



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월07일
(11) 등록번호 10-1975445
(24) 등록일자 2019년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/36 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0144047

(22) 출원일자 2017년10월31일

심사청구일자 2017년10월31일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150117228 A

KR1020170022197 A

Y. Tian et al. Journal of Power Sources 359

(2017) 332-339 (available online:

2017.05.30.)

(73) 특허권자

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 136-11, 701호(상수동, 신구강변연가 아파트)

진 샤오안

서울특별시 서대문구 이화여대길 52(대현동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 8 항

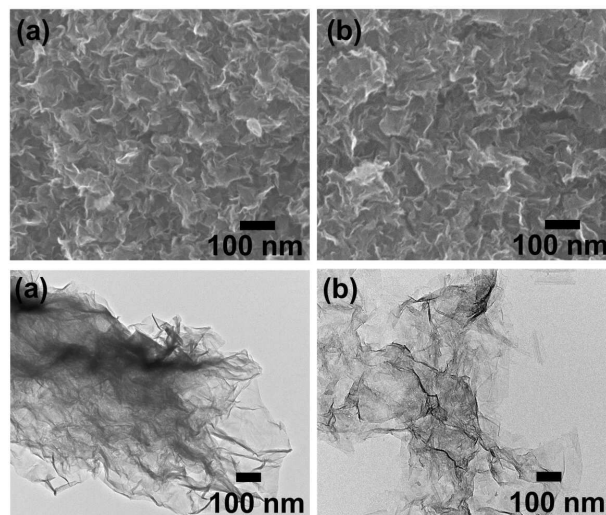
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 나노시트 복합체, 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 슈퍼캐패시터

(57) 요약

수소 이온과의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 박리된 층상 탄화티탄 나노시트를 포함하는 나노시트 복합체, 상기 나노시트 복합체의 제조방법, 및 상기 나노시트 복합체를 이용한 슈퍼캐패시터에 관한 것이다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A5A1015365
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-선도연구센터지원사업-이공학분야(S/ERC)
 연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터
 기 여 율 50/100
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2017.06.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2A1A17069463
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구-후속연구지원(도전)
 연구과제명 포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성 혼성 촉매 연구
 기 여 율 50/100
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2017.09.01 ~ 2020.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

수소 이온과의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 박리된 층상 MnO_2 망간산화물 나노시트 및 박리된 층상 Ti_3C_2 탄화티탄 나노시트를 포함하는, 나노시트 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트는 음전하를 띠는 것인, 나노시트 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 100 중량부에 대하여 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트의 함량은 0.1 중량부 내지 20 중량부인 것인, 나노시트 복합체.

청구항 4

박리된 층상 MnO_2 망간산화물 나노시트-함유 용액 및 박리된 층상 Ti_3C_2 탄화티탄 나노시트-함유 용액을 혼합하여 나노시트 혼합 용액을 획득하는 단계; 및

상기 나노시트 혼합 용액에 수소 이온 소스를 주입하여, 상기 박리된 층상 MnO_2 망간산화물 나노시트 및 상기 박리된 층상 Ti_3C_2 탄화티탄 나노시트를 혼성화시켜 나노시트 복합체를 획득하는 단계

를 포함하는, 나노시트 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 나노시트 복합체를 획득하는 단계에서,

상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트의 음전하 및 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트의 음전하와 상기 수소 이온 소스에 의해 공급되는 수소 이온의 양전하의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 것인, 나노시트 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 수소 이온은 HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 수소 이

온 소스에 의하여 공급되는 것인, 나노시트 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 나노시트 혼합 용액은 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 100 중량부에 대하여 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트의 함량은 0.1 중량부 내지 20 중량부인 것인, 나노시트 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 나노시트 복합체를 함유하는 전극을 포함하는, 슈퍼캐패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 수소 이온과의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 박리된 층상 탄화티탄 나노시트를 포함하는 나노시트 복합체, 상기 나노시트 복합체의 제조방법, 및 상기 나노시트 복합체를 포함하는 슈퍼캐패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 기기의 빠른 보급화와 전기자동차, 하이브리드 자동차의 발명의 따라 리튬 이차전지와 함께 전원공급장치로서 슈퍼캐패시터의 중요성이 부각되고 있다. 이에 따라, 작고 가벼우면서도 고출력, 고용량의 성능을 갖는 슈퍼캐패시터/이차전지를 만들기 위한 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 슈퍼캐패시터/이차전지 전극으로서 연구되는 물질들은 탄소, 금속산화물, 전도성 고분자 등이 있는데, 특히, 금속 산화물은 전극물질과 전해질 사이의 추가적인 패러데이 반응에 의해 다른 전극물질보다 더 큰 비정전 용량을 내는 장점을 지니고 있다.

[0003] 상기 금속 산화물 중, MnO_2 는 가격이 싸고, 높은 성능, 및 환경친화적인 물질로서 우수한 슈퍼캐패시터 물질로서 각광을 받고 있다. 하지만 낮은 이온전도성과 전자 전도성 때문에 실제로 슈퍼캐패시터 전극물질로 사용했을 때 충분한 성능을 발휘하지 못한다. 이런 문제점을 해결하기 위해서 많은 연구들에서 MnO_2 에 전도성이 높은 그래핀(graphene) 나노시트를 혼성화하여 복합체 물질을 만들어서 슈퍼캐패시터 전극성능을 향상시킨다. 하지만 그래핀은 나노시트간의 강한 $\pi-\pi$ 결합으로 현상으로 박리화된 나노시트가 다시 재적층하는 단점이 있어서 충분히 큰 다공구조를 유지하는데 한계가 있다.

[0004] 최근 이러한 그래핀을 대체하기 위해서 π 전자가 없는 RuO_2 나노시트를 MnO_2 의 전기전도도와 이온전도도를 높여주는 첨가제로 사용하여 그래핀이 첨가된 혼성체보다 향상된 슈퍼캐패시터 전극성능을 얻는데 성공하였다. 그러나, 혼성화 물질로서 RuO_2 나노시트는 비록 그래핀보다 첨가제로서는 더 좋은 성능을 나타내지만, 비싼 가격 때문에 실제로 상용화가 될 때 비용문제가 발생한다.

[0005] 한편, 대한민국 공개특허 제2016-0073013호에는, 리튬을 이용한 금속 산화물이 재배열된 나노 결정 및 에너지 저장 장치 및 이를 이용한 슈퍼캐패시터에 관하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, 수소 이온과의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 박리된 층상 탄화티탄 나노시트를 포함하는 나노시트 복합체, 상기 나노시트 복합체의 제조방법, 및 상기 나노시트 복합체를 포함하는 슈퍼캐패시터를 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제

들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본원의 제 1 측면은, 수소 이온과의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 박리된 층상 탄화티탄 나노시트를 포함하는, 나노시트 복합체를 제공한다.
- [0009] 본원의 제 2 측면은, 박리된 층상 망간산화물 나노시트-함유 용액 및 박리된 층상 탄화티탄 나노시트-함유 용액을 혼합하여 나노시트 혼합 용액을 수득하는 단계; 및 상기 나노시트 혼합 용액에 수소 이온 소스를 주입하여, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트를 혼성화시켜 나노시트 복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 나노시트 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 나노시트 복합체를 포함하는, 슈퍼캐패시터를 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본원의 구현예들에 있어서, 박리화된 층상 탄화티탄 나노시트를 첨가제로서 사용하여 박리된 층상 망간산화물 나노시트와 혼성화시킨 나노시트 복합체 및 상기 나노시트 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 구체적으로, 본원의 구현예들에 따른 나노시트 복합체는, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 함유 용액과 상기 박리화된 층상 탄화티탄 나노시트 함유 용액을 혼합하고, 상기 혼합 용액에 수소 이온(H^+)을 첨가함으로써, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트와 상기 박리화된 층상 탄화티탄 나노시트 표면의 음전하와 상기 수소 이온의 양전하가 반응하여 정전기적 인력에 의해 나노시트 복합체를 합성할 수 있다.
- [0013] 종래 연구에서, 망간산화물은 가격이 싸고, 높은 성능 및 환경친화적인 물질로서 우수한 슈퍼캐패시터 물질로서 각광을 받고 있지만, 낮은 이온전도성과 전자 전도성 때문에 실제로 슈퍼캐패시터 전극물질로 사용했을 때 충분한 성능을 발휘하지 못한다. 이런 문제점을 해결하기 위해서 많은 연구들에서 망간산화물에 전도성이 높은 그래핀 나노시트 또는 π 전자가 없는 산화루테튬 나노시트를 혼성화하여 복합체 물질을 만들어 슈퍼캐패시터 전극 성능을 향상시킨다. 그러나, 상기 그래핀은 나노시트 간의 강한 π - π 결합으로 현상으로 박리화된 나노시트가 다시 재적층하는 단점이 있어서 충분히 큰 다공구조를 유지하는데 한계가 있고, 루테튬 나노시트는 π 전자가 없고, 그래핀이 첨가된 혼성체보다 향상된 슈퍼캐패시터 전극성능을 수득할 수 있으나, 비싼 가격 때문에 상용화될 때 비용문제가 발생하는 단점이 있다.
- [0014] 이에, 본원의 구현예들에 따른 나노시트 복합체는, 상기 박리화된 층상 탄화티탄 나노시트가 전도성이 매우 뛰어나고, 산화루테튬 나노시트처럼 π 전자가 없어 재적층 현상도 없으며, 또한 가격이 싸다는 장점이 있다.
- [0015] 또한, 본원의 구현예들에 따른 나노시트 복합체는, 수소 이온을 이용하여 정전기적 인력에 의해 혼성화시킴으로써 더 큰 다공성(porosity)을 가지는 복합체를 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 수소 이온은 Li^+ 또는 K^+ 등에 비해서 이온의 크기가 작으므로 음의 표면 전하를 띄는 나노시트와 정전기적 인력에 의해 적층시킬 경우 나노시트가 쌓이는 두께가 얇기 때문에 크기가 큰 이온으로 나노시트를 적층할 경우보다 더 큰 다공성을 가지는 복합체를 제조하는데 유리하며, 상기 다공성이 큰 복합체는 전기화학 반응(캐패시터)에서 전해질의 이동이 쉽고 활성 부위(active site)가 많아져서 더 큰 용량을 구현하는데 유리하다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 박리화된 층상 MnO_2 나노시트, (b) 박리화된 층상 Ti_3C_2 나노시트, 및 (c) 박리화된 MnO_2 와 Ti_3C_2 나노시트의 혼성화 용액의 사진이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 합성한 물질 (a) $H-MnO_2$ 및 (b) $H-MnO_2-Ti_3C_2$ 의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 합성한 물질 (a) $H-MnO_2$ 및 (b) $H-MnO_2-Ti_3C_2$ 의 주사전자현미경(SEM) 이미지(위)와 투과전자현미경(TEM) 이미지(아래)를 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 합성한 물질 (a) $H-MnO_2$, (b) $H-MnO_2-Ti_3C_2$, 및 (c) $H-Ti_3C_2$ 의 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)으로 측정된 슈퍼캐패시터 전극성능 데이터를 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 합성한 물질 (a) H-MnO_2 및 (b) $\text{H-MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 의 충방전 데이터를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 아래에서는 첨부한 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, 수소 이온과의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 박리된 층상 탄화티탄 나노시트를 포함하는, 나노시트 복합체를 제공한다.
- [0027] 종래 연구에서, 망간산화물은 가격이 싸고, 높은 성능 및 환경친화적인 물질로서 우수한 슈퍼캐패시터 물질로서 각광을 받고 있지만, 낮은 이온 전도성과 전자 전도성 때문에 실제로 슈퍼캐패시터 전극물질로 사용했을 때 충분한 성능을 발휘하지 못한다. 이런 문제점을 해결하기 위해서 많은 연구들에서 망간산화물에 전도성이 높은 그래핀 나노시트 또는 π 전자가 없는 산화루테튬 나노시트를 혼성화하여 복합체 물질을 만들어 슈퍼캐패시터 전극성능을 향상시킨다. 그러나, 상기 그래핀은 나노시트 간의 강한 π - π 결합으로 현상으로 박리화된 나노시트가 다시 재적층하는 단점이 있어서 충분히 큰 다공구조를 유지하는데 한계가 있고, 루테튬 나노시트는 π 전자가 없고, 그래핀이 첨가된 혼성체보다 향상된 슈퍼캐패시터 전극성능을 획득할 수 있으나, 비싼 가격 때문에 상용화될 때 비용문제가 발생하는 단점이 있다.
- [0028] 이에, 본원의 일 구현예에 따른 나노시트 복합체는, 상기 박리화된 탄화티탄 나노시트가 전도성이 매우 뛰어나고, 산화루테튬 나노시트처럼 π 전자가 없어 재적층 현상도 없으며, 또한 가격이 싸다는 장점이 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 따른 나노시트 복합체는, 수소 이온을 이용하여 정전기적 인력에 의해 혼성화시킴으로써 더 큰 다공성(porosity)을 가지는 복합체를 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 수소 이온은 Li^+ 또는 K^+ 등에 비해서 이온의 크기가 작으므로 음의 표면 전하를 띄는 나노시트와 정전기적 인력에 의해 적층시킬 경우 나노시트가 쌓이는 두께가 얇기 때문에 크기가 큰 이온으로 나노시트를 적층할 경우보다 더 큰 다공성을 가지는 복합체를 제조하는데 유리하며, 상기 다공성이 큰 복합체는 전기화학 반응(캐패시터)에서 전해질의 이동이 쉽고 활성 부위(active site)가 많아져서 더 큰 용량을 구현하는데 유리하다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트는 음전하를 띄는 것일 수 있다.

- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 이온은 HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 수소 이온 소스에 의하여 공급되는 것일 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 복합체에 있어서, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 약 100 중량부에 대하여, 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트의 함량은 약 0.1 중량부 내지 약 20 중량부인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 약 100 중량부에 대하여, 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트의 함량은 약 0.1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 15 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 0.5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 3 중량부 내지 약 20 중량부, 약 5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 6 중량부 내지 약 20 중량부, 약 8 중량부 내지 약 20 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 또는 약 15 중량부 내지 약 20 중량부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 제 2 측면은, 박리된 층상 망간산화물 나노시트-함유 용액 및 박리된 층상 탄화티탄 나노시트-함유 용액을 혼합하여 나노시트 혼합 용액을 수득하는 단계; 및 상기 나노시트 혼합 용액에 수소 이온 소스를 주입하여, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트를 혼성화시켜 나노시트 복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 나노시트 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 복합체를 제조하기 위하여, 우선, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트-함유 용액을 준비하고, 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트-함유 용액을 준비한다. 그 후, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트-함유 용액과 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트-함유 용액을 혼합하고, 상기 혼합 용액에 수소 이온(H^+) 함유 가스를 주입하여, 상기 나노시트 복합체를 수득한다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 복합체를 수득하는 단계에서, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트의 음전하 및 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트의 음전하와 상기 수소 이온 소스에 의해 공급되는 수소 이온의 양전하의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 것일 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 이온은 HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 수소 이온 소스에 의하여 공급되는 것일 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 약 100 중량부에 대하여, 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트의 함량은 약 0.1 중량부 내지 약 20 중량부인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 약 100 중량부에 대하여, 상기 박리된 층상 탄화티탄 나노시트 함량은 약 0.1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 15 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 0.5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 3 중량부 내지 약 20 중량부, 약 5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 6 중량부 내지 약 20 중량부, 약 8 중량부 내지 약 20 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 또는 약 15 중량부 내지 약 20 중량부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 나노시트 복합체를 포함하는, 슈퍼캐패시터를 제공한다. 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터의 전극 재료로서 상기 나노시트 복합체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터에 포함되는 상기 나노시트 복합체는, 박리된 층상 망간산화물 나노시트 함유 용액과 박리된 층상 탄화티탄 나노시트 함유 용액을 혼합하고, 상기 혼합 용액에 수소 이온(H^+)을 첨가함으로써, 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트 및 상기 박리된 층상 망간산화물 나노시트의 음전하와 상기 수소 이온의 양전하의 정전기적 인력에 의해 혼성화된 것일 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터에 포함되는 상기 나노시트 복합체는, 상기 박리된 탄화티탄 나노시트가 전도성이 매우 뛰어나고, 산화루테튬 나노시트처럼 π 전자가 없어 재적층 현상도 없으며, 또한 가격이 싸다는 장점이 있으며, 상기 수소 이온을 이용하여 정전기적 인력에 의해 혼성화시킴으로써 더 큰 다공성

(porosity)을 가지는 복합체를 제조할 수 있다.

[0044] 구체적으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 복합체를 슈퍼캐패시터 전극으로서 사용한 경우, 상기 수소 이온은 Li^+ 또는 K^+ 등에 비해서 이온의 크기가 작으므로 음의 표면 전하를 띠는 나노시트와 정전기적 인력에 의해 적층시킬 경우 나노시트가 쌓이는 두께가 얇기 때문에 크기가 큰 이온을 이용하여 나노시트를 적층할 경우보다 더 큰 다공성을 가지는 복합체를 제조하는데 유리하며, 상기 다공성이 큰 복합체는 전기화학 반응(캐패시터)에서 전해질의 이동이 쉽고 활성 부위(active site)가 많아져서, 상기 슈퍼캐패시터의 더 큰 용량을 구현하는데 유리하다.

[0046] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] [실시예]

[0049] 1. $\text{H-MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 나노시트 복합체의 제조

[0050] <층상 MnO_2 나노시트의 합성>

[0051] 20 mL의 0.6 M $\text{TMA} \cdot \text{OH}$ (tetramethylammonium hydroxide)(Sigma-Aldrich)와 3 중량부의 H_2O_2 (삼전화학)에 10 mL의 0.3 M의 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) 용액을 같이 혼합하였다. 상기 혼합된 용액을 하루 동안 상온에서 교반하여 합성시켰다. 상기 합성된 용액은 원심분리기를 이용하여 침전물을 거른 후, 박리화된 층상 MnO_2 나노시트를 수득하였다.

[0053] <층상 Ti_3C_2 나노시트의 합성>

[0054] 1 g의 Ti_3AlC_2 (Forsman Scientific (Beijing) Co.)를 20 mL 6 M HCl (삼전화학)과 1 g의 LiF (Alfa Aesar)의 혼합 용액에 혼합하여 40℃에서 45 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 충분히 물로 세척하였고, 상기 수득된 파우더를 건조한 후 다시 물에 초음파(Branson 5510)를 통해 분산시켰다. 상기 수득된 용액은 원심분리기를 통해서 박리가 덜된 파우더를 거른 후, 박리화된 Ti_3C_2 나노시트 용액을 수득하였다.

[0056] < $\text{MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 혼성 나노시트의 합성>

[0057] 상기 수득된 MnO_2 콜로이드와 Ti_3C_2 콜로이드를 무게비($\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{MnO}_2=4\%$)로 혼합하였고, 상기 두 종류의 나노시트는 모두 음전하를 띄므로, 상기 혼합된 용액을 HCl (삼전화학)을 이용하여 정전기적 인력으로 혼성화시켰다($\text{H-MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$). 비교예로서, Ti_3C_2 나노시트와 MnO_2 나노시트 각각을 HCl 과의 정전기적 인력으로 합성하여 $\text{H-Ti}_3\text{C}_2$ 및 H-MnO_2 를 제조하였다. 상기 합성한 H-MnO_2 , $\text{H-Ti}_3\text{C}_2$, 및 $\text{H-MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 물질을 각각 HM, HT, 및 HMT로 명명하였다.

[0059] 2. $\text{MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 혼성 나노시트의 슈퍼캐패시터 전극성능 테스트

[0060] 상기 합성한 전극물질, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)와 75:20:5의 무게비로 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용액을 혼합하였고, 상기 혼합 용액을 스테인리스스틸 기재 상에 1 cm^2 로 로딩한 후 80℃에서 1 시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 상기 건조 후 0.2 M Na_2SO_4 용액에서 SCE(saturated calomel electrode)와 Pt 와이어와 함께 3-전극 시스템으로 슈퍼캐패시터 성능 테스트를 하였다(scan rate: 20 mV/s).

[0062] 3. 실험 결과

[0063] 도 1은, 본 실시예에서 합성한 (a) 박리화된 층상 MnO_2 나노시트, (b) 박리화된 층상 Ti_3C_2 나노시트, 및 (c) 박리화된 MnO_2 와 Ti_3C_2 나노시트의 혼성화 용액의 사진을 나타낸 것이다. 박리화된 MnO_2 나노시트와 박리화된 Ti_3C_2 나노시트 용액은 매우 안정하게 존재하였으며, 상기 두 종류의 나노시트의 혼성화 용액도 안정한 상태를 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 상기 모든 박리화된 나노시트는 표면에 음전하를 띄었다.

[0064] 도 2는, 본 실시예에서 합성한 물질 (a) H-MnO_2 (HM) 및 (b) $\text{H-MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ (HMT)의 분말 X-선 회절(Rigaku D/Max-

2000/PC) 패턴을 나타낸 것이다. 상기 HM와 상기 HMT 두 물질 모두 전형적인 층상 MnO_2 의 구조를 가지고 있으며, 특히, 상기 HMT의 경우 Ti_3C_2 의 피크가 나타나지 않는 것을 통해 상기 HMT에서 두 종류의 물질이 매우 균일하게 존재한다는 것을 알 수 있었다.

[0065] 도 3은, 본 실시예에서 합성한 물질 (a) H-MnO_2 (HM) 및 (b) $\text{H-MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ (HMT)의 주사전자현미경(SEM)(JEOL JSM-6700F) 이미지(위)와 투과전자현미경(TEM)(JEOL JEM-2100F) 이미지를 나타낸 것이다. 상기 SEM 및 상기 TEM의 이미지에서 확인할 수 있듯이, 상기 모든 물질은 나노시트 모양을 유지하였으며, 상기 HM에 Ti_3C_2 나노시트를 첨가한 HMT에서 모양변이가 없이 안정한 것을 확인할 수 있었다.

[0066] 도 4는, 본 실시예에서 합성한 물질 (a) H-MnO_2 (HM), (b) $\text{H-MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ (HMT), 및 (c) $\text{H-Ti}_3\text{C}_2$ (HT)을 이용하여 제조한 슈퍼캐패시터의 전극성능 평가 그래프이다. 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)(Wan A Tech)으로 측정한 결과, 상기 HM는 매우 낮은 용량을 나타내었고, 상기 HM에 비해 MnO_2 에 Ti_3C_2 를 소량 첨가한 상기 HMT가 훨씬 더 높은 용량을 나타내었다. 이러한 혼성화 물질인 HMT가 훨씬 높은 성능을 나타내는 것은, MnO_2 및 Ti_3C_2 두 종류의 나노시트의 시너지 효과로 추측된다. 또한, 상기 HMT 물질은 높은 용량과 함께 사이클이 증가해도 안정한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

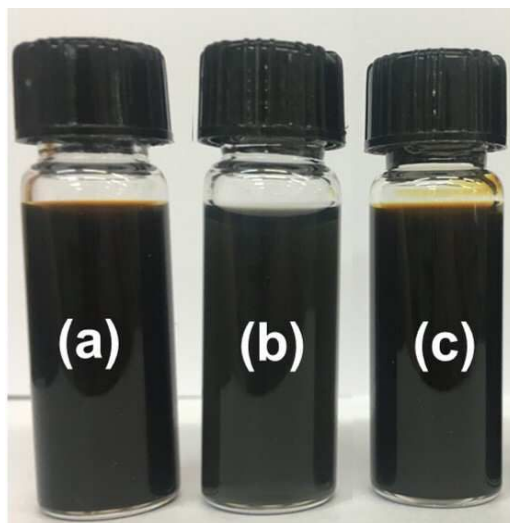
[0067] 도 5는, 본 실시예에서 합성한 물질 (a) H-MnO_2 (HM) 및 (b) $\text{H-MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ (HMT)을 이용하여 제조한 슈퍼캐패시터의 충방전(charge-discharge) 방법(Wan A Tech)으로 측정한 전극성능 평가 그래프이다. 상기 도 4와 마찬가지로, 충방전 그래프에서도 상기 HM에 비해 Ti_3C_2 나노시트를 첨가한 상기 HMT 물질이 훨씬 좋은 성능을 나타내었다.

[0069] 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.

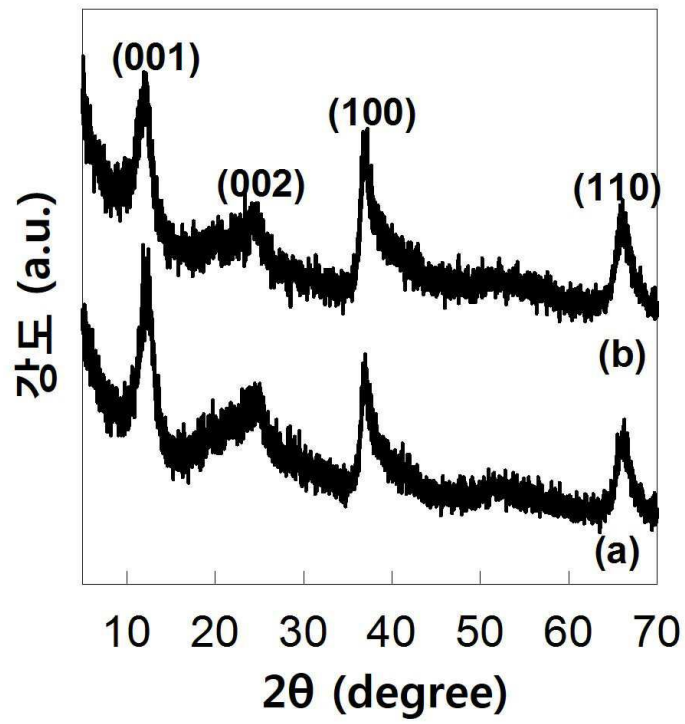
[0070] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

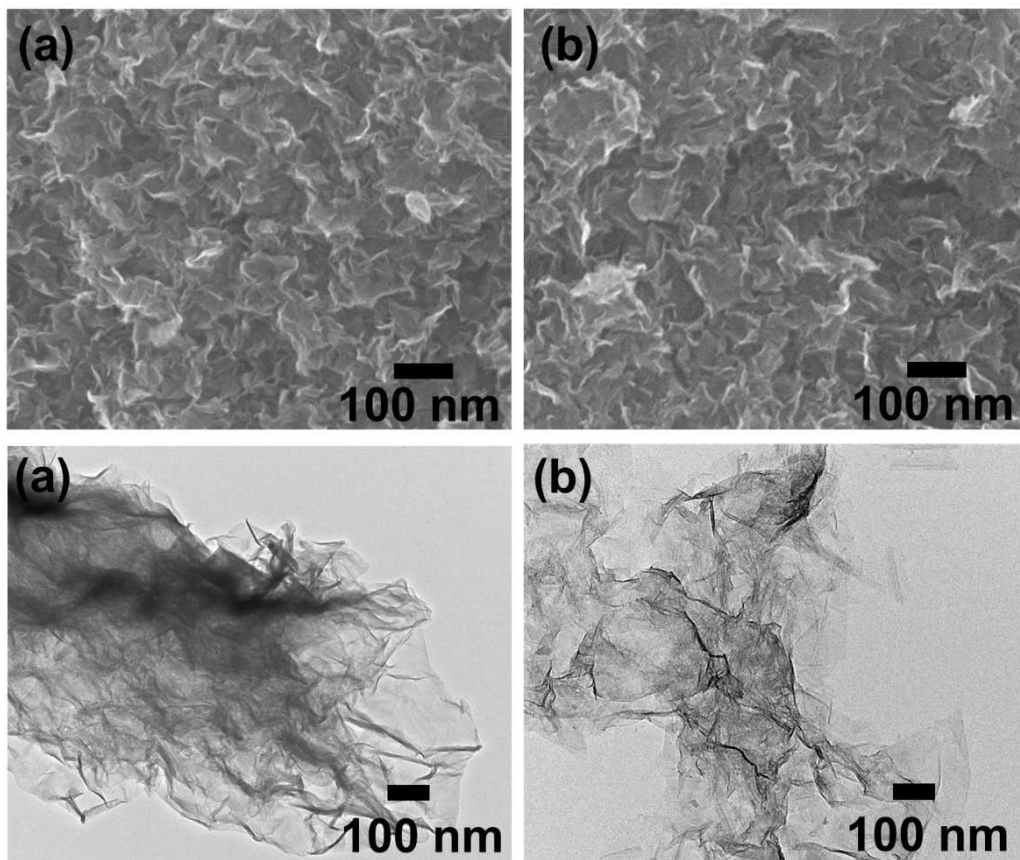
도면1



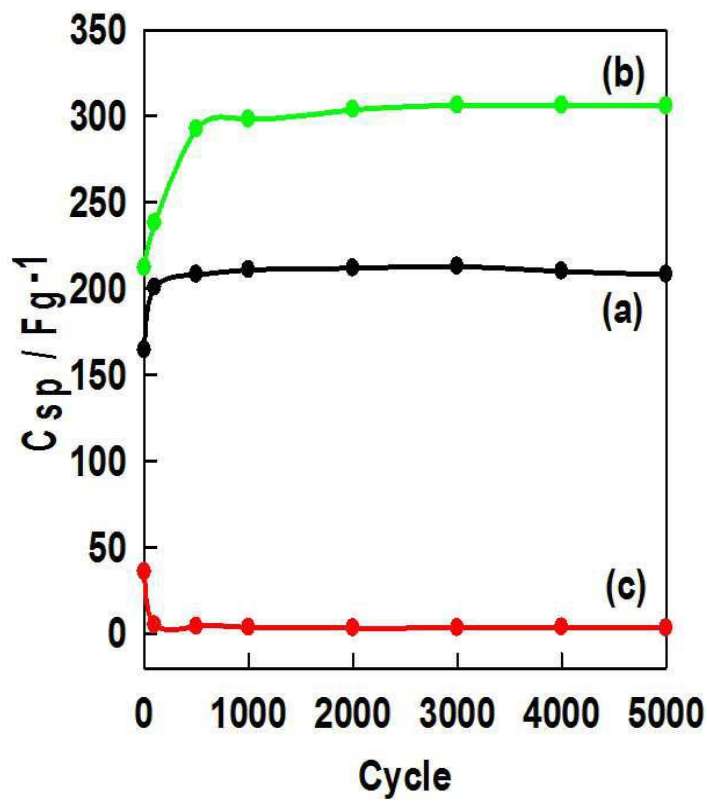
도면2



도면3



도면4



도면5

