

MnO₂-HCS 복합체를 이용한 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성

김은미, 정상문*

충북대학교 화학공학과
충북 청주시 서원구 충대로1

(2018년 6월 18일 접수; 2018년 7월 30일 수정본 접수; 2018년 7월 30일 채택)

Electrochemical Properties of Using MnO₂-HCS Composite for Supercapacitor

En Mei Jin, and Sang Mun Jeong*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungbuk, 28644, Korea

(Received for review June 18, 2018; Revision received July 30, 2018; Accepted July 30, 2018)

요 약

중공형 구형 탄소(hollow carbon spheres, HCS) 또는 구형 탄소(carbon spheres, CS)는 수열합성법에 의해 제조되었고 MnO₂를 증착하기 위한 탄소 지지체로 사용하였다. MnO₂는 화학적 레독스 증착법에 의해 HCS 또는 CS 표면에 증착하였다. 화학적 산화환원 증착법은 미립자 지지체의 표면에 다른 산화물 합성에 특히 효과적이다. MnO₂는 HCS 또는 CS의 표면에 일정한 슬릿 모양의 분포를 보였고 HCS 표면에서 보다 영성한 슬릿 모양의 MnO₂ 입자가 생성되었다. MnO₂-HCS는 20 mv s⁻¹의 스캔 속도에서 초기 사이클에서 약 164.1 F g⁻¹의 정전용량을 나타내었고 1000 사이클 후에는 약 141.3 F g⁻¹의 정전용량을 나타내었다. 1000 사이클 기준으로 MnO₂-HCS와 MnO₂-CS는 각각 86%와 78%의 용량유지율을 나타내었다. 이것은 HCS 표면에서 영성한 슬릿모양의 MnO₂의 성장이 전해질의 흐름 및 전해질 내의 Na⁺ 이온의 흡탈착이 보다 용이하여 나타난 결과로 생각된다.

주제어 : 중공형 구형 탄소, MnO₂, 화학적 레독스 증착, 슈퍼커패시터

Abstract : Hollow carbon spheres (HCS) and carbon spheres (CS) were prepared by a hydrothermal reaction and they were introduced as a substrate for the deposition of MnO₂ nanoparticles. The MnO₂ nanoparticles were deposited on the carbon surface by a chemical redox deposition method. After deposition, the MnO₂ nanoparticles were uniformly distributed on the carbon surface in a slit-shape, and sparse MnO₂ slits appeared on the HCS surface. The MnO₂-HCS showed an initial specific capacitance of 164.1 F g⁻¹ at scan rate of 20 mv s⁻¹, and after 1,000 cycles, the specific capacitance was maintained to 141.3 F g⁻¹. The capacity retention of MnO₂-HCS and MnO₂-CS were calculated to 86% and 78% in the cycle performance test up to 1,000 cycles, respectively. MnO₂-HCS showed a good cycle stability due to the mesoporous hollow structure which can cause a faster diffusion of the electrolyte and can easily adsorb and desorb Na⁺ ions on the surface of the electrode.

Keywords : Hollow carbon, MnO₂, Chemical reduction deposition, Supercapacitor

1. 서 론

슈퍼커패시터는 높은 전력밀도, 빠른 충방전 속도 그리고 우수한 사이클 수명 등 특성으로 인하여 리튬이차전지와 기존의 고체타입 또는 전해 커패시터의 단점이 보완된 가장 매력적인 에너지 저장/변환 장치이다[1-3]. 슈퍼커패시터의 전하 저장 메커니즘에 따라 전극/전해질 계면에서 이온 흡착을 통하여 에너지를 저장하는 활성탄, 탄소나노튜브, 그래핀 등 다양한 탄소 재료를 포함하는 전기이중층커패시터(Electrostatic double-layer capacitors, EDLC)와 전이금속산화물 및 전도성

력적인 에너지 저장/변환 장치이다[1-3]. 슈퍼커패시터의 전하 저장 메커니즘에 따라 전극/전해질 계면에서 이온 흡착을 통하여 에너지를 저장하는 활성탄, 탄소나노튜브, 그래핀 등 다양한 탄소 재료를 포함하는 전기이중층커패시터(Electrostatic double-layer capacitors, EDLC)와 전이금속산화물 및 전도성

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjeong-chungbuk.ac.kr; Tel: +82-43-261-3369; Fax: +82-43-269-2370

doi: 10.7464/ksct.2018.24.3.183 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고분자를 포함하는, 전하를 전극표면에 저장하거나 표면 근처의 산화환원반응을 통해 전하를 저장하는 유사커패시터로 구분할 수 있다[4,5]. 전이금속산화물을 사용하는 유사커패시터는 탄소 소재를 사용하는 기존의 전기이중층 커패시터 대비 단위 부피당 10배 이상의 높은 이론용량을 갖지만 금속산화물의 산화-환원 반응에 의한 내부저항의 증가로 인하여 출력밀도의 감소를 가져오기도 한다[6,7].

유사커패시터의 전이금속산화물로는 주로 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, RuO_2 , MnO_2 , CoO_x , $\text{Co}(\text{OH})_2$ 등이 사용된다[8-9]. 전이금속산화물 중 현재까지는 RuO_2 가 가장 높은 정전용량을 나타내지만 높은 가격으로 인하여 이를 대체할 소재 개발이 필수적이다. 반면에 MnO_2 의 경우 무게 당 $1,370 \text{ F g}^{-1}$ 으로 높은 이론적인 비축전용량과 저렴한 가격 그리고 친환경적이며 우수한 산화환원 반응을 나타낸다[10]. 또한 MnO_2 는 강산성 또는 알칼리성 전해질 보다 중성의 수성 전해질에서 잘 작동할 뿐만 아니라 전해질의 양이온 M^+ (Na^+ , K^+)의 표면 흡착에 기초한 비-패러데이 에너지 저장 거동과 유사한 빠른 충방전 용량을 나타낸다[11,12]. 그러나 MnO_2 은 낮은 전기 전도도와 충방전 시 결정구조의 팽창/수축에 따른 MnO_2 이 전극에서 분리되는 현상으로 인하여 사이클 수명특성이 저하하는 특징이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위하여 전기화학적 안정성과 전도성 및 기계적 특성이 우수한 비표면적이 높은 탄소나노튜브나 그래핀을 MnO_2 를 성장시키는 지지체 재료로 사용하여 활성물질이 전극에서의 탈피현상을 개선하는 연구가 진행되었다[4,12]. MnO_2 의 유사커패시터 반응은 표면 반응으로 산화물의 표면 또는 매우 얇은 표면층만이 반응에 참여하므로 MnO_2 의 탄소지지체 표면에서의 성장 모양 및 두께는 고용량특성과 사이클 안정성에 매우 중요한 역할을 한다[13].

따라서 본 연구에서는 수열합성 방법을 이용하여 중공형 구형 탄소입자(hollow carbon sphere, HCS)와 구형 탄소입자(carbon sphere, CS)를 합성하고 이들 표면에 화학적 레독스 증착법으로 MnO_2 를 증착하여 MnO_2 -HCS, MnO_2 -CS 복합체를 제조하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 중공형 구형 탄소(Hollow carbon sphere, HCS)의 합성

HCS는 SiO_2 분말을 탄소지지체로 사용하여 표면에 탄소를 코팅한 후 SiO_2 를 제거하여 제조되었다. HCS의 제조를 위하여 우선 4 g의 SiO_2 분말을 0.5 M의 75 mL 글루코스(D-+)-glucose, $\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich) 용액에 천천히 첨가한다. 그 다음 30 min 동안 초음파 처리하여 100 mL 용량의 테프론-타입의 수용반응기에 담아 190°C 에서 6 h 동안 수열합성을 진행하였다. 수열합성한 샘플은 감압필터링을 통해 세척되었고 900°C 에서 4 h 동안 질소분위기에서 탄화시켰다. 탄화한 구형 SiO_2 /탄소 복합체를 0.1 M의 불산 용액에 침지시켜 SiO_2 를 제거하여 최종적으로 중공형 구형 HCS 분말을 얻었다. 여기서 사용된 SiO_2 탄소지지체 분말은 다음과 같이 제조되었다.

50 mL의 에틸실리케이트(tetraethyl-orthosilicate, TEOS, $\geq 99.0\%$, Aldrich)를 미리 준비해둔 무수에탄올/증류수/암모니아수 혼합용액(무수에탄올/증류수/암모니아수 = 340/28/37, v/v)에 천천히 적하하여 10 min 동안 교반한 후 16 h 방치하였다. 그 다음, 제조된 용액을 원심분리기(Hanil FLRTA6)를 이용하여 3000 rpm에서 여러 차례 세척 후, 80°C 에서 하루 동안 건조시켰다. 또한 SiO_2 표면에 탄소의 고른 분포를 위하여 SiO_2 표면을 3-(트라이에톡시실릴)프로필아민(3-Aminopropyltriethoxysilane, APTES)로 처리하여 최종적으로 탄소지지체인 SiO_2 가 준비되었다.

2.2. 구형 탄소(Carbon sphere, CS)의 합성

CS는 0.5 M의 글루코스(D-+)-Glucose 99.5%, Sigma Aldrich) 수용액 75 mL를 수열반응용기에 담아 190°C 에서 6 h 동안 수열합성하여 제조되었다. 수열합성한 샘플은 실온까지 자연 냉각 후 증류수와 에탄올을 이용하여 여러 차례 세척 및 건조하였다. 그 다음 900°C 에서 4 h 동안 탄화를 거쳐 최종적으로 CS 분말을 얻었다.

2.3. MnO_2 -HCS 및 MnO_2 -CS 복합체 제조

MnO_2 -HCS 및 MnO_2 -CS 복합체는 화학적 레독스 증착 방법을 이용하여 제조하였다. 우선 50 mL 증류수에 30 mg의 HCS 또는 CS를 30 min 동안 초음파처리를 통해 분산시켰다. 그 다음 70°C 에서 환류공정 하에 120 mg의 KMnO_4 를 첨가하여 0.5, 1.0, 1.5 h 및 2.0 h 동안 각각 MnO_2 를 HCS 또는 CS 표면에 증착시켰다. 증착된 MnO_2 -HCS 또는 MnO_2 -CS는 증류수로 여러 차례 세척 후 50°C 에서 2일간 진공건조하여 최종적으로 MnO_2 -HCS 또는 MnO_2 -CS를 제조하였다.

2.4. 전기화학셀 제조

전극은 앞서 제조한 MnO_2 -HCS 또는 MnO_2 -CS 복합체와 아세틸렌 카본블랙, 바인더(Polyvinylidene difluoride, PVdF, Alfa Aesar)를 75:15:10의 중량비율로 혼합하여 Ti-메쉬(1 cm^2) 기판 위에 도포하여 제작되었다. 여기서 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone, 99.5%, Samchun)를 용매로 사용하였다. 도포한 전극은 110°C 에서 12 h 건조하여 작업전극으로 사용하였다. 전기화학적 특성 평가를 위하여 3전극 셀을 제작하였고 그라파이트 막대를 상대전극으로, 3 M Ag/AgCl 을 기준전극으로, 1 M의 Na_2SO_4 수용액을 전해질로 사용하였다.

2.5. 분석방법

제조한 분말의 결정구조, 형태학적 분석 등 물리적, 화학적 특성 분석을 위해 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, Ultima IV, Rigaku), 전계방사형 주사현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, LEO-1530, Carl Zeiss), X-선 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 201, VG Science, UK) 및 분체저항(HPRM-M2, Hantech)을 측정하였다. 모든 전기화학적 특성은 Autolab (PG-

STAT 302N, Netherland) 전기화학 측정장치를 이용하여 순환 전위전류특성(Cyclic voltammetry, $-0.1\sim 0.8$ V, $5\sim 100$ mV s⁻¹), 충방전특성(Galvanostatic charge discharge, $-0.1\sim 0.8$ V, $200\sim 800$ mA g⁻¹)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

수열합성한 HCS, CS 분말과 1.0 h 증착한 MnO₂-HCS (1.0 h) 및 MnO₂-CS (1.0 h) 분말의 결정구조 분석을 위하여 XRD 분석을 진행하였고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. HCS와 CS 탄소 분말의 XRD 패턴을 보면, 약 15~30°의 넓은 영역에서 흑연의(002)에 해당되는 회절피크가 나타났고 이는 비정질 탄소 구조에 기인한다. 그리고 45° 근처에서 나타나는 약하고 넓은 회절피크는 흑연의(101) 결정면에 대한 회절피크로 이는 그래파이트 구조의 a 축에 해당한다[14]. 그리고 MnO₂-HCS (1.0 h) 및 MnO₂-CS (1.0 h) 분말은 37° 근처에서 회절피크가 나타났고 이는 비정질의 버네사이트-타입의 MnO₂ 결정구조(JCPDS Card No. 42-1317)에 해당하는 회절피크이다[12,14]. 일반적으로 비정질 구조는 전해질이 산화물 매트릭스내로 탈삼입이 용이하고 전해질과 전극물질의 접촉특성이 우수하여 전극재료의 이용률이 높고 정전용량 향상에 유익하다[14,15].

Figure 2는 HCS와 CS 탄소의 FE-SEM, TEM 이미지 및 질소 흡착/탈착 곡선을 보여주었다. 수열합성한 HCS와 CS 탄소는 모두 구형의 탄소입자를 나타내었으며 HCS의 FE-SEM 이미지(Figure 2(a))의 몇몇의 깨진 입자에 보이는 것과 같이 중공 모양을 나타내었다. 보다 명확한 탄소의 형태 및 입자 크기를 확인을 위하여 HCS와 CS의 TEM 분석을 진행하였다. Figure 2의 (c)와 (d)에서 나타낸 것과 같이 HCS는 속이 중공형 구형 탄소로 입자크기가 약 300 nm로 나타났고 CS는 입자크기가 약 200 nm의 구형입자로 나타났다. 또한 HCS와 CS의 비표면적 측정을 위하여 질소 흡탈착 시험을 진행하였고 Figure

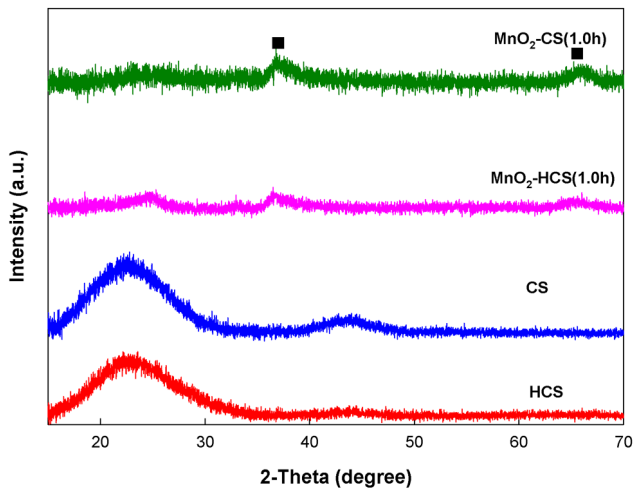


Figure 1. XRD patterns of HCS, CS powder, MnO₂-HCS (1.0 h) and MnO₂-CS (1.0 h) composites.

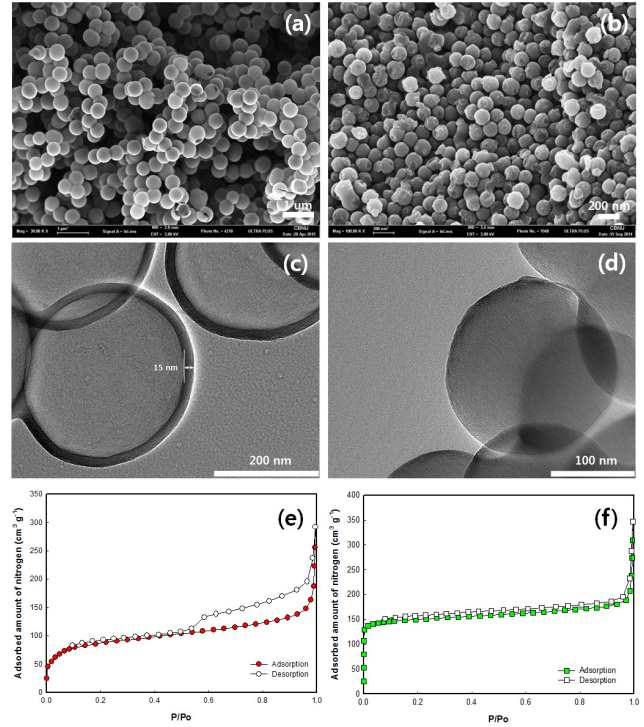


Figure 2. FE-SEM images of (a) HCS and (b) CS; TEM images of (c) HCS and (d) CS; BET surface area of (e) HCS and (f) CS powders.

2(e)와 (f)에 그 결과를 나타내었다. HCS는 IV-형의 흡착등온선을 나타내었고 높은 압력에서 히스테리시스를 보여 메조포아가 발달되어 있는 것을 알 수 있고, 반면에 CS는 II-형의 비-다공성의 흡착등온선을 나타내었으며 낮은 압력에서 0에 가까운 수직으로 상승하는 곡선을 보였다. 이는 마이크로포아가 잘 발달된 것을 알 수 있다. 비표면적(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 분석결과 CS의 비표면적은 512.79 m² g⁻¹, HCS는 310.28 m² g⁻¹로 나타났고, HCS는 CS에 비해 다소 작은 비표면적을 나타내었고 HCS와 CS의 세공 크기는 각각 41.14 Å와 5.88 Å를 나타내었다. 일반적으로 메조포아 특성이 우수한 탄소는 이온의 흡착특성이 우수하여 표면에 금속 및 산화물 코팅에 용이하다. 따라서 HCS와 CS를 MnO₂를 코팅하는 지지체로 사용하였을 경우 다공성 특성과 중공형, 비-중공형의 탄소는 MnO₂의 증착 특성, 모양 및 밀도 등에 영향을 미칠 것으로 생각되고 이러한 형태학적 특성은 이를 슈퍼커패시터의 작업 전극으로 이용하였을 경우 전기화학적 특성 또한 큰 영향을 미칠 것으로 기대된다.

Figure 3은 1.0 h 전착한 MnO₂-HCS (1.0 h)와 MnO₂-CS (1.0 h)의 FE-SEM 및 TEM 이미지를 나타내었다. FE-SEM 결과에서 HCS (Figure 3(a)) 및 CS (Figure 3(b))의 표면에 모두 슬릿 모양의 MnO₂가 균일한 분포를 나타내었고 MnO₂가 HCS의 표면에서 CS 보다 영성한 전착을 나타내었다. 이것은 아마 탄소의 비표면적 및 표면 결합에너지의 차이에 의해 나타난 현상으로 판단된다. 또한 MnO₂ 슬릿의 영성한 분포는 충방전

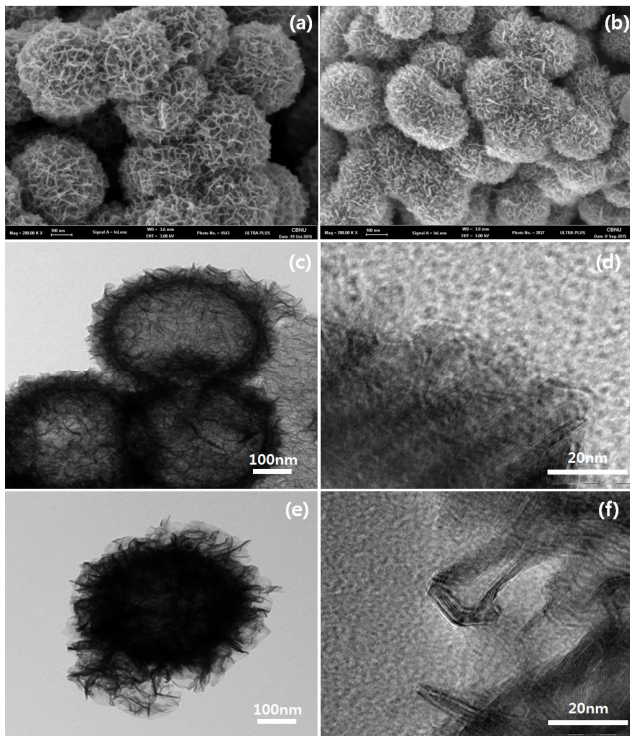


Figure 3. FE-SEM images of (a) MnO₂-HCS and (b) MnO₂-CS powders, and TEM images of (c), (d) MnO₂-HCS (1.0 h) and (e), (f) MnO₂-CS (1.0 h) composites.

시 전해질의 Na⁺ 이온이 빠른 전자대진에 유리할 뿐만 아니라 전해질의 유동성이 용이하여 충방전 용량 및 사이클 특성이

우수할 것으로 기대된다.

전착메커니즘은 Equation (1)에 나타내었다.



전착반응 메커니즘을 보면 탄소가 표면의 카복실 또는 하이 드록실 작용기 일부가 이온화로 인하여 음전하를 띄게 되고 이 러한 작용기는 고정사이트로 작용하여 전해질의 Mn³⁺ 양이온 을 음전하를 띠는 탄소의 표면 또는 가장자리 부분으로 흡수 시킨다. 탄소와 KMnO₄ 사이의 산화환원 Equation (1)에서와 같이 탄소는 환원제 역할을 하고 과망산산염 수용액(MnO₄⁻)을 불용성 MnO₂로 전환시키고 불용성 MnO₂는 다시 탄소의 표면 에 전착하게 된다[14,16]. HCS와 CS 표면에서의 MnO₂의 전 착특성 확인을 위하여 MnO₂-HCS (1.0 h)와 MnO₂-CS (1.0 h) 의 TEM 미세구조를 분석하였고 이미지를 Figure 3(c) ~ (d)에 나타내었다. MnO₂-HCS (1.0 h)와 MnO₂-CS (1.0 h)는 MnO₂가 모두 균일하게 분포된 것을 확인할 수 있었고 고해상도의 TEM 이미지((d), (f))를 보면, XRD 결과와 일치하는 무질서 한 비정형의 결정구조를 나타내었다.

제조한 MnO₂-HCS (1.0 h)과 MnO₂-CS (1.0 h) 표면과 계면 의 구성원소 및 화학적 결합특성을 확인하기 위하여 XPS 분 석을 실시하였고 그 결과를 Figure 4에서 나타냈다. Figure 4 의 MnO₂-HCS (1.0 h) (a)와 MnO₂-CS (1.0 h) (b)의 XPS 스펙트 럼 결과에서 두 샘플 모두 Mn2p 피크가 확인되었으며 Mn2p_{1/2} 과 Mn2p_{3/2}에 해당되는 두 개의 주 피크가 각각 643 eV과 654 eV 근처에서 나타났다. Mn2p_{1/2}과 Mn2p_{3/2}에 피크의 바인딩

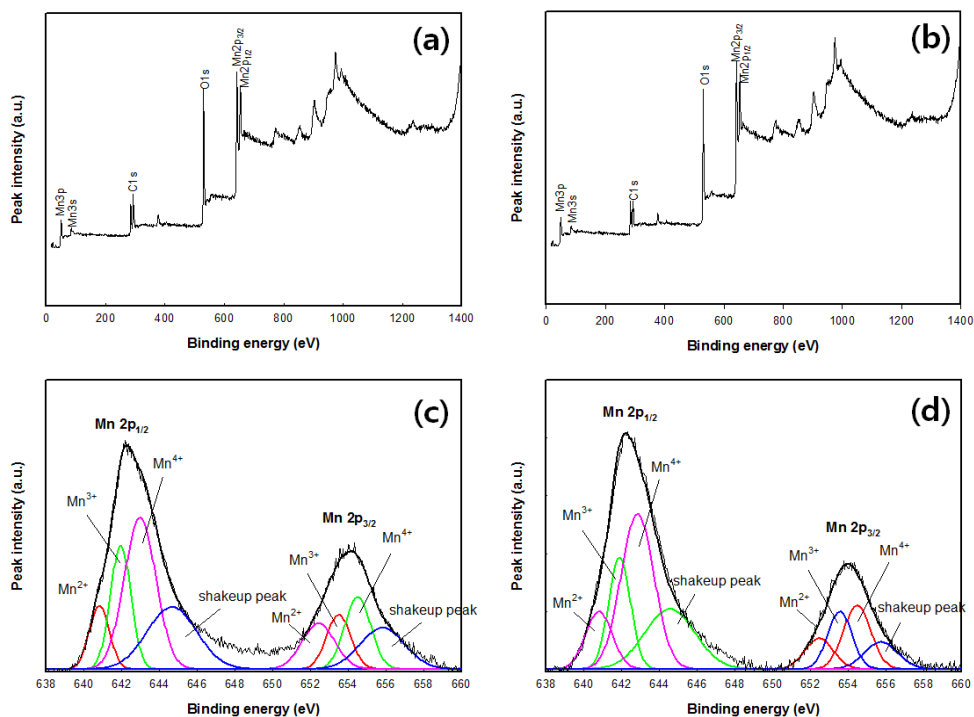


Figure 4. XPS survey spectra of (a) MnO₂-HCS (1.0 h) and (b) MnO₂-CS (1.0 h) composites and Mn2p XPS spectra of (c) MnO₂-HCS (1.0 h) and (d) MnO₂-CS (1.0 h) composites.

에너지의 갭 차이는 모두 11.5 ± 0.1 eV로 나타났으며 이는 이미 많은 MnO₂ 표면의 화학결합에너지 분석 문헌에서 알려진 것과 일치하다[15,17]. 또한 XPS 피크 피팅 분석 프로그램 (PeakFit, Version4, AISN Software Inc.)을 이용하여 Mn2P 피크를 Mn²⁺, Mn³⁺ 그리고 Mn⁴⁺에 해당하는 세 개의 특징 피크로 피팅하였다. MnO₂-HCS (1.0 h) 샘플인 경우, 640.80와 652.45 eV에서 나타난 피크는 Mn²⁺에 해당하는 피크가 피팅되었고 641.89와 653.56 eV는 Mn³⁺, 642.84와 654.47 eV는 Mn⁴⁺에 해당되는 피크로 피팅되었다[14]. 그리고 644.55와 655.74 eV에서 나타난 피크는 XPS 측정 시 흔들림에 의한 피크에 해당한다. MnO₂-CS (1.0 h) 샘플은 바인딩 에너지가 낮은 쪽으로 조금 전이된 것으로 나타났고 Mn³⁺에 해당하는 피크 강도는 MnO₂-HCS (1.0 h) 보다 낮게 나타났다. 이러한 결과는 MnO₂-HCS (1.0 h) 표면의 일부 Mn⁴⁺이 Mn³⁺로 환원되면서 비정형의 MnO₂가 형성되어 전해질이 MnO₂ 매트릭스 내로의 흡탈착이 더욱 용이하여 전기화학적 특성이 우수할 것으로 판단된다[18,19].

Figure 5는 전착시간에 따른 MnO₂-HCS의 다양한 주사속도에서의 순환전위전류곡선(cyclic voltammetry, CV)과 FE-SEM 이미지를 나타내었다. Figure 5(a), (b), (c)는 MnO₂를 0.5, 1.0, 1.5 h 전착한 MnO₂-HCS의 CV 곡선 결과이고 (d), (e), (f)는 전착시간에 따른 MnO₂-HCS의 FE-SEM 이미지이다. CV 결과와 같이 20 mV s⁻¹의 스캔속도에서 MnO₂-HCS (1.0 h)의 전류밀도가 가장 높게 나타났고 MnO₂-HCS (1.5 h)가 가장 낮은 전류밀도를 나타내었다. 그리고 다양한 전착시간에 의해 제조된 MnO₂-HCS는 모든 스캔속도에서 산화-환원 피크가 관찰되지 않았으며 직사각형 형태의 거동을 보였다. 이것은 사이클이 진행되는 동안, 탄소 표면에 코팅된 비정형의 MnO₂으로 Na⁺ 이온이 빠르게 흡탈착이 일어나면서 빠른 충방전이

이루어지는 것을 알 수 있다. 그러나 낮은 주사속도(5-20 mV s⁻¹)에서는 MnO₂-HCS 전극 모두 직사각형에 가까운 거동을 유지하고 있지만 스캔속도(50, 100 mV s⁻¹)가 증가함에 따라 직사각형 모양의 CV 곡선이 명백한 편차를 나타내었다. 이것은 MnO₂의 저항으로 인해 Na⁺ 이온과 전극 사이의 효과적인 상호작용이 크게 감소하여 생긴 현상으로 생각된다. Figure 5((e)~(f))는 전착시간에 따른 FE-SEM 이미지를 나타내었고 전착 시간이 증가함에 따라 MnO₂ 슬릿이 점점 촘촘한 성장을 나타내었다. MnO₂의 촘촘한 전착은 오히려 전해질이 전극내로의 침투에 방해될 뿐만 아니라 MnO₂의 많은 전착량은 전극의 저항이 증가되어 전자의 전달에 마이너스효과를 가져온 것으로 판단된다[3].

Figure 6은 MnO₂-HCS (1.0 h)과 MnO₂-CS (1.0 h) 전극을 1.0 M Na₂SO₄ 용액에서 -0.1~0.8 V의 전압영역에서 측정된 CV 및 정전류 충방전 곡선을 나타낸 그림이다. MnO₂-CS (1.0 h)의 CV 곡선(Figure 6(a))도 MnO₂-HCS와 마찬가지로 모든 스캔속도에서 직사각형 형태의 거동을 보였고 산화환원피크가 관찰되지 않았다. 10 mV s⁻¹와 20 mV s⁻¹의 주사속도에서 측정된 MnO₂-HCS (1.0 h)과 MnO₂-CS (1.0 h) 전극의 CV 결과(Figure 6 (b))에서 MnO₂-HCS (1.0 h)는 모든 스캔속도에서 MnO₂-CS (1.0 h)에 비해 높은 전류밀도 값을 나타내었으며 보다 직사각형에 가까운 거동 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 탄소의 구조특성과 탄소 표면에 생성된 MnO₂의 형상과 연관 있는 것으로 판단된다. 즉, MnO₂-HCS (1.0 h)와 MnO₂-CS (1.0 h)의 FE-SEM 이미지에서와 같이 CS 표면에서 MnO₂ 슬릿이 더욱 촘촘하게 성장을 보였으며 이러한 성장은 전해질의 흐름에 방해될 뿐만 아니라 MnO₂의 낮은 전기전도성으로 인하여 전기화학적 성능이 저하된 것으로 판단된다. Figure 6(c)와 (d)에서 200, 400 및 800 mA g⁻¹의 전류밀도에서

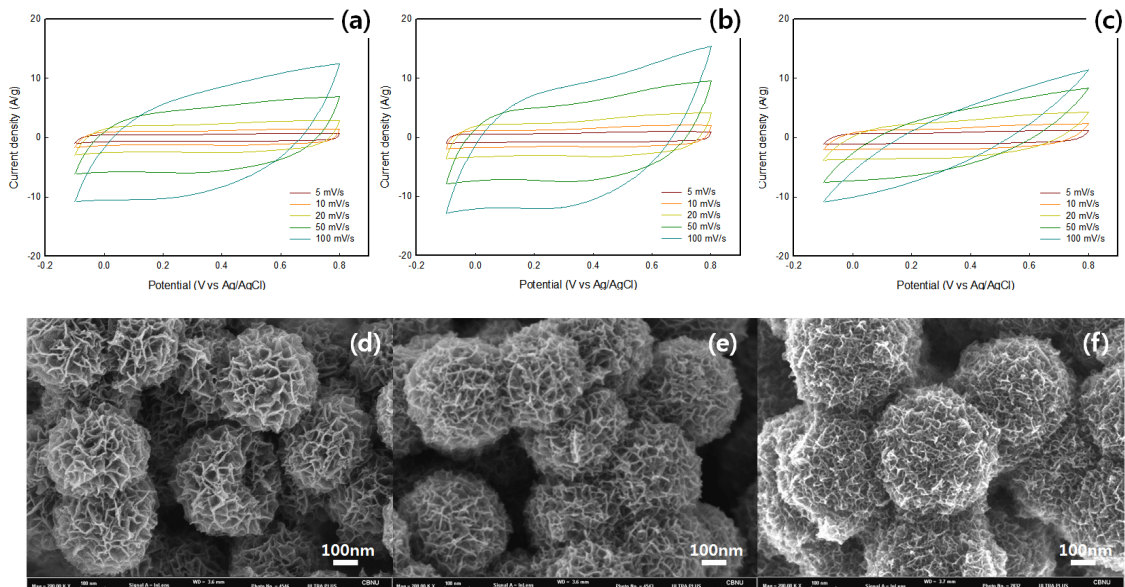


Figure 5. CV curves of (a) MnO₂-HCS (0.5 h), (b) MnO₂-HCS (1.0 h), (c) MnO₂-HCS (1.5 h) electrode in 1.0 M Na₂SO₄ solution and FE-SEM images of (d) MnO₂-HCS (0.5 h), (e) MnO₂-HCS (1.0 h), (f) MnO₂-HCS (1.5 h) composites.

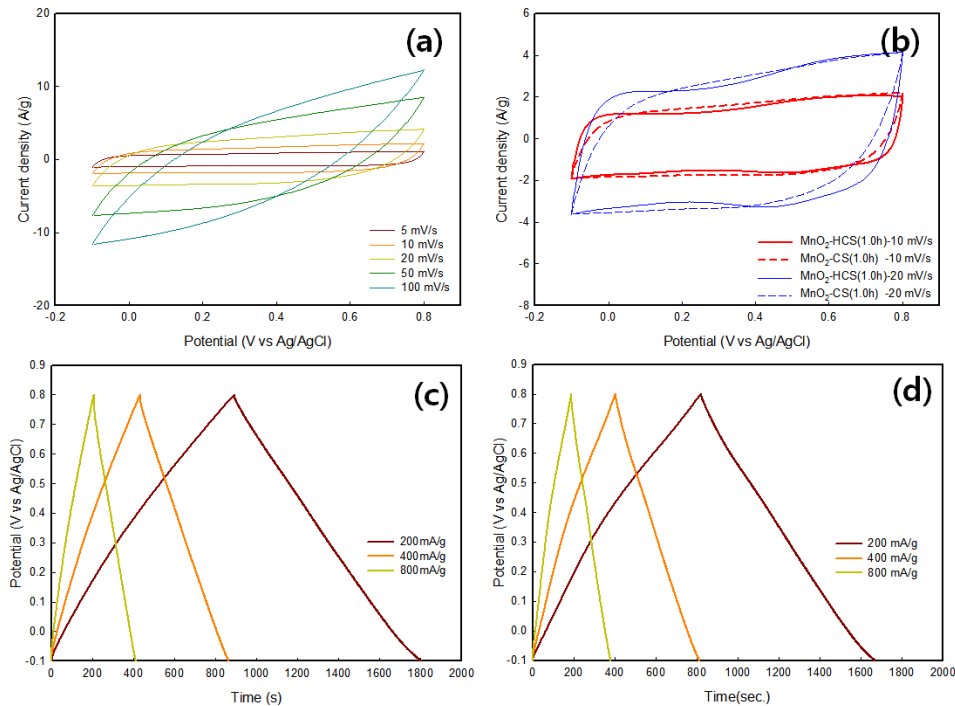


Figure 6. CV curves of (a) MnO₂-CS (1.0 h) electrode in 1.0 M Na₂SO₄ solution at different scan rate, and (b) MnO₂-HCS (1.0 h) and MnO₂-CS (1.0 h) electrode at scan rate of 10 and 20 mV s⁻¹; galvanostatic charge/discharge curves of (c) MnO₂-HCS (1.0 h) and (d) MnO₂-CS (1.0 h) electrodes.

MnO₂-HCS (1.0 h)와 MnO₂-CS (1.0 h) 전극을 이용한 슈퍼커패시터의 정전류 충전전 곡선을 나타내었다. 모든 곡선은 대칭되는 곡선을 나타내었고 넓은 전류 범위에서 충전 및 방전 과정 중에 높은 가역성을 나타냅니다. 방전곡선으로부터 200, 400 및 800 mA g⁻¹의 전류밀도로 계산된 정전용량은 MnO₂-HCS (1.0 h)은 각각 182.6, 173.2, 164.0 F g⁻¹으로 나타났고 MnO₂-CS (1.0 h)는 각각 169.6, 164.1, 152.8 F g⁻¹으로 나타났습니다. MnO₂-HCS (1.0 h)는 MnO₂-CS (1.0 h)에 비해 모든 전류 밀도에서 보다 높은 정전 용량 값을 나타내었다. 이것은 HCS의 구조적 특성으로 인하여 표면에 MnO₂의 형성한 전착을 나타내었고 이는 전해질의 침투 및 이온의 흡탈착이 용이하여 나타난 현상으로 생각된다.

Figure 7에서 MnO₂-HCS와 MnO₂-CS 복합체를 이용한 슈퍼커패시터의 수명특성을 나타내었고 수명 안정성 측정을 위한 사이클 테스트는 주사속도 20 mV s⁻¹에서 수행되었다. 전착시간이 1.0 h일 경우, 가장 우수한 사이클 특성을 나타내었고 전착시간이 1.0 h 보다 길수록 경우 작은 정전용량 값이 나타났다. MnO₂-CS (1.0 h)의 초기 정전용량은 166.8 F g⁻¹으로 MnO₂-HCS (1.0 h)에 비해 조금 높은 값을 나타내었으나 사이클이 진행됨에 따라 급격한 용량감소를 나타내었다. 1000 사이클 후의 정전용량은 130.5 F g⁻¹으로 나타났다. 초기 사이클과 1000 사이클을 기준으로 용량 유지율을 계산한 결과, MnO₂-HCS (1.0 h)는 86%, MnO₂-CS는 78%를 나타내었다. 이는 중공형 HCS구조적 특성과 탄소표면에서의 MnO₂의 전착특성과 밀접한 관계가 있으며 중공형 HCS에서의 전해질의 흐름 및 흡탈착이 더욱 용이하여 사이클 특성이 우수한 것으로 생각된다.

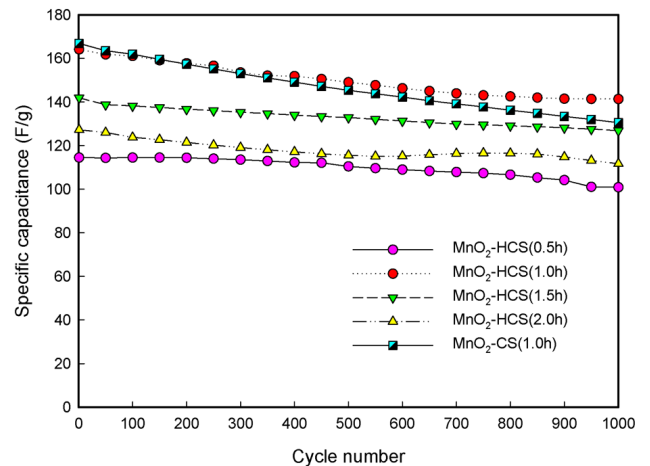


Figure 7. Cycling performance of MnO₂-HCS and MnO₂-CS electrode used supercapacitor at a scan rate of 20 mV s⁻¹.

4. 결론

수열합성법으로 통하여 입자크기가 균일하고 중공의 구형 HCS와 중공이 아닌 CS 탄소가 제작되었고 이는 MnO₂를 코팅하는 탄소 지지체로 사용되었다. 화학적 레독스 증착방법을 이용하여 MnO₂를 HCS 및 CS의 표면에 증착하였고 증착한 MnO₂는 슬릿 모양의 비정질의 버네사이트-타입으로 나타났다. 또한 슬릿 모양의 MnO₂는 HCS 표면에서 CS 보다 형성한 분포를 나타내었다. MnO₂-CS의 초기방전용량은 166.8 F g⁻¹으로 MnO₂-HCS는 164.1 F g⁻¹로 나타났고 MnO₂-CS는 사이

클이 진행됨에 따라 용량 감소가 급격하게 나타났다. 초기 사이클과 1000사이클을 기준으로 용량 유지율을 계산한 결과 MnO₂-HCS와 MnO₂-CS는 각각 86과 78%로 나타났다. 이것은 탄소소재의 구조 및 기공특성과 탄소 표면에서의 MnO₂가 성장 모양에 의하여 전해질의 Na⁺ 이온의 확산 및 흡탈착이 용이하여 나타난 결과로 생각된다. 따라서 사용한 탄소 지지체의 구조, 세공 등 물리적 특성과 산화물의 전착특성은 슈퍼커패시터의 용량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

감사

본 연구는 한국연구재단의 이공학개인기초연구지원사업과 (2017R1D1A1B030 31989) 산업통상자원부 및 한국산업기술 평가관리원의 경제협력권산업육성사업(비즈니스협력형 R&D)의 일환으로 수행되었음(R0004144).

References

- Ingole, S. M., Navale, S. T., Navale, Y. H., Dhole, I. A., Mane, R. S., Stadler, F. J., and Patil, V. B., "Galvanostatically Electroplated MnO₂ Nanoplate-Type Electrode for Potential Electrochemical Pseudocapacitor Application," *J. Solid State Electrochem.*, **21**(6), 1817-1826 (2017).
- Lee, W. J., Jeong, S. M., Lee, H., Kim, B. J., An, K. H., Park, Y. K., and Jung, S. C., "Facile Synthesis of Iron-Ruthenium Bimetallic Oxide Nanoparticles on Carbon Nanotube Composites by Liquid Phase Plasma Method for Supercapacitor," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(11), 2993-2998 (2017).
- Lee, H. J., Jin, E. M., and Jeong, S. M., "Electrochemical Properties of Porous Co(OH)₂ Nano-Flake Thin Film Prepared by Electro-Deposition for Supercapacitor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 157-162 (2016).
- Zhao, Y., Li, M. P., Liu, S., and Islam, M. F., "Superelastic Pseudocapacitors from Freestanding MnO₂-Decorated Graphene-Coated Carbon Nanotube Aerogels," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 23810-23819 (2017).
- Jeong, H. Y., and Jeong, S. M., "Electrochemical Properties of Graphene-Vanadium Oxide Composite Prepared by Electro-Deposition for Electrochemical Capacitors," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(2), 131-136 (2015).
- Wu, M. S., and Chiang, P. J., "Fabrication of Nanostructured Manganese Oxide Electrodes for Electrochemical Capacitors," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(6), A123-A126 (2004).
- Dong, X., Shen, W., Gu, J., Xiong, L., Zhu, Y., Li, H., and Shi, J., "MnO₂-Embedded-in-Mesoporous-Carbon-Wall Structure for Use as Electrochemical Capacitors," *J. Phys. Chem. B.*, **110**(12), 6015-6019 (2006).
- Lee, S. W., Kim, J., Chen, S., Hammond, P. T., and Shao-Horn, Y., "Carbon Nanotube/Manganese Oxide Ultrathin Film Electrodes for Electrochemical Capacitors," *ACS Nano*, **4**(7), 3889-3896 (2010).
- Huang, F., and Chen, D., "Towards the Upper Bound of Electrochemical Performance of ACNT-Polyaniline Arrays as Supercapacitors," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 5833-5841 (2012).
- Zhu, Q., Liu, K., Zhou, J., Hu, H., Chen, W., and Yu, Y., "Design of a Unique 3D-Nanostructure to Make MnO₂ Work as Supercapacitor Material in Acid Environment," *Chem. Eng. J.*, **321**, 554-563 (2017).
- Yan, J., Fan, Z., Wei, T., Qian, W., Zhang, M., and Wei, F., "Fast and Reversible Surface Redox Reaction of Graphene-MnO₂ Composites as Supercapacitor Electrodes," *Carbon*, **48**, 3825-3833 (2010).
- Li, L., Hu, Z. H., An, N., Yang, Y. Y., Li, Z. M., and Wu, H. Y., "Facile Synthesis of MnO₂/CNTs Composite for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability," *J. Phys. Chem. C.*, **118**, 22865-22872 (2014).
- Huang, X., Lv, D., Yue, H., Attia, A., and Yang, Y., "Controllable Synthesis of α - and β -MnO₂: Cationic Effect on Hydrothermal Crystallization," *Nanotechnology*, **19**, 225606 (2008).
- Fan, Z., Yan, J., Wi, T., Zhi, L., Ning, G., Li, T., and Wei, F., "Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/MnO₂ and Activated Carbon Nanofiber Electrodes with High Power and Energy Density," *Adv. Funct. Mater.*, **21**(12), 2366-2375 (2011).
- Tao, T., Zhang, L., Jiang, H., and Li, C., "Functional Carbon Nanotube/Mesoporous Carbon/MnO₂ Hybrid Network for High-Performance Supercapacitors," *J. Nanomater.*, **2014**, 568561 (2014).
- Xu, Z., Sun, S., Cui, W., Lv, J., Geng, Y., Li, H., and Deing, J., "Interconnected Network of Ultrafine MnO₂ Nanowires on Carbon Cloth with Weed-like Morphology for High-Performance Supercapacitor Electrodes," *Electrochim. Acta*, **268**, 340-346 (2018).
- Tang, Q., Jiang, L., Liu, J., Wang, S., and Sun, G., "Effect of Surface Manganese Valence of Manganese Oxides on the Activity of the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media," *ACS Catal.*, **4**, 457-463 (2014).
- Hao, J., Liu, Y., Shen, H., Li, W., Li, J., Li, Y., and Chen, Q., "Effect of Nickel-Ion Doping in MnO₂ Nanoneedles as Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction," *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **27**(6), 6598-6605 (2016).
- Chen, H., Wang, M. Q., Yu, Y., Liu, H., Lu, S. Y., Bao, S. J., and Xi, M., "Assembling Hollow Cobalt Sulfide Nanocages Array on Graphene-like Manganese Dioxide Nanosheets for Superior Electrochemical Capacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(40), 35040-35047 (2017).