



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월28일

(11) 등록번호 10-2814600

(24) 등록일자 2025년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/32 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/32 (2023.08)

C01G 51/82 (2025.01)

(21) 출원번호 10-2024-0027532

(22) 출원일자 2024년02월26일

심사청구일자 2024년02월26일

(56) 선행기술조사문헌

인용발명 1: Wenrui Wu 외 5명, Nanoflower-like $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ grown on nickel foam as binder-free electrode material for asymmetric supercapacitors with high rate*

인용발명 2: K. N. Manukumar 외 4명, Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of SnS nanoparticles: Electrode materials for lithium batteries, photolumine*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

(72) 발명자

진성훈

경기도 성남시 분당구 내정로 55, 301동 2002호

(74) 대리인

차준용

전체 청구항 수 : 총 5 항

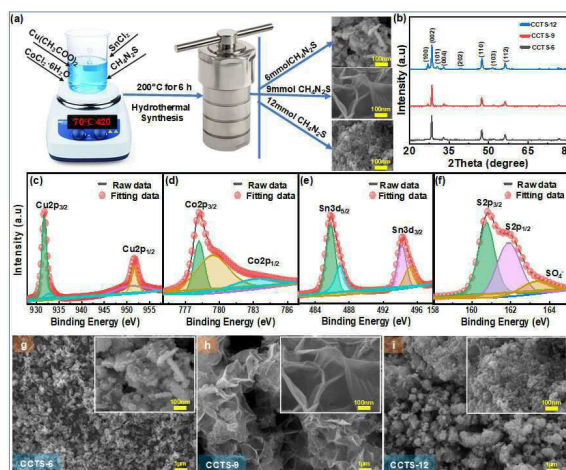
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따르면 티오우레아(thiourea)를 포함하여 수열 합성한 화학식이 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS)인 트리메탈 황화물 나노입자를 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y02E 60/13 (2020.08)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

티오우레아(thiourea)를 포함하여 수열 합성한 화학식이 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS)인 트리메탈 황화물 나노입자를 포함하며,

상기 티오우레아(thiourea)의 농도가 증가함에 따라 $\text{Cu}/(\text{Co}+\text{Sn})$ 비율 값이 낮아지는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티오우레아(thiourea)의 농도는 6 mmol 내지 12 mmol인, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 티오우레아(thiourea)의 농도는 9 mmol인, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 티오우레아(thiourea)의 농도가 9 mmol일 때, 6 mmol 및 12 mmol일 때보다 상기 화학식이 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS)인 트리메탈 황화물 나노입자의 비표면적, 비용량, 에너지 밀도 및 입자 밀도가 더 큰 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 6

제1항 내지 제2항 및 제4항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 슈퍼커패시터용 전극을 포함하는 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전이금속 황화물은 높은 전도성, 큰 전기화학적 활성 부위 및 높은 이론 용량으로 인해 전이금속 산화물에 비해 슈퍼커패시터(SCS)의 성능을 향상시키는 잠재적인 전극 재료로 보고되었다.

[0003] 지구에 풍부한 트리메탈(tri-metallic) 황화물 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS)는 높은 전도성 때문에 슈퍼커패시터(SCS)의 유망한 재료가 될 수 있으며, 트리메탈 양이온의 다중 산화 상태는 보다 풍부한 전기화학적 부위를 제공할 수 있다.

- [0004] 최근에는 3단자 시스템에 의해 CCTS 기반 전극의 전기화학적 성능이 평가되었다. 또한 비대칭 고체 상태 슈퍼커패시터(ASC) 소자의 성능에 대한 CCTS 전극의 형태의 영향이 문헌에 보고되었다.
- [0005] 그러나 문헌에서는 CCTS 기반 전극에 기반한 대칭 고체 상태 슈퍼커패시터(SSC) 소자의 제작 및 이들의 직렬 연결에 대해서는 다루지 않았다. SSC의 성능 향상을 위한 전극 재료 탐색 외에도 새로운 전극 재료 기반 SSC 소자의 열적 신뢰성은 상용화를 위한 필수 연구 중 하나이다.
- [0006] CCTS 나노입자의 수열 합성은 탈이온수 무독성 용매 때문에 경제적으로 실행 가능하고 접근 가능한 방법이다. 수열 합성된 CCTS 입자에 대한 물리적 특성의 영향은 이전에 문헌에서 보고되었다.
- [0007] 그러나 문헌에서는 수열 합성된 CCTS 입자의 결정상, 형태 및 화학적 조성에 대한 티오우레아(thiourea) 농도의 영향과 SC 성능에 대한 영향을 다루지 않았다. 또한 온도 의존적 SSC 성능 역시 문헌에서 다루지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2548031호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면 티오우레아(thiourea)를 포함하여 수열 합성한 화학식이 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS)인 트리메탈 황화물 나노입자를 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.
- [0012] 상기 티오우레아(thiourea)의 농도는 6 mmol 내지 12 mmol인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 티오우레아(thiourea)의 농도가 증가함에 따라 $\text{Cu}/(\text{Co}+\text{Sn})$ 비율 값이 낮아지는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 구체적으로, 상기 티오우레아(thiourea)의 농도는 9 mmol인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 티오우레아(thiourea)의 농도가 9 mmol일 때, 6 mmol 및 12 mmol일 때보다 상기 화학식이 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS)인 트리메탈 황화물 나노입자의 비표면적, 비용량, 에너지 밀도 및 입자 밀도가 더 큰 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 슈퍼커패시터용 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에서는 티오우레아(thiourea) 농도가 결정상, 형태, 수열 합성된 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS) 전극의 원소 조성 및 전기화학적 특성(EC)에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.
- [0018] 구체적으로, 본 발명에서는 수열 합성된 트리메탈 황화물 CCTS 나노입자의 결정상 및 형태에 대한 티오우레아(thiourea) 농도의 영향에 대한 결과를 제공한다.
- [0019] CCTS 전극의 형태 및 화학적 조성이 전기화학적 성능에 미치는 영향을 3-단자(3T) 구성으로 평가했다. 또한 제작된 SSC의 열 안정성을 연구했다.
- [0020] 3단자(3T) 구성에서 Cu가 풍부한 화학 조성 기반 전극을 사용한 층상 구조 형태는 다른 전극보다 높은 EC를 나타낸다.
- [0021] 최대 60℃까지 장치의 열 신뢰성은 단일 대칭 고체 상태 슈퍼커패시터(SSC) 장치에 대한 온도 의존 순환 전압전

류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD) 측정을 통해 실질적으로 검증하였다.

[0022] 최대 $C_p=(251.87\pm30.56)Fg^{-1}$, $E=(89.55\pm10.35)Whkg^{-1}$, $P=(800\pm40.32)Wkg^{-1}$ 및 6분 동안 적색 LED 작동을 포함하여 최대 1.6V까지 확장된 전압 윈도우는 $1Ag^{-1}$ 에서 직렬로 연결된 두 단일 대칭 고체 상태 슈퍼커패시터(SSC)에 대해 달성되며, 이는 CCTS가 SSC를 위한 유망한 전극 재료 중 하나가 될 수 있음을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 수열 합성된 CCTS 나노입자의 결정상 및 형태에 미치는 티오우레아 농도 영향을 나타내는 도면이다: (a) 수열 합성 CCTS 입자의 개략도, (b) 각각 6mmol (CCTS-6), 9mmol (CCTS-9) 및 12mmol (CCTS-12)로 합성된 CCTS 입자의 XRD 패턴, CCTS-9 입자의 원소의 고해상도 코어 레벨 XPS 스펙트럼: (c) Cu, (d) Co, (e) Sn, (f) S, 및 티오우레아의 농도가 다른 합성된 CCTS 입자의 표면 형태: (g) CCTS-6, (h) CCTS-9 및 (i) CCTS-12.

도 2는 티오우레아 9 mmol로 합성한 CCTS 나노입자(CCTS-9)의 스캐닝 서베이 XPS 스펙트럼이다.

도 3은 티오우레아 6 mmol로 합성한 CCTS 나노입자(CCTS-6)의 FE-SEM 이미지 및 EDS이다.

도 4는 티오우레아 9 mmol로 합성한 CCTS 나노입자(CCTS-9)의 FE-SEM 이미지 및 EDS이다.

도 5는 티오우레아 9 mmol로 합성한 CCTS 나노입자(CCTS-9)의 FE-SEM 이미지이다.

도 6은 티오우레아 12 mmol로 합성한 CCTS 나노입자(CCTS-12)의 FE-SEM 이미지 및 EDS이다.

도 7은 티오우레아 농도가 다른 수열합성 CCTS 입자의 비표면적을 나타내는 그래프이다.

도 8은 3단자 전극에서 확인된 CCTS-6 및 CCTS-12 전극의 전기화학 특성 측정에 관한 그래프이다: CCTS-6 전극의 (a) $2\text{ mVs}^{-1} \sim 50\text{ mVs}^{-1}$ 범위의 주사율로 측정된 CV 곡선과 (b) $2\text{ Ag}^{-1} \sim 6\text{ Ag}^{-1}$ 범위의 전류 밀도에서 GCD 곡선, CCTS-12 전극의 (c) $2\text{ mVs}^{-1} \sim 50\text{ mVs}^{-1}$ 범위의 주사율로 측정된 CV 곡선과 (d) $2\text{ Ag}^{-1} \sim 6\text{ Ag}^{-1}$ 범위의 전류 밀도에서 GCD 곡선.

도 9는 3-전극 구성의 CCTS-9 전극의 (a) $5\text{ mVs}^{-1} \sim 50\text{ mVs}^{-1}$ 스캔 속도로 측정된 CV 곡선 및 (b) $2\text{ Ag}^{-1} \sim 6\text{ Ag}^{-1}$ 범위의 전류 밀도에서 GCD 곡선 및 (c) 3-전극 구성의 5 Ag^{-1} 에서 CCTS-9 전극의 5000 GCD 사이클 안정성을 나타내는 그래프이다.

도 10은 (a) 티오우레아 농도가 제조된 CCTS 입자의 화학적 조성에 미치는 영향, 화학적 조성비(Cu/(Co+Sn))가 $2A/g$ 에서 슈퍼커패시터의 성능에 미치는 영향: (b) 비용량(C_p), (c) 에너지 밀도 및 (d) 전력 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 11은 대칭형 고체상 슈퍼커패시터(Solid-State SuperCapacitor, SSCs)에서 CCTS-9 전극의 전기화학적 특성 및 열적 안정성 평가를 나타내는 도면이다: (a) SSCs의 개략도, (b) $5\text{ mVs}^{-1} \sim 50\text{ mVs}^{-1}$ 스캔 속도로 측정된 CV 곡선 및 (c) $1\text{ Ag}^{-1} \sim 5\text{ Ag}^{-1}$ 범위의 전류 밀도에서 측정된 GCD 곡선, (d) 서로 다른 전류 밀도에서 측정된 GCD 곡선에서 추정된 비 정전용량, 각각 단계 크기 10°C 로 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 에서 측정된 SSCs의 (e) 30 mVs^{-1} 에서 온도 의존 CV 곡선 및 (f) 1 Ag^{-1} 에서 온도 의존 GCD 곡선.

도 12는 RED LED 적용을 위한 SSCs의 실제 시연을 나타내는 도면이다: (a) 단일 및 직렬 연결 SSCs의 CV 곡선 비교, (b) 0.0~1.8V 전압 윈도우 범위에서 스캔된 직렬 연결 2SSCs의 CV 곡선, (c) 직렬 연결 SSCs의 스캔 속도 의존적 CV 곡선, (d) 단일 및 직렬 연결 SSCs의 GCD 곡선 비교, (e) 서로 다른 전류 밀도에서 직렬 연결 SSCs의 GCD 곡선 및 (f) 직렬 연결 SSCs의 라곤 플롯(삽입은 6분 동안의 CCTS 전극 기반 직렬 연결 SSCs의 RED LED 성장 시연임).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상

의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

- [0025] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분 및 반응 조건을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치 범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터용 전극은 티오우레아(thiourea)를 포함하여 수열 합성한 화학식이 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS)인 트리메탈 황화물 나노입자를 포함한다.
- [0029] 상기 티오우레아(thiourea)의 농도는 6 mmol 내지 12 mmol인 것을 특징으로 하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 구체적으로, 상기 티오우레아(thiourea)의 농도는 9 mmol인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 티오우레아(thiourea)의 농도가 증가함에 따라 $\text{Cu}/(\text{Co}+\text{Sn})$ 비율 값이 낮아지는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 상기 티오우레아(thiourea)의 농도가 9 mmol일 때, 6 mmol 및 12 mmol일 때보다 상기 화학식이 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS)인 트리메탈 황화물 나노입자의 비표면적, 비용량, 에너지 밀도 및 입자 밀도가 더 큰 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 슈퍼커패시터용 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [0035] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0037] 실험
- [0038] 서로 다른 티오우레아 농도를 갖는 CCTS 입자의 수열 합성 공정은 우선, 2mmol $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1mmol SnCl_2 및 서로 다른 농도(6, 9 및 12mmol)의 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 를 테프론 라이너에서 63ml 탈이온수에 첨가하고 자기 교반 하에 70℃에서 30분 동안 핫 플레이트에 유지하여 균질한 용액을 얻었다. 그 후, 오븐에서 200℃에서 6시간 동안 수열 반응을 수행했다. 6mmol, 9mmol 및 12mmol 티오우레아 농도로 합성된 CCTS 입자는 본 발명에서 CCTS-6, CCTS-9 및 CCTS-12로 표시된다.
- [0039] 서로 다른 티오우레아 농도를 갖는 CCTS 입자의 수열 합성에 대한 내용은 이하에서 더 자세히 설명하도록 한다.
- [0040] 또한, SC 및 물리적 및 전기화학적 특성(EC)을 위한 CCTS 전극의 보다 자세한 제조 방법은 하기와 같다.
- [0042] 재료 및 방법
- [0043] 지구에 풍부한 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS) 나노입자는 2mmol의 구리 아세테이트 모노하이드레이트($\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, alfa aesar), 1mmol의 이염화 코발트 육수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACS, 98.0-102.0%, alfa aesar), 1mmol의 주석 클로라이드(SnCl_2 , 시그마-알드리치), 6mmol의 티오우레아($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, alfa aesar) 초기 전구체를 테프론 라이너에서 63ml의 탈이온수(DI수)에 첨가했다. 이러한 전구체 혼합물을 자기 교반 하에 70℃에서 30분 동안 유지하여 균질한 용액을 얻었다.
- [0044] 그런 다음, 7ml의 MEA 복합제를 균질한 용액에 한 방울씩 첨가하여 용액 내에서 양이온과 음이온의 조절을 촉진하는 pH 값을 증가시켰다. 테프론 라이너는 스테인리스 스틸 오토클레이브로 전달되고, 오토클레이브는 적절하게 밀봉되었고, 수열 반응은 200℃에서 6시간 동안 유지되었다. 반응 완료 후, 용액은 자연적으로 실온으로 냉각시켰다. 용액을 IPA/DI 물로 3회 세척하여 불순물을 제거했다. 최종 생성물을 60℃의 진공 하에서 6시간 동안

건조시켜 CCTS 나노입자를 얻었다. 유사하게, 동일한 합성 프로토콜을 사용하여 9mmol 및 12mmol과 같은 티오우레아 농도가 CCTS 나노입자의 상 형성, 형태 및 원소 조성에 미치는 영향을 연구했다.

[0045] 6mmol, 9mmol 및 12mmol 티오우레아 농도 기반 합성 CCTS 입자 샘플 코드는 본 발명에서 각각 CCTS-6, CCTS-9 및 CCTS-12로 표시된다. 합성된 50mg CCTS 나노입자를 1ml 에탄올에 분산시키고 30분 동안 초음파 처리하여 균질한 페이스트를 얻었다.

[0047] 특성

[0048] 합성된 나노 입자의 상 형성을 조사하기 위해 X-선 회절(XRD, Rigaku, smart Lab)이 사용되었다. XRD는 Cu K α 방사선($\lambda = 1.54\text{\AA}$) 조사를 사용하여 20° - 80° 의 2-theta 스캔 범위에서 수행되었다. X-선 광전자 분광법(XPS, PHI 5000 Versa Probe ii)은 제조된 CCTS 시료의 화학적 조성과 구성 원소의 원자가 상태에 대한 값을 결정했다. 제조된 CCTS 나노 입자의 표면 형태는 FEG-SEM(JEOL, EDS-7800F)을 사용하여 측정되었다. 합성된 나노 입자의 에너지 분산 분광법(EDS, JEOL, EDS-7800F) 측정은 화학적 조성을 정량화하기 위해 수행되었다. 제조된 CCTS 시료의 표면적은 2020 마이크로 metrics(Quantchrome, Autosorb IQ2) 시스템을 사용하여 확인하였다.

[0050] 고체상 대칭 슈퍼커패시터(SSCs)의 제조

[0051] 온도 의존적 전기화학 성능 및 RED-LED의 실용적 실증을 위해 PVA-KOH 겔 전해질을 사용한 SSC에서 CCTS-9 기반 전극(양극 및 음극)을 검사했다. 겔 전해질을 제조하기 위해 PVA 2g을 DDW 20 mL에 85°C 에서 12시간 동안 연속 교반 하에 용해시켰다. 이후, DDW 3 mL에 KOH 2g을 용해시켜 PVA 용액에 혼합하고 85°C 에서 2시간 동안 교반하여 균질한 용액을 만들었다. 이후, 동일한 전극 2개를 겔 전해질에 담갔다. 다음으로 전해질이 블렌딩된 전극을 여과지로 분리하고 테프론 테이프로 밀봉했다. 제작된 SSC는 실온에서 8시간 동안 압력 하에서 건조시켰다. 2SSC를 직렬 연결로 조립하고 제작된 소자의 전기화학적 특성을 측정했다.

[0053] 전기화학 측정

[0054] CCTS 전극의 전기화학적 성능은 전기화학적 워크스테이션 컴팩트 상태 IVIUM Technologies를 사용하여 2 MKOH 전해질에서 3전극 구성을 사용하여 체계적으로 연구되었다. CCTS 전극에는 작업 전극으로 니켈 폼, 상대 전극으로 백금, 기준 전극으로 포화 칼로멜 전극(SCE)이 각각 로드되었다. 순환 전압전류법(CV) 측정은 3-T 구성(vs. SCE)에서 0~-0.4V의 전위창을 갖는 $2\sim 50\text{ mVs}^{-1}$ 스캔 속도 범위에서 수행되었다. 정전류 충방전(GCD) 테스트는 $2\sim 6\text{ mAcm}^{-2}$ 범위의 전류 밀도로 얻어졌다. 순환 전압전류법(CV) 측정은 SSC(2-T 조립)에서 0~1.8V의 전위창을 갖는 $5\sim 50\text{ mVs}^{-1}$ 스캔 속도 범위에서 수행되었다. CCTS-9 전극 기반 SSC의 30 mVs^{-1} 에서 온도 의존적 CV 측정 및 2Ag^{-1} 에서 GCD 시험은 핫 플레이트를 사용하여 10의 스텝 크기로 20°C 에서 60°C 까지 수행되었다.

[0056] 실험 결과

[0057] CCTS 나노입자의 수열 합성에 대한 개략도는 도 1a에 나와 있다. 합성된 CCTS 입자의 XRD 패턴은 도 1b에 나와 있다.

[0058] XRD 패턴의 모든 회절 피크는 합성된 CCTS 입자의 울츠자이트(wurtzite) 및 스테네이트(stannate) 상(JCPDF NO: 26-0513)과 일치한다. 또한 CCTS-6, CCTS-9 및 CCTS-12와 같은 티오우레아 농도에서 피크 강도(100), (101) 및 (103)이 증가하여 합성된 CCTS 입자의 울츠자이트(wurtzite) 상 함량이 증가함을 시사한다.

[0059] 울츠자이트(wurtzite) 상의 형성은 MEA의 강력한 킬레이트화 능력에 의해 영향을 받는 표면 에너지의 감소와 상대적으로 낮은 수열 반응 온도(200°C)에 기인할 수 있다. 티오우레아 농도에 따른 울츠자이트(wurtzite) 상의 함량 증가는 안정화제/티오우레아 농도의 중간 복합체의 배위 특성을 조정한 운동 제어 과정에서 기인한 것일 수 있다.

[0060] 쉐러(Scherrer) 공식에 따라 계산된 합성된 CCTS 나노입자의 평균 결정자 크기는 CCTS-6, CCTS-9 및 CCTS-12에 대해 각각 15, 20 및 25 nm 이다.

[0061] CCTS-9의 스캐닝 서베이 XPS 스펙트럼은 각 구성 요소를 나타낸다(도 2). 합성된 CCTS-9의 구성 요소(Cu2p, Co2p, Sn3d 및 S2p)의 피팅된 코어 레벨 XPS 스펙트럼은 두 개의 이중선을 나타낸다(도 1(c-f)).

[0062] CCTS-9에 대한 Cu2p($\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$, $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$), Co2p($\text{Co}2\text{p}_{3/2}$), Sn3d($\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$) 및 S($\text{S}2\text{p}_{3/2}$, $\text{S}2\text{p}_{1/2}$)의 이중선 사이의 피크 차이는 각각 19.68 eV , 14.42 eV , 8.58 eV 및 1.12 eV 이다. XPS 분석은 CCTS-9에서 Cu^{1+} , Co^{2+} , Sn^{4+} 및 S^{2-} 원자의

상태를 나타낸다.

[0063] CCTS 입자의 형태에 대한 티오우레아 농도의 영향을 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 조사했다(도 1(g-i), 도 3 내지 도 6). 합성된 CCTS 입자의 플레이크/페탈, 구형 입자를 갖는 층상 구조 및 구형 형태를 각각 CCTS-6(도 1g, 도 3), CCTS-9(도 1h, 도 4 내지 도 5) 및 CCTS-12(도 1i 및 도 6)에 대해 관찰했다.

[0064] 안정제, 양이온 및 서로 다른 티오우레아 농도 사이의 중간 복합체 형성의 서로 다른 배위 특성은 서로 다른 형태의 CCTS 입자에 기인하는 핵 생성 속도의 제어로 이어진다. 합성된 CCTS 입자의 에너지-분산 X선 스펙트럼(EDS, 도 3(g-i), 도 4(g-i), 도 6(g-i))는 표 1, 표 2 및 표 3에 나열되어 있다.

표 1

Elements	Point-1	Point-2	Point-3	Average	Cu/(Co+Sn)	S/(Co+Cu+Sn)
Cu	26.41	26.25	26.5	26.38±0.10	0.941±0.012	0.837±0.014
Co	15.08	14.42	15.09	14.86±0.31		
Sn	13.05	13.37	13.09	13.17±0.14		
S	45.46	45.96	45.32	45.58±0.27		

[0065]

표 2

Elements	Point-1	Point-2	Point-3	Average	Cu/(Co+Sn)	S/(Co+Cu+Sn)
Cu	25.59	24.42	24.06	24.69±0.65	0.921±0.27	0.94±0.012
Co	14.18	14.07	13.24	13.83±0.41		
Sn	12.16	13.03	13.7	12.96±0.63		
S	48.07	48.48	49	48.51±0.38		

[0066]

표 3

Elements	Point-1	Point-2	Point-3	Average	Cu/(Co+Sn)	S/(Co+Cu+Sn)
Cu	22.42	22.52	23.43	22.79±0.45	0.906±0.31	1.086±0.40
Co	13.28	14.49	13.16	13.64±0.60		
Sn	12.05	11.37	11.09	11.50±0.40		
S	52.25	51.62	52.32	52.06±0.31		

[0067]

[0069] 각각 CCTS-6, CCTS-9 및 CCTS-12에 대해 Cu-풍부, S-결핍, Cu-결핍, Co-풍부 및 S-풍부 원소 조성이 관찰되었다. 3-전극 구성에서 SC의 EC(도 8 및 도 9)에 대한 CCTS 전극 형태의 영향 및 전기화학적 매개변수의 해당 원

시 데이터는 표 4에 나와 있다. 최대 비용량($C_p=751\pm38.98\text{Fg}^{-1}$), 에너지 밀도($E=16.69\pm1.65\text{Whkg}^{-1}$) 및 전력 밀도($P=500.90\pm32.92\text{Wkg}^{-1}$) 값은 2Ag^{-1} 에서 다른 전극과 비교하여 CCTS-9 전극에서 관찰되었다(표 4).

표 4

Sample	Cu/(Co+Sn) ratio	Current density (A/g)	Specific Capacitance (F/g)	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)
CCTS-6	0.941 $\pm$ 0.012	2	322.22 $\pm$ 18.84	7.16 $\pm$ 0.91	444 $\pm$ 25.41
		3	250 $\pm$ 14.61	5.55 $\pm$ 0.63	666.67 $\pm$ 38.98
		4	177.77 $\pm$ 10.32	3.95 $\pm$ 0.45	888.88 $\pm$ 42.95
		5	152.65 $\pm$ 12.61	3.39 $\pm$ 0.32	1040.23 $\pm$ 64.96
		6	145.56 $\pm$ 8.93	3.10 $\pm$ 0.23	1150.55 $\pm$ 57.9
CCTS-9	0.921 $\pm$ 0.27	2	751 $\pm$ 38.98	16.69 $\pm$ 1.65	500.90 $\pm$ 32.92
		3	510.81 $\pm$ 22.34	11.35 $\pm$ 0.86	648.64 $\pm$ 35.34
		4	378.37 $\pm$ 14.28	8.40 $\pm$ 0.74	864.86 $\pm$ 25.85
		5	297.29 $\pm$ 11.24	6.60 $\pm$ 0.68	1251.77 $\pm$ 43.5
		6	269.45 $\pm$ 12.84	5.76 $\pm$ 0.45	1297.29 $\pm$ 68.75
CCTS-12	0.906 $\pm$ 0.31	2	575 $\pm$ 20.26	12.77 $\pm$ 0.86	400 $\pm$ 38.82
		3	352.5 $\pm$ 16.78	7.83 $\pm$ 0.74	600 $\pm$ 40.68
		4	230 $\pm$ 15.44	5.11 $\pm$ 0.54	800 $\pm$ 30.35
		5	175 $\pm$ 10.56	3.88 $\pm$ 0.48	1000 $\pm$ 34.89
		6	150 $\pm$ 9.36	3.33 $\pm$ 0.38	1200 $\pm$ 44.56

[0070]

[0072]

문헌에 따르면, 원소 조성 및 그 비율, 형태, 전기 전도도, 결정 구조, 2차 상 및 전극 물질의 비표면적이 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능에 영향을 미침을 알 수 있다.

[0073]

CCTS 입자의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 사용하여 조사하였다. 합성된 CCTS 입자의 N_2 흡착-탈착 등온선 데이터는 도 7에 나와 있다. 추정된 비표면적은 CCTS-6, CCTS-9 및 CCTS-12에 대해 각각 17 m^2/g , 24 m^2/g 및 19 m^2/g 이었다.

[0075]

SSCs에서 CCTS 기반 전극의 전기화학 특성

[0076]

준비된 CCTS 전극의 전기화학적 특성(ECC)은 2M KOH 전해질 용액에서 3-전극 구성으로 순환 전압전류법(CV) 및 GCD 테스트에 의해 평가되었다. 측정된 CV 곡선은 -0.4V에서 0V까지의 CCTS 전극의 전압 윈도우와 CCTS 전극의 전기 이중층 정전용량 및 의사 정전용량 거동을 나타내는 준직사각형 형상을 보여준다. CV 곡선은 스캔 속도가 증가함에 따라 전류가 증가하고 곡선의 모양은 변하지 않음을 보여주며, 이는 CCTS 전극의 좋은 ECC를 나타낸다(도 8 및 도 9). GCD 곡선은 전극의 외부 활성 표면에만 제한된 전해질 이온의 확산으로 인해 전류 밀도가 증가함에 따라 CCTS 전극의 방전 시간이 점차 감소함을 나타낸다(도 8 및 도 9). CCTS 전극의 특정 정전용량(C_p , Fg^{-1}), 에너지 밀도(E , Wh/Kg) 및 전력 밀도(P , W/Kg.)는 식 1-3을 사용하여 GCD로부터 추정된다:

$$\text{Specific capacitance (C}_p\text{)} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta v} \quad (1)$$

$$\text{Energy density (E)} = \frac{0.5 \times C_s \times \Delta V^2}{3.6} \quad (2)$$

$$\text{Power density (P)} = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (3)$$

[0077]

[0078] 여기서 I는 인가전류(mA), δt 는 방전시간(s), m은 활성물질의 질량(mg), δV 는 전위차(V)를 나타낸다. CCTS-6, CCTS-9, CCTS-12 전극의 질량은 각각 약 8.8mg, 9.2mg, 10mg이다.

[0079]

Cu/(Co+Sn) 비율 변화는 상이한 초기 티오우레아 농도로 합성된 CCTS 입자에서 관찰되었다(도 10a). 특정 커패시턴스(C_p), 에너지 밀도(E) 및 전력 밀도(P)와 같은 전기화학적 파라미터에 대한 Cu/(Co+Sn) 비율의 영향이 중요하다(도 10). 다른 전극에 비해 더 높은 CCTS-9의 전기화학적 파라미터는 원소 조성비의 변화(도 10a), 더 높은 비표면적(도 7) 및 5Ag⁻¹에서 5000 GCD 사이클 후 이들의 전기 전도도 72%의 C_p 값 유지로 인한 것일 수 있다(도 9).

[0081]

슈퍼커패시터의 열적 안정성

[0082]

전극 재료와 고분자 겔 전해질의 고유 특성은 제작된 슈퍼커패시터의 열적 안정성에 영향을 미친다. 상기 용융 또는 분해 온도를 포함한 전극 재료의 열적 특성은 열적 안정성에 영향을 미칠 수 있다.

[0083]

그러나, CCTS 전극 재료는 더 높은 용융 또는 분해 온도를 가지며 큰 열화 없이 더 높은 작동 온도를 견딜 수 있다.

[0084]

따라서 작동 온도의 증가에 따른 PVA-KOH 겔 전해질의 이온 전도도의 감소는 CCTS 전극 기반 슈퍼커패시터의 열적 불안정성을 유발할 수 있다. 또한, 산소 및 물과 같은 불순물의 존재는 또한 이러한 겔 전해질의 열적 안정성에 영향을 미친다.

[0085]

이러한 불순물은 전극 반응을 촉매하여 겔 전해질의 분해를 유도하는 것으로 판단된다. 이들 외에도 전극 재료 및 고분자 겔 전해질 호환성은 열적 안정성에 중요한 요소이다. 비호환성 재료는 상승된 온도에서 박리, 팽윤 또는 화학 반응을 경험하여 슈퍼커패시터의 전반적인 안정성을 손상시킬 수 있다. 전극 재료와 고분자 전해질 사이의 계면 저항은 방열 및 열적 안정성에 영향을 미칠 수 있다.

[0086]

낮은 저항을 갖는 잘 형성된 계면은 효율적인 열 전달을 촉진하고 슈퍼커패시터의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다. 열적으로 안정한 재료를 사용하는 슈퍼커패시터 구성요소의 적절한 캡슐화는 외부 온도 변화로부터 보호하여 전체적인 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0087]

전극 재료와 고분자 전해질의 특정한 조합뿐만 아니라 전체적인 장치 설계 및 제조 공정이 슈퍼커패시터의 열적 안정성을 결정하는 데 중요한 역할을 한다는 것에 주목할 필요가 있다.

[0088]

이러한 요소의 최적화는 향상된 열적 성능 및 신뢰성으로 이어져 상승된 온도에서도 장치의 장기적인 안정성 및 안전한 작동을 보장할 수 있다.

[0090]

도 11a는 CCTS-9 전극과 2M KOH-PVA 겔 전해질로 제작된 두 개의 말단 대칭 고체 상태 슈퍼커패시터(SSC)의 개략도를 보여준다.

[0091]

SSC의 측정된 CV 및 GCD 곡선은 도 11b 및 도 11c에 표시된다. CV 곡선의 유사 직사각형(quasi-rectangular) 모양은 전극 재료의 의사 정전용량 거동을 나타낸다.

[0092]

다른 전류 밀도에서 GCD 곡선으로부터 추정된 C_p 값은 도 11d에 나와 있다. 계산된 C_p , E 및 P 값은 표 5에 나

와 있다.

[0093] 3-전극 구성 및 SSC(또는 ASC)를 위한 바이메탈 및 트리메탈 황화물 기반 전극의 EC 진행 상황은 표 6에 요약되어 있다. 열 안정성은 SSC의 장점 중 하나이다.

[0094] CCTS 전극 기반 SSC의 온도 의존적 CV 및 GCD 특성은 스텝 크기 10℃에 대해 20℃에서 60℃의 온도 범위에서 평가되었다(도 11(e-f)). CV 및 GCD 곡선 아래의 면적 감소는 열판 온도의 상승에 따른 EC(Cp, E 및 P)의 악화를 나타낸다(표 7).

표 5

Current density (A/g)	Specific Capacitance (F/g)	Energy Density (Wh/kg)	Power Density (W/kg)
1	273.17±15.73	24.28±2.24	419.78±19.78
2	188.53±11.56	16.75±1.13	839.56±39.56
3	151.60±9.76	13.47±0.79	1259.34±59.34
4	131.42±7.17	11.68±0.63	1679.12±79.12
5	111.50±8.46	9.91±0.66	2098.90±98.90

[0095]

표 6

Electrode materials [↙]	Working potential (V) [↙]	Specific Capacitance (F/g)@ A/g [↙]	Energy Density (Wh/kg) [↙]	Power Density (W/kg) [↙]	Ref [↙]
3T-terminal configuration [↙]					
Cu ₂ CoSnS ₄ [↙]	-0.4 [↙]	751±38.98@2A/g [↙]	16.69±1.65 [↙]	500.90±32.92 [↙]	* this work [↙]
Cu ₂ CoSnS ₄ [↙]	0.5 [↙]	393.5 @0.5A/g [↙]	[↙]	[↙]	[3] [↙]
Cu ₂ SnS ₃ [↙]	0.7 [↙]	406@1A/g [↙]	85.6 [↙]	720 [↙]	[7] [↙]
Cu ₂ ZnSnS ₄ [↙]	-0.95 [↙]	1443 @4.7 A/g [↙]	[↙]	[↙]	[8] [↙]
Cu ₂ ZnSnS ₄ [↙]	0.6 [↙]	165.04@1A/g [↙]	5.73 [↙]	3124.99 [↙]	[9] [↙]
Cu ₂ ZnSnS ₄ [↙]	-1.0 [↙]	271@3A/g [↙]	364 [↙]	1750 [↙]	[10] [↙]
Symmetric or asymmetric - solid-state supercapacitors (SSCs/ASCs) [↙]					
Cu ₂ CoSnS ₄ / / Cu ₂ CoSnS ₄	0-0.8 [↙]	(273.17±15.73)@ 1A/g [↙]	24.28±2.24 [↙]	419.78±19.78 [↙]	* this work [↙]
2CCTS-based SSCs	1.6 [↙]	(251.87±16.46) @1A/g [↙]	89.55±10.35 [↙]	800±40.32 [↙]	* this work [↙]
Cu ₂ NiSnS ₄ // AC (ASCs) [↙]	1.6 [↙]	132 @0.5A/g [↙]	41.25 [↙]	750 [↙]	[11] [↙]
Cu ₂ CoSnS ₄ / /AC (ASCs) [↙]	1.5 [↙]	422.09 @1A/g [↙]	131.90 [↙]	749.98 [↙]	[1] [↙]

[0096]

표 7

Temperature (°C) [↙]	Specific Capacitance (F/g) [↙]	Energy Density (Wh/kg) [↙]	Power Density (W/kg) [↙]
20 [↙]	163.00±10.86 [↙]	14.48±1.32 [↙]	1043.2±30.76 [↙]
30 [↙]	144.38±9.65 [↙]	12.83±0.98 [↙]	1074.45±38.79 [↙]
40 [↙]	112.46±±7.24 [↙]	9.99±± 0.90 [↙]	1160.87±40.32 [↙]
50 [↙]	85.86±5.86 [↙]	7.63±0.65 [↙]	1308.34±54.78 [↙]
60 [↙]	61.92±5.04 [↙]	5.50±0.42 [↙]	1651.2±45.92 [↙]

[0097]

[0099]

겔 전해질의 이온 전도도 감소와 CCTS 입자의 응집은 SSC의 EC 감소의 가능한 원인이 될 수 있다. 열적으로 안정한 재료를 사용하여 슈퍼커패시터 구성요소를 적절하게 캡슐화하면 외부 온도 변화로부터 보호되어 전체적인 열 안정성이 향상된다. 전극 재료와 고분자 전해질의 특정한 조합뿐만 아니라 전체적인 장치 설계 및 제조 프로세스는 슈퍼커패시터의 열 안정성을 결정하는 데 중요한 역할을 한다는 점에 특징이 있다.

[0100] 직렬 연결 2-SSC의 측정된 CV 및 GCD는 도 12(a-e)에 표시된다. 직렬 연결 SSC의 라곤 플롯(Ragone plot)은 도 12f에 표시되며 원시 데이터는 표 8에 나타난다. 단일 SSC(또는 직렬 연결 SSC)의 작동 전압 창은 0.8(또는 1.6V)이다. 단일 SSC(또는 직렬 연결 SSC)의 경우 최대 $C_p=(273.17\pm15.73)$ 또는 $(251.87\pm16.46)Fg^{-1}$, $E=(24.28\pm2.24)$ 또는 $(89.55\pm10.35)Whkg^{-1}$, $P=419.78\pm19.78$ 또는 $(800\pm40.32)Wkg^{-1}$ 은 단일 SSC(또는 직렬 연결 2-SSC)의 경우 6분 이상 빨간색 LED(SI에 포함된 해당 비디오)를 점등하기 위해 직렬로 3-SSC 장치를 조립하여 실제 적용에서 사용 가능성을 보여주었다(도 12f 삽입).

표 8

Current density (A/g) ^a	Specific Capacitance (F/g) ^a	Energy Density (Wh/kg) ^a	Power Density (W/kg) ^a
1 ^a	251.87±16.46 ^a	89.55±10.35 ^a	800±40.32 ^a
2 ^a	240±14.76 ^a	85.33±9.54 ^a	1625.39±56.46 ^a
3 ^a	232.5±11.90 ^a	82.66±9.00 ^a	2306.97±78.65 ^a
4 ^a	225±9.84 ^a	80.20±8.50 ^a	3096.77±105.48 ^a
5 ^a	215.62±8.96 ^a	76.66±7.80 ^a	3833.33±152.64 ^a

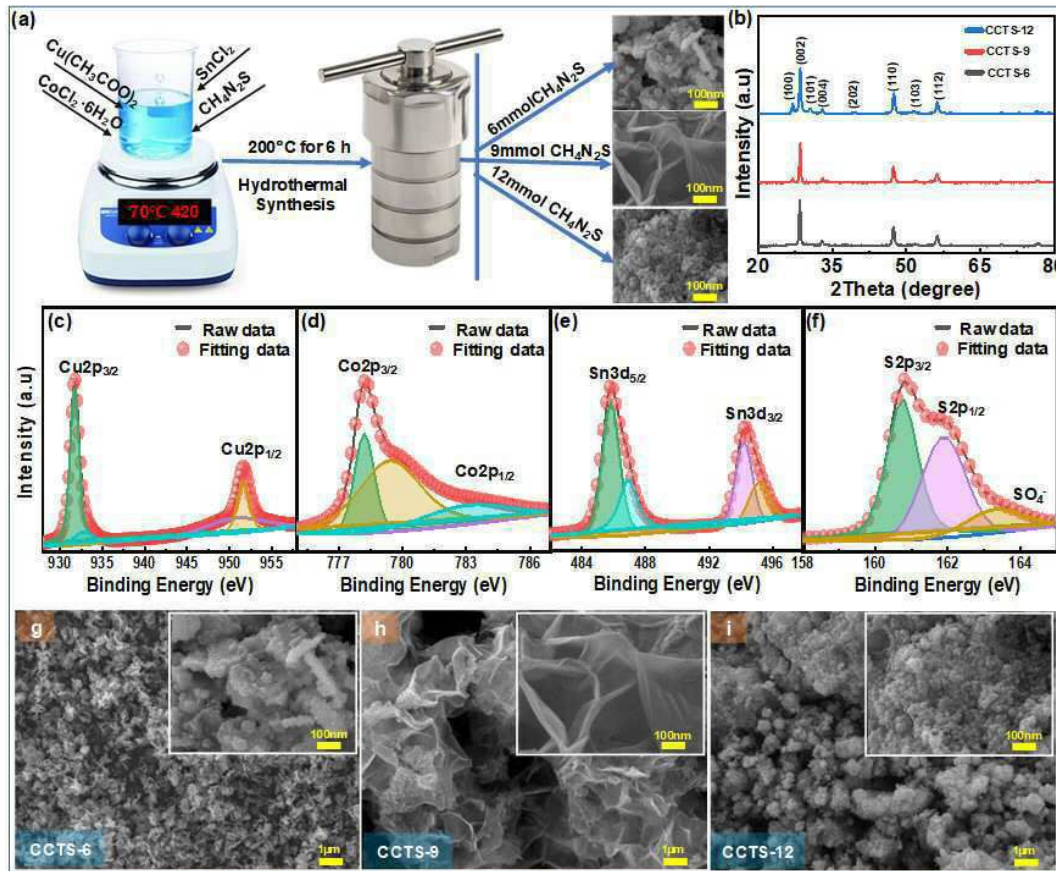
[0101]

[0103] 요약하면, 서로 다른 티오우레아 농도로 합성된 CCTS 입자의 형태 및 원소 조성의 영향과 전기화학적 성능이 평가되었다. 3단자(3T) 구성에서 CCTS-9 전극은 높은 전기화학적 성능을 보였다. SSC의 온도 의존적 EC는 장치가 작동 조건에서 60℃까지 작동하고 있음을 보여준다. 제작된 CCTS 전극 기반 SSC는 6분 동안 성공적으로 빨간색 LED 작동을 보여 SSC 응용을 위한 잠재적 재료임을 암시하고 있다.

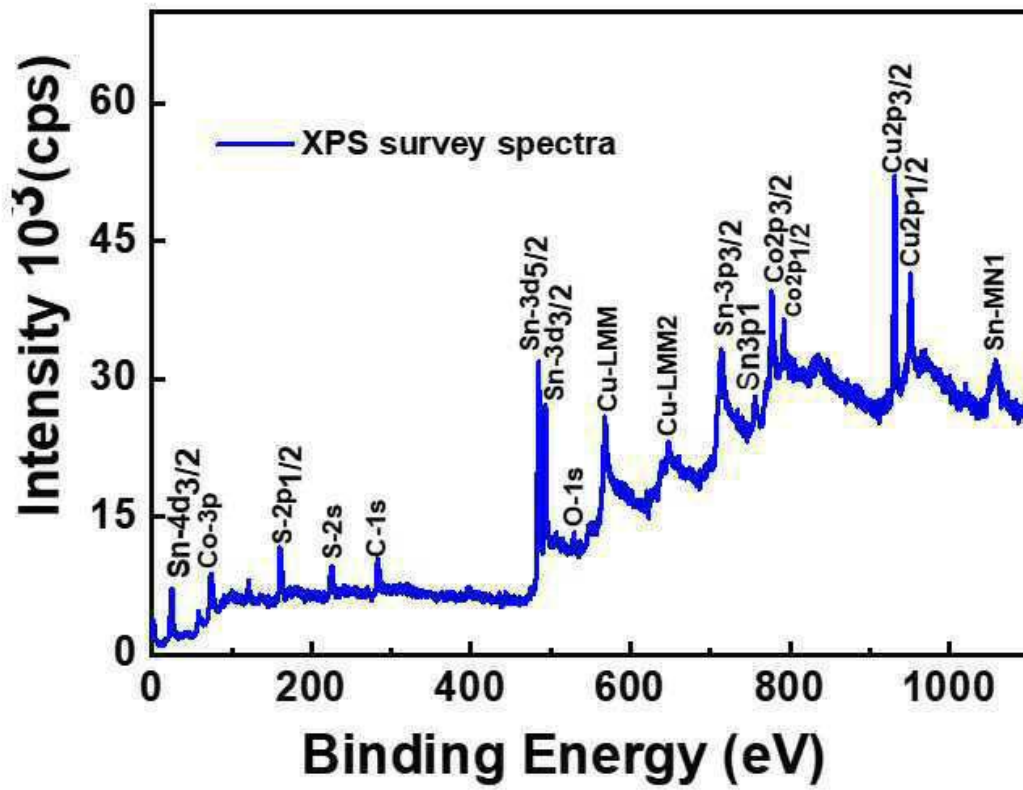
[0105] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

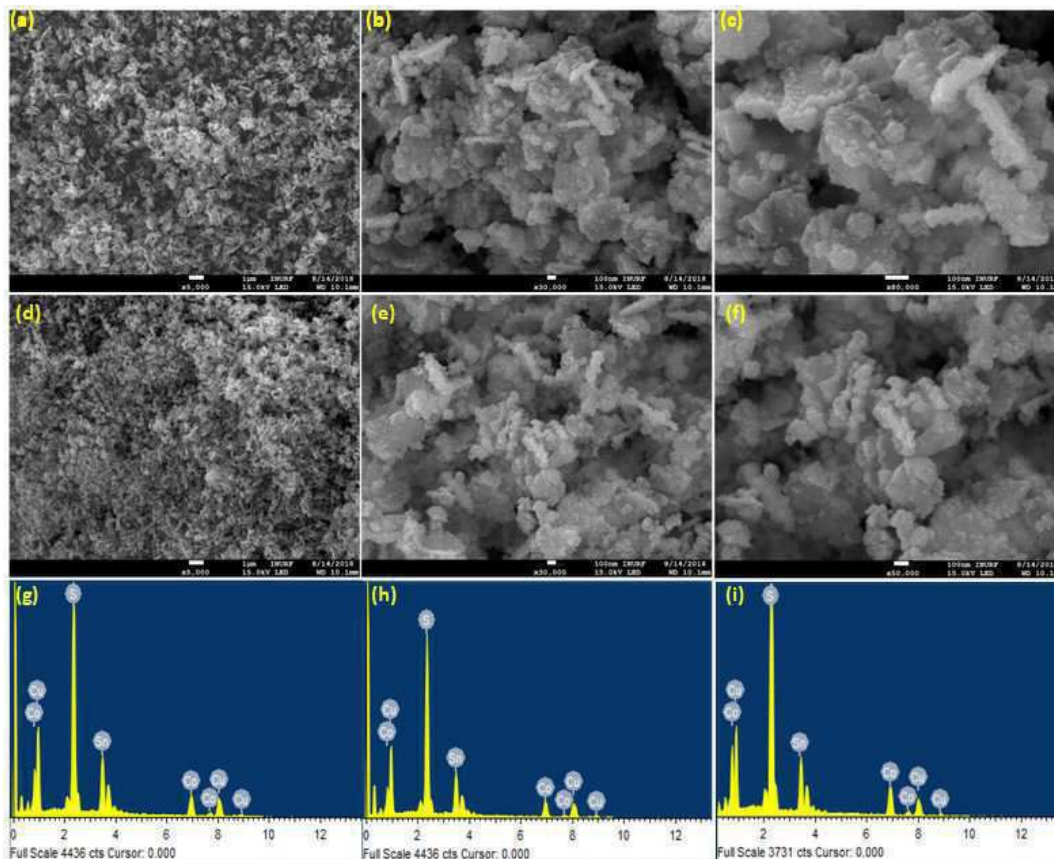
도면1



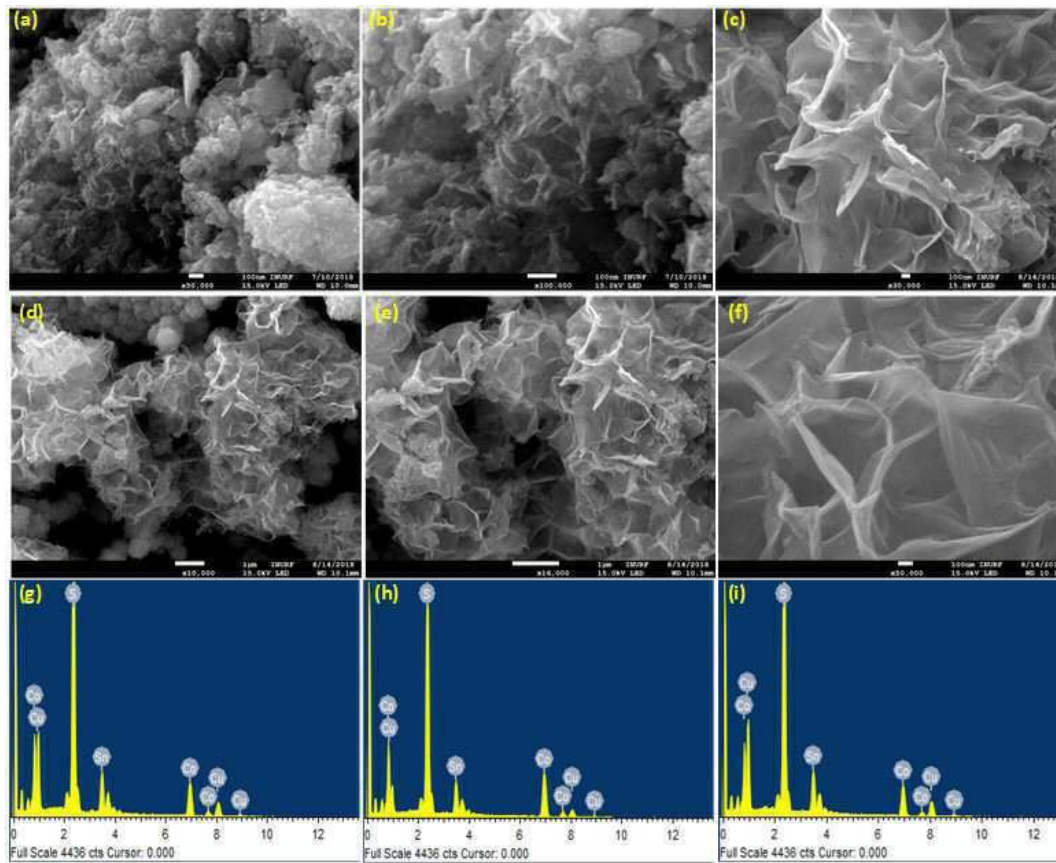
도면2



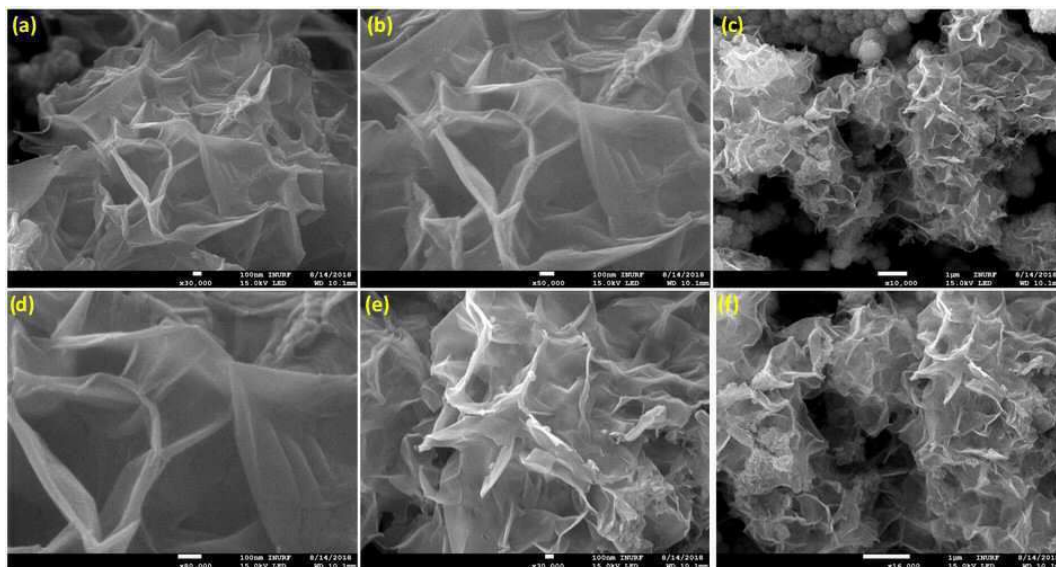
도면3



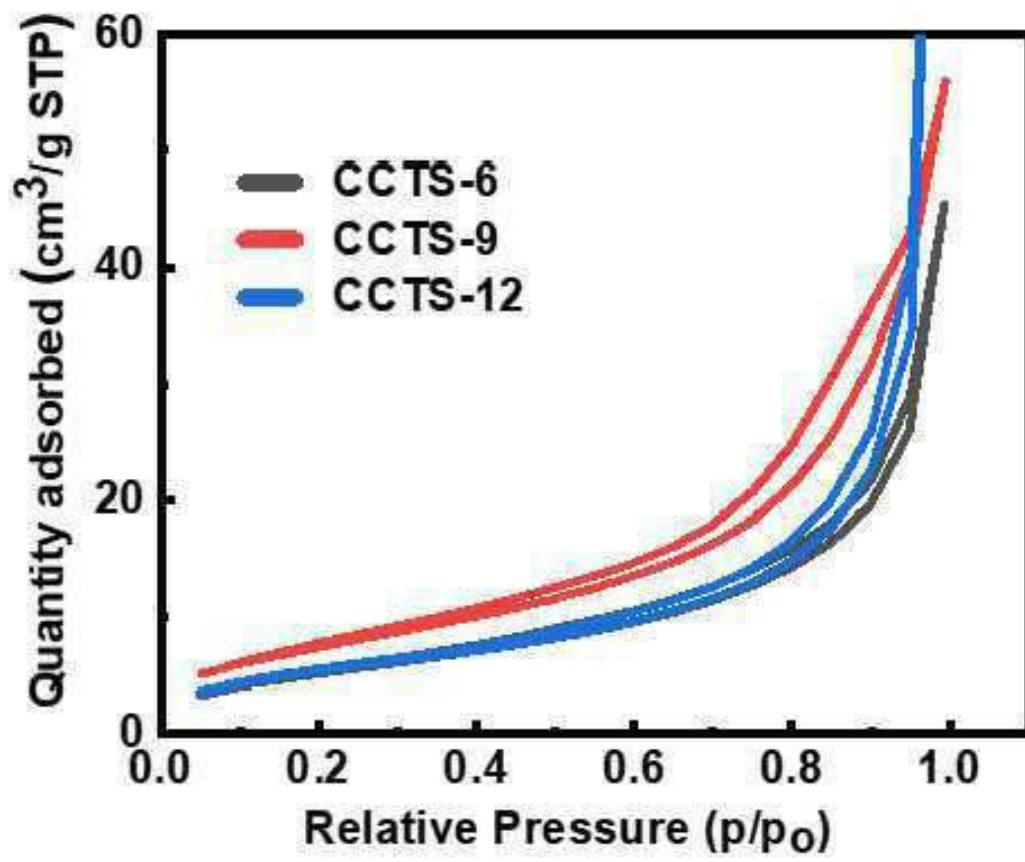
도면4



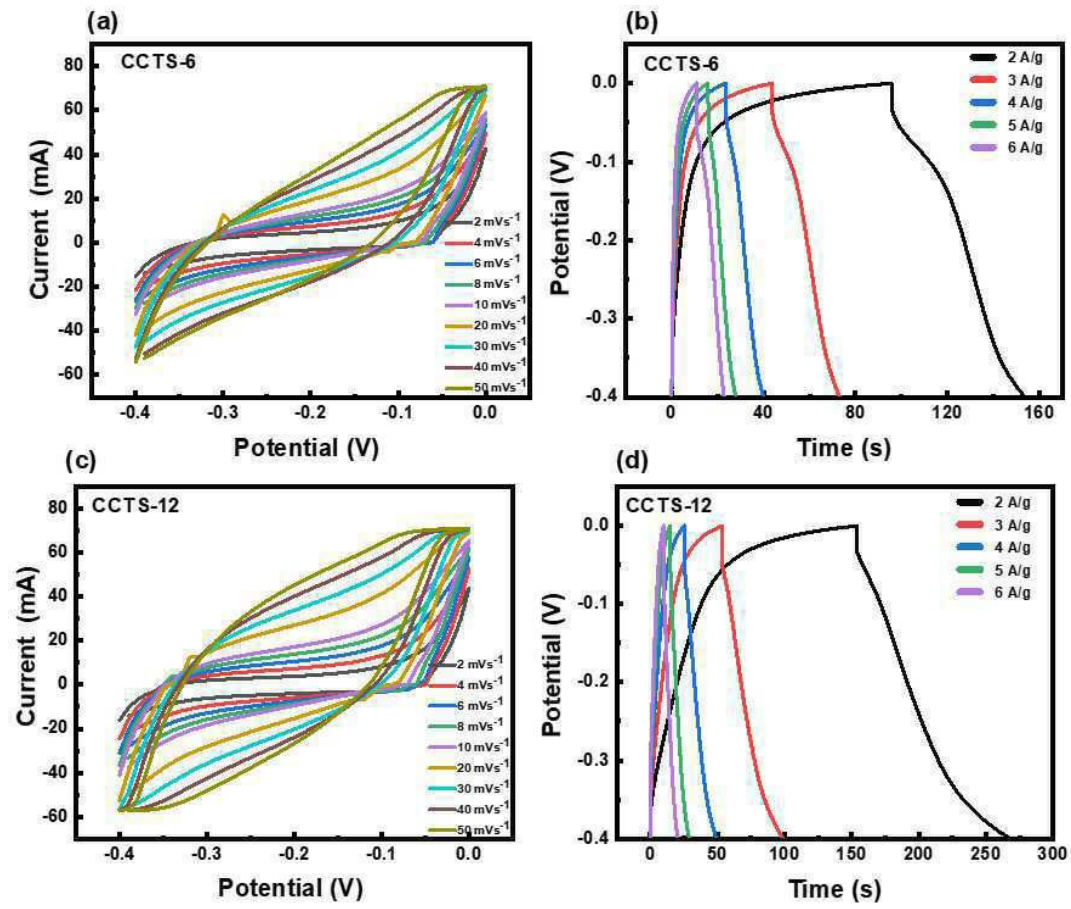
도면5



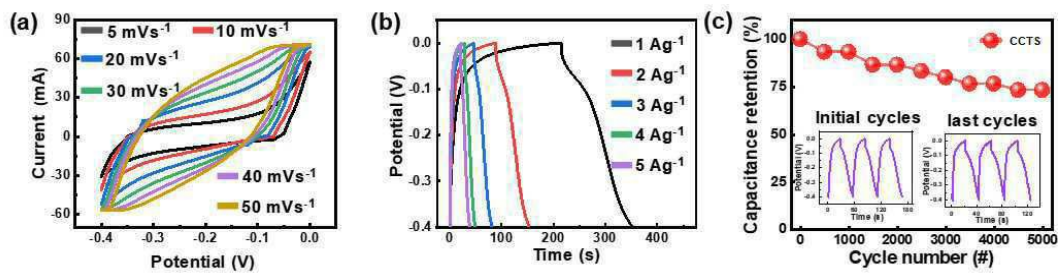
도면7



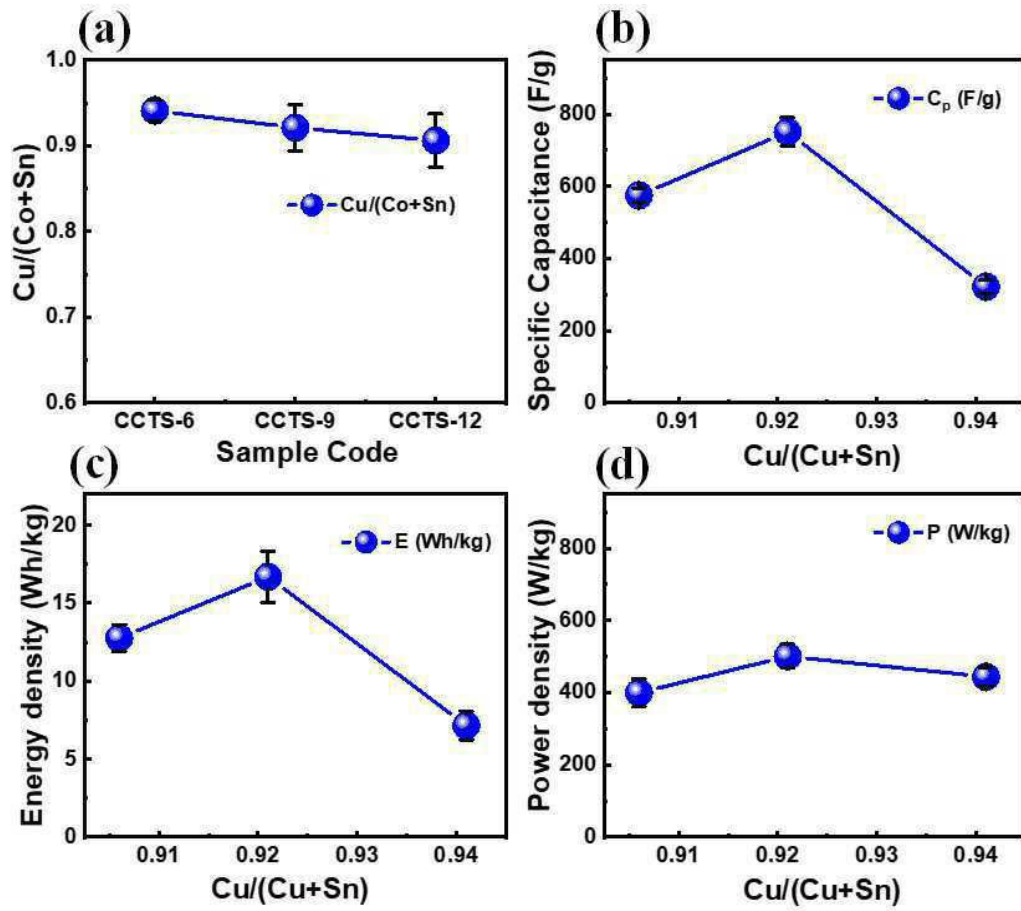
도면8



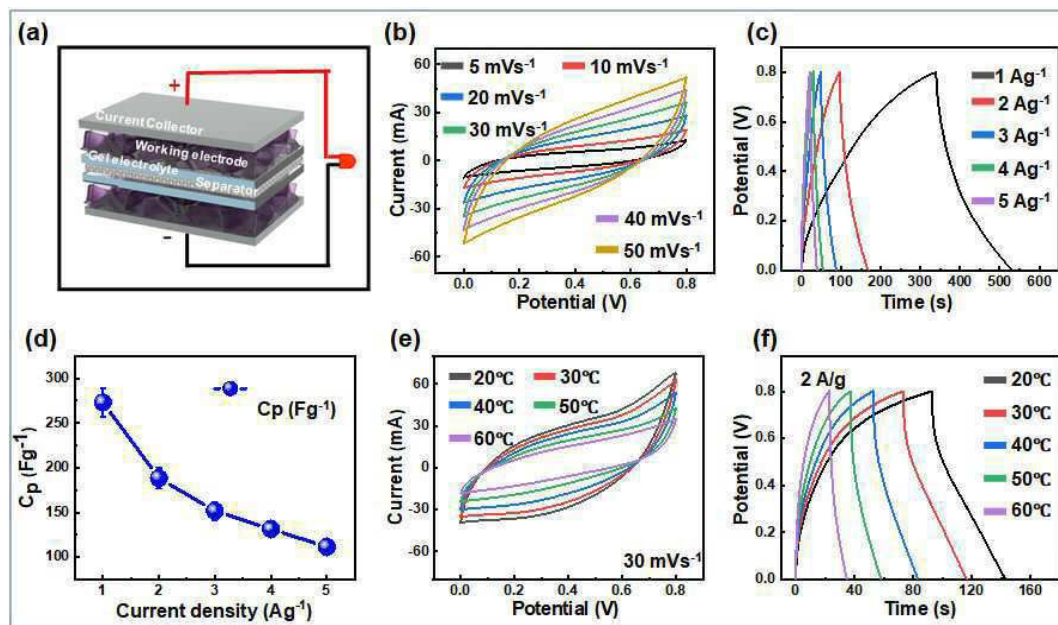
도면9



도면10



도면11



도면12

