



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0123634
(43) 공개일자 2019년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/86 (2013.01) H01G 11/32 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/86 (2013.01)
H01G 11/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0047582
(22) 출원일자 2018년04월24일
심사청구일자 2018년04월24일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
진성훈
경기도 용인시 수지구 포은대로 219 서원마을현대
아이파크아파트3단지 301동 301호
미슈라, 라즈니쉬 쿠마르
인천광역시 연수구 용담로 63번길 16, 501호
(74) 대리인
차준용

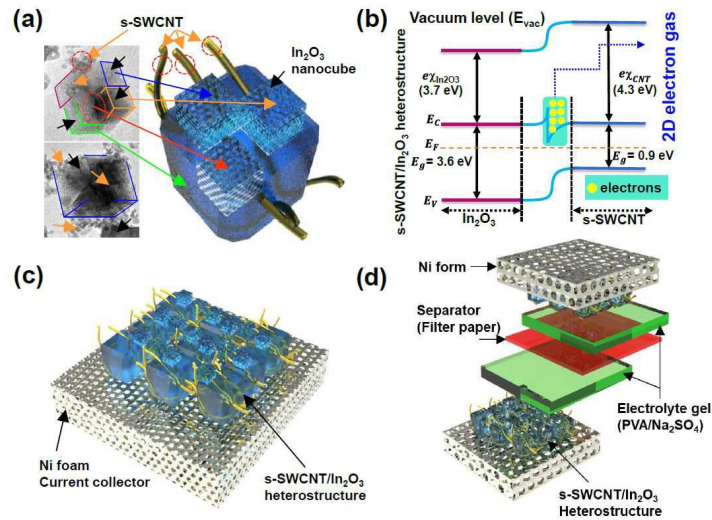
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 고순도 반도체형 단일벽 탄소나노튜브와 큐빅형 인듐 산화물 기반의 이중접합 재료, 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 슈퍼커패시터의 전극을 위해서 필요한 우수한 특성을 지니는 신규 재료, 및 그 합성법에 관한 것으로, 금속 산화물 반도체를 단독으로, 또는 s-SWCNT와 m-SWCNT의 구별없이 SWCNT를 단순히 함께 사용하던 방식 대신, m-SWCNT와 분리된 순수한 s-SWCNT만을 In_2O_3 와의 이중접합을 위한 첨가제로 도입하여 열수화법을 통해 s-SWCNT/ In_2O_3 의 헤테로구조체를 합성하고 이를 슈퍼커패시터의 전극 재료로 활용함으로써, 비-정전용량, 전력 밀도 및 사이클 안정성 등 소자의 성능을 대폭 개선할 수 있는 고순도 반도체형 단일벽 탄소나노튜브와 큐빅형 인듐 산화물 기반의 이중접합 재료, 그 제조방법, 및 이에 적용되는 최적 조건에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201701010002

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

응용 연구과제명 저차원 전이금속 칼로젠-정렬 CNT 기반 나노구조 이중접합 및 웨이퍼스케일 스마트 센서

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

순수한 반도체형 단일벽 탄소나노튜브(Semiconducting single-walled carbon nanotube; s-SWCNT); 및 금속 산화물 반도체;가 상호 접합된 헤테로구조를 지닌,
이종접합 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 반도체는 큐빅형 인듐 산화물(Pseudo-cubic In_2O_3)로서,
순수한 반도체형 단일벽 탄소나노튜브(s-SWCNT); 및 인듐 산화물(In_2O_3);이 상호 접합된 헤테로구조(s-S/IH)를 지니는 것을 특징으로 하는,
이종접합 재료.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 순수한 반도체형 단일벽 탄소나노튜브는 반도체형 단일벽 탄소나노튜브(s-SWCNT) 및 금속형 단일벽 탄소나노튜브(m-SWCNT) 중 반도체형 단일벽 탄소나노튜브(s-SWCNT)를 99% 넘게 포함하는 것을 특징으로 하는,
이종접합 재료.

청구항 4

열수화법(Hydrothermal method)을 통해, 순수한 반도체형 단일벽 탄소나노튜브(s-SWCNT); 및 큐빅형 인듐 산화물(Pseudo-cubic In_2O_3);이 상호 접합된 헤테로구조(s-S/IH)를 형성하는 것을 특징으로 하는,
이종접합 재료의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 제조방법은 하나의 공정(One-step)으로 *in-situ*로 진행되는 것을 특징으로 하는,
이종접합 재료의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
a) 탈이온수에 InCl_3 를 첨가 및 교반하는 단계;

- b) 얻어진 용액에 NaOH를 혼합하여 슬러리를 형성한 후, s-SWCNT의 순도가 99% 초과인 s-SWCNT 용액을 첨가하는 단계;
- c) 계면활성제로서 헥사메틸디실라잔(HMDS)을 첨가하여 대상 물질의 성장 및 모양을 조절하는 단계;
- d) 자기 교반한 후, 얻어진 용액을 오토클레이브에 옮기고 밀봉한 다음 가열하는 단계;
- e) 실온까지 냉각시킨 후, 얻어진 결과물을 탈이온수 및 에탄올로 린스하는 단계; 및
- f) 린스한 결과물을 건조 및 어닐링하는 단계;를 포함하는, 이종접합 재료의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 b) 단계에서 첨가되는 s-SWCNT 용액의 부피는 1 mL 내지 5 mL인 것을 특징으로 하는,

이종접합 재료의 제조방법.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되어,

반도체형 단일벽 탄소나노튜브(s-SWCNT); 및 인듐 산화물(In_2O_3);이 상호 접합된 헤테로구조를 지니는 것을 특징으로 하는,

s-SWCNT/ In_2O_3 이종접합 재료.

청구항 9

제8항에 따른 s-SWCNT/ In_2O_3 이종접합 재료를 포함하는,

슈퍼커패시터용 전극 재료.

청구항 10

제9항에 따른 전극 재료를 활물질로 포함하는,

슈퍼커패시터 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 활물질 외에 도전제 및 바인더를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

슈퍼커패시터 전극.

청구항 12

제11항에 따른 전극을 포함하는,

슈퍼커패시터.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터는 고체-상태 대칭형 슈퍼커패시터(Solid-state symmetric supercapacitor; SSC)인 것을 특징으로 하는,

슈퍼커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼커패시터의 전극을 위해서 필요한 우수한 특성을 지니는 신규 재료, 및 그 합성법에 관한 것으로, 금속 산화물 반도체를 단독으로, 또는 s-SWCNT와 m-SWCNT의 구별없이 SWCNT를 단순히 함께 사용하던 방식 대신, m-SWCNT와 분리된 순수한 s-SWCNT만을 In_2O_3 와의 이중접합을 위한 첨가제로 도입하여 열수화법을 통해 s-SWCNT/ In_2O_3 의 헤테로구조체를 합성하고 이를 슈퍼커패시터의 전극 재료로 활용함으로써, 비-정전용량, 전력 밀도 및 사이클 안정성 등 소자의 성능을 대폭 개선할 수 있는 고순도 반도체형 단일벽 탄소나노튜브와 큐빅형 인듐 산화물 기반의 이중접합 재료, 그 제조방법, 및 이에 적용되는 최적 조건에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 몇 년 동안, 화석 연료와 휴대용 기기, 전기 자동차 및 에너지 저장 장치와 관련된 신홍시장의 수요가 주거, 수송, 국방 및 우주탐사와 같은 다양한 분야에서 빠르게 증가하고 있다. 다양한 에너지 저장 시스템 중에서, 슈퍼커패시터(Supercapacitor)는 전력 장치로 널리 사용되고 있고, 높은 에너지 밀도, 긴 사이클 수명, 경량성, 넓은 열 작동 범위, 유연한 패키징 및 빠른 충전-방전 등의 장점을 지녀 큰 관심을 끌고 있다. 일반적으로, 슈퍼커패시터 전극은 전기화학적 에너지를 저장하는 활물질 및 전자를 수송하는 집전체로서의 기능을 모두 수행한다. 따라서, 슈퍼커패시터의 성능은 전극 물질, 전해질 및 조립 기술과 같은 다양한 파라미터에 의해 크게 영향 받게 되고, 그 결과 전극 물질의 이용에는 상당한 주의가 필요하게 된다. 설계 및 제조의 관점에서, 슈퍼커패시터의 전극으로서 우수한 물질을 선택하는 것이 그 전기화학적 특징을 결정하는데 매우 중요하다. 고도로 효율적인 에너지 저장/변환 장치를 개발하는 것은 전통적인 에너지원을 대신하기 위한 대체 에너지원이 긴급하게 요구되는 현 상황에서 상당한 주목을 받고 있다.

[0004] In_2O_3 , SnO_2 , NiO 등과 같은 금속 산화물 반도체(MOS)는 에너지 장치로서 활발하게 연구되고 있으며, 저렴하고 이용가능한 나노-전자 응용분야로 그 영역이 확대되고 있다. 다른 유기 및 공유결합성 반도체형 나노물질과 비교할 때, MOS는 높은 캐리어 이동도, 뛰어난 대기 안정성 및 높은 광학적 투명성 등 많은 이점을 제공한다.

[0005] 이들 중에서, 인듐 산화물(In_2O_3)은 투명한 산화물 반도체로서, 광전자 공학 및 에너지 저장 장치용으로 빈번하게 요구되는 넓은 광학적 밴드 갭(~ 3.7 eV), 높은 광학적 투명성 및 우수한 전기 전도도 등 신규한 특성을 지녀 매우 유망한 소재가 된다. 또한, In_2O_3 는 발광 다이오드(LED), 기체-/바이오-센서, 전계효과 트랜지스터(FET) 및 슈퍼커패시터에 적용하기에 효과적인 것으로 밝혀진 바 있다.

[0006] 이와 함께, 반도체형 단일벽 탄소나노튜브(s-SWCNT)는 Si를 뛰어 넘는 차세대 반도체용의 실행가능한 옵션 중 하나로 연구되고 있는바, s-SWCNT는 높은 전계효과 이동도, 광학적 투명성, 물리적 견고성, 기계적 유연성 등 특별한 특성을 지녀 뛰어난 소자 성능을 구현할 수 있기 때문이다. s-SWCNT는 $m - n \neq 3k$ (k 는 정수)인 키랄(m, n) 벡터를 지닌다. s-SWCNT의 에너지 밴드 갭(E_g)은 그 직경(d)에 비례하며, $E_g \sim 1/d$ eV의 관계를 갖는다. 이와 관련하여, 높은 전도도, 넓은 표면적 및 적당한 범위의 E_g (< 2 eV)를 지닌 s-SWCNT는 MOS에 도입하기 위한 매력적인 첨가제가 될 수 있다.

[0007] SSC용 MOS의 한계를 개선하기 위해, 금속 산화물 의사-용량성 물질의 실제 충전-방전 사이클 안정성 및 에너지/

전력 밀도의 관점에서, s-SWCNT를 MOS에 도입하는 것은 매우 효과적일 수 있다. 이는 s-SWCNT의 고유 특성과 관련되는데, (1) 다공성 및 분극가능한 성질, (2) 높은 전도도, (3) 적절한 투과성(즉, 높은 전력 밀도 생성), (4) 장기 사이클 안정성을 결정짓는 화학적 비활성 및 (5) 산 또는 염기에서 화학적으로 최대한의 안정성을 지님과 더불어 공여체 및 수용체 상태를 생성하는 양쪽성 특성이 그것이다. 아울러, 높은 전도도와 함께, 1-차원 나노구조에 기인한 s-SWCNT의 넓은 표면적은 MOS에 전자 수송을 용이하게 하는 하이웨이를 제공할 수 있다. 따라서, In_2O_3 구조에 s-SWCNT를 첨가하는 것은 헤테로구조 내에서 입자 크기, 전기 전도도, 및 2D 전자 기체를 형성하는 내부 에너지 밴드 벤딩을 조정하는 다목적 수단이 될 수 있다.

[0008] 이와 관련하여, MOS 시스템에 s-SWCNT를 첨가하는 것은 SSC, 특히 이머징, 인비저블 및 플렉서블 IoT 보안 시스템용 SSC의 소자 성능을 상승적으로 개선할 수 있을 것이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Y. Meng, G. Liu, A. Liu, Z. Guo, W. Sun, F. Shan, Photochemical activation of electrospun In_2O_3 nanofibers for high-performance electronic devices, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 10805-10812.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 광학적 투명성 및 높은 에너지 밴드 갭 등의 장점이 있지만, 높은 전력 밀도를 얻기 어렵고 장기 신뢰성 문제가 대두되는 등 금속 산화물 반도체로서 인듐 산화물(In_2O_3)이 지닌 근본적인 한계를 극복하여 우수한 재료적 특성을 구현할 수 있는, 슈퍼커패시터 전극용 이중 접합 재료 및 그 제조방법을 제공함을 기술적 과제로 한다.

[0012] 구체적으로, 본 발명자는 예의 연구를 거듭하여, 반도체형 단일벽 탄소나노튜브/큐빅형 In_2O_3 헤테로구조(s-S/IH)를 합성하고, 이를 통해 고체-상태 대칭형 슈퍼커패시터(SSC)에서 고-성능이 구현되도록 하였다. 전형적으로, MOS에의 탄소나노튜브 첨가는 반도체형 및 금속형 CNT로 불균일하게 구성된 정제되지 않은 단일(또는 다중)벽 탄소나노튜브(CNT)를 이용해 왔다. 그러나, CNT 및 호스트 물질 간의 견고한 접합에 따른 SSC 성능 개선과 별도로, 이러한 향상된 소자 특성이 금속형 또는 반도체형 CNT 중 어느 것에서 유래하는지는 여전히 모호한 상태였다.

[0013] 이러한 점에 착안하여, 본 발명자는 순수한 s-SWCNT(>99%)를 의도적으로 선택하여 In_2O_3 에 첨가하고, 금속형 단일벽 탄소나노튜브(m-SWCNT) 특성으로부터 분리된 s-SWCNT 첨가의 고유 역할을 조사하였다. 또한, 최적 조건을 찾고 s-SWCNT 첨가의 영향과 관련된 메커니즘을 이해하기 위해, s-SWCNT의 첨가 농도를 체계적으로 설계 및 조사하였다. 구체적으로, 본 발명자는 In_2O_3 호스트 물질에 대한 s-SWCNT 용액의 부피를 0 mL → 5 mL로 늘려가며 s-S/IH를 합성한 후, SSC(2-셀 기하구조) 및 개별 전극(3-셀 기하구조)을 구현해 보았다. 그 결과, 순수 In_2O_3 와 비교했을 때, SSC의 최고 성능은 3 mL s-S/IH에서 관찰되었다. 또한, 다양한 물질 특성화 및 SSC의 성능 지표 추출을 이용해, 다양한 부피의 s-SWCNT 용액을 사용하여 개별 전극 또는 샌드위치 형태(SSC)에서 SSC의 체계적인 특성화를 수행하였다.

[0014] 요컨대, 본 발명은 고-성능 SSC를 구현하기 위해 3D 나노큐브 In_2O_3 구조에 1D s-SWCNT를 첨가하고 그 영향을 고찰한 최초의 보고라 여겨진다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 순수한 반도체형 단일벽 탄소나노튜브(Semiconducting single-

walled carbon nanotube; s-SWCNT); 및 큐빅형 인듐 산화물(Pseudo-cubic In_2O_3);이 상호 접합된 헤테로구조를 지닌 슈퍼커패시터 전극용 이중접합 재료와 열수화법(Hydrothermal method) 통해 이를 효과적으로 합성하는 방법을 제공한다.

[0017] SWCNT는 s-SWCNT(반도체의 특성을 지니는 것)와 m-SWCNT(메탈과 같이 도체의 특성을 지니는 것)로 구분되는데, 기존에는 이에 대한 구별 없이 SWCNT를 단순히 In_2O_3 등 반도체 물질과 함께 사용하였다. 그러나, 본 발명에서는 이를 구분하여 순수 s-SWCNT(>99%)만을 In_2O_3 에 첨가 및 상호 접합시켜 신규한 헤테로 결합구조(s-S/IH)를 형성 함으로써, 정전용량, 전력 밀도 및 사이클 안정성 등 슈퍼커패시터의 재료로서 요구되는 특성들을 크게 개선할 수 있었다.

[0018] 구체적으로, 본 발명자는 반도체형 단일벽 탄소나노튜브/큐빅형 In_2O_3 헤테로구조(s-S/IH)를 원-스텝(One-step) 열수 합성법으로 빠르게 합성하고, 고체-상태 대칭형 슈퍼커패시터(SSC)에 의한 LED 조명을 성공적으로 시연하였다. 본 발명은 고-에너지 SSC용 최첨단 전극 재료로 이용될 수 있는 물질을 간단하고, 확장가능하며, 효율적으로 *in situ* 합성할 수 있는 방법이며, 본 발명에 따라 합성된 비용-효율적이고 친환경적인 s-S/IH는 높은 비-정전용량(전류 밀도 1.8 A/g에서 898 F/g)의 뛰어난 전기화학적 특성, 및 높은 비-정전용량(전류 밀도 3.8 A/g에서 451 F/g)의 엄청난 레이트 성능을 나타냄이 실험을 통해 확인되었다.

[0019] 또한, 2개의 유사한 s-S/IH 전극을 이용해 최대 전위 창(Potential 창) 1.2 V를 지닌 SSC 소자를 제작하여, 실제 에너지 저장 장치용으로서의 성능을 테스트하였다. 특히, 본 발명에 따른 SSC 소자는 높은 비-정전용량(2 A/g에서 179 F/g), 뛰어난 에너지 밀도(1200 W/kg에서 36 Wh/kg), 초-고 전력 밀도(23 Wh/kg에서 3900 W/kg) 및 현저한 사이클 안정성(5000 사이클 후 91.8%의 비-정전용량 유지율)을 나타내었다. 본 발명의 이러한 특별한 수단은 반도체형 단일벽 탄소나노튜브의 매우 작은 농도에 따라 좌절되었던 나노큐브 In_2O_3 격자를 효율적으로 설계할 수 있게 하여, 고-성능 SSC 소자용의 경제적이고도 친환경적인 재료를 제공할 수 있게 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면 금속 산화물 반도체로서 산화인듐(In_2O_3)이 지니는 근본적인 한계를 극복하여, 비-정전용량, 전력 밀도 및 사이클 안정성 등 슈퍼커패시터의 전극 재료로서 요구되는 특성들이 대폭 향상된 신규 재료를 제공할 수 있으며, 이를 통해 슈퍼커패시터 소자의 성능을 크게 개선할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 s-SWCNT/ In_2O_3 헤테로구조 물질(s-S/IH)을 열수화법(Hydrothermal method)을 통해 하나의 공정(One-step)으로 쉽게 합성할 수 있으며, 이러한 합성 절차는 기존의 금속 산화물 합성시에 바로 *in-situ*로 진행 된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 (a) s-SWCNT/ In_2O_3 헤테로구조의 TEM 이미지 및 개략도(* TEM 이미지에서 각 화살표는 s-SWCNT/ In_2O_3 헤테로구조의 확대 면 또는 부분을 가리키는 것임); (b) 접합 형성 후 s-SWCNT/ In_2O_3 헤테로구조의 밴드 다이어그램(* 2D 전자 기체의 형성은 s-SWCNT/ In_2O_3 헤테로구조의 공핍 영역에서 강하게 나타났음); (c) Ni 폼 집전체 상에의 s-SWCNT/ In_2O_3 헤테로구조 배열에 의한 전극 제작을 보여주는 개략도; (d) 고체-상태 대칭형 슈퍼커패시터(SSC)의 분해 개략도;이다.

도 2는 (a) 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH의 전형적인 XRD 스펙트럼; (b) 다양한 부피의 s-SWCNT 용액을 이용한 s-S/IH의 고-강도 XRD 격자 평면(222)(* 격자 피크 이동을 나타냄); (c) 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH의 라만 스펙트럼; (d) 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH의 XPS 스펙트럼; (e) In 3d 피크에 대한 좁은 스캔; (f) 3 mL s-S/IH의 C 1s 피크에 대한 좁은 스캔;이다.

도 3은 s-S/IH의 전형적인 XRD 패턴이다.

도 4는 s-S/IH의 라만 스펙트럼이다.

도 5는 s-S/IH의 전형적인 XPS 스펙트럼이다.

도 6은 (a, b) 순수 In_2O_3 나노큐브의 TEM 이미지; (c, d) 3 mL s-S/IH의 TEM 이미지; (e, g) 순수 In_2O_3 나노큐브의 HRTEM 이미지; (f, h) 상응하는 FFT 이미지; (i, k) 3 mL s-S/IH의 HRTEM 이미지; (j, l) 상응하는 FFT 이미지;이다.

도 7은 TEM, HRTEM 이미지 및 상응하는 FFT 이미지로서, (a-c) 1 mL; (d-f) 2 mL; (g-i) 4 mL; (j-l) 5 mL; s-S/IH의 경우이다.

도 8은 FESEM 이미지로서, (a) In_2O_3 나노큐브; (b) 1 mL; (c) 2 mL; (d) 3 mL; (e) 4 mL; (f) 5 mL s-S/IH;의 경우이다.

도 9는 순수 In_2O_3 나노큐브(스케일 바 60 nm)의 (a) HAADF 이미지; (b, c) 상응하는 In 및 O 컬러 매핑; (d) 포인트 분석 결과; 3 mL s-S/IH(스케일 바 30 nm)의 (e) HAADF 이미지; (f-h) 상응하는 In, O, C 컬러 매핑; (i) 포인트 분석 결과;이다.

도 10은 다양한 스캔 속도에서의 CV 플롯으로서, (a) 순수 In_2O_3 나노큐브; (b) 3 mL s-S/IH; 기반 전극의 경우이다.

도 11은 다양한 스캔 속도에서의 CV 플롯으로서, (a) 1 mL; (b) 2 mL; (c) 4 mL; (d) 5 mL; s-S/IH 기반 슈퍼커패시터 전극의 경우이다.

도 12는 다양한 전류 밀도에서의 GCD 프로파일로서, (a) 순수 In_2O_3 나노큐브; (b) 3 mL s-S/IH; 기반 전극의 경우이다.

도 13은 다양한 전류 밀도에서의 GCD 프로파일로서, (a) 1 mL; (b) 2 mL; (c) 4 mL; (d) 5 mL; s-S/IH 기반 슈퍼커패시터 전극의 경우이다.

도 14는 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 전극의 (a) 비-정전용량 vs. 전류 밀도; (b) 에너지 밀도 vs 전력 밀도; 플롯이다.

도 15는 s-S/IH 기반 슈퍼커패시터 전극의 (a) 다양한 전류 밀도에서 비-정전용량; (b) 에너지 밀도 vs 전력 밀도; 플롯이다.

도 16은 다양한 스캔 전압 창에서 측정된 CV 곡선(스캔 속도 50 mV/s)으로서 (a) 순수 In_2O_3 나노큐브; (b) 최적화된 3 mL s-S/IH; 기반 SSC의 경우이고, 다양한 스캔 속도에서(10 - 100 mV/s) 관찰된 CV 곡선으로서 (c) 순수 In_2O_3 나노큐브; (d) 3 mL s-S/IH; 기반 SSC의 경우이며, 다양한 전류 밀도에서의 GCD 플롯으로서 (e) 순수 In_2O_3 나노큐브; (f) 3 mL s-S/IH; 기반 SSC의 경우이다.

도 17은 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 (a) 비-정전용량 vs. 전류 밀도 플롯; (b) 에너지 밀도 vs 전력 밀도 플롯; (c) 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자의 5000 사이클에 걸친 GCD 사이클 안정성; (d) 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자(5000 GCD 사이클 전/후)의 전기화학 임피던스 스펙트럼(Nyquist 플롯); (e) 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자(5000 GCD 사이클 전/후)의 Bode 플롯; (f) 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자의 광학 사진 이미지(* 3개 SSC 소자의 직렬 연결에 의해 청색 발광 다이오드(LED)가 조명됨을 나타냄);이다.

도 18은 다양한 스캔 전압 창에서 측정된 CV 곡선(스캔 속도 50 mV/s)으로서, (a) 1 mL; (b) 2 mL; (c) 4 mL; (d) 5 mL; s-S/IH 기반 SSC의 경우이다.

도 19는 다양한 스캔 속도에서 관찰된 CV 곡선으로서 (a) 1 mL; (b) 2 mL; (c) 4 mL; (d) 5 mL; s-S/IH 기반 SSC의 경우이다.

도 20은 안정성 테스트 도중 중간 GCD 사이클로서, (a) 순수 In_2O_3 나노큐브; (b) 3 mL s-S/IH; 기반 SSC(전류 밀도 4.5 A/g)의 경우이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.
- [0027] **실시예**
- [0028] (1) s-S/IH의 합성
- [0029] 모든 화학물질은 분석 등급의 것을 입수하여 추가적인 정제없이 사용하였다.
- [0030] 전형적인 절차로서, 10 mmol의 InCl_3 를 80 mL 탈이온수에 첨가하고 5분 동안 교반하여 맑고 투명한 용액을 얻었다.
- [0031] 2 mL의 5M NaOH 용액을 혼합 및 5분 동안 교반하여 슬러리를 형성한 직후, 헤테로구조를 형성하기 위해 첨가제로서 1 mL의 s-SWCNT 용액(s-SWCNT > 99wt%, 평균 길이 $\sim 1 \mu\text{m}$, Nanointegris, Inc)을 가하였다.
- [0032] 이어서, 물질의 성장 및 모양을 조절하기 위해 상기 용액에 계면활성제로서 1 mL 헥사메틸디실라잔을 첨가하였다.
- [0033] 15분 동안 격렬하게 자기 교반한 직후, 용액을 100 mL Teflon-라이닝 스테인리스강 오토클레이브 내로 옮긴 다음, 오토클레이브를 밀봉하고 120°C 로 20시간 동안 유지하였다.
- [0034] 이어서, 공기 중에서 실온까지 자연냉각시킨 후, 합성된 물질을 탈이온수 및 에탄올로 수회 린스하였다.
- [0035] 최종 산물을 전기 오븐에서 60°C 로 건조시키고, 공기 중에서 200°C 로 2시간 동안 어닐링하여, 건조된 분말 형태의 s-S/IH를 수득하였다.
- [0036] 또한, 각 샘플에 대해 독립적으로 동일한 합성 절차를 진행하여 순수 In_2O_3 나노큐브, 및 다양한 부피의 s-SWCNT 용액(2 mL 내지 5 mL)을 이용한 다른 s-S/IH들을 제조하였다.
- [0038] (2) 실험 조건
- [0039] 분말 X-선 회절(XRD) 패턴은 Rigaku SmartLab 회절계(* Cu K_α 방사: $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)를 이용해 확보하였다.
- [0040] 라만 분광법은 WITEC/alpha300 라만 시스템(* 여기 소스: He-Ne 레이저의 633 nm 라인)을 이용해 수행하였다.
- [0041] 물질의 표면 화학 상태는 X-선 광전자 분광법(PHI 5000 VersaProbe II XPS)에 의해 분석하였다.
- [0042] 합성된 물질의 모폴로지 및 구조는 전계 주사 전자현미경(FESEM) 및 투과 전자현미경(TEM)에 의해 특성화하였다. FESEM 이미지는 JEOL/JSM-7800F 기기를 이용해 기록하였다. TEM 이미지, 고-해상도 TEM(HRTEM) 이미지, 전자 에너지 손실 분광법(EELS)에 의한 컬러 매핑을 수반한 원자-분해능 고각 환상 암시야(HAADF), 및 에너지 분산형 X-선 분광법(EDX)에 의한 포인트 분석은 FEI/Talos F200X 기기를 이용해 기록하였다.
- [0044] (3) SSC 소자 제작 및 특성화
- [0045] 개별적으로 제조된 순수 In_2O_3 나노큐브 또는 다양한 s-SWCNT 농도의 s-S/IH를 이용한 작동 전극의 형태로 전기 화학적 연구를 수행하였다. 이때, Pt 와이어를 상대 전극, Ag/AgCl을 기준 전극, 1 M Na_2SO_4 를 전해질로 이용한 3-전극 시스템을 사용하였다. 작동 전극은 활물질(즉, 순수 In_2O_3 및 s-S/IH), 카본 블랙(도전제) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)(바인더)를 80:10:10의 질량 비율로 N-메틸피롤리돈(NMP) 내에서 혼합하여 페이스트를 형성함으로써 제조하였다. 이어서, 페이스트를 유효 면적 1 cm^2 의 Ni 폼 위에 코팅하고, 진공 하에서 75°C 로 12시간 동안 건조시켰다.
- [0046] 유효 작동 면적 1 cm^2 의 2개의 유사한 전극, 분리막으로서 Whatman 여과지 등급 2, 및 고체-상태 전해질로서

$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ 겔을 이용해 2-전극 시스템을 지닌 고체-상태 대칭형 슈퍼커패시터 소자(SSC)를 제작 및 연구하였다. $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ 겔 전해질은 1 g Na_2SO_4 및 1 g PVA($M_w = 31000 - 50000$)를 10 mL 탈이온수에 용해시킨 후, 격렬한 교반 하에서 90°C로 2시간 동안 가열하여 제조하였다. 전극 및 분리막을 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ 겔 전해질에 10분 동안 넣은 후, 공기 중에서 실온으로 3시간 동안 고화시켰다.

[0047] 3-전극 시스템 및 2-전극 시스템(SSC)의 작동 전류 밀도는 로딩된 활물질(즉, 순수 나노큐브 In_2O_3 및 다양한 부피의 s-SWCNT 용액을 이용한 s-S/IH)의 질량(~2.6 mg)에 의해 계산하였다.

[0048] 사이클릭 볼타메트리(CV) 및 정전류 충전-방전(GCD)의 전기화학적 특성 분석은 전기화학 워크스테이션(CompactStat.h IVIUM Technologies)을 이용해 수행하였다. 전기화학 임피던스 분광법(EIS)은 동일한 전기화학 워크스테이션을 이용해 개방 회로 전위에서 주파수 범위 1 Hz 내지 100 kHz로 수행하였다.

[0050] 실험예

[0051] (1) 일반 사항

[0052] 도 1(a)는 TEM 이미지에 상응하는 s-SWCNT/ In_2O_3 헤테로구조의 개략도를 나타낸다. TEM 이미지에서 보듯이, 핵 생성 사이트의 성장은 중공의 큐빅형 In_2O_3 및 그 조립의 초기 형태를 보여준다.

[0053] 도 1(b)에서 보듯이, 헤테로 구조 내의 에너지 밴드 밴딩에 기인하여 2D 전자 기체가 형성되었다. 에너지 밴드 다이어그램 및 2D 전자 기체의 형성을 조정하면 SSC 소자의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0054] 도 1(c)는 전극 제작 및 Ni 폼 상 s-SWCNT/ In_2O_3 헤테로구조의 배열을 보여준다.

[0055] 도 1(d)는 SSC의 분해 개략도이다. 도 1(c)에서 보듯이, 사이에 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ 겔 전해질의 균일한 층을 코팅하여 2개의 동일한 전극이 함께 적층되었다. 또한, Whatman 여과지를 분리막으로 사용하였다.

[0057] (2) XRD, 라만 및 XPS 분석 결과

[0058] s-SWCNT, 순수 In_2O_3 나노큐브, 및 s-S/IH 도입에 따른 구조적 변화를 알아보기 위해, X-선 회절(XRD) 연구를 수행하였다.

[0059] 도 2(a)는 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH의 XRD 패턴을 보여준다. 도 2(a)에서, 고-강도 및 저-강도 피크는 순수 In_2O_3 및 3 mL s-S/IH의 경우 모두 큐빅 상이 성공적으로 형성되었음을 의미한다. XRD 결과는 s-SWCNT의 경우 추가적인 피크가 검출되지 않았음을 분명히 보여주는바, 이는 제조된 물질이 단일의 In_2O_3 큐빅 상을 지니는 것을 의미한다. 2θ 값 30.56° , 35.43° , 51.0° 및 60.65° 에서의 고-강도 회절 피크는 격자 면 (222), (400), (440) 및 (622)에 기인한 것이며, 이들은 각각 0.29 nm, 0.25 nm, 0.17 nm 및 0.15 nm의 면간격(Bragg 회절 공식 $2d\sin\theta = n\lambda$ 에 의해 계산)을 지닌 것이다. XRD 결과는 In_2O_3 의 큐빅 상이 JCPDS 71-2194와 잘 일치함을 보여준다.

[0060] 또한, 도 2(b)에서 보듯이, s-SWCNT 첨가가 In_2O_3 의 구조적 특성에 미치는 영향을 연구했으며, s-SWCNT 용액의 부피가 증가함에 따라 회절 피크가 높은 Bragg 각도 측으로 이동함을 확인하였다. 이는 In_2O_3 격자가 격자 변형에 의해 결함을 지니게 되고, 그 결과 격자 파라미터가 현저하게 변하게 될 가능성이 높음을 암시한다. 결국, In_2O_3 큐빅 구조 내로 s-SWCNT를 첨가하면 격자 변형이 생겨, 슈퍼커패시터에서 효율적인 이온 수송을 위한 짧은 경로가 유도된다. 반면, 도 2(a) 및 도 3에서 보듯이, 순수 In_2O_3 와 비교할 때 s-SWCNT 농도 증가에 따라 회절 피크가 낮은 Bragg 각도 측으로 이동하였다.

[0061] 또한, 표 1에서 보듯이, In_2O_3 큐빅 상의 격자 파라미터($a = b = c$)는 s-SWCNT 첨가가 3 mL까지 증가함에 따라 $10.1238 \text{ \AA} \rightarrow 10.1165 \text{ \AA}$ 으로 명확하게 감소하였는바, 이는 In_2O_3 내에 구조적 변형이 일어났음을 실증시켜 주는 것이다. 그러나, 격자 파라미터는 s-SWCNT 용액의 부피가 3 mL $\rightarrow$ 5 mL로 증가함에 따라 최소 값 $10.1165 \text{ \AA}$

(3 mL)에서 반응하여 10.1218 Å(5 mL)으로 향하였다. 하지만, 5 mL에서의 격자 파라미터(10.1218 Å)은 순수 In₂O₃의 값보다는 여전히 작은 값인바, 이는 s-SWCNT 용액의 부피가 선형적으로 증가함에 불구하고 In₂O₃ 구조 내에서 최대 변형 조건이 관찰되었음을 의미한다. 또한, 첨가되는 s-SWCNT 용액의 부피에 따라 생기는 호스트 In₂O₃ 구조의 결정학적 변화를 확인하기 위해, 1 mL, 2 mL, 4 mL 및 5 mL s-S/IH에 상응하는 XRD 스펙트럼을 얻고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[표 1] s-S/IH의 구조적 파라미터

Samples	2θ (Degree)	“d” spacing	Planes	Lattice parameters	
In ₂ O ₃ nanocube	21.4623	0.4136	(211)	a (b = c) = 10.1238 Å	
	30.5244	0.2926	(222)		
	35.4388	0.2530	(400)		
	51.0111	0.1788	(440)		
	60.6562	0.1525	(622)		
1 mL s-S/IH					
	21.4720	0.4134	(211)	a (b = c) = 10.1198 Å	
	30.5721	0.2922	(222)		
	35.4519	0.2529	(400)		
	51.0333	0.1788	(440)		
	60.6730	0.1525	(622)		
2 mL s-S/IH					
	21.4727	0.4134	(211)	a (b = c) = 10.1175 Å	
	30.5796	0.2921	(222)		
	35.4600	0.2529	(400)		
	51.0355	0.1788	(440)		
	60.6952	0.1525	(622)		
3 mL s-S/IH					
	21.4711	0.4135	(211)	a (b = c) = 10.1165 Å	
	30.5721	0.2921	(222)		
	35.4639	0.2529	(400)		
	51.0370	0.1788	(440)		
	60.6758	0.1525	(622)		
4 mL s-S/IH					
	21.4678	0.4135	(211)	a (b = c) = 10.1195 Å	
	30.5646	0.2922	(222)		
	35.4530	0.2529	(400)		
	51.0272	0.1788	(440)		
	60.6687	0.1525	(622)		
5 mL s-S/IH					
	21.4724	0.4134	(211)	a (b = c) = 10.1218 Å	
	30.5691	0.2922	(222)		
	35.4446	0.2530	(400)		
	51.0153	0.1789	(440)		
	60.6572	0.1525	(622)		

또한, 제조된 샘플의 결함 발생 및 구조 변화를 확인하기 위해, 라만 분광법을 수행하였다. 순수 In₂O₃ 및 3 mL s-S/IH의 라만 스펙트럼을 도 2(c)에 나타내었다. E_{1g}(306.2 cm⁻¹) 및 E_{2g}(365.7 cm⁻¹)의 밴드는 In₂O₃의 라만 활성 포논 모드의 특성으로서 XRD 결과를 검증시켜준 반면, E_{1g}(310.5 cm⁻¹) 및 E_{2g}(358.3 cm⁻¹)는 3 mL s-S/IH에서 s-SWCNT 첨가에 의해 유발된 변형된 In₂O₃ 구조의 피크에 상응하는 것이다. 172.1 cm⁻¹에서의 추가적인 라만 피크는 s-SWCNT에서 유래된 전형적인 RBM(Radial breathing mode) 피크를 의미한다. 라만 분석 결과는 s-SWCNT의

존재 및 3 mL s-S/IH 형성에 따른 호스트 In_2O_3 구조의 변형을 분명히 보여준다. 또한, 각각 1 mL, 2 mL, 4 mL 및 5 mL s-S/IH에 해당하는 추가적인 부피 조건에 대한 라만 스펙트럼을 조사하여 도 4에 나타내었다.

[0065] 순수 In_2O_3 및 3 mL s-S/IH의 XPS 스펙트럼을 도 2(d)에 나타내었다. 스펙트럼은 순수 In_2O_3 의 경우 In 3d 피크, O 1s 피크에 대한 특성을 보인 반면, 3 mL s-S/IH의 경우 C 1s에 대한 하나의 추가적인 피크가 나타났다. 순수 In_2O_3 의 경우 529.7 eV에 위치한 피크는 산소 결손이 없는 6개의 가장 가까운 인듐 원자를 지닌 인듐-산소 클러스터 내의 산소 O 1s에 해당하는 것인 반면, 3 mL s-S/IH의 경우 산소 O 1s가 530.1 eV에 위치하여 산소 결손이 있는 인듐-산소 클러스터 내의 산소를 나타내었다.

[0066] 도 2(e)에서, In_2O_3 구조 내 In 3d 피크의 좁은 스캔은 스핀-궤도 분할 In $3d_{5/2}$ (444.65 eV) 및 In $3d_{3/2}$ (452.21 eV)의 특성을 나타낸 반면, 3 mL s-S/IH의 경우 스핀-궤도 분할 In $3d_{5/2}$ (444.70 eV), In $3d_{3/2}$ (452.24 eV) 및 C 1s(285.52 eV)의 특성이 관찰되었다. 아울러, 도 2(f)에서 보듯이, C 1s(285.52 eV)는 호스트 In_2O_3 나노구조 내에 s-SWCNT가 존재함을 보여준다. 또한, 1 mL, 2 mL, 4 mL 및 5 mL s-S/IH에 상응하는 XPS 스펙트럼을 도 5에 나타내었다.

[0068] (3) TEM, HRTEM 및 FFT 분석 결과

[0069] 합성된 순수 In_2O_3 및 3 mL s-S/IH의 모폴로지와 구조를 특성화하기 위해, 투과 전자현미경 분석을 수행하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0070] 도 6(a, b)는 순수 In_2O_3 의 TEM 이미지를 나타낸다. 합성된 In_2O_3 는 나노튜브와 유사하고, 그들 중 일부는 서로 꼬이고 샌드위치되어 공극(또는 기공)을 생성하였다(도 6(a, b)의 확대 삽입도). 또한, In_2O_3 나노큐브가 서로 집합체를 이루는 것이 관찰되었다.

[0071] 도 6(c, d)는 3 mL s-S/IH의 TEM 이미지를 나타낸다. 대부분의 s-SWCNT는 s-S/IH(또는 In_2O_3 큐브)의 외면으로 캡슐화되어 표면이 잘 덮여졌다. In_2O_3 나노큐브의 내부 및 표면에 충분한 s-SWCNT이 존재하여, 나노큐브 내에 많은 나노크기 공극을 형성하였다(도 6(c, d)의 확대 삽입도). 또한, 도 6(d)는 매우 작은 나노큐브가 조립되어 단일 나노큐브를 형성함을 보여준다. 해당 이미지는 나노큐브의 모양이 일정하지 않고 큐빅 형태임을 보여주는 바, 그 결과 s-S/IH(또는 In_2O_3 큐브) 상에 s-SWCNT를 그래프팅한 후 나노큐브의 가장자리 주변에 공극(또는 기공)이 생성되며, 이는 순수 In_2O_3 의 모양과 다른 것이다(도 6(d)의 확대 삽입도). 이러한 결과는 제조된 나노큐브가 큐빅형 In_2O_3 와 함께 s-SWCNT로 구성되며, In_2O_3 나노큐브 구조의 내부(또는/및 가장자리)에서 다공성을 지님을 의미한다.

[0072] 도 6(e-h 및 i-l)는 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH의 HRTEM 이미지와 그에 상응하는 FFT 이미지를 보여준다. 순수 In_2O_3 나노큐브의 경우, HRTEM 및 FFT 이미지는 각각 평면 (211) 및 (332)에 상응하는 $d = 0.42$ nm 및 0.22 nm의 면간격을 나타내었다(도 6(e, f 및 g, h)). 이는 결정성 큐빅 In_2O_3 구조가 성공적으로 형성되었음을 의미한다. 또한, 3 mL s-S/IH의 HRTEM 및 FFT 이미지는 In_2O_3 에 대해 $d = 0.42$ nm, 0.18 nm, 0.22 nm, 0.28 nm의 면간격, s-SWCNT에 대해 0.34 nm의 면간격을 나타내었는바, 이는 In_2O_3 에 대한 (211), (431), (332), (222) 평면, s-SWCNT에 대한 (002) 평면에 각각 상응하는 것이다(도 6(i, j 및 k, l)). 이러한 결과는 결정성 s-S/IH가 효과적으로 형성되었음을 확인시켜 준다. 또한, 1 mL, 2 mL 4 mL 및 5 mL s-S/IH의 TEM, HRTEM 및 상응하는 FFT 이미지를 도 7에 나타내었다.

[0074] (4) FESEM 분석 결과

[0075] 도 8은 0 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL 및 5 mL 부피의 s-SWCNT 용액을 이용한 s-S/IH의 FESEM 이미지를 보여준다.

[0076] 해당 이미지는 나노큐브가 s-SWCNT와 집합체를 이루고, s-SWCNT 또는/및 s-S/IH에 의해 덮여 있음을 나타낸다. 나노튜브의 크기는 약 200 nm 범위 내였다. 마찬가지로, 그러한 나노큐브는 축적되어 다공성 구조를 형성하는

작은 s-SWCNT로 이루어지는 것이 관찰되었는바, 이는 TEM 및 HRTEM 결과(도 6)에 의해 이미 확인된 것이다. s-SWCNT 및 순수 In_2O_3 간의 견고한 접합으로 s-S/IH가 형성되었고, 그 결과 s-S/IH 및 Na_2SO_4 전해질 사이의 접촉 면적을 더욱 향상시킬 수 있는 다공성 나노큐브 구조가 형성될 수 있다.

[0078] (5) HAADF 및 EDX 포인트 분석 결과

[0079] 도 9(a-i)는 전자 에너지 손실 분광법(EELS)에 의한 컬러 매핑과 결합된 원자-분해능 고각 환상 암시야(HAADF) 및 에너지 분산형 X-선 분광법(EDX)에 의한 포인트 분석을 이용한 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH의 포괄적인 분석 결과를 보여준다.

[0080] 도 9(a 및 e)에서 보듯이, HAADF 이미지는 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 각각에 대한 3D 나노큐브 유사 구조의 명시야 이미지를 나타낸다.

[0081] EELS 매핑 결과, 순수 In_2O_3 나노큐브의 경우 인듐 및 산소의 균일한 분포를 나타내었고, 3 mL s-S/IH의 경우 인듐, 산소 및 탄소의 균일한 분포를 나타내었다.

[0082] EDX 연구는 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH의 원소적 조성을 정당화시켜 주는바, 이는 각각 인듐, 산소(도 9(d)), 및 인듐, 산소, 탄소(도 9(i))의 존재를 확인시켜 주었다.

[0084] (6) CV 분석 결과

[0085] 전기화학적 전극으로서 Ni 폼 상에 형성된 s-S/IH의 이점을 연구하기 위해, 1.0 M Na_2SO_4 전해질 용액에서 3-전극 셀 어셈블리(슈퍼커패시터; SC)를 이용해 CV 측정을 실행하였다.

[0086] 도 10(a-b)는 스캔 속도 100 내지 500 mV/s, 전위 창 -0.6 내지 0.4 V 범위에서 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH SC에 대한 CV의 스캔 속도 의존성을 보여준다. 도 10(b)는 3 mL s-S/IH SC에 대한 CV의 전류 값이 도 10(a)의 순수 In_2O_3 나노큐브 SC와 비교할 때 크게 개선됨을 나타낸다. 1 mL 내지 5 mL 범위의 다른 부피 조건을 지닌 s-S/IH SC에 대한 CV 특성을 도 11에 나타내었는바, 최고 성능은 3 mL 조건에서 얻어짐을 알 수 있다. In_2O_3 시스템에서 첨가되는 s-SWCNT 용액의 부피가 증가함에 따라, 우수한 대칭 직사각형 모양이 관찰되어, s-S/IH SC의 용량적 성질을 개선할 수 있었다. 도 10(a 및 b)의 CV 플롯으로부터, 3 mL s-S/IH SC가 순수 In_2O_3 나노큐브 SC보다 거의 3배 더 높은 전류를 지님을 알 수 있다.

[0087] 도 11은 호스트 In_2O_3 에 첨가되는 s-SWCNT 용액의 부피가 증가함에 따라 전류가 선형적 경향으로 전반적으로 증가하는 반면, 4 mL 및 5 mL s-S/IH SC의 경우 전류 수준이 갑자기 떨어짐을 암시하는바, 이는 격자 파라미터 증가와 연관되어 이온 수송이 열악해졌기 때문으로 여겨진다. 아울러, 모든 스캔 속도 및 s-S/IH SC에 대해 CV 곡선은 전압에 대해 유사한 및 대칭형의 전류 응답 성질을 나타냈는바, 이는 s-S/IH의 높은 전하 이동 능력, 적절한 가역성, 우수한 용량적 성질, 높은 전기화학적 안정성 및 빠른 이온 확산을 보여준다. 또한, s-SWCNT 첨가는 s-S/IH 기반 슈퍼커패시터의 성능 개선에 훌륭한 역할을 수행한다. 게다가, s-SWCNT는 s-S/IH의 급격하게 향상된 전기 전도도에 결정적인 역할을 하고, 그 결과 추가적인 전하 이동 능력과 연계되어 슈퍼커패시터의 성능을 개선한다. 즉, s-SWCNT가 In_2O_3 나노큐브 격자 구조의 내구력을 향상시켜 높은 전기 전도도 및 전해질 이온과의 반응성을 유지 및 제공하여 s-S/IH SC의 전하 보유 능력을 개선한 것으로 여겨진다. 따라서, 본 발명자는 순수 In_2O_3 나노큐브 및 다양한 부피의 s-SWCNT 용액을 이용한 s-S/IH를 사용하였고, 그 결과 s-S/IH 형성에 의해 s-SWCNT가 In_2O_3 의 전기적 특성을 조절하여, 호스트 In_2O_3 의 밴드 구조에서 페르미 준위가 조정되고 2D 전자 기체가 발생됨을 발견하였다. 다양한 스캔 속도에서 1, 2, 4 및 5 mL s-S/IH SC의 CV 곡선을 도 11에 나타내었다. 따라서, 3 mL s-S/IH SC가 순수 In_2O_3 나노큐브 및 다양한 부피의 s-SWCNT 용액을 이용한 다른 s-S/IH SC의 경우보다 더욱 뛰어난 CV 거동을 보이는 것으로 결론지을 수 있다.

[0089] (7) GCD 분석 결과

- [0090] 전하-저장 거동 및 메커니즘을 심도있게 이해하기 위해, 1.8 A/g 내지 3.8 A/g의 전류 밀도 및 -0.5 V 내지 0.4 V의 전압 창 범위에서 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH SC에 대한 정전류 충전-방전(GCD)을 측정하였다.
- [0091] 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH SC의 비-정전용량은 하기 식 (1)을 이용하여 GCD 결과에 의해 평가하였다.
- [0092]
$$C_s = I \Delta t / m \Delta V \quad (1)$$
- [0093] ($C_s(\text{F/g})$ = 비-정전용량, $I(\text{A})$ = 일정한 방전 전류, $\Delta t(\text{s})$ = 방전 시간, $m(\text{g})$ = 전극에서 활물질(순수 In_2O_3 나노큐브 및 s-S/IH)의 질량, $\Delta V(\text{V})$ = 전위 창)
- [0094] 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3mL s-S/IH의 GCD 특성을 도 12(a 및 b)에 각각 나타내었다. 두 가지 경우 모두 뚜렷한 삼각형 모양을 나타내었는바, 이는 의사-용량을 의미하며, 이러한 결과는 CV 결과에서 관찰된 것과 일치하는 것이다. 두 가지 소자의 경우 모두, 전류 밀도가 증가함에 따라 충전-방전 시간은 감소하였다. 또한, 3 mL s-S/IH는 모든 전류 밀도에서 순수 In_2O_3 나노큐브보다 더 긴 방전 시간을 나타내었다(도 12(a 및 b)). 이는 낮은 전류 밀도에서 전기활성 영역에 완전히 노출된 전해질 이온 때문으로 여겨지며, 전해질 이온은 s-S/IH SC의 전기활성 영역과 완전히 접촉하는데 충분한 시간을 지니게 된다. 따라서, 매우 작은 농도의 s-SWCNT를 순수 In_2O_3 내로 도입하는 것은 전해질 이온에 대한 빠른 전기 전도를 촉진하는 효율적인 수단 중 하나임이 입증되었다. 그 결과, 전극 물질과의 이온 상호작용이 빨라져 높은 전류 밀도에서 낮은 방전 시간이 나타난다. 전반적으로, 순수 In_2O_3 나노큐브 소자 대비 3 mL s-S/IH SC에서 주목할만한 GCD 결과가 나타난 것은 짧은 이온 경로를 생성하는 s-S/IH 또는/및 s-SWCNT와 결합된 그 특유의 큐빅 나노구조에서 유래한 상승적 영향 때문인 것으로 파악된다.
- [0095] 비교를 위해, 1, 2, 4 및 5 mL s-S/IH 전극 기반 슈퍼커패시터의 GCD 특성도 도 13에 나타내었다. 따라서, 호스트 In_2O_3 에서의 전기 전도도 향상 및 격자 파라미터 감소는 그 전하-보유 능력을 효율적으로 증대시켜 특별한 GCD 특성을 지니게 된 것으로 이해할 수 있다.
- [0097] (8) 비-정전용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도 분석
- [0098] 다양한 전류 밀도에서 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH SC의 레이트 성능을 평가하고, 그 결과를 도 14(a)에 나타내었다. 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH SC의 비-정전용량 값은 GCD 플롯의 방전 시간에 의해 계산하였다. 전류 밀도 1.8, 2.1, 2.6, 3.2 및 3.8 A/g에서, 3 mL s-S/IH SC의 비-정전용량은 각각 898, 656, 539, 517, 및 451 F/g로 평가되었다. 한편, 동일한 전류 밀도에서 순수 In_2O_3 나노큐브의 비-정전용량은 각각 325, 184, 146, 138 및 131 F/g였다. 비교를 위해, 1, 2, 4 및 5 mL s-S/IH SC의 비-정전용량도 평가하여 도 15(a)에 나타내었다. 인상적으로, 3 mL s-S/IH SC는 전류 밀도 1.8 A/g에서 898 F/g의 최대 비-정전용량을 나타내었는바, 이는 제조된 순수 In_2O_3 나노큐브(1.8 A/g에서 325 F/g) 및 다른 s-S/IH SC(도 15(a))보다 월등한 것이다. 이러한 우수한 전기화학적 성능은 뛰어난 전도도와 더불어, 개방된 6면에 따른 넓은 표면적, 트위스트 및 공극 구조와 연관된 더 많은 기공 등 s-S/IH의 특별한 특성에 기인한 것이다. 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH SC의 비-정전용량 및 전류 밀도 간의 상관관계를 도 14(a)에 나타내었다. 이러한 결과는 전류 밀도 증가에 따라 비-정전용량이 감소함을 보여준다. 3 mL s-S/IH SC는 우수한 레이트 성능을 보여, 전류 밀도가 3.8 A/g까지 증가하였을 때 그 초기 비-정전용량의 49.8%가 유지되었다. 높은 전류 밀도에서 비-정전용량이 감소한 것은 활물질의 효율이 감소되었기 때문으로 여겨진다. 아울러, 높은 비-정전용량은 현저한 s-S/IH 특징과 s-SWCNT 및 In_2O_3 간의 상승적 상호작용에 기인한 것일 수 있다. 우수한 이온 전도 및 넓은 표면적의 조합은 자연스럽게 s-S/IH 물질에서 정전용량을 개선한다. 따라서, s-S/IH의 특징은 슈퍼커패시터에서 전자 수송 특성을 향상시키고 비-정전용량 개선을 유도한다. 합리적 추론에 의할 때, 이러한 우수한 용량적 거동은 (a) 호스트 In_2O_3 나노구조의 수송 특성을 갑자기 변화시키는 독특한 반도체형 SWCNT의 역할, (b) 전극/전해질 계면 및 s-S/IH 전극 내에서 전자 캐리어와 함께 이온의 동역학을 증대시키는 s-S/IH의 높은 이온 투과성에 기인한 것으로 이해할 수 있다. 또한, s-S/IH의 비-정전용량은 전극 물질(s-S/IH), 전해질 및 전극 물질/전해질 계면의 전기 전도도와 관련된다. 따라서, 낮은(또는 높은) 전류 밀도에서 s-S/IH SC의 전도도가 각각 증가(또는 감소)한 것은 이온 및 전자 간 스캐터링의 조정에 기인한 것일 수 있다.

[0099] 중량측정 Ragone 플롯에 의해, 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH SC의 에너지 및 전력 밀도 성능을 연구하였다. 슈퍼커패시터의 에너지 밀도(ρ_E , Wh/kg) 및 전력 밀도(ρ_P , W/kg)는 하기 식 (2) 및 (3)에 의거하여 GCD 곡선으로부터 평가하였다.

$$[0100] \quad \rho_E = (C_s \times \Delta V^2)/7.2 \quad (2)$$

$$[0101] \quad \rho_P = (E \times 3600)/\Delta t \quad (3)$$

[0102] ($C_s(\text{F/g})$ = 비-정전용량, $\Delta V(\text{V})$ = 전위 창, $\Delta t(\text{s})$ = 방전 시간)

[0103] 도 14(b)는 3 mL s-S/IH SC의 Ragone 플롯(ρ_E vs. ρ_P)을 순수 In_2O_3 나노큐브 SC의 경우와 비교해서 보여준다. 가장 중요하게, 3 mL s-S/IH SC는 전력 밀도 810 W/kg에서 최대 에너지 밀도 101 Wh/kg를 나타낸 반면, 순수 In_2O_3 나노큐브 SC의 경우 전력 밀도 810 W/kg에서 에너지 밀도 37 Wh/kg이 추출되었다. 1, 2, 4 및 5 mL s-S/IH SC에 대한 Ragone 플롯도 조사하여 도 15(b)에 나타내었다. 비교 결과, 3 mL s-S/IH 기반 전극이 순수 In_2O_3 나노큐브 및 다양한 부피의 s-SWCNT 용액을 이용한 다른 s-S/IH SC 대비 가장 높은 에너지 밀도를 나타내었다. 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH SC의 경우 체계적 경향이 관찰된 반면, 4 mL 및 5 mL s-S/IH SC의 경우 갑작스런 감소 현상이 나타났는데, 이는 호스트 In_2O_3 격자에 랜덤하게 분포된 s-SWCNT의 열악한 접근성 때문으로 여겨진다. 이러한 열악한 접근성은 전자 스캐터링을 더 많이 일으키고, 그 결과 전극 물질의 전기 전도도가 갑자기 감소할 수 있다. 한편, 높은 에너지 및 전력 밀도는 s-S/IH의 높은 레이트 성능 또는/및 s-S/IH 전극 상 제한된 기공의 직접적인 결과이며, 이에 의해 높은 전류 밀도에서 전해질 이온이 접근할 수 있어 빠른 충전-방전이 가능해진다. 전반적으로, 3 mL s-S/IH SC가 순수 In_2O_3 나노큐브 및 다양한 s-SWCNT 농도의 다른 s-S/IH SC보다 더욱 중요하다고 할 수 있다.

[0105] (9) SSC에의 실제 적용가능성 평가

[0106] 실제 적용을 위한 실용적 성능을 직접 평가 및 비교하기 위해, 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 고체-상태 대칭형 슈퍼커패시터(SSC)에 대한 연구를 수행하고, 그 결과를 도 16 및 도 17에 나타내었다.

[0107] 다양한 전위 창 범위 및 고정된 스캔 속도 50 mV/s에서 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 CV 곡선을 도 16(a 및 b)에 나타내었다. CV 작동 창이 전위 값 1.2 V까지 증가함에 따라, 거의 직사각형 모양의 CV 곡선이 관찰되었는데, 이는 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자 모두에 대해 거의 이상적인 용량적 특성을 나타낸다. 또한, 최적화된 3 mL s-S/IH 기반 SSC가 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC보다 거의 6배 더 높은 전류를 나타내었다. 특히, 전위 창이 0.6 V $\rightarrow$ 1.2 V로 증가함에 따라 CV 곡선 아래의 적분 면적이 증가하였는데, 이는 SSC의 비-정전용량 값 개선을 의미한다. 전반적으로, 작동 전위 창이 0.6 V $\rightarrow$ 1.2 V로 증가함에 따라 SSC의 성능이 급격하게 개선되는 것으로 간주할 수 있다. 따라서, SSC 조사 결과는 작동 전위 창 1.2 V가 뛰어난 용량적 성능을 얻을 수 있는 최적의 조건임을 뒷받침해준다. 또한, In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC와 비교하기 위해, 다양한 s-SWCNT 농도를 이용한 s-S/IH 기반 SSC를 제작하고, 그 결과를 도 18에 나타내었다. 이 결과로부터, 전류 및 CV 곡선 아래의 적분 면적은 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자까지는 지속적으로 증가하지만, 4 mL 및 5 mL s-S/IH 기반 SSC의 경우에는 감소함을 명확하게 확인할 수 있다.

[0108] 도 16(c 및 d)는 10 내지 100 mV/s의 다양한 스캔 속도 및 0 내지 1.2 V의 넓은 전위 창 범위에서 순수 In_2O_3 나노큐브 및 최적화된 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자 각각에 대한 CV 곡선을 나타낸 것이다. 스캔 속도가 10 $\rightarrow$ 100 mV/s로 증가함에 따라 CV 곡선 아래의 적분 면적은 빠르게 증가하고 슈퍼커패시터에 대한 이상적인 직사각형 모양의 경향을 따라, 비-정전용량이 개선되었다. 도 16(c 및 d)로부터, 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 전류 수준이 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC의 경우보다 거의 7배 더 높음을 명확하게 확인할 수 있다. 비교를 위해, 1, 2, 4 및 5 mL s-S/IH 기반 SSC 소자의 경우도 조사하여, 그 결과를 도 19에 나타내었다. 따라서, s-SWCNT 첨가에 기인한 In_2O_3 격자 구조 조절이 특정 s-S/IH 기반 SSC(3 mL)의 전도도를 개선하고(도 16(d)), 4 및 5 mL s-S/IH 기반 SSC의 전도도는 지속적으로 감소함을 알 수 있다. 또한, 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 CV 곡선에서의 전류가 순

수 In_2O_3 나노큐브의 해당 부분보다 적어도 4배 이상 더 크고, 다른 부피의 s-SWCNT 용액을 이용한 s-S/IH 기반 SSC보다 약 2배 더 높음을 확인할 수 있다. s-S/IH 기반 SSC의 CV 곡선에서 전도도가 향상된 것은 순수한 s-SWCNT의 특별한 특성에 기인한 것인 반면, s-SWCNT 용액 부피 3 mL를 넘는 경우 열악한 전도도 특성이 나타난 것은 전자 및 이온의 스캐터링이 많이 생겨 경로가 길어졌기 때문이다. 이는 표 1에서 보듯이, s-S/IH의 격자 파라미터의 감소에 기인한 것일 수 있다.

[0109] 다양한 전류 밀도(2.0 내지 6.5 A/g)로 고정된 전위 창(1.2 V) 내에서 측정된 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자의 GCD 플롯을 도 16(e 및 f)에 나타내었다. 이로부터, GCD 플롯이 대칭 형태이고, 본질적으로 거의 삼각형이며, IR 강하가 나타나지 않음을 명백히 알 수 있다. 아울러, 3 mL s-S/IH 기반 SSC는 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC보다 거의 4배 높은 GCD 시간을 보였다. 이는 s-SWCNT가 s-S/IH 기반 SSC의 전기적 특성 변화에 결정적인 역할을 하여 SSC의 성능을 개선함을 나타낸다.

[0110] 다양한 전류 밀도(2.0 내지 6.5 A/g)에서의 GCD 결과로부터 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 비-정전용량을 평가하고, 그 결과를 도 17(a)에 나타내었다. 전류 밀도 2.0 A/g, 3.5 A/g, 4.5 A/g, 5.5 A/g 및 6.5 A/g에서 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC의 비-정전용량 값은 각각 40.3 F/g, 35.3 F/g, 30.4 F/g, 21.8 F/g 및 15.7 F/g였다. 또한, 전류 밀도 2.0 A/g, 3.5 A/g, 4.5 A/g, 5.5 A/g 및 6.5 A/g에서 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 비-정전용량 값은 각각 178.8 F/g, 156.0 F/g, 132.3 F/g, 121.3 F/g 및 114.8 F/g였다. 두 경우 모두 전류 밀도가 증가함에 따라 비-정전용량이 점진적으로 감소하였는바, 이는 전압 강하가 증가했기 때문이다. 도 17(a)에서 보듯이, 3 mL s-S/IH 기반 SSC는 전류 밀도 2.0 A/g에서 178.8 F/g의 높은 비-정전용량을 나타내고, 높은 전류 밀도 6.5 A/g에서 114.8 F/g의 비-정전용량을 나타낸다. 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자는 전류 밀도 6.5 A/g에서 정전용량 유지율 64.3%의 뛰어난 레이트 성능을 보였다. 한편, 도 17(a)는 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC 소자는 전류 밀도 2.0 A/g 및 6.5 A/g에서 각각 비-정전용량의 최대 및 최소 값 40.3 F/g 및 15.7 F/g를 나타냄을 보여준다. 이러한 결과는 3 mL s-S/IH 기반 SSC가 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC의 경우보다 4배 더 높은 비-정전용량 값을 나타냄을 의미한다. 따라서, 본 발명에 따른 SSC의 놀라운 용량적 특성은 s-SWCNT 및 In_2O_3 나노큐브 사이의 강한 상승적 상호작용과 관계된 것으로 결론지을 수 있다. 우수한 전기 전도도, 높은 표면적 및 조정가능한 밴드 구조 등 s-SWCNT의 특별한 특성은 호스트 In_2O_3 격자를 조절할 수 있는 새로운 기회를 제공하고, 그 결과 빠른 이온 수송 특성을 향상시키며 전자-이온 경로를 크게 단축시킨다. 또한, s-S/IH의 트위스트 및 중공 나노큐브는 전해질의 접근성을 표면뿐만 아니라 전체 물질에 걸쳐 높이는 작용을 한다. 이러한 결정학적 및 구조적 변형은 전해질 이온이 내부 표면으로 침투하도록 촉진시키고, 또한 이온-버퍼링 저장소로서의 작용도 하게 되는바, 이는 표 1에서와 같이 XRD에 의한 구조적 분석에 의해서도 검증된 바이다.

[0111] 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 에너지 밀도 vs. 전력 밀도(즉, Ragone 플롯) 곡선을 도 17(b)에 나타내었다. 전력 밀도 1200 W/kg, 2100 W/kg, 2700 W/kg, 3300 W/kg 및 3900 W/kg에서 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC의 에너지 밀도는 각각 8.1 Wh/kg, 7.1 Wh/kg, 6.1 Wh/kg, 4.4 Wh/kg 및 3.1 Wh/kg로 평가된 반면, 동일한 전력 밀도에서 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 에너지 밀도는 각각 35.8 Wh/kg, 31.2 Wh/kg, 26.5 Wh/kg, 24.3 Wh/kg 및 23.0 Wh/kg로 평가되었다. 가장 두드러지게, 3 mL s-S/IH 기반 SSC는 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC보다 거의 5배 더 높은 에너지 밀도를 나타내었다. 3 mL s-S/IH 기반 SSC는 우수한 에너지 및 전력 밀도를 구현하였는바, 하이브리드 전기 자동차와 차세대 폴더형 및 휴대용 전자 기기에의 적용가능성이 높은 것으로 판명되었다.

[0112] 아울러, SSC의 안정성은 전극 제조용 물질의 특성을 검증하는 중요한 파라미터이다. 전류 밀도 4.5 A/g에서 5000 사이클까지, 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 GCD 사이클 성능을 측정하여, 그 결과를 도 17(c)에 나타내었다. 5000 GCD 사이클 후, 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 비-정전용량 유지율은 각각 초기 값의 83.1% 및 91.8%였다. 또한, 장시간 GCD 사이클 도중 비-정전용량이 약간 감소하였는바, 이는 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 기계적 안정성이 다소 열화되었기 때문으로 여겨진다. 5000 GCD 사이클 후, 3 mL s-S/IH 기반 SSC는 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC 대비 현저한 안정성을 나타내어, 재현가능하고 내구성 있는 용도로 적합하게 사용될 수 있다. 3 mL s-S/IH SSC의 경우, 전해질 이온이 전극 물질의 표면(또는 내부)으로 더 많이 확산되게 된다.

- [0113] 또한, 5000 GCD 사이클 후, 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC의 비-정전용량은 약간 떨어져 각각 16.9% 및 8.2% 감소하였다. 이는 In_2O_3 나노큐브의 모폴로지 왜곡에 따른 응집 때문으로 여겨진다(도 6의 TEM 결과 참조). 따라서, 3 mL s-S/IH 기반 SSC는 적절하고 내구성 있는 사이클 안정성을 나타내어, 미래 전자 기기의 장기간 사용에 적합하다. 또한, In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자(전류 밀도 4.5 A/g)의 사이클 안정성 테스트 도중, 중간 5000 사이클 특정 시간 주기에서의 GCD 사이클 결과를 도 20에 나타내었다.
- [0114] 전극-전해질 경계 사이의 전하 이동 동역학, 및 전해질의 확산을 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 측정에 의해 검토하였다. 도 17(d)는 5000 GCD 사이클 전/후 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자의 전기화학 임피던스 스펙트럼을 나타낸다. 높은 주파수 영역에서, EIS 스펙트럼은 매우 작은 반원 형태를 보인 반면, 낮은 주파수 영역에서는 y-축에 거의 평행한 직선을 나타내었다. 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자의 전체 용액 저항(R_s) 및 전하 이동 저항(R_{ct}) 값은 각각 0.56 Ω 및 0.20 Ω (5000 GCD 사이클 전), 0.73 Ω 및 0.22 Ω (5000 GCD 사이클 후)으로 추출되었다. 반면, 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC 소자의 R_s 및 R_{ct} 값은 각각 3.06 Ω 및 0.48 Ω (5000 GCD 사이클 전), 3.66 Ω 및 0.53 Ω (5000 GCD 사이클 후)으로 나타났다. 대신에, EIS 플롯은 매우 작은 내부 및 이온 저항을 보여주었는바, 이는 높은 전해질 이온 수송 속도를 의미하는 것이다.
- [0115] 또한, 도 17(e)는 5000 GCD 사이클 전/후, 순수 In_2O_3 나노큐브 및 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자의 Bode 플롯을 나타낸다. 특성 주파수(f_o)는 완화 시간 τ_o 와 관계되는데($\tau_o = 1/f_o$), 이는 소자로부터 모든 에너지가 방전되는데 필요한 최소 시간을 의미한다. 5000 GCD 사이클 전/후, 순수 In_2O_3 나노큐브 기반 SSC 소자에서 얻어진 위상각은 주파수 6.02 Hz 및 7.97 Hz에 각각 -50.2° 및 -49.5° 였다. 한편, 5000 GCD 사이클 전/후, 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자에서 얻어진 위상각은 주파수 2.63 Hz 및 1.98 Hz에서 각각 -49.7° 및 -47.6° 였다. 이러한 결과는 3 mL s-S/IH가 낮은 저항의 구현에 조력하여, 전기 전도도를 향상시켜 소자의 용량적 거동을 개선함을 의미한다.
- [0116] 또한, 본 발명자는 3 mL s-S/IH를 이용해 제작된 3개의 SSC 소자를 직렬로 연결하여 청색 발광 다이오드(LED)의 점등을 시연하였다. 본 발명의 SSC는 CV 및 GCD 측정 결과에서 확인되듯이 엄청난 전기화학적 특성을 나타낸다. s-S/IH 기반 SSC 소자를 0 내지 10 V의 전위 창에서 충전한 결과(GCD에 의해 60초 동안 + 10 mA로 일정하게 인가), 도 17(f)에서 보듯이 SSC는 청색 LED를 성공적으로 점등시킬 수 있었다. 이를 통해 본 발명에 따라 제작된 3 mL s-S/IH 기반 SSC 소자가 실제로도 충분히 적용가능함이 입증되었다.
- [0118] **결과 검토**
- [0119] 본 발명에서는 In_2O_3 큐브 단일 상에 소량의 s-SWCNT를 첨가하여, 손쉽고 친환경적이며 효율적인 원-스텝 열수화 법으로 신규한 s-S/IH를 수득하고, 이를 이용해 뛰어난 성능의 슈퍼커패시터를 구현하였다.
- [0120] 금속형 SWCNT의 기여분을 배제한 채, 순수한 s-SWCNT만을 In_2O_3 에 첨가한 결과, 순수 In_2O_3 나노큐브 대비 높은 비-정전용량 및 뛰어난 사이클 안정성을 보여 SSC의 성능이 대폭 개선되었다.
- [0121] 5 mL 이내의 s-SWCNT 용액을 적용한 예 중에서, 3 mL s-S/IH가 최적의 조건으로 판명되었다. 이 경우 최소 격자 파라미터의 조건과 정량적으로 잘 매칭되었는바, 이는 s-SWCNT 첨가와 연관된 In_2O_3 결정학적 구조의 내부 변형에 기인한 것으로 여겨진다. 3 mL s-S/IH 기반 SSC는 넓은 작동 전위 창 범위에서 뛰어난 비-정전용량 및 놀라운 사이클 안정성을 보였고, 5000 GCD 사이클 후 그 초기 정전용량의 91.8%를 유지하였다. 또한, 이러한 SSC는 전력 밀도 1200 W/kg에서 36 Wh/kg의 높은 에너지 밀도를 제공하였다.
- [0122] 요컨대, 본 발명은 미량의 s-SWCNT 첨가의 영향을 최초로 해명함과 더불어, 다양한 에너지 변환 및 저장 장치 산업에 소중하게 적용될 수 있는 다른 새로운 나노구조 전극 물질의 개발에도 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

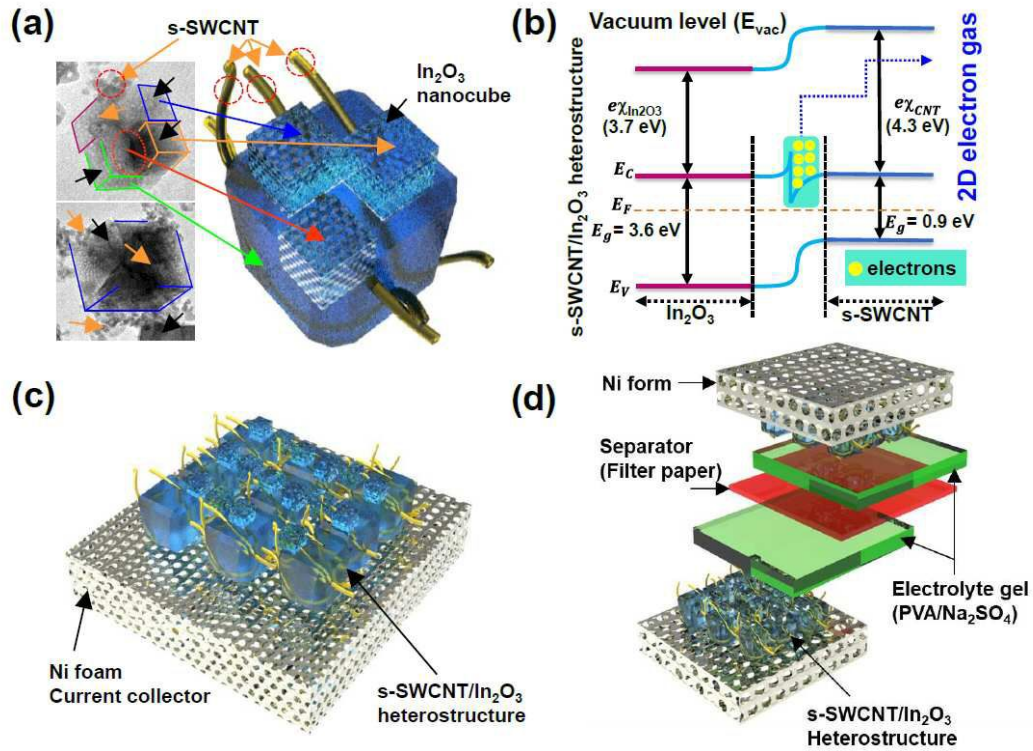
산업상 이용가능성

- [0124] 본 발명에 따른 s-S/IH 기반의 고-성능 슈퍼커패시터는 풍차와 같이 풍력에너지를 전기에너지로 전환할 때 활용

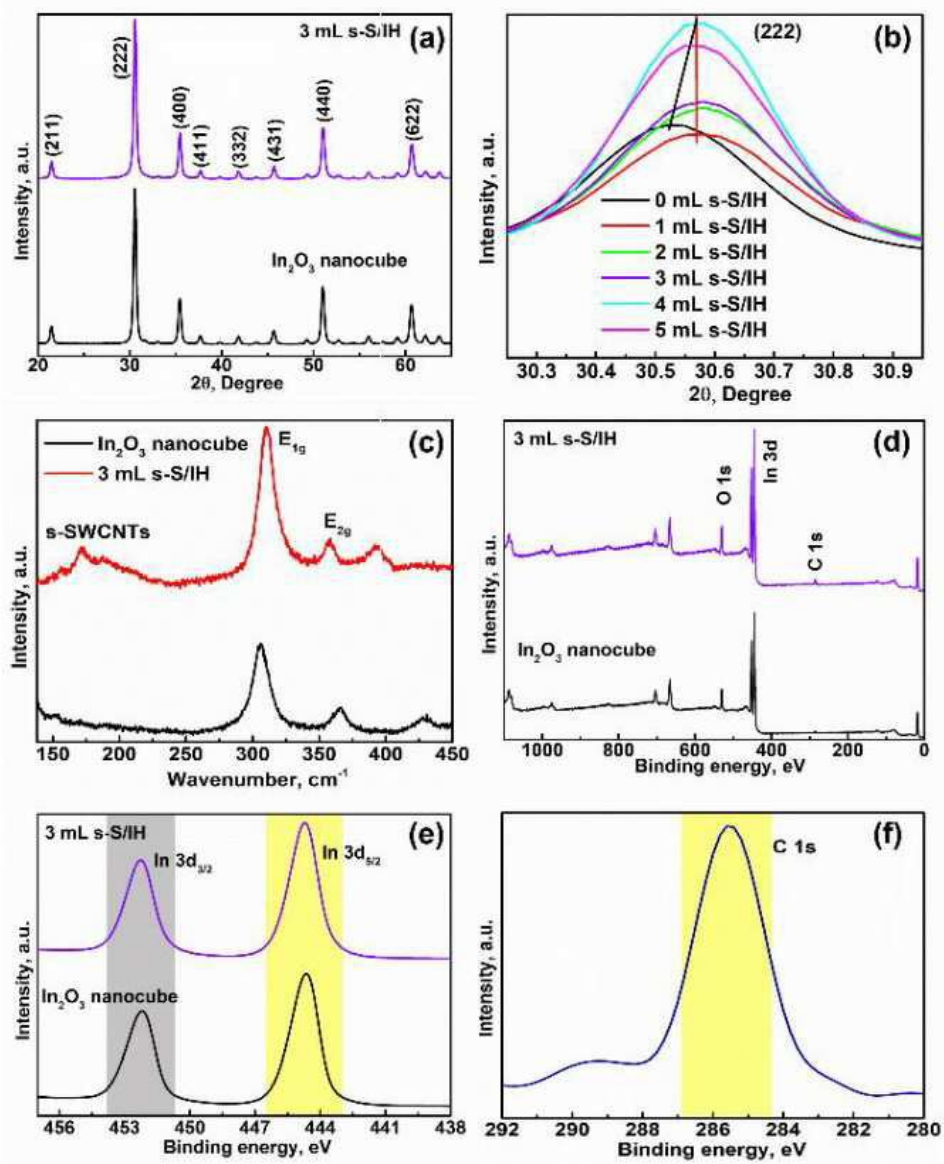
되는 응용처에서, 외부의 돌풍에 의한 시스템의 보호 용도로, 전기자동차 및 굴착기 등 순간적으로 큰 전력을 필요로 하는 시스템에서 특히 유용하게 적용될 수 있다.

도면

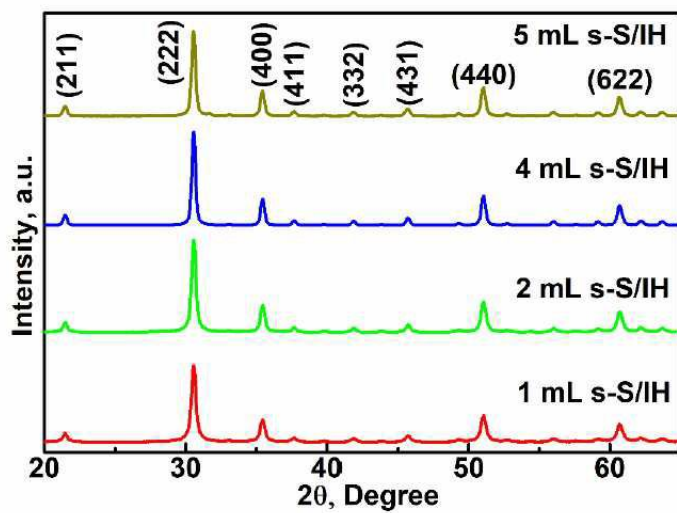
도면1



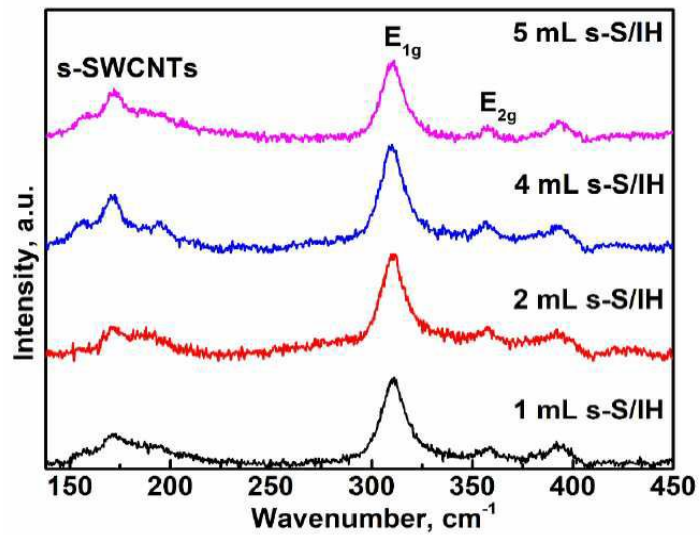
도면2



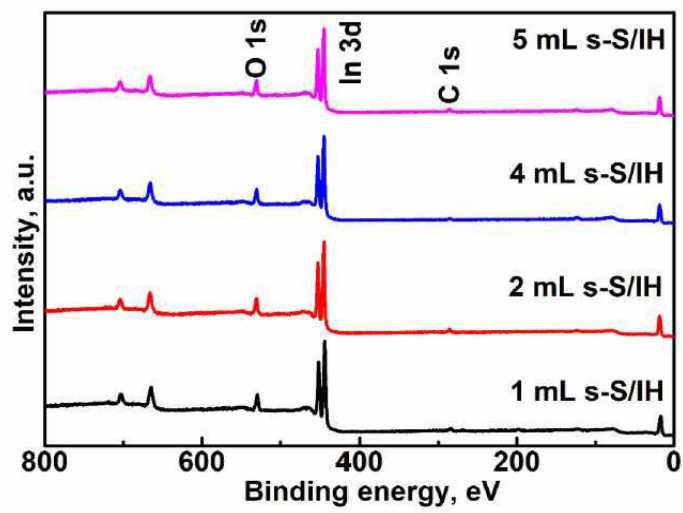
도면3



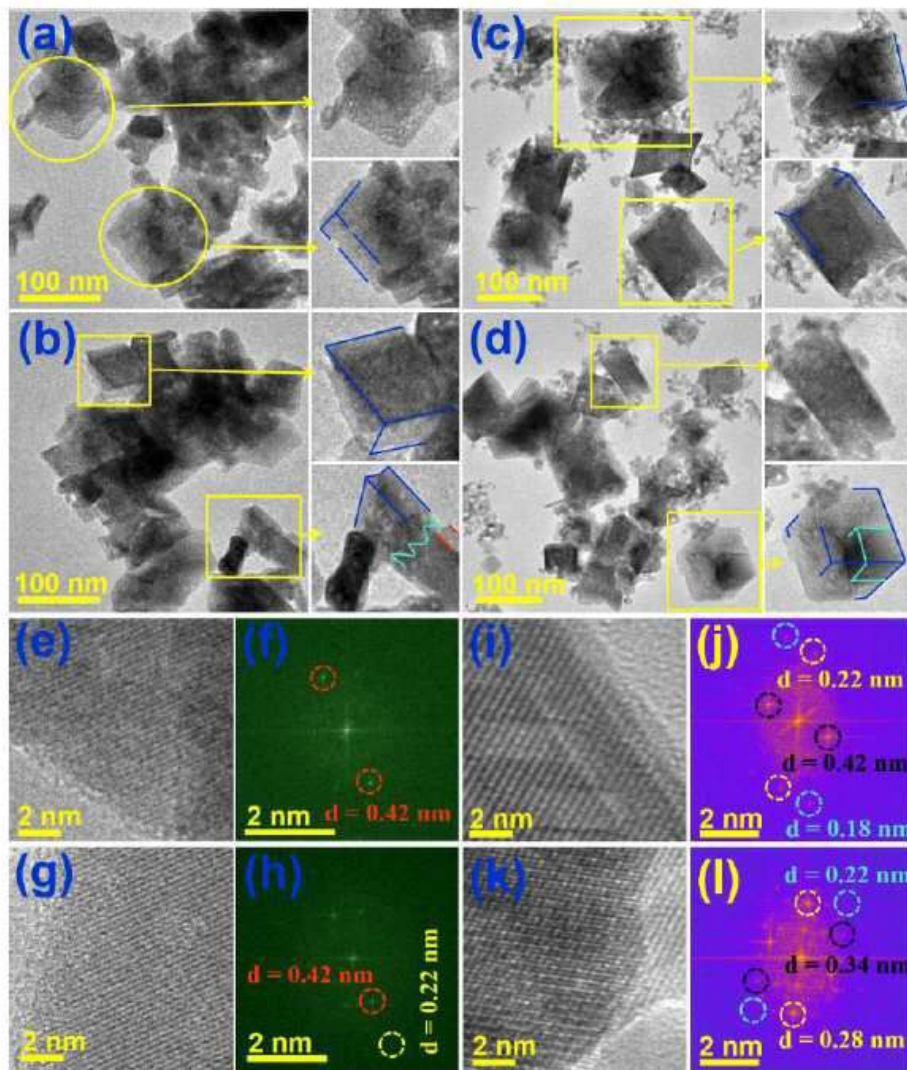
도면4



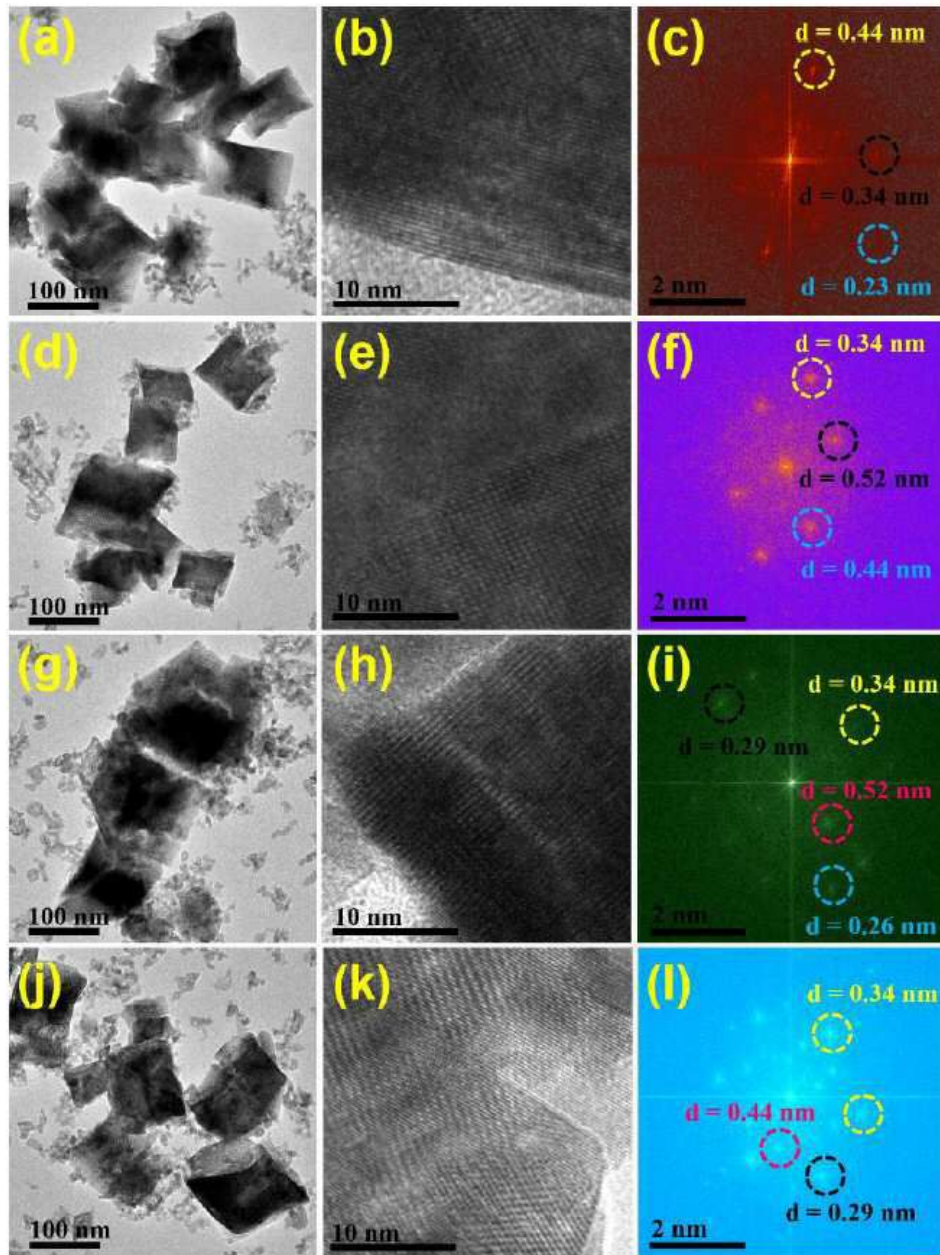
도면5



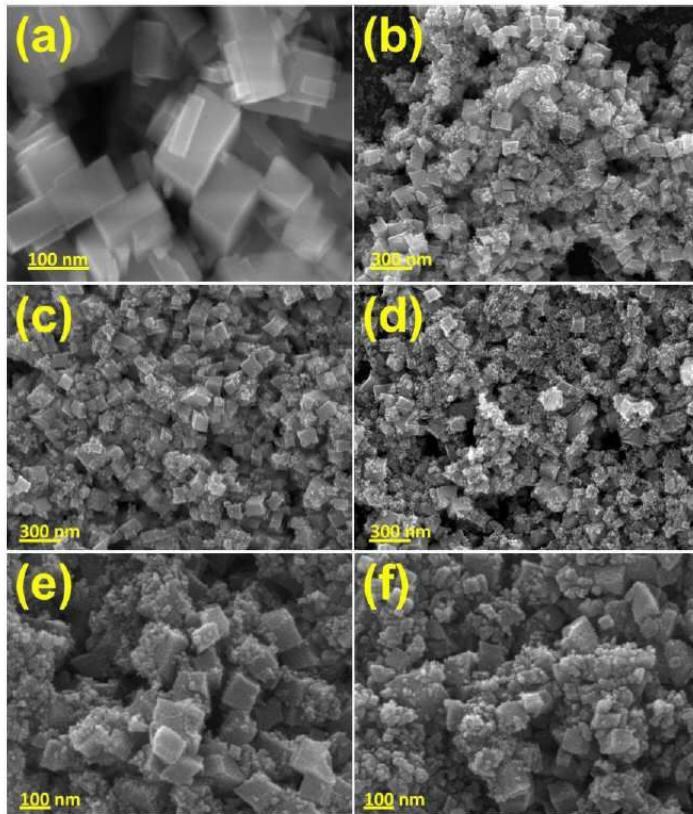
도면6



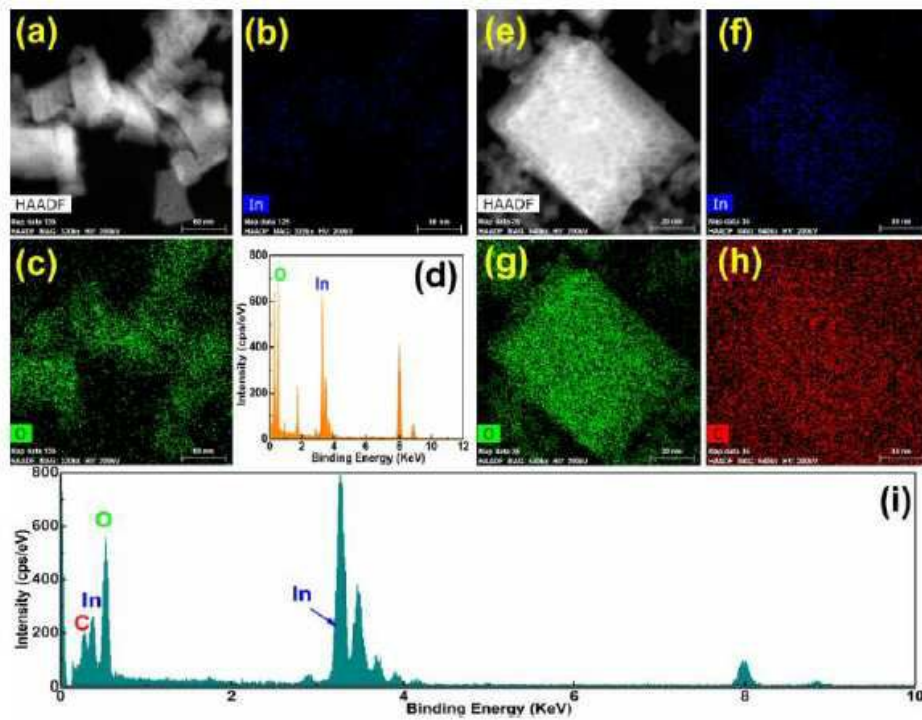
도면7



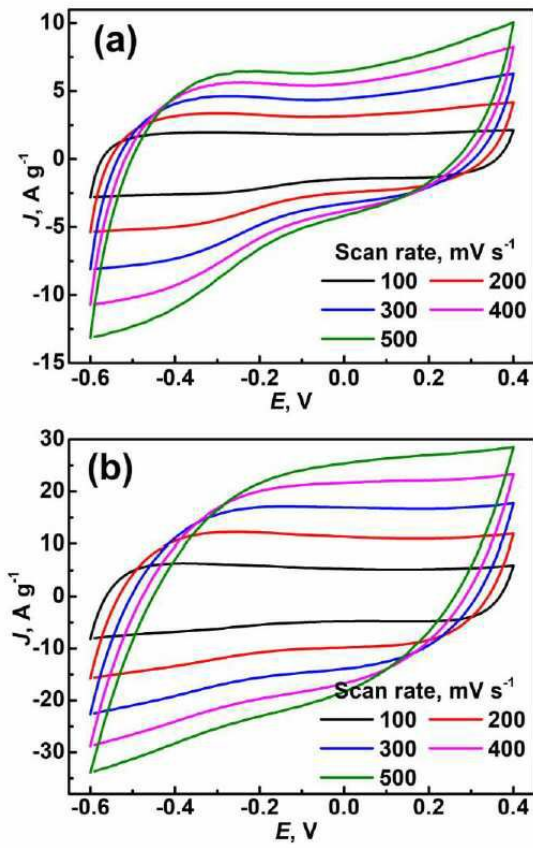
도면8



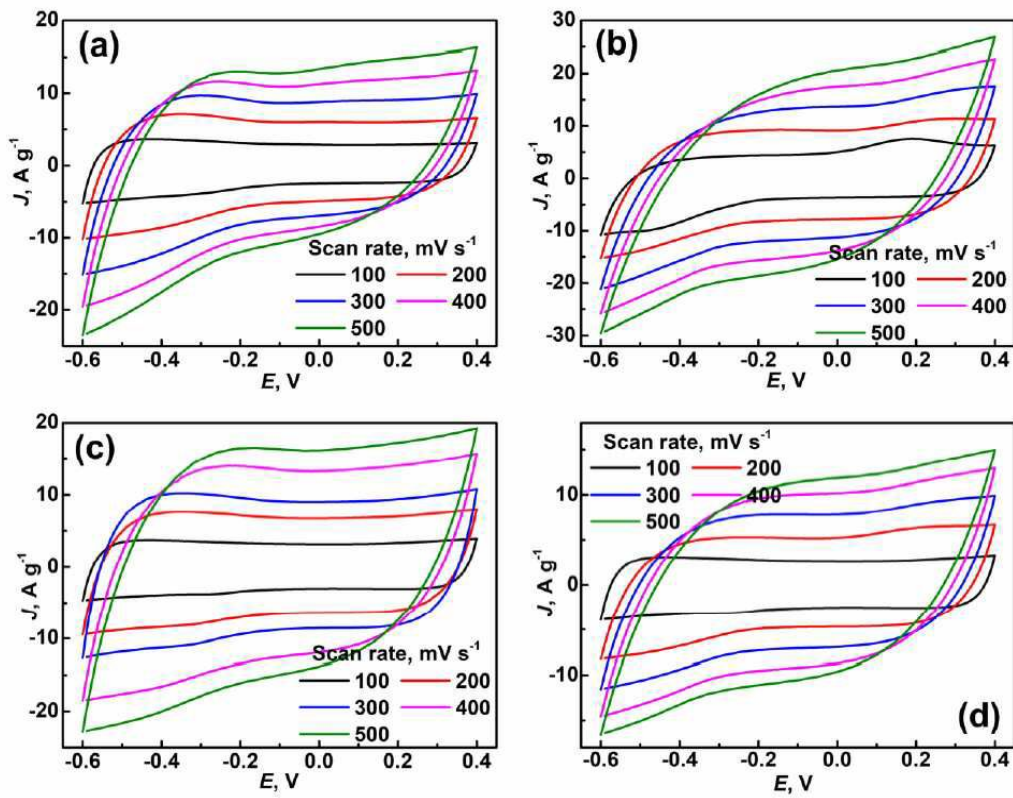
도면9



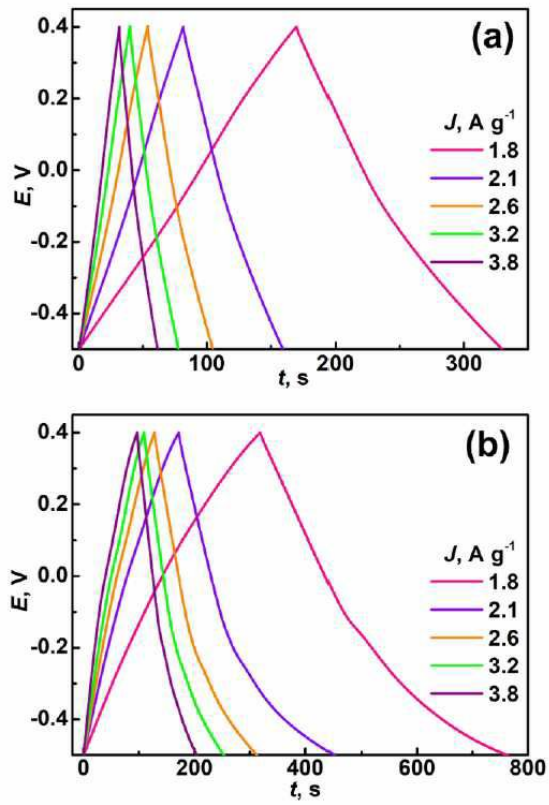
도면10



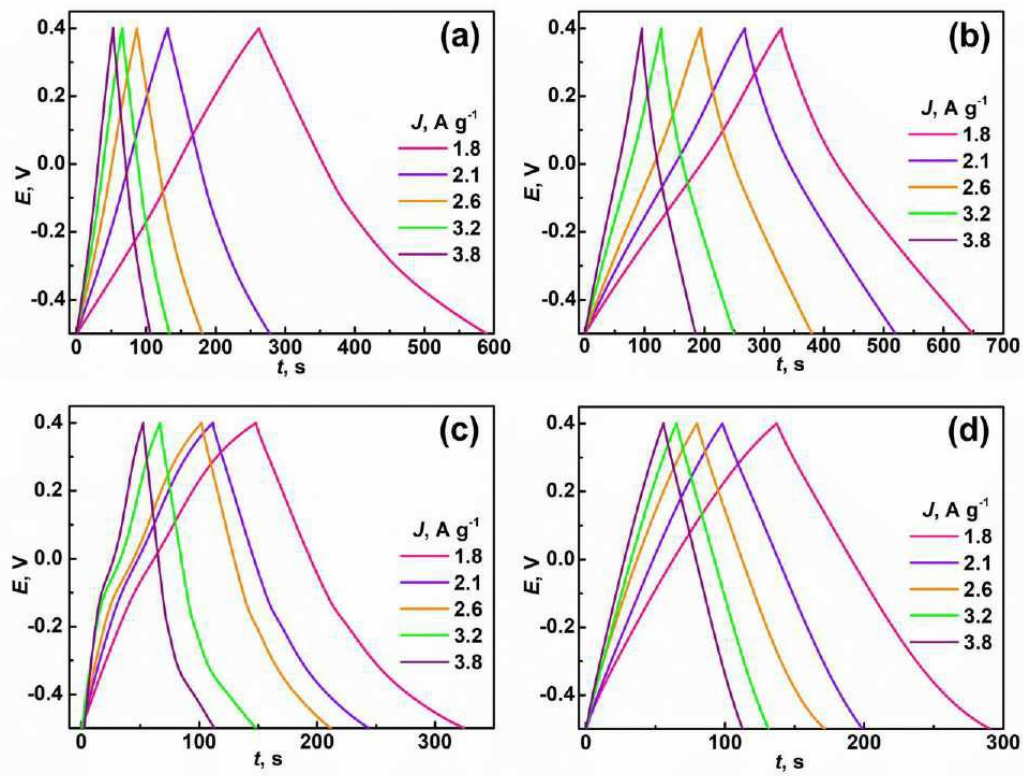
도면11



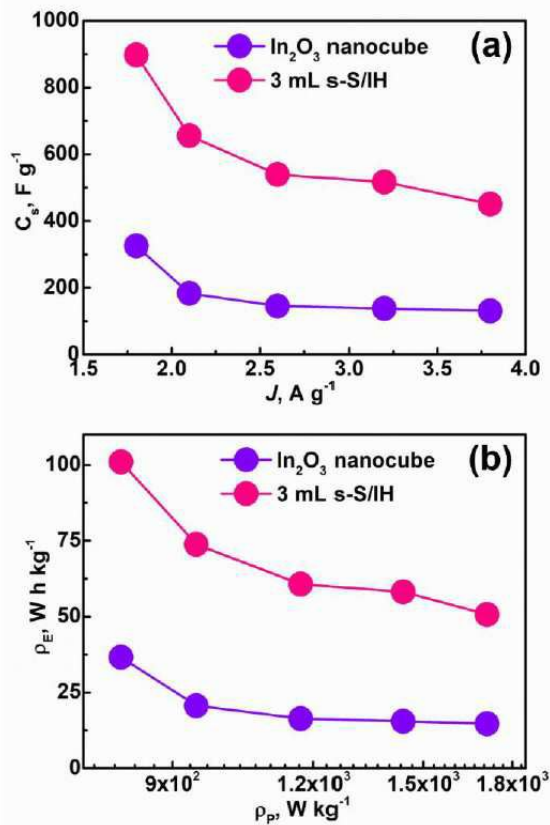
도면12



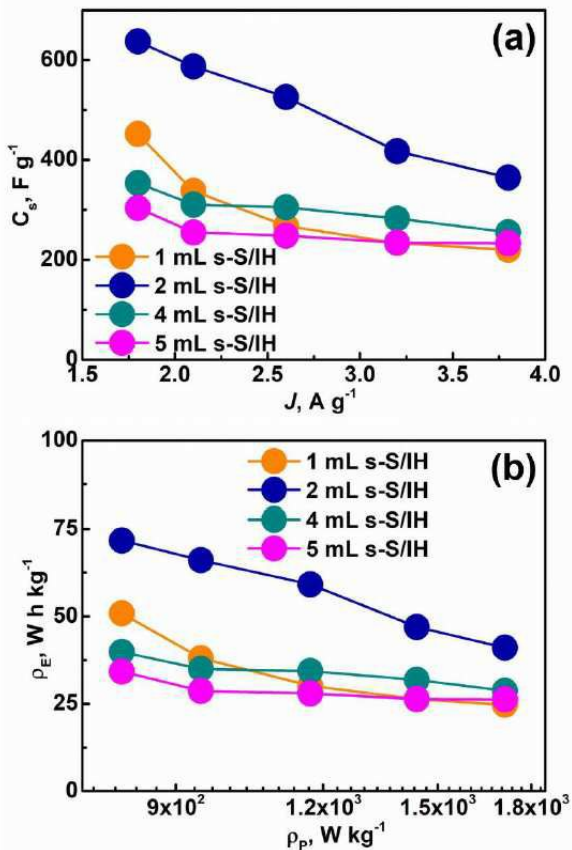
도면13



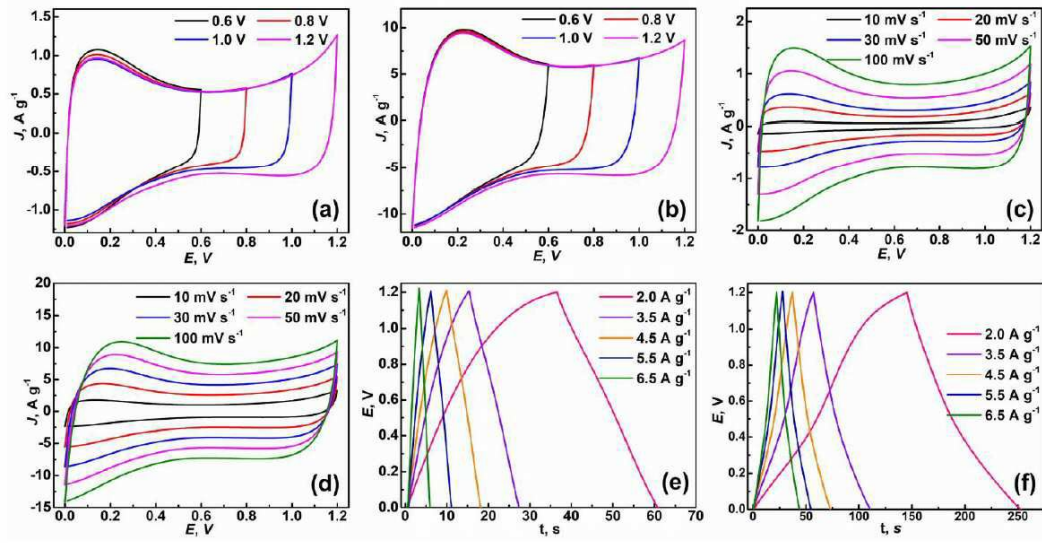
도면14



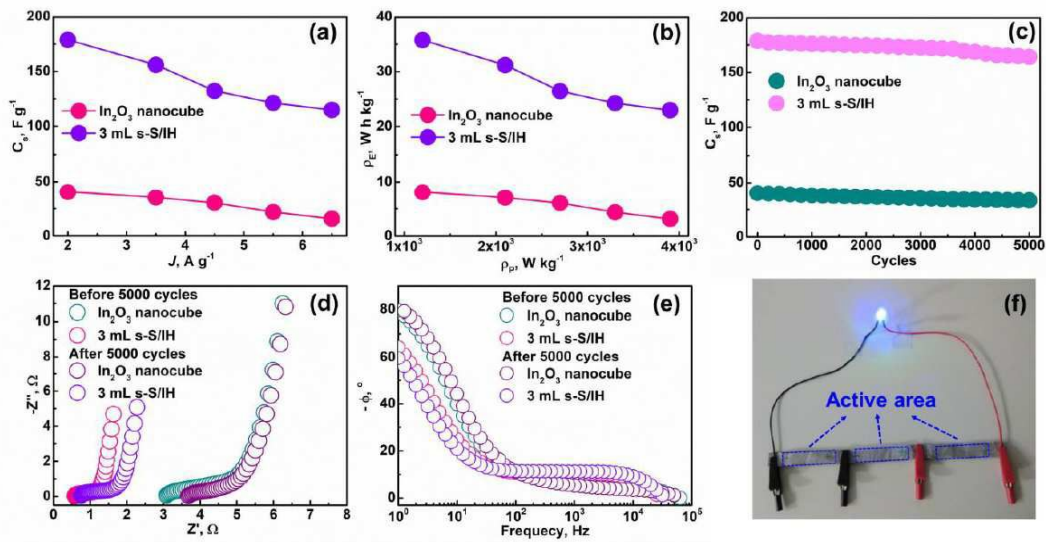
도면15



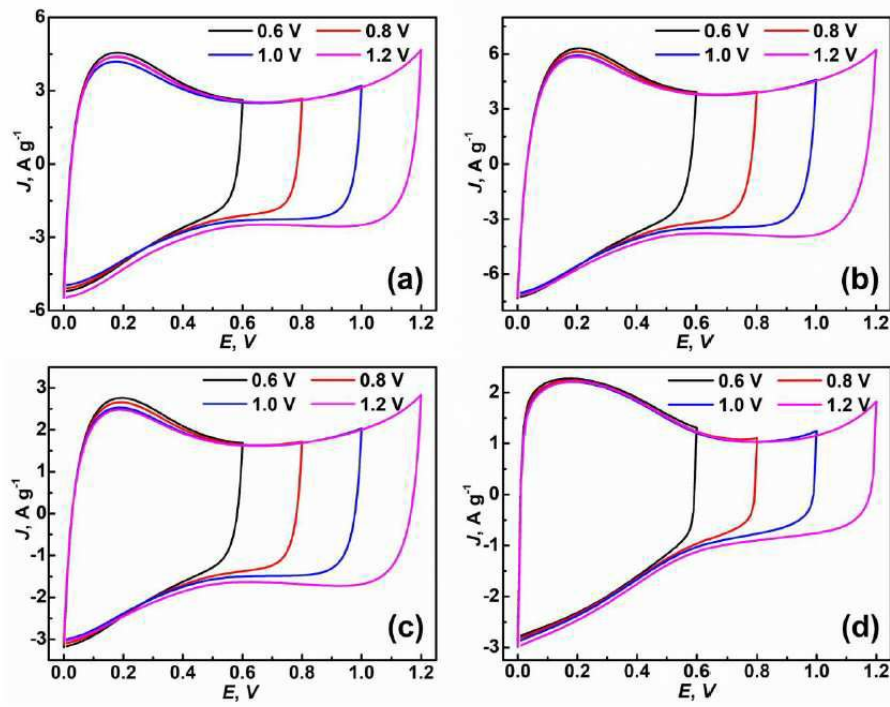
도면16



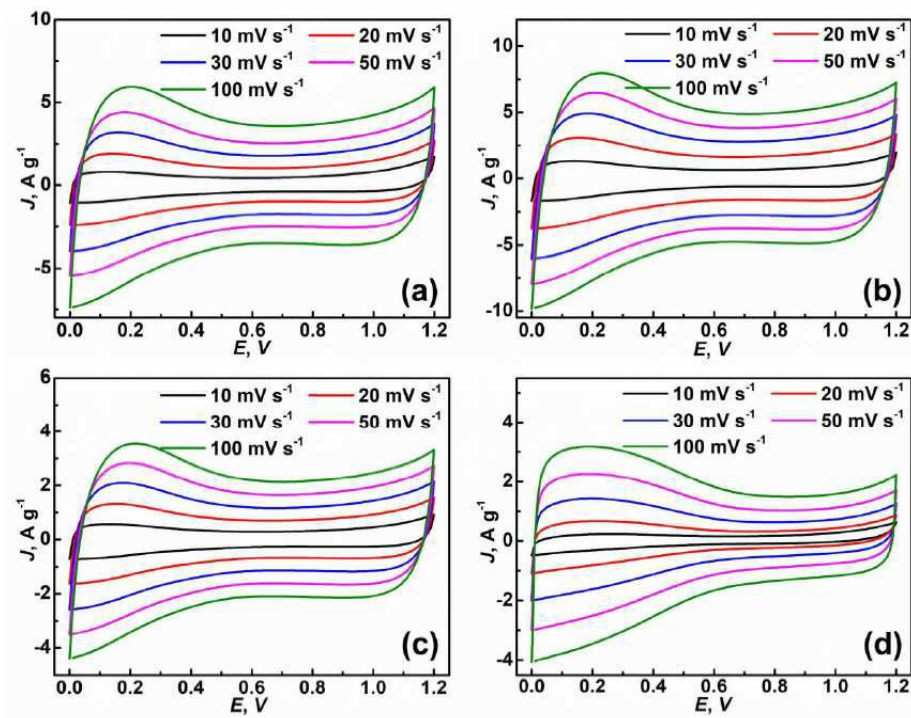
도면17



도면18



도면19



도면20

