



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0109577
(43) 공개일자 2020년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/40 (2013.01) H01G 11/26 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/40 (2013.01)

H01G 11/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0028817

(22) 출원일자 2019년03월13일

심사청구일자 2019년03월13일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유재수

서울특별시 강남구 역삼로 438, 103동 603호

폴리 나가라주

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 국제캠퍼스 전자정보대학 2016-1

(74) 대리인

김홍석

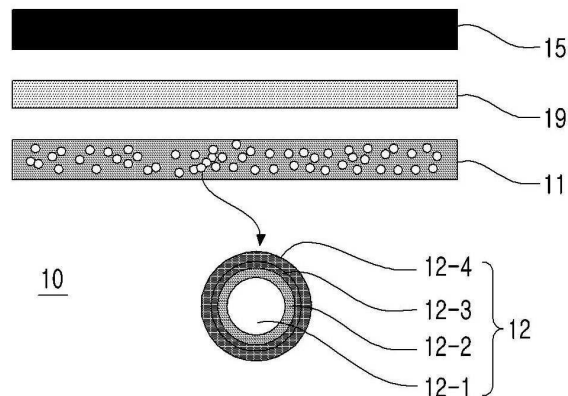
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법

(57) 요약

에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법에 관한 것으로, 에너지 저장 전극은, 섬유, 상기 섬유의 외측에 형성되는 전도층, 상기 전도층의 외측에 형성되고 전도성을 증가시키는 중간층 및 상기 중간층의 물질을 전구체로 하여 상기 중간층의 외측에 형성되는 이 중층의 나노구조층을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20180312

부처명 미래과학창조부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공분야 기초연구사업/중견연구

연구과제명 유기-무기-금속 하이브리드 전극기반 직물형 광전변환/에너지 하베스팅 융합소자개

발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 경희대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20181250

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공분야 기초연구사업/중점연구

연구과제명 융복합에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구

기 여 율 1/2

과제수행기관명 경희대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

섬유;

상기 섬유의 외측에 형성되는 전도층;

상기 전도층의 외측에 형성되고 전도성을 증가시키는 중간층; 및

상기 중간층의 물질을 전구체로 하여 상기 중간층의 외측에 형성되는 이중층의 나노구조층;을 포함하는 에너지 저장 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전도층은 니켈-인층을 포함하고, 상기 중간층은 상기 니켈-인층의 외측에 부착되는 구리-니켈 화합물을 포함하는 에너지 저장 전극.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 니켈-인층은 무전해 도금에 의하여 상기 섬유의 외측에 형성되는 에너지 저장 전극.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 섬유는, 상기 무전해 도금이 수행되기 전에, 염화 주석 용액 및 염화 팔라듐 용액 중 적어도 하나에 침전되는 에너지 저장 전극.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 중간층은, 상기 전도층이 형성된 섬유를 성장 용액에 투입함으로써, 상기 전도층의 외측에 형성되는 에너지 저장 전극.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 나노구조층은, 상기 구리-니켈 화합물에 부착되는 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조를 포함하는 에너지 저장 전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 나노구조층은, 상기 전도층 및 상기 중간층이 순차적으로 형성된 섬유에 대해 사이클릭 볼타메트리를 수행함으로써 상기 중간층의 외측에 형성되는 에너지 저장 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노구조층은, 평면 형상의 나노시트 및 상기 나노시트의 외측에 배치되고 꽃 형상을 갖는 나노 플라워의

이중 구조를 포함하는 에너지 저장 전극.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 섬유는 카드보드의 원판지의 셀룰로오스 섬유를 포함하는 에너지 저장 전극.

청구항 10

제1 전극; 및

상기 제1 전극에 대응하는 제2 전극;을 포함하되,

상기 제1 전극은,

제1 섬유;

상기 제1 섬유의 외측에 형성되는 제1 전도층;

상기 제1 전도층의 외측에 형성되고 전도성을 증가시키는 중간층; 및

상기 중간층의 물질을 전구체로 하여 상기 중간층의 외측에 형성되는 이중층의 나노구조층;을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제2 전극은, 제2 전도층이 형성된 제2 섬유를 포함하는 용지 및 상기 용지에 부착되는 다공성 카본 분말을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제1 섬유는, 카드보드의 원판지의 셀룰로오스 섬유를 포함하고, 상기 제2 섬유는 카드보드의 골심지의 셀룰로오스 섬유를 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 전도층은 니켈-인층을 포함하고, 상기 중간층은 상기 니켈-인층의 외측에 부착되는 구리-니켈 화합물을 포함하며, 상기 나노구조층은, 상기 구리-니켈 화합물에 부착되는 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조를 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 14

전기 에너지를 획득하는 에너지 변환부; 및

상기 에너지 변환부와 전기적으로 연결되고, 상기 에너지 변환부가 획득한 전기 에너지를 저장하는 에너지 저장부;를 포함하되,

상기 에너지 저장부는,

제1 전극; 및

상기 제1 전극에 대응하는 제2 전극;을 포함하고,

상기 제1 전극은,

섬유;

상기 섬유의 외측에 형성되는 전도층;

상기 전도층의 외측에 형성되고 전도성을 증가시키는 중간층; 및

상기 중간층의 물질을 전구체로 하여 상기 중간층의 외측에 형성되는 이중층의 나노구조층;을 포함하는 에너지 저장 시스템.

청구항 15

무전해 도금을 이용하여 용지 내의 섬유에 전도층을 형성하는 단계;

상기 섬유에 전도층이 형성된 용지에 중간층을 형성하는 단계; 및

상기 중간층이 더 형성된 용지에 나노구조층을 형성하는 단계;를 포함하는 에너지 저장 전극의 제작 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 용지 내의 상기 섬유의 표면 민감도 및 활성도를 증가시키는 단계;를 더 포함하는 에너지 저장 전극의 제작 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 섬유에 전도층이 형성된 용지에 중간층을 형성하는 단계는,

상기 섬유에 전도층이 형성된 용지를 성장 용액에 투입하여 상기 섬유에 중간층을 더 형성하는 단계;를 포함하는 에너지 저장 전극의 제작 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 중간층이 더 형성된 용지에 나노구조층을 형성하는 단계는,

상기 전도층 및 상기 중간층이 형성된 용지에 대해 사이클릭 볼타메트리를 수행하여 상기 중간층이 더 형성된 용지에 나노구조층을 형성하는 단계;를 포함하는 에너지 저장 전극의 제작 방법.

청구항 19

제1 전극을 획득하는 단계;

상기 제1 전극에 대응하는 제2 전극을 획득하는 단계; 및

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극을 기반으로 에너지 저장 장치가 획득되는 단계;를 포함하되,

상기 제1 전극을 획득하는 단계는,

무전해 도금을 이용하여 제1 용지 내의 섬유에 전도층을 형성하는 단계;

상기 섬유에 전도층이 형성된 제1 용지에 중간층을 형성하는 단계; 및

상기 중간층이 더 형성된 제1 용지에 나노구조층을 형성하여 상기 제1 전극을 획득하는 단계;를 포함하는 에너지 저장 장치의 제작 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 제2 전극을 획득하는 단계는,

제2 용지의 슬라이스로부터 펄프를 획득하는 단계;

상기 펄프가 부가된 혼합물을 열수 처리하는 단계;

상기 열수 처리된 혼합물로부터 펄프를 다시 분리하는 단계;

상기 분리된 펄프를 탄화시켜 다공성 카본 분말을 획득하는 단계;

상기 다공성 카본 분말을 전도층이 형성된 용지에 도포하여 제2 전극을 획득하는 단계;를 포함하는 에너지 저장 장치의 제작 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업 발전에 따른 대량의 자원 소비에 따라 폐기물의 양도 증가하고 있다. 이는 환경적으로 여러 문제를 야기하므로, 전세계적으로 폐기물의 감소나 재처리에 관한 연구가 지속되고 있다. 특히 매립 폐기물은, 자원 재활용이 불가능할 뿐만 아니라, 매립지의 오염 등의 부수적인 문제들도 유발한다. 따라서, 매립 폐기물의 처리 역시 많은 관심을 끌고 있으며, 이에 따라 여러 정부나 단체는 매립 폐기물 감소를 여러 방법으로 추구하고 있으나, 이러한 노력은, 폐기물의 재활용 해결책 없이는 특별한 효과를 얻기 어려운 것이 사실이다. 또한, 활용 가능한 자원의 고갈 등에 대한 염려 역시 폐기물 재활용의 필요성을 증가시키고 있으며, 이는 매립 폐기물의 경우에도 마찬가지이다.

[0003] 카드보드, 일회용 종이컵, 포장 상자 또는 기타 종이류는 삼림 벌채를 초래하는 산림 비용을 기반으로 생산된다. 여기서 카드보드(cardboard, 골판지 등으로도 지칭된다)는 물품 등의 보관 및 운송을 위해 특별히 설계된 것으로, 이의 제작을 위해선 다량의 목재와, 물과, 에너지가 투입되어야 한다. 최근 제품 생산 및 유통의 확대에 따라 카드보드의 소비량도 증가하고 있으며, 이에 대응하여 카드보드의 폐기량 및 매립량도 증가하고 있다. 이의 해결을 위해 카드보드의 재활용 방법 역시 연구되고 있다. 일반적으로 카드보드는 셀룰로오스계 재료로 제작되고 있으나, 플라스틱 포장지나 폴리에틸렌 스티커 등의 다른 물질의 존재 등에 의해 그대로 다시 사용하기엔 어려움이 존재한다. 따라서, 카드보드를 그대로 활용하기 보다는 카드보드(또는 기타 종이 기반 제품)를 적절하게 변형하여 재사용하는 하는 것이 비용 절감, 폐기물 발생 제한 및 자연 보호에 유익한 플랫폼을 제공할 수 있다.

[0004] 한편, 근자에는 에너지 수요의 증가와 전자 제품(예를 들어, 가전 기기나 휴대용 전자 기기 등) 시장의 급속한 발전으로 고효율의 에너지 저장 시스템의 필요성 역시 증가하고 있다. 이와 관련하여, 특히 슈퍼 커패시터(SC, supercapacitors)가 지속적인 관심을 받고 있다. 기존의 탄소 기반 슈퍼 커패시터는 배터리 대비 에너지 밀도가 낮은 문제점이 있었으므로, 에너지 밀도의 개선은 슈퍼 커패시터의 개발 및 연구에 있어서 주된 관심 분야 중 하나였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 농업에서 영감을 얻은 나노기술 전략(nanostrategy)를 이용하여 용지, 판지나 기판 등으로부터 에너지 저장 장치를 제작하는 방법, 이에 따라 제작된 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

[0006] 폐기된 용지 등으로부터 높은 비용 효율성 갖는 유연한 전극을 획득할 수 있는 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 과제를 해결하기 위하여 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법이 제공된다.

[0008] 에너지 저장 전극은, 섬유, 상기 섬유의 외측에 형성되는 전도층, 상기 전도층의 외측에 형성되고 전도성을 증가시키는 중간층 및 상기 중간층의 물질을 전구체로 하여 상기 중간층의 외측에 형성되는 이중층의 나노구조층

을 포함할 수 있다.

- [0009] 상기 전도층은 니켈-인층을 포함하고, 상기 중간층은 상기 니켈-인층의 외측에 부착되는 구리-니켈 화합물을 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 니켈-인층은 무전해 도금에 의하여 상기 섬유의 외측에 형성될 수 있다.
- [0011] 상기 섬유는, 상기 무전해 도금이 수행되기 전에, 염화 주석 용액 및 염화 팔라듐 용액 중 적어도 하나에 침전될 수 있다.
- [0012] 상기 중간층은, 상기 전도층이 형성된 섬유를 성장 용액에 투입함으로써, 상기 전도층의 외측에 형성될 수 있다.
- [0013] 상기 나노구조층은, 상기 구리-니켈 화합물에 부착되는 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 나노구조층은, 상기 전도층 및 상기 중간층이 순차적으로 형성된 섬유에 대해 사이클릭 볼타메트리를 수행함으로써 상기 중간층의 외측에 형성될 수 있다.
- [0015] 상기 나노구조층은, 평면 형상의 나노시트 및 상기 나노시트의 외측에 배치되고 꽃 형상을 갖는 나노 플라워의 이중 구조를 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 섬유는 카드보드의 원판지의 셀룰로오스 섬유를 포함할 수 있다.
- [0017] 에너지 저장 장치는, 제1 전극 및 상기 제1 전극에 대응하는 제2 전극을 포함하되, 상기 제1 전극은, 제1 섬유, 상기 제1 섬유의 외측에 형성되는 제1 전도층, 상기 제1 전도층의 외측에 형성되고 전도성을 증가시키는 중간층 및 상기 중간층의 물질을 전구체로 하여 상기 중간층의 외측에 형성되는 이중층의 나노구조층을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 제2 전극은, 제2 전도층이 형성된 제2 섬유를 포함하는 용지 및 상기 용지에 부착되는 다공성 카본 분말을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 제1 섬유는, 카드보드의 원판지의 셀룰로오스 섬유를 포함하고, 상기 제2 섬유는 카드보드의 골심지의 셀룰로오스 섬유를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 전도층은 니켈-인층을 포함하고, 상기 중간층은 상기 니켈-인층의 외측에 부착되는 구리-니켈 화합물을 포함하며, 상기 나노구조층은, 상기 구리-니켈 화합물에 부착되는 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조를 포함할 수 있다.
- [0021] 에너지 저장 시스템은, 전기 에너지를 획득하는 에너지 변환부 및 상기 에너지 변환부와 전기적으로 연결되고, 상기 에너지 변환부가 획득한 전기 에너지를 저장하는 에너지 저장부를 포함하되, 상기 에너지 저장부는, 제1 전극 및 상기 제1 전극에 대응하는 제2 전극을 포함하고, 상기 제1 전극은, 섬유, 상기 섬유의 외측에 형성되는 전도층, 상기 전도층의 외측에 형성되고 전도성을 증가시키는 중간층 및 상기 중간층의 물질을 전구체로 하여 상기 중간층의 외측에 형성되는 이중층의 나노구조층을 포함할 수 있다.
- [0022] 에너지 저장 전극의 제작 방법은, 무전해 도금을 이용하여 용지 내의 섬유에 전도층을 형성하는 단계, 상기 섬유에 전도층이 형성된 용지에 중간층을 형성하는 단계 및 상기 중간층이 더 형성된 용지에 나노구조층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 에너지 저장 전극의 제작 방법은, 상기 용지 내의 상기 섬유의 표면 민감도 및 활성도를 증가시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 섬유에 전도층이 형성된 용지에 중간층을 형성하는 단계는, 상기 섬유에 전도층이 형성된 용지를 성장 용액에 투입하여 상기 섬유에 중간층을 더 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 중간층이 더 형성된 용지에 나노구조층을 형성하는 단계는, 상기 전도층 및 상기 중간층이 형성된 용지에 대해 사이클릭 볼타메트리를 수행하여 상기 중간층이 더 형성된 용지에 나노구조층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 에너지 저장 장치의 제작 방법은, 제1 전극을 획득하는 단계, 상기 제1 전극에 대응하는 제2 전극을 획득하는 단계 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극을 기반으로 에너지 저장 장치가 획득되는 단계를 포함하되, 상기 제1 전극을 획득하는 단계는, 무전해 도금을 이용하여 제1 용지 내의 섬유에 전도층을 형성하는 단계, 상기 섬유에 전도층이 형성된 제1 용지에 중간층을 형성하는 단계 및 상기 중간층이 더 형성된 제1 용지에 나노구조층을 형

성하여 상기 제1 전극을 획득하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0027] 상기 제2 전극을 획득하는 단계는, 제2 용지의 슬라이스로부터 펄프를 획득하는 단계, 상기 펄프가 부가된 혼합물을 열수 처리하는 단계, 상기 열수 처리된 혼합물로부터 펄프를 다시 분리하는 단계, 상기 분리된 펄프를 탄화시켜 다공성 카본 분말을 획득하는 단계 및 상기 다공성 카본 분말을 전도층이 형성된 용지에 도포하여 제2 전극을 획득하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 상술한 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법에 의하면, 농업에서 영감을 얻은 나노전락을 기반으로 용지, 판지 또는 기판 등으로부터 고효율/고성능의 에너지 저장 전극을 제작할 수 있게 되며, 또한 제작된 에너지 저장 전극을 이용하여 고성능/고효율/친환경적인 에너지 저장 장치 및 에너지 저장 장치를 이용하는 재생 에너지 저장 시스템을 제작할 수 있게 된다.
- [0029] 상술한 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법에 의하면, 폐기판이나 폐판지(폐종이 또는 폐골판지 등) 등의 폐기물을 이용하여 높은 전기 전도성 및 우수한 전기 화학적 활성 및 높은 전기 화학적 표면적을 갖는 나노 공학 재료 구조를 갖는 도전성 전극을 제조할 수 있게 된다.
- [0030] 상술한 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법에 의하면, 높은 비용 효율성 갖는 유연한 전극을 제작할 수 있게 되고, 이에 따라 폐기물을 높은 부가가치의 고효율 에너지 저장 및 변환 장치 등의 원재료로 재활용할 수 있게 된다.
- [0031] 상술한 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법에 의하면, 폐기된 기판이나 판지 등을 재활용하여 에너지 저장 전극이나 또는 이를 기반으로 하는 각종 장치를 구현할 수 있게 되어, 산업 성장에 따라 증가되는 각종 폐기물(들)을 합리적이고 경제적이면서 환경 친화적으로 재처리 및 재활용할 수 있게 되는 효과도 얻을 수 있다.
- [0032] 또한, 상술한 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법에 의하면, 이와 같은 폐기물의 적절한 재활용에 의하여 환경 개선, 보호 및 보전의 효과도 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 에너지 저장 장치(10)의 일 실시예를 도시한 도면이다.
- 도 2a는 제1 전극의 생성 과정의 일 실시예에 대한 흐름도이다.
- 도 2b는 제1 전극의 생성 과정에서 생성되는 생성물들의 순서대로 나열한 도면이다.
- 도 3은 카드보드의 일례를 도시한 도면이다.
- 도 4는 기저 용지로부터 제2 생성 용지를 획득하는 과정의 일례를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 5는 전도층 및 중간층이 형성된 섬유의 일 실시예를 도시한 도면이다.
- 도 6a는 원판지, 니켈-인/기저 용지, 구리_{1-x}니켈_x/니켈-인/기저 용지 및 구리_{1-x}니켈_x-산소 /니켈-인/기저 용지에 대한 현미경 이미지들이다.
- 도 6b는 니켈-인/기저 용지에 대한 주사 전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 이미지이다.
- 도 6c는 구리_{1-x}니켈_x/니켈-인/기저 용지에 대한 주사 전자 현미경 이미지이다.
- 도 7은 3 전극 시스템의 일 실시예를 도시한 것이다.
- 도 8은 나노구조층이 형성된 섬유의 일 실시예를 도시한 것이다.
- 도 9는 구리_{1-x}니켈_x-산소/니켈-인/기저 용지에 대한 주사 전자 현미경 이미지이다.
- 도 10은 나노 시트의 응집의 일례를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 11은 나노 시트의 증가의 일례를 설명하기 위한 도면이다.

도 12는 구리_{1-x}니켈_x 합금의 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조 변환에 대한 사이클릭 볼타메트리 분석 결과를 도시한 그래프 도면이다.

도 13은 서로 상이한 물 농도의 수산화칼륨 전해질 용액을 이용한 경우, 생성되는 나노 구조물에 대한 주사 전자 현미경 이미지에 대한 도면이다.

도 14는 제2 전극의 일 실시예로 다공성 카본 및 다공성 카본이 도포된 용지의 일례를 도시한 도면이다.

도 15는 제2 전극의 제조하는 과정의 일 실시예에 대한 흐름도이다.

도 16은 에너지 저장 장치의 외형의 일례를 도시한 도면이다.

도 17은 주사율 및 전류 밀도가 동일한 경우에 있어서 상이한 셀 전압에서 동작한 카드보드 기반 하이브리드 슈퍼 커패시터의 사이클릭 볼타메이트 곡선(cyclic voltammetry curve)을 도시한 것이다.

도 18은 주사율 및 전류 밀도가 동일한 경우에 있어서 상이한 셀 전압에서 동작한 카드보드 기반 하이브리드 슈퍼 커패시터의 갈바닉 충전-방전(GCD, Galvanic Charge-Discharge) 테스트 결과를 도시한 것이다.

도 19는 0-1.6 V의 전위 윈도우 내에서 10-100mV/s의 다양한 스윙 속도로 측정된 카드보드 기반 하이브리드 슈퍼 커패시터에 대한 사이클릭 볼타메트리 곡선을 도시한 것이다.

도 20은 5-40 mA/cm²의 다양한 전류 밀도에서의 카드보드 기반 하이브리드 슈퍼 커패시터의 갈바닉 충전-방전 테스트 결과를 도시한 것이다.

도 21은 측정된 면적 정전 용량 및 중량 측정 용량 값을 도시한 것이다.

도 22는 중량 전력 밀도(GPD, W/kg)에서의 중량 에너지 밀도(GED, Wh/kg)에 대한 그래프 도면이다.

도 23은 면적 전력 밀도(APD, W/cm²)에서의 면적 에너지 밀도(AED, W/cm²)에 대한 그래프 도면이다.

도 24은 상술한 에너지 저장 장치를 이용한 에너지 저장 시스템의 일 실시예를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 명세서 전체에서 동일 참조 부호는 특별한 사정이 없는 한 동일 구성요소를 지칭한다. 이하에서 사용되는 '부'가 부가된 용어는, 소프트웨어 또는 하드웨어로 구현될 수 있으며, 실시예에 따라 '부'가 하나의 부품으로 구현되거나, 하나의 '부'가 복수의 부품들로 구현되는 것도 가능하다.
- [0035] 명세서 전체에서 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 어떤 부분과 다른 부분에 따라서 물리적 연결을 의미할 수도 있고, 또는 전기적으로 연결된 것을 의미할 수도 있다. 또한, 어떤 부분이 다른 부분을 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 부분 이외의 또 다른 부분을 제외하는 것이 아니며, 설계자의 선택에 따라서 또 다른 부분을 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0036] 제1 이나 제2 등의 용어는 하나의 부분을 다른 부분으로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 특별한 기재가 없는 이상 이들이 순차적인 표현을 의미하는 것은 아니다. 또한, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다.
- [0037] 이하, 도 1 내지 도 23을 참조하여 에너지 저장 전극과, 에너지 저장 장치와, 에너지 저장 전극 및 에너지 저장 장치의 제작 방법의 실시예에 대해서 설명하도록 한다.
- [0038] 도 1은 에너지 저장 장치(10)의 일 실시예를 도시한 도면이다.
- [0039] 도 1에 도시된 바를 참조하면, 에너지 저장 장치(10)는 에너지 저장 전극(11, 이하 제1 전극)과, 에너지 저장 전극(11)에 대응하는 제2 전극(15)과, 제1 전극(11) 및 제2 전극(15) 사이에서 배치되고 제1 전극(11) 및 제2 전극(15)을 분리시키는 분리부(19)를 포함할 수 있다.
- [0040] 여기서, 제1 전극(11, 즉, 에너지 저장 전극)은, 에너지 저장 장치(10)의 양극으로 이용되고, 제2 전극(15)은 제1 전극(11)에 대응하여 음극으로 이용될 수 있다. 실시예에 따라서, 이와 반대로 제1 전극(11)이 에너지 저장 장치(10)의 음극으로 이용되고, 제2 전극(15)이 양극으로 이용되는 것도 가능하다.
- [0041] 제1 전극(11)은, 적어도 하나의 섬유 소자(12)를 포함할 수 있으며, 적어도 하나의 섬유 소자(12)는, 섬유의 형

태로 제1 전극(11) 내에 임의적으로 분포 및 배치된 것일 수 있다. 적어도 하나의 섬유 소자(12)는, 섬유(12-1), 섬유(12-1)의 외측에 형성된 전도층(12-2), 전도층(12-2)의 외측에 형성된 중간층(12-3) 및 가장 외측에 형성되는 나노구조층(12-4)을 포함할 수 있다. 이 경우, 전도층(12-2), 중간층(12-3) 및 나노구조층(12-4)은, 후술하는 과정에 의해 섬유(12-1)의 외측 방향으로 순차적으로 형성된 것일 수 있다.

[0042] 일 실시예에 의하면, 제1 전극(11)은 폐지, 예를 들어, 폐기된 카드보드(도 3의 80)를 이용하여 제작된 것일 수 있다. 보다 구체적으로 제1 전극(11)은, 폐기된 카드보드(80)로부터 획득된 용지(도 3의 81)에 대해 무전해 도금 및 소정의 전기 화학적 처리를 순차적으로 수행하여 획득된 것일 수 있다. 이 과정에서, 상술한 바와 같이 섬유(12-1)에 전도층(12-2), 중간층(12-3) 및 나노구조층(12-4)이 순차적으로 생성되게 된다.

[0043] 이하 제1 전극(11)의 제작 과정을 보다 구체적으로 설명하도록 한다.

[0044] 도 2a는 제1 전극의 생성 과정의 일 실시예에 대한 흐름도이고, 도 2b는 제1 전극의 생성 과정에서 생성되는 생성물들의 순서대로 나열한 도면이다. 도 3은 카드보드의 일례를 도시한 도면이다.

[0045] 도 1, 도 2a 및 도 2b에 도시된 바를 참조하면, 먼저 준비된 기저 용지(20)에 대해 간단하고 비용 효율적인 무전해 도금 방법이 수행되고, 이에 따라 기저 용지(20) 내의 적어도 하나의 섬유(12-1)의 외면의 전부 또는 일부에 전도층(12-2)이 형성된다(101). 이에 따라 기저 용지(20)로부터 제1 생성 용지(21)가 획득된다.

[0046] 여기서, 기저 용지(20)는, 예를 들어, 도 3에 도시된 바와 같이, 카드보드(80)의 적어도 일 면을 형성하는 적어도 하나의 용지(이하 원판지, 81)를 포함할 수 있다. 구체적으로 운송이나 보관을 위한 용기로 이용되는 카드보드(80)는, 하나 또는 둘 이상의 원판지(81: 81-1, 81-2)와, 원판지(81)와 더불어 샌드위치 구조를 형성하는 골심지(88)를 포함할 수 있다.

[0047] 이 경우, 골심지(88)는, 하나의 원판지(81-1 또는 81-2)의 일 면에 부착되거나 또는 두 개의 원판지(81-1, 81-2) 사이에 마련되어 있을 수 있다. 원판지(81)는 대체적으로 평면판 형상으로 형성되며, 대체적으로 충분한 가요성을 가지고 있다. 골심지(88)는 대체적으로 물결 형태로 제작된다.

[0048] 하나 또는 둘 이상의 원판지(81)는 골심지(88)로부터 외력이나 절단 등을 통해 이탈될 수 있으며, 이에 따라 원판지(81) 및 골심지(88) 각각의 분리 추출이 가능해진다. 분리된 하나 또는 둘 이상의 원판지(81)는 상술한 기저 용지로 이용될 수 있다. 여기서, 기저 용지(20)는 반드시 원판지(81)에 의해서만 구현되는 것은 아니다. 기저 용지(20)는, 원판지(81)의 다른 통상의 다양한 용지들(예를 들어, 마분지, 갠지 및/또는 백상지 등) 동일할 수도 있다. 분리된 골심지(88)는 후술하는 바와 같이 제2 전극(15)의 제조를 위해 이용될 수도 있고, 또는 폐기될 수도 있다.

[0049] 일 실시예에 의하면, 기저 용지(20)는 기저 용지(20)에 잔류하는 오물 등을 제거하기 위해, 무전해 도금의 수행에 앞서 탈이온수(DI water, Deionized water) 및/또는 에탄올 등을 사용하여 세척될 수 있다.

[0050] 도 4는 기저 용지로부터 제2 생성 용지를 획득하는 과정의 일례를 설명하기 위한 도면이다.

[0051] 실시예에 따라서, 기저 용지(20)는, 표면 민감도 및 활성도의 증가를 위해, 도 4에 도시된 바와 같이, 추가적으로 복수의 용액(31, 32)에 일정 시간 동안 침전될 수도 있다(101-1, 101-2).

[0052] 이 경우, 복수의 용액(31, 32)은, 예를 들어, 각각 염화 주석 용액(31, 일례로 산성도는 대략 1일 수 있으며, 염산 수용액이 혼합된 것일 수 있다) 및 염화 팔라듐 용액(32, 일례로 산성도는 대략 2일 수 있으며, 염산 수용액이 혼합된 것일 수도 있다)을 포함할 수 있다.

[0053] 염화 주석 용액(31)은 기저 용지(20) 내의 섬유(12-1)의 표면 민감도의 향상을 위해 이용되고, 염화 팔라듐 용액(32)은 활성도의 증가를 위해 이용된다. 기저 용지(20)는 이와 같은 염화 주석 용액(31) 및 염화 팔라듐 용액(32)에 순차적으로 침전될 수 있다(101-1, 101-2).

[0054] 염화 주석 용액(31)에 의해 추가되는 주석 이온(Sn^{2+})은 섬유(12-1)의 표면에 화학적으로 부착되어 섬유(12-1)의 표면 민감도를 증가시키고, 핵 형성 과정에서 염화 팔라듐 용액(32) 내의 팔라듐 2가 양이온(Pd^{2+})을 팔라듐 이온(Pd^0)으로 추가로 환원시킨다. 한편, 팔라듐(Pd^0) 입자는, 인산수소나트륨(sodium hydrogen phosphate)의 존재 하에서, 니켈 2가 이온(Ni^{2+})을 니켈 이온(Ni^0)으로 자가 촉매적 금속화(autocatalytic metallization)시키기 위한 환원제로 작용할 수 있다.

- [0055] 무전해 도금 공정의 자가 촉매적 특성에 따라, 카드보드 표면의 니켈 2가 이온(Ni^{2+})의 니켈 이온(Ni^0)으로의 전환은 모든 니켈 2가 이온(Ni^{2+}) 및 환원 물질이 완전히 소모될 때까지 수행될 수 있다. 염화 주석 용액(31) 및 염화 팔라듐 용액(32)에서 꺼낸 기저 용지(20)는 탈이온수를 통해 세척되고 건조될 수 있다. 이 경우, 건조는 대략 50°C 에서 1시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0056] 순차적으로 무전해 도금이 수행된다(101-3). 무전해 도금은 기저 용지(20)에 대해 수행될 수도 있고, 및/또는 상술한 바와 같이 표면 민감도 및 활성도가 증가된 기저 용지, 즉 제1 생성 용지(21)에 대해 수행될 수도 있다(101-3). 무전해 도금 수행 결과, 기저 용지(20) 또는 제1 생성 용지(21) 내의 적어도 하나의 섬유(12-1)에는 전도층(12-2)이 형성되고, 이에 따라 비전도성 기저 용지(20) 또는 제1 생성 용지(21)는, 도 2b에 도시된 바와 같이, 전도성을 갖는 용지(22, 이하 제2 생성 용지)로 재구축된다.
- [0057] 도 5는 전도층 및 중간층이 형성된 섬유의 일 실시예를 도시한 도면이다. 도 6a는 원판지, 니켈-인/기저 용지, $\text{구리}_{1-x}\text{니켈}_x/\text{니켈-인/기저 용지}$ 및 $\text{구리}_{1-x}\text{니켈}_x\text{-산소/니켈-인/기저 용지}$ 에 대한 현미경 이미지들이고, 도 6b는 니켈-인/기저 용지에 대한 주사 전자 현미경 이미지이다. 도 6c는 $\text{구리}_{1-x}\text{니켈}_x/\text{니켈-인/기저 용지}$ 에 대한 주사 전자 현미경 이미지이다.
- [0058] 일 실시예에 의하면, 무전해 도금에 의해 섬유(12-1)에 형성된 전도층(12-2)은, 도 5에 도시된 바와 같이, 인(P)으로 도핑된 니켈(Ni) 전도층(12-2a, 니켈-인(Ni-P)층)을 포함할 수 있다. 다시 말해서, 섬유(12-1)에는 니켈-인층(12-2a)이 형성될 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 섬유(12-1)에 니켈-인층(12-2a)을 형성시키기 위해, 도 4에 도시된 바와 같이, 무전해 니켈 도금 용액(33)에 기저 용지(20) 또는 제1 생성 용지(21)를 침전시킨다(101-3). 무전해 니켈 도금 용액(33)은, 예를 들어, 탈이온수, 황산 니켈, 구연산 3 나트륨, 염화 암모늄 및 하이포아인산염 등을 용해시켜 마련된 것일 수도 있으나, 용액(33)에 용해되는 물질들은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 또한, 실시예에 따라 이들 중 일부는 생략 가능하다. 도금 용액(33)의 산성도는 대략 10으로 조정된 것일 수 있다. 산성도의 조절은, 예를 들어, 수산화나트륨(NaOH) 수용액 등을 이용하여 수행될 수 있다. 무전해 도금의 수행은 대략 50°C 에서 약 30분 동안 수행될 수도 있다.
- [0061] 이와 같은 무전해 도금 결과, 도 5 및 도 6a에 도시된 바와 같이, 섬유(12-1)의 외측에는 니켈-인층(12-2a)이 대체적으로 균일하게 형성되게 된다. 상세하게는 도 6a의 (a)에 도시된 바를 참조하면, 기저 용지(20, 예를 들어, 카드보드(80)에서 추출된 원판지(81-1, 81-2))는 전체적으로 풍부한 공간을 가진 다공성 섬유 구조로 이루어져 있다.
- [0062] 다공성 섬유 구조는, 대략 $22\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 비전도성의 셀룰로오스 섬유(12-1)를 포함하는데, 이들 셀룰로오스 섬유(12-1)는 표면에 수산화기(-OH)를 갖는다. 이와 같은 셀룰로오스 섬유(12-1)의 수산화기는 도금 공정 중에 사용되는 다양한 전구체를 견고하게 부착할 수 있게 한다.
- [0063] 이와 같은 수산화기에 의해, 도 5, 도 6a의 (b) 및 도 6b에 도시된 바와 같이, 각각의 섬유(12-1) 위에 니켈-인층(12-2a)이 형성될 수 있게 된다. 이 경우, 니켈-인층(12-2a)은 높이가 대략 $2\sim 3\mu\text{m}$ 정도이며, 섬유(12-1)의 외면에 전반적으로 도포되어 형성된다.
- [0064] 결과적으로 전도층(12-2, 일례로 니켈-인층(12-2a))이 형성된 섬유(12-1)를 포함하는 니켈-인(Ni-P)/기저 용지, 즉, 제2 생성 용지(22)가 획득된다. 니켈-인층(12-2a)의 형성에 따라 기저 용지(20) 또는 제1 생성 용지(21)는 대략 애시 그레이 또는 이에 근사한 색으로 착색되고, 우수한 전도성을 가지게 된다. 니켈-인층(12-2a)을 포함하는 제2 생성 용지(22)는 다량의 탈이온수에 의해 세정될 수 있으며, 질산 가스를 송풍시켜 건조될 수 있다.
- [0065] 도 1 및 도 2a 및 도 2b에 도시된 바와 같이, 제2 생성 용지(22)가 획득되면, 순차적으로 전도층(12-2)이 형성된 섬유(12-1)에 중간층(12-3)을 형성시킬 수 있다(103). 중간층(12-3)의 형성은, 무전해 도금 직후에 수행될 수 있다.
- [0066] 중간층(12-3)의 형성은, 저온 보조 부착 방법(low-temperature assisted deposition method)을 통해 수행될 수 있으며, 예를 들어, 도 4에 도시된 바와 같이 별도로 마련된 성장 용액(40)에 전도층(12-2)이 형성된 섬유(12-1)를 포함하는 제2 생성 용지(23, 니켈-인(Ni-P)/기저 용지)를 투입하고 꺼낸 후에 건조시켜 획득될 수 있다(103-1).

- [0067] 일 실시예에 의하면, 중간층(12-3)은, 도 5 및 도 6a의 (c)에 도시된 바와 같이, 구리_{1-x}니켈_x(Cu_{1-x}Ni_x) 합금(12-3a)을 포함하는 층일 수 있다. 다시 말해서, 중간층(12-3)은 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)을 전도층(12-2)이 형성된 섬유(12-1)에 부착시켜 생성될 수 있다.
- [0068] 일 실시예에 의하면, 상술한 성장 용액(40)은, 황산 구리, 황산 니켈, 하이포아인산염, 구연산 나트륨 및/또는 붕산 등을 탈이온수에 용해하여 마련된 것일 수 있다. 이때, 각각의 용질의 몰비는 대략 4:1:25:5:0.5일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 설계자의 선택에 따라 임의적으로 변형 가능하다.
- [0069] 또한, 성장 용액(40)에는 폴리에틸렌글리콜(PEG, 50ppm)이 결정화 개질제로 더 용해되어 있을 수도 있다. 성장 용액(40)의 산성도는 대략 9 정도로 유지될 수 있으며, 산성도의 조절 및 유지를 위해 수산화나트륨 수용액 등이 이용될 수 있다.
- [0070] 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)의 부착을 위해서, 상술한 바와 같이 획득된 제2 생성 용지(22)를 성장 용액에 투입한 후(103-1), 이를 오일조에 넣는다.
- [0071] 이 경우, 오일조의 온도는 대략 65℃ 정도로 설정될 수 있다. 일정한 성장 시간(예를 들어, 30분 정도)이 경과하면, 붉은 오렌지색의 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)이 전도층(12-2, 일례로 니켈-인층)이 형성된 섬유(12-1)의 외측에 형성된다. 도 6c에 도시된 바를 참조하면, 형성된 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)은, 제2 생성 용지(22)의 섬유(12-1, 12-2a) 위에 대략 2.5-3mm 높이로 형성되고, 응집된 마이크로 구조 또는 나노 구조와 유사한 형태를 갖는다.
- [0072] 이에 따라 도 5에 도시된 바와 같이 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)을 포함하는 구리_{1-x}니켈_x/니켈-인(Cu_{1-x}Ni_x/Ni-P)/기저 용지(23, 이하 제3 생성 용지)가 획득될 수 있다. 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)을 포함하는 제3 생성 용지(23)는 오일 조로부터 꺼내진 후, 추가적으로 탈이온수에 의해 세척될 수 있으며, 또한 질산 가스 내에서 건조될 수 있다.
- [0073] 상술한 바와 같이 형성된 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)은 용지(20)의 전도성을 증가시킬 수 있다. 이에 따라 용지(24)는 보다 우수한 전도성 및 유연성을 갖게 된다. 보다 상세하게는 니켈-인/용지(23)의 섬유(12-1, 12-2a) 표면에 형성된 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)은, 저항을 대략 6.5Ω/cm에서 대략 0.06Ω/cm 정도로 현저하게 감소시킨다.
- [0074] 이와 같은 저항의 크기는, 기존의 금속 기반 기관(예를 들어, 니켈 폼, 구리 호일, 티타늄 호일 등)의 저항이나 탄소 기반 직물 또는 탄소 섬유의 저항의 크기보다도 작다. 아울러 제3 생성 용지(23)의 면 저항은 하이브리드 슈퍼 커패시터에 일반적으로 사용되는 전환 금속 발포 기관의 면 저항과도 유사하거나 또는 더 작다. 한편으로, 니켈-인 층(12-2a)과 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)이 섬유(12-1)에 부착된 구조는, 원 재료(즉, 기저 용지(20))의 유연성과 경량성에 영향을 미치지 않으며, 이에 따라 제3 생성 용지(23)는 여전히 기저 용지(20)의 유연성을 거의 유지하고 있게 된다.
- [0075] 이와 같은 성질은 최종 결과물, 즉 제1 전극(11)이 휴대용 장치에 더욱 유용하게 이용될 수 있음을 시사한다. 또 다른 한편으로, 상술한 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)은 후술하는 나노구조층(12-4)의 전기 화학적 형성(예를 들어, 계층적 구리-니켈 산화물(Cu_{1-x}Ni_x-O, 12-4a)의 형성)을 위한 전구체로서도 작용할 수 있다.
- [0076] 도 7은 3 전극 시스템의 일 실시예를 도시한 것이다. 도 8은 나노구조층이 형성된 섬유의 일 실시예를 도시한 것이고, 도 9는 구리_{1-x}니켈_x-산소/니켈-인/기저 용지에 대한 주사 전자 현미경 이미지이다.
- [0077] 도 1 및 도 2a에 도시된 바와 같이, 전도층(12-1) 및 중간층(12-3)이 순차적으로 형성된 섬유(12-1)에 나노구조층(12-4)이 순차적으로 더 형성될 수 있다(105).
- [0078] 나노구조층(12-4)의 형성은, 도 7에 도시된 바와 같은 3 전극 시스템(40)을 이용하여 수행될 수 있다. 상술한 3 전극 시스템(40)은, 3개의 전극, 구체적으로 워킹 전극(41), 상대 전극(42), 기준 전극(43) 및 전해질 용액(44)을 포함할 수 있으며, 워킹 전극(41)에 상술한 과정에 따라 획득한 전도층(12-2) 및 중간층(12-3)을 포함하는 기저 용지(20, 일례로 제3 생성 용지(23))가 설치된다.
- [0079] 3개의 전극의 전부 또는 일부는 전해질 용액(44)에 투입된 상태로 준비된다. 3 전극 시스템(40)이 동작을 개시

하면, 섬유(12-1)의 가장 바깥 측에는, 나노구조층(12-4)이 추가적으로 형성된다. 다시 말해서, 도 1, 도 6a의 (d) 및 도 8에 도시된 바와 같이, 섬유(12-1)에는 전도층(12-2, 12-2a), 중간층(12-3, 12-3a) 및 나노구조층(12-4, 12-4a)이 순차적으로 형성되고, 이에 따라 최종 결과물, 즉 제1 전극(11)이 생성된다(107).

[0080] 일 실시예에 의하면, 3 전극 시스템(40)은 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 과정을 수행할 수도 있다. 이 경우, 상술한 시스템(40)은, 100 사이클릭 볼타메트리 사이클 동안 20mV/s의 주사율(scan rate) 하에서 0-0.6V의 전위 범위로 동작하도록 설계된 것일 수 있다. 사이클릭 볼타메트리 과정에서 워킹 전극(41, 즉, 제3 생성 용지(23))는 신속하게 활성화된다. 일정 횟수 이상의 사이클릭 볼타메트리 사이클이 경과되면, 중간층(12-3)에 나노구조층(12-4)이 생성된다.

[0081] 나노구조층(12-4)은, 도 6의 (d) 및 도 8에 도시된 바와 같이, 계층적 및 이중층(bilayered) 구리_{1-x}니켈_x-산소(Cu_{1-x}Ni_x-O) 나노 구조(12-4a)를 포함할 수 있다.

[0082] 구리_{1-x}니켈_x-산소(Cu_{1-x}Ni_x-O) 나노 구조(12-4a)는, 구리_{1-x}니켈_x/니켈-인(12-2a/12-3a)을 포함하는 제3 생성 용지(23)를 3 전극 시스템(40)의 워킹 전극(41)으로 설치하고 사이클릭 볼타메트리 과정을 수행함으로써 획득될 수 있다.

[0083] 이 경우, 사용되는 전해질 용액(44)은 수산화기를 포함하는 용액일 수 있다. 예를 들어, 전해질 용액(44)은, 수산화칼륨 용액(예를 들어, 3M의 수산화칼륨 용액) 및/또는 수산화나트륨 용액 등을 포함할 수도 있다.

[0084] 3 전극 시스템(40)의 상대 전극(42)으로는, 예를 들어 흑연이나 백금 플레이트 등이 이용될 수 있다. 또한, 기준 전극(43)으로는 은/염화은(Ag/AgCl)이 이용될 수 있다. 물론 실시예에 따라서, 상대 전극(42), 기준 전극(43) 및 전해질 용액(44)으로 이들을 대체할 수 있는 다른 물질을 이용하는 것도 가능하다.

[0085] 상술한 바와 같이 사이클릭 볼타메트리 과정이 수행되면, 워킹 전극(41)인 제3 생성 용지(24, 구리_{1-x}니켈_x/니켈-인(Cu_{1-x}Ni_x/Ni-P)/기저 용지)는 신속하게 활성화된다.

[0086] 어느 정도의 사이클릭 볼타메트리 사이클(예를 들어, 대략 80 내지 100회)이 경과되면, 도 8에 도시된 바와 같이, 제3 생성 용지(23) 내의 합성된 섬유(12-1, 12-2a, 12-3a)의 최외곽에 소정의 나노 구조(12-41, 12-42)를 갖는 구리_{1-x}니켈_x-산소(Cu_{1-x}Ni_x-O)층(12-4a)이 형성된다. 다시 말해서, 도 2b에 도시된 바와 같이, 제3 생성 용지(23, 즉, 구리_{1-x}니켈_x/니켈-인(Cu_{1-x}Ni_x/Ni-P)/기저 용지)가, 제1 전극(11, 즉, 구리_{1-x}니켈_x-산소/니켈-인(Cu_{1-x}Ni_x-O/Ni-P)/기저 용지)로 변환된다.

[0087] 도 8 및 도 9에 도시된 바를 참조하면, 새로 형성된 구리_{1-x}니켈_x-산소층(12-4a)은 계층적 하이브리드 헤테로 구조를 갖는다. 즉, 이중층의 나노 구조(12-4)가 형성된다. 이 경우, 이중층의 나노 구조(12-4)는, 대략 꽃과 같은 형상을 갖는 나노 구조(12-41, 이하 나노 플라워, NF, nanoflower) 및 평면 형상을 갖는 나노 구조(12-42, 이하 나노시트, NS, nanosheet)를 포함할 수 있다.

[0088] 나노 플라워(12-41)는 상대적으로 외측 방향(즉, 용지(12-1)가 위치한 방향에 대향하는 방향)에는 대체적으로 위치하고, 나노 시트(12-42)는, 상대적으로 내측 방향(즉, 용지(12-1)가 위치한 방향)에 대체적으로 위치하게 된다. 이와 같은 계층적 하이브리드 헤테로 구조는, 제1 전극(11)이 우수한 사이클링 안정성과 함께 높은 전력/에너지 밀도를 유지할 수 있도록 하는 효과가 있다.

[0089] 도 10은 나노 시트의 응집의 일례를 설명하기 위한 도면이고, 도 11은 나노 시트의 증가의 일례를 설명하기 위한 도면이다.

[0090] 상술한 나노 구조(12-41, 12-42)는 도 10 및 도 11에 도시된 바와 같이 사이클릭 볼타메트리 주기가 증가함에 따라, 이에 대응하여 발생하는 응집 및 자기 조립 과정에 의해 형성될 수 있다. 구체적으로 초기에는 표면에서 전계가 발생되어 구리_{1-x}니켈_x(Cu_{1-x}Ni_xO)가 구리_{1-x}니켈_x 2가 양이온(Cu_{1-x}Ni_x²⁺)으로 변화한다.

[0091] 이어서, 구리_{1-x}니켈_x 2가 양이온(Cu_{1-x}Ni_x²⁺) 및 알칼리 전해질로부터 생성된 수산화기 이온은 빠르게 결합되고 전기 화학적으로 침전되어 구리_{1-x}니켈_x-수산화기₂/구리_{1-x}니켈_x-산소(Cu_{1-x}Ni_x-(OH)₂/Cu_{1-x}Ni_x-O)가 형성된다. 다시 말해서, 나노 시트(12-42)/나노 플라워(12-41)가 형성되게 된다. 구체적으로 시간의 경과에 따라 구리_{1-x}니켈_x-수

산화기₂(Cu_{1-x}Ni_x-(OH)₂, 즉, 나노 시트(12-41))가 생성 및 증가된다.

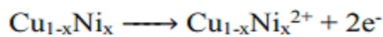
[0092] 만약 전기 화학적 분극이 더 연장되면, 불안정한 수산화물 생성물의 전기 화학적 구조의 재구축(ER, electrochemical restructuring)이 발생되고, 구리_{1-x}니켈_x-산소(Cu_{1-x}Ni_x-O, 즉, 나노 플라워(12-42))가 생성되게 된다.

[0093] M(OH)₂ 또는 MOOH(여기서 M은 Co, Al, Mg, Ni, Cu 등을 포함 가능하다) 등과 같은 브루스 결정은 일반적으로 육각형으로 근사하게 패킹된(hcp, hexagonal closely packed) 정렬이 적층된 구조를 보인다. 이와 같이 계층화된 구조는 층간의 약한 상호 작용을 가지면서, 2차원 나노 시트를 형성하는 경향이 있는 적층된 평면 내에서 강한 결합을 갖는다.

[0094] 한편, 강한 알칼리성 전해질(예를 들어, 3M 수산화칼륨) 내에서는, 소량의 양 이온(일례로 칼륨 이온)이 금속 수산화물 생성물에 후속적으로 도핑될 수 있다.

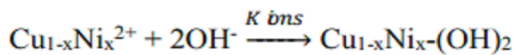
[0095] 상술한 과정에서 제3 생성 용지(23)의 색상은 적색 또는 갈색에서 흑색으로 변화된다. 이는 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)이 구리_{1-x}니켈_x-산소(12-42)의 형태로 전환되기 때문이다. 이와 같이 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)으로부터 구리_{1-x}니켈_x-산소(12-42)가 형성되는 동안 일어나는 화학 반응은 다음의 화학식 1 내지 화학식 3에 의해 표현될 수 있다.

[0096] [화학식 1]



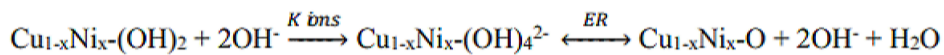
[0097]

[0098] [화학식 2]



[0099]

[0100] [화학식 3]



[0101]

[0102] 금속층의 높은 전기 전도성 및 큰 전기 활성 부위를 갖는 준비된 구리_{1-x}니켈_x-산소(Cu_{1-x}Ni_x-O) 나노 구조가 기저 용지(20)의 섬유(12-1)의 외측에 구비됨에 따라, 도 1에 도시된 바와 같이 계층이 형성된 적어도 하나의 섬유 소자(12)가 획득되게 된다.

[0103] 적어도 하나의 섬유 소자(12)를 포함하는 에너지 전극(11)은, 전하의 전달을 위한 전자 초고속도로(electron superhighway)을 제공할 뿐만 아니라, 슈퍼 커패시터가 전기 화학적 동작을 수행할 수 있게 하는 풍부한 산화 환원 반응을 제공할 수 있다. 또한, 상술한 전극(11)은, 매우 높은 친수성으로 인해 전해질 이온과 쉽게 상호 작용하여 우월한 산화 환원 반응을 제공할 수 있고, 또한 광범위한 정전 용량을 가능하게 한다.

[0104] 도 12는 구리_{1-x}니켈_x 합금의 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조 변환에 대한 사이클릭 볼타메트리 분석 결과를 도시한 그래프 도면이다.

[0105] 도 12에 도시된 그래프를 참조하면, 상술한 사이클릭 볼타메트리가 진행되는 동안, 사이클릭 볼타메트리의 면적 및 피크 전류 응답도 사이클마다 증가한다. 피크 전류 응답의 증가는 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)의 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조(12-4a)로의 변환이 여전히 진행되고 있음을 의미한다. 80번째 사이클이 수행된 이후의 전류 응답은 및 100번째 사이클이 수행된 이후의 전류 응답과 거의 유사하게 나타난다. 이는 이중층 꽃 모양의 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조(12-41)가 구리_{1-x}니켈_x 합금(12-3a)의 추가적인 성장 및 전환을 방해하기 때문이다.

[0106] 도 13은 서로 상이한 물 농도의 수산화칼륨 전해질 용액을 이용한 경우, 생성되는 나노 구조물에 대한 주사 전자 현미경 이미지에 대한 도면이다.

[0107] 전해질 용액(44)의 물 농도는, 상술한 나노 구조물(12-41, 12-42)의 생성 과정에 의해 영향을 미칠 수 있다. 보다 구체적으로 나노 구조물(12-41, 12-42)의 미세 구조 및 형태는 전해질 용액(44)의 물 농도에 따라 상당히 상

이하에 나타날 수도 있다.

- [0108] 예를 들어, 서로 상이한 몰 농도(예를 들어, 0.1M, 1M, 1.5M, 2M, 3M 및 5M)의 수산화칼륨 전해질 용액 각각을 이용하여 사이클릭 볼타메트리 수행하였을 때, 도 13에 도시된 바와 같이, 다양한 형태의 나노 구조물이 생성되게 된다. 상세하게는, 0.1몰의 전해질 용액(44)을 이용한 경우에는 씨앗 형상의 나노 구조물(나노시드, nanoseed)가 생성된 것으로 관찰되고, 1몰의 전해질 용액(44)에서는 와이어 형상의 나노 구조물(나노 와이어, nanowire)가 생성된 것으로 관찰된다. 1.5몰의 전해질 용액(44)에서는 나노 와이어와 나노 시트가 서로 혼합되어 관찰되고, 3몰의 전해질 용액(44)을 이용한 경우에는 나노 시트 및 꽃 형상의 나노 구조의 생성이 관찰된다.
- [0109] 그 형태 상 3몰의 전해질 용액(44)을 이용한 경우에 생성되는 나노 구조는, 다른 몰 농도의 전해질 용액(44)을 사용한 경우에 비해 상대적으로 우수한 전기 화학적 성능을 제공할 것으로 판단된다. 한편 5몰의 전해질 용액(44)을 이용한 경우에는 광범위한 응집을 갖는 꽃 형태의 나노 구조가 기관 상에서 성장하였음이 관찰된다.
- [0110] 이와 같은 나노 구조는 그 형태 상 제1 전극(11)의 손상을 유발할 수 있다. 따라서, 전기 화학적 성능의 향상에는 유용하지 않을 수 있다. 결론적으로, 상술한 구리_{1-x}니켈_x-산소 나노 구조물(12-41, 12-42)는, 전해질 용액(44)의 몰 농도에 따라 다양한 형태로 구성될 수 있으며, 이와 같은 형태는 최종 결과물(11)의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 실험적으로는 3몰의 수산화칼륨 전해질 용액(44)을 이용한 경우에 나노 구조는 최적의 형태로 구축되었다.
- [0111] 상술한 과정은 농업 재배 과정과 각각 대응될 수 있다. 과거 건조하고 척박한 토지는 지구상에서 넓은 부분을 차지했으며, 사람들은 이를 경작하기 위해 개간하였다. 개간된 땅에 충분한 양분 및 수분을 제공하고 씨를 뿌리면, 씨는 성장하고, 이에 따라 개간된 땅으로부터 작물을 수확할 할 수 있게 된다.
- [0112] 상술한 폐용지(일례로 폐카드보드)의 처리는 이로부터 영감을 받은 것이다. 구체적으로, 기저 용지(20, 일례로 폐기물 카드보드의 원판지(81)) 또는 기저 용지(20)의 섬유(12-1)는 건조하고 척박한 토지에, 섬유(12-1)에 형성된 전도층(12-2, 일례로 니켈-인(Ni-P) 도금층(12-2a))은 양분이 풍부한 토지에, 중간층(12-3, 일례로 니켈-인(Ni-P)/용지(21)에 형성된 구리_{1-x}니켈_x(Cu_{1-x}Ni_x) 합금(12-3a))은 경작된 토지에, 나노구조층(12-4, 예를 들어, 구리_{1-x}니켈_x-산소(Cu_{1-x}Ni_x-O) 나노 구조(12-4a))은 작물 성장을 위한 종묘 및 급수에 대응될 수 있다.
- [0113] 도 2a에 도시된 바를 참조하면, 상술한 바와 같이 제1 전극(11)이 획득되면, 제1 전극(11)을 양극으로 하여 에너지 저장 장치(10)를 제작할 수 있다(109). 이 경우, 에너지 저장 장치(10)의 제작을 위해서 제2 전극(15)이 더 이용된다.
- [0114] 도 14는 제2 전극의 일 실시예로 다공성 카본 및 다공성 카본이 도포된 용지의 일례를 도시한 도면이고, 도 14는 제2 전극의 제조하는 과정의 일 실시예에 대한 흐름도이다.
- [0115] 일 실시예에 의하면, 도 14에 도시된 바와 같이, 제2 전극(15)은 다공성 카본(15a, PC, porous carbon)을 이용하여 구현될 수도 있다. 이는 골심지(88)에 대해 활성화 및 탄화(carbonization)를 수행함으로써 획득된 것일 수 있다. 이와 같이 골심지(88)로부터 획득된 다공성 카본은 효율적인 비용으로 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 상대적으로 더 우수한 다공성을 가지는 장점이 있다.
- [0116] 구체적으로, 도 15에 도시된 바를 참조하면, 제2 전극(15)의 제조를 위해 먼저 카드보드(80)로부터 골심지(88)를 획득한다(111). 골심지(88)는, 제1 전극(11)의 제조를 위해 카드보드(80)로부터 원판지(81)를 분리하는 과정에서 얻어진 것일 수 있다. 이어서, 획득된 골심지(88)는 복수의 여러 개의 슬라이스(미도시)로 커팅된다. 커팅 공정 이후, 필요에 따라, 슬라이스들은, 이물질의 제거를 위해 탈이온수와 에탄올로 수회 세척되고, 건조될 수도 있다.
- [0117] 커팅되거나 또는 커팅 후 세척된 슬라이스들은 혼합기를 사용하여 혼합되고, 이에 따라 펄프가 획득된다(113). 획득된 펄프는, 수산화칼륨 등과 같은 화합물과 1:1의 비율로 탈이온수 내에서 혼합될 수 있다. 이는 펄프의 화학적 활성화를 위한 것이다.
- [0118] 펄프와 수산화칼륨 등의 혼합물은 열수 처리된다(115). 열수 처리는 오토클레이브(autoclave)를 이용하여 수행 가능하다. 열수 처리는, 예를 들어, 일례로 대략 100 °C의 온도로, 대략 12시간 동안 수행될 수 있으나, 실시예에 따라서, 이보다 더 높거나 또는 낮은 온도에서 수행될 수도 있고, 및/또는 이보다 더 단시간 동안 또는 이보다 더 장시간 동안 수행될 수도 있다. 열수 처리된 혼합물은 실온 등에서 냉각될 수 있다.
- [0119] 순차적으로 펄프가 혼합물로부터 분리된다. 펄프의 혼합물로부터의 분리는, 예를 들어, 원심 분리기를 이용하여

수행될 수 있다. 분리되어 획득된 펄프는 소정의 시간(예를 들어, 12시간) 동안 건조될 수 있다. 이 경우, 건조 온도는 대략 80℃일 수 있다.

[0120] 분리되어 획득된 펄프는 탄화된다(117). 펄프의 탄화를 위해, 예를 들어, 관형로(爐)가 이용될 수 있다. 펄프는, 준비된 관형로에 투입된 후 아르곤(Ar) 등과 같은 기체하에서 탄화될 수 있다.

[0121] 이 경우, 펄프의 탄화는, 예를 들어, 대략 900℃의 온도에서 2시간 정도의 기간 동안 수행될 수 있다. 이에 따라 도 14에 도시된 것과 같은 다공성 카본 분말(15-2)이 획득된다. 획득된 분말(15-2)에는 금속 잔류물이 존재할 수도 있다. 이와 같은 금속 잔류물은, 예를 들어, 1몰의 염산 등을 이용하여 제거될 수 있다. 또한, 중성화를 위해, 분말(15-2)은 적어도 일 회 탈이온수에 의해 세척될 수도 있다.

[0122] 최종적으로 획득된 분말(15-2)은, 도 14에 도시된 바와 같이, 별도로 마련된 용지(15-1)에 도포 및 부착될 수 있다(119). 별도로 마련된 용지(15-1)는, 일 실시예에 의하면, 전도층(12-2)이 형성된 용지일 수 있으며, 예를 들어, 상술한 니켈-인/기저 용지(22))를 포함할 수 있다.

[0123] 분말(15-2)은, 예를 들어, 브러시 코팅 방법 등을 기반으로 용지(15-1)에 도포될 수 있다. 이외에도 통상 알려진 다양한 코팅 방법을 이용하여 분말(15-2)은 용지(15-1)에 형성될 수 있다. 용지(15-1)에 분말(15-2)이 장착되어 획득된 다공성 카본 용지(15a)는 상술한 제2 전극(15)으로 이용된다.

[0124] 분리부(19)는, 제1 전극(11) 및 제2 전극(15)을 상호 분리시키도록 마련된다. 분리부(19)는, 예를 들어, 소정 크기의 필터 용지(filter paper)일 수 있다.

[0125] 필터 용지는, 실시예에 따라서, 수산화물(예를 들어, 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등)이 더 부가된 것일 수 있다.

[0126] 도 16은 에너지 저장 장치의 외형의 일례를 도시한 도면이다.

[0127] 도 16에 도시된 바에 의하면, 에너지 저장 장치(10)는, 카드보드 기반의 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)를 포함할 수 있으며, 카드보드 기반의 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)는, 일 실시예에 있어서, 니켈-인(12-2a), 구리- x 니켈 $_x$ (12-3a) 및 구리- $1-x$ 니켈 $_x$ -산소(12-4a)를 순차적으로 기저 용지(12-1)에 장착시켜 제조되는 제1 전극(11a, 다시 말해서, 이중층 구조의 구리- $1-x$ 니켈 $_x$ -산소/구리- x 니켈 $_x$ /니켈-인($Cu_{1-x}Ni_x-O/Cu_{1-x}Ni_x/Ni-P$) 기저 용지)와, 다공성 카본 분말(15-2)을 용지(15-1) 위에 장착시켜 제조된 제2 전극(15a)과, 제1 전극(11a) 및 제2 전극(15a) 사이에 배치되어, 제1 전극(11a) 및 제2 전극(15a)을 분리시키는 필터 용지(19a)를 포함할 수 있다. 이 경우, 제1 전극(11a)은 양극으로, 제2 전극(11b)은 음극으로 이용된다.

[0128] 상술한 바와 같이 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)를 구현한 경우, 카드보드 기반의 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 샌드위치 어셈블리는, 전해액 누출 방지 및 먼지 입자로부터의 보호를 위해 포장 용기나 포장지 등에 의해 포장될 수 있다.

[0129] 포장 용기 또는 포장지는, 예를 들어, 폴리에틸렌 필름을 포함할 수 있다.

[0130] 필요에 따라서, 제1 전극(11a), 제2 전극(11b) 및 필터 용지(19a)의 적절한 패키징을 위해, 사전에 제1 전극(11a), 제2 전극(11b) 및 필터 용지(19a) 각각은 소정의 기간(예를 들어, 10분) 동안 소정 농도(예를 들어, 3 M)의 전해액(예를 들어, 수산화나트륨 전해액)에 투입된 후 포장될 수도 있다.

[0131] 이 경우, 3 전극 시스템 및 2 전극 시스템에서, 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 활성 물질의 면적/중량 용량(area/gravimetric capacity), 면적/중량 전기 용량(areal/gravimetric capacitance), 에너지 밀도(energy density) 및 전력 밀도(power density)는, 하기의 수학식 4 내지 수학식 7에 의해 추정될 수 있다.

[0132] [수학식 4]

$$Q_{ac} = \frac{I \times \Delta t}{a \times 3.6}$$

[0133]

[0134] [수학식 5]

$$C_{ac} = \frac{I \times \Delta t}{a \times \Delta V}$$

[0135]

[0136] [수학식 6]

$$E_d = \frac{C \times \Delta V^2}{7.2}$$

[0137]

[0138] [수학식 7]

$$P_d = \frac{E_d}{\Delta t} \times 3600$$

[0139]

[0140] 여기서, Q_{ac} 및 Q_{sc} 는 면적 용량(Ah/cm²) 및 비용량(比容量, mAh/g)을 의미하고, I 는 방전 전류(A)를 의미하며, Δt 는 방전 시간(s)을 의미한다. a 는 전극 면적(cm²)을 의미하고, S 는 전극 면적(cm³)을 의미한다. 또한, C 는 비 유전율을 의미하되, C_{ac} 는 면적 정전 용량을 의미한다. ΔV 는 전위 윈도우(V)를 의미하고, E_d 는 에너지 밀도(즉, 면적, 중량 측정 또는 체적 에너지 밀도)이고 'Pd'는 전력 밀도(즉, 면적 또는 특정 또는 부피 밀도)를 각각 의미한다.

[0141] 이 경우, 수학식 4 대신에 하기의 수학식 8이 이용될 수도 있다.

[0142] [수학식 8]

$$Q_{sc} = \frac{I \times \Delta t}{m \times 3.6}$$

[0143]

[0144] 여기서, m 은 질량(g)을 의미한다.

[0145] 또한, 수학식 5 대신에 하기의 수학식 9 및 10이 이용될 수도 있다.

[0146] [수학식 9]

$$C_{sc} = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

[0147]

[0148] [수학식 10]

$$C_{vc} = \frac{I \times \Delta t}{S \times \Delta V}$$

[0149]

[0150] 여기서, C_{sc} 는 비용량을 의미하고, C_{vc} 는 체적 용량을 의미한다.

[0151] 이하 카드보드 기반의 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 성능에 대한 분석 결과를 설명한다.

[0152] 도 17은 주사율 및 전류 밀도가 동일한 경우에 있어서 상이한 셀 전압에서 동작한 카드보드 기반 하이브리드 슈퍼 커패시터의 사이클릭 볼타메이트 곡선을 도시한 것이고, 도 18은 주사율 및 전류 밀도가 동일한 경우에 있어

서 상이한 셀 전압에서 동작한 카드보드 기반 하이브리드 슈퍼 커패시터의 갈바닉 충전-방전 테스트 결과를 도시한 것이다. 도 19는 0-1.6 V의 전위 윈도우 내에서 10-100mV/s의 다양한 스윙 속도로 측정된 카드보드 기반 하이브리드 슈퍼 커패시터에 대한 사이클릭 볼타메트리 곡선을 도시한 것이다.

- [0153] 분석에 이용된 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)는, 상술한 바와 같이, 구리_{1-x}니켈_x-산소/니켈-인/용지(11a)를 양극으로, 다공질 카본/니켈-인/용지(15a)를 음극으로, 셀룰로스 종이를 분리부(19a)로 이용한 것이다. 분석을 위해서 먼저 양 전극(11a, 15a)을 3M 수산화칼륨 용액에 침전시킨 후, 각각(11a, 19a, 15a)을 순서대로 적층시킨다. 이어서 수 방울의 수산화칼륨을 주입하고, 적층된 양 전극(11a, 15a) 및 셀룰로오스 종이(19a)를 소정의 용지(예를 들어, 폴리에틸렌 필름)를 이용하여 밀봉시킨다. 이에 따라 분석을 위한 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)가 준비된다.
- [0154] 한편, 전체 에너지 저장 성능은, 양극(11a)과 음극(15a)의 전하량 및 질량의 불균형에 의해 저해될 수 있으므로, 에너지 밀도의 증가를 위해선, 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 조립 시에 양극(11a)과 음극(15a)의 전하량 및 질량이 균형을 이루어야 한다.
- [0155] 도 7에 도시된 3 전극 시스템(40)을 이용하여 측정된 전기 화학적 특성에 따르면, 이에 따라 분석 대상인 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 음극(15a)의 질량은 양극(10a)의 전기 화학적 성능에 관하여 6.1mg/cm²로 균형을 이루고 있는 것으로 나타났다.
- [0156] 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 전기 화학적 성질은, 사이클릭 볼타메트리 및 갈바닉 충전-방전 테스트를 각각 사용하여 조사될 수 있다.
- [0157] 양극(11a)과 음극(15a) 모두에 최대의 전위를 인가하면, 도 17의 사이클릭 볼타메트리 및 도 18의 갈바닉 충전-방전 곡선에 나타난 바와 같이 최대 셀 전위가 1.6V가 될 때까지 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)는 특별한 변동이나 변동 없이 유지된다.
- [0158] 또한, 도 19에 도시된 바를 참조하면, 2개의 전하 저장 장치(11a, 15a) 사이의 협력 효과로 인해, 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)에 대한 사이클릭 볼타메트리 곡선은, 고속 충전/방전 성능 및 양호한 전기 화학적 가역성을 보여주면서, 또한, 주사율이 증가하여도 이상적인 용량 성 및 산화 환원 반응을 나타낸다.
- [0159] 도 20은 5-40mA/cm²의 다양한 전류 밀도에서의 카드보드 기반 하이브리드 슈퍼 커패시터의 갈바닉 충전-방전 테스트 결과를 도시한 것이고, 도 21은 측정된 면적 정전 용량 및 중량 측정 용량 값을 도시한 것이다.
- [0160] 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 커패시턴스 및 속도 성능은, 다양한 전류 밀도에서 갈바닉 충전-방전 분석에 의해 조사될 수 있다. 도 20에 도시된 갈바닉 충전-방전 곡선에 따르면, 1.6V의 고 전위에서 충전/방전 시간은 실질적으로 거의 동일/근사하며, 우수한 패러데이 효율과 가역 특성을 나타낸다.
- [0161] 이와 같은 비선형 충전/방전 곡선은 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 전극(11a, 15a) 양자의 조합된 에너지 저장 메커니즘에 의한 것이다. 방전 곡선으로부터 획득된 면적 정전 용량 및 중량 측정 용량 값은 도 21에 도시된 바와 같다.
- [0162] 예를 들어, 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)는, 5mA/cm²의 전류 밀도에서 818.9mF/cm²의 면적 용량 및 126.9F/g의 중량 용량을 각각 저장할 수 있으며, 40mA/cm²의 높은 전류 밀도에서는 면적 용량 및 중량 용량이 5mA/cm²의 전류 밀도에서의 면적 용량 및 중량 용량에 대해 대략 91.7%의 성능을 보였다.
- [0163] 도 22는 중량 전력 밀도(GPD, W/kg)에서의 중량 에너지 밀도(GED, Wh/kg)에 대한 그래프 도면이고, 도 23은 면적 전력 밀도(APD, W/cm²)에서의 면적 에너지 밀도(AED, W/cm²)에 대한 그래프 도면이다.
- [0164] 상술한 수학적 5 내지 9에 따르면, 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)에 대해 측정된 정전 용량 값은 에너지 밀도와 전력 밀도로 변환할 수 있다. 이에 따라 계산된 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)에 대한 에너지 밀도는, 5mA/cm²의 전류 밀도 및 2.61W/cm²(405.1W/kg)의 전력 밀도에서 대략 0.28mWh/cm²(43.37Wh/kg)의 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 만약 전력 밀도가 2.61W/cm²(2827.88W/kg)에서 18.25W/cm²로 증가하면, 40mA/cm²의 높은 전류 밀도에서, 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 에너지 밀도는 0.28mWh/cm²으로부터 0.195mWh/cm²(30.32Wh/kg)로 감소된다. 또한, 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 에너지 저장 특성은 기존에 알려진 섬유 기반 슈퍼 커패시터보다

훨씬 우수하다.

- [0165] 장기적인 안정성은 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)의 실용성 여부를 결정하는 또 다른 중요한 특성이다. 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)에 대해 갈바닉 충전-방전 분석을 사용하여 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 최대 4000회까지 충전/방전을 반복한 결과, 4000 회의 충전/방전 이후에도 정전 용량은 약 6% 정도 감소하였을 뿐이었다.
- [0166] 결론적으로 상술한 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a)는 고속 충전/방전, 우수한 면적 용량/중량 용량/에너지 밀도 및 장기적인 안정성을 가지고 있으며, 이에 따라 매우 우수한 높은 에너지 저장 성능을 가지고 있다.
- [0167] 이하 도 24를 참조하여 상술한 에너지 저장 장치를 이용한 에너지 저장 시스템에 대해 설명하도록 한다.
- [0168] 도 24은 상술한 에너지 저장 장치를 이용한 에너지 저장 시스템의 일 실시예를 설명하기 위한 도면이다.
- [0169] 도 24에 도시된 바에 의하면, 에너지 저장 시스템(50)은, 에너지 저장부(51) 및 저장될 에너지를 수집/생산하는 에너지 변환부(53)를 포함할 수 있다. 에너지 저장부(51) 및 에너지 변환부(53)는 상호 전하 등이 전달될 수 있는 도선(52) 등을 통해 연결되어 있을 수 있다. 또한, 에너지 저장 시스템(50)은, 필요에 따라 에너지의 전송 여부를 선택하기 위한 별도의 스위치(54)를 더 포함할 수도 있다.
- [0170] 에너지 저장부(51)는, 상술한 에너지 저장 장치(10, 일례로 하이브리드 슈퍼 커패시터(10a))를 이용하여 구현될 수 있다. 에너지 저장부(51)는 제1 전극(51-1) 및 제2 전극(51-2)을 포함할 수 있으며, 제1 전극(51-1) 및 제2 전극(51-2)은 각각 구리_{1-x}니켈_x-산화/구리_{1-x}니켈_x/니켈-인($\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{-O}/\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Ni-P}$) 기저 용지(11a) 및 다공성 카본 분말(15-2)이 부착된 용지(15a)를 이용하여 구현 가능하다. 도 24에는 생략되어 있으나, 제1 전극(51-1) 및 제2 전극(51-2) 사이에는 분리부(19, 19a)가 더 설치될 수도 있다.
- [0171] 도선(52)은 두 개의 도선(52-1, 52-2)을 포함할 수 있으며, 이 중 하나의 도선(52-1)은 제1 전극(51-1)에 연결되고, 다른 도선(52-2)은 제2 전극(51-2)에 연결되어, 에너지 변환부(53)에서 생성된 전기 에너지를 에너지 저장부(51)에 전달한다. 실시예에 따라, 무선 충전 기술을 이용하여 전기 에너지를 전달하는 경우에는, 도선(52)은 생략될 수 있다.
- [0172] 에너지 변환부(53)는, 화학 에너지, 태양 에너지 및/또는 바람 에너지 등을 전기 에너지로 변환하여 출력한다. 예를 들어, 에너지 변환부(53)는 태양 전지를 포함할 수 있으며, 이외에도 풍력 발전기나 조력 발전기 등 다양한 발전 장치(들)를 포함할 수도 있다.
- [0173] 상술한 에너지 저장 시스템(50)은, 소형 및 경량으로 제작이 가능하다. 그러므로, 에너지 저장 시스템(50)은, 각종 휴대용 기기(예를 들어, 스마트 폰, 태블릿 피씨, 랩톱 컴퓨터, 스마트 시계, 두부 장착형 디스플레이(HMD, Head Mounted Display) 장치, 내비게이션 장치, 개인용 디지털 보조기(PDA, Personal Digital Assistant), 휴대용 게임기 및/또는 음향 재생 장치) 등에 적용될 수 있다. 뿐만 아니라, 상술한 에너지 저장 시스템(50)은, 다른 전자 기기(예를 들어, 디지털 텔레비전, 데스크톱 컴퓨터, 전자 칠판, 전자 광고판, 냉장고, 라디오 장치 및/또는 셋톱 박스 등), 차량, 건설 기계 및/또는 공작 기계 등에도 채용될 수 있다. 이외에도 상술한 에너지 저장 시스템(50)은, 전력 공급을 필요로 하는 다양한 장치에 채용 가능하다.
- [0174] 이상 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법의 여러 실시예에 대해 설명하였으나, 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 재생 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법은 오직 상술한 실시예에 한정되는 것은 아니다. 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 상술한 실시예를 기초로 수정 및 변형하여 구현 가능한 다양한 장치나 방법 역시 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법의 일례가 될 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성 요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성 요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 또는 치환된다고 하더라도 상술한 에너지 저장 전극, 이를 이용하는 에너지 저장 장치, 이를 기반으로 하는 에너지 저장 시스템 및 이의 제작 방법의 일 실시예가 될 수도 있다.

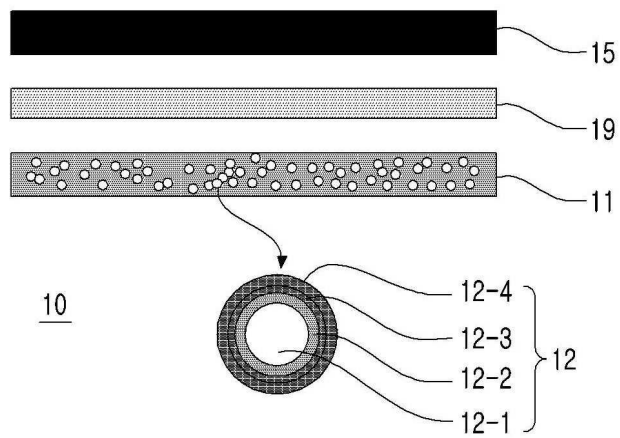
부호의 설명

- [0175] 10: 에너지 저장 장치 11: 제1 전극
12: 섬유 소자 12-1: 섬유
12-2: 전도층 12-3: 중간층

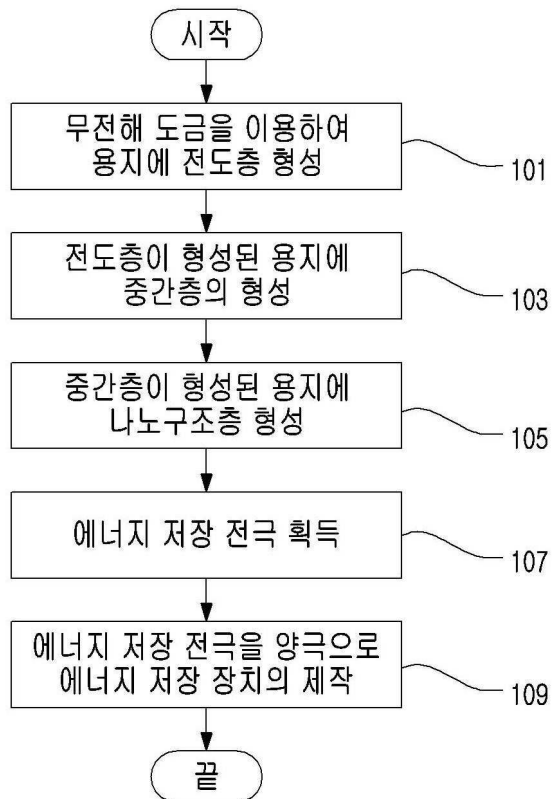
12-4: 나노구조층 15: 제2 전극
 19: 분리부 50: 에너지 저장 시스템
 51: 에너지 저장부 52: 도선
 53: 에너지 변환부

도면

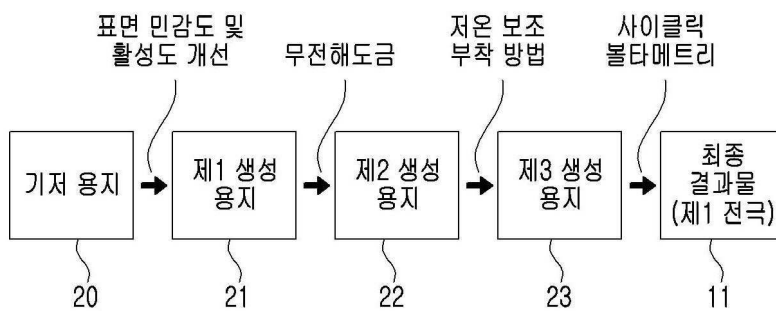
도면1



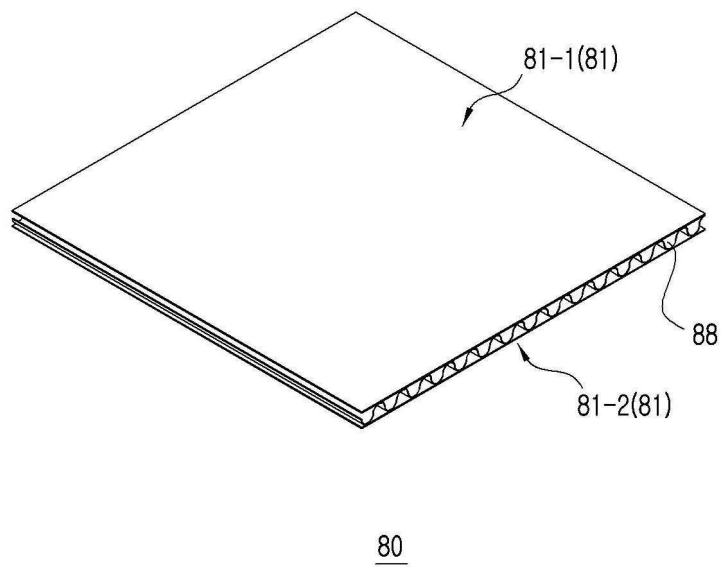
도면2a



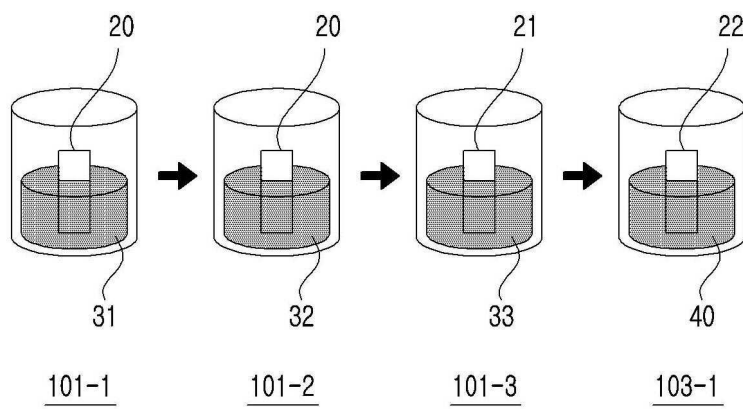
도면2b



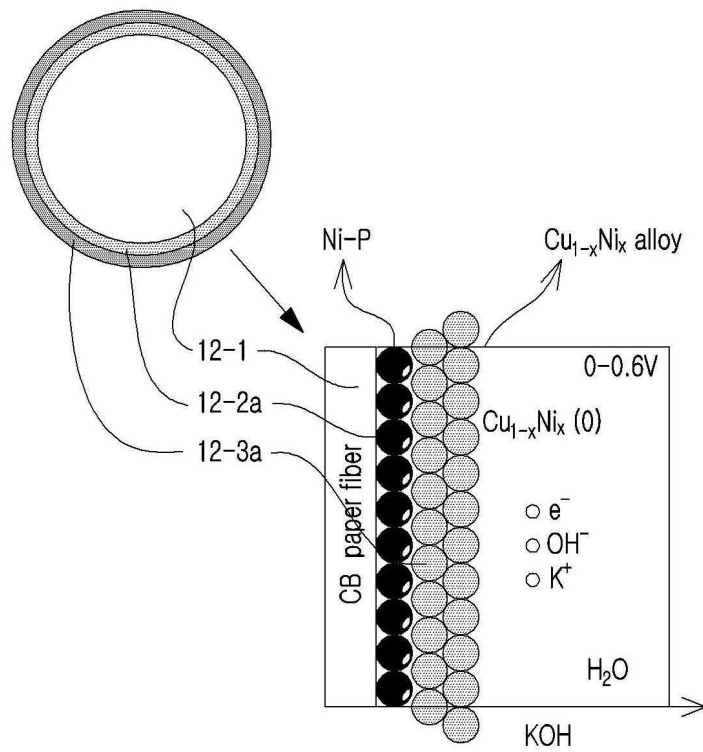
도면3



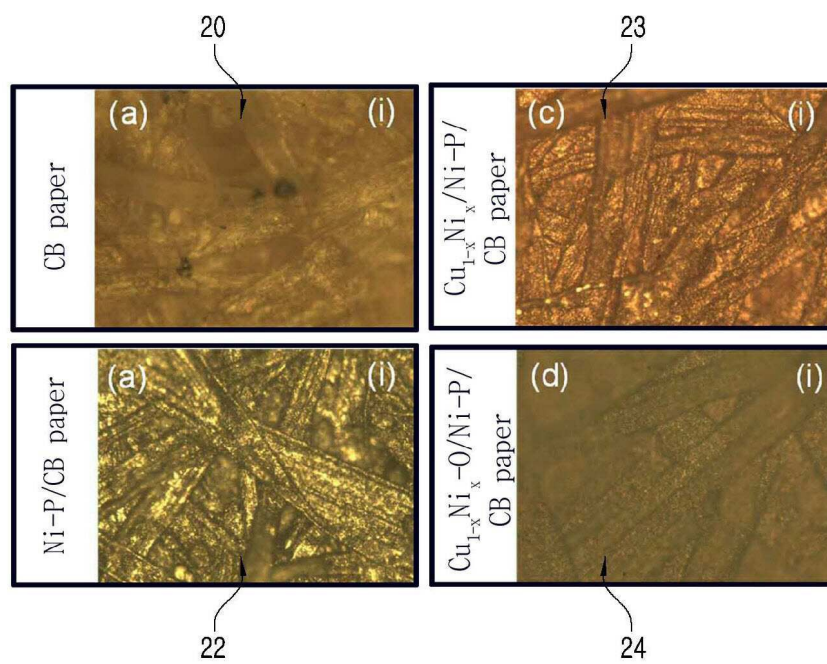
도면4



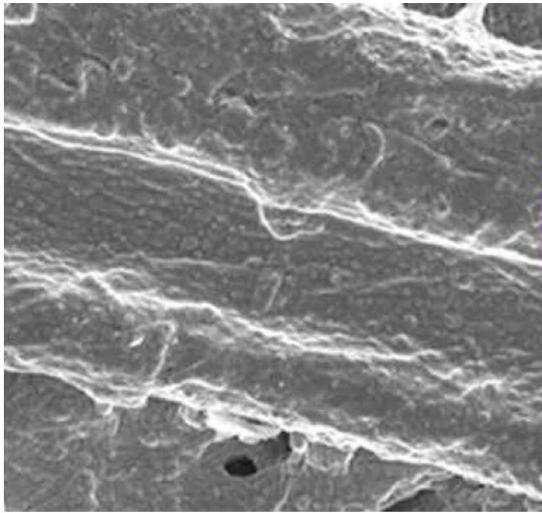
도면5



도면6a

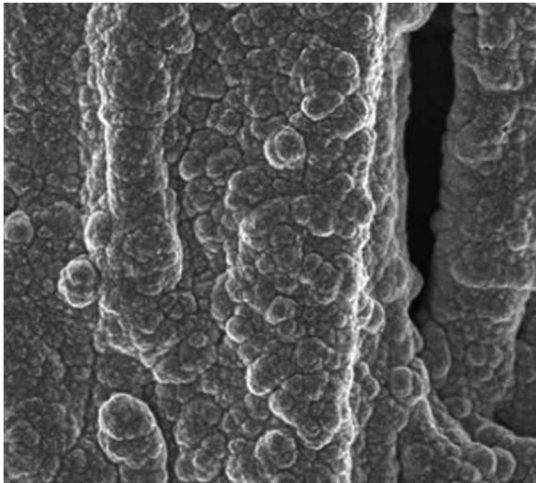


도면6b



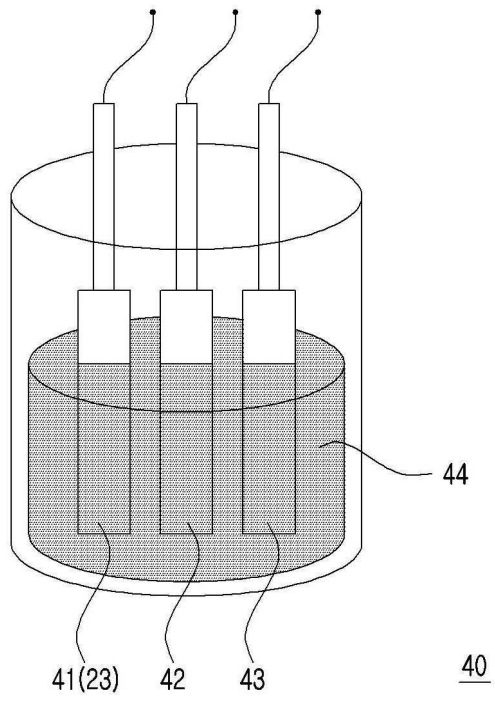
23

도면6c

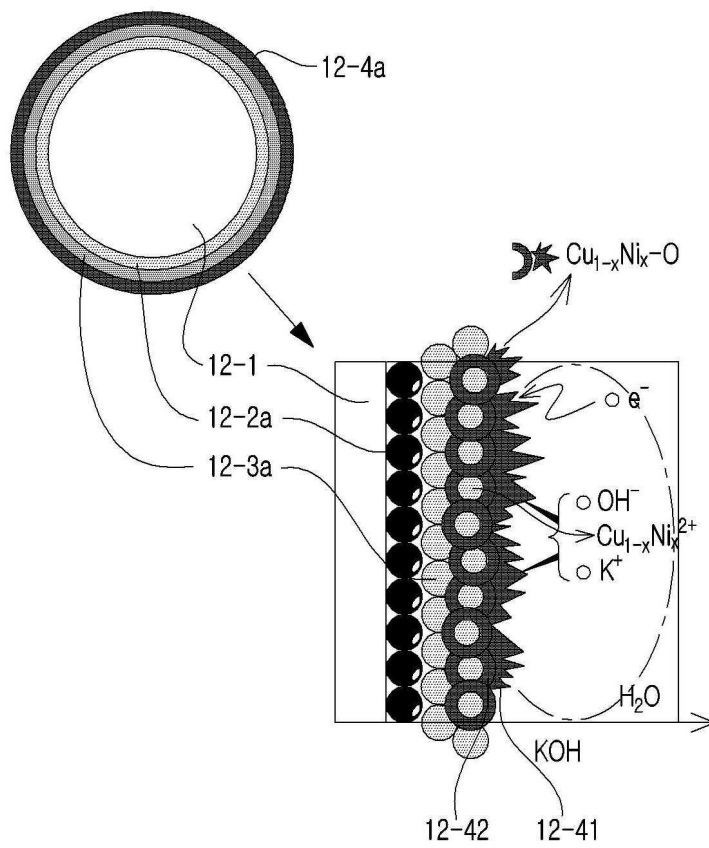


24

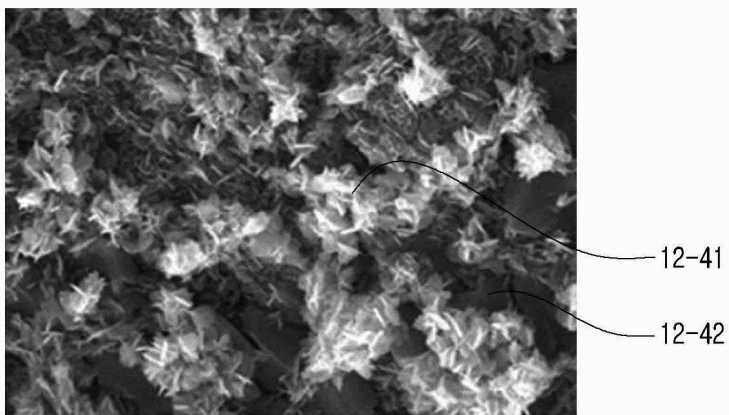
도면7



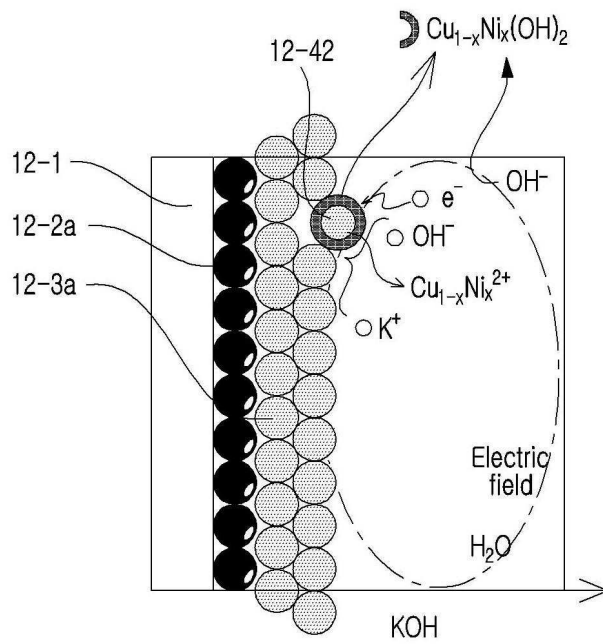
도면8



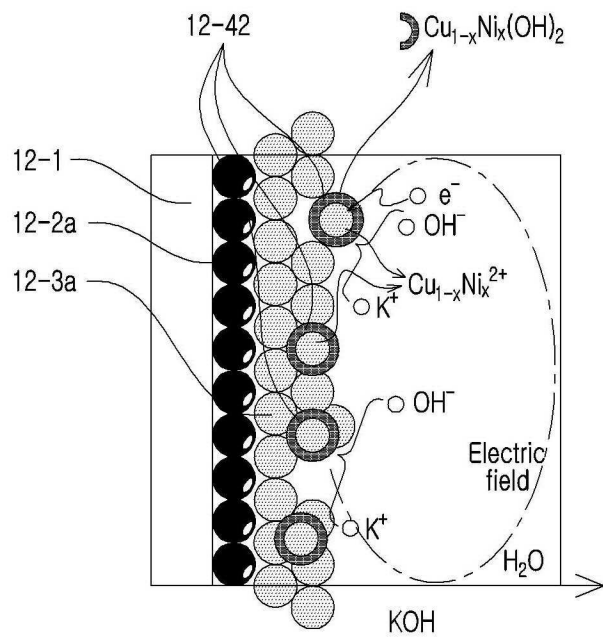
도면9



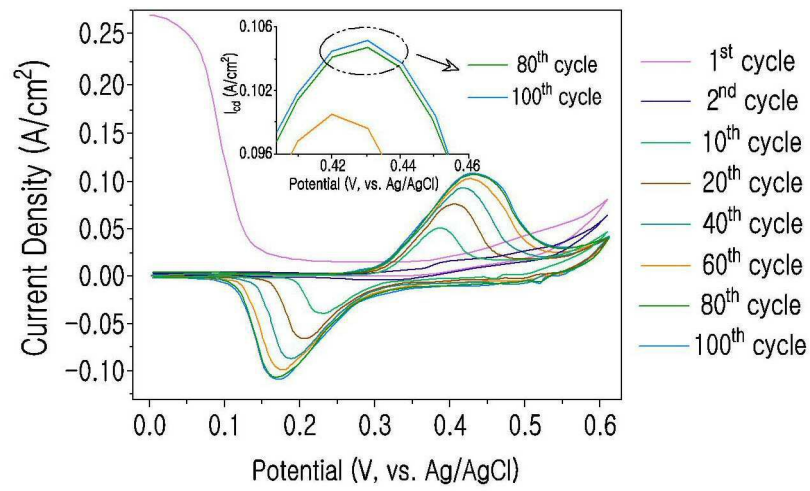
도면10



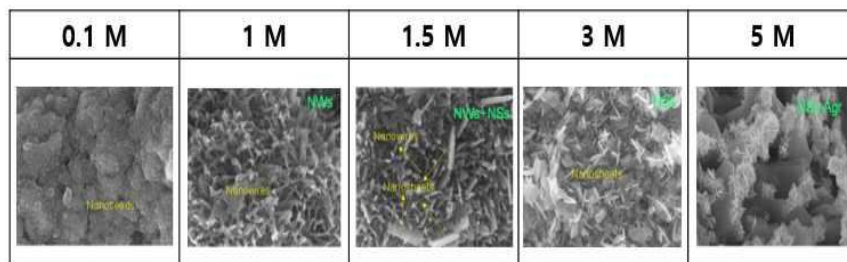
도면11



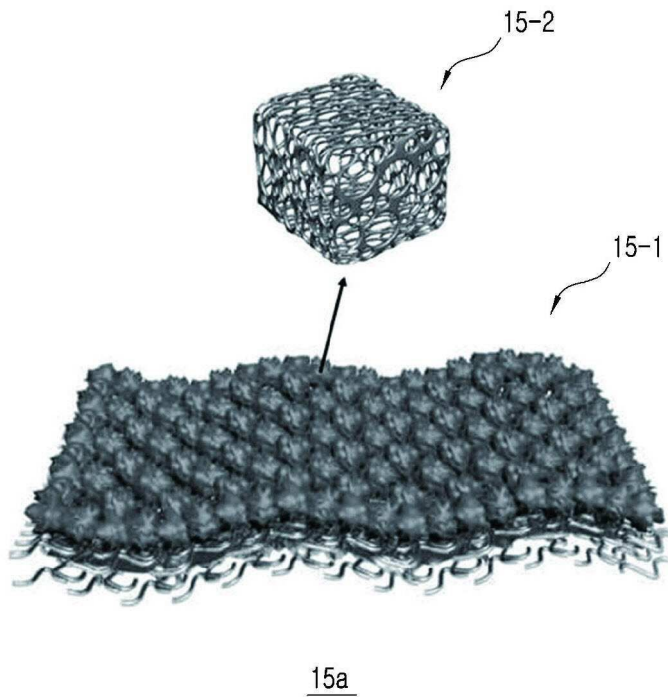
도면12



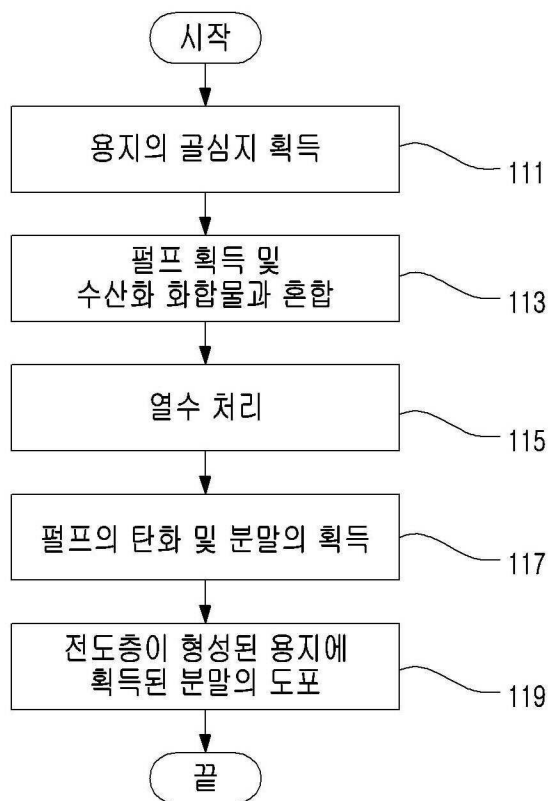
도면13



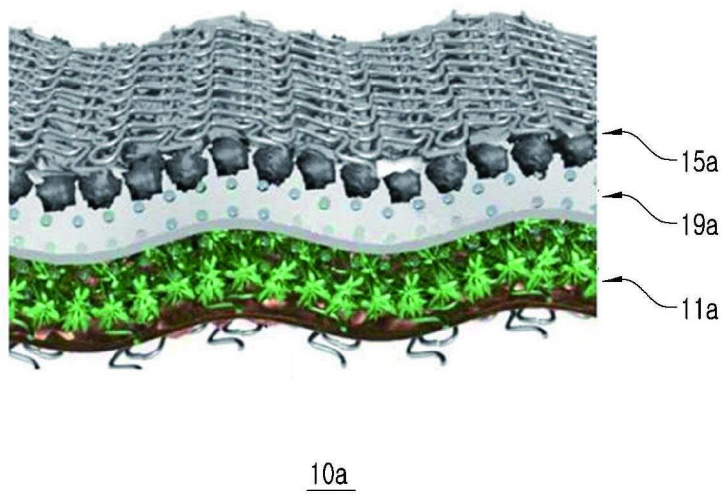
도면14



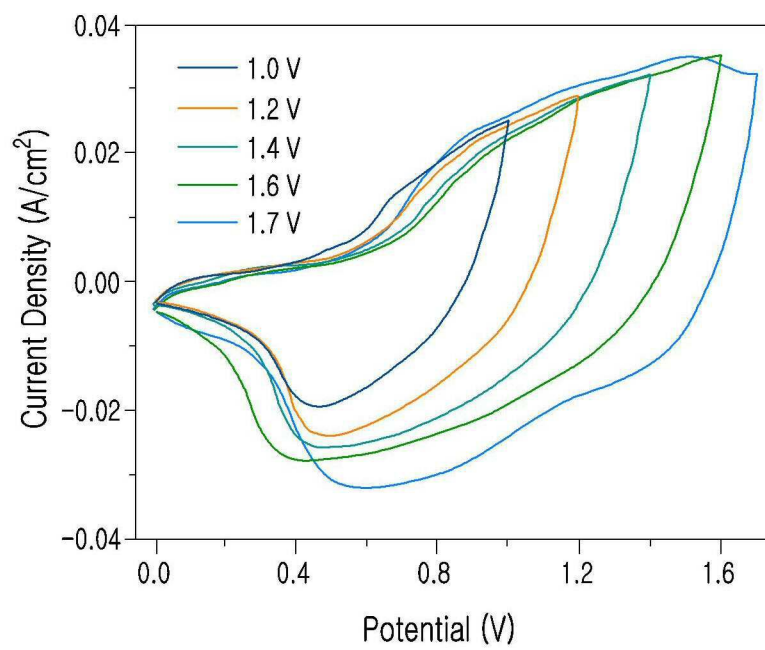
도면15



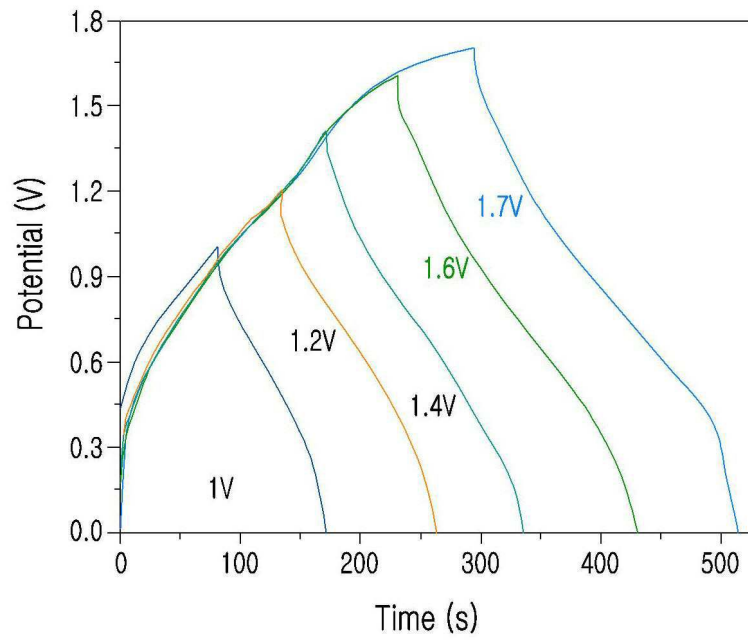
도면16



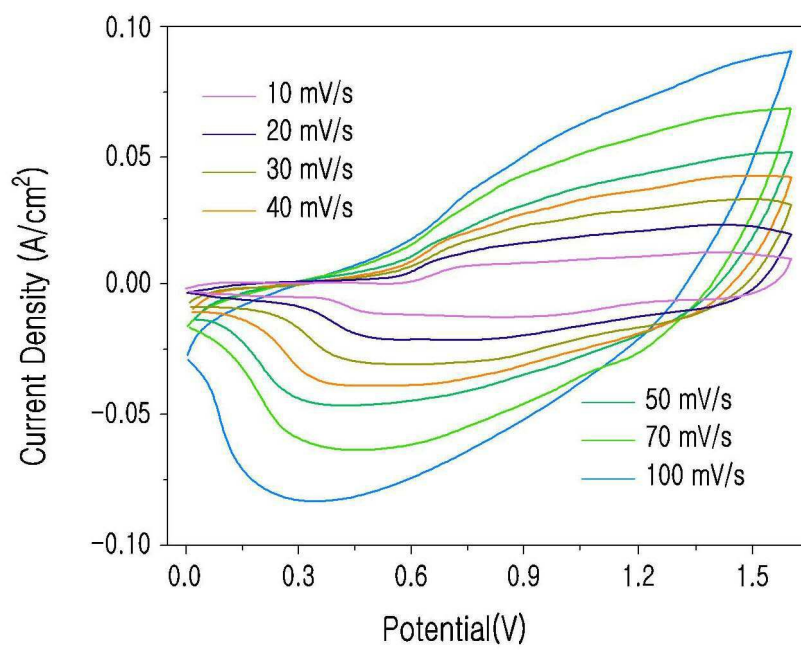
도면17



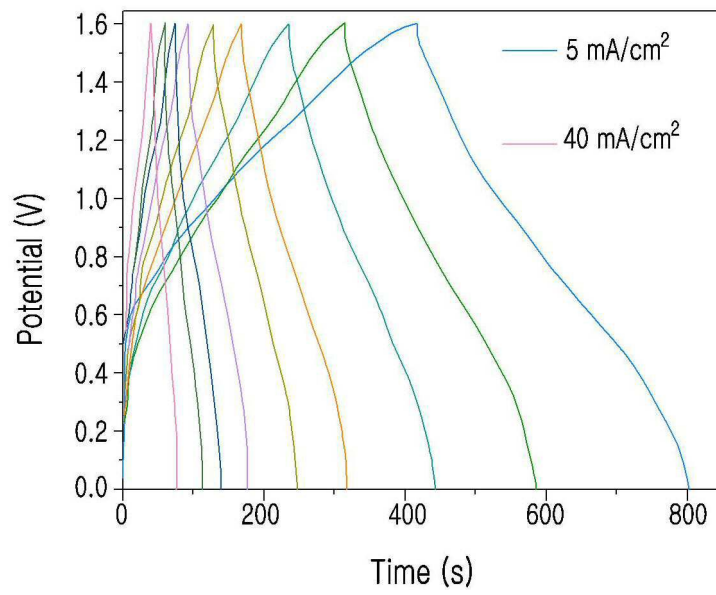
도면18



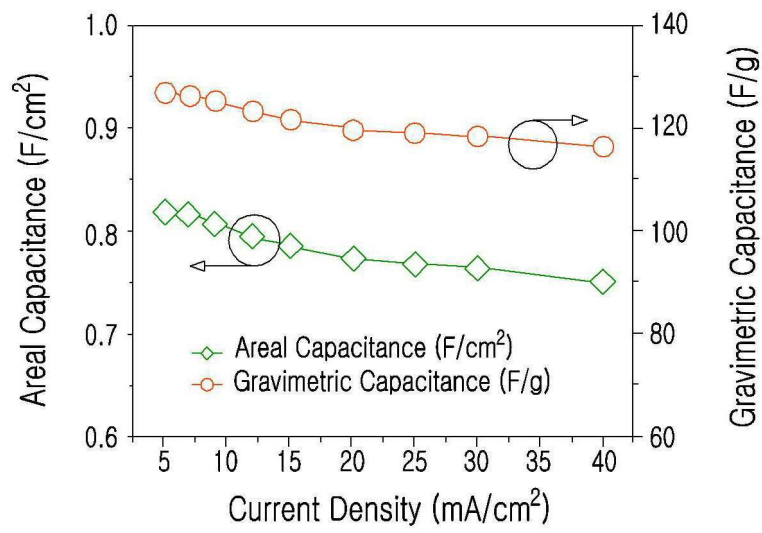
도면19



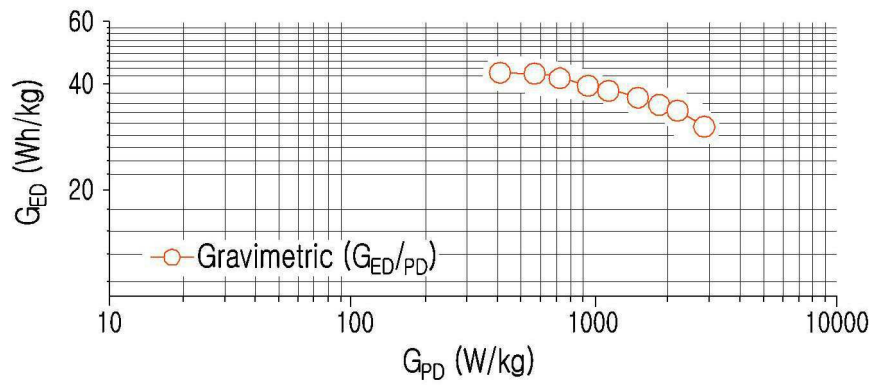
도면20



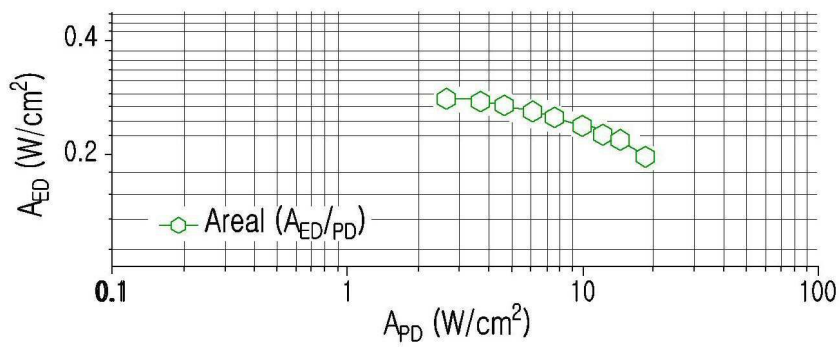
도면21



도면22



도면23



도면24

