



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0072747  
(43) 공개일자 2013년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) H01G 4/008 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2011-0140298

(22) 출원일자 2011년12월22일

심사청구일자 2011년12월22일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

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

성다영

서울특별시 광진구 독성로 576, 311동 1002호 (자양동, 우성아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

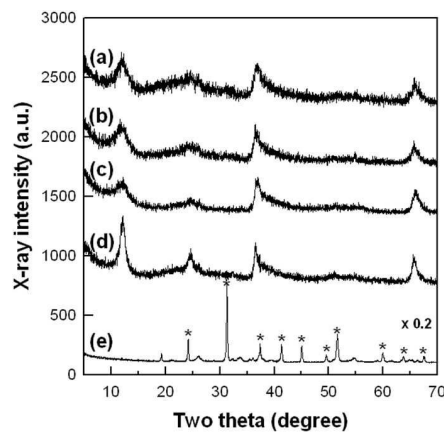
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 망간 산화물/그래핀 나노복합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 상온에서의 액상 반응을 통해 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 합성하는 것을 포함하는 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의해 제조된 망간 산화물/그래핀 나노복합체 및 이를 포함하는 전극재료 및 슈퍼캐패시터용 전극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0030320

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업

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

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2016.09.29

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

망간 전구체와 그래핀을 액상 반응시키는 것을 포함하는, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 망간 전구체와 그래핀 콜로이드를 혼합한 후 반응시켜 반응 용액을 수득하는 단계; 및,

상기 반응 용액에 산화제를 첨가하여 반응시키는 단계

를 포함하는, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 망간 전구체와 상기 그래핀 콜로이드를 혼합한 후 0℃ 내지 50℃에서 반응시키는 것인, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 망간 전구체는 2가의 망간을 함유하는 전구체를 포함하는 것인, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 산화제는  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것인, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

### 청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 산화제를 첨가하여 반응시킨 반응용액을 원심분리하여 상기 형성된 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 세척하는 단계를 추가 포함하는, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 세척하는 단계 후에 상기 형성된 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 건조하는 단계를 추가 포함하는, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 산화제는 상기 망간 전구체에 대하여 1 : 1 내지 5의 몰비로 첨가되는 것인, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀은 순수 그래핀, RGO(reduced graphane oxide), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 망간 산화물/그래핀 나노복합체에 있어서 상기 망간 산화물은  $\delta\text{-MnO}_2$ 인 것인, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 망간 산화물/그래핀 나노복합체는 판상 형태인 것인, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는, 망간 산화물/그래핀 나노복합체.

#### 청구항 13

제 12 항에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는, 전극재료.

#### 청구항 14

제 12 항에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는, 슈퍼캐패시터용 전극.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본원은 망간 산화물/그래핀 나노복합체, 상기 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법, 및 상기 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는 전극재료 및 슈퍼캐패시터용 전극에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 최근 전기자동차, 하이브리드 자동차의 발명의 따라 리튬이차전지와 함께 전원공급장치로서 슈퍼캐패시터의 중요성이 부각되고 있다. 이에 따라 작고 가벼우면서도 고출력 고용량의 성능을 갖는 슈퍼캐패시터를 만들기 위

한 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 슈퍼캐패시터 전극으로서 연구되는 물질들은 탄소, 금속산화물, 전도성 고분자 등이 있는데 특히, 금속산화물은 전극물질과 전해질 사이의 추가적인 패러데이 반응에 의해 다른 전극물질보다 더 큰 비정전용량을 내는 장점을 지니고 있다. 루테튬옥사이드는 금속산화물 중 전극물질로 가장 먼저, 오랫동안 연구가 진행되어 왔다. 다른 금속산화물들에 비해 월등히 높은 비정전용량을 기록하고 있지만 그 전구체의 적은 보존량과 높은 가격 때문에 대체 금속산화물 개발에 대한 연구가 요구되고 있다.

[0003] 그 중 특히 망간 산화물은 루테튬옥사이드의 높은 비정전용량을 충족할 수 있으면서도 전구체의 많은 보존량과, 저렴한 가격, 합성의 용이성 때문에 루테튬옥사이드를 대신할 전극물질로서 많은 각광을 받고 있다. 하지만 망간 산화물은 이런 여러 장점들에도 불구하고 전기전도도가 낮아서 그 실제 사용에 있어서는 한계를 가지고 있다. 이런 한계점을 극복하기 위해 망간산화물을 전기전도도가 높은 물질과 혼성화하여 전극물질로서 특성을 개선시키는 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 많은 가능한 물질 중에 그래핀은 탄소 원자 한 층으로 이루어진 2차원의 평면구조를 가진 물질로서 높은 전기전도도를 비롯한 여러 우수한 물성들을 가지고 있어 그 소재 자체에 대한 연구뿐만 아니라 망간산화물을 비롯한 전이금속 산화물과 혼성화하여 전극물질로서 연구가 많이 이루어지고 있는 물질이다.

[0004] 한편, 전극을 구성하는 전극물질로서 선택될 때 가장 중요한 요인 중 하나가 넓은 비표면적에 의해 드러난 활성 표면이 많이 있어야 한다는 것이다. 이는 전해질의 이온의 확산 속도, 접근 가능한 표면의 확대와 관련이 있고 이는 결국 높은 비정전용량과 상관이 있다. 이에 따라 벌크상보다 훨씬 큰 표면적을 지니는 1D 또는 2D 구조의 금속산화물을 캐패시터의 전극 물질로의 응용성 평가에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

[0005] 다른 몇몇 연구들에서 이런 망간산화물과의 나노복합체를 합성하는 방법들이 보고된 바 있는데, 현재 사용되고 있는 대부분의 합성법들이 전기전착법이나 수열합성 등을 사용하여 외부 전력을 공급하거나(대한민국 공개특허 제10-2010-0037689) 고온 고압의 조건과 특수한 장비를 필요로 하는 것들이 많아 에너지적, 경제적 측면에서 취약점을 가지고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 이에, 본원은 상온에서의 액상 반응을 통해 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 합성하는 것을 포함하는 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의해 제조된 망간 산화물/그래핀 나노복합체 및 이를 포함하는 전극재료 및 슈퍼캐패시터용 전극을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, 망간 전구체와 그래핀을 액상 반응시키는 것을 포함하는, 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 의해 제조된 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 제공한다.

[0010] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면의 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는 전극재료를 제공한다.

[0011] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 2 측면의 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극을 제공한다.

### 발명의 효과

[0012] 본원의 망간 산화물/그래핀 나노복합체는 특수한 장비나 물질, 또는 계면활성제 없이 저온 저압의 조건에서 상온 합성법으로 용이하게 합성할 수 있어, 기존의 나노 복합체 합성법에 비해 경제성과 용이성 면에서 매우 우수하다. 본원에서는 그래핀을 사용하여 기존에 알려진 나노복합체 상온 합성법의 취약점이었던 긴 반응시간을 크게 단축시켜 보다 효과적으로 나노복합체를 합성할 수 있다. 또한 본원의 망간 산화물/그래핀 나노복합체는 우수한 비표면적 수치 및 정전용량 수치를 나타내고 있어 슈퍼캐패시터용 전극으로서의 우수한 활성을 나타낸다.

## 도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 분말 X선 회절 그래프이다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 전자 주사 전자현미경 사진이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 투과 전자현미경 사진이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 질소 등은 흡탈착 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 CV 그래프이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 비정전용량 수치를 나타낸 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0015] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0019] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합들”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.

[0021] 이하, 본원의 망간 산화물/그래핀 나노복합체, 이의 제조 방법, 및 상기 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는 전극재료 및 슈퍼캐패시터용 전극에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 제 1 측면에 따른 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조 방법은, 망간 전구체와 그래핀을 액상 반응시키는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어인 “망간 산화물/그래핀 나노복합체”는 망간 산화물과 그래핀의 나노복합체를 의미하는 것으로서, 망간 산화물과 그래핀이 혼성화되어 나노크기의 복합체를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 전구체와 그래핀 콜로이드를 혼합한 후 반응시켜 반응 용액을 수득하는 단계; 및, 상기 반응 용액에 산화제를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 전구체와 상기 그래핀 콜로이드를 혼합한 후 약 0℃ 내지 약 50℃, 약 0℃ 내지 약 40℃, 약 0℃ 내지 약 30℃, 약 10℃ 내지 약 50℃, 약 10℃ 내지 약 40℃, 약 10℃ 내지 약 30℃,

약 20℃ 내지 약 50℃ 또는 약 20℃ 내지 약 40℃의 온도에서 반응시킬 수 있으며, 예를 들어 상온(약 25℃)에서 반응시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 전구체는 2가의 망간을 함유하는 전구체, 예를 들어,  $MnCO_3$ ,  $MnO$ ,  $MnSO_4$ ,  $MnNO_3$  또는 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화제는  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $Li_2S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$ ,  $K_2S_2O_8$  및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화제를 참가하여 반응시킨 반응용액을 원심분리하여 상기 형성된 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 세척하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 세척하는 단계 후에 상기 형성된 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 건조하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화제는 상기 망간 전구체에 대하여 약 1 : 약 1 내지 약 5의 몰비, 예를 들어 약 1 : 약 2.8의 몰비로 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀은 순수 그래핀, RGO(reduced graphene oxide), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물/그래핀 나노복합체에 있어서 상기 망간 산화물은  $\delta-MnO_2$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물/그래핀 나노복합체는 판상 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 제 2 측면은 상기 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조된 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 제공할 수 있다.
- [0034] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 2 측면의 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는 전극재료를 제공할 수 있다.
- [0035] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 2 측면의 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는 슈퍼캐패시터용 전극을 제공할 수 있다.

[실시예]

<실시예 1> 망간 산화물/그래핀 나노복합체의 제조

- [0038] 반응물로는 2가의 망간 전구체인  $MnCO_3$ 와 산화제  $(NH_4)_2S_2O_8$ 를 사용하였고, 반응에 첨가한 그래핀은 Hummers method를 통해 합성한 것으로 콜로이드 상인 것을 사용하였다. 자세한 합성 방법은 다음과 같다.
- [0039] 그래핀 콜로이드 0 ml, 10 ml, 30 ml, 60 ml, 및 100 ml에 망간 산화물 나노 구조체의 전구체 물질인  $MnCO_3$  0.8912 g을 첨가하여 충분히 반응시켰다. 이때 용매의 전체 부피는 증류수를 이용하여 60 ml로 맞췄다. 단, 그래핀 콜로이드를 100 ml 넣은 시료에 한해서는 전체부피를 콜로이드의 용매 부피인 100 ml로 맞추었다. 그래핀 콜로이드를 넣지 않은 것(0 ml)은 비교예로서 주후 특성분석에 사용하였다. 두 물질이 충분히 반응하여 침전물이 생기면 산화제  $(NH_4)_2S_2O_8$ 를 전구체:  $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 몰비가 1:2.8이 되도록 취한 뒤 함께 비커에 넣어 상온(25℃)에서 교반하며 반응시켰다. 반응 시간은 각각에 대해 그래핀 콜로이드를 첨가하지 않았을 경우 하루 동안 산화제와 반응시키고, 그래핀 콜로이드 10 ml를 첨가하였을 경우 5 시간 동안, 그래핀 콜로이드 30 ml를 첨가하였을 경우 2 시간 동안, 그래핀 콜로이드 60 ml를 첨가하였을 경우 1 시간 30 분 동안, 그래핀 콜로이드 100 ml를 첨가하였을 경우 1 시간 동안 산화제와 반응시켰다. 반응 후 얻어진 침전물은 14,000 rpm에서 10 분 동안 원심분리를 통해 수득하였다. 남아있는 이온들을 제거하기 위해 증류수로 충분히 씻어준 후 50℃ 오븐에서 하루 이상 건조하였다.

[0040] <실시예 2> 망간 산화물/그래핀 나노복합체를 포함하는 전극의 제조

[0041] 상기 실시예 1의 망간 산화물/그래핀 나노복합체, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 및 PVD를 75:20:5 (wt%)의 비율로 섞은 후 N-메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone)용액 1 ml 내지 2 ml를 첨가해 슬러리 상태의 전극물질을 만들었다. 충분한 초음파처리와 교반을 통해 물질을 잘 분산시킨 슬러리를 스테인레스 스틸판에 닥터 블레이드(doctor blade) 방법을 이용해 코팅하였다. 80℃ 진공오븐에서 한 두 시간 건조한 후 10 MPa의 압력으로 전극 물질과 스테인레스 스틸판을 압착시켰다. 셀(Cell) 측정을 하기 위해 전해질 용액에 3 시간 동안 담가두었다. 전해질 용액으로는 0.2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  수용액을 사용하였다.

[0042] <실험예 1> 특성분석

[0043] 상기 실시예 1의 망간 산화물/그래핀 나노복합체 및 비교예의 망간산화물의 결정 구조 및 결정 형태를 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction; XRD)을 실시하여 조사하여 그 결과를 도 1에 도시하였다. 상기 실시예 1의 망간 산화물/그래핀 나노복합체 및 비교예의 결정 형태를 전자-주사 전자 현미경 분석 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM)으로 분석하고, 그 결과를 각각 도 2 및 도 3에 나타냈다. 상기 실시예 1의 망간 산화물/그래핀 나노복합체 및 비교예의 비표면적 및 다공성 구조를 77 K에서 질소 등은 흡탈착 실험을 통해 조사하여 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0044] 도 1은 망간 전구체  $\text{MnCO}_3$ 에 그래핀 콜로이드 0 ml, 10 ml, 30 ml, 60 ml, 및 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 내지 24 시간 반응 후 생성물에 대한 분말 X선 회절 그래프이다. 각각에 대해 (a)는 그래핀 콜로이드 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 반응시킨 생성물을 나타내고, (b)는 그래핀 콜로이드 60 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 30 분 반응시킨 생성물, (c)는 그래핀 콜로이드 30 ml 첨가 후 산화제와 2 시간 반응시킨 생성물, (d)는 그래핀 콜로이드 10 ml 첨가 후 산화제와 5 시간 반응시킨 생성물, (e)는 그래핀 콜로이드를 첨가하지 않고 산화제와 망간 전구체만 5 시간 반응시켜 얻은 생성물(비교예)의 XRD 결과이다. 그래핀 콜로이드를 첨가하지 않고  $\text{MnCO}_3$ 와 산화제만 5 시간 반응시켰을 경우(비교예) 2가의 전구체  $\text{MnCO}_3$ 의 XRD 회절 패턴이 거의 그대로 보이는 것과 달리 그래핀 콜로이드 10 ml를 첨가한 뒤 산화제와 반응시킬 경우 5 시간만에 전구체가 완전히 산화되어  $\delta\text{-MnO}_2$ 가 생성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 (a) 내지 (d)의 그래프에서 그래핀의 양이 10 ml, 30 ml, 60 ml, 100 ml로 증가할수록  $\delta\text{-MnO}_2$ 가 생성되는데 걸리는 시간이 더 단축된다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때 그래핀 콜로이드의 첨가가  $\delta\text{-MnO}_2$ 의 생성을 촉진한다는 것을 알 수 있다.

[0045] 도 2는 망간 전구체  $\text{MnCO}_3$ 에 그래핀 콜로이드 0 ml, 10 ml, 30 ml, 60 ml, 및 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 내지 24 시간 반응 후 생성물에 대한 전자 주사 현미경 사진이다. 각각에 대해 (a)는 그래핀 콜로이드를 첨가하지 않고 산화제와 망간 전구체만 24 시간 반응시켜 얻은 생성물(비교예)을 나타내고, (b)는 그래핀 콜로이드 10 ml 첨가 후 산화제와 5 시간 반응시킨 생성물, (c)는 그래핀 콜로이드 30 ml 첨가 후 산화제와 2 시간 반응시킨 생성물, (d)는 그래핀 콜로이드 60 ml 첨가 후 산화제와 1.5 시간 반응시킨 생성물, (e)는 그래핀 콜로이드 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 반응시킨 생성물의 SEM 이미지이다. (a)에서 확인할 수 있듯이  $\delta\text{-MnO}_2$ 는 두께가 10 nm 내지 20 nm, 측면길이가 ~200 nm정도 되는 판상 형태를 가진다. (b)-(e)는 그래핀 콜로이드를 첨가하여 합성한  $\delta\text{-MnO}_2$ 의 이미지로 각각에 해당하는 반응 시간에 대해서도 판상 형태의  $\delta\text{-MnO}_2$ 가 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 상온에서 산화제와 벌크한 2가 망간 전구체만을 반응시켜 망간 산화물 나노 구조체를 합성하는 데는 비교적 긴 반응 시간이 소요되지만, 그래핀을 첨가할 경우 그 양이 아주 소량에 불과할지라도 나노 사이즈의 망간 산화물이 형성되는데 걸리는 반응 시간이 매우 큰 폭으로 줄어든다는 것을 알 수 있다. 또 이러한 효과는 첨가해주는 그래핀의 양이 증가할수록 더욱 커지는데 이를 통해 그래핀이 망간 산화물 나노 구조체를 형성하는 데 촉매와 같은 역할을 하며 반응 시간을 효과적으로 단축시키는데 기여한다는 결론을 내릴 수 있다.

[0046] 도 3은 망간 전구체  $\text{MnCO}_3$ 에 그래핀 콜로이드 0 ml, 10 ml, 30 ml, 60 ml, 및 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간

내지 24 시간 반응 후 생성물에 대한 투과 전자 현미경 사진이다. 각각에 대해 (a)는 그래핀 콜로이드를 첨가하지 않고 산화제와 망간 전구체만 24 시간 반응시켜 얻은 생성물(비교예)을 나타내고, (b)는 그래핀 콜로이드 10 ml 첨가 후 산화제와 5 시간 반응시킨 생성물, (c)는 그래핀 콜로이드 30 ml 첨가 후 산화제와 2 시간 반응시킨 생성물, (d)는 그래핀 콜로이드 60 ml 첨가 후 산화제와 1.5 시간 반응시킨 생성물, (e)는 그래핀 콜로이드 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 반응시킨 생성물의 TEM 이미지이다. 그래핀 콜로이드를 첨가하지 않고 산화제와 전구체만 반응시켜 합성한 시료의 경우 앞서 SEM 결과에서도 확인할 수 있었던 두께 10 nm 내지 20 nm, 측면길이 ~200 nm 정도의 판상 형태를 가지는  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>만 관찰된 반면, 그래핀 콜로이드를 첨가하여 합성한 시료의 경우 측면 길이가 수 마이크로미터 정도 되는 큰 판 위에 얇은 판들이 말려져 올라가 있는 형태로 크기가 서로 다른 두 종류의 판이 서로 혼재되어 있음을 알 수 있었다. 그래핀 나노 시트의 측면 길이가 수 마이크로미터에 해당한다는 점을 고려해 볼 때 TEM 이미지에서 보이는 보다 큰 판 모양의 물질이 그래핀이고, 그 위에 얇게 말려 있는 판이  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>로 이 두 가지 물질이 서로 복합체를 이루며 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 앞서 XRD와 SEM에서 얻어진 결과들과 종합하여 볼 때, 그래핀이 망간 산화물 나노 구조체를 형성하는 데 걸리는 반응 시간을 효과적으로 단축시킬 뿐만 아니라 반응물로서 망간 산화물 나노 구조체와 혼성화를 이루어 망간 산화물이 가지고 있는 물성을 보완하는데 기여할 것으로 추측할 수 있다.

[0047] 도 4는 망간 전구체 MnCO<sub>3</sub>에 그래핀 콜로이드 0 ml, 10 ml, 30 ml, 60 ml, 및 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 내지 24 시간 반응 후 생성물에 대한 질소 등은 흡탈착 사진이다. 각각에 대해 (a)는 그래핀 콜로이드를 첨가하지 않고 산화제와 망간 전구체만 24 시간 반응시켜 얻은 생성물(비교예)을 나타내고, (b)는 그래핀 콜로이드 10 ml 첨가 후 산화제와 5 시간 반응시킨 생성물, (c)는 그래핀 콜로이드 30 ml 첨가 후 산화제와 2 시간 반응시킨 생성물, (d)는 그래핀 콜로이드 60ml 첨가 후 산화제와 1.5 시간 반응시킨 생성물, (e)는 그래핀 콜로이드 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 반응시킨 생성물의 BET결과이다. (a)의 결과를 보면 그래핀 없이 합성한  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>의 경우 비표면적이 77 m<sup>2</sup>/g으로 비교적 작지만 그래핀을 첨가한 (b) 내지 (e)의 시료는 비표면적이 160 m<sup>2</sup>/g 내지 265 m<sup>2</sup>/g으로 2~3배 정도 크게 증가했다는 것을 확인할 수 있었다. 비표면적이 더 큰 물질일수록 전극 물질로 사용하였을 때 대체로 더 우수한 특성을 보인다는 점을 고려해볼 때 본 합성법을 통해 만든 시료는 망간산화물만 존재하는 시료보다 더 우수한 전극 특성을 가질 것으로 기대해 볼 수 있다.

#### [0048] <실험예 2> 전기화학적 측정

[0049] 상기 실시예 1의 망간 산화물/그래핀 나노복합체 및 비교예의 망간산화물의 CV(Cyclic Voltamogram)를 측정하여 그 결과를 도 5에 나타냈다. 또한 상기 실시예 1의 망간 산화물/그래핀 나노복합체 및 비교예의 망간산화물의 사이클 별 비정전용량값을 계산하여 도 6에 도시하였다.

[0050] 도 5는 망간 전구체 MnCO<sub>3</sub>에 그래핀 콜로이드 0 ml, 10 ml, 30 ml, 60 ml, 및 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 내지 24 시간 반응후 생성물에 대한 CV 그래프이다. 각각에 대해 (a)는 그래핀 콜로이드를 첨가하지 않고 산화제와 망간 전구체만 24 시간 반응시켜 얻은 생성물(비교예)을 나타내고, (b)는 그래핀 콜로이드 10 ml 첨가 후 산화제와 5 시간 반응시킨 생성물, (c)는 그래핀 콜로이드 30 ml 첨가 후 산화제와 2 시간 반응시킨 생성물, (d)는 그래핀 콜로이드 60 ml 첨가 후 산화제와 1.5 시간 반응시킨 생성물, (e)는 그래핀 콜로이드 100 ml 첨가 후 산화제와 1 시간 반응시킨 생성물의 CV 결과이다. 합성한 시료들 모두 슈퍼캐패시터에서 나타나는 전형적인 직사각형의 그래프 모양과 비슷한 양상을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 각각에 대해 비정전용량은 (a)의 경우 첫 사이클부터 계속적으로 증가하여 500번째 사이클부터 안정화가 되고 평균 132 F/g의 값을 나타낸다. (b)의 경우도 마찬가지로 사이클 수가 반복될수록 비정전용량 값이 증가하여 189 F/g로 유지되고, (c)는 222 F/g, (d)는 204 F/g, (e)는 189 F/g으로 유지된다. 각 시료들에 대해 사이클 별로 비정전용량 값을 계산하여 도 6에 도시하였다. 도 6에서 그래핀 콜로이드를 0 ml 넣은 시료는 다이아몬드로, 10 ml는 세모로, 30 ml는 동그라미로, 60 ml는 네모로, 100 ml는 십자가 모양으로 표시하였다. 앞서 언급한 것처럼 합성한 모든 시료들이 5,000번째 사이클까지 비정전용량의 감소없이 우수한 전극 활성을 보이며 모든 사이클 영역에서  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>와 그래핀이 혼성화되어 있는 (b) 내지 (e)의 시료가  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>만 존재하는 (a)의 경우보다 더 큰 비정전용량 값을 가진

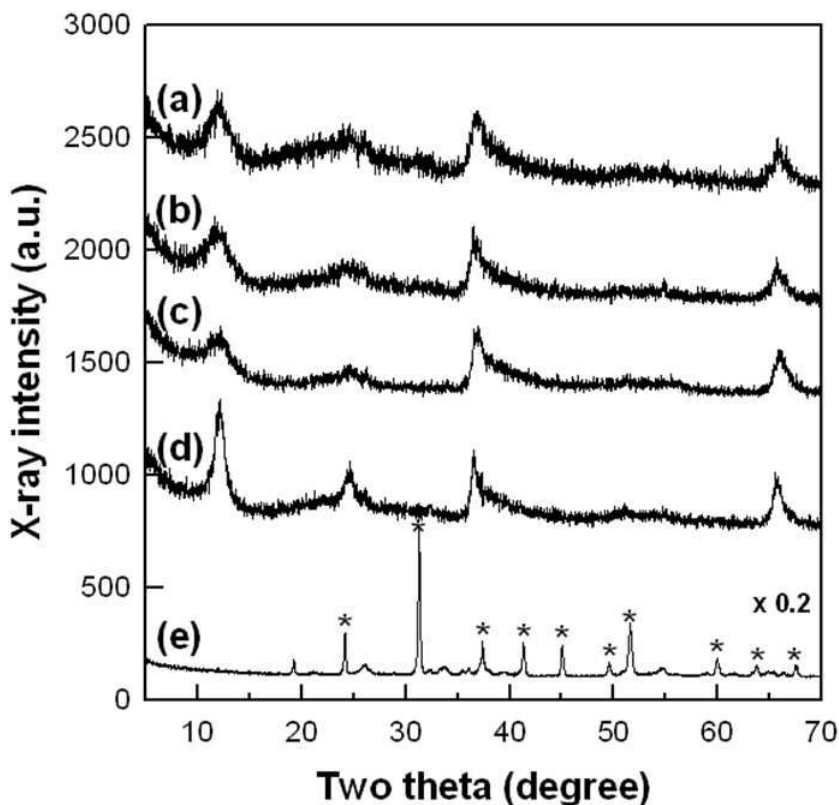
다는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 본 연구에서 합성한 그래핀- $\delta$ - $\text{MnO}_2$  나노복합체가 슈퍼캐패시터로서 우수한 특성을 가지는 전극 물질로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

[0051] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 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.

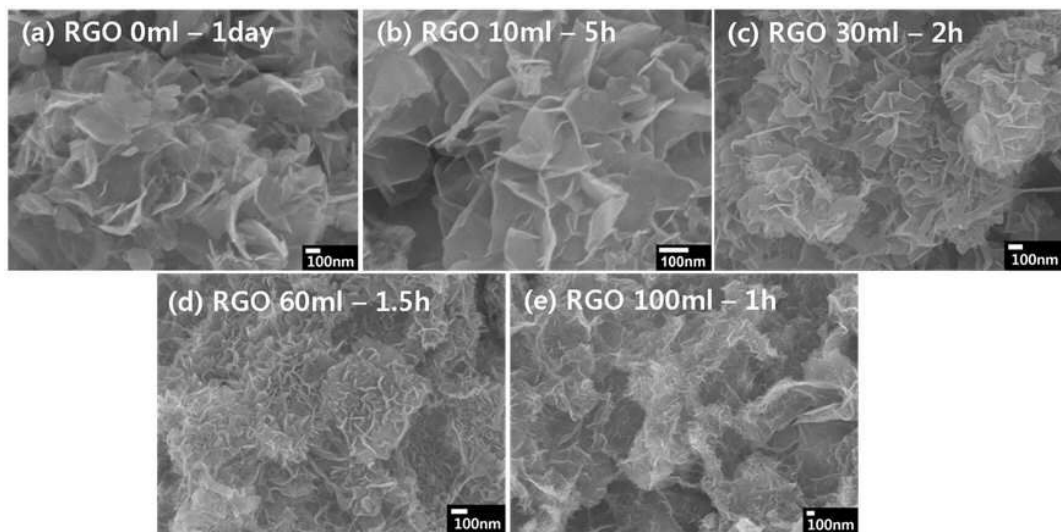
[0052] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

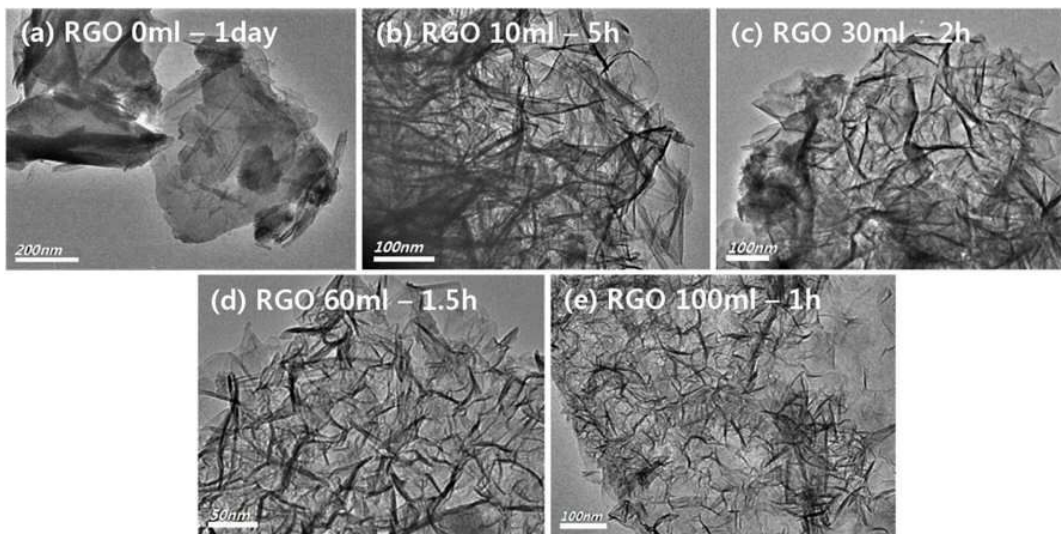
### 도면1



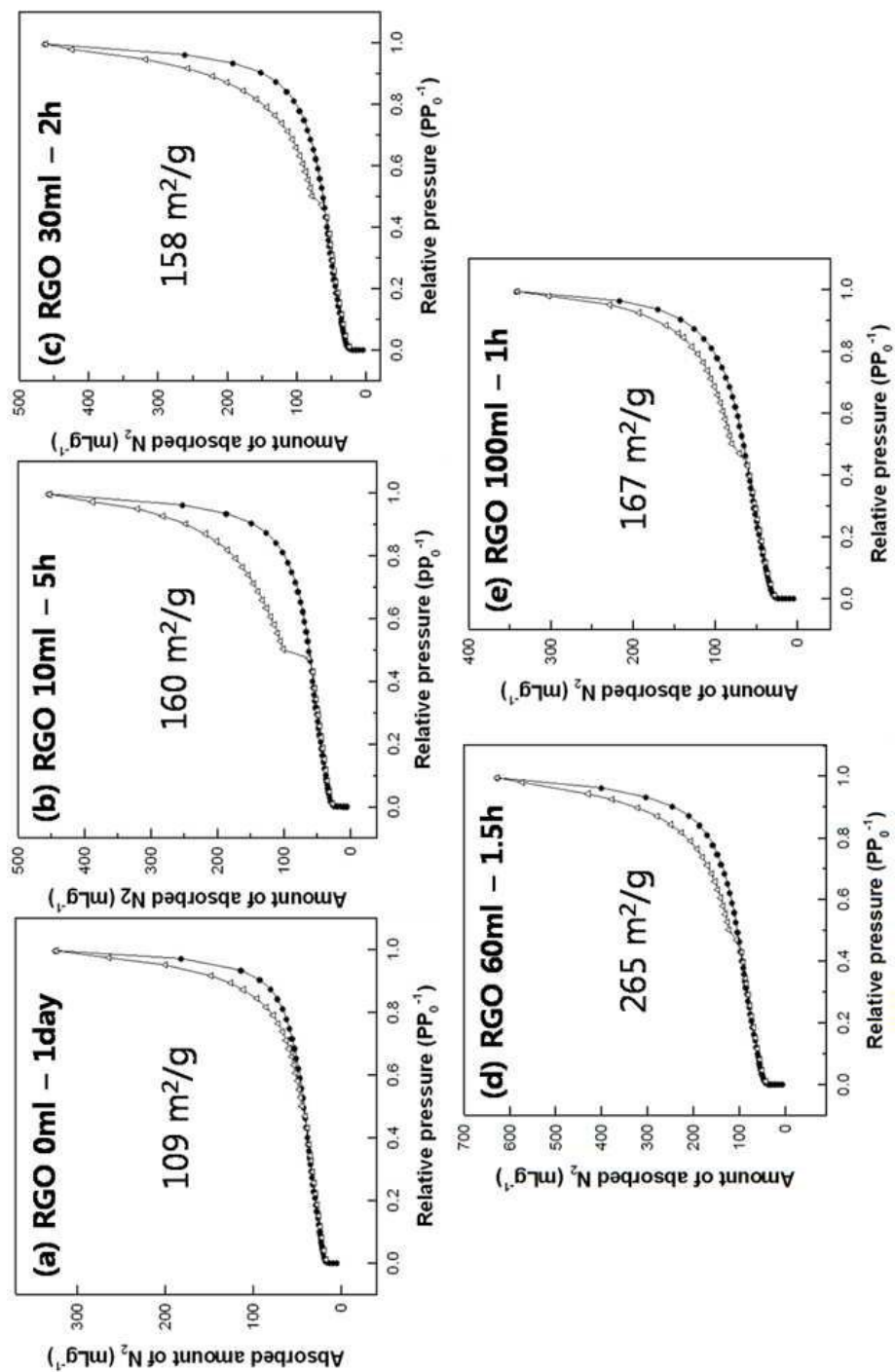
도면2



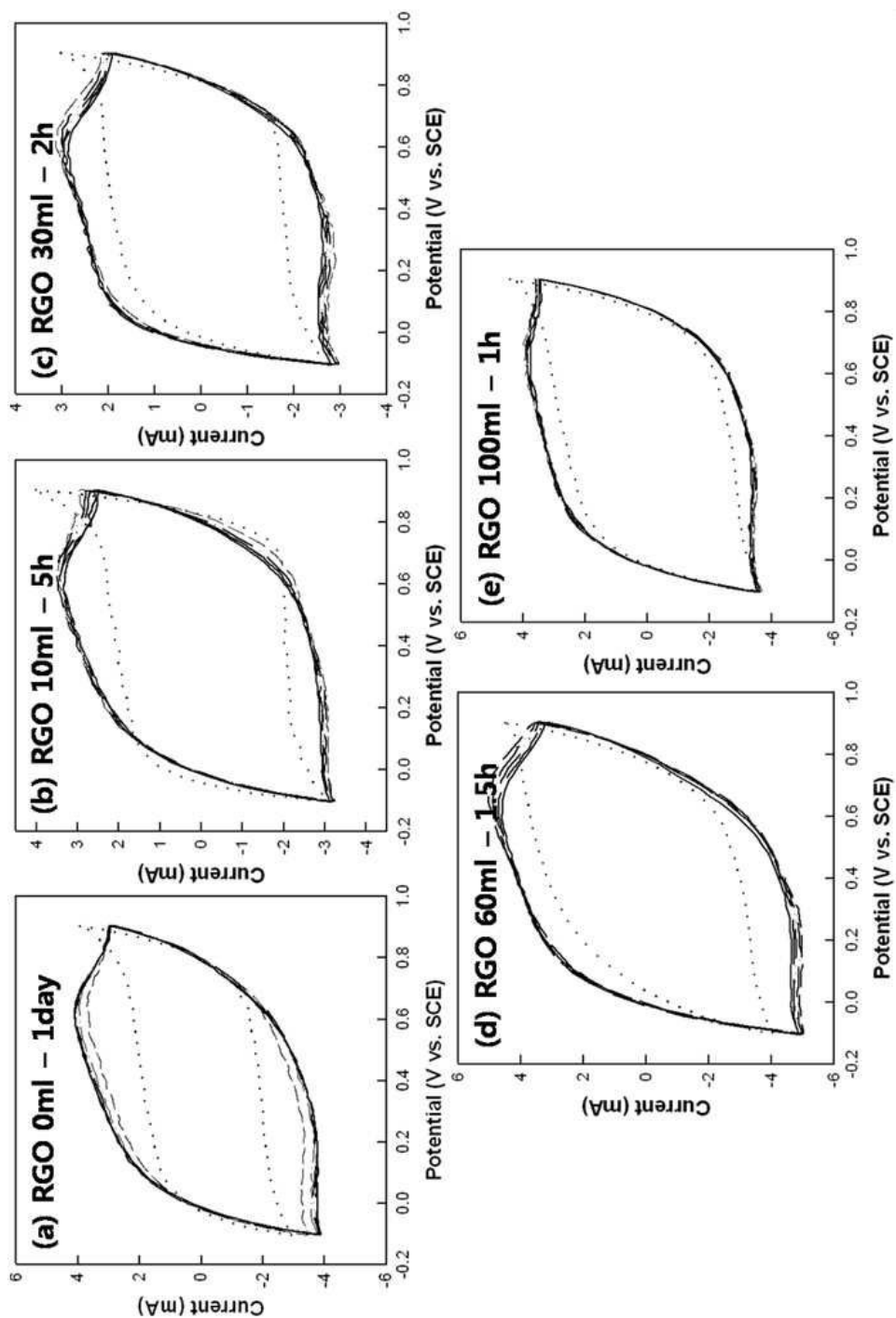
도면3



도면4



도면5



도면6

