(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월06일
(11) 등록번호 10-1754529
(24) 등록일자 2017년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 39/00 (2006.01) *C01G 39/06* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 39/00 (2013.01)
C01G 39/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0037926
(22) 출원일자 2016년03월29일
심사청구일자 2016년03월29일
(56) 선행기술조사문헌
ACS CATAL. 2015, 5, 2213-2219*
ANGEW. CHEM. INT. ED. 2015, 54, 1210-1214*
NANO LETT. 2015, 15, 2612-2619*
ADV. MATER. 2014, 26, 1399-1404*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김웅
서울특별시 동대문구 약령시로 25 벽산아파트 106동 1105호
김나연
서울특별시 성북구 개운사1길 21
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동건

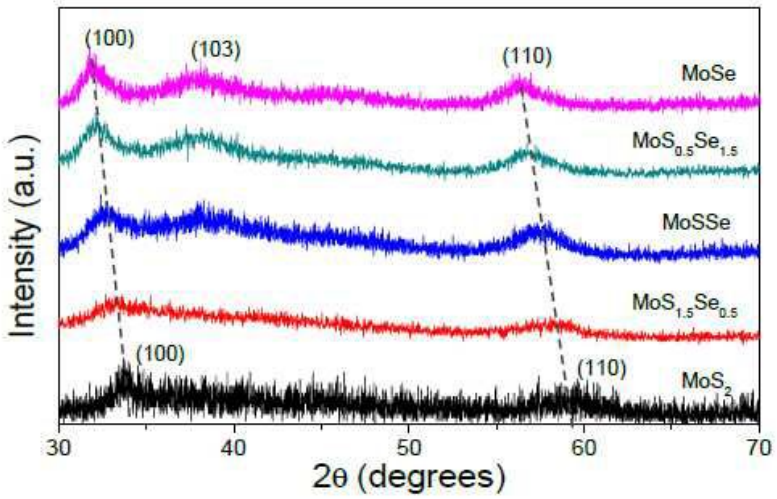
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법**

(57) 요 약

몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법에 있어서, 올레일 아민 및 올레익 산이 혼합된 혼합 용매를 준비한다. 상기 용매에 몰리브데늄 전구체, 황 분말 및 셀레늄 분말을 공급하여 혼합액을 형성한다. 이후, 상기 혼합액을 가열하여 상기 혼합액으로부터 반응물을 생성한 후, 상기 반응물에 세정액을 추가하면서 상기 반응물을 원심 분리시킨다. 이로써, 용이하게 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트가 제조될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
(72) 발명자
김민섭
서울특별시 은평구 가좌로 391, 신사시티아파트 101동 102호

정진후
서울특별시 성북구 안암로 33, 102호

공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

올레일 아민 및 올레익 산이 혼합되고 1-옥타데센이 미첨가된 혼합 용매를 준비하는 단계;

상기 혼합 용매에 몰리브데늄 전구체, 황 분말 및 셀레늄 분말을 동시에 공급하여 혼합액을 형성하는 단계;

상기 혼합액을 가열하여 상기 혼합액으로부터 반응물을 생성하는 단계; 및

상기 반응물에 세정액을 추가하면서 상기 반응물을 원심 분리시키는 단계를 포함하는 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응물을 생성하는 단계는 250 내지 300° C의 온도에서 10 내지 20분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응물을 원심 분리시키는 단계는 8,000 내지 12,000 rpm의 회전 속도에서 20 내지 40분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응물은 $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ 합금의 조성을 가지도록(여기서, $0 \leq x \leq 1$, 실수) 상기 황 분말 및 상기 셀레늄 분말의 혼합비를 조절하는 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 2 내지 5 층들(layers)을 갖는 시트 구조를 갖도록 형성되는 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 대량 생산을 통하여 효율적으로 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트를 제조할 수 있는 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 몰리브데늄 디칼코지나이드(Molybdenum Dichalcogenides)는 흑연과 같은 층상구조를 가지고 있으며 그 형태가 얇은 나노시트로 이루어진다. 이로써, 몰리브데늄 디칼코지나이드는 상기 구조에 따라 특이한 성질을 띠기 때문에 광학, 전기화학 등 다양한 분야에 응용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 몰리브데늄 디칼코지나이드의 합성은 현재까지 매우 다양한 형태와 방법으로 연구가 진행되어 왔다. 그러나 현재까지의 몰리브데늄 디칼코지나이드에 대한 연구는 합성 시간이 오래 걸리거나 유해 가스를 사용하여 복잡한 프로세스로 합성이 이루어지거나 전구 물질의 가격이 높아 개선해야할 문제점들이 존재한다.

[0004] 예를 들면, 용매열합성 공정을 통하여 상기 몰리브데늄 디칼코지나이드를 합성하는 공정이 보고되고 있다. 한편, 전구체들을 열분해하여 고체상으로 제조하여 다층 나노 시트를 제조하는 방법이 알려져 있다.

[0005] 이들 방법은 상대적으로 오랜 공정 시간이 요구되고, 고비용이 발생하는 문제가 있다. 이러한 측면에서 보았을 때 경제적이고 효율적으로 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트를 합성하는 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 대량 생산을 통하여 효율적으로 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트를 제조할 수 있는 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시예들에 따른 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법에 있어서, 올레일 아민 및 올레익 산이 혼합된 혼합 용매를 준비한다. 상기 용매에 몰리브데늄 전구체, 황 분말 및 셀레늄 분말을 공급하여 혼합액을 형성한다. 이후, 상기 혼합액을 가열하여 상기 혼합액으로부터 반응물을 생성한 후, 상기 반응물에 세정액을 추가하면서 상기 반응물을 원심 분리시킨다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응물을 생성하는 공정은 250 내지 300° C의 온도에서 10 내지 20분 동안 수행될 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응물을 원심 분리하는 공정은 8,000 내지 12,000 rpm의 회전 속도에서 20 내지 40분 동안 수행될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응물은 $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ 합금의 조성을 갖는 것(여기서, $0 \leq x \leq 1$, 실수)을 갖도록 상기 황 분말 및 상기 셀레늄 분말의 비율을 조절할 수 있다.

[0011] 여기서, 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트는 2 내지 5 층들(layers)을 갖는 시트 구조를 갖도록 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명의 실시예들에 따른 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법에 따르면, 간단하고 용이한 방법으로 대량의 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트를 제조할 수 있다. 또한, 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트가 상대적으로 얇은 나노 시트 형태를 가짐에 따라 리튬 이온 배터리의 음극 소재로 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 황 및 셀레늄의 비율에 따라 형성된 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 X선 회절법에 따른 그래프이다.

도 2는 황 및 셀레늄의 비율에 따라 형성된 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트를 촬상한 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0015] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0016] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부

가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0018] 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법에 있어서, 올레일 아민 및 올레익 산이 혼합된 혼합 용매를 준비한다. 이후, 상기 용매에 몰리브데늄 전구체, 황 분말 및 셀레늄 분말을 공급하여 혼합액을 형성한다. 상기 몰리브데늄 전구체의 예로는 비스(아세틸아세토나토)디옥소몰리브데늄(VI)($MoO_2(acac)_2$)을 들 수 있다.

[0020] 이때, 황 분말 및 셀레늄 분말의 양을 조절함으로써 몰리브데늄 디칼코지나이드의 조성을 용이하게 조절할 수 있다.

[0021] 상기 혼합액을 가열하여 상기 혼합액으로부터 반응물을 생성한다. 즉, 상기 혼합액을 포트 내에 저장한 후 상기 포트를 가열함으로써 상기 반응물의 온도를 증가시킬 수 있다. 이로써 상기 반응물 내에 몰리브데늄 전구체로부터 분리된 몰리브데늄, 황 및 셀레늄이 반응하여 몰리브데늄 디칼코지나이드를 형성한다.

[0022] 즉, 간단하게 반응물의 온도만을 증가시킴으로써 대량의 몰리브데늄 디칼코지나이드의 반응 생성물을 제조할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응물을 생성하기 위한 히트업(heat-up) 공정은 250 내지 300° C의 온도에서 10 내지 20분 동안 수행될 수 있다.

[0024] 상기 반응물에 세정액을 추가하면서 상기 반응물을 원심 분리시킨다. 이로써, 반응물을 나노 시트 형태로 제조할 수 있다. 상기 세정액으로 예로는 에탄올이 이용될 수 있다.

[0025] 상기 반응물을 원심 분리시키는 원심분리 공정은 8,000 내지 12,000 rpm의 회전 속도에서 20 내지 40분 동안 수행될 수 있다.

[0026] 본 발명의 실시예들에 따른 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법에 따르면, 상기 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트는 $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ 합금의 조성(여기서, $0 \leq x \leq 1$, 실수)을 가질 수 있다. 이때, 황 분말 및 셀레늄 분말의 양을 조절함으로써 몰리브데늄 디칼코지나이드의 조성을 용이하게 조절할 수 있다.

[0027] 또한, 상기 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트는 2 내지 5 층들(layers)을 갖는 시트 구조를 가질 수 있다.

[0028] 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조

[0029] 몰리브데늄 전구체로, 비스(아세틸아세토나토)디옥소몰리브데늄(VI)($MoO_2(acac)_2$), 황 분말, 셀레늄 분말 오레일아민(OLA, 70%), 올레산(oleic acid; OA, 90%) 및 용매로서 톨루엔(99.8%)을 준비하였다. 이들은 시그마-알드리치(Sigma-aldrich)社로부터 구매하였다. 한편 세정액으로 에탄올(99.9%)을 베이커(J.T. BAKER)社로부터 구매하였다.

[0030] 플라스크 내에 0.2mmol 농도의 비스(아세틸아세토나토)디옥소몰리브데늄 0.4 mmol 전체 농도를 갖는 황 및 셀레늄 분말을 톨루엔 용매에 10 mL의 올레일아민 및 10 mL의 올레산이 혼합된 혼합 용매에 공급하여 혼합액을 형성하였다.

[0031] 이후, 상기 혼합액을 280° C의 온도로 가열하여 약 10분 간 질소 분위기에서 반응을 일으켜 반응물을 생성하였다. 반응 후 상기 혼합액을 서냉시켜 과량의 톨루엔으로 세정하였다. 이후 상기 반응물을 30분 동안 10,000 rpm의 회전속도로 원심분리하여 상기 반응물을 획득하였다.

[0032] 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 평가

[0033] 도 1은 황 및 셀레늄의 비율에 따라 형성된 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 X선 회절법에 따른 그래프이다.

[0034] 도 1을 참조하면, 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트에서 회절 피크의 위치를 확인해 본 결과 헥사고날 구조를 가짐을 확인되었다. 더욱 구체적으로 2θ값이 33° 및 59° 에서 피크가 (100) 면 및 (110) 면에서 확인되었다.

[0035] 또한 셀레늄의 함량이 증가함에 따라 (100) 면 및 (110) 면의 피크가 감소되었다. 이는, 황 원자 보다 더 큰 크기를 갖는 셀레늄 원자들이 단위 셀의 크기를 증가키기 때문이다.

[0036] 도 2는 황 및 셀레늄의 비율에 따라 형성된 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트를 촬상한 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 사진들이다.

[0037] 도 2를 참조하면, 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트는 층상(lamellar) 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

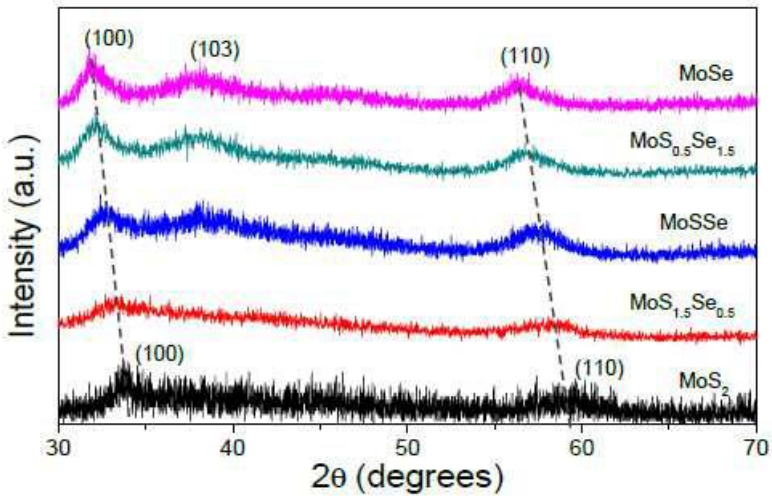
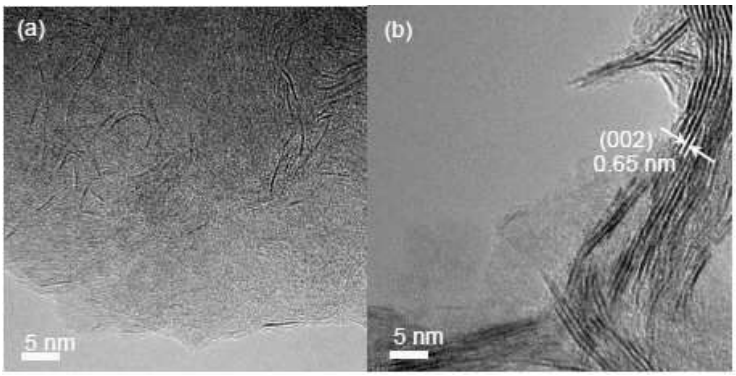
산업상 이용가능성

[0038] 이러한 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트의 제조 방법에 따르면, 간단하고 용이한 방법으로 대량의 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트를 제조할 수 있다. 또한, 몰리브데늄 디칼코지나이드 나노 시트가 상대적으로 얇은 나노 시트 형태를 가짐에 따라 리튬 이온 배터리의 음극 소재로 응용될 수 있다.

[0039] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2