(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0042955
(43) 공개일자 2019년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/15 (2017.01) *C01G 33/00* (2006.01)
H01G 11/36 (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/15 (2017.08)
C01G 33/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0134654
(22) 출원일자 2017년10월17일
심사청구일자 2017년10월17일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
진형준
서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호(신정동, 목동신시가지아파트13단지)
윤현지
인천광역시 남구 인하로77번길 28, 나동 101호(용현동, 새한아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

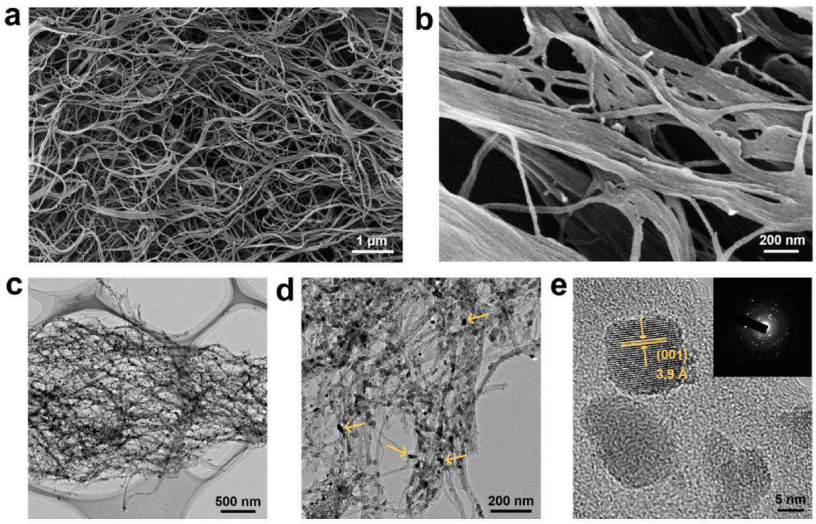
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **3차원 다공성 탄소나노웹 및 니오븀 산화물을 포함하는 나노복합체**

(57) 요 약

본 발명은 전기화학특성이 우수한 전극재로서의 나노복합체에 관한 것으로, 3차원 다공성 탄소 나노웹(3D-CNWs); 및 사방정계 니오븀계 산화물(T-Nb_2O_5)을 포함하는 나노복합체를 제공함으로써, 뛰어난 수명특성, 안정적 구조, 우수한 용량유지율, 높은 비에너지 및 높은 비출력 등의 전기화학적 특성이 우수한 음극재 및 슈퍼커패시터를 제공하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 11/36 (2013.01)
C01P 2004/39 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)
(72) 발명자
김나래
인천광역시 연수구 원인재로 180, 201동 1805호 (
연수동, 연수우성2차아파트)

조세연
경기도 의왕시 내손로 13, 213동 1002호(내손동,
포일자이아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1A2B4009601
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한구연구재단
연구사업명 핵심연구
연구과제명 체내 이식형 웨어러블 디바이스를 위한 전(全)단백질 에너지 저장장치 개발
기 여 율 1/2
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10050477
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명 Na-ion 전지용 200℃에서 열수축률이 5%이하의 고내열성 분리막과 이온전도도 9mS/cm 이상의 고성능 및 고안정성 전해액 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 ㈜에프티이앤이
연구기간 2014.10.01 ~ 2021.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

3차원 다공성 탄소 나노웹(3D-CNWs); 및 사방정계 니오븀계 산화물(T-Nb_2O_5)을 포함하는 나노복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 탄소 나노웹은 박테리아 셀룰로오스로부터 얻어진 것을 특징으로 하는 나노복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 나노복합체의 비표면적이 103.0 m^2/g이하인 것을 특징으로 하는 나노복합체.

청구항 4

제 1 항의 나노복합체를 이용한 리튬이온 음극재.

청구항 5

산화전극으로서 제 1 항의 나노복합체; 및

환원전극으로서 활성탄소나노시트(ACNs)를 포함하는 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학특성이 우수한 전극재로서의 나노복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 3차원 다공성 탄소 나노웹 및 니오븀 산화물을 포함하는 나노복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 소형 모바일 전자기기와 전기 자동차에 대한 수요가 증가하면서 높은 에너지 밀도와 출력 특성, 긴 수명을 동시에 갖는 전력원이 요구되고 있다. 슈퍼 커패시터(supercapacitor)는 전극 표면에 전하의 물리적인 흡,탈착을 통해 에너지를 저장함으로써 빠르고 안전한 전하 이동을 보여준다. 그러나, 전하는 전극 표면이나 그 주변에서만 축적되어 전기 이중층(Electrochemical double later)을 형성하며 이로 인해 에너지 밀도가 낮다는 한계가 있다.

[0003] 반면, 일반적인 리튬 이온 전지(Lithium-ion batteries)는 벌크 호스트 구조를 활성전극으로 사용하며 구조 내에 리튬 이온이 가역적인 삽입과 탈리를 반복하는 인터칼레이션(Intercalation)을 통해 에너지를 저장한다. 인터칼레이션 화합물은 높은 동작 전압(Operating voltage)을 갖기 때문에 리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도를 갖는다. 그러나, 벌크한 구조 안에서 리튬 이온의 고체 내 확산(Solid-state diffusion)은 느리기 때문에 반복적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 과정에서 낮은 출력 특성과 큰 부피 변화, 낮은 수명특성을 보인다. 인터칼

레이션 기반 활성 물질의 크기를 나노 스케일로 축소시킴으로써 레이트(rate) 특성과 수명 특성을 향상시킬 수 있지만, 이러한 접근법은 음극 전압(Anodic potential) 부분에서 예상치 못한 부반응을 유발하고 에너지 특성을 악화시킬 수 있다. 그러므로 높은 에너지와 출력밀도, 지속 가능한 수명 특성을 만족시키기 위해 에너지 저장장치 전극 물질의 정교한 설계가 필요하다.

[0004] 니오븀계 산화물(Nb_2O_5)은 빠른 리튬 이온 확산 경로르 통해 우수한 출력 특성을 지녀 리튬 이온 전지의 음극 재료로 활용이 기대되는 물질이다. Nb_2O_5은 카보네이트계 전해질의 전압 범위내에서 의사용량성(Pseudocapacitive) 반응을 보인다. 게다가 Nb_2O_5에 리튬이 삽입되면 고체 용액(Solid solution)이 형성되는데 이 때 상변화가 거의 없고 셀 부피나 격자상수의 변화가 무시해도 될 정도로 작게 일어나 안정적인 수명 특성을 나타낼 수 있다. 이론적인 Nb_2O_5의 리튬 이온 저장 용량은 ~200 mAh/g이고, 이를 환산하면 728 ℃/g이다. 그러나, 니오븀계 산화물의 낮은 전기 전도성(~ 3.4 ㅅ 10^{-6} S/cm)으로 인해 빠르게 저장하는데 한계가 있다. 이는 니오븀계 산화물의 입자 크기를 줄이거나, 전도성 물질과 함께 하이브드화를 통해 해결할 수 있다. Kong, L. et al.의 논문에서 사방정계의 Nb_2O_5(T-Nb_2O_5)/그래핀 페이퍼 합성물을 기반으로 한 의사커패시터(pseudocapacitors)가 47 Wh/kg의 높은 비에너지(high specific enrgy)와 18 kW/kg의 비출력(specific power)을 보여준다는 것을 발표하였다. 이와 더불어, Nb_2O_5@carbon 코어-쉘 나노결정기반의 하이브리드 슈퍼커패시터는 ~36 Wh/kg의 비에너지(specific enrgy)와 ~16,530 W/kg의 비출력(specific power)을 갖는다. 이러한 하이브리드 장치의 핵심은 수천번의 사이클을 넘을 정도의 안정적인 긴 수명시간이고, 이것은 재충전가능한 배터리의 수명시간보다 좋다. 이러한 결과 인해 탄소기반 재료와 Nb_2O_5의 시너지 효과와 Nb_2O_5기반의 에너지 저장장치의 가능성을 보여준다. 하지만, Nb_2O_5 기반 에너지 저장장치의 수명시간은 슈퍼 커패시터의 수명시간보다 훨씬 짧고, 에너지와 출력 특성은 리튬이론 배터리보다 낮다. 또한, 전기화학적 성능에서도 특별한 장점이 없고, 널리 사용되는 일반적인 리튬이온 배터리와 유사하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Kong, L.; Zhang, C.; Wang, J.; Qiao, W.; Ling, L.; Long, D. Free??.Standing T??.Nb205/Graphene Composite Papers with Ultrahigh Gravimetric/Volumetric Capacitance for Li??.Ion Intercalation Pseudocapacitor. ACS Nano 2015, 9, 11200??.11208.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 니오븀 산화물을 전극재로서 제공함으로써, 전기화학특성이 우수한 전극재를 제공하는 것을 본 발명의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 제공하는 것을 본 발명의 3차원 다공성 탄소 나노웹(3D-CNWs); 및 사방정계 니오븀계 산화물(T-Nb_2O_5)을 포함하는 나노복합체를 제공하는 것을 본 발명의 일 측면으로 한다.

[0008] 상기 3차원 다공성 탄소 나노웹은 박테리아 셀룰로오스로부터 얻어진 것일 수 있다.

[0009] 상기 나노복합체의 비표면적이 103.0 m^2/g이하일 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 상기의 나노복합체를 이용한 리튬이온 음극재를 제공하는 것을 본 발명의 다른 측면으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 산화전극으로서 제 1 항의 나노복합체; 및 환원전극으로서 활성탄소나노시트(ACNs)를 포함하는 슈퍼커패시터를 제공하는 것을 본 발명의 또 다른 측면으로 한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 3차원 다공성 탄소나노웹 및 니오븀 산화물을 포함하는 나노복합체를 제공함으로써, 뛰어난 수명특성, 안정적 구조, 우수한 용량유지율, 높은 비에너지 및 높은 비출력 등의 전기화학적 특성이 우수한 음극재 및 슈퍼커패시터를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 형태학적 특성 이미지이다.((a), (b): 각각 상이한 배율의 FE-SEM 이미지, (c), (d): 상이한 배율의 FE-TEM 이미지, (e): 고해상도 FE-TEM 이미지와 특정 영역의 회절패턴(삽화) 이미지)

도 2는 본 발명에서의 3D-CNW의 FE-SEM(a), FE-TEM(b) 이미지이다.

도 3은 본 발명에서의 각각 상이한 구간에서의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 고해상도 FE-TEM 이미지이다.((a), (b)에 삽입된 이미지는 T-Nb_2O_5 나노 입자의 격자 간격을 도시한 것이다.)

도 4는 본 발명에서의 각각 상이한 구간에서의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 고해상도 FE-TEM 이미지이다.((a), (b)에 삽입된 이미지는 T-Nb_2O_5 나노 입자의 격자 간격을 도시한 것이다.)

도 5는 본 발명에서의 각각 상이한 구간에서의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 고해상도 FE-TEM 이미지이다.((a), (b)에 삽입된 이미지는 T-Nb_2O_5 나노 입자의 격자 간격을 도시한 것이다.)

도 6은 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체와 3D-CNW의 (a) XRD 패턴, (b) 라만스펙트럼을 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체와 3D-CNW의 열중량분석(TGA) 곡선을 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체와 3D-CNW의 (a) 질소 흡착 및 탈착 등온선, (b) 기공 크기 분포 데이터를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체와 3D-CNW의 XPS C 1s, O 1s 스펙트럼((a), (b))을 도시한 것이며, 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 XPS Nb 3d 스펙트럼(c)을 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 전기화학적 성능을 1.2 내지 3.0 V의 전압에서의 측정 결과를 도시한 것이다.((a) 서로 상이한 주사속도(sweep rate)에서의 순환전압전류(CV) 그래프, (b) 각각 상이한 주사속도에서 나타나는 특정 피크 전류, (c) 서로 상이한 전류밀도에서 측정한 정전류 방전/측정 프로파일, (d) 전류밀도가 0.5 내지 30 A/g일 때, 측정된 방전용량비)

도 11은 본 발명의 0.5 A/g 전류밀도에서 측정한 3D-CNW의 정전류 방전/충전 프로파일을 도시한 것이다.

도 12는 (a) 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 사이클링 성능, (b) 100회와 10,000회 사이클일 때의 정전류 방전/충전 프로파일, (c) 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 100회, 10000회, 70000회 사이클 이후의 ex situ XRD 패턴, (d)와 (e)는 각각 70000회 사이클 후 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 ex situ FE-TEM 이미지와 고해상도 FE-TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 13은 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 ex situ XRD 패턴을 상이한 SoC(충전상태)에 기록한 결과를 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 첫 번째 사이클 이후의 ex-situ FE-TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 15는 본 발명의 Li^+/Li 대비 2.0 내지 4.5 V 사이의 전압을 가지는 ANC 정전류 충전/방전 프로파일을 도시한 것이다.

도 16은 본 발명에서의 ACN의 특성을 도시한 것이다.((a) FE-SEM, (b) FE-TEM, (c) 고해상도 FE-TEM, (d) 라만스펙트럼, (e) XRD 패턴, (f) 질소 흡착 및 탈착 등온선 곡선)

도 17은 본 발며에서의 XPS 스펙트럼을 도시한 것이다.((a)는 C 1s, (b)는 O 1s, (c)는 N 1s, (d)는 S 2p 스펙트럼)

도 18은 본 발명의 정전류 충전/방전 사이클 동안 리튬 이온 하이브리드 커패시터에서의 음극 및 양극 전위곡선의 개략적인 이미지를 도시한 것이다.

도 19는 본 발명의 3D-CNW/T-Nb_2O_5/ACN을 기반으로 한 리튬 이온 하이브리드 커패시터의 전기화학적 성능 결과를 도시한 것이다.((a)는 서로 상이한 주사속도에서의 순환전압전류(CV) 그래프, (b)는 서로 상이한 전류밀도에서의 정전류 충전/방전 프로파일, (c)는 전류밀도가 0.1 내지 4 A/g일 때 방전용량비, (d)는 3D-CNW/T-Nb_2O_5//ACNs(사각형), Nb_2O_5-CNT//AC(원형), Nb_2O_5@C//AC(삼각형), TiO_2B//CNT(역삼각형) C-$Li_4Ti_5O_{12}$//AC(마름모)의 리튬 이온 하이브리드 커패시터의 Ragone plot, (e)는 3D-CNW/T-Nb_2O_5//ACNs의 35,0000회 사이클 후 쿨롱 효율(Coulombic efficiency) 및 용량유지율)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 3차원 다공성 탄소 나노웹(3D-CNWs)과 Nb_2O_5 물질을 나노 하이브리드화하였고, 이를 슈퍼 커패시터의 음극 물질로 활용함으로써 뛰어난 성능을 가진 슈퍼 커패시터를 구현하였다. 나노복합체 재료를 니오븀 이온이 흡착되어 있는 탄소 나노섬유로 구성된 박테리아 셀룰로오스(BC) 막을 열분해시킨 것에 열을 가하여 제조하였다. 이러한 방법으로 만들어진 3D-CNWs는 70,000 번 사이클 이상의 뛰어난 수명시간과 ~125 mAh/g의 높은 가역 용량과 빠른 리튬이온 저장 반응속도를 보여준다. 또한, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체와 이전에 발표했던 활성화 탄소나노시트(ACNs)를 각각 산화전극과 환원전극으로 이용한 에너지 저장장치는 ~80 Wh/kg의 높은 비에너지와 ~5300 W/kg의 비출력을 35,000 번 사이클 이후에 ~80 %의 우수한 정전용량 범위와 함께 보여준다.

[0016] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 실시예에 의하여 더욱 한정되는 것은 아니다.

[0017] **제조예. 3차원 다공성 탄소 나노웹(3D-CNWs)/T-Nb_2O_5 나노복합체의 제조**

[0018] 박테리아 셀룰로오스 막은 Hestin and Schramm(HS) 매개체 안에서 *Acetobacter xylinum* BRC5로부터 준비하였다. 박테리아 셀룰로오스 하이드로겔은 tert-butanol(99.0%, Sigma-Aldrich, United States)을 이용해 용매를 치환해주고 -30 ℃에서 6 시간 동안 얼려준다. 이 후, 72 시간 동안 - 45 ℃에서 동결건조 시켰다. 준비된 박테리아 셀룰로오스 막은 질소 기체 하에서 800 ℃까지 분당 5 ℃의 속도로 가열해주고 2 시간 동안 유지시켰다. 이렇게 얻어진 3D-CNWs(150 mg)은 $NbCl_5$(0.93 mM, 99.9 %, Sigma-Aldrich)와 함께 N,N-dimethylformamide(DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich) 용액 30 mL에 넣어준다. 니오븀의 전구물질이 포함되어 있는 3D-CNWs은 120 ℃ 진공 오븐 안에서 건조시켰다. 그 후, 얻어진 물질을 질소 기체 하에서 800 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 열처리하고, 30 ℃의 진공오븐에 넣어 보관하였다.

[0019] **비교예.**

[0020] 니오븀 전구체를 이용하지 않고 제조한 3D-CNWs를 준비한다.

[0021] **측정예 1. 모폴로지 분석**

[0022] 상기 제조예에서 제조한 샘플(3차원 다공성 탄소 나노웹(3D-CNWs)/T-Nb_2O_5 나노복합체) 및 니오븀 전구체를 이용하지 않은 비교예(3D-CNWs)의 모폴로지는 필드 방출 주사 현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi, Japan)과 필드 투과 전자 현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 관찰 결과를 도 1, 도3 내지 도 5(3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체)와 도 2(3D-CNWs)에 도시하였다.

[0023] 도 1 내지 도 5를 참조하면, 상기 제조예 1에서 제조한 3D-CNWs)/T-Nb_2O_5 나노복합체는 무작위로 엉켜있는 탄소 나노 섬유로 구성된 3차원 다공성 구조의 형태를 가진다(도 1a). 니오븀 전구체를 이용하지 않은 3D-CNWs도 비슷한 형태를 가진다(도 2).

[0024] 한편, T-Nb_2O_5 입자들이 작고 균일하게 분포되어 있으므로 FE-SEM에서는 관찰되지 않았다(도 1b). 반면 FE-TEM

이미지에서는 탄소 나노섬유의 표면에 잘 분산되어 있어 T-Nb_2O_5 입자들(도 1c-e)을 관찰할 수 있다. 이는 도 3 및 도 4에서 추가적인 이미지에서 관찰할 수 있다.

[0025] 나노입자들은 5 내지 10 nm의 크기를 가지며 잘 배열된 결정 구조를 갖는다(도 1e, 도 3 내지 도 5).

[0026] ~0.39 nm의 관찰된 격자간 거리는 사방정계의 Nb_2O_5의 (001)면과 일치한다(도 1e).

[0027] **측정예 2. X선 회절 및 라만 스펙트럼 분석**

[0028] 상기 제조예(3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체) 및 비교예(3D-CNWs)의 XRD 패턴 및 라만 스펙트럼을 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0029] X선 회절(XRD, Rigaku DMAX 2500)분석은 40 kV와 100 mV에서 λ=0.154 nm의 구리 Kα 방사선을 이용하였다.

[0030] 라만 스펙트럼은 연속파 선형 편광 레이저(514.5 nm, 2.41 eV, 16 mW)를 이용하였고, 레이저 빔은 100x 대물렌즈로 초점을 맞췄고 각각 10초 동안 3번 스캔하였다.

[0031] 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 XRD 패턴은 T-Nb_2O_5 입자의 사방정계 결정구조에 의한 뚜렷한 피크가 다수 보이나, 이는 (002)면만 넓게 보이는 3D-CNWs의 XRD 패턴과 대비적이다(도 6a).

[0032] 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체와 3D-CNWs의 라만 스펙트럼은 각각 ~1340 cm^{-1}과 ~1593 cm^{-1}과 에서 특정한 D와 G 밴드를 보여준다(도 6b). 이러한 밴드들은 육방정계 탄소구조에 의한 것인데, D 밴드는 3D-CNWs의 무질서한 탄소 구조의 엣지(edge) 근처에서 A_{1g} 브리딩 모드(breathign mode)에 의해 나타나고, G 밴드는 sp2 혼성화된 탄소 원자의 E_{2g} 진동 모드에 의해 나타난다. G 밴드와 D 밴드의 강도 비율(I_G/I_D)을 이용해 탄소 기본 구조 단위(BSU)의 크기를 추정할 수 있다. 3D-CNWs와 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체는 각각 1.04와 1.00의 비슷한 값을 가지며, 두 샘플 모두 나노미터 스케일의 육방정계 탄소 구조로 존재한다는 것을 알 수 있다. 두 샘플은 비슷한 I_G/I_D 값을 가지며, T-Nb_2O_5의 형성이 3D-CNWs 탄소 미세구조의 성장에 영향을 끼치지 않는다는 것을 의미한다.

[0033] **측정예 3. 열중량 분석(TGA)**

[0034] 상기 제조예(3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체) 및 비교예(3D-CNWs)의 열중량 분석을 수행하였으며, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 T-Nb_2O_5 함량을 산소 기체 하에서 열 중량 분석법(TGA)을 이용하여 측정할 수 있다. 열중량 분석 결과를 도 7에 도시하였다.

[0035] 도 7을 참조하면, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 TGA 곡선은 대략 64.7 wt%의 잔여물을 보여준다. 이러한 결과를 통해 나노복합체 내에 포함된 T-Nb_2O_5의 함량이 약 60 wt%라는 것을 알 수 있다.

[0036] **측정예 4. 기공 구조 분석**

[0037] 상기 제조예(3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체) 및 비교예(3D-CNWs)의 다공성 구조는 표면적과 다공도 계측기(Tristar, Micromeritics, United States)에 의해 기록된 질소 흡착과 탈착 등온선을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 8에 도시하였다.

[0038] 도 8a를 참조하면, 두 샘플의 등온선 곡선 모두 마이크로포러스한 구조를 보이는 IUPAC-Ⅱ 모양을 나타냈다. 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 비표면적은 ~103.0 m^2/g이고, 3D-CNWs의 표면적은 184.5 m^2/g로 조금 더 높다. T-Nb_2O_5 나노 입자의 도입으로 비표면적이 다소 감소하였으며, 이는 T-Nb_2O_5 나노 입자가 3D-CNWs에 비해 상대적으로 높은 밀도를 가지고 있기 때문이다.

[0039] 3D-CNWs와 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체는 비슷한 기공 크기 분포를 가지고 있으나, 기공 부피는 3D-CNWs가 더 큰 값을 갖는다(도 8b).

[0040] **측정예 5. 표면 특성 분석(XPS 분석)**

[0041] 상기 제조예(3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체) 및 비교예(3D-CNWs)의 표면 특성(화학적 구성)은 단색의 Al Kα 방사선을 가진 X선 광전자 분광(XPS, Phi 5700 ESCA, United States)을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 9에

도시하였다.

[0042] 도 9를 참조하면, 두 샘플의 C 1s XPS 스펙트럼은 뚜렷한 C-C, C-O 결합과 적은 양의 C=O 결합을 보여주며, 이는 두 샘플이 비슷한 탄소 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 경우, T-Nb_2O_5 입자와 3D-CNWs의 산화된 작용기의 상호작용으로 인해 C-O와 C=O 결합에너지가 더 낮은 에너지 쪽으로 이동되어 있는 것을 관찰할 수 있다(도 9a).

[0043] 3D-CNWs의 O 1s XPS 스펙트럼은 O=C와 O-C 피크를 보여준다. 반면에, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 피크는 530.6 eV를 중심으로 O-Nb 결합에 의한 새로운 피크를 보여주며, O=C와 O-C 결합도 포함하고 있다(도 9b).

[0044] 게다가, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 Nb 3d XPS 스펙트럼은 207.6과 210.3 eV를 중심으로 두가지 Nb $3d_{5/2}$ 피크를 보여주고, 이를 통해 T-Nb_2O_5의 존재를 알 수 있다(도 9c).

[0045] 3D-CNWs와 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 C/O 비율은 각각 12.7과 2.5 이며, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 산소 함량이 증가한 이유는 다수의 T-Nb_2O_5 입자가 도입되었기 때문이다. 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 C/Nb 비율은 8.0으로 TGA 결과와 일치한다.

[0046] **실험예 1. Cell의 제조**

[0047] 상기 제조예에서 제조한 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 전기화학적 특성과 ACNs를 이용한 이들의 full-cell 장치는 Wonatech의 자동 배터리 사이클러와 CR2032 type 코인셀(coin cells)을 이용하여 측정하였다.

[0048] half-cell 실험을 위해, 코인셀은 아르곤(Ar)이 충진된 글러브박스(golve box) 안에서 3D-CNWs)/T-Nb_2O_5 나노복합체를 작업전극(Working electrode)으로, 금속 리튬 호일(foil)을 기준전극(Referenc electrode)과 상대전극(Counter electrode)으로 사용하여 조립하였다.

[0049] $LiClO_4$(1 M; Aldrich, 99.99 %)은 폴리프로필렌 카보네이트(PC) 용매에 용해시키고 리튬이온 저장을 위한 전해질로 이용하였다.

[0050] 분리막은 유리 마이크로섬유 필터(glass microfiber filter, GF/F, Whatman)를 이용하였다.

[0051] 작업전극은 활성물질(80 wt.%)을 전도성 탄소(10 wt.%)와 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, 10 wt.%)와 함께 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 알루미늄 호일(foil) 위에 균일하게 도포하고 120 ℃ 오븐에서 2 시간 동안 건조시켰다. 활성물질 질량 하중은 ca. 1 mg/cm^2 이고, 전체 전극 무게는 ca. 2 내지 3 mg이다.

[0052] full-cell 실험을 위해, 코인셀을 글러브 박스 내에서 3D-CNWs)/T-Nb_2O_5 나노복합체와 ACNs를 각각 산화전극과 환원전극으로 이용하여 제조하였다. full-cell은 half-cell과 동일한 전해질과 분리막을 이용하였으며, 전체 전극 무게는 4 내지 5 이다.

[0053] 상술한 full-cell 및 half-cell을 이용하여 전기화학특성 분석을 수행하였으며, 분석결과를 측정예 6 내지 8에서 정리하였다.

[0054] **측정예 6. 전기화학특성 분석 1**

[0055] 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 전기화학 분석은 Li^+/Li 대비 1.2 - 3.0 V의 전압 범위에서 1M $LiClO_4$가 용해된 프로필렌 카보네이트(PC) 전해질에서 리튬 금속과 함께 2전극 구성을 이용하여 분석하였으며, 분석 결과를 도 10에 도시하였다.

[0056] 도 10a를 참조하면, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 순화전압전류법(CV) 곡선의 경우 2.3 V부터 산화 환원 전류가 증가하며, 2.0 V 부근에서 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 1.2 - 2.3 V의 전압범위 안에서 산화와 환원에 의한 넓은 피크는 하기 [반응식 1]과 같은 레독스 반응에 의한 결과이다.

[0057] [반응식 1]

[0058] $T\text{-}Nb_2O_5 + xLi^+ + Xe^- \leftrightarrow Li_xNb_2O_5$

[0059] 상기 반응식 1에서 x는 삽입된 리튬 이온의 몰비이다($0 \leq x \leq 1$)

[0060] 주사속도(sweep rate)가 증가함에 따라 증가하는 피크 전류의 증가(i)는 하기 식 1로 나타낼 수 있고,

[0061] 식 1 : $i = av^b$

[0062] 상기 식 1에서 a와 b는 조절 가능한 값이다. 확산에 의한 반응의 경우 b 값은 ~ 0.5에 가까우며, 전극 표면 근처에서 수도커패시터(pseudocapacity)에 의한 반응의 경우 b 값은 ~1에 가깝다.

[0063] 도 10b를 참조하면, 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 경우, 0.1 내지 10 mV/S의 주사속도에서 b 값은 ~0.94 이며, 리튬이온 저장은 전극 표면에서 수도커패시터 반응으로 일어난다는 것을 알 수 있다.

[0064] 도 10c를 참조하면, 0.5 A/g의 전류밀도에서 나노복합체의 정전류 방전 곡선은 2.0 V 근처에서 급격한 용량 증가를 보여주고, 이는 CV곡선과 일치한다. 수도커패시터의 전하 저장으로 인해 2.0과 1.2 V 사이에서는 안정적인 구간 없이 계속해서 감소한다. 충전 곡선도 2.0 V 근처에서 비슷한 용량 변화를 보이며 99 % 쿨롱 효율을 보여준다. 전류밀도가 증가하면, 분극 현상이 증가하기 때문에 작업 전압 범위는 점차적으로 감소하고 비용량도 감소하게 된다. 0.5 A/g의 전류밀도에서 가역 용량은 ~125 mAh/g로 커패시턴스(specific capacitance)로 환산하면 ~250 F/g이며, 이는 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체의 전체 무게를 이용하여 계산한 값이다.

[0065] 한편, 3D-CNWs로 인한 용량 발현은 도 11에서 확인할 수 있다. 도 11을 참조하면, 3D-CNW의 정전류 방전/충전 프로파일은 0.5 A/g에서 ~30 mAh/g의 비용량을 나타냈다. 3D-CNW의 비용량은 산소 헤테로원자와 육각형 탄소구조의 가장자리 결함이 발생하는 위치부터 발생할 수 있다. 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체에서 3D-CNW의 함량이 약 40 wt%인 점을 고려할 때, 나노복합체의 전체 용량이 약 10%일 때, 약 12 mA/h의 비용량을 가지도록 할 수 있다.

[0066] 도 10d를 참조하면, 1.2-2.2 V 전압 범위에서 오직 수도커패시터에 의한 정전용량 값은 ~377 F/g이다. 1, 2, 5, 10 A/g의 전류밀도에서 가역 용량은 각각 ~118, 107, 95, 82 mAh/g이고, 이는 1.2-2.2 V의 전압 범위 내에서 각각 356, 322, 283, 240 F/g의 비정전용량과 일치한다(도 10c 및 도 10d). 또한, 0.5 A/g에서 8.8 mV, 10 A/g에서 240.7 mV의 전압 강하를 보여준다. 이러한 결과들을 통해 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체는 전류밀도가 10 A/g까지 증가하더라도 140 F/g의 높은 비정전용량(specific capacitance)을 유지하며, ~430 mV의 작은 전압 강하는 보여준다.

[0067] **측정예 7. 전기화학특성 분석 2(사이클링(cycling) 분석)**

[0068] 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체 70,000번 이상의 사이클 성능을 분석하였으며, 수명 특성, 구조변화 분석(ex situ XRD, FE-TEM)을 진행하였으며, 결과를 도 12 내지 14에 도시하였다.

[0069] 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체는 70,000번의 사이클 이상의 높고 안정한 수명 특성을 보여주며, 전반적으로 100 %의 쿨롱 효율을 유지한다(도 12 a). 100 번째와 10,000 번째의 정전류 방전/충전 곡선이 서로 비슷하고 안정한 수명 특성을 보여준다.(도 12b)

[0070] 사이클에 따른 구조 변화 분석은 ex situ XRD와 FE-TEM을 통해 진행하였으며, 그 결과는 각각 도 13 및 도 14에 도시하였다.

[0071] 리튬 이온이 삽입되어도 T-Nb_2O_5의 결정 구조는 변하지 않았지만, Nb_2O_5의 (001)면은 첫번째 사이클에서 리튬 이온이 빠져나감에 따라 점차적으로 감소하였다(도 13). 이 결과는 (001)면과 평행하게 놓여져 있는 니오븀 이온의 배열은 첫 번째 사이클 이후에 불규칙해지며 다른 결정구조에는 영향을 끼치지 않는다는 것을 보여준다.

[0072] ex situ FE-TEM을 통해 첫 번째 사이클 이후에 T-Nb_2O_5의 결정구조는 (001)면에서만 부분적으로 훼손되는 것을 관찰할 수 있고 XRD 결과와 일치한다(도 14). 그 이후 사이클에서는 (001) 면이 계속해서 줄어들며 다른 피크들도 70,000 사이클 이후에 사라지는 것을 관찰할 수 있다(도 12c). 이러한 결과들을 통해 T-Nb_2O_5의 결정 구조는 사이클이 지남에 따라 손상되는 것을 알 수 있다. 그러나, FE-TEM 이미지에서 70,000 사이클 이후에도 탄소 나노섬유의 표면에 다수의 나노 입자들이 관찰되며 충방전 전의 T-Nb_2O_5와 유사한 형태를 보인다(도 12d, 도 12e).

이러한 결과들을 기반으로, 비정질화된 T-Nb_2O_5은 리튬 이온을 가역적으로 저장할 수 있음을 알 수 있다.

[0073] **측정예 8. 전기화학특성 분석 3(환원전극 분석)**

[0074] full-cell은 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체를 산화전극으로, ACNs를 환원전극으로 사용하였으며, ACNs의 전기화학적 성능은 Li^+/Li 대비 2.0~4.5 V 사이의 전압에서 사전 테스트를 진행하였다. ACNs는 0.5 A/g 전류 밀도에서 선형 곡선과 ~135 F/g의 비정전용량을 갖는다(도 15). 환원전극의 구조, 전기화학특성 등의 세부사항은 도 15 내지 도 17에 정리하였다.

[0075] 산화/환원전극 쌍의 전압은 2.2 V에서 프리사이클링을 통해 조절하였다(도 18).

[0076] 리튬 이온 하이브리드 커패시터는 0.5-3.3 V에서 구동되었고, CV 데이터를 통해 주사속도가 증가함에 따라 전하 저장공간이 감소하는 것을 관찰할 수 있다(도 19a). 반면 정사각형에 가까운 CV 데이터의 모양은 30 mV/s의 빠른 주사속도에서도 잘 유지되며 이것은 전하를 빠르게 저장할 수 있음을 의미한다. 리튬 이온 하이브리드 커패시터의 정전류식 충전 및 방전 데이터는 삼각형 모양이고, 이는 표면 반응을 통한 전자 저장량을 의미한다(도 19b). 0.1 A/g의 전류밀도에서, 리튬 이온 하이브리드 커패시터의 비정전용량은 58.1 F/g(44.2 mAh/g)이며(도 19c), 평균 전압은 1.81 V이다(표 1). 전류밀도가 4 A/g로 증가하면, 비정전용량과 평균 전압은 각각 23 F/g와 1.32 V로 감소한다. 180 W/kg의 비출력(specific power)일 때, ~80.0 Wh/kg의 높은 에너지를 가지며, ~24 Wh/kg의 비에너지(specific energy)에서 ~5300 W/kg의 비출력을 갖는다.

[0077] 도 19d를 참조하면, 3D-CNW/T-Nb_2O_5//ACNs(사각형), Nb_2O_5-CNT//AC(원형), Nb_2O_5@C//AC(삼각형), TiO_2B//CNT(역삼각형) C-$Li_4Ti_5O_{12}$//AC(마름모)의 비에너지와 비용량을 도시하였다. 3D-CNW/T-Nb_2O_5//ACNs 리튬 이온 하이브리드 커패시터에 Ragone plot에서 가장 높은 비에너지와 비출력 값을 가지며, 도 19e를 참조하면, 35,0000회 이후에도 100%의 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)과 ~80 %의 저장용량을 유지하는 것을 알 수 있다.

표 1

[0078]

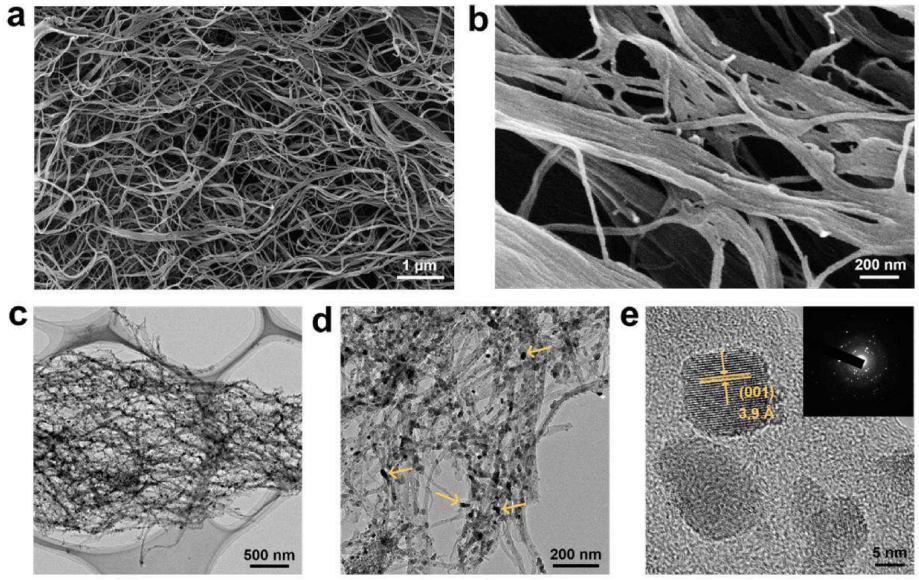
Current density (A/g)	Capacity (mAh/g)	Average voltage (V)	Specific energy (Wh/kg)	Specific power (W/kg)
0.1	44.2	1.81	80.0	180
0.2	41.9	1.84	77.2	370
0.4	38.8	1.82	70.6	730
0.8	34.6	1.77	61.3	1,420
1.5	29.4	1.67	49.2	2,510
2.5	24.0	1.53	36.8	3,840
4.0	18.1	1.32	24.0	5,300

[0079] **소결.**

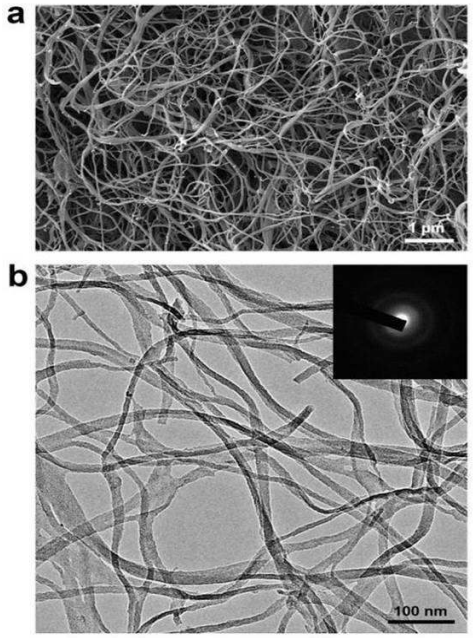
[0080] 3D-CNWs는 BC막을 통해 제조하고, T-Nb_2O_5 나노 입자와 단순 열처리를 통해 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체를 제조하였다. 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체는 ~125 mAh/g의 큰 용량과 레이트(rate) 특성, 70,000회 이상의 뛰어난 수명 특성을 보여준다. 여러 사이클 이후에도 T-Nb_2O_5 입자는 처음 형태인 비정질 미세 구조로 지지체인 탄소 나노섬유의 표면 위에 잘 유지하고 있었다. 3D-CNWs/T-Nb_2O_5 나노복합체를 산화전극, ACNs를 환원전극으로 사용한 리튬 이온 하이브리드 커패시터를 35,000회 이후에도 ~80%의 정전 용량을 유지하였고, ~80 Wh/kg의 높은 비에너지와 ~5300 W/kg의 높은 비출력을 나타냈다.

도면

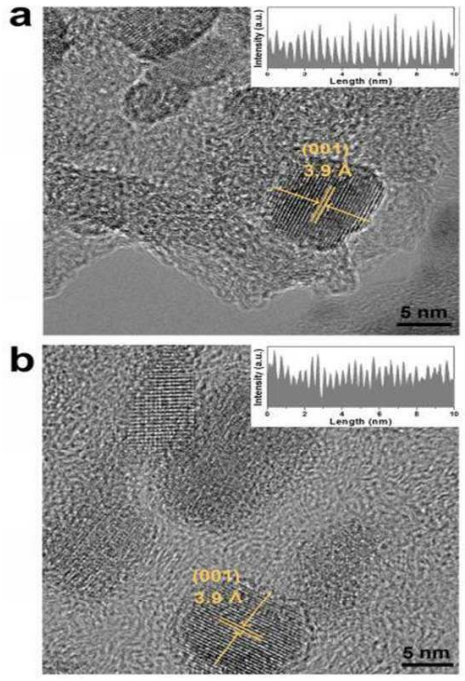
도면1



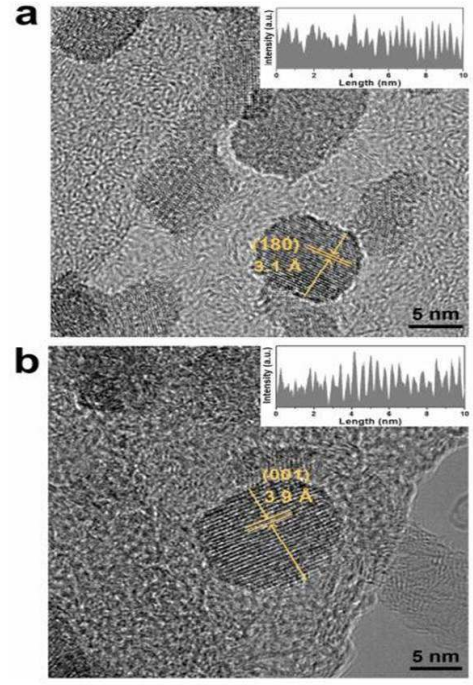
도면2



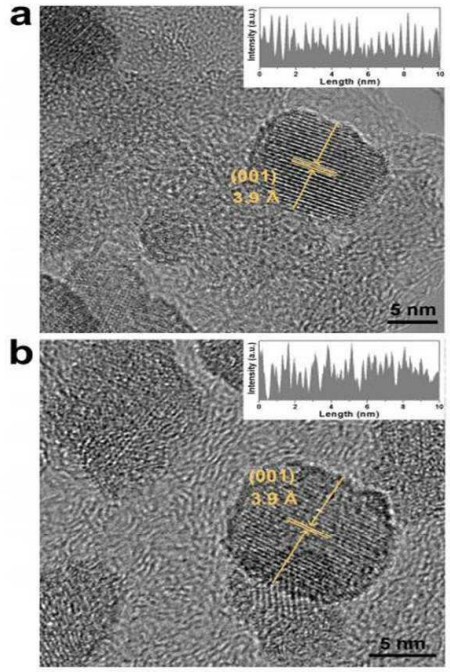
도면3


a
Intensity (a.u.)
Length (nm)
(001)
3.9 Å
5 nm
b
Intensity (a.u.)
Length (nm)
(001)
3.9 Å
5 nm

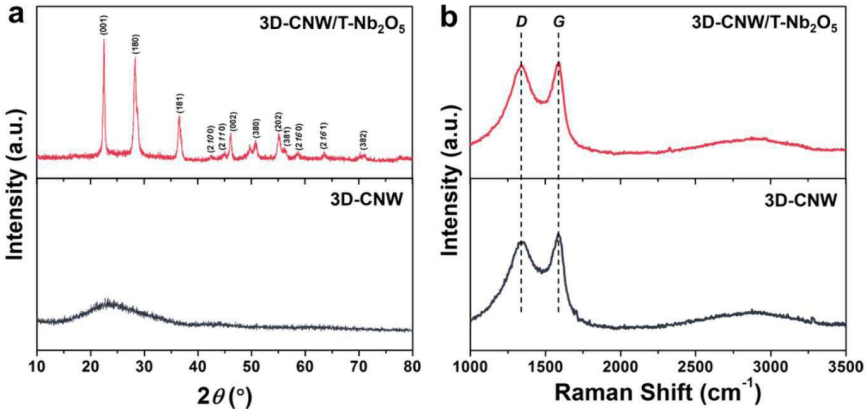
도면4


a
Intensity (a.u.)
Length (nm)
(180)
3.1 Å
5 nm
b
Intensity (a.u.)
Length (nm)
(001)
3.9 Å
5 nm

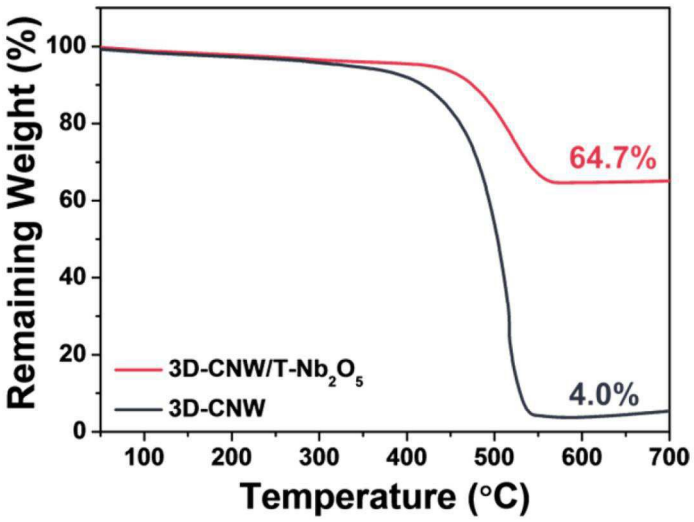
도면5


a
Intensity (a.u.)
Length (nm)
(001)
3.9 Å
5 nm
b
Intensity (a.u.)
Length (nm)
(001)
3.9 Å
5 nm

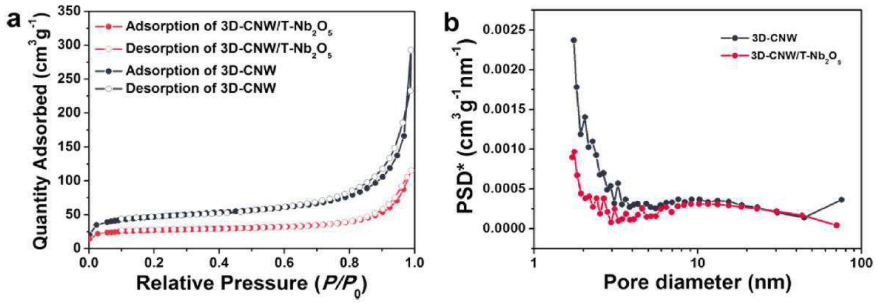
도면6


a
3D-CNW/T-Nb2O5
3D-CNW
Intensity (a.u.)
2θ(°)
b
D
G
3D-CNW/T-Nb2O5
3D-CNW
Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm-1)

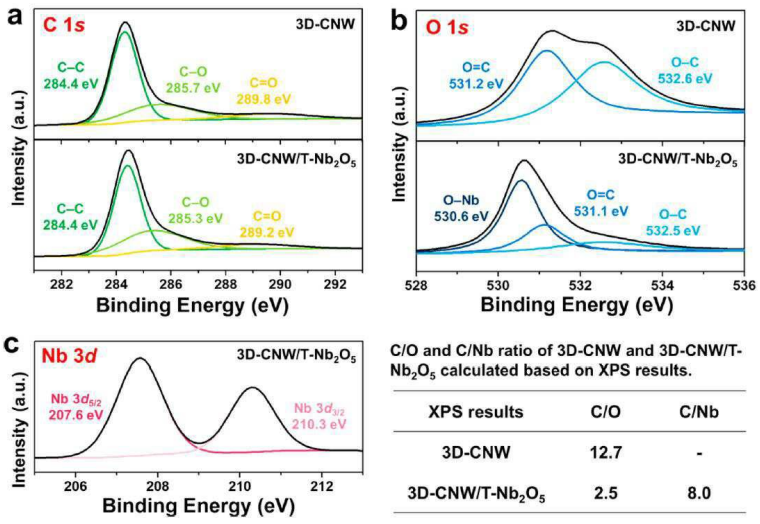
도면7



도면8



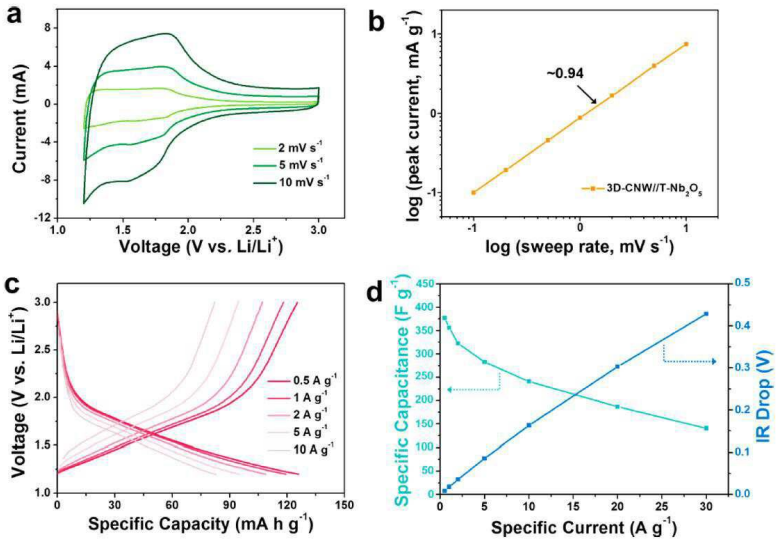
도면9



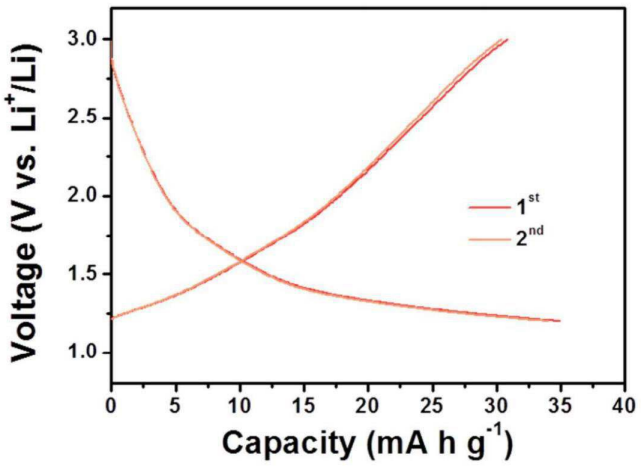
C/O and C/Nb ratio of 3D-CNW and 3D-CNW/T-Nb_2O_5 calculated based on XPS results.

XPS results	C/O	C/Nb
3D-CNW	12.7	-
3D-CNW/T-Nb_2O_5	2.5	8.0

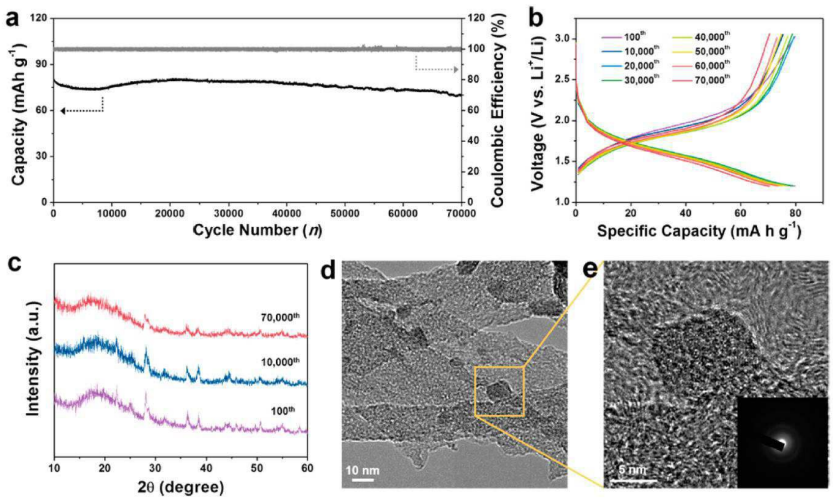
도면10



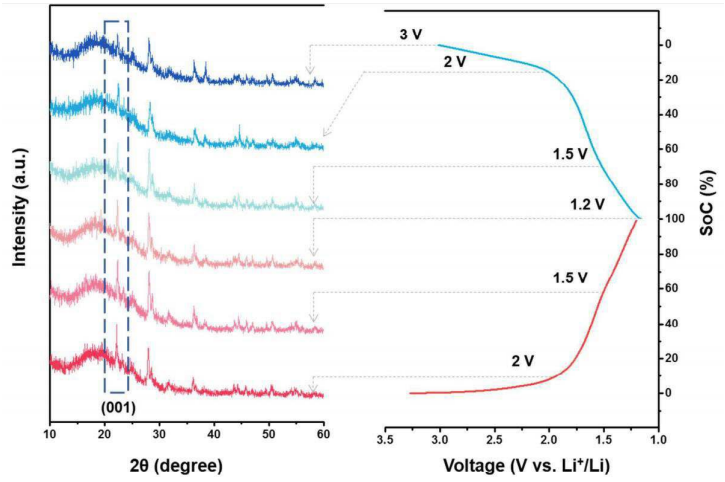
도면11



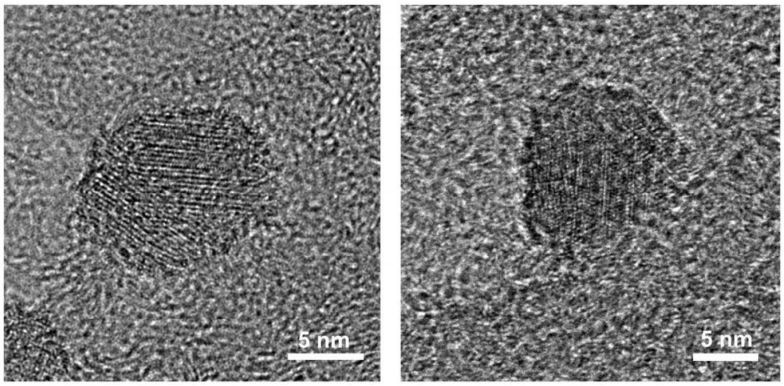
도면12



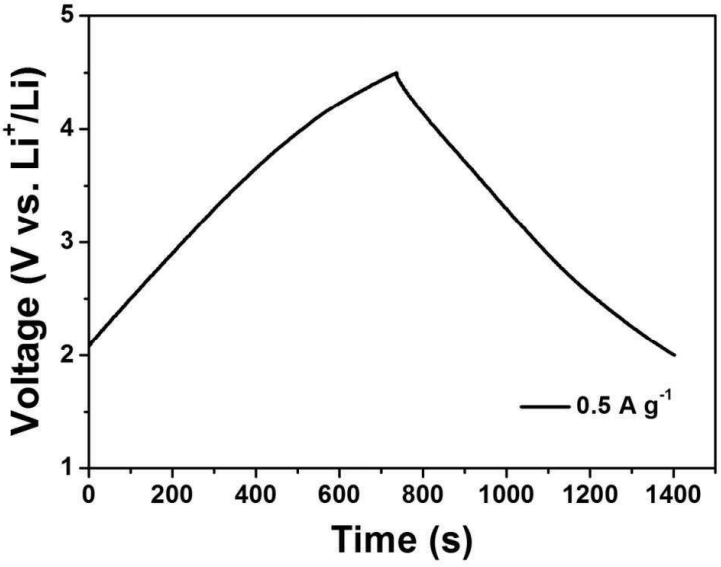
도면13



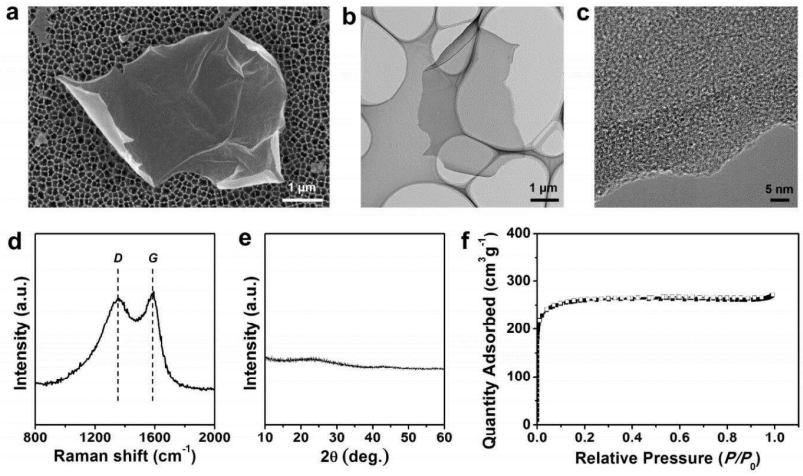
도면14



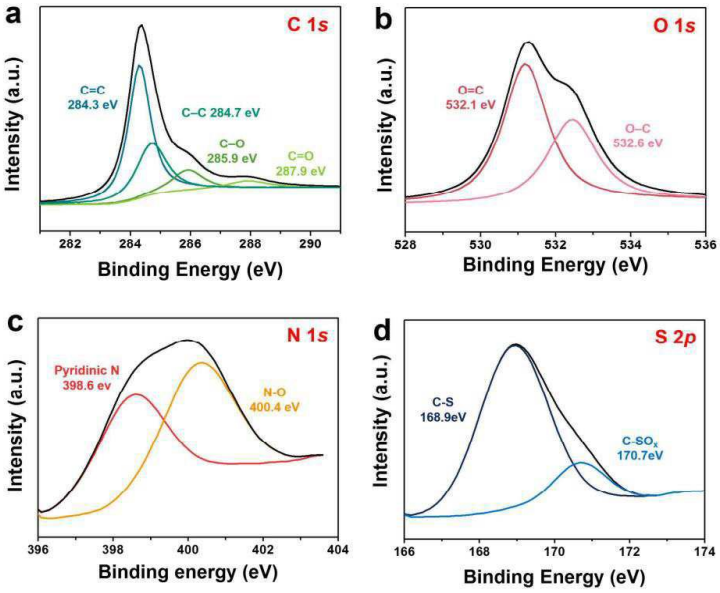
도면15



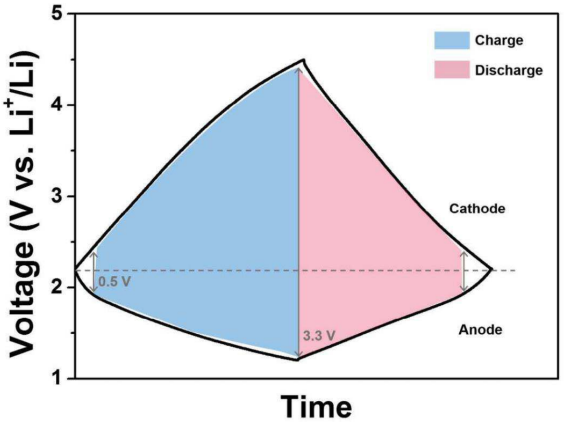
도면16



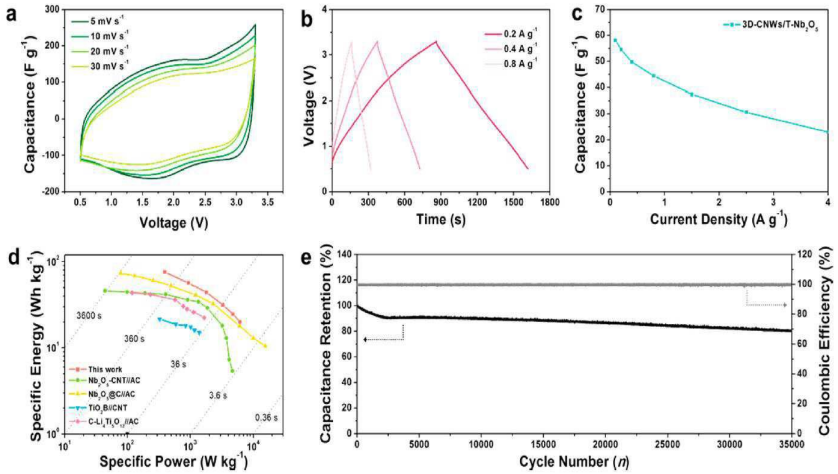
도면17



도면18



도면19


a
5 mV s-1
10 mV s-1
20 mV s-1
30 mV s-1
Capacitance (F g-1)
Voltage (V)
b
0.2 A g-1
0.4 A g-1
0.8 A g-1
Voltage (V)
Time (s)
c
3D-CNWs/T-Nb2O5
Capacitance (F g-1)
Current Density (A g-1)
d
3600 s
360 s
36 s
3.6 s
0.36 s
This work
Nb2O5-CNT//AC
Nb2O5@C//AC
TiO2-B//CNT
C-Li2Ti6O13//AC
Specific Energy (Wh kg-1)
Specific Power (W kg-1)
e
Capacitance Retention (%)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number (n)