



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월10일
(11) 등록번호 10-1897207
(24) 등록일자 2018년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/68 (2013.01) H01G 11/84 (2013.01)
- (52) CPC특허분류
H01G 11/68 (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0080603
(22) 출원일자 2017년06월26일
심사청구일자 2017년06월26일
- (56) 선행기술조사문헌
Sheng Chen et al., 'N-doped graphene film-confined nickel nanoparticles as a highly efficient three-dimensional oxygen evolution electrocatalyst', Energy & Environmental Science, 6,3693-3699(2013.10.)*
Hailiang Wang et al., 'Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials', Journal of the American Chemical Society, 132(2010) 7472-7477 (2010.05.05.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
황종하
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 황승희

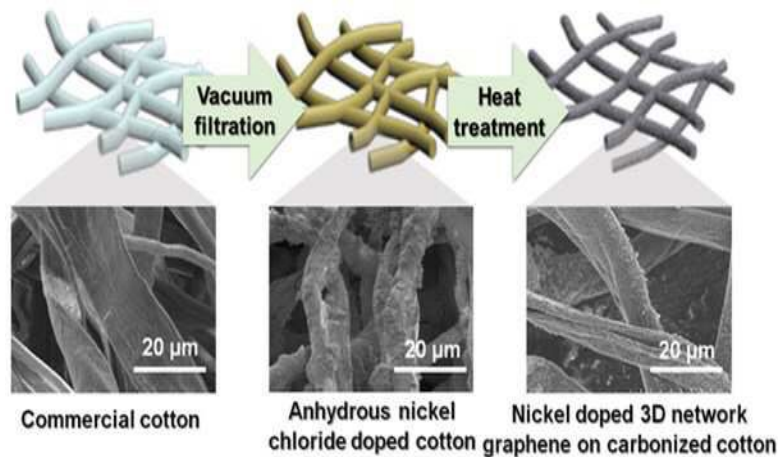
(54) 발명의 명칭 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크; 및 상기 그래핀 네트워크 상에 전착된 수산화니켈을 포함하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



본 발명에 따른 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체($16.4 \text{ m}^2/\text{g}$)는 니켈폼 전류집전체($0.1 \text{ m}^2/\text{g}$)보다 더 큰 표면적을 나타냈고, 또한 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체(107 S/m)는 단순히 탄화된 면직물 네트워크 (cotton networks; 이하 'CN') 전류집전체(0.005 S/m)보다 더 큰 전기 전도성을 나타내었다.

또한 본 발명에 따른 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체는 니켈폼 전류집전체를 슈퍼커패시터에 적용할 경우 10 A/g 의 전류밀도에서 $3,264 \text{ F/g}$ 의 탁월한 정전용량을 나타냈고, 이는 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CNT}/\text{Ni}$ 니켈폼의 $3,300 \text{ F/g}$ 에 근접한 값이며, 또한 10,000 사이클 후에 90%의 정전용량 유지율을 나타냈다.

(52) CPC특허분류

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415145586
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	3차원 그래핀/유연모재 일체형 고용량 캐패시터
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술원
연구기간	2016.03.01 ~ 2016.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

니켈 전구체로 도프된 면직물을 아르곤과 수소가스 분위기에서 탄화시킨, 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크; 및

상기 그래핀 네트워크 상에 전착된 수산화니켈을 포함하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 니켈 나노입자는,

평균 직경이 50 내지 150 nm인 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체는,

평균 직경이 1 내지 30 nm인 기공을 포함하는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체.

청구항 4

면직물을 니켈 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 니켈 전구체로 면직물을 도프하는 단계;

상기 니켈 전구체로 도프된 면직물을 탄화시켜 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 합성하는 단계;

상기 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 에칭시키는 단계; 및

상기 에칭된 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 니켈 전구체 용액으로 전기증착시켜 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)을 전착시키는 단계;를 포함하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 면직물은,

의료용 폼(medical foam) 또는 셀룰로오스계 면직물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 니켈 전구체는,

염화니켈·6수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 아세트산니켈·6수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 질산니켈·6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 합성하는 단계는,

니켈 전구체로 도프된 면직물을 800 내지 1200℃에서 1 내지 3시간 동안 1 : (5 ~ 9)의 비율의 아르곤과 수소가 스 분위기에서 탄화시키는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)을 전착시키는 단계는,

예칭된 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 80 내지 120 mM의 니켈 전구체 용액으로 20 내지 30℃에서 1 내지 10분 동안 -10 내지 5 mA의 전류조건에서 전기증착시키는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이론적인 정전용량과 우수한 에너지 밀도 값을 가지는 니켈 나노입자로 코팅된 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 첨단 포터블 또는 웨어러블 전자 장치의 사용 증가로 인해 고성능 에너지 저장 장치의 개발이 주목 받고 있다.

[0003] 고성능 에너지 저장 장치 중에서 특히 슈퍼커패시터(supercapacitor)는 배터리에 비해 상대적으로 높은 에너지 밀도를 가지며, 장기간 순환 안정성, 높은 전력 밀도 및 빠른 충전-방전 프로세스로 인해 유망한 에너지 저장 장치로 주목받고 있다.

[0004] 특히 고출력의 에너지 저장 장치에 대한 증가하는 요구를 충족시키기 위해, 고출력 및 고에너지 밀도를 갖는 고성능 슈퍼커패시터를 개발하는 것이 주요 문제로 고려되고 있다.

[0005] 고출력 및 고에너지 밀도를 갖는 슈퍼커패시터를 개발하기 위해, 금속 산화물을 활물질로 이용하는 방안이 고려되고 있다. 그러나, 대부분의 금속 산화물 기반 활물질은 상대적으로 낮은 전도성을 가지며, 플레이트 형태의 전류집전체(current collectors)의 제한된 공간에서 금속 산화물 기반 활물질의 후막 코팅(thick-coating)은 전하/전자의 불충분한 수송으로 인한 사공간(dead volume)의 증가를 야기하여 낮은 축전용량 값을 나타낸다.

[0006] 따라서, 빠르고 효과적인 전하 수송을 가능하게 하는 큰 활성 사이트를 갖는 고품질의 전류집전체와 저 전도성 활물질을 이용함으로써 고성능의 슈퍼커패시터를 구현할 수 있다.

[0007] 현재까지 전도성 고분자를 포함한 다공성 그래핀, 환원된 산화그래핀(reduce graphite oxide; 이하 'rGO') 시트 또는 탄소나노튜브를 포함한 넓은 표면적을 갖는 많은 탄소 재료가 슈퍼커패시터에 적용하기 위한 고성능이면서도 저비용으로 제조할 수 있는 전류집전체의 후보군으로 제시되고 있다.

[0008] 그럼에도 불구하고, 그래핀/탄소 재료의 충분한 전도도와 큰 표면적을 동시에 충족시키는 것은 여전히 해결하여야 할 과제로 남아있다.

[0009] 예를 들어, 허머스(Hummer's) 방법 또는 볼 밀링 공정(ball milling process)을 통해 대량 생산성을 가진 그래파이트 산화물을 환원시킴으로써 제조된 많은 그래핀 기반의 슈퍼커패시터는 상대적으로 낮은 이론적인 정전용량 값을 제공하는데, 그 이유는 표면이 개질된 그래핀은 고 표면적을 가짐에도 불구하고 낮은 전기 전도성을 가지기 때문이다.

[0010] 따라서, 이들 방법은 제조된 그래핀/탄소 재료의 전기 전도성을 더욱 증가시키기 위해 단조로운(tedious) 산화/환원 공정을 필요로 한다.

[0011] 또한, 빠른 전자/전하 수송을 보장하는 상용 3D-니켈폼(nickel foam ; 이하 '3D-NF') 전극 또는 나노 다공성 금(nanoporous gold; 이하 'NPG') 전극과 같은 3 차원적으로 연결된 네트워크 형태의 금속 기반 전류집전체는 고성능 슈퍼커패시터에 대해 큰 잠재력을 나타내었다.

- [0012] 3차원 전류집전체의 넓은 표면적은 전류집전체와 직접 접촉으로 활물질의 양을 증가시키고, 따라서 활물질의 사공간(dead volume)을 감소시킬 수 있다.
- [0013] 또한, 바인더가 없는 3차원 금속 전류집전체는 활물질과 바인더 사이의 계면에서 발생하는 전자/전하 이동 저항을 감소시키기 때문에 금속 박막 전류집전체보다 이점이 있다.
- [0014] 더 중요한 것은, 완전히 연결된 3D-금속은 전도성 네트워크를 통한 효과적인 전자 전달에 매우 유용하다는 것이다.
- [0015] 실제로, 접합부에서 금속 나노 와이어의 용착(welding)은 네트워크에서 선(beam)의 밀착된 연결로 인한 전기 전도성 및 기계적 강도를 크게 향상시키는 것으로 보고되었고, 용착된 금속 나노 와이어의 저항은 단순히 접촉된 나노 와이어 네트워크에 비해 2 ~ 10 배의 감소를 나타내고 있다.
- [0016] 그러나, 탄소 기반의 전류집전체와 비교할 때, 3D-NF와 NPG는 필연적으로 질량이 높기 때문에 표면적이 낮고, 상업화 할 경우 여전히 고비용이 발생한다는 것이 문제이다.
- [0017] 그러므로, 높은 에너지 밀도를 갖는 고성능 슈퍼커패시터의 실현을 위해, 비용 효율적이고 간단한 공정을 통해 전도율이 높고 표면적을 갖는 신규한 전류집전체를 개발하는 것이 중요하다.
- [0018] 따라서, 고성능 슈퍼커패시터를 위한 이상적인 전류집전체로서 고품질 및 비용-효율적인 금속 나노입자로 코팅된 전류집전체에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1683391호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은 우수한 표면적 및 탁월한 정전용량을 가진 전류집전체를 제공함으로써 이를 슈퍼커패시터에 적용하여 우수한 전기화학 특성을 제공하는 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0021] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크; 및 상기 그래핀 네트워크 상에 전착된 수산화니켈을 포함하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체를 제공한다.
- [0022] 또한 본 발명은 면직물을 니켈 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 니켈 전구체로 면직물을 도프하는 단계; 상기 니켈 전구체로 도프된 면직물을 탄화시켜 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 합성하는 단계; 상기 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 에칭시키는 단계; 및 상기 에칭된 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 니켈 전구체 용액으로 전기증착시켜 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)을 전착시키는 단계;를 포함하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체($16.4 \text{ m}^2/\text{g}$)는 니켈폼 전류집전체($0.1 \text{ m}^2/\text{g}$)보다 더 큰 표면적을 나타냈고, 또한 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체(107 S/m)는 단순히 탄화된 면직물 네트워크 (cotton networks; 이하 'CN') 전류집전체(0.005 S/m)보다 더 큰 전기 전도성을 나타내었다.
- [0024] 또한 본 발명에 따른 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체는 니켈폼 전류집전체를 슈퍼커패시터에 적용할 경우 10 A/g 의 전류밀도에서 $3,264 \text{ F/g}$ 의 탁월한 정전용량을 나타냈고, 이는 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CNT}/\text{Ni}$ 니켈폼의

3,300 F/g에 근접한 값이며, 또한 10,000 사이클 후에 90%의 정전용량 유지율을 나타냈다.

도면의 간단한 설명

[0025]

도 1은 상업용 니켈폼(a) 및 Ni-GN(b)의 SEM 이미지, 상업용 의료용 면직물, Ni-GN, 니켈 성분이 없는 탄화된 면직물의 이미지(왼쪽에서 오른쪽)(c), 및 Ni-GN의 각 원소의 EDS 이미지(d)를 나타낸 도면;

도 2는 Ni-GN을 제조하는 일련의 공정을 나타낸 도면;

도 3은 고품질 Ni-GN 전극의 형상을 나타낸 것으로서, 상업용 의료용 면직물 및 Ni-GN의 이미지(a), 상업용 의료용 면직물(b) 및 Ni-GN(c-d)의 SEM 이미지, Ni-GN(e-f)의 TEM 이미지를 나타낸 도면;

도 4는 Ni-GN 전류집전체의 특성을 나타낸 것으로서, Ni-GN 전류집전체의 XRD 스펙트럼(a), 라만 스펙트럼(b) 및 XPS 스펙트럼(c-d), Ni-GN 전극의 질소 흡착 탈착 등온선 그래프(e), 및 기공 크기 분포 기울기(f)를 나타낸 도면;

도 5는 600℃에서 탄화된 Ni-GN의 다양한 스캔 속도에서 CV 곡선(a), GCD 곡선(b), 동역학 특성(c) 및 비 정전용량 대 전류 밀도(d)를 나타낸 도면;

도 6은 800℃에서 탄화된 Ni-GN의 다양한 스캔 속도에서 CV 곡선(a), GCD 곡선(b), 동역학 특성(c) 및 비 정전용량 대 전류 밀도(d)를 나타낸 도면;

도 7은 Ni(OH)₂/Ni-GN의 다양한 스캔 속도에서 CV 곡선(a) 및 다양한 전하 밀도에서 GCD 곡선(b), 10,000 사이클 후 Ni(OH)₂/Ni-GN의 정전용량 유지율(c), 20 mV/s의 스캔 속도에서 Ni-GN, CF 및 NF의 CV 곡선(d), Ni(OH)₂를 Ni-GN, CN 및 NF 상에 전착시킨 후 얻어진 전극들의 비 정전용량 대 전류 밀도(e), 및 Ni(OH)₂가 전착된 Ni-GN, CN 및 NF 전극의 나이퀴스트 선도(f)를 나타낸 도면;

도 8은 Ni(OH)₂/Ni-GN의 SEM 이미지(a)와 확대된 SEM 이미지(b)를 나타낸 도면;

도 9는 탄소와 니켈의 비율을 제어하여 Ni(OH)₂가 전착된 Ni-GN의 20 mV/s의 스캔 속도에서 CV 곡선(a) 및 비 정전용량 대 전류밀도(b)를 나타낸 도면;

도 10은 다양한 스캔 속도에서 Ni(OH)₂/Ni-GN//MnO₂/Ni-GN 장치의 CV 곡선(a), 50,000 사이클 동안 Ni(OH)₂/Ni-GN//MnO₂/Ni-GN 장치의 정전용량 유지율(b), Ni(OH)₂/Ni-GN//MnO₂/Ni-GN 장치의 라곤 선도(삽도는 Ni(OH)₂/Ni-GN의 실제 이미지 나타냄)(c), 및 Ni(OH)₂/Ni-GN//MnO₂/Ni-GN 장치에 의해 출력된 빛나는 다양한 LED 불빛(d)을 나타낸 도면; 및

도 11은 최적화된 Ni(OH)₂@Ni-GN 및 MnO₂@Ni-GN 전극의 GCD 곡선(a) 및 비 정전용량(b)을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026]

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0027]

본 발명의 발명자들은 슈퍼커패시터용 전류집전체의 성능을 개선시키기 위해 연구개발 하던중, 용이하게 입수 가능한 면직물에 니켈 나노입자를 코팅시킨 후 탄화시켜 얻어진 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크 상에 수산화니켈을 전착시킴으로써 종래 니켈폼 전류집전체 내지 단순히 면직물을 탄화하여 얻은 그래핀 네트워크 전류집전체보다 비표면적 및 정전용량이 개선되어 우수한 전기화학 특성을 제공할 수 있음을 밝혀 내어 본 발명을 완성하였다.

[0028]

본 발명은 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크; 및 상기 그래핀 네트워크 상에 전착된 수산화니켈을 포함하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체를 제공한다.

[0029]

상기 니켈 나노입자는 평균 직경이 50 내지 150 nm일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030]

상기 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체는 평균 직경이 1 내지 30 nm인 기공을 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031]

또한 본 발명은 면직물을 니켈 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 니켈 전구체로 면직물을 도프하는 단계; 상기 니켈 전구체로 도프된 면직물을 탄화시켜 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 합성하는 단계; 상기

니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 에칭시키는 단계; 및 상기 에칭된 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 니켈 전구체 용액으로 전기증착시켜 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)을 전착시키는 단계;를 포함하는, 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 제조방법을 제공한다.

- [0032] 상기 면직물은 의료용 폼(medical foam), 또는 셀룰로오스계 면직물 중 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 니켈 전구체는 염화니켈·6수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 아세트산니켈·6수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 또는 질산니켈·6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 중 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 합성하는 단계는 니켈 전구체로 도프된 면직물을 800 내지 1200℃에서 1 내지 3시간 동안 1 : (5 ~ 9)의 비율의 아르곤과 수소가스 분위기에서 탄화시키는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)을 전착시키는 단계는 에칭된 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크를 80 내지 120 mM의 니켈 전구체 용액으로 20 내지 30℃에서 1 내지 10분 동안 -10 내지 5 mA의 전류조건에서 전기증착시키는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명인 슈퍼커패시터용 3차원 그래핀 네트워크 전류집전체 및 이의 제조방법을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0037] <실시예 1>
- [0038] 1. Ni-GN의 준비
- [0039] 약 0.1 g으로 칭량된 가로, 세로 각각 1/3 cm의 직사각형 모양으로 상업용 의료용 폼(medical foam)을 절단하였다.
- [0040] 시료를 에탄올로 세척한 다음, 2 M의 염화니켈·6수화물(nickel chloride hexahydrate)이 들어 있는 희석수(dilute water) 1.5 ml에 침지시켰다.
- [0041] 물을 제거하기 위해, 침지시킨 상업용 의료용 폼을 진공 펌프로 연결된 챔버에 보관하였다.
- [0042] 완전히 건조된 무수 염화 니켈로 처리된 의료용 폼을 1000℃에서 2시간 동안 1 : 7 비율의 아르곤과 수소가스 분위기에서 탄화시켰다.
- [0043] 온도 증가속도는 20 °C/min이었다. 그런 다음 자연 냉각시켜 니켈 나노입자가 코팅된 그래핀 네트워크(이하 'Ni-GN')를 준비하였다.
- [0044] 2. $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 제작
- [0045] 프리-스탠딩(free-standing) Ni-GN의 니켈 입자를 산 용액에서 에칭하였다.
- [0046] $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 를 제조하기 위해, 준비된 Ni-GN를 24시간 동안 5 중량%의 염산 용액에 침지시켰다. 그런 다음 희석수로 조심스럽게 세척하였다. 마지막으로 전극을 진공 오븐에서 80℃에서 밤새 건조시켰다.
- [0047] $\text{Ni}_9\text{-GN}_1$ 은 대기압 CVD 시스템에 의해 무수 염화니켈로 처리된 의료용 폼에서 유래되었다.
- [0048] $\text{Ni}_9\text{-GN}_1$ 상의 탄소는 대기압에서 수소 기체에 의해 1/9의 Ni/C의 비율을 갖는 니켈로 에칭되었다.
- [0049] 화학기상증착법(이하 'CVD')의 열적 조건은 1000℃에서 2시간 동안 수행하였고, 노의 압력은 6.5×10^{-1} Torr 이었다.
- [0050] CVD로 처리한 Ni-GN을 5 중량%로 희석된 염산용액에 24시간 동안 침지하고 난 후에 니켈이 에칭되어 1/9의 Ni/C의 비율을 갖는 $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 를 제작하였다.
- [0051] 3. $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-GN}$ 전류집전체 및 $\text{MnO}_2/\text{Ni-GN}$ 전극의 제조
- [0052] 전기화학적 테스트를 수행하기 위해, 3-전극 시스템에서 전착 과정에 의해 Ni-GN 상에 활물질인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 전착

시켜 전류집전체를 제조하였다.

[0053] 작동전극으로 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-GN}$ 를 사용하였고, 상대전극 및 기준전극으로 각각 백금 메쉬(Pt mesh)와 $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{Sat.})$ 을 사용하였다.

[0054] Ni-GN 상에 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 증착을 위해, 100 mM의 염화니켈·6수화물 용액에서 25℃에서 5분 동안 -5 mA의 전류를 인가하여 작동전극 상에 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 전착시켰다.

[0055] 또한, 2-전극 시스템의 에너지 밀도를 확인하기 위해, 100 mM의 망간 아세테이트·4수화물과 100 mM의 황산나트륨·무수물(sodium sulfate anhydrate)에 25℃에서 5분 동안 음극인 Ni-GN 상에 MnO_2 를 전착시켰다.

[0056] 모든 전극을 탈 이온수와 에탄올을 사용하여 조심스럽게 세척하고, 진공오븐으로 120℃에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0057] <실시예 2>

[0058] 화학기상증착법(이하 'CVD')의 열적 조건은 1000℃에서 2시간 동안 수행하였고, 노의 압력은 대기압(760 Torr)으로 설정하였으며, 대기 조건을 유지하기 위해, 가스의 흐름을 조절할 수 있도록 스프링에 의해 고정된 밸브로 압력을 제어하여 $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 를 제작한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하였다.

[0059] <실시예 3>

[0060] 화학기상증착법(이하 'CVD')의 열적 조건은 1000℃에서 2시간 동안 수행하였고, 노의 압력은 6.5×10^{-1} Torr로 설정하였으며, Ni-GN 상의 탄소는 CVD 챔버 내의 수소 기체에 의해 3/7의 Ni/C의 비율을 갖는 니켈로 에칭하여 $\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 를 제작한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하였다.

[0061] <실험예 1> $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-GN}$ 의 구조 분석

[0062] CN, NF 및 Ni-GN의 형태를 분석하기 위해, 주사전자현미경 분석(scanning electron microscopy; 이하 'SEM', SEM FEI/USA nanonova 230) 및 투과전자현미경 분석(Transmission Electron Microscope; 이하 'TEM', FETEM, JEOL TEM 2100))을 수행하였다.

[0063] 전극의 결정성을 확인하기 위해, X선 회절분석(X-ray diffraction; 이하 'XRD')은 Cu K α 선($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)를 이용한 XRD(Ragaku Co. High power X-ray diffractometer D/MAZX 2500V/PC)를 이용하여 1°/s의 스캔 속도에서 10° ~ 80°의 2 θ 범위로 측정하였다.

[0064] 시료들의 구성들 간에 구조 및 결합을 확인하기 위해, 라만현미경 분석(Raman microscopy, Witec, alpha300R) 및 X선 광전자분광분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy; 이하 'XPS', Thermo Fisher Scientific, ESCALAB 250XI)을 수행하였다.

[0065] 표면적, 기공 크기 및 기공 부피는 브루нау어-에메트-텔러식(Brunauer-Emmett-Teller; 이하 'BET') 이론에 따라 측정장비(Belsorp max, Bel Japan)를 이용하여 분석하였다.

[0066] Ni-GN의 면저항은 4 점-탐침(DDasol Eng, FPP-RS8, pin-spacing 1mm, pin-radius 100 μm)에 의해 측정되었다.

[0067] 도 1을 참조하면, 슈퍼커패시터용 전류집전체의 제조를 위해, 저렴한, 풍부한 3차원 탄소 프레임워크로 상업용 면직물을 이용하였으며, 상업용 면직물은 상업용 니켈폼(열분해 전 10 μm 대 100 μm)에 비해 훨씬 작은 차원을 가진다.

[0068] 도 2를 참조하면, 실온에서 2 M의 염화니켈·6수화물 수용액에 3차원 네트워크 면직물을 침지시켜 딥-코팅하였다.

[0069] 면직물의 수산화기는 금속 양이온과 산소 음이온 사이의 강한 상호 작용에 의해 물에서 니켈 이온의 균일한 배위를 돕는다.

[0070] 진공 여과를 통해 완전히 건조시킨 후, 무수 니켈 클로라이드로 코팅된 황색의 면직물 네트워크를 얻었다.

[0071] 수소 및 아르곤 분위기 하에서 Ni-전구체/면직물 복합체를 CVD 노에서 탄화시켰다.

[0072] 고 전도율을 가능하게 하는 고도의 흑연화를 달성하기 위해, 수소 가스의 온도 및 흐름을 600 ~ 1000℃ 및 50 ~

90 sccm 범위로 조절하였다.

- [0073] 비활성 조건에서 제어된 CVD 공정을 수행하는 동안, 니켈 이온이 니켈로 환원되어 그래핀 생성을 촉진하였고, 그래핀 네트워크의 표면 상에 50 ~ 150 nm의 직경을 갖는 니켈 나노입자가 형성된 소영역(small domain)에서 환원된 니켈의 부분적인 응집을 나타내었다.
- [0074] 도 3(a)는 상업용 면직물과 Ni-GN의 이미지를 나타내고 있다.
- [0075] 구체적으로, 고온 열처리하는 동안 상업용 면직물의 치수와 중량은 금속과 유기 종(organic species)의 대량 증발에 기인하여 열분해 후 초기 값의 80%와 20%만큼 각각 감소했다.
- [0076] 도 3(b) 및 도 3(c)는 상업용 면직물 폼 및 Ni-GN의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타내고 있다.
- [0077] 구체적으로, 상업용 면직물은 직경이 15 ~ 20 μm 인 섬유로 구성된 단단하게 연결된 3차원 메쉬의 형태로 이루어져 있으며, Ni-GN은 10 ~ 15 μm 의 선(line) 직경을 나타내고 있으며 니켈 나노입자들은 동일한 프레임워크를 가진 3차원 그래핀 네트워크의 표면에 조밀하게 코팅되어 있음을 확인하였다.
- [0078] 도 1(a)와 도 1(b)를 비교하면, Ni-GN(~ 10 μm)의 선(line) 크기는 3차원 니켈폼 (~ 100 μm)보다 작기 때문에 Ni-GN는 훨씬 큰 표면적을 제공한다.
- [0079] CVD 공정 후 비정질 탄소 종의 및 환원된 니켈 나노입자의 대량 증발로 인해 시료의 중량이 초기 중량의 20%로 감소한 반면에 섬유 형태의 3차원 네트워크를 유지함으로써 약간의 치수 감소(약 80%)가 발생하였다.
- [0080] 이것은 에너지 분산형 분광기(energy dispersive spectrometer; 이하 'EDS') 이미지에서 볼 수 있듯이, 흑연화를 위한 템플레이트의 견고한 3차원 표면을 제공하는 니켈 전구체의 균일한 코팅에 기인한 것임을 알 수 있다(도 1(d) 참조).
- [0081] 도 3(d)를 참조하면, CVD 과정에서 견고한 니켈-프레임워크에 있는 유기 성분의 다량의 물질 증발은 Ni-GN의 각 선(line) 내부에 많은 빈 공간을 만들었는데, 이는 각 선(line)의 수직면에 나타난 것처럼 선(line)의 내부 공간을 통해 전해질의 이온 전달을 촉진시킨다.
- [0082] 도 1(c)를 참조하면, 상업용 면직물의 표면 상에 니켈 전구체를 균일하게 코팅함으로써 탄화 과정에서 원래의 탄소 네트워크 수축이 방해 받게됨을 알 수 있다.
- [0083] Ni-전구체 코팅을 수행하지 않을 경우 탄화 처리된 면직물 폼은 길이가 2배 이상 줄어들었다.
- [0084] CVD 조건에서 균일하게 증착된 니켈 전구체를 니켈로 환원시키고, 환원된 니켈은 탄소공급원인 면직물에 존재하는 유기 성분을 이용하여 고품질의 그래핀을 성장시키기 위한 견고한 프레임 축매로서 작용한다.
- [0085] 환원된 니켈은 증발되거나, 또는 CVD 공정 후 몇 층의 그래핀 표면을 생성하여 직경이 50 ~ 150 nm인 응집된 니켈 나노입자로 남아있다.
- [0086] 그래핀 네트워크에 코팅된 니켈 입자들은 우수한 전기 전도성을 담당하여 신속한 전하 이동을 보장한다.
- [0087] Ni-GN는 각 선(line)이 접합부에서 단단히 접합되고 니켈 나노입자가 그래핀 표면 상에 조밀하게 코팅되었기 때문에 일반적인 탄화 3차원 구조 또는 그래핀 폼보다 전기 전도성이 우수하다.
- [0088] 도 3(c)의 삽도를 참조하면, 고온 CVD 조건 하에서 환원된 니켈 나노입자의 부분 용융/냉각으로 인해 Ni-GN에는 다수의 새롭게 접합된 접합부가 존재한다.
- [0089] 도 3(e)와 도 3(f)는 고해상도 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것으로서, TEM 이미지는 그래핀으로 코팅된 3D 그래파이트 네트워크와 4 ~ 8층의 그래핀으로 둘러싸인 고밀도로 코팅된 니켈 나노입자를 나타내고 있다.
- [0090] 도 3(e)를 참조하면, 그래파이트 층은 니켈 입자의 표면 뿐만 아니라 니켈 입자 사이에서도 발견되어 네트워크 전체를 통해 매우 효율적인 전하 이동 경로를 허용한다.
- [0091] 여기서, CVD 조건에서 고품질의 그래핀을 성장시키기 위한 축매로 사용되는 환원된 니켈 입자는 그래핀 네트워크의 전기 전도성을 더욱 향상시키는데 중요한 역할을 한다.
- [0092] 도 4는 CVD 공정 후의 각 구성 요소의 조성 변화를 나타내고 있다.
- [0093] 도 4(a)를 참조하면, 44.7°, 52.0° 및 76.4°에서 각각 Ni(111), Ni(200) 및 Ni(222)에 해당하는 XRD 피크를

통해 CVD 조건 하에서 니켈 전구체의 NiCl_2 에 존재하는 Ni^{2+} 에서 니켈 입자로 완전한 환원이 일어남을 확인하였다.

[0094] 흑연 탄소 영역의 (002) 면에 해당하는 26.5° 의 작은 피크는 그래핀의 성장을 위한 촉매로서 환원된 니켈을 사용하여 Ni 표면 상에 그래핀 층이 생성됨을 알 수 있으며, 이는 도 3(e) 및 도 3(f)의 TEM 이미지와 일치함을 알 수 있다.

[0095] 도 4(b)는 라만 분광법으로 그래핀의 품질을 나타낸 도면이다.

[0096] 구체적으로, 동일한 조건으로 제조된 니켈 입자가 없는 탄화된 면직물의 라만 피크와 비교하면, $1,350\text{ cm}^{-1}$ 에서 감소된 D 밴드 및 $1,580\text{ cm}^{-1}$ 에서의 날카로운 G 밴드 및 $2,680\text{ cm}^{-1}$ 에서의 강한 세기의 2D 밴드의 출현이 sp^2 도메인의 큰 부분이 형성되었음을 확인하였고, 이는 저렴하면서도 원-스텝 공정으로 고품질의 그래핀의 성장을 증명할 수 있다.

[0097] Ni-GN에서 0.57과 0.78의 I_D/I_G 와 I_{2D}/I_G 비율은 rGO 보다 훨씬 높았으며, 이는 제조된 그래핀의 높은 전기 전도성을 초래하는 높은 결정성을 강력하게 시사한다.

[0098] 대조적으로, 니켈 입자가 없는 탄화된 면직물은 $I_D/I_G(0.93)$ 의 높은 비율을 나타내었고, 이는 환원된 니켈 입자가 고품질 그래핀의 성장을 위한 촉매로서 중요한 역할을 한다는 것을 시사한다.

[0099] 도 5 및 도 6은 다양한 온도($600 \sim 800^\circ\text{C}$)에서 열분해된 Ni-GN를 사용하는 슈퍼커패시터의 성능에 대해 나타내고 있다.

[0100] 도 6을 참조하면, 상대적으로 낮은 온도 범위($600 \sim 800^\circ\text{C}$)에서 열분해된 Ni-GN는 흑연화를 활성화시키기에 불충분한 에너지로 인해 탄소 재료의 낮은 품질을 나타내었다.

[0101] 이는 낮은 전하 수송 및 전류집전체의 낮은 전기 전도도로 인해 슈퍼커패시터의 나쁜 성능을 초래한다.

[0102] 도 4(c) 및 도 4(d)는 Ni-GN의 XPS 데이터에 대해 나타내고 있다.

[0103] 어떠한 다중 분할 피크가 없는 869.9 eV 및 852.6 eV 에서 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 및 $\text{Ni}2p_{1/2}$ 피크는 Ni^{2+} 의 환원을 나타낸다(도 4(c) 참조).

[0104] 284.6 eV 에서 C1s 피크(도 4(d) 참조)는 결합이 있거나 비정질 영역에서 $284.5\text{ eV}(97\%)$ 의 sp^2 탄소 주 피크와 $284.9\text{ eV}(3\%)$ 의 sp^3 탄소 피크의 매우 작은 부분으로 디콘볼루션되며, 이를 통해 그래핀의 고품질과 우수한 전도성 경로의 존재를 확인할 수 있다.

[0105] XPS 스펙트럼은 탄소 도메인의 높은 sp^2 하이브리드화와 니켈 이온의 완전한 환원을 나타내고, 이러한 XPS 스펙트럼은 라만 스펙트럼 및 XRD 스펙트럼과 일치한다.

[0106] 전극에서 마이크로 및 메소 기공의 주요 분포는 다수의 효과적인 활성 사이트 및 전해질의 쉬운 이동과 관련이 있어 슈퍼커패시터 적용에서 매우 중요한 요소이다.

[0107] BET 분석기로 얻은 Ni-GN의 표면적은 $16.4\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0108] $0.4 \sim 0.9\text{ P/P0}$ (도 4(e) 참조)의 범위에서 질소 흡착/탈착 등온선 곡선은 Ni-GN가 메조기공 물질임을 나타내며, 슈퍼커패시터 시스템에서 효과적인 전해질 수송을 야기한다.

[0109] 도 4(f)를 참조하면, Ni-GN 전극은 흑연화 공정 중에 탄소 종 및 금속의 대량 증발에 의해 생성된 1 내지 30 nm 의 직경을 갖는 마이크로기공 및 메조기공으로 구성된다.

[0110] 이것은 충전/방전 과정에서 전해질 이온의 빠른 수송을 초래하고 결과적으로 슈퍼커패시터의 고성능을 야기한다.

[0111] <실험예 2> 전기화학 특성 분석

[0112] 슈퍼커패시터의 전기화학 특성을 분석하기 위해, 3-전극 시스템과 2-전극 시스템에서 전기화학 특성을 확인하였다.

- [0113] 백금 메쉬, Hg/HgO 전극 및 1 M KOH를 각각 상대 전극, 기준 전극 및 전해질로서 사용하여 양극과 음극의 슈퍼커패시터 특성을 평가 하였다.
- [0114] 순환전압전류법(cyclic voltammetry; 이하 'CV') 및 정전류식 충-방전(galvanostatic charge-discharge; 이하 'GCD')은 컴퓨터 제어된 전기화학적 인터페이스(VMP3 biologic)를 사용하여 측정하였다.
- [0115] 2- 전극 시스템에서, 양극으로서 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-GN}$ 전극을 측정하고, 음극으로서 $\text{MnO}_2/\text{Ni-GN}$ 전극을 사용하였다.
- [0116] 전기화학임피던스분광(electrochemical impedance spectroscopy; 이하 'EIS') 테이터는 일정전위기(potentiostat; Versa STAT 3, AMETEK)를 사용하여 100 kHz 내지 0.1 Hz의 주파수 범위에서 얻었다.
- [0117] Ni-GN의 전기 화학적 특성은 도 7(a) 및 도 7(b)에서와 같이 다양한 스캔 속도에서 CV 곡선과 다양한 전류 밀도에서 GCD 곡선으로 평가하였다.
- [0118] 도 8을 참조하면, 바인더가없는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 활물질은 전착에 의해 Ni-GN 상에 균일하게 증착되었다.
- [0119] $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-GN}$ 전극의 CV 곡선은 양극 및 음극 피크를 갖는 전형적인 의사 용량 거동을 나타내며, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-GN}$ 전극의 정전용량 특성은 Ni(II)과 Ni(III) 사이의 페리데이 산화환원 반응에 의해 결정된다($\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$).
- [0120] 스캔 속도가 증가함에 따라 CV 프로파일에 명백한 형태 변화가 없으며, 이는 전류집전체의 우수한 전하 수송을 나타낸다.
- [0121] 방전 시간에 비 정전용량(specific capacitance)은 10 A/g, 20 A/g, 50 A/g, 100 A/g 및 200 A/g의 전류밀도에서 각각 3,264 F/g, 3,442 F/g, 3,093 F/g, 3,021 F/g 및 2,840 F/g이며, 특히 100 A/g의 고 전류밀도에서 정전용량의 13%만이 감소하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-GN}$ 전극은 높은 방전 속도에 따른 성능 특성을 가짐을 암시한다.
- [0122] Ni-GN의 구조적 이점에 따른 시너지 효과는 사공간(dead volume)이 감소하여 높은 전류 밀도 조건에서도 정전용량의 손실을 줄임으로써 3,000 F/g 이상의 높은 정전용량을 생산할 수 있다.
- [0123] Ni-GN의 메쉬형 3차원 구조는 표면 상에 이온 및 전하를 저장하는 많은 활성 사이트를 제공할 수 있고, 견고하게 집합된 네트워크 구조의 표면 상에 존재하는 그래파이트 표면 코팅 및 응집된 니켈 입자는 우수한 전도 경로를 허용한다.
- [0124] 도 7(c)를 참조하면, 수용액에서의 Ni-GN 전극의 안정성을 관찰하기 위해 10,000 사이클 동안 정전용량의 변화를 분석하였다.
- [0125] 초기 4,000 사이클 동안 정전용량이 증가하여 3차원 다공성 네트워크를 통한 습윤성 안정화가 일어났다.
- [0126] 3차원 네트워크의 전체 활용 기간이 경과 한 후 10,000 사이클 충전/방전 동안 정전용량의 90%가 보존되었고, 이를 통해 수용액에서 Ni-GN 전극의 우수한 안정성을 확인하였다.
- [0127] Ni-GN, 상업용 니켈폼(NF) 및 단순히 탄화된 먼지물(CN)을 비교하기 위해 각 전류집전체에 활물질로 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 증착시켰다.
- [0128] 전류/전위 그래프에서 통합 면적(integrated area)에 의해 산출된 정전용량은 CV 곡선의 훨씬 큰 면적을 갖는 Ni-GN을 나타내고 있으며, 이는 상업용 니켈폼(NF) 및 단순히 탄화된 먼지물(CN)의 전기화학적 정전용량 값보다 크게 나타났다(도 7(d) 참조).
- [0129] 정전류 곡선을 기반으로 산출된 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-GN}$ 의 비 정전용량은 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CN}$ 보다 훨씬 높았고(도 7(e) 참조), Ni-GN, NF 및 CN 상에 활물질인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 증착됨으로써 최적화된 정전용량은 10 A/g의 전류밀도에서 각각 3,264 F/g, 1,023 F/g, 및 35.7 F/g 값을 나타냈다.
- [0130] CN의 NP 지지체가 없는 SP^2 영역의 작은 도메인에 의해 확인된 CN의 불량한 전기 전도도로 인해 CN은 불충분한 전하 이동을 거쳐 비가역 충전/방전 반응을 일으켰다.
- [0131] 사실, Ni-GN과 NF는 명확한 가역 반응 곡선을 가지며, CN보다 효과적인 전하 수송을 돕기 위해 훨씬 높은 전기 전도도를 암시한다(0.005 S/m).

- [0132] Ni-GN이 NF 보다 10배 큰 표면적을 가져 효과적인 활성 사이트가 증가하기 때문에 Ni-GN에 코팅된 Ni(OH)₂의 비 정전용량은 잘 알려진 높은 전도성을 갖는 NF보다 높게 나타났고, 이로 인하여 Ni(OH)₂ 활물질은 전류집전체와 직접 접촉하여 사공간(dead volume)을 감소시켜 높은 정전용량 값을 유도한다.
- [0133] Ni-GN, NF 및 CN의 EIS 측정을 수행하여 등가 회로의 특정 동작 주파수(specific operating frequency)에서 고 유 저항을 평가하고, 정전용량 시스템의 전자 전달 특성을 조사하였다.
- [0134] 중간 주파수에서의 반원 직경(R_{ct})은 계면 전하 이동 저항(interfacial charge transfer resistances)과 관련이 있으며, 나이퀴스트(Nyquist) 선도의 고 주파수 영역에서의 절편 값(R_s)은 전극의 접촉 저항 및 내부 저항을 나타낸다.
- [0135] 저주파수 영역의 기울기는 이온 확산 정보를 나타낸다.
- [0136] Ni-GN와 NF는 고 주파수 영역에서 함몰 반원(depressed semicircle)과 저 주파수 영역에서 직선을 나타내지만, CN은 그림 3f에서와 같이 반원의 직경이 크고 기울기의 값이 작음을 나타내고 있다(도 7(f) 참조).
- [0137] Ni-GN의 선도는 NF의 선도와 유사하며, 10배 큰 표면적이 Ni-GN의 전송 거동을 방해하지 않는 것에 기인하여 Ni-GN은 더 많은 수의 계면이 있음을 나타내며, 이로 인하여 전기증착에 의해 전도성 네트워크와 직접 접촉하는 활물질에 대한 유효한 활성 사이트의 수를 증가시킬 수 있다.
- [0138] Ni-GN 및 NF의 기울기는 CN보다 더 수직적이므로 이로 인하여 우수한 이온 확산 특성을 가짐을 알 수 있다.
- [0139] CN 전극에 대한 10.650 Ω의 낮은 R_s 값에 비해 Ni-GN 전극에 대한 R_s 값은 1.59 Ω으로 NF 전극의 1.75 Ω와 유사하므로 Ni(OH)₂와 Ni-GN 사이의 양호한 옴 접촉(Ohmic contact)의 존재를 암시하며, 우수한 전하 수송 거동 및 양호한 동역학 특성을 나타낸다.
- [0140] CN은 저품질의 탄소 네트워크이기 때문에 낮은 전기 전도성을 가지므로 높은 R_{ct} 값을 가지며, 이는 낮은 전하 수송 효율을 초래한다.
- [0141] 결과적으로, Ni-GN은 고품질의 그래핀의 존재와 보다 낮은 치수의 3차원 다공성 네트워크 구조로 인해 NF보다 더 많은 표면적을 가지므로 최상의 전극재료가 될 수 있으며, 슈퍼커패시터의 뛰어난 이상적인 전기 화학적 성능을 가능하게 하므로 Ni-GN은 상용 니켈폼과 대등한 위치가 있다고 볼 수 있다.
- [0142] [표 1]

	S _{BET} (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g) (p-p ₀ =0.99)	Electrical conductivity (S/cm)	Carbon (atomic %)	Nickel (atomic %)	Oxygen (atomic %)
Ni ₃ -GN ₇	16.4	0.028	107	71.7	26.3	2.0
Ni ₁ -GN ₉	78.5	0.201	39	85.3	3.4	11.3
Ni ₉ -GN ₁	1.21	0.006	206	7.8	88.9	3.3

- [0143]
- [0144] Ni-GN 상에 전착된 니켈 나노입자가 슈퍼커패시터의 성능에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Ni₁-GN₉, Ni₃-GN₇, 및 Ni₉-GN₁ 전극의 전기화학적 특성을 분석하였다.
- [0145] 구체적으로, EDS로 측정한 탄소와 니켈의 정확한 함량 비를 표 1에 나타내었다.
- [0146] 표 1을 참조하면, Ni/C의 다양한 비율은 Ni-GN의 상이한 면저항(Ni₁-GN₉, Ni₃/GN₇, 및 Ni₉-GN₁의 경우 각각 0.199 Ω/□, 0.056 Ω/□ 및 0.031 Ω/□)을 나타내었다.
- [0147] BET 분석기로 얻은 Ni₉-GN₁의 표면적은 매우 낮게 나타났다. 이는 코팅된 Ni 입자가 매우 적은 양의 탄소 구조에서 응집되고 전착된 Ni 입자가 기공을 막았기 때문이다.
- [0148] Ni₁-GN₉의 표면적이 가장 크더라도 금속 나노 입자의 작은 부분으로 인해 전도도가 낮았다.
- [0149] Ni₁-GN₉, Ni₃/GN₇, 및 Ni₉-GN₁ 전류집전체를 평가하기 위해, 각 전극에 대해 동일한 전착법으로 제조된 Ni(OH)₂ 기

반 전극의 CV 곡선과 비 정전용량을 얻었다.

[0150] 도 9(a)를 참조하면, $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 는 $\text{Ni}_9\text{-GN}_1$ 및 $\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 과 비교하여 명확한 산화 및 환원 피크를 나타내지 않으며, 이는 CN과 유사하다(도 7(d) 참조).

[0151] $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 는 전기 전도성이 좋지 않기 때문에, 탄소 네트워크를 통해 전하를 제대로 운송 할 수 없다.

[0152] $\text{Ni}_9\text{-GN}_1$ 과 $\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 은 보조 니켈 입자의 우수한 전기 전도성 때문에 $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 보다 가역적으로 반응하였다.

[0153] 도 9(b)는 다양한 전류 밀도에 따른 비 정전용량의 변화를 나타내고 있다.

[0154] $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 와 $\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 은 상당히 넓은 표면적으로 인해 10 A/g의 낮은 전류 밀도에서 각각 3,264 F/g 및 3,179 F/g의 높은 정전용량을 나타내었다.

[0155] 그러나, $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 의 정전용량은 더 높은 전류밀도에서 급격히 떨어졌으며 전극은 100 F/g 이상에서 작동하지 않아 우수한 성능 특성을 가질 수 없다.

[0156] 전류를 천천히 흘렸을 때, 높은 표면적을 가진 $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 를 통해 전하가 잘 전달되었다.

[0157] 그러나, $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 의 불충분한 전도성과 사공간(dead volume)의 증가로 인해 전류가 증가하면서 전하가 잘 전달되지 않았다.

[0158] $\text{Ni}_9\text{-GN}_1$ 의 정전용량 값은 표면적이 매우 낮기 때문에, 측정된 전류밀도에 관계없이 상대적으로 낮고 그 값이 유사하였다.

[0159] $\text{Ni}_9\text{-GN}_1$ 은 주로 니켈 물질로 이루어져 있고, 니켈 물질은 전해액 수송에 필수적인 구조체의 많은 기공을 막는 역할을 한다.

[0160] 따라서, $\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 은 $\text{Ni}_1\text{-GN}_9$ 및 $\text{Ni}_9\text{-GN}_1$ 에 비해 전류집전체로서 가장 우수한 전기 화학적 특성을 나타내었고, 용량의 87%는 200 A/g까지의 높은 전류밀도에서 유지되었다.

[0161] 장치의 에너지 밀도 및 출력 밀도를 얻기 위해, 비대칭 슈퍼커패시터의 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}_3\text{-GN}_7//\text{MnO}_2/\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 을 제조하였다.

[0162] 양극 및 음극은 각각 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 과 $\text{MnO}_2/\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 를 사용하였다.

[0163] 수성 전해질에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 및 MnO_2 의 산화환원 반응의 존재로 인해, 50 mV/s까지 스캔 속도를 증가시키면서 CV 프로파일에서 뚜렷한 모양 변화가 없는 충전-방전 과정에서 명확한 산화 및 환원 피크가 나타났다(도 10(a) 참조).

[0164] 2-전극 시스템의 충전/방전 곡선으로부터 산출된 비 정전용량은 1 A/g의 전류밀도에서 632 F/g이었다(도 11 참조).

[0165] 2-전극 시스템의 정전용량은 50,000 사이클 후에 60% 이상을 유지하였다(도 10(b) 참조).

[0166] $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}_3\text{-GN}_7//\text{MnO}_2/\text{Ni}_3\text{-GN}_7$ 의 정전용량은 5,000 사이클 후에 초기에는 약간의 감소가 있었으나 거의 감소하지 않았고 2-전극 시스템에서 우수한 장기 안정성을 나타냈다.

[0167] 정확한 에너지 밀도와 전력 밀도는 방정식에 따라 계산되었다.

[0168] [수학식 1]

$$\text{Energy density}(Wh/kg)=\frac{1}{2} CV^2$$

[0169]

[0170] [수학식 2]

$$\text{Power density}(W/kg)=\frac{E}{t}$$

[0171]

[0172] 상기 C, V, 및 t는 각각 비 정전용량(F/g), 방전 과정에서 IR 강하를 제외한 작업 전위(V), 및 방전 시간(s)이다.

[0173] 도 10(c)는 출력 밀도에 대한 에너지 밀도의 선도와, Ni(OH)₂/Ni₃-GN₇//MnO₂/Ni₃-GN₇ 장치의 라곤 선도를 나타내고 있다.

[0174] Ni(OH)₂/Ni₃-GN₇//MnO₂/Ni₃-GN₇은 수성 전해질에서 테스트 한 이전의 보고된 Ni(OH)₂ 기반의 슈퍼커패시터의 에너지 밀도 및 출력밀도 데이터와 비교하여 훨씬 높은 에너지 밀도를 전달한다(표 2 참조).

[0175] [표 2]

Materials	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)	Electrolyte	Reference
Ni(OH) ₂ /graphite//AC	35.7	490	1 M KOH	[31]
Ni(OH) ₂ /CNT& PEDOT:PSS//hGO/CNT	58.5	780	1M KOH	[12]
Ni(OH) ₂ /graphene//porous graphene	77.8	174.7	6M KOH	[10]
Ni(OH) ₂ /CNT/NF//AC	50.6	95	6M KOH	[32]
Our work	189	1460	1M KOH	

[0176]

[0177] Ni-GN을 사용하는 슈퍼커패시터는 816.1 W/kg의 출력 밀도에서 198 Wh/kg의 현저하게 높은 에너지 밀도를 나타내었는데, 이는 고전압 창(window)이 있는 유기 전해질에서 시험한 다양한 슈퍼커패시터의 에너지 밀도 및 출력 밀도보다 높음을 알 수 있다(표 3 참조).

[0178] [표 3]

Materials	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)	Electrolyte
VN/graphene	162	200	1 M LiPF ₆
B doped Si/SiO ₂ /Carbon	128	1229	1 M LiPF ₆
Fe ₃ O ₄ /graphene	147	150	1 M LiPF ₆
N doped AC	230	1747	1.2 M LiPF ₆
TiNb ₂ O ₇ /Carbon	110	99.58	1 M LiPF ₆

[0179]

[0180] Ni-GN 기반 전극을 슈퍼커패시터에 적용하였을 때 얻을 수 있는 에너지 밀도 는 신규한 NPG 기반 전극 및 CNT/전도성 고분자 기반 전극을 슈퍼커패시터에 적용하였을 때 얻을 수 있는 각각의 에너지 밀도(98 Wh/kg 및 58.5 Wh/kg)보다 현저히 높은 값을 가짐을 알 수 있다.

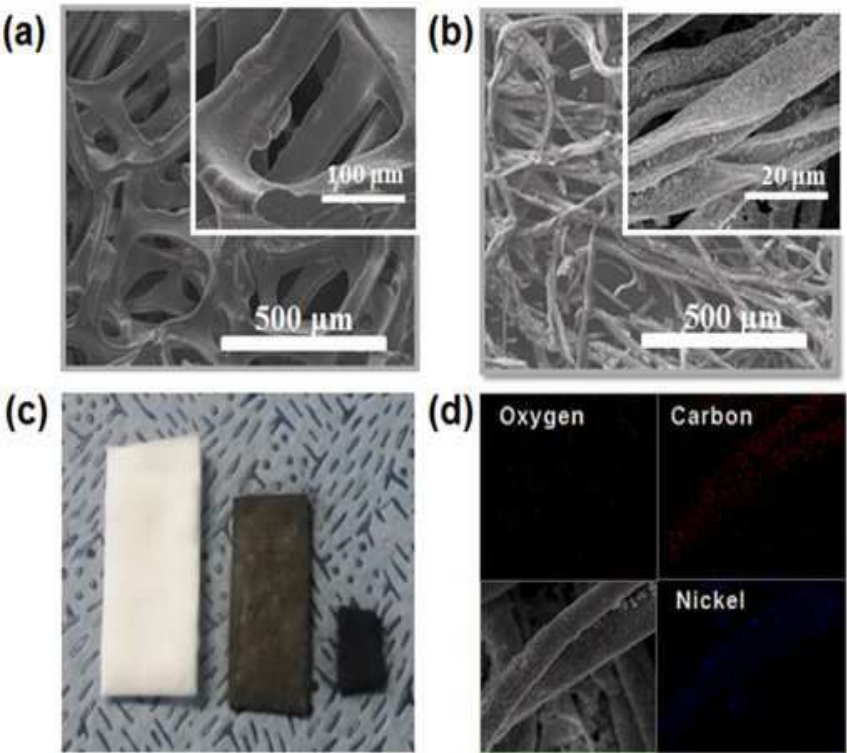
[0181] Ni-GN 기반 전극의 실제 적용은 다양한 색상의 LED 조명을 조명함으로써 증명되었다(도 10(d) 참조).

[0182] 청색 및 적색 빛은 강도가 현저하게 약화되지 않고 20분 동안 지속되었다.

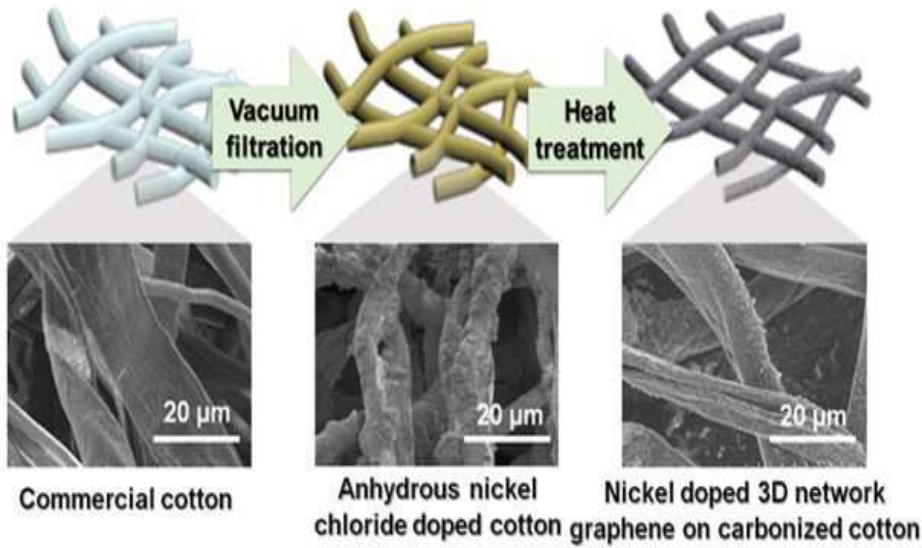
[0183] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

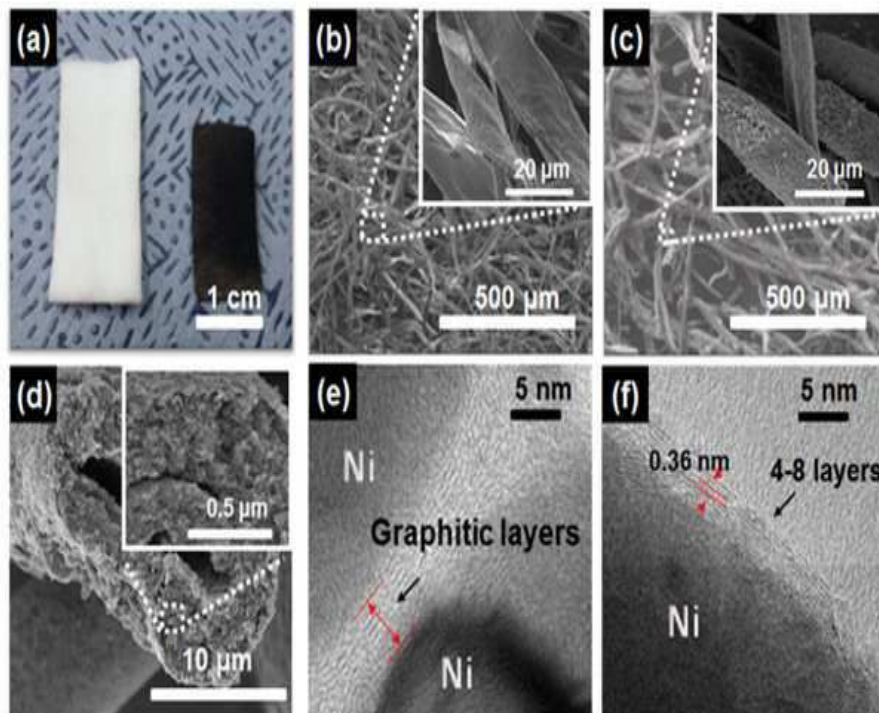
도면1



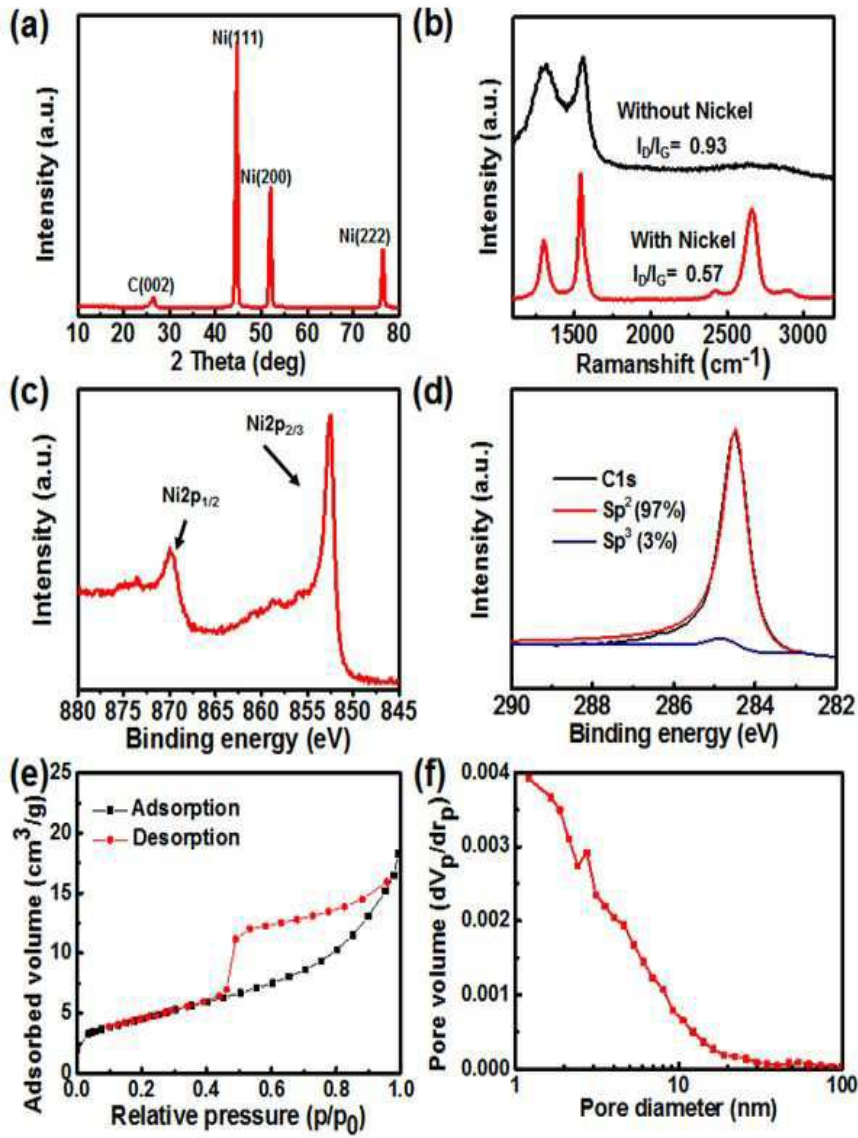
도면2



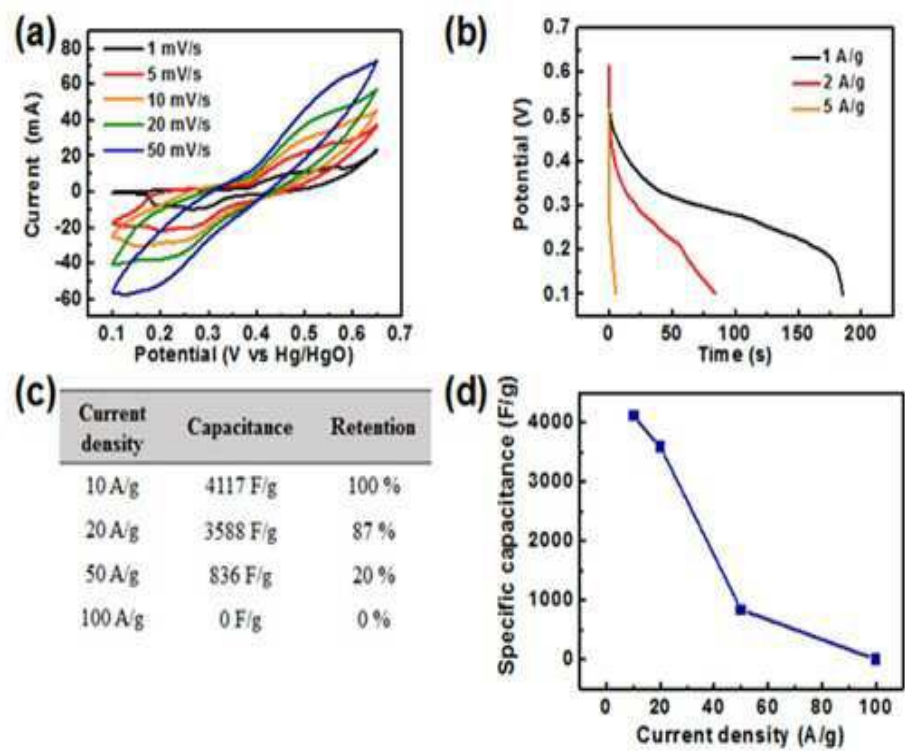
도면3



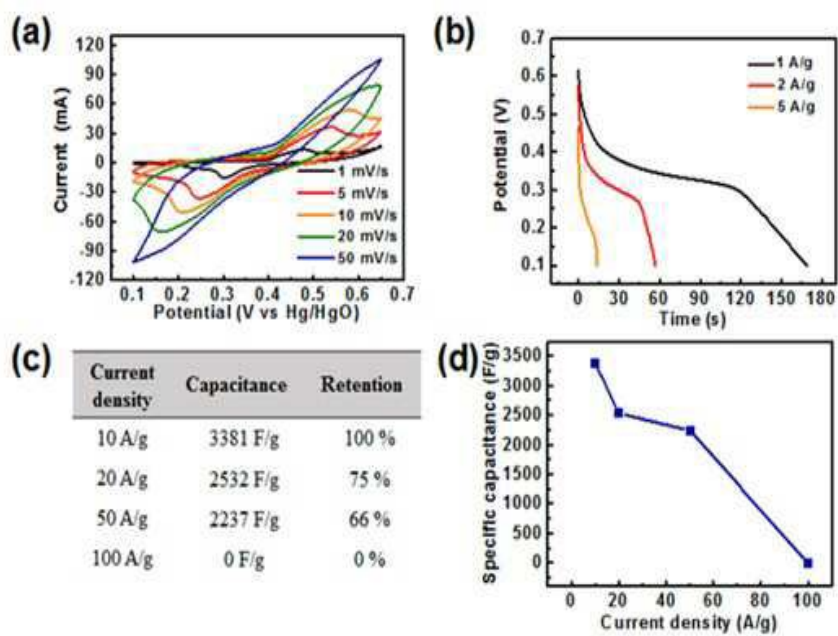
도면4



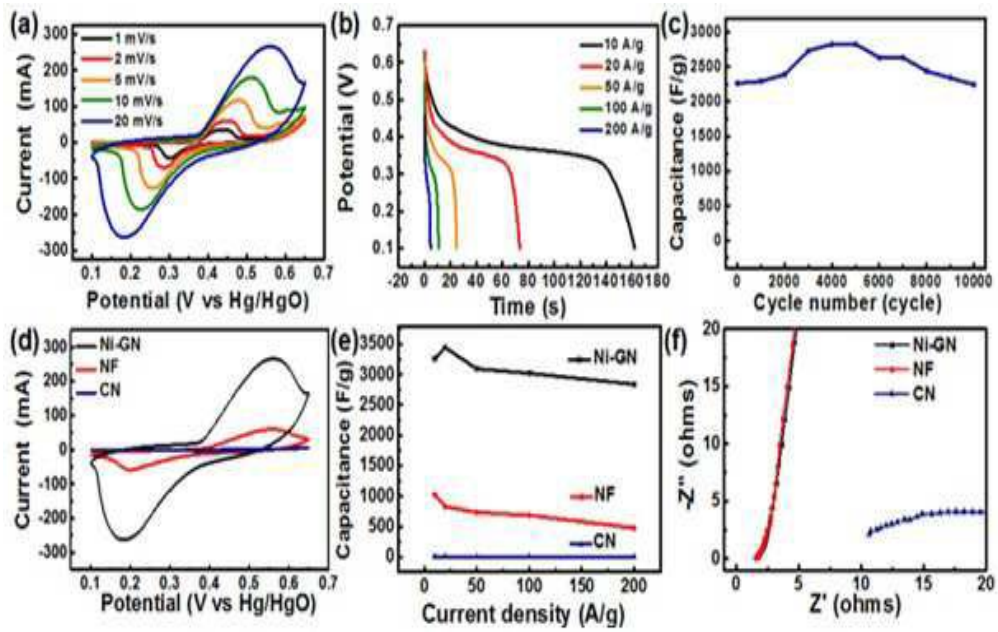
도면5



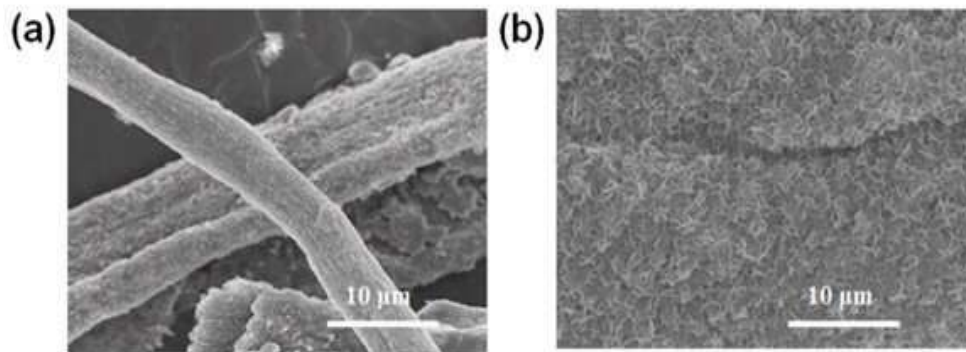
도면6



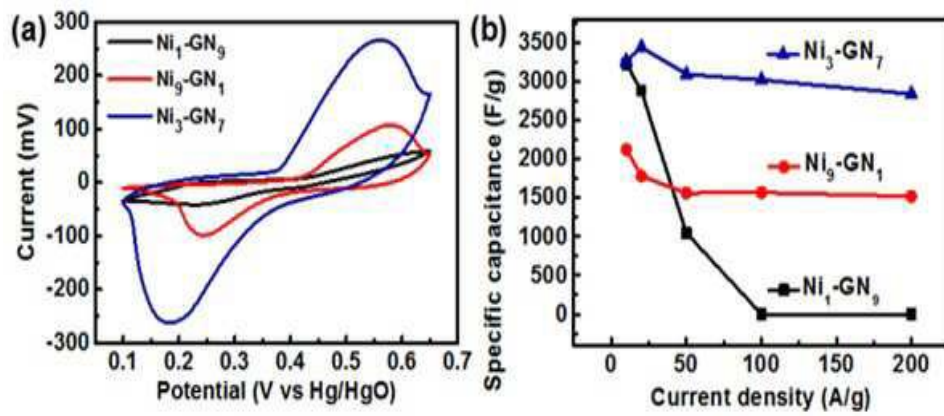
도면7



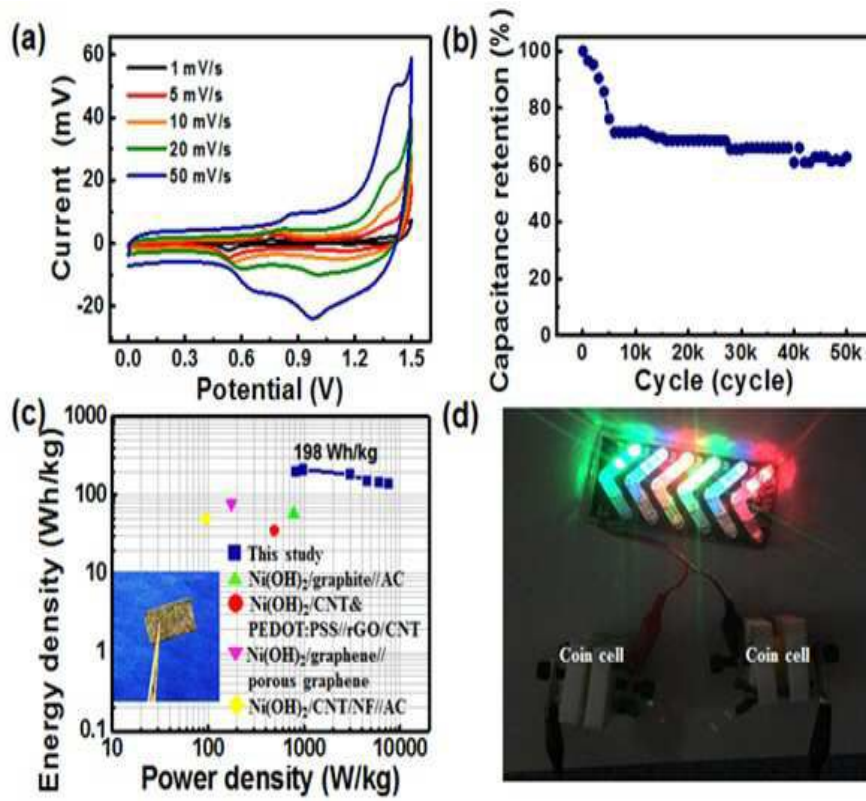
도면8



도면9



도면10



도면11

