



등록특허 10-2779543



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월14일

(11) 등록번호 10-2779543

(24) 등록일자 2025년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/26 (2013.01) H01B 1/12 (2006.01)

H01G 11/30 (2013.01) H01G 11/52 (2013.01)

H01G 11/56 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/26 (2023.08)

H01B 1/124 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0036674

(22) 출원일자 2024년03월15일

심사청구일자 2024년03월15일

(56) 선행기술조사문헌

인용발명 1: 등록특허공보 제10-2307520
호(2021.09.30.) 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경
희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유재수

서울특별시 강남구 역삼로 438, 103동 603호(대치
동, 풍림아이원아파트)

기리자 상카 에두굴라

경기도 수원시 영통구 영일로6번길 43, 4층 10호
(영통동)

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 6 항

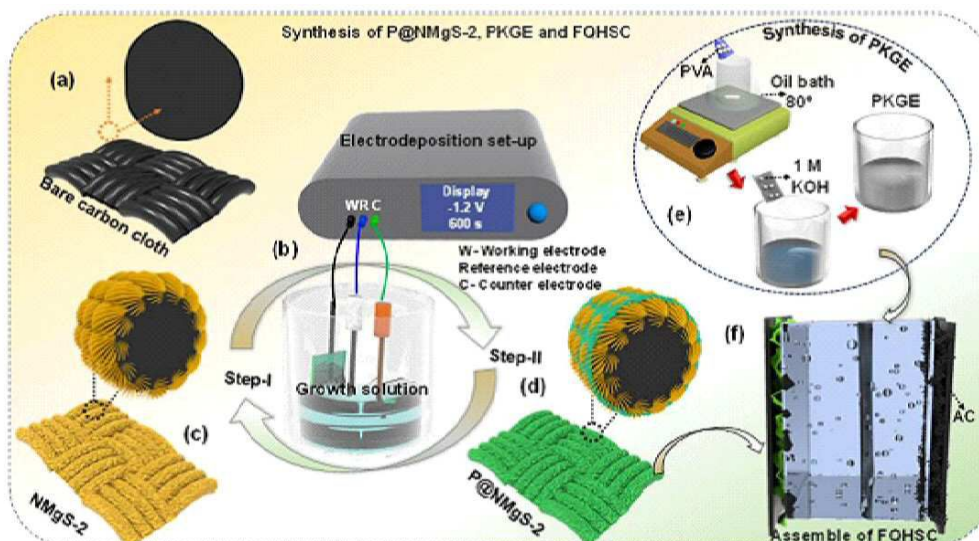
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 이원 금속 셀렌화물을 포함하는 나노 시트 어레이 및 유연성 슈퍼커패시터 소자

(57) 요약

본 발명은 유연성 기관; 상기 유연성 기관 상에 제공된 음극과 양극; 상기 음극과 상기 양극 사이에 제공된 분리막; 및 상기 음극과 상기 분리막 사이, 상기 양극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함하고, 상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함하는 유연성 슈퍼커패시터 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유연성 슈퍼커패시터 소자는 긴 수명의 사이클링 안정성을 나타내며, 다양한 유연성 모드(굽힘 및 비틀림)에서 발광 다이오드, 모터 팬, 스텝워치에 전원을 공급할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/30 (2023.08)

H01G 11/52 (2023.08)

H01G 11/56 (2023.08)

Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345364576
과제번호	2018R1A6A1A03025708
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업
연구과제명	[대학중점연구소] 융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구 2단계(3/3)
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2027.02.28
공지예외적용	: 있음

명세서

청구범위

청구항 1

유연성 기판; 및

상기 유연성 기판 상에 제공된 음극과 양극을 포함하고,

상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함하며,

상기 이원 금속 셀렌화물은 $Ni_xMg_{3-x}Se_4$ (NMgS)(x는 1 내지 2.5)을 포함하는, 나노 시트 어레이.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유연성 기판은 탄소 직물(Carbon Cloth)을 포함하는, 나노 시트 어레이.

청구항 4

유연성 기판; 및

상기 유연성 기판 상에 제공된 음극과 양극을 포함하고,

상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함하며,

상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나의 표면에 제공된 전도성 폴리머를 더 포함하는, 나노 시트 어레이.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전도성 폴리머는 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리피롤로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는, 나노 시트 어레이.

청구항 6

유연성 기판;

상기 유연성 기판 상에 제공된 음극과 양극;

상기 음극과 상기 양극 사이에 제공된 분리막; 및

상기 음극과 상기 분리막 사이, 상기 양극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함하고,

상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함하며,

상기 이원 금속 셀렌화물은 $Ni_xMg_{3-x}Se_4$ (NMgS)(x는 1 내지 2.5)을 포함하는, 유연성 슈퍼커패시터 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전해질은 고체 유연 전해질인, 유연성 슈퍼커패시터 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이원 금속 셀렌화물을 포함하는 나노 시트 어레이 및 유연성 슈퍼커패시터 소자에 관한 것으로, 구체적으로는 기계적으로 유연하며, 전기적 성능이 우수하고, 여러 번의 충방전 사이클 반복에도 안정적으로 작동하는 나노 시트 어레이, 유연성 슈퍼커패시터 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

배경 기술

[0002] 슈퍼커패시터(SC) 또는 울트라 커패시터는 다양한 전자 기기에 전력을 공급할 수 있는 잠재적이고 지속 가능한 에너지 저장 장치로 부상하고 있다. 특히 슈퍼커패시터(SC)는 안전한 작동, 저렴한 비용, 빠른 충전-방전 기능, 장기적인 안정성, 비슷한 전력 및 에너지 밀도 등 많은 장점을 가지고 있어 에너지 저장 시스템에 적용될 가능성이 높다. 한편, 전자 기기가 웨어러블 및 휴대용 기기로 발전함에 따라 신축성, 유연성, 압축성 등의 고유한 특성과 더불어 장기적인 안정성이 슈퍼커패시터(SC)에도 필요하다. 이와 관련하여 유연하고 기계적으로 견고한 기관 또는 전류 전도체에 바인더가 없는 전극 재료(EM)를 성장시키는 것이 잠재적인 기술로 부상하고 있다. 현재 탄소 직물(Carbon Cloth; CC)은 높은 전기 전도도와 함께 뛰어난 유연성 및 기계적 견고성으로 인해 유연성 슈퍼커패시터(SC) 디바이스에 가장 널리 사용되는 기관이다. 이러한 우수한 특성에도 불구하고 슈퍼커패시터(SC)는 충전식 배터리에 비해 에너지 밀도가 부족하여 실제 적용에 어려움을 겪고 있다. $E = 1/2 CV^2$ 의 에너지 밀도(E) 공식에서 C와 V는 각각 비커패시턴스와 전위를 나타내며, 높은 비커패시턴스와 확장된 전위를 가진 전극 재료로 구성된 슈퍼커패시터(SC)는 에너지 밀도를 높일 수 있다. 이러한 이유로 두 개의 서로 다른 전극 재료를 사용하는 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC)가 큰 주목을 받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 기계적으로 유연하며, 전기적 성능이 우수하고, 여러 번의 충방전 사이클 반복에도 안정적으로 작동하는 나노 시트 어레이, 유연성 슈퍼커패시터 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 해결하고자 하는 과제의 달성을 위하여, 본 발명의 나노 시트 어레이는 유연성 기관; 상기 유연성 기관 상에 제공된 음극과 양극을 포함하고, 상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함한다.

[0005] 또한, 본 발명의 나노 시트 어레이는 상기 이원 금속 셀렌화물은 $Ni_xMg_{3-x}Se_4$ (NMgS)(x는 1 내지 2.5)을 포함한다.

[0006] 또한, 본 발명의 나노 시트 어레이는 상기 유연성 기관은 탄소 직물(Carbon Cloth)을 포함한다.

[0007] 또한, 본 발명의 나노 시트 어레이는 상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나의 표면에 제공된 전도성 폴리머를 더 포함한다.

[0008] 또한, 본 발명의 나노 시트 어레이는 상기 전도성 폴리머는 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리피롤로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함한다.

[0009] 해결하고자 하는 과제의 달성을 위하여, 본 발명의 유연성 슈퍼커패시터 소자는 유연성 기관; 상기 유연성 기관 상에 제공된 음극과 양극; 상기 음극과 상기 양극 사이에 제공된 분리막; 및 상기 음극과 상기 분리막 사이, 상기 양극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함하고, 상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함한다.

[0010] 또한, 본 발명의 유연성 슈퍼커패시터 소자는 상기 전해질은 고체 유연 전해질이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 양태에 따르면, 기계적으로 유연하며, 전기적 성능이 우수하고, 긴 수명의 충방전 사이클 안정성을 나타내는 나노 시트 어레이, 유연성 슈퍼커패시터 소자가 제공될 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 유연성 슈퍼커패시터 소자는 긴 수명의 사이클링 안정성을 나타내며, 다양한 유연성 모드(굽힘

및 비틀림)에서 발광 다이오드, 모터 팬, 스톱위치에 전원을 공급할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 P@NMgS-2 양극 및 PKGE 전해질의 제조를 위한 합성 절차의 개략도이다.
- 도 2는 성장 용액의 Ni:Mg와 PEDOT 차폐가 표면 형태에 미치는 영향을 확인하기 위해 준비된 전극 재료(EM)에 대해 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 분석을 수행한 결과이다.
- 도 3은 투과전자현미경(TEM) 분석을 통해 P@NMgS-2의 형태를 더 자세히 확인할 결과이다.
- 도 4는 준비된 모든 전극에 대해 X-선 회절(XRD), X-선 포전자 분광법(XPS) 분석을 수행하여 결정성/상 및 PEDOT 차폐에 의한 효과를 확인한 결과이다.
- 도 5는 에너지 저장 메커니즘을 이해하기 위해 3전극 시스템에서 준비된 모든 전극에 대해 전기 화학적 측정을 수행한 결과이다.
- 도 6은 P@NMgS-2와 AC 전극을 포함하는 FQHSC 소자의 전기화학적 성능 분석 결과이다.
- 도 7은 FQHSC 소자를 기계적으로 구부리고 비틀어 기계적 안정성과 유연성을 확인하고 정상 모드와 비교하여 구부림 및 비틀림 모드에서 LED, 모터 팬 및 스톱위치에 전원을 공급하는 데 사용한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0018] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0019] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0020] 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.
- [0021] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0022] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

- [0023] 본 발명의 일 양태에 따른 나노 시트 어레이는 유연성 기관; 상기 유연성 기관 상에 제공된 음극과 양극을 포함하고, 상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함한다.
- [0024] 유연성 기관은 비틀림, 휨 등에 의해 파손되지 않고 원복될 수 있는 유연성을 가진 기관으로, 나노 시트 어레이에 제공된 전극 등의 부재를 지지한다. 유연성 기관의 종류로는 고분자 시트 등을 사용할 수 있는데, 본 발명의 일 양태에 따르면 유연성 기관으로 탄소 직물(Carbon Cloth)을 활용할 수 있다. 탄소 직물(Carbon Cloth; CC)은 높은 전기 전도도와 함께 뛰어난 유연성 및 기계적 견고성으로 인해 유연성 슈퍼커패시터(SC) 소자에 사용하기 적합하다.
- [0025] 유연성 기관으로 탄소 직물을 활용하는 때에 탄소 직물의 표면은 산성 작용에 의해 산소 기능화될 수 있다. 산소 기능화된 탄소 직물의 표면은 활성화되며, 습윤성이 향상될 수 있다. 또한, 이에 따라 전기 증착 공정 동안 전극 재료(EM)의 균일한 성장과 고착을 보장하고 전기화학에서 전극-전해질 상호 작용이 향상될 수 있다.
- [0026] 유연성 기관의 형태나 종류는 나노 시트 어레이의 형태, 용도 내지는 유연성 슈퍼커패시터 소자의 형태, 용도 등에 따라 달리할 수 있다. 예를 들어, 나노 시트 어레이 또는 슈퍼커패시터 소자의 전기적 출력에 따라 유연성 기관의 크기, 두께 등을 달리할 수 있다.
- [0027] 유연성 기관 상에는 음극과 양극이 제공된다. 음극과 양극은 전극-전해질 상호작용을 통해 슈퍼커패시터 소자에 전기 에너지가 저장될 수 있도록 하는 전기 부품이다. 음극과 양극은 동일 또는 상이한 물질로 구성될 수 있다. 이때 음극과 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물이 포함되는데, 예를 들어, 이원 금속 셀렌화물로 양극을 구성하고, 다른 전도성 물질로 음극을 구성할 수 있다. 이때 전극을 구성하도록 활용될 수 있는 물질은 전기전도성과 유연성을 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 활성 탄소, 그래핀, 금속, 전도성 고분자 등이 전극을 구성하는 물질로 활용될 수 있다.
- [0028] 기존에 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC)에서는 그래핀, 탄소 나노튜브, 바이오매스 유래 탄소 등 탄소계 물질이나 상용 활성탄(AC)이 우수한 사이클링 안정성과 넓은 작동 전위 윈도우로 인해 음극으로 가장 널리 사용되고 있으며, 다양한 전이 금속 산화물과 전이 금속 모노칼코젠을 기반으로 하는 파라다익(faradaic)형 전극 재료(EM)이 양극으로 사용되어 왔다. 이들은 비교적 높은 비커패시턴스를 가지고 있지만, 낮은 사이클링 안정성과 작동 전위 윈도우로 인해 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 성능에 영향을 미친다. 이에 대하여, 본 발명의 일 양태에 따르면, 적어도 하나의 전극에 이원 금속 셀렌화물을 제공하여 전기 전도성, 사이클 안정성을 향상시켰다.
- [0029] 이원 금속 셀렌화물(BMSe)은 빠른 표면 반응, 우수한 전기 전도성 및 가변 원자가를 제공할 수 있어, 전극 재료(EM)로 사용하기 적합하다. BMSe에서 두 가지 다른 전이 금속 이온의 시너지 효과는 구조적 결함과 함께 다양한 산화 상태와 향상된 파라다 반응 부위를 제공하여 에너지 저장 및 속도 능력을 향상시킬 수 있다. 특히, 칼코젠 그룹에서 셀레늄(Se)은 원자 반경이 커서 산소 및 황에 비해 더 나은 전기 전도성, 낮은 이온화 및 더 많은 금속 특성을 나타낸다.
- [0030] 이원 금속 셀렌화물은 $Ni_xMg_{3-x}Se_4$ (NMGS)(x 는 1 내지 2.5)을 포함할 수 있다. 여기서 이원 금속 셀렌화물에 포함된 알칼리성 금속 수산화 마그네슘은 낮은 독성, 풍부함, 저렴한 비용, 높은 음의 표준 전위(-2.375 V vs. RHE)와 같은 특성을 가지고 있기 때문에, 전극 재료(EM)로 사용하기 적합하다. 또한, 마그네슘은 전기 화학적 특성, 사이클링 안정성 및 전자 전달 과정을 개선하기 위해 잘 알려진 파라다익(faradaic) 니켈 원소를 지지할 수 있다. $Ni_xMg_{3-x}Se_4$ (NMGS) 중 특히 x 가 2인 NMGS-2 모폴로지는 2D 모폴로지와 같이 상호 연결되고 균등한 간격의 나노 시트 배열을 나타내며, 각각 불균일하고 흩어진 나노 시트 배열과 불균일 응고 구형 입자 배열을 가진 NMGS-1 및 NMGS-2.5의 모폴로지와 비교하여 상대적으로 높은 가용 표면적을 제공할 수 있다. 이러한 NMGS-2 전극은 다른 전극에 비해 전극과 전해질의 계면에서 전도도, 이온 확산 및 전자 전달 동역학이 더 우수하여 전기 화학적 활성을 높인다는 것을 나타낼 수 있다.
- [0031] 이원 금속 셀렌화물은 전기 증착에 의해 제공될 수 있다. 기존에 바인더가 없는 BMSe의 합성을 위해 2단계 수열법이 활용되었다. 그러나 이 합성법은 다단계, 긴 합성 시간, 고온, 낮은 질량 로딩, 큰 부피 등의 단점이 있어 대량 합성에는 적용하기 어렵다. 이러한 점을 고려하여 본 발명의 일 양태에 따르면, 계층적 전기 증착(ED) 방법을 사용하여 PEDOT 차폐 NMGS 나노시트 어레이를 합성했다. 전기 증착 방식은 상온 공정, 원스텝 합성, 성장 제어, 짧은 합성 시간 등의 특성으로 인해 수열 방식 대비 장점이 있다. 전기화학적으로 증착된 니켈 마그네슘 셀레나이드($Ni_xMg_{3-x}Se_4$, NMGS)의 나노 시트 어레이는 높은 정전 용량을 가지고 있어 유연한 슈퍼커패시터(SC)에서 양극으로서 높은 전위를 제공한다.

- [0032] 본 발명의 일 양태에 따르면, 나노 시트 어레이는 음극과 상기 양극 중 적어도 하나의 표면에 제공된 전도성 폴리머를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리피롤과 같은 전도성 폴리머가 전극 재료(EM) 표면에 성장하면 표면 파라다임 공정이 촉진되어 결국 표면 전도도가 증가하고, 열화를 방지하는 전극 재료(EM)의 보호층으로 작용하여 사이클링 안정성이 증가할 수 있다. 특히, 본 발명의 일 양태에 따르면, 다양한 전도성 폴리머 중 PEDOT를 활용하는데, PEDOT는 3,4-디알콕시 치환으로 불포화 백본의 배향이 가능해 입체 장애를 감소시켜 우수한 사이클링 안정성과 함께 카운터 이온의 도핑-디도핑에 의한 고유 전기 전도도 및 에너지 저장 메커니즘의 향상을 이끌어낼 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 양태에 따르면, NMgS 나노시트 어레이가 탄소 직물(CC)에 단단히 부착되어 전해질 확산을 위한 표면 대 부피 비율이 향상되고, PEDOT 차폐가 지속적인 이온/전자 수송 경로를 제공할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 유연성 슈퍼커패시터 소자는 유연성 기판; 상기 유연성 기판 상에 제공된 음극과 양극; 상기 음극과 상기 양극 사이에 제공된 분리막; 및 상기 음극과 상기 분리막 사이, 상기 양극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함하고, 상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함한다.
- [0035] 예를 들어, 실용적인 적용을 위해 PEDOT 차폐 NMgS 나노 시트 어레이와 AC를 양극 및 음극으로 각각 사용하고 고체 유연 전해질로 폴리(비닐 알코올) (PVA)-KOH 겔 (PKGE)과 함께 새로운 유연 준고체 하이브리드 슈퍼커패시터(FQHSC) 장치가 제공된다. 새로운 형상 적응형 고분자 겔 전해질 지원 유연 준고체 하이브리드 슈퍼커패시터(FQHSC) 소자는 P@NMgS-2를 양극으로, 활성탄을 음극으로 구성하여 각각 최대 전력 및 에너지 밀도 값이 $14.13 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 및 $0.18 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이며 뛰어난 사이클 안정성(5만 사이클 동안 ~ 100 % 커패시턴스 유지)을 나타낼 수 있다.
- [0036] 이러한 FQHSC 디바이스는 웨어러블 전자 애플리케이션을 위해 구부리거나 비틀어도 심각한 성능 저하 없이 전자기기에 전력을 공급할 수 있다.
- [0038] 이하에서는 실시예를 통해 본 발명에 따른 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC)의 우수한 효과에 대하여 확인하였다.
- [0039] 도 1은 P@NMgS-2 양극 및 PKGE 전해질의 제조를 위한 합성 절차의 개략도이다.
- [0040] **[제조예 1. 유연성 탄소 직물(CC) 상에서의 NMgS 나노시트 어레이의 전기 증착]**
- [0041] 전기 증착에 앞서, 탄소 직물(CC) 기판을 활성화시키기 위해 80 °C에서 12시간 동안 농축된 HNO_3 (~ 71 %)를 처리했으며, 탈이온수(DI)와 에탄올로 세척하여 과도한 산과 유기 불순물을 제거한 후 80 °C에서 6시간 동안 건조시켰다. 산성 작용은 탄소 직물(CC) 표면에 산소 기능화를 제공하여 표면 활성화 및 습윤성을 향상시킨다. 이 단계는 전기 증착 공정 동안 전극 재료(EM)의 균일한 성장과 고착을 보장하고 전기화학에서 전극-전해질 상호 작용을 향상시킨다.
- [0042] NMgS 전극 재료(EM)는 실온에서 간편한 계층적 전기 증착 방법으로 사전 준비되었다. 전기 증착 성장 용액의 경우, 2 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 mmol SeO_2 및 8 mmol LiCl_4 를 40 ml 탈이온수에 용해하고 가스 제거를 위해 15 분 동안 질소 퍼징했다. 그런 다음, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 탄소 직물(CC) 스트립($2 \times 1 \text{ cm}^2$)을 성장 용액(작업 전극)에 담그고 백금(Pt) 와이어가 카운터 전극으로 사용되는 기존의 3전극 시스템에서 -1.2 V(vs. Ag/AgCl 기준 전극)에서 10분 동안 전기 증착 공정을 수행했다. 그 후, 준비된 전극을 탈이온수와 에탄올을 사용하여 세척하여 반응하지 않은 원소를 제거했다.
- [0043] 제조된 전극을 $\text{NMgS-2}(\text{Ni}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Se}_4)$, 여기서 $x = 2$)로 표시했다. 전기 증착 기술에서 성장된 나노 물질의 결정 구조는 일반적으로 이온 농도, pH, 온도, 전해질 첨가제(성장 용액), 인가 전압에 따라 달라질 수 있다. 이 중 전해질의 이온 농도와 pH는 전해질 저항의 변화로 인해 환원 및 성장 과정에서 핵 형성 부위에 영향을 미치는 데 중요한 역할을 한다. 성장 용액 내 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 LiCl_4 농도가 결정성, 형태 및 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 성장 용액 내 다양한 화학량론적 Ni:Mg 비율 ($x = 1$ 및 2.5)로 전극을 제조하고 각각 NMgS-1 및 NMgS-2.5로 표시하여 비교했다.
- [0044] **[제조예 2. PEDOT 차폐 NMgS 나노시트 어레이의 합성]**
- [0045] PEDOT 차폐 NMgS 나노시트 어레이를 합성하기 위해 NMgS-2 스트립(작동 전극)을 0.03 M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, 0.07

M LiClO₄ 및 0.01 M 3,4-에틸렌디옥시티오펜[EDOT] 모노머 및 40ml 탈이온수로 구성된 성장액에 담가 두었다. PEDOT 네트워크의 경우, 전기 증착 공정(전기화학적 중합 공정)을 기존의 3전극 시스템에서 1V(Ag/AgCl 대비)에서 10분 동안 수행했다. 그 후, 준비된 전극을 탈이온수와 에탄올을 사용하여 세척하고 80 °C에서 6시간 동안 건조시켰다.

이렇게 수득된 하이브리드 전극은 P@NMgS-2로 표시된다. 전기 증착 공정에 앞서, 작업 전극을 성장 용액에 30분 동안 담가 성장 용액을 NMgS 나노시트로 인터칼레이션했다.

[제조예 3. PKGE 준고체 전해질의 준비]

먼저, 폴리비닐 알코올(PVA) 2 g을 80 °C(오일 배스)에서 계속 저으면서 탈이온수 10 mL에 용해시켰다. 용액을 계속 저으면서 실온으로 식힌 다음 1M KOH 용액 10 mL를 추가했다. 겔로 응고시키기 위해 용액을 60 °C에서 6시간 동안 교반하고, 얻어진 겔을 FQHSC 장치에서 준고체 전해질로 추가 사용했다.

[실험예 1. 전기 화학 특성 분석]

[슈퍼커패시터(SC) 성능을 위한 3전극 전기화학적 측정]

제조된 전극에 대한 3전극 전기화학적 측정은 정상 실내 조건에서 각각 작업 전극, 기준 전극 및 카운터 전극으로 구성된 3전극 시스템을 사용하여 수행되었다. 순환 전압 측정법(CV), 갈바노스태틱 충전-방전(GCD), 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 분석은 IviumStat 전기화학 워크스테이션(Ivium, 네덜란드)에서 1M KOH 전해질로 수행했다.

[FQHSC 소자의 조립 및 전기화학적 성능 측정]

2전극 설계 기반 FQHSC 소자는 각각 양극과 음극으로 P@NMgS-2와 AC를 사용하고 분리막으로 Whatman 42 여과지를 PKGE에 담가서 조립했다. 겔 기반 전해질은 우수한 형태 적응성 덕분에 FQHSC 장치에 적합하다. 이 장치 설계는 전해질 누출, 전기화학 측정 중 전극 재료(EM)의 용해/분리, 수성 기반 슈퍼커패시터(SC)에서 일반적으로 관찰되는 유연성 등의 문제를 해결한 것이다. FQHSC 장치를 조립하기 전에 각 전극과 분리막을 PKGE에 완전히 담근 다음, 단락을 방지하기 위해 양극과 음극 사이에 분리막을 끼워 넣었다. 그 후, 파라필름 테이프를 사용하여 어셈블리를 밀봉하고 추가적인 전기 화학적 특성을 측정했다. FQH 슈퍼커패시터(SC) 장치의 최대 성능을 얻기 위해 잘 알려진 전하 밸런싱 비율을 다음과 같이 사용했다:

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_{s-} \times dV_-}{C_{s+} \times dV_+} \quad (1)$$

(여기서 m, C s 및 dV는 활성 물질의 질량, 특정 정전 용량 및 작동 전위 차를 나타내며, 3전극 시스템에서 측정된 양극(+) 및 음극(-) 전극에 대해 다시 스펙트럼을 나타낸다)

[계산]

면적 커패시턴스(C_a, mF · cm⁻²), 에너지 밀도(mWh · cm⁻²) 및 전력 밀도(mW · cm⁻²) 값은 다음 방정식을 사용하여 계산했다:

$$C_a = \frac{I \times dt}{A \times dv} \quad (2)$$

$$Energy\ density = \frac{1}{2}(C_a \times V^2) \quad (3)$$

$$Power\ density = \frac{Energy\ density}{dt} \quad (4)$$

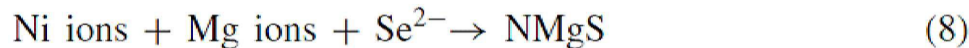
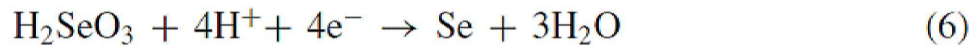
(여기서 I, dt, A, dv 및 V는 인가 전류(mA), 방전 시간(s), 재료 성장 면적(cm²) 및 작동 전위(V)를

나타낸다)

[0060] 탄소 식물(CC) 기판에서 바인더가 없는 P@NMgS-2 전극 재료(EM)를 성장시키기 위해 간편하고 정전 용량 전기 증착 기법을 사용했다. 전극 재료(EM)의 성장을 위해 인가된 전압은 성장 용액의 용존 이온을 작동 전극 쪽으로 자극하여 축적을 유도한다. NMgS의 증착과 형성은 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫째, 성장 용액 내의 SeO_2 전구체는 가수분해를 거쳐 셀레늄산을 생성하고 결과적으로 인가 전압에 의해 Se가 형성되어 Se^{2-} 이온으로 환원된다. 한편, 성장 용액에 존재하는 Ni 및 Mg 이온은 작동 전극을 향해 표류하여 결국 Se^{2-} 와 결합하여 탄소 식물(CC)에 NMgS 나노 시트 어레이를 생성한다. 성장 용액과 작업 전극의 계면에서 일어나는 해당 반응은 다음과 같다:



[0061]



[0062]

[0063] NMgS 나노시트 어레이에서 PEDOT 쉘드를 성장시키기 위해 수성 용액에서 원스텝 전기 증착 기술을 사용했다. 일반적으로 PEDOT의 중합은 물에서 EDOT 모노머의 용해도가 낮기 때문에 유기 용매에서 유리하다. 그러나 유기 용매의 높은 독성과 비용으로 인해 PEDOT의 적용이 제한된다. 이러한 점에서 수용액에서 PEDOT의 전기 중합은 SDS 계면활성제를 유화제로 사용하여 무독성 및 경제적인 공정으로 물에 모노머의 EDOT를 용해시키는 것으로 수행되었다.

[0064] EDOT의 전기 산화를 촉진하는 정전위 전기 증착 기법을 사용하여 EDOT의 산화 전위(1V)를 적용했다. NMgS 나노시트 어레이에서 PEDOT 성장은 등거리 NMgS 나노시트에 한정된 EDOT 모노머의 샌드위치 구조로 구성된다. 산화 전위를 가하면 한정된 EDOT 단량체가 PEDOT로 산화되어 탄소 식물(CC)의 NMgS 나노시트 어레이에 PEDOT 차폐막을 형성하게 된다. 이러한 바인더가 없는 P@NMgS-2의 하이브리드 구조는 장기적인 안정성과 전자 수송에 유리할 뿐만 아니라 전극 재료(EM)와 전류 수집기 사이의 상호 임피던스를 감소시켜 궁극적으로 전기 화학 성능을 향상시킬 수 있다.

[0065] 도 2는 성장 용액의 Ni:Mg와 PEDOT 차폐가 표면 형태에 미치는 영향을 확인하기 위해 준비된 전극 재료(EM)에 대해 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 분석을 수행한 결과이다.

[0066] 도 2의 (a-c)의 FE-SEM 이미지에서 NMgS-1의 표면 형태는 불균일하고 흩어진 나노 시트 어레이를 다시 드러낸다. 도 2의 (d-f)에서 볼 수 있듯이 NMgS-2의 FE-SEM 이미지는 탄소 식물(CC)에 균일하고 조밀하게 채워진 등간격의 수직 정렬된 나노시트 광선을 묘사한다. 이는 탄소 식물(CC)이 균일하고 동일한 간격으로 배열된 나노시트 어레이의 성장을 위한 훌륭한 발판 역할을 한다는 것을 의미한다. NMgS-2와 탄소 식물(CC) 사이의 우수한 접착력은 전극의 견고성을 더욱 향상시킬 수 있다. 고배율 FE-SEM 이미지에서 이러한 수직으로 정렬된 나노시트가 서로 연결되어 개방형 3차원(3D) 네트워크 구조를 형성하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 산화 환원 부위에 대한 전해질 접근성 및 전극 재료(EM)-전해질 상호 작용 측면에서 유리하다.

[0067] 도 2의 (g-i)에서 볼 수 있듯이 NMgS-2.5의 경우, 불균일하게 응고된 구형 입자의 표면 형태가 관찰되었다. 준비된 NMgS 전극의 FE-SEM 분석을 통해 성장 용액에서 Ni:Mg의 변화가 표면 형태에 상당한 영향을 미친다는 것을 확인했다. 따라서 표면 모폴로지 결과에 따라 NMgS-2가 가장 적합한 나노 구조를 갖는 것으로 간주하고 추가 표면 공정을 수행했다. 또한, P@NMgS-2 (도 2의 (j-1))의 FE-SEM 이미지는 NMgS-2의 나노 시트 어레이 위에 균일한 얇은 PEDOT 층이 성장하여 차폐 역할을 하여 전극 재료(EM)와 탄소 식물(CC) 기판 사이의 접착력을 향상시키는 것을 보여주었다. PEDOT 차폐는 전극 재료(EM)를 따라 연속적인 경로를 제공하여 높은 충전-방전 속도에서 빠른 전자 수송을 촉진하고 빈 공간으로 인한 간극 저항을 줄인다. NMgS 나노시트 어레이에 대한 PEDOT 차폐는 기계적 및 전기화학적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0068] 다음으로, P@NMgS-2의 원소 구성과 분포를 조사하기 위해 에너지 분산 X-선(EDX) 분광 분석을 수행했다. 측정된 EDX 스펙트럼은 도 2의 (m)와 같이 P@NMgS-2에 Ni, Mg, Se, C, O, S가 존재함을 확인시켜준다. 원소 컬러 매핑 이미지(도 2의 (n)(i-iv))는 샘플의 특정 매핑 영역 전체에 걸쳐 균일한 분포를 확인하여 P@NMgS-2가 성공적으로 형성되었음을 나타낸다.

[0069] [나노시트 어레이의 형태 분석]

[0070] 도 3은 투과전자현미경(TEM) 분석을 통해 P@NMgS-2의 형태를 더 자세히 확인할 결과이다. 도 3의 (a) 및 (b)에서 볼 수 있듯이, FE-SEM 결과와 일치하는 매우 얇은 PEDOT 층이 NMgS-2 나노시트 어레이를 감싸고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 고해상도 (HR) TEM (HRTEM) 이미징은 도 3의 (c)와 같이 다양한 방향으로 배향된 격자 프린지를 보여 주어 P@NMgS-2의 다결정 특성을 나타낸다. P@NMgS-2는 각각 $2.8 \text{ \AA}$ 및 $3.3 \text{ \AA}$ 의 d 간격 값을 갖는 Ni_3Se_4 (-112) 및 MgSe (111)의 격자 평면을 나타냈다. 도 3의 (d)는 격자 프린지 방향과 일치하는 다결정 특성을 확인하는 선택된 영역 전자 회절(SAED) 패턴을 보여준다. 가장 밝은 회절 고리는 Ni_3Se_4 (114), (-112) 및 MgSe (200), (111)의 평면과 일치했다. 또한 원소 분석을 위해 TEM(TEDX)과 함께 부착된 EDX를 사용했다. TEDX 스펙트럼은 도 3의 (e)와 같이 FE-SEM 지침에서 얻은 EDX 스펙트럼과 일치하여 P @ NMgS에 Ni, Mg, Se, C, O 및 S가 존재함을 확인했다. EDX 엘리멘탈 매핑은 샘플 전체에 걸쳐 원소가 균일하게 분포되어 있음을 입증하며, 도 3의 (f)(i-vi)와 같이 NMgS-2 나노 시트 어레이에서 PEDOT가 균일하게 코팅되었음을 추가로 확인한다.

[0071] [전극의 X-선 회절(XRD), X-선 포전자 분광법(XPS) 분석]

[0072] 도 4는 준비된 모든 전극에 대해 X-선 회절(XRD), X-선 포전자 분광법(XPS) 분석을 수행하여 결정성/상 및 PEDOT 차폐에 의한 효과를 확인한 결과이다. 도 4의 (a)와 같이 준비된 모든 샘플에서 유사한 회절 패턴이 관찰되었다. 이는 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Se}_4$ 성장 용액에서 Ni:Mg의 화학량론적 비율의 변화로 결정상에 미치는 영향이 없음을 의미한다. NMgS 샘플은 MgSe와 Ni_3Se_4 모두에서 회절 피크를 나타낸다.

[0073] 회절 피크는 각각 (111), (200) 및 (220)의 결정면에 해당하는 28.96° , 33.22° 및 47.75° 에서 MgSe와 관련된 반면, 29.73° , 33.17° , 40.58° , 43.49° , 44.65° , 50.47° 및 62.17° 의 XRD 피크와 각각 (-111), (-112), (203), (-114), (114), (020) 및 (024)의 밀러 지수는 Ni_3Se_4 에 해당한다.

[0074] XRD 결과는 혼합 상 MgSe 및 Ni_3Se_4 의 형성을 보여준다. 또한, PEDOT의 비정질 특성으로부터 예상되는 바와 같이, P@NMgS-2 샘플은 (100) 결정면과 함께 $\sim 6.7^\circ$ 에서 PE-DOT의 추가 특성 피크를 갖는 NMgS-2 샘플과 유사한 XRD 패턴을 나타내어, NMgS-2의 결정상을 변경하지 않고 PEDOT 코팅을 더욱 공고히 하여 전기 화학적 성능 향상에 도움이 될 것으로 예상된다.

[0075] 다음으로, $\text{Ni}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Se}_4$ 성장 용액에서 Ni:Mg의 화학량론적 비율 변화에 따른 결정성에 미치는 영향을 연구하기 위해 (200) 결정면으로 33.22° 에 위치한 피크를 고려하여 격자 파라미터 (a,c), 최대 절반 폭 (FWHM), 간격 (d) 및 결정 크기 (D)를 아래 공식에 따라 계산했다:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta} \quad (9)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (10)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (11)$$

[0076]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta hkl \cos\theta} \quad (12)$$

[0077]

표 1

시료명	a (Å)	c (Å)	FWHM	d 간격 (Å)	결정 크기 (nm)
NMgS-1	0.311	0.538	0.6	0.272	33.23
NMgS-2	0.310	0.537	0.45	0.272	33.29
NMgS-2.5	0.304	0.304	0.5	0.267	33.97
P@ NMgS-2	0.312	0.540	0.55	0.273	33.11

계산 결과는 표 1에 나와있다. NMgS 시료 중 NMgS-2.5는 격자 파라미터 값인 a와 c가 상대적으로 상당히 짧게 나타났다. Ni의 원자 반경이 Mg보다 짧기 때문에 베가드의 법칙(Vegard's law)에 따라 시료에서 Ni의 결합이 증가함에 따라 격자 파라미터 값이 감소했다. 또한, 성장 용액에서 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 몰 농도가 증가함에 따라 NMgS 샘플에서 격자 파라미터 값 a 및 c의 감소가 관찰되어 샘플의 Ni 농도가 증가했음을 입증했다. 그러나 NMgS-2 샘플의 경우 c 값의 큰 변화가 관찰되어 높은 결합이 존재함을 시사했다. a, c, FWHM, d 및 D 값의 변화는 NMgS 및 P@NMgS-2 샘플에서 관찰되었으며, 이는 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Se}_4$ 성장 용액에서 Ni:Mg의 화학량론 비율의 변화에 따라 NMgS 샘플의 결정성에 대한 영향을 입증한다. NMgS-2와 P@NMgS-2의 값은 전기 증착 기법을 통해 NMgS-2 나노시트 어레이에 PE-DOT가 증착되었음을 확인시켜준다.

다음으로, 표면 화학적 구성과 원소의 원자가 상태를 추가로 조사하기 위해 준비된 P@NMgS-2 전극에 대해 X-선 포전자 분광법(XPS) 분석을 수행했다. 도 4의 (b)에서 XPS 투과 스캔 스펙트럼을 통해 P@NMgS-2에 Ni, Mg, Se, O, S, C가 존재함을 확인했다. 구성 원소의 원자가 상태를 연구하기 위해 고해상도(HR) XPS 코어 레벨 스펙트럼을 측정했다. Ni 2p 코어 레벨 스펙트럼(도 4의 (c))에서 855.62 및 873.12 eV에서 두 개의 뚜렷한 피크는 각각 Ni $2p_{3/2}$ 및 $2p_{1/2}$ 상태에 기인한다. 876.32 및 861.01 eV에서 두 개의 흔들림 위성 피크("Sat."로 표시)는 각각 Ni^{2+} 및 Ni^{3+} 로서의 Ni 종의 존재를 의미한다. 또한 870.64 및 853.32 eV에서 두 개의 피크가 관찰되었으며, 이는 0가 금속 Ni의 존재를 나타낸다. Mg 1s의 디컨볼루션 스펙트럼(도 4의 (d))에서는 1304.43 eV에서 뚜렷한 피크가 관찰되어 준비된 전극 재료(EM)에 Mg의 2가 상태가 존재함을 입증했다. Se 3d의 HR XPS 스펙트럼은 도 4의 (e)와 같이 각각 54.97, 55.84 및 58.42 eV에서 세 개의 피크가 Se $3d_{5/2}$, Se $3d_{3/2}$ 및 SeOx에 반응하는 것으로 나타났다. O 1s HR XPS 스펙트럼(도 4의 (f))에서 532.20 및 532.82 eV의 지배적인 피크는 PEDOT 및 Se-O-M의 C=O / O-C=O 결합과 다시 스펙트럼 적으로 상관 관계가 있다. S 2p의 HR XPS 스펙트럼(도 4의 (g))에서 159.42, 161.28 및 163.68 eV의 피크는 금속-황 결합에 해당하며 출V의 넓은 피크는 준비된 샘플에 미량의 산화된 S 종(SOx)의 존재를 나타내며, 아마도 샘플이 공기 노출되어 결국 활성 표면에 산소 분자가 흡착되기 때문일 수 있다. C 1s 코어 레벨 스펙트럼은 283.36, 284.61, 285.41, 286.83 및 287.66 eV에서 증착된 PEDOT의 전형적인 탄소 활성 피크가 도 4의 (h)와 같이 각각 C-C/C-S, C=C-O, C-O-C, C=O 및 O-C=O 결합에 해당하는 것으로 나타났다. 위의 결과는 간편한 계층적 전기 증착 기술을 통해 NMgS-2 나노 시트 어레이에 PEDOT가 성공적으로 증착되었음을 나타내며, 산화 환원 반응 동안 내부 저항 감소를 더욱 선호하고 전자 수송을 향상시키는 P@NMgS-2에서 NMgS-2와 PEDOT 사이의 결합을 증거한다.

다음으로, 도 5는 에너지 저장 메커니즘을 이해하기 위해 3전극 시스템에서 준비된 모든 전극에 대해 전기 화학적 측정을 수행한 결과이다.

도 5의 (a)에 표시된 것처럼 0 ~ 0.7 V의 전위 범위에서 20 mV s^{-1} 의 일정한 스캔 속도로 비교 CV 곡선을 측정했다. 모든 준비된 전극에서 전형적인 산화 환원 피크가 관찰되었으며, 이는 파라다익형 에너지 메커니즘을 나타낸다. 산화 환원 활성도가 높은 Ni 원소는 가역적 산화 환원 반응에 기여하고, Mg 및 Se 원소는 중요한 산화 환원 반응에 관여하지 않지만 Ni 원소에 비해 전도성이 우수하기 때문에 전기 전도도를 향상시킨다. 또한, 셀레늄 산화물 종(SeO_x)은 산화 환원 특성에 적극적으로 참여하지 않으며, 이는 전극 재료(EM)의 커패시턴스에 미치는 영향이 미미하다는 것을 입증한다. 그러나 계면 접촉 또는 Se 원소의 존재는 전자 수송 및 전기 전도도를 향상시켜 에너지 저장 성능에 도움이 된다. 위의 결과를 통해 C_a 값은 SeO_x 종 대신 Se 원소에 의존한다는 결론을 내릴 수 있다. 비교 CV 곡선(도 5의 (a))에서 준비된 NMgS 전극 중 NMgS-2 전극은 전류 응답이 우수하고 곡선 아래 면적이 더 큰 것으로 나타났는데, 이는 아마도 2D 형태와 같은 상호 연결 및 등 간격 나노 시트 배열로 인해 상대적으로 높은 가용 표면적을 제공하여 각각 NMgS-1 및 NMgS-2.5의 형태와 같은 불균일하고 흩어진 나노 시트 배열 및 불균일 응고 구형 입자 배열에 비해 상대적으로 높은 표면적을 제공했기 때문일 수 있다. 또한,

NMgS-2 나노시트 어레이를 PEDOT로 차폐한 결과, 준비된 모든 전극 중에서 P@NMgS-2에서 향상된 전류 응답이 확인되었다. 이러한 결과는 카운터 이온의 가역적 도핑-디도핑을 통해 P@NMgS-2의 용량 특성을 향상시키는 데 있어 PEDOT의 역할을 확인한 것이다.

[0083] 다음으로, 도 5의 (b)에 표시된 것처럼 0-0.7V의 전위 범위에서 $5 \sim 50 \text{ mV s}^{-1}$ 의 다양한 스캔 속도에서 모든 준비된 전극에 대해 개별적으로 CV 분석을 수행했다. CV 곡선에서 스캔 속도를 높이면 모든 준비된 전극에서 산화 환원 전류 응답이 상당히 증가하는 것이 관찰되어 우수한 속도 성능을 나타냈다. 한편, 스캔 속도가 증가함에 따라 X축에서 양극 및 음극 전류가 각각 양극과 음극 쪽으로 약간 이동하는 것이 관찰되었는데, 이는 전극-전해질 계면에서의 농도 편광과 전극의 내부 임피던스 때문일 수 있다.

[0084] 준비된 전극의 전하 저장 능력을 추가로 조사하기 위해 GCD 분석을 수행했다. 도 5의 (c)는 각각 0-0.5V의 작동 전위 범위에서 4 mA cm^{-2} 의 일정한 전류 밀도에서 준비된 모든 전극의 비교 GCD 곡선을 보여준다. 모든 GCD 곡선은 전위에 따라 비선형적인 시간 변화를 보였으며, 이는 모든 전극이 파라다익 충-방전 과정을 통해 에너지를 저장했음을 입증한다. CV 결과에서 예상한 대로 NMgS-2 전극은 NMgS 전극 중에서 가장 긴 방전 시간을 보였다. 이 결과는 XRD 결과와 정확히 일치한다. NMgS-1 및 NMgS-2 전극에서 Ni 농도가 증가함에 따라 커패시턴스의 증가가 관찰되며, 이는 Ni 원소의 우수한 산화 환원 활성을 입증한다. 그러나 전자 이동을 방해하는 높은 결함의 존재로 인해 NMgS-2.5 전극의 경우 정전 용량이 감소하는 것이 관찰되었다. 또한 P@NMgS-2 전극은 준비된 모든 전극 중에서 우수한 방전 시간을 나타내어 PEDOT 차폐의 보조적인 역할을 보여주었다.

[0085] 다음으로, 막대 그래프로 표시된 것처럼 개별 전극에 대한 GCD 곡선의 방전 시간을 사용하여 C_a 값을 계산했다 (도 5의 (d)). 얻어진 C_a 값은 NMgS-1, NMgS-2, NMgS-2.5 및 P@NMgS-2 전극에 대해 각각 248, 862, 639 및 1440 mF cm^{-2} 였다.

[0086] 또한, 속도 성능을 평가하기 위해 도 5의 (e)에 표시된 것처럼 $4 \sim 20 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 다양한 전류 밀도에서 준비된 모든 전극에 대해 GCD 측정을 수행했다. 높은 전류 밀도에서도 GCD 곡선의 비선형 삼각형 모양의 변화는 관찰되지 않았다.

[0087] GCD 곡선으로부터 준비된 모든 전극에 대해 개별 전류 밀도에서 C_a 값을 계산하고 도 5의 (f)와 같이 비교 그래프를 그렸다. NMgS 전극 중 NMgS-2 전극은 4 mA cm^{-2} 에서 862 mF cm^{-2} 의 우수한 C_a 값을 보였으며, 높은 전류 밀도(20 mA cm^{-2} 에서 432 mF cm^{-2})에서도 50%의 C_a 값을 성공적으로 유지했으며, 이는 NMgS-1 및 NMgS-2.5 전극에서 각각 6% 및 11%의 C_a 값에 비해 훨씬 높은 값이다. PEDOT 차폐 NMgS 나노 시트 어레이는 다른 준비된 전극과 비교하여 모든 전류 밀도에서 우수한 C_a 값을 보였으며 높은 전류 밀도 (4 mA cm^{-2} 에서 1440 mF cm^{-2} 및 20 mA cm^{-2} 에서 1019 mF cm^{-2})에서도 70%의 C_a 값을 유지하여 PEDOT가 에너지 저장 용량과 속도 성능을 더욱 향상시켰음을 나타냈다. 그러나 전류 밀도가 증가함에 따라 모든 준비된 전극에서 C_a 값이 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 전해질이 전극 재료(EM)의 모든 산화 환원 활성 부위와 상호 작용할 수 있는 시간이 충분하지 않기 때문일 수 있다.

[0088] 다음으로, 전극이 제공하는 내부 저항과 반응 동역학에 대해 EIS 분석을 수행했다. 도 5의 (g)는 준비된 모든 전극의 비교 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)을 보여준다. NMgS 전극 중 NMgS-2 전극의 경우, 저주파 영역의 직선이 다른 전극에 비해 y축으로 더 기울어져 있었다. 일반적으로 전극 재료(EM)의 전기화학적 특성은 주로 사용 가능한 산화 환원 활성 표면에 따라 달라진다. 이와 관련하여 NMgS-2 모폴로지는 2D 모폴로지와 같이 상호 연결되고 균등한 간격의 나노 시트 배열을 나타내며, 각각 불균일하고 흩어진 나노 시트 배열과 불균일 응고 구형 입자 배열을 가진 NMgS-1 및 NMgS-2.5의 모폴로지와 비교하여 상대적으로 높은 가용 표면적을 제공한다. NMgS-2의 유리한 표면 형태는 전자 수송에 더욱 유리하여 전도도를 향상시킨다. 이 직선(바르부르크 영역)은 확산 제한 과정에 해당한다. 이는 NMgS-2 전극이 다른 전극에 비해 전극과 전해질의 계면에서 전도도, 이온 확산 및 전자 전달 동역학이 더 우수하여 전기 화학적 활성을 높인다는 것을 나타낸다. 그러나 P@NMgS-2 전극의 나이퀴스트 플롯은 고주파 영역에서 반원을 나타냈는데, 이는 전극-전해질 계면에서의 전자 전달 제한 과정과 관련이 있다. 기본적으로 모든 전극 재료(EM)은 표면 제어 및 확산 제어 프로세스의 조합을 통해 전기화학 에너지를 저장한다. P@NMgS-2 전극의 상대적 총 전하 저장량의 정량적 기여도를 계산하기 위해 파워의 법칙을 사용했다. 즉, $i = av^b$, 여기서 i 와 v 는 각각 피크 전류(A)와 스캔 속도(mV s^{-1})를 나타내고 a 와 b 는 가변 매개변수이다. b 값

은 P@NMgS-2 전극에 의한 지배적인 전기화학적 에너지 저장 메커니즘을 정의한다. 여기서 약 1과 0.5의 b 값은 각각 용량성 및 확산 제어 프로세스를 통한 지배적인 전기화학 에너지 저장을 나타낸다. 또한 파워의 법칙의 양쪽에 로그를 적용하여 다음과 같이 다시 작성했다:

$$\log i = \log a + b \log v \quad (13)$$

선형 그래프는 도 5의 (h)와 같이 P@NMgS-2 전극의 양극 및 음극 전류 피크를 고려하여 로그 (i) 대 로그 (v)에 대해 플롯했다. 선형 적합 곡선의 기울기는 b 값을 나타내며, 양극 및 음극 반응에 대해 각각 0.47 및 0.54의 값을 얻었다. 결과적으로, 얻어진 값은 P@NMgS-2 전극이 확산 제어 프로세스를 통해 전기 화학 에너지를 주로 저장한다는 것을 나타낸다. 또한, 수정된 파워의 법칙을 사용하여 양극 반응을 고려한 정전 및 확산 제어 공정의 상대적인 전기화학 에너지 저장 기여도를 구체적으로 계산하면 다음과 같다:

$$\frac{i}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (14)$$

여기서 k_1 과 k_2 는 가변 파라미터이다. 도 5의 (i)는 스캔 속도의 함수로서 전기화학적 에너지 저장 비율에 따른 상대적인 용량성 및 확산 제어 메커니즘을 나타낸다. 얻어진 값은 b 값과 일치하여 5mV s^{-1} 의 낮은 스캔 속도에서 정전용량 제어 전류 기여도(2.60%)가 미미하고 확산 제어 전류 기여도(97.39%)가 지배적이며 스캔 속도가 증가함에 따라 정전용량 제어 전류 기여도가 향상되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 P@NMgS-2 전극은 모든 스캔 속도에서 지배적인 확산 제어 전류 기여도를 나타냈으며, 이는 지배적인 패러데이 에너지 저장 동작을 나타낸다.

다음으로, P@NMgS-2 전극의 긴 사이클 안정성을 테스트하기 위해 전류 밀도 10mA cm^{-2} 에서 연속 10,000 GCD 사이클을 수행했다. 예상대로, 도 5의 (j)에서 볼 수 있듯이 P@NMgS-2 전극은 10,000 GCD 사이클 동안 각각 ~ 94 % 및 ~ 88 %의 커패시턴스 리텐션과 쿨롱 효율로 우수한 사이클링 안정성을 보여주었다. NMgS 나노 시트 어레이의 PEDOT 차폐는 전극-전해질 계면에서의 질량 전달을 촉진하여 전극의 박리 및 표면 분극을 방지하기 위해 전극 재료(EM)에 기계적 지지력을 제공하여 충방전 성능과 장기 안정성을 더욱 향상시킨다. 그러나 10,000 GCD 사이클에 걸쳐 P@NMgS-2 전극에서 낮은 쿨롱 효율 값을 얻었으며, 이는 전기 화학적 운동 효과 및 부반응으로 인해 패러데이 물질의 전기 화학적 가역성에 상당한 영향을 미쳤음을 나타낸다. 다음 현상은 쿨롱 효율에 영향을 미치는 충전-방전 시간의 변화를 나타낸다. 또한, 이전 보고에 따르면 Ni-기반 복합체는 배터리형 에너지 저장 거동으로 인해 쿨롱 효율이 낮게 나타났다.

전체 시스템에서 제공되는 임피던스의 변화를 연구하기 위해 사이클링 테스트 후 P@NMgS-2 전극에 대해서도 EIS 분석을 수행했다. 사이클링 테스트 전후의 P@NMgS-2 전극의 비교 나이퀴스트 플롯은 도 5의 (k)에 나와있다. 이 플롯에서 사이클링 후 전극은 사이클링 전에 비해 저주파 선형 라인이 y축을 향해 기울어진 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 사이클링 후 전극이 사이클링 전에 비해 낮은 확산 저항을 나타내어 장기적으로 더욱 우수한 사이클링 안정성을 나타냄을 시사한다.

도 6은 P@NMgS-2와 AC 전극을 포함하는 FQHSC 소자의 전기화학적 성능 분석 결과이다.

우수한 전기화학적 성능을 고려하여 P@NMgS-2와 AC 전극을 각각 양극과 음극으로 사용하고 PKGE와 함께 적층하여 FQHSC 소자를 제작하고 (도 6의 (a)) 추가 전기화학적 성능을 분석했다.

전기 화학적 측정에 앞서, 도 6의 (b)와 같이 3-전극 방식에서 10mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 P@NMgS-2 및 AC 전극의 획득된 CV 곡선에 대해 작동 전위 창이 작동되었다. 이는 0 ~ 1.7 V의 작동 전위 범위 내에서 FQHSC 디바이스의 기능을 나타낸다. 이를 추가로 확인하기 위해 1 ~ 1.7V 범위의 다양한 작동 전위에서 30mV s^{-1} 의 일정한 스캔 속도로 CV 측정을 수행했다 (도 6의 (c)). 0 ~ 1.7 V의 작동 전위 범위 내에서 용량성 기공의 안정적인 증가가 관찰되었으며, 이는 0 ~ 1.7 V의 작동 전위 범위가 최적이라는 것을 나타낸다.

다음으로, 도 6의 (d)와 같이 최적화된 전위 윈도우에서 5 ~ 50mV s^{-1} 범위의 다양한 스캔 속도에서 추가 CV 측정을 수행했다. 얻어진 모든 CV 곡선은 용량성 및 파라다익 피크로 구성되었으며, 이는 FQHSC 소자에 의한 결합된 전기화학 전하 저장 기여도를 입증하며, 스캔 속도가 증가함에 따라 곡선 아래 영역의 주름이 관찰되어 전극

재료(EM)의 유리한 이온/전자 전달 동역학에서 발생하는 FQHSC 소자의 우수한 가역성을 입증한다.

[0099] 다음으로, GCD 곡선에 대한 작동 전위 창을 더욱 최적화하기 위해 10mA cm^{-2} 의 고정 전류 밀도에서 $0 \sim 1.7\text{ V}$ 범위의 다양한 전위에서 분석을 수행했다(도 6의 (e)). 작동 전위 창에서 충전-방전 시간이 선형적으로 증가하는 것이 관찰되었다. $0 \sim 1.7\text{ V}$ 는 CV 결과와 일치하는 FQHSC 장치에 대한 최적의 작동 전위 윈도우임이 확인됐다.

[0100] 다음으로, 도 6의 (f)에 표시된 바와 같이 FQHSC 소자의 쿨롱 효율을 연구하기 위해 $2 \sim 20\text{mA cm}^{-2}$ 범위의 다양한 전류 밀도에서 최적화된 전위 윈도우에서 GCD 분석을 수행했다. 각 전류 밀도에서 GCD 곡선의 모양과 충전-방전 시간은 거의 동일하게 유지되어 우수한 쿨롱 효율을 보여주었다.

[0101] 다음으로, 도 6의 (g)에 표시된 것처럼 GCD 프로파일에서 개별 전류 밀도에서 C_a 값을 계산했다. FQHSC 디바이스는 2mA cm^{-2} 에서 368mA cm^{-2} 의 최대 C_a 값을 제공했으며, 높은 전류 밀도에서도 45%를 유지하여 우수한 속도 성능(20mA cm^{-2} 에서 168mA cm^{-2})을 보였다. C_a 값을 기준으로 전력 및 에너지 밀도 값을 계산한 결과, 라곤 플롯(도 6의 (h))에 표시된 바와 같이 계산되었다. 준비된 FQHSC 소자는 최대 전력 및 에너지 밀도 값인 14.13mW cm^{-2} 및 0.18mWh cm^{-2} 를 다시 스펙트럼으로 보여주었다. 다른 이전 보고서와 FQHSC 소자의 비교 전기 화학적 성능은 표 2에 요약되어 있다.

표 2

Sample name	Potential window (V)	Energy density (mWh cm^{-2})	No. of cycles	Cycling stability (%)	Reference
CMS//AC	1.5	0.15	3000	62	[26]
MoSe ₂ @CN/CN	1	0.12	10,000	98	[41]
Ni-Cu-Co LDH	1.55	0.07	5000	93	[42]
NSs/CF//AC/CC	1.5	0.01	2000	78	[43]
Ag@Ce ₆ Mo ₁₀ O ₃₉ /PAC	1.5	0.05	8000	80	[44]
CNS-I//AC	1.6	0.13	5000	80	[45]
Zn-Co-Ni-Se	1.6	0.13	5000	80	[45]
NA@NF//AC	0.8	0.12	5000	96	[46]
PANI-18/SC	1.7	0.18	50,000	100	Present work

[0102]

[0103] 긴 사이클링에 따른 FQHSC 디바이스의 임피던스에 대한 영향을 추가로 연구하기 위해 사이클링 테스트 전후에 EIS 분석도 수행했으며, 비교 가능한 나이퀴스트 플롯은 도 6의 (i)에 나와 있다. 사이클링 전후의 FQHSC 디바이스는 낮은 주파수 영역에서 선형 라인을 보였으며, 이는 바르부르크 임피던스에 기인한다. 그러나 사이클링 후 소자의 경우 선형 라인이 x축을 따라 오른쪽으로 이동하여 전해질의 열화를 나타내며, 이는 계면 저항의 증가를 초래한다.

[0104] 다음으로, 주요 산업적 관심사인 FQHSC 소자의 장기적 안정성을 위해 도 6의 (j)와 같이 10mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 연속 50,000 GCD 사이클을 수행했다. FQHSC 소자는 표 2와 같이 50,000 GCD 사이클 동안 용량 유지율과 쿨롱 효율이 각각 $\sim 100\%$ 와 $\sim 87\%$ 를 유지하여 최근 보고된 유연성 하이브리드 슈퍼커패시터(HSC) 소자에 비해 우수한 성능을 보였다.

[0105] 우수한 장기 사이클링 안정성은 주로 산화 환원 반응에 도움이 되는 PEDOT 코팅 NMgS 나노 시트(양극)의 시너지 효과와 이온의 가역적 이동을 촉진하는 AC의 다공성 구조(음극)와 함께 전극 재료(EM)과 탄소 직물(CC)의 구조적 무결성 및 강한 접착력으로 인해 장기 사이클링 중 구조적 붕괴를 방지하는 데 기인하는 것으로 보인다.

[0106] FQHSC 소자는 첨단 에너지 저장 장치로서 상용화가 유망하다. 플렉서블 슈퍼커패시터(SC)는 기계적으로 변형된 상태에서 작동해야 하는 휴대용 전자기기용 차세대 플렉서블 에너지 저장장치 개발에 매우 바람직하다. 이와 관련하여 도 7의 사진 이미지와 같이 FQHSC 소자를 기계적으로 구부리고 비틀어 기계적 안정성과 유연성을 확인하고 정상 모드와 비교하여 구부림 및 비틀림 모드에서 LED, 모터 팬 및 스텝위치에 전원을 공급하는 데 사용했다. 두 개의 FQHSC 디바이스를 직렬로 연결하여 최대 3.4V의 출력 전압을 제공했다. 뛰어난 전기화학적 특성으로 FQHSC 소자는 모든 모드에서 LED, 모터 팬, 스텝위치에 전원을 공급하는 데 성공했다. 또한 모든 모드

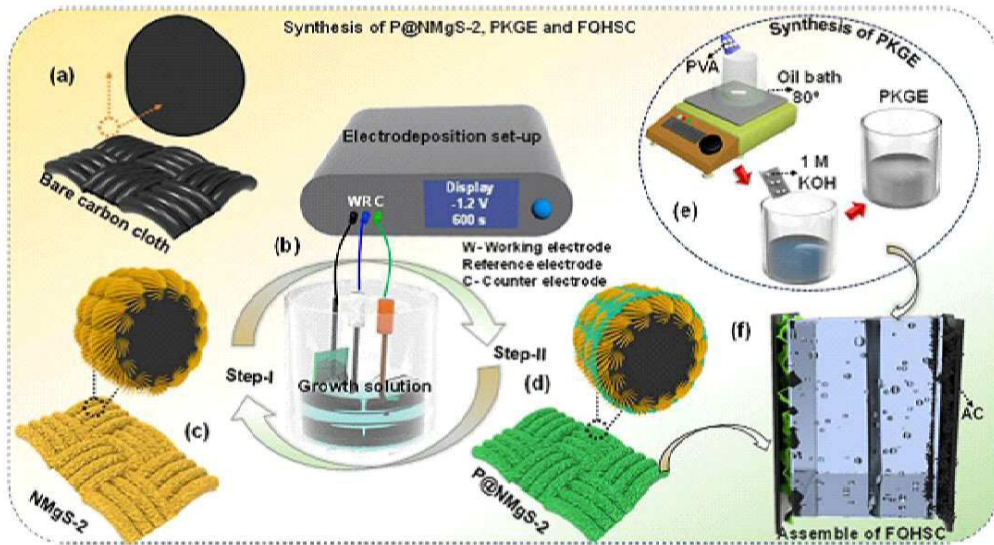
에서 FQHSC 소자에 의한 전력 부족이 관찰되지 않아 뛰어난 기계적 안정성과 유연성을 확인했다. 이러한 결과는 유연한 에너지 저장 애플리케이션을 위한 높은 전력 및 에너지 밀도를 위한 FQHSC 소자와 구성 요소인 P@NMgS-2 하이브리드 전극의 잠재력을 입증한다.

[0107]

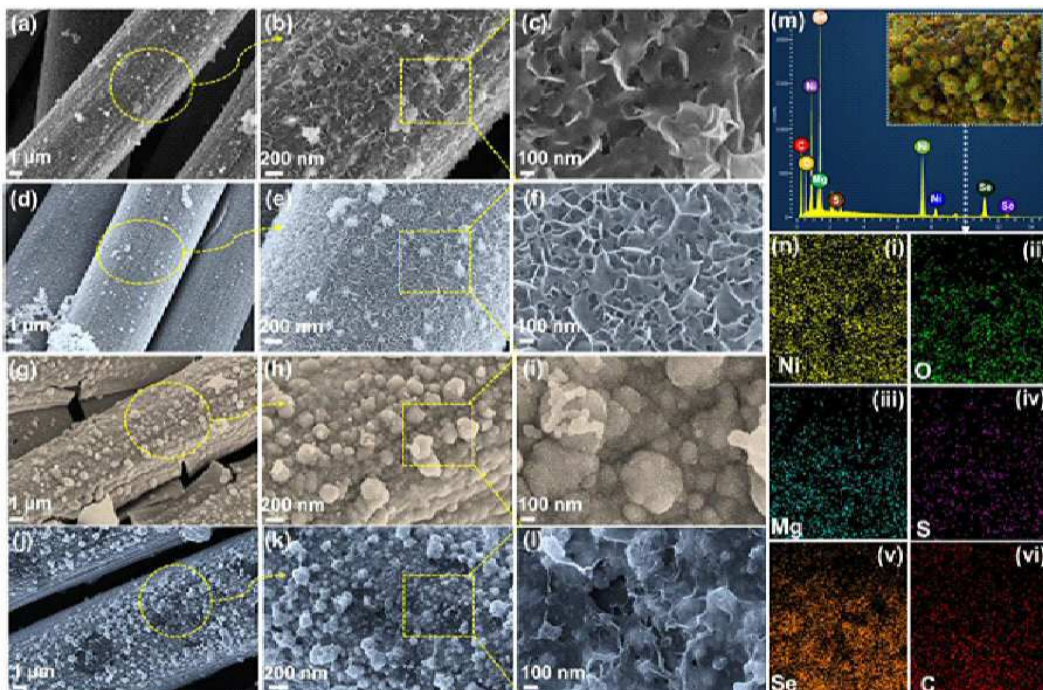
한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

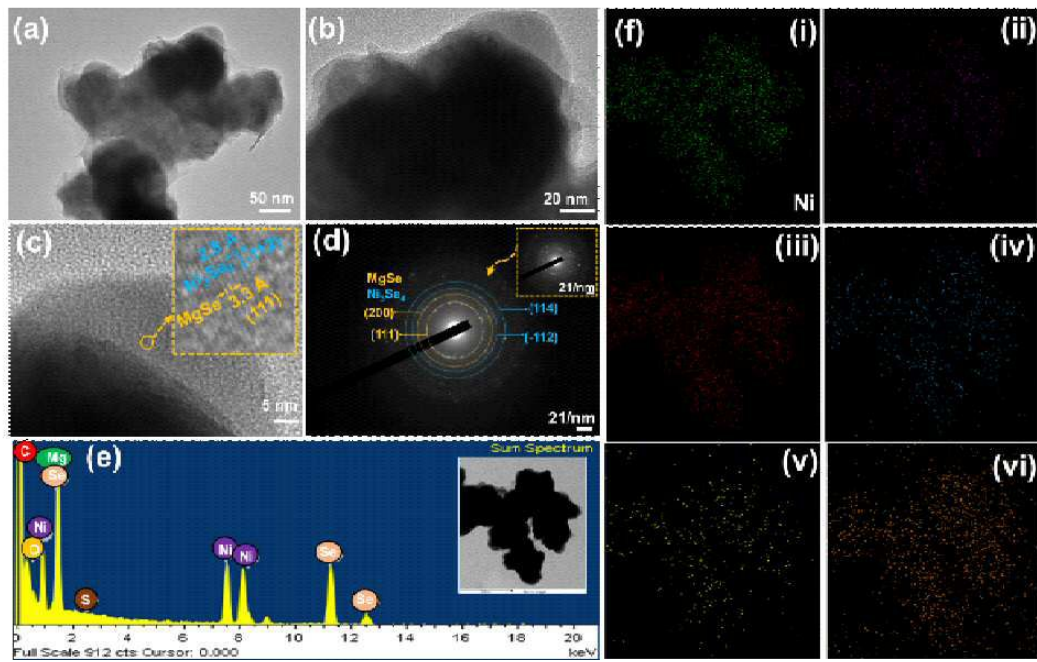
도면1



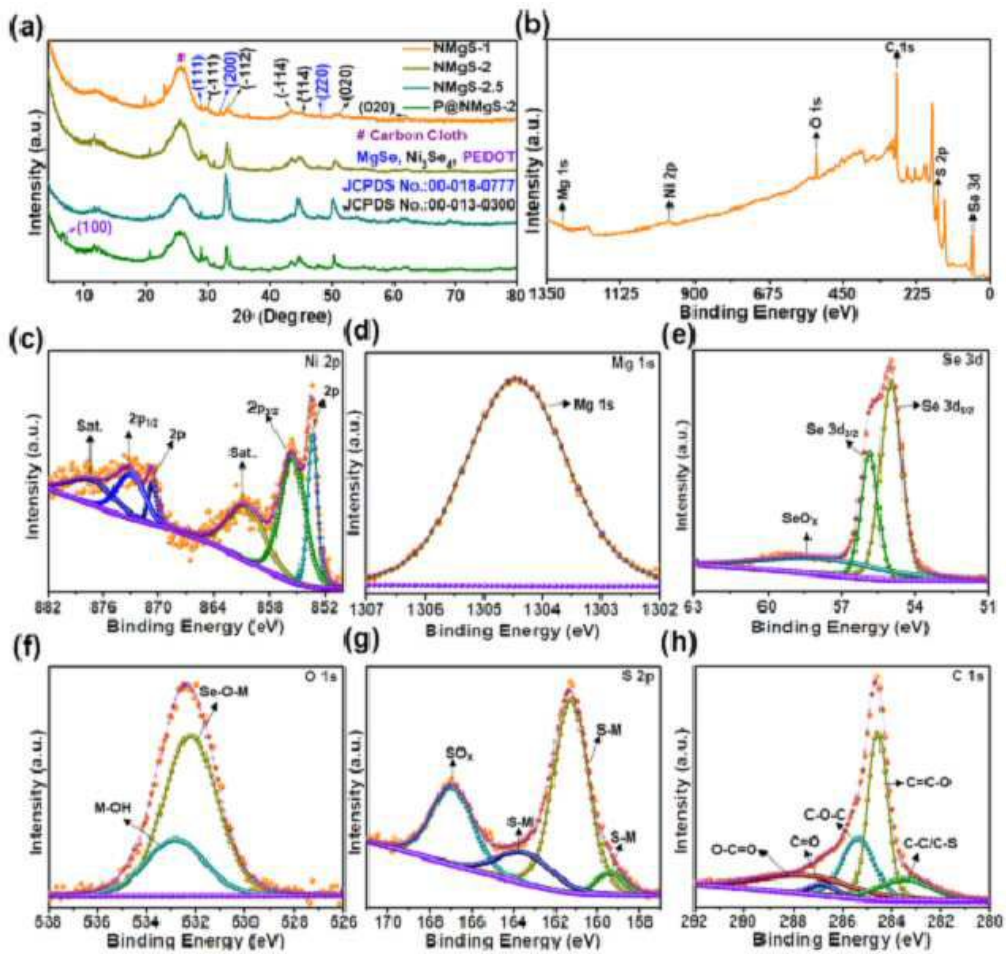
도면2



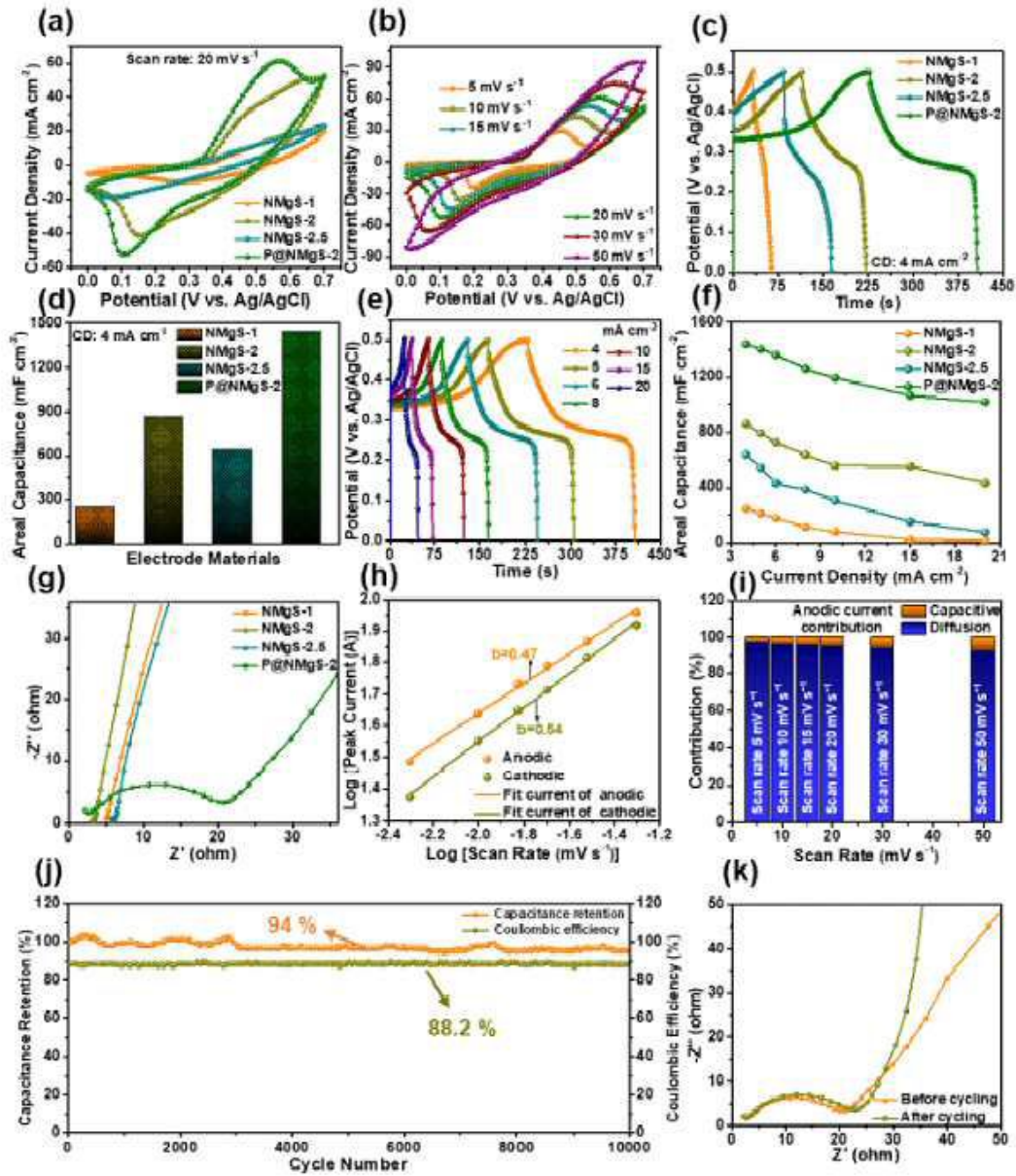
도면3



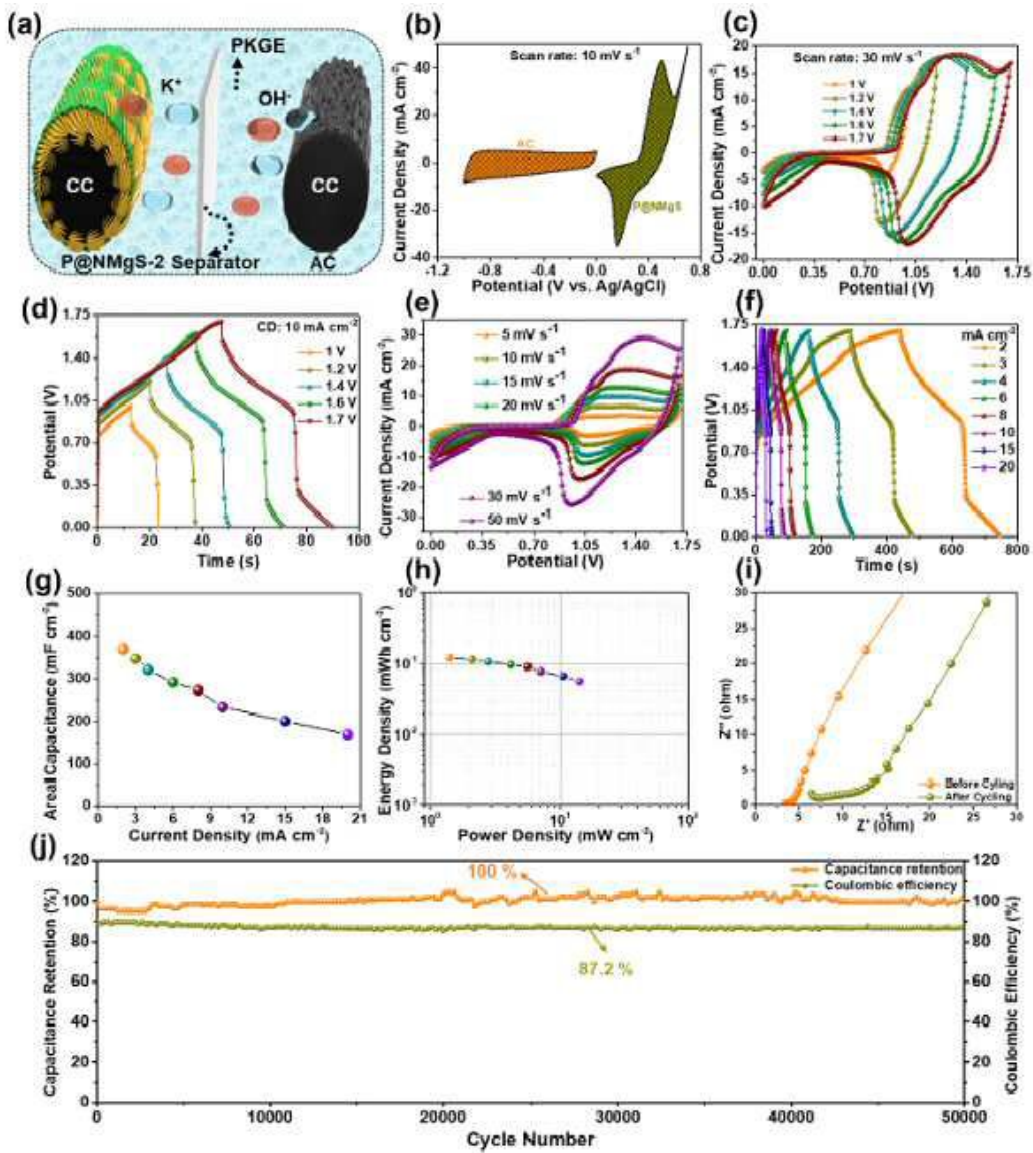
도면4



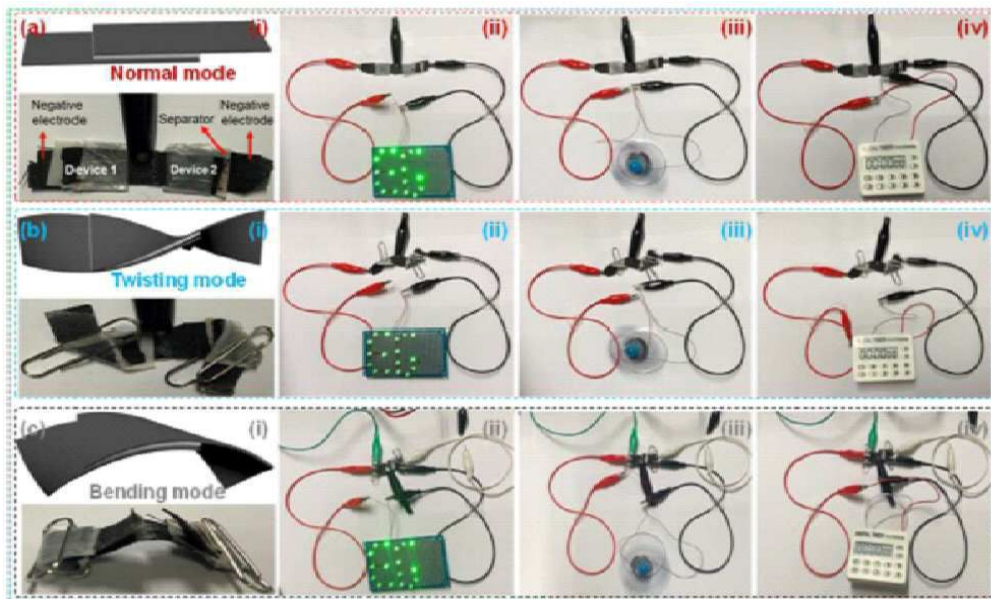
도면5



도면6



도면7



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 요약서

【보정세부항목】 요약 0001a

【변경전】

본 발명은 비스무트-소듐-타이타늄 3원계 BNT 나노입자 및 상기 BNT 나노입자를 담지하는 고분자 필름을 포함하는 복합 필름; 및 상기 복합 필름 상에 제공된 전도성 전극을 포함하고 외력이 가해졌을 때 압전 전류를 발생시키는, 복합 필름 기반 압전 나노발전기에 관한 것이다. 본 발명에 따른 나노발전기는 유전율이 높고 유연한 복합 필름을 포함하여 높은 출력의 전기를 안정적으로 발생시킬 수 있다.

【변경후】

본 발명은 유연성 기관; 상기 유연성 기관 상에 제공된 음극과 양극; 상기 음극과 상기 양극 사이에 제공된 분리막; 및 상기 음극과 상기 분리막 사이, 상기 양극과 상기 분리막 사이에 제공된 전해질을 포함하고, 상기 음극과 상기 양극 중 적어도 하나는 이원 금속 셀렌화물(Binary metal selenide)을 포함하는 유연성 슈퍼커패시터 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유연성 슈퍼커패시터 소자는 긴 수명의 사이클링 안정성을 나타내며, 다양한 유연성 모드(굽힘 및 비틀림)에서 발광 다이오드, 모터 팬, 스텝위치에 전원을 공급할 수 있다.