

## Hollow Carbon과 FeOOH의 나노복합체 제조 및 슈퍼커패시터 전극으로써의 활용

오일근 · 김명진 · 김주현<sup>†</sup>

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부

(2015년 7월 13일 접수, 2015년 9월 17일 수정, 2015년 9월 21일 채택)

### Hollow Carbon/FeOOH Nanocomposites for Supercapacitor Application

Ilgun Oh, Myeongjin Kim, and Jooheon Kim<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering & Materials Science, Chung-Ang University, Seoul 06974, Korea

(Received July 13, 2015; Revised September 17, 2015; Accepted September 21, 2015)

**초록:** 본 연구에서는 hollow carbon/FeOOH 하이브리드 복합체를 제작하였다. Hollow 카본은 변형된 스토버법, thermal vapor deposition, SiO<sub>2</sub> 에칭 등의 방법을 이용하여 제작되었다. hollow 카본 표면에 있는 산소 작용기들이 FeOOH가 수열방식으로 합성될 때 정착지를 제공하므로 선택적으로 hollow 카본 표면에 도입되었다. 제작된 샘플들의 구조 및 조성은 투과전자현미경, 전계방사형 주사전자현미경, X-선 회절계, X선 광전자 분광법, 열 중량 분석 등을 이용하여 분석하였다. Hollow carbon/FeOOH 복합체는 기존 hollow 카본과 FeOOH 전극보다 상대적으로 향상된 전기화학적 성능을 발휘하였으며, 이는 높은 전기전도도, 전해질이온의 확산진로(diffusion passway) 감소, FeOOH의 의사커패시터스 기여라고 할 수 있다. 본 연구에서 제안하는 하이브리드 복합체는 슈퍼커패시터의 고성능 전극 물질 제작방법으로써 높은 잠재적 가능성이 있다.

**Abstract:** In this study, hollow carbon/FeOOH hybrid composites were fabricated. Hollow carbon was prepared via modified Stober reaction, vapor thermal deposition, and etching SiO<sub>2</sub>. The FeOOH was introduced to hollow carbon by hydrothermal method. The oxygen functional groups on hollow carbon shell provide anchoring sites for the deposition of FeOOH. The structural and composition of as-prepared samples were characterized by transmission electron microscopy, field emission scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, X-ray photoelectron spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The hollow carbon/FeOOH composites exhibit enhanced electrochemical performance relative to pristine hollow carbon and FeOOH electrodes, attributed to the high conductivity, short diffusion pathway for electrolyte ions, and high pseudocapacitive contribution. The proposed hybrid composites may be potentially useful for the fabrication of high-performance electrodes.

**Keywords:** supercapacitors, FeOOH, hollow carbon, hydrothermal method.

## 서 론

최근 에너지소비량의 증가, 화석연료 고갈 등의 문제로 친환경적이고 재생 가능한 에너지 개발이 집중적인 관심을 받고 있다. 또한 그러한 에너지 생산공정에서 전기 에너지를 저장할 수 있는 매체의 개발도 중요한 과제로 주목받고 있다. 다양한 에너지 저장 매체 중에 슈퍼커패시터는 배터리에 비해 고출력밀도, 안정성, 긴 수명주기와 같은 장점을 가지고 있으며, 기존 커패시터에 비해 높은 에너지 저장 밀도를 지닌 것을 특징으로 한다. 이러한 슈퍼커패시터는 전기 하이브

리드 차량, 전자제품, 메모리 백업 시스템, 대형 산업 장비 등 다양한 에너지 저장 산업에 적용되고 있다.<sup>1</sup>

슈퍼커패시터는 전기를 저장하는 메커니즘에 따라 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)와 의사커패시터(pseudocapacitor)로 구분된다. EDLC는 전극과 전해질 계면 사이에 정전기적 인력에 의한 전하의 분리와 흡착에 의하여 전하를 저장한다. 따라서 높은 에너지 저장 밀도의 EDLC를 얻기 위해서는 높은 표면적과 전기전도도가 높은 탄소계 물질을 사용한다.<sup>2</sup> 대조적으로, 의사커패시터는 전이금속산화물 또는 전도성 고분자를 전극물질로 사용하며 전극과 계면 사이의 가역적인 산화-환원 반응에 의해서 에너지를 저장한다. 의사커패시터는 EDLC에 비하여 높은 에너지 저장 밀도를 갖는다. 의사커패시터 전극물질로 쓰이는 물질 중에 hydrous RuO<sub>2</sub>가 가장 좋은 전기화학 특성을 갖지만 높은 가

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jooheonkim@cau.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

격과 독성이 있는 물질이기 때문에 상업적으로 제한된다.<sup>3</sup> Hydrous RuO<sub>2</sub>를 대체할 수 있는 물질에는 NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등이 있다.<sup>4-8</sup> 이 물질들 중에서 FeOOH는 자연적 풍부하고 친환경적이며 전극물질, 촉매, 자성물질로써 각광을 받고 있다. 하지만, 전극물질로 사용될 때 낮은 전기 전도도와 지속적인 산화-환원 반응에 의해서 전극물질의 손상이 발생하게 되어 안정성 및 수명주기가 EDLC에 비하여 현저히 낮다.<sup>9</sup>

최근, 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 많은 연구진들은 EDLC 물질과 FeOOH를 결합한 hybrid 물질을 사용한 연구결과를 발표하였다. 하지만, 대부분의 연구는 graphene과 FeOOH의 복합체에 대해 집중되었다.<sup>10,11</sup> Graphene은 이론적으로 높은 비표면적과 전기화학적 특성을 갖지만 실제 전극물질로 적용하였을 때 심한 응집이 발생하여 이론적 특성에 미치지 못하며 높은 합성비용 때문에 실용성이 제한되는 단점이 있다. 따라서 graphene을 대체할 수 있는 EDLC 전극물질의 연구가 필요하다.

최근 EDLC 전극용 탄소계 물질 중에 mesoporous carbon sphere가 많은 관심을 받고 있다. Mesoporous carbon sphere는 균일성, 열 안정성, 높은 전기전도도를 특징으로 한다.<sup>12</sup> Mesoporous carbon sphere는 다양한 carbon source로부터 많은 합성법을 가지고 있다. 그 중 hollow nanosphere가 특별한 모양, 낮은 밀도, 높은 빈 공간 때문에 많은 연구자들에게 관심을 받는다. 뿐만 아니라 hollow carbon sphere는 mesoporous shell을 갖기 때문에 mass diffusion과 transport가 기존의 탄소계 물질보다 용이하기 때문에 hybrid 전극물질로 사용되었을 때 높은 시너지효과가 나타날 수 있다.<sup>13</sup>

이 연구에서는 hollow carbon/FeOOH nanocomposites을 합성하여 기존 FeOOH보다 높은 전기 전도도를 가지며, hollow 구조를 이용하여 전해질의 확산진로를 감소시켜 전기화학적 성능을 향상시키는 hybrid 전극물질을 개발하였다. 샘플들의 표면과 구조적 특징들이 자세히 조사되었고 전기화학적 성능은 순환전류전압법, 정전압 충/방전, electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 등을 통하여 측정되었다.

## 실 험

**SiO<sub>2</sub> Nanosphere(SiO<sub>2</sub>Ns) 합성.** SiO<sub>2</sub>Ns는 수정된 스토버법을 이용하여 합성되었다. 1 mL의 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Samchun chemical), 2 mL의 water 및 5 mL의 ammonia 용액(28%)을 100 mL의 무수에탄올에 분산시켜 12 시간 동안 상온에서 교반 시키면 SiO<sub>2</sub>Ns가 형성되고, 반응이 끝난 혼합액은 원심분리기를 이용하여 얻어진 흰색의 분말을 3회 에탄올에 분산시켜 세척하고 건조함으로써 SiO<sub>2</sub>Ns를 얻을 수 있다.

**Hollow Carbon 합성.** SiO<sub>2</sub>Ns(3 g)을 석영관 전기로에 넣

고 N<sub>2</sub> 가스와 에탄올 증기가 섞인 혼합가스를 250 mL min<sup>-1</sup>의 주사속도로 넣어준다. 전기로는 1000 °C에서 3시간 유지 시켜주고 천천히 상온까지 온도를 내려주면 carbon coated SiO<sub>2</sub>Ns(SiO<sub>2</sub>@C)를 얻을 수 있다. 얻어진 SiO<sub>2</sub>@C를 20% hydrofluoric acid에 넣고 1시간 동안 교반시킨 후 증류수를 이용하여 5회의 세척작업을 하고 건조시키면 hollow carbon(HC)을 얻을 수 있다.

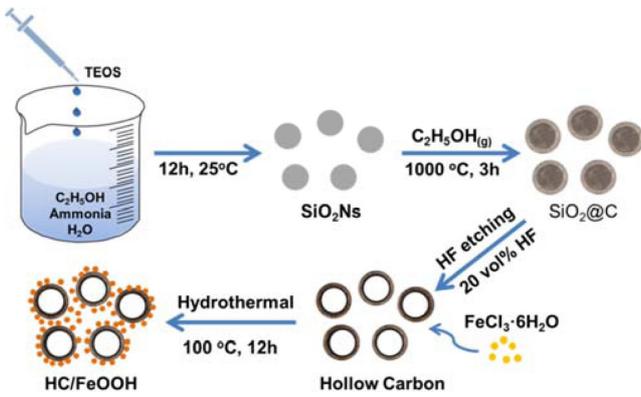
**HC/FeOOH 합성.** HC(0.5 g)을 증류수 100 mL에 분산시킨 뒤 0.34 mol L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub> 수용액 50 mL를 첨가한 후 2시간 동안 리플렉스 하에서 100 °C에서 반응시킨 후 필터를 하고 증류수를 이용하여 세척작업을 한 후 60 °C에서 12시간 동안 건조시키면 HC/FeOOH 복합체를 얻을 수 있다.

**복합체 특성.** 복합체 및 실험 단계에서의 표면적 형상을 알기 위해 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F, JEOL)과 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, SIGMA, Carl Zeiss)을 이용하여 표면 및 속이 빈 구조를 확인하였다. 합성물질의 결정 구조를 확인하기 위해 X선 회절법(D8-Advance, Bruker-AXS, Cu K $\alpha$ 1 radiation source,  $\lambda=0.1504056$  nm)을 이용하여 5-80° 범위에서 측정하였다. 표면 성분을 분석하기 위해 XPS 분석(VG Microtech ESCA 2000 system, Mg K $\alpha$  X-ray-1253.6 eV)을 시행하였다. 복합체의 조성을 알기 위하여 TGA(TGA-2050) 분석을 시행하였다. 상온에서 800 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 공기 분위기 하에 측정하였다.

**전기화학 특성.** 작업 전극 전극은 아래에 묘사되는 방법에 의하여 제작되었다. 제작된 전극물질, carbon black, PVDF (poly(vinylidene fluoride))를 8:1:1 질량 비로 NMP(*N*-methylpyrrolidone)에 분산시킨다. 이 혼합액을 니켈 폼 기판(1×1 cm<sup>2</sup>) 위에 코팅하고 60 °C 진공상태에서 6시간 동안 건조시키면 코팅된 활성물질은 대략 5 mg이다. 만들어진 전극의 전기화학적 거동을 확인하기 위하여 순환전류전압법(cyclic voltammetry, CV), 정전압 충/방전법(galvanostatic charge/discharge), 및 electrochemical impedance spectroscopy(AC amplitude 5 mV, 진동수 범위 10<sup>5</sup>-10<sup>-3</sup>, 개방회로전위)를 측정하였다. 전기화학 특성평가는 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 전해질 하에서 작업전극, 기준전극(Ag/AgCl), 상대전극(Pt foil)으로 구성된 3전극 셀에서 CHI 660C electrochemical workstation을 이용하여 측정되었다.

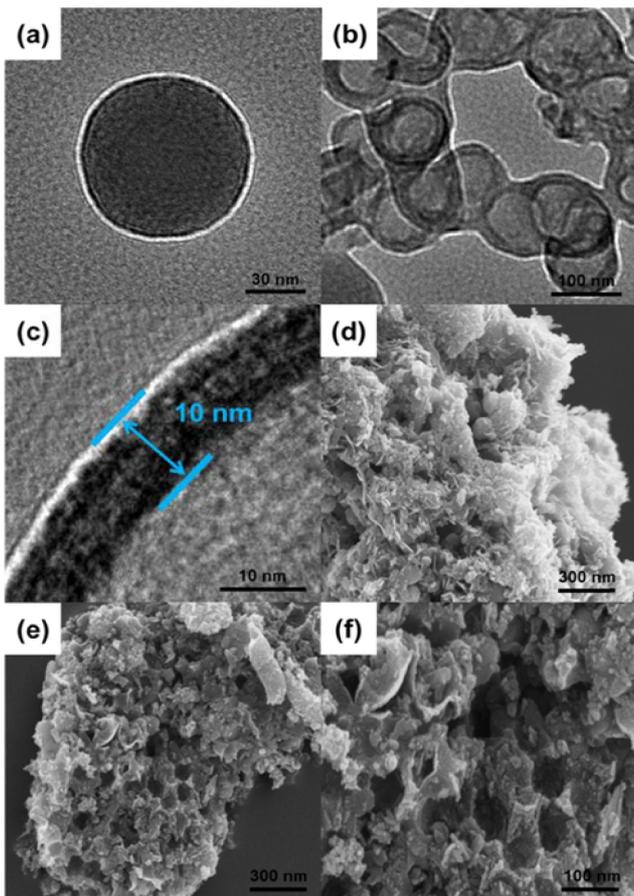
## 결과 및 토론

Scheme 1은 전체적인 HC/FeOOH 복합체의 합성과정을 4 단계에 걸쳐서 도식화하고 있다. (i) 변형된 스토버법으로 TEOS를 증류수와 sol-gel reaction에 의하여 SiO<sub>2</sub>Ns가 생성된다. (ii) Carbon source로써 작용한 에탄올 증기가 고온에서 SiO<sub>2</sub>Ns 표면에 흡착하고 탄화되면서 탄소 층이 형성되며 SiO<sub>2</sub>@C를 얻을 수 있다. (iii) SiO<sub>2</sub>@C를 HF 용액에 분산시키면 HF가 탄소 층 안쪽의 확산이 일어나고 HF와 SiO<sub>2</sub>



**Scheme 1.** Schematic illustration of HC/FeOOH synthesis.

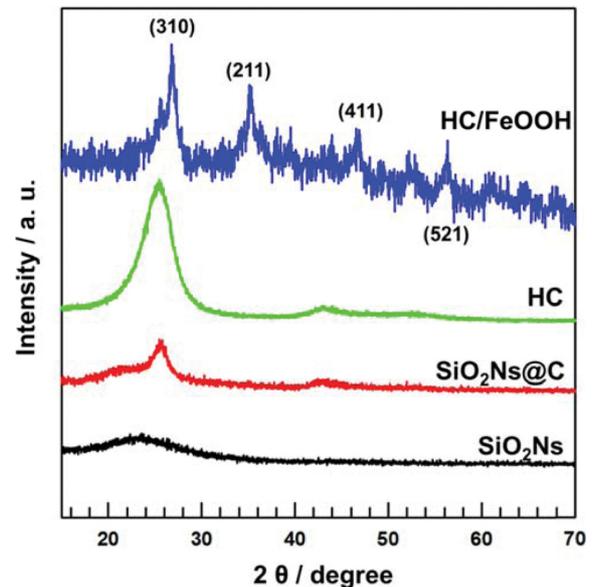
과 반응하여 hexafluorosilicic acid( $H_2SiF_6$ )가 형성되고 물에 녹아 탄소 층 밖으로 확산되어 나오게 되어 HC를 얻을 수 있다. (iv) HC 표면에 있는 산소 작용기가  $Fe^{3+}$ 이온을 정착 (anchoring)시키고 열수화 반응에 의하여 FeOOH로 산화된다.<sup>14</sup> 복합체를 만드는 과정에서의 각 물질들의 표면형태와 내부



**Figure 1.** FE-TEM images of (a)  $SiO_2Ns$ ; (b) HC; (c) high magnification HC; FE-SEM images of (d) HC/FeOOH; (e) cracked HC/FeOOH; (f) high magnification images of cracked HC/FeOOH.

구조를 확인하기 위하여 FE-TEM 분석(Figure 1)이 시행되었다. Figure 1(a)에서 스토버법을 이용하여 약 100 nm 지름을 갖는  $SiO_2Ns$ 가 생성되었음을 보여준다. Figure 1(b)는  $SiO_2Ns$ 를 탄화시키고 HF로 에칭하여 얻은 HC의 FE-TEM image이며 비교적 밀도가 높은 탄소 층은 어둡고 밀도가 낮은 탄소 층 밑의 부분은 밝게 표현되어 속이 빈 구조를 표현하고 있다. 탄소 층의 두께를 확인하기 위하여 고배율의 FE-TEM image(Figure 1(c))를 보면 탄소 층의 두께는 약 7 nm인 것을 확인할 수 있다. HC/FeOOH 복합체 합성 후 FE-SEM을 이용하여 표면형태를 확인하였다. Figure 1(d)에서 보이는 것과 같이 FeOOH 입자들이 HC 표면 위에 합성된 것을 볼 수 있다. Figure 1(e)-(f)에서는 잘려나간 부분의 단면을 나타내고 있으며, 응집체 내에서도 FeOOH와 HC가 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

HC/FeOOH 합성과정에서의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD pattern 분석이 시행되었다. Figure 2에서 보이는 것과 같이  $SiO_2Ns$ 의 XRD pattern의  $2\theta=25^\circ$  부근에서 비정질의  $SiO_2$ 를 나타내는 부드러운 피크가 나타나고 탄화과정을 거친 후에는  $2\theta=26^\circ$ 에서 결정구조가 있는 탄소계 물질의 피크가 발생한다.  $SiO_2@C$ 의  $SiO_2$ 부분을 에칭함으로써  $SiO_2$ 의 비정질 피크가 사라진 것으로 보아 HC가 성공적으로 만들어졌다는 것을 확인하였다. HC와 Fe 전구체의 수열합성을 통해 얻은 HC/FeOOH 복합체의 XRD pattern에서는 결정구조를 갖는 탄소 피크와 FeOOH의 JCPDS No. 034-1266과 일치하는 (310), (211), (411), (521) 면을 나타내는 피크가 발생하였고, 다른 산화철을 나타내는 피크들이 발생하지 않았기 때문에 성공적으로 HC/FeOOH가 합성되었음을 나타낸다.<sup>14</sup>



**Figure 2.** XRD patterns of HC/FeOOH, HC,  $SiO_2Ns@C$ , and  $SiO_2Ns$ .

더욱 신뢰성 있는 합성물의 표면 분석을 하기 위해 XPS 분석을 진행하였다. Figure 3(a)에서는 샘플들의 전영역 스캔 결과를 나타내는데, SiO<sub>2</sub>Ns는 명확한 Si 2s와 Si 2p 피크를 가졌고 SiO<sub>2</sub>@C에서는 Si 피크들의 세기가 줄어들고 탄소 피크의 세기가 증가한다. 이것은 탄소 층이 SiO<sub>2</sub>Ns 표면을 덮으면서 탄소 층을 투과하는 X선의 양이 적어지게 되어 발생하는 현상으로 볼 수 있다. 또한 HC의 스캔결과에서는 Si 피크를 확인할 수 없으므로 HF처리로 인하여 SiO<sub>2</sub>가 완벽히 에칭되었음을 확인할 수 있다. HC/FeOOH 복합체를 합성한 후 Fe 2p 피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다. HC/FeOOH 복합체의 Fe 2p spectrum(Figure 3(b))를 살펴보면 Fe 2p<sub>3/2</sub>와 Fe 2p<sub>1/2</sub>의 피크가 각각 결합에너지 710.6, 724.5 eV에 위치

하였다. Fe 2p<sub>3/2</sub> 피크는 결합에너지 8.4 eV 높은 satellite 피크와 관련이 있으며 satellite 피크는 FeOOH의 Fe<sup>3+</sup> 이온의 존재에 의하여 전하 이동 가리움(charge transfer screening)이 발생하기 때문에 얻어진 결과이다.<sup>15</sup> 따라서 XPS 분석을 통하여 XRD 결과가 신뢰성이 있음을 확인하였다.

HC/FeOOH 복합체의 양적 분석을 위하여 TGA 분석이 시행되었다. 샘플들은 25 °C부터 800 °C까지 승온속도 10 °C min<sup>-1</sup>로 공기 분위기에서 측정되었다. Figure 4는 각 샘플들의 TGA 결과를 나타내고 있다. FeOOH는 탈수반응으로 인하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 모두 변환되어 약 10%의 질량 감량이 발생하고 카본은 공기 분위기 하에서 약 500 °C에서 급격한 질량감소를 시작으로 100% 산화되기 때문에 HC/FeOOH 복합체의 구성성분은 탄소 25%, FeOOH 75%로 구성되어있음을 알 수 있었다.

합성된 샘플들의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 순환 전류전압법과 정전압 충전/방전 측정을 시행하였다. 순환전류전압법은 10 mVs<sup>-1</sup>의 주사속도로 -0.7부터 0.1 V까지 1 M NaOH 전해질 하 3전극셀에서 측정되었다. Figure 5는 각 샘플들의 순환전류전압 곡선을 비교하여보면 HC/FeOOH의 곡선 통합영역(integrated area)이 다른 샘플들에 비하여 매우 넓은 것을 확인할 수 있다. HC의 CV곡선은 전압변화에 따라 일정하게 전류가 흐르는 전형적인 EDLC 전극의 특징을 갖고 있으며, FeOOH는 산화 환원 반응의 특징인 특정 전압에서 특 솟아 오른 곳(hump)이 발생하여 굴곡이 있는 곡선을 그린다. 따라서 HC/FeOOH 전극은 EDLC 특징과 의사커패시터의 특징을 모두 갖는 곡선을 나타내며, HC에 의하여 FeOOH로의 2차원적인 이온접근이 가능하게 됨에 따라 시너

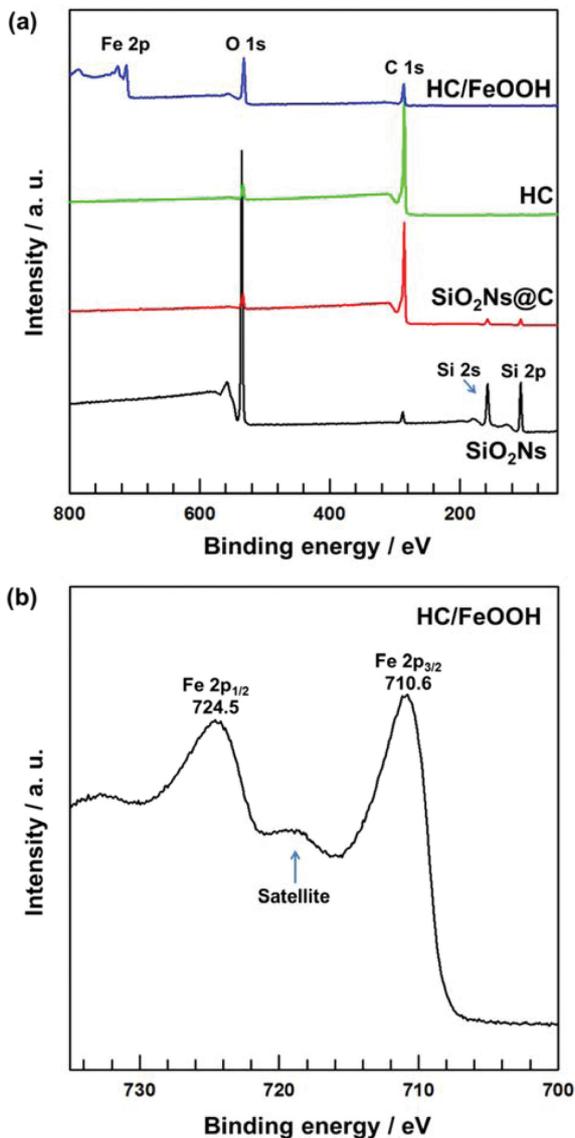


Figure 3. XPS (a) wide scan spectra of SiO<sub>2</sub>Ns, SiO<sub>2</sub>Ns@C, HC, and HC/FeOOH; (b) Fe 2p spectra of HC/FeOOH.

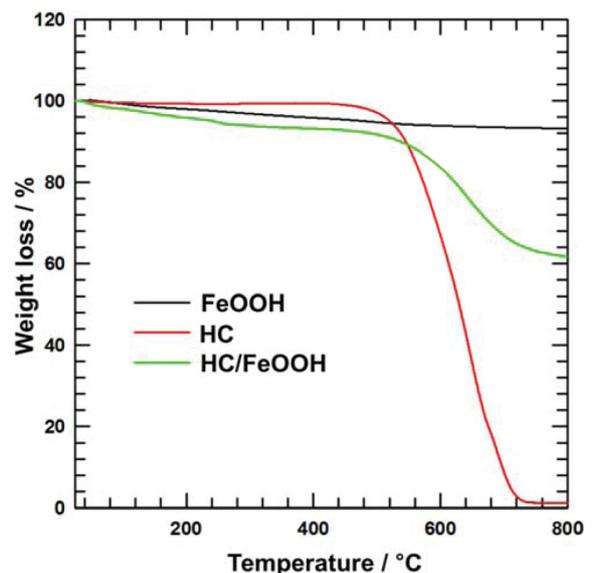


Figure 4. TGA curves of FeOOH, HC, and HC/FeOOH.

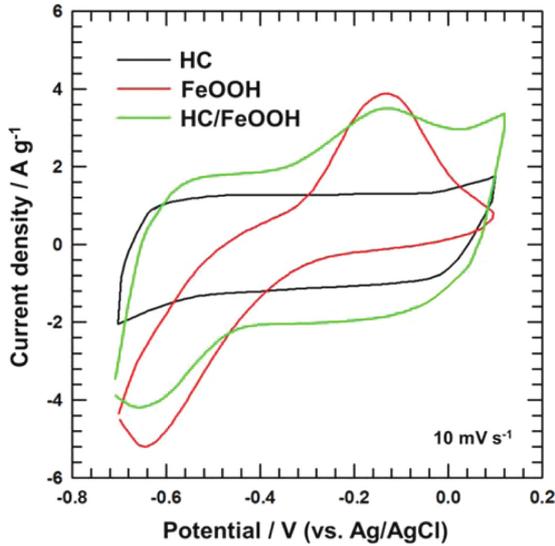


Figure 5. CV curves of HC, FeOOH, HC/FeOOH electrode at 10 mV/s.

지 효과를 발생시키는 것이라고 볼 수 있다. 더 명확한 전기 화학적 성능을 비교를 위하여 순환전류전압 곡선으로부터 전기용량을 계산하였다. 전기용량의 계산을 위한 식 (1)은 다음과 같다:

$$C_s = \frac{1}{v(v_c - v_a)} \int_{v_c}^{v_a} I(V) dV \quad (1)$$

이 식에서  $I(V)$ 는 각 순환전압에 해당되는 전류밀도( $A g^{-1}$ ),  $v$ 는 주사속도,  $v_c$ 와  $v_a$ 는 각각 가장 높은 순환전압과 가장 낮은 순환전압을 나타낸다. 이 식으로부터 10 mVs<sup>-1</sup>의 주사속도로 계산된 전기용량의 값은 110.2 Fg<sup>-1</sup>(HC), 124.2 Fg<sup>-1</sup>(FeOOH), 217.3 Fg<sup>-1</sup>(HC/FeOOH)로 확인되었다.

정전압 충/방전 측정 또한 1 M NaOH 전해질 하에서 전압 범위 -0.7에서 0.1 V까지 1 Ag<sup>-1</sup>의 전류 밀도를 적용하여 시행되었고 각 샘플들의 정전압 충/방전 측정 결과를 Figure 6(a)에 나타내었다. HC전극의 충/방전 결과에서는 전형적인 전기이중층 커패시터의 특징인 충/방전 곡선 모두 충/방전 시간에 따라 직선형이며 대칭인 곡선을 나타내고 있다. 반면, FeOOH와 HC/FeOOH 전극은 충/방전 시에 산화환원 반응으로 인하여 곡선이 뒤틀리는 특징을 갖는다. HC/FeOOH의 방전 시간이 가장 높게 기록되었으며 이는 HC/FeOOH의 용적용량이 가장 크다는 것을 의미한다. 정확한 용적용량 비교를 위하여 정전압 충/방전 곡선으로부터 용적용량이 계산되었다. 용적용량의 계산을 위한 식 (2)는 다음과 같다.

$$C_s = \frac{I \times t}{m \times \Delta V} \quad (2)$$

이 식에서,  $I$ 는 전류(A),  $\Delta V$ 는 정전압범위(V),  $m$ 은 전극물

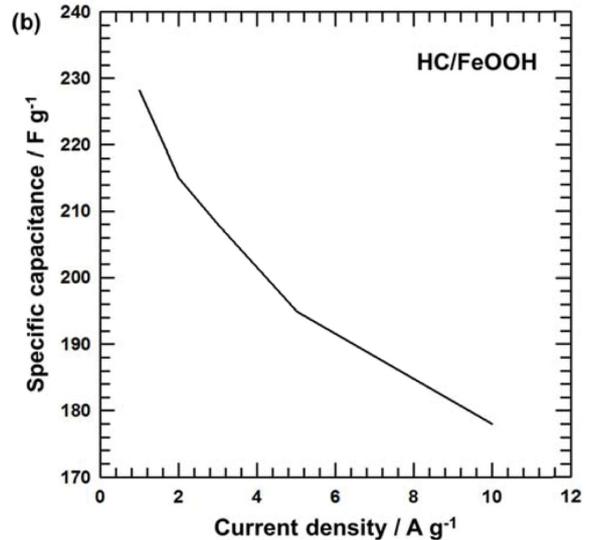
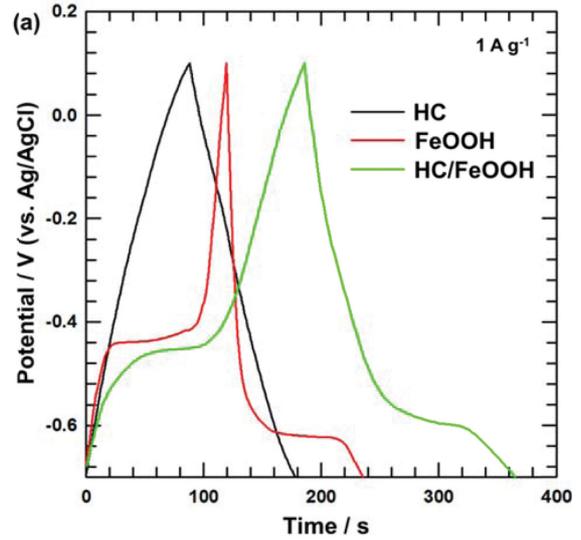


Figure 6. (a) Galvanostatic charge/discharge curves of HC, FeOOH, and HC/FeOOH electrode; (b) specific capacitance of HC/FeOOH electrode with different current densities.

질의 질량(g),  $t$ 는 방전시간(s)을 의미한다. 1 Ag<sup>-1</sup>의 전류밀도 ( $1 m^{-1}$ )일 때 각 샘플들의 용적용량은 112.8 Fg<sup>-1</sup>(HC), 148.3 Fg<sup>-1</sup>(FeOOH), 228.2 Fg<sup>-1</sup>(HC/FeOOH)의 값이 계산되었다. 이것은 순환전류전압법으로 분석한 용적용량의 값과 동등하다고 할 수 있다. HC/FeOOH 전극의 높은 전류밀도에 대한 전기 화학적 성능을 평가하기 위하여 1, 2, 3, 5, 10 Ag<sup>-1</sup>의 전류 밀도 하에서 정전압 충/방전 실험이 진행되었다. Figure 6(b)는 전류밀도에 따른 정전압 충/방전 결과를 나타내고 있다. 전류밀도가 높아짐에 따라 용적용량을 식 (2)에 따라서 계산 하였을 때 전류밀도가 10 Ag<sup>-1</sup>일 때 178.0 Fg<sup>-1</sup>의 용적용량을 가지므로 전류밀도가 1 Ag<sup>-1</sup>일 때에 비해 약 78% 용적용량 성능을 가졌다. 이처럼 높은 전류밀도에도 불구하고 높은 용

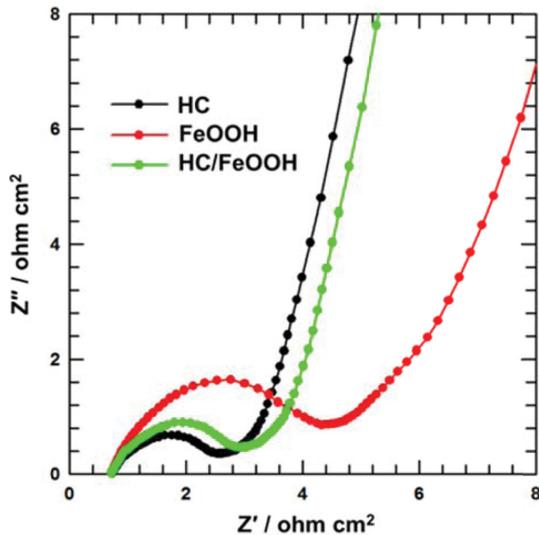


Figure 7. Nyquist plots of HC, FeOOH, and HC/FeOOH electrodes.

적용량을 유지할 수 있는 이유는 탄소 층의 높은 전기 전도도와 전해질이온의 확산진로의 감소라고 예측할 수 있다.

HC, FeOOH, HC/FeOOH 전극들의 EIS 측정이 시행되었고 결과는 Figure 7에 나타내었다. HC, FeOOH, HC/FeOOH 전극의 Nyquist plot을 비교할 때, 가장 큰 차이점은 높은 진동수 영역에서 반원의 크기가 다르다는 것이다. 즉, charge transfer resistance( $R_{ct}$ ) 값이 다르다는 것은 전극물질의 전기 전도도와 산화/환원반응과 관련이 있다. HC 전극은 탄소의 높은 전기전도도 때문에 가장 낮은  $R_{ct}$  값을 가졌고 FeOOH는 금속산화물이기 때문에 가장 높은  $R_{ct}$ 를 가졌다. HC/FeOOH 전극은 HC의 영향으로 HC와 비슷한  $R_{ct}$  값을 갖는 것을 볼 수 있다. 보편적으로 equivalent series resistance(ESR)은 series resistance( $R_s$ )와  $R_{ct}$  값들의 합으로 구할 수 있기 때문에 각 전극의 ESR은 2.6  $\Omega$ (HC), 3.0  $\Omega$ (HC/FeOOH), 4.5  $\Omega$ (FeOOH)으로 산출되었다.<sup>16</sup> 낮은 진동수 영역에서 기울기가 45°인 부분은 이온들의 확산진로의 저항을 나타내는 척도로써 Warburg resistance로 불린다.<sup>17</sup> 따라서 HC/FeOOH 전극이 FeOOH 전극보다 Warburg resistance가 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 정전압 충/방전 분석에서 언급한 바와 같이 속이 빈 탄소구조로 인하여 전해질이온의 확산진로가 감소하여 확산저항이 감소하였다고 할 수 있다. 매우 낮은 진동수영역에서는 HC, HC/FeOOH, FeOOH 전극의 순으로 기울기가 감소하기 때문에 HC가 가장 이상적인 커패시터에 가깝지만 HC/FeOOH 전극과 비교하였을 때 그 차이가 미미하고 FeOOH의 산화/환원반응에 의한 전기화학적 시너지 효과가 크기 때문에 HC/FeOOH 전극이 가장 우수한 특성을 갖는다.

실제 슈퍼커패시터 산업에 적용하기 위해서는 높은 충/방전 cycle 수명이 중요하다. 따라서 HC/FeOOH 전극은 1 Ag<sup>-1</sup>

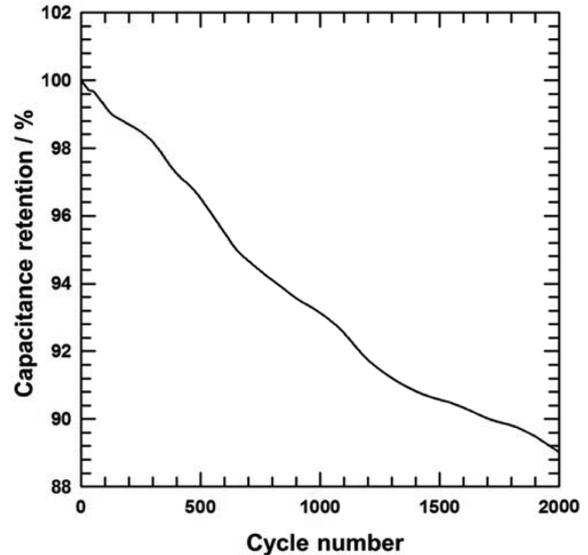


Figure 8. Cycling stability of HC/FeOOH electrode measured at 1 Ag<sup>-1</sup>.

전류밀도에서 2000회의 cycle 실험이 시행되었다(Figure 8). 2000회의 충/방전을 반복한 후 HC/FeOOH 전극의 용적용량은 약 89%의 높은 용적용량을 유지하였다. 일반적으로 금속산화물 전극은 산화/환원 반응을 통하여 전하를 저장하지만 계속되는 산화/환원반응으로 인하여 금속산화물의 유실이 발생하게 되며 이는 전기화학적 특성의 감소로 연결된다. 하지만, HC/FeOOH 전극은 탄소의 산소그룹이 FeOOH를 정착(anchoring)시키기 때문에 FeOOH의 유실을 완화시키므로 비교적 높은 용적용량을 유지할 수 있다.

## 결론

본 연구에서는 SiO<sub>2</sub> 나노입자를 합성을 하고 thermal vapor deposition을 통하여 탄소 층 코팅 후에 SiO<sub>2</sub>를 에칭하여 hollow 구조를 갖는 탄소구체(HC)를 제작하였다. HC 위에 열수화 반응을 통하여 FeOOH를 도입하여 복합체를 합성하였으며 FE-SEM, TEM, XRD, XPS, TGA 등의 분석장비를 통하여 복합체의 특성들을 분석하였다. HC/FeOOH 복합체를 합성함으로써 HC와 FeOOH의 기존 전기화학적 특성보다 매우 향상된 성능(228.2 Fg<sup>-1</sup> at 1 Ag<sup>-1</sup>)과 높은 cycling 안정성을 확보하였으며, 이는 hollow 구조를 갖는 탄소구체를 도입함으로써 전기전도도 향상과 전해질이온의 확산진로 감소가 가장 큰 기여이라고 할 수 있다. 이와 같은 인상적인 결과는 에너지저장시스템에서 HC/FeOOH 복합체의 잠재적인 가치를 보여주고 있다.

**감사의 글:** This Research was supported by the Chung-Ang University Research Scholarship Grants in 2015.

## 참고 문헌

1. W. Wei, X. Cui, W. Chen, and D.G. Ivey, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1697 (2011).
2. Y. Jang, J. Jo, H. Jang, I. Kim, D. Kang, and K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 243901 (2014).
3. M. Gnerlich, E. Pomerantseva, K. Gregorczyk, D. Ketchum, G. Rubloff, and R. Ghodssi, *J. Micromech. Microeng.*, **23**, 114014 (2013).
4. S. I. Kim, J. S. Lee, H. J. Ahn, H. K. Song, and J. H. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 1596 (2013).
5. X. H. Xia, J. P. Tu, Y. J. Mai, X. L. Wang, C. D. Gu, and X. B. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9319 (2011).
6. S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, *ACS Nano*, **4**, 2822 (2010).
7. L. F. Chen, Z. Y. Yu, J. J. Wang, Q. X. Li, Z. Q. Tan, Y. W. Zhu, and S. H. Yu, *Nano Energy*, **11**, 119 (2015).
8. J. Liu, S. Liu, S. Zhuang, X. Wang, and F. Tu, *Ionics*, **19**, 1255 (2013).
9. C. Lokhande, D. Dubal, and O.-S. Joo, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, 255 (2011).
10. T. Xiao, C. Yang, Y. Lu, and F. Zeng, *J. Mater. Sci-Mater. El.*, **25**, 3364 (2014).
11. Q. Shou, J. Cheng, L. Zhang, B. J. Nelson, and X. Zhang, *J. Solid State Chem.*, **185**, 191 (2012).
12. X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, H. Zhang, L. Huang, and J. Jin, *J. Power Sources*, **196**, 3655 (2011).
13. W.-M. Zhang, J.-S. Hu, Y.-G. Guo, S.-F. Zheng, L.-S. Zhong, W.-G. Song, and L.-J. Wan, *Adv. Mater.*, **20**, 1160 (2008).
14. H.-J. Ahn, M.-J. Kwak, J.-S. Lee, K.-Y. Yoon, and J.-H. Jang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 19999 (2014).
15. Y. Jia, T. Luo, X.-Y. Yu, Z. Jin, B. Sun, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, *New J. Chem.*, **37**, 2551 (2013).
16. A. Di Fabio, A. Giorgi, M. Mastragostino, and F. Soavi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A845 (2001).
17. I. Oh, M. Kim, and J. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **328**, 222 (2015).