



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월18일

(11) 등록번호 10-2422088

(24) 등록일자 2022년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/26 (2013.01) H01G 11/48 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/26 (2021.01)

H01G 11/48 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0175054

(22) 출원일자 2020년12월15일

심사청구일자 2020년12월15일

(65) 공개번호 10-2022-0085191

(43) 공개일자 2022년06월22일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200139389 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 212, 718동 304호(목동, 목동신시가지아파트7단지)

이창수

서울특별시 서대문구 성산로16길 5, 201호(연희동)

김나운

서울특별시 동작구 사당로8길 71, 201호(사당동, 그린휴)

(74) 대리인

특허법인추현

전체 청구항 수 : 총 20 항

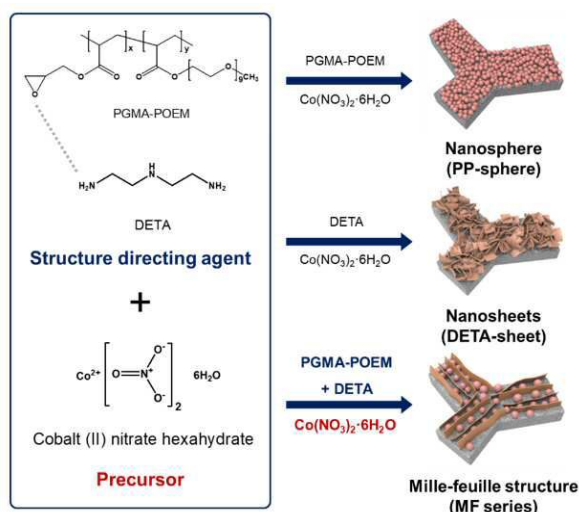
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 밀폐유 모양 다중구조체, 이의 제조방법, 상기 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극

(57) 요약

본 발명은 밀폐유 모양 다중구조체, 이의 제조방법, 상기 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 황화물 촉매가 가교 결합되어 밀폐유 모양의 다중구조체를 형성함으로써 높은 기공도와 표면적을 가져 전해질과 서로 산화-환원(redox) 반응이 우수하며, 이를 슈퍼커패시터용 전극에 적용 시 에너지밀도 및 충방전 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 나노시트가 연결된 구조를 형성하여 높은 전도성과 낮은 저항을 가지며, 크리티컬한 갈라짐이나 과성장(overgrowth) 없이 전반적으로 잘 성장되어 빠른 충방전이 가능하고, 이온 및 전하의 쌓임 현상을 방지할 수 있으며, 우수한 전기화학적 성능을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/84 (2021.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200108834 A

High-performance ultrathin mixed-matrix membranes based on an adhesive PGMA-co-POEM comb-like copolymer for CO₂

KR1020170040008 A

WO2013150939 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315007
과제번호	2017R1D1A1B06028030
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업
연구과제명	물질이동과 전기전달의 대비논법을 통한 가속화된 이중상 멤브레인 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105756
과제번호	2018M3A7B4071535
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	직접인쇄 가능한 고에너지/고출력 전고체 슈퍼커패시터의 전극 및 전해질 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.02.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 형성된 다중구조체(heterostructure);를 포함하고,

상기 다중구조체는 일정 간격 이격되어 있는 둘 이상의 나노시트 사이에 하나 이상의 다공성 나노구가 결합된 밀폐유(Mille feuille) 모양으로 이루어지고,

상기 나노시트는 제1 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체; 제1 고분자 구조유도체; 및 제1 금속 황화물 촉매;를 포함하고,

상기 다공성 나노구는 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체; 제2 고분자 구조유도체; 및 제2 금속 황화물 촉매;를 포함하고,

상기 다공성 지지체는 니켈, 철, 알루미늄, 구리 및 스테인리스 스틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 폼 또는 금속 메쉬인 것인 밀폐유 모양 다중구조체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노시트는 제1 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체의 에폭시기에 제1 고분자 구조유도체의 아민기가 가교 결합되어 형성된 그물구조; 및 상기 그물구조 사이에 결합된 제1 금속 황화물 촉매;를 포함하는 것인 밀폐유 모양 다중구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 나노구는 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체 및 제2 금속 황화물 촉매를 포함하는 코어부; 및

상기 코어부를 둘러싸여 형성되고, 상기 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체의 에폭시기에 제2 고분자 유도체의 아민기가 가교 결합된 쉘부;를 포함하는 것인 밀폐유 모양 다중구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

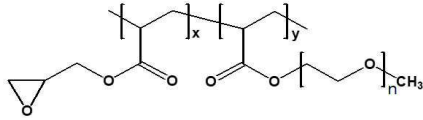
상기 다공성 나노구는 평균 입경이 50 내지 500 nm인 것인 밀폐유 모양 다중구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체는 서로 동일하고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 밀폐유 모양 다중구조체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 1 내지 30이고, y는 5 내지 150이며, x:y는 1:1 내지 1:20이고, n은 1 내지 50의 정수이다.)

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 고분자 구조유도체는 서로 동일하고, 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA), 폴리비닐 알코올(Polyvinylalcohol, PVA) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 밀폐유 모양 다중구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 금속 황화물 촉매는 서로 동일하고, 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 철(Fe) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 황화물인 것인 밀폐유 모양 다중구조체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다중구조체는 제1 및 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 제1 및 제2 고분자 구조유도체, 및 제1 및 제2 금속 황화물 촉매가 1: 0.01 내지 0.5: 2 내지 6 중량비로 혼합된 것인 밀폐유 모양 다중구조체.

청구항 10

제1항, 제3항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항의 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 11

제10항의 전극을 포함하는 슈퍼커패시터.

청구항 12

에폭시계 고분자, 에틸렌글리콜계 고분자 및 개시제를 투입하고, 중합하여 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체를 제조하는 단계;

용매에 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속

촉매전구체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물에 다공성 지지체를 투입하고, 가교 결합시켜 상기 다공성 지지체 상에 형성되며 둘 이상의 나노시트 사이에 하나 이상의 다공성 나노구가 결합된 밀폐유 모양의 다중구조체를 제조하는 단계; 및

상기 다중구조체에 황 전구체를 투입하고, 불활성 가스 하에 어닐링(annealing)하여 상기 다중구조체 내 금속 촉매전구체를 금속 황화물 촉매로 변환시키는 단계;

를 포함하고,

상기 다공성 지지체는 니켈, 철, 알루미늄, 구리 및 스테인리스 스틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 폼 또는 금속 메쉬인 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 용매는 에탄올, 물, 메탄올, 이소프로판올 및 부탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 고분자 구조유도체는 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA), 폴리비닐알코올(Polyvinylalcohol, PVA) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 금속 촉매전구체는 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 철(Fe) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 촉매전구체인 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 금속 촉매전구체는 코발트 촉매전구체이고,

상기 코발트 촉매전구체는 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화코발트(CoCl_2) 및 아세트산코발트($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 혼합물을 제조하는 단계는 용매에 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 황화물 촉매를 1: 0.01 내지 0.5: 2 내지 6 중량비로 혼합하는 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 밀폐유 모양의 다중구조체를 제조하는 단계는 수열합성법 또는 인시츄(in situ)법에 의해 가교 결합시키는 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 불활성 가스는 질소, 아르곤, 헬륨, 크립톤 및 제논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 다중구조체 내 금속 촉매전구체를 금속 황화물 촉매로 변환시키는 단계에서 어닐링은 250 내지 500 °C에서 30분 내지 4시간 동안 수행하는 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

청구항 21

제12항에 있어서,

상기 용매는 에탄올 및 물의 혼합물이고,

상기 고분자 구조유도체는 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA)이고,

상기 금속 촉매전구체는 코발트 촉매전구체이고,

상기 코발트 촉매전구체는 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이고,

상기 다공성 지지체는 니켈 폼이고,

상기 혼합물을 제조하는 단계는 용매에 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 황화물 촉매를 1: 0.1 내지 0.2: 4 중량비로 혼합하는 것이고,

상기 밀폐유 모양의 다중구조체를 제조하는 단계는 인시츄(in situ)법에 의해 가교 결합시키는 것이고,

상기 다공성 나노구는 평균 입경이 100 내지 200 nm이고,

상기 불활성 가스는 아르곤이고,

상기 다중구조체 내 금속 촉매전구체를 금속 황화물 촉매로 변환시키는 단계에서 어닐링은 320 내지 380 °C에서 1.8 내지 2.3 시간 동안 수행하는 것인 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 밀폐유 모양 다중구조체, 이의 제조방법, 상기 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 차세대 에너지 생산 및 저장에 관한 관심이 증대되면서 고성능, 고밀도의 에너지 저장장치가 활발하게 개발되고 있다. 특히 코발트, 니켈 등의 전이금속을 활용한 연구가 활발하게 이루어지면서 전기차 등 다양한 분야로의 적

용이 관심을 받기 시작했다. 이 관점에서 고성능의 슈퍼커패시터 저장장치의 전극 개발은 차세대 산업에 매우 중요한 기술로 대두되고 있다.

[0003] 슈퍼커패시터는 빠른 충방전 시간과 적절한 에너지 밀도를 그 특징으로 하며 주로 전극 물질로는 코발트, 니켈, 철 등 다양한 전이금속을 이용한 산화물 또는 황화물 복합체를 활용하고 있다. 이러한 물질들을 다양한 구조로 합성하는 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

[0004] 다양한 구조체를 합성하기 위해서 구조 유도체들(structure directing agents, SDAs)이 널리 사용되고 있는데, 그 구조들은 대부분 단일 구조인 경우가 매우 높다. 예를 들어 구조 유도체들을 사용할 경우 나노로드(nanorod), 나노시트(nanosheet) 또는 나노니들(nanoneedle) 구조가 합성되지만, 여러 구조가 한 번에 합성되지는 못하였다. 또한 기존의 구조체 합성은 구조 유도체들을 혼합하되, 단일단계(one-step)가 아닌 다단계(multi-step)로 이루어져 공정이 복잡하고 제조비용이 많이 드는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 슈퍼커패시터 저장장치의 전극에 적용 가능하며, 단일공정으로도 여러 구조를 포함한 구조체의 합성에 대한 연구 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2122386호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 황화물 촉매가 가교 결합되어 밀폐유 모양을 형성함으로써 높은 기공도와 표면적을 가져 전해질과 산화 환원반응이 우수한 밀폐유 모양 다중구조체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 충방전 성능 및 에너지 밀도가 현저하게 향상된 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 형성된 다중구조체(heterostructure);를 포함하고, 상기 다중구조체는 일정 간격 이격되어 있는 둘 이상의 나노시트 사이에 하나 이상의 다공성 나노구가 결합된 밀폐유(Mille feuille) 모양으로 이루어지고, 상기 나노시트는 제1 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체; 제1 고분자 구조유도체; 및 제1 금속 황화물 촉매;를 포함하고, 상기 다공성 나노구는 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체; 제2 고분자 구조유도체; 및 제2 금속 황화물 촉매;를 포함하는 밀폐유 모양 다중구조체를 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 상기 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 에폭시계 고분자, 에틸렌글리콜계 고분자 및 개시제를 투입하고, 중합하여 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체를 제조하는 단계; 용매에 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 촉매전구체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물에 다공성 지지체를 투입하고, 가교 결합시켜 상기 다공성 지지체 상에 형성되며 둘 이상의 나노시트 사이에 하나 이상의 다공성 나노구가 결합된 밀폐유 모양의 다중구조체를 제조하는 단계; 및 상기 다중구조체에 황 전구체를 투입하고, 불활성 가스 하에 어닐링(annealing)하여 상기 다중구조체 내 금속 촉매전구체를 금속 황화물 촉매로 변환시키는 단계;를 포함하는 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 밀폐유 모양 다중구조체는 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 황화물 촉매가 가교 결합되어 밀폐유 모양을 형성함으로써 높은 기공도와 표면적을 가져 전해질과 서로 산화-환원(redox) 반응이 우수하며, 이를 슈퍼커패시터용 전극에 적용 시 에너지 밀도 및 충방전 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0016] 또한 본 발명에 따른 밀폐유 모양 다중구조체는 나노시트가 연결된 구조를 형성하여 높은 전도성과 낮은 저항을 가지며, 크리티컬한 갈라짐이나 과성장(overgrowth) 없이 전반적으로 잘 성장되어 빠른 충방전이 가능하고, 이온 및 전하의 쌓임 현상을 방지할 수 있으며, 우수한 전기화학적 성능을 가질 수 있다.
- [0017] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1(MF2) 및 비교예 1 및 2에서 제조된 밀폐유 모양의 다중구조체를 합성하는 과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 PGMA-POEM(a, b), 본 발명의 비교예 1(c, d) 및 실시예 1(MF2-S)(e, f)에서 제조된 구조체의 TEM 사진이다.
- 도 3은 밀폐유(MF) 구조의 성장 메커니즘에 관한 모식도(a)와 본 발명의 실시예 1에서 제조된 MF1(b, c), MF2(d, e), MF3(f, g) 다중구조체의 FE-SEM 사진, 밀폐유 케이크 사진(h), DETA, PGMA-POEM, MF1, MF2, MF3의 FT-IR 그래프(i)와 MF1, MF2, MF3의 XRD 그래프(j)를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 비교예 1(PP-sphere)(a, b)과 비교예 2(DETA-sheet)(c, d)에서 제조된 구조체의 FE-SEM 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 비교예 2(DETA-sheet), 비교예 1(PP-sphere) 및 실시예 1(MF1, MF2, MF3)의 단면 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 황화 과정을 거친 MF1-S(a, b), MF2-S(c, d), MF3-S(e, f) 다중구조체의 FE-SEM 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 MF2-S 다중구조체의 나노구의 TEM 사진(a, b), EDS 맵핑 사진(c)와 나노시트의 TEM 사진(d, e), EDS 맵핑 사진(f) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 MF1-S, MF2-S, MF3-S의 XRD 그래프(a) 및 MF2-S의 XPS 그래프인 survey(b), Co 2p(c), Ni 2p(d), S 2p(e), O 1s(f) 영역(region)을 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 MF1-S, MF2-S, MF3-S 다중구조체와 비교예 1, 2에서 제조된 구조체의 CV(cyclic voltammetry) 그래프(a), 스캔 속도(scan rate)에 따른 MF2-S 전극의 CV 그래프(b), GCD(Galvanostatic charge-discharge) 그래프(c), 전류밀도에 따른 MF2-S의 GCD 그래프(d), MF2-S의 정전용량 유지(capacitance retention) 그래프(e) 및 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)(f) 결과를 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 MF2-S 다중구조체와 활성탄(AC, activated carbon)를 이용하여 제조된 MF2-S/AC 비대칭 슈퍼커패시터의 모식도(a), 스캔속도(scan rate)에 따른 CV 그래프(b), 전압 윈도우(voltage window)에 따른 CV 그래프(c), 전류밀도에 따른 GCD 그래프(d), 굽힘 각도(bending angle)에 따른 CV 그래프(e), 50 A/g에서 측정한 사이클 안정성 테스트(f), 에너지(energy), 전력밀도(power density) 기반의 라곤 플롯(Ragone plot) 그래프(g) 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0020] 본 발명은 밀폐유 모양 다중구조체, 이의 제조방법, 상기 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것이다.
- [0021] 구체적으로 본 발명은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 형성된 다중구조체(heterostructure);를 포함하고, 상기 다중구조체는 일정 간격 이격되어 있는 둘 이상의 나노시트 사이에 하나 이상의 다공성 나노구가

결합된 밀피유(Mille feuille) 모양으로 이루어지고, 상기 나노시트는 제1 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체; 제1 고분자 구조유도체; 및 제1 금속 황화물 촉매;를 포함하고, 상기 다공성 나노구는 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체; 제2 고분자 구조유도체; 및 제2 금속 황화물 촉매;를 포함하는 밀피유 모양 다중구조체를 제공한다.

[0022] 상기 다공성 지지체는 니켈, 철, 알루미늄, 구리 및 스테인리스 스틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 폼 또는 금속 메쉬일 수 있고, 바람직하게는 니켈, 철 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 폼일 수 있고, 가장 바람직하게는 니켈 폼일 수 있다.

[0023] 상기 다중구조체는 일정간격 이격되어 있는 둘 이상의 나노시트 사이에 하나 이상의 다공성 나노구가 결합된 밀피유(Mille feuille) 모양으로 이루어진 것일 수 있다.

[0024] 상기 밀피유 모양의 가장 큰 장점은 연결되어 있는 나노시트를 형성함과 동시에 우수한 다공성 나노구가 형성됨으로써 높은 기공도와 표면적을 가져 전해질과 서로 산화-환원(redox) 반응이 우수하다. 또한 여기에 금속 황화물 촉매를 더 포함함으로써 이를 슈퍼커패시터용 전극에 적용 시 전극의 충방전 성능 및 에너지 밀도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0025] 아울러, 상기 다중구조체는 나노시트가 연결된 구조를 형성하여 높은 전도성과 낮은 저항을 가지며, 크리티컬한 갈라짐이나 과성장(overgrowth) 없이 전반적으로 잘 성장되어 에너지 저장장치인 슈퍼커패시터용 전극으로 적용 가능한 이점이 있다. 특히 슈퍼커패시터는 배터리나 다른 에너지 저장 장치와는 달리 빠른 충방전이 가장 중요한 특징을 갖는데 본 발명의 다중구조체는 매우 빠른 충방전 시간, 즉 높은 파워 밀도를 가질 수 있다. 이 밖에도 상기 다중구조체를 슈퍼커패시터용 전극으로 적용 시 전극 자체의 전도도를 높이면 저항이 감소하여 이온 및 전하의 쌓임 현상을 방지할 수 있으며, 같은 중량 대비 높은 전기화학적 성능을 보여 전극 부피를 줄일 수 있다.

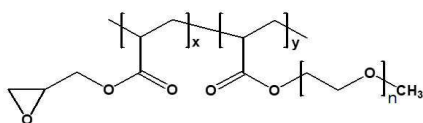
[0026] 상기 나노시트는 제1 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체의 에폭시기에 제1 고분자 구조유도체의 아민기가 가교 결합되어 형성된 그물구조; 및 상기 그물구조 사이에 결합된 제1 금속 황화물 촉매;를 포함할 수 있다. 상기 나노시트는 하나 이상의 다공성 나노구가 결합될 수 있도록 일정간격으로 이격된 구조로 형성될 수 있다. 다만, 상기 제1 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체에 제1 금속 황화물 촉매만 포함할 경우 나노시트 형태가 아닌 나노구 형태만 단독 형성될 수 있다.

[0027] 상기 다공성 나노구는 미세상분리에 의해 코어부 및 셸부를 포함한 나노구가 형성된 것일 수 있다. 구체적으로 상기 다공성 나노구는 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체 및 제2 금속 황화물 촉매를 포함하는 코어부; 및 상기 코어부를 둘러싸여 형성되고, 상기 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체의 에폭시기에 제2 고분자 유도체의 아민기가 가교 결합된 셸부;를 포함할 수 있다. 다만, 상기 제2 고분자 유도체에 상기 제2 금속 황화물 촉매만 포함할 경우 다공성 나노구 형태가 아닌 나노시트 형태만 단독 형성될 수 있다. 상기 셸부는 표면에 황화 공정을 통해 상기 제2 금속 황화물 촉매가 추가로 결합될 수 있다.

[0028] 상기 다공성 나노구는 평균 입경이 50 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 300 nm, 더욱 바람직하게는 100 내지 300 nm, 가장 바람직하게는 100 내지 200 nm일 수 있다. 이때, 상기 다공성 나노구의 평균 입경이 10 nm 미만이면 기공이 없을 수 있고, 반대로 100 nm 초과이면 기공의 크기가 변할 수 있다.

[0029] 상기 제1 및 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체(poly(glycidyl methacrylate)-polyoxyethylene Methacrylate, PGMA-POEM)는 서로 동일하고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0030] [화학식 1]



[0031] (상기 화학식 1에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 1 내지 30이고, y는 5 내지 150이며, x:y는 1:1 내지 1:20이고, n은 1 내지 50의 정수이다.)

[0033] 바람직하게는 상기 x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 10 내지 20이고, y는 20 내지 100이며, x:y는 1:2

내지 1:9이고, n은 3 내지 15의 정수이다.

- [0034] 상기 제1 및 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체는 자유 라디칼 중합을 통해 에폭시기와 에틸렌글리콜기를 동시에 포함할 수 있으며, 특히 에탄올과 물에 대하여 용해도가 매우 우수하다.
- [0035] 상기 제1 및 제2 고분자 구조유도체는 서로 동일하고, 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA), 폴리비닐알코올(Polyvinylalcohol, PVA) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 디에틸렌트리아민일 수 있다. 일반적으로 고분자 구조유도체들(structure directing agents, SDAs)은 대부분 단일 구조를 형성하는 경우가 매우 높으며, 여러 구조가 한번에 합성되는 경우가 드물다. 본 발명에서는 상기 PGMA-POEM 공중합체의 에폭시기에 상기 제1 및 제2 고분자 구조유도체의 아민기를 가교 결합시킴으로써 단일 공정에 의해 나노시트 및 다공성 나노구가 동시에 형성될 수 있다.
- [0036] 상기 제1 및 제2 금속 황화물 촉매는 서로 동일하고, 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 철(Fe) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 황화물일 수 있다. 바람직하게는 코발트(Co), 몰리브덴(Mo) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 황화물일 수 있고, 가장 바람직하게는 코발트 황화물 촉매일 수 있다.
- [0037] 상기 다중구조체는 제1 및 제2 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 제1 및 제2 고분자 구조유도체, 및 제1 및 제2 금속 황화물 촉매가 1: 0.01 내지 0.5: 2 내지 6 중량비, 바람직하게는 1: 0.05 내지 0.4: 4 중량비, 더욱 바람직하게는 1: 0.08 내지 0.3: 4 중량비, 가장 바람직하게는 1: 0.1 내지 0.2: 4 중량비로 혼합된 것일 수 있다.
- [0038] 이때, 상기 제1 및 제2 고분자 구조유도체의 함량이 0.01 중량비 미만이면 나노시트 구조가 거의 형성되지 않고, 다공성 나노구만 많이 생성되어 밀폐유 모양을 갖는 다중구조체가 제대로 형성되지 않을 수 있다. 반대로 0.5 중량비 초과이면 매우 높은 가교결합으로 인해 미세상분리가 일어나지 않아 다공성 나노구가 거의 형성되지 않고, 심하게 연결된 나노시트만 형성될 수 있다. 특히, 상기 다중구조체는 특별한 후처리 또는 전처리 과정 없이 단순히 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체 및 고분자 구조유도체의 혼합비율을 조절만으로도 나노시트 및 다공성 나노구의 성장구조를 조절할 수 있다.
- [0039] 한편, 본 발명은 상기 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.
- [0040] 또한, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [0041] 또한, 본 발명은 에폭시계 고분자, 에틸렌글리콜계 고분자 및 개시제를 투입하고, 중합하여 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체를 제조하는 단계; 용매에 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 촉매전구체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물에 다공성 지지체를 투입하고, 가교 결합시켜 상기 다공성 지지체 상에 형성되며 둘 이상의 나노시트 사이에 하나 이상의 다공성 나노구가 결합된 밀폐유 모양의 다중구조체를 제조하는 단계; 및 상기 다중구조체에 황 전구체를 투입하고, 불활성 가스 하에 어닐링(annealing)하여 상기 다중구조체 내 금속 촉매전구체를 금속 황화물 촉매로 변환시키는 단계;를 포함하는 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 기존에는 고분자 구조유도체를 단독 또는 혼합 사용하여도 대부분 단일구조체만 형성되었기 때문에 여러 합성공정들을 거치는 다단계 공정을 이용하여 다중구조체를 제조하였다. 그러나 본 발명에서는 에폭시기 및 에틸렌글리콜기를 동시에 포함하는 고분자 템플릿인 PGMA-POEM 공중합체를 제조한 후 상기 PGMA-POEM 공중합체, 아민기를 포함하는 고분자 구조유도체 및 금속 촉매전구체를 가교 반응시켜 단일단계(one-step)로 나노시트 사이에 다공성 나노구가 결합된 밀폐유 모양의 다중구조체를 제조할 수 있다.
- [0043] 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체를 제조하는 단계는 에폭시계 고분자, 에틸렌글리콜계 고분자 및 개시제를 투입하고 자유 라디칼 중합하여 에폭시기와 에틸렌글리콜기를 동시에 포함하는 공중합체를 제조할 수 있다. 이때, 상기 에폭시계 고분자는 글리시딜메타크릴레이트일 수 있고, 상기 에틸렌글리콜계 고분자는 폴리(옥시에틸렌 메타크릴레이트)일 수 있다. 또한 상기 개시제는 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 용매는 에탄올, 물, 메탄올, 이소프로판올 및 부탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 에탄올, 물 또는 이들의 혼합물이고, 가장 바람직하게는 에탄올 및 물이 7:3 중량비로 혼합된 혼합물

일 수 있다. 일반적으로 금속 전구체들은 대부분 친수성 용매에 잘 녹기 때문에 구조 유도체들도 필연적으로 친수성 용매에 잘 녹아야만 합성이 용이한 이점이 있다. 상기 에탄올 및 물의 혼합물은 매우 친환경적이고, 마일드한 용매로서 상업적 활용에 용이하다.

- [0045] 상기 고분자 구조유도체는 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA), 폴리비닐알코올(Polyvinylalcohol, PVA) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 디에틸렌트리아민일 수 있다.
- [0046] 상기 금속 촉매전구체는 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 철(Fe) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 촉매전구체일 수 있다. 바람직하게는 상기 금속 촉매전구체는 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0047] 가장 바람직하게는 상기 금속 촉매전구체는 코발트 촉매전구체이고, 상기 코발트 촉매전구체는 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화코발트(CoCl_2) 및 아세트산코발트($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 코발트 촉매전구체로 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.
- [0048] 상기 혼합물을 제조하는 단계는 용매에 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 황화물 촉매를 1: 0.01 내지 0.5: 2 내지 6 중량비, 바람직하게는 1: 0.05 내지 0.4: 4 중량비, 더욱 바람직하게는 1: 0.08 내지 0.3: 4 중량비, 가장 바람직하게는 1: 0.1 내지 0.2: 4 중량비로 혼합할 수 있다.
- [0049] 상기 밀폐유 모양의 다중구조체를 제조하는 단계는 수열합성법 또는 인시츄(in situ)법에 의해 가교 결합시킬 수 있고, 바람직하게는 인시츄법에 의해 가교 결합시킬 수 있다. 이때, 상기 인시츄법은 한 용기 내에서 반응시키는 방법을 의미한다.
- [0050] 상기 불활성 가스는 질소, 아르곤, 헬륨, 크립톤 및 제논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 아르곤일 수 있다.
- [0051] 상기 다중구조체 내 금속 촉매전구체를 금속 황화물 촉매로 변환시키는 단계에서 어닐링은 250 내지 500 °C에서 30 분 내지 4 시간 동안 수행할 수 있다. 바람직하게는 310 내지 430 °C에서 1 내지 3 시간, 가장 바람직하게는 320 내지 380 °C에서 1.8 내지 2.3 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 어닐링 온도 및 시간 범위 중 어느 하나라도 만족하지 않는 경우 상기 금속 촉매전구체가 금속 황화물 촉매로 충분히 변환되지 않아 다중구조체의 결정성이 낮아지고, 전기 전도성이 현저하게 저하될 수 있다.
- [0052] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 밀폐유 모양 다중구조체의 제조방법에 있어서, 상기 10가지 조건들을 달리하여 제조된 다중구조체를 슈퍼커패시터 전극에 적용하여 상온(25 °C)에서 500 시간 동안 충방전을 실시하여 전지의 안정성 및 수명 특성을 평가하였다.
- [0053] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 에너지밀도와 사이클 안정성이 높은 수준으로 장시간 유지되었으며, 500회 충방전에도 전극에 결함 또는 균열이 발생하지 않아 전극 안정성이 우수할 뿐만 아니라 이를 통해 전기화학적 성능 및 전지 수명 특성이 대폭 향상된 것을 확인하였다.
- [0054] ① 상기 용매는 에탄올 및 물의 혼합물이고, ② 상기 고분자 구조유도체는 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA)이고, ③ 상기 금속 촉매전구체는 코발트 촉매전구체이고, ④ 상기 코발트 촉매전구체는 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이고, ⑤ 상기 다공성 지지체는 니켈 폼이고, ⑥ 상기 혼합물을 제조하는 단계는 용매에 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 공중합체, 고분자 구조유도체 및 금속 황화물 촉매를 1: 0.1 내지 0.2: 4 중량비로 혼합하는 것이고, ⑦ 상기 밀폐유 모양의 다중구조체를 제조하는 단계는 인시츄(in situ)법에 의해 가교 결합시키는 것이고, ⑧ 상기 다공성 나노구는 평균 입경이 100 내지 200 nm 이고, ⑨ 상기 불활성 가스는 아르곤이고, ⑩ 상기 다중구조체 내 금속 촉매전구체를 금속 황화물 촉매로 변환시키는 단계에서 어닐링은 320 내지 380 °C에서 1.8 내지 2.3 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0055] 다만, 상기 10가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 에너지밀도 및 사이클 안정성이 300회 이후 급격하게 저하되었으며, 전기화학적 성능 및 전지 수명 특성이 장시간 동안 지속되지 못하는 것을 확인하였다. 또는 충방전 횟수가 증가됨에 따라 전극에 결함 및 균열이 발생하였다.
- [0056] 이상과 같이, 본 발명에 따른 밀폐유 모양 다중구조체는 PGMA-POEM 공중합체의 에폭시기와 고분자 구조유도체의

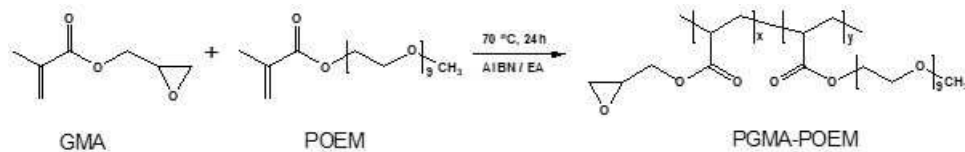
아민기가 가교결합에 의해 결합되어 밀폐유 모양의 다중구조체를 합성할 수 있으며, 특히 PGMA-POEM 공중합체 및 고분자 구조유도체의 혼합비율을 조절하여 원하는 구조체의 형성을 유도할 수 있다. 또한 밀폐유 모양으로 인해 표면적을 넓혀주면서 연결된 나노시트의 높은 전도도 덕분에 저항을 낮춰주어 이를 이용한 초고성능 및 최 신식(state-of-the-art)의 슈퍼커패시터 제조가 가능한 이점이 있다. 또한 금속 황화물 촉매를 더 포함하여 전 극의 충방전 특성 및 에너지 밀도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0057] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것 은 아니다.

[0058] 실시예 1

[0059] (1) PGMA-POEM 공중합체 합성

[0060] [반응식 1]



[0062] (상기 반응식 1에서 x는 3이고, y는 7이다.)

[0063] 5 g의 폴리옥시에틸렌 메타크릴레이트(polyoxyethylene methacrylate, POEM)와 5 g의 글리시딜 메타크릴레이 트(Glycidyl methacrylate, GMA)를 40 mL의 에틸아세테이트(ethyl acetate)에 녹여 혼합물을 제조하였다. 또한 0.01 g의 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)을 0.5 mL의 아세톤(acetone)에 따로 녹여 개시제 용액을 준비하였다. 그 다음 상기 혼합물 20 중량%에 상기 개시제 용액 2 중량%를 투입하고, 질소 기체 로 1 시간 정도 퍼징(purging)한 후 약 70 °C에서 24 시간 반응시켜 반응물을 수득하였다. 여기서, 퍼징은 플라 스크 내부 기체를 질소로 채우는 과정을 의미한다. 상기 반응물은 과량의 n-헥산(n-hexane)(> 300 mL)에 침전시 켜다가 꺼내어 50 °C의 오븐에 24 시간 동안 건조시켜 PGMA-POEM 공중합체를 수득하였다.

[0064] (2) 밀폐유 모양의 PGMA-POEM/DETA/Co(NO₃) · 6H₂O(MF) 합성

[0065] 0.36 g의 PGMA-POEM과 0.03 g, 0.05 g 및 0.07 g의 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA)를 각각 50 mL의 에탄올/물 혼합용액(에탄올:물 = 7:3)에 3 시간 동안 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 그 다음 상기 혼합물에 코발트 촉매전구체인 1.46 g의 Co(NO₃) · 6H₂O (cobalt nitrate hexahydrate)를 투입하고, 30 분간 교반 (stirring)한 후 테플론 용기에 넣었다. 그런 다음 상기 테플론 용기에 2.5 x 3.75 cm²의 니켈 폼(Nickel foa m)과 철 오토클레이브(steel autoclave)를 차례로 투입하고, 120 °C에서 12 시간 동안 반응시켜 상기 니켈 폼 상에 PGMA-POEM/DETA/Co(NO₃) · 6H₂O(MF) 다중구조체를 합성하였다. 반응이 종료된 후 합성된 MF 다중구조체는 에탄올로 세척한 후 50 °C의 오븐에서 건조시켰다. 제조된 MF 다중구조체는 각각 MF1(DETA: 0.03 g), MF2(DETA: 0.05 g) 및 MF3(DETA: 0.07 g)으로 명명하였다.

[0066] (3) 황화(sulfurization) 공정을 통한 PGMA-POEM/DETA/Co(NO₃) · 6H₂O(MF-S) 합성

[0067] 밀폐유 구조의 니켈 폼을 관형로(tubular furnace)의 다운스트림(downstream)에 위치시키고, 업스트림 (Upstream)에 약 0.2 g의 황 분말(sulfur powder)을 넣은 도가니를 배치하였다. 그 다음 100 sccm의 아르곤 분 위기에서 350 °C에서 2 시간 어닐링하여 밀폐유 모양의 PGMA-POEM/DETA/Co(NO₃) · 6H₂O(MF-S) 다중구조체를 수득 하였다. 제조된 MF-S 다중구조체는 각각 MF1-S(DETA: 0.03 g), MF2-S(DETA: 0.05 g) 및 MF3-S(DETA: 0.07 g)로 명명하였다.

[0068] 비교예 1

[0069] 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA)를 혼합하지 않고, 50 mL의 에탄올/물 혼합용액(에탄올:물 = 7: 3)에 0.36 g의 PGMA-POEM과 코발트 촉매전구체인 1.46 g의 Co(NO₃) · 6H₂O (cobalt nitrate hexahydrate)만을 투 입하여 혼합물을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 니켈 폼 상에 나노구 (nanosphere)가 형성된 PGMA-POEM/Co(NO₃) · 6H₂O 구조체(PP-sphere)를 수득하였다. 또한 상기 PGMA-

POEM/Co(NO₃)·6H₂O 구조체(PP-sphere)를 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 황화 처리하여 PP-sphere-S 구조체를 제조하였다.

[0070] 비교예 2

[0071] PGMA-POEM를 혼합하지 않고, 0.05 g의 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA)과 코발트 촉매전구체인 1.46 g의 Co(NO₃)·6H₂O (cobalt nitrate hexahydrate)를 각각 50 mL의 에탄올/물 혼합용액(에탄올:물 = 7:3)에 3 시간 동안 혼합하여 혼합물을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 니켈 폼 상에 나노시트(nanosheet)가 형성된 DETA/Co(NO₃)·6H₂O 구조체(DETA-sheet)를 수득하였다. 또한 상기 DETA/Co(NO₃)·6H₂O 구조체(DETA-sheet)를 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 황화 처리하여 DETA-sheet-S 구조체를 제조하였다.

[0072] 실험예 1: TEM 분석

[0073] 상기 실시예 1(MF2-S) 및 비교예 1, 2에서 제조된 구조체에 대하여 표면 구조를 확인하기 위해 TEM 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 1 및 2에 나타내었다.

[0074] 도 1은 상기 실시예 1(MF2) 및 비교예 1 및 2에서 제조된 밀폐유 모양의 다중구조체를 합성하는 과정을 나타낸 모식도이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 비교예 1의 경우 PGMA-POEM 공중합체에 코발트 촉매전구체만을 혼합하는 경우 나노구만 형성되며, 상기 비교예 2의 경우 DETA 및 코발트 촉매전구체만 혼합하는 경우 나노시트 구조만 형성되는 것을 보여준다. 반면에, 상기 실시예 1(MF2)의 경우 PGMA-POEM 공중합체, DETA 및 코발트 촉매전구체를 모두 혼합하는 경우 둘 이상의 나노시트 사이에 하나 이상의 다공성 나노구가 결합된 밀폐유 구조(mille-feuille-like structure)가 형성되는 것을 보여준다.

[0075] 도 2는 PGMA-POEM(a, b), 상기 비교예 1(c, d) 및 실시예 1(MF2-S)(e, f)에서 제조된 구조체의 TEM 사진이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 PGMA-POEM(a, b)의 경우 미세상분리 구조를 보여주었다. 이러한 미세상분리는 PGMA-POEM의 PGMA와 POEM 도메인 간의 용해도 차이($\delta_{PGMA}=17.8 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{POEM}=24.0 \text{ MPa}^{1/2}$)에서 기인하였으며, 이는 미셀(micelle)을 형성하면서 정렬된 상분리 구조를 보이는 것을 확인하였다.

[0076] 또한 상기 비교예 1(PGMA-POEM/Co(NO₃)₂·6H₂O)의 경우, TEM 사진에서 어떤 정렬된 특정 구조도 나타나지 않았으며, 원 모양의 시트가 불규칙적으로 성장되어 있는 것만 확인되었다.

[0077] 반면에, 상기 실시예 1(PGMA-POEM/DETA/Co(NO₃)·6H₂O(MF2-S))의 경우 TEM 사진에서 매우 정렬된 PGMA-POEM 구조가 똑같이 나타났으며, 특히 DETA와의 가교결합(cross-linking)을 통해 코발트 전구체와 선택적인 결합을 하여 미세상분리 거동을 보이는 것을 확인하였다. 또한 구체(spherical) 입자도 확인되었는데 입자의 외부에 인시츄 가교결합(in situ cross-linking)을 통해 형성된 PGMA-POEM/DETA가 외부 껍질을 구성하였고, 그 내부는 미세상분리된 형상을 보였다. 이를 통해 PGMA-POEM과 Co 전구체만으로는 특정구조를 형성할 수 없었음에 반해 PGMA-POEM/DETA와 Co 전구체의 혼합물에서는 특정 구조로 성장할 수 있음을 알 수 있었다.

[0078] 실험예 2: FE-SEM, FT-IR 및 XRD 분석

[0079] 상기 실시예 1에서 제조된 다중구조체(MF1, MF2, MF3)에 대하여 밀폐유 모양의 구조를 확인하기 위해 FE-SEM, FT-IR 및 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0080] 도 3은 밀폐유(MF) 구조의 성장 메커니즘에 관한 모식도(a)와 상기 실시예 1에서 제조된 MF1(b, c), MF2(d, e), MF3(f, g) 다중구조체의 FE-SEM 사진, 밀폐유 케이크 사진(h), DETA, PGMA-POEM, MF1, MF2, MF3의 FT-IR 그래프(i)와 MF1, MF2, MF3의 XRD 그래프(j)를 나타낸 것이다.

[0081] 상기 도 3의 (a)를 참조하면, 밀폐유(MF) 구조의 다중구조체는 인-시츄 가교결합(In-situ cross-linking)을 통해 연결된 나노시트 형태인 하나 이상의 고분자 구조유도체가 형성되었고, 미세상분리 거동이 표면적이 높은 다공성 구체(porous sphere)를 형성하여 최종적으로 밀폐유(MF) 구조가 합성된 것을 보여준다.

[0082] 상기 도 3의 (b 내지 g)를 참조하면 상기 MF1(DETA의 함량: 0.03 g)(b, c)의 경우, 많은 나노구(nanosphere)가 생성된 것을 확인할 수 있는데, 나노시트는 매우 소량으로 표면이 덮힌 것을 확인하였다. 특히 너무 적은 양의 DETA 때문에 연결된 나노시트 구조가 형성되지 못하고 개별적으로 존재함을 확인하였다.

[0083] 또한 상기 MF2(DETA의 함량: 0.05 g)(d, e)의 경우, 밀폐유 케이크(h)과 매우 유사한 구조로 합성된 것을 확인하

였다. 특히, 나노시트가 서로 연결되어 있었으며, 다공성의 나노구가 그 사이에 잘 형성된 것을 알 수 있었다. 이때, 상기 다공성 나노구는 평균 입경이 100 nm인 것을 확인하였다.

[0084] 또한 상기 MF3(DETA의 함량: 0.07 g)(f, g)의 경우, DETA의 양이 더 늘어남에 따라 나노시트들이 더욱 연결된 구조를 보였으나, 오히려 구(sphere) 형성은 억제된 것을 확인하였다. 이는 너무 높은 가교결합 때문에 상분리(phase separation)를 형성하지 못하고, 오히려 심하게 연결된 나노시트만 생성된 것임을 알 수 있었다.

[0085] 또한 상기 도 3의 (i) 및 (h)를 참조하면, FT-IR(i)에서 약 1635 cm^{-1} 부근에서 C=O band가 강하게 관찰되었는데, 이는 PGMA-POEM의 C-O-C epoxy 그룹과 DETA의 -NH_2 가 가교반응을 일으키면서 생성된 아마이드(amide) 그룹이라는 것을 알 수 있었다. 또한 XRD(h)에서 합성 이후 Co_3O_4 와 NiO가 동시에 생성된 것을 확인할 수 있었는데, 성장한 구조는 주로 Co_3O_4 로 이루어져 있으며 니켈 폼(Ni foam)이 산화 과정을 통해 일부 표면이 NiO로 결정화되었음을 알 수 있었다.

[0086] 도 4는 상기 비교예 1(PP-sphere)(a, b)과 비교예 2(DETA-sheet)(c, d)에서 제조된 구조체의 FE-SEM 사진이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 비교예 1(a, b)의 경우 약 50 nm 이하의 작은 나노구(sphere)가 형성되어 있고, 상기 비교예 2(c, d)의 경우 연결되지 않은 나노시트(nanosheet)가 형성된 것을 확인하였다.

[0087] 도 5는 상기 비교예 2(DETA-sheet), 비교예 1(PP-sphere) 및 실시예 1(MF1, MF2, MF3)의 단면 사진이다. 상기 도 5를 참조하면, 합성 이후 Ni foam이 회색 또는 검은색으로 바뀐 것으로 미루어보아 Co_3O_4 가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 상기 도 3의 XRD(h) 결과에서 완전히 결정화(crystallize)되지 않은 Co_3O_4 가 관찰되었다. 이를 해결하기 위해서 황화공정 및 어닐링(annealing) 공정이 필요한 것을 알 수 있었다.

[0088] 실험예 3: 황화(sulfurization) 공정을 거친 다중구조체의 FE-SEM 분석

[0089] 상기 실시예 1에서 제조된 황화(sulfurization) 공정을 거친 MF1-S, MF2-S, MF3-S 다중구조체에 대하여 표면구조를 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0090] 도 6은 상기 실시예 1에서 제조된 황화 과정을 거친 MF1-S(a, b), MF2-S(c, d), MF3-S(e, f) 다중구조체의 FE-SEM 사진이다. 상기 도 6을 참조하면, 특히 상기 MF2-S(c, d)의 경우 황화 공정 이후 대부분의 구조가 유지되었으며, 연결성이 매우 높은 나노시트 구조도 그대로 유지된 것을 확인하였다. 다만, 전반적으로 어닐링 공정 중에 나노시트와 나노스피어의 부피는 약간 감소하였고, 1 내지 5 nm의 코발트 설파이드(cobalt sulfide) 입자들이 전반적으로 구조의 바깥으로 튀어나오는 현상이 관찰되었다. 즉 황화 공정 이후에도 대부분의 구조가 잘 유지되었으며, 심각한 균열도 관측되지 않았다.

[0091] 실험예 4: MF2-S 다중구조체의 TEM, EDA 맵핑 및 EDS 맵핑 분석

[0092] 상기 실시예 1에서 제조된 MF2-S 다중구조체의 나노구와 나노시트에 대하여 표면구조를 확인하기 위해 TEM, EDS 맵핑(mapping) 및 EDS 맵핑(mapping) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 7에 나타내었다.

[0093] 도 7은 상기 실시예 1에서 제조된 MF2-S 다중구조체의 나노구의 TEM 사진(a, b), EDS 맵핑 사진(c)와 나노시트의 TEM 사진(d, e), EDS 맵핑 사진(f) 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 7의 (a 내지 c)를 참조하면, TEM 사진(a, b)에서 나노구는 다공성을 갖는 구조를 보였으며, EDS 맵핑 사진(c)에서 코발트, 황 및 산소가 나노구의 내부 및 표면에 고르게 분포되어 있음을 확인하였다. 또한 니켈도 같이 관찰되었는데, 이는 니켈 폼에서 확산된 니켈 이온이 코발트 설파이트 촉매에 결합되어 복합체가 형성되었기 때문임을 알 수 있었다.

[0094] 또한 상기 도 7의 (d 내지 f)를 참조하면, TEM 사진(d, e)에서 나노시트는 매우 얇고 긴 모양인 것을 확인하였다. 또한 EDS 맵핑 사진(f)에서 코발트, 니켈, 산소 및 황이 나노시트의 내부 및 표면에 고르게 분포하고 있음을 확인하였다.

[0095] 실험예 5: MF1-S, MF2-S, MF3-S 다중구조체의 XRD 및 XPS 분석

[0096] 상기 실시예 1에서 제조된 MF1-S, MF2-S, MF3-S 다중구조체에 대하여 구성구조를 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다.

[0097] 도 8은 상기 실시예 1에서 제조된 MF1-S, MF2-S, MF3-S의 XRD 그래프(a) 및 MF2-S의 XPS 그래프인 survey(b), Co 2p(c), Ni 2p(d), S 2p(e), O 1s(f) 영역(region)을 나타낸 것이다. 상기 도 8의 (a)를 참조하면, 상기 MF1-S, MF2-S, 및 MF3-S는 높은 결정도의 Co_3S_4 와 Ni_3S_2 가 모두 합성되었음을 확인하였다. 황화 과정을 통해 더

결정도가 높아진 설파이드(sulfide)계 화합물이 형성되었으며, 이러한 설파이드계 화합물은 전도도가 높다고 알려져 있다.

[0098] 또한 상기 도 8의 (b) 내지 (f)를 참조하면, XPS 분석을 통해 Co 2p와 Ni 2p 영역에서 각각 CO 및 Ni이 모두 존재함을 확인할 수 있었고, 다양한 원소의 존재는 슈퍼커패시터 레독스(redox) 반응에서 풍부한 레독스 사이트(redox site)를 제공할 수 있음을 의미하였다. 또한 S 2p 영역에서 설파이드(sulfide)가 잘 생성되었음을 확인하였으며, O 1s 영역에서는 남아있는 Co_3O_4 를 확인할 수 있었다. 즉, 황화 과정을 통해 결정도(crystallinity)를 증가시킬 수 있었고 동시에 전도성이 높은 설파이드(sulfide)를 제조함으로써 슈퍼커패시터 전극으로써 장점을 증대시킬 수 있었다.

[0099] 실험예 6: 전기화학적 전극 성능 평가

[0100] 상기 실시예 1에서 제조된 MF1-S, MF2-S, MF3-S 다중구조체와 비교예 1, 2에서 제조된 PP-sphere-S 및 DETA-sheet-S 구조체를 이용하여 통상의 방법에 의해 슈퍼커패시터 전극을 제조한 후 3 내지 10 A/g 전류 및 0.45 V 전압 조건에서 전기화학적 전극 성능을 평가하였다. 그 결과는 도 9 및 10에 나타내었다.

[0101] 도 9는 상기 실시예 1에서 제조된 MF1-S, MF2-S, MF3-S 다중구조체와 비교예 1, 2에서 제조된 구조체의 CV(cyclic voltammetry) 그래프(a), 스캔 속도(scan rate)에 따른 MF2-S 전극의 CV 그래프(b), GCD(Galvanostatic charge-discharge) 그래프(c), 전류밀도에 따른 MF2-S의 GCD 그래프(d), MF2-S의 정전용량 유지(capacitance retention) 그래프(e) 및 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)(f) 결과를 나타낸 것이다.

[0102] 상기 도 9의 (a) 내지 (c)를 참조하면, CV 그래프에서 면적은 특정 용량(specific capacitance), 즉 성능을 의미하는데 MF2-S가 가장 넓은 면적을 나타냈으며 뚜렷한 레독스 피크(redox peak)를 관찰할 수 있었다. 추가로, MF2-S 전극의 스캔 속도에 따른 CV 그래프를 분석한 결과, 레독스 반응이 뚜렷하게 일어나는 것을 확인할 수 있었고, 스캔 속도가 낮아질수록 레독스 피크(redox peak)가 서로 가까워짐을 확인할 수 있었다. 이는 스캔 속도가 낮을수록 반응하기에 충분한 시간을 가져 포텐셜(potential)의 밀립 현상 또는 분극화(polarization)가 발생하지 않기 때문이다. GCD 분석을 통해 실제 전극의 충방전 결과를 확인하였을 때 마찬가지로 MF2-S가 가장 긴 충-방전 시간을 나타내었다.

[0103] 또한 상기 도 9의 (d) 및 (e)를 참조하면, 비정전용량(specific capacitance)을 계산하였을 때 전류밀도가 10, 5, 4, 3 A/g에서 각각 991, 1081, 1119, 1138 F/g의 값을 나타내었다. 전류밀도가 약 3.3배($3 \rightarrow 10 \text{ A g}^{-1}$)가 되었음에도 불구하고 비정전용량은 87.1%를 유지하였다.

[0104] 또한 상기 도 9의 (f)를 참조하면, 나이퀴스트 플롯 결과에서 시트 저항(sheet resistance), 전하 이동 저항(charge transfer resistance), Warburg impedance를 장착(fitting)하여 계산하였다. 이때, 시트 저항(Sheet resistance)(R_s)은 벌크(bulk) 전극의 저항 및 집전체/활물질 계면의 저항을 나타내며 그래프의 X절편의 값과 같다. 또한 전하 전달 저항(charge transfer resistance)(R_{ct})은 중간 주파수 영역(frequency region)에서의 반원 지름에 의해 결정되는데, 전극/전해질 계면의 저항 및 전하의 확산에 의한 저항을 나타낸다. 또한 Warburg impedance(W)는 전해질 자체의 이온 확산(ion diffusion)을 결정하며, 더 가파른 기울기는 낮은 Warburg impedance를 의미한다. 나이퀴스트 플롯 결과를 살펴보면, 전체적으로 MF2-S의 저항이 가장 낮았으며, 이는 잘 발달된 상호 연결된(inter-connected) 나노시트와 다공성의 높은 기공도를 가진 나노스피어의 시너지 효과 때문임을 확인하였다. 이를 통해 MF2-S 다중구조체가 가장 우수한 전기화학적 성능을 보이는 것을 알 수 있었다.

[0105] 도 10은 상기 실시예 1에서 제조된 MF2-S 다중구조체와 활성탄(AC, activated carbon)를 이용하여 제조된 MF2-S/AC 비대칭 슈퍼커패시터의 모식도(a), 스캔속도(scan rate)에 따른 CV 그래프(b), 전압 윈도우(voltage window)에 따른 CV 그래프(c), 전류밀도에 따른 GCD 그래프(d), 굽힘 각도(bending angle)에 따른 CV 그래프(e), 50 A/g에서 측정한 사이클 안정성 테스트(f), 에너지(energy), 전력밀도(power density) 기반의 라곤 플롯(Ragone plot) 그래프(g) 결과를 나타낸 것이다.

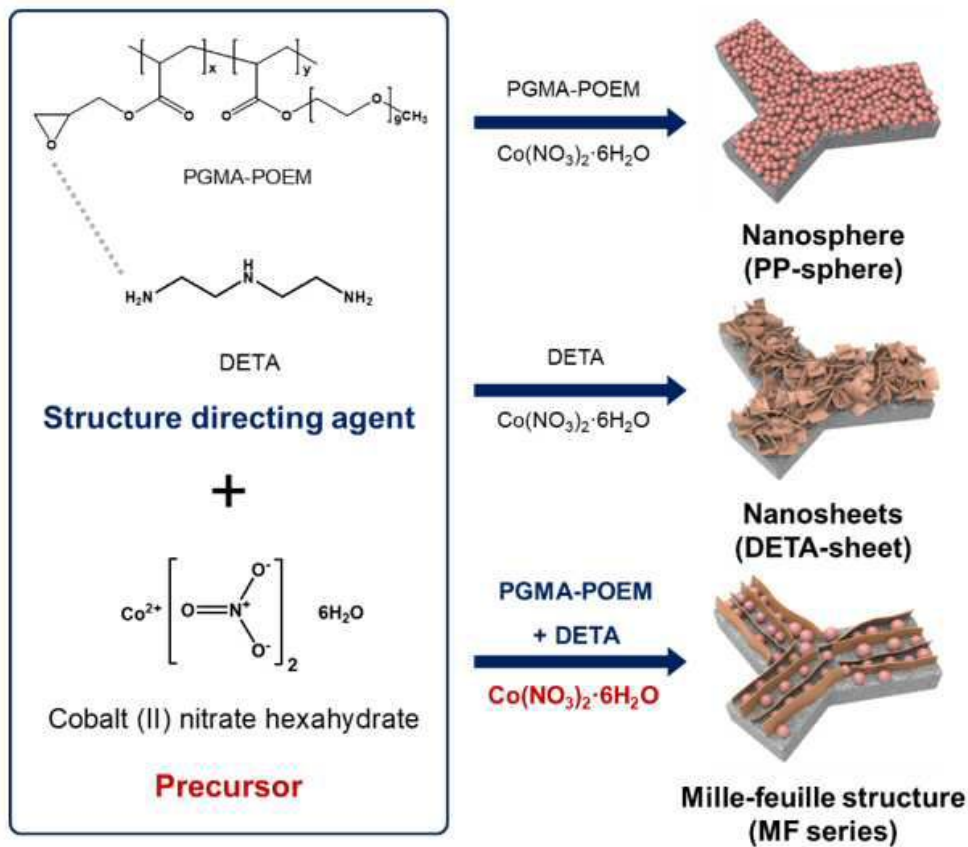
[0106] 상기 도 10의 (b) 및 (c)를 참조하면, 스캔속도 및 전압 윈도우에 따른 CV 결과를 분석하였을 때 MF2-S의 레독스 피크가 뚜렷하게 관찰되었으며, 낮은 포텐셜 윈도우(potential window)는 AC의 전기이중층(Electric Double Layer Capacitor, EDLC) 효과 때문임을 알 수 있었다. 전류밀도에 따른 GCD 그래프에서 MF2-S/AC 비대칭 슈퍼커패시터의 비정전용량(specific capacitance)을 계산하였을 때, 10 A/g에서 94.7 F/g의 값이 도출되었다. 이러한 디바이스를 구부려 CV curve를 확인해 본 결과 거의 차이가 없었으며 이는 구부릴 수 있는 유연한 특징이 있음을 알 수 있었다.

[0107] 사이클 안정성(Cycle stability) 테스트 결과, 약 10000 사이클 이후 50 A/g의 높은 전류밀도에도 불구하고 86.9%의 정전용량(capacitance)과 98.9%의 쿨롱효율(coulomb efficiency)(discharge time/charge time)을 유지하였다. 슈퍼커패시터의 가장 중요한 지표인 에너지 및 전력밀도를 계산하였을 때 매우 높은 35000 W/kg의 파워 밀도에서 18.1 Wh/kg의 높은 에너지 밀도를 달성하였다. 이는 기존 연구된 문헌에 비해 아주 빠른 충 방전에서 충분한 에너지 밀도를 유지한 것임을 알 수 있었다.

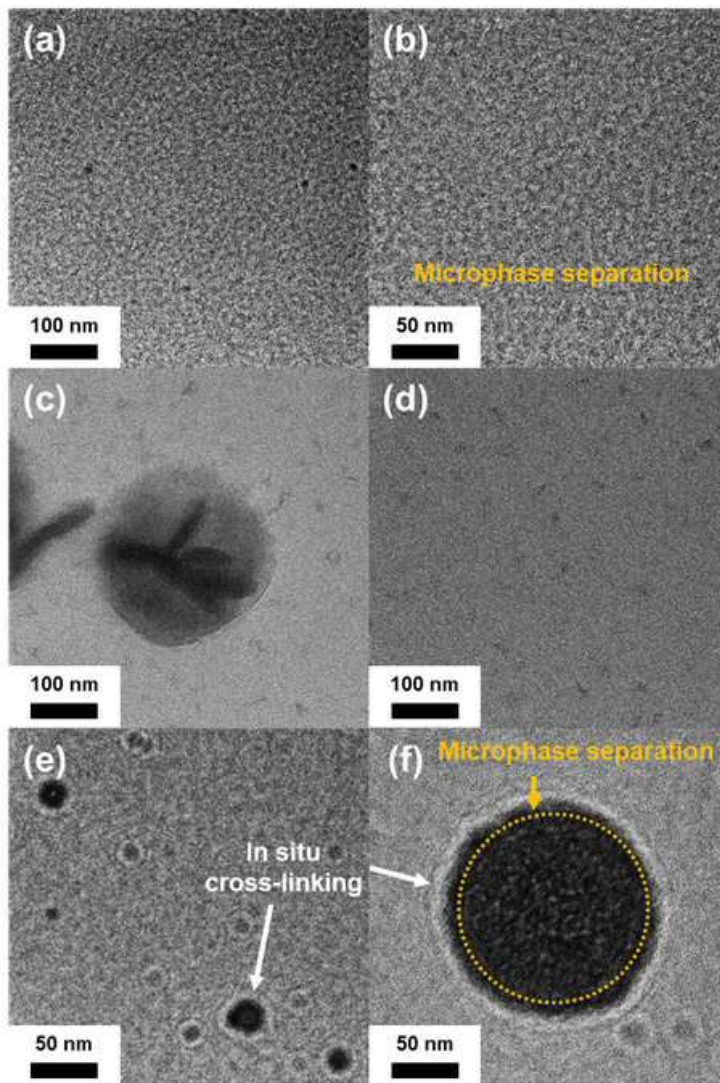
[0108] 이를 통해, 슈퍼커패시터는 매우 빠른 충방전(< 10 s) 시간을 달성할 수 있었으며, 높은 전도도로 인해 비정전 용량(specific capacitance)이 매우 높았다. 특히 슈퍼커패시터는 에너지 밀도와 파워 밀도가 매우 중요한데, 높은 에너지 밀도(> 20 Wh kg⁻¹)를 달성함과 동시에 빠른 충방전과 관계가 있는 아주 높은 파워 밀도(> 30000 W kg⁻¹)를 달성할 수 있었다. 즉, 밀폐유 모양의 다중구조체는 차세대 전극 물질로 적극적으로 활용 가능하며, 슈퍼커패시터로의 적용에 유용함을 알 수 있었다.

도면

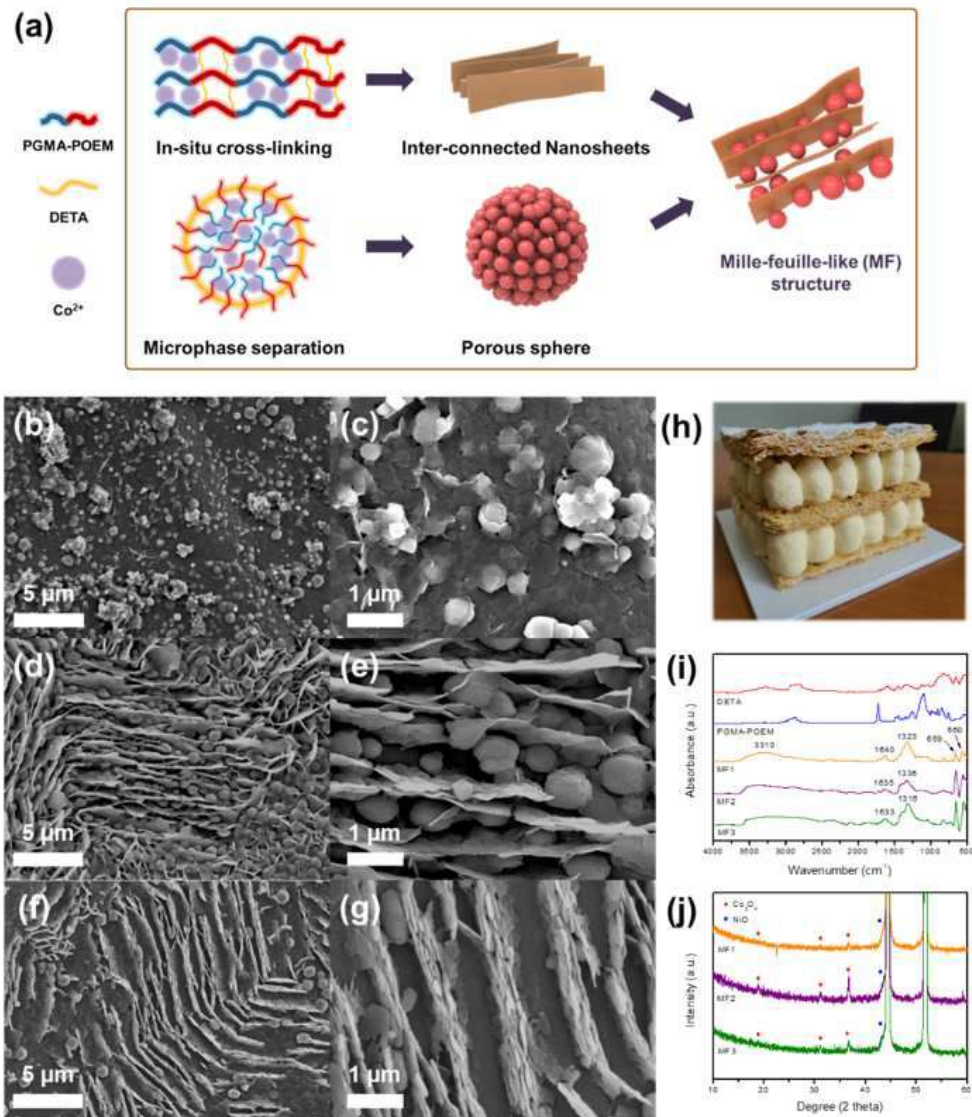
도면1



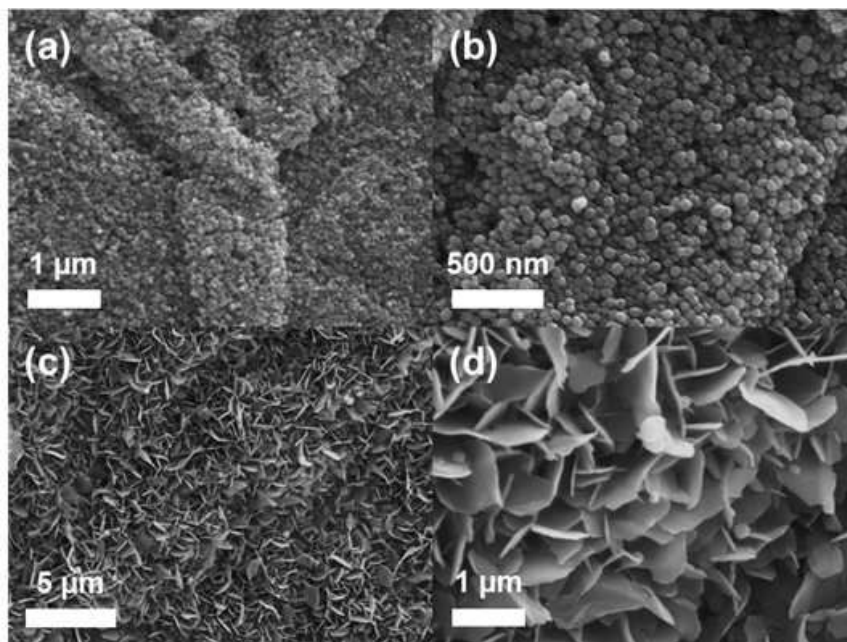
도면2



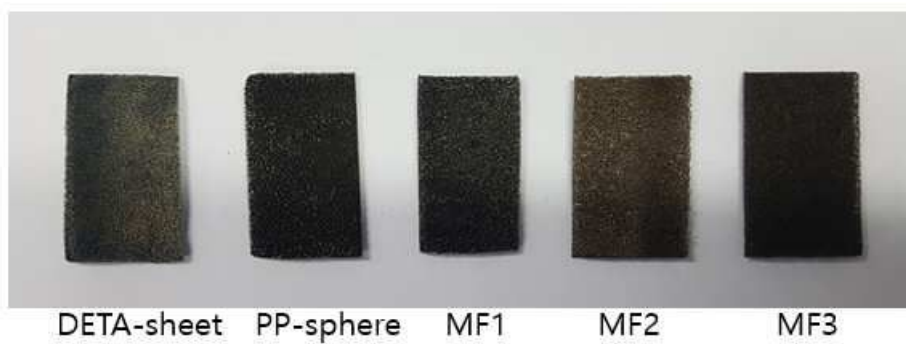
도면3



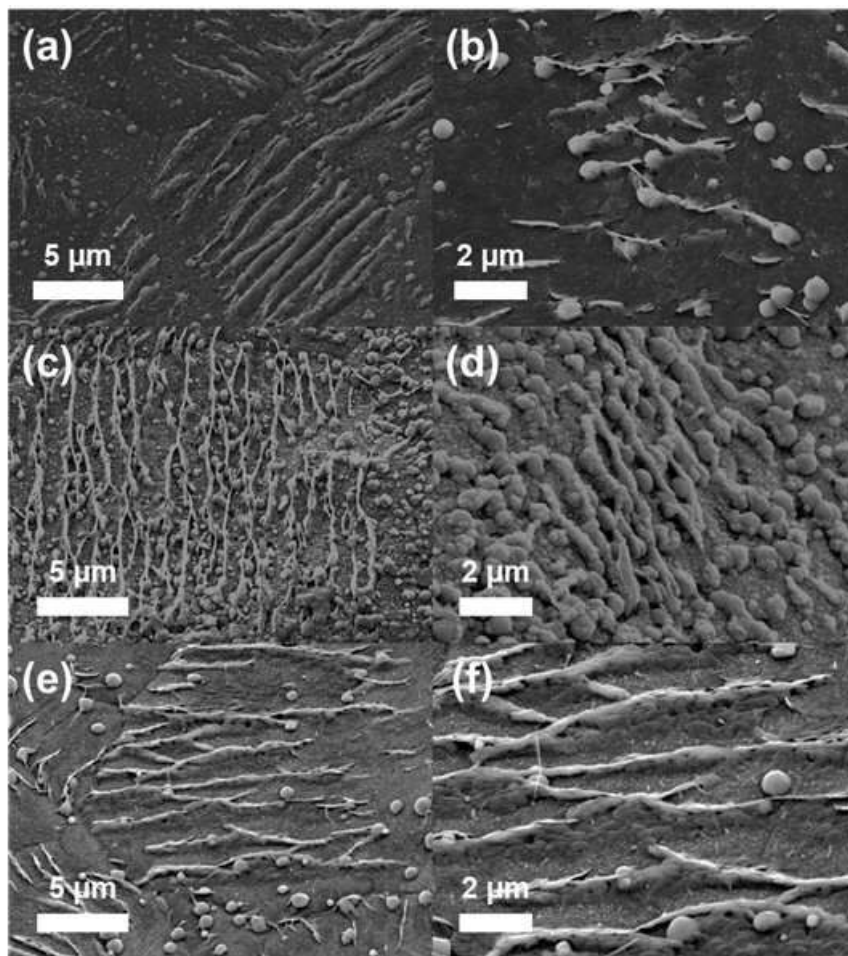
도면4



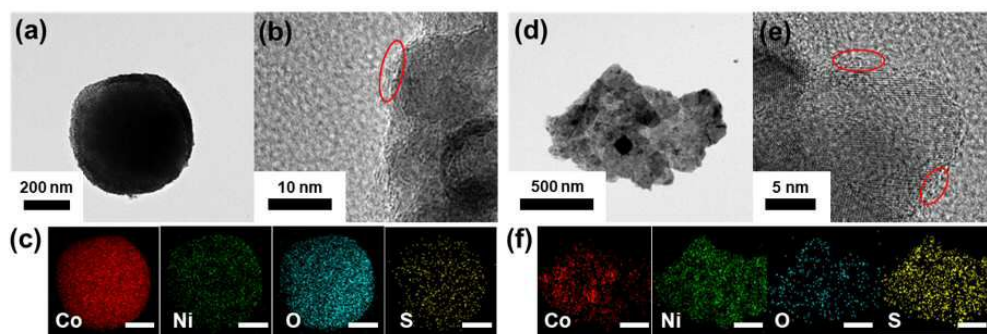
도면5



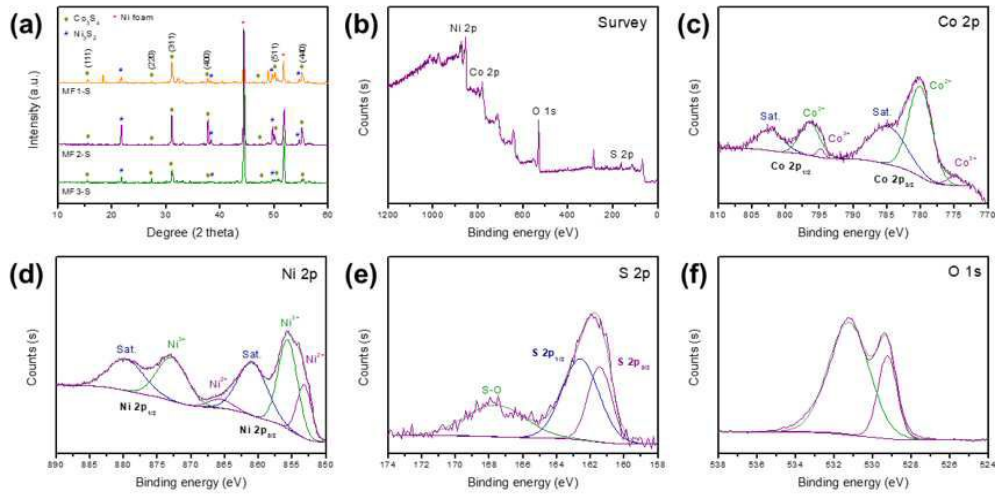
도면6



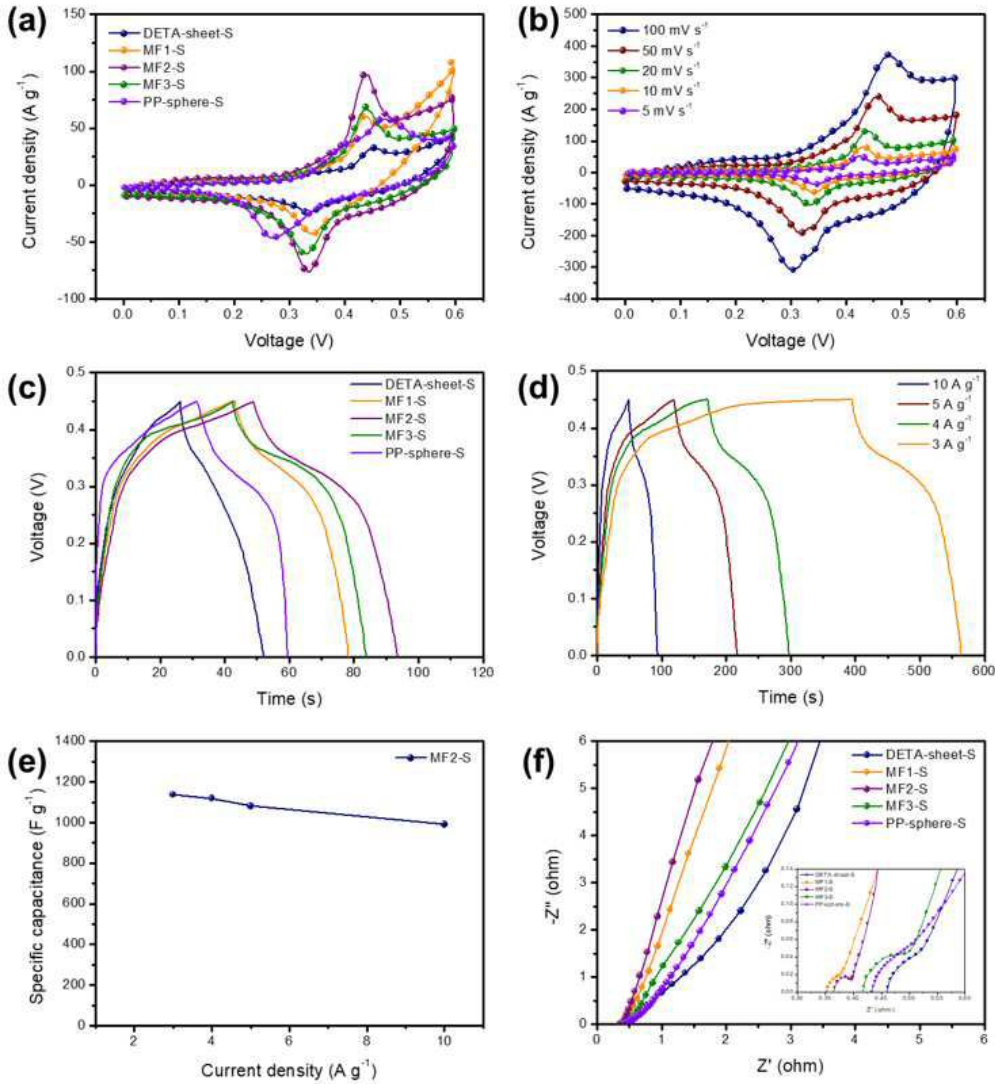
도면7



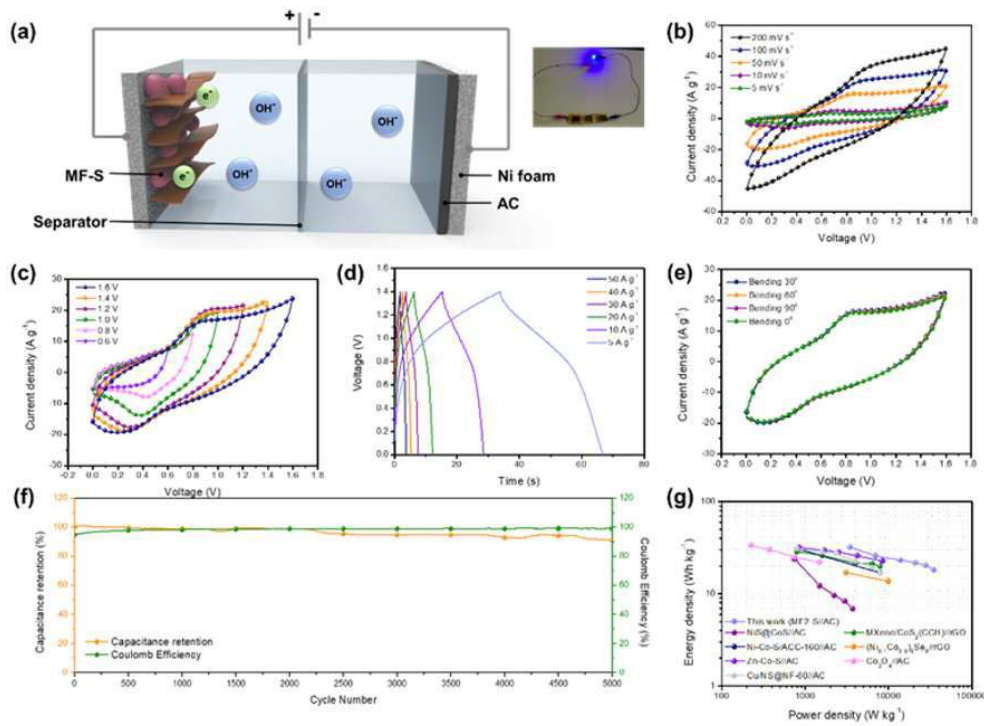
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

제1항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항의 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극.

【변경후】

제1항, 제3항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항의 다중구조체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극.