

Pseudo-Capacitor를 위한 MXene-MoO₃ @Carbon Nano Fiber 전극 제작

김미리, 김기출*

목원대학교 대학원 지능정보융합학과

*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Fabrication of MXene-MoO₃ @Carbon Nano Fiber Electrodes for Pseudo-Capacitors

Mee-Ree Kim, Ki-Chul Kim*

Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

요약

battery와 double-layer capacitors의 장점을 결합한 pseudo-capacitors 또는 redox capacitors는 고에너지 및 고출력 에너지 저장 애플리케이션을 위한 가장 유망한 후보 중 하나이다. ultrahigh rate capability와 volumetric capacitance를 가진 새로운 pseudo-capacitive 재료로 2차원 전이 금속 탄화물(MXenes)은 유망한 후보물질중 하나이다. 그러나 2차원 MXene 전극의 세 가지 주요 한계인 self-stacking, 낮은 비표면적 및 표면 작용기에 의한 Li⁺ 확산 방해는 MXene 기반 고성능 에너지 저장장치의 개발에 있어 해결해야 할 문제이다. 본 연구에서는 높은 에너지 밀도 및 전력 밀도의 구현을 위해서 MXene과 asymmetric cell 구조를 설계하였다. 특히 높은 work function(6.9 eV)을 갖는 물질 MoO₃를 채택하여 높은 전압의 형성이 가능하도록 하였다. MoO₃는 약 10⁻⁷ S/cm의 낮은 전기전도도를 갖지만 높은 전기전도도(10⁴ S/cm)를 갖는 MXene과 복합화하여 탄소나노섬유로 제작하여 전기적 특성이 향상되도록 하였다. MX/C 나노섬유는 기존의 MXene 필름(6.1 m²/g)보다 10배 더 큰 비표면적(65.5 m²/g)을 가진다. 본 연구에서 제작된 전극은 2D MXene 필름의 단점인 self-stacking, 낮은 비표면적, Li⁺ 확산을 방해하는 표면 작용기의 간섭 등 2D MXene 필름의 세 가지 주요 한계가 극복되어, Li이온 에너지 저장장치의 전극 재료로 적용 시 뛰어난 전기화학적 특성을 보일 것으로 기대한다.

1. 서론

소형 IT 기기에서부터 친환경 전기자동차까지 배터리 및 슈퍼커패시터와 같은 전기화학적 에너지 저장 장치가 이 분야에서 중요한 역할을 할 것이며, 그 형태 또한 다양하게 요구되고 있다[1].

리튬이온 배터리의 경우 전극의 산화환원이 이루어지는 faradaic 과정을 거쳐 높은 에너지 밀도(>200 Wh/kg)를 보이지만, 반응 특성상 충방전 속도가 시간(hour) 단위로 느려, 고출력을 요구하는 전기 자동차용 가속, 제동 등의 기능을 충족시키기에는 다소 어려움이 있다[2]. 반면에 non faradaic 반응으로 충방전 속도가 초(second) 단위의 빠른 충방전이 가능한 슈퍼커패시터의 경우 에너지밀도가 낮아(~5 Wh/kg) 많은 양의 에너지를 저장하기 적합하지 않다.

faradaic 반응과 non faradaic반응이 모두 일어나는 pseudo-capacitor는 높은 전기용량을 유지하며 빠른 충방전을 가능하게 하는 에너지 저장장치로서 최근 주목을 받고 있다[2]. 높은 효율의 pseudo-capacitor 개발이 필요하며, 이를 위해서는 크게 두 가지로 전극의 재료 선정과 전극 재료의 구조제어가 고려되어야 한다.

첫 번째는 전극 재료의 선정이다. 기존의 금속 산화물과 전

도성 고분자 전극은 낮은 전기전도도(MoO₃의 경우 ≈10⁻⁷ S/cm)로 비가역적인 구조적 열화를 겪어 짧은 수명 사이클 특성을 보인다[3]. 반면 금속 카바이드 코어가 있는 독특한 구조의 MXene은 금속 전도성(≈10⁴ S/cm)으로 인해 에너지 저장 응용 분야에서 주목을 받고 있다[3]. 특히 기존의 350 F/g[3] 보다 높은 에너지 밀도 및 전력 밀도의 구현을 위해서 MXene과 asymmetric cell 구현을 위한 전극 재료의 탐색이 필요하다.

두 번째는 전극의 구조제어이다. MXene film 기반 전극의 경우 2D 구조의 MXene flake들이 self-stacking되어 전기화학적 퍼포먼스를 저하시킨다. 따라서 2D 구조의 MXene에 spacer 역할을 하는 탄소계 물질을 복합화하거나 interlayer spacing을 조절하여 비표면적 및 전력밀도를 향상시킨 연구 결과가 보고되었다[4]. 효과적인 전기 이중층의 형성을 위해서는 높은 비표면적 구현이 필요한 것이다.

본 연구에서는 보다 높은 에너지 밀도 및 전력 밀도의 구현을 위해서 MXene과 asymmetric cell을 설계하였다. 높은 work function(6.9 eV)을 갖는 물질인 MoO₃는 낮은 전기전도도(≈10⁻⁷ S/cm)를 갖기 때문에 높은 전기전도도를 갖는 MXene과 혼합하여 탄소나노섬유로 제작하여 MoO₃의 치명적인 단점을 극복할 수 있을 것으로 기대한다.

2. 실험 방법

2-1. 전기방사를 위한 $Ti_3C_2T_x$ MXene 분산액의 준비

Ti_3AlC_2 MAX 분말은 앞서 보고된 논문을 따라 합성되고 일정 농도의 MXene (in DI water) 분산액을 얻었다[6]. 얻어진 $Ti_3C_2T_x$ 분산액은 3500 rpm에서 10분 동안 원심분리하여 얻었다. 분산액 내 DI water를 디메틸포름아미드(DMF, HPLC 등급, 99.9 %, Sigma-Aldrich)로 교체하기 위하여 DMF로 세척하며 1200 rpm에서 10분 동안 반복 원심분리(3회) 하였다. 균일한 분산을 위해 50 % 파워와 80:20 시간비율로 3.5시간 동안 tip sonic 처리하였다. 그런 다음 용액을 12,000 rpm에서 20분 동안 원심분리하여 고농도의 $Ti_3C_2T_x$ MXene 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 DMF에 분산된 8 wt% PAN(M_w 150,000, Sigma-Aldrich) 용액에 첨가하여 MXene 농도가 PAN 기준 17 wt%만큼 높은 용액을 제조하였다. 마지막으로 PAN이 완전히 용해될 때까지 용액을 24시간 교반하였다.

2-2. 전기방사를 위한 MoO_3 분산액의 준비

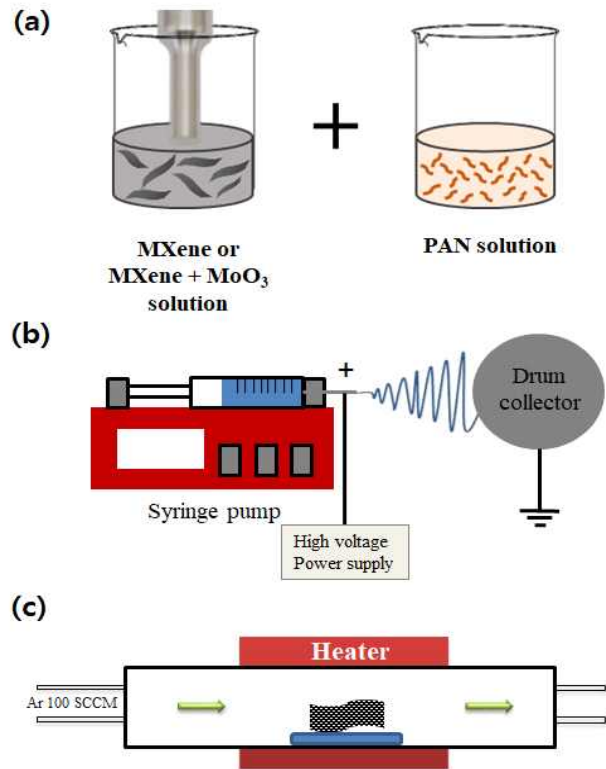
MoO_3 (100 nm nano powder, Sigma-Aldrich) 파우더는 구매하였고, 상기 MXene 분산액 제조 시 MXene 슬러리에 첨가하여 PAN을 분산할 때 MXene과 MoO_3 무게 비율을 1:0, 0:1, 1:1, 1:2, 2:1로 분산 후 동일한 과정을 거쳤다.

2-3. 전기방사에 의한 MXene- MoO_3 탄소 나노섬유의 제조

MXene- MoO_3 나노섬유는 전기방사 시스템을 사용하여 제작되었다. MXene과 PAN 또는 MXene- MoO_3 와 PAN이 분산된 고분자 용액을 각각 0.5 ml/h로 pumping하며 용액을 넣은 시린지 팁에는 15 kV의 고전압을 인가해주었고, PAN기반 나노섬유는 tip과 15 cm 떨어진 Al foil(ground)에 방사된다. 이후 280 °C에서 산화안정(5 °C/min 승온, 60 min 유지, 5 °C/min 냉각) 후 800 °C에서 탄화과정(5 °C/min 승온, 60 min 유지, 5 °C/min 냉각)을 진행하였다.

2-4. 특성평가 방법

전자현미경 이미지는 EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 장치가 장착된 전계 방출 주사전자현미경(SU8230, Hitachi High Technologies)으로 분석되었고, 이미징 전에 Pt는 30초 동안 40 mA의 전류를 사용하여 섬유질 샘플에 코팅하였다(Cressington Scientific 108 Auto, Watford, UK). N_2 흡/탈착 곡선은 자동 N_2 흡착/탈착 기기(ASAP 2020 M+C, Micromeritics Instrument Corp., USA)를 사용하여 250 °C에서 얻어졌다. 샘플은 측정 전에 6시간 이상 동안 250 °C에서 진공 하에서 수분이 제거되었다. 비표면적은 BET 방법으로 계산하였다.



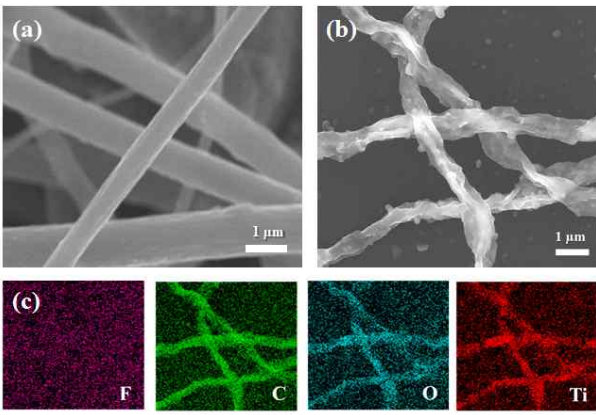
[그림 1] (a) MXene & MXene- MoO_3 용액과 PAN 용액 준비과정 모식도, (b) 전기방사 과정 모식도, (c) 탄화 시스템의 모식도

3. 실험결과 및 고찰

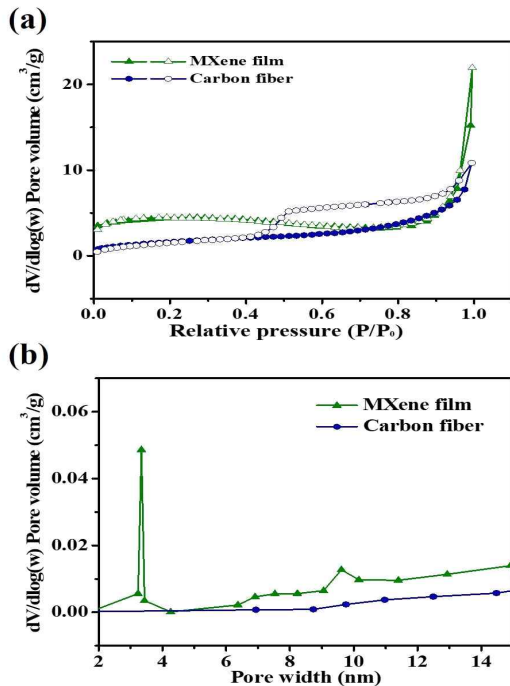
전기방사된 MoO_3 나노섬유 및 MXene 나노섬유는 280 °C에서 산화 안정된 후 800 °C에서 탄화되는 동안 MoO_3 섬유 경우 큰 변형이 없지만, MXene 섬유의 경우 주름이 지는 것을 확인할 수 있다. MoO_3 및 MXene 탄소나노섬유의 전계 방출 주사전자현미경 이미지는 그림 2에 나타내었다. 또한 EDS 분석으로 MXene의 고유 원소인 Ti, C는 열처리 공정 후에도 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 Li 이온 반응을 억제하는 F 작용기가 관찰되지 않아 열처리 후 Li 친화적인 전극이 얻어졌음을 확인할 수 있다.(그림 2 c)

그림 3(a)의 BET 데이터에서도 비표면적이 6.1 m^2/g 에서 65.5 m^2/g 으로 10배 증가함을 확인하였다. 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 계산되었다[7]. 기공 내부의 N_2 의 모세관 응축으로 인한 비가역 곡선은 meso-porous 구조의 존재를 의미한다.

Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 사용하여 흡/탈착 곡선으로부터 기공 크기 분포를 계산한 결과 그림(b)에서 보이는바와 같이 10 nm 미만의 나노기공의 양은 메조포러스 중공 MX/C 나노섬유에서 가장 많은 것으로 보여진다. 이는 더 큰 전기화학적 활성 영역을 나타낼 것으로 기대된다.



[그림 2] (a) MoO₃ 탄소섬유, (b) MXene 탄소 섬유의 FESEM 이미지, (c) 는 (b) 영역의 F, C, O 및 Ti 원소에 대한 EDS에 의한 화학 조성분석 mapping 결과[8]



[그림 3] 탄소 섬유 및 MXene 필름의 (a)질소 흡착 및 탈착 곡선 (각각 흡착■, 탈착□), (b) BET 방법으로 측정된 기공 크기 분포

4. 결론

본 연구에서는 MXene과 MoO₃ 탄소나노섬유를 전기방사 방법을 통해 제조함으로써 2차원 물질인 MXene의 restacking을 억제하여 보다 높은 전기화학반응 표면적을 구현하였다. 특히 800 °C의 높은 온도에서 Li-MXene 간의 반응을 억제하는 F, OH작용기가 제거되어 lithiophilic을 유도, Li과의 반응속도를 높일 수 있을 것으로 예상된다. MX/C 나노섬유는 원래의 MXene 필름(6.1 m²/g)보다 10배 더 큰 비표면적(65.5 m²/g)을 나타냈다. 2D MXene 필름의 MXene self-stacking, 낮은 비표면적, Li⁺ 확산을 방해하는 표면 작용기의 간섭 등 2D MXene 필름의 세 가지 주요 한계가 극복되어, Li

이온 에너지 저장장치의 전극 재료로 적용할 때, 뛰어난 전기 화학적 특성을 보일 것으로 기대한다. 특히, 높은 에너지 밀도 및 전력 밀도의 구현을 위해서 MXene과 asymmetric cell을 설계하였고, 양극재로 MoO₃를 선정하여 높은 전압을 형성하도록 하였다. 또한 MoO₃ 특유의 낮은 전기전도도($\approx 10^{-7}$ S/cm)를 높은 전기전도도를 갖는 MXene과 혼합하여 탄소나노섬유로 제작하여 MoO₃의 치명적인 단점을 극복할 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgement : 이 논문은 2022년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2022R1A6A3A13069154)

참고문헌

- [1] Insu Jeong, "Foldable batteries: from materials to devices", *Nanoscale Advances*, No. 06, 2022.
- [2] Christopher C. et al., "Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials", *Nature Reviews Materials*, Vol. 5, pp. 5-19, 2020.
- [3] Ke L. et al., "An Ultrafast Conducting Polymer@MXene Positive Electrode with High Volumetric Capacitance for Advanced Asymmetric Supercapacitors", *Small*, Vol. 15, No. 1906851, pp. 1-8, 2020.
- [4] Ke L. et al., "All-pseudocapacitive asymmetric MXene-carbon-conducting polymer supercapacitors", *Nano Energy*, Vol. 75, No. 104971, pp. 1-8, 2020.
- [5] Pengfei Y. et al., "2D amorphous-MoO_{3-x}@Ti₃C₂-MXene non-van der Waals heterostructures as anode materials for lithium-ion batteries", *Nano Energy*, Vol. 86, No. 106139, pp. 1-10, 2021.
- [6] Yoonjeong Chae et al., "An investigation into the factors governing the oxidation of two-dimensional Ti₃C₂ MXene", *Nanoscale*, Vol. 11, pp. 8387-8393, 2019.
- [7] Priya S. et al., "Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Limitations and Improvements", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 123, pp. 20195-20209, 2019.
- [8] Darae S. et al., "Hollow Ti₃C₂ MXene/Carbon Nanofibers as an Advanced Anode Material for Lithium-Ion Batteries", *ChemElectroChem*, Vol. 9, No.e202101344, pp. 1-8, 2022.