(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0084741
(43) 공개일자 2024년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/46 (2013.01) *H01G 11/36* (2013.01)
H01G 11/52 (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/46 (2023.08)
H01G 11/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0169364
(22) 출원일자 2022년12월07일
심사청구일자 2022년12월07일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유재수
서울특별시 강남구 역삼로 438, 103동 603호(대치동, 풍림아이원아파트)
안키레디물레
경기도 수원시 영통구 영일로6번길 34 (영통동)
(74) 대리인
김연권

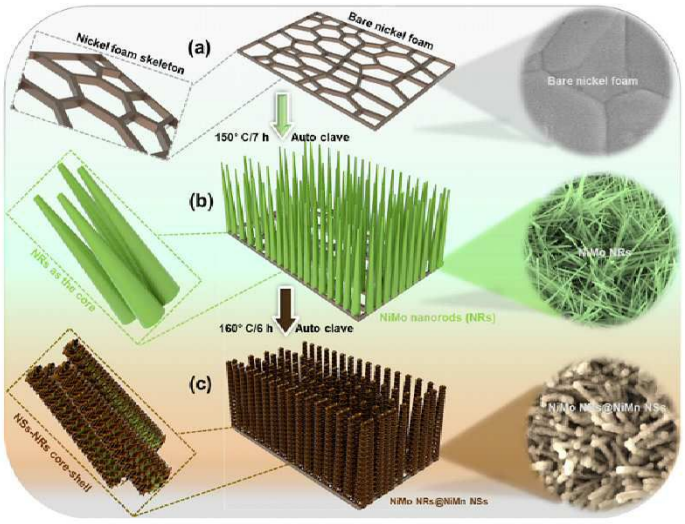
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **복합 소재 및 복합 소재를 포함하는 슈퍼커패시터, 복합 소재 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 에너지 저장 장치를 위한 전이금속 복합 전이금속 산화물 기반 전극 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 실시예에 따르면, 용매열 합성법과 용액 침지법을 통해 바인더가 없는 전이금속 인산염 나노입자층이 적층된 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트를 제공할 수 있으며, 이는 코어-쉘 구조를 갖는 복합 전이금속 산화물의 시너지 효과로 인해 우수한 전기화학적 특성을 나타낸다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 11/52 (2023.08)
H01G 11/86 (2023.08)
B82Y 40/00 (2013.01)
Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345347193
과제번호 2018R1A6A1A03025708
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (혁신법)이공분야기초연구사업/기초연구기반구축사업/대학중점연구소지원사업
연구과제명 [대학중점연구소] 융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구 2단계(2/3)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2018.06.01 ~ 2027.02.28
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 발전-저장 소자기술 개발(3/3)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

결정질 니켈-몰리브덴계 코어; 및

상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 적어도 일부를 감싸도록 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘

을 포함하는 복합 소재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어는 나노로드(Nanorod) 형태로 제공되는 것을 특징으로 하는 복합 소재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 비정질 니켈-망간계 쉘은 나노시트(Nanosheet) 형태로 제공되는 것을 특징으로 하는 복합 소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어 내 니켈-몰리브덴 화합물과 상기 비정질 니켈-망간계 쉘 내 니켈-망간계 화합물은 각각 독립적으로 산화물 또는 수산화물 형태로 제공되는 것을 특징으로 하는 복합 소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어와 상기 비정질 니켈-망간계 쉘은 바인더 없이 결합되어 제공되는 것을 특징으로 하는 복합 소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어는 니켈폼과 상에 형성되는 복합 소재.

청구항 7

제1항 내지 제6항에 따른 복합 소재를 포함하고,

배터리, 물 분해 및 에너지 저장 중 어느 하나를 위한 전극 소재.

청구항 8

서로 대향하도록 배치된 제1 전극과 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 제공된 분리막을 포함하고,

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 중 적어도 하나는 복합 소재를 포함하며,

상기 복합 소재는 결정질 니켈-몰리브덴계 코어; 및 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 적어도 일부를 감싸도록 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘을 포함하는 슈퍼커패시터.

청구항 9

니켈 폼 상에 몰리브덴 전구체를 수열반응시켜 결정질 니켈-몰리브덴계 코어를 합성하는 제1 단계; 및

상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어 상에 망간 전구체를 수열반응시켜 비정질 니켈-망간계 쉘을 합성하는 제2 단계

를 포함하는 복합 소재 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제2 단계는 140 ℃ 내지 180 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 복합 소재 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전극으로 사용될 수 있는 복합 소재, 복합 소재를 포함하는 슈퍼커패시터 및 복합 소재 제조 방법에 관한 것이다. 상기 복합 소재는 결정질 니켈-몰리브덴계 코어와 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 적어도 일부를 감싸도록 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘을 포함한다.

배 경 기 술

[0003] 일상 생활에서 가장 중요한 자원 중 하나는 에너지이다. 전자 기기의 대량 사용과 화석 자원의 고갈로 지속 가능한 에너지원에 대한 수요가 빠르게 증가하고 있다. 에너지 문제를 해결하기 위해 대체 재생 에너지원을 식별하고 연료 전지, 배터리 및 슈퍼 커패시터(SC)와 같은 첨단 에너지 저장 기술을 만들기 위한 집중 연구가 진행되었다. 특히 SC는 빠른 충방전 특성, 뛰어난 사이클링 안정성, 높은 전력 밀도, 친환경성 및 저렴한 비용으로 인해 에너지 저장 시스템의 가장 이상적인 대안 중 하나로 간주된다. 따라서 넓은 전압 창과 고용량으로 실행 가능한 슈퍼 커패시터를 만드는 것은 에너지 밀도를 크게 높이는 좋은 방법이다. 하나의 용량성 전극과 하나의 배터리형 전극을 사용하여 하이브리드 슈퍼커패시터라고 하는 고급 슈퍼커패시터를 구성했다. 따라서 하이브리드 슈퍼 커패시터의 에너지 밀도는 유망한 형태를 가진 새로운 배터리 유형 재료의 개발로 크게 증가할 수 있다.

[0004] 21세기 전환기 이후로 휴대용 전자기기의 보급과 신에너지 자동차의 발달로 에너지 저장장치에 대한 의존도가 크게 높아졌다. 따라서 슈퍼커패시터는 전력 밀도 및 매우 긴 사이클 수명 측면에서 리튬 이온 배터리에 비해 우수한 에너지 저장 시스템이다. 한편, 증가된 에너지 밀도에 대한 수요를 충족시키기 위해 이론 용량이 큰 유사 용량 재료를 사용하여 에너지 밀도가 높고 수명이 긴 하이브리드 슈퍼 커패시터를 구축하려는 시도가 많이 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2012-0129569호, "하이브리드 커패시터"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 목적은 간단한 합성법을 통해 지속 가능성과 반복 가능성이 높고, 바인더가 없이 결합된 코어-쉘 구조 복합 소재를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 복합 소재 기반의 전극 재료를 하이브리드 슈퍼커패시터의 전극으로 조립하여 실제

적용 가능성을 확인하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 실시예에 따르면, 복합 소재는 결정질 니켈-몰리브덴계 코어; 및

[0011] 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 적어도 일부를 감싸도록 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘;을 포함한다.

[0012] 실시예에 따라서는, 복합 소재는 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어는 나노로드(Nanorod) 형태로 제공될 수 있다.

[0013] 실시예에 따라서는, 복합 소재는 상기 비정질 니켈-망간계 쉘은 나노시트(Nanosheet) 형태로 제공될 수 있다.

[0014] 실시예에 따라서는, 복합 소재는 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어 내 니켈-몰리브덴 화합물과 상기 비정질 니켈-망간계 쉘 내 니켈-망간계 화합물은 각각 독립적으로 산화물 또는 수산화물 형태로 제공될 수 있다.

[0015] 실시예에 따라서는, 복합 소재는 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어와 상기 비정질 니켈-망간계 쉘은 바인더 없이 결합되어 제공될 수 있다.

[0016] 실시예에 따라서는, 복합 소재는 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어는 니켈폼 상에 형성될 수 있다.

[0017] 실시예에 따라서는 복합 소재는 배터리, 물 분해 또는 에너지 저장을 위한 전극을 구성하기 위하여 사용될 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예에 따르면, 슈퍼커패시터는 서로 대향하도록 배치된 제1 전극과 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 제공된 분리막을 포함하고, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 중 적어도 하나는 복합 소재를 포함하고, 상기 복합 소재는 결정질 니켈-몰리브덴계 코어; 및 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 적어도 일부를 감싸도록 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘을 포함한다.

[0019] 본 발명의 실시예에 따르면, 복합 소재 제조 방법은 니켈 폼 상에 몰리브덴 전구체를 수열반응시켜 결정질 니켈-몰리브덴계 코어를 합성하는 제1 단계; 및 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어 상에 망간 전구체를 수열반응시켜 비정질 니켈-망간계 쉘을 합성하는 제2 단계를 포함한다.

[0020] 실시예에 따라서는, 복합 소재 제조 방법은 상기 제2 단계는 140 ℃ 내지 180 ℃에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 코어-쉘 구조의 복합재료를 제공함으로써 비표면적을 넓히고 비정질 전이금속을 통한 전하 수송 속도 향상 효과를 얻을 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 복합 재료를 이용하여 제조한 하이브리드 슈퍼커패시터는 우수한 사이클링 안정성 및 에너지 저장 효율을 나타낸다.

[0024] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 2단계 수열 합성 방법을 이용하여 결정질 니켈-몰리브덴계 코어 표면에 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘은 복합체를 복잡한 공정 없이 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 합성된 코어-쉘 NiMo NRs@NiMn NSs 복합 재료의 구조 및 합성법을 나타낸 모식도이다.

도 2a는 NiMo 나노로드(NRs), NiMn 나노시트(NSs) 및 NiMo NRs@NiMn NSs 시료에 대한 XRD 분석 결과이다.

도 2b는 제조예 2에 따라 준비된 NiMo NRs@NiMn NSs 시료에 대한 라만 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

도 2c는 Ni 2p에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

도 2d는 Mo 3d에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

도 2e는 Mn 2p에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

도 2f는 O 1s에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

도 2g는 NiMo 나노로드와 NiMn 나노시트에 대한 질소 흡착 및 탈착 결과 분석 그래프이다.

도 2h는 NiMo 나노로드 및 NiMn 나노시트 분말에 대한 BJH 분석 결과 그래프이다.

도 3a는 NiMo 나노로드의 FESEM 이미지이다.

도 3b는 나노로드 시료의 TEM 이미지(i-ii)와 단일 나노로도의 HR-TEM 이미지(iii) 및 SAED 분석 결과(iv)이다.

도 3c는 NiMo 나노로드 시료의 EDS 분석 결과 그래프이다.

도 3d는 NiMo NRs 시료에서 Ni, Mo 및 O 원소의 균일한 분포를 나타내는 EDS 레이어드 TEM 이미지에 대한 원소 매핑 이미지이다.

도 4a는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료의 FESEM 이미지이다.

도 4b는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료의 TEM 이미지(i-ii)와 단일 나노로도의 HR-TEM 이미지(iii) 및 SAED 분석 결과(iv)이다.

도 4c는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료의 EDS 분석 결과 그래프이다.

도 4d는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료에서 Ni, Mo, Mn 및 O 원소의 분포를 나타내는 EDS 레이어드 TEM 이미지에 대한 원소 매핑 이미지이다.

도 4e와 도 4f는 NiMo NRs@NiMn NSs-140 시료의 FE-SEM 이미지이고, 도 4g와 도 4h는 NiMo NRs@NiMn NSs-180 시료의 FE-SEM 이미지이다.

도 5a는 NiMo NRs, NiMn NSs 및 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 CV 프로파일 분석 결과이다.

도 5b는 5 mA/cm^2의 고정 전류 밀도에서의 GCD 분석 결과이다.

도 5c는 NiMo NRs, NiMn NSs 및 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 면적용량 성능 분석 결과이다.

도 5d는 NiMo NRs@NiMn NSs-140, NiMo NRs@NiMn NSs-160, NiMo NRs@NiMn NSs-180 전극의 CV 곡선을 나타낸 것이다.

도 5e는 NiMo NRs@NiMn NSs-140, NiMo NRs@NiMn NSs-160, NiMo NRs@NiMn NSs-180 전극의 GCD 곡선을 나타낸 것이다.

도 5f는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 스위프 속도에 따른 CV 곡선이다.

도 5g는 서로 다른 전류 밀도(5 - 40 mA/cm^2)에서 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 GCD 성능을 분석한 그래프이다.

도 5h는 5 mA/cm^2에서 다른 코어-쉘 전극(140 ℃ 및 180 ℃)과 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 비교 면적 용량 성능 분석 그래프이다.

도 5i는 다양한 전류 밀도에서 NiMo NRS@NiMn NSs-160 전극의 면적 용량 값을 나타낸다.

도 5j에 나타낸 것과 같이 실시예 전극은 실제 적용을 위한 견고성 분석 결과이다.

도 5k는 실시예에 따른 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 구조를 모시적으로 나타낸 것이다.

도 6a는 PHC의 구성을 나타내는 모식도이다.

도 6b는 3전극 시스템에서 10mV/s의 스위프 속도로 AC 및 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 측정된 CV 프로파일이다.

도 6c는 30 mV/s의 일정한 스캔 속도 하에서 다양한 전위(1.2 V 내지 1.6 V)에 대한 PHC의 CV 곡선이다.

도 6d는 10 mV/s에서 100 mV/s까지 스캔 속도를 변경하였을 때의 PHC 장치의 CV 프로필이다.

도 6e는 5 mA/cm^2 내지 40 mA/cm^{2}의 서로 다른 전류 밀도에 따른 1.6 V 전위 PHC 소자의 GCD 곡선이다.

도 6f는 다양한 전류 밀도(5 mA/cm^2 내지 40 mA/cm^2)에 대하여 추정한 PHC 소자의 면적 용량 값이다.

도 6g는 PHC 장치의 에너지 및 전력 밀도와 관련된 라곤 그래프(Ragone plot)이다.

도 6h는 20 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 측정한 PHC의 사이클링 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 6i는 액정표시장치(LCD)에 연결되지 않은 두 개의 PHC 장치의 충전 상태를 보여준다.

도 6j는 LCD에 연결된 후, PHC 장치에 의해 전원을 공급받는 LCD 장치를 나타낸 것이다.

도 6k는 PHC에 의해 구동되는 모터팬을 나타낸 것이다.

도 6l은 두 개의 PHC 소자를 직렬로 연결하여 15분 동안 청색 발광 다이오드(LED) 전구를 밝힌 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0028] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0030] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 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.

[0031] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0032] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0034] 하이브리드 슈퍼커패시터의 에너지 밀도를 높이기 위해서는 고성능, 고효율 전극 재료를 활용하는 것이 중요하다. 그러나, 고에너지 저장을 위해 비정질/결정질 헤테로 복합체를 수산화물/산화물 형태로 제조하는 것은 쉽지 않다. 본 발명에서는 비정질 니켈-망간계 나노시트(NS)를 쉘로 하고, 결정질 니켈-몰리브덴계 나노로드(NR)를 코어(즉, NiMo NRS@NiMn NSs 아키텍처)로 하는 헤테로상 배열의 복합 소재를 제조하였다. 니켈-망간계 쉘이 니켈-몰디브덴계 코어를 감싸도록 제공됨에 따라, 삼중금속 복합 소재는 우수한 면적 용량(areal capacity)과 우수한 사이클링 유지율을 보여준다.

[0035] 최근 많은 연구들은 슈퍼커패시터(SC)의 전기화학적 성능을 높이기 위해, 관리 가능한 형상, 모폴로지, 치수, 양호한 화학비 및 결정성을 갖는 전극 재료의 합성에 초점을 맞추고 있다. 3D 전도성 기판 상에 바인더 없이 다양한 나노구조 전이금속 수산화물/산화물을 제공하는 방식은 높은 에너지 밀도의 슈퍼커패시터를 구현할 수 있는 유망한 전극 재료로 널리 고려되고 있다. 이는 바인더 없이 제공되는 나노구조 전이금속 수산화물/산화물의 우수한 전기 전도성, 높은 전기화학적 활성 및 다중성 등에 기인할 수 있다. 그러나, 전이금속 수산화물/산화물은 전기화학적 공정 중 전기전도도 저하, 이온 확산 속도 저하, 빠른 구조 붕괴 등의 문제를 나타낼 수 있어, 아직까지 슈퍼커패시터의 전극으로 사용하기에 한계가 있다. 따라서, 전기화학적 성능, 에너지 밀도 및 장기 수명(연속적인 충전-방전 사이클 측면)의 추가적인 개선을 위해 트렌디한 나노/마이크로 구조를 기반으로 3차원(3D)으로 정렬된 전이 금속 수산화물/산화물 개발이 필요하였다.

[0036] 일반적으로, 낮은 전하 저장 성능과 전이 금속 산화물/수산화물의 열악한 사이클링 안정성은 에너지 저장 및 변

환 분야에서의 상업적 사용을 방해한다. 또한, 단일 종 물질로 구성된 전극은 급속 충전 속도뿐만 아니라 에너지 밀도 및 장기 사이클링에 대한 요구를 충족시키지 못할 수 있다. 이에 비해 복수 종의 전이금속을 포함하는 복합 재료는 단일성분에 비해 풍부한 패러데이 반응과 높은 전기전도도로 인해 적절한 전기화학적 성능을 나타낸다.

[0037] 현재까지 슈퍼커패시터에 사용될 수 있는 복합 재료로는 $MnMoO_4$, $NiCo_2O_4$, $CoMoO_4$, $CuCo_2O_4$ 등 주로 이원 전이금속 산화물이 사용되고 있다. 이러한 전이금속 수산화물/산화물 중 니켈 몰리브덴(NiMo)계 전기 활물질은 중심 금속 이온으로 인해 다중의 산화 상태 및 가역적인 전기화학적 특성을 제공할 수 있어, 전극 재료로 활용하기 적합하다. 금속의 유연한 산화(밸런스) 상태는 방전 및 충전 과정에서 전이금속 수산화물/산화물의 전도성을 향상시켜 전하 저장 성능을 향상시킨다. 비용 효율성, 친환경성, Mo 원자의 양호한 전기 전도성 및 Ni 원자의 우수한 산화 환원 활성 때문에, NiMo계 물질은 슈퍼커패시터의 전극 재료로 활용하기 적합하다. 특히, 본 발명에 따른 재료는 코어-쉘 구조를 갖는데, 전도성이 높은 코어 물질은 전자 전달 경로를 최적화하며, 높은 전기화학적 활성 부위를 갖는 쉘 층은 유연한 이온 전달을 가능하게 하고 충방전 과정에서 구조적 변화를 수용할 수 있다.

[0038] 본 발명에서와 같이 전도성이 높은 전기 활성 코어 물질과 슈도 용량성(pseudocapacitive) 전이 금속 수산화물/산화물 쉘 물질로 구성된 중공/다공성 코어-쉘 구조는 우수한 전기 전도도 및 넓은 전기 화학적 표면적을 나타내고, 이에 따라 충전 스토리지 성능이 향상될 수 있다.

[0039] 코어-쉘 소재의 설계에 있어서 Mn계 수산화물/산화물 소재는 저렴한 가격, 양호한 사이클링 특성, 높은 이론 용량 등으로 쉘 소재로 사용하기 적합하다. 특히, 니켈-망간(NiMn) 나노시트(NS)는 넓은 비표면적을 제공할 뿐만 아니라 우수한 전기전도도를 보여 복합 소재의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0040] 따라서, 본 발명에 따른 결정질 니켈-몰리브덴계 코어; 및 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 적어도 일부를 감싸도록 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘을 포함하는 복합 소재는 우수한 전기 전도도 및 넓은 전기 화학적 표면적을 나타낸다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상술한 복합 소재에 있어서, 결정질 니켈-몰리브덴계 코어는 나노로드(Nanorod) 형태로 제공될 수 있다. 나노로드는 일 방향으로 연장된 형태의 구조물을 의미할 수 있다. 나노로드는 전하원기둥, 사각기둥, 원뿔, 원뿔대, 사각뿔, 삼각뿔 등 다양한 형태를 나타낼 수 있다. 나노로드의 형태는 합성 조건에 따라 달라질 수 있으며, 상술한 형태들은 예시적인 것에 불과하다. 나노로드의 제공 목적은 복합 소재의 표면적을 넓히는데 있는바, 제공 목적을 달성하는 한에서 구체적 형태는 다양하게 변형될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상술한 복합에 있어서 비정질 니켈-망간계 쉘은 나노시트(Nanosheet) 형태로 제공될 수 있다. 나노시트는 박막 층을 의미할 수 있다. 나노시트는 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 표면에 제공되는바, 나노시트 제공 형태는 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 형태와 대응될 수 있다.

[0043] 전극 재료로서 비정질 금속 수산화물/산화물은 광범위한 무질서한 원자 조립 구조를 갖는다. 충방전 중 비정질 금속 수산화물/산화물 내에 등방성 특성이 형성되어, 등방성 전해질 이온 확산 및 침투 채널 증가의 효과가 나타나며, 이에 따라 전하 수송 속도가 크게 향상될 수 있다. 따라서, 크기와 형태적 구조가 유사한 경우 결정질 재료에 비해 비정질 재료에서 이온의 확산이 빠를 수 있다. 무질서한 원자 배열로 인해, 비정질 재료에서 형성된 많은 결함(defects)은 깁스 자유 에너지를 낮추며, 이는 높은 산화환원율과 좋은 가역성으로 이어질 수 있다.

[0044] 결정질 니켈-몰리브덴계 코어 표면에 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘은 복합체의 접촉 표면적을 크게 증가시킨다. 결정질 니켈-몰리브덴계 코어와 비정질 니켈-망간계 쉘 사이의 상승 효과로 인해 전하 속도론이 매우 촉진되어 단독으로 사용되는 NiMo 물질 대비 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어 내 니켈-몰리브덴 화합물과 상기 비정질 니켈-망간계 쉘 내 니켈-망간계 화합물은 각각 독립적으로 산화물 또는 수산화물 형태로 제공될 수 있다. 산화물 또는 수산화물 형태의 전이금속 화합물은 앞서 서술한 것과 같이 다중의 산화 상태 및 가역적인 전기화학적 특성을 제공할 수 있어, 전극 재료로 활용하기 적합하다. 금속의 유연한 산화(밸런스) 상태는 방전 및 충전 과정에서 전이금속 수산화물/산화물의 전도성을 향상시켜 전하 저장 성능을 향상시킬 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어와 비정질 니켈-망간계 쉘은 바인더 없이 결합되어 제공될 수 있다. 구체적으로는, 기판과 코어 간, 그리고 코어와 쉘 간의 바인더가 필요 없다. 따라서,

기판과 코어, 코어와 쉘 사이에서 바인더에 의해 전자 이동이 저해되는 문제가 없다. 바인더 없이도 니켈 기판과 결정질 니켈-몰리브덴계 코어, 결정질 니켈-몰리브덴계 코어와 비정질 니켈-망간계 쉘은 증착에 의해 견고하게 결합될 수 있다.

[0047] 첫 번째 단계에서, 코어는 기판의 표면에 연속적으로 설계되었으며, 이는 코어로 설계된 니켈-몰리브덴계 코어가 니켈 폼 기판과 직접 접촉했음을 의미한다. 게다가, 쉘은 코어를 감싸고 있는데 이는 쉘이 기판과 직접 연결될 가능성이 많다는 것을 의미한다. 따라서 코어와 쉘 모두 바인더가 필요 없는 재료로 사용될 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 결정질 니켈-몰리브덴계 코어는 니켈폼 상에 형성될 수 있다. 니켈폼 상에서 코어 즉, 나노로드는 일 방향으로 연장되는 형태로 제공될 수 있다. 이에 대한 더 자세한 내용은 후술한다.

[0050] 상술한 복합 소재는 배터리, 물 분해 또는 에너지 저장을 위한 전극에 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 복합 소재는 앞서 살펴본 것과 같이 전하 수송 속도 및 전하 저장 능력이 우수하기 때문에, 전극으로 사용하기 적합하다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상술한 복합 소재는 슈퍼커패시터의 전극을 구성하는데 활용될 수 있다. 슈퍼커패시터는 서로 대향하도록 배치된 제1 전극과 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 제공된 분리막을 포함하고, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 중 적어도 하나는 복합 소재를 포함하고, 상기 복합 소재는 결정질 니켈-몰리브덴계 코어; 및 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어의 적어도 일부를 감싸도록 제공된 비정질 니켈-망간계 쉘을 포함할 수 있다.

[0053] 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 재료 제조 방법에 대하여, 살펴보면, 복합 소재는 니켈 폼 상에 몰리브덴 전구체를 수열반응(hydrothermal reaction)시켜 결정질 니켈-몰리브덴계 코어를 합성하는 제1 단계; 및 상기 결정질 니켈-몰리브덴계 코어 상에 망간 전구체를 수열반응시켜 비정질 니켈-망간계 쉘을 합성하는 제2 단계를 포함하는 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0054] 수열반응은 수용액 내에서 일어나는 반응 조건(온도, 시간, 농도 등)을 적절하게 조절하여 생성하고자 하는 입자의 크기, 입도 및 조성의 제어를 용이하게 할 수 있다. 본 발명에서는 복잡한 반응 공정 없이 2단계의 수열반응을 이용하여 결정질 코어와 비정질 코어의 복합 소재를 손쉽게 제조할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 코어-쉘 구조체는 전하 이동을 잘 제공하고 다양한 전기 화학 반응 채널을 제공하여 효율적인 가역 화학 반응을 제공할 수 있다. 종래 기술에 따르면, 균질한 형태학적 구조, 전도성 특성 및 높은 전하 저장을 갖는 코어-쉘 복합 재료의 합성은 쉽지 않았으며, 합성에 복잡한 방법이 요구됐다. 일반적으로 사용되는 합성 방법을 이용하여 비정질 금속 수산화물/산화물을 제조하는 것은 다소 어려운데, 대부분의 경우 결정질 수산화물이 형성되기 때문이다. 그러나, 본 발명에 따르면, 두 단계 수열 합성법을 통해 균일한 형태학적 구조의 코어-쉘 NiMo NRs@NiMn NSs 복합 재료를 제조할 수 있다.

[0056] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 합성된 코어-쉘 NiMo NRs@NiMn NSs 복합 재료의 구조 및 합성법을 나타낸 모식도이다. 도 1의 (a)를 참고하면, 상술한 나노로드(Nanorod; NR) 및 나노시트(Nanosheet; NS)는 니켈폼 상에 제공될 수 있다. 니켈 폼(Nickel Foam; NF)은 높은 전기전도도, 열린 기공을 갖는 3D 구조, 넓은 표면적을 갖기 때문에 전극 재료로 사용하기 적합하다. 니켈 폼의 높은 전도성 거동은 생성된 전자를 외부로 빠르게 전달할 수 있도록 한다. 니켈 폼 골격에 나노구조 활성물질을 제공할 경우 표면적을 더욱 넓힐 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면 수열법(hydrothermal method)을 통해 바인더 없이 니켈 폼에서 코어-쉘 NiMo NRs@NiMn NSs 복합 아키텍처를 합성했다.

[0057] 초기에, 수직으로 정렬된 NiMo 나노로드(NiMo NRs)는 수열법에 의해 니켈폼 기재에서 합성될 수 있다(도 1의 (b)). 나노로드를 합성하는 반응은 약 150 ℃에서 수행될 수 있으나, 필요에 따라서는 반응온도를 다르게 설계할 수도 있다. 다음 단계에서는 수열법을 통해 NiMn 나노시트를 NiMo 나노로드 표면에 증착할 수 있다(도 1의 (c)). 나노시트를 증착하는 단계는 서로 다른 반응 온도(140 ℃, 160 ℃ 및 180 ℃)에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 나노시트를 증착하는 단계는 160 ℃에서 수행될 수 있다.

[0058] 이와 같이 비정질의 초박막 니켈-망간 수산화물(nickel-manganese hydroxide) 나노시트는 수열 합성 기술(hydrothermal technique)을 통해 전도성 결정질 니켈-몰리브덴 수화물 산화물(nickel-molybdenum hydrate oxide) 나노로드 상에 증착되었다. NiMn 나노시트의 증착은 수열 공정의 반응 온도에 의해 쉽게 구성될 수

있다.

[0059] 한편 복합 재료는 전극으로 사용되었을 때 잘 정돈된 설계, 개선된 산화환원 특성, 양 전기 활물질의 시너지 거동의 장점을 나타내어, 다른 전극에 비해 우수한 전기화학적 성능을 보였다.

[0060] 코어-쉘 설계(160 ℃에서 준비)의 시너지 거동은 5 mA/cm^2에서 최대 979.2 μAh/cm^2의 면적 용량을 보여주며, 우수한 사이클 안정성(10,000 사이클)을 보여줄 수 있다. 또 NiMo NRs@NiMn NSs-160과 활성탄 전극으로 조립된 파우치형 하이브리드 셀(PHC)은 각각 392.9 μWh/cm^2, 4828.3 μW/cm^2의 우수한 에너지 및 출력 밀도로 500.60 μAh/cm^2(5 mA/cm2에서)의 최대 면적 용량을 나타낼 수 있다. 특히 PHC는 10,000 사이클 후 99.1%의 유지율로 장수명 안정성을 나타낼 수 있다. PHC는 다양한 휴대용 전자 디바이스들을 동작시키는데 활용될 수 있다.

[0061] 이상에서는 본 출원의 일 양태에 따른 복합 재료, 복합 재료 제조 방법 및 복합 재료의 응용에 대하여 살펴보았다. 이하에서는 실시예와 비교예 실험 결과를 통해 본 출원에서 언급하는 유리한 효과에 대하여 살펴보고자 한다.

[0063] **제조예 1. 니켈폼 기반 NiMo 나노로드 어레이 준비**

[0064] 질산니켈 6수화물(nickel nitrate hexahydrate) 0.81 g과 몰리브덴산나트륨 2수화물(molybdate dihydrate) 0.67 g을 자기 교반 하에 탈이온(DI)수 75 ml에 용해하였다. 염이 용해된 성장 용액(growth solution)을 세척된 니켈폼(Nickel foam)이 있는 100 ml 테플론 라이닝 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)로 옮겨 니켈폼을 성장 용액에 담갔다. 오토클레이브는 150 ℃에서 7시간 동안 유지하였으며, 주변 온도(ambient temperature)에 도달한 후 NiMo 나노로드 재료로 코팅된 니켈폼 기판을 탈이온수(DI water)로 세척하여 부분적으로 접착된 재료를 제거하였다. 그 후, NiMo 나노로드는 열풍 순환 오븐에서 건조되었다.

[0065] 니켈폼의 색상은 NiMo 나노로드 물질의 증착을 확인할 수 있는 녹색으로 바뀌었다. NiMo 나노로드 물질을 증착한 후 니켈폼의 질량은 약 4 mg/cm^2로 계산되었다.

[0067] **제조예 2. NiMo 나노로드 어레이에 비정질 계층적으로 상호 연결된 NiMn 나노시트의 합성**

[0068] NiMn 나노시트는 2단계 열수법에 의해 NiMo 나노로드 시료에서 성장시켰다. 상세하게는 메탄올 80 ml에 질산마그네슘 4수화물 (manganese nitrate tetrahydrate) 0.5 mM, 질산니켈 6수화물(nickel nitrate hexahydrate) 1 mM 및 헥사메틸네테트라민(hexamethylenetetramine) 4 mM을 혼합한 후 자기 교반을 20분간 실시하였다. 얻어진 균질 용액을 NiMo 나노로드가 코팅된 니켈폼을 포함하는 100 ml 오토클레이브로 이동시킨 후, 다양한 온도(140, 160, 180 ℃)에서 6시간 동안 가열하였다.

[0069] 상온에 도달한 후, 코팅된 니켈폼을 탈이온수로 여러 번 헹군 후, 뜨거운 오븐에서 3시간 동안 더 건조시켜 NiMo NRs@NiMn NSs가 로드된 니켈폼를 얻었다. 니켈폼에 증착된 NiMo NRs@NiMn NSs의 총 질량은 약 10.2mg/cm^2로 계산되었다.

[0070] 140 ℃, 160 ℃ 및 180 ℃에서 수행된 수열 반응에 의해 제조된 시료들은 각각 NiMo NRs@NiMn NSs-140, NiMo NRs@NiMn NSs-160, NiMo NRs@NiMn NSs-180으로 명명되었다.

[0071] NiMn 나노시트는 또한 NiMo 나노로드 없이 160 ℃에서 6시간 동안 수열 반응하는 방법으로 니켈폼 상에서 합성되었다.

[0073] **실험예 1. 나노로드, 나노시트 및 나노로드-나노시트 코어-쉘 복합 재료의 결정 구조 분석**

[0074] 앞서 제조예 1과 제조예 2에 따라 준비된 바와 같이 NiMo 나노로드(NRs), NiMn 나노시트(NSs) 및 NiMo NRs@NiMn NSs 시료에 대하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 통해 결정구조 및 위상 순도를 연구하였다.

[0075] 도 2a는 NiMo 나노로드(NRs), NiMn 나노시트(NSs) 및 NiMo NRs@NiMn NSs 시료에 대한 XRD 분석 결과이다.

[0076] XRD 패턴에서 44.5°, 51.8°, 76.3°의 2Θ 위치에서 3개의 지배적인 피크가 관찰되었는데, 이는 니켈폼 기판

에 기인하는 것으로 파악된다. NiMo NRs의 XRD 패턴(남색)에서, 26.8° , 27.4° , 29.6° , 36.2° 의 2Θ 값에서 주요 회절 피크는 육방정계 $NiMo_3O_{10} \cdot 9H_2O$(♥로 표시, JCPDS 047-0775)의 (220), (212), (302) 면에 인덱스되었다. 또한, 동일한 XRD 패턴(NiMo NRs)에서, 13.4° , 26.8° , 27.4° , 29.6° , 31.1° , 33.1° , 36.2° 의 2Θ 값에서 다른 주요 회절 피크는 $MoO_3 \cdot H_2O$의 (1 0 0), (-1 1 0), (-1 -1 1), (1 -1 1), (-2 0 2), (0 -1 2) 및 (-2 1 1) 면에 인덱스되었다. XRD 결과는 코어 물질(NiMo NRs)의 이중 수화물 산화물 거동을 나타낸다. NiMn 나노시트 시료의 XRD 패턴에서 회절 피크가 발견되지 않아 비정질 특성(불순 결정 구조)을 확인할 수 있었으며, 이는 측정된 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 결과와 잘 일치한다.

[0077] 또한 NiMo 나노로드의 XRD 패턴과 마찬가지로 NiMo NRs@NiMn NSs의 XRD 패턴에서도 NiMo 나노로드의 회절 피크만 관찰되어 NiMo 나노로드와 비정질 NiMn 나노시트 복합체 제조시 결정구조 변화가 관찰되지 않았음을 알 수 있었다.

[0078] 게다가, NiMo NRs@NiMn NSs 코어-쉘 구조의 낮은 결정화는 코어 물질(NiMo 나노로드)에 비해 회절 피크의 강도가 눈에 띄게 감소한 것에 의해 뒷받침된다.

[0079] 여기서 결정성 NiMo 나노로드 표면에서 비정질성 NiMn 나노시트 쉘 물질의 성장은 구조적 결함과 전기화학적 반응을 위한 활성 부위를 제공할 수 있으며, 이에 따라 에너지 저장 장치로 복합 소재를 활용하기에 유리하다.

[0081] **실험예 2. 나노로드-나노시트 코어-쉘 복합 재료에 대한 라만 분석 및 XPS 분석 결과**

[0082] 다음으로, 코어-쉘 물질의 구성을 입증하기 위해 라만 분석을 수행하였다. 도 2b는 제조예 2에 따라 준비된 NiMo NRs@NiMn NSs 시료에 대한 라만 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

[0083] 도 2b를 참고하면, 넓은 라만 밴드가 관찰되었는데, 이는 비정질 자연 쉘 물질(NiMn 나노시트)에 기인할 수 있다. 피크는 Ni-O 진동에 할당될 수 있는 560 cm^{-1}에서 관찰되었다. 약 630 cm^{-1}에서 일반적인 라만 피크는 MnOOH 그룹의 Mn-O 진동과 관련이 있다. 라만 분석에 따르면 코어-쉘 구조에서 쉘 물질은 Ni-Mn-OH로 구성되어 있다.

[0084] 또한, 준비된 NiMo NRs@NiMn NS 시료의 원소 균형 상태를 탐색하기 위해 X선 광전자 분광법(XPS)이 사용되었다. Ni 2p, Mn 2p, O 1s 및 Mo 3d의 원소 피크의 공존은 XPS 스캔 스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0085] 도 2c는 Ni 2p에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

[0086] 도 2c의 Ni 2p 스펙트럼은 일반적으로 Ni^{2+} 이온에 기인하는 854.5 eV 및 872.2 eV에서 두 개의 피크를 보여주었으며, 857.3 eV 및 875.1 eV에서의 나머지 피크는 Ni^{3+} 이온에 할당되어 있어 알려진 수치와 일치한다. 또한, 860.6 eV와 878.3 eV에서 두 개의 위성 피크("Sat")는 각각 Ni $2p_{3/2}$와 Ni $2p_{1/2}$의 스핀-더블과 일치한다.

[0087] 다음으로, 도 2d는 Mo 3d에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

[0088] 도 2d의 Mo 3d 스펙트럼은 각각 233.73 eV 및 230.53 eV에서 Mo $3d_{3/2}$ 및 Mo $3d_{5/2}$ 피크로 분리된다. 이 두 더블렛 사이의 에너지 분리는 약 3.2 eV로 관찰될 수 있으며, 이는 합성된 샘플에서 Mo 원소의 +6 원자가(valence) 상태를 시사한다.

[0089] 다음으로, 도 2e는 Mn 2p에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

[0090] 도 2e를 참고하면, Mn $2p_{3/2}$ 피크는 Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}에 각각 해당하는 640.7 eV, 642.4 eV 및 644.7 eV에 위치한 피크에 대응된다. 또한, 648.5 eV에서의 위성 피크는 샘플에서 Mn^{2+}의 존재를 추가로 뒷받침한다. Mn의 높은 산화 상태는 우수한 산화 환원 활성을 가지며, 이에 따라 산화 환원 반응에서 더 높은 전하 저장을 제공할 수 있다.

[0091] 다음으로, 도 2f는 O 1s에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

[0092] 도 2f는 O 1s 스펙트럼을 보여준다. 상기 O 1s의 피크는 표면의 M-O(격자산소), M-OH(격자수산화물) 및 흡착산소를 각각 나타내는 529.8 eV, 530.7 eV 및 531.8 eV에 위치하는 3개의 피크에 대응된다.

[0094] **실험예 3. NiMo NRs@NiMn NS-160 합성 중에 수득된 분말의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 및 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 분석**

[0095] 니켈폼에서 NiMo 나노로드와 NiMn 나노시트의 합성(즉, NiMo NRs@NiMn NS-160의 합성) 중에 수득된 분말의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 및 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 조사 결과는 도 2g 및 도 2h와 같다.

[0096] 도 2g는 NiMo 나노로드와 NiMn 나노시트에 대한 질소 흡착 및 탈착 결과 분석 그래프이다.

[0097] 도 2g의 질소(N_2) 흡착 및 탈착결과는 메조포러스 거동을 의미하는 타입 IV 등온선을 나타낸다. NiMo 나노시트 및 NiMn 나노시트 분말의 비표면적은 각각 32.32 m^2g^{-1} 및 14.81 m^2g^{-1}로 관찰되었다.

[0098] 또한, NiMo 나노로드 및 NiMn 나노시트 분말에 대하여 BJH 분석을 수행하여 다공성 거동을 평가하였다. 도 2h는 NiMo 나노로드 및 NiMn 나노시트 분말에 대한 BJH 분석 결과 그래프이다.

[0099] 도 2h의 BJH 플롯은 2 nm 내지 10 nm와 2 nm 내지 100 nm 범위의 피크를 보여 NiMo 나노로드 및 NiMn 나노시트 재료에서 각각 매크로 다공성 구조로 구성된 메조포러스를 확인하였다. 또한, NiMo 나노로드 및 NiMn 나노시트의 경우 평균 기공 직경이 각각 10.68 nm 및 27.33 nm로 관찰되어 제조된 두 물질 모두에서 메조포러스(mesoporosity)가 존재함을 더욱 확인할 수 있었다. 따라서, 얻어진 제조물질의 비표면적 및 기공 크기 분포 결과는 충분한 산화환원반응을 구현하기 위한 풍부한 전기활성 채널이 존재함을 시사하였다. 메조 다공성 구조는 전해질 저장장치로 기능하여 물질 전체를 활성화시킬 뿐만 아니라 전해질 이온의 용이한 확산을 가능하게 하여 우수한 전기화학적 성능으로 이어진다.

[0101] **실험예 4. NiMo 나노로드의 형태 및 원소 구성 분석**

[0102] 합성된 시료의 표면과 본질적인 형태는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)과 TEM 분석을 사용하여 분석되었다.

[0103] 도 3a는 NiMo 나노로드의 FESEM 이미지이다.

[0104] 먼저, 저배율 FESEM 이미지(도 3a의 (i))를 참고하면 니켈폼 줄기가 NiMo 나노로드로 완전히 덮여 있음을 알 수 있다. 도 3a의 (ii)의 확대된 FE-SEM 이미지는 니켈폼 표면에 수직으로 형성된 다수의 나노로드 배열을 보여주었다. 도 3a의 (iii)의 고배율 FE-SEM 이미지는 나노로드의 표면이 평평하고 상단 가장자리 윤곽이 직사각형 모양임을 보여주었다. 나노로드 배열의 전체 구조는 상호 연결된 웹과 같은 네트워크인 것으로 보인다. 코어 NiMo 나노로드 재료의 심층적인 형태학적 구조를 조사하기 위해 TEM 분석을 수행하였고 해당 이미지는 도 3b에 나타내었다. TEM 분석을 위해 니켈폼 기재에서 긁어낸 활물질을 에탄올 용액에 분산시켰다. 준비된 용액 몇 방울을 TEM 그리드에 부어 TEM 챔버로 이동시켰다.

[0105] 도 3b는 나노로드 시료의 TEM 이미지(i-ii)와 단일 나노로도의 HR-TEM 이미지(iii) 및 SAED 분석 결과(iv)이다.

[0106] 도 3b의 (i)과 (ii)는 합성된 코어 물질의 TEM 이미지를 각각 낮은 배율과 높은 배율로 보여준다. 도 3b의 (i)에 나타난 바와 같이 NiMo 물질은 나노로드와 유사한 구조이며 나노로드의 치수는 획득된 FE-SEM 이미지와 일치한다. 또한, 고배율 TEM 이미지에서 나노로드의 표면이 매끄럽다는 것을 관찰할 수 있다(도 3b의 (ii)). 도 3b의 (ii)의 흰색 사각형 영역 확대 이미지인 도 3b의 (iii)의 NiMo NR의 HR-TEM 이미지에서는 격자 줄무늬가 선명하게 나타났다. 이러한 이미지로부터 제조된 코어 물질의 결정성이 양호한 것으로 판단될 수 있었다. HR-TEM 이미지는 XRD 데이터(JCPDS card# 047-0775)로부터 (220) 결정면과 잘 일치하는 0.33 nm의 격자간 분리를 나타내었다. 도 3b의 (iv)는 해당 선택 영역 전자 회절(SAED) 패턴을 보여주며, 이 패턴은 고리 모양의 회절 스팟 대신 밝은 회절 스팟을 노출시켜 NiMo 나노로드 시료의 단결정 특성을 검증하였다.

[0107] 다음으로, NiMo 나노로드 시료의 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 분석이 수행되었다. 도 3c는 NiMo 나노로드 시료의 EDS 분석 결과 그래프이다.

[0108] 이 EDS 스펙트럼에서 Ni, Mo 및 O 원소 피크의 존재가 확인되었으며, 이는 NiMo 나노로드 시료의 성공적으로 형성되었음을 의미한다. 기존 Ni, Mo 및 O 원소의 원자%(At%) 및 중량%(Wt%)도 도 3c의 삽입 표에 표시되어 있다.

[0109] 다음으로, 도 3d는 NiMo NRs 시료에서 Ni, Mo 및 O 원소의 균일한 분포를 나타내는 EDS 레이어드 TEM 이미지에 대한 원소 매핑 이미지이다. 도 3d를 참고하면, 나노로드 내에 Ni, Mo 및 O가 균일하게 분포되어 있음을 알 수

있다.

[0110] 위와 같이 코어-쉘 NiMo NRs@NiMn NSs 아키텍처의 형태학적 특성은 FE-SEM 및 TEM 분석을 통해 조사되었다. 도 3a에서 관찰된 FE-SEM 이미지에서 NiMo 나노로드 어레이 사이에 충분한 여유 공간이 있음을 확인했다. 이는 쉘 층으로서 NiMn 나노시트 증착을 위한 양호한 전도성 플랫폼 기능할 수 있다. 상술한 구조 덕분에 복합 재료의 활성 표면적 및 전기화학적 활성은 크게 향상될 수 있다.

[0112] **실험예 5. NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료의 형태 및 원소 구성 분석**

[0113] 도 4a는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료의 FESEM 이미지이다.

[0114] 저배율 FESEM 이미지(도 4a의 (i))는 코어-쉘 유사 복합체의 구조를 보여주었다. 이 이미지에서 NiMo 나노로드는 NiMn 나노시트를 성장시킨 후 가지잎 코어-쉘 구조로 변경되었다. 그러나 3차원 코어-쉘 구조의 규칙성은 쉘(나노시트 층)의 증착 후에도 잘 유지되었다. 코어-쉘 구조는 도 4a의 (i)와 (ii)에 표시된 것처럼 저배율 및 고배율 FE-SEM 이미지에서 쉽게 인식할 수 있다. 도 4a의 (ii)의 고배율 FE-SEM 이미지는 나노로드 배열의 거친 표면을 보여주었고, 이는 표면에 NiMn 나노시트가 성공적으로 증착되었음을 의미한다. 증착된 NiMn 나노시트가 투명성을 가진 실크와 같은 형태를 보여주는 것은 FE-SEM 이미지(도 4a의 (iii))에서 명백하며, 이는 초박형 특성을 시사한다. 각 NiMn 나노시트와의 상호 연결은 산화환원 활동 동안 전극의 계면에서 이온 확산을 위한 풍부한 접근 가능한 영역을 가진 느슨한 다공성 형태를 만든다.

[0115] 도 4b는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료의 TEM 이미지(i-ii)와 단일 나노로도의 HR-TEM 이미지(iii) 및 SAED 분석 결과(iv)이다.

[0116] 도 4b의 (i)과 (ii)의 TEM 이미지는 결정질 NiMo 나노로드 코어가 비정질 NiMn 나노시트 쉘에 의해 완전히 감싸진 계층적 코어-쉘 구조를 명확하게 보여주었다. 코어-쉘 구조의 HR-TEM 이미지는 도 4b의 (ii)와 같이 노란색 블록 영역에 기록되었다. 해당 부분을 확대한 도 4b의 (iii)을 참고하면, NiMo NRs@NiMn NSs의 명확한 헤테로상, 즉 비정질 영역에 의해 캡슐화된 결정질 중심 영역이 관찰되었다. 이는 SAED 결과(도 4b의 (iv))를 통해 추가로 확인되었다. 이 SAED 패턴에서, 이것은 코어-쉘 구조 내의 무정형(확산된 헤일로 고리)과 결정형(밝은 점) 상을 모두 나타낸다.

[0117] 코어-쉘 샘플에서 원소 조성의 존재는 첨부된 EDS 분석에 의해 다시 연구되었다. 도 4c는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료의 EDS 분석 결과 그래프이다.

[0118] 이 EDS 스펙트럼(도 4c)으로부터 Ni, Mo, Mn, O 원소 피크의 존재가 확인되어 성공적인 형성(NiMo NRs@NiMn NSs)이 입증됐다. EDS 조사에서 분석된 기존 Ni, Mo, Mn 및 O 원소의 At% 및 Wt%는 도 4c의 삽입 표에서도 확인할 수 있다. 코어 물질에 쉘 물질을 증착한 후 Ni 원소의 At% 및 Wt% 값이 크게 향상되어 전하 저장 성능이 더욱 향상됨을 알 수 있다.

[0119] 도 4d는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 시료에서 Ni, Mo, Mn 및 O 원소의 분포를 나타내는 EDS 레이어드 TEM 이미지에 대한 원소 매핑 이미지이다.

[0120] 도 4d의 (i-iv)를 참고하면, NiMo NRs@NiMn NSs 시료에서 Ni, Mo, Mn 및 O 원소가 균일한 분포를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0121] 위의 실험에서 합성된 코어-쉘 NiMo NRs@NiMn NSs 샘플의 자세한 구조와 형태를 TEM 이미지를 통해 확인하였다. 도 4b를 참고하면, 저배율 TEM 이미지로부터 제조된 복합 샘플의 두 가지 형태학적 구조를 명확하게 알 수 있다. 처음에는 니켈폼에 모인 NiMo 나노로드 구조물의 매끄러운 성질이 확인되었고, 전체 구조물이 막대처럼 보였다. 둘째로, NiMn 나노시트는 NiMo 나노로드를 완전히 커버했으며, 이는 측정된 FE-SEM 이미지와 일치한다.

[0123] **실험예 6. 반응 온도가 쉘 형성에 미치는 영향 분석**

[0124] 다음으로, 성장 온도가 쉘 형성에 미치는 영향은 NiMn 나노시트를 140 ℃ 및 180 ℃의 서로 다른 성장 온도에서 준비하여 연구하였다.

[0125] 도 4e와 도 4f는 NiMo NRs@NiMn NSs-140 시료의 FE-SEM 이미지이고, 도 4g와 도 4h는 NiMo NRs@NiMn NSs-180 시료의 FE-SEM 이미지이다.

[0126] 도 4e 내지 도 4g를 참고하면, 쉘 성장 반응의 온도가 140 ℃에서 160 ℃, 180 ℃로 증가함에 따라 NiMo 나노로드에 대한 NiMn 나노시트의 크기 및 질량 로딩이 계속 증가하는 것을 알 수 있다. 쉘 성장 반응 온도가 160 ℃를 초과하여 증가하면 인접한 NiMo 나노로드 내의 열린 공간은 조밀한 NiMn 나노시트 쉘 물질에 의해 거의 덮인다(도 4h).

[0128] **실험예 7. NiMo NRs, NiMn NSs, NiMo NRs@NiMn NSs를 포함하는 전극의 전기적 특성 분석**

[0129] NiMo NRs, NiMn NSs, NiMo NRs@NiMn NSs(140 ℃, 160 ℃, 180 ℃)의 in-situ 성장 전극의 완전한 전기화학적 특성을 연구하고 3전극 구성에서 비교하였다.

[0130] 도 5a는 NiMo NRs, NiMn NSs 및 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 CV 프로파일 분석 결과이다. NiMo NRs, NiMn NSs 및 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 CV 프로파일은 0.0-0.6 V의 전위 범위 내에서 10 mV/s로 측정되었다.

[0131] 도 5a에 나타난 바와 같이, 모든 CV 프로파일은 M-O와 M-O-OH(M = Ni 및 Mn)와 관련된 전해질 이온(OH-) 사이의 화학 반응(페러데이 산화물)에 기인하는 몇 개의 이산적인 산화환원 피크를 나타내어 샘플의 유사 용량 특성을 드러냈다. NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 다른 전극에 비해 적분면적이 크고 산화환원 피크가 풍부한 양호한 CV 형상을 나타내어 전지형 응답성이 우수함을 확인할 수 있었다. 이는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 샘플의 우수한 표면적, 다공성 특성 및 풍부한 페러데이 반응을 가진 1D NR의 2D NS에 기인할 수 있다. 그러나 NiMo NRs@NiMn NSx-160의 피크 위치 변화는 NiMo NR과 NiMn NS의 이산 편광 효과 때문이다.

[0132] 도 5b는 5 mA/cm^2의 고정 전류 밀도에서의 GCD 분석 결과이다. CV 분석과 마찬가지로 5 mA/cm^2의 고정 전류 밀도에서도 비교 GCD 분석을 조사하여 합성된 시료의 용량 성능을 평가하였다.

[0133] 모든 비교 GCD 프로파일은 비선형 유형의 충전-방전 곡선을 나타내어 합성된 샘플의 유사 용량 특성을 더욱 설명하였다. 도 5b로부터 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 NiMo NRs 및 NiMn NSs 전극에 비해 높은 충전-방전 성능을 나타내었다.

[0134] 도 5c는 NiMo NRs, NiMn NSs 및 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 면적용량 성능 분석 결과이다. NiMo NRs, NiMn NSs 및 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 면적용량 성능은 5 mA/cm^2에서 평가되었다.

[0135] NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 하이브리드 형태학적 특성으로 인해 NiMo NRs(287.4 $\mu Ah/cm^2$) 및 NiMn NSs(353.8 $\mu Ah/cm^2$) 전극보다 979.2 $\mu Ah/cm^2$의 현저하게 높은 면적 용량을 나타내었다.

[0137] 또한, NiMo NRs@NiMn NSs-160의 전기화학적 성능을 서로 다른 반응 온도(140 ℃ 및 180 ℃)에서 제조된 다른 코어-쉘 재료와 비교하여 코어-쉘 재료의 전기화학적 성능에 미치는 온도의 영향을 연구하였다.

[0138] 도 5d는 NiMo NRs@NiMn NSs-140, NiMo NRs@NiMn NSs-160, NiMo NRs@NiMn NSs-180 전극의 CV 곡선을 나타낸 것이다. 도 5e는 NiMo NRs@NiMn NSs-140, NiMo NRs@NiMn NSs-160, NiMo NRs@NiMn NSs-180 전극의 GCD 곡선을 나타낸 것이다.

[0139] 도 5d의 CV 곡선은 10 mV/s의 스캔 속도에서 분석되었으며, 도 5e의 GCD 곡선은 5 mA/cm^2에서 분석되었다. 두 프로파일 모두 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극이 다른 전극보다 더 큰 적분 CV 면적, 더 높은 전류값, 그리고 우수한 충전-방전 시간을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 추가적인 전기화학적 특성 조사를 위한 최적의 전극으로 결정되었다.

[0140] 도 5f는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 스위프 속도에 따른 CV 곡선이다.

[0141] NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 CV 곡선은 3 mV/s 내지 20 mV/s의 다양한 스위프 속도로 측정되었다. 모든 CV 프로파일은 다양한 스위프 속도에서 일정한 전위 범위 내에서 괜찮은 별개의 산화 및 환원 피크 한 쌍을 보여주며, 전기화학적 성능 거동이 주로 전극에서 지배적인 가역적 페러데이 산화 공정에 기인한다는 것을 보여주었다. 산화 및 환원 피크는 스위프 속도가 각각 3 mV/s에서 20 mV/s로 증가하면서 높은(양) 전위와 낮은(음) 전위 방향으로 약간 이동하였다. 산화환원 피크의 위치 변화는 스위프 속도의 증가에 따른 전극의 분극의 변화에 기인한다. 또한, CV 프로필 모양은 더 높은 스캔 속도에서 산화환원 피크와 함께 크게 변하지 않으며, NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극이 높은 스위프 속도에서도 빠른 가역적 페러데이 산화환원 반응에 참여할 수 있음

을 시사한다.

[0142] 도 5g는 서로 다른 전류 밀도(5 - 40 mA/cm^2)에서 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 GCD 성능을 분석한 그래프이다.

[0143] NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 0 V 내지 0.45 V의 전위 범위에서 GCD 성능을 보여준다. GCD 프로파일은 어느 정도 배터리와 같은 동작을 하는 명백한 전압 평탄부(plateau)를 보여주었으며, 이는 주목할 만한 슈도 용량(pseudocapacitive) 특성을 암시한다.

[0144] 모든 비선형 GCD 곡선은 형상에서 긴밀한 대칭과 큰 가역 GCD 특징을 보여 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 산화 및 환원 반응의 가역성과 우수한 전하 저장 특성을 보여주었다.

[0145] NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 경우 서로 다른 전류 밀도에서 면적 용량 값이 추정되었다. 도 5h는 5 mA/cm^2에서 다른 코어-쉘 전극(140 ℃ 및 180 ℃)과 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 비교 면적 용량 성능 분석 그래프이다. 또한, 도 5i는 다양한 전류 밀도에서 NiMo NRS@NiMn NSs-160 전극의 면적 용량 값을 나타낸다.

[0146] NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 더 높은 방전 시간을 나타내어 나머지 모든 전극 대비 우수한 성능을 보였다. 5 mA/cm^2에서 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 979.2 μAh/cm^2만큼 큰 면적용량을 나타내었다. NiMo NRs@NiMn NSs-140 및 NiMo NRs@NiMn NSs-180 전극은 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극보다 낮은 면적용량을 나타내었다.

[0147] 일반적으로, 슈도커패시터(pseudocapacitor)는 전극의 상단 표면으로부터 2 나노미터 이내의 가역적 화학 반응(페러데이 산화 환원)의 과정에 의해 전하 저장을 축적한다. NiMo NRs@NiMn NSs-140 전극에서 쉘 나노시트는 너무 좁고 작아서 표면적을 크게 향상시킬 수 없어 전해액과의 접촉이 불충분하다. NiMo NRs@NiMn NSs-180 전극의 성능이 낮은 것은 NiMo 나노로드 코어의 활용도가 낮기 때문이다. 이는 적정량을 초과하는 쉘 물질 또는 더 많은 두께의 쉘 물질(NiMn NS)에 의해 전해액이 전극 내로 침투하는 것이 방지되기 때문일 수 있다.

[0148] NiMo NRs@NiMn NSs-160과 같이 적절한 크기와 두께를 갖는 NiMn NS의 코어-쉘 전극은 표면적을 향상시킬 뿐만 아니라 전해액을 위한 스루웨이를 제공하여 전기화학적 성능이 우수하다. 또한, 설계된 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 표 1에 요약된 바와 같이, 해당 물질을 기반으로 이전에 보고된 전극과 동등하거나 우수한 우수한 면적 용량을 나타내었다.

표 1

[0149]

시료	전해질	Active area	시험 조건 (mA/cm^2)	면적 용량 (μAh/cm^2)
$NiCo_2Al$ LDH/CC	1 M KOH	1	0.8	237
$Ag@Ce_6Mo_{10}O_{39}$	1 M KOH	1	2	62
NiCo LDH@NiCo LDH/NC	1 M KOH	1	2	537
$NiMoO_4$-$CoMoO_4 \cdot x\ H_2O$	2 M KOH	1	1	~451
$Cu_3Mo_2O_9$	1 M KOH	1	2	449.5
NiCo LDH@Ag/CC	1 M KOH	1	1	142
MnO_2@ NiCo LDH/CoS_2/NF	2 M KOH	1	2	473
$CoMoO_4$	2 M KOH	1	2.5	603
Ni-Co@Ni-Co LDH NTAs	1 M NaOH	1	4.5	275
$CoMoO_4$@$Co(OH)_2$	2 M KOH	1	1	265
Co@$Co(OH)_2$/ Cellulose paper	6 M KOH	1	2	89
$Ni_3S_4@Co_9S_8$	2 M NaOH	1	2.4	367.47
NiO-Co_3O_4-NiO/NF	1 M KOH	1	4	314
$NiCo_2S_4$@NiCo LDH/ACY	1 M KOH	1	2	631
$Cu_{1-x}Ni_x$-O/Ni- P/Cardboard paper	1 M KOH	1	2	331
CoNiP@CuNiMo	2 M KOH	1	5	666
$ZnCo_2O_4$@$NixCo_{2\ x}(OH)_{6x}$	2 M KOH	1	5	419.1

NiO@Fe-Co LDHs	2 M KOH	1	4	500.4
$CuCo_2S_4/CuCo_2O_4$	2 M KOH	1	1	~180.5
$Ni_{1.5}Co_{1.5}S_4@Ti_3C_2$	2 M KOH	1	2	~333.4
NiMo NRs@NiMn NSs-160 (실시예)	**1 M KOH**	**1**	**5**	**979.2**

[0150] NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 사이클링 테스트는 30 mA/cm^2에서 최대 10,000회의 반복 GCD 사이클을 조사하였다. 도 5j는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 사이클링 테스트 결과이다. 도 5j에 나타낸 것과 같이 실시예 전극은 실제 적용을 위한 견고성을 가짐을 입증하였다. 테스트 결과 쿨롱 효율 99.7%로 10,000 사이클 후 초기 성능의 81.2%를 유지했다.

[0151] 도 5k는 실시예에 따른 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 구조를 모식적으로 나타낸 것이다.

[0152] 도 5k를 참고하면 본 코어-쉘 소재의 우수한 용량 성능은 다음과 같은 장점이 있다. (i) 바인더 및 전도성 첨가제가 없는 3D 전도성 NF에 코어-쉘 설계를 직접 구축하면 "데드 매스(dead mass)"를 극복하는 데 도움이 되며, 이후 빠른 가역적 산화환원 반응을 위한 활성 물질의 활용도를 높일 수 있다. (ii) 전도성 NiMo 나노로드(코어 물질)와 초박형 NiMn 나노시트(쉘 물질) 사이의 시너지 접촉은 전도 사이트를 통한 전하의 빠른 전달을 가능하게 하고 전체 물질의 전기 전도도를 높인다. (iii) 비정질 초박형 쉘(NiMn) 나노시트는 보다 높은 표면적과 신속한 전해액 침투를 위한 충분한 활성 채널을 제공하여 전기화학적 활성을 향상시킨다. 마지막으로, NiMo NRs@NiMn NSs-160은 용량이 우수하고 사이클링 성능이 오래 지속되기 때문에 실시간 적용을 위한 우수한 양극 재료로 사용될 수 있다고 생각할 수 있다.

[0154] **실험예 8. NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 실용성 분석**

[0155] 도 6a는 파우치형 하이브리드 전지(PHC)의 구성을 나타내는 모식도이다.

[0156] 준비된 전극을 휴대용 전자제품의 실용적인 슈퍼커패시터(SC)로 추가 연구하기 위해, 본 발명에서는 1 M KOH 수성 전해질을 사용하여 NiMo NRs@NiMn NSs-160(양극)과 활성탄(AC)(음극) 전극을 사용하여 PHC를 제작했다. PHC를 조립하기 전에 충분한 교류 질량을 이용하여 양 전극 간에 적절한 전하 균형을 이루었다.

[0157] 도 6b는 3전극 시스템에서 10mV/s의 스위프 속도로 AC 및 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극의 측정된 CV 프로파일이다.

[0158] 도 6b의 CV 곡선에 따르면 제작된 PHC 소자의 전체 전기화학적 성능에는 AC와 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극이 모두 관여된다.

[0159] 또한 조립된 셀의 잠재적 손상을 줄이기 위해 일정한 스캔 속도로 다양한 전위에서 CV 분석을 수행하였다. 도 6c는 30 mV/s의 일정한 스캔 속도 하에서 다양한 전위(1.2 V 내지 1.6 V)에 대한 PHC의 CV 곡선이다.

[0160] 수행된 CV 곡선은 1.6 V의 높은 전위에서도 산소/수소 진화 거동이 나타나지 않았으며, 이는 두 전극에서의 적절한 질량과 안정적인 전기화학적 성능에 의한 양호한 전하 균형을 의미한다. 따라서, 조립된 셀에 대한 최대 지지 전위는 1.6 V였다.

[0161] 조립된 셀에 대한 최적화된 전위창을 추가로 검증하기 위해 CV 및 GCD 테스트는 각각 다양한 스캔 속도와 전류 밀도에서 0.0~1.6 V의 전위 범위 내에서 수행되었다. 도 6d는 10 mV/s에서 100 mV/s까지 스캔 속도를 변경하였을 때의 PHC 장치의 CV 프로필이다.

[0162] 모든 CV 프로파일은 향상된 전류 응답과 함께 각 스캔 속도에서 직사각형 모양을 보여주었는데, 이는 NiMo NRs@NiMn NSs-160 양극과 AC 음극의 패러디 유사 용량 및 전기 이중층 캐패시턴스 동작의 결합된 성능 때문이다.

[0163] 다음으로 도 6e는 5 mA/cm^2 내지 40 mA/cm^2의 서로 다른 전류 밀도에 따른 1.6 V 전위 PHC 소자의 GCD 곡선이다. GCD 곡선은 거의 대칭적인 형상을 나타내었고 CV 결과와 잘 일치하여 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다.

[0164] 도 6f는 다양한 전류 밀도(5 mA/cm^2 내지 40 mA/cm^2)에 대하여 추정한 PHC 소자의 면적 용량 값이다.

[0165] 조립된 PHC 소자는 5 mA/cm^{2}에서 500.6 μAh/cm^{2}의 우수한 면적 용량을 나타내었다. 또한, PHC 소자는 40 mA/cm^{2}의 높은 전류밀도에서도 250.1 μAh/cm^{2}의 양호한 면적용량을 나타내었다. 5 mA/cm^{2}에서의 면적용량에 대하여 40 mA/cm^{2}의 전류밀도까지 ~50.0%의 면적용량 유지율이 유지되어 PHC 소자의 양호한 레이트 용량을 나타내었다. 낮은 값에서 높은 값으로 전류 밀도를 증가시킬 때 소자의 용량 성능이 점차 감소하였는데, 이는 소자의 고유한 저항 때문이다.

[0166] 도 6g는 PHC 장치의 에너지 및 전력 밀도와 관련된 라곤 그래프(Ragone plot)이다. 5 mA/cm^{2}에서 측정했을 때 PHC 소자는 4828.3 μW/cm^{2}의 출력밀도(Pd)에서 392.9 μWh/cm^{2}의 에너지밀도(Ed)를 나타내어 기존에 보고된 하이브리드 슈퍼커패시터보다 우수한 성능을 보였다.

[0167] 도 6h는 20 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 측정한 PHC의 사이클링 안정성을 나타낸 그래프이다. 장기 사이클링 수명은 구성된 PHC의 실행 가능성을 추정하는 데 필수적인 매개 변수이다. 도 6h로부터, PHC는 10,000 사이클 후 용량 안정성 99.1%로 우수한 사이클링 유지율을 나타냄을 알 수 있다. 또한, PHC는 쿨롱 효율을 99.0%로 유지하여 많은 충방전 사이클의 관점에서 재료의 신뢰성을 나타낸다. 또한, 이러한 사이클링 성능은 PHC가 장기 수명을 가짐을 시사한다.

[0168] 다음으로, 제작된 PHC의 실시간 적용도 다양한 전자제품에 전원을 공급해 검증했다. 두 개의 PHC 장치를 직렬로 연결하여 전위 범위를 확장할 수 있었다. 도 6i는 액정표시장치(LCD)에 연결되지 않은 두 개의 PHC 장치의 충전 상태를 보여준다. 또한, 도 6j는 LCD에 연결된 후, PHC 장치에 의해 전원을 공급받는 LCD 장치를 나타낸 것이다.

[0169] 유사한 방법으로, 도 6k는 PHC에 의해 구동되는 모터팬을 나타낸 것이다. 모터 팬은 도 6k의 (i), (ii)와 같이 구동되었다.

[0170] 도 6l은 두 개의 PHC 소자를 직렬로 연결하여 15분 동안 청색 발광 다이오드(LED) 전구를 밝힌 것이다.

[0171] 따라서, 본 연구에서 보고된 PHC 장치에 의해 입증된 이러한 잠재적 결과는 휴대용 전자 기기를 위한 이상적인 에너지 저장 시스템으로 적용될 수 있다.

[0172] 요약하면, 본 발명에서는 열수 합성법에 의해 니켈폼 기판에 직접 증착된 헤테로상 접합을 가진 쉘 나노 아키텍처로서 새로운 결정체와 비정질을 성공적으로 합성했다. 또한, 성장 온도가 코어 물질에 대한 쉘 물질의 증착에 미치는 영향을 연구하였다. 설계 및 본질적 특성의 관점에서, 최적화된 전극(즉, NiMo NRs@NiMn NSs-160)은 잘 성숙된 나노시트와 NiMo 나노로드간 조합으로 인해 변동 성장 온도에서 합성된 다른 전극보다 5 mA/cm^{2}에서 979.2 μAh/cm^{2}의 훨씬 높은 면적 용량을 보였다. 특히 NiMo NRs@NiMn NSs-160 전극은 10,000 사이클 후 용량 유지율이 81.2%로 양호한 사이클링 안정성을 보였다.

[0173] 또한 PHC는 1 M KOH 전해질에 NiMo NRs@NiMn NSs-160과 AC/NF를 각각 양극과 음극으로 하여 구성하였다. 조립된 PHC는 두 전극의 개별적인 매력으로 우수한 면적 용량(5 mA/cm2에서 500.6 μAh/cm^2)과 우수한 사이클링 안정성(10,000 사이클 후 99.1%)을 포함하는 우수한 전하 저장 특성을 보여주었다.

[0174] 이외에도 PHC는 5 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 Ed = 392.9 μWh/cm^2, Pd = 4828.3 μW/cm^{2}의 최대값을 나타내었다. PHC의 실제 적용 가능성은 다양한 전자제품에 전원을 공급하여 테스트하였다. 직렬로 연결된 두 개의 PHC 장치는 파란색 LED 전구에 최대 15분까지 전력을 공급할 수 있었다.

[0175] 본 발명은 특정 전도성 전이금속 산화물 수화물 코어를 도입하면 일반적인 수산화물계 전극의 전기화학적 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 시사한다.

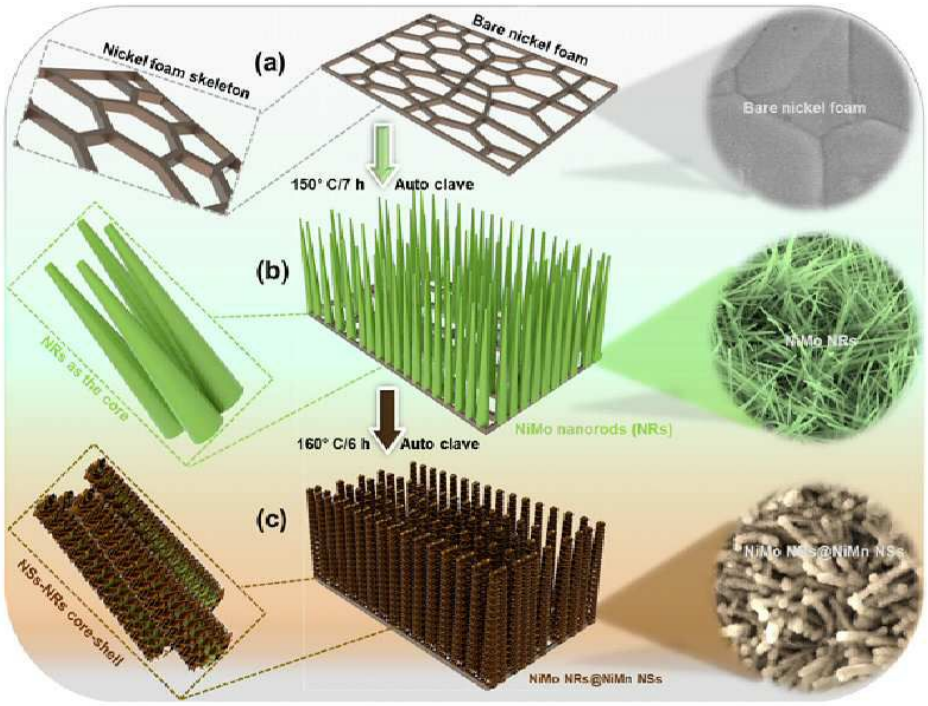
[0176] 수산화물 기반의 고성능 전기화학 커패시터를 장려할 수 있는 새로운 기회가 열릴 것으로 기대된다.

[0178] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범

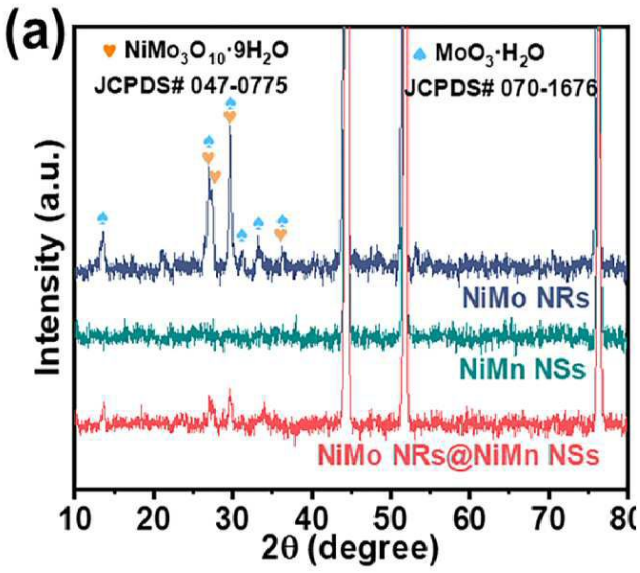
위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

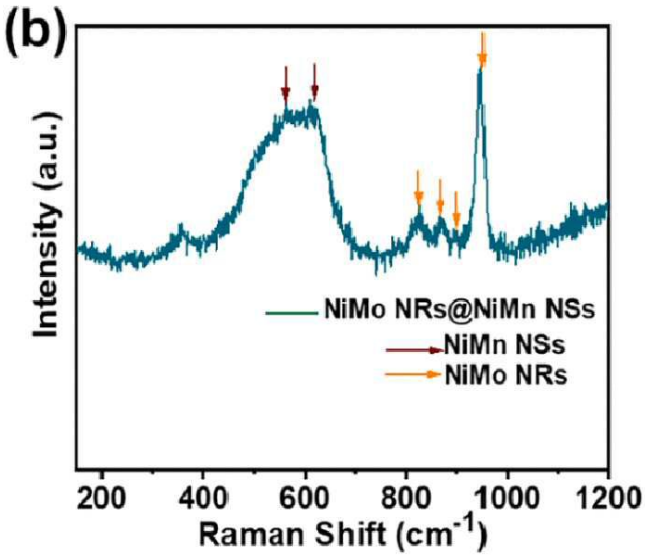
도면1



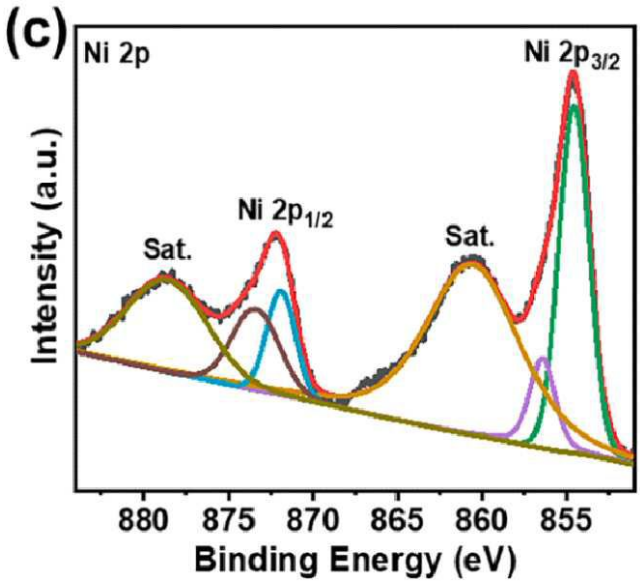
도면2a



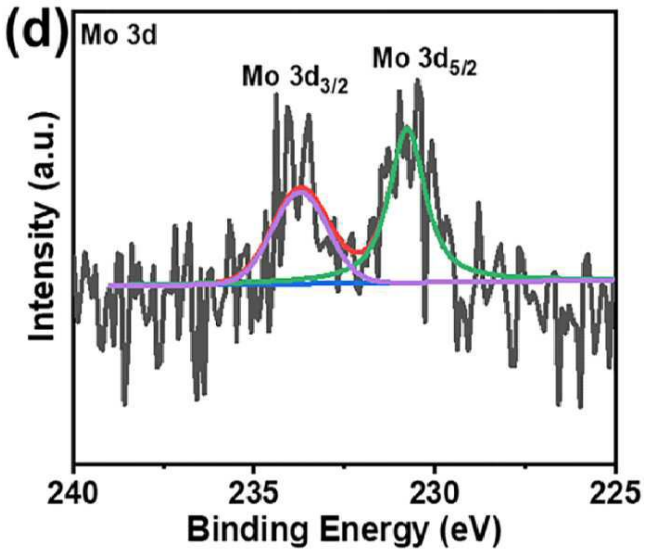
도면2b


(b)
Intensity (a.u.)
NiMo NRs@NiMn NSs
NiMn NSs
NiMo NRs
200
400
600
800
1000
1200
Raman Shift (cm-1)

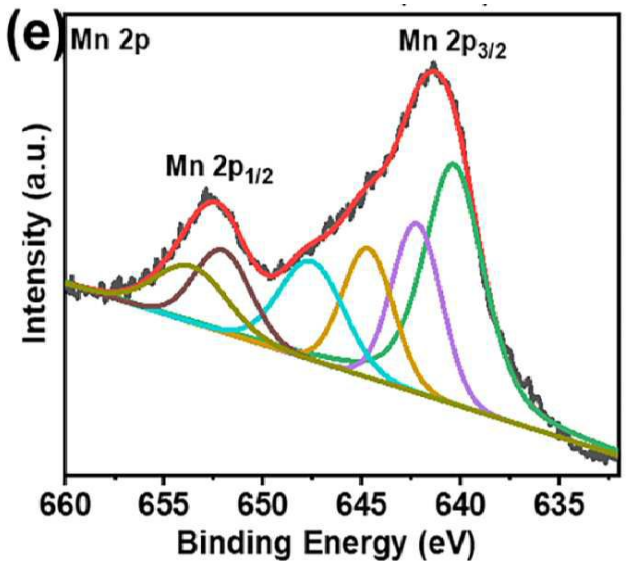
도면2c


(c)
Ni 2p
Ni 2p3/2
Ni 2p1/2
Sat.
Sat.
Intensity (a.u.)
880
875
870
865
860
855
Binding Energy (eV)

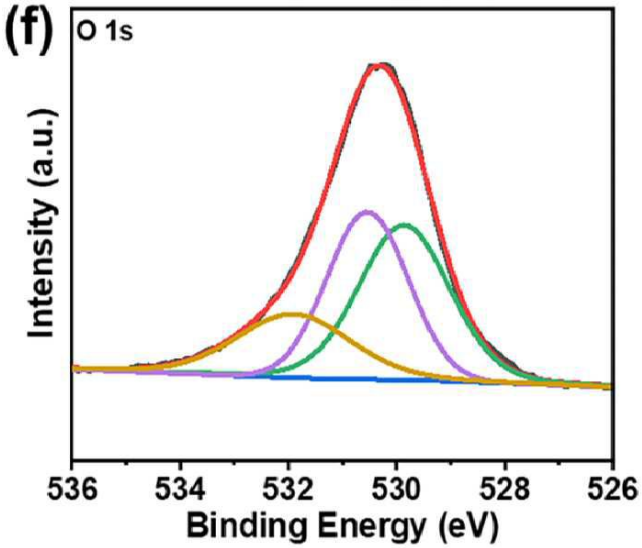
도면2d


(d)
Mo 3d
Mo 3d3/2
Mo 3d5/2
Intensity (a.u.)
240
235
230
225
Binding Energy (eV)

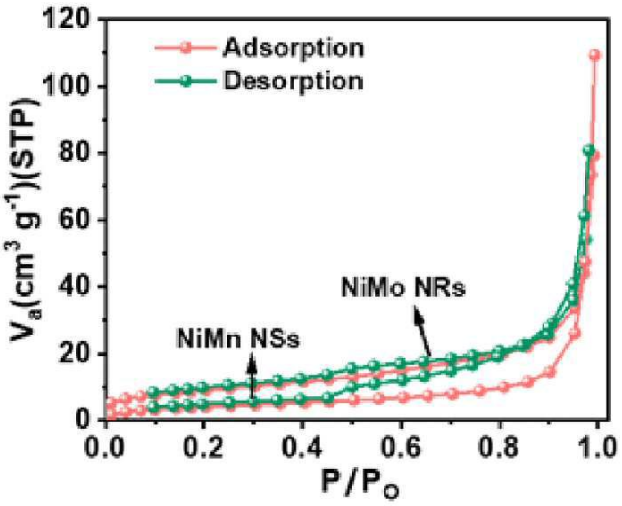
도면2e


(e)
Mn 2p
Mn 2p3/2
Mn 2p1/2
Intensity (a.u.)
660
655
650
645
640
635
Binding Energy (eV)

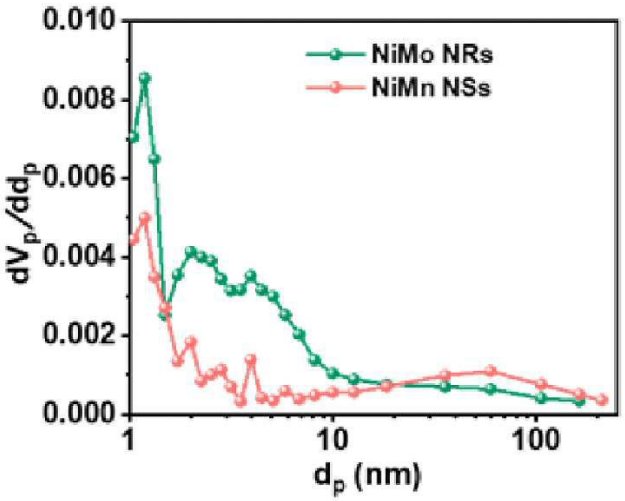
도면2f



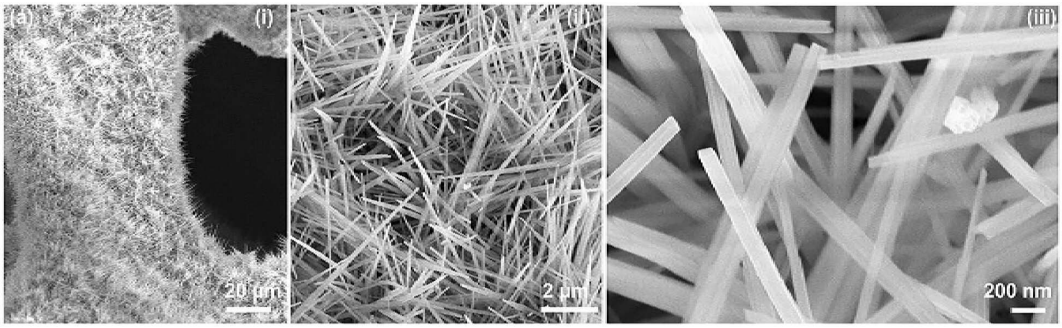
도면2g



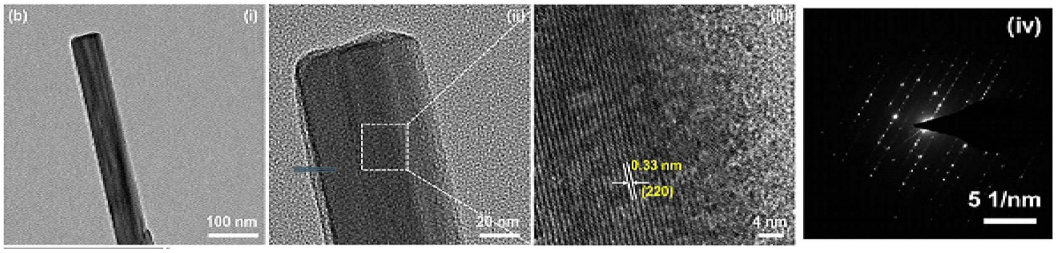
도면2h



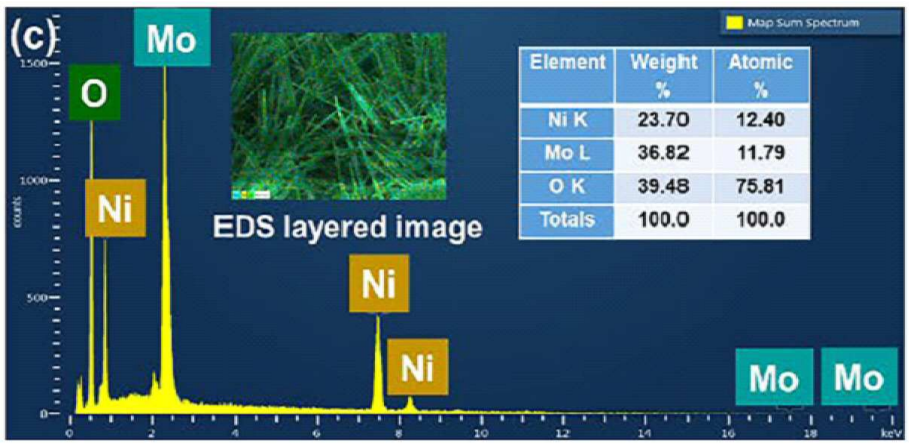
도면3a



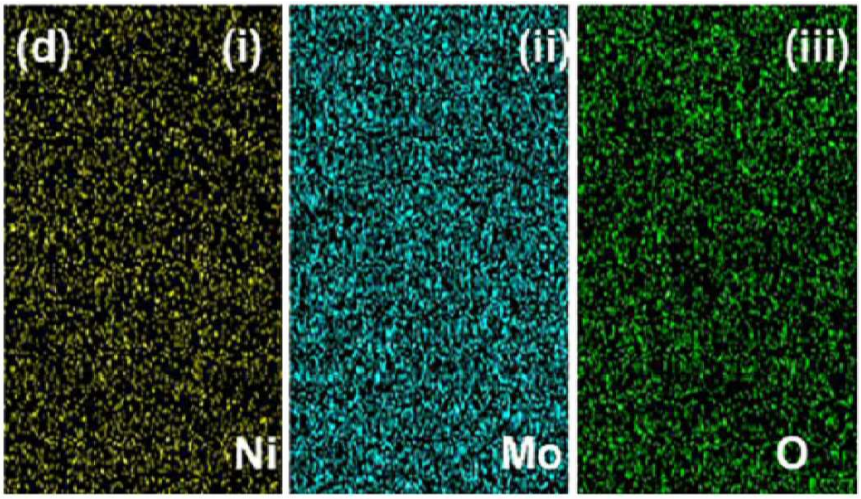
도면3b



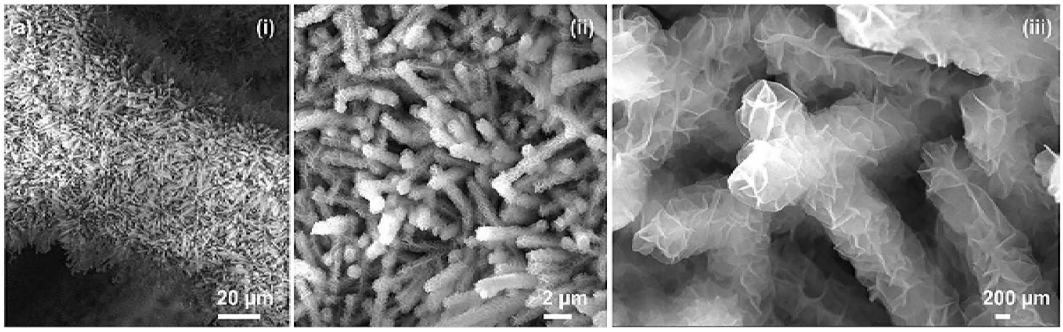
도면3c



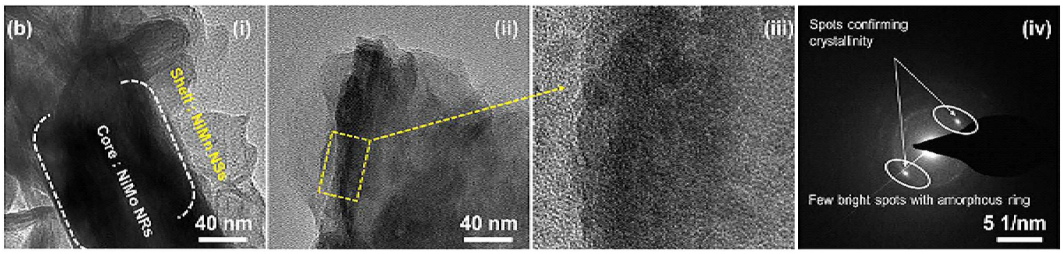
도면3d



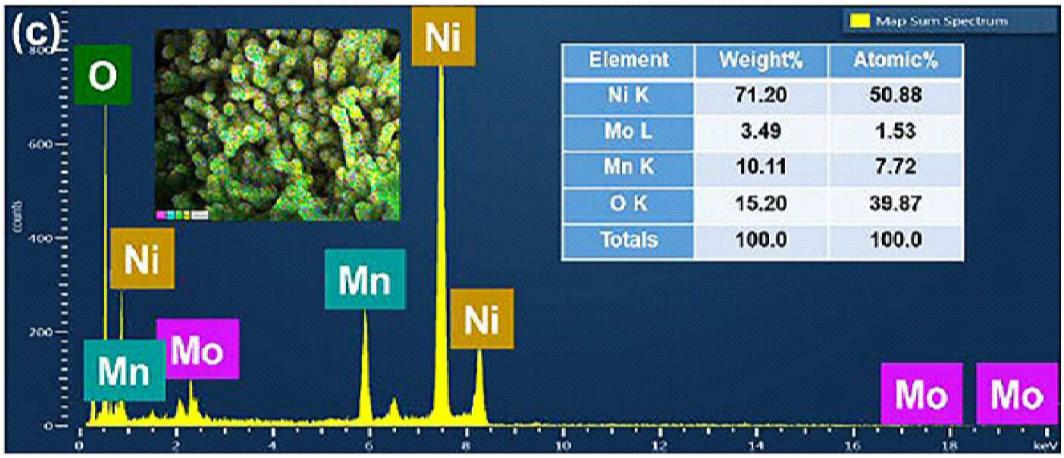
도면4a



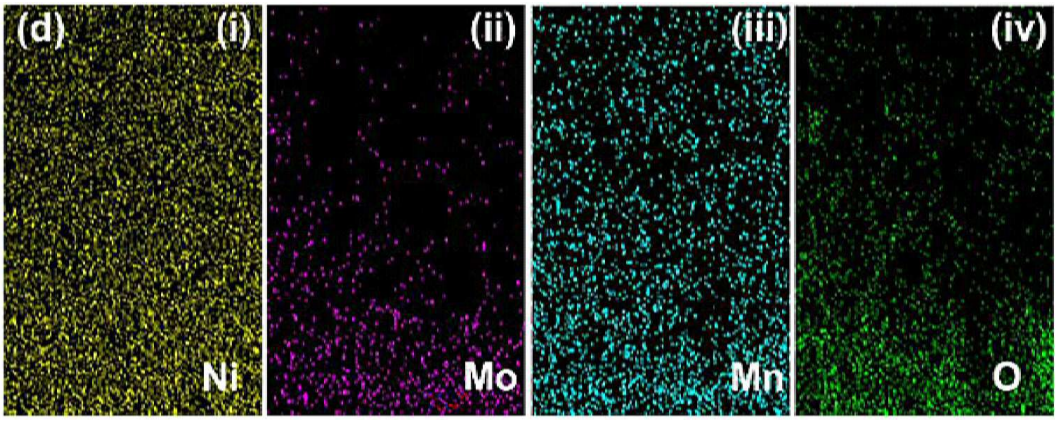
도면4b



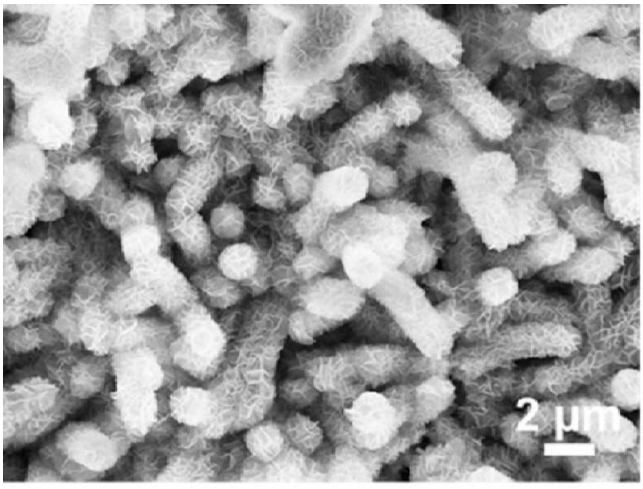
도면4c



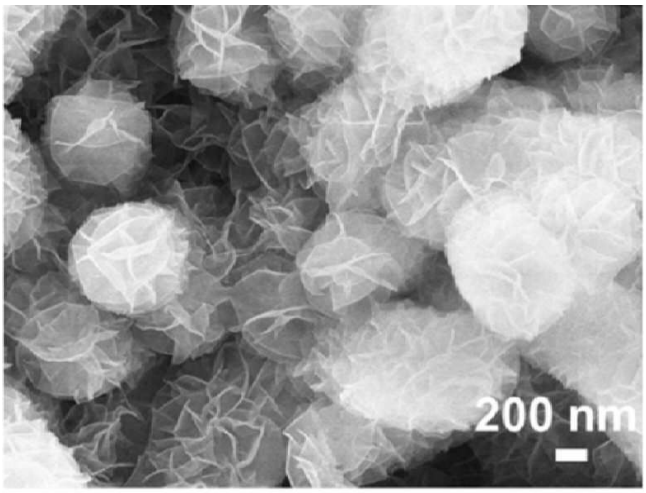
도면4d



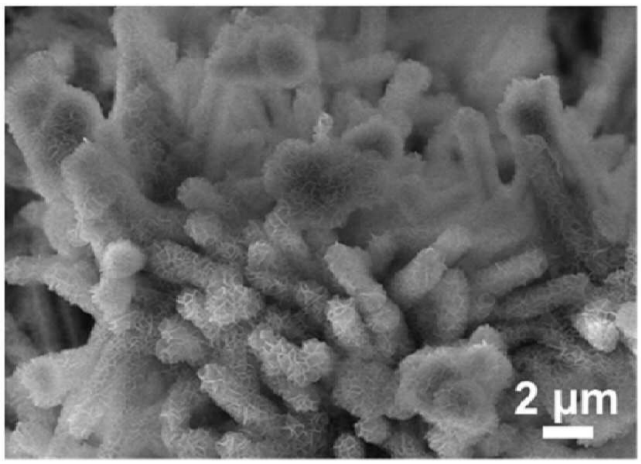
도면4e



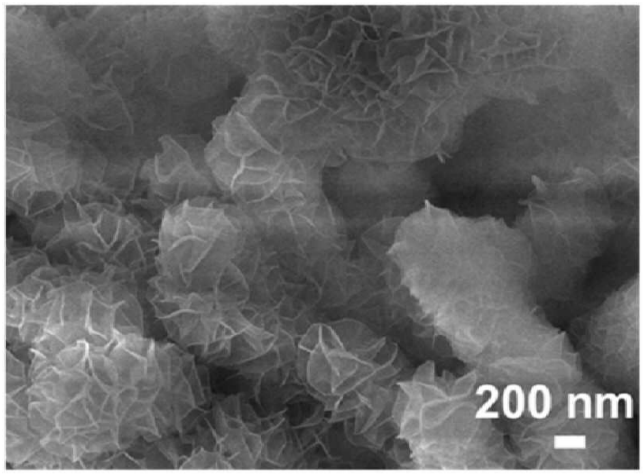
도면4f



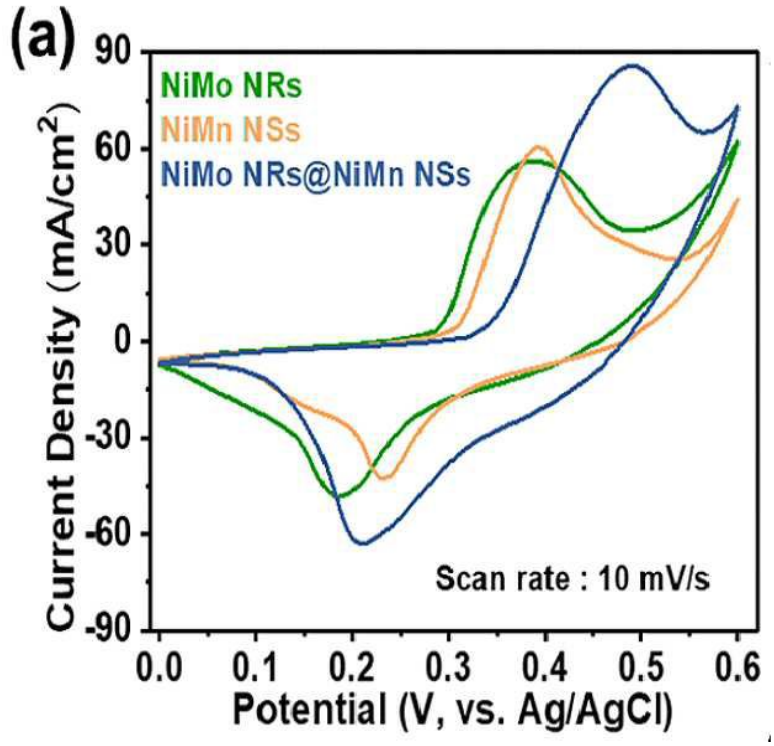
도면4g



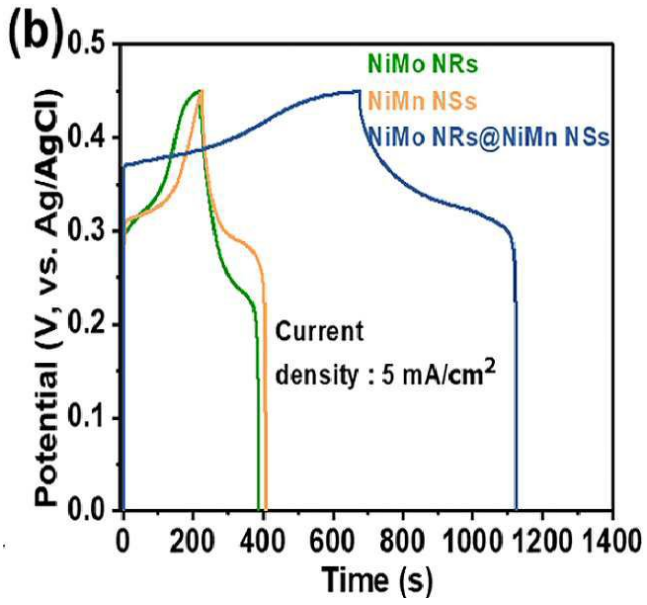
도면4h



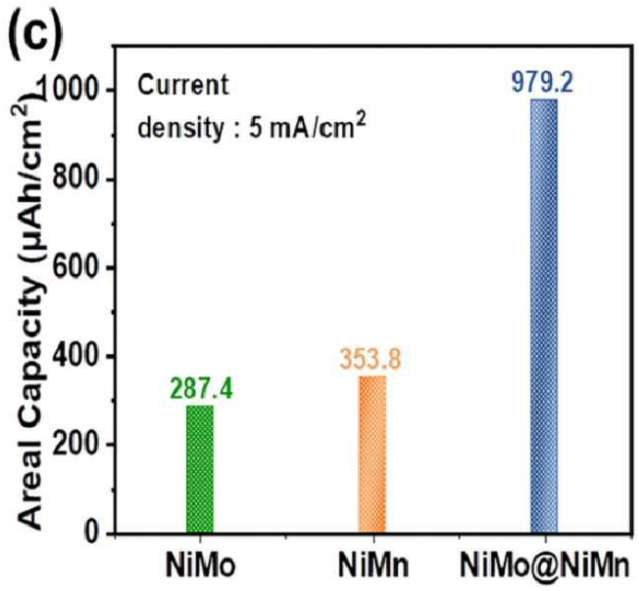
도면5a


(a)
NiMo NRs
NiMn NSs
NiMo NRs@NiMn NSs
Scan rate : 10 mV/s
Current Density (mA/cm2)
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
90
60
30
0
-30
-60
-90
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6

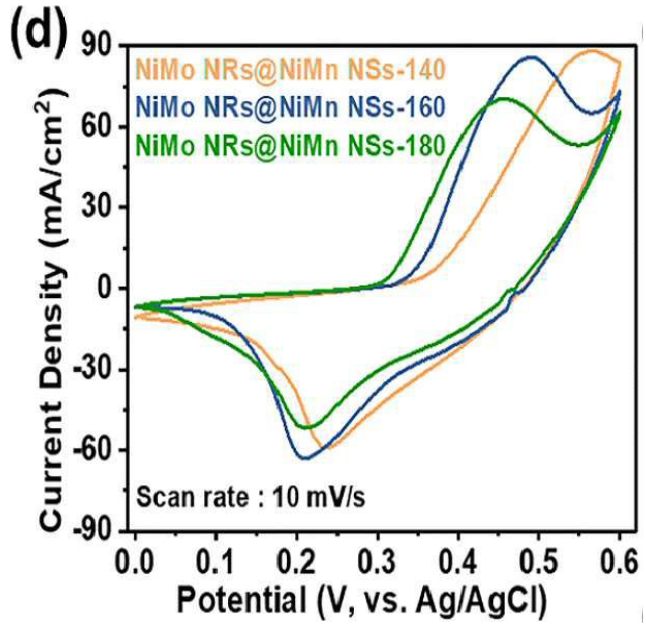
도면5b


(b)
NiMo NRs
NiMn NSs
NiMo NRs@NiMn NSs
Current
density : 5 mA/cm2
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
Time (s)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

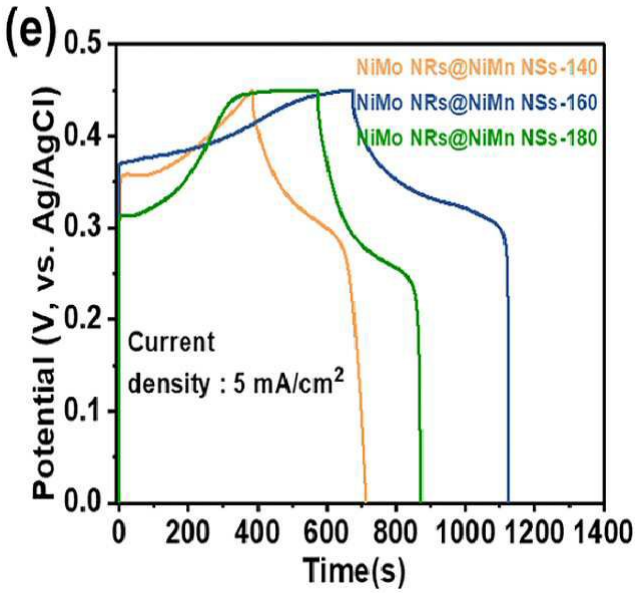
도면5c


(c)
Current
density : 5 mA/cm2
Areal Capacity (μAh/cm2)
1000
800
600
400
200
0
287.4
353.8
979.2
NiMo
NiMn
NiMo@NiMn

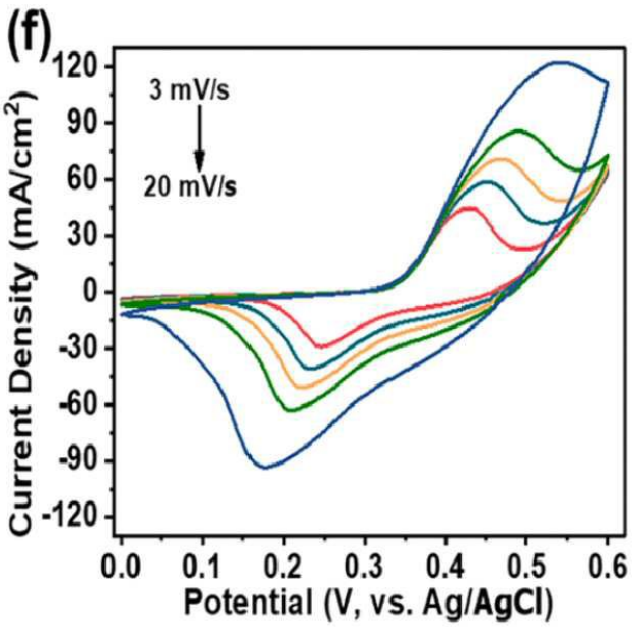
도면5d


(d)
NiMo NRs@NiMn NSs-140
NiMo NRs@NiMn NSs-160
NiMo NRs@NiMn NSs-180
Current Density (mA/cm2)
90
60
30
0
-30
-60
-90
Scan rate : 10 mV/s
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
Potential (V, vs. Ag/AgCl)

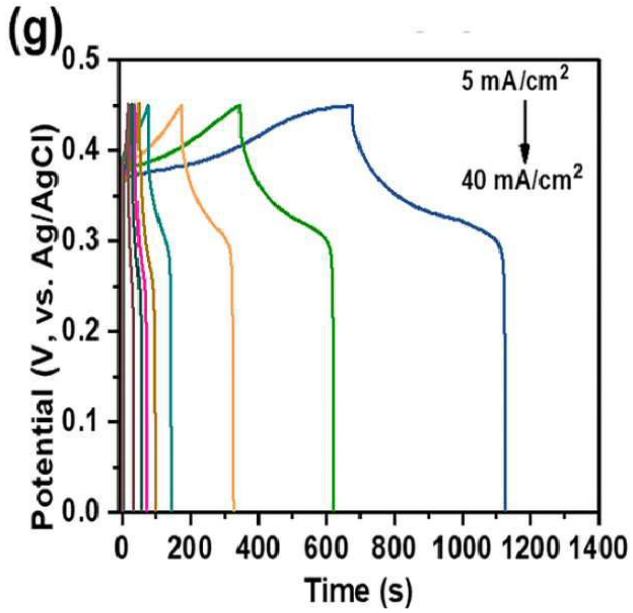
도면5e


(e)
NiMo NRs@NiMn NSs-140
NiMo NRs@NiMn NSs-160
NiMo NRs@NiMn NSs-180
Current
density : 5 mA/cm2
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
Time(s)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

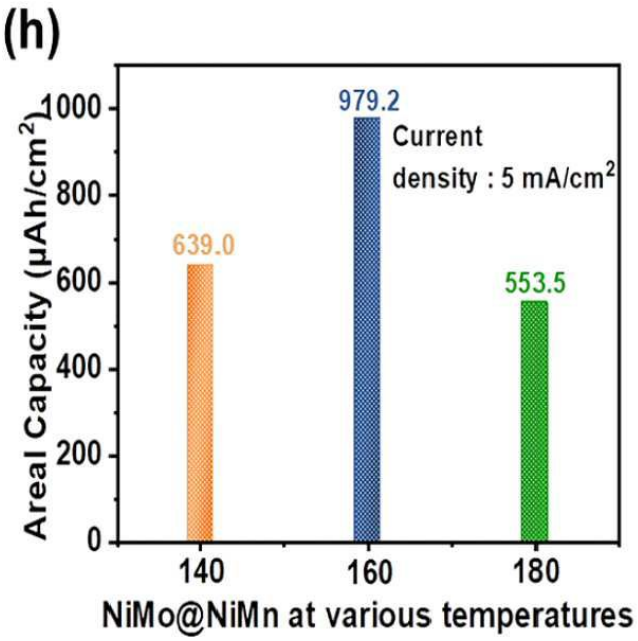
도면5f


(f)
3 mV/s
20 mV/s
Current Density (mA/cm2)
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
120
90
60
30
0
-30
-60
-90
-120
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6

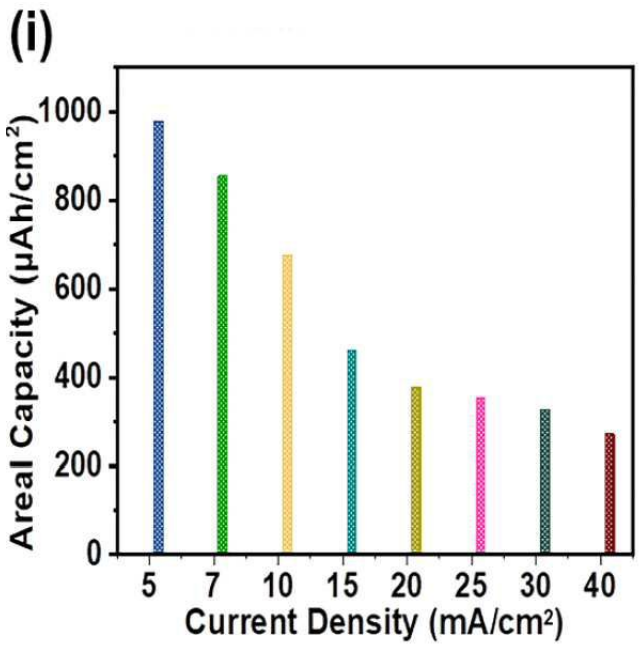
도면5g


(g)
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
Time (s)
5 mA/cm2
40 mA/cm2
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

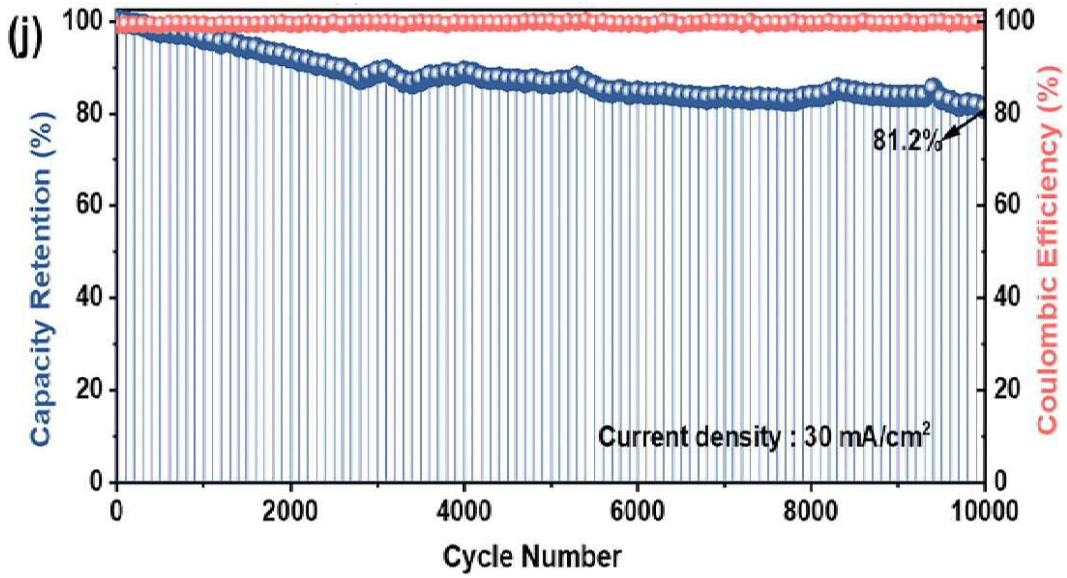
도면5h


(h)
Areal Capacity (μAh/cm2)
NiMo@NiMn at various temperatures
639.0
979.2
553.5
Current
density : 5 mA/cm2
0
200
400
600
800
1000
140
160
180

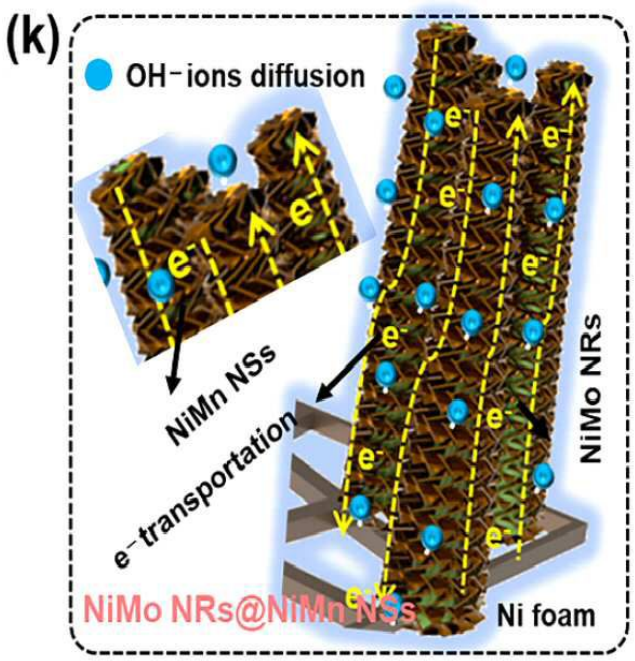
도면5i


(i)
Areal Capacity (μAh/cm²)
1000
800
600
400
200
0
5
7
10
15
20
25
30
40
Current Density (mA/cm²)

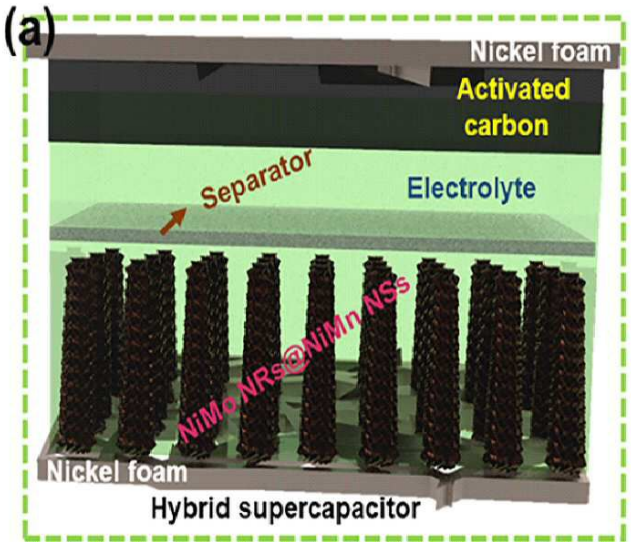
도면5j


(j)
Capacity Retention (%)
Coulombic Efficiency (%)
100
80
60
40
20
0
81.2%
Current density : 30 mA/cm²
0
2000
4000
6000
8000
10000
Cycle Number

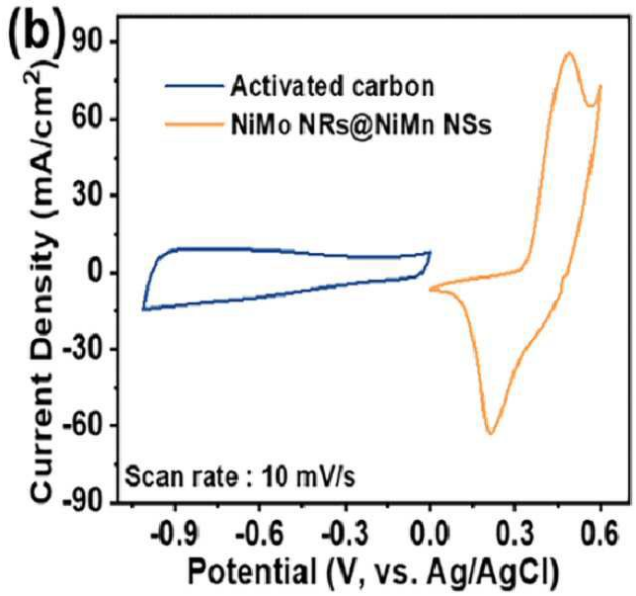
도면5k


(k)
OH⁻ ions diffusion
NiMn NSs
e⁻ transportation
NiMo NRs
NiMo NRs@NiMn NSs
Ni foam

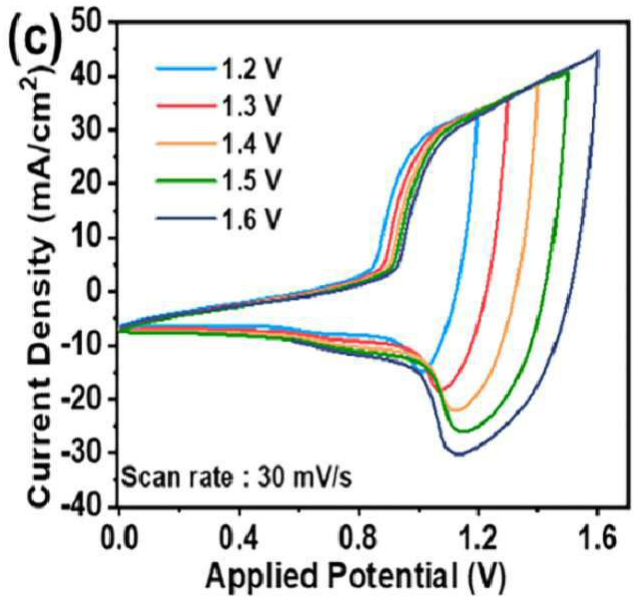
도면6a


(a)
Nickel foam
Activated carbon
Separator
Electrolyte
NiMo NRs@NiMn NSs
Nickel foam
Hybrid supercapacitor

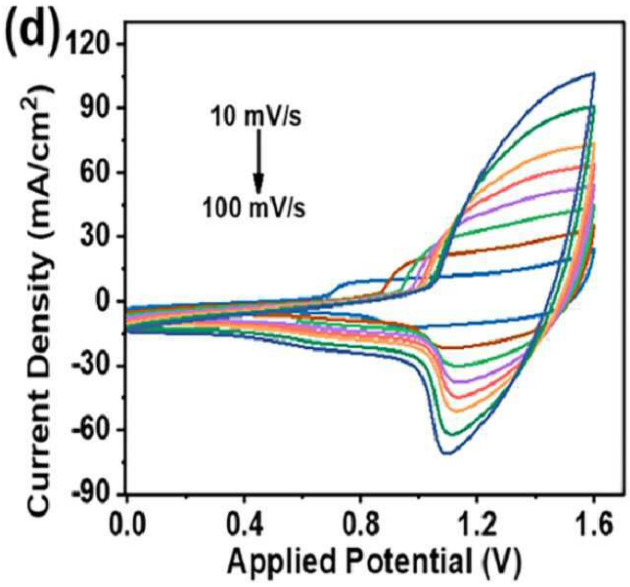
도면6b


(b)
Activated carbon
NiMo NRs@NiMn NSs
Scan rate : 10 mV/s
Current Density (mA/cm^2)
Potential (V, vs. Ag/AgCl)
90
60
30
0
-30
-60
-90
-0.9
-0.6
-0.3
0.0
0.3
0.6

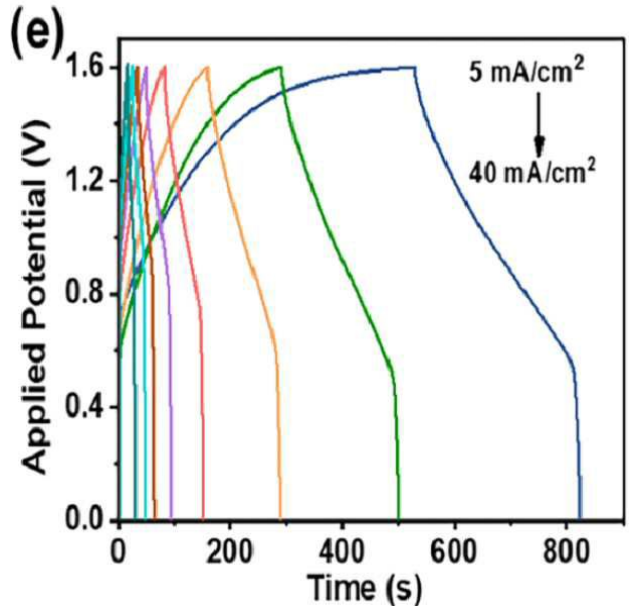
도면6c


(c)
1.2 V
1.3 V
1.4 V
1.5 V
1.6 V
Scan rate : 30 mV/s
Current Density (mA/cm^2)
Applied Potential (V)
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6

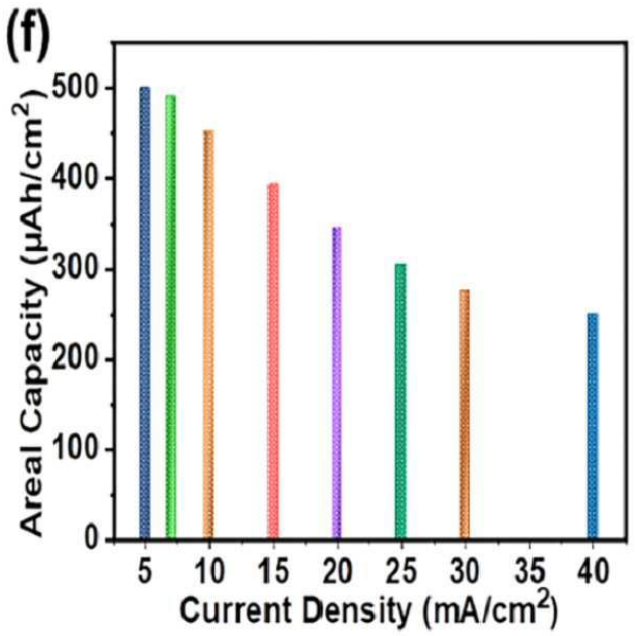
도면6d


(d)
120
90
60
30
0
-30
-60
-90
10 mV/s
100 mV/s
Current Density (mA/cm²)
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
Applied Potential (V)

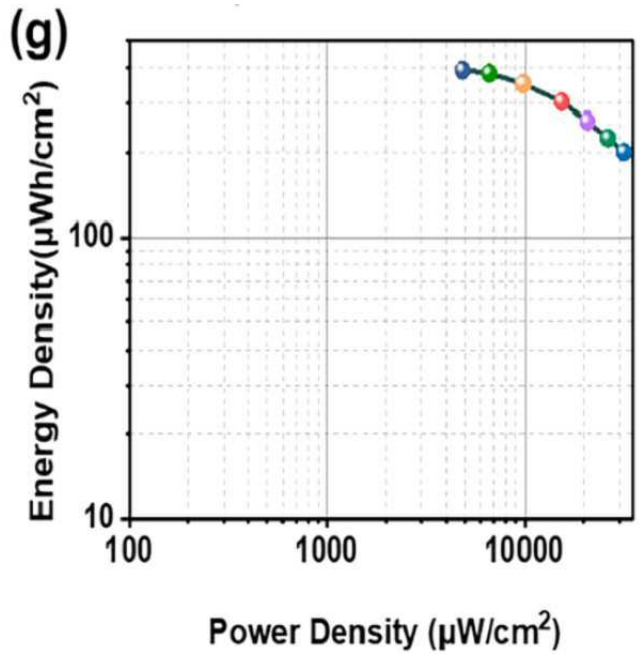
도면6e


(e)
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
5 mA/cm²
40 mA/cm²
Applied Potential (V)
0
200
400
600
800
Time (s)

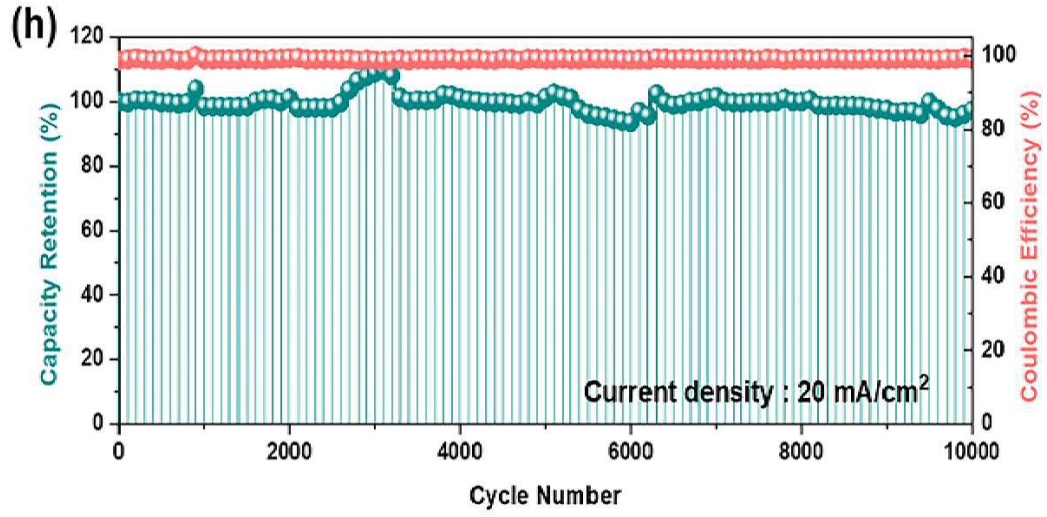
도면6f


(f)
Areal Capacity (μAh/cm²)
500
400
300
200
100
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Current Density (mA/cm²)

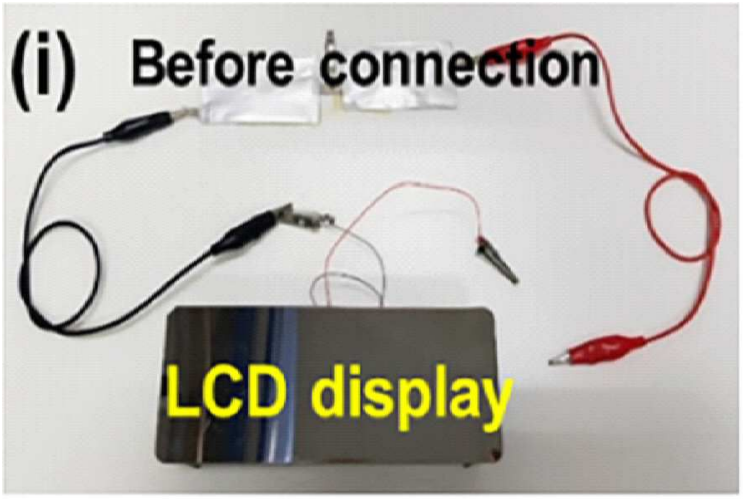
도면6g


(g)
Energy Density(μWh/cm²)
100
10
100
1000
10000
Power Density (μW/cm²)

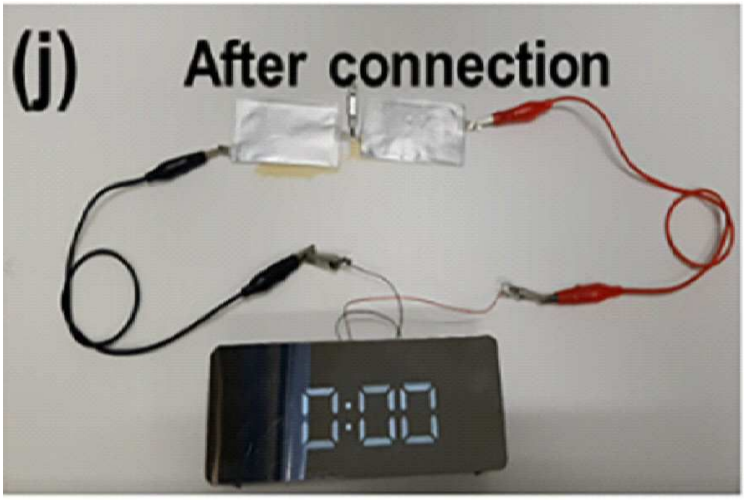
도면6h



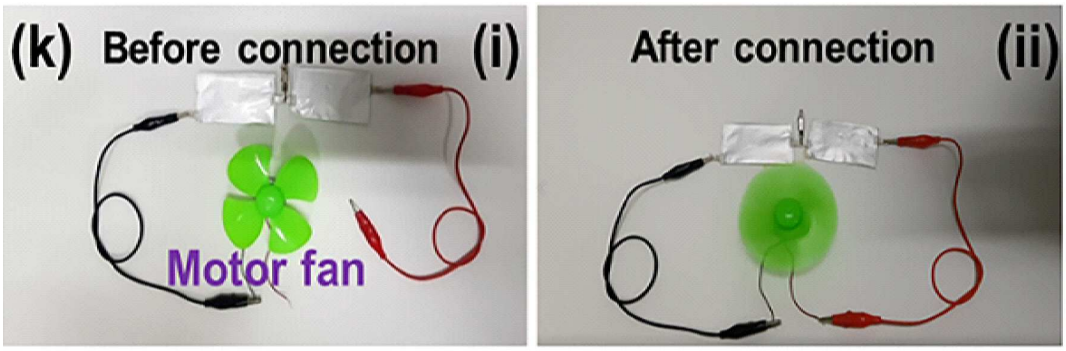
도면6i



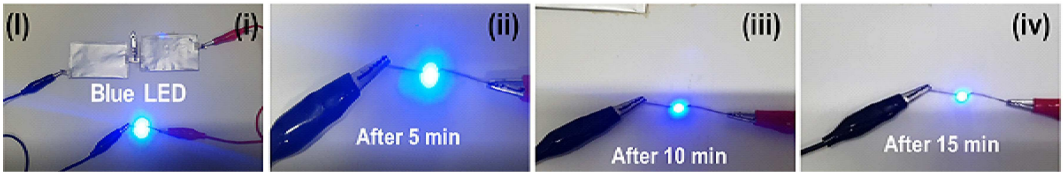
도면6j



도면6k


(k) Before connection (i)
Motor fan
After connection (ii)

도면61


(i)
Blue LED
(ii)
After 5 min
(iii)
After 10 min
(iv)
After 15 min