

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0121943 (43) 공개일자 2012년11월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)		(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(21) 출원번호	10-2011-0039624	(72) 발명자 황성주 서울특별시 마포구 토정로 167, 해모로아파트 108동 1301호 (창전동)
(22) 출원일자	2011년04월27일	이유리 서울특별시 영등포구 신길6동 3714-1번지 2층
심사청구일자	2011년04월27일	(74) 대리인 특허법인엠에이피에스

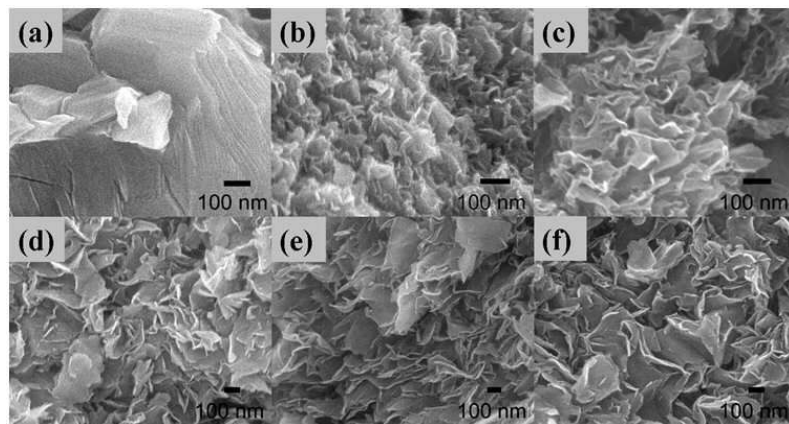
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 다공성 2차원 나노복합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 서로 혼성화(hybridization)된 그래핀 나노시트와 층상망간산화물 나노시트를 포함하는 다공성 2차원 나노복합체, 상기 다공성 2차원 나노복합체의 제조방법, 및 상기 다공성 2차원 나노복합체를 포함하는 전극재료를 제공한다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0029069

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업

연구과제명 우수한 출력특성을 갖는 리튬이차전지 전극용 2차원나노구조 복합체의 화학적 합성법 개발

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2011.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

서로 혼성화(hybridization)된 그래핀 나노시트와 층상망간산화물 나노시트를 포함하는, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

복수개의 상기 층상망간산화물 나노시트에 복수개의 상기 그래핀 나노시트가 혼입됨으로써 혼성화되어 형성된 것인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 복수개의 층상망간산화물 나노시트 및 복수개의 상기 그래핀 나노시트 각각의 사이에 층간삽입된(intercalated) 알칼리 금속의 양이온을 추가 포함하는, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트는 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, RGO)을 포함하는 나노시트인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀-층상망간산화물 나노복합체는 메조세공을 가지는 것인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트와 상기 층상망간산화물 나노시트의 중량비는 0.05 내지 0.5 : 1 인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

50 m²/g 내지 100 m²/g의 표면적을 가지는 것인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

80 m²/g 내지 100 m²/g의 표면적을 가지는 것인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 층상망간산화물 나노시트에 함유된 망간 양이온은 Mn³⁺ 와 Mn⁴⁺를 포함하는 혼합 산화상태를 가지는 것인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

100 Farad/g 내지 200 Farad/g의 비정전용량(specific capacitance)을 가지는 것인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

150 Farad/g 내지 200 Farad/g의 비정전용량(specific capacitance)을 가지는 것인, 다공성 2차원 나노복합체.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 2차원 나노복합체를 포함하는, 전극재료.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

100 Farad/g 내지 200 Farad/g의 비정전용량(specific capacitance)을 가지는 것인, 전극재료.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

150 Farad/g 내지 200 Farad/g의 비정전용량(specific capacitance)을 가지는 것인, 전극재료.

청구항 15

그래핀 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액을 준비하고;

층상망간산화물 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액을 준비하고; 및

상기 그래핀 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액과 상기 층상망간산화물 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 혼합하는 것:

을 포함하는, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 2차원 나노복합체의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 층상망간산화물 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 준비하는 것은, 양성자화된 층상구조 망간산화물을 테트라알킬암모늄염과 반응시켜 박리된(exfoliated) 층상망간산화물 나노시트를 형성하는 것을 포함하는 것인,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 2차원 나노복합체의 제조 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액과 상기 층상망간산화물 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 혼합한 후, 알칼리 금속의 양이온을 함유하는 수성 용액을 첨가하여 공응집(co-flocculation)시켜 상기 알칼리 금속의 양이온에 의하여 상기 그래핀 나노시트와 상기 층상망간산화물 나노시트가 재조립(reassembling)하는 것을 추가 포함하는,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 2차원 나노복합체의 제조 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트는 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, RGO)을 포함하는 나노시트인,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 2차원 나노복합체의 제조 방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트와 상기 층상망간산화물 나노시트의 중량비는 0.05 내지 0.5 : 1 인,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 2차원 나노복합체의 제조 방법.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트는 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, RGO)을 포함하는 나노시트인,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 2차원 나노복합체의 제조 방법.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본원은 서로 혼성화(hybridization)된 그래핀 나노시트와 층상망간산화물 나노시트를 포함하는 다공성 2차원 나노복합체, 이의 제조 방법 및 상기 다공성 2차원 나노복합체를 포함하는 전극재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소-중립(carbon-neutral) 동력원 수요의 증가에 따라 배터리 및 슈퍼커패시터(supercapacitors)와 같은 무방출-전기 에너지(emission-free electrical energy) 저장장치에 대한 연구가 증가하고 있다. 배터리에 비해, 슈퍼커패시터는 고전력밀도 및 우수한 순환성과 같은 여러 이점을 갖고 있다. 슈퍼커패시터의 이러한 특성들이 전기 자동차의 보조 전원의 필요조건을 만족시킨다. 슈퍼커패시터의 전기 에너지 저장은 전극 표면 근처의 전기 이중층의 형성뿐만 아니라 전극 물질의 표면 성분의 패러데이 산화환원(Faradic redox) 반응에 의해서 이루어진다. 전극 표면 부근의 전기화학적 과정에서 중요한 것은 슈퍼커패시터 적용에 매우 적합한 나노구조 전이

금속 산화물을 제공하는 것이다. 다양한 전이 금속 산화물 중에서, 루테튬 산화물이 큰 비정전용량(specific capacitance) 및 우수한 순환 특성을 포함하는 가장 유망한 전극 성능을 나타낸다. 그러나, 루테튬은 높은 가격, 높은 독성 및 농축 H_2SO_4 전해질의 사용과 같은 여러 문제들을 갖고 있다. 이에, 망간 산화물이 낮은 가격, 풍부한 매장량 및 낮은 독성으로 인해 전극 물질의 대안으로서 각광받고 있다. 0D 나노입자, 1D 나노와이어/나노로드, 및 3D 다공성 물질과 같은 다양한 형태의 나노구조 망간 산화물의 전극 적용에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에는 이러한 2D 나노구조 망간 산화물로도 연구가 확대되고 있다. 예를 들어, 박리된 2D 나노시트의 다공성 어셈블리가 높은 비정전용량 및 우수한 순환성을 갖는 우수한 전극 성능을 나타내고 있다.

[0003] 그러나, 지금까지 두 종류의 2D 나노시트, 즉, 층상 망간 산화물 및 RGO(reduced graphene oxide; RGO) 로 형성된 다공성 나노복합체에 대해 보고된 바 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에, 본원은 서로 혼성화(hybridization)된 그래핀 나노시트와 층상망간산화물 나노시트를 포함하는 다공성 2차원 나노복합체, 상기 다공성 2차원 나노복합체의 제조방법, 및 상기 다공성 2차원 나노복합체를 포함하는 전극재료를 제공하고자 한다.

[0005] 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

[0006] 본원의 일 측면은, 서로 혼성화(hybridization)된 그래핀 나노시트와 층상망간산화물 나노시트를 포함하는 다공성 2차원 나노복합체를 제공한다.

[0007] 본원의 다른 측면은, 상기 본원에 따른 다공성 2차원 나노복합체를 포함하는 전극재료를 제공한다.

[0008] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액을 준비하고; 층상망간산화물 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액을 준비하고; 및 상기 그래핀 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액과 상기 층상망간산화물 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 혼합하는 것:을 포함하는, 상기 본원에 따른 다공성 2차원 나노복합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 다공성 2차원 나노복합체는, 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide; RGO) 및 층상 MnO_2 의 다공성 리튬화(lithiated) 나노복합체를 제공하며, 상기 나노복합체는 박리된 RGO/층상 망가네이트(manganate) 나노시트와 리튬 이온과의 공응집에 의해 합성된 것으로, 분말 X-선 회절 분석에 따르면, MnO_2 및 RGO 나노시트 둘 다 리튬 이온과 함께 균일하게 재적층되어 $\sim 80-100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 큰 표면적을 갖고 메조세공이 형성된 고다공성 구조를 생성한다. 리튬 이온과의 제조 및 후, 층상 MnO_2 및 RGO 나노시트의 전자구조 및 면내(in-plane) 원자 배열에 있어서 유의할만한 변화는 없었으나, Li-RGO-층상 MnO_2 의 나노복합체는 Li-층상 MnO_2 나노복합체보다 우수한 $\sim 200 \text{ F/g}$ 의 높은 정전용량(capacitance)을 나타낸다. 이와 같이, 본원의 다공성 2차원 나노복합체는 전극 기능성 및 다공도의 개선된 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 (a) RGO 및 (b) 층상 MnO_2 나노시트의 콜로이드 현탁액 및 (c) 0.1, (d) 0.2, 및 (e) 0.3의 RGO/ MnO_2 부피 비율을 갖는 혼합된 콜로이드 현탁액의 사진을 나타낸 것이다.

도 2는 (a) 순수 $K_{0.45}MnO_2$, (b) 양성자화 망산 산화물, (c) Li-층상 MnO_2 나노복합체, (d) RGM1, (e) RGM2, 및 (f) RGM3의 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체, 및 (g) Li-RGO 나노복합체의 분말 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 3은 (a) 순수 층상 $K_{0.45}MnO_2$, (b) Li-층상 MnO_2 나노복합체, (c) Li-RGO- 나노복합체, 및 (d) RGM1, (e) RGM2, 및 (f) RGM3의 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 (a) Li-층상 MnO_2 나노복합체 및 (b) RGM2, (c) RGM3의 Li-RGO-층상? MnO_2 의 나노복합체 및 (d) 순수 층상 $K_{0.45}MnO_2$ 각각의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타낸 것이다. ○은 흡착 데이터이고 ●은 탈착 데이터이다.

도 5의 좌측 패널은 (a) RGM1, (b) RGM2, 및 (c) RGM3의 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체, (d) Li-층상 MnO_2 나노복합체, (e) 순수 $K_{0.45}MnO_2$, (f) 박리된 MnO_2 나노시트, (g) β - MnO_2 , 및 (h) $LiMn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ 의 Mn K-edge XANES 스펙트럼을 나타낸 것이다. 우측 패널은 6537-6545 eV의 프리-엣지(pre-edge) 영역의 확대도를 나타낸 것이다: (-) RGM1, (---) RGM2, 및 (?-?-) RGM3 의 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체, (···) Li-층상 MnO_2 나노복합체, (*) 순수 $K_{0.45}MnO_2$, (○) 박리된 MnO_2 나노시트, (□) β - MnO_2 , 및 (△) $LiMn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$.

도 6은 (a) RGM1, (b) RGM2, 및 (c) RGM3의 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체 및 (d) Li-층상 MnO_2 나노복합체의 정전류 밀도 0.5 mA cm^{-2} 에서 최초 몇몇 순환의 정전류식 전하-방전 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0012] 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.
- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 이하, 본원의 산소-환원용 전극촉매, 이의 제조방법 및 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 본원의 일 측면에 따른 다공성 2차원 나노복합체는, 서로 혼성화(hybridisation)된 그래핀 나노시트와 층상망간산화물 나노시트를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 2차원 나노복합체는 복수개의 상기 층상망간산화물 나노시트에 복수 개의 상기 그래핀 나노시트가 혼입됨으로써 혼성화되어 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 층상망간산화물 나노시트 및 복수개의 상기 그래핀 나노시트 각각의 사이에 층간삽입된(intercalated) 알칼리 금속의 양이온을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, RGO)을 포함하는 나노시트일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀-층상망간산화물 나노복합체는 메조세공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 나노시트와 상기 층상망간산화물 나노시트의 중량비는 약 0.05 내지 약 0.5 : 약 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 그래핀 나노시트와 상기 층상망간산화물 나

노시트의 중량비는 약 0.05 내지 약 0.5 : 약 1, 또는 약 0.08 내지 약 0.3 : 약 1, 또는 약 0.08 내지 약 2.9 : 약 1, 또는 약 0.18 내지 약 0.3 : 약 1, 또는 약 0.18 내지 약 2.9 : 약 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0022] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 나노복합체는 약 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 또는 약 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 일 구현예에 있어서, 상기 층상망간산화물 나노시트에 함유된 망간 양이온은 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 를 포함하는 혼합 산화 상태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 2차원 나노복합체는 약 100 내지 약 200 Farad/g, 또는 약 150 내지 약 200 Farad/g의 비정전용량(specific capacitance)을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 일 측면에 따른 전극재료는 상기 다공성 2차원 나노복합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 일 구현예에 있어서, 상기 전극재료는 약 100 내지 약 200 Farad/g, 또는 약 150 내지 약 200 Farad/g의 비정전용량(specific capacitance)을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 측면에 따른 상기 다공성 2차원 나노복합체의 제조방법은, 그래핀 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액을 준비하고; 층상망간산화물 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액을 준비하고; 및 상기 그래핀 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액과 상기 층상망간산화물 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 혼합하는 것:을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 일 구현예에 있어서, 상기 층상망간산화물 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 준비하는 것은, 양성자화된 층상구조 망간산화물을 다양한 테트라알킬암모늄염과 반응시켜 박리된(exfoliated) 층상망간산화물 나노시트를 형성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 테트라알킬암모늄염은 수산화테트라알킬암모늄을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 테트라알킬암모늄염에 있어서 알킬의 탄소수는 1 내지 10, 또는 1 내지 6일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 2차원 나노복합체의 제조 방법은, 상기 그래핀 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액과 상기 층상망간산화물 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 혼합한 후, 알칼리 금속의 양이온을 함유하는 수성 용액을 첨가하여 공응집(co-flocculation)시켜 상기 알칼리 금속의 양이온에 의하여 상기 그래핀 나노시트와 상기 층상망간산화물 나노시트가 재조립(reassembling)하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 알칼리 금속의 양이온은 Li^+ , Na^+ , 또는 K^+ 를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, RGO)을 포함하는 나노시트일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 나노시트와 상기 층상망간산화물 나노시트의 중량비는 약 0.05 내지 약 0.5 : 약 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 그래핀 나노시트와 상기 층상망간산화물 나노시트의 중량비는 약 0.05 내지 약 0.5 : 약 1, 또는 약 0.08 내지 약 0.3 : 약 1, 또는 약 0.08 내지 약 2.9 : 약 1, 또는 약 0.18 내지 약 0.3 : 약 1, 또는 약 0.18 내지 약 2.9 : 약 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] [실시예]
- [0034] <실시예 1> 다공성 2차원 나노복합체의 제조
- [0035] 전구체로서, RGO 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 변형된 Hummer법으로 제조하였다. 상기 Hummer법에 따른

그래핀 나노시트를 화학적으로 합성하는 법으로서 구체적인 제조방법은 다음과 같다. 그래파이트 분말에 황산과 산화제인 과망간산을 가해 산화된 그래파이트를 제조하였다. 상기 산화된 그래파이트를 0.05 wt%의 농도로 물에 분산시킨 후 박리화되지 않은 산화된 그래파이트를 제거하기 위해 원심분리를 통해 그래핀 옥사이드가 함유된 상등액을 수집하였다. 상기 제조한 그래핀 옥사이드 용액과 증류수를 같은 비율로 섞고 여기에 암모니아 용액과 하이드라진 용액을 소량 가해주고 85℃ 수조에서 1시간 동안 교반시켜 그래핀 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액을 수득하였다.

[0036] 상기 그래핀 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액 내의 하이드라진과 같은 잔여물을 제거하기 위해, 상기 제조된 바와 같은 RGO 현탁액을 투석하여 정제하였다. 다른 전구체로서, 박리된 층상 MnO_2 나노시트의 콜로이드 현탁액을 수산화테트라부틸암모늄(tetrabutylammonium hydroxide; TBA OH)과 양성자화된 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$ 를 반응시켜 제조하였다. RGO 함량이 증가함에 따라, 상기 혼합된 콜로이드 현탁액의 색깔이 더 진하게 변하였다.

[0037] 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 두 종류의 전구체 콜로이드 현탁액을 혼합하여 RGO 및 층상 망간 산화물의 균일한 혼합 현탁액을 제조하였으며, 상기 박리된 층상 금속 산화물의 수성 현탁액 내로 RGO 콜로이드가 잘 분산되었다.

[0038] 0.1:1, 0.2:1, 및 0.3:1의 RGO: MnO_2 부피 혼합 비율(v/v%)에 따라 세 종류의 혼합된 콜로이드 현탁액을 제조하였다. MnO_2 /RGO 나노시트의 혼합된 콜로이드 현탁액을 리튬 이온 수용액에 첨가하여 박리된 층상 망가네이트/RGO 나노시트의 리튬화 나노복합체를 합성하였다.

[0039] 상기 두 용액을 혼합한 후 바로 콜로이드 입자와 리튬 이온과의 응집이 일어났으며, 이것은 음전하-나노시트와 리튬 양이온 사이에 정전기적 상호작용의 결과이다. 실온에서 24시간 동안 반응시킨 후, 원심분리하여 상기 반응 현탁액으로부터 검은색 분말을 회수하고 증류수로 충분히 세척한 후 건조시켰다.

[0040] 상기 제조된 리튬화 망가네이트의 구조적 특성과 물리화학적 특성에 있어서 RGO 함량의 효과를 알아보기 위해, 각각 0.1, 0.2, 및 0.3의 RGO/ MnO_2 부피 혼합비율의 세 종류의 나노복합체를 RGO 및 층상 MnO_2 의 혼합된 콜로이드 현탁액 각각에 Li^+ 이온을 첨가하여 제조하였다.

[0041] 결과적으로 생성된 상기 세 종류의 나노복합체를 각각 RGM1, RGM2, 및 RGM3으로 명명하였다.

[0042] <특성분석>

[0043] Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 결정 구조를 분말 X-선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD)으로 분석하였다. 상기 나노복합체의 결정 형태를 전계 방사-주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM)을 사용하여 분석하였다.

[0044] 상기 나노복합체의 표면적 및 다공성 구조를 77 K에서 N_2 흡착-탈착 측정을 이용하여 분석하였다. 등온성 측정 전에, 상기 나노복합체 물질을 진공 하 150 °C에서 2시간 동안 탈기시켰다.

[0045] Mn K-엣지 X-선 흡수 분광 분석(X-ray absorption spectroscopic; XAS)을 한국의 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory; PAL)에서 빔 라인(beam line) 7C에서 설치된 시설인 광범위 X-선 흡수 미세 구조(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)를 사용하여 수행하였다. 가스-이온화 검출기를 사용하여 투과 모드로 실온에서 XAS 데이터를 수집하였다. Mn 금속 호일의 스펙트럼을 측정하여 모든 스펙트럼을 보정하였다. 실험 스펙트럼에 대한 데이터 분석은 공지된 표준 방법에 따라 수행하였다.

[0046] <전기화학적 측정>

[0047] Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 전극 기능성을 정전류식 전하-방전 순환 테스트(galvanostatic charge-discharge cycling test)를 사용하여 측정하였다. 백금 메쉬를 상대 전극으로서 사용하고 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode; SCE)을 기준 전극으로서 사용하여, 통상적인 3-전극 셀을 이용하여 전기화학적 실험을 실시하였다. 활성물질(상기 나노복합체), 아세틸렌 블랙 및 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF)를 75:20:5의 중량비로 혼합하여 작동 전극을 제조하였다. N-메틸피롤리돈 내에서 상기 혼합물을 1시간 동안 교반하여 균일한 슬러리를 수득하였다. 상기 수득된 슬러리를 스테인레스 스틸 기재 상에 압착하고 진공 오븐 내에서 30분 동안 80℃에서 건조하여 전극을 수득하였다. 1.0 M Li_2SO_4 수용액을

전해질로서 사용하였다. 정전류식 전하-방전 순환 테스트를 0.5 mAcm^{-2} 의 정전류 밀도에서 실시하였다.

[0048] <분말 XRD 및 FE-SEM 분석>

[0049] Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 분말 XRD 패턴을, 순수 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$, 양성자화된 MnO_2 , 및 Li-층상 MnO_2 나노복합체의 분말 XRD 패턴과 비교하여 도 2에 그래프로 나타냈다. 상기 순수 망간 산화물 및 상기 양성자화된 망간 산화물과 같이, 실시예의 나노복합체 모두 낮은 2θ 영역에서 잘 발달된 (001) 반사(reflection)를 나타내며, 이것은 잘 정렬된 층간삽입 구조(intercalation structure)가 형성되었음을 시사하는 것이다. 최소 제곱 피팅 분석(least squares fitting analysis)으로부터, 상기 나노복합체의 층간 간격(basal spacing)은 상기 본 실시예의 모든 나노복합체에 대하여 $\sim 7.1 \text{ \AA}$ 로서 측정되었다. RGO의 함량에 대한 층간 간격의 무시할만한 의존도는, 상기 관찰된 층상 구조가 층 사이(interlayer)의 리튬 이온과 함께 MnO_2 층들이 적층되어 형성된 것임을 시사하는 것이다. RGO-관련 반사는 상기 XRD 패턴에서는 나타나지 않았으며, 이것은 상기 나노복합체에서 임의의 상 분리를 가지는 상기 RGO 나노시트가 무질서하게 분포되었음을 나타내는 것이다. (001) 반사 이외에도, 층상 MnO_2 구조의 (100) 및 (110) 반사가 상기 XRD 패턴에서 인식될 수 있으며, 이것은 망간 산화물 층의 육각형 면 내 구조(hexagonal in-plane structure)가 유지되고 있음을 규명한 것이다.

[0050] 상기 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 결정 형태를 FE-SEM 분석으로 조사하였다. Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 FE-SEM 이미지를 도 3에 나타냈으며, 비교를 위해 순수 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$ 및 제조된 Li-층상 MnO_2 및 Li-RGO- 나노복합체의 FE-SEM 이미지도 함께 나타냈다. 상기 순수 망가네이트를 제외하고, 실시예의 모든 나노복합체는 RGO 및/또는 망가네이트 나노시트의 '카드로 만든 집' 형태의 적층 (porous house-of-cards type stacking)에 해당하는 다공성 결정 형태를 보였다. RGO 나노시트의 함량은 실시예의 나노복합체의 전체 결정 형태에 거의 영향을 미치지 않았다. 반대로, 비-다공성 시트-유사 형태가 상기 순수 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$ 물질에서 관찰되었으며, 이것은 나노시트의 적층 과정이 층상 금속 산화물의 표면적 및 다공성을 증가시키는데 유용함을 강조해주는 것이다.

[0051] < N_2 흡착-탈착 등온선 측정>

[0052] Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 표면적 및 다공성을 N_2 흡착-탈착 등온선 측정법을 사용하여 조사하였다. 도 4의 그래프에서와 같이, 실시예의 나노복합체는 $\text{pp}_0^{-1} > 0.45$ 의 압력 영역에서 분명한 이력현상(hysteresis)을 갖는 순수 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$ 에 비해 훨씬 더 우수한 질소 흡착을 나타내며, 이것은 상기 제조합 과정에 따른 메조세공의 형성을 반영하는 것이다.

[0053] 상기 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 관찰된 등온선(isotherm) 및 이력곡선은 IUPAC 분류에 따라 Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT) 유형 I 및 IV 등온선 및 H3-유형 이력현상 루프(loop)에 해당되었다. 이것은 매우 넓은 바디(body) 및 좁고 짧은 목(neck)을 갖는 개방된 슬릿(slit)-형태 모세관이 존재함을 시사하는 것이다.

[0054] BET 방정식에 기초한 피팅 분석에 따라, Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 표면적을 각각 RGM2는 $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 RGM3은 $\sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 것으로 평가되었으며, 이것은 순수 망가네이트의 표면적($\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$)보다 매우 큰 것이다. 상기 Li-층상 MnO_2 나노복합체 ($\sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$)에 비해, 실시예의 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체는 훨씬 더 넓은 표면적을 가지며, 이것은 상기 제조된 나노복합체 물질의 표면적이 RGO의 혼입으로 인해 증가된 것임을 시사하는 것이다. 실시예의 나노복합체의 증가된 표면적은 수퍼커패시터에 대한 적용에 적합하다.

[0055] <Mn K-엣지 XANES 분석>

[0056] 상기 나노복합체 내의 망간 이온의 산화 상태 및 국소 결정 구조를 Mn K-엣지 X-선 흡수 엣지 부근 미세구조(X-ray absorption near-edge structure; XANES) 분광법으로 분석하였다. 도 5는 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의

Mn K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸 것으로, 비교를 위해 순수 $K_{0.45}MnO_2$, 박리된 MnO_2 나노시트, 층상 $LiMn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$, 및 $\beta-MnO_2$ 각각의 스펙트럼도 함께 나타났다. Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 엣지 위치는 $LiMn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ 및 $\beta-MnO_2$ 의 엣지 위치 사이의 중간으로서, 이것은 상기 물질들에서 Mn^{3+}/Mn^{4+} 의 혼합된 원자가 상태를 나타내는 것이다. RGO 나노시트의 함량에 따라서 상기 엣지 위치의 주목할만한 이동은 없었다. 실시예의 모든 물질들은 도 5의 우측 패널에서 보여지는 바와 같이, 쌍극자-금지 $1s \rightarrow 3d$ 전이(dipole-forbidden $1s \rightarrow 3d$ transition)에 상응하는 약한 프리-엣지 피크(pre-edge peaks) P 및/또는 P'를 나타냈다. 이러한 피크의 약한 강도는 중심대칭성 정팔면체(centrosymmetric octahedral symmetry) 대칭 내의 망간 이온의 안정화를 시사하는 것이다. 실시예의 나노복합체는 일반적으로 피크 P보다는 피크 P'에 대하여 더 높은 강도를 나타냈다. 그러나 상기 피크 P'는 4가 $\beta-MnO_2$ 기준에서보다 상기 나노복합체에 대해 더 낮은 강도를 나타내고 있다. 이러한 관찰 결과는, 피크 P'/P의 상대적 강도가 Mn 이온의 평균 산화 상태에 비례하기 때문에, 상기 물질들에서 Mn^{3+}/Mn^{4+} 의 혼합된 산화 상태를 확인해주는 것이다.

[0057] 주 엣지 영역에서, 실시예의 모든 물질은, 쌍극자-허용 $1s \rightarrow 4p$ 전이에 해당하는 여러 피크 A 및 B를 나타낸다. 셰이크다운(shakedown) 피크 A의 강도는 Jahn-Teller 활성 Mn^{3+} 이온의 농도를 반영하는 것이다. 강한 피크 A를 나타내는 기준 $LiMn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ 와는 반대로, 제조된 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체 뿐만 아니라 순수 $K_{0.45}MnO_2$ 도 상기 피크 A에 대해 무시할만한 강도만을 갖는다. 이러한 발견은 상기 물질들에서 Jahn-Teller 활성 Mn^{3+} 이온이 저농도임을 입증하는 것이다. 피크 B의 강도 및 기울기는 코너-공유에 대한 MnO_6 정팔면체의 엣지-공유의 비율에 비례하였다. 순수 $K_{0.45}MnO_2$ 과 같이, 모든 Li-RGO-층상 MnO_2 나노구조는 강하고 날카로운 피크 B를 나타내며, 이것은 상기 나노복합체의 형성 후에 엣지-공유 MnO_6 정팔면체로 형성된 층상 MnO_2 격자가 유지되고 있음을 확인해주는 것이다.

[0058] <전기화학적 측정>

[0059] Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체의 전기화학적 활성을 정전류식 전하-방전 순환법을 이용하여 측정하였다. 실시예의 RGM 나노복합체의 전위 곡선을 도 6에 도시하였으며, 비교를 위해 Li-층상 MnO_2 및 Li-RGO- 나노복합체의 전위 곡선을 함께 도시하였다.

[0060] 시간에 대한 전위의 선형 변화가 모든 물질에서 관찰되었으며, 이것은 상기 물질들의 정전용량 성능을 나타내는 것이다. 1.0 M Li_2SO_4 수용액의 전해질에서, 모든 RGO-함유 나노복합체 물질은, RGM1에서 ~149 F/g, RGM2에서 ~198 F/g, 및 RGM3에서 ~170 F/g의 높은 초기 정전용량을 나타냈다. RGM 나노복합체의 비정전용량은 Li-층상 MnO_2 (~109 F/g) 및 Li-RGO- 나노복합체(~60 F/g)보다 훨씬 큰 것으로, 이것은 층상 MnO_2 나노시트의 비정전용량을 개선하는 것에 대한 RGO 혼입 효과를 입증하는 것이다.

[0061] 분말 XRD 및 Mn K-엣지 XANES 분석(도 2 및 5)에 따르면, Li-RGO-층상 MnO_2 와 Li-층상 MnO_2 나노복합체의 결정 구조 및 Mn 산화 상태는 상당히 유사하다. 그러므로, RGO 혼입에 의한 결정 및 전자 구조의 진화는 비정전용량의 개선에 영향을 미치지 않았다. RGO 나노시트 혼입에 의한 표면적 증가로 인해, 전하 저장을 위한 좀더 넓은 표면 부위를 제공함으로써 비정전용량의 증가에 상당히 기여할 수 있었다.

[0062] 상기한 바와 같이, 다공성 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체를 리튬 양이온과 RGO 및 층상 MnO_2 나노시트의 혼합된 콜로이드 현탁액의 응집에 의해 합성할 수 있었다. 결과적으로 수득한 나노복합체는 ~80-100 m^2/g 의 매우 확대된 표면적 및 Mn^{3+}/Mn^{4+} 의 혼합 산화 상태를 나타냈다. RGO의 혼입으로 인해 제조된 Li-층상 MnO_2 나노복합체의 표면적이 더 증가하게 되었다. 수득된 Li-RGO-층상 MnO_2 나노복합체는 ~150-200 F/g의 큰 비정전용량을 나타내는데, 이것은 Li-층상 MnO_2 나노복합체 (~110 F/g)보다 훨씬 큰 것이다. 본원의 이러한 발견은 RGO 혼입으로 인해 다공성 금속 산화물 나노복합체가 최적화되었음을 확인해주는 것이다.

[0063] 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 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

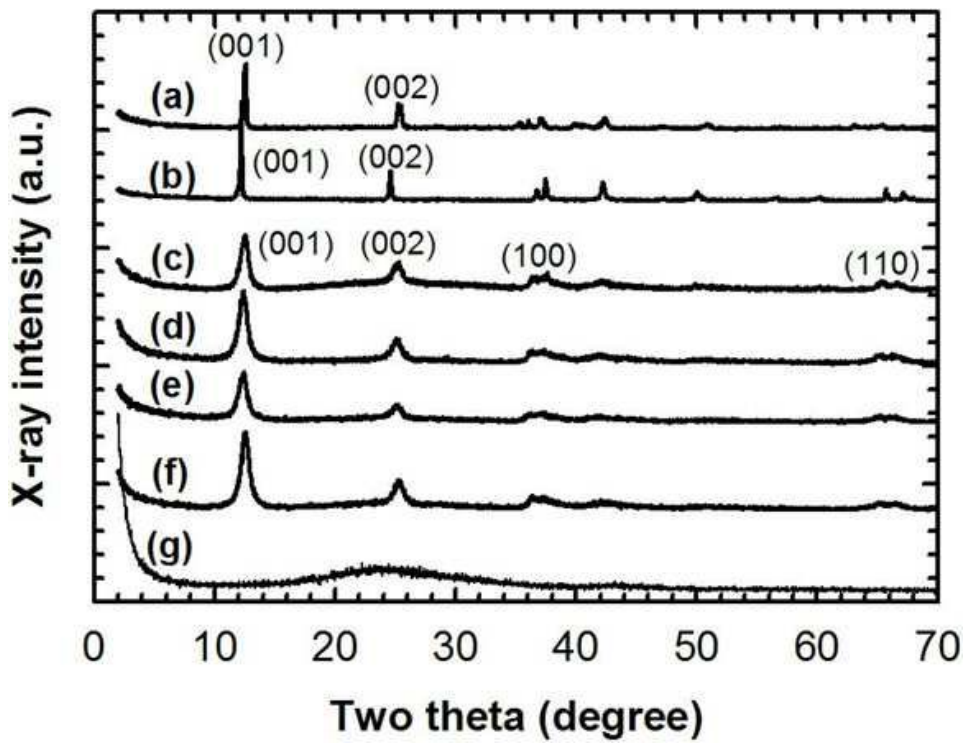
[0064] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

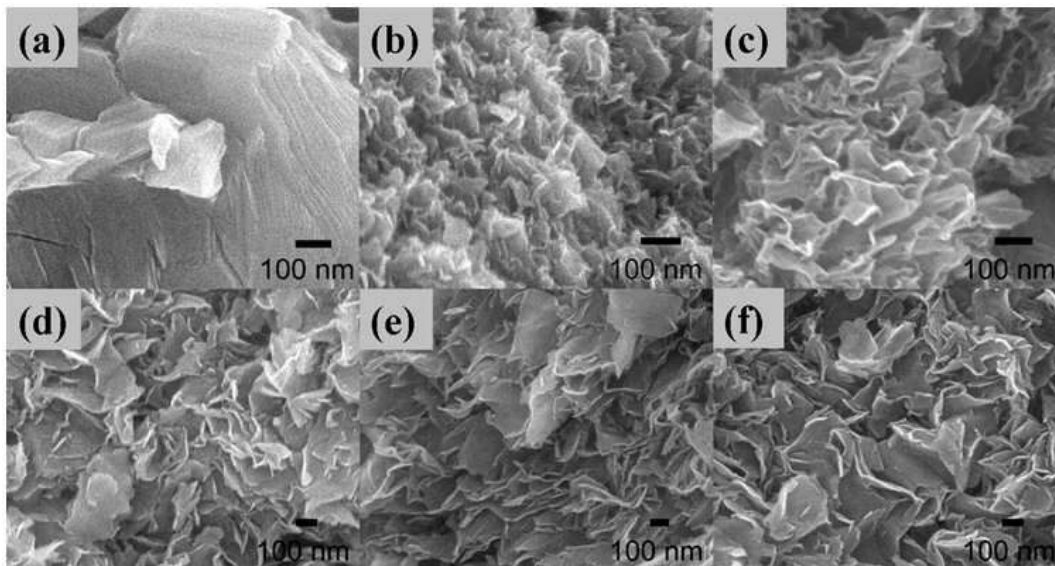
도면1



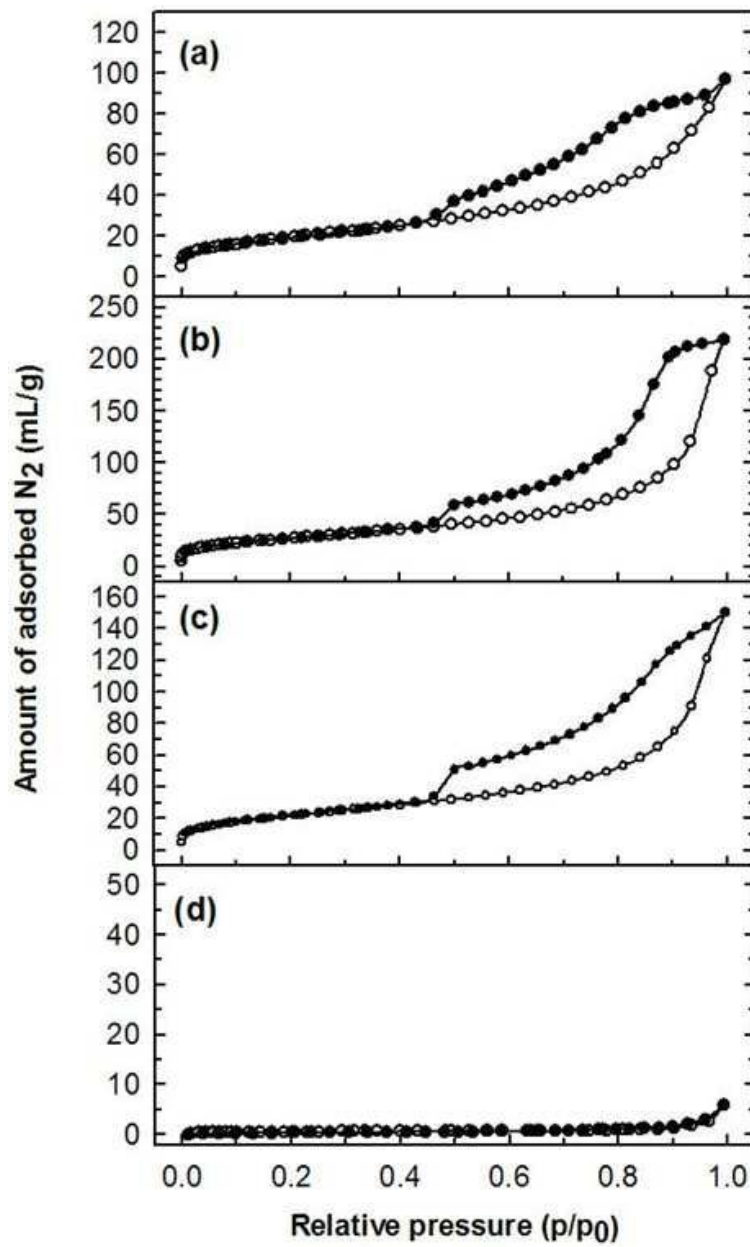
도면2



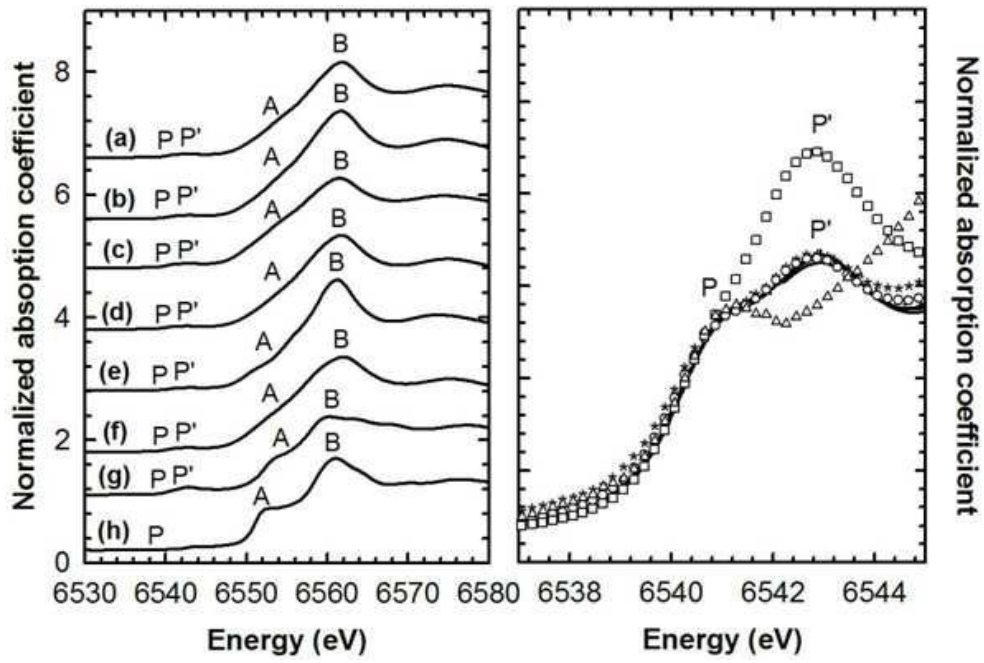
도면3



도면4



도면5



도면6

