

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0094007

(43) 공개일자 2020년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/00 (2006.01) B01J 27/04 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 23/005 (2013.01)
B01J 27/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0011451

(22) 출원일자 2019년01월29일

심사청구일자 2019년01월29일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

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

이장미

서울특별시 서대문구 이화여대2나길 21, 104호(대현동)

강보현

서울특별시 영등포구 양평로 57, 102동 902호(당산동5가, 성원아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

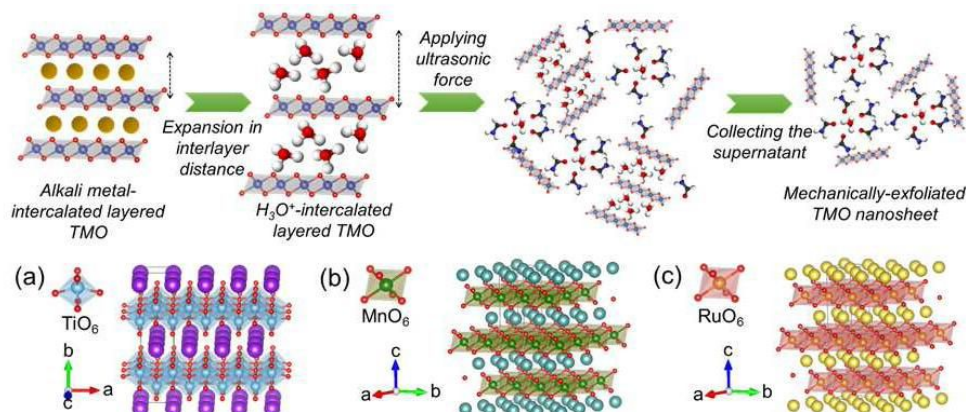
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법, 상기 나노시트와 혼성화된 광촉매, 및 상기 나노시트와 층상이중수산화물의 나노하이브리드를 포함하는 전극 재료

(57) 요약

전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법, 상기 나노시트와 혼성화된 광촉매, 및 상기 나노시트와 층상이중수산화물의 나노하이브리드를 포함하는 전극재료에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065970

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)(2017)-선도연구센터지원사업-이공학분야(S/ERC)

연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711068873

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)(2017)-중견연구자지원사업-도약연구-후속연구지원(도전)

연구과제명 포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성 혼성 촉매 연구

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 층상 전이금속 산화물에 산(acid) 처리하여 하이드로늄(H_3O^+) 이온이 층간삽입된 층상 전이금속 산화물 유도체를 획득하고;

(b) 상기 하이드로늄(H_3O^+) 이온이 층간삽입된 층상 전이금속 산화물 유도체를 극성 용매에 침지하여 액상-박리함으로써 상기 층상 전이금속 산화물의 나노시트를 획득하는 것을 포함하는, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (b)에서, 상기 극성 용매에 침지 후 초음파 처리를 추가 포함하는, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (b)에서, 상기 극성 용매에 침지 후 실온에서 방치하거나 원심분리하여 상등을 분리함으로써 상기 층상 전이금속 산화물의 나노시트의 콜로이드성 분산액이 획득되는 것인, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 층상 전이금속 산화물은 하기 일반식 1로 표시되는 것을 포함하는 것인, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법:

[일반식 1]

AxMy ;

여기에서,

M은 Ti, Mn, Ru, La, Nb, Co, Ni 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이고,

A는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이고,

$0.1 < x < 1$, $2 < y < 10$ 이고,

상기 전이금속 산화물의 나노시트는 표면 음전하를 갖는 것임.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 극성 용매는 포름아미드, 디메틸설폭사이드, 선행 또는 분지형 C_{1-6} 알코올, 또는 디(C_{1-6} 알킬)케톤 용매를

포함하는 것인, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 극성 용매는 포름아미드, 디메틸설폭사이드, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 선형 또는 분지형 부탄올, 또는 아세톤을 포함하는 것인, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 표면 음전하를 갖는 전이금속 산화물 나노시트의 콜로이드 분산액을 광촉매의 양이온성 양자점-함유 용액과 혼합하여 반응시켜 수득되는, 전이금속 산화물 나노시트와 혼성화된 광촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 광촉매는 CdS, Ag_3PO_4 , TiO_2 , 또는 WO_3 를 포함하는 것인, 전이금속 산화물 나노시트와 혼성화된 광촉매.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 반응 온도는 실온 내지 80°C 인 것인, 전이금속 산화물 나노시트와 혼성화된 광촉매.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 표면 음전하를 갖는 전이금속 산화물 나노시트의 콜로이드 분산액에 환원된 그래핀 산화물(rGO) 또는 층상이중수산화물 전구체 용액을 첨가하여 반응시켜 수득되는, 전이금속 산화물 나노시트 및 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 나노하이브리드, 또는 전이금속 산화물 나노시트 및 층상이중수산화물의 나노하이브리드

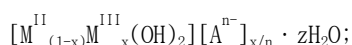
를 포함하는, 전극 재료.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 층상이중수산화물은 하기 일반식 2로서 표시되는 것을 포함하는 것인, 전극 재료:

[일반식 2]



상기 일반식 2에 있어서,

M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,

M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,

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,
 $0 < x < 1$ 이고,
 n 은 1, 2, 또는 3이고,
 z 는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 12

제 11 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, 전극 재료.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 반응 온도는 실온 내지 $100^\circ C$ 인 것인, 전극 재료.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 반응 전에 상기 층상이중수산화물 전구체 용액에 그래핀 산화물(GO)과 환원제가 추가 첨가되는 것인, 전극 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본원은, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법, 상기 나노시트와 혼성화된 광촉매, 및 상기 나노시트와 층상 이중수산화물의 나노하이드브리드를 포함하는 전극재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근, 무기 고체들의 2 차원(2D) 나노시트(NSs)는 서브 나노미터-수준의 두께 및 넓은 측면 크기를 갖는 높은 이방성 2D 형태에서 기인한 그것들의 독특한 물리화학적 특성들로 인해 주목을 받았다. 그래핀과 비교할 때, 전이금속 산화물류(TMOs), 전이금속 디칼코게나이드류(TMDs), 전이금속 탄화물, 및 층상 이중 수산화물류(LDHs)와 같은 무기 2D 나노시트는 화학 성분 및 결정 구조에서 훨씬 더 다양함을 나타내고, 이것은 재생가능한 에너지 기술에서부터 나노바이오 기술까지 응용 영역 범위의 넓은 스펙트럼에서 유망한 기능성들을 제공한다. 현재까지, 2D 무기 나노시트에 대한 다양한 합성 방법들이 개발되었고, 이것은 하향식(top-down)과 상향식(bottom-up) 접근법으로 분류될 수 있다. 대부분의 상향식 과정은 높은 이방성 2D 나노구조의 무기 고체의 제어된 결정 성장에 의존하는 반면, 하향식 과정은 얇은 2D 나노시트로 초기 층상 화합물의 박리에 의해 일반적으로 달성된다. 상기 하향식 박리 경로는 무기 나노시트의 조성을 크게 조절가능하고, 단층화된 나노시트의 고수율 합성과 같은 많은 이점을 가진다. 초기 호스트 물질들의 타입에 의존하여, 여러 박리 경로들, 즉, 액상 박리, 벌크(bulk) 유기 종의 층간삽입 및 리튬화-수산화기를 신중하게 선택하며 2D 무기 나노시트를 수득해야 한다. 그 중에서도, 상기 액상 박리 과정은 소수의 층이 층상 2D 무기 나노시트를 경제적으로 대량 합성하는 데 가장

적합하다. LDH 및 알루미늄실리케이트 점토와 같은 몇 가지 팽윤가능한 무기 고체들은 액상 박리 과정을 통해 개별적인 나노시트로 쉽게 박리된다. 약한 반데르발스형 층간 상호작용을 갖는 TMD류의 경우, 초음파 전단 응력의 부하는 상기 물질들을 소수의 층이 적층된 층상 TMD 나노시트의 액상 박리를 유도한다. 반대로, MoO_3 와 같은 몇 가지 반데르발스형 산화물류를 제외하고, 상기 물질들의 다양한 가치있는 기능성들이 상기 TMO 나노시트의 박리에 대한 많은 연구 노력을 불러 일으킴에도 불구하고, 효과적인 액상 박리 방법이 강한 정전기적 층간 상호작용을 갖는 대부분의 TMO류에 대해서는 아직 보고되지 않았다. 상기 TMO의 액상 박리의 어려움은 음전하로 하전된 호스트 층과 층간 양이온들 사이의 강한 정전기적 상호작용에 기인한다. 대신, 상기 TMO 물질들의 박리는 테트라부틸암모늄(TBA) 이온과 같은 벌크 유기 양이온의 층간삽입에 의해 달성될 수 있다. 상기 유기 층간삽입을 이용한 상기 박리 과정이 단층 TMO 나노시트의 제조에 있어서 매우 효율적임에도, 상기 벌크 유기 층간삽입 양이온들의 사용은 생산 비용의 증가, 연장된 반응 시간, 유기 양이온에 의한 환경 오염, 및 유기 양이온의 부착에 의한 나노시트의 표면 오염과 같은 많은 단점을 제공한다. 다른 TMD/LDH 나노시트에 비해 TMO 나노시트의 다양한 우수한 기능성 및 우수한 열적/화학적 안정성을 고려하여, 현재 이용되는 유기 층간삽입 경로의 결점을 회피하기 위해 TMO 나노시트에 대한 유기물을 사용하지 않는 확장가능한 액상 박리 경로를 개발하는 것이 매우 요구된다. TMO의 성공적인 액상 박리를 위해, 상기 물질의 강한 정전기적 층간 상호작용은 초음파 전단 응력의 부하를 가하기 전에 약화되어야 한다. 유용한 기능성을 갖는 상기 박리된 TMO 나노시트에 대한 연구 활동에도 불구하고, 강한 정전기적 층간 상호작용을 갖는 층상 TMO의 유기 층간삽입물을 사용하지 않는 액상 박리에 대한 다른 보고는 아직 없다.

[0003] [선행기술문헌]

[0004] Oh, S. M.; Patil, S. B.; Jin, X.; Hwang, S.-J. "Recent applications of 2D inorganic nanosheets for emerging energy storage system" *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4757-4773.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법, 상기 나노시트와 혼성화된 광촉매, 및 상기 나노시트와 층상이 중수산화물의 나노하이브리드를 포함하는 전극재료를 제공하고자 한다.

[0006] 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

[0007] 본원의 제 1 측면은, (a) 층상 전이금속 산화물에 산(acid) 처리하여 하이드로늄(H_3O^+) 이온이 층간삽입된 층상 전이금속 산화물 유도체를 수득하고; (b) 상기 하이드로늄(H_3O^+) 이온이 층간삽입된 층상 전이금속 산화물 유도체를 극성 용매에 침지하여 액상-박리함으로써 상기 층상 전이금속 산화물의 나노시트를 수득하는 것을 포함하는, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조된 표면 음전하를 갖는 전이금속 산화물 나노시트의 콜로이드 분산액을 광촉매의 양이온성 양자점-함유 용액과 혼합하여 반응시켜 수득되는, 전이금속 산화물 나노시트와 혼성화된 광촉매를 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조된 표면 음전하를 갖는 전이금속 산화물 나노시트의 콜로이드 분산액에 환원된 그래핀 산화물(rGO) 또는 층상이중수산화물 전구체 용액을 첨가하여 반응시켜 수득되는, 전이금속 산화물 나노시트 및 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 나노하이브리드, 또는 전이금속 산화물 나노시트 및 층상이중수산화물의 나노하이브리드를 포함하는 전극 재료를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 구현예들에 따르면, 층상 전이금속 산화물의 층간 알칼리 금속 이온들을 큰 하이드로늄 이온으로 대체하는 것에 의해 유기 층간삽입물 양이온의 도움없이 층상 전이금속 산화물의 효과적인 액상 박리를 가능하게 한다.

- [0011] 본원의 구현예들에 따르면, 층상 전이금속 산화물에 대한 산 처리는 더 큰 하이드로늄 이온에 의한 층간 알칼리 금속 이온의 교환을 통해 상기 층상 전이금속 산화물의 액상-박리의 효율을 향상시키는데 매우 효과적이다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 하이드로늄-층간삽입된 층상 전이금속 산화물 유도체는 유기물을 사용하지 않고 전이금속 산화물 나노시트의 콜로이드성 분산액 제조 및 상기 기능성 나노하이브리드를 위한 효율적인 확장 가능한 전구체로서 사용될 수 있다.
- [0013] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 액상 박리에 의하여 수득된 전이금속 산화물의 나노시트는 높은 이방성 2 차원 형태들과 뚜렷한 표면 음전하를 나타낸다.
- [0014] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 액상 박리에 의하여 수득된 전이금속 산화물의 나노시트는 다양한 무기 고체들에 대한 유용한 혼성화 매트릭스로 사용되어, 향상된 기능성을 가진 신규 하이브리드 물질들을 합성할 수 있다.
- [0015] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 액상 박리에 의하여 수득된 전이금속 산화물의 나노시트와의 혼성화는 광촉매의 활성, 이중층 수산화물 및 그래핀-이중층 수산화물 나노하이브리드의 전극 기능성을 개선하는데 매우 효과적이다.
- [0016] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 전이금속 산화물 나노시트 및 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 나노하이브리드, 전이금속 산화물 나노시트 및 층상이중수산화물의 나노하이브리드, 또는 전이금속 산화물 나노시트-환원된 그래핀 산화물(rGO)-층상이중수산화물의 나노하이브리드를 포함하는 전극 재료는 전기 화학 전지의 전극, 예를 들어, 애노드의 전극 재료로서 활용되어 전극의 성능을 향상시킨다. 예를 들어, 상기 전극 재료는 리튬 이온 배터리(LIB)의 애노드의 전극 재료로서 적용되어 전극의 성능을 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, (상단) 양성자화된 유도체들을 사용한 이온성 전이금속 산화물(TMO) 물질의 박리에 대한 개략도, (하단) (a) $A_{x/4}Ti_{1-x}O_2$, (b) A_xMnO_2 , 및 (c) A_xRuO_2 (A=알칼리 금속)의 결정 구조를 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 의 층상 전이금속 산화물류, 및 (b) 그것들의 하이드로늄-층간삽입된 유도체들의 분말 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 것이다. 각 그래프의 우측에는 확대된 (001) 브래그 반사가 나타난다.
- 도 3은, 본원의 일 구현예에 있어서, 액상-박리된 (a) $Ti_{1-x}O_2$ 나노시트, (b) MnO_2 나노시트, 및 (c) RuO_2 나노시트의 콜로이드성 분산액에 대한 콜로이드성 분산액의 이미지 (상단), 틴들(Tyndall) 현상 (하단 좌측), 및 제타 전위(하단 우측)를 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본원의 일 구현예에 있어서, 액상-박리된 MnO_2 나노시트(NS) 및 하이드로늄-층간삽입된 MnO_2 에 대한 Mn K-엣지 X-선 흡수 근사 구조(XANES) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본원의 일 구현예에 있어서, 다양한 농도의 액상-박리된 (a) $Ti_{1-x}O_2$, (b) MnO_2 , 및 (c) RuO_2 의 콜로이드성 분산액의 특정 파장에서의 UV-vis 스펙트럼(상단) 및 흡광도(하단)를 나타낸 것이다: 초기 농도의 (a) 1/2, (b) 1/4, (c) 1/8, (d) 1/16, 및 (e) 1/32.
- 도 6은, 본원의 일 구현예에 있어서, 다양한 극성 용매들에서 분산된 (a) $Ti_{1-x}O_2$ 나노시트, (b) MnO_2 나노시트, 및 (c) RuO_2 나노시트의 액상-박리된 콜로이드성 분산액의 UV-Vis 흡광도 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7은, 본원의 일 구현예에 있어서, 다양한 극성 용매들을 이용하여 액상-박리된 (a) $Ti_{1-x}O_2$, (b) MnO_2 , 및 (c) RuO_2 나노시트의 TEM(상단) 및 AFM(하단) 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 8은, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) $Ti_{1-x}O_2$ 나노시트, (b) MnO_2 나노시트, 및 (c) RuO_2 나노시트의 선택된 영역의 전자 회절(SAED) 패턴과 액상-박리된 층상 구조체를 나타낸 것이다. SAED 패턴의 삽입(inset)은 상응하는 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 나타낸다.
- 도 9는, 본원의 일 구현예에 있어서, 액상-박리된 (a) $Ti_{1-x}O_2$, (b) MnO_2 , 및 (c) RuO_2 나노시트의 측면 크기(상단) 및 층 두께 분포 플롯(plot)(하단)을 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 구현예에 있어서, 액상-박리된 (a) $Ti_{1-x}O_2$ 나노시트, (b) MnO_2 나노시트, 및 (c) RuO_2 나노시트의 동적 광산란(Dynamic light scattering, DLS) 데이터를 나타낸 것이다.

도 11은, 본원의 일 구현예에 있어서, 액상-박리된 $CaLaNb_2TiO_{10}$ 및 $[Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$ 나노시트에 대한 결정 구조, 콜로이드성 분산액의 틴들(Tyndall) 현상, 및 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 12는, 본원의 일 구현예에 있어서, $CdS-RuO_2$ 나노하이브리드 및 전구체 CdS 의 Cd K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 13은, 본원의 일 구현예에 있어서, TMO 전구체의 산-처리에 따른 액상 박리 과정의 에너지 변화를 나타낸 것이다.

도 14는, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 분말 XRD 패턴, (b) Ru K-엣지 XANES 스펙트럼, (c) 확산 반사 UV-vis 스펙트럼, (d) PL 스펙트럼, (e) 광촉매 H_2 생성 데이터, 및 (f) 전구체 CdS QD, $CdS-RuO_2$ 나노하이브리드, 및 CdS 와 $H_{0.2}RuO_2$ 의 물리적 혼합물에 대한 가시광-유도 H_2 생성의 비교 플롯(plot)을 나타낸 것이다.

도 15는, 본원의 일 구현예에 있어서, (i) $Co-Al-LDH-rGO$ 및 (ii) $Co-Al-LDH-rGO-MnO_2$ 나노하이브리드의 (a) 개략도, (b) 분말 XRD 패턴, (c) SEM 이미지, (d) 및 (e) 5,000 사이클의 CV 곡선, 및 (f) 비정전용량 플롯(plot)을 나타낸 것이다.

도 16은, 본원의 일 구현예에 있어서, 기준 액상-박리된 MnO_2 나노시트 및 rGO 나노시트와 비교하여, $Co-Al-LDH-rGO-MnO_2$ 나노하이브리드의 Mn K-엣지 XANES (좌측) 및 마이크로-라만 스펙트럼 (우측)을 나타낸 것이다.

도 17은, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) $Co-Al-LDH-rGO$ 및 (b) $Co-Al-LDH-rGO-MnO_2$ 나노하이브리드의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타낸 것이다. 닫힘 및 열림 기호는 각각, 흡착 및 탈착 데이터를 나타낸다.

도 18은, 본원의 일 구현예에 있어서, $Co-Al-LDH-rGO-MnO_2$ 나노하이브리드 및 $Co-Al-LDH-rGO-MnO_2$ 혼합물의 비정전용량 플롯(plot)을 나타낸 것이다.

도 19는, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 등가 회로, (b) $Co-Al-LDH-rGO$ 및 $Co-Al-LDH-rGO-MnO_2$ 나노하이브리드와 그것의 피팅 유도체들의 나이퀴스트(Nyquist) 플롯(plot)을 나타낸 것이다.

도 20은, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 합성 스킴, (b) 분말 XRD 패턴, (c) 전계 방출-주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM) 이미지, 및 (d) 리튬 이온 배터리에 대한 애노드로서의 $H-rGO-MnO_2$ 및 $H-rGO$ 나노하이브리드의 방전 용량 플롯(plot)을 나타낸 것이다.

도 21은, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 등가 회로, (b) $H-rGO$ 와 $H-rGO-MnO_2$ 나노하이브리드와 그것의 피팅 유도체들의 나이퀴스트 플롯(plot)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 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.

- [0022] 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.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 제 1 측면은, (a) 층상 전이금속 산화물에 산(acid) 처리하여 하이드로늄(H_3O^+) 이온이 층간삽입된 층상 전이금속 산화물 유도체를 획득하고; (b)상기 하이드로늄(H_3O^+) 이온이 층간삽입된 층상 전이금속 산화물 유도체를 극성 용매에 침지하여 액상-박리함으로써 상기 층상 전이금속 산화물의 나노시트를 획득하는 것을 포함하는, 전이금속 산화물 나노시트의 제조 방법을 제공한다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (b)에서, 상기 극성 용매에 침지 후 초음파 처리를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (b)에서, 상기 극성 용매에 침지 후 실온에서 방치하거나 원심분리하여 상등을 분리함으로써 상기 층상 전이금속 산화물의 나노시트의 콜로이드성 분산액이 획득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 전이금속 산화물은 하기 일반식 1로 표시되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0031] [일반식 1]
- [0032] AxMy ;
- [0033] 여기에서,
- [0034] M은 Ti, Mn, Ru, La, Nb, Co, Ni 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이고,
- [0035] A는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이고,
- [0036] $0.1 < x < 1$, $2 < y < 10$ 임이고;
- [0037] 상기 전이금속 산화물의 나노시트는 표면 음전하를 가짐.
- [0038] 상기 층상 전이금속 산화물에 포함되는 상기 M은 Ti, Mn, Ru, La, Nb, Co, Ni 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 금속, 예를 들어, 1 종 내지 3종의 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 층상 전이금속 산화물은 $\text{AxTi}_{1-x}\text{O}_2$, AxMnO_2 , 또는 AxRuO_2 이고, 여기에서 상기 A는 알칼리 금속이며, 상기 전이금속 산화물의 나노시트는 $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, MnO_2 , 또는 RuO_2 를 포함하는 것이고, 또는 $\text{LaNb}_2\text{TiO}_{10}$, $\text{CaLaNb}_2\text{TiO}_{10}$, 또는 $[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 것이고, 표면 음전하를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 극성 용매는 포름아미드, 디메틸술폰, 선행 또는 분지형 C_{1-6} 알코올, 또는 디(C_{1-6} 알킬)케톤 용매를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 디(C_{1-6} 알킬)케톤은 아세톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디부틸케톤, 디펜틸케톤, 디헥실케톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 메틸펜틸케톤, 메틸헥실케톤, 에틸프로필케톤, 에틸부틸케톤, 에틸펜틸케톤, 에틸헥실케톤, 프로필부틸케톤, 프로필펜틸케톤, 프로필헥실케톤, 부틸펜틸케톤, 부틸헥실케톤, 펜틸헥실케톤 또는 이들의 모든 가

능한 이성질체 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 선형 또는 분지형 C_{1-6} 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 또는 이들의 가능한 이성질체 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 극성 용매는 포름아미드, 디메틸설폭사이드, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 선형 또는 분지형 부탄올 또는 아세톤을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조된 표면 음전하를 갖는 전이금속 산화물 나노시트의 콜로이드 분산액을 광촉매의 양이온성 양자점-함유 용액과 혼합하여 반응시켜 수득되는, 전이금속 산화물 나노시트와 혼성화된 광촉매를 제공한다. 이에, 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용은 그 기재가 생략되었더라도 본원 제 2 측면에 모두 적용된다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 CdS , Ag_3PO_4 , TiO_2 , 또는 WO_3 를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응 온도는 실온 내지 약 $80^\circ C$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응 온도는 약 $25^\circ C$ 내지 약 $80^\circ C$, 약 $30^\circ C$ 내지 약 $80^\circ C$, 약 $40^\circ C$ 내지 약 $80^\circ C$, 약 $50^\circ C$ 내지 약 $80^\circ C$, 또는 약 $60^\circ C$ 내지 약 $80^\circ C$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액상 박리에 의하여 수득된 전이금속 산화물의 나노시트와 상기 광촉매의 혼성화는 상기 광촉매의 활성을 향상시킨다. 상기 액상-박리된 전이금속 산화물의 나노시트는 상기 광촉매와 균일하게 혼합되어 혼성화되며, 상기 액상-박리된 전이금속 산화물의 나노시트와의 혼성화에 따른 상기 광촉매 활성의 현저한 향상은 저하된 전하 재조합으로 인한 광여기된(photoexcited) 전자 및 홀(hole)의 수명 증가에 기인한다. 즉, 상기 액상-박리된 전이금속 산화물의 나노시트와의 혼성화에 따른 상기 광촉매 활성의 현저한 향상은 상기 광촉매 소재에서 여기된 전자가 상기 전이금속 산화물 나노시트로 전이되면서 전자와 정공의 재결합이 현저히 억제되었기 때문이고 이에 따라 광생성된 전자와 정공의 수명이 증가하여 촉매반응에 참여하는 전자와 정공의 수가 많아졌기 때문이다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매 100 중량부에 대하여 상기 전이금속 산화물의 나노시트의 혼합 중량비 범위는 약 0.05 중량부 내지 약 5 중량부일 수 있다. 이와 관련하여, 상기 전이금속 산화물 나노시트의 함량 범위가 상기 광촉매 무게 대비 5 중량부 미만인 것이 바람직한데, 그 이유는 실제로 광촉매 활성이 일어나는 호스트(host) 소재는 광촉매이고 상기 전이금속 산화물은 상기 광촉매 반응을 촉진시키기 위한 부촉매이기 때문에 상기 전이금속 산화물의 함량이 너무 많아지면 역으로 상기 광촉매 활성이 낮아질 수가 있기 때문이다.

[0047] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조된 표면 음전하를 갖는 전이금속 산화물 나노시트의 콜로이드 분산액에 환원된 그래핀 산화물(rGO) 또는 층상이중수산화물 전구체 용액을 첨가하여 반응시켜 수득되는, 전이금속 산화물 나노시트 및 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 나노하이브리드, 또는 전이금속 산화물 나노시트 및 층상이중수산화물의 나노하이브리드를 포함하는, 전극 재료를 제공한다. 이에, 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용은 그 기재가 생략되었더라도 본원 제 3 측면에 모두 적용된다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상이중수산화물은 하기 일반식 2로서 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0049] [일반식 2]

[0050] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;

[0051] 상기 일반식 2에 있어서,

[0052] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,

[0053] M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,

[0054] 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,

- [0055] $0 < x < 1$ 이고,
- [0056] n 은 1, 2, 또는 3이고,
- [0057] z 는 0.1 내지 15의 수임.
- [0058] 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.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응 온도는 실온 내지 100℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응 온도는 약 25℃ 내지 약 100℃, 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 75℃ 내지 약 100℃, 약 25℃ 내지 약 75℃, 약 50℃ 내지 약 75℃, 또는 약 75℃ 내지 약 100℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응 전에 그래핀 산화물(GO)과 환원제가 상기 층상 이중수산화물 전구체 용액에 추가 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 그래핀 산화물은 상기 반응 동안 상기 환원제에 의하여 환원된 그래핀 산화물(rGO)로 환원된다.
- [0061] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 전극 재료는 전기 화학 전지의 전극, 예를 들어, 애노드의 전극 재료로서 활용되어 전극의 성능을 향상시킨다. 예를 들어, 상기 전극 재료는 리튬 이온 배터리(LIB)의 애노드의 전극 재료로서 적용되어 전극의 성능을 향상시킨다.
- [0062] 본원의 구현예들에 따르면, 전극 재료는 상기 액상 박리된 전이금속 산화물 나노시트를 포함함으로써 전기화학적 안정성의 향상을 나타낸다. 예를 들어, 상기 전이금속 산화물 나노시트 및 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 나노하이브리드의 상기 전극 성능 향상에 있어서 액상-박리된 전이금속 산화물 나노시트의 유일한 역할은 상기 전이금속 산화물 나노시트의 개입(intervention)에 의한 rGO 나노시트 사이의 π - π 상호작용의 저하에 기인될 수 있고, 이것은 반복되는 전기화학적 사이클에 대한 다공성 구조 및 전하 이동 동력학의 최적화를 유도하여, 더 낮은 전하 전달 저항성 및 더 높은 이온 확산도를 나타내어 상기 전극 재료의 충방전 특성, 사이클 특성 등의 성능들을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0063] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 액상-박리된 전이금속 산화물 나노시트를 재스택킹(restacked)된 rGO 나노시트를 위한 혼성화 매트릭스로서 이용함으로써, 상기 전이금속 산화물 나노시트 및 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 나노하이브리드의 다공성 구조를 달성할 수 있고, 이러한 전극 재료를 LIBs를 위한 애노드로서 채용하는 경우, 용액 저항성 및 전하 전달 저항성의 현저한 감소를 나타내며 현저히 증가된 충방전 용량 및 현저히 우수한 사이클 특성을 나타내어, 결과적으로 재스택킹된 상기 전이금속 산화물 나노시트 및 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 나노하이브리드의 향상된 LIB 전극 성능을 제공한다.
- [0065] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] [실시예]
- [0068] <액상-박리된 $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 및 RuO_2 나노시트의 콜로이드성 분산액의 제조>
- [0069] $A_{x/4}Ti_{1-x}O_2$, A_xMnO_2 , 및 A_xRuO_2 (A =알칼리 금속)의 초기(pristine) 층상 TMOs는 알칼리 금속 탄산염류 및 금속 산화물류의 화학량론적 혼합물과의 통상적인 고체-상태 반응에 의해 합성되었다. 층상 TMO 물질로의 하이드로늄-층간삽입은 10 gL^{-1} 농도에서 1 M HCl 용액과 상기 초기 TMO 분말의 반응에 의해 수행되었다. 액상 박리를 위해, 상기 수득된 하이드로늄-층간삽입된 유도체들을 1 gL^{-1} 의 초기 박리 농도에서 포름아미드, DMSO, 에탄올, 메탄올, IPA, 1-부탄올 및 아세톤과 같은 다양한 극성 용매에 침지시켰고, 그 후, 5 시간 동안 실온에서 초음파 응력의 부하를 가했다. 상기 분산액은 두 가지 방법, 즉 실온에서 밤새 유지하거나 또는 1,000 rpm에서 30 분 동안 원심분리하여 박리되지 않은 층상 물질들을 제거하여 수득되었다. 액상-박리된 TMO 나노시트의 상기 콜로이드성 분산액을 상등액으로부터 복원하였다. 상기 콜로이드성 분산액의 농도 및 박리 수율은 상기 상등액을 회

수한 후 상기 침전물의 중량을 측정함으로써 계산되었다.

[0071] <CdS-RuO₂ 나노하이브리드의 제조>

[0072] 액상-박리된 RuO₂ 나노시트를 이용한 CdS-RuO₂ 나노하이브리드의 합성을 위해, 5 시간동안 40℃ 및 60℃에서 환류 조건 하에서 탈이온수에서 카르복시 아세테이트·탈수화물, 2-아미노에탄티올 하이드로클로라이드, 및 티오아세트아미드와의 반응에 의해 양이온성 CdS QD의 전구체를 제조하였다. 액상-박리된 RuO₂ 나노시트 (0.5 중량%)의 상기 콜로이드성 분산액을 상기 CdS QD의 수용액에 적가하였다. 60℃에서 3 시간 동안 반응시킨 후, 그 생성물을 원심분리에 의해 분리하였고, 탈이온수 및 에탄올로 세척한 후, 50℃에서 건조시켰다.

[0074] <Co-Al-LDH-rGO-MnO₂ 및 Co-Al-LDH-rGO 나노하이브리드의 제조>

[0075] 액상-박리된 RuO₂ 나노시트를 이용하여 Co-Al-LDH-rGO-MnO₂ 나노하이브리드의 합성을 위해, 산화 그래핀(GO) 나노시트의 콜로이드성 분산액은 변형된 Hummers 방법에 의해 제조하였다. GO 및 액상-박리된 MnO₂ 나노시트의 콜로이드성 혼합물을 각각의 전구체 분산액을 혼합함으로써 수득하였다. Co-Al-LDH 물질의 결정 성장을 위해, CoCl₂·6H₂O와 AlCl₃·6H₂O는 2 : 1의 몰 비율로 탈이온수에 용해되었고, 그 후 우레아(urea)를 첨가하여 pH를 조정하였다. 30 분 동안 교반한 후, GO 및 MnO₂ 나노시트의 균일한 콜로이드성 혼합물을 적가하고 97℃에서 24 시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응 후, 그 생성물을 원심분리함으로써 분리하였고, 탈이온수 및 에탄올로 세척한 후, 그 후 50℃에서 건조시켰다. 반응 동안, 상기 우레아는 GO를 rGO로 변형시키기 위한 환원제로서 작용하였다. 기준 Co-Al-LDH-rGO 나노하이브리드를 MnO₂ 나노시트를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 동일한 합성 방법으로 합성하였다. Co-Al-LDH:rGO:MnO₂의 중량 비율은 Co-Al-LDH-rGO의 경우 92.3:7.7:0, 및 Co-Al-LDH-rGO-MnO₂ 경우 92.3:7:0.7로 조정되었다.

[0077] <H-rGO-MnO₂ 및 H-rGO 나노하이브리드의 제조>

[0078] rGO 나노시트를 합성하기 위해, 암모니아 용액(1,400 μL, 28 중량%)과 히드라진 용액(200 μL, 35 중량%)을 GO 분산액에 첨가한 후 환류 조건 하에서 90℃에서 반응시켰다. H-rGO-MnO₂ 나노하이브리드의 합성을 위해, rGO 분산액과 액상-박리된 MnO₂ 나노시트 (2.5 중량%)의 분산액을 30 분 동안 교반하면서 서로 혼합한 후 0.1 M HCl 용액을 첨가하여 재스택킹하였다. 비교를 위해, H-rGO 물질을 상기 MnO₂ 나노시트의 부재 하에서 동일한 과정에 의해 비교예로서 합성하였다. 반응 후, 그 생성물을 원심분리에 의해 분리하였고, 탈이온수 및 에탄올로 세척한 후, 동결 건조시켰다.

[0080] <특성 분석>

[0081] 본원 물질들의 결정 구조는 분말 XRD(Rigaku D/Max-2000/PC, Ni-필터링된 Cu Kα 방사선, λ=1.5418 Å, 25℃)에 의해 연구되었다. Zetasizer Nano ZS(Malvern Instruments)에 의해 액상-박리된 TMO 나노시트의 상기 콜로이드성 분산액의 제타 전위 및 DLS 데이터를 측정하였다. 광학 특성들을 조사하고 상기 박리된 TMO 나노시트의 물 흡광 계수를 계산하기 위해, 그것들의 UV-vis 스펙트럼은 분광 광도계(V-760, JASCO)로 수집되었다. Jeol JEM-2100F 현미경을 사용하여 200 kV의 가속 전압에서 HR-TEM/SAED 측정을 수행함으로써 상기 하이드로늄-충간 삽입된 TMO 물질 및 그것들의 액상-박리된 나노시트의 결정질 모양 및 결정 구조가 조사되었다. AFM(XE-100, Park Systems)과 HR-TEM을 사용함으로써 상기 액상-박리된 TMO 나노시트의 두께와 측면 크기 분포가 조사되었다. 본원 나노하이브리드의 결정 형태는 FE-SEM 분석(Jeol JSM-6700F)을 이용하여 조사되었다. 포항 가속기 연구소(PAL, Pohang, Korea)의 빔 라인 10C에서 Mn K-엡지, Ru K-엡지, 및 Cd K-엡지에서 XANES 분석을 사용하여 본원 물질에서 Mn, Ru, 및 Cd 이온들의 산화 상태 및 국부적인 원자 배열이 조사되었다. 모든 본원 XANES 스펙트럼은 Mn, Ru, 및 Cd 원소들의 상기 스펙트럼을 측정함으로써 보정되었다. 본원 물질의 전자 구조는 확산 반사 UV-vis 및 PL 분광기로 조사되었다.

[0083] <나노하이브리드의 광촉매 및 전극 활성 시험>

[0084] 상기 광촉매 활성 시험을 위해, CdS-RuO₂ 나노하이브리드, 전구체 CdS, 및 CdS와 H_{0.2}RuO₂의 물리적 혼합물을 Newport Xe 램프(300 W)를 사용한 H₂ 생성 광촉매로서 사용하였다. 광 차단 필터(optical cut-off filter) ($\lambda > 420$ nm)를 UV 광을 차단하기 위해 사용하였고, 상기 광촉매의 50 mg을 0.1 M 소듐 설페이트와 0.02 M 소듐 설페이트(홀 제거제)의 혼합된 용액 100 mL에 현탁시켰다. 생성된 H₂ 기체의 양은 기체 크로마토그래피(Shimadzu GC-2014)를 사용하여 결정되었다.

[0085] CV 측정으로 Co-Al-LDH-rGO-MnO₂ 및 Co-Al-LDH-rGO 나노하이브리드의 슈퍼커패시터 전극 성능을 조사하였다. 모든 전기 화학적 측정은 정전위/정전류(WonA Tech.)를 사용하여 실온에서 표준 3-전극 전기화학 셀을 사용하여 수행되었다. 활성 물질 코팅된 Ni 폼(foam), Pt 메쉬, 및 포화된 칼로멜 전극(SCE)이 작동 전극, 카운터 전극, 및 기준 전극으로 각각 사용되었다. 1 M KOH 용액을 전해질로 사용하였다. 상기 작동 전극은 *N*-메틸피롤리돈에서 80 : 15 : 5의 질량 비율로 활성 물질, 아세틸렌 블랙(acetylene black) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 혼합하여, Ni 폼에 코팅(2 mg/cm⁻² 내지 3 mg/cm⁻²의 로딩 양)함으로써 제조되었다. 상기 제조된 전극을 80 °C에서 2 시간 동안 진공 하에서 건조시켰다. CV 데이터는 20 mVs⁻¹의 스캔 속도에서 0.0 V 내지 0.55 V의 포텐셜 영역에서 수집되었다. EIS 데이터는 0.01 Hz 내지 10⁵ Hz의 주파수 범위에서 IVIUM 임피던스 분석기로 측정되었다.

[0086] H-rGO-MnO₂ 및 H-rGO 나노하이브리드의 LIB 애노드 성능은 정전류 충전-방전 사이클링 시험에 의해 측정되었다. 상기 결과물을 Ar-충진 글로브 박스에서 2016 코인형 셀로 조립되었다. 상기 작동 전극은 상기 활성 물질과 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 *N*-메틸피롤리돈에서 질량 비율 90:10이 되도록 혼합함으로써 제조되었고, 그 후 Cu 금속 호일(foil)에서 상기 슬러리를 코팅하였다. 상기 수득된 전극을 120°C에서 12 시간 진공 건조시켰다. 전해질은 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(EC : DEC = 1 : 1 부피)중 1 M LiPF₆로 구성되었다. 전기화학적 사이클링 테스트는 Maccor 멀티채널 정전류/정전위를 사용하여 정전류 모드에서 수행되었다. 100 mA g⁻¹의 전류 밀도에서 0.01 V 내지 3.0 V (vs. Li / Li⁺)의 일정한 포텐셜 범위가 사용되었다. 상기 EIS 측정은 0.1 Hz 내지 10⁵ Hz의 주파수 범위에서 IVIUM 임피던스 분석기로 수행되었다.

[0088] <Ti_{1-x}O₂, MnO₂, 및 RuO₂ 나노시트의 액상 박리 수율에 대한 용매의 효과>

[0089] 층상 고체(layered solids)들의 액상 박리는 초기 물질의 층간 상호작용이 용매에 의한 분자로 용매화 에너지에 의해 보상될 때 발생할 수 있다. 층상 물질과 용매 사이의 표면 에너지의 매칭은 성공적인 액상 박리를 달성하는 데 중요하다. 층상 TMO의 정전기적 층간 상호작용이 용매화 에너지에 의해 보상되기에는 너무 강하기 때문에, 액상 박리 과정을 통해 상기 TMO 나노시트를 합성하는 것은 불가능하다. TMO 물질의 이러한 단점을 회피하기 위해, 상기 물질의 층간 알칼리 금속 이온을 더 큰 하이드로늄(H₃O⁺) 이온들로 대체시켜, 층간 간격의 현저한 증가의 결과를 가져온다. 층간 상호작용의 약화의 결과는, 도 1의 상단 패널에 나타난 것과 같이, 단층 및 소수의 층이 스택킹(stacked)된 층을 갖는 층상 TMO 나노시트의 액상 박리를 가능하게 한다. 또한, 알칼리 금속 이온을 하이드로늄 이온으로 대체하는 것은 극성 용매 분자들과의 효과적인 수소 결합에 의해 탈층간삽입된 하이드로늄 이온들의 향상된 안정화로 인한 상기 액상 박리 과정을 촉진하기 위한 이점이 될 것이다. 상기 수득된 하이드로늄-층간삽입된 유도체들에 초음파 전단력의 부하는 층상 TMO 나노시트의 박리 수율을 증가하는데 도움이 된다.

[0090] 도 1의 하단 패널에 나타난 것과 같이, 서로 상이한 물리화학적 특성을 갖는 세 가지 타입의 층상 TMOs, 즉, 넓은 밴드갭(bandgap) 반도체 A_{x/4}Ti_{1-x}O₂, 좁은 밴드갭 반도체 A_xMnO₂, 및 금속성 A_xRuO₂(A=알칼리 금속)을 본원에서 호스트 물질들로서 사용하였다. 레피도크로사이트(lepdocrocite) (g-FeOOH)-구조의 A_{x/4}Ti_{1-x}O₂ 격자는 엣지(edge)가 공유되고 층간 알칼리 금속 (A) 이온들이 있는 주름진(corrugated) 호스트 층으로 형성된다. Ti_{1-x}O₂ 격자에서 Ti 공공(vacancies)의 존재는 상기 TMO 물질에 음의 충전하를 제공하고, 이것은 층간 알칼리 금속 이

온들의 존재에 의해 보상된다. 다른 층상 A_xMnO_2 및 A_xRuO_2 물질들은, 알칼리 금속 (A) 및 전이금속 층이 계층화 된(interstratified) 암염(rocksalt)-형 구조로 결정화된다. Mn 및 Ru 이온들 모두 혼합된 3가 및 4가의 산화 상태를 보유하고 있기 때문에, 상응하는 MnO_2 및 RuO_2 층들은 음의 충전하를 나타낸다. 상기 $Ti_{1-x}O_2$ 층은 MnO_2 및 RuO_2 층의 두께(0.35 nm)보다 0.7 nm의 더 두꺼운 두께를 갖는다. 용매 분자들과 박리된 TMO 나노시트 및 탈 층간삽입된 하이드로늄 이온들의 화학적 상호작용이 상기 TMO 물질들의 액상 박리에 결정적인 역할을 할 수 있기 때문에, 여러 타입의 극성 유기 용매들이 박리 매질로 적용되어 용매의 밀도, 점도, 유전 상수, 및 분자 구조의 TMO 나노시트의 박리 수율에 대한 효과들이 조사된다.

[0091]

1 M HCl 수용액으로 산 처리시 초기 $A_x/4Ti_{1-x}O_2$, A_xMnO_2 , 및 A_xRuO_2 물질들의 구조적 변화를 분말 X-선 회절(XRD) 분석을 통해 조사하였다. 도 2에 나타난 것과 같이, 상기 모든 산-처리 유도체들은 일반적으로 저각 영역으로 (001) 반사의 변위를 나타내고, 이것은 더 큰 하이드로늄 이온들에 의한 층간 알칼리 금속 이온들의 교환으로 인한 기본 층 간격의 현저한 증가를 나타낸다. 상기 초기 TMOs와 산-처리된 유도체들의 층간 거리는 $Ti_{1-x}O_2$ 의 경우 각각 0.85 nm와 0.95 nm, MnO_2 의 경우 각각 0.69 nm와 0.74 nm, 및 RuO_2 의 경우 각각 0.71 nm와 0.75 nm로 계산된다. 상기 결과는 산-처리에 의한 층상 TMO 물질의 상기 정전기적 층간 상호작용의 약화를 강력히 시사한다. 도 3의 좌측 패널에 나타난 것과 같이, 극성 용매에 분산된 상기 하이드로늄-층간삽입된 TMO 물질들에 초음파 전단 응력의 부하는 불투명한 콜로이드성 분산액을 생성하고, 이것은 액상-박리된 TMO 나노시트의 형성을 나타낸다. 상기 초음파 처리 후, 하룻밤 동안 상기 분산액을 유지하여 소량의 침전물을 단리하고 상기 용액을 1,000 rpm으로 원심분리하여, 박리된 TMO 나노시트의 콜로이드성 분산액을 수득하였다. 상기 수득된 TMO 나노시트의 콜로이드성 분산액은 1 주 이상 동안 침전되지 않은 채 남아있었으며, 이것은 유기 계면활성제 이온의 사용없이도 그것들의 양호한 콜로이드 안정성을 반영한다. 도 3의 상단 우측 패널에 나타난 것과 같이, $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 의 상기 모든 콜로이드성 분산액은 독특한 틴들(Tyndall) 현상을 나타내며, 이것은 박리된 2D TMO 나노시트의 형성을 확인한다. 제타 전위 측정은 상기 수득된 TMO 나노시트의 표면 음전하를 명확히 보여 주고, 이것은 유기 층간삽입에 의해 제조된 박리된 TMO 나노시트의 그것과 잘 일치한다 (도 3(d) 참조).

[0092]

TMO 나노시트의 액상 박리를 위한 최적의 용매들을 결정할 뿐만 아니라 TMO의 박리 효율을 결정하는 중요한 우레아들을 이해하기 위해, 다양한 물리 화학적 특성을 갖는 포름아미드, 디메틸 술폭사이드(DMSO), 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올(IPA), 1-부탄올, 및 아세톤과 같은 여러가지 극성 용매가 박리 매질로서 사용된다. 본원에 사용된 상기 모든 용매들의 다양한 물리적 파라미터들이 TMO 나노시트의 박리 수율과 함께, 표 1에 요약되어 있다.

[0093]

<표 1>

용매	유전 상수 (ϵ)	점도 (cP)	표면 장력 ($mJ\ m^{-2}$)	밀도 ($g\ mL^{-1}$)	한센 용해도 파라미터 ($MPa^{1/2}$)	박리 수율 ($Ti_{1-x}O_2$)	박리 수율 (MnO_2)	박리 수율 (RuO_2)
포름아미드	111	3.34	57.0	1.13	36.6	O (77%)	O (43%)	O (11%)
DMSO	46.7	1.99	42.9	1.092	26.7	O (61%)	×	O (11%)
메탄올	32.7	0.54	22.1	0.791	29.6	O (34%)	O (20%)	O (11%)
에탄올	24.5	1.07	22.0	0.789	26.5	×	O (31%)	O (16%)
IPA	18.2	2.04	23.3	0.803	23.6	×	O (32%)	×
1-부탄올	17.8	2.54	25.0	0.8095	23.2	O (70%)	O (39%)	O (14%)
아세톤	20.7	0.31	23.0	0.7845	19.9	×	×	×

[0094]

[0095]

표 1은, 여러가지 극성 용매들에 대한 TMO 나노시트의 다양한 물리적 파라미터들 및 박리 수율을 나타낸 것이다.

[0096]

표 1에 나타난 것 같이, 적용되는 용매 중에서, 포름아미드는 대부분의 TMO 나노시트에 대한 일반적으로 가장 적합한 박리 매질이다. 이러한 관찰은 유전 상수, 점도, 표면 장력, 밀도, 및 힐데브랜드(Hildebrand) 파라미터

에 대한 포름아미드의 최대 값에 의해 합리화될 수 있고, 이것은 극성 무기 종들과 상호작용할 수 있는 그것의 최상의 성능을 반영한다. 반대로, 아세톤은 위에서 언급된 모든 파라미터들에 대해 매우 낮은 값을 가지므로, 상기 아세톤이 모든 TMO 나노시트의 박리에 대한 가장 열악한 용매이다. 특히, 상기 점도와 힐데브랜드(Hildebrand) 파라미터는 다른 용매들보다 아세톤의 경우 특히 더 작으며, 극성 용매의 상기 박리 수율을 나타내는 지표로서 이것들의 값의 중요한 역할을 강력히 시사한다. 또한, 아세톤에서 수산기 및 아미드기의 부재는 TMO 나노시트 및 탈층간삽입된 하이드로늄 이온들과의 수소 결합을 형성하는 것이 불가능하게 만들고, 이것은 TMO 물질들의 액상 박리에 바람직하지 않다. 주요 관심은 상기 알콜성 용매가 더 두꺼운 $Ti_{1-x}O_2$ 나노시트 경우보다 더 얇은 MnO_2 나노시트 및 RuO_2 나노시트의 경우 더 유용한 박리 매질이라는 것이고, 이것은 TMO 나노시트와 알콜의 OH 그룹 사이의 수소 결합의 중요한 기여에 기인한다. 이러한 관찰은 더 두꺼운 나노시트의 박리보다 더 얇은 나노시트의 상기 박리에 대한 용매의 표면 상호작용의 더 중요한 역할을 의미한다. 또한, Mn K-엣지 X-선 흡수 근사 구조(X-ray absorption near edge structure, XANES) 분석은 알콜성 용매와의 상기 상호작용을 통해 산화환원이 가능한 MnO_2 나노시트의 부분적인 환원을 나타내고 (도 4 참조), 이것은 MnO_2 나노시트의 표면 음전하의 증가를 유도한다. 액상-박리된 TMO 나노시트의 향상된 표면 전하는 콜로이드성 상태를 안정화하는데 도움이 된다. 본원에서 사용된 상기 알콜성 용매 중에서, 1-부탄올은 가장 높은 박리 수율을 나타내며, 이것은 점도 및 한센(hansen) 용해도 파라미터의 중요한 역할을 확인한다. 주목할만한 점은 더 높은 한센 용해도 파라미터를 갖는 용매가 TMD의 액상 박리보다 TMO의 상기 액상 박리에 요구된다는 것이고, 이것은 더 높은 극성을 갖는 TMO 층들의 더 강한 정전기적 층간 상호작용에 기인될 수 있다.

[0097] 상기 액상-박리된 $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 나노시트의 광학 특성들을 UV-vis 흡수 분광법으로 조사하여 그것들의 물 흡광 계수를 결정한다. 도 5는 상이한 농도들의 액상-박리된 TMO 나노시트의 상기 콜로이드성 분산액에 대한 특정 파장(즉, $Ti_{1-x}O_2$ 의 경우 300 nm, MnO_2 의 경우 430 nm, 및 RuO_2 의 경우 350 nm)에서의 UV-vis 스펙트럼 및 흡광도를 나타낸다. 모든 본원의 TMO 나노시트의 상기 흡광도는 주어진 농도 범위에서 콜로이드성 분산액의 농도에 선형적으로 비례하고, 이것은 액상-박리된 나노시트의 응집이 없음을 강력히 시사한다. 상기 데이터로부터, $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 의 물 흡수 계수는 각각, $1.47 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.46 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 및 $1.19 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 로 결정된다. 액상-박리된 TMO 나노시트의 상기 수득된 물 흡광 계수는 TBA 층간삽입에 의해 제조된 동일한 본래 보고된 값보다 약간 더 작고, 이것은 소수의 층으로 적층된 나노시트의 형성에 의한 액상-박리된 TMO 나노시트의 약간 더 낮은 농도를 반영한다. 또한, 다양한 유기 용매들에서 박리된 TMO 나노시트의 형성은 특정 파장에서 뚜렷한 흡광도 피크의 관찰에 의해 입증된다 (도 6 참조). TBA 층간삽입에 의하여 화학적으로-제조된 TMO 나노시트와 비교하여, 본원의 액상-박리된 나노시트는 흡수 엣지의 뚜렷한 적색 변이(shift)를 나타낸다. 박리에 의해 유도된 양자 제한(quantum confinement) 효과를 고려할 때, 화학적으로-박리된 것보다 본원의 액상-박리된 물질들에 대한 관찰된 더 낮은 엣지 에너지는 단층 나노시트의 형성 보다 소수의 층으로 스택킹된 나노시트의 형성에 기인될 수 있다.

[0098] 상기 수득된 TMO 나노시트의 측면 결정 크기 및 층 두께를 투과 전자 현미경(TEM) 및 원자력 현미경(AFM)으로 각각 조사하였다. 도 7의 상단 패널에 도시된 것과 같이, 다양한 용매들에서 제조된 모든 본원의 액상-박리된 TMO 나노시트는 흐린 콘트라스트(faint contrast)를 갖는 서브마이크로미터-크기의 2D 결정들을 나타내고, 이것은 벌크 층상 결정의 매우 얇은 2D 나노시트로의 성공적인 박리를 강조한다. 또한, 상기 액상 박리시 본래 결정 구조의 유지에 모든 본원 TMO 나노시트에 대한 선택된 영역 전자 회절(selected-area electron diffraction, SAED) 분석에 의해 확인되었고 (도 8 참조), $Ti_{1-x}O_2$ 의 경우 명확한 (271) 및 (031) 면(plane), MnO_2 의 경우 ($10\bar{1}0$) 및 (011) 면, 및 RuO_2 의 경우 ($10\bar{2}$) 면을 나타낸다. 본원의 TMO 나노시트의 두께는 $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 및 RuO_2 의 경우 AFM 이미지로부터 각각 $\sim 6.8 \text{ nm}$, $\sim 6.1 \text{ nm}$, $\sim 11.1 \text{ nm}$ 로 결정된다. 본원의 AFM 결과들은 전구체로서 상기 하이드로늄-층간삽입된 유도체들을 사용함으로써 소수의 층으로 적층된 나노시트로의 층상 TMO 물질들의 성공적인 박리를 명확하게 입증한다.

[0099] TMO 나노시트의 측면 크기와 층 두께의 분포 플롯(plot)이 도 9에 플롯되어 있다. 본원의 TMO 나노시트의 측면 크기는 200 나노시트의 상기 TEM 이미지로부터 측정된다. 상기 분석을 위해, 포름아미드, DMSO, 및 에탄올의 극성 용매가 각각, $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 나노시트의 액상 박리를 위한 매질로서 사용되었다. 상기 나노시트의 평균 측면 크기는 $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 의 경우 각각 $217.5 \pm 113.3 \text{ nm}$, $288.5 \pm 128.2 \text{ nm}$, 및 $154.5 \pm 74.5 \text{ nm}$ 로

결정된다. 액상-박리된 TMO 나노시트의 상기 측면 크기는 본래 화학적으로-박리된 나노시트보다 약간 더 작다. 상기 결과는 강한 초음파 전단 응력의 적용에 기인될 수 있고, 이것은 층상 결정들의 균열(cracking)과 파괴(shattering)를 발생시킨다.

[0100] 상기 액상-박리된 TMO 나노시트의 상기 측면 크기는 동적 광산란(dynamic light scattering, DLS) 측정에 의해 또한 측정된다 (도 10 참조). TMO 나노시트의 모양이 직사각형이고 대각선이 나노시트의 길이와 상응한다고 가정하면, DLS 측정으로부터 결정된 상기 측면 크기는 TEM 분석으로부터 측정된 크기와 유사하다. 또한, 상기 수득된 TMO 나노시트의 두께는 200 나노시트의 AFM 결과로부터 측정된다. TMO 나노시트의 평균 두께는 각각, $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 의 경우 9.0 ± 3.2 nm, 12.3 ± 4.4 nm, 및 10.4 ± 4.3 nm로 결정되었고, 이것은 상기 초음파 응력 하에서 대부분 나노스케일 두께를 갖는 소수의 층으로 스택킹된 나노시트의 성공적인 형성을 반영한다.

[0101] 본원의 합성 전략의 보편적 적용가능성을 검증하기 위해, 다른 복합체 TMOs ($CaLaNb_2TiO_{10}$ 및 $[Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$)의 액상-박리된 나노시트를 또한 그것들의 양성화된 유도체들을 전구체로서 사용함으로써 합성하였다. 도 11 상단 패널에 나타난 것과 같이, 상기 $CaLaNb_2TiO_{10}$ 격자는 A 사이트에 Ca/La 이온 및 B 사이트에 Nb/Ti 이온을 갖는 2D 페로브스카이트 슬랩(slabs) ($A_{n-1}B_nO_{3n+1}$)로 구성되어 있는 반면, $[Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$ 격자는 정팔면체 사이트에서 3원 Mn/Co/Ni 이온으로 구성된 2D 압연형 구조로 결정화된다. 도 12에서 틸들(Tyndall) 현상과 TEM 이미지로부터 명확히 알 수 있는 것과 같이, 상기 두 가지 TMOs 모두 나노미터-수준의 두께를 갖는 높은 이방성의 콜로이드성 2D 나노시트로 잘 박리될 수 있다. 표 2에 열거된 것과 같이, 상기 두 가지 물질의 액상 박리는 다양한 극성 용매들에서 발생할 수 있고, 이것은 본원의 액상 박리 방법이 강한 정전기적 층간 상호작용을 갖는 다양한 TMOs에 사용될 수 있음을 확인한다.

[0102] <표 2>

	R_{sol}	R_{et}
H-rGO	14.36	53.90
H-rGO-MnO ₂	5.77	30.91

[0103]

[0104] 표 2는 H-rGO 및 H-rGO-MnO₂ 나노하이브리드의 EIS 데이터에 대한 시뮬레이션된 파라미터를 나타낸 것이다.

[0105] 액상 박리의 수율에 대한 산-처리된 TMO 전구체들의 유익한 역할을 이해하기 위해, 하이드로늄 이온들의 층간삽입시 박리 과정의 열역학적 및 동력학적 파라미터의 변화가 고려된다. 에너지적 측면에서, TMO 나노시트의 액상 박리는 TMO 전구체의 격자 에너지의 박리된 TMO 나노시트 및 탈층간삽입된 층간 양이온들의 용매화 에너지에 의한 교환에 상응한다. 도 13에 도시된 것과 같이, 액상-박리의 초기 상태는 분리된 TMO 결정들 및 용매 분자들로 구성된다. 따라서, 상기 초기 상태의 에너지는 음전하로 하전된 TMO 층들과 층간 양이온들 사이의 정전기적 상호작용 뿐만 아니라 용매 분자들 사이의 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의존하는 TMO 전구체의 격자 에너지에 의해 결정된다. 상기 전구체의 격자 에너지가 층간 양이온들과 음이온 TMO 층들 사이의 거리에 반비례하기 때문에, 상기 산-처리에서 기본 층 간격의 확장은 격자 에너지의 감소와 이에 따른 상기 초기 상태의 불안정화를 유도한다 (도 13 참조). XRD 분석에 의해 결정된 상기 층간 거리에 기반하여, 더 큰 하이드로늄 이온으로 알칼리 금속 이온의 대체는 층상 $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 의 경우 각각 $\sim 11\%$, $\sim 7\%$, 및 $\sim 5\%$ 만큼 TMO 전구체의 격자 에너지가 낮아진다. 도 13에 나타난 것과 같이, 액상 박리 과정의 최종 상태는 탈층간삽입된 층간 양이온들 및 박리된 TMO 나노시트로 구성되고, 이것은 용매 분자에 의해 용매화된다. 박리된 TMO 나노시트와 용매 분자들 사이의 상호작용은 상기 전구체들에 대한 산-처리에 의해 변하지 않은 채로 유지되는 반면, 상기 탈층간삽입된 층간 양이온의 용매화 에너지는 TMO 전구체로의 상기 하이드로늄 층간삽입에 의해 현저하게 변경되고, 이것은 박리 효율의 현저한 변화의 결과를 가져온다.

[0106] 산-처리된 TMO 전구체를 이용한 액상 박리 과정의 경우, 상기 탈층간삽입된 하이드로늄 이온들은, 용매 분자와의 더 약한 이온-쌍극자 상호작용에 의해 안정화된 상기 초기 TMO로부터 탈층간삽입된 알칼리 금속 이온들과 비교하여, 극성 용매 분자들과의 더 강한 수소 결합에 의해 효율적으로 안정화될 수 있다. 따라서, 액상-박리 과정의 상기 최종 상태는 상기 TMO 전구체내의 상기 하이드로늄-층간삽입에 의해 안정화된다 (도 13 참조). 초기 상태의 불안정화 및 하이드로늄-층간삽입된 전구체의 사용에 의한 상기 최종 상태의 안정화를 고려하면, 상기

TMO의 산-처리되는 액상-박리 과정의 열역학적 자발성을 향상시키는 데 효과적이고, 이것은 $\Delta G = G^{\circ}_{\text{final state}} - \Delta G^{\circ}_{\text{initial state}}$ 에 비례한다. 이것은 상기 산-처리에 따른 액상-박리의 향상된 효율의 원인이 된다.

[0107] 액상 박리의 반응 동력학을 측정하기 위해, 전이상태의 에너지는 매우 중요한데, 그 이유는 상기 과정을 위한 활성화 에너지가 도 13에서 설명한 것과 같이, 상기 초기 상태와 전이상태 사이의 에너지 차이에 상응하기 때문이다. 상기 액상 박리 과정이 TMO 전구체의 층간 공간으로 용매 분자들이 확산됨으로써 진행되고, 이것은 기저 층 간격의 점진적인 증가와 격자 에너지의 약화를 가져오기 때문에, 액상-박리의 전이상태는 상기 TMO 격자 내의 제한된 수의 용매 분자들에 의한 층간 양이온들의 불충분한 용매화에 의해 TMO의 상기 낮아진 격자 에너지의 불완전한 보상으로 인해 측면 가장 높은 에너지 위치를 갖는다. 전이상태의 TMO 전구체의 격자 에너지는 층간 양이온의 타입보다 기저 층 간격에 비례하기 때문에, 상기 전이상태의 TMO 전구체는 산-처리에 관계없이 유사한 기저 층 간격을 갖는 것으로 추정된다. 층간 하이드로늄 이온들과 층간삽입된 용매 분자들 사이의 강한 수소 결합으로 인해, 상기 하이드로늄-층간삽입된 TMO 전구체의 전이상태는 알칼리 금속 이온을 갖는 상기 초기 TMO 전구체보다 더 안정해진다. 상기 산-처리에 따른 초기 상태의 불안정화 및 전이상태의 안정화는 활성화 에너지의 저하로 인한 반응 동력학의 향상을 의미한다 (도 13 참조). 반응 동력학의 상기 변화는 또한 상기 산-처리된 TMO 전구체를 사용하여 액상-박리 수율의 향상에 기여한다.

[0109] <CdS의 광촉매 활성에 대한 액상-박리된 TMO 나노시트의 혼성화 효과>

[0110] 혼성화 매트릭스로서의 본원의 액상-박리된 TMO 나노시트의 유용성을 확인하기 위해, 상기 수득된 RuO₂ 나노시트를 광촉매적-활성 CdS 양자점(quantum dot, QD)과 혼성화시켰다. 음 전하로 하전된 RuO₂ 나노시트와 양 전하로 하전된 CdS QD 사이의 정전기적 상호작용은 친밀하게 커플링된 CdS-RuO₂ 나노하이브리드를 수득한다. 상기 CdS-RuO₂ 나노하이브리드의 형성은 분말 XRD 및 XANES 분석들에 의해 입증된다. 도 14a에 나타낸 것과 같이, CdS-RuO₂ 나노하이브리드는 상기 전구체 CdS QD와 거의 동일한 XRD 패턴을 나타내며, 이것은 육방정계(hexagonal) CdS의 결정 구조에 대한 RuO₂ 혼성화의 무시할 만한 효과를 나타낸다. RuO₂-관련된 반사가 관찰되지 않는 것은 층상 RuO₂ 상(phase)의 상 분리없이 본 실시예의 나노하이브리드에서 RuO₂ 나노시트의 균일한 분산을 강하게 시사한다. 액상-박리된 RuO₂ 나노시트와의 혼성화에 따른 CdS QD의 본래 국부적인 결정 및 전자 구조의 유지에 상기 CdS-RuO₂ 나노하이브리드에 있어서 CdS-전형적인 스펙트럼 특징을 나타내는 Cd K-엣지 XANES 분광 분석법에 의해 추가 입증된다(도 12 참조). RuO₂ 관련된 XRD 피크가 본원의 CdS-RuO₂ 나노하이브리드에 대해 관찰되지 않음에도 불구하고, 상기 나노하이브리드 내에 층상 RuO₂ 나노시트의 혼입은 Ru K-엣지 XANES 결과들 (도 14b)에 의해 명확히 입증되고, 이것은 층상 H_{0.2}RuO₂ 및 CdS-RuO₂의 나노하이브리드의 경우 거의 동일한 스펙트럼 특성 A 및 B를 나타낸다.

[0111] 도 14c의 확산 반사 UV-vis 스펙트럼에서 나타낸 것과 같이, 가시광 범위에서 현저한 흡수 향상은 액상-박리된 RuO₂ 나노시트와의 상기 혼성화에 의해 나타나고, 이것은 CdS- RuO₂ 나노하이브리드의 현저한 가시광 수확 능력을 나타낸다. 또한, RuO₂ 나노시트와의 상기 혼성화는 CdS의 광발광(photoluminescence, PL) 강도의 현저한 감소를 가져오며, 이것은 전하 재조합의 효과적인 저하를 명확하게 증명한다 (도 14d 참조). 상기 관찰은 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 계산에 의해 입증된 것과 같이, CdS로부터 친수성 RuO₂ 나노시트로의 효율적인 전자 전달의 결과로서 이해될 수 있다. 가장 중요한 점은 CdS의 상기 PL 저하가 양성자화된 H_{0.2}RuO₂와의 혼합보다 상기 액상-박리된 RuO₂ 나노시트와의 상기 혼성화에 대해 훨씬 더 두드러진다는 점이다. 상기 결과는 전하 재조합의 저하에 의해 광생성된 전자-홀(hole)의 수명을 증가시키는 전자 저장소로서 액상 박리된 RuO₂ 나노시트의 고효율성에 대한 강력한 증거를 제공한다. 상기 수득된 CdS-RuO₂ 나노하이브리드를, 상기 전구체 CdS QD, 및 CdS와 H_{0.2}RuO₂의 물리적 혼합물과 비교하여, 가시광-유도 H₂ 생성을 위한 광촉매로서 사용하였다. 도 14e 및 도 14f에서, 상기 CdS-RuO₂ 나노하이브리드는 상기 전구체 CdS QD보다 가시광 조사 ($\mu > 420$ nm) 하에서 H₂ 생성에 대해 훨씬 더 높은 광촉매 활성을 나타내고, 이것은 CdS의 상기 광촉매 활성을 향상하는 RuO₂ 나노시트의 현저한 이점을 강조한다. 반대로, CdS 및 H_{0.2}RuO₂의 물리적 혼합물은 상기 전구체 CdS보다 더 약한 광촉매

활성을 나타내고, 이것은 CdS 함량의 감소 및 벌크 $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_2$ 와의 무시할 만한 커플링 효과에 기인한다. 본원의 결과는 반도체 나노결정의 광촉매 성능을 향상하기 위한 효과적인 혼성화 매트릭스로서 액상-박리된 RuO_2 나노시트의 유용성을 강조한다. 액상-박리된 RuO_2 나노시트와의 상기 혼성화에 따른 광촉매 활성의 현저한 향상은 상기 저하된 전하 재조합으로 인한 광여기된(photoexcited) 전자 및 홀(hole)의 수명 증가에 기인한다. 주목할만한 것은 본원의 CdS- RuO_2 나노하이브리드의 물리화학적 특성들과 광촉매 활성이 화학적으로-박리된 RuO_2 나노시트를 가진 동족체(homologue)의 것과 매우 유사하다는 것이고, 이것은 고성능 하이브리드형 광촉매의 합성에서 상기 액상-박리된 TMO 나노시트의 유용성을 강조한다.

[0113] <rGO-기반 나노하이브리드의 전극 기능성에 대한 액상-박리된 TMO 나노시트의 혼성화 효과>

[0114] 액상-박리된 MnO_2 나노시트를 Co-Al-LDH 환원된 그래핀 산화물(graphene oxide, rGO) 나노하이브리드의 혼성화 매트릭스로서 또한 사용하여, 상기 나노구조체 물질의 전극 활성화에 대한 액상-박리된 TMO 나노시트의 혼성화 효과를 연구한다. 도 15a에 나타낸 것과 같이, rGO 및 액상-박리된 MnO_2 나노시트 (0.7 중량%)의 상기 하이브리드 매트릭스에서 Co-Al-LDH 결정질의 결정 성장은 밀접하게-커플링된 Co-Al-LDH-rGO- MnO_2 나노하이브리드의 합성을 유도한다. 비교를 위해, MnO_2 가 없는 Co-Al-LDH-rGO 나노하이브리드의 비교 샘플 또한 동일한 합성 과정으로 합성하였다. 분말 XRD 분석 (도 15b)에 따르면, 상기 MnO_2 가 혼입된 Co-Al-LDH-rGO- MnO_2 및 MnO_2 가 없는 Co-Al-LDH-rGO 나노하이브리드 모두 전체적으로 Co-Al-LDH 상의 전형적인 브래그(Bragg) 반사를 나타내고, Co-Al-LDH의 결정 구조에 대한 MnO_2 /rGO 혼성화의 무시할 만한 영향을 나타낸다. 본원의 XRD 패턴에서 MnO_2 /rGO-관련된 브래그 반사의 부재는 MnO_2 및 rGO 상의 상분리 없이 본원의 나노하이브리드에서 MnO_2 /rGO 나노시트의 균일한 분산을 나타낸다. 본원의 Co-Al-LDH-rGO- MnO_2 나노하이브리드에서의 MnO_2 및 rGO 나노시트의 혼입은 각각, 층상 MnO_2 및 rGO 나노시트의 각각의 전형적인 스펙트럼 특징을 나타내는 Mn K-엣지 XANES 및 마이크로 라만 분광법에 의해 확인된다 (도 16 참조). 메조포러스 스택킹 구조의 형성은 상기 Co-Al-LDH-rGO 및 Co-Al-LDH-rGO- MnO_2 나노하이브리드에 대한 FE-SEM 분석에 의해 확인된다 (도 15c 참조). Co-Al-LDH-rGO 및 Co-Al-LDH-rGO- MnO_2 나노하이브리드의 표면적은 각각, $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 와 $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 결정되었고, 이것은 나노하이브리드의 표면적 확장에 있어서 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 유익한 효과를 시사한다 (도 17 참조).

[0115] Co-Al-LDH-rGO 나노하이브리드의 상기 비정전용량(specific capacitance)에 대한, 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 혼성화 효과는 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)으로 조사되었다. 도 15d 및 도 15e에 플롯(plot)된 것과 같이, 본원의 나노하이브리드는 모두 Co-Al-LDH 상의 전형적인 유사한 CV 곡선들을 나타내고, 상기 나노하이브리드의 전체 전극 활성화에 대한 Co-Al-LDH 성분의 주된 기여를 나타낸다. 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 혼입은 CV 곡선의 적분 면적을 더 크게하며, 이것은 Co-Al-LDH-rGO 나노하이브리드의 상기 전극 성능을 향상하는 MnO_2 나노시트의 유익한 역할을 강조한다. 상기 Co-Al-LDH-rGO- MnO_2 나노하이브리드는 5 mVs^{-1} 의 스캔 속도에서 $\sim 800 \text{ Fg}^{-1}$ 의 큰 비정전용량을 제공하고, 이것은 MnO_2 가 없는 Co-Al-LDH-rGO의 나노하이브리드 ($\sim 500 \text{ Fg}^{-1}$), 및 Co-Al-LDH, rGO와 MnO_2 ($\sim 450 \text{ Fg}^{-1}$)의 물리적 혼합물보다 더 크며, 이것은 혼성화 매트릭스로서 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 유용성을 확인한다 (도 18 참조).

[0116] 도 15f에 도시된 것과 같이, 상기 Co-Al-LDH-rGO- MnO_2 나노하이브리드는 상기 MnO_2 가 없는 Co-Al-LDH-rGO 나노하이브리드 및 상기 Co-Al-LDH, rGO와 MnO_2 의 물리적 혼합물보다 5,000 사이클까지 더 우수한 사이클 성능을 나타내고, 이것은 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 도입에 따른 전기화학적 안정성의 향상을 나타낸다. LDH-rGO 나노하이브리드의 상기 전극 성능 향상에 있어서 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 유익한 역할은 TMO 나노시트의 개입(intervention)에 의한 rGO 나노시트 사이의 π - π 상호작용의 저하에 기인될 수 있고, 이것은 반복되는 전기화학적 사이클에 대한 다공성 구조 및 전하 이동 동력학의 최적화를 유도한다. 도 19 및 표 2에 플롯된 것과 같이, 상기 결과는 액상-박리된 MnO_2 나노시트와의 상기 혼성화에 따른 더 낮은 전하 전달 저항성 및 더 높은

이온 확산도를 나타내는 전기화학적 임피던스 분광 분석법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)의 결과에 의해 추가로 확인되었다.

[0117] 또한, 상기 액상-박리된 MnO_2 나노시트를 재스택킹(restacked)된 rGO 나노시트를 위한 혼성화 매트릭스로서 이용하여, 리튬 이온 배터리(LIB)의 경우 rGO의 전극 성능에 대한 액상-박리된 TMO 나노시트의 혼성화 효과를 조사하였다. 도 20a에서 나타난 것처럼, H-rGO- MnO_2 나노하이브리드는 양성자로 rGO와 MnO_2 나노시트의 콜로이드성 혼합물을 재스택킹함으로써 합성되었다. H-rGO 나노하이브리드의 비교 샘플은 또한 MnO_2 나노시트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 합성 방법으로 제조되었다. 도 19b에서 나타난 것처럼, 본원의 나노하이브리드 모두 $\sim 20^\circ$ 내지 40° 의 2θ 영역에서 rGO 상의 전형적인 브래그 반사에 상응하는 넓은 XRD 특성을 나타내었고, 이것은 rGO의 결정 구조에 대한 MnO_2 혼입의 무시할 만한 영향을 나타낸다. 본원의 나노하이브리드의 다공성 스택킹 모폴로지는 FE-SEM 분석으로 확인되었다 (도 19c 참조). rGO-기반된 나노하이브리드 모두 LIB 애노드 물질로서 채용되어 전극 성능에서 대한 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 영향을 조사하였다. 도 19d 내지 도 19f에서 플롯된 것처럼, 상기 H-rGO- MnO_2 나노하이브리드는 H-rGO 나노하이브리드보다 훨씬 더 큰 방전 용량을 제공하며, 이것은 LIBs를 위한 rGO의 애노드 성능을 향상하는데 있어 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 유익한 역할을 강조한다. EIS 결과 (도 21 및 표 3 참조)에 따르면, 액상-박리된 MnO_2 나노시트의 혼입은 용액 저항성 및 전하 전달 저항성의 현저한 감소를 나타내며, 이것은 재스택킹된 H-rGO- MnO_2 나노하이브리드의 향상된 LIB 전극 성능을 제공한다.

[0118] <표 3>

	R_{sol}	R_{ct}
H-rGO	14.36	53.90
H-rGO-MnO_2	5.77	30.91

[0119]

[0120] 표 3은, H-rGO 및 H-rGO- MnO_2 나노하이브리드의 EIS 데이터에 대한 시뮬레이션된 파라미터를 나타낸 것이다.

[0122] 본원에서, 본 발명자들은 약화된 층간 상호작용을 갖는 하이드로늄-층간삽입된 유도체들을 사용하여 2D TMO 나노시트에 대한 유기-층간삽입물을 사용하지 않는 용이하고 확장가능한 액상-박리 경로를 개발한다. 층상 TMOs에 대한 산 처리는 더 큰 하이드로늄 이온에 의한 층간 알칼리 금속 이온의 교환을 통해 액상-박리의 효율을 향상시키는데 매우 효과적이다. 액상-박리를 위한 전구체로서 산-처리된 TMO 유도체의 유용한 역할은 하이드로늄-층간삽입에 따른 층간 상호작용의 약화와 탈층간삽입된 하이드로늄 이온의 향상된 용매화에 기인된다. 더 두껍고 더 무거운 $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 나노시트 및 RuO_2 나노시트의 박리는 조밀하고 점성이 높은 포름아미드 용매에서 쉽게 일어날 수 있는 반면, 알콜성 용매들은 수소 결합의 형성을 통해 더 얇고 더 가벼운 MnO_2 나노시트의 액상 박리에 효과적일 뿐만 아니라 Mn 이온의 부분적인 환원을 수반한다. 상기 수득된 TMO 나노시트는 나노구조체 물질들에 대한 효과적인 혼성화 매트릭스로서 사용되어 그것들의 전극 및 광촉매 특성을 향상시킬 수 있다.

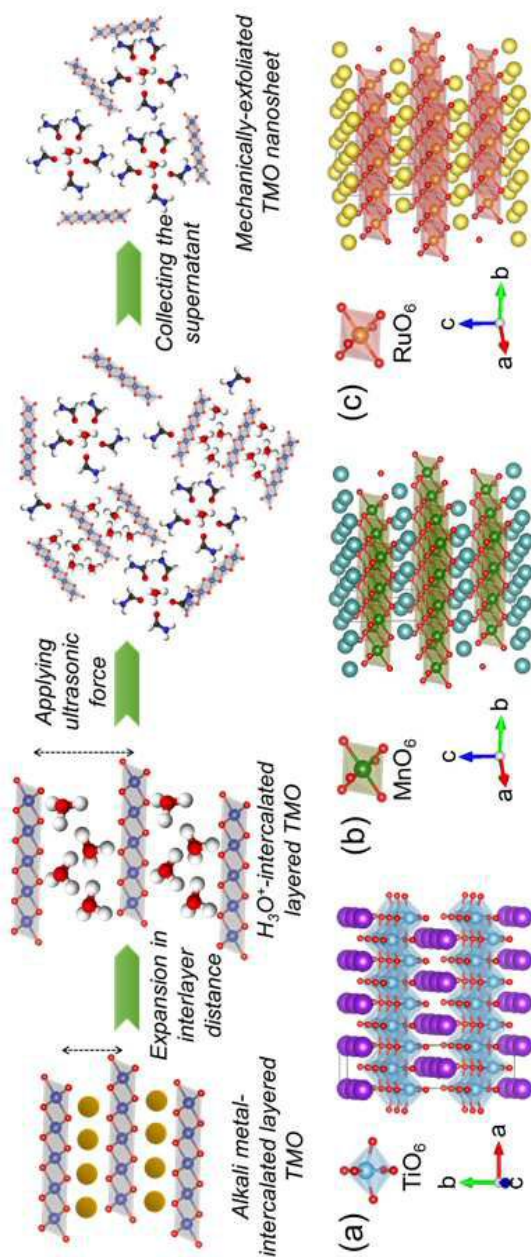
[0123] 본원은 층상 TMO의 산-처리가 박리된 2D TMO 나노시트 및 그것들의 기능성 나노하이브리드에 대한 경제적이고 확장가능한 액상-박리 경로를 개발할 수 있음을 명확하게 보여준다. 교환가능한 층간 이온들을 갖는 많은 타입의 층상 무기 고체들이 존재한다는 사실로부터 볼 때, 양성자화된 전구체를 이용한 본원의 액상-박리 전략은 다양한 무기 나노시트 및 그것들의 나노하이브리드의 확장가능한 합성에 적용 가능할 것으로 여겨진다.

[0124] 요약하면, 층상 전이금속 산화물류(transition metal oxides, TMOs)의 2D 나노시트(nanosheets, NSs)로 확장가능한 유기 층간삽입물 사용을 사용하지 않는 액상 박리 경로가 하이드로늄-층간삽입된 유도체의 형성을 이용하여 호스트(host) 물질에 대한 산-처리를 통해 개발되었다. 층간 알칼리 금속 이온들의 큰 하이드로늄 이온에 의한 대체는 유기 층간삽입물 양이온의 어떠한 도움없이 TMOs의 효과적인 액상 박리를 가능하게 한다. 채용된 용매의 특성은 상기 TMO 나노시트의 박리 수율에 상당한 영향을 미친다; 포름아미드와 같은 고밀도 및 고점성의 용매는 더 두껍고 더 무거운 $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 및 RuO_2 나노시트의 박리에 효과적인 반면, 더 얇고 더 가벼운 MnO_2 나노시

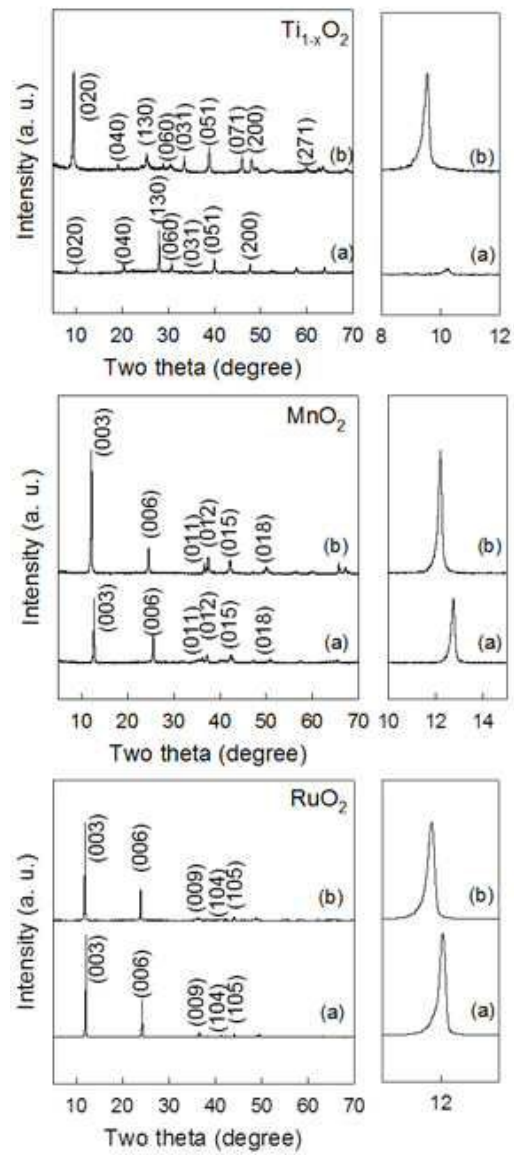
트의 박리는 용매 분자들의 OH 그룹과의 상당한 수소 결합을 통해 알콜성 용매에서 효율적으로 발생한다. 하이드로늄-층간삽입에 따른 층간 정전기적 상호작용의 약화 및 극성 용매와의 수소 결합을 통한 탈층간삽입된 (deintercalated) 하이드로늄 이온의 효율적인 용매화는 상기 액상-박리의 수율을 개선하는 전구체로서 하이드로늄-층간삽입된 TMOs의 유익한 역할에 대한 주요 원인이다. 모든 수득된 $Ti_{1-x}O_2$, MnO_2 , 및 RuO_2 나노시트는 모두 높은 이방성 2D 형태들과 약 -30 mV 내지 -50 mV의 제타전위를 갖는 뚜렷한 표면 음전하를 나타낸다. 상기 나노시트는 다양한 무기 고체들에 대한 유용한 혼성화 매트릭스로 사용되어, 향상된 기능성을 가진 신규 하이브리드 물질들을 합성할 수 있다. 상기 액상-박리된 TMO 나노시트와의 혼성화는 CdS의 광촉매 활성, 및 그래핀 및 그래핀-이중층 수산화물 나노하이브리드의 전극 기능성을 개선하는데 매우 효과적이다. 본원은 TMOs의 상기 하이드로늄-층간삽입된 유도체가 유기물을 사용하지 않고 TMO 나노시트의 콜로이드성 분산액 및 그것들의 기능성 나노하이브리드를 위한 효율적인 확장가능한 전구체로서 사용될 수 있음을 강조한다.

도면

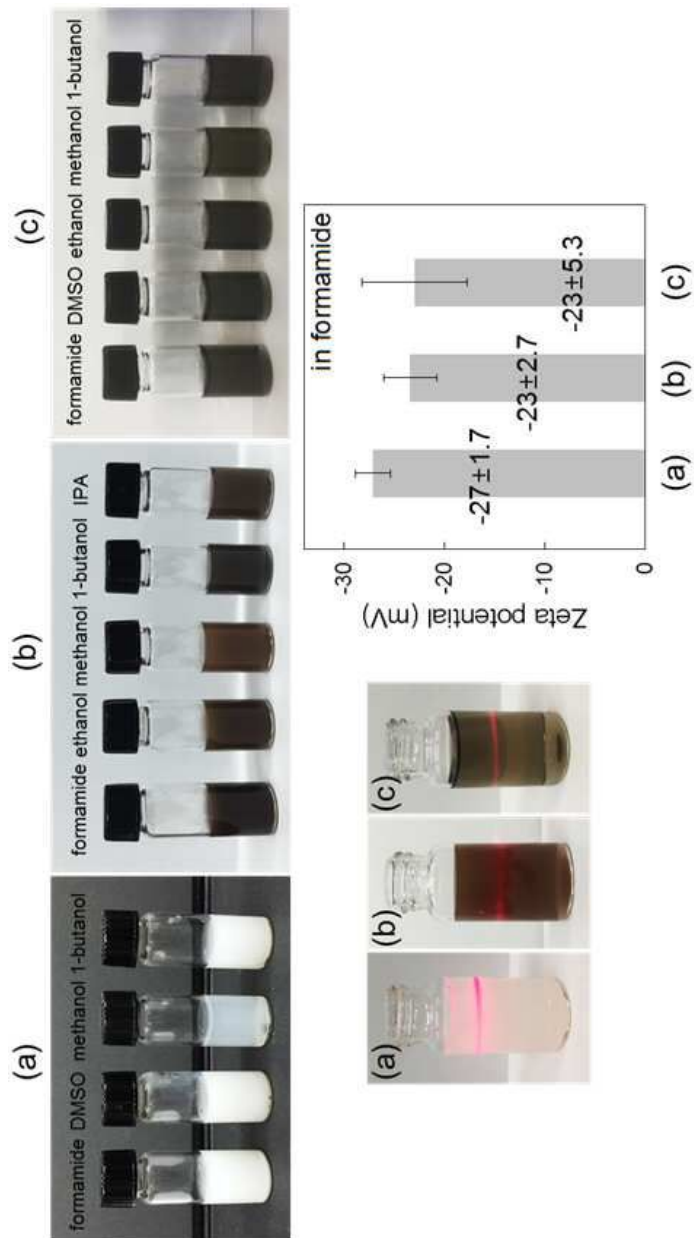
도면1



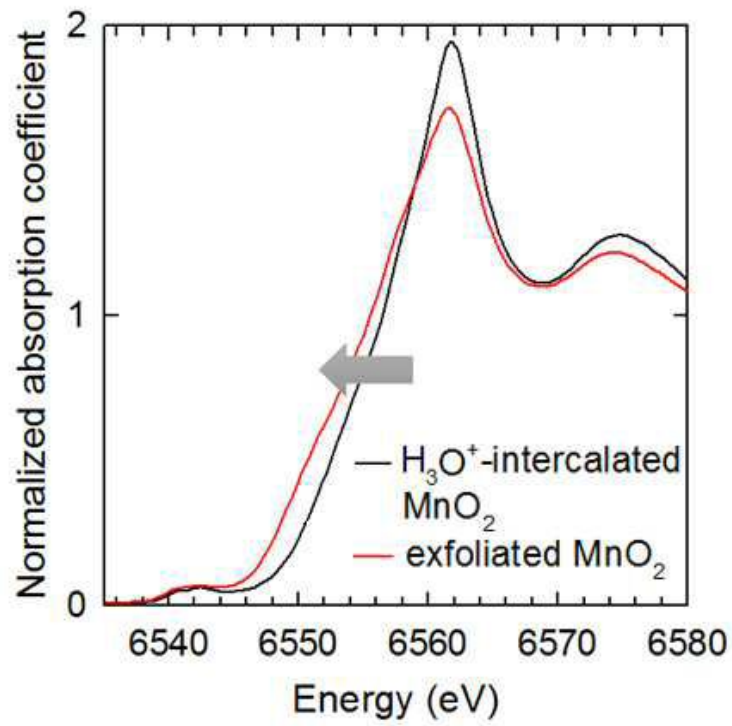
도면2



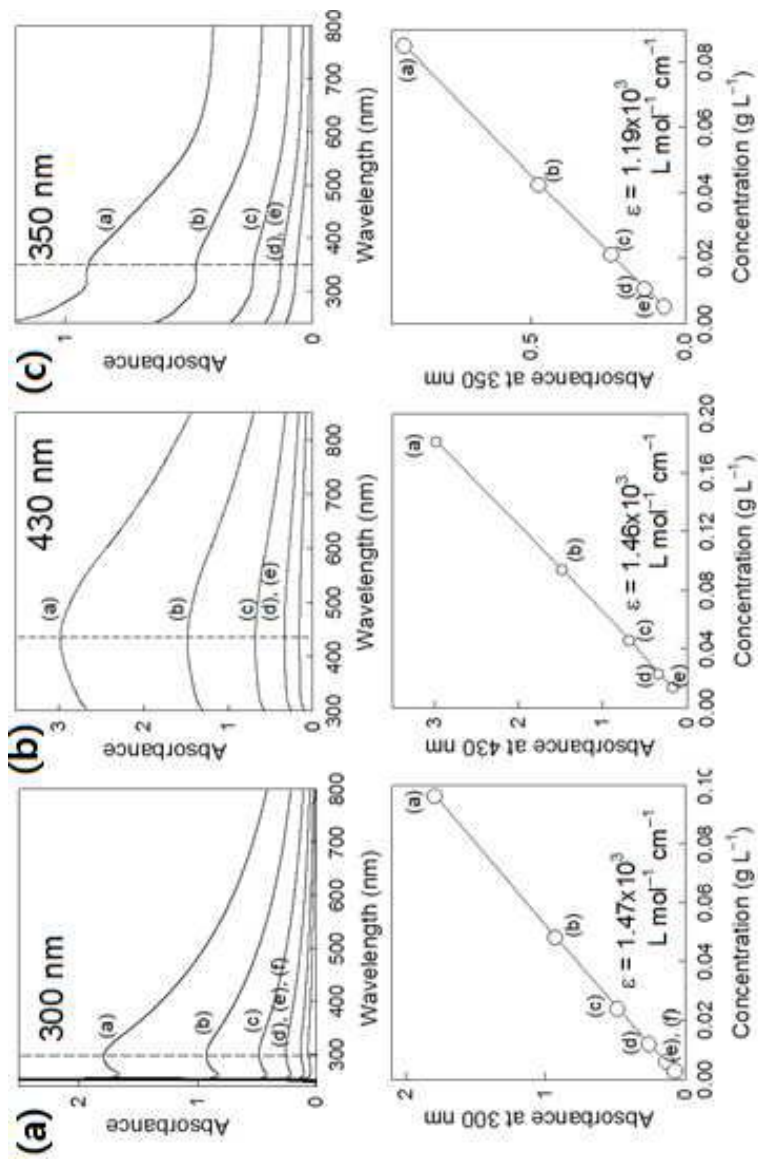
도면3



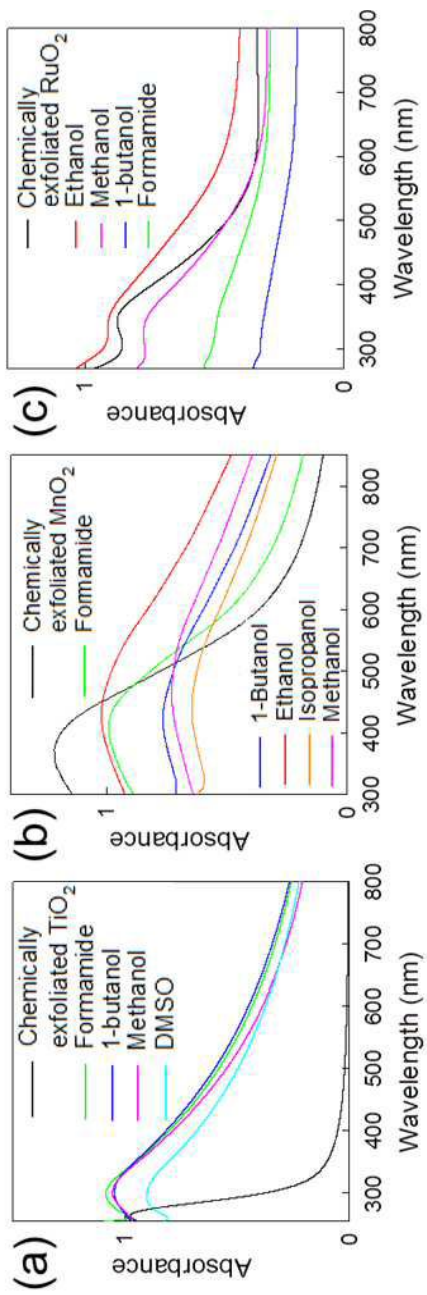
도면4



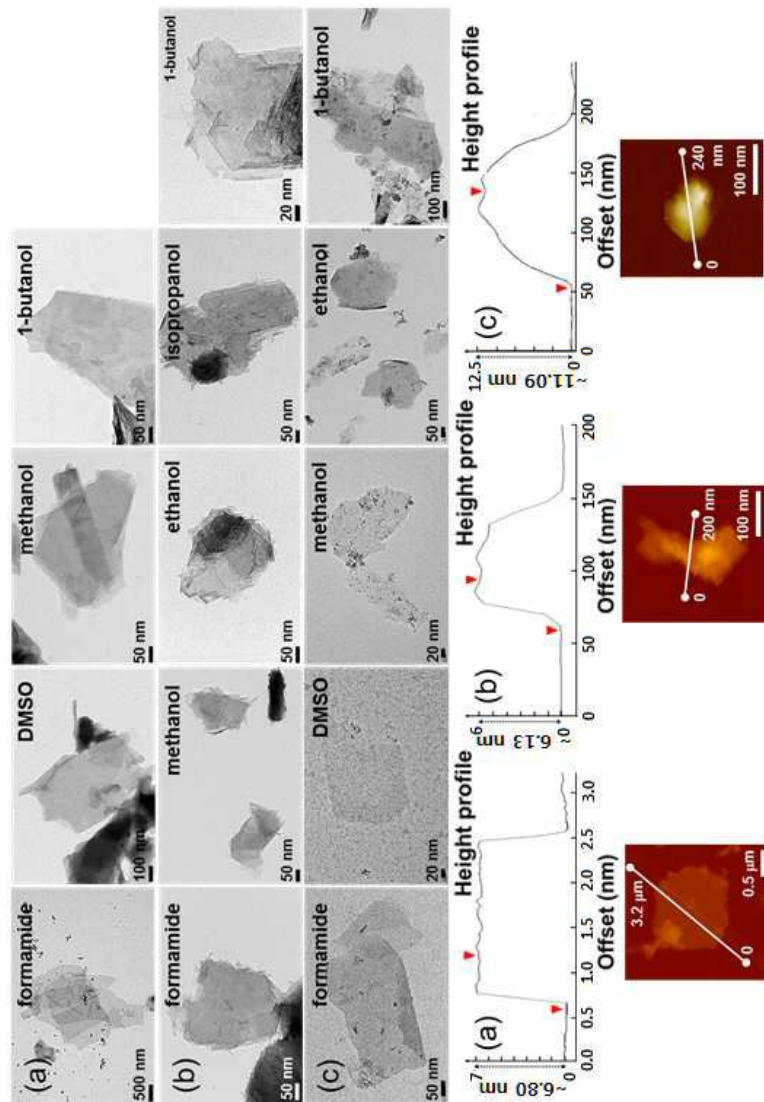
도면5



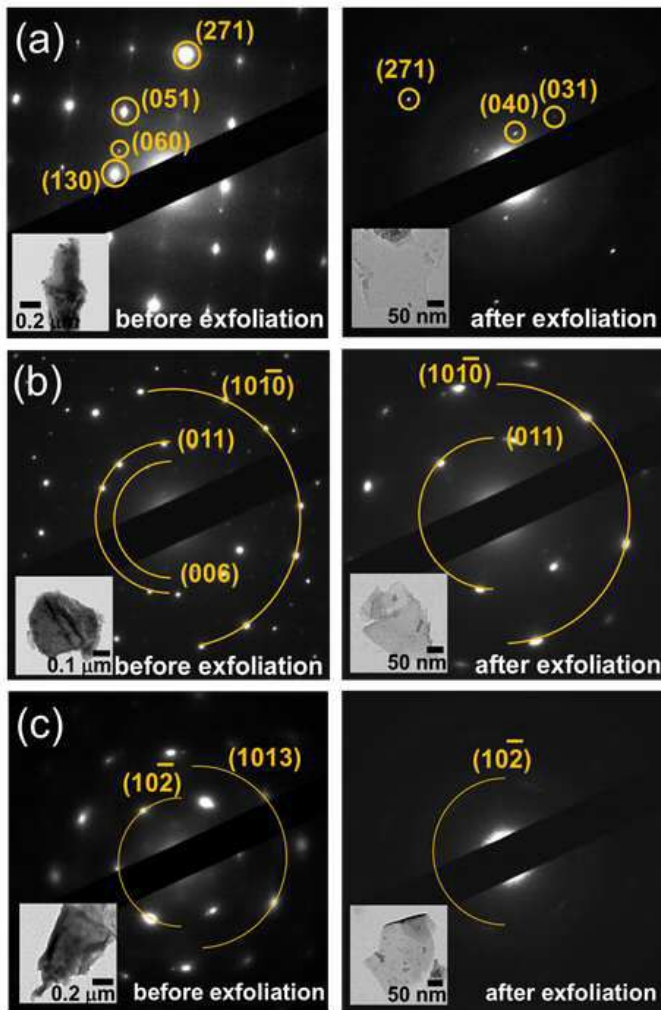
도면6



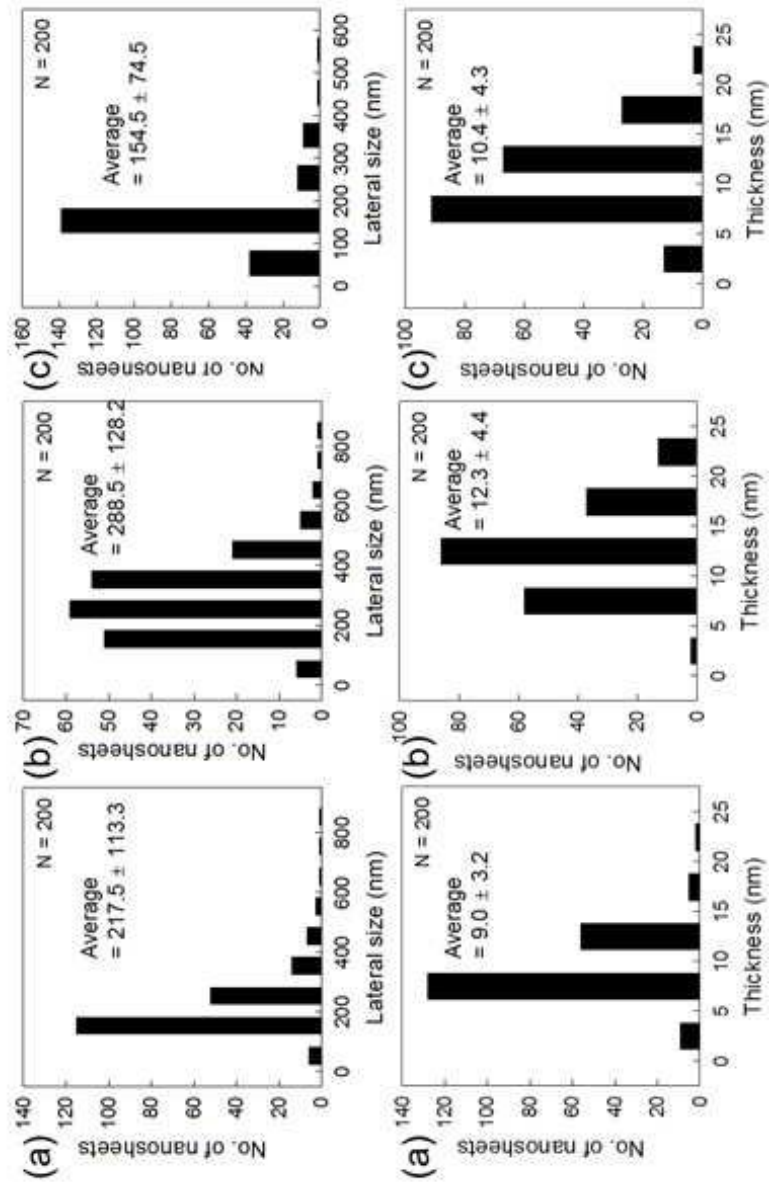
도면7



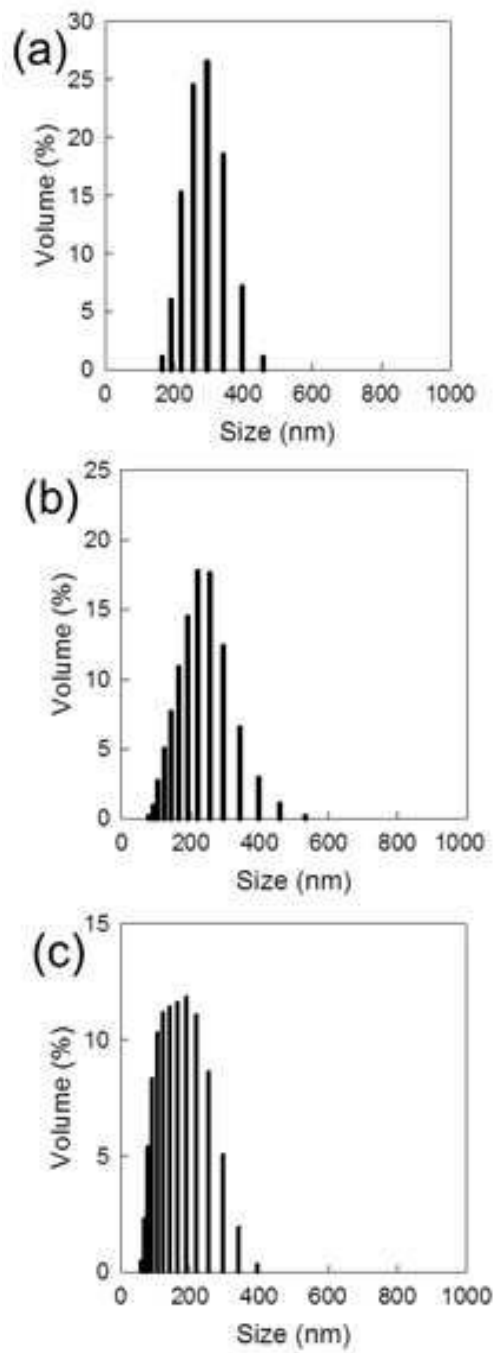
도면8



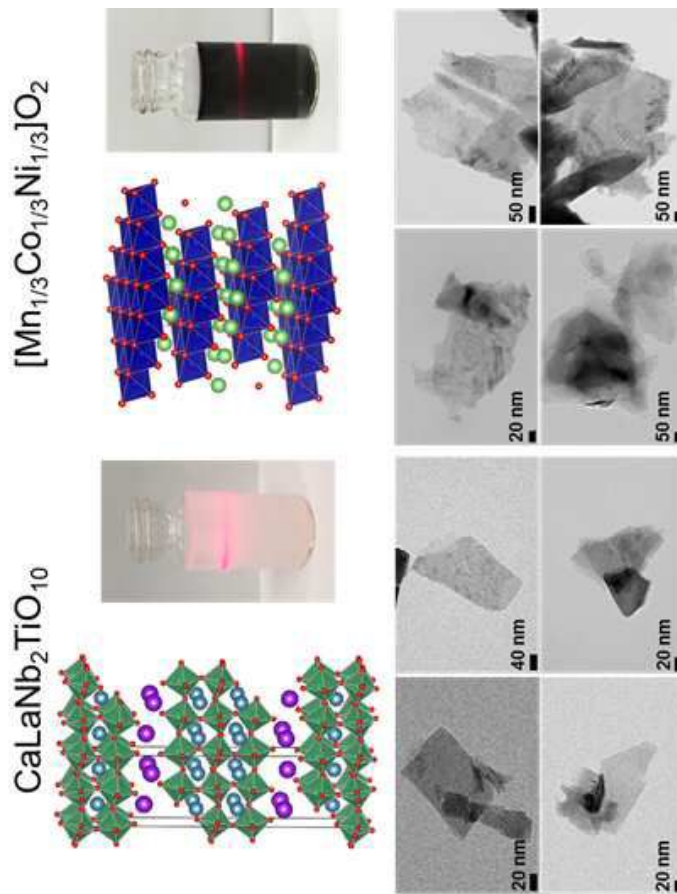
도면9



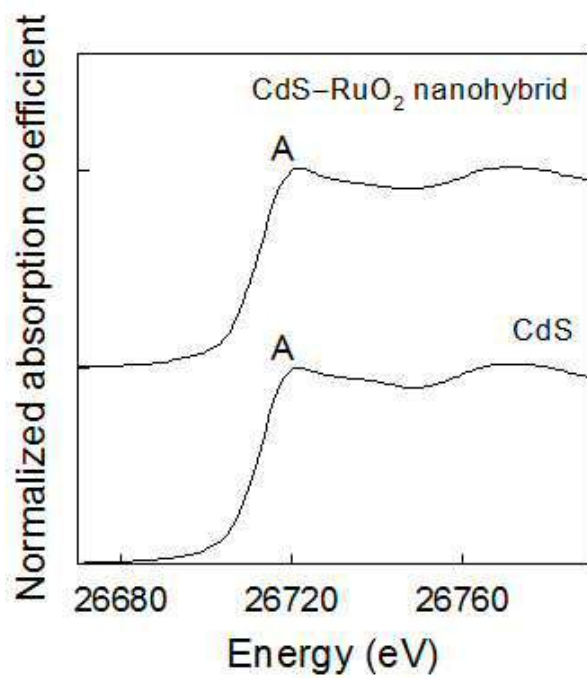
도면10



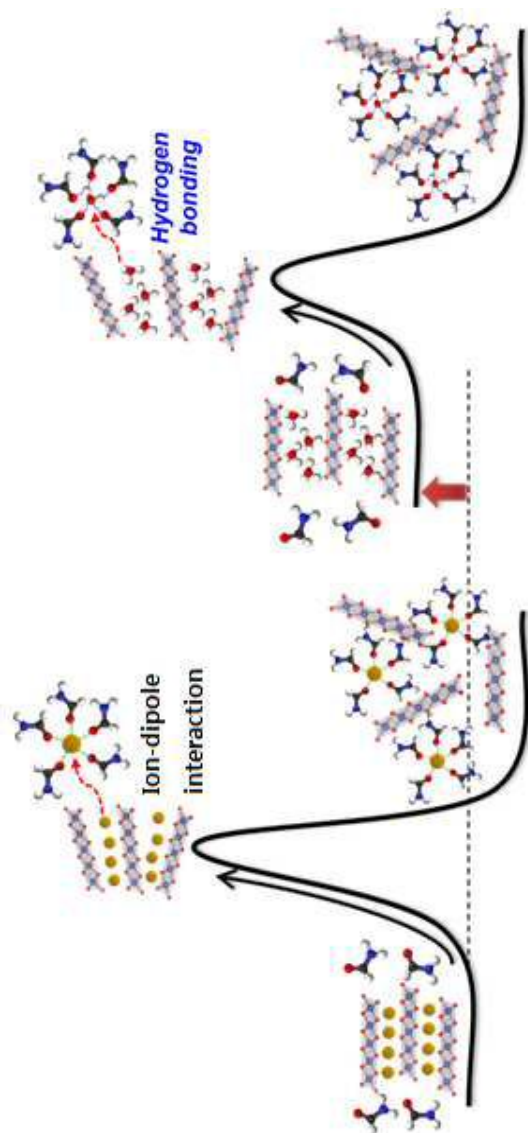
도면11



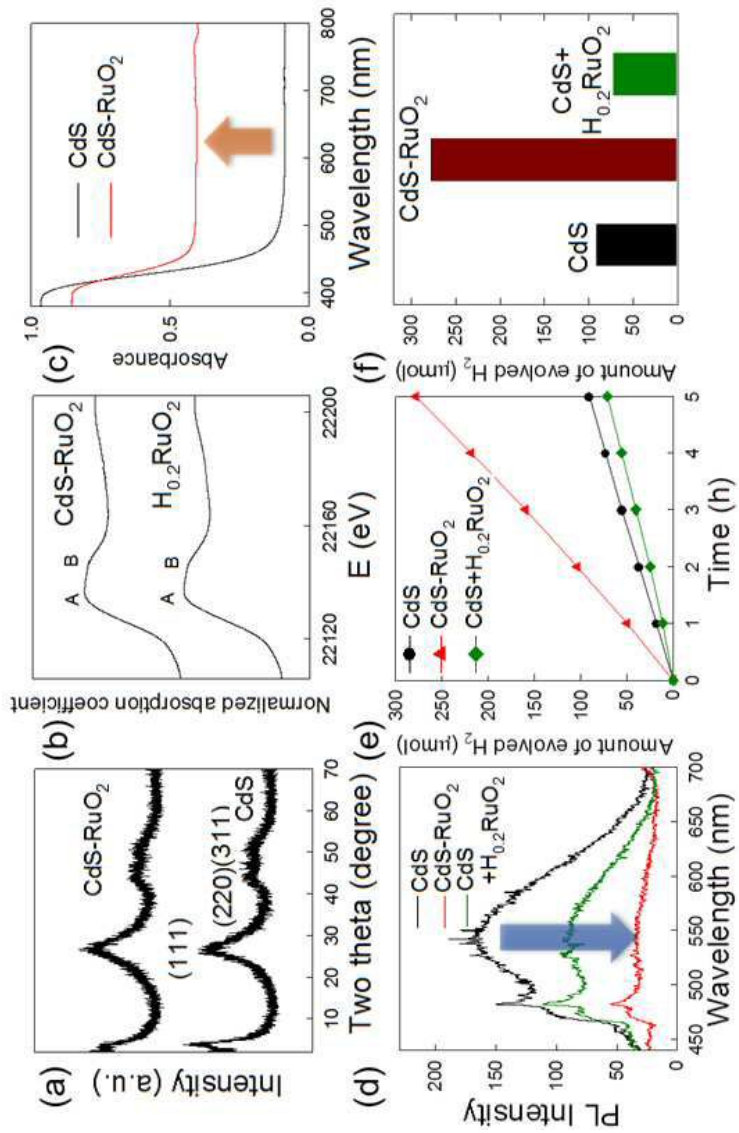
도면12



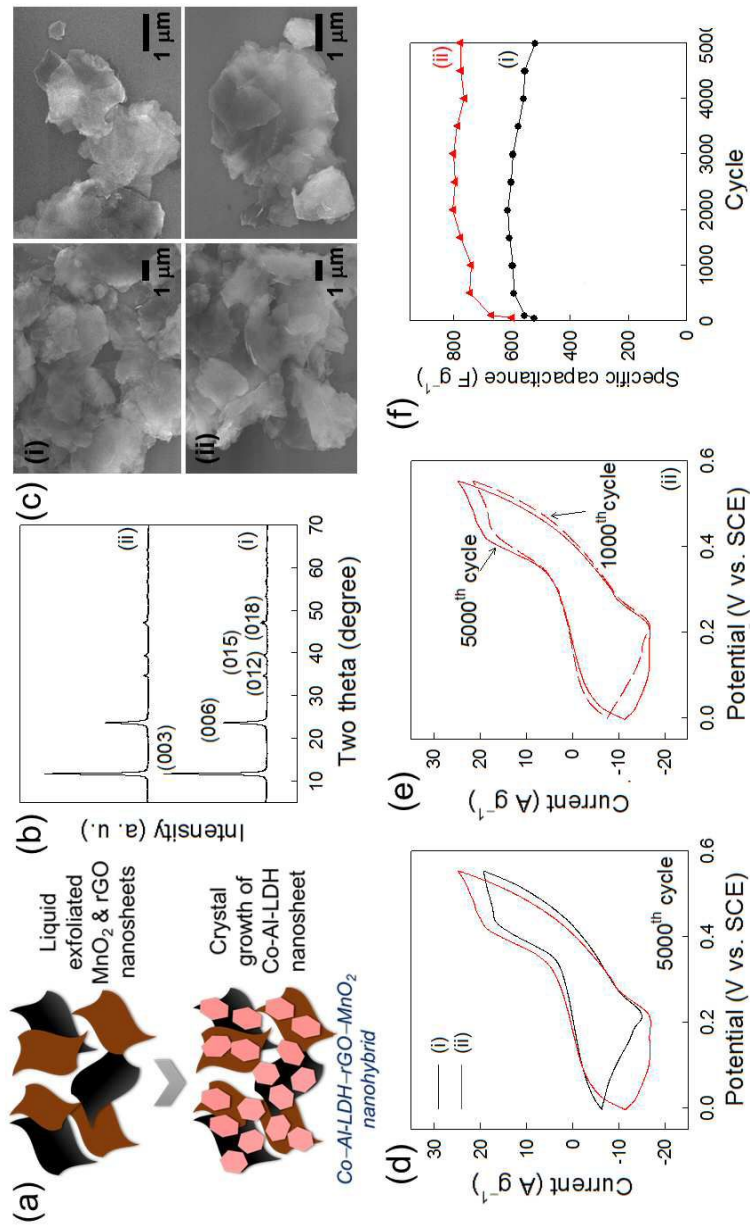
도면13



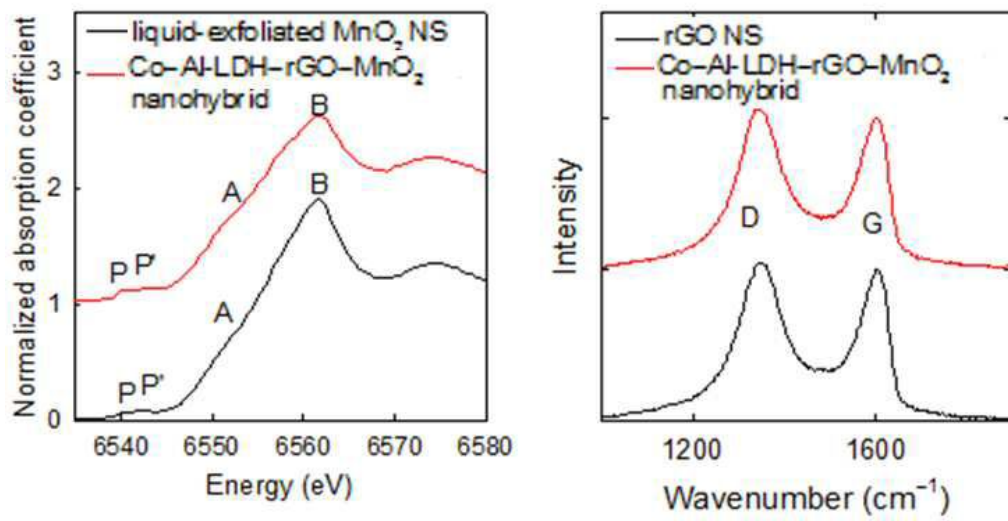
도면14



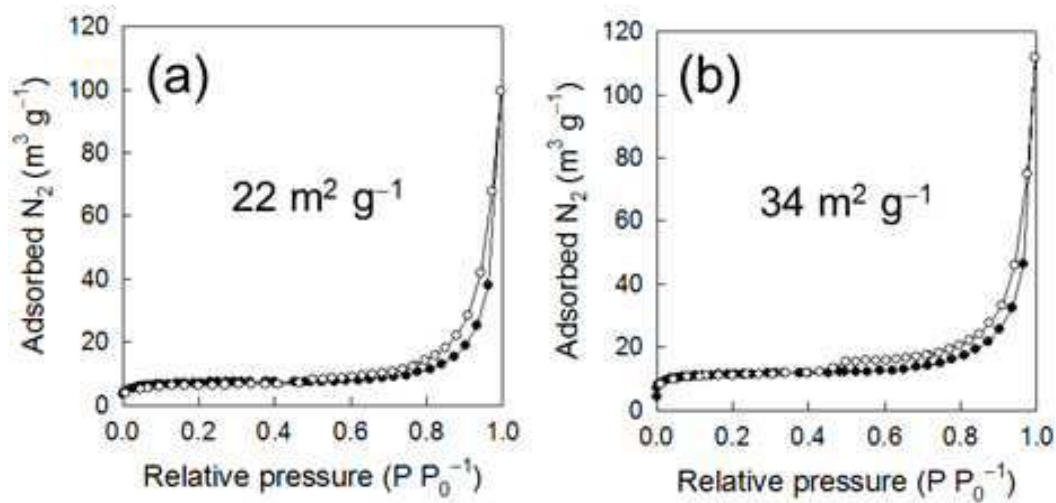
도면15



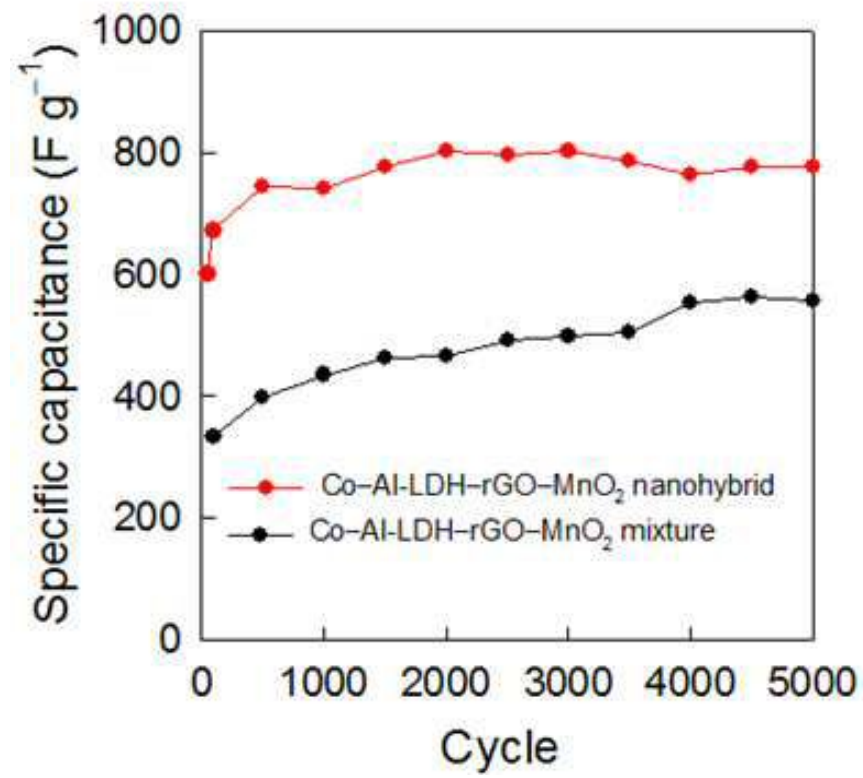
도면16



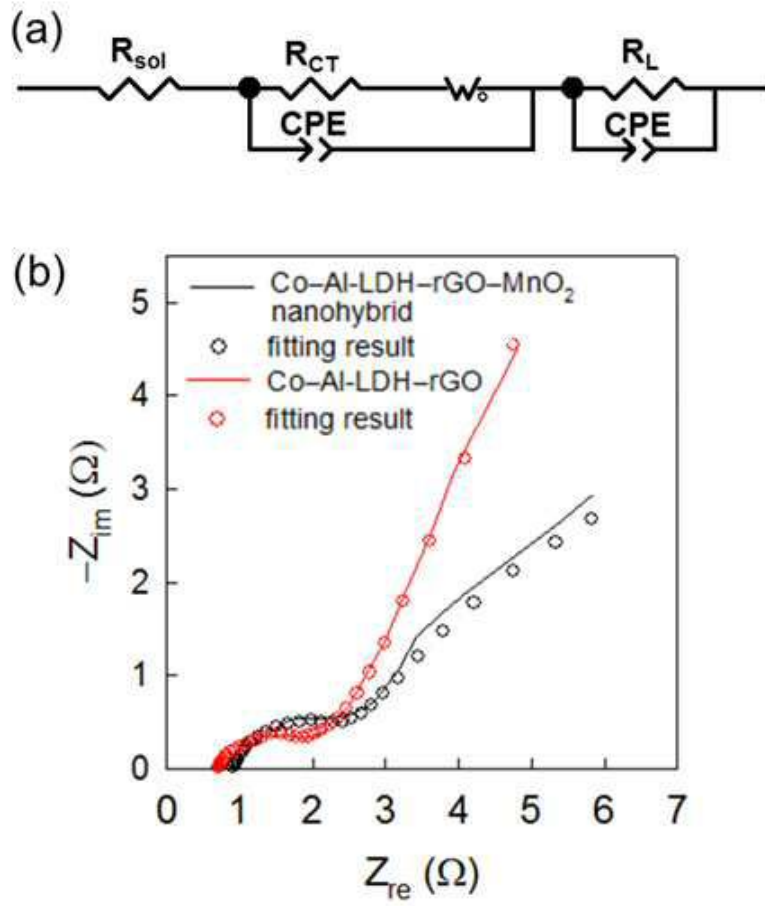
도면17



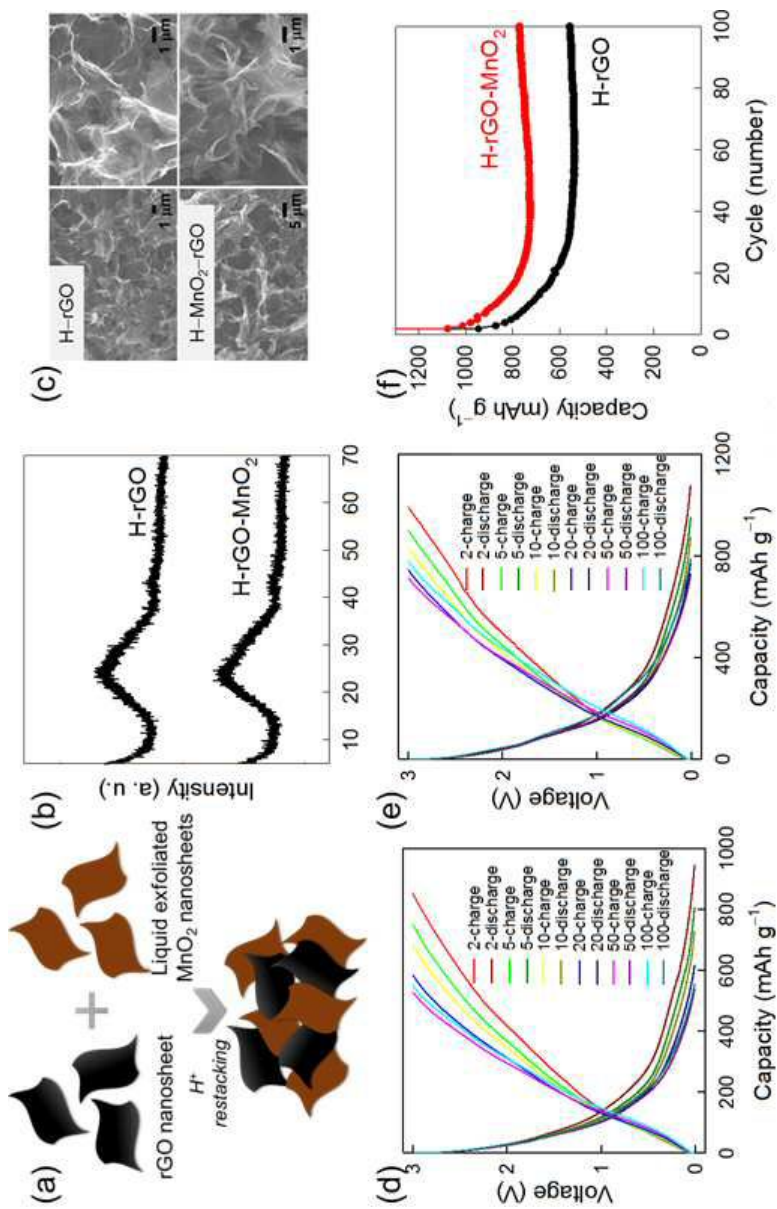
도면18



도면19



도면20



도면21

