



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월18일
(11) 등록번호 10-2375865
(24) 등록일자 2022년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/30 (2013.01) H01G 11/24 (2013.01)
H01G 11/26 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/30 (2021.01)
H01G 11/24 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2020-0117338
(22) 출원일자 2020년09월14일
심사청구일자 2020년09월14일
(65) 공개번호 10-2021-0060307
(43) 공개일자 2021년05월26일
(30) 우선권주장
1020190147499 2019년11월18일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
Layered nickel metal-organic framework for
high performance alkaline
battery-supercapacitor hybrid devices
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김중학
서울특별시 양천구 목동로 212, 717동 906호
박정태
경기도 성남시 분당구 동판교로 226, 411동 1101호(삼평동, 봇들마을4단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

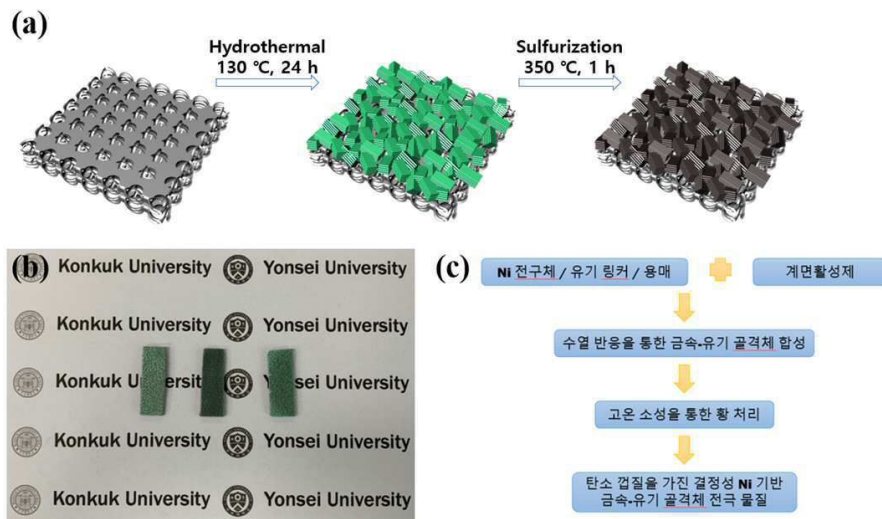
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 니켈을 포함하는 금속-유기 골격체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전극 및 에너지 저장 장치

(57) 요약

본 발명은, 지지체 상에 성장된, 니켈을 포함하는 금속-유기 골격체로서, 계면활성제를 이용하여 제조된 것이며, 황화니켈을 포함하고, 표면에 탄소 껍질이 형성된 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 및 이의 제조 방법, 이를 포함하는 금속-유기 골격체 전극 및 에너지 저장 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 금속-유기 골격체는 전기 전도도 및 비전기용량의 향상뿐만 아니라 장시간 충-방전하여도 안정성을 유지할 수 있는 효과를 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/26 (2021.01)

(72) 발명자

이창수

서울특별시 서대문구 성산로16길 5, 201호

임정민

경기도 용인시 수지구 수지로 487, 106동 1002호

(56) 선행기술조사문헌

Ultrathin two-dimensional cobalt-organic frameworks nanosheets for electrochemical energy storage

Metal-organic frameworks derived hierarchical nickel-cobalt sulfide nanosheets array on Ni foam with enhanced electrochemical performance for supercapacitor

KR1020170077692 A

KR1020170094872 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711091421
과제번호	2019R1C1C1010283
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진연구
연구과제명	양쪽 빗모양 공중합체를 이용한 전고체 에너지 저장 소자
기 여 율	1/2
과제수행기관명	건국대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711088901
과제번호	2017R1A4A1014569
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	지진 적응 면진용 자기조립 공중합체 복합체 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

지지체 상에 성장된, 니켈을 포함하는 금속-유기 골격체로서,
계면활성제를 이용하여 제조된 것이며,
황화니켈을 포함하고, 황화 소성 공정을 통해 표면에 탄소 껍질이 형성된 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 지지체는 니켈 폼, 코발트 폼, 구리 폼, 카본 클로스 또는 탄소 섬유 종이인 금속-유기 골격체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 계면활성제는 요소, 폴리바이닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈 및 플루로닉 P123으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 금속-유기 골격체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 금속-유기 골격체는 시트가 다층으로 형성된 라멜라 구조를 가지는 금속-유기 골격체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 탄소 껍질은 금속-유기 골격체에 포함된 유기 리간드에 의해 생성된 것인 금속-유기 골격체.

청구항 6

니켈 전구체, 유기 리간드 전구체 및 계면활성제를 포함하는 수용액과 지지체를 수열 반응시켜 지지체 상에 성장된 금속-유기 골격체를 제조하는 제1단계; 및
제조된 금속-유기 골격체를 비활성 기체 분위기에서 250℃ 내지 500℃ 의 온도에서 0.5 내지 3시간동안 황화 소성하는 제2단계를 포함하는 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
금속-유기 골격체를 제조하는 제1단계는 100℃ 내지 180℃ 의 온도에서 18 내지 30 시간동안 수열 반응을 하는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
금속-유기 골격체를 제조하는 제1단계에서 상기 유기 리간드 전구체는 테레프탈산, 트라이메스산, 2-메틸이미다졸, 다브코(1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane, DABCO) 및 헥사메틸렌테트라아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

금속-유기 골격체를 제조하는 제1단계에서 상기 계면활성제는 요소, 폴리바이닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈 및 플루로닉 P123으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

황화 소성하는 제2단계로 금속-유기 골격체에 탄소 껍질 및 황화 니켈을 형성하는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

황화 소성하는 제2단계는 인 또는 셀레늄을 추가로 첨가하여 소성하는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 따른 금속-유기 골격체 및 지지체를 포함하는 금속-유기 골격체 전극.

청구항 13

제12항에 따른 금속-유기 골격체 전극을 포함하는 에너지 저장 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈을 포함하는 금속-유기 골격체 및 이의 제조방법, 그리고 이를 포함하는 전극 및 고용량·고출력을 나타내는 에너지 저장장치에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 가속되는 지구 온난화와 에너지 자원 고갈로 인하여, 에너지 저장 장치에 대한 필요성이 점점 증가하고 있다. 여러 에너지 저장 장치 중에서, 슈퍼 커패시터는 빠른 충-방전 특징, 기존 커패시터보다 높은 에너지 밀도 및 배터리보다 높은 출력 밀도, 낮은 유지 비용, 넓은 작동 온도 범위 등의 다양한 이유로 최근 활발히 연구되고 있는 추세이다.

[0003] 슈퍼커패시터는 전기 이중 층 커패시터와 유사 커패시터로 크게 나뉘는데, 유사 커패시터가 전기 이중층 커패시터보다 비전기용량 (specific capacitance) 및 에너지 밀도 (energy density)가 상대적으로 높다는 장점이 있으며, 유사 커패시터와 관련하여, 전극을 구성하는 물질로 전이 금속 산화물, 전도성 고분자 등이 자주 보고되어 왔으나, 최근에는 금속-유기 골격체를 활용한 연구가 주목받고 있다.

[0004] 금속-유기 골격체(MOF)는 금속과 유기 연결체(혹은 유기 리간드)가 유기적, 규칙적으로 연결되어 있는 골격 구조체로써, 비표면적이 넓고 다공성이며 기공 크기의 조절이 용이하다는 특징을 가진다.

[0005] 한편, 전이금속 중 하나인 니켈은 3000 F/g 이상의 높은 이론적인 커패시턴스 (capacitance, 혹은 전기 용량)를 가지고, 니켈-카드뮴 전지 등 2차 전지로 활용될 만큼 전기 화학적 특성이 매우 우수한 특징을 가지고 있다. 이에, 많은 연구진들이 이를 기반으로 한 금속-유기 골격체에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다.

[0006] 하지만, 현재 개발된 니켈 기반의 금속-유기 골격체는 충분한 전기전도도를 제공하지 못하고 장시간 충-방전 시 불안정하여 유사 커패시터의 전극 소재로 사용하기에는 아직 제한이 있었다.

[0007] 따라서, 상기 문제를 해결하기 위해 전기전도도를 향상시키면서 장시간 충-방전하여도 안정적인 니켈 기반의 금속-유기 골격체에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 금속-유기 골격체의 전기 전도도 및 비전기용량을 개선시키며, 장시간 충-방전에도 안정성을 유지할 수 있는 금속-유기 골격체 및 이의 제조 방법을 제공하고, 이를 포함하는 금속-유기 골격체 전극 및 에너지 저장 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은,
 [0011] 지지체 상에 성장된, 니켈을 포함하는 금속-유기 골격체로서,
 [0012] 계면활성제를 이용하여 제조된 것이며,
 [0013] 황화니켈을 포함하고, 표면에 탄소 껍질이 형성된 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체를 제공한다.
 [0014] 또한, 본 발명은, 니켈 전구체, 유기 리간드 전구체 및 계면활성제를 포함하는 수용액과 지지체를 수열 반응시켜 금속-유기 골격체를 제조하는 제1단계; 및 제조된 금속-유기 골격체를 비활성 기체 분위기에서 250℃ 내지 500℃ 의 온도에서 0.5 내지 3시간동안 황화 소성하는 제2단계를 포함하는, 금속-유기 골격체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체는 계면활성제를 사용하고 고온의 황화 소성 공정을 거친 제조 방법을 통해, 황화니켈 및 탄소껍질을 포함함으로써, 전기 전도도 및 비전기용량의 향상뿐만 아니라 장시간 충-방전하여도 안정성을 유지할 수 있다.
 [0016] 또한, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체는 지지체 상에 인-시츄(in-situ) 로 성장시키는 방법을 통해, 전도성 물질이나 결합제의 사용을 피하여 비용 절감, 공정의 단순화 및 결합제의 저항으로 인한 성능 저하를 막을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 금속-유기 골격체를 제조하는 과정을 나타낸 모식도(도 1 의 (a) 및 (c))와 비교예 1 및 실시예 1 및 2에 따라 제조된 금속-유기 골격체를 포함하는 전극 사진(도 1 의 (b))이다.
 도 2 및 도 3은 비교예 1 및 실시예 1 및 2에 따라 제조된 금속-유기 골격체를 FE-SEM으로 촬영한 이미지이다.
 도 4는 비교예 1 및 실시예 1 및 2에 따라 제조된 금속-유기 골격체를 HR-TEM 으로 촬영한 이미지이다.
 도 5는 비교예 1 및 실시예 1 및 2에 따라 제조된 금속-유기 골격체를 FT-IR으로 분석한 결과이다.
 도 6은 비교예 1 및 실시예 1 및 2에 따라 제조된 금속-유기 골격체를 X선 광전자 분광분석(XPS)으로 분석한 결과이다.
 도 7은 비교예 1 및 실시예 1 및 2에 따라 제조된 금속-유기 골격체를 대상으로 전기화학 특성을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.
 [0019] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
 [0020] 본 발명의 제 1 양태로, 본 발명은 지지체 상에 성장된, 니켈을 포함하는 금속-유기 골격체로서, 계면활성제를 이용하여 제조된 것이며, 황화니켈을 포함하고, 표면에 탄소 껍질이 형성된 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체에 관한 것이다.

- [0021] 본 발명에서 언급되는 "금속-유기 골격체(metal-organic framework)"는 금속에 유기 리간드가 공유 및 배위 결합되어 있으며, 소정 크기의 기공(pore)이 형성되어 있는 구조체를 의미한다.
- [0022] 상기 황화니켈은 본 발명의 금속-유기 골격체 제조시 황화 소성 반응을 통해 금속-유기 골격체에 포함되어 있는 유기 리간드의 탄소가 황으로 치환되어 형성될 수 있다.
- [0023] 상기 유기 리간드는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 유기 리간드이면 제한 없이 사용할 수 있으며, 구체적으로는 테레프탈산, 트라이메스산 (1,3,5-Benzenetricarboxylic acid), 2-메틸이미다졸, 다브코 (1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane, DABCO) 또는 헥사메틸렌테트라아민 (HMT) 일 수 있다.
- [0024] 상기 지지체는 니켈 폼, 코발트 폼, 구리 폼, 카본 클로스 (carbon cloth), 또는 탄소 섬유 종이 (carbon fiber paper) 일 수 있으며, 구체적으로 니켈 폼일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체는 인-시츄(in-situ) 방법을 통해 지지체 상에 바로 성장될 수 있다.
- [0026] 상기 탄소 껍질은 비정질일 수 있으며, 금속-유기 골격체에 포함된 유기 리간드에 의해 생성될 수 있다. 하나의 예로, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체의 제조 시, 황화 소성 공정으로 황화니켈을 형성하는 과정에서, 금속-유기 골격체의 유기 리간드 내에 있던 탄소가 껍질 형태로 금속-유기 골격체의 표면에 형성된 것일 수 있다.
- [0027] 이러한 탄소 껍질은 전기 전도도가 낮은 금속-유기 골격체의 단점을 극복 시킬 뿐 아니라, 장시간 충-방전 시 발생 하는 부가적인 부피 증가 현상(swelling effect)을 억제 시켜 전극 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0028] 본 발명의 금속-유기 골격체는 계면활성제를 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 금속-유기 골격체를 제조하는 과정에서 계면활성제를 금속-유기 골격체의 전구체들과 함께 혼합한 후 용매에 용해시키거나, 용매에 전구체들을 먼저 용해시킨 후 연속적으로 첨가할 수 있다. 상기 계면활성제는 요소, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈 및 플루로닉 P123으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0029] 상기 계면활성제는 금속-유기 골격체의 반응 메커니즘은 변화시키지 않으면서, 금속-유기 골격체의 형성 과정에서 핵 형성 및 성장 과정에 영향을 미쳐 형태학적 변화를 이끌 수 있고, 이에 따라 커패시턴스 향상, 장시간 충-방전에도 안정성의 유지 등과 같은 효과를 나타낼 수 있다.
- [0030] 본 발명의 하나의 예로서, 본 발명의 금속-유기 골격체의 두께는 600nm 내지 700nm일 수 있다. 계면활성제를 이용하지 않은 금속-유기 골격체는 200 내지 400 nm 의 두께를 가진다는 점에서 제조 과정에서 첨가된 계면활성제에 의해 두께가 증가한다.
- [0031] 본 발명의 하나의 예로서, 금속-유기 골격체는 나노 시트가 다층으로 형성된 구조일 수 있으며, 구체적으로 나노 시트가 다층으로 형성된 라멜라(lamellar) 구조일 수 있다. 상기와 같은 구조는 가짐으로써 금속-유기 골격체는 넓은 표면적을 가질 수 있다.
- [0032] 본 발명의 제 2 양태로, 본 발명은, 니켈 전구체, 유기 리간드 전구체 및 계면활성제를 포함하는 수용액과 지지체를 수열 반응시켜 금속-유기 골격체를 제조하는 제1단계; 및 제조된 금속-유기 골격체를 비활성 기체 분위기에서 250℃ 내지 500℃ 의 온도에서 0.5 내지 3시간동안 황화 소성하는 제2단계를 포함하는 금속-유기 골격체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0033] 상기 니켈 전구체는 질산 니켈 수화물, 염화 니켈 수화물 또는 니켈 아세트산일 수 있으며, 예를 들어, 질산 니켈 수화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 유기 리간드 전구체는 테레프탈산, 트라이메스산 (1,3,5-Benzenetricarboxylic acid), 2-메틸이미다졸, 다브코 (1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane, DABCO) 또는 헥사메틸렌테트라아민 (HMT) 일 수 있으며, 구체적으로는 테레프탈산일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 계면활성제는 요소(urea), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 또는 플루로닉 P123 (pluronic P123) 일 수 있으며, 구체적으로 요소 또는 폴리비닐 알코올일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 제 1 단계에서 니켈 전구체, 유기 리간드 전구체 및 계면활성제를 용해하기 위해 용매를 사용할 수 있으며, 상기 용매는 디메틸폼아마이드(DMF), 이소프로필알코올, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세토니트릴, 메틸렌클로라이드, 클로로폼, 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 테트라히드로퓨란(THF), 증류수 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0037] 제 1 단계의 하나의 예로, 금속 전구체와 유기 리간드 전구체를 용매에 용해시킨 후 계면활성제를 추가로 첨가하고 용해 및 교반시킨 다음, 제조된 용액과 지지체를 수열반응시킬 수 있다.
- [0038] 제 1 단계에서 니켈 전구체 및 유기 리간드 외에 계면활성제를 추가로 첨가함으로써 금속-유기 골격체의 핵 형성과 성장 과정의 속도를 조절하거나 특정 결정면 방향의 성장을 유도 또는 저해하는 등의 효과를 통해 금속-유기 골격체가 다양한 형태를 나타낼 수 있다. 즉, 금속-유기 골격체의 크기 변화, 표면적 변화 또는 포어 크기 (pore size) 변화가 발생할 수 있고, 이는 슈퍼 커패시터 작동에 매우 중요한 전하 전달 (charge transfer)의 촉진, 전해질 이온의 침투 및 접근성 향상, 내부 저항 (internal resistance) 감소 등에 긍정적 영향을 미칠 수 있다.
- [0039] 제 1 단계의 수열 반응은 100℃ 내지 180℃의 온도에서 18시간 이상 가열하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 수열 반응은 100℃ 내지 180℃, 100℃ 내지 150℃, 또는 110℃ 내지 140℃ 의 온도에서 18시간 내지 30시간, 20시간 내지 28시간 또는 20시간 내지 26시간 동안 가열하여 수행할 수 있다.
- [0040] 제 1 단계의 수열 반응을 통해 제조된 금속-유기 골격체는 나노 시트가 적층된 층상 구조를 나타낼 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체의 제조방법은 금속-유기 골격체를 제조한 후 비활성 기체 분위기에서 250℃ 내지 500℃의 온도로 0.5 내지 3시간 동안 황화 소성시키는 제2단계를 추가로 포함한다.
- [0042] 구체적으로, 상기 황화 소성시키는 단계는 질소 혹은 아르곤 분위기에서 250℃ 내지 450℃, 250℃ 내지 400℃, 300℃ 내지 380℃ 의 온도로 0.5시간 내지 3시간, 0.5시간 내지 2시간 또는 0.5시간 내지 1.5시간 동안 소성하여 수행할 수 있으며, 예를 들어, 질소 혹은 아르곤 분위기에서 350℃ 의 온도로 1시간 소성하여 수행할 수 있다.
- [0043] 황화 소성시키는 제2단계는, 비활성 기체 분위기에서 황에 추가로 인 (phosphate), 또는 셀레늄 (selenium) 을 첨가하여 소성될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 황화 소성시키는 제2단계로, 본 발명은 금속-유기 골격체에 포함된 유기 리간드의 탄소가 황으로 치환되어 황화 니켈을 형성할 수 있으며, 금속-유기 골격체의 표면에 탄소 껍질이 형성될 수 있다.
- [0045] 본 발명은, 제 1 단계 및 제 2 단계를 통해 지지체 상에 금속-유기 골격체를 바로 성장시키는 인 시츄(in-situ) 방법으로 전극 제조 공정을 단순화하여 비용을 절감할 수 있으며, 전도성 물질 및 결합체의 사용을 피하여 결합체의 저항으로 인한 성능 저하를 막을 수 있을 뿐만 아니라 전극 물질과 지지체 사이의 긴밀한 접촉으로 보다 원활한 전자 전달을 이끌어 전기전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명은 상기 서술한 금속-유기 골격체와 지지체를 포함하는 금속-유기 골격체 전극을 제공하고, 이러한 전극을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다.
- [0047] 구체적으로, 상기 에너지 저장 장치는 수소 생산 및 저장연료 전지, 리튬 이온 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 커패시터일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 에너지 저장 장치는 슈퍼 커패시터일 수 있다.
- [0048] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 에너지 저장 장치는 상기 서술한 금속-유기 골격체 전극과 상대전극을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상대전극은 Pt/C, 또는 활성화된 탄소(Activated carbon)일 수 있다. 이때, 상대전극은 금속-유기 골격체 전극에 사용한 지지체와 동일한 지지체 상에 형성된 것일 수 있고, 일정 압력으로 압축시킨 것일 수 있다.
- [0049] 구체적으로, 상기 금속-유기 골격체 전극과 상대전극 사이에 전해질을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전해질은 수산화 칼륨 기반의 전해질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속-유기 골격체 전극과 상대전극을 접합해주는 역할을 할 수 있다.
- [0050] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0052] **실시예**
- [0053] **실시예 1**
- [0054] **제조예 1 - 니켈 기반의 금속-유기 골격체(Ni-MOF)의 합성**
- [0055] 니켈 기반의 금속-유기 골격체 (Ni-MOF)를 합성하기 위하여, 0.72 g의 질산 니켈 6수화물 (Nickel(II) nitrate

hexahydrate) 와 0.42 g의 테레프탈산 (terephthalic acid)을 증류수와 디메틸포름아마이드의 혼합 용매 60 ml (증류수 : 디메틸포름아마이드(부피비) = 1 : 2)에 균일하게 용해시켰다. 이때 (c) 계면활성제로써 0.132 g의 요소 (urea)를 첨가하여, 상기 용액과 함께 균일하게 용해되도록 교반시켰다.

[0056] 잘 용해된 상기 용액과 (d) 전극 물질 지지체로서 니켈 폼(Ni foam)을 테플론 재질의 오토 클레이브에 옮겨 24 시간 동안 130℃에서 수열 반응을 진행하였다. 니켈 폼위에 성장된 Ni-MOF에서 잔여물을 제거하기 위하여 에탄올로 여러 차례 세척 후 50 ℃ 진공 오븐에서 건조하여 금속-유기 골격체를 제조하였다.

[0057] **제조예 2 - 고온의 황화 (sulfurization) 소성 (calcination)**

[0058] 제조예 1에서 제조된 금속-유기 골격체를 비활성 기체 분위기 (질소 혹은 아르곤)의 튜브 퍼니스 (Tube furnace)에서 (a) 황 가루와 함께 1시간 동안 350 ℃ 고온 소성하였다. 이때 온도 상승 속도는 5 ℃이었다. 반응이 끝난 후 실온까지 자연스럽게 냉각시켰다.

[0060] **실시예 2**

[0061] 제조예 1에서 (c) 계면활성제로 폴리비닐 알코올 (polyvinyl alcohol, PVA) 0.132g을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 제조 방법으로 금속-유기 골격체를 제조하였다.

[0063] **비교예 1**

[0064] 제조예 1에서 (c) 계면활성제를 첨가하는 단계를 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 금속-유기 골격체를 제조하였다.

[0066] **실험예 1 - 제조된 전극의 형태 확인**

[0067] 도 2는 고온 황 소성 처리 전의 금속-유기 골격체의 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 이미지이다. 구체적으로 도 2 (a) 및 (b)는 고온 황 소성 처리 전 비교예 1의 FE-SEM 이미지이고, (c) 및 (d)는 고온 황 소성 처리 전 실시예 1의 FE-SEM 이미지이며, (e) 및 (f)는 고온 황 소성 처리 전 실시예 2의 FE-SEM 이미지이다.

[0068] 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 고온·고압의 수열반응을 통하여, 비교예 1은 나노 시트가 적층된 층상 구조를 보였고(도 2의 (a) 및 (b)), 실시예 1은 비교예 1보다 두께가 증가하였으며(도 2의 (c) 및 (d)), 실시예 2는 라멜라 구조를 형성하였다(도 2의 (e) 및 (f)).

[0069] 이는 제조예 1에 따라 금속-유기 골격체가 형성되는 과정에서 첨가된 계면활성제가 핵 형성과 성장 과정에 상호 작용을 일으켜 첨가된 계면활성제의 종류에 따라 각기 다른 형태를 형성하기 때문이다.

[0070] 구체적으로, 실시예 1의 요소는 유기 리간드를 단단히 결합시키기 위해 작용기가 다른 계면활성제와 상호작용하는 자가 인지 특성(self-recognition behavior) 때문에 금속-유기 골격체의 두께가 증가하였다. 실시예 2의 폴리비닐 알코올은 Ni^{2+} 이온과 킬레이트화를 통하여 $PVA-Ni^{2+}$ 복합체를 형성할 수 있고, 이는 구조 유도제(structure-directing agent) 역할을 하여 나노시트 사이의 간격을 형성하여 라멜라 구조를 유도할 수 있다.

[0072] 도 3은, 고온 황 소성 처리 후 비교예 1, 실시예 1 및 2의 금속-유기 골격체의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로 도 3의 (a) 및 (b)는 비교예 1의 FE-SEM 이미지이고, 도 3의 (c) 및 (d)는 실시예 1의 FE-SEM 이미지이며, 도 3의 (e) 및 (f)는 실시예 2의 FE-SEM 이미지이다.

[0073] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 350℃의 고온 소성 과정 후에도 각각의 금속-유기 골격체는 큰 구조 변형 없이 기존의 형태를 유지하였다.

[0075] 도 4는 제조예 2에 따라 고온 황 소성 처리 후의 비교예 1, 실시예 1 및 2의 금속-유기 골격체의 고해상도 투과 전자현미경(HR-TEM) 이미지이다. 구체적으로 도 4의 (a) 및 (b)는 비교예 1의 HR-TEM 이미지이고, 도 4의 (c) 및 (d)는 실시예 1의 HR-TEM 이미지이며, 도 4의 (e) 및 (f)는 실시예 2의 HR-TEM 이미지이다.

[0076] 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 비교예 1 및 실시예 1 및 2는 금속-유기 골격체의 내부에 결정성이 뚜렷한 형태를 유지하면서(도 4의 빨간 화살표 부분) 금속-유기 골격체의 표면에는 비결정성의 탄소 껍질이 형성되었다.

[0078] 도 5는 비교예 1, 실시예 1 및 2의 푸리에변환 적외선 분광분석(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 스펙트라(spectra)이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 비교예 1, 실시예 1 및 2 모두 피크 간 이동(shift)

없이 서로 동일한 위치에서 동일한 결과가 나왔다. 이로부터 실시예 1 및 2는 수열 반응을 통하여 금속-유기 골격체가 잘 합성되었을 뿐만 아니라 실시예 1 및 2에서 계면 활성제로 첨가된 Urea와 PVA가 금속-유기 골격체의 자체 형성 메커니즘을 변화시키지 않고, 오직 금속-유기 골격체의 형태만 변화시켰음을 알 수 있다.

[0080] 실험예 2 -금속-유기 골격체의 화학적 상태 및 전기화학적 성능 측정

[0081] 비교예 1, 실시예 1 및 2의 X선 광전자 분광분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 측정하여 각 비교예 1, 실시예 1 및 2의 금속-유기 골격체의 화학적 상태를 조사하였으며, 그 결과를 도 6 및 표 1에 나타내었다.

[0082] 도 6(a)의 XPS 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 비교예 1, 실시예 1 및 2의 금속-유기 골격체 모두에서 니켈(Ni), 산소(O), 탄소(C), 황(S) 등의 원소가 발견되었다.

[0083] 도 6(b)는 산화-환원 반응(redox reaction)의 주요 원소인 Ni 2p에 대한 XPS로써, 873.4 eV와 855.9 eV에서 각각 Ni 2p_{1/2} 와 Ni 2p_{3/2}에 해당하는 피크가 발견되었다. 또한, 디콘볼루션(deconvolution) 결과, Ni 2p는 Ni³⁺(855.9 eV)와 Ni²⁺(853.1 eV)로 구성되어 있으며, 비교예 1, 실시예 1 및 2의 금속-유기 골격체 모두에서 그 넓이 비율이 모두 1:1로 동일하였다. 이를 통하여 실시예 1 및 2가 계면활성제로 인한 추가적인 산화-환원 반응은 발생하지 않았고, 오로지 금속-유기 골격체의 형태만 변화시켰음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

[0084] 도 6(c)는 O 1s에 대한 XPS로써, 전형적인 금속-산소 결합(529.7 eV), 금속 탄산염 상태(metal carbonate state)(531.2 eV), 유기적인 탄소-산소(C-O) 결합(532.6 eV) 등이 발견되었다.

[0085] 도 6(d)는 S 2p에 대한 XPS로써, 161.5 eV와 162.6 eV에서 각각 S 2p_{3/2}와 S 2p_{1/2} 피크가 디콘볼루션(deconvolution)되어 나뉘어져있고, 고온 황 처리를 통하여 황이 Ni-MOF에 2가 양이온 상태로 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

[0086] 도 6(e)는 N 1s에 대한 XPS이며, 질소의 일반적인 화학 상태인 397 eV의 금속 질화물, 400 eV의 C-NH₂ 결합, 그리고 405 eV의 질화물 등의 피크 없이 해상도(resolution) 이내의 값이 측정되었다. 이를 통하여 비교예 1, 실시예 1 및 2의 금속-유기 골격체에서 질소가 존재하지 않는다는 것을 알 수 있고, 특히 질소를 포함한 요소가 첨가된 실시예 1의 MOF에서 질소가 발견되지 않았음이 주목할 만하다.

[0087] 도 6(f)는 C 1s에 대한 XPS로써, O-C=O(288.5 eV), C-O-C(286 eV), C-C(284.8 eV) 결합에 해당하는 피크가 발견되어 Ni-MOF의 유기 리간드가 서로 잘 연결되어있음을 확인하였다.

[0088] 더불어 하기 표 1에 XPS 원소 비율%(atomic ratio%)를 정리하였다. 유사 커패시터의 산화-환원 반응이 전극 표면에서 대부분 발생한다는 점을 감안하면, Ni의 원소 비율이 가장 높은 실시예 1의 전기 화학적 반응이 가장 빠를 것이라고 예상할 수 있다.

표 1

원소	원소 비율%		
	비교예 1	실시예 1	실시예 2
S 2p	7.49	6.31	6.02
C 1s	46.54	40.92	53.38
N 1s	0.86	0.84	0.21
O 1s	30.51	34.64	29.11
Ni 2p	14.6	17.29	11.27
	100	100	99.99

[0090] 본 실험예 2에서는 상기 소재 분석에 이어, 슈퍼 커패시터로써 소자 분석을 위하여 전기화학적 측정을 진행하였다.

[0091] 도 7의 (a)는 50 mV/s에서 비교예 1, 실시예 1 및 2의 CV 그래프이고, 도 7의 (b)는 5-100 mV/s 에서 실시예 1의 CV 이며, 도 7의 (c)는 5 A/g에서 비교예 1, 실시예 1 및 2의 GCD 그래프이고, 도 7의 (d)는 1-10 A/g에서 실시예 1의 GCD 그래프이며, 도 7의 (e)는 실시예 2의 사이클 안정성 테스트(cycle stability test) 결과 그래프이다.

[0092] 도 7(a)는 동일한 스캔 속도(scan rate)인 50 mV/s에서 CV(cyclic voltammetry)를 측정하였을 때, 비교예 1, 실시예 1 및 2 모두 뚜렷한 산화-환원 피크가 나타나 유사 커패시터의 특징을 잘 나타냈고, 실시예 2의 면적이 가장 넓어 비 전기 용량(specific capacitance)이 가장 높다는 것을 알 수 있다.

$$C = \frac{\int I dv}{v * m * \Delta V} [F g^{-1}] \quad \dots (\text{식 } 1)$$

[0093]

[0094] 상기 식 1에서 $\int I dv$ 는 CV 그래프의 면적, v 는 스캔 속도 (scan rate), m 은 활성 물질 무게, V 는 전압 범위 (potential window)이다.

[0095] 상기 식 1을 통하여 비 전기 용량을 계산한 결과, 비교예 1, 실시예 1 및 2는 50 mV/s에서 각각 188.8, 206.2, 394.2 F/g이 나왔다.

[0096] 도 7(b)는 실시예 2를 5-100 mV/s의 다양한 스캔 속도에서 CV를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이를 통하여 본 발명의 전극 물질이 높은 스캔 속도에서도 산화-환원이 잘 유지되고 있음을 확인하였다.

[0097] 상기 식 1을 통하여 계산하였을 때, 실시예 2는 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s의 스캔 속도에서 각각 3193.3, 1730.0, 940.4, 394.0, 211.9 F/g의 비 전기 용량을 보였다.

[0098] 도 7(c)는 동일한 5 A/g의 전류 밀도(current density)에서 충전-방전을 반복한 정전류 충방전(Galvanostatic charge-discharge, GCD) 결과를 나타낸 것이다. 도 7(a)와 마찬가지로, 동일한 전류 밀도에서 실시예 2의 방전 시간이 가장 길기 때문에 가장 높은 비 전기 용량을 가짐을 예상할 수 있다.

$$C = \frac{I * \Delta t}{m * \Delta V} [F g^{-1}] \quad \dots (\text{식 } 2)$$

[0099]

[0100] 상기 식 (2)에서 I 는 전류 밀도(current density), t 는 방전 시간(discharging time), m 은 활성 물질 무게, V 는 전압 범위(potential window)이다. 상기 식 (2)를 통하여 비 전기 용량 (specific capacitance)을 계산한 결과, 비교예 1, 실시예 1 및 2는 5 A/g에서 각각 806.0, 872.0, 1926.0 F/g이 나왔다. 도 7(d)는 실시예 2를 2-10 A/g의 다양한 전류 밀도에서 GCD를 측정한 결과이다. 이를 통하여 본 발명의 전극 물질이 높은 전류 밀도에서도 산화-환원이 잘 유지되고 있음을 확인하였다. 상기 식 2를 통하여 계산하였을 때, 실시예 2는 2 A/g, 3 A/g, 4 A/g, 5 A/g, 10 A/g의 전류 밀도에서 각각 2780.0, 2184.0, 2036.0, 1926.0, 987.0 F/g의 우수한 비전기용량을 보였다.

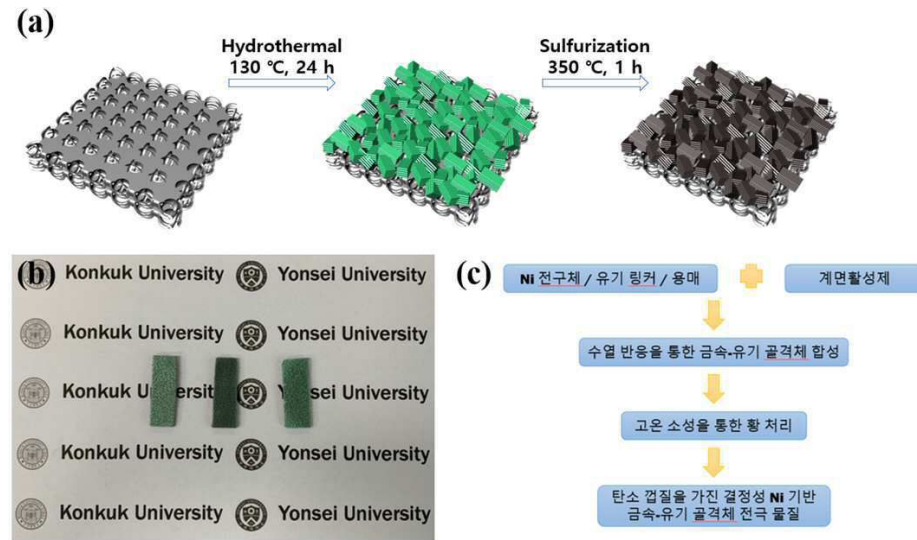
[0101] 한편, 전극의 성능 평가에서 비전기용량뿐만 아니라 장시간 운용 가능한지도 중요한 요인이다.

[0102] 비교예 1, 실시예 1 및 2 중 가장 좋은 성능을 보인 실시예 2가 성장된 전극의 장시간 반복 안정성 테스트 (stability test)를 평가하기 위해 50A/g의 일정한 전류 밀도로 GCD cycle을 반복 진행하였으며, 그 결과를 도 7(e)에 나타내었다. 실시예 2가 성장된 전극은 15,000 번의 사이클을 반복하였을 때도 처음 사이클과 비교하여 88% 성능이 유지되었다.

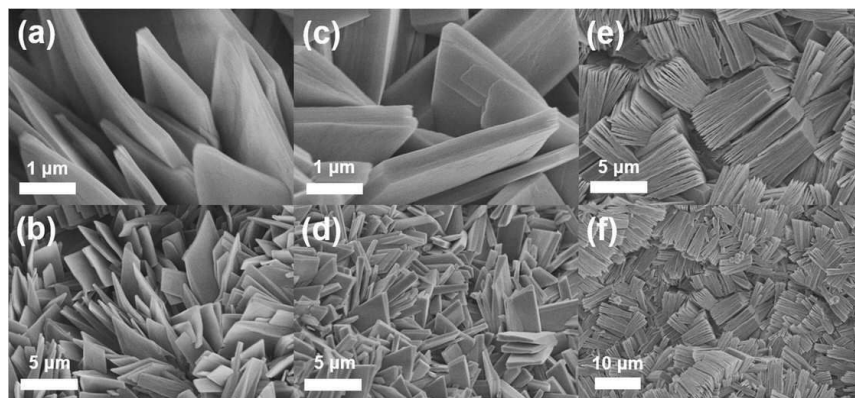
[0103] 이처럼, 실시예 2를 사용한 전극이 높은 비전기용량을 가질 뿐 아니라 이를 장시간 동안 운용이 가능함을 확인할 수 있다.

도면

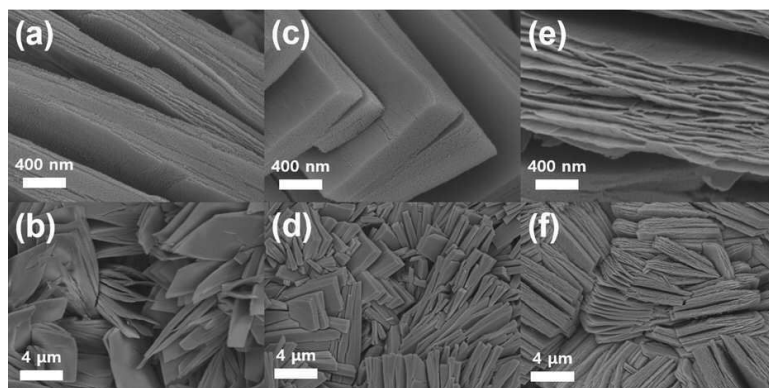
도면1



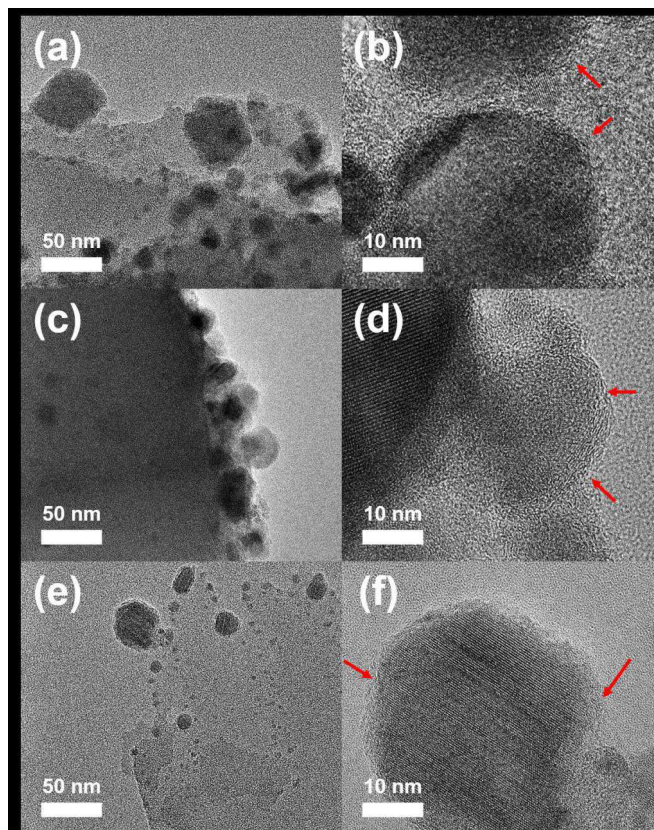
도면2



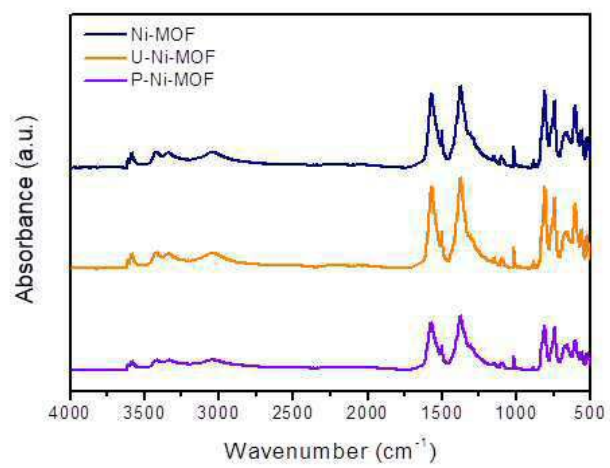
도면3



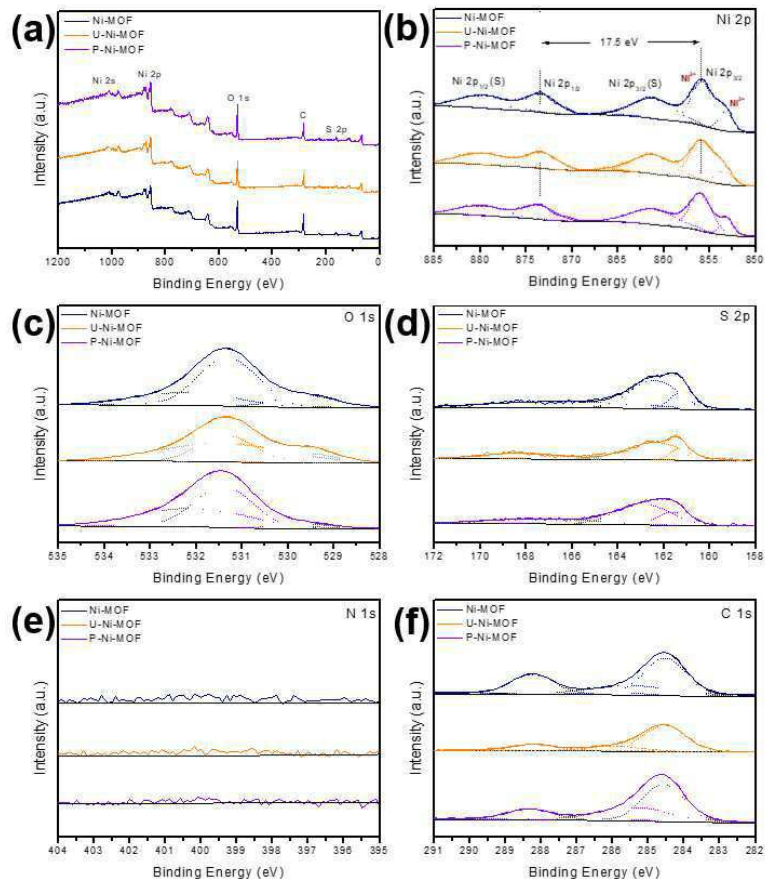
도면4



도면5



도면6



도면7

