

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0059972

(43) 공개일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/58 (2013.01) H01G 11/26 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/52 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/58 (2023.08)

H01G 11/26 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2022-0141099

(22) 출원일자 2022년10월28일

심사청구일자 2022년10월28일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유재수

서울특별시 강남구 역삼로 438, 103동 603호(대치동, 풍림아이원아파트)

라물루비마나보이나

경기도 수원시 영통구 영일로6번길 43 (영통동)

(74) 대리인

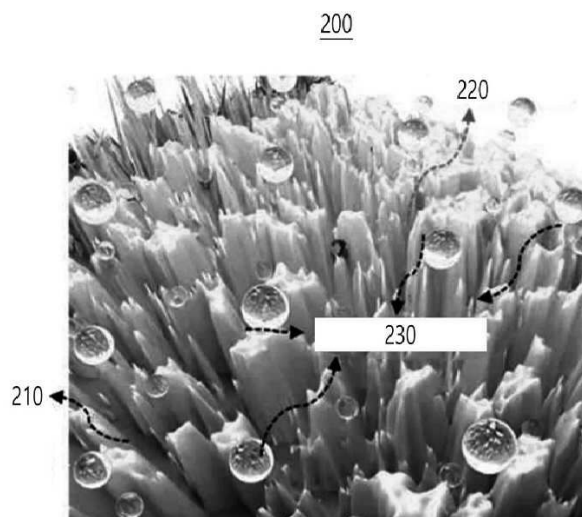
김연권

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 에너지 저장 장치용 전극 재료, 전극 재료의 제조 방법 및 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치

(57) 요약

본 발명은 용매열(solvothermal)을 이용하여 전도성 집전체인 니켈 폼(foam)에 철-니켈 셀렌화물(FeNiSe) 나노 어레이를 성장시킨 전기화학적 에너지 저장 장치용 전극 재료 및 그 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치를 구현하는 기술에 관한 것으로, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료는 전도성 집전체; 전기 활성 구조체; 및 전해액을 포함하고, 상기 전도성 집전체는 다공성 니켈 폼(foam)을 포함하며, 상기 전기 활성 구조체는 상기 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성될 수 있다.

대표도 - 도2

(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/52 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345347193
과제번호	2018R1A6A1A03025708
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법)이공분야기초연구사업/기초연구기반구축사업/대 학중점연구소지원사업
연구과제명	[대학중점연구소] 융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구 2단계-(1/3)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154904
과제번호	2020R1A2B5B01002318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법) 이공개인기초/중견후속연구(연평균연구비 1억원 이내)
연구과제명	[중견연구 후속] 저차원 TMDC 및 금속-유기구조체 (MOF)기반 인체부착형 에너지 발
전-저장 소자기술 개발(2/3)	
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전도성 집전체; 전기 활성 구조체; 및 전해액을 포함하고,

상기 전도성 집전체는 다공성 니켈 폼(foam)을 포함하며,

상기 전기 활성 구조체는 상기 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성되는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치용 전극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 니켈 폼(foam)은 다공성 니켈 폼 스캐폴드로서, 상기 전기 활성 구조체의 성장을 지원하고, 상기 철-니켈 셀렌화물의 니켈 소스 역할을 수행하는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치용 전극 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전기 활성 구조체는 철 소스(Fe source), 셀렌 소스(Se source) 및 NaBH_4 를 혼합한 혼합 성장 솔루션에 상기 다공성 니켈 폼을 담근 후, 용매열(hydrothermal) 보조 반응을 기 설정된 시간 만큼 진행한 이후에 추가 셀렌화 공정 없이 바인더가 없는 상기 철-니켈 셀렌화물이 상기 스프링 잔디와 같은 구조로 형성되는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치용 전극 재료.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 스프링 잔디와 같은 구조는 나노 어레이 구조로서, 복수의 나노 크기 공간을 포함하고, 상기 복수의 나노 크기 공간이 전기 활성 부위로서 복수의 산화 및 환원 과정을 수행하여 상기 전해액의 전해질 이온 수송을 진행하는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치용 전극 재료.

청구항 5

전기 활성 구조체를 형성하기 위한 화합물의 핵을 생성하기 위한 물질들을 혼합하여 혼합 성장 솔루션을 생성하는 단계;

상기 혼합 성장 솔루션에 전도성 집전체인 다공성 니켈 폼(foam)을 투여하고, 용매열 방법을 이용하여 상기 전기 활성 구조체를 형성하기 위한 화합물의 핵을 생성 및 성장시키는 단계; 및

상기 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성하여 상기 전기 활성 구조체를 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전기 활성 구조체를 생성하는 단계는,

철 소스(Fe source), 셀렌 소스(Se source) 및 NaBH_4 를 혼합한 상기 혼합 성장 솔루션에 상기 다공성 니켈 폼을 담근 후, 용매열 보조 반응을 기 설정된 시간 만큼 진행한 이후에 추가 셀렌화 공정 없이 바인더가 없는 상기 스프링 잔디와 같은 구조로 형성하여 상기 전기 활성 구조체를 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 스프링 잔디와 같은 구조는 나노 어레이 구조로서, 복수의 나노 크기 공간을 포함하고, 상기 복수의 나노 크기 공간이 전기 활성 부위로서 복수의 산화 및 환원 과정을 수행하여 전해액의 전해질 이온 수송을 진행하는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법.

청구항 8

제1 전도성 집전체, 전기 활성 구조체 및 전해액을 포함하는 전극 재료를 제1 전극;

제2 전도성 집전체를 제2 전극;

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 분리막; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에서 전해액을 포함하고,

상기 제1 전도성 집전체 및 상기 제2 전도성 집전체는 다공성 니켈 폼(foam)을 포함하며,

상기 전기 활성 구조체는 상기 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성되는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 다공성 니켈 폼(foam)은 다공성 니켈 폼 스캐폴드로서, 상기 전기 활성 구조체의 성장을 지원하고, 상기 철-니켈 셀렌화물의 니켈 소스 역할을 수행하는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 전기 활성 구조체는 철 소스(Fe source), 셀렌 소스(Se source) 및 NaBH_4 를 혼합한 혼합 성장 솔루션에 상기 다공성 니켈 폼을 담근 후, 용매열 보조 반응을 기 설정된 시간 만큼 진행한 이후에 추가 셀렌화 공정 없이 바인더가 없는 상기 스프링 잔디와 같은 구조로 형성되는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 스프링 잔디와 같은 구조는 나노 어레이 구조로서, 복수의 나노 크기 공간을 포함하고, 상기 복수의 나노 크기 공간이 전기 활성 부위로서 복수의 산화 및 환원 과정을 수행하여 상기 전해액의 전해질 이온 수송을 진행하는 것을 특징으로 하는

에너지 저장 장치.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 에너지 저장 장치용 전극 재료, 전극 재료의 제조 방법 및 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 용매열(solvothermal)을 이용하여 전도성 집전체인 니켈 폼(foam)에 철-니켈 셀렌화물(FeNiSe) 나노 어레이를 성장시킨 전기화학적 에너지 저장 장치용 전극 재료 및 그 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치를 구현하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 가장 가능성 있는 재생 에너지 전원 중 하나인 슈퍼 커패시터(super capacitor, sc)는 빠른 재충전, 적절한 전력 밀도 및 향상된 사이클 안정성으로 인해 과학계에서 많은 관심을 받고 있다.
- [0003] 전력 밀도와 사이클 안정성을 손상시키면서 필요한 에너지 밀도를 달성하기 위해 보다 효과적인 전극을 조사하는 것이 명백히 필요하다.
- [0004] 결과적으로, 적절한 전극을 사용하여 비대칭/하이브리드 슈퍼 커패시터 어셈블리를 구축하는 것을 목표로 여러 연구 이니셔티브가 진행 중이다.
- [0005] 정확한 전극 재료 공학은 슈퍼 커패시터의 시각적 전기화학적 특성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0006] 금속 산화물/수산화물과 비교할 때 전이 금속 셀레나이드(transition metal selenide, TMSe)는 개선된 산화환원 활성 부위, 본질적으로 개선된 패러데이 반응, 강한 전기 전도도, 지구 풍부도, 및 뚜렷한 전기촉매 활성에 대한 특성을 가진다.
- [0007] 특히, 철 셀레네 전극은 높은 전기화학적 특성과 저렴한 비용으로 에너지 저장 시스템의 유망한 활물질로 각광 받고 있다.
- [0008] 전극 재료의 제조에 좋은 구성 요소를 선택함으로써 전기 화학 반응과 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0009] 니켈과 같은 일부 금속은 원하는 전도성을 얻을 수 있다. 또한, 이원 금속의 배열에서 다양한 전이 금속의 그룹화는 우수한 전기 전도성을 제공할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2339127호, "플렉서블 슈퍼 커패시터용 전이금속 칼코게나이드, 이를 포함하는 플렉서블 슈퍼 커패시터 및 이의 제조 방법"
- (특허문헌 0002) 미국등록특허 제10-2022-0121690호, "열에 의해 형상이 제어된 망간이 도핑된 황화아연 나노구조체 및 이의 슈퍼커패시터 전극에의 응용"
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2022-0089207호, "에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법"
- (특허문헌 0004) 한국공개특허 제10-2022-0118855호, "슈퍼커패시터용 전극 물질, 이를 포함하는 전극 및 이의 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 용매열(solvothermal)을 이용하여 전도성 집전체인 니켈 폼(foam)에 철 니켈 셀렌화물(FeNiSe) 나노 어레이를 성장시킨 전기화학적 에너지 저장 장치용 전극 재료 및 그 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치를 구현하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 본 발명은 추가 셀렌화 공정 없이 원 포트(one-pot) 용매열 방법에 의해 바인더가 없는 전기 활성 물질로 철 니켈 셀렌화물 스프링 잔디 같은 아키텍처(Fe-Ni-Se spring-lawn like architecture, SLA)를 에너지 저장 장치용

전극재료로 구현하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 발명은 철 니켈 셀렌화물 스프링 잔디 같은 아키텍처를 에너지 저장 장치의 전극으로 양극으로 사용하고 활성탄(active carbon, AC)이 코팅된 니켈 폼을 음극으로 사용하여 AHC(aqueous hybrid cell)과 같은 에너지 저장 장치를 구현하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료는 전도성 집전체; 전기 활성 구조체; 및 전해액을 포함하고, 상기 전도성 집전체는 다공성 니켈 폼(foam)을 포함하며, 상기 전기 활성 구조체는 상기 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성될 수 있다.

[0015] 상기 다공성 니켈 폼(foam)은 다공성 니켈 폼 스캐폴드로서, 상기 전기 활성 구조체의 성장을 지원하고, 상기 철-니켈 셀렌화물의 니켈 소스 역할을 수행할 수 있다.

[0016] 상기 전기 활성 구조체는 철 소스(Fe source), 셀렌 소스(Se source) 및 NaBH_4 를 혼합한 혼합 성장 솔루션에 상기 다공성 니켈 폼을 담근 후, 용매열(hydrothermal) 보조 반응을 기 설정된 시간 만큼 진행한 이후에 추가 셀렌화 공정 없이 바인더가 없는 상기 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조로 형성될 수 있다.

[0017] 상기 스프링 잔디와 같은 구조는 나노 어레이 구조로서, 복수의 나노 크기 공간을 포함하고, 상기 복수의 나노 크기 공간이 전기 활성 부위로서 복수의 산화 및 환원 과정을 수행하여 상기 전해액의 전해질 이온 수송을 진행할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 따르면 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 전기 활성 구조체를 형성하기 위한 화합물의 핵을 생성하기 위한 물질들을 혼합하여 혼합 성장 솔루션을 생성하는 단계, 상기 혼합 성장 솔루션에 전도성 집전체인 다공성 니켈 폼(foam)을 투여하고, 용매열 방법을 이용하여 상기 전기 활성 구조체를 형성하기 위한 화합물의 핵을 생성 및 성사키는 단계 및 상기 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성하여 상기 전기 활성 구조체를 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 전기 활성 구조체를 생성하는 단계는, 철 소스(Fe source), 셀렌 소스(Se source) 및 NaBH_4 를 혼합한 상기 혼합 성장 솔루션에 상기 다공성 니켈 폼을 담근 후, 용매열 보조 반응을 기 설정된 시간 만큼 진행한 이후에 추가 셀렌화 공정 없이 바인더가 없는 상기 스프링 잔디와 같은 구조로 형성하여 상기 전기 활성 구조체를 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 스프링 잔디와 같은 구조는 나노 어레이 구조로서, 복수의 나노 크기 공간을 포함하고, 상기 복수의 나노 크기 공간이 전기 활성 부위로서 복수의 산화 및 환원 과정을 수행하여 전해액의 전해질 이온 수송을 진행할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 따르면 에너지 저장 장치는 제1 전도성 집전체, 전기 활성 구조체 및 전해액을 포함하는 전극 재료를 제1 전극, 제2 전도성 집전체를 제2 전극, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 분리막 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에서 전해액을 포함하고, 상기 제1 전도성 집전체 및 상기 제2 전도성 집전체는 다공성 니켈 폼(foam)을 포함하며, 상기 전기 활성 구조체는 상기 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성될 수 있다.

[0022] 상기 다공성 니켈 폼(foam)은 다공성 니켈 폼 스캐폴드로서, 상기 전기 활성 구조체의 성장을 지원하고, 상기 철-니켈 셀렌화물의 니켈 소스 역할을 수행할 수 있다.

[0023] 상기 전기 활성 구조체는 철 소스(Fe source), 셀렌 소스(Se source) 및 NaBH_4 를 혼합한 혼합 성장 솔루션에 상기 다공성 니켈 폼을 담근 후, 용매열 보조 반응을 기 설정된 시간 만큼 진행한 이후에 추가 셀렌화 공정 없이 바인더가 없는 상기 철-니켈 셀렌화물이 상기 스프링 잔디와 같은 구조로 형성될 수 있다.

[0024] 상기 스프링 잔디와 같은 구조는 나노 어레이 구조로서, 복수의 나노 크기 공간을 포함하고, 상기 복수의 나노 크기 공간이 전기 활성 부위로서 복수의 산화 및 환원 과정을 수행하여 상기 전해액의 전해질 이온 수송을 진행할 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 용매열(solvothermal)을 이용하여 전도성 집전체인 니켈 폼(foam)에 철 니켈 셀렌화물(FeNiSe) 나노 어레이를 성장시킨 전기화학적 에너지 저장 장치용 전극 재료 및 그 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치를 구현할 수 있다.
- [0026] 본 발명은 추가 셀렌화 공정 없이 원 포트(one-pot) 용매열 방법에 의해 바인더가 없는 전기 활성 물질로 철 니켈 셀렌화물 스프링 잔디 같은 아키텍처(Fe-Ni-Se spring-lawn like architecture, SLA)를 에너지 저장 장치용 전극재료로 구현할 수 있다.
- [0027] 본 발명은 철 니켈 셀렌화물 스프링 잔디 같은 아키텍처를 에너지 저장 장치의 전극으로 양극으로 사용하고 활성탄(active carbon, AC)이 코팅된 니켈 폼을 음극으로 사용하여 AHC(aqueous hybrid cell)과 같은 에너지 저장 장치를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법을 설명하는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료를 설명하는 도면이다.
- 도 3a 내지 도 4b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 물질적 특성을 설명하는 도면이다.
- 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 전기적 특성을 설명하는 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치를 설명하는 도면이다.
- 도 7a 내지 도 7f는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 전기적 특성을 설명하는 도면이다.
- 도 8a 및 도 8b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 실제 구현 이미지를 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 문서의 다양한 실시 예들이 첨부된 도면을 참조하여 기재된다.
- [0030] 실시 예 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시 예의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 하기에서 다양한 실시 예들을 설명에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0032] 그리고 후술되는 용어들은 다양한 실시 예들에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0033] 도면의 설명과 관련하여, 유사한 구성요소에 대해서는 유사한 참조 부호가 사용될 수 있다.
- [0034] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다.
- [0035] 본 문서에서, "A 또는 B" 또는 "A 및/또는 B 중 적어도 하나" 등의 표현은 함께 나열된 항목들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다.
- [0036] "제1," "제2," "첫째," 또는 "둘째," 등의 표현들은 해당 구성요소들을, 순서 또는 중요도에 상관없이 수식할 수 있고, 한 구성요소를 다른 구성요소와 구분하기 위해 사용될 뿐 해당 구성요소들을 한정하지 않는다.
- [0037] 어떤(예: 제1) 구성요소가 다른(예: 제2) 구성요소에 "(기능적으로 또는 통신적으로) 연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 상기 어떤 구성요소가 상기 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나, 다른 구성요소(예: 제3 구성요소)를 통하여 연결될 수 있다.
- [0038] 본 명세서에서, "~하도록 구성된(또는 설정된)(configured to)"은 상황에 따라, 예를 들면, 하드웨어적 또는 소

프트웨어적으로 "~에 적합한," "~하는 능력을 가지는," "~하도록 변경된," "~하도록 만들어진," "~를 할 수 있는," 또는 "~하도록 설계된"과 상호 호환적으로(interchangeably) 사용될 수 있다.

- [0039] 어떤 상황에서는, "~하도록 구성된 장치"라는 표현은, 그 장치가 다른 장치 또는 부품들과 함께 "~할 수 있는" 것을 의미할 수 있다.
- [0040] 예를 들면, 문구 "A, B, 및 C를 수행하도록 구성된(또는 설정된) 프로세서"는 해당 동작을 수행하기 위한 전용 프로세서(예: 임베디드 프로세서), 또는 메모리 장치에 저장된 하나 이상의 소프트웨어 프로그램들을 실행함으로써, 해당 동작들을 수행할 수 있는 범용 프로세서(예: CPU 또는 application processor)를 의미할 수 있다.
- [0041] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or' 이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or' 를 의미한다.
- [0042] 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0043] 이하 사용되는 '..부', '..기' 등의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미하며, 이는 하드웨어나 소프트웨어, 또는, 하드웨어 및 소프트웨어의 결합으로 구현될 수 있다.
- [0045] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법을 설명하는 도면이다.
- [0046] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법에 따른 제조 절차를 예시한다.
- [0047] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 단계(S101)에서 전기 활성 구조체를 형성하기 위한 화합물의 핵을 생성하기 위한 물질들을 혼합하여 혼합 성장 솔루션을 생성한다.
- [0048] 즉, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 화합물의 핵을 생성하기 위하여 철 소스(Fe source), 셀렌 소스(Se source) 및 NaBH_4 를 솔루션(solution)에 넣고, 혼합하여 혼합 성장 솔루션을 생성한다.
- [0049] 단계(S102)에서 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 용매열 방법을 이용하여 전기 활성 구조체를 형성하기 위한 화합물의 핵을 생성 및 성장시킬 수 있다.
- [0050] 즉, 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 혼합 성장 솔루션에서 셀렌 소스인 Se 분말이 초기에 환원되어 Se_2^- 이온을 생성한 다음 Fe_2^+ 및 Ni_2^+ 이온과 상호 작용하여 Fe-Ni-Se 화합물의 핵을 생성할 수 있다.
- [0051] 철 소스로부터 Fe_2^+ 이온은 용매열 공정 동안 각각의 소스에서 방출되고, Ni_2^+ 이온은 Ni 폼에서 유리되어 자기 희생 템플릿으로 작용된다.
- [0052] 셀렌 소스에 기반한 Se 분말과 NaBH_4 는 각각 셀레늄 공급원과 환원제로 사용될 수 있다.
- [0053] 낮은 전기 저항과 큰 비표면적을 갖는 전도성 집전체로서 전도성 기관이 기본 다공성 니켈 폼(Ni foam)이 이용될 수 있다.
- [0054] 보다 구체적으로, 전극 재료의 제조 방법은 100mM의 NaBH_4 , 40mM의 Se 분말 및 20mM의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 45분 동안 일정하게 교반하면서 20mL의 탈이온수 및 60mL의 에틸렌 글리콜에 용해한 다음에 혼합 용액을 테프론 라이닝된 오토클레이브에 옮기고, 그 안에 Ni 폼을 수직으로 위치시킨다.
- [0055] 다공성 니켈 폼은 전기화학적 활성의 최단 경로를 가능하게 하여 전자 수송을 촉진할 수 있는 반면, 개발된 활물질은 더 높은 전기화학적 특성을 제공할 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 용매열 공정의 시간을 제어하여 전기 활성 구조체를 구성하는 나노 입자 어레이의 모양 및 성장 상태를 제어할 수 있다.
- [0057] In-situ 스퍼터링 기반 셀렌화 공정(in situ selenization)과 함께 3차원 전도성 집전체인 전도성 집전체에 Fe-Ni-Se 화합물을 전도성 바인더 및 첨가제의 사용을 우회하여 전기 전도성 및 전하 이동 동역학을 효과적으로

증가시킬 수 있다.

- [0058] 예를 들어, 용매열 보조 반응은 약 160도의 온도에서 15 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0059] 단계(S103)에서 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성됨에 따라 전기 활성 구조체를 형성한다.
- [0060] 즉, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 핵 생성(nucleation), 성장(growth) 및 조대화(coarsening) 과정을 통해서 전기 활성 구조체를 형성한다.
- [0061] 보다 구체적으로, 전극 재료의 제조 방법은 Ni 폼에 적재된 Fe-Ni-Se SLA는 부분적으로 부착된 입자를 제거하기 위해 물과 에탄올로 3회 이상 세척하여 수집하고 최종적으로 약 밤새 진공 오븐에서 건조하여 전기 활성 구조체를 형성한다.
- [0062] 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 160° C에서 간단하고 비용 효율적인 간단한 용매열 방법을 선택하여 견고한 내부 구조를 가진 전도성 Ni 발포체 기판에 Fe-Ni-Se 이중 구조를 설계할 수 있다.
- [0063] 열 증발 증착, 화학 기상 증착, 스퍼터링, 잉크젯 인쇄, 전기방사 등과 같은 고에너지 소비 준비 접근 방식을 설계하여 원하는 전기 활성 물질을 준비하여 에너지 저장 시스템의 제조 비용을 증가시킴에 따라 전극 재료를 다산하고 친환경적으로 제조하면 잠재적으로 생산 비용을 절감하고 환경의 안전성을 높일 수 있다.
- [0064] 이와 관련하여 원하는 헤테로 구조를 제조하기 위한 여러 화학적 사용을 피하기 위해 여기에서 니켈(Ni) 폼은 니켈 소스 및 전도성 스캐폴드 역할을 한다.
- [0065] 여기서, 간단하고 비용 효율적인 용매열 공정을 사용하면 위의 요구 사항을 충족할 수 있다.
- [0066] 즉, 전극 재료의 손쉬운 비용 효율적인 준비 방법을 포함하고, 혼합 용매(탈이온수 및 에틸렌 글리콜)를 포함하고, 헤테로구조의 형성을 위해 추가의 Ni 전구체 염을 추가로 포함하지 않으며, 160도의 낮은 반응 온도를 이용하는 방법이 활용될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 15 시간의 낮은 성장 시간으로 에너지 저장 장치용 전극 재료를 성장 시키고, 바인더가 없이 철-니켈 셀레나이드로 전극을 생성시킨다.
- [0068] 또한, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 테플론 테이프의 도움으로 유리 슬라이드의 상부면에 묶음으로써 니켈 폼의 뒷면에 나노 구조의 성장을 제어할 수 있다.
- [0069] 일례로, 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 유리 슬라이드에 부착된 니켈 폼은 테플론 라이너(teflon-liner) 스테인리스 오토클레이브 라이너로 전사되어 혼합 용매의 증발을 제어할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 제조 방법은 전구체의 핵형성 및 결정 성장을 제어함으로써 니켈 폼의 표면에 Fe-Ni-Se 나노스케일 범위의 형태를 형성할 수 있다.
- [0071] Fe-Ni-Se 복합체는 계층적 연결 및 그들 사이에 산재된 개방 다공성 특성을 갖는 스프링-잔디형 나노 아키텍처(nano architecture) 형태를 나타낼 수 있다.
- [0072] 따라서, 본 발명은 추가 셀렌화 공정 없이 원 포트(one-pot) 용매열 방법에 의해 바인더가 없는 전기 활성 물질로 철 니켈 셀렌화물 스프링 잔디 같은 아키텍처(Fe-Ni-Se spring-lawn like architecture, SLA)를 에너지 저장 장치용 전극재료로 구현할 수 있다.
- [0074] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료를 설명하는 도면이다.
- [0075] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 생성 구조를 예시한다.
- [0076] 도 2를 참고하면, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료(200)는 전도성 집전체(210), 전기 활성 구조체(220) 및 전해액(230)으로 구성될 수 있다.
- [0077] 에너지 저장 장치용 전극 재료(200)는 전기 활성 구조체(220)를 구성하는 Fe와 Ni 이온의 조합은 산화 환원 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0078] 에너지 저장 장치용 전극 재료(200)는 In-situ 스퍼터링 기반 셀렌화 공정(in situ selenization)과 함께 3차원 전도성 집전체인 전도성 집전체(210)에 Fe-Ni-Se 화합물을 전도성 바인더 및 첨가제의 사용을 우회하여 전기 전도성 및 전하 이동 동역학을 효과적으로 증가시킬 수 있다.
- [0079] 에너지 저장 장치용 전극 재료(200)는 활성 재료로서 Fe-Ni-Se 화합물인 전기 활성 구조체(220)와 Ni-폼 구조체인 전도성 집전체(210) 사이의 상승적 접촉이 사이클링 테스트 동안 기계적 및 물리적 안정성을 강화할 수 있다.
- [0080] 에너지 저장 장치용 전극 재료(200)는 Fe-Ni-Se 전극으로서, 알칼리 수용액에서 산화-환원(redox) 피크가 더 높아 전지형 거동을 보일 수 있다.
- [0081] 에너지 저장 장치용 전극 재료(200)는 우수한 전하 저장 특성과 사이클링 안정성을 가질 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일실시예에 따르면 에너지 저장 장치용 전극 재료(200)는 전도성 집전체(210)로서 다공성 니켈 폼을 포함한다.
- [0083] 전기 활성 구조체(220)는 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조로 형성된다.
- [0084] 다공성 니켈 폼은 다공성 니켈 폼 스케폴드로서, 전기 활성 구조체의 성장을 지원하고, 철-니켈 셀렌화물의 니켈 소스 역할을 수행한다.
- [0085] 전기 활성 구조체(220)는 철 소스(Fe source), 셀렌 소스(Se source) 및 NaBH_4 를 혼합한 혼합 성장 솔루션에 다공성 니켈 폼을 담근 후, 용매열(hydrothermal) 보조 반응을 기 설정된 시간 만큼 진행한 이후에 추가 셀렌화 공정 없이 바인더가 없는 철-니켈 셀렌화물이 상기 스프링 잔디와 같은 구조로 형성될 수 있다.
- [0086] 바람직하게 용매열 보조 반응에서 온도는 160도의 낮은 온도 반응일 수 있다.
- [0087] 예를 들어, 기 설정된 시간은 12시간 내지 18시간이고, 바람직하게는 15시간의 낮은 성장 시간일 수 있다.
- [0088] 스프링 잔디와 같은 구조는 나노 어레이 구조로서, 복수의 나노 크기 공간을 포함하고, 복수의 나노 크기 공간이 전기 활성 부위로서 복수의 산화 및 환원 과정을 수행하여 전해액(230)의 전해질 이온 수송을 진행할 수 있다.
- [0089] 예를 들어, 나노 어레이 구조는 복수의 나노 로드, 복수의 나노 와이어, 복수의 나노 막대를 어레이 구조로 포함한다.
- [0090] 따라서, 본 발명은 용매열(solvothermal)을 이용하여 전도성 집전체인 니켈 폼(foam)에 철 니켈 셀렌화물(FeNiSe) 나노 어레이를 성장시킨 전기화학적 에너지 저장 장치용 전극 재료 및 그 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치를 구현할 수 있다. 예를 들어, 에너지 저장 장치는 슈퍼 커패시터를 포함할 수 있다.
- [0092] 도 3a 내지 도 4b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 물질적 특성을 설명하는 도면이다.
- [0093] 도 3a 내지 도 3c는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 전자 현미경 이미지를 예시한다.
- [0094] 도 3a 내지 도 3c는 각각 12시간, 15시간 및 18시간(FeNiSe-12h , FeNiSe-15h 및 FeNiSe-18h)의 다양한 성장 시간에서 얻은 전기 활성 구조체로서, Fe-Ni-Se SLA의 표면 형태적 특징을 예시한다.
- [0095] 도 3a를 참고하면, 이미지(300), 이미지(301) 및 이미지(302)는 12시간의 성장 시간을 통해 생성되는 전기 활성 구조체로서, FeNiSe-12h 의 표면 형태적 특징을 나타낸다.
- [0096] 이미지(300)는 니켈 폼의 표면은 원래의 표면과 비교했을 때 12시간의 응답 시간 이후에는 거칠어짐을 확인시켜 준다.
- [0097] 이미지(301) 및 이미지(302)는 이미지(300)에 비교하여 배율이 확대된 이미지로서 니켈 폼의 표면이 작은 나노 입자 모양으로 약간 거칠어진 것을 확인시켜준다.
- [0098] 이미지(300) 내지 이미지(302)는 12시간의 성장 시간이 전기 활성 구조체로서 동작하기에 충분한 성장시간이 아님을 나타낸다.

- [0099] 이미지(300) 내지 이미지(302)에 따른 전기 활성 구조체를 포함하는 전극 재료는 일반적으로 열악한 전기 활성 부위를 제공할 가능성이 높다.
- [0100] 도 3b를 참고하면, 이미지(310), 이미지(311) 및 이미지(312)는 15시간의 성장 시간을 통해 생성되는 전기 활성 구조체로서, FeNiSe-15h의 표면 형태적 특징을 나타낸다.
- [0101] 이미지(310)는 다공성 니켈 폼인 전도성 집전체에 전기 활성 구조체가 균일한 형성을 보여주는 것을 확인시켜 준다.
- [0102] 이미지(311) 및 이미지(312)는 이미지(310)에 비교하여 배율이 확대된 이미지로서, 이미지(311)는 FeNiSe가 수직으로 성장한 스프링 잔디와 같은 아키텍처 형태(313)를 가지는 것을 보여준다.
- [0103] 이미지(312)는 전해질 저장소로서의 역할이 더 우수한 것을 나타낸다.
- [0104] 15시간의 성장 시간을 통해 생성되는 전기 활성 구조체로서 나노 어레이 구조는 복수의 전기 활성 부위를 제공함으로써 복수의 산화 및 환원 과정을 나타낼 수 있다.
- [0105] 또한, 이들 사이의 나노 크기 공간은 전기화학적 특성을 평가하면서 효율적인 전해질 이온 수송에 도움이 될 수 있다.
- [0106] 도 3c를 참고하면, 이미지(320), 이미지(321) 및 이미지(322)는 18시간의 성장 시간을 통해 생성되는 전기 활성 구조체로서, FeNiSe-18h의 표면 형태적 특징을 나타낸다.
- [0107] 이미지(321) 및 이미지(322)는 이미지(320)에 비교하여 배율이 확대된 이미지를 나타낸다.
- [0108] 이미지(320), 이미지(321) 및 이미지(322)는 SLA가 완전히 사라져 활성 부위가 감소하고 전해질 이동이 느려지는 것을 나타낸다.
- [0109] 또한, SLA의 압도적인 조립은 니켈 폼 기질에 단단히 달라붙지 않을 수 있다.
- [0110] 도 3d는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 EDX(energy-dispersive X-ray) 스펙트럼을 예시한다.
- [0111] 도 3d를 참고하면, 그래프(330)는 FeNiSe-15h로서의 전기 활성 구조체를 형성하는 물질인 Fe, Ni 및 Se 원소의 존재를 EDX 분석한 결과를 보여준다.
- [0112] 도 3e는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료를 구성하는 물질의 원소 매핑 이미지를 예시한다.
- [0113] 도 3e를 참고하면, 이미지(340)는 오버레이 이미지를 나타내고, 이미지(341)는 Ni의 원소 매핑 이미지를 나타내며, 이미지(342)는 Fe의 원소 매핑 이미지를 나타내고, 이미지(343)는 Se의 원소 매핑 이미지를 나타낼 수 있다.
- [0114] 이미지(340) 내지 이미지(343)은 원소의 균일한 형성을 확인 시켜준다.
- [0116] 도 4a는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 XRD(X-ray diffraction) 패턴 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 예시한다.
- [0117] 도 4a를 참고하면, 그래프(400)는 XRD 패턴을 나타내고, 그래프(401)는 XPS를 예시한다.
- [0118] 그래프(400)는 44.1°, 51.5° 및 76.1°의 2θ 값에 위치한 세 개의 강한 피크는 Ni 폼의 회절 패턴에 기인하는 것을 나타낸다.
- [0119] FeNiSe-15h 물질의 저장도 피크는 Fe₃Se₄의 표준 단사정상(JCPDS 카드 번호 #01-073-2021) 및 육각형 Ni_{0.85}Se(JCPDS 카드 번호 #00-018-0888)로 표시될 수 있는 것을 나타내고, 이에 따라 획득된 결과는 Fe-Ni-Se 이중구조가 혼합상으로 나타냄을 시사한다.
- [0120] 그래프(401)는 준비된 재료의 성분 산화 상태 및 화학 조성에 대한 정보를 얻기 위해 X선 광전자 분광법(XPS) 연구를 수행한 결과를 나타낸다.
- [0121] 그래프(401)는 XPS 조사 스캔 스펙트럼을 보여주며 FeNiSe-15h 재료에서 Fe, Ni 및 Se 원소의 존재를 추가로 확

인하여 보여 준다.

- [0122] 또한, 조사스펙트럼에서 확인된 바와 같이 표면노출로 인해 탄소(C1s)와 산소(O1s) 원소가 발생하는 것을 확인할 수 있다.
- [0123] 도 4b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료를 구성하는 물질들의 코어 수준 스펙트럼을 예시한다.
- [0124] 도 4b를 참고하면, 그래프(410)는 스핀-궤도 이중선(각각 711.1 및 725.8 eV에서 Fe 2p_{3/2} 및 Fe 2p_{1/2})으로 인해 두 개의 주요 피크를 포함하는 Fe 2p 고해상도 스펙트럼을 표시한다.
- [0125] 또한, 두 피크는 결합 에너지 710.5, 724, 713.5 및 725.5 eV에서 두 개의 피크로 분할될 수 있으며, 이는 Fe²⁺ 및 Fe³⁺의 존재를 확인시켜 준다.
- [0126] 그래프(410)를 통해, 718.4 및 732.1 eV에서 두 개의 위성 피크를 찾을 수 있다.
- [0127] 그래프(411)는 Ni 2p 스펙트럼을 보여주고, Ni 2p 스펙트럼은 2개의 위성 피크와 함께 2p_{3/2} 및 2p_{1/2} 표시에서 발생한 두 쌍의 스핀 궤도 분할을 포함하는 것을 보여준다.
- [0128] 856.3 및 873 eV 부근의 결합 에너지에서의 피크는 Ni²⁺와 관련된 반면 858.6 및 876.1 eV의 피크는 각각 Ni³⁺에 해당할 수 있다.
- [0129] 그래프(412)는 Se 3d의 코어 레벨 스펙트럼을 보여준다.
- [0130] 그래프(412)에서 결합 에너지 값은 54.4 및 55.6 eV로 확인되었으며, 이는 준비된 재료에서 금속과 결합하는 Se 종과 상관 관계가 있을 수 있다.
- [0131] 또한, 58.8 eV의 피크는 Se-O 결합에 해당하며, 이는 Se 원소의 표면 산화를 나타낼 수 있다.
- [0132] 이러한 결과는 Fe-Ni-Se 헤테로 구조가 높은 전기화학 반응을 선호하고 이온 수송에 대한 내성을 가지고 있음을 시사한다.
- [0133] 그래프(410) 내지 그래프(412)는 2M KOH 전해질에서 전통적인 3전극 전지 구성으로 전기화학적 측정을 수행하여 전하 저장 장치용으로 제작된 Fe-Ni-Se 이중 구조의 장점을 나타낸다.
- [0135] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 전기적 특성을 설명하는 도면이다.
- [0136] 도 5a는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료가 다양한 성장 시간에 기반하여 형성되는 경우, 스캔 속도 및 산화환원 반응에 따른 다양한 전기적 특성을 비교하여 예시한다.
- [0137] 도 5a를 참고하면, 그래프(500)는 성장 시간에 관련된 전압전류(current voltage, CV) 곡선을 예시하고, 그래프(501)는 성장 시간에 관련된 GCD(galvanostatic charge-discharge) 분석 결과를 예시하며, 그래프(502)는 스캔 속도에 따른 CV 곡선을 예시한다.
- [0138] 또한, 그래프(503)는 다양한 스캔 속도에서 에너지 저장 장치용 전극 재료에 대한 CV 곡선을 예시하며, 그래프(504)는 다양한 전류 밀도에서 GCD 분석 결과를 예시하고, 그래프(505)는 에너지 저장 장치용 전극 재료의 면적 용량을 예시하고 있다.
- [0139] 그래프(500)는 10 mV s⁻¹의 일정한 스위프 속도에서 Ag/AgCl에 대해 0에서 0.6 V까지 주어진 전위 내에서 측정된 준비된 전극의 비교 순환 전압전류법(CV) 곡선을 보여준다.
- [0140] 제작된 모든 전극(FeNiSe-12h, FeNiSe-15h 및 FeNiSe-18h)은 Fe²⁺/Fe³⁺ 및 Ni²⁺/Ni³⁺ 쌍 사이에서 가역적 산화환원 반응 및 원자가간 전하 이동과 일치하는 두 개의 산화환원 피크를 나타내고, 전극의 전형적인 배터리 유형 특성을 보여준다.
- [0141] 산화 및 환원 반응은 다음 화학 방정식으로 주어질 수 있다.
- [0143] [화학식]

- [0144] $2\text{Fe-Ni-Se} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{FeSeOH} + 2\text{NiSeOH} + \text{e}^-$ (1)
- [0145] $\text{FeSeOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{FeSeO} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (2)
- [0146] $\text{NiSeOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiSeO} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (3)
- [0148] FeNiSe-15 h 전극 재료에 기반한 전극은 다른 준비된 전극보다 CV 면적이 더 크므로 Fe 및 Ni 이온의 보완적 기능과 적절한 시너지 효과에 기인할 수 있는 더 나은 전하 저장 능력이 있다고 볼 수 있다.
- [0149] 그래프(501)은 3mA cm^{-2} 에서 정전류 충전-방전(galvanostatic charge-discharge, GCD) 분석에 의해 추가로 조사 결과를 나타낸다.
- [0150] 이 결과는 그래프(500)의 CV 결과와 잘 일치하고, 얻은 결과는 CV 및 GCD 모양이 활성 구성 요소의 배터리 유형 동작 및 신뢰할 수 있는 패러데이 산화 환원 특성과 관련된 명백한 잠재적 플랫폼을 보여준다.
- [0151] 또한, 다른 전극과 비교하여 FeNiSe-15h 전극은 방전 시간이 상당히 길어서 큰 전하를 전달 수 있고 더 큰 용량/커패시턴스를 제공할 수 있음을 보여준다.
- [0152] 그래프(502)는 FeNiSe-15h 전극이 FeNiSe-12h($69.79 \mu\text{Ah cm}^{-2}$) 및 FeNiSe-18h($245.26 \mu\text{Ah cm}^{-2}$)보다 더 높은 면적 용량($493.24 \mu\text{Ah cm}^{-2}$)을 전달하는 것을 보여준다.
- [0153] 즉, FeNiSe-15 h 전극은 보다 우수한 성능을 보여준다.
- [0154] 그래프(503)은 FeNiSe-15h 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 FeNiSe-12h 및 FeNiSe-18h와 같은 비교 전극에 대해 CV 측정 결과를 나타낸다.
- [0155] 그래프(504)는 FeNiSe-15h 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 FeNiSe-12h 및 FeNiSe-18h와 같은 비교 전극에 대해 GCD 측정 결과를 나타낸다.
- [0156] 그래프(503)은 0~0.6V 대 인가 전위 내에서 $3\sim 50\text{mV s}^{-1}$ 의 다양한 스캔 속도에서 Fe-Ni-Se 전극의 CV 곡선을 나타낸다.
- [0157] 모든 CV 곡선은 $\text{Fe}_2^+/\text{Fe}_3^+$ 및 $\text{Ni}_2^+/\text{Ni}_3^+$ 활성 부분의 예외적인 패러데이 특성과 관련된 실질적인 산화환원 특성을 갖는 것으로 보인다.
- [0158] CV 곡선의 기울기는 안정적으로 유지되는 반면, 산화 및 환원 피크의 전류는 스캔 속도가 증가함에 따라 점진적으로 증가하여 비교적 낮은 내부 저항에서 빠른 산화 환원 프로세스를 보여준다.
- [0159] CV 테스트 동안 CV 곡선은 산화 매질에서 더 높은 전위 쪽으로 약간 이동하는 반면, 환원에서는 피크가 각각 더 낮은 전위 쪽으로 이동한다.
- [0160] 전위의 변화는 내부 저항 및 분극 영향의 결과로 증가하는 산화 및 환원 피크 때문이다.
- [0161] 그래프(504)는 0-0.42V 대 0-0.42V의 전위 창에서 $3 \sim 25\text{mA cm}^{-2}$ 의 다양한 전류 밀도에서 GCD를 측정 결과를 나타낸다.
- [0162] 거의 대칭적인 GCD 곡선은 빠른 산화환원 반응 역학과 개선된 가역성을 나타낸다.
- [0163] 흥미롭게도 FeNiSe-15 h 전극은 다른 전극에 더 긴 방전 시간을 보여준다.
- [0164] 명백한 전위 고원이 있는 비선형 곡선은 전극이 CV 데이터와 일치하는 배터리와 같은 성능을 가지고 있음을 나타낸다.
- [0165] 그래프(505)는 모든 전극의 면적 용량을 GCD 방전시간에 따라 추정하여 예시한다.
- [0166] FeNiSe-15 h 배터리와 같은 특성은 3, 5, 7, 10, 15 및 25mA cm^{-2} 의 서로 다른 전류 밀도에서 493 및 $455 \mu\text{Ah}$

cm^{-2} 의 더 큰 면적 용량으로 전기화학 반응을 향상시켰다.

- [0167] 각각 패러데이 공정은 주로 활물질의 외표면에서 일어나므로 전류 밀도가 증가함에 따라 활물질의 사용량이 점차 감소하여 전극의 총 용량이 감소할 수 있다.
- [0169] 도 5b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료의 사이클링 안정성 테스트 결과를 예시한다.
- [0170] 도 5b를 참고하면, 그래프(510)는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치로서 배터리의 사이클링 안정성 테스트 결과를 나타낸다.
- [0171] 그래프(510)에 따르면, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료로서 FeNiSe-15 h 전극의 오래 지속되는 사이클링 능력은 20mA cm^{-2} 에서 20000회 연속 충방전하여 93.9%의 우수한 용량 유지율로 테스트되었으며 쿨롱(coulomb) 효율은 99.5%로 계산되는 것을 보여준다.
- [0172] 배터리와 같은 FeNiSe-15 h 전극은 25mA cm^{-2} 의 더 높은 전류 밀도에서도 약 73.1%의 향상된 용량 유지를 보여준다.
- [0173] FeNiSe-15 h 전극은 계층적 디자인, 우수한 표면적 및 빠른 이온 전달 역학으로 인해 높은 면적 용량과 우수한 속도 기능을 제공할 수 있다.
- [0175] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치를 설명하는 도면이다.
- [0176] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치용 전극 재료를 이용한 에너지 저장 장치의 구성 요소를 예시한다.
- [0177] 도 6을 참고하면, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치(600)는 전극 재료를 양극으로 이용하고, 니켈 폼이 코팅된 셀을 음극으로 포함한다.
- [0178] 일례로, 에너지 저장 장치(600)는 니켈 폼으로 이루어진 전도성 집전체(601) 상에 다공성 니켈 폼 상에 철-니켈 셀렌화물이 스프링 잔디와 같은 구조(spring-lawn-like architecture, SLA)로 형성되는 전기 활성 구조체(602)로 이루어진 전극 재료를 양극의 전극으로 이용하고, 니켈 폼이 코팅된 셀(605)을 음극의 전극으로 사용한다.
- [0179] 본 발명의 일실시예에 따르면 에너지 저장 장치(600)는 양극 전극과 음극 전극 사이에 전해액(604)이 있고, 분리막(603)이 위치한다.
- [0180] 예를 들어, 전하 저장 장치에서 Fe-Ni-Se 이중 구조의 가능한 적용 가능성을 조사하기 위해 FeNiSe-15h를 양극으로, 상용 AC 코팅된 Ni 폼(AC/Ni 폼)을 음극으로 조립하여 2M KOH 수용액에서 에너지 저장 장치(600)로 구성될 수 있다.
- [0181] 음극 전극의 질량 균형은 7.5 mg으로 추정되고, 음극으로서 AC/Ni 폼의 전기화학적 특성은 2M KOH 전해질을 사용하는 3-전극 설정에서도 측정될 수 있다.
- [0182] 에너지 저장 장치(600)는 하이브리드 전지로 지칭될 수 있고, 0 내지 1.6V의 작동 전압 범위를 가질 수 있다.
- [0183] 에너지 저장 장치(600)는 긴 사이클링 내구성과 함께 우수한 에너지 및 전력 저장 성능을 가질 수 있다.
- [0184] 에너지 저장 장치(600)는 전기활성 물질을 구성하기 위해 전구체 금속염의 사용이 감소되는 것이 특징이다.
- [0185] 따라서, 본 발명은 철 니켈 셀렌화물 스프링 잔디 같은 아키텍처를 에너지 저장 장치의 전극으로 양극으로 사용하고 활성탄(active carbon, AC)이 코팅된 니켈 폼을 음극으로 사용하여 AHC(aqueous hybrid cell)과 같은 에너지 저장 장치를 구현할 수 있다.
- [0187] 도 7a 내지 도 7f는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 전기적 특성을 설명하는 도면이다.
- [0188] 도 7a는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치에 대하여 고정 스캔 속도에서 전압전류(current voltage,

CV) 곡선 및 GCD(galvanostatic charge-discharge) 분석 결과를 제시한다.

- [0189] 도 7a를 참고하면, 그래프 (700)는 CV 곡선을 제시하고, 그래프(701)는 GCD 분석 결과를 제시한다.
- [0190] 그래프(700)는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치는 고정 스캔 속도에서 1.2V 내지 1.6V의 다양한 전압에서 측정되었다.
- [0191] 그래프(701)는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치에 대한 GCD 분석 결과를 15mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 수행된 것을 보여준다.
- [0192] 그래프(700)에서 1.2V보다 작은 작동 전압 창에서 거의 직사각형 모양의 CV 곡선이 달성되었다.
- [0193] 전압이 1.5V에 접근하면 부분 산화 및 환원 피크가 감지되어 부적절한 동역학으로 인한 전극 재료의 불완전한 표면 패러데이 산화 환원 반응을 나타낸다.
- [0194] 전압이 1.6V에 도달하면 잘 발달된 산화 및 환원 피크가 존재하여 생성된 장치가 개선된 가역성과 함께 완전한 패러데이 산화환원 프로세스를 보유하고 있음을 시사한다.
- [0195] 1.6V에서 CV 곡선은 양극화되어 양극 물질의 산소 발생 반응에 대한 명확한 증거를 제공한다.
- [0196] 장치의 작동 전위 창이 이상적인 값을 초과하면 이러한 프로세스로 인해 전극 재료가 열화되어 장치 수명이 급격히 감소할 수 있다.
- [0197] 그래프(701)는 에너지 저장 장치의 전하 프로파일은 1.6V에 도달한 후 포화되었으며, 이는 FeNiSe-15h 활성 사이트의 포화 전하 저장 용량 기능을 의미한다.
- [0198] 결과적으로 에너지 저장 장치에 대해 0-1.6V의 작동 전압 창을 선택될 수 있다.
- [0199] 도 7b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치에 대하여 다양한 스캔 속도에서 CV 곡선, GCD 곡선 및 면적 용량을 제시한다.
- [0200] 도 7b를 참고하면, 그래프 (710)는 CV 곡선을 제시하고, 그래프(711)는 GCD 곡선을 제시하며, 그래프(712)는 면적 용량을 제시한다.
- [0201] 그래프(710)는 1.6V의 적용된 전압 창에서 다양한 스캔 속도에서 에너지 저장 장치의 CV 곡선을 보여준다.
- [0202] 전하 수송 및 이온 확산 메커니즘이 에너지 저장 장치의 용량 성능에 영향을 미친다는 것은 분명하다.
- [0203] 낮은 피크 전위 변위와 함께 명백한 산화 환원 피크는 장치가 배터리와 같은 기능을 나타낸다는 것을 의미한다.
- [0204] CV 곡선에 포함된 적분 영역은 스위프 속도와 함께 꾸준히 증가하여 속도 성능이 향상되고 가역적 산화환원 프로세스가 있음을 나타낸다.
- [0205] 그래프(712)는 비선형 충방전 프로파일을 $3 \sim 50\text{mA cm}^{-2}$ 의 다양한 전류 밀도에서 테스트의 결과를 나타낸다.
- [0206] 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 전하 저장 특성은 산화환원 활성과 잘 일치할 수 있다.
- [0207] 그래프(712)는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치에 대한 전류 밀도의 함수로서의 연적 용량을 나타낼 수 있다.
- [0208] 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치는 3mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 $453\text{ }\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 의 높은 면적 용량을 나타냈다.
- [0209] 도 7c는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 속도 성능을 제시한다.
- [0210] 도 7c를 참고하면, 그래프(720)는 다양한 전류 밀도에서의 에너지 저장 장치의 속도 성능을 제시한다.
- [0211] 그래프(720)는 에너지 저장 장치의 속도 능력을 연구하기 위해 인가 전압 내에서 3 내지 mA cm^{-2} 의 다양한 전류 밀도에서 전기화학적 특성의 측정 결과를 나타낸다.
- [0212] 얻어진 면적 용량은 전류 밀도 3, 5, 20, 3, 15, 20, 07에서 약 454, 438.6, 419.2, 407, 380.7, 344.3, 334.1, 319.4, 290.7 및 $269.7\text{ }\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 였고, 40 및 50mA cm^{-2} 이다.

- [0213] 이 전류 밀도가 상승한 후 전류 밀도가 3mA cm^{-2} 로 돌아갔을 때 얻은 면적 용량은 $\sim 454\ \mu\text{Ah cm}^{-2}$ 였다.
- [0214] 10주기가 끝난 후 면적 용량은 $\sim 453.5\ \mu\text{Ah cm}^{-2}$ 로 얻어졌고, $50\ \text{mA cm}^{-2}$ 에서도 AHC는 $269.7\ \mu\text{Ah cm}^{-2}$ 의 우수한 면적 용량을 보였다.
- [0215] 그 결과, 에너지 저장 장치는 $50\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 더 높은 전류값에서도 59.4%의 속도 능력을 보였다.
- [0216] 에너지 및 전력 밀도는 에너지 저장 장치의 에너지 저장 특성을 추정하기 위한 두 가지 주요 매개변수일 수 있다.
- [0217] 도 7d는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 라곤(Ragone) 차트를 예시한다.
- [0218] 도 7d를 참고하면, 그래프(730)는 에너지 저장 장치의 구동 시간을 나타내는 라곤 차트를 예시한다.
- [0219] 그래프(730)는 에너지 및 전력 밀도 값이 추정된 라곤 플롯(Ragone Plot)을 나타낸다.
- [0220] 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치는 각각 $\sim 0.36\text{mWh cm}^{-2}$ 의 에너지 밀도 값과 56.6mW cm^{-2} 의 전력 밀도 값을 나타낸다.
- [0221] 이러한 에너지 저장 성능은 이전에 보고된 종래 기술에 따른 셀렌화물 또는 황화물 하이브리드/비대칭 장치의 성능보다 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0222] 도 7e는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 사이클링 안정성을 예시한다.
- [0223] 도 7e를 참고하면, 그래프(740)는 $40\ \text{mA cm}^{-2}$ 에서 수행된 연속 25000 충방전 사이클에 대한 에너지 저장 장치의 사이클링 성능 및 쿨롱 효율 프로파일을 나타낸다.
- [0224] 본 발명의 일실시예에 따르면 에너지 저장 장치는 오래 지속되는 사이클링 프로세스 후에도 1차 사이클 용량의 82.2%를 유지한 반면 쿨롱 효율은 99%로 추정되는 것을 보여준다.
- [0225] 도 7f는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 사이클링 테스트 전후에 EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 플롯을 예시한다.
- [0226] 도 7f를 참고하면, 그래프(750)는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 내부 저항과 관련하여 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 플롯의 측정 결과를 예시한다.
- [0227] 즉, 그래프(750)는 에너지 저장 장치에 대한 사이클링 테스트 전후의 나이퀴스트(Nyquist) 플롯을 예시한다.
- [0228] 그래프선(751)은 사이클링 테스트 전을 나타내고, 그래프선(752)은 사이클링 테스트 후를 나타낼 수 있다.
- [0229] 그래프(750)에서 나이퀴스트 플롯은 두가지 주요 부분으로 구성될 수 있다.
- [0230] 두 플롯 모두 반원과 사선으로 구성되어 있으며, 이는 전극 물질의 벌크 내로 이온의 더 나은 확산 속도로 인해 낮은 용액 저항(R_s) 및 전하 이동 저항(R_{ct}) 값을 제안한다.
- [0231] 이에 비해 사이클링 테스트 전 R_s 값은 0.54에서 0.72 Ω 로 추가 증가로 약간 변경되었으며 R_{ct} 값은 4.1에서 6.29 Ω 로 증가했다.
- [0232] 저주파 영역에서 사선의 작은 변화는 제조된 전극의 양호한 이온 확산 능력과 개선된 전기화학적 성능을 나타낸다.
- [0234] 도 8a 및 도 8b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치의 실제 구현 이미지를 설명하는 도면이다.
- [0235] 도 8a는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치를 구현한 이미지를 예시하고, 도 8b는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 장치를 이용하여 라이트(light)를 구동한 결과를 예시한다.
- [0236] 도 8a를 참고하면, 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 저장 시스템(800)은 제1 에너지 저장 장치(801)와 제2 에너지 저장 장치(802)가 직렬 연결된 구조를 가지고 있다.
- [0237] 제1 에너지 저장 장치(801)와 제2 에너지 저장 장치(802)는 파우치형으로 적절한 수명으로서 고 에너지 저장을

효과적으로 가능하게 하고 다른 포지티브 재료를 조립하기 위한 새로운 경로를 밝힐 수 있다.

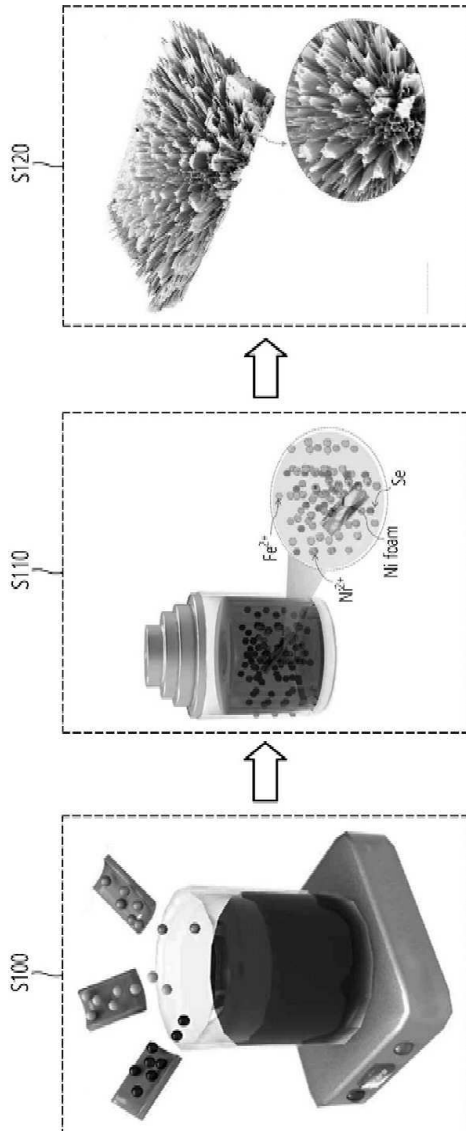
- [0238] 예를 들어, 제1 에너지 저장 장치(801)와 제2 에너지 저장 장치(802)는 AHC(aqueous hybrid cell)로 지칭될 수 있다.
- [0239] 제1 에너지 저장 장치(801)와 제2 에너지 저장 장치(802) 각각은 1.6V를 나타낼 수 있고, 직렬 연결되면 3.2V까지 확장될 수 있다.
- [0240] 또한 친환경적 특성과 비용 효율성은 지속 가능한 에너지 정책에서 중요하다.
- [0241] 풍력 에너지는 우리가 알고 있듯이 친환경적이고 풍부한 동력원이고, 풍력 발전을 수확하면 확실히 인류의 모든 에너지 문제를 해결할 수 있으며, 일상적인 에너지 요구를 위해 화석 연료 소비에 대한 의존도를 줄일 수 있다.
- [0242] 그러나 기후변화에 따른 조도의 감소는 변동과 불연속 전원의 발생을 초래하였고, 이에 풍력 에너지를 단기간에 확실하게 저장할 수 있는 효과적인 에너지 저장 장치의 도입이 시급한 실정이다.
- [0243] 바람 불연속성의 제약을 극복하기 위해 우리는 에너지 저장 장치에 풍력 에너지를 저장이 가능하다.
- [0244] 도 8b를 참고하면, 에너지 저장 시스템(811)을 이용하여 전등(812)을 작동시킨 활용 환경(810)을 예시한다.
- [0245] 에너지 저장 시스템(811)은 내부에 축적된 전기 에너지를 이용하여 전등(812)을 동작시켜서 활용 환경(810) 내에서 빛을 제공할 수 있다.
- [0246] 활용 환경(810)은 개념 증명으로 이 자체 전원 공급 장치인 에너지 저장 장치용 전극 재료를 사용하여 제작된 고성능 에너지 저장 장치가 미래의 휴대용 전자 제품 및 에너지 저장 시스템에 상당한 잠재력을 가지고 있음을 보여준다.
- [0248] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 영역, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0249] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

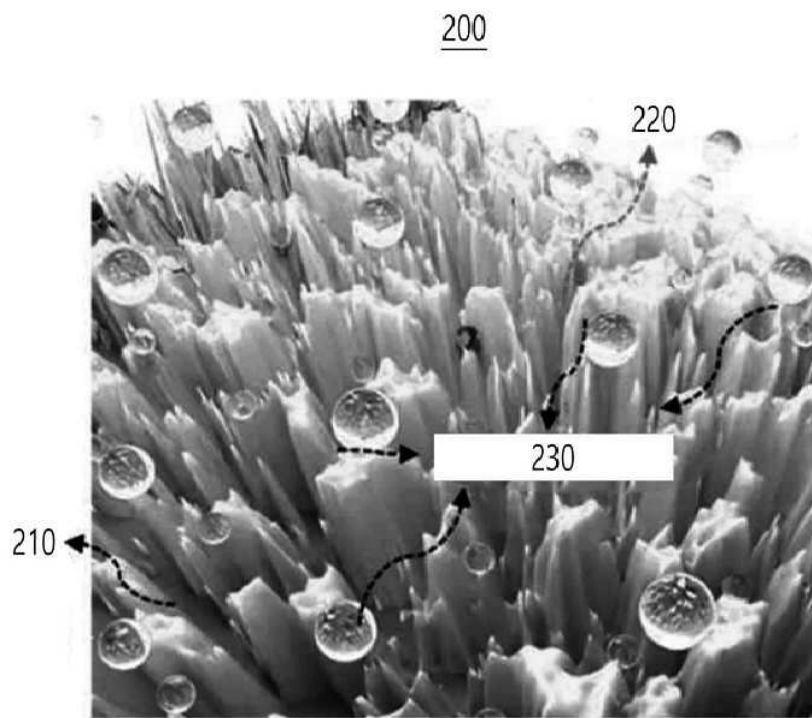
- [0250] 200: 전극 재료 210: 전도성 집전체
220: 전기 활성 구조체 230: 전해액

도면

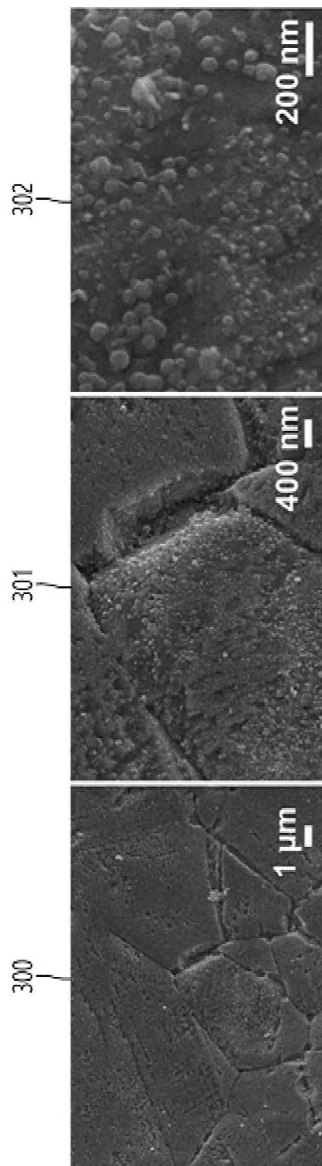
도면1



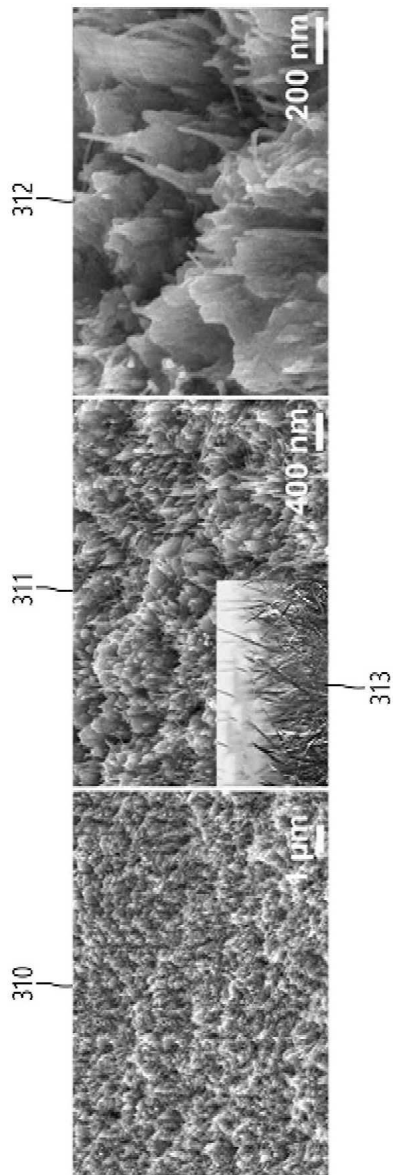
도면2



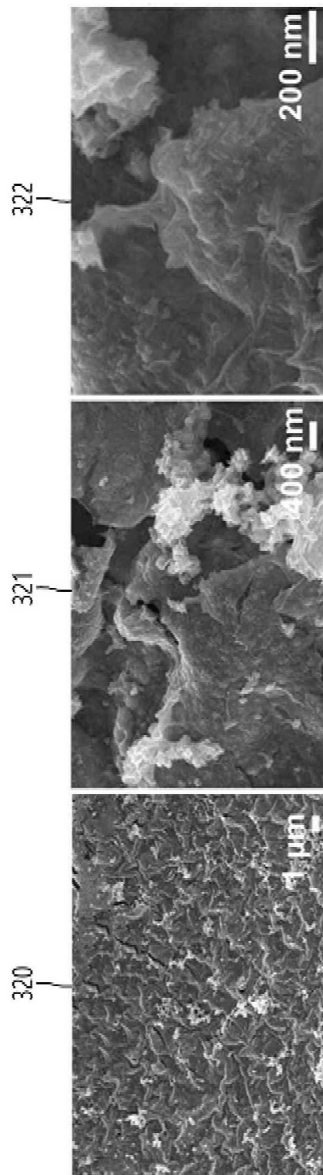
도면3a



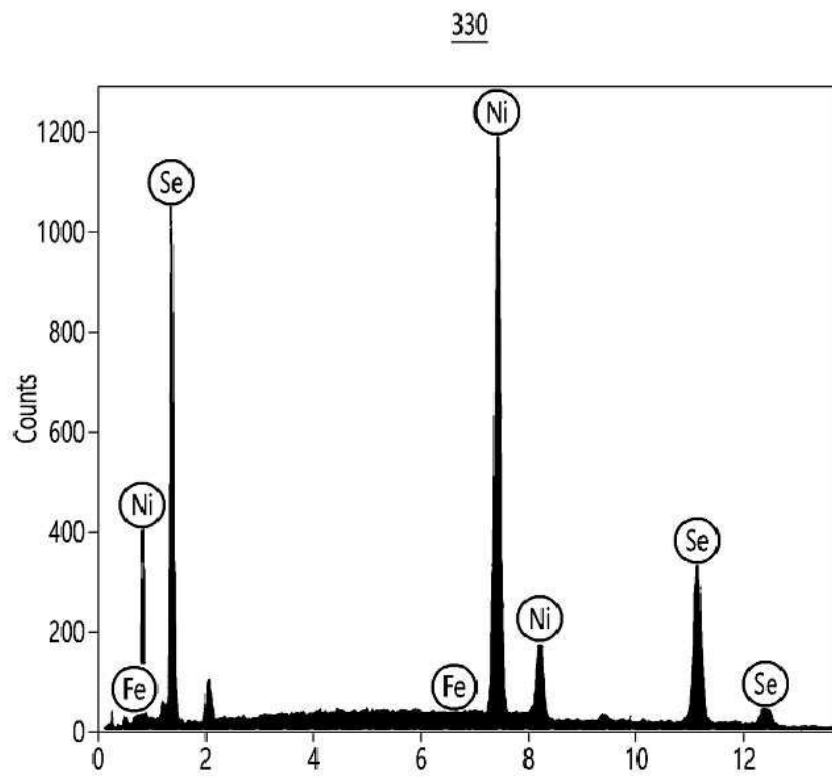
도면3b



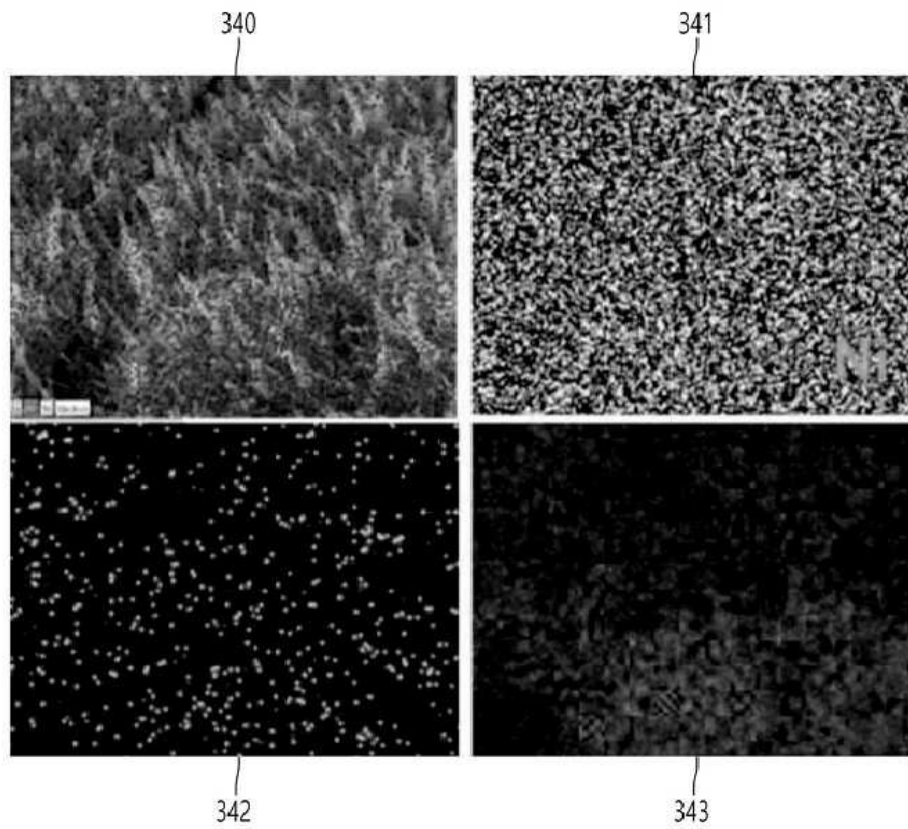
도면3c



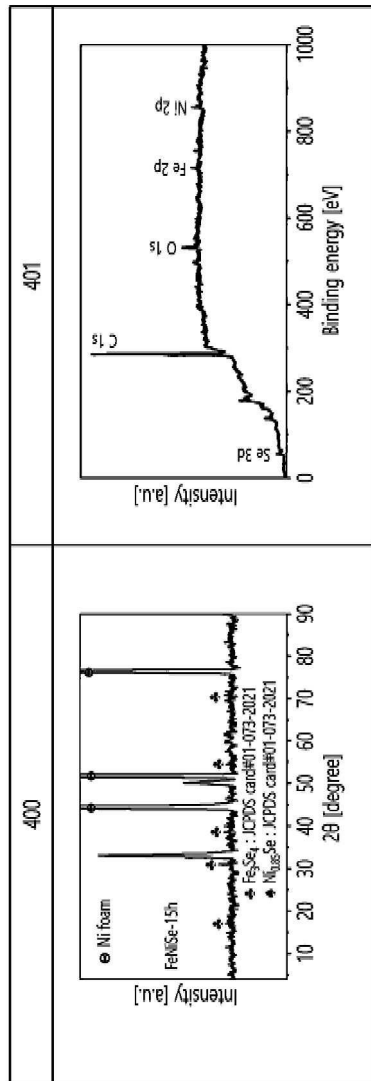
도면3d



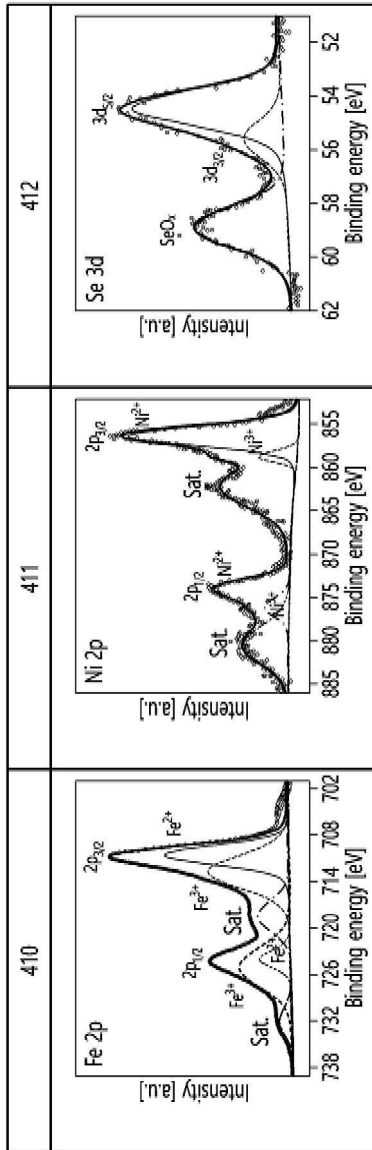
도면3e



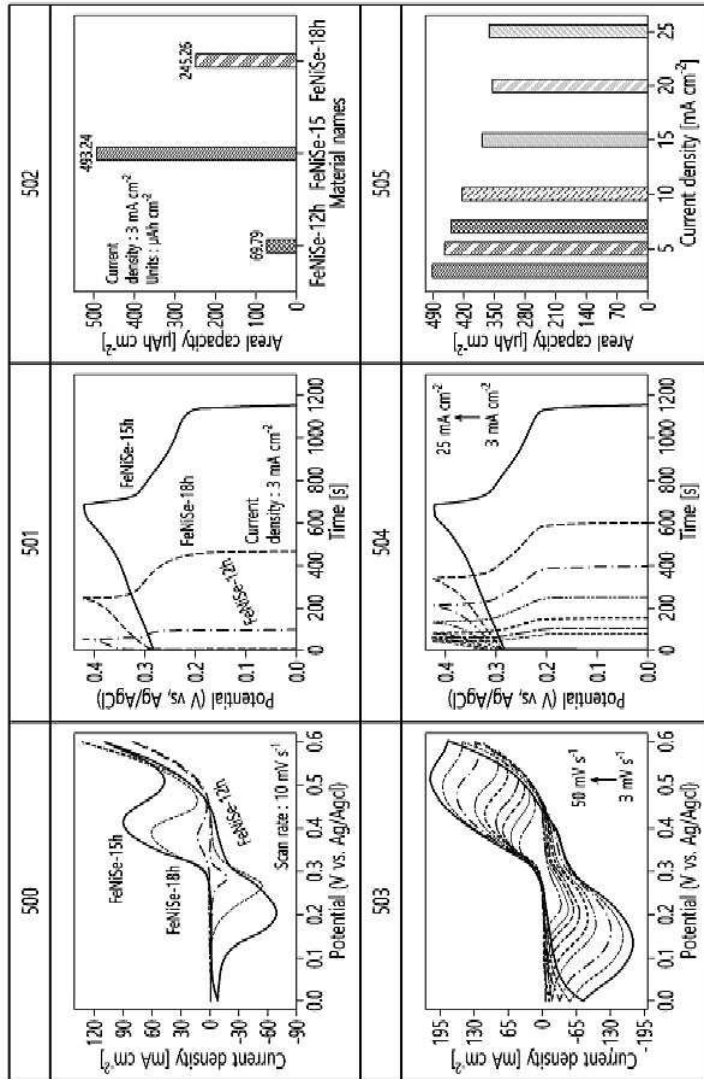
도면4a



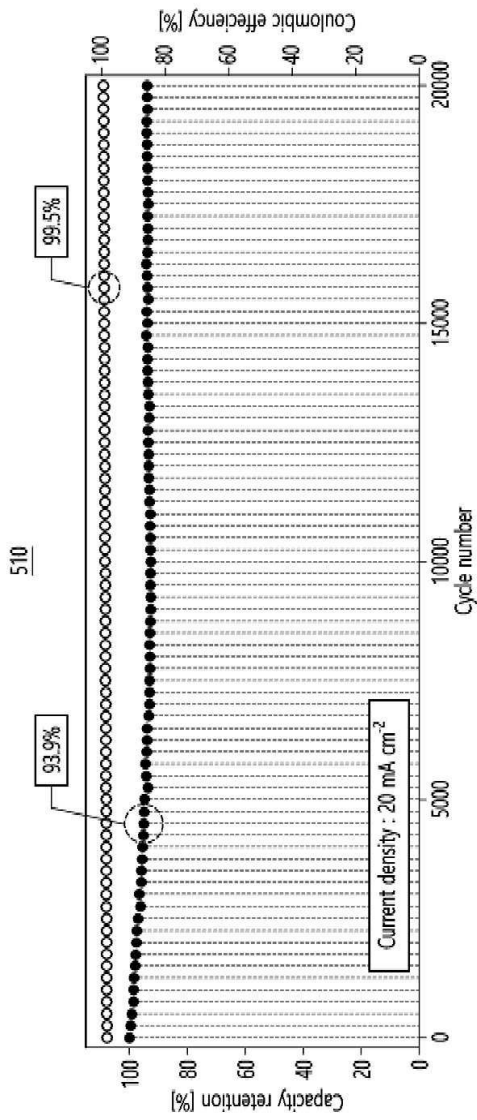
도면4b



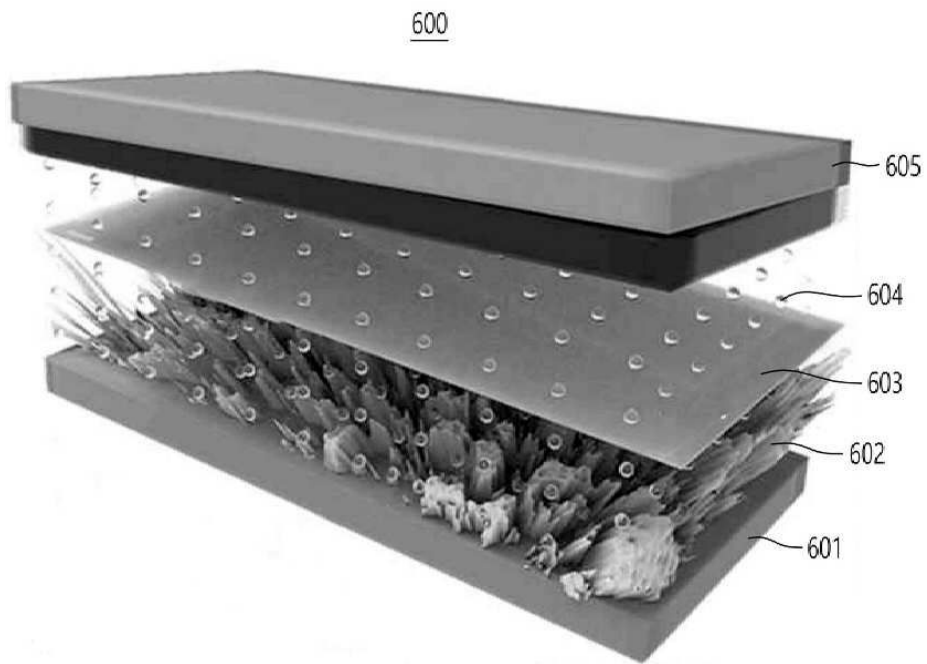
도면5a



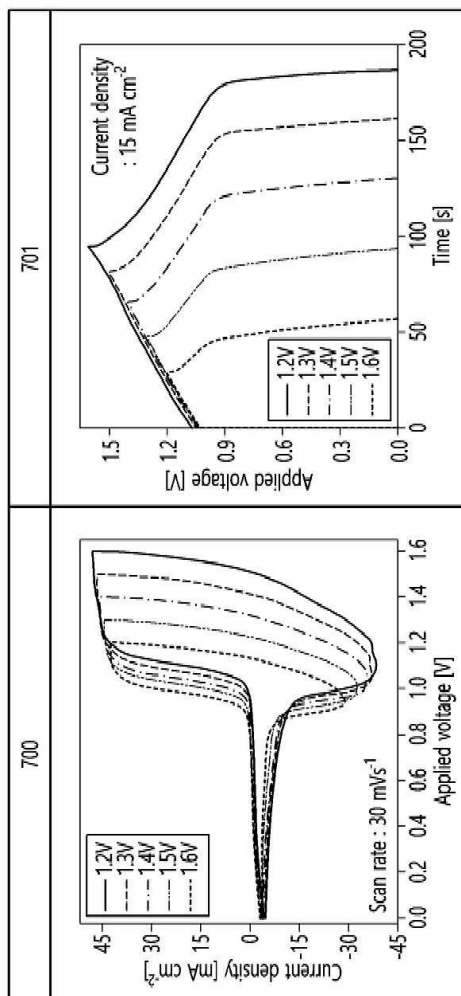
도면5b



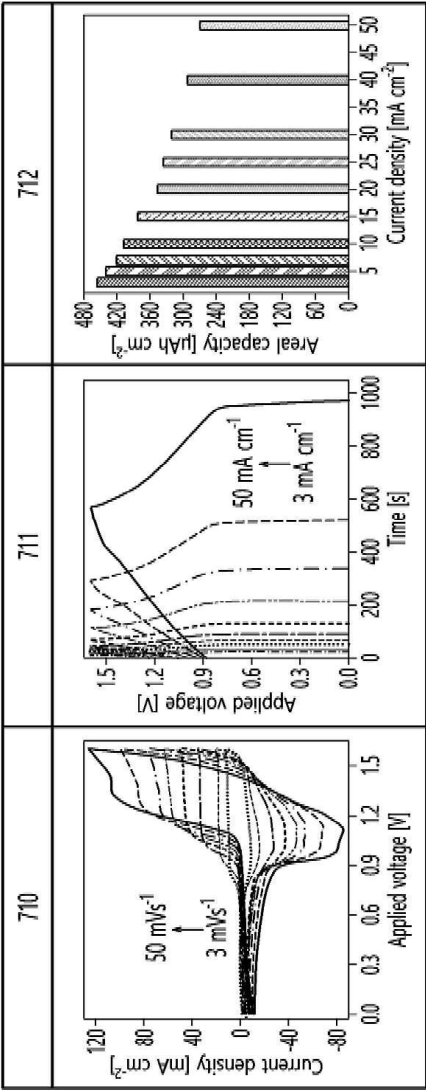
도면6



도면7a

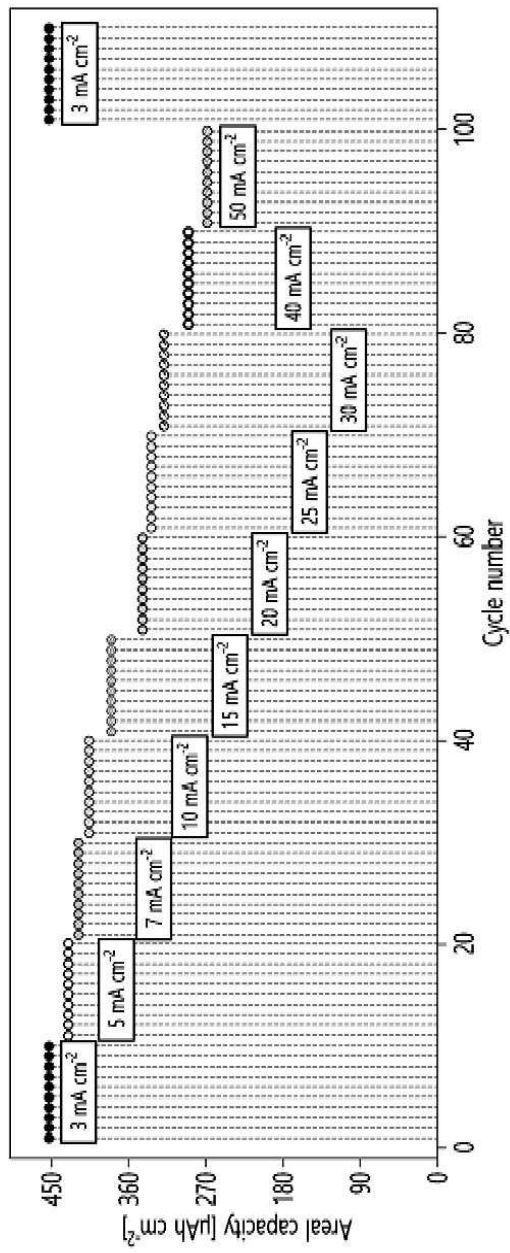


도면7b



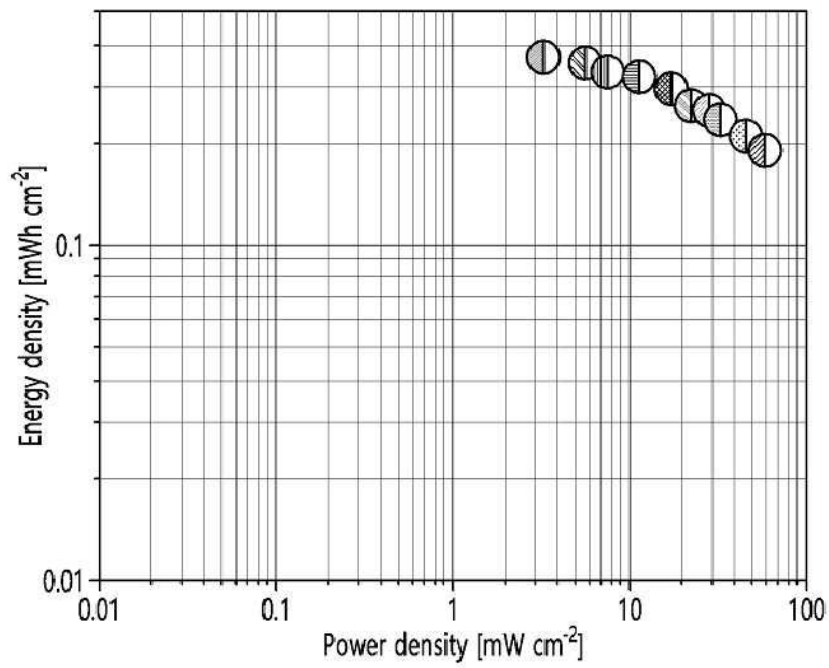
도면7c

720

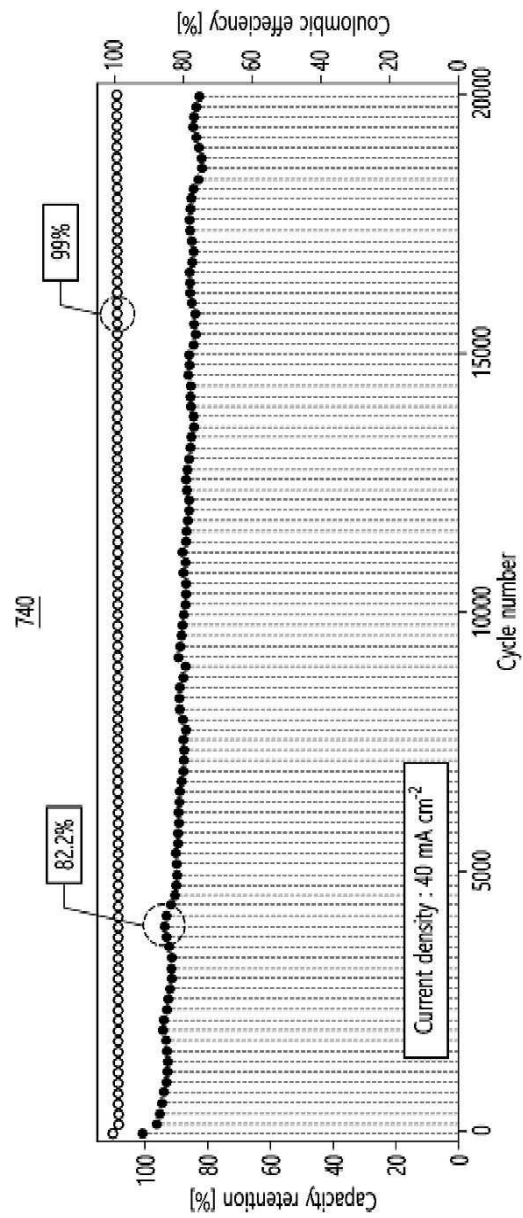


도면7d

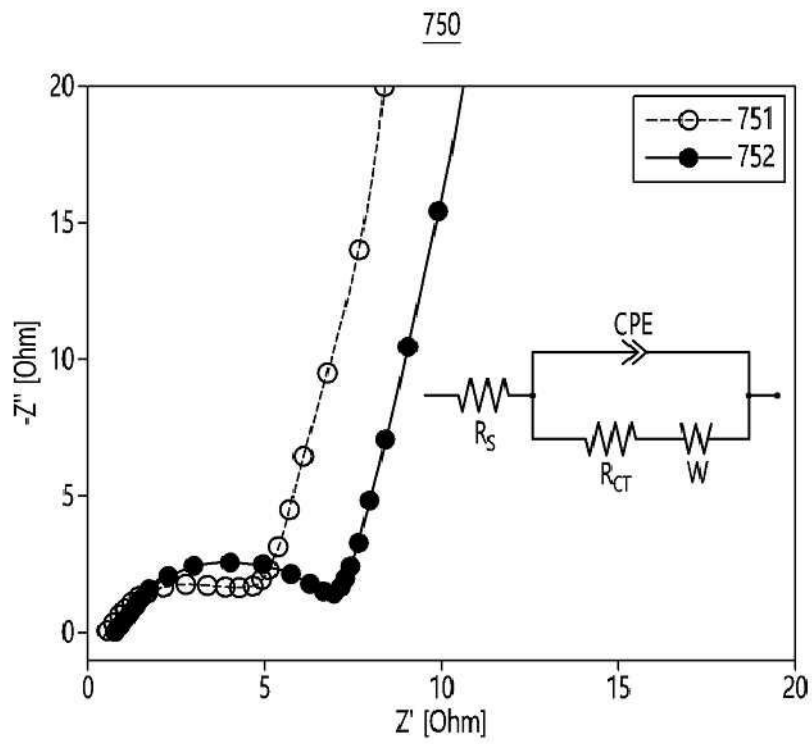
730



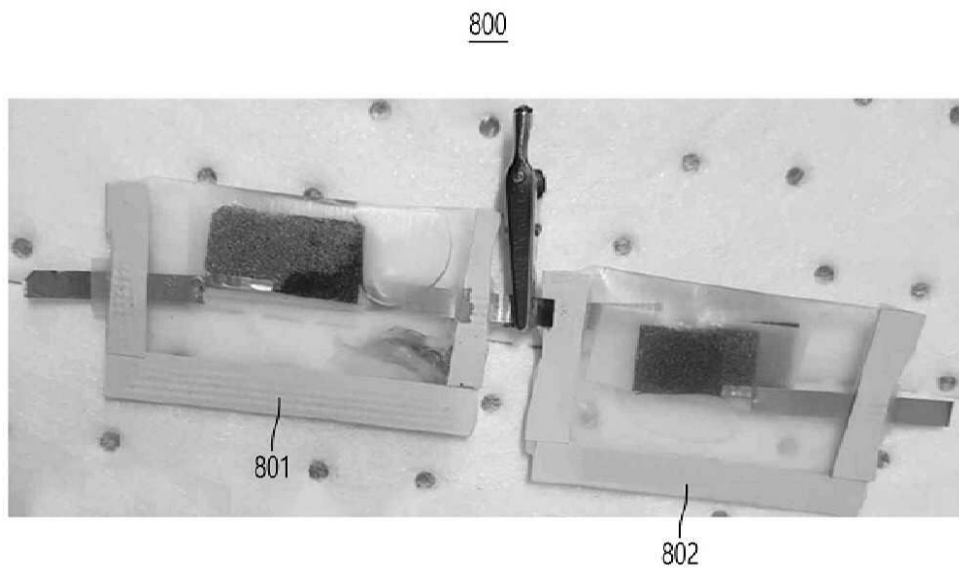
도면7e



도면7f



도면8a



도면 8b

810

