

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069024

(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/26 (2013.01) H01G 11/24 (2013.01)

H01G 11/46 (2013.01) H01G 11/68 (2013.01)

H01G 11/70 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

H02J 50/00 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/26 (2023.08)

H01G 11/24 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2023-0155232

(22) 출원일자 2023년11월10일

심사청구일자 2023년11월10일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

(72) 발명자

진성훈

인천광역시 연수구 컨벤시아대로252번길 50

(74) 대리인

차준용

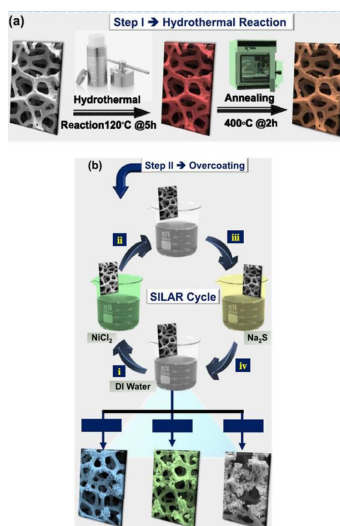
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 산화구리 기반 이중접합구조체 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극

(57) 요약

본 발명은 산화구리 기반 이중접합구조체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 슈퍼커패시터용 산화구리-황화니켈의 이중접합구조체에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/46 (2023.08)

H01G 11/68 (2023.08)

H01G 11/70 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

H02J 50/00 (2023.08)

H02J 2207/50 (2024.08)

Y02E 10/50 (2020.08)

Y02E 60/13 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

산화구리(CuO); 및
상기 산화구리(CuO) 상에 형성되는 황화니켈층을 포함하는,
이종접합구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 코어-셸 형태를 갖는 것인,
이종접합구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 산화구리(CuO)은 CuO 나노플라워 형태(morphology)를 갖는 것인,
이종접합구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 황화니켈층은 Ni_3S_2 조성을 갖는 것인,
이종접합구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 황화니켈층은 나노시트(nanosheet) 구조를 갖는 것인,
이종접합구조체.

청구항 6

CuO 스캐폴드를 제조하는 단계; 및
상기 CuO 스캐폴드 상에 황화니켈 나노시트층을 오버코팅하는 단계;를 포함하는,
이종접합구조체의 제조방법.

청구항 7

제7항에 있어서,
상기 CuO 스캐폴드는 수열합성에 의하여 제조되는 것인,
이종접합구조체의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 오버코팅하는 단계는,
상기 CuO 스캐폴드를 니켈 전구체 용액에 침지하는 흡착단계; 및
상기 CuO 스캐폴드를 황 전구체 용액에 침지하는 반응 단계를 포함하는 것인,
이종접합구조체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 오버코팅하는 단계는, 상기 흡착단계 및 상기 반응단계를 10 내지 30회 반복하는 것인,

청구항 10

집전체;
상기 집전체 상에 형성된 산화구리(CuO); 및
상기 산화구리(CuO) 상에 형성되는 황화니켈층을 포함하는,
슈퍼커패시터용 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 집전체는 상기 다공성 Ni 기재인 것인,
슈퍼커패시터용 전극.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 산화구리(CuO)는 상기 다공성 Ni 기재 상에 수직으로 성장된 것인,
슈퍼커패시터용 전극.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 서로 이중접합구조를 갖는 것인,
슈퍼커패시터용 전극.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 코어-셸 형태를 갖는 것인,
슈퍼커패시터용 전극.

청구항 15

제10항에 있어서,
상기 산화구리(CuO)은 CuO 나노플라워 형태(morphology)를 갖는 것인,
슈퍼커패시터용 전극.

청구항 16

제10항에 있어서,
상기 황화니켈층은 Ni_3S_2 조성을 갖는 것인,
슈퍼커패시터용 전극.

청구항 17

제10항에 있어서,
상기 황화니켈층은 나노시트(nanosheet) 구조를 갖는 것인,
슈퍼커패시터용 전극.

청구항 18

제10항 내지 제17항 중 어느 한항의 슈퍼커패시터 전극을 포함하는,
슈퍼커패시터.

청구항 19

제18항의 슈퍼커패시터; 및
상기 슈퍼커패시터와 결합되는 솔라셀(Solar cell)을 포함하는 무선충전시스템.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 산화구리 기반 이중접합구조체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 슈퍼커패시터용 산화구리-황화니켈의 이중접합구조체에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 1조 센서(trillion sensor) 시대의 도래에 따라 휴대용 전자 디바이스 및 메모리 그리드(memory grids)를 포함한 스마트 전자 시스템의 요구 사항을 충족시키기 위해서는 소형 폼 팩터(compact form factor) 및 고 에너지 밀도를 갖춘 자가 충전 및 재생 에너지 저장시스템이 필수적이다.
- [0004] 기존의 에너지 저장 장치와 비교하여, 슈퍼커패시터(supercapacitors; SCs)는 고방전용량비(high-rate capability), 높은 특정 전력 밀도, 장기적 안정성 및 빠른 충전-방전과 관련하여 성능지수(figure-of-merits; FOMs) 격차를 해소가능한 선택지로 간주되어 왔다. 슈퍼커패시터는 자가 방전(self-discharging; SD), 전압 유지(voltage holding; VH) 시간, 에너지 밀도 등의 우수성에도 불구하고 에너지 저장 장치에 미치지 못하고 있다. 따라서, 전극 재료를 효과적으로 이용하거나, 전극 재료를 개질하거나, 또는 가동 영역(operational window)을 넓히는 것에 의해 달성될 수 있는 고에너지 밀도, 고 출력 밀도 및 전극용 최소 자가 방전 재료를 개발하는 것이 중요한 과제이다.
- [0005] 슈퍼커패시터가 갖는 이점을 활용하기 위해서는 서로 다른 이점을 가진 다양한 재료를 조합하여 전극 재료로 변형하는 것이 효과적인 방법 중 하나일 수 있다. 그러나, 고성능, 고효성 전극을 개발하는 것은 전기화학적 성능, 신뢰성, 가공성 및 전극 비용 간의 사이의 균형이 필요하다.
- [0006] 최근 전이금속 산화물(transition metal oxides; TMO)는 다양한 황화물 기반 전극 재료와의 조합을 통하여 슈퍼커패시터로의 적용을 위하여 연구되고 있다. 전이금속 산화물과 황화물 기반 전극 재료와의 조합은 나노구조, 전하수송, 전기 전도도 및 기계적-체적 내구성의 향상을 통해 개선된 전기화학적 성능을 보여주었다.
- [0007] 특히, CuO는 풍부하고 저렴하며 친환경적인 특성으로 인해 전극 재료로 널리 사용되고 있다. 그러나, 순수한 CuO는 지금까지 문헌상 최대 비축전용량(Specific capacitance)은 이론상 수치인 2247.6 g^{-1} 과는 다소 거리가 먼 20 내지 30 %에 그치고 있으며, 따라서, 슈퍼커패시터의 성능지수를 개선하기 위해 나노 구조의 형성과 모폴로지(morphology) 제어를 포함한 다양한 접근법이 시도되었다. CuO를 구비한 전극에 대하여 주목할만한 진전이 보고되었으나, 낮은 비축전용량, 낮은 에너지밀도, 낮은 사이클 안정성, 낮은 기계적 특성 및 높은 자가방전은 여전히 해결해야 하는 과제이다.
- [0008] 이러한 한계는 CuO의 나노 구조를 설계함으로써 해결될 것이며, 활성 위치에서의 더 높은 촉진 및 전해질에 대한 보다 낮은 접근 가능성으로 이어질 것이다. 이를 통해 전극에서 더 높은 전기 전도도를 얻을 수 있으며, 이는 전극에서 보다 빠른 속도의 전하 수송 경로를 개선한다. CuO 특성을 향상시키기 위한 접근법 중 하나는 CuO 나노플레이크(nanoflakes) 상에 전도성이 높은 황화물 물질을 랩핑(wrapping)하는 것이며, 이는 유사용량성 헤테로 구조(pseudocapacitive heterostructure)를 야기할 것이다. 이는 잠재적으로, 기계적 안정성, 사이클 안정성 및 자가 방전 특성을 향상시킨다. 나아가 이러한 개선은 하이브리드 CuO 전극을 기반으로 한 여러 이전 보고에 의해 나노구조체의 내구성, 전기전도성 및 유효 표면적의 개선이 뒷받침된다. 한편, 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 비축전용량, 유지율, 안정성 등의 측면에서 아직까지 개선점이 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2021049호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 전기화학적 성능을 개선시킬 수 있는 슈퍼커패시터용 전극의 활물질로서, 신규한 이중접합구조체를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재

로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상술한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체는 산화구리(CuO); 및 상기 산화구리(CuO) 상에 형성되는 황화니켈층을 포함한다.
- [0015] 상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 코어-셸 형태를 갖는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 산화구리(CuO)은 CuO 나노플라워 형태(morphology)를 갖는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 황화니켈층은 Ni_3S_2 조성을 갖는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 황화니켈층은 나노시트(nanosheet) 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 제조방법은 CuO 스캐폴드를 제조하는 단계; 및 상기 CuO 스캐폴드 상에 황화니켈 나노시트층을 오버코팅하는 단계를 포함한다.
- [0021] 상기 CuO 스캐폴드는 수열합성에 의하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 오버코팅하는 단계는, 상기 CuO 스캐폴드를 니켈 전구체 용액에 침지하는 흡착단계; 및 상기 CuO 스캐폴드를 황 전구체 용액에 침지하는 반응 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 오버코팅하는 단계는, 상기 흡착단계 및 상기 반응단계를 10 내지 30회 반복하는 것일 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터용 전극은 집전체; 상기 집전체 상에 형성된 산화구리(CuO); 및 상기 산화구리(CuO) 상에 형성되는 황화니켈층을 포함한다.
- [0026] 상기 집전체는 상기 다공성 Ni 기재일 수 있다.
- [0027] 상기 산화구리(CuO)는 상기 다공성 Ni 기재 상에 수직으로 성장된 것일 수 있다.
- [0028] 상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 서로 이중접합구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0029] 상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 코어-셸 형태를 갖는 것일 수 있다.
- [0030] 상기 산화구리(CuO)은 CuO 나노플라워 형태(morphology)를 갖는 것일 수 있다.
- [0031] 상기 황화니켈층은 Ni_3S_2 조성을 갖는 것일 수 있다.
- [0032] 상기 황화니켈층은 나노시트(nanosheet) 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 상기의 슈퍼커패시터 전극을 포함한다.
- [0034] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 무선충전시스템은 상기 슈퍼커패시터; 및 상기 슈퍼커패시터와 결합되는 솔라 셀(Solar cell)을 포함한다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명은 산화구리-황화니켈 기반의 이중접합 구조체를 제공함으로써, 전기화학적 성능이 개선된 전기화학 전극을 제공하는 효과가 있다.
- [0037] 본 발명은 우수한 비촉전용량, 자가방전 개선 및 우수한 용량 유지율을 갖는 슈퍼커패시터를 제공하는 효과가 있다.
- [0038] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0040]

- 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 제조방법 공정도를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 대칭형 슈터커패시터(SCC)의 제작 모식도를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 SEM 이미지를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 TEM 이미지를 도시한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 에너지-분산 X-선 분광(EDS) 매핑 이미지를 도시한 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 EDS 스펙트럼을 도시한 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 XPS 스펙트럼을 도시한 것이다.
- 도 9 내지 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 고해상도 XPS 스펙트럼을 도시한 것이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 전기화학 특성 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 3 전극 시스템에서의 전기화학 특성 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 14은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 순환 전압전류법 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 바노스타틱 충전-방전법 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 대한 로그 로그 스케일의 음극 피크 전류 대 전압 (Cathodic peak current vs voltage in log-log scale)(도 16의 (a)), 스캔 속도 제곱근의 함수로서 전압 측정 전류(양극 및 음극 피크 전류)(도 16의 (b))를 도시한 것이다.
- 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체를 적용한 슈퍼커패시터의 전기화학특성 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체를 적용한 슈퍼커패시터의 자가방전 및 누설전류 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 SD 카드 데이터 쓰기 애플리케이션(writing application)을 위한 SSC 어셈블리를 통한 무선 전력 전송 시스템의 개략도를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041]

본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하고자 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0043]

본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체는 산화구리(CuO); 및 상기 산화구리(CuO) 상에 형성되는 황화니켈층을 포함하며, 상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 코어-셸 형태를 갖는 것일 수 있다.

[0044]

상기 산화구리(CuO)은 CuO 나노플라워 형태(morphology)를 갖는 것

[0045]

상기 황화니켈층은 Ni_3S_2 조성을 갖는 것일 수 있으며, 상기 황화니켈층은 나노시트(nanosheet) 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0047]

본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 제조방법은 2 단계(two-step)의 방법을 통하여 열적으로 성장된 CuO 스캐폴드(scaffold)의 상부에 니켈-황화물(NS) 헤테로 구조의 계층적으로 형성된 구조체를 제공하는

것이며, 보다 상세하게는, 연속 이온층 흡착 및 반응법(successive ionic layer adsorption and reaction; SILAR)을 통하여 이중접합 구조체를 제공하는 것일 수 있다.

- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중접합구조체의 제조방법은 CuO 스캐폴드를 제조하는 단계; 및 상기 CuO 스캐폴드 상에 황화니켈 나노시트층을 오버코팅하는 단계;를 포함한다.
- [0049] 상기 CuO 스캐폴드는 수열합성에 의하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 오버코팅하는 단계는, 상기 CuO 스캐폴드를 니켈 전구체 용액에 침지하는 흡착단계; 및 상기 CuO 스캐폴드를 황 전구체 용액에 침지하는 반응 단계를 포함하며, 상기 오버코팅하는 단계는, 상기 흡착단계 및 상기 반응 단계를 10 내지 30회 반복하는 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터용 전극은 집전체; 상기 집전체 상에 형성된 산화구리(CuO); 및 상기 산화구리(CuO) 상에 형성되는 황화니켈층을 포함한다.
- [0053] 상기 집전체는 상기 다공성 Ni 기재일 수 있으며, 상기 다공성 Ni 기재는 Ni foam일 수 있다. 상기 Ni foam은 다양한 전극 재료를 내장하기 위한 캐리어 기판으로서 역할을 수행하고, 또한 전류 집전체로서 역할을 수행하여 대형형 슈퍼커패시터에서 전기화학적 동작시 직렬 저항을 최소화하도록 한다.
- [0055] 상기 산화구리(CuO)는 상기 다공성 Ni 기재 상에 수직으로 성장된 것일 수 있다.
- [0056] 상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 서로 이중접합구조를 갖는 것일 수 있으며, 상기 산화구리(CuO)와 상기 황화니켈층은 코어-셸 형태를 갖는 것일 수 있다.
- [0057] 상기 산화구리(CuO)은 CuO 나노플라워 형태(morphology)를 갖는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 황화니켈층은 Ni_3S_2 조성을 갖는 것일 수 있으며, 상기 황화니켈층은 나노시트(nanosheet) 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 상기의 슈퍼커패시터용 전극을 포함한다.
- [0061] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 무선충전시스템은 상기 슈퍼커패시터; 및 상기 슈퍼커패시터와 결합되는 솔라 셀(Solar cell)을 포함한다. 보다 상세하게는 상기 무선충전시스템은 상기 슈퍼커패시터와 상기 솔라셀이 결합된 모듈이 내재화된 것일 수 있으며, 이를 통하여, 상기 무선충전시스템은 음영효과를 제거할 수 있다.
- [0063] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하고자 한다. 이하의 실시예는 본 발명을 이해하는 것에 불과한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.
- [0065] **준비예. 시약의 준비**
- [0066] 모든 화학 시약은 Sigma Aldrich Ltd.에서 구입하였으며, 별도의 처리 없이 이용하였다.
- [0067] CuO 전구체로서 염화제2구리 수화물($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 요소($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) 및 불화암모늄(NH_4F)을 이용하였다.
- [0068] 황화니켈(NiS)을 합성하기 위하여 염화니켈(NiCl_2) 및 황산나트륨(Na_2SO_4)을 이용하였다.
- [0069] Ni foam은 표면 밀도(surface density)가 3509 m^{-2} 를 갖는 것으로, MTI Corporation에서 구입하였으며, 원하는 전극 모양으로 절단하여 이용하였다.
- [0071] **실시예. CuO 및 황화니켈의 이중접합 구조체(CuO-NS)합성**
- [0072] CuO 나노플라워(nanoflower)와 황화니켈(NS; nickel-sulfide) 나노시트(nanosheets)의 이중접합 구조체(CuO-

NS)의 합성은 2 단계의 합성과정을 수행되었다.

[0074] (1) (수열합성) Ni foam 상에 CuO를 수열반응에 의하여 직접 성장시켰다.

[0075] 도 1의 (a)를 참조하면, Ni foam은 3M HCl 수용액에서 20 분(min) 동안 표면의 불순물과 산화층을 세척한 후, 아세톤, IPA 및 탈이온수(DI water)의 초음파 욕조에서 15분(min) 동안 세척한 후, CuO 성장에 이용하였다.

[0076] 구리(II)클로라이드 이수화물(copper(II) chloride dihydrate)(2 mmol)을 탈이온수(DI water) 80 mL에 40 °C에서 15 분(min) 동안 자석 교반하에서 용해시켜 Cu 전구체 수용액을 제조하였다. 이후, 착화제(complexing agent)로서 요소 4 mmol와 NH_4F 4 mmol을 Cu 전구체 수용액에 첨가하고, 맑은 혼합물이 형성될 때까지 교반하였다. 그 후, Cu 전구체 수용액이 로딩된 테프론 라이너(Teflon liner)(100 mL)에 Ni foam을 함께 투입하여 오토클레이브(autoclave)로 이동하여 내에서 120° C에서 5 시간(hr) 동안 유지하여 수열합성(Hydrothermal) 하였다.

[0078] 한편, 고온 조건에 의해 오토클레이브 내의 고압이 달성되어 전구체들의 반응이 촉진되었다. 오토클레이브를 냉각시킨 후, 적색 침전된 Ni foam을 탈이온수(DI water)와 에탄올로 세척한 후, 다시 탈이온수(DI water)를 사용하여 여분의 침전물을 제거하고 80 °C에서 5시간 동안 건조시켰다. 증착은 균일하고 $6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 질량 로딩 속도로 잘 분산되었다. 또한, 여분의 잔여 수산화물을 제거하기 위해 공기 분위기 하에서 400 °C에서 2 시간 동안 어닐링(Annealing)하여 CuO 스캐폴드를 합성한다.

[0080] (2) (SILAR 공정) 황화니켈 나노시트의 오버코팅

[0081] 도 1의 (b)를 참조하면, 수열합성에 의하여 성장시킨 CuO 스캐폴드 3개의 시료 "CuO-NS1", "CuO-NS2", "CuO-NS3"를 다음과 같이 오버코팅 사이클 기반 SILAR법을 통해 각각, 10 사이클, 20 사이클, 30 사이클로 제작하였다. 1 사이클은 (i) 탈이온수(DI water) 세척, (ii) 흡착 단계, (iii) 탈이온수 세척, (iv) 반응 단계로 구성되며, 이후, (i) 내지 (iv) 단계를 반복하는 경우 (iv) 반응 단계이후 (i) 단계를 수행한다.

[0082] (ii) 흡착 단계(adsorption step)는 $\text{NiCl}_2(0.06 \text{ M})$ 용액에 상기 CuO 스캐폴드를 30 초(s) 동안 침지시키는 단계이며, (iv) 반응 단계(reaction step)는 $\text{Na}_2\text{S}(0.06 \text{ M})$ 용액에 상기 CuO 스캐폴드 30 초(s) 동안 침지시키는 단계이다. (ii) 흡착 단계(adsorption step)와 (iv) 반응 단계(reaction step) 사이에 탈이온수(DI water)를 이용하여 흡착 단계의 양이온 전구체인 $\text{NiCl}_2(0.06 \text{ M})$ 와 반응 단계의 음이온 전구체인 $\text{Na}_2\text{S}(0.06 \text{ M})$ 를 한다((i) 및 (iii) 탈이온수(DI water) 세척).

[0083] 이하, 상기 실시예에서 합성된 이중접합 구조체는 CuO-NS로 지칭하여, 사이클 횟수에 따라, 10 사이클 오버코팅의 경우 "CuO-NS10" 또는 "CuO-NS1", 20 사이클 오버코팅의 경우 "CuO-NS20" 또는 "CuO-NS2", 30 사이클 오버코팅의 경우 "CuO-NS30" 또는 "CuO-NS3"로 지칭한다.

[0084] 각각 10 사이클, 20 사이클, 30 사이클에 의하여 오버코팅된 활성 물질의 질량 로딩은 CuO-NS10, CuO-NS20 및 CuO-NS30 샘플에 대응하여 각각 6.4, 6.8 및 $\sim 7.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로 추출되며, 이는 오버코팅 사이클(즉, 10, 20 및 30)에 비례한다.

[0086] **비교예. CuO 스캐폴드(scaffolds) 제작**

[0087] Ni foam은 3M HCl 수용액에서 20 분(min) 동안 표면의 불순물과 산화층을 세척한 후, 아세톤, IPA 및 탈이온수(DI water)의 초음파 욕조에서 15분(min) 동안 세척한 후, CuO 성장에 이용하였다.

[0088] 구리(II)클로라이드 이수화물(copper(II) chloride dihydrate)(2 mmol)을 탈이온수(DI water) 80 mL에 40 °C에서 15 분(min) 동안 자석 교반하에서 용해시켜 Cu 전구체 수용액을 제조하였다. 이후, 착화제(complexing agent)로서 요소 4 mmol와 NH_4F 4 mmol을 Cu 전구체 수용액에 첨가하고, 맑은 혼합물이 형성될 때까지 교반하였다. 그 후, Cu 전구체 수용액이 로딩된 테프론 라이너(Teflon liner)(100 mL)를 오토클레이브(autoclave)로 이동하여 내에서 120° C에서 5 시간(hr) 동안 유지하여 수열합성(Hydrothermal) 하였다.

[0089] 한편, 고온 조건에 의해 오토클레이브 내의 고압이 달성되어 전구체들의 반응이 촉진되었다. 오토클레이브를 냉각시킨 후, 적색 침전된 Ni foam을 탈이온수(DI water)와 에탄올로 세척한 후, 다시 탈이온수(DI water)를 사용하여 여분의 침전물을 제거하고 80 °C에서 5시간 동안 건조시켰다. 증착은 균일하고 $6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 질량 로딩 속도로 잘 분산되었다. 또한, 여분의 잔여 수산화물을 제거하기 위해 공기 분위기 하에서 400 °C에서 2 시간 동안 어닐링(Annealing)하였다.

[0090] 이를 통하여 CuO 전극을 제조하였다.

[0092] 분석예.

[0093] 1. 물질특성(Material characterization)

[0094] X-선 회절(XRD) 분말 패턴은 10° 에서 80° 까지 Smart Lab Rigaku(Cu K α radiation, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)에서 모든 샘플(CO, CuO-NS1, CuO-NS3)에 대해 기록되었다.

[0095] 원소 구성 요소는 PHI 500 Versa Probe II(XPS)의 X선 광전자 분광기로 조사되어 전극 샘플 표면의 화학적 상태를 이산적으로 맵핑했다.

[0096] 전계 방출-스캐닝 전자 현미경(FE-SEM) 기술은 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)와 결합된 15.0 kV의 가속 전압에서 JEOL/JSM-7800F 기기를 사용하여 CuO의 나노 구조와 NS 오버코팅을 사용한 CuO의 형태학적(morphological) 발달을 관찰하였다.

[0097] 비표면적, 기공크기 및 부피를 측정하기 위하여 Micromeritics TriStar 300 V 6.05 A(Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA) Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석기를 77 K에서 사용하였다. 전극시료는 이미 흡착된 수분을 300 °C에서 3시간 동안 Micromeritics sample degassing system에서 탈가스 처리하기 위하여 BET 측정 전에 탈가스 처리하였다

[0099] 2. 전기화학특성(Electrochemical characterization)

[0100] 준비된 전극은 전기화학 분석장비 "compact stat IVIUM Technologies"에서 전기화학적 특성을 연구하였다. 전기화학적 성능은 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)과 GCD(Galvanostatic charge and discharge)로 연구하였으며, 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통한 계면 전하 수송은 2전극 시스템과 3전극 시스템의 두 종류 모두에서 수행되었다. 본 실험에에서 3전극 구성을 통한 전기화학적 특성 연구를 위해 상대 전극으로 Pt, 기준 전극으로 Ag/AgCl을 사용하였으며, 작업 전극으로 함께 Ni foam 위에 직접 합성된 CuO 또는 합성예의 CuO-NS(CuO-NS1, CuO-NS2 및 CuO-NS3)를 이용하였으며, 1 M KOH 전해액을 전해질로 이용하였다. 전기화학적 연구(CV 및 GCD)의 전위창(potential window), 주사율(scan rate) 및 전류밀도(current density)(J)는 각각 0~0.6 V, 1~100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 및 1~10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 이다.

[0102] 3. 2전극 기반 슈퍼커패시터의 제작(Fabrication of two-electrode-based SSC devices)(2T-SSC)

[0103] 도 2를 참조하면, 전기화학적 성능을 비교하기 위해 순수한 CuO와 멀티사이클 CuO-NS를 갖는 대칭형 슈퍼커패시터(SSC)를 제작하였다. 전극(Electrode)로서, 실시예의 CuO-NS20 또는 비교예의 CuO 전극을 이용하였다. 고체 겔 전해질(Gel Electrolyte)은 폴리비닐알코올(PVA)(6 M) 용액을 8 시간(hr) 동안 교반한 후 균질한 혼합물이 완전히 형성될 때까지 1 M KOH 용액을 드롭 바이 드롭(drop-by-drop) 모드로 상기 PVA 용액에 적하하여 제조한다. 그 후, 전극을 겔 전해질에 침지하여 복잡한 구성으로 전극 표면에 효율적으로 확산시켰다. 전극을 적절하게 전해질과 혼합한 직후, 물리적 분리를 위해 0.22 μm 두께의 혼합 셀룰로오스 에스테르(MCE) 여과막(Separator)을 사용하였고, 테프론 테이프를 통해 즉시 밀봉하였다. SSC 제작 유닛은 2시간 동안 가압 상태로 유지하였다.

[0105] 4. 무선전력 SC/SD 카드모듈의 설계 및 제작(Design and fabrication of wireless-powered SC/SD card)

modules)

[0106] Eagle CAD version 9(AUTODESK) 소프트웨어를 이용하여 설계된 무선 구동 SD 카드 모듈은 상용 인쇄회로기판(PCB)을 사용하였다. CuO-NS2 기반의 SC 어셈블리를 활용하였다. 표면 실장형 수동 부품(resistors, capacitors; footprint 0201), SD 카드 모듈(SanDisk ultra-micro SDHC 32GB), 전력 수신 안테나(각각, nRF52-DK with Radio Frequency Dev Kit, Nordic Semiconductor and STMicroelectronics), 솔더 페이스트로 PCB에 장착된 전력 관리자 모듈(SMDLTP, Chip Quik Inc.)을 사용하였다.

[0108] **결과.**

[0109] 1. 전극재료로서의 CuO 및 CuO-NS의 합성 및 물성 분석

[0110] 도 1에 도시된 바와 같이, 상이한 샘플들의 형태학적 발달과 함께 전극 재료들의 합성 과정이 모식적으로 도시되어 있다. 먼저, CuO 스캐폴드를 Ni foam 위에서 수열 합성 경로에 의해 직접 성장시키고, 이어서 주변 대기 중에서 400℃에서 2시간 동안 소성한다(도 1의 (a)). Ni foam 상의 CuO의 나노플라워 유사 형태(nanoflower-like morphology)는 수열 성장 및 하소(calcination) 과정 후에 달성된다. 또한, 직접 성장된 CuO 전극은 다양한 니켈-황화물(NS) 오버코팅 사이클로 처리되어 전기화학적 성능에서 최상의 샘플을 확인할 수 있다. 황화니켈(NS) 나노시트는 SILAR 공정에 의해 CuO 나노플라워 상에 오버코팅 되었다. 얇은 꽃잎 유사 CuO 나노플라워는 NS 오버코팅의 10 사이클 후 두꺼운 꽃잎 유사 나노플라워(CuO-NS1)로 점진적으로 진화하였다. 반면, CuO-NS2에 대해 거친 나노플라워가 관찰되었고, 오버코팅의 수가 최대 30 사이클까지 더 증가하면 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이 NS 나노시트(CuO-NS3)의 얇은 블랭킷 유사 커버리지(thin-blanket-like coverage)를 초래하였다.

[0112] 또한, 모폴로지의 나노구조체는 전기화학적 동작 동안 유효 표면적을 제공하기 위한 가용성이 증가하여 관련된 전극 성능에 중요한 역할을 한다. 이 과정에서 전극 재료의 형태학적 개질을 위해 SILAR 오버코팅이 사용된다. FE-SEM 이미지를 통해, 도 3의 (a)와 같이 CuO 전극(비교예)는 Marigold flower-like morphology를 나타냈으며, 그에 따라 형태가 발달하였고, 실시예에서의 CuO-NS는 CuO를 오버코팅(10, 20, 30 사이클) 하여 도 3의 (b) 내지 (d)와 같이 나노꽃잎의 두께를 증가시켰다. Ni foam 위에 수직으로 성장된 얇은 꽃잎과 같은 형태를 갖는 CuO 나노플라워는 전극 재료의 복잡한 표면에서도 전극-전해질 상호작용을 촉진시킨다. 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 10 사이클 동안 오버코팅된 후 꽃잎은 더 거칠어지게 되며, 이는 표면적을 증가시킬 수 있다. CuO-NS2의 경우, CuO 나노 꽃은 NS로 완전히 오버코팅되고, 표면적의 증가가 중단된다. 또한, 20 사이클 이상의 오버코팅은 표면적을 점차 감소시켜 전기화학 반응동안 CuO의 활성영역 참여 측면에서 바리케이드 효과(barricade effect)로 인해 부적절한 이온전달로 변한다. 최대 20 사이클의 오버코팅(overcoating) 동안에도 동일한 경향이 관찰된다. 추가적인 오버코팅은 샘플 CuO-NS3에 대한 응집을 증가시켰다(도 3의 (d)). 예를 들어, SEM 이미지는 NS의 응집(agglomeration)을 드러내어 CuO의 꽃잎과 유사한 나노구조체의 캡슐화(encapsulation)를 산출한다. NS의 층들은 내부 CuO 층을 완전히 덮고 전기화학 반응에 대한 능동적인 참여를 방해한다. 특히, CuO의 꽃잎과 유사한 나노구조는 NS 박막에 의해 감싸진 거친 공과 유사한 구조로 점진적으로 변형되었다. Ni₃S₂ 오버코팅을 한 CuO 나노플라워의 형태 변화는 나노플라워 형태의 CuO와 나노시트 형태의 Ni₃S₂의 형태적인 상호작용에 기인한다. Ni₃S₂의 오버코팅에 따라 CuO 나노플라워의 나노꽃잎(nanopetals)의 두께는 점차 증가하며, 이는 오버코팅의 10주기 동안 뚜렷하게 나타난다. 그러나, Ni₃S₂의 10 사이클 이상의 오버코팅이 누적됨에 따라, Ni₃S₂와 CuO의 상이한 모폴로지의 상호 확산은 모폴로지의 눈에 띄는 변화를 초래한다. CuO-NS 하이브리드 구조는 광범위하게 CuO 나노 꽃잎으로 구성된 코어-셸 이중구조를 형성하고 셸은 NS 나노시트로 구성된다. 최적의 황화니켈-구리 산화물 헤테로 구조(NSH)는 활성 표면적을 증가시켜 우수한 다공성 코어-셸 헤테로 구조, 독특한 꽃잎과 같은 나노플라워 모폴로지 및 NS 박막의 거친 표면으로 인해 보다 우수한 전극-전해질 계면 사이트를 제공할 것으로 기대된다.

[0114] 도 4는 합성된 그대로의 전극 재료(비교예: CuO, 실시예: CuO-NS10, CuO-NS20, CuO-NS30)가 나타내는 전형적인 XRD 패턴을 나타낸다. CuO 및 Ni₃S₂의 피크는 Ni foam 스캐폴드로 인해 발생하는 강렬한 Ni 피크 아래에 투영되

어 있다. 그러나 회절 피크는 평면 (11 1), (111), (20 2), (200), (11 2) 및 (31 1)에 해당하는 35.544° , 38.7° , 48.71° , 38.9° , 61.5° 및 66.2° 에서 단사정계 결정계 시스템을 가진 CuO(JCPD: 00-04 8-1548)에 속한다. CuO 외에도, 2θ 각 31.19° , 44.48° , 55.46° 에서 주목된 샘플 CuO-NS2의 다른 피크는 각각 평면 (110), (113) 및 (122)와 쌍을 이룬다. 이러한 피크는 황화니켈(Ni_3S_2)(JCPDS No. 00-044-1418)과 잘 일치한다. 마찬가지로, 다른 오버코팅 샘플(CuO-NS10 및 CuO-NS30)은 또한 CuO 및 Ni_3S_2 피크에 대응하는 회절 피크를 독 특하게 보여준다.

[0115] 도 5의 (a) 내지 (e)는 상이한 배율로 제조된 CuO(도 5의 (a) 및 (b)) 및 CuO-NS2 (도 5의 (c) 내지 (e))에 대한 이미지인 TEM 이미지 및 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지를 도시한 것이다. 도 6의 (a) 및 (b)는 CuO(도 6의 (a)) 및 CuO-NS2(도 6의 (b))에 대한 EDS 원소 매핑에 의한 나노 구조의 추가 조사를 상세히 설명한다.

[0117] 도 5의 (a)는 비교예의 CuO 전극의 CuO 나노꽃잎(nanopetals)에 대한 저배율 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 상호 연결 및 고다공성 나노 구조를 보여준다. 또한, 선택된 영역 전자 회절(SAED) 구성(도 5의 (a) 삽도)은 강한 회절 피크(111)와 (200)를 구체화하여, 결정성이 높은 CuO 나노 구조를 확인하였다. 도 5의 (b)는 CuO 전극의 HRTEM 이미지로서 CuO(JCPD: 00-048-1548)의 (111)면과 (200)면에 상응하는 0.25 nm와 0.226 nm의 면간 간격을 갖는 격자무늬를 보여준다. 또한, 도 5의 (c) 및 (d)는 실시예인 CuO-NS2에 대한 TEM 이미지이며, 도 5의 (e)는 CuO-NS2의 HRTEM 이미지이며, 도 5의 (c) 삽도는 SAED 이미지이며, 도 5의 (c) 내지 (e)를 참조하면, CuO-NS2의 황화니켈(NS) 나노시트가 CuO 위에 증착되어 CuO와 NS의 헤테로 구조가 생성되는 것을 나타낸다. HRTEM 이미지를 보면 NS 나노시트가 CuO 나노플레이크를 감싸고 있어 큰 클러스터를 형성하여 평균 크기가 증가함을 알 수 있다. 또한, 도 6의 (e)를 참조하면, 0.287 nm(110) 평면을 가진 CuO와 Ni_3S_2 의 (111)면과 (200)면으로 다양한 위치에서 교차하는 CuO-NS2에 대한 두 종류의 격자 무늬를 볼 수 있다. 따라서, 계층적으로 형성된 NS와 CuO 헤테로 구조는 응집체의 국소화, 응집 방지 및 입도 분포 감소 측면에서 순수한 CuO에 영향을 미친다.

[0118] 에너지-분산 X-선 분광(EDS) 매핑(도 6의 (a) 및 (b) 참조) 및 EDS 스펙트럼(도 7의 (a) 및 (b))에서 CuO와 CuO-NS2의 두 샘플은 구성 원소(Cu, O) 및 (Cu, O, Ni, S)가 나노꽃잎(nanopetals) 전체에 균일한 분포를 보여준다. Cu, O, Ni 및 S 신호가 이중 구조 전체에서 식별되며, 이중 구조가 Ni_3S_2 나노시트로 오버코팅된 CuO 나노플레이크로 구성되어 있음을 확인하였다(도 6의 (b)). CuO에 대한 NS 데코레이션(decoration)은 전하 수송을 개선하는 데 도움이 되며 기계적 안정성을 제공한다.

[0119] X-선 광전자 분광법(XPS) 분석을 통해, 샘플 CuO(비교예) 및 CuO-NS2(실시예)에 대한 원소 성분 및 원자가 상태를 평가하였다. 이것은 CuO-NS2가 추가적인 불순물 또는/및 산화 상태에서부터 자유로운 것으로 추정된다는 것을 확인한다. 두 샘플에 대한 완전한 XPS 스펙트럼은 도 8에 도시하였다. 도 9는 샘플에 대한 Cu2p 및 O1s와 Cu2p, O1s, Ni2p 및 S2p 전용 CuO 및 CuO-NS2의 고해상도 XPS 스펙트럼을 도시내었다. 도 9의 (a) 및 (c)를 참조하면, 샘플인 CuO 및 CuO-NS2에 대한 Cu 2p 스펙트럼은 Cu 2p $3/2$ 및 Cu 2p $1/2$ 와 관련된 932.8 eV 및 952.8 eV에서 두 개의 피크를 보여준다. 또한, 943.8 eV와 962 eV에서의 피크는 구리의 +2 산화 상태를 입증한다. CuO-NS2 시료에 대한 위성 신호(satellite signals)는 NS 오버코팅으로 인해 매우 억제된 것으로 알려져 있다(도 9의 (c)). 두 샘플에 대한 산소 스펙트럼 및 O 1s의 화학적 상태를 도 9의 (b) 및 (d)에 나타내었다. 디콘볼루션된 스펙트럼(deconvoluted spectra)은 두 개의 피크(529.4 eV 및 531.4 eV)로 분해되며, 격자 산소(Cu-O)와 흡착된 표면-OH기의 두 가지 산소 유형을 나타낸다.

[0120] 시료(CuO-NS2)에 대해서는 산소의 피크 위치가 0.4 eV의 변화가 관찰되고 있는데, 이는 오버코팅에 의한 CuO 농도의 감소를 의미한다. 그러나 CuO의 화학적 조성에서 눈에 띄는 변화는 관찰되지 않았으며, NS 오버코팅 후에도 추가적인 피크 관찰을 하지 않았음을 확인하였다. 도 9의 (e)는 855.78 eV 및 873.28 eV에 위치한 두 개의 두드러진 구별 피크를 명확하게 나타낸 것으로, 각각 Ni 2p $3/2$ 및 Ni 2p $1/2$ 에 대한 Ni_3S_2 에서의 Ni 상태를 나타낸다. 특히 856.05 eV에서의 피크는 Ni_3S_2 에서의 Ni^{2+} 및 Ni^{3+} 에 기인하는 Ni_3S_2 의 특성 피크이다. 861.60 eV 및 879.75 eV에서 표시된 피크는 위성 신호 피크이다. S2p 스펙트럼(도 9의 (f))의 경우, S2p $1/2$ 및 S2p $3/2$ 에 해당하는 163.28 eV 및 161.28 eV에서 뚜렷한 피크는 주로 S2-이온에 기인한다. 이는 CuO 및 Ni_3S_2 코어-셸 헤테로 구조의 상(phase) 및 조성 형성을 설명한다. 오버코팅 후, XPS 연구는 Ni_3S_2 및 CuO에 대한 다중 산화

상태의 존재를 확인하였다. CuO-NS1 및 CuO-NS3의 고해상도 XPS 스펙트럼은 도 10 및 도 11에 각각 도시하였다, 이는 Ni2p와 S2p의 증가하는 피크 강도를 통해 명백하게 나타나는 NS 오버코팅의 증가를 검증하는 반면, Cu2p와 O1s의 피크 강도와 위치의 주변 이동(marginal shift) 추세는 CuO에 대한 과잉 NS 오버코팅이 CO의 내층에서의 전해질 접근성을 제한한다는 주장을 뒷받침한다.

[0122] 전극 재료의 비표면적 및 기공의 질감을 평가하기 위해 통상적으로 BET(Brunauer-Emmett-Teller)가 사용되고 있다. 합성된 그대로의 전극재료(CO, CuO-NS1, CuO-NS2, CuO-NS3)의 단일점 BET 질소가스 흡착-탈착 등온선과 그에 따른 기공크기 분포를 도 12의 (a) 내지 (f)에 도시하였다. CuO, CuO-NS1, CuO-NS2 및 CuO-NS3 나노구조의 흡착-탈착 등온선(도 12의 (a) 내지 (d))은 전형적인 타입 III 특성 곡선을 나타낸다. IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 분류에 따르면, 0.7-1.0의 P/P0 범위에서 두드러진 히스테리시스 루프(hysteresis loops)를 나타내는 등온선은 층상 헤테로 구조의 메조-다공성 구조를 특징으로 한다 또한, 각 시료에 대한 기공 크기 분포(도 12의 (a) 내지 (f))는 2 내지 50 nm 범위의 기공 크기를 갖는 많은 메조기공(Mesopore)이 존재함을 보여주며, 이는 전기화학 반응에서 전해질 확산에 매우 유리하다. 상기 제조된 샘플의 평균 BET-specific surface area(SSA), 기공 부피 및 기공 크기를 하기 표 1에 나타내었다. Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 기술은 기공 부피의 측정값을 제공한다. 도 12의 (e)는 최적화된 계층적 나노구조를 확립하는 CuO-NS2에 대해 모든 샘플의 가장 높은 기공 부피에 대한 누적 기공 부피가 보고되었음을 보여준다. CuO-NS2는 전기화학 반응을 촉진하기 위한 활성 부위의 풍부함을 보여주는 가장 높은 SSA($85.08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)를 보였다. 그러나 순수한 CuO의 표면적은 $9.7284 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 제한되었다. CuO-NS2의 이러한 전기화학적 활성 부위는 전극 성능을 향상시키는 더 나은 이온 수송을 제공한다. 높은 비표면적과 기공 부피를 갖는 CuO-NS2의 메조 다공성 나노구조체는 SC 응용에 사용하기 위한 전극 재료로 사용될 높은 가능성을 보여준다. 분명히, CuO에 대한 NS 오버코팅은 표면적과 균일한 기공 크기 분포에서 급격한 증가를 보여주었다. 등온선의 영역은 도 12의 (f)에 나타낸 것과 같이 상대압력 P/P0 = 0.04-0.2 범위에서 유도되었으며, 이는 상대압력 vs $1/[q(P_0 - P_1\mu)]$ 의 기울기가 20회까지 오버코팅 사이클(CuO-NS2)까지 증가하는 추세를 따르고 그 이후 CuO-NS3의 경우 감소한다는 것을 보여준다.

표 1

	BET surface area($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size(Å)
CuO	9.7284	0.32747	1346.422
CuO-NS10	36.7669	0.383648	417.3847
CuO-NS20	85.08	0.460891	246.686
CuO-NS30	61.7437	0.488760	316.6382

[0125] 2. 제작된 전극 샘플의 전기화학적 특성 및 성능 평가

[0126] 도 13은 순환 전압전류법(cyclic voltametry, CV), 갈바노스타틱 충전-방전법(Galvanostatic charge-discharge-discharge, GCD), 전기-화학 임피던스 분광법(EIS) 등의 종래의 특성 분석을 통해 3전극 시스템에서 다양한 전극 물질을 분석한다. 모든 샘플(CuO, CuO-NS1, CuO-NS2 및 CuO-NS3)에 대한 CV 곡선은(0-0.6 V)의 전위 윈도우에서 스캔 속도 범위($1-50 \text{ mV s}^{-1}$)에서 실행되었다. 도 13의 (a)는 1 M PVA-KOH 전해질 용액에서 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 스캔 속도로 수행된 모든 샘플에 대한 CV를 나타낸다. CuO와 NS 오버코팅된 샘플에 대한 CV 곡선의 모양은 이전 Refs에서 보고된 결과와 유사한 유사 정전용량 특성과 유사하다. CuO 상의 NS의 10 사이클 오버코팅은 전기화학적 성능에서 현저한 개선을 보여준다. 유사한 경향은 20 사이클 오버코팅에 대한 전기화학적 성능의 한계적인 증가로 이어진다. 반면, 오버 코팅이 30 사이클로 더 증가하는 것은 성능의 상당히 악화된 것을 반영합니다. 다양한 전기 화학적 측면을 면밀히 조사한 후, CuO(CuO-NS2)에서 NS의 20개의 오버코팅 사이클을 가진 샘플 전극은 연구 중인 다른 전극 샘플보다 성능이 뛰어났다. CuO-NS2 전극 재료는 순수한 CuO ($1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 $363 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)보다 3배 높은 비용량(specific capacitance)($1482 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)을 보였다.

[0127] Cs의 값은 최대 20 사이클의 오버코팅 사이클에 따라 증가하며, 오버코팅의 증가에 따라 더욱 감소한다(도 13의

(b)). 모든 샘플은 $1\sim 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 모든 스캔 속도에서 유사한 경향을 보였다(도 14). 보다 높은 스캔 속도에서는 전해질 내 이온 이동이 전극 표면에 제한되어 있는데, 이는 스캔 속도가 증가함에 따라 C_s 가 감소하는 경향이 있기 때문으로 판단된다. 모든 샘플(CuO , CuO-NS1 , CuO-NS2 , CuO-NS3)의 CV는 도 14의 (a)(CuO), (b)(CuO-NS1), (c)(CuO-NS2) 및 (d)(CuO-NS4)에 도시하였다. CV 곡선에서 $0.1\sim 0.2 \text{ V}$ 와 $0.3\sim 0.4 \text{ V}$ 사이에 기록된 양극 및 음극 피크는 산화 환원 반응이 일어나는 것을 확인한다. 도 14에서 명백한 바와 같이, 더 낮은 스캔 속도에서, 대량의 전극 재료는 지속 시간이 더 길어지기 때문에 음이온에 더 높은 어드미턴스(admittance)를 제공한다, GCD(Galvanostatic charge-discharge-discharge-discharge)는 충방전 성능을 추정하는 데 필수적이다. 도 15는 모든 샘플(CuO , CuO-NS1 , CuO-NS2 , CuO-NS3)의 갈바노스태틱 충전-방전법(Galvanostatic charge-discharge-discharge, GCD) 분석 결과를 도시한 것으로, 도 15의 (a)(CuO), (b)(CuO-NS1), (c)(CuO-NS2) 및 (d)(CuO-NS4)의 분석결과이다. 도 15를 참조하면, 상대적으로 더 빠른 충방전과 더 높은 전력 밀도를 갖는 능력은 슈퍼커패시터의 중요한 구별 특성 중 하나이다. 도 13의 (c)는 $J = 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서의 서로 다른 샘플의 방전 시간을 비교한다. 순수한 CuO 의 방전 시간은 200 s 인 반면, CuO-NS2 는 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서 900 s 만에 완전히 방전되었다. CuO-NS1 과 CuO-NS3 의 방전시간은 각각 480초 와 720초 이다.

[0128] 도 13의 (d)는 모든 샘플에 대해 방전 시간으로부터 하기 식 1로부터 계산된 특정 용량을 비교한 것이다. GCD 결과 역시 유사한 전기화학적 성능 경향을 재확인하였다. 오버코팅은 CuO-NS2 가 가장 높은 방전 시간을 나타냈고, CuO-NS3 , 그리고 CuO-NS1 의 순서이며, 순수한 CO 의 가장 적은 방전 시간을 나타냈다. 방전 곡선은 CuO 와 CuO-NS 기반 전극의 유사 정전용량(pseudocapacitive) 특성을 유지하는 비선형 곡선을 따른다. 방전 곡선의 형태는 전형적인 CuO 방전 곡선으로부터 20 사이클 오버코팅된 샘플에 대해 뚜렷한 이동을 보여주며, 이는 CuO 에 대한 NS의 우세함으로 인정된다. 같은 이유로, CuO-NS3 에 대한 방전 곡선의 형상은 CuO-NS2 쪽으로 더 유사하다. 이에 반해, CuO-NS1 의 형상은 CuO 의 우세에 의해 CuO 쪽으로 기울어져 있다. CuO-NS3 시료는 NS 나노시트의 블랭킷 커버(blanket covering)로 인해 전해액이 방해되어 CuO 의 능동적 참여를 제한하는 복잡한 공간으로 전해액이 확산되는 것을 차단하여 도 13의 (b) 및 (d)에서와 같이, 전기화학적 성능을 더욱 저하시키게 된다. 또한 NS 오버코팅 횟수의 변화에 따라 추세적인 전기화학적 성능도 같은 경향을 보였다. 20 사이클의 NS 오버코팅까지 전기화학적 성능은 증가 추세를 보였으나 30 사이클 오버코팅의 경우 감소하였다. 이는 다양한 샘플에 대한 SSA가 합성된 그대로의 전극 재료의 전기화학적 성능과 유사한 경향을 따르며, 이는 전극 재료의 SSA(specific surface area)가 전기화학적 성능에 현저하게 상호 연관되어 있음을 의미한다.

[0129] [식 1]

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

[0130]

[0131] 식 1에서, C_s 는 비용량(specific capacitance), I 는 충방전 전류(charge/discharge current), Δt 는 방전시간, ΔV 는 방전시 전위강하, m 은 전극내 활물질의 질량이다.

[0133] 비에너지(Specific energy)(E_a), 비전력(Specific power)(P_a)는 하기 식 (2) 및 식 (3)으로 계산된다.

[0134] [식 2]

$$E_a(\text{Wh kg}^{-1}) = \frac{1}{2 \times 3600} C_s \times \Delta V^2$$

[0135]

[0136] [식 3]

$$P_a(\text{W kg}^{-1}) = \frac{E_a \times 3600}{t_d}$$

[0137]

[0138] 식 (2) 및 식 (3)에서, C_s 는 SSC 장치의 비용량(specific capacitance)이고, ΔV 는 충전-방전 과정 동안의 작동 전압 윈도우이며, t_d 는 방전 시간이다.

[0139] EIS 연구는 CuO, CuO-NS1, CuO-NS2, CuO-NS3 전극 재료에 대한 전하 수송 용이성과 전하 전달 속도를 평가한다. 0.01 Hz~1 MHz 주파수 범위의 EIS 곡선은 Nyquist plot인 도 13의 (e)와 같이 등가 회로를 모델링한 Z view software로 피팅하였다. 고주파 영역은 준원형(semi-circle)을 나타내는데 유도전류의 반응(faradaic reaction)과 이중층 정전용량에 의한 전하 전달 저항(Rct)을 나타낸다. 동시에 저주파 영역은 직선을 추적하여 전극 표면에서 이온의 확산과 흡착을 나타낸다. 특히, 오버코팅의 증가는 반원형 부분의 감소를 기록하여 전하 전달 저항의 감소를 가져왔다. 예를 들어, CuO-NS2는 기존의 CuO 전극에 비해 낮은 전하 전달 저항을 나타낸다. 그러나 반원호(semi-circular arc)가 거의 없는 샘플 CuO-NS1은 가장 적은 전하 전달 저항을 보였다. 등가 직렬 저항(Rs)은 이온성, 고유 Ni foam 저항, 활성 전극 재료와 집전체 사이의 계면 저항으로 구성된다. 저주파 영역은 전극에서 OH⁻ 이온과 와버그 임피던스(Warburg impedance)(W)의 이온 확산 저항을 나타내는 선형 피팅(linear fitting)을 갖는다. 비교적으로 CuO-NS2는 최상의 이온 확산을 암시하는 가장 높은 기울기를 보고하였다. 모든 표본(CuO, CuO-NS1, CuO-NS2 및 CuO-NS3)에 대한 적합 EIS는 등가 직렬 저항(ESR)이 각각 0.5 Ω, 0.95 Ω, 0.65 Ω 및 0.7 Ω로 나타난다. 직렬 저항(Rs), 와버그 저항(W) 및 전하 이동 저항(Rct)과 같은 주요 요소를 하 기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0140]

Sample Name	Series resistance R_s (Ω)	Charge transfer resistance R_{ct}	Capacitance C_{dl} (F)	Warburg resistance(W)
CuO	1.68	19.1	9.35×10^{-5}	85.6
CuO-NS1	1.73	22.62	15.23×10^{-5}	63.32
CuO-NS2	1.39	2.614	8.5×10^{-5}	12.94
CuO-NS3	5.55	0.909	3.86×10^{-5}	39.04

[0141] 나노 구조와 전기 전도도의 향상으로 인하여 CuO-NS2의 확산 저항은 이온에 대한 용이한 접근을 가장 어렵게 하고 있다. 모든 샘플에 대한 1-50 mV · s⁻¹ 스캔 속도에 대한 log[Ip] vs log V의 변화는 CuO 및 NS 오버코팅된 전극 재료에 대한 전하 저장 메커니즘을 표시하는 도 16(CuO-NS1(h-NS10), CuO-NS2(h-NS20), CuO-NS3(h-NS30))에 나와 있다. 전하 저장 메커니즘은 식 (4)에 의해 밝혀진다; 피크 전류(hump of CV curves) 대 스캔 속도는 멍법칙(power law)을 따른다.

[0142] [식 (4)]

[0143]
$$i = av^b$$

[0144] 식 (4)에서, i는 양극 또는 음극 피크 전류이고, v는 스캔 속도이고, a와 b는 임의의 상수이다. 도 16은 모든 샘플에 대한 로그 로그 스케일의 음극 피크 전류 대 전압(Cathodic peak current vs voltage in log-log scale)(도 16의 (a)), 스캔 속도 제곱근의 함수로서 전압 측정 전류(양극 및 음극 피크 전류)(도 16의 (b))를 도시한 것이다. 도 16의 (a)의 기울기를 통해 나타낸 b의 값은 전하 저장 메커니즘을 드러낸다. 예를 들어, 기울기 b가 0.5인 경우, 그것은 외부로부터 내부 표면으로의 확산을 제어할 전하 저장 메커니즘을 나타내는 반면, 기울기 b가 1에 가까운 경우는 전극의 표면에서의 용량성 프로세스인 것으로 보인다. CuO의 경우 0.62인 반면 CuO-NS1, CuO-NS2, CuO-NS3의 경우 b 값이 각각 0.53, 0.51, 0.50으로 반정전 확산(semicapacitive diffusion)에서 완전 확산(complete diffusion) 전하 저장 메커니즘으로의 전하 저장 이동을 보여준다. 전극 재료의 산화환원 유사 정전용량 거동(redox pseudocapacitive behavior)은 스캔 속도의 제곱근에 대해 재구성된(replotted) 양극 및 양극 피크 전류 값의 선형 관계에서 명확하게 나타난다(도 16의 (b)). 피크 전류 대 스캔 속도의 정비례 관계는 지배적인 표면 산화 환원 반응을 주장하는 반면, 피크 전류 대 (스캔 속도) (1/2) 사이의 선형 관계는 벌크 확산 과정을 나타낸다. 도식(plot)은 다른 기울기 값을 사용하지만 모든 표본에 대해 반무한(semi-infinite) 벌크 확산 제어 프로세스를 검증하는 선형 관계를 따른다. 피크 전류 변화의 적합 기울기는 이온종의 확산 속도를 나타낸다. CuO-NS2는 가장 높은 확산 속도를 나타내는 가장 높은 기울기를 보인다. 전극의 향상된 이동도-전해질 이동도 향상은 다른 순수 CuO 및 오버코팅된 다른 샘플에 비해 CuO, 및 NS의 최적화된 헥테로 구조에 기인할 수 있다. 오버코팅(overcoating)은 확산-제어 전하 저장(diffusion-controlled charge storage)의 지배(domination)를 초래하고, 이는 산화환원 반응(redox reaction)의 이온 이동도 및 가역성을 향

상시킨다는 것이 주목된다. 충방전 사이클 안정성 연구는 전극의 상 안정성(phase stability)과 강력한 미세 구조 무결성을 나타내는 운동 조건을 평가하기 위해 매우 중요하다. 도 13의 (f)는 모든 샘플에 대해 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서 수행한 4000 사이클에 대한 3단자 시스템(three-terminal system)에서의 순환 안정성 시험을 나타낸 것이다. CuO-NS2에 대한 용량 유지율은 SC 전극 재료의 큰 잠재력을 드러내는 4000 사이클 후 92% 이상이었으며, 반면 CuO는 용량의 원래 값의 78.4%를 유지할 수 있었다. 다른 오버코팅된 샘플인 CuO-NS1 및 CuO-NS3에 대한 용량 유지율은 80% 및 86.6%로 기존 CuO보다 더 우수했다. 전체적으로, CuO-NS2 샘플은 순수한 CuO 샘플에 비해 비용량(specific capacitance), 방전 시간, 총 저항 및 순환 유지(cyclic retention)에서 현저한 향상을 보여준다.

[0146] 3. 대칭형 슈퍼커패시터(symmetrized supercapacitors)(SSC)의 전기화학 특성 및 성능 분석

[0147] 도 2에서와 같이, 대칭형 슈퍼커패시터(symmetrized supercapacitors)(SSC)에서 PVA/KOH 고체 겔 전해질로 조립한 후 CV, GCD, EIS, GCD 기반 안정성 시험을 통해 CuO와 CuO-NS2를 전극으로 한 조립 SSC의 성능을 확인하였으며, 결과를 도 17에 도시하였다. 도 17의 (a) 및 (d)는 CV at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 도 17의 (b) 및 (e)는 voltage window variation, 도 17의 (c) 및 (f)는 GCD, 도 17의 (g)는 EIS, 도 17의 (h)는 Ragone Plot, 도 17의 (i)는 안정성 비교(stability comparison) 결과를 도시한 것이다.

[0148] CuO 및 CuO-NS2 기반 SSC에 대한 CV 측정값은 스캔 속도 범위($5\text{--}100 \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$)에 대한 전압 윈도우($0\text{--}0.6 \text{ V}$)를 통해 도 17의 (a) 및 (d)에 도시하였다. 두 경우 모두 CV 곡선에서 전형적인 형상 왜곡이 존재하며, 활성 전극 및 전해질에서의 전하(이온 및 전자) 수송과 관련된 빠른 전달 성능을 나타낸다. 또한, CV 곡선은 스캔 속도에 따른 CV 윤곽선의 곡선 하에서 전류 밀도와 면적 증가의 명확한 경향을 나타내어 균일한 전하 분포와 양호한 가역성을 시사하였다. 도 17의 (b) 및 (e)는 스캔 속도 $20 \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$ 에서 $0.5\text{--}0.8 \text{ V}$ 범위의 상이한 전압 윈도우에서 CuO 및 CuO-NS2 기반 SSC의 CV 성능을 확인한다. 특히, CuO 기반 SSC의 CV 곡선은 0.6 V 까지 대칭성을 보인 반면, CuO-NS2의 경우 대칭 전압 윈도우가 0.7 V 까지 약간 증가했다. 따라서, NS와 CuO의 헤테로 구조는 또한 작동 전압 윈도우를 개선하여 순환 안정성을 상승시키는 것에 기인할 수 있는 전극의 부식을 억제한다.

[0149] 다양한 전류 밀도에서 CuO-NS2 및 CuO 기반 SSC 장치의 GCD 측정값은 도 17의 (c) 및 (f)에 나와 있다. GCD 곡선은 산화환원 활성 물질에서 준가역 유도전류의 반응(quasi-reversible Faradaic reaction)을 보여주는 반면, GCD 곡선 아래의 영역은 방전(또는 충전) 중 방출(또는 소비)된 관련 에너지를 보여준다. GCD 곡선으로부터의 방전 시간을 기준으로 한 특정 용량 값은 CuO-NS2와 CuO의 경우 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서 각각 $375 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 과 $105 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 이다. 또한, CuO계 전극 재료의 전기화학 성능을 하기 표 3에 근거하여 비교하였다. 특히, CuO에 황화니켈의 오버코팅은 CuO계 전극 재료의 전기화학 성능에 현저한 향상을 나타내었다.

표 3

[0150]

Electrode material	Morphology/method of Synthesis	Cs($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density	Stability	
				Retention(%)	Cycle
CuO	Nanoflower	475	$1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	78	7500
CuO-NS2	Nanoflower	1800	$1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	96	7500

[0151] 충전동역학(charging kinetics), 내부저항, 이온확산과정(CuO-NS2, CuO)을 평가하기 위하여 제작된 그대로의 SSC에 대한 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 연구를 수행하였다. 도 17의 (g)는 $100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$ 에서 파생된 CuO-NS2 및 CuO 기반 SSC 장치의 EIS 곡선을 나타낸다. 전체 내부저항(R_s)은 고주파 영역에서 반원(semi-circle)의 절편에 의해 평가된 활성전극 물질과 전해질, 전극과 집전체 간의 접촉저항 기여도를 합산한 것이다. CuO-NS2 전극과 CuO 전극의 R_s 값은 각각 $3 \text{ } \Omega$ 과 $4.5 \text{ } \Omega$ 였다. 특히 CuO-NS2는 상대적으로 낮은 고유저항과 전반적인 저항을 나타내어 전도도가 높은 NS 오버코팅에서 발생하는 개선된 전도도를 지적하였다. 그러한 거동은 주로 저주파 영역에서, EIS 곡선은 와버그 임피던스(W)에 기인하는 직선을 추적하고, 선의 기울기는 확산 저항을 나타낸다. CuO-NS2가 나타내는 낮은 임피던스는 저주파 영역에서도 전극과 전해질 사이의 이온 확산이 개선되어 수정된 의사용량(pseudocapacitive) 성능을 확인할 수 있다.

- [0152] 도 17의 (h)는 GCD를 통해 특정 정전용량(specific capacitance)과 방전시간에서 추출한 에너지 밀도(E_a)와 전력 밀도(P_a)를 재도시하여 전기화학 성능을 나타낸 Ragone plot이다. 식(2)과 식(3)을 이용하여 비에너지 밀도(E_a)와 비전력 밀도(P_a)를 계산하였다. 계산된 값은 보다 우수한 전기화학적 성능을 전달하는 상이한 오버코팅된 샘플들과의 CuO 비교 추정을 제시한다. CuO-NS2는 어떤 출력 밀도에서도 가장 높은 보고된 에너지 밀도를 나타내었으며, 상이한 샘플에 의해 유사한 전기화학적 성능을 보였다. 시료 CuO-NS2는 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서 $3 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 에서 최대 에너지 밀도가 $74 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로 나타났다. 황화물-산화물 하이브리드 전극 재료의 중요성은 에너지 밀도와 출력 밀도가 크게 증가하고, 비용량이 3배 증가하는 것에 기인한다. 2T 장치의 안정성 시험은 전극의 강건성을 검증하는 것으로, 성능이 한계적으로 저하되거나 저하되지 않는 시험 전반에 걸쳐 주로 일관된 거동을 보인다. 2-단자 모드에서의 순환 안정성은 도 17의 (i)에 나타난 바와 같이, 7500 사이클 동안 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서 일정한 충방전 전류에서 수행되었다. 7500 사이클 후, sp. 커패시턴스의 원래 값의 94%가 성공적으로 확보되어, 나노 구조 무결성이 저하되지 않았음을 시사한다. 감소된 산화환원 반응 사이트로 인한 나노 구조의 하위-실질적 열화로 인한 나노 구조체의 7500 사이클 후 CuO-NS1 및 CuO-NS3 샘플의 커패시턴스 유지율은 81% 및 86.5%로 나타났다. 도 17의 (a) 및 (c)는 각각 CuO 및 CuO-NS2 샘플의 2시간 동안 전압 유지 후 정규화된 자가 방전 사이클을 나타낸다. 초기 증거는 CuO의 경우 방전 곡선의 거동 변화와 함께 자가 방전 능력이 지속적으로 저하되고 있음을 보여준다. 도 17의 (b) 및 (d)는 모든 4개의 CD 사이클에 대한 CuO 및 CuO-NS2 샘플에서의 자가 방전 사이클을 비교한다. CuO 시료는 배출 기간과 SD 거동에 유의한 변이를 보인다. 이에 반해 CuO-NS2 시료는 배출 시간의 한계 변이를 보이며 GCD-VH-SD 4회기 4주기 반복 후에도 SD 곡선의 거동에 거의 변화가 없다.
- [0153] 도 18은 전압 유지 시험(VHT)은 1.5 V까지 충전한 후 CuO 및 CuO-NS2 기반 SSC의 충전 전위의 심각한 유출을 야기하는 SSC의 구조적 불일치를 확인하기 위해 필수 매개변수인 누설 전류를 분석한 결과를 도시한 것이다. 도 18의 (a) 및 (c)는 50 GCD 사이클의 4회 연속 사이클로 구성된 자가 방전 연구(Self-Discharge study) 결과이며, 1사이클은 1.5V에서 2시간 전압 유지(VH) 및 2시간 자가 방전(SD)하였다. 도 18의 (b) 및 (d)는 슈퍼커패시터에 대한 완전한 GCD-VH-SD 연구 동안의 누설 전류 분석결과를 도시한 것이다. 도 18을 참조하면, 누설전류는 전해질과의 전극의 부반응으로부터 음극과 음극의 단락에 의한 에너지 축퇴(degeneracy)를 나타낸다. CuO의 경우 계산된 누설전류는 $58 \mu\text{A}$, $48 \mu\text{A}$, $35 \mu\text{A}$, $34 \mu\text{A}$ 이며, CuO-NS2의 경우 2시간 동안 전압 유지 특성의 4회 연속 사이클링에 대해 $22 \mu\text{A}$, $27 \mu\text{A}$, $26 \mu\text{A}$, $26 \mu\text{A}$ 이며, 이는 전압 유지 시험 중 또는 이후에 추가적인 내부 저항이 나타나지 않았음을 시사한다.
- [0154] GCD-VH-GCD 세션이 반복될 때마다 자가방전(SD) 속도의 증가 추세는 SD 곡선의 점진적인 변화를 나타내며, 자가 방전의 변화가 초기 단계의 전하재분포 메커니즘과 연관된 활성화에너지-조절에 기반한 패러데이 반응(activated-controlled Faradaic reaction along with the charge redistribution)에 의해서, 4번째 SD 사이클의 전하-재분배 메커니즘으로 이어지는 지배 메커니즘의 변화에 기인할 수 있음을 나타낸다. 명백하게, GCD-VH-SD의 4 사이클 전후(도 17의 (g))의 순수 CuO 전극의 FE-SEM 이미지(도 17의 (b))는 열화가 CuO 나노플라워 및 꽃잎을 찢는 것과 관련이 있음을 밝혔다. 찢어진 형태학은 원시 CuO 형태학이 기계적 안정성 및 나노구조적 무결성을 결여하고 있음을 나타낸다. 대조적으로, 자가 방전 프로파일의 변화는 다른 전하 전달 메커니즘의 관여를 나타낸다. GCD-VH-SD의 매 주기마다 VH 및 SD 성능이 점진적으로 저하된다. 두 샘플의 정규화된 SD는 로그 타임 플롯(도 17의 (e) 및 (f))에서 비교되며, 처음에는 평탄 영역이 발생하고, 3000 초 후에 급격한 강하가 일어나며, 이는 밀도 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 'linear voltage drop'이다. SD는 CuO-NS2보다 CuO에서 더 뚜렷하게 나타난다. 이 기준은 주요 메커니즘인 "전하재분포 메커니즘과 연관된 활성화에너지-조절에 기반한 패러데이 반응"과 밀접하게 연관되어 있다. 도 17의 (e)에 도시된 바와 같이, 평탄한 고원(flat plateau)은 고원부를 기준으로 안정성을 평가한다. 유사 정전용량(pseudocapacitive) 전극 재료들의 주변 부분은 벌크 이전에 급속하게 충전된다. 확실히, 필요한 전위는 벌크 이전의 표면에서 달성되고, 나중에 불필요한 벌크 표면 전위는 유도전류 반응에 의존하여 재분배된다. 이는 일반적으로 전하 재분배(charge redistribution)라고 불린다. 이러한 특성은 또한 전극 재료의 높은 다공성 특성을 지지한다. SD의 초기 구간에서 정규화된 전압 프로파일은 도 17의 (f)와 같이 두 SSC 장치 모두에 대해 시간의 제곱근으로 선형이다. 그러나 CuO-NS2 샘플에 대한 자기 방전 전압 대(시간/(1/2))는 선형성에서 벗어나며, 확산 제어된 자기 방전 메커니즘을 의미한다. 황화물 및 산화물 물질의 헤테로 구조와 관련된 자가 방전 메커니즘의 이면에 있는 CuO-NS2는 추가적인 연구가 필요하다. 도 17의 (g) 및 (h)과 같이 GCD-VH-SD 완전시험 전후의 모폴로지 변화를 기반으로 순수한 CuO와 CuO-NS2 전극의 SD 거동 변화를 추가로 탐색하였다. 특히 CuO 샘플은 테스트 후 나노 플라워 유사 형태학에서 상당한 열화와 왜곡을 보이는 반면 CuO-NS2 샘플은 테스트 완료 후에도 유사한 형태학을 성공적으로 유지할 수 있었는데, 이는 CuO와 Ni_3S_2 의 상호 연결

된 형태학의 결과일 수 있으며, 이는 부피 안정성을 강화시킨다. 이러한 결과는 형태학적 견고성과 전기화학적 성능 사이의 상관관계를 명확하게 보여준다.

[0155] 도 19는 SD 카드 데이터 쓰기 애플리케이션(writing application)을 위한 SSC 어셈블리를 통한 무선 전력 전송 시스템의 개략도를 도시한 것이다. 이는 SD 카드 데이터 쓰기 애플리케이션을 위한 SSC 어셈블리를 통한 버스트 모드(burst-mode) 무선 전력 공급을 제공함으로써 전자 애플리케이션과의 무선 전력 전송의 통합을 검증한다. SD 카드 쓰기는 버스트 모드에서 자발적인 고전력(전압 ~3.3V 및 전류 ~300mA)을 필요로 하며, 이는 데이터 쓰기 피크 동안 몇 마이크로초(microseconds)의 현저하게 짧은 시간 동안 발생할 것으로 예상된다. 이는 데이터 신호를 관측하기 위한 필수 조치이다. 또한, 무선 전송을 위해서는 순간적으로 높은 전력이 요구되는데, 이는 단기 정전이 발생하거나, 전자 충전을 진행할 경우 공간 상의 음영현상 (shadow effects)으로 인해서 무선 충전이 원활하게 진행되지 않을 수 있다. 이 경우 SCs 어셈블리는 데이터 쓰기 피크 동안 필요한 공급을 보장한다. 따라서 짧은 시간 동안 버스트 모드로 SC를 방전하여 SD 카드 쓰기에서 신호를 읽기 위한 고전력 요구를 충족시키는 반면 SD 카드의 유휴 모드 동안 나머지 시간은 SC 충전을 위해 완전히 할당되므로 자발적인 고전력 소비에 대비한 고전력 저장이 가능하다.

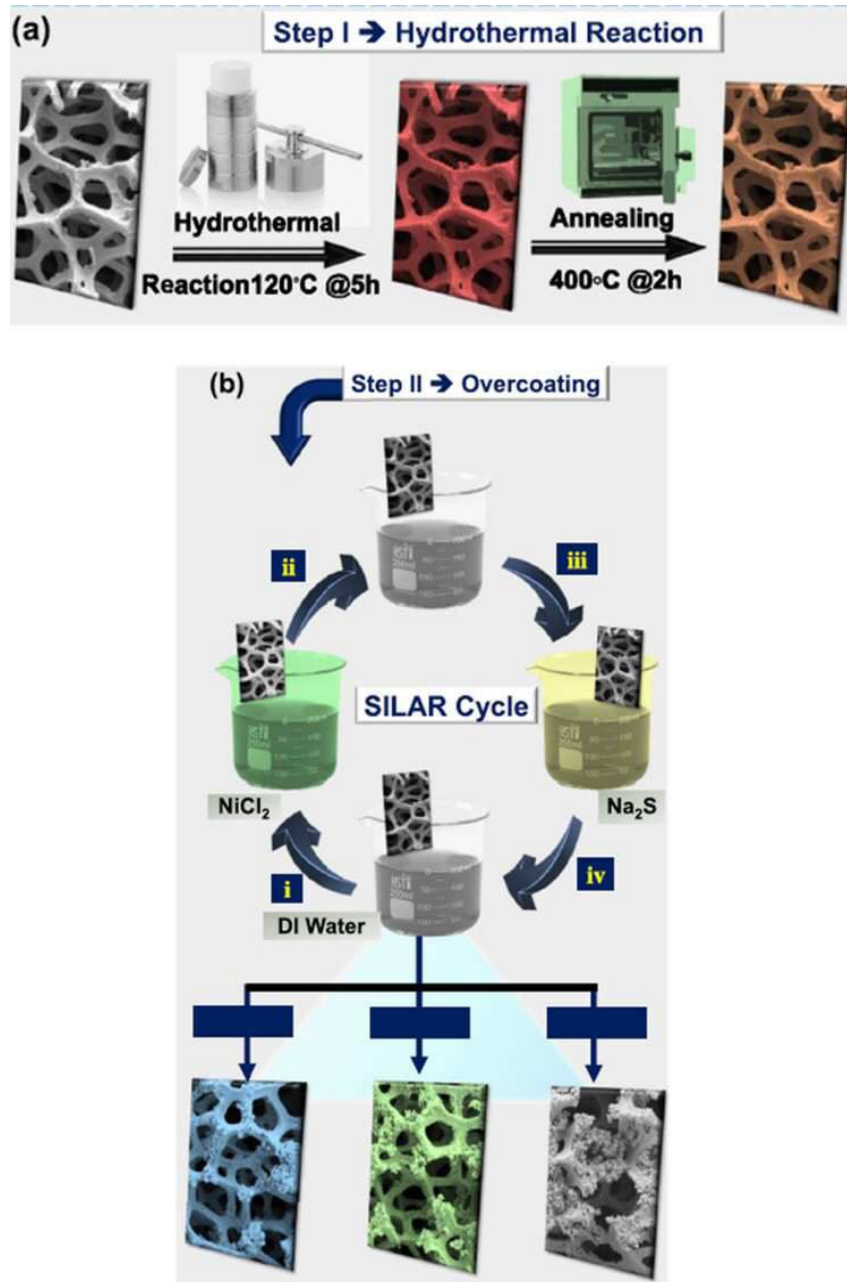
[0156] 도 19의 (a)는 전력 수신 안테나, 전압 조절을 위한 전력 제어기, 블루투스 통신을 위한 MCU(Micro Control Unit), SD 카드 마운트 및 SC 어셈블리로 구성된 데이터 기입용 무선 전력 송신 SD 카드 모듈의 개략도이다. 전력 제어기(5 V)는 충전을 위해 SSC와 전압 레귤레이터(3.3 V)에 연결되어 있고, SD 모듈 중에는 공급 전력보다 전력 소모가 적었고, 근거리 통신(NFC)을 통해 MCU에서 SD 모듈로 데이터를 전송하는 동안 부족한 전력을 보충하기 위해 방전되었다. 도 19의 (b-i) 및 (b-ii)는 SD 카드 모듈의 주요 구성요소를 나타낸 무선 전력 전송 SD 카드 모듈의 사진 및 블록도이다. 장치 구성은 전력관리 모듈을 활용해 SSC와 연결되는 NFC 기반 전력 송신기에 배치하여 무선으로 전력을 수신하였다.

[0157] 도 19의 (c)는 슈퍼커패시터(SSC) 유무에 따른 작동흐름도를 보여준다. 무선 전력 전송에서 SSC의 유용성, 즉 SSC가 없는 상태에서 작동하는 것이 무선 전력 시스템의 적절한 작동을 제한한다는 점을 상세히 설명한다. 도 19의 (d)는 슈퍼커패시터(CuO-NS2 전극 적용)가 장착된(또는 장착되지 않은) 무선 구동 SD 카드 모듈의 소모 전류 특성을 보여주었다. SSC가 없었다면 NFC에서 공급되는 전력이 부족하게 되어, 데이터 전송 시 시스템 동작에 실패하였다. 다른 측면에서는 슈퍼커패시터로 원활한 동작을 보여준다. 슈퍼커패시터는 이상적인 시간 동안 여분의 전력으로 에너지를 저장할 수 있다. 더욱이, 슈퍼커패시터는 데이터 쓰기 동안 일시적인 높은 전력이 요구될 때, 기존에 저장된 일시적인 에너지 저장으로 제공한다. SSC가 없으면 SD 카드 데이터 쓰기를 시작할 수 없을 경우가 생길 수 있다. 그러나 SSC 연결 장치는 SSC의 충전 및 방전 중 장점과 작동 방식으로 인해 공급 전력보다 높은 전력에서도 작동할 수 있다. 자가 동력 SSC와 다양한 응용 분야에 전력을 공급할 수 있는 능력은 에너지 저장을 위해서 결합된 솔라셀과 같은 2차적인 에너지 저장 시스템과의 결합을 통한 효율적인 접근법을 보여주었다.

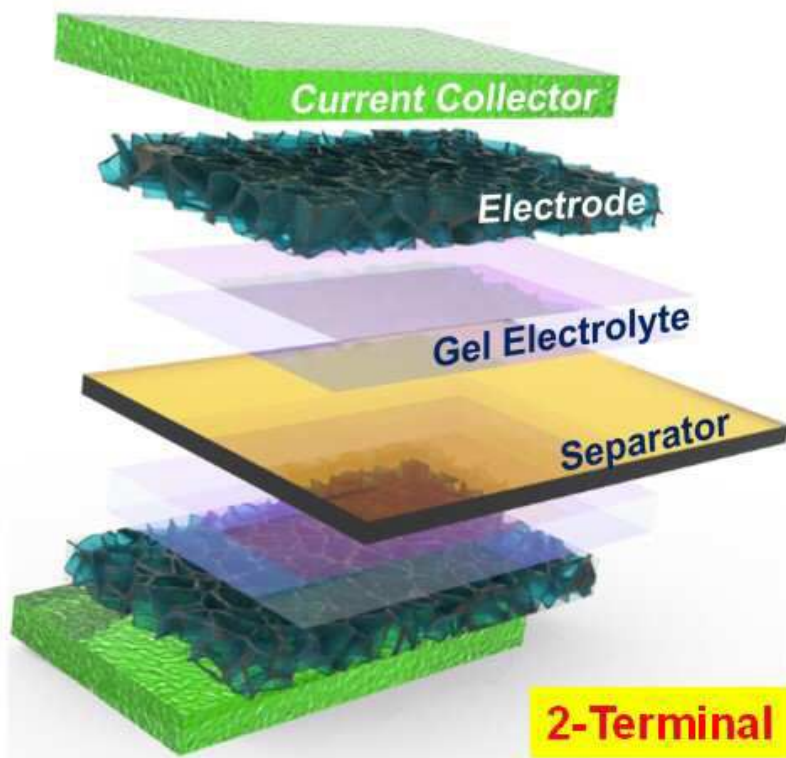
[0159] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

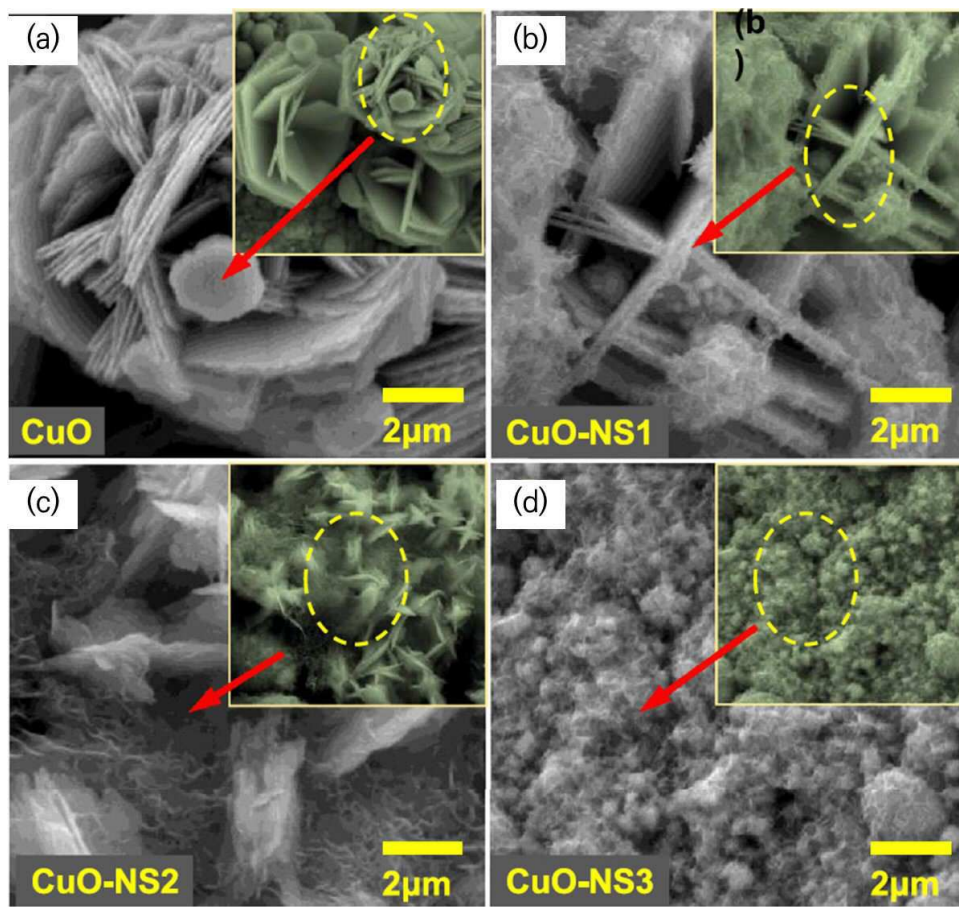
도면1



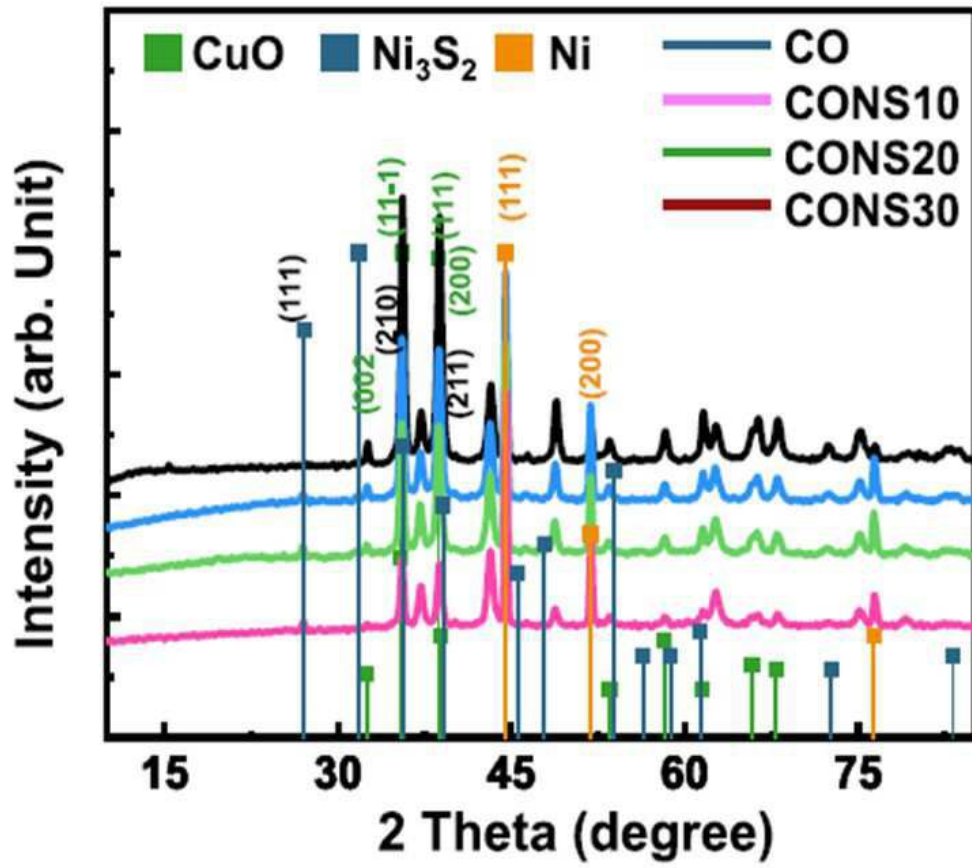
도면2



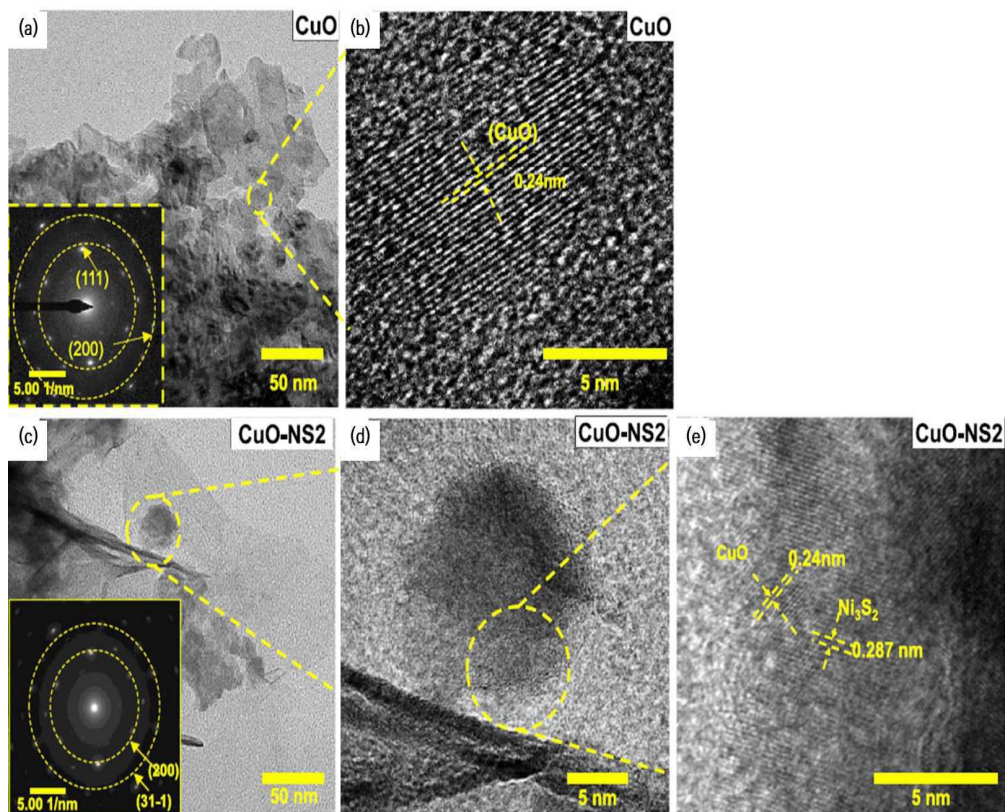
도면3



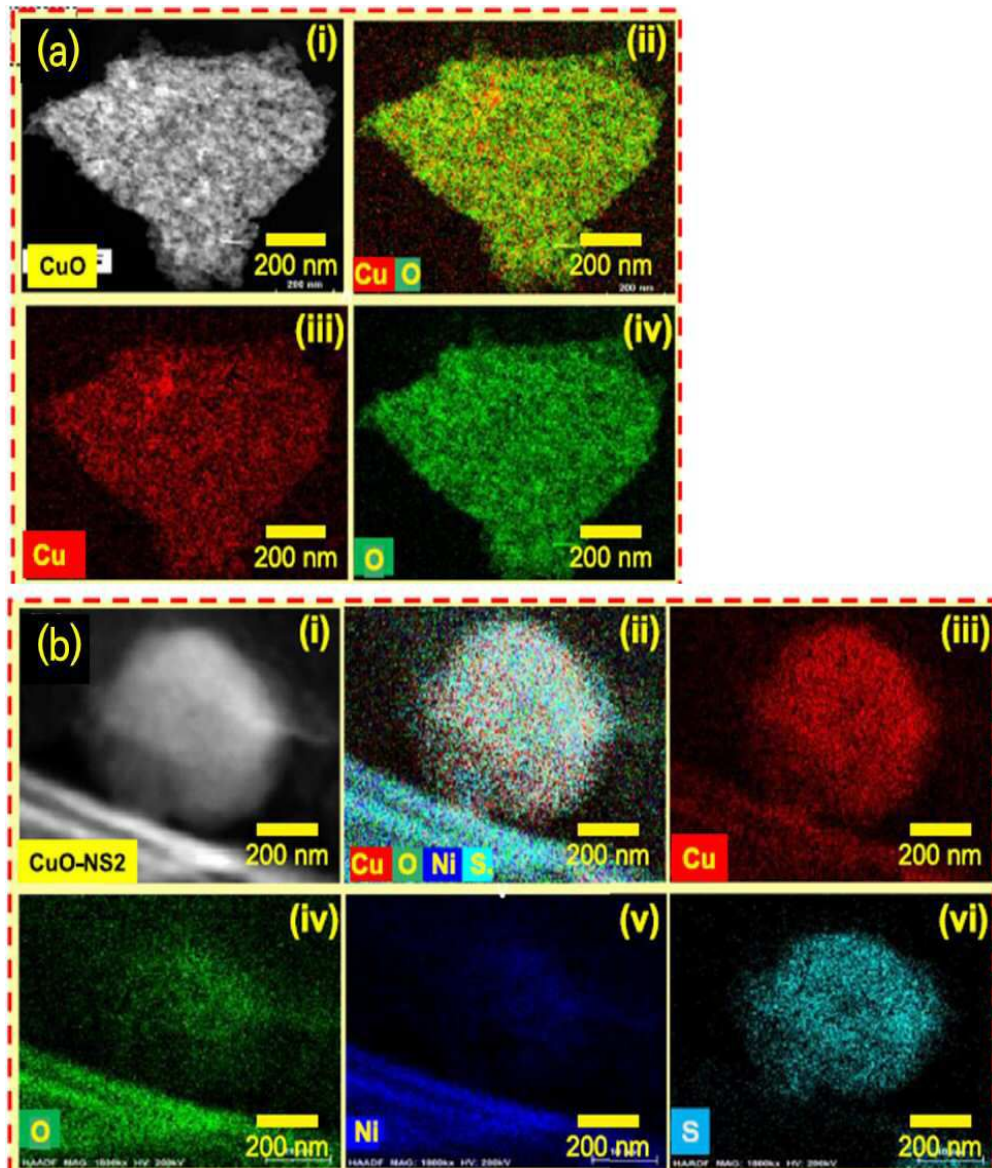
도면4



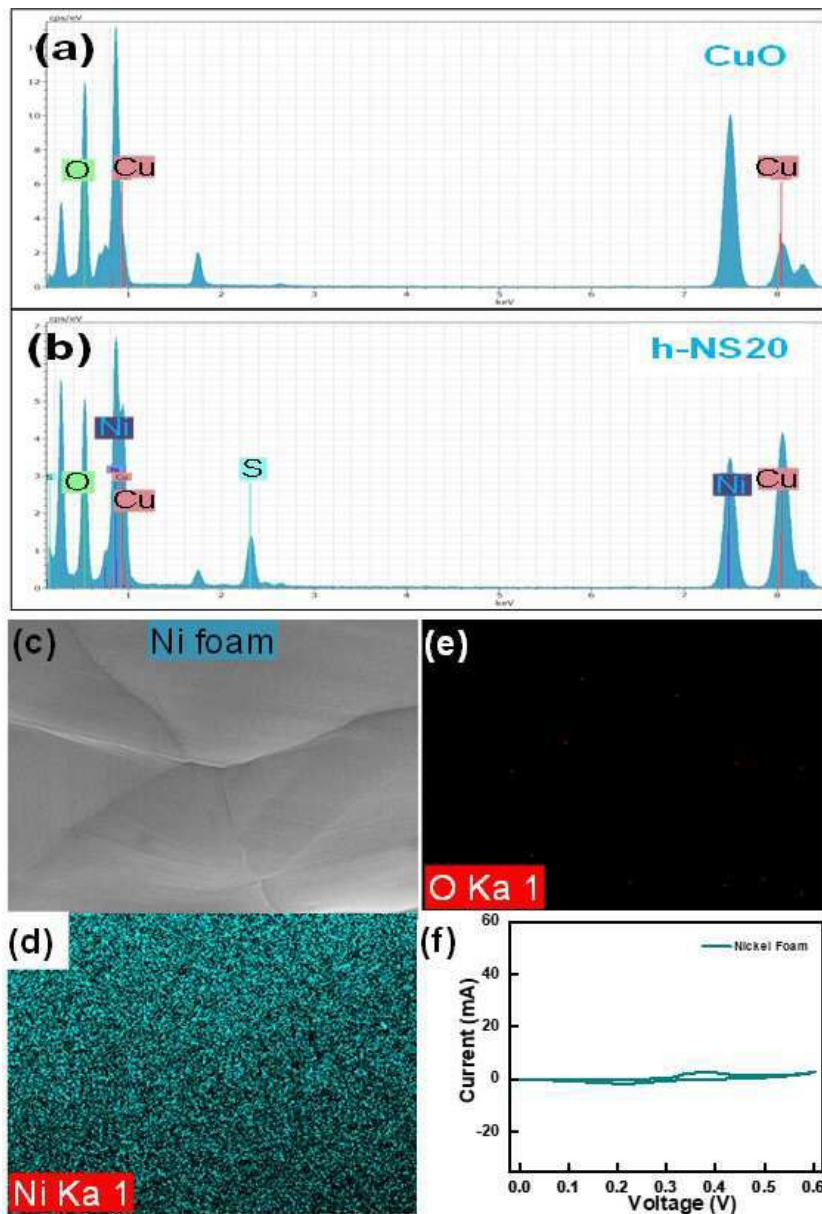
도면5



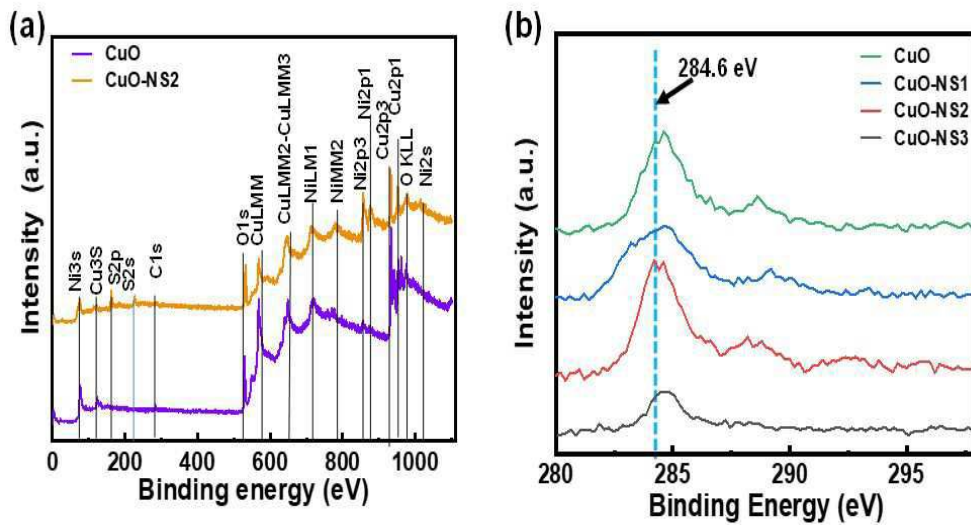
도면6



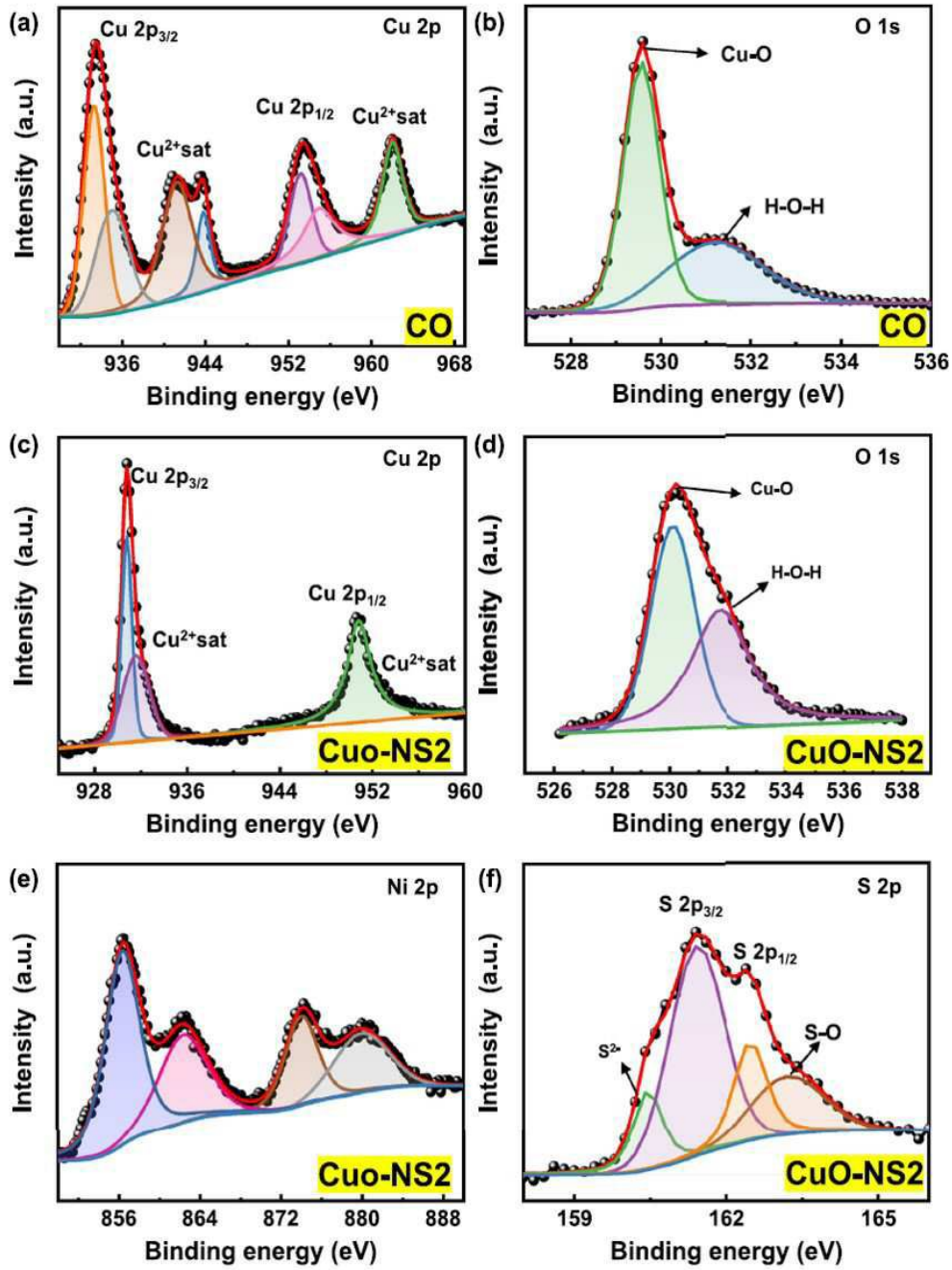
도면7



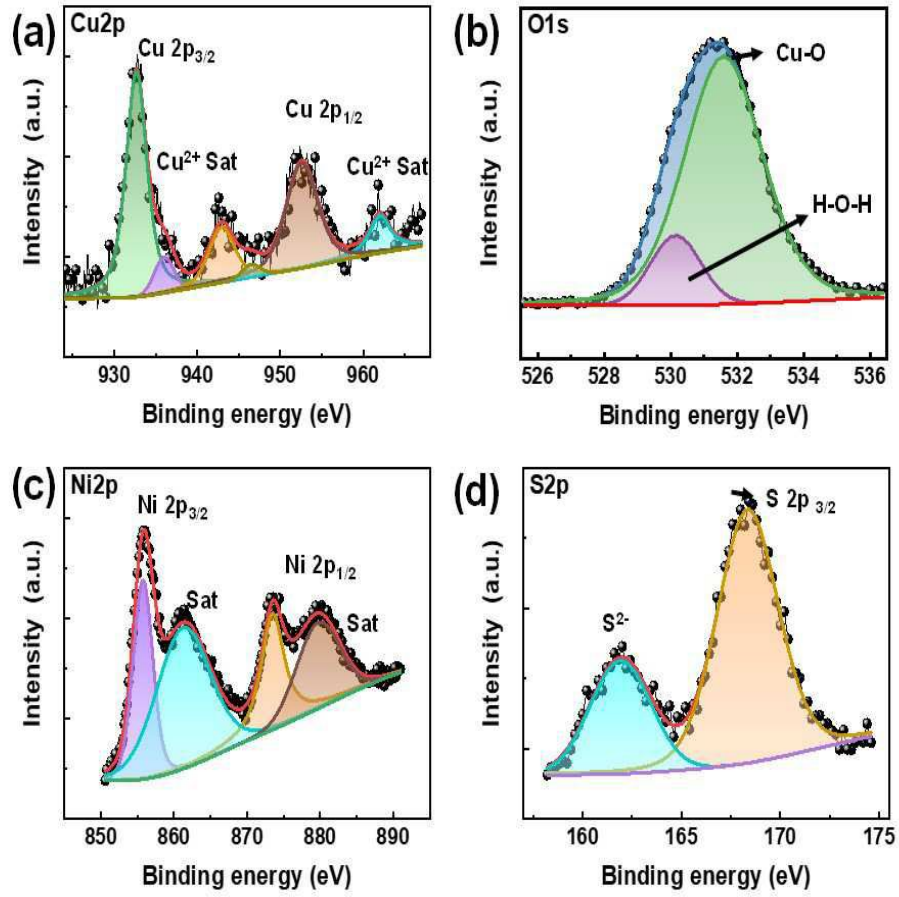
도면8



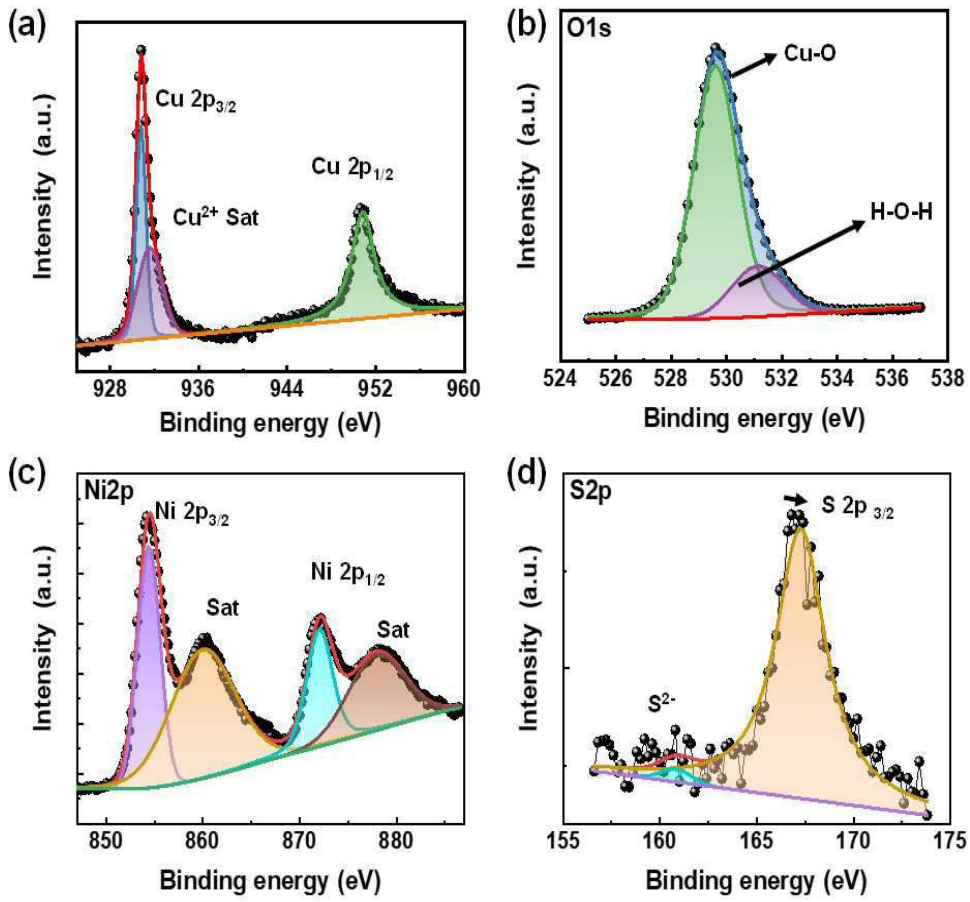
도면9



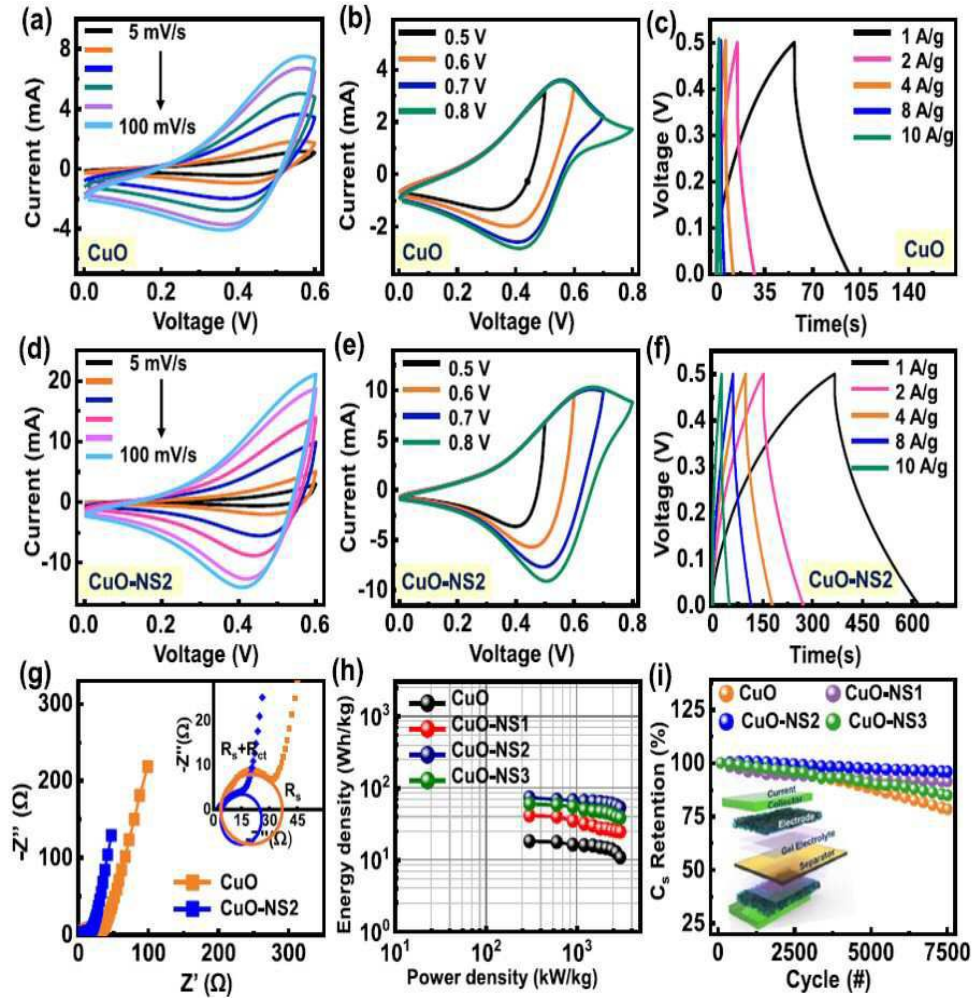
도면10



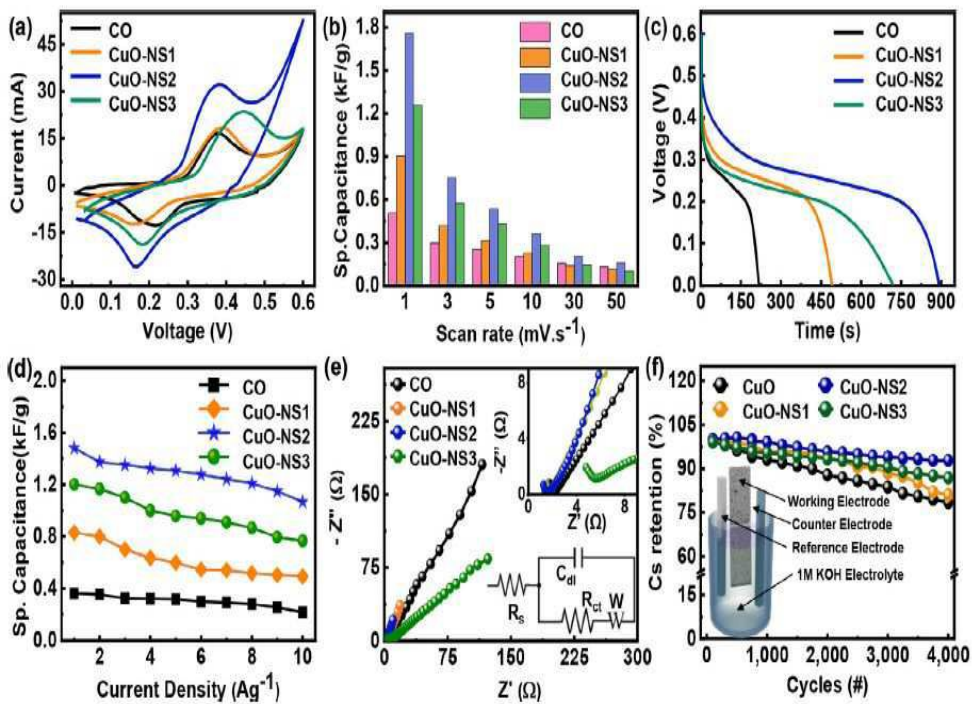
도면11



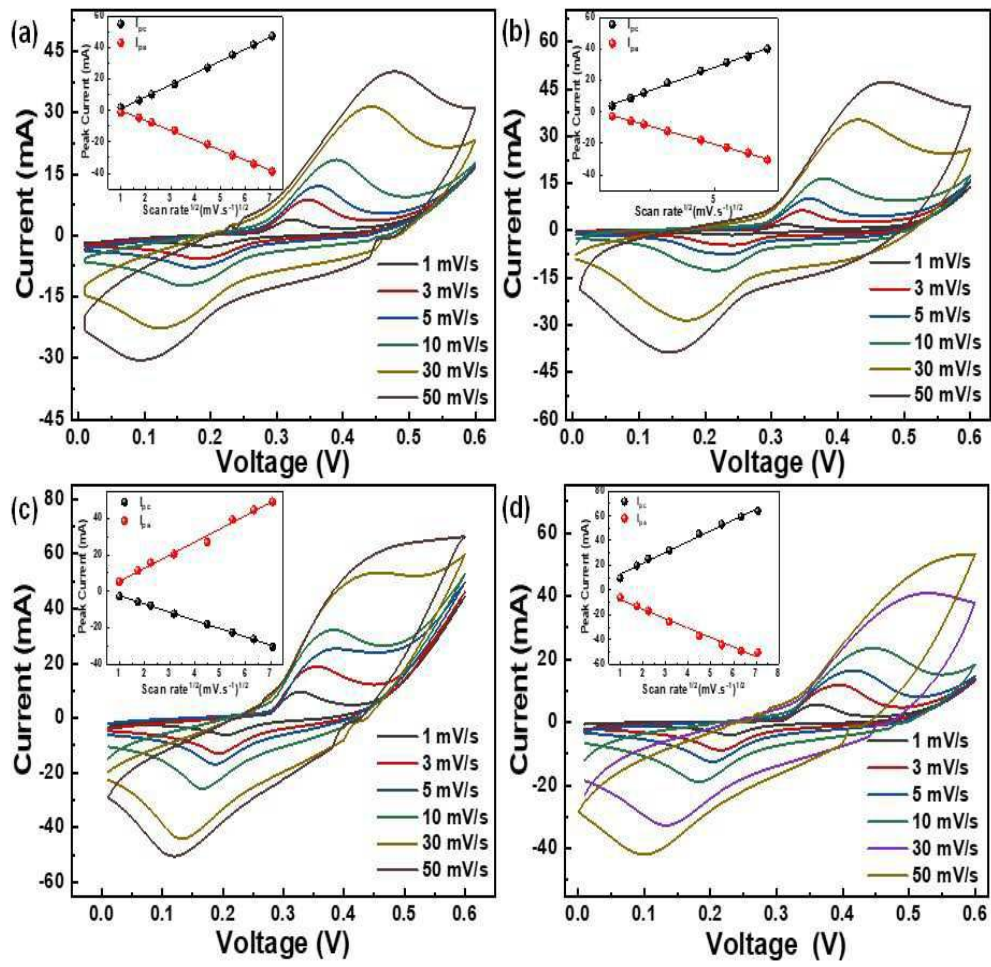
도면12



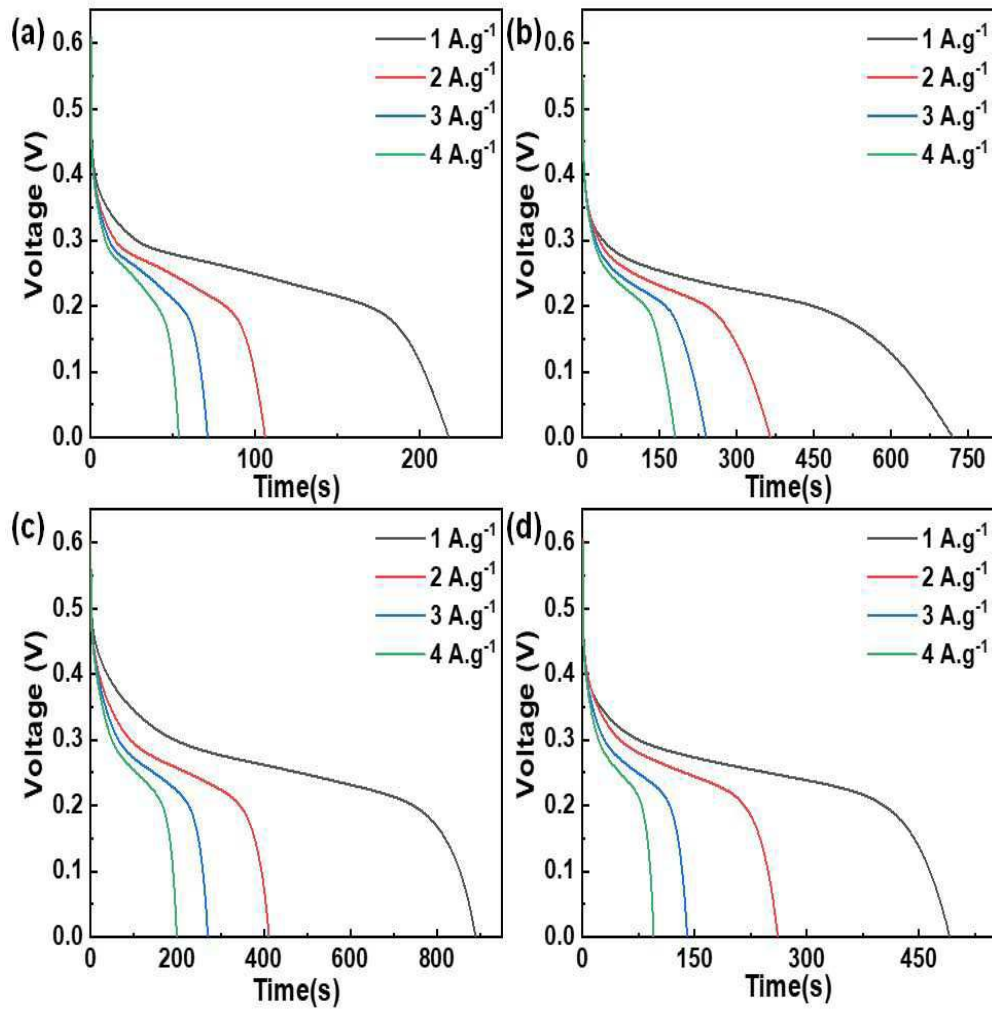
도면13



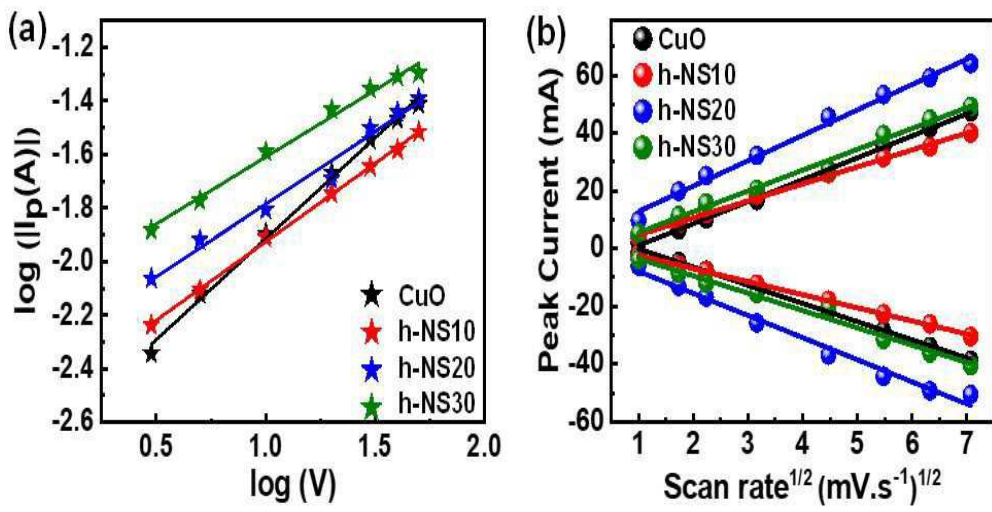
도면14



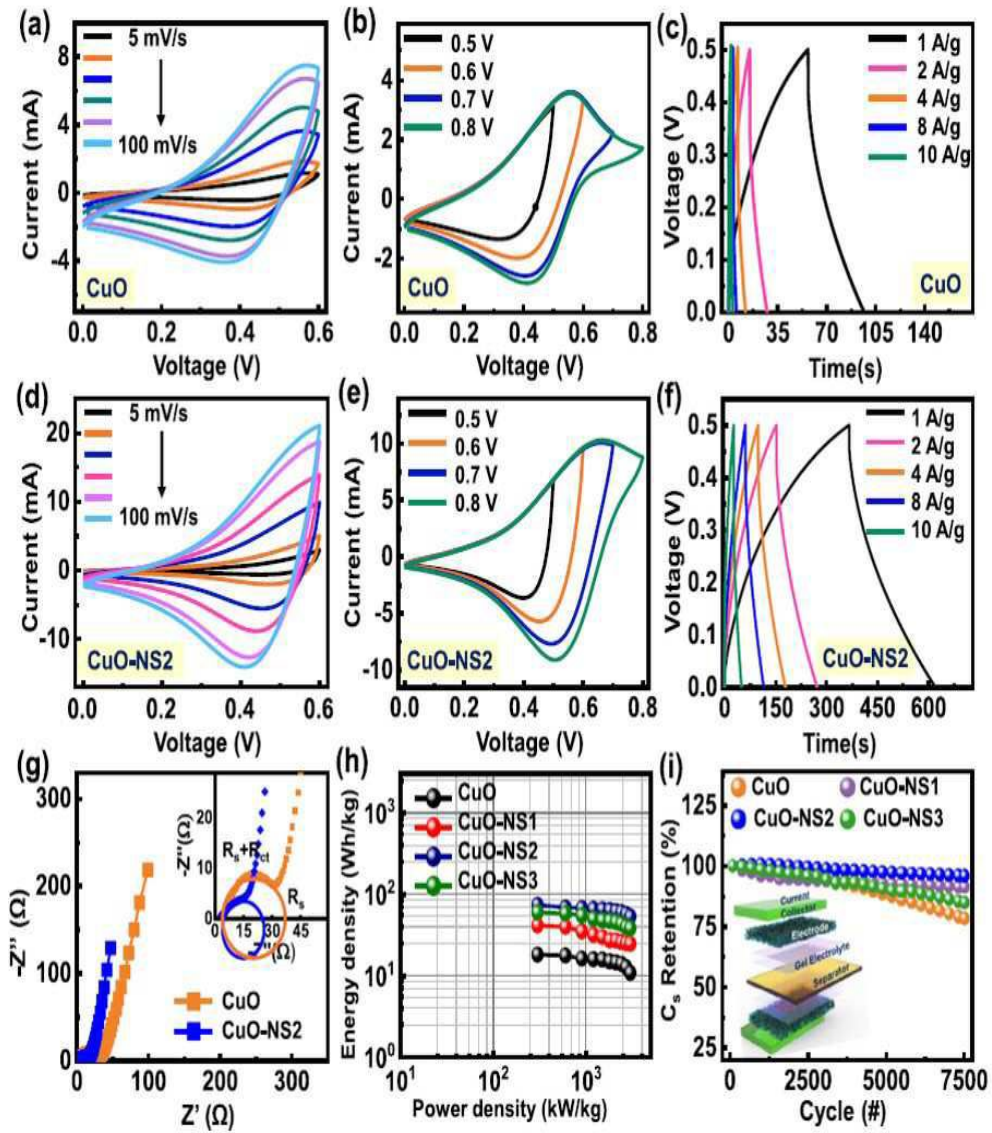
도면15



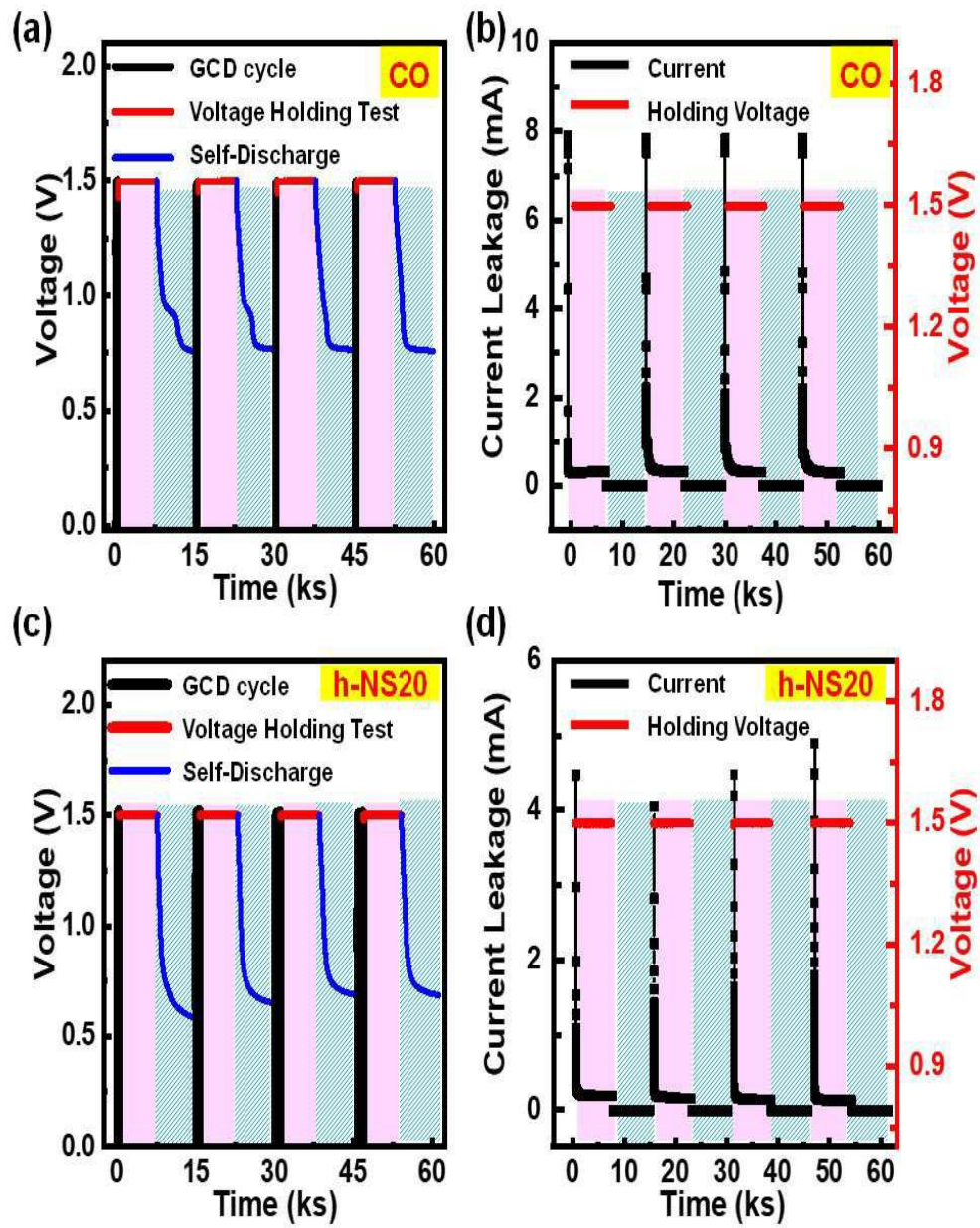
도면16



도면17



도면18



도면19

