 수득한 Mn_2O_3 나노시트 시료들에 대한 반쪽전지의 방전용량 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 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.
- [0012] 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.
- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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.
- [0016] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0017] 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.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬(-alkyl-)"은 통상적으로 1 내지 10 개의 탄소 원자, 빈번하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자, 특히 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 탄화수소를 나타낸다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 등 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을

수 있다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할라이드"는 주기율표의 17 족에 속하는 할로젠 원소가 작용기의 형태로서 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0021] 이하, 본원의 구현예를 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0022] 본원의 제 1 측면은, 망간-함유 용액, 과산화수소, 및 테트라알킬암모늄-하이드록사이드 수용액을 교반시켜 박리화 반응시킴으로써 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 형성하고, 상기 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 동결건조 후 열처리함으로써 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 형성하는 것을 포함하는, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 동결건조 및 열처리 단계 전에, 상기 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드에 포함된 테트라알킬암모늄 이온(tetraalkylammonium ion)을 제거하기 위해 상기 콜로이드의 pH 가 중성이 될 때까지 투석하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 테트라알킬암모늄은 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 또는 테트라부틸암모늄 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간-함유 용액은 망간할라이드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 망간할라이드는 $MnCl_2$, $MnBr_2$, 또는 MnI_2 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 산소 분위기에서 약 $200^\circ C$ 내지 약 $800^\circ C$ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 산소 분위기에서 약 $200^\circ C$ 내지 약 $800^\circ C$, 약 $300^\circ C$ 내지 약 $800^\circ C$, 약 $400^\circ C$ 내지 약 $800^\circ C$, 약 $500^\circ C$ 내지 약 $800^\circ C$, 약 $600^\circ C$ 내지 약 $800^\circ C$, 약 $700^\circ C$ 내지 약 $800^\circ C$, 약 $200^\circ C$ 내지 약 $700^\circ C$, 약 $300^\circ C$ 내지 약 $700^\circ C$, 약 $400^\circ C$ 내지 약 $700^\circ C$, 약 $500^\circ C$ 내지 약 $700^\circ C$, 약 $600^\circ C$ 내지 약 $700^\circ C$, 약 $200^\circ C$ 내지 약 $600^\circ C$, 약 $300^\circ C$ 내지 약 $600^\circ C$, 약 $400^\circ C$ 내지 약 $600^\circ C$, 약 $500^\circ C$ 내지 약 $600^\circ C$, 약 $200^\circ C$ 내지 약 $500^\circ C$, 약 $300^\circ C$ 내지 약 $500^\circ C$, 약 $400^\circ C$ 내지 약 $500^\circ C$, 약 $200^\circ C$ 내지 약 $400^\circ C$, 약 $300^\circ C$ 내지 약 $400^\circ C$, 또는 약 $200^\circ C$ 내지 약 $300^\circ C$ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법은 상기 열처리 온도조건에 따라 제조되는 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 다공성 구조가 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트는, 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 형성한 후 상기 콜로이드를 건조 후 열처리하는 과정에서 상기 MnO_2 가 Mn_2O_3 로서 상전이되며 상기 나노시트의 기공이 발달되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 제조 방법에 의해 제조되는, 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 제공한다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트는, 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 형성한 후 상기 콜로이드를 건조 후 열처리하는 과정에서 상기 MnO_2 가 Mn_2O_3 로서 상전이되며 상기 나노시트의 기공이 발달되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트는, 표면 성질이 제어된 저차원 나노 구조, 즉 2차원의 나노시트 형태로 형성된 다공성 적층 구조를 포함한다. 이러한 구조를 포함하는 상기 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 리튬이차전지용 애노드로서 사용시 충전 및 방전 시 동반되는 부피 변화를 완충시킬 수 있는 효과가

있다.

[0031] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 포함하는, 리튬이차전지용 애노드(anode)를 제공한다. 본 측면에 따른 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0032] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0033] **[실시예]**

[0034] **실시예 1. 층상구조 MnO_2 나노시트의 제조**

[0035] **(1) 박리화 반응을 이용한 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드의 합성 :**

[0036] 25 중량%인 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMA-OH) 수용액 5 mL, 3 중량% 인 과산화수소 8 mL, 물 7 mL, 및 0.3 M의 염화망간($MnCl_2$) 용액 10 mL 를 첨가한 용액을 상온에서 하루 동안 교반시켜 층상구조인 MnO_2 나노시트 콜로이드를 수득하였다. 과량의 테트라메틸암모늄 이온(Tetramethylammonium ion, TMA^+)을 제거하기 위해 상기 수득된 나노시트 콜로이드를 pH 7이 될 때까지 투석하였다.

[0037] **(2) 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드에 대한 열처리를 통한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 합성 :**

[0038] 상기 투석된 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드를 동결건조시켜 파우더를 수득한 후, 각각 300℃, 500℃, 및 700℃에서 산소를 흘려주면서 2 시간 동안 열처리하여 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 합성하였다.

[0039] **실시예 2 : 충전 및 방전 실험을 위한 셀 제조**

[0040] 실시예 1에서 합성한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, 전도성 카본블랙(Super P), 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 80 : 10 : 10 의 중량% 비율로 막자사발에서 혼합한 후, 순도 99.5%의 N-메틸피롤리돈 용매를 첨가하여 슬러리를 제조하여 구리 호일에 닥터 블레이드(doctor blade) 방법을 이용해 15 μm 의 두께로 코팅하였다. 이후, 100℃ 오븐에서 건조시킨 후 상기 전극 물질과 구리 호일을 2 회 압착시켜 2016 타입의 코인 셀을 제조하였다. 상기 코인 셀의 제조 후 하루 동안 안정화시켰다.

[0041] **실험예 1 : 분말 X-선 회절(XRD) 분석**

[0042] 실시예 1 에서 수득된 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드와 투석하고 동결건조시킨 층상 MnO_2 나노시트, 및 이를 다양한 온도에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트에 대한 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 패턴 측정 실험이 Rigaku사의 기기를 이용하여 1.5418 Å 파장에서 298 K에서 수행되었다. 이와 관련하여, 도 1의 (a)는 박리화된 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드, 도 1의 (b)는 투석 및 동결건조한 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드, 도 1의 (c)는 300℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, 도 1의 (d)는 500℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, 도 1의 (e)는 700℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트에 대한 XRD 분석 패턴을 각각 나타낸다. 도 1의 (b)를 통해, X-선 회절 패턴에서 잘 발달된 박리화된 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드의 001 결정면들을 확인할 수 있었으며, 이로부터 잘 배열된 나노시트들이 쌓여서 층상구조를 형성하였음을 확인할 수 있었다. 열처리 과정 후에는 온도에 상관없이 모두 Mn_2O_3 결정구조가 형성되었음이 도 1의 (c), (d), 및 (e)를 통해 확인되었

다. 이러한 결과는 열처리를 통해 층상구조의 MnO_2 전구체가 Mn_2O_3 로 상전이 하여 나타난 것이었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 XRD 패턴의 피크 세기가 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이는 온도증가에 따른 Mn_2O_3 의 결정성이 향상되었음을 나타내는 것이다.

[0043] 실험예 2 : 전자주사현미경(FE-SEM) 분석

[0044] 열처리 시 유발되는 층상 MnO_2 나노시트의 결정 형태 변화를 전자주사현미경(FE-SEM, Jeol JSM-6700F)을 이용하여 확인하였다. 구체적으로, 도 2는 층상 MnO_2 나노시트와 각기 다른 온도에서 열처리된 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트의 FE-SEM 사진이며, 각 사진의 왼쪽은 저배율 FE-SEM 사진이고, 오른쪽은 고배율 FE-SEM 사진이다. 도 2에서 (a)는 박리화된 층상 MnO_2 나노시트 콜로이드, (b)는 300℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, (c)는 500℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, (d)는 700℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 각각 나타낸다. 도 2를 통해, 열처리 후에도 큰 비등방성을 갖는 전구체 MnO_2 의 2차원 나노시트 형태는 잘 유지됨을 확인할 수 있었으며, 500℃ 이상의 열처리를 통해 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트가 되는 과정을 거쳐도 전체적으로 시트 구조를 유지함을 확인할 수 있었다. 또한, 도 2의 (c)와 (d)로부터, 상대적으로 높은 온도에서 열처리 과정을 거치면 Mn_2O_3 나노시트의 표면에 기공이 생기면서 다공성 구조가 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0045] 실험예 3 : 전자투과현미경(TEM) 분석

[0046] 열처리 시 유발되는 층상 MnO_2 나노시트의 결정 형태 변화를 전자투과현미경(HR-TEM, Jeol JEM-2100F microscope)을 이용하여 200 kV 전압에서 확인하였다. 이와 관련하여, 도 3은 MnO_2 나노시트 시료와 각기 다른 온도에서 열처리한 Mn_2O_3 시료의 TEM 사진이며, 도 3에서 (a)는 박리화된 MnO_2 나노시트 콜로이드, (b)는 300℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, (c)는 500℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트 시료를 각각 나타낸다. 도 3으로부터, MnO_2 에서 Mn_2O_3 로의 상전이 시에도 2차원 나노시트의 결정형태는 유지되며, 500℃ 이상 열처리 시 표면에 다공성 구조가 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0047] 실험예 4 : 전극 성능 측정 분석

[0048] 상기 실시예를 통해 합성된 MnO_2 나노시트, 및 이의 열처리를 통해 수득된 Mn_2O_3 나노시트의 전극 성능을 측정하는 실험을 WonA Tech의 Multichannel Galvanostat/Potentiostat을 이용하여 수행하였다. 이와 관련하여, 도 4는 박리화된 MnO_2 나노시트와 각기 다른 온도에서 열처리한 Mn_2O_3 나노시트를 전극 물질로 이용한 반쪽전지의 1번째 방전 곡선이고, 도 5는 50 번째 방전 곡선이다. 도 4 및 도 5에서 (a)는 박리화된 MnO_2 나노시트 콜로이드, (b)는 300℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, (c)는 500℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, (d)는 700℃에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 각각 나타낸다. 전압 구간은 0 V 내지 3 V였고, 전류 밀도는 100 mA · h/g였다. 도 4 및 도 5의 그래프에서 확인되는 바와 같이, 모든 시료는 0.3 V에서 평탄구간을 보였으며, 열처리 과정을 통해 합성한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트가 전구체인 층상 MnO_2 나노시트에 비해 큰 방전용량을 나타내었고, 특히 500℃에서 열처리를 통해 합성한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트가 가장 우수한 방전 용량을 나타냄을 알 수 있었다.

[0049] 실험예 5 : 방전 용량의 안정성 측정 분석

[0050] 실험예 5와 관련하여, 도 6은 박리화된 MnO_2 나노시트와 각기 다른 온도에서 열처리한 Mn_2O_3 나노시트를 전극 물질로 이용한 반쪽전지의 방전 용량 변화 곡선이며, 이는 WonA Tech의 Multichannel Galvanostat/Potentiostat을 이용하여 측정되었다. 도 6의 (a)는 박리화된 MnO_2 나노시트 콜로이드, (b)는 300℃에서 열처리한 층상 다

공성 Mn_2O_3 나노시트, (c)는 500°C에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트, (d)는 700°C에서 열처리한 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트를 각각 나타낸다. 2 번째 사이클에서 모든 망간 산화물의 방전 용량이 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 또한, 결정성이 좋아진 Mn_2O_3 나노시트를 전극물질로서 사용한 경우 방전용량이 더 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

[0051]

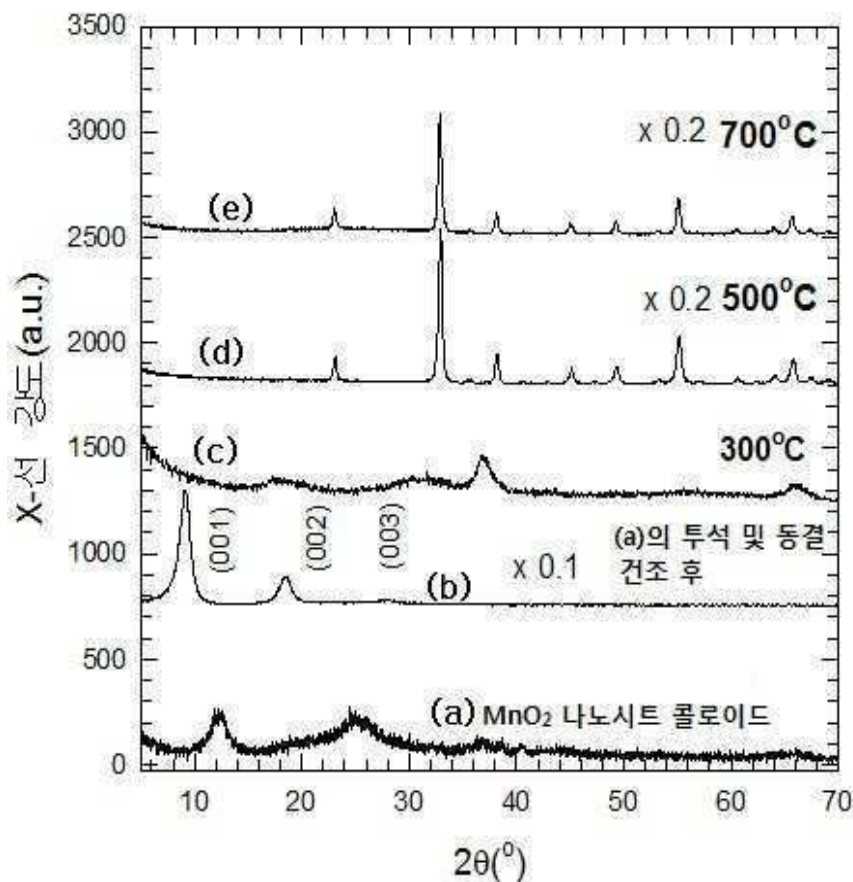
상기와 같이, 본 실시예를 통해 다공성 구조를 갖는 Mn_2O_3 나노시트를 제조하였으며, 실험예들을 통해 본원에 따라 제조된 층상 다공성 Mn_2O_3 나노시트가 리튬이차전지용 애노드(anode)에 포함되는 물질로서 유용하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0052]

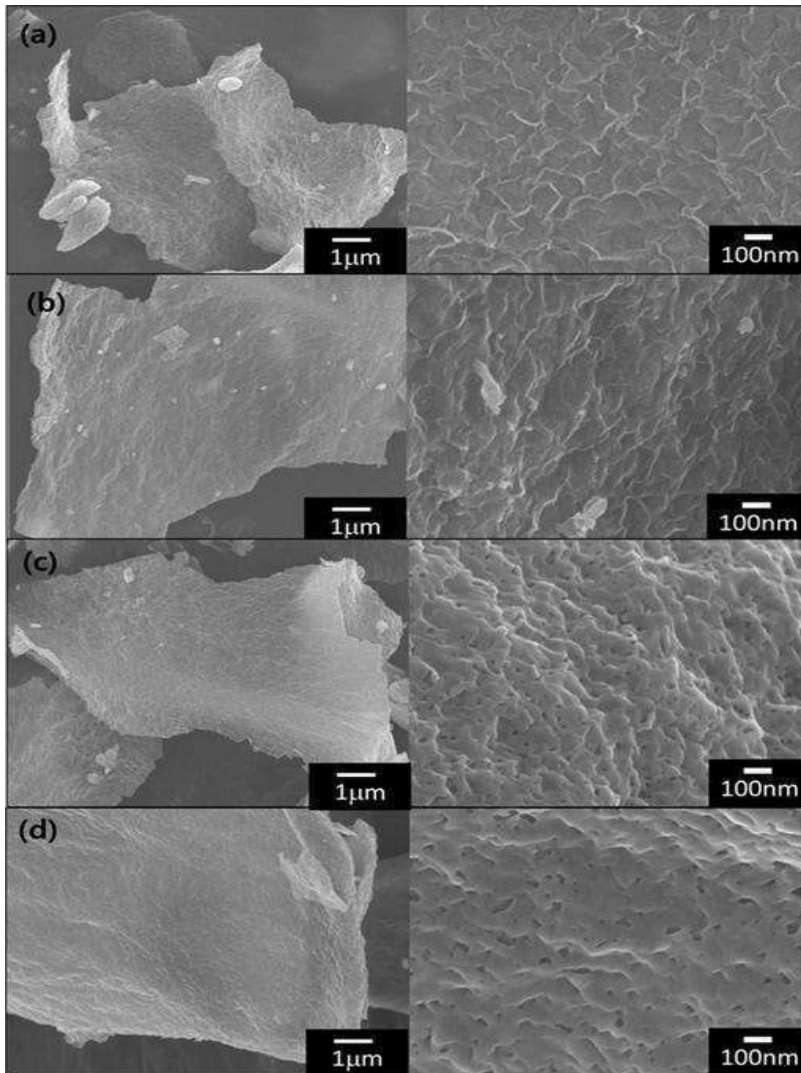
전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

도면

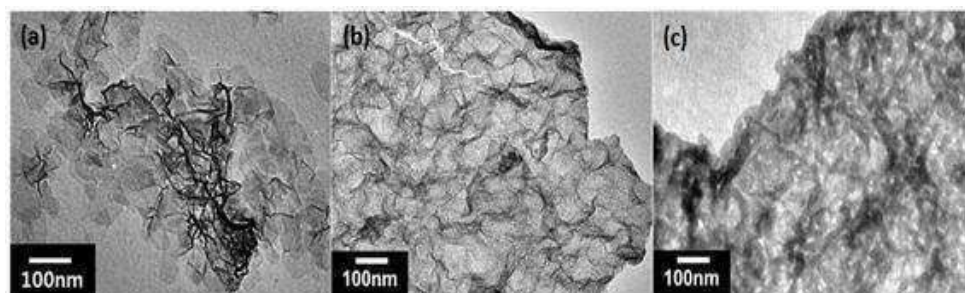
도면1



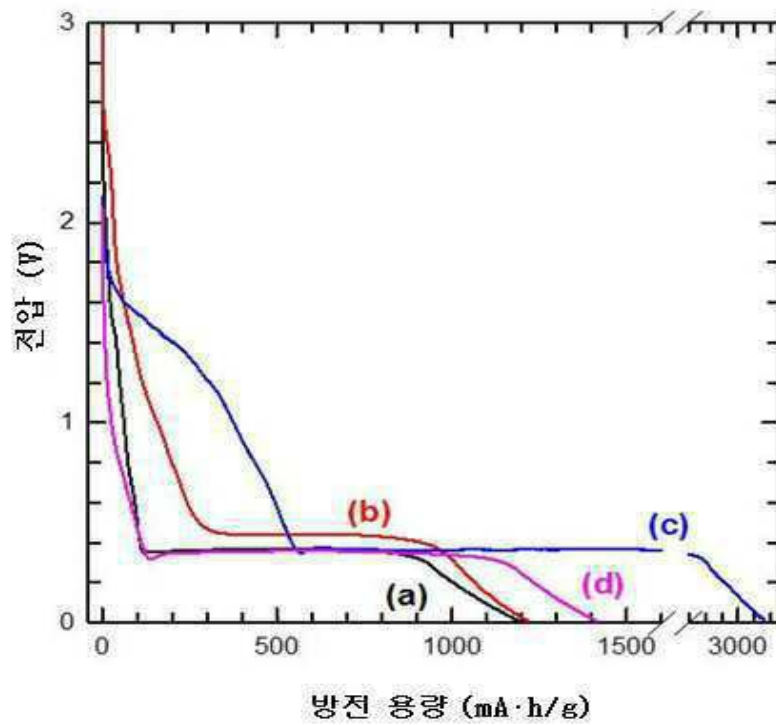
도면2



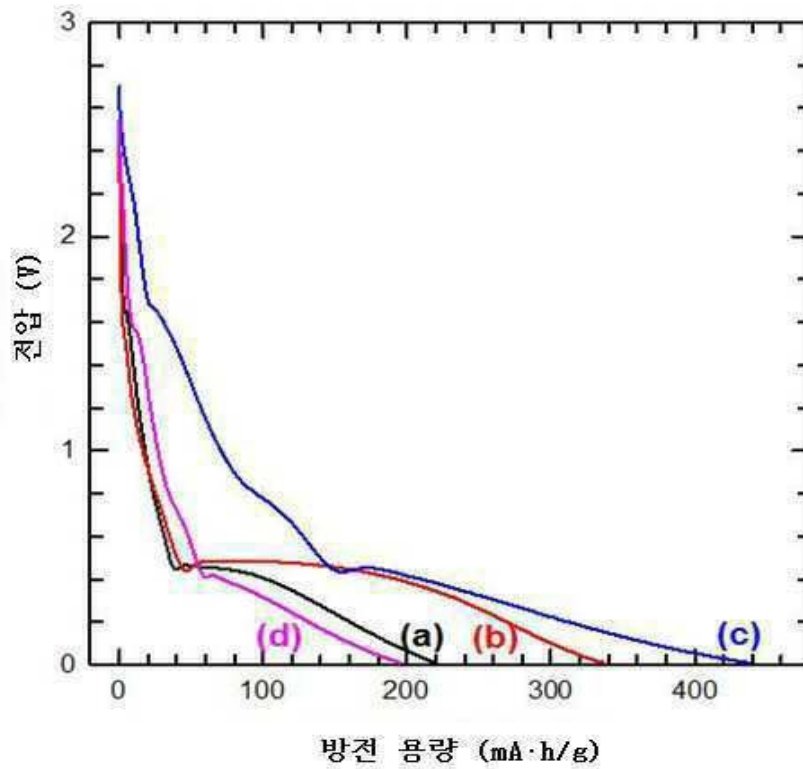
도면3



도면4



도면5



도면6

