

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0079007 (43) 공개일자 2019년07월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01G 45/02 (2006.01) C01G 45/00 (2006.01) H01G 11/42 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(52) CPC특허분류 C01G 45/02 (2013.01) C01G 45/003 (2013.01)		(72) 발명자 최원준 서울특별시 용산구 백범로90다길 12, 202동 401호 여태한 서울특별시 은평구 통일로85길 18-8 신동준 인천광역시 서구 대평로 10, 2동 903호
(21) 출원번호 10-2017-0180888 (22) 출원일자 2017년12월27일 심사청구일자 2017년12월27일		(74) 대리인 특허법인 누리

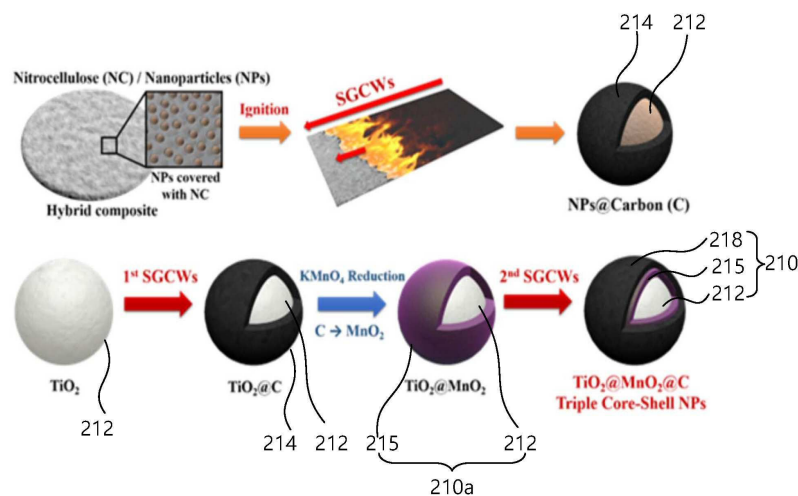
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 구조 기반 연소파를 이용한 코어-셸 구조 나노 입자의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 합성 방법은, 제1 다공성 연료 멤브레인에 코어 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 고정된 상기 코어 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계; 및 상기 코어 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층을 코팅하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01G 11/42 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 No. 20173010032170

부처명 산업통상자원부(MOTIE)

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원(KETEP)

연구사업명 산업기술혁신사업-에너지기술개발사업

연구과제명 300~500 °C 저온 1 W/cm² 이상 고안정 대면적 다층나노구조 프로톤 전도성 세라믹 연료전

지 원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2017.12.01 ~ 2020.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

제1 다공성 연료 멤브레인에 코어 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계;

상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 고정된 상기 코어 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계; 및

상기 코어 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층을 금속산화물층으로 치환하여 예비 나노 입자를 제조하는 단계;

제2 다공성 연료 멤브레인에 상기 예비 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계;

상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 고정된 예비 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계; 및

상기 예비 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 예비 나노입자의 표면에 제2 카본층을 코팅하는 단계; 중에서 적어도 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 3

제2 항에 있어서,

제1 다공성 연료 멤브레인에 코어 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계는:

상기 코어 나노 입자들을 탈이온수에 혼합하고 초음파 분산기(sonicator)를 사용하여 분산시키는 단계;

진공 여과법(vacuum filtration)을 사용하여 상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 상기 코어 나노 입자를 고르게 분포시키는 단계; 및

상기 코어 나노 입자/다공성 연료 멤브레인 구조물을 건조시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 4

제2 항에 있어서,

상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 고정된 상기 코어 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계는,

유기용매에 연료가 녹아 있는 콜로디온 용액(collodion solution)을 상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 뿌린 뒤 건조시키는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 5

제2 항에 있어서,

상기 연료를 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층을 코팅하는 단계는,

레이저 가열 방식 또는 줄 히팅(Joule heating) 방식으로 상기 연료 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인을 점화시키어 구조 기반 연소파(Structure-Guided-Combustion Waves)에 의하여 상기 코어 나노 입자의 표면에 상기 제1 카본층을 코팅하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 6

제2 항에 있어서,

상기 금속산화물층은 이산화망간이고,

산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층을 금속산화물층으로 치환하여 예비 나노 입자를 제조하는 단계는, KMnO_4 수용액에 상기 제1 카본층이 코팅된 코어 나노 입자를 침지시키어 KMnO_4 와 탄소의 산화/환원 반응에 의해 상기 제1 탄소층을 상기 금속산화물층으로 환원시키는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 7

제2 항에 있어서,

제2 다공성 연료 멤브레인에 상기 예비 노조 입자들을 고르게 분포시키는 단계는:

상기 예비 나노 입자들을 탈이온수에 혼합하고 초음파 분산기(sonicator)를 사용하여 분산시키는 단계;

진공 여과법(vacuum filtration)을 사용하여 상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 상기 예비 나노 입자를 고르게 분포시키는 단계; 및

상기 예비 나노 입자/제2 다공성 연료 멤브레인 구조물을 건조시키는 단계를 포함하고,

상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 고정된 예비 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계는:

유기용매에 연료가 녹아 있는 콜로디온 용액(collodion solution)을 상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 뿌린 뒤 건조시키는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 8

제2 항에 있어서,

상기 예비 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 예비 나노입자의 표면에 제2 카본층을 코팅하는 단계는:

레이저 가열 방식 또는 줄 히팅(Joule heating) 방식으로 상기 연료 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인을 점화시키어 구조 기반 연소파(Structure-Guided-Combustion Waves)에 의하여 상기 예비 나노 입자의 표면에 상기 제2 카본층을 코팅하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 코어 나노 입자는 구리, 은, 금, 니켈, 알루미늄 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속입자, 금속합금 입자, 또는 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_3 , TiO_2 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속산화물 입자인 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 금속산화물층은 MnO_2 , RuO_2 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 제1 다공성 연료 멤브레인 및 제2 다공성 연료 멤브레인은 니트로 셀룰로오스 멤브레인이고,

상기 연료는 니트로 셀룰로오스, 니트로기 함유 화학 연료, 또는 연소 가능 유기물인 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

청구항 12

청구항 제1항의 나노 입자의 합성 방법에 의하여 제조된 나노 입자.

청구항 13

제1 다공성 연료 멤브레인에 코어 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계;

상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 고정된 상기 코어 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계;

상기 코어 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층을 코팅하는 단계;

산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층을 금속산화물층으로 치환하여 예비 나노 입자를 제조하는 단계;

제2 다공성 연료 멤브레인에 상기 예비 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계;

상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 고정된 예비 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계;

상기 예비 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 예비 나노입자의 표면에 제2 카본층을 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자를 포함하는 전극의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

코어/금속산화물층/제2 카본층 구조의 나노 입자를 탈이온수에 분산시키어 다중-셸 구조 나노 입자 분산액을 제조하는 단계;

탄소나노튜브를 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate; SDS) 수용액에 분산시킨 탄소나노튜브 분산액을 진공 여과법으로 탄소나노튜브 필름을 제조하는 단계;

상기 탄소나노튜브 필름에 상기 다중-셸 구조 나노 입자 분산액을 여과시키어 상기 탄소나노튜브 필름에 상기 다중-셸 구조 나노 입자를 흡착시키는 단계; 및

상기 다중-셸 구조 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름을 슈퍼 커패시터의 전극에 부착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자를 포함하는 전극의 제조 방법.

청구항 15

제13항의 전극의 제조 방법에 의하여 제조된 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 입자 합성에 관한 것이며, 보다 상세하게는 다중 셸(multi shell) 형태의 나노 입자 합성에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 코어 및 셸 구조의 나노 입자 합성은 대한민국 특허등록 제10-0869572호의 “코어 셸 나노입자 및 이의 제조방법” 과 대한민국 특허등록 제10-1308020호의 “코어-셸 구조의 복합 분말 및 그 제조 방법” 그리고 대한민국 특허등록 제10-1754018호의 “코어 및 셸 구조의 금속산화물 제조 방법” 등이 제안되었다.

[0003] 대한민국 특허등록 제10-1754018호에 의하면 연소파(combustion wave)를 이용하여 금속 산화물 나노 파티클을 연소파를 이용하여 환원시키고 동시에 표면에 카본을 코팅할 수 있는 방안이 개시되어 있다. 그러나, 이 드랍-캐스트(drop-cast) 방법은 서로 응결된 나노 입자를 제공한다.

[0004] 산화환원 반응 의사-커패시터(redox pseudo-capacitor)는 이온이 전기화학적으로 활물질의 표면에 있는 산화환원 활성 위치에 흡착되면서 전하 이동에 의하여 의사커패시터가 발현된다. 전기화학적 산화환원 반응에 의해서 전하를 저장하는 의사커패시터의 활물질로 사용하는 MnO_2 , NiO_2 , CuO , RuO_2 와 같은 금속 산화물은 전기전도도가

낮고 장기 안정성이 감소하는 단점을 가진다. 따라서 활물질의 전기전도도를 증가시키고 장기 안정성을 증가시키는 새로운 구조의 나노 입자 물질 및 그 제조 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 기존의 단순한 유무기 코어/셸 구조 합성에서 더 나아가 높은 응용 가치가 있는 다중 코어/셸 구조를 장시간의 고온 열처리 과정이나 복잡한 화학 공정 없이 간단하게 합성하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제는 나노 입자와 유기 화학 연료의 혼합물에서 화학 연료의 점화에 의한 자가 전파(self-propagating)인 구조 기반 연소파(structure-guided combustion waves)를 이용하여 나노 입자의 표면에 탄소막을 형성하고 탄소막을 산화/환원 반응을 이용하여 특정 물질로 치환한 뒤 다시 연소파를 이용하여 탄소막을 썩우고 이 방법을 반복하여 다중 코어/셸 구조를 간단하게 합성하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제는 코어/셸 구조 나노 입자를 제조 과정에서 서로 응집되지 않고 개별 나노 입자들로 서로 분리되는 멀티 코어/셸 구조의 나노 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제는 의사커패시터(pseudo capacitor)의 활물질로 다중 코어/셸 구조의 나노 입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 합성 방법은, 제1 다공성 연료 멤브레인에 코어 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 고정된 상기 코어 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계; 및 상기 코어 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층을 코팅하는 단계를 포함한다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층을 금속산화물층으로 치환하여 예비 나노 입자를 제조하는 단계; 제2 다공성 연료 멤브레인에 상기 예비 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 고정된 예비 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계; 및 상기 예비 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 예비 나노입자의 표면에 제2 카본층을 코팅하는 단계; 중에서 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제1 다공성 연료 멤브레인에 코어 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계는, 상기 코어 나노 입자들을 탈이온수에 혼합하고 초음파 분산기(sonicator)를 사용하여 분산시키는 단계; 진공 여과법(vacuum filtration)을 사용하여 상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 상기 코어 나노 입자를 고르게 분포시키는 단계; 및 상기 코어 나노 입자/다공성 연료 멤브레인 구조물을 건조시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 고정된 상기 코어 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계는, 유기용매에 연료가 녹아 있는 콜로이드 용액(collodion solution)을 상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 뿌린 뒤 건조시킬 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 연료를 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층을 코팅하는 단계는, 레이저 가열 방식 또는 줄 히팅(Joule heating) 방식으로 상기 연료 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인을 점화시키어 구조 기반 연소파(Structure-Guided-Combustion Waves)에 의하여 상기 코어 나노 입자의 표면에 상기 제1 카본층을 코팅할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속산화물층은 이산화망간일 수 있다. 산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층을 금속산화물층으로 치환하여 예비 나노 입자를 제조하는 단계는, KMnO₄ 수용액에 상기 제1 카본층이 코팅된 코어 나노 입자를 침지시키어 KMnO₄와 탄소의 산화/환원 반응에 의해 상기 제1 탄소층을 상기 금속산화물층으로 환원시킬 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제2 다공성 연료 멤브레인에 상기 예비 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계는, 상기 예비 나노 입자들을 탈이온수에 혼합하고 초음파 분산기(sonicator)를 사용하여 분산시키는 단계; 진공 여과법(vacuum filtration)을 사용하여 상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 상기 예비 나노 입자를 고르게 분포시키는 단계; 및 상기 예비 나노 입자/제2 다공성 연료 멤브레인 구조물을 건조시키는 단계를 포함할 수

있다. 상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 고정된 예비 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계는, 유기용매에 연료가 녹아 있는 콜로디온 용액(collodion solution)을 상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 뿌린 뒤 건조시킬 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 예비 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 예비 나노입자의 표면에 제2 카본층을 코팅하는 단계는, 레이저 가열 방식 또는 줄 히팅(Joule heating) 방식으로 상기 연료 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인을 점화시키어 구조 기반 연소파(Structure-Guided-Combustion Waves)에 의하여 상기 예비 나노 입자의 표면에 상기 제2 카본층을 코팅할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 코어 나노 입자는 구리, 은, 금, 니켈, 알루미늄 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속입자, 금속합금 입자, 또는 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속산화물층은 MnO_2 , RuO_2 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 다공성 연료 멤브레인 및 제2 다공성 연료 멤브레인은 니트로 셀룰로오스 멤브레인이고, 상기 연료는 니트로 셀룰로오스, 니트로기 함유 화학 연료, 또는 연소 가능 유기물일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자는 위에서 기술된 방식으로 제조된다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자를 포함하는 전극의 제조 방법은, 제1 다공성 연료 멤브레인에 코어 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제1 다공성 연료 멤브레인에 고정된 상기 코어 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계; 상기 코어 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층을 코팅하는 단계; 산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층을 금속산화물층으로 치환하여 예비 나노 입자를 제조하는 단계; 제2 다공성 연료 멤브레인에 상기 예비 나노 입자들을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 고정된 예비 나노 입자들을 연료로 코팅하는 단계; 및 상기 예비 나노 입자에 코팅된 연료 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인을 연소시키어 상기 예비 나노입자의 표면에 제2 카본층을 코팅하는 단계;를 포함한다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 코어/금속산화물층/제2 카본층 구조의 나노 입자를 탈이온수에 분산시키어 다중-셀 구조 나노 입자 분산액을 제조하는 단계; 탄소나노튜브를 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate; SDS) 수용액에 분산시킨 탄소나노튜브 분산액을 진공 여과법으로 탄소나노튜브 필름을 제조하는 단계; 상기 탄소나노튜브 필름에 상기 다중-셀 구조 나노 입자 분산액을 여과시키어 상기 탄소나노튜브 필름에 상기 다중-셀 구조 나노 입자를 흡착시키는 단계; 및 상기 다중-셀 구조 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름을 슈퍼 커패시터의 전극에 부착하는 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 위에서 기술된 전극의 제조 방법으로 제조된다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어/셀 나노 입자 제조 방법은 탄소를 함유한 유기 화학 연료의 순간 연소를 이용하여 기존의 탄소막을 코팅하는 나노 입자 공정과 달리, 장시간의 고온 어닐링 없이 탄소막을 코어 나노입자에 코팅할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 코어/셀 나노 입자 합성 방법은 코어 나노 입자의 화학적, 기계적 변화 없이 탄소막으로 코팅된 코어/셀 구조를 만들 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어/셀 나노 입자 합성 방법은 탄소막을 간단한 산화/환원 반응을 활용하여 슈퍼 커패시터, 배터리와 같은 에너지 저장 소재로 쓰이는 금속 산화물로 치환하는 방법을 제공한다. 이를 통해 멀티 코어/셀 구조의 나노 입자는 우수한 기계적 안정성을 가지므로 에너지 저장 소재의 응용에서 안정성을 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어/셀 나노 입자 합성 방법은 코어 나노 입자를 다공성 연료 멤브레인과 연소파를 이용한 탄소막 코팅을 통하여 이중 또는 다중 셀을 가진 나노 입자를 합성할 수 있다. 그로 인해, 본 발명은 서로 응집되지 않는 코어/셀 구조의 나노 입자를 합성하여 탄소막의 전기 전도성과 기계적, 화학적 안정성을 나노 입자에 적용한다. 서로 응결되지 않은 코어/셀 구조의 나노 입자는 다중 셀을 형성하기 위한 공정이 추가될 수 있다. 이러한 다중 코어/셀 구조의 나노 입자는 슈퍼커패시터의 활물질로 사용되어 에너지 저장 소재의 안정성과 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1a 내지 도 1k는 본 발명의 일 실시예에 따른 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자의 합성 방법을 설명하는 개념도들이다.
- 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 전극의 제조 방법을 나타내는 개념도들이다.
- 도 3 및 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자의 합성 방법을 설명하는 개념도와 연소 상태를 나타내는 이미지들이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 단계별 SEM 이미지를 나타낸다.
- 도 6 및 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 X 선 회절 (XRD) 패턴, 라만 스펙트럼 및 X 선 광전자 분광법 (XPS) 분석을 통해 물리 화학적 조성의 변화를 나타낸다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 TiO_2 기반 코어-셸 나노 입자 내의 특성을 나타내는 결과들이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터 전극들의 순환전압 전류법(cyclic voltammetry; CV) 커브가 표시된다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예들에 따른 전기화학적 특성을 나타내는 그래프들이다.
- 도 11은 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 및 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노 구조 기반 전극의 안정성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 금속 산화물 및 탄소 기반 재료의 코어-셸 나노 구조는 슈퍼 커패시터 및 배터리 용으로 우수한 전극 재료로 부상했다. 그러나, 코어-셸 나노 입자 합성은 높은 비용 및 긴 처리 시간을 요구하는 복잡한 절차가 요구된다. 본 발명에서, 우리는 화학 연료로 포장된 나노 구조 내부의 불완전 연소에서 비롯된 구조 기반 연소파(structure guided combustion waves; SGCWs)를 사용하여 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 의 3중 코어/셸 나노 입자를 합성하는 새로운 방법을 제안한다. 이 방법으로 합성된 3중 코어/셸 나노 입자는 슈퍼 커패시터 전극으로 활용될 수 있다. 구조 기반 연소파는 불완전하게 연소된 탄소질 연료(incomplete combusted carbonaceous fuels)를 통해 TiO_2 를 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 로, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 를 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 로 각각 변형시킨다. 합성된 탄소층은 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 에서 MnO_2 셸을 위한 주형으로 작용하고, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 의 유기 셸(organ shells)을 위한 주형(template)으로 작용한다. $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 기반 전극은 MnO_2 와 카본 셸이 없는 것보다 큰 비커패시턴스(specific capacitance)(5 m/V에서 488 F/g)와 커패시턴스 보존(capacitance retention) (1.0 A/g에서 3000 사이클 후에 98.7 %)을 나타낸다. 한편, MnO_2 와 카본 셸이 없는 경우, 비커패시턴스 및 커패시턴스 보존은 심각한 특성 저하를 보인다. 코어인 TiO_2 나노 입자와 카본 셸은 MnO_2 셸의 내부와 외부의 변형을 방지하기 때문에 장기간의 사이클링에도 불구하고 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 의 나노 구조가 보존되어 우수한 성능을 제공한다. 다공성 연료 멤브레인과 구조 기반 연소파를 이용한 나노 입자 제조는 응집을 억제하고 다양한 전기 화학적 응용에 적용 가능한 다중 코어/셸 구조의 합성을 제공할 수 있다.
- [0029] 전기 화학적 에너지 변환 및 저장은 IoT (Internet-of-Things), 휴대용 전자 장치 및 전기 자동차로 대표되는 소형 및 대형 모바일 플랫폼에 대한 수요 증가를 충족시키는 데 필수적이다. 특히 슈퍼 커패시터는 높은 용량(high capacity)과 전력 밀도(power density), 빠른 충 방전 시간(quick charge-discharge time), 긴 사이클 수명(long cycle life) 및 친환경 부품으로 인해 주목을 받고 있다. 그러나, 저에너지 밀도(low energy density)와 재료 가공 비용은 여전히 과제로 남아있다.
- [0030] 1970 년대에 탄소 기반 물질은 전해질과 전극 사이의 인터페이스에서 이온과 캐리어의 부착을 통해 두 전극이 다른 전하를 운반하는 정전 이중층 커패시턴스 (electrostatic double-layer capacitance; EDLC)의 전극에 대해 연구되었다. 정전 이중층 커패시턴스의 사이클 수명은 길지만 용량과 전력 밀도는 모두 낮았다. 전기 흡착(electrosorption), 산화 환원 반응(redox reaction) 및 인터칼레이션(intercalation) 과정에 의해 유도된 전자 전하 이동에 의존하는 의사 커패시터는 1980 년대 이후 널리 연구되어왔다. 금속 산화물과 전도성 고분자의 다양한 조합을 사용하여 의사 커패시터의 커패시턴스가 향상되었다. 하지만, 물리적 화학적 열화로 인한 짧은 사이클 수명은 실제 요구에 따라 해결되어야 한다. 대안으로, 금속 산화물과 탄소 기반 물질의 하이브리드 마이크로 나노 구조 합성물의 개발은 슈퍼 커패시터로서 의사 커패시터와 EDLC를 활용하기 위해 상당히 연구되어왔

다. 망간 산화물은 높은 이론적으로 높은 비커패시턴스(specific capacitance)를 나타내기 때문에, 망간 산화물은 슈퍼 커패시터의 전극 물질로서 유력한 후보이다. 게다가, 망간 산화물은 자연에 풍부하고 저렴한 비용으로 이용할 수 있다. 와이어, 튜브, 구 및 이들의 하이브리드와 같은 다양한 형태의 MnO_2 나노 구조가 고성능 슈퍼 커패시터의 후보 물질로 연구되어왔다. 그러나 마이크로 나노 구조의 MnO_2 는 낮은 전기 전도성 및 구조적 안정성에서 문제를 가지며, 이러한 특성은 장기간 작동시, 성능 및 열 화학적 물리적 사이클 안정성을 저하시킨다.

[0031] 따라서 우수한 안정성을 제공하는 다른 금속 산화물도 연구되어왔다. 예를 들어, 산화 티타늄 (TiO_2)은 고온에서도 뛰어난 열-구조 안정성을 가지고, 화학-물리적 환경의 급격한 변화에 대한 우수한 내성을 나타낸다. 그러나 TiO_2 의 이론적인 비커패시턴스(specific capacitance)는 다른 금속 산화물보다 낮다. 따라서 TiO_2 와 MnO_2 , RuO_2 , Co_3O_4 와 같은 높은 비커패시턴스를 보이는 다른 금속 산화물의 하이브리드 재료가 두 가지 성능을 향상시키기 위해 연구되었다. 한편, 전극과 전해질 사이의 전기 전도도의 증가는 금속 산화물 기반 전극에서 중요한 문제이다. 금속 산화물 주변의 탄소 기반 재료는 전기 전도 층으로 주목 받고 있다. 또한 탄소 기반 재료는 금속 산화물의 물리 화학적 성질 변화를 막을 수 있다. 금속 산화물의 물리 화학적 성질 변화는 성능 저하를 초래할 수 있다. 특히, 금속 산화물, 활성탄(activated carbon), 탄소 나노 튜브(carbon nanotube) 및 그래핀(graphenes) 사이의 하이브리드는 이러한 기능을 달성하기 위하여 개발된다.

[0032] 금속 산화물과 탄소 기반 물질의 하이브리드 나노 구조의 합성은 유기 금속 화합물의 열분해(thermal decomposition of organometallic compounds), 졸 - 겔 방법(sol-gel methods), 화학 기상 증착(chemical vapor deposition), 열분해(pyrolysis) 및 수열 방법(hydrothermal)과 같은 다양한 방법으로 수행되었다. 질산염(nitrates), 탄산염(carbonates), 수산화물(hydroxides) 또는 전구체(precursors)로부터 금속 산화물 또는 합금의 코어-셸 구조를 합성하기 위해 수열 공정(hydrothermal process) 및 후속 하소 방법(following calcination methods)이 사용되었다. 그러나, 그들은 일반적으로 전구체를 함유한 수용액을 증발시키는 데 오랜 시간이 걸리며, 고온 환경의 아르곤 대기와 같은 특정 환경 조건에서 추가적인 하소 공정이 필요하다. 특수한 환경을 제공하는 다단계 프로세스 및 부피가 큰 장비는 불가피하게 고비용 및 오랜 시간 처리를 야기한다. 또한, 수열 반응(hydrothermal reaction) 및 고분자의 열분해(pyrolysis of polymer)와 같은 제조 공정 중에 활성 물질(active materials)이 고온에 노출되며 고유 마이크로 나노 구조물의 전이(transition) 또는 저하(degradation)가 일어난다. 예를 들어 500 °C 이상에서 MnO_2 의 안정성이 낮기 때문에 어닐링을 포함한 합성 공정(synthesizing processes)에서 심각한 응집(aggregation)과 상 변화(phase transformation)가 일어난다. 이 응집에 의해 유도된 표면적의 감소는 활성 표면적(active surface area)을 감소시킨다. 따라서, 안정성 및 커패시턴스를 향상시키기 위해 슈퍼 커패시터 전극에 적용될 수 있는, 금속 산화물 및 탄소 계 재료를 포함하는 다중 코어-셸 구조의 제조에 대한 요구가 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 코어/셸 구조의 나노입자는, 탄소막의 전도성과 코어/셸 구조를 적용하여 전기적 특성을 향상시켜 배터리 또는 슈퍼커패시터의 전극에 활용될 수 있다. 서로 응결되지 않는 나노 입자는 기계적, 화학적 안정성이 높은 탄소막 코팅을 통해 탄소막 내부의 물질을 안정되게 잡아둘 수 있다. 따라서, 열화 문제가 큰 배터리 전극 외에도 약물 전달 주머니 또는 나노 크기 촉매 물질 등에 적용될 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른, 구조 기반 연소파(structure-guided combustion waves) 기술은 기존의 복잡한 탄소막 증착 공정인 화학 증기 증착법(chemical vapor deposition;CVD)과 폴리머와 같은 유기물 열분해(pyrolysis) 방법을 대체할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 코어/셸 구조의 나노입자의 제조방법은 다공성 연료 멤브레인을 이용하여 나노 입자를 서로 응결되지 않도록 분산시킬 수 있으며, 다공성 연료 멤브레인을 연소파 연소시켜 나노 입자에 탄소막을 코팅할 수 있다. 또한, 상기 탄소막은 산화/환원 반응을 이용하여 다른 금속 산화물로 치환한 뒤, 다시 다공성 연료 멤브레인을 이용하여 나노입자를 서로 응결되지 않도록 분산시킨 후, 다공성 연료 멤브레인을 연소파 연소시켜 나노 입자에 탄소막을 코팅할 수 있다. 이에 따라, 복수의 셸을 가진 나노 입자가 형성될 수 있다.

[0036] 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 있

다.

- [0037] 도 1a 내지 도 1k는 본 발명의 일 실시예에 따른 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자의 합성 방법을 설명하는 개념도들이다.
- [0038] 도 1a 내지 도 1k를 참조하면, 다중 셸 나노 입자(110)의 합성 방법은, 제1 다공성 연료 멤브레인(120)에 코어 나노 입자들(112)을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)에 고정된 상기 코어 나노 입자들(112)을 연료(113)로 코팅하는 단계; 상기 코어 나노 입자(112)에 코팅된 연료(113) 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)을 연소시키어 상기 코어 나노 입자들(112)의 표면에 제1 카본층(114)을 코팅하는 단계: 산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층(114)을 금속산화물층(115)으로 치환하여 예비 나노 입자(110a)를 제조하는 단계; 제2 다공성 연료 멤브레인(140)에 상기 예비 나노 입자들(110a)을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)에 고정된 예비 나노 입자들(110a)을 연료(117)로 코팅하는 단계; 및 상기 예비 나노 입자에 코팅된 연료(117) 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)을 연소시키어 상기 예비 나노입자(110a)의 표면에 제2 카본층(118)을 코팅하는 단계;를 포함한다.
- [0039] 상기 코어 나노 입자(112)는 구리, 은, 금, 니켈, 알루미늄 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속입자, 금속합금 입자, 또는 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_3 , TiO_2 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속산화물 입자일 수 있다. 상기 코어 나노 입자(112)는 도전성을 가지거나 열적 기계적으로 안정적인 물질일 수 있다. 상기 코어 나노 입자(112)의 직경은 수 nm 내지 수십 nm일 수 있다.
- [0040] 도 1a 내지 도 1c를 참조하면, 제1 다공성 연료 멤브레인(11)에 코어 나노 입자들(112)을 고르게 분포시키는 단계는, 상기 코어 나노 입자들(112)을 탈이온수(101)에 혼합하고 초음파 분산기(sonicator)를 사용하여 분산시키는 단계; 진공 여과법(vacuum filtration)을 사용하여 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)에 상기 코어 나노 입자(112)를 고르게 분포시키는 단계; 및 상기 코어 나노 입자/다공성 연료 멤브레인 구조물을 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)은 니트로 셀룰로오스 멤브레인일 수 있다. 상기 제1 다공성 연료 멤브레인은 포어(121)를 포함하고, 상기 포어(121)의 크기는 수십 내지 수백 nm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 포어(121)의 크기는 0.1 μm 일 수 있다.
- [0042] 도 1d 및 도 1e를 참조하면, 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)에 고정된 상기 코어 나노 입자들(112)을 연료(113)로 코팅하는 단계는, 유기용매에 연료가 녹아 있는 콜로디온 용액(collodion solution, 103)을 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)에 뿌린 뒤 건조시킬 수 있다. 상기 연료는 니트로 셀룰로오스, 니트로기 함유 화학 연료, 또는 연소 가능 유기물일 수 있다. 상기 유기 용매는 에탄올과 디에틸 에테르가 3:1로 섞여있는 용매일 수 있다. 상기 유기 용매에 니트로 셀룰로오스가 5 wt% 로 녹아 있는 콜로디온 용액(103)을 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)에 뿌린 뒤 건조시킨다.
- [0043] 도 1f를 참조하면, 상기 코어 나노 입자(112)에 코팅된 연료(113) 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)을 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층(114)을 코팅하는 단계는, 레이저 가열 방식 또는 줄 히팅(Joule heating) 방식으로 상기 연료 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인을 점화시키어 구조 기반 자가 연소파(self-propagation combustion waves)에 의하여 상기 코어 나노 입자의 표면에 상기 제1 카본층(114)을 코팅한다. 상기 연료(113) 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)의 연소는 대기 중에서 수행될 수 있다. 이 경우, 제1 카본층(114)의 두께는 수 nm 내지 수십 nm일 수 있다. 연소 분위기에서 산소의 양이 증가할수록 상기 제1 카본층(114)의 두께는 감소할 수 있다. 따라서, 제1 카본층의 두께를 증가시키기 위하여 아르곤과 같은 불활성 가스를 대기에 첨가한 상태에서 연소될 수 있다. 이에 따라, 제1 카본층으로 코팅된 나노 입자는 서로 응집하지 않고 분리될 수 있다.
- [0044] 도 1g 및 도 1h를 참조하면, 산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층(114)을 금속산화물층(115)으로 치환하여 예비 나노 입자(110a)를 제조할 수 있다. 상기 금속산화물층(115)은 MnO_2 , RuO_2 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 금속산화물층(115)이 이산화망간인 경우, KMnO_4 수용액(130)에 상기 제1 카본층(114)이 코팅된 코어 나노 입자(112)를 침지시키어 KMnO_4 와 탄소의 산화/환원 반응에 의해 상기 제1 탄소층(114)을 상기 금속산화물층(115)으로 환원시킬 수 있다. 상기 금속산화물층(115)이 RuO_2 인 경우, KRuO_4 수용액에 상기 제1 카본층(114)이 코팅된 코어 나노 입자(112)를 침지시키어 KRuO_4 와 탄소의 산화/환원 반응에 의해 상기 제1 탄소층(114)을 상기 금속산화물층으로 환원시키어 예비 나노 입자(110a)를 제조할 수 있다.

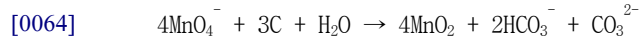
- [0045] 도 1h를 참조하면, 제2 다공성 연료 멤브레인(140)에 상기 예비 노조 입자들(110a)을 고르게 분포시키는 단계는, 상기 예비 나노 입자들(110a)을 탈이온수에 혼합하고 초음파 분산기(sonicator)를 사용하여 분산시키는 단계; 진공 여과법(vacuum filtration)을 사용하여 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)에 상기 예비 나노 입자(110a)를 고르게 분포시키는 단계; 및 상기 예비 나노 입자/제2 다공성 연료 멤브레인 구조물을 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)은 니트로 셀룰로오스 멤브레인일 수 있다. 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)은 포어(141)를 포함하고, 상기 포어의 크기는 수십 내지 수백 nm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 포어의 크기는 0.1 μm 일 수 있다.
- [0047] 도 1i 내지 도 1k를 참조하면, 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)에 고정된 예비 나노 입자들(110a)을 연료(117)로 코팅하는 단계는, 유기용매에 연료(117)가 녹아 있는 콜로디온 용액(collodion solution, 103)을 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)에 뿌린 뒤 건조시킬 수 있다. 상기 연료(117)는 니트로 셀룰로오스, 니트로기 함유 화학 연료, 또는 연소 가능 유기물질일 수 있다. 상기 유기 용매는 에탄올과 디에틸 에테르가 3:1로 섞여있는 용매일 수 있다. 상기 유기 용매에 니트로 셀룰로오스가 5 wt% 로 녹아 있는 콜로디온 용액을 상기 제2 다공성 연료 멤브레인에 뿌린 뒤 건조시킨다.
- [0048] 상기 예비 나노 입자(110a)에 코팅된 연료(117) 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)을 연소시키어 상기 예비 나노입자의 표면에 제2 카본층(118)을 코팅하는 단계는, 레이저 가열 방식 또는 줄 히팅(Joule heating) 방식으로 상기 연료(117) 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)을 점화시키어 구조 기반 자가 연소파(self-propagation combustion waves)에 의하여 상기 예비 나노 입자(110a)의 표면에 상기 제2 카본층(118)을 코팅할 수 있다. 이 경우, 제2 카본층(118)의 두께는 수 nm 내지 수십 nm일 수 있다. 연소 분위기에서 산소의 양이 증가할수록 상기 제2 카본층(118)의 두께는 감소할 수 있다. 따라서, 제2 카본층의 두께를 증가시키기 위하여 아르곤과 같은 불활성 가스를 대기에 첨가한 상태에서 연소될 수 있다. 이에 따라, 제2 카본층으로 코팅된 나노 입자는 서로 응집하지 않고 분리될 수 있다.
- [0049] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 수퍼 커패시터의 전극의 제조 방법을 나타내는 개념도들이다.
- [0050] 도 1a 내지 도 1k, 도 2a, 및 도 2b를 참조하면, 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자(110)를 포함하는 전극의 제조 방법은, 제1 다공성 연료 멤브레인(120)에 코어 나노 입자들(112)을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)에 고정된 상기 코어 나노 입자들(112)을 연료(113)로 코팅하는 단계; 상기 코어 나노 입자에 코팅된 연료(113) 및 상기 제1 다공성 연료 멤브레인(120)을 연소시키어 상기 코어 나노 입자들의 표면에 제1 카본층(114)을 코팅하는 단계; 산화/환원 반응을 이용하여 상기 제1 카본층(114)을 금속산화물층(115)으로 치환하여 예비 나노 입자(110a)를 제조하는 단계; 제2 다공성 연료 멤브레인(140)에 상기 예비 노조 입자들(110a)을 고르게 분포시키는 단계; 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)에 고정된 예비 나노 입자들(110a)을 연료(117)로 코팅하는 단계; 및 상기 예비 나노 입자에 코팅된 연료(117) 및 상기 제2 다공성 연료 멤브레인(140)을 연소시키어 상기 예비 나노입자의 표면에 제2 카본층(118)을 코팅하는 단계;를 포함한다. 이에 따라, 코어/금속산화물층/카본층을 가진 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자(110)가 합성된다.
- [0051] 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자를 포함하는 전극의 제조 방법은, 상기 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자를 탈이온수에 분산시키어 다중-셸 구조 나노 입자 분산액을 제조하는 단계; 탄소나노튜브(151)를 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate; SDS) 수용액에 분산시킨 탄소나노튜브 분산액을 사용하여 진공 여과법으로 탄소나노튜브 필름(150)을 제조하는 단계; 상기 탄소나노튜브 필름(150)에 다중-셸 구조 나노 입자 분산액을 여과시키어 상기 탄소나노튜브 필름에 상기 다중-셸 구조 나노 입자(110)를 흡착시키는 단계; 및 상기 다중-셸 구조 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름(150)을 수퍼 커패시터의 전극(160)에 부착하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자(110)를 탈이온수에 분산시키어 다중-셸 구조 나노 입자 분산액을 제조하는 단계는, 다중 셸 구조 나노 입자를 탈이온수에 5 mg/mL 의 농도로 초음파발생기(sonicator)를 사용하여 고르게 분산시킨다.
- [0053] 도 2a를 참조하면, 탄소나노튜브(151)를 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate; SDS) 수용액에 분산시킨 탄소나노튜브 분산액을 사용하여 진공 여과법으로 탄소나노튜브 필름(150)을 제조하는 단계는, 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNT)를 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate) 2.0 wt% 수용액에 0.1 wt% 만큼 분산시킨 탄소나노튜브 분산액을 진공 여과법을 통해 10 mg 의 탄소나노튜브 필름으로 만들 수 있다. 탄소나노튜브

브(151)는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotubes; MWCNT)일 수 있다. 상기 탄소나노튜브(151)의 길이는 $5\mu\text{m} - 20\mu\text{m}$ 이고, 외경은 $20\text{nm} - 40\text{nm}$ 일 수 있다.

- [0054] 도 2b를 참조하면, 상기 탄소나노튜브 필름(150)에 다중-셸 구조 나노 입자 분산액을 여과시키어 상기 탄소나노튜브 필름(150)에 상기 다중-셸 구조 나노 입자(100)를 흡착시킬 수 있다. 다중-셸 구조 나노 입자 분산액을 2 mg 정도 여과하여 탄소나노튜브 필름에 다중-셸 구조 나노 입자가 흡착시킬 수 있다. 이어서, 도데실 황산 나트륨 (Sodium dodecyl sulfate)와 불순물들을 제거하기 위해 탈이온수를 여러 번 여과하여 준 후, 상기 탄소나노튜브 필름(150)은 건조될 수 있다.
- [0055] 이어서, 상기 다중-셸 구조 나노 입자(150)가 흡착된 탄소나노튜브 필름(150)은 슈퍼 커패시터의 전극(160)에 부착되거나 독립적으로 전극으로 사용될 수 있다.
- [0056] 도 3 및 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다중-셸(multi-shell) 구조 나노 입자의 합성 방법을 설명하는 개념도와 연소 상태를 나타내는 이미지들이다.
- [0057] 도 3 및 도 4를 참조하면, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노입자(210)는 합성 과정 및 슈퍼 커패시터 전극 물질 모두에 TiO_2 , MnO_2 및 탄소의 장점을 통합하도록 설계된다. 안정적인 코어- TiO_2 나노 입자(112)는 구조 기반 연소와 공정의 높은 온도를 받을 때 MnO_2 셸(215)의 응집을 방지할 뿐만아니라, 장기간 충방전 사이클 동안 슈퍼 커패시터 전극의 MnO_2 셸(215)의 변형을 방지한다. MnO_2 셸(215)은 높은 비커패시턴스(specific capacitance)를 위한 의사-커패시티브(pseudocapacitive materials) 물질로 작용한다. 제 1 구조 기반 연소와 공정에 기인한 제1 카본층(214)은 MnO_2 셸(215)을 위한 주형층(template layer)으로 소비되고, 제 2 구조 기반 연소와 공정에 기인한 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노 입자의 가장 바깥쪽 제2 카본층(218)은 MnO_2 셸(215)의 물리 화학적 안정성 및 전기 전도성을 향상시킨다.
- [0058] 이산화티타늄은 코어 나노 입자(212)로 사용되었다. 이산화티타늄은 아나타제 상 TiO_2 이고, 직경은 25nm 미만일 수 있다. 코어 나노 입자(215)를 탈이온화수에 5 mg/mL 의 농도로 초음파발생기(sonicator)를 사용하여 고르게 분산시킨다. 분산된 코어 나노 입자를 니트로셀룰로오스 멤브레인 (지름 47 mm; 포어 크기 $0.1\mu\text{m}$)에 진공 여과법(vacuum filtration)을 통하여 니트로셀룰로오스 멤브레인에 나노 입자가 고르게 분포하도록 한다. 상기 코어 나노 입자/멤브레인 구조물을 상온에서 수 시간동안 건조시킨다. 에탄올과 디에틸 에테르가 3:1로 섞여있는 유기용매에 니트로 셀룰로오스가 5 wt% 로 녹아 있는 콜로디온 용액을 니트로셀룰로오스 멤브레인에 뿌린 뒤 건조시킨다. 상기 유기용매가 증발되어 완전히 건조되면 니트로 셀룰로오스/코어 나노 입자의 혼합물이 만들어 진다.
- [0059] 구체적으로, 이산화티탄 (TiO_2) 코어 나노 입자(212)는 초음파 처리에 의해 탈이온수에 분산된 다음 제1 다공성 연료 멤브레인에서 진공 여과(vacuum filtration)된다. 콜로디온(Collodion) 용액은 제1 다공성 연료 멤브레인의 다공성 네트워크에 침투한다. 유기 용매의 증발은 코어 나노 구조 및 화학 연료로서 TiO_2 나노 입자 및 니트로셀룰로오스 멤브레인의 하이브리드 복합체를 제조 할 수 있다.
- [0060] 이러한 공정을 통해 TiO_2 나노 입자(212)를 둘러싼 니트로셀룰로오스의 균질 코팅이 얻어진다. 하이브리드 복합체에서 코어 나노 구조 및 화학 연료의 계면 경계가 형성되었다. 탄소 피복층을 합성하기 위해, TiO_2 나노 입자(212)의 전체 표면은 콜로디온에서 니트로셀룰로오스에 의해 덮여야하고, 니트로셀룰로오스 멤브레인은 합성물의 바닥에 놓여야 한다. 콜로디온에서 유기 용매의 모세관력은 다공성 네트워크를 통한 연료의 침투를 촉진할 수 있다.
- [0061] $\text{TiO}_2@\text{C}$, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 및 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 의 단계별 합성은 도 3에서 설명된다. 첫째, TiO_2 나노 입자(212)와 니트로셀룰로오스의 하이브리드 복합체에 탄소 템플레이트 증착을 위한 구조 기반 연소와 공정이 적용되었다.
- [0062] TiO_2 나노입자(212)에 대한 구조 기반 연소와 공정의 점화는 하이브리드 복합 재료의 한쪽 끝에 레이저 조사에 의해 유도된다. 동시에, 고속 현미경은 반응 속도를 결정하기 위해 구조 기반 연소파의 전파를 기록한다. 화학 연료의 계면층이 서로 연결되었기 때문에, 니트로셀룰로오스의 점화는 추가적인 열 에너지를 제공하지 않고 TiO_2 나노 입자(212)의 다공성 네트워크를 따라 자기 전파 반응파(self-propagating reaction waves)로 진화했다. 제 1 구조 기반 연소파의 반응 속도는 약 $1\text{cm} / \text{s}$ 이며, 이는 대기 분위기에서 확장 가능한 처리를 가능하게

한다. 제 1 차 구조 기반 연소과가 끝날 때, 탄소질 연료의 불완전 연소에 의해 유발된 제1 카본층(214)의 증착으로 인해 TiO_2 나노 입자의 백색이 $\text{TiO}_2\text{@C}$ 에 해당하는 흑색으로 변한다.

[0063] 둘째, $\text{TiO}_2\text{@C}$ 나노 입자를 KMnO_4 를 MnO_2 로 환원시켜 제1 카본층(214)이 MnO_2 로 치환 될 때까지 0.1M KMnO_4 수용액에 수 내지 수십 시간 동안 침지시켰다. 다음의 화학 반응은 MnO_2 겹질에 의한 제1 카본층의 치환을 나타낸다 :



[0065] $\text{TiO}_2\text{@C}$ 나노 구조의 제1 카본층(214)은 KMnO_4 용액에 침지되어 산화 환원 반응을 겪어 CO_3^{2-} 이온이 된다. 또한, KMnO_4 로부터의 4 개의 MnO_4^- 이온은 MnO_2 로 환원된다. 이러한 반응은 코어-셸 $\text{TiO}_2\text{@MnO}_2$ 나노 입자를 형성하고, 구조 기반 연소과에 의해 합성된 제1 카본층(214)은 희생 템플릿(sacrificial templates)로 작용한다.

[0066] 셋째, $\text{TiO}_2\text{@MnO}_2$ 나노 입자를 둘러싸고있는 제2 카본층(218)의 증착을 위한 제 2 구조 기반 연소과가 $\text{TiO}_2\text{@MnO}_2$ 나노 입자 및 니트로셀룰로오스의 하이브리드 복합체에 적용된다. 레이저 조사에 의해 유도된 구조 기반 연소과는 니트로셀룰로오스의 다공성 네트워크를 따라 안정적으로 전파된다. 반응 속도와 전반적인 경향은 제 1 구조 기반 연소과와 거의 동일하다. 다시 한번, 화학 연료 층의 불완전 연소는 제2 카본층(218)의 증착을 유도하고, 생성된 분말은 삼중-코어-셸 $\text{TiO}_2\text{@MnO}_2\text{@C}$ 나노 입자로 구성된다.

[0067] 분말의 뚜렷한 색상 변화는 단계별 합성 과정에서 서로 다른 코어-셸 구조의 제조를 확인한다. TiO_2 나노 입자 분말은 백색이었으며, 이것은 TiO_2 의 본질적인 색이다. 제1 구조 기반 연소과의 적용 후, 합성된 분말은 TiO_2 나노 입자 주위에 비정질(amorphous), 유리질(glassy) 카본층이 형성되어 광택이 있는 검은색(glossy black)이다. KMnO_4 용액으로 처리한 결과, 생성된 $\text{TiO}_2\text{@MnO}_2$ 나노 입자 분말은 흑색을 유지했지만 광택이 사라졌다. 이 변화는 비정질 탄소 주형(amorphous carbon templates)을 MnO_2 로 대체한 것에 기인하고, 전도성 표면을 갖는 나노입자로부터 절연된 표면을 갖는 나노입자로의 전이(transition)를 나타낸다. 제 2 구조 기반 연소과의 적용 후에, 생성된 분말은 다시 $\text{TiO}_2\text{@MnO}_2\text{@C}$ 의 삼중-코어-셸 나노 구조물의 존재를 나타내는 약간의 광택을 나타낸다.

[0068] [구조 기반 연소과를 통한 합성된 코어-셸 나노 구조의 물리적 및 화학적 특성]

[0069] 단계별 합성 과정에서 구조적 및 화학적 전이를 조사하여 응집을 방지하고 MnO_2 셸에 대한 템플릿을 제공하기 위해 고안된 TiO_2 및 제1 카본층의 특정 역할을 확인했다.

[0070] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 단계별 SEM 이미지를 나타낸다.

[0071] 도 5를 참조하면, 단계별 나노 입자의 형태학적 변화(morphological transitions)를 보여준다.

[0072] 도 5(a)를 참조하면, 제1 구조 기반 연소과를 적용하기 전에, 준비된 TiO_2 나노 입자의 평균 직경은 50 nm이고, 형상(shape)은 구형이고, 형태(morphology)는 약간 큐브와 같은 구조를 나타낸다.

[0073] 도 5(b)를 참조하면, 제1 구조 기반 연소과 적용 후, 탄소 셸을 갖는 TiO_2 나노 입자는 응집없이 원래 형상과 치수를 유지한다. 연소는 심각한 응집이 불가피한 고온 조건을 야기하고, 다른 금속 산화물 나노입자는 일반적으로 응집한다. 이 고온 조건에서의 응집은 다공성 구조의 노출된 표면적을 감소시키고, 따라서 전극에 부정적인 영향을 미친다. 그러나 제1 구조 기반 연소과 적용 후에, TiO_2 입자는 응집없이 원래 모양과 치수를 유지한다.

[0074] 합성 조건을 해명하기 위해 광학 고온계(optical pyrometers)를 사용하여 하이브리드 복합체의 실시간 온도 변화를 측정한다. 제1 구조 기반 연소과의 시작 위치에서 TiO_2 나노입자 기반 필름의 온도는 갑자기 섭씨 720도로 상승했지만 끝 위치의 온도는 낮게 유지된다. 구조 기반 연소과는 1 초 이내에 반응 종말점에서 온도 상승을 유발하여, 반응 종말점은 비슷한 온도인 섭씨 727도에 도달한다. 동시에, 공기 중의 냉각은 시작 위치에서 전체 온도를 감소시켰다. 완전히 전파된 후, 냉각 단계의 전체 필름은 1 초 이내에 실내 온도에 도달했습니다. 이러한 측면에서, 제1 구조 기반 연소과는 1 초 동안 모든 TiO_2 나노 입자를 통과하는 연속적인 고온 조건을 형성하는 반면, 하강 및 상승 온도(falling and rising temperatures)는 급격히 완료된다. 이것은 가열로(furnace)에

서의 통상적인 어닐링과의 주요한 차이점 중 하나이며, 가열로는 온도를 증가 및 감소시키는데 시간 소모적인 공정을 필요로 한다. 이 결과는 TiO_2 나노 입자가 제1 구조 기반 연소파에서 섭씨 727도까지의 고온 환경에서 원래 모양과 형태를 유지하기에 안정적임을 나타낸다.

[0075] 도 5(c)를 참조하면, MnO_2 셸의 합성 후, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 의 코어-껍질 구조가 SEM 이미지에 표시된다. KMnO_4 용액을 사용한 처리는 제1 카본층을 MnO_2 셸로 전환하기 만했기 때문에, 이 공정은 TiO_2 나노 입자의 초기 모양 및 형태를 변화시키지 않았다. 또한, 이는 TiO_2 나노 입자를 둘러싸는 합성된 MnO_2 가 셸에 얇은 코팅으로 존재할 수 있음을 나타낸다.

[0076] 도 5(d)를 참조하면, 제 2 구조 기반 연소파를 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 나노 입자에 적용한 후, 최종 생성물($\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노 입자)의 SEM 이미지가 표시된다.

[0077] 도 5(d)를 참조하면, 순차적 구조 기반 연소파와 탄소 주형을 사용한 MnO_2 셸 교환의 적용에도 불구하고, 최종 나노입자는 여전히 최초 나노 입자와 동일한 모양 및 치수를 갖는다. 제2 구조 기반 연소파의 실시간 온도 변화는 광 고온계를 사용하여도 얻어졌다. 전체적인 추세는 연료와 하이브리드 복합 재료의 구조 조건이 동일하기 때문에 제1 구조 기반 연소파와 유사하다. 또한, 구조 기반 연소파에 의해 생성된 순간적인 높은 열 에너지는 나노 입자의 연소 및 산소 결핍의 짧은 지속 시간으로 인해 탄소질 연료의 불완전 연소를 유도하여 온도의 급격한 증가 및 감소를 초래한다. 이러한 특정 조건은 나노 입자를 둘러싼 얇은 제2 카본층의 형성을 가져 왔으며, 최종 나노입자의 형태 또는 치수에 영향을 미치지 않았다. TiO_2 는 MnO_2 와 탄소보다 내열성이 월등히 뛰어나다. 그러므로, 코어- TiO_2 나노입자는 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 의 3 중 코어-셸 나노 구조의 합성 동안 응집 및 형태 변화를 방지할 수 있다.

[0078] 도 6 및 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 X 선 회절 (XRD) 패턴, 라만 스펙트럼 및 X 선 광전자 분광법 (XPS) 분석을 통해 물리 화학적 조성의 변화를 나타낸다.

[0079] 도 6(a)를 참조하면, XRD 데이터는 합성 과정이 코어- TiO_2 나노 입자의 결정 구조에 큰 변화를 가져 오지 않음을 보여준다. 준비된 TiO_2 나노 입자의 XRD 패턴은 아나타제 구조(anatase structure) (JCPDS No. 01-075-1537)의 특정 피크만을 나타낸다. 제1 구조 기반 연소파 적용 후, $\text{TiO}_2@\text{C}$ 나노 입자는 원래의 TiO_2 XRD 피크를 유지하므로, 제1 구조 기반 연소파를 통해 고온 조건에 충분히 견딜 수 있음을 확인한다. 또한, MnO_2 셸 및 탄소 코팅의 합성은 용액 처리 및 제 2 구조 기반 연소파에 의해 각각 수행되었지만, TiO_2 의 고유 XRD 피크는 결정 구조의 전이(transition)없이 동일한 위치에 잔류한다. 얇은 나노 구조 층이 전체 XRD 피크에 영향을 미치지 않았기 때문에, TiO_2 나노 입자는 원래 형태를 유지할 수 있다.

[0080] 도 6(b)를 참조하면, 카본 셸의 존재는 라만 분광법(Raman spectroscopy)에 의해 분석되었다. TiO_2 나노 입자의 라만 쉬프트 피크(Raman shift peaks)는 TiO_2 아나타제 상(anatase phase)에 상응하는 445 및 610 cm^{-1} 에서만 관찰되었다. 반면에 구조 기반 연소파를 적용한 나노 입자는 1370과 1597 cm^{-1} 에 2 개의 추가적인 피크를 보였다. 이는 탄소의 D와 G 밴드에 기인할 수 있다. 또한, D와 G의 강도 비 (I_D/I_G)는 0.94이며, 이들 피크는 2 개의 대역에 광범위하게 분포되어있다. 따라서 라만 피크는 새로 제시된 물질이 비정질 탄소(amorphous carbon)임을 확인했다. 카본 셸을 MnO_2 로 치환한 후, 1370 및 1597 cm^{-1} 에서의 라만 이동 피크는 완전히 사라지고, 합성된 나노입자는 탄소 성분을 전혀 갖지 않았다. 제2 구조 기반 연소파의 적용 후에, D 및 G 밴드의 강도 비가 0.99 인 비정질 탄소와 동일한 피크가 라만 스펙트럼으로부터 나타났다.

[0081] 또한, MnO_2 및 표면 화학 조성의 존재는 합성 과정에서 코어-셸 나노입자의 전이(transition)를 이해하도록 특성화되어야한다.

[0082] 도 7(a)를 참조하면, XPS 분석은 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노 구조의 조사 스캔(survey scan)에서 Mn, Ti, C 및 O 종의 존재를 명확히 했습니다.

[0083] 도 7(b)를 참조하면, C 1s의 고분해능 스펙트럼은 284.0, 284.8, 286.3 및 287.7eV에 위치하는 C=C, C-C, C-O

및 C=O 성분으로 분해되었다. C=C 피크는 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노 구조의 전기 전도성을 향상시키는 전기 전도성 sp^2 결합을 나타낸다.

[0084] 도 7(c)를 참조하면, 0 1s 스펙트럼의 좁은 스캔(narrow scan)은 Ti-O-Ti와 Mn-O-Mn, C-O 및 C=O의 금속 산화물 결합을 나타내는 530.3, 531.9 및 533.4eV에 위치한 3 성분으로 각각 분해된다. 또한, 처리 후의 나노 입자의 XPS 스펙트럼은 Mn 2p_{3/2} 및 Mn 2p_{1/2} 피크를 642.2 및 653.8eV에서 명확하게 나타내었다. 이것은 MnO_2 의 합성을 나타낸다.

[0085] 도 7(d)를 참조하면, 2 개의 피크 사이의 스핀 에너지 분리 (~ 11.6 eV)는 MnO_2 와 일치한다.

[0086] 도 7(e)를 참조하면, 나노입자의 Ti 2p 스펙트럼은 Ti 2p_{3/2} (458.9eV) 및 Ti 2p_{1/2} (464.6eV)의 두 개의 피크로 분해되고, 두 피크 사이의 스핀 에너지 분리 (~ 5.7eV)는 TiO_2 와 일치한다.

[0087] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 TiO_2 기반 코어-셸 나노 입자 내의 특성을 나타내는 결과들이다.

[0088] 도 8(a)를 참조하면, 제1 구조 기반 연소과 적용 후 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다. TiO_2 기반 코어-셸 나노 입자 내의 특성은 물리적 크기와 상세한 화학 조성으로 조사되었다. 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지는 TiO_2 및 탄소의 물리적 치수를 제공 할 수 있다. 흑색 및 반투명 영역이 TiO_2 나노입자 및 제1 카본 셸에 각각 대응한다. 제1 구조 기반 연소과 적용 후에는 얇은 탄소 층이 분명히 관찰되었으며, 탄소 층은 TiO_2 나노 구조 주위를 완전히 감쌌다. 탄소 층의 두께는 균일한 분포를 가지고 5nm 미만이다.

[0089] 구조 기반 연소과에서 탄소질 연료의 불완전 연소는 개방 대기(open-air atmosphere)에서 원 스톱 프로세스를 사용하여 나노입자에 카본 셸을 형성할 수 있다. 불완전 연소는 TiO_2 나노입자와 화학 연료 사이의 계면 경계에서 산소 부족으로 야기된다.

[0090] 형성된 탄소 셸은 TiO_2 나노입자를 둘러싸는 MnO_2 셸로 대체되도록 KMnO_4 의 수용액에서 산화 환원 반응에 의해 소비되었다.

[0091] 도 8(b)를 참조하면, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 나노 입자에 대해 제2 구조 기반 연소과를 적용한 후, TEM 이미지에 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 의 삼중-겹질 구조가 표시된다. 가장 바깥 쪽의 비정질 카본 셸(~ 5 nm 두께)은 나노 구조의 표면에 균일하게 증착되는 반면, 내부는 두 개의 서로 다른 재료의 더블-코어-셸 구조이다. 코어와 제1 MnO_2 셸의 격자 무늬 간격(lattice fringe spacing)은 0.35 nm와 0.42 nm로 TiO_2 의 (101) 격자면과 MnO_2 의 (110) 격자면에 해당한다. HRTEM 이미지와 에너지 분산 분광계 (EDS) 매핑은 삼중-코어-겹질 나노 구조에 대한 자세한 정보를 제공한다.

[0092] 도 8(c)를 참조하면, 원래의 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노 입자 모양을 나타내는 HRTEM 이미지가 표시된다.

[0093] 도 8(d)를 참조하면, 동일한 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노입자의 Ti 원자에 대한 EDS 매핑이 표시된다. Ti가 코어-셸 구조 내부에 배치되었음을 나타낸다.

[0094] 도 8(e) 및 8(f)를 참조하면, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 의 Mn과 C 원자에 대한 EDS 매핑이 표시된다. Mn과 C 원자는 모두 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노입자의 셸에서 관찰되었으며 화학 구조의 분포뿐 아니라 최종 물리적 구조를 가리키고 있다.

[0095] [$\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노입자 기반 슈퍼 커패시터 전극의 전기 화학적 성능]

[0096] 전기 화학적 측정은 TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 및 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노 구조로 구성된 슈퍼 커패시터 전극의 성능을 평가하기 위해 수행되었다.

[0097] 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름은 포텐시오스탯(potentiostat)에 작동 전극(working electrode)으로 사용하고, Ag/AgCl 전극은 기준 전극(reference electrode)으로 사용하였고, 백금 와이어는 상대전극(counter electrode)으로 사용되었다. 1 M Na_2SO_4 를 전해질로 하여 하프-셀(half-cell) 구조의 슈퍼커패시터 성능이 전기 화학적으로 분석되었다. 탄소나노튜브 필름을 구성하는 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브이다. 상기 나노 입자는 TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 및 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2@\text{C}$ 나노 입자일 수 있다. 이에 따라, 3 종류의 탄소나노튜브 필름이 실험되었다. 기준 전극에 대하여 전압을 인가하면, 작업 전극에서 반응이 발생하고, 상대 전극으로 흐르는 전류는 검

출된다.

- [0098] 한편, 1M Na₂SO₄ 수용액은 전해질로 사용되고, 합성된 나노 입자는 활 물질로 사용되고, 탄소나노튜브 필름은 작동 전극(working electrode)의 전류 집전체(current collector)로 사용되고, Ag/AgCl 전극은 기준 전극으로 사용되고, 백금 와이어는 상대전극으로 사용되었다.
- [0099] 삼중-코어-셸 나노 구조의 디자인 개념은 TiO₂, MnO₂ 및 탄소의 독립적 인 역할을 기반으로 한다. TiO₂ 코어는 고온 합성 조건 및 충방전 사이클링에도 불구하고 심각한 응집 또는 열-화학적 저하없이 전체 구조를 유지할 수 있어야 하는 매우 안정한 금속 산화물이다. MnO₂ 셸은 높은 의사커패시턴스(pseudocapacitance)에 기인하여 비커패시턴스를 담당한다. 마지막으로, 카본 셸은 주로 TiO₂@MnO₂ 나노입자 사이의 전기 전도성 및 충방전 사이클 안정성을 향상시킨다.
- [0100] 여과된 탄소나노튜브 필름, 단일 코어 TiO₂ 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름, 이중 코어 셸 TiO₂@MnO₂ 나노입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름, 및 삼중-코어- 셸 TiO₂@MnO₂@C 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름에 대하여, 순환전압 전류법(cyclic voltammetry; CV) 커브가 0 ~ 1.0 V의 전위 창(in potential window)에서 5 ?? 500 mV/s 의 다양한 스캔비(scan rates)에 대하여 측정되었다.
- [0101] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터 전극들의 순환전압 전류법(cyclic voltammetry; CV) 커브가 표시된다.
- [0102] 도 9(a)를 참조하면, 여과된 탄소나노튜브 필름의 CV 곡선은 전극의 우수한 전기 전도도를 암시하는 사각형 모양의 CV이다. 여과된 탄소나노튜브 필름의 최대 비커패시턴스(specific capacitance)는 5 mV/s의 스캔 속도에서 8.9 F/g이다. 다중벽 탄소나노튜브의 큰 외경(20 nm - 40 nm)과 활 물질의 부존재는 낮은 커패시턴스를 초래한다. 따라서, 여과된 탄소나노튜브 필름은 활물질의 비커패시턴스에 거의 기여하지 않는 집전체(current collector)로서의 역할을 한다.
- [0103] 도 9(b)를 참조하면, 단일 코어 TiO₂ 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름 의 CV 곡선은 직사각형 모양을 가진다. 수소화(hydrogenation)되지 않은 아나타제상(anatase phase)의 고유 TiO₂ 나노 입자는 낮은 전기 전도도를 가지고, 고유 TiO₂ 나노 입자는 탄소나노튜브 분산과 혼합되기 때문에 해석된다.
- [0104] 탄소나노튜브 사이에서 TiO₂ 나노 입자는 전하 전달을 방해할 수 있고, 낮은 전기 전도도를 초래한다. TiO₂ 나노 입자 기반 전극의 최대 비커패시턴스는 50.0 F/ g이었고, TiO₂의 전기 화학적으로 안정한 특성으로 인해 상대적으로 낮다.
- [0105] 도 9(c)를 참조하면, 이중 코어 셸 TiO₂@MnO₂ 나노입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름의 비커패시턴스(specific capacitance)는 5 mV/s 스캔 속도에서 460 F/g을 나타낸다. MnO₂ 나노 구조는 1370 F/g의 높은 이론적인 비커패시턴스를 갖는 전기 화학적 활물질이다.
- [0106] MnO₂ 셸의 존재는 코어-셸 구조를 통과하는 전기 저항을 증가시킬 수 있다. 더욱이, 가역적인 산화 환원 반응의 전하 전달(charge transfer)은 일반적으로 과도한 시간을 필요로 하고, Na⁺ 이온의 가역적인 인터칼레이션-디인터칼레이션(intercalation-deintercalation)을 가진 MnO₂ 결정의 전하 전달은 전체 운송 거동을 지연시킬 수 있다.
- [0107] 도 9(d)를 참조하면, 삼중-코어-셸 TiO₂@MnO₂@C 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름의 비커패시턴스(specific capacitance)는 5mV/s의 스캔 속도에서 가장 큰커패시턴스(~ 488 F/g)을 나타낸다. 전류 응답은 직사각형 형태로 복원된다.
- [0108] TiO₂@MnO₂를 둘러싼 외부 카본 셸의 연속적인 네트워크는 슈퍼 커패시터 전극의 전기 전도성을 향상시킬 수 있으며, 본질적으로 열악한 전기 전도도를 갖는 금속 산화물 나노 입자들 사이의 전하 전달을 위한 내부 고속도로를 제공할 수 있다. 또한 카본 셸은 나노입자와 집전체 사이의 전하 수송을 향상시킬 수 있다.
- [0109] 도 10은 본 발명의 일 실시예들에 따른 전기화학적 특성을 나타내는 그래프들이다.
- [0110] 도 10(a)를 참조하면, 100 mV/s의 스캔비(scan rate)에서 CV 곡선을 비교해 보면, 비슷한 추세가 확인된다. 그

러나, 비커패시턴스는 5 mV/s 경우와 비교하여 감소한다.

- [0111] $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 기반 전극의 비커패시턴스는 327 F/g이고, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 기반 전극의 비커패시턴스는 395 F/g 이다. TiO_2 기반 전극의 비커패시턴스는 39.8 F/g이다. 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속 이온을 함유하는 전해질에서 MnO_2 고유의 전기 화학적 캐패시턴스에 기인하여, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 기반 전극의 비커패시턴스 또는 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 기반 전극의 비커패시턴스는 TiO_2 기반 전극의 비커패시턴스보다 높다.
- [0112] MnO_2 와 전해질의 산화 환원 반응은 전기 화학적 산화 환원 반응식으로 설명될 수 있으며,
- [0113]
$$\text{MnO}_2 + \text{C}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{MnOOC}$$
- [0114] 여기서, C^+ 는 양성자 (H^+) 및 알칼리 금속 양이온을 포함하는 양이온을 나타낸다. 또한, 카본 셸로부터 나노 구조를 통한 부가적인 전하 전달에 의해 유도 된 급격한 전류 밀도 기울기에 따르면, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 의 전류 밀도 레벨은 0V와 0.1V 사이의 전위창 사이에서 충방전 모드의 변화에 반응하여 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 보다 약간 높다.
- [0115] 도 10(b) 및 도 10(c)를 참조하면, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 및 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 구조 기반 전극에 대한 갈바노스태틱 충방전 커브(galvanostatic charge-discharge curves)가 0-1V의 전압 범위에서 1 - 20A/g의 다양한 전류 밀도에 대하여 표시된다.
- [0116] 모든 곡선은 내부 저항의 작은 강하를 나타내는 최고 충전 전압 지점에서 이상적인 양측 대칭 모양(ideal bilateral symmetrical shapes) 및 충방전 간격에 대하여 선형 에너지 양 기울기(linear energy quantity slopes)를 나타냈다.
- [0117] 한편, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 구조 기반 전극은 도전성 탄소 셸의 존재로 인해 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 나노 구조 기반 전극과 동일한 전류 밀도에서 보다 긴 충방전 시간을 갖는다.
- [0118] 도 10(d) 및 도 10(e)를 참조하면, 다양한 스캔 속도 (5 - 500 mV / s) 및 전류 밀도 (1 - 20 A / g)에서의 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 나노 구조 기반 전극과 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 구조 기반 전극의 비커패시턴스가 표시된다.
- [0119] $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 구조 기반 전극은 외부 탄소 셸이 고속 스캔에서 유사 캐패시턴스 반응(pseudocapacitive reaction)을 촉진했기 때문에, 높은 스캔비 또는 전류 밀도에서 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 나노 구조 기반 전극보다 더 나은 유지력(retention)을 보였다. 또한 5 mV/s에서 500 mV/s 사이의 비커패시턴스의 강하율이 상당히 낮았으며, 이러한 결과는 다양한 스캔 속도에서 안정적인 동작을 나타냈다.
- [0120] 도 10(f)를 참조하면, 서로 다른 전극들에 대한 나이키스트 플롯이 표시된다.
- [0121] 전기화학 임피던스 스펙트로스코피(electrochemical impedance spectroscopy;EIS) 분석이 다양한 전극들에 대하여 100 kHz ~ 0.1 Hz의 다양한 주파수 범위에서 수행되었다.
- [0122] 여과된 탄소나노튜브 필름 기반 전극의 등가 직렬 저항(equivalent series resistance)은 0.45ohm이다. 단일 코어 TiO_2 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름 기반 전극의 등가 직렬 저항은 1.39ohm이다. 이중 코어 셸 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 나노입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름 기반 전극의 등가 직렬 저항은 1.38ohm이다. 삼중-코어- 셸 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 입자가 흡착된 탄소나노튜브 필름 기반 전극의 등가 직렬 저항은 0.69ohm이다. 동시에 주파수 반응은 전기 화학적으로 용량성 물질을 셸에 첨가함에 따라 비커패시턴스의 증가에 기인하여 증가한다.
- [0123] 도 11은 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 및 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 구조 기반 전극의 안정성을 나타낸다.
- [0124] 도 11(a)를 참조하면, 1.0 V 전압 창과 1.0 A/g 전류 밀도에서 장기 충방전 사이클 성능이 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 및 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 구조 기반 전극에 대하여 표시된다. $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 구조 기반 전극은 슈퍼 캐패시터 전극의 안정성을 크게 향상시킨다.
- [0125] $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 구조 기반 전극의 비커패시턴스는 3000 사이클 이상에 대하여 초기값 대비 98.7 %까지 유지된다. 반면, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 나노 구조 기반 전극의 비커패시턴스는 3000 사이클 이상에 대하여 초기값 대비 2.5 % 미

만으로 급속히 저하되었다. 이러한 차이는 탄소 껍질과 코어 TiO_2 나노 입자의 존재 때문이다. 첫째, 기계적 화학적 안정성이 우수한 TiO_2 나노 입자는 충방전 사이클에 내구성있는 베이스로 작용한다. 두 번째로, 제1 구조 기반 연소파 - 유도 탄소층 증착 및 TiO_2 나노입자를 둘러싸는 얇은 MnO_2 층으로의 전환은 열적 및 기계적 응력 집중을 완화시키는 다공성 나노 구조를 제공한다. 마지막으로, 제 2 구조 기반 연소파-유도 카본 코팅층은 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 나노 구조물 사이의 향상된 전기 전도성을 제공한다. 따라서, MnO_2 표면은 충방전 사이클 동안 전해질 내의 알칼리 양이온의 인터칼레이션(intercalation)에 의해 야기되는 기계적 스트레스를 경험하지 않는다. 또한, 탄소 셸과 TiO_2 나노입자는 MnO_2 셸의 물리적 및 화학적 성능 저하를 방지한다. 물리적 및 화학적 성능 저하는 산화(oxidation), 형태학적 변화(morphological changes) 및 구조적 전이(structural transitions)를 포함한다.

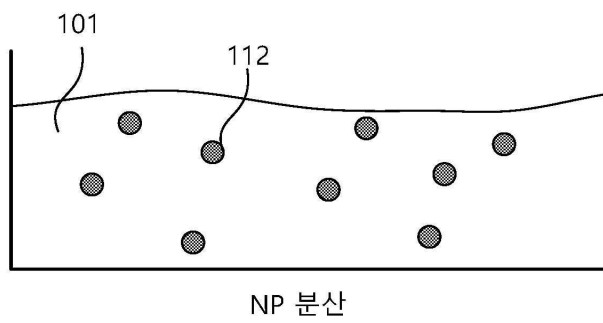
- [0126] 코어 TiO_2 나노 입자의 정도 및 내구성은 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노입자의 장기 안정성에 기여한다. 장기 충방전 사이클 시험의 적용 전후의 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노입자의 형태 및 구조적 변형을 SEM 이미징에 의해 조사하였다.
- [0127] 도 11(b)를 참조하면, 사이클 시험 전에, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노입자는 준비된 TiO_2 나노입자와 유사한 고유한 모양을 나타낸다. 3중 코어-셸 구조 합성을 위해 구조 기반 연소파가 두 번 적용되었지만 응집은 없었다.
- [0128] 도 11(c)를 참조하면, 3000 회 이상의 장기 충방전 시험 후, 형태는 구조적 변형이나 응집없이 완벽하게 유지되었다. 결과적으로, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노입자 기반 전극에서 나노입자 사이의 탄소셸의 존재는 열 화학적 성능 저하를 방지하고, TiO_2 나노 입자의 고유 특성은 장기 사이클링에도 불구하고 물리적 변형을 방지 할 수 있다.
- [0129] 결론적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구조 기반 연소파 (SGCWs)를 사용하여 금속 산화물 및 탄소 기반 물질의 다중 코어-셸 나노 구조를 합성하는 새로운 방법이 제안된다. $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 의 3 중 코어-셸 나노 구조는 슈퍼 커패시터의 전극 물질로 사용될 수 있으며, 마이크로 나노 구조 물질 및 화학 연료로 구성된 하이브리드 복합체의 연소시 나타나는 구조 기반 연소파를 통해 합성된다. 연료의 점화로서, 전체 마이크로 나노 구조물은 물질과 연료의 경계면을 따라 자기 진행 반응 파(self-propagating reaction waves)에 즉각적으로 노출된다. 이러한 인터페이스 구동된 연소파(interface-driven combustion waves)는 동시에 개방 공기 환경(open-air atmosphere)에서 몇 초 동안 코어 구조 (core structure)의 주위에 카본 셸의 형성을 유도한다.
- [0130] TiO_2 나노 입자(NPs)와 니트로 셀룰로오스 (NC)의 하이브리드 복합체에서 구조 기반 연소파가 불완전 연소시 잔류 탄소질 연료(residual carbonaceous fuels)로 인해 TiO_2 나노 입자(NPs) 주위에 얇은 탄소층을 증착한다.
- [0131] 합성된 TiO_2/C 나노 입자는 탄소층을 MnO_2 로 대체함으로써 코어-셸 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 나노 입자로 전환되었다. 그 다음, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 나노입자와 니트로 셀룰로오스 (NC)의 하이브리드 복합체에서 두 번째 구조 기반 연소파를 탄소층의 합성에 적용하여 삼중-코어-셸 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 입자를 제조한다.
- [0132] TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 및 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 나노 입자를 사용하는 슈퍼 커패시터 전극을 분석하여 MnO_2 외피와 탄소 외피의 존재에 따른 이들의 전기 화학적 성능을 비교 하였다. $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 기반 나노 구조는 MnO_2 셸의 높은 비커패시턴스에 기인하여, TiO_2 (50 F/g) 및 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ (460 F/g) 보다 우수한 비커패시턴스(5mV에서 488 F/g)을 나타낸다. $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 기반 나노 구조는 카본 셸에 기인하여 높은 전도성을 보인다. 사이클 안정성 측면에서, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{C}$ 기반 나노 구조는 내측 및 외측에서 TiO_2 와 카본 셸을 통한 MnO_2 셸의 성능 저하가 적기 때문에 3000 사이클 (1.0A / g의 전류 밀도에서 3000 사이클 후에 98.7 %)에 걸쳐 매우 안정적이고, 반면에, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 는 안정성이 좋지 않았다 (2.5 %). 이러한 결과는 구조 기반 연소파에 의해 합성된 코어-셸 구조가 슈퍼 커패시터 전극 물질의 기능을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 확인시켜 준다. 또한, 구조 기반 연소파에 의한 합성은 다양한 범위의 전기 화학적 응용에 적용될 수 있는 다중 코어-셸 구조의 확장 가능한 합성을 위한 용이하고 새로운 경로를 가능하게 한다.
- [0133] 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

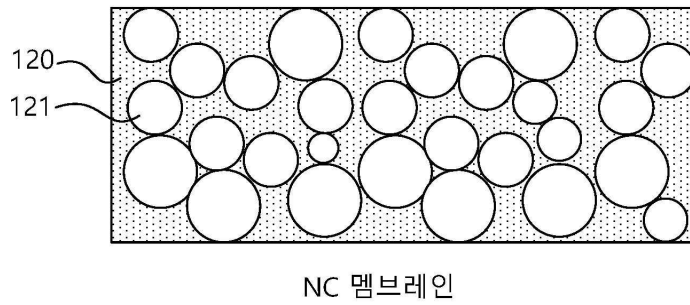
- [0134]
- 110: 다중-셸 구조 나노 입자
 - 112: 코어 나노 입자
 - 115: 금속산화물층
 - 118: 제2 카본층

도면

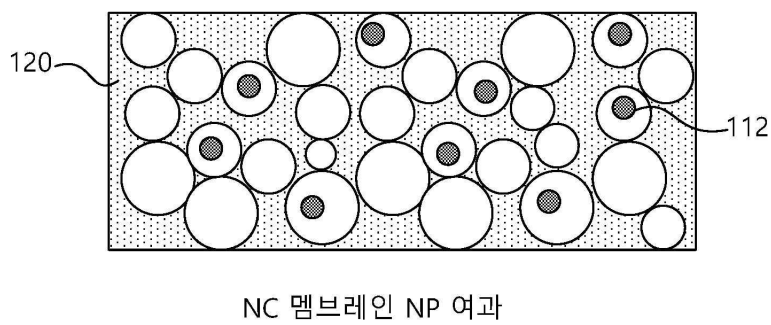
도면1a



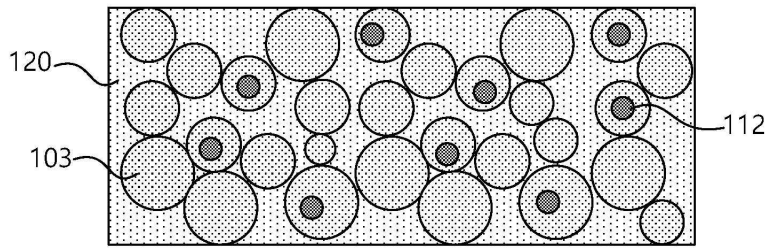
도면1b



도면1c

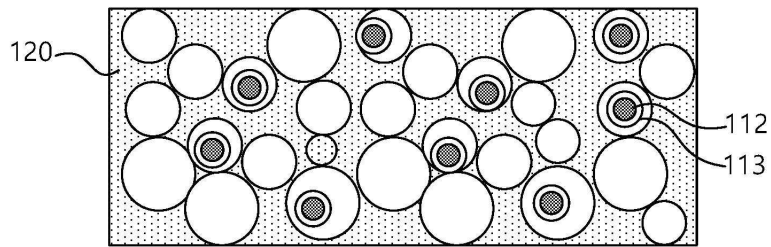


도면1d



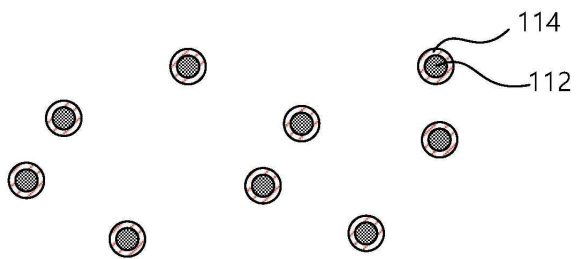
클로디온 용액 도포

도면1e



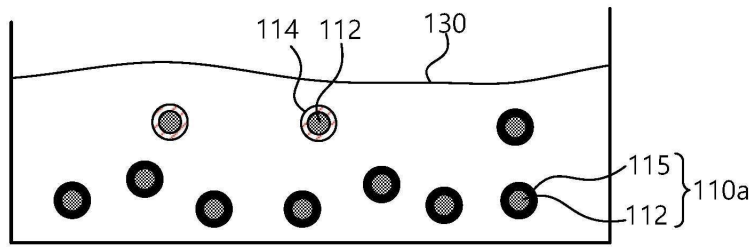
클로디온 용액 건조 및 코팅

도면1f



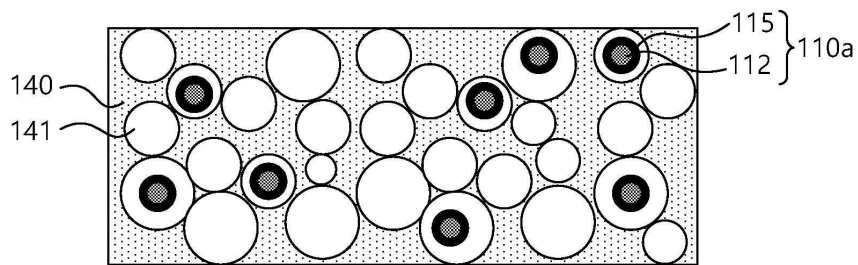
연소 및 탄소막 코팅

도면1g



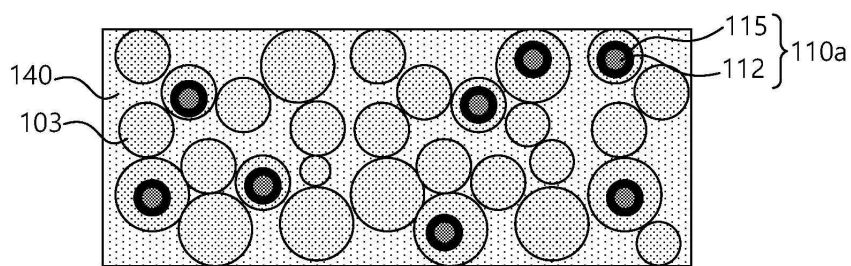
KMnO₄ 용액에 NP 침지

도면1h



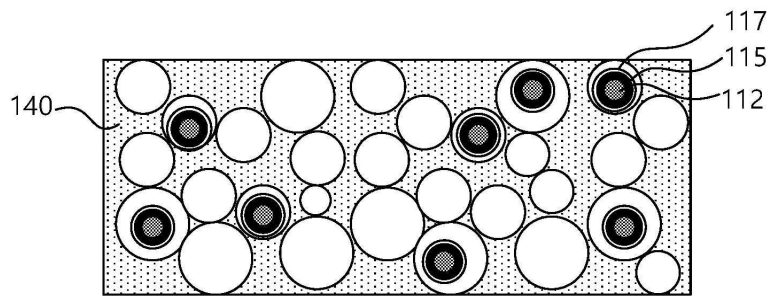
NC 멤브레인 NP 여과

도면1i



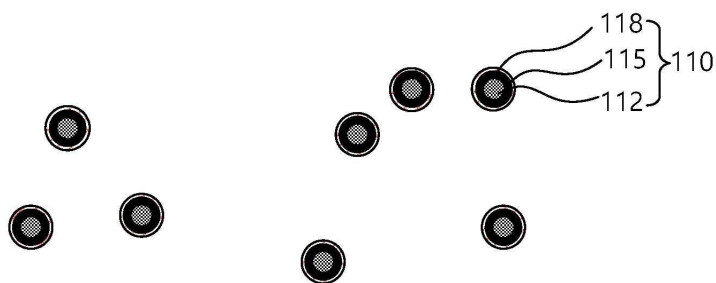
클로디온 용액 도포

도면1j



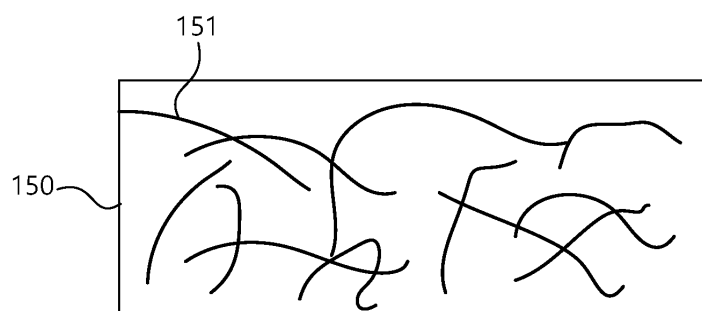
클로디온 용액 건조 및 코팅

도면1k



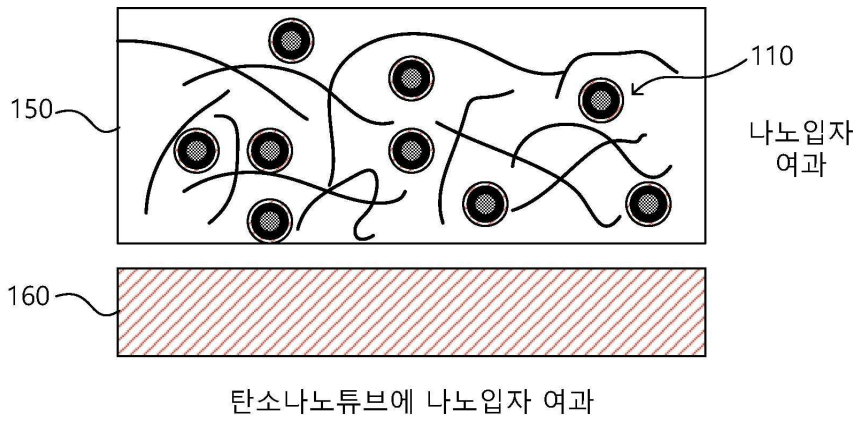
연소 및 탄소막 코팅

도면2a

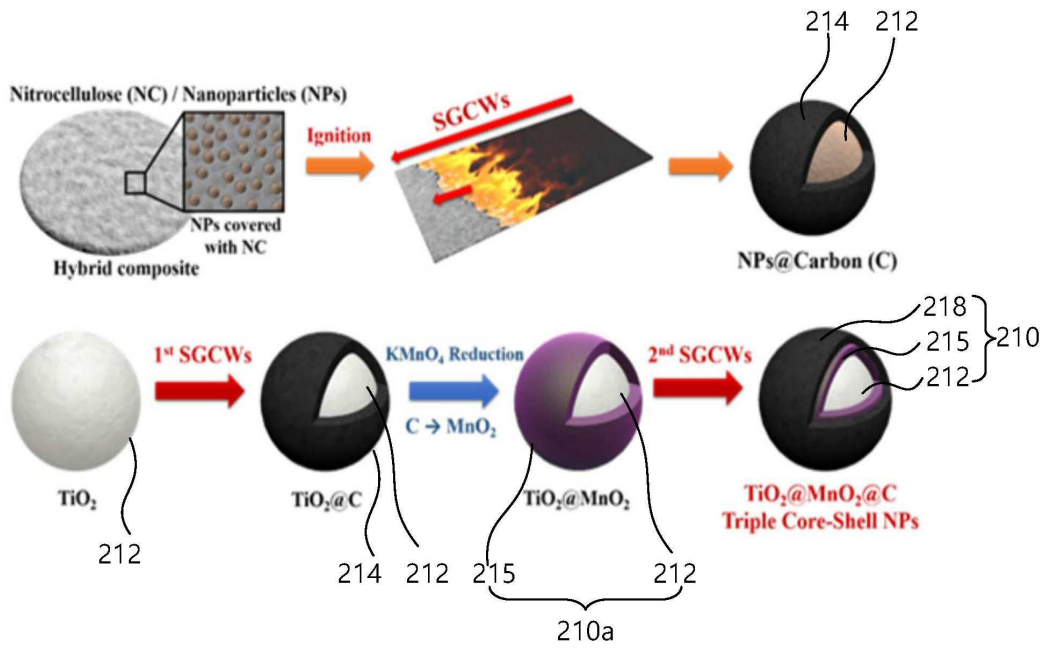


탄소나노튜브 필름 제조

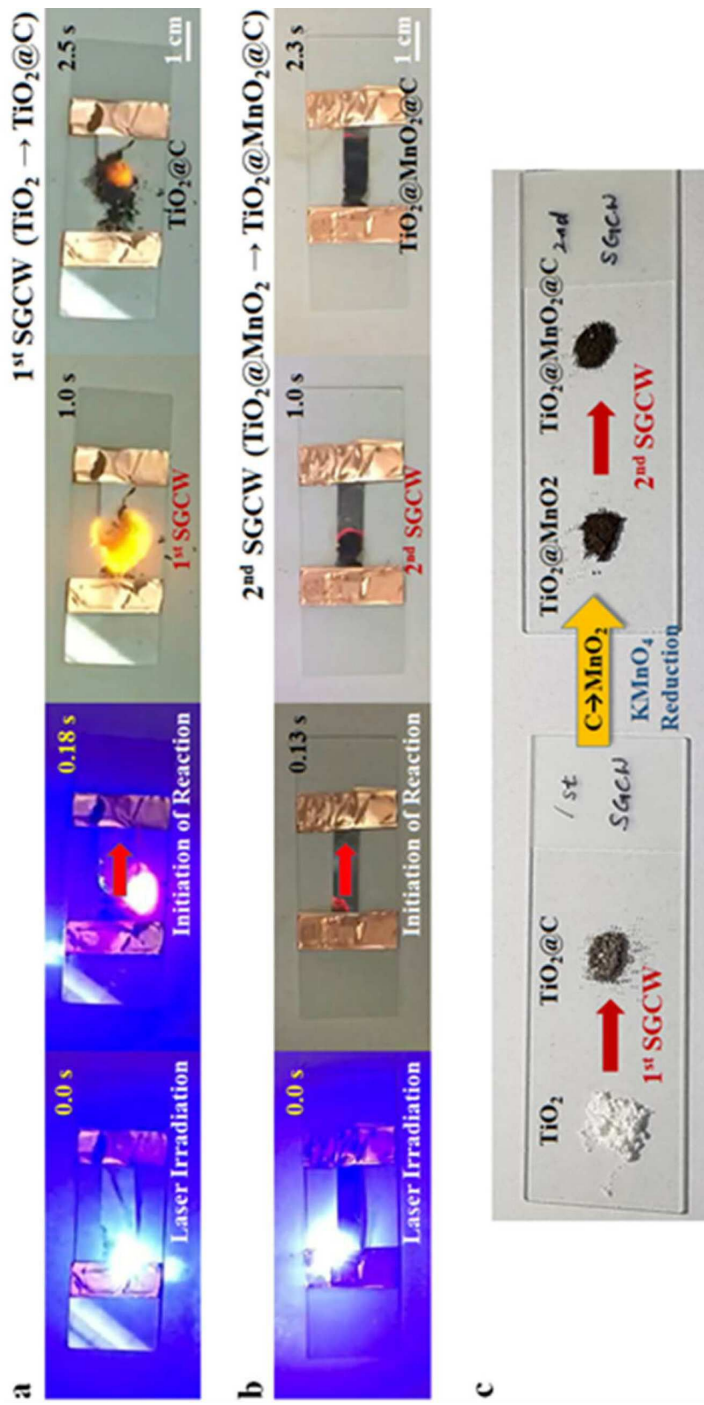
도면2b



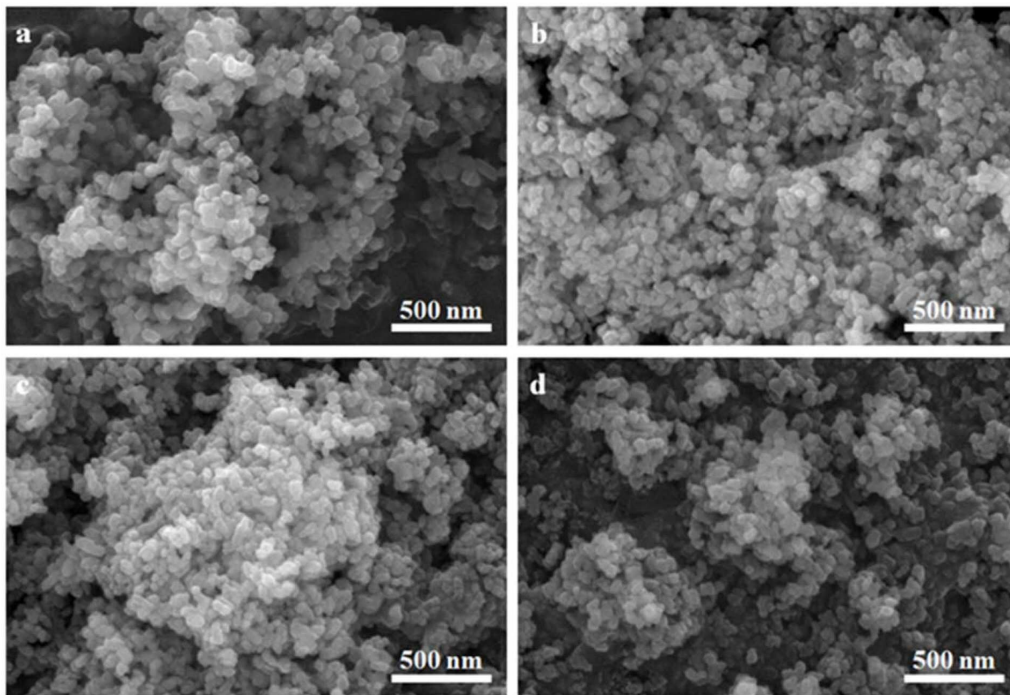
도면3



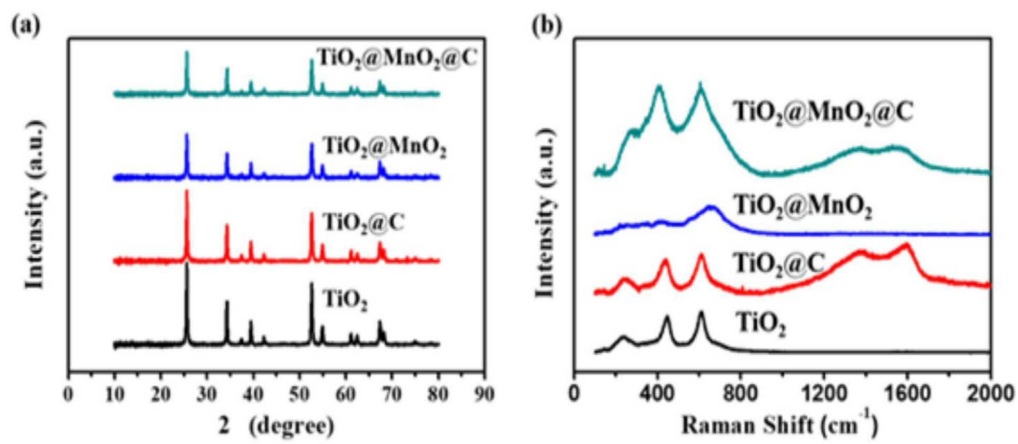
도면4



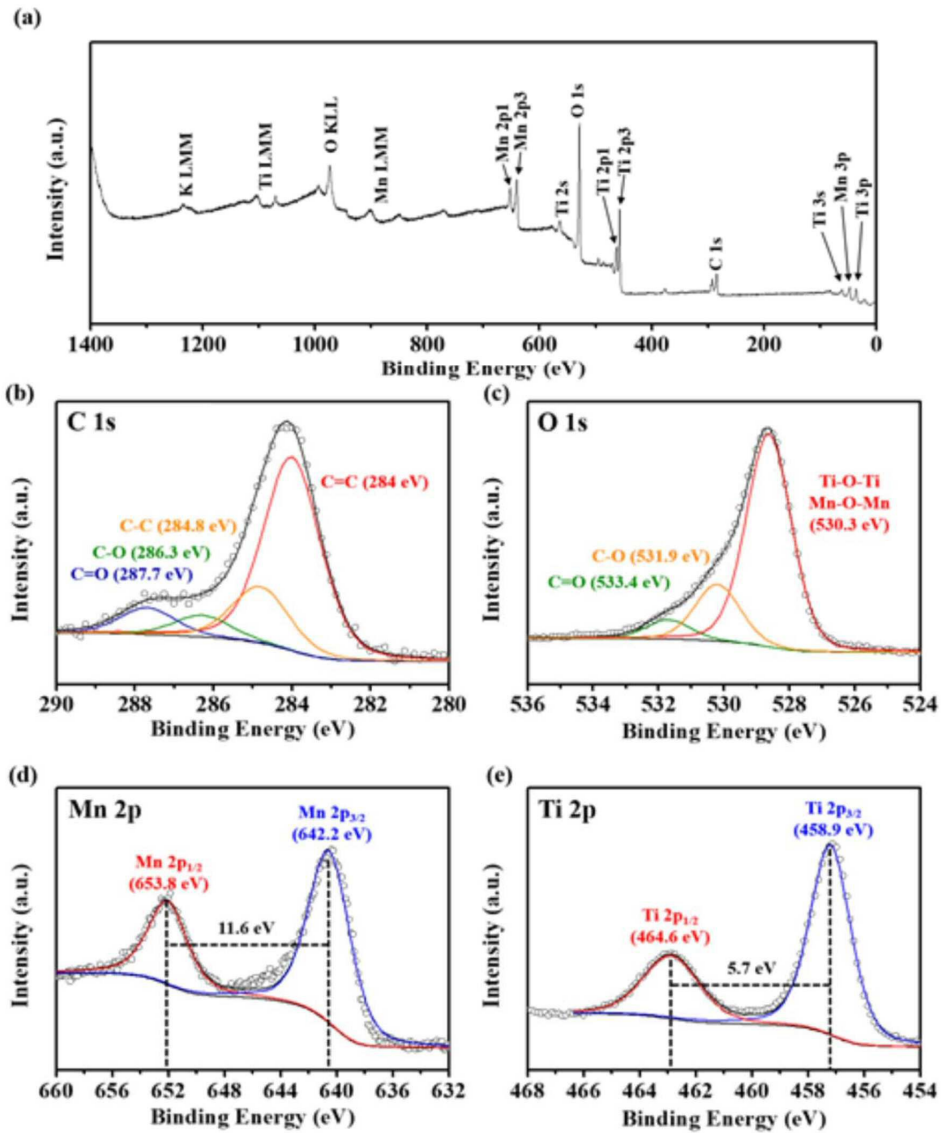
도면5



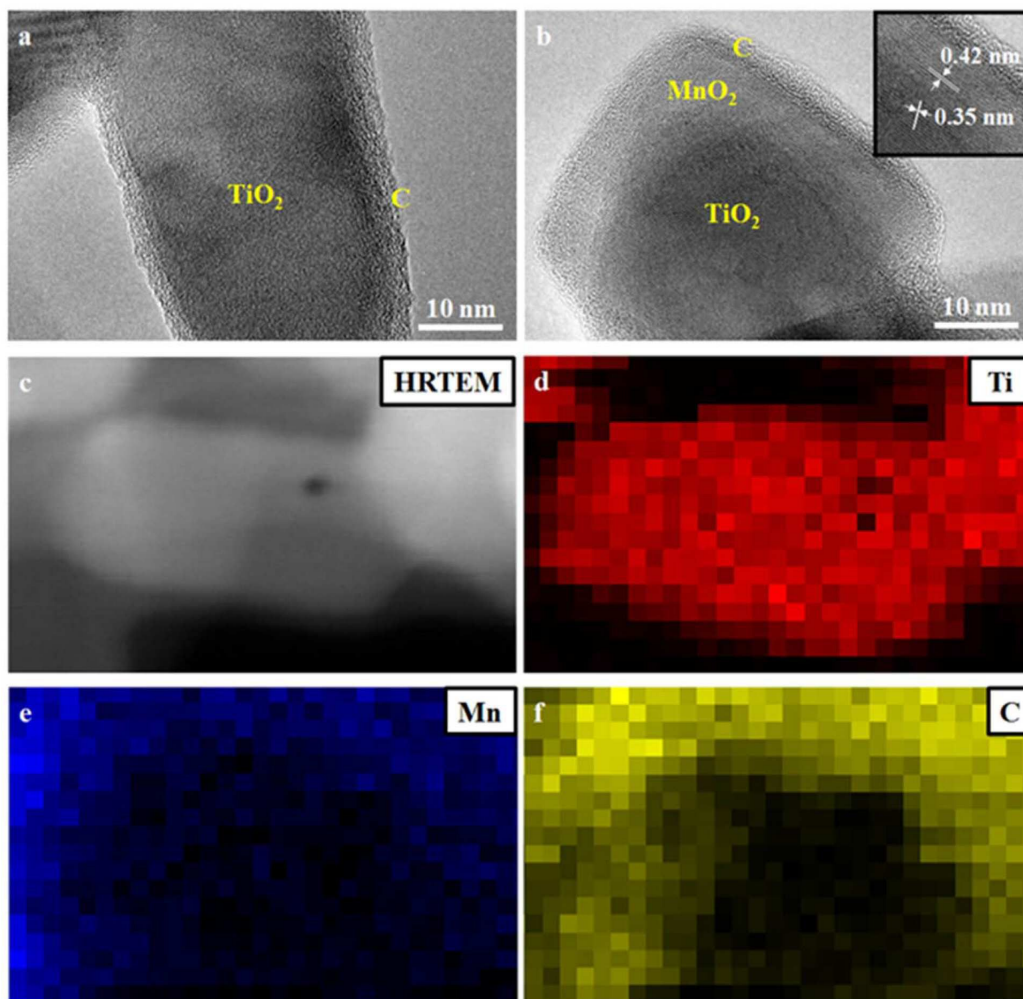
도면6



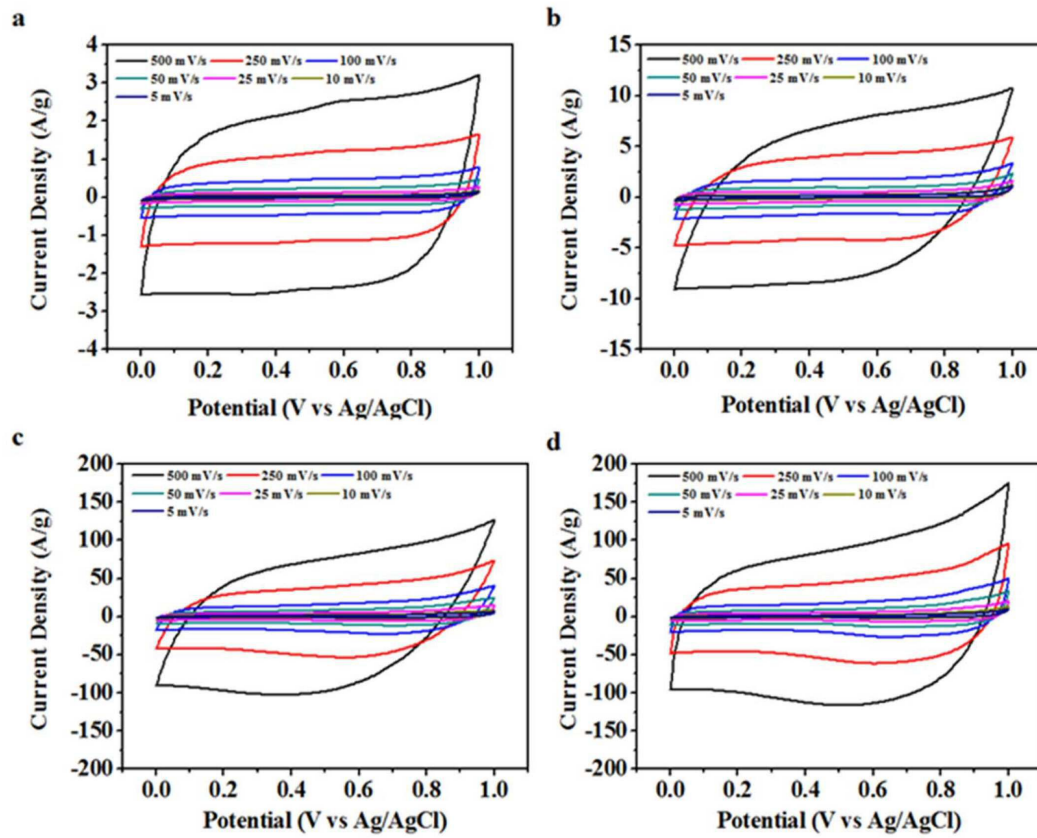
도면7



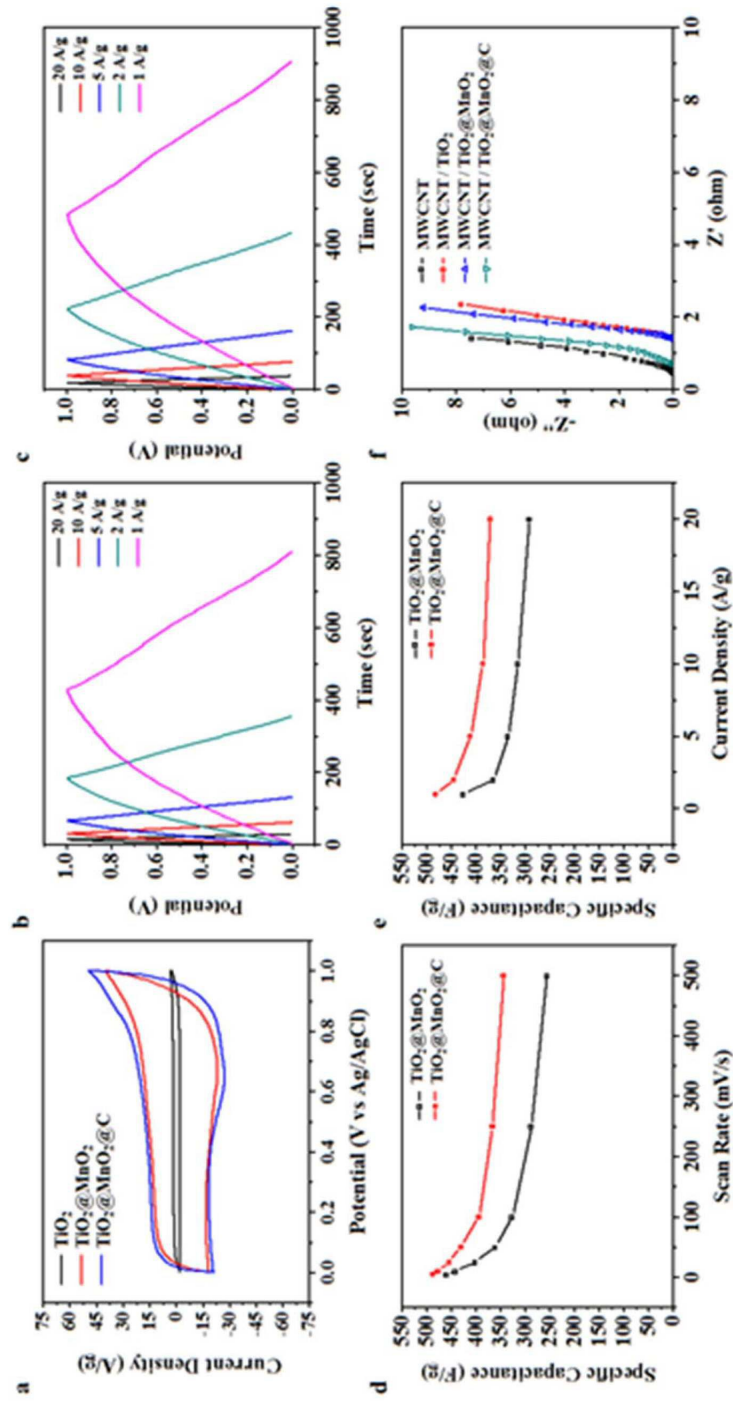
도면8



도면9



도면10



도면11

