



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0043228
(43) 공개일자 2018년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/06 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01G 11/36 (2013.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/06 (2013.01)
B22F 1/0048 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0045354(분할)
(22) 출원일자 2018년04월19일
심사청구일자 2018년04월19일
(62) 원출원 특허 10-2016-0075876
원출원일자 2016년06월17일
심사청구일자 2016년06월17일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호(신정동, 양천중앙하이츠아파트)
권동휘
서울특별시 마포구 신수로 105, 101동 1203호(신수동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

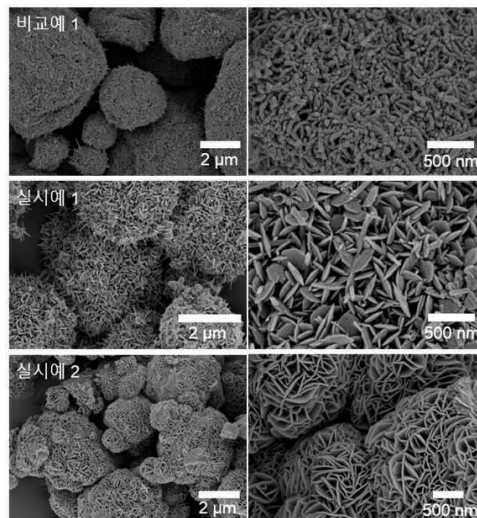
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

금속 열 분사 건조법에 의해 형성된 탄소나노튜브들이 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자, 상기 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법, 및 상기 복합체 입자를 포함하는 전극 재료에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B22F 1/02 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01)

B22F 2302/25 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345238576

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 고용량 슈퍼캐패시터를 위한 고밀도의 탄소나노튜브 볼 제조

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브 분산액을 금속 열 분사 건조법에 의해 분사 및 건조시켜 탄소나노튜브들이 밀집된 탄소나노튜브 입자를 형성하는 단계;

상기 밀집된 탄소나노튜브 입자의 형성 후 열처리하는 단계; 및,

상기 밀집된 탄소나노튜브 입자에 금속산화물을 코팅하는 단계

를 포함하고,

상기 열처리를 통해 상기 탄소나노튜브 분산액에 포함되어 있을 수 있는 계면활성제 또는 용매의 잔여 물질들을 제거하는 것인,

금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물은 MnO_2 , RuO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , IrO_x , NiO_x , CoO_x , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 열 분사 건조법은 $90^\circ C$ 내지 $200^\circ C$ 의 온도에서 수행되는 것인, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 열처리는 $300^\circ C$ 내지 $800^\circ C$ 에서 수행되는 것인, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 밀집된 탄소나노튜브 입자에 상기 금속산화물을 코팅하는 단계는, 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자, 금속산화물 전구체, 및 용매를 포함하는 혼합물에 산을 첨가하여 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자의 표면을 부분적으로 박리 및 산처리한 후 반응시켜, 상기 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 수득하는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금속산화물 전구체의 양에 따라 코팅되는 상기 금속산화물의 코팅량, 코팅 두께, 및 성장 속도가 제어되는 것인, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법.

청구항 7

탄소나노튜브가 밀집된 입자 및 상기 입자에 코팅된 금속산화물

을 포함하는, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자로서,

상기 복합체 입자는 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것인,

금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자.

청구항 8

제 7 항에 따른 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 포함하는, 전극 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 금속 열 분사 건조법에 의해 형성된 탄소나노튜브들이 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자, 상기 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법, 및 상기 복합체 입자를 포함하는 전극 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 에너지 저장 소재는 이차전지의 출력 특성을 향상시켜 하이브리드 차량에 적용시키거나 고출력을 가지는 캐패시터를 보조 출력장치로 활용하여 연비를 향상시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 자동차용 이차전지는 충방전이 가능한 니켈수소전지, 리튬전지 등을 말하며, 슈퍼캐패시터(초고용량 캐패시터)는 종래의 정전 캐패시터에 비하여 비축전 용량이 약 1,000 배 이상 향상된 캐패시터를 의미한다.

[0003] 초고용량 캐패시터 중, 전기화학적 원리를 이용한 초고용량 전기화학적 캐패시터(electrochemical capacitor)는, 전기이중층(electrical double layer)의 원리를 이용한 전기이중층 캐패시터(electrical double layer capacitor, EDLC)와, 전기화학적 패러데이 반응(faradaic reation)에서 발생하는 의사캐패시턴스(pseudocapacitance)에 의해 상기 EDLC형과 비교 시 최고 용량이 약 10 배 정도 큰 초고용량을 발현하는 의사캐패시터(pseudocapacitor)로 구분된다.

[0004] 상기 EDLC의 경우, 캐패시터의 전극 활물질로서 활성탄소/섬유를 사용하여 고밀도의 전하를 전기이중층 내에 축전하며, 고출력 에너지 특성을 요하는 분야에 많이 사용되고 있으나, 용량이 작은 단점이 있다.

[0005] 이에 비하여, 용량이 비교적 큰 의사캐패시터는 전극 활물질로 금속산화물을 사용하며, 기존의 저용량 캐패시터의 용량 특성을 개선할 대안으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 고용량 및 높은 출력밀도 특성에 의해 상기 의사캐패시터는 전기자동차의 전원, 휴대용 이동 통신 기기용 전원, 컴퓨터의 메모리 백업(memory back-up)용 전원, 군사/우주 항공용 장비의 전원, 초소형 의료장비의 전원 등 단독 또는 이차전지와 함께 사용될 수 있다.

[0006] 금속산화물 전극, 분리막(separator), 전해질, 집전체와 케이스(case) 및 단자로 구성되는 의사캐패시터에서 가장 핵심이 되는 소재는 금속산화물계 전극 소재이다. 현재까지 국내외의 연구자들에 의해 보고된 의사캐패시터용 금속산화물계 전극 소재로는 RuO_2 , IrO_2 , NiO_x , CoO_x , MnO_2 등을 들 수 있다. 상기 전극 소재 중에서 RuO_2 는 다른 여러 전극 소재와 비교시 가장 높은 축전용량(720 F/g)을 보유하고 있으나, 고가의 원료로 인하여 그 응용이 우주 항공, 군사용으로 국한되고 있다.

[0007] 이에 현재 고가의 RuO_2 를 대체할 전극 소재에 대한 많은 연구가 국내 및 미국, 일본 등에서 꾸준히 진행되고 있으며, 특히, 금속산화물의 전기화학적 활용도를 최대로 하기 위하여 나노 크기의 금속산화물 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0008] 한편, 대한민국 공개특허 제2014-0028449호에서는 탄소 전구체 수용액을 유기 용매에 첨가하고 교반하여 유중수형 에멀전(water-in-oil emulsion)을 형성한 후 열처리하여 구형의 탄소 입자를 제조하는 방법에 관하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 탄소 입자를 슈퍼캐패시터용 전극 소재로서 사용할 경우 낮은 용량을 갖는다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본원은, 금속 열 분사 건조법에 의해 형성된 탄소나노튜브들이 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자, 상기 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법, 및 상기 복합체 입자를 포함하는 전극 재료를 제공하고자 한다.

[0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본원의 제 1 측면은, 탄소나노튜브 분산액을 금속 열 분사 건조법에 의해 분사 및 건조시켜 탄소나노튜브들이 밀집된 탄소나노튜브 입자를 형성하는 단계; 및, 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자에 금속산화물을 코팅하는 단계를 포함하는, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본원의 제 2 측면은, 탄소나노튜브가 밀집된 입자 및 상기 입자에 코팅된 금속산화물을 포함하는, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 제공한다.

[0013] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 포함하는, 전극 재료를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본원의 일 구현예에 있어서, 스프레이 드라이어를 이용한 금속 열 분사 건조법에 의해 분사 및 건조시켜 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자를 제조한 후, 금속산화물 전구체 및 산을 첨가하여 반응(열처리)시켜 금속산화물이 코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 제조하는 방법 및 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 제공한다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따른 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자는, 스프레이 드라이어를 이용한 금속 열 분사 건조법에 의해 간단한 방법으로 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자를 제조할 수 있고, 간단한 열처리에 의해 탄소나노튜브 표면에 금속산화물을 코팅할 수 있으며, 상기 금속산화물이 유사캐패시터 효과를 나타내어 전체 축전 용량을 향상시킴에 따라, 기존의 슈퍼캐패시터보다 우수한 전기화학적 성능을 갖는 슈퍼캐패시터용 전극 소재를 제조할 수 있다. 또한, 상기 금속산화물의 코팅 시 사용되는 금속산화물 전구체의 비율 제어를 통해 탄소나노튜브와 금속산화물의 질량비, 코팅 두께, 및 구조를 제어할 수 있다.

[0016] 더불어, 본원의 일 구현예에 따른 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 슈퍼캐패시터용 전극 물질로 적용 시, 우수한 용량 특성, 향상된 율속 특성, 및 수명 특성을 갖는 슈퍼캐패시터용 전극을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 비교예 및 본원의 일 실시예에 있어서, 구형의 밀집된 탄소나노튜브 입자(비교예 1) 및 망간산화물 코팅량에 따른 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자(실시예 1 및 2)의 저배율 및 고배율 전자현미경 이미지이다.

도 2의 (a) 내지 (d)는 본원의 일 실시예에 있어서, 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 X-선 분광 분석법(EDS, Energy dispersive spectroscopy) 맵핑 분석 수행 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 비교예 및 본원의 일 실시예에 따른 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자에 대한 순환전압전류(cyclic voltammetry) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 비교예 및 본원의 일 실시예에 따른 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자에 대한 정전류 충방전(galvanostatic charge/discharge) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 비교예 및 본원의 일 실시예에 따른 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자에 대한 수명 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 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.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 제 1 측면은, 탄소나노튜브 분산액을 급속 열 분사 건조법에 의해 분사 및 건조시켜 탄소나노튜브들이 밀집된 탄소나노튜브 입자를 형성하는 단계; 및, 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자에 금속산화물을 코팅하는 단계를 포함하는, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 급속 열 분사 건조법은 스프레이 드라이어를 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 급속 열 분사 건조법은 약 90℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 급속 열 분사 건조법은 약 90℃ 내지 약 200℃, 약 90℃ 내지 약 150℃, 약 90℃ 내지 약 100℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 또는 약 150℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 온도는 상기 스프레이 드라이어의 입구 온도이며, 약 2 mL/분의 유량으로 상기 탄소나노튜브 분산액을 분사하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물은 MnO_2 , RuO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , IrO_x , NiO_x , CoO_x , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자는 구형인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자는 탄소나노튜브가 밀집되어 구형의 탄소나노튜브 입자가 형성된 것일 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자의 형성 후, 열처리하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자는 상기 열처리를 통해 상기 탄소나노튜브 분산액에 포함되어 있을 수 있는 계면활성제 또는 용매 등의 잔여 물질들을 제거할 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 300℃ 내지 약 800℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 약 300℃ 내지 약 800℃, 약 300℃ 내지 약 700℃, 약 300℃ 내지 약 600℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 약 300℃ 내지 약 400℃, 약 400℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 또는 약 700℃ 내지 약 800℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자에 상기 금속산화물을 코팅하는 단계는, 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자, 금속산화물 전구체, 및 용매를 포함하는 혼합물에 산을 첨가하여 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자의 표면을 부분적으로 박리 및 산처리한 후 반응시켜, 상기 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 상온 내지 약 100℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물 전구체의 양에 따라 코팅되는 상기 금속산화물의 코팅량, 코팅 두께, 및 성장 속도가 제어되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 제 2 측면은, 탄소나노튜브가 밀집된 입자 및 상기 입자에 코팅된 금속산화물을 포함하는, 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 제공한다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합체 입자는 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 제 2 측면은 본원의 제 1 측면의 방법에 의해 제조되는 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자에 관한 것으로서, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 밀집된 입자는 구형인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자는 탄소나노튜브가 밀집되어 구형의 탄소나노튜브 입자가 형성된 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물은 MnO_2 , RuO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , IrO_x , NiO_x , CoO_x , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 금속산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자를 포함하는, 전극 재료를 제공한다. 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 재료는 슈퍼캐패시터에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] [실시예]

[0050] <망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체의 제조>

[0051] 본원의 일 실시예에 있어서, 밀집된 탄소나노튜브 입자를 제조하기 위하여, 5 wt% 탄소나노튜브(Wonil Co.)가 물 분산된 탄소나노튜브 분산액을 스프레이 드라이어(BUCHI)를 이용하여 상기 스프레이 드라이어의 입구 온도 140℃에서 5 mL/분의 유량으로 분사하였고, 이에 따른 유체력을 이용하여 탄소나노튜브가 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자를 수득하였다. 수득한 밀집된 탄소나노튜브 입자는 500℃에서 2 시간 동안 열처리를 통해 상기 탄소나노튜브 분산액에 사용된 계면활성제를 제거하였다.

[0052] 상기 수득한 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자에 망간산화물을 코팅하기 위하여, 먼저 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자 10 mg 및 망간산화물 전구체로서 과망간산칼륨(80 mM)을 탈이온수에서 30 분 또는 60 분 동안 교반시켜 혼합하였다. 상기 혼합액에 황산 0.5 μ L를 첨가한 후 30 분 또는 60 분 동안 교반시켜 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자의 표면을 부분적으로 박리 및 산처리하였다. 이후, 상기 혼합액을 오일 베스(oil bath)에서 교반시키며 80℃에서 1 시간 동안 열처리하여 반응시켰다. 상기 반응 혼합액을 100 mL 탈이온수에 넣어 온도를 낮추고 희석시켰다. 상기 반응 혼합액의 침전물을 탈이온수로 수차례 세척한 후, 60℃에서 건조시켜 금속산화물이 코팅된 탄소나노튜브 복합체를 수득하였다. 상기 첨가한 과망간산칼륨의 양에 따라서 망간산화물의 양, 코팅 두께, 및 성장 속도를 제어할 수 있다.

[0054] <특성 분석>

[0055] 비커-타입 3-전극 시스템은 샘플의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 사용되었다. 상기 3-전극 셀은 작업 전극(working electrode)으로서 유리 기재 상에 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체-조립된 필름, 비교 전극(reference electrode)으로서 포화된 Ag/AgCl 전극, 및 상대 전극(counter electrode)으로서 Pt 로드를 사용하였다. 특히, 상기 작업 전극은 유리 탄소 전극 상에 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체, DB-100(도전제) 및 폴리비닐이덴 플루오라이드(PVDF) 바인더(80:10:10의 중량비)의 혼합물로 제조되었다. 작업 전극은 1.3 mg의 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체를 포함하는 1 cm²의 기하학적 표면을 갖는다. 본 실시예는 전해질 용액으로서 1.0 M Na₂SO₄(Aldrich) 용액을 사용하였다. 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 및 정전류 충방전(galvanostatic charge/discharge) 그래프는 VersaSTAT 3(AMETEK)에 의해 측정되었다. CV는 스캔 속도 범위(5 mV/s부터 100 mV/s까지)에서 0 내지 1 V vs. Ag/AgCl(3 M NaCl)의 전압 범위에 걸쳐 측정되었다. 상기 정전류 충방전 측정은 0.5 내지 10 A/g의 정전류에서 0 V와 1 V 사이의 전압 범위에 걸쳐 측정되었다.

[0056] 주사전자현미경(SEM) 이미지는 전계방사형 주사전자현미경(FESEM, Carl Zeiss, SUPRA 55 VP)을 사용하여 수득되었다. 에너지-분광분석기(energy-dispersive spectroscopy)(EDX, BRUKER, XFlash Detector 4010) 원소 맵핑은 N 도핑의 분포를 관찰하기 위해 수행되었다.

[0058] 상기 제조된 구형의 밀집된 탄소나노튜브 입자(비교예 1), 상기 실시예에서 소량의 망간산화물을 코팅한 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자(실시예 1), 및 상기 실시예에서 다량의 망간산화물을 코팅한 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자(실시예 2)의 저배율 및 고배율 주사전자현미경 이미지를 도 1에 나타내었다.

[0059] 도 2의 (a) 내지 (d)는, 비교예 1, 실시예 1, 및 실시예 2의 에너지-분광 분석기(energy dispersive spectroscopy, EDS) 맵핑 분석 수행 결과를 나타낸 것이다.

[0060] 도 2에 나타난 바와 같이, 코팅된 망간산화물은 에너지-분광 분석기 맵핑 분석을 통해 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자의 전체에 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있다.

[0061] 상기 구형의 밀집된 탄소나노튜브 입자(비교예 1), 상기 실시예에서 소량의 망간산화물을 코팅한 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자(실시예 1), 및 상기 실시예에서 다량의 망간산화물을 코팅한 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자(실시예 2)의 슈퍼캐패시터용 전극 물질에 적용을 위해, Potentiostat/Galvanostat(AMETEK PAR사, VersaSTAT3)를 사용하여 상기 비교예 1, 실시예 1, 및 실시예 2에서 수득된 입자의 순환 전압전류법(cyclic voltammetry) 실험을 수행하였고, 이에 따른 결과를 도 3에 나타내었다.

[0062] 도 3에 나타난 바와 같이, 순환 전압전류법 실험은 1 M Na₂SO₄ 전해질에서 10 mV/s의 동일한 주사율(scan rate)

조건에서 수행되었다. 비교예 1의 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자보다 본 실시예 1 및 2에 따른 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자의 그래프가 더 넓은 영역의 개형을 나타냄으로써 전기화학적 활성이 더 우수함을 알 수 있다. 이것은 정전용량이 증가했다는 것을 의미하며, 고용량 슈퍼캐패시터용 전극 물질로서 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자(실시예 1 및 2)가 단순 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자(비교예 1)보다 더 높은 비용량을 가질 수 있음을 의미한다.

[0063] 상기 비교예 1에 따른 구형의 밀집된 탄소나노튜브 입자, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자, 및 비교예 2에 따른 구형의 탄소나노튜브를 포함하지 않는 망간산화물 나노입자가 갖는 질량당 용량 특성을 확인하기 위해, 정전류 충방전(galvanostatic charge/discharge) 실험을 수행하였으며, 이에 따른 결과를 도 4에 나타내었다.

[0064] 도 4에 나타난 바와 같이, 동일한 1 M Na₂SO₄ 전해질에서 단위 질량당 동일한 정전류 조건(1 A/g)에서 망간산화물 코팅되지 않은 구형의 밀집된 탄소나노튜브 입자(비교예 1)는 23 F/g의 질량 당 용량을 나타내는 반면, 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자(실시예 1 및 2)는 망간산화물 전구체의 양에 따른 코팅 정도에 따라 각각 138 F/g, 347 F/g의 질량 당 용량을 나타내어 비교예 1에 비해 각각 6 배, 15 배 향상된 급격한 정전용량의 향상을 확인할 수 있었다. 또한, 구형의 탄소나노튜브를 포함하지 않는 망간산화물 나노입자(비교예 2)의 용량 특성(52 F/g)에 비해서도 각각 2.7 배, 6.7 배 향상된 정전용량을 나타내었다. 따라서 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자는 슈퍼캐패시터의 전극 물질로서 매우 높은 용량 특성을 나타낼 수 있는 물질로서 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0065] 상기 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 및 실시예 2에 따른 입자가 갖는 전기화학적 안정성을 확인하기 위해, 정전류 조건 충방전을 1,000 회 반복한 수명 특성 평가 실험을 수행하였고, 이에 따른 결과를 도 5에 나타내었다.

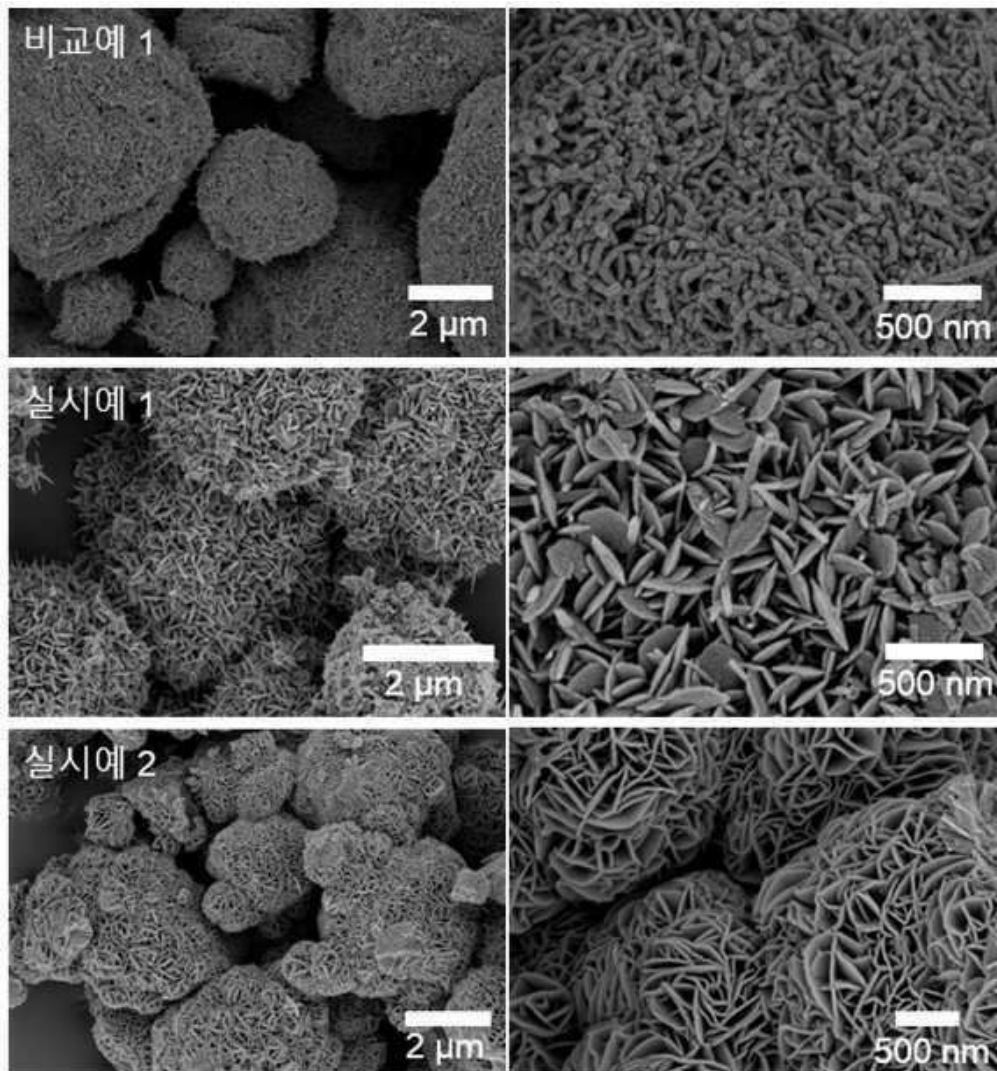
[0066] 도 5에 나타난 바와 같이, 동일한 1 M Na₂SO₄ 전해질에서 단위 질량 당 동일한 정전류 조건(1 A/g)에서 100 회 반복 충방전 사이클 이후, 구형의 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하지 않는 망간산화물 나노입자(비교예 2)는 36%의 낮은 용량 유지를 나타내는 반면, 구형의 밀집된 탄소나노튜브 입자(비교예 1) 및 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자(실시예 1 및 2)는 약 100%의 용량 유지 및 우수한 수명 특성을 나타내었다. 이것은 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자의 계층형 기공 구조 및 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자의 높은 전기전도도에 의한 것으로 사료된다. 따라서 망간산화물-코팅된 탄소나노튜브 복합체 입자는 고용량 특성과 함께 우수한 수명 특성을 나타내는 슈퍼캐패시터용 전극 물질로서 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0068] 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.

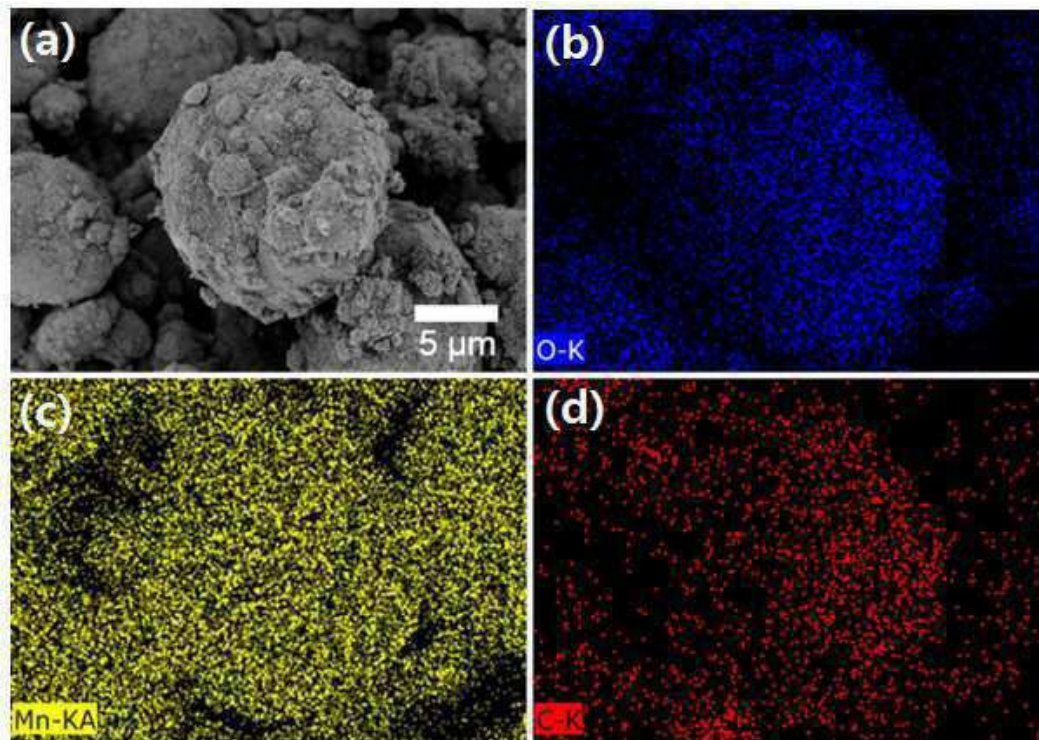
[0069] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

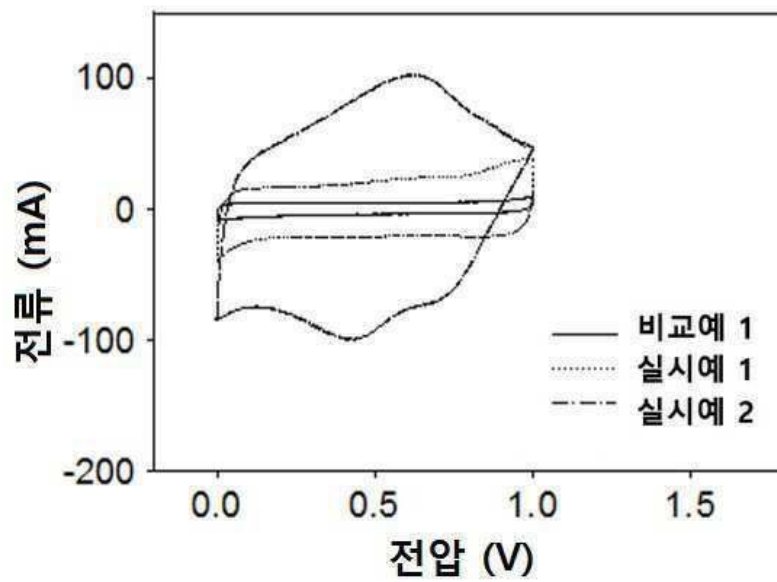
도면1



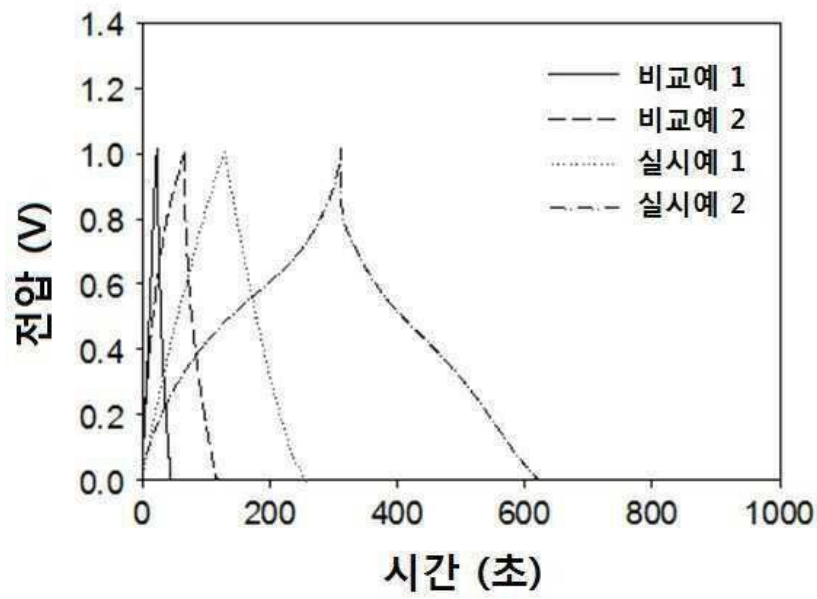
도면2



도면3



도면4



도면5

