



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0080054
(43) 공개일자 2011년07월12일

(51) Int. Cl.

H01G 9/058 (2006.01) H01G 9/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0000210

(22) 출원일자 2010년01월04일

심사청구일자 2010년01월04일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

최진섭

경기도 부천시 중동 무지개마을 LG 아파트 1212동 401호

탁용석

서울특별시 서초구 잠원동 신반포 한신 APT 336동 906호

정인수

경기도 광명시 철산4동 467-54 오성파크2차 B02호

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 11 항

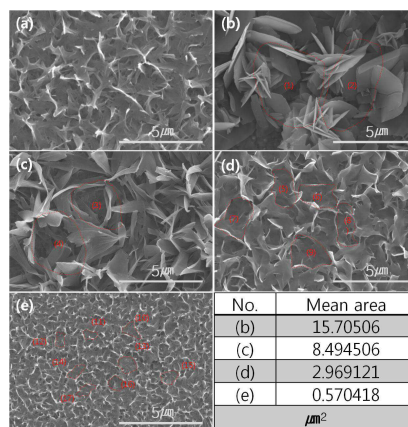
(54) 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 옥살산이 함유된 용액을 제조하는 단계, 및 상기 옥살산이 함유된 용액에 금속을 반응시켜 상기 금속에 나노 구조를 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법을 제공한다.

제시된 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법에 따르면, 옥살산이 함유된 용액과 금속의 반응을 통해 슈퍼 커패시터용 전극에 사용되는 금속산화물 나노구조를 경제적이고 손쉽게 제조할 수 있다. 또한, 옥살산이 함유된 용액에 니켈 박막을 반응시키는 경우, 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)와 니켈옥사이드(NiO)가 복합된 나노 플라워 구조를 형성할 수 있다. 이때, 상기 반응시 소량의 물을 첨가한 경우, 상기 니켈 박막 상에 나노 와이어 구조를 형성할 수 있다. 그리고, 상기 형성된 나노 구조 상에 열처리를 수행하는 경우 니켈옥사이드(NiO) 구조로 전환시킬 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

옥살산이 함유된 용액을 제조하는 단계; 및

상기 옥살산이 함유된 용액에 금속을 반응시켜 상기 금속에 나노 구조를 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 금속은,

니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 아연(Zn), 인듐(In) 및 납(Pb)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 함유한 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 옥살산이 함유된 용액의 제조를 위한 용매는,

증류수, C1 내지 C4의 알코올 및 C1 내지 C4의 알코올 수용액으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 나노 구조는,

나노 와이어 구조 또는 나노 플라워 구조인 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 나노 구조를 형성하는 단계는,

상기 옥살산이 함유된 용액에 물을 첨가한 다음 상기 금속을 반응시켜 형성하는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노 구조가 형성된 금속을 열처리하는 단계를 더 포함하는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 7

옥살산이 함유된 용액을 제조하는 단계; 및

상기 옥살산이 함유된 용액에 니켈 박막을 반응시켜 상기 니켈 박막에 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)와 니켈옥사이드(NiO)가 복합된 나노 구조를 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 옥살산이 함유된 용액의 제조를 위한 용매는,

증류수, C1 내지 C4의 알코올 및 C1 내지 C4의 알코올 수용액으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 나노 구조는,

나노 플라워 구조인 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서, 상기 나노 구조를 형성하는 단계는,

상기 옥살산이 함유된 용액에 물을 첨가하여 상기 니켈 박막을 반응시키면 상기 나노 구조로서 나노 와이어 구조를 형성하는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 나노 구조가 형성된 니켈 박막을 열처리하여 상기 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)가 제거된 니켈옥사이드(NiO) 나노 구조를 형성하는 단계를 더 포함하는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 슈퍼 커패시터용 전극에 사용되는 금속산화물 나노구조를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 슈퍼 커패시터 또는 울트라 커패시터로 불리는 전기화학 커패시터(electrochemical capacitor)는 전해 커패시터(electrolytic capacitor)에 비해 매우 큰 파워 밀도(power density)와 더욱 안정적인 순환 성능(cyclic performance)을 갖는다. 상기 전기화학 커패시터의 용량은 고체 전극과 전해질 계면에 형성되는 전하이중층(electric double layer)과, 전극표면에서 가역적으로 일어나는 산화환원반응에 의해 결정된다.

[0003] Ru_2O , CoO_x , MnO_2 , NiO , Ni(OH) 등의 금속 산화물들은 전기화학 커패시터에 이용될 수 있는데, 이 중에서 NiO 는 성능과 가격 면에서 큰 장점을 보인다. 또한, 최근 연구에 따르면, 나노 구조는 넓은 표면적을 제공하여 빠른 산화환원반응을 가능하게 하므로 커패시터용 전극에 더 적합하다고 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 슈퍼 커패시터용 전극에 사용되는 금속산화물 나노구조를 경제적이고 손쉽게 제조할 수 있는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은, 옥살산이 함유된 용액을 제조하는 단계, 및 상기 옥살산이 함유된 용액에 금속을 반응시켜 상기 금속에 나노 구조를 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법을 제공한다.

[0006] 여기서, 상기 금속은, 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 아연(Zn), 인듐(In) 및 납(Pb)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 함유할 수 있다.

[0007] 또한, 상기 옥살산이 함유된 용액의 제조를 위한 용매는, 증류수, C1 내지 C4의 알코올 및 C1 내지 C4의 알코올 수용액으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0008] 그리고, 상기 나노 구조는, 나노 와이어 구조 또는 나노 플라워 구조일 수 있다.

[0009] 또한, 상기 나노 구조를 형성하는 단계는, 상기 옥살산이 함유된 용액에 물을 첨가한 다음 상기 금속을 반응시켜 형성할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 나노구조 제조방법은, 상기 나노 구조가 형성된 금속을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0011] 그 구체적인 실시예로서, 본 발명은, 옥살산이 함유된 용액을 제조하는 단계, 및 상기 옥살산이 함유된 용액에

니켈 박막을 반응시켜 상기 니켈 박막에 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)와 니켈옥사이드(NiO)가 복합된 나노 구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 상기 나노 구조는, 나노 플라워 구조일 수 있다. 여기서, 상기 옥살산이 함유된 용액에 물을 첨가하여 상기 니켈 박막을 반응시키면 상기 나노 구조로서 나노 와이어 구조를 형성할 수 있다. 또한, 상기 나노구조 제조방법은, 상기 나노 구조가 형성된 니켈 박막을 열처리하여 상기 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)가 제거된 니켈옥사이드(NiO) 나노 구조를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0012]

본 발명에 따른 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법에 따르면, 옥살산이 함유된 용액과 금속의 반응을 통해 슈퍼 커패시터용 전극에 사용되는 금속산화물 나노구조를 경제적이고 손쉽게 제조할 수 있다. 또한, 옥살산이 함유된 용액에 니켈 박막을 반응시키는 경우, 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)와 니켈옥사이드(NiO)가 복합된 나노 플라워 구조를 형성할 수 있다. 이때, 상기 반응시 소량의 물을 첨가한 경우, 상기 니켈 박막 상에 나노 와이어 구조를 형성할 수 있다. 그리고, 상기 형성된 나노 구조 상에 열처리를 수행하는 경우 니켈옥사이드(NiO) 구조로 전환시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은 본 발명에 따른 서로 다른 용매를 사용한 5가지 옥살산 용액 내에서 제조된 니켈 옥살레이트 나노구조의 형태를 보여주는 FE-SEM 이미지이다.

도 2는 본 발명에 따른 서로 다른 용매를 사용한 5가지 옥살산 용액 내에 5%의 물을 첨가한 경우, 니켈 옥살레이트 나노구조의 형태 변화를 보여주는 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액에서, 물의 첨가량에 따른 나노와이어의 형태 변화를 보여주는 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액에 대하여, 물의 첨가량에 따른 pH변화를 나타낸다.

도 5는 본 발명에 따른 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액 상에 5wt%의 물을 첨가하여 반응시킨 경우, 반응 시간별 나노 와이어의 초기 성장 모습을 보여주는 이미지이다.

도 6은 본 발명에 따른 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액 상에 물을 미첨가하여 반응시킨 경우, 반응 시간별 나노 플라워의 초기 성장 모습을 보여주는 이미지이다.

도 7은 본 발명에 따른 도 1의 (c)와 도 3의 (c)에 해당하는 각각의 나노 구조에 대하여, 450℃ 열처리를 가한 이후의 변화를 보여준다.

도 8은 본 발명에 따른 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액 상에 5wt%의 물을 첨가하여 40℃에서 90분 동안 반응시킨 경우, 열처리 이전(a)과 450℃ 열처리한 이후(b)의 나노 와이어에 관한 TEM 이미지를 나타낸다.

도 9는 본 발명에 따른 열처리 전과 후에 대하여, 나노 와이어 구조 및 나노 플라워 구조의 성분을 FT-IR을 통해 분석한 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 물의 첨가 유무, 열처리 유무에 따른 4가지 다른 형태의 나노 구조의 커패시턴스 크기를 KOH 용액 상에서 순환전위법을 통해 측정한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼 커패시터용 금속 옥살레이트 나노구조 제조방법에 관하여 상세히 알아본다. 다만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니며 자명하다.

[0015]

실시예는 다음과 같다. 먼저, 옥살산($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)이 함유된 용액을 제조한다. 이때, 상기 옥살산이 함유된 용액의 제조를 위한 용매로는, 증류수, C1 내지 C4의 알코올 및 C1 내지 C4의 알코올 수용액으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용한다. 즉, 상기 용액의 제조를 위한 용매로는 증류수, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올 등이 이용될 수 있다.

[0016]

그런 다음, 상기 옥살산이 함유된 용액에 금속을 반응시켜 상기 금속에 나노 구조(nano structure)를 형성한다. 이때, 만들어지는 나노 구조는 나노 와이어 구조(nano-wire) 또는 나노 플라워(nano-flower) 구조이다.

- [0017] 여기서, 상기 금속은, 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 아연(Zn), 인듐(In) 및 납(Pb)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 함유한 것을 사용한다.
- [0018] 또한, 상기 옥살산이 함유된 용액에 소량의 물을 첨가한 다음 상기 금속을 반응시켜 상기 나노 구조를 형성하는 경우, 물을 첨가하지 않고 반응시킨 경우와는 다른 형상의 나노 구조를 제조할 수 있다. 즉, 물의 첨가량을 달리하면 상기 반응에 사용된 용액의 pH가 변함에 따라, 나노 구조의 형태에 영향을 미칠 수 있는 것이다.
- [0019] 그리고, 상기 나노 구조가 형성된 금속을 열처리하는 경우, 나노 구조는 초기의 매끈한 형태에서 결함이 있는 형태로 변형시킬 수 있다. 이러한 열처리는, 상기 반응시물이 첨가된 경우, 그렇지 않은 경우 모두 적용될 수 있다.
- [0020] 이상과 같은 방법을 이용함에 따라, 슈퍼 커패시터용 전극에 사용되는 금속산화물 나노구조를 경제적이고 손쉽게 제조할 수 있다.
- [0021] 이하에서는, 상술한 방법에 관한 구체적인 실시예로서, 옥살산이 함유된 용액과 니켈(Ni) 금속을 반응시켜 니켈산화물 나노 구조를 제조하는 방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0022] <실시예 1> 옥살산이 함유된 용액 제조
- [0023] 1M에 해당되는 3.75g의 옥살산 수화물($C_2H_2O_4 \cdot H_2O$) 파우더를 100ml의 서로 다른 용매(증류수($\geq 18M\Omega$), 메탄올($\geq 99.8\%$), 에탄올($\geq 99.9\%$), n-프로판올($\geq 99.5\%$), n-부탄올($\geq 99.0\%$))에 각각 용해시켜, 옥살산 용액을 제조한다. 이때, 용액이 포화상태에 가깝도록 용해시킨다. 이렇게 하여, 옥살산이 함유된 5종류의 용액이 제조된다.
- [0024] 주의할 점은, 제조된 옥살산 용액이 일정 시간이 경과하면, 추후 원하는 반응이 일어나지 않을 수 있으므로, 니켈과의 반응 직전에 옥살산 용액을 제조하여 사용하는 것이 좋다.
- [0025] <실시예 2> 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)와 니켈옥사이드(NiO) 복합 나노구조 합성
- [0026] 존슨 매티(Johnson Matthey)사에서 판매하는 순도 99.994%, 두께 0.25mm의 니켈 박막(Ni-foil)을 준비한다. 그리고, 상기 준비된 니켈 박막을 에탄올과 물로 각각 5분씩 초음파 세척한 다음, 증류수로 세척하여 질소 가스(N_2)로 건조시킨다.
- [0027] 이후, 상기 세척 및 건조된 니켈 박막을, 앞서 제조한 옥살산이 함유된 용액에 침지시켜서 반응시킨다. 반응은 40℃에서 90분 유지하며 별도의 교반을 하지 않는다. 반응이 완료되면, 니켈 박막을 증류수로 수회 충분히 세척 후, 오븐을 이용하여 60℃에서 1시간 건조시킨다.
- [0028] 상기 5가지 용액 종류별로 상기한 반응 결과를 비교하기 위하여, 상술한 과정은 앞서 제조한 5종류의 용액에 대하여 개별적으로 실시한다.
- [0029] 이러한 과정에 따라, 상기 니켈 박막 상에 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)와 니켈옥사이드(NiO)가 복합된 나노 구조를 형성할 수 있으며, 더 상세하게는 나노 플라워(nano-flower) 구조를 형성한다.
- [0030] <실시예 3> 옥살산이 함유된 용액에 물 첨가
- [0031] 상기 옥살산이 함유된 용액에 소량의 물을 첨가한 후, 상기 실시예2와 동일한 방법으로 상기 니켈 박막을 반응시키면, 상술한 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)와 니켈옥사이드(NiO) 복합 나노구조를 형성하는데, 이러한 물의 첨가에 따라 나노 와이어(nano-wire) 구조를 형성할 수 있다.
- [0032] <실시예 4> 열처리
- [0033] 상기 실시예 2 또는 실시예 3의 방법을 이용하여, 상기 나노 구조(나노 플라워 또는 나노 와이어)가 형성된 니켈 박막을 열처리하면, 상기 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)가 제거된 니켈옥사이드(NiO) 나노 구조를 형성한다. 즉, 상기 열처리에 의하면, 상기 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)와 니켈옥사이드(NiO)의 복합 나노구조가 니켈옥사이드(NiO) 나노구조로 전환되게 된다.
- [0034] 상기 열처리를 위하여, 상기 나노 구조가 형성된 니켈 박막을 머플로(Muffle Furnace)에서 대기 하에서 분당 5℃의 비율로 승온시켜 450℃ 온도에서 2시간 유지한다. 이를 통해, 보다 고함량의 니켈옥사이드(NiO)를 함유한 나노 구조를 형성할 수 있다.

- [0035] <분석 방법 1> 나노 구조의 형태, 성분, 결정성 확인
- [0036] 각각의 다양한 실시예를 통해 만들어진 니켈 박막 상의 나노 구조의 형태, 성분, 결정성 등의 확인은, 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300), 투과전자현미경(Phillips CM200(TEM)), X-선회절분석기(XRD Phillips, X'pertMPD), X-선광전자분광기(thermo Fisher Scientific, K-alpha) 그리고 EDS DX-4(EDAX)를 사용하였다.
- [0037] 즉, 상기의 방법으로 제조된 니켈 박막 상의 나노 구조의 형태는 상기 주사전자현미경에 의해 특성화되었다. 상기 SEM의 측정 전에, 나노 구조가 형성된 니켈 박막 샘플은 스퍼터 코터(sputter coater)에 의해 먼저 백금(Pt) 층으로 코팅되었다. 나노 구조의 결정도와 조직은 X-선회절분석기, X-선광전자분광기, 투과전자현미경, 그리고 EDS DX-4(EDAX)를 사용하였다.
- [0038] 그리고, 옥살산이 함유된 용액의 pH는 pH 미터를 이용하여 측정하였다.
- [0039] <분석 방법 2> 전기화학 커패시터를 위한 전기화학적 특성 확인
- [0040] 전기이중층(Electric double layer)과 산화환원반응에 의한 커패시터의 크기는, 1M의 수산화칼륨(KOH) 전해액에서 3 전극 셀을 구성하고, 컴퓨터와 연결된 일정전위/일정전류기(potentiostat/galvanostat (AutoLab PGSTAT12, Ecc Chemie))를 이용하여 -0.2V~0.45V까지 25mV/sec의 속도로 순환전위법을 이용하여 확인할 수 있다.
- [0041] <결과 1> 옥살산이 함유된 용액에 금속을 반응시켜 나노 구조 형성
- [0042] 도 1은 서로 다른 용매를 사용한 5가지 옥살산 용액 내에서 제조된 니켈 옥살레이트 나노구조의 형태를 보여주는 FE-SEM 이미지이다.
- [0043] 상기 옥살산 용액 제조를 위한 용매로서, 도 1의 (a)는 증류수, (b)는 메탄올, (c)는 에탄올, (d)는 n-프로판올, (e)는 n-부탄올을 이용한 것이다. 모든 반응은 40℃에서 90분 수행하였다. 도 1에서 빨간 점 부분(면적)은 니켈 옥살레이트 구조를 위한 어떠한 씨드(seed)도 형성되지 않은 부분을 의미한다. 평균 면적은 도 1에 표로 정리하였다.
- [0044] 도 1의 모든 구조들은 사이즈와 밀도를 제외하고는 용매의 종류와 관계없이 비슷한 형태를 갖는다. 즉, 상기 실시예 1과 실시예2를 거쳐, 도 1의 구조들은 나노 플라워 형태를 갖는다.
- [0045] 도 1의 (a)를 참조하면, 증류수 속에서 형성된 니켈 박막 상의 나노 구조는, 박막으로부터 충분히 성장하지 않은 상태의 나노 구조를 보인다. 반면, 도 1의 (b)를 참조하면, 메탄올을 용매로 이용한 경우로서, 나노 구조가 시트(sheet)의 묽음으로 구성된 거대한 구조로 이루어져 있다.
- [0046] 도 1의 (a)와 유사하게, 상기 나노 플라워 구조는 도 1의 (c),(d),(e)에서도 관측된다. 여기서, 카본 체인(Carbon chain)이 길어질수록 나노 플라워 구조의 크기는 작아지고 밀도는 증가한다. 이것은 n-부탄올에서 반응한 (e)의 경우가 나노 구조의 형성을 위하여 가장 많은 씨딩(seeding) 면적을 허용함을 암시한다.
- [0047] <결과 2> 옥살산이 함유된 용액에 물 첨가
- [0048] 도 2는 서로 다른 용매를 사용한 5가지 옥살산 용액 내에 5wt%의 물을 첨가한 경우 니켈 옥살레이트 나노구조의 형태 변화를 보여주는 이미지이다. 즉, 실시예 1~3을 거친 경우이다. 도 2의 (a)는 메탄올, (b)는 에탄올, (c)는 n-프로판올, (d)는 n-부탄올을 각각 옥살산 용액 제조를 위한 용매로 이용한 것이다. 모든 반응은 40℃에서 90분 수행하였다.
- [0049] 도 2를 참조하면, 옥살산이 함유된 용액 내에 소량의 물을 첨가하면, 메탄올을 사용한 도 2(a)를 제외하고는, 도 1과 비교하여 볼 때 형상의 변화가 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 증류수 용매를 제외한 나머지 용매(에탄올, n-프로판올 n-부탄올)를 사용한 옥살산 용액 상에 소량의 물을 첨가하여 니켈 박막을 반응시키면, 니켈 박막 상에 나노 와이어 형태의 나노 구조를 얻을 수 있는 것이다. 즉, 에탄올, n-프로판올 n-부탄올을 사용한 도 2의 (b),(c),(d)의 경우는, 물을 첨가할 경우 나노 와이어의 형태로 변형된다. 물론, 도 1의 결과와 유사하게, 도 2의 경우 또한 카본 체인이 길어질수록 나노 와이어의 크기는 감소하고 밀도는 증가한다.
- [0050] <결과 3> 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액에 물의 첨가량을 달리하여 반응시킨 니켈 박막 상의 나노 와이어 형태 변화, 그리고 옥살산 용액의 pH 변화
- [0051] 도 3은 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액에서, 물의 첨가량에 따른 나노와이어의 형태 변화를 보여주는 이미지이다. 도 3의 (a)는 1wt%, (b)는 3wt%, (c)는 5wt%, (d)는 7wt%, (e)는 10wt%, (f)는 30wt%, (g)는 40wt%,

(h)는 50wt%의 물을 첨가한 경우이다. 모든 반응은 40℃에서 90분 수행하였다. 이를 참조하면, 나노 와이어의 직경은 물의 첨가량이 증가할수록 증가함을 알 수 있다.

[0052] 도 4는 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액에 대하여, 물의 첨가량에 따른 pH변화를 나타낸다. 물의 첨가량이 7wt% 이하 범위일 때, pH 값은 물의 양이 증가할수록 증가한다. 또한, 7wt% < 물 함유량 < 20wt% 범위 구간에서, pH 값은 물의 양이 증가할수록 급격히 감소한다. 그 이상의 구간에서 pH값은 다시 증가하지만 광범위하게 꾸준한 값을 보여준다. 도 3의 경우와 같이, 나노 와이어 구조는 물 함유량의 전체 영역에 대해 광범위하게 획득될 수 있음을 알 수 있다.

[0053] 그러나, 10wt% 이상의 물은 옥살산 용액 내에서 나노 와이어 내의 직경 크기 분포를 크게 하고 나노 와이어를 두껍고 짧게 만든다. 이러한 경향은 물의 첨가량에 따라 변화가 큰 pH값과 연관되며, 그에 따른 OH^- 또는 H^+ 가 나노 와이어의 형성에 매우 중요한 역할을 함을 암시한다. 이상과 같이, 물 첨가량에 따라 변하는 용액의 pH 값이 나노 구조의 형태에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0054] <결과 4> 나노 와이어의 성장 모습 관찰 : 물 첨가

[0055] 도 5는 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액 상에 5wt%의 물을 첨가하여 반응시킨 경우, 반응 시간별 나노 와이어의 초기 성장 모습을 보여주는 이미지이다. 도 5의 (a)는 10초, (b)는 1분, (c)는 2분, (d)는 4분, (e)는 5분 동안 반응시킨 경우이다.

[0056] 즉, 이러한 도 5는, 에탄올 용매를 사용한 경우, 5wt%의 물을 함유한 옥살산 용액에서 나노 와이어의 초기 성장을 명백히 보여준다. (a)는 250nm 이하의 사이즈를 갖는 8면체 씨드(seed)가 10초 이내로 관측됨을 알 수 있다. (b)는 500nm 이하 사이즈의 큐빅 형태가 1분 반응 후 관측된 것이다.

[0057] 더 많은 반응시간이 소요된 (c)의 경우를 보면, 큰 큐빅 구조 상에 50nm보다 작은 소형의 큐빅 씨드(seed)가 형성됨을 알 수 있다. 반응이 더 진행된 (d)를 참조하면, 소형 큐빅 씨드는 대략 100nm 사이즈로 발전한다. 마지막으로, (e)를 참조하면, 상기의 큐빅 구조들은 5분 이내에 50nm 이하 직경의 나노 와이어 구조로 변경된 것을 알 수 있다. 이는 상기 나노 와이어 구조가 대략 500nm 사이즈의 큐빅 구조를 근원으로 하여, 이러한 근원으로부터 50nm 이하의 나노 와이어가 급속도로 성장함을 의미한다.

[0058] <결과 5> 나노 와이어의 성장 모습 관찰 : 물 미첨가

[0059] 상술한 분석 결과 4 항목과의 비교를 위해, 물을 미첨가한 경우에 대한 반응시간별 나노 플라워 구조의 형태를 알아보기로 한다. 도 6은 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액 상에 물을 미첨가하여 반응시킨 경우, 반응 시간별 나노 플라워의 초기 성장 모습을 보여주는 이미지이다. 도 6의 (a)는 1분, (b)는 5분, (c)는 6분, (d)는 7분, (e)는 8분, (f)는 10분, (g)는 15분, (h)는 30분 동안 반응시킨 경우이다.

[0060] 도 6을 참조하면, 최초 씨드 형성은 도 5의 결과에 비해 더욱 긴 시간이 필요한데, 이는 물을 미첨가한 경우 반응 속도가 느림을 의미한다. 반응시간이 증가할수록, 나노 플라워 구조의 밀도는 증가하고, 개별 구조가 더욱 복잡하게 뒤얽힘을 알 수 있다. 이러한 과정을 통해, 상기 니켈 박막의 표면은, 30분 반응 후에 나노 플라워 구조로 충분히 성장하게 된다.

[0061] <결과 6> 열처리 결과 : 물 첨가, 물 미첨가

[0062] 도 7은 도 1의 (c)와 도 3의 (c)에 해당되는 각각의 나노 구조에 대하여, 450℃ 열처리한 이후의 변화를 보여준다. 즉, 도 7의 (a)는 도 1의 (c)(에탄올 용매 사용, 물 미첨가)를 열처리한 결과이고, 도 7의 (b)는 도 3의 (c)(에탄올 용매 사용, 물 5wt% 첨가)를 열처리한 결과이다.

[0063] 열처리를 수행한 이후에는, 구조의 일부가 소실됨을 알 수 있는데, 이는 구조의 일부가 부분적으로 오그라든(수축된) 것을 의미한다. 열처리를 수행하기 이전에 매끈한 표면을 갖는 나노 구조는, 열처리 이후에는 나노 다결정(nano-nodal) 구조로 변화였고, 형태도 초기의 매끈한 형태에서 결함이 있는 형태로 변화였다.

[0064] <결과 7> 열처리 전후 TEM 결과 : 물 첨가

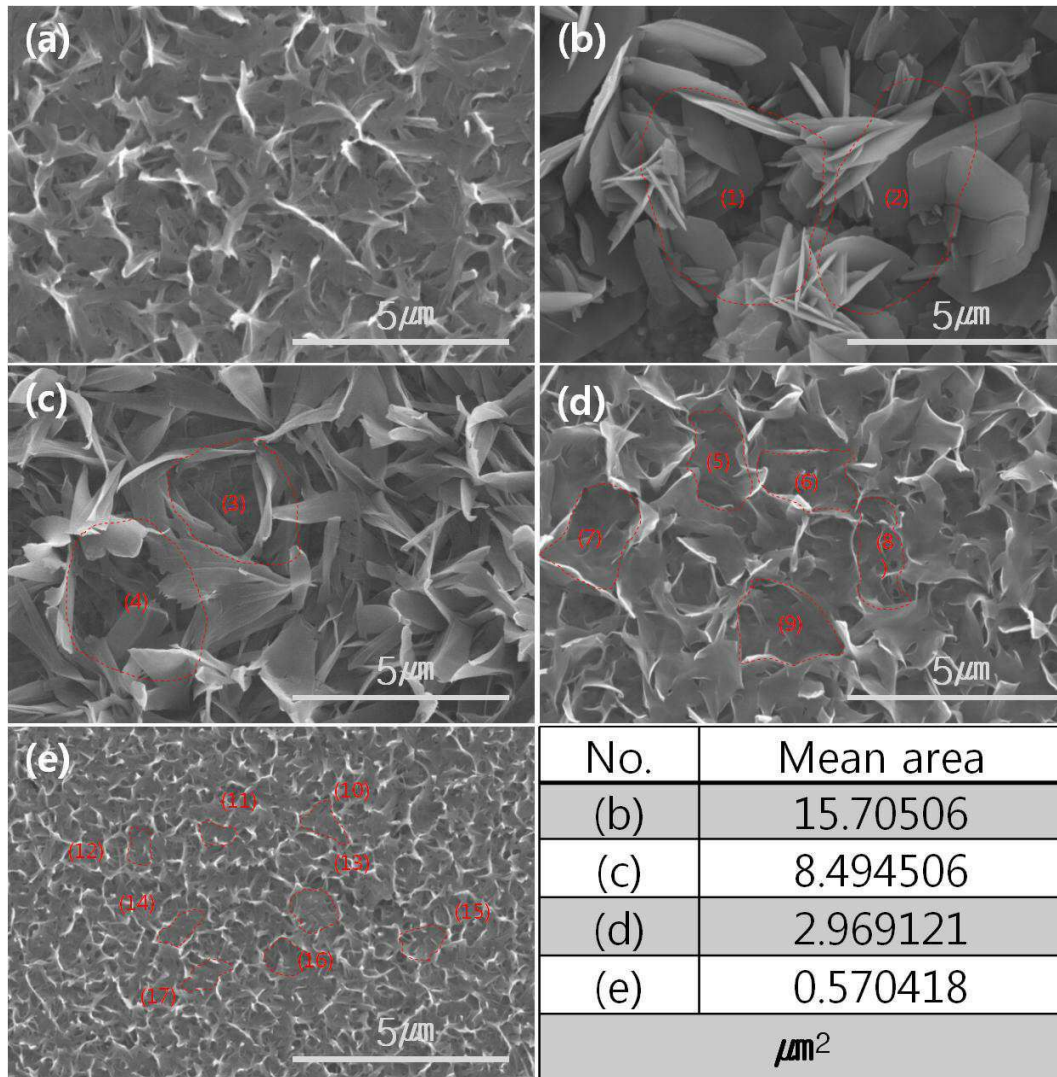
[0065] 도 8은 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액 상에 5wt%의 물을 첨가하여 40℃에서 90분 동안 반응시킨 경우, 열처리 이전(a)과 450℃ 열처리한 이후(b)의 나노 와이어에 관한 TEM 이미지를 나타낸다. 도 8를 참조하면, 비결정상의 매끈한 나노 와이어는, 열처리 이후 다결정상을 갖는 나노 입자들의 묶음으로 변한다(삽입 그림 내의 회절 패턴 참조). 특히, 나노 와이어 구조는 열처리 후 작은 입자들이 조합된 형태를 갖는다.

- [0066] <결과 8> 열처리 전후의 FT-IR 결과 : 물 첨가, 물 미첨가
- [0067] 도 9는 열처리 전과 후의 나노 와이어 구조의 FT-IR 이미지이다. 도 9의 (a)는 열처리 전 나노 와이어, (b)는 열처리 후의 나노 와이어에 대한 FT-IR 해석을 보여준다. (c)는 열처리 전 나노 플라워, (d)는 열처리 후 나노 플라워에 대한 FT-IR 해석을 보여준다. (a)~(d)의 모든 경우는 에탄올 용매를 이용한 옥살산 용액 상에 니켈 박막을 반응시킨 경우로서, (a),(b)는 물을 5wt% 첨가한 것, (c),(d)는 물을 미첨가한 것을 나타낸다.
- [0068] 이러한 도 9는 열처리 전과 후에 대하여, 나노 와이어 구조 및 나노 플라워 구조의 성분을 FT-IR을 통해 분석한 것이다. 3400cm^{-1} , 1600cm^{-1} , 1300cm^{-1} 주변의 피크는 OH, C-C, C-H 결합에 의한 것으로 보인다. 또한, $500\sim 800\text{cm}^{-1}$, 400cm^{-1} 주변의 피크는 Ni-O, 그리고 나노 구조화된 Ni-O에 각각 대응하여 나타난 것으로 보인다. 나노 와이어 구조의 열처리 전인 (a)의 경우는 문헌에 보고된 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)의 경우와 정확히 일치하며, 이를 열처리한 후 측정된 FT-IR 결과인 (b)의 경우는 문헌에 보고된 니켈옥사이드(NiO)의 경우와 같은 $500\sim 800\text{cm}^{-1}$ 와 400cm^{-1} 에서 피크를 갖는다. 즉, 나노 와이어 구조가 형성된 니켈 박막을 열처리하면, 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)가 제거된 니켈옥사이드(NiO) 나노 구조로 전환됨을 알 수 있다.
- [0069] <결과 9> 전기이중층 및 산화환원반응에 의한 커패시턴스의 크기 측정
- [0070] 도 10은 물의 첨가 유무, 열처리 유무에 따른 4가지 다른 샘플의 나노 구조의 커패시턴스 크기를, KOH 용액 상에서 순환전위법을 통해 측정한 것이다. 분석 방법은 상기 분석 2의 방법을 이용하였다.
- [0071] 도 10의 (a)는 이중층 커패시턴스(Double layer capacitance) 값이고, (c)는 산화환원 커패시턴스(Redox capacitance) 값이다. 그리고 (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)의 작은 네모 부분의 확대도를 나타낸다.
- [0072] 그리고, 사용된 서로 다른 4가지 샘플이란,
- [0073] '도 1의 (c)'(에탄올 용매, 물 미첨가, 나노 플라워 구조), B 곡선
- [0074] '도 3의 (c)'(에탄올 용매, 물 5wt% 첨가, 나노 와이어 구조), D 곡선
- [0075] '도 7의 (a)'(도 1의 (c)를 열처리한 것, 나노 플라워 구조), C 곡선
- [0076] '도 7의 (b)'(도 3의 (c)를 열처리한 것, 나노 와이어 구조), E 곡선을 각각 나타낸다.
- [0077] 또한 4가지 샘플과의 비교를 위해, 450°C 에서 2시간 동안 열처리하여 만든 니켈옥사이드 필름(NiO -film)에 대한 커패시턴스를 함께 측정하여 A 곡선으로 나타내었다.
- [0078] 도 10의 (a)에서, C와 E 곡선은, 나노 플라워 또는 나노 와이어 구조가 형성된 니켈 박막을 열처리한 이후에 니켈옥사이드(NiO) 나노 구조로 전환된 경우로서, 이중층 커패시턴스를 의미하는 윈도우를 보여준다. 이러한 C와 E 곡선의 윈도우는 상기 비교대상 A 곡선의 윈도우보다 큰 것을 알 수 있으며, 그 용량을 의미하는 내적이 상기 비교대상인 A 곡선에 비해 매우 큰 값을 나타냄을 알 수 있다.
- [0079] 이와는 달리, 열처리 전에 해당되는 B와 D 곡선은 니켈 옥살레이트 구조(즉, 복합 나노 구조)로서, 준-산화환원 피크(quasi-redox peak)를 보여준다.
- [0080] 순환전위법의 전압범위를 $-0.25\sim 0.4\text{V}$ 로 진행한 결과인 도 10의 (b)는 각 나노 구조의 산화환원 커패시턴스를 나타낸다. 도 10의 (b)를 참조하면, 열처리하지 않은 나노 플라워 구조와 나노 와이어 구조, 즉 B와 D 곡선은 산화환원 전압에서 강한 피크를 보여준다. 반면, 열처리 이후의 나노 구조 즉, C와 E 곡선은 피크가 극도로 감소하였다. 물을 첨가하여 반응시킨 나노 와이어 구조인 D 곡선의 경우, 가장 큰 값을 보였다. 열처리 전후를 비교하여 볼 때, 니켈옥사이드(NiO)와 니켈옥살레이트(NiC_2O_4)의 복합 나노 구조가 슈퍼 커패시터(electrochemical capacitor) 용도로 더 유리함을 보여준다. 다시 말해서, 니켈옥살레이트 나노 구조는 니켈옥사이드 나노구조에 비해 슈퍼커패시터 용도로 더욱 우수한 성능을 보여줌을 의미한다.
- [0081] 그리고, 순환전압법을 50번 반복하여도 처음과 별 차이 없는 값을 얻을 수 있다. 이는 본 재료가 전기화학 커패시터 즉, 슈퍼 커패시터에 적용가능성이 충분함을 증명한다. 또한, 이상과 같이 제조된 금속 산화물 나노 구조는, 슈퍼 커패시터 용도뿐만 아니라, 센서, 배터리 등의 다양한 소자에 응용 가능함은 물론이다.
- [0082] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능한 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발

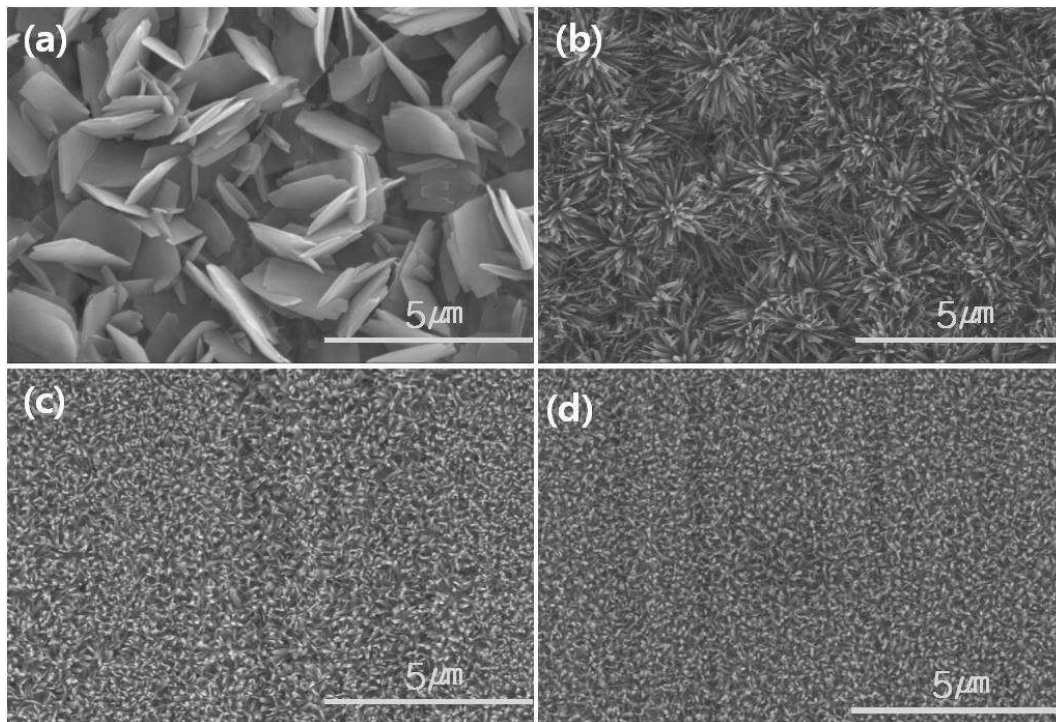
명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

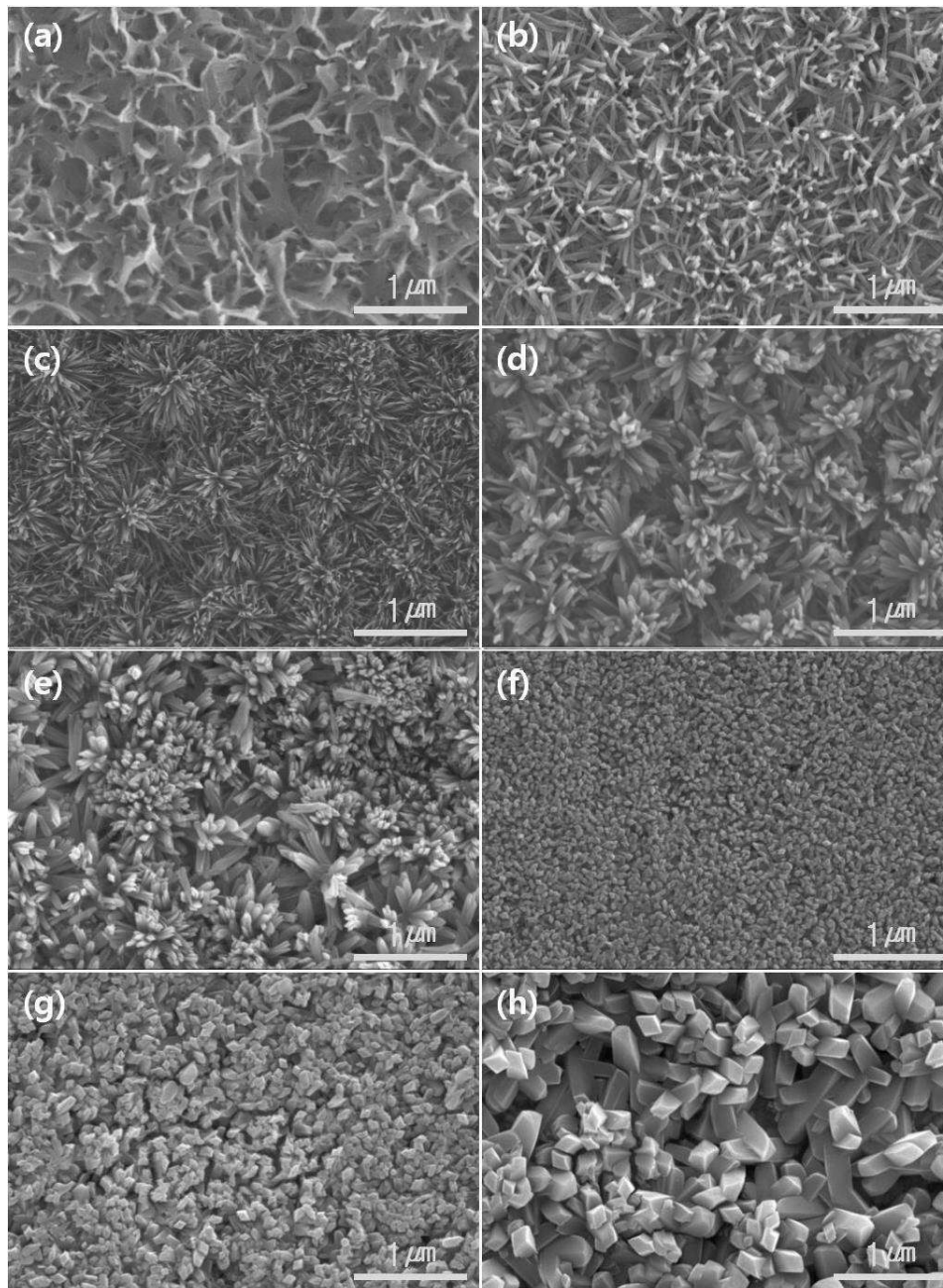
도면1



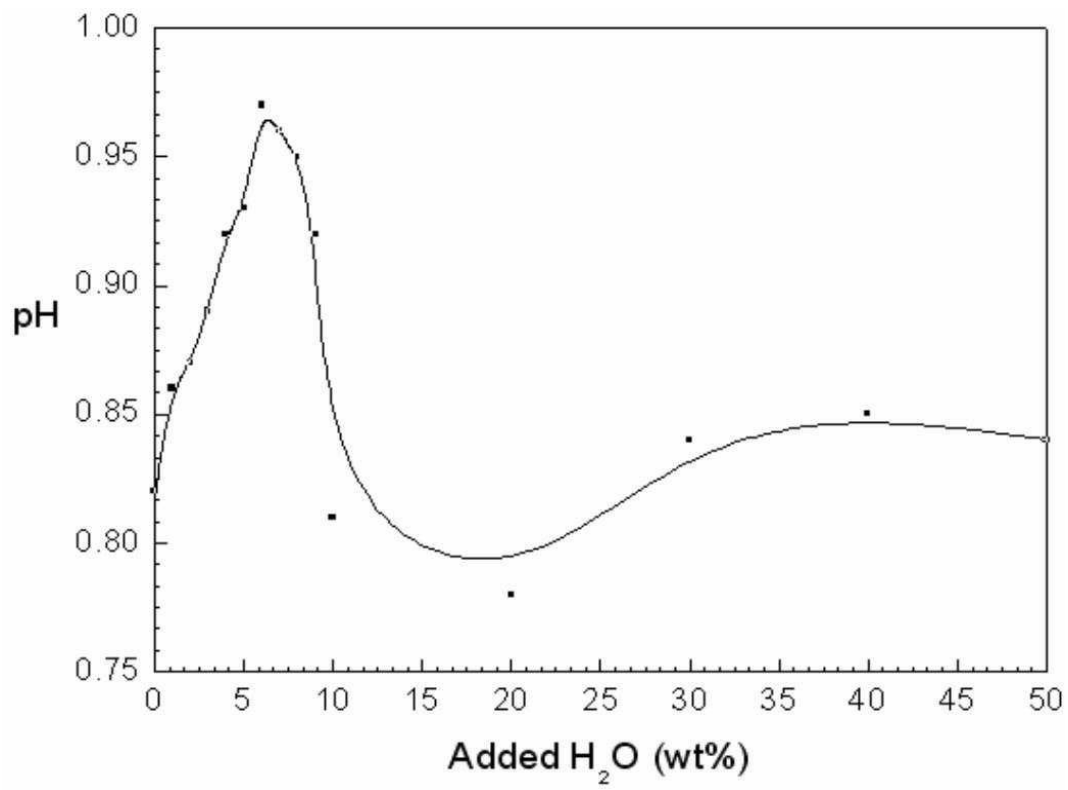
도면2



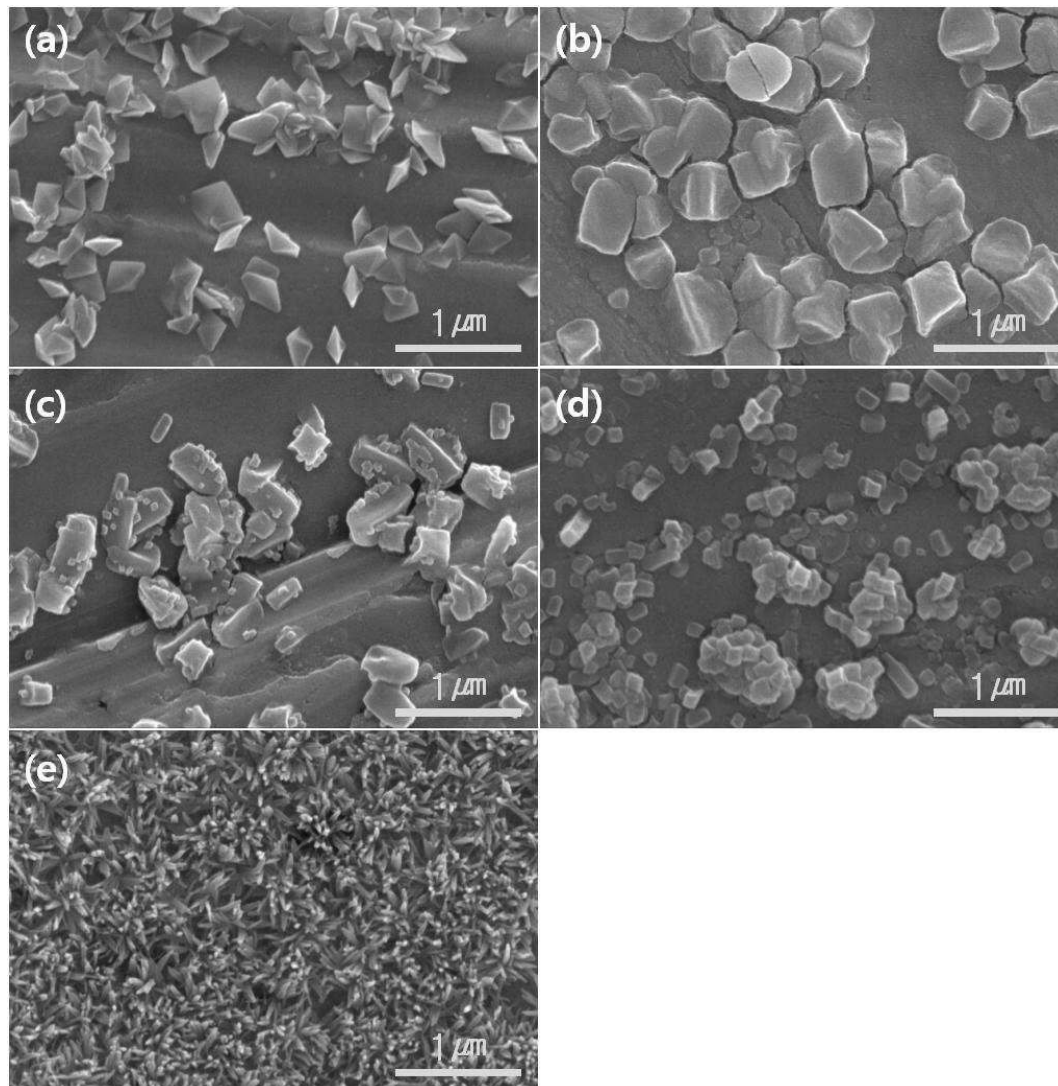
도면3



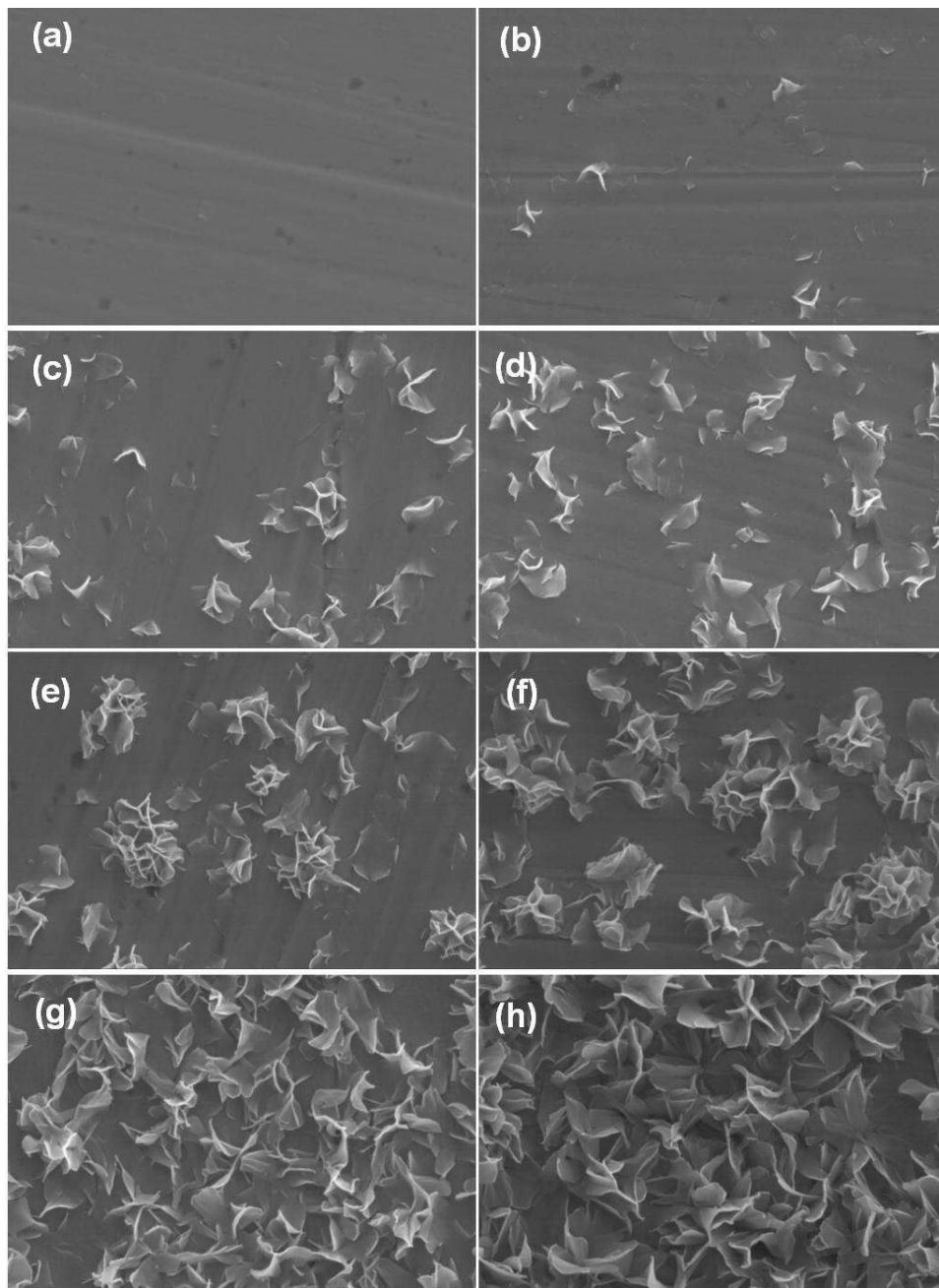
도면4



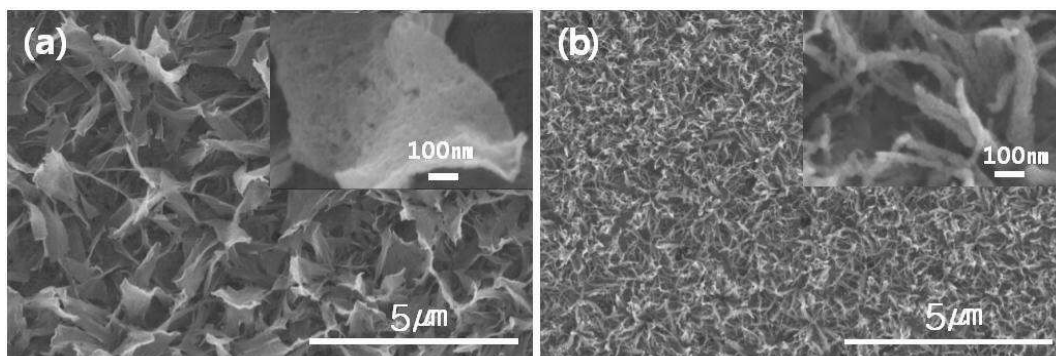
도면5



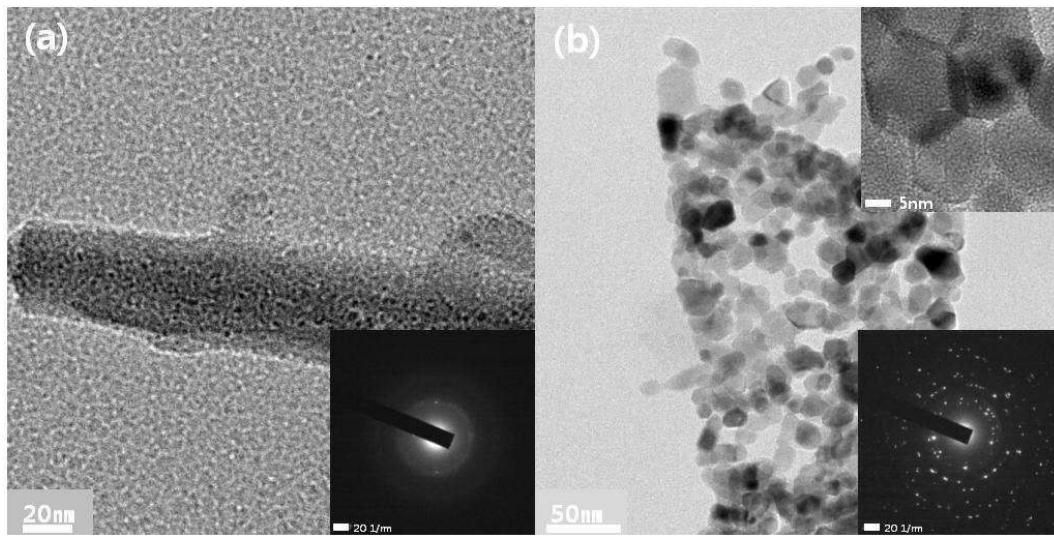
도면6



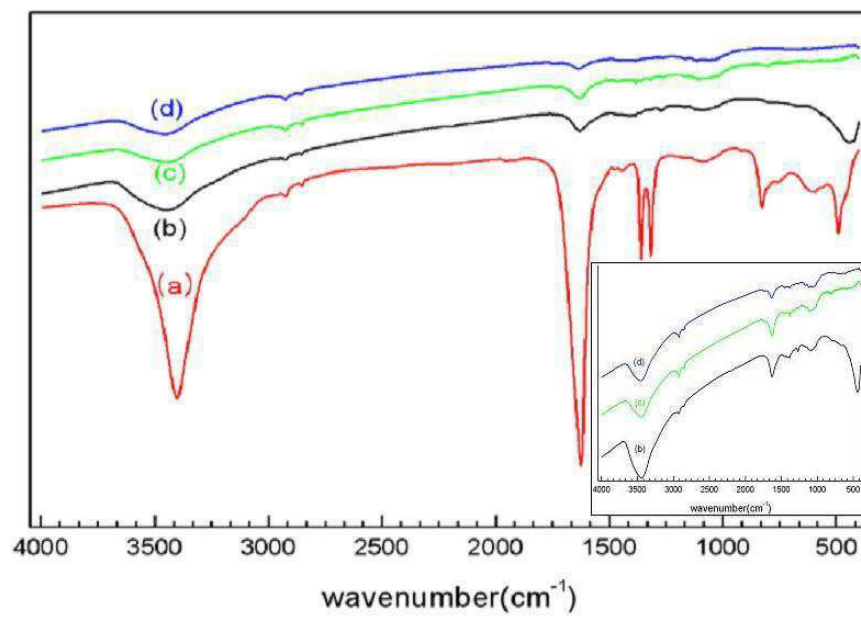
도면7



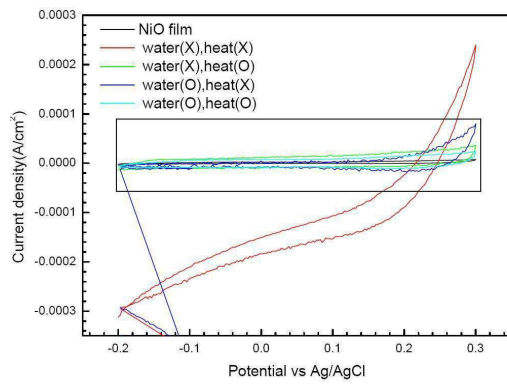
도면8



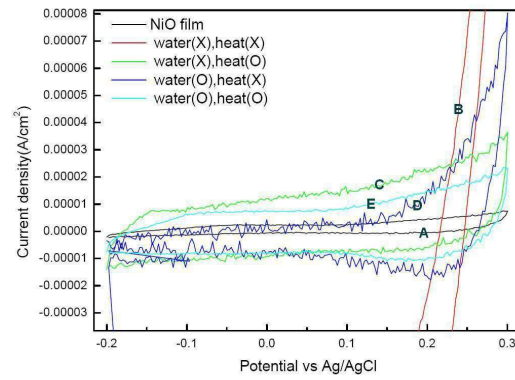
도면9



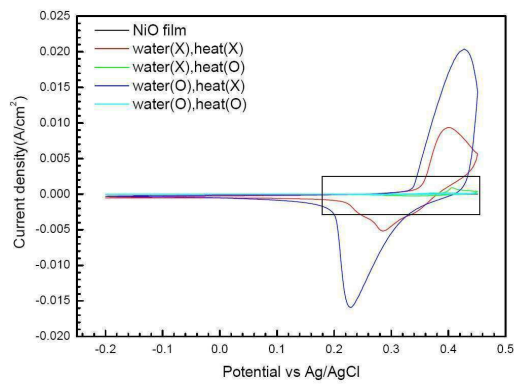
도면10



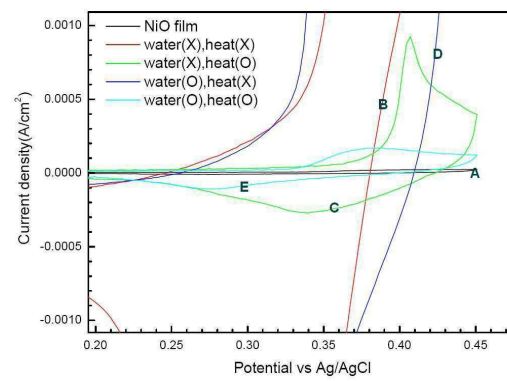
(a)



(b)



(c)



(d)