(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0042317
(43) 공개일자 2020년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *C01B 32/152* (2017.01)
H01G 11/30 (2013.01) *H01G 11/36* (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
C01B 32/152 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0122765
(22) 출원일자 2018년10월15일
심사청구일자 2018년10월15일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호(창전동, 해모로아파트)
김연화
서울특별시 서대문구 이화여대5길 34, 202호(대현동, 휴리빙룸 원룸)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

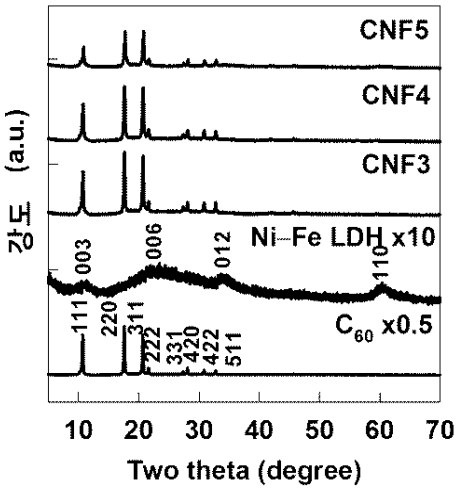
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **혼성화 나노복합체, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터 전극**

(57) 요 약

박리된 금속 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트와 혼성화된 플러렌(C_{60})을 포함하는 혼성화 나노복합체, 상기 혼성화 나노복합체를 포함하는 슈퍼커패시터 전극, 및 상기 혼성화 나노복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 11/30 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
C01P 2002/22 (2013.01)
C01P 2004/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711068873
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
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
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065970
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율 1/2
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

박리된 금속 층상 이중 수산화물 (layered double hydroxide, LDH) 나노시트; 및

상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 혼성화된 플러렌(C_{60})

을 포함하는, 혼성화 나노복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 혼성화 나노복합체:

[화학식 1]

$[M(\text{Ⅱ})_{(1-x)}\ M(\text{Ⅲ})_x\ (OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$;

상기 식에 있어서,

M(Ⅱ)는 +2가의 금속 양이온으로서, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

M(Ⅲ)는 +3가의 금속 양이온으로서, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, V^{3+}, Sb^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

A^{m-}는 Cl^-, Br^-, 질산 이온(NO_3^-), CO_3^{2-}, SO^{2-}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0<x<1$이고,

m은 1 내지 3의 정수이고,

n은 0.1 내지 15의 수임.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트는 Ni-Fe LDH 나노시트, Ni-Co LDH 나노시트, Co-Al LDH 나노시트, Co-Ni LDH 나노시트, Zn-Co LDH 나노시트, 또는 Co-Co LDH 나노시트인 것인, 혼성화 나노복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 및 상기 플러렌이 균일하게 혼성화된 것인, 혼성화 나노복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 플러렌이 1:1 내지 200:1의 몰비로 혼성화된 것인, 혼성화 나노복합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 혼성화 나노복합체를 포함하는, 슈퍼커패시터 전극.

청구항 7

금속 층상 이중 수산화물을 원심분리하여 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드를 제조하는 단계;

플러렌을 제 1 용매 내에 분산시켜 플러렌 콜로이드를 수득하는 단계; 및

상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드와 상기 플러렌 콜로이드를 혼합한 후 제 2 용매를 첨가하여 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 및 상기 플러렌을 혼성화하는 단계

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 혼성화 나노복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 금속 층상 이중 수산화물은 Ni-Fe LDH, Ni-Co LDH, Co-Al LDH, Co-Ni LDH, Zn-Co LDH, 또는 Co-Co LDH인 것인, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 혼성화 나노복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 용매는 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 혼성화 나노복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 1-프로판올, 이소부탄올, 1-부탄올, t-부탄올, 벤질알코올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 올레일알코올, 에틸렌글리콜, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸술폭시드(DMSO), N,N'-디메틸포름아미드(DMF), o-클로로페놀, m-크레졸, 테트라히드로푸란(THF), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 혼성화 나노복합체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 박리된 금속 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트와 혼성화된 플러렌(C_{60})을 포함하는 혼성화 나노복합체, 상기 혼성화 나노복합체의 제조 방법, 및 상기 혼성화 나노복합체를 포함하는 슈퍼커패시터 전극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 탄소 기반 에너지의 고갈 및 연료 가스 배출로 인한 환경 문제를 해결하기 위한 대책으로, 신재생 에너지와 동시에 에너지 저장장치에 대한 관심이 급증하고 있다. 특히, 에너지 저장장치 중 슈퍼커패시터는 전력밀도가 높고, 충방전 속도가 빠르며, 사이클 수명이 매우 길어 새로운 에너지 저장장치로서 각광받고 있다. 슈퍼커패시터 전극물질로서 RuO_2가 우수한 성능을 나타낸다고 알려져 있지만, 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서, 이를 대체하기 위해서 성능이 우수하면서도 값싼 촉매 개발이 시급하다.

[0003] 한편, 최근에는 두 층의 수산화기 사이에 2가 금속 및 3가 금속이 포함되어 있어 층간의 음이온을 교환할 수 있는 이중 층상구조의 물질인 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH)이 RuO_2의 대체재로서 각광받고 있다. 슈퍼커패시터에서는 비표면적이 크고 전기전도도가 큰 물질일수록 높은 성능을 나타내는데, 층상 이중 수산화물은 전도성이 낮다는 한계를 가지고 있다. 이에, 층상 이중 수산화물의 전기전도도를 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있는 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) US 20140333264 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 박리된 금속 층상 이중 수산화물 (layered double hydroxide, LDH) 나노시트; 및 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 혼성화된 플러렌(C_{60})을 포함하는 혼성화 나노복합체, 상기 혼성화 나노복합체를 포함하는 슈퍼커패시터 전극, 및 상기 혼성화 나노복합체의 제조 방법을 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, 박리된 금속 층상 이중 수산화물 (layered double hydroxide, LDH) 나노시트; 및 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 혼성화된 플러렌(C_{60})을 포함하는, 혼성화 나노복합체를 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 혼성화 나노복합체를 포함하는, 슈퍼커패시터 전극을 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 금속 층상 이중 수산화물을 원심분리하여 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드를 제조하는 단계; 플러렌을 제 1 용매 내에 분산시켜 플러렌 콜로이드를 수득하는 단계; 및 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드와 상기 플러렌 콜로이드를 혼합한 후 제 2 용매를 첨가하여 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 및 상기 플러렌을 혼성화하는 단계를 포함하는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 혼성화 나노복합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 구현예들에 따르면, 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 플러렌(C_{60})이 혼성화된 나노복합체 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있으며, 상기 혼성화 나노복합체는 LDH에 비해 전기전도도가 향상되어 슈퍼커패시터 전극 물질로서 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 따르면, 층상 이중 수산화물의 전도성을 높이기 위해 전기전도도가 높은 플러렌(C_{60})을 첨가제로서 사용하여 혼성화함으로써 전도성이 향상된 혼성화 나노복합체를 제공할 수 있다. 상기 플러렌은 강하게 전자를 끌어당기는 성질을 가지고 있어, 양전하를 띄는 LDH 나노시트의 전자를 끌어당겨 슈퍼커패시터에서의 산화환원 반응의 활성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, Ni-Fe LDH 나노시트, 플러렌, 및 각각 상이한 몰 농도로 합성된 혼성화 나노복합체들의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ni-Fe LDH 나노시트의 투과 전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 플러렌의 투과 전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 2c는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ni-Fe LDH와 플러렌이 3:1의 몰비로 합성된 혼성화 나노복합체(CNF3)의 투과 전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 2d는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ni-Fe LDH와 플러렌이 4:1의 몰비로 합성된 혼성화 나노복합체(CNF4)의 투과 전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 2e는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ni-Fe LDH와 플러렌이 5:1의 몰비로 합성된 혼성화 나노복합체(CNF5)의 투과 전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, CNF3의 전계 방사-주사 전자 현미경-원소 맵핑(Field Emission-Scanning Electron Microscopy-elemental mapping) 데이터이다.

도 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, CNF4의 전계 방사-주사 전자 현미경-원소 맵핑 데이터이다.

도 3c는, 본원의 일 실시예에 있어서, CNF5의 전계 방사-주사 전자 현미경-원소 맵핑 데이터이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ni-Fe LDH 나노시트, 플러렌, 및 각각 상이한 몰 농도로 합성된 혼성화 나노복합체들의 마이크로 라만 스펙트럼이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ni-Fe LDH 나노시트, 플러렌, 및 각각 상이한 몰 농도로 합성된 혼성화 나노복합체들의 순환 전압전류법(CV) 측정 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 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.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0019] 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.

[0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 약칭 "CNF"는 박리된 플러렌(C_{60})과 Ni-Fe LDH(layered double hydroxide) 나노시트가

혼성화된 나노복합체를 의미한다.

[0023] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 본원의 제 1 측면은, 박리된 금속 층상 이중 수산화물 (layered double hydroxide, LDH) 나노시트; 및 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 혼성화된 플러렌(C_{60})을 포함하는, 혼성화 나노복합체를 제공한다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0027] [화학식 1]

[0028] $[M(\text{Ⅱ})_{(1-x)}\ M(\text{Ⅲ})_x\ (OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$;

[0029] 상기 식에 있어서,

[0030] M(Ⅱ)는 +2가의 금속 양이온으로서, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

[0031] M(Ⅲ)는 +3가의 금속 양이온으로서, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, V^{3+}, Sb^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

[0032] A^{m-}는 Cl^-, Br^-, 질산 이온(NO_3^-), CO_3^{2-}, SO^{2-}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

[0033] $0<x<1$이고,

[0034] m은 1 내지 3의 정수이고,

[0035] n은 0.1 내지 15의 수임.

[0036] 예를 들어, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트는 Ni-Fe LDH 나노시트, Ni-Co LDH 나노시트, Co-Al LDH 나노시트, Co-Ni LDH 나노시트, Zn-Co LDH 나노시트, 또는 Co-Co LDH 나노시트 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 따른 혼성화 나노복합체는, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 및 상기 플러렌이 균일하게 혼성화된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 따른 혼성화 나노복합체는, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 플러렌이 약 1:1 내지 약 200:1의 몰비로 혼성화된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 플러렌의 몰비는 약 1:1 내지 약 200:1, 약 1:1 내지 약 190:1, 약 1:1 내지 약 180:1, 약 1:1 내지 약 170:1, 약 1:1 내지 약 160:1, 약 1:1 내지 약 150:1, 약 1:1 내지 약 140:1, 약 1:1 내지 약 130:1, 약 1:1 내지 약 120:1, 약 1:1 내지 약 110:1, 약 1:1 내지 약 100:1, 약 1:1 내지 약 90:1, 약 1:1 내지 약 80:1, 약 1:1 내지 약 70:1, 약 1:1 내지 약 60:1, 약 1:1 내지 약 50:1, 약 1:1 내지 약 40:1, 약 1:1 내지 약 30:1, 약 1:1 내지 약 20:1, 약 1:1 내지 약 10:1, 약 1:1 내지 약 5:1, 약 5:1 내지 약 200:1, 약 10:1 내지 약 200:1, 약 50:1 내지 약 200:1, 약 100:1 내지 약 200:1, 또는 약 150:1 내지 약 200:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 혼성화 나노복합체를 포함하는, 슈퍼커패시터 전극을 제공한다.

[0041] 본원의 제 2 측면에 따른 슈퍼커패시터 전극은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 혼성화 나노복합체에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼성화 나노복합체는 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 플러렌(C_{60})가 혼성화된 것을 포함한다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0044] [화학식 1]

[0045] $[M(\text{Ⅱ})_{(1-x)}\ M(\text{Ⅲ})_x\ (OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$;

[0046] 상기 식에 있어서,

[0047] M(Ⅱ)는 +2가의 금속 양이온으로서, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

[0048] M(Ⅲ)는 +3가의 금속 양이온으로서, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, V^{3+}, Sb^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

[0049] A^{m-}는 Cl^-, Br^-, 질산 이온(NO_3^-), CO_3^{2-}, SO^{2-}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

[0050] $0<x<1$이고,

[0051] m은 1 내지 3의 정수이고,

[0052] n은 0.1 내지 15의 수임.

[0053] 예를 들어, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트는 Ni-Fe LDH 나노시트, Ni-Co LDH 나노시트, Co-Al LDH 나노시트, Co-Ni LDH 나노시트, Zn-Co LDH 나노시트, 또는 Co-Co LDH 나노시트 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼성화 나노복합체는 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 및 상기 플러렌이 균일하게 혼성화된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼성화 나노복합체는 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 플러렌이 약 1:1 내지 약 200:1의 몰비로 혼성화된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 플러렌의 몰비는 약 1:1 내지 약 200:1, 약 1:1 내지 약 190:1, 약 1:1 내지 약 180:1, 약 1:1 내지 약 170:1, 약 1:1 내지 약 160:1, 약 1:1 내지 약 150:1, 약 1:1 내지 약 140:1, 약 1:1 내지 약 130:1, 약 1:1 내지 약 120:1, 약 1:1 내지 약 110:1, 약 1:1 내지 약 100:1, 약 1:1 내지 약 90:1, 약 1:1 내지 약 80:1, 약 1:1 내지 약 70:1, 약 1:1 내지 약 60:1, 약 1:1 내지 약 50:1, 약 1:1 내지 약 40:1, 약 1:1 내지 약 30:1, 약 1:1 내지 약 20:1, 약 1:1 내지 약 10:1, 약 1:1 내지 약 5:1, 약 5:1 내지 약 200:1, 약 10:1 내지 약 200:1, 약 50:1 내지 약 200:1, 약 100:1 내지 약 200:1, 또는 약 150:1 내지 약 200:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본원의 제 3 측면은, 금속 층상 이중 수산화물을 원심분리하여 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드를 제조하는 단계; 플러렌을 제 1 용매 내에 분산시켜 플러렌 콜로이드를 수득하는 단계; 및 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드와 상기 플러렌 콜로이드를 혼합한 후 제 2 용매 첨가하여 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 및 상기 플러렌을 혼성화하는 단계를 포함하는, 본원 제 1 측면의 혼성화 나노복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0058] 본원의 제 3 측면에 따른 혼성화 나노복합체의 제조 방법은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 혼성화 나노복합체에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상 이중 수산화물은 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0060] [화학식 1]

[0061] $[M(\text{Ⅱ})_{(1-x)}\ M(\text{Ⅲ})_x\ (OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$;

[0062] 상기 식에 있어서,

[0063] M(Ⅱ)는 +2가의 금속 양이온으로서, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

[0064] M(Ⅲ)는 +3가의 금속 양이온으로서, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, V^{3+}, Sb^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

[0065] A^{m-}는 Cl^-, Br^-, 질산 이온(NO_3^-), CO_3^{2-}, SO^{2-}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

[0066] $0<x<1$이고,

[0067] m은 1 내지 3의 정수이고,

[0068] n은 0.1 내지 15의 수임.

[0069] 예를 들어, 상기 금속 층상 이중 수산화물은 Ni-Fe LDH, Ni-Co LDH, Co-Al LDH, Co-Ni LDH, Zn-Co LDH, Co-Co LDH 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드의 제조 시 상기 금속 층상 이중 수산화물을 박리용매에 첨가하는 것을 추가 포함한다. 예를 들어, 상기 박리용매로서 포름아마이드, 이소프로판올, 에탄올 등의 용액이 사용될 수 있고, 상기 박리용매로서 포름아마이드를 사용하는 것이 가장 바람직할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드는 박리 용매에 상기 금속 층상 이중 수산화물을 첨가한 후 질소 분위기 하에서 교반하고, 이를 원심분리함으로써 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플러렌은 초음파 처리에 의해 상기 제 1 용매 내에 분산될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 용매는 방향족 유기 용매로서, 예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 용매의 첨가는, 상기 박리 용매와 상기 제 1 용매는 서로 섞이지 않기 때문에 상기 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트 콜로이드와 상기 플러렌 콜로이드를 잘 섞이게 하기 위하여 상기 제 2 용매를 첨가하여 상기 박리 용매 및 상기 제 1 용매의 계면을 활성화시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 용매는 일반적으로 사용되는 유기용매라면 제한없이 사용할 수 있고, 예를 들어, 상기 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 1-프로판올, 이소부탄올, 1-부탄올, t-부탄올, 벤질알코올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 올레일알코올 등과 같은 알코올류; 에틸렌글리콜, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸술폭시드(DMSO), N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 등과 같은 극성 용매; o-클로로페놀, m-크레졸, 테트라히드로푸란(THF) 등과 같은 유기용매, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 플러렌을 약 1:1 내지 약 200:1의 몰비로 혼성화하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 박리된 금속 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 플러렌의 몰비는 약 1:1 내지 약 200:1, 약 1:1 내지 약 190:1, 약 1:1 내지 약 180:1, 약 1:1 내지 약 170:1, 약 1:1 내지 약 160:1, 약 1:1 내지 약 150:1, 약 1:1 내지 약 140:1, 약 1:1 내지 약 130:1, 약 1:1 내지 약 120:1, 약 1:1 내지 약 110:1, 약 1:1 내지 약 100:1, 약 1:1 내지 약 90:1, 약 1:1 내지 약 80:1, 약 1:1 내지 약 70:1, 약 1:1 내지 약 60:1, 약 1:1 내지 약 50:1, 약 1:1 내지 약 40:1, 약 1:1 내지 약 30:1, 약 1:1 내지 약 20:1, 약 1:1 내지 약 10:1, 약 1:1 내지 약 5:1, 약 5:1 내지 약 200:1, 약 10:1 내지 약 200:1, 약 50:1 내지 약 200:1, 약 100:1 내지 약 200:1, 또는 약 150:1 내지 약

200:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0078] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] **[실시예]**

[0081] **1. 층상 Ni-Fe LDH 나노시트의 합성**

[0082] $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.2 g) (제조사: Sigma-Aldrich), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.5 g) (제조사: Sigma-Aldrich), 및 $NaNO_3$ (제조사: Sigma-Aldrich)를 탄산염이 제거된 3차 증류수 460 mL에 용해시킨 후, 질소 기체 하에서 30 분간 교반하였다. 상기 교반된 용액에 1 M NaOH 용액을 떨어뜨려 pH 8이 되도록 맞춘 후, 질소 기체 하에서 하루 동안 교반시켰다. 그 후, 불순물을 탄산염이 제거된 3차 증류수로 세척하고, 50℃ 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 벌크 상태의 Ni-Fe LDH를 제조하였다. 상기 제조된 벌크 상태의 Ni-Fe LDH 0.2 g을 포름아마이드(formamide) 200 mL (제조사: JUNSEI)에 첨가한 후 질소 기체 하에서 이틀 동안 교반시켰다. 원심분리기를 이용하여 상기 교반된 용액에서 상등액만 수집하여 박리된 Ni-Fe LDH 나노시트를 수득하였다.

[0084] **2. Ni-Fe LDH-C_{60} 혼성화 나노복합체의 합성**

[0085] C_{60} 98% (제조사: Sigma-Aldrich)를 톨루엔 (toluene, 제조사: 대정)에 1 mg/mL의 농도로 첨가한 후, 한시간 동안 초음파(제조사: Branson 5510)로 분산시켜 플러렌 콜로이드를 제조하였다. 상기 수득된 Ni-Fe LDH 나노시트 콜로이드 및 C_{60} 콜로이드를 각각 3:1, 4:1, 및 5:1의 몰비로 혼합한 후, 이소프로판올(isopropanol, 제조사: 삼전)을 과량 첨가하여 상기 두 콜로이드의 계면을 활성화시켜 혼성화 나노복합체를 합성하였다. 이하에서는, 본 실시예에서 합성된 혼성화 나노복합체를 몰비에 따라 각각 CNF3(3:1), CNF4(4:1), 및 CNF5(5:1)로서 명명한다.

[0087] **3. Ni-Fe LDH-C_{60} 혼성화 나노복합체의 슈퍼커패시터 전극성능 테스트**

[0088] 상기 제조된 혼성화 나노복합체들의 전극 성능을 테스트하기 위해, 상기 혼성화 나노복합체, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 및 PVDF를 75:15:10의 무게비로 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용액과 혼합하였다. 상기 혼합물을 Ni 폼(foam)에 1 cm^2로 로딩한 후 80℃ 오븐에서 2 시간 동안 건조시켜 혼성화 나노복합체 전극을 제조하였다. 1.0 M KOH 용액 내에 상기 건조된 혼성화 나노복합체 전극, SCE 전극, 및 Pt 와이어(wire)를 이용하여 3전극 시스템을 제조하였으며, 이를 이용하여 슈퍼커패시터 성능 테스트를 수행하였다 (스캔 속도: 20 mV/s).

[0090] **실험 결과**

[0091] 도 1은, Ni-Fe LDH 나노시트, 플러렌, 및 각각 상이한 몰 농도로 합성된 혼성화 나노복합체들의 분말 X-선 회절 패턴이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 본 실시예의 혼성화 나노복합체들은 모두 C_{60}과 동일한 위치에서 피크를 나타내었다. 이를 통해 혼성화 후에도 C_{60}의 구조를 잘 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 혼성화 후에 피크의 세기가 감소한 것은 플러렌 사이에 결정성이 낮은 LDH 나노시트가 혼성화되었다는 것을 나타낸다.

[0092] 도 2a 내지 도 2e는, 각각 Ni-Fe LDH 나노시트, 플러렌, CNF3, CNF4, 및 CNF5의 투과 전자현미경(TEM) 이미지로서, 혼성화 나노복합체의 LDH 나노시트 상에 C_{60} 입자들이 분포되어있음을 확인할 수 있다.

[0093] 도 3a 내지 도 3c는, 각각 CNF3, CNF4, 및 CNF5의 전계 방사-주사 전자 현미경-원소 맵핑(Field Emission-Scanning Electron Microscopy-elemental mapping) 데이터이다. 혼성화 나노복합체인 CNF3, CNF4, CNF5는 Ni, Fe, 및 C가 모두 골고루 분포되어 있으며, 이를 통해 Ni-Fe LDH와 C_{60}가 균일하게 혼합되었음을 확인할 수 있다.

[0094] 도 4는, Ni-Fe LDH 나노시트, 플러렌, 및 각각 상이한 몰 농도로 합성된 혼성화 나노복합체들의 마이크로 라만 스펙트럼으로서, 본 실시예의 모든 혼성화 나노복합체들은 C_{60} 상(phase)을 유지하고 있으며, 혼성화 후에도 결정 구조에 변화가 없음을 확인하였다.

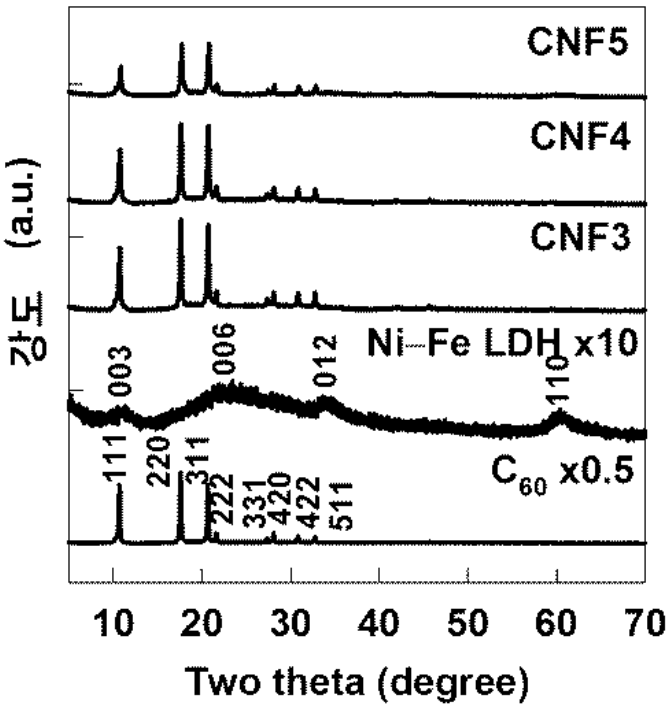
[0095] 도 5는, Ni-Fe LDH 나노시트, 플러렌, 및 각각 상이한 몰 농도로 합성된 혼성화 나노복합체들의 순환 전압전류법(CV) 측정 데이터로서, 슈퍼커패시터 전극 성능을 평가하였다. CV 측정을 통해, 합성 전의 Ni-Fe LDH 및 C_{60} 각각의 비정전 용량에 비해 상기 두 물질을 혼성화하였을 때 훨씬 더 높은 용량을 나타내는 것을 확인하였다. 특히, 본 실시예에 따른 CNF4이 가장 높은 용량을 나타내었으며, 이를 통해 슈퍼커패시터 전극 물질로서 Ni-Fe LDH 및 C_{60}의 최적 혼합 비율은 4:1임을 확인하였다. 또한, 본 실시예에 따른 혼성화 나노복합체들은 높은 용량과 함께 사이클 증가에도 안정한 성능을 나타내었다.

[0097] 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.

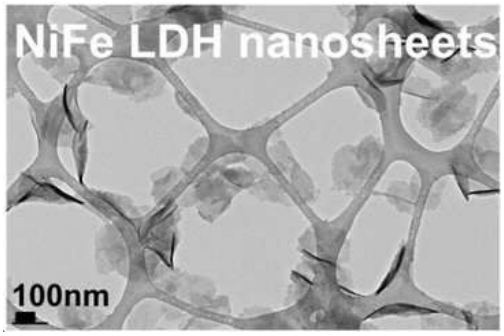
[0098] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

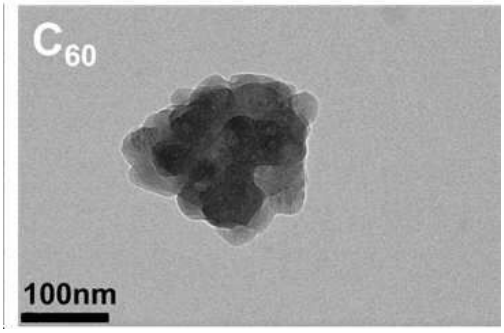
도면1



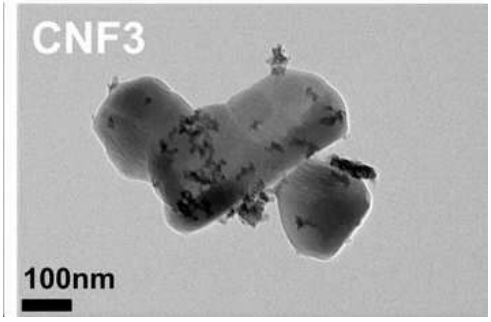
도면2a



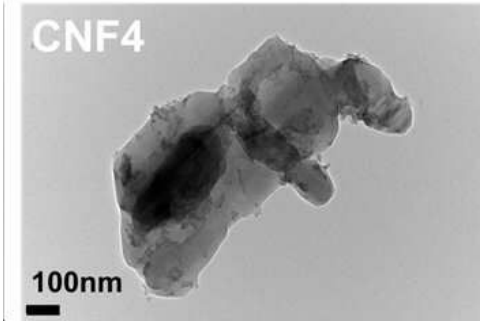
도면2b



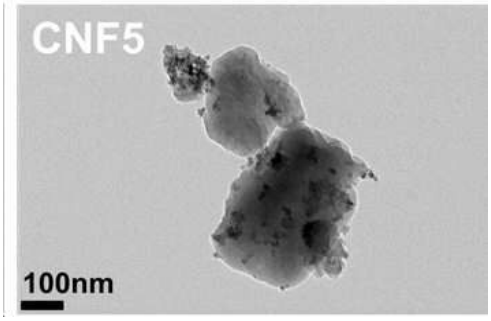
도면2c



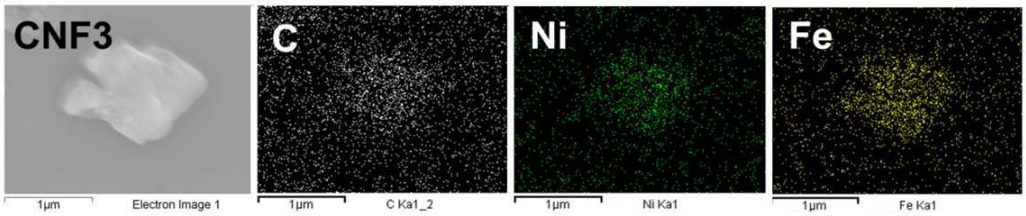
도면2d



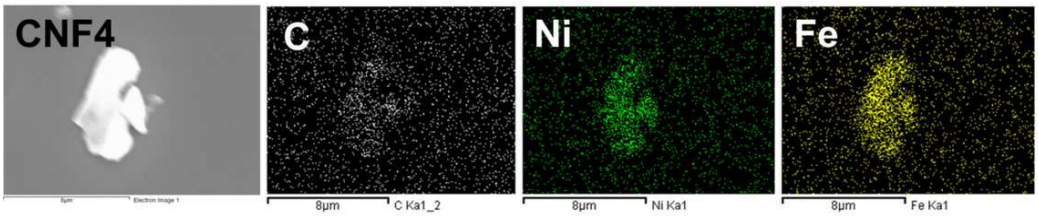
도면2e



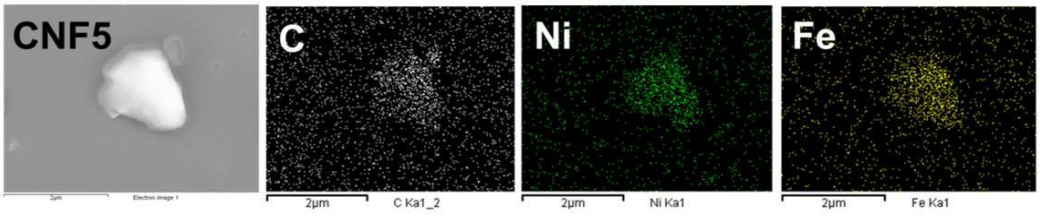
도면3a



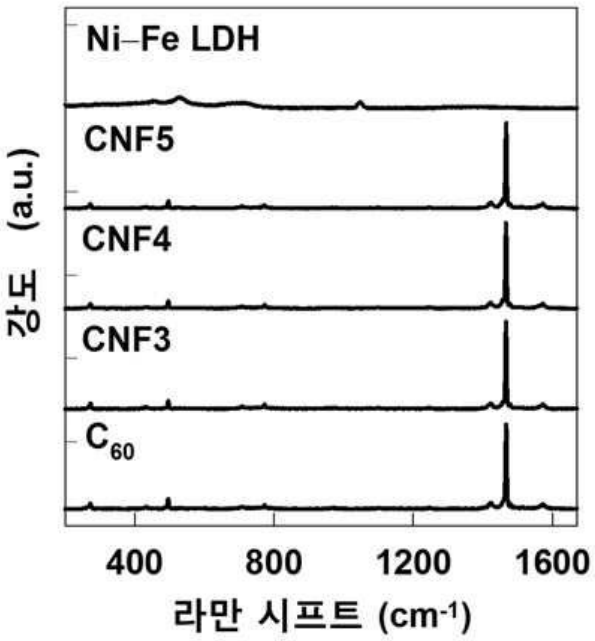
도면3b



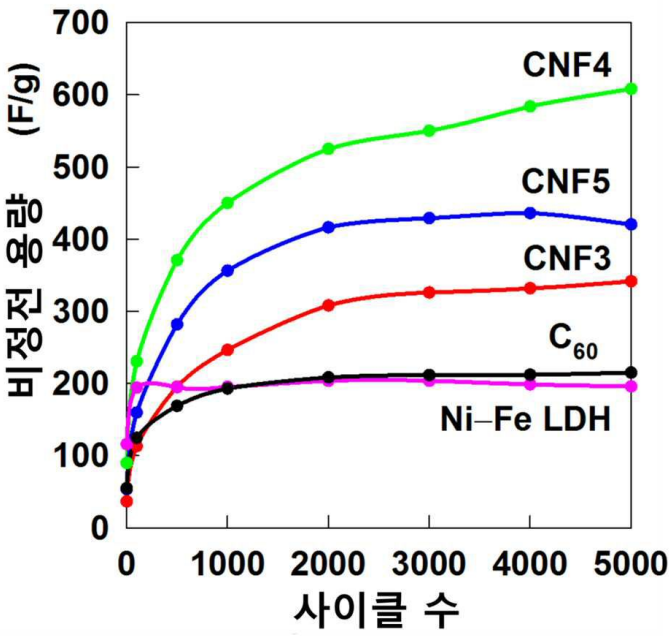
도면3c



도면4


Ni–Fe LDH
CNF5
CNF4
CNF3
C60
강도 (a.u.)
400
800
1200
1600
라만 시프트 (cm-1)

도면5


700
600
500
400
300
200
100
0
비정전 용량 (F/g)
CNF4
CNF5
CNF3
C60
Ni–Fe LDH
0
1000
2000
3000
4000
5000
사이클 수