



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0136730
(43) 공개일자 2020년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 39/06 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C01G 39/06 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0062670
(22) 출원일자 2019년05월28일
심사청구일자 2019년05월28일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호(창전동, 해모로아파트)
진 사오얀
서울특별시 서대문구 이화여대길 52(대현동, 이화여자대학교)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

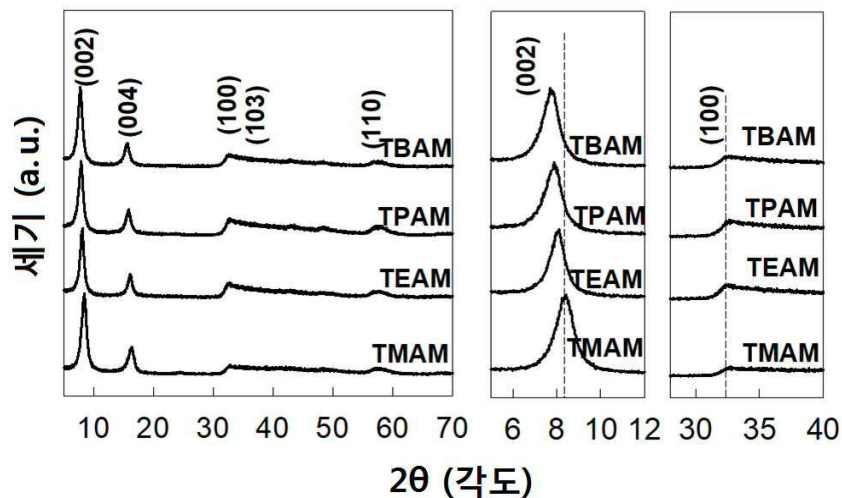
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트, 상기 나노시트를 포함하는 전극 재료, 및 상기 전극 재료를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본원은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트, 상기 나노시트의 제조 방법, 상기 나노시트를 포함하는 전극 재료, 및 상기 전극 재료를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/5815 (2013.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083228
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	후속연구지원(전략 연구분야지정)
연구과제명	포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성 혼성 촉매 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711055883
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업(학술진흥)-선도연구센터지원사업-이공학분야 (S/ERC)
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트로서,

상기 유기 이온은 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 및 테트라데실암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 이온

을 포함하는 것인, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 100 nm 내지 4,000 nm의 크기를 가지는,

재적층된 이황화몰리브덴 나노시트.

청구항 3

(a) 이황화몰리브덴을 박리하여 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들을 함유하는 분산액을 수득하는 단계; 및

(b) 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMA · OH), 테트라에틸암모늄 하이드록시드(TEA · OH), 테트라프로필암모늄 하이드록시드(TPA · OH), 테트라부틸암모늄 하이드록시드(TBA · OH), 테트라펜틸암모늄 하이드록시드, 테트라헥실암모늄 하이드록시드, 테트라헵틸암모늄 하이드록시드, 테트라옥틸암모늄 하이드록시드, 테트라노닐암모늄 하이드록시드, 및 테트라데실암모늄 하이드록시드로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 이온 공급원을 상기 분산액에 혼합하여 상기 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 유기 이온이 삽입되어 층간거리가 조절되어 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 형성하는 단계

를 포함하는, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 단계 (a)는,

상기 이황화몰리브덴과 알킬리튬을 혼합하여 불활성 분위기 하 상온에서 반응시키고,

상기 반응의 결과물을 건조시킨 후 증류수에 분산시켜 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들을 함유하는 분산액을 수득하는 것

을 포함하는 것인,

재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 단계 (a)는,

상기 반응의 결과물을 상기 증류수에 분산시킬 때 초음파 처리를 수행하는 것을 추가 포함하는 것인, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는, 전극 재료.

청구항 7

상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 제 6 항에 따른 전극 재료를 포함하는, 이차전지.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 이차전지는 나트륨 이차전지인, 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트, 상기 나노시트의 제조 방법, 상기 나노시트를 포함하는 전극 재료, 및 상기 전극 재료를 포함하는 나트륨 이차전지 등과 같은 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 에너지 저장장치로 리튬 이차전지를 보편적으로 많이 사용하고 있다. 하지만 리튬의 한정적인 자원 때문에 리튬 대신에 자원이 풍부한 나트륨으로 대체한 나트륨 이차전지의 개발이 필수적이며 앞으로 리튬 이차전지에 이어서 상용화를 기대할 수 있다. 한편 나트륨 이차전지는 충방전 원리가 리튬 이차전지와 비슷하나 전지 특성에서 리튬 이차전지보다 현저히 낮은 특성을 가지는 것이 단점이다. 이는 나트륨 이온이 리튬 이온보다 크기가 크고 무거워서 충방전시 이온의 전극 간에 이동이 어려워서 낮은 사이클 특성을 가진다. 이를 해결하기 위해서는 충방전 용량이 높으며 사이클 특성이 높은 나트륨이차 전지 전극소재 개발이 필요하다.

[0003] [선행기술문헌]

[0004] 대한민국 특허 공개번호 제 10-2017-0114999호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트, 상기 나노시트의 제조 방법, 상기 나노시트를 포함하는 전극 재료, 및 상기 전극 재료를 포함하는 나트륨 이차전지 등과 같은 이차전지를 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, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트로서, 상기 유기 이온은 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 및 테트라데실암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 이온을 포함하는 것인, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, (a) 상기 이황화몰리브덴을 박리하여 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들을 함유하는 분산액을 수득하는 단계; 및 (b) 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMA · OH), 테트라에틸암모늄 하이드록시드(TEA · OH), 테트라프로필암모늄 하이드록시드(TPA · OH), 테트라부틸암모늄 하이드록시드(TBA · OH), 테트라펜틸암모늄 하이드록시드, 테트라헥실암모늄 하이드록시드, 테트라헵틸암모늄 하이드록시드, 테트라옥틸암모늄 하이드록시드, 테트라노닐암모늄 하이드록시드, 및 테트라데실암모늄 하이드록시드로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 이온 공급원을 상기 분산액에 혼합하여 상기 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 유기 이온이 삽입되어 층간거리가 조절되어 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 형성하는 단계를 포함하는, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는, 전극 재료를 제공한다.
- [0010] 본원의 제 4 측면은, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 본원의 제 3 측면에 따른 상기 전극 재료를 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본원의 구현예들에 따르면, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 제공한다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 및 테트라데실암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 이온을 포함함으로써 층간 거리가 증가되도록 조절된다.
- [0013] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 전극 재료는 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 및 테트라데실암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 이온을 층간에 포함함으로써 층간거리가 넓어져 비표면적이 증가한다.
- [0014] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 전극 재료를 포함하는 나트륨 이차전지 등과 같은 이차전지는 벌크(bulk) 이황화몰리브덴 및 재적층된 이황화몰리브덴 자체를 사용한 경우보다 높은 충방전 용량을 가진다.
- [0015] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 전극 재료를 포함하는 상기 나트륨 이차전지 등과 같은 이차전지는 벌크(bulk) 이황화몰리브덴 및 재적층된 이황화몰리브덴 자체를 사용한 경우보다 우수한 사이클 특성을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 분말 X-선 회절패턴을 나타낸다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 (위) 투과전자현미경 이미지(TEM) 및 (아래) 이미지전자주사현미경 이미지(FE-SEM)를 나타낸다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 마이크로 라만 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 질소 흡탈착 그래프를 나타낸다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 전극 재료를 포함하는 나트륨 이차전지의 충방전 특성 평가 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 아래에서는 첨부된 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.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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 절대적인 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.
- [0021] 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.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 제 1 측면은, 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트로서, 상기 유기 이온은 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 및 테트라데실암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 이온을 포함하는 것인, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 제공한다.
- [0027] 자연적으로 존재하는 이황화몰리브덴은 주로 단일층이 아닌 다중층으로 존재하며, 층과 층 사이는 반데르발스힘(van der waals force)에 의해 결합되어 있다. 이에, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 부피가 큰 유기 이온이 삽입되어 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 층간 거리를 조절한다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 및 테트라데실암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 상기 유기 이온을 층간에 포함함으로써, 층간거리가 증가한다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 약 100 nm 내지 약 4,000 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 약 100 nm 내지 약 4,000 nm, 약 300 nm 내지 약 4,000 nm, 약 500 nm 내지 약 4,000 nm, 약 700 nm 내지 약 4,000 nm, 약 1,000 nm 내지 약 4,000 nm, 약 1,300 nm 내지 약 4,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 4,000 nm, 약 1,700 nm 내지 약 4,000 nm, 약 2,000 nm 내지 약 4,000 nm, 약 2,300 nm 내지 약 4,000 nm, 약 2,500 nm 내지

약 4,000 nm, 약 2,700 nm 내지 약 4,000 nm, 약 3,000 nm 내지 약 4,000 nm, 약 3,300 nm 내지 약 4,000 nm, 약 3,500 nm 내지 약 4,000 nm, 약 100 nm 내지 약 3,500 nm, 약 100 nm 내지 약 3,000 nm, 약 500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 1,000 nm 내지 약 3,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 2,000 nm 내지 약 3,000 nm, 약 2,500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 100 nm 내지 약 2,000 nm, 약 500 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,000 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 2,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 500 nm 내지 약 1,000 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 상기 큰 사이즈의 유기 이온이 삽입될수록 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트들이 더 큰 비표면적을 가진다.

[0031] 본원의 제 2 측면은, (a) 이황화몰리브덴을 박리하여 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들을 함유하는 분산액을 수득하는 단계; 및 (b) 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMA · OH), 테트라에틸암모늄 하이드록시드(TEA · OH), 테트라프로필암모늄 하이드록시드(TPA · OH), 테트라부틸암모늄 하이드록시드(TBA · OH), 테트라펜틸암모늄 하이드록시드, 테트라헥실암모늄 하이드록시드, 테트라헵틸암모늄 하이드록시드, 테트라옥틸암모늄 하이드록시드, 테트라노닐암모늄 하이드록시드, 및 테트라데실암모늄 하이드록시드로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 이온 공급원을 상기 분산액에 혼합하여 상기 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절되어 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 형성하는 단계를 포함하는, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 제조 방법을 제공한다.

[0032] 자연적으로 존재하는 이황화몰리브덴은 주로 단일층이 아닌 다중층으로 존재하며, 층과 층 사이는 반데르발스 힘(van der waals force)에 의해 결합되어 있다. 이에, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 부피가 큰 유기 이온이 삽입되어 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 층간 거리를 조절한다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 이황화몰리브덴과 알킬리튬을 혼합하여 불활성 분위기 하 상온에서 반응시키고, 상기 반응의 결과물을 건조시킨 후 증류수에 분산시켜 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들을 함유하는 분산액을 수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 알킬리튬은 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 부틸리튬, 이들의 이성질체 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 불활성 분위기는 질소 기체, 아르곤 기체, 네온 기체, 헬륨 기체, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 불활성 기체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 이황화몰리브덴과 상기 알킬리튬을 혼합하여 불활성 분위기 하 상온에서 반응시키는 시간은 약 72 시간 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 약 72 시간 이하, 약 70 시간 이하, 약 65 시간 이하, 약 60 시간 이하, 약 1 시간 내지 약 72 시간, 약 1 시간 내지 약 70 시간, 약 1 시간 내지 약 65 시간, 약 1 시간 내지 약 60 시간, 약 1 시간 내지 약 55 시간, 약 1 시간 내지 약 50 시간, 약 1 시간 내지 약 45 시간, 또는 약 1 시간 내지 약 40 시간일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)는, 상기 이황화몰리브덴과 상기 알킬리튬을 혼합하여 상기 불활성 분위기 하 상온에서 반응시킨 후 유기 용매를 사용하여 반응하지 않은 상기 알킬리튬을 세척 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 헥산, 에테르, 벤젠, 톨루엔, 다이메틸벤젠 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)는, 상기 유기 용매를 사용하여 반응하지 않은 상기 알킬리튬을 씻어 내는 단계 후에, 상기 반응물을 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 건조하는 단계는 진공조건 하에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)는, 상기 반응의 결과물을 상기 증류수에 분산시킬 때 초음파 처리를 수행하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (a)는, 상기 초음파 처리를 약 1 시간 정도 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 초음파 처리는 약 1 시간 이하, 약 50 분 이하, 약 40 분 이하, 약 30 분 정도 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 유기 이온 공급원으로서 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄 및 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 테트라데실암모늄 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 상기 유기 이온이 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 층간에 삽입될 수 있다.
- [0042] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 및 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 테트라데실암모늄 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 이온을 층간에 포함함으로써 층간거리가 증가되도록 조절될 수 있고, 이에 따라, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 표면적이 증가될 수 있다.
- [0044] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는, 전극 재료를 제공한다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 층간 거리를 조절한다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 이온은 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라노닐암모늄, 및 테트라데실암모늄 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 이온을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 상기 유기 이온을 층간에 포함함으로써, 층간거리가 증가하고, 비표면적이 증가한다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 약 100 nm 내지 약 4,000 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 약 100 nm 내지 약 4,000 nm, 약 300 nm 내지 약 4,000 nm, 약 500 nm 내지 약 4,000 nm, 약 700 nm 내지 약 4,000 nm, 약 1,000 nm 내지 약 4,000 nm, 약 1,300 nm 내지 약 4,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 4,000 nm, 약 1,700 nm 내지 약 4,000 nm, 약 2,000 nm 내지 약 4,000 nm, 약 2,300 nm 내지 약 4,000 nm, 약 2,500 nm 내지 약 4,000 nm, 약 2,700 nm 내지 약 4,000 nm, 약 3,000 nm 내지 약 4,000 nm, 약 3,300 nm 내지 약 4,000 nm, 약 3,500 nm 내지 약 4,000 nm, 약 100 nm 내지 약 3,500 nm, 약 100 nm 내지 약 3,000 nm, 약 500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 1,000 nm 내지 약 3,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 2,000 nm 내지 약 3,000 nm, 약 2,500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 100 nm 내지 약 2,000 nm, 약 500 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,000 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 2,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 500 nm 내지 약 1,000 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 상기 큰 사이즈의 유기 이온이 삽입될수록 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트들이 더 큰 비표면적을 가진다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 큰 사이즈의 상기 유기 이온이 삽입될수록 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간격이 증가하여 더 큰 비표면적을 가진다.
- [0051] 본원의 제 4 측면은, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 본원의 제 3 측면에 따른 전극 재료를 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 나트륨 이차전지일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 이차전지는 약 100 mAh/g 이상의 전류밀도를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 이차전지는 약 100

mAh/g 이상, 약 120 mAh/g 이상, 약 140 mAh/g 이상, 약 160 mAh/g 이상, 약 180 mAh/g 이상, 또는 약 200 mAh/g 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 이차전지는 전구체인 벌크(bulk) 이황화몰리브덴 및 재적층된 이황화몰리브덴 자체를 사용한 이차전지 보다 높은 충방전 용량을 가지고 우수한 사이클 특성을 가진다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 이차전지는 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 전극 재료, 도전제, 및 결합제를 혼합하여 제조한다. 예를 들어, 상기 도전제로는 도전성 금속, 도전성 카본, 도전성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로 케첸 블랙, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 활성탄, 슈퍼-P(super-P), 도전성 고분자 수지, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 결합제로는 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 결합제로는 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride): PVDF], 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide): PEO], 폴리프로필렌옥사이드 [poly(propylene oxide): PPO], 폴리아크릴로나이트릴[poly(acrylonitrile): PAN], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride): PVC], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate): PMMA], 폴리실록산(polysiloxane), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 폴리아크릴릭산(poly acrylic acid: PAA), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 이차전지는 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 전극 재료, 상기 도전제, 및 상기 결합제를 약 70 중량부: 약 20 중량부: 약 10 중량부의 비율로 혼합하는 것을 포함한다. 예를 들어, 상기 전극 재료, 상기 도전제, 및 상기 결합제의 혼합 비율은 약 70 중량부: 약 20 중량부: 약 10 중량부, 약 65 중량부: 약 25 중량부: 약 10 중량부, 약 65 중량부: 약 20 중량부: 약 10 중량부, 약 60 중량부: 약 30 중량부: 약 10 중량부, 또는 약 60 중량부: 약 25 중량부: 약 15 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 전극 재료, 상기 도전제, 및 상기 결합제를 혼합하여 로딩한 후, 건조시키는 단계를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 건조 단계는 약 80℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 온도는 약 80℃ 이하, 약 70℃ 이하, 약 60℃ 이하, 약 50℃ 이하, 또는 약 40℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 건조 단계는 약 12 시간 이하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 건조 시간은 약 12 시간 이하, 약 10 시간 이하, 약 8 시간 이하, 약 6 시간 이하, 또는 약 1 시간 내지 약 12 시간일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0064] <박리화된 이황화몰리브덴 나노시트의 합성>

[0065] 이황화몰리브덴 0.3 g(회사: Sigma Aldrich)을 30 mL의 1.6 M n-부틸리튬(회사: Sigma-Aldrich)에 넣어 72 시간동안 불활성 분위기 하 상온에서 반응시켰다. 그 후 상기 반응의 결과물을 상온에서 반응시킨 후 헥산(회사: JUNSEI)을 사용하여 반응하지 않은 과량의 상기 n-부틸리튬을 세척 제거하고 진공조건 하에서 건조시켰다. 그 후 상기 건조한 샘플 0.1g을 취해서 100 mL 증류수에 분산시켜 한 시간동안 초음파 처리(회사: Branson 5510)를 수행하여 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트를 함유하는 분산액을 수득하였다.

[0067] <유기 이온이 삽입된 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 합성>

- [0068] 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 및 테트라부틸암모늄 각각의 유기 이온 공급원으로 서 각각 테트라에틸암모늄 하이드록시드(TEA·OH), 테트라프로필암모늄 하이드록시드(TPA·OH), 및 테트라부틸암모늄 하이드록시드(TBA·OH)를 상기 수득한 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트를 분산액에 첨가하여 상기 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 및 테트라부틸암모늄 각각의 유기 이온을 삽입하여 약 500 nm 내지 약 4,000 nm의 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 형성하였다. 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 상기 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 및 테트라부틸암모늄 각각의 유기 이온이 층간에 삽입되어 층간거리가 조절되었다. 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트는 물질은 TMAM, TEAM, TPAM, 및 TBAM으로 각각 명명되었다.
- [0069] 도 1은, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 분말 X-선 회절패턴(X-ray diffraction-회사: Rigaku D/Max-2000/PC)을 나타내며, X-선 회절패턴 분석을 통해서 합성한 물질의 불순물 존재 여부를 판단하고, 상기 합성된 물질이 반응 전 후 결정 구조의 변화가 있는지를 판단하는 분석기법이다. 우측 스펙트럼은 좌측 스펙트럼을 확대한 것이다.
- [0070] 도 1을 참조하면, 상기 재적층된 모든 이황화몰리브덴 나노시트들은 상기 이황화몰리브덴의 고유 피크를 나타내는 것을 확인하였고, 이것은 상기 재적층 과정에서 상기 이황화몰리브덴의 결정구조의 변화가 없다는 것을 알 수 있다. 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트들은 큰 사이즈의 상기 유기 이온에 의하여 재적층될수록 (002) 피크는 저각으로 이동하고, (100) 피크는 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이것은 상기 큰 사이즈의 유기 이온이 이황화몰리브덴 나노시트에 삽입되면서 층간거리가 넓어졌기 때문이다.
- [0071] 도 2는, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 (위) 투과전자현미경 이미지(TEM, Transmission electron microscopy-회사: JEOL JEM-2100F) 및 (아래) 이미지전자주사현미경 이미지(FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscopy-회사: JEOL JSM-6700F)를 나타낸다.
- [0072] 도 2를 참조하면, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트들은 상기 나노시트 모양을 가지고 있고, 다공성 구조를 가지는 것을 알 수 있다.
- [0073] 도 3은, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 마이크로 라만 스펙트럼(회사: JY LabRam HR spectrometer)을 나타내며, 상기 마이크로 라만 스펙트럼은 분자 진동 에너지 변화를 관측하여 물질의 구조를 알 수 있으며, 또한 상기 물질이 배열된 상태도 알 수 있다. 우측 스펙트럼은 좌측 스펙트럼을 확대한 것이다.
- [0074] 도 3을 참조하면, 모든 혼성화된 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트들은 전형적인 이황화몰리브덴 라만피크를 나타내고, 큰 사이즈의 상기 유기 이온이 삽입될수록 E_{2g}^1 피크는 위치 변화가 없는 반면, A_{1g} 피크는 적색변이(red shift)가 일어나는 것을 알 수 있다. 상기 E_{2g}^1 는 몰리브덴과 황이 면내진동(in-plane vibration mode)이고, 상기 A_{1g} 는 황의 면외진동(out-of-plane vibration mode)이기 때문에, 상기 A_{1g} 피크가 이동한 것은 큰 사이즈의 상기 유기 이온이 삽입되면서 상기 이황화몰리브덴 나노시트의 층간거리가 넓어지면서 c축으로의 진동이 약해졌기 때문이다.
- [0075] 도 4는, 상기 박리화된 이황화몰리브덴 나노시트들의 층간에 상기 유기 이온이 삽입되어 층간 거리가 조절된, 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트의 질소흡탈착 그래프(회사: Micromeritics ASAP 2020)를 나타낸다.
- [0076] 도 4를 참조하면, 상기 질소 흡탈착 분석에 의하여 합성된 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트들의 비표면적을 측정할 수 있다. 상기 측정 결과 TMAM은 $8 \text{ m}^2/\text{g}$, TEAM은 $17 \text{ m}^2/\text{g}$, TPAM은 $35 \text{ m}^2/\text{g}$, TBAM은 $61 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가졌다. 상기 큰 사이즈의 유기 이온이 삽입될수록 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트들이 더 큰 비표면적을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0078] <나트륨 이차전지의 제조>
- [0079] 상기 재적층된 이황화몰리브덴 나노시트 TMAM, TEAM, TPAM, 및 TBAM 각각, Super P, 및 PVDF를 70: 20: 10 (중량부)의 비율로 섞은 후, 물질을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) (회사: Sigma-Aldrich) 용액과 혼합한 물질을 Cu

foil에 로딩한 후 80℃ 12 시간동안 오븐에서 건조시켰다. 상기 건조 후 2032 타입의 코인 셀을 제작하고 제작 후 하루 동안 안정화 시킨 후 Maccor장비를 이용하여 상기 전지의 충방전 테스트를 실시하였다.

[0080] 도 5는, 상기 제적층된 이황화몰리브덴 나노시트를 포함하는 상기 전극 재료를 포함하는, 나트륨 이차전지의 특성 평가 그래프(회사: Maccor)를 나타낸다.

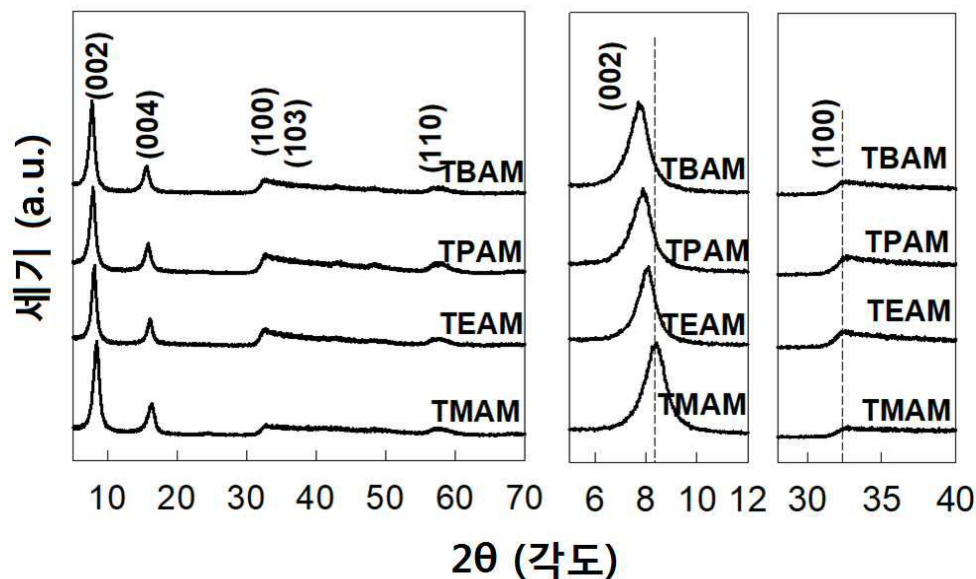
[0081] 도 5를 참조하면, 상기 TPAM이 가장 높은 용량과 안정성을 보임을 알 수 있다. 따라서, 상기 방법이 고용량 전극재료를 개발하는데 있어서 매우 효과적인 방법이라는 것을 알 수 있다. 상기 나트륨 이차전지의 특성 평가 그래프의 측정 전압 구간은 0.1 V 내지 3 V이고 전류밀도는 100 mAh/g이다. 상기 그래프에서 상기 제적층된 이황화몰리브덴 나노시트들은 전구체인 벌크한 이황화몰리브덴 및 박리화된 이황화몰리브덴 자체를 사용한 나트륨 이차전지의 경우보다 훨씬 높은 충방전 용량과 우수한 사이클 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0083] 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 수 있다.

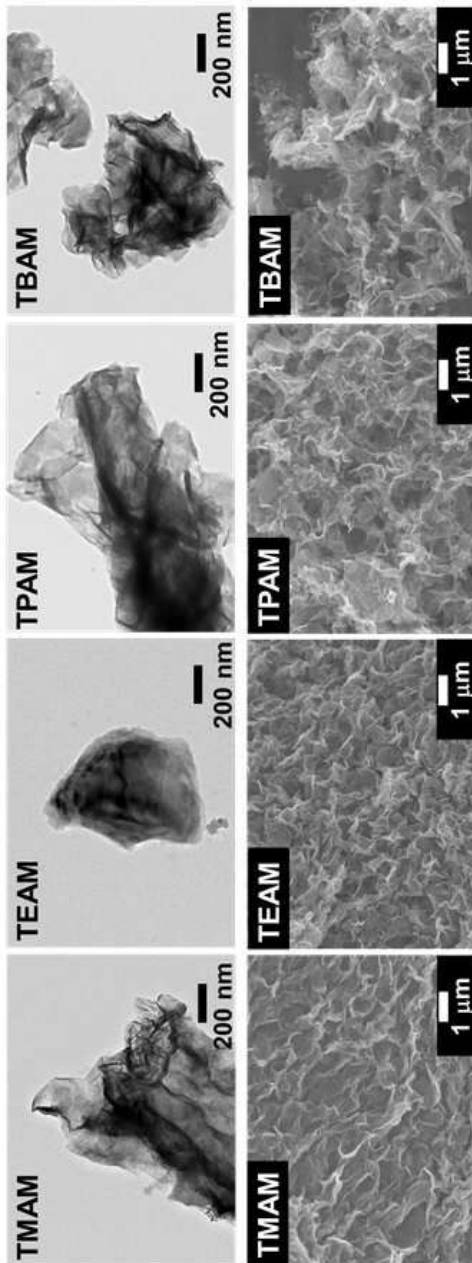
[0084] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

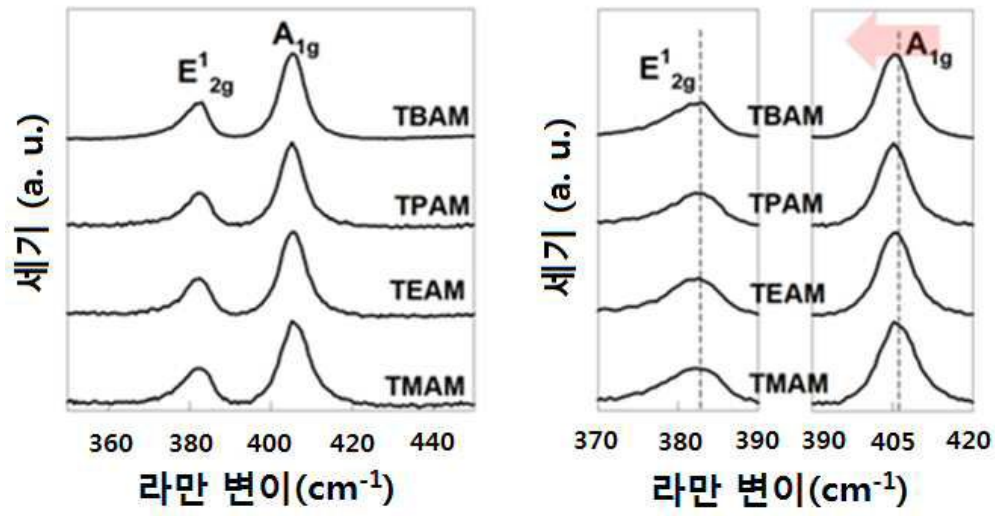
도면1



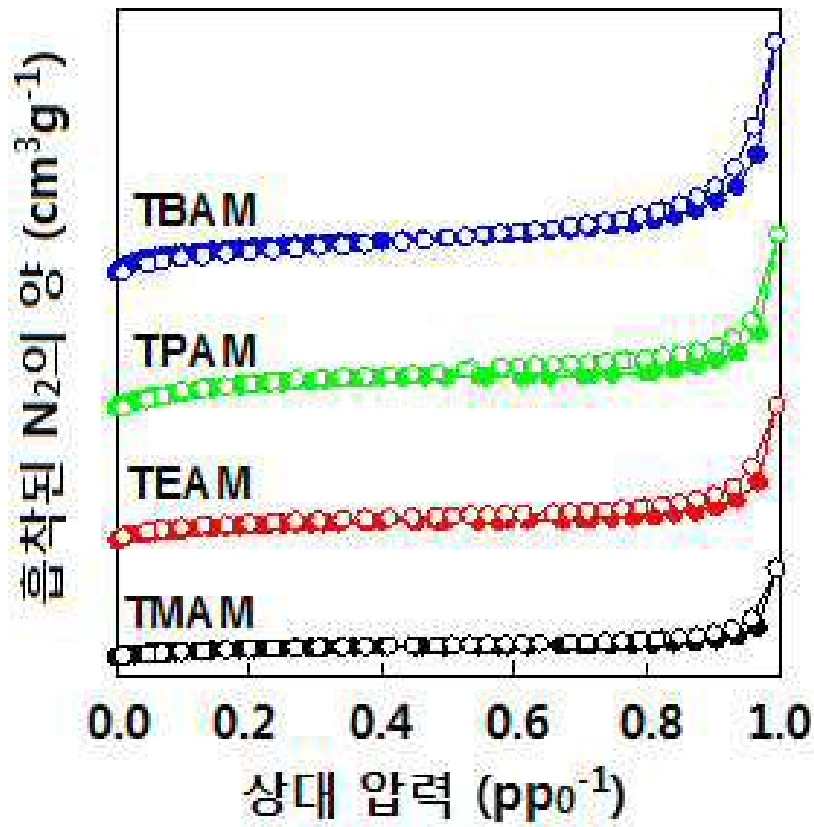
도면2



도면3



도면4



도면5

