(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0116602
(43) 공개일자 2024년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/46 (2013.01) *H01G 11/26* (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/46 (2023.08)
H01G 11/26 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-0008691
(22) 출원일자 2023년01월20일
심사청구일자 2023년01월20일

(71) 출원인
나노인텍 주식회사
강원도 원주시 흥업면 팔포길 56
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
김덕기
서울특별시 성동구
알리
서울특별시 성동구
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오킴스

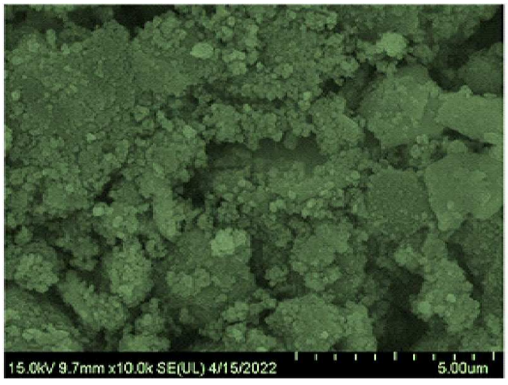
전체 청구항 수 : 총 11 항

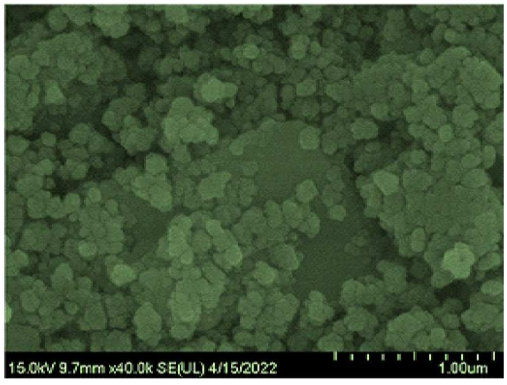
(54) 발명의 명칭 **슈퍼 커패시터용 금속 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 본 발명은 하나 이상의 비판상형 금속 도핑 산화철 입자 및 하나 이상의 판상형 금속 황화물 입자를 포함하고, 상기 비판상형 입자는 상기 판상형 입자의 표면, 공극 또는 이들 모두에 위치하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체를 제공한다.

대 표 도 - 도2





(52) CPC특허분류
H01G 11/84 (2023.08)
Y02E 60/13 (2020.08)
(72) 발명자
김홍균
서울특별시 동대문구
안지수
서울특별시 광진구
장의찬
경기도 성남시 분당구
박영식
강원도 원주시

명 세 서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 비판상형 금속 도핑 산화철 입자 및

하나 이상의 판상형 금속 황화물 입자를 포함하고,

상기 비판상형 입자는 상기 판상형 입자의 표면, 공극 또는 이들 모두에 위치하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속 도핑 산화철 입자는 $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $MnFeO_3$ 및 $MnFe_2O_4$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속 황화물은 FeS, MnS, MoS_2, Cu_2S 및 WS2로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 비판상형은 다면체형, 유사 구형 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 금속 도핑 산화철 입자는 $MnFeO_3$이고, 상기 금속 황화물은 WS_2인 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 판상형 금속 황화물 입자 대비 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 몰비는 1: 1.5 내지 2.3인 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 복합체는 X선 회절 분석법에 의한 XRD 패턴에 있어서, 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 (123)면 피크 강도가 높아 이를 우선 성장 방향(Preferred Orientation)으로 하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 8

판상형 금속 황화물 입자를 준비하는 단계;

상기 판상형 금속 황화물 입자를 용액에 투입하는 단계;

비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 전구체를 투입 후 가열하여 금속 복합체의 합성을 진행하는 단계 및

상기 제조된 금속 복합체를 건조시키는 단계를 포함하고,

상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자는 상기 판상형 입자의 표면, 공극 또는 이들 모두에 위치되는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 금속 도핑 산화철 입자는 $MnFeO_3$이고, 상기 금속 황화물은 WS_2인 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 판상형 금속 황화물 입자 대비 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 몰비는 1: 1.5 내지 2.3인 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 비판상형은 다면체형, 유사 구형 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 슈퍼 커패시터용 금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 전기 자동차와 같이 고출력 및 고용량 저장장치를 요구하는 전자 기기의 수요가 최근 급증함에 따라 충전과 방전에 많은 시간이 걸리는 이차전지의 단점이 부각되고 있다. 이에, 기존 이차전지의 단점을 보완하여 이차전지를 보조하거나 대체할 수 있는 새로운 저장장치에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 이차전지의 대안으로 거론되는 다양한 소재 중, 슈퍼 커패시터는 종래 커패시터의 낮은 에너지 밀도를 개선한 것으로 빠른 충전 및 방전, 높은 전력 밀도 및 장기적 안정성이 밝혀지고 있어서 관련 연구가 다양하게 진행되고 있다. 슈퍼 커패시터는 일반적으로 전기 이중층 커패시터(EDLC), 유사 커패시터 (pseudocapacitors) 및 이를 혼합한 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor) 등으로 구분된다. 슈퍼커패시터의 성능은 전극 물질의 비정전용량(specific capacitance), 충전/방전 능력(rate capability) 및 사이클 수명(cycle life)과 같은 전극 물질의 고유한 특성에 좌우된다.

[0005] 이러한 전극 물질로서 활성탄, 금속산화물 및 전도성 고분자 등이 슈퍼커패시터의 전극 물질로 이용되고 있으나, 활성탄은 낮은 비정전용량, 금속 산화물은 제한된 전기 전도 성, 전도성 고분자는 짧은 사이클 수명과 같은 단점이 있는 바, 현재 시장이 원하는 퍼포먼스를 만족시키기는 어려운 실정이다. 주로 전극 물질로는 코발트, 니켈, 철 등 다양한 전이금속을 이용한 산화물 또는 황화물 복합체를 활용하고 있다. 이러한 물질들을 다양한 구조로 합성하는 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

[0006] 또한, 전극 물질의 효율 및 안정성을 높이기 위해서 다양한 구조체를 합성하기 위해서 구조 유도체들(structure directing agents, SDAs)이 널리 사용되고 있는데, 그 구조들은 대부분 단일 구조인 경우가 매우 높다. 예를 들어 구조 유도체들을 사용할 경우 나노로드(nanorod), 나노시트(nanosheet) 또는 나노니들(nanoneedle) 구조가 합성되지만, 여러 구조가 한 번에 합성되지는 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-2404167호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 슈퍼 커패시터용 금속 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 하나 이상의 비판상형 금속 도핑 산화철 입자 및 하나 이상의 판상형 금속 황화물 입자를 포함하고, 상기 비판상형 입자는 상기 판상형 입자의 표면, 공극 또는 이들 모두에 위치하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체를 제공한다.

[0012] 나아가, 본 발명은 판상형 금속 황화물 입자를 준비하는 단계, 상기 판상형 금속 황화물 입자를 용액에 투입하는 단계, 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 전구체를 투입 후 가열하여 금속 복합체의 합성을 진행하는 단계 및 상기 제조된 금속 복합체를 건조시키는 단계를 포함하고, 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자는 상기 판상형 입자의 표면, 공극 또는 이들 모두에 위치되는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 상기 해결 수단을 통하여 본 발명은 이종 금속 도입 신규한 구조의 복합체를 제공할 수 있다. 또한, 제조된 슈퍼 커패시터용 복합체는 우수한 비표면적 확보, 우월한 전기화학적 성능으로서 특히 비정전 용량의 확보하면서도, 안정성이 우수한 소재로서 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명 제조예 1의 WS_2를 합성 후 입자의 SEM 사진이다.

도 2는 본 발명 실시예 1 입자의 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명 실시예 및 비교예의 XRD 그래프이다.

도 4는 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 순환 전위 측정(cyclic voltammetry)의 결과이다.

도 5는 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 충전/방전 곡선(Galvanostatic chargedischarge curve)을 측정한 결과이다.

도 6는 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 전극의 임피던스 분광법(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)에 의한 분석 결과이다.

도 7은 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 비정전용량 값 측정 결과이다.

도 8은 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 사이클에 따른 보존 용량(Retention capacity) 및 쿨롱 효율을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명의 다양한 실시예가 첨부된 도면을 참조하여 기재된다. 본 발명은 특정 실시예에 대해 한정되지 아니며, 본 발명의 실시예들의 다양한 변경(Modification), 균등물(Equivalent) 및/또는 대체물(Alternative)을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 도면의 설명과 관련하여, 유사한 구성요소에 대해서는 유사한 참조 부호가 사용될 수 있다.

[0018] 본 문서에서, "가진다", "가질 수 있다", "포함한다", 또는 "포함할 수 있다" 등의 표현은 해당 특징(예: 수치, 기능, 동작, 또는 부품 등의 구성요소)의 존재를 가리키며, 추가적인 특징의 존재를 배제하지 않는다.

[0019] 본 문서에서, "A 또는 B", "A 또는/및 B 중 적어도 하나", 또는 "A 또는/및 B 중 하나 또는 그 이상" 등의 표현은 함께 나열된 항목들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. 예를 들면, "A 또는 B", "A 및 B 중 적어도 하나", 또는 "A 또는 B 중 적어도 하나"는, (1) 적어도 하나의 A를 포함, (2) 적어도 하나의 B를 포함, 또는 (3) 적어도 하나의 A 및 적어도 하나의 B 모두를 포함하는 경우를 모두 지칭할 수 있다.

[0020] 본 문서에서 사용된 표현 "~하도록 구성된(또는 설정된)(Configured to)"은 상황에 따라, 예를 들면, "~에 적합한(Suitable for)", "~하는 능력을 가지는(Having the capacity to)", "~하도록 설계된(Designed to)", "~하도록 변경된(Adapted to)", "~하도록 만들어진(Made to)", 또는 "~를 할 수 있는(Capable of)"과 바꾸어 사용될 수 있다. 용어 "~하도록 구성(또는 설정)된"은 "특별히 설계된(Specifically designed to)"것 만을 반드시 의미하지는 않는다.

[0021] 본 문서에서 사용된 용어들은 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 다른 실시예의 범위를 한정하려는 의도가 아닐 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다. 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 용어들은 본 문서에 기재된 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가질 수 있다. 본 문서에 사용된 용어들 중 일반적인 사전에 정의된 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 동일 또는 유사한 의미로 해석될 수 있으며, 본 문서에서 명백하게 정의되지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다. 경우에 따라서, 본 문서에서 정의된 용어일지라도 본 문서의 실시예들을 배제하도록 해석될 수 없다.

[0022] 본 문서에 개시된 실시예는 개시된, 기술 내용의 설명 및 이해를 위해 제시된 것이며, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 따라서, 본 문서의 범위는, 본 발명의 기술적 사상에 근거한 모든 변경 또는 다양한 다른 실시예를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0023] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 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.

[0024] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일부 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.

[0025] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0026] 이하에서는 본 발명에 대하여, 구체적으로 설명한다.

[0028] **슈퍼 커패시터용 금속 복합체**

[0029] 본 발명은 하나 이상의 비판상형 금속 도핑 산화철 입자 및 하나 이상의 판상형 금속 황화물 입자를 포함하고, 상기 비판상형 입자는 상기 판상형 입자의 표면, 공극 또는 이들 모두에 위치하는 것인 슈퍼 커패시터용 금속 복합체를 제공한다. 본 발명의 슈퍼 커패시터용 금속 복합체는 슈퍼 커패시터에 포함되는 전극 활물질로서 이용될 수 있다.

[0030] 이하에서는 각 구성요소에 대해서 상세하게 설명한다.

[0031] 상기 금속 도핑 산화철 입자는 $CoFeO_3$, $CoFe_2O_4$, $NiFeO_3$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $MnFeO_3$ 및 $MnFe_2O_4$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 $MnFeO_3$일 수 있다.

[0032] 일반적으로 금속 산화물은 전기 전도성이 좋지 않지만 다른 이종 금속 원소를 포함함으로써 이를 개선할 수 있다. 예를 들어, Fe_2O_3, Fe_3O_4와 같은 기본 산화철에 Mn/Mn, Mn/Fe, Mn/Ni/Co 및 Mn/Co/Mo를 포함시켜서 전기화학 반응의 효능을 향상시킬 수 있는 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0033] 특히, 본 철(Fe)외 다른 이종 금속원소를 포함하는 경우의 산화철 구조는 페로브스카이트 구조가 바람직하다. ABO_3 구조를 가진 전형적인 페로브스카이트 구조는 희토류 양이온(A-사이트)과 전이 금속 양이온(B-사이트)으로 구성될 수 있다. 특히, 망간 페라이트($MnFeO_3$)의 구조가 Mn이 더 큰 알칼리 양이온이고 Fe가 더 작은 전이 금속 양이온의 형상을 가지고 있어서, Mn 및 Fe와 산소 원자와 상호 배위되어 팔면체 구조의 나노 입자를 생성할 수 있다는 것을 확인하였다. 본 발명자들은 예의 연구결과, 상기 망간 페라이트의 구조를 후술하는 판상형의 금속 황화물 입자와 병용할 경우, 우수한 전기 전도성과 매우 높은 효율의 활성 표면적(BET 비표면적)을 확보할 수 있는 것을 발견하였다.

[0034] 상기 판상형의 금속 황화물과의 최적의 조합을 위해서 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자는 다면체형 금속 도핑 산화철 입자, 유사 구형 금속 도핑 산화철 입자 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자는 0.01 내지 3 ㎛, 구체적으로 0.01 내지 2 ㎛ 입자 크기(D50)를 가질 수 있다. 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자가 상기 범위의 입자 크기를 가지는 경우 후술하는 판상형 금속 황화물 입자에 비판상형 금속 도핑 산화철 입자가 위치할 수 있는 충분한 크기의 공극을 형성할 수 있어서, 우수한 전기전도성 및 활성 표면적을 확보할 수 있으면서도, 극한의 환경에서 금속 복합체의 구조가 붕괴되지 않는 안정성을 확보할 수 있다.

[0036] 본 발명에서 "공극"은 금속 복합체에서 판상형 금속 황화물 입자가 위치하지 않는 공간을 말한다.

[0037] 여기에서, D50이란 입경분포에 있어서, 적산값이 50%가 되는 입경을 의미하고, 메디안 직경(median diameter)이라고도 불린다. 이하에서 D50의 의미는 상기와 동일하다. 상기 입자 크기는 다면체형 입자의 경우 직경을 의미하며, 유사 구형의 경우에는 가장 긴 장축의 길이를 의미한다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속 황화물은 FeS, MnS, MoS_2, Cu_2S 및 WS_2로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있고 바람직하게는 WS_2일 수 있다.

[0039] 판상형의 금속 황화물 입자는 3D 형상인 구형 입자와 달리 2D 형상을 가짐으로써, 높은 전기 전도도, 적절한 산화환원 전위 및 높은 패킹 밀도와 같은 뛰어난 물성을 확보할 수 있고, 이로 인해 전기화학적 에너지 저장 물질로서 바람직하다. 그 중에서도, WS_2는 금속 활물질로 적용시 밴드갭 조절 가능성, 빠른 이온/분자 확산 및 높은 표면적 확보로 우수한 전기화학적 특성의 확보가 가능하다.

[0040] 상기 판상형 금속 황화물 입자는 5 내지 30 ㎛, 구체적으로 7 내지 25 ㎛의 평균 장축 길이를 가질 수 있다. 상기 판상형 금속 황화물 입자는 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자 크기보다 크게 설정되는 것이 좋으며, 상기 범위의 평균 장축 길이를 가지면 비판상형 금속 도핑 산화철 입자가 판상형 금속 황화물 입자의 표면 및 공극에 위치하도록 용이하게 유도할 수 있으며 이로써 전극의 부피 팽창을 우수하게 제어할 수 있다.

[0041] 상기 판상형 금속 황화물 입자의 두께는 20 nm 내지 60 nm일 수 있고, 구체적으로는 35 nm 내지 55 nm일 수 있다. 상기 판상형 금속 황화물 입자 장축의 길이(L)와 두께(D)의 비(L/D)는 200 내지 1500, 구체적으로는 250 내지 715일 수 있다. 상기 판상형 금속 황화물 입자의 두께와 L/D가 상기 범위에 존재하는 경우 비판상형 금속 도핑 산화철 입자가 판상형 금속 황화물 입자의 표면 및 공극에 위치하도록 용이하게 유도할 수 있으며 이로써 전

극의 부피 팽창을 우수하게 제어할 수 있다.

[0042] 상기 판상형 금속 황화물 입자는 구체적으로 플레이트형, 시트형, 파이버형, 막대(rod)형, 튜브형 등의 형상을 가질 수 있고, 플레이트형의 구조가 바람직하다.

[0043] 상기 판상형 금속 황화물 입자 대비 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 몰비는 1: 1.5 내지 2.3인 것일 수 있다. 몰비가 상기 범위 미만이면 판상형 입자가 다수 존재하여 충방전시 전극의 부피 팽창이 발생될 수 있고, 몰비가 상기 범위 초과이면 활성 비표면적(BET)이 급격히 감소할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 판상형 금속 도핑 산화철 입자와 비판상형 금속 황화물 입자는 예를 들어 2차원 전이금속 디칼코겐화합물(2D transition metal dichalcogenide) 구조를 형성할 수 있고, 판상형과 비판상형이 조합됨으로써, 향상된 전기적 특성을 달성할 수 있다. 구체적으로, 비판상형 금속 도핑 산화철 입자는 판상형 금속 황화물 입자가 자신들끼리 적층되는 것을 억제할 수 있고, 판상형 금속 황화물 입자는 비판상형 금속 도핑 산화철 입자가 응집되지 않고 균일하게 분포될 수 있는 기판 역할 수행할 수 있다. 이는 슈퍼 커패시터용 전극 활물질로 이용될 경우, 전해질의 접근을 촉진하고 이온 및 전자의 이동을 위한 더 많은 채널을 제공할 수 있는 활성 표면적을 우수하게 확보할 수 있게 된다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자와 판상형 금속 황화물 입자를 포함하는 금속 복합체는 슈퍼 커패시터용 전극 활물질로서 이용될 수 있다.

[0046] 구체적으로 슈퍼 커패시터는 본 발명의 일 실시예예 따른 금속 복합체를 포함하는 전극 활물질; 전극 활물질을 포함하는 전극; 상대전극; 및 상기 전극들 사이에 구비된 전해질; 및 상기 전극들 간 전 기적 단락을 방지하는 분리막;을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 각 전극은 전극 활물질과 바인더를 포함할 수 있고, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴 플로라이드 헥사플루오로프로펜(PVDF-HFP), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 스티렌부타디엔 러버(SBR), 폴리이미드(PI) 및 폴리비닐알콜(PVA)로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 전해질은 황산을 포함하는 산계 전해질, 수산화칼륨을 포함하는 알칼리계 전해질 및 황산나트륨을 포함하는 중성 전해질로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종을 사용할 수 있다. 상기 전극은 집전체를 포함할 수 있고, 상기 집전체는 구리, 니켈, 알루미늄, 스테인레스 강으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 호일 또는 금속 박막일 수 있고, 전도도를 갖는 탄소 기반의 다공성 페이퍼일 수 있으며, 화학적, 전기 화학적으로 내식성이 있는 물질을 사용할 수 있다. 상기 분리막은 부직포, 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 다공성 필름, 크래프트지, 셀룰로스계 전해질, 레이온 섬유 등을 사용할 수 있다.

[0048] **슈퍼 커패시터용 금속 복합체의 제조방법**

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터용 금속 복합체는 판상형 금속 황화물 입자를 준비하는 단계; 상기 판상형 금속 황화물 입자를 용액에 투입하는 단계; 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 전구체를 투입 후 가열하여 금속 복합체의 합성을 진행하는 단계 및 상기 제조된 금속 복합체를 건조시키는 단계를 포함하여 제조되고, 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자는 상기 판상형 입자의 표면, 공극 또는 이들 모두에 위치되는 것일 수 있다.

[0050] 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 전구체는 코발트(Co), 아연(Zn), 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 철(Fe)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 전구체일 수 있다. 바람직하게는 상기 전구체는 철 및 망간을 포함하는 화합물로서, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$과 같은 수화물의 형태일 수 있다. 상기 금속 도핑 산화철 입자는 $MnFeO_3$이고, 상기 금속 황화물은 WS_2일 수 있다.

[0051] 상기 판상형 금속 황화물 입자 대비 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 몰비는 1: 1.5 내지 2.3인 것일 수 있다. 상기 비판상형은 다면체형, 유사 구형 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 판상형의 금속 황화물 입자를 먼저 합성한 후, 용기 내에 배치하고 그 이후 비판상형의 금속 도핑 산화철 입자를 형성하는 단계를 거치는 것이 판상형 금속 황화물 입자를 기판으로 하여 비판상형 금속 도핑 상화철 입자 후발적으로 합성될 수 있고, 상기 비판상형 금속 도핑 산화철 입자가 상기 판상형 입자의 표면, 공극 또는 이들 모두에 고르게 위치할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법을 이용하면, 종래 이용되는 안정화제 또는 계면활성제인 CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide)을 이용하지 않고서도, 용이하게 금속 복합체를 형성할 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0056] **제조예**

[0057] 판상형 금속 황화물 입자의 합성

[0058] 탈이온수 30ml, 텅스텐산나트륨($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) 0.197g 및 황화나트륨(Na_2S) 0.140g을 70℃ 및 500rpm에서 1시간 동안 연속적으로 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 오븐에서 1시간 동안 90℃로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고 갈색 침전이 될 때까지 계속 교반하면서 HCl 5~6방울을 첨가하여 혼합물의 pH를 1~2로 낮추었다. 해당 pH 영역에서 갈색 침전물이 생성되었다. 이후, 여과를 진행하였다. 여과된 침전물을 증류수와 에탄올로 반복적으로 세척하고, Ar 가스와 함께 관상로에서 850° C로 1시간 동안 소성하여 판상형의 WS_2 입자를 얻었다.

[0059] **실시예 및 비교예**

[0060] 실시예 1 : 금속 복합체의 제조

[0061] 상기 제조예 1에서 제조된 판상형 금속 황화물 입자로서 WS_2 0.015g(0.06mmol)을 용기 내에 투입 후, DI water 30ml에 CTAB 0.1g과 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0.121g을 혼합하였다. 0.073g $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$를 첨가한 후, 용액을 90℃에서 60분 동안 격렬하게 교반하였다. 다음으로, 퍼센트 농도 25%의 암모니아 용액 2~3 방울를 pH가 9에 도달할 때까지 격렬하게 교반하면서 준비된 혼합물에 첨가하였다. 생성된 용액을 180℃에서 15시간 동안 열수 처리를 위해 스테인레스 스틸 오토클레이브가 있는 테플론에 투입하였다. 침전물을 그대로 모아 DI와 에탄올로 세척한 후 60℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 이어서 흑색 분말을 머플러에서 400℃에서 1시간 동안(20℃/분) 소성하여 불순물을 제거하고, 최종 몰비가 1: 1.85인 비판상형 $MnFeO_3$ 입자 및 판상형 WS_2를 포함하는 금속 복합체를 수득하였다.

[0063] 실시예 2 내지 5

[0064] 실시예 1과 마찬가지로 제조하되 비판상형 입자 제조를 위한 전구체의 투입량을 조절하여, 최종 제조되는 비판상형 금속 도핑 산화철 입자의 몰비를 표 1과 같이 조절하였다.

표 1

[0065]

비고	판상형 WS_2 입자 몰 수(mmol)	비판상형 $MnFeO_3$ 입자 몰 수(mmol)	몰비
실시예 2	0.06	0.138	1 : 2.3
실시예 3	0.06	0.09	1 : 1.5
실시예 4	0.06	0.078	1 : 1.3
실시예 5	0.06	0.15	1 : 2.5

[0066] 비교예 1

[0067] 제조예 1에서 제조된 판상형 WS_2 입자를 비교예 1로 하였다.

[0068] 비교예 2

[0069] 상기 실시예에서 제조예 1에서 제조된 판상형 WS_2를 투입하지 않고, 나머지는 실시예 1과 마찬가지로 하여 비판상형 $MnFeO_3$ 산화철 입자를 제조하였다.

[0071] 시험예 1: 입자 형상 확인

[0072] 제조예 1에서 제조된 WS_2 판상형 입자의 SEM 사진을 확인하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0073] 실시예 1에서 제조된 비판상형 $MnFeO_3$ 입자 및 판상형 WS_2를 포함하는 금속 복합체의 SEM 사진을 확인하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0074] 상기 판상형 WS_2 입자의 평균 장축 길이는 12.3㎛ 이고, 두께는 40nm이었다. 상기 비판상형 $MnFeO_3$ 입자의 평균 입경(D50)은 1.12㎛ 이었다.

[0075] 시험예 2 : BET 비표면적의 측정

[0076] Quantachrome제 NOVA 4200e를 사용하고, 질소 흡착법에 의해 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0077]

비고	BET 비표면적(m^2/g)
실시예 1	56.2
실시예 2	36.8
실시예 3	38.3
실시예 4	22.5
실시예 5	18.6
비교예 1	5.2
비교예 2	16.3

[0078] 시험예 3 : XRD 측정

[0079] 실시예 1 비교예 1 및 비교예 2의 XRD 그래프를 도 3에 나타내었다.

[0080] $MnFeO_3$입자의 XRD 피크는 일반적으로 (222), (123), (440) 방위에서 강하게 나타지만, 상기 제조법으로 제작된 비판상형 $MnFeO_3$입자의 XRD 피크는 (222), (123), (521) 방위에서 강하게 나타나며 (521) 우선 성장 방향(Preferred Orientation)를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0081] 이후 실시예 1의 제조방법으로 제작된 비판상형 $MnFeO_3$입자와 판상형 WS_2 입자의 복합체의 경우에는 비판상형 $MnFeO_3$의 (521) (211) 피크는 크게 감소하여 거의 사라지고, 비판상형 $MnFeO_3$의 (123) 피크는 크게 증가하여 비판상형 $MnFeO_3$의 123면이 우선 성장 방향(Preferred Orientation)를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0082] 실험예 4: 전기화학적 전극 성능 평가

[0083] 전극 성능 테스트를 진행하였다. 본 발명에 따른 비대칭 슈퍼커패시터는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 금속 복합체를 니켈폼에 증착하여 working 전극으로 Pt wire를 counter 전극으로 Hg/HgO를 reference 전극으로 사용하여 전극 성능 테스트를 진행하였다.

[0084] 비대칭 슈퍼커패시터(ASC) 장치를 제작했다. 본 발명에 따른 비대칭 슈퍼커패시터는 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2의 금속 복합체를 니켈폼에 증착하여 양극으로, (80% AC/10% carbon black/10% PVDF)에 NMP 5~6 방울을 첨가하여 슬러리를 만든 후 슬러리 코팅법을 이용해 니켈폼에 증착하여 음극으로, 3g PVA에 30ml DIW를 90℃에서 투명해질 때까지 섞어준 후, 1.12g KOH를 상온에서 밤새도록 섞어 전해질로, 여과지(Whatman TM, Cat No. 1001-150, 150 mm)를 분리막으로 하여 슈퍼 커패시터를 제작했다.

[0085] 순차적으로 도 4는 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 순환 전위 측정(cyclic voltammetry)의 결과, 도 5는 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 충전/방전 곡선(Galvanostatic chargedischarge curve)을 측정한 결과, 도 6는 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 전극의 임피던스 분광법(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)에 의한 분석 결과, 도 7은 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 비정전용량 값 측정 결과, 도 8은 본 발명 실시예 및 비교예에서 제조된 슈퍼 커패시터의 사이클에 따른 보존 용량(Retention capacity) 및 쿨롱 효율을 측정한 결과이다.

[0086] 실험예 5 : 두께 팽창율 측정

[0087] 상기 제조된 슈퍼 커패시터를 (*조건 확인 부탁드립니다.*)일정 전류-전압(constant current, 0.2 C-rate, 0.01

V)과 일정 전압(constant voltage, 0.01V, 0.01 C cut-off)으로 충전하고 일정 전류(constant current, 0.2 C-rate, 0.01 C cut-off, 1.5 V)에서 방전하여 충방전을 실시하였다. 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1과 2의 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터의 용량, 효율 및 팽창율을 하기 표 2에 기재한다. 상기 효율은 하기 수학식 1에 의해 계산하고 팽창율은 하기 수학식 2에 따라 계산한다.

[0088] [수학식 1]

[0089] (방전용량/충전용량) X 100

[0090] [수학식 2]

[0091] [(충전 후 두께-초기 두께)/초기 두께] X 100

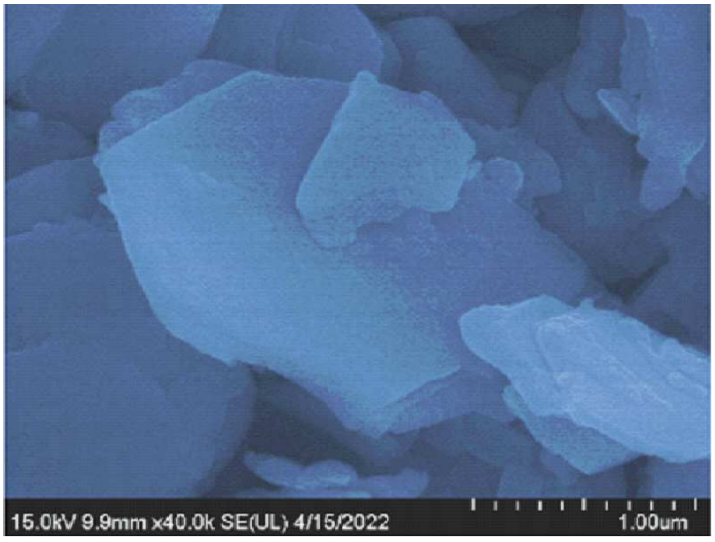
표 3

[0092]

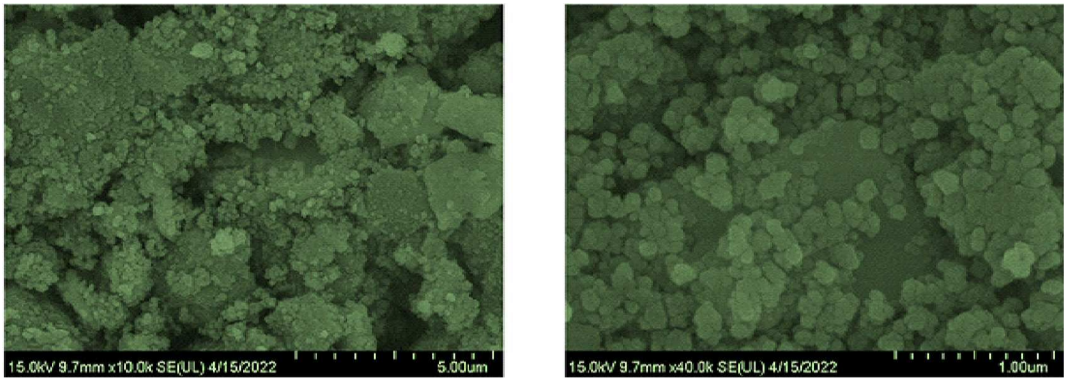
비고	방전용량 (mAh/g)	충전용량 (mAh/g)	효율(%)	팽창율(%)
실시예 1	1718	1878	91	8
실시예 2	965	1345	72	18
실시예 3	1109	1345	82	16
실시예 4	708	1025	69	34
실시예 5	556	902	61	33
비교예 1	259	261	99	52
비교예 2	378	465	81	48

도면

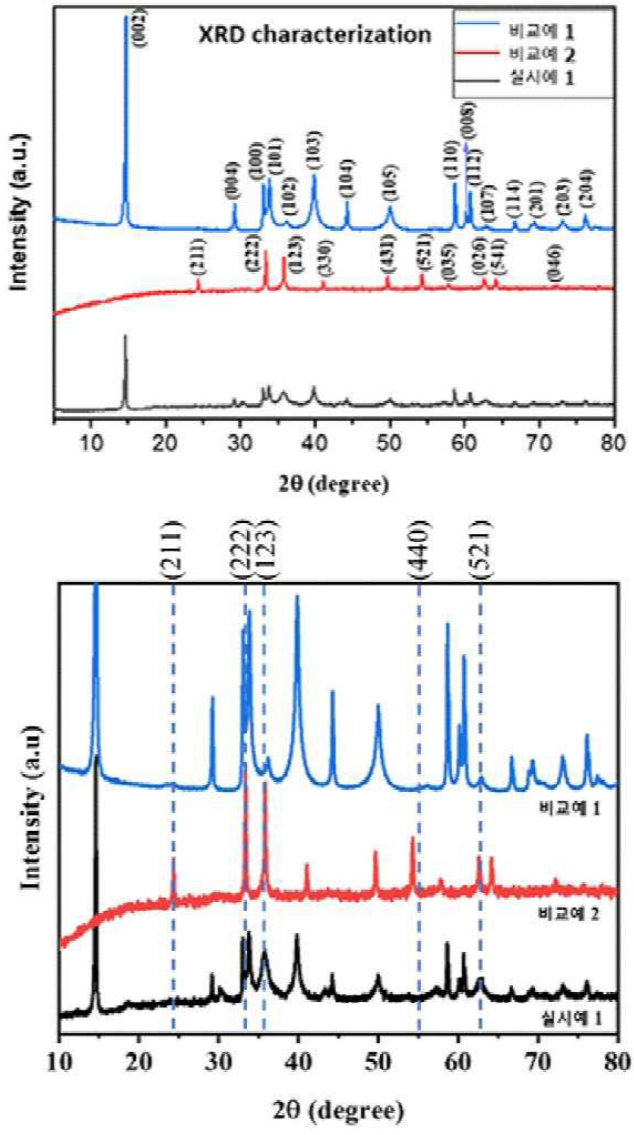
도면1



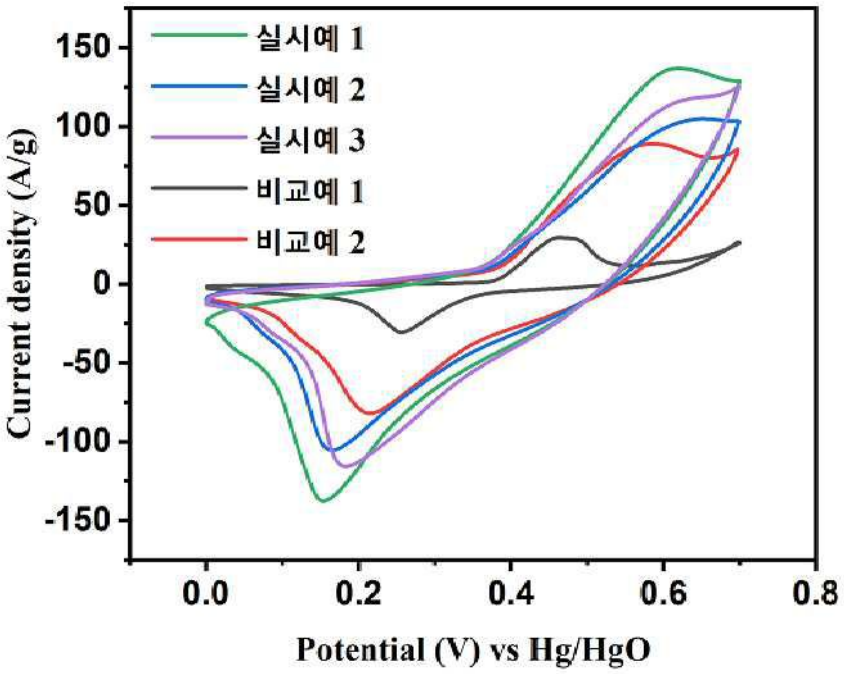
도면2


15.0kV 9.7mm x10.0k SE(UL) 4/15/2022
5.00um
15.0kV 9.7mm x40.0k SE(UL) 4/15/2022
1.00um

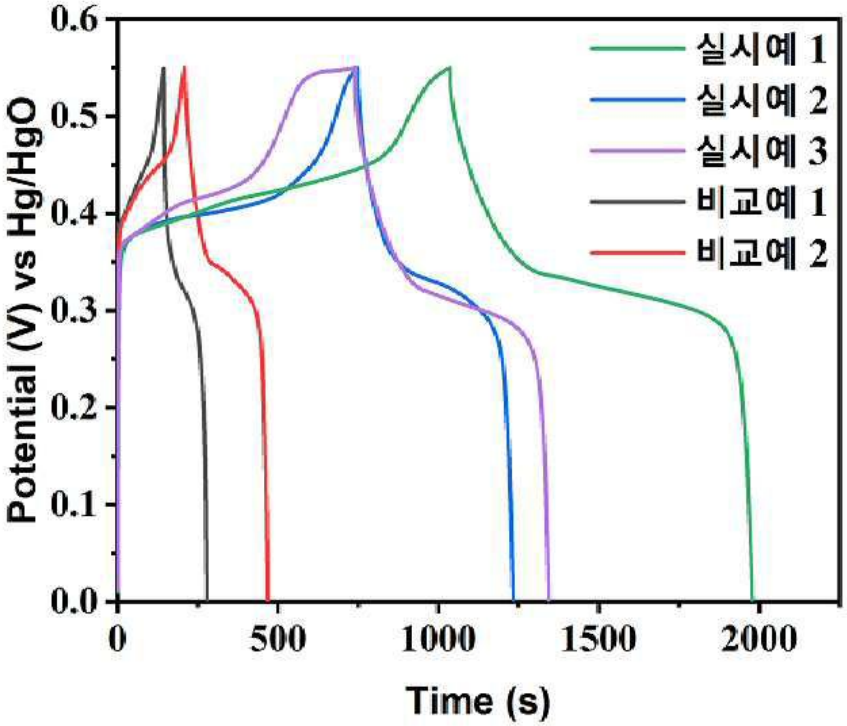
도면3


XRD characterization
비교예 1
비교예 2
실시예 1
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
(002)
(004)
(100)
(101)
(102)
(103)
(104)
(105)
(110)
(008)
(112)
(107)
(114)
(201)
(203)
(204)
(211)
(222)
(123)
(330)
(431)
(521)
(035)
(026)
(541)
(046)
(211)
(222)
(123)
(440)
(521)
Intensity (a.u)
비교예 1
비교예 2
실시예 1
2θ (degree)

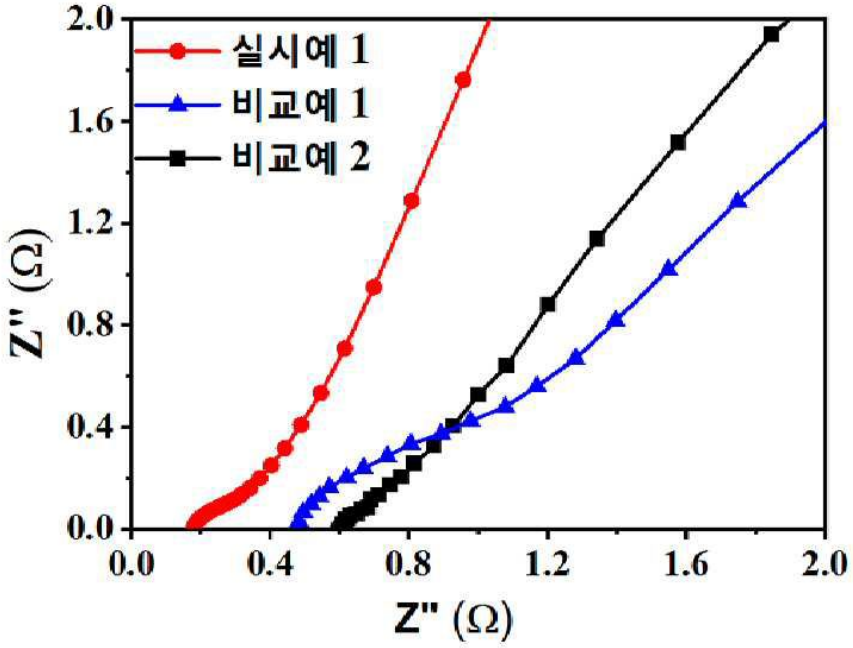
도면4


실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 1
비교예 2
Current density (A/g)
150
100
50
0
-50
-100
-150
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Potential (V) vs Hg/HgO

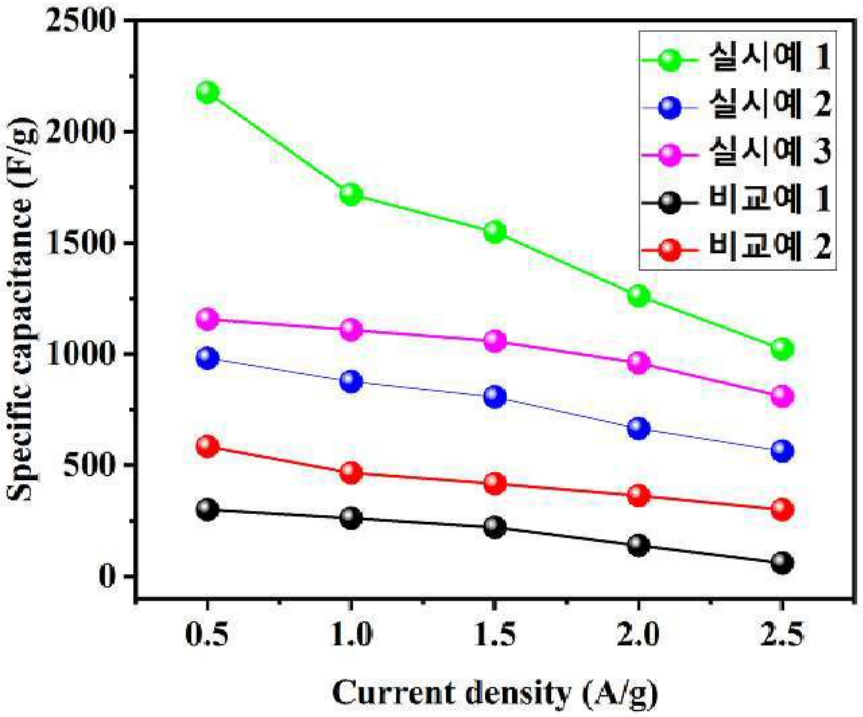
도면5


실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 1
비교예 2
Potential (V) vs Hg/HgO
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
500
1000
1500
2000
Time (s)

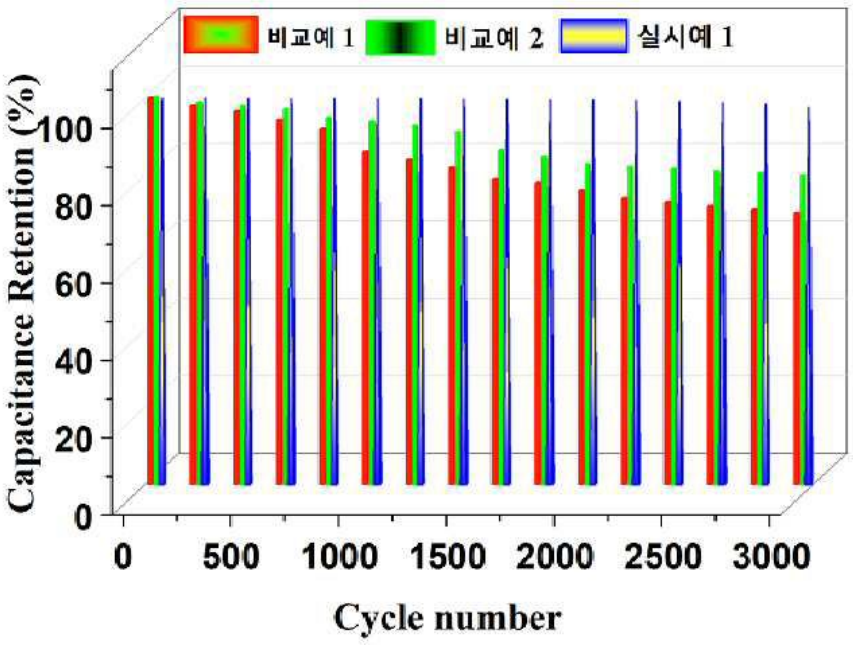
도면6


실시예 1
비교예 1
비교예 2
Z'' (Ω)
Z'' (Ω)
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0

도면7


실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 1
비교예 2
Specific capacitance (F/g)
Current density (A/g)
0
500
1000
1500
2000
2500
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

도면8


비교예 1
비교예 2
실시예 1
Capacitance Retention (%)
0
20
40
60
80
100
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
Cycle number