



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0092338
(43) 공개일자 2022년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/84 (2013.01) H01G 11/46 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/84 (2021.01)
H01G 11/46 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0066048
(22) 출원일자 2021년05월24일
심사청구일자 2021년05월24일
(30) 우선권주장
202041055941 2020년12월23일 인도(IN)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
알. 유바쿠마
인도, 타밀 나두 630 003, 카라쿠디, 알라가파 유니버시티, 디파트먼트 오브 피직스
취. 라비
인도, 타밀 나두 630 003, 카라쿠디, 알라가파 유니버시티, 디파트먼트 오브 피직스
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

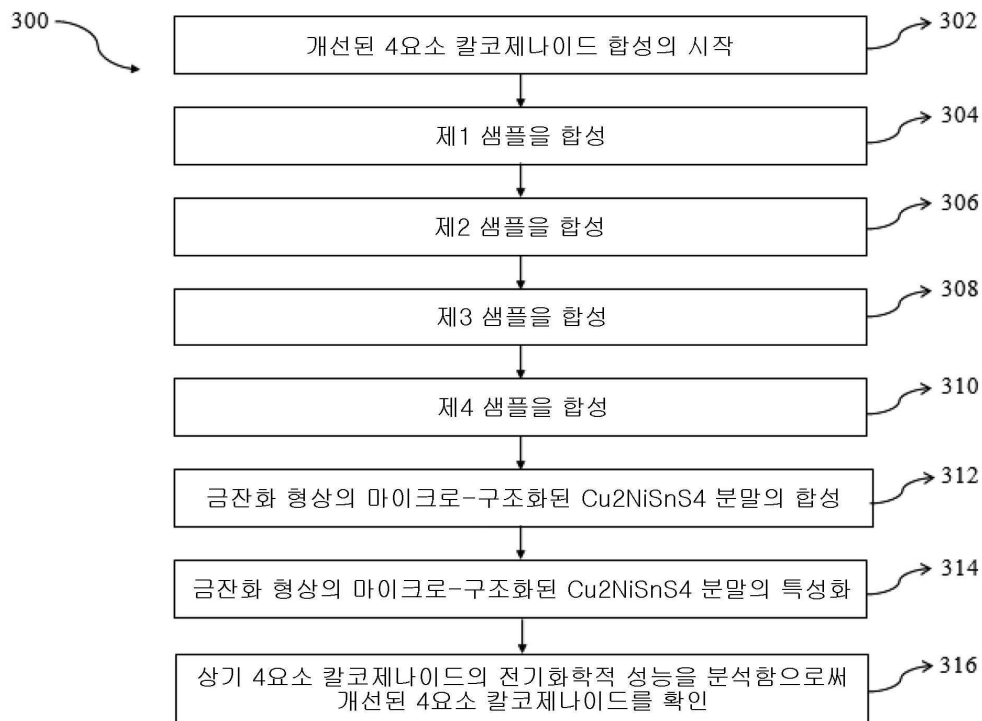
(54) 발명의 명칭 개선된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 용매열 방법을 이용하여 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료 (130/3)를 생산하는 독특한 방법을 제공한다. 0.1M 구리(II) 클로라이드 디하이드레이트(102/1), 0.05M 니켈(II) 클로라이드 헥사하이드레이트(102/2), 0.05M 주석(IV) 클로라이드 펜타하이드레이트(102/3)가, 챔버

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



(118/2) 내부에서 탈이온수 및 에탄올로 일정하게 교반함으로써 혼합되어 샘플(108/2)를 형성한다. 시트르산(110/2)이 상기 샘플(108/2)에 첨가되고 20분 동안 교반된다. 또한 0.4M 티오우레아(114/2)가 상기 챔버(118/2) 내에 첨가되고 다시 한 시간 동안 교반함으로써 다른 샘플(116/2)를 생산한다. 흑색 침전물(124/3)이 머플로(120) 내부에서 상기 샘플(116/2)를 가열함으로써 생산된다. 에탄올 및 메탄올 용액은 상기 흑색 침전물(124/3)을 여과(126)하기 위해 이용되며, 여기에서, 상기 여과된 흑색 침전물은 뜨거운 공기 오븐(128)에서 건조되며, 이에 의해 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)를 생산한다.

(72) 발명자

엠.이삭프랭클린

인도, 타밀 나두 630 003, 카라쿠디, 알라가파 유니버시티, 디파트먼트 오브 피직스

홍순익

대전광역시 유성구 대학로 99, 신소재공학과 305-764 (궁동, 충남대학교)

푸 시니

싱가포르 639798, 50 난양 애비뉴, 난양 테크놀로지컬 유니버시티, 더바이오포토닉스 인스티튜트, 스쿨 오브 일렉트리카&일렉트로닉 엔지니어링, 센트레 포 옵토일렉트로닉스 앤드 바이오포토닉스

엠.탐비두라이

싱가포르 639798, 50 난양 애비뉴, 난양 테크놀로지컬 유니버시티, 더바이오포토닉스 인스티튜트, 스쿨 오브 일렉트리카&일렉트로닉 엔지니어링, 센트레 포 옵토일렉트로닉스 앤드 바이오포토닉스

쿠웅 당

싱가포르 639798, 50 난양 애비뉴, 난양 테크놀로지컬 유니버시티, 더바이오포토닉스 인스티튜트, 스쿨 오브 일렉트리카&일렉트로닉 엔지니어링, 센트레 포 옵토일렉트로닉스 앤드 바이오포토닉스

다알란 벨로타필라이

노르웨이, 5063 베르겐, 웨스턴 노르웨이 유니버시티 오브 어플라이드 사이언스즈, 팩컬티 오브 엔지니어링 앤드 사이언스

명세서

청구범위

청구항 1

구리, 니켈 및 주석 성분들의 하이드레이트들을 탈이온수 및 에탄올에 혼합함으로써 챔버(118/2) 내부에 녹색 용액인 샘플(108/2)을 형성하고;

상기 챔버(118/2) 내에 구조유도제(110/2)를 첨가하고;

상기 챔버(118/2) 내에 티오우레아(114/2)를 첨가하고;

상기 티오우레아(114/2)와 함께 상기 샘플(108/2)과 상기 구조유도제(110/2)를 교반함으로써 상기 챔버(118/2) 내부에 균일한 용액인 다른 샘플(116/2)을 생산하고;

상기 챔버(118/2) 내에 결과로서 남아 있는 상기 균일한 용액(116/2)을 가열함으로써 흑색 침전물(124/3)을 생산하고;

상기 흑색 침전물(124/3)을 여과하고 이어 건조함으로써 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/3)을 생산하고;

상기 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/3)을 특성화함으로써 전기화학적 특성을 평가하고; 그리고

개선된 전기화학적 특성을 나타내는 상기 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/3)을 확정하는, 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 구리, 니켈 및 주석의 하이드레이트들은, 0.1M 구리(II) 클로라이드 디하이드레이트, 0.05M 니켈(II) 클로라이드 헥사하이드레이트 및 0.05M 주석(IV) 클로라이드 펜타하이드레이트이며,

상기 하이드레이트들은, 80mL 탈이온수와 에탄올을 포함하는 상기 챔버(118/2) 내부에서 용해되고 30분 동안 교반됨으로써 녹색 용액인 상기 샘플(108/2)을 형성하는 것을 특징으로 하는 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 구조유도제는 0.1M 농도(110/2)를 갖는 시트르산(110/2)인 것을 특징으로 하는 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 0.1M 시트르산(110/2)은 상기 챔버(118/2)내에 첨가되는 것을 특징으로 하는 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 0.4M 티오우레아가 상기 챔버(118/2) 내부에 첨가되고 한 시간 동안 교반됨으로써 상기 챔버

(118/2) 내부에 균일한 용액의 상기 샘플(116/2)을 생산하는 것을 특징으로 하는 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 샘플(116/2)은 오토클레이브(122/3) 내부에 부어지고 대략 180°C 에서 16시간 동안 머플로(120) 내부에서 가열됨으로써 상기 오토클레이브(122/3) 내부에서 흑색 침전물을 생산하는 것을 특징으로 하는 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 흑색 침전물(124/3)은 에탄올과 메탄올을 이용하여 여과(126)되고, 이어, 뜨거운 공기 오븐(128)에서 80°C 에서 밤새 건조되어 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/3)을 생산하는 것을 특징으로 하는 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 0.1M 시트르산(110/2)으로 상기 샘플(116/2)로부터 얻어지는 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/3)은 보다 나은 전기화학적 특성들을 보이는 것을 특징으로 하는 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 전기화학적 특성들은, 높은 에너지 밀도, 0.5A/g 에서 1028F/g 의 높은 비정전용량, 및 5000사이클에 걸쳐 보유하는 78.65%의 용량을 포함하는 것을 특징으로 하는 개선된 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼 커패시터에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 전극 재료를 합성하는 방법에 관한 것으로, 이에 의해 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스를 제조할 수 있다.

배경 기술

[0003] 급속한 인구 증가 때문에 세계는 심각한 에너지 부족에 직면하고 있다. 산업 및 내수 부문에서 에너지 수요를 해결하기 위해 함께 노력하고 있다. 현저한 노력들이 에너지 전환 및 저장 디바이스의 개발에 수행되어 오고 있다. 새로운 아이디어의 결과로서, 혁신적인 디바이스와 스마트 하이브리드 전기 자동차에 사용하기 위한 추가적인 에너지 소비 수요를 충족시킬 수 있는 혁신적인 에너지 저장 시스템 개발에 대한 집중이 빠르게 증가하고 있다.

[0005] 슈퍼 커패시터는 배터리 보다 높은 전력 밀도를 가지며 유전체 캐패시터 보다 높은 에너지 밀도를 가지는 에너지 저장 디바이스이다. 슈퍼 커패시터의 우수한 특징으로는 높은 내구성, 빠른 충전, 보다 큰 사이클링 시간,

낮은 유지 비용, 및 긴 수명 등을 들 수 있다. 슈퍼 커패시터의 성능은 전극 재료, 전해액 및 조립된 디바이스의 배열의 세 가지 요소에 의존한다. 이들 중 전극 재료는 슈퍼 커패시터의 작업에서 중요한 기능을 담당한다. 전기이중층 커패시턴스(EDLC)는 이중층(double-layer effect) 효과를 통하여 전기를 절약하는 현상이다. 전하 전달은 없지만, 전하는 정전기 유도로 인하여 전극 인터페이스에 유도된다.

[0007] 반면에, 슈도 커패시턴스(pseudocapacitance)는 페러데이 산화환원(faradaic redox), 전기흡착(electroorption) 또는 삽입(intercalation) 공정들을 통하여 전극 표면에서 발생하는 페러데이 전하 전달 현상이다. 높은 표면적과 우수한 전기전도도는 EDLC-기반 재료에서 두 가지 주요 특징이다. 그래핀, 탄소나노튜브, 활성 탄소, 탄소 섬유와 같은 일반적으로 사용되는 탄소 재료는 우수한 EDLC물질로 여겨진다. 이러한 재료의 주된 단점은 상대적으로 낮은 비정전용량이다. 그러나 슈도 커패시터는 전극상에서 높은 전하 저장 산화환원 반응이 발생하기 때문에 보다 큰 비정전용량을 가진다.

[0009] 비록 다양한 금속 산화물, 수산화물, 질소 황화물 및 폴리머들이 우수한 슈도 커패시티브 재료로 여겨지지만, 상기 금속 산화물은 전극과 전해액 사이에 낮은 유전 퍼텐셜(dielectric potential)을 제공하며, 이에 의해 신속한 전자 이동을 방해한다. 오늘날, 천이금속 칼코제나이드(MCs)은 우수한 물리적, 화학적 및 이방성 특성 때문에 슈퍼 커패시터 사용에 있어서 우수한 전극 재료를 제조하는데 많은 관심과 흥미를 받아오고 있다. 잘 합성된 나노구조는 전극의 성능을 향상시키는 탁월한 역할을 한다.

[0011] 일 단계 용매열 공정에서 구조유도제(structure directing agent)로 시트르산을 제공하는 종래기술은 거의 없다. 그러나 이러한 기술은 태양 전지 기반 응용 분야에 널리 사용되는 4요소 칼코제나이드 재료 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 의 제조를 가져올 수 있다. 또한 이러한 4요소 칼코제나이드 재료 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 는 비전기화학적 에너지 저장 적용을 제공하며 전기화학적 반응을 감소시킨다. 또한 이러한 종래의 4요소 칼코제나이드 재료 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 는 보다 낮은 비정전용량, 안정성 및 실질적인 결과를 가진다.

[0013] 따라서 전술한 조사에 비추어 볼 때, 보다 우수한 전기화학적 특성을 가진 개선된 4요소 칼코제나이드 재료 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 를 제조하는 방법에 대한 필요성이 장시간 계속되고 있으며, 이에 의해 슈퍼 커패시터 기반 에너지 저장 디바이스에 있어서 보다 우수한 대체 물질로 제공될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 주된 목적은 슈퍼 커패시터를 위한 개선된 전극 소재를 디자인하는 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 마이크로-구조화된 금잔화 형상의 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 전극 재료를 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 또다른 목적은 전극 재료에 대한 물리화학적 특성을 계산하기 위한 기본적인 특성화 기술을 제공하는 것이다.

[0021] 또한 본 발명의 목적은 전극 재료를 합성하기 위하여 용매열공정을 이용하는 방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 또다른 목적은 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스(full-cell asymmetric solid-state device)를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0025] 본 발명은 용매열 방법으로 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료를 제조하는 방법을 개시한다. 0.1M 구리(II) 클로라이드 디하이드레이트(0.1M copper (II) chloride dehydrate), 0.05M 니켈(II) 클로라이드 헥사하이드레이트(0.05M nickel (II) chloride hexahydrate), 0.05M 주석 (IV) 클로라이드 펜타하이드레이트(0.05M tin (IV) chloride pentahydrate)를 80mL 탈이온수 및 에탄올이 들어 있는 챔버에서 용해시키고, 30분간 교반하여 제1 샘플을 제조한다. 유사하게, 상기 제1 샘플은 3개의 챔버내에서 별개로 3회 합성한다. 구조유도제를 각 챔버내에 첨가하고, 20분간 교반하였으며, 여기에서 시트르산(citric acid)의 농도는 각 챔버 내부에서 다르게 하였다. 또한 각 챔버 내부에 0.4M 티오우레아(Thiourea)가 첨가되고, 각각 0.05, 0.1, 0.2M 시트르산을 포함하는 챔버들 내부에서 두 번째, 세 번째, 네 번째 샘플이 얻어질때 까지 1시간 동안 교반한다. 또한 상기 네 개의 샘플들을 4개의 다른 오토클레이브 내에 각각 붓고, 머플로(muffle furnace) 내부에서 대략 180℃ 16시간 동안 가열함으로써 각각의 오토클레이브 내부에서 흑색 침전물을 생성한다. 이후, 상기 침전물을 여과하고 섭씨 80℃의 뜨거운 공기의 오븐내에서 밤새 건조한다. 마지막으로, 금잔화 형상(marigold flower-like)의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 를 분말들이 4개의 모든 샘플들에서 얻어진다.

[0027] 후속하여, 개선된 전기화학적인 성능을 보이는 0.1M 시트르산으로 형성된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 를 분말을 양극 전극으로, 활성탄은 음극 전극으로, Ni 폼(Nickle foam)은 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스를 마련하기 위한 전류 콜렉터(current collector)로 간주된다. 겔 전해액은 수산화칼륨, 탈이온수 및 폴리비닐알코올을 함께 혼합하고 이를 80℃의 온도를 2시간 동안 유지하여 제조한다. 와트만 여과지를 양전극과 음전극 사이에 삽입한다. 겔 전해액을 상기 양극, 음극 및 분리막의 각 표면 영역에 붙이며, 테플론 테이프로 동일한 표면을 밀봉한다. 또한 여러 기술을 사용하여 동일한 전기 화학적 특성을 연구함으로써, 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 비정전용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도를 확인할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명은 상술한 합성방법, 기본적인 조성성분, 및 구조유도제의 독특한 농도 구성을 통하여 우수한 비정전용량을 가지는 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료를 제공할 수 있다.

[0030] 또한 높은 에너지 밀도와 우수한 전기화학적 성능을 가진 슈퍼 커패시터를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 본 발명은 첨부도면을 참조하여 설명되며, 이를 통하여 도면부호들은 다양한 그림들에서 대응하는 부분을 나타낸다.

이하의 실시예들은 첨부도면을 참조하여 이하의 상세한 설명의 기재로부터 잘 이해될 수 있다.

도 1(a)는 본 발명의 일실시예에 따라, 상이한 샘플들의 형성함에 있어서의 다양한 공정들을 나타낸다.

도 1(b)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료들의 형성함에 있어서의 다양한 공정들을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라, 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스(full-cell asymmetric solid-state device)를 제조하는 방법을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라, 개선된 4요소 칼코제나이드 재료(improved quaternary chalcogenide material)를 제조하는 방법을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료의 마이크로 스피어 XRD 패턴을 각각의 회절 각도 및 대응하는 면과 함께 나타낸 것이다.

도 5(a)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료에 대한 순환전압전류(CV) 곡선으로부터 비정전용량을 나타내는 막대 차트이다.

도 5(b)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료에 대한 갈바노스테이틱 충전/방전(GCD:galvanostatic charge/discharge) 곡선으로부터 비정전용량을 나타내는 막대 차트이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따라, 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스의 커패시턴스 유지 및 콜럼빅 효율(columbic efficiency)을 나타내는 사이클 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따라, 0.1M 시트르산으로 합성된 4요소 칼코제나이드 재료에 대한 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 8(a)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료의 에너지와 전력 밀도를 계산하기 위하여 갈바노스테이틱 충전/방전(GCD) 플롯을 나타내는 그래프이다.

도 8(b)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료의 갈바노스테이틱 충전/방전(GCD) 플롯으로부터 계산된 에너지 밀도와 전력 밀도를 나타내는 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 실시예들과 다양한 특징들 및 이에 대한 유익한 점들에 대한 상세한 설명이, 첨부 도면에 기술되거나 및/또는 이하의 상세한 설명에 기술된 제한되지 않는 실시예들을 참조하여 보다 충분히 설명한다. 여기에서, 실시예들이 불필요하게 모호하지 않도록 하기 위하여, 잘 알려진 구성 부재들 및 공정 기술에 대한 설명은 생략한다. 여기에서 사용된 예들은 실시예들이 실시될 수 있고 나아가 통상의 기술자가 여기의 실시예들을 실시가능할 수 있도록 방법에 대한 이해를 촉진하고자 단지 의도된 것이다. 따라서, 상기 예들은 여기에서의 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0035] 이하, 상기 실시예들은 용매열 방법을 이용하여 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 전극을 제조하는 방법에 대한 상세한 설명을 제공하며, 여기에서, 다른 M 농도(0M, 0.05M, 0.1M 및 0.2M)의 시트르산이 상기 전극을 제조하는 공정에 포함된다. 본 발명에 있어서, 상기 전극은 슈퍼 커패시터 애플리케이션의 전극에 있어 보다 높은 에너지 밀도를 통하여 개선된 전기화학적 성능을 제공할 수 있도록 하는 방법으로 제조된다. 개선된 전기화학적 성능은 그 전극으로 하여금 슈퍼 커패시터를 위한 우수한 재료로 작용할 수 있도록 하여주고, 이에 의해 상기 슈퍼 커패시터의 성능 및 그 내부의 에너지 저장을 상승시킬 수 있다.

[0037] 본 발명은 전극을 합성하는 독특한 방법을 개시한다. 먼저, 0.1M 구리(II) 클로라이드 디하이드레이트, 0.05M 니켈(II) 클로라이드 헥사하이드레이트, 0.05M 주석(IV) 클로라이드 펜타하이드레이트와 같은 하이드레이트를 80mL 탈이온수 및 에탄올이 들어 있는 컨테이너 내에서 용해시키며, 여기에서, 상기 하이드레이트는 30분 동안 일정한 교반(stirring)하여 용해시켜 녹색 용액인 제 1샘플을 제조한다. 상기 제 1 샘플은 3개의 챔버내에서 각각 3회 다시 마려된다. 후속하여, 시트르산을 상기 마려된 제 1 샘플을 포함하는 각 챔버 내부에 첨가하고, 20분 동안 교반하여 용해시킨다. 또한 0.4M 티오우레아를 상기 용해된 용액을 포함하는 챔버들에 첨가하고, 한 시간 동안 교반한다. 따라서 균일한 제 2 및 제 3 및 제 4 샘플 용액이 각각 제 1, 제 2 및 제 3 챔버 내부에서 제조되었다.

[0038] 전술한 공정에서, 몰비 0.05M, 0.1M 및 0.2M을 갖는 시트르산을 제 1, 제 2 및 제 3 챔버내에 각각 첨가한다.

[0039] 본 발명의 기재에 있어, M은 용액 1리터당 화학물질의 몰 농도 또는 몰농도(molarity)이다.

[0040] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 제 2, 제 3 및 제 4 샘플들은 100mL을 측정하는 3개의 스테인리스 오토클레이브(autoclave) 내부에 별도로 붓고, 대략 180°C에서 16시간 동안 가열한다. 상기 오토클레이브들은 외부의 물질로부터의 오염을 방지할 수 있는 강력한 방법으로 차단되어 있으며, 상기 가열공정을 위한 로 내부에 적치되어(여기에서, 상기 로는 전체 오토클레이브를 가열함), 이에 의해, 흑색 침전물을 생산한다. 후속하여, 에탄올 및 메탄올이 상기 침전물을 여과하기 위해 사용되고, 상기 여과된 침전물은 뜨거운 공기의 오븐에서 건조되는데, 여

기에서 상기 침전물에 대한 건조는 80℃에서 밤새 수행된다. 마지막으로, $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 을 분말들이 4개의 모든 샘플들에서 얻어진다.

[0041] 이후, 상기 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말은 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말의 화학적 조성에 대한 정성적 및 정량적인 검사를 수행하는 특성화 처리된다. 또한, 상기 특성화 처리된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말은 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스와 같은 반도체의 제조에 이용되며, 여기에서 0.1M 시트르산으로부터 형성된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말은 양극 전극으로, 활성탄은 음극 전극으로 사용된다.

[0042] 본 발명의 기재에 있어서, 상기 양극 전극은 음극으로 작용하고 음극 전극은 양극으로 작용하며, 상기 음극 양극은 전기적 화학적 특성은 0V에서 -1V 까지의 전위창(potential window)내에서 테스트된다.

[0043] 또한 $1\text{cm} \times 2\text{cm}$ 로 절단된 1.6mm 두께의 니켈 폼에 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 면적의 활물질 ($\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$)로 코팅된 니켈 폼은 전류 콜렉터로 이용된다. 상기 활물질 질량 2mg를 상기 Ni 폼의 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 면적에 코팅한다. 상기 전류 콜렉터의 물리적인 구조는 슈퍼 커패시터의 에너지 밀도를 개선함에 중요한 부분을 담당한다. 상기 Ni 폼의 다공성 구조는 더 나은 기계적 강도를 제공하고 전하 수송을 위한 모든 전기화학적 충전 저장디바이스에서 전해액에 쉽게 접근할 수 있도록 한다. 더욱이, 수산화칼륨(KOH), 탈이온수(DIW) 및 폴리비닐알코올(PVA)을 함께 혼합하고, 이 혼합물을 800℃의 온도에서 2시간 동안 유지함으로써 겔 전해액을 제조한다.

[0044] 상기 겔 전해액의 제조함에 있어서, 1M의 KOH를 PVA 3g와 함께 DIW 30 mL속에서 혼합한다. 와트만 여과지는 양극과 음극 사이에 삽입되며, 여기서 와트만 여과지는 비다공성 분리막(separator) 역할을 한다. 상기 여과지의 비다공성 특성은 이온이 전극의 기공으로 더 잘 확산되도록 한다. 또한, 제조된 겔 전해액을 양극, 음극, 분리막에 각각 $2 \times 2\text{ cm}^2$ 의 표면적에 붙인다.

[0045]

[0046] 음극, 양극 전극 및 분리막과 같은 Ni 폼의 코팅된 영역은 상기 겔 전해액에 별개로 담그진다. 마지막으로, 상기 양극, 분리막 및 음극을 배열시키고 테플론 테이프로 그 배열을 단단히 덮음으로써 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스가 준비된다.

[0047] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 0.1M 시트르산을 사용하여 합성된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말이 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스의 제조에 사용된다. 상기 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말은 0.5A/g 전류밀도에서 1029F/g의 높은 비정전용량과, 5000 사이클 동안 78.65% 커패시티의 특성을 보유하는 개선된 전기화학적 성능을 보여준다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제조된 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스는 41.25Wh/Kg의 에너지 밀도와 0.5A/g(전류밀도)에서 750W/Kg의 전력 밀도를 얻을 수 있다.

[0049] 본 발명의 기재에 있어서, Wh/Kg는 특정 에너지의 킬로그램 당 와트 시간이며, 여기에서, 에너지 밀도는 그 질량에 대하여 상기 슈퍼 커패시터가 저장하는 에너지의 양이다. F/g는 비정전용량의 패럿/그램이고, A/g는 전력 밀도의 암페어/그램이며, 여기에서 전력 밀도는 그 질량에 대하여 슈퍼 커패시터에 의해 발생된 전력량이다.

[0050] 이하, 첨부도면을 참조하여 본 발명을 바람직한 실시예들을 나타내는데, 여기에서 유사한 도면부호는 상기 도면들 전체에 걸쳐서 대응하는 구성들을 일관성 있게 나타낸다.

[0051] 도 1(a)는 본 발명의 일 실시예에 따라, 다른 샘플들의 형성함에 있어서의 다양한 공정들을 나타낸다

[0052] 제 1샘플(108)의 합성(100/1)하는 공정을 개시하기 위해, 0.1M 구리(II) 클로라이드 디하이드레이트(102/1), 0.05M 니켈(II) 클로라이드 헥사하이드레이트(102/2), 0.05M 주석 (IV) 클로라이드 펜타하이드레이트(102/3)는 (도면에 도시되지 않은) 전극을 제조하기 위하여 사용된 화학성분들이다. 상기 화학성분들을 80 mL 탈이온수와 에탄올로 구성된 용액(106)을 포함하는 컨테이너(104) 내부에서 용해시켰으며, 여기에서, 상기 화학성분들을 상기 컨테이너(104) 내부에서 30분 동안 일정하게 교반하면서 용해시켰다. (도면에 도시되지 않은) 교반기가 상기 용액(106)을 교반하기 위해 사용되고, 이는 녹색액 용액인 제1 샘플(108)의 형성을 가져온다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 샘플(108)의 합성(100/1)은 비-시트르산 성분을 포함한다.

[0054] 이후, 제2 샘플(116/1)의 합성(100/2)을 위하여 챔버(118/1) 내부에 다시 상기 제1 샘플(108/1)을 준비하고, 0.05 M 시트르산(110/1)을 상기 제1 샘플(108/1)에 첨가함으로써 수행된다. 상기 샘플(108/1)과 상기 시트르산(110/1) 양자는 상기 챔버(118/1) 내부에서 교반기(112)를 사용하여 20분 동안 일정하게 교반함으로써

용해된다. 또한 0.4 M 티오우레아(114/1)가 상기 챔버(118/1) 내에 첨가된다. 상기 샘플(108/1)과 상기 시트르산(110/1)과 함께 상기 티오우레아(114/1)는 또한 균일한 용액 형태의 제2 샘플(116/1)이 합성될때 까지 1시간 동안 교반된다.

[0055] 본 발명의 기재에 있어서, 다양한 농도(110/1, 110/2 및 110/3)를 갖는 시트르산이 구조유도제이다.

[0056] 상술한 제2 샘플(116/1)의 합성(100/3)과 유사하게, 제3 및 제4 샘플(116/2와 116/3)이 구조유도제의 농도를 달리함으로써 합성된다.

[0057] 이후, 제3 샘플(116/2)에 대한 합성(100/3)을 위하여 챔버(118/2) 내에 다시 상기 제1 샘플을 준비하고, 상기 제1 샘플(108/2)로 시트르산(110/2)을 첨가함으로써 수행된다. 상기 샘플(108/2)과 상기 시트르산(110/2) 양자는 상기 챔버(118/2) 내부에서 교반기(112)를 사용하여 20분 동안 일정하게 교반함으로써 용해된다. 또한 0.4 M 티오우레아(114/2)가 상기 챔버(118/2) 내에 첨가된다. 상기 샘플(108/2)과 상기 시트르산(110/2)과 함께 상기 티오우레아(114/2)는 또한 균일한 용액 형태의 제3 샘플(116/2)이 합성될때 까지 1시간 동안 교반된다.

[0058] 더욱이, 제4 샘플(116/3)에 대한 합성(100/4)이 수행된다. 0.2M 시트르산(110/3)이 챔버(118/3) 내부에서 새롭게 마련된 제1 샘플(108/3)과 함께 교반되며, 여기에 0.4M 티오우레아(114/2)가 챔버(118/3) 내에 첨가된다. 상기 샘플(108/3)과 상기 시트르산(110/3)과 함께 상기 티오우레아(114/2)가 또한 균일한 용액 형태의 제4 샘플(116/3)이 합성될 때 까지 한시간 동안 교반된다.

[0059] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2, 제3 및 제4 샘플들(116/1, 116/2 및 116/3)의 합성(100/2, 100/3 및 100/4)은 각각 구조유도제의 첨가를 포함한다.

[0060] 마지막으로, 상기 제1 샘플(108)은 구조유도제 없이 제조되고, 상기 제2, 제3 및 제4 샘플들(116/1, 116/2 및 116/3)이 다른 농도(110/2, 110/3 및 110/4)를 갖는 구조유도제에 의해 제조되었다.

[0061] 도 1(b)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료(130)들을 형성함에 있어서의 다양한 공정들을 나타낸다. 상기 제1, 제2, 제3 및 제 4 샘플들(108, 116/1, 116/2 및 116/3)의 결과에 이어, 상기 샘플(108, 116/1, 116/2 및 116/3)에 대한 가열이 머플로(120) 내부에서 수행된다. 상기 샘플들(108, 116/1, 116/2, 및 116/3)이 4개의 오토클레이브(122/1, 122/2, 122/3 및 122/4)에 별개로 부어지고, 머플로(120) 내부에서 16 시간 동안 유지되는데, 여기에서, 상기 샘플들(108, 116/1, 116/2 및 116/3)에 대한 가열은 대략 180℃로 수행된다.

[0062] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 오토클레이브(122/1, 122/2, 122/3, 10 및 122/4)는 100 mL 부피를 측정하고 외부로부터의 물질의 오염을 막기 위하여 강력한 방법으로 차단된다.

[0063] 상기 머플로(120)는 그 로(120) 내부에 적치된 오토클레이브(122/1, 122/2, 122/3 및 122/4)를 가열한다. 마지막으로, 흑색 침전물이 생성되며, 여기에서 상기 제1, 제2, 제3, 제4 오토클레이브들(122/1, 122/2, 122/3 및 제122/4)은 각각 흑색 침전물(124/1, 124/2, 124/3 및 124/4)을 포함한다. 상기 흑색 침전물(122)은 도면에 도시되지 않았지만 에탄올 및 메탄올 용액을 이용하여 여과공정(126)을 거친다. 후속하여, 상기 여과된 흑색 침전물은 뜨거운 공기 오븐에서 건조되며, 여기에서 여과된 침전물에 대한 건조는 80℃에서 밤새 수행된다. 따라서 금잔화 형상(marigold flower -like)의 마이크로-구조화된 Cu_2NiSnS_4 을 분말(130)들이 최종적으로 얻어진다.

[0064] 상기 제1, 제2, 제3 및 제 4 샘플들(108, 116/1, 116/2 및 116/3)은 각각 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 Cu_2NiSnS_4 분말(130/1, 130/2, 130/3, 130/4)을 생산한다.

[0065] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 파워 X-선 회절분석기, 광발광 분광기(PL spectrometer), 마이크로 레이저 라만 현미경, Quanta FEM-250 SEM 장비, 사이클릭 볼타메트리(CV)와 갈바노스태티크 충전-방전(GCD), 및 전기화학 임피던스 분광학에 대한 연구들이 상기 제, 제2, 제3 및 제 4 샘플들(108, 116/1, 116/2 및 116/3)로부터 상기 얻어진 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 Cu_2NiSnS_4 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 다양한 특성들을 특정하기 위해 이용된다.

[0066] 일실시예에 있어서, 상기 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 Cu_2NiSnS_4 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)은 40kV와 30 mA에서 동작하는 파워 X-선 회절분석기를 사용하여 특정화될 수 있다. 상기 특정화는 1.5406Å $Cu\ \alpha$ 에서 수행되는데, 여기에서 1.5406Å는 회절분석기가 Cu_2NiSnS_4 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 결정구조를 결정하는 방사선의 파장 값이다. 상기 결정과 인터서티셜 결함(interstitial defect)의 품질은 바리안 이클립스 장비(varian eclipse instrument)를 사용하는 광발광 분광기를 사용하여 확인된다. 상기 마이크로-레이

저 라만 현미경은 상기 얻어진 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 진동 모드를 기록하기 위해 사용된다. 또한 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 표면 형태는 Quanta FEM-250 SEM 장비로 결정되는데, 여기에서, 상기 표면 형태는 1 kV 전자 랜딩전압(landing voltage)에서 분석된다. 또한, 상기 사이클릭 볼타메트리(CV)와 갈바노스태틱 충전-방전(GCD)가 탐색하는 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 전기화학적 성능은 SP-150 워크스테이션을 이용하여 확인된다. 마지막으로, 전기화학 인피던스 분광학에 대한 연구들은 상기 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 전기화학적 특성을 확정하기 위하여 10 mV AC 전압에서 100 kHz-0.1Hz 주파수 영역내에서 수행되었다.

[0067] 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 특성화에 이어, 분말(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)에 대한 정량적이고 정성적인 분석은, 약 0.1M 농도(110/2)에서 구조유도체로 상기 제3 샘플(116/2)로부터 최종적으로 얻어진 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/3)상에서 개선된 전기화학적 성능을 보여주고 있다.

[0068] 또한 개선된 전기화학적 성능을 보여주고 있는 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말(130/3)은 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스의 제조에 이용된다.

[0069] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라, 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스를 제조하는 방법(200)을 나타낸다.

[0070] 단계(202)에서 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스를 공정이 시작된다. 0.1M 시트르산으로부터 형성된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말은 양극 전극으로 사용되며, 음극 전극으로서 활성탄이 단계(206)에서 기술되어 있다. 상기 양극 전극은 음극으로 작용하고 상기 음극 전극은 양극으로 작용하는데, 여기에서 음극성의 양극의 전기화학적 특성들이 (0V) 에서 (-1V) 까지 전위 창내에서 테스트된다.

[0071] 또한 단계(206)에서, 두께 1.6mm를 갖는 Ni 폼인 1 cm×2 cm로 절단되고, 그 Ni 폼 상의 1 cm×1 cm 면적이 활성물질($\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$)로 코팅되어 있다. 전류 콜렉터의 물리적인 구조는 슈퍼 커패시터의 에너지 밀도를 개선함에 있어서 중요한 부분으로 역할을 한다. 또한 겔 전해액이 수산화칼륨(KOH), 탈이온수(DIW) 및 폴리비닐알코올(PVA)을 함께 혼합하고, 단계(208)에 나타난 바와 같이, 상기 혼합물을 80℃ 온도에서 2시간 동안 유지함으로써 마련된다. 겔 전해액을 마련함에 있어서, 1M KOH는 30 mL DIW에서 3 g의 PVA에 혼합된다.

[0072] 단계(210)에서, 와트만 여과지는 상기 양극과 음극 사이에 삽입되며, 여기에서 상기 와트만 여과지는 분리막으로 작용한다. 이어, 상기 마련된 겔 전해액은, 단계(212)에 나타난 바와 같이, 상기 양극, 음극 및 분리막 상의 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 표면 영역에 각각 붙여진다.

[0073] 음극, 양극전극 및 분리막과 같은 상기 Ni 폼상의 코팅된 영역은 상기 마련된 겔 전해액에 별개로 담그진다. 마지막으로, 폴-셀 비대칭 고체상 디바이스가, 단계(214)에 나타난 바와 같이, 상기 양극, 분리막 및 음극을 배열하고 테플론 테이프를 그 배열을 단단히 밀봉함으로써 마련된다.

[0074] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라, 개선된 4요소 칼코제나이드 재료를 제조하는 방법(300)을 나타낸다.

[0075] 단계(302)에서, 금잔화 형상의 마이크로-구조화된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 를 제조하는 공정이 시작된다. 0.1M 구리(II) 클로라이드 디하이드레이트, 0.05M 니켈(II) 클로라이드 헥사하이드레이트, 0.05M 주석(IV) 클로라이드 펜타하이드레이트와 같은 화학성분들이 80 mL 탈이온수와 에탄올로 이루어진 용액을 포함하는 챔버내부에서 30분 동안 일정하게 교반함으로써 용해되어 적갈색 용액을 형성하는 것이 단계(304)에 설명되어 있다.

[0076] 또한 단계(306)에서, 제1 샘플이 다시 마련되고 0.05M 시트르산이 상기 제1 샘플에 첨가되어 20분 동안 일정하게 교반함으로써 용해된다. 이어, 0.4M 티오우레아가 상기 교반된 용액에 첨가되고 제2 샘플이 형성될 때 까지의 시간 동안 또한 교반된다. 또한 단계(308)에서, 상기 제1 샘플은 다시 마련되고, 0.1M 시트르산이 상기 제1 샘플에 첨가되어 20분 동안 일정하게 교반함으로써 용해된다. 이어, 0.4M 티오우레아가 상기 교반된 용액에 첨가되고 제3 샘플이 형성될 때 까지의 시간 동안 또한 교반된다. 또한 단계(310)에서, 상기 제1 샘플은 다시 마련되고, 0.2M 시트르산이 상기 제1 샘플에 첨가되어 20분 동안 일정하게 교반함으로써 용해된다. 이어, 0.4M 티오우레아가 상기 교반된 용액에 첨가되고 제4 샘플이 형성될 때 까지의 시간 동안 또한 교반된다.

[0077] 또한 단계(312)에서, 상기 제1, 제2, 제3 및 제4 샘플들은 별개의 오토클레이브내에 적치되어 180℃ 근처에서

16시간 동안 머플로 내부에서 가열되며, 이에 의해, 각각의 오토클레이브 내부에는 흑색 침전물이 얻어진다. 상기 얻어진 침전물은 에탄올과 메탄올 용액을 이용하여 여과되고 여과된 침전물은 80℃에서 밤새 건조된다. 따라서 상기 금산화 형상의 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말이 최종적으로 얻어진다. 단계(314)에서는, 상기 마이크로-구조화된 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 분말의 다양한 특성들이 특성화 기술들을 통하여 분석된다. 마지막으로 단계(316)에서, 개선된 전기화학적 성능을 가진 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료가 그 특성화 결과로부터 확인된다.

[0078] 도 4는 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 마이크로 스피어 XRD 패턴을 각각의 회절 각도 및 대응하는 면과 함께 나타낸 것이다. 상기 XRD 패턴에서 얻은 피크는 스탠다드 JCPDS 카드 번호 26-0552와 완벽하게 일치한다. 상기 제조된 재료는 어떠한 다른 불순물 피크를 보이지 않으며, 잘 합성된 공정임을 나타낸다. 모든 합성된 재료들은 입방 구조와 공간 그룹 F-43m(번호 216-1)을 가진다.

[0079] 도 5(a)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)에 대한 순환전압전류(CV) 곡선으로부터 비정전용량을 나타내는 막대 차트이다.

[0080] 도 5(b)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)에 대한 갈바노스테이틱 충전/방전(GCD:galvanostatic charge/discharge) 곡선으로부터 비정전용량을 나타내는 막대 차트이다.

[0081] 도 5(a) 및 도 5(b) 양자에 있어서, 고전류에서 전해액의 낮은 확산과 반응 부위에서 불완전한 삽입반응(insertion reaction) 때문에 전류 밀도의 증가에 대하여 비정전용량 값이 감소된다.

[0082] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따라, 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 커패시턴스 유지(retention) 및 콜럼빅 효율을 나타내는 사이클 그래프이다. 2000 충전-방전 사이클을 완료한 후, 76.46% 용량을 보유하고, 85.65%의 콜럼빅 효율이 GCD 프로파일로부터 유지된다. 일반적으로, 금속 황화물 재료의 급속한 이온 확산 및 빠른 충전-방전 반응 구동력은 상기 Ni 폼이 알카리 전해액에 사용될 경우 영향을 받는다. 상기 금속 황화물 재료의 안정성은 탄소 기반 재료(MWCNTs, rGO)를 마련된 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 합성물에 혼합함으로써 증가된다. 탄소 기반 나노구조물이 첨가된 칼코제나이드는 전기화학적 특성들을 향상시키며, 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 안정성 및 용량을 증가시킨다.

[0083] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따라, 0.1M 시트로산(110/2)으로 합성된 4요소 칼코제나이드 재료(130/3)에 대한 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 상기 합성된 4요소 칼코제나이드 재료(130/3)의 FE-SEM 이미지는 잘 배향된 금산화 형상의 구조를 보여주며, 여기에서 상기 구조는 전해액 침투에 도움을 주고 전해액/전해액 접촉 면적을 증가시켜, 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 개선된 전기화학적 성능을 가져올 수 있다. 더욱이, 상기 4요소 칼코제나이드 재료(130/3) 내에서 미세구조의 존재는 (도면에 도시되어 않은) 투과전자현미경(TEM) 이미지 분석으로부터 확인된다.

[0084] 도 8(a)는 본 발명의 일실시예에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 에너지와 전력 밀도를 계산하기 위하여 갈바노스테이틱 충전/방전(GCD) 플롯을 나타내는 그래프이다. 에너지 밀도와 전력 밀도는 아래의 식 4 및 식 5를 이용하여 계산되고, 여기에서 상기 밀도들을 계산함에 요구되는 값들은 상기 GCD 플롯으로부터 얻는다.

[0085] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 마련된 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 다양한 특성들이 다른 기술들을 통하여 평가된다. 2-전극 시스템에서 그 배열에 대한 매스 발란스(mass balance)는 하기 식을 이용하여 계산된다.

$$\frac{Q_+}{Q_-} = \frac{m + XC_{sp}X\Delta V_+}{m - XC_{sp} - X\Delta V_-}$$

[0086]

[0087] 일 실시예에 있어서, 다른 스캔 속도((10, 30, 50, 80, 100 및 120 mV/s)가 사이클릭 볼타메트리(CV) 전기화학적 기술에서 0-0.7V의 전위(potential) 범위로 이용된다. 상기 CV 기술은 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스에서 발생한 전류를 측정하며, 상기 기술은 가동 전극의 전위를 사이클링하고 그 결과로서 전류를 측정함으로써 수행된다.

[0088] 본 발명의 기재에 있어서, 상기 CV 측정은 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스에서 EDLC 배터리와 슈도-커패시터 특성의 조합을 보여준다.

[0089] 본 발명의 일실시예에 있어서, 다양한 전류 밀도들이 0.5, 1, 2, 및 5A/g로 기록된다. 또한 GCD 측정이 되었으며, 전기화학 임피던스 분광학 기술이 0.1Hz-100 kHz 범위의 범위에서 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 전도성

을 확인하기 위하여 사용된다. 더욱이, 0.1M 시트로산(110/2)으로부터 마련된 상기 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ (130/3)의 전극의 아래 [식 1] 및 [식 2]로부터 계산된다.

[식 1]

$$Cs = \int \frac{Idv}{2 \times s \times \Delta V \times m}$$

[식 2]

$$Cs = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta v}$$

상기 [식 1] 및 [식 2]에서, integral Idv는 integral CV 곡선 면적이고, s는 스캔속도(mV/s)이며, 델타 V는 전위 창, 전압, m은 0.1M 시트로산(110/2)으로부터 마련된 상기 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ (130/3)의 전극의 mg 단위의 질량, I는 mA 단위의 방전 전류, 그리고 델타 t는 초(second) 단위를 갖는 방전 시간을 나타낸다.

콜럼빅 효율($\eta\%$)은 아래 [식 3]을 이용하여 GCD 측정으로부터 구해진다.

[식 3]

$$\eta\% = ((t_d)/(t_c)) \times 100$$

상기 [식 3]에서, t_d 및 t_c 는 0.1M 시트로산(110/2)으로부터 마련된 상기 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ (130/3)의 전극의 방전 및 충전 시간이다.

그 사이에 분리막을 갖는 상기 음극 전극, 겔 전해액 및 상기 양극 전극이 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스로서 배열된다. 상기 GCD 연구가 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 성능을 테스트하기 위해 수행된다. 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 비정전용량이 먼저 계산된다. 또한 상기 고체상 디바이스의 성능이 상기 디바이스 내에 GCD 측정을 통하여 평가된다. 본 발명의 일실시에 있어서, 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 전기화학적 성능은 아래 [식 4] 및 [식 5]를 이용하여 얻어진 상기 디바이스의 에너지 밀도 및 전력 밀도로부터 평가된다.

[식 4]

$$E = \frac{C_{sp} \times \Delta V^2}{2 \times 3.6}$$

[식 5]

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t}$$

상기 [식 4] 및 [식 5]에서, $E(\text{Wh kg}^{-1})$, $C(\text{Fg}^{-1})$, 델타(V), $P(\text{W kg}^{-1})$, 및 t(s)는 각각 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 비에너지, 비정전용량, 전위 창, 전력 밀도, 및 방전 시간을 나타낸다.

본 발명의 일실시에 있어서, 제조된 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스는 41.25 Wh/Kg의 에너지 밀도, 그리고 0.5A/g에서 750 Wh/Kg의 전력 밀도를 나타낸다.

도 8(b)는 본 발명의 일실시에 따라, 4요소 칼코제나이드 재료(130/1, 130/2, 130/3 및 130/4)의 1.5(V) 전위 창에서 갈바노스테이틱 충전/방전(GCD) 플롯으로부터 계산된 에너지 밀도와 전력 밀도를 나타내는 표이다. 상기 전위 창은 CH 단위의 방전 시간에 대하여 플롯(plot)된다. 비정전용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도가 0.5,

1, 2 및 3 암페어의 전류 값으로부터 계산된다.

[0107] 유익하게도, 상기 합성방법, 기본적인 조성성분, 그리고 상기 구조유도제의 독특한 농도는 상기 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 개선된 비정전용량과 전자-화학 반응을 확보함에 도움을 준다.

[0108] 추가적인 이점은 어떠한 제조된 슈퍼 커패시터 보다 높은 에너지 밀도를 제공하는 4요소 칼코제나이드 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 재료(130/3)의 금산화 형상의 미세-구조에 있으며, 전극 비표면적을 향상시켜 보다 우수한 전기화학적 성능을 가진 슈퍼 커패시터를 제공한다.

[0109] 또한 유익하게도, 상기 제조된 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스는 EDLC 배터리와 슈도-커패시터 디바이스의 특성들을 포함한다.

[0110] 보다 유익하게는, 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스의 개선된 전기화학적 성능은 CV 및 GCD 곡선으로부터 10 mV/s에서 1104 F/g 및 0.5A/g에서 1029 F/g의 높은 비정전용량을 보여준다. 더욱이, 상기 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스는 3-전극 및 2-전극 구조로부터 각각 5000사이클에서 78.65% 용량과 2000사이클에서 76.46% 용량의 특성을 보유한다.

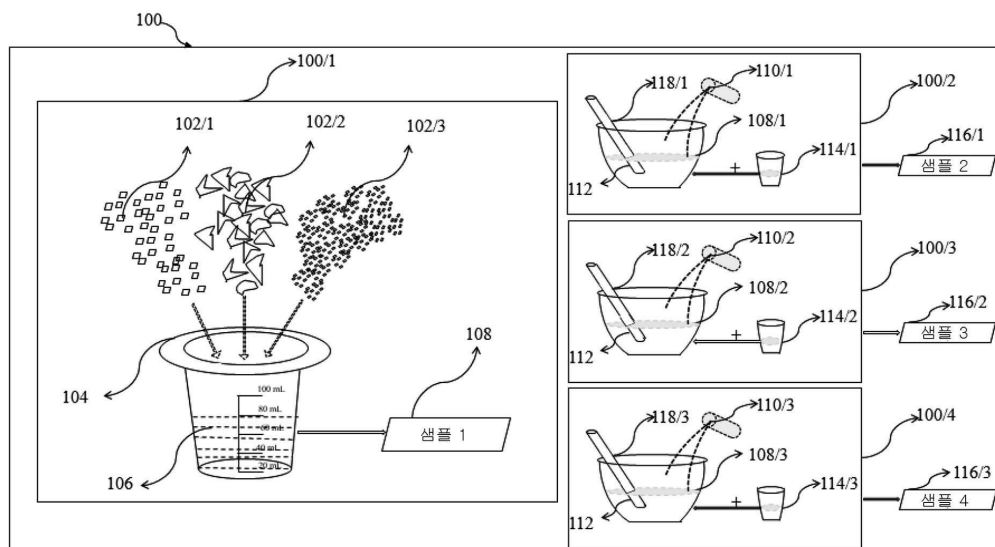
[0111] 더욱이, 상기 제조된 풀-셀 비대칭 고체상 디바이스는 41.25 Wh/kg의 에너지 밀도와 750 W/kg의 전력 밀도를 제공한다.

[0112]

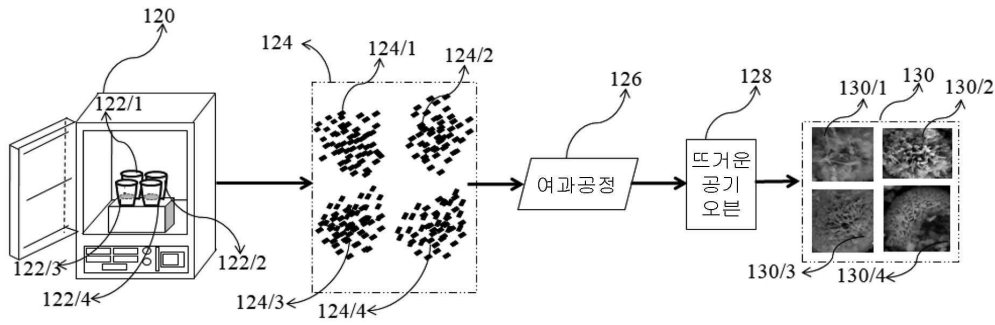
[0113] 여기에서 상술한 구체적인 실시예들에 대한 설명은, 다른 사람들이 현재의 지식을 응용하여 일반적인 개념으로부터 벗어남이 없이 그러한 구체적인 실시예들을 다양한 적용을 위하여 개조 및/또는 개량할 수 있을 정도로 충분하게 본 실시예들에 대하여 일반적인 특징을 개시하고 있으며, 따라서 이러한 개조 및 개량들은 상기 개시된 실시예의 균등의 범위 및 의미내에 들어간다 할 것이며 그 범위 및 의미내로 이해됨이 의도된다 할 것이다. 여기에서 사용된 어법 또는 용어는 설명을 위한 것으로서 이에 제한되지 않음을 이해되어야 한다. 따라서 여기에서의 실시예들이 바람직한 실시예로 설명되어 왔지만, 본 발명에 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 여기에서의 실시예들이 기술된 바와 같은 실시예들의 범위와 정신 내에서 개조를 통하여 실시될 수 있음을 이해하여야 할 것이다.

도면

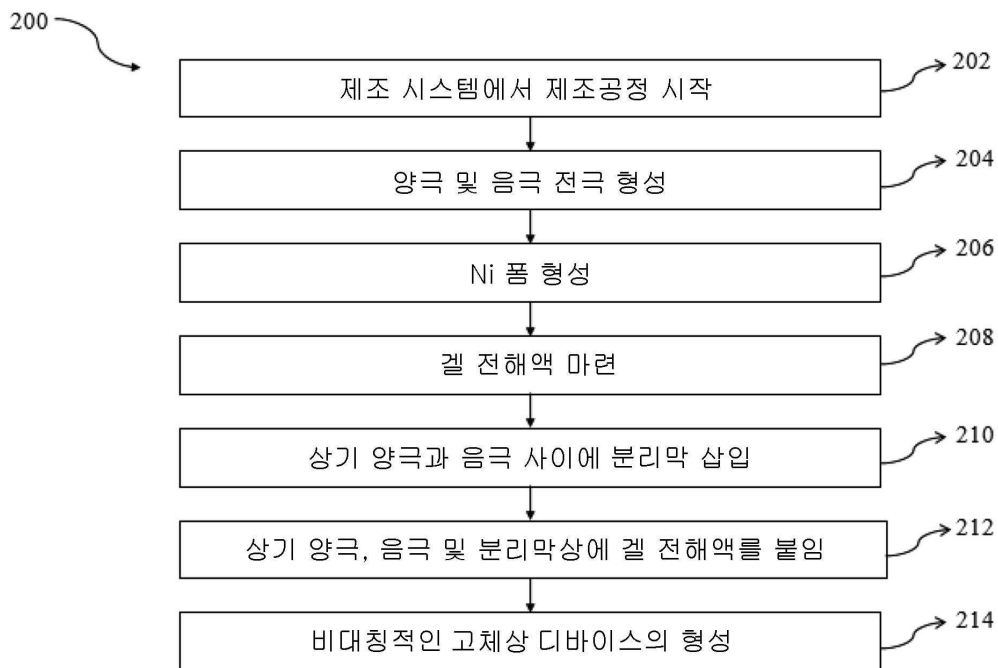
도면1a



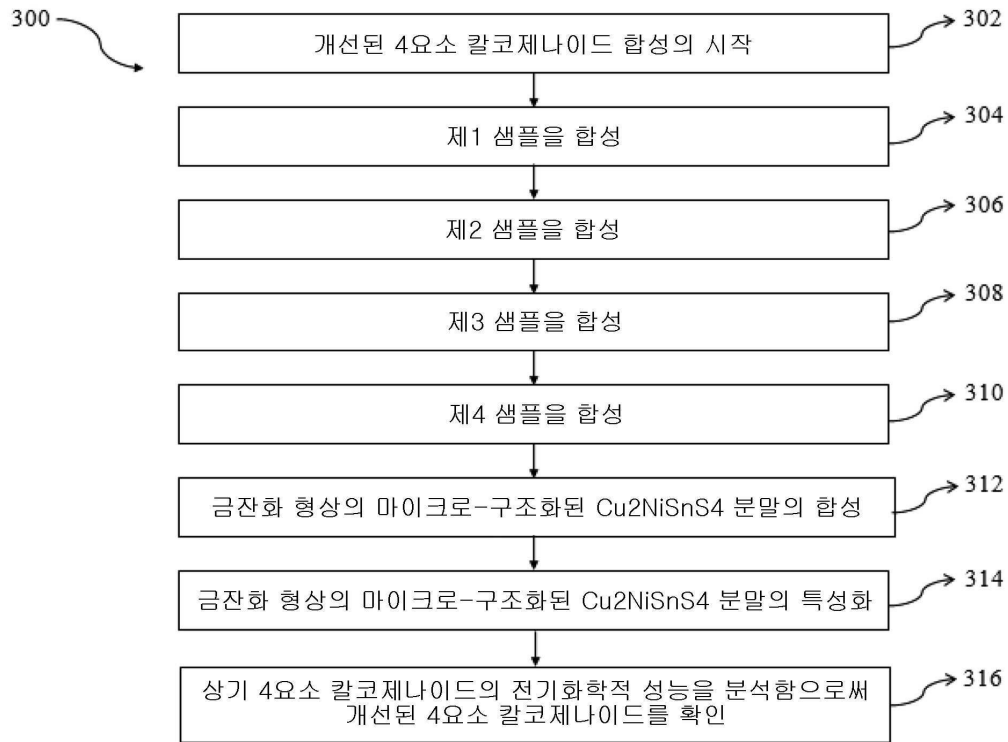
도면1b



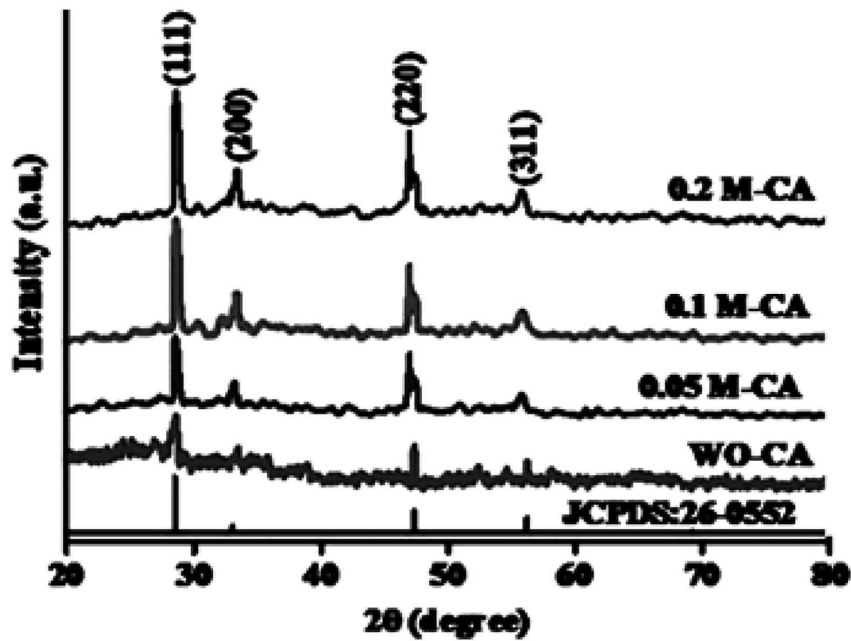
도면2



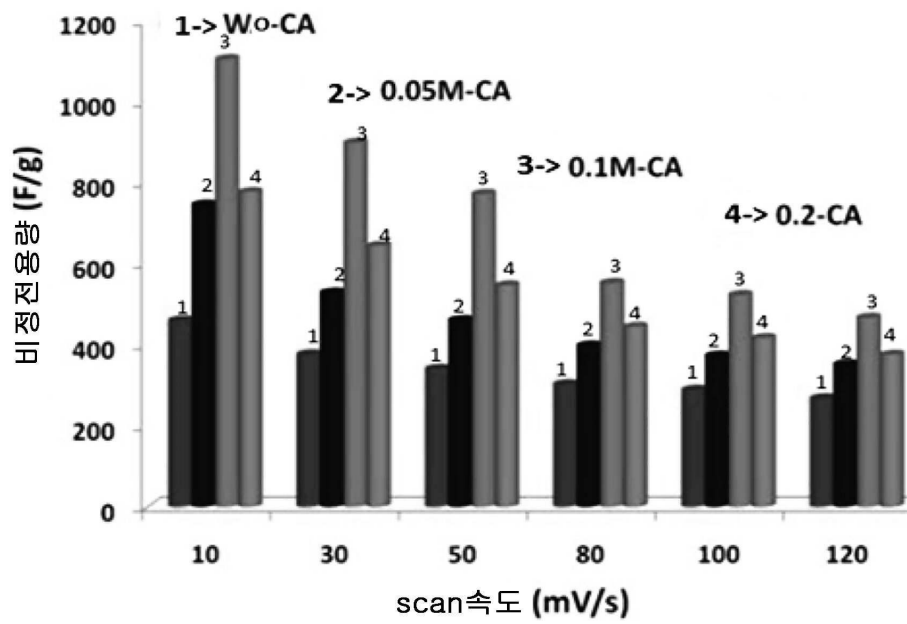
도면3



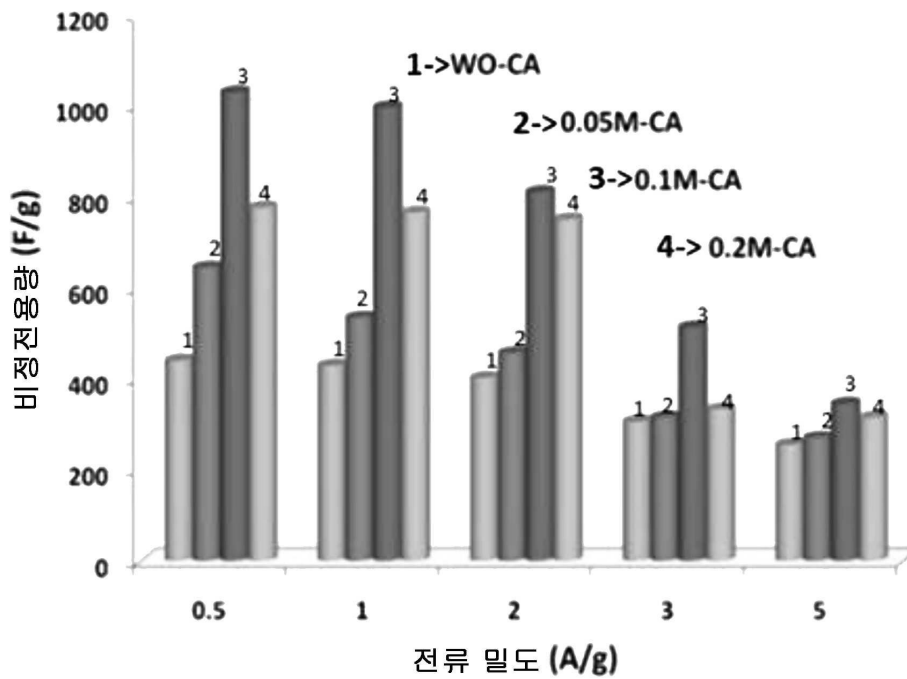
도면4



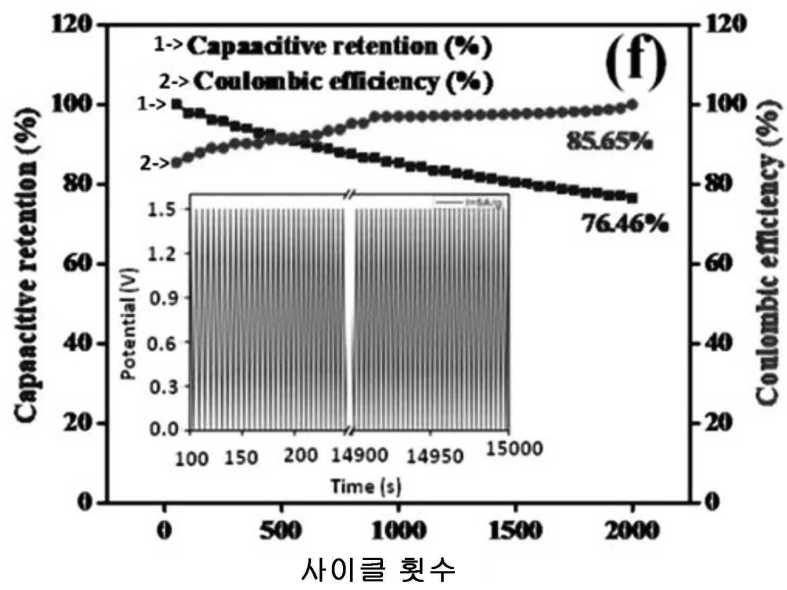
도면5a



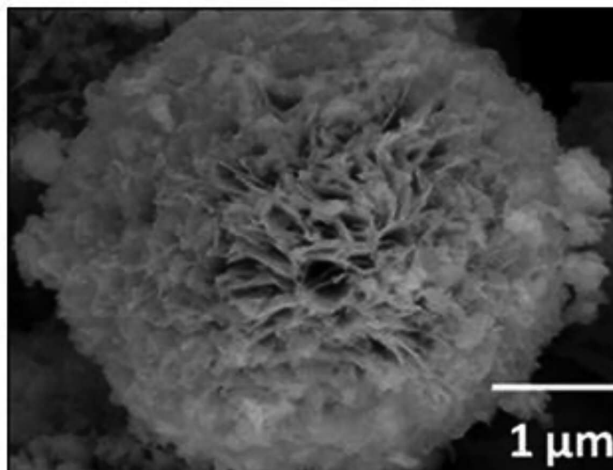
도면5b



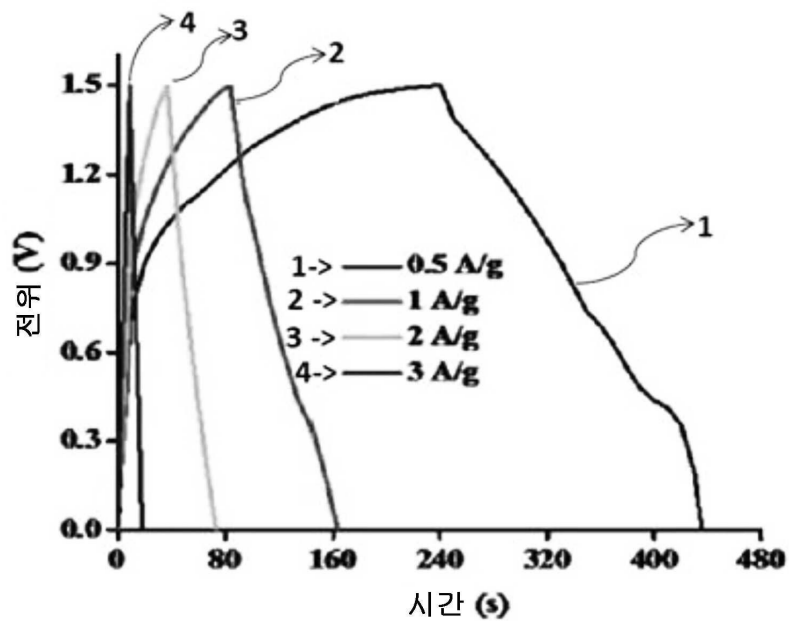
도면6



도면7



도면8a



도면8b

전위 창 (V)	전류 (A)	비정전용량 (F/g)	방전시간 (s)	에너지 밀도 (Whkg ⁻¹)	전력 밀도 (Wkg ⁻¹)
1.5	0.5	132	198	41.25	750
	1	61.5	82	34.06	1495
	2	58.5	39	18.28	1687
	3	37.5	10	12.50	4500