(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월18일
(11) 등록번호 10-1578911
(24) 등록일자 2015년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/36 (2013.01) *H01G 11/34* (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2014-0086298
(22) 출원일자 2014년07월09일
심사청구일자 2014년07월09일
(56) 선행기술조사문헌
Y. Ko et al.,' Hydrophobic Nanoparticle-based Nanocomposite Films Using In Situ Ligand Exchange Layer-by-Layer Assembly and Their Nonvolatile Memory Applications,' 2013*
E. Vazquez et al., 'Functoinalization of carbon naonotubes for applications in materials science and nanomedicine,' 2010*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 206동 1004호 (잠원동, 신반포한신아파트)
고용민
경기도 고양시 일산서구 탄중로 488, 101동 401호 (일산동)
(74) 대리인
이처영, 장제환

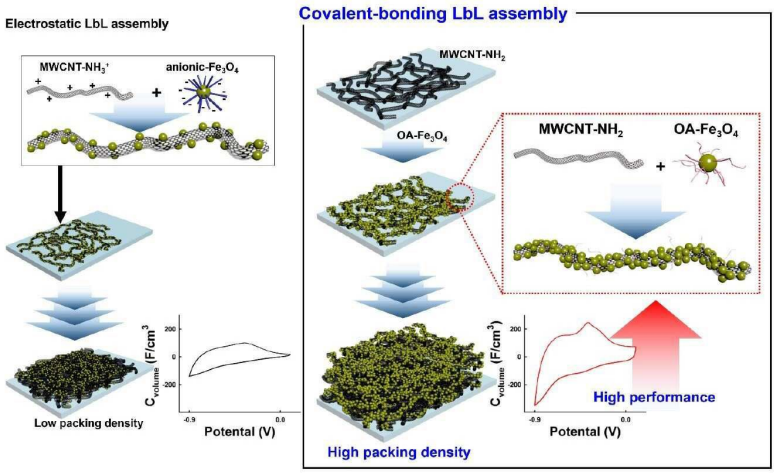
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 **다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 슈퍼 커패시터 전극을 위한 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 올레산으로 안정화된 전이금속 나노입자와 아민기(NH_2)간 친화도를 이용한 공유결합 기반의 층상 조립법(Layer-by-Layer Assembly)을 이용하여, 유기용매상에서 높은 입자 패킹 밀도를 갖는 다층박막 전극을 제공 한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2010-0029106
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 층상자기조립 기반 전위감응 나노복합체 제조 및 저항변환성 메모리소자 연구
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교
연구기간 2010.09.01 ~ 2015.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

다음 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 조립체의 다층박막 전극의 제조방법;

(a) 전극물질이 코팅된 기판 상에, 유기용매에 분산된, 아민기로 표면이 개질되어 있는 다중벽 탄소나노튜브(MultiWalled Carbon NanoTubes)를 흡착시키는 단계;

(b) 상기 기판에 흡착된 다중벽 탄소나노튜브 상에, 무극성 용매에 분산된, 올레산으로 안정화된 전이금속 나노입자를 흡착시켜 아민기와 전이금속 나노입자간의 공유결합을 유도하는 단계; 및

(c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 반복 수행하는 단계,

상기 전극은 축전용량이 233~263F/cm^3이고, 충방전 1000사이클 후의 잔류 정전용량이, 초기 정전용량의 98~99.5%임.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 전이금속 나노입자는 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 루테늄, 파라듐, 은, 카드뮴, 텅스텐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 조립체의 다층박막 전극의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 유기용매는 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 펜타놀로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상이고, 상기 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 아세톤, 2-펜타놀 및 메틸에틸케톤으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 조립체의 다층박막 전극의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 전극물질은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), AZO(aluminium zinc oxide), GZO(gallium zinc oxide), 금(Au) 및 BZO(boron zinc oxide)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 조립체의 다층박막 전극의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제2항의 방법에 의해 제조되고, 다층박막의 층수가 20일 때, 축전용량이 233~263F/cm^3이고, 충방전 1000사이클 후의 잔류 정전용량이, 초기 정전용량의 98~99.5%인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 조립체의 다층박막 전극.

청구항 8

제7항의 전극을 포함하는 슈퍼 캐퍼시터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아민기(NH_2)와 전이금속 나노입자 간 친화도를 이용한 공유결합 기반의 층상 조립법(Layer-by-Layer (LbL) Assembly)을 통해 제조된 높은 입자 패킹 밀도를 가지는, 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기, 전자 제품이나 스마트 그리드 관련 제품에서 안정적인 에너지의 공급 은 중요한 요소 중 하나이다. 일반적으로 이런 기능은 커패시터(capacitor)에 의해 제공된다(J.R. Miller et al. *Science*, 2008, **321**:651-652;P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, 2008, **7**:845-854). 커패시터는 전기, 전자 제품이나 스마트 그리드 관련 제품의 회로에서 전기를 모아서 저장하였다가 내보내는 기능이 있어서, 회로 내의 전기적 흐름을 안정화시키는 역할을 한다.

[0003] 전기화학적(Electrochemical) 커패시터는 일반적으로 전하 충전 메커니즘(charge-storage mechanism)에 따라서 (1) 탄소전극(예를 들어, 활성화된 탄소, 탄소나노튜브(CNTs), 그라핀 등)을 가진 전기적 이중층 커패시터(electric double-layer capacitors, 이하 EDLCs로 표기)와 (2) 고용량 금속 산화물(내지 전도성 고분자)전극을 가진 의사커패시터(pseudocapacitor)로 구분 된다(A. Alzubaidi et al. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**: 7681-7686; T. Hiraoka et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**:422-428; C. Emmenegger et al. *J. Power Source*, 2003, **124**:321-329; X. Donget et al. *Langmuir*, 2012, **28**:293-298; L. Hu et al. *ACS Nano*, 2011, **5**: 8904-8913; X. Zhang et al. *ACS Nano*, 2011, **5**:2013-2019; C. Peng et al. *Energy, Environ. Sci.*, 2010, **3**:1499-1502).

[0004] 일반적으로, EDLCs는 전극 물질의 표면에 정전기 전하를 충전하며, 반면에 의사커패시터(pseudocapacitors)는 전극과 전해액 사이를 이동하는 의사커패시터 전자에 근거하는 유도전류 산화환원 반응(Faradaic redox reaction)에 의하여, 이중층(예를 들면, 표면에서의 전기흡착과정)과 전극 물질의 벌크(bulk)에 전하를 충전한다. 이론적으로 전이금속 산화물이 나노 크기의 입자로 있을 때 높은 정전용량(capacitance)을 가지는 것으로 알려져 있으며, 전이금속 나노입자가 의사커패시터로서 통상의 EDLCs(EDLC의 경우 0.17 ~ 0.20 전자/원자가 접근 표면에 저장가능하고, 반면 의사 커패시터는 전극 벌크와 접근 표면에서 2.5 전자/원자를 저장 가능하다)보다 높게 전하량을 충전한다(I.E. Rauda et al. *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**:1113-1124; P. Ragupathy et al. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**:6303-6309; D. Lee, M.F. Rubner, R.E. Cohen, *Nano Lett.*, 2006, **6**:2305-2312). 이것은 다수의 특징들(예를 들어, 크기, 결정도, 결정 구조, 나노구조 형태)과 슈퍼 커패시터의 전기화학 행동에 강하게 영향을 끼치는 전이금속 나노입자들에 흡착된 양, 또한 연구되어 왔다(I.E. Rauda, V. Augustyn, B. Dunn, S. Tolbert, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**:1113-1124; P. Ragupathy, D.H. Park, G. Campet, H.N. Vasa, S.J. Hwang, J.H. Choy, N. Munichandraiah, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**:6303-6309; D. Lee, M.F. Rubner R.E. Cohen, *Nano Lett.*, 2006, **6**:2305-2312). 나노입자들의 특징들을 고려하면, 수용성 매질에서 보다 유기 매질(media)에서 전이금속 나노입자들의 합성이 좀 더 바람직하다(S. Sun, *Adv. Mater.*, 2006, **18**:393-403; J. Park et al. *Nat. Mater.*, 2004, **3**:891-895).

[0005] 기존의 커패시터는 높은 출력에 비해 낮은 에너지 밀도를 갖는 반면, 배터리는 에너지 밀도는 높지만 출력이 낮고 수명이 짧은 단점이 있었다(S.W. Zhang et al. *Energy Mater.*, 2008, **3**:1384-1404; W. Wei et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**:1697-1721; E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**:1774-1785; L. Lai et al. *ACS Nano*, 2012, **6**: 5941-5951; J.J. Xu et al. *ACS Nano*, 2010, **4**:5019-5026; H.L. Wang et al. *Nanoscale*, 2010, **2**:2164-2170; K. Zhang et al. *Chem. Mater.*, 2010, **22**:1392-1402; A.K. Mishra et al. *J.*

Phys. Chem. C, 2011, **115**: 14006-14013). 이에 따라 높은 출력과 함께 고용량의 에너지 밀도를 갖는 슈퍼 커패시터의 필요성이 대두되었다.

[0006] 최근에, 하이브리드 슈퍼 커패시터 전극들은 빠른 표면 산화환원 반응을 가진 전이금속 나노입자들과 상호 연결된 3D 다공성 네트워크 구조로 된 전도성의 다중벽 탄소나노튜브들로 구성되었고, 고 정전용량은 고 파워 밀도 하에서, 전이금속 나노입자들의 고 에너지 밀도를 달성하기 위해 쓰여져 왔다. 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 기반의 전극과 관련된 중대한 주제는, 전이금속 나노입자로 채워진 다중벽 탄소나노튜브 매트릭스(matrix)의 허공 체적(void volume)이며, 다공성 다중벽 탄소나노튜브 구조(framework)에 전도성을 준다. 이 주제는 제한된 체적 전극의 좋은 방전용량비와 에너지 밀도가 증가하는데 근접하게 관련되어 있다. 부가적으로, 전극의 장기적 안정성 또한 하이브리드 슈퍼 커패시터에 요구된다. Jiang et al.은 니켈 나노입자가 삽입된, 수직으로 맞춰진 탄소나노튜브 포레스트(forest)로 제조된 전극에서 축전 용량(100 mV/s의 주사 속도(scan rate)에서 1.26 F/cm^3)은 순수 탄소나노튜브 포레스트 표본의 축전 용량보다 5.7배나 더 크며, 그것의 슈퍼 커패시터 역시 10000 사이클 후에 초기 정전용량의 94.2%가 남아 있었다고 보고하였다(Y. Jiang et al. *Nano Lett.*, 2013, **13**: 3524-3530). 그러나, 진공-보조된 전기 도금법은, 고성능 의사커패시터(pseudocapacitor)전극을 위한 탄소나노튜브 포레스트 위에 집적 패킹된 니켈 나노입자들로 제조되었고 부분적으로 이용했지만, 저비용으로 큰 전극을 양산하기 위해 단순화된 용액 제법이 요구되었다.

[0007] Zhang et al.은 용액 혼합 과정을 거쳐서 얻은 산화구리(CuO) 탄소나노튜브 나노 복합체 전극이 순수한 탄소나노튜브 전극보다 비정전용량(specific capacitance (X. Zhang et al. *ACSNano*, 2011, **5**:2013-2019).

[0008] 또 다른 접근은, 층상(Layer-by-Layer, LbL)조립법으로, 반대로 전하된 물질들 사이에서 정전기적 상호작용을 이용하여 맞춤 구성으로, 나노미터 수준으로 두께를 조절한 초박막 슈퍼 커패시터를 제조하는 쉬운 방법을 제공한다(D. Lee et al. *Nano Lett.*, 2006, **6**:2305-2312 ; F. Caruso, R.A. Caruso, *Science*, 1998, **282**:1111-1114; P. Podsiadlo et al. *Science*, 2007, **318**:80-83; G. Decher, *Science*, 1997, **277**:1232-1237; C. Jiang et al. *Nat. Mater.*, 2004, **3**:721-728; N. Zhao et al. *Langmuir*, 2005, **21**:4713-4716).

[0009] Lee et al.은 최근에 주사 속도가 10 mV/s에서 246 F/cm^{3}의 고 축전 용량인 정전기적 LbL-조립된 다중벽 탄소나노튜브 다층/산화망간전극을 제시하였다(S.W. Lee et al. *ACS Nano*, 2010, **4**:3889-3896).

[0010] 이들 전극들은 1000 사이클 후에 초기 정전용량이 11.6%가 감소되었음을 보였다. 또한, Hyder et al.은 TiO_2 나노입자가 코팅된 양이온 고분자 전해액(즉, 절연된 고분자)과 음이온 다중벽 탄소나노튜브로 구성된 정전기적 LbL 막 전극(TiO_2가 ~ 50wt% 적재된)이 1 mV/s의 주사속도에서 228 19 F/cm^3(262 19 F/g)의 최대 정전용량을 보였고, 1000 사이클 후에 관찰된 막 전극의 비정전용량(specific capasitance)의 손실은 7%라고 보고 하였다(M.N. Hyder et al. *Nano Lett.*, 2013, **13**:4610-4619).

[0011] 이러한 기존 방법에 따르면, 동일한 전하를 가지는 수용성 나노 입자들 간의 정전기적 반발에 의해 나노입자 층의 패킹 밀도(< 30%)가 제한되는 경향이 있다(K.C. Grabar et al. *Langmuir*, 1996, **12**:2353-2361; J. Schmitt et al. *Adv. Mater.*, 1997, **9**: 61-65). 즉, 기존의 정전기적 방식의 층상 조립법은, 다층박막을 제조시에 물에서 분산된 분산액으로 전극을 제조함으로 인해 패킹밀도가 매우 낮은 문제가 있었다.

[0012] 기존의 하이브리드 슈퍼 커패시터를 위한 전극들의 경우, 산화구리 탄소나노튜브 복합체 전극은 비정전용량이 순수한 나노튜브 전극보다, 2.6배 높지만, 1000 사이클 후에, 초기 정전용량의 약 83%가 유지되었고, 정진기적 층상 조립된 다중벽 탄소나노뷰트와 산화망간 다층박막 전극은 246 F/cm^{3}의 축전 용량을 가지며, 1000 사이클 후에 초기 정전용량의 88.4 %가 유지되었으며, 산화티탄 나노입자가 코팅된 양이온 고분자전해액과 음이온 다중벽 탄소나노튜브로 구성된 정전기적 조립막 전극(산화티탄이 ~ 50 wt% 적재된)이 228 19 F/cm^3 인 최대 정전용량을 보였고, 1000 사이클 후에 초기 정전용량의 93 %가 유지되었다. 따라서 기존의 방법으로 제조된 다층박막 전극들은 수용성 나노입자 사이에 정전기적 반발에 의해 패킹밀도가 낮으며, 제한된 체적에서 비교적 낮은 정전용량을 가지며, 낮은 효율 능력과 짧은 주기 사이클링을 가지며, 일정한 횟수의 사이클링 후에는 초기 정전용량과 비교 시에 손실이 많은 점, 고비용인 문제점이 있었다.

[0013]

[0014] 이에 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여, 예의 노력한 결과, 아민기와 전이금속 나노입자간의 공유결합을 기반으로 층상 조립법을 이용하여 유기용매에서 분산된, 다중벽 탄소나노튜브와 무극성용매에서 분

산된 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자간의 다층박막 전극을 제조한 결과, 패킹밀도와 정전용량이 현저히 높아지는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 입자 패킹 밀도가 높은 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 간의 다층박막 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 다층박막을 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막의 제조방법을 제공한다:

[0018] (a) 기판 상에, 유기용매에 분산된, 아민기로 표면이 개질되어 있는 다중벽 탄소나노튜브(MultiWalled Carbon NanoTubes)를 흡착시키는 단계; (b) 상기 기판에 흡착된 다중벽 탄소나노튜브 상에 무극성 용매에 분산된, 올레산으로 안정화된 전이금속 나노입자를 적층시켜 아민기와 전이금속 나노입자간의 공유결합을 유도하는 단계; 및

[0019] (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 반복 수행하는 단계.

[0020] 본 발명은 또한, 다음 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 전극의 제조방법을 제공한다:

[0021] (a) 전극물질이 코팅된 기판 상에, 유기용매에 분산된, 아민기로 표면이 개질되어 있는 다중벽 탄소나노튜브(MultiWalled Carbon NanoTubes)를 흡착시키는 단계;

[0022] (b) 상기 기판에 흡착된 다중벽 탄소나노튜브 상에 무극성용매에 분산된, 올레산으로 안정화된 전이금속 나노입자를 적층시켜 아민기와 전이금속 나노입자간의 공유결합을 유도하는 단계; 및

[0023] (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 반복 수행하는 단계.

본 발명은 상기 방법으로 제조된 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 전극을 제공한다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 공유결합 기반의 층상 조립법(Layer-by-Layer assembly)을 이용한 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 제조 방법은, 기존의 정전기적 층상 조립법으로 제조한 다층박막 전극보다, 높은 입자 패킹 밀도를 가지는 다층박막을 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 우수한 성능을 가진 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터를 제조할 수 있다. 또한 본 발명은 용액 공정인 층상 조립법을 기반으로 한 소자 제작방법이므로 활물질 혹은 기판의 선택에 따라 유연하고(flexible), 신축성있는(stretchable) 소자에도 충분히 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 기존의 정전기적 결합 층상 조립법(Layer-by-Layer assembly) 으로 제조된 (MWCNT-NH_3^+/음이온 옥타키스-산화철나노입자)다층박막과 본 발명의 실시 형태인, 리간드-교환 층상 조립법(Ligand-exchange Layer-by-layer assembly)으로 아민기-다중벽 탄소나노튜브와 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자 다층박막을 제조하는 방법의 비교를 위한 개념도이다.

도 2는 (a) 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자의 고분해능 주사 현미경이미지(HR-TEM), (b) $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층막의 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼(FT-IR), (c) $MWCNT\text{-}NH_2$ /$OA\text{-}Fe_3O_4$ NP 다층의 주파수와 질량 변화, (d) $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=5,10,15,20}$ 다층의 총 막 두께를 단면(cross-sectional) 주사현미경(SEM)으로 측정한 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) $MWCNT\text{-}NH_2$/ $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP, (b) $MWCNT\text{-}NH_3^+$/음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP, 물 접촉각으로 측정된 (c) (2 mg/mL의 $MWCNT\text{-}NH_2$/ 10mg/mL 의 $OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층과 (d) (2 mg/mL의 $MWCNT\text{-}NH_2$/ 0.1mg/mL 의 $OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층의 고분해능 주사현미경(HR-TEM) 이미지이다(홀수는 $MWCNT\text{-}NH_2$, 짝수는 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP가 적층된 층을 나타낸다).

도 4는 (a) 300K에서 측정된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=5,10,15}$의 다층 막, (b)다층 막의 범위 내에 흡착된 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP의 질량으로 구분된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=5,10,15}$의 다층막, (c) 5K에서 측정된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=5,10,15}$의 다층막의 자화 곡선(magnetization curve), (d) 150 Oe를 사용하여 측정한 제로-자기장 냉각(zero-field-cooling, ZFC)과 자기장 냉각(field-cooling)의 온도 의존성 그래프이다.

도 5는 이중층 수(n)의 함수로서 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=5,10,15,20}$ 의 다층막의 전기 전도도이다.

도 6는 (a) 5mV/s의 주사 속도(scan rate)에서 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=5,10,15}$인 다층 전극의 주기전압곡선(cyclic voltamogram), (b) 이중층 수의 함수로 50mV/s의 주사속도에서의 LbL-조립된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$층 전극의 총 집적 전하, (c) (5 내지 400mV/s)의 주사 속도일 때 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$층 전극의 주기 전압곡선(Cyclic voltammogram), (d) 2 내지 10 A/g의 다른 전류 밀도 범위에서 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$층 전극의 정전류 충방전 곡선(Galvanostatic charge-discharge curve)이다.

도 7은 (a) 45nm 두께의 $(MWCNT\text{-}NH_3^+$/음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP), 55nm 두께의 $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)$, 40nm 두께의 $(MWCNT\text{-}\ NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)$ 전극 막을 50 mV/s의 속도로 주사(scan)한 주기 전압곡선, (b) 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/mL의 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP 용액에서 얻어진 부하량이 각각 28, 42, 54, 68, 78 wt% $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP 일 때, $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP가 부하된 기능으로서 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)$ 다층 전극의 전도성 곡선, (c) $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP의 흡착량의 기능으로서 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)$의 다층 전극의 체적 전하용량 그래프이며, 내부는 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP가 고정된 $MWCNT\text{-}NH_2$ 구조의 주사현미경(TEM) 이미지이다. (d) $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$층과 $(MWCNT\text{-}NH_3^+$/음이온 옥타키스-$Fe_3O_4\ NP)_{20}$층의 다층 전극은 100 mV/s의 일정한 주사 속도에서의 긴 주기 성능(long-cycle performance)이 보여진다.

도 8은 $MWCNT\text{-}NH_2$, $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP와 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_1$ 막의 FT-IR 스펙트라이다.

도 9는 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$과 $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_{20}$ 다층막의 주기 전압곡선(Cyclic Voltammograms)이다(전해질로서 0.1M의 황산나트륨과 주사 속도(scan rate)가 50 mV/s일 때).

도 10은 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$ 다층막의 체적 정전용량 그래프 이다(Volumetric capacitance)(주사 속도(scan rate)가 5에서 400 mV/s일 때).

도 11은 $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_{20}$과 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$ 전극의 정전류식 충방전 곡선이다(전류 밀도가 2A/g일 때).

도 12는 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$층의 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP가 각 층에 조립된 이미지이며, 1000 사이클 후의 잔류 정전용량에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 도면상의 동일 구성요소에 대해서는 동일 참조부호(측 정단위 등)를 사용하고 동일 구성요소에 대한 중복된 설명은 중요하지 않은 경우에 생략할 수 있다.

[0028] 아래 첨자로 된 숫자는 다층막의 층수를 의미하고, 소문자측정 단위 옆의 "/"외에 "/"는 이중층에서 층의 물질을 구분하는 표시이다.

[0029]

[0030] 본 발명은, 유기용매 상에서 리간드-교환 층상 조립법(Ligand- exchange Layer-by-layer assembly)을 통하여, 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 올레산으로 안정화된 전이금속 나노입자의 다층박막을 성공적으로 생성할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한 이들 다층박막을 이용한 전극을 제조하여, 우수한 성능을 가진 슈퍼 커패시터에 이용할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0031] 즉, 본 발명의 일 실시예에서는 리간드-교환 층상 조립법을 이용하여 유기용매에 분산된, 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 무극성용매에 분산된, 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자간의 공유결합을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 다층박막이 교차적으로 n개의 층으로 적층할 경우, 패킹밀도가 높은 다층박막을 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0032]

[0033] 본 발명에서는 유기용매 내에서 리간드-교환 층상 조립법을 이용하여다양한 전이금속 산화물 나노입자를 이용하여, 다공성인 다중벽 탄소나노튜브와 다층박막을 형성할 수 있는 장점이 있다. 전이금속 산화물은 나노크기의 입자로 있을 때 높은 정전용량을 가지는데, 그 성질을 유지하기 위해서는 유기 용매 내에서의 합성이 바람직하며, 효율적으로 적층하기 위해 분산액의 형태로 제조하여, 적층 전에 초음파로 균일한 상태가 되게 하였다.

[0034] 다중벽 탄소나노튜브는 다공성으로, 탄소나노튜브 자체로도 전도성을 가지나, 본 발명에서 제조한, 아민기로 표면을 개질한 탄소나노튜브의 기공에 전이금속이 끼워지는, 리간드-교환 층상 조립법을 이용하여 제조된 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자의 다층박막은 우수한 전도성 뿐 아니라, 다른 전기화학적 성질의 확인으로 전극으로써 사용가능한 것을 확인하였다.

[0035] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 다음 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막의 제조방법을 제공한다:

[0036] (a) 기판 상에, 유기용매로 분산된, 아민기로 표면이 개질되어 있는 다중벽 탄소나노튜브(MultiWalled Carbon NanoTubes)를 흡착시키는 단계;

[0037] (b) 상기 기판에 흡착된 다중벽 탄소나노튜브 상에, 무극성용매에 분산된, 올레산으로 안정화된 전이금속 나노입자를 적층시켜 아민기와 전이금속 나노입자간의 공유결합을 유도하는 단계: 및

[0038] (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 반복 수행하는 단계.

[0039] 본 발명에서는 유기 용매 내에서 적층을 실시하기 때문에 전이금속 나노입자의 적층이 좀 더 효율적으로 이루어질 수 있으며, 다공성인 다중벽 탄소나노튜브와 산화철 나노입자를 이용하여 적층한 결과, 탄소나노튜브의 기공에 산화철 나노입자가 패킹되는 형태로 다층박막이 제조되었다

[0040] 상기에서 (a)와 (b) 단계를 반복 수행함으로써, 홀수 층에 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브 층이, 짝수 층에 전이금속 나노입자가 적층되는데 이 접근된 두 층은 탄소나노튜브 기공에 전이금속 나노입자가 패킹된 형태로 적층된다. 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자는 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브가 코팅된 기판 바로 위에 증착되었다. 이 경우에, 올레산 리간드는 산화철 나노입자의 표면에 느슨하게 결합되어 있다가, 다중벽 탄소나노튜브의 아민기와 산화철 나노입자 사이의 높은 친화력에 기인한 리간드-교환반응에 의해 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브로 교체될 수 있다.

[0041] 즉, (MWCNT-NH_2/전이금속 나노입자)$_n$ 형태의 다층박막을 제조할 수 있다. n은 원하는 층수가 가능하며, 1 ~ 1000이며, 바람직하게는 1 ~ 50일 수 있다. 본 발명에서는 n = 5, 10, 15, 20으로 제조하였다.

[0042]

[0043] 한편, ITO 전극물질이 코팅된 기판을 이용할 경우, 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 전극을 제조할 수 있다.

[0044]

[0045] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서, 다음 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막 전극의 제조방법을 제공한다:

[0046] (a) 전극물질이 코팅된 기판 상에, 유기용매에 분산된, 아민기로 표면이 개질되어 있는 다중벽 탄소나노튜브를 흡착시키는 단계;

[0047] (b) 상기 기판에 흡착된 다중벽 탄소나노튜브 상에, 무극성용매에 분산된 올레산으로 안정화된 전이금속 나노입자를 적층시켜 아민기와 전이금속 나노입자간의 공유결합을 유도하는 단계: 및

[0048] (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 반복 수행하는 단계.

[0049] 본 발명에 있어서, 상기 전이금속 나노입자는 티타늄, 바나듐, 크롬 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 루테늄, 파라듐, 카드뮴, 텅스텐, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금으로 이루어진 군에서 선택되는하나이상의 금속산화물일 수 있으며, 바람직하게는 Fe_3O_4, MnO, RuO_2, TiO_2를 사용하며, 더욱 바람직하게는 Fe_3O_4를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 상기 전이금속 나노입자는 산화철 나노입자를 사용하여 다층박막을 적층했으며, 다른 전이금속 나노입자의 적층가능성을 보기 위하여, 산화망간(MnO)과 산화티탄(TiO_2) 나노입자를 사용하여, 산화철 나노입자와 같은 방법으로 다중벽 탄소나노튜브와의 다층박막을 적층하였다.

[0051] 결과적으로, 상기 언급한 두 전이금속 산화물 나노입자의 다층박막 적층은 가능했으며, 이것은 산화철 나노입자 외의 다른 전이금속 산화물 나노입자도 다중벽 탄소나노튜브와 다층박막을 적층할 수 있음을 확인하였다.

[0052]

[0053] 본 발명에 있어서, 상기 유기 용매는 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 펜타놀로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상이고, 상기 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 아세톤, 2-펜타놀 및 메틸에틸케톤으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있고, 유기용매로는 에탄올, 무극성용매로는 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명에서, 다층박막 및 다층박막 전극을 제조할 때, 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브는 유기용매로 에탄올을, 올레산으로 안정화된 전이금속 나노입자는 무극성용매로 톨루엔을, 각각 분산액으로 제조하여, 사용하였다.

[0055] 기존의 물을 사용하여 분산액으로 제조한, 정전기적 방식의 층상 조립의 다층박막보다 패킹밀도가 높으며, 전이금속 나노입자의 전기화학적 성질이 우수한 것으로 확인되었다.

[0056]

[0057] 본 발명에 있어서, 상기 기판에 코팅된 전극물질은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), AZO(aluminium zinc oxide), GZO(gallium zinc oxide), 금(Au) 및 BZO(boron zinc oxide)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 전극물질일 수 있으며, 바람직하게는 ITO(indium tin oxide)를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058]

[0059] 본 발명에서 제조된 다중벽 탄소나노튜브/전이금속 나노입자 다층박막전극의 전기화학적 특성을 측정하기 위해서, ITO로 코팅된 기판을 사용하여 상기 기판에 다층박막을 적층하여 전극을 제조하였다. 상기 제조한 다층박막을 이용하여 커패시터로 제조하기 위해서는 전극 형태로 사용가능하기 때문에 전극물질인 ITO가 코팅된 기판을 사용하였다. ITO가 코팅된 기판은, 유리(glass)재질 위에 ITO가 코팅되어 있는 기판을 사용하였다.

[0060] 다층박막이 적층된 전극을 작업 전극으로 (working electrode) 사용하여 주기적 전압측정(volumetric voltammogram)과 정전류식 충방전 측정으로 확인하였다. 또한 정전기적 방식으로 결합된 다층박막 전극과의 비교를 위해, 물에 분산된 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자 분산액과 펜타사이클로 옥타실옥산 옥타키스 하이드레이트-옥타키스(테트라메틸암모늄) 분산액을 사용하여, ITO 기판에 암모늄기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 옥타키스-산화철 나노입자의 다층박막을 적층하여 전극을 제조하였다. 또 다른 정전기적 결합 기반의 전극으로 아민기로 개질한 다중벽 탄소나노튜브와 카복실기로 개질한 탄소나노튜브의 다층박막도 같은 ITO로 코팅된 기판을 사용하여 전극을 제조하였다. 암모늄기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 옥타키스-산화철 나노입자의 다층박막 ITO전극과 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자 다층박막 ITO전극은 각각 패킹밀도가 1.2 g/cm^3, 1.92 ~ 1.96 g/cm^3이었으며, 총 축전 용량은 각각 69 F/cm^3 , 233 ~ 263 F/cm^3 이었다. 또한 아민기로 개질한 다중벽 탄소나노튜브와 카복실기로 개질한 탄소나노튜브의 다층박막 ITO전극의 총 축전 용량은 141 F/cm^3 이었다. 따라서 기존의 정전기적 층상 조립법 다층박막 전극 보다, 본 발명의 아민기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자 다층박막 ITO전극이 우수한 패킹밀도와 정전용량을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

[0061]

[0062] 공유결합을 기반으로 한 리간드-교환방식의 다중벽 탄소나노튜브와 산화철 나노입자의 다층박막 전극의 주기적 전압측정(CV)은, 정전기적 결합 방식으로 적층되어 만들어진 다중벽 탄소나노튜브와 옥타키스-산화철 나노입자의 다층박막과 아민기로 개질한 다중벽 탄소나노튜브와 카복실기로 개질한 탄소나노튜브의 다층박막과 비교했을 때, 이중층 정전용량의 특성을 가진 형태의 그래프는 유사하나, 전류수준은 다중벽 탄소나노튜브와 산화철 나노입자의 다층박막 전극이 우수하며, 이것으로 리간드-교환 층상 조립법을 이용해 공유결합을 기반으로 한 다층박막 전극의 우수성을 확인할 수 있었다. 또한 금이 코팅된 기판에 다층박막을 적층한 전극은 FT-IR의 ATR 모드에서 측정을 위해서 제조하였다. 카복실레이트 이온기($-COO^-$)가, 두 개의 산소 원자들을 거쳐 철에 결합된 킬레이팅 리간드나, 한 개의 산소 원자만을 거친 철에 결합하여 한자리 리간드(monodentate ligand) 역할을 하지만, 각OA-Fe_3O_4 NP 주위의 카복실레이트에 기반한 리간드는 철과 높은 친화력을가진 기능기를 포함하는 계면활성제로서 교체될 수 있다. 이 리간드 교환은MWCNT-NH_2의 NH_2기와 Fe_3O_4 NP에서 결합된 OA 리간드 사이에서 일어나며, FT-IR로 확인하였다.

[0063] 본 발명은 리간드 교환 층상 조립법을 이용한 다중벽 탄소나노튜브와전이금속 나노입자 다층박막 전극을 제조하여 기존의 정전기적 조립방법으로 제조된 다층박막보다 높은 패킹밀도와 높은 체적 용량값을 가짐을 확인하였다(도 1).

[0064] 다중벽 탄소나노튜브와 산화철 나노입자의 다층박막을 적층한 ITO전극은 슈퍼 커패시터로서 우수한 성능을 보임을 확인하였다. 상기 다중벽 탄소나노튜브와 산화철 나노입자의 다층박막의 두께는, n = 20일 때 133 nm 이었다.

[0065] 본 발명에서 제조된 다중벽 탄소나노튜브와 산화철 나노입자의 다층박막 ITO 전극의 다층 패킹 밀도는 1.92 ~1.96 g/cm^3(Fe_3O_4의 농도는 5.0 g/cm^3)이었고, 다중벽 탄소나노튜브층 및 올레산-산화철 나노입자층의 축전 용량은 각각 16 ~ 22 Hz(*m* 이 0 ~ 330 ng/cm^2) 및 74 ~ 52 Hz(*m*이 0 ~ 1100ng/cm^2)이었고, 아울러 상기 전극의 전도율은 90 ~ 100 S/m이었으며, 총 전하량 밀도는 6.0 ~ 7.0 mC/cm_2이었고, 최고 체적 정전용량은 233 ~ 263 F/cm^3(113 ~ 143 F/g)이었으며, 충방전 1000 사이클 후에 잔류정전용량은, 초기 정전용량의 98 ~ 99.5 %이었다.

[0066]

[0067] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 방법으로 제조된 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 다층박막; 233 ~ 263 F/cm^3인 축전 용량과 잔류 정전용량이 충방전 1000 사이클 후에 초기 정전용량의 98 ~ 99.5 %인 특성을 가지는 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 다층박막전극; 및 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터에 관한 것이다.

[0068]

[0069] **실시예**

[0070] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다. (이하 MWCNT: 다중벽 탄소나노튜브, MWCNT-NH_2: NH_2로 개질화된 다중벽 탄소나노튜브, MWCNTs-COOH; 카복실기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브, NP: 나노 입자, OA: 올레산, OA-Fe_3O_4 NP: 올레산으로 안정화된 산화철 나노입자, LbL: Layer-by -Layer, MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP: NH_2로 개질된 다중벽 탄소나노튜브/올레산으로 안정화된 산화철 나노입자의 다층박막)

[0071] 실시예 1 : 다층박막의 제조

[0072] 1-1. MWCNTs-COOH의 제조

[0073] 깨끗한 MWCNT(순도 90%, 외각 직경 10nm, 10 ~ 20 m, cntmaster@nano-sol. 제조)를 황산/질산으로 70℃에서 2시간 동안 처리하여, 카복실기로 개질된 MWCNT(이하 MWCNTs-COOH로 표기)를 제조하였다.

[0074] 1-2. MWCNT-NH_2의 제조

[0075] 실시예 1-1에서 제조된 MWCNTs-COOH에 *N*-ethyl-*N'*-(3-dimethylamino propyl)carbodiimide methiodide(EDC, 98 % Alfa Aesar 제조) 800mg을 첨가하여 과량의 에틸렌디아민(ethylene-diamine)과 5시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응 현탁액은 분획분자량(molecular weight cut off, MWCO)이 12000-14000이 되도록 투석하고 적어도 일주일동안 부산물과 잔여물을 제거하였다. MWCNT-NH_2 현탁액을 제조하고 LbL 조립을(assembly) 하기 전에 간단히 초음파 처리하였다.

[0076] 1-3. (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$, (MWCNT-NH_2/OA-TiO_2 NP)$_n$

[0077] (MWCNT-NH_2/OA-MnO NP)$_n$ 다층박막의 제조(Multilayer build up)

[0078] 올레산으로 안정화된 전이금속 산화물(OA-Fe_3O_4, OA-TiO_2, MnO) NPs를 각각 톨루엔에 분산시키고, 실시예 1-2에서 제조한 MWCNT-NH_2을 에탄올에 분산시켜, 각각 10 mg/mL, 2 mg/mL의 농도로 제조하였다. 기판(석영이나 실리콘)을 RCA 용액(H_2O:NH_3:H_2O_2 = 5:1:1, v/v/v)을 사용하여 세척하였다. 기판을 MWCNT-NH_2 분산액에 30분 동안 침지하였다. 기판에 약하게 흡착된 MWCNT-NH_2을 에탄올로 세척하여 제거하였다. 약한 질소 기체를 분사하여 건조시킨 후에, MWCNT-NH_2이 코팅된 기판을 전이금속 나노입자 분산액에 30분 동안 침지하고 톨루엔으로 세척하고, 질소기체를 분사하여 건조시켰다. 일련의 침지과정을 원하는 수의 이중층(bilayer)이 얻어질 때까지 반복하였다. 결과적으로, n = 5, 10, 15, 20(여기서 n은 층수를 나타냄)인 (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$, (MWCNT-NH_2/OA-TiO_2 NP)$_n$, (MWCNT-NH_2/OA-MnO NP)$_n$ 다층박막을 제조하였다.

[0079] 실시예 2: 다층박막 전극의 제조

[0080] 2-1. $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 층이 코팅된 ITO 전극의 제조

[0081] 올레산으로 안정화된 전이금속 산화물(OA-Fe_3O_4)NPs를 톨루엔에 분산시키고, 실시예 1-2에서 제조한 MWCNT-NH_2을 에탄올에 분산시켜, 각각 10 mg/mL, 2 mg/mL의 농도로 제조하였다. 인듐 주석 산화물(ITO)로 코팅된 기판을 MWCNT-NH_2 분산액에 30분 동안 침지하였다. 인듐 주석 산화물 기판에 약하게 흡착된 MWCNT-NH_2을 에탄올로 세척하여 제거하였다. 약한 질소 기체를 분사하여 건조 후에, MWCNT-NH_2이 코팅된 인듐 주석 산화물 기판을 전이금속 나노입자 분산액에 30분 동안 침지하고 톨루엔으로 세척하고, 질소기체를 분사하여 건조시켰다. 일련의 침지과정을 원하는 수의 이중층(bilayer)이 얻어질 때까지 반복하였다. 결과적으로, n = 5, 10, 15, 20인 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 코팅된 ITO 전극을 제조하였다.

[0082] 2-2. $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 층이 코팅된 금(Au) 전극의 제조

[0083] 금이 코팅된 기판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일하게 실시하여 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5}$이 코팅된 Au전극을 제조하였다. 이 전극은 FR-IR의 ATR모드 측정을 위해서 제조하였다.

[0084] 2-3. OA-Fe_3O_4 NP 농도에 따른 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$ 층이 코팅된 ITO 전극의 제조

[0085] 실시예 2-1에서 OA-Fe_3O_4 NP 농도가 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/mL인 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일하게 실시하여 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$이 코팅된 ITO 전극을 제조하였다.

[0086] 비교예 1: $(MWCNT\text{-}NH_3^+/octakis\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$층이 코팅된 전극의 제조

[0087] OA-Fe_3O_4 NPs를 물에 분산시켜, OA-Fe_3O_4 NPs 분산액을 제조하였다. 물에 분산된 펜타사이클로옥타실옥산 옥타키스 하이드레이트-옥타키스(테트라메틸암모늄)에 OA-Fe_3O_4 NPs 분산액과 반응시켜 옥타키스-Fe_3O_4 NP 분산액을 제조하였다(분산액의 농도는 10 mg/mL). 실시예 1-2에서 제조한 MWCNT-NH_2를 물에 분산하여 분산액을 제조하였다.

[0088] 기판을 MWCNT-NH_3^+분산액에 30분 동안 침지하였다. 기판에 약하게 흡착된 MWCNT-NH_3^+을 물로 세척하여 제거하였다. 약하게 질소 기체를 분사하여 건조 후에, MWCNT-NH_3^+이 코팅된 기판을 옥타키스-Fe_3O_4 NP 분산액에 30분 동안 침지하고 물로 세척하고, 질소기체를 분사하여 건조시켰다. 일련의 침지과정을 원하는 수의 이중층(bilayer)이 얻어질 때까지 반복하였다.

[0089] 결과적으로 $(MWCNT\text{-}NH_3^+/octakis\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$이 코팅된 ITO 전극을 제조하였다.

[0090] 비교예 2: $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_{20}$층이 코팅된 전극의 제조

[0091] 실시예 1-1에서 제조한 MWCNT-COOH를 에탄올에 분산시켰다. 실시예 1-2에서 제조한 MWCNT-NH_2를 에탄올에 분산시켰다. 기판을 MWCNT-NH_2 분산액에 30분 동안 침지하였다. 기판에 약하게 흡착된 MWCNT-NH_2을 에탄올로 세척하여 제거하였다. 약한 질소 기체를 분사하여 건조시킨 후에, MWCNT-NH_2이 코팅된 기판을 MWCNT-COOH 분산액에 30분 동안 침지하고 에탄올로 세척하고, 질소기체를 분사하여 건조시켰다. 일련의 침지과정을 원하는 수의 이중층(bilayer)이 얻어질 때까지 반복하였다. 결과적으로 $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_{20}$이 코팅된 ITO 전극을 제조하였다.

[0092]

[0093] **시험예**

[0094] 실시예 1-3에서 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{5,10,15,20}$ 다층박막을 대상으로, 층의 수에 따른 두께, 밀집된 패킹의 표면 습윤성을 측정하였고, 실시예 2-2에서 제조한 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=\ 0.5,\ 1.0,\ 1.5,\ 2.0,\ 2.5}$이 코팅된 Au전극을 대상으로 C-H, C=O, COO^- 스트레칭 피크를 측정하였으며, 실시예 2-1에서 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층 박막을 대상으로, 다층의 밀도, 정전류식 충방전, 면저항, 전도성, 주기적 전압(CV), 최대 축전 용량을 측정하였다.

[0095] 실시예 2-1에서 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$ 전극과 비교예 1에서 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_3^+/octakis\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$ 전극, 비교예 2에서 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_{20}$ 전극은 주기적 전압(CV), 최대 축전 용량(Volumetric capacitance), 잔류 정전 용량(Retention of capacity)을 비교 분석하였다.

[0096] 실시예 2-3에서 제조된 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP 농도가 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/mL인 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$이 코팅된 ITO 전극을 대상으로 전기전도율과 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP 농도별 다층박막의 축전 용량을 측정하였다.

[0097]

[0098] (1) 고분해능 전자현미경법(High-resolution transmission electron micro-

[0099] scopy, HR-TEM) 분석

[0100] $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP와 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층박막의 선택된 범위의 전자 회절 패턴(pattern)과 결정성, 구조는 고분해능 전자현미경(HR-TEM, Tecnai G2 F20, Philips)으로 확인하였다.

[0101] (2) 자외선-가시광선 분광법(UV-vis spectroscopy) 분석

[0102] $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층박막의 UV-vis 흡수 스펙트럼은 Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis 분광기로 200 ~ 800nm의 범위에서 분해능 1nm 로 기록되었다.

[0103] (3) 푸리에 변환 자외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 분석

[0104] 진동 스펙트럼은 감쇠 총 반사 모드(attenuated total reflection mode, ATR)로 FT-IR 분광기(iS10 FTIR, Thermo Fisher)로 기록되어졌고, 얻어진 데이터는 스펙트럼 분석 소프트웨어(OMNIC, Nicolet)를 사용하여 그려졌다. FT-IR 측정 전에 내부 샘플 챔버는, 습기와 이산화탄소를 제거하기 위해 2시간 동안 질소 가스로 깨끗하게 하였다.

[0105] (4) 석영 결정 미세중량측정(Quartz crystal microgravimetry, QCM) 분석

[0106] 다층박막 각각의 흡착단계와 적층단계의 재료의 질량은 QCM 전극(공진 주파수가 5MHz)으로 된 (공명QCM장치(QCM200, SRS)로 분석되었다. $MWCNT\text{-}NH_2$와 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NPs 의 질량 변화는 m , 계산된 QCM 주파수의 변화는 F 로 하여 사우어브레이 방정식(Sauerbrey equation)으로 계산하였다.

[0107]

$$\Delta F(Hz) = -\frac{2F_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}} \cdot \Delta m$$

[0108]

[0109] F_0(~5MHz)는 결정의 근본적인 공명 주파수(fundamental resonance frequency), A는 전극 범위, (~2.65g/cm^2)는 전단 계수(shear modulus) (~ 2.9510^{11}g/cm^2/s^2)는 석영의 밀도이다.

[0110] 이 방정식은 다음과 같이 간단하게 할 수 있다.

[0111] $$\Delta F\,(Hz) = -\,56.6 \times \Delta m_A,$$

[0112] (여기에서 m_A는 석영 결정의 단위 면적당 질량 변화로서 g/cm^2 이다)

[0113] (5) 전계 방출 주사 전자현미경법(Field-emission scanning electron micro

[0114] -scopy, FE-SEM) 분석

[0115] (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$ 다층박막의 횡단면 이미지는 전계방출 주사 전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300)으로 확인하였다.

[0116] (6) 초전도 양자 간섭 소자 자력계(superconducting quantum interference device, SQUID magnetometer) 측정

[0117] (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)n 막들의 자기적 특성은 전계 범위(field range)가 -4000 ~ +4000 Oe에서 초전도 양자 간섭 소자(super-conducting quantum interface device, SQUID)자력계(magnetometer)를 사용하여 이중층 수의 함수로서 수행되었다.

[0118] (7) 체적 용량의 계산

[0119] 형성된 전극의 체적용량(F/cm^3)은 다음 방정식으로 정해진다.

[0120] $$C_{\text{Volumetric Capacitance}} = \frac{\int I(V)\mathrm{d}V}{2 \times \upsilon \times \Delta V} \times \frac{1}{\text{volume of the electrode}}$$

[0121] I 는 전류흐름, 는 주사 속도, V는 작동하는 동안의 전위(potential) 범위이다.

[0122] 실시예 3: NP의 크기 및 다층 막의 두께

[0123] OA-Fe_3O_4 NP의 크기를 HR-TEM으로 측정한 결과, 약 7 ~ 9 nm의 지름을 가지는 것으로 나타났다(도 2(a)).

[0124] (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$의 두께를 FE-SEM으로 측정한 결과, n = 5 일 때, 약 40 nm, n = 10일 때 81 nm, n = 15일 때 100 nm, n = 20일 때 133 nm인 것을 확인할 수 있었다(도 2(d)).

[0125] 실시예 4: 적층용량(loading amount) 및 패킹 밀도

[0126] MWCNT-NH_2와 OA-Fe_3O_4 NP 사이의 적층 용량(loading amount)를 석영 진동자 미세저울(QCM)로 측정한 결과, 도 2(c)에 나타난 바와 같이 MWCNT-NH_2층은 16 ~ 21 Hz(m 이 0 ~ 330 ng/cm^2), OA-Fe_3O_4 NP층은 52 ~ 74 Hz(m 이 0 ~ 1100ng/cm^2)인 것으로 나타났다.

[0127] 이 경우에, LbL조립을 위한 MWCNT-NH_2와 OA-Fe_3O_4 NP의 용액의 농도는 각각 2 mg/cm와 10 mg/cm이었다. (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)n 다층의 흡착된 양과 막 두께를 기본으로 한 다층의 밀도를 사우어브레이 방정식으로 계산한 결과, 약 1.92 ~ 1.96 g/cm^3(Fe_3O_4의 농도는 5.0 g/cm^3)인 것으로 나타났다.

[0128] MWCNT-NH_2위의 OA-Fe_3O_4 NP의 패킹 밀도를 HR-TEM로 측정한 결과 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 높은 밀도를 가지는 것으로 나타났다.

[0129] (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)n 막의 이 높은 밀도는 유기 매체 내에서 공유 결합 LbL 조립(리간드-교환 LbL 조립)으로 제조되었는데, 이것은 기존의 정전기적 LbL 조립을 통해서는 쉽지 않음을 명시한다. 물-분산된 펜타사이클로옥타실옥산 옥타키스 수화물(pentacyclodctasiloxane octakis hydrate)-옥타키스(테트라메틸암모니움)-안정화된 Fe_3O_4 NPs(옥타키스-Fe_3O_4)는 올레산에서 음전하의 옥타키스로 교환되는 안정화제로 제조되었고 양전하 MWCNT-NH_3^+에 음전하 옥타키스-Fe_3O_4 NPs는 정전기적으로 흡수된다. 여기서 형성된 NP 조립은 OA-Fe_3O_4 NP의 흡착에 사용한 것으로써, 같은 증착 조건(NP의 농도는 0.1 ~ 10 mg/mL)임에도 불구하고, 전하된 NP 사이에서 기인한 광범위 정전기적 반발력은 도포된 흡착의 수준(낮은 패킹밀도)을 보였다. 그들의 밀도는 약 1.2 g/cm^3로 계산되었다. 정전기적 LbL 조립(음이온 MWCNT/양이온적 TiO_2)n 막의 밀도는 최근에 0.80 ~ 0.92 g/cm^3(TiO_2의 밀도가 약 3.84g/cm^3)로 보고되었다(M. N. Hyder et al. *Nano Lett.*, 2013, **13**:4610-4619).

[0130] 이들 결과는 밀집하게 패킹된 OA-Fe_3O_4 NP의 공유결합 LbL-조립 막들은 확정된 부피 내에서 다공성 MWCNT 기반으로 한 전극의 의사 커패시터적인(pseudocapacitive) 행동을 높이는데, 효과적으로 사용될 수 있는 가능성을 제시한다.

[0131] OA-Fe_3O_4 NP의 밀집 패킹은, 수분 접촉 각도측정으로 알아낸 표면습윤성으로 확인하였다. (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_{3, 16}$의 수분 접촉 각도를 HR-TEM으로 측정한 결과, 각각 40, 118로 나타났다(도 3(c)).

[0132] 수분 접촉 각도측정은, 몇 나노미터(nm)의 범위에서 최상 표면의 화학적, 물리학적 성질에 민감하게 나타내는 것으로 알려졌는데, 연속적으로 흡착된 성분들의 화학적 구조와 물리적 지상돌기가 존재시에 강하게 영향받는다(D. Yoo et al. *Macromolecules*, 1998, **31**:43094318; J. Cho, K. Char, *Langmuir*, 2004, **20**:40114016). 이 경우에, MWCNT-NH_2와 OA-Fe_3O_4 NP의 교차된 LbL 증착은 결과적인 다층 막들이 ~ 21 ~ 39와 ~ 108 ~ 118사이의 수분 접촉 각도 내에서 높은 주기 교차를 이끈다는 것은 도 3(c)에 나타난 바로, 알 수 있다. 이들 현상은 집적 패킹된 OA-Fe_3O_4 NP층은 효과적으로 검사된 MWCNT-NH_2의 화학적 성질들 뿐 아니라, 다층막의 LbL 성장 동안에 발생하는 전 흡착층과 나중에 흡착된 MWCNT-NH_2막 사이에서 지상돌기접착의 수가 상당히 낮다는 것을 의미한다. 만약 OA-Fe_3O_4 NP가 MWCNT-NH_2위에 느슨하게 집적되었다면, 수분 접촉 각도 내에서 분명한 진동이 관찰되지 않았다는 것을 도 3(d)로 알 수 있다. 이것은 MWCNT-NH_2와 OA-Fe_3O_4 NP의 각각의 최외부 층의 표면 습윤성을 화학적 물리적 성질로 강하게 반영함을 의미한다. 즉, 이들 결과는 막 표면의 친수성과 소수성의 성질이 OA-Fe_3O_4 NP의 밀집 패킹에 의해 극적으로 변화할 수 있다는 것을 보여준다.

[0133] 실시예 5: C-H, $COOH^-$, COO^- 스트레칭 피크의 확인

[0134] 실시예 2-2에서 제조된 (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$ 층이 코팅된 금(Au) 전극의 C-H, $COOH^-$, COO^- 스트레칭 피크를 ATR-FTIR 스펙트럼 으로 측정한 결과, 다음 피크들을 확인할 수 있었다. 입사각 80로 300번 주사(scan)해서 얻어졌다(도 2(b)).

[0135] 긴 지방족 체인과 Fe_3O_4 NP에서 결합된 OA 리간드의 카복실레이트(-COO^-)기에서 발생한, C-H 스트레칭은 2924와 2853 cm^{-1}에서, COO^- 스트레칭은 1601, 1530, 1412 cm^{-1}피크이다. 이것은 C=O 스트레칭(1710 cm^{-1})피크 Fe_3O_4 NP 표면에 OA 리간드가 흡착될 때, 카복실산기에서 나오는 COO^- 스트레칭(다시 말하면, 비대칭$_{as}$ (COO^-)와

대칭$_s$ (COO^-))피크라고 보고되었다(L. Zhang et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, 2611-2617; S. Yu et al. *Mater. Chem.*, 2004, **14**, 2781-2786). COO^- 스트레칭은 1601cm^{-1}피크에서, 뚜렷하게, MWCNT-NH_2의 N-H 굴곡 모드와 OA-Fe_3O_4 NP로부터 발생되는 1530 cm^{-1}피크와 근접하여 겹쳐있음을 알 수 있다(도 8).

[0136] 따라서, 1640과 1412 cm^{-1}의 두 피크는 MWCNT-NH_2의 N-H굴곡과 LbL 조립으로 제조된 MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP 막 사이에 삽입된 OA 리간드의 COO^- 스트레칭의 피크이다. 다음에 나오는 MWCNT-NH_2이 코팅된 막 위의 OA-Fe_3O_4층 (다시 말하면 OA-Fe_3O_4 NP/MWCNT-NH_2/기질)의 차후 흡착은, C-H 스트레칭(2924 cm^{-1})과 $-COO^-$ 스트레칭(1412 cm^{-1})의 흡착 피크로, 이것은 앞에서 언급된 OA-Fe_3O_4층의 증착 후에 확실히 증가된 이것은, 뚜렷하게 OA-Fe_3O_4 막의 증착이 증가함에 따라 전에 언급한 느슨하게 있는 OA 리간드로부터 발생하였다. 이들 특징적인 피크들은 MWCNT-NH_2층이 최외곽 OA-Fe_3O_4막 쪽에 나중에 증착 될 때, 다시 감소되었다. 이것은 MWCNT-NH_2의 아민기 일부분에 의한 OA 리간드의 치환으로 인한 결과였다. 비록 OA-Fe_3O_4 NP와 MWCNT-NH_2 사이에서 부분적으로 비결합된 사이트의 존재에 기인하여 관찰되는 OA 리간드의 약해진 C-H와 $COOH^-$ 스트레칭 피크가, 여전히 관찰됨은, 다공성 구조 MWCNT-NH_2막의 C-H와 $COOH^-$ 스트레칭 피크 세기의 감소는 최외부 막이 OA-Fe_3O_4에서 MWCNT-NH_2막으로 바뀌었을 때, 최외부 Fe_3O_4 NP표면에 결합된 많은 양의 OA 리간드가 MWCNT-NH_2로 치환됨을 나타내기 때문이다.

[0137] 반면에, 최외곽 막이 MWCNT-NH_2이 OA-Fe_3O_4 NP로 바뀌고, OA리간드의 C-H와 $COOH^-$ 스트레칭 피크들(2924, 2853, 1412 cm^{-1})은 다시 증가하였다. 이들 현상은 (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)n의 다층막들이 일반적인 정전기적 LbL조립된 Fe_3O_4 NP의 낮은 패킹밀도 대신, MWCNT의 NH_2기와 Fe_3O_4 NP의 OA 리간드사이의 리간드-교환 반응으로 유도될 수 있음을 보여준다(도 1).

[0138] 실시예 6: 전기화학적 측정 및 분석

[0139] 실시예 1-3에서 제조된 (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$ 층으로 코팅된 인듐 주석 산화물(induim tin oxide) 전극의 전기화학적 측정은 수은/염화수은을 기준으로 백금 망을 카운터 전극(counter electrode)으로 사용하는 3 전극 셀을 사용하여 확인하였다.

[0140] LbL 조립(MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$인 전극을 0.1M 황산나트륨 전해용액에서 작업 전극(working electrode)으로 도입하였다. 주기적인 전압전류법은 5-400 mV/s의 주사 속도에서 -0.9내지 +0.1V의 포텐셜 범위로 수행되었다. 정전류식 충방전 측정은 Compact Stat(CIvium Technologies제조)을 사용하여 2 내지 10 A/g의 흐름밀도에서 수행하였다.

[0141] 본 발명에서 사용된 OA-Fe_3O_4 NP의 품질은, 이들의 자기적 성질로 조사하였다. (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$ 막들의 자기적 특성은 전계 범위(field range)가 -4000 ~ +4000 Oe에서 초전도 양자 간섭 소자(super-conducting quantum interface device, SQUID) 자력계(magnetometer)를 사용하여 이중층수의 함수로서 수행되었다.

[0142] 도 4(a)에서 실온(T = 300K)에서 측정된 이들 나노 복합체들의 자화곡선은 보자력, 잔류자기, 자기 이력현상이 없이 제안된 전형적인 초상자성 행동으로 가역적이다. 포화된 자화력은 다층 막들 범위에서 흡착된 OA-Fe_3O_4 NP의 총량과 증가되는 이중층수와 함께 규칙적으로 증가하였다.

[0143] 도 4(b)에서 흡착된 OA-Fe_3O_4 NP의 그램 당 자화력은 다른 다층 막들과 미소한 차이를 보이며, 약 150 emu/g으로 포화된 자기력은 유사하다.

[0144] Mamedov et al.은 정전기적으로 전하된 Fe_3O_4 NPs 에 기반을 둔 LbL다층의 포화된 자기력은 10 K에서 약 4.00 10^{-3} emu/g으로 보고하였다(A. Mamedov et al. *Langmuir*, 2000, **16**:3941-3949). 액체 헬륨 온도($T = 5K$)에

서, $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 나노 복합체의 열적으로 활성화된 자화력이 변경된 성질은 충족되지 않은 초상자성 행동을 드러냈다(도 4(c)). 이것은 자화력 곡선이 전형적인 강자성에서 관찰되는, 두 개의 완만한 방향 사이에서 확실하게 분리되는 고리 모양으로 얻어졌다.

[0145] 도 4(d)는 150 Oe로 적용된 자기장 하에서 각각 300K, 5K 온도일 때, 나노 복합체의 자화력의 온도 의존을 보여준다. 방해 온도(blocking temperature, T_B)는 무자장 냉각(zero-field cooling, ZFC)과 자장 냉각(field-cooling, FC) 자화력 상태 사이에서 벗어나서 시작되었으며, 약 61 K에서 고정되었다.

[0146] Park at al.은 약 8 nm의 지름의 깨끗한 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP가 T_B는 61K를 보였다고 보고하였다(J. Park et al. *Nat. Mater.*, 2004, **3**:891-895).

[0147] 이들 결과는 수용성 매체에서 합성된, 정전기적으로 전하된 Fe_3O_4 NP보다 Fe_3O_4 NP의 고유 성질을 유지하는 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 복합체 다층에서 비극성 매체에서 합성된 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP의 고유 성질과 특성(결정도, 사이즈 분포, 자기적 성질)들이 뛰어남을 분명하게 보여준다.

[0148] $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층의 전기적 성질은 도 5에서 보여지는 4-점 탐침(probe)을 사용하여 다층의 면 저항(sheet resistance)을 측정하여 조사되었다. $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)n$ 다층의 면 저항은 4.3×10^6에서 8.2×10^6 Ω/□으로 감소했고 전도성은, 이중층수(n)가 5에서 20(막 두께가 40에서 133 nm로 증가하였다)으로 증가함에 따라 60에서 92 S/m로 증가하였다. 그것은 MWCNTs의 증가하는 투수(percolation)에 기인한 이중층 수가 증가하면서, 정전기적 LbL 조립된 (음이온 MWCNT/양이온 TiO_2 $NP)_n$의 전도성이 뚜렷히 증가한다고 최근에 보고되었다. 폴리(에틸렌 이민)과 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NPs 으로 형성된 LbL 조립된 다층의 경우에, 이들 막들은 그들의 극 고저항(extremely high resis-tace)에 기인하여 4점 탐침 프로브 방법으로 측정할 수가 없었다(~ 10^8 Ω/□). 비록 그것은 Fe_3O_4이 높은 전기전도성을 가진다고 보고 되었지만, 증가되는 표면적 대 체적 비율과 관련이 있는 나노크기 효과로서, Fe_3O_4 NP의 줄어드는 지름의 저항력은 증가된다(T. H. Kim et al. *Nano Lett.*, 2009, **9**:2229-2233).

[0149] 이들 결과들은, 이웃한 $MWCNT\text{-}NH_2$층들 사이에서 지상돌기접합(interdi gitation) 수준이 낮아지며, 집적 패킹된 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP배열임에도, $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층 내에서 $MWCNT\text{-}NH_2$은 전도성 경로로서 작동 할 수 있음을 분명하게 나타낸다. 이들 결과들에 근거하여, $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층이 슈퍼 커패시터 전극으로 사용할 때 효과적으로 될 수 있음을 확인하였다.

[0150] 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide, ITO) 기판 위에 증착된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층의 정전기적 성능은 주기적 전압측정(cyclic voltammetry, 이하 CV로 표기)과 정전류식 충전 및 방전 측정으로 평가하였다. 셀(cell)은 백금(Pt) 메시(mesh)로 된 상대전극과 0.1M 황산 나트륨 전해액 안에서 은/염화은을 기준전극으로 포함하였다.

[0151] 첫 번째로, CV는 $MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4$ 다층 전극들의 전하 충전 용량(charge storrage capacities)를 실험하였다. 여기서 CV 주사는 높은 전위(pote ntial)에서 전해액과 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층 전극의 저하를 방지하기 위해, 전위창(potential window)이 -0.9 V 와 +0.1 V사이에서 수행되었다.

[0152] 도 6(a)는 이중층 수(n)의 기능으로서 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{n=5\sim20}$ 전극들의 5 mV/s의 주사속도일 때, CV 곡선이다. 다층 전극의 이중층 수(또는 총 막 두께)가 증가함으로써 산화환원 피크를 가진 비대칭 CV 곡선의 전류 수준이 증가하는 것이 관찰되었다. 또한 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 전극의 총 전하량 밀도(mC/cm^2)는 다층 전극의 이중층 수가 거의 연속적으로 증가함은 총 전극 커패시터가 이중층 수를 조절함에 따라, 정확하게 조절하고 좀 더 향상시킬 수 있다는 것을 뜻한다(도 6(b)).

[0153] 반면에 $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_n$ 전극의 CV 곡선은 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 전극과 일치하며, 전위 범위가 -0.9 V 와 +0.1 V사이에서 상대적으로 낮은 전류수준을 가진 직사각형 모양을 보인다. 이것은 이중층 정전용량(capacitance)의 특징이다.

[0154] 이런 결과들을 근거로 하여, $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 전극으로부터 산화환원 피크를 가지는 CV곡선에서 대칭의 부족은 의사 정전용량적(pseudocapacit ve) Fe_3O_4 NP에서 총 정전용량의 분포에 주로 기인한다고 결론내리는 것이 타당하다. 이 경우에 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$ 전극의 총 정전용량은 150에서 열적으로 처리한 수소결합된 LbL 조립된 $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_{20}$ 전극의 총 정전용량보다 약 3.8배나 더 높다. $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$전극은 주사 속도가 5에서 400 mV/s로 증가함에 따라 바람직한 의사 정전용량적 행동을 역시 보였다. 이것은 다층 전극들이 빠른 전하 교환과 양이온이 확산되고, 집적 패킹된 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP 층임에도 불구한 좋은 방전 용량비를 가지는 것으로 도 6(c)에 나와 있다.

[0155] 바람직하지 않은 반응 운동들에 의한 전하 단계 동안에 높아진 전위쪽으로 흐르는 피크의 변화로 인한 주사 속도는 좀 더 증가하였다(M. N. Hyder et al. *Nano Lett.*, 2013, **13**:46104619; S. Kim et al. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**:8008-8013). 부가적으로 정전용량수치는 주사속도가 증가하면 감소되는데, 이것은 전기화학적 시스템에서 보통의 행동이다(도 10). 그것은 빠른 주사 속도에서, 양성자나 알칼리성 금속 양이온이 최외부 표면층의 전자나 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP의 내부 기공에 도달하기가 현실적으로 상당히 어렵다. 다른 가능성은 아마 빨라진 주사 속도에서 부분적인 표면 흡착 과정의 결과일 것이다. 그러나 전극 물질 표면의 일정량은 높은 충전/방전 속도에 기여하고 비정전용량을 감소시켰다. 도 6(d)는 2 ~ 10A/g로 증가되는 전류 밀도에 따라서 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$의 막 전극의 정전류식 충방전 곡선을 보여준다.

[0156] 도 6(d)에서 나타난 바와 같이, 경사진 부분(또는 작은 충방전 정체기) 충전 전위 창이 -0.6 ~ 0.4 V, 방전 전위 창이 -0.5 ~ -0.7, 산화환원반응을 겹쳐놓으면 도 6(a)의 CV 곡선의 산화환원 피크와 일치한다. -0.2 V 보다 높으면, 전위의 시간 의존이 직선형이고, 전극-전해액 표면에서 전하분리로부터 순수한 이중층 정전용량 행동을 나타낸다. 반대로 -0.2 V 아래면 내부 전극물질로서 전위의 시간 의존은, 전극과 전해액의 경계면에서 끼워진 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP의 전형적인 의사 정전 용량적 행동에 기인하여 비직선형이다. 이들 현상들은, $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_n$의 직선형 시간 의존 행동과 현저한 대조를 보였다(도 11).

[0157] 전해액 내에 끼워진 Fe_3O_4 NPs의 가역적 다중 전자 산화 환원 반응(즉, 철 2가와 철 3가 사이에서 산화 환원 반응과 황산염과 아황산 염의 형태에서 황의 표면 산화환원반응)에 기인한 Fe_3O_4 NP 막으로 구성된 나노복합체와 섞인 용액의 산화 환원 행동이 보고되어졌다(J. Mu et al. *Nanoscale*, 2011, **3**:5034-5040; N. -L. Wu et al. *J. Power Source*, 2003, **113**:173-178).

[0158] 약 1.92 ~ 1.96 g/cm의 높은 밀도를 가지는 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 막 전극은 이중 막 정전용량과 의사 정전용량 행동을 보인다고 생각할 때, 그것은 이들 공유결합 LbL 조립으로 제조된 전극들이 다른 기존의 나노복합체(즉, 용액이 섞이고, 진공 증착되고, 정전기적으로 LbL 조립된 나노복합체)전하 저장 행위를 나타내는 MWCNTs 및 Fe_3O_4 NP로 구성된 전극 보다 뛰어나다는 것이 타당하다. 이런 가능성들을 확인하기 위해, 본 발명에서는 정전기적 LbL 조립된 $MWCNT\text{-}NH_3^+$/음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP와 150에서 열처리 한 후 부분적인 아미드 결합을 가진 수소결합 LbL 조립된 $MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH$ 막 전극을 제조하였다

[0159] 실시예 2-1에서 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$이 코팅된 ITO 전극, 비교예 1에서 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_3^+/octakis\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$이 코팅된 ITO 전극과 비교예 2에서 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_{20}$이 코팅된 ITO 전극을 제조하여, 주사속도가 50 mV/s일 때 측정한 세 전극들의 CV 곡선이다(도7(a)). CV 주사는 전해액과 앞에 언급한 세 개의 전극들의 안정성을 고려하여 -0.9 ~ +0.1 V사이에서 실시하였다. CV곡선의 모양을 보면, $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4NP)_{20}$ 이 코팅된 ITO 전극은 가장 크고 넓은 범위의 모양이며, 두 번째로 작은 범위의 모양은 $(MWCNT\text{-}NH_3^+$/음이온 $octakis\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$이 코팅된 ITO 전극이며, $(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_{20}$이 코팅된 ITO전극은 거의 직사각형 모양으로 전형적인 EDLC에 의한 반응을 보이며, 타 전극에 비해 상대적으로 낮은 전류수준을 가진다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 비교예 1과 비교예 2에서 제조한 정전기적 층상 조립 전극이나 MWCNT로만 이루어진 전극보다, $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$이 코팅된 ITO 전극이 더 큰 정전용량을 보임을 확인할 수 있는 결과이다.

[0160] 특히 정전기적 LbL (MWCNT-NH_3^+/음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP)막의 경우에 10 mg/mL의 OA-Fe_3O_4 NPs는 음이온 옥타키스 리간드를 사용한 수용성 매체에서 톨루엔으로부터 상전이했고, 결과적인 10 mg/mL 음이온 옥타키스 Fe_3O_4 NP는 양이온 MWCNT-NH_3^+층과 LbL 조립되어 있다.

[0161] 앞에서 언급한 막들의 이중층의 수는, MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP 전극의 40 nm의 총 막 두께와 유사하다는 것을 알아내었다. 이들 경우에서 40 nm두께의 MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP 막 전극은 같은 전해액으로 주사 속도 50 mV/s일 때, 55nm 두께의 MWCNT-NH_2/MWCNT-COOH와 45nm 두께의 MWCNT-NH_3^+/음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP 전극보다, CV 곡선 내 전류흐름과 범위가 훨씬 많다. 이들 결과들은, 집적으로 패킹된 OA-Fe_3O_4 배열을 가진 (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$ 막 전극이 전기화학적 커패시터 응용을 위한 다중 전자 산화환원반응을 가진 고 에너지 밀도의 Fe_3O_4 NP로서 효과적으로 이용할 수 있음을 나타낸다.

[0162] 비전정용량(F/g)는 막 밀도로부터 얻어지는 부피보다 질량을 사용하여 계산된다(도 10). 이전에 언급된 전기화학적 성능은 각 전극의 세 개의 표본의 평균 수치로 얻어졌다. (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_{20}$ 막 전극의 축전 용량은 (MWCNT-NH_3^+/음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP)$_{20}$과 (MWCNT-NH_2/MWCNT-COOH)$_{20}$ 전극의 그것과 양적인 비교를 위해 CV곡선으로부터 계산되었다. (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_{20}$, (MWCNT-NH_3^+/음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP)$_{20}$, (MWCNT-NH_2/MWCNT-COOH)$_{20}$ 전극들은 10 mV/s에서 최대 축전 용량은 각각, 248, 141, 69 F/cm^3을 보였다.

[0163] 본 발명에서 사용된 OA-Fe_3O_4 NP 의 비정전용량 값(79F/g)은 산성 전해액에서 산화망간(MnO_2, 1370F/g, 이 높은 정전용량 값은 초박막이나 나노 입자로 이론적으로만 이루어질 수 있다)이나 산화 루테늄(RuO_2, 720 - 900 F/g) 같은 다른 전이금속 산화물(TMO)NPs 보다 낮게 나왔음에도, (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_n$ 막 전극의 축전 용량은 이전에 보고된 정전기적 LbL조립된 (MWCNT 다층/MnO_2 NP)$_n$ 전극과 기존의 MWCNT기반의 전극의 그것보다 높고 비교할 만한 점에 주목해야한다(J. H. Kim et al. *Carbon*, 2006, **44**:1963-1968; R. Z. Ma, J. Liang, B. Q. Wei, B. Zhang, C. L. Xu, D. H. Wu, *J. Power Source*, 1999, **84**:126-129).

[0164] 이들 현상들은 전해액내에서 전자와 이온의 접근이 좋은 MWCNT-NH_2 층 위의 명확한 OA-Fe_3O_4 NP 배열의 집적 패킹에 의해 발생되는 것이다. MWCNT네트워크에서 Fe_3O_4 NP의 증착 양(또는 패킹 밀도)은 제한된 부피 전극 내에서 OA-Fe_3O_4 NP의 패킹 밀도가 최적화된 커패시터의 개발의 징검다리로서 제공 될 수 있는 기능으로서, 축전 용량을 결정하는데 핵심요인이다. 이들 사안들을 분명하게 하기 위해, 본 발명에서는 다른 농도의(0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/mL) OA-Fe_3O_4 NP용액으로 제조한 (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_{20}$ 전극의 전기화학적 성능을 확인하였다.

[0165] 도 7(b)에서 OA-Fe_3O_4 NP의 증착 양이 28(0.1 mg/mL OA-Fe_3O_4 NP 용액에서 얻어진)에서 78 wt%(10 mg/mL OA-Fe_3O_4 NP 용액에서 얻어진)로 증가하고, 비결합된 OA-Fe_3O_4 NP와 MWCNT-NH_2 층 사이의 접지 면적이 감소하기 때문에 전기전도율은 136에서 90 S/cm로 감소함을 보였다. 최고 체적 성능(10 mV/s의 주사 속도에서 248 F/cm^3)은 최고 집적 패킹된 OA-Fe_3O_4 NPs(거의 78 wt %)를 포함한 다층 전극으로부터 얻어졌음을 도 7(c)로 알 수 있다.

[0166] 그것은 도 6(c)에 보여지는 것으로, 78 wt% OA-Fe_3O_4 NPs를 포함하는 막 전극이 좋은 방전 용량비를 보인다는 것을 확인할 수 있었다. 이들 결과는 8nm OA-Fe_3O_4 NPs 의 집적 패킹으로 본 발명의 제조에서 보여진 것으로서, 슈퍼 커패시터 전극의 정전기적 성능을 분명하게 개선시켰다고 할 수 있음을 의미한다.

[0167] LbL-(MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_{20}$과 (MWCNT-NH_3^+/음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP)$_{20}$ 슈퍼 커패시터의 장기적 주기 성능은 주사속도 100 mV/s에서 도 7(d)에 보여진 것으로 1000사이클이다. OA-Fe_3O_4 NP용액의 농도와 음이온 옥타키스-Fe_3O_4 NP 농도는 10 mg/mL 로 고정되었고, 전에 언급한 다층 전극으로 제조되었다.

[0168] (MWCNT-NH_2/OA-Fe_3O_4 NP)$_{20}$ 막의 경우에, 거의 1-2%의 초기 정전용량이 상승됨이 관찰되었고, 이것은 반응

시간이 증가됨으로 인한 전극의 최대 활성화로 전극과 전해액 사이 유효한 계면 면적이 증가되는 결과로 본다. 따라서, 집적 패킹된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$ 전극의 높은 정전기적 성능은 1000 사이클 때까지 유지되며, 0.8 %의 매우 적은 성능 감소가 있었다. 정전기적 상호작용을 이용하여 준비된 $(MWCNT\text{-}NH_3^+$/음이온 옥타키스-$Fe_3O_4\ NP)_{20}$ 막의 경우에는 지속적인 전압인가 하에서, 양이온 $MWCNT\text{-}NH_3^+$위에 정전기적으로 흡착된 음이온 Fe_3O_4 NP의 부분적 탈착으로 인하여, 1000 사이클 후에 관찰된 정전기적 성능은 거의 19%가 감소되었다. 이들 결과는 공유결합된 LbL-$(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 의 막 전극의 훌륭한 전기화학적 안정성을 입증한다.

[0169] 본 발명에서 디자인한 슈퍼 커패시터를 위한 전극은 높은 의사 비정전용량적 전이금속 산화물 NPs을 기반으로 한 다른 나노 복합체 전극들과 비교시 우수한 에너지저장 성능과 안정성을 보인다.

[0170] 결론적으로, 슈퍼 커패시터를 위한 전극은 약 1.92 ~ 1.96 g/cm^3의 고밀도를 가지는 공유결합(또는 리간드-교환) LbL-조립된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층박막을 사용하여 성공적으로 제조되었다.

[0171] $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_{20}$일 때 다층 막의 두께는 133nm, 전도율은 92 S/m, 면 저항은 8.2 10^6/이며 총 전하량 밀도는 6.6 mC/cm_2이며, 최고 축전 용량은 233 ~ 263 F/cm^3(121 ~ 135 F/g)이었다.

[0172] 다공성인 MWCNT 네트워크 구조위에서 집적 패킹된 $OA\text{-}Fe_3O_4$ NP배열의 형성은 결과적으로 우수한 전기화학적 성능을 가지는 의사(pseudo)-와 이중층 정전용량의 종합적인 이용과 높은 표면 면적을 가지는 전극 매트릭스(matrix) 도처에 전해액 이온과 전자들의 고효율 전환이 가능하다.

[0173] 이들 전극들은, 0.1M 황산나트륨 수용액에서 10 mV/s에서 233 ~ 263 F/cm^3(121 ~ 135 F/g)을 보인다. 도 12에 나타난 바와 같이 1000 사이클 후에 초기 정전용량의 0.8 % 손실만 관찰되었고, 이것은 전극 막이 우수한 전기 화학적 안정성을 가지는 것을 의미한다. 본 발명은, 저비용이며 고 에너지 밀도와 놀라운 작동 안정성을 가지는 슈퍼 커패시터를 제작하기 위한 기초를 제공한다.

[0174] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 방법으로 제조된 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 다층박막; n = 20일 때, 233 ~ 263 F/cm^3인 축전 용량과 잔류 정전용량이 충방전 1000 사이클 후에 초기 정 전용량의 98 ~ 99.5 %인 특성을 가지는 다중벽 탄소나노튜브와 전이금속 나노입자 다층박막 전극; 및 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터에 관한 것이다.

[0175] 본 발명의 실시예의 비교예에서 제조된 전극들의 패킹밀도, 박막두께, 축전 용량, 1000 사이클 후 잔류 정전용량을 비교한 결과, 표 1에 나타낸 바와같이, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 $(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$ 다층박막 ITO전극이 가장 우수한 전극이었음을 확인 할 수 있었다.

표 1

[0176] 본 발명과 비교예 전극들의 시험예 결과 비교

	전극의 종류	패킹밀도 (g/cm^3)	박막 두께 (nm)	축전용량 (F/cm^3)	잔류정전용량 (%)
실시예 2-1	$(MWCNT\text{-}NH_2/OA\text{-}Fe_3O_4\ NP)_n$	1.92 ~ 1.96	40	233 ~ 266	99.2
비교예 1	$(MWCNT\text{-}NH_3^+/octakis\text{-}Fe_3O_4NP)_n$	1.2	45	141	81
비교예 2	$(MWCNT\text{-}NH_2/MWCNT\text{-}COOH)_n$	0.78	55	69	

[0177] (여기서 박막두께는 n = 5일 경우의 값이고, 패킹밀도, 축전 용량 및

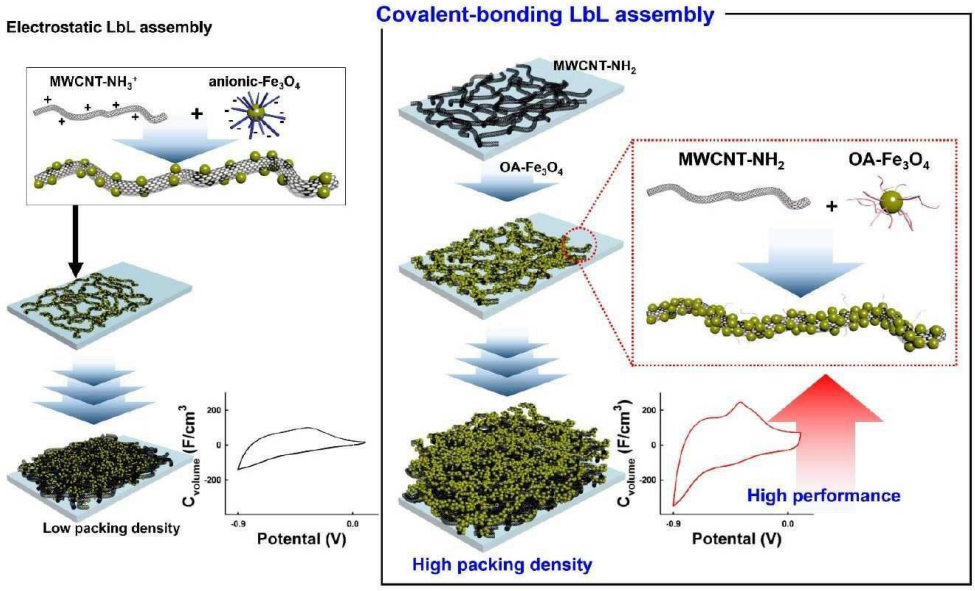
[0178] 잔류 정전용량은 n = 20일 경우의 값이다)

[0179]

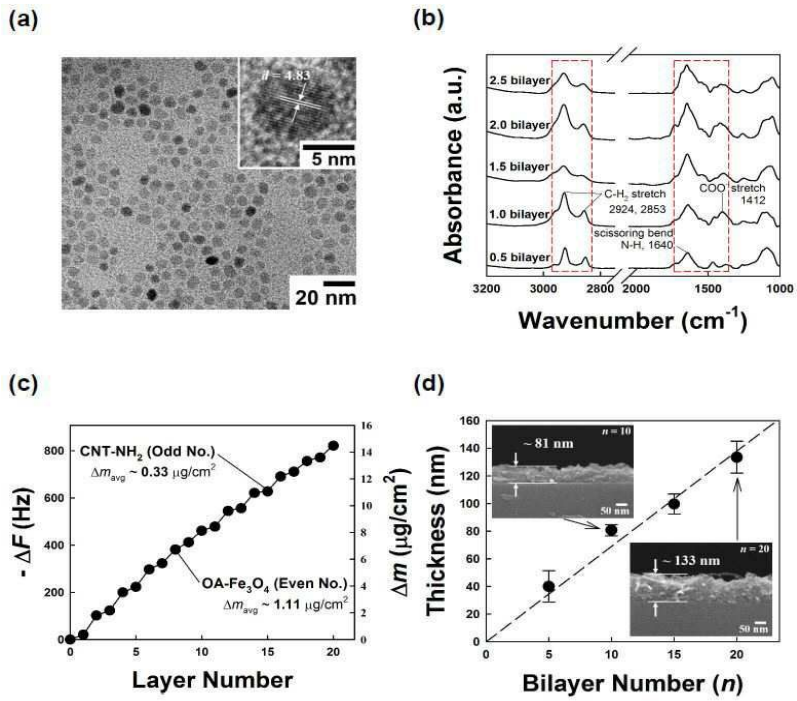
[0180] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

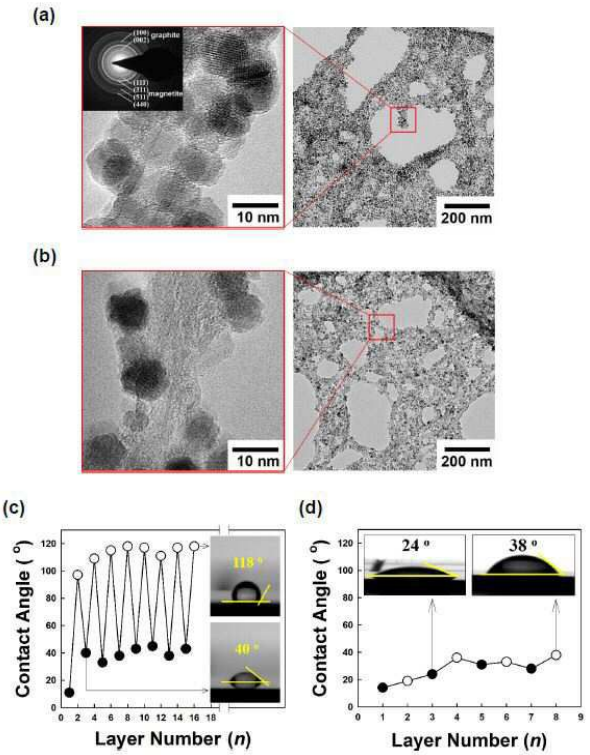
도면1



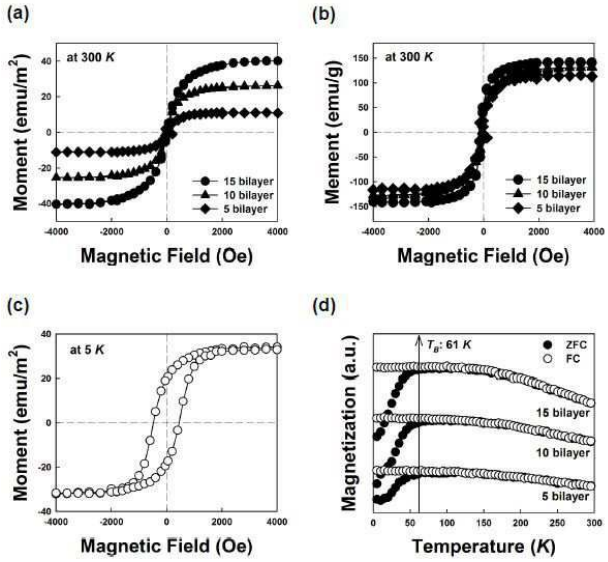
도면2


(a)
5 nm
20 nm
(b)
2.5 bilayer
2.0 bilayer
1.5 bilayer
1.0 bilayer
0.5 bilayer
C-H2 stretch
2924, 2853
COO stretch
1412
scissoring bend
N-H, 1640
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
(c)
CNT-NH2 (Odd No.)
Δmavg ~ 0.33 μg/cm2
OA-Fe3O4 (Even No.)
Δmavg ~ 1.11 μg/cm2
- ΔF (Hz)
Layer Number
(d)
~ 81 nm
~ 133 nm
Δm (μg/cm2)
Thickness (nm)
Bilayer Number (n)

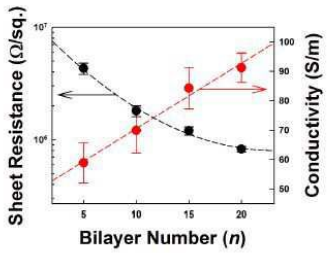
도면3


(a)
graphite
magnetite
10 nm
200 nm
(b)
10 nm
200 nm
(c)
118 °
40 °
Contact Angle (°)
Layer Number (n)
(d)
24 °
38 °
Contact Angle (°)
Layer Number (n)

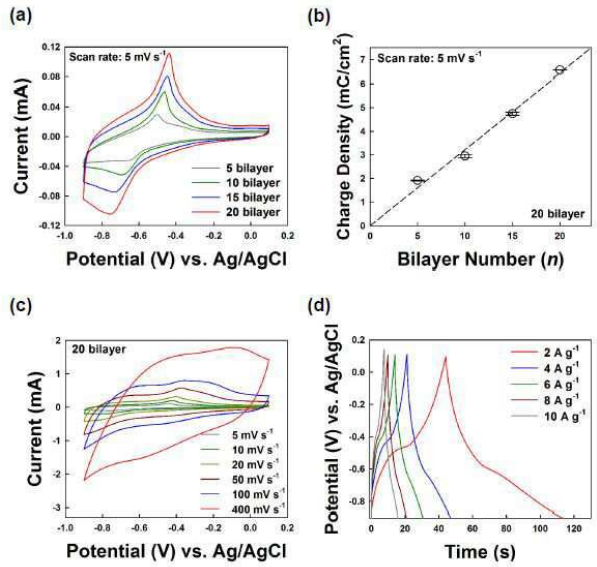
도면4


(a)
at 300 K
Moment (emu/m²)
15 bilayer
10 bilayer
5 bilayer
Magnetic Field (Oe)
(b)
at 300 K
Mement (emu/g)
15 bilayer
10 bilayer
5 bilayer
Magnetic Field (Oe)
(c)
at 5 K
Moment (emu/m²)
Magnetic Field (Oe)
(d)
T_B: 61 K
ZFC
FC
15 bilayer
10 bilayer
5 bilayer
Magnetization (a.u.)
Temperature (K)

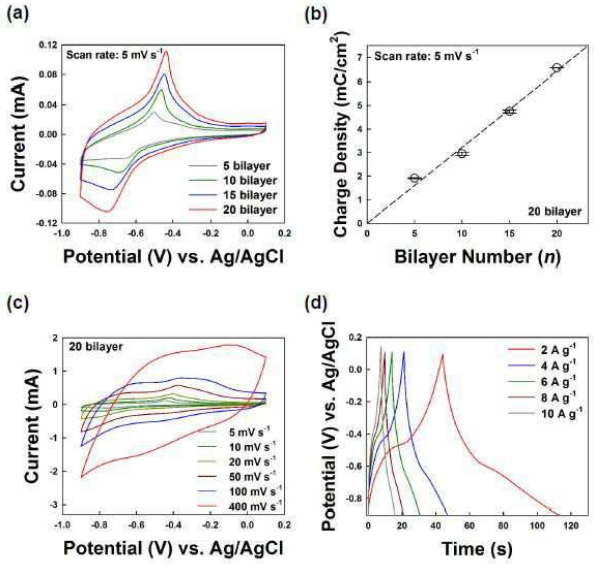
도면5


Sheet Resistance (Ω/sq.)
Conductivity (S/m)
Bilayer Number (n)

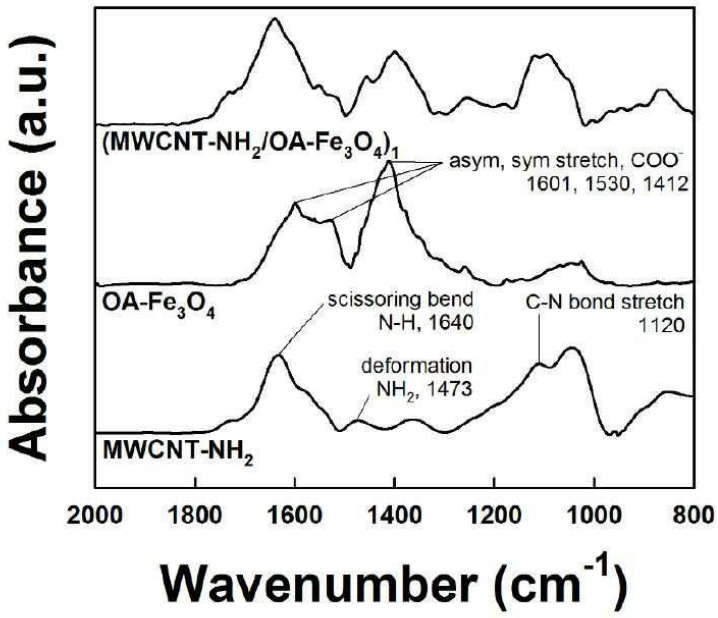
도면6


(a)
Scan rate: 5 mV s⁻¹
Current (mA)
5 bilayer
10 bilayer
15 bilayer
20 bilayer
Potential (V) vs. Ag/AgCl
(b)
Scan rate: 5 mV s⁻¹
Charge Density (mC/cm²)
20 bilayer
Bilayer Number (n)
(c)
20 bilayer
Current (mA)
5 mV s⁻¹
10 mV s⁻¹
20 mV s⁻¹
50 mV s⁻¹
100 mV s⁻¹
400 mV s⁻¹
Potential (V) vs. Ag/AgCl
(d)
2 A g⁻¹
4 A g⁻¹
6 A g⁻¹
8 A g⁻¹
10 A g⁻¹
Potential (V) vs. Ag/AgCl
Time (s)

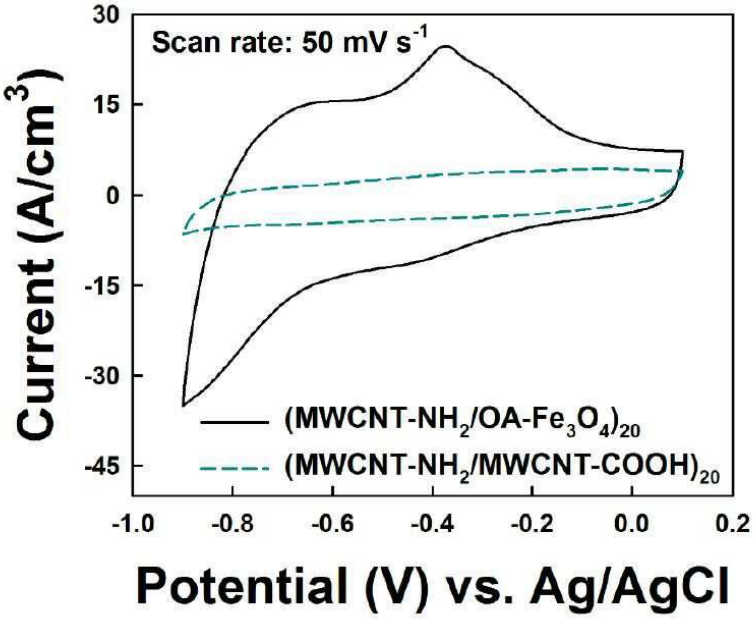
도면7


(a)
Scan rate: 5 mV s-1
Current (mA)
5 bilayer
10 bilayer
15 bilayer
20 bilayer
Potential (V) vs. Ag/AgCl
(b)
Scan rate: 5 mV s-1
Charge Density (mC/cm2)
20 bilayer
Bilayer Number (n)
(c)
20 bilayer
Current (mA)
5 mV s-1
10 mV s-1
20 mV s-1
50 mV s-1
100 mV s-1
400 mV s-1
Potential (V) vs. Ag/AgCl
(d)
Potential (V) vs. Ag/AgCl
2 A g-1
4 A g-1
6 A g-1
8 A g-1
10 A g-1
Time (s)

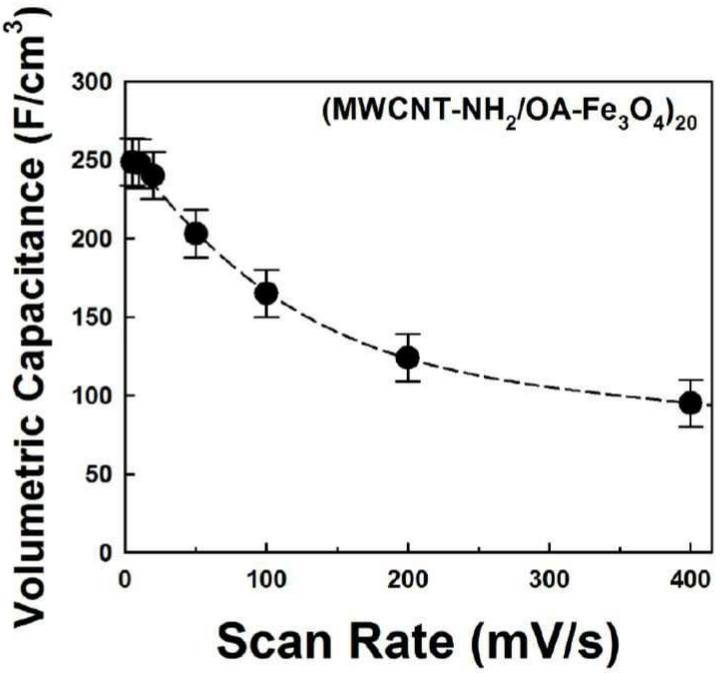
도면8


Absorbance (a.u.)
(MWCNT-NH2/OA-Fe3O4)1
asym, sym stretch, COO-
1601, 1530, 1412
OA-Fe3O4
scissoring bend
N-H, 1640
C-N bond stretch
1120
deformation
NH2, 1473
MWCNT-NH2
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
Wavenumber (cm-1)

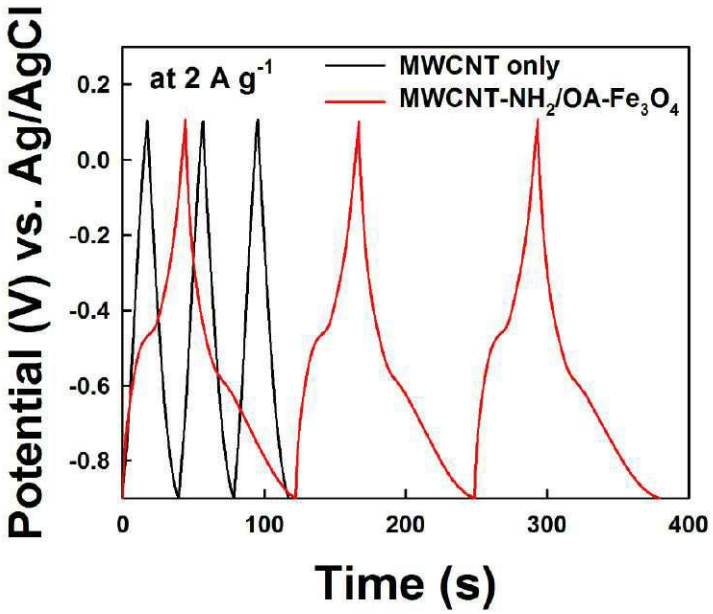
도면9


Scan rate: 50 mV s-1
Current (A/cm3)
30
15
0
-15
-30
-45
(MWCNT-NH2/OA-Fe3O4)20
(MWCNT-NH2/MWCNT-COOH)20
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
Potential (V) vs. Ag/AgCl

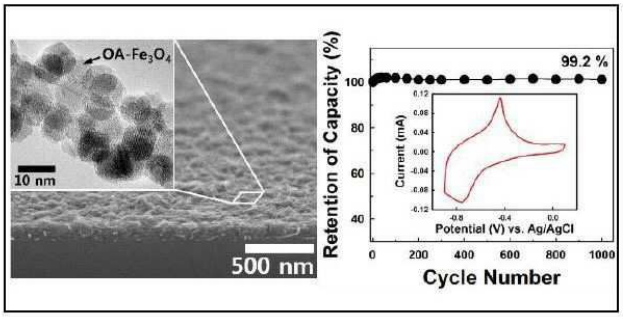
도면10


Volumetric Capacitance (F/cm3)
300
250
200
150
100
50
0
(MWCNT-NH2/OA-Fe3O4)20
0
100
200
300
400
Scan Rate (mV/s)

도면11


Potential (V) vs. Ag/AgCl
Time (s)
at 2 A g-1
MWCNT only
MWCNT-NH2/OA-Fe3O4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
0
100
200
300
400

도면12


OA-Fe3O4
10 nm
500 nm
Retention of Capacity (%)
99.2 %
Cycle Number
Current (mA)
Potential (V) vs. Ag/AgCl