



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월28일
(11) 등록번호 10-1710808
(24) 등록일자 2017년02월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/46 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01G 11/46 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0172421
(22) 출원일자 2015년12월04일
심사청구일자 2015년12월04일
- (56) 선행기술조사문헌
X. Lang et al., 'Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors,' Nature Nanotechnology 6, 232-236 (2011.02.20.)
L. Wang et al., 'Preparation of Fe₃O₄ with high specific surface area and improved capacitance as a supercapacitor,' Nanoscale, 2013, 5, 3793-3799 (2013.02.25.)
- (73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
- (72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 206-1004(잠원동, 신반포4차아파트)
고용민
경기도 고양시 일산서구 산현로92번길 42 가동 1001호
- (74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 황승희

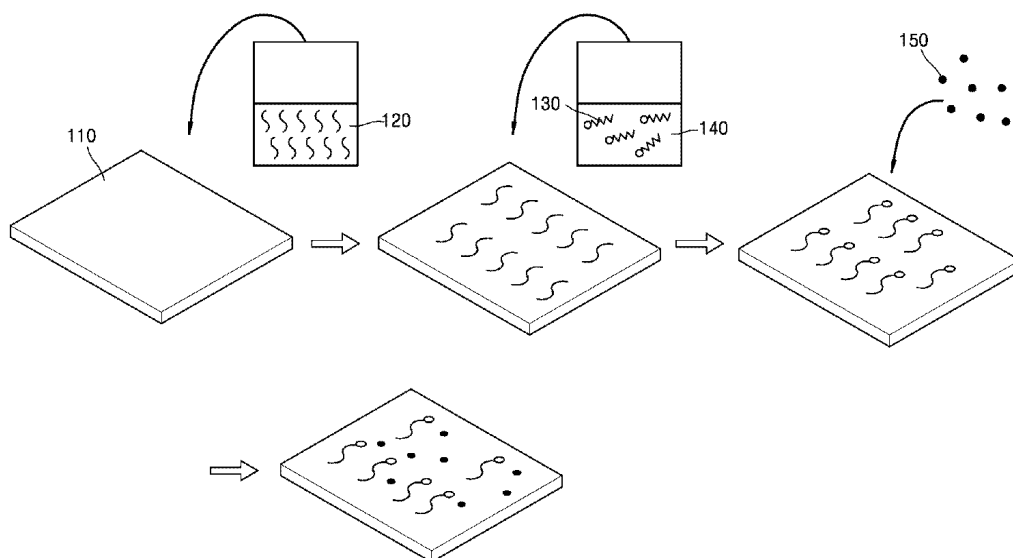
(54) 발명의 명칭 에너지 저장 소자용 전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 에너지 저장 소자용 전극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 전이금속 산화물 나노입자 및 상기 전이금속 산화물 나노입자를 고정하기 위한 단분자 화합물을 포함하는 박막이 흡착된 기판; 및 상기 박막 내부에 스퍼터링에 의해서 도입된 금속 입자를 포함하는 에너지 저장 소자용 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 스퍼터링이라는 간단한 공정을 통해서 높은 전기 전도도를 갖는 금속 입자를 고품질의 전이금속 산화물 나노입자 기반의 에너지 저장 소자 전극에 도입함으로써 전극 내부의 전하 이동도 향상, 소자의 고에너지 밀도 구현 및 구동안정성 증가된 에너지 저장 소자용 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/02 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A01004354

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원_도약연구

연구과제명 초박막 계면 설계를 통한 증상자기조립형 에너지 저장/하베스팅 및 촉매용 박막

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

단분자 화합물 및 상기 단분자 화합물에 흡착된 전이금속 산화물 나노입자를 포함하는 박막이 흡착된 기판; 및
상기 박막 내부에 스퍼터링에 의해서 도입된 금속 입자를 포함하는 에너지 저장 소자용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이금속 산화물 나노입자는 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 입자는 Pt, Au, Ag, Al, Cu 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 입자인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 박막은 2층 내지 20층으로 다중 적층된 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 박막은 0.01 μm 내지 10,000 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기판은 ITO, 금, 백금, 은, 구리, 니켈 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 재료의 기판인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단분자 화합물은 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethylamine), TREN), 트리메스산 (trimesic acid), 아코니트산 (aconitic acid), 나프탈렌트리스ulfonate 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극.

청구항 8

a) 기판 상에 유기 용매 중에 분산된 단분자 화합물을 흡착시키는 단계;

b) 유기산과 전이금속 산화물 나노입자를 반응시킴으로써 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자를 제조하는 단계;

c) 상기 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자를 무극성 용매에 분산시킨 다음, 상기 단분자 화합물과 반응시킴으로써, 상기 기판 상에 박막을 형성하는 단계; 및

d) 스퍼터링을 통해서 금속 입자를 상기 박막 내부로 도입하는 단계를 포함하고,

상기 c) 단계에서 형성된 박막은 단분자 화합물 및 상기 단분자 화합물에 흡착된 전이금속 산화물 나노입자를 포함하는 박막인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전이금속 산화물 나노입자는 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금속 입자는 Pt, Au, Ag, Al, Cu 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 입자인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 박막은 2층 내지 20층으로 층상조립법 (layer by layer assembly, LbL assembly)에 의해서 다중 적층되는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 박막은 0.01 μm 내지 10,000 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 기판은 ITO, 금, 백금, 은, 구리, 니켈 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 재료의 기판인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 단분자 화합물은 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethylamine), TREN), 트리메스산 (trimesic acid), 아코니트산 (aconitic acid), 나프탈렌트리술포네이트 (naphthalene trisulfonate) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 유기산은 올레산, 팔미틱산 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 클로로포름 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법.

청구항 17

제8항에 있어서,

상기 스퍼터링은 25 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10초 내지 1분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 에너지 저장

소자용 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에너지 저장 소자용 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 전자기기의 발전과 더불어 고성능의 에너지 저장 소자에 대한 요구가 증대되고 있다. 특히, 높은 출력값을 갖는 슈퍼커패시터나 고용량 에너지의 리튬이온 배터리는 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 훌륭한 대안으로써 많은 연구가 진행되어 오고 있다 (비특허문헌 1 및 2). 예를 들어, 이러한 에너지 저장 소자로서, 기존에는 활성탄 (activated carbon)이나 그래핀 (graphene)과 같은 탄소소재를 이용한 전기화학 이중층 커패시터 (electrochemical double layer capacitor, EDLC), 또는 흑연 (graphite)을 양극물질 (positive electrode material)로 이용한 리튬이온 배터리가 널리 사용되고 있다. 그러나, 이러한 물질들은 상대적으로 낮은 이론 용량값으로 인해 고용량의 에너지 저장 소자를 제작함에 있어 한계가 있다 (비특허문헌 3 및 4)

[0003] 따라서, 이러한 문제점을 해결하고자, SnO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , MnO , V_2O_3 , WO_3 등과 같이 높은 이론 용량값을 갖는 전이금속산화물 입자를 고용량 에너지 저장 소자의 음극 (negative electrode) 물질로서 활용하고자 한 연구들이 보고되고 있다 (비특허문헌 5 내지 7). 그러나, 상기 전이금속산화물 입자들은 높은 에너지에 비해 상대적으로 낮은 전기 전도도를 갖는 바, 전극의 충·방전속도가 낮고, 또한 리튬 이온과의 반응에서 입자 부피가 크게 변화하는 바, 소자의 구동 안정성에 문제를 야기할 수 있다.

[0004] 이에, 이러한 문제점들을 해결하기 위해서, 전극 내부에 그래핀이나 탄소나노튜브와 같은 높은 전기 전도도를 갖는 탄소재료를 도입하거나, PEDOT:PSS, PANi (폴리아닐린)와 같은 전도성 고분자, 금이나 은과 같은 금속 입자, 또는 집전체 (current collector)를 사용함으로써 전극 내 전하 이동도를 향상시키고자 한 연구들이 보고된 바 있다 (비특허문헌 8 내지 10). 그러나, 상기 방법들은 전극의 제작방법이 복잡하고 특정 물질에 국한되며, 대면적에 적용하기가 어렵다는 단점이 있다. 또한, 전극 내부에 탄소재료를 도입할 경우, 소자의 구동 안정성 및 패키징 밀도를 저하시킴으로써, 결과적으로 전체 소자의 중량 증가를 야기한다는 문제점도 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 2008, 3, 31
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayers, S. Dai, Adv. Mater. 2011, 3, 4828
- (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: H. Jiang, P. S. Lee, C. Li, Energy Environ. Sci. 2013, 6, 41
- (비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: C. He, S. Wu, N. Zhao, C. Shi, E. Liu, J. Li, ACS Nano, 2013, 7, 4459
- (비특허문헌 0005) 비특허문헌 5: X. W. Lou, J. S. Chen, L. A. Archer, Chem. Mater. 2009, 21, 2868
- (비특허문헌 0006) 비특허문헌 6: S. B. Yang, X. L. Feng, S. Ivanovici, K. Mullen, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 8408
- (비특허문헌 0007) 비특허문헌 7: Y. Sun, X. Hu, W. Luo, F. Xia, Y. Huang, Adv. Funct. Mater. 2013. 23, 2436
- (비특허문헌 0008) 비특허문헌 8: R. Liu, J. Duay, S. B. Lee, ACS Nano, 2010, 4, 4299
- (비특허문헌 0009) 비특허문헌 9: X. Lang, A. Hirata, T. Fujita, M. Chen, Nat. Nanotechnol. 2011, 6, 232
- (비특허문헌 0010) 비특허문헌 10: L. Wang, H. Ji, S. Wang, L. Kong, X. Jiang, G. Yang, Nanoscale,

2013, 5, 3793

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본 발명에서는 상기 종래기술의 문제점을 해결하고자, 스퍼터링이라는 간단한 공정을 통해서 높은 전기 전도도를 갖는 금속 입자를 고품질의 전이금속산화물 나노입자 기반의 에너지 저장 소자 전극에 도입함으로써 전극 내부의 전하 이동도 향상, 소자의 고에너지 밀도 구현 및 구동안정성 증가를 도모하고자 하였다.

과제의 해결 수단

- [0007] 이에, 본 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위해서,
- [0008] 전이금속 산화물 나노입자 및 상기 전이금속 산화물 나노입자를 고정하기 위한 단분자 화합물을 포함하는 박막이 흡착된 기판; 및
- [0009] 상기 박막 내부에 스퍼터링에 의해서 도입된 금속 입자를 포함하는 에너지 저장 소자용 전극을 제공한다.
- [0010] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전이금속 산화물 나노입자는 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 금속 입자는 Pt, Au, Ag, Al, Cu 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 입자일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 박막은 2층 내지 20층으로 다중 적층될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 박막은 0.01 μm 내지 10,000 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기판은 ITO, 금, 백금, 은, 니켈, 코발트 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 재료의 기판일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 단분자 화합물은 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethylamine), TREN), 트리메스산 (trimesic acid), 아코니트산 (aconitic acid), 나프탈렌트리술포네이트 (naphthalene trisulfonate) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,
- [0017] a) 기판 상에 유기 용매 중에 분산된 단분자 화합물을 흡착시키는 단계;
- [0018] b) 유기산과 전이금속 산화물 나노입자를 반응시킴으로써 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자를 제조하는 단계;
- [0019] c) 상기 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자를 무극성 용매에 분산시킨 다음, 상기 a) 단계로부터 단분자 화합물과 반응시킴으로써, 상기 기판 상에 박막을 형성하는 단계; 및
- [0020] d) 스퍼터링을 통해서 금속 입자를 상기 박막 내부로 도입하는 단계를 포함하는 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전이금속 산화물 나노입자는 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 금속 입자는 Pt, Au, Ag, Al, Cu 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 입자일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 박막은 2층 내지 20층으로 층상조립법 (layer by layer assembly, LbL assembly)에 의해서 다중 적층될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 박막은 0.01 μm 내지 10,000 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기판은 ITO, 금, 백금, 은, 니켈, 코발트 및 구리로 이루어진 군으로

부터 선택된 재질의 기관일 수 있다.

- [0026] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 단분자 화합물은 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethylamine), TREN), 트리메스산 (trimesic acid), 아코니트산 (aconitic acid), 나프탈렌트리스술포네이트 (naphthalene trisulfonate) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기산은 올레산, 팔미틱산 또는 그 혼합물일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 클로로포름 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 스퍼터링은 25 °C 내지 200 °C의 온도에서 10초 내지 1분 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따르면, 스퍼터링이라는 간단한 공정을 통해서 높은 전기 전도도를 갖는 금속 입자를 고품질의 전이 금속 산화물 나노입자 기반의 에너지 저장 소자 전극에 도입함으로써 전극 내부의 전하 이동도 향상, 소자의 고 에너지 밀도 구현 및 구동안정성 증가된 에너지 저장 소자용 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명에 따른 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법에 대한 개략적인 공정도이다.
- 도 2는 본 발명에 따라서 제조된 박막과, 금속 입자로서 Pt 입자가 도입되지 않은 박막의 층 개수에 따른 박막의 두께를 측정한 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 Pt@(TREN/OA-Fe₃O₄ NP)_n 전극의 두께에 따른 순환 전압전류법 수행 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 2.16 μm 두께의 Pt@(TREN/OA-Fe₃O₄ NP)_n 전극과 2.51 μm 두께의 (TREN/OA-Fe₃O₄ NP)_n 전극의 성능 변화를 비교 도시한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 Pt@(TREN/OA-Fe₃O₄ NP)_n 전극의 구동 안정성을 테스트하기 위해서 100 mV · s⁻¹의 주사속도에서 12000번의 CV 테스트를 수행한 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 Pt@(TREN/OA-Fe₃O₄ NP)_n 박막 전극에 대해서 1M LiClO₄ 아세토니트릴 전해질 중에서 순환 전압전류법을 수행한 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 7은 Pt가 도입된 Pt@(CNT 다중층/MnO₂) 전극과 Pt가 도입되지 않은 (CNT 다중층/MnO₂) 전극의 충전 용량을 비교 도시한 그래프이다.
- 도 8은 Pt@(CNT 다중층/MnO₂) 전극에 대한 구동 안정성 테스트를 수행한 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- [0033] 본 발명자들은, 전이금속 산화물 나노입자 기반의 박막 전극에 스퍼터링과 같은 간단한 공정을 이용하여 전도성 금속 입자를 도입함으로써 전극 내부의 저항을 최소화하고 전하의 이동을 향상시키며, 나아가 소자의 에너지 밀도를 극대화시킬 수 있다는 점을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0034] 이에, 본 발명에서는,
- [0035] 전이금속 산화물 나노입자 및 상기 전이금속 산화물 나노입자를 고정하기 위한 단분자 화합물을 포함하는 박막이 흡착된 기관; 및
- [0036] 상기 박막 내부에 스퍼터링에 의해서 도입된 금속 입자를 포함하는 에너지 저장 소자용 전극을 제공한다.
- [0037] 즉, 본 발명에 따른 에너지 저장 소자용 전극이 우수한 전기적 특성을 보유하는 이유는, 먼저 높은 이론 용량값

을 갖는 것으로 알려진 전이금속 산화물 나노입자를 전극 표면에 고정시키기 위해서 소정 단분자 화합물을 사용하였기 때문이며, 다음으로는 스퍼터링에 의해서 전극 내부의 저항을 최소화하기 위한 소정 전도성 금속 입자를 도입하였기 때문이다.

[0038] 본 발명에서 사용된 전이금속 산화물 나노입자 고정용 단분자 화합물은 전이금속 산화물 나노입자 및 스퍼터링에 의해서 도입되는 전도성 금속 입자와 매우 강한 친화력을 갖는 물질로서 상기 입자들의 고정에 적합할 뿐만 아니라, 긴 사슬을 갖는 고분자 물질이 아닌 관계로 입자들 사이의 간격을 최소화하기에 적합한 화합물을 선택하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물들에 대한 구체적인 예로는, 아민기를 보유한 화합물로는 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethylamine), TREN) 등을 예로 들 수 있고, 카르복실기를 보유한 화합물로는 트리메스산 (trimesic acid), 아코니트산 (aconitic acid) 등을, 술폰산기를 보유한 화합물로는 나프탈렌트리스ulfonate 등을 예로 들 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 전극을 포함하는 에너지 저장 소자는 크게 두 가지 종류의 물질을 통해서 출력 밀도 (power density) 및 에너지 밀도 (energy density) 면에서 성능 향상을 도모할 수 있는 바, 출력 밀도의 향상은 스퍼터링에 의해서 도입되는 고전도성 금속 입자에 의해서 달성되고, 에너지 밀도의 향상은 전이금속 산화물 나노입자에 의해서 달성된다. 따라서, 상기 전이금속 산화물 나노입자로는, 에너지 저장 소자용 전극 물질로 사용되기에 적합한 높은 이론 용량값을 갖는 다양한 전이금속 산화물들의 나노입자가 사용될 수 있는 바, 예를 들어 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자가 사용될 수 있다. 또한, 상기 금속 입자로는, 높은 전기 전도성을 갖는 금속 입자로서, 예를 들어 Pt, Au, Ag, Al, Cu 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 입자가 사용될 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 에너지 저장 소자용 전극은, 실제 적용하고자 하는 적용 분야에 따라서 상기 박막을 다양한 개수의 층으로 다중 적층할 수 있는 바, 이를 통해서 커패시터, 비휘발성 메모리, 초소수성 필름 등과 같은 다양한 적용예에 적용이 가능하다. 이러한 다중 적층 구조의 형성에는 별도의 결합제가 필요치 않으며, 공지된 층상조립법 (layer by layer assembly, LbL assembly)을 사용하여 적층이 가능하고, 그 적층 개수는 2층 내지 20층일 수 있다.

[0041] 또한, 이와 같이 단일층 또는 다중층으로 적층된 박막의 총 두께는 0.01 μm 내지 10,000 μm 일 수 있는 바, 박막의 두께가 0.01 μm 미만인 경우에는 에너지 저장 능력이 떨어지는 문제점이 있고, 10,000 μm 초과인 경우에는 필름이 외부 충격에 취약해지는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

[0042] 한편, 본 발명에 따른 박막 구조가 적층되는 기판 (substrate)으로는 에너지 저장 소자용 전극에 사용되기에 적합한 다양한 기판이 사용될 수 있으며, 예를 들어 ITO, 금, 백금, 은, 니켈, 코발트 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 재료의 기판이 사용될 수 있다.

[0043] 한편, 본 발명은 또한 상기 에너지 저장 소자용 전극을 제조하는 방법을 제공하며, 본 발명에 따른 방법은,

[0044] a) 기판 상에 유기 용매 중에 분산된 단분자 화합물을 흡착시키는 단계;

[0045] b) 유기산과 전이금속 산화물 나노입자를 반응시킴으로써 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자를 제조하는 단계;

[0046] c) 상기 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자를 무극성 용매에 분산시킨 다음, 상기 a) 단계로부터 단분자 화합물과 반응시킴으로써, 상기 기판 상에 박막을 형성하는 단계; 및

[0047] d) 스퍼터링을 통해서 금속 입자를 상기 박막 내부로 도입하는 단계를 포함한다.

[0048] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 전이금속 산화물 나노입자 및 금속 입자의 종류, 박막층 적층 개수 및 두께, 기판의 재질, 단분자 화합물의 종류 등에 관한 사항은 전술한 바와 같다.

[0049] 도 1에는 본 발명에 따른 에너지 저장 소자용 전극의 제조방법에 대한 개략적인 공정도를 도시하였다.

[0050] 도 1을 참조하면, 먼저 기판 (110)을 유기 용매 중에 분산된 단분자 화합물의 분산액 (120)에 담그어 주는 과정을 통해서 기판 (110) 상에 상기 단분자 화합물을 흡착시키게 된다.

[0051] 다음 과정으로는, 유기산과 전이금속 산화물 나노입자를 반응시킴으로써 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자 (130)를 제조하게 된다. 사용가능한 유기산으로는 카르복실기를 갖는 유기산 화합물로서, 올레산, 팔미틱산 또는 그 혼합물 등을 예로 들 수 있다. 상기 유기산은 전이금속 산화물 나노입자와 반응함으로써 착화합물 나노입자를 형성하여 상기 전이금속 산화물 나노입자를 안정화시키는 역할을 수행하게 되지만, 추후 과정에서

아민기를 보유한 단분자 화합물과 반응하게 되면 단분자 화합물의 아민기로 치환되어 최종 결과물 상에서는 남지 않는다. 결국, 전기화학적으로 반응성이 없는 유기산이 최종 전극 상에서 제거되기 때문에 전극의 저항을 최소화하는 것이 가능하다.

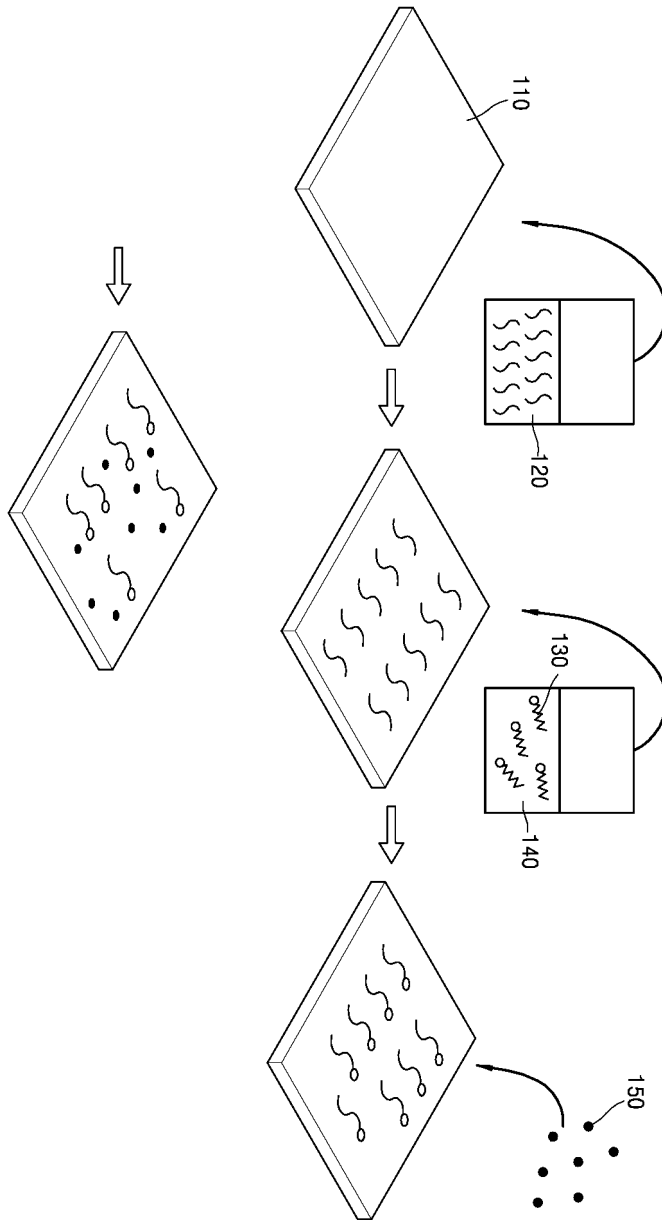
- [0052] 전술한 과정에 의해서 제조된 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자 (130)는 무극성 용매 (140) 중에 분산되어 기판 (110) 상에서 단분자 화합물과 반응하게 되며, 이러한 과정에 의해서 상기 나노입자 (130)의 유기산 부분은 상기 단분자 화합물의 아민기로 치환되어 기판 (110) 상에서 박막을 형성하게 된다. 이때, 상기 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 클로로포름 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [0053] 마지막 단계로서, 본 발명에서는 스퍼터링에 의해서 금속 입자 (150)를 상기 박막 내부로 도입하게 되는 바, 이때 스퍼터링은 25 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 10초 내지 1분 동안 수행될 수 있다.
- [0054] 즉, 본 발명에서는 간단한 스퍼터링 공정을 통해서 금속 산화물 입자 기반의 전극 내부에 전도성 금속 입자를 효과적으로 도입시키고, 전기화학적 성능을 향상시킴으로써 에너지 저장 밀도를 극대화시켰다. 이러한 금속 입자 스퍼터링 공정을 통해, 높은 에너지 밀도에 비해 상대적으로 낮은 전기 전도도를 갖는 금속 산화물 입자 기반 전극의 내부 저항을 낮추어 입자 간 전기적 통로를 확보함으로써 금속 산화물 입자가 갖는 에너지 저장 능력을 최대한으로 발현하도록 하였다.
- [0055] 본 명세서에서는 에너지 저장 소자용 전극 및 그 제조방법을 중심으로 서술하고 있으나, 제조된 전극은 단순히 에너지 저장 소자용 전극으로서 뿐만 아니라, 전극 내부의 저항을 줄여 전기적 이동도를 향상시킴으로써 전극의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 다양한 소자에 적용할 수 있다.
- [0056] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0057] 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자의 제조
- [0058] Sun 등이 이미 보고한 바대로 (S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. Li, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 273-279), 직경이 약 8 nm인 OA (올레산)-안정화 Fe₃O₄ 입자를 톨루엔 중에 서 합성하였다. Fe(acac)₃ (2 mmol), 1,2-헥사데칸디올 (10 mmol), OA (5 mmol), 올레일아민 (6 mmol)과 벤질 에테르 (20 mL)를 질소를 흘려주면서 혼합 교반하였다. 이 혼합물을 2시간 동안 200 ℃로 가열하고 질소로 둘러싸인 상태에서 1시간 동안 가열 환류하였다 (약 300 ℃). 열원을 제거하여 검은 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 이 혼합물에 에탄올 (40 mL)을 대기조건에서 첨가하였고 침전된 검은 물질을 원심분리를 통해 분리하였다. 검은 생성물을 OA (0.05 mL)와 올레일아민 (0.05 mL)의 존재 하에서 헥산에 용해시켰다. 원심분리 (6,000 rpm, 10분)를 적용하여 미분산 잔류물을 제거하였다. 결과물로서, 7 nm Fe₃O₄ 나노입자의 흑갈색 헥산 분산액이 얻어졌다.
- [0059] 본 발명에 따른 전극의 제조
- [0060] 본 발명에 따른 전극을 하기 과정, 즉 i) 단분자 화합물의 흡착 단계; ii) 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자의 흡착 단계; iii) 상기 i) 및 ii) 단계의 반복; 및 iv) 스퍼터링 공정 단계를 통해서 제조하였다.
- [0061] 기판 상에 단분자 화합물의 흡착
- [0062] 단분자 화합물로서 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethylamine), TREN)을 50 mg의 함량으로 에탄올 50 mL 중에 분산시킴으로써 1 mg · mL⁻¹의 농도로 분산액을 제조하였다. 이어서, 상기 분산액에 ITO 기판 (10 mm × 45 mm × 1 mm, Aldrich)을 25 ℃에서 20분 동안 침지시킴으로써 단분자 화합물이 흡착된 기판을 제조하였다. 이후, 깨끗한 에탄올 용액을 사용하여 1분 동안 세척 과정을 수행함으로써 기판에 약하게 흡착된 단분자 화합물의 잔류물을 제거하였다.
- [0063] 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자의 흡착
- [0064] 유기산-전이금속 산화물 착화합물을 250 mg의 함량으로 톨루엔 (혹은 헥산 혹은 클로로포름) 50 mL 중에 분산시킨 5 mg · mL⁻¹의 농도를 갖는 분산액을 제조하였다. 이어서, 단분자 화합물인 트리스(2-아미노에틸)아민 ((tris(2-aminoethylamine), TREN)이 흡착되어 있는 ITO 기판을 상기 분산액에 25℃에서 20분 동안 침지시킴으로써 단분자에 나노입자가 흡착되어 있는 기판을 제조하였다. 이후, 깨끗한 톨루엔 (혹은 헥산, 혹은 클로로포름) 용액에 1분 동안 세척 과정을 수행함으로써 기판에 약하게 흡착된 물질 (나노입자)을 제거하였다.

- [0065] 기관 상에 박막 형성
- [0066] 상기 단분자 화합물 흡착 단계 및 유기산-전이금속 산화물 착화합물 나노입자의 흡착 단계를 반복 수행함으로써, 기관 상에 원하는 두께 (0.01 μm ~ 10,000 μm)의 박막을 형성하였다.
- [0067] 스퍼터링 공정
- [0068] 상기 과정을 통해서 ITO 기관 상에 제작된 전극에 방전전류 5 mA 내지 100 mA의 범위에서 25 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 10초 내지 1분 동안 스퍼터링 공정을 수행하여 전극 내부에 금속 입자로서 Pt 입자를 주입하였다.
- [0069] 평가예
- [0070] 상기 실시예에 따라서 제조된 박막과, 금속 입자로서 Pt 입자가 도입되지 않은 박막의 층 개수에 따른 박막의 두께를 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2를 참조하면, Pt의 도입 유무에 관계없이 층 개수에 따라 두 종류의 박막, 즉 Pt가 도입되지 않은 (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 박막과 Pt가 도입된 Pt@ (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 박막의 두께가 일정하게 증가되는 것을 알 수 있다. 이는, 박막 전극에 도입되는 Pt가 어떠한 응집 현상 없이 고르게 박막 중에 분포한다는 사실을 의미하는 것으로서, 본 발명에 따른 전극이 나노 사이즈의 입자로 구성되어 있는 전극의 내부 표면 손실 없이 성능을 발현해 낼 수 있음을 의미한다.
- [0071] 또한, 본 발명에 따른 전극과, 금속 입자로서 Pt 입자가 도입되지 않은 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해서 순환 전압전류법 (cyclic voltammetry, CV)을 수행하였으며, 이때 Ag/AgCl 전극을 기준전극으로, Pt 와이어 전극을 상대전극으로 사용하였으며, 전해질은 0.1M의 Na_2SO_4 가 녹아있는 수계전해질을 사용하였다.
- [0072] 도 3에는 Pt@ (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 전극의 두께에 따른 순환 전압전류법 수행 결과를 도시하였으며, 도 3을 참조하면, 전극의 두께가 0.45 μm 에서 2.16 μm 로 증가함에 따라서 전극의 축전 용량도 균일하게 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 사실은 전극 내부에서 Fe_3O_4 나노입자와 Pt 입자가 고르게 분포되어 있다는 것을 의미하는 것으로서, 도 2의 결과에 부합하는 것이라 할 수 있다.
- [0073] 또한, 도 4에는 2.16 μm 두께의 Pt@ (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 전극과 2.51 μm 두께의 (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 전극의 성능 변화를 그래프로 비교 도시하였으며, 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 전극, 즉 Pt가 도입된 Pt@ (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 전극은 Pt가 도입되지 않은 (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 전극에 비해서 약 80%의 성능 증가를 나타내었다. 이러한 현상은 전극 내부에 도입되는 Pt 입자로 인해서 전극 내 전자 및 이온의 이동이 용이해진 결과로 설명될 수 있다.
- [0074] 더 나아가, 본 발명에 따른 전극의 구동 안정성을 테스트하기 위해서 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 주사속도에서 12000번의 CV 테스트를 수행하였다. 도 5에는 구동 안정성 테스트 결과를 도시하였으며, 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 Pt@ (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 전극은 12000번의 구동 이후에도 107%의 성능 유지를 나타낸다는 것을 알 수 있다.
- [0075] 한편, 상기 결과들을 바탕으로, 본 발명에 따른 전극을 리튬이온 배터리로 적용가능한지 여부를 테스트하기 위해서, Pt@ (TREN/OA- Fe_3O_4 NP)_n 박막 전극에 대해서 1M LiClO_4 아세토니트릴 전해질 중에서 순환 전압전류법을 수행하였다. 해당 전해질 중, 전극 반응은 하기와 같이 표시될 수 있다:
- [0076]
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{Li}_2\text{O}$$
- [0077] 도 6에는 0.5, 1, 5 및 20 mV/s 의 주사 속도에서 수행한 CV 측정 결과를 도시하였으며, 도 6을 참조하면, 측정된 주사 속도들에서 본 발명에 따른 전극은 동일하게 안정적인 성능을 발현하는 사실을 알 수 있다. 즉, 스퍼터링을 통해서 도입된 전도성의 Pt 금속 입자들로 인해서, 전극 내 전자 및 이온의 이동이 용이해지고, 결과적으로 전극의 성능이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.
- [0078] 마지막으로, 스퍼터링에 의한 금속 입자의 도입에 따른 전극 성능 향상이 탄소나노튜브 기반의 전극에도 적용가능한지 알아보기 위해서, Pt@ (CNT 다중층/ MnO_2) 전극에 대해서도 순환 전압전류법을 수행하였다. 이때, 전해질로는 0.1 M K_2SO_4 수계 전해질을 사용하였다. 도 7에는 Pt가 도입된 Pt@ (CNT 다중층/ MnO_2) 전극과 Pt가 도입되지 않은 (CNT 다중층/ MnO_2) 전극의 축전 용량을 비교한 그래프를 도시하였으며, 도 7을 참조하면 Pt@ (CNT 다중층/ MnO_2) 전극이 (CNT 다중층/ MnO_2) 전극에 비해서 약 65%의 성능 향상을 나타냄을 알 수 있다. 또한, Pt@ (CNT

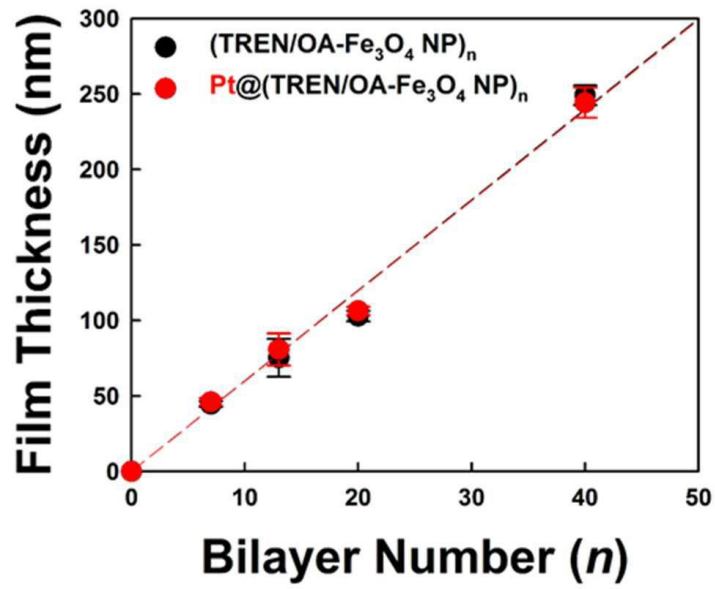
다중층/MnO₂ 전극에 대한 구동 안정성 테스트를 수행하였고, 그 결과를 도 8에 도시하였는 바, 도 8을 참조하면, Pt@CNT 다중층/MnO₂ 전극의 경우 1200번의 구동 이후에도 94.6%의 성능 유지를 나타낸다는 사실을 알 수 있었다.

도면

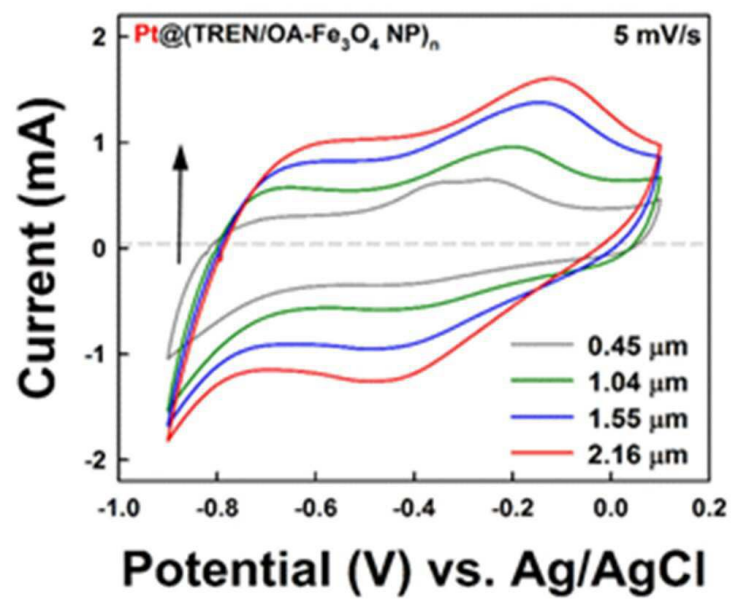
도면1



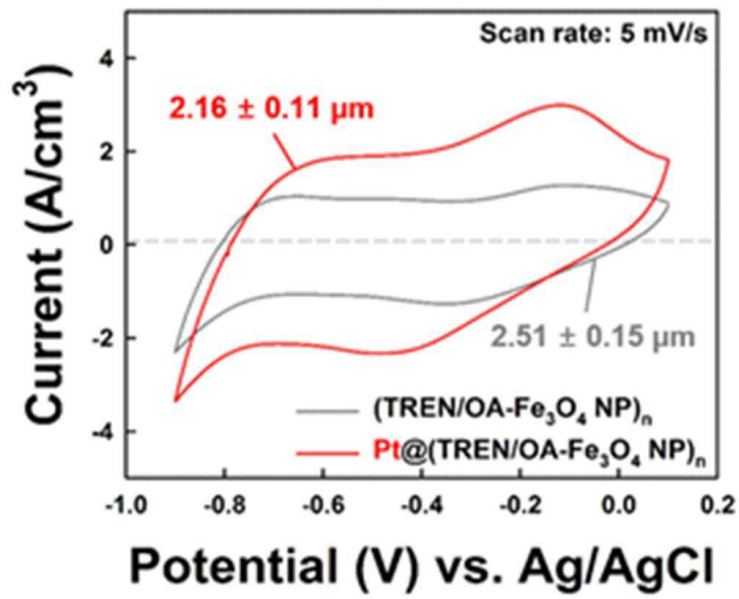
도면2



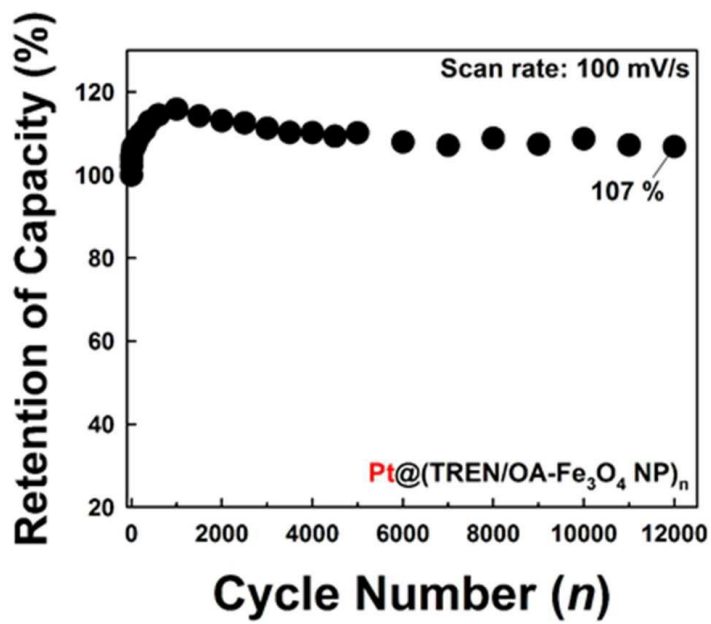
도면3



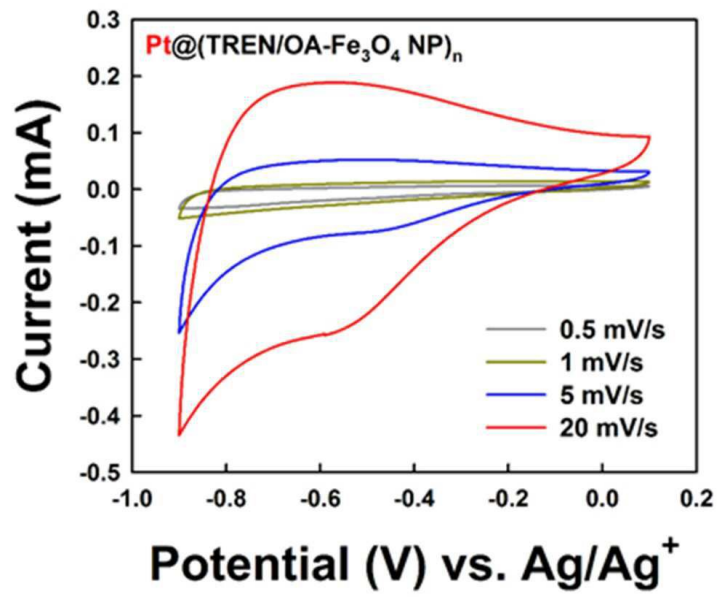
도면4



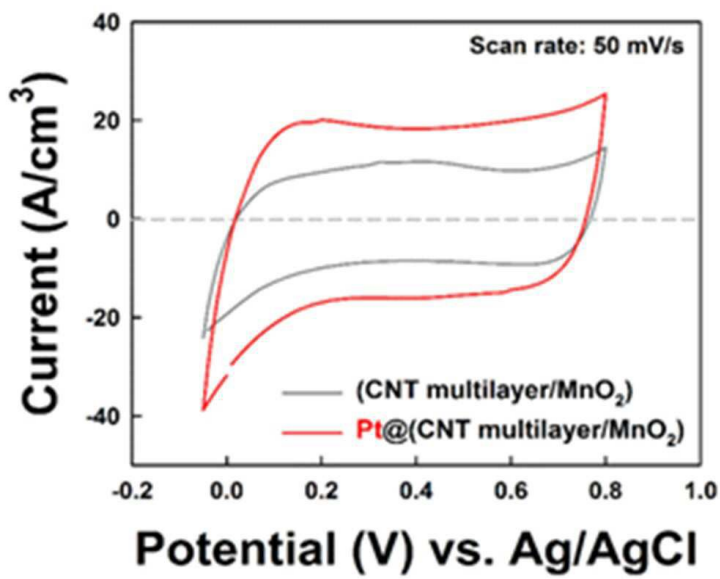
도면5



도면6



도면7



도면8

