(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월15일
(11) 등록번호 10-2754362
(24) 등록일자 2025년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/46 (2013.01) *H01G 11/26* (2013.01)
H01G 11/34 (2013.01) *H01G 11/52* (2013.01)
H01G 11/54 (2013.01) *H01G 11/78* (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/46 (2023.08)
H01G 11/26 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2024-0033164
(22) 출원일자 2024년03월08일
심사청구일자 2024년03월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020230000022 A

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유재수
서울특별시 강남구 역삼로 438, 603호(대치동, 풍림아이원아파트)
만치 나가라주
경기 수원시 영통구 영일로6번길 43 4층09호
(74) 대리인
김연권

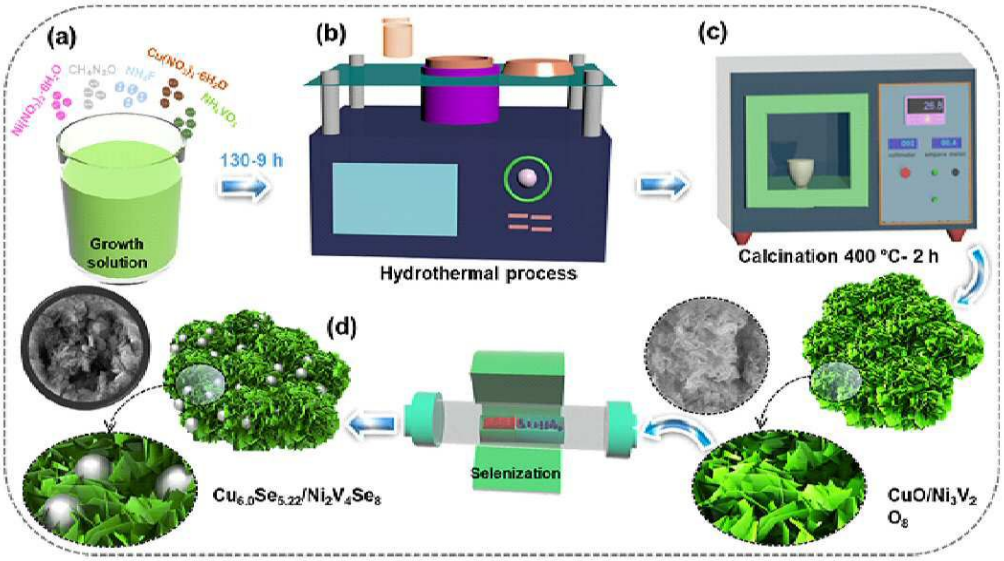
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 **Se 복합 CuO/Ni3V2O8 나노시트 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치**

(57) 요 약

본 발명의 일 양태는 구리 산화물/니켈-바나듐 산화물($CuO/Ni_3V_2O_8$)(CuO/NVO) 및 Se 도펀트(dopant)를 포함하는 나노시트를 포함하는 양극; 도전성 물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극을 분리하는 분리막; 및 상기 양극과 상기 분리막, 상기 음극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함하는, 에너지 저장 장치에 관한 것이다. 본 발명의 일 양태에 따른 에너지 저장 장치에 포함된 나노시트는 다공성 나노시트(NS)는 반응할 전해질에 대한 더 나은 접근성, 전극에 대한 수많은 활성 부위, 우수한 정전 용량 및 향상된 반응 동역학을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 11/34 (2013.01)
H01G 11/52 (2023.08)
H01G 11/54 (2023.08)
H01G 11/78 (2023.08)
Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345364576
과제번호 2018R1A6A1A03025708
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학중점연구소지원사업
연구과제명 [대학중점연구소] 융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구 2단계(3/3)
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2018.06.01 ~ 2027.02.28
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 산화물/니켈-바나듐 산화물($CuO/Ni_3V_2O_8$)(CuO/NVO) 및 Se 도펀트(dopant)를 포함하는 나노시트.

청구항 2

구리 산화물/니켈-바나듐 산화물($CuO/Ni_3V_2O_8$)(CuO/NVO) 및 Se 도펀트(dopant)를 포함하는 나노시트를 포함하는 양극;

도전성 물질을 포함하는 음극;

상기 양극과 음극을 분리하는 분리막; 및

상기 양극과 상기 분리막, 상기 음극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 음극은 니켈 표면에 활성탄소가 코팅된 복합체를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 나노시트는 복수 개의 나노입자를 포함하여 다공성 구조를 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 전해질은 수산화포타슘(KOH)을 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 양극, 상기 음극, 상기 분리막 및 상기전해질은, 폴리에틸렌 적층 알루미늄 파우치 내에 제공되는, 에너지 저장 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Se 복합 $CuO/Ni_3V_2O_8$ 나노시트 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것으로, 전기적 특성 및 수명 특성이 개선된 에너지 저장 장치, 여기에 활용되는 나노시트 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

배 경 기 술

[0002] 빠르게 성장하는 산업화, 환경오염, 인류 문명, 화석 연료의 지속적인 감소로 인해 전 세계적으로 에너지 자산에 대한 수요가 증가했다. 재생 에너지원의 성장과 전기 자동차 및 휴대용 기기의 광범위한 사용으로 인해 첨단 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC)의 개발이 전 세계적인 우선순위가 되었다. 최신 하이브리드 차량과 에너지 기기의 발전에도 불구하고 에너지 저장 시스템은 여전히 에너지 밀도 측면에서 한계가 있다. 이는 충전식 배터리의 낮은 전력 밀도(약 1kW kg^{-1})와 전기화학 커패시터의 낮은 에너지 밀도(10Wh kg^{-1} 미만) 때문이다. 하이브리드

슈퍼커패시터(HSC)의 에너지 밀도는 $E = 1/2\ CV^2$의 방정식에 의해 결정되며, 여기서 C는 커패시턴스를 나타내고 V는 전압을 나타낸다. 따라서 에너지 밀도를 향상시키기 위해 연구자들은 정전 용량과 전압을 모두 높일 수 있는 전극 소재를 설계하는 데 집중해 왔다.

[0003] 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC)는 이 문제에 대한 해결책이다. 전극 재료의 배터리형 거동과 높은 전력을 발생시키는 정전용량 전극 재료의 비정전용량 거동을 결합하여 높은 에너지 밀도를 이끌어낸다. 이러한 배터리형 거동과 정전 용량형 거동의 조합으로 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC)는 높은 에너지 및 전력 밀도를 달성할 수 있어 고성능 에너지 저장이 필요한 휴대용 전자 기기에 매력적인 솔루션이 될 수 있다. 이 문제를 극복하기 위해서는 다양한 에너지 저장 장치가 필요하다.

[0004] 슈퍼커패시터(SC)는 긴 수명, 높은 전력 밀도, 낮은 유지보수 등 뛰어난 특성을 가지고 있다. 하지만 기존 보고에 따르면 슈퍼커패시터(SC)는 낮은 에너지 밀도와 같은 문제가 있었다. 이 문제를 해결하기 위해서는 표면적이 넓은 적절한 나노 구조와 함께 새로운 전극 소재를 제작해야 한다. 지금까지 전이 금속 산화물(TMO), 예를 들어 NiO, CuO, WO_3, MnO_2, MoO_3, Co_3O_4, V_2O_5 등이 슈퍼커패시터(SC)의 기능성 전극 재료로 보고되었다.

[0005] 전이 금속 산화물(TMO)은 순수한 정전기 전하 저장 거동이 아닌 패러딕 산화 환원 동역학을 포함하므로 정전 용량뿐만 아니라 슈퍼커패시터(SC)의 에너지 밀도도 크게 향상된다. M = Ni, Fe, Cu, Co(예: $Ni_3V_2O_8$, $Co_3V_2O_8$, $Zn_3V_2O_8$, $Cu_3V_2O_8$, $Fe_3V_2O_8$ 등) 형태의 전이 금속 바나데이트(TMV)는 높은 레독스 활성으로 보고되었다. 또한, A와 B가 두 개의 금속 이온인 AB_2O_4 형태의 이원 전이 금속 산화물(BTMO)은 여러 산화 상태로 인해 추가적인 성능을 발휘한다. 위에서 언급한 TMO, BTMO, TMV는 혼합 전이 금속 산화물(MTMO)의 한 종류로 간주할 수 있다. 저비용과 높은 안정성을 가진 혼합 전이 금속 산화물(MTMO)은 배터리, 슈퍼커패시터(SC), 연료전지, 물분해 등 다양한 저장/변환 기술에서 유망한 전극 후보이다. 이러한 물질은 여러 산화 환원 사이트, 저렴한 비용, 화학적 안정성, 긴 사이클 수명 측면에서 유리하다. 두 금속 종의 결합은 산화 환원 반응이 풍부하고 전기 전도도를 개선하여 전기 화학 에너지 저장 기술에 유리한 MTMO를 만들 수 있다.

[0006] 여러 TMO 중에서 CuO는 합성 용이성, 저렴한 비용, 낮은 독성, 풍부한 원소 및 적절한 유사 정전 용량 거동으로 인해 전극 재료로 적합한 것으로 간주되어 왔다. 전극 재료로서 CuO는 충전식 슈퍼커패시터(SC)의 높은 전하 저장 용량을 보인다. 하지만 사이클 안정성이 떨어지고 전도성이 낮으며 표면적이 좁다는 단점이 있었다. 반면 바나듐 기반 금속 산화물은 다원성(V^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}) 거동으로 인해 층상 구조, 접근성, 높은 비용량, 우수한 사이클링 안정성 등 우수한 전기화학적 활성으로 인해 많은 주목을 받고 있다.

[0007] 따라서 전이 금속 바나데이트(TMV)에 단일 전이 금속 산화물(TMO)을 추가하면 넓은 전위 범위, 향상된 전기 전도도, 넓은 표면적을 가진 전극 재료가 제공될 수 있다.

[0008] 지금까지 나노입자(NP), 나노시트(NS), 나노스피어 및 나노와이어와 같은 다양한 형태의 전이 금속 산화물(MTMO)이 개발되었다. 이러한 형태는 슈퍼커패시터(SC)의 전기화학적 특성을 개선하는 데 중요한 역할을 한다. 특히 2차원(2D) 나노시트는 구조적 내구성, 높은 표면적, 전기 활성 부위 증가 등 다양한 장점을 가지고 있다.

[0009] 하지만 나노시트는 빠른 구조적 열화로 인해 디바이스의 전반적인 성능이 급격히 저하되는 문제가 있다. 이 문제를 극복하고 전기화학적 특성을 더욱 향상시키기 위해 도핑이 고려될 수 있다. 인, 셀레늄(Se), 황(S), 질소와 같은 이종 원자는 전자 상태, 표면 습윤성, 구조적 안정성, 전자 전달 및 질량 수송 동력학 측면에서 호스트 물질의 특성을 향상시킬 수 있다. 다양한 도펀트 중 금속 셀렌화물은 구조 조절이 쉽고, 화학적 안정성이 우수하며, 높은 산화 환원 반응성, 우수한 전기 화학적 특성, 큰 전기 전도도, 풍부한 산화 환원 반응 등의 장점으로 인해 슈퍼커패시터(SC), 태양 전지, 물 분해, 광촉매 등 다양한 분야에서 많은 주목을 받고 있다. 또한 Se는 산소(O) 및 황(S)에 비해 낮은 전기 음성도, 좁은 밴드갭, 더 큰 전자 전도율($1 \times 10^{-3}\ Sm^{-1}$)을 보였으며, Se 원자를 O 원자로 대체하면 전극의 전기 전도도를 개선하여 전기 화학적 특성을 더욱 높일 수 있다는 보고도 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전기적 특성 및 수명 특성이 개선된 에너지 저장 장치, 여기에 활용되는 나노시트 전극을 제공하는

것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 해결하고자 하는 과제의 달성을 위하여, 본 발명의 나노시트는 구리 산화물/니켈-바나듐 산화물($CuO/Ni_3V_2O_8$)(CuO/NVO) 및 Se 도펀트(dopant)를 포함한다.

[0012] 해결하고자 하는 과제의 달성을 위하여, 본 발명의 에너지 저장 장치는 구리 산화물/니켈-바나듐 산화물($CuO/Ni_3V_2O_8$)(CuO/NVO) 및 Se 도펀트(dopant)를 포함하는 나노시트를 포함하는 양극; 도전성 물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극을 분리하는 분리막; 및 상기 양극과 상기 분리막, 상기 음극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함한다.

[0013] 또한, 본 발명의 에너지 저장 장치 내 상기 음극은 니켈 표면에 활성탄소가 코팅된 복합체를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 에너지 저장 장치 내 상기 나노시트는 복수 개의 나노입자를 포함하여 다공성 구조를 가질 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 에너지 저장 장치 내 상기 전해질은 수산화포타슘(KOH)을 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 에너지 저장 장치 내 상기 양극, 상기 음극, 상기 분리막 및 상기전해질은, 폴리에틸렌 적층 알루미늄 파우치 내에 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 양태에 따른 에너지 저장 장치에 포함된 나노시트는 다공성 나노시트(NS)는 반응할 전해질에 대한 더 나은 접근성, 전극에 대한 수많은 활성 부위, 우수한 정전 용량 및 향상된 반응 동역학을 제공할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 에너지 저장 장치는 긴 사이클 수명을 제공하며, 전기적 출력이 향상되어 다양한 전자제품 구동에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 CuO/NVO 및 CuSe/NiVSe 복합 재료의 합성 경로를 도식적으로 나타낸 것이다.

도 2는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 준비된 CuO/NVO-9 h 및 CuSe/NiVSe 재료의 형태를 분석한 결과이다.

도 3은 CuO/NVO-7 h 및 CuO/NVO-11 h 재료의 FE-SEM 이미지이다.

도 4는 CuSe/NiVSe (NPs@NSs) 전극의 나노시트(NS)에 대한 Se 입자의 평균 크기와 분포를 HR-TEM 측정을 통해 분석한 결과이다.

도 5는 제조예에 따라 준비된 CuSe/NiVSe 물질의 X-선 광전자 분광법(XPS) 분석 결과이다.

도 6은 준비된 모든 전극의 순환 전압 측정법(CV), 갈바노스틱 충전-방전(GCD), 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 등의 전기화학적 특성을 RT에서 3전극 시스템과 Ivium 소프트웨어를 사용하여 측정한 결과이다.

도 7은 1M KOH 전해질에 Se 분말을 첨가하기 전과 후에 CuO/NVO-9 시간 및 CuSe/NiVSe 전극 재료에 대해 0.01Hz-100kHz의 주파수 범위에서 EIS 분석을 수행한 결과이다.

도 8은 CuSe/NiVSe 전극을 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터 소자의 전기 화학적 특성 분석 결과이다.

도 9는 제작된 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 장치의 실시간 적용 가능성을 테스트한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0021] 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 다

른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0022] 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.

[0023] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0024] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0025] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0026] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우 뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0027] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0028] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0029] 본 발명에 따르면, 구리 산화물/니켈-바나듐 산화물($CuO/Ni_3V_2O_8$)(CuO/NVO) 및 Se 도펀트(dopant)를 포함하는 나노시트가 제공된다.

[0030] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 나노시트를 포함하는 양극; 도전성 물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극을 분리하는 분리막; 및 상기 양극과 상기 분리막, 상기 음극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함하는, 에너지 저장 장치가 제공된다.

[0031] 에너지 저장 장치는 전기 에너지를 저장하며, 다양한 전자제품과 연결되어 전자제품을 구동하는데 필요한 전력을 공급하는 장치일 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 나노시트를 포함하는 에너지 저장 장치는 전기적 출력이 우수하며, 고속 충방전을 반복하여도 안정적인 내구도를 갖는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 양태에 따르면, 나노시트는 저비용의 사용자 친화적인 수열 기술과 소성 공정을 결합하여 합성될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 나노시트는 저비용으로 손 쉽게 합성될 수 있어, 대량 생산에 유리하다. 금속 바나데이트/셀레나이드는 저렴한 비용, 우수한 구조적 안정성, 높은 전기 활성도, 풍부한 자원으로 인해 에너지 저장 및 변환 장치에 유리한 전극 재료이다. CuO/NVO 전극 재료는 우수한 전기화학적 특성을 나타내며, 전극 소재의 전기화학적 특성을 높이기 위해 N_2 가스 분위기에서 Se를 도입한 것일 수 있다. 그 결과, CuSe/NiVSe 전극은 향상된 전기화학적 특성과 뛰어난 사이클링 유지력을 나타낼 수 있다. 특히, 나노시트에 제공된 Se 입자는 전극과 전해질 사이의 빠른 이온 수송과 함께 우수한 표면적과 향상된 전기 전도성을 제공할 수 있다.

[0033] 나노시트는 다공성 구조를 가질 수 있다. 나노시트(NS)는 매우 다공성 구조를 형성하는 수많은 작은 나노입자(NP)를 포함하여 다공성 구조를 가질 수 있는데, 이러한 다공성 구조는 전자/이온 확산을 위한 효과적인 경로를 제공하여 충전/방전 과정에서 산화 환원 반응을 촉진할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 일 양태에 따르면, CuSe/NiVSe를 양극(+) 전극으로, 니켈 폼 AC//NF에 활성탄을 음극(-) 전극으로 코팅한 CuSe/NiVSe//AC 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 장치가 제공될 수 있다. 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 장치는 우수한 전기화학적 특성과 함께 우수한 사이클링 성능을 보여준다. 또한, 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 소자는 휴대용 전자기기에 전력을 공급하는데 활용될 수 있다.

[0035] 위와 같이 음극은 니켈 표면에 활성탄소가 코팅된 복합체를 포함할 수 있다. 활성탄소(AC)는 넓은 비표면적, 높은 전기 전도도, 저렴한 비용 등으로 인해 에너지 저장장치(예를 들어, 슈퍼커패시터(SC))의 음극으로 활용하기 적합하다.

[0036] 이하에서는 본 발명의 일 양태에 따른 나노시트 전극 물질 및 이를 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC)의 유리한 효과를 실험을 통해 확인하고자 한다.

[0037] **제조예 1. 구리-산화물/니켈-바나듐 산화물(CuO/NVO) 나노시트(NS)의 합성**

[0038] 복합 CuO/NVO 나노시트(NS)는 간단한 수열 기술을 통해 합성한 후 소성 공정을 거쳤다. 우선, 암모늄 메타바나데이트(NH_4VO_3) 10mM를 탈이온수 60mL에 첨가한 다음 실온(RT)에서 약 30분간 교반하여 수용액을 형성한다. 그 후, 니켈(II) 질산염 6수화물($Ni(NO_3)_26H_2O$) 20mM, 구리(II) 질산염 6수화물($Cu(NO_3)_26H_2O$) 15mM, 요소(CH_4N_2O) 120mM, 불화 암모늄(NH_4F) 170mM을 위 용액에 완전히 녹을 때까지 분산시켰다. 그런 다음, 얻어진 결과 용액을 130 ℃의 온도에서 9 시간 동안 100 mL 용량의 오토 클레이브 라이너로 옮기고 얻은 침전물에서 탈이온수로 여러 번 원심 분리하여 불순물을 제거한 다음 전기 건조 오븐에서 90 ℃로 밤새 건조 시켰다. 그 후, 전구체 분말을 용광로에서 400 ℃에서 2시간 동안 5 ℃/min로 승온하며 하소하여 최종적으로 CuO/NVO 샘플을 얻었다.

[0039] 또한 동일한 방법으로 성장 시간이 형태에 미치는 영향도 확인했다. 7시간, 9시간, 11시간의 성장 시간에 대해 CuO/NVO NSs-7시간, CuO/NVO NSs-9시간, CuO/NVO NSs-11시간으로 명명했다.

[0040] **제조예 2. CuO/NVO 나노시트(NS)의 셀렌화**

[0041] 먼저, 전구체 CuO/NVO 나노시트(NS)와 Se 분말을 두 개의 도가니에서 1:3 질량 비율로 개별적으로 취했다. 그런 다음 이 도가니를 각각 아래쪽과 위쪽이 있는 튜브 퍼니스에 넣었다. 튜브 퍼니스를 고정한 후 진공 펌프를 사용하여 내부 공기를 천천히 제거하고 배출구에서 N_2의 대기를 만들었다. 다음으로 400 ℃의 온도에서 5 ℃/min의 승온 속도로 2시간 동안 가열한 후 실온(RT)까지 냉각했다. 마지막으로 CuSe/NiVSe 나노입자(NP)의 생성물을 수득했다.

[0042] 도 1은 CuO/NVO 및 CuSe/NiVSe 복합 재료의 합성 경로를 도식적으로 나타낸 것이다.

[0043] 먼저, 도 1의 (a)에 표시된 것처럼 60 mL의 탈이온수에 NH_4VO_3, 니켈(II) 질산염 6수화물($Ni(NO_3)_26H_2O$), 구리(II) 질산염 6수화물($Cu(NO_3)_26H_2O$), 요소(CH_4N_2O), 불화 암모늄(NH_4F)과 같은 전구체 물질을 첨가하고 물질이 완전히 용해될 때까지 교반했다.

[0044] 그 후, 도 1의 (b)와 같이 성장 용액을 수열 시스템으로 옮겼다. 수열 공정에서 CH_4N_2O와 NH_4F는 각각 침전제 및 형태 제어제 역할을 할 수 있다. 수열 합성에서 요소는 가열 매체에서 각각 NH_3와 CO_2 기체로 분해된다. 반응이 계속되면 CO_3^{2-} 및 OH^- 이온이 매질로 생성된다. 반면에 NH_4F는 나노 구조의 형성을 촉진하는 물질화제이자 구조 유도제 역할을 할 수 있다. 특정 시간 간격에서 금속 이온(Ni^{2+}, Cu^{2+}, V^{5+})은 전자 공여체/수용체 역할을 하며, 이는 나노시트(NS)의 현장 성장에 기여한다.

[0045] 그 후, 도 1의 (c)에 표시된 것처럼 전구체 분말을 400 ℃의 온도에서 2시간 동안 하소한다. 그 후, 셀렌화 과정에서 이온 교환이 일어나서 O 원자가 Se 원자로 치환되어 도 1의 (d)에 표시된 것처럼 기존 나노시트(NS)에 뿌리를 둔 혼합 형태 나노입자(NP)로 구성된 CuSe/NiVSe(NPs/NSs) 물질을 수득하게 된다. N_2 분위기에서 셀렌화 과정에서 나노시트(NS)가 나노입자(NP)로 변환되는 것은 금속 전구체와 Se 소스 간의 반응 때문일 수 있다. 합성 과정에서 금속 전구체와 Se 소스를 혼합한 다음 N_2 분위기에서 고온으로 어닐링한다. 이렇게 하면 전구체가 Se와 반응하여 금속 셀레나이드 나노입자(NP)를 형성한다. 반응이 진행되는 동안 금속 셀레나이드 나노입자(NP)는 성장하고 응집되어 결국 더 큰 입자를 형성한다. 나노입자(NP)의 전구체 역할을 하는 나노시트(NS)는 분해되어 더 큰 입자 구조에 통합될 가능성이 높다. 이는 결과 입자가 다공성 구조를 갖는다는 관찰에 의해 뒷받침되며, 이는 나노시트(NS)의 통합으로 인한 것일 수 있다.

[0046] 상술한 CuSe/NiVSe(NPs/NSs) 형성 메커니즘은 다음과 같다:

[0047] $CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$ (1)

[0048] $NH_3 + H_2O \rightarrow (NH)_4^+ + OH^-$ (2)

[0049] $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O \rightarrow CuO + 2NO_2 + O_2 + 6H_2O$ (3)

[0050] $3Ni(NO_3)_2 + 6H_2O + 2NH_4VO_3 \rightarrow Ni_3V_2O_8 + 2NH_4 + 2NO_2 + 3/2O_2 + 6H_2O$ (4)

[0051] $2CuO + Se \rightarrow 1/2Cu_{x-1}Se_x + O_2$ (5)

[0052] $Ni_3V_2O_8 + 8Se \rightarrow Ni_2V_4Se_8 + 4O_2$ (6)

[0053] 도 2는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 준비된 CuO/NVO-9 h 및 CuSe/NiVSe 재료의 형태를 분석한 결과이다.

[0054] CuO/NVO-9 h 물질의 저배율 FE-SEM 이미지는 도 2의 (a)(i)에 표시되어 있다. 도 2의 (a) (ii)에서 고배율로 균일한 분포를 가진 여러 개의 나노시트(NS)를 관찰할 수 있다. 얻어진 모든 나노시트(NS)는 나노 스케일 범위인 것으로 밝혀졌다. 그 결과, 나노시트(NS)는 전해질 이온이 전극과 상호작용할 수 있는 넓은 활성 부위를 제공하고 우수한 전기화학적 특성을 나타냈다.

[0055] 셀렌화 후, CuSe/NiVSe 물질의 저배율 및 고배율 FE-SEM 이미지는 도 2의 (b)(i) 및 (ii)에 나타나있다. 여기서 Se 입자는 도 2의 (b)(ii)에 표시된 것처럼 나노시트(NS)에 잘 정렬되어 있다. Se 입자는 전극과 전해질 사이의 빠른 이온 수송과 함께 우수한 표면적과 향상된 전기 전도성을 제공할 수 있다. 다른 두 가지 재료(CuO/NVO-7 h 및 CuO/NVO-11 h 재료)의 FE-SEM 이미지는 SI의 도 3에 나타나있다. 에너지 분산 X-선(EDX) 스펙트럼과 원소 매핑 분석 결과, 각각 도 2의 (c)와 도 2의 (d)(i-iv)에서 Cu, Ni, V, Se의 원소가 관련 형태와 함께 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 투과전자현미경(TEM) 분석을 통해 CuSe/NiVSe 전극 소재 내 셀레나이드 나노입자(NP)의 구조와 크기를 상세히 분석했다. 나노시트(NS)는 도 2의 (e)와 같이 매우 다공성 구조를 형성하는 수많은 작은 나노입자(NP)를 포함하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 다공성 구조는 전자/이온 확산을 위한 효과적인 경로를 제공하여 충전/방전 과정에서 산화 환원 반응을 촉진할 수 있다. 또한, 도 2의 (f)는 나노입자(NP)와 나노시트(NS)의 평균 크기가 나노 스케일 범위임을 보여준다. 고해상도(HR)-TEM 이미지에서도 도 2의 (g)(i)와 같이 0.34 Å의 프린지 간격이 $Cu_{5.22}Se_6$상의 (100) 평면에 해당하는 것으로 나타났다. 마찬가지로, 0.38 Å의 프린지 간격은 도 2의 (g) (ii)와 같이 $Ni_2V_4Se_8$상의 (038) 평면에 해당한다. 또한, 선택된 영역 전자 회절(SAED) 패턴은 도 2의 (f)의 삽입물과 같이 잘 정의된 고리를 나타내어 CuSe/NiVSe 전극의 다결정 특성을 나타낸다.

[0056] 도 4는 CuSe/NiVSe (NPs@NSs) 전극의 나노시트(NS)에 대한 Se 입자의 평균 크기와 분포를 HR-TEM 측정을 통해 분석한 결과이다. Se 입자의 평균 크기는 무작위로 선택된 여러 입자를 측정하여 결정되었다. 분석 결과 평균 입자 크기는 37.4nm로, 입자가 나노 규모에 있음을 나타낸다.

[0057] 또한, 도 2의 (h)와 같이 X-선 회절(XRD)을 통해 물질의 상 순도와 결정 구조를 측정했다. 피크는 각각 30.4°, 37.1°, 43.3°, 63.3°의 2Θ 값에서 확인되었으며, 이는 $Ni_3V_2O_8$ 상의 (131), (202), (133), (351) 결정면과 잘 일치하는 것으로 나타났다. 회절 피크는 35.5°에서 관찰되었는데, 이는 하늘색 XRD에서 볼 수 있듯이 CuO 상의 (11-1) 평면에 해당한다. 위의 물질(연한 녹색)에 Se를 도핑한 후, 24.8°, 26.9°, 28.1°, 30.4°, 31.2°, 33.3°, 45°의 2Θ 값에서 특성 피크가 검출되었다. 이는 각각 $Cu_{5.22}Se_{6.00}$ 상의 (100), (101), (102), (103), (006), (104) 및 (107) 평면과 관련되어 있다. 나머지 피크는 35.6°, 36.4°, 38.9°, 49.9°, 51.3°, 53.1°, 56.6°, 58.5°, 64.0° 및 65.2°의 2Θ 값에 있고, 각각 $Ni_{2.00}V_{4.00}Se_{8.00}$ 상의 (112), (-203), (005), (- 115), (310), (0 2 0), (- 116), (023), (- 117), (- 315) 면에 해당한다.

[0058] 또한, 제조된 CuO/NVO-9 h 및 CuSe/NiVSe 물질의 비표면적, 기공 부피 및 기공 크기는 각각 도 2의 (i) 및 (j)에 표시된 대로 브루나우어-에멧-텔러(BET) 및 바렛-조이너-할렌다(BJH) 측정을 통해 분석됐다. CuSe/NiVSe 혼합 형태의 비표면적은 45.2 $m^2 g^{-1}$로, CuO/NVO-9 h 나노시트(30.2 $m^2 g^{-1}$)보다 높았다.

[0059] 또한 두 샘플 모두 메조다공성 구조를 나타내는 IV형 등온선을 보였다. 특히 CuSe/NiVSe 물질에서 관찰된 히스테리시스 루프는 메조 기공이 주로 나노입자(NP)의 축적에 의해 형성되었음을 보여준다. 높은 비표면적은 셀렌화 공정 후 Se 입자가 다공성 나노시트(NS)와 일치하지 않게 정렬되었기 때문이다. 기공 부피와 크기 분포는 도 2의 (i) 및 (j)의 삽입물에 표시된 대로 BJH 모델을 사용하여 계산했다. CuSe/NiVSe 물질의 기공 크기는 9.5 nm

로 CuO/NVO-9 h 나노시트(NS)보다 컸다.

[0060] 도 5는 제조예에 따라 준비된 CuSe/NiVSe 물질의 X-선 광전자 분광법(XPS) 분석 결과이다.

[0061] X-선 광전자 분광법(XPS)은 원소 및 원자가 상태에 대한 높은 감도로 인해 변형 분자와 금속 중심과의 상호작용을 특성화하는 데 널리 사용되는 강력한 기술이다. 변형 분자에서 흔히 발견되는 Cu, Ni, V, Se와 같은 원소는 XPS로 정확하게 구분할 수 있다. 또한 XPS는 금속 중심과의 상호 작용으로 인한 화학적 이동도 감지할 수 있다. 전체 조사 스캔 스펙트럼을 통해 준비된 물질에 Cu, Ni, V, Se 원소가 존재함을 확인했다(도 5의 (a)). Cu 2p의 고해상도(HR) 스펙트럼은 각각 특징적인 Cu $2p_{3/2}$ 및 Cu $2p_{1/2}$ 상태에 할당된 ~ 933.1 eV 및 ~ 953 eV에서 피크를 보였다. 이 피크들 사이의 분할 차이는 약 19.9 eV로, 물질에 Cu(II) 이온이 존재함을 나타낸다. XPS 스펙트럼을 피팅한 결과 954.1 및 934.2 eV에서 두 개의 피크가 확인되었으며, 스핀 에너지 분리는 19.9 eV였다.

[0062] 이 피크는 샘플에서 Cu^{2+}의 Cu $2p_{1/2}$ 및 Cu $2p_{3/2}$에 할당되었다. 약 932.1 및 951.9 eV의 피크는 Cu^{+} 상태로 인덱싱할 수 있다. 또한 941.0, 943.5 및 962.3 eV의 결합 에너지에서 세 개의 약한 위성 피크가 발견되어 ' Sat.' 으로 명명되어 도 5의 (b)의 복합체에 CuO가 존재 함을 보여준다. 또한 Ni 2p의 HR 스펙트럼은 도 5의 (c)에 표시되어 있다. 이 스펙트럼에는 각각 17.5 eV로 분리된 Ni $2p_{1/2}$ 및 Ni $2p_{3/2}$ 상태에 속하는 ~ 874.1 eV 및 ~ 856.6 eV에서 두 개의 피크가 포함되어 있다. Ni^{2+} 산화 상태에 속하는 857.6 및 875 eV에서도 한 쌍의 피크가 발견되었다. 마찬가지로, 다른 하위 피크는 Ni^{3+} 산화 상태에 해당하는 855.7 및 873.1 eV에서 감지되었다. 또한, 'Sat.' 피크는 각각 880.1 및 862.4 eV의 결합 에너지에서 나타났다. V 2p의 XPS 스펙트럼은 도 5의 (d)에 표시되어 있다. 516.8 및 524.5 eV에 위치한 두 개의 피크는 각각 V $2p_{3/2}$ 및 V $2p_{1/2}$에 해당한다. 또한 516.7 및 517.3 eV에서 발견되는 피크는 각각 V^{4+} 및 V^{5+} 상태를 나타낸다(7.7 eV의 분할). 한편, V^{4+} 상태는 516.6 및 523.4 eV에서, V^{5+} 상태는 517.3 및 524.6 eV에서 발견되었다. 또한, 코어 수준의 Se 3d XPS 스펙트럼은 도 5의 (e)에 표시되어 있다. 이 그림에서 54.4 및 55.9 eV의 결합 에너지에 위치한 두 개의 명백한 피크는 Se^{2-}의 Se $3d_{5/2}$ 및 Se $3d_{3/2}$와 관련 있다. 반면에 셀렌화 과정에서 도 5의 (e)에서 Se-Se 및 Se-O 결합이 관찰되어 금속 Se의 존재와 Se의 표면 산화가 밝혀졌다. 마지막으로, 모든 특성 분석 기법을 통해 합성된 $Cu_{6.0}Se_{5.22}/Ni_{2.0}V_{4.0}Se_{8.0}$ 전극 소재를 확인했다.

[0063] 도 6은 준비된 모든 전극의 순환 전압 측정법(CV), 갈바노스틱 충전-방전(GCD), 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 등의 전기화학적 특성을 RT에서 3전극 시스템과 Ivium 소프트웨어를 사용하여 측정한 결과이다. 여기서는 전체 공정에 1M KOH(수산화칼륨)를 수성 전해질로 사용했다.

[0064] 도 6의 (a)에 표시된 대로 0.0-0.55V의 전압 범위 내에서 CuO/NVO-7 h, CuO/NVO-9 h 및 CuO/NVO-11 h 전극의 CV 곡선을 비교했다(스위프 속도 10mV s^{-1}). CV 곡선은 배터리형 충전 저장 메커니즘을 나타내는 한 쌍의 산화 환원 피크를 보여주었다. 여기서 CuO/NVO-9 h 전극은 CuO/NVO-7 h 및 CuO/NVO-11 h 전극보다 더 넓은 면적을 보였다.

[0065] 또한, 1mA cm^{-2}의 고정 전류 밀도에서 준비된 모든 전극의 비교 GCD 곡선은 도 6의 (b)에 나와있다. 모든 전극 중에서 CuO/NVO-9 h 전극이 더 큰 방전 시간을 보였다. 따라서 GCD 플롯의 외관 모양을 통해 준비된 샘플이 배터리 형 물질임을 추가로 확인했다. 여기서 다공성 나노시트(NS)는 반응할 전해질에 대한 더 나은 접근성, 전극에 대한 수많은 활성 부위, 우수한 정전 용량 및 향상된 반응 동역학을 제공한다. 또한, GCD 곡선을 기반으로, 도 6의 (c)에 표시된 것처럼 면적/특정 용량(CA/CS) 값을 1mA cm^{-2}에서 계산했다. 여기서 CuO/NVO-7 h, CuO/NVO-9 h 및 CuO/NVO-11 h 전극의 CA(CS) 값은 각각 90.6 μAh cm^{-2}, (43.1 mAh g^{-1}), 183.1 μAh cm^{-2} (87.1 mAh g^{-1}) 및 59.7 μAh cm^{-2} (28.4 mAh g^{-1})로 나타났다. CuO/NVO-9 h 전극은 균일한 나노시트(NS)로 인해 우수한 전기화학적 성능을 보였다.

[0066] 또한, 도 6의 (d)에 표시된 것처럼 CuO/NVO-9 h 전극의 GCD 곡선을 측정하기 위해 전위 범위를 0 ~ 0.5V로 설정했다. GCD 곡선은 1 ~ 20mA cm^{-2}에서 측정되었다. CuO/NVO-9 h 전극의 GCD 곡선은 모든 전류 밀도에서 거의 균일한 충전-방전 시간을 보여주었다. 이는 전극 재료의 가역성이 우수하다는 것을 의미한다.

[0067] 또한, CuO/NVO-9 h 전극의 전기화학적 특성을 향상시키기 위해 셀렌화 공정을 통해 Se를 도입했다. 그 결과 CuSe/NiVSe 전극은 CuO/NVO-9 h 전극보다 향상된 전기화학적 특성을 보였다. 도 6의 (e)에 표시된 것처럼 0.0~0.55V의 전위 범위 내에서 10mV s^{-1}에서 CuSe/NiVSe 및 CuO/NVO-9 h 전극의 CV 곡선을 비교했다. 도 6의 (f)에서 볼 수 있듯이 CuO/NVO-9 h 및 CuSe/NiVSe 전극 모두의 GCD 프로파일은 1mA cm^{-2}에서 테스트되었다. 그 중 CuSe/NiVSe 전극은 셀렌화 후 향상된 CV 특성을 보였다. 이는 Se 나노입자(NP)가 나노시트(NS)에 통합되어 혼합 형태를 형성하기 때문이다. 표면적이 증가된 형태는 전류 수집기에서 빠른 이온 수송을 유도했다. 또한 CV 곡선은 5 ~ 100mV s^{-1} 범위의 다양한 스윕 속도에서 조사되었으며 인가 전압은 0.0-0.55V로 설정되었다. 모든 CV 곡선에서 한 쌍의 산화 환원 피크가 발견되었으며, 이는 도 6의 (g)에 표시된 것처럼 배터리 유형의 충전 저장 과정을 나타낸다. KOH 전해질 용액에서 $Cu_{5.22}Se_6$ 및 $Ni_2V_4Se_8$의 산화 환원 반응은 다음과 같다:

[0068] $Cu_{5.22}Se_6 + 2KOH \rightarrow 5Cu(OH)_2 + K_2Se$ (7)

[0069] 이 반응에서 $Cu_{5.22}Se_6$는 산화를 거쳐 전자를 잃고 수산화 Cu(II)($Cu(OH)_2$)를 형성하는 반면, KOH의 수산화 이온(OH^-)은 전자를 얻어 물(H_2O)을 형성한다. 셀레늄 이온(Se^{2-})은 Se로 환원되어 칼륨(K^+)과 결합하여 K_2Se를 형성한다.

[0070] $Ni_2V_4Se_8 + 4KOH \rightarrow 2Ni(OH)_2 + K_2Se + 2KVO_3$ (8)

[0071] 이 반응에서 $Ni_2V_4Se_8$은 산화를 거쳐 전자를 잃고 수산화니켈(Ni(II))의 수산화이온($Ni(OH)_2$)을 형성하는 반면, KOH의 수산화이온(OH^-)은 전자를 얻어 물(H_2O)을 형성한다. 셀레늄 이온(Se^{2-})은 Se로 환원되어 칼륨(K^+)과 결합하여 K_2Se를 형성한다. 또한 바나듐 이온(V^{5+})은 전하를 저장하고 슈퍼커패시터(SC)의 전체 커패시턴스에 기여하는 바나듐 산화물(V^{3+})로 환원된다(KVO_3). 여기서 0-0.5V의 전압에서 도 6의 (h)에 표시된 것처럼 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20mA cm^{-1}에서 GCD 곡선이 관찰되었다. 도 6의 (i)에 표시된 바와 같이 CuSe/NiVSe 전극의 CA(CS) 값은 1mA cm^{-1}에서 236.1 μAh cm^{-2}(94.4 mAh g^{-1}), 20mA cm^{-1}에서 113.4 μAh cm^{-2}(45.3 mAh g^{-1})로 각각 측정되었다. 전류 밀도가 증가하면 방전 시간이 단축되어 CA(CS) 값에 영향을 미친다. 낮은 전류 밀도에서는 이온이 확산할 수 있는 충분한 시간이 있다. 그러나 전류 밀도가 높을수록 전극 재료는 빠른 충전/방전 과정을 거친다.

[0072] 도 7에 표시된 것처럼 1M KOH 전해질에 Se 분말을 첨가하기 전과 후에 CuO/NVO-9 시간 및 CuSe/NiVSe 전극 재료에 대해 0.01Hz-100kHz의 주파수 범위에서 EIS 분석을 수행했다. X축을 갖는 EIS 곡선의 첫 번째 절편은 전해질 저항, 활성 물질의 내부 저항 및 집전체와 활성 물질 사이의 접촉 저항으로 구성된 벌크 용액 저항(Rs)을 나타낸다. 도 7에서 볼 수 있듯이, CuO/NVO-9 h 전극의 Rs 및 전하 전달 저항(Rct) 값은 각각 0.77Ω 및 1.11Ω으로 관찰되었다. 마찬가지로, Se를 추가한 후 CuSe/NiVSe 전극의 Rs 및 Rct 값은 각각 0.64Ω 및 0.77Ω으로 기록되었다. CuSe/NiVSe 전극의 경우 Rct 값이 ~ 0.34Ω으로 감소했는데, 이는 셀렌화 과정으로 인해 내부 저항이 감소했음을 의미한다. 이는 CuSe/NiVSe 전극의 전기 전도도가 CuO/NVO-9 h 전극에 비해 개선되었음을 의미한다.

[0073] 사이클링 안정성 테스트는 전극의 실제 적용 가능성을 위해 중요한 요소 중 하나이므로 도 6의 (j)와 같이 CuO/NVO 및 CuSe/NiVSe 전극 모두에 10mA cm^{-2}를 적용하여 사이클링 성능 테스트를 수행했다. 8000 사이클의 연속 충/방전 후, CuSe/NiVSe 전극은 CuO/NVO 전극(81.3%)에 비해 103.8%의 향상된 사이클 안정성을 나타냈다. 안정성 테스트가 완료된 후, CuSe/NiVSe 전극은 나노입자(NP)와 나노시트(NS) 사이의 계층적 연결로 인해 향상된 용량 유지력을 보여주었다. 또한, 도 6의 (j)의 삽입 그림에 CuSe/NiVSe 전극의 사이클 후 형태가 표시되어 있으며, 여기에는 나노입자(NP)와 관련된 거친 질감의 나노시트(NS)가 드러나 있다. 이러한 구조적 형태는 긴 사이클링 과정 동안 전해질의 끊임없는 반응으로 인한 것일 수 있다. 도 6의 (k)는 100kHz ~ 0.01Hz 범위의 다양한 주파수에서 사이클 전/후 전극의 EIS 플롯을 보여준다. 등가 직렬 저항(Rs) 및 전하 이동 저항(Rct) 값은 사이클링 테스트 전에 각각 0.64 Ω 및 0.77 Ω으로 나타났다. 사이클링 프로세스 후 Rs 및 Rct 값은 각각 0.98 Ω 및 1.15Ω으로 확인되었다. 안정성 테스트 전후로 Rs와 Rct 값 모두 눈에 띄는 변화는 없었다.

[0074] 도 8은 CuSe/NiVSe 전극을 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터 소자의 전기 화학적 특성 분석 결과이다.

[0075] 합성된 전극의 전기화학적 특성 및 실시간 적용을 알아보기 위해 도 8의 (a)와 같이 파우치형

CuSe/NiVSe(+)/AC(-) 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 소자를 제작했다. 여기서는 도 8의 (a)와 같이 CuSe/NiVSe를 양극으로, AC//NF를 음극으로 사용했다. 일반적으로 활성탄소(AC)는 넓은 비표면적, 높은 전기 전도도, 저렴한 비용 등으로 인해 슈퍼커패시터(SC) 애플리케이션의 음극으로 많이 사용된다. AC//NF 전극의 전기화학적 특성은 3전극 셀에서 측정되었다. 또한 셀룰로오스 여과지를 사용하여 두 전극을 분리하고 1M KOH 전해질 몇 mL를 추가했다. 또한, 전도성 단자로 Ni 탭을 사용하고, 파우치형 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 소자의 제작을 위해 폴리에틸렌 적층 알루미늄 파우치를 사용했다. 양쪽 전극을 파우치 안에 넣은 후 전해액이 누출되지 않도록 상용 실러로 적절히 열 밀봉했다. 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 장치를 제작하기 전에 일반적인 전하 균형 방정식을 사용하여 두 전극의 질량비를 조정했다. 충전/방전 과정에서 CuSe/NiVSe/NF 전극의 표면에서는 패라다익(faradaic) 반응이 일어나고 AC//NF 전극에서는 비패라다익 반응이 일어나 전하를 생성한다. 또한, 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 소자의 전압을 최적화하기 위해 도 8의 (b)와 같이 10mV s^{-1}의 스위프 속도에서 CuSe/NiVSe//NF 및 AC//NF 전극의 CV 곡선을 테스트하고 인가 전압을 각각 0~0.55V 및 - 1.0~0V로 설정했다. 결과적으로, CV 곡선은 제작된 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 장치가 0.0 ~ 1.55V의 인가 전압 범위를 견딜 수 있음을 시사한다. 도 8의 (c)에 표시된 것처럼 0~1.55V의 인가 전압 범위 내에서 5 ~ 100mV s^{-1}의 다양한 스위프 속도에서 CuSe/NiVSe//AC 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 디바이스의 CV 곡선을 측정했다. 결과 곡선은 각 스캔 속도에서 준직사각형 모양(전기 이중층 커패시터 거동)과 산화 환원 피크를 나타냈다. 스윕 속도가 증가하면 CV 곡선의 적분 면적도 비례적으로 증가했다. 또한, 도 8의 (d)에 표시된 것처럼 1 ~ 20mA cm^{-2}의 다양한 전류 밀도에서 CuSe/NiVSe//AC 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 디바이스의 GCD 곡선을 측정했다. 전류 밀도가 증가함에 따라 GCD 곡선은 미터 삼각형 모양을 보였고, GCD 곡선에 걸리는 시간은 감소했다. 이는 높은 전류 밀도에서 전극 재료의 고유한 저항과 파라다 공정의 부족으로 인해 발생할 수 있다. 또한 도 8의 (e)에 표시된 것처럼 CA(CS) 값은 GCD 곡선으로부터 계산되었다. 전류 밀도 1 및 20 mA cm^{-2}에서 CA(CS) 값은 각각 225.6 μAh cm^{-2}(53.7 mAh g^{-1}) 및 113.4 μAh cm^{-2}(45.3 mAh g^{-1})로 얻어졌다. 에너지 밀도(Ed)와 전력 밀도(Pd)는 실시간 애플리케이션용 슈퍼커패시터(SC)의 지표 성능에 가장 중요한 요소다. 해당 값은 도 8의 (f)의 라곤 플롯에 표시되어 있다. 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 소자는 각각 16.1 mW cm^{-2}의 Pd 값에서 0.173 mWh cm^{-2}의 최대 Ed 값을 제공했다. CuSe/NiVSe//AC 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 디바이스의 Ed 및 Pd 값은 SI의 표 1에서 비교했다.

표 1

[0076]

물질	전해질	에너지 밀도 (E_d)	전력 밀도 (P_d)	사이클 횟수 (Retention)
Co/CVO/NF-80//AC	3 M KOH	26.1 Wh kg^{-1}	400 W kg^{-1}	5000 (83.4%)
CMS//AC	**1 M KOH**	**18.6 Wh kg^{-1}**	1938 W kg^{-1}	3000 (86.3%)
Ni/$Ni_{0.8}Co_{0.2}Se$// AC	2 M KOH	17 Wh kg^{-1}	1526.8 W kg^{-1}	2000 (95%)
Zn-Co-Ni-Se NA/NF//AC	2 M L^{-1} KOH	0.13 mWh cm^{-2}	1.27 mW cm^{-2}	5000 (92.9%)
$NiCo_2S_4$/PPy//AC	3 M KOH	41.2 Wh kg^{-1}	402.2 W kg^{-1}	5000 (92.8%)
$Ni_{0.9}Co_{1.92}Se_4$//AC	3 M KOH	26.2 Wh kg^{-1}	265 W kg^{-1}	-
NiS/Mo_2S_{3-2}//AC	2 M KOH	31.2 Wh Kg^{-1}	850 W Kg^{-1}	10000 (81.3%)
CuSe/NiVSe//AC	**1 M KOH**	**0.173 mWh cm^{-2}/40.7 Wh kg^{-1}**	**16.1 mW cm^{-2} /3040.4 W kg^{-1}**	**8000 (99.4%)**

[0077] 또한 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 소자의 사이클 수명은 10mA cm^{-2}에서 연속적인 GCD 사이클에 의해 평가되었다. 도 8의 (g)에 표시된 바와 같이, 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 장치는 8000회의 GCD 사이클이 끝난 후에도 우수한 사이클링 유지력과 내구성을 보여 긴 사이클링 수명을 입증했다. 또한 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 디바이스의 사이클 전후 테스트에 대한 나이퀴스트 플롯은 도 8의 (h)에 표시되어 있다. Rs 및 Rct 값은 사이클링 테스트 전에는 2.31Ω 및 1.78Ω, 사이클링 테스트 후에는 각각 0.31Ω 및 0.33Ω으로 기록되었다. 사이클링 후 전극의 EIS 플롯은 사이클링 전 전극의 EIS 플롯에 비해 Rs 및 Rct 값이 증가한 것으로 나타났다. 이는 파우치

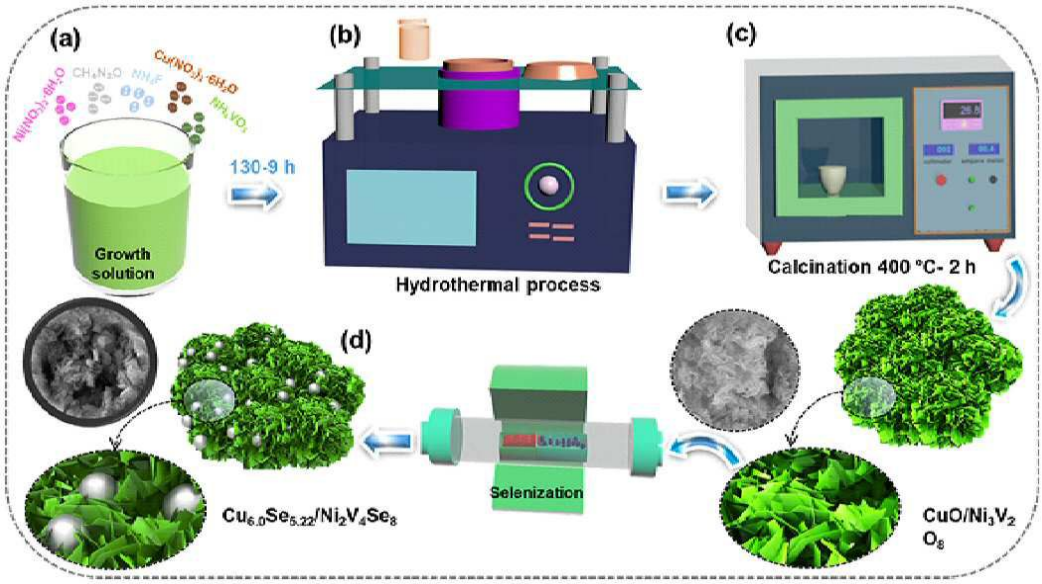
형 CuSe/NiVSe//AC 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 디바이스가 긴 사이클 수명을 제공한다는 것을 의미한다.

[0078] 또한, 도 9는 제작된 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 장치의 실시간 적용 가능성을 테스트한 결과이다. 여기에서는 출력 전압이 약 3.1V인 상용 실리콘(Si) 태양전지 패널 두 개를 직렬로 연결하여 태양광을 사용하여 제작된 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 소자를 충전했다. 해당 사진 이미지는 도 9의 (a)(i) 및 (ii)에 나와 있다. 두 개의 직렬 연결된 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 디바이스와 두 개의 태양광 패널을 포함하는 폐쇄형 전기 회로의 개략도는 도 9의 (b)에 표시되어 있다. 또한 연결 전후에 동일한 실리콘 기반 태양전지 패널을 통해 단일 장치를 다시 충전했으며, 그 사진 이미지는 도 9의 (c)(i) 및 (ii)에 나와 있다. 연결 전후 디지털 타이머의 사진 이미지는 도 9의 (d)(i) 및 (ii)에 표시되어 있다. 디지털 타이머는 도 9의 (d)(iii) 및 (iv)에 표시된 것처럼 2분 동안 작동했다. 또한 인가 전압 범위를 확장하기 위해 두 개의 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 장치를 직렬로 연결하여 소형 클럭을 추가로 작동시켰으며, 연결 전후의 사진 이미지는 도 9의 (e)(i-iv)에 표시되어 있다. 소형 클럭은 최대 10분 동안 작동하여 제작된 소자의 실용적인 잠재력을 보여주었다.

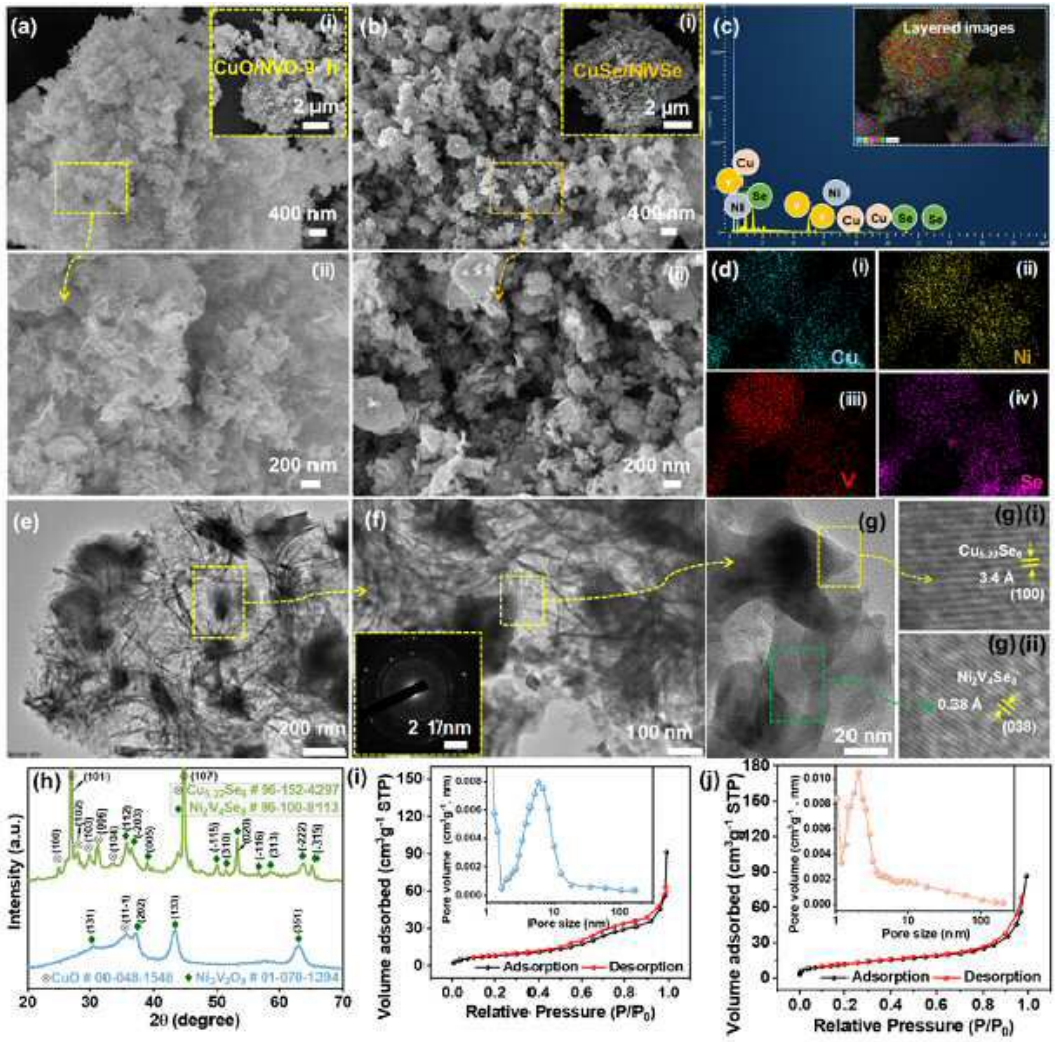
[0079] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

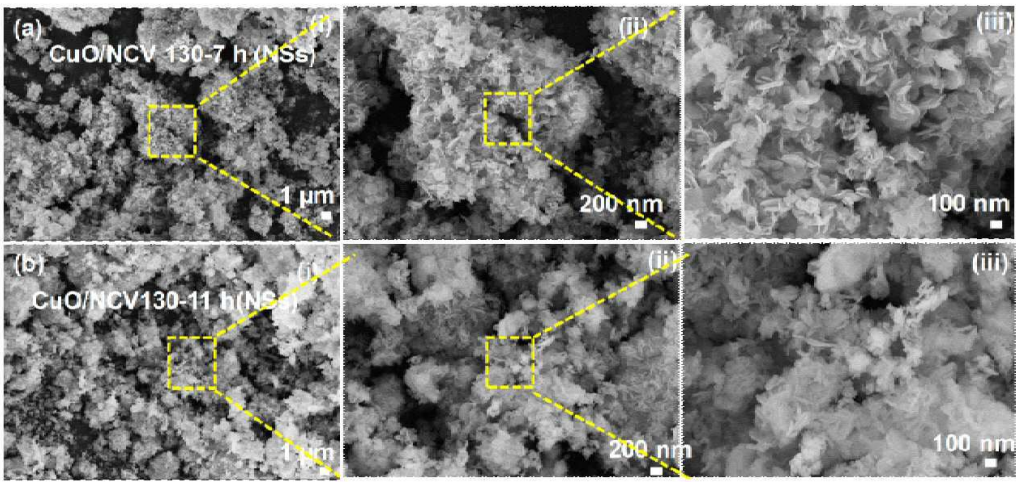
도면1



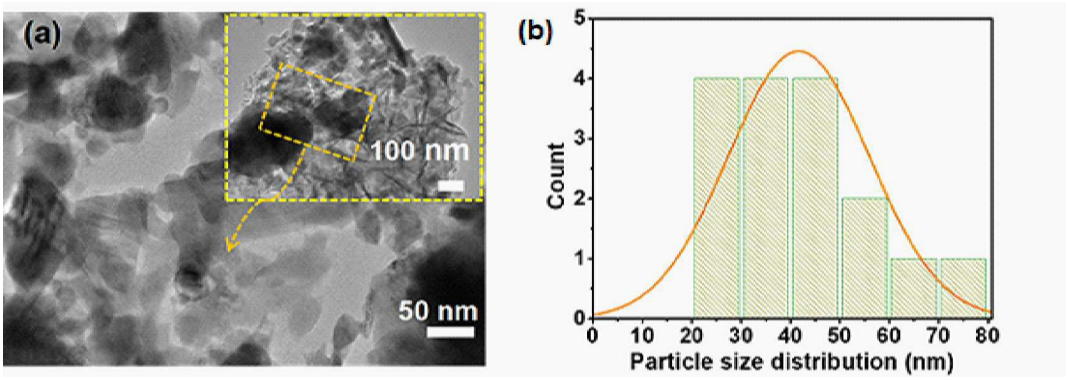
도면2


(a)
(i)
CuO/NVO-3 h
2 μm
400 nm
(ii)
200 nm
(b)
(i)
CuSe/NiVSe
2 μm
400 nm
(ii)
200 nm
(c)
Layered images
Cu
Se
Ni
V
Cu
Cu
Se
Se
(d)
(i)
Cu
(ii)
Ni
(iii)
V
(iv)
Se
(e)
200 nm
(f)
2.17 nm
100 nm
(g)
20 nm
(g)(i)
Cu1.11Se6
3.4 Å
(100)
(g)(ii)
Ni0.5V2Se3
0.38 Å
(038)
(h)
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
CuO # 00-048-1548
Ni2V2O7 # 01-070-1394
(i)
Volume adsorbed (cm3g-1 STP)
Pore volume (cm3g-1 nm)
Pore size (nm)
Adsorption
Desorption
Relative Pressure (P/P0)
(j)
Volume adsorbed (cm3g-1 STP)
Pore volume (cm3g-1 nm)
Pore size (nm)
Adsorption
Desorption
Relative Pressure (P/P0)

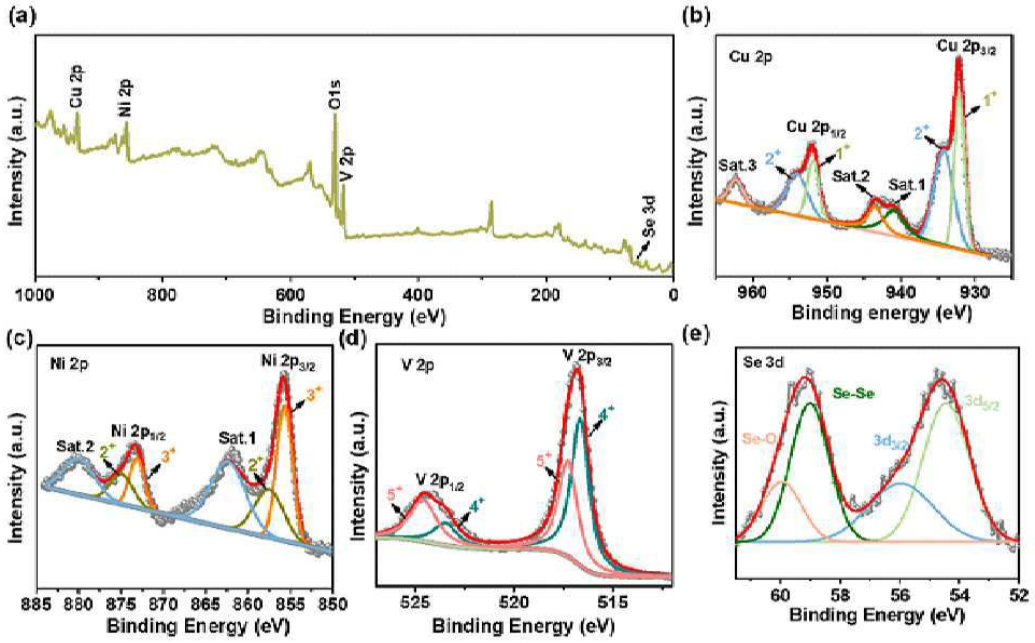
도면3


(a)
(i)
CuO/NCV 130-7 h (NSs)
1 μm
(ii)
200 nm
(iii)
100 nm
(b)
(i)
CuO/NCV130-11 h(NSs)
1 μm
(ii)
200 nm
(iii)
100 nm

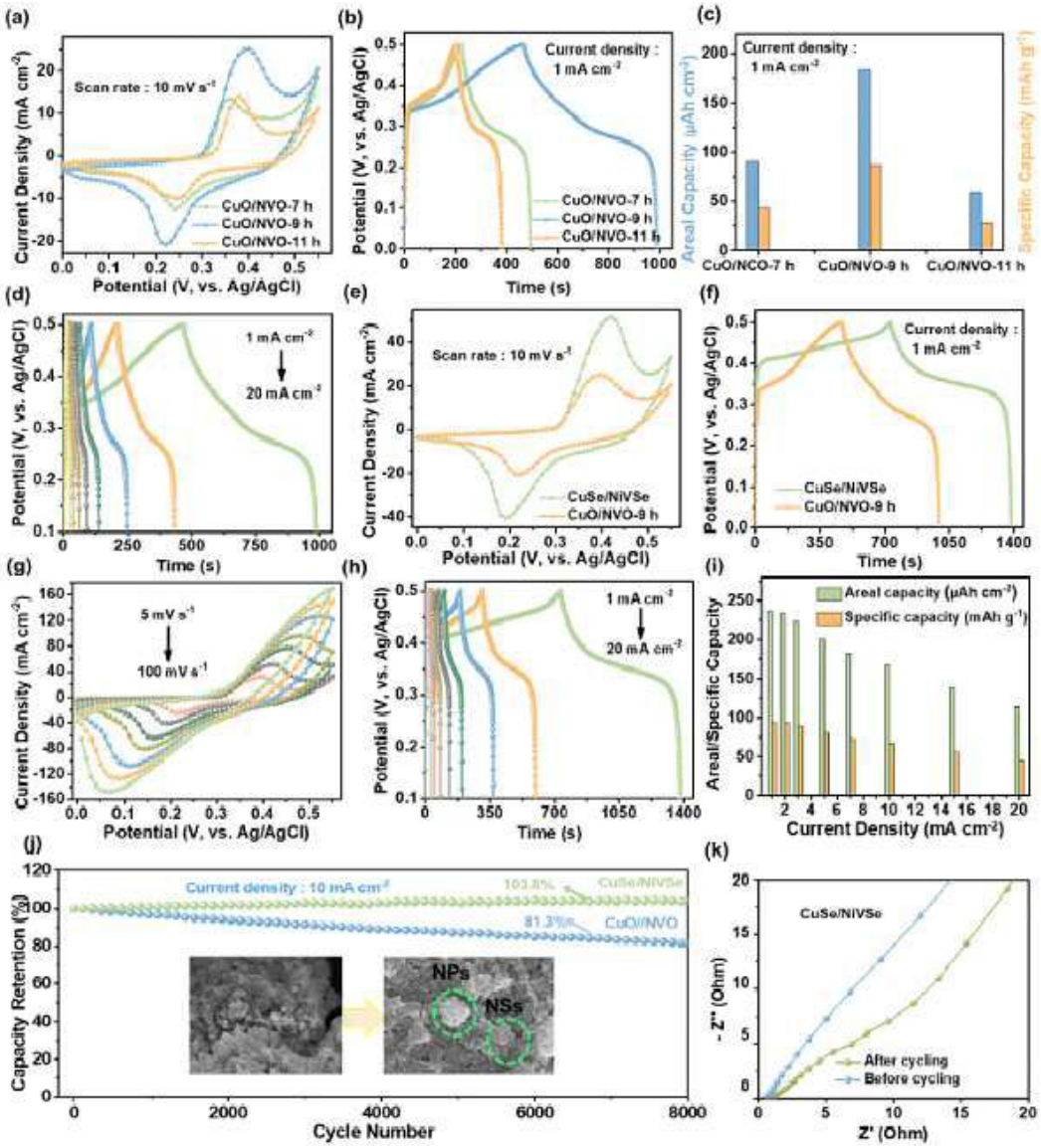
도면4


(a)
100 nm
50 nm
(b)
Count
Particle size distribution (nm)

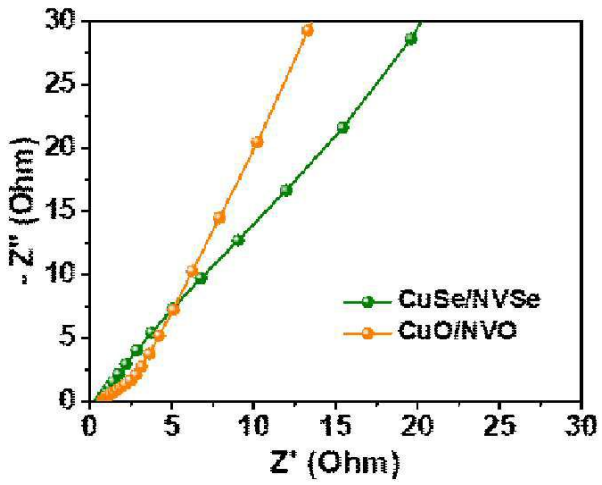
도면5


(a)
Cu 2p
Ni 2p
O1s
V 2p
Se 3d
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(b)
Cu 2p
Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
Sat.3
Sat.2
Sat.1
Binding energy (eV)
(c)
Ni 2p
Ni 2p3/2
Ni 2p1/2
Sat.2
Sat.1
(d)
V 2p
V 2p3/2
V 2p1/2
(e)
Se 3d
Se-Se
Se-O
3d3/2
3d5/2

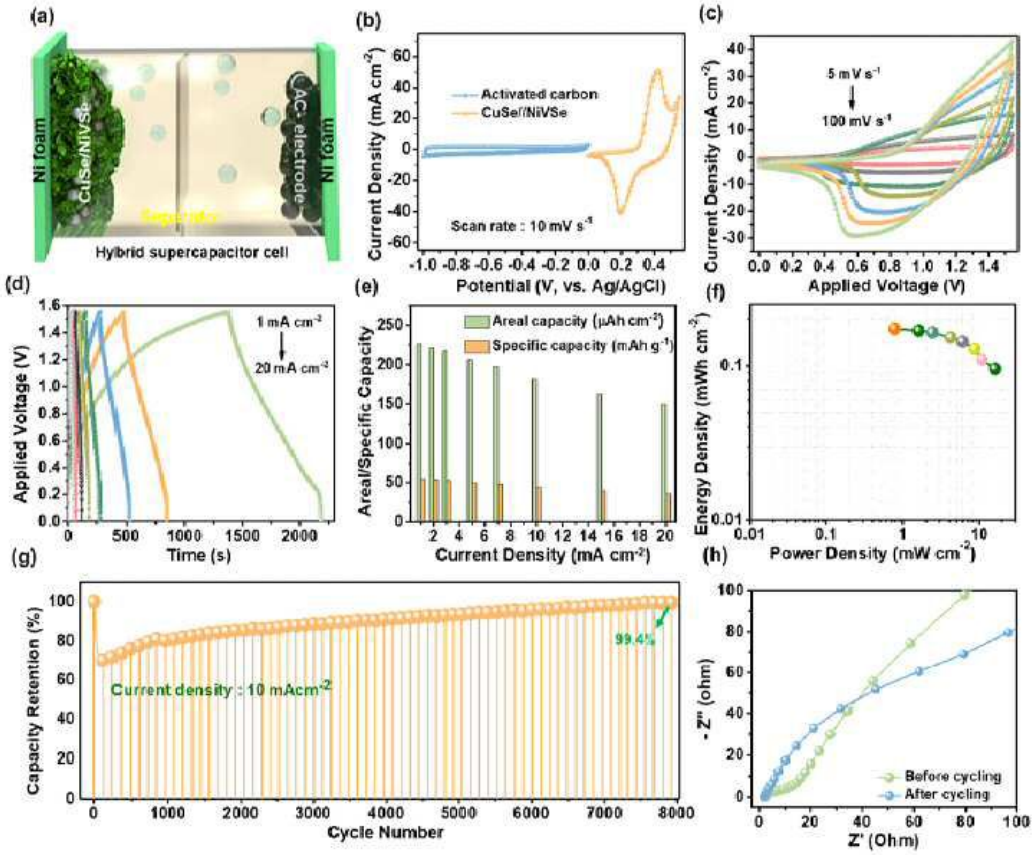
도면6


(a)
Scan rate : 10 mV s-1
Current Density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
CuO/NVO-7 h
CuO/NVO-9 h
CuO/NVO-11 h
(b)
Current density : 1 mA cm-2
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
Time (s)
CuO/NVO-7 h
CuO/NVO-9 h
CuO/NVO-11 h
(c)
Current density : 1 mA cm-2
Areal Capacity (μAh cm-2)
Specific Capacity (mAh g-1)
CuO/NCO-7 h
CuO/NVO-9 h
CuO/NVO-11 h
(d)
1 mA cm-2
20 mA cm-2
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
Time (s)
(e)
Scan rate : 10 mV s-1
Current Density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
CuSe/NiVSe
CuO/NVO-9 h
(f)
Current density : 1 mA cm-2
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
Time (s)
CuSe/NiVSe
CuO/NVO-9 h
(g)
5 mV s-1
100 mV s-1
Current Density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
(h)
1 mA cm-2
20 mA cm-2
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
Time (s)
(i)
Areal capacity (μAh cm-2)
Specific capacity (mAh g-1)
Areal/Specific Capacity
Current Density (mA cm-2)
(j)
Current density : 10 mA cm-2
103.8%
CuSe/NiVSe
81.3%
CuO/NVO
Capacity Retention (%)
NPs
NSs
Cycle Number
(k)
CuSe/NiVSe
- Z'' (Ohm)
After cycling
Before cycling
Z' (Ohm)

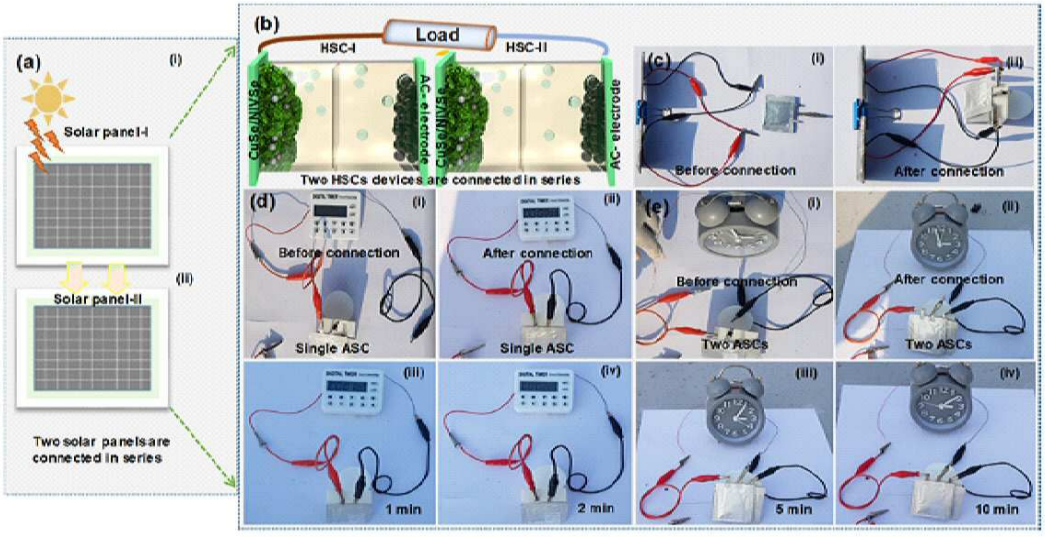
도면7


- Z'' (Ohm)
CuSe/NVSe
CuO/NVO
Z' (Ohm)

도면8


(a)
Ni foam
CuSe/NiVSe
AC- electrode
Ni foam
Hybrid supercapacitor cell
(b)
Activated carbon
CuSe/NiVSe
Scan rate : 10 mV s-1
Current Density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
(c)
5 mV s-1
100 mV s-1
Current Density (mA cm-2)
Applied Voltage (V)
(d)
1 mA cm-2
20 mA cm-2
Applied Voltage (V)
Time (s)
(e)
Areal capacity (μAh cm-2)
Specific capacity (mAh g-1)
Areal/Specific Capacity
Current Density (mA cm-2)
(f)
Energy Density (mWh cm-2)
Power Density (mW cm-2)
(g)
Current density : 10 mAcm-2
99.4%
Capacity Retention (%)
Cycle Number
(h)
Before cycling
After cycling
- Z'' (ohm)
Z' (Ohm)

도면9


(a)
(i)
Solar panel-I
(ii)
Solar panel-II
Two solar panels are connected in series
(b)
Load
HSC-I
HSC-II
CuSe/NiVSe
AC- electrode
Two HSCs devices are connected in series
(c)
Before connection
After connection
(d)
Before connection
After connection
Single ASC
(e)
Before connection
After connection
Two ASCs
1 min
2 min
5 min
10 min