



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0012659
(43) 공개일자 2022년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 51/00 (2006.01) H01G 11/28 (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01) H01G 11/68 (2013.01)
H01G 11/70 (2013.01)

(52) CPC특허분류

C01G 51/68 (2013.01)
C01G 51/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0091698

(22) 출원일자 2020년07월23일

심사청구일자 2020년07월23일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

장지현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

강경남

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인태백

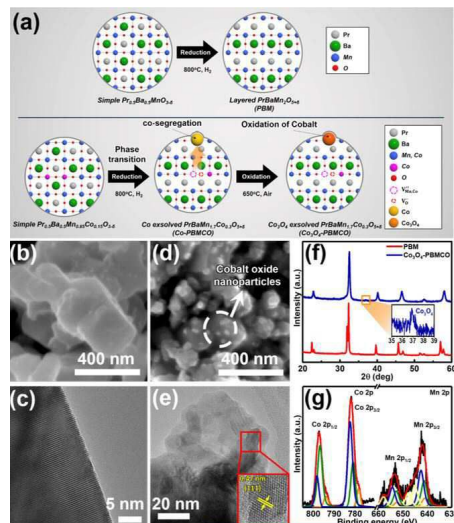
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물의 제조 및 이의 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터로의 응용

(57) 요약

본 발명은 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물의 제조 및 이의 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터로의 응용에 관한 것으로, 금속산화물 나노입자가 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 활물질은 페로브스카이트 산화물 내부의 산소 음이온 인터칼레이션 및 Co_3O_4 활물질 표면의 패러데이 산화 환원 반응에 의해 우수한 전기 화학적 성능을 나타내어, 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터에 유용하게 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/28 (2013.01)

H01G 11/46 (2021.01)

H01G 11/68 (2021.01)

H01G 11/70 (2021.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2.190592.01
과제번호	2.190592.01
부처명	울산과학기술원
과제관리(전문)기관명	울산과학기술원
연구사업명	산업체위탁과제
연구과제명	다공성 금속-피로인산계 화합물의 구조 및 기공 제어 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.05.25 ~ 2020.05.24

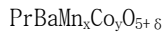
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 조성을 갖는 이중층 페로브스카이트 산화물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $1.5 < x < 2$, $0 < y < 0.5$, $0 < \delta < 1$ 임.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 산화물은 금속산화물 나노입자가 용출된 것을 특징으로 하는 이중층 페로브스카이트 산화물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 금속산화물 나노입자는 Co_3O_4 인 것을 특징으로 하는 이중층 페로브스카이트 산화물.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 금속산화물 나노입자는 평균 직경 50 내지 60 nm인 것을 특징으로 하는 이중층 페로브스카이트 산화물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 이중층 페로브스카이트 산화물은 산소 음이온의 인터칼레이션(Intercalation)과 패러데이(Faradic) 산화 환원 반응을 통해 에너지를 저장하는 것을 특징으로 하는 이중층 페로브스카이트 산화물.

청구항 6

제 1항에 따른 이중층 페로브스카이트 산화물을 포함하는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극은 플렉서블 니켈 금속 상에 이중층 페로브스카이트 산화물이 코팅된 것을 특징으로 하는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 플렉서블 니켈 금속은 니켈 와이어(wire) 상에 3차원 다공성 니켈 막이 형성된 것을 특징으로 하는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 9

제 6항에 따른 전극을 포함하는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터.

청구항 10

프라세오디뮴(Pr) 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 망간(Mn) 전구체 및 코발트(Co) 전구체를 용매에 용해시킨 후, 열처리하여 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계(제 1단계);

상기 제 1단계의 페로브스카이트 산화물을 환원시켜 금속 나노입자가 용출된 이중층의 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계(제 2단계); 및

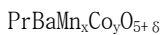
상기 제 2단계에서 용출된 금속 나노입자를 산화시키는 단계(제 3단계); 를 포함하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 이중층 페로브스카이트 산화물은 하기 화학식 1의 구성을 갖는 것을 특징으로 하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $1.5 < x < 2$, $0 < y < 0.5$, $0 < \delta < 1$ 임.)

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 산화된 금속 나노입자는 Co_3O_4 인 것을 특징으로 하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 프라세오디뮴(Pr) 전구체는 질산 프라세오디뮴(praseodymium nitrate), 황산 프라세오디뮴 (praseodymium sulfate) 및 염산 프라세오디뮴 (praseodymium chloride)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

청구항 14

제 10항에 있어서,

상기 바륨(Ba) 전구체는 질산 바륨(barium nitrate), 황산 바륨 (barium sulfate) 및 염산 바륨 (barium chloride)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

청구항 15

제 10항에 있어서,

상기 망간(Mn) 전구체는 질산 망간(Manganese nitrate), 황산 망간 (Manganese sulfate) 및 염산 망간 (Manganese chloride)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

청구항 16

제 10항에 있어서,

상기 코발트(Co) 전구체는 황산 코발트 (cobalt sulfate), 염산 코발트 (cobalt chloride) 및 질산 코발트 (cobalt nitrate)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

청구항 17

제 10항에 있어서,

상기 제 2단계의 환원은 600 내지 900 °C에서 1 내지 5 시간 동안 H_2 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

청구항 18

제 10항에 있어서,

상기 제 3단계의 산화는 500 내지 800 °C에서 1 내지 3 시간 동안 공기 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물의 제조 및 이의 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터로의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학 에너지를 이용하는 장치는 이제 모바일 기반 일상생활에서 널리 사용되고 있다. 보다 효율적이고 안전하며 지속 가능한 차세대 에너지 저장 시스템을 실현하기 위해서 이와 관련된 기술이 지속적으로 개선되고 있으며, 휴대용 전자 장치 및 전기 자동차를 위한 에너지 저장 시스템의 개발이 절실히 필요하다. 이에 따라 많은 연구 그룹이 높은 전력 밀도, 빠른 충전 속도 및 긴 사이클 안정성을 갖는 슈퍼커패시터와 높은 에너지 밀도 및 넓은 전압 범위를 갖는 이차 전지의 특성을 결합한 하이브리드 슈퍼커패시터를 개발하고 있다.

[0003] 예를 들어, 연구자들은 배터리의 일반적인 에너지 저장 메커니즘인 전하 저장을 위한 인터칼레이션(intercalation) / 디인터칼레이션(deintercalation)에 기반한 나노 구조가 인상적인 용량성 물질을 제공할 수 있음을 증명했다. 그러나 이러한 연구에서 나노 구조는 종종 전극의 패킹 밀도가 낮아서 체적 에너지 밀도가 낮아지는 문제가 있었다. 또한, 많은 금속 산화물 / 수산화물 나노구조 기반 활물질은 전극의 무용 부피(dead volume)를 증가시켰으며, 따라서 높은 스캔 속도 및 전류 밀도에서 전기 화학적 성능을 현저하게 감소시켰다.

[0004] 이에, 산소 음이온 확산에 유리한 풍부한 빈자리(vacancy)를 갖는 본질적으로 조밀하게 충전된 구조를 가진 페로브스카이트 산화물은 고체 산화물 연료 전지(Solid oxide fuel cells; SOFCs)의 캐소드 및 산소-이온 전도성 전해질뿐만 아니라 높은 전기 화학적 및 열 안정성을 갖는 전기 화학적 촉매로서 널리 연구되어왔다. 최근에, Johnston et al. 은 페로브스카이트 구조의 산소 빈자리(vacancy)에 산소 인터칼레이션(intercalation)을 통해 금속 이온을 산화시켜 입방체 페로브스카이트 산화물 $LaMnO_3$ 를 갖는 인터칼레이션(intercalation) 메커니즘 기반 슈퍼커패시터에 적용할 수 있다고 발표했다. 또한, Shao et al.은 풍부한 산소 빈자리(vacancy) 및 구조적 안정성을 갖는 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ (PBM)를 사용하여 현저하게 개선된 산소 음이온 인터칼레이션-기반 슈퍼 커패시터를 발표하였다.

[0005] 이러한 새로운 저장 메커니즘의 가능성을 고려할 때, 하이브리드 슈퍼커패시터용 페로브스카이트에 대한 추가 연구를 수행하여 높은 에너지 / 전력 밀도를 갖는 향상된 에너지 저장 시스템에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 1. Nature Materials, 13, 726-732(2014)(2014.06.01. 공개)

(비특허문헌 0002) 2. Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1702604(2018.01.02. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 높은 에너지 / 전력 밀도를 갖는 페로브스카이트 산화물 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.
- [0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 페로브스카이트 산화물을 이용한 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 포함하는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 조성을 갖는 이중층 페로브스카이트 산화물을 제공한다.
- [0010] [화학식 1]
- [0011] $\text{PrBaMn}_x\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$
- [0012] (상기 화학식 1에서, $1.5 < x < 2$, $0 < y < 0.5$, $0 < \delta < 1$ 임.)
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 이중층 페로브스카이트 산화물을 포함하는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 이용한 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 프라세오디뮴(Pr) 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 망간(Mn) 전구체 및 코발트(Co) 전구체를 용매에 용해시킨 후, 열처리하여 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계(제 1단계); 상기 제 1단계의 페로브스카이트 산화물을 환원시켜 금속 나노입자가 용출된 이중층의 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계(제 2단계); 및 상기 제 2단계에서 용출된 금속 나노입자를 산화시키는 단계(제 3단계);를 포함하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따라 제조된 Co_3O_4 가 용출된 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ (Co_3O_4 -PBMCO)은 페로브스카이트 산화물 내부의 산소 음이온 인터칼레이션 및 Co_3O_4 활물질 표면의 페러데이 산화 환원 반응에 의해 우수한 전기 화학적 성능을 나타냈다.
- [0016] 또한, 3 차원 니켈 와이어(3D-Ni)에 코팅된 Co_3O_4 -PBMCO(3D- Co_3O_4 -PBMCO / Ni) 전극은 뛰어난 정전용량, 우수한 속도 성능 및 사이클 안정성을 나타냈을 뿐만 아니라 우수한 에너지 밀도 및 전력 밀도를 나타내어 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터 제조에 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 (a) Co_3O_4 -PBMCO 촉매의 합성 및 구조의 개략도, (b 및 d) PBM 및 Co_3O_4 -PBMCO 샘플의 SEM 이미지, (c 및 e) PBM 및 Co_3O_4 -PBMCO 샘플의 HR-TEM 이미지 (f) PBM 및 Co_3O_4 -PBMCO의 X-선 회절 패턴 및 (g) Co_3O_4 -PBMCO에 대한 XPS 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 (a) 총, (b) Pr, (c) Ba, (d) Mn, (e) Co 및 (f) O의 EDS 원소 맵을 갖는 Co_3O_4 -PBMCO의 HAADF 이미지 (스케일 바 50 nm)를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 (a) PBM 및 (b) Co_3O_4 -PBMCO의 BET 분석을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 (a) PBM, Co-PBMCO 및 Co_3O_4 -PBMCO에 대한 에너지 저장 메커니즘의 개략도, (b) PBM / 3D-Ni 및 Co_3O_4 -PBMCO / 3D-Ni 전극의 CV 및 충전 / 방전 프로파일, (c-d) D_2O -교환된 샘플의 $m/z = 2$ 및 18 주위의 음성 ToF-SIMS 스펙트럼, (e) 상시한 스캔 속도에서 CV 프로파일, (f) 다양한 전류밀도에서 정전류 충전 / 방전 프로파일, (g) 다양한 전류밀도에서 Co_3O_4 -PBMCO / 3D-Ni 전극의 비정전 용량, 다양한 전위에서 (h) Mn 및 (i) Co의 XPS에 의한 산화 상태 프로파일, (j) 50 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 수득된 사이클 안정성을 나타낸 도면이다.

도 5는 (a) 3D-PBMC0 / Ni 메커니즘의 개략도, (b) 산화 환원 피크 전류에 기초한 b-값 측정, (c) 확산-제어 용량 및 용량성-제어 용량과의 기여를 분석하기 위한 용량 대 $V^{-1/2}$ 곡선, (d) 환원 및 산화 피크 이동 곡선을 나타낸 도면이다.

도 6은 (a) 상이한 스캔 속도에서 하이브리드 슈퍼 커패시터의 CV 곡선, (b) 상이한 전류 밀도에서 하이브리드 슈퍼커패시터의 비정전 용량(삽입된 도면은 정전류 방전 곡선을 보여줌), (c) 8,000 사이클 동안 하이브리드 슈퍼커패시터의 사이클링 성능, (d) 페로브스카이트 산화물 및 이들의 복합물을 이용하는 전극과 비교하여, 전체 전지에 기초한 슈퍼커패시터의 Ragone 플롯, (e) 직렬 연결된 두 개의 와이어 타입 슈퍼커패시터에 의해 구동되는 녹색 LED의 이미지, (f) 다양한 굽힘 조건에서 단일 와이어 슈퍼 커패시터의 용량 유지율(삽입된 도면은 50 mV / s의 스캔 속도에서 CV 곡선을 보여줌)을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0020] 본 발명자들은 금속산화물 Co_3O_4 나노입자가 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 활물질을 제조하였으며, 이는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터의 전극에 이용되어 우수한 정전 용량, 우수한 속도 성능, 뛰어난 사이클 안정성뿐만 아니라 우수한 에너지 밀도, 전력밀도를 나타내었으며, 이중층 페로브스카이트 산화물 내부의 산소 음이온 인터칼레이션과 Co_3O_4 의 표면에서 패러데이(Faradic) 산화 환원 반응을 통해 동시에 에너지 저장이 가능함을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0022] 본 발명은 하기 화학식 1의 조성을 갖는 이중층 페로브스카이트 산화물을 제공한다.

[0023] [화학식 1]

[0024] $\text{PrBaMn}_x\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$

[0025] (상기 화학식 1에서, $1.5 < x < 2$, $0 < y < 0.5$, $0 < \delta < 1$ 임.)

[0026] 이때, 상기 페로브스카이트 산화물은 Co_3O_4 금속산화물 나노입자가 용출된 것을 특징으로 하며, 상기 금속산화물 나노입자는 평균 직경 50 내지 60 nm인 것을 특징으로 한다.

[0027] 또한, 상기 이중층 페로브스카이트 산화물은 산소 음이온의 인터칼레이션(Intercalation)과 패러데이(Faradic) 산화 환원 반응을 통해 에너지를 저장할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 이중층 페로브스카이트 산화물을 포함하는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.

[0030] 상기 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극은 플렉서블 니켈 금속 상에 이중층 페로브스카이트 산화물 물질이 코팅된 것을 특징으로 하며, 구체적으로 상기 플렉서블 니켈 금속은 니켈 와이어 상에 3차원 다공성 니켈 막이 형성된 것을 특징으로 한다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터용 전극을 포함하는 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 조성을 갖는 이중층 페로브스카이트 산화물을 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터 전극 활물질로 이용함으로써 상기과 같은 에너지 저장 반응을 통해 우수한 정전 용량, 우수한 속도 성능, 뛰어난 사이클 안정성뿐만 아니라 우수한 에너지 밀도, 전력밀도를 나타낼 수 있어, 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터 제조에 유용하게 이용할 수 있다.

- [0035] 또한, 본 발명은 프라세오디뮴(Pr) 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 망간(Mn) 전구체 및 코발트(Co) 전구체를 용매에 용해시킨 후, 열처리하여 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계(제 1단계); 상기 제 1단계의 페로브스카이트 산화물을 환원시켜 금속 나노입자가 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계(제 2단계); 및 상기 제 2단계에서 용출된 금속 나노입자를 산화시키는 단계(제 3단계);를 포함하는 금속산화물이 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 제조방법을 제공한다.
- [0036] 이때, 상기 이중층 페로브스카이트 산화물은 하기 화학식 1의 구성을 갖는 것을 특징으로 하며, 상기 산화된 금속 나노입자는 Co_3O_4 일 수 있다.
- [0037] [화학식 1]
- [0038] $\text{PrBaMn}_x\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$
- [0039] (상기 화학식 1에서, $1.5 < x < 2$, $0 < y < 0.5$, $0 < \delta < 1$ 임.)
- [0040] 또한, 상기 프라세오디뮴(Pr) 전구체는 질산 프라세오디뮴(praseodymium nitrate), 황산 프라세오디뮴(praseodymium sulfate) 및 염산 프라세오디뮴(praseodymium chloride)으로 이루어진 군에서 선택되며, 바륨(Ba) 전구체는 질산 바륨(barium nitrate), 황산 바륨(barium sulfate) 및 염산 바륨(barium chloride)으로 이루어진 군에서, 망간(Mn) 전구체는 질산 망간(Manganese nitrate), 황산 망간(Manganese sulfate) 및 염산 망간(Manganese chloride)으로 이루어진 군에서, 코발트(Co) 전구체는 황산 코발트(cobalt sulfate), 염산 코발트(cobalt chloride) 및 질산 코발트(cobalt nitrate)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 또한, 상기 제 2단계의 환원은 600 내지 900 °C에서 1 내지 5 시간 동안 H_2 조건 하에서 수행될 수 있으며, 상기 제 3단계의 산화는 500 내지 800 °C에서 1 내지 3 시간 동안 공기 중에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 800 °C에서 4시간 동안 환원반응, 650 °C에서 2시간 동안 산화반응이 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 여기에서, 본 발명자들은 금속산화물 Co_3O_4 나노입자가 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 활물질을 제조하였으며, 이는 이중층 페로브스카이트 산화물 내부의 산소 음이온 인터칼레이션과 Co_3O_4 의 표면에서 패러데이(Faradic) 산화 환원 반응을 통해 동시에 에너지 저장이 가능함을 보여줬다. 금속산화물 Co_3O_4 나노입자가 용출된 이중층 페로브스카이트 산화물 활물질은 다음과 같은 장점을 보여 주었다. 1) Co_3O_4 가 용출된 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ (Co_3O_4 -PBMCO)는 결합 부위가 많았으며, 산소 음이온이 벌크 내부로 확산될 수 있도록 활성화 에너지 수준이 충분히 낮았다. 2) Co_3O_4 -PBMCO는 페로브스카이트 표면에 추가적인 전기 화학적 활성 요소인 Co_3O_4 나노입자를 가지고 있어, 추가의 빠른 패러데이 전하 전달을 가능하게 한다. 3) 페로브 스카이트 산화물의 표면에 소켓된 Co_3O_4 나노입자는 페로브스카이트 산화물의 본질적인 구조적 안정성을 유지하여, 높은 사이클 안정성 및 Co_3O_4 -PBMCO의 속도 성능을 제공하였다. 4) 3 차원(3D) 금속 집전체 상에 간단한 딥-코팅으로 제조된 전극은 용이한 전해질 확산 및 비용 경쟁력을 제공하였다.
- [0045] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0047] <실시예 1> Co_3O_4 -PBMCO($\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$)의 재료 및 합성
- [0048] $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ 및 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 분말은 Pechini 방법을 사용하여 제조되었다.
- [0049] 구체적으로, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9 %, 금속 기준), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99+ %), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(Aldrich, 98 %)의 화학량론적 양 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98+ %)를 적절한 양의 에틸렌글리콜 및 시트르산과 함께 증류수에 용해시킨 후, 자가-연소(self-combustion)하여 미세 분말을 수득하였다. 이들 분말을 600 °C에서 4 시간 동안 하소시킨 후, 950 °C에서 4 시간 동안 공기 중에서 소결시켰다. 합성된 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ 및 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 분말을 스테인레스 스틸 볼 (~ 80g, 직경 2mm)을 함유하는 유성 볼밀 기계에 넣고, 에탄올에서 5 시간 동안 400으로 교반한 후, 70 °C에서 건조시켰다. 습기 있는 H_2 에서 800 ~ 900 °C, 4 시간 동안 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ 및 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 산화물을 각각 어닐링함으로써 A-사이트 이중층의 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBM) 및 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ (PBMCO)를 얻었다. 이후, 용출된 코발트(Co) 나노 입자를 산화시키기 위해 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ 를 공기 중에서 650 °C, 2 시간 동안 추가로 어닐링하여 코발트 산화물 Co_3O_4 -PBMCO를 제조하였다.

[0050] 0.5 mm 직경의 니켈 (Ni) 와이어는 일본 Nilaco로부터 얻었다. 염화 니켈(NiCl_2), 염화 암모늄(NH_4Cl) 및 폴리비닐 알코올(PVA)은 한국의 시그마 알드리치 (Sigma Aldrich)로부터 구입하였다. 수산화 칼륨(KOH)은 Samchun Pure Chemical Co. Ltd.에서 구입하였다. 본 실험에 사용된 모든 화학물질은 분석 등급 순도이며 추가 정없이 사용되었다. 모든 실험에 초순수(탈이온수)를 사용하였다.

[0052] <실시예 2> 3D-PBMCO / Ni 전극 및 3D-Mn₃O₄ / Ni 전극 준비

[0053] 니켈 와이어 (0.5mm, 일본 Nilaco)를 기관으로 사용하였다. Ni-와이어 (길이 5 cm) 상의 3 차원 다공성 니켈 막 (3D-Ni / Ni)을 수소 버블 템플릿 방법으로 전기도금을 사용하여 증착하였다. 잉크 타입 Co_3O_4 -PBMCO는 10 mg의 Co_3O_4 -PBMCO 분말, 500 μl 의 에탄올 및 30 μl 의 Nafion으로 만들어졌다. 이 혼합물을 사용하여 3D-PBMCO / Ni를 드롭코팅(drop coating)하여 제작하였다. 잉크 타입 Co_3O_4 -PBMCO를 3D-Ni / Ni 와이어 상에 수차례 드롭코팅 한 후, 준비된 전극을 60 °C에서 3 시간 동안 건조시켰다.

[0054] 또한, 3D-Ni / Ni 상에 전기도금 방법에 의해 Mn_3O_4 나노시트 어레이를 제조하였다. 먼저, 100 mM 망간 아세트이트 4수화물 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 100 mM 황산나트륨 무수물(Na_2SO_4)을 100 mL의 탈이온수에 실온에서 용해시켰다. 이를 이용하여 Mn_3O_4 나노시트는 25 °C, 5 mA에서 5 분 동안 3D-Ni / Ni 상에 전기도금하여 제조되었다. 증착된 전극을 탈이온수를 사용하여 조심스럽게 세척하고, 200 °C에서 3 시간 동안 열처리를 수행하였다.

[0056] <실시예 3> 플렉서블 전고체형(all-solid-state) 하이브리드 와이어 슈퍼커패시터의 제조

[0057] 플렉서블 고체 하이브리드 슈퍼커패시터를 위해, 먼저 PVA / KOH 겔 전해질이 다음 방법에 의해 제조되었다. 먼저, 10 g의 PVA를 용액이 투명해질 때까지 교반하면서 95 °C에서 100 ml의 탈 이온수 (DI)에 용해시켰다. 이어서, 5.6 g의 KOH를 상기 용액에 첨가하고, 투명한 겔이 형성될 때까지 95 °C에서 격렬하게 교반하였다. 하이브리드 와이어 장치의 조립하기 전에, 상기 <실시예 2>에서 제조된 3D-PBMCO / Ni 및 3D-Mn₃O₄ / Ni 전극을 PVA / KOH 겔 전해질에 5 분 동안 침지시킨 다음 겔 전해질을 실온에서 고화시켰다. 이어서, 두 전극을 ~ 1mm의 분리 거리를 갖도록 PET 기판상에 밀접하고 평행하게 조립하여 전고체형 플렉서블 하이브리드 와이어 슈퍼커패시터를 제조하고, 전해질에서 과량의 물을 제거하기 위해 실온에서 밤새 다시 건조시켰다. PVA / KOH 겔 전해질이 고화된 후, 고체형 하이브리드 와이어 슈퍼커패시터를 테이프로 밀봉하여 수분 흡수를 방지하였다.

[0059] <실시예 4> 구조 및 열역학적 특성 분석

[0060] PBM 및 Co_3O_4 -PBMCO의 결정 구조는 20° ~ 60° 의 2 θ 범위를 갖는 X-선 회절(XRD, D8 Advance, Cu K α 방사선을 갖는 Bruker 회절계)에 의해 확인되었다. 질소 흡착-탈착 측정은 BELSORP-Mini II(Bel Japan) 기기를 사용하여 -196 °C에서 수행되었다. 샘플의 조성 분석은 X-선 광전자 분광법(XPS, K-alpha; Escalab 250Xi model, Thermo Fisher, UK)에 의해 분석되었다. PBM 및 Co_3O_4 -PBMCO 분말을 측정 전에 N_2 흐름하에 200 °C에서 24 시간 동안 탈기시켰다. 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법에 따라 계산되었다. 구조는 SEM (Nova SEM)

및 200 kV에서 프로브 형성 (STEM) Cs (구면 수차) 보정 장치를 사용한 투과 전자 현미경 (TEM, JEOL, JEM-2100F)으로 분석되었다.

[0062] <실시예 5> 동위원소 교환 및 ToF-SIMS 측정

[0063] 동위원소 양성자 교환은 10 vol% D₂O 함유 공기로 320 K에서 측정되었다. D₂O-교환된 PBM 및 Co₃O₄-PBMCO 샘플을 이차 이온 질량 분석법(ToF-SIMS)에 의해 분석하였다. 1.10 pA 전류의 25 keV Bi⁺ 1 차 이온빔을 사용하여 분석을 위한 2 차 이온을 생성하였으며, 스퍼터링을 위해 Cs⁺ 빔 (2kV) 입사를 사용하였다.

[0065] <실시예 6> 전기화학 특성 분석

[0066] 순환 전압 전류법, 정전류 충전 / 방전 및 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS)을 포함한 모든 전기화학 테스트는 전기화학 워크스테이션(VMP3 biologic 전기화학 워크스테이션 및 VersaSTAT3(Princeton Applied Research))과 함께 2M KOH에서 3 전극 시스템을 사용하여 수행되었다. 제조된 샘플, 백금 메시 및 Hg / HgO를 각각 작업 전극, 카운터 전극 및 기준 전극으로 사용하였다. 또한, 3D-Co₃O₄-PBMCO / Ni 전극(양극) 및 3D-Mn₃O₄ / Ni (음극)을 사용하는 하이브리드 고체 와이어 슈퍼커패시터는 PVA / KOH 겔 전해질을 사용하여 2 전극 구성으로 테스트 되었다.

[0068] <실험예 1> Co₃O₄-PBMCO 촉매의 합성 및 구조 특성 분석

[0069] 도 1a는 PrBaMn₂O_{5+δ} (PBM) 및 Co₃O₄-PBMCO 활성 물질의 합성 개략도를 나타냈다. PBM은 이중층 페로브스카이트계 고성능 기준(reference) 활물질로서 제조되었다. 하이브리드 슈퍼커패시터를 위한 Co₃O₄-PBMCO 전극물질을 제조하기 위해, 본 발명자들은 용이한 Co 용출 메커니즘으로 Co-PBMCO를 먼저 준비하였다. Co가 용출된 PrBaMn_{1.7}Co_{0.3}O_{5+δ} (PBMCO)(Co-PBMCO)는 풍부한 빈자리(vacancy)를 가지며, 이는 연료 전지 및 전기화학적 촉매(electrocatalyst)에 대한 산소 흡착 / 확산에 유리하다.

[0070] 간략하게, Pechini 합성법에 의해 제조된 Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_{3-δ}를 환원시킴으로써 구조 안정성이 높은 A- 사이트 이중층 PrBaMn_{1.7}Co_{0.3}O_{5+δ} 산화물을 제조하였다. 상기 이중층 페로브스카이트 구조를 갖는 Co 용출된 PrBaMn_{1.7}Co_{0.3}O_{5+δ} (Co-PBMCO)는 800 °C에서 4 시간 동안 습기 있는 H₂ 분위기 하에서 Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_{3-δ}로부터 수득하였다. 이때, 페로브스카이트 산화물(ABO₃)의 B 사이트에 포함된 촉매 활성 Co 금속은 환원 분위기하에 페로브스카이트 골격에 고분산된 나노 입자로부터 용출 메커니즘을 통해 용출되었다. Co는 다른 전이 금속에 비해 훨씬 더 낮은 공-분리(co-segregation) 에너지로 인해 표면을 향해 Mn에 대해 선택적으로 용출되어진다. 용출된 Co 나노입자는 페로브스카이트 표면에 잘 소켓(socket)되어 물질의 안정성을 향상시켰다. 이어서, 에너지 저장 물질로서 Co를 추가로 활성화시키기 위해, Co-PBMCO를 650 °C에서 2 시간 동안 Co₃O₄(Co₃O₄-PBMCO)로 산화시켰다.

[0071] 도 1b, d는 PBM (1b, 왼쪽) 및 Co₃O₄-PBMCO (1d, 오른쪽)의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 보여준다. SEM 이미지에 나타난 바와 같이, 응집 없이 50-60nm 직경의 Co₃O₄ 나노입자가 PBMCO의 표면에서 관찰되었다. 도 1c, e의 투과전자현미경(TEM) 이미지에서 PBM과 Co₃O₄-PBMCO의 표면을 보다 명확하게 비교할 수 있었다. 도 1e의 삽입도에서 0.47 nm의 평면간 간격을 갖는 격자 줄무늬는 입방 스피넬 Co₃O₄의 (111) 평면에 대응된다. 도 2의 에너지 분산분광법(EDS) 결과는 Co 및 O 원소가 Co₃O₄-PBMCO에 공존한다는 것을 나타내므로, 코발트 나노입자는 환원 조건에서 용출되고, 산화 조건에서 코발트 산화물로 산화될 것이다.

[0072] 환원 및 산화 후 Co₃O₄-PBMCO의 구조상을 이해하기 위해 X-선 회절(XRD)을 수행하였다. 도 1f에 도시된 바와 같이, Co₃O₄-PBMCO의 XRD 패턴은 이중층 페로브스카이트 구조의 단일상을 나타낸다. 이중층 페로브스카이트 상 피크의 XRD 패턴과 비교하여, Co₃O₄ 회절 피크의 낮은 세기는 작은 입자 크기의 Co₃O₄를 나타낸다(도 1f의 삽입

도).

[0073] Co_3O_4 -PBMCO의 원소 조성 및 산화 상태는 X-선 광전자 스펙트럼 (XPS)에 의해 측정되었다. Co_3O_4 -PBMCO의 XPS 스펙트럼은 도 1g에 나타냈으며, 코발트(Co 2p) 및 망간(Mn 2p) 원소를 보여주었다. 고해상도 Mn 2p 스펙트럼은 Mn 2p_{1/2} 및 Mn 2p_{3/2}에서 2 개의 주요 피크를 나타냈다. Mn 2p_{3/2}에서, Mn은 Mn^{2+} , Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 의 혼합물로서 존재한다. 641.4 eV에서의 피크는 Mn^{2+} 에서, 642.0 eV에서의 피크는 Mn^{3+} 에서 기인했으며, 643.5 eV에서의 피크는 Mn^{4+} 로 인한 것이다. 해당 피크의 적분 면적에 기초한 Mn^{2+} , Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 의 원자비는 각각 0.29 : 0.49 : 0.21인 것으로 밝혀졌다. Co 2p_{3/2}는 Co^{2+} 및 Co^{3+} 로 이중선을 가졌다. 778.5 eV에서의 피크는 Co^{2+} 에, 779.9 eV에서의 피크는 Co^{3+} 에 해당했다. 상응하는 피크의 적분 면적에 기초한 Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 원자비는 38 % (Co^{2+}) 및 62 % (Co^{3+})인 것으로 나타났으며, 이는 Co_3O_4 의 형성을 나타낸다. 표면 거칠기 변화의 영향을 추가로 확인하기 위해, PBM 및 Co_3O_4 -PBMCO의 비표면적을 Brunauer-Emmett-Teller(BET)을 사용하여 측정하여 3.29 m^2g^{-1} 및 5.98 m^2g^{-1} 의 BET 표면적을 보여주었다(도 3). 이는, PBMCO의 표면 상에 Co_3O_4 나노입자의 형성으로 인해 Co_3O_4 -PBMCO의 비표면적은 PBM 구조의 비표면적보다 약 1.8 배 더 높게 나타났다.

[0075] <실험예 2> Co_3O_4 -PBMCO의 에너지 저장 메커니즘 및 3D- Co_3O_4 -PBMCO / Ni 전극의 전기화학적 특성 분석

[0076] 도 4a는 다른 전기화학 전하 전달 / 저장 경로를 갖는 PBM, Co-PBMCO 및 Co_3O_4 -PBMCO의 에너지 저장 메커니즘을 비교를 나타냈다. PBM, Co-PBMCO 및 Co_3O_4 -PBMCO는 격자 내의 이온 확산으로 인한 구배(gradient)로 인해 인터칼레이션된 산소 음이온에 의한 망간의 산화 변화를 통해 에너지가 저장됐다. PBM과 비교하여, Co-PBMCO는 Co 용출로 인한 산소 빈자리 및 전기 전도성이 증가된 Co-PBMCO는 용이한 산소 음이온 인터칼레이션을 통해 더 높은 전기화학적 성능을 나타냈다. 특히, Co_3O_4 -PBMCO는 패러데이(Faradaic) 반응을 통해 발생한 추가 에너지 저장 메커니즘을 나타냈다. Co_3O_4 는 염기성 전해질에서 수산화(hydroxide) 이온과의 빠른 반응을 통해 이론 용량이 매우 높은 활물질이다. 따라서, Co_3O_4 -PBMCO는 페로브스카이트 산화물 내부의 산소 음이온 인터칼레이션 및 Co_3O_4 활물질 표면의 패러데이 산화 환원 반응에 의해 우수한 전기 화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0077] 기존의 니켈폼(foam)에 비해 다양한 기공 크기, 넓은 표면적, 유연성 및 비용 효율성을 제공하는 3D 금속 집전체를 이용하기 위해 PBM 및 Co_3O_4 -PBMCO를 3D-Ni / Ni 와이어에 코팅하였다(PBM / 3D-Ni 및 Co_3O_4 -PBMCO / 3D-Ni).

[0078] 3D-Ni의 거시적 / 미시적 관점에서 인식된 3D-PBMCO / Ni의 특성을 도 5a에 나타냈다. 3D-Ni 전극의 장점은 i) 반응하기에 충분히 큰 표면적, 및 ii) 다공성 전극의 높은 전해질 투과성이다. 따라서, 3D-Ni는 종래의 니켈 폼보다 우수한 집 전체이다.

[0079] 도 4b는 20 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 PBM / 3D-Ni 및 Co_3O_4 -PBMCO / 3D-Ni의 CV(cyclic voltammetry) 곡선을 나타냈다. Co_3O_4 -PBMCO / 3D-Ni는 PBM / 3D-Ni 보다 더 큰 적분 CV 면적을 나타냈으며, 이는 Co의 용출 및 후속 산화 공정 후에 용량이 급격히 증가했음을 나타낸다. 이는, 산소 음이온 인터칼레이션을 위한 빈자리와 패러데이 산화 환원 반응을 위한 활성화된 Co_3O_4 에 의한 것이다.

[0080] OH^- 흡착은 전기화학 촉매 및 전기화학 저장 시스템에 가장 중요한 특성 중 하나이며, 표면 흡착은 산소 음이온 인터칼레이션에 필요하다. PBM은 전해질에서 OH^- 음이온으로부터 산소 음이온 확산을 촉진시키는 우수한 OH^- 흡착 능력을 갖는다. Co_3O_4 -PBMCO에서 OH^- 이온 흡착 능력을 확인하기 위해 ToF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry)를 수행하였다. ToF-SIMS 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, D- 및 OD- 신호는 D_2O - 교환된 PBM (도 4c) 및 Co_3O_4 -PBMCO (도 4d)의 표면에서 명확하게 나타났으며, 질량 분해능은 OD- 및 ^{18}O - ($m/z = 17.999$) 피크 사이를 분리하기에 충분했다. 2 차 이온 세기는 ^{16}O -의 농도에 대해 플롯팅 되었으며, ^{18}O - 농도는

자연 존재비인 0.2 %에 거의 상응함을 보여 주었다. ToF-SIMS 결과로 Co_3O_4 -PBMCO가 PBM과 유사한 OH^- 흡착 능력을 갖으며, 우수한 OH^- 흡착성을 갖는 캐소드 측매에 적합한 물질임을 확인하였다.

[0081] 3D-PBMCO / Ni의 CV 곡선은 도 4e에 도시된 바와 같이, 5 내지 100 mV s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 측정되었다. 피크의 형상은 패러데이 산화 환원 반응의 존재를 입증하였다 : 1) 2 쌍의 산화 환원 피크, $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ 와 $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ 사이의 전기 화학 반응에서 기인됨, 및 2) CV 테스트 중 $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ 및 $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$ 전환에 의한 2 쌍의 산화 환원 피크. 망간의 산화 상태 변화는 페로브스카이트 골격으로부터 유래되었으며, 구체적으로도 도 4e에 도시된 바와 같이 3D-PBM / Ni의 산화 환원 피크로 나타났다. 또한, 다양한 전류에서 3D-PBMCO / Ni에 대해 정전류 충/방전 테스트를 수행했다(도 4f). 모든 곡선은 충전 / 방전 프로파일에서 전위 고원(plateaus)이 존재하는 것으로 나타났으며, 이는 전극의 산화 환원 공정에서 발생하는 패러데이 특성을 나타내는 것으로, CV 곡선과 잘 일치했다. 또한, PBM의 CV 프로파일과 비교하여, Co_3O_4 -PBMCO에서 용출된 Co_3O_4 의 효과가 명확하게 입증되었다. PBM 및 Co_3O_4 -PBMCO의 CV 프로파일은 0.3 내지 0.4V 사이의 망간 산화 상태의 변화에서 유사한 경향을 나타내었지만, Co_3O_4 -PBMCO의 충전 시간은 PBM의 충전 시간과 비교하여 더 길었으며, 이는 0.35 내지 0.45 V의 패러데이 전하 전달에 의해 충전된 용출된 Co_3O_4 의 효과 때문이다.

[0082] 페로브스카이트 산화물의 열악한 구조적 안정성으로 3D-PBMCO 활물질은 높은 전류 밀도에서 속도 능력 페이딩(fading)뿐만 아니라 망간의 열화를 유발할 수 있다. 그러나 1A g^{-1} 의 전류밀도에서 충전 / 방전 곡선으로부터 3D-PBMCO / Ni의 계산된 중량 커패시턴스는 1571 F g^{-1} 으로 우수함을 확인하였다(도 4g). 이러한 3D-PBMCO / Ni의 커패시턴스는 페로브스카이트 산화물을 사용하는 이전에 보고된 배터리 타입 와이어 전극의 커패시턴스 보다 상당히 높았다. 또한, 조립된 전극의 커패시턴스는 전류밀도가 50 A g^{-1} 의 고밀도로 증가될 때, 초기 커패시턴스의 74 %를 유지하여 3D-PBMCO / Ni의 우수한 속도 성능을 나타냈다.

[0083] 결과적으로, 첫째, 용출된 금속 산화물은 우수한 이온 확산 및 전자 전달 능력을 갖는 페로브스카이트 물질의 전기 화학적 성능을 향상시키는 데 도움이 된다는 것이 입증되었다. 둘째, 3D 상호 연결 형태로 인해 3D-PBMCO / Ni 전극에서 전자 / 전하 전달 거동이 악화되지 않았으며, 이는 패러데이 전하 저장 및 음이온 삽입 프로세스 동안 전해질이 반응하기에 충분한 개방 공간을 갖는 고밀도 활성 부위에 의한 것이다.

[0084] 각 단계에서 산화 상태와 일치하는 충전 / 방전 프로파일은 충전 메커니즘을 나타낼 수 있다. 도 4b, 4e의 충전 / 방전 프로파일에서, 정상 상태 (바이어스 전위, 0V), 산화 단계 1 (충전 단계에서 바이어스 전위, 0.35V), 산화 단계 2 (충전 단계에서 바이어스 전위, 0.4V), 환원 단계 (방전 단계에서 바이어스 전위, 0.3V) 및 복구 상태 (사이클 종료 후 바이어스 전위, 0V)로서 다른 두 지점이 나타났다.

[0085] 다양한 전압에서 각 활물질의 산화 상태 변화를 XPS를 통해 분석하였다. XPS 프로파일에서 망간 이온의 산화 상태 분포는 바이어스가 적용되지 않았거나 충전 / 방전이 발생할 때 달랐다. 적용된 바이어스가 없으면, 도 4h에 도시된 바와 같이, 각각의 산화 상태의 분포는 각각 Mn^{2+} (29 %), Mn^{3+} (48 %) 및 Mn^{4+} (24 %)였다. 그러나, 산화 환원 반응에 의한 산화 반응이 일어날 때, Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 의 분포 비율은 증가한 반면, Mn^{2+} 의 분포 비율은 감소하는 경향이 있었다. 이것은 산화 단계 1 및 2에서 Mn^{2+} (29 %에서 21 %)의 Mn^{3+} (36 %에서 45 %)로의 지배적인 변화를 진행하고, Mn^{3+} 에서 Mn^{4+} 로의 변화를 진행하는 것을 의미한다. 이러한 결과를 통해, 본 발명자들은 물질의 격자를 통해 전해질에서 확산된 산소 이온의 중간 인터칼레이션을 통해 초기 산소 빈자리가 O^{2-} 로 채워지고, Mn^{2+} 를 Mn^{3+} 로 산화시킴을 확인하였다. 페로브스카이트 격자에 축적된 과도한 산소 이온은 Mn^{3+} 에서 Mn^{4+} (35 % 및 34 %)로의 추가 산화를 일으켰다. 또한, 가역적 산소 인터칼레이션 / 디인터칼레이션 메커니즘은 환원 단계 및 회복 단계에 의해 설명되었다. 패러데이 전하 전달 메커니즘에 대한 코발트의 산화 환원 반응은 XPS 분포 프로파일에서 보여졌다(도 4i). 정상 상태에서의 산화 상태의 분포와 비교하여, 충전 과정 동안 더 높은 산화 상태의 비율이 증가한 반면, 방전 과정 동안 더 낮은 산화 상태의 비율이 증가하였다. 이는, 전압이 높을수록 $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ 및 $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$ 반응성이 높음을 나타냈다. 이러한 결과를 통해, 본 발명자들은 PBMCO의 망간 성분이 산소 음이온의 인터칼레이션에 의해 충전이 이루어지고, PBMCO 표면의 코발트 산화물이 충전 / 방전 공정 동안 패러데이 전

하 전달에 의해 충전됨을 확인하였다.

[0086] Co_3O_4 -PBMCO의 전기 화학적 안정성은 도 4j에 도시된 바와 같이, 30,000 사이클 동안 50 A g^{-1} 의 정전류에서 반복된 정전류 충/방전 시험에 의해 평가되었다. 비정전 용량은 초기 정전 용량의 83 %가 될 때까지 천천히 감소했으며, 30,000 회 사이클 후에도 동일하게 유지되어 Co_3O_4 -PBMCO의 우수한 사이클링 안정성을 확인하였다. 연속적인 충전 / 방전 사이클 및 전해질에서 활물질의 보다 효율적인 침지 시간에 의해, 전기 활성 물질의 벌크 및 내부 부분이 활성화되어, 처음 1000 사이클 동안 비정전 용량이 증가되었다.

[0088] <실험예 3> 3D- Co_3O_4 -PBMCO / Ni 전극의 거동 분석

[0089] 패러데이 전하 전달 및 산소 음이온 인터칼레이션에 기초한 에너지 저장 메커니즘을 입증하기 위해 여러 동역학적 분석이 수행되었다. 3D-PBMCO / Ni 전극에서의 충전 메커니즘은 산화(anodic) 및 환원(cathodic)반응 피크에 대해 0.1에서 100 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 CV 곡선에서 $\log(i)$ 대 $\log(v)$ 의 플롯에 의해 조사되었다(도 5b). 산화 및 환원반응 스캔에 대한 b- 값을 계산하여 반응이 확산-제한 산화 환원 공정인지 표면 관련 용량성 공정인지 확인하였다. 용량이 지배적일 때, 약 1의 기울기를 갖는 b- 값이 획득되고, 확산이 지배적일 때, 약 0.5의 기울기가 획득된다. 스캔 속도가 느리면 PBM과 같은 일반적인 페로브스카이트 산화물은 벌크 인터칼레이션 반응이 일어나고, 기울기는 1에 가까워진다. 스위프(sweep) 속도가 증가하면 표면 반응이 더 활발해지고, 기울기는 0.5에 근접하는 경향이 있다.

[0090] 도 5b에서 볼 수 있듯이, Co_3O_4 -PBMCO의 기울기는 느린 스캔 속도에서의 산화 반응과 환원 반응의 경우, 각각 0.697과 0.660이며, 상대적으로 빠른 스캔 속도에서의 산화 반응과 환원 반응의 경우, 0.597과 0.540으로 확인되었다. 느린 스캔 속도 영역에서 1로부터 기울기의 큰 편차는 Co_3O_4 활물질의 용량성 거동의 기여에 기인하며, 이는 페로브스카이트 골격 및 용출된 Co_3O_4 에 의한 동시 충전을 내포한다.

[0091] 또한, 용량과 스캔 속도의 관계를 조사함으로써 전하 저장메커니즘의 속도-제한 단계를 추가로 확인하였다. 도 5c에서, 피팅된 y-절편은 스위프 속도와 무관한 2 mV s^{-1} (영역 1) 미만 범위에서 무한 스캔 속도 커패시턴스를 나타냈다. 그러나, 2 mV s^{-1} (영역 2) 이상의 영역에서, $v^{-1/2}$ 의 용량 감소는 선형 패턴을 따르며, 이는 확산-제어 전하 저장은 높은 스위프 속도에서 지배적인 역할을 한다는 것을 나타낸다. 삽입된 도면에서의 값은 정규화된(normalized) 전하 저장(q) 및 스캔 속도(v)로부터 분석된 용량성 기여를 보여준다. 저장된 전하는 별개의 스캔 속도 영역에 대한 주요 속도-제한 단계와 동일한 경향을 나타냈다. 2 mV s^{-1} 미만의 범위에서 Co_3O_4 -PBMCO의 또 다른 특징은 도 5d에 표시된 것처럼, 스위프 속도에 따른 피크 전압 시프트가 매우 작다는 것이다($<0.01\text{V}$). 스위프 속도에 따른 환원 및 산화 피크 전압의 변화는 2 mV s^{-1} 로 나누어진 작은 피크 시프트 영역과 큰 피크 시프트 영역을 나타냈다. 느린 스캔 속도 영역에서 매우 낮은 피크 시프트는 확산-제어 프로세스 동안 0^{2-} 의 인터칼레이션 / 디인터칼레이션이 용이함을 나타낸다.

[0093] <실험예 4> 3D- Co_3O_4 -PBMCO / Ni를 이용한 하이브리드 슈퍼커패시터의 특성 분석

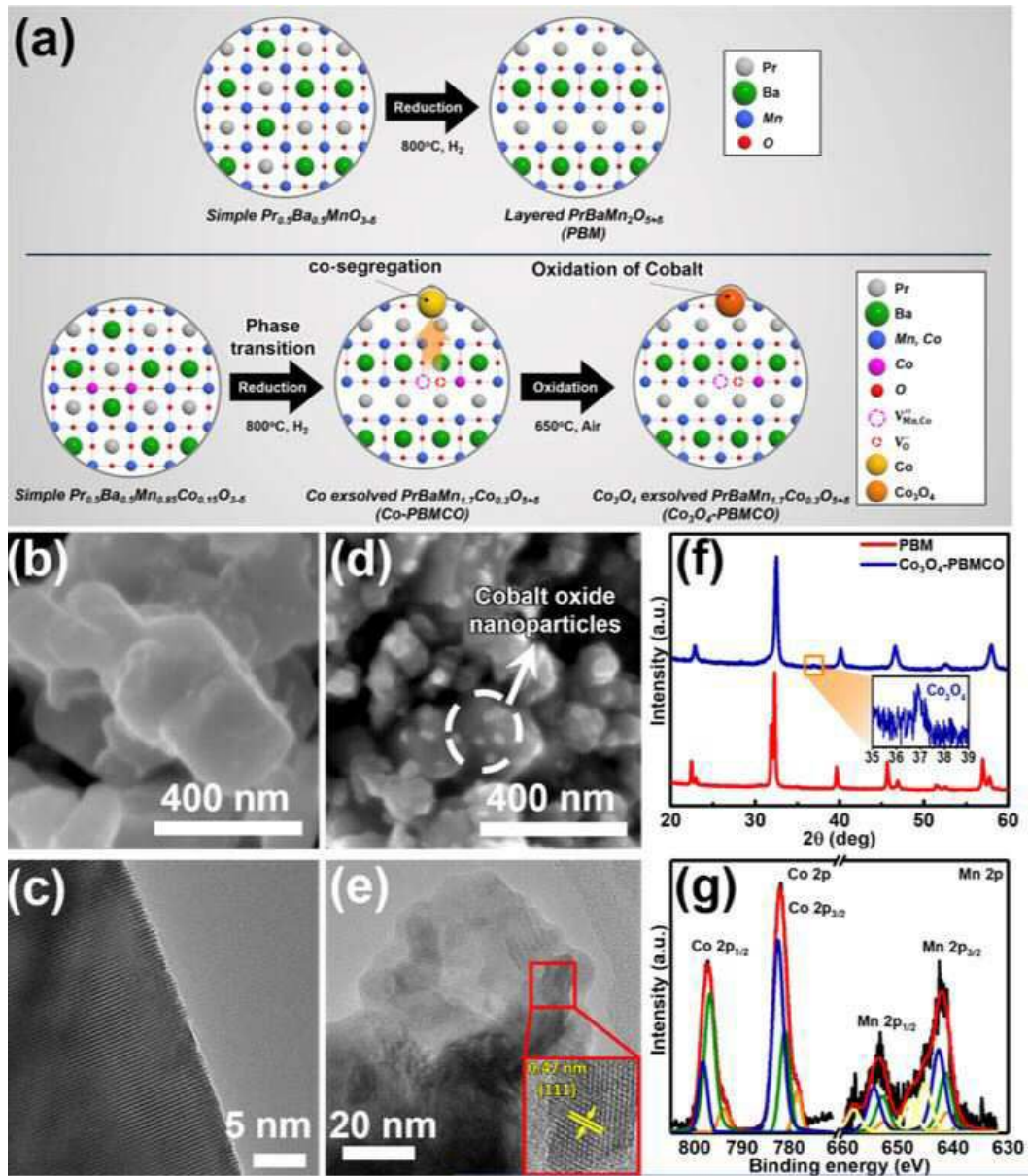
[0094] 실제 응용 분야에서 3D-PBMCO / Ni 와이어의 실현 가능성을 평가하기 위해, 3D- Co_3O_4 -PBMCO / Ni 와이어를 양극(anode)으로 사용하고, 3D- Mn_3O_4 / Ni 와이어를 음극(cathode)으로 사용하여 겔-폴리머 전해질로서 폴리비닐 알코올 / 수산화칼륨(PVA / KOH)과 함께 하이브리드 슈퍼커패시터를 제조하였다. 제조된 하이브리드 슈퍼커패시터는 도 6a에 도시된 바와 같이 전기 이중층 커패시턴스, 패러데이 전하 전달 커패시턴스 및 산소 음이온 인터칼레이션 커패시턴스의 기여와 함께 용량성 거동을 나타냈다.

[0095] 도 6b는 $0.5 \sim 10 \text{ A g}^{-1}$ 의 다양한 전류에서 3D-PBMCO / Ni // 3D- Mn_3O_4 / Ni 하이브리드 슈퍼 커패시터의 충전-방전 곡선을 보여주었다. 비정전용량은 도 6b의 삽입된 도면 부분에서 정전류 충전-방전 곡선으로부터 각각 0.5 및 10 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 활물질의 총 질량을 기준으로 459 및 378 F g^{-1} 로 계산되었다.

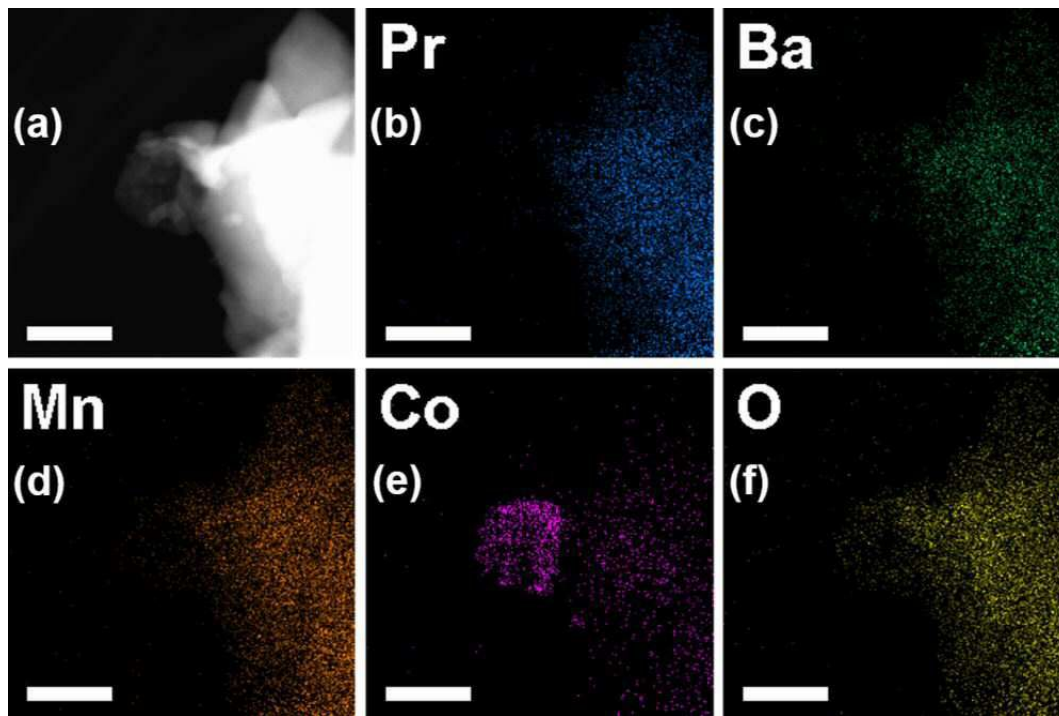
- [0096] 도 6c와 같이, 정전류 충-방전 측정을 사용하여 20 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 조립된 하이브리드 슈퍼 커패시터의 내구성을 평가하였다. 20,000 사이클의 충/방전 후 커패시턴스 유지율은 90 % 이상이었으며, 이는 하이브리드 슈퍼커패시터가 비교적 우수한 안정성을 가짐을 의미한다.
- [0097] 또한, 에너지 밀도(E) 및 전력 밀도(P)와 관련된 Ragone 플롯을 사용하여 3D-PBMC0 / Ni // 3D-Mn₃O₄ / Ni 장치의 성능을 평가했다(도 6d). 하이브리드 슈퍼 커패시터의 최대 에너지 밀도는 활물질의 총 질량을 기준으로 800 W kg^{-1} 의 전력 밀도에서 163.2 Wh kg^{-1} 로 계산되었다. 10 A g^{-1} 의 높은 방전 전류 밀도에서도, 에너지 밀도는 7913 W kg^{-1} 의 전력 밀도에서 131.5 Wh kg^{-1} 로 유지되었다. 이와 같이 측정된 에너지 밀도는 산소 음이온의 인터칼레이션에 의해 충전되는 페로브스카이트 산화물 (LaMnO_3 (52.5 Wh kg^{-1}), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{2.25}$ (3.6 Wh kg^{-1}), $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_2$ (7.6 Wh kg^{-1}), $\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (37.3 Wh kg^{-1}), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ (81.4 Wh kg^{-1}), LaNiO_3 (65.84 Wh kg^{-1}), $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{2.4}$ (37.6 Wh kg^{-1}), $\text{SrCo}_{0.9}\text{Mo}_{0.91}\text{O}_{2.5}$ (74.8 Wh kg^{-1})) 및 이들의 복합물($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ (63.5 Wh kg^{-1}), $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3$ (17.2 Wh kg^{-1}), CaTiO_2 /활성 탄소 (26.3 Wh kg^{-1}), $\text{BiFeO}_3/\text{rGO}$ (18.62 Wh kg^{-1}))을 포함하여 현재까지 보고된 거의 모든 하이브리드 슈퍼커패시터 보다 상당히 우수함을 확인하였다.
- [0098] 실제 응용 분야에서 제조된 슈퍼커패시터의 성능을 더 고려하기 위해, 다양한 휴대용 전자 장치에 전력을 공급하는 슈퍼커패시터의 기능을 향상시키기 위해 와이어 슈퍼커패시터를 직렬로 연결하였다. 또한, 스마트 웨어러블 및 이식형(implantable) 응용을 위한 하이브리드 슈퍼커패시터의 유연성을 입증하기 위해, 도 6e-6f와 같이 100 mV s^{-1} 의 다양한 변형 조건에서 하이브리드 슈퍼커패시터로 녹색 발광 다이오드(LED) 조명에 전력을 공급했다. 다양한 굽힘(bending) 각도에 대해 유의미한 차이가 없는 CV 곡선의 모양은 플렉서블 에너지 저장 시스템에 대해 뛰어난 기계적 안정성을 나타냈다(도 6f의 삽입). 또한, 평평한(flat) 와이어 슈퍼커패시터 장치가 150° 를 초과하여 심하게 구부러지고, 구겨져 다시 0° 로 회복될 때, 복구된 장치는 94 % 이상의 커패시턴스가 유지됨을 확인하였다(도 6f).
- [0100] 결론적으로, 플렉서블 3D-Ni 와이어에 증착된 Co_3O_4 용출된 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ (PBMC0)(Co-PBMC0)기반 양극과 Mn_3O_4 기반 음극을 결합한 차세대 하이브리드 슈퍼 커패시터를 처음으로 제조하였다. 이러한 하이브리드 시스템은 131.5 Wh kg^{-1} 의 우수한 에너지 밀도 및 7913 W kg^{-1} 의 전력 밀도를 나타내었으며, 이는, 페로브스카이트 활성 물질의 표면에서 내부의 산소 음이온 인터칼레이션 및 패러데이 산화 환원 반응의 동시 충전 저장 메커니즘에서 기인한 것이다. 또한, 2개의 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터를 직렬로 연결했을 때, 슈퍼 커패시터는 LED 전구에 불을 켤 수 있음을 확인하였다. 따라서 본 발명에 따른 금속 산화물이 용출된 페로브스카이트 산화물 활물질은 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터에 응용되어 휴대용 및 착용 가능한 에너지 저장 장치에 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

도면

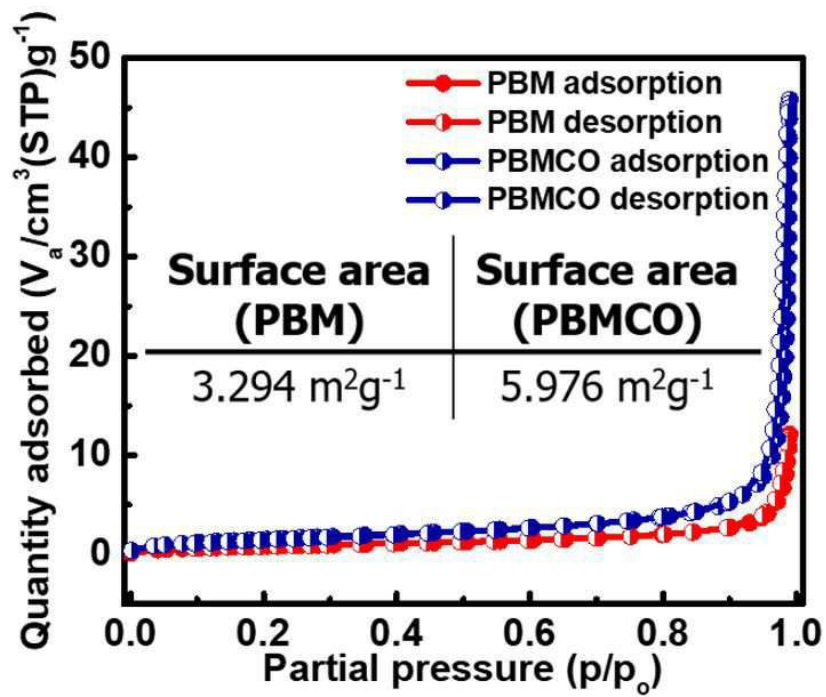
도면1



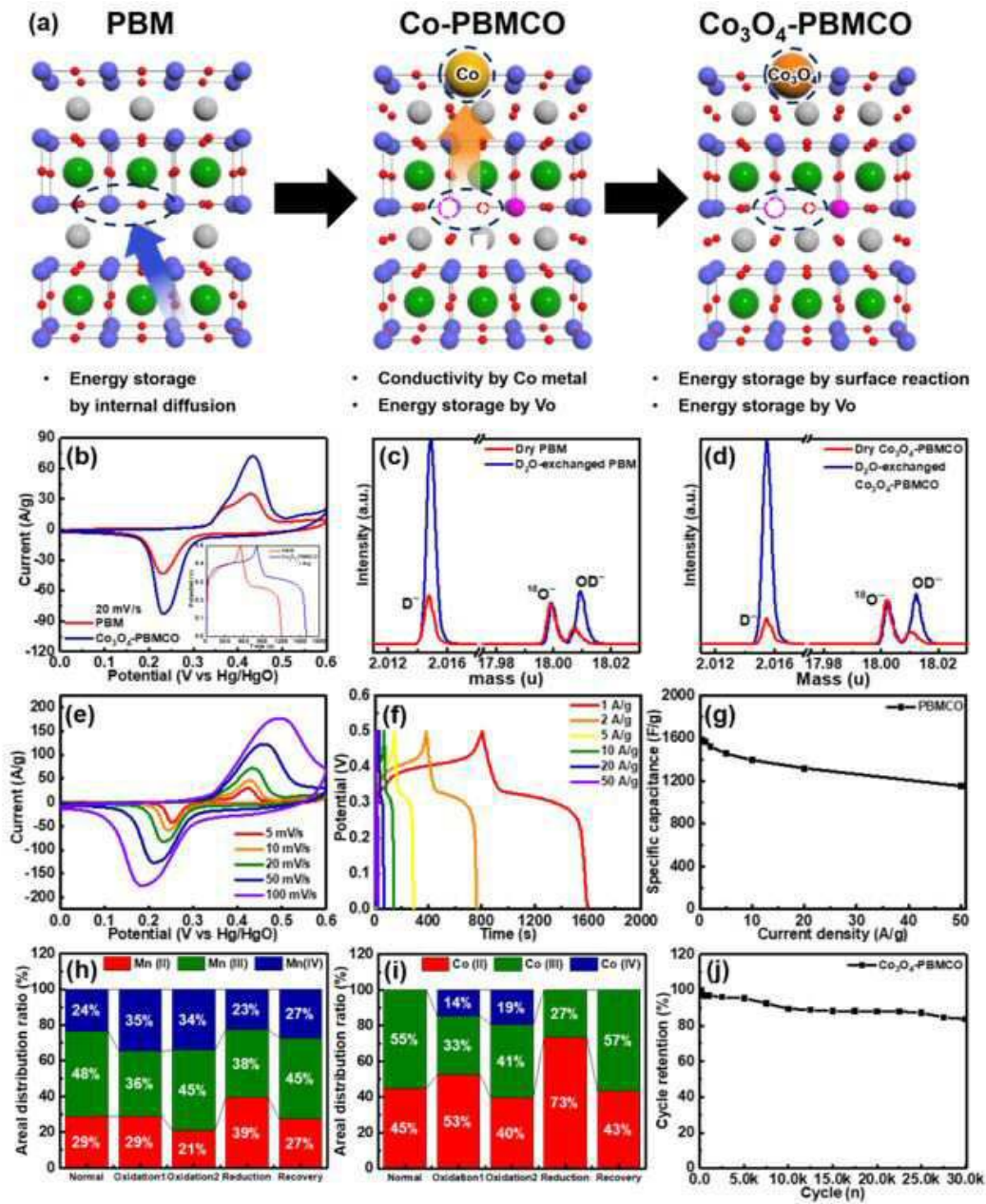
도면2



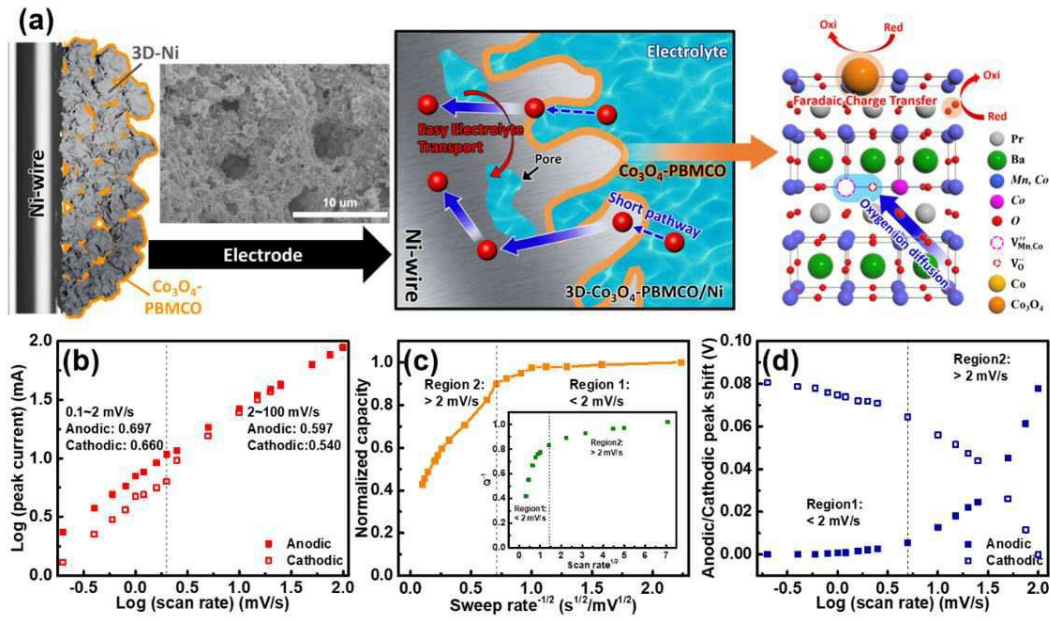
도면3



도면4



도면5



도면6

