(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0174405
(43) 공개일자 2024년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/90 (2017.01) *C01B 32/914* (2017.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01G 11/34* (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/90 (2017.08)
C01B 32/914 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2023-0073806
(22) 출원일자 2023년06월08일
심사청구일자 2023년06월08일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이재범
경기도 화성시 동탄순환대로21길 54, 1331동 204호(청계동, 동탄역 센트럴 푸르지오)
은제무와 은조쿠 은와지
대전광역시 유성구 문화원로38번길 49, 205호(궁동)
(74) 대리인
특허법인오암

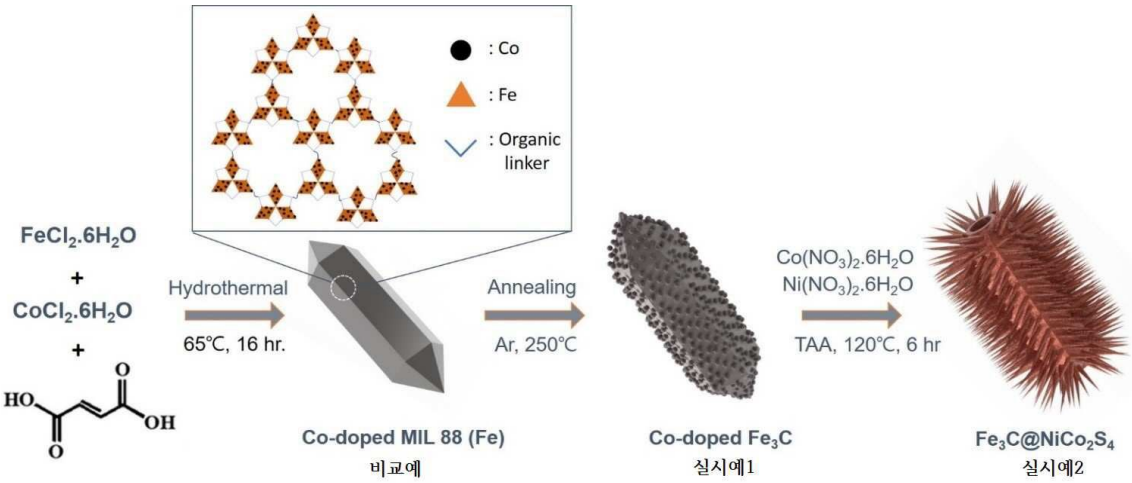
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **금속 유기 골격체를 기반으로 한 나노스파이크를 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속-유기 골격체에 기반한 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 나노복합체는 전기활성종이 내장된 탄소 지지체에 의하여 안정성 및 촉매 활성이 증가되고, 높은 비표면적을 제공하여 우수한 비축전용량을 가지며, 짧은 전자 수송 거리에 의하여 빠른 산화 환원 반응 속도를 나타내어, 첨단 슈퍼커패시터의 효율적인 전극 재료로 이용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
H01G 11/34 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
C01P 2002/82 (2013.01)
C01P 2004/11 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711186005
과제번호 2019R1A2C2007825
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 카이랄성 안정제에 따른 나노구조체의 카이랄성 변동 연구 및 물리/진단센서 응용
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711186362
과제번호 2021H1D3A2A02093126
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 해외고급과학자초빙(Brain Pool)사업
연구과제명 수소생산을 위한 마그네토플라즈모닉 광전기화학 촉매 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교
연구기간 2021.12.31 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 유기 골격체를 전구체로 하여 제조된 코발트 도핑 금속탄화물의 표면에 바늘 형상의 전이금속 황화물 나노스파이크가 사방으로 뻗어있는 침상 육각기둥 모양인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체의 금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 아연(Zn) 및 구리(Cu)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전이금속 황화물의 전이금속은 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 몰리브데넘(Mo), 루테늄(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 오스뮴(Os), 납(Pb), 금(Au), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 길이는 2㎛ 내지 5㎛인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 직경은 300nm 내지 700nm인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 비표면적은 200m^2/g 내지 300m^2/g인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 평균 기공크기가 15nm 내지 25nm인 메조 다공성 구조인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노복합체는 (031), (220), (311), (400), (440) 및 (511)의 결정면을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 라만스펙트럼 D-밴드 대 G-밴드의 상대 강도 비율(I_D/I_G)은 0.9 이상인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 나노복합체는 코발트, 철, 니켈 이온이 +3가 및 +2가의 가변 산화 상태로 존재하는 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 나노복합체를 이용한 전극의 동적 전하 저장 거동은 확산제어와 용량성 제어의 혼합 메커니즘을 가지는 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 나노복합체를 이용한 전극의 비정전용량은 1A/g에서 1800 내지 2000F/g, 20A/g에서 700 내지 800F/g인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 나노복합체를 이용한 전극의 내부 저항은 3.0 내지 3.5Ω인 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 나노복합체를 이용한 전극은 10A/g의 전류 밀도에서 5000 사이클 진행 시 90% 이상의 사이클링 안정성을 가지는 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 나노복합체를 이용하여 구성한 하이브리드 슈퍼커패시터는 10A/g의 전류 밀도에서 5000 사이클 진행 시 95% 이상의 사이클링 안정성을 가지는 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체

청구항 16

나노복합체의 제조방법으로,

육각 기둥 모양의 금속 유기 골격체를 제조하는 제1단계;

열처리를 통해 코발트가 도핑된 금속탄화물로 변형하는 제2단계;

수열방법으로 제2단계의 코발트 도핑 금속탄화물의 표면에 전이금속 황화물을 로딩시키는 제3단계;를 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 제조방법

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제1단계의 금속 유기 골격체는 전이금속 전구체를 포함하는 제1용액과 유기물 전구체를 포함하는 제2용액

을 혼합하여 제조한 것인 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 제조방법

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 전이금속 전구체는 전이금속 염화물, 전이금속 황산염, 전이금속 아세테이트 및 전이금속 아세틸아세토네이트으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 제조방법

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 유기물 전구체는 옥살산, 푸마르산, 테레프탈산, 아세트산, 글라이실알라닌 및 아데노신 이인산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 제조방법

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 제2단계의 열처리는 250℃의 아르곤 기체하에서 2시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 제조방법

청구항 21

제16항에 있어서,

상기 제3단계에서 코발트 도핑 금속탄화물과 전이금속 황화물의 중량비는 1:4 내지 1:8인 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 제조방법

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 유기 골격체를 기반으로 한 나노스파이크를 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 종래의 커패시터 전극 재료보다 현저히 우수한 비축전용량을 가지며 사이클 안정성이 향상된 전이금속 황화물을 포함하는 슈퍼커패시터용 전극 재료로 이용될 수 있는 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 맞춤형 및 착용 가능한 전자장치들이 증가하면서 무게와 부피가 작고 형성이 용이한 플렉서블 전자회로에 대한 관심이 증가하고 있다. 유연한 전자장치의 필수 구성요소는 에너지 및 전력밀도가 높은 에너지 저장장치이며, 슈퍼커패시터는 매우 높은 비정전용량을 제공할 수 있어 고에너지 저장장치를 구성하기에 적합하다. 현재까지 개발된 슈퍼커패시터의 경우 탄소계 전극 물질이 전기 이중층에 에너지를 저장함으로 비교적 높은 출력 특성을 가지고 있으나 에너지 저장량이 낮은 단점이 있으며, 비표면적과 산화 환원 반응을 동시에 이용하는 금속산화물계는 높은 축전용량을 나타내는 장점이 있으나 소재가 비싸 대량 생산이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 바인더 및 전도성 향상제의 필요성으로 인해, 현재 활성탄계 슈퍼커패시터 전극에서 높은 유연성 및 경량화를 달성하는 것은 어려운 과제이다.

[0003] 금속-유기 골격체(MOF)는 접근이 용이한 넓은 표면적, 유연한 기공 크기, 결정성 네트워크 등 고유한 특성을 가지고 있어 최근 슈퍼커패시터의 전극 재료로 사용되고 있다. 그러나, 슈퍼커패시터로서 MOF를 적용하는데 직면한 가장 큰 과제는 상대적으로 낮은 전기전도도와 전해질에서 이온 수송 용량이 감소하여 에너지 저장 및 변환 능력이 저하되는 것이다.

[0004] 전기 활성 종을 그래핀과 같은 탄소 기반 하이브리드 구조에 통합하면 각 전기 활성종의 전도성을 향상시킬 수 있으므로 나노 스케일 내에서 이온의 이동 길이를 단축할 수 있다. 불행히도, 현재 이용 가능한 대부분의 무기종/그래핀 하이브리드는 그래핀 내 노출된 활성 부위가 적기 때문에, 비정전용량이 작고 산화환원 속도가 느리다. 따라서 개선된 고성능 슈퍼커패시터를 위해 촉매 활성 부위가 노출된 통합 하이브리드를 제작하기 위한 쉽

고 일반적인 접근 방식을 설계하는 것이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2366563호

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제2012106호

(특허문헌 0003) 미국공개특허공보 제2021-0398752호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Energy Storage Materials Volume 26, April 2020, Pages 1-22

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 표면적 및 산화 환원 반응 속도를 증가시켜 우수한 비축전용량을 가지면서 사이클 안정성도 향상된, 금속 유기 골격체를 기반으로 한 나노스파이크를 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금속 유기 골격체를 기반으로 한 나노스파이크를 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체를 제공한다.

[0009] 본 발명에 따른 나노복합체는 금속 유기 골격체를 전구체로 하여 제조된 코발트 도핑 금속탄화물 표면에 바늘 형상의 전이금속 황화물 나노스파이크가 사방으로 뻗어있는 침상 육각기둥 모양인 것을 특징으로 한다.

[0010] 금속 유기 골격체의 금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 아연(Zn) 및 구리(Cu)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이며, 전이금속 황화물의 전이금속은 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 몰리브데넘(Mo), 루테늄(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 오스뮴(Os), 납(Pb), 금(Au), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함한다.

[0011] 본 발명에 따른 나노복합체를 이용한 전극의 동적 전하 저장 거동은 확산제어와 용량성 제어의 혼합 메커니즘을 가지며, 비정전용량은 1A/g에서 1800 내지 2000F/g, 20A/g에서 700 내지 800F/g을 갖는다.

[0012] 상기 나노복합체를 이용한 전극의 내부 저항은 3.0 내지 3.5Ω이고, 10A/g의 전류 밀도에서 5000 사이클 진행 시 90% 이상의 사이클링 안정성을 갖는다.

[0013] 상기 나노복합체를 이용하여 구성한 하이브리드 슈퍼커패시터는 10A/g의 전류 밀도에서 5000 사이클 진행 시 95% 이상의 사이클링 안정성을 가진다.

[0014] 본 발명에 따른 나노복합체는 육각기둥 모양의 금속 유기 골격체를 제조하는 제1단계, 열처리를 통해 코발트가 도핑된 금속탄화물로 변형하는 제2단계, 수열방법으로 제2단계의 코발트 도핑된 금속탄화물의 표면에 전이금속 황화물을 로딩시키는 제3단계를 포함한다.

[0015] 제1단계의 금속 유기 골격체는 전이금속 전구체를 포함하는 제1용액과 유기물 전구체를 포함하는 제2용액을 혼합하여 제조한다. 전이금속 전구체는 전이금속 염화물, 전이금속 황산염, 전이금속 아세테이트 및 전이금속 아세틸아세토네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함한다. 유기물 전구체는 옥살산, 푸마르산, 테레프탈산, 아세트산, 글라이실 알라닌 및 아데노신이인산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함한다.

[0016] 제2단계의 열처리는 250℃의 아르곤 기체하에서 2시간 동안 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 제3단계에서 코발트 도핑된 금속탄화물과 전이금속 황화물의 중량비는 1:4 내지 1:8이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따라 제조된 금속 유기 골격체를 기반으로 한 나노스파이크를 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체는 전기활성종이 내장된 탄소 지지체에 의하여 안정성 및 촉매 활성이 증가되고, 높은 비표면적을 제공하여 우수한 비축전용량을 가지며, 짧은 전자 수송 거리에 의하여 빠른 산화 환원 반응 속도를 나타내어, 첨단 슈퍼커패시터 적용에 있어 매우 효율적인 전극 재료로서의 잠재력을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도1은 본 발명에 따른 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도2는 비교예, 실시예1, 실시예2의 입자 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다.

도3은 비교예, 실시예1, 실시예2의 입자 구조를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과이다.

도4는 N_2-흡착/탈착 등온선 및 이에 따른 기공 크기를 계산한 결과이다.

도5는 에너지 분산 분광법(EDS) 분석을 통한 원소 매핑 결과이다.

도6은 고분해능 투과현미경(HRTEM)으로 관찰한 결과와 Fe_3C(211), $NiCo_2S_4$(311)의 평면 이미지를 고속 푸리에 변환(FFT)했을 때 주파수 신호, 푸리에 변환한 후 다시 역변환(IFFT)한 이미지 및 스펙트럼을 나타낸 결과이다.

도7은 열처리 후 X선 회절 패턴(XRD)을 관찰한 결과이다.

도8은 라만 효과에 의한 산란광 스펙트럼을 나타낸 결과이다.

도9는 고해상도 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 화학 조성과 표면 전자 상태를 조사한 결과이다.

도10은 고해상도 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 화학 조성과 표면 전자 상태조사한 결과이다.

도11은 슈퍼커패시터 전극 재료의 전기화학적 성능을 측정한 결과이다.

도12는 서로 다른 스캔 속도에서 실시예1(a) 및 비교예(b)의 CV, 실시예2에 대한 전력법칙 및 수정된 전력 법칙 플롯(c, d), 실시예2에 대한 전하 저장 메커니즘을 나타는 결과이다.

도13은 서로 다른 전류 밀도에서의 GCD 곡선 및 비정전용량을 측정한 결과이다.

도14는 5000회 사이클 진행에 따른 안정성 확인 곡선이다.

도15는 하이브리드 슈퍼커패시터 장치 제작의 개략도를 나타낸 것이다.

도16은 하이브리드 슈퍼커패시터의 CV곡선, GCD 곡선, Ragone 플롯을 나타낸 그래프이다.

도17은 다양한 전위 창에서 측정된 CV 곡선, 다양한 전류 밀도에서 측정된 GCD 곡선, 비정전용량, 실시예2의 사이클링 안정성을 확인한 결과이다.

도18은 LED 조명에 전원을 공급하는 직렬로 연결된 고체 슈퍼커패시터 장치의 광학 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 도면을 참고하여 금속 유기 골격체를 기반으로 한 나노스파이크를 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체 및 그 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0021] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0022] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0023] 본 발명에 따른 나노복합체는 금속 유기 골격체를 전구체로 하여 제조된 코발트 도핑 금속탄화물과 전이금속 황

화물을 포함하며 메조 다공성 구조를 갖는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체로서, 길이가 길고 직경이 얇은 육각기둥 모양의 금속탄화물의 표면에 바늘 형상의 전이금속황화물 나노스파이크가 사방으로 뻗어있는 침상 육각기둥 모양인 것을 특징으로 한다.

[0024] 금속 유기 골격체의 금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 아연(Zn) 및 구리(Cu)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이며, 특히 철과 코발트를 포함하는 것이 가장 바람직하다. 철 화합물은 강한 내부식성, 바람직한 안정성, 우수한 촉매 활성 등의 고유한 특성을 가지며, 코발트는 결정 격자의 붕괴를 방지하고 층간 거리를 넓혀 전극 내 전해질 이온의 확산을 향상시키는데 도움이 된다.

[0025] 전이금속 황화물의 전이금속은 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 몰리브데넘(Mo), 루테늄(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 오스뮴(Os), 납(Pb), 금(Au), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하며, 특히 니켈과 코발트를 포함하는 것이 바람직하다. 니켈과 코발트 두 금속을 서로 접합하여 만든 황화물은 그들의 산화물 대응물이나 단일금속 황화물에 비해 고차 크기에서 우수한 전기전도도를 갖는다.

[0026] 본 발명의 예시적인 구현예에서는, 상기 나노복합체의 제조방법으로, 육각기둥 모양의 금속 유기 골격체를 제조하는 제1단계, 열처리를 통해 코발트가 도핑된 금속탄화물로 변형하는 제2단계, 수열방법으로 코발트 도핑 금속탄화물의 표면에 전이금속 황화물을 로딩시키는 제3단계를 포함하는 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 제조방법을 제공한다. 전체 합성 과정을 도 1에서 모식도로 나타내었다.

[0027] 제1단계의 금속 유기 골격체는 전이금속 전구체를 포함하는 제1용액과 유기물 전구체를 포함하는 제2용액을 혼합하여 제조한다. 전이금속 전구체는 전이금속 염화물, 전이금속 황산염, 전이금속 아세테이트 및 전이금속 아세틸아세토네이트으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함한다. 유기물 전구체는 옥살산, 푸마르산, 테레프탈산, 아세트산, 글라이실알라닌 및 아데노신 이인산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함한다.

[0028] 염화철(Ⅲ)($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 100중량을 기준으로 염화코발트(Ⅲ)($CoCl_3 \cdot 6H_2O$) 0.1 내지 0.2 중량부, 푸마르산 40 내지 50 중량부를 탈이온수 5 내지 6 중량부에 투입한 뒤 초음파 처리하여 고루 분산시킨다. 이후 60℃ 내지 70℃에서 14 내지 18시간 동안 반응시킨다. 생성물을 원심분리한 뒤 세척하고 건조하면 육각 기둥 모양을 가진 나노구조체가 형성된다.

[0029] 그 다음 생성된 나노구조체를 250℃의 아르곤 기체하에서 2시간 동안 열처리하여 코발트가 도핑된 탄화철(Co-Fe_3C)로 변형한다.

[0030] 코발트 도핑 금속탄화물과 전이금속 황화물을 1:4 내지 1:8의 중량비로 반응시켜 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체를 얻는다. 더욱 상세하게는 코발트 도핑 탄화철 100중량을 기준으로 질산니켈($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 120 내지 140 중량부, 질산코발트($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 250 내지 280 중량부, 티오아세트아미드 240 내지 260 중량부를 탈이온수 30 중량부에 용해시킨다. 120℃에서 6시간 가열하여 원심분리하여 수집하고 세척하고 건조하면 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체를 얻을 수 있다.

[0031] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0033] **실시예 및 비교예**

[0034] **(비교예) 도핑되지 않은 금속탄화물의 합성**

[0035] 542mg의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$를 242mg의 푸마르산을 함유하는 탈이온수(deionized water) 30mL에 용해시키고 전체 용액을 10분 동안 초음파 처리하였다. 용액을 50mL 오토클레이브에 옮기고 65℃에서 16시간 동안 가열하였다. 생성물을 원심분리로 회수하여 탈이온수로 3회 세척하고, 60℃ 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후, 250℃ 아르곤 기체하에서 2시간 동안 열처리하였다.

[0037] **(실시예1) 코발트 도핑된 금속탄화물의 합성**

[0038] 542mg의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 0.01 ~ 0.1mmol의 $CoCl_3 \cdot 6H_2O$를 242mg의 푸마르산을 함유하는 탈이온수 30mL에 용해시키고 전체 용액을 10분 동안 초음파 처리하였다. 용액을 50mL 오토클레이브에 옮기고 65℃에서 16시간 동안 가열하였다. 생성물을 원심분리로 회수하여 탈이온수로 3회 세척하고, 60℃ 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후, 250℃ 아르곤 기체하에서 2시간 동안 열처리하였다.

[0040] **(실시예2) 금속탄화물/전이금속황화물 나노복합체의 합성**

[0041] 코발트 도핑된 금속탄화물 100mg, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 130mg, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 265mg 및 티오아세트아미드 250mg을 탈이온수 30mL에 용해시키고 30분 동안 교반하였다. 용액을 50mL 오토클레이브에 옮기고 120℃에서 6시간 동안 가열하였다. 생성물을 원심분리하여 수집하고 탈이온수 및 에탄올로 3회 세척하고 60℃에서 6시간 동안 건조시켰다.

[0043] **(실험예1) 합성된 소재의 외형 관찰**

[0044] 비교예 및 실시예1, 실시예2에 의해 합성된 샘플을 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 입자 구조를 촬영하였다.

[0045] 도2의 SEM 이미지를 살펴보면, 비교예(A)는 길이가 2.5 내지 3.6㎛이고, 직경이 약 500nm인 다양한 크기의 육각기둥 형상을 나타내었다. 코발트 도핑 시(B) 길이가 길고 직경이 얇은 균일하고 단분산된 육각기둥 형상이 관찰되었다. 실시예2의 평균 길이는 비교예보다 약간 증가한 2㎛ 내지 5㎛의 범위를 가지며, 평균 직경은 300nm 내지 700nm이다. 열처리는 막대 형태에 영향을 미치지 않았으나, 금속유기골격체 내 유기 링커는 탄소로 전환되어, 표면이 거친 코발트-도핑된 철 탄화물(Co-Fe_3C)을 형성하여 나노스파이크의 성장을 위한 기질 역할을 하였다. 황 공급원 및 식각액 역할을 하는 TAA를 처리한 후에는 바늘 형상의 $NiCo_2S_4$ 나노스파이크가 코발트 도핑된 철 탄화물의 표면에 사방으로 뻗어있는 것을 확인할 수 있다(C). 이는 도3의 TEM 이미지에서도 동일한 패턴으로 나타났다.

[0046] Fe_3C의 표면에 생성된 높은 다공성 네트워크는 효율적인 전자 수송을 위한 고속 경로를 구축할 수 있는 전도성 표면을 제공한다. 반면, $NiCo_2S_4$ 스파이크는 백본으로 작용하고 전자의 원활한 흐름을 위한 채널을 제공한다. 이와 같이 기판상의 Fe_3C와 밀접한 접촉을 갖는 고도로 정돈된 $NiCo_2S_4$ 스파이크들은 전해질에서 전자전달 및 이온 확산에 유리한 다공성 네트워크를 형성한다. $NiCo_2S_4$ 스파이크는 Fe_3C 상에 균일하게 형성되고, 속이 빈 튜브상 구조로 함께 연결되어 있어, 개별 $NiCo_2S_4$보다 다중 전자 수송을 위한 효과적인 경로 역할을 한다. $NiCo_2S_4$ 스파이크의 팁은 전자 축적을 위한 촉매 부위를 제공할 수 있고 빠른 가역 패러데이 반응을 위한 높은 표면적을 제공할 수 있다. 따라서, 제조된 전기 활성 물질은 패러데이 산화환원반응에 효율적으로 관여하고, 그 이용률을 향상시킬 수 있는 고유한 특성을 나타낸다.

[0048] **(실험예2) 합성된 소재의 표면 구조 관찰**

[0049] BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법은 촉매 활성에 영향을 미치는 요인으로 나노구조물의 표면적을 얻기 위해 사용되었다. N_2 흡착-탈착 실험에서 얻은 결과를 나타내는 도4를 살펴보면, 실시예2가 다른 두 샘플 (실시예1 및 비교예의 경우 99.95 m^2/g 및 60.33 m^2/g)과 비교하여 250.56 m^2/g의 가장 높은 BET 표면적을 나타내는 전형적인 III형 흡착 등온선을 보여준다.

[0050] 또한, 실시예2는 17nm, 19nm, 22nm, 24nm 등 BET 기공 크기의 분포가 뚜렷하고, 평균 15 내지 25nm 크기의 기공을 갖는 것이 확인되었다. 상대적으로 높은 비표면적과 적절한 메조 기공을 가진 메조 다공성 구조는, 전기활성 부위가 상당히 풍부해지고, 전하 수송을 위한 확산 경로가 짧아, 전기화학적 성능이 향상된다.

[0052] **(실험예3) 합성된 소재의 구조적 특성분석**

[0053] 에너지 분산형 X선 분석(EDX)과 결합된 SEM 이미지는 Zeiss Sigma 500 시스템(Oxford Instrument)을 사용하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 Perkin Elmer-570 분광 광도계를 사용하여 획득하였다. 도5에 나타난 바와 같이, 실시예2에서 Fe, Ni, Co, C, S를 매핑하였을 때 모두 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 원소 라인 스캐닝 결과, 껍질에는 Co, Ni 및 S가 풍부하고 코어에는 Fe 및 C가 풍부하다는 것이 확인되었다. 코발트가 도핑되지 않은 상태에서 제조된 $NiCo_2S_4$ 종의 생성물은 응집된 구형 나노입자만 형성하기 때문에, 나노스파이크의 성장은 코발트가 도핑된 경우에만 가능하다는 점에 유의해야 한다.

[0054] 실시예2의 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지와 HRTEM의 강조 표시된 영역에서 얻은 해당 고속 푸리에 변환(FFT) 및 역 FFT(IFFT)가 도6에 나와 있다. 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 분석은 20kV에서 작동하는 미국 FEI G2 Tecnai를 사용하였고, Gatan 디지털 마이크로그래프 소프트웨어를 사용하여 샘플의 평면 간 거리를 계산하였다. 도6A의 0.28nm 및 도6C의 0.21nm인 격자 줄무늬는 각각 $NiCo_2S_4$ 및 Fe_3C의 (311) 및 (211) 격자면에 해당한다.

[0055] 실시예1과 실시예2의 XRD 패턴은 Cu Kα 방사선을 갖는 Bruker D8 Advance 회절계를 사용하여 획득하였고 그 결과를 도7에 나타내었다. 코발트가 도핑된 탄화철의 열처리 시, 눈에 띄는 피크는 Fe_3C(031)의 전형적인 특성 피크인 45° 부근에서 눈에 띄게 관찰되었으며, 이는 금속 유기 골격체로부터 Fe_3C를 형성하기 위한 유기 링커와 Fe의 부착을 보여준다. 탄소의 주목할 만한 회절 피크는 20-25.3° 부근에서 관찰될 수 있다. 실시예2에 대해 26.8°, 31.5°, 38.1°, 50.4° 및 55.2° 부근에서 관찰된 회절 피크는 입방정계 $NiCo_2S_4$(JCPDS#20-0782)의 (220), (311), (400), (511) 및 (440) 결정면에 해당한다.

[0056] 비교예 및 실시예1, 실시예2의 구조적 결함 정도는 라만 분광법으로 조사하여 도8에 나타내었다. 라만 스펙트럼에서 D 밴드의 특성 피크는 1330 내지 1370cm^{-1}에서 관찰되었고, 이는 무질서한 비정질 탄소의 존재와 관련이 있을 수 있으며, G 밴드는 흑연 탄소 원자의 접선 진동과 연결된 1564 내지 1598cm^{-1} 사이에서 관찰되었다. 이러한 촉매에 존재하는 결함 정도에 대한 정성적 비교 정보는 D-밴드 대 G-밴드의 상대 강도 비율(I_D/I_G)에서 얻을 수 있다.

[0057] I_D/I_G 값이 높을수록 촉매에 의해 발생하는 결함이 많다는 것을 나타낸다. 물질에 대해 관찰된 I_D/I_G 값은 실시예2(1.05) > 실시예1(0.81) > 비교예(0.72)의 순서이며, 이는 Fe_3C 표면에서 $NiCo_2S_4$ 나노스파이크의 성장 후에 더 많은 결함 부위가 존재함을 의미한다. 일반적으로 D 밴드는 무질서한 탄소와 결함의 원인이 되는 반면, G 밴드는 sp2 결합된 탄소 원자의 진동과 관련될 수 있다. 본 발명에서도 비교예에 비해 실시예1 및 실시예2에서 D-밴드의 상당한 점진적 향상이 관찰되었다.

[0058] X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 도9와 같이 화학 조성과 표면 전자 상태를 조사하였다. XPS는 Al Kα =1486.6eV의 excitation source를 가진 Thermo Fisher Scientificc K-Alpha X-ray 광전자 분광기를 사용하여 측정하였다. 결합 에너지는 탄소의 1s 오비탈 라인을 284.80eV로 참조하여 수정하였다.

[0059] XPS 조사 스펙트럼은 각각의 결합 에너지에서 C, Fe, Co, Ni 및 S의 존재를 보여준다. 실시예2에 대한 고해상도 XPS는 Fe, Co 및 Ni 스펙트럼의 2p 스펙트럼이 두 개의 스핀 궤도 이중선뿐만 아니라 두 개의 셰이크업 위성("Sat."으로 지정됨)으로 분리될 수 있음을 보여준다. Co $2p_{3/2}$에 대한 첫 번째 이중선 피크는 780.2 및 782.6 eV에서 관찰되었으며, 두 번째 이중선은 795.4 및 797.3 eV에서 관찰되었다. Ni 2p에 대한 결합 에너지는 $2p_{3/2}$의 경우 855.2와 857.3 eV, $2p_{1/2}$의 경우 873.8과 876.9 eV에서 확인되었다. 마찬가지로, Fe의 첫 번째 이중선 $2p_{3/2}$는 710.4 및 713.1eV에서 관찰되었으며, $2p_{1/2}$의 높은 결합 에너지는 723.4 및 725.5 eV에서 나타난다. Fe, Co 및 Ni에 대한 이러한 이중 피크 쌍은 +3 및 +2의 가변 산화 상태가 존재함을 나타낸다. 도10을 살펴보면, 실시예1의 Co 2p는 782.5 및 787.6 eV에서만 스핀 궤도 이중선 피크를 나타내는데, 이는 코발트가 주로 황화 과정에서 +3으로 산화되는 +2의 낮은 산화 상태에 있음을 시사한다. 707.9($2p_{3/2}$) 및 721.6 eV($2p_{1/2}$)에서 관찰된 비교예에서 Fe 2p의 결합 에너지는 Co로 도핑한 후 각각 710.1 및 725.6 eV로 크게 이동하였으며, 이는 도핑에 따른 결함의 도입에 기인한 것으로 볼 수 있다.

[0061] **(실험예4) 합성된 소재로 구성한 전극의 전기화학적 특성분석**

[0062] 전기화학적 측정은 3M KOH 수용액을 전해질로 사용하여, 실온에서, 표준 3전극 셀 설정으로 전기화학적 워크스테이션(CHI660E)을 사용하여 수행하였다. 얻은 전극 재료를 작업 전극으로 Ni foam(Selectrode = 1 x 2 cm^2, 비교예 4.2mg, 실시예1 5.4mg, 실시예2 4.8mg)에 코팅하였으며, 상대전극과 기준전극으로 각각 Pt 와이어와 포화 염화은(Ag/AgCl)을 사용하였다. EIS 측정은 100kHz에서 0.1Hz까지 스위핑 주파수로 정전압(5mV 진폭)에서 측정되었다. 비정전 용량(C) 및 쿨롱 효율(η)은 다음 방정식으로부터 계산되었다.

[0063] $C_s = (I \times t)/(m \times \triangle V) = (i_m \times t)/\triangle V$ (3),

[0064] $\eta = \triangle t_d/\triangle t_c$ (4),

[0065] 여기서 i_m = I/m은 방전 전류 밀도(A/g)를 나타내고, t는 방전시간(s)을 나타내고, △V는 방전 과정에서 적용되는 전위창(V)을 나타낸다. $\triangle t_c$는 충전 시간, $\triangle t_d$는 방전시간이다.

[0066] 전극 재료의 전기화학적 특성은 순환 전압 전류법(CV), 정전류 충전-방전(GCD) 및 순환 안정성 측정법을 사용하여 조사되었으며 -0.1V ~ 0.5V의 전위 창에서 얻은 전극 재료의 CV 곡선을 도11의 A에 나타내었다. 비교를 위해, 동일한 전위창 및 10mV/s의 스캔 속도에서 Ni 폼 전극의 CV 곡선도 표시한다. 참고로 NF 전극의 CV 곡선은 거의 직선을 형성하며, 이는 정전용량에 대한 NF의 기여가 무시할 수 있을 정도임을 나타낸다. 실시예1의 통합 CV 면적은 비교예보다 크므로, 도핑 시 전극의 면적 용량이 크게 향상되었음을 알 수 있다. 유사하게, 실시예2는 가장 높은 통합 CV 면적을 보였으므로 우수한 전기 촉매 잠재력을 가지고 있다.

[0067] 서로 다른 스캔 속도에서 준비된 재료의 CV 모양(도11B)은 패러데이 산화환원 반응의 발생과 전극 재료의 뚜렷한 유사 용량 전위를 나타낸다. 이러한 산화환원 반응은 주로 Co^{2+}/Co^{3+}, Co^{3+}/Co^{4+} 및 Ni^{2+}/Ni^{3+} 전이의 가역적 과정에 기인할 수 있다. 전류 밀도는 스캔 속도가 증가함에 따라 환원전극 피크가 환원전극 방향으로 이동하고 산화전극 피크가 산화전극 방향으로 이동함에 따라 점진적으로 증가하며, 이는 전기 활성 물질과 전해질 사이의 빠른 패러데이 가역 반응의 계면 발생을 시사한다. 나노스파이크의 동적 전하 저장 거동을 조사하기 위해 피크 전류(i)와 스캔 속도(v) 사이의 관계를 사용하여 표현 $i=a v^b$를 분석했다. 여기서 a와 b는 변수를 나타내며, b는 로그(i) 대 로그(v)의 기울기에서 얻을 수 있다. 이 메커니즘은 b 값이 0.5이면 확산제어 메커니즘이라 하고 b 값이 1.0이면 용량성 제어 메커니즘이라 한다. 수정된 전력 법칙은 방정식 (1) 및 (2)를 사용하여 용량성 유형($k_1 v$) 및 배터리 유형 확산 제어($k_2 v^{½}$) 메커니즘에 의해 저장된 명시적 전하량을 정량화하기 위해 현재 피크 영역에서 활용될 수 있다.

[0068] $i=k_1 v+k_2 v^{½}$ (1)

[0069] $i/v^{½} = k_1 v^{½}+k_2$ (2)

[0070] 여기서 i, v, k1 및 k2는 각각 전류, 스캔 속도 및 두 개의 상수를 나타낸다. log(i) 대 log v(도12c)의 그래프에서 실시예2 전극은 산화 및 환원 전류 프로세스에서 얻은 0.60 및 0.72의 b 값을 보여 전극의 확산 지배 및/또는 혼합 전하 저장 메커니즘을 시사한다. 마찬가지로, $i/v^{½}$ 대 $v^{½}$의 선형 맞춤 그래프(도12d)를 표시하여 얻은 기울기와 절편은 각각 k_1 및 k_2 값을 나타내므로 용량성 및 확산제어 전하 저장 기여도의 부분은 방정식 (1)로부터 계산하였다. 얻어진 결과는 확산제어 메커니즘이 10-50mV 사이의 전위 창에서 99.1 - 98.0%의 전류 기여로 실시예2에서 프로세스를 지배한다는 것을 보여주었다(도12e). 관찰된 확산제어 메커니즘은 나노스파이크 내의 다공성 네트워크 및 결함이 풍부한 부위에 의해 도움을 받는 OH^-이온의 빠른 침투에 기인할 수 있다.

[0071] 재료의 정전류 충전/방전 곡선은 도11c와 도13에 표시되어 있다. 전위 시간 곡선은 모든 전류 밀도에서 거의 대칭인 비선형 충전/방전 곡선을 나타냈으며, 이는 높은 가역적 산화 환원 반응에서 발생하는 높은 쿨롱 효율을 나타낸다. 도핑되지 않은 비교예에 비해, 도핑이 증가할수록 방전시간 및 비정전용량이 꾸준히 증가하였으며, 0.1mmol 도핑으로 1A/g에서 가장 긴 충방전 시간을 달성하였다(도13a, 도13b). 그러나 결함이 풍부한 실시예2는 실시예1 또는 비교예(도13c, 도13d)보다 더 긴 방전시간과 비정전용량을 보여 향상된 전하 저장 잠재력을 보여주었다. 0~0.4 V의 전위 범위에서 1~20 A/g의 다양한 전류 밀도에서의 GCD 플롯은 높은 전류 밀도에서도 평탄준

위 영역을 명확하게 나타내며, 물질의 더 빠른 전하 전달 성능과 효율적인 전기화학적 가역성을 나타낸다(도11C, 도13e, 도13f).

[0072] 전극 재료의 비정전용량(도11D)에서 실시예2는 '1A/g에서 1894.2F/g' 부터 '20A/g에서 784.0F/g' 범위의 비정전용량으로 우수한 성능을 보여, 20배 증가된 전류 밀도와 58.62%의 용량을 유지할 수 있으며, 이는 재료의 효율적인 성능을 보여준다.

[0073] 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 이용하여 전극 재료의 전자전달속도를 조사하였다. 도11E와 같이 EIS는 고주파 영역에서는 무시할 수 있는 반원을 나타내고 저주파 영역에서는 기울어진 선형 라인을 보여준다. 저주파에서 이 선형 부분은 전해질에서 이온의 확산과 연관될 수 있다. 고주파 영역의 실축 절편은 전해액의 전극/이온 저항에서 발생하는 내부 저항(Rs)을 나타낸다. 실시예2, 실시예1 및 비교예의 내부 저항(Rs) 값은 각각 3.2, 4.5, 5.2Ω이다. 실시예2의 낮은 내부 임피던스는 풍부한 산화 환원 반응을 촉진하고 용량성 특성을 향상시키는데 기여하며, 이는 GCD 분석과 일치한다.

[0074] 사이클 안정성은 전극 재료가 실제 적용에 적합한지를 보여주는 중요한 지표이다. 실시예2 샘플의 사이클 안정성은 5000 사이클 동안 10A/g의 전류 밀도에서 측정되었다. 이 물질은 92.5%의 효율적인 사이클링 안정성과 98.7%의 우수한 쿨롱 효율을 나타내었다. 안정성 시험 전후의 샘플의 SEM 이미지는 물질의 구조가 5000 사이클 이후에도 눈에 띄게 열화되지 않았음을 나타낸다(도14).

[0076] **(실험예5) 하이브리드 슈퍼커패시터의 제작 및 전기화학적 특성분석**

[0077] 하이브리드 소자의 전기화학적 성능은 식 5를 이용하여 양극과 음극의 질량 균형을 통해 얻었다.

[0078] $m_+/m_-=(C_-\triangle V_-)/(C_+\triangledown V_+)$ (5)

[0079] 여기서 m_+ 및 m_-는 양극재와 음극재의 질량이고, C_+ 및 C_-는 양극 및 음극의 비정전 용량이며, V+ 및 V-는 각각 양극 및 음극 재료의 전위창이다. 에너지 밀도(E)와 전력 밀도(P)는 방정식 (6)과 (7)로부터 계산되었다.

[0080] $E=C\triangle V/2\times3.6$ (6)

[0081] $P=3600E/\triangle t_d$(7)

[0082] 본 발명에서는 배터리형 환원전극으로 실시예2의 나노파이크를, 커패시터형 산화전극으로는 2D 질소 도핑 탄소 나노섬유(N-CNF)를 사용하여, 분리막 역할을 하는 Whatman 셀룰로오스 여과지와 수성 알칼리성 전해질(3M KOH) 몇 방울을 포함하여 도15의 도식화에 나타난 바와 같이 하이브리드 슈퍼커패시터를 구성하였다. 환원전극 물질인 실시예2는 산화 환원 활성 부위에 전해질 이온의 빠른 접근과 깊은 침투를 제공하며 N-CNF의 다공성 구조는 구조 내에서 전하 이동을 향상시킨다. 환원전극의 산화전극에 대한 질량 균형은 방전 곡선에서 구하였다. 실시예2(-0.1~0.5V)와 CNF(-0.8~0V)의 CV 전위를 기반으로(도16A), 서로 다른 전위창에서 일련의 CV 스캔을 실행하여, 전극 재료의 작동을 위한 최적 전위창을 결정하였다(도17a). CV 분석 결과, 전압이 0에서 1.3V로 확장될 때 CV 곡선에서 분극이 관찰되어 비가역적 반응 또는 전해질 분해를 확인하였다. 하이브리드 슈퍼커패시터의 최적 전위창은 0~1.2V 범위로 결정된다. 10~50mV/S의 다른 스캔 속도에서 전극 재료의 CV 곡선은 뚜렷한 산화환원 피크와 함께 왜곡된 CV 곡선을 나타냈으며, 이는 0~1.2V에서 구성된 하이브리드 슈퍼커패시터의 패러데이 및 전기화학적 이중층 정전용량에서 발생하는 이중 정전용량 거동을 시사하였다(도16B). CV 곡선의 형태는 높은 스캔 속도에서도 유지되어, 우수한 전기화학적 가역성과 소자 내 전자전달력을 확인할 수 있었다. 서로 다른 전류 밀도에서 상기 하이브리드 슈퍼커패시터의 정전류 충전/방전 곡선은 도16C에 나와 있다.

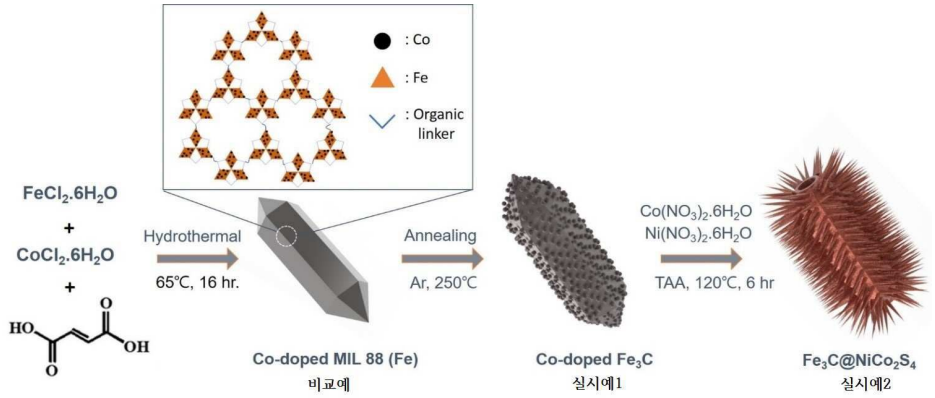
[0083] 상기 하이브리드 슈퍼커패시터의 비선형성 곡선은 두 물질의 통합을 나타낸다. 방전 곡선과 활물질의 총 질량을 기준으로 제작된 하이브리드 전극은 전류 밀도 범위에서 50.2% 정전 용량 유지율로 전류 밀도 1, 2, 4, 7 및 10 A/g 에서 255.5, 200, 170.9, 146.4 및 127.3 F/g의 비정전용량을 전달할 수 있는 전위를 가지고 있다(도17b). 도16D는 Ragone 플롯에 표시된 대로 조립된 장치의 전력과 에너지밀도 간의 관계를 나타낸다. 1A/g의 전류 밀도를 사용할 때 장치는 795.5 W/kg의 전력 밀도에서 62.98 Wh/kg의 높은 에너지밀도를 전달한다는 것을 알 수 있다. 에너지밀도는 전류 밀도를 10배 증가시킨 후에도 여전히 26.33Wh/kg에 도달할 수 있으며 최고 출력 밀도인 6834W/kg을 달성할 수 있다. 본 연구에서 조립된 장치는 Regone 플롯(도 16D)에 나타난 바와 같이, 최근 보고된 니켈-코발트 기반 하이브리드 슈퍼커패시터와 비교하여 우수하거나 유사한 전력 및 에너지밀도를 나타낸다.

[0084] 직렬로 연결된 두 개의 제조된 하이브리드 장치는 적색 발광 다이오드(LED)에 전력을 공급할 수 있었고, 이 장

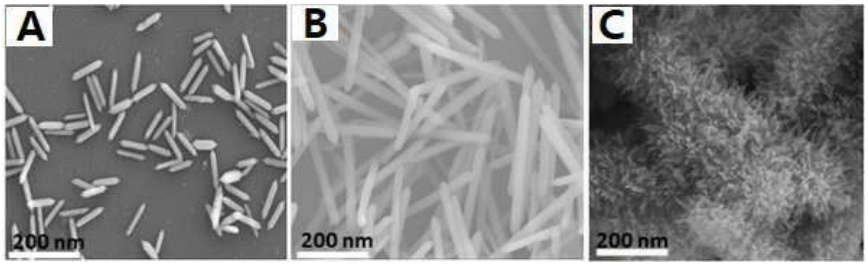
치가 에너지 저장에 실질적으로 적용될 가능성을 보여주었다(도18). 장치의 사이클 수명은 하이브리드 장치의 잠재적인 장기 적용을 입증하기 위해 5000 사이클에 걸쳐 10A/g에서 조사되었다. 도17c에 나타난 바와 같이, 이 장치는 원래 용량의 95.2%를 유지할 수 있고, 98.5%의 쿨롱 효율을 달성할 수 있어, 장기 사용에 있어서 소자의 적합성을 확인할 수 있다. 또한, 사이클링 안정성을 평가하기 전과 평가한 후의 EIS 측정 결과에는 현저한 차이가 없다.

도면

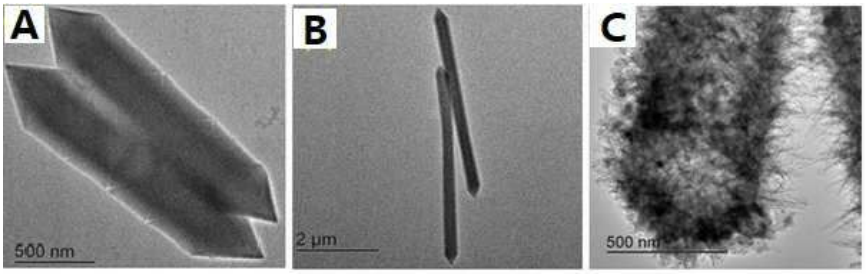
도면1



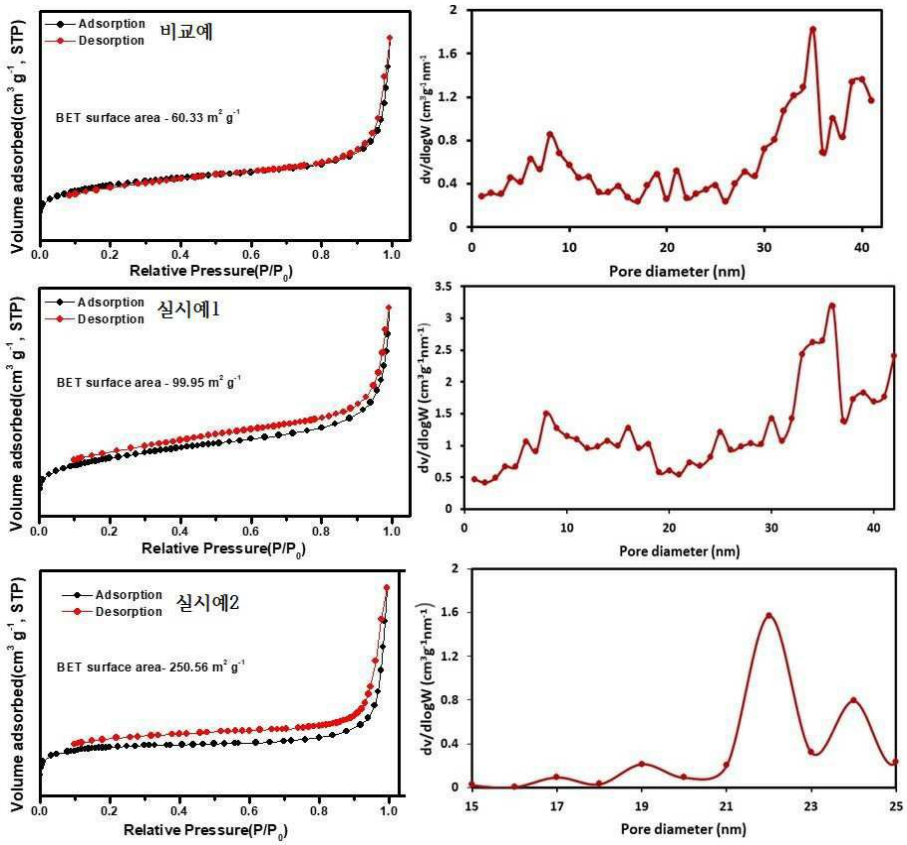
도면2



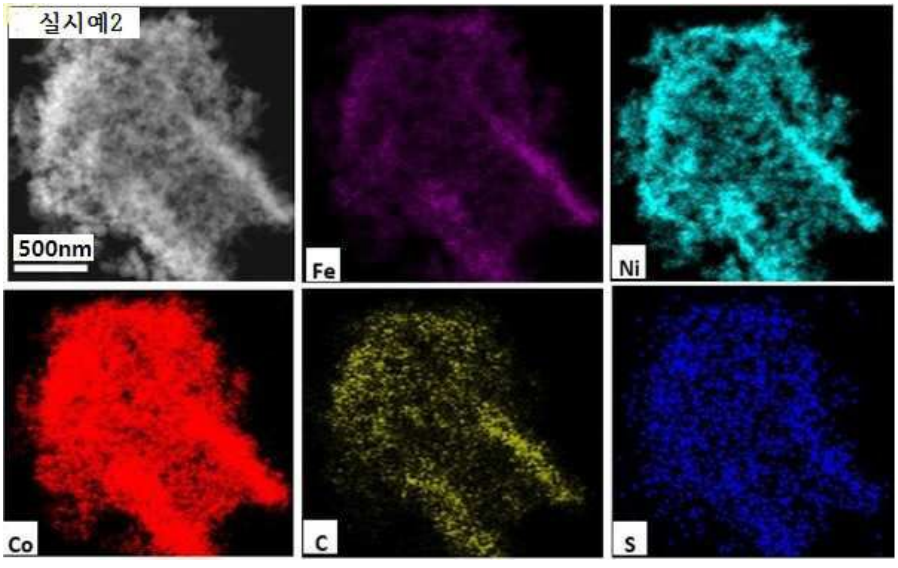
도면3



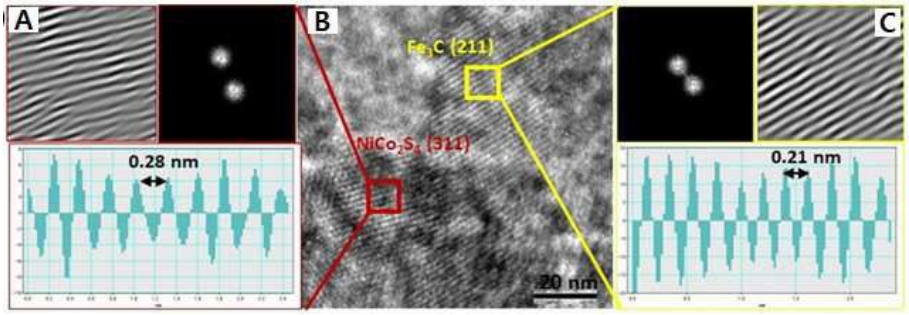
도면4


Adsorption
Desorption
비교예
BET surface area - 60.33 m² g⁻¹
Volume adsorbed(cm³ g⁻¹, STP)
Relative Pressure(P/P0)
dv/dlogW (cm³g⁻¹nm⁻¹)
Pore diameter (nm)
실시예1
BET surface area - 99.95 m² g⁻¹
실시예2
BET surface area- 250.56 m² g⁻¹

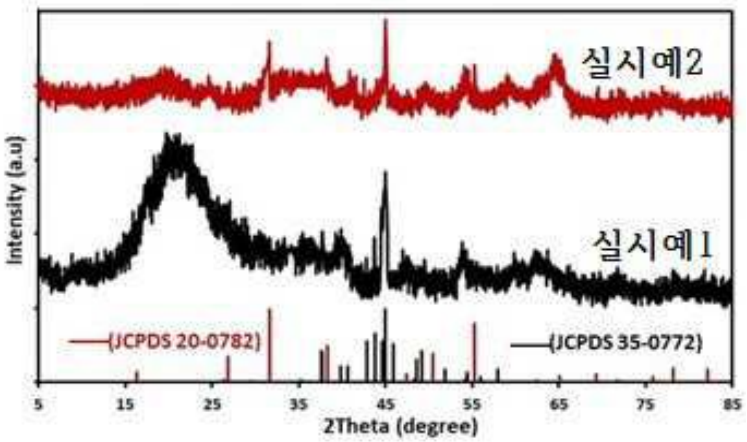
도면5


실시예2
500nm
Fe
Ni
Co
C
S

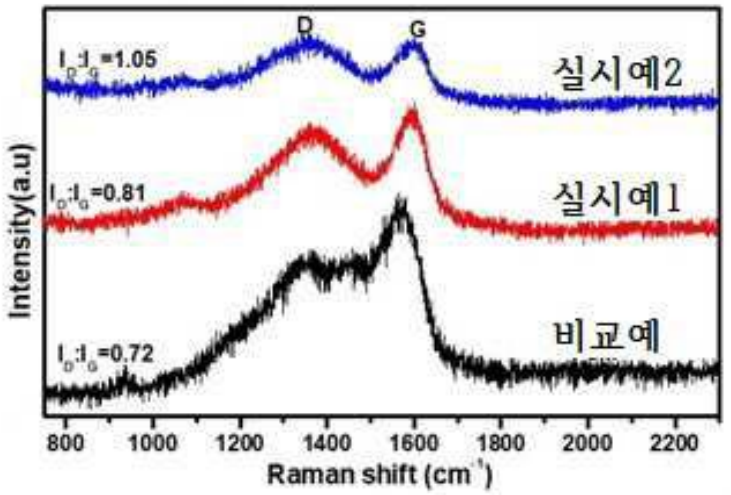
도면6


A
B
C
Fe3C (211)
NiCo2S4 (311)
0.28 nm
0.21 nm
20 nm

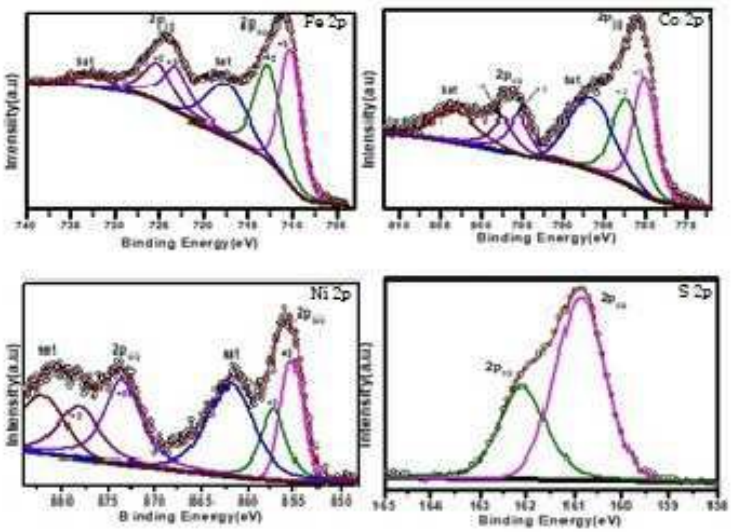
도면7


실시예2
실시예1
Intensity (a.u)
(JCPDS 20-0782)
(JCPDS 35-0772)
5
15
25
35
45
55
65
75
85
2Theta (degree)

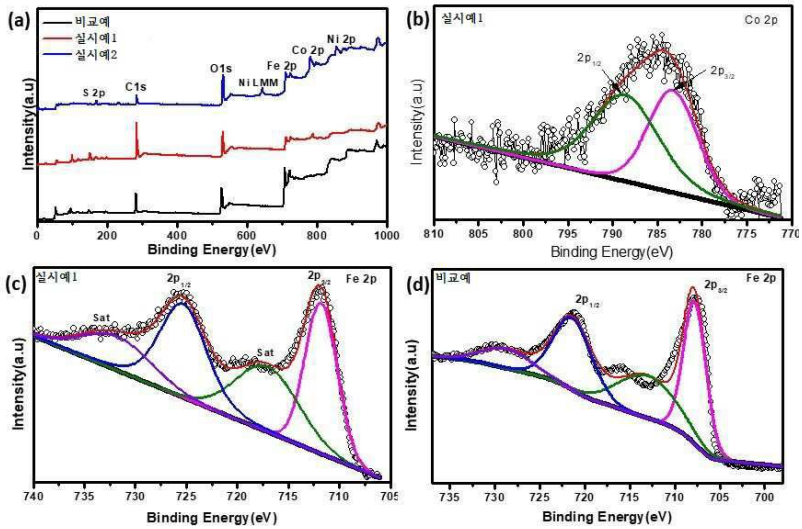
도면8


D
G
ID:IG=1.05
ID:IG=0.81
ID:IG=0.72
실시예2
실시예1
비교예
Intensity(a.u)
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
Raman shift (cm-1)

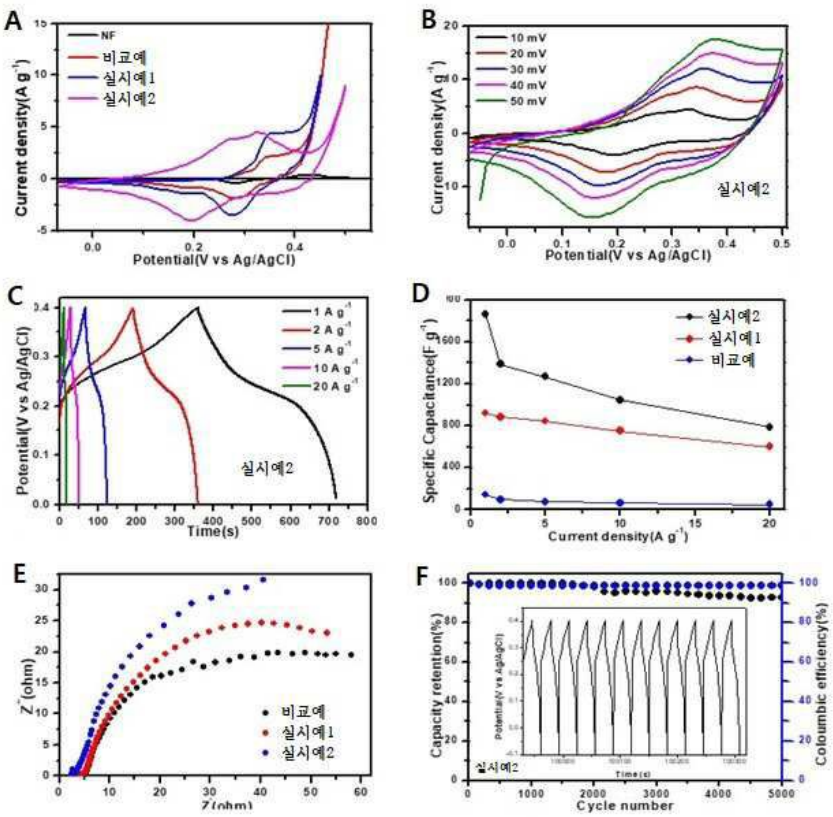
도면9


Fe 2p
Co 2p
Ni 2p
S 2p
Intensity(a.u)
Binding Energy(eV)

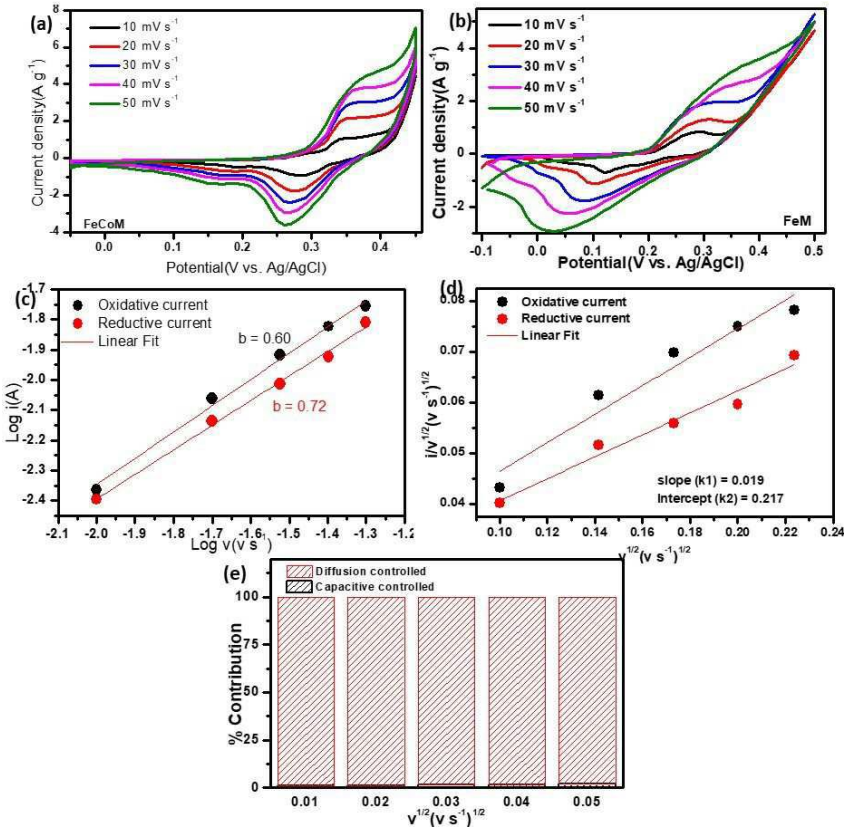
도면10


(a)
비교예
실시예1
실시예2
S 2p
C1s
O1s
Ni LMM
Fe 2p
Co 2p
Ni 2p
Intensity(a.u)
Binding Energy(eV)
(b)
실시예1
Co 2p
(c)
실시예1
Fe 2p
Sat
(d)
비교예
Fe 2p

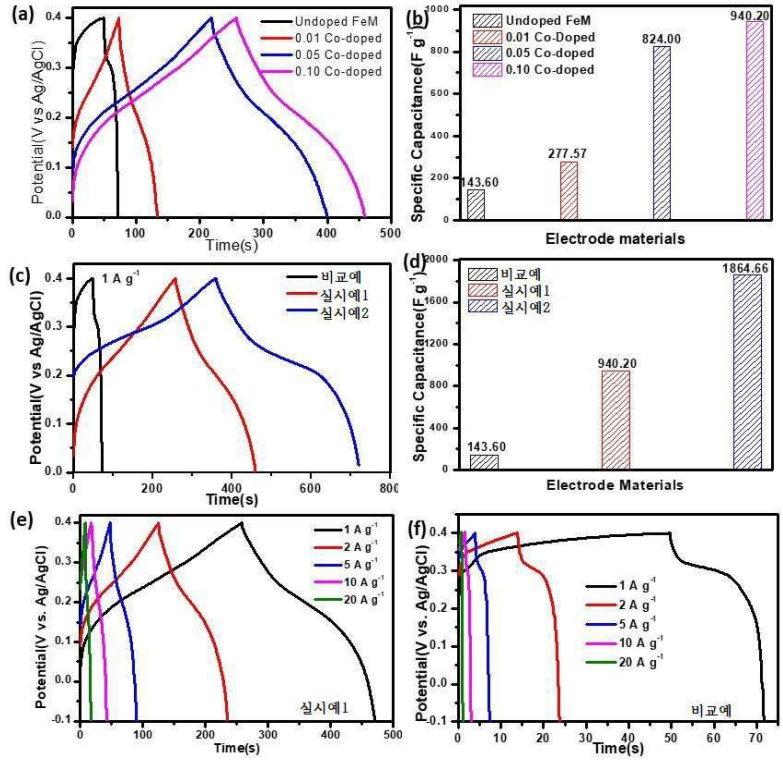
도면11


A
NF
비교예
실시예1
실시예2
Current density(A g-1)
Potential(V vs Ag/AgCl)
B
10 mV
20 mV
30 mV
40 mV
50 mV
실시예2
Current density(A g-1)
Potential(V vs Ag/AgCl)
C
1 A g-1
2 A g-1
5 A g-1
10 A g-1
20 A g-1
실시예2
Potential(V vs Ag/AgCl)
Time(s)
D
실시예2
실시예1
비교예
Specific Capacitance(F g-1)
Current density(A g-1)
E
비교예
실시예1
실시예2
Z'(ohm)
Z(ohm)
F
Capacity retention(%)
Coloumbic efficiency(%)
실시예2
Cycle number

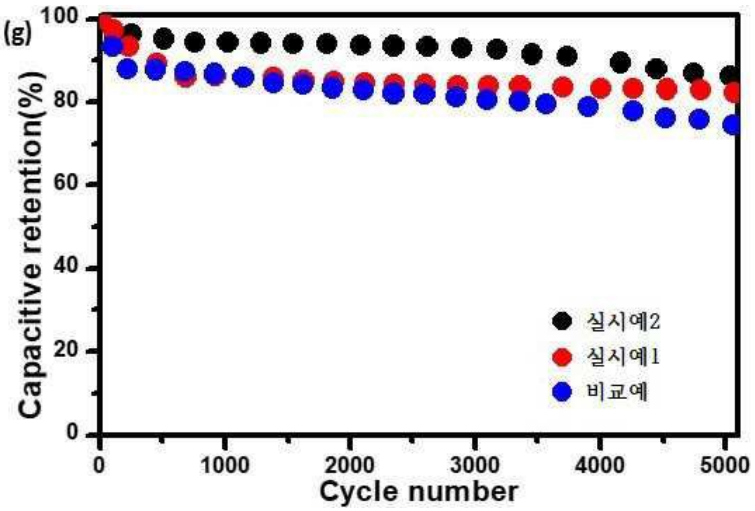
도면12


(a)
10 mV s-1
20 mV s-1
30 mV s-1
40 mV s-1
50 mV s-1
Current density(A g-1)
FeCoM
Potential(V vs. Ag/AgCl)
(b)
10 mV s-1
20 mV s-1
30 mV s-1
40 mV s-1
50 mV s-1
Current density(A g-1)
FeM
Potential(V vs. Ag/AgCl)
(c)
Oxidative current
Reductive current
Linear Fit
b = 0.60
b = 0.72
Log i(A)
Log v(V s-1)
(d)
Oxidative current
Reductive current
Linear Fit
slope (k1) = 0.019
Intercept (k2) = 0.217
i/v1/2(v s-1)1/2
v1/2(v s-1)1/2
(e)
Diffusion controlled
Capacitive controlled
% Contribution
v1/2(v s-1)1/2

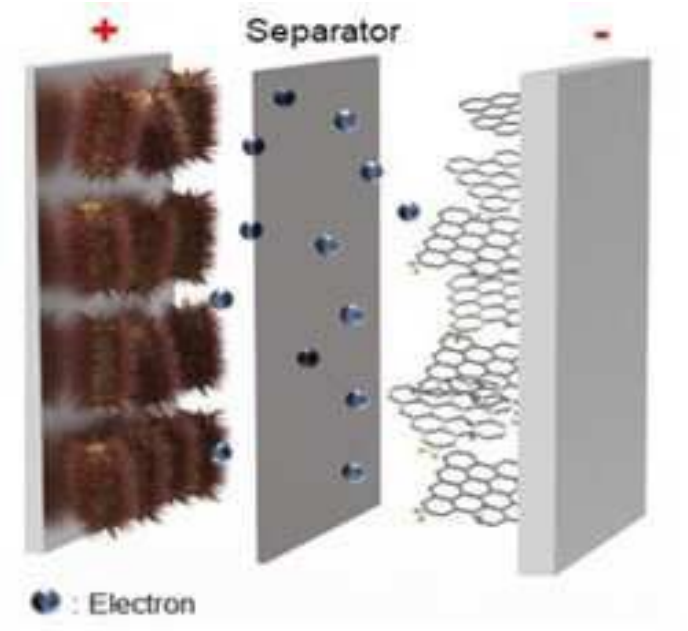
도면13


(a)
Undoped FeM
0.01 Co-doped
0.05 Co-doped
0.10 Co-doped
Potential(V vs Ag/AgCl)
Time(s)
(b)
Undoped FeM
0.01 Co-Doped
0.05 Co-doped
0.10 Co-doped
143.60
277.57
824.00
940.20
Specific Capacitance(F g-1)
Electrode materials
(c)
1 A g-1
비교예
실시예1
실시예2
Potential(V vs Ag/AgCl)
Time(s)
(d)
비교예
실시예1
실시예2
143.60
940.20
1864.66
Specific Capacitance(F g-1)
Electrode Materials
(e)
1 A g-1
2 A g-1
5 A g-1
10 A g-1
20 A g-1
실시예1
Potential(V vs. Ag/AgCl)
Time(s)
(f)
1 A g-1
2 A g-1
5 A g-1
10 A g-1
20 A g-1
비교예
Potential(V vs. Ag/AgCl)
Time(s)

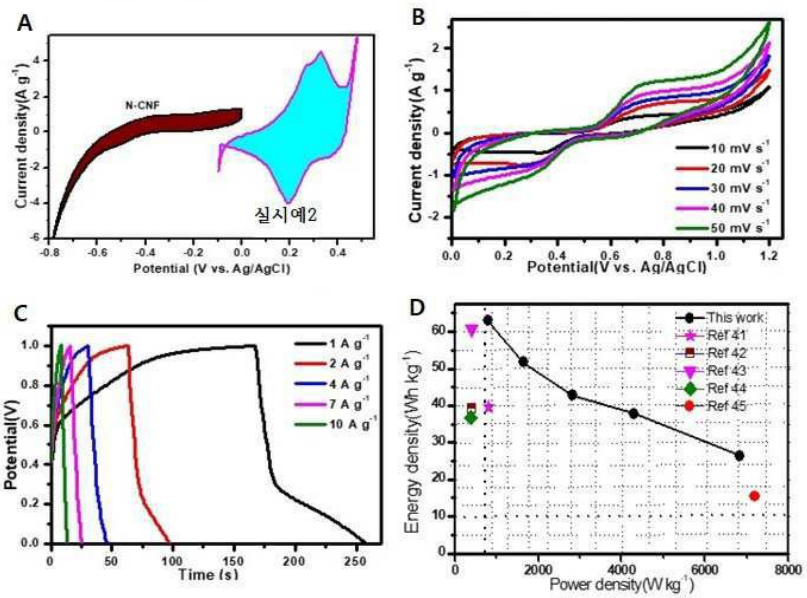
도면14


(g)
Capacitive retention(%)
Cycle number
실시예2
실시예1
비교예

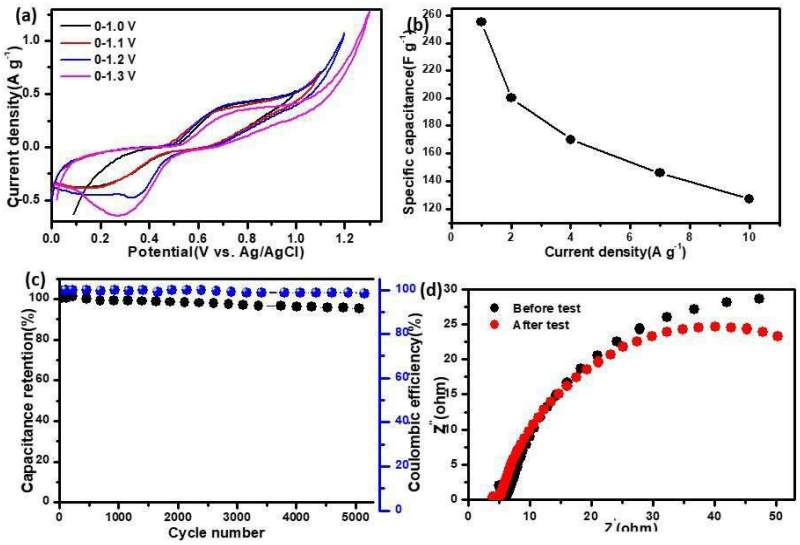
도면15


+
Separator
-
: Electron

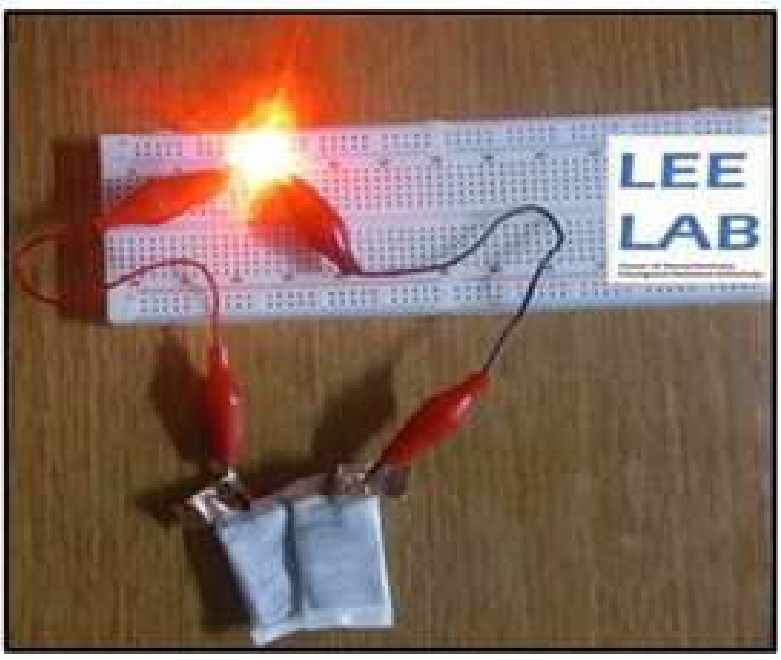
도면16


A
N-CNF
실시예2
Current density(A g-1)
Potential (V vs. Ag/AgCl)
B
Current density(A g-1)
10 mV s-1
20 mV s-1
30 mV s-1
40 mV s-1
50 mV s-1
Potential(V vs. Ag/AgCl)
C
Potential(V)
1 A g-1
2 A g-1
4 A g-1
7 A g-1
10 A g-1
Time (s)
D
Energy density(Wh kg-1)
This work
Ref 41
Ref 42
Ref 43
Ref 44
Ref 45
Power density(W kg-1)

도면17


(a)
0-1.0 V
0-1.1 V
0-1.2 V
0-1.3 V
Current density(A g-1)
Potential(V vs. Ag/AgCl)
(b)
Specific capacitance(F g-1)
Current density(A g-1)
(c)
Capacitance retention(%)
Coulombic efficiency(%)
Cycle number
(d)
Before test
After test
Z' (ohm)
-Z'' (ohm)

도면18


LEE
LAB