



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0048600
(43) 공개일자 2024년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/921 (2017.01) H01G 11/46 (2013.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 32/921 (2017.08)
H01G 11/46 (2023.08)
- (21) 출원번호 10-2022-0127760
- (22) 출원일자 2022년10월06일
심사청구일자 2022년10월06일

- (71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 136-11, 1001호 (상수동, 신구강변연가 아파트)
- 선이양
서울특별시 서대문구 연희로10가길 11, 408호 (연희동)
- 진시아오안
서울특별시 서대문구 이화여대길 52, I-house B708 (대현동, 이화여자대학교)
- (74) 대리인
특허법인 플러스

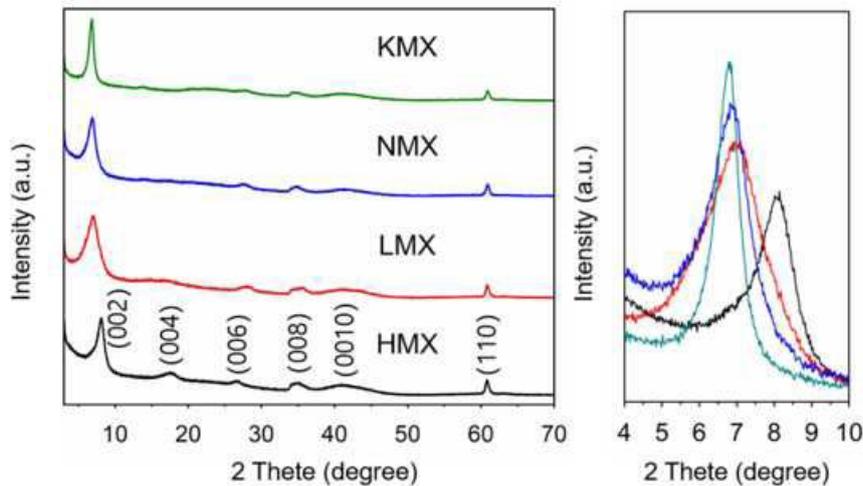
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 재적층된 무기 나노시트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 종래 값비싼 귀금속 소재를 대체하여 경제성을 크게 향상시킬 수 있음과 동시에 우수한 비정전용량과 높은 에너지 밀도를 나타냄으로 인해 다양한 산업군에 슈퍼커패시터 전극 소재로 활용도를 극대화시킬 수 있는 재적층된 무기 나노시트를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/86 (2023.08)

C01P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163980
과제번호	2020R1A2C3008671 (2022-11-0166)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	격자결합 및 표면기공 구조제어를 통한 고성능 단일원자촉매 합성법 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345354069
과제번호	2022R111A1A0107303211
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업-학문균형발전지원사업(창의도전)
연구과제명	다공성 금속-유기/무기골격체의 구조안정화를 통한 고성능 촉매/전극소재 합성법 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

박리화된 맥신(Mxene) 나노시트를 제조하는 제1단계;

상기 맥신 나노시트를 양이온 물질과 혼합하여 층간거리가 조절된 재적층된 나노시트를 제조하는 제2단계; 를 포함하는 재적층된 무기 나노시트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 박리화된 맥신(Mxene) 나노시트는 티타늄 카바이드($Ti_3C_2T_x$)나노시트인 것을 특징으로 하는 재적층된 무기 나노시트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2단계는 콜로이드 상태에서 수행하는 것을 특징으로 하는 재적층된 무기 나노시트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계 이후 동결건조하는 제3단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 재적층된 무기 나노시트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 양이온 물질은 수소 양이온 또는 알칼리 원소 양이온인 것을 특징으로 하는 재적층된 무기 나노시트의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제2단계 이후 수득한 재적층된 무기 나노시트를 이용하여 슈퍼캐패시터 전극을 제조하는 방법.

청구항 7

복수 개로 적층된 맥신(Mxene) 나노시트; 및

상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트 층간에 개재되어 층간 거리를 조절하는 양이온 물질; 을 포함하는 재적층된 무기 나노시트.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트는 다공성의 $Ti_3C_2T_x$ 나노시트인 것을 특징으로 하는 적층된 무기 나노시트.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 양이온 물질의 크기의 따라 무기 나노시트의 X-선 회절패턴의 피크와 층간 거리가 조절되는 것을 특징으로 하는 적층된 무기 나노시트.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트의 층간거리는 5 내지 20 Å인 것을 특징으로 하는 적층된 무기 나노시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적층된 무기 나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 우수한 비정전용량과 높은 에너지 밀도를 나타냄으로 인해 슈퍼 커패시터 전극 소재로 활용이 가능한 적층된 무기 나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 화석연료의 자원고갈과 환경오염이 심각하여 이를 해결하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 슈퍼커패시터(super capacitor)는 정전용량이 높으며 리튬 이차전지에 비해서 높은 출력밀도를 나타내는 등의 장점을 가져 미래의 에너지장치로 주목받고 있다.

[0004] 그러나 이와 같은 슈퍼커패시터를 실제 산업군에 활용하기 위하여는 아래와 같은 제한이 있다.

[0006] 첫번째, 슈퍼커패시터 소재로 기공이 발달된 탄소계 소재를 이용하여 전극을 제조하고 있는데, 이와 같은 탄소 기반의 소재는 전기이중층 커패시터 (electric double layer capacitor, EDLC)의 메커니즘으로 에너지를 저장하기 때문에 에너지 밀도가 매우 낮다는 단점이 있다.

[0008] 두번째 위와 같은 문제를 개선하기 위하여 산화환원반응을 메커니즘으로 하는 Pseudocapacitor가 소개되었는데 이중 RuO_2 구조에서 오는 우수한 비정전용량과 높은 에너지 밀도 특성은 별론으로, 루테튬(Ru) 자체의 한정적인 특징과 고가에서 오는 비경제성은 이의 활용도를 더욱 제한하는 문제가 될 수 있다.

[0010] 세번째, 슈퍼커패시터의 소재로 유/무기 나노시트의 층간거리 조절, 표면처리 또는 혼성화 등의 단일한 방법을

도입하여 슈퍼커패시터의 성능을 향상시키기 위한 시도가 계속되었으나, RuO₂을 대체할 만큼 우수한 성능과 경제성을 동시에 가지는 소재는 아직 소개된 바가 없다.

[0012] 이에 따라, RuO₂을 대체할 만큼 우수한 성능을 나타냄과 동시에 간이하고 경제적인 방법으로 제조가 가능한 슈퍼커패시터에 대한 소재 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-1772755 (2017년08월23일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상술한 문제를 극복하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 우수한 비정전용량과 높은 에너지 밀도를 나타냄으로 인해 슈퍼커패시터 전극 소재로 활용이 가능하며 종래 귀금속 소재를 대체하여 경제성을 크게 제고시킬 수 있는 재적층된 무기 나노시트 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 위하여 박리화된 맥신(Mxene) 나노시트를 제조하는 제1단계, 상기 박리화된 맥신 나노시트를 양이온 물질과 적층하여 층간거리가 조절된 재적층된 나노시트를 제조하는 제2단계를 포함하는 재적층된 무기 나노시트의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 상기 박리화된 맥신(Mxene) 나노시트는 Ti₃C₂T_x 나노시트인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 제2단계는 콜로이드 상태에서 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 제2단계 이후 동결건조하는 제3단계를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 제2단계의 양이온 물질은 수소 양이온 또는 알칼리 원소 양이온인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 제2단계 이후 수득한 재적층된 무기 나노시트를 이용하여 슈퍼커패시터 전극을 제조하는 방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 복수 개로 적층된 맥신(Mxene) 나노시트 및 상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트 층간에 개재되어 층간 거리를 조절하는 양이온 물질; 을 포함하는 재적층된 무기 나노시트를 제공한다.

[0024] 또한, 상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트는 다공성의 Ti₃C₂T_x 나노시트인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 양이온 물질의 크기의 따라 무기 나노시트의 X-선 회절패턴의 피크와 층간 거리가 조절되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0026] 또한, 상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트의 층간거리는 5 내지 20 Å인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은 종래 값비싼 귀금속 소재를 대체하여 경제성을 크게 향상시킬 수 있음과 동시에 우수한 비정전용량과 높은 에너지 밀도를 나타냄으로 인해 다양한 산업군에 슈퍼커패시터 전극 소재로 활용도를 극대화시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 재적층된 무기 나노시트의 X-선 회절패턴 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 재적층된 무기 나노시트의 투과전자현미경 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 재적층된 무기 나노시트의 전자주사현미경 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 재적층된 무기 나노시트로 제조한 슈퍼커패시터의 성능 평가를 나타내는 그래프이다.
- 도 5a 및 5b는 본 발명의 실시예에 따른 재적층된 무기 나노시트의 대한 Ti K-edge XANES와 EXAFS 분석결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0033] 상술한 것과 같이 슈퍼 커패시터로 사용되는 종래 소재는 낮은 전기적/화학적 특성 또는 경제성 면에서 문제가 있어 실제 활용에 제한이 있다.
- [0034] 이에 따라, 본 발명은 박리화된 맥신(Mxene) 나노시트를 제조하는 제1단계, 상기 박리화된 맥신 나노시트를 양이온 물질과 혼합하여 층간거리가 조절된 재적층된 나노시트를 제조하는 제2단계를 포함하는 무기 나노시트의 제조방법을 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.
- [0035] 이를 통해, 본 발명은 종래 값비싼 귀금속 소재를 대체하여 경제성을 크게 향상시킬 수 있음과 동시에 우수한 비정전용량과 높은 에너지 밀도를 나타냄으로 인해 다양한 산업군에 슈퍼 커패시터 전극 소재로 활용도를 극대화시킬 수 있다.
- [0037] 이하 도면을 참조하여 본 발명에 따른 재적층된 무기 나노시트의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0038] 본 발명에 따른 재적층된 무기 나노시트의 제조방법 제1단계는 박리화된 맥신(Mxene) 나노시트를 제조하는 단계이다.
- [0039] 상기 제1단계에서 맥신은 $M_{n+1}AX_n$ (n 은 1 내지 3)상으로부터 얻어지는 2차원 물질로, 여기서 M 은 3족부터 7족 사이의 전이금속일 수 있고, A 는 13 또는 14족 원소일 수 있으며, X 는 탄소 또는 질소를 의미할 수 있다. 이와 같은 맥신은 구조적으로 층을 이룬 hexagonal 형태로 M 층은 A 그룹의 원자층과 교차적으로 배치되어 있고 X 원자는 이들 사이를 정팔면체 형태로 채우고 있다. 이때, $M_{n+1}X_n$ 은 공유결합으로 강하게 결합되어 있는 반면, A 층은 상대적으로 약한 금속 결합이므로 다른 물질과 반응성이 높은 특징이 있다.
- [0040] 이에 본 발명은 에칭 공정을 통해 A 층을 제거함으로써 $M_{n+1}AX_nT_x$ 와 같은 화학식을 가지는 맥신 나노시트 전구체를 제조할 수 있으며(T_x 는 $-O$, $-OH$ 혹은 $-F$ 와 같은 표면 작용기(functional group)를 의미한다), 이 경우 금속 층의 존재로 인한 우수한 전기적 특성과 열적, 기계적 안정성 및 높은 이온 전도성을 나타낼 수 있어 종래 루테튬 산화물 소재를 대체할 만큼의 에너지 밀도를 얻을 수 있다.
- [0041] 이를 위해 상기 제1단계는 박리화된 맥신 나노시트는 본 발명의 목적에 부합하는 통상적인 $M_{n+1}AX_n$ (n 은 1 내지 3)형태로 표현되는 맥신 나노시트 전구체를 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 티타늄 카바이드($Ti_3C_2T_x$)나노시트 전구체를 사용할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 제1단계의 맥신 나노시트가 티타늄 카바이드($Ti_3C_2T_x$) 나노시트일 경우, 불소 에칭 공정을 이용한 티타늄 카바이드 나노시트 제조방법이 일반적으로 이용될 수 있다. 예를 들어, 티타늄

카바이드 나노시트를 제조하기 위해, Ti_3AlC_2 전구체 물질 층간에 존재하는 Al을 염산, 불산 등을 포함하는 혼합 용액에 넣고 10 내지 50°C에서 2 내지 48 시간동안 교반할 수 있다. 이후 반응한 샘플은 pH가 5 내지 6이 되도록 과량의 물로 씻어낸 후 얻은 샘플은 염소를 포함하는 물질(LiCl) 등과 2 내지 48시간 동안 반응을 시키고 다시 과량이 물로 워싱하고 상등액을 취함으로써 박리화된 맥신 나노시트를 제조할 수 있다.

[0043] 다음, 본 발명에 따른 무기 나노시트의 제조방법 제2단계는 제1단계에서 제조한 박리화된 맥신 나노시트를 양이온 물질과 혼합하여 층간거리가 조절된 재적층된 나노시트를 제조하는 단계이다.

[0044] 일반적으로 본 발명이 속하는 기술분야에서 슈퍼커패시터 소재로 기공이 발달된 탄소계 소재를 이용하여 전극을 제조하고 있는데, 이와 같은 탄소 기반의 소재는 전기이중층 커패시터 (electric double layer capacitor, EDLC)의 메커니즘으로 에너지를 저장하기 때문에 에너지 밀도가 매우 낮다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위하여 슈퍼커패시터의 소재로 유/무기 나노시트의 층간거리 조절, 표면처리 또는 혼성화 등의 단일한 방법을 도입하여 슈퍼커패시터의 성능을 향상시키기 위한 시도가 계속되었으나, 종래 귀금속 소재인 RuO_2 을 대체할 만큼 우수한 성능과 경제성을 동시에 가지는 소재는 아직 소개된 바가 없다.

[0045] 이에 따라 본 발명은 상기 제1단계에서 제조한 박리화된 복수 개의 맥신 나노시트를 양이온 물질로 적층하여 층간거리를 최적화함으로써 슈퍼커패시터 소재로서의 활용도를 크게 제고시킬 수 있다.

[0047] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따라 복수 개의 박리화된 맥신 나노시트를 양이온 물질로 재적층한 무기 나노시트의 X-선 회절패턴인 도 1을 참조하면, 재적층된 무기 나노시트는 불순물상 없이 각각 맥신 나노시트 구조를 가지는 것을 확인할 수 있고, 적층시 사용한 양이온의 크기가 커짐으로 따라 (001) 피크가 저각으로 이동하는 것을 통해 적층시 층간거리가 넓어짐을 확인할 수 있다. 마찬가지로 투과전자현미경 이미지인 도 2를 참조하면, 적층시 사용하는 양이온의 크기가 클수록 층간거리가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명은 양이온 물질을 적절히 선택함으로써 복수 개의 맥신 나노시트의 층간 거리를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 복수 개의 맥신 나노시트를 양이온 물질로 재적층한 무기 나노시트의 전자주사현미경 이미지(FE-SEM)인 도 3을 참조하면, 다양한 양이온으로 적층한 나노시트는 모두 포러스(porous)한 2차원 나노시트 모양을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0051] 이와 같은 결과를 종합하면 상술한 바와 같이 종래 연구들은 층간거리 조절, 표면처리, 혼성화방법 등 단일한 방법을 이용하여 티타늄 카바이드 나노시트의 슈퍼커패시터의 성능을 향상시켰지만 본 발명에서는 재적층시 층간에 삽입된 양이온의 종류를 조절함으로써 티타늄 카바이드 나노시트의 결합구조 및 층간거리를 동시에 최적화할 수 있는 방법론을 제공함으로써 슈퍼커패시터 소재로의 활용도를 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0053] 이와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은 상기 양이온 물질로서, 제1단계에서 제조한 복수 개의 박리화된 맥신 나노시트 사이에 삽입되어 이들을 적층할 수 있는 물질을 사용하여야 한다. 즉 상기 복수 개의 박리화된 맥신 나노시트는 표면에 음전하를 띠고 있기 때문에, 이들 사이에 삽입되어 복수 개의 맥신 나노시트들을 적층하기 위해서는 맥신 나노시트는 표면에 음전하와 대응되는 양이온을 띠는 물질을 사용해야 한다. 예를 들어 맥신 나노시트의 음전하와 대응되며 맥신 나노시트와 정전기적 인력으로 결합할 수 있고, 본 발명의 목적에 부합하는 공지의 일반적인 양이온 물질을 사용할 수 있으나, 보다 바람직하게는 수소 양이온 또는 알칼리 원소 양이온을 사용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ 을 사용할 수 있다. 다만, 이와 같은 양이온 물질은 상술한 도 2 및 도 3에서와 같이 본 발명에 따른 무기 나노시트의 층간거리 및 다공성에 주된 영향을 미칠 수 있기 때문에 슈퍼 커패시터의 사용 용도를 고려하여 적절히 선택될 수 있다.

[0055] 상기 양이온 물질을 정전기적 인력을 이용하여 박리화된 맥신 나노시트 사이에 개재시켜 박리화된 맥신 나노시트를 재적층하는 방법은, 통상적인 나노시트의 정전기적 인력을 이용한 적층 방법을 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 박리화된 맥신 나노시트와 양이온 물질을 콜로이드 상태에서 혼합함으로써 양이온 물질 개재 및 맥신

나노시트 적층을 수행할 수 있다.

- [0056] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 제1단계에서 제조한 박리화된 맥신 나노시트가 티타늄 카바이드 나노시트일 경우 제1단계에서 복수 개의 박리화된 맥신 나노시트가 분산되어 있는 상등액에 양이온 물질을 주입한 후 상온에서 1시간 동안 적절히 교반 및 혼합하여 침전시킴으로써 최종 물질을 수득할 수 있다. 이때 이를 분말 형태로 수득하기 위하여는 침전 수득 이후 -75℃에서 동결건조하는 제3단계를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 또한 이 경우, 상기 복수 개의 박리화된 맥신 나노시트 층간에 양이온 물질이 충분히 개재될 수 있도록 적절한 비율로 혼합할 수 있기 때문에 본 발명에서는 특별히 제한하지 않으나, 양이온 물질이 충분하지 않을 경우 층간 거리의 제어 및 다공성 형성에 어려움이 있을 수 있기 때문에 박리화된 맥신 나노시트 및 양이온 물질이 1:0.01 내지 10의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0059] 이와 같이 제1 및 제2단계에 따라 재적층된 무기 나노시트를 제조하여 본 발명은 종래 값비싼 귀금속 소재를 대체할 수 있어서 경제성을 크게 향상시킬 수 있음과 동시에 우수한 비정전용량과 높은 에너지 밀도를 나타냄으로 인해 다양한 산업군에 슈퍼커패시터 전극 소재로 활용도를 극대화시킬 수 있다.
- [0060] 이에 따라 본 발명은 상기 제2단계 이후 수득한 재적층된 무기 나노시트를 이용하여 슈퍼커패시터 전극을 제조하는 방법을 제공한다
- [0061] 슈퍼커패시터 전극을 제조하는 방법은 상술한 재적층된 무기 나노시트의 제조방법에 따라 제조한 무기 나노시트를 소재로 사용하는 방법이라면 공지의 통상적인 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 재적층된 무기 나노시트, Super P, Polyvinylidene fluoride (PVDF)을 적절한 무게비로 혼합하고 이를 다시 적당한 용매와 혼합하여 건조시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따라 제조한 재적층된 무기 나노시트를 슈퍼커패시터의 소재로 사용함으로써 종래 루테튬 산화물을 대체할 만큼의 효과를 나타내는지 알아보기 위해, 도 4를 참조하면 모두 높은 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있고 특히 Na⁺ 이온으로 적층한 실시예가 가장 높은 슈퍼커패시터 용량을 가지는 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명은 이러한 결과를 통해 맥신 나노시트를 다양한 양이온을 통해 적층하는 방법을 이용하여 나노시트의 층간거리, 결합농도 및 슈퍼커패시터 성능을 조절 및 최적화할 수 있는 방법론을 제공하는 것을 알 수 있다.
- [0064] 다음 본 발명에 따른 재적층된 무기 나노시트에 대하여 설명한다. 다만 중복을 피하기 위하여 상술한 재적층된 무기 나노시트의 제조방법과 기술적 사상이 동일한 부분에 대하여는 설명을 생략한다.
- [0065] 본 발명은 복수 개로 적층된 맥신(Mxene) 나노시트 및 상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트 층간에 개재되어 층간 거리를 조절하는 양이온 물질을 포함하는 재적층된 무기 나노시트를 제공한다.
- [0066] 또한, 상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트는 다공성의 Ti₃C₂T_x 나노시트일 수 있으며, 상기 양이온 물질의 크기에 따라 무기 나노시트의 X-선 회절패턴의 피크와 층간 거리가 조절되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0067] 이때, 상기 복수 개로 적층된 맥신 나노시트의 층간거리는 5 내지 20 Å일 수 있다. 다만 이와 같은 층간거리는 양이온 물질의 선별에 따라 달라질 수 있는 것으로 이에 한정되지 않는다.
- [0068] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따라 복수 개의 맥신 나노시트를 양이온 물질로 재적층한 무기 나노시트의 Ti K-edge XANES와 EXAFS 분석결과인 도5(a) 및 5(b)를 참조하면, 모든 실시예들이 비슷한 XANES 모양을 가지는 것을 통해 맥신 결정구조를 유지하는 것을 알 수 있다. 또한 Ti K-edge EXAFS 결과를 보면 적층시 사용하는 양이온의 크기가 클수록 FT-intensity는 작아지는 것을 확인할 수 있는데 이는 적층시 사용하는 양이온의 크기가 커질수록 lattice strain이 커지면서 맥신 나노시트에 결함구조가 도입되었기 때문이다.
- [0070] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0072] **실시예 1 - 재적층된 무기 나노시트의 제조(HMX)**

[0073] $Ti_3C_2T_x$ 나노시트는 아래와 같은 방법으로 합성한다. 우선 층간의 Al을 에칭하기 위해 1g Ti_3AlC_2 을 20 mL 혼합용액 (12mL 12M HCl, 6mL 물, 2mL 50 wt% HF)에 넣고 35 °C에서 24시간동안 교반한다. 반응한 샘플은 pH가 6이 되도록 과량의 물로 산을 씻어낸다. 얻은 샘플은 0.5 M LiCl 50mL와 24시간 동안 반응을 시킨다. 반응후 다시 과량이 물로 워싱하고 6번 워싱되었을 때 상등액(콜로이드 상태)을 취하였다.

[0074] 합성한 $Ti_3C_2T_x$ 콜로이드 상등액에 H^+ 콜로이드 양이온 용액을 적정하여 침전물을 수득하고 액체질소 온도에서 열려서 동결건조를 하면 분말형태의 재적층된 무기 나노시트를 수득할수 있고 HMX라고 명명하였다.

[0075] .

[0076] **실시예 2 내지 4(LMX, NMX, KMX)**

[0077] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 양이온 물질로 각각 Li^+ , Na^+ , K^+ 을 사용한 여 재적층된 무기 나노시트를 제조하였다. 이들을 각각 LMX, NMX, KMX로 명명하였다.

[0079] **비교예 1**

[0080] 비교예로 양이온 물질을 개재시키지 않은 박리화된 $Ti_3C_2T_x$ 나노시트 자체를 사용하여 양이온 적층물질과 비교를 하였다.

[0082] **실험예 1 - (X-ray diffraction/Rigaku/Ultima IV).**

[0083] 상기 실시예 1 내지 4에 따른 무기 나노시트의 X-선 회절패턴을 분석하고 이를 도 1에 나타내었다.

[0084] 도 1을 참조하면, 재적층된 무기 나노시트는 불순물상 없이 각각 맥신 나노시트 구조를 가지는 것을 확인할 수 있고, 적층시 사용한 양이온의 크기가 커짐으로 따라 (001) 피크가 저각으로 이동하는 것을 통해 적층시 층간거리가 넓어짐을 확인할 수 있다.

[0086] **실험예 2 - 투과전자현미경 (Transmission electron microscopy, 회사: JEOL F200) 이미지.**

[0087] 상기 실시예 1 내지 4에 따른 무기 나노시트의 투과전자현미경 이미지를 도 2에 나타내었다.

[0088] 도 2를 참조하면, 상기 실험예 1과 마찬가지로 적층시 사용하는 양이온의 크기가 클수록 층간거리가 커지는 것을 확인할 수 있다.

[0090] **실험예 3 - 전자주사현미경이미지 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy-회사: JEOL JSM-7001F).**

[0091] 상기 실시예 1 내지 4에 따른 무기 나노시트의 전자주사현미경 이미지를 도 3에 나타내었다.

[0092] 도 3을 참조하면, 다양한 양이온으로 적층한 나노시트는 모두 포러스(porous)한 2차원 나노시트 모양을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명은 양이온 물질을 적절히 선택함으로써 복수 개의 맥신 나노시트의 층간 거리 조절하는 것뿐만 아니라, 이와 동시에 다공성의 제어 또한 가능함을 알 수 있다.

[0094] **실험예 4 - 슈퍼커패시터 제조 및 측정결과.**

[0095] 상기 실시예 1 내지 4에 따른 무기 나노시트를 슈퍼커패시터의 소재로 사용하여 슈퍼커패시터 전극을 제조하고 성능을 측정하였다.

[0096] 먼저 상기 실시예 1 내지 4에 따른 무기 나노시트 각각에 Super P, Polyvinylidene fluoride (PVDF)을 8:1:1 무게비로 혼합하고 이를 적당한 양의 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)용액과 섞어서 carbon paper에 로딩한후 50 °C 12시간동안 진공오븐에서 건조시켰다.

[0097] 슈퍼커패시터 측정은 3전극 시스템을 이용하고 Pt mesh를 상대전극, Ag/AgCl 전극을 기준전극, 1 M H_2SO_4 용액

을 전해질로 사용하여 측정을 하였다. 슈퍼캐패시터 측정은 WonATech 장비를 이용하여 성능을 테스트하였고 이를 도 4에 나타내었다.

[0098] 도 4를 참조하면 실시예들 모두 높은 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있고 특히 Na⁺ 이온으로 적층한 실시예가 가장 높은 슈퍼캐패시터 용량을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한 모든 양이온 적층 맥신 나노시트는 양이온이 없는 맥신 나노시트 (Pristine MXene)보다 모두 높은 슈퍼캐패시터 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명은 이러한 결과를 통해 맥신 나노시트를 다양한 양이온을 통해 적층하는 방법을 이용하여 나노시트의 층간 거리, 결합농도 및 슈퍼캐패시터 성능을 조절 및 최적화할 수 있는 방법론을 제공하는 것을 알 수 있다.

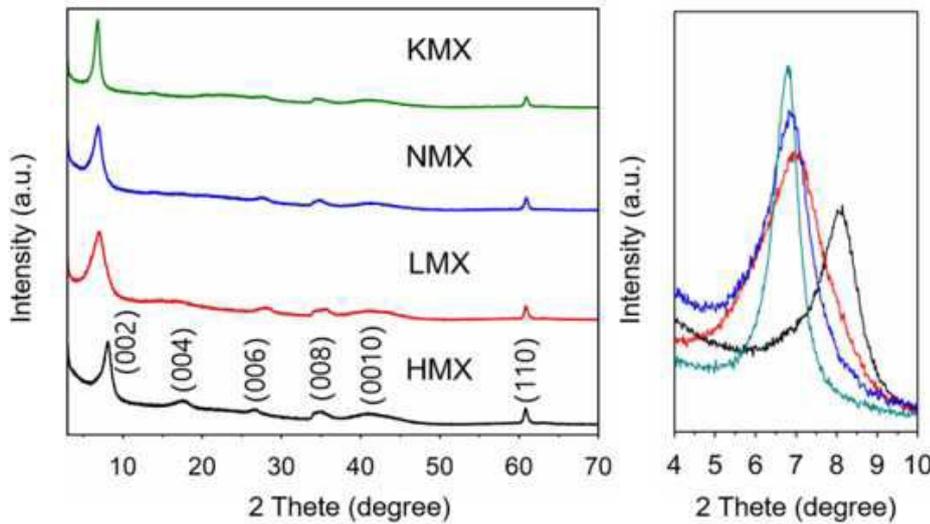
[0100] **실험예 5 - (a), X-ray absorption near edge structure (XANES) (b)extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) (포항방사광가속기) 결과.**

[0101] 상기 실시예 1 내지 4에 따른 무기 나노시트에 대한 Ti K-edge XANES와 EXAFS 분석결과인 도5(a) 및 5(b)에 나타내었다.

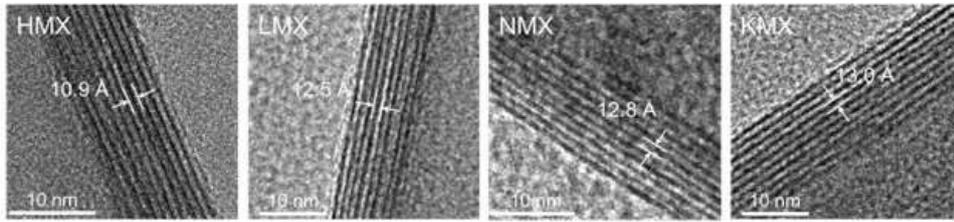
[0102] 도5(a) 및 5(b)를 참조하면, 모든 실시예들이 비슷한 XANES 모양을 가지는 것을 통해 맥신 결정구조를 유지하는 것을 알 수 있다. 또한 Ti K-edge EXAFS 결과를 보면 적층시 사용하는 양이온의 크기가 클수록 FT-intensity는 작아지는 것을 확인할 수 있는데 이는 적층시 사용하는 양이온의 크기가 커질수록 lattice strain이 커지면서 맥신 나노시트에 결함구조가 도입되었기 때문이다.

도면

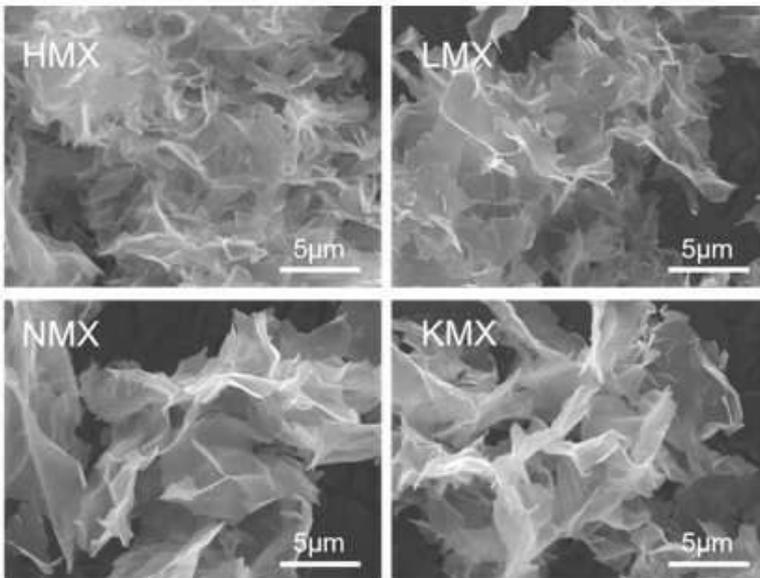
도면1



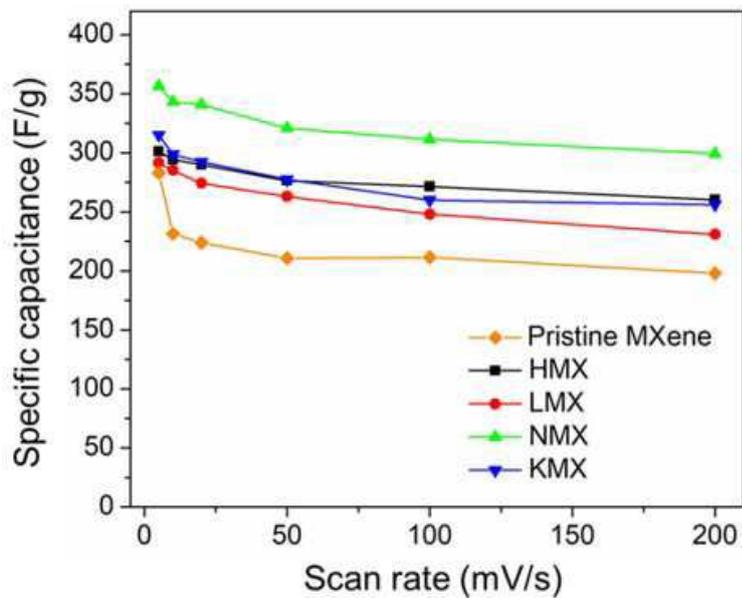
도면2



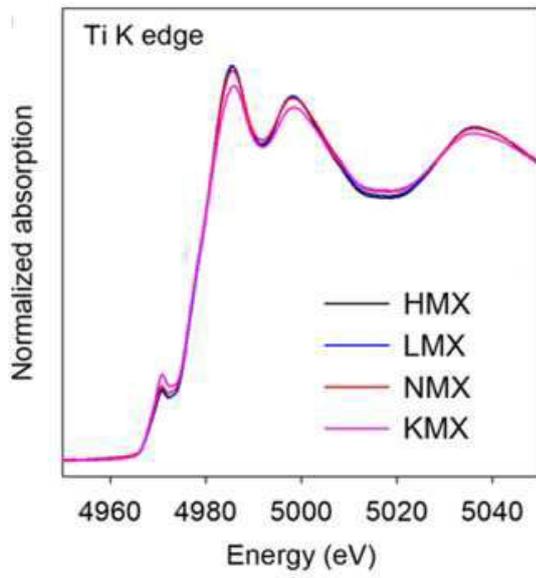
도면3



도면4



도면5a



도면5b

