



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0123905
(43) 공개일자 2019년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/26 (2013.01) H01G 11/46 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/26 (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0047804
(22) 출원일자 2018년04월25일
심사청구일자 2018년04월25일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
강경남
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인(유)

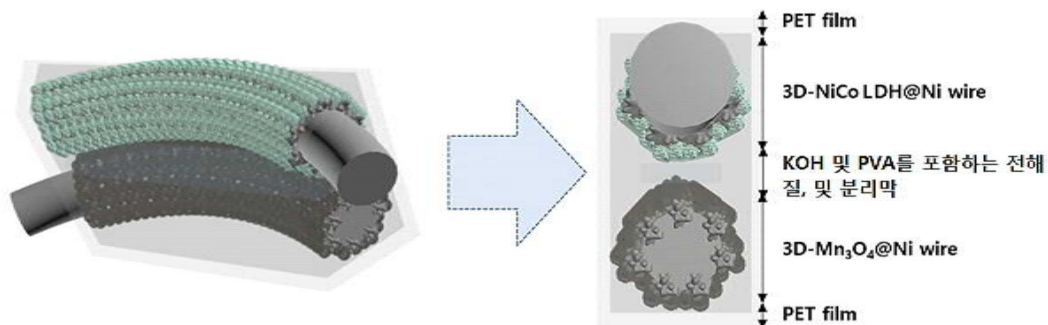
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 슈퍼커패시터용 전극, 이를 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 슈퍼커패시터용 전극, 이를 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 슈퍼커패시터용 전극은 중량, 체적, 면적 및 길이 정전용량이 우수하여 스마트 웨어러블 디바이스의 전력 장치로 적합하다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01G 11/86 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

와이어형 전이금속 기재;

상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층; 및

상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 형성된, 3차원 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide) 나노구조체 층을 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이금속 기재가 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈-티타늄 합금 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 3차원 다공성 전이금속 층이 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 3차원 다공성 전이금속 층은 평균 두께가 10 내지 50 μm 이고,

상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 평균 두께가 10 내지 50 nm인, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층이 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 크롬(Cr), 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체가 다공성이면서 가지상의 꽃형상 구조체를 형성하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전이금속 기재가 니켈을 포함하고,

상기 3차원 다공성 전이금속 층이 니켈을 포함하고,

상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층이 니켈 및 코발트를 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전극이 2,000 내지 3,000 F/g의 중량 정전용량(gravimetric capacitance), 65 내지 80 F/cm³의 체적 정전용량(volumetric capacitance), 0.5 내지 1.5 F/cm²의 면적 정전용량(areal capacitance), 및 0.05 내지 0.3 F/cm의 길이 정전용량(length capacitance)을 갖는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극이 15 mA의 정전류로 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 85 % 이상의 정전용량을 갖는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 슈퍼커패시터용 전극을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터는

상기 슈퍼커패시터용 전극을 포함하는 양극;

와이어형 전이금속 기재, 상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층, 및 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 형성된, 3차원 산화망간 층을 포함하는 음극; 및

금속수산화물 및 고분자 수지를 포함하는 전해질을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속수산화물이 수산화칼륨, 수산화나트륨, 황산화나트륨, 염화리튬 및 인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 고분자 수지가 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리피리딘 및 폴리에틸렌산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터가 0.5 내지 10 A/g의 전류 밀도에서 150 내지 350 F/g의 비정전용량(specific capacitance)을 가지며, 0.015 A/cm²의 전류 밀도에서 8 내지 15 F/cm³의 체적 정전용량(volumetric capacitance)을 갖는, 슈퍼커패시터.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터는 전류 밀도가 0.015 A/cm^2 에서 0.075 A/cm^2 로 변화시 초기 체적 정전용량의 90 % 이상의 체적 정전용량을 갖는, 슈퍼커패시터.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터는 2.5 A/g 의 전류 밀도에서 145 내지 160 Wh/kg 의 에너지 밀도(energy density) 및 2,000 내지 $3,000 \text{ W/kg}$ 의 출력 밀도(power density)를 갖는, 슈퍼커패시터.

청구항 15

(1) 와이어형 전이금속 기재에 대해 전해 도금법을 이용하여 전이금속을 증착하여, 상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층을 형성하는 단계; 및

(2) 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 열수법을 이용하여 3차원 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide) 나노구조체 층을 형성하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 단계 (1)에서, 상기 와이어형 전이금속 기재를 음극으로 하고, 백금계 양극, 및 전이금속 염화물을 포함하는 전해질을 사용하여 1 내지 5 A의 정전류에서 전해 도금을 수행하는, 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 전이금속 기재가 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈-티타늄 합금 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 전이금속 염화물이 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 단계 (2)에서, 상기 3차원 다공성 전이금속 층을, 전이금속 질산염 및 염기성 용액을 포함하는 용액과 60 내지 150°C 에서 반응시켜 열수법을 수행하는, 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 전이금속 질산염이 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 크롬(Cr), 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼커패시터용 전극, 이를 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 슈퍼커패시터용 전극은 중량, 체적, 면적 및 길이 정전용량이 우수하여 스마트 웨어러블 디바이스의 전력 장치로 적합하다.

배경 기술

[0002] 최근 스마트 웨어러블 전자제품은 군복 장치, 통신, 스포츠 웨어 및 무선키 등에 적용되고 있다. 이와 함께, 플렉서블하고 무게가 가벼우며 얇고 작고 안전하고 신뢰성이 높은 고성능의 전력원 또는 에너지 저장장치에 대한 수요도 늘고 있다. 상술한 바와 같은 고성능의 전력원 또는 에너지 저장장치로 슈퍼커패시터가 주목받고 있으며, 특히, 슈퍼커패시터는 높은 전력 전달력, 빠른 충/방전을, 장기 사용성, 안정성, 낮은 환경 충격, 및 제조 용이성으로 인해 웨어러블/플렉서블 전자장치용 전력 장치로 주목받고 있다.

[0003] 플렉서블 전자장치용 전력 장치는 체적 정전용량 및 에너지 밀도가 우수해야 한다. 그러나 종래 슈퍼커패시터와 같은 소형 전극은 일반적으로 전극 표면으로의 이온 접근성이 방해되어 유도 전류의 전하이송이 제한됨으로써 정전용량이 감소하는 단점이 있었다.

[0004] 상술한 바와 같은 문제의 대안으로 플렉서블 기판에 나노구조의 의사용량성(pseudocapacitive) 물질을 합성하여 제조된 웨어러블 전자장치용 슈퍼커패시터가 제안되었다(한국 등록특허 제10-1660116호 및 제10-1578907호 참조).

[0005] 한편, 다양한 플렉서블 기판 중 금속 와이어는 높은 유연성, 기계적 강도, 가벼운 중량, 및 소형 특성으로 인해 와이어/케이블형 슈퍼커패시터의 제조에 유용하게 사용된다. 종래 와이어/케이블형 슈퍼커패시터는 낮은 비표면적과 전기활성 물질에 대한 제한된 접근성으로 인해 전기화학적 성능이 낮은 문제점이 있었다. 따라서, 와이어/케이블형 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 개선하기 위해서는, 높은 비표면적 및 전기전도도, 적절한 기공 크기 분포(전극의 전해질 접근가능 전체 표면적), 및 확대된 전압창을 갖는 전극이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1660116호
(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-1578907호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 중량, 체적, 면적 및 길이 정전용량이 우수하고, 비표면적 및 전기전도도가 높고, 적절한 기공 크기 분포 및 확대된 전압창을 갖는 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은

[0009] 와이어형 전이금속 기재;

[0010] 상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층; 및

[0011] 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 형성된, 3차원 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide) 나노구조체를 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 슈퍼커패시터용 전극을 포함하는, 슈퍼커패시터를 제공한다.

- [0013] 나아가, 본 발명은
- [0014] (1) 와이어형 전이금속 기재에 대해 전해 도금법을 이용하여 전이금속을 증착하여, 상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층을 형성하는 단계; 및
- [0015] (2) 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 열수법을 이용하여 3차원 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide) 나노구조체 층을 형성하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터용 전극은 중량, 체적, 면적 및 길이 정전용량이 우수하고, 비표면적 및 전기전도도가 높고, 적절한 기공 크기 분포를 갖고, 장기 사용 안정성이 우수하다.
- [0017] 또한, 상기 슈퍼커패시터용 전극을 포함하는 슈퍼커패시터는 중량 전력 밀도 및 에너지 밀도가 높고 유연성이 우수하다. 따라서, 본 발명의 슈퍼커패시터는 스마트 시계, 구글 글라스 등의 스마트 웨어러블 전자제품, 및 유연성과 높은 전기화학적 성능이 요구되는 다양한 웨어러블 디바이스의 전력 장치에 유용하게 활용될 수 있다.
- [0018] 나아가, 상기 슈퍼커패시터용 전극은 전해 도금법 및 열수법을 사용하여 경제적이고 간단하게 제조가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층의 일구현예이다.
- 도 2는 본 발명의 슈퍼커패시터의 일구현예의 측면도 및 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법의 흐름도이다.
- 도 4는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 전체 방사 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지이다.
- 도 5는 다양한 확대율로 관찰한 두께 35 μm 의 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 단면도이다.
- 도 6은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 에너지 분산형 분광분석(EDS) 스펙트럼으로, 삽입도는 FE-SEM 이미지이다.
- 도 7은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 원소 EDS 맵핑 이미지로, (a)는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 전체 탐지 이미지이고, (b)는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 니켈 탐지 이미지이며, (c)는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 코발트 탐지 이미지이다.
- 도 8은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 X-선 회절분석(XRD) 패턴이다.
- 도 9는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 라만 스펙트럼이다.
- 도 10은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 X선 광전자 분광기 분석 결과로, (a)는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 XPS 스펙트럼이고, (b)는 Ni 2p 스펙트럼이고, (c)는 Co 2p 스펙트럼이며, (d)는 O1 스펙트럼이다.
- 도 11은 5 mV/s의 스캔속도에서 ① Ni, ② 3D Ni, 및 ③ 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 순환 전압전류(CV) 곡선이다.
- 도 12는 5 내지 80 mV/s 범위 내 다른 스캔속도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 CV 곡선이다.
- 도 13은 1 mA의 정전류에서 측정한 ① Ni, ② 3D Ni, 및 ③ 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 정전류 충/방전(GCD) 곡선이다.
- 도 14는 0.5 내지 20 mA의 정전류에서 측정한 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 정전류 충/방전 곡선이다.
- 도 15는 다양한 스캔 속도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 비용량 그래프로, (a)는 중량 정전용량 및 체적 정전용량, (b)는 면적 정전용량 및 길이 정전용량 그래프이다.
- 도 16은 다양한 전류에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 비용량 그래프로, (a)는 중량 정전용량 및 체적 정전용량, (b)는 면적 정전용량 및 길이 정전용량 그래프이다.
- 도 17은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 전기화학적 안정성을 알아보기 위해 15 mA의 정전류에서 10,000 번 동안 정전류 충/방전 테스트한 결과이며, 사이클 수의 함수로서 용량 유지 측정 결과를 나타내고, 삽입도는 초기와 마지막 50 사이클의 충/방전 곡선이다.

도 18은 정전류 충/방전 테스트 전후 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 저항 특성을 전기화학적 임피던스 분광기(EIS)로 분석한 결과로, 10,000 번의 충/방전 전후의 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이다.

도 19는 정전류 충/방전 테스트 후, 활성 물질의 구조적 안정성을 확인하기 위한 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM이다.

도 20은 3D Mn_3O_4 /Ni의 XRD 패턴이며, 삽입도는 30 내지 80° (2 θ)의 확대도이다.

도 21의 (a)은 -1.0 V 내지 -0.2 V에서 3D Mn_3O_4 /Ni의 순환 전압전류(CV) 곡선이고, (b)는 정전류 충/방전 곡선이고, (c)는 2 내지 20 mA의 전류 밀도에서 3D Mn_3O_4 /Ni의 비정전용량 그래프이다.

도 22는 10 내지 100 mV/s의 다양한 스캔 속도에서 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 곡선이다.

도 23은 0.5 내지 10 A/g의 다양한 전류에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체 및 3D Mn_3O_4 /Ni를 포함하는 비대칭 슈퍼커패시터의 충/방전 곡선이다.

도 24는 도 23으로부터 0.5 내지 10 A/g의 전류밀도에서 활물질 총 질량을 기준으로 계산한 비대칭 슈퍼커패시터의 비용량이다.

도 25는 비대칭 슈퍼커패시터의 전력 밀도(P) 및 에너지 밀도(E)와 관련된 라곤 선도이다.

도 26은 20 A/g의 전류 밀도에서 비대칭 슈퍼커패시터의 내구성 평가 결과이다.

도 27은 10 kHz 내지 0.01 Hz 주파수에서 10,000 번의 충/방전 전후의 비대칭 슈퍼커패시터의 EIS 스펙트럼의 나이퀴스트 선도이다.

도 28의 (a) 내지 (c)는 0°의 굽힘 각도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM이고, (d) 내지 (f)는 90°의 굽힘 각도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM이고, (g) 내지 (i)는 180°의 굽힘 각도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM이다.

도 29는 0 내지 150°의 굽힘 각도로 50 mV/s에서 측정한 본 발명의 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 곡선이다.

도 30은 단일, 직렬 또는 병렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 및 GCD 곡선으로, (a)는 병렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 곡선이고, (b)는 병렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 GCD 곡선이고, (c)는 직렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 곡선이고, (d)는 직렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 GCD 곡선이다.

도 31은 3.6 V에서 충전된 비대칭 슈퍼커패시터를 5 mm 직경의 둥근 녹색 (3.5 V, 20mA), 백색 (3.5 V, 20mA), 및 적색 (2.3 V, 20mA) LED 인디케이터에 전력원으로 사용한 사진이다.

도 32는 다양한 색깔의 온도, 시간, 알람, 및 스톱 위치용 인디케이터로 동작하는 LCD 장치 사진이다.

도 33은 온도계 및 습도계, 및 웨어러블 전자시계의 전력원으로 본 발명의 비대칭 슈퍼커패시터를 사용한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

본 발명은

[0021]

와이어형 전이금속 기재;

[0022]

상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층; 및

[0023]

상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 형성된, 3차원 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide) 나노구조체를 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.

[0024]

전이금속 기재

[0025]

상기 전이금속 기재는 와이어형이고 전이금속으로 이루어진 것이다.

[0026]

상기 전이금속 기재는 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈-티타늄 합금 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택

된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 기재는 니켈을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전이금속 기재는 니켈로 이루어질 수 있다.

[0027] 상기 전이금속 기재는 평균 직경이 0.01 내지 2 mm일 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 기재는 평균 직경이 0.01 내지 1.5 mm, 0.1 내지 2 mm, 0.1 내지 1.5 mm, 0.1 내지 1 mm, 또는 0.5 내지 1 mm일 수 있다.

[0028] 3차원 다공성 전이금속 층

[0029] 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 전이금속이 3차원적으로 구조화되어 다수의 기공을 갖는 층이다. 구체적으로, 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 전이금속이 3차원 네트워크 형태로 연결되어 다수의 기공을 형성하며, 이들 기공들끼리도 긴밀하게 연결되어 연속적인 채널을 이룰 수 있다. 이와 같은 기공은 전극의 넓은 표면적을 제공할 뿐만 아니라 전해질 이온이 내부 표면에 접근할 수 있는 효과적인 확산 채널을 제공하여, 전극의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0030] 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 니켈을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 니켈로 이루어질 수 있다.

[0031] 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 평균 두께가 10 내지 50 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 평균 두께가 25 내지 35 μm 일 수 있다.

[0032] 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층

[0033] 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 수산화기가 수소 결합하여 이루어진 두 층 사이에 1종 이상의 금속을 포함하는 구조를 갖는다(도 1 참조). 상기 수산화기가 수소 결합하여 이루어진 두 층은 팔각형들이 조합된 형태일 수 있다.

[0034] 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 형성된다. 구체적으로, 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 상기 3차원 다공성 전이금속 층의 외부 표면 및 내부 표면(즉 기공 표면)에 형성될 수 있다. 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체는 다공성이면서 가지상의 꽃형상 구조체를 형성할 수 있다.

[0035] 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 평균 두께가 10 내지 50 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 평균 두께가 10 내지 30 nm, 또는 25 내지 35 nm일 수 있다.

[0036] 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 크롬(Cr), 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 니켈 및 코발트를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 전이금속 기재는 니켈을 포함하고, 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 니켈을 포함하고, 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층은 니켈 및 코발트를 포함할 수 있다.

[0038] 상기 전극은 2,000 내지 3,000 F/g의 중량 정전용량(gravimetric capacitance), 65 내지 80 F/cm²의 체적 정전용량(volumetric capacitance), 0.5 내지 1.5 F/cm²의 면적 정전용량(areal capacitance), 및 0.05 내지 0.3 F/cm의 길이 정전용량(length capacitance)을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 전극은 2,000 내지 2,800 F/g, 또는 2,200 내지 2,700 F/g의 중량 정전용량, 68 내지 80 F/cm², 또는 69 내지 75 F/cm²의 체적 정전용량, 0.8 내지 1.5 F/cm², 또는 0.8 내지 1.2 F/cm²의 면적 정전용량, 및 0.1 내지 0.3 F/cm, 0.14 내지 0.2 F/cm, 또는 0.1 내지 0.2 F/cm의 길이 정전용량을 가질 수 있다.

[0039] 상기 전극은 15 mA의 정전류로 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 85 % 이상의 정전용량을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 전극은 15 mA의 정전류로 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 85 내지 99 %, 85 내지 95 %, 또는 87 내지 90 %의 정전용량을 가질 수 있다.

[0040] 수퍼커패시터

[0041] 본 발명은 상술한 바와 같은 수퍼커패시터용 전극을 포함하는, 수퍼커패시터를 제공한다.

[0042] 상기 수퍼커패시터는

[0043] 상기 수퍼커패시터용 전극을 포함하는 양극;

- [0044] 와이어형 전이금속 기재, 상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층, 및 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 형성된, 3차원 산화망간 층을 포함하는 음극; 및
- [0045] 금속수산화물 및 고분자 수지를 포함하는 전해질을 포함할 수 있다.
- [0046] 음극
- [0047] 상기 음극은 와이어형 전이금속 기재, 상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층, 및 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 형성된, 3차원 산화망간 층을 포함한다.
- [0048] 상기 전이금속 기재는 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈-티타늄 합금 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 기재는 니켈을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전이금속 기재는 니켈로 이루어질 수 있다.
- [0049] 상기 전이금속 기재는 평균 직경이 100 내지 1,000 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 기재는 평균 직경이 300 내지 600 nm일 수 있다.
- [0050] 상기 3차원 다공성 전이금속 층은 상기 슈퍼커패시터용 전극에서 설명한 바와 같다.
- [0051] 상기 3차원 산화망간 층은 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 형성된다. 구체적으로, 상기 3차원 산화망간 층은 상기 3차원 다공성 전이금속 층의 외부 표면 및 내부 표면(즉 기공 표면)에 형성될 수 있다.
- [0052] 상기 3차원 산화망간 층은 평균 두께가 10 내지 50 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 3차원 산화망간 층은 평균 두께가 25 내지 35 nm일 수 있다.
- [0053] 전해질
- [0054] 상기 전해질은 금속수산화물 및 고분자 수지를 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 금속수산화물은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 황산화나트륨, 염화리튬 및 인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속수산화물은 수산화칼륨을 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 고분자 수지는 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리피리딘 및 폴리에틸렌산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 수지는 폴리비닐알콜을 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 고분자 수지는 중량평균분자량이 30,000 내지 100,000 g/mol일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 수지는 중량평균분자량이 30,000 내지 90,000 g/mol, 30,000 내지 50,000 g/mol, 또는 70,000 내지 90,000 g/mol일 수 있다.
- [0058] 상기 전해질은 고분자 수지 100 중량부를 기준으로 10 내지 80 중량부의 금속수산화물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해질은 고분자 수지 100 중량부를 기준으로 30 내지 80 중량부, 40 내지 70 중량부, 또는 50 내지 60 중량부의 금속수산화물을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 슈퍼커패시터는 분리막을 추가로 포함할 수 있다. 상기 분리막은 슈퍼커패시터에 적용할 수 있는 것이라면 특별히 제한하지 않는다.
- [0060] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 와이어형 니켈 기재, 상기 니켈 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 니켈층, 및 상기 3차원 다공성 니켈층 상에 형성된 3차원 니켈-코발트 층상 이중 수산화물 나노구조체 층을 포함하는 양극; 수산화칼륨 및 폴리비닐알콜을 포함하는 전해질; 와이어형 니켈 기재, 상기 니켈 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 니켈층, 및 상기 3차원 다공성 니켈층 상에 형성된 3차원 산화망간층을 포함하는 음극; 및 분리막을 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 슈퍼커패시터는 기준 전극(reference electrode)을 더 포함할 수 있다. 상기 기준 전극은, 예를 들어, Ag/AgCl, Hg/HgO 등을 들 수 있다. 또한, 상기 기준 전극은 양극과 음극 사이 전해질 내에 포함될 수 있다.
- [0062] 상기 슈퍼커패시터는 2전극계(two-electrode system) 또는 3전극계(three-electrode system)로 구성될 수 있다. 구체적으로, 상기 슈퍼커패시터는 양극 및 음극을 포함하는 2전극계, 또는 양극, 음극 및 기준 전극을 포함하는 3전극계로 구성될 수 있다.
- [0063] 상기 슈퍼커패시터는 밀봉재로 밀봉될 수 있다. 상기 밀봉재는 슈퍼커패시터에 수분 또는 이물질이 침투하여 슈퍼커패시터의 성능이 저하되는 것을 방지한다. 상기 밀봉재는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의

유연성 고분자 필름일 수 있다.

- [0064] 상기 슈퍼커패시터는 0.5 내지 10 A/g의 전류 밀도에서 150 내지 350 F/g의 비정전용량(specific capacitance)을 가지며, 0.015 A/cm²의 전류 밀도에서 8 내지 15 F/cm²의 체적 정전용량(volumetric capacitance)을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 슈퍼커패시터는 0.5 내지 10 A/g의 전류 밀도에서 180 내지 350 F/g, 200 내지 350 F/g, 또는 210 내지 340 F/g의 비정전용량을 가지며, 0.015 A/cm²의 전류 밀도에서 8 내지 13 F/cm², 또는 8 내지 12 F/cm²의 체적 정전용량을 가질 수 있다.
- [0065] 상기 슈퍼커패시터는 전류 밀도가 0.015 A/cm²에서 0.075 A/cm²로 변화시 초기 체적 정전용량의 90 % 이상의 체적 정전용량을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 슈퍼커패시터는 전류 밀도가 0.015 A/cm²에서 0.075 A/cm²로 변화시 초기 체적 정전용량의 90 내지 99 %, 또는 90 내지 95 %의 체적 정전용량을 가질 수 있다.
- [0066] 상기 슈퍼커패시터는 2.5 A/g의 전류 밀도에서 145 내지 160 Wh/kg의 에너지 밀도(energy density) 및 2,000 내지 3,000 W/kg의 출력 밀도(power density)를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 슈퍼커패시터는 2.5 A/g의 전류 밀도에서 150 내지 160 Wh/kg, 또는 150 내지 155 Wh/kg의 에너지 밀도 및 2,000 내지 2,800 W/kg, 또는 2,000 내지 2,500 Wh/kg의 출력 밀도를 가질 수 있다.
- [0067] 상기 슈퍼커패시터는 20 A/g의 전류 밀도에서 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 75 % 이상의 정전용량을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 슈퍼커패시터는 20 A/g의 전류 밀도에서 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 75 내지 90 %, 또는 78 내지 85 %의 정전용량을 가질 수 있다.
- [0068] **슈퍼커패시터용 전극의 제조방법**
- [0069] 본 발명은
- [0070] (1) 와이어형 전이금속 기재에 대해 전해 도금법을 이용하여 전이금속을 증착하여, 상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층을 형성하는 단계; 및
- [0071] (2) 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 열수법을 이용하여 3차원 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide) 나노구조체 층을 형성하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0072] 도 3을 참조하면, 본 발명의 제조방법은 와이어형 니켈 기재에 대해 전해 도금법을 이용하여 니켈을 증착하여, 상기 니켈 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 니켈층을 형성한 후, 상기 3차원 다공성 니켈층 상에 열수법을 이용하여 3차원 니켈-코발트 층상 이중 수산화물 나노구조체 층을 형성하여 슈퍼커패시터용 전극을 제조할 수 있다.
- [0073] 단계 (1)
- [0074] 본 단계에서는 와이어형 전이금속 기재에 대해 전해 도금법을 이용하여 전이금속을 증착하여, 상기 전이금속 기재를 둘러싸는 3차원 다공성 전이금속 층을 형성한다. 구체적으로, 본 단계에서는 전이금속을 수소 기포 주형 방법(hydrogen bubble template method)으로 전해 도금하여 3차원 네트워크 형태로 연결되고 다수의 기공을 갖는 3차원 다공성 전이금속 층을 형성할 수 있다.
- [0075] 상기 전이금속 기재는 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈-티타늄 합금 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 기재는 니켈을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전이금속 기재는 니켈로 이루어질 수 있다.
- [0076] 또한, 상기 전이금속 기재 및 3차원 다공성 전이금속 층은 상기 슈퍼커패시터용 전극에서 설명한 바와 같다.
- [0077] 본 단계에서는 상기 와이어형 전이금속 기재를 음극으로 하고, 백금계 양극 및 전이금속 염화물을 포함하는 전해질을 사용하여 1 내지 5 A의 정전류에서 전해 도금을 수행할 수 있다. 구체적으로, 본 단계에서는 상기 와이어형 전이금속 기재를 음극으로 하고, 백금계 양극 및 전이금속 염화물을 포함하는 전해질을 사용하여 2 내지 3 A의 정전류에서 전해 도금을 수행할 수 있다.
- [0078] 상기 백금계 양극은 백금을 포함하고, 구체적으로, 백금으로 이루어질 수 있다.
- [0079] 상기 전이금속 염화물은 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 염화물은 니켈을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전이금속 염화물은 염화니켈을 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 전해질은 염화암모늄, 아이오딘화 암모늄 및 불화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가

로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해질은 염화암모늄을 추가로 포함할 수 있다.

[0081] 단계 (2)

[0082] 본 단계에서는 상기 3차원 다공성 전이금속 층 상에 열수법을 이용하여 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층을 형성한다.

[0083] 구체적으로, 본 단계에서는 상기 3차원 다공성 전이금속 층을, 전이금속 질산염 및 염기성 용액을 포함하는 용액과 60 내지 150 °C에서 반응시켜 열수법을 수행할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 단계에서는 상기 3차원 다공성 전이금속 층을, 전이금속 질산염 및 염기성 용액을 포함하는 용액과 60 내지 100 °C, 또는 70 내지 90 °C에서 반응시켜 열수법을 수행할 수 있다.

[0084] 상기 염기성 용액은 헥사메틸렌테트라민, 트리에틸렌테트라민, 염화암모늄 및 염화설파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 염기성 용액은 헥사메틸렌테트라민을 포함할 수 있다.

[0085] 상기 전이금속 질산염은 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 크롬(Cr), 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 질산염은 니켈 질산염 및 코발트 질산염을 포함할 수 있다.

[0086] 상기 3차원 층상 이중 수산화물 나노구조체 층의 두께는 열수 반응의 시간 및 온도에 비례할 수 있다.

[0087] [실시예]

[0088] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0089] 이하의 실시예에서 사용된 약어들의 의미는 아래와 같다:

[0090] - 3D Ni: 3차원 다공성 니켈층

[0091] - 3D NiCo LDH: 3차원 니켈-코발트 층상 이중 수산화물 나노구조체 층

[0092] - 3D Ni/Ni: 니켈 와이어, 및 상기 니켈 와이어 상에 형성된 3차원 다공성 니켈층을 포함하는 전극

[0093] - 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체: 니켈 와이어, 상기 니켈 와이어 상에 형성된 3차원 다공성 니켈층, 및 상기 3차원 다공성 니켈층 상에 형성된 3차원 니켈-코발트 층상 이중 수산화물 나노구조체 층을 포함하는 전극

[0094] - 3D Mn₃O₄/Ni: 니켈 와이어, 상기 니켈 와이어 상에 형성된 3차원 다공성 니켈층, 및 상기 3차원 다공성 니켈층 상에 형성된 3차원 다공성 산화망간층을 포함하는 전극

[0095] 이하의 실시예에서 사용한 물성 측정 방법 및 기기는 다음과 같다:

[0096] - 시료의 형태 및 원소 조성 측정: 에너지 분산형 분광분석기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 구비한 전계 방사 주사 전자 현미경(Field Emission scanning electron microscopy, FE-SEM, 히타치사, S-4800)으로 측정

[0097] - X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD): 리가쿠사의 D/max 2550 회절 분석기에서 Cu (K α) 방사선(λ = 1.5406 Å)을 사용하여 5 내지 80° 의 2 θ 각에서 측정

[0098] - 라만 분광기(raman spectroscopy): 독일 WITec, alpha 300R

[0099] - 시료의 조성 분석: X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, 미국 ESCALAB, 250Xi 모델)을 사용하여 분석

[0100] - 전기화학적 특성: 순환 전압전류(cyclic voltammetry, CV), 정전류 충/방전(galvanostatic charge/discharge, GCD), 및 전기화학적 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 포함한 모든 전기화학적 특성은 전기화학적 워크스테이션(VMP3 biologic electrochemical workstation 및 VersaSTAT3, Princeton Applied Research)으로 2 M의 KOH 수용액에서 3전극 시스템을 사용하여 측정, 표준전극으로 제조된 전극을, 카운터 전극으로 백금 메시를, 기준 전극으로 Hg/HgO를 이용.

[0101] 실시예 1. 전극의 제조

- [0102] 1-1: 3D Ni/Ni의 제조
- [0103] 니켈을 기포 주형 방법으로 전해도금법을 이용하여, 니켈 와이어(직경: 0.5 mm, Nilaco, Japan) 상에 3차원 다공성 니켈층(3D Ni)을 증착하였다(도 3 참조).
- [0104] 구체적으로, 니켈 와이어를 양극으로, 백금 메시(mesh)를 음극으로 사용하고, 두 전극간 거리는 1 cm로 유지하였다. 또한, 0.1 M의 NiCl_2 및 2 M의 NH_4Cl 를 포함하는 전해질에 상기 두 전극을 침지하고 정격 DC 전원을 사용하여 2.5 A의 정전류를 공급하여 3D Ni을 증착하였다. 증착 후, 탈이온수로 수세하고 60 °C의 공기 오븐에서 12 시간 건조하여 3D Ni/Ni을 제조하였다.
- [0105] 1-2: 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 제조
- [0106] 실온에서 20 ml의 에탄올 및 20 ml의 탈이온수의 혼합액에 질산 니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산 코발트($\text{Co}((\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) 및 헥사메틸렌테트라민(HMTA)을 첨가하여 핑크색 용액을 제조하였다. 이후 100 ml 병에 상기 핑크색 용액 및 실시예 1-1의 3D Ni/Ni을 첨가하고, 오일 수조(oil bath)에서 80 °C로 가열하여 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체를 제조하였다. 실온까지 냉각하고, 얻어진 시료를 탈이온수와 에탄올을 사용하여 수회 세척하여 표면상의 부산물을 제거하였다. 이후 12 시간 동안 60 °C에서 건조하여, 부하량(mass loading)이 0.2 mg인 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체를 수득하였다.
- [0107] **실험예 1. 전극의 표면 특성 평가**
- [0108] 실시예 1의 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체를 대상으로 다양한 방법으로 표면 특성을 평가하였다.
- [0109] 1-1: FE-SEM
- [0110] 도 4는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM 이미지이다.
- [0111] 도 4에서 보는 바와 같이, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 20-30 mm 두께의 NiCo LDH 나노구조체 층 및 박편으로 표면이 균질하게 덮여져, 3차원의 기공성이 높은 마이크로구(직경: $\sim 2 \mu\text{m}$)의 가지상 꽃과 같은 구조체를 포함했다. 또한, 3D Ni/Ni에서 성장된 NiCo LDH 나노구조체 층의 상호배열은 전체 전극물질 표면 위에 전해질 이온에 대한 우수한 접근성과 낮은 계면 저항을 제공하여, 전기화학적 성능이 개선될 것으로 예상된다.
- [0112] 도 5는 다양한 확대율로 관찰한 두께 35 μm 의 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 단면도이다.
- [0113] 도 5에서 보는 바와 같이, 상기 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 나노입자가 상호연결되고 기판과 수직으로 배열되어 다공성 수직상 나노벽 구조체를 형성해 개선된 전하 저장 특성용 개방 공간과 전기활성 표면 사이트를 가졌다.
- [0114] 도 6은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 EDS 스펙트럼으로, 삽입도는 FE-SEM 이미지이다.
- [0115] 도 6에서 보는 바와 같이, EDS 스펙트럼은 Ni, Co, 및 O의 원소 피크가 나타났고, 이는 NiCo LDH 및 3D Ni 나노구조체가 성공적으로 형성되었음을 보여준다.
- [0116] 도 7은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 원소 EDS 맵핑 이미지로, (a)는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 전체 탐지 이미지이고, (b)는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 니켈 탐지 이미지이며, (c)는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 코발트 탐지 이미지이다.
- [0117] 도 7에서 보는 바와 같이, Ni과 Co 원소들 모두가 표면에 일정하게 분포되었고, 이로 인해 3D Ni/Ni의 전 표면에 NiCo LDH가 균일하게 증착되었음을 확인할 수 있었다.
- [0118] 1-2: XRD
- [0119] 도 8은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 XRD 패턴으로, 44.7°, 52.0°, 및 76.5°에서 관찰된 세 개의 메이저 피크는 Ni 와이어에 해당한다. 또한, Ni 와이어와 관련된 피크 외에, NiCo LDH 및 3D Ni의 XRD 패턴은 아무런 피크가 나타나지 않았고, 이는 시료의 무정질 특성을 나타낸다.
- [0120] 1-3: 라만 스펙트럼
- [0121] 도 9는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 라만 스펙트럼으로, 305 및 528 cm^{-1} 에서 관찰된 특성 피크는 Co-O 진동 모드에 해당하고, 467 cm^{-1} 에서의 피크는 Ni-O 진동 모드에 기인하며, 이는 NiCo LDH가 형성되었음을 나타낸다.

- [0122] 1-4: XPS 스펙트럼
- [0123] 도 10은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 X선 광전자 분광기 분석 결과로, (a)는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 XPS 스펙트럼이고, (b)는 Ni 2p 스펙트럼이고, (c)는 Co 2p 스펙트럼이며, (d)는 O1 스펙트럼이다.
- [0124] 도 10의 (a)에서 보는 바와 같이, 니켈(Ni 2p), 코발트 (Co 2p), 산소 (O 1s), 및 탄소 (C 1s) 원소가 제시되었다.
- [0125] 도 10의 (b)는 Ni²⁺의 존재를 나타내는 두 셰이크업 위성 피크(shakeup satellite peak)가 동반되고 873.3 eV (Ni 2p_{1/2}) 및 855.7 eV (Ni 2p_{3/2})에서 결합 에너지를 갖는 두 메이저 피크를 보였다.
- [0126] 도 10의 (c)는 두 개의 셰이크업 위성이 동반되고 797.2 eV (Co 2p_{1/2}) 및 781.3 eV (Co 2p_{3/2})에 위치한 두 개의 메인 피크를 보였고, 이는 코발트가 이온 상태(Co²⁺)임을 나타낸다.
- [0127] 도 10의 (d)는 금속 수산화물(metallic hydroxide) 형성을 나타내는 수산화물 이온에 기인하여 530.1 eV에서 메이저 피크를 보였다.
- [0128] **실험예 2. 전극의 전기화학적 성능 평가**
- [0129] 실시예 1의 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체를 대상으로 전기화학적 성능을 평가하였다.
- [0130] 구체적으로, 실시예 1의 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체를 표준 전극으로, 백금 메시를 카운터 전극으로, Hg/HgO를 기준 전극으로, 2 M의 KOH 수용액을 전해질로 사용하여 세 전극 시스템을 제조하고, 이를 대상으로 전기화학적 성능을 평가하였다.
- [0131] 2-1: 순환 전환전류(CV) 곡선
- [0132] 도 11은 5 mV/s의 스캔속도에서 ① Ni, ② 3D Ni, 및 ③ 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 CV 곡선이다.
- [0133] 도 11에서 보는 바와 같이, Ni 와이어 및 3D Ni/Ni는 페러데이 산화환원 반응(Ni²⁺/Ni³⁺)의 존재를 나타내는 한 쌍의 환원 및 산화 피크를 보였다. 또한, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 CV 곡선에서 Ni²⁺/Ni³⁺ Co²⁺/Co³⁺ 및 Co³⁺/Co⁴⁺ 전이의 가역 페러데이 산화환원 과정을 나타내는 세 쌍의 환원 및 산화 피크를 보였다. 나아가, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 CV 프로파일의 닫힌 영역은 Ni 및 3D Ni의 닫힌 영역보다 크고, 이는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체가 훨씬 높은 전기화학적 성능을 보인다는 것을 의미한다.
- [0134] 도 12는 5 내지 80 mV/s 범위 내 다른 스캔속도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 CV 곡선이다.
- [0135] 도 12에서 보는 바와 같이, 모든 CV 곡선들은 배터리형 전극임을 나타내는 명확한 산화환원 피크를 보였다. 또한, 스캔 속도가 증가함에 따라, 산화환원 피크들은 전류가 증가하면서 양과 음 전위로 이동했다.
- [0136] 상기 CV 곡선을 기반으로, 전극의 중량, 체적, 면적 및 길이 정전용량을 하기 수학식 1 내지 6으로 계산할 수 있다.

수학식 1

$$m_+/m_- = V_-C_-/V_+C_+$$

[0137]

수학식 2

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V}$$

[0138]

수학식 3

$$C_g = \frac{C}{m}$$

[0139]

수학식 4

$$C_v = \frac{C}{v}$$

[0140]

수학식 5

$$C_a = \frac{C}{a}$$

[0141]

수학식 6

$$C_l = \frac{C}{l}$$

[0142]

[0143]

상기 수학식 1 내지 6에서,

[0144]

m은 전기활성 물질의 질량(g)이고,

[0145]

V 및 ΔV 는 전위차(V)이며,

[0146]

C_+ 및 C_- 는 양극 및 음극의 비용량이고,

[0147]

C는 정전용량(F), C_g 는 중량 정전용량(F/g), C_v 는 체적 정전용량(F/cm³), C_a 는 면적 정전용량(F/cm²), C_l 는 길이 정전용량(F/cm)이고,

[0148]

I는 방전 전류(A)이고, Δt 는 방전 시간(s)이고,

[0149]

v는 전극 물질 체적(cm³)이고, m은 활성 물질(g)의 질량이고, a는 전기활성 물질의 면적(cm²)이고, l은 전극 물질의 길이(cm)이다.

[0150]

상술한 바와 같이 계산된 중량 정전용량은 2446 F/g, 체적 정전용량은 73 F/cm³, 면적 정전용량은 1.04 F/cm², 길이 정전용량은 0.18 F/cm였다.

[0151]

2-2: 정전류 충/방전 곡선

[0152]

도 13은 1 mA의 정전류에서 측정한 ① Ni, ② 3D Ni, 및 ③ 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 정전류 충/방전 곡선이다.

[0153]

도 13에서 보는 바와 같이, 모든 곡선은 충/방전 프로파일에서 평탄 전위(potential plateaus)의 존재를 보였고, 이는 CV 곡선과 잘 일치하는, 전극의 산화환원 과정에서 발생하는 패러데이 특성을 암시한다. 특히, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 다른 전극에 비해 더 높은 충/방전 횟수를 보였고, 이는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체

이 높은 정전용량성 거동(capacitive behavior)을 나타냄을 보이는 결과이다.

[0154] 도 14는 0.5 내지 20 mA의 정전류에서 측정된 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 정전류 충/방전 곡선으로, 0.5 mA의 정전류에서 방전시간이 감소하였다.

[0155] 전류가 0.5 내지 20 mA까지 증가할 때, 충/방전 곡선으로부터 상기 수학식 3 내지 6 및 하기 수학식 7로 비용량을 계산하였다.

수학식 7

$$C = \frac{\int i dV}{2S\Delta V}$$

[0156]

[0157] 상기 수학식 7에서,

[0158] C는 비용량이고,

[0159] S는 스위프 속도(sweep rate, mV/s)이고,

[0160] ΔV 는 전위차(V)이며,

[0161] $\int i dV$ 는 CV 곡선(A)의 적분면적이다.

[0162] 상술한 바와 같이 계산된 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 중량 정전용량은 2337 F/g, 체적 정전용량은 70 F/cm³, 면적 정전용량은 0.99 F/cm², 길이 정전용량은 0.18 F/cm였다.

2-3: 비용량

[0164] 도 15는 다양한 스캔 속도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 비용량 그래프로, (a)는 중량 정전용량 및 체적 정전용량, (b)는 면적 정전용량 및 길이 정전용량 그래프이다.

[0165] 도 15에서 보는 바와 같이, 80 mV/s의 고속의 스캔 속도에서도 비용량은 초기 비용량의 88 %로 유지되었고, 이는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체가 높은 속도특성을 갖는다는 것을 의미한다. 또한, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 높은 속도특성은 주로 3차원 구조에 의한 것으로, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 전기활성 물질의 내외부 표면에 큰 개방공간을 가짐으로써 전해질 이온에 대한 용이하고 빠른 접근(낮은 확산 저항)이 가능하고, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 전하 수송(낮은 접촉저항)이 빨라 패러데이 전하 저장 과정에서 효율적인 산화환원 반응이 가능하다.

[0166] 도 16은 다양한 전류에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 비용량 그래프로, (a)는 중량 정전용량 및 체적 정전용량, (b)는 면적 정전용량 및 길이 정전용량 그래프이다.

[0167] 도 16에서 보는 바와 같이, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 비용량은 전류가 20 mA까지 증가했을 때 초기 비용량의 76 %로 유지되었고, 이는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 양호한 속도특성을 나타냈다. 특히, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 비용량(C_g, C_v, C_a, 및 C_l)은 이전에 보고된 Ni-와이어 상의 3차원 꽃과 같은 NiCo₂O₄/Ni 나노구조체를 포함하는 배터리형 와이어 전극보다 현저히 높았다.

2-4: 정전류 충/방전 테스트

[0169] 도 17은 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 전기화학적 안정성을 알아보기 위해 15 mA의 정전류에서 10,000 번 동안 정전류 충/방전 테스트한 결과이며, 사이클 수의 함수로서 용량 유지 측정 결과를 나타내고, 삽입도는 초기와 마지막 50 사이클의 충/방전 곡선이다.

[0170] 도 17에서 보는 바와 같이, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 비용량은 1,000 번의 충/방전까지 서서히 증가하였고, 그 다음 초기 용량의 89 %까지 서서히 감소하다가 10,000번의 충/방전까지는 유지됐으며, 이는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 양호한 순환 안정성을 나타낸다.

[0171] 또한, 1,000 번의 충/방전 동안의 초기 증가는 전기활성 물질의 전기활성 과정에 기인한 것으로 판단된다. 구체적으로, 상호연결된 나노입자 표면 위에 3D NiCo LDH 다공성 나노구조체가 형성되기 때문에, 초기 전기활성 물

질은 전해질에 완전히 노출되지 않고, 따라서 전해질이 전체 표면으로 확산되는데는 일정 시간이 필요하다. 이에, 전해질 내 활성물질의 연속 충/방전 사이클과 더 효율적인 침투시간(soaking time)에 의해 전기활성 물질과 그 내부가 활성화되고, 이로써 비용량이 증가된 것이다.

[0172] 2-5: 전기화학적 임피던스 분광(EIS) 분석

[0173] 도 18은 정전류 충/방전 테스트 전후 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 저항 특성을 EIS로 분석한 결과로, 10,000 번의 충/방전 전후의 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이다.

[0174] 도 18에서 보는 바와 같이, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 정전류 충/방전 테스트 전 고주파수 영역에서 매우 작은 반원호(semicircle arc)가 나타났으며, 이는 전극의 전기 전도도가 양호함을 나타낸다. 10,000 번의 충/방전 후 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 나이퀴스트 선도는 고주파 영역에서 반원호를 보였고 이어 저주파 영역에서 직선을 보였으며, 이는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 안정적인 전기 용량 거동을 입증한 결과이다. 또한, 10,000 번의 충/방전 후 전하 수송 저항의 증가는 OH^- 이온의 지속적인 흡착 및 탈착에 의해 전류 집전체로부터 일부 활성물질의 접착력이 상실되어 일어난 것으로 판단된다.

[0175] 2-6: FE-SEM

[0176] 도 19는 정전류 충/방전 테스트 후, 활성 물질의 구조적 안정성을 확인하기 위한 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM이다.

[0177] 도 19에서 보는 것과 같이, 정전류 충/방전 테스트 후 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 표면의 꽃과 같은 형태가 잘 유지되고, 10,000 번의 충/방전 후에도 구조적 변형은 관찰되지 않았으며, 이는 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 강건성을 나타낸다.

[0178] **제조예 1. 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 의 제조**

[0179] 실온에서 100 mL의 탈이온수에 100 mM의 망간 아세테이트 사수화물($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 100 mM의 황산나트륨 무수물(Na_2SO_4)을 용해하여 전해질을 제조하였다.

[0180] 이후 실시예 1-1의 3D Ni/Ni를 양극으로, 백금 메시(mesh)를 음극으로 사용하고, 두 전극간 거리는 1 cm로 유지하였다. 또한, 상기 전해질에 상기 두 전극을 침지하고 정격 DC 전원을 사용하여 5 mA를 5 분 동안 공급하여 3D 망간수산화물($\text{Mn}(\text{OH})_2$)을 증착 후, 탈이온수로 수세하고 200 °C에서 3시간 동안 열처리하여, 부하량이 0.6 mg인 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 를 수득하였다.

[0181] **실험예 3. 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 의 특성 평가**

[0182] 제조예 1의 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 를 대상으로 다양한 특성을 평가하였다.

[0183] 3-1: XRD

[0184] 도 20은 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 의 XRD 패턴이며, 삽입도는 30 내지 80° (2θ)의 확대도이다.

[0185] 3-2: 전기화학적 성능

[0186] 도 21의 (a)은 -1.0 V 내지 -0.2 V에서 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 의 순환 전압전류(CV) 곡선이고, (b)는 정전류 충/방전 곡선이고, (c)는 2 내지 20 mA의 전류 밀도에서 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 의 비정전용량 그래프이다.

[0187] 도 21에서 보는 바와 같이, 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 는 우수한 전기 이중층 용량 및 의사 용량 특성을 보였다. 또한, 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 의 비용량은 정전류 충/방전 곡선으로부터 계산하였으며, 2 A/g에서 848.8F/g로 나타났다. 이는 이전에 보고된 다른 교류 슈퍼커패시터에 비해 현저히 우수한 수치이다.

[0188] **실시예 2. 플렉서블 전고체상 비대칭 와이어 슈퍼커패시터의 제조**

[0189] 95 °C에서 100 mL의 탈이온수(DI)에 10 g의 폴리비닐알콜(PVA, 중량평균분자량: 31,000 내지 50,000 g/mol)을 용해하고, 용액이 투명해질 때까지 교반하였다. 이후 5.6 g의 수산화칼륨(KOH)을 용액에 첨가하고 용액이 투명한 겔이 형성될 때까지 교반하여 PVA/KOH 겔 전해질을 제조하였다.

[0190] 이후 실시예 1의 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체 및 제조예 1의 3D Mn₃O₄/Ni 전극을 상기 PVA/KOH 겔 전해질에 5분 동안 침지한 다음, 겔 전해질을 실온에서 고체화하였다. 이후 PET 기판 상에 두 전극간 거리가 1 mm가 되도록 조립하여 플렉서블 전고체상 비대칭 와이어 슈퍼커패시터를 제조하였다. 이후 실온에서 밤새 건조하여 전해질 내 물을 제거하고, PVA/KOH 겔 전해질을 완전히 고체화한 후, 테이프로 밀봉하여 수분 흡수를 방지하였다.

[0191] **실험예 4. 비대칭 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능**

[0192] 실시예 2의 비대칭 슈퍼커패시터를 대상으로 전기화학적 성능을 평가하였다.

[0193] 4-1: 순환 전압전류(CV) 곡선

[0194] 도 22는 10 내지 100 mV/s의 다양한 스캔 속도에서 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 곡선이다.

[0195] 도 22에서 보는 바와 같이, 실시예 2의 비대칭 슈퍼커패시터는 전기 이중층 용량과 의사용량의 중복 기여로 0 내지 1.8 V의 전압에서 정전 용량 거동을 보였다.

[0196] 4-2: 정전류 충/방전 곡선 및 비용량

[0197] 도 23은 0.5 내지 10 A/g의 다양한 전류에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체 및 3D Mn₃O₄/Ni를 포함하는 비대칭 슈퍼커패시터의 충/방전 곡선이다.

[0198] 도 24는 도 23으로부터 0.5 내지 10 A/g의 전류밀도에서 활물질 총 질량을 기준으로 계산한 비대칭 슈퍼커패시터의 비용량이다.

[0199] 도 24에서 보는 바와 같이, 0.5 A/g, 1 A/g, 2.5 A/g, 5 A/g, 7.5 A/g 및 10 A/g의 전류밀도에서 활물질 총 질량 비용량은 331 F/g, 342.5 F/g, 344.25 F/g, 307.25 F/g, 248 F/g, 및 215 F/g로 계산되었다. 또한, 0.015 A/cm²의 전류밀도에서 계산된 비대칭 슈퍼커패시터의 체적 정전용량은 9.86 F/cm³이었다. 나아가, 전류밀도가 증가하는 경우, 0.075 A/cm²의 전류밀도에서도 초기 정전용량의 92.8 %의 정전용량으로 유지되었다. 이는 상기 비대칭 슈퍼커패시터가 더 높은 속도특성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0200] 4-3: 라곤 선도(Ragone plot)

[0201] 도 25는 비대칭 슈퍼커패시터의 전력 밀도(P) 및 에너지 밀도(E)와 관련된 라곤 선도이다. 또한, 비대칭 슈퍼커패시터의 전력 밀도(P) 및 에너지 밀도(E)는 하기 수학식 8 및 9로 계산되었으며, 계산 결과는 표 1에 기재하였다.

수학식 8

$$E = \frac{1}{2} \times C_m \times (\Delta V)^2$$

수학식 9

$$P = \frac{E}{\Delta t}$$

[0204] 상기 수학식 8 및 9에서,

[0205] C_m은 비대칭 슈퍼커패시터의 정전류 충/방전 곡선을 기반으로 계산된 중량 정전용량(F/g)이고,

[0206] ΔV는 셀의 동작 전압(V)이고,

[0207] Δt는 방전 시간(시)이다.

[0208] 도 25에서 보는 바와 같이, 비대칭 슈퍼커패시터는 활물질 총 질량을 기반으로 2,238 W/kg(67.05 mW/cm²)의 전력 밀도에서 에너지 밀도가 153.3 Wh/kg(4.59 mWh/cm²)로 계산되었다. 또한, 10 A/g의 높은 방전 전류 및 8810 W/kg(263.91 mW/cm²)의 전력 밀도에서 에너지 밀도는 92.8 Wh/kg(2.78 mW/cm²)을 유지했다.

표 1

전류 밀도(A/g)	에너지 밀도(Wh/kg)	전력 밀도(W/kg)
0.5	144.2	442.7
1	149.3	885.9
2.5	153.3	2,238.5
5	135.8	4,456.6
7.5	108.2	6,645.8
10	92.8	8,810.8

표 1 및 도 25에서 보는 바와 같이, 비대칭 슈퍼커패시터의 최고 에너지 밀도는 니켈 코발트 하이드록사이드 및 그들의 합성물에 기반하거나 또는 보고된 와이어/파이버 형상의 슈퍼커패시터의 에너지 밀도보다 높았다. 구체적으로, 보고된 와이어/파이버 형상의 슈퍼커패시터의 에너지 밀도는 각각 초박형(ultrathin) MnO_2 /탄소 섬유(CF)가 27.2 Wh/kg, TiN @그래핀 나노시트(GNS)/CF가 15.4 Wh/kg, CuHCF @CF가 10.6 Wh/kg, Ni_2CoS_4 @ NiCo_2O_4 /CF가 32.2 Wh/kg, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -RGO/Ni 와이어가 24.5 Wh/kg였다. 또한, 니켈 코발트 하이드록사이드 및 그들의 합성물에 기반한 슈퍼커패시터의 에너지 밀도는 NiCo DH/Ni 폼(foam)이 48 Wh/kg, NiCo DH /그래핀/CNT 합성물이 41 Wh/kg, NiCo LDH/Ni 나노구조체가 91.76 Wh/kg, NiCo DH/rGO 가 56.1 Wh/kg였다. 와이어/파이버 형상의 슈퍼커패시터는 전통적인 평면 슈퍼커패시터보다 낮은 노출 표면적과 부실한 기계적 성능으로 인해 훨씬 낮은 에너지 밀도를 보였다. 그러나 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체 및 3D $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ 를 포함하는 본 발명의 와이어 형상의 비대칭 슈퍼커패시터는 높은 에너지 밀도와 전력 밀도를 갖고, 많은 에너지를 작은 체적에 저장할 수 있으며, 그 체적에 기반해 많은 양의 에너지를 출력하는 능력을 보이므로, 실제 디바이스에 적용하기 보다 적합하다.

상기 비대칭 슈퍼커패시터의 뛰어난 전기화학적 성능은 상술한 바와 같이 3D NiCo-LDH/Ni 전극의 높은 에너지 기여도에서 기인된다고 판단된다.

4-4: 내구성 평가

도 26은 20 A/g의 전류 밀도에서 비대칭 슈퍼커패시터의 내구성 평가 결과이다.

도 26에서 보는 바와 같이, 20 A/g의 전류밀도에서 10,000 번의 충/방전 후 비대칭 슈퍼커패시터의 용량 유지도는 80.7 %였고, 이는 상기 비대칭 슈퍼커패시터가 비교적 양호한 안정성을 가짐을 의미한다. 또한, 상기 비대칭 슈퍼커패시터가 전해질과 활물질 사이에서 낮은 전극 저항 및 높은 전하전달 속도를 가짐을 알 수 있었다.

도 27은 10 kHz 내지 0.01 Hz 주파수에서 10,000 번의 충/방전 전후의 비대칭 슈퍼커패시터의 전기화학적 임피던스 분광(EIS) 스펙트럼의 나이퀴스트 선도이다.

도 27에서 보는 바와 같이, 상기 비대칭 슈퍼커패시터는 10,000 번의 충/방전 후에도 EIS 스펙트럼의 변화가 거의 없었고, 이는 상기 비대칭 슈퍼커패시터가 전기화학적 및 기계적인 안정성이 우수함을 나타낸다.

4-5: 유연성 테스트

도 28의 (a) 내지 (c)는 0° 의 굽힘 각도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM이고, (d) 내지 (f)는 90° 의 굽힘 각도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM이고, (g) 내지 (i)는 180° 의 굽힘 각도에서 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체의 FE-SEM이다.

도 29는 0 내지 150° 의 굽힘 각도로 50 mV/s에서 측정한 상기 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 곡선이다.

도 28에서 보는 바와 같이, 3D NiCo LDH/Ni 나노구조체는 굽힘 조건에서도 표면에 큰 변화가 없었다. 또한, 도 29에서 보는 바와 같이, 상기 비대칭 슈퍼커패시터는 굽힘 조건에서도 CV 곡선의 큰 변화가 없었다. 이로 인해 상기 비대칭 슈퍼커패시터는 유연성이 우수함을 알 수 있었다.

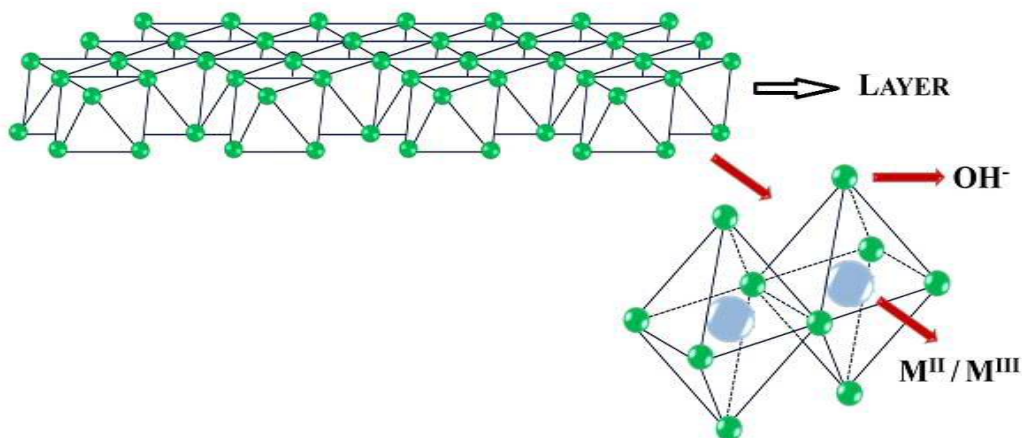
4-6: CV 곡선 및 GCD 곡선

도 30은 단일, 직렬 또는 병렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 및 GCD 곡선으로, (a)는 병렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 곡선이고, (b)는 병렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 GCD 곡선이고, (c)는 직렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 CV 곡선이고, (d)는 직렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터의 GCD 곡선이다.

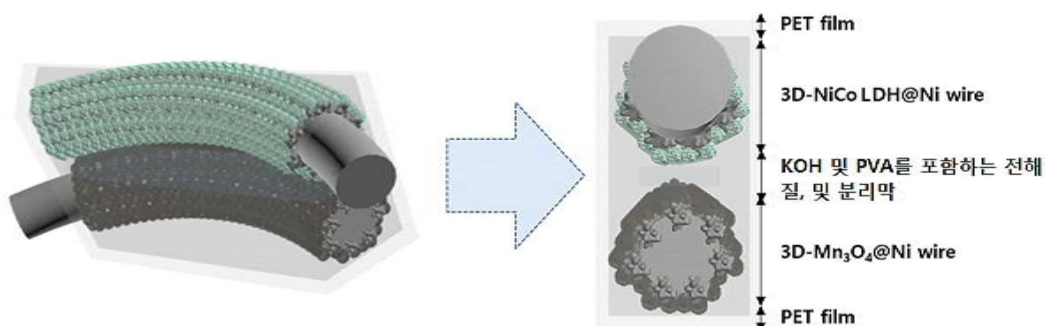
- [0223] 도 30의 (a) 및 (b)에서 보는 바와 같이, 단일 장치(1.8V)와 비교해서, 병렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터는 20 A/g의 동일한 일정 전류밀도에서 출력 전류 및 방전 시간이 두 배로 증가했다.
- [0224] 도 30의 (c) 및 (d)에서 보는 바와 같이, 단일 장치(1.8V)와 비교해서, 직렬로 연결된 2개의 비대칭 슈퍼커패시터는 출력이 3.6 V에서 더 큰 전위차를 나타냈다.
- [0225] 4-7: 전력공급
- [0226] 도 31은 3.6 V에서 충전된 비대칭 슈퍼커패시터를 5 mm 직경의 등근 녹색 (3.5 V, 20mA), 백색 (3.5 V, 20mA), 및 적색 (2.3 V, 20mA) LED 인디케이터에 전력원으로 사용한 사진이다.
- [0227] 도 31에서 보는 바와 같이, 상기 비대칭 슈퍼커패시터는 LED 인디케이터에 효율적으로 전력을 공급했다. 또한, 녹색 LED는 30분 후에도 매우 밝았고, 60분 후에도 인디케이터로 동작하였다.
- [0228] 도 32는 다양한 색깔의 온도, 시간, 알람, 및 스톱 위치용 인디케이터로 동작하는 LCD 장치 사진이며, 이를 통해 상기 비대칭 슈퍼커패시터는 2개가 직렬로 연결되어 동작 가능함을 알 수 있었다.
- [0229] 도 33은 온도계 및 습도계, 및 웨어러블 전자시계의 전력원으로 상기 비대칭 슈퍼커패시터를 사용한 사진이다.
- [0230] 도 33에서 보는 바와 같이, 상기 비대칭 슈퍼커패시터는 전기 시계, 온도계 및 습도계에 전력을 공급하여 동작시켰고, 이는 휴대용 및 웨어러블 장치에 상기 비대칭 슈퍼커패시터를 적용할 수 있음을 확인한 결과이다.

도면

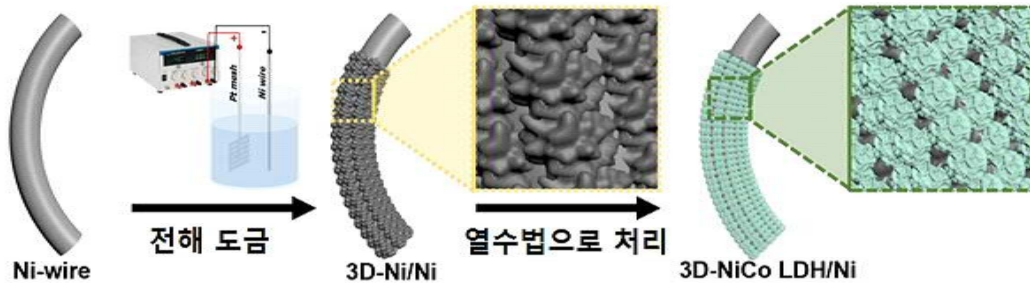
도면1



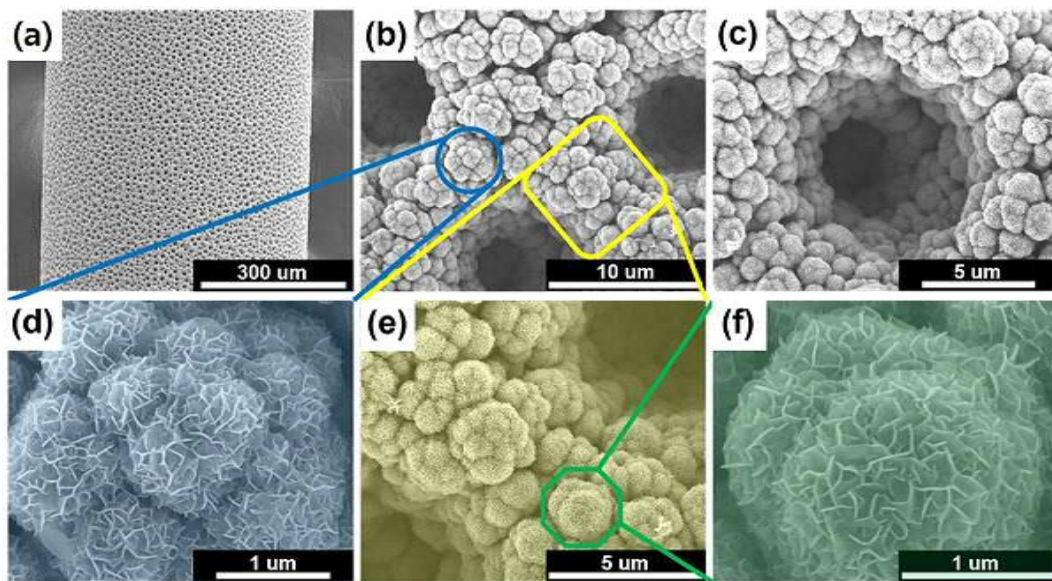
도면2



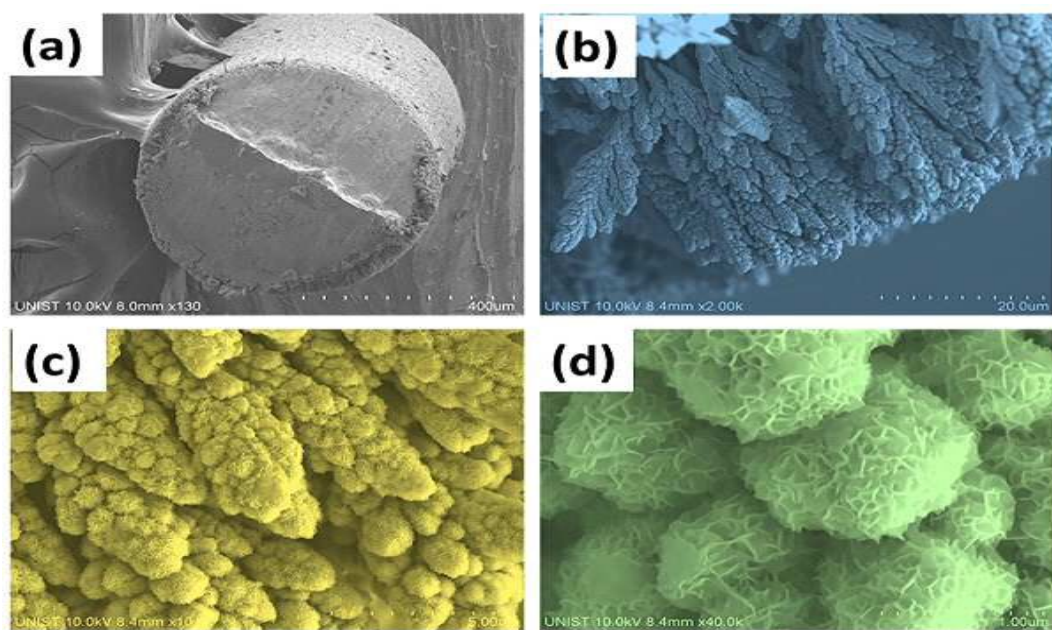
도면3



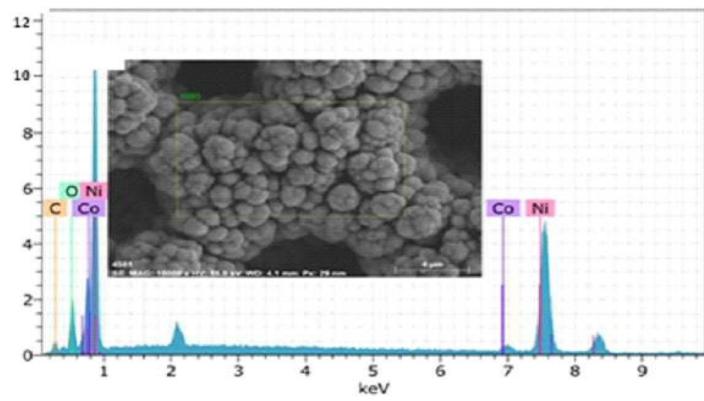
도면4



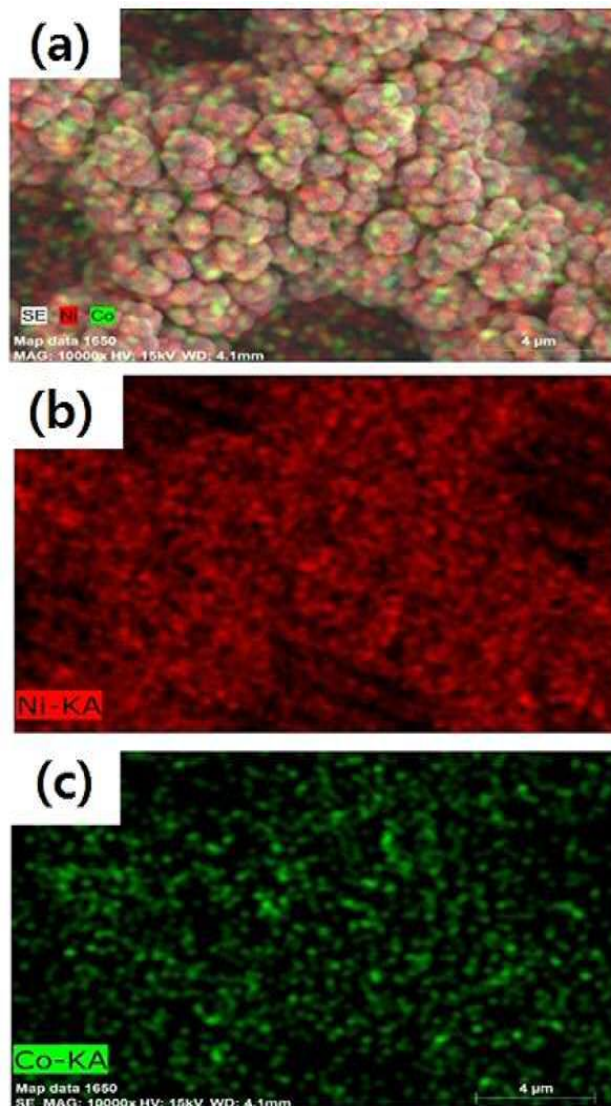
도면5



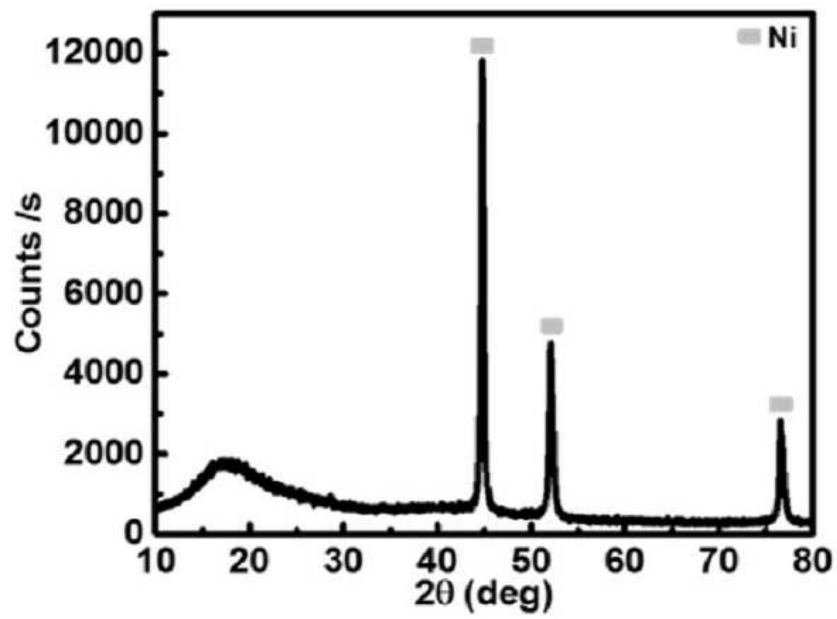
도면6



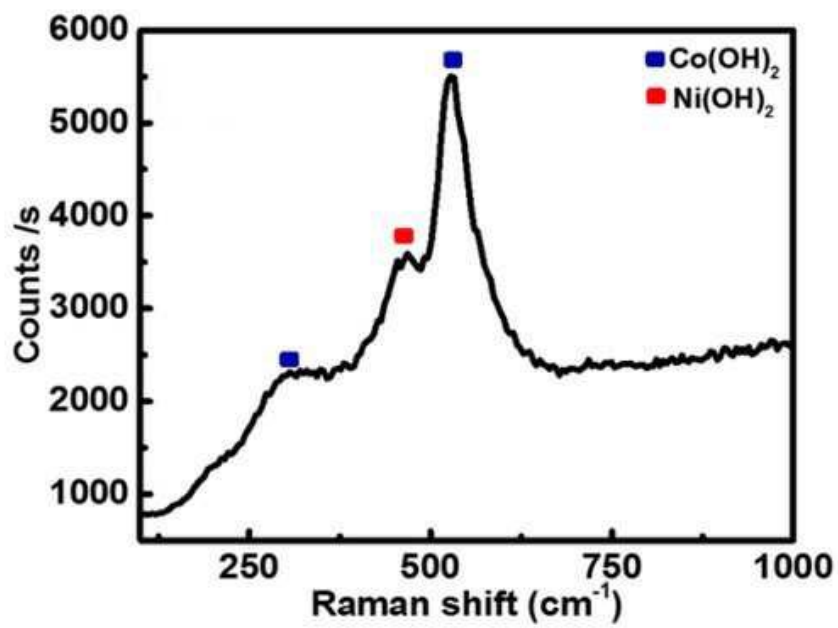
도면7



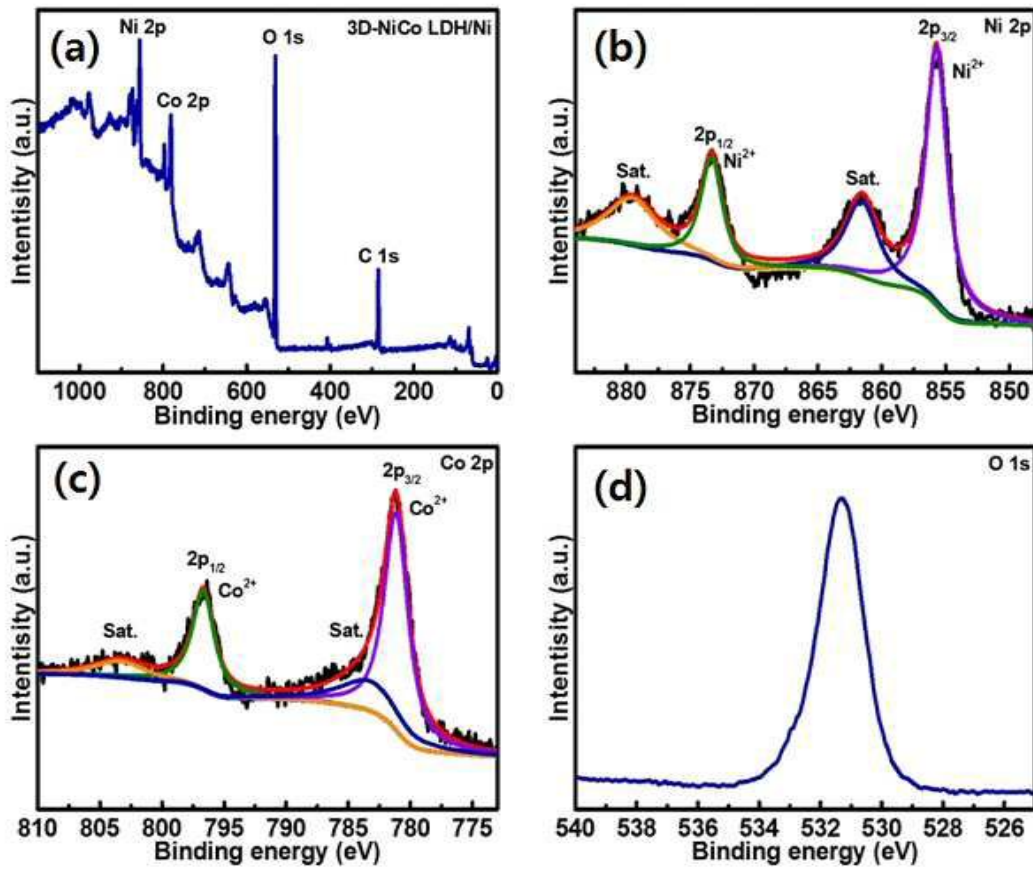
도면8



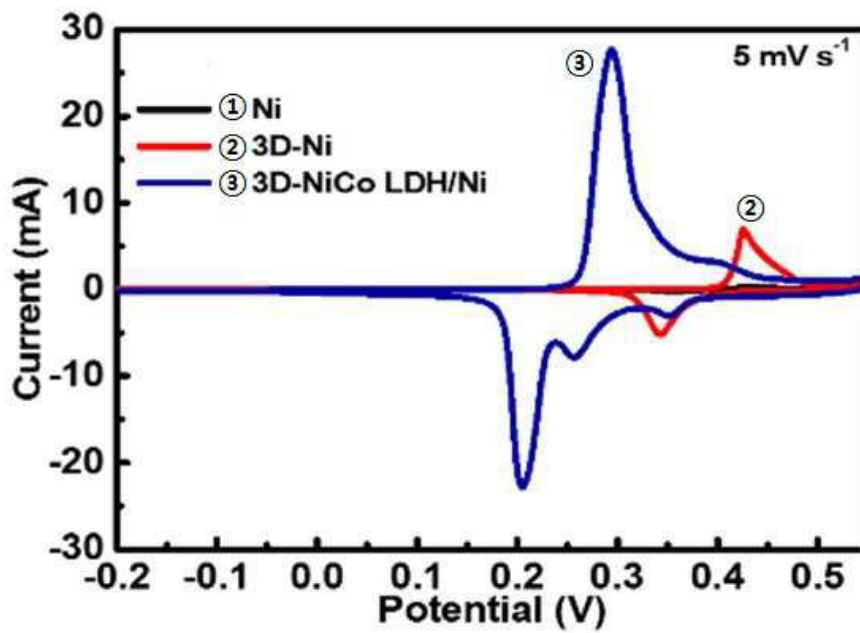
도면9



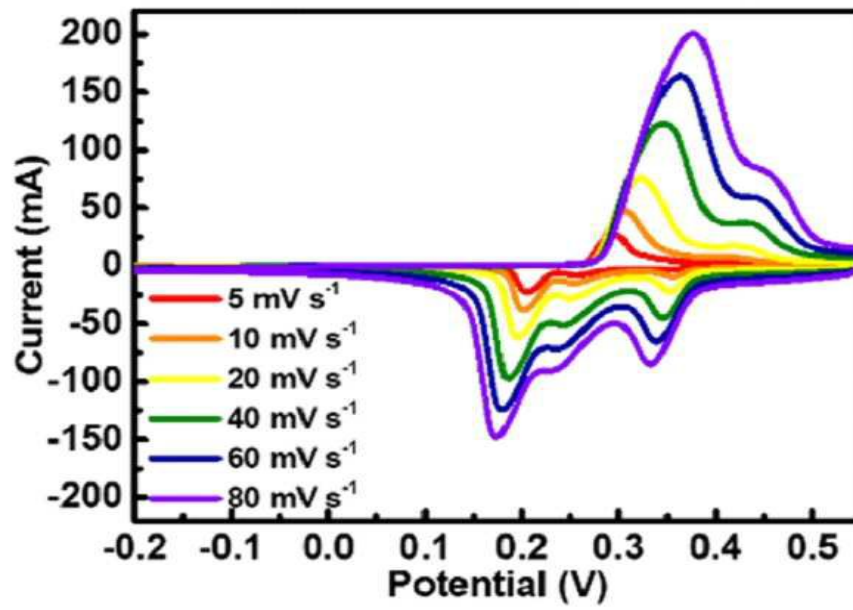
도면10



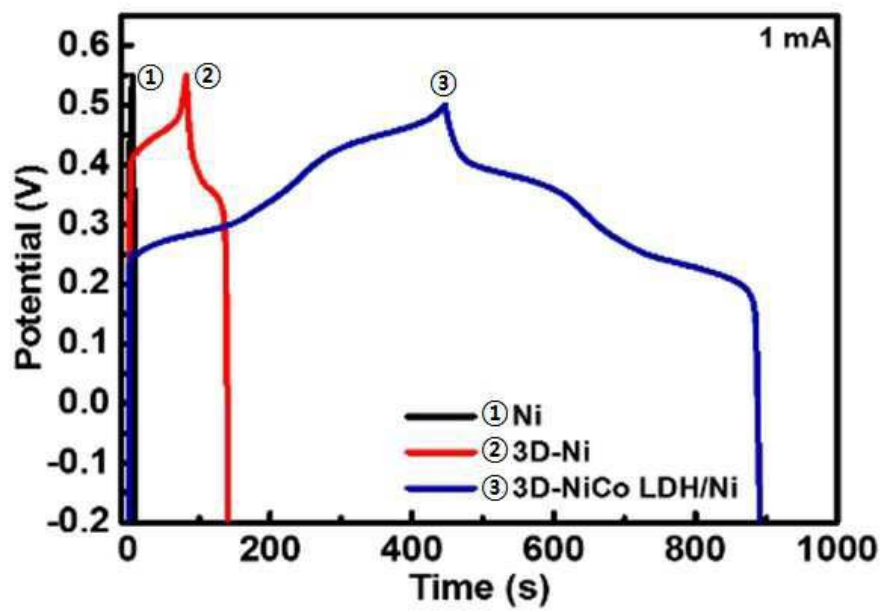
도면11



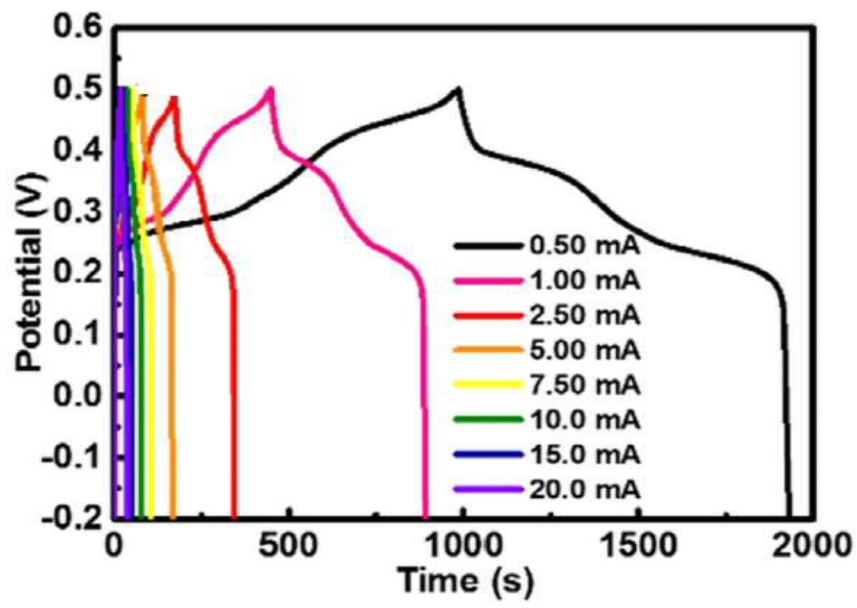
도면12



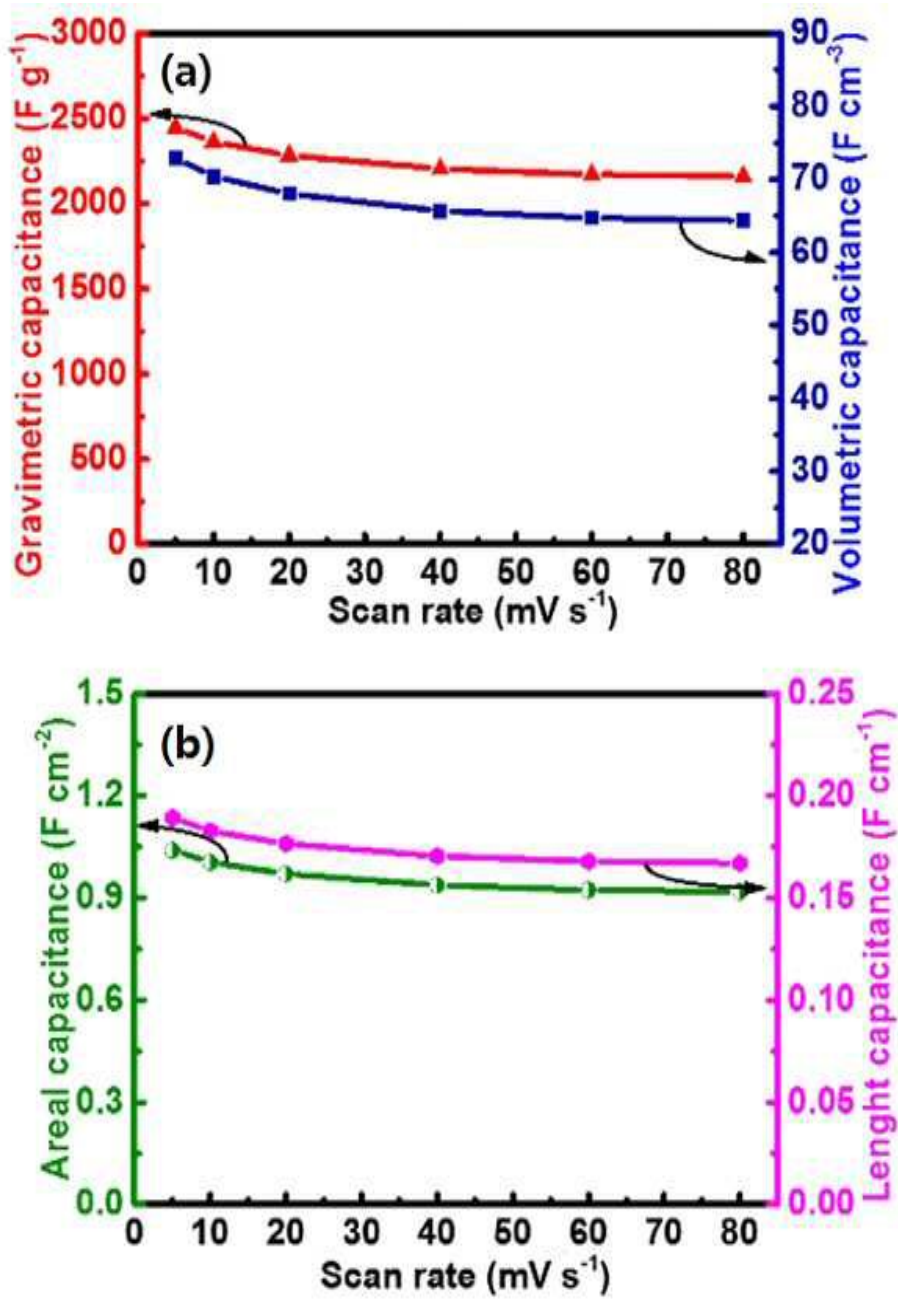
도면13



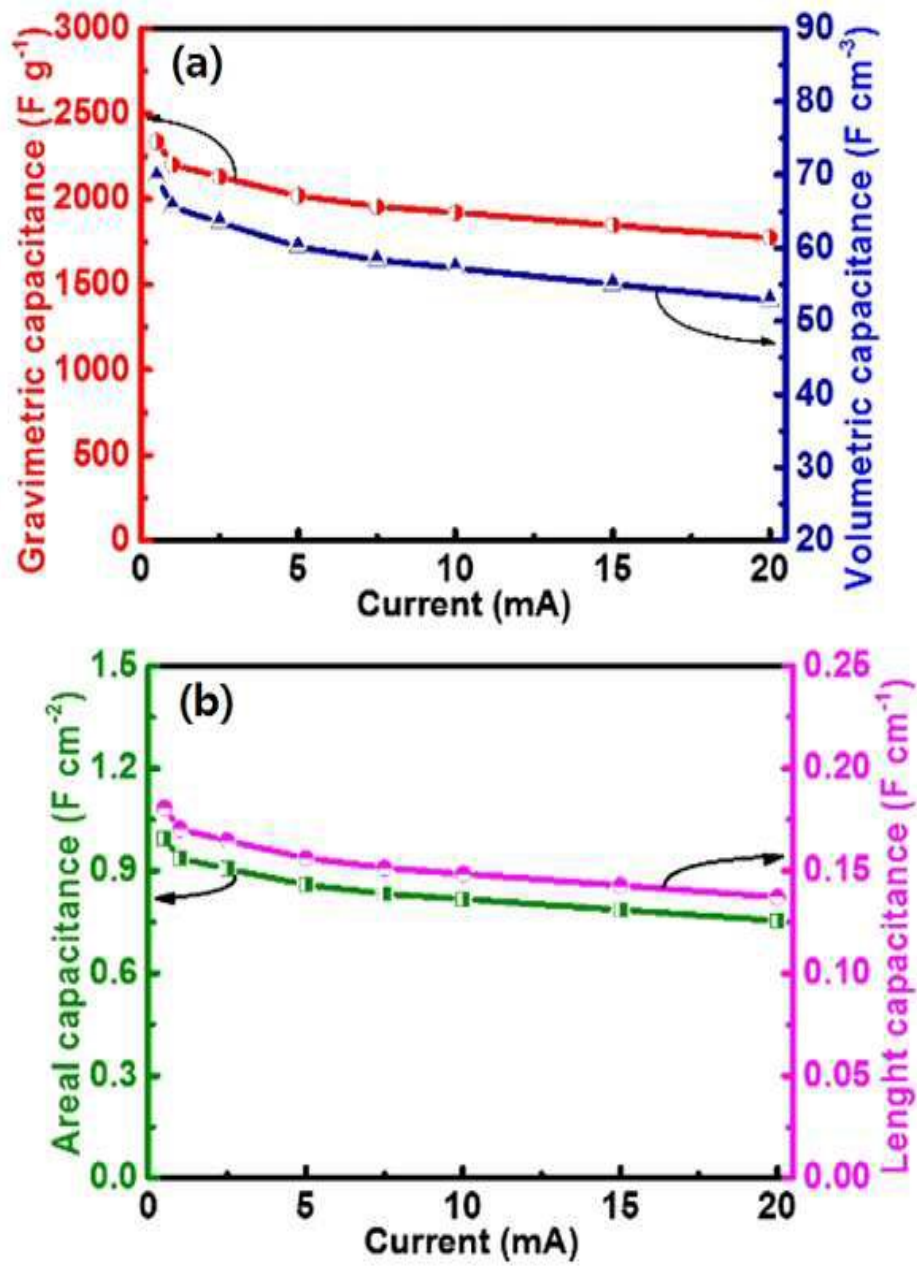
도면14



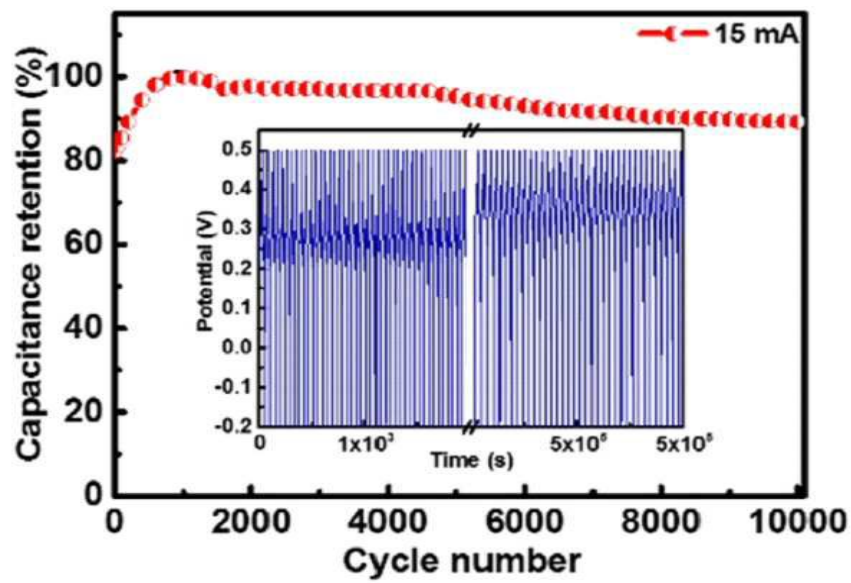
도면15



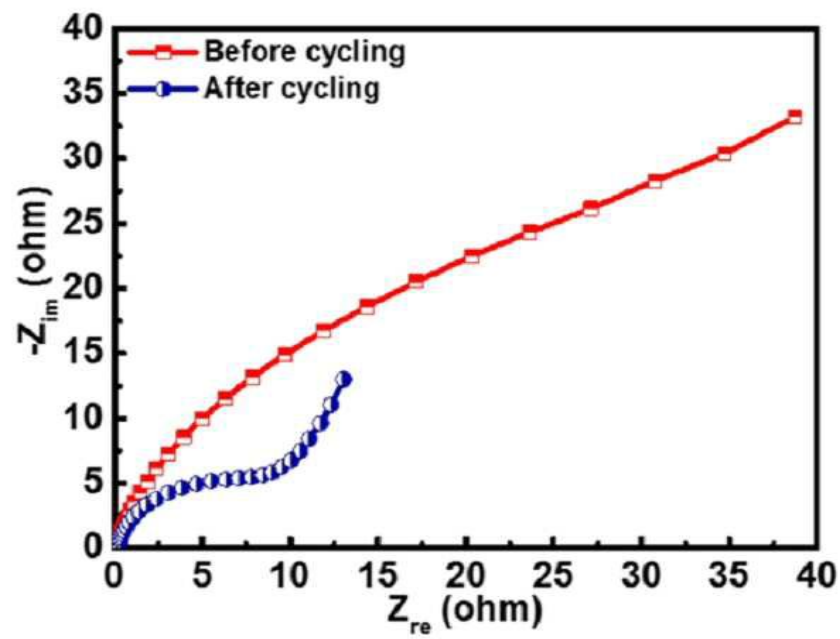
도면16



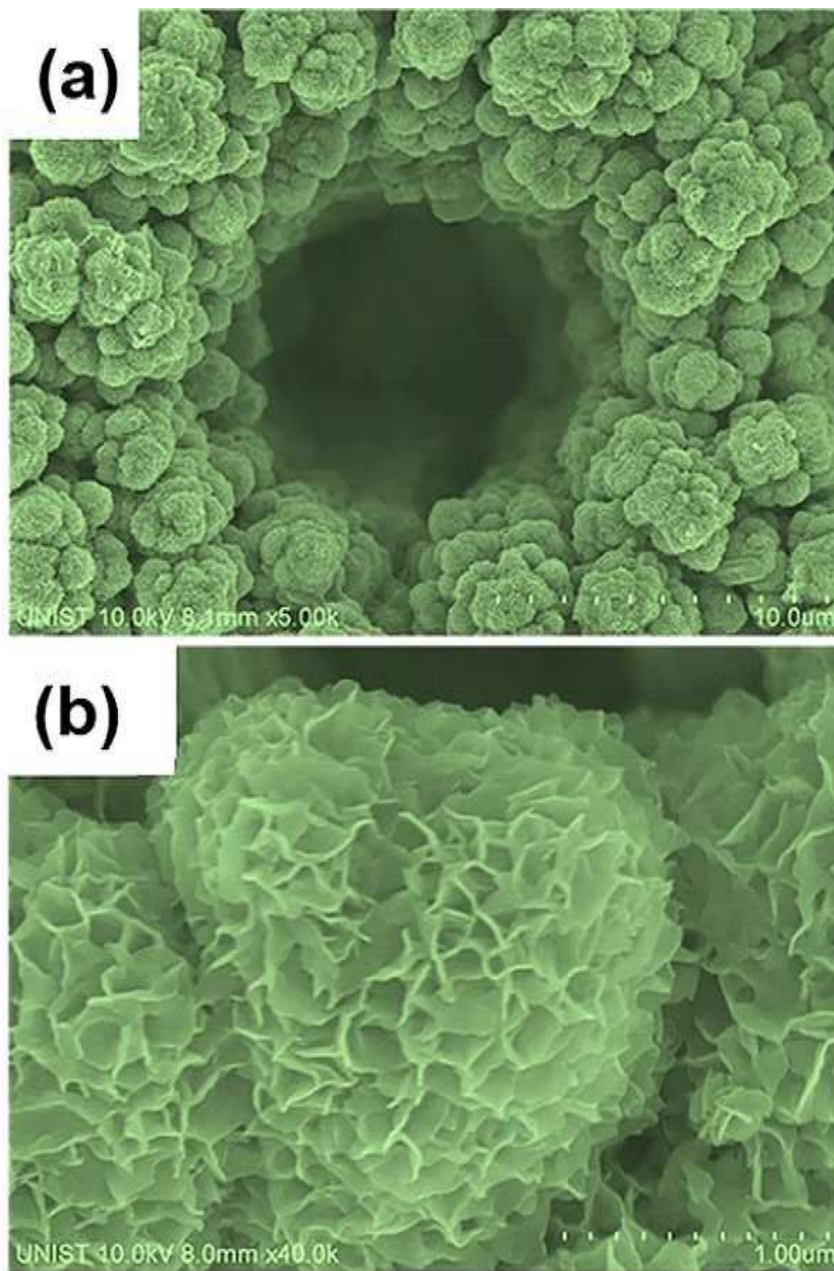
도면17



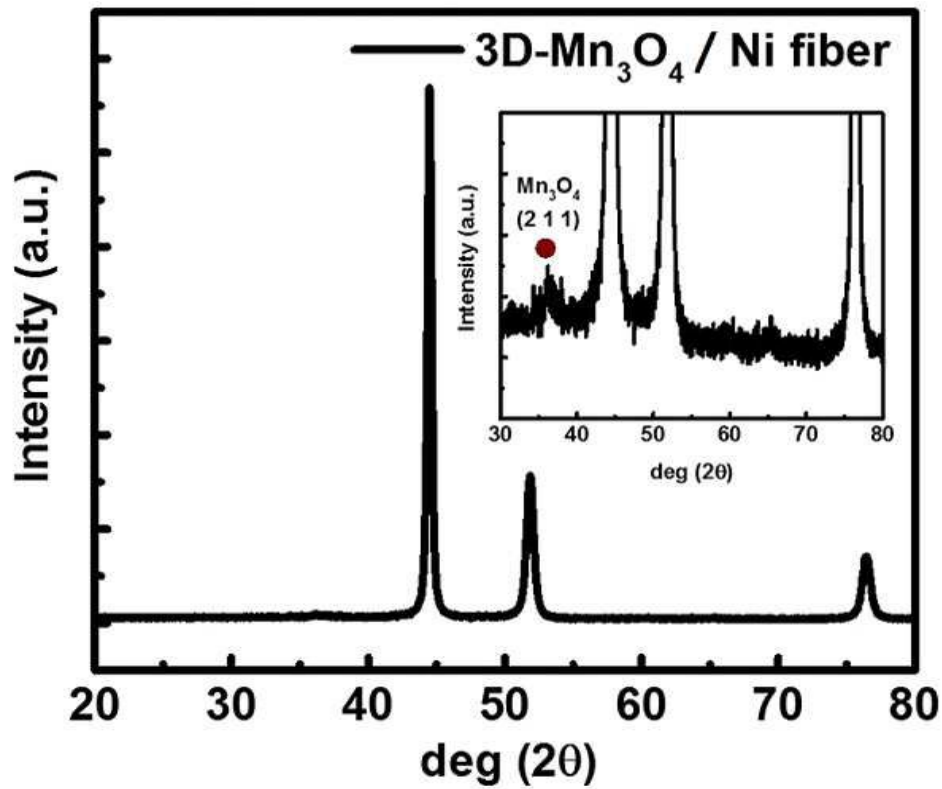
도면18



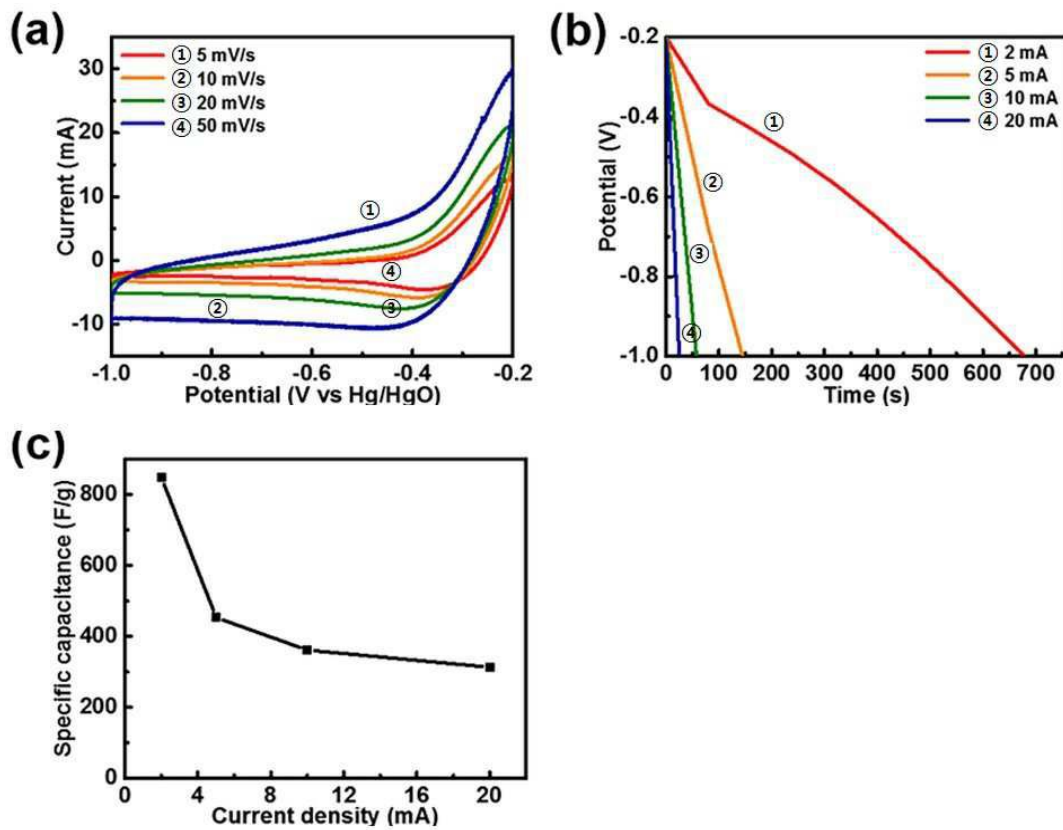
도면19



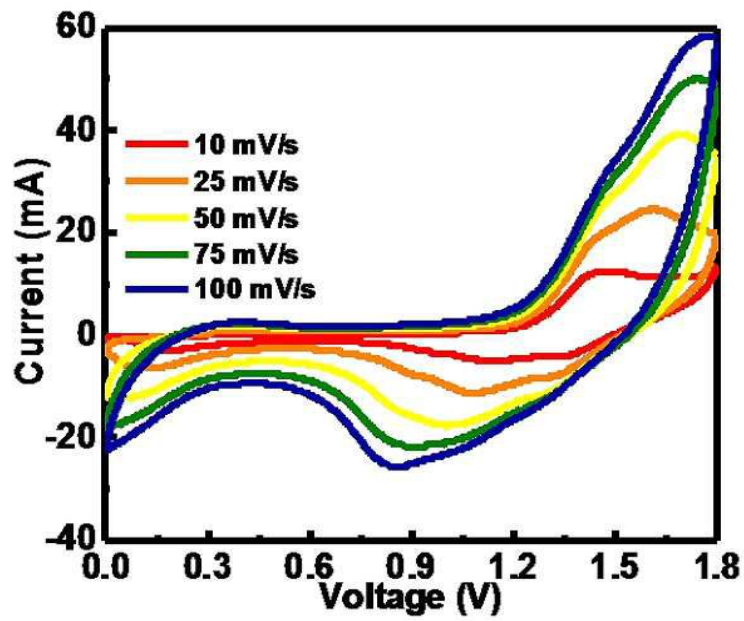
도면20



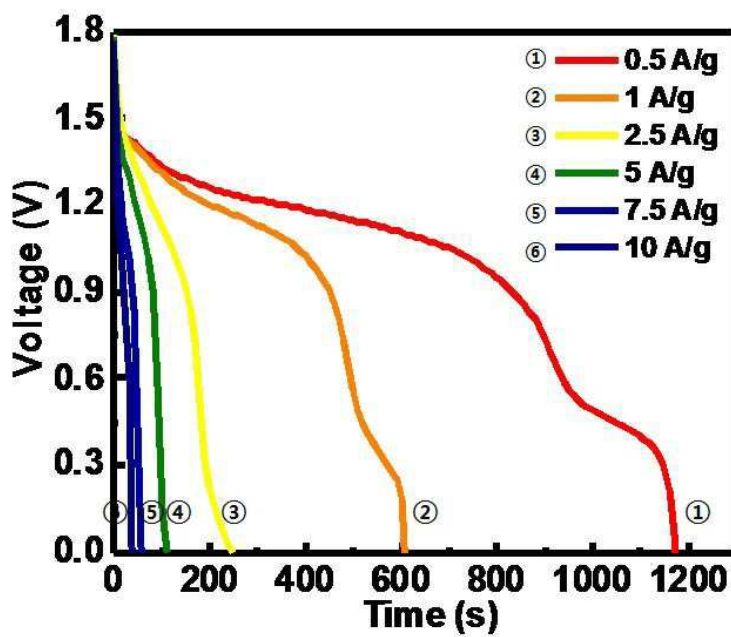
도면21



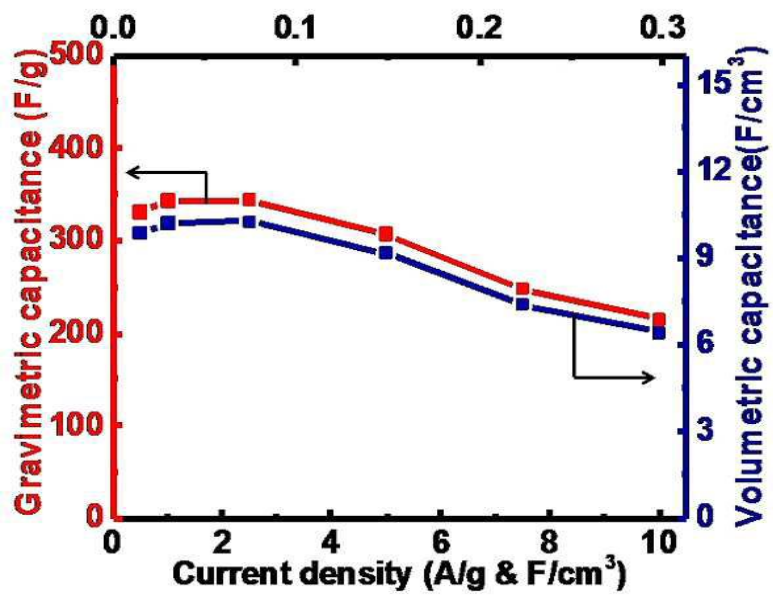
도면22



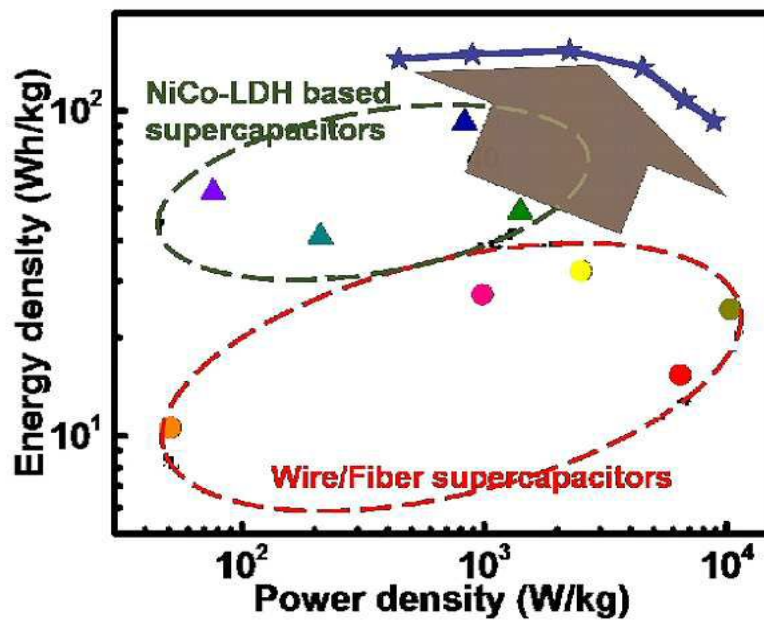
도면23



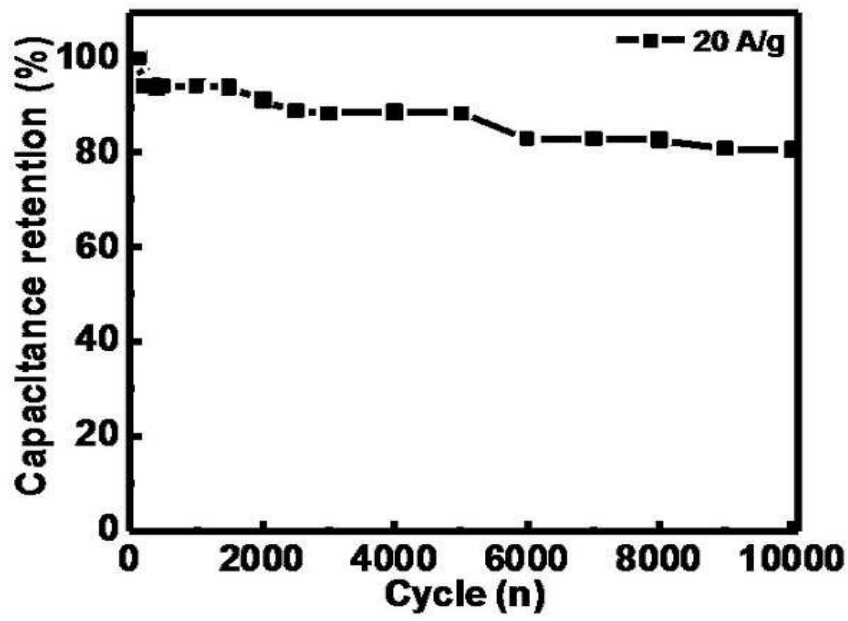
도면24



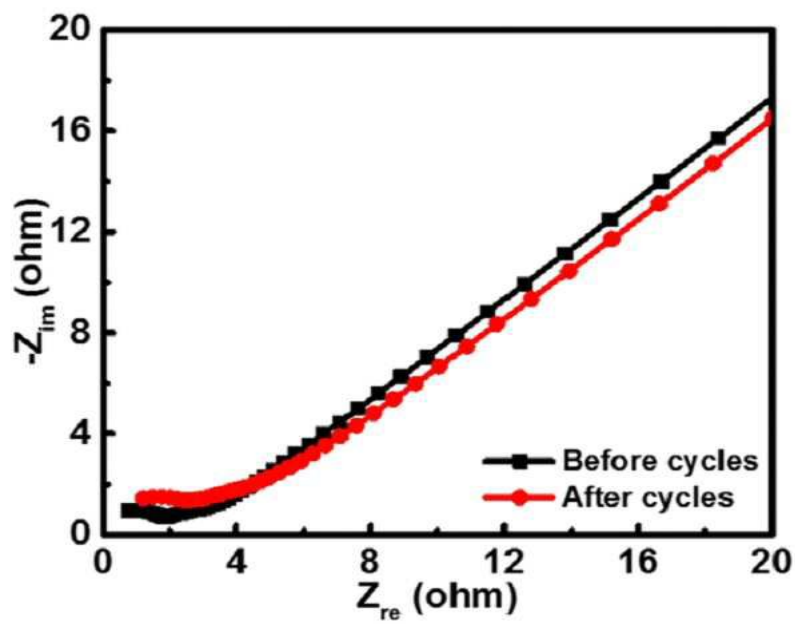
도면25



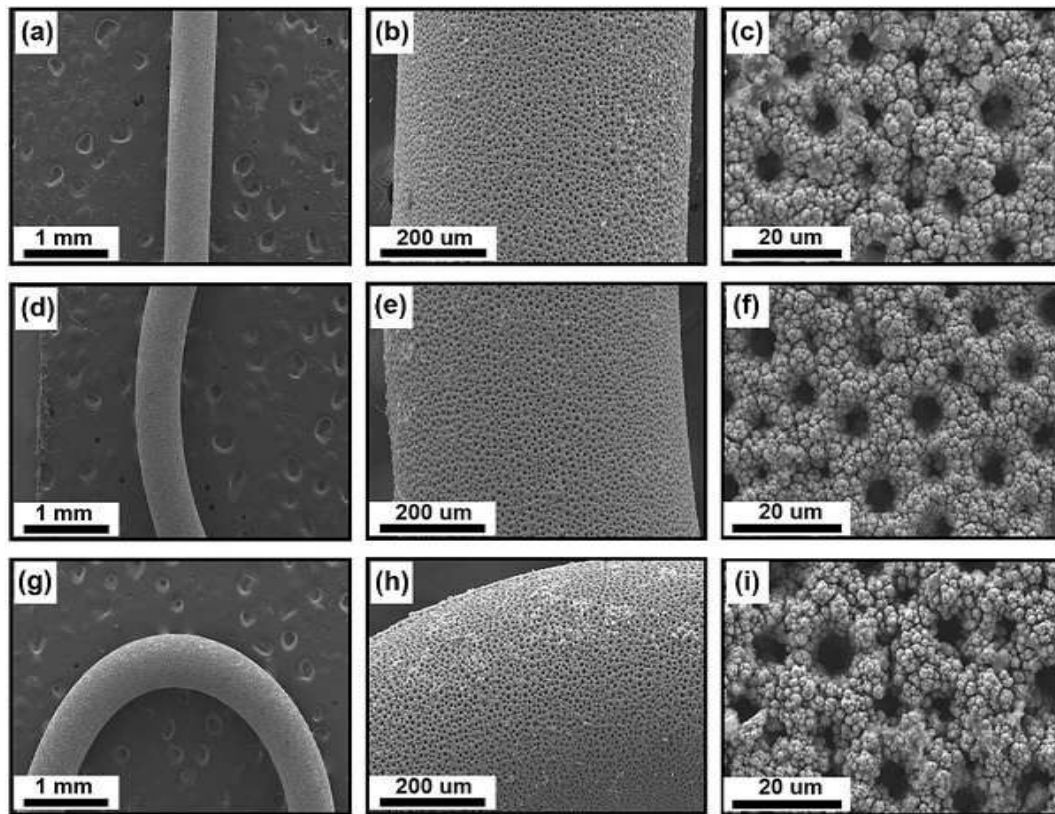
도면26



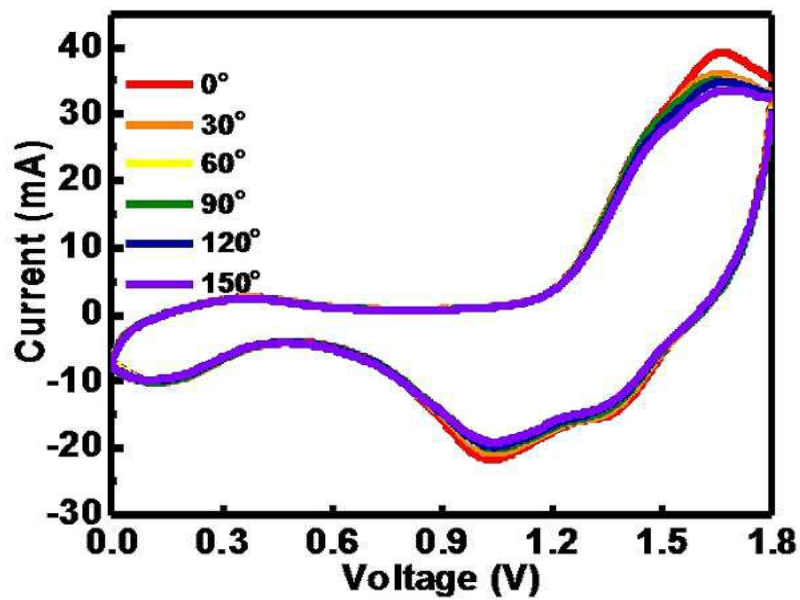
도면27



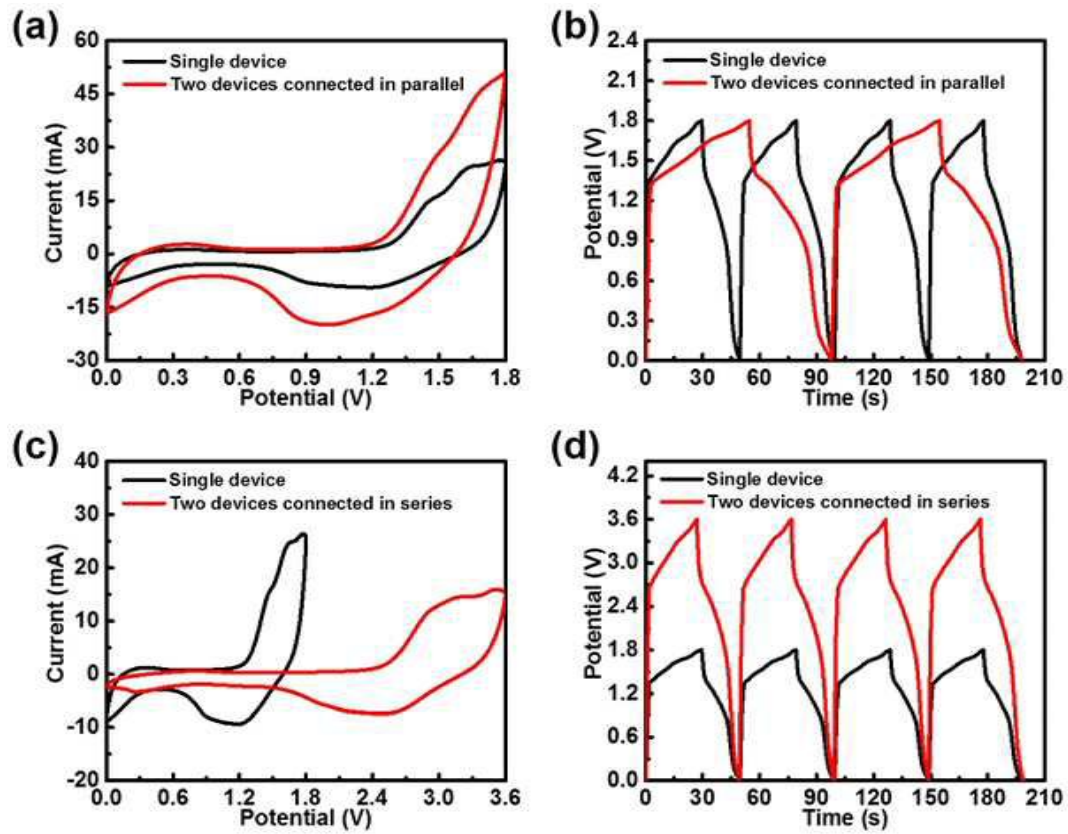
도면28



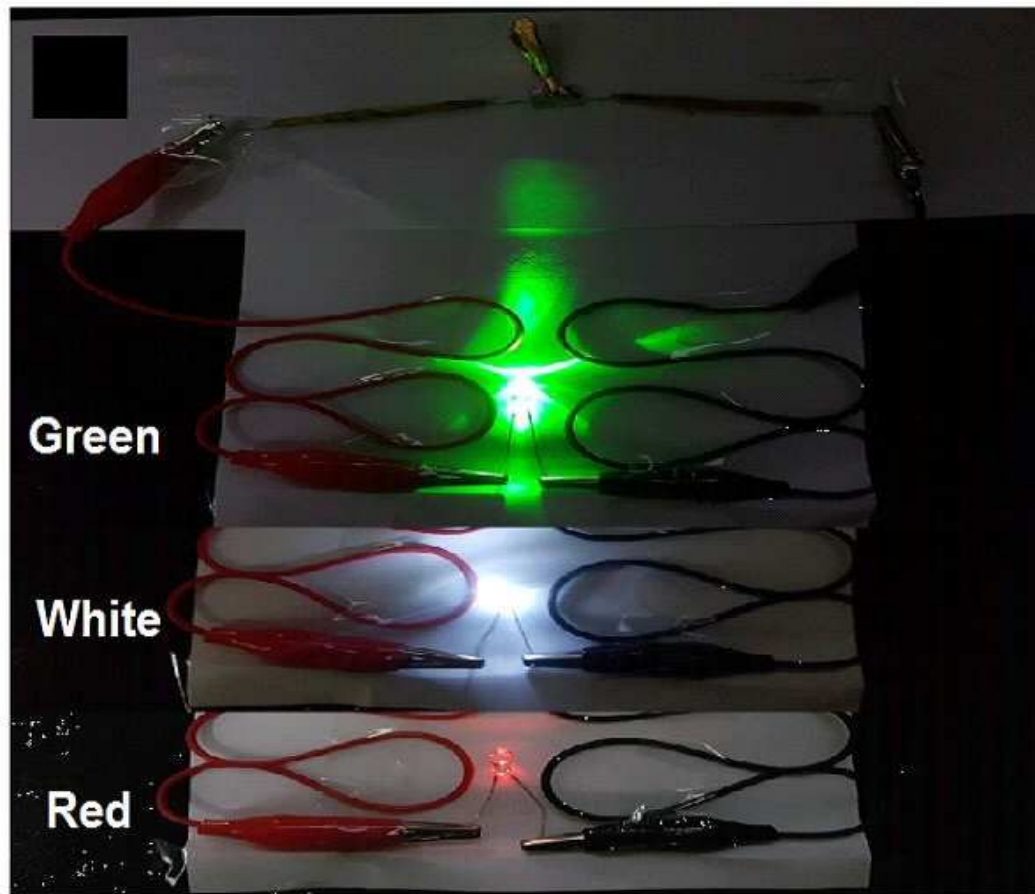
도면29



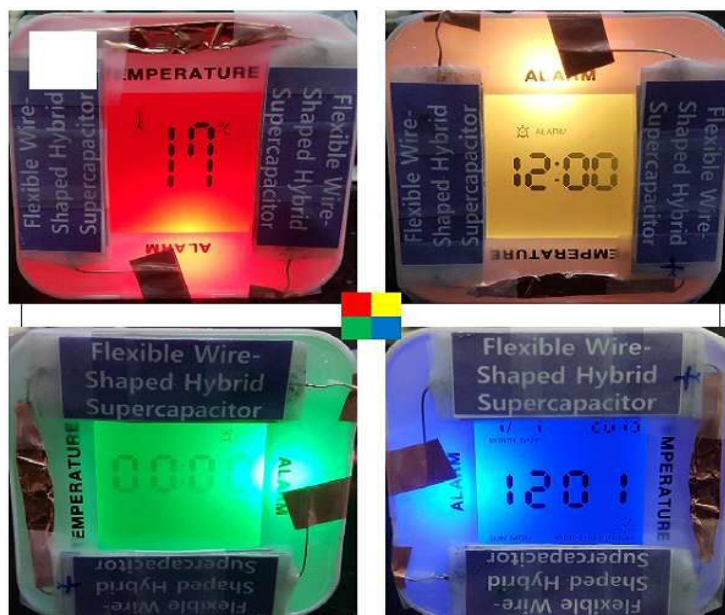
도면30



도면31



도면32



도면33

