(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0079000
(43) 공개일자 2019년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/46 (2013.01) *H01G 11/36* (2013.01)
H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/46 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0180874
(22) 출원일자 2017년12월27일
심사청구일자 2017년12월27일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최원준
서울특별시 용산구 백범로90다길 12, 202동 401호
여태한
서울특별시 은평구 통일로85길 18-8
신동준
인천광역시 서구 대평로 10, 2동 903호
(74) 대리인
특허법인 누리

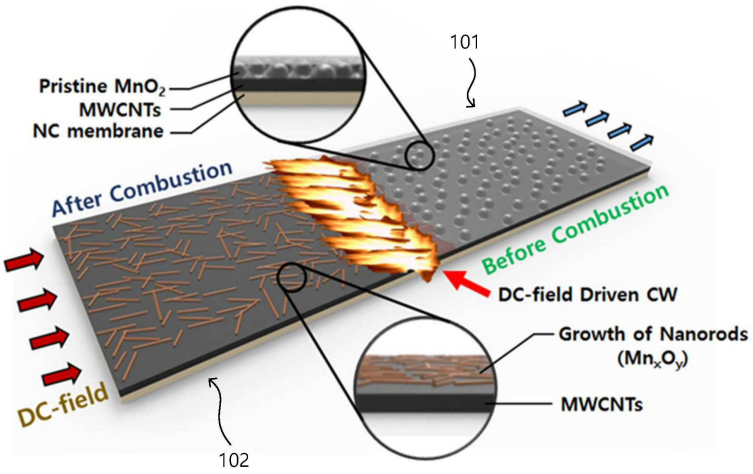
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **금속 산화물 필름 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 금속 산화물 필름 제조 방법은, 다공성 연료 멤브레인 상에 탄소 필름 및 나노사이즈의 금속산화물 나노입자로 구성된 금속산화물층 차례로 적층하여 예비 복합 구조물을 형성하는 단계; 및 상기 예비 복합 구조물에 전압을 인가하면서 상기 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 금속산화물층을 환원시키어 복합 구조물을 형성하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 4/0416 (2013.01)
H01M 4/0421 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017M1A2A2044986
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기초-원천기술개발사업
연구과제명 복합열화 현상 제어를 위한 고내구도/내피독성 분리판 설계/개발
기 여 율 3/10
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2017.08.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2015R1D1A1A01059274
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학개인기초연구지원-기본연구
연구과제명 자가전파 연소반응 기반 다기능 소재-표면 개질 기술 개발 및 에너지 시스템 응용
기 여 율 7/10
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 연료 멤브레인 상에 탄소 필름 및 나노사이즈의 금속산화물 나노입자로 구성된 금속산화물층 차례로 적층하여 예비 복합 구조물을 형성하는 단계; 및

상기 예비 복합 구조물에 전압을 인가하면서 상기 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 금속산화물층을 환원시키어 복합 구조물을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

다공성 연료 멤브레인 상에 탄소 필름 및 나노사이즈의 금속산화물 나노입자로 구성된 금속산화물층 차례로 적층하여 예비 복합 구조물을 형성하는 단계는:

탄소나노튜브 또는 그래핀를 제1 분산제(dispersing agent) 용액에 분산시키어 탄소 함유 용액을 제조하는 단계;

금속산화물 나노입자를 제2 분산제(dispersing agent) 용액에 분산시키어 금속산화물 나노입자 용액을 제조하는 단계;

상기 탄소 함유 용액의 진공 필트레이션을 이용하여 상기 다공성 연료 멤브레인 상에 상기 탄소 필름을 형성하는 단계;

상기 금속 산화물 나노입자 용액의 진공 필트레이션을 이용하여 상기 탄소 필름 상에 상기 금속산화물층을 형성하는 단계; 및

상기 금속산화물층, 상기 탄소 필름, 및 상기 다공성 연료 멤브레인에서 상기 제1 분산제 및 제2 분산제를 증발시키어 예비 복합 구조물를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 예비 복합 구조물에 전압을 인가하면서 상기 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 금속산화물층을 환원시키어 복합 구조물을 형성하는 단계는:

연소파(combustion wave)는 상기 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 금속 산화물 나노입자를 가열하고,

상기 예비 복합 구조물에 인가된 전압은 상기 탄소 필름의 표면에 아크 방전을 유발하여 상기 금속 산화물 나노입자를 기화시키고,

상기 금속 산화물 나노입자는 상기 연소파의 발생 후 냉각되는 과정에서 환원되면서 구조가 제어되는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 다공성 연료 멤브레인은 니트로셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노입자는 MnO2이고,

환원된 금속 산화물은 Mn2O3, Mn3O4, 및 MnO 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물

필름 제조 방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노입자의 직경은 10nm 내지 200nm 인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노입자는 구형이고,

환원된 금속 산화물은 막대(Rod) 형상 또는 원형 다면체 형상(rounded polyhedral shapes)인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 막대 형상의 나노 구조의 길이는 50nm 내지 700 nm 이고,

상기 막대 형상의 나노 구조의 두께는 5nm 내지 50 nm 인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 탄소 필름은, 탄소나노튜브 여과 필름 또는 그래핀 여과 필름인 것을 특징을 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 전압은 직류 또는 교류 전압인 것을 특징을 하는 금속 산화물 필름 제조 방법.

청구항 11

제1 항의 제조 방법에 의하여 제조된 금속 산화물 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 필름 제조 방법에 관한 것으로, 더 구체적으로 탄소 나노 튜브 위에 구조 제어된 금속 산화물층을 가진 금속 산화물 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 산화물을 기반으로 하는 전기화학 소자에서, 낮은 전기 전도도, 물리/화학적 열화 및 구조적 열안정성의 문제 해결은 성능을 향상시키기 위한 주요 과제이다. 이를 극복하기 위하여 탄소 기반 물질 및 금속 산화물의 복합 구조가 집중적으로 연구되었다. 탄소 기반 나노 물질은 전기화학 소자의 작동 시 추가적인 전도성 채널(channel)을 제공하고 열/화학 반응성 및 우수한 기계적 안정성을 제공하여 전극을 효과적으로 보호하는데 사용될 수 있다. 또한, 나노 막대 및 튜브 등과 같이 특별히 설계된 기하학적 형상을 갖는 금속 산화물을 전극은 향상된 표면적 및 전기 전도도를 제공하여 고성능 수퍼 커패시터(super capacitor)의 개발을 용이하게 한다.

[0003] 마이크로 및 나노 사이즈 구조를 갖는 금속 산화물을 합성하기 위해서는 일반적으로 별도의 장비 및 특수한 환경 (진공, 고온)이 필요하기 때문에 긴 공정 시간과 높은 비용이 소모된다. 또한 일반적인 합성법인 졸-겔 방법(sol-gel method) 및 화학 기상 증착법 (Chemical vapor deposition) 등의 제조 과정에서 발생하는 산화물 간

의 응집 및 화학적 변형 등의 문제도 해결되지 않았다. 따라서 제어된 나노 구조를 갖는 금속산화물과 탄소나노튜브의 복합 전극의 전기 화학적 성능 및 경제성을 높이기 위해서는 짧은 공정 시간, 저비용, 고안정성의 제조 방법 개발이 요구된다.

[0004] 대한민국 특허등록 제10-1754018호에 의하면 연소파(combustion wave)를 이용하여 금속 산화물 나노 파티클을 연소파를 이용하여 환원시킴과 동시에 표면에 카본을 코팅할 수 있는 방안이 개시되어 있다. 그러나, 이 드랍-케스트(drop-cast) 방법은 서로 응결된 나노 입자를 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에서 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 탄소 기반 물질/구조 제어된 금속산화물 나노 구조의 복합체 합성 방법을 제공하는 것이다. 이에 따라, 탄소 기반 물질/구조 제어된 금속 산화물 나노 구조의 복합체를 제조하는데 있어 일반적으로 요구되는 고비용, 장시간, 고온의 합성 시간을 단축하고 공정의 복잡성을 개선할 수 있다.

[0006] 본 발명에서 해결하고자 하는 구체적인 기술적 과제는 다공성 연료 멤브레인/탄소 기반 물질/금속 산화물의 예비 복합 구조에서 탄소 기반 물질에 직류 전류를 흘려주어 다공성 연료 멤브레인을 구성하는 화학 연료가 연소될 때 금속 산화물의 나노 구조를 제어하는 탄소 기반 물질 /구조 제어된 금속산화물 나노구조의 복합체 합성 방법을 제공하는 것이다. 이에 따라, 금속 산화물의 표면적은 능동적으로 제어될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 산화물 필름 제조 방법은, 다공성 연료 멤브레인 상에 탄소 필름 및 나노사이즈의 금속산화물 나노입자로 구성된 금속산화물층 차례로 적층하여 예비 복합 구조물을 형성하는 단계; 및 상기 예비 복합 구조물에 전압을 인가하면서 상기 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 금속산화물층을 환원시키어 복합 구조물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 다공성 연료 멤브레인 상에 탄소 필름 및 나노사이즈의 금속산화물 나노입자로 구성된 금속산화물층 차례로 적층하여 예비 복합 구조물을 형성하는 단계는, 탄소나노튜브 또는 그래핀를 제1 분산제(dispersing agent) 용액에 분산시키어 탄소 함유 용액을 제조하는 단계; 금속산화물 나노입자를 제2 분산제(dispersing agent) 용액에 분산시키어 금속산화물 나노입자 용액을 제조하는 단계; 상기 탄소 함유 용액의 진공 필트레이션을 이용하여 상기 다공성 연료 멤브레인 상에 상기 탄소 필름을 형성하는 단계; 상기 금속 산화물 나노입자 용액의 진공 필트레이션을 이용하여 상기 탄소 필름 상에 상기 금속산화물층을 형성하는 단계; 및 상기 금속산화물층, 상기 탄소 필름, 및 상기 다공성 연료 멤브레인에서 상기 제1 분산제 및 제2 분산제를 증발시키어 예비 복합 구조물를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 예비 복합 구조물에 전압을 인가하면서 상기 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 금속산화물층을 환원시키어 복합 구조물을 형성하는 단계는, 연소파(combustion wave)는 상기 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 금속 산화물 나노입자를 가열하고, 상기 예비 복합 구조물에 인가된 전압은 상기 탄소 필름의 표면에 아크 방전을 유발하여 상기 금속 산화물 나노입자를 기화시키고, 상기 금속 산화물 나노입자는 상기 연소파의 발생 후 냉각되는 과정에서 환원되면서 구조가 제어될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 연료 멤브레인은 니트로셀룰로오스일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자는 MnO2이고, 환원된 금속 산화물은 Mn_2O_3, Mn_3O_4, 및 MnO 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자의 직경은 10nm 내지 200nm 일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자는 구형이고, 환원된 금속 산화물은 막대(Rod) 형상 또는 원형 다면체 형상(rounded polyhedral shapes)일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 막대 형상의 나노 구조의 길이는 50nm 내지 700 nm 이고, 상기 막대 형상의 나노 구조의 두께는 5nm 내지 50 nm 일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전압은 직류 또는 교류 전압일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 필름은, 탄소나노튜브 여과 필름 또는 그래핀 여과 필름일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 구조 제어된 금속 산화물 필름의 제조 방법은 다음과 같은 효과가 있다.

[0018] (1) 본 발명은 직류 전원을 이용한 화학 연료의 순간 연소를 이용하여 기존 나노 물질의 구조 제어에 필요한 특수 환경(장시간 고온, 진공, 저 산소 조건)이 필요 없이 단 시간에 공정을 실시 할 수 있다.

[0019] (2) 본 발명은 간단한 공정을 활용하여 금속 산화물의 나노 구조를 제어하는 방법을 제시한다. 이를 통해, 본 발명은, 개별 입자 형태로 금속 산화물을 이용한 전극보다 높은 물리적/화학적 안정성 및 높은 표면적을 제공할 수 있다.

[0020] (3) 본 발명은 직류 전원에 의해 유도된 자가 전파 연소파를 이용한 금속 산화물의 구조를 제어할 수 있다. 이에 따라, 구조 제어된 금속산화물은 비표면적을 향상시키고 높은 커패시턴스 및 안정성을 가지고 전기화학 소자의 전극으로 사용될 수 있다. 또한, 구조 제어된 금속산화물은 나노 물질을 활용한 배터리 및 광촉매 응용뿐 아니라 슈퍼커패시터 등의 다양한 전기 화학적 응용을 통해 안정성 및 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 산화물 필름 제조 방법을 설명하는 도면들이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름 제조 방법을 설명하는 개념도이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름 제조 방법을 설명하는 도면들이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 연소파 적용 전후의 하이브리드 나노 구조의 나타내는 SEM 이미지들이다.

도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 금속산화물 필름의 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적(specific surface areas)을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 또 다른일 실시예에 따른 MnO_2/MWCNT 하이브리드 나노 구조의 제조를 위하여 인가된 DC-필드에 따른 SEM 이미지들이다.

도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름에서 연소파에 의해 유도된 하이브리드의 물리 화학적 조성의 변화를 나타내는 X선 회절(XRD) 패턴의 결과들이다.

도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름에서 라만 스펙트럼의 분석 결과들이다.

도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름에서 X선 광전자 분광 분석 (XPS) 분석 결과들이다.

도 10은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터 전극들의 전기화학적 특성을 나타내는 순환 전압 전류(Cyclic voltammograms; CV)의 결과들이다.

도 11은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터 전극들의 전기화학적 특성을 나타내는 갈바노스테틱 충-방전 특성의 결과들이다.

도 12는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터 전극들의 전기화학적 특성을 나타내는 결과들이다.

도 13은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터의 안정성을 나타내는 결과들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 휴대용 장치, 전기 자동차, 스마트 그리드 시스템 및 신재생 에너지 시스템과 같은 소형에서 대규모 차세대 기술의 실현을 위해서는 효율적이고 신뢰할 수 있는 에너지 저장 시스템 (energy storage systems; ESS)의 개발이 필수적이다. 전기 화학적 에너지 변환은 높은 비전력(specific power) 및 에너지 밀도(energy density)를 얻을 수 있는 잠재력 때문에 에너지 저장 시스템에서 가장 광범위하게 탐구되는 핵심 기술이다. 특히, 정전기 이중층 커패시턴스(electrostatic double-layer capacitance; EDLC)와 전기 화학적 의사 커패시턴스(electrochemical pseudo-capacitance)를 사용하는 수퍼 커패시터(supercapacitors)는 비전력(specific power), 빠른 충-방전 속도(charging-discharging rates), 장기간 안정성(long-term stability) 및 효율적인 패키징(efficient packaging)으로 인해 많은 관심을 끌었다. 의사 커패시터에 대한 연구는 전극의 산화 환원 반응에 기초하여, 주

로 에너지 밀도를 높이고 장기 충-방전 안정성을 높이기 위해 집중되었다. 반면, 정전기 이중층 커패시턴스는 전극 표면의 정전기적 인력(electrostatic attraction)을 이용하여 비전력(specific power)을 향상시키는데 사용되었다. 최근에는 고성능 수퍼 커패시터의 효율적인 제조에서, 저비용 및 신속한 프로세스가 핵심 과제이다.

[0023] 마이크로-나노 구조 금속 산화물은 계면에서 전기 흡착(electrosorption), 산화 환원 반응(redox reactions) 및 인터카레이션(intercalation) 과정에 의해 유도된 전자 전하 수송(electron charge transfer)을 촉진하는 의사 용량성 물질이다. 특히 망간 산화물은 고용량 전극의 강력한 후보 물질로 여겨진다. 망간 산화물은 1380 F/g의 이론상으로 높은 커패시턴스, 넓은 작동 전압 범위, 효율적인 산화 환원 반응 및 환경 친화적인 성질을 지니고 있다. 그러나 망간 산화물 기반 전극의 낮은 전기 전도도 및 물리적 화학적 열화는 커패시턴스의 열화 및 구조적 불안정성을 초래하는 주요한 이슈이다. 따라서 탄소 기반 물질 및 기타 금속 산화물을 포함한 하이브리드 구조가 이러한 중요한 장벽을 극복하기 위해 집중적으로 연구되었다. 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotubes; MWCNT), 그라파이트 및 그래핀(graphene)은 전하 수송(charge transport)을 위한 추가 경로로서 전도성 채널을 제공 할 수 있으며, 수퍼 커패시터 전극에서 정전기 이중층 커패시턴스로 사용될 수 있다.

[0024] 이러한 탄소-기반 물질의 낮은 열화학 반응성(low thermal-chemical reactivity)과 높은 기계적 안정성(high mechanical stability)에 기인하여, 탄소-기반 물질은 물리적 화학적 열화로부터 전극을 효과적으로 보호하는데 사용될 수 있다. 다양한 금속 산화물의 하이브리드 구조가 장기간 충-방전 안정성(long-term charge-discharge stability), 비커패시턴스(specific capacitance), 및 면적 커패시턴스(areal capacitance)를 증가시키기 위해 개발되었다. 특히 망간 산화물, 코발트 산화물 및 루테늄 산화물 사이의 다중 산화 환원 반응(multiple redox reactions)은 넓은 범위의 작동 조건에서 커패시턴스를 향상시킬 수 있다. 반면, 산화 티타늄은 고온 열처리 조건에서, 마이크로-나노구조의 응집을 방지하는 우수한 열-화학적-구조 안정성(thermal-chemical-structural stability)을 제공할 수 있다. 나노 막대(nanorods) 및 나노 튜브(nanotubes)와 같이 특별히 설계된 기하학적 형상을 갖는 망간 산화물은 금속 산화물-기반 전극에서 향상된 표면적 및 상호-전도도(inter-conductivity)를 제공하여 고성능 수퍼 커패시터의 개발을 용이하게 할 수 있다.

[0025] 반면에, 마이크로-나노 구조의 망간 산화물에 기반한 하이브리드 구조를 가진 수퍼 커패시터 전극의 합성 또는 제조는, 일반적으로 부피가 큰 장비 및 제어된 가스 흐름이 있는 특수한 환경에서 긴 공정과 고비용의 설치가 필요하다. 망간산화물 기반 전극의 일반적인 합성은 졸-겔 방법(sol-gel method), 화학 기상 증착 방법(chemical vapor deposition method) 및 열수 처리 방법(hydrothermal method)을 통해 수행되었다. 이러한 제조 과정 중에, 응집(aggregation) 및 화학적 변형(chemical transformation)과 같은 물리 화학적 열화(physicochemical degradation)는 오랜 기간 동안 고온에서 산화물의 노출 및 화학 반응 조건에서 필연적으로 발생한다.

[0026] 더욱이, 연소(combustion)를 이용한 비교적 간단한 방법이 연구되었지만, 산화 망간 나노 구조체의 응집(agglomeration) 또는 물리 화학적 천이(physicochemical transition)는 아직 해결되지 않았다. 따라서, 복잡한 공정없이 불균일한 형상(heterogeneous shapes)을 갖는 마이크로-나노구조를 생성하는 새로운 효율적인 제조 방법이 요구된다. 이 새로운 효율적인 제조 방법은 향상된 커패시턴스, 장기간 안정성, 및 비용 효율적인 제조(cost-effective manufacturing)를 가진 수퍼 커패시터를 제공할 수 있다.

[0027] 이하 본 발명에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예와 결과 등에 대해 설명하고자 한다. 이하의 실시 예와 결과는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.

[0028] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 산화물 필름 제조 방법을 설명하는 도면들이다.

[0029] 도 1a 내지 도 1d를 참조하면, 금속 산화물 필름 제조 방법은, 다공성 연료 멤브레인(120) 상에 탄소 필름(150) 및 나노사이즈의 금속산화물 나노입자(161)로 구성된 금속산화물층(160) 차례로 적층하여 예비 복합 구조물(101)을 형성하는 단계; 및 상기 예비 복합 구조물(101)에 전압을 인가하면서 상기 다공성 연료 멤브레인(120)을 연소시키어 상기 금속산화물층(160)을 환원시키어 복합 구조물(102)을 형성하는 단를 포함한다.

[0030] 다공성 연료 멤브레인(120) 상에 탄소 필름(150) 및 나노사이즈의 금속산화물 나노입자(161)로 구성된 금속산화물층(160) 차례로 적층하여 예비 복합 구조물(101)을 형성하는 단계는, 탄소나노튜브 또는 그래핀를 제1 분산제(dispersing agent) 용액에 분산시키어 탄소 함유 용액을 제조하는 단계; 금속산화물 나노입자(161)를 제2 분산제(dispersing agent) 용액에 분산시키어 금속산화물 나노입자 용액을 제조하는 단계; 상기 탄소 함유 용액의

진공 필트레이션을 이용하여 상기 다공성 연료 멤브레인(120) 상에 탄소 필름(150)을 형성하는 단계; 상기 금속산화물 나노입자 용액의 진공 필트레이션을 이용하여 상기 탄소 필름(150) 상에 상기 금속산화물층(160)을 형성하는 단계; 및 상기 금속산화물층(160), 상기 탄소 필름(150), 및 상기 다공성 연료 멤브레인(120)에서 상기 제1 분산제 및 제2 분산제를 증발시키어 예비 복합 구조물(101)을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0031] 상기 금속산화물 나노입자(161)는 MnO_2이고, 환원된 금속 산화물은 Mn_2O_3, Mn_3O_4, 및 MnO 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 금속 산화물 나노 입자는 구형이고, 상기 금속 산화물 나노 입자의 직경은 10nm 내지 200nm 일 수 있다. 상기 금속 산화물 나노 입자의 직경은 바람직하게는 10nm 내지 30nm일 수 있다.

[0032] 환원된 금속 산화물(262)은 막대(Rod) 형상 또는 원형 다면체 형상(rounded polyhedral shapes)이고, 상기 막대 형상의 나노 구조의 길이는 50nm 내지 700 nm 이고, 상기 막대 형상의 나노 구조의 두께는 5nm 내지 50 nm 일 수 있다.

[0033] 상기 탄소 필름(150)은, 탄소나노튜브 여과 필름 또는 그래핀 여과 필름일 수 있다. 상기 탄소 필름(150)은 진공 필트레이션법을 통하여 생성될 수 있다. 상기 다공성 연료 멤브레인(120)은 니트로셀룰로오스일 수 있다. 상기 다공성 연료 멤브레인(120)은 기공(121)을 포함할 수 있다. 상기 기공(121)의 지름은 0.1 μm일 수 있다. 예비 복합 구조물(101)은 차례로 적층된 다공성 연료 멤브레인(120), 탄소 필름(150), 및 금속산화물 나노입자가 고정된 금속산화물층(160)을 포함할 수 있다.

[0034] 탄소나노튜브 또는 그래핀를 제1 분산제(dispersing agent) 용액에 분산시키어 탄소 함유 용액을 제조할 수 있다. 상기 제1 분산제는 탈이온화수(deionized water)일 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)일 수 있다. 다중벽 탄소나노튜브의 길이는 0.9 μm - 1.0 μm, 외경은 20nm - 40 nm일 수 있다. 상기 탄소나노튜브 또는 그래핀은 탈이온화수(5 mg mL^{-1})에 분산되고, 1 wt% 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate; SDS)이 계면 활성제로 첨가될 수 있다. 탄소 함유 용액은 수 시간 동안 초음파(sonicator)를 사용하여 분산될 수 있다.

[0035] 상기 금속산화물 나노입자(161)를 제2 분산제(dispersing agent) 용액에 분산시키어 금속산화물 나노입자 용액을 제조한다. 제2 분산제(dispersing agent) 용액은 탈이온화수(deionized water)일 수 있다. 금속산화물 나노입자(161)는 탈이온화수(5 mg mL^{-1})에 분산되고, 1 wt% 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate; SDS)이 계면 활성제로 첨가될 수 있다. 금속산화물 나노입자 용액은 수 시간 동안 초음파(sonicator)를 사용하여 분산될 수 있다.

[0036] 도 1a를 참조하면, 상기 탄소 함유 용액은 진공 필트레이션 방법으로 상기 다공성 연료 멤브레인(120) 상에 탄소 필름(150)을 형성할 수 있다.

[0037] 도 1b를 참조하면, 상기 금속 산화물 나노입자 용액은 진공 필트레이션 방법으로 상기 탄소 필름(150)에 상기 금속 산화물층(160)을 형성할 수 있다. 상기 금속 산화물층(160)을 구성하는 금속 산화물 나노 입자들(161)의 질량은 5mg이고, 상기 탄소 필름(150)의 질량은 15 mg일 수 있다.

[0038] 상기 금속산화물층, 상기 탄소 필름, 및 상기 다공성 연료 멤브레인에서 상기 제1 분산제 및 제2 분산제를 증발시키어 예비 복합 구조물(101)을 제조할 수 있다. 상기 제1 분산제 및 제2 분산제의 증발은 상온에서 대기압 하에서 수행될 수 있다. 상기 예비 복합 구조물(101)은 직사각형 형태로 절단될 수 있다. 상기 예비 복합 구조물(101)은 뒤집히고, 상기 예비 복합 구조물은 양단에 전극(163)으로 구리 테이프를 배치하여 세라믹 판 상에 고정될 수 있다. 상기 예비 복합 구조물(101)과 구리 테이프의 안정적인 접촉을 위하여, 도전성 페이스트(conductive paste)가 접촉 계면에 배치될 수 있다.

[0039] 도 1c 및 도 1d를 참조하면, 상기 예비 복합 구조물(101)에 전압을 인가하여 상기 다공성 연료 멤브레인(120)을 연소시키어 상기 금속산화물 나노입자(161)를 환원시키어 복합 구조물(102)을 형성하는 단계는, 연소파(combustion wave)는 상기 다공성 연료 멤브레인(120)을 연소시키어 상기 금속 산화물 나노 입자를 가열하고, 상기 예비 복합 구조물(101)에 인가된 직류전압은 상기 탄소 필름(150)의 표면에 아크 방전을 유발하여 상기 금속 산화물 나노입자(161)를 기화시키고, 상기 금속 산화물 나노입자(161)는 상기 연소파의 발생 후 냉각되는 과정에서 환원되면서 구조가 제어된다.

[0040] 전압은 직류 또는 교류 전압이고, 상기 예비 복합 구조물의 양단에 전극으로 구리 테이프를 통하여 인가될 수 있다. 상기 직류 전압은 직류 전원에 의하여 제공될 수 있다. 상기 직류 전압은 수십 볼트 내지 수백 볼트 일

수 있다.

[0041] 양 전극(163)을 통해 직류 전압을 걸어주면 줄 히팅(Joule heating) 효과에 의해 탄소 기반 물질이 가열되고 화학 연료의 발화점 이상으로 온도가 올라가면 화학 연료가 연소한다. 이 과정에서 탄소 물질 표면에서 아크 방전으로 인해 금속 산화물 나노 입자는 화학 연료의 연소열 및 방전에 의한 고 에너지를 받게 된다. 이 과정을 통해 금속 산화물 나노입자는 기화되고 냉각되는 과정에서 결정면을 따라 성장하여 나노 크기의 막대 혹은 원형 다면체로 성장한다. 연소 후 전극을 제거하면 탄소 기반 물질/구조 제어된 금속 산화물의 필름을 얻을 수 있다.

[0042] 상기 직류 전압에 의하여 상기 다공성 연료 멤브레인을 점화시키고, 연소파는 상기 예비 복합 구조물를 따라 진행할 수 있다. 상기 직류 전압은 상기 연소파가 진행하는 동안 계속적으로 인가될 수 있다. 상기 직류 전압은 상기 탄소필름을 줄 히팅(Joule heating)할 수 있다. 이에 따라, 상기 연소파 만에 의한 가열한 경우보다, 상기 탄소 필름은 더 높은 온도로 가열될 수 있다. 또한, 상기 직류 전압은 상기 탄소 필름의 탄소나노튜브에서 전계 전자 방출 또는 아크 방전을 유발할 수 있다. 이러한 전계 전자 방출 또는 아크 방전, 줄 히팅, 및 상기 연료에 의한 가열은 상기 금속 산화물 나노 입자를 기화시킬 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 산화물 나노입자는 상기 연소파의 발생 후 냉각되는 과정에서 환원되면서 구조가 제어될 수 있다. 구체적으로, MnO2 나노 입자는 구조 제어 후 환원되어 Mn2O3, Mn3O4, 및 MnO를 포함하는 물질로 변환될 수 있다. 또한, 환원된 금속 산화물은 막대 형태의 결정 구조로 성장될 수 있다.

[0043] 상기 금속산화물 나노입자의 환원은 연소 상태에서 대기 중의 산소의 농도에 의존할 수 있다. 대기 중의 산소의 농도를 감소시키기 위하여 아르곤과 같은 불활성 가스를 혼합하는 경우, MnO_2 나노 입자는 구조 제어 후 환원되어 주로 MnO를 포함하는 물질로 변환될 수 있다.

[0044] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름 제조 방법을 설명하는 개념도이다.

[0045] 도 2를 참조하면, 복합 구조물(102)은 환원된 망간 산화물/MWCNT 하이브리드 나노 구조일 수 있다. 상기 복합 구조물(102)은 고성능 수퍼 커패시터 전극으로 사용될 수 있다. 상기 복합 구조물(102)을 합성하기 위한 DC(direct current) 필드-구동 연소파(DC field-driven Combustion Waves) 방식이 설명된다.

[0046] 진공 여과법(vacuum filtration method)을 이용하여 다공성 연료 멤브레인(120) 상에 MWCNT(151)와 MnO_2 나노 입자(161)의 적층막(layered film)이 제조된다. 다공성 연료 멤브레인(120)은 니트로 셀루오스(nitrocellulose)일 수 있다. 직류 전계는 상기 다공성 연료 멤브레인(120)에서 연소파가 진행하는 동안 상기 적층막(160,160)의 양단에 인가된다. 상기 연소파는 MWCNT와 다공성 연료 멤브레인의 계면을 따라 전파된다. 동시에, MnO_2 나노입자/MWCNT 적층 구조의 전체 영역에 순간적으로 높은 열 에너지가 공급되어, Mn_xO_y와 MWCNT를 포함하는 하이브리드 나노 구조가 통합된 필름으로 형성된다. 상기 하이브리드 나노 구조 또는 상기 복합 구조물(102)은 추가 공정을 수행하지 않고 수퍼 커패시터 전극으로 사용된다. 제조 과정에서 DC-필드는 연소파의 점화 소스(ignition source), 반응파(reaction waves)의 증폭을 위해 MnO_2/MWCNT 구조의 예열 원(preheating source), 나노 막대 형 망간 산화물의 성장을 위한 아크 방전의 소스(source of an arc-discharge)로 사용될 수 있다.

[0047] 동시에, MWCNT 층(150)은 연소파의 진행하는 동안 DC 전계의 분포를 전도성 네트워크 및 망간 산화물과 화염의 직접 접촉을 방지하기 위한 계면층으로 동작할 수 있다.

[0048] DC 전계의 기여를 조사하기 위해, DC 전계가 없는 레이저 조사 -구동 연소파(laser-irradiation-driven combustion waves; LI-CW)에 의해 생성된 필름과 MnO_2/MWCNT 막은 동일한 물리화학적 특성(physicochemical characterization) 분석에 의해 조사되었다.

[0049] DC 필드-구동 연소파 방법에 의해 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 필름은 응집없이 Mn_xO_y 나노 입자와 나노 막대의 혼합 구조를 포함한다. 하지만, 레이저 조사 -구동 연소파는 Mn_xO_y 나노 입자만을 생성하고 심각한 응집을 일으켰다.

[0050] MnO_2 나노 입자/MWCNT 전극, 레이저 조사-구동 연소파에 의하여 제작된 Mn_xO_y/MWCNT 전극 및 DC 필드-구동 연소파에 의하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 전극은 각각 수퍼 커패시터 전극으로 사용되고 그 특성이 조사되었다.

[0051] DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제조된 하이브리드 Mn_xO_y/MWCNT 구조는 덜 응집된 나노 구조에서 개선된 전도도(inter-conductivity) 및 접촉 계면(contact interfaces)에 기인하여 우수한 비커패시턴스(specific

capacitance) 및 충방전 사이클 안정성(charge-discharge cycling stability)을 나타냈다. DC 필드-구동 연소파 방법은 다양한 금속 산화물 및 마이크로 나노 구조의 하이브리드 재료를 제조하기 위하여 사용될 수 있다. DC 필드-구동 연소파 방법은 저비용 및 빠른 프로세싱의 이점을 제공한다. 또한 나노 구조 사이에서 아크 방전을 이용한 이방성 나노 구조의 성장과 같은 금속 산화물의 고유한 특성은 배터리 및 광촉매 응용뿐만 아니라 수퍼 커패시터와 같은 다양한 전기 화학적 응용을 위한 성능을 향상시킬 수 있다.

[0052] [수퍼 커패시터 전극으로서의 전기 화학 소자의 제조 및 특성화]

[0053] 3 개의 전극 (MnO_2/MWCNT 전극, 레이저 조사-구동 연소파에 의해 제조된 MnO_2/MWCNT 전극 및 DC 필드-구동 연소파에 의해 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 전극)은 동일한 치수 (1 X 1 cm^2)를 갖고 수퍼 커패시터 전극으로서 직접 사용되었다. Mn_xO_y 나노 구조 및 MWCNT는 활성 물질 및 집전체로 작용한다. 하프 셀 3 전극 전기 화학 전지 방법(half-cell three-electrode electrochemical cell method)은 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry), 전류 충-방전 거동(current charge-discharge behavior) 및 사이클링 테스트 동안 안정성(stability during cycling tests)을 분석하기 위하여 사용되었다. 작동 전극(working electrode)은 Mn_xO_y/MWCNT의 필름이고, 기준 전극(reference electrode)은 Ag/AgCl이고, 상대전극(counter electrode)은 Pt 와이어이다. Na_2SO_4 수용액 (1M)을 전해질로 사용하였다. 모든 전기 화학적 측정은 포텐시오스텟/갈바노스텟(potentiostat/galvanostat)를 사용하여 수행되었습니다.

[0054] [연소파를 이용한 Mn_xO_y/MWCNT 하이브리드 나노 구조의 제작]

[0055] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 산화물 필름 제조 방법을 설명하는 도면들이다.

[0056] 도 3(a)를 참조하면, MnO_2/MWCNT 전극의 제조를 위해 MWCNT와 MnO_2 나노입자를 다공성 연료 멤브레인을 통해 진공 여과하였다. 여과 후, 실온에서 24 시간 동안 건조시킨다.

[0057] 도 3(b) 및 도 3(c)를 참조하면, 연소파 적용을 위한 초기 샘플로서, MnO_2 나노입자, MWCNT 및 다공성 연료 메브레인의 적층 구조가 제작되었다. 적층된 MnO_2/MWCNT/다공성 연료 멤브레인의 예비 복합 구조체는 직사각형 샘플 (10x24 mm^2)로 절단되고, 거꾸로 놓아, 최종 적층 구조는 다공성 연료 멤브레인/MWCNT/MnO_2 구조를 가진다.

[0058] 도 3(d) 및 도 3(e)를 참조하면, 레이저 조사-구동 연소파는 하이브리드 Mn_xO_y 및 MWCNT 필름을 합성하기 위하여 사용되었다. 레이저 조사에 의해 점화된 초기 연소는 다공성 연료 멤브레인 전체에 전파되어 자가 전파 연소파(self-propagating combustion waves)로 나타난다. MWCNT와 MnO_2 나노 입자는 다공성 연료 멤브레인의 고유 연소에 기인한 고온에 노출된다. 반면, MnO_2 나노 입자와 다공성 연료 멤브레인 사이의 MWCNT 층 때문에, MnO2 나노 입자는 화염과 접촉하지 않고 불완전 연소된 탄소질 연료(incompletely combusted carbonaceous fuel)를 만들지 않는다. 따라서, 몇 초 내에 공급된 열에너지는 직접적인 물리 화학적 접촉(direct-physicochemical contact)없이 MnO_2 나노 입자에 간접적으로 영향을 미칠 수 있다. 결과적으로, 레이저 조사-구동 연소파는 비정상적으로 빠른 온도 상승과 하강으로 고온 어닐링과 유사하게 MnO_2 나노 입자에 영향을 미쳤다. 이 극단적인 환경은 연소파의 적용 전후에 필름의 색상 변화로 시각화된 것처럼 망간 산화물 나노 입자의 물리적 및 화학적 특성을 변화시켰다.

[0059] 도 3(f) 및 도 3(g)를 참조하면, Mn_xO_y와 MWCNT의 하이브리드 구조는 DC 필드-구동 연소파를 적용하여 합성되었다. 레이저 조사-구동 연소파와 달리, 적층된 다공성 연료 멤브레인/ MWCNT/MnO_2 구조의 양단 사이의 직류 전계는 줄 가열 메커니즘을 통해 다공성 연료 멤브레인의 점화를 위하여 사용된다. 열 에너지의 최대 지점은 필름의 중앙에 위치하고, 점화는 중심 영역에서 발생했다.

[0060] DC 필드-구동 연소파는 레이저 조사-구동 연소파와 두 가지 주요한 차이점을 가진다. 첫째, DC-필드는 적층된 다공성 연료 멤브레인/MWCNT/MnO_2에 연속적으로 적용된다. 전계는 MWCNT/MnO_2 구조의 형성에 영향을 미칠 수 있다. 두 번째로, MWCNT를 통과하는 직류 전계는 예열 효과와 유사하게 전체 MWCNT/MnO_2 구조에 추가적인 열 에너지를 제공 할 수 있다. DC 필드-구동 연소파는 레이저 조사-구동 연소파의 경우보다 빠르게 전파된다. 이러한 특성은 MnO_2의 마이크로 나노 구조에 영향을 미친다. 하지만, 필름의 색상 변화는 레이저 조사-구동 연소파에 의

해 생성된 것과 유사하다.

[0061] 연소파에 의해 생성된 합성 조건은 실시간 온도 변화를 측정할 수 있는 광학 고온계(optical pyrometer)를 사용하여 조사되었다.

[0062] 도 3(h)를 참조하면, 레이저 조사-구동 연소파는 고온 영역 (최대 섭씨 709도)의 발생을 유발하고, 필름의 끝 위치의 온도는 낮게 유지되었다. 1 초 이내에 연소파는 자가 전파 반응(self-propagating reaction)을 통해 층 구조의 끝 부분에 도달하고 섭씨 580도 의 온도에 도달한다. 반면, 출발점의 온도는 개방된 대기 환경(open-air environment)에서 냉각으로 인해 약 섭씨 360도 떨어진다. 연소파가 완전히 전파된 후, 전체 MWCNT/MnO_2 기반 필름은 1 초 이내에 실온으로 냉각된다. 이러한 합성 조건은 DC 필드-구동 연소파에서 제공되는 합성 조건과 다르다.

[0063] 도 3(i)를 참조하면, DC 필드-구동 연소파의 경우, 적층 구조의 최대 온도는 섭씨 1130도이고, 연소파가 아직 도달하지 않은 필름의 끝 위치의 온도는 MWCNT 전반의 예열 효과로 인해 섭씨 400도로 증가했다. 연소파와 관련된 열에너지의 전파는 레이저 조사-구동 연소파에 비해 훨씬 빠르며, 0.16 초 이내에 고온 환경을 완벽하게 생성한다. 이러한 측면에서, DC 필드-구동 연소파는 전체 필름에 걸쳐 균일한 고온뿐만 아니라 온도의 급격한 상승 및 하강을 제공할 수 있다.

[0064] [제조된 Mn_xO_y/MWCNT의 물리 화학적 특성]

[0065] 구조적 및 화학적 전이(structural and chemical transitions)는 Mn_xO_y/MWCNT의 하이브리드 필름의 마이크로 나노 구조를 조사하여 확인하였다.

[0066] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 연소파 적용 전후의 하이브리드 나노 구조의 나타내는 SEM 이미지들이다.

[0067] 도 4를 참조하면, 세 가지 필름 (MWCNT/MnO_2, DC 필드-구동 연소파가 적용된 MWCNT/Mn_xO_y, 레이저 조사-구동 연소파가 적용된 MWCNT/Mn_xO_y)의 형태학적 전이, 치수 변화 및 나노 구조가 도시된다.

[0068] 도 4(a)를 참조하면, 다공성 연료 멤브레인에서 진공 여과된 MWCNT만으로 구성된 MWCNT 필름은 무작위로 배열되고, 얽힌 여과 네트워크(entangled percolation networks)가 형성되었다.

[0069] 도 4(b)를 참조하면, MnO_2 나노 입자의 순차적 진공 여과와 다공성 연료 멤브레인의 제거는 연소파없이 샘플을 제조하기 위해 수행되었다. 하이브리드 구조는 개별 MWCNT를 둘러싸고 있는 MnO_2 나노입자의 고밀도 로딩을 보여 준다. MWCNT 상의 MnO_2 나노 입자의 지름은 30-40nm의 범위이고, 탈이온화수(DI water)에서 분산된 나노 입자의 본질적인 치수와 동일하다.

[0070] MnO_2 나노입자와 MWCNT는 반데르발스(van der Waals) 힘을 통해 물리적 인 접촉을 한다. 반면, 다량의 MnO_2 나노 입자는 다공성 구조의 MWCNT 필름 사이에 매립된다.

[0071] 도 4(c)를 참조하면, 레이저 조사-구동 연소파에 의해 유도된 MnO_2 나노입자의 구조 전이는 표시된다. 하이브리드 구조에서 MWCNT는 나노 튜브의 여과 네트워크(percolation networks)로 남아있다. 반면에, MnO_2 나노입자는 섭씨 709도에 도달하고 수 초 동안 지속되는 고온 환경에서 용융됨으로써 현저하게 응집된다. 산화 망간의 융점은 약 섭씨 1650도이다. 따라서 고유 구조(intrinsic structure)는 다공성 연료 멤브레인의 연소에 의해 유도된 섭씨 709도의 온도에서 유지되어야한다. 그러나, 나노 구조 금속 산화물은 확산 및 표면 경계 변동(surface boundary variations)으로 인해 훨씬 낮은 온도에서 거의 용융을 겪을 수 있다. 따라서 산화 망간의 융점에 비해 상대적으로 낮은 온도에도 불구하고, 레이저 조사-구동 연소파는 MnO_2 나노 입자에서 구조적 및 형태학적 변화를 유도하고, 입자 응집 및 더 큰 치수를 초래한다. 용융된 산화 망간 나노 입자는 냉각 과정에서 MWCNT의 표면에 부착된다. 이 과정에서, 망간 산화물 나노입자는 응집되지만, 연소파로부터의 고온은 몇 초 동안만 지속되고, 종래의 어닐링 공정에 의한 MnO2 나노 입자의 완전한 응집을 금지한다. 따라서, MnO_2/MWCNT 하이브리드 구조의 다공성은 유지된다.

[0072] 도 4(d)를 참조하면, DC 필드-구동 연소파는 마이크로-나노 구조를 가진 망간 산화물과 MWCNT의 형성을 제공한다. DC 필드-구동 연소파의 진행은 레이저 조사-구동 연소파의 진행보다 4.3 배 더 빠르며, 0.16 초에

완료된다. DC 필드를 통한 주울 히팅(Joule heating)은 전체 MWCNT를 예열한다. 향상된 반응 속도는 보다 짧은 시간 내에 고온 조건을 달성하며, 높은 다공성을 갖는 망간 산화물 나노입자의 형태를 보다 잘 보존한다.

[0073] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 금속산화물 필름의 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적(specific surface areas)을 나타낸다.

[0074] 도 5를 참조하면, BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석으로 특성화된 비표면적(specific surface areas)은 DC 필드-구동 연소파가 적용된 Mn_xO_y/MWCNT의 응집 구조가 덜 응집된 것을 확인시킨다. DC 필드-구동 연소파에 의해 제조된 Mn_xO_y/MWCNT는 최대 표면적 (~ 140.1 m^2/g)을 보인다. 노온에 노출되지 않은 상태에서 제조된 MnO_2/MWCNT의 표면적은 133.3 m^2/g이다. 레이저 조사-구동 연소파에 의해 제조된 Mn_xO_y/MWCNT는 가장 낮은 표면적 (~ 52.3 m^2 / g)을 나타냈다. 이 차이는 고온 조건에서 나노 입자의 응집을 방지하는 DC 필드-구동 연소파의 빠른 진행에 기안하는 것으로 해석된다.

[0075] 다시, 도 4(d)를 참조하면, 또한, 망간 산화물-MWCNT 하이브리드에서 나노 막대 형태의 망간 산화물의 비정상적인 성장이 관찰된다. DC 필드-구동 연소파에 의해 생성된 합성 조건의 한 특징은 MWCNT의 여과 네트워크(percolation networks)에 걸친 강력한 전계의 형성이다. MWCNT는 전기 전도도가 높기 때문에 전하 캐리어뿐만 아니라 열 에너지를 효과적으로 전달할 수 있다. MWCNT의 랜덤 네트워크(random networks)는 MWCNT와 접촉하는 MnO_2 나노 입자에 DC 전계를 분배하도록 기여할 수 있다. 일반적으로 망간 산화물 나노 막대는 아크 방전법을 이용하여 합성할 수 있다. 강한 직류 전계가 적층 구조 위에 분포되면, MWCNT와 MnO_2는 각각 음극과 음극으로 작용할 수 있고, 아크 방전 조건은 DC 필드-구동 연소파에 의해 발생될 수 있다. 즉, 하이브리드 구조에 직류 전계가 가해지면, MWCNT와 MnO_2 나노 입자 사이의 갭에서 아크 방전이 발생할 수 있다. 한편, 다공성 연료멤브레인가 연소하는 동안 고온 및 고압은 결정 성장을 촉진시켜 나노 막대를 생성할 수 있다. 망간 산화물 나노 막대는 큰 종횡비(aspect ratio)를 가지고, 전하 수송의 다른 경로 및 큰 표면적을 제공할 수 있다. 따라서, 나노 막대의 성장은 의사 용량 성 (pseudo-capacitive) 거동에서 커패시턴스의 증가시킬 수 있다.

[0076] 도 6은 본 발명의 또 다른일 실시예에 따른 MnO_2/MWCNT 하이브리드 나노 구조의 제조를 위하여 인가된 DC-필드에 따른 SEM 이미지들이다.

[0077] 망간 산화물 나노 막대의 성장을 위한 최적의 DC 전계는 전압과 전류의 변화에 의해 조사되었다. 1 x 1 cm^2의 시험 면적에 대해, 층 구조의 MWCNT 막은 5-10 Ω의 낮은 전기 저항을 가진다.

[0078] 도 6(a)를 참조하면, 직류 전계가 인가되지 않고 제조된 MnO_2/MWCNT는 형태학적 및 구조적 특성을 나타낸다.

[0079] 도 6(b)를 참조하면, 연소 중에 MnO_2/MWCNT 층상 구조에 20V와 0.75A의 DC 전계를 인가하면, 나노 입자와 나노 막대를 포함한 내부 구조의 형태에 약간의 변화가 관찰되었다.

[0080] 도 6(c)를 참조하면, 30V와 1A의 DC 전계를 인가하면, 망간 산화물 나노 막대의 성장이 크게 향상되었다. 이것은 DC 전계의 적절한 적용은 MWCNT와 망간 산화물 사이의 아크 방전에 적합한 물리적 조건을 만들어 낼 수 있다.

[0081] 도 6(d)를 참조하면, DC 전계가 150V 및 1A로 증가하면, 하이브리드 구조에서 응집된 산화 망간 입자가 관찰되었다. 강한 DC 전계는 너무 많은 열 에너지를 제공하여 MnO2 나노 입자의 임계 응집(critical aggregation)을 일으킬 수 있다.

[0082] MnO_2/MWCNT 층상 구조에 30V와 150V 사이의 중간 직류 전계를 가했을 때, DC 필드-구동 연소파를 인가한 후에, 나노 막대와 응집된 입자의 공존이 관찰된다.

[0083] 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름에서 연소파에 의해 유도된 하이브리드의 물리 화학적 조성의 변화를 나타내는 X선 회절(XRD) 패턴의 결과들이다.

[0084] 도 7을 참조하면, XRD 데이터는 명확하게 MnO2 나노 입자의 환원을 보인다. 연소파의 적용 전의 MnO_2/MWCNT 층 구조의 XRD 프로파일은 MnO_2의 정방 결정 구조(tetragonal crystal structure)에 상응하는 피크(JCPDS No. 081-2261)를 나타냈다. 그러나, 레이저 조사-구동 연소파 또는 DC 필드-구동 연소파가 적용된 MnO2/MWCNT 하이

브리드의 프로파일은 MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, 및 MnO를 포함하는 상이한 산화 상태의 망간 산화물의 존재를 나타냈다. Mn_3O_4의 회절 피크는 a = 5.76 Å 및 c = 9.46 Å, Z = 4 인 단위 격자 파라미터를 가진 I41/amd 공간 그룹(space group)에 속하는 정방 결정 구조 (JCPDS No. 070-9110, hausmannite)에 해당한다. 한편, Mn_3O_4는 어두운 갈색의 스피넬 그룹(spinel group)에 속한다. MnO의 회절 피크는 단위 격자 파라미터가 a = 4.44 Å, Z = 4 인 Fm3m 공간 그룹(space group)에 속하는 육각형 정육면체 구조 (JCPDS No. 075-6876, manganosite)에 해당한다. Mn_2O_3의 회절 피크는 Ia-3 공간에 속하는 입방 구조 (JCPDS No. 101-0586, 산화 망간 (III))에 대응된다. 이러한 분석은 레이저 조사-구동 연소파 또는 DC 필드-구동 연소파의 적용이 연소파의 진행 중에 금속 산화물에서 산소 종의 소비로 인해 망간 산화물을 MnO_2/Mn_2O_3/Mn_3O_4/MnO의 헤테로 구조로 1 초 이내에 환원시킬 수 있음을 나타낸다.

[0085] 도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름에서 라만 스펙트럼의 분석 결과들이다.

[0086] 도 8을 참조하면, 연소파에 의해 유도된 MWCNT의 변화는 라만 분광법으로 조사되었다. 일반적으로, 라만 스펙트럼은 MWCNT의 결함과 관련된 D 및 G 피크 (1330 및 1576 cm^{-1}) 또는 2650 cm^{-1}에서 피크를 현저하게 변화시키지 않았다. 망간 산화물의 고유 피크는 거의 변하지 않았다. 이러한 결과는 층상 구조의 다공성 연료 멤브레인이 MWCNT와 직접 접촉하고 있음에도 불구하고, 레이저 조사-구동 연소파 또는 DC 필드-구동 연소파는 MWCNT의 물리화학적 변화를 일으키지 않음을 의미한다. 이것은 MWCNT와 연소파 사이의 접촉 시간이 매우 짧기 때문일 수 있다. 연소파가 1 초 내에 적층 구조를 따라 전파되더라도, MWCNT의 산화를 일으킬 수 있는 고온 영역은 연소파의 반응 전면(reaction front)에서만 일시적으로 발생한다. 연소파와 직접 접촉하는 짧은 시간은 전체 MWCNT를 손상시키는 데 충분하지 않을 수 있다. 그러므로, MWCNT 층은 본질적으로 레이저 조사-구동 연소파 또는 DC 필드-구동 연소파에 노출되기 전후에 보존된다.

[0087] 연소파의 적용 전후의 망간 산화물의 환원 상태는 Mn2p 및 O1s XPS 스펙트럼의 획득에 의해 조사되었다.

[0088] 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 금속 산화물 필름에서 X선 광전자 분광 분석 (XPS) 분석 결과들이다.

[0089] 도 9를 참조하면, 서로 다른 산화 상태의 헤테로 구조의 정확한 화학 조성이 분석되었다. 연소파의 적용 전의 MnO_2/MWCNT 적층 구조의 XPS 프로파일은, 642.8 eV에서 2p1/2 피크를 나타내고, Mn 2P 스펙트럼에서 MnO2 나노입자로부터 Mn4+를 나타낸다. 반면, O의 1S 스펙트럼은 529.7 eV에서 O-Mn-O 피크를 보인다.

[0090] 레이저 조사-구동 연소파 또는 DC 필드-구동 연소파가 MnO2/MWCNT 적층 구조에 적용된 경우, Mn 2P 스펙트럼은 Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+} 그리고 Mn^{2+}의 위성 피크(satellite peak)에 대응하는 640.7, 641.8, 642. 8, 그리고 645.0 eV에서 $2p_{1/2}$ 상태의 다수의 피크를 나타낸다. 또한, O1s 스펙트럼은 O-Mn-O, O=Mn에 상응하는 529.7eV, 532eV에서 2 개의 특정 피크를 나타냈다.

[0091] 또한, 레이저 조사-구동 연소파로 제조된 하이브리드 구조는 640.7, 641.8 및 642.8 eV에서 $2p_{1/2}$ 상태의 3 개의 피크를 나타낸다. 3 가지 이온의 구별된 비(distinct ratio)는 Mn^{2+}, Mn^{3+} , Mn^{4+}에 대하여 23.7, 31.9, 그리고 44.4이다.

[0092] 반면, DC 필드-구동 연소파로 제조된 하이브리드 구조는 640.7, 641.8, 642. 8, 그리고 645.0 eV에서 $2p_{1/2}$ 상태의 4 피크를 보인다. 그리고, 3 가지 이온의 구별된 비(distinct ratio)는 Mn^{2+}, Mn^{3+} , Mn^{4+}에 대하여 44.8, 32.5, 그리고 22.7 이다.

[0093] 레이저 조사-구동 연소파 및 DC 필드-구동 연소파에서 환원된 상태의 비는

[0094] MnO, Mn_3O_4,Mn_2O_3 에 대하여 각각 1.7, 82.35, 15.95 그리고 33.45, 50.3, 16.25 이다.

[0095] 각 상(phase)은 특정 이온을 포함하는 것으로 가정한다. MnO에 대해 하나의 Mn^{2+} 이온. Mn_2O_3에 대해 2 개의 Mn^{2+} 이온 및 하나의 Mn^{4+} 이온. 그리고 Mn_2O_3에 대해 2개의 Mn^{3+} 이온. 이러한 결과는 DC 필드-구동 연소파에서 증폭된 반응(amplified reaction)이 보다 많은 산소 결핍을 제공하고, 다중 산화 상태에서 더 환원된 망간 산화물을 생성 할 수 있다.

[0096] 또한, DC 필드-구동 연소파의 최적화는 Mn_2O_3, Mn_3O_4 및 MnO 사이의 몰비(molar ratio)를 적당히 조절할 수 있다. 강한 연소파는 MnO 비율의 증가를 가능하게하고, 약화된 연소파는 Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 비율을 증가시킨다.

[0097] DC 필드-구동 연소파는 연료 및 표적 물질의 적층 구조 설계, 총 연료량 및인가된 전압의 절대 크기와 같은 여러 조건을 통해 다양한 화원을 제공할 수 있다.

[0098] [레이저 조사-구동 연소파 및 DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제작한 Mn_xO_y/ MWCNT 기반 수퍼 커패시터 전극의 전기 화학적 성능]

[0099] 연소파 적용 전후의 Mn_xO_y/MWCNT-기반 수퍼 커패시터 전극의 성능을 평가하기 위해 전기화학적(Electrochemical) 측정이 수행되었다. 3 전극 시스템에서 Mn_xO_y와 MWCNT는 활성 물질(전류 콜렉터) 역할을 한다. Na_2SO_4 용액 (1M), Ag /AgCl 및 Pt 와이어는 각각 전해질과 기준 전극 및 카운터 전극으로 사용되었다. 3 개의 다른 전극(MnO_2/MWCNT 전극, 및 레이저 조사-구동 연소파를 적용하여 제작한 Mn_xO_y/MWCNT-기반 전극, 및 DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제작한 Mn_xO_y/MWCNT-기반 전극)의 순환 전압 전류 (Cyclic voltammograms; CV)는 다양한 스캔 속도로 획득된다.

[0100] 도 10은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터 전극들의 전기화학적 특성을 나타내는 순환 전압 전류 (Cyclic voltammograms; CV)의 결과들이다.

[0101] 도 10(a), 도 10(b) 및 도 10(c)를 참조하면, 3 개의 전극에 대하여 순환 전압 전류가 각각 표시된다. 3 개의 전극을 비교하기 위해, 모든 전극에 대해 활성 물질의 총 질량은 20mg (5mg Mn_xO_y 및 15mg MWCNT)로 고정되었다. MWCNT의 CV 곡선은 MnO_2의 것보다 훨씬 작은 면적을 가진다. 일반적으로 높은 화학적 안정성을 갖는 MWCNT는 전극의 산화 환원 반응에서 발생하는 의사 커패시턴스로 분류되는 EDLC의 원리를 사용하여 커패시터 전극에 사용된다. EDLC의 경우, 에너지는 산화 환원 반응 없는 두 전극 사이의 정전력(electrostatic force)을 기반으로 저장되고, 커패시턴스는 의사 커패시터보다 작다. 따라서, MWCNT는 수퍼 커패시터 전극에 대한 전류 컬렉터로서 사용된다. MWCNT의 커패시턴스는 Mn_xO_y/MWCNT- 기반 전극의 측정된 비커패시턴스(specific capacitance)부터 감산된다.

[0102] 모든 스캔 속도(scan rates)에서, DC 필드-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 가장 높은 비커패시턴스(specific capacitance)를 나타낸다. 하지만, 레이저 조사-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 MnO_2/MWCNT 전극 보다 높은 비커패시턴스를 보인다. 스캔 속도가 증가함에 따라, CV의 대칭 직사각형 형상으로부터 관찰되는 바와 같이, 모든 전극의 단위 면적당 전류가 증가하여 전기 화학적 캐패시터의 이상적인 거동(ideal behavior)을 나타낸다.

[0103] 도 11은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터 전극들의 전기화학적 특성을 나타내는 갈바노스테틱 충-방전 특성의 결과들이다.

[0104] 도 8(a), 도 8(b), 및 도 8(c)를 참조하면, 3 개의 다른 전극(MnO_2/MWCNT 전극, 및 레이저 조사-구동 연소파를 적용하여 제작한 Mn_xO_y/MWCNT-기반 전극, 및 DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제작한 Mn_xO_y/MWCNT-기반 전극)에 대하여 갈바노 충-방전 커브(Galvanostatic charge-discharge curves)가 각각 표시된다. 갈바노 충-방전 커브(Galvanostatic charge-discharge curves)는 0-0.8 V의 전압 범위에서 전류 밀도 1.25, 2.5, 5, 10 A/g에서 측정된다.

[0105] 모든 충-방전 곡선은 가장 높은 충전 전압 지점에서 이상적인 양측 대칭 모양(ideal bilateral symmetrical shapes)을 나타내어 내부 저항이 약간 떨어졌다. 그들은 충 방전 간격에 대한 선형 에너지 양 기울기(linear energy quantity slopes)를 보였다. 이러한 결과는 전극의 전기 전도도가 적합하고 내부 저항으로 인한 에너지 손실이 현저하지 않음을 보여 주었다. 또한, 유사한 충전 및 방전 지속 시간은 안정한 분극 효율(stable polarization efficiency)을 나타낸다.

[0106] 도 12는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터 전극들의 전기화학적 특성을 나타내는 결과들이다.

[0107] 도 12(a)를 참조하면, 100mV/s 스캔 속도에서 세 전극의 CV 곡선의 대표적인 특성이 비교된다. MWCNT 전극에 비하여, Mn_xO_y/MWCNTs 하이브리드의 커패시턴스는 높다. 특히, DC 필드-구동 연소파를 사용하여 제조한

Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 가장 우수한 성능을 나타낸다. 하지만 연소파를 사용하지 않은 MnO_2/ MWCNT 기반 전극은 낮은 성능을 보인다. 금속 산화물을 사용하는 수퍼 커패시터 전극에서, 커패시턴스는 금속 산화물의 산화 환원 반응에서 생성된 전하가 전극을 통해 이동하기 때문에, 활물질의 형태와 표면적에 크게 의존한다. 다공성 구조와 형태에 관해서는, 연소에 노출된 Mn_xO_y 나노 구조는 MnO_2 나노입자보다 이온과 금속 산화물 사이에 더 많은 산화 환원 반응을 유도하기 위해 애노드와 전해질의 실질적인 접촉 면적을 통해 더 큰 커패시턴스를 유도할 수 있다.

[0108] 도 12(b)를 참조하면, 전기 화학 임피던스 분광법 (Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)의 결과가 표시된다. 전기 화학 임피던스 분광법은 서로 다른 3 개의 전극 내의 전기 전도도와 관련이 있는 내부 저항에 관한 정보를 제공한다.

[0109] 전기 전도도가 높을수록 등가 직렬 저항(equivalent serial resistance; ESR)이 낮아진다. 레이저 조사-구동 연소파 및 DC 필드-구동 연소파로 각각 제조한 MnO_2/MWCNT 전극과 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극에 대해 1 cm2 면적에서 계산된 등가 직렬 저항은 각각 8.76, 6.85 및 6.03 Ω이다. MWCNT의 얽힌 네트워크의 높은 전기 전도도는 전하 수송을 위한 효율적인 경로를 제공하고 내부 저항을 감소시킨다. 하지만, 마이크로 나노 구조의 인터-네트워크(inter-networks)에 의존하는 전기 화학 임피던스 분광법의 구체적인 차이는 수퍼 커패시터 전극의 전반적인 성능에 크게 영향을 미친다.

[0110] 특히, 전극의 주파수 응답을 나타내는 곡선의 기울기는 DC 필드-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극에서 가장 컸다. 이러한 결과는 전극 내부의 산화 환원 반응을 통해, 이 시스템에서 가장 빠른 전하 수송이 발생하고, 빠른 전하 수송은 향상된 전기 화학 성능에 기여한다.

[0111] 또한, 서로 다른 원자가 상태(different valence states)를 갖는 망간 산화물은 Mn_2O_3, Mn_3O_4 및 MnO 사이의 헤테로접합(heterojunction) 효과를 촉진시킬 수 있다. DC 필드-구동 연소파를 통해 다르게 환원된 상태에서 유래된 망간의 다양한 화학 원자가 상태(valence states)는 나노 스케일의 이종 구조(heterostructures)를 형성 할 수 있으며, 경계 사이에 전계를 설정하여 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 연소파에 의해 유도된 Mn_xO_y 및 MWCNT의 실질적인 접촉 나노 구조는 금속 산화물로부터 MWCNT 로의 전하 이동을 촉진시킬 수 있다.

[0112] 도 12(c)를 참조하면, 5, 25, 50, 100, 150 및 200 mV/s의 다양한 스캔 속도에서의 비커패시턴스(specific capacitances)가 보여진다. 모든 커패시턴스는 수퍼 커패시터 전극에서 스캔 속도에 반비례한다. 모든 전극에 대한 최대 비커패시턴스(maximum specific capacitances)는 5 mV/s의 가장 낮은 스캔 속도에서 얻어진다. 이 스캔 속도에서, DC 필드-구동 연소파를 사용하는 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극의 비커패시턴스(specific capacitances)는 757 F/g이다. 레이저 조사-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 707 F/g의 비커패시턴스(specific capacitances)를 보인다. MnO_2/MWCNT 전극은 463 F/g의 비커패시턴스(specific capacitances)를 보인다.

[0113] 레이저 조사-구동 연소파와 DC 필드-구동 연소파로 제작된 전극의 커패시턴스는 연소파없이 준비된 전극의 커패시턴스보다 각각 163 %와 152 % 크다. 또한, DC 필드-구동 연소파로 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 스캔 속도가 증가함에 따라 (5 내지 200 mV/s, 저하율은 68 %) 비캐패시턴스의 낮은 저하율(drop rate)을 나타낸다. 레이저 조사-구동 연소파로 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 80 % 의 저하율(drop rate)을 나타낸다. 또한, MnO_2/MWCNT- 기반 전극은 79 %의 저하율(drop rate)을 나타낸다.

[0114] 레이저 조사-구동 연소파 공정 후, Mn_xO_y 나노 입자의 원래 형상은 적당히 유지되는 반면, 치수 및 형태(dimensions and morphology)는 크게 변화한다. 몇 초 동안 지속되는 높은 열 에너지는 MnO_2 나노 입자를 녹여 여러 산화 상태에서 Mn_xO_y로 변환시킬 수 있다. 또한, 녹은 Mn_xO_y의 일부가 MWCNT 네트워크의 기공을 침투한다. 따라서 망간 산화물과 MWCNT의 물리적 결합이 향상 될 수 있다.

[0115] 다시, 도 7을 참조하면, 레이저 조사-구동 연소파를 사용하여 합성된 Mn_xO_y는 강력한 결합력을 갖는 육각형 정육면체 형태(hexoctahedral crystalline form)를 가지며, 향상된 전기 화학적 성능에 기여할 수 있다.

[0116] 반면, DC 필드-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT는 MnO_2 /MWCNT 층 구조의 전체 영역에 인가되는 전계

이외에 더 짧은 시간 동안 고온 조건을 경험한다. MnO_2 나노 입자와 MWCNTs의 전계로 인한 아크 방전에 기인하여, Mn_xO_y 나노 막대와 나노 입자의 이질적인 나노 구조(heterogeneous nanostructures)가 합성되고, 극히 짧은 지속 시간은 나노 구조의 응집을 억제한다.

[0117] 큰 표면적, 응집의 부재, 그리고 나노 막대로부터 유래된 향상된 전도도는 제작된 전극의 더 나은 성능에 기여하는 주요 요인이다. 또한, 내부 나노 구조의 단단한 접촉(solid contact of internal nanostructures)은 수퍼커패시터 전극과 전해질 사이의 산화 환원 반응에서 생성된 전자의 향상된 전달을 유도할 수 있다.

[0118] 도 13은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터의 안정성을 나타내는 결과들이다.

[0119] 도 13(a)를 참조하면, 서로 다른 3 개의 전극에 대한 장기간 충방전 사이클 성능(long-term charge-discharge cycle performance)이 표시된다. 3 개의 전극(MnO_2/MWCNT 전극, 및 레이저 조사-구동 연소파를 적용하여 제작한 Mn_xO_y/MWCNT-기반 전극, 및 DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제작한 Mn_xO_y/MWCNT-기반 전극)에 대한 장기간 충방전 사이클 성능을 비교 한 결과, 연소파에 노출된 전극은 향상된 안정성을 보인다.

[0120] 사이클 성능(cycle performanc)은 10000 사이클 동안 100 mV/s의 스캔 속도에서 0-0.8V 범위에서 평가되었다. MnO_2/MWCNT 전극은 필연적으로 10000 사이클에 걸쳐 비커페시턴스의 20 % 감소를 보인다.

[0121] 그러나, 레이저 조사-구동 연소파 및 DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT-기반 전극의 커패시턴스 유지율(capacitance retention)은 각각 103 % 및 100 %로 유지된다.

[0122] Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극의 첫 번째 사이클과 마지막 사이클을 비교하면, 두 곡선 모두 거의 동일한 직사각형 모양을 나타낸다. 이러한 결과는 연소에 노출 된 전극의 커패시턴슨 10000 사이클에 걸쳐 매우 안정하다는 것을 확인한다. 사이클링 테스트의 초기 단계에서 I-V 곡선이 약간 이동한다. 이것은 수퍼 커패시터 전극의 안정화 과정에서 나온 것일 수 있다. 예를 들어, 전해질은 사이클의 초기 단계에서 전극의 기공을 침투할 수 있다. 구조 전이(structural transition)의 관점에서, 약하게 응집된 MnxOy 나노 구조물은 충-방전 사이클 동안 서로 분리될 수 있다.

[0123] DC 필드-구동 연소파는 예열 효과로부터 높은 온도에 기인하여 Mn_xO_y와 MWCNT의 실질적인 하이브리드 구조를 형성한다. 한편, 레이저 조사-구동 연소파를 적용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 초기 단계에서 변동성이 크고 불안정한 커패시턴스를 나타낸다. 안정화 사이클 후, 레이저 조사-구동 연소파 및 DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT-기반 전극은 MnO_2/MWCNT 전극과는 달리, 사이클링 시험에서 전기 화학적 성능의 관련 저하를 나타내지 않았다. 고온 조건에서 연소파는 Mn_xO_y/MWCNT 하이브리드를 통과하기 때문에, 전극 전체가 이미 극한 환경에 노출되어 있어 충-방전 사이클 중 열 화학적/전기적 저하에 대한 내구성이 향상될 수 있다. 따라서, 레이저 조사-구동 연소파 및 DC 필드-구동 연소파는 커패시턴스 유지력(capacitance retention)을 크게 향상시킨다.

[0124] 도 13(b)를 참조하면, 5, 25, 50, 100 및 200 mV/s의 다양한 스캔 속도에서 3 개의 다른 전극의 면적 커패시턴스이 분석된다. 3개의 전극에 대한 최대 면적 커패시턴스(maximum areal capacitances)는 5 mV/s의 가장 낮은 스캔 속도에서 얻어진다.

[0125] DC 필드-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극의 면적 커패시턴스는 190 mF/cm^2로 가장 높았다. 레이저 조사-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극의 면적 커패시턴스는 176 mF/cm^2이다. MnO_2/MWCNT 전극의 면적 커패시턴스는 116 mF/cm^2이다.

[0126] 레이저 조사-구동 연소파 및 DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제조된 전극의 면적 커패시턴스는 각각 연소파가 없는 전극의 면적 커패시턴스보다 163 % 및 152 % 더 컸다. 또한, DC 필드-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 스캔 속도의 증가에 따라 면적 커패시턴스의 최저 저하율을 나타낸다. 5 내지 200 mV/s에서 저하율은 68 %에 불과하다. 하지만, 레이저 조사-구동 연소파를 사용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극과 MnO_2/MWCNT 전극은 각각 80 %와 79 %의 저하율을 보인다.

[0127] DC 필드-구동 연소파에 의해 합성된 나노 막대의 성장과 Mn_xO_y의 응집의 부재는 1 차원 구조 내부에서 전하 수송을 유지할 수 있다. 또한, 높은 스캔 속도에서 전극과 전해질 사이의 접촉 표면적이 유지될 수 있다. 하지만, 레이저 조사-구동 연소파로 제조된 전극의 응집된 구조와 MnO_2 및 MWCNT의 단순 구조는 산화 환원 반응의 지속 기간이 충분하지 않아, 스캔 속도의 절대 크기에 영향을 받는다.

[0128] 도 13(c) 및 도 13(d)를 참조하면, 10000 번의 충-방전 사이클 전/후에, DC 필드-구동 연소파를 적용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극의 SEM 이미지가 표시된다.

[0129] 사이클링 테스트 전에 Mn_xO_y/MWCNTs는 마이크로 나노 스케일에서 나노막대와 입자의 혼합 구조를 명확하게 나타낸다. 시트형 구조(sheet-like structure)는 정렬된 나노 막대 군(group of the aligned nanorods)이다. 10000 회 이상 장기간 충-방전 시험을 한 결과, 나노 막대의 가장자리는 약간 손상되었다. 하지만 전체 모양은 정렬된 나노 막대 및 시트와 같은 구조로 유지된다. 연소파를 적용하여 제조된 Mn_xO_y/MWCNT 기반 전극은 심각한 성능저하를 격지 않는 안정적 구조를 제공한다.

[0130] 이상에서는 본 발명을 특정 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않으며, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 실시할 수 있는 다양한 형태의 실시예들을 모두 포함한다.

부호의 설명

[0131] 101: 예비 복합 구조물

102: 복합 구조물

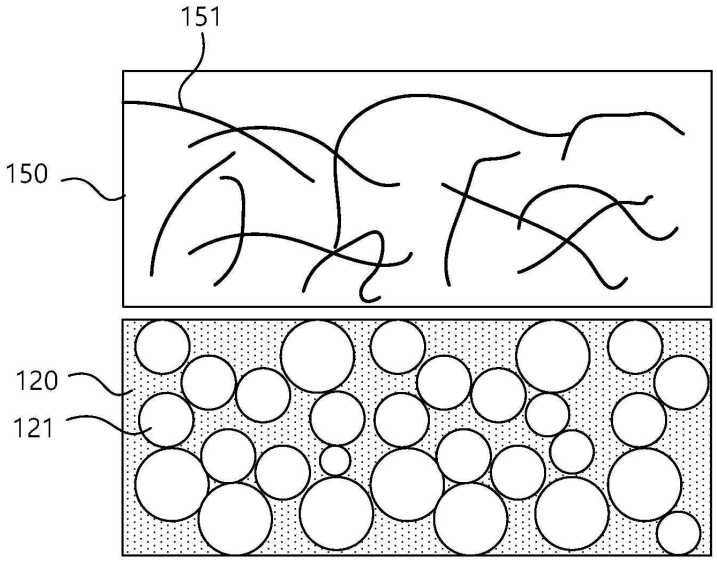
120: 다공성 연료 멤브레인

150: 탄소 필름

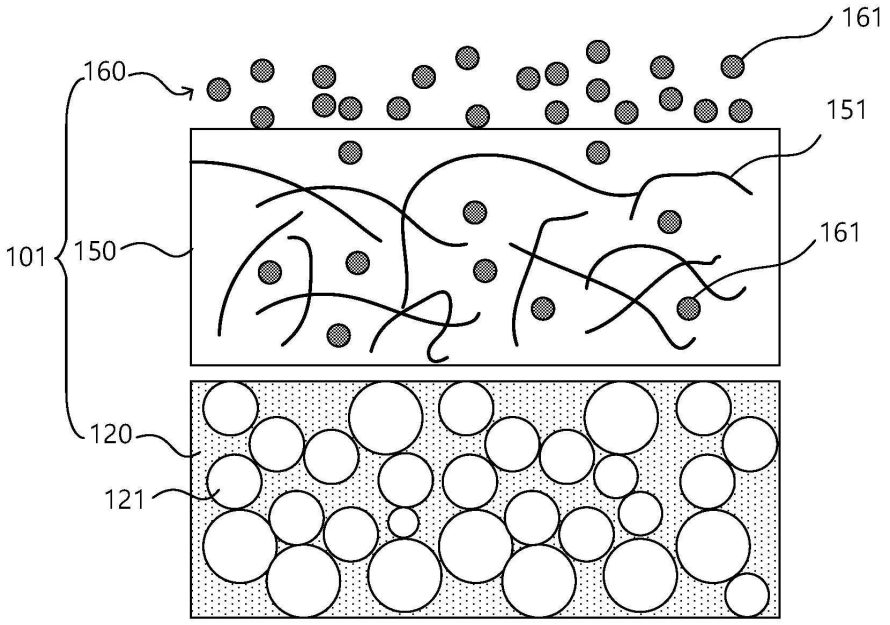
160: 금속산화물층

도면

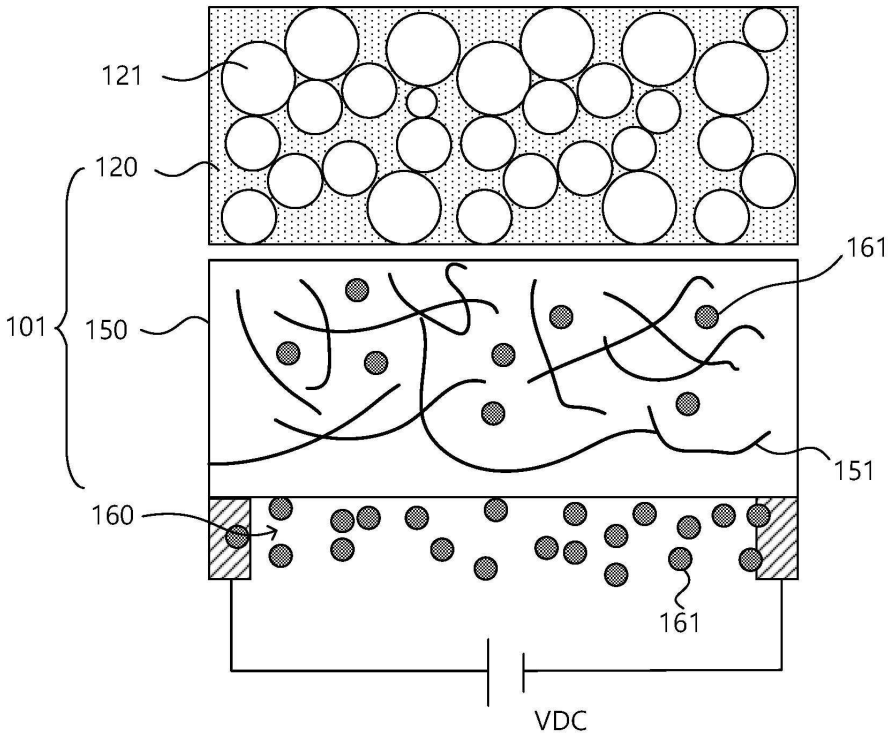
도면1a



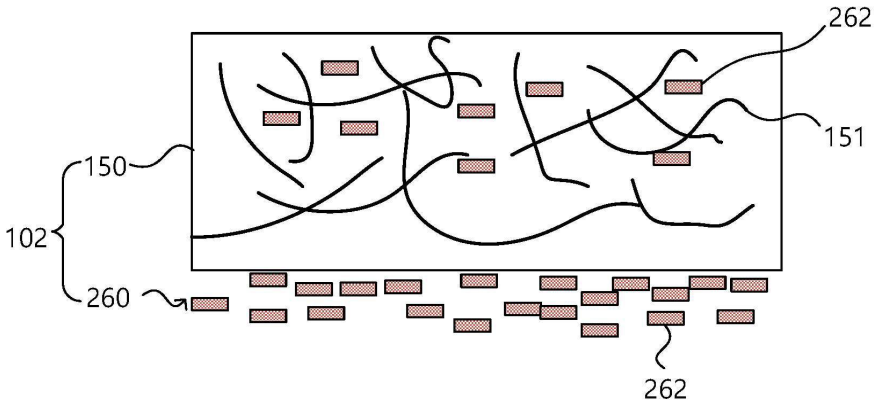
도면1b


161
160
151
101
150
161
120
121

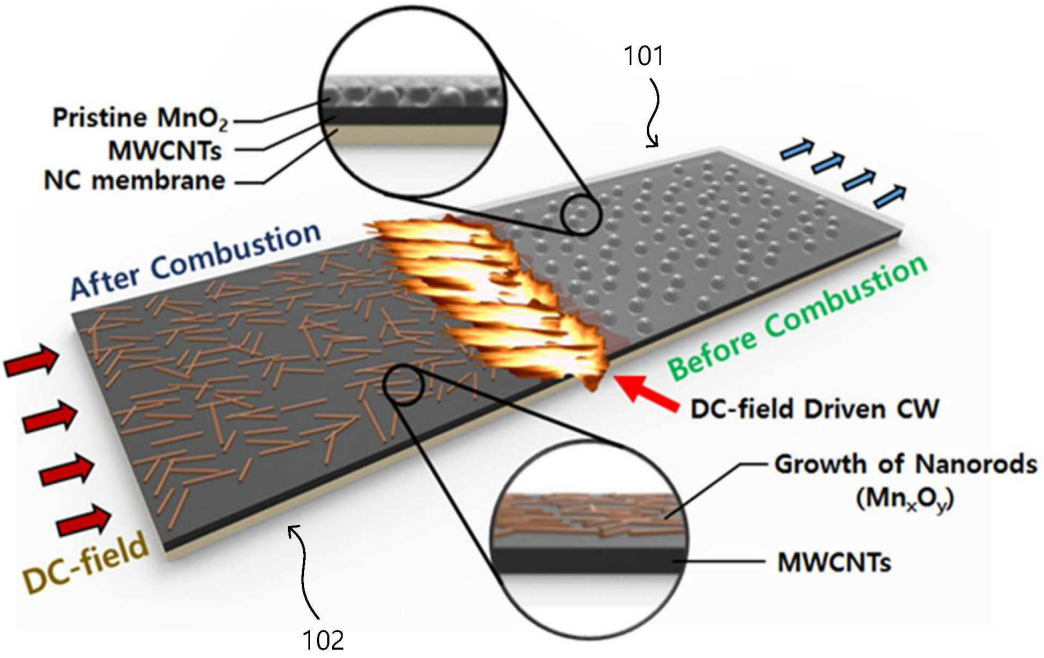
도면1c


121
120
161
101
150
151
160
161
VDC

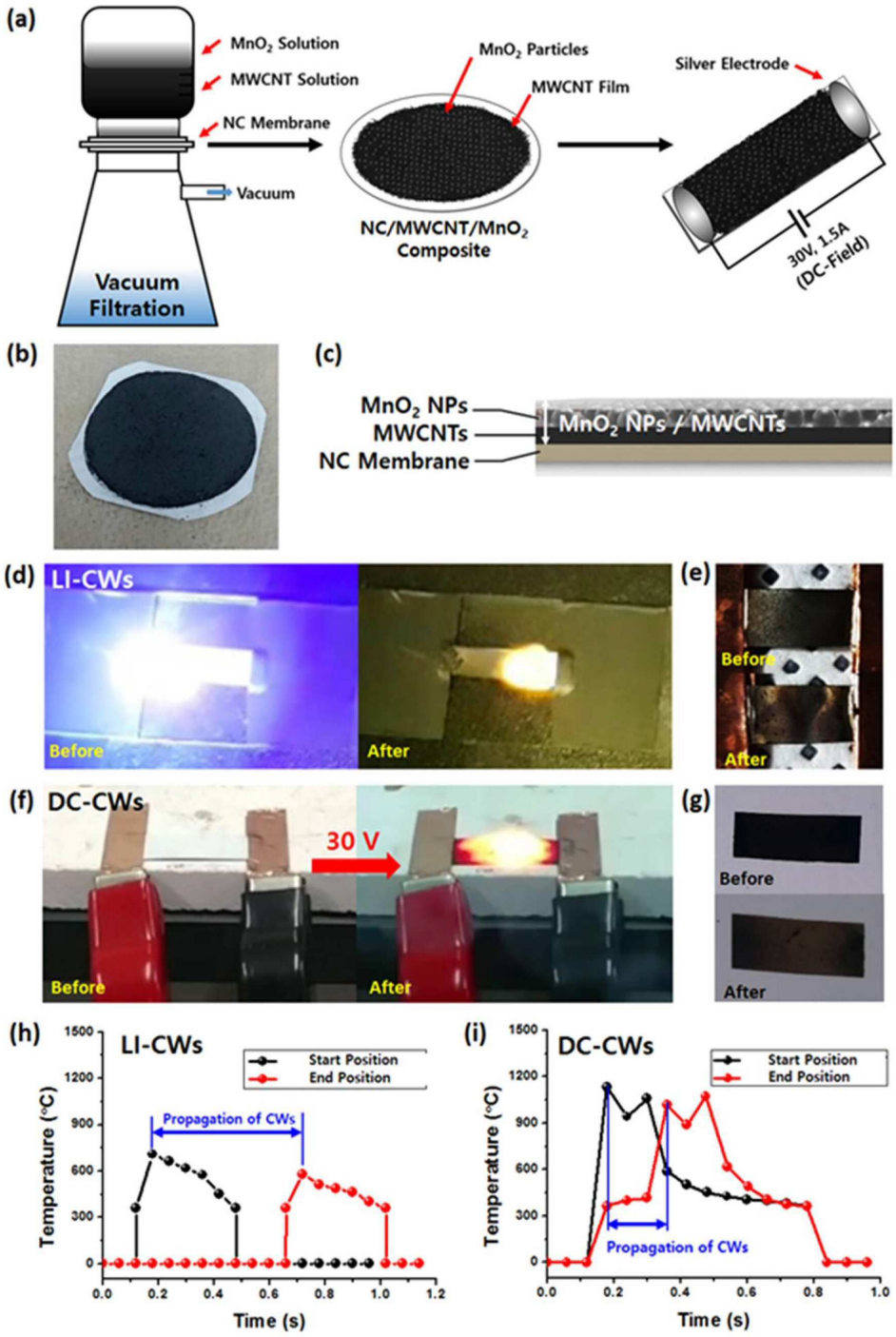
도면1d


262
151
150
102
260
262

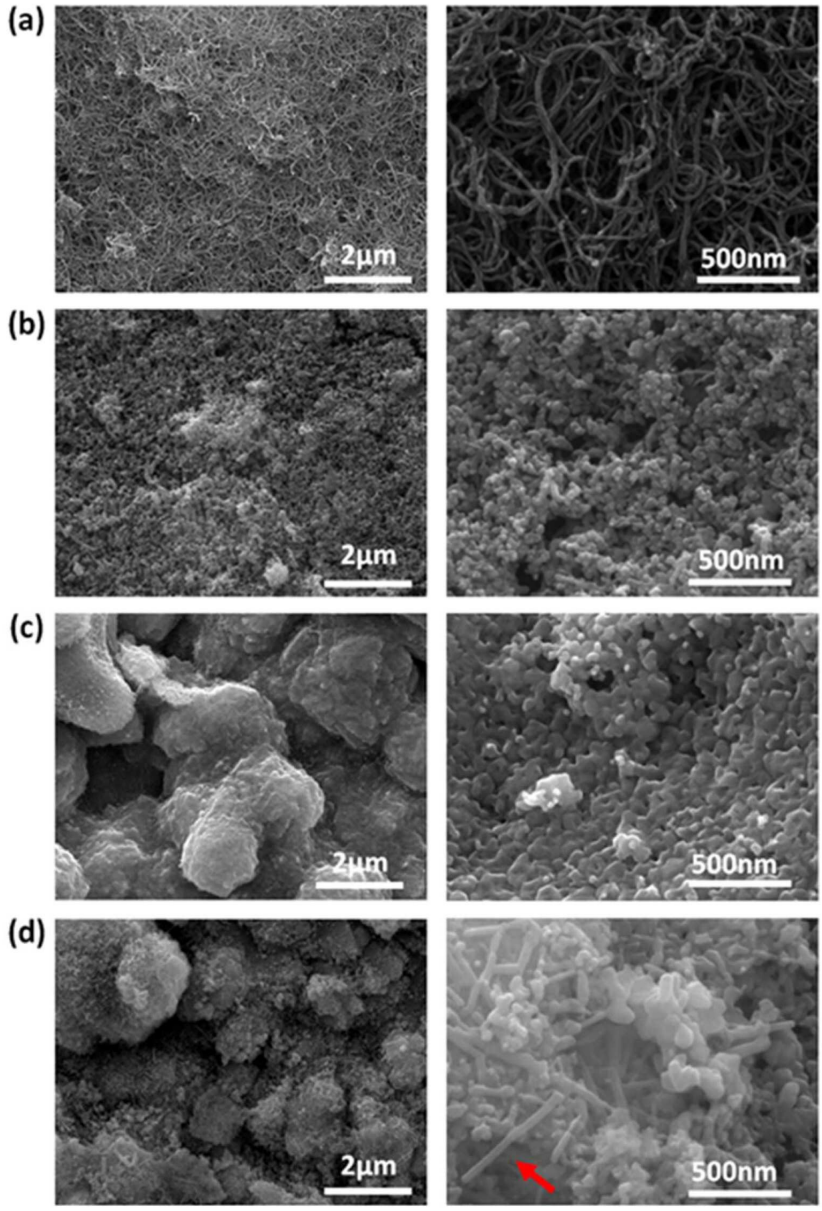
도면2


101
Pristine MnO2
MWCNTs
NC membrane
After Combustion
Before Combustion
DC-field Driven CW
Growth of Nanorods
(MnxOy)
MWCNTs
DC-field
102

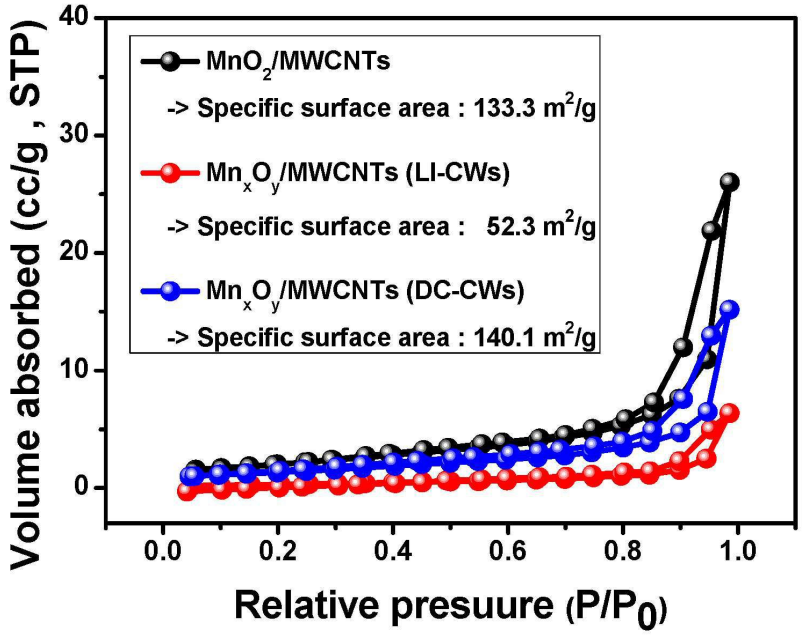
도면3


(a)
MnO2 Solution
MWCNT Solution
NC Membrane
Vacuum
Vacuum Filtration
MnO2 Particles
MWCNT Film
NC/MWCNT/MnO2 Composite
Silver Electrode
30V, 1.5A (DC-Field)
(b)
(c)
MnO2 NPs
MWCNTs
NC Membrane
MnO2 NPs / MWCNTs
(d)
LI-CWs
Before
After
(e)
Before
After
(f)
DC-CWs
30 V
Before
After
(g)
Before
After
(h)
LI-CWs
Start Position
End Position
Propagation of CWs
Temperature (°C)
Time (s)
(i)
DC-CWs
Start Position
End Position
Propagation of CWs
Temperature (°C)
Time (s)

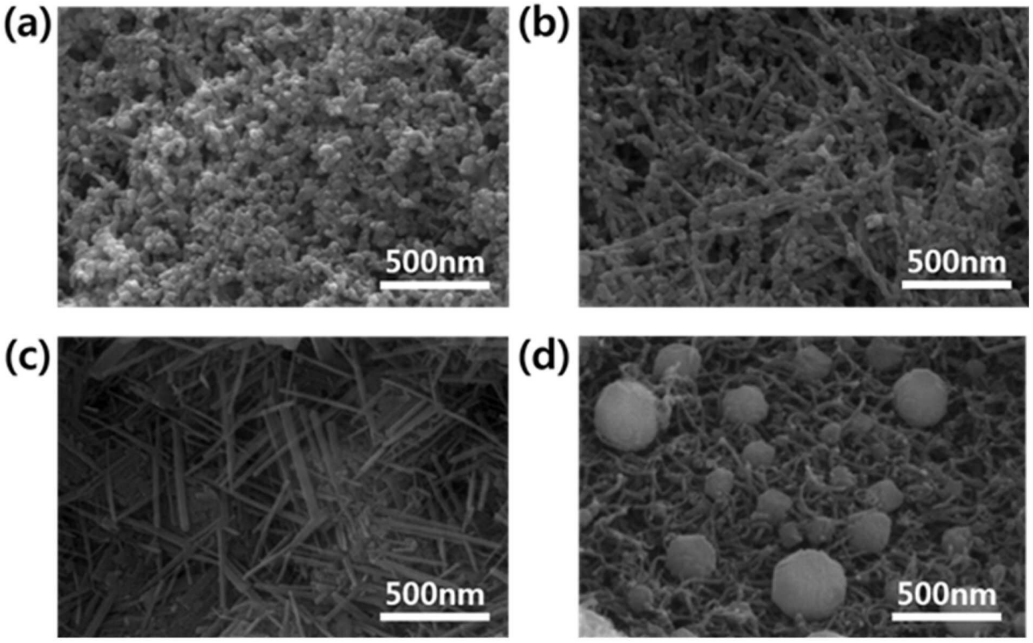
도면4



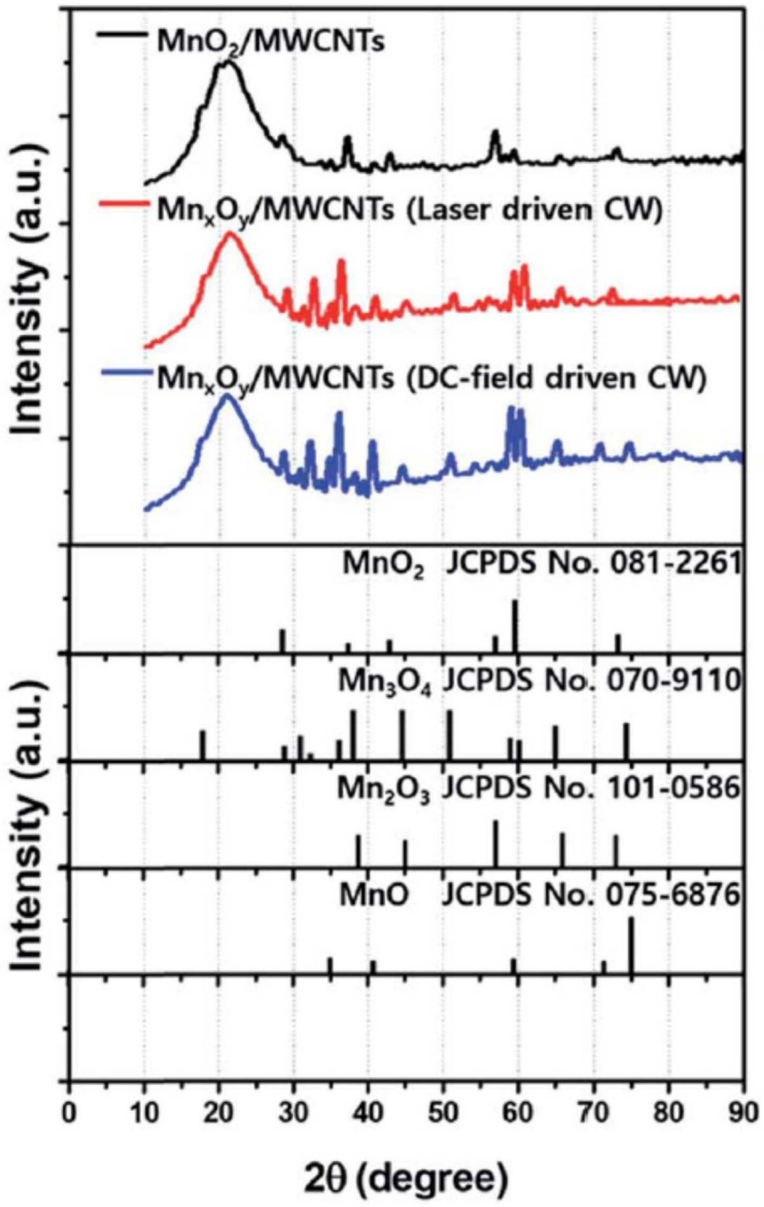
도면5


MnO2/MWCNTs
-> Specific surface area : 133.3 m2/g
MnxOy/MWCNTs (LI-CWs)
-> Specific surface area : 52.3 m2/g
MnxOy/MWCNTs (DC-CWs)
-> Specific surface area : 140.1 m2/g
Volume absorbed (cc/g , STP)
Relative presuure (P/P0)
0
10
20
30
40
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

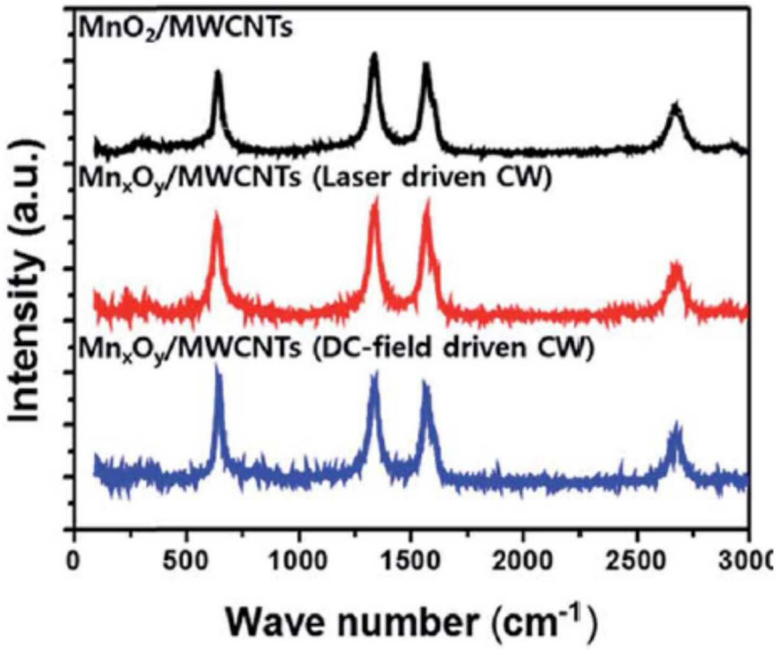
도면6


(a)
500nm
(b)
500nm
(c)
500nm
(d)
500nm

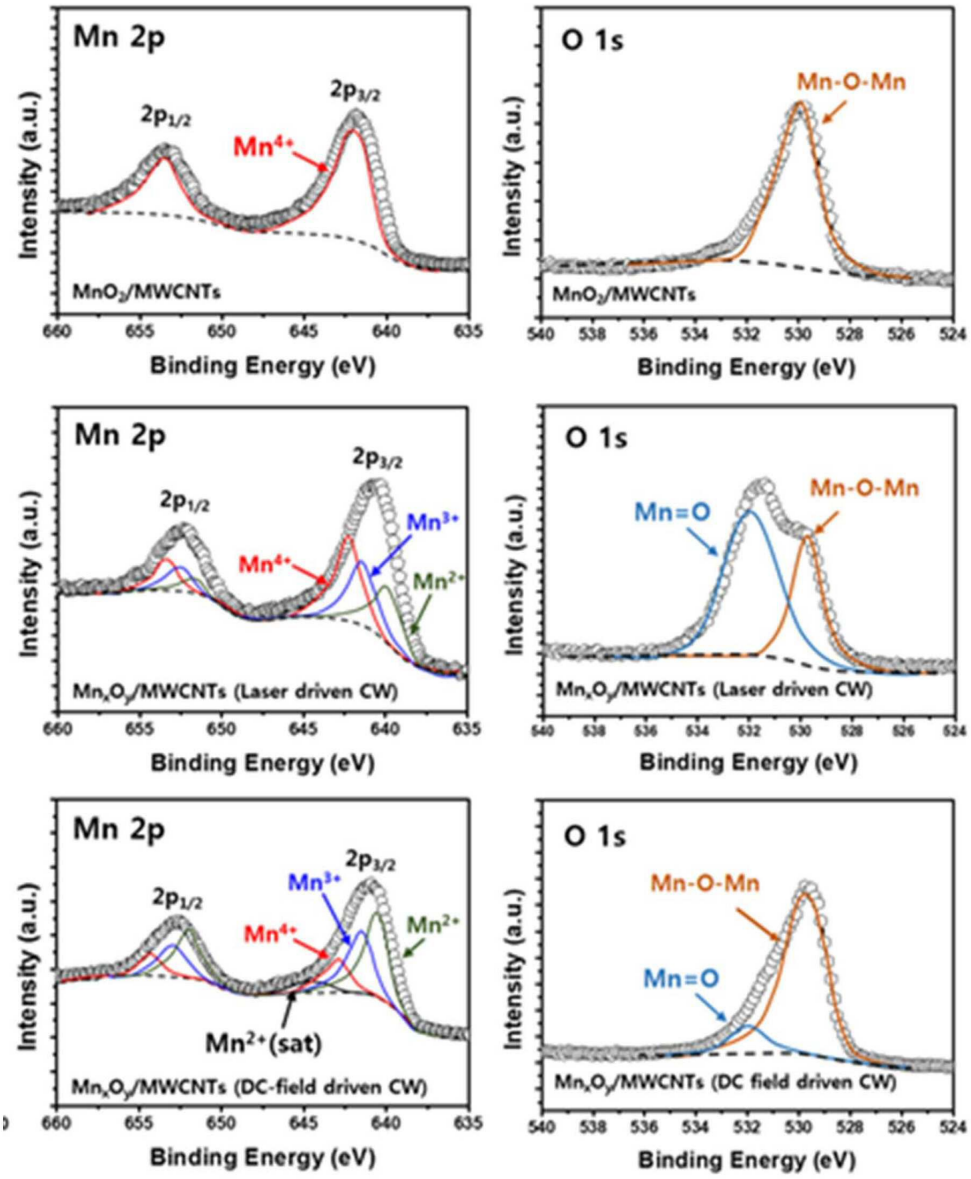
도면7


MnO2/MWCNTs
MnxOy/MWCNTs (Laser driven CW)
MnxOy/MWCNTs (DC-field driven CW)
Intensity (a.u.)
MnO2 JCPDS No. 081-2261
Mn3O4 JCPDS No. 070-9110
Mn2O3 JCPDS No. 101-0586
MnO JCPDS No. 075-6876
Intensity (a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (degree)

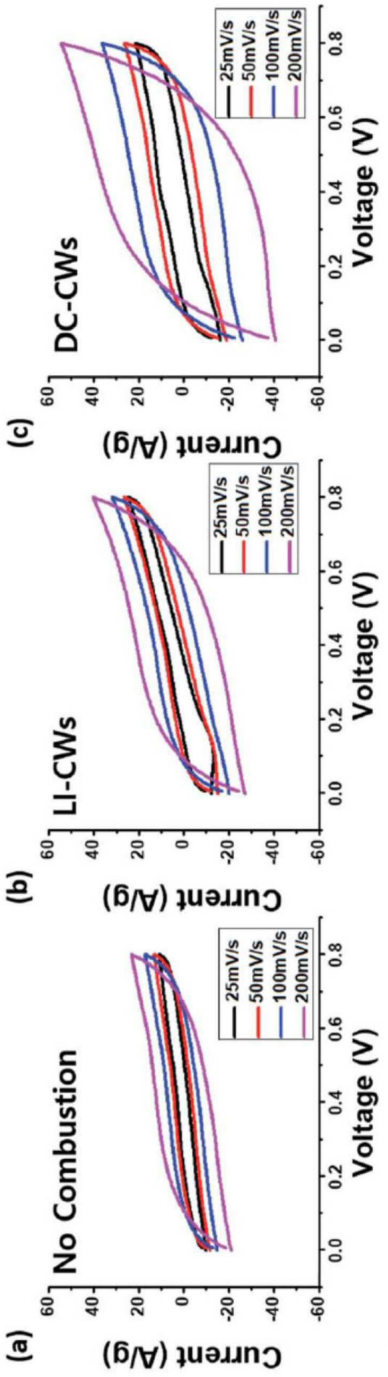
도면8


MnO2/MWCNTs
MnxOy/MWCNTs (Laser driven CW)
MnxOy/MWCNTs (DC-field driven CW)
Intensity (a.u.)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
Wave number (cm-1)

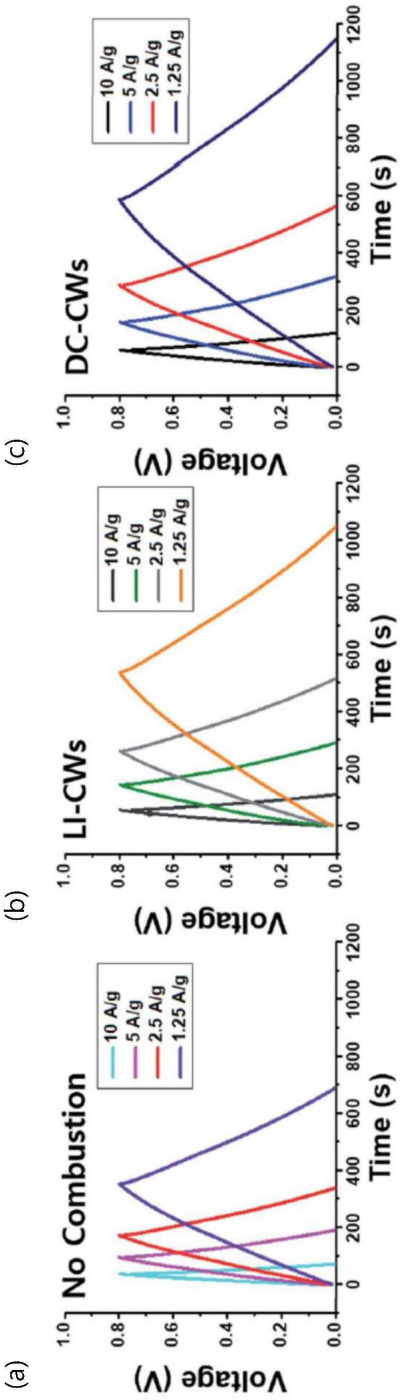
도면9


Mn 2p
2p1/2
2p3/2
Mn4+
Intensity (a.u.)
MnO2/MWCNTs
Binding Energy (eV)
O 1s
Mn-O-Mn
Mn=O
Mn3+
Mn2+
MnxOy/MWCNTs (Laser driven CW)
MnxOy/MWCNTs (DC-field driven CW)
MnxOy/MWCNTs (DC field driven CW)
Mn2+(sat)

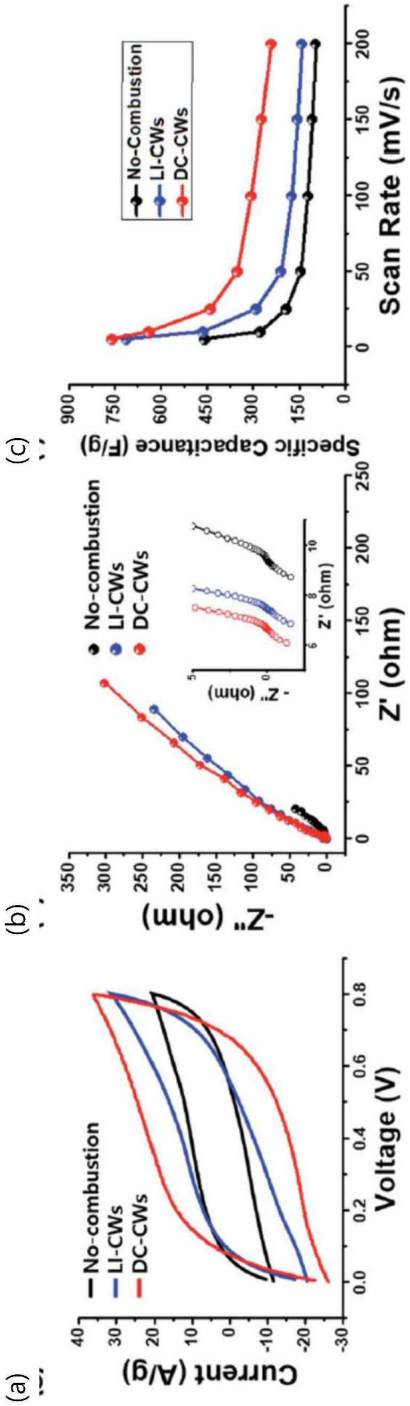
도면10


(a)
No Combustion
(b)
LI-CWs
(c)
DC-CWs
Current (A/g)
Voltage (V)
25mV/s
50mV/s
100mV/s
200mV/s

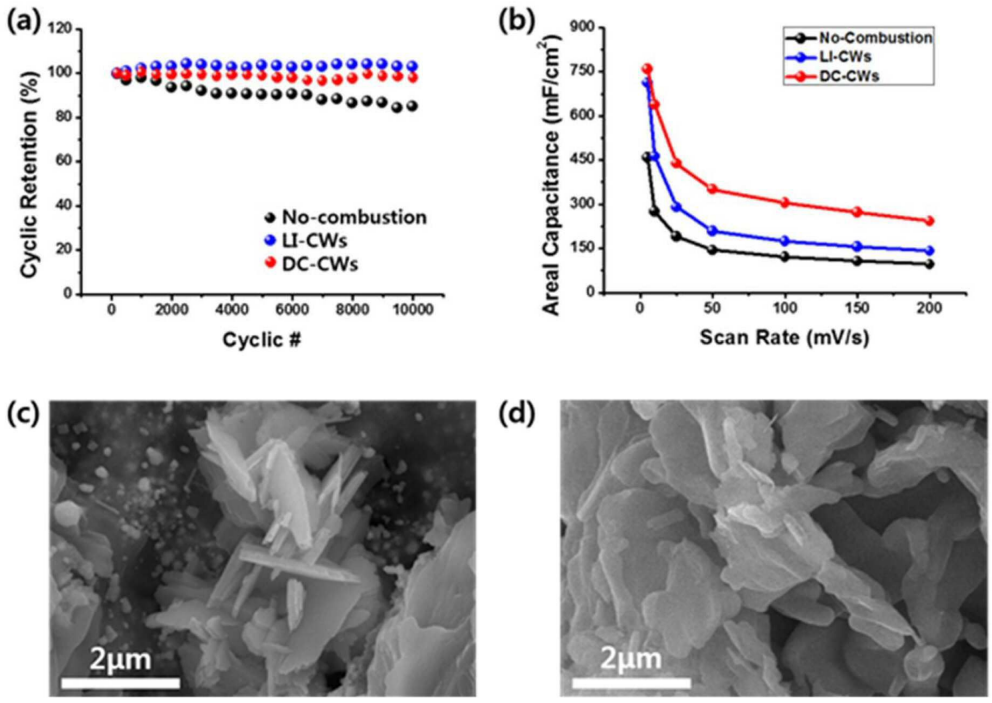
도면11


(a)
No Combustion
10 A/g
5 A/g
2.5 A/g
1.25 A/g
Voltage (V)
Time (s)
(b)
LI-CWs
10 A/g
5 A/g
2.5 A/g
1.25 A/g
Voltage (V)
Time (s)
(c)
DC-CWs
10 A/g
5 A/g
2.5 A/g
1.25 A/g
Voltage (V)
Time (s)

도면12


(a)
Current (A/g)
Voltage (V)
No-combustion
LI-CWs
DC-CWs
(b)
-Z'' (ohm)
Z' (ohm)
No-combustion
LI-CWs
DC-CWs
(c)
Specific Capacitance (F/g)
Scan Rate (mV/s)
No-Combustion
LI-CWs
DC-CWs

도면13


(a)
Cyclic Retention (%)
Cyclic #
No-combustion
LI-CWs
DC-CWs
(b)
Areal Capacitance (mF/cm²)
Scan Rate (mV/s)
No-Combustion
LI-CWs
DC-CWs
(c)
2μm
(d)
2μm