(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0155863
(43) 공개일자 2023년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/36 (2013.01) *H01G 11/26* (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/26 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2022-0055629
(22) 출원일자 2022년05월04일
심사청구일자 2022년05월04일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유재수
서울특별시 강남구 역삼로 438, 103동 603호(대치동, 풍림아이원아파트)
라물루비마나보이나
경기도 수원시 영통구 영일로6번길 43 (영통동)
(74) 대리인
김연권

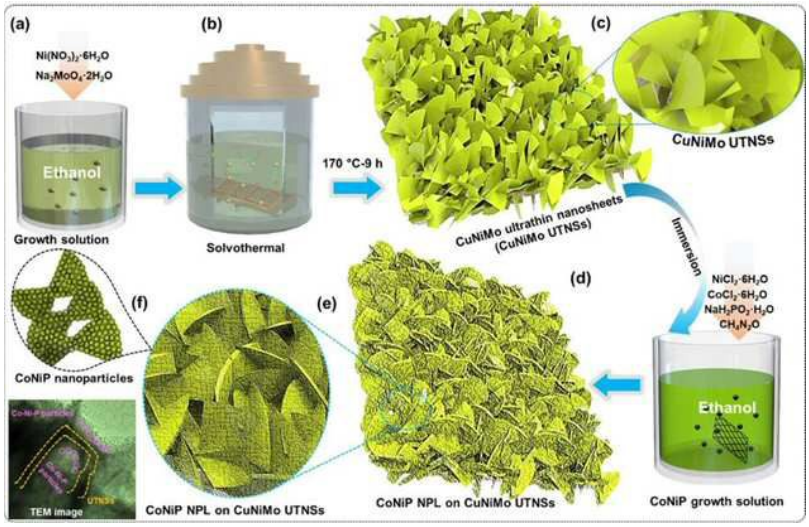
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **에너지 저장 장치용 복합 전이금속 산화물 기반 전극 재료 및 이의 제조방법**

(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 11/86 (2023.08)

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-(1/3)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711154904
과제번호 2020R1A2B5B01002318
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (혁신법) 이공개인기초/중견후속연구(연평균연구비 1억원 이내)
연구과제명 저차원 TMDC 및 금속-유기구조체 (MOF)기반 인체부착형 에너지 발전-저장 소자기술 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2020.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 폼(copper foam);

상기 구리 폼에 상에 성장시킨 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트(ultra-thin nanosheets);및

상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트 상에 적층시킨 전이금속 인산염 나노입자 층(nanoparticle layers);을 포함하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트의 전이금속 몰리브덴산염 및 상기 전이금속 인산염 나노입자 층의 전이금속 인산염은 혼성화되어 서로의 산화환원 특성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 바인더가 없는 것을 특징으로 하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 구리 폼은 상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트의 구리 소스(source) 및 집전체인 것을 특징으로 하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 327 μAh/cm^2 내지 666 μAh/cm^2의 면적용량을 나타내는 것을 특징으로 하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 슈퍼커패시터 또는 리튬이온배터리에 사용되는 것을 특징으로 하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극을 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터의 에너지 밀도는 0.76 mWh/cm^2 내지 1.09 mWh/cm^2 이고, 전력 밀도는 13.37 mW/cm^2 내지 66.56 mW/cm^2 인 것을 특징으로 하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극을 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터는 3000 사이클(cycle) 후 초기용량의 87.7% 내지 100%를 나타내는 것을 특징으로 하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극.

청구항 9

전이금속 화합물 및 몰리브덴산염을 포함하는 제1 성장용액에 구리 폼을 침지한 후 가열하여 상기 구리 폼 상에 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트를 성장시키는 단계;및

전이금속 화합물 및 인산염을 포함하는 제2 성장 용액에 상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트를 침지하여 상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트 상에 전이금속 인산염 나노입자 층을 적층시키는 단계;를 포함하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 구리 폼 상에 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트를 성장시키는 단계에서 상기 가열은 3시간 내지 12시간 동안 진행하는 것을 특징으로 하는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 에너지 저장 응용 분야를 위한 복합 전이금속 산화물 기반 전극 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 복합 전이금속 산화물 기반 전극 재료는 전이금속 산화물 나노입자 층이 적층된 전이금속 산화물 초박형 나노시트이다.

배 경 기 술

[0003] 환경 문제에 대한 우려 및 고밀도 에너지에 대한 수요 증가로 인해 연구자들은 석탄, 석유와 같은 화석 연료를 대체할 깨끗하고 재생 가능하며 지속 가능한 에너지 자원을 찾아야 한다. 재생 에너지 시스템의 성능을 개선하는 데 큰 변화가 있었음에도 불구하고 이러한 풍력, 태양열과 같은 에너지의 간헐성은 여전히 가장 큰 문제이다. 이를 고려할 때 에너지 저장 시스템은 재생 에너지를 저장하고 태양과 바람을 이용할 수 없을 때 해당 에너지를 온디맨드로 제공하는 핵심 역할을 해야 한다.

[0004] 이와 관련하여 슈퍼 커패시터는 높은 전력 밀도와 빠른 충전 기능으로 인해 배터리에 비해 더 나은 후보가 될 수 있다. 따라서, 확대된 전압창과 고용량을 가진 유망한 슈퍼커패시터를 설계하는 것은 에너지 밀도를 개선하기 위한 효과적인 전략이다. 비대칭/하이브리드 슈퍼커패시터는 용량성 전극(전원) 하나와 배터리 타입 전극(에너지원) 하나로 제작된 고급 슈퍼커패시터이다. 이와 같이 유망한 형태를 가진 새로운 배터리 타입 재료를 개발

하면 하이브리드 슈퍼커패시터의 에너지 밀도를 상당히 향상시킬 수 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 없는 전이금속 산화물 나노입자층으로 보호된 전이금속 산화물 나노시트를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 금속 폼에서 성장한 전이금속 산화물 초박형 나노시트가 최대의 면적용량을 갖도록 하는 최적의 공정을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 전이금속 산화물 나노시트의 금속 소스(source) 역할과 전극 내에서 집전체 역할을 동시에 하는 금속 폼을 포함하는 복합 전이금속 산화물 기반 전극 재료를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 복합 전이금속 산화물 기반의 전극 재료를 하이브리드 슈퍼커패시터의 양극으로 조립하여 실제 적용 가능성을 확인하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시예에 따르면, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 구리 폼(copper foam), 구리 폼에 상에 성장시킨 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트(ultra-thin nanosheets) 및 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트 상에 적층시킨 전이금속 인산염 나노입자 층(nanoparticle layer)을 포함한다.

[0013] 실시예에 따라서는, 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트의 전이금속 몰리브덴산염 및 상기 전이금속 인산염 나노입자 층의 전이금속 인산염은 혼성화되어 서로의 산화환원 특성을 향상시킬 수 있다.

[0014] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 바인더가 없을 수 있다.

[0015] 실시예에 따라서는, 구리 폼은 상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트의 구리 소스(source) 및 집전체일 수 있다.

[0016] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 327 μAh/cm^2 내지 666 μAh/cm^2의 면적용량을 나타낼 수 있다.

[0017] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 슈퍼커패시터 또는 리튬이온배터리에 사용될 수 있다.

[0018] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극을 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터의 에너지 밀도는 0.76 mWh/cm^2 내지 1.09 mWh/cm^2 이고, 전력 밀도는 13.37 mW/cm^2 내지 66.56 mW/cm^2 일 수 있다.

[0019] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극을 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터는 3000 사이클(cycle) 후 초기용량의 87.7% 내지 100%를 나타낼 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시예에 따르면, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극의 제조방법은 전이금속 화합물 및 몰리브덴산염을 포함하는 제1 성장용액에 구리 폼을 침지한 후 가열하여 상기 구리 폼 상에 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트를 성장시키는 단계 및 전이금속 화합물 및 인산염을 포함하는 제2 성장 용액에 상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트를 침지하여 상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트 상에 전이금속 인산염 나노입자 층을 적층시키는 단계를 포함한다.

[0021] 실시예에 따라서는, 구리 폼 상에 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트를 성장시키는 단계에서 상기 가열은 3시간 내지 12시간 동안 진행할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합 전이금속 산화물을 전극 재료로 사용함으로써 시너지 효과를 통해 높은 면적용량을 나타낸다.

[0024] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 복합 전이금속 산화물 기반 전극 재료를 이용하여 제조한 하이브리드 슈퍼커패시터는 우수한 사이클링 안정성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs)의 제조 과정을 도시한 것이다.

도 1의 (d) 내지 (f)는 코발트-니켈 인산염 나노입자 층(CoNiP NPL)의 적층 과정을 도시한 것이다.

도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs)의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, field-emission scanning electron microscope) 이미지이다.

도 2b는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs)의 EDX(Energy Dispersive X-ray) 스펙트럼이다.

도 2c는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs)의 원소 맵핑 이미지이다.

도 2d는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 저배율 및 고배율 FE-SEM 이미지이다.

도 2e는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 EDX 스펙트럼이다.

도 2f는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 원소 맵핑 이미지이다.

도 2g 및 h는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

도 2i는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM) 이미지이다.

도 2j는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 EDX 스펙트럼이다.

도 3a는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs) 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

도 3b는 코발트-니켈 인산염 분말(CoNiP powder)의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

도 4a는 본 발명의 비교예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-6/구리 폼(CuNiMo-6/CF) 기반 전극, 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 비교예 2에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-12/구리 폼(CuNiMo-12/CF) 기반 전극의 -0.2 내지 0.6V의 전위 범위에서 15mV/s의 일정한 스캔 속도로 기록된 순환전압전류법(CV) 곡선이다.

도 4b는 본 발명의 비교예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-6/구리 폼(CuNiMo-6/CF) 기반 전극, 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 비교예 3에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-12/

구리 폼(CuNiMo-12/CF) 기반 전극의 일정한 전류 밀도 5 mA/cm^2에서 기록된 정전류 충전-방전(GCD) 곡선이다.

도 4c는 본 발명의 비교예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-6/구리 폼(CuNiMo-6/CF) 기반 전극, 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 비교예 3에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-12/구리 폼(CuNiMo-12/CF) 기반 전극의 비용량(specific capacity) 및 면적용량(areal capacity) 그래프이다.

도 4c는 본 발명의 실시예 비교예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-6/구리 폼(CuNiMo-6/CF) 기반 전극, 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 비교예 2에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-12/구리 폼(CuNiMo-12/CF) 기반 전극의 일정한 전류 밀도 5 mA/cm^2에서 비용량(specific capacity) 및 면적용량(areal capacity) 그래프이다.

도 4d는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 3에 따른 구리-몰리브덴산염-9/구리 폼(CuMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 4에 따른 구리-니켈-9/구리 폼(CuNi-9/CF) 기반 전극 및 베어 구리 폼(Bare CF) 전극의 -0.2 내지 0.6V의 전위 범위에서 15mV/s의 일정한 스캔 속도로 기록된 CV 곡선이다.

도 4e는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 3에 따른 구리-몰리브덴산염-9/구리 폼(CuMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 4에 따른 구리-니켈-9/구리 폼(CuNi-9/CF) 기반 전극 및 베어 구리 폼(Bare CF) 전극의 일정한 전류 밀도 5 mA/cm^2에서 기록된 GCD 곡선이다.

도 4f는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 3에 따른 구리-몰리브덴산염-9/구리 폼(CuMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 4에 따른 구리-니켈-9/구리 폼(CuNi-9/CF) 기반 전극 및 베어 구리 폼(Bare CF) 전극의 일정한 전류 밀도 5 mA/cm^2에서 비용량 및 면적용량 그래프이다.

도 4g는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극의 스캔 속도(scan rate)에 따른 CV 곡선이다.

도 4h는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극의 전류 밀도(current density)에 따른 GCD 곡선이다.

도 4i는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극의 다양한 전류 밀도에서 비용량 및 면적용량 그래프이다.

도 5a는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 15mV/s의 일정한 스캔 속도에서 CV 곡선이다.

도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 5mA/cm^2의 일정한 전류밀도에서 GCD 곡선이다.

도 5c는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 비용량 및 면적용량 그래프이다.

도 5d는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 스캔 속도(scan rate)에 따른 CV 곡선이다.

도 5e는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 전류 밀도(current density)에 따른 GCD 곡선이다.

도 5f는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 비용량 및 면적용량 그래프이다.

도 5g는 이전에 발표된 자료와 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈

몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 비용량 및 면적용량 비교 그래프이다.

도 5h는 이전에 발표된 자료와 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 사이클 수(cycle number)에 따른 용량 유지율(capacity retention)을 비교한 그래프이다.

도 5i는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)이다.

도 5j는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 전극 재료의 구조적 이점을 보여주는 개략도이다.

도 6a는 본 발명의 실시예 3에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 및 활성탄 코팅된 니켈 폼(AC/NF)을 각각 양극 및 음극으로 사용하는 하이브리드 슈퍼커패시터 장치의 구성을 도식화한 것이다.

도 6b, c 및 d는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 전위에 따른 CV 곡선, GCD 곡선 및 스캔 속도 따른 CV 곡선을 각각 나타낸 것이다.

도 6e는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 전류 밀도에 따른 GCD 곡선을 나타낸 것이다.

도 6f는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 비용량 및 면적용량을 나타낸 것이다.

도 6g는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 라곤 플롯(Ragone Plot)을 나타낸 것이다.

도 6h는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 사이클 수에 따른 용량 유지율을 나타낸 것이다.

도 7a는 단일 하이브리드 슈퍼커패시터 장치의 사진이다.

도 7b 및 c는 단일 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 이용하여 디지털 타이머에 전력을 공급하는 사진이다.

도 7d는 직렬 연결된 두 개의 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 이용하여 블루, 옐로우, 핑크(BYP) LED에 전력을 공급하는 사진이다.

도 7e는 직렬 연결된 두 개의 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 이용하여 디지털 스포츠 시계에 전력을 공급하는 사진이다.

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] 본 명세서에서 사용한 "복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염"은 전이금속 몰리브덴산염 및 전이금속 인산염이 복합된 구성을 의미할 수 있다.

[0035] 본 명세서에서 사용한 "CuNiMo-9/CF"에서 숫자는 용매열 합성법을 수행할 때 가열한 시간(반응이 일어난 시간)을 의미하고, "/CF"는 구리 폼(CF)을 기판으로 하여 CuNiMo가 성장하였음을 의미할 수 있다.

[0037] 전이금속 산화물은 높은 이론 용량, 우수한 전기화학적 활성, 우수한 전기 전도성 및 자연적 이용 가능성으로 인해 에너지 저장 장치에 있어 탁월한 전기 활성 물질이다. 하지만 이러한 전이금속 산화물이 착물 형태를 이루면 전기 전도도와 전자 전달 속도가 저하된다는 문제점이 있다. 이에 본 발명에서는 전이금속 산화물 착물에 몰리브덴산염(MoO_4^{2-}) 및 인산염(PO_4^{3-})과 같은 음이온을 삽입하여 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염을 제공한다. 또한, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염을 기반으로 하는 전극은 전기 전도성이 우수하여 전하 이동 속도를 증가시킨다.

[0038] 이에 본 발명에서는 원-포트 용매열(one-pot solvothermal) 접근법을 통해 구리 폼(copper foam, CF) 상에 합성된 높은 산화환원 활성을 갖는 전이금속 몰리브덴산염을 제조하고, 반응 시간이 미치는 영향에 대해 실험을 진행하였다.

[0039] 다음으로, 본 발명에서는 산화 환원 반응을 향상시키기 위해 용액 침지 기술(solution-immersion technique)을 이용하여 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트에 코발트-니켈 인산염 나노 입자 층을 장식하였다. 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염의 상승효과(synergy)로 인해 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 높은 면적용량을 나타내었다.

[0040] 또한, 본 발명에서는 하이브리드 슈퍼커패시터의 양극으로 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극을 조립하여 실제 적용 가능성을 모색하였다. 조립된 하이브리드 슈퍼커패시터는 높은 에너지 및 전력 밀도를 나타내었고, 수천 사이클 후에도 우수한 사이클링 안정성을 보여주었다. 이에 더하여 다양한 전자 부품에 전원을 공급하여 하이브리드 슈퍼커패시터의 실시간 실행 가능성을 테스트하였다.

[0042] 전이금속 몰리브덴산염은 전기 전도성이 우수하고, 비용이 저렴하며, 합성이 쉽고 친환경적인 특성으로 인하여 슈퍼 커패시터 및 리튬 이온 배터리와 같은 다양한 전기화학적 에너지 저장 장치의 전극 재료로 사용하기 적합하다. 또한, 전이금속 몰리브덴산염 내의 전이금속 및 전이금속 산화물 부분이 존재하여 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다. 몰리브덴 원소의 내부식성 및 안정적인 특성은 전이금속 몰리브덴산염 재료의 긴 수명 주기로 이어진다. 이러한 특성을 나타내는 전이금속 몰리브덴산염을 전이금속 인산염과 함께 복합 전이금속 산화물을 제조하면, 전이금속 몰리브덴산염과 전이금속 인산염은 각각의 산화환원 특성에 기여하여 향상된 용량 성능을 달성할 수 있다.

[0043] 한편, 전이금속 인산염의 경우, 인 구조가 유연성을 갖기 때문에 슈퍼 커패시터의 전극 후보로 사용하기 적합하다. 인산염의 표면은 염기성 전해질에서 인가된 특정 전위에서 산화되어 전자를 방출할 수 있다. 이러한 특성으로 인해 전이금속 인산염은 에너지 저장 장치 분야에서 적합한 후보가 된다. 따라서 전이금속 몰리브덴산염과 전이금속 인산염의 혼성화는 각 활물질의 특성을 이용하여 전기화학적 성능을 향상시킨다.

[0045] 본 발명의 실시예에 따르면, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 구리 폼(copper foam), 구리 폼에 상에 성장시킨 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트(ultra-thin nanosheets) 및 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트 상에 적층시킨 전이금속 인산염 나노입자 층(nanoparticle layer)을 포함한다.

[0047] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극 및 이의 제조방법을 상세하게 설명하기로 한다.

[0049] 도 1의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs)의 제조 과정을 도시한 것이고, 도 1의 (d) 내지 (f)는 코발트-니켈 인산염 나노입자 층(CoNiP NPL)의 적층 과정을 도시한 것이다.

[0050] 도 1의 (a) 내지 (c)를 참고하면, 전이금속 몰리브덴산염이 용매열 (solvothermal) 합성법을 통해 성장용액 내에서 구리 폼 상에 성장하여 아주 얇은 나노시트(nano sheet) 형태로 로딩된 것을 알 수 있다.

[0051] 용매열 합성 방법을 구체적으로 살펴보면, 전이금속 화합물 및 몰리브덴산염 화합물을 실온에서 용매에 용해하여 제1 성장 용액을 준비한다. 구리 폼은 산성 물질로 세척하여 산화층을 제거하고 다량의 탈이온수(DI water)로 세척한 후 건조시켜 기판으로써 준비한다. 세척된 구리 폼 기판을 상기 제1 성장 용액에 담그고 열을 가하여 반응(성장 반응)을 시키면, 구리 폼 상의 활성 면적에 활성 물질인 전이금속 몰리브덴산염이 성장한다. 반응이 완료되면 식히고 구리 폼 기판을 탈이온수로 헹구어 부분적으로 부착된 전이금속 몰리브덴산염 입자를 제거한다. 마지막으로 건조하면 구리 폼 위에 성장한 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트가 제조된다.

[0052] 갈색이었던 구리 폼의 색상이 밝은 녹색으로 변화한 것을 통해 전이금속 몰리브덴산염이 구리 폼 위에 생성된 것을 알 수 있다.

[0054] 도 1의 (d) 내지 (f)를 참고하면, 간단한 용액 침지 공정에 의해 전이금속 인산염 성장용액 내에서 상기 초박형 나노시트 주위를 전이금속 인산염이 코어-쉘 형태로 감싼채 반응이 진행되며, 그 결과 나노시트 상에 전이금속 인산염 나노입자들이 층(layer) 형태로 촘촘히 쌓인 것을 확인할 수 있다.

[0055] 용액 침지 공정을 구체적으로 살펴보면, 전이금속 화합물 및 인산염이 화합물을 용매에 혼합하여 제2 성장용액을 준비한다. 제2 성장용액에 용매열 반응으로 제조된 전이금속 몰리브덴산염/구리 폼 초박형 나노시트를 침지시킨 후, 자기 교반하면 상기 나노시트 상에 전이금속 인산염 나노입자가 적층되어 나노입자 층을 형성한다. 이와 같은 과정을 통해 전이금속 몰리브덴산염과 전이금속 인산염이 복합화된 전극 재료가 생성된다. 용액 침지 공정은 약 27℃ 이하의 실온에서 진행되어 온도 설정이 필요없으므로 간단하고 비용 효율적이다.

[0057] 실시예에 따라서는, 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트의 전이금속 몰리브덴산염 및 상기 전이금속 인산염 나노입자 층의 전이금속 인산염은 혼성화되어 서로의 산화환원 특성을 향상시킬 수 있다.

[0058] 전이금속 몰리브덴산염에서 전이금속 및 전이금속 산화물 부분의 존재는 전기화학적 특성의 향상을 가능하게 한다. 또한, 몰리브덴 원소의 내식성 및 안정적인 특성은 전이금속 몰리브덴산염 재료의 긴 수명 주기로 이어질 수 있다. 한편, 금속 몰리브덴산염 단독보다는 혼합 전이 금속 몰리브덴산염을 제조하는 것이 산화환원 반응을 높이는 좋은 전략이 될 수 있다. 그 이유로는 두 금속 산화물은 각각의 산화환원 특성에 효율적으로 기여하여 향상된 용량 성능을 달성할 수 있기 때문이다.

[0059] 유연한 인 골격을 가진 전이금속 인산염도 슈퍼커패시터의 전극 후보로 적합하다. 특히 코발트-니켈 인산염은 니켈과 코발트 원소의 가역적 산화환원 특성으로 인해 장점을 가진다. 인산염의 표면은 알칼리 전해질 내의 특정 전위에서 산화되어 전자를 방출할 수 있다. 이러한 특성은 산소 발생 반응에서도 전이금속 인산염을 에너지 저장 장치 분야에 적합한 후보로 만든다.

[0060] 결과적으로, 전이금속 몰리브덴산염과 금속 인산염의 혼성화는 각 활성 물질의 특성을 이용하여 전기 화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0062] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 바인더가 없을 수 있다.

[0063] 실시예에 따라서는, 구리 폼은 상기 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트의 구리 소스(source) 및 집전체일 수 있다.

[0064] 일반적으로 전극의 집전체는 전기활성 물질의 전기화학적 특성에 중요한 역할을 한다. 즉, 집전체는 전극 재료에서 외부 회로로 전하를 빠르게 이동시키기 위해 우수한 전기 전도성을 가져야 한다. 본 발명에서는 이 특징을 고려하여 3차원 구조, 넓은 표면적, 높은 전도성 및 높은 전하 수송 특성으로 인해 구리 폼이 집전체로 선택되었다. 구리 폼은 니켈 폼보다 안정성이 높아 집전체로 바람직하다. 본 발명에 따르면, 전이금속 몰리브덴산염은

용매열 반응을 통해 전도성 구리 폼 기판에서 합성된다. 용매열 공정 동안 전이금속 화합물에서 전이금속 이온이, 몰리브덴산염 화합물에서 몰리브덴산염 이온이 각각의 방출된다. 한편, 구리 이온은 구리 폼에서 방출되며, 상기 전이금속 이온, 몰리브덴산염 이온 및 구리 이온이 구리 폼 부근에서 반응하여 구리 폼 표면에 전이금속 몰리브덴산염 핵을 형성한다. 반응 시간이 길어짐에 따라 이들 핵이 모두 결합하여 시트형 구조를 형성하고 구리 폼 기판 표면에서 수직으로 성장하고, 이 성장은 바인더가 없는 전극의 형성을 가능하게 한다.

[0066] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 327 μAh/cm^2 내지 666 μAh/cm^2의 면적용량을 나타낼 수 있다. 전이금속 몰리브덴산염과 전이금속 인산염을 복합화하여 우수한 면적용량을 나타내는 시너지 효과를 얻는다.

[0068] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 슈퍼커패시터 또는 리튬이온배터리에 사용될 수 있다. 전이금속 몰리브덴산염은 우수한 전기화학적 전도성, 저렴한 비용, 쉬운 합성법 및 친환경성으로 인해 슈퍼커패시터 및 리튬 이온 배터리와 같은 다양한 전기화학적 에너지 저장 시스템에서 전극 재료로 이용될 수 있다.

[0070] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극을 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터의 에너지 밀도는 0.76 mWh/cm^2 내지 1.09 mWh/cm^2 이고, 전력 밀도는 13.37 mW/cm^2 내지 66.56 mW/cm^2일 수 있다.

[0071] 15 mA/cm^2에서 제작된 하이브리드 슈퍼커패시터는 13.37 mW/cm^2에서 1.09 mWh/cm^2의 최대 에너지 밀도를 보였다. 70mA/cm^2의 높은 전류 밀도에서도 하이브리드 슈퍼커패시터 장치는 66.56mW/cm^2의 전력 밀도에서 0.76mWh/cm^2의 에너지 밀도를 유지했다. 작업 전극의 활성 영역 또는 질량이 증가할 때마다 에너지 및 전력 밀도가 향상될 것으로 예상할 수 있다.

[0073] 실시예에 따라서는, 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극을 포함하는 하이브리드 슈퍼커패시터는 3000 사이클(cycle) 후 초기용량의 87.7% 내지 100%를 나타낼 수 있다.

[0074] 3000번의 충방전 사이클 후에도 하이브리드 슈퍼커패시터는 50mA/cm^2의 더 높은 전류 밀도에서 87.7%의 용량 유지를 보였다. 3000번에서 10000번으로 충방전 사이클을 확장하더라도 용량 유지는 초기 주기의 50 ~ 60% 정도 떨어질 것으로 예상된다.

[0076] 실시예에 따라서는, 구리 폼 상에 전이금속 몰리브덴산염 초박형 나노시트를 성장시키는 단계에서 상기 가열은 3시간 내지 12시간 동안 진행할 수 있으며, 바람직하게는 9시간 동안 가열한다. 일 실시예에 따라 9시간의 성장을 거쳐 제작된 복합 전이금속 몰리브덴산염/인산염 기반 전극은 형태 및 전기화학적 특성이 가장 향상된 결과를 나타내었다.

[0077]

[0078] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0080] 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 4는 초박형 나노시트, 실시예 2는 초박형 나노시트 상에 적층된 나노입자 층(전극), 그리고 실시예 3은 초박형 나노시트 상에 적층된 나노입자 층(전극)으로 제작된 하이브리드 슈퍼 커패시터에 관한 것이다.

[0082] **[실시예 1] CuNiMo-9/CF**

[0083] $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.2mM 및 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0.2mM을 실온에서 80mL의 에탄올에 용해하여 제1 성장 용액을 생성한다.

[0084] 구리 폼은 1M HCl로 세척하여 산화층을 제거하고 다량의 탈이온수(DI water)로 세척한 후 80℃의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨다.

[0085] 활성 면적이 $1\times1cm^2$인 세척된 구리 폼 기판을 제1 성장 용액에 담그고 스테인리스강 오토클레이브에 옮긴다. 그 후 오토클레이브를 170° C에서 9시간 동안 유지하여 구리 폼 상에 CuNiMo를 성장시킨다. 실온에 도달한 후 CuNiMo가 성장한 구리 폼 기판을 탈이온수로 헹구어 부분적으로 부착된 입자를 제거한다.

[0086] 건조하면 CuNiMo-9/CF UTNS(초박형 나노시트)가 얻어진다. 구리 폼의 색상은 CuNiMo 재료의 성장을 나타내는 밝은 녹색으로 변경된다. 구리 폼에 대한 CuNiMo 활성 물질의 질량 로딩은 CuNiMo가 성장한 CF의 질량에서 베어(bare) 구리 폼의 질량을 빼서 추정되었으며 약 2.42 mg/cm^2의 값을 얻었다.

[0088] 비교예 1 및 2는 초박형 나노시트 합성 시, 전이금속 몰리브덴산염의 성장 시간에 따른 영향을 비교하기 위해 합성하였다.

[0090] **[비교예 1] CuNiMo-6/CF**

[0091] 실시예 1에서 성장시간이 9시간이 아닌 6시간인 것만 제외하고는 동일하게 제조하여 구리 폼 상에 구리-니켈 몰리브덴산염이 성장한 초박형 나노시트인 CuNiMo-6/CF를 합성한다.

[0093] **[비교예 2] CuNiMo-12/CF**

[0094] 실시예 1에서 성장시간이 9시간이 아닌 12시간인 것만 제외하고는 동일하게 제조하여 구리 폼 상에 구리-니켈 몰리브덴산염이 성장한 초박형 나노시트인 CuNiMo-12/CF를 합성한다.

[0096] 비교예 3 및 4는 초박형 나노시트 합성 시, 서로 다른 원소의 효과를 관찰하기 위해 합성하였다.

[0098] **[비교예 3] CuMo-9/CF**

[0099] 구리 폼 및 $Na_2MoO_42H_2O$ 0.2mM을 실온에서 80mL의 에탄올에 용해하여 제1 성장 용액을 생성한다.

[0100] 나머지 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하여 구리 폼 상에 구리 몰리브덴산염이 성장한 초박형 나노시트인 CuMo-9/CF을 합성한다.

[0102] **[비교예 4] CuNi-9/CF**

[0103] 구리 폼 및 $Ni(NO_3)_26H_2O$ 0.2mM을 실온에서 80mL의 에탄올에 용해하여 제1 성장 용액을 생성한다.

[0104] 나머지 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하여 구리 폼 상에 구리 니켈이 성장한 초박형 나노시트인 CuNi-9/CF을 합성한다.

[0106] **[실시예 2] CoNiP@CuNiMo-9/CF**

[0107] $CoCl_26H_2O$ 0.6mM, $NiCl_26H_2O$ 0.6mM, 요소(CH_4N_2O) 1mM 및 $Na_2HPO_42H_2O$ 0.4mM을 40mL의 에탄올에 용해하여 제2 성장 용액을 준비한다. 실시예 1에서 제조된 CuNiMo-9/CF 기판을 준비된 제2 성장 용액에 침지시킨다.

[0108] 약 27 ℃(실온)에서 3시간 동안 자기 막대를 사용하여 연속 자기 교반한 후, 핫 플레이트로 옮긴다.

[0109] 이후 탈이온수로 세척/건조하여 코발트-니켈 인산염 나노입자층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염 하이브리드

복합재(CoNiP@CuNiMo-9/CF)를 얻는다.

[0110] 구리 폼에 로딩된 코어-쉘 형 CoNiP@CuNiMo-9 활성 물질의 전체 중량은 약 3.8 mg/cm^2 이다.

[0112] **[실시예 3] CoNiP@CuNiMo-9/CF로 제작된 하이브리드 슈퍼 커패시터**

[0113] CoNiP@CuNiMo-9/CF 및 활성탄이 코팅된 니켈 폼(AC/NF)을 양극 및 음극으로 각각 사용하여 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 구성한다.

[0115] 상기 실시예 및 비교예를 표로 정리하면 다음과 같다.

표 1

[0117]

실시예 1	CuNiMo-9/CF
비교예 1	CuNiMo-6/CF
비교예 2	CuNiMo-12/CF
비교예 3	CuMo-9/CF
비교예 4	CuNi-9/CF
실시예 2	CoNiP@CuNiMo-9/CF
실시예 3	CoNiP@CuNiMo-9/CF로 제작된 하이브리드 슈퍼 커패시터

[0118] 실시예 1에서 CuNiMo는 용매열 반응을 통해 전도성 구리 폼 기판에서 합성된다. 용매열 공정 동안 Ni^{2+} 및 MoO_4^{2-} 이온이 각각의 소스인 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$에서 방출된다. 한편, 자기희생적 역할을 하는 Cu^{2+} 이온은 구리 폼 기판에서 방출된다. 이때 구리 폼이 구리 소스로 사용되기 때문에 전이금속 몰리브덴산염(구리-니켈 몰리브덴산염) 초박형 나노시트 합성 시 구리염을 따로 추가할 필요가 없다.

[0119] 방출된 이온들은 구리 폼 부근에서 반응하여 구리 폼 표면에 CuNiMo 핵을 형성한다. 반응 시간이 길어짐에 따라 이들 핵이 모두 결합하여 시트형 구조를 형성하고 구리 폼 기판 표면에서 수직으로 성장한다. $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ 및 $NiMoO_4\ xH_2O$ 재료의 형성에서 가능한 화학 반응은 다음 반응식 (1) 및 (2)와 같다.

[0120] $Cu_2(OH)_3^{+} + Cu(OH)^{+} + 2MoO_4^{2-} \rightarrow Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (1)

[0121] $Ni^{2+} + MoO_4^{2-} + xH_2O \rightarrow NiMoO_4\ xH_2O$ (2)

[0123] 실시예 2에서 CuNiMo가 성장한 구리 폼 기판을 CoNiP 전구체 용액에 침지하여 코어-쉘 구조를 형성한다. 처음에 인 공급원 화학물질인 $Na_2HPO_4 2H_2O$는 HPO_4^{2-}로 분해된다. HPO_4^{2-} 이온은 $CoCl_2 6H_2O$ 및 $NiCl_2 6H_2O$ 로부터 방출된 Ni^{2+} 및 Co^{2+}와 즉각적으로 반응하여 하기 화학 반응식 (3) 및 (4)에 예시된 바와 같이 $NiHPO_4\ 3H_2O$ 및 $Co(H_2PO_2)_2 nH_2O$ 상을 형성한다. 반응 시간이 계속됨에 따라 이러한 모든 전이금속 인산염 핵이 결합되어 초박형 나노시트(UTNS)에 층을 형성한다.

[0124] $Ni^{2+} + HPO_4^{2-} + 3H_2O \rightarrow NiHPO_4\ 3H_2O$ (3)

[0125] $Co^{2+} + 2(H_2PO^{2-}) + nH_2O \rightarrow Co(H_2PO_2)_2 nH_2O$ (4)

[0127] 이하에서는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 복합재료 전극 및 이를 이용한 하이브리드 슈퍼커패시터의 특성

을 도면을 참조하여 상세히 설명하도록 한다.

[0129] 도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs)의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, field-emission scanning electron microscope) 이미지이다.

[0130] 도 2a에서 좌측 이미지(i)는 저배율 FE-SEM 이미지로, 구리 폼 표면에서 CuNiMo UTNSs의 균일한 성장을 나타낸다. 그림 2a에서 우측 이미지(ii)는 고배율 FE-SEM 이미지로, 구리 폼 표면에 수직으로 성장한 많은 CuNiMo UTNSs를 나타낸다. FE-SEM 이미지를 통해 초박형 나노시트(UTNS)의 두께는 최재 15nm로 측정되었다. 초박형 나노시트(UTNS) 형태는 다수의 전기 활성 부분을 제공함으로써 풍부한 산화 및 환원 반응이 일어나도록 한다. 또한, 각 시트 사이의 나노 스케일 간격은 전해질 이온의 효과적인 확산에 더 유리하다.

[0132] 도 2b는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs)의 EDX(Energy Dispersive X-ray) 스펙트럼이다. 그림 2b를 통해 CoNiMo-9/CF에서 Cu, Ni, Mo 및 O 원소의 존재를 확인할 수 있다.

[0134] 도 2c는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs)의 원소 맵핑 이미지이다. 도 2c를 통해 합성된 초박형 나노시트(UTNS) 형태에서 Cu, Ni, Mo 및 O 원소의 균질한 분포를 추가로 확인할 수 있다.

[0136] 도 2d는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 저배율 및 고배율 FE-SEM 이미지이다. 도 2d에서 좌측 이미지(i)는 CoNiP@CuNiMo-9/CF의 저배율 FE-SEM 이미지를 보여주며, 이는 코발트-니켈 인산염 나노입자층(CoNiP NPL)이 코팅된 후에도 기존의 구리-니켈 몰리브덴산염/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo UTNS) 구조를 나타낸다. FE-SEM 이미지를 이용하여 초박형 나노시트(UTNS)의 두께는 최대 20nm로 측정되었다. 도 2d에서 우측 이미지(ii)는 CoNiP@CuNiMo-9/CF의 고배율 FE-SEM 이미지를 보여주며, 초박형 나노시트의 표면에 CoNiP NPL이 성공적으로 적층된 것을 확인할 수 있다. 적층된 CoNiP NPL은 전기 활성 부위를 추가로 증가시켜 산화 환원 화학을 향상시킨다.

[0138] 도 2e는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 EDX 스펙트럼이다. 도 2e를 통해 Cu, Mo, O 피크 외에 Co, Ni, P 원소가 존재함을 알 수 있고, CoNiP@CuNiMo-9/CF 형성을 확인하였다.

[0140] 도 2f는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 원소 맵핑 이미지이다. 도 2f는 준비된 코어-쉘 구조의 CoNiP@CuNiMo-9/CF에서 Cu, Mo, O, Co, Ni 및 P가 균일하게 분포함을 의미한다.

[0141] 상호 연결된 나노시트의 직접적인 성장은 많은 수의 활성 부위를 제공할 수 있으며, 이로 인해 강력한 산화환원 반응을 일으킬 수 있다. 또한, 구리 폼의 강한 접착력과 상호 연결된 어셈블리를 가진 나노시트의 수직 성장은 전하 저장 및 전달을 위한 전자 "초고속도로"를 제공한다.

[0142] CuNiMo-9/CF 코어 외부에 쉘과 같은 코발트-니켈 인산염(CoNiP) 나노입자로 감싸는 것은 전기화학적 활성 부위와 전해질 이온 침투를 위한 비표면적을 현저히 증가시켜 빠른 패러데이 산화환원 반응 및 이온 전달 속도를 유도한다. 또한 이러한 코어-쉘 구조로 인해 전자는 CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF의 계층적인 나노 구조 내에서 재료의 내부 부분 사이를 신속하고 직접적으로 이동할 수 있게된다.

[0143]

[0144] 도 2g 및 h는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다. 도 2g에서 개방

된 빈 공간(open voids)을 가진 여러 개의 상호 연결된 나노시트들을 볼 수 있다. 도 2h에서 확대된 TEM 이미지는 나노시트의 표면에 코발트-니켈 인산염 나노입자 (CoNiP)가 균일하게 장식된 것을 보여준다. CoNiP 나노입자가 CuNiMo-9/CF 나노시트에 내장됨으로써 추가 활성 부위를 제공할 수 있으며, 이는 전극 재료로써 전반적인 전기화학적 성능을 크게 향상시킨다.

[0146] 도 2i는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM) 이미지이다. 도 2i를 참고하면, hkl 값이 213 및 -220 에 각각 해당하는 0.15nm 및 0.2 nm의 면간 간격을 갖는 격자 무늬를 확인할 수 있다. 도 2i에서 삽입된 영역 전자 회절(SAED) 패턴은 CoNiP 재료의 비정질 거동을 결정하는 밝은 고리를 나타낸다.

[0148] 도 2j는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 EDX 스펙트럼이다. 도 2j를 참고하면, EDX 스펙트럼의 Co, Ni, P, Cu, Mo 및 O 원소의 존재를 통해 CoNiP@CuNiMo-9/CF 합성물의 형성을 확인할 수 있다. CoNiP@CuNiMo-9/CF에서 니켈(Ni) 원소의 증가된 함량은 코발트-니켈 인산염의 적층에 기인할 수 있습니다. 이와 달리 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo) 원소의 함량은 감소하는데, 이는 코어형 CuNiMo-9/CF 재료 위에 쉘형 재료가 코팅되기 때문이다.

[0150] 도 3a는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CuNiMo-9/CF UTNSs) 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs)의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

[0151] 그림 3a에서 아래쪽 그래프는 CuNiMo-9/CF의 XRD 패턴을 나타낸다. XRD 패턴의 회절 피크는 $NiMoO_4 \cdot xH_2O$(스페이드로 표시)와 $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$(클로버로 표시)의 혼합상을 나타낸다. 44.5 ° 및 51.8 ° 에서 얻은 두 개의 깊은 피크는 구리 폼(내부에 C가 있는 원으로 표시) 기판에 기인한다. 다른 회절 피크는 검출되지 않았으며, 이는 합성된 물질의 순도가 양호함을 시사한다.

[0152] 그림 3a에서 위쪽 그래프는 CoNiP@CuNiMo-9/CF의 XRD 패턴을 나타내는데, CuNiMo 재료의 일부 회절 피크는 CoNiP@CuNiMo-9/CF 복합 재료의 XRD 패턴에서 찾을 수 없었다. 이는 CuNiMo UTNS 에 CoNiP 나노층이 조밀하게 코팅되었기 때문일 수 있다. 더욱이, 쉘 구조인 CoNiP 물질의 XRD 피크는 비정질 특성을 나타내는 동일한 XRD 패턴에서도 읽을 수 없는데, 이는 도 2i에서 나타난 SAED 패턴과 일치한다.

[0154] 도 3b는 코발트-니켈 인산염 분말(CoNiP powder)의 X선 회절(XRD) 패턴이다. CoNiP@CuNiMo-9/CF에서 CoNiP의 위상을 확인하기 위해 CuNiMo가 성장한 구리 폼을 추가하지 않고 단독 CoNiP 재료를 준비하고, 얻어진 CoNiP 분말에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 도 3b을 참고하면, 단독 CoNiP 분말의 XRD 패턴에서 회절 피크는 $Co(H_2PO_2)_20.53H_2O$(하트로 표시) 및 $NiHPO_4$ $3H_2O$(다이아몬드로 표시)의 혼합상을 나타낸다.

[0156] 도 4의 모든 전기화학적 측정은 2M 수산화칼륨(KOH) 전해질 용액의 3전극 시스템에서 수행되었다.

[0157] 도 4a는 본 발명의 비교예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-6/구리 폼(CuNiMo-6/CF) 기반 전극, 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 비교예 2에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-12/구리 폼(CuNiMo-12/CF) 기반 전극의 -0.2 내지 0.6V의 전위 범위에서 15mV/s의 일정한 스캔 속도로 기록된 순환전압전류법(CV) 곡선이다. 모든 CV 곡선은 양극 및 음극 스위프(sweep)에서 한 쌍의 뚜렷한 산화환원 피크를 나타내어 모든 전극과 관련된 패러데이 유형 전하 저장 메커니즘을 설명한다. CuNiMo-6/CF 및 CuNiMo-12/CF 전극과 비교하여 CuNiMo-9/CF 전극은 잘 발달된 초박형 나노시트(UTNS) 형태로 인해 높은 피크 전류와 함께 우수한 산화환원 거동을 나타내었다.

[0159] 도 4b는 본 발명의 비교예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-6/구리 폼(CuNiMo-6/CF) 기반 전극, 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 비교예 3에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-12/구리 폼(CuNiMo-12/CF) 기반 전극의 일정한 전류 밀도 5 mA/cm^2에서 기록된 정전류 충전-방전(GCD) 곡선이다. 도 4b를 참고하면, 도 4a의 CV 곡선과 유사하게 CuNiMo-9/CF 전극은 다른 두 전극보다 더 긴 충전 및 방전 시간을 제공하였다.

[0161] 도 4c는 본 발명의 실시예 비교예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-6/구리 폼(CuNiMo-6/CF) 기반 전극, 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 비교예 2에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-12/구리 폼(CuNiMo-12/CF) 기반 전극의 일정한 전류 밀도 5 mA/cm^2에서 비용량(specific capacity) 및 면적용량(areal capacity) 그래프이다. 도 4c를 참고하면, 각 전극의 비용량 및 면적용량은 CuNiMo-6/CF 전극은 144.5 mAh/g 및 289 $\mu Ah/cm^2$, CuNiMo-9/CF 전극은 160.1 mAh/g 및 387.5 $\mu Ah/cm^2$, CuNiMo-12/CF 전극은 107.4 mAh/g 및 247 $\mu Ah/cm^2$로, CuNiMo-9/CF 전극에서 가장 높은 비용량 및 면적용량을 나타내었다.

[0162] 아래의 표 2는 CuNiMo-6/CF, CuNiMo-9/CF 및 CuNiMo-12/CF 전극에서 원소의 원자 백분율을 나타낸다.

표 2

[0164]

Sample name	Cu	Ni	Mo	O
CuNiMo-6/CF	37.92	5.45	2.12	54.61
CuNiMo-9/CF	33.25	10.65	2.93	53.17
CuNiMo-12/CF	54.80	3.0	2.65	39.55

[0165] 표 2를 참고하면, Ni 및 Mo 원소의 함량은 다른 두 전극보다 CuNiMo-9/CF 전극에서 더 높다. Ni 원소는 산화환원 활성이 높고 Mo 원소는 전기 전도도를 향상시키는 것으로 잘 알려져 있다. 따라서, 강화된 산화 환원 화학 및 전기 전도도로 인해 CuNiMo-9/CF 전극은 CuNiMo-6/CF 및 CuNiMo-12/CF 전극보다 더 높은 전기화학적 반응을 보이는 것이다.

[0167] CuNiMo/CF를 합성하는 반응에서 6시간의 반응으로는 나노시트를 완전히 성장시키기에 충분하지 않다. 따라서 CuNiMo-6/CF 전극은 전기화학적 성능을 나타낼 활성 부위가 부족하다. 반면, 합성(성장) 시간을 12시간으로 늘리면 나노시트가 수축하여 덩어리를 형성하고, 마찬가지로 활성 부위가 감소한다. 그 결과 CuNiMo-12/CF를 전극으로 사용 시, 전해질의 확산 속도가 느려지고, 나노시트의 응집으로 인해 구리 폼 기판에 대한 접착력 또한 잃게 된다.

[0169] 도 4d는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 3에 따른 구리-몰리브덴산염-9/구리 폼(CuMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 4에 따른 구리-니켈-9/구리 폼(CuNi-9/CF) 기반 전극 및 베어 구리 폼(Bare CF) 전극의 -0.2 내지 0.6V 의 전위 범위에서 15mV/s의 일정한 스캔 속도로 기록된 CV 곡선이다. 도 4e는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 3에 따른 구리-몰리브덴산염-9/구리 폼(CuMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 4에 따른 구리-니켈-9/구리 폼(CuNi-9/CF) 기반 전극 및 베어 구리 폼(Bare CF) 전극의 일정한 전류 밀도 5 mA/cm^2에서 기록된 GCD 곡선이다.

[0170] 이는 전극의 전기화학적 성능을 비교하기 위한 것으로, 도 4d 및 e에서 CuNiMo-9/CF 전극이 다른 모든 전극과 비교했을 때 가장 지배적인(dominant) CV 응답(response)및 긴 GCD 시간을 나타냈다.

[0172] 도 4f는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 3에 따른 구리-몰리브덴산염-9/구리 폼(CuMo-9/CF) 기반 전극, 비교예 4에 따른 구리-니켈-9/구리 폼(CuNi-9/CF) 기반

전극 및 베어 구리 폼(Bare CF) 전극의 일정한 전류 밀도 5 mA/cm^2에서 비용량 및 면적용량 그래프이다. 그래프 y축의 '면적/비용량(Areal/Specific Capacity)'은 면적용량(Areal Capacity) 혹은 비용량(Specific Capacity)을 의미한다. 막대 그래프의 왼쪽 막대는 비용량, 오른쪽 막대는 면적용량을 나타내었다.

[0173] 도 4f를 참고하면, 각 전극의 비용량 및 면적용량은 베어 구리 폼(Bare CF)이 19.04mAh/g 및 19.04 μAh/cm^2, CuMo-9/CF 전극이 55.2 mAh/g 및 66.2 μAh/cm^2, CuNi-9/CF 전극이 102.5 mAh/g 및 153.7 μAh/cm^2, CuNiMo-6/CF 전극이 160.1 mAh/g 및 387.5 μAh/cm^2으로 나타났다. CuNiMo-9/CF 전극이 가장 높은 비용량 및 면적용량을 갖아 최적의 전극임을 알 수 있다.

[0175] 도 4g는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극의 스캔 속도(scan rate)에 따른 CV 곡선이다.

[0176] 이는 CuNiMo-9/CF 전극에 대한 추가적인 전기화학적 특성을 알아보기 위한 것으로, CuNiMo-9/CF 전극의 CV 측정은 도 4g와 같이 3 mV/s 내지 20mV/s 범위의 다양한 스캔 속도에서 테스트되었다. CV 그래프에서 두 개의 산화 및 환원 피크가 관찰되었으며, CuNiMo-9/CF 전극과 관련된 배터리 특성인 에너지 저장 과정을 나타내는 것이다.

[0178] 도 4h는 본 발명의 실시예 1 에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극의 전류 밀도(current density)에 따른 GCD 곡선이다. GCD 곡선은 5mA/cm^2 내지 25 mA/cm^2의 전류 밀도에서 기록되었다. 높은 전류 밀도에서도 CuNiMo-9/CF 전극은 가장 높은 율속 특성(rate capability) 을 보였다.

[0180] 도 4i는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극의 다양한 전류 밀도에서 비용량 및 면적용량 그래프이다. 5, 7, 10, 15, 20 및 225mA의 전류 밀도에서 CuNiMo-9/CF 전극의 비용량 값은 각각 160.1, 144.9, 128, 107.2, 91.8 및 78.9mAh/g이고, 상기 전류 밀도에서 면적용량 값은 각각 387.5, 350.7, 309.7, 259.52, 222.2 및 191.1μAh/cm^2이다. 도 4i에서 얻은 결과는 CuNiMo-9/CF 전극의 전기화학적 성능이 다른 전극보다 우수함을 보여준다.

[0182] 도 5는 전기화학적 성능을 더욱 향상시키기 위해 CoNiP NPL을 CuNiMo-9/CF 위에 장식하여 형성한 CoNiP@CuNiMo-9/CF 복합 전극을 대상으로 실험을 한 결과이다.

[0183] 도 5a는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 15mV/s의 일정한 스캔 속도에서 CV 곡선이다.

[0184] 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 5mA/cm^2의 일정한 전류밀도에서 GCD 곡선이다.

[0185] 도 5a 및 b를 참고하면, CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극은 CuNiMo-9/CF 전극보다 더 높은 산화환원 전류 응답(response)과 더 긴 충전-방전 시간을 나타낸다. 이와 같이 우수한 전기화학적 성능은 쉘 구조의 CoNiP NPL로 인해 향상된 활성부위의 질량(active mass) 및 향상된 산화환원 반응성으로 인해 나타난다. CuNiMo-9/CF에 이미 존재하는 Cu, Ni 및 Mo 전기 활성 종 외에도 CoNiP의 Co, Ni 및 P 전기 활성 종은 고용량 응답(response)이 가능하도록 산화 환원 화학 반응(redox chemistry)을 더욱 향상시킨다. 더욱이 CoNiP NPL은 전해질 이온의 용이한 확산과 빠른 전자 수송을 가능하게 하는데, 이는 산화환원 가역성과 율속 특성의 개선으로 이어진다.

[0187] 도 5c는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 비용량 및 면적용량 그래프이다. 그래프 y축의 '면적/비용량

(Areal/Specific Capacity)'은 면적용량(Areal Capacity) 혹은 비용량(Specific Capacity)을 의미한다. 막대 그래프의 왼쪽 막대는 비용량, 오른쪽 막대는 면적용량을 나타내었다.

[0188] 이를 참고하면, 코어-쉘형 CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극은 비용량 및 면적용량이 각각 175.3mAh/g 및 666 μAh/cm^2으로 CuNiMo-9/CF 전극보다 더 높은 비용량 및 면적용량 성능을 나타낸다.

[0190] 도 5d는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 스캔 속도(scan rate)에 따른 CV 곡선이다. 스캔 속도는 3 mV/s 내지 20mV/s의 범위에서 측정되었다.

[0191] 도 5e는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 전류 밀도(current density)에 따른 GCD 곡선이다. 전류 밀도는 5mA/cm^2 내지 25 mA/cm^2의 범위에서 측정되었다. 도 5d 및 e에 따르면, CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF 전극이 CuNiMo-9/CF 전극보다 우수한 산화 환원 가역성을 가짐을 알 수 있다.

[0193] 도 5f는 본 발명의 실시예 1에 따른 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼(CuNiMo-9/CF) 기반 전극 및 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 비용량 및 면적용량 그래프이다.

[0194] 도 5f를 참고하면, CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극은 전류 밀도 5mA/cm^2에서 우수한 비용량 및 면적용량을 나타내며 그 값은 각각 175.3mAh/g 및 666 μAh/cm^2인데, 높은 전류밀도(25 mA/cm^2)에서도 비용량 및 면적용량을 각각 86mAh/g 및 327 μAh/cm^2 으로 유지하는 결과를 나타내었다.

[0196] 도 5g는 이전에 발표된 자료와 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 비용량 및 면적용량 비교 그래프이다. 도 5g에 따르면, CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극의 비용량 및 면적용량은 이전에 발표된 여러 자료들보다 높은 값을 갖는 것으로 확인된다.

[0198] 도 5h는 이전에 발표된 자료와 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 사이클 수(cycle number)에 따른 용량 유지율(capacity retention)을 비교한 그래프이다. 도 5h에 도시된 바와 같이, CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극은 2000 사이클 후에도 양호한 용량 유지율(81%)을 나타낸다.

[0200] 도 5i는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 기반 전극의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)이다. 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 시험은 주파수 범위 0.01kHz 내지 100kHz에서 CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극의 사이클링 테스트 전후에 수행되었다. 도 5i에 따르면, 벌크 용액 저항(Rs) 값은 1.2Ω 및 1.3Ω인 것으로 나타났고, 전하이동저항(Rct) 값은 사이클링 시험 전과 후에 각각 3.3과 4.1Ω으로 나타났다.

[0202] 도 5j는 본 발명의 실시예 2에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 전극 재료의 구조적 이점을 보여주는 개략도이다. CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극 재료에서 전술된 전기화학적 특성이 달성되는 원인은 다음과 같다. 먼저, 코어-쉘 구조의 CoNiP@CuNiMo-9/CF에서 전이금속 몰리브데이트 및 전이금속 인산염의 혼합은 각각에 상응하는 산화환원 특성

으로 인해 시너지 효과를 일으키며, 이는 전체 용량의 상승으로 이어진다. 또한, 전도성 기판 위에 직접 성장하는 활물질은 비전도성 바인더를 제거하여 전하 이동 속도를 향상시킨다. 마지막으로, 구조적으로 상호 연결된 초박형 나노시트는 수많은 활성 부분을 제공할 수 있으며, 이는 전기화학 반응의 향상으로 이어진다.

[0204] 도 6a는 본 발명의 실시예 3에 따른 코발트-니켈 인산염 나노입자 층이 적층된 구리-니켈 몰리브덴산염-9/구리 폼 초박형 나노시트(CoNiP NPL@CuNiMo-9/CF UTNSs) 및 활성탄 코팅된 니켈 폼(AC/NF)을 각각 양극 및 음극으로 사용하는 하이브리드 슈퍼커패시터 장치의 구성을 도식화한 것이며, CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극의 실용성을 시험하기 위하여 상기 장치를 제작하였다. 도 6a를 참고하면, 여과지(1ter paper)를 분리막(separator)으로 사용하여 양극과 음극을 분리하고, 수성 전해질로 2M KOH를 사용했다. 본 발명에서 사용된 하이브리드 슈퍼커패시터는 하이브리드 셀이라고도 칭한다.

[0206] 도 6b, c 및 d는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 전위에 따른 CV 곡선, GCD 곡선 및 스캔 속도 따른 CV 곡선을 각각 나타낸 것이다.

[0207] 도 6b, c를 참고하면, 하이브리드 슈퍼커패시터의 작동 전압 범위를 검증하기 위해 CV 및 GCD 테스트는 일정한 스캔 속도(30mV/s) 및 일정한 전류 밀도(20 mA/cm^2)에서 수행되었고, 하이브리드 슈퍼커패시터의 최적 작동 전압 범위는 0.0V 내지 1.7V로 측정되었다.

[0208] 도 6d에 따르면, 하이브리드 슈퍼커패시터의 CV 곡선은 10 mV/s 내지 100 mV/s 범위의 다양한 스캔 속도에서 기록되었다. 저전압 및 고전압 범위에서 관찰된 직사각형 모양과 산화환원 피크는 각각 두 전극의 전하 균형이 잘 잡힌 것을 나타낸다.

[0210] 도 6e는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 전류 밀도에 따른 GCD 곡선을 나타낸 것이다. GCD 곡선은 상기 CV 곡선의 결과를 뒷받침한다.

[0212] 도 6f는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 비용량 및 면적용량을 나타낸 것이다. 도면을 참고하면, 하이브리드 슈퍼커패시터는 15, 20, 25, 35, 40, 60 및 70 mA/cm^2의 전류 밀도에서 46.3, 44.9, 43.7, 42.6, 41.4, 40.5, 38.7, 37.1 및 35.8mAh/g 의 우수한 비용량 값을 나타내고, 동일한 전류 밀도에서 1.23, 1.19, 1.15, 1.10, 1.09, 1.07, 1.0, 0.94 및 0.89mAh/cm^2의 면적용량을 나타낸다.

[0213] 하이브리드 슈퍼커패시터의 용량은 전류밀도가 증가함에 따라 점차 감소하는데, 이는 전극재료 고유의 저항과 높은 전류밀도에서 패러데이 과정(Faradaicprocess)이 없기 때문이다. 그러나 슈퍼커패시터는 전류밀도 70mA/cm^2에서도 초기 용량 값의 77.5%를 유지하며 우수한 율속 특성(속도 성능)을 나타낸다.

[0215] 도 6g는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 라곤 플롯(Ragone Plot)을 나타낸 것이다. 도 6g를 참고하면, 비(면적) 전력 밀도가 470.8W/kg (13.37mW/cm^2)일 때, 비(면적) 에너지는 38.2Wh/g (1.09mWh/cm^2)의 높은 값을 나타낸다. 70mA/cm^2의 높은 전류밀도에서 하이브리드 슈퍼커패시터는 높은 비(면적) 전력밀도인 2327.5W/kg (66.56mW/cm^2)에서 26.6Wh/kg (0.76mW/cm^2)의 비(면적) 에너지를 유지하여, 우수한 전기화학적 성능을 나타내었다.

[0217] 도 6h는 본 발명의 실시예 3에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터의 사이클 수에 따른 용량 유지율을 나타낸 것이다. 사이클링 안정성은 하이브리드 슈퍼커패시터의 실제 적용에서 중요한 역할을 한다.

[0218] 도 6h에 따르면, 하이브리드 슈퍼커패시터의 내구성은 3000 사이클(주기)에 걸쳐 50mA/cm^2의 고전류 밀도에서 시험하였으며, 정전 용량은 3000 사이클 후에도 초기 정전 용량 값의 12.3%만 감소하여 양호한 순환 능력을 나

타낸다. 용량이 점진적으로 감소하는 이유는 최대 3000 사이클까지의 지속적인 사이클링 과정에서 알칼리성 전해질 용액에 의한 초박형 나노시트(UTNS) 및 나노입자층(NPL)의 열화(deterioration) 때문일 수 있다.

[0220] 한편, 사이클링 공정은 전해질 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션 (intercalation/de-intercalation), 전기화학 반응 및 전하 이동 과정이 훨씬 더 빠른 50 mA/cm^2의 더 높은 전류 밀도에서 수행되었다. 따라서 활성 물질은 산화 환원 반응에 참여할 시간이 충분하지 않을 수 있다. 그 결과, 용량 유지율이 점차 감소했지만 3000 사이클에서 여전히 87.7%를 유지할 수 있었다.

[0222] 조립된 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 이용하여 다양한 전자 부품을 구동함으로써 실시간 적용 가능성을 검증하기 위한 시험을 진행하였다. 도 7a는 단일 하이브리드 슈퍼커패시터 장치의 사진이다.

[0223] 도 7b 및 c는 단일 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 이용하여 디지털 타이머에 전력을 공급하는 사진이다. 디지털 타이머의 디스플레이는 도 7c에 표시된 것처럼 단일 하이브리드 슈퍼커패시터 장치에 의해 최대 1시간 동안 빛났다.

[0225] 또한, 전압 창(voltage window)을 확장하기 위해 두 개의 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 직렬로 연결하고 다른 전자 부품에 전원을 공급하는 데 사용했다. 도 7d는 직렬 연결된 두 개의 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 이용하여 블루, 옐로우, 핑크(BYP) LED에 전력을 공급하는 사진이다. 직렬 연결된 하이브리드 슈퍼커패시터 장치는 최대 35분 동안 BYP LED에 전원을 공급할 수 있었다.

[0226] 도 7e는 직렬 연결된 두 개의 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 이용하여 디지털 스포츠 시계에 전력을 공급하는 사진이다. 디지털 스포츠 시계의 표시된 시각이 1:00일부터 하이브리드 슈퍼커패시터 장치를 구동하였으며, 표시된 시각이 2:00까지 작동하여, 2개의 하이브리드 슈퍼커패시터 장치로 최대 2시간 동안 구동되는 것을 확인할 수 있다.

[0228] 본 발명에 따라 제조되는 코어-쉘 구조의 CoNiP@CuNiMo-9/CF는 구리 폼_기판에 활물질을 직접 성장시키므로 전도성 첨가제 및 비전도성 바인더를 사용하지 않아도 된다. 초박형 나노입자(UTNS) 형태의 CuNiMo-9/CF 전극은 넓은 표면적을 제공하고, 초박형 나노입자 간의 개방된 나노 갭(open-nano gaps)은 전해질 이온의 쉬운 확산을 가능하게 한다. 그 결과 CuNiMo-9/CF는 다른 성장 시간에서 준비된 동일한 CuNiMo 기반 전극(CuNiMo-6/CF, CuNiMo-12/CF)뿐만 아니라 CuNi-9/CF 및 CuMo-9/CF 전극보다 높은 비용량 및 면적용량을 나타낸다.

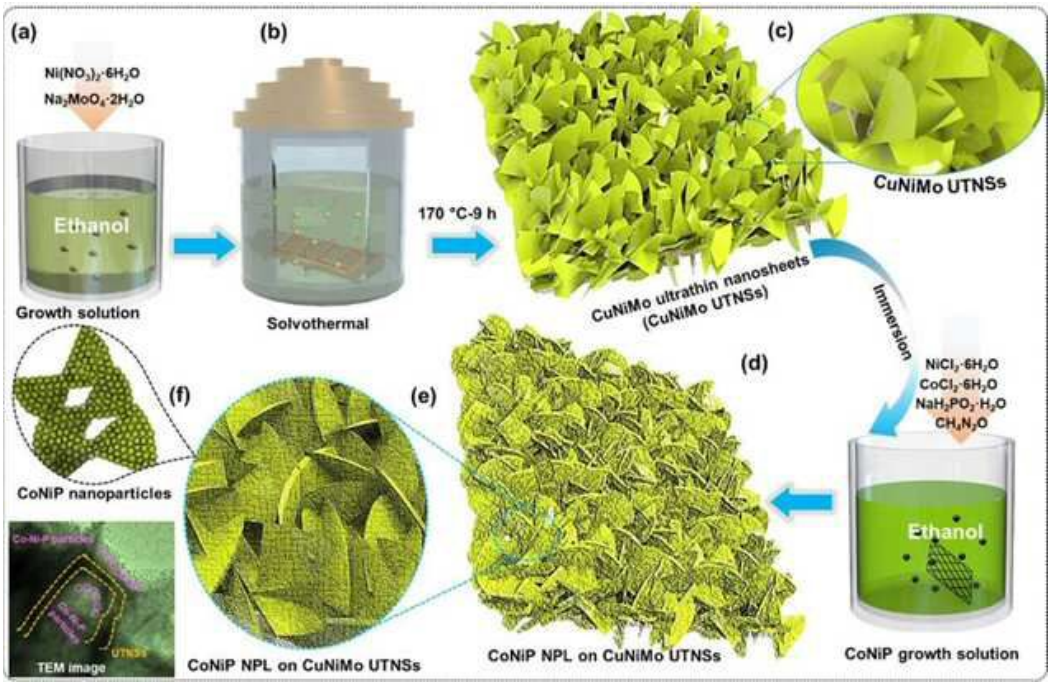
[0229] 또한, CuNiMo-9/CF UTNS는 표면에 CoNiP NPL을 장식하여 용량 성능을 향상시켰다. 그 결과, CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극은 CuNiMo-9/CF 전극에 비해 우수한 비용량 및 면적용량을 나타낸다. 코어-쉘 구조(CoNiP@CuNiMo-9/CF)의 전기화학적 특성의 향상은 코어 구조(CuNiMo-9/CF) 및 쉘 구조(CoNiP)의 상호작용으로 인한 산화환원 화학반응의 상승효과에 기인할 수 있다.

[0230] CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극은 2000 사이클 후에도 81%의 용량 유지로 우수한 사이클 안정성을 보였고, CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극 및 활성탄 전극으로 조립된 하이브리드 슈퍼커패시터는 높은 비용량, 면적용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도를 나타낸다. 또한, 하이브리드 슈퍼커패시터는 3000 사이클 후 초기 정전 용량(capacitance)의 손실이 12.3%에 불과하여 양호한 사이클링 안정성을 보여주었다. 마지막으로 CoNiP@CuNiMo-9/CF 전극을 이용한 하이브리드 슈퍼커패시터로 다양한 전자 제품에 성공적으로 전원을 공급하여 하이브리드 슈퍼커패시터의 실용성을 검증하였다.

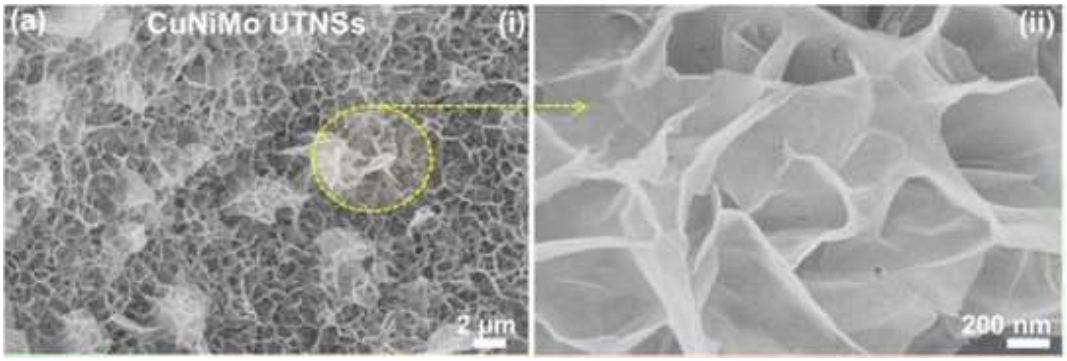
[0232] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

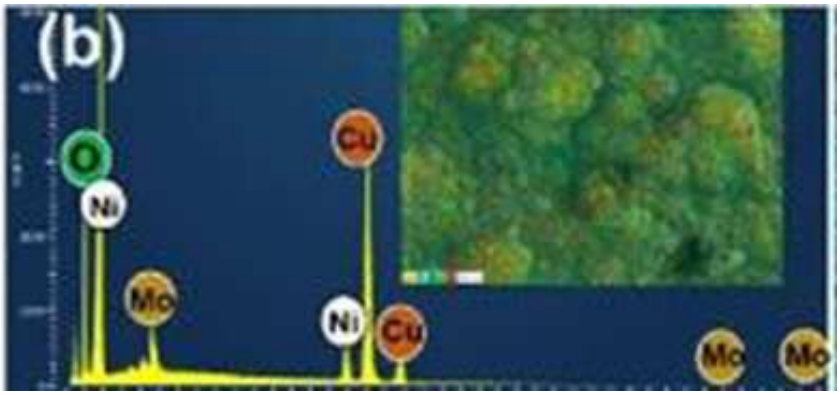
도면1



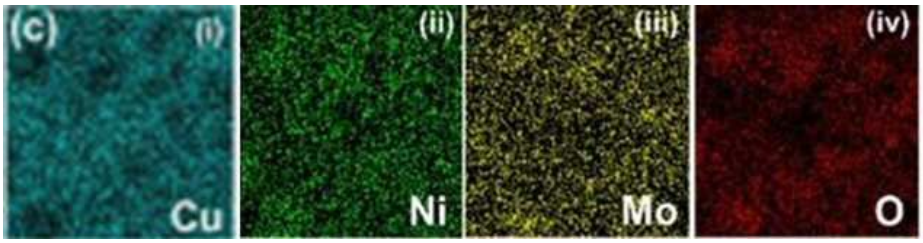
도면2a



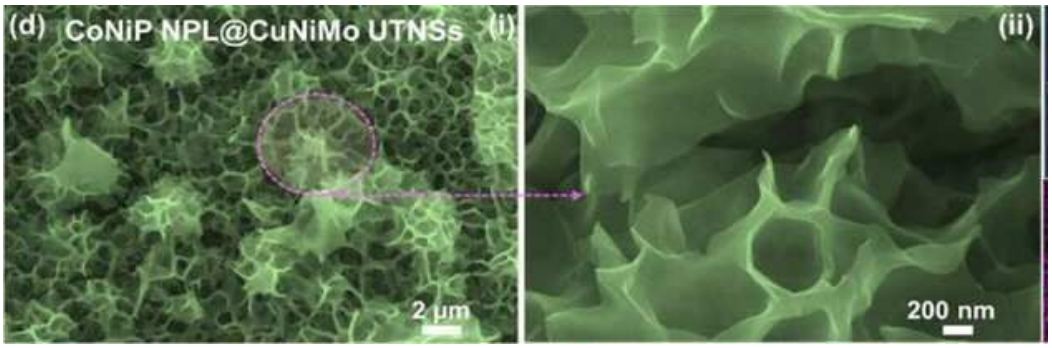
도면2b



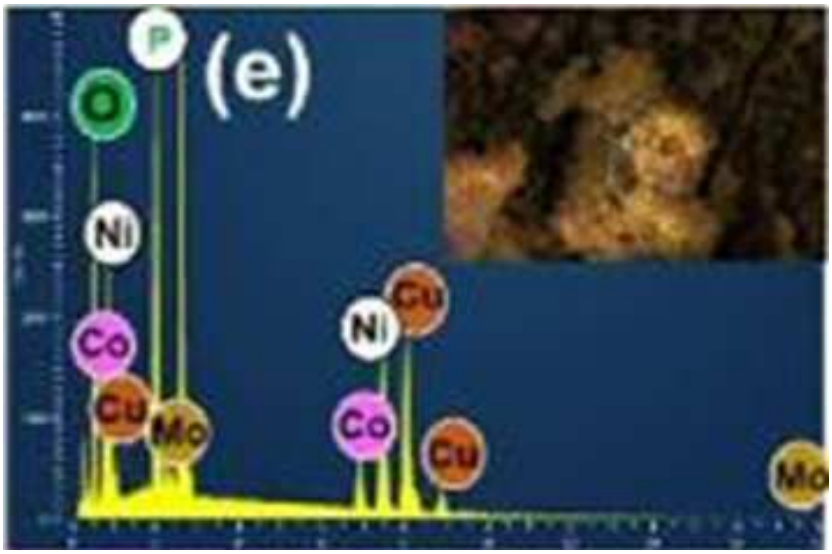
도면2c



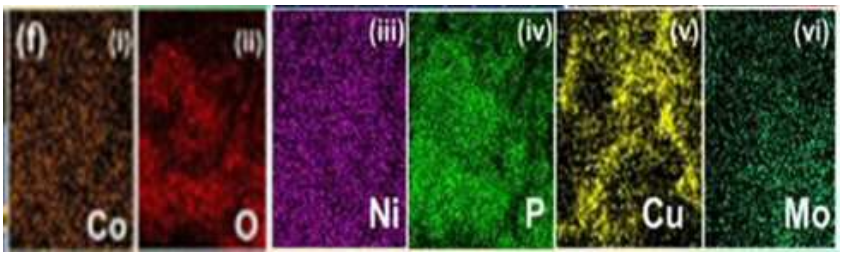
도면2d



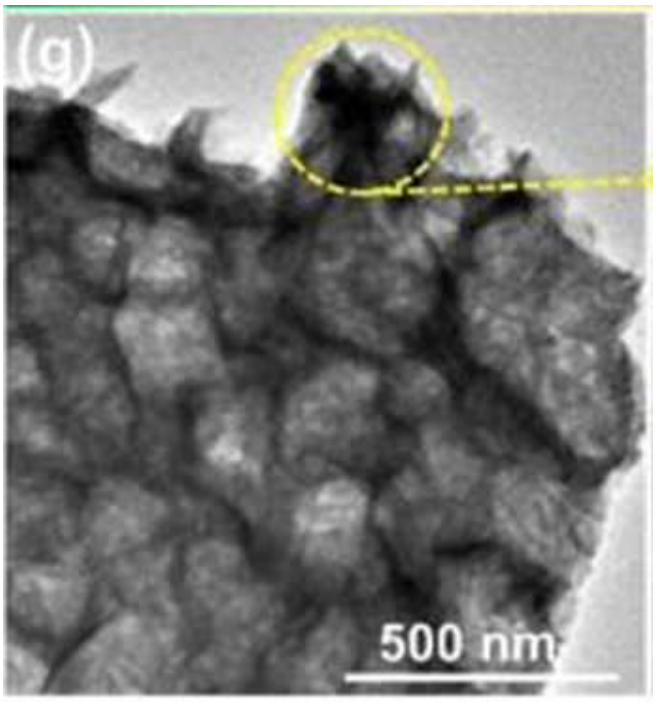
도면2e



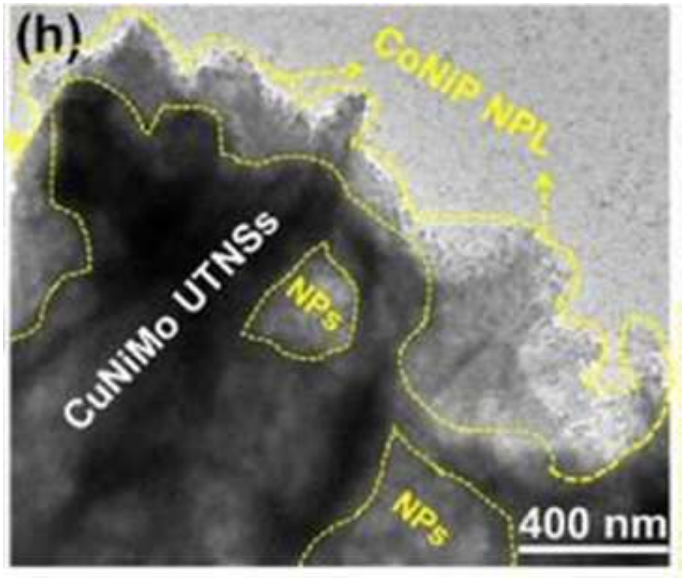
도면2f



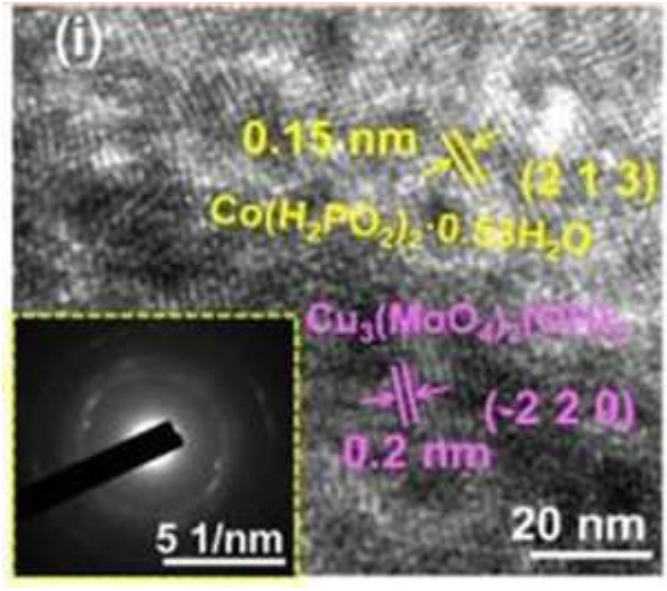
도면2g



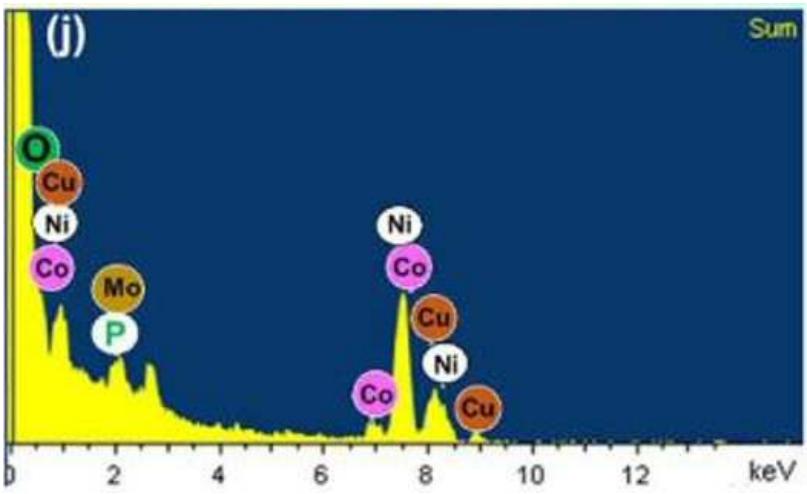
도면2h



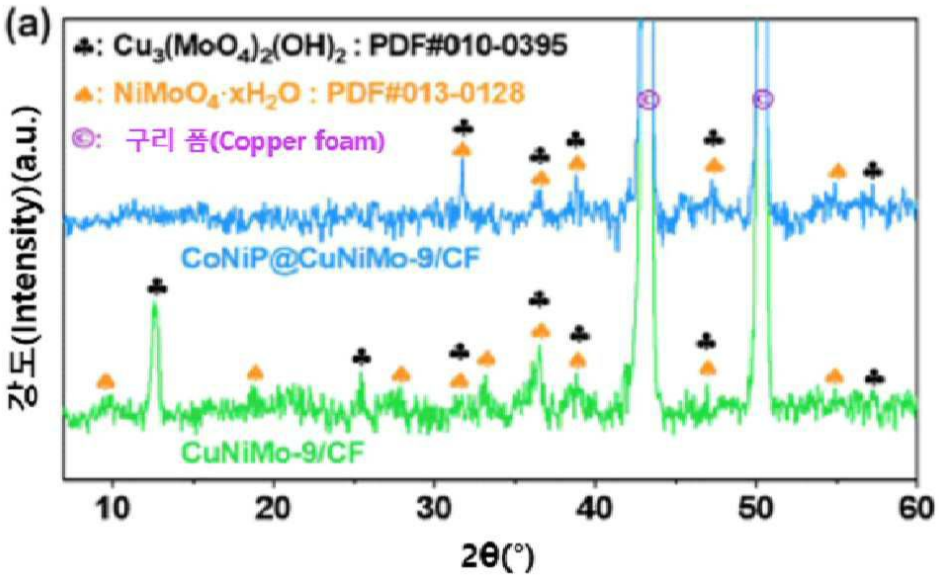
도면2i


(i)
0.15 nm
(2 1 3)
Co(H2PO2)2·0.5H2O
Cu3(MoO4)2(OH)2
(-2 2 0)
0.2 nm
5 1/nm
20 nm

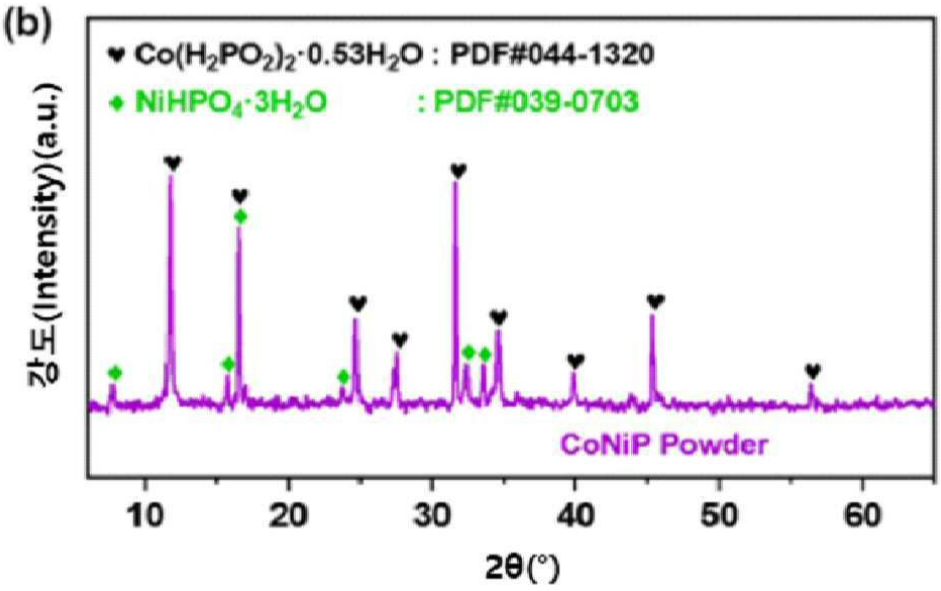
도면2j


(j)
Sum
O
Cu
Ni
Co
Mo
P
Ni
Co
Cu
Ni
Co
Cu
0
2
4
6
8
10
12
keV

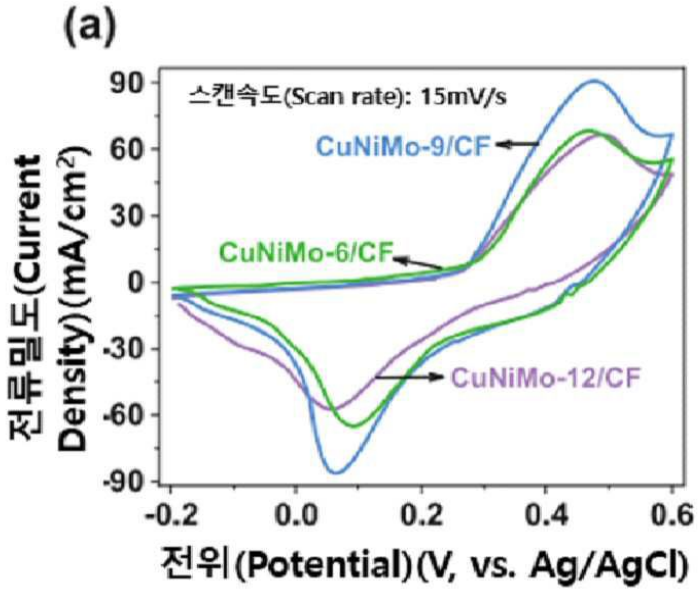
도면3a


(a)
♣: Cu3(MoO4)2(OH)2 : PDF#010-0395
▲: NiMoO4·xH2O : PDF#013-0128
◎: 구리 폼(Copper foam)
CoNiP@CuNiMo-9/CF
CuNiMo-9/CF
강도(Intensity)(a.u.)
10
20
30
40
50
60
2θ(°)

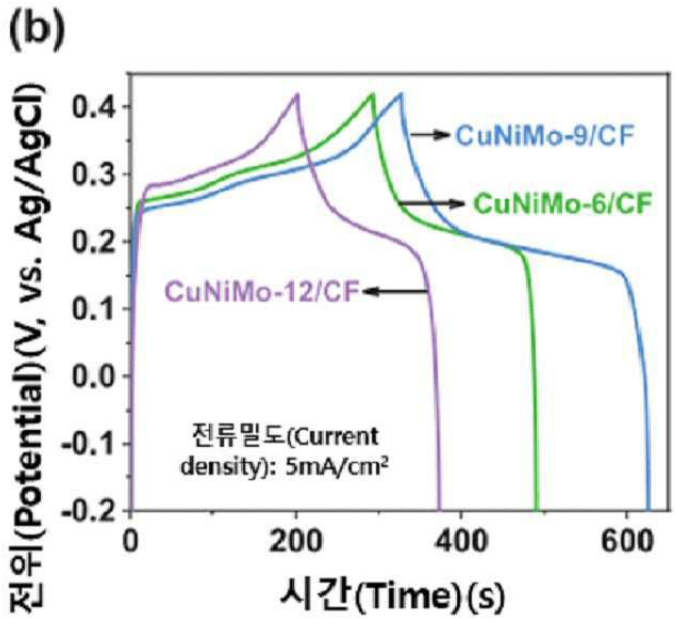
도면3b


(b)
♥ Co(H2PO2)2·0.53H2O : PDF#044-1320
♦ NiHPO4·3H2O : PDF#039-0703
CoNiP Powder
강도(Intensity)(a.u.)
10
20
30
40
50
60
2θ(°)

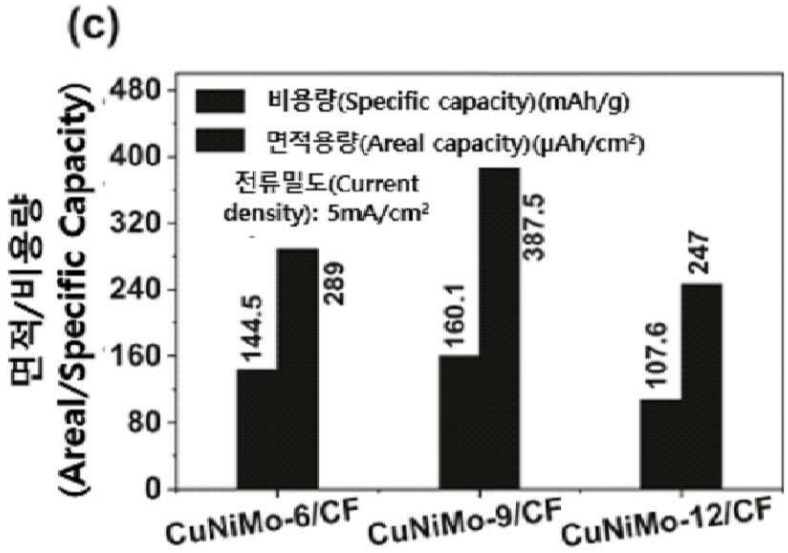
도면4a


(a)
스캔속도(Scan rate): 15mV/s
CuNiMo-9/CF
CuNiMo-6/CF
CuNiMo-12/CF
전류밀도(Current Density)(mA/cm²)
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)
90
60
30
0
-30
-60
-90
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6

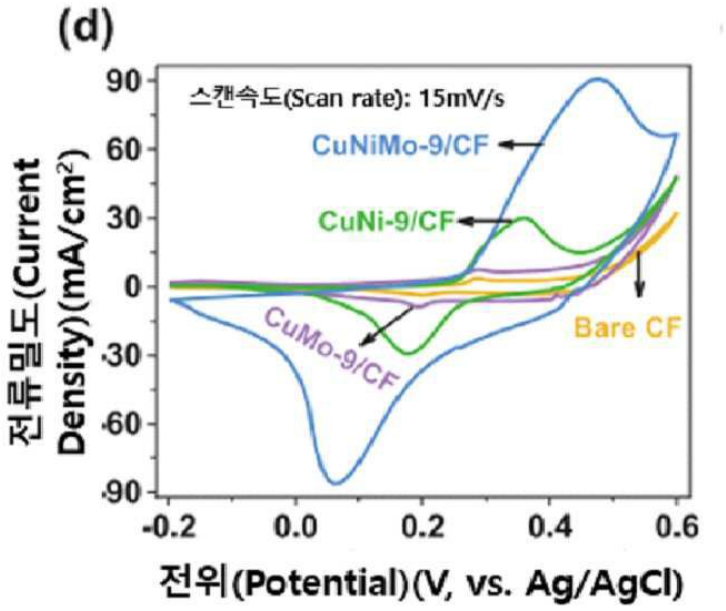
도면4b


(b)
CuNiMo-9/CF
CuNiMo-6/CF
CuNiMo-12/CF
전류밀도(Current density): 5mA/cm²
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)
시간(Time)(s)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
0
200
400
600

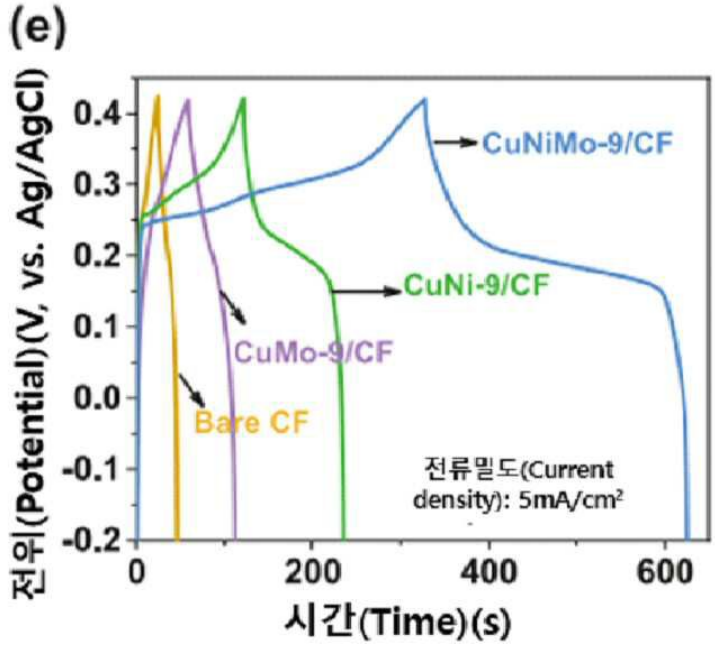
도면4c


(c)
비용량(Specific capacity)(mAh/g)
면적용량(Areal capacity)(μAh/cm²)
전류밀도(Current density): 5mA/cm²
면적/비용량 (Areal/Specific Capacity)
480
400
320
240
160
80
0
144.5
289
160.1
387.5
107.6
247
CuNiMo-6/CF
CuNiMo-9/CF
CuNiMo-12/CF

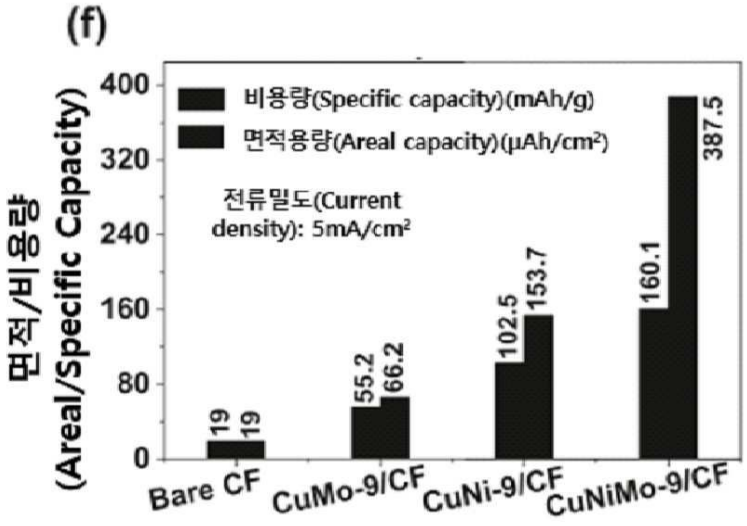
도면4d


(d)
스캔속도(Scan rate): 15mV/s
CuNiMo-9/CF
CuNi-9/CF
CuMo-9/CF
Bare CF
전류밀도(Current Density)(mA/cm²)
90
60
30
0
-30
-60
-90
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)

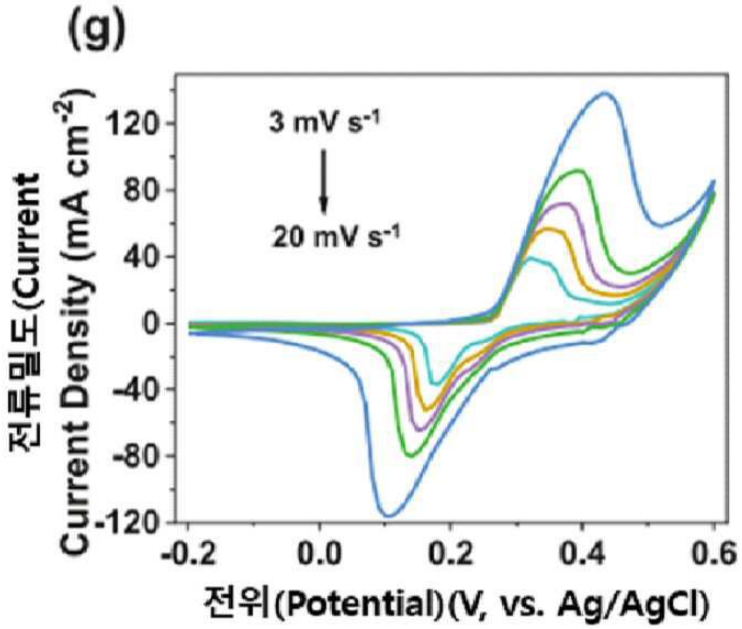
도면4e


(e)
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
0
200
400
600
시간(Time)(s)
CuNiMo-9/CF
CuNi-9/CF
CuMo-9/CF
Bare CF
전류밀도(Current density): 5mA/cm²

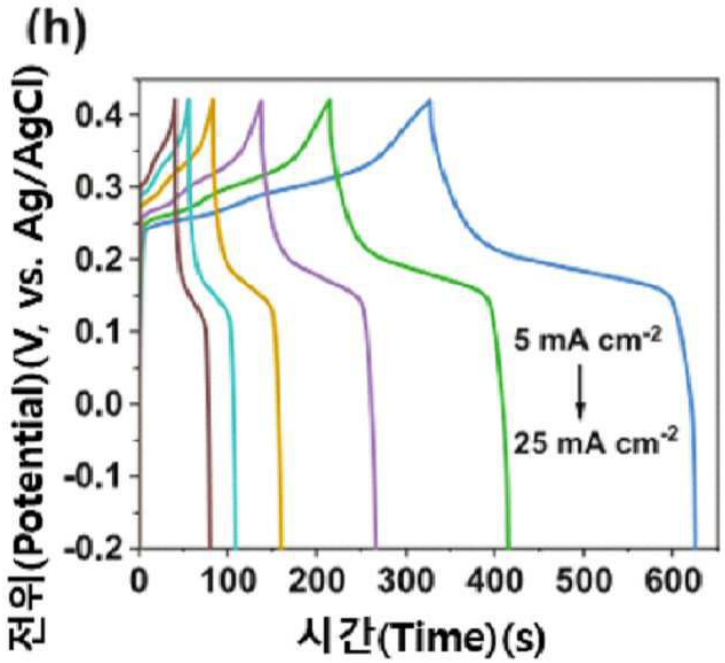
도면4f


(f)
면적/비용량 (Areal/Specific Capacity)
400
320
240
160
80
0
비용량(Specific capacity)(mAh/g)
면적용량(Areal capacity)(μAh/cm²)
전류밀도(Current density): 5mA/cm²
19
19
55.2
66.2
102.5
153.7
160.1
387.5
Bare CF
CuMo-9/CF
CuNi-9/CF
CuNiMo-9/CF

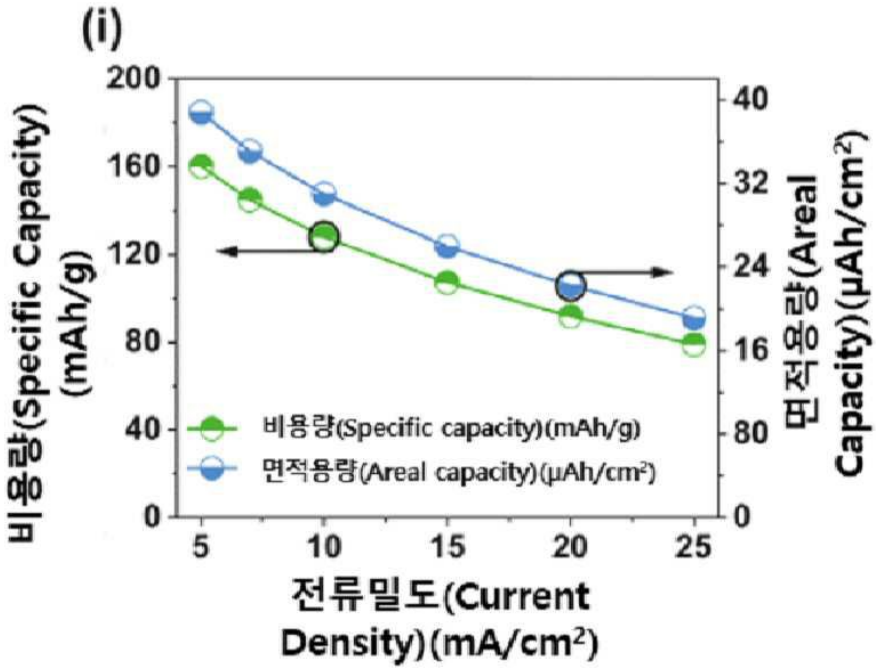
도면4g


(g)
3 mV s-1
20 mV s-1
120
80
40
0
-40
-80
-120
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
전류밀도(Current Density (mA cm-2)
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)

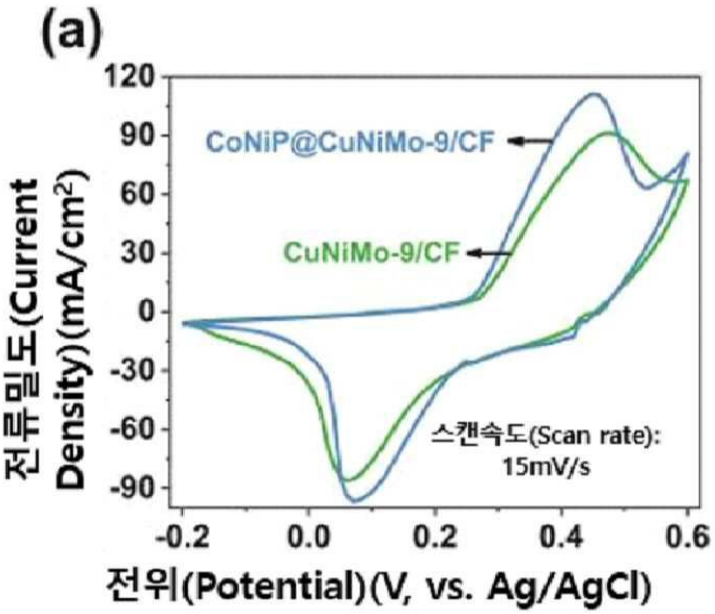
도면4h


(h)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
0
100
200
300
400
500
600
5 mA cm-2
25 mA cm-2
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)
시간(Time)(s)

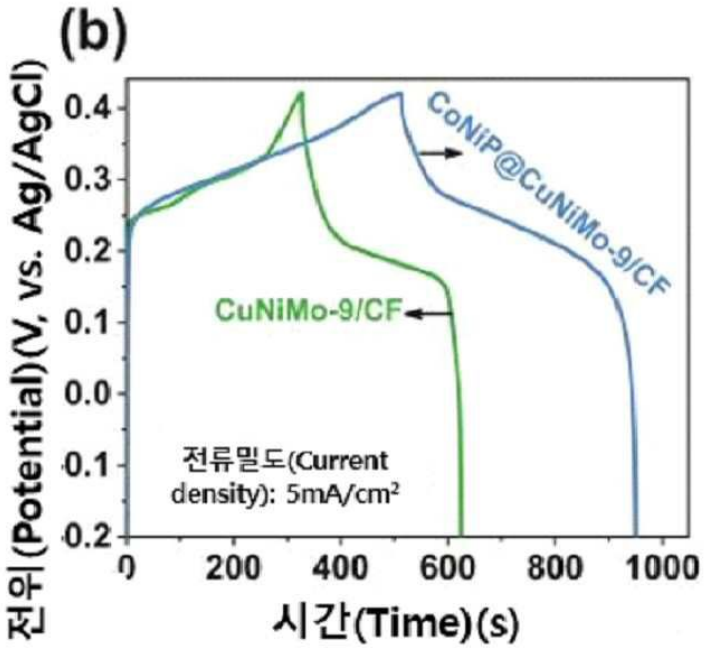
도면4i


(i)
비용량(Specific Capacity) (mAh/g)
면적용량(Areal Capacity)(μAh/cm²)
비용량(Specific capacity)(mAh/g)
면적용량(Areal capacity)(μAh/cm²)
전류밀도(Current Density)(mA/cm²)

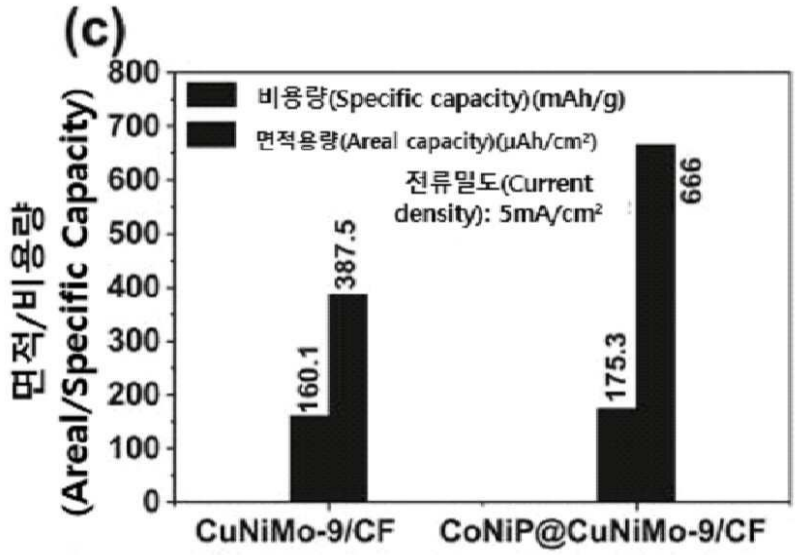
도면5a


(a)
CoNiP@CuNiMo-9/CF
CuNiMo-9/CF
스캔속도(Scan rate): 15mV/s
전류밀도(Current Density)(mA/cm²)
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)

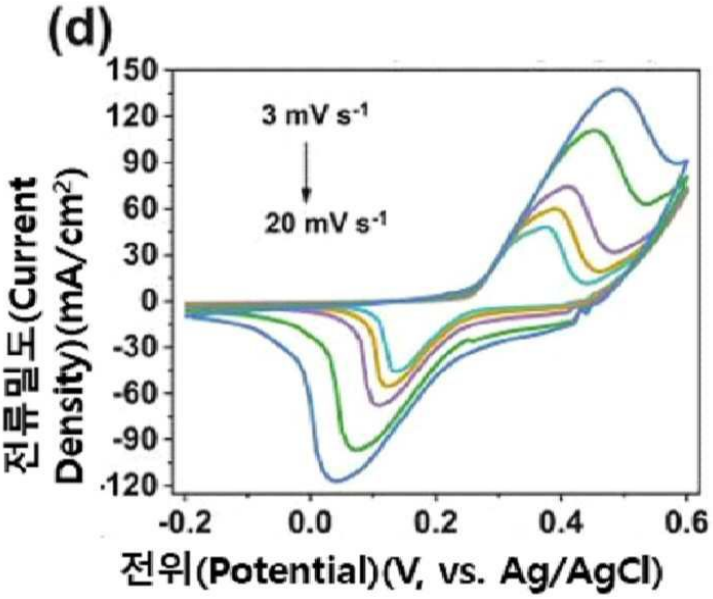
도면5b


(b)
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0.1
0.2
0
200
400
600
800
1000
시간(Time)(s)
CoNiP@CuNiMo-9/CF
CuNiMo-9/CF
전류밀도(Current density): 5mA/cm²

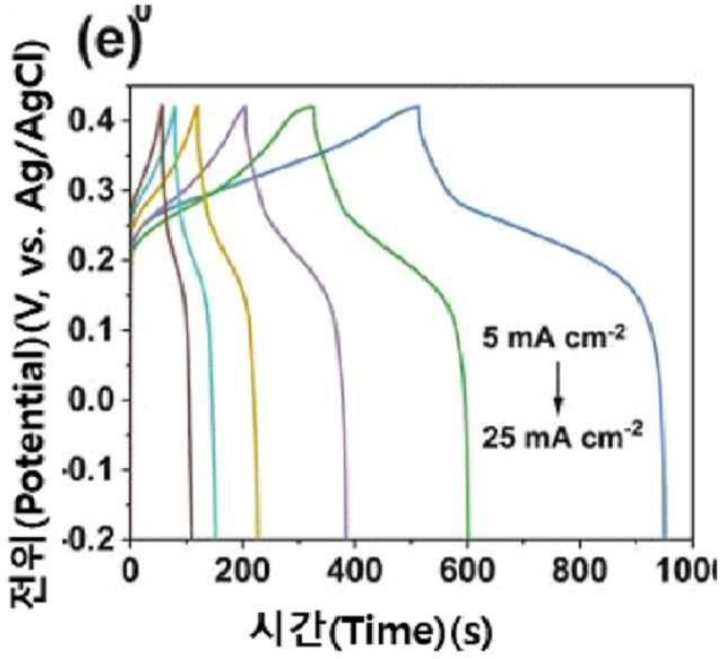
도면5c


(c)
면적/비용량 (Areal/Specific Capacity)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
비용량(Specific capacity)(mAh/g)
면적용량(Areal capacity)(μAh/cm²)
전류밀도(Current density): 5mA/cm²
160.1
387.5
175.3
666
CuNiMo-9/CF
CoNiP@CuNiMo-9/CF

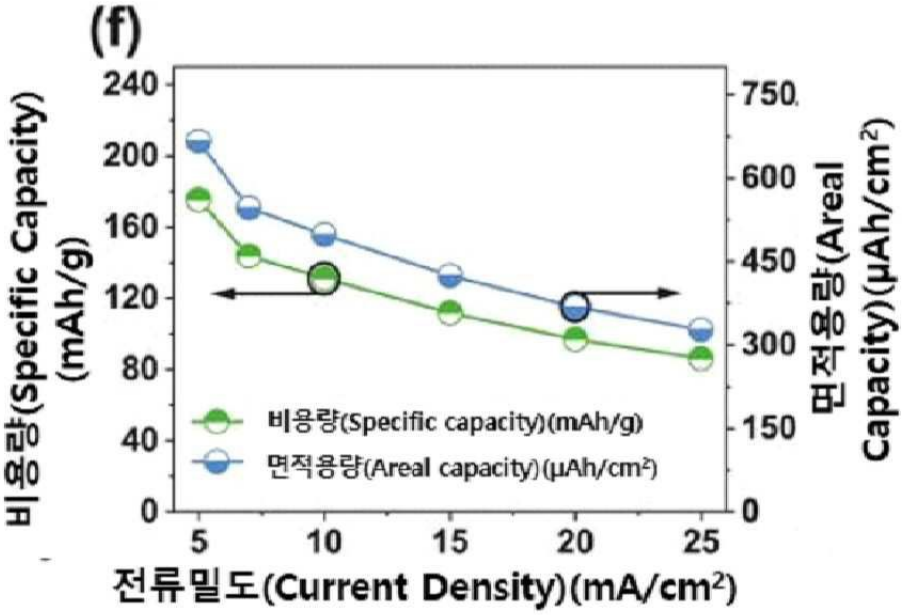
도면5d


(d)
3 mV s-1
20 mV s-1
전류밀도(Current Density)(mA/cm2)
150
120
90
60
30
0
-30
-60
-90
-120
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)

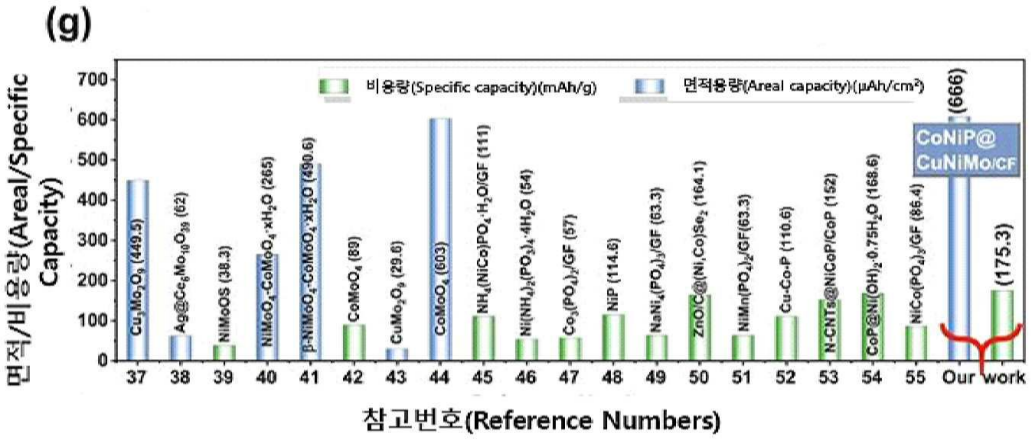
도면5e


(e)
5 mA cm-2
25 mA cm-2
전위(Potential)(V, vs. Ag/AgCl)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
0
200
400
600
800
시간(Time)(s)

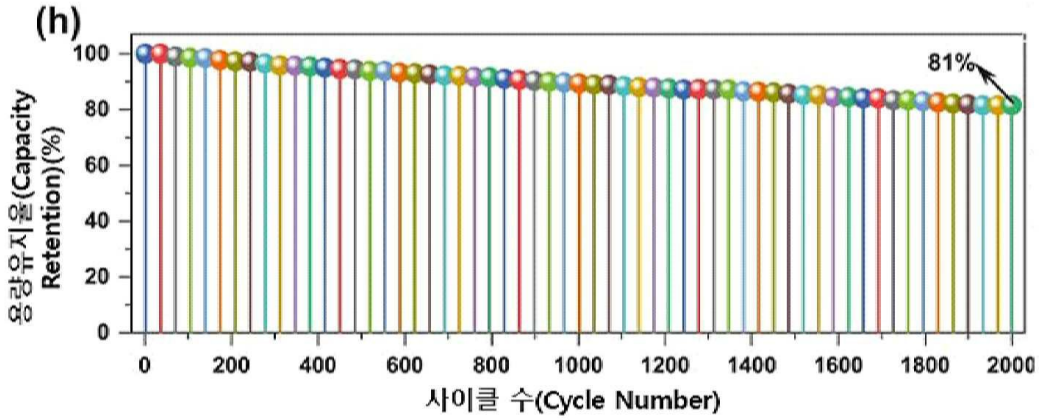
도면5f



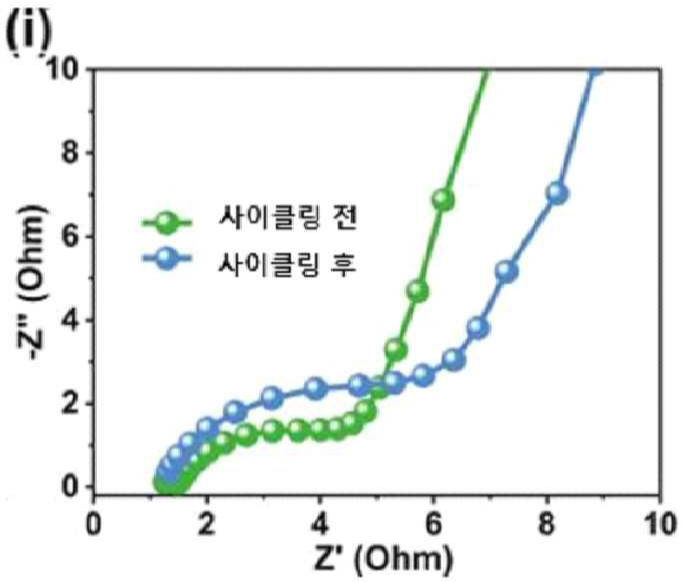
도면5g



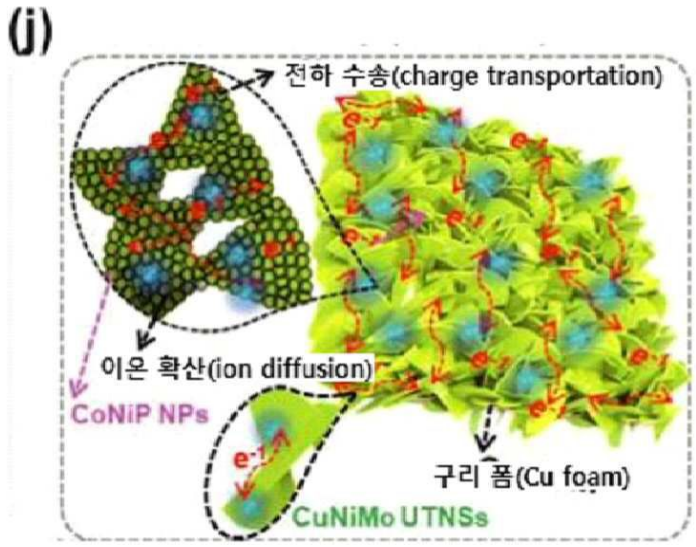
도면5h



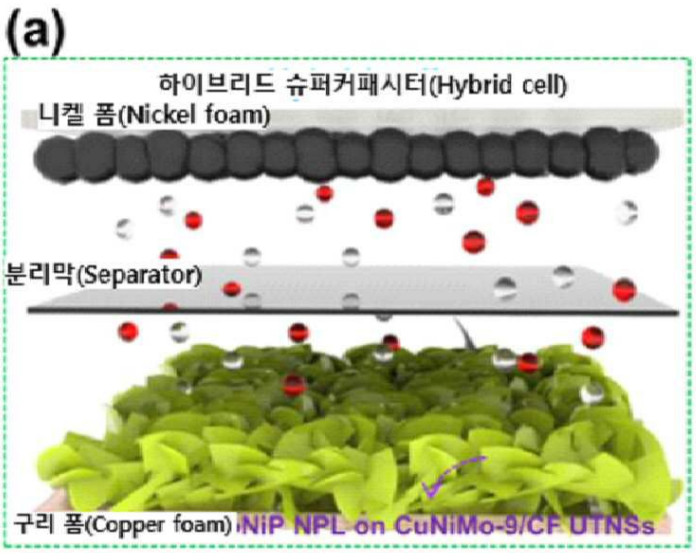
도면5i


(i)
-Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
사이클링 전
사이클링 후
0
2
4
6
8
10

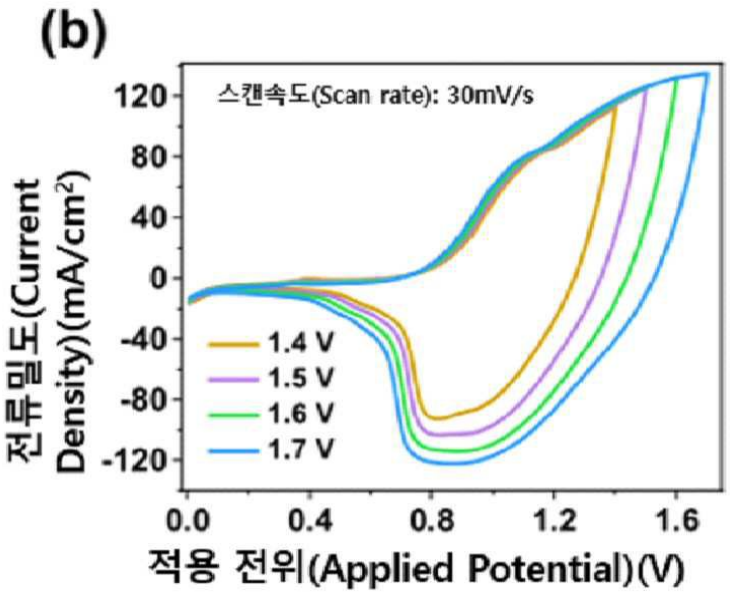
도면5j


(j)
전하 수송(charge transportation)
이온 확산(ion diffusion)
CoNiP NPs
구리 폼(Cu foam)
CuNiMo UTNSs

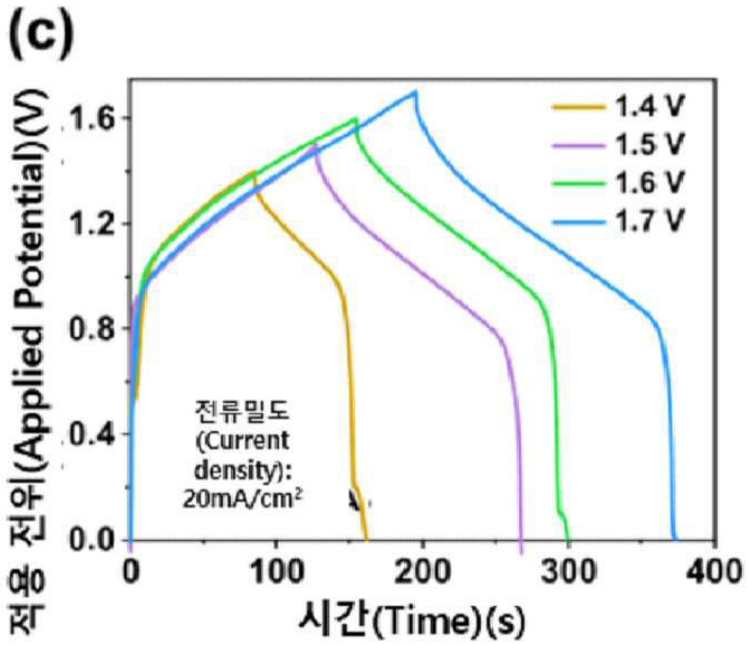
도면6a


(a)
하이브리드 슈퍼커패시터(Hybrid cell)
니켈 폼(Nickel foam)
분리막(Separator)
구리 폼(Copper foam)
NiP NPL on CuNiMo-9/CF UTNSs

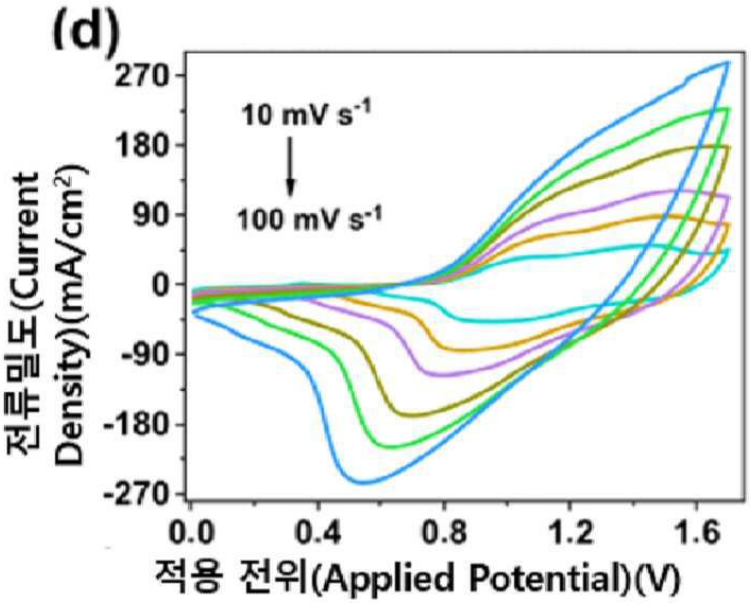
도면6b


(b)
스캔속도(Scan rate): 30mV/s
120
80
40
0
-40
-80
-120
1.4 V
1.5 V
1.6 V
1.7 V
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
전류밀도(Current Density)(mA/cm²)
적용 전위(Applied Potential)(V)

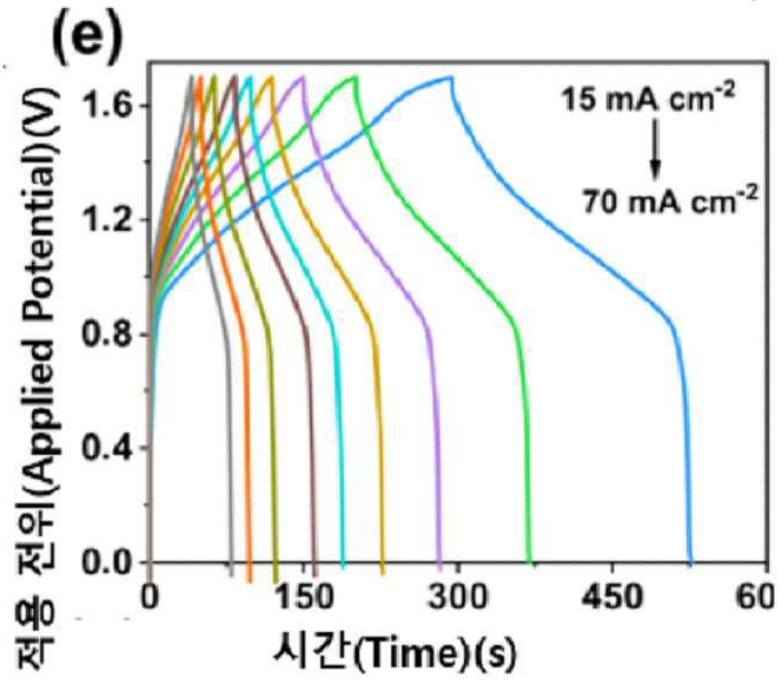
도면6c


(c)
1.4 V
1.5 V
1.6 V
1.7 V
전류밀도
(Current
density):
20mA/cm²
적용 전위(Applied Potential)(V)
시간(Time)(s)
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
0
100
200
300
400

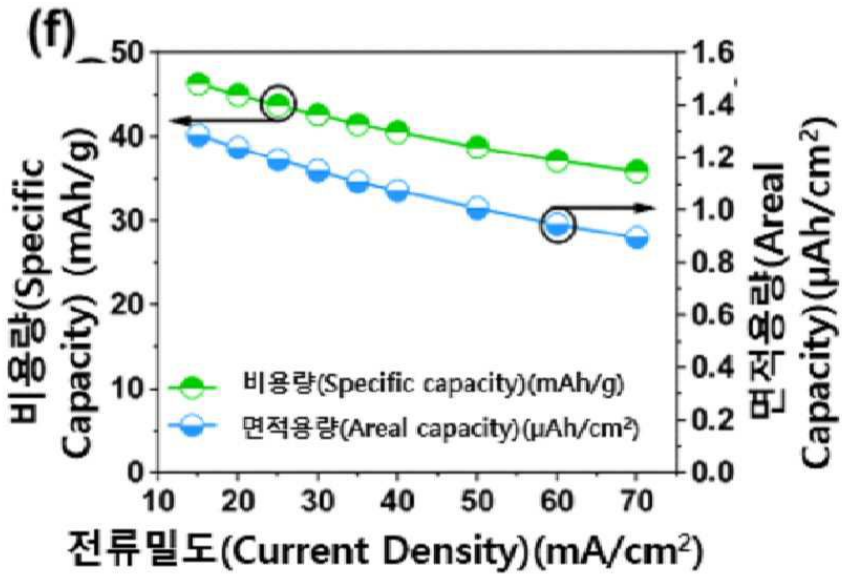
도면6d


(d)
10 mV s⁻¹
100 mV s⁻¹
전류밀도(Current
Density)(mA/cm²)
적용 전위(Applied Potential)(V)
270
180
90
0
-90
-180
-270
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6

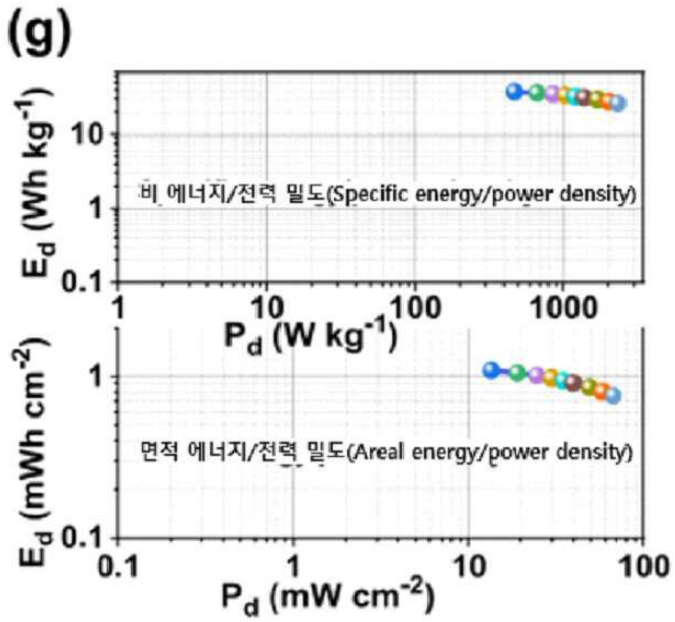
도면6e


(e)
15 mA cm-2
70 mA cm-2
적용 전위(Applied Potential)(V)
시간(Time)(s)
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
0
150
300
450
60

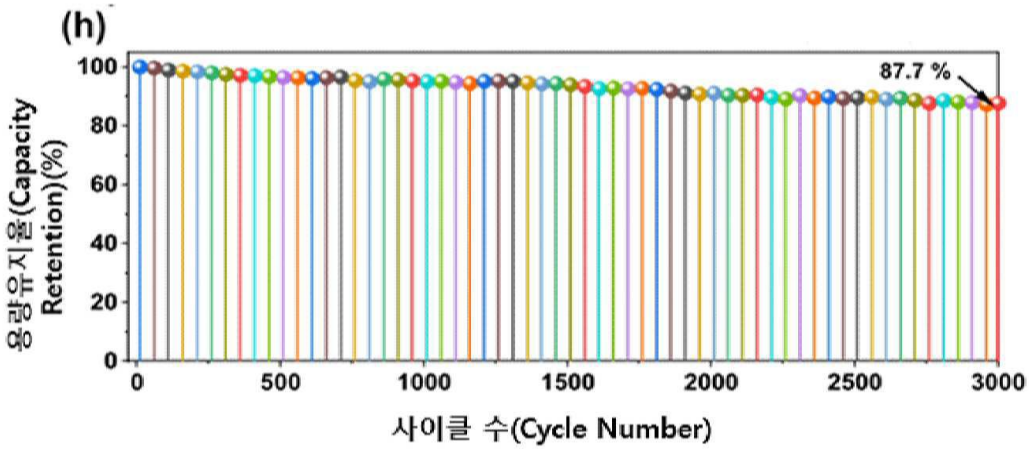
도면6f


(f)
비용량(Specific Capacity) (mAh/g)
면적용량(Areal Capacity)(μAh/cm²)
비용량(Specific capacity)(mAh/g)
면적용량(Areal capacity)(μAh/cm²)
전류밀도(Current Density)(mA/cm²)
0
10
20
30
40
50
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
10
20
30
40
50
60
70

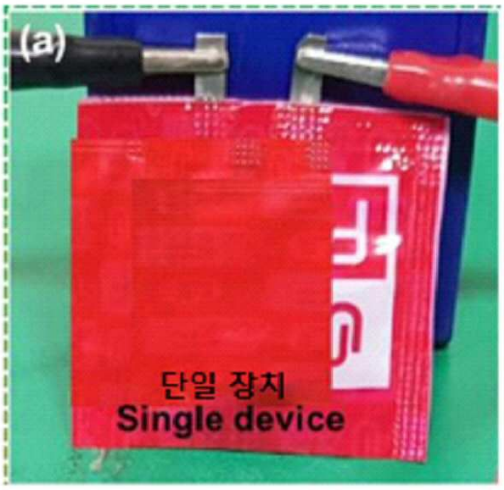
도면6g


(g)
E_d (Wh kg^{-1})
10
1
0.1
비 에너지/전력 밀도(Specific energy/power density)
1
10
100
1000
P_d (W kg^{-1})
E_d (mWh cm^{-2})
1
0.1
면적 에너지/전력 밀도(Areal energy/power density)
0.1
1
10
100
P_d (mW cm^{-2})

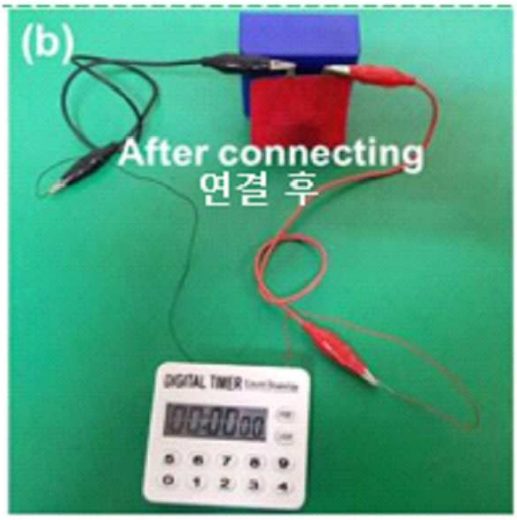
도면6h


(h)
87.7 %
용량유지율(Capacity Retention)(%)
100
80
60
40
20
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
사이클 수(Cycle Number)

도면7a



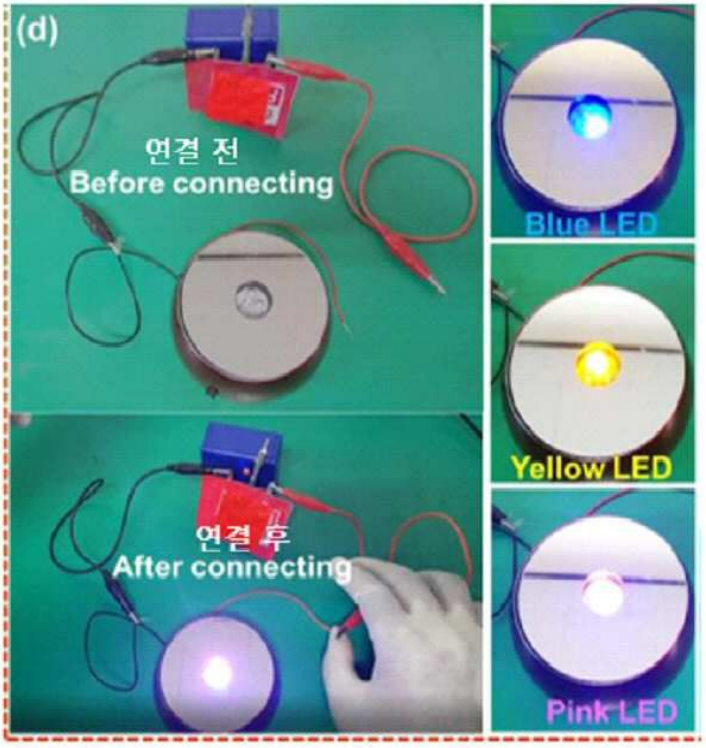
도면7b



도면7c


(c)
DIGITAL TIMER
00:10
DIGITAL TIMER

도면7d


(d)
연결 전
Before connecting
연결 후
After connecting
Blue LED
Yellow LED
Pink LED

도면7e


(e)
After connecting
연결 후
두 장치를 직렬로 연결
Two devices
connected
in series