



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0062903
(43) 공개일자 2017년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/32 (2013.01) C07C 53/126 (2006.01)
C07C 57/12 (2006.01) H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/32 (2013.01)
C07C 53/126 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0168667

(22) 출원일자 2015년11월30일

심사청구일자 2015년11월30일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조진한

서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 206-1004(잠원동, 신반포4차아파트)

신동엽

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 화공생명공학과 (안암동5가)

(74) 대리인

정은열

전체 청구항 수 : 총 13 항

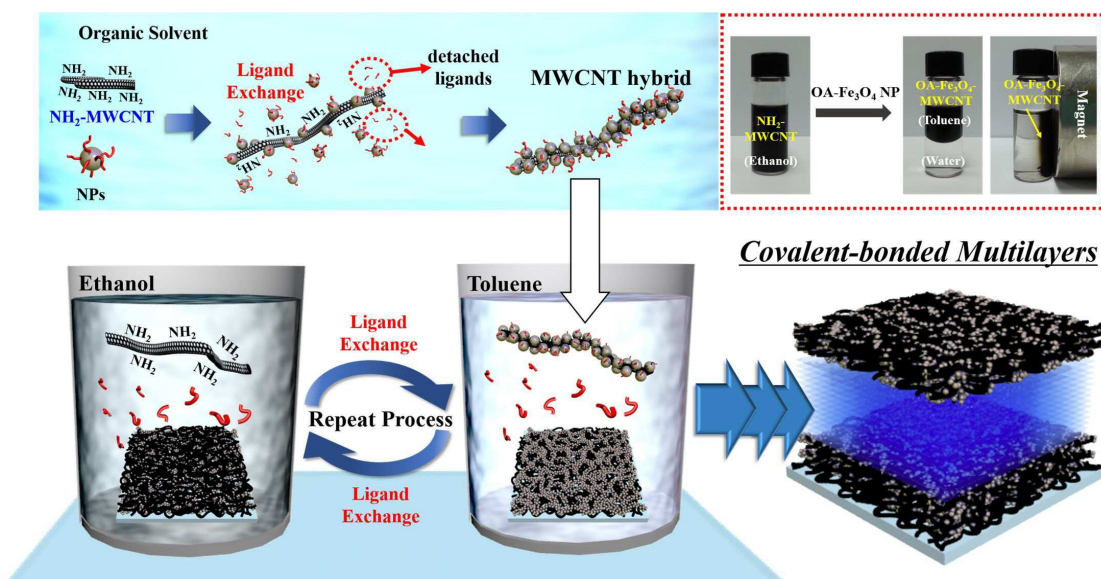
(54) 발명의 명칭 고성능 초박막 슈퍼커패시터 전극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터

(57) 요약

본 발명은 고에너지 다중벽 탄소나노튜브와 전도성 다중벽 탄소나노튜브를 다중 적층함으로써 제조되는 고성능 초박막 슈퍼커패시터에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 표면이 아민기로 개질된 제1 다중벽 탄소나노튜브; 및 유기산과 의사 용량성 나노입자 (pseudocapacitive nanoparticles)의 착화합물로 표면이 코팅된 제2 다중벽

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



탄소나노튜브를 포함하며, 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브가 수소 결합에 의해서 교대로 적층된 슈퍼커패시터 전극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 제한된 부피에서 높은 용량 및 구동안정성을 나타내는 슈퍼커패시터 전극을 제공할 수 있으며, 모든 과정이 용액 공정으로 진행되기 때문에 기판의 크기 및 모양에 관련 없이 다양한 유연성 소자에 적용이 가능하고, 또한 다양한 나노입자를 적용하는 것이 가능하기 때문에 슈퍼커패시터 전극, 더 나아가 탄소나노튜브를 기반으로 하는 다양한 분야에 적용이 가능하다.

(52) CPC특허분류

C07C 57/12 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A01004354

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원_도약연구

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

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

표면이 아민기로 개질된 제1 다중벽 탄소나노튜브; 및

유기산과 의사 용량성 나노입자 (pseudocapacitive nanoparticles)의 착화합물로 표면이 코팅된 제2 다중벽 탄소나노튜브를 포함하며,

상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브가 수소 결합에 의해서 교대로 적층된 슈퍼커패시터 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브는 1회 내지 20회 교대 적층되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기산은 카르복실기를 갖는 유기산 화합물인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기산은 올레산, 팔미틱산 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 의사 용량성 나노입자는 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극.

청구항 6

a) 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 아민기로 개질함으로써 제1 다중벽 탄소나노튜브를 제조하는 단계;

b) 유기산과 의사 용량성 나노입자를 반응시킴으로써 유기산-의사 용량성 나노입자 착화합물을 제조하는 단계;

c) 상기 착화합물과 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브를 반응시킴으로써 제2 다중벽 탄소나노튜브를 제조하는 단계; 및

d) 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브와 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브를 교대로 적층하는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터 전극의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브는 1회 내지 20회 교대 적층되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 유기산은 카르복실기를 갖는 유기산 화합물인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 유기산은 올레산, 팔미틱산 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 의사 용량성 나노입자는 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 c) 단계는 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브가 분산된 알코올 용액을, 상기 유기산-의사 용량성 나노입자 착화합물이 분산된 톨루엔 용액과 혼합함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 d) 단계는 층상조립법 (Layer by Layer assembly, LbL)에 의해서 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 전극의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 슈퍼커패시터 전극을 포함하는 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고에너지 다중벽 탄소나노튜브와 전도성 다중벽 탄소나노튜브를 다중 적층함으로써 제조되는 고성능 초박막 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기자동차와 휴대용 전자기기를 포함한 다양한 전자기기의 개발뿐 아니라, 태양광, 바람 및 바다 조류와 같은 지속가능하면서 재생이 가능한 에너지원들을 이용함에 있어서, 에너지를 연속적으로 공급할 수 있는 효율적인 에너지 저장 시스템에 대한 요구가 증가하고 있다. 다양한 에너지 저장시스템 중에서 전기화학 이중층 메커니즘을 기반으로 하는 전기화학 커패시터는 높은 출력 밀도 및 낮은 에너지 밀도를 갖는 바, 중장비나 마이크로 규모의 기기를 위한 통합 전원장치의 부하 조정 등과 같은 고출력 용도에 적합하다.

[0003] 관련하여, 전지는 전극의 완전한 사용으로 인해 에너지 밀도가 높지만, 저장된 전하가 전극에 유입되고 빠져나오는데 시간이 추가로 소요되어 충방전 중에 출력밀도가 더욱 감소하게 되고 전극의 부피가 크게 변하게 된다. 종래의 전기화학 커패시터와 리튬이온전지 사이의 갭을 메워줄 수 있는 슈퍼커패시터가 우수한 에너지 저장시스템 후보로서 상당한 관심을 끌어왔지만, 이 역시 더 높은 에너지 저장과 더 긴 수명을 요하는 전자기기에 사용되기 위해서는 더욱 성능이 개선되어야 한다.

[0004] 최근에는 비정전용량이 높은 의사 용량성 나노입자 (Pseudocapacitive nanoparticles, PC NP)와 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT) 또는 환원된 산화그래핀과 같이, 표면적이 큰 전기전도성 재료로 이루어진 슈퍼커패시터 전극재료 개발에 연구 노력이 집중되고 있다 (비특허문헌 1 내지 5). 예를 들어, 산화루테튬 (RuO_2) 나노입자는 여러 가지의 전극재료 중에서 이론적으로 높은 비질량 정전용량 ($>1,000 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)을 나타내지만, 고비용이 소요된다는

단점으로 인해서 슈퍼커패시터로 응용되기에 한계가 있다. 이러한 관점에서, 원자가 상태가 서로 다른 마그네타이트 (Fe_3O_4)와 산화마그네슘 (MnO_2 또는 MnO)은 비용이 저렴하고, 환경친화적이라는 장점을 갖기 때문에, 잠재적으로 유망한 전극재료로서 대두되었다. 그러나, 대부분의 경우에 이들 PC 재료들은 단순히 PC NP와 전도성 재료 사이의 계면 안정성 및 전도성 재료에 흡착되는 PC NP의 양을 세밀하게 고려하지 않고 전도성 재료와 용액-배합되거나 정전기적으로 결합될 뿐이어서, 에너지 저장용량과 사이클 안정성 향상이 제한되었다. 더욱 최근에는, 다양한 마이크로 규모 또는 소형의 고효율 에너지 저장장치에 대한 수요가 높아 비질량 정전용량 대신에 한정된 전극 부피 안에서 부피 정전용량이 높은 초박막 슈퍼커패시터 전극을 개발하고자 하는 노력이 진행되고 있다.

[0005]

관련하여, 수성 매질 안에서 여러 기능성 전극재료를 나노규모로 배합 가능하게 하는 정전기적 층상 (LbL) 조립법을 통해 하전된 다양한 NP들이 수성 매질 안에서 정전기적 상호작용에 의해 반대로 하전된 전도성 기질에 쉽게 혼입될 수 있음이 입증된 바 있으며, 이러한 기술은 전극 크기와 형상과는 무관하게 두께를 마이크로미터 규모까지 크게 제어 가능한 무-결합제 초박막을 형성할 수 있다 (비특허문헌 6 내지 8). 그러나, 이러한 정전기적 LbL 조립법은 동일한 전하를 가진 NP 사이에서 일어나는 원거리 정전기적 척력으로 인해 NP의 흡착량 뿐 아니라 전체 막 두께를 크게 증가시키는데 있어 어려움이 있다. 또한, 전술한 바와 같이, NP와 전도성 재료 사이의 상대적으로 약한 정전기적 결합에 의해 충/방전 반복 작동 중에 전도성 재료 상에서 NP가 탈착하게 된다. 그 결과, 이들 현상은 정전기적 LbL 조립의 여러 가지 장점에도 불구하고 박막형 에너지 저장장치의 높은 부피 정전용량과 장기 안정성을 제한하는 단점으로 작용하게 된다. 일 예로, $(\text{MWCNT}/\text{MnO}_2)_n$ 전극과 $(\text{MWCNT}/\text{TiO}_2)_n$ 전극과 같은 다양한 정전기적으로 LbL 조립한 전극은 1000회의 사이클 후에 초기 정전용량의 약 8~10%가 손실된 약 $200\sim 250 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 에서)의 부피 정전용량을 나타내는 것으로 보고된 바 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006]

(비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon and W. V. Schalkwijk, Nat. Mater., 2005, 4, 366-377.

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: P. Simon and Y. Gogotsi, Nat. Mater., 2008, 7, 845-854.

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: Y. Jiang, P. Wang, X. Zang, Y. Yang, A. Kozinda and L. Lin, Nano Lett., 2013, 13, 3524-3530.

(비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: X. Zhang, W. Shi, J. Zhu, D. J. Kharistal, W. Zhao, B. S. Lalia, H. H. Hng and Q. Yan, ACS Nano, 2011, 5, 2013-2019.

(비특허문헌 0005) 비특허문헌 5: S. Wu, W. Chen and L. Yan, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 2765-2772.

(비특허문헌 0006) 비특허문헌 6: S. W. Lee, B.-S. Kim, S. Chen, Y. Shao-Horn and P. T. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 671-679.

(비특허문헌 0007) 비특허문헌 7: S. W. Lee, J. Kim, S. Chen, P. T. Hammond and Y. Shao-Horn, ACS Nano, 2010, 4, 3889-3896.

(비특허문헌 0008) 비특허문헌 8: T. Lee, S. H. Min, M. Gu, Y. K. Jung, W. Lee, J. U. Lee, D. G. Seong and B.-S. Kim, Chem. Mater., 2015, 27, 3785-3796.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

따라서, 본 발명에서는 전술한 종래기술의 문제점을 해결하고자, 높은 에너지 저장성능과 작동안정성을 나타내면서도, 오랜 사이클 동안 작동된 이후에도 초기 정전용량의 손실 없이 높은 정전용량을 유지할 수 있는 고성능 초박막 슈퍼커패시터 전극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위해서,
- [0009] 표면이 아민기로 개질된 제1 다중벽 탄소나노튜브; 및
- [0010] 유기산과 의사 용량성 나노입자 (pseudocapacitive nanoparticles)의 착화합물로 표면이 코팅된 제2 다중벽 탄소나노튜브를 포함하며,
- [0011] 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브가 수소 결합에 의해서 교대로 적층된 슈퍼커패시터 전극을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브는 1회 내지 20회 교대 적층될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 유기산은 카르복실기를 갖는 유기산 화합물일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기산은 올레산, 팔미틱산 또는 그 혼합물일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 의사 용량성 나노입자는 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자일 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 다른 과제를 해결하기 위해서,
- [0017] a) 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 아민기로 개질함으로써 제1 다중벽 탄소나노튜브를 제조하는 단계;
- [0018] b) 유기산과 의사 용량성 나노입자를 반응시킴으로써 유기산-의사 용량성 나노입자 착화합물을 제조하는 단계;
- [0019] c) 상기 착화합물과 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브를 반응시킴으로써 제2 다중벽 탄소나노튜브를 제조하는 단계; 및
- [0020] d) 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브와 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브를 교대로 적층하는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브는 1회 내지 20회 교대 적층될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 유기산은 카르복실기를 갖는 유기산 화합물일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기산은 올레산, 팔미틱산 또는 그 혼합물일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 의사 용량성 나노입자는 Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 나노입자일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 c) 단계는 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브가 분산된 알코올 용액을, 상기 유기산-의사 용량성 나노입자 착화합물이 분산된 톨루엔 용액과 혼합함으로써 수행될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 d) 단계는 층상조립법 (Layer by Layer assembly, LbL)에 의해서 수행될 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위해서,
- [0028] 상기 슈퍼커패시터 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따르면, 제한된 부피에서 높은 용량 및 구동안정성을 나타내는 슈퍼커패시터 전극을 제공할 수 있으며, 모든 과정이 용액 공정으로 진행되기 때문에 기관의 크기 및 모양에 관련 없이 다양한 유연성 소자에 적용이 가능하고, 또한 다양한 나노입자를 적용하는 것이 가능하기 때문에 슈퍼커패시터 전극, 더 나아가 탄소나노튜브를 기반으로 하는 다양한 분야에 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1은 본 발명에 따른 초박형 다층 전극을 제조하기 위한 개략적인 공정도이다.

도 2a 내지 2c는 각각, $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP와 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 의 FT-IR 스펙트럼 (2a), $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 의 흡착시간 함수로서 ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)가 코팅된 Si 기판의 FT-IR 스펙트럼 (2b) 및 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 HR-TEM 사진 (2c)을 도시한 도면이다.

도 3a 및 3b는 각각, 최외각층이 각각 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 인 경우 (3a) 및 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 인 경우 (3b) 막의 물 접촉각을 도시한 도면이다.

도 4는 승온속도 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 측정된 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP와 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 열중량분석 (TGA) 결과를 도시한 그래프이다.

도 5a 및 5b는 각각, 300 K 에서 초전도 양자 간섭 장치 (SQUID) 자력 측정법으로 조사한 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 자기장 곡선 (5a)과 자기장 150 Oe 을 인가하면서 측정된 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 영-자기장 냉각 (ZFC)과 자기장 냉각 (FC) 자화의 시간 의존성을 도시한 그래프이다.

도 6a 및 6b는 각각, $\text{OA-TiO}_2\text{-MWCNT}$ (6a) 및 $\text{OA-Ba-TiO}_3\text{-MWCNT}$ 복합체 (6b)에 대한 HR-TEM 사진을 도시한 도면이다.

도 7a 및 7b는 각각, 층 개수의 함수로서 ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)_n와 ($\text{NH}_3^+\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)_n의 주파수 변화 (ΔF)와 질량 변화 (Δm)를 나타낸 그래프 (7a), 및 $11\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 에서 $22\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 로 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 용액 농도 변화에 따른 단면 SEM 사진으로부터 측정된 ($\text{NH}_2\text{MWCNT/OAFe}_3\text{O}_4\text{MWCNT}$)_n 다층구조의 막 두께를 도시한 도면이다.

도 8a 및 8b는 각각, 단면 FE-SEM 사진으로부터 측정된 ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)_n와 ($\text{NH}_3^+\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)_n의 전체 막 두께 (8a), 및 ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)₂₀ 다층구조의 FE-SEM 사진 (8b)을 도시한 도면이다.

도 9는 2층 구조 개수(n)의 함수로서 ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)_n 다층막의 면저항과 전기전도도를 도시한 그래프이다.

도 10은 241 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 와 237 nm 두께의 $\text{PEI/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 Nyquist 선도를 도시한 그래프이다.

도 11a 내지 11f는 각각, 2층 구조 개수의 함수로서 LbL 조립한 ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)_n 전극의 CV 곡선 (11a)과 총 적분 전하밀도 (11b), 주사 속도 ($5\text{ 내지 }100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)의 함수로서 LbL 조립한 ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)₂₀ 전극의 CV 곡선 (11c)과 부피 정전용량 (11d), ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)₂₀ 전극의 정전류 충-방전 곡선 (11e), 및 10,000회 사이클 동안 주사속도 100 mV s^{-1} 에서 얻은 ($\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$)₂₀ 전극의 사이클 성능 (11f)을 도시한 도면이다.

도 12는 247 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/COOH-MWCNT}$, 246 nm 두께의 $\text{NH}_3^+\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 와 241 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 CV 곡선을 도시한 도면이다.

도 13은 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-3}$ 에서 247 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/COOH-MWCNT}$ 와 241 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 정전류 충-방전 곡선을 도시한 도면이다.

도 14는 241 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 와 246 nm 두께의 $\text{NH}_3^+\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 정전용량 유지율을 도시한 도면이다.

도 15a 내지 15e는 각각, $\text{OA-MnO}_x\text{-MWCNT}$ 복합체의 HR-TEM 사진 (15a), 주사속도의 함수로서 LbL 조립한 ($\text{NH}_2\text{-}$

MWCNT/OA-MnO-MWCNT)₂₀ 전극의 CV 곡선 (15b), 주사속도 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 에서 측정된 227 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}/\text{COOH-MWCNT}$ 와 219 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}/\text{OA-MnO-MWCNT}$ 다층 전극의 CV 곡선 (15c), 전류밀도 (1에서 $5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-3}$ 까지) 합수로서 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT}/\text{OA-MnO-MWCNT})_{20}$ 전극의 정전류 충-방전 곡선 (15d), 및 10,000회 사이클 동안 주사속도 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 에서 얻은 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT}/\text{OA-MnO-MWCNT})_{20}$ 전극의 사이클 성능을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0032] 본 발명에서는 고에너지 다중벽 탄소나노튜브와 전도성 다중벽 탄소나노튜브를 다중 적층함으로써 제조되는 고성능 초박막 전기화학 전극을 제공하고자 한다. 본 발명에 따르면, 유기산에 의해서 안정화된 의사 용량성 나노입자를 다중벽 탄소나노튜브에 코팅한 다음, 이를 공유결합형 층상 조립법 (LbL)에 의해서 아민기로 관능화된 또 다른 다중벽 탄소나노튜브와 리간드 교환 반응을 통해서 교대로 적층하였고, 이를 통해서 고다공성 구조를 형성함으로써, 나노 규모에서 전극 두께의 정밀한 제어가 가능하도록 하였다.
- [0033] 하기 실시예의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 결과물로서 제조된 슈퍼커패시터 전극은 종래의 배합형 나노복합체 또는 정전기적으로 LbL 조립된 전극에 비해서 월등히 우수한 에너지 저장성능 및 작동안정성을 나타내었다. 구체적으로, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터 전극은 종래 전극에 비해서 높은 부피 정전용량 수치를 나타내었으며, 10,000회의 작동 사이클 이후에도 초기 정전용량이 손실됨 없이 높은 수치를 유지하였다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터 전극의 제조방법은 종래 통상적인 정전기적 LbL 조립방법에서 요구되던 까다로운 조건들, 예를 들어 증착액의 pH 및 이온 강도 등을 고려할 필요가 없는 매우 간단하고 손쉬운 방법에 의해서 가변적으로 두께를 제어할 수 있기 때문에, 에너지 저장 장치 뿐만 아니라, 마이크로파 흡수체, 가스 센서, 촉매 등과 같은 다양한 장치들에도 적용이 가능하다.
- [0035] 이에, 본 발명에서는,
- [0036] 표면이 아민기로 개질된 제1 다중벽 탄소나노튜브; 및
- [0037] 유기산과 의사 용량성 나노입자 (pseudocapacitive nanoparticles)의 착화합물로 표면이 코팅된 제2 다중벽 탄소나노튜브를 포함하며,
- [0038] 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브가 수소 결합에 의해서 교대로 적층된 슈퍼커패시터 전극을 제공한다.
- [0039] 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브 및 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브의 교대 적층 반복회수는 1회 내지 20회일 수 있는 바, 적층회수가 증가할수록 면저항 감소 및 전기전도도 증가와 같은 전기적 성능 향상을 도모할 수 있지만, 적층회수가 20회를 초과하는 경우에는 침전 등의 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- [0040] 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 코팅하기 위한 유기산-의사 용량성 나노입자의 착화합물에 있어서, 상기 유기산은 카르복실기를 갖는 유기산 화합물일 수 있으며, 예를 들어, 올레산, 팔미틱산 또는 그 혼합물일 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 의사 용량성 나노입자는 비정전용량이 높은 종래 공지된 의사 용량성 나노입자가 사용될 수 있으며, 예를 들어, Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 및 RuO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 다양한 나노입자들이 사용될 수 있다.
- [0042] 한편, 본 발명은 상기 슈퍼커패시터 전극을 제조하기 위한 방법을 제공하며, 본 발명에 따른 방법은,
- [0043] a) 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 아민기로 개질함으로써 제1 다중벽 탄소나노튜브를 제조하는 단계;
- [0044] b) 유기산과 의사 용량성 나노입자를 반응시킴으로써 유기산-의사 용량성 나노입자 착화합물을 제조하는 단계;
- [0045] c) 상기 착화합물과 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브를 반응시킴으로써 제2 다중벽 탄소나노튜브를 제조하는 단계; 및
- [0046] d) 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브와 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브를 교대로 적층하는 단계를 포함한다.

- [0047] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 다중벽 탄소나노튜브의 적층 회수, 유기산 및 의사 용량성 나노입자의 종류 등에 관한 사항은 전술한 바와 같다.
- [0048] 한편, 상기 유기산-의사 용량성 나노입자 착화합물이 표면에 코팅된 제2 다중벽 탄소나노튜브를 제조하기 위해서는 (상기 c) 단계), 예를 들어, 표면이 아민기로 개질된 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브가 분산된 알코올 용액을, 상기 유기산-의사 용량성 나노입자 착화합물이 분산된 톨루엔 용액과 혼합하는 과정을 수행할 수 있으며, 이때, 알코올 용액 중의 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브가 톨루엔으로 상 이동된 다음, 톨루엔 용액 중의 나노입자 착화합물과 높은 친화도로 인해서 표면 코팅이 이루어지는 것이다.
- [0049] 또한, 상기 d) 단계는 상기 제1 다중벽 탄소나노튜브와 상기 제2 다중벽 탄소나노튜브를 층상조립법 (Layer by Layer assembly, LbL)에 의해서 적층함으로써 수행될 수 있는 바, 층상조립법은 하나의 층과 다른 층 사이에 상호인력이 작용하는 현상을 이용하여 다층구조를 적층함으로써 커패시터, 비휘발성 메모리, 초소수성 필름 등과 같은 다양한 적층구조를 제조하는 방법이다. 본 발명에서는 이러한 층상조립법을 사용하여 별도의 결합제를 사용하지 않고도 마이크로미터 규모의 두께를 갖는 슈퍼커패시터 전극을 성공적으로 제조하였다.
- [0050] 본 발명에 따라서 제조된 슈퍼커패시터 전극을 사용하여 슈퍼커패시터를 제작할 경우, 예를 들어 유기산으로서 올레산을, 의사 용량성 나노입자로서 Fe_3O_4 를 사용하여 제1 및 제2 다중벽 탄소나노튜브가 각각 20회 반복 적층된 슈퍼커패시터의 경우, 중성 전해액 중 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 에서 약 $289 \pm 10 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 의 부피 정전용량을 나타내었는 바, 이는 종래 슈퍼커패시터의 3배 이상 우수한 수치값이다.
- [0051] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 설명하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0052] **NH_2 -MWCNT와 COOH -MWCNT의 합성**
- [0053] 순수한 다중벽 탄소나노튜브 (Sigma Aldrich, 95%)를 70°C 에서 3시간 동안 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 의 혼합물로 산화시켜 COOH 로 관능화된 MWCNT (COOH -MWCNT)를 제조하였다. 이어서, COOH -MWCNT의 현탁액을 에틸렌디아민 (8.0 mL)과 1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드 메티오다이드 (800 mg)와 함께 6시간 동안 교반하여 NH_2 -MWCNT를 제조하였다. 그 결과 얻어진 현탁액을 3일 동안 투석 (MWCO 12,000-14,000)하여 관능화 공정에서 발생한 원치 않는 부산물과 잔류물을 제거하였다.
- [0054] **OA- Fe_3O_4 의 합성**
- [0055] Sun 등이 이미 보고한 바대로 (S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 273-279), 직경이 약 8 nm인 OA (올레산)-안정화 Fe_3O_4 입자를 톨루엔 중에서 합성하였다. $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (2 mmol), 1,2-헥사데칸디올 (10 mmol), OA (5 mmol), 올레일아민 (6 mmol)과 벤질 에테르 (20 mL)를 질소를 흘려주면서 혼합 교반하였다. 이 혼합물을 2시간 동안 200°C 로 가열하고 질소로 둘러싼 상태에서 1시간 동안 가열 환류하였다 (약 300°C). 열원을 제거하여 검은 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 이 혼합물에 에탄올 (40 mL)을 대기조건에서 첨가하였고 침전된 검은 물질을 원심분리를 통해 분리하였다. 검은 생성물을 OA (0.05 mL)와 올레일아민 (0.05 mL)의 존재 하에서 헥산에 용해시켰다. 원심분리 (6,000 rpm, 10 분)를 적용하여 미분산 잔류물을 제거하였다. 7 nm Fe_3O_4 나노입자의 흑갈색 헥산 분산액이 얻어졌다.
- [0056] **음이온성 옥타키스- Fe_3O_4 의 합성**
- [0057] 톨루엔에 분산시킨 10 밀리리터의 OA- Fe_3O_4 NP ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)를 10 mL의 옥타키스 수용액 ($2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)과 혼합하였다. 24시간 후, Fe_3O_4 NP는 Fe_3O_4 NP와 옥타키스 사이의 높은 친화성으로 인해 수용액으로 상 이동하였다. 그 결과 얻어진 Fe_3O_4 NP 용액을 분별 깔때기를 이용하여 분리하였다.
- [0058] **OA-MnO의 합성**
- [0059] 염화망간 4수화물 (40 mmol), 올레산나트륨 (80 mmol), 에탄올 (30 mL), DI수 (40 mL)와 n-헥산 (70 mL)을 70°C 에서 12시간 동안 혼합 교반하였다. 분별깔때기로 Mn-올레에이트 착물 용액을 회수하였다. 상기 용액을 증발시켜 분홍색의 Mn-올레에이트 분말을 얻었다. 얻어진 Mn-올레에이트 분말 약 1.24 g을 10 g의 1-옥타데센에 용해시키고 1시간 동안 70°C 에서 탈기하였다. 상기 용액을 $1.9^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 속도로 300°C 까지 가열한 다음 1

시간 동안 300 °C에서 유지하였다. 상기 용액을 실온으로 냉각한 후, 이 용액에 hexan (20 mL)과 아세톤 (80 mL)을 첨가하였다. 침전물을 원심분리에 의해 제거함으로써, 직경이 약 11 nm인 OA-MnO NP를 합성하였다. 이어서, 제조된 OA-MnO NP를 비극성 용매 (즉, 톨루엔 또는 hexan)에 분산시켰다.

[0060] OA-TiO₂ NP의 합성

테플론으로 가장자리를 감싼 30 mL 스테인리스강 고온고압반응기에서 *tert*-부틸아민, 물, 티타늄(IV) *n*-프로폭사이드와 올레산 (OA)을 이용하여 OA-TiO₂ NP 용액을 합성하였다. 먼저, 0.1 mL의 *tert*-부틸아민을 10 mL의 물에 용해시킨 다음, 이 용액을 고온고압반응기로 옮겼다. 이어서, 0.15 g의 티타늄(IV) *n*-프로폭사이드 (0.5 mmol)와 1.0 mL의 OA를 10 mL의 톨루엔에 용해시킨 다음, 이 용액도 *tert*-부틸아민 용액을 함유한 상기 고온고압반응기로 옮겼다. 상기 고온고압반응기를 밀봉하고 180 °C에서 12시간 동안 유지한 다음, 실온으로 냉각하였다. OA-TiO₂ NP를 메탄올로 침전시키고 원심분리에 의해 더 분리하였다. 정제한 OA-TiO₂ NP를 톨루엔에 재분산시켰다.

[0062] OA-BaTiO₃ NP의 합성

20 nm 직경의 OA-BTO_{NP}에 대해 기존에 보고된 방법을 바탕으로 하여 변형시킨 방법에 따라 약 7 nm의 직경을 가진 OA-BTO_{NP}를 합성하였다. 티타늄 비스(암모늄 락테이트)다히드록시드 (TALH) (1.2 mmol)를 수산화바륨 8수화물 (1.2 mmol) 수용액 (24 mL)에 첨가하였다. 상기 혼합물에 올레산 (OA) (8.4mmol), *tert*-부틸아민 (14.4 mmol)과 5M NaOH 용액 (5 mL)을 순차적으로 교반하면서 첨가하였다. 상기 혼합물을 테플론으로 가장자리를 감싼 30 mL 스테인리스강 고온고압반응기로 옮겼다. 밀봉한 고온고압반응기를 210 °C에서 72시간 동안 교반하면서 유지한 다음, 실온으로 냉각하였다. 얻어진 용액에 과량의 에탄올을 첨가하고 계면활성제 잔류물을 원심분리 (8,000 rpm, 10 분)에 의해 제거하였다. 침전된 생성물을 톨루엔 또는 hexan에 분산시켰다.

[0064] OA-PC-MWCNT 복합체의 제조

톨루엔 중 약 10 mL의 OA-PC NP (즉, OA-Fe₃O₄ NP 또는 OA-MnO NP) 용액 (10 mg · mL⁻¹)을 10 mL의 NH₂-MWCNT (1 mg · mL⁻¹) 용액과 12시간 동안 실온에서 혼합하였다. 형성된 OA-Fe₃O₄-MWCNT 복합체를 원심분리에 의해 분리한 다음, 톨루엔 중에 재분산하였다.

[0066] 음이온성 옥타키스-Fe₃O₄-MWCNT 복합체의 제조

수중 약 10 mL의 음이온성 옥타키스-Fe₃O₄ NP 용액 (10 mg · mL⁻¹)을 10 mL의 NH₃⁺-MWCNT (1 mg · mL⁻¹) 용액과 실온에서 12시간 동안 혼합하였다.

[0068] LbL 조립한 (NH₂-MWCNT/OA-PC-MWCNT)_n 다층구조의 적층

소수성 OA-PC-MWCNT 복합체 (즉, OA-Fe₃O₄-MWCNT 또는 OA-MnO-MWCNT 복합체)의 톨루엔 또는 hexan 분산액과 NH₂-MWCNT의 에탄올 용액을 각각 11 mg · mL⁻¹과 1 mg · mL⁻¹의 농도로 제조하였다. LbL 조립 이전에, 수정 또는 실리콘 기판을 RCA 용액 (H₂O/NH₃/H₂O₂ 5:1:1 v/v/v)으로 세정하였다. 상기 기판을 NH₂-MWCNT 용액에 10분간 침지시키고, 물로 2회 세척하고, 부드러운 질소 기류에서 건조하였다. 이 NH₂-MWCNT로 코팅된 기판을 소수성 OA-PC-MWCNT 복합체 용액에 30분간 침지시킨 후, 톨루엔으로 세척하고 질소로 건조하였다. 다음, 이 기판을 NH₂-MWCNT 용액에 추가로 10분 동안 침지시켰다. 원하는 층수가 얻어질 때까지 상기 침지 사이클을 반복하였다.

[0070] LbL 조립한 (NH₃⁺-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe₃O₄-MWCNT)_n 다층구조의 형성

상술한 바와 동일한 방법에 따라 수용액 중에서 NH₃⁺-MWCNT와 음이온성 옥타키스-Fe₃O₄-MWCNT를 LbL 조립하였다.

[0072] LbL 조립한 (NH₂-MWCNT/COOH-MWCNT)_n 다층구조의 형성

에탄올에 분산시킨 상기 2종의 MWCNT를 H-결합 상호작용에 의해 적층하였다. 그 과정은 NH₂-MWCNT/OA-PC-MWCNT

다층구조에 대한 방법과 동일하였다.

[0074] **UV-Vis 분광법**

[0075] Perkin Elmer Lambda 35UV-vis 분광계를 이용하여 수정 유리 위의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층구조의 UV-vis 스펙트럼을 얻었다.

[0076] **수정 결정 미량 무게 분석(QCM) 측정**

[0077] QCM 장치 (QCM200, SRS)를 이용하여 각 흡착 단계 후 증착된 재료의 질량을 조사하였다. QCM 전극의 공명 주파수는 약 5 MHz이었다. 덴드리머와 소수성 NP의 흡착 질량 Δm 을 하기 Sauerbrey 방정식을 이용하여 QCM 주파수 ΔF 의 변화로부터 계산하였다:

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

[0078]

[0079] 상기 식에서 F_0 (약 5 MHz)은 결정의 기본 공명 주파수이고, A 는 전극 면적이며, ρ_q (약 $2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$)와 μ_q (약 $2.95 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$)는 각각 수정의 강성률과 밀도이다. 상기 방정식은 다음과 같이 단순화할 수 있다:

$$\Delta F (\text{Hz}) = 56.6 \times \Delta m_A$$

[0081] 상기 식에서 Δm_A 는 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 단위로 나타낸 수정 결정 단위 면적 당 질량 변화이다.

[0082] **푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)**

[0083] 투과 및 감쇠전반사 (ATR) 모드의 FTIR 분광법 (iS10 FT-IR, Thermo Fisher)에 의해 진동 스펙트럼을 측정하였다. FTIR 측정을 수행하기 전에 시료 챔버를 N_2 가스로 2시간 동안 퍼징하여 물과 CO_2 를 제거하였다. Au를 코팅한 기판 위에 증착된 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT})_n$ 막에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼을 입사각 80° 로 300회 스캔하여 얻었다. 얻어진 미가공 데이터를 기저선 보정 후 그래프로 나타내고 분광분석 소프트웨어 (OMNIC, Nicolet)를 이용하여 스펙트럼을 매끄럽게 하였다.

[0084] **전기화학적 측정**

[0085] LbL 조립한 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT})_n$, $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT})_n$ 와 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-MnO-MWCNT})_n$ 로 코팅한 인듐 주석 산화물 (ITO) 전극의 전기화학적 시험을 각각 포화 칼로멜 전극 (SCE) 및 기준 전극과 상대전극으로서 Pt 와이어를 이용한 3-전극 셀에서 수행하였다.

[0086] LbL 조립한 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT})_n$ 와 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT})_n$ 다층 전극을 0.1 M Na_2SO_3 전해액에서 작동 전극으로서 채용하였다. CV를 $5\text{-}100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 주사속도로 0.9 내지 $+0.1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 범위의 전위에서 수행하였고 정전류 충/방전은 전류밀도 $1\text{-}5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 실시하였다. 주파수 범위 1 MHz 내지 0.1 Hz에서 진폭이 10 mV인 AC 전압을 실온에서 인가함으로써 전기화학적 임피던스 분광법 (EIS) 측정을 실시하였다. 또한, $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-MnO-MWCNT})_n$ 다층 전극을 0.1 M Na_2SO_4 전해질 중 0.05 내지 $+0.8 \text{ V}$ 의 전위창에서 측정하였다.

[0087] **부피 정전용량의 계산**

[0088] 부피 정전용량은 하기 방정식에 의해 CV로부터 계산하였다:

$$C = \frac{\int I(V)dV}{2 \times v \times \Delta V} \times \frac{1}{U}$$

[0089]

[0090] 상기 식에서 C 는 전극의 부피 정전용량이고, v 는 주사속도이며, ΔV 는 전위창이고, I 는 응답전류이며, U 는 전극의 활성 재료 부피이다.

[0091] **결과 및 검토**

[0092] PC NP가 코팅된 MWCNT와 MWCNT로 구성된 초박형 다층 전극에 대한 개략도를 도 1에 도시하였다. 먼저, 에탄올에 분산시킨 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 와 톨루엔 중 직경이 약 $8 \pm 1 \text{ nm}$ 인 명확히 특정된 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP를 종래 보고된 프로토콜에 따라서 제조하였다 (Y. Ko, H. Baek, Y. Kim, M. Yoon and J. Cho, *ACS Nano*, 2013, **7**, 143-153.; S. E. Baker, W. Cai, T. L. Lasseter, K. P. Weidkamp and R. J. Hamers, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1413-1417.; T. -K. Hong, D. W. Lee, H. J. Choi, H. S. Shin and B. -S. Kim, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3861-3868.; T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff and L. C. Brinson, *Chem. Mater*, 2005, **17**, 1290-1295.; S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 273-279.). $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP가 코팅된 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ (즉, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$) 복합체 제조를 위해서 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP 톨루엔 용액을 농도가 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 인 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 에탄올 용액과 혼합하였다. 이 경우, $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 는 Fe_3O_4 NP의 표면과 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 의 NH_2 기 사이의 높은 친화성으로 인해 알코올로부터 톨루엔으로 상 이동하였다. 톨루엔 내 분산 안정성이 높은 이들 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP-MWCNT 복합체는 또한 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 와 높은 친화성을 갖고 있다.

[0093] 이렇게 높은 친화성은 투과 및 감쇠전반사 (ATR) 모드의 푸리에 변환 적외선 분광법 (FTIR)에 의해 확인하였다. 먼저, CH 신축 (2854 cm^{-1} 과 2925 cm^{-1})과 COO^- 신축 (1411 cm^{-1} 과 1540 cm^{-1}) 모드는 각각 Fe_3O_4 NP에 느슨하게 결합된 OA 리간드의 카르복실레이트 이온기와 긴 지방족 사슬로부터 비롯된 것이었다. 또한, NH 굽힘 (1640 cm^{-1})과 NCH_3 신축 (1372 cm^{-1}) 모드는 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 의 아민기에 부합하는 것이었다. 따라서, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체는 OA 리간드와 NH_2 기에 지정되는 특징적인 흡수 피크 (1372 , 1411 , 1540 과 1640 cm^{-1})를 나타내었다 (도 2a). 이러한 흡착 메커니즘을 더 잘 이해하기 위해서 본 발명에서는 최외각 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP 층이 코팅된 기판에 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ (즉, $(\text{NH}_2\text{-MWCNT}/\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}/\text{NH}_2\text{-MWCNT})$ -코팅된 Si 기판)의 추가 흡착을 통해 OA 리간드의 C-H 신축 피크의 흔적을 조사하였다 (도 2b). 이 경우, $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 에 대한 흡착시간이 0분에서 1일로 증가함에 따라 C-H 신축 모드의 피크 세기는 점차 감소하였고 NH 굽힘과 NCH_3 신축 피크의 세기는 강화되었다. 이들 현상은 Fe_3O_4 NP의 표면에 느슨하게 결합된 OA 리간드가 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 의 NH_2 기로 대체되었음을 암시하는 것이었다. 더 나아가, Fe_3O_4 NP와 MWCNT의 계면은 NH_2 기에 연결되었다. 그러나, 복합체의 최외각 표면은 Fe_3O_4 NP의 표면에 결합된 소수성 OA 리간드에 의해 여전히 안정화되었다. 이들 현상은 또한 최외각 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 와 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체에 대한 물 접촉각이 각각 약 $88 \pm 4^\circ$ 와 약 $132 \pm 6^\circ$ 이었다는 사실에 의해 확인되었다 (도 3a 및 3b 참조).

[0094] 상기 결과를 토대로 본 발명에서는 고해상 투과전자현미경법 (HR-TEM)을 이용하여 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 표면 형태를 조사하였다. 도 2c에 나타난 바와 같이, 명확히 특정된 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP를 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 에 고밀도로 균일하게 흡착시켜 담지량이 약 57.3 중량%가 되게 하였다 (도 4 참조). 즉, 도 4를 참조하면, 승온속도 $10^\circ \text{C}/\text{분}$ 으로 측정된 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP와 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 열중량분석 (TGA) 데이터로부터, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP와 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 중 순수한 Fe_3O_4 NP의 질량 비율이 각각 82%와 47%인 것을 고려하면 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 중 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP의 담지 질량비는 약 57.3%로 계산된다.

[0095] 상기 복합체는 또한 실온에서 포화 자성값이 $50 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 상대적으로 높은 초상자성을 나타내었다 (도 5a 및 5b 참조). 구체적으로, 도 5a 및 5b는 각각 300 K에서 초전도 양자 간섭 장치 (SQUID) 자력 측정법으로 조사한 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 자기장 곡선 및 자기장 150 Oe을 인가하면서 측정된 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 영-자기장 냉각 (ZFC)과 자기장 냉각 (FC) 자화의 시간 의존성을 도시한 그래프들이다. 이 경우, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체의 차단 온도 (즉, 자기장 냉각과 영-자기장 냉각 자화 사이에 약간의 편차를 가진 온도)를 약 $8 \pm 1 \text{ nm}$ 의 직경을 가진 전형적인 Fe_3O_4 NP의 차단 온도에 해당하는 약 63 K로 고정하였다.

[0096] 본 발명에서는, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP 뿐 아니라 다른 금속산화물 나노입자 (즉, OA-TiO_2 와 OA-BaTiO_3 NP)를 리간드 교환 메커니즘을 통해 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 에 고밀도로 증착할 수도 있었다. 도 6a 및 6b를 참조하면, 각각 OA-TiO_2 NP 및 OA-

BaTiO₃ NP를 NH₂-MWCNT에 고밀도로 증착한 후 복합체를 관찰한 HR-TEM 사진들이 도시되어 있다.

[0097] 본 발명에서는 OA-Fe₃O₄-MWCNT 복합체를 NH₂-MWCNT와 연속해서 LbL 조립할 수 있기 때문에, 각 층 당 높은 담지량 (또는 층 두께) 및 높은 에너지 밀도, 쉬운 전하이동과 큰 표면적을 필요로 하는 LbL 조립형 슈퍼커패시터 전극 제조에 효과적인 다공성 구조를 만들 수 있다는 부가적인 장점이 있다 (도 1 참조). 이러한 가능성을 입증하기 위해서 LbL 조립한 NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층막의 흡착량과 막 두께를 수정 결정 미량 천평 (QCM)과 단면 SEM 사진에 의해 정량적으로 조사하였다 (도 7a 및 7b). 톨루엔 중 OA-Fe₃O₄-MWCNT 복합체 (약 11 mg · mL⁻¹의 농도)와 에탄올 중 NH₂-MWCNT (1 mg · mL⁻¹)의 교차 증착으로부터 측정된 각 층 당 주파수 변화 ΔF (또는 질량 변화 Δm)는 각각 111.8 ± 10 Hz ($\Delta m \div 1,975$ ng · cm⁻²)와 16.4 ± 5 Hz ($\Delta m \div 289$ ng · cm⁻²)이었다 (도 7a 참조).

[0098] 또한, 단면 FE-SEM 사진으로부터 측정된 (NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT)_n와 (NH₃⁺-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe₃O₄-MWCNT)_n 다층구조의 전체 막 두께 및 (NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT)₂₀ 다층구조에 대한 FE-SEM 사진을 각각 도 8a 및 8b에 도시하였으며, 이를 참조하면, 다공성 구조를 가진 20개의 이층구조 막의 총 두께와 질량밀도는 각각 약 241 nm (즉, 각각의 2층구조 당 두께 약 12 nm)와 1.65 ± 0.02 g · cm⁻³이었다.

[0099] 그러나, 정전기적으로 LbL 조립한 NH₃⁺-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe₃O₄-MWCNT 다층막의 경우에는 이들의 각 층 당 질량 변화와 막 두께는 NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층막보다 현저하게 낮았다. 정전기적 LbL 조립에 의하면 증착 중 동일한 전하를 가진 성분 간 원거리 정전기적 척력으로 인해 하전된 성분의 담지량 증가에 제한이 있다. 게다가 NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층구조에서 보여준 높은 담지량은 OA-Fe₃O₄-MWCNT 복합체의 용액 농도를 제어함으로써 더욱 증가시킬 수 있었다. 도 7b에 도시된 바와 같이, NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층막의 2층 구조 두께는 OA-Fe₃O₄-MWCNT 복합체의 용액 농도가 11 mg · mL⁻¹에서 22 mg · mL⁻¹으로 증가할 때 12 nm에서 35 nm로 증가하였다. 또한 1.37 μ m 두께의 (NH₂-MWCNT/22 mg · mL⁻¹ OA-Fe₃O₄-MWCNT)₄₀ 막은 다공성은 높지만 응집이 없는 균일한 구조를 나타내었다. 상기 결과들을 고려할 때, 본 발명에 따르면 가공효율이 우수하여 높은 담지량을 가능하게 하고 균일한 표면/내부구조를 생성할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0100] NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층구조의 전기적 특성은 4점 프로브를 이용하여 면저항과 전기전도도를 측정함으로써 조사하였다. 도 9를 참조하면, 11 mg · mL⁻¹의 복합체 용액으로부터 제조한 다층막의 면저항은 2층구조 개수 (n)가 5개 (약 70 nm의 두께)에서 20개 (약 241 nm의 두께)로 증가함에 따라 $7.1 \times 10^8 \Omega \cdot \square^{-1}$ 에서 $9.0 \times 10^7 \Omega \cdot \square^{-1}$ 로 감소하였고, 전기전도도는 $0.01 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 에서 $0.04 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 로 증가하였다. 상기 복합체를 기재로 하는 다층구조의 면저항은 (NH₃⁺-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe₃O₄-MWCNT)₂₀ 막의 경우에는 $6.8 \times 10^6 \Omega \cdot \square^{-1}$ 값보다 더 높았지만, MWCNT 상에 비저항이 높은 ($> 10^{12} \Omega \cdot \square^{-1}$) OA-Fe₃O₄의 치밀한 충전에도 불구하고 2층구조 개수를 증가시킴으로써 증가된 NH₂-MWCNT의 침투는 복합체를 기재로 하는 막의 전기전도도를 증대시켰다. OA-Fe₃O₄ NP와 절연성 폴리(에틸렌 이민)(PEI)으로 구성된 다층막의 경우에 면저항은 비저항이 게이지 범위 밖으로 높아져 측정하지 않았다. 이들 현상은 또한 241 nm 두께의 NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT와 237 nm 두께의 PEI/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층 전극의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 측정에 의해 확인하였다 (도 10 참조). 이 경우, NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT와 PEI/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층막의 등가 직렬 저항값은 각각 39 Ω 과 45 Ω 이었다. 이들 결과는 NH₂-MWCNT가 NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층구조 내 연속적인 전도성 통로로서 작동하여 LbL 증착 중에 Fe₃O₄ NP의 표면에 결합된 절연성 OA 리간드의 제거 뿐 아니라 다공성 다층구조 내 MWCNT의 침투를 유도할 수 있음을 시사한다. 또한, 다공성 NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층구조는 막 두께가 동일한 절연성 PEI/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층구조에 비해 이온과 전자 이동을 용이하게 하는데 매우 효과적이었다.

[0101] 더 나아가, 이들 Fe₃O₄ NP가 의사 용량성을 가진 고에너지 밀도 재료임을 고려할 때 고밀도로 충전된 Fe₃O₄ NP를

포함한 이들 나노복합체 다층구조가 제한된 전극 부피 내에서 부피 정전용량이 우수한 고성능 슈퍼커패시터 전극으로 사용될 수도 있다는 점을 예상할 수 있다.

[0102] 이러한 가능성을 확인하기 위해서 본 발명에서는 먼저 순환전압전류법 (CV)을 이용하여 ITO 전극 상에 적층된 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층구조의 전하 저장용량을 조사하였다. 이때 가혹한 산성 전해질 대신에 0.1 M Na_2SO_3 전해질 중에서 5 내지 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 범위의 다양한 주사속도로 다층 전극의 CV 곡선을 측정하였다. 이들 측정을 또한 0.9 V 내지 + 0.1 V의 전위창에서 수행하여 더 높은 전위에서 전극과 전해질이 분해되는 것을 방지하였다.

[0103] 도 11a는 2층구조 개수(n)의 함수로서 5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 주사속도로 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT})_{n=5-20}$ 전극에 대한 CV 데이터를 보여주고 있다. 산화환원 피크를 가진 비대칭 CV 곡선의 기하학적 전류-밀도 레벨은 다층 전극의 2층구조 개수 (또는 전체 막 두께)가 증가함에 따라 증가하였다. 종래 문헌에 따르면, Na_2SO_3 용액 중에서 Fe_3O_4 NP의 산화환원 거동은 Fe_3O_4 NP의 표면에 흡착되는 셀레이트와 셀파이트 음이온 형태의 황의 표면 산화환원 반응과 Fe^{II} 와 Fe^{III} 간의 산화환원 반응 모두에 상응하는 다전자 산화환원 반응에서 유래된 것이다 (J. Mu, B. Chen, Z. Guo, M. Zhang, Z. Zhang, P. Zhang, C. Shao and Y. Liu, *Nanoscale*, 2011, **3**, 5034-5040).

[0104] 더욱 상세한 분석을 위해서 도 11a에 나타낸 2층구조 개수에 의존하는 CV 곡선의 적분 면적을 이용하여 단위 면적 당 전하 저장용량 (또는 총 적분 전하 밀도(단위 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$))를 계산하였다. 이 경우, $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 전하 저장밀도는 다층 전극의 2층구조 개수에 대해서 거의 선형으로 증가하였는데, 다층 전극의 전하 저장용량은 2층구조 개수를 조정함으로써 더욱 증대되고 정밀하게 제어될 수 있음을 시사한다 (도 11b). 의사 용량성 Fe_3O_4 NP가 없는 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극과 Fe_3O_4 NP의 충전 밀도가 낮은(< 30%) $\text{NH}_3^+\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 CV 곡선은 뚜렷한 산화환원 피크가 없는 상대적으로 대칭이면서 장방형의 형상을 나타내었는데, 이는 이중층 정전용량의 특성과 유사하다 (도 12 참조).

[0105] 이에 비해서, 이중층 정전용량과 의사 용량 거동을 가진 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 전극은 전극 내 고밀도로 충전된 Fe_3O_4 NP의 형성으로 인해 뚜렷한 산화환원 피크를 가진 비대칭 CV 곡선을 나타내었다. $\text{NH}_3^+\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 와 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 질량 밀도는 각각 약 $1.14 \pm 0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 과 약 $1.65 \pm 0.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이었다. 이들 결과는 241 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 기하학적 전류 레벨이 247 nm 두께의 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/COOH-MWCNT}$ 와 246 nm 두께의 $\text{NH}_3^+\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극과 비교하여 막 두께가 유사함에도 불구하고 상당히 더 높은 이유를 설명한다. 그 결과, 막 두께가 약 241 nm로 유사한 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/COOH-MWCNT}$, $\text{NH}_3^+\text{-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 와 $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극의 부피 정전용량은 5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 에서 각각 약 $63 \pm 2 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, $192 \pm 7 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 과 $289 \pm 10 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ (약 $190 \pm 17 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 비질량 정전용량)이었다. 1.37 μm 두께의 $(\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT})_{40}$ 전극의 경우에 전해질 이온의 이동 통로를 차단하였기 때문에 부피 정전용량은 5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 에서 221 $\text{F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 까지 감소하였다. 특히 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 복합체를 기재로 하는 전극으로부터 얻은 부피 정전용량은 Fe_3O_4 NP⁵⁷의 비정전용량 값($60\text{-}80 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)인 MnO_2 (약 $1,370 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 이론 정전용량값) 또는 RuO_2 ($720900 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)와 같은 다른 의사 용량성 NP보다 유의적으로 더 낮은 것으로 보고되었지만 종래의 배합형 나노복합체 또는 LbL 조립형 $(\text{MWCNT/MnO}_2\text{NP})_n$ 전극 보다는 상당히 높았다. 또한 이러한 높은 정전용량값은 초박막 또는 명확하게 특정된 NP에 대해서는 이론적으로만 달성될 수 있다. 이들 현상은 주로 전해질 안에서 전자와 이온에의 접근이 양호한 다공성 MWCNT층 상에 고밀도로 충전된 고품질의 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP에 의해 일어났다.

[0106] $\text{NH}_2\text{-MWCNT/OA-Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 다층 전극은 또한 주사속도가 5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 에서 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 증가함에 따라 양호한 의사

용량성 거동을 나타낸바, 이는 상기 다층 전극이 고밀도로 충전된 OA-Fe₃O₄ NP층에도 불구하고 상대적으로 빠른 전하 이동과 양호한 속도 능력 (rate capability)의 성질을 갖고 있음을 암시한다 (도 11c 및 11d). 그러나, 주사속도가 더욱 증가했을 때 나빠진 반응속도론 (reaction kinetics)으로 인해 충전 단계 중에 더 높은 전위로 피크 전류가 이동하였다. 이에 따라, 주사속도 증가와 함께 부피 정전용량의 감소는 낮은 주사속도에서 전극의 내부 활성 부위에 축적된 전하가 전하 저장을 위해 활용될 수 있음을 암시한다. 역으로, 더 높은 주사속도에서는 전극 재료의 외부 활성 표면만이 전하 저장부위로서 이용될 수 있는데, 이는 전기화학적 전하 저장시스템에 대한 전형적인 거동이다.

[0107] 이들 현상은 또한 1 내지 5 A · cm⁻³의 전류밀도 범위에서 (NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT)₂₀ 전극의 정전류 충-방전 곡선에 의해 확인되었다. 도 11e에 나타낸 바와 같이, -0.6 내지 -0.4 V 범위의 충전 전위창과 0.5 내지 0.7 V 범위의 방전 전위창에서 경사진 부분은 중첩된 산화환원 반응을 보여주는 것으로, 이는 도 11a의 CV에서 산화환원 피크의 출현과 부합하였다. 즉, -0.4 V보다 높은 전위에서 시간에 대한 전위의 선형 의존성은 전기 이중층 정전용량 (EDLC) 거동이 전극-전해질 계면에서 전하 분리로부터 비롯된 것임을 의미한다. -0.4 V 미만에서 전위의 시간 의존성은 전극 내 OA-Fe₃O₄의 의사 용량 거동 때문에 비선형이었다. 또한, (NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT)₂₀ 다층 전극은 막 두께가 유사한 종래의 NH₂-MWCNT/COOH-MWCNT 커패시터 전극에 비해 더 긴 방전 시간을 나타내었는데 (도 13 참조), 이는 OA-Fe₃O₄-MWCNT를 기재로 하는 전극이 양호한 전하 저장성능을 가졌다는 것을 암시한다.

[0108] (NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT)₂₀ 전극의 장기 사이클 성능을 주사속도 100 mV · s⁻¹로 10,000회 사이클에 걸쳐 시험하였다 (도 11f). 이 경우, 상기 전극은 10,000회의 사이클 후 초기 부피 정전용량의 103%를 유지하였다. 종래의 정전기적 NH₃⁺-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe₃O₄-MWCNT 다층 전극은 동일한 횟수의 사이클 후 초기 정전용량의 손실률이 37%를 나타내었다 (도 14 참조). 이들 결과를 통해 공유결합으로부터 형성된 NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층 전극이 정전기적으로 LbL 조립한 정전기적 NH₃⁺-MWCNT/음이온성 옥타키스-Fe₃O₄-MWCNT 다층 전극보다 더 안정함을 알 수 있다.

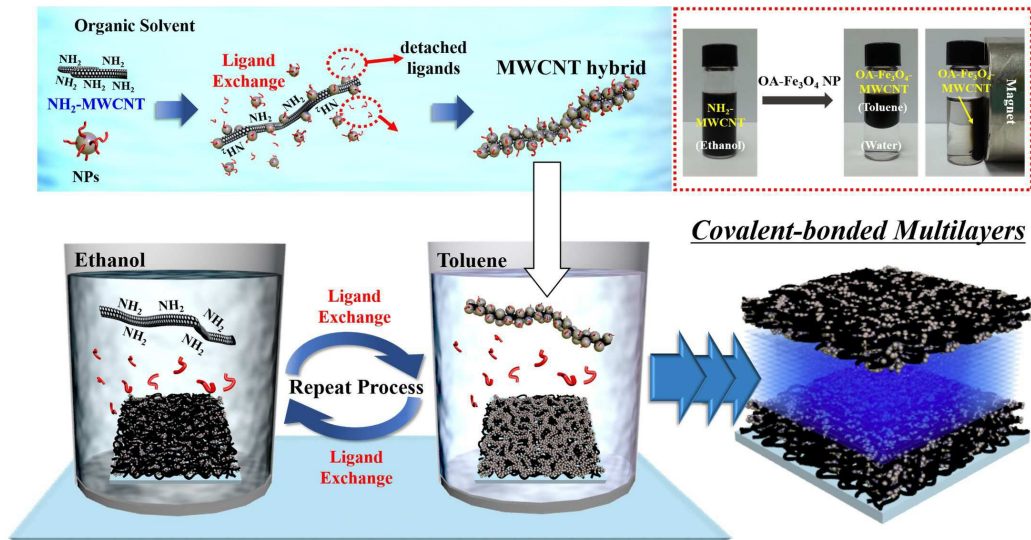
[0109] OA-Fe₃O₄-MWCNT 복합체를 이용한 이들 결과를 토대로 더 효율적인 에너지 저장장치를 제조하기 위해 본 발명을 NH₂-MWCNT/OA-MnO-MWCNT 다층 전극으로 더욱 확대하였다. 먼저, 톨루엔 안에서 합성한 15±1 nm 크기의 OA-MnO NP를 리간드 교환반응을 이용하여 NH₂-MWCNT 상에 고밀도로 코팅하였다 (도 15a 참조). 다음으로, 이들 복합체를 ITO 전극 상에서 순차적으로 NH₂-MWCNT와 LbL 조립하였다. 그 결과 얻어진 (NH₂-MWCNT/OA-MnO-MWCNT)₂₀ 전극의 전기화학적 특성을 0.1 M K₂SO₄ 중 -0.05 내지 +0.8 V 전위 범위에서 조사하였다. 도 15b에 나타낸 바와 같이, 이들 전극은 5 내지 100 mV · s⁻¹ 범위에서 (NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT)₂₀ 전극과 유사한 양호한 속도 능력을 보였다. 특히 의사 용량 거동을 가진 (NH₂-MWCNT/OA-MnO-MWCNT)₂₀ 전극의 부피 정전용량은 약 5 mV s⁻¹에서 330 ± 16 F · cm⁻³인 것으로 계산되었는데, 이는 동일한 주사속도에서 NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT 다층 전극 또는 NH₂-MWCNT/COOH-MWCNT 다층 전극에 대한 값보다 더 높았다 (도 15c 및 15d). 게다가 (NH₂-MWCNT/OA-MnO-MWCNT)₂₀ 전극은 또한 사이클 반복 작동 중에 현저한 전기화학적 안정성을 보였다. 반응시간이 증가함에 따라 전극이 전면 활성화될 뿐 아니라, 전해질과 전극 재료 간 유효 계면 영역이 증대됨으로써 1,100회의 사이클 후 초기 정전용량의 약 30%가 증가하였다. 이들 현상은 (NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT)₂₀ 전극에서도 발견되었다 (도 15e 참조). 그 결과, (NH₂-MWCNT/OA-MnO-MWCNT)₂₀ 전극의 초기 정전용량은 추가 손실 없이 10,000회의 사이클까지 유지되었는데, 이는 리간드 교환반응 후에 형성된 공유 결합형 LbL 전극이 전기화학적으로 매우 안정함을 암시한다.

[0110] 종합하면, 본 발명에서는 고에너지 MWCNT를 이용하여 LbL 조립한 다층구조가 폴리머 결합체의 부가 없이 고성능 에너지 저장장치용으로 유망한 전극 재료로서 효과적으로 사용될 수 있음을 증명하였다. (NH₂-MWCNT/OA-Fe₃O₄-MWCNT)₂₀와 (NH₂-MWCNT/OA-MnO-MWCNT)₂₀ 전극의 부피 정전용량은 5 mV · s⁻¹에서 각각 289±10 F · cm⁻³과 330±16 F · cm⁻³이었다. NH₂-MWCNT/OA-PC-MWCNT 다층구조는 10,000회의 사이클 후에도 초기 정전용량을 그대로 유지하였

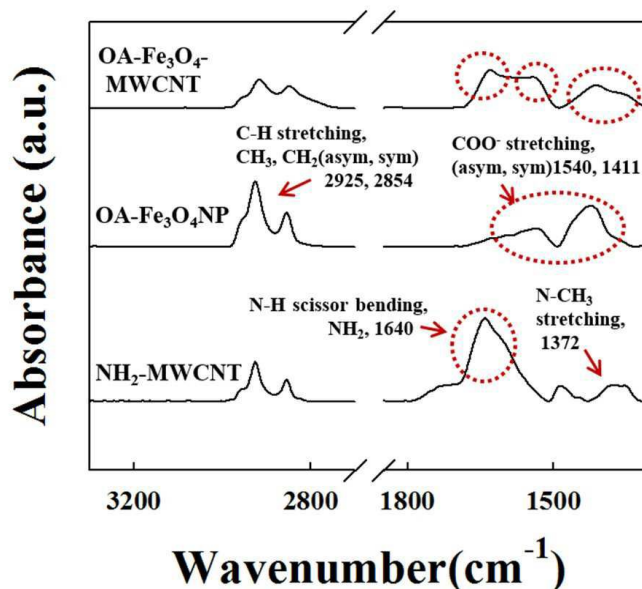
다. 이렇게 주목할 만한 작동 안정성은 OA-PC NP와 NH_2 -MWCNT 사이 및 OA-PC NP-MWCNT와 NH_2 -MWCNT 사이의 화학적으로 안정한 공유결합에 기인하는 것이었다. 더 나아가 다양한 고에너지 PC NP와의 MWCNT 복합체를 유기 매질 중에서 쉽게 제조할 수 있음을 고려하면, 본 발명에 따라서 고성능 전기화학 전극을 개발 및 설계하기 위한 기반을 제공할 수 있다.

도면

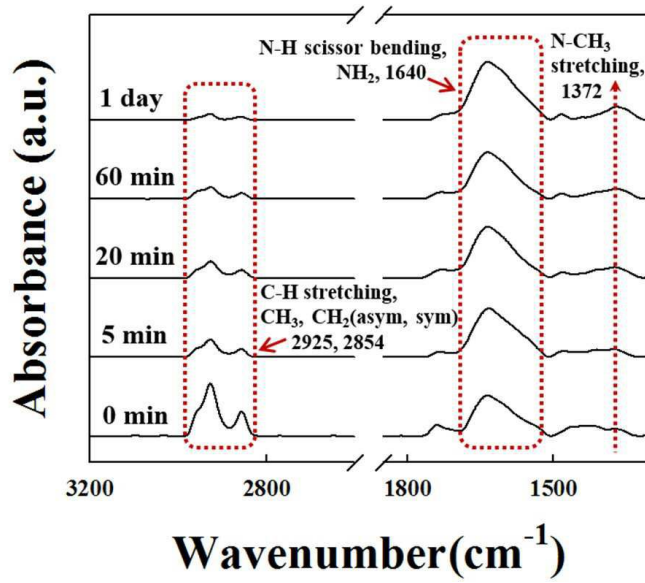
도면1



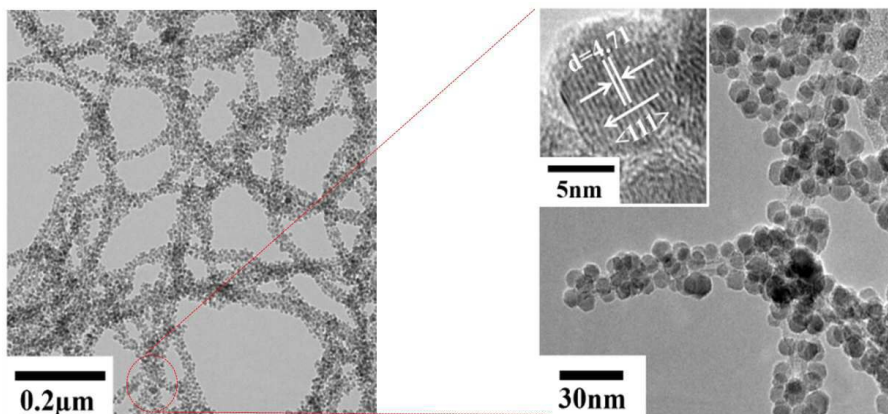
도면2a



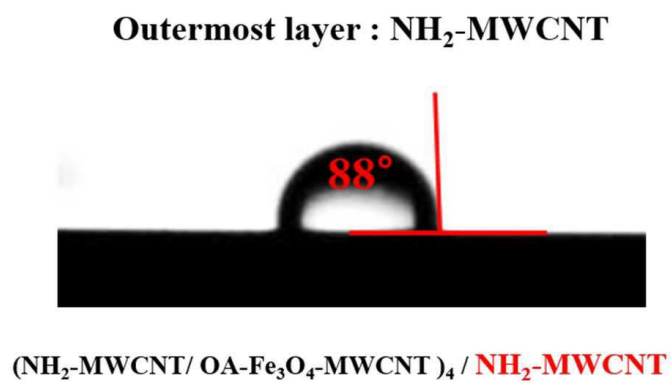
도면2b



도면2c

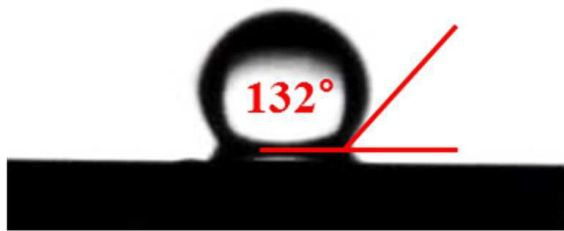


도면3a



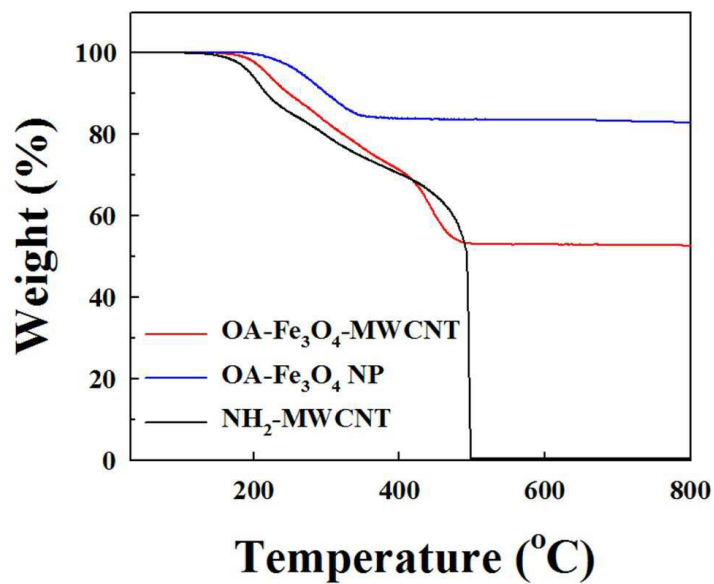
도면3b

Outermost layer : OA-Fe₃O₄-MWCNT

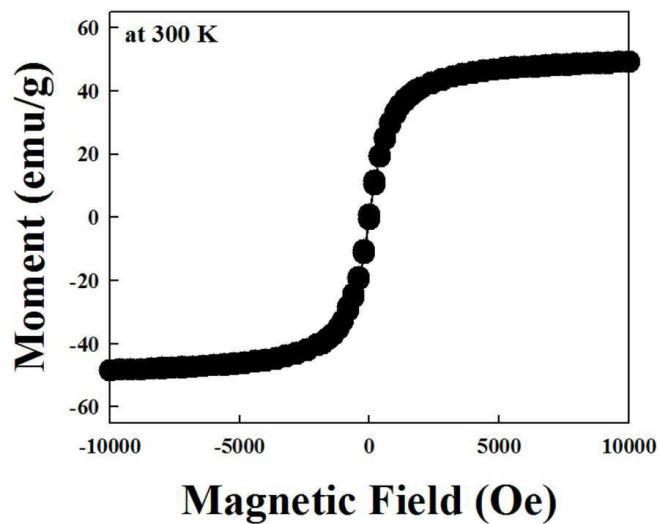


(NH₂-MWCNT/ OA-Fe₃O₄-MWCNT)₅

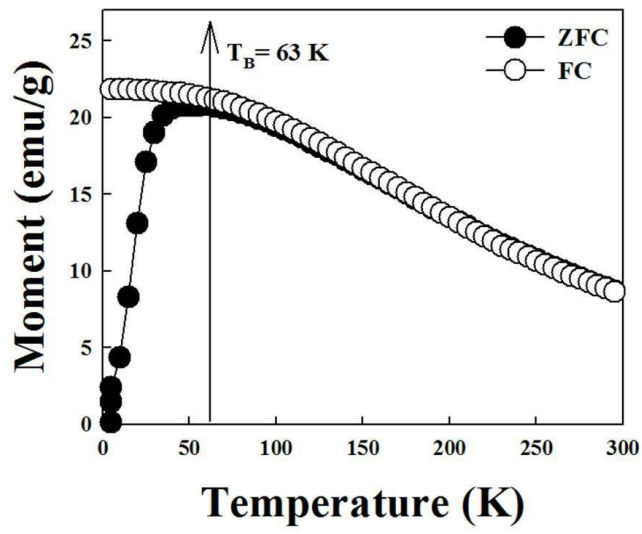
도면4



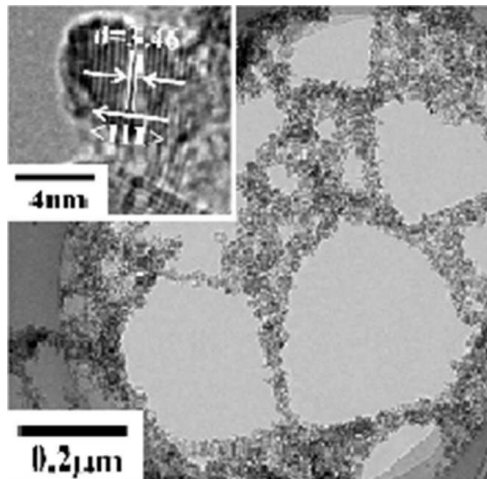
도면5a



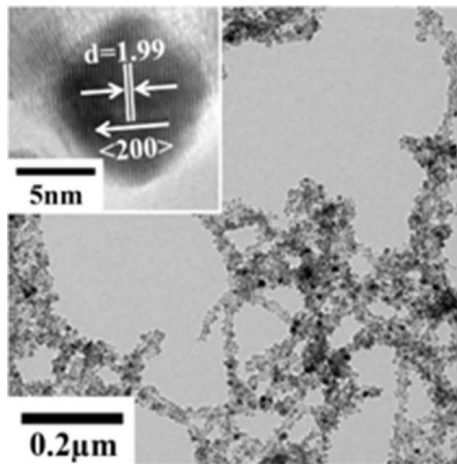
도면5b



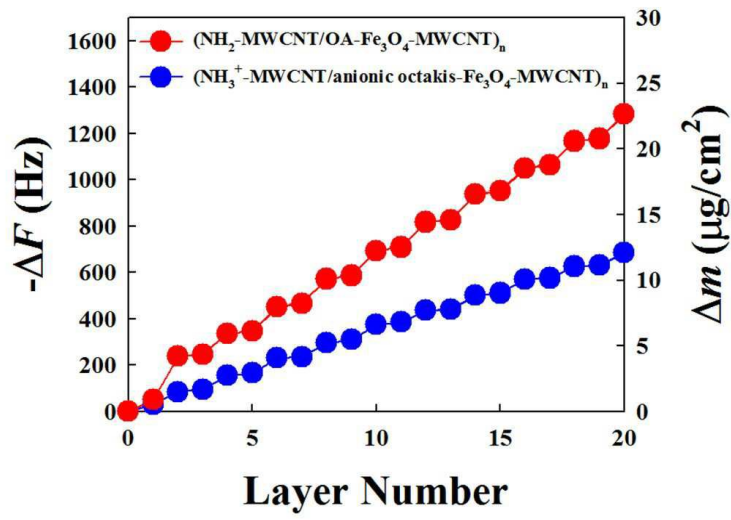
도면6a



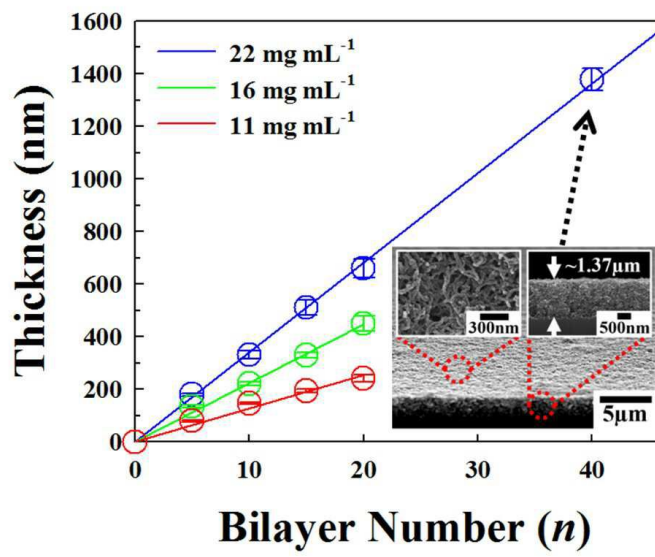
도면6b



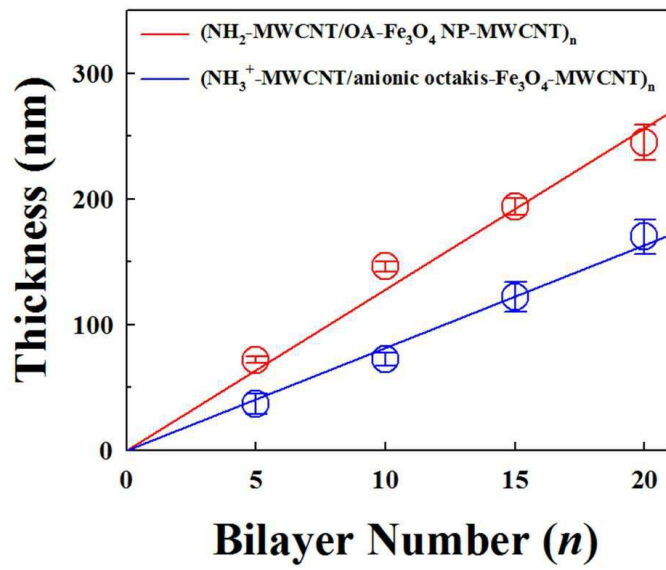
도면7a



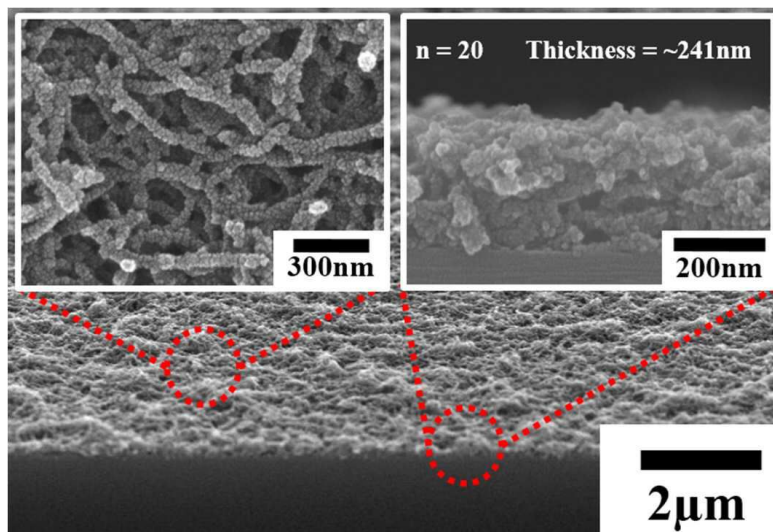
도면7b



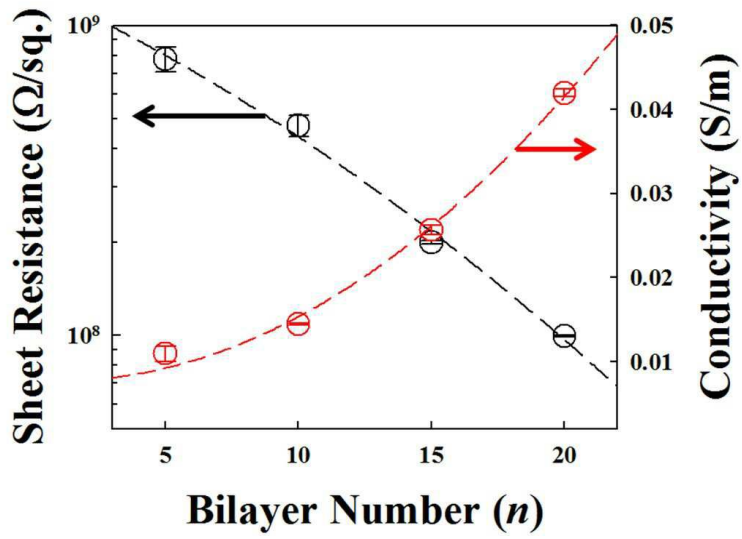
도면8a



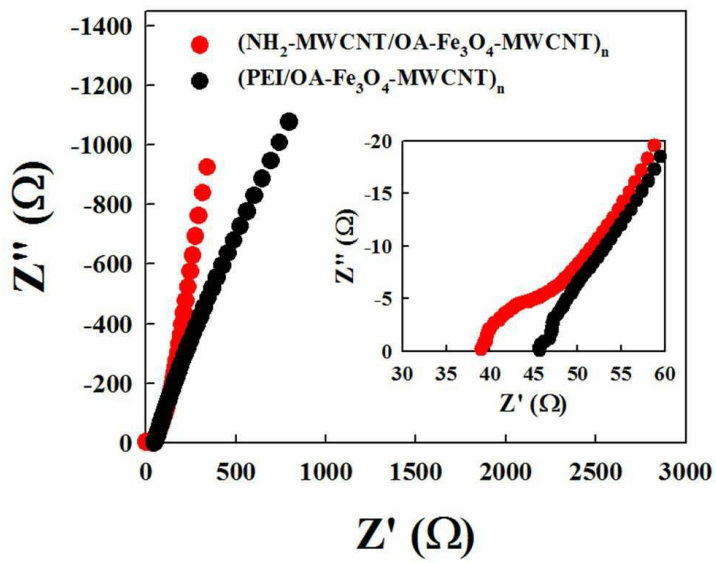
도면8b



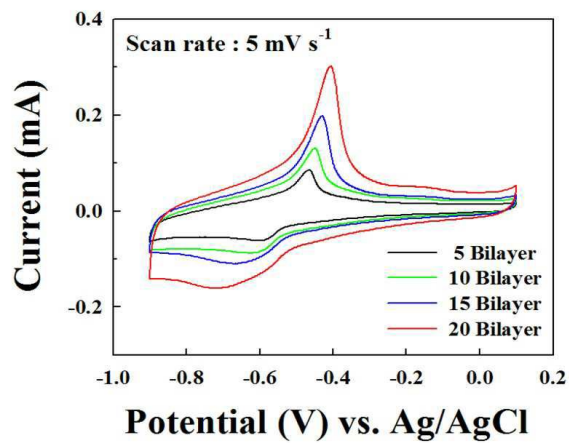
도면9



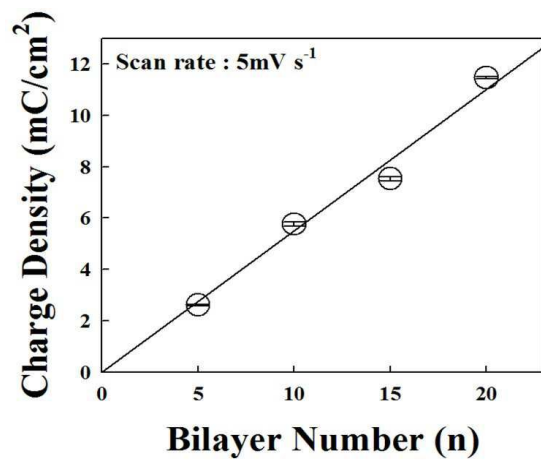
도면10



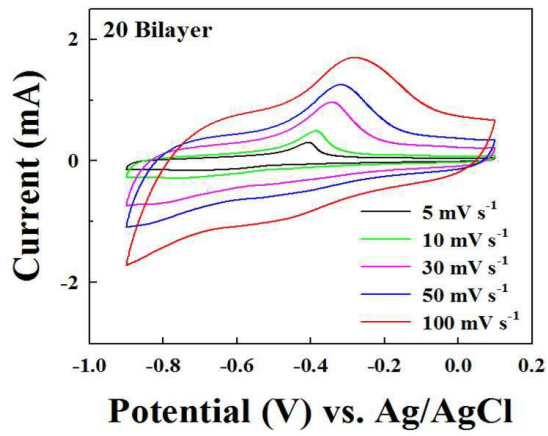
도면11a



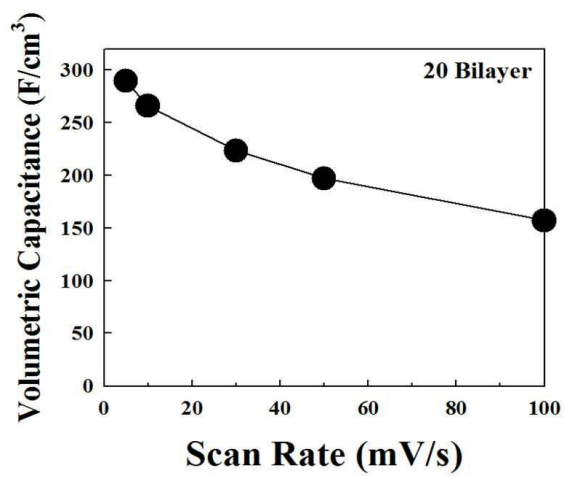
도면11b



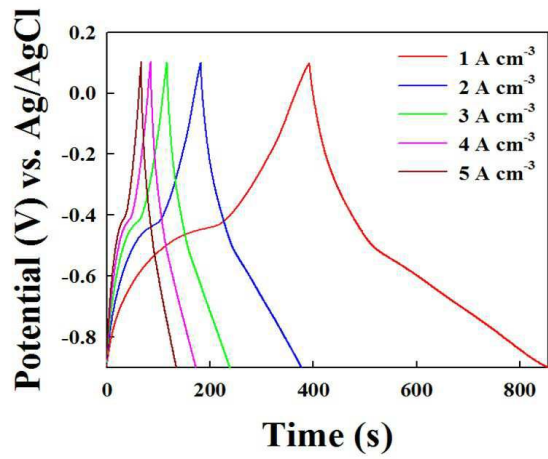
도면11c



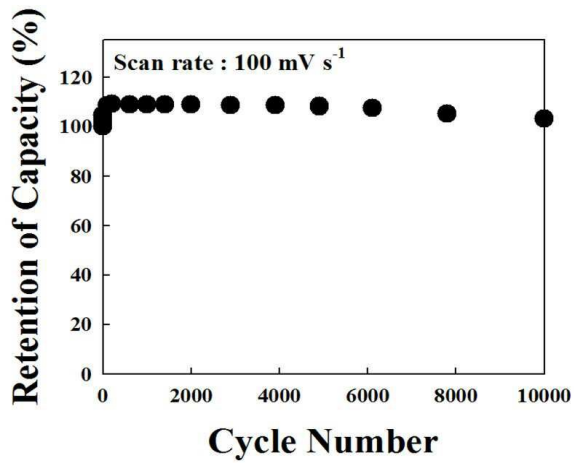
도면11d



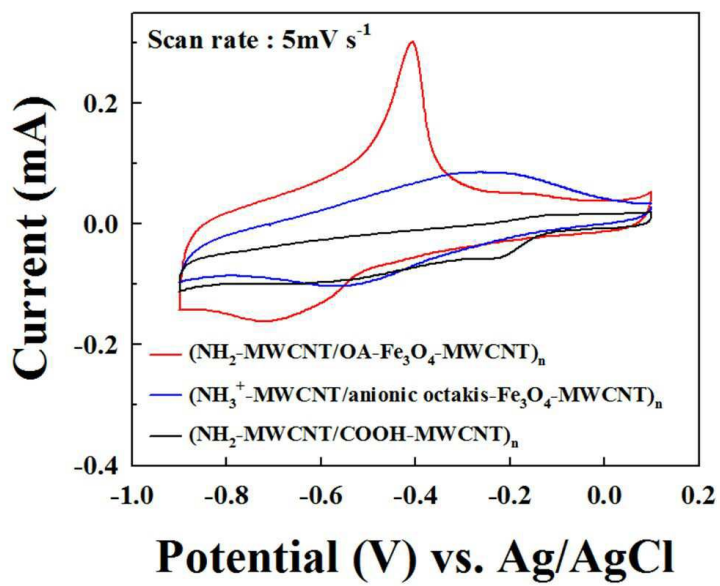
도면11e



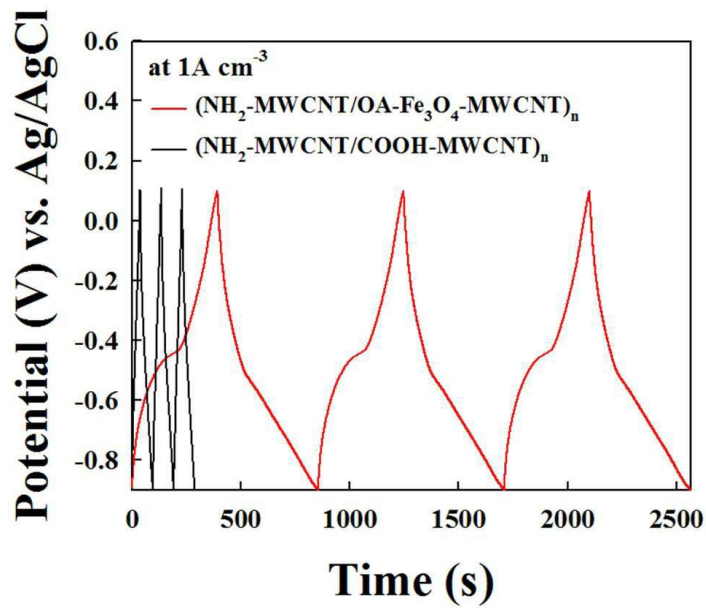
도면11f



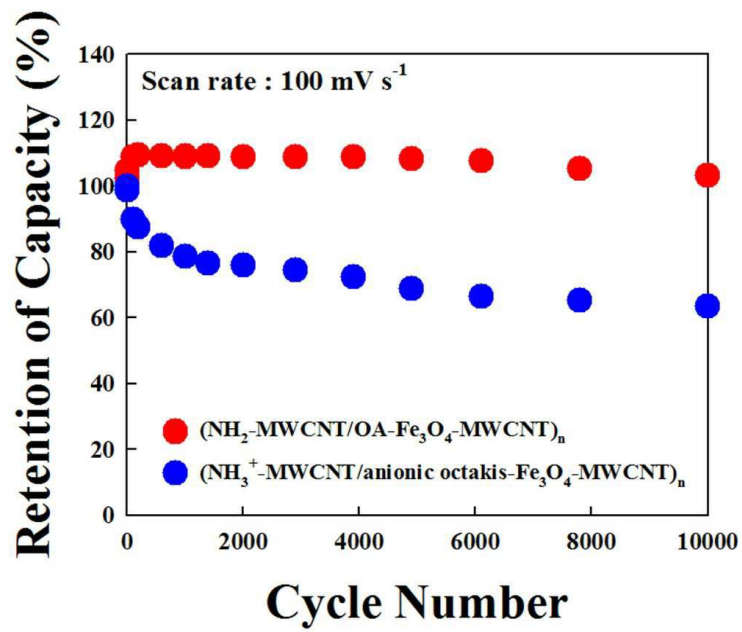
도면12



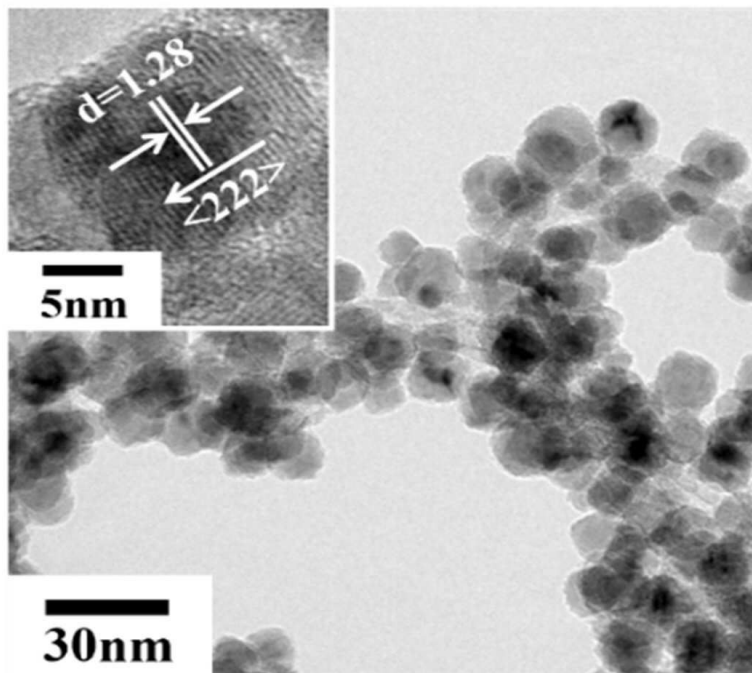
도면13



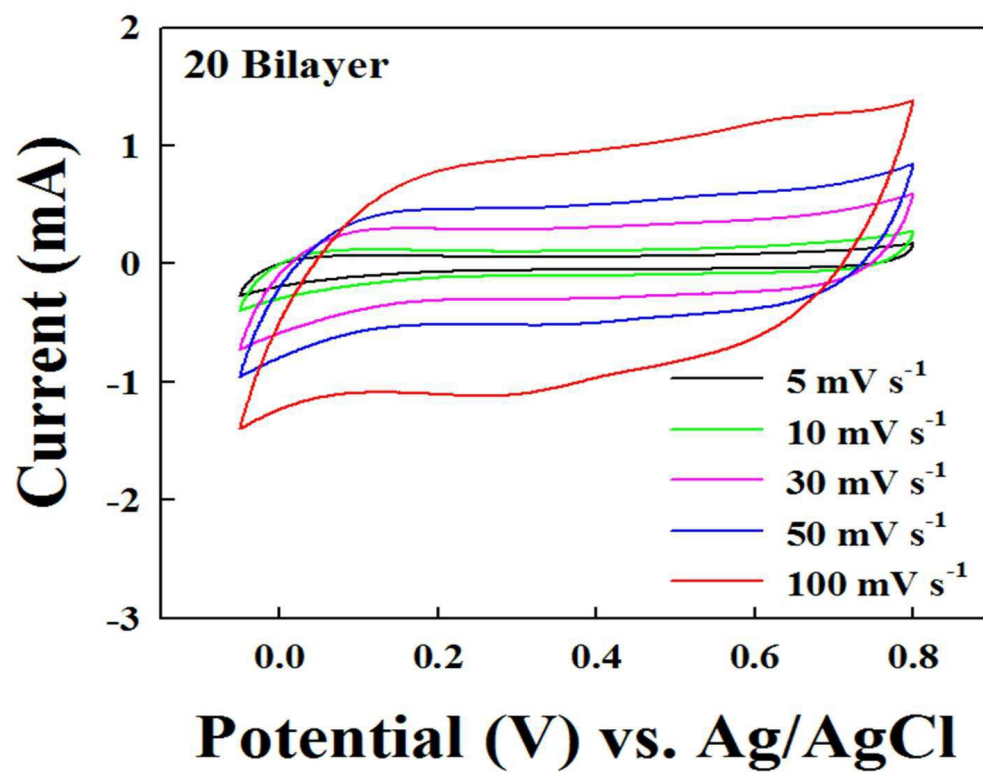
도면14



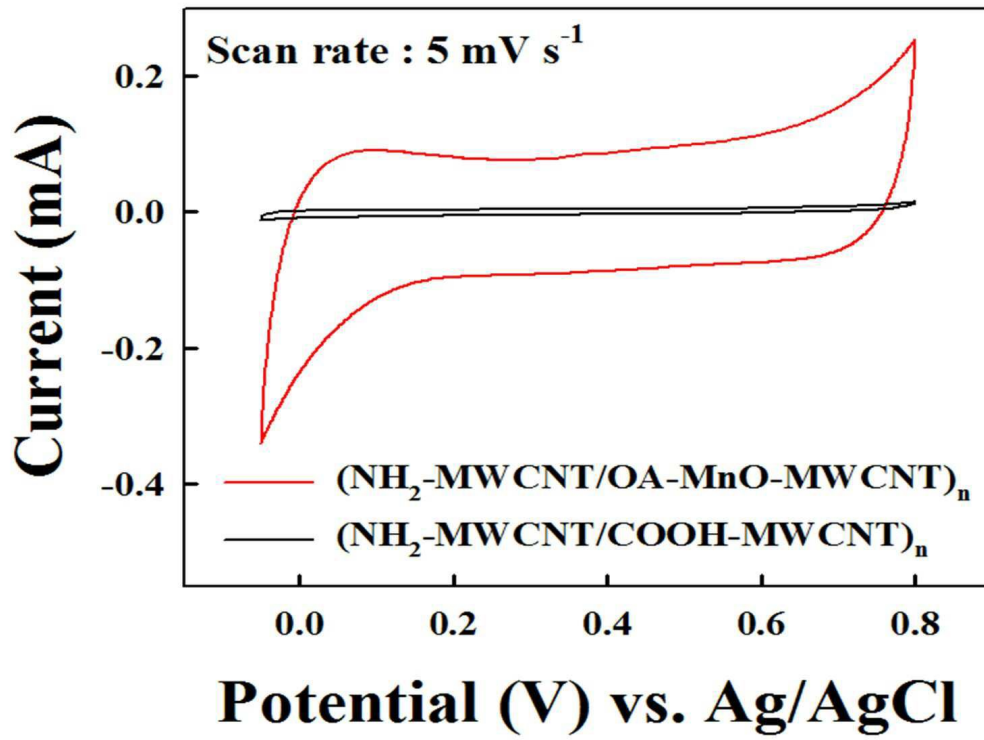
도면15a



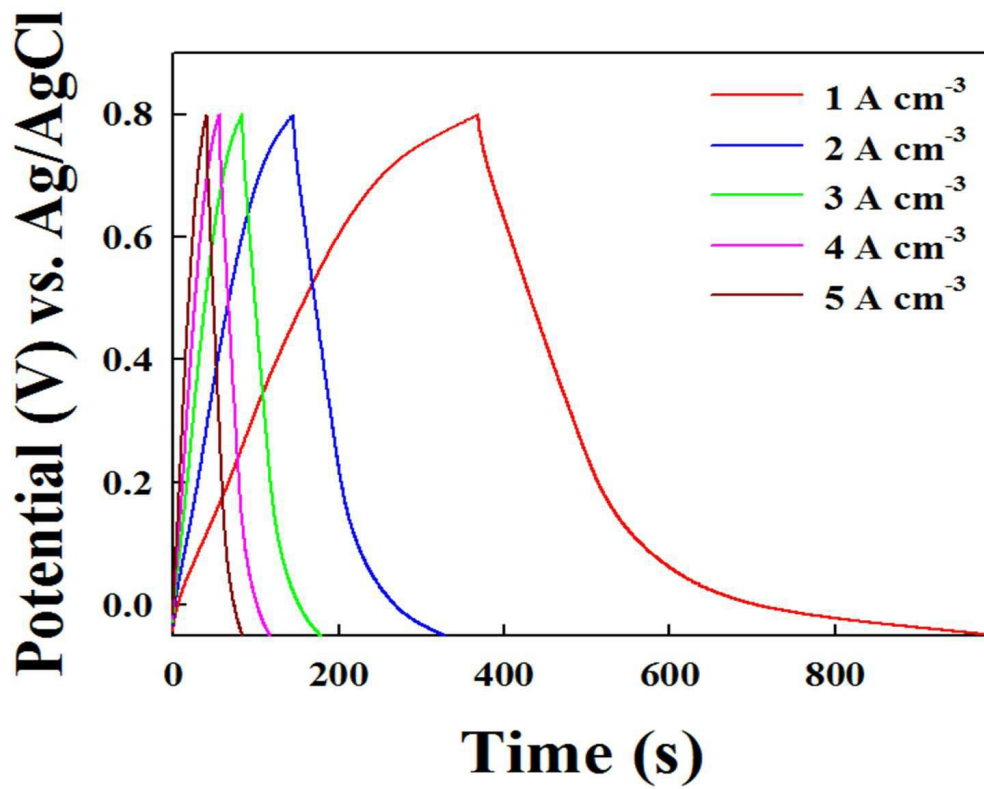
도면15b



도면15c



도면15d



도면15e

