



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0123173
(43) 공개일자 2022년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/86 (2013.01) H01G 11/34 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/86 (2021.01)
H01G 11/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0068885
(22) 출원일자 2021년05월28일
심사청구일자 2021년05월28일
(30) 우선권주장
202141008342 2021년02월27일 인도(IN)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
알. 유바쿠마
인도, 타밀 나두 630 003, 카라쿠디, 알라가파 유니버시티, 디파트먼트 오브 피직스
취. 라비
인도, 타밀 나두 630 003, 카라쿠디, 알라가파 유니버시티, 디파트먼트 오브 피직스
(74) 대리인
특허법인씨엔에스
(뒷면에 계속)

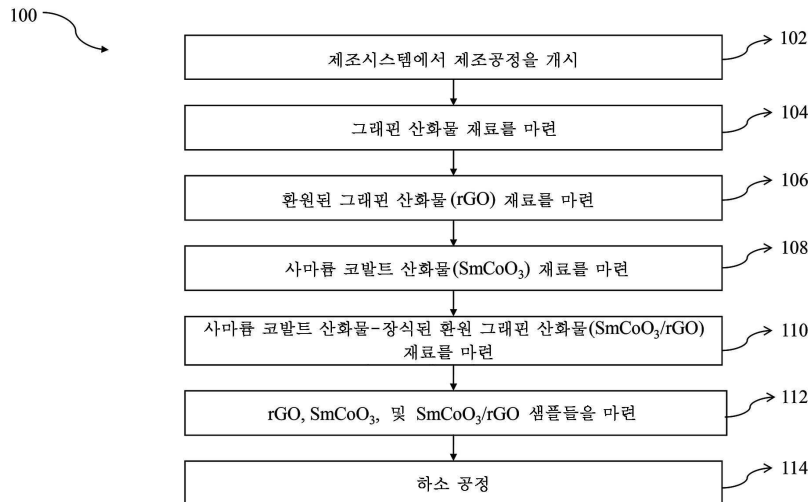
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 이종 구조를 갖는(SmCoO₃/rGO) 재료 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 용매열 방법을 이용하여 개선된 이종 구조를 갖는 SmCoO₃/rGO 재료를 제조하는 독창적인 방법을 제공한다. 먼저, 개량된 험머 기술을 통하여 그래핀을 산화물을 마련하고, 마련된 그래핀 산화물은 대략 120℃에서 5 시간 동안 수열 공정을 거쳐 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 균일한 용액을 마련한다. 또한, 사마륨 코발트 산화물(SmCoO₃)은, 사마륨(III) 니트레이트, 코발트 니트레이트 헥사하이드레이트 및 우레아를 1:2:8의 비율로 혼합하고, 이를 탈 이온수와 에탄올 혼합용액 80mL에 용해시켜 합성된다. 이어, 0.2g의 rGO를 SmCoO₃에 분산시켜 SmCoO₃/rGO의 균일한 용액을 생성하고, 나아가, 이를 오토클레이브 내에서 하소하여 이종 구조를 갖는 SmCoO₃/rGO 재료를 형성한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

엠.이삭프랭클린

인도, 타밀 나두 630 003, 카라쿠디, 알라가파 유니버시티, 디파트먼트 오브 피직스

홍순익

대전광역시 유성구 대학로 99, 신소재공학과
305-764 (궁동, 충남대학교)

다알란 벨로타필라이

노르웨이, 5063 베르겐, 웨스턴 노르웨이 유니버시티 오브 어플라이드 사이언스즈, 패컬티 오브 엔지니어링 앤드 사이언스

명세서

청구범위

청구항 1

개량된 험머 기술을 통하여 그래핀 산화물을 마련하고,

환원된 그래핀 산화물(rGO) 균일 용액을 마련하고,

사마륨 (III) 니트레이트, 코발트 니트레이트 헥사하이드레이트 및 우레아를 혼합함으로써 사마륨 코발트 산화물(SmCoO_3)의 균일 용액을 합성하고,

상기 그래핀 산화물(rGO)을 상기 사마륨 코발트 산화물(SmCoO_3)에 분산시킴으로써 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 균일 용액을 생산하고,

상기 균일한 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 용액을 오토클레이브에 유지함으로써 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 형성하고,

상기 오토클레이브에 유지된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 하소함으로써 이중 구조의 사마륨 코발트 산화물-장식된 환원된 그래핀 산화물($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)를 형성하고,

상기 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 특성화함으로써 전기 화학적인 특성들을 평가하고, 그리고

개선된 전기 화학적인 특성들을 나타내는 상기 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 결정하는, 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 사마륨 (III) 니트레이트, 코발트 니트레이트 헥사하이드레이트 및 우레아를 1:2:8의 비율로 혼합하고 이를 탈 이온수 및 에탄올 혼합 용액 80 mL에 용해시키는 것을 특징으로 하는 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 그래핀 산화물을 대략 120°C 에서 5 시간 동안 수열 공정을 거침으로써 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 균일 용액을 마련하는 것을 특징으로 하는 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 0.2g의 환원된 그래핀 산화물(rGO)을 사마륨 코발트 산화물(SmCoO_3)에 분산시켜 상기 사마륨 코발트 산화물-장식된 환원된 그래핀 산화물($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)의 균일 용액을 마련하는 것을 특징으로 하는 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 균일한 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 용액은 대략 180°C 에서 12 시간 동안 오토클레이브 내에서 유지되는 것을 특징으로 하는 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 오토클레이브에서 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료에 대한 하소를 대략 400°C 에서 3 시간 동안 진행함으로써 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 형성하는 것을 특징으로 하는 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료에 대한 특성화는 보다 나은 전기 화학적 특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 이중 구조를 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료는 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리의 제조에 이용되는 것을 특징으로 하는 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리의 전기 화학적 특성은, 1 A/g 전류 밀도에 52 Wh/Kg 의 높은 에너지 밀도, 752 W/Kg 의 높은 전력 밀도 및 166 F/g 높은 비정전용량, 그리고 5000 사이클 동안 74.28% 용량을 보유하는 것을 특징으로 하는 개선된 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼 커패시터 분야에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 개선된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ (samarium cobalt oxide-decorated reduced graphene oxide) 전극 재료를 합성하여 하이브리드 슈퍼 커패시터 소자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 에너지 기반 재료의 기술 발전은 에너지 저장 분야를 미래 연구를 위한 유망한 분야의 하나로 하고 있다. 일부 에너지 구동 기술 요구 사항들에도 불구하고 커패시터와 배터리 같은 저장 장치는 그 지배력을 잃고 있다. 배터리는 우수한 에너지 밀도를 제공하는 반면 커패시터는 고품질의 전력 밀도를 제공하지만, 그럼에도 불구하고, 대조적으로 배터리의 전력 밀도와 커패시터의 에너지 밀도는 낮다. 이러한 상황에서 슈퍼 커패시터는, 그들의 고유한 능력 덕분에, 상기 2 가지 장점이 결합되어 있으므로 아주 중요한 것으로 입증되어 오고 있다.

[0005] 슈퍼 커패시터는 배터리와 연료 전지에 필요한 높은 전력 밀도, 긴 수명, 우수한 충,방전시간 등의 장점을 가진 잘 알려진 에너지-저장 디바이스이다. 최근, 복합재 기반 슈퍼 커패시터는 보다 환경친화적이고 에너지 절약 용도에서 보다 유능한 후보자로서 보다 많은 관심을 끌고 있다. 탄소질 재료는 그들의 에너지-저장 정전기 메커니즘 때문에, 상대적으로 매우 긴 사이클 동안 낮은 비용을 유지하는 것으로 조사되어 오고 있다. 더욱이, 전이 금속 산화물 계열의 원소는 탄소 기반 재료의 원소들에 비해 매력적이며 슈퍼 커패시터 응용 분야에서 효과적인 전극 재료로 간주되는데, 이는 전기 화학 에너지의 고효율 저장을 담보할 수 있다. 그러나 희토류 (RE) 금속 산

화물은 그들의 뛰어난 전기 화학적 산화 환원 특성, 저렴한 비용 및 높은 환경 안전성 때문에 연구에 있어서 매우 중요하다. 희토류(RE)는 다양한 원자가가 있으며, 그 중 RE^{3+} 이온이 가장 일반적인 3가 이온이다. 희토류 산화물(REO)의 사용에는 산-염기 반응과 산화 환원 반응이라는 두 가지 고유한 화학 공정이 사용된다. 희토류 산화물은 우수한 산화 환원 특성으로 인해 슈퍼 커패시터에 대한 최적의 후보로 여겨진다. 희토류 산화물(REO) 그룹의 사마륨은 다양한 산화 상태 (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{1+})를 가지고 있다.

[0007] 오늘날 나노 구조 금속 산화물은 슈퍼 커패시터 및 태양 전지 기반 응용 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 일반적으로 이원계 및 삼원계 금속 산화물은 산화 환원 반응으로부터 고용량과 같은 탁월한 특성으로 인해 우수한 전극 재료로 여겨지고 있다. $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $CoMn_2O_4$ 및 $SmCoO_3$ 는 일부 유형의 이원계 금속 산화물이다. 여기서 $SmCoO_3$ 는 우수한 물리 화학적 및 전기 화학적 특성으로 인해 이러한 다양한 유형의 이원계 금속 산화물에서 탁월한 특성을 나타낸다. 사마륨(Sm)의 가장 중요한 특징은 높은 저장 용량이다. 그 결과, 코발트는 더 높은 산화 전위를 제공하고 사마륨은 더 많은 전자를 저장할 수 있다. 희토류(RE) 금속은 큰 표면적, 작은 크기 및 계면 효과를 제공하는 몇 가지 독특한 특성을 가지고 있기 때문에, 희토류(RE) 원소와 전이 금속 산화물과의 협력 효과는 전기 화학 분야에서 집중적으로 연구되어 오고 있다.

[0009] 복합 재료로 사마륨(Sm)을 선택하는 중요한 목적은 그의 높은 저장 용량 때문이다. Sm^{3+} 이온은 큰 이온 반경을 가지며 $Sm-O$ 의 강한 결합력은 안정적인 결정 격자를 형성하여 양극재료를 얻을 수 있게 한다. Sm^{3+} 양이온 고품질 전자 전도도는 더 나은 전하 수송 및 삽입 프로세스를 가능하게 할 수 있다. 사마륨(Sm) 구성 부품은 결정 구조를 안정화하고 보다 나은 형태를 제공하며, 개선된 사이클 수명을 갖는 보다 나은 배터리 성능을 제공한다. 최근에는 탄소계 재료로 장식된 금속 산화물에 기반한 전극 재료에 대한 경향이 계속되고 있다.

[0011] 요즘에는 탄소 재료와 같은 환원된 그래핀 산화물(rGOs)가 이러한 나노 재료와 결합되어 그 표면적을 늘리고 그래핀 층을 형성한다. 따라서 rGO가 $SmCoO_3$ 와 함께 분산되면 전극을 통한 전해질의 확산이 촉진되며, 이는 상기 재료의 내부 저항을 크게 감소시킨다. 잘 합성된 이중 구조체는 전극의 성능을 높이는 데 중요한 역할을 한다.

[0012] 따라서, 전술한 검토에 비추어 볼 때, 더 나은 전기 화학적 특성을 갖는 개선된 전극 재료를 제조하는 방법에 대한 오랜 요구가 있으며, 이에 의해 슈퍼 커패시터 기반 에너지 저장 장치에서 더 나은 대체 재료로서 역할을 하게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 주요 목적은 슈퍼 커패시터를 위한 개선된 전극 재료를 설계하는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 이중 구조의 꽃 모양의 $SmCoO_3$ /rGO 전극 재료를 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 전극 재료의 물리 화학적 특성을 계산하기 위한 기본적인 특성화 기술을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 전극 재료를 합성하기 위한 용매 열 방법을 이용하는 방법을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 목적은 하이브리드 2 전극 $SmCoO_3$ /rGO//AC(AC- 2 전극 디바이스 제조를 위해 사용되는 활성탄) 어셈블리를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명은 용매열 방법으로 사마륨 코발트 산화물-장식된 환원된 그래핀 산화물($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)재료를 합성하는 방법을 제시한다. 먼저, 그래핀 산화물이 개량된 험머 기술을 통하여 마련된다. 이어, 그로부터 얻어지는 그래핀 산화물을 약 120°C 에서 5시간 동안 수열 공정(hydrothermal process)을 거침으로써 환원된 그래핀 산화물(rGO) 균일 용액을 생성한다. 또한, 사마륨 코발트 산화물의 합성은 사마륨(III) 니트레이트, 코발트 니트레이트 헥사하이드레이트 및 우레아를 1:2:8의 비율로 혼합하고 이를 탈 이온수 및 에탄올 혼합 용액 80 mL에 용해시킨다. 더욱이, 제조된 rGO 0.2g을 SmCoO_3 에 분산시켜 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 균일 용액을 생산한다.

[0022] 이어, 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리를 제조하기 위하여, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료에 대하여 정성적 및 정량적 검사를 수행하는 특성화 처리를 행하며, 여기에서 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 는 음극으로 사용되고 활성탄은 양극으로 사용된다. 활성재료($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)로 코팅된 니켈 폼이 전류 콜렉터로 사용된다. 상기 활성재료 2mg을 양극용 Ni 폼의 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 면적에 코팅하고, 상기 활성재료 5mg을 음극용 Ni 폼의 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 면적에 코팅한다. 또한, 수산화칼륨(KOH) 수 방울이 활성재료가 코팅된 양극 및 음극의 Ni 폼 전극 양자에 부어진다. 수산화칼륨 전해액에 담그진 와트만 여과지가 상기 양극과 음극 사이에 삽입된다. 마지막으로, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리가 양극, 분리막 및 음극의 배열을 단단히 패키징함으로써 제조된다.

발명의 효과

[0024] 상술한 바와 같은 구성의 본 발명의 이중구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극 재료는 보다 우수한 전기 화학적인 성능을 담보할 수 있다.

[0025]

도면의 간단한 설명

[0026] 본 발명은 첨부된 도면에 예시되어 있으며, 전체적으로 유사한 참조 문자는 다양한 도면에서 대응하는 부분을 나타낸다.

본 명세서의 실시예는 도면을 참조한 다음 설명으로부터 더 잘 이해 될 것이다.

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 다양한 샘플을 제조하는 방법(100)을 나타낸다.

도 2는 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극재료를 제조하는 방법(200)을 나타낸다.

도 3은 용매열 방법을 사용하여 합성된 rGO, SmCoO_3 , $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 4a는 본 발명의 일실시예에 따라 SmCoO_3 및 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료들의 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry:CV) 곡선으로부터의 비정전용량을 나타내는 막대 차트를 나타낸다.

도 4b는 본 발명의 일실시예에 따른 SmCoO_3 및 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 물질의 정전류 충전/방전(GCD) 곡선으로부터의 비정전용량(specific capacitance)을 나타내는 막대 차트를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리의 커패시턴스 유지 및 컬럼빅 효율을 나타내는 순환 그래프를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 SmCoO_3 및 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료의 이중 구조화된 형태를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 하이브리드 2 전극(two-electrode) $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리의 갈바노스태틱 충전/방전 GCD(galvanostatic charge/discharge:GCD) 플롯으로부터 계산된 비정전용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도를 보여주는 표를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서의 구현 및 이의 다양한 특징 및 유리한 세부 사항은 이하의 설명에서 첨부된 도면 및/또는 상세한 설명에 기재되어 있는 제한되지 않는 실시예를 참조하여 보다 완전하게 설명된다. 잘 알려진 구성 요소 및 공정 기술에 대한 설명은 본 명세서의 실시예를 불필요하게 모호하게 하지 않도록 하기 위해 생략한다. 여기에서 사용된 예는 단지 여기에서 본 발명의 실시예가 실시될 수 있는 방식의 이해를 용이하게 하고 당업자가 본 명세서의 실시예를 실시 할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐이다. 따라서, 상기 실시예들은 본 명세서의 보호 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0028] 이하에서 실시예는, 용매열 방법을 이용하여 사마륨 코발트 산화물-장식된 환원된 그래핀 산화물($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)을 제조하는 방법의 세부 사항을 제공하며, 여기에서 균일 용액은 특정 온도 및 시간에서 오토클레이브 내에서 하소된다. 본 발명에 있어서, 상기 전극은 슈퍼 커패시터 응용 전극에서 효과적인 에너지 밀도, 비 용량 및 전력 밀도를 통하여 개선된 전기 화학적 성능을 제공하는 방식으로 제조된다. 개선된 전기 화학적 성능은 상기 전극이 슈퍼 커패시터를 위한 우수한 재료로 작용할 수 있도록 하여주며, 이에 의해, 상기 슈퍼 커패시터 내부의 에너지 저장 성능을 향상시킨다.
- [0029] 본 발명은 사마륨 코발트 산화물-장식된 환원된 그래핀 산화물($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)재료를 합성하는 독창적인 방법을 제공한다. 상기 사마륨 코발트 산화물-장식된 환원된 그래핀 산화물은 이하에서 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 로 나타낸다. 먼저, 그래핀 산화물은 개선된 험머 기술(hummers technique)을 통해 마련된다. 이어, 결과로서 얻어진 그래핀 산화물을 약 120°C 에서 5 시간 동안 수열 공정을 거치게 함으로써 환원된 그래핀 산화물(rGO) 균일 용액을 생산한다. 상기 그래핀 산화물은 이하에서 rGO로 지칭된다. 또한, 사마륨 코발트 산화물을 합성하는 것은, 사마륨(III) 니트레이트, 코발트 니트레이트 헥사하이드레이트 및 우레아를 1:2:8의 비율로 혼합하고 이를 탈 이온수 및 에탄올 혼합 용액 80 mL에 용해시킨다. 결과적으로, 균일한 사마륨 코발트 산화물(SmCoO_3) 용액이 얻어진다. 상기 사마륨 코발트 산화물은 이하에서 SmCoO_3 라 한다. 더욱이, 상기 제조된 0.2g의 rGO를 SmCoO_3 에 분산시켜 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 균일 용액을 생산하는데, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 형성시 암갈색이 나타난다.
- [0030] 또한 상기 마련된 rGO, SmCoO_3 , $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 균질 용액을 오토클레이브에서 대략 180°C 의 온도에서 12 시간 동안 별개로 유지함으로써 개개의 샘플을 생산한다. 이어, 상기 샘플은 약 400°C 에서 3 시간 동안 하소된다.
- [0031] SmCoO_3 을 생성하는 평형 화학방정식은 아래와 같다.
- [0032]
$$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 2\text{SmCoO}_3 + 8\text{CO}_2 + 13\text{N}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$$
- [0033] 본 발명의 일실시예에서, 상기 하소된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료는 전극을 제조하기 위해 사용된다. 상기 하소된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료는 니켈 폼(nickle foam)의 표면에 코팅되며, 여기서 상기 니켈 폼은 각 샘플을 코팅하기 전에 세정된다.
- [0034] 본 발명에 있어서, $(2\text{cm} \times 1\text{cm})$ 의 크기와 1cm^2 의 코팅 면적을 갖는 니켈 폼과, 2mg의 코팅 샘플($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)이 상기 전극을 제조함에 이용된다.
- [0035] 본 발명의 다른 실시예에서, 상기 하소된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 이용하는 전술 한 바와 같은 전극 제조와 유사하게, 다른 전극이 상기 하소된 SmCoO_3 재료를 이용하여 마련된다.
- [0036] 후속하여, SmCoO_3 및 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극들은 그 전극들에 대한 정성적 및 정량적 검사를 수행하기 위해 특성화된다. 또한, 특성화된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극은 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리의 제조를 위해 이용되며, 여기서 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 는 음극으로 이용되고 활성탄은 양극으로 이용된다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 활성탄은 음극 전극으로 작용하며, 상기 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극의 전기화학적 특성 및 비정전 용량은 $1\sim 6\text{Ag}^{-1}$ 의 다양한 전류 밀도하에서 (0V)~(0.5V)의 전위 창(potential window) 내에서 테스트된다.
- [0038] 또한 활성탄과 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 의 전위는 각각 $-1\sim 0\text{V}$ 및 $0\sim 0.6\text{V}$ 의 2 전극 어셈블리에 고정된다. $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 면적에 활

성재료($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)가 코팅된 $2\text{cm} \times 1\text{cm}$ 크기의 니켈 폼이 전류 콜렉터로 이용된다. 상기 활성재료 2mg 을 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 면적의 양극 전극용 Ni 폼에 코팅하고, 5mg 활성재료를 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 면적의 음극 전극용 Ni 폼에 코팅한다. 상기 전류 콜렉터(current collector)의 물리적 구조는 슈퍼 커패시터의 에너지 밀도를 향상시키는 데 중요한 역할을 한다. 상기 니켈 폼의 다공성 구조는 보다 나은 기계적 강도를 제공하고 전하 수송을 위한 어떠한 전기 화학 전하 저장 장치에서 전해질의 손쉬운 접근을 가능하게 하여 준다. 더욱이, 수산화 칼륨 (KOH) 수 방울이 상기 활성재료 코팅된 양극 및 음극 Ni-폼 전극 양자 모두에 부여진다.

[0039] 수산화 칼륨 전해질에 담그진 와트만(Whatman) 여과지는 상기 양극과 상기 음극 사이에 삽입되며, 여기서 와트만 여과지는 비다공성 분리막으로서의 역할을 한다. 상기 여과지의 비다공성 특성은 이온이 상기 전극들의 기공으로 보다 더 잘 확산되도록 하여 준다. 마지막으로, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리는 상기 양극, 분리막 및 음극의 배열을 단단히 패키징함으로써 제조된다.

[0040] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 샘플은 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리의 제조에 이용된다. 상기 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극은 높은 커패시티브 유지(capacitive retention) 및 콜럼빅 효율(columbic efficiency)을 포함하는 개선된 전기 화학적 성능을 나타내며, 여기에, 커패시티브 유지의 74.28% 는 $15,000$ 충전-방전 사이클 후에도 유지된다.

[0041] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리는, 1A/g (전류 밀도)에서 에너지 밀도 52 Wh/Kg , 전력 밀도 752 W/Kg 및 비정전 용량 166 F/g 을 나타낸다.

[0042] 본 발명에서, Wh/Kg 는 특정 에너지에 대한 킬로그램 당 와트 시간이고, 여기서 에너지 밀도는 상기 슈퍼 커패시터가 그 질량에 대하여 저장하는 에너지의 양을 나타낸다. F/g 는 비정전 용량의 패러드/그램이고, A/g 는 전력 밀도의 암페어/그램이며, 여기서 상기 전력 밀도는 그 질량과 관련하여 상기 슈퍼 커패시터에 의해 발생된 전력의 양을 나타낸다.

[0044] 이하, 도면을 참조하면, 유사한 참조 문자가 도면 전체에서 일관되게 대응하는 기술 특징을 나타내고 있으며, 바람직한 실시예들에서 제시되어 있다.

[0045] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 다양한 샘플을 제조하는 방법 (100)을 예시한다.

[0046] 단계 102에서, 다양한 샘플을 제조하는 프로세스가 시작된다. 그래핀 산화물이 개량된 헴머 기술을 통해 제조되며 단계 104에서 설명되어 있다.

[0047] 또한 단계 106에서, 결과로서 얻어진 그래핀 산화물에 대하여 약 120°C 에서 5시간 동안 수열공정을 거침으로써 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 균일 용액을 생산한다. 더욱이, 단계 108에 나타난 바와 같이, 사마륨(III) 니트레이트(nitrate), 코발트 니트레이트 헥사하이드레이트, 및 우레아를 $1:2:8$ 의 비율로 혼합하고 이를 탈이온수 및 에탄올 혼합용액 80mL 에 용해시켜 사마륨 코발트 산화물(SmCoO_3)의 균일 용액을 마련한다.

[0048] 단계 110에서, 상기 마련된 rGO 0.2g 을 SmCoO_3 에 분산시켜 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 균일 용액을 생성하며, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 형성시 암갈색이 나타난다. 또한 단계 112에 나타난 바와 같이, 상기 마련된 rGO, SmCoO_3 및 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 균일 용액들은 약 180°C 에서 12 시간 동안 유지되는 오토 클레이브 내부에 별개로 보관함으로써 각각의 샘플들을 제조한다. 최종적으로, 단계 114에서, 상기 샘플들은 대략 400°C 에서 3 시간 동안 하소 처리된다.

[0049] 도 2는 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극재료를 제조하는 방법(200)을 나타내고 있다. 단계 202에서, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극재료를 제조하는 방법이 제조 시스템 내부에서 개시된다. $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극을 제조하기 위하여 구비된 상기 마련된 하소된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료가 단계 204에서 설명된다.

[0050] 또한, 단계 306에서 니켈 폼 재료가 세정된다. 상기 하소된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 샘플이 단계 208에 나타난 바와 같이, 상기 니켈 폼의 표면에 코팅된다.

[0051] 본 발명에 있어서, $(2 \times 1\text{ cm})$ 크기 및 1cm^2 의 코팅 면적을 갖는 니켈 폼과, 2mg 의 코팅 샘플 ($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)이 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전극을 생산함에 이용된다.

[0052] 본 발명에 있어서, 상기 마련된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 재료들은 이중 구조 형태를 나타낸다. SmCoO_3 재료는 사마륨의 경우 공 형상의 구조를 나타내고, 코발트 산화물의 경우 붉은 털로 덮힌 꽃과 같은 구조를 나타내며, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 는 혼합된 공, 막대 및 꽃과 같은 구조를 갖는 시트(sheet)와 같은 형태를 나타낸다. 상기 이중 구조의 이원계 금속 산화물은 슈퍼 커패시터 전극으로 널리 사용되며, 우수한 전기 화학적 성능을 제공한다, 이중 구조의 이원계 금속 산화물은 많은 산화 환원 활성도를 가지며, 그 안정성과 전도도는 하이브리드화(hybridization) 동안 더욱 증가한다. 이것은 확산 경로를 단축시키고 제품의 표면적을 향상시킨다. 다른 크기들은 이온 수송에 의해 보다 나은 산화 환원 활성도를 제공한다.

[0053] 또한 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 전극들의 비정전용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도가 다양한 형식을 사용하여 평가되며, 상기 합성된 rGO, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 샘플은 그에 대한 다양한 특성을 연구하기 위해 특성화 처리된다. 이러한 분석으로 부터, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 샘플은 개선된 비정전용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도를 나타내며, 이에 따라, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리의 제조를 위해 고려된다.

[0054] 본 발명에 있어서, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 샘플들의 비정전 용량은 아래의 수학적 1-2를 통하여 계산된다.

[0055] [수학적식 1]

[0056] CV로부터의 비정전용량 :

$$C = \frac{\int I \times dv}{2 \times 3.6 \times m \times v} \text{ (mAh/g)}$$

[0057]

[0058] [수학적식 2]

[0059] GCD로부터의 비정전용량:

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{3.6 \times m} \text{ (mAh/g)}$$

[0060]

[0061] 상술한 바와 같은 수학적식 1 및 수학적식 2에서, integral $I dv$ 는 integral CV 곡선 면적이고, Δt 는 방전 시간(초), dv 는 적용된 전위차(V), v 는 스캔 속도(mV / s), m 은 상기 준비된 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 샘플의 활성 질량(밀리그램)이다.

[0062] CV (Cyclic Voltammetry) 전기-화학적 기술에 대해서는 0-0.6V의 전위 범위, $1-6 \text{Ag}^{-1}$ 의 전류 밀도, 그리고 GCD (galvonastatic charge discharge)의 경우 0-0.5V의 전위 범위에서 다양한 스캔 속도가 사용된다. 상기 CV 기술은 샘플에서 발생하는 전류를 측정하고, 상기 기술은 작업 전극의 전위를 순환시킴으로써 수행되며, 결과적인 전류를 측정한다. 상기 결과적으로 측정된 전류 밀도는 SmCoO_3 재료와 비교하여 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료에서의 우수한 방전 시간과 가장 높은 용량을 나타낸다. 더욱이, 1A/g 전류 밀도에서 GCD로부터 계산된 비정전용량은 SmCoO_3 재료의 경우 20.69 mAh/g , $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료의 경우 30.83 mAh/g 를 나타낸다.

[0063] $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 재료의 다양한 특성화 연구에 따라, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료는 보다 우수한 성능을 나타냈으며, 이에 의해, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리의 제조를 위해 고려된다. $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료는 음극으로 사용되며, 활성탄은 양극으로 사용된다.

[0064] 또한 활성탄과 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 전위는 각각 -1~0V 및 0~0.6V로 2 전극(two electrode) 어셈블리에 고정된다. $1 \text{cm} \times 1 \text{cm}$ 면적에 활성재료($\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$)이 코팅된 $2 \times 1 \text{cm}$ 크기의 니켈 폼이 전류 콜렉터로 이용된다. 상기 활성재료 2mg을 양극용 Ni 폼 $1 \text{cm} \times 1 \text{cm}$ 면적에 코팅하고, 상기 활성재료 5mg을 음극용 Ni 폼 $1 \text{cm} \times 1 \text{cm}$ 면적에 코팅한다. 더욱이, 수산화 칼륨(KOH) 수 방울이 상기 활성재료로 코팅된 양극 및 음극 NI 폼 전극 양자에 부어진다. 수산화 칼륨 전해액에 담그진 와트만 여과지가 상기 양극과 음극 사이에 삽입된다. 최종적으로, 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리는 상기 양극, 분리막 및 음극의 배열을 단단히 패키징함으로써 제조된다.

[0065] 본 발명의 일실시예에서, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 어셈블리의 비 에너지는(specific energy)는 아래 수학적 식 3을 사용하여 계산된다.

[0066] [수학적 식 3]

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{7.2} (\text{Wh/g})$$

[0067]

[0068] 전술한 바와 같은 수학적 식 3에서, E는 Wh/kg 단위의 비 에너지 (에너지 밀도), C는 F/g 단위의 ASC 비정전 용량이며, ΔV 는 전압(V) 단위의 전위 차이이다. 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리는 1A/g 전류 밀도에서, 52 Wh/Kg 에너지 밀도, 752 W/Kg 전력 밀도 및 166 F/g 비정전용량을 제공한다.

[0069] 본 발명에 있어서, 상기 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 샘플의 전력 밀도는 아래 수학적 식 4을 이용하여 계산된다.

[0070] [수학적 식 4]

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} (\text{W/kg})$$

[0071]

[0072] 전술한 수학적 식 4에서, P는 전력 밀도(W/kg)이고 Δt 는 방전 시간(초)이다. 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리는 752 W/kg의 전력 밀도를 제공한다.

[0073] 더욱이, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리는 높은 커패시티브 유지 및 컬럼빅 효율을 포함하는 개선된 전기 화학적 성능을 나타내며, 여기에서 커패시티브 유지 74.28%는 15,000회 충전-방전 사이클 후에도 유지된다.

[0074] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 용매열 방법을 이용하여 얻어진 상기 합성된 rGO, SmCoO_3 , $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 물질의 XRD 패턴을 나타낸다. XRD 패턴은 표준 JCPDS 카드 번호 75-0282와 관련된다. 상기 XRD 패턴은, rGO의 24.27(002), 42.62(100), 그리고 SmCoO_3 의 격자면에 부여된 23.72(100), 33.77(110), 41.67(111), 48.42(200), 60.42(211), 71.02(220),의 2 θ 에서 2개의 특징적인 피크를 보이는데, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 의 경우 Pm3m (221) 공간 그룹의 입방 구조를 나타낸다. (002)에 있는 작은 피크는 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 의 rGO를 나타낸다.

[0075] 도 4a는 본 발명의 일실시예에 따른 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 재료들에 대한 사이클릭 볼타메트리(CV) 곡선으로부터의 비정전 용량을 나타내는 막대 차트를 도시한다.

[0076] 도 4b는 본 발명의 일실시예에 따른 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 재료들에 대한 갈바노스테이틱 충전/방전(GCD) 곡선으로부터의 비정전 용량을 나타내는 막대 차트를 도시한다.

[0077] 도 4a와 4b 양자에서, $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료는 SmCoO_3 재료에 비해 보다 높은 비정전 용량값을 나타낸다.

[0078] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리의 커패시턴스 유지 및 컬럼빅 효율을 나타내는 순환 그래프를 나타낸다. 15,000회 충전-방전 사이클을 완료한 후에도 74.28% 용량이 유지되고 GCD 프로파일로부터 98.26 % 컬럼빅 효율이 유지된다.

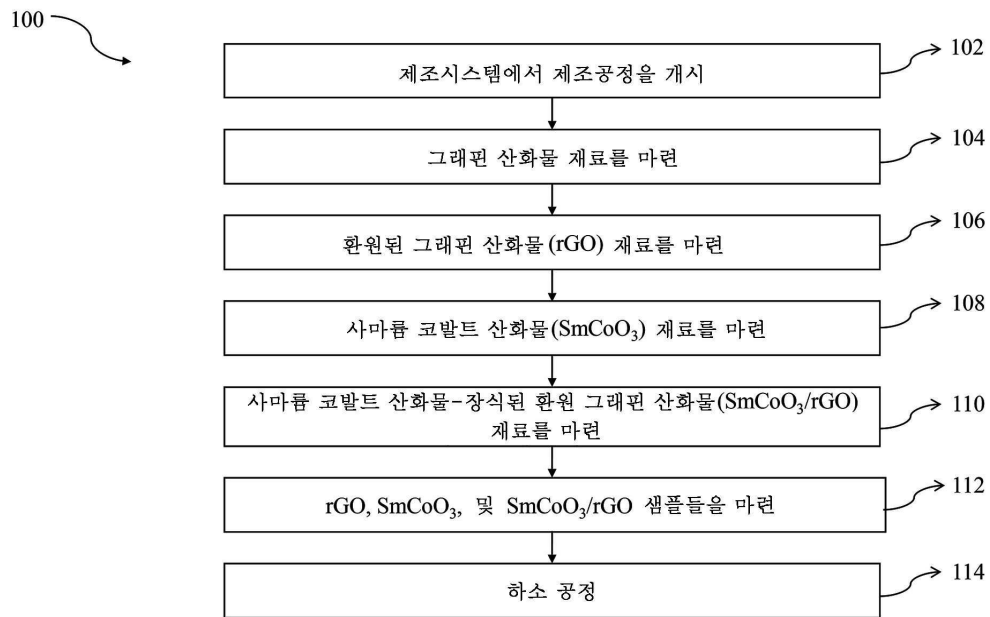
[0079] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 및 SmCoO_3 재료의 이중 구조 형태를 나타낸다. 도 6a는 사마륨에서 공 형상 구조와 산화 코발트에서 붉은 털이 덮힌 꽃과 같은 구조를 나타내는 SmCoO_3 재료를 나타내며, 도 6b는 혼합된 공, 막대 및 꽃과 같은 구조를 갖는 시트와 같은 형태를 나타내는 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료를 나타내고 있다. 전술한 이중 구조 재료는 우수한 전기 화학적 성능을 제공한다. 이중 구조는 전해질 침투를 돕고 전극/전해질 접촉 면적을 증가시켜 전체 셀 비대칭 고체 디바이스의 전기 화학적 성능을 향상시킨다. 더욱이, 상기 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료에서 의 이중 구조의 존재는 투과 전자 현미경(TEM) 이미지 분석(도면에 도시되지 않음)에서 확인된다. rGO로 장식된 SmCoO_3 를 사용하는 상기 이중 구조 배열은 분자 흡수를 촉진하고, 배터리 유형 패러데이 반응을 위해 전극 전해질 인터페이스에서 보다 더 많은 표면 사이트를 생성하고, 이온 수송을 개선하고, 슈퍼

커패시터 애플리케이션에서 더 큰 효율성을 제공한다. 더욱이, 이들 유형의 날카로운-단부의 나노 플라워는 전기화학 반응 중에 이온에 매우 민감하지만 줄기와 같은 모든 날카로운 바늘은 산화 환원 반응에 적극적으로 기여하고 높은 활성도와 견고성에 이주 유리하다.

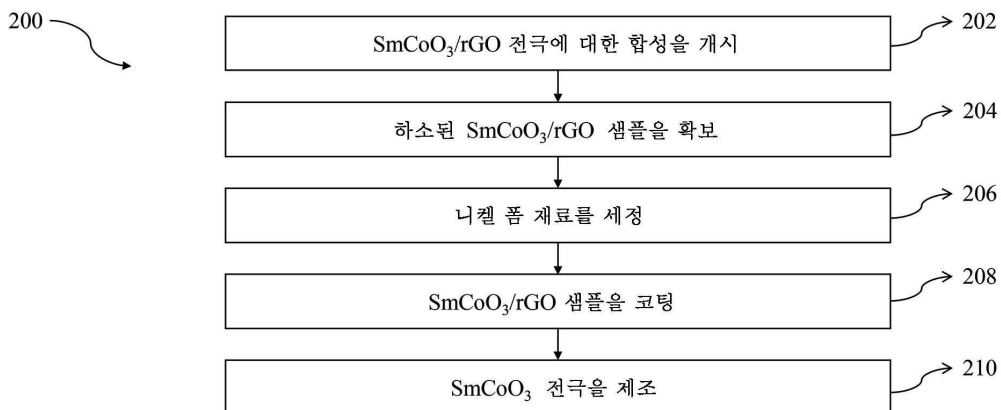
- [0080] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리의 1.5(V) 전위 창에서 갈바노스테이틱 충전/방전 GCD 플롯에서 계산된 에너지 밀도 및 전력 밀도를 나타내는 표를 보여준다.
- [0081] 상기 전위 창은 방전 시간(초)에 대하여 플롯되어 있다. 비정전 용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도는 1, 2, 3, 4, 5 및 10 암페어의 전류 값에 대해 계산된다.
- [0082] 유익하게도, 상기 합성 방법, 원소 조성 및 유도된 고유한 구조는, 이중 구조의 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}$ 재료의 개선된 개선된 비정전 용량 및 전기 화학 반응을 확보함에 도움이 된다.
- [0083] 추가적인 이점은 분자 흡수를 촉진하고, 배터리 유형 패러데이 반응을 위해 전극 전해질 인터페이스에서 더 많은 표면 사이트를 생성하고, 이온 수송을 개선하고, 슈퍼 커패시터 응용 분야에서 더 큰 효율성을 제공하는 rGO 장식된 SmCoO_3 재료의 이중 구조 배열에 있다.
- [0084] 보다 바람직하게는, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리의 개선된 전기 화학적 성능은, CV 및 GCD 곡선으로부터 1 A/g에서 166 F/g의 높은 비정전 용량, 52 Wh/kg의 에너지 밀도 및 752 W/Kg의 전력 밀도를 나타낸다. 더욱이, 상기 하이브리드 2-전극 $\text{SmCoO}_3/\text{rGO}/\text{AC}$ 슈퍼 커패시터 어셈블리는 15,000 회 충전-방전주기에서 74.28 % 용량의 특성을 보유한다.
- [0086] 여기에서 상술한 구체적인 실시예들에 대한 설명은, 다른 사람들이 현재의 지식을 응용하여 일반적인 개념으로부터 벗어남이 없이 그러한 구체적인 실시예들을 다양한 적용을 위하여 개조 및/또는 개량할 수 있을 정도로 충분하게 본 실시예들에 대하여 일반적인 특징을 개시하고 있으며, 따라서 이러한 개조 및 개량들은 상기 개시된 실시예의 균등의 범위 및 의미내에 들어간다 할 것이며 그 범위 및 의미내로 이해됨이 의도된다 할 것이다. 여기에서 사용된 어법 또는 용어는 설명을 위한 것으로서 이에 제한되지 않음을 이해되어야 한다. 따라서 여기에서의 실시예들이 바람직한 실시예로 설명되어 왔지만, 본 발명에 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 여기에서의 실시예들이 기술된 바와 같은 실시예들의 범위와 정신 내에서 개조를 통하여 실시될 수 있음을 이해하여야 할 것이다.

도면

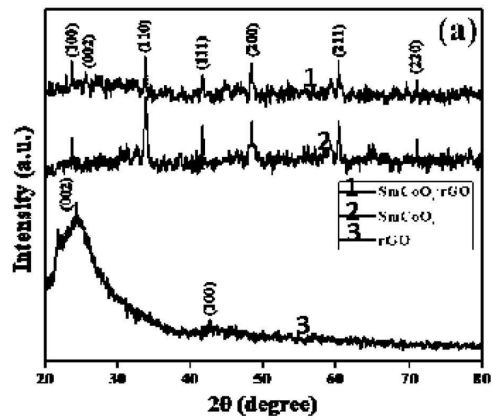
도면1



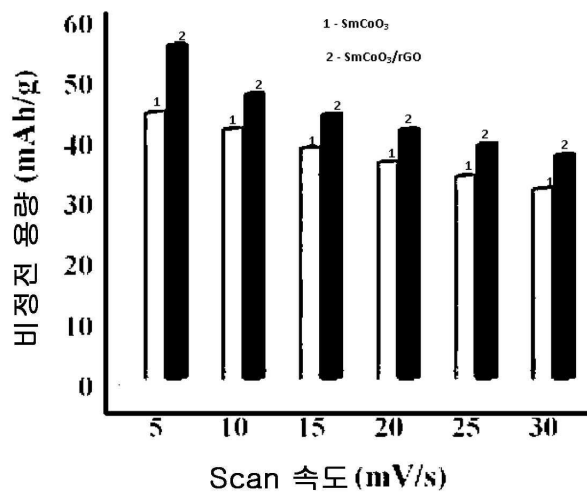
도면2



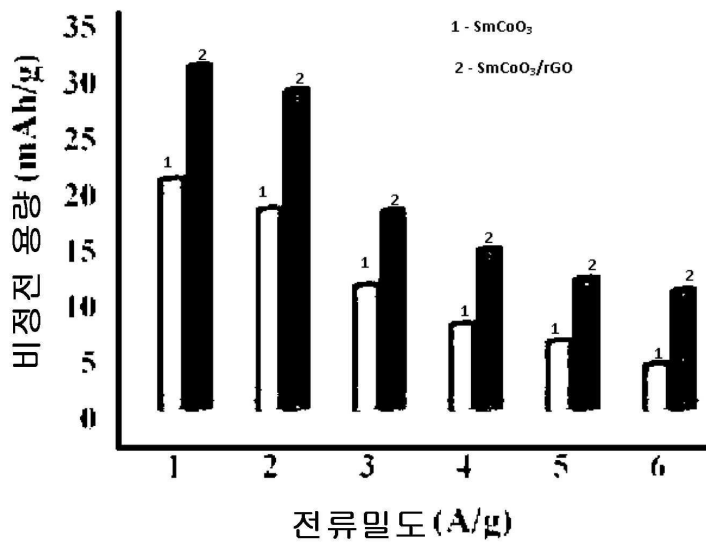
도면3



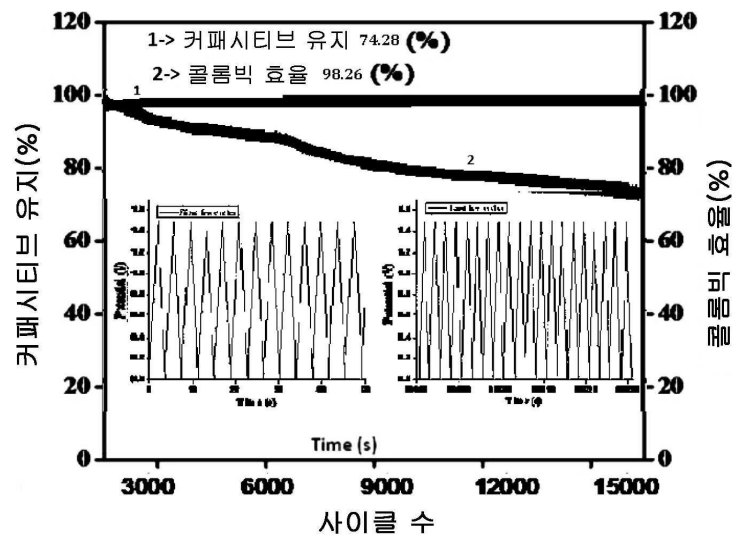
도면4a



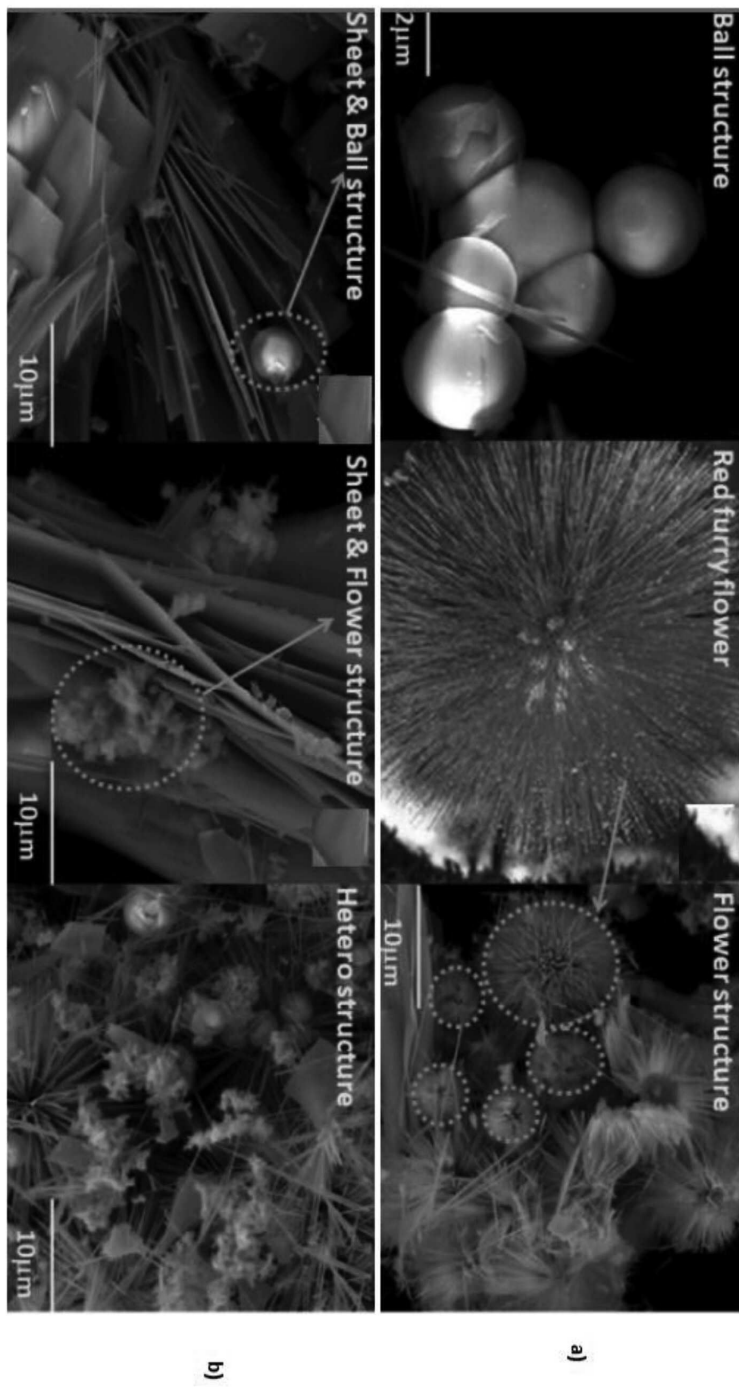
도면4b



도면5



도면6



도면7

전류밀도 (A/g)	방전시간 (Δt)	비정전 용량 (F/g)	에너지 밀도 (Wh/kg)	전력 밀도 (W/kg)
1	249	166	52	752
2	97	129	40	1485
3	38	76	24	2274
4	22	59	18	2945
5	9	30	9	3600
10	4	27	8	7200