(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153112
(43) 공개일자 2024년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/60 (2013.01) *H01G 11/06* (2023.01)
H01G 11/32 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/60 (2013.01)
H01G 11/06 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-0049397
(22) 출원일자 2023년04월14일
심사청구일자 2023년04월14일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안건형
경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호 (충무공동, 혁신도시중흥에스-클래스센트럴시티4단지)
유근
경상남도 진주시 호탄길22번길 12-3, 201호 (호탄동)
(74) 대리인
특허법인 무한

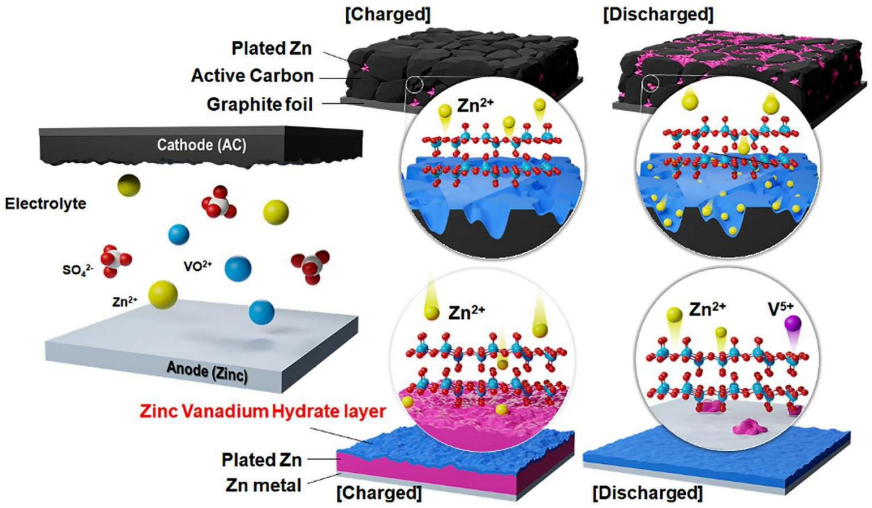
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 및 이를 포함하는 아연-이온 슈퍼커패시터**

(57) 요 약

본 발명은 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 및 이를 포함하는 아연-이온 슈퍼커패시터에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질은, 아연 전해질; 및 바나듐염을 포함하는 첨가제;를 포함한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01G 11/32 (2023.08)
Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192514
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유도전하분리 규명
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

아연 전해질; 및

바나듐염을 포함하는 첨가제;를 포함하는,

아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아연 전해질은, 염화아연($ZnCl_2$), 브롬화아연($ZnBr_2$), 초산아연($Zn(O_2CCH_3)_2$), 질산아연($Zn(NO_3)_2$), 황산아연($ZnSO_4$), 염소산아연, 과염소산염화아연, 아세트산 아연, 브로민화아연, 트리플루로메탄술포네이트화아연, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드아연 및 수산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 첨가제는, V_2O_3, V_2O_4, V_2O_5, $VOSO_4$, NH_4VO_3, $VOSO_4 \cdot nH_2O(0 \leq n \leq 6)$, VCl_2, VCl_3, VCl_4, $V(C_5H_7O_2)_3$, $VOCl_3$, VC, $V(C_5H_5)_2$ 및 $NaVO_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 중, 상기 첨가제는 0.05 M 내지 1 M인 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질.

청구항 5

양극;

아연을 포함하는 음극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 수계 전해질;을 포함하고,

상기 수계 전해질은 제1항의 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질인 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 양극은, 활성 탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 카본 블랙, 케잔 블랙 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 음극은, 아연, 이종원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 양극 및 상기 음극에 ZVO(아연바나듐수화물) 층을 형성하고,

상기 ZVO 층은 산소 공공(vacancy, V_o)을 포함하는 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 아연-이온 슈퍼커패시터는,

0.5 A g^{-1}의 전류밀도에서, 150 mAh g^{-1} 내지 350 mAh g^{-1}의 비용량(specific capacity)을 가지고,

10.0 A g^{-1}의 전류밀도에서, 50 mAh g^{-1} 내지 250 mAh g^{-1} 율속 성능을 가지는 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 아연-이온 슈퍼커패시터는,

800 W kg^{-1}의 출력 밀도에서, 200 Wh kg^{-1} 내지 500 Wh kg^{-1}의 에너지 밀도를 가지고,

16,000 W kg^{-1}의 출력 밀도에서, 100 Wh kg^{-1} 내지 300 Wh kg^{-1}의 에너지 밀도를 가지는 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 아연-이온 슈퍼커패시터는,

10.0 A g^{-1}의 전류밀도에서, 10,000 사이클 후 90 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 양극의 접촉각은 95 ° 이하이고,

상기 음극의 접촉각은 105 ° 이하인 것인,

아연-이온 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 및 이를 포함하는 아연-이온 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 환경 문제와 에너지 우려가 증대되면서, 환경 친화적이고 안전한 전기화학적 에너지 저장 시스템의 개발이 필요하다. 리튬-이온 배터리기술은 높은 에너지 밀도와 장기 안정성으로 인해 일상적인 기기(스마트폰, 전기차 등)에 적용되고 있지만, 폭발 및 화재의 위험성과 비싼 양극재료 및 복잡한 제조 과정으로 인해 문제점이 존재한다. 이에, 아연-이온 슈퍼커패시터는 친환경성, 저비용, 안전성, 고출력 밀도 등의 장점으로 인해 리튬-이온 배터리에 대한 대안으로 주목받고 있다.

[0004] 그러나 아연-이온 슈퍼커패시터의 제한된 활성 사이트, 낮은 습윤성 및 전극에서 불연속적인 아연 덴드라이트 형성으로 인한 낮은 사이클링 안정성과 이로인한 낮은 비용량 및 장기 안정성 등의 문제점은 상업적 응용을 방해하고 있다. 따라서, 기존 에너지 저장 장치의 대안으로 기능할 수 있는 우수한 아연-이온 슈퍼커패시터 개발이 필요한 실정이다.

[0005] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위해, 전해질 첨가제를 포함함으로써, 에너지 저장 성능 및 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있는 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 및 이를 포함하는 아연-이온 슈퍼커패시터를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질은, 아연 전해질; 및 바나듐염을 포함하는 첨가제;를 포함한다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 아연 전해질은, 염화아연($ZnCl_2$), 브롬화아연($ZnBr_2$), 초산아연($Zn(O_2CCH_3)_2$), 질산아

연($Zn(NO_3)_2$), 황산아연($ZnSO_4$), 염소산아연, 과염소산염화아연, 아세트산 아연, 브로민화아연, 트리플루로메탄술포네이트화아연, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드아연 및 수산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 상기 첨가제는, V_2O_3, V_2O_4, V_2O_5, $VOSO_4$, NH_4VO_3, $VOSO_4 \cdot nH_2O(0 \leq n \leq 6)$, VCl_2, VCl_3, VCl_4, $V(C_5H_7O_2)_3$, $VOCl_3$, VC, $V(C_5H_5)_2$ 및 $NaVO_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 중, 상기 첨가제는 0.05 M 내지 1 M인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는, 양극; 아연을 포함하는 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 수계 전해질;을 포함하고, 상기 수계 전해질은 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질인 것이다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 양극은, 활성 탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 카본 블랙, 케잔 블랙 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 음극은, 아연, 이종원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 양극 및 상기 음극에 ZVO(아연바나듐수화물) 층을 형성하고, 상기 ZVO 층은 산소 공공(vacancy, V_o)을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 0.5 A g^{-1}의 전류밀도에서, 150 mAh g^{-1} 내지 350 mAh g^{-1}의 비용량(specific capacity)을 가지고, 10.0 A g^{-1}의 전류밀도에서, 50 mAh g^{-1} 내지 250 mAh g^{-1} 율속 성능을 가지는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 800 W kg^{-1}의 출력 밀도에서, 200 Wh kg^{-1} 내지 500 Wh kg^{-1}의 에너지 밀도를 가지고, 16,000 W kg^{-1}의 출력 밀도에서, 100 Wh kg^{-1} 내지 300 Wh kg^{-1}의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 10.0 A g^{-1}의 전류밀도에서, 10,000 사이클 후 90 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 양극의 접촉각은 95 ° 이하이고, 상기 음극의 접촉각은 105 ° 이하인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 전해질 첨가제를 포함함으로써, 에너지 저장 성능 및 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있는 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 및 이를 포함하는 아연-이온 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.

[0024] 구체적으로, 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는, 아연 전해질에 첨가제를 포함함으로써 양극에 형성된 ZVO(아연 바나듐 수화물) 층이 아연 이온 삽입을 위한 새로운 활성 사이트로 작용하여 비용량을 향상시킬 수 있고, 음극에 형성된 ZVO 층이 전극에 비가역적인 아연 수상 돌기의 형성을 억제하여 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라 고성능의 아연-이온 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 충방전 과정에서 전극에 ZVO(아연 바나듐 수화물) 층이 형성되는 것을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS 시스템의 순환 전압전류법(CV) 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템에서 Zn 및 AC 전극의 단면 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템에서 SEM-에너지 분산 분광법(EDS)을 통해 완전한 충방전 후 원소의 중량 백분율을 나타낸 결과이다.

도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHC 시스템의 전기화학적 활성화 과정을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템에서 Zn 전극의 이미지 및 XPS 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템에서 AC 전극의 이미지 및 EPR 결과이다.

도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS 시스템의 전기화학적 운동 거동을 나타낸 결과이다.

도 9는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS 시스템의 장기 안정성 및 구조를 나타낸 결과이다.

도 10은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS 시스템의 실제적 적용을 검증한 사진이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템의 ZVO 층이 전기화학적 성능에 미치는 영향을 보여주는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0030] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0031] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0033] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질은, 아연 전해질; 및 바나듐염을 포함하는 첨가제;를 포함한다.

[0034] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질은, 바나듐염을 포함하는 첨가제를 포함함으로써 높은 비용량, 우수한 속도 성능, 우수한 사이클 안정성 등 고성능과 장기 안정성을 보유한 아연-이온 슈퍼커패시터를 제조할 수 있다.

[0036] 일 실시예에 따르면, 상기 아연 전해질은, 염화아연($ZnCl_2$), 브롬화아연($ZnBr_2$), 초산아연($Zn(O_2CCH_3)_2$), 질산아연($Zn(NO_3)_2$), 황산아연($ZnSO_4$), 염소산아연, 과염소산염화아연, 아세트산 아연, 브로민화아연, 트리플루로메탄술포네이트화아연, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드아연 및 수산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 상기 아연 전해질은, 황산아연($ZnSO_4$)인 것일 수 있다.

[0038] 아연의 전착(electrodeposition) 과정에서 가장 선호되는 황산 음이온을 포함하고 있다는 사실로부터 황산아연의 성능이 가장 우수한 것을 짐작할 수 있다. 상기 황산아연은, 상온 전도도가 50 mS/cm 정도로서, 알칼라인 전해질(>400 mS/cm)보다는 작고, 전기화학적인 산화/환원 반응의 가역성이 매우 크다는 장점을 가진다.

[0039] 상기 아연 전해질의 농도는 0.5 M 내지 3 M ; 0.5 M 내지 2.5 M; 0.5 M 내지 2 M; 0.5 M 내지 1.5 M; 0.5 M 내지 1 M; 0.5 M 내지 0.8 M; 1 M 내지 3 M; 1 M 내지 2.5 M; 1 M 내지 2 M; 1 M 내지 1.5 M; 1.5 M 내지 3 M; 1.5 M 내지 2.5 M; 1.5 M 내지 2 M; 2 M 내지 3 M; 2 M 내지 2.5 M; 또는 2.5 M 내지 3 M;인 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 아연 전해질의 농도는 1.5 M 내지 2.5 M인 것일 수 있다.

[0041] 일 실시예에 따르면, 상기 첨가제는, V_2O_3, V_2O_4, V_2O_5, $VOSO_4$, NH_4VO_3, $VOSO_4 \cdot nH_2O(0 \leq n \leq 6)$, VCl_2, VCl_3, VCl_4, $V(C_5H_7O_2)_3$, $VOCl_3$, VC, $V(C_5H_5)_2$ 및 $NaVO_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0042] 바람직하게는, 상기 첨가제는, $VOSO_4$인 것일 수 있다.

[0043] 상기 $VOSO_4$는 산 상태의 전해질 내에서 VO^{2+} 이온으로 존재할 수 있으며 전기화학적 반응을 통해 VO^{2+} 이온은 아연-이온 슈퍼커패시터의 충전 및 방전 과정에서 각각 음극과 양극으로 분극되어 전극 표면에 V_2O_5를 형성할 수 있다. 형성된 V_2O_5는 전극에 보호층을 형성할 수 있다.

[0044] 상기 첨가제의 농도는 1 mM 내지 10 mM; 1 mM 내지 8 mM; 1 mM 내지 5 mM; 1 mM 내지 3 mM; 3 mM 내지 10 mM; 3 mM 내지 8 mM; 3 mM 내지 5 mM; 5 mM 내지 10 mM; 또는 5 mM 내지 8 mM;인 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 첨가제의 농도는 3 mM 내지 5 mM인 것일 수 있다.

[0046] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 중, 상기 첨가제는 0.05 M 내지 1 M인 것일 수 있다.

[0047] 바람직하게는, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질 중, 상기 첨가제는 0.05 M 내지 0.8 M; 0.05 M 내지 0.5 M; 0.05 M 내지 0.3 M; 0.05 M 내지 0.1 M; 0.05 M 내지 0.08 M; 0.1 M 내지 1 M; 0.1 M 내지 0.8 M; 0.1 M 내지 0.5 M; 0.1 M 내지 0.3 M; 0.3 M 내지 1 M; 0.3 M 내지 0.8 M; 0.3 M 내지 0.5 M; 0.5 M 내지 1 M; 또는 0.5 M 내지 0.8 M;인 것일 수 있다. 언급된 범위에서, 보호층을 형성하기 위한 충분한 첨가제 함량을 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질은, 아연 전해질에 바나듐염 첨가제를 포함함으로써, 아연-이온 슈퍼커패시터의 양극 및 음극에서 ZVO 보호층을 형성하여 비용량 및 사이클링 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는, 양극; 아연을 포함하는 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 수계 전해질;을 포함하고, 상기 수계 전해질은 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터용 전해질인 것이다.

[0052] 수계 전해질은 불연성이고 저렴하며 제조가 용이하고 안정성이 높아 우수한 특성을 가지고 있으나, 종래의 수계 전해질을 포함하는 아연-이온 슈퍼커패시터는 음극에서 아연-이온의 탈리(stripping)/탈착(desorption)으로 인한 아연(Zn) 부식 및 덴드라이트의 형성과 양극에서 전기 이중층(electric double layer)을 형성하여 제한된 용

량과 같은 문제를 유발하므로 낮은 비용량 및 열악한 장기 안정성을 나타내었다.

[0053] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는, 바나듐염 첨가제를 포함하는 전해질을 포함함으로써, 아연-이온 슈퍼커패시터의 전극에서 보호층을 형성하여 양극에서 제한적인 활성 사이트로 인한 낮은 비용량의 문제를 개선하고, 음극에서 비가역적인 Zn 덴드라이트의 형성을 억제하여 사이클링 안정성을 향상시켜 우수한 에너지 저장 능력과 사이클링 안정성을 제공할 수 있다.

[0054] 슈퍼커패시터는 전극 및 메커니즘에 따라 전기이중층 슈퍼커패시터(electric double layer capacitors), 유사슈퍼커패시터(pseudo supercapacitors), 하이브리드 슈퍼커패시터(hybrid supercapacitors)로 구분될 수 있으며, 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는, 바람직하게는, 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터인 것일 수 있다.

[0056] 일 실시예에 따르면, 상기 양극은, 활성 탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 카본 블랙, 케잔 블랙 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0057] 슈퍼커패시터는 전극과 전해질 계면의 단순한 이온 이동이나 표면화학반응에 의한 충전현상을 이용하는 것으로서, 상기 양극은 비표면적이 큰 탄소 소재를 사용하여 전극의 유효 표면적을 증가시키는 것일 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 상기 양극은 활성 탄소인 것일 수 있다. 활성탄소는 높은 전기 전도도, 부반응이 적은 전기화학적 안정도, 반응공간 확보를 위한 넓은 비표면적을 가지고 있을 뿐만 아니라, 친환경적이고 저렴하며 안정성 또한 우수한 장점이 있다.

[0060] 일 실시예에 따르면, 상기 음극은, 아연, 이종원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0061] 아연은 공기중에서 매우 안정한 금속이며 동시에 높은 이론 용량, 저비용 및 친환경적인 특성으로 음극에 적합할 수 있다.

[0062] 상기 이종원소는 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 텅스텐(W) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 음극은 아연 호일(foil)인 것일 수 있다.

[0064] 일 실시예에 따르면, 상기 양극 및 상기 음극에 ZVO(아연바나듐수화물) 층을 형성하고, 상기 ZVO 층은 산소 공공(vacancy, V_o)을 포함하는 것일 수 있다.

[0065] 상기 ZVO(아연바나듐수화물, ZnV_3O_8) 층은 전해질에 첨가된 바나듐염 첨가제에 의해 자발적으로 형성되는 것일 수 있다. 바나듐염 첨가제는 전기화학 반응을 유도하여 전해질과 전극 사이에 ZVO 층을 형성할 수 있다. 양극과 음극 모두에서 형성된 ZVO 층은 전해질과 전극 상의 습윤성을 향상시켜 계면 저항과 확산 능력을 향상시킬 수 있다. 또한, 양극에 형성된 ZVO 층은 Zn 이온 삽입을 위한 새로운 활성 사이트로 작용할 수 있고, 음극에 형성된 ZVO 층은 Zn 전극에 의한 비가역적인 Zn 덴드라이트를 억제하기 위한 완충층 또는 보호층으로 작용할 수 있다. 이를 통하여, 아연-이온 슈퍼커패시터의 전체 비용량 및 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0066] 상기 ZVO 층은 산소 공공(V_o)을 포함하는 것일 수 있으며, V_o는 가역적인 전기화학 반응을 위해 아연 및 바나듐의 전해질 전하를 전달하기 위한 계면 매질로 작용하는 것일 수 있다. 계면 전기화학적 매체로서 ZVO 층의 완성도는 전기화학 반응에 의해 활성화되는 V_o의 존재에 기인할 수 있으며, V_o에 의해 Zn 삽입(intercalation)을 위한 반응성 경로 및 안정한 위치를 제공할 수 있다. 이러한 영향은 전기화학적 활성화 반응 후에 물리적 변형 없이 조밀하게 채워진 도금된 아연(plated Zn)과 실질적인 양극을 구현할 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터의 우수한 전기화학적 성능은 전극에 ZVO 층이 형성되어 이온 확산 능력이 향상되고 ZVO 층의 V_o를 통해 Zn-이온 삽입 사이트가 증가했기 때문일 수 있다. 따라서, 차세대 에너지 저장 장치에서 아연-이온 저장 메커니즘의 응용의 엔지니어링 잠재력을 향상시키는 데 도움이 될 수 있다.

[0069] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 0.5 A g^{-1}의 전류밀도에서, 150 mAh g^{-1} 내지 350 mAh g^{-1}의 비용량(specific capacity)을 가지고, 10.0 A g^{-1}의 전류밀도에서, 50 mAh g^{-1} 내지 250 mAh g^{-1} 율속 성능을

가지는 것일 수 있다.

[0070] 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 0.5 A g^{-1} 전류밀도에서, 150 mAh g^{-1} 내지 300 mAh g^{-1}이거나, 200 mAh g^{-1} 내지 300 mAh g^{-1}이거나, 200 mAh g^{-1} 내지 250 mAh g^{-1}의 비 용량(specific capacity)을 가지는 것일 수 있다.

[0071] 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 10.0 A g^{-1} 전류밀도에서, 50 mAh g^{-1} 내지 200 mAh g^{-1}이거나, 100 mAh g^{-1} 내지 200 mAh g^{-1}이거나, 100 mAh g^{-1} 내지 150 mAh g^{-1}의 율속 성능을 가지는 것일 수 있다.

[0072] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는, 양극 및 음극에 형성된 ZVO 층에 의해 에너지 저장 능력이 향상될 수 있다.

[0074] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 800 W kg^{-1}의 출력 밀도에서, 200 Wh kg^{-1} 내지 500 Wh kg^{-1}의 에너지 밀도를 가지고, 16,000 W kg^{-1}의 출력 밀도에서, 100 Wh kg^{-1} 내지 300 Wh kg^{-1}의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.

[0075] 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 바람직하게는, 800 W kg^{-1}의 출력 밀도에서 200 Wh kg^{-1} 내지 400 Wh kg^{-1}이거나, 300 Wh kg^{-1} 내지 400 Wh kg^{-1}의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있고, 16,000 W kg^{-1}의 출력 밀도에서, 100 Wh kg^{-1} 내지 200 Wh kg^{-1}의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.

[0076] 슈퍼커패시터는 화학반응을 이용하는 배터리와 달리 전극과 전해질 계면의 단순한 이온 이동이나 표면화학반응에 의한 충전현상을 이용하는, 이온의 물리적 에너지를 저장하는 장치이다. 이온이 전극에 달라붙어 에너지가 저장되는 메커니즘으로 인해 다른 배터리 등의 전원에 비해 훨씬 낮은 에너지 밀도를 가지며 용량이 작아지는 단점이 있었으나, 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는 바나듐염 첨가제를 포함하는 전해질을 통해 전극에 ZVO 층이 형성되어 우수한 에너지 밀도를 제공할 수 있다.

[0078] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 슈퍼커패시터는, 10.0 A g^{-1}의 전류밀도에서, 10,000 사이클 후 90 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것일 수 있다.

[0079] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는, 바나듐염 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하여 아연-이온 슈퍼커패시터의 양극 및 음극에 ZVO 층을 형성함으로써, 음극에서 Zn 덴드라이트 형성을 억제하여 최대 10,000 사이클 이후에도 우수한 용량 유지율을 나타내면서 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 우수한 장기안정성을 가지는 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.

[0081] 일 실시예에 따르면, 상기 양극의 접촉각은 95 ° 이하이고, 상기 음극의 접촉각은 105 ° 이하인 것일 수 있다.

[0082] 본 발명에 따른 아연-이온 슈퍼커패시터는, 바나듐염 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하여 아연-이온 슈퍼커패시터의 양극 및 음극에 ZVO 층을 형성함으로써, 전해질과 전극 사이의 습윤성을 향상시키고 계면 저항과 확산능력을 향상시킬 수 있다.

[0083] 상기 양극의 접촉각은, 양극 및 전해질의 접촉각이며, 상기 음극의 접촉각은, 음극 및 전해질의 접촉각일 수 있다. 상기 양극 및 음극의 접촉각은, ZVO 층에 의하여 습윤성이 향상되어 종래의 ZVO 층이 형성되지 않은 전극의 접촉각에 비해 낮은 접촉각을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 젖음성이 우수한 것을 알 수 있으며, 이는 전극과 전해질 계면의 효율적인 작동을 통해 아연-이온 슈퍼커패시터의 속도 성능 및 긴 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0085] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0086] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0088] 본 발명의 실시예에서는 바나듐(IV) 산화물 황산염($VOSO_4$)을 전해질 첨가제로 사용하여 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터(ZIHC)의 제조 및 인터페이스 엔지니어링을 최초로 제시하고, 첨가제의 전기화학적 성능에 대한 효과를 입증하였다. 결론적으로, $VOSO_4$ 첨가제를 도입하여 자발적으로 전극 표면에 산소 공공을 가진 ZVO 층을 생성하고 고성능 ZIHCs를 구현하였다. 양극과 음극에 형성된 ZVO 층은 전해질과 전극 사이의 습윤성을 향상시켜 계면 저항과 확산 능력을 향상시켰으며, 양극의 ZVO 층은 Zn 이온 삽입을 위한 새로운 활성 사이트로 작용하여 전체 비용량을 높였다. 또한, 음극에서 ZVO 층은 Zn 전극에 의한 비가역적인 Zn 덴드라이트 형성을 억제하여 사이클링 안정성을 향상시켰다. 이러한 결과는 슈퍼커패시터를 비롯한 다른 에너지 저장 장치에 대한 전해질 첨가제의 새로운 전략을 제시하고, 실제 응용 가능성에 대한 통찰력을 제공할 수 있다.

[0090] **실시예**

[0091] 전해질을 합성하기 위해 2 M 황산아연 7수화물($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, Sigma-Aldrich)을 탈이온수에 6 시간 동안 계속 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 4 mM 바나듐 산화 황산염 수화물($VOSO_4 \cdot xH_2O$, Sigma-Aldrich)을 염으로 첨가한 후 12 시간 동안 교반하였다. 2-전극 풀셀 시스템을 준비하기 위해 아연 호일(Zinc foil), $ZnSO_4/VOSO_4$ 혼합 용액 및 활성 탄소(Activated carbon, AC)를 각각 음극, 전해질 및 양극으로 사용하였다. 양극은 N-메틸 2-피롤리덴에 AC 분말, 케잔 블랙(Ketjan black), 폴리비닐리덴 플루오라이드를 7:2:1의 질량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. $ZnSO_4$ 전해질에서 $VOSO_4$ 염을 활성화하기 위해, 400 사이클 동안 5.0 A g^{-1}의 전류 밀도로 0.3 - 1.9 V의 전위 범위에서 전기화학적 충방전 과정을 수행하였다. 활성화 과정 후, $ZnSO_4/VOSO_4$ 다기능 전해질로 구성된 ZIHC(ZIHCs-ZSVS)를 제조하였다.

[0093] **비교예**

[0094] 비교를 위해 전해질 첨가제 없이 기존의 $ZnSO_4$ 전해질로 구성된 ZIHC(ZIHCs-ZS)를 준비하였다.

[0096] **실험**

[0097] 실시예 및 비교예의 형태 및 구조적 특성을 에너지 분산 분광기가 장착된 전계방사형주사전자현미경(FE-SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 평가하였다. X선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 표면 화학 결합 상태를 평가하였다. 전자 상자성 공명 분광법(EPR)을 사용하여 짝을 이루지 않은 전자를 가진 화학종을 분석하였다. 다양한 샘플의 계면에서 전해질의 습윤성을 조사하기 위해 접촉각 측정을 수행하였다. 슈퍼커패시터의 전기화학적 거동을 10^5 - 10^{-2} Hz의 주파수에서 전기화학 임피던스 분광법(EIS)과 0.3 - 1.9 V의 전위 범위 및 0.1 - 1.0 mV의 스캔 속도에서 순환 전압전류법(CV)을 사용하여 수행하였다. 전기화학적 에너지 저장 능력은 2-전극 풀셀 시스템을 사용하여 평가되었으며, 충전/방전 그래프와 비용량은 0.3 - 1.9 V의 전위 범위에서 0.5 - 10.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 분석하였다. 초고속 장기 사이클링 테스트는 10.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 최대 10,000 사이클 동안 평가되었다.

[0099] **결과 및 토의**

[0100] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 충방전 과정에서 전극에 ZVO(아연 바나듐 수화물) 층이 형성되는 것을 나타내는 개략도이다. 계면 전기화학적 매질(즉, ZVO 층)은 $ZnSO_4$ 전해질에 $VOSO_4$ 첨가제를 첨가하여 자연적인 전기화학 반응을 통해 ZIHCs 시스템에 도입되었다. 도 1을 참조하면, $VOSO_4$ 첨가제는 수용액에서 $VOSO_4$와 $ZnSO_4$ 사이의 전기화학 반응을 유도하여 전해질과 전극 사이에 ZVO 층을 형성하였다.

[0101] 도 2는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 1.0 mV s^{-1}의 스캔 속도에서 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS 시스템의 순환 전압전류법(CV) 그래프이다. 도 2를 참조하면, 0.64/0.83 V 및 1.05/1.35 V에서 산화환원 쌍의 넓은 특성 피크가 있는 확장된 CV 곡선을 통해 ZVO 층의 형성이 확인되었으며, 이는 V^{5+}/V^{4+} 및 V^{4+}/V^{3+}의 다중 반응 메커니즘과 관련될 수 있다.

[0102] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템에서 Zn 및 AC 전극의 단면 SEM 이미지이다. ZVO 층의 도입으로 인해 음극과 양극에서 가역적인 전기화학 반응 하에서 구조적 및 원소적 특성이 확인되었다. 충전 과정에서 Zn 전극에는 덴드라이트 성장이 없는 균일한 층이 형성되었지만(도 3의 (a)), AC 전극은 Zn-이온 탈리(deintercalation)를 통해 Zn 입자가 없기 때문에 빈 공간이 나타남을 확인할 수 있다(도 3의 (b)). 이는 도 4의 EDS 결과에서 Zn의 증가된 중량 백분율에 의해 추가로 확인할 수 있다. 방전 과정은 AC 전극에 Zn 입자가 축적되는 결과를 나타내었고(도 3의 (d)), Zn 음극에서 층이 완전히 탈착되고 Zn, O 및 V 원소의 중량 비율이 동시에 증가한 것을 확인할 수 있었다(도 3의 (c)). 특히, O 및 V 원소의 존재는 ZIHC의 전기화학적 과정 동안 ZVO 층의 존재에 기인하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 가역 전기화학 반응을 제공하는 ZVO 층은 ZIHC의 성능에서 알려지지 않은 역할을 실현할 수 있을 것이다.

[0104] 도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHC 시스템의 전기화학적 활성화 과정을 나타낸 것이다. 도 5의 (a)에 $ZnSO_4$ 전해질에서 $VOSO_4$ 첨가제를 사용하여 발생한 전기화학적 활성화 과정을 통한 ZVO 층 형성의 전기화학적 역할이 도시되어 있다. 1.2 V 내의 인가 전위에서 산 상태 전해질의 $VOSO_4$는 다음 방정식에 따라 VO^{2+} 이온으로 존재할 수 있고 V_2O_5를 형성할 수 있다.

[0105] [식 1]

$$2H_2O + 2VO^{2+} \rightarrow 2VO_2^{+} + 4e^{-} + 4H^{+}$$

[0106]

[0107] [식 2]

$$H_2O + 2VO_2^{+} \rightarrow V_2O_5 + 2e^{-} + 2H^{+}$$

[0108]

[0109] 활성화 과정에서 VO^{2+} 이온은 충전 및 방전 과정에서 각각 Zn 음극과 탄소 양극으로 분극되어 전극 표면에 V_2O_5가 형성될 수 있다. 도 5의 (b) 및 (c)는 최대 400 사이클 동안 5.0 A g^{-1}에서 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS의 순환 성능 및 1, 100, 200 및 400 사이클 후 비용량 비교를 나타낸 것이다. 사이클 수가 400으로 증가함에 따라 ZIHCs-ZSVS의 비용량은 첫 번째 사이클보다 최대 2.2배까지 점차 증가했다. 특히, 활성화 과정동안 Zn^{2+}가 V_2O_5로 추가(탈)삽입((de)intercalation)되어 양극과 음극에 ZVO 층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0110] 첫 번째 사이클에서 시스템의 충전/방전 곡선은 비패러데이 반응(non-faradaic reation)만 나타냈으나(도 5의 (d) 내지 (g)), ZIHCs-ZSVS에서는 0.5 - 1.0 V 사이에서 점진적으로 안정기와 같은 영역을 나타냈으며(도 5의 (f) 및 (g)), 이는 다음 주기에서 Zn^{2+}가 V_2O_5로 다단계 (탈)삽입됨을 의미하며, 이는 활성화 과정을 통해 전극에 ZVO의 형성을 나타낸다. 또한 음극의 ZVO 층은 Zn 덴드라이트의 완충층(Buffer layer) 역할을 할 수 있다. 따라서 ZIHCs-ZSVS는 향상된 용량과 장기 안정성으로 향상된 전기화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0112] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템에서 Zn 전극의 이미지 및 XPS 결과이다. ZIHCs-ZSVS 시스템의 전극에 대한 계면 매질로서 ZVO의 전기화학적 역할을 명확히 하기 위해, 충전 및 방전 과정에서 아연 전극의 단면 TEM 이미지 및 EDS 이미지를 얻었다. 완전 방전 과정 후, 아연 전극에서 255.6 - 272.9 nm 두께의 왜곡된 기공층 구조가 관찰되었다(도 6의 (a) 및 (b)). 층 구조는 덴드라이트(dendrite) 구조의 형성 없이 삽입된 Zn의 가역적 제거를 보장하는 3차원 개방 채널(open channel)을 나타냈다. 이는 1021.4 eV 및 1025.6 eV에서 Zn 및 $Zn(OH)_2$와 관련된 특성 피크가 감소하고, 가역 방전 과정을 통한 Zn의 탈리로 인해 1022.0 eV에서 ZnO 상과 관

련된 Zn^{2+} 피크가 증가했기 때문이다(도 6의 (g)). V^{5+}의 특성 피크는 V $2p_{3/2}$ XPS 코어 레벨 스펙트럼에서 517.2 eV에서 관찰되었으며, V^{4+}와 V^{3+}의 특성 피크는 516.7 eV과 515.3 eV에서 관찰되었는데, 이는 ZVO 구조에 풍부한 산소 공공(V_o, oxygen vacancies) 때문이고, Zn 삽입(intercalation)/탈리(deintercalation)를 위한 반응 경로로 작용할 수 있다(도 6의 (h)). 516.3 eV에서 추가적인 피크가 관찰되었는데, 이는 이 구조에서 V_o의 형성을 가속화하기 위해 바나듐 산화물 매트릭스에 Zn을 도핑한 부분적인 효과에 해당한다. 또한 완전 방전 후 V^{3+}/V^{5+}(0.62), V^{4+}/V^{5+}(5.76)의 면적비가 충전 과정(각각 0.19, 4.22)에 비해 향상된 것을 스펙트럼에서 관찰하였다. 이는 V_o가 가역적인 전기화학 반응을 위해 Zn 및 V의 전해질 전하를 전달하기 위한 계면 매질임을 나타낸다. 충전 과정에서 Zn의 점진적인 도금이 1.0 V에서 638.3 - 785.6 nm로, ZVO 아래 1.9 V에서 850.7 - 939.3 nm로 두께가 증가하는 것으로 관찰되었으며, 도금된 Zn은 층의 완전한 피복을 통해 치밀한 구조로 형성되었다. Zn 도금 동안, 층은 V_o의 개방 채널을 통해 V 원소와의 전기화학 반응을 통해 조밀한 구조를 형성했고, 그 결과 V^{3+}/V^{5+} 및 V^{4+}/V^{5+} 면적비가 감소했다(도 6의 (d), (f) 및 (h)). 이러한 거동은 V_o가 풍부한 ZVO 층이 가역적 전기화학 반응을 활성화하고 ZIHC의 성능 향상에 유익한 에너지 절약을 위해 도금된 Zn과 보호 역할을 수행하는 독특한 계면 매질임을 시사한다.

[0114] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템에서 AC 전극의 이미지 및 EPR 결과이다. 마찬가지로, V 및 Zn 원소는 완전한 충전 과정 후 탄소 전극에서 관찰되었다(도 7의 (a)). 방전하는 동안(도 7의 (b)), Zn의 원소 비율이 현저하게 증가했는데, 이는 Zn 전극에서 관찰되는 ZVO 층에 의한 전기화학 반응과 일치하는 V 원소의 분포를 따른다. 도 7의 (c)는 Zn $2p_{3/2}$, (d)는 V $2p_{3/2}$의 완전 충전, 1.0 V 까지의 방전, 완전 방전 상태에서 AC 양극의 표면 결합의 XPS 결과를 나타낸 것이다. XPS 결과를 통해 ZVO 층의 V_o가 ZIHCs 시스템의 전기화학 반응의 원동력이 될 수 있음을 추가로 확인할 수 있었으며, Zn 삽입과 관련된 Zn 상의 상대적 비율은 방전 과정에서 증가하지만, V_o의 비율은 점차 감소하였다.

[0115] 이러한 결과는 도 7의 (e)의 완전 충전, 1.0 V 까지의 방전, 완전 방전 상태에서 EPR 분석에 의해 추가로 확인되었으며, 충전 과정에서 V_o의 양이 증가한 것으로 나타났다. EPR 분석은 V_o에 비례하여 존재하는 공명 피크의 세기로 결정되는 홀전자 및 결합된 단일 산소 결손을 검출함으로써 물질 내 V_o의 상태 및 존재를 정확하게 확인할 수 있다. 따라서 계면 전기화학적 매체로서 ZVO 층의 완성도는 전기화학 반응의 반복적인 주기에 의해 활성화되는 V_o의 존재에 기인하며, Zn 삽입을 위한 반응성 경로 및 안정한 위치를 제공한다. 이러한 영향은 400 사이클 동안 5.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 0.3 - 1.9 V의 전위 범위에서 수행된 전기화학적 활성화 반응 후에 물리적 변형 없이 조밀하게 채워진 도금된 아연과 실질적인 AC 전극을 구현할 수 있다.

[0117] 도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS 시스템의 전기화학적 운동 거동을 나타낸 결과로서, (a) Nyquist 플롯; (b) Z_{real}과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 상관관계; (c) Zn-이온 확산 계수; 1.0 mVs^{-1}에서 유사 정전 용량 및 확산 영역이 분리된 (d) ZIHCs-ZS 및 (e) ZIHCs-ZSVS의 CV 곡선; (f) ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS의 유사 정전 용량 기여도; (g) ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS의 속도 성능; (h) ZIHCs-ZSVS 및 ZIHC-ZS의 속도 성능; (i) ZIHCs-ZSVS 및 ZIHC-ZS의 전력 및 에너지 밀도의 Ragone 플롯;이다. 시스템의 전하 이동 및 Zn-이온 확산 능력을 포함한 전기화학적 역학 특성을 조사하기 위해 EIS 측정을 수행하였다(도 8의 (a)). 준비된 슈퍼커패시터의 Nyquist 플롯은 고주파 영역의 반원(전하 이동 저항)과 저주파 영역의 선형 라인(Warburg 임피던스)을 포함하는 두 영역으로 나눌 수 있다. ZIHCs-ZS에 비해 ZIHCs-ZSVS는 전하 이동 저항이 낮고 기울기가 가파르며 이는 전해질과 전극 사이의 젖음성이 개선되었기 때문이다. pristin Zn과 탄소 전극의 젖음각은 ZVO 층이 코팅된 전극의 젖음각보다 더 높은 것으로 관찰되었으며, 이는 음극과 양극 표면의 ZVO 층이 친수성으로 인해 전해질과 전극 사이의 습윤성을 높였기 때문이다. 따라서 습윤성이 개선된 ZIHCs-ZSVS는 계면 저항과 이온 확산 능력이 향상되어 속도 능력이 향상되었다. 각 슈퍼커패시터의 이온 확산 능력을 조사하기 위해 Warburg 임피던스 계수(σ_w)와 Zn-이온 확산 계수(D)를 다음 방정식을 사용하여 계산하였다.

[0118] [식 3]

$$Z_{real} = R_e + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-\frac{1}{2}}$$

[0119]

[0120] [식 4]

$$D = R^2T^2/2A^2n^4F^4C^2{\sigma_w}^2$$

[0121]

[0122] 여기서 R_e는 벌크 전극 저항, D는 Zn 이온의 확산 계수, R은 가스 상수, T는 온도, A는 전극 면적, n은 분자 당 전자 수, F는 패러데이 상수, C는 Zn 이온 몰 농도이다. Z_{real}과 $\omega^{-1/2}$의 관계에 따라 ZIHCs-ZS와 ZIHCs-ZSVS의 계산된 σ_w 값은 각각 6.37과 3.07 $\Omega cm^2 s^{-1/2}$이다(도 8의 (b)). 다양한 샘플의 계산된 Zn 이온 확산 계수는 각각 2.2 및 9.4 × 10-16 $cm^2 s^{-1}$이다(도 8의 (c)). 이러한 결과는 전극 표면에서 ZVO 층의 역할을 명확하게 보여주었다. 활성화 과정 후 특정 산화 환원 반응은 1.0 mV s^{-1}의 스캔 속도에서 CV 곡선을 사용하여 추가로 조사되었다. ZIHCs-ZS와 비교하여 ZIHCs-ZSVS는 더 큰 CV 곡선과 뚜렷한 산화 환원 피크를 나타내어 Zn-이온의 (탈)삽입을 시사한다(도 8의 (d) 및 (e)). 또한, 이러한 CV 곡선은 CV 곡선을 사용하여 계산된 두 영역(pseudocapacitive(k_1v) 및 이온 확산($k_2v^{1/2}$) 영역)으로 분할되었으며, 0.1, 0.2, 0.5 및 1.0 mVs^{-1} 스캔 속도와 다음 방정식으로 계산되었다:

[0123] [식 5]

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

[0124]

[0125] 계산된 값은 도 8의 (f)에 나와 있으며, 여기서 ZIHCs-ZSVS는 ZIHCs-ZS에 비해 모든 스캔 속도에서 향상된 유사 정전용량 기여도를 나타냈다. 이 결과는 ZIHC의 전체 용량을 증가시킬 것으로 예상되는 Zn 이온의 삽입/추출을 위한 고유한 동역학 경로를 활성화하기 위해 전극 상의 ZVO 층의 가변 V_o에 기인할 수 있다. 도 8의 (g) 내지 (i)는 활성화 과정 후 슈퍼커패시터의 에너지 저장 성능을 보여준다. 0.5 - 10.0 A g^{-1}의 전류 밀도 범위 및 0.3 - 1.9 V의 전위에서 준비된 ZIHC의 속도 성능을 도 8의 (g)에 나타내었다. ZIHCs-ZSVS는 각각 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서, ZIHCs-ZS보다 2배 이상 높은 212.6, 185.3, 164.0, 154.9, 140.4, 128.6 및 115.5 mAh g^{-1}의 놀라운 비용량을 제공하였다. 또한 이전에 보고된 아연-이온 하이브리드 커패시터(도 8의 (h))와 비교하여 ZIHCs-ZSVS는 뛰어난 속도 성능을 보였다. 적절한 에너지 및 전력 밀도는 실제 적용에 필수적이므로, 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 에너지 및 전력 밀도를 조사하였고 그 결과를 도 8의 (i)에 나타내었다. ZIHCs-ZSVS는 출력밀도 800 W kg^{-1}과 16,000 W kg^{-1}에서 최대 에너지 밀도 340.2 W h kg^{-1}과 184.9 W h kg^{-1}를 나타내어 기존에 보고된 슈퍼커패시터에 비해 월등히 높은 수치를 보였다. 앞서 언급한 바와 같이, ZIHCs-ZSVS의 우수한 전기화학적 성능은 탄소 양극에 ZVO 층이 형성되어 이온 확산 능력이 향상되고 ZVO 층의 가변 V_o를 통해 Zn-이온 삽입 사이트가 증가했기 때문일 수 있다.

[0127] 초고속 장기 안정성은 슈퍼커패시터의 실제 적용에 필요한 특성이므로, 10,000 사이클 동안 높은 전류 밀도(10.0 A g^{-1})에서 다양한 샘플의 장기 사이클 안정성 성능이 테스트되었다. 도 9는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS 시스템의 장기 안정성 및 구조를 나타낸 결과로서, (a) 순환 안정성; 사이클링 전후의 ZIHCs-ZS ((b) 및 (c)) 및 ZIHCs-ZSVS ((d) 및 (f)) 시스템의 Zn 음극의 SEM 이미지이다. 여기에서 ZIHCs-ZSVS는 10,000회 이상 사이클 후 99.9%의 평균 쿨롱 효율로 91.2%의 우수한 용량 유지율을 보인 반면, ZIHCs-ZS는 비가역적 아연 또는 산화아연의 형성에 의해 유도된 시스템에서 Zn 캐리어(Carrier)의 감소로 인해 77.3%의 낮은 용량 유지율을 나타냈다. 장기 기능성을 추가로 확인하기 위해 10,000 사이클 후 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS의 SEM 이미지를 얻었고(도 9의 (b) 내지 (e)), ZIHCs-ZS는 원래 상태(도 9의 (b))와 비교하여 사이

클링 후(도 9의 (c)) Zn 전극에 바람직하지 않은 Zn 덴드라이트 형성을 나타내었지만, ZIHCs-ZSVS는 사이클링 전에 Zn 전극에 ZVO 층을 나타냈고(도 9의 (d)), 사이클링 후 Zn 덴드라이트 없이 균열이 형성되었다(도 9의 (e)). 대조적으로, 양극에서는 사이클링 후 특별한 변화가 없었으며, ZIHCs-ZSVS의 우수한 장기 안정성이 $VOSO_4$ 첨가제로 인한 Zn 전극에 ZVO 보호층이 형성되었기 때문임을 확인하였다.

[0129] 도 10은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 ZIHCs-ZS 및 ZIHCs-ZSVS 시스템의 실제적 적용을 검증한 사진이다. 도 10을 참조하면, 마이크로컨트롤러를 사용하여 적색 발광 다이오드(LED)와 드론 프로펠러를 작동하여 ZIHCs-ZSVS의 실제 적용 적합성을 조사했다. ZIHCs-ZSVS가 ZIHCs-ZS보다 긴 프로펠러와 평평하고 접힌 상태에서 LED를 작동하는 데 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0130] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 ZIHCs-ZSVS 시스템의 ZVO 층이 전기화학적 성능에 미치는 영향을 보여주는 개략도이다. 전반적으로, 본 발명에 따른 실시예는 ZVO 보호층의 형성을 통해 음극과 양극 모두에 대한 $VOSO_4$ 첨가제의 다기능 효과를 입증했으며, 그 결과 비용량, 속도 성능 및 초고속 장기 안정성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0132] **결론**

[0133] 결론적으로, 본 발명의 실시예에서는 전극 표면에 산소 공공이 있는 ZVO 층을 자발적으로 생성할 수 있는 $VOSO_4$ 첨가제를 도입하여 고성능 ZIHC의 새로운 설계를 제시하였다. 특히, ZIHC의 전기화학적 성능에 대한 ZVO 층의 다기능적 효과가 증명되었다. 첫째, 음극과 양극의 ZVO 층은 전해질과 전극 사이의 습윤성을 개선하여 계면 저항과 확산 능력을 향상시켜 속도 성능을 향상시켰다. 둘째, 탄소 양극의 ZVO 층은 Zn-이온 삽입을 위한 새로운 활성 사이트로 작용하여 전체 비용량을 향상시켰다. 마지막으로, 음극에서 ZVO 층은 Zn 전극에 의한 바람직하지 않고 비가역적인 Zn 덴드라이트의 형성을 효과적으로 방해하여 ZIHC의 사이클링 안정성을 향상시켰다.

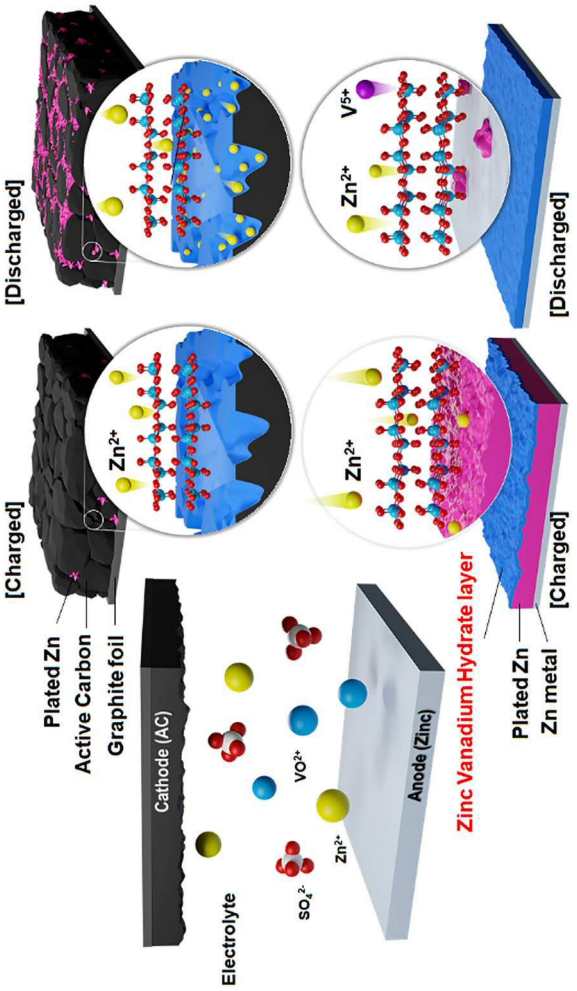
[0134] 따라서, 본 발명의 실시예는 슈퍼커패시터를 위한 첨가제 화학의 새로운 전략을 제공하고 이 접근 방식을 다른 에너지 저장 장치에 실제로 적용하는 방법에 대한 통찰력을 제공할 수 있다.

[0136] 이상과 같이 실시예들이 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

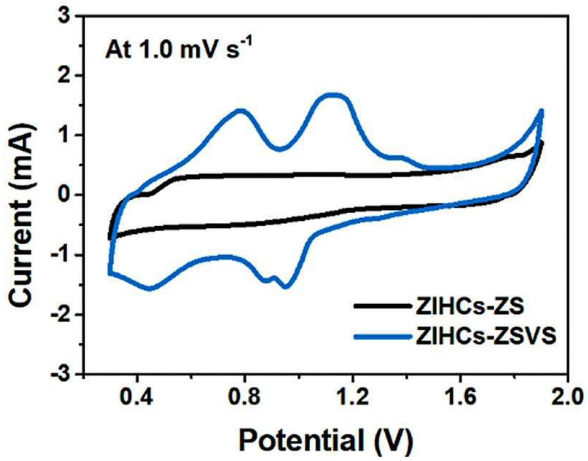
[0137] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

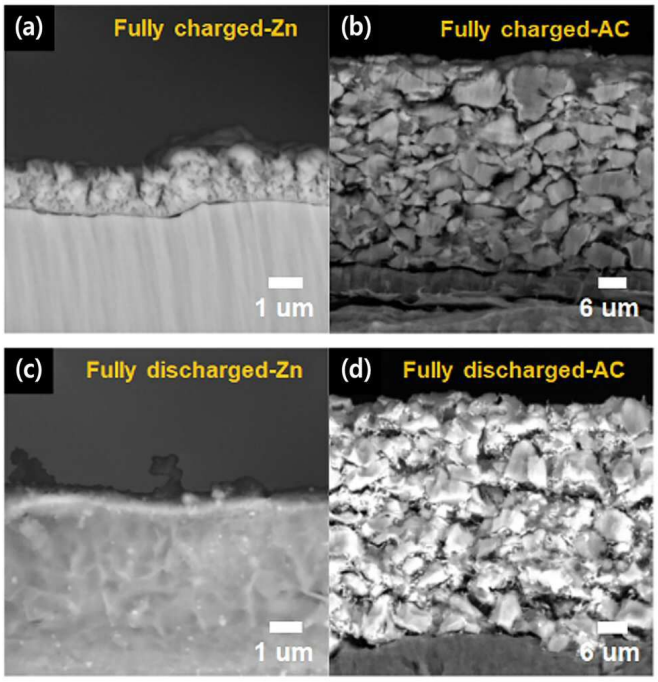
도면1


[Discharged]
[Discharged]
V^{5+}
Zn^{2+}
[Charged]
[Charged]
Zn^{2+}
Zn^{2+}
Plated Zn
Active Carbon
Graphite foil
Cathode (AC)
Electrolyte
VO^{2+}
SO_4^{2-}
Zn^{2+}
Anode (Zinc)
Zinc Vanadium Hydrate layer
Plated Zn
Zn metal

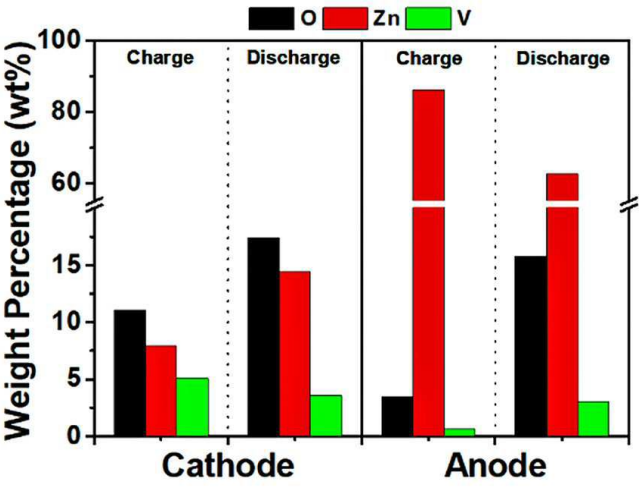
도면2


At 1.0 mV s^{-1}
Current (mA)
Potential (V)
ZIHCs-ZS
ZIHCs-ZSVS
3
2
1
0
-1
-2
-3
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0

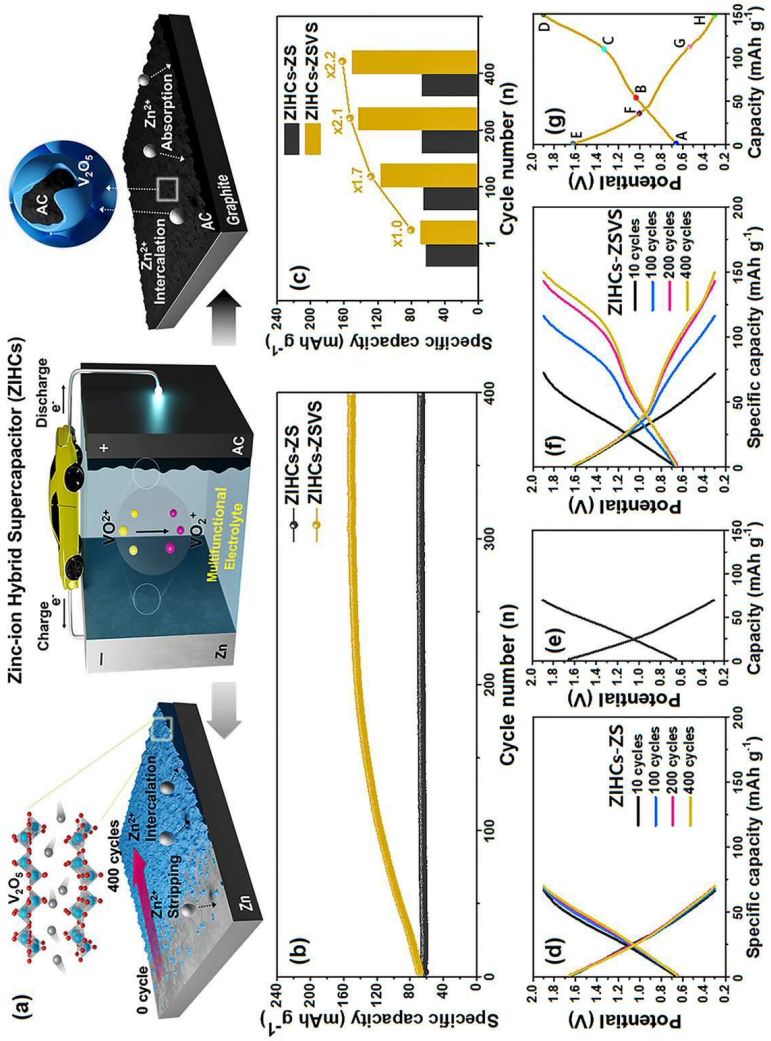
도면3


(a)
Fully charged-Zn
1 um
(b)
Fully charged-AC
6 um
(c)
Fully discharged-Zn
1 um
(d)
Fully discharged-AC
6 um

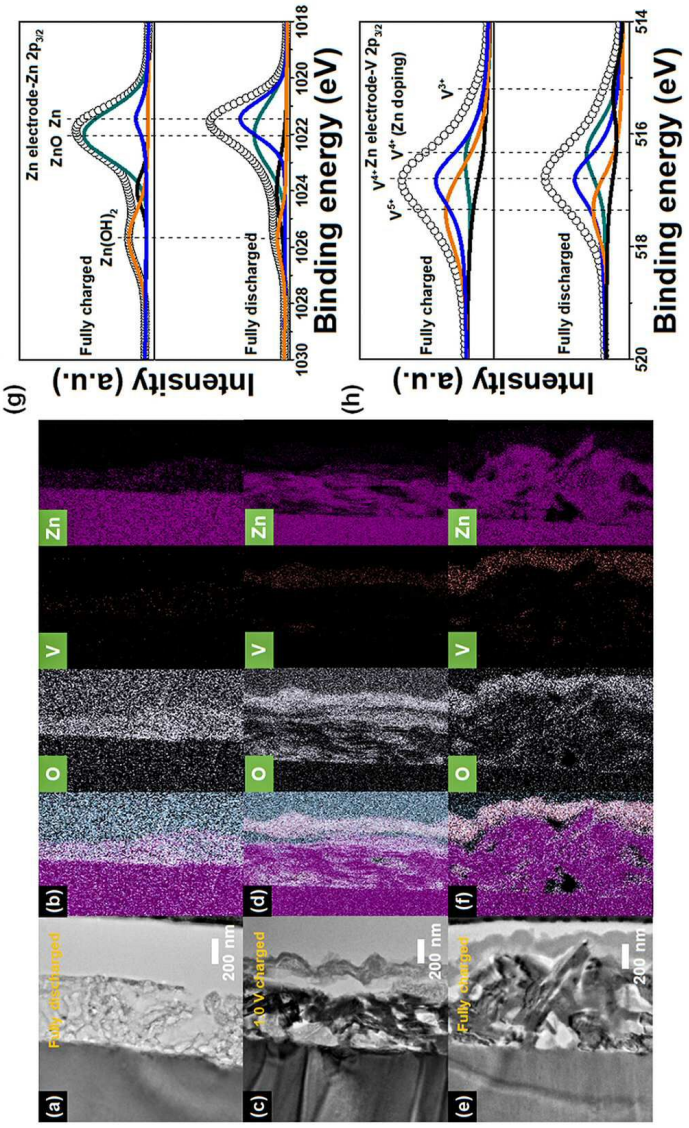
도면4


O
Zn
V
Weight Percentage (wt%)
100
80
60
15
10
5
0
Charge
Discharge
Charge
Discharge
Cathode
Anode

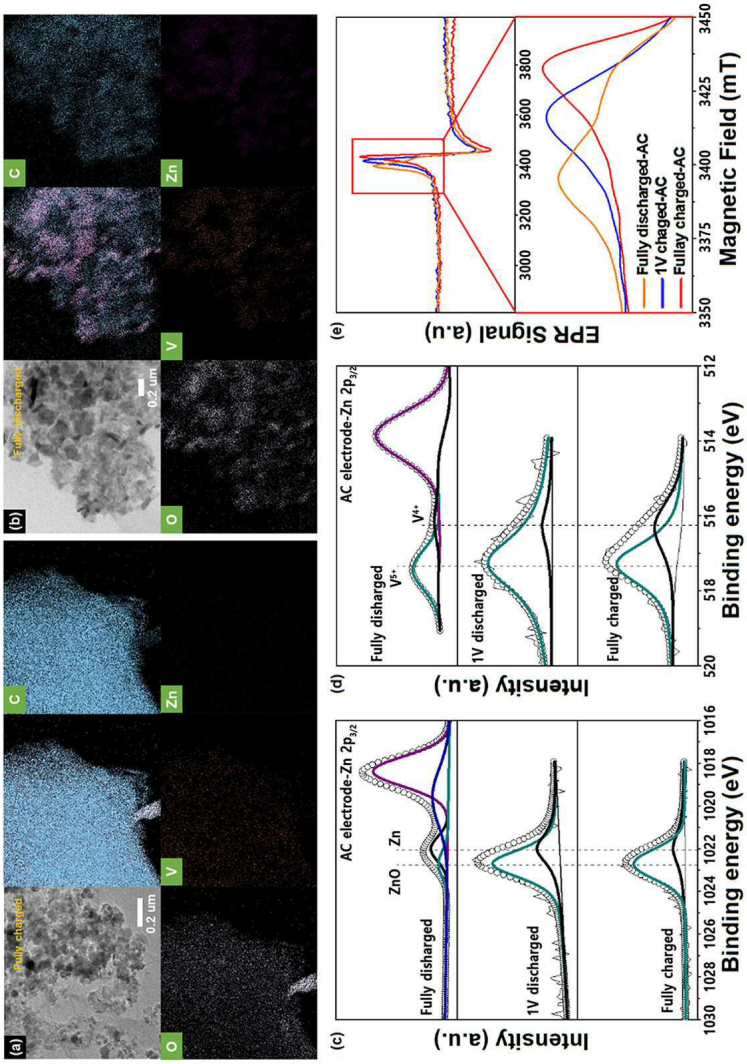
도면5


(a)
Zinc-ion Hybrid Supercapacitor (ZIHCs)
Discharge
Charge
Multifunctional Electrolyte
AC
Zn
0 cycle
400 cycles
Zn2+ Intercalation
Zn2+ Stripping
Zn2+ Absorption
Graphite
(b)
ZIHCs-ZS
ZIHCs-ZSVS
Specific capacity (mAh g-1)
Cycle number (n)
(c)
x1.0
x1.7
x2.1
x2.2
(d)
(e)
(f)
(g)
10 cycles
100 cycles
200 cycles
400 cycles
Potential (V)
Capacity (mAh g-1)

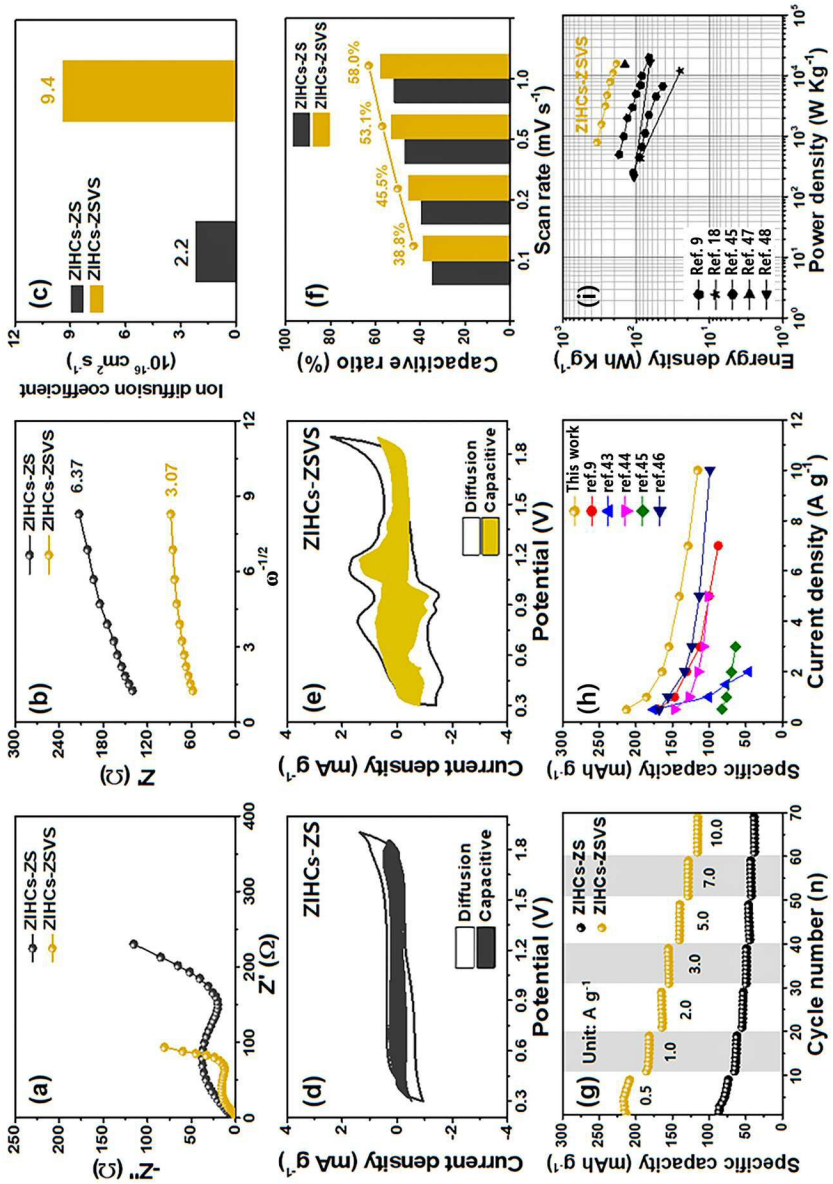
도면6


(a)
Fully discharged
200 nm
(b)
O
V
Zn
(c)
1.0 V charged
200 nm
(d)
O
V
Zn
(e)
Fully charged
200 nm
(f)
O
V
Zn
(g)
Intensity (a.u.)
Zn electrode-Zn 2p3/2
ZnO Zn
Fully charged
Zn(OH)2
Fully discharged
1030 1028 1026 1024 1022 1020 1018
Binding energy (eV)
(h)
Intensity (a.u.)
V4+-Zn electrode-V 2p3/2
V5+
V4+ (Zn doping)
V3+
Fully charged
Fully discharged
520 518 516 514
Binding energy (eV)

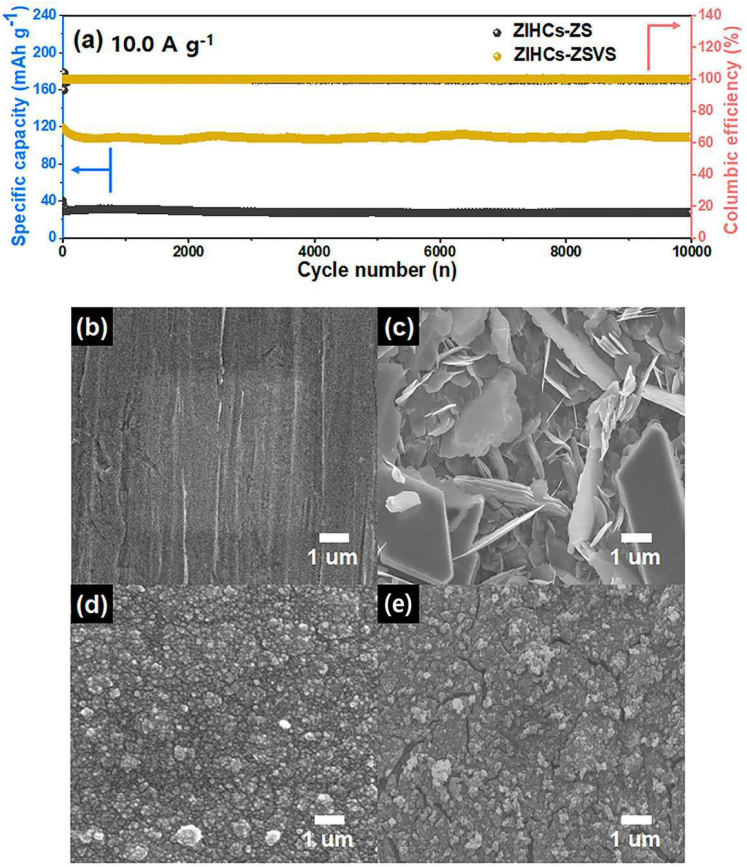
도면7


(a)
Fully charged
0.2 um
O
V
C
Zn
(b)
Fully discharged
0.2 um
O
V
C
Zn
(c)
AC electrode-Zn 2p3/2
ZnO
Zn
Fully disharged
1V discharged
Fully charged
Intensity (a.u.)
1030 1028 1026 1024 1022 1020 1018 1016
Binding energy (eV)
(d)
AC electrode-Zn 2p3/2
Fully disharged
V5+
V4+
1V discharged
Fully charged
Intensity (a.u.)
520 518 516 514 512
Binding energy (eV)
(e)
EPR Signal (a.u)
3350 3375 3400 3425 3450
3000 3200 3400 3600 3800
Magnetic Field (mT)
Fully discharged-AC
1V chaged-AC
Fullay charged-AC

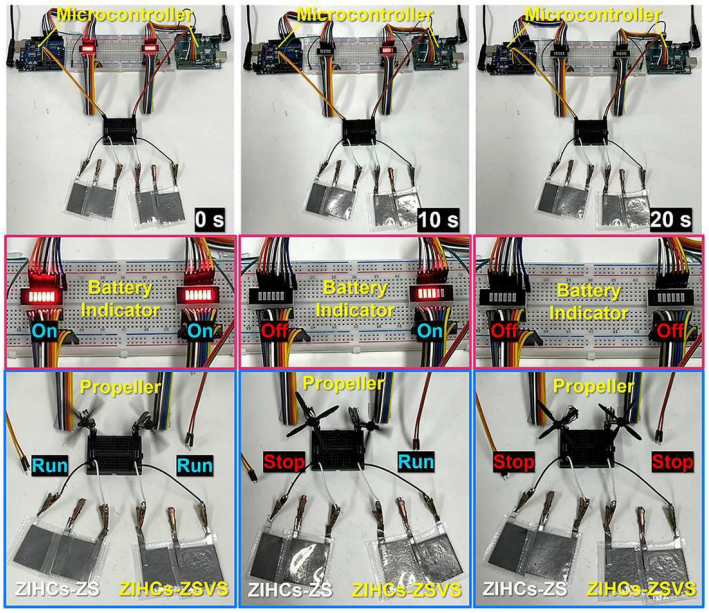
도면8


(a)
ZIHCs-ZS
ZIHCs-ZSVS
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
(b)
6.37
3.07
Z' (Ω)
ω^-1/2
(c)
9.4
2.2
Ion diffusion coefficient
(10^-16 cm^2 s^-1)
(d)
ZIHCs-ZS
Diffusion
Capacitive
Current density (mA g^-1)
Potential (V)
(e)
ZIHCs-ZSVS
Diffusion
Capacitive
Current density (mA g^-1)
Potential (V)
(f)
ZIHCs-ZS
ZIHCs-ZSVS
38.8%
45.5%
53.1%
58.0%
Capacitive ratio (%)
Scan rate (mV s^-1)
(g)
ZIHCs-ZS
ZIHCs-ZSVS
Unit: A g^-1
0.5
1.0
2.0
3.0
5.0
7.0
10.0
Specific capacity (mAh g^-1)
Cycle number (n)
(h)
This work
ref.9
ref.43
ref.44
ref.45
ref.46
Specific capacity (mAh g^-1)
Current density (A g^-1)
(i)
ZIHCs-ZSVS
Ref. 9
Ref. 18
Ref. 45
Ref. 47
Ref. 48
Energy density (Wh Kg^-1)
Power density (W Kg^-1)

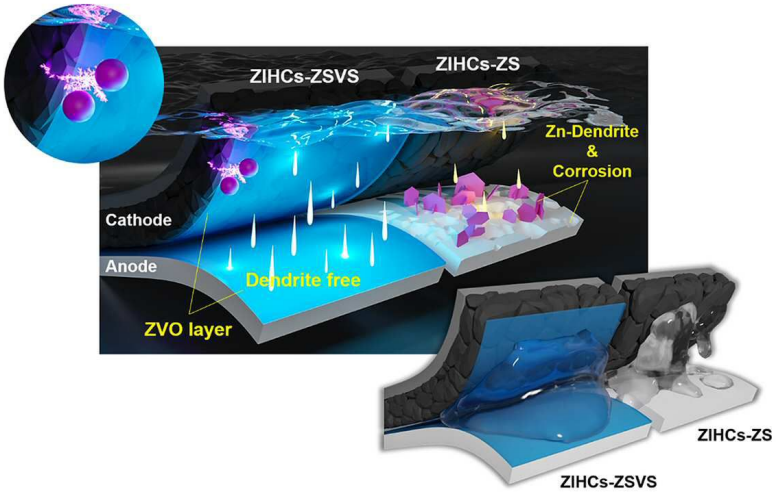
도면9


(a) 10.0 A g-1
ZIHCs-ZS
ZIHCs-ZSVS
Specific capacity (mAh g-1)
Columbic efficiency (%)
Cycle number (n)
(b)
(c)
(d)
(e)
1 um

도면10


Microcontroller
0 s
10 s
20 s
Battery Indicator
On
Off
Propeller
Run
Stop
ZIHCs-ZS
ZIHCs-ZSVS

도면11


ZIHCs-ZSVS
ZIHCs-ZS
Zn-Dendrite
&
Corrosion
Cathode
Anode
Dendrite free
ZVO layer
ZIHCs-ZS
ZIHCs-ZSVS