	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0103947 (43) 공개일자 2012년09월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/02 (2006.01) H01M 10/02 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01) G01N 27/407 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0021940 (22) 출원일자 2011년03월11일 심사청구일자 2011년03월11일		(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동) (72) 발명자 김광범 경기도 고양시 일산동구 탄중로 403, 1202동 803호 (중산동, 중산마을) 박성민 경기도 양주시 광적면 석우리 225-2 마상복 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 금속시스템공학과 (신촌동) (74) 대리인 특허법인다나

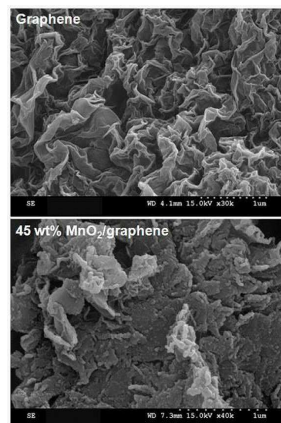
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 전이금속 산화물/그래핀 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전이금속 산화물/그래핀 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그래핀을 증류수에 분산시키고, 전이금속 수용액을 혼합 후 열 처리하여 전이금속을 환원시킴으로써, 별도의 추가적인 환원제 사용 없이 그래핀 자체가 환원제 및 기관의 역할을 동시에 수행하여 높은 비표면적을 갖는 전이금속 산화물/그래핀 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-8-1011

부처명 교육과학기술부

연구사업명 중견연구자지원사업(도약연구사업)

연구과제명 고성능 슈퍼캐패시터용 탄소/금속산화물 복합전극소재 기술 개발

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2009.07.01 ~ 2010.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

그래핀 수분산액과 전이금속 전구체 수용액을 혼합 후, 열 처리하여 전이금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 수분산액은 그래핀을 초음파 처리하여 증류수 내에 분산시켜 제조된 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 수분산액은 0.001내지 10 g/의 농도인 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 전구체는 망간, 철 및 티타늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 염인 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 전구체 수용액은 0.0001 내지 2.0 몰농도(M)인 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 열 처리는 25 내지 90 ℃의 온도에서 1 ~ 24 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 나노 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 환원 후, 세척 및 건조 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 전이금속 산화물/그래핀 복합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

그래핀 상에 도포된 전이금속 산화물층의 두께는 1 내지 200 nm 인 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체.

청구항 10

제 8 항의 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 11

제 8 항의 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료 전지.

청구항 12

제 8 항의 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터.

청구항 13

제 8 항의 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전이금속 산화물/그래핀 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀(graphene)은 sp^2 탄소원자들이 6각형의 벌집(honeycomb) 격자를 이룬 형태의 2차원 나노시트(2D nanosheet) 단일층의 탄소 구조체를 의미하며, 2004년에 영국 Geim 연구진의 기계적 박리법으로 흑연에서 그래핀을 분리한 이후 그래핀에 관한 보고들이 지속되고 있다. 그래핀은 체적 대비 매우 큰 비표면적(이론치 2600 m^2/g)과 우수한 전자전도 특성(양자역학적 관점에서의 전형치 8×10^5 S/cm) 및 물리적, 화학적 안정성으로 인해 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다.

[0003] 특히, 그래핀은 높은 비표면적, 우수한 전기전도도 및 물리적 화학적 안정성으로 인해 나노 크기의 전이금속 산화물을 증착할 수 있는 효율적인 주형으로 작용할 수 있으며, 전이금속과의 나노 복합화 시 각종 장치의 에너지 저장 소재(리튬 이온 2차 전지, 수소저장 연료전지, 슈퍼캐패시터), 가스 센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용가능성을 가지고 있다.

[0004] 하지만, 그래핀의 경우 표면에서의 sp^2 탄소 결합에 의한 그래핀 층간의 반데르발스(van der Waals) 작용 때문에 용액 상에서 쉽게 박리되지 못하고 단일층 그래핀(single layer graphene)이 아니라 대부분 두꺼운 복층 그래핀(multilayer graphene)으로 존재하며, 설사 박리되었다 하더라도 다시 재적층되는(restacking) 성질을 가지고

있다. 따라서, 그래핀을 전구체로 이용하여 용액 상에서 전이금속 산화물과의 복합소재를 합성할 경우 단층 그래핀이 가지고 있는 높은 비표면적을 활용하지 못하며 균일한 복합구조를 형성하기 힘든 문제점이 있으며, 이는 전이금속 산화물의 활용도를 저하시키는 요인으로 작용한다.

[0005] 이에 반해 그래파이트 옥사이드(graphite oxide)는 그래파이트를 강한 산화 처리를 통해 그래파이트 층상구조를 이루고 있는 그래핀 층의 표면에 다양한 산소 작용기가 도입된 물질로서 화학적 환원법 혹은 열적 박리법을 통해 그래핀을 대량으로 합성할 때 전구체로 사용되는 물질이다. 그래파이트 옥사이드의 경우 그래핀과는 달리 표면에 존재하는 다양한 산소 작용기 때문에 수계를 포함한 다른 용액에 도포 후 초음파 처리를 할 경우 쉽게 분산이 되는 성질을 갖고 있다. 따라서, 용액 상에 균일하게 분산된 그래파이트 옥사이드를 전구체로 이용하여 전이금속 산화물과의 복합소재를 합성할 경우 그래핀 옥사이드는 나노 크기의 전이금속 산화물을 균일하게 증착할 수 있는 주형으로 작용할 수 있는 장점이 있다. 하지만, 산화 처리를 통해 도입된 그래파이트 옥사이드 표면의 다양한 산소 작용기는 그래핀이 가지는 sp^2 결합을 부분적으로 끊으며 생성되기 때문에 전기 전도도를 저하시키는 문제점이 있다.

[0006] 따라서, 그래파이트 옥사이드를 이용하여 나노 크기의 전이금속 산화물과의 복합화 시 그래핀이 가지고 있는 우수한 전기전도도를 이용하기 위해서는 나노 크기의 전이금속 산화물과의 복합소재가 형성된 후 환원제를 이용하거나 혹은 고온 열처리를 통해 다시 그래파이트 옥사이드 표면의 산소 작용기를 제거하여 그래핀이 갖는 sp^2 결합을 복원시키는 후 처리가 반드시 필요한 문제점이 있다.

[0007] 금속산화물/그래핀 나노복합소재에 관한 선행기술로는 전이금속 산화물 코팅을 위해 이온성 계면활성제를 사용하여 표면에서 자가 조립을 통해 복합체를 제조하는 기술[*ACS NANO*, Ternary Self-Assembly of Ordered Metal Oxide-Graphene Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage, 2010, 4(3), 1587-1595]이 있으나, 이온성 계면활성제를 사용하고 있어 이를 제거하는 처리공정이 필요한 단점이 있다. 또한, 그래파이트 옥사이드로 분산 용액을 만들어 금속산화물/그래핀 나노복합소재를 제조하는 기술[*Nano Lett.*, Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO_2 /Graphene Nanoporous Electrodes with 3-Dimensionally Delaminated Flexible Structure, 2009, 9 (1), 72-75]이 있으나, 상기 기술은 금속산화물 나노입자를 별도로 첨가시키므로, 환원제를 함께 사용해야 되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 연구한 결과, 무전해 도금법에 의해 별도의 추가적인 환원제의 사용 없이 그래핀 자체가 환원제 및 기관의 역할을 동시에 수행하여 높은 비표면적을 갖는 전이금속 산화물/그래핀 복합체 및 이의 제조방법을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0009] 따라서, 본 발명은 그래핀 수분산액과 전이금속 수용액을 혼합 후, 열 처리하여 전이금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제공하는데 다른 목적이 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 2차 전지, 연료전지, 슈퍼캐퍼시터 또는 가스 센서를 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명은 그래핀 수분산액과 전이금속 전구체 수용액을 혼합 후, 열 처리하여 전이금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0013] 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제공한다.

[0014] 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은 상기 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 2차 전지, 연료전지, 슈퍼캐퍼시터 또는 가스 센서를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명은 별도의 추가적인 환원제의 사용 없이 그래핀 자체가 환원제 및 기관의 역할을 동시에 수행하여 그래핀 상에 전이금속 산화물 층을 수 나노미터 두께의 박막 형태로 형성시킴으로써 높은 비표면적을 갖는 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 전이금속 산화물/그래핀 복합체는 에너지 저장소재(2차 전지, 연료전지, 슈퍼캐퍼시터 등), 가스 센서 등에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 망간 산화물/그래핀 복합체(45 wt%의 망간 산화물이 코팅된 망간 산화물/그래핀 복합체)와 이에 사용된 그래핀의 주사전자현미경 사진이다

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 망간 산화물/그래핀 복합체의 투과전자현미경 사진이다.

도 3은 실시예 1에 따라 제조된 망간 산화물/그래핀 복합체의 X선 회절 사진이다.

도 4는 실시예 1에 따라 제조된 망간 산화물/그래핀 복합체의 질소기체 흡탈착등온 실험(N_2 absorption-desorption isotherm)을 통하여 BET 비표면적을 확인한 것이다.

도 5는 실시예 1에 따라 제조된 망간 산화물/그래핀 나노복합체(45 wt%의 망간 산화물이 코팅된 망간 산화물/그래핀 복합체) 전극을 1M Na_2SO_4 용액을 전해질로 하여 다양한 순환전압속도에서 측정한 순환전압전류 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은

[0019] 그래핀 수분산액과 전이금속 전구체 수용액을 혼합 후, 열 처리하여 전이금속 전구체를 환원시키는 단계

[0020] 를 포함하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법 및 상기 제조방법에 따라 제조된 전이금속 산화물/그래핀 복합체에 관한 것이다.

[0021] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법은 2004년 George Z. Chen 그룹이 발표한 "Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors" [Electrochem. Commun. 6, 2004, 499] 논문 및 Kwang Bum Kim 그룹이 2007년 발표한 "Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes" [Carbon 45, 2007, 375] 논문에 보고된 바 있는 그래파이트, 탄소나노튜브와 같은 탄소소재가 갖는 페르미 준위(Fermi level)에 따른 전기화학적 환원포텐셜(Reduction potential or standard electrode potential)과 금속 염 이온이 금속 산화물로 환원반응의 환원포텐셜과의 차이를 이용한 무전해 도금법(electroless deposition)을 이용한다.

[0022] 보다 상세하게는, 그래핀이 약 4.2 eV 정도의 일 함수(work function)를 갖는 것으로 보고된 바 있으며[Chem. Phys. Lett. 475, 2009, 91], 이는 표준수소전극(SHE; Standard hydrogen electrode)에 대하여 -0.2 V의 환원포텐셜 값을 갖는 것으로 나타났다. 전이금속 염 이온의 경우에는 예를 들어, 과망간산염 이온(MnO_4^-)의 환원포텐셜은 +1.692 V (vs. SHE)로 알려져 있으며, 이에 따라 둘 사이의 환원포텐셜 차이에 의해 MnO_4^- 이 그래핀으로부터 전자를 받아 다음 반응식 1과 같은 환원반응이 자발적으로 발생한다.

[0023] [반응식 1]

[0024] $MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

- [0025] 따라서, 본 발명에서 그래핀은 전이금속 염 이온의 환원을 조장하는 환원제로서 사용되며, 이러한 환원반응이 전이금속 염 이온과 그래핀이 만나는 계면에서 발생하므로, 전이금속 염 이온의 환원이 그래핀 표면에서만 일어나며, 이때, 그래핀은 전이금속 산화물의 불균일 핵 생성 성장이 일어나는 2차원적인 기관(2D template)로서 작용한다고 할 수 있다.
- [0026] 이하, 본 발명의 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0027] 먼저, 그래핀을 증류수에 분산시켜 그래핀 수분산액을 제조한다. 그래핀은 산화그래파이트(Graphite oxide)의 환원제를 이용한 화학적인 환원(Chemical reduction)을 통해 제조될 수 있고, 열적 팽창 및 환원(Thermal exfoliation and reduction)을 이용하여 제조될 수도 있다. 본 발명의 목적에 맞는 높은 비표면적을 위해서 그래핀은 1 내지 10 층으로 존재하면서 전이금속 산화물이 코팅되어야 한다. 분말 상태의 그래핀은 그래핀 층간의 화학 결합($\pi-\pi$ interaction)에 의한 응집(agglomeration) 및 재결합(restacking) 현상으로 인해 단일층으로 존재하기 힘들며, 따라서 용액 상에서 초음파 처리(sonication) 등을 통해 분산을 조장해 주는 과정이 필요하다.
- [0028] 상기 그래핀은 0.001 내지 10 g/L의 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.01 내지 5 g/L가 좋다. 그래핀의 농도가 0.001 g/L 미만인 경우, 실질적으로 너무 적은 양의 그래핀을 사용함으로써 얻어지는 생산물의 양의 한정되어 비용과 시간측면에서 문제가 있고, 10 g/L를 초과하는 경우, 그래핀의 농도가 너무 높아 분산되지 못하고 서로 응집되거나 재적층(restacking)되는 문제가 있다.
- [0029] 또한, 상기 초음파 처리는 약 150 내지 900W의 파워로 약 5 내지 60분간 실시하는 것이 바람직하다. 이때, 분산의 안정성을 위해 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB; Cetyltrimethylammonium bromide) 등을 포함하는 알킬트리메틸암모늄 염(alkyltrimethylammonium salt) 계열; 소듐 도데실설페이트(SDS; Sodium dodecylsulfate) 등을 포함하는 알킬설페이트 염(alkyl sulfate salt) 계열, 플루로닉 코폴리머(Pluronic copolymer, P123, F68, F127), PSS(Poly(4-styrenesulfonic acid)), 나피온(Nafion) 등의 계면활성제를 추가적으로 사용할 수 있다.
- [0030] 다음 단계는 상기 그래핀 수분산액과 전이금속 전구체 수용액을 혼합 후 열 처리하여 전이금속 전구체를 환원시킨다.
- [0031] 전이금속 산화물을 제조하기 위해 제공하는 전이금속 전구체는 망간, 철 및 티타늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 염을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 전이금속 전구체는, 구체적으로 과망간산칼륨(KMnO_4 ; potassium permanganate), 망간산칼륨(K_2MnO_4 ; potassium manganate), 염화철(III)(FeCl_3 ; iron(III) chloride) 등이 있다.
- [0032] 상기 전이금속 전구체는 함량에 따라 그래핀 표면 상에 증착하는 전이금속 산화물의 증착량이 제어 가능하므로, 0.0001 내지 2.0 몰농도(M)로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 전이금속 전구체를 0.0001 몰농도 미만으로 사용하면 환원된 전이금속 산화물의 양이 너무 적어 응용분야의 적용이 어려운 문제점이 있으며, 2.0 몰농도를 초과하면 용해도 이상에서 염이 석출되므로 그래핀 상에만 코팅하여 복합체를 만들기에 어려움이 따를 수 있다.
- [0033] 상기 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조하기 위한 환원 반응은 혼합 용액을 25 내지 90 °C의 온도에서 실시하는 것이 전이금속 산화물/그래핀 복합체 내의 전이금속 산화물의 입자 형성 및 그 크기를 제어할 수 있는 이유로 바람직하다. 만일, 상기 환원 반응 온도가 너무 낮으면 환원반응이 너무 느리거나, 용해도 감소로 인해 염이 석출되는 문제점이 발생할 수 있고, 온도가 너무 높으면 전이금속 산화물이 용액 상에서 석출되는 어려움이 있을 수 있다. 또한, 반응 시간은 넣어준 전이금속 전구체의 양에 따라 변할 수 있으며, 약 1시간 내지 24시간 이내의 범위에서 환원반응이 종료될 수 있다.
- [0034] 전이금속 전구체 수용액과 그래핀 수분산액이 혼합되면 상기에 제시했듯이 그래핀과 전이금속 전구체의 환원포텐셜 차이에 의해 그래핀 상에 전이금속 산화물이 자발적으로 불균일 핵 생성 성장을 통해 석출하게 된다. 이때, 그래핀의 높은 비표면적으로 인해 그래핀 표면에 생성되는 전이금속 산화물은 1 내지 200 nm 두께의 박막 형태로 그래핀 상에 코팅될 수 있다.
- [0035] 또한, 이렇게 제조된 전이금속 산화물/그래핀 복합체는 그래핀의 높은 비표면적으로 인하여, 하기 일반식 1을 만족할 수 있다:
- [0036] [일반식 1]
- [0037]
$$X \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$$

- [0038] 상기 X는 질소기체 흡탈착 등은 실험을 통한 BET(Brunauer-Emmett-Teller equation) 비표면적 값을 나타낸다.
- [0039] 바람직하게 X가 100 내지 2000 m^2/g , 보다 바람직하게는 250 내지 1500 m^2/g 의 비표면적일 수 있다.
- [0040] 본 발명에 의하면 전이금속 산화물의 코팅 두께는 반응에 참여하는 전이금속 염 이온의 농도와 비례하여 증가하며, 전이금속 전구체와 그래핀의 농도 비를 조절함으로써 그래핀 상 전이금속 산화물의 두께 및 함량을 쉽고 재현성 있게 조절할 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 상기의 전이금속 산화물 전구체 수용액과 그래핀 수분산액의 혼합 후, 전이금속 산화물의 환원 반응은 상온(25 $^{\circ}\text{C}$) ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행할 수 있으며, 온도가 너무 낮으면 환원반응이 너무 느리거나, 용해도 감소로 인해 염이 석출되는 문제점이 발생할 수 있고, 온도가 너무 높으면 전이금속 산화물이 용액 상에서 석출되는 어려움이 있을 수 있다. 또한, 반응 시간은 넣어준 전이금속 산화물의 양에 따라 변할 수 있으며, 약 1시간 내지 24시간 이내의 범위에서 반응이 종료될 수 있다.
- [0042] 즉, 본 단계에서 전이금속 산화물 나노복합 소재 합성 및 전이금속 전구체의 환원 작용이 동시에 일어나 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조할 수 있다.
- [0043] 또한, 반응이 끝난 전이금속 산화물/그래핀 복합체는 세척 후 건조시키는 단계를 추가로 실시할 수 있다. 이는 상기 단계의 혼합용액에서 남은 용매 또는 부가적으로 형성될 수 있는 유기화합물을 제거하기 위함이다. 특히, 세척이 끝난 전이금속 산화물/그래핀 복합체는 상온 내지 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 조건에서 건조시키는 것이 바람직하며, 건조방법은 특별히 제한하지 않으며, 통상의 일반 건조방법을 사용할 수 있다.
- [0044] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 복합체는 그래핀으로 인하여 비표면적이 매우 높은 특성을 가질 뿐만 아니라, 높은 전기전도도를 갖는 그래핀이 전이금속 산화물과 복합화되어 공업적으로 에너지 저장용 소재, 가스센서 등으로서 그 성능이 탁월할 것으로 기대된다.
- [0045] 따라서, 본 발명은 또한 상기 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 포함하는 에너지 저장 소재(2차 전지, 연료전지, 슈퍼캐패시터 등) 또는 가스 센서를 포함할 수 있다.
- [0046] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0047] **실시예 1: 망간 산화물/그래핀 복합체 제조**
- [0048] 그라파이트 옥사이드(Graphite oxide)의 환원제(Hydrazine)을 이용한 화학적 환원을 통해 합성된 그래핀을 1 g/L의 농도로 물에 섞어주고, 분산을 위해 450 W의 파워로 약 40분간 초음파 처리하여 분산되도록 하였다.
- [0049] 다음으로, 상기 그래핀 분산 용액을 0.01 몰농도의 과망간산칼륨 수용액에 넣어주고 73 $^{\circ}\text{C}$ 의 분위기에서 8시간 동안 교반해 주었다. 반응이 끝난 용액을 원심분리기를 이용하여 5회 정도 물(H_2O)로 세척해주고, 70 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 24시간 건조하여 망간 산화물/그래핀 복합체 분말을 제조하였다. 망간 산화물 층의 두께는 5~100 nm였다.
- [0050] 상기와 같이 제조되어 그래핀 상에 망간 산화물이 코팅된 망간 산화물/그래핀 복합체에 대해 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 통하여 코팅 형상을 알아보았다.
- [0051] 첨부된 도 1은 상기와 같이 제조된 약 45 wt%의 망간 산화물이 코팅된 망간 산화물/그래핀 복합체와 그에 사용된 그래핀의 주사전자현미경 사진이다. 그래핀의 형상을 유지하면서 그래핀의 표면에 코팅된 망간 산화물에 의해 두께만 조금씩 증가하였음을 확인할 수 있는데, 이는 용액 상에서 망간 산화물이 생성되지 않고 그래핀 표면에서만 망간 산화물이 생겼기 때문이며, 상기에 제시된 합성 메커니즘에 잘 부합함을 보여주는 것이다.
- [0052] 또한, 도 2는 상기와 같이 합성된 망간 산화물/그래핀 복합체의 투과전자현미경 사진으로, 투과전자현미경의 특성상 정확한 두께를 알기는 어렵지만 명암비를 비추어보았을 때 수 나노미터의 매우 얇은 망간 산화물 박막층이 그래핀 상에 형성되었음을 볼 수 있었다.
- [0053] 또한, 도 3에서와 같이, X선 회절을 통해 상기 그래핀에 코팅된 망간 산화물이 버네사이트(Birnessite) 구조를

갖고 있음을 확인하였다.

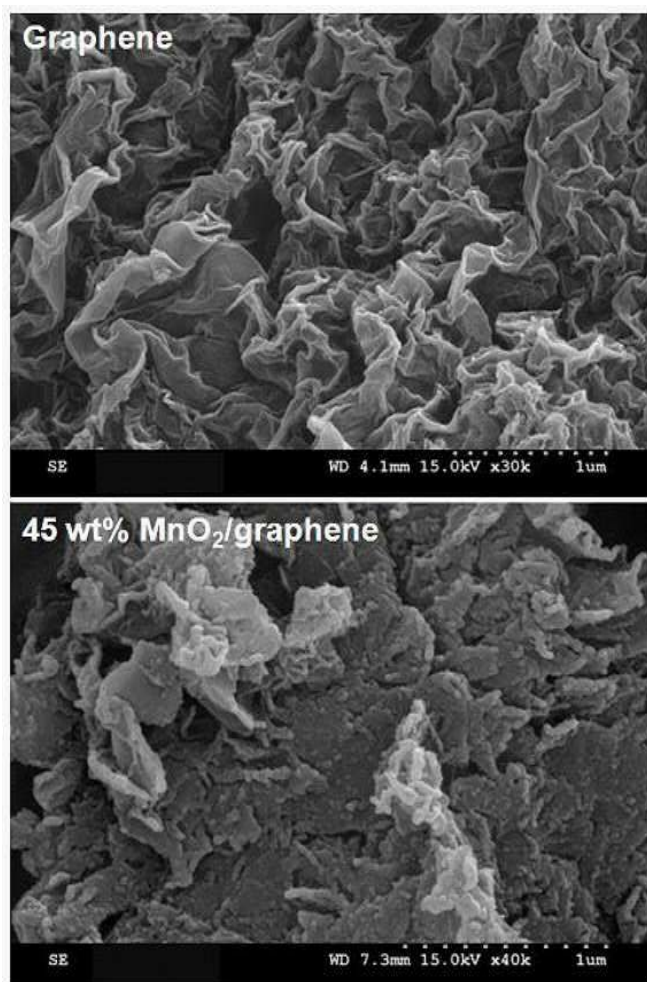
[0054] 또한, 질소기체 흡탈착등온 실험(N_2 absorption-desorption isotherm)을 통하여 BET 비표면적을 살펴본 바, $358.86 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다[도 4].

[0055] 이는 상기와 같이 합성된 망간 산화물/그래핀 복합소재가 매우 높은 비표면적을 갖는다는 점을 보여주는 증거로서, 본 발명의 목적에 잘 부합됨을 알 수 있다.

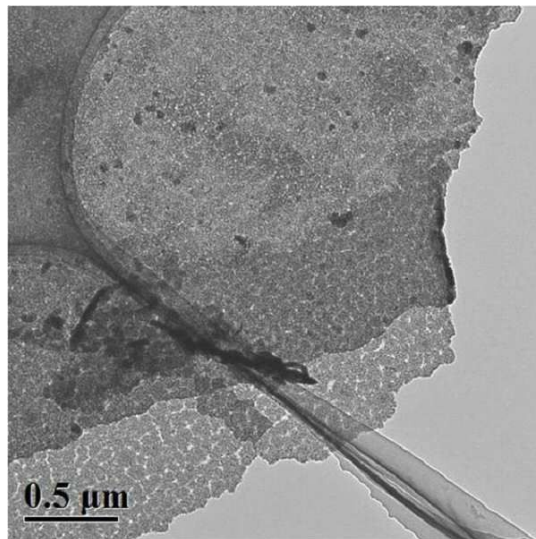
[0056] 도 5는 망간산화물/그래핀 나노복합체(45 wt% 망간산화물) 전극을 1M Na_2SO_4 용액을 전해질로 하여 다양한 순환 전압속도에서 측정한 순환전압전류 곡선으로, 이상의 반 전지(half cell) 실험으로부터 망간산화물/그래핀 나노복합체 전극이 상대적으로 많은 망간산화물의 코팅에도 불구하고 그래핀의 경우와 큰 차이 없이 1000 mV/s의 매우 높은 순환전압속도에서도 곡선 개형에 큰 변화 없이 고유의 각형(rectangular shape)을 유지하는 것으로 나타나 매우 우수한 고율 방전 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 특히, 본 발명에서 사용된 전극에는 도전재가 사용되지 않았기 때문에, 망간산화물/그래핀 나노복합체의 매우 우수한 고율 방전 특성은 그래핀이 갖는 높은 전기전도도에 의한 것으로 사료되며, 이는 높은 전기전도도의 그래핀이 도전재의 역할을 하여 금속산화물의 높은 고율특성을 확보할 수 있음을 실험적으로 제시하는 우수한 연구결과이다.

도면

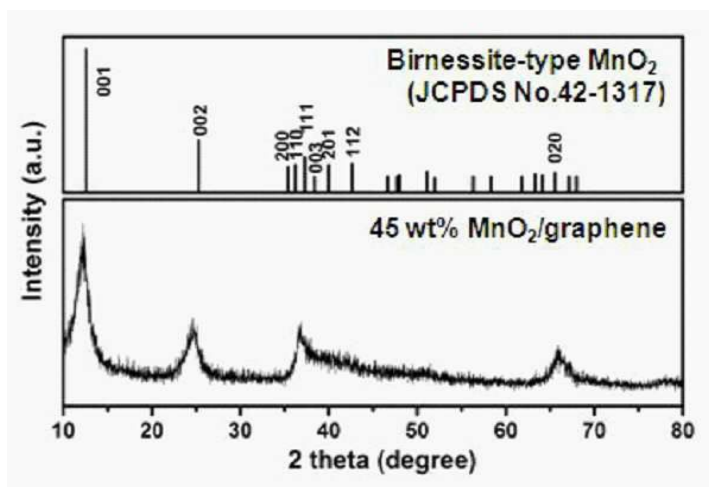
도면1



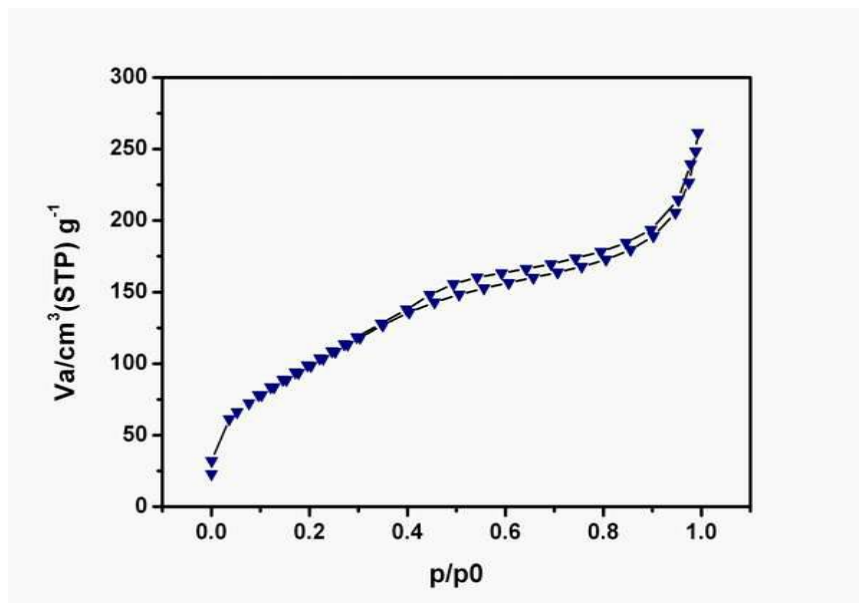
도면2



도면3



도면4



도면5

