



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0111225
(43) 공개일자 2024년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/52 (2013.01)

H01G 11/54 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/52 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2023-0003036

(22) 출원일자 2023년01월09일

심사청구일자 2023년01월09일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유재수

서울특별시 강남구 역삼로 438, 603호(대치동, 풍림아이원아파트)

블리세티 나가옴시 크리스나

경기도 수원시 영통구 매영로415번길 49, B02호 (영통동)

(74) 대리인

김연권

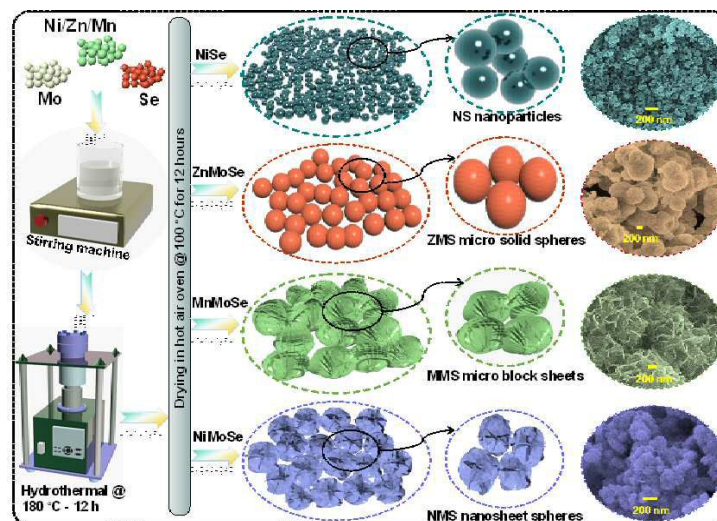
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 전극 재료 및 전극 재료를 포함하는 슈퍼커패시터, 전극 재료 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 전이금속 셀렌화물의 우수한 전기화학적 활성 및 전도도 특성을 이용하여 전기화학적 에너지 저장 응용 분야에 적용하고자 복합 소재를 포함하는 전극 재료를 제공한다. 전극 재료를 제공하기 위해 단일 공정(one-step) 수열 합성법을 통해 금속 이온을 변화시켜 형태학적 및 전기화학적 특성이 다양한 전이금속 몰리브덴 셀렌화물을 생성하였다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/54 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345347193
과제번호	2018R1A6A1A03025708
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법)이공분야기초연구사업/기초연구기반구축사업/대학중점연구소지원사업
연구과제명	[대학중점연구소] 융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구 2단계(2/3)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2027.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154904
과제번호	2020R1A2B5B01002318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법) 이공개인기초/중견후속연구(연평균연구비 1억원 이내)
연구과제명	[중견연구 후속] 저차원 TMDC 및 금속-유기구조체 (MOF)기반 인체부착형 에너지 발
전-저장 소자기술 개발(3/3)	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전이금속 셀렌화물 및 제2 전이금속 셀렌화물이 복합화된 셀렌화물 기반 복합 소재를 포함하는 전극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속은 Zn, Mn, 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 전이금속은 Mo인 것을 특징으로 하는 전극 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속은 Zn이고, 상기 제2 전이금속은 Mo인 아연 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재의 구조는 마이크로 구(micro sphere)인 것을 특징으로 하는 전극 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속은 Mn이고, 상기 제2 전이금속은 Mo인 망간 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재는 마이크로 구의 표면에 복수의 층으로 나노시트(nano sheets)가 수직으로 성장한 구조인 것을 특징으로 하는 전극 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속은 Ni이고, 상기 제2 전이금속은 Mo인 니켈 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재의 구조는 단일 또는 복수 층의 나노시트가 응집된 구(sphere)인 것을 특징으로 하는 전극 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속은 Ni이고, 상기 제2 전이금속은 Mo인 니켈 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재는 다공성 구조인 것을 특징으로 하는 전극 재료.

청구항 8

제1항에 따른 전극 재료를 포함하는 양극;

음극;

분리막; 및

전해질

을 포함하는 슈퍼커패시터.

청구항 9

셀레늄 분말이 분산된 현탁액에 제1 전이금속 화합물 및 제2 전이금속 화합물을 포함하는 분산액을 적가하고, 교반하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물에 수열 합성(hydrothermal synthesis) 반응을 진행하여 셀렌화물 기반의 전극 소재를 제조하는 단계

를 포함하는 전극 재료 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 전이금속은 Zn, Mn 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 제2 전이금속은 Mo인 것을 특징으로 하는 전극 재료 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 전극 재료 및 전극 재료를 포함하는 슈퍼커패시터, 전극 재료 제조 방법에 관한 것이다. 전극 재료를 구성하는 복합 소재는 전이금속 셀렌화물을 사용하였으며, 전이금속 셀렌화물의 우수한 전기화학적 활성 및 전도도 특성을 이용하여 에너지 저장 분야에 응용하고자 한다.

배경 기술

[0003]

화석 연료 자원의 고갈과 나날이 증가하는 에너지 수요로 인해 지속 가능하고 청정한 에너지 변환/저장 시스템의 필요성이 높아지고 있다. 현재 슈퍼커패시터는 높은 전력 밀도, 긴 주기 안정성, 효율적이고 빠른 충전-방전 특성으로 인해 가장 매력적인 에너지 저장 장치 중 하나로 주목을 받고 있다. 이와 같이 높은 사이클링 안정성과 전력 밀도를 갖춘 슈퍼커패시터 기반 시스템은 많은 에너지 저장 응용 분야에서 요구되는 배터리에 대한 가장 유리한 대안이다. 슈퍼커패시터의 다양한 요소 중에서 전극 재료의 제조는 전기 화학적 성능에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 따라서 매우 안정적이고 고성능인 에너지 저장 전극 재료를 합성하는 것은 중요한 과제이다.

[0004]

이에 많은 연구자들이 슈퍼커패시터 전극 재료로서 탄소계 재료를 광범위하게 연구해왔다. 그러나 전기 이중층 커패시터(EDLC) 유형의 전하 저장 특성으로 인해 낮은 비정전 용량을 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다. NiO, V₂O₅, RuO₂, Co₃O₄, MnS, MoS₂ 및 NiS와 같은 전이 금속 산화물(TMO) 및 전이 금속 황화물(TMS)은 고유한 슈도 정전 용량(pseudocapacitive) 유형 전하 저장 특성으로 인해 유망한 전극 재료가 될 수 있다. 따라서 전이 금속 산화물(TMO) 및 전이 금속 황화물(TMS) 기반 슈퍼커패시터에 대해 우수한 비 정전 용량 값이 달성된다. 하지만 이 물질들의 순환 안정성 및 속도 능력 특성은 에너지 저장 장치 응용 분야에서 제한되고 바람직하지 않다

는 문제점이 있다. 이러한 모든 문제를 극복하기 위해 결합 엔지니어링, 하이브리드 구조화 및 나노 구조화를 통해 효과적인 전극 재료 제조에 훨씬 더 많은 노력을 기울였다. 최근 전이금속 셀렌화물 물질은 리튬/나트륨이온 배터리, 태양전지, 슈퍼커패시터, 전기촉매 분야에서 전극 물질로 연구되고 있다. 특히, VI 그룹인 셀레늄의 산화물/황화물은 산소 및 황과 유사한 산화수 및 동일한 원자가 전자를 가지므로 거의 동일한 전기화학적 활성 및 화학적 성질이 예상된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2012-0129569호, "하이브리드 커패시터"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 일 목적은 간단한 합성법을 통해 전기화학적 활성 및 전기 전도도가 우수한 전극 재료를 제조하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 복합 소재 기반의 전극 재료를 슈퍼커패시터의 전극으로 조립하여 초장수명 특성을 획득하고, 실제 적용 가능성을 확인하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 따른 전극 재료는 제1 전이금속 셀렌화물 및 제2 전이금속 셀렌화물이 복합화된 셀렌화물 기반 복합 소재를 포함한다.
- [0011] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Zn, Mn, 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0012] 일 실시형태에 따라서는, 제2 전이금속은 Mo일 수 있다.
- [0013] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Zn이고, 제2 전이금속은 Mo인 아연 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재의 구조는 마이크로 구(micro sphere)일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Mn이고, 제2 전이금속은 Mo인 망간 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재는 마이크로 구의 표면에 복수의 층으로 나노시트(nano sheets)가 수직으로 성장한 구조일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Ni이고, 제2 전이금속은 Mo인 니켈 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재의 구조는 단일 또는 복수 층의 나노시트가 응집된 구(sphere)일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Ni이고, 제2 전이금속은 Mo인 니켈 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재는 다공성 구조일 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 본 발명에 따른 전극 재료를 포함하는 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함한다.
- [0018] 본 발명에 따른 전극 재료 제조방법은 셀레늄 분말이 분산된 현탁액에 제1 전이금속 화합물 및 제2 전이금속 화합물을 포함하는 분산액을 적가하고, 교반하여 혼합물을 제조하는 단계 및 혼합물에 수열 합성(hydrothermal synthesis) 반응을 진행하여 셀렌화물 기반의 전극 소재를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0019] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Zn, Mn 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 제2 전이금속은 Mo일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합 소재를 제공함으로써 넓은 표면적과 풍부한 산화-환원 반응을 제공할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합 소재를 제공함으로써 전해질 이온을 위한 다수의 활성 부위, 전하 저장을 위한 더 많은 활성 부위를 제공하고, 이온 교환 및 전자 전달을 촉진할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 복합 소재를 이용하여 제조한 슈퍼커패시터는 우수한 비용량 및 용량 유지율을 나타낸다.
- [0024] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 복합 소재를 이용하여 제조한 슈퍼커패시터는 충방전 과정에서 전극 재료의 변형을 제어하여 사이클링 안정성을 획득할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 한 단계 수열 합성법을 이용하여 복합 소재를 복잡한 공정 없이 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 수열 합성법을 통한 NS NP, ZMS MSS, MMS MBS 및 NMS NSS 재료의 제조를 나타내는 개략도이다.
- 도 2a는 합성된 NS NP 재료의 XRD 패턴, 도 2b는 합성된 ZMS MSS 재료의 XRD 패턴, 도 2c는 합성된 MMS MBS 재료의 XRD 패턴, 도 2d는 NMS NSS 재료의 XRD 패턴이다.
- 도 3a는 NS NP 재료의 FE-SEM 이미지, 도 3b는 ZMS MSS 재료의 FE-SEM 이미지, 도 3c는 MMS MBS 재료의 FE-SEM 이미지, 도 3d는 NMS NSS 재료의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 3e 내지 도 3g는 NMS NSS 재료의 저배율 및 고배율 TEM 이미지이다.
- 도 3h는 TEM 측정에서 NMS NSS 재료의 EDS 레이어 이미지이다.
- 도 3i는 각각의 원소 매핑 이미지(Ni, Mo 및 Se)이다.
- 도 4a 및 도 4b는 NMS NSS 재료의 BET 결과 그래프이다.
- 도 5a는 각 전극의 20mV s^{-1} 에서 CV 곡선이고, 도 5b는 1A g^{-1} 에서 GCD 곡선, 도 5c는 FE-SEM 이미지와 1A g^{-1} 에서 비용량 그래프이다. 도 5d는 다양한 스캔 속도에서의 CV 곡선, 도 5e는 $\log(i_p)$ vs. $\log(v)$ 플롯이고, 도 5f는 용량 제어 및 확산 제어의 기여도, 도 5g는 NMS NSS전극의 다양한 전류 밀도에서의 GCD 곡선이다. 도 5h는 NMS NSSs 전극의 다양한 전류 밀도에서의 비용량 값이고, 도 5i는 NMS NSSs 전극의 장기 수명 안정성 테스트와, 사이클링 테스트 후 저배율 및 고배율 FE-SEM 이미지이다. 도 5j는 NMS NSSs 전극의 사이클링 테스트 전후의 EIS 플롯이다. 도 5k는 전극에서 전해질 이온 확산의 개략도이다.
- 도 6a는 다양한 스캔 속도에서의 CV 곡선이고, 도 6b는 다양한 전류 밀도에서의 GCD 곡선이면, 도 6c는 HSC(NMS NSSs//AC) 장치의 비전전 용량(specific capacitance) 값이다. 도 6d는 Ragone 플롯이고, 도 6e는 HSC 장치의 장기간 사이클링 안정성 테스트 결과이다. 도 6f는 두 개의 직렬 연결된 HSC 장치의 개략도이다. 도 6g의 (g i) 및 (g ii)는 디지털 디스플레이, 도 6g의 (h i) 및 (h ii)는 녹색 LED 설계, 도 6g의 (i i 및 i ii)는 청색 LED 설계로, 각각 두 개의 HSC장치를 연결하지 않은 것과 연결한 것의 이미지이며, 도 6g의 (h iii)는 녹색 LED 및 (i iii)는 청색 LED에서 각각 3분 및 5분 후의 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른

양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

- [0031] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0032] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0033] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0035] 전이금속 셀렌화물은 우수한 전기화학적 활성 및 전도도 특성으로 인해 전기화학적 에너지 저장 응용 분야에 적용 가능성이 크다. 본 발명에서는 전이금속 셀렌화물을 전극 소재로 사용하기 위해 단일 공정(one-step) 수열합성법을 통해 금속 이온을 변화시킴으로써 형태학적 및 전기화학적 특징을 지닌 금속 몰리브덴 셀렌화물 전극 재료를 제공한다.
- [0037] 본 발명에 따른 전극 재료는 제1 전이금속 셀렌화물 및 제2 전이금속 셀렌화물이 복합화된 셀렌화물 기반 복합 소재를 포함한다.
- [0039] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Zn, Mn, 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0040] 특히 니켈 셀렌화물인 Ni_3Se_2 , $Ni_{0.85}Se$, $NiSe_2$ 및 $NiSe$ 재료는 높은 전기전도성, 화학적 안정성, 열적 안정성, 저비용, 조정 가능한 전자 구성이 특징적이다. 따라서 전극 재료로 니켈 셀렌화물 기반 재료를 사용하면 고성능의 슈퍼커패시터를 제조할 수 있다.
- [0042] 일 실시형태에 따라서는, 제2 전이금속은 Mo일 수 있다.
- [0043] 몰리브덴 셀렌화물($MoSe_2$)은 몰리브덴 황화물(MoS_2)과 비교하여 높은 금속 특성(metallic properties)을 가지고, 깃스 자유 에너지가 낮아 전기화학적 활성이 높다. 또한, 층간 삽입 시스템에서 우수한 전기화학적 특성을 담당하는 층 분리 값(layer separation value)에 있어서, MoS_2 재료의 층 분리 값은 0.615nm로, $MoSe_2$ 재료의 층 분리 값인 0.647nm보다 낮다.
- [0045] 전이금속 셀렌화물은 슈퍼커패시터 재료로서 연구 초기 단계에 있다. 복합 금속 셀렌화물은 양호한 전기 전도도, 다양한 금속의 다양한 산화 상태, 우수한 산화-환원 활성 부위(site), 패러데이 산화-환원 반응에 유리한 높은 사이클링 안정성을 제공함으로써 에너지 저장 능력을 향상시킬 수 있다. 따라서 복합 금속 셀렌화물은 새로운 종류의 배터리형 전극 재료로서 복합 금속 황화물과 비교할 때 슈퍼커패시터 전극 재료로 더 적합하다.
- [0047] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Zn이고, 제2 전이금속은 Mo인 아연 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재의 구조는 마이크로 구(micro sphere)일 수 있다.
- [0048] 아연 몰리브덴 셀렌화물은 $ZnSe$ 화합물과 Mo_3Se_4 화합물의 복합체로, 마이크로 사이즈의 고체 구 및 마이크로 구의 표면에 나노 사이즈의 보다 작은 고체 구가 함께 형성된다.
- [0050] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Mn이고, 제2 전이금속은 Mo인 망간 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재는 마이크로 구의 표면에 복수의 층으로 나노시트(nano sheets)가 수직으로 성장한 구조이다.

- [0051] 망간 몰리브덴 셀렌화물은 MnSe 화합물과 Mo_3Se_4 화합물의 복합체로, 마이크로 사이즈의 구 상에 여러 나노시트가 마이크로 구의 표면과 직교하는 방향으로 정렬되어 있는 구조로 형성된다.
- [0053] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Ni이고, 제2 전이금속은 Mo인 니켈 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재의 구조는 단일 또는 복수 층의 나노시트가 응집된 구(sphere)일 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Ni이고, 제2 전이금속은 Mo인 니켈 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재는 다공성 구조일 수 있다.
- [0055] 니켈 몰리브덴 셀렌화물은 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 화합물과 Mo_3Se_4 화합물의 복합체로, 합성 과정에서 매우 얇은 초박형 나노시트(nano sheets)들이 나노 구 형태로 자가 조립되어 형성된다.
- [0056] 또한, 니켈 몰리브덴 셀렌화물은 하나의 나노시트 또는 여러 나노시트가 응집된 형태이므로 나노시트가 일정 간격을 두고 여러층으로 적층된 구조일 수 있다. 따라서 나노시트의 층간 공간이 생기게 되고 인해 다공성 구조를 나타낸다. 이와 같이 나노 시트로 상호 연결되고, 다수의 기공을 갖는 니켈 몰리브덴 셀렌화물은 넓은 표면적을 제공할 수 있다.
- [0057] 상세하게는, 계층적 다공성(hierarchical porous)과 고유한 상호 연결 구조는 넓은 표면적과 풍부한 산화-환원 반응을 제공할 뿐만 아니라 전해질 이온을 위한 많은 수의 활성 부위를 제공한다. 니켈 몰리브덴 셀렌화물 나노시트 구(NMS NSSs) 기반의 전극은 아연 몰리브덴 셀렌화물 마이크로 고체 구(ZMS MSs) 기반 전극, 망간 몰리브덴 셀렌화물 마이크로 블록 시트(MMS MBSs) 기반 전극, 니켈 셀렌화물 나노 입자(NSNPs) 기반 전극 등 다른 전극에 비해 특히 우수한 형태학적, 전기화학적 특성을 전달할 수 있다. 니켈 몰리브덴 셀렌화물 나노시트 구(NMS NSSs) 기반의 전극은 뛰어난 장기 사이클 안정성과 슈퍼커패시터에 대한 우수한 비용량으로 배터리 유형(battery type)의 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0058] 더욱이 복합 소재 기반의 전극을 이용하여 제조한 슈퍼커패시터는 높은 에너지 밀도와 높은 전력 밀도로 인해 뛰어난 비정전 용량, 탁월한 사이클링 안정성을 제공할 수 있다. 따라서 복합 셀렌화물 기반 전극은 초장수명(ultralong-life) 에너지 저장 응용 분야에 유망한 전극이 될 수 있음을 시사한다.
- [0059] 또한, 다수의 나노시트가 다공성 구조를 나타내도록 얇은 나노 구는 100nm 내지 200nm의 크기로 형성될 수 있다.
- [0060] 또한, 니켈 몰리브덴 셀렌화물 복합 소재는 코어-셸 형태를 띠며 니켈 및 셀레늄은 셸과 코어에 모두 존재하고, 몰리브덴은 주로 코어에 존재할 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 본 발명에 따른 전극 재료를 포함하는 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함한다.
- [0063] 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능은 전극과 전해질 계면에서 발생하는 산화-환원 반응과 관련하여 전극 재료의 형태와 나노/마이크로 구조에 의해 제어될 수 있다. 다양한 상(multiphase)을 갖는 나노 구조 재료는 신속한 패러데이 산화-환원 반응을 발생시키기 위해 다양한 산화 상태에서 산화-환원 반응이 활발히 발생하게 할 수 있다. 또한, 1차원(1D) 나노로드/나노와이어, 2차원(2D) 나노플레이트/나노플레이크, 3차원(3D) 나노콘 등을 포함하는 나노 재료는 이온/전자 전도도 특성을 향상시켜 전기화학적 성능의 향상을 유도한다.
- [0064] 그러나 슈퍼커패시터의 경우, 충방전 과정에서 활물질이 붕괴되거나 응집되는 현상이 불가피하여 사이클 안정성이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 마이크로 구조의 재료는 기계적 안정성과 강력한 화학적 안정성을 제공하지만 전기화학 반응에 대한 활성 부위(site)가 적다는 한계점이 있다. 하지만 나노 구조 재료는 높은 비표면적, 우수한 전기 전도도, 풍부한 기공 구조 및 더 많은 확산 경로를 제공하여 마이크로 구조 재료의 한계를 보완할 수 있다. 결과적으로 전극 재료의 형태는 슈퍼커패시터 전극 성능을 결정하는 데 중요한 역할을 한다.
- [0066] 본 발명에 따른 전극 재료 제조방법은 셀레늄 분말이 분산된 현탁액에 제1 전이금속 화합물 및 제2 전이금속 화합물을 포함하는 분산액을 적가하고, 교반하여 혼합물을 제조하는 단계, 혼합물에 수열 합성(hydrothermal synthesis) 반응을 진행하여 셀렌화물 기반의 전극 소재를 제조하는 단계를 포함한다.

- [0067] 복합 전이금속 셀렌화물 재료를 합성하기 위해 수열 합성법을 사용하였다. 수열 합성법은 단일 공정(one-step)으로 간단히 복합 소재를 합성할 수 있어 공정이 단순하여 비용을 절약할 수 있다.
- [0068] 이하에서는, 복합 전이금속 셀렌화물 전극 재료의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [0069] 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 용매에 함께 분산시켜 제1 전이금속 화합물 및 제2 전이금속 화합물이 혼합된 분산액을 준비한다.
- [0070] 일 실시형태에 따라서는, 제1 전이금속은 Zn, Mn 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 제2 전이금속은 Mo일 수 있다.
- [0071] 또한, 셀레늄 분말을 용매에 분산시켜 현탁액을 준비한다. 이때 현탁액은 흑색을 띤다. 이후 준비된 현탁액을 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 혼합된 분산액에 한 방울씩 떨어뜨리고 교반을 통해 용해시킨다. 완전히 용해된 혼합물은 수열 합성법을 통해 제1 전이금속 셀렌화물과 제2 전이금속 셀렌화물이 복합화된 복합 전이금속 셀렌화물이 제조되도록 반응시킨다.
- [0073] 수열 합성 반응을 완료한 생성물은 원심분리 및 세척을 통해 불순물을 제거할 수 있다. 이후 전극 재료 제조방법은 고온에서 건조하는 과정을 더 포함할 수 있다.
- [0074] 복합 전이금속 셀렌화물은 전극 재료로 사용할 수 있으며, 전극 재료는 복합 전이금속 셀렌화물 고유의 구조적 특징으로 인해 우수한 전기화학적 특성을 나타낸다.
- [0076] 이상에서는 본 출원의 일 양태에 따른 복합 소재, 복합 소재 제조 방법 및 복합 소재의 응용에 대하여 살펴보았다. 이하에서는 실시예와 비교예 실험 결과를 통해 본 출원에서 언급하는 유리한 효과에 대하여 살펴보려고 한다.
- [0077] 구체적으로는, 제조된 복합 소재의 구조적, 형태적, 표면적 특성이 전기화학적 성능에 미치는 영향을 분석하였다.
- [0079] **[비교예 1] NS NPs 제조**
- [0080] 질산니켈 6수화물 0.05g 을 탈이온수 40ml에 분산시켰다.
- [0081] 셀레늄 분말 0.03g을 히드라진 수화물 10ml에 실온에서 분산시키고, 완전한 흑색 현탁액을 얻기 위해 계속 교반하였다.
- [0082] 그 후, 이 흑색 현탁액을 질산니켈 6수화물 용액에 적가하고, 혼합물을 60분 동안 계속해서 교반하여 용해시켰다.
- [0083] 용해된 혼합물을 100mL 테플론 라이닝 오토클레이브에 옮기고, 180℃에서 12시간 동안 유지시켜 반응이 일어나게 했다.
- [0084] 반응 종료 후 최종 생성물인 니켈 셀렌화물을 원심분리하고 탈이온수(DI water)와 에탄올로 여러 번 세척하여 불순물을 제거하였다. 마지막으로 열풍 오븐으로 옮겨 약 100° C에서 12시간 동안 건조시켰다.
- [0085] 니켈 셀렌화물($\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$)은 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 화합물 단일 형태, 나노입자 구조로 합성되었다.
- [0087] **[실시예 1] ZMS MSSs 제조**
- [0088] 질산아연 6수화물 0.05g과 몰리브덴산암모늄 4수화물 0.04g을 탈이온수 40ml에 분산시켰다.
- [0089] 셀레늄 분말 0.03g을 히드라진 수화물 10ml에 실온에서 분산시키고, 완전한 흑색 현탁액을 얻기 위해 계속 교반하였다.
- [0090] 그 후, 이 흑색 현탁액을 질산아연 6수화물 및 몰리브덴산암모늄 4수화물 용액에 적가하고, 혼합물을 60분 동안

계속해서 교반하여 용해시켰다.

[0091] 용해된 혼합물을 100mL 테플론 라이닝 오토클레이브에 옮기고, 180℃에서 12시간 동안 유지시켜 반응이 일어나게 했다.

[0092] 반응 종료 후 최종 생성물인 아연 몰리브덴 셀렌화물을 원심분리하고 탈이온수(DI water)와 에탄올로 여러 번 세척하여 불순물을 제거하였다. 마지막으로 열풍 오븐으로 옮겨 약 100° C에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0093] 아연 몰리브덴 셀렌화물($\text{ZnSe@Mo}_3\text{Se}_4$)은 ZnSe 화합물과 Mo_3Se_4 화합물이 복합화된 형태로, 마이크로 고체 구(micro solid spheres) 구조로 합성되었다.

[0095] [실시예 2] MMS MBSs 제조

[0096] 질산망간 6수화물 0.05g과 몰리브덴산암모늄 4수화물 0.04g을 탈이온수 40ml에 분산시켰다.

[0097] 셀레늄 분말 0.03g을 히드라진 수화물 10ml에 실온에서 분산시키고, 완전한 흑색 현탁액을 얻기 위해 계속 교반하였다.

[0098] 그 후, 이 흑색 현탁액을 질산망간 6수화물 및 몰리브덴산암모늄 4수화물 용액에 적가하고, 혼합물을 60분 동안 계속해서 교반하여 용해시켰다.

[0099] 용해된 혼합물을 100mL 테플론 라이닝 오토클레이브에 옮기고, 180℃에서 12시간 동안 유지시켜 반응이 일어나게 했다.

[0100] 반응 종료 후 최종 생성물인 망간 몰리브덴 셀렌화물을 원심분리하고 탈이온수(DI water)와 에탄올로 여러 번 세척하여 불순물을 제거하였다. 마지막으로 열풍 오븐으로 옮겨 약 100℃에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0101] 망간 몰리브덴 셀렌화물($\text{MnSe@Mo}_3\text{Se}_4$)은 MnSe 화합물과 Mo_3Se_4 화합물이 복합화된 형태로, 마이크로 블록 시트(micro block sheets) 구조로 합성되었다.

[0103] [실시예 3] NMS NSSs 제조

[0104] 질산니켈 6수화물 0.05g과 몰리브덴산암모늄 4수화물 0.04g을 탈이온수 40ml에 분산시켰다.

[0105] 셀레늄 분말 0.03g을 히드라진 수화물 10ml에 실온에서 분산시키고, 완전한 흑색 현탁액을 얻기 위해 계속 교반하였다.

[0106] 그 후, 이 흑색 현탁액을 질산니켈 6수화물 및 몰리브덴산암모늄 4수화물 용액에 적가하고, 혼합물을 60분 동안 계속해서 교반하여 용해시켰다.

[0107] 용해된 혼합물을 100mL 테플론 라이닝 오토클레이브에 옮기고, 180℃에서 12시간 동안 유지시켜 반응이 일어나게 했다.

[0108] 반응 종료 후 최종 생성물인 니켈 몰리브덴 셀렌화물을 원심분리하고 탈이온수(DI water)와 에탄올로 여러 번 세척하여 불순물을 제거하였다. 마지막으로 열풍 오븐으로 옮겨 약 100° C에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0109] 니켈 몰리브덴 셀렌화물($\text{Ni}_{0.85}\text{Se@Mo}_3\text{Se}_4$)은 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 화합물과 Mo_3Se_4 화합물이 복합화된 형태로, 나노시트 구(nanosheet spheres) 구조로 합성되었다.

[0111] [실험예 1] 전극 재료의 결정도, 상 순도 분석

[0112] 실시예에서 합성된 전극 재료들의 결정도 및 상 순도를 X선 회절(XRD) 기술로 분석했다. 전극 재료들의 XRD 패턴은 도 2a 내지 도 2d에 나타나 있다.

[0113] NS NPs의 결정상은 도 2a에 나타나 있으며, 해당 재료의 강한 회절 피크는 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ (JCPDS card no. 18-0888, P63(194)) 위상의 육방정계(hexagonal) 결정성과 일치한다. 33° , 45° , 50° , 60° , 61° , 69° 및 83° 의 2θ 값을 중심으로 하는 XRD 피크는 각각 (101), (102), (110), (103), (201), (202) 및 (211) 평면에

해당한다. 도 2a에서는 불순물 피크가 관찰되지 않았으며 이는 합성된 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 재료의 순수한 결정 특성과 고순도를 의미한다.

[0114] ZMS MSS($\text{ZnSe}@ \text{Mo}_3\text{Se}_4$)의 결정상은 도 2b에 나타나 있다. 27° , 45° , 53° , 56° , 65° , 72° 및 83° 의 2θ 값을 갖는 회절 피크는 각각 (111), (220), (311), (222), (400), (331) 및 (422) 평면과 관련되어 있으며, ZnSe 상의 입방(cubic) 결정계에 해당한다(JCPDS card no. 05-0522, F-43m(216)). 또한, 23° , 29° , 33° , 41° , 43° , 51° , 56° , 61° , 78° 의 2θ 값에 위치한 회절 피크는 각각 (111), (-120), (112), (130), (-3-21), (-322), (-240) 및 (250) 평면에 해당하고, 이는 Mo_3Se_4 상(JCPDS card no. 85-0455, R-3(148))의 능면체(rhombohedral) 결정계에 해당된다.

[0115] MMS MBS($\text{MnSe}@ \text{Mo}_3\text{Se}_4$)의 결정상은 도 2c에 나타나 있으며 26° , 51° , 69° , 79° 및 85° 의 2θ 값을 갖는 회절 피크는 각각 (111), (311), (331), (422) 및 (511) 평면과 연관되며, MnSe 상의 입방(cubic) 결정계에 해당한다(JCPDS card no. 27-0311, F-43m(216)). 또한, 33° , 37° , 42° , 58° , 61° , 65° , 78° , 84° 의 2θ 값에 위치한 회절 피크는 각각 (1122), (-220), (-130), (-411), (-240), (241), (-5-21) 및 (-343) 평면과 연관되며, Mo_3Se_4 상 능면체(rhombohedral) 결정계(JCPDS card no. 85-0455, R-3(148))에 해당한다.

[0116] NMS NSS($\text{Ni}_{0.85}\text{Se}@ \text{Mo}_3\text{Se}_4$)의 XRD 상은 도 2d에 나타나 있으며, 여기서 강한 고강도 회절은 33° , 45° , 50° , 60° , 61° , 69° 및 83° 의 2θ 값으로 피크를 이루며, 각각 (101), (102), (110), (103), (201), (202) 및 (211) 평면과 관련이 있고, $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 상(JCPDS card no. 18-0888, P63(194))의 육방정계(hexagonal) 결정에 해당한다. 이러한 강한 피크는 도 2a에 제시된 NS NPs($\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$) 재료에서도 관찰되었다. (111), (-120), (-211), (112), (-131), (230), (331) 및 (-343) 평면은 각각 Mo_3Se_4 상(JCPDS card no. 85-0455, R-3(148))의 능면체(rhombohedral) 결정계와 상관관계가 있다. Mo_3Se_4 상의 회절 피크는 Mo_3Se_4 의 다양한 치수에서 결정자의 크기가 감소하고 상대적으로 낮은 결정도 특성으로 인해 합성된 NMS NSS 재료에서 식별하기 어렵다. 특히, 도 2d에서 NMS NSS의 회절 피크는 고강도 피크와 함께 우수한 결정질 특성과 고순도를 나타냈으며 다른 피크는 관찰되지 않았아 NMS NSS 재료가 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 및 Mo_3Se_4 상으로만 구성되어 있음을 추가로 확인할 수 있다.

[0117] 고강도 날카로운 피크는 주로 복합 재료의 결정 거동을 나타낸다. 따라서, 얻어진 결과는 증가하는 결정성이 Zn, Mn 및 Ni 원소를 변화시키면서 재료의 전기화학적 활성을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 시사한다.

[실험예 2] 전극 재료의 형태 분석

[0120] 실시예에서 합성한 전극 재료의 형태를 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 관찰을 통해 조사했다. 제조된 셀렌화물계 물질의 형태는 관련된 금속 원소(Zn, Mn 및 Ni)에 따라 변화했다.

[0121] 도 3a 내지 3d에서 좌측 이미지는 저배율 이미지, 우측 이미지는 고배율 이미지이다.

[0122] 도 3a(NS NPs)를 참고하면, 나노 입자가 균질하게 분포된 NS NPs 재료를 확인할 수 있으며, NS NPs는 응집에 의해 큰 응집체로 형성됨을 알 수 있다.

[0123] 도 3b(ZMS MSSs)를 참고하면, ZMS MSS는 마이크로 고체 구 형태를 나타낸다. ZMS MSS는 도 3a와 같이 표면이 거친 나노입자로 구성된다.

[0124] 도 3c(MMS MBSs)를 참고하면, MMS MBSs는 마이크로 구 표면에 나노시트가 정렬된 형태이다.

[0125] 도 3d(NMS NSSs)를 참고하면, NMS NSSs는 다공성 나노시트가 응집된 균일한 나노 구 형태를 나타낸다. 또한, NMS NSSs는 100-200nm 크기의 균질하게 정렬된 초박형 나노시트의 얇은 구형 구조로 인해 높은 표면적을 나타낸다.

[0127] NMS NSS 물질의 상세한 형태는 투과전자현미경(TEM) 분석에 의해 추가로 조사되었다. 도 3e와 도 3f는 초박형 다공성 나노시트에 의해 응집된 나노구 형태를 나타내며, 이는 도 3d에서 얻은 FE-SEM 결과와 일치한다. 이와같은 독특한 형태는 전하 저장을 위한 보다 효과적인 활성 부위를 제공하고 이온 교환 및 전자 전달을 촉진하여 향상된 비용량 및 전기화학 동역학으로 이어진다. 또한, 내부 공극(cavities)은 높은 로딩 용량/loading

capacity)을 동반하므로 충전 및 방전 과정에서 구조가 변형되는 것을 방지하여 구조적 안정성에 도움이 되어 주기 안정성을 향상시킨다. 전극 재료의 이러한 새로운 형태는 나노시트의 응집을 제어하고 이온 수송 경로를 개선하여 전도성 기관과 나노시트 가장자리 간의 전자 수송을 용이하게 할 수 있다.

[0128] 도 3g의 고해상도 HR-TEM 이미지에서 격자 무늬가 식별된다. 또한, $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 의 (101) 평면과 Mo_3Se_4 의 (-131) 평면에서 각각 0.271 및 0.202 nm의 면간 거리를 보여준다. HR-TEM 이미지를 통해 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}@\text{Mo}_3\text{Se}_4$ 나노시트 구조가 성공적으로 개발되었음을 알 수 있다.

[0129] 도 3h 및 도 3i는 에너지 분산형 X선 분광법(EDS) 레이어 이미지와 NMS NSS 재료의 원소 매핑 이미지를 보여준다. EDS 스펙트럼은 합성된 재료에서 Ni, Mo 및 Se 원소의 균일한 분포를 나타낸다. NMS NSS 재료에서 획득한 원소 매핑 이미지는 Ni 및 Se 원소는 셸과 코어 모두에서 강렬한 색상을 갖는 반면 Mo는 코어에서 대부분 식별되고, 셸에는 약간 분포되었음을 나타낸다.

[0131] [실험예 3] 전극 재료의 표면적 및 다공성 확인

[0132] 또한 질소(N_2) 흡착/탈착 측정을 통해 표면적 및 기공 크기 분포 특성을 확인하기 위해 NMS NSS 분말 재료에 대해 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 특성화를 수행했다. 도 4a를 참고하면, NMS NSS 재료의 등온선은 겹보기 히스테리시스 루프(hysteresis loop)와 함께 유형 IV 곡선을 나타내어 NMS NSS 재료의 메조포러스(mesoporous) 거동을 시사한다. 도 4b를 참고하면, NMS NSSs 재료는 25.76nm 이하의 평균 기공 직경을 가지며, $9.41\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 의 높은 표면적 수치를 나타낸다. 큰 표면적 특성을 가진 다공성 나노 구조는 전해질 이온 침투를 위한 풍부한 채널을 제공하고, 전극 재료의 부피 팽창을 감소시킬 뿐만 아니라 전극 재료의 산화-환원 반응에 기여할 수 있는 다수의 반응 부위를 노출한다. NMS NSSs 재료는 이 구조로부터 매우 높은 율속 특성(rate capability)과 향상된 내구성을 제공할 수 있다.

[0134] [실험예 4] 3전극 및 2전극(NMS NSSs//AC) 시스템 제작

[0135] 전기화학적 특성을 조사하기 위해 Iviumstat 워크스테이션을 사용하여 기존의 3전극 시스템에서 순환 전압전류법(CV), 정전류 충전 및 방전(GCD) 및 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 분석을 수행했다.

[0136] 이를 위해 NS NP, ZMS MSS, MMS MBS 및 NMS NSS 재료로 명명된 전극은 표준 슬러리 코팅 방법으로 준비되었다. 먼저, 불순물과 산화층을 제거하기 위해 작은 니켈폼 조각을 1M HCl 용액에 담갔다. 그 후 니켈폼을 모아 탈이온수와 에탄올로 여러 번 세척한 후 질소 가스 흐름 하에서 건조시켰다. 건조된 니켈폼을 $1 \times 2\text{cm}^2$ 크기로 잘라 집전체로 사용하였다.

[0137] 작동전극의 제조를 위해 준비된 활물질 80wt%, PVDF 10wt%, super P 10wt%를 사용하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 이들 물질을 약 30분 동안 마노 모르타르(agate mortar)에서 혼합 및 분쇄하여 슬러리가 잘 분산되도록 하고, 그 혼합물에 NMP 용매 몇 방울을 첨가하였다. 이후, 슬러리를 니켈폼(면적 $1 \times 1\text{cm}^2$)에 코팅하고 오븐에서 80°C 로 4시간 동안 건조시켰다. 1M KOH 수용액을 전기화학적 측정을 위한 전해질로 처리하였다. 3전극 시스템에서 활물질이 코팅된 니켈폼을 작동전극으로, Ag/AgCl을 기준전극으로, Pt 선을 상대전극으로 사용하였다. 각각의 니켈폼에 코팅된 활물질의 질량은 1.0-1.2 mg으로 계산되었다.

[0139] 이와 같이 제조된 복합 재료 기반의 전극은 3전극 시스템을 사용하여 상온에서 1M 전해질 수용액에서 전기화학적 특성을 측정하였다.

[0140] 도 5a는 준비된 NS NP, ZMS MSS, MMS MBS 및 NMS NSS 전극의 상대적인 CV 곡선을 각각 20mV s^{-1} 의 일정한 스캔 속도 및 0.0 ~ 0.6 V의 전압 창(window)에서 측정한 결과이다. CV 프로파일은 도 5a에 표시된 것과 같은 유사한 매개변수에서 몇 개의 산화-환원 반응 피크를 나타낸다. 다른 전극과 비교할 때, NMS NSSs 전극은 20mV s^{-1} 의 일정한 스캔 속도에서 향상된 전류 밀도 값과 함께 더 높은 적분 면적을 나타냈다. 음극 피크는 0.47V에 위치하고 양극 피크는 도 5a에 나타난 것처럼 0.17V에 위치한다. 큰 표면적, 활성 부위에 대한 높은 접근성, NMS NSSs

전극 재료가 니켈폼 상의 니켈 이온에 많이 노출됨에 따라 이러한 우수한 전기화학적 특성이 나타날 수 있다.

[0141] 1 A g⁻¹에서 제조된 모든 전극의 방전 시간 곡선은 도 5b에 제시되어 있으며 모든 전극은 배터리 유형의 방전 특성을 나타내었다. 이는 CV 프로파일과 일치하는 결과이다. 도 5b에서 NMS NSS 전극은 NS NP, ZMS MSS 및 MMS MBS와 같은 다른 전극과 비교할 때 우수한 방전 시간 프로파일을 나타냈다. NMS NSS의 더 높은 전기화학적 성능은 더 큰 표면적 특성을 가진 재료의 다공성 나노시트 구 형태 때문이다. 더 큰 표면적 특성은 전기화학적 측정 동안 활성 부위의 수를 향상시켜 궁극적으로 더 나은 비용량(specific capacity)을 제공할 수 있다.

[0142] 도 5c를 참고하면, NS NPs, ZMS MSSs, MMS MBSs 및 NMS NSSs 전극의 비용량은 각각 1 A g⁻¹에서 134, 52, 87 및 211 mAh g⁻¹이다. 또한, 도 5c에 삽입된 이미지는 합성된 재료 각각의 형태학적 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 특히, NMS NSS(나노시트 구, nanosheet spheres) 기반 전극은 제조된 다른 전극에 비해 우수한 비용량을 나타냈다. 한편, ZMS MSS 및 MMS MBS 전극과 비교할 때 NS NP 전극은 더 높은 비용량을 나타냈다. 이는 불순물이 없는 순수한 결정질 특성, 나노입자의 균일한 형태, 나노입자의 더 큰 표면적, Ni 및 Se 원소로부터의 풍부한 산화-환원 반응 때문이다. 또한, ZMS MSS 및 MMS MBS 전극은 미세한 마이크로 사이즈의 구조를 가지고 있어 전기화학 반응에 대해 더 적은 활성 부위와 더 낮은 표면적 특성을 제공하게 된다. 결과적으로 NS NPs 전극은 ZMS MSSs 및 MMS MBSs 전극보다 CV 및 GCD 결과 등 더 높은 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다. 또한, NS NPs 전극의 전기화학적 결과는 NMS NSS 전극보다 낮으며, 이는 NMS NSS 전극의 다공성 나노시트 구형 형태가 더 큰 표면적, 풍부한 산화-환원 반응을 위한 많은 산화 상태, 더 많은 활성 부위(site) 및 전해질 이온을 위한 더 많은 전기 경로 및 우수한 전도성 특성을 제공하기 때문이다. 또한 상호 연결된 다공성 나노시트 구조는 더 큰 전기 활성 표면적과 더 많은 이온 확산 경로를 위해 나노시트 구조의 내부 및 외부 공간 모두에 전해질 이온이 충분히 침투할 수 있도록 한다. 이렇게 얻어진 전기화학적 특성으로부터 물질의 구조적, 형태적, 표면적 특성이 물질의 최종적인 전기화학적 성질을 관찰하는데 가장 중요한 요소가 될 수 있다. 따라서 이러한 전기화학적 결과로부터 NMS NSSs 전극은 추가적인 전기화학적 측정을 계속하기 위한 최적의 전극으로 결정되었다.

[0143] 도 5d를 참고하면, 10~70 mV s⁻¹의 서로 다른 스캔 속도에서 NMS NSSs 전극의 CV 곡선이 표시되어 있다. NMS NSSs 전극의 CV 곡선 형태는 개선된 전류 밀도와 함께 배터리형 산화-환원 반응을 나타내었고, 이는 제조된 전극 재료의 우수한 가역성을 나타낸다. 또한, NMS NSSs 전극의 측정된 CV 곡선은 스캔 속도가 10 에서 70mV s⁻¹로 증가함에 따라 산화 및 환원 피크가 양 및 음 전압 방향으로 증가함을 나타내며, 이는 전극의 향상된 전기화학적 가역성을 시사한다.

[0145] 전기화학적 전하 저장 프로세스에는 크게 두가지 요인이 기여한다. 슈도 정전 용량(pseudocapacitance)은 삽입/작용에 의한 내부(벌크) 물질의 전하 이동에서 얻은 확산-제어 정전 용량으로 간주되며, EDLC는 외부(표면) 물질에서 발생하는 용량-제어 정전 용량으로 간주된다. 여기에서 도 5d의 CV 곡선 분석을 기반으로 제조된 NMS NSSs 전극 재료의 우수한 전기화학 동역학을 평가했다. 선형으로 피팅된 그래프는 도 5e에 묘사된 대로 log(ip) 대 log(v)로 플롯된 전극 재료의 혼합 제어 전기화학적 전하 저장 프로세스를 설명한다. 선형 맞춤 그래프에서 b 값은 0.48로 양극 피크에 대해 얻어졌으며 주로 NMS NSSs 전극에서 지배적인 확산 제어 프로세스에 의해 빠른 동역학을 나타낸다.

[0147] 도 5f에는 다양한 스캔 속도에서 확산-제어 및 용량-제어 프로세스의 백분율이 나타나 있다. 도 5f를 참고하면, 확산-제어의 기여도는 스캔 속도가 10mV s⁻¹에서 70mV s⁻¹로 증가할 때 97.5%에서 93.6%로 감소했다. 즉, 더 높은 스캔 속도에서도 확산-제어 기여도는 매우 안정적이고 용량-제어 기여도보다 크다. 이는 NMS NSS 전극이 주로 배터리 유형 거동을 나타냄을 의미한다.

[0148] 도 5g에 1~6 A g⁻¹의 다양한 전류 밀도에서 NMS NSSs 전극의 GCD 곡선이 나타나 있다. GCD 프로파일에서 전극은 비선형 모양을 나타낸다.

[0149] 도 5h에는 제조된 전극에 대한 비용량 값이 나타나 있다. NS NP, ZMS MSS 및 MMS MBS 전극에 대해 계산된 비용량 값은 1, 2, 3, 4, 5, 및 6 A g⁻¹에서 각각 134, 112, 90, 82, 76 및 69 mAh g⁻¹이다. ZMS MSSs 전극의 비용

량 값은 1~6 A g⁻¹의 서로 다른 전류 밀도에서 각각 52, 31, 31, 31, 30 및 29 mAh g⁻¹이다. 또한, NMS MBSs 전극의 비용량 값은 1~6 A g⁻¹에서 각각 87, 77, 76, 72, 68, 67 mAh g⁻¹이다. 마지막으로, NMS NSSs 전극은 1~6 A g⁻¹에서 각각 211, 209, 213, 200, 185, 178 mAh g⁻¹의 비용량을 나타내어 다른 전극보다 높은 값을 보였다.

[0150] 싸이클링(cycling) 안정성은 에너지 저장 시스템에 대한 실제 적용 가능성 측면에서 전극의 중요한 매개변수이다. NMS NSSs 전극의 싸이클링 안정성 테스트는 1M 수성 전해질 용액에서 80000회 충방전 주기까지 15mA cm⁻²의 고전류 밀도에서 수행되었다. 도 5i를 참고하면, NMS NSSs 전극은 99%의 쿨롱 효율(coulombic efficiency)로 80,000회 연속적인 충전-방전 사이클 후 80%의 잔존 용량(capacity retention)을 나타내는 용량 유지율이 매우 우수한, 즉 수명이 매우 긴 싸이클링 안정성이 관찰되었다.

[0151] 초기 단계에서 산화-환원 반응은 전극 재료의 표면에서 우세하게 발생한다. 싸이클링이 진행됨에 따라 더 많은 벌크 재료가 전기화학 반응에 참여하기 때문에 전극 재료의 더 많은 활성 부위가 전해질 이온과 접촉할 수 있다. 전해질 이온에 의해 전극 물질의 표면의 젖음성이 향상되고, 이로 인해 초기 싸이클링 공정 동안 잔존 용량이 점차 증가한다. 더불어, 10,000회 충방전 사이클을 완료한 후에도 잔존 용량이 초기 잔존 용량의 109.5%로 증가했는데, 이는 전극 재료 구조의 안정성과 전기화학 반응 동안 전극 재료 활성화 때문이다. 또한, 40000회 및 80000회 충방전 사이클을 성공적으로 완료한 후 NMS NSS 전극은 각각 102% 및 80%의 잔존 용량을 나타냈다.

[0152] 도 5i의 FE-SEM 이미지는 80000회의 충방전 싸이클을 마친 후 NMS NSSs 전극이다. 얻어진 저배율 및 고배율 FE-SEM 이미지에서 나노시트 구조가 여전히 관찰되며 이는 재료의 우수한 구조적 안정성을 나타낸다.

[0153] EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy, 전기화학 임피던스 분광법 측정은 제조된 전극 물질의 전기 전도 특성을 조사하기 위해 수행되었다. 도 5j를 참고하면, 5mV의 바이어스(bias) 회로 전위로 0.01Hz-100kHz의 주파수 범위에서 싸이클링 안정성 테스트 전후에 준비된 NMS NSSs 전극에 대해 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)하였다. NMS NSSs 전극의 전하 이동 저항(Rct)은 나이퀴스트 플롯에서 얻을 수 있다. 80000 싸이클의 싸이클링 테스트 전후에 NMS NSSs 전극에 대해 측정된 Rct 값은 각각 1.97 및 9.15Ω이다. NMS NSSs 전극은 연속적인 80000회 충전-방전 사이클을 완료한 후 더 낮은 Rct 값을 가진 고주파수 영역에서 반원을 나타내어 전극 재료의 우수한 전기화학적 동역학을 시사한다.

[0154] 도 5k는 초장수명 주기(ultralong-life cycling) 과정에서 NMS NSSs 전극에서의 OH⁻ 이온의 확산에 대한 개략도이다. 이 뛰어난 용량 유지율의 주된 요인은 재료의 표면적을 향상시키고 재료의 활용도를 향상시킬 뿐만 아니라 부피 변화에 유익하고 싸이클링 과정에서 우수한 구조 변형의 억제를 가능하게 하는 NMS NSS의 수많은 나노기공(nanopores) 때문이다. 더욱이, 높은 개방성 공간을 갖는 구체 네트워크를 형성하기 위해 서로 연결된 나노시트와 같은 형태는 더 높은 전류에서도 효과적인 산화-환원 반응이 발생하도록 하기 때문에 전해질 이온에게 유리하다. 이로 인해 빠른 산화-환원 반응이 일어나는데, 이러한 산화-환원 반응은 이온 전도성을 향상시키고 전하 이동 동역학을 향상시키기에 충분히 빨라서, 싸이클링 안정성 테스트 후 더 높은 용량 유지율 및 우수한 속도 성능으로 이어진다. NMS NSSs 전극 재료의 뛰어난 전기화학 및 싸이클링 안정성 결과는 장치 제조 공정에서 양극으로 조장된다.

[0156] 아래 표 1은 합성된 NMS NSSs 전극 재료와 이전에 보고된 금속 셀렌화물 기반 전극 재료의 전기화학적 특성을 비교한 표이다.

표 1

[0157]

전극 재료	제조 방법	전해질	용량/정전 용량	싸이클링 안정성
NiCoSe ₂	Metal-organic framework (MOF) precursors	2M KOH	300.2 F g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	2000 cycles @ 100% @5 A g ⁻¹
NCNTs/ NiCo-Se	Ni-Co Prussian blue analogues as templates and precursors	6M KOH	171.1 mAh g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	10000 cycles @ 73% @10 A g ⁻¹

NiCoSe ₂	Hydrothermal synthesis	1M KOH	1408.5 F g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	-
NiMoSe ₂ /NF	Glucose oxidase (GOD), laccase	1M KOH	535.74 F g ⁻¹ @ 6 A g ⁻¹	-
MoSe ₂ -Ni	Hydrothermal synthesis	6M KOH	1114.3 F g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	1500 cycles @ 100.7% @5 A g ⁻¹
MoSe ₂ /graphene	Sonochemical route	6M KOH	945 F g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	3000 cycles @ 92% @5 A g ⁻¹
MoSe ₂ /rGO	Hydrothermal synthesis	0.5M H ₂ SO ₄	211 F g ⁻¹ @ 5 mV s ⁻¹	10000 cycles @ 180% @5 A g ⁻¹
MoSe ₂	In-situ selenization route	2M KOH	46.22 mAh g ⁻¹ @ 2 A g ⁻¹	2000 cycles @ 90% @5 A g ⁻¹
CoSe-G	Hydrothermal synthesis	6M KOH	1037 F g ⁻¹ @ 5 mV s ⁻¹	2500 cycles @ 88% @1 A g ⁻¹
NiSe ₂ on graphite foil	Hydrothermal synthesis	1M KOH	75 F g ⁻¹ @ 1 mA cm ⁻²	5000 cycles @ 94% @ 1 mA cm ⁻²
NiMoO ₄ /NiSe ₂ /MoSe ₂	Selenylation, hydrothermal synthesis	2M KOH	955 F g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	5000 cycles @ 86.1% @10 A g ⁻¹
NiSe ₂ /MoSe ₂	Hydrothermal synthesis	1M KOH	138.8 mAh g ⁻¹ (1000 F g ⁻¹) @ 1 A g ⁻¹	5000 cycles @ 77.67% @10 A g ⁻¹
MoSe ₂ /C	Hydrothermal synthesis	3M KOH	878.6 F g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	2000 cycles @ 98% @1 A g ⁻¹
Ni _{0.85} Se@MoSe ₂	Hydrothermal synthesis	2M KOH	774 F g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	1000 cycles @ 95% @3 A g ⁻¹
VSe ₂ /RGO	Hydrothermal synthesis	0.5M K ₂ SO ₄	680 F g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹	10000 cycles @ 81%
NMS NSSs	Hydrothermal method	1M KOH	211 mAh g ⁻¹ (1618 F g ⁻¹) @ 1 A g ⁻¹	80000 cycles @ 80% @15 mA cm ⁻²

[0159] [실험예 5] 슈퍼커패시터(HSC) 장치의 사이클링 안정성

[0160] 과우치 형 하이브리드 슈퍼커패시터 장치는 NMS NSS를 양극으로, 활성탄(activated carbon; AC)를 음극으로 사용하여 조립되었다. 또한, 더 나은 전기화학적 성능을 얻기 위해 HSC 장치를 조립하기 전에 이들 전극을 수성 KOH 전해질에 담갔다. 필터 종이를 분리막으로 사용하여 두 전극 사이에 놓고 제작했다.

[0162] 또한, HSC 소자의 전체적인 전위 범위는 배터리 형(battery-type) NMS NSSs 양극이 0.0~0.47V의 전위 범위를

커버하는 반면, 전기 이중층 커패시터 (electric double-layer capacitor; EDLC) 형 AC 음극은 -1.0~0.0V의 전위 범위를 커버함으로써 HSC 장치의 전체 전위 범위를 확인했다. 얻어진 GCD는 수성 전해질 용액에서 3전극 시스템을 사용하여 생성되었다. 이와 관련하여, 조립된 HSC 소자의 전위 범위는 획득된 2개의 전극 전위를 기준으로 1.47V로 확장되어 2전극 시스템에서 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.

[0163] 도 6a를 참고하면, CV 분석은 0.0 ~ 1.47 V의 일정한 전위 범위에서 $5 \sim 80 \text{ mV s}^{-1}$ 의 다양한 스캔 속도로 제작된 HSC 장치에 대해 수행되었다. 얻어진 HSC 장치의 CV 곡선은 EDLC 형(준직사각형, quasi-rectangular) 및 배터리 형(패러데이 산화-환원 반응) 피크를 나타낸다. 이는 더 높은 전력 및 에너지 밀도를 얻을 수 있는 가능성을 의미한다.

[0164] 도 6b에 따르면, GCD 분석은 0.0~1.47V의 고정 전위 범위와 $2\sim 20\text{mA cm}^{-2}$ 의 다양한 전류 밀도에서 HSC 장치에 대해 수행되었다. 획득된 GCD 곡선은 HSC 장치의 탁월한 가역성과 준비된 두 전극의 우수한 질량 균형을 나타내는 대칭 특성을 가진 비선형 거동을 나타냈다.

[0165] 도 6c를 참고하면, 비정전 용량(specific capacitance) 값은 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 및 20mA cm^{-2} 에서 약 89, 74, 63, 58, 56, 54, 50, 50, 51 및 52 F g^{-1} 이었다. 두 전극의 전기화학적 특성을 활용하여 HSC 장치는 우수한 비정전용량을 나타내었다.

[0166] 에너지 밀도(E)와 전력 밀도(P)는 HSC 장치의 전기화학적 특성을 나타내는 중요한 요소이다. 도 6d에 따르면, 라곤(Ragone) 플롯에 표시된 에너지와 전력 밀도 사이의 관계가 나타나 있다. HSC 장치의 Ragone 플롯에서 얻은 최고 E 및 P 값은 각각 29.3 Wh kg^{-1} 및 2018 W kg^{-1} 이었다.

[0167] M KOH 전해질 매질에서 30000회 충방전 주기까지 15mA cm^{-2} 의 고전류 밀도에서 HSC 소자에 대한 장기 안정성 시험을 수행하였다. HSC 장치는 도 6e에 표시된 대로 10000회 충전-방전 주기를 완료한 후 95%의 쿨롱 효율로 110%의 용량 유지율을 나타냈다. 이와 같이 탁월한 잔류 용량 특성은 장치의 우수한 가역성을 나타낸다. 또한, HSC 장치는 도 6e에 묘사된 것처럼 30000 사이클 후에도 97%의 우수한 쿨롱 효율을 보여주었다. HSC 장치의 용량 유지율은 사이클링 과정 동안 준비된 두 전극의 점진적인 활성화로 인해 최대 10000 사이클까지 꾸준히 증가했다. 초기 사이클링 과정 동안 두 전극의 표면 부분은 전기 화학 반응에 관여할 수 있다. 전극의 나머지 부분은 전해질 이온과 상호 작용할 시간이 충분하지 않을 수 있다. 사이클링 과정이 연장됨에 따라 전해질 이온은 NMS NSS 전극 재료의 나노 공극과 완전히 상호 작용하고 전체 구조를 젖게 한다. 이로 인해 전극 재료의 나머지 부분도 전기화학 반응에 점차 참여할 수 있게 되고 산화-환원 특성을 증가시켜 장치의 성능 향상으로 이어진다. 유사하게, 초기 사이클링 과정 동안 AC 전극은 사이클 수가 증가함에 따라 증가된 흡착 프로세스에 의해 젖음성도 향상된다. 따라서 HSC 장치는 30000 회의 장기 사이클링 안정성 테스트를 완료한 후에도 우수한 용량 유지율을 입증했다.

[0169] [실험예 6] 슈퍼커패시터의 응용성

[0170] 높은 에너지 및 전력 밀도를 가진 슈퍼커패시터의 응용성을 확인하기 위해 직렬로 연결된 두 개의 파우치형 HSC 장치로 실험을 수행하였다. 1M KOH 전해질 용액에서 직렬로 연결된 두 개의 HSC 장치의 개략도는 도 6f에 묘사되어 있다.

[0171] 또한, 도 5g 의 (g i), (h i), (i i)는 직렬로 연결된 2개의 HSC 장치의 충전 전 이미지이고, (g ii)에는 디지털 습도 및 온도 모니터에 전원이 공급된 이미지, (h ii) 및 (i ii)는 전원이 켜진 녹색 및 파란색 LED 디자인 이미지이다. (h iii) 및 (i iii)는 HSC 장치를 충전한 후, 설계된 녹색 및 파란색 LED가 각각 3분 및 5분 동안 점등된 이미지이다. 이를 통해 우수한 전기화학적 특성을 가진 복합 전극 재료를 기반으로 한 HSC 장치가 에너지 저장 시스템으로써 유망한 장치임을 시사한다.

[0173] 요약하면, 금속 몰리브덴 셀렌화물 $\text{MSe}/\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (M: Zn, Mn, Ni) 재료는 손쉬운 한 단계 수열 합성법 기술을 통해 금속 이온을 변화시켜 제조한다. 금속 몰리브덴 셀렌화물은 금속 종류에 따라 전극 재료의 구조적, 형태적, 전기화학적 특성에 영향을 미친다.

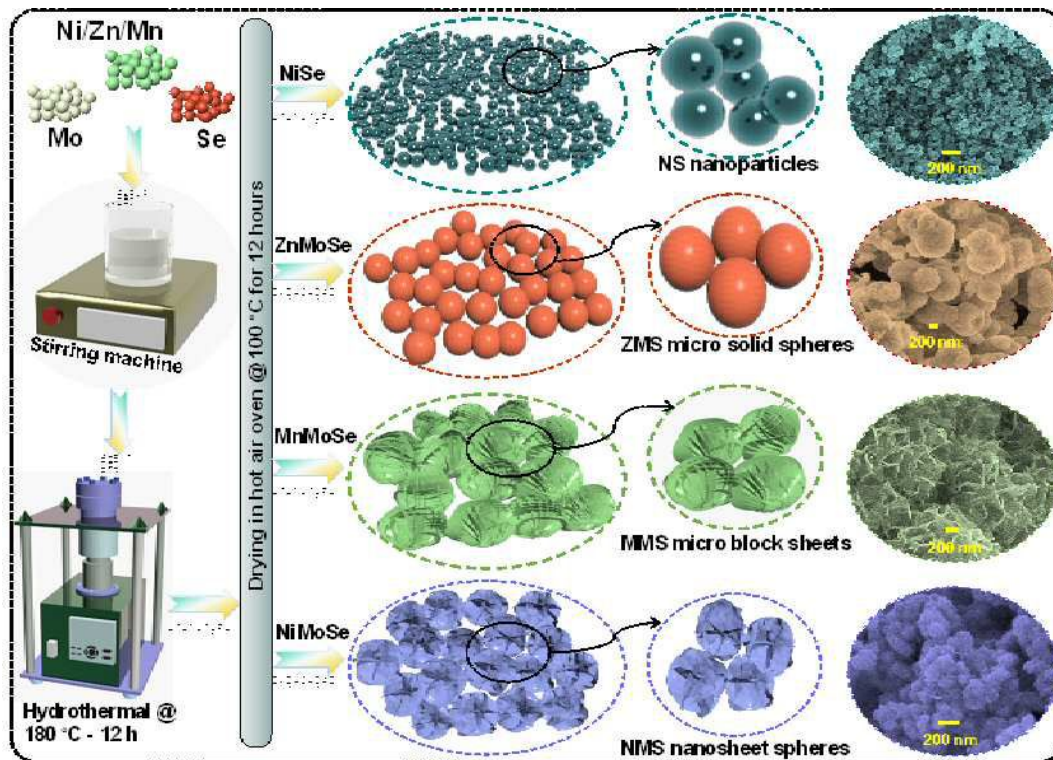
[0174] 전극 재료 중 특히 NMS NSSs는 NS NPs, ZMS MSSs, MMS MBSs에 비해 상대적으로 높은 산화-환원 특성을 보인다. NMS NSSs 재료는 전해질 이온, 개방형 나노채널 및 우수한 표면적 특성에 대한 수많은 활성 부위를 통해 더 나은 전기화학적 특성을 나타낸다.

[0175] 구체적으로, NMS NSSs 전극은 1M KOH 전해질 용액, 1 A g⁻¹에서 211 mAh g⁻¹의 우수한 비용량 값을 나타내고, 80,000회의 충방전 사이클을 완료한 후 80%의 용량 유지율과 99%의 쿨롱 효율을 나타내어 뛰어난 사이클 안정성을 갖는다. 또한, NMS NSS 및 AC 전극으로 조립된 HSC 장치는 높은 E(29.3 Wh kg⁻¹) 및 P(2018 W kg⁻¹) 값뿐만 아니라 우수한 비정전 용량 값을 제공할 수 있고, HSC 장치는 30000 사이클 후에도 탁월한 용량 유지율을 보인다.

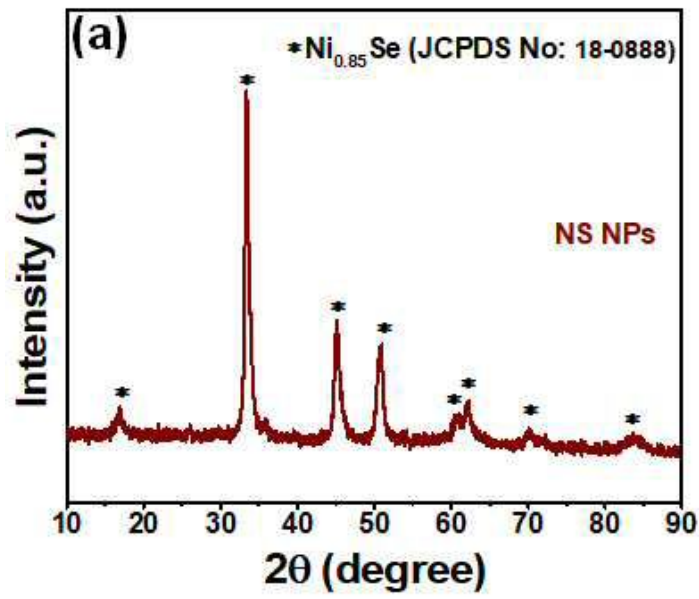
[0177] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

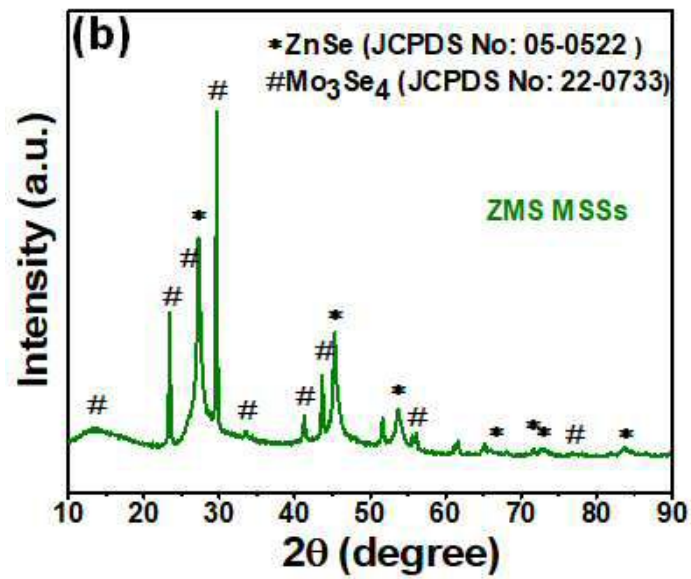
도면1



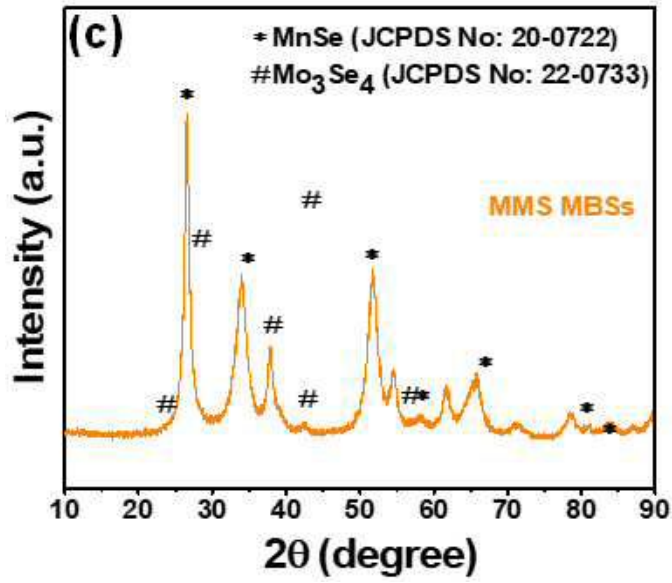
도면2a



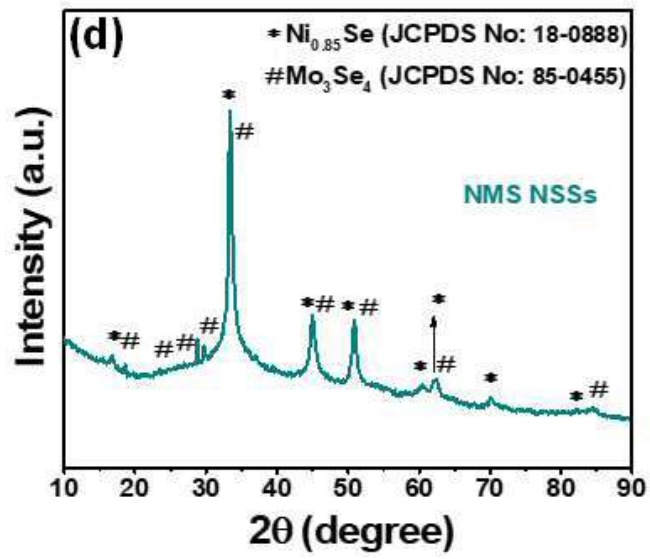
도면2b



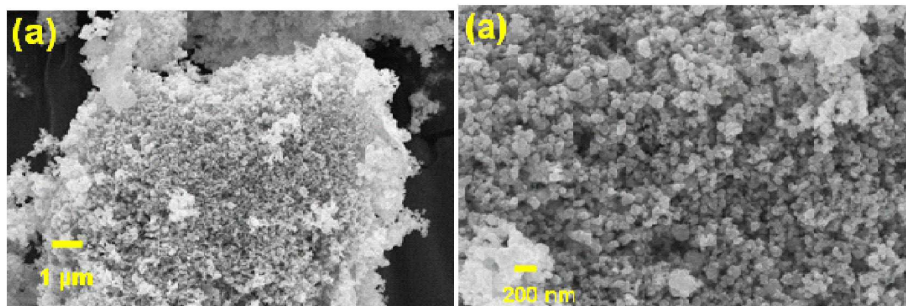
도면2c



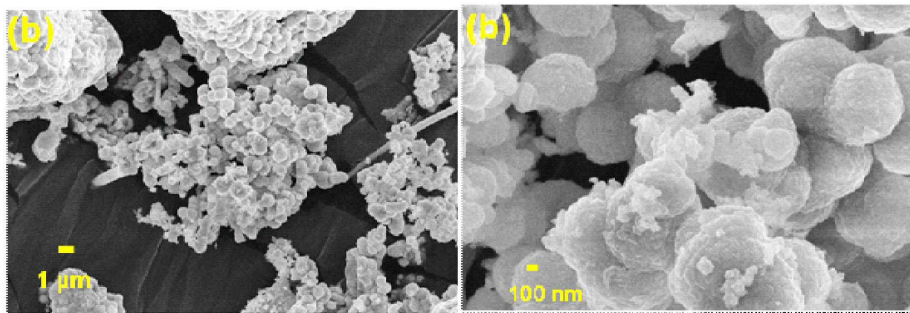
도면2d



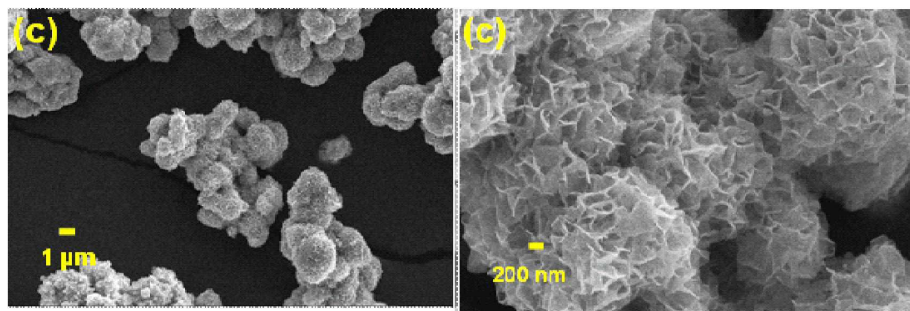
도면3a



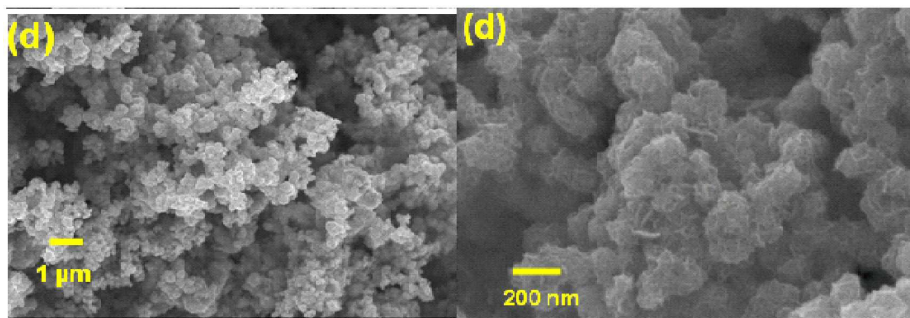
도면3b



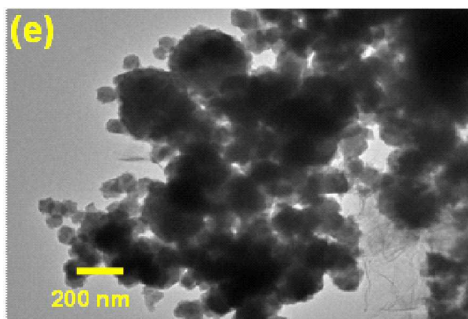
도면3c



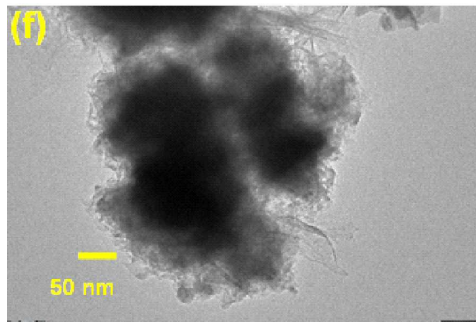
도면3d



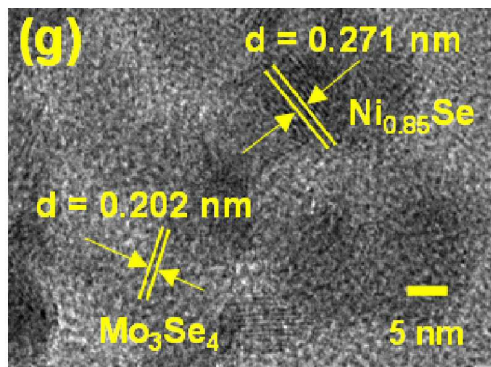
도면3e



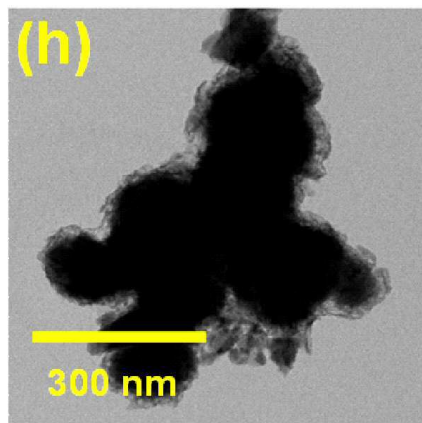
도면3f



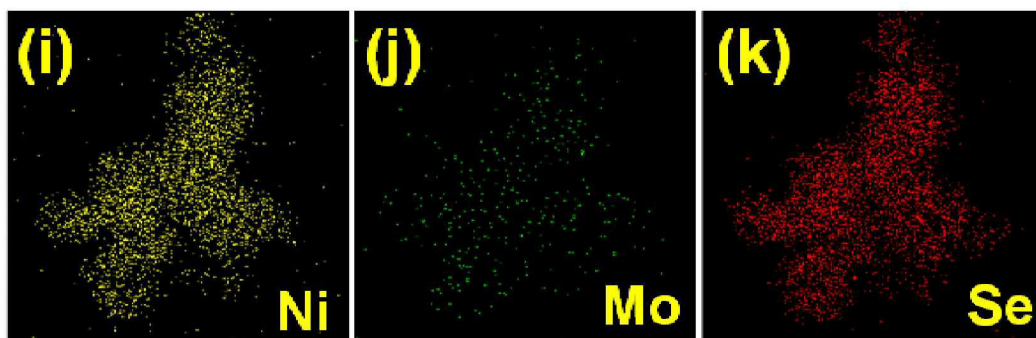
도면3g



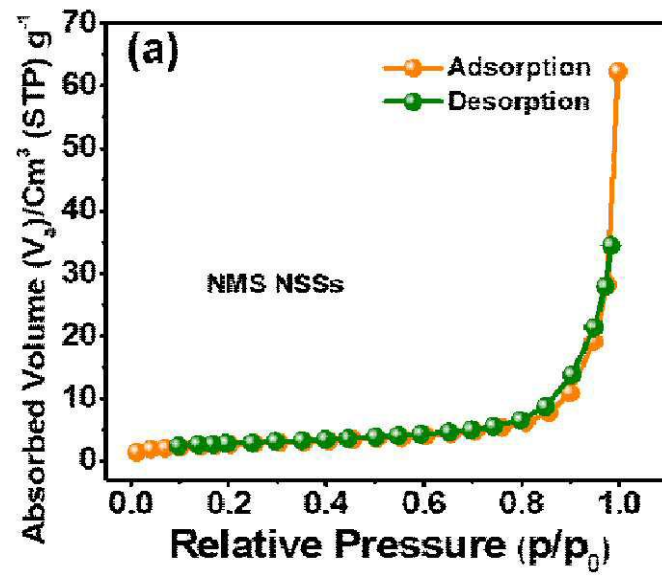
도면3h



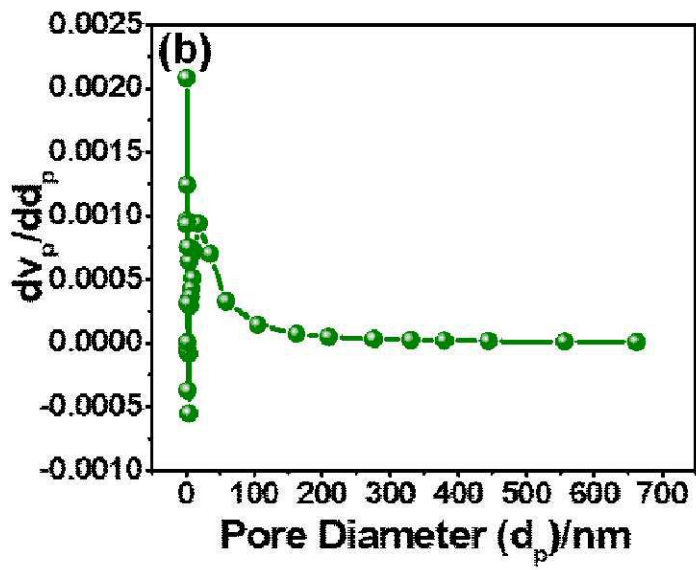
도면3i



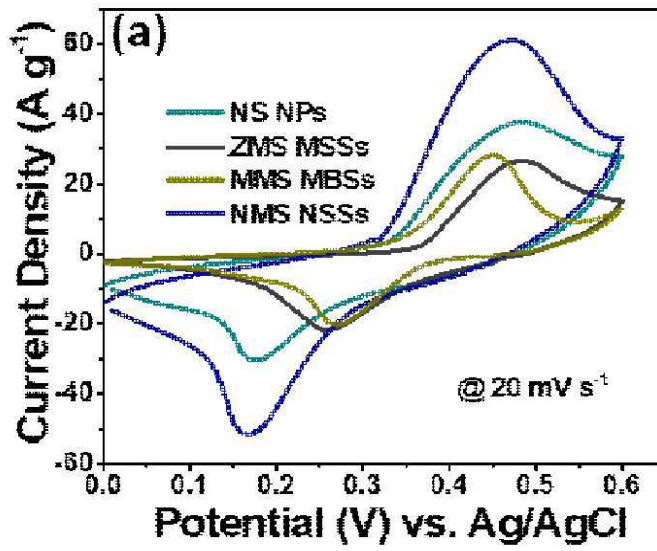
도면4a



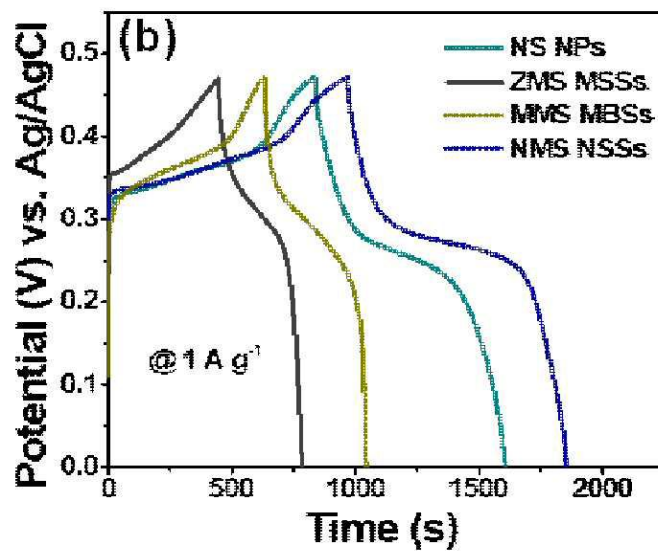
도면4b



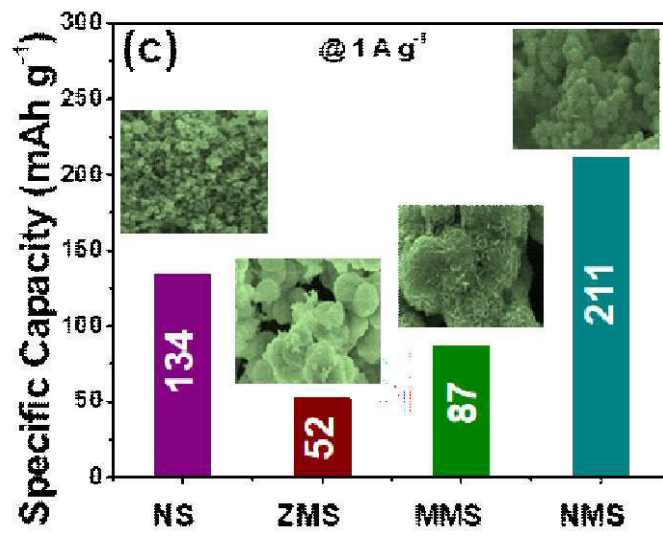
도면5a



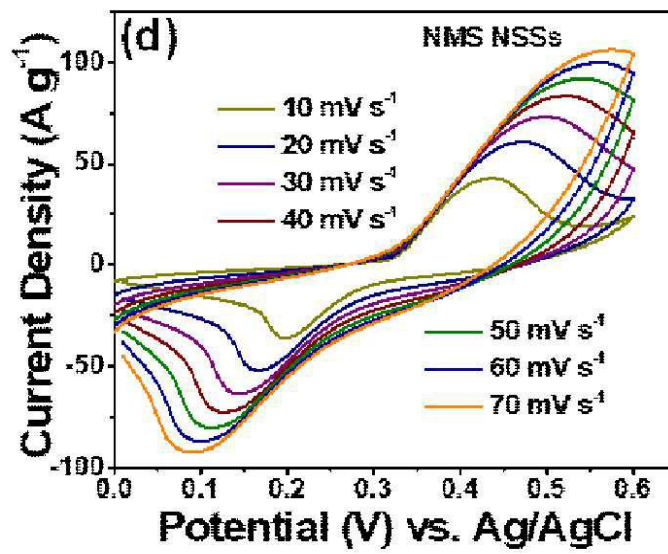
도면5b



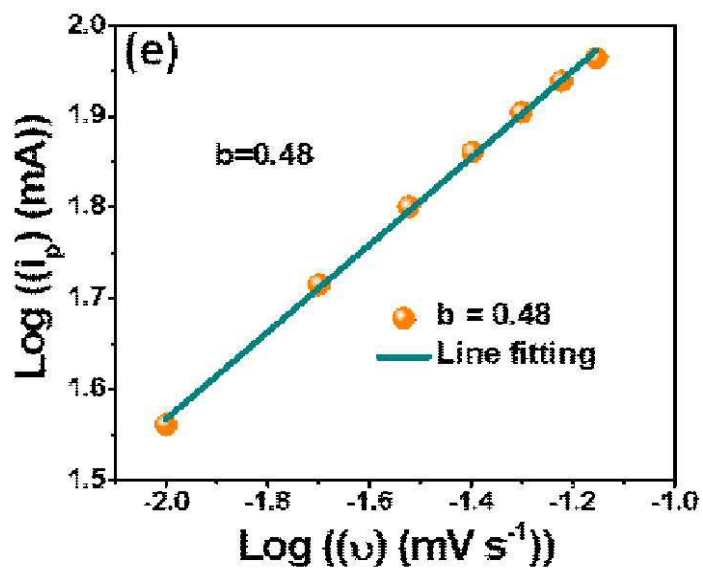
도면5c



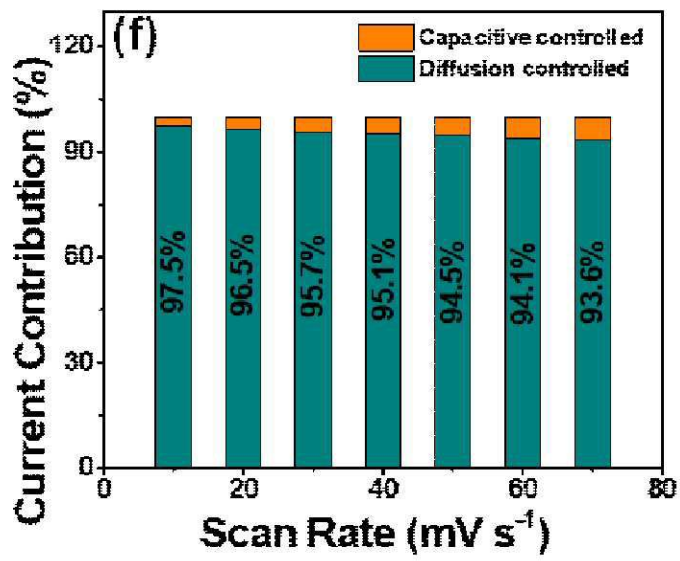
도면5d



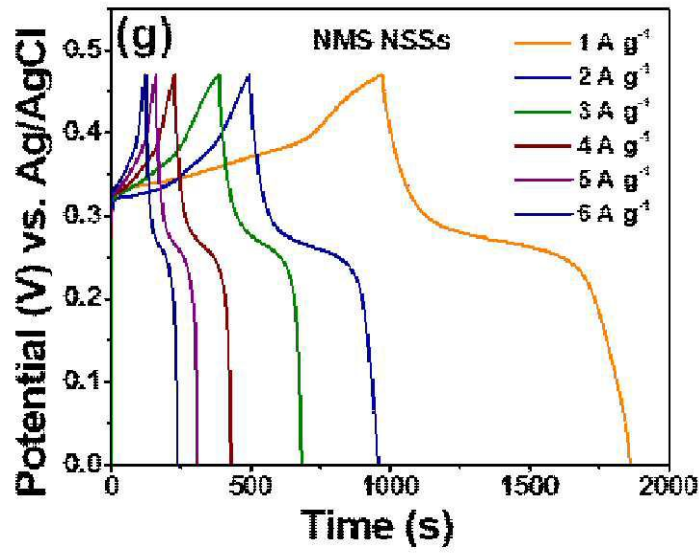
도면5e



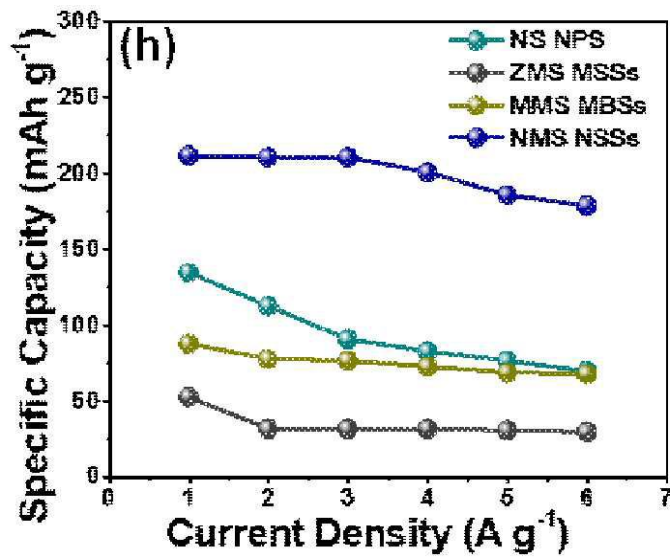
도면5f



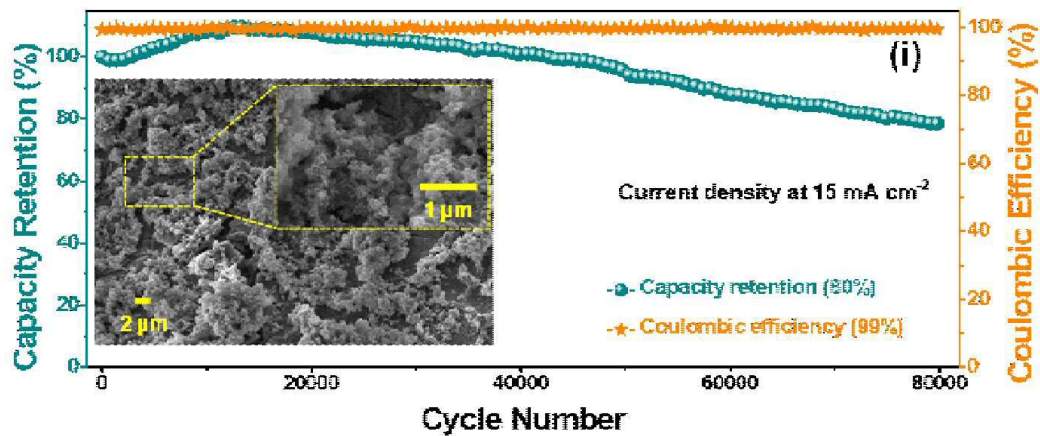
도면5g



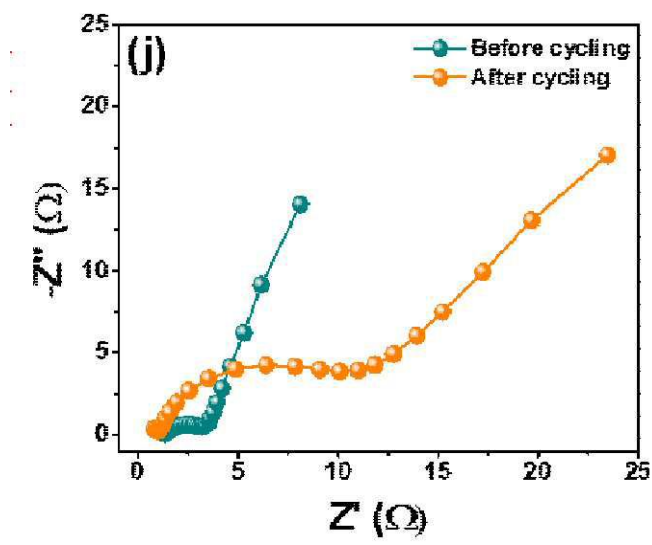
도면5h



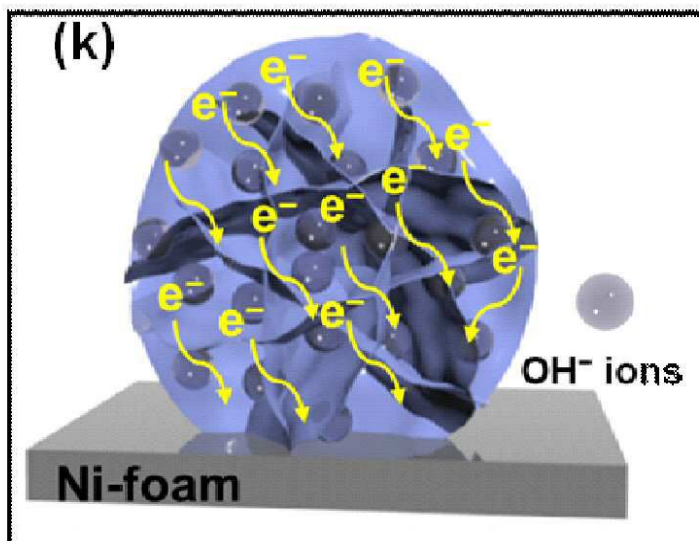
도면5i



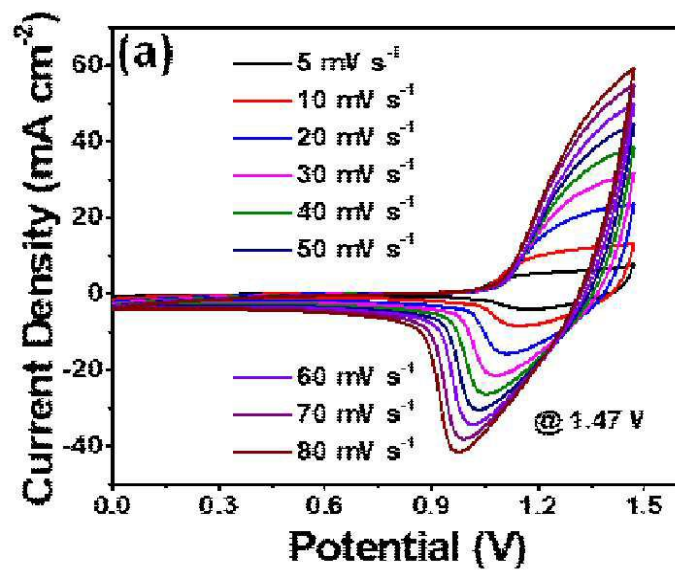
도면5j



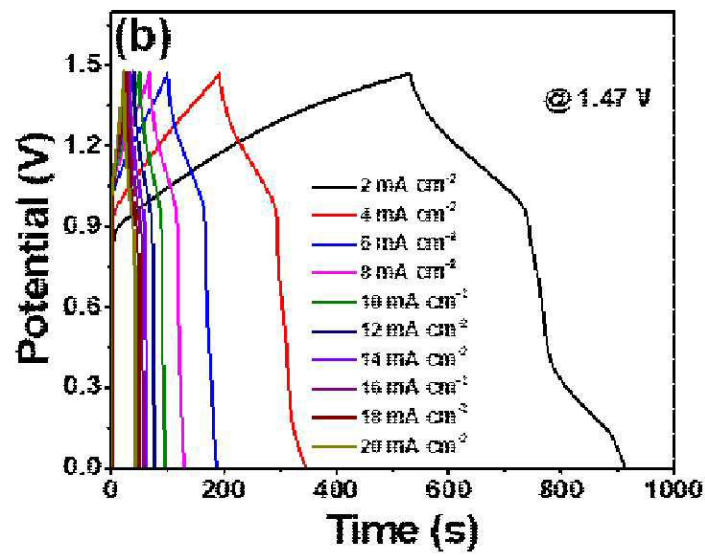
도면5k



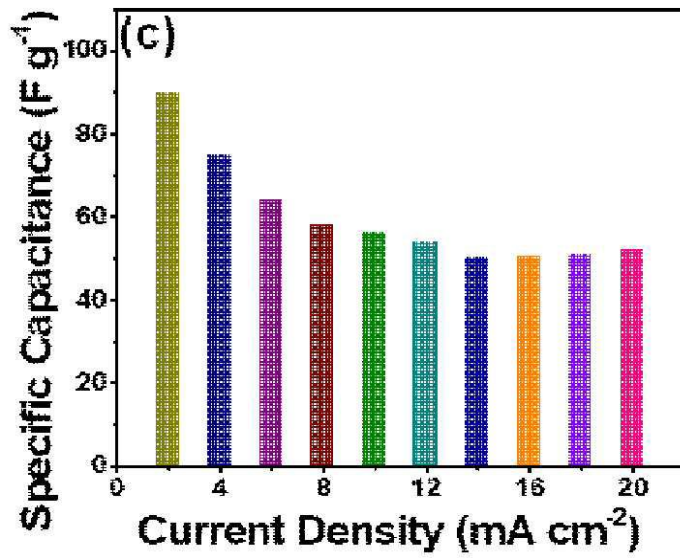
도면6a



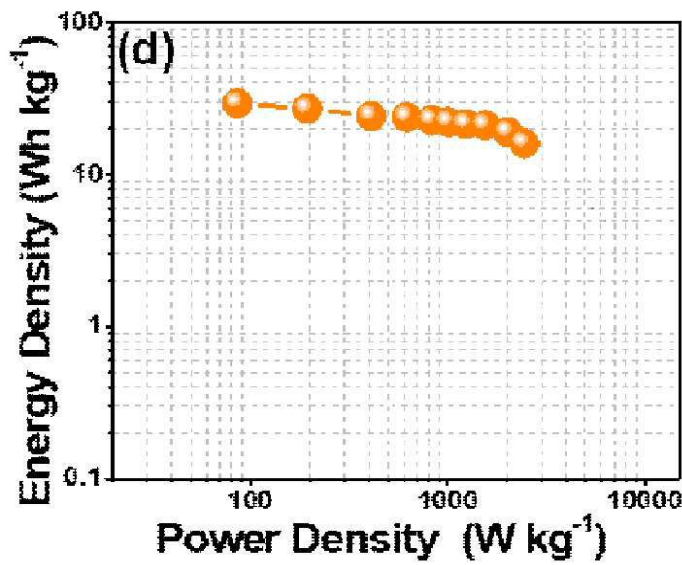
도면6b



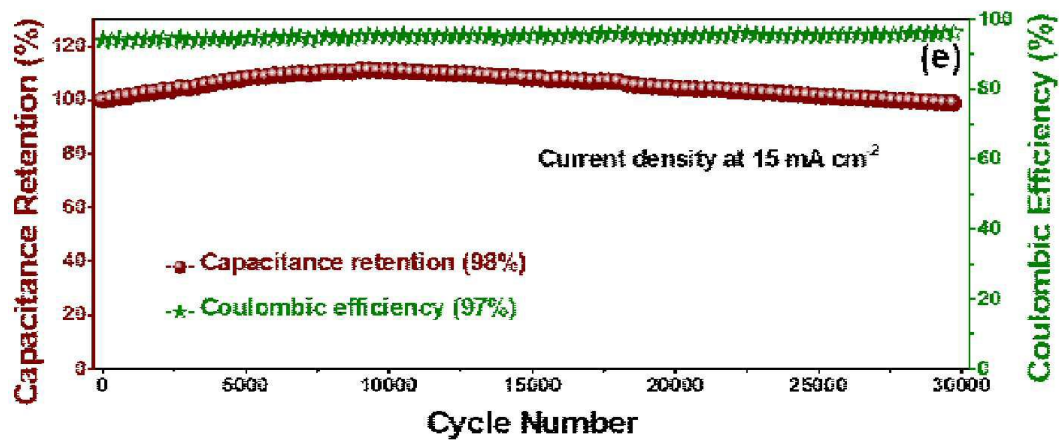
도면6c



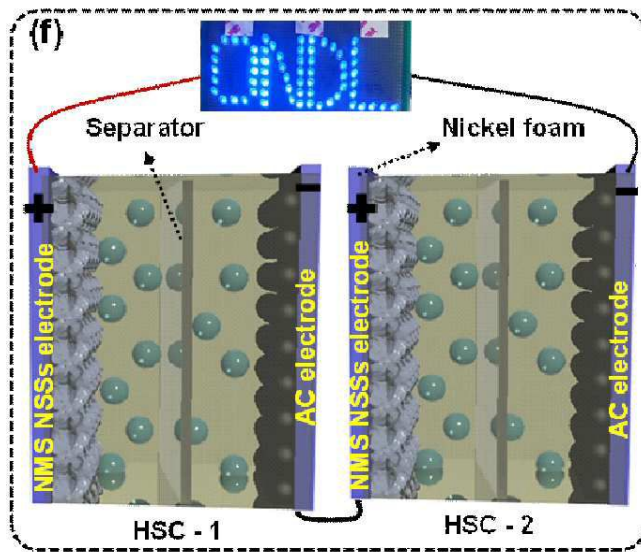
도면6d



도면6e



도면6f



도면6g

