

고성능 pseudo-capacitor를 위한 hollow MXene@carbon nano fiber 전극 제작

김미리¹, 김기출^{1,2*}

¹목원대학교 대학원 지능정보융합학과

²목원대학교 도시환경·화학공학과

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

Fabrication of hollow MXene@carbon nano fiber electrodes for advanced pseudo-capacitors

Mee-Ree Kim¹, Ki-Chul Kim^{1,2*}

¹Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

²Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

요약

Batterie와 double-layer capacitors의 장점을 결합하는 pseudo-capacitors 또는 redox capacitors는 고에너지 및 고출력 에너지 저장 응용(application)을 위한 가장 유망한 후보로 주목받고 있다. ultrahigh rate capability와 volumetric capacitance를 가진 새로운 pseudo-capacitive 재료인 2차원 전이 금속 탄화물 맥신(MXenes)은 유망한 후보물질 중 하나이다. 그러나 2차원 MXene 전극은 세 가지 주요 한계인 self stacking, 낮은 비표면적, 그리고 표면 작용기에 의한 리튬이온(Li⁺)의 확산을 방해하는 문제가 있으며, 이러한 문제점들을 해결해야 MXene 소재를 고성능 에너지 저장장치 응용에 적용할 수 있다. 본 연구에서는 전기방사 공정으로 속이 빈 MXene@carbon nano fiber 전극을 제작하였다. 속이 빈 MXene@carbon nano fiber는 기존의 2차원 MXene 필름(6.1 m²/g)보다 18배 더 큰 비표면적(108.1 m²/g)을 가진다. 본 연구에서 제작된 속이 빈 MXene@carbon nano fiber 전극은 2D MXene 필름의 MXene self stacking, 낮은 비표면적, Li⁺ 확산에 의한 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 전자동차까지 이차 전지가 다양하게 활용되면서 높은 에너지 밀도 및 고속 충전이 가능한 전기화학적 에너지 저장장치의 개발이 시대적으로 요구되고 있다[1].

리튬이온 배터리의 경우 전극 소재 내에서 산화·환원 반응이 이루어지는 Faradaic 과정으로 에너지를 저장하기 때문에 높은 에너지 밀도(>200 Wh/kg)를 보이지만, 반응 특성상 충전 속도가 시간(hour) 단위로 느려, 고출력을 요구하는 전기 자동차용 가속, 제동 등의 기능을 충족시키기에는 다소 어려움이 있다[2].

Non Faradaic 반응으로 충전 속도가 초(second) 단위의 빠른 충전이 가능한 슈퍼커패시터의 경우 에너지밀도(~5 Wh/kg)가 낮기 때문에 많은 양의 에너지를 필요로 하는 응용에는 적합하지 않다.

Faradaic 반응과 Non Faradaic반응이 모두 일어나는 pseudo-capacitor는 높은 전기용량을 유지하면서 빠른 충전이 가능한 에너지 저장장치로서 최근 주목을 받고 있다[2]. 따라서 고성능의 pseudo-capacitor 개발이 필요하며, 이를 위해서는 크게 두 가지로 전극의 재료 선정과 전극 재료의 구조

제어가 고려되어야 한다.

첫 번째는 전극 재료의 선정이다. 기존의 금속 산화물과 전도성 고분자 전극은 낮은 전기전도도(예를 들어, MoO₃의 경우 $\approx 10^{-8}$ S/cm)로 비가역적인 구조적 열화를 겪어 짧은 수명 사이클을 갖는다[3]. 이를 해결하기 위해서는 높은 전기전도도의 전극소재가 필요한데, 금속 카바이드 코어가 있는 MXene의 독특한 구조는 금속 전도성($\approx 10^4$ S/cm)으로 인하여 에너지 저장 응용 분야에서 특히 주목받고 있다[3].

두 번째는 전극의 구조제어이다. MXene film 기반 전극의 경우, 2D 구조의 MXene flake들이 self stacking되어 전기화학적 성능(performance)을 저하시킨다. 따라서 2D 구조의 MXene에 spacer 역할을 하는 탄소계 물질을 복합하거나 interlayer spacing을 조절하면 비표면적 및 전력밀도가 향상되는 선행결과가 보고되었다[4]. 효과적인 전기 이중층의 형성을 위해서는 높은 비 표면적 구현이 필요한 것이다.

본 연구에서는 보다 높은 에너지 밀도 및 전력 밀도를 위한 효과적인 전기 이중층의 형성을 목표로, 비표면적이 약 18배에 달하는 3D MXene carbon nano fiber로 pseudo-capacitor용 전극을 제작하였다. 이러한 전극을 pseudo-capacitor에 적용한다면 500F/g의 높은 전기용량을 달성할 수 있을 것으로 기대 한다.

2. 실험 방법

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

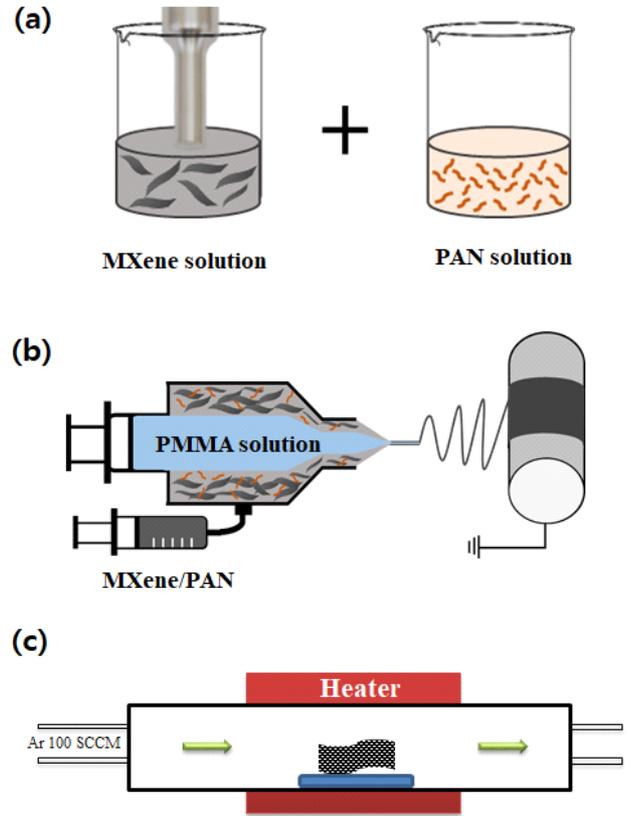
Ti_3AlC_2 MAX 분말은 이미 보고된 논문의 방법으로 합성되고 일정 농도의 MXene (in DI water) 분산액을 얻었다[5]. $Ti_3C_2T_x$ 분산액을 3500 rpm에서 10분 동안 원심분리하였다. 분산액 내 DI water를 디메틸포름아미드(DMF, HPLC 등급, 99.9%, Sigma-Aldrich)로 교체하기 위하여 DMF로 세척하며 1200 rpm에서 10분 동안 반복 원심분리(3회)하였다. 균일한 분산을 위해 50% 파워와 80:20 시간비율로 3.5시간 동안 tip sonic 처리 하였다. 그런 다음 용액을 12,000 rpm에서 20분 동안 원심분리하여 고농도의 $Ti_3C_2T_x$ MXene 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 DMF에 분산된 8 wt% PAN(Mw 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. 전기방사에 의한 중공 MXene 탄소 나노섬유의 제조

core-shell 나노섬유는 dual-nozzle 시스템을 사용하여 전기방사되었다. 12 wt% PMMA DMF 용액을 dual-nozzle의 core에 주입하고 혼합 MXene과 PAN 용액을 dual-nozzle의 shell에 주입했다. 분산된 고분자 용액을 각각 1.0 ml/h(core), 1.5 ml/h(shell)로 pumping하며 용액을 넣은 시린지 팁에는 15 kV의 고전압을 인가해주었고, PAN 나노섬유는 tip과 15 cm 떨어진 Al foil(ground)에 방사된다. 이후 280 °C에서 산화안정(5 °C/min 승온, 60min 유지, 5 °C/min 냉각) 후 800 °C에서 탄화과정(5 °C/min 승온, 60min 유지, 5 °C/min 냉각)을 진행하였다.

2-3. 특성평가 방법

주사전자현미경(SEM) 이미지는 EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 장치가 장착된 전계 방출 주사 전자 현미경(SU8230, Hitachi High Technologies)으로 분석되었고, 이미징 전에 Pt 박막을 30초 동안 40mA의 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 하에 수분이 제거되었다. 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 계산하였다. 라만 스펙트럼(NOST Technology, 514 nm laser, spot size 120 μ m)은 각 샘플에 대해 10초 간격으로 3회 수집되었다.



[그림 1] (a) MXene과 PAN 용액 준비과정 모식도, (b) core-shell 전기방사 과정 그리고 (c) 탄화 시스템의 모식도

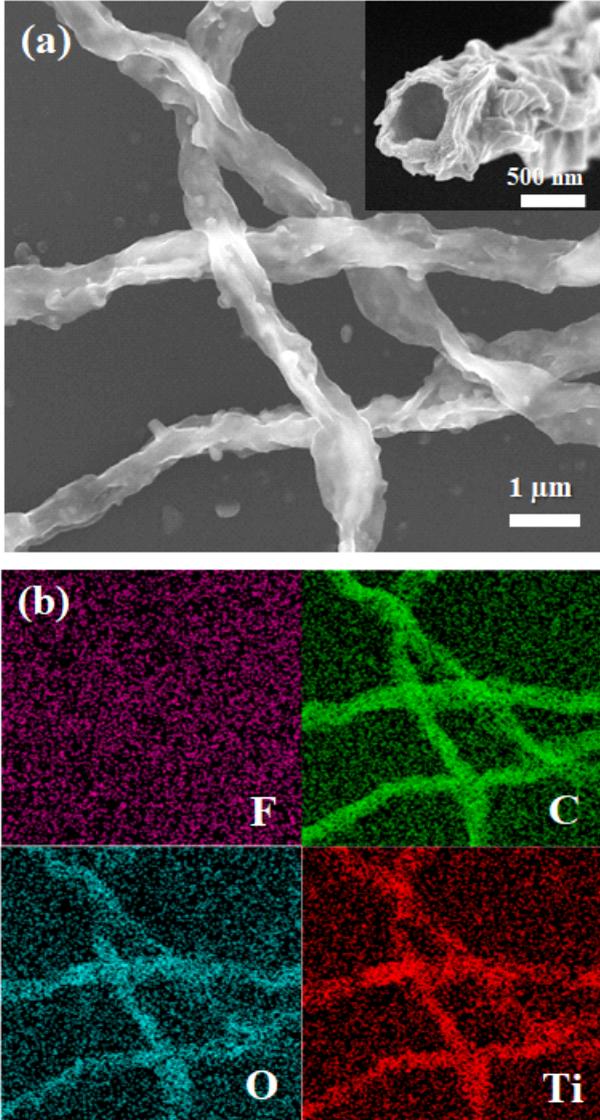
3. 실험결과 및 고찰

전기방사된 MXene/PAN/PMMA 나노섬유는 280 °C에서 산화안정 된 후 800 °C에서 탄화되는 동안 섬유속 PMMA는 400 °C에서 분해되기 때문에 탄화 후 결과적으로 속이 빈 Hollow 나노섬유 구조를 얻을 수 있다. Hollow MXene 탄소 나노섬유의 전계 방출 주사 전자 현미경 이미지는 그림 2(a)에 제시하였다. 단면 이미지(2(a)의 삽입 이미지)에서 섬유의 내경은 약 400 nm이고, 외경은 약 600 nm이다. 또한 EDS 분석으로 MXene의 고유 원소인 Ti, C 는 열처리 공정 후에도 남아 있는 것으로 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 Li 이온 반응을 억제하는 F 작용기가 관찰되지 않아 열처리 후 Li 친화적인 전극이 얻어졌음을 예상할 수 있다.

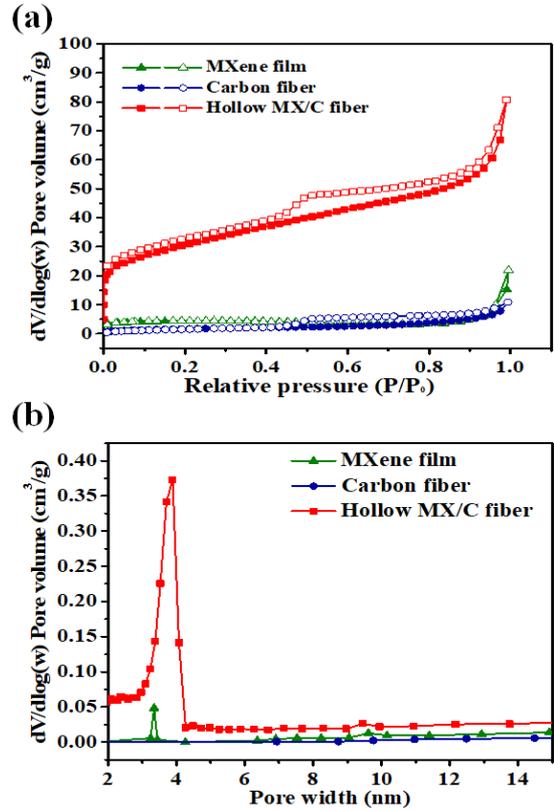
섬유의 core에 위치했던 PMMA가 분해되면서 비표면적은 core가 생성되지 않은 나노섬유 대비 계산상 1.6배 증가할 것으로 예상되었다. 이와 유사하게 그림3(a)의 BET 데이터에서도 비표면적이 65.5 m^2/g 에서 108.1 m^2/g 으로 1.6배 증가함을 확인하였다. 비표면적은 BET 방법으로 계산되었다[6]. 기공 내부의 N_2 의 모세관 응축으로 인한 비가역 곡선은 Meso다공성 구조의 존재를 의미한다.

Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 사용하여 흡/탈착

곡선으로부터 기공 크기 분포를 계산한 결과 그림3(b)에서 보이는바와 같이 10 nm 미만의 나노기공의 양은 메조포러스 중공 MX/C 나노섬유에서 가장 많은 것으로 보여진다. 속이 빈 MX/C 나노섬유의 비표면적은 깨끗한 MXene 필름의 비표면적보다 18배 더 크며, 이는 더 큰 전기화학적 활성 영역을 나타낼 것으로 기대된다.



[그림 2] (a) MXene/탄소 섬유의 FESEM 이미지(삽입: 중공 MXene/탄소 섬유의 단면도) 및 (b) 해당 지역의 F, C, O 및 Ti 원소에 대한 EDS에 의한 화학 분석 mapping 결과



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

4. 결론

본 연구에서는 Hollow MXene@carbon nano fiber를 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. 속이 빈 MXene/carbon 나노섬유는 원래의 MXene 필름(6.1 m²/g)보다 18배 더 큰 비표면적(108.1 m²/g)을 나타냈다.

본 연구에서 제작된 Hollow MXene@carbon nano fiber전극은 2D MXene 필름의 MXene self stacking, 낮은 비표면적, Li⁺ 확산에 의한 표면 작용기의 간섭 등, 2D MXene 필름의 세 가지 주요 한계가 극복되어, Li 이온 에너지 저장장치의 전극 재료로 적용 시 뛰어난 전기화학적 특성을 보일 것으로 기대한다.

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

참고문헌

- [1] Insu Jeong et al., "Foldable batteries: from materials to devices", *Nanoscale Advances*, Vol. 4, pp. 1494-1516, 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 Li. et al., "An Ultrafast Conducting Polymer@MXene Positive Electrode with High Volumetric Capacitance for Advanced Asymmetric Supercapacitors", *Small*, Vol. 16, No. 1906851, pp. 1-8, 2020.
- [4] Ke Li. et al., "All-pseudocapacitive asymmetric MXene-carbon-conducting polymer supercapacitors", *Nano Energy*, Vol. 75, No. 104971, pp. 1-8, 2020.
- [5] Yoonjeong Chae et al., "An investigation into the factors governing the oxidation of two-dimensional Ti_3C_2 MXene", *Nanoscale*, Vol. 11, pp. 8387-8393, 2019.
- [6] Priya Sinha. 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.