의사 커패시터를 위한 WS_2 나노입자가 내제된 탄소나노섬유

성기욱 · 이정수 · 이태근[†] · 안효진[†] 서울과학기술대학교 신소재공학과

WS_2 Nanoparticles Embedded in Carbon Nanofibers for a Pseudocapacitor

Ki-Wook Sung, Jung Soo Lee, Tae-Kum Lee[†], and Hyo-Jin Ahn[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received June 7, 2021 : Revised July 2, 2021 : Accepted July 5, 2021)

Abstract Tungsten disulfide (WS₂), a typical 2D layerd structure, has received much attention as a pseudocapacitive material because of its high theoretical specific capacity and excellent ion diffusion kinetics. However, WS₂ has critical limits such as poor long-term cycling stability owing to its large volume expansion during cycling and low electrical conductivity. Therefore, to increase the high-rate performance and cycling stability for pseudocapacitors, well-dispersed WS₂ nanoparticles embedded in carbon nanofibers (WS₂-CNFs), including mesopores and S-doping, are prepared by hydrothermal synthesis and sulfurizaiton. These unique nanocomposite electrodes exhibit a high specific capacity (159.6 F g⁻¹ at 10 mV s⁻¹), excellent high-rate performance (81.3 F g⁻¹ at 300 mV s⁻¹), and long-term cycling stability (55.9 % after 1,000 cycles at 100 mV s⁻¹). The increased specific capacity is attributed to well-dispersed WS₂ nanoparticles embedded in CNFs that the enlarge active area; the increased high-rate performance is contributed by reduced ion diffusion pathway due to mesoporous CNFs and improved electrical conductivity due to S-doped CNFs; the long-term cycling stability is attributed to the CNFs matrix including WS₂ nanoparticles, which effectively prevent large volume expansion.

Key words pseudocapacitor, transition metal dichalcogenide, tungsten disulfide, carbon nanofiber, sulfurization.

1.서 론

최근, 4차 산업혁명으로 인해 전기자동차 등의 중대형 전자기기부터 노트북 및 휴대폰 등의 소형 전자기기의 고성능화가 진행되면서 이들의 동력원으로 사용되는 에 너지 저장 장치에 대한 관심이 증가하고 있다. 또한 환 경오염 및 지하자원의 고갈 등의 문제로 인해 친환경 에 너지 저장 장치에 대한 필요성이 대두되고 있다.^{1,2)} 다 양한 에너지 저장장치 중, 슈퍼커패시터는 친환경적이고 오염물질배출이 없으며 높은 출력밀도, 급속 충/방전 성 능, 반 영구적인 수명 및 넓은 온도범위에서 작동이 가 능하다는 장점들로 인해 소형 및 중대형 전자기기의 전 력공급원으로 적용되고 있다.³⁾ 일반적으로 슈퍼커패시터 는 에너지 저장 원리에 따라 전극 계면 및 전해질 사 이의 non-faradaic한 정전기적 힘에 의한 전기 이중층 커 패시터(electric double layer capacitor) 및 faradaic한 산 화 환원 반응을 통한 의사 커패시터(pseudocapacitor)로 구분된다. 의사 커패시터는 faradaic한 산화 환원 반응을 이용하기 때문에 전기 이중층 커패시터에 비해 높은 용 량 및 에너지 밀도의 장점을 갖기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다.⁴⁾

의사 커패시터는 전극, 전해질 및 분리막으로 이루어

E-Mail : tklee@seoultech.ac.kr (T. K. Lee, Seoul Nat'l Univ. Sci. Technol.) hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. Sci. Technol.)

[†]Corresponding author

[©] Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

져 있으며, 전기화학 성능에 가장 큰 영향을 미치는 전 극 물질로는 전이 금속 화합물 및 전도성 고분자 등이 사용된다.5) 특히 전이 금속 화합물 중 전이 금속 디칼 코게나이드(transition metal dichalcogenides, TMDs)는 전이 금속 M (Mo, W, Cu, Cr 등) 및 칼코게나이드 원 소 X (Te, S, Se 등)로 이루어진 2차원 구조의 MX2 화합물이며, 2차원 구조의 형태로 인해 빠른 이온 확산 속도를 갖고 있다.⁰ 특히 WS₂는 433 mAh g⁻¹의 뛰어난 이론 용량 및 ~0.62 nm의 넓은 층간격으로 인한 빠른 이온 확산속도를 가지며, 이로 인해 의사 커패시터의 전 극 소재로 관심 받고 있다.⁵⁾ 예를 들어. Ratha 등은 WS₂ 및 reduced graphene oxide를 복합화 하여 2 mV s⁻¹에서 350 F g⁻¹의 용량을 나타냈다.⁷⁾ 또한, Hu 등은 WS, 나노입자 및 탄소나노튜브를 복합화 하여 10 A g⁻¹ 에서 337 F g⁻¹의 용량을 구현하였다.⁸⁾ 하지만 WS₂는 낮 은 전기전도도로 인해 고속에서 낮은 용량 유지율을 가 지며, 충/방전 동안 부피팽창이 반복되어 전극의 수명성 이 떨어지는 단점이 존재하여 이를 극복하기 위한 연구 전략이 필요하다.5,6)

본 연구에서는 이러한 한계점들을 해결하기 위해 WS₂ 나노입자 및 황이 도핑된 다공성 탄소나노섬유의 복합 화를 진행하였다. 제조된 WS₂ 나노입자는 활성면적을 증 가시켜 정전용량을 향상시킬 것이며, 황화 열처리 과정 에서 발생한 중기공(mesopores) 및 황이 도핑된 탄소나 노섬유는 이온 확산경로 감소 및 전기전도도를 향상시 켜 급속 충/방전 성능을 향상시킬 것이다. 또한, WS₂ 나 노입자가 내제된 탄소나노섬유 지지체는 WS₂ 나노입자 의 부피팽창을 완화시켜 전극의 수명을 향상시킬 것이 다. 전기방사 및 수열합성을 통해 제조된 샘플들은 의 사 커패시터의 전극으로 사용되었고, 그들의 전기화학적 특성을 규명하였다.

2. 실험방법

WS₂ 나노입자가 내제된 탄소나노섬유를 제조하기 위 하여 전기방사법, 수열합성 및 황화 열처리 방법을 순 서대로 이용하였다. 먼저 탄소 전구체인 10 wt%의 polyacrylonitrile (PAN, M_W=150,000 g/mol, Aldrich) 및 10 wt%의 polyvinylpyrrolidone (PVP, M_W=1,300,000 g/mol, Aldrich)를 N,N-Dimethylformamide (DMF, 99.8 %, Aldrich) 용매에서 3시간 동안 교반 하였다. 이후 충분히 분산된 용액을 10 mL 주사기에 옮긴 다음 23 게이지 스테인리스 바늘을 장착하였다. 주사기를 공급 기에 연결한 다음 알루미늄 호일 포집판 사이의 거리를 15 cm로 설정하였다. 공급기의 주입 속도는 0.04 mL h⁻¹ 로 유지하였고, 직류 전원 공급장치(DC power supply, Powertron. Co., Ltd, Korea)를 이용해 13 kV 전압을 유 지하면서 전기방사를 진행하였다. 방사된 나노 섬유는 280 ℃에서 대기 분위기에서 2시간 동안 열처리한 후, 800 °C에서 고순도 질소 분위기에서 2시간 동안 탄화하여 탄소나노섬유를 제작하였다. 이렇게 얻어진 탄소나노섬유 및 텅스텐 육염화물(tungsten chloride, WCl6, Aldrich)을 30 mL의 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, C₂H₆O₂, Samchun) 용매에서 15분간 교반하였다. 분산된 용액은 100 mL 수 열합성 반응기(teflon-lined stainless steel)에 옮긴 후 180 °C에서 3시간 동안 수열합성 하였다. 이후 증류수로 세척한 다음 80 ℃로 건조하여 WO3 나노입자가 내제된 탄소나노섬유를 제조하였다. 또한, WO3 나노입자가 내제 된 탄소나노섬유 샘플 및 황(S, Aldrich) 분말을 1:1 무 게비로 혼합한 후 고순도의 질소분위기에서 800 ℃로 2 시간 동안 열처리하여 WS2 나노입자가 내제된 탄소나 노섬유를 제조하였다. WS, 나노입자의 양에 따른 의사 커패시터 성능을 비교하기 위하여 본 논문에서는 텅스 텐 전구체의 양을 5, 15 및 30 wt%로 조절하여 WS2 나노입자가 내제된 탄소나노섬유를 제조하였으며, 이것을 각각 WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30으로 표 기하였다. 또한, 비교를 위해서 수열합성 및 황화열처리 과정을 진행하지 않은 탄소나노섬유를 제조하였고, bare CNF로 표기하였다.

제조된 샘플의 형태 및 구조분석은 전계방사형 주사전 자 현미경(field emission scanning electron microscope, FESEM, JEOL, JSM-6700F) 및 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, HRTEM, JEOL, JEM-2100F)을 통해 분석되었고, 표면구조 및 다공성 구조는 질소 흡/탈착 등온선을 통한 braunauer-emmett-teller (BET)로 분석하였다. 또한 WS2 나노입자가 내제된 탄 소나노섬유의 결정 구조 및 결합상태는 X-선 회절 분 석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku, Miniflex 300) 및 X-선 광전자 분광법 (X-ray photo-electron spectroscopy, XPS, Hitachi, EX200)을 이용하였다. 제조한 샘플의 전 기화학 성능 평가는 작업전극(0.07 cm², a glassy carbon electrode), 기준전극(Ag/AgCl, saturated KCl) 및 상대 전극(Pt wire)으로 이루어진 3전극 시스템을 통하여 측 정되었다. 제조된 샘플, acetylene black (Aldrich) 및 polyvinylidene fluoride (PVDF, Aldrich)를 8:1:1 무게비 율로 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)에 2일간 교반하여 충분히 분산시킨 뒤 잉크를 제조하였고, 제조된 잉크는 glassy carbon 전극에 3 µL를 코팅한 후 50 ℃에서 건조 하였고, 코팅된 전극의 무게는 약 0.2 mg으로 통일하여 작 업전극으로 사용하였다. 제조된 샘플의 전기화학적 성능 평가는 potentiostat/galvanostat (Autolab, PGSTAT302N, FRA32M)을 이용하여 순환전류전압법(Cyclic voltammetry, CV)을 통해 0.5 M 농도의 H₂SO₄ 전해질 및 0.0-1.0 V 의 전압범위에서 진행되었다. 특히 전극의 급속 충/방전 성능 평가를 위해 10, 30, 50, 70, 100, 200 및 300 mV s⁻¹의 주사속도 및 전극의 수명 평가를 위해 100 mV s⁻¹의 주사 속도로 1,000회 동안 순환전류전압법을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전기방사, 수열합성 및 황화 열처리를 통해 제조한 WS₂가 내제된 탄소나노섬유 샘플의 제조과정에



Fig. 1. Schematic illustration of formation mechanism of WS_2 nanoparticles embedded in CNFs.

관한 모식도를 나타낸다. 전기방사를 통해 제조된 탄소 나노섬유에 수열합성을 진행하였고, WCl₆ 및 ethylene glycol의 반응으로 WO₃ 나노입자가 탄소나노섬유에 내제 된 형태로 합성되었다.⁸⁾ 이후 황화 열처리 과정 중 WO₃ 나노입자 및 황의 반응으로 WS₂ 나노입자가 합성되고, 발 생된 이산화황 및 탄소의 반응으로 중기공을 형성하며 일부 탄소가 황으로 대체되어 탄소나노섬유에 황이 도 핑 된다.^{10,11)}

Fig. 2는 bare CNF, WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30샘플의 저 배율[Fig. 2(a-d)] 및 고 배율[Fig. 2 (e-h)]의 전계방사형 주사전자현미경 이미지를 나타낸다. Bare CNF 샘플은 표면 형상이 매끈하며, 약 236-287 nm의 직경을 갖는 1차원 구조를 나타냈다. WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30 샘플들은 각각 약 311-337 nm, 약 311-352 nm, 약 336-366 nm의 직경을 갖는 거 친 표면의 1차원 구조를 나타냈다. 샘플들의 경우 황화 열처리 과정 중 탄소나노섬유에 내제된 WO3 나노입자 및 황의 화학반응(2WO₃+7S → 2WS₂+3SO₂)을 통해 WS₂ 나노입자가 합성되며, 생성된 이산화황 및 WS, 나노입 자 주위 탄소의 화학반응(2SO₂+2C → 2CO₂+S₂)으로 인해 중기공이 형성된 것을 관찰할 수 있었다.^{10,12)} WS₂-CNF5 샘플의 경우 첨가된 WCl6의 양이 적기 때문에 WS, 나노입자가 소량 관찰되었다. 또한 WS₂-CNF15 샘플은 WS2 나노입자가 뭉치지 않고 고르게 분산되어 있으며, 이로 인해 전기화학 반응 시 WS, 나노입자 활성면적이 증가할 것이다. 반면 WS₂-CNF30 샘플의 경우 과도한 WCL의 첨가로 인해 WS, 입자가 응집됨을 알 수 있으 며, 이로 인해 WS,의 활성면적이 감소될 것이다. 또한



Fig. 2. Low-magnification FESEM images of (a) bare CNFs, (b) WS₂-CNF5, (c) WS₂-CNF15, and (d) WS₂-CNF30 and high-magnification FESEM images of (e) bare CNFs, (f) WS₂-CNF5, (g) WS₂-CNF15, and (h) WS₂-CNF30.

WS₂-CNF15 샘플의 고 배율 주사전자 현미경 이미지 [Fig. 2(g)]에서 약 22-34 nm의 크기를 갖는 WS₂ 입자 및 그 주위의 중기공이 관찰되었으며, 이것은 이산화황 및 탄소의 반응으로 인해 생성된 것임을 확인하였다. 따 라서, 전기방사, 수열합성 및 황화 열처리를 통해 WS₂ 나노입자가 내제된 탄소나노섬유가 성공적으로 제조되었 음을 알 수 있었고, WS₂-CNF15 샘플에서 WS₂ 나노입 자가 고르게 분산되어 넓은 활성 면적을 가지기 때문에 용량이 증가할 것이다.^{3,10)}

WS₂-CNF15 샘플의 형태 및 나노 구조를 분석하기 위 해 투과전자현미경 분석을 진행하였다. Fig. 3(a-c)는 각 각 WS₂-CNF15 샘플의 저 배율, 중 배율 및 고 배율의 투과전자현미경 이미지를 나타낸다. 투과전자현미경 분석 결과 약 26-47 nm의 크기를 갖는 WS₂ 나노입자 및 약 22-51 nm 크기의 중기공이 탄소나노섬유에 고르게 분포 된 것을 확인하였다. 또한, WS₂-CNF15 샘플의 EDS mapping 이미지를 나타내는 Fig. 3(d)에서 확인할 수 있 듯이, 텅스텐 및 황 원소가 탄소나노섬유에 균일하게 존 재함을 알 수 있으며, 이것은 WS₂ 나노입자가 탄소나 노섬유에 균일하게 내제되어 있고, 황 원소가 탄소나노 섬유에 도핑 되어 있다는 것을 의미한다. 따라서, WS₂- CNF15 샘플에서 탄소나노섬유에 잘 내제된 WS₂ 나노 입자 구조로 인해 충/방전 동안 부피팽창을 완화시켜 전 기화학적 안정성을 향상시킬 것이다.

제조한 샘플들의 다공성 구조 및 기공 구조는 질소 흡 /탈착 등온선을 통한 BET로 분석하였으며, Table 1에 bare CNF 및 WS₂-CNF15 샘플의 비표면적, 총 기공부 피 및 중기공의 부피분율을 나타냈다. Bare CNF 샘플 의 비표면적, 총 기공부피 및 중기공의 부피분율은 각 각 85.27 m²g⁻¹, 0.041 cm³g⁻¹ 및 13.74 %를 가졌으며, WS₂-CNF15 샘플은 각각 559.12 m²g⁻¹, 0.299 cm³g⁻¹ 및 69.46 %을 가졌다. 즉 황화 열처리를 진행한 WS₂-CNF15 샘플의 경우 비표면적이 증가하고 중기공이 생 성된 것을 확인할 수 있으며, 이러한 중기공은 전기화 학 반응 시 이온의 확산경로를 줄여 급속 충/방전 성능 을 향상시키는 역할을 할 것이다.^{13,14)}

Fig. 4(a)는 제조한 샘플들의 결정 구조 분석을 위해 진행한 X-선 회절분석 결과를 나타낸다. 모든 샘플은 약 24.7°에서 (002)면의 비정질 흑연 회절 피크가 나타나며, 이는 수열합성 및 황화 열처리 과정에서 탄소나노섬유 의 결정구조가 변하지 않는 것을 의미한다. 또한, WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30 샘플들의 경우 14.4°,

Table 1. Specific surface areas, total pore volumes, and pore volume fractions of bare CNFs and WS2-CNF15.

Samples	$S_{BET} [m^2 g^{-1}]$	Total pore volume $(p/p_0 = 0.990)$ [cm ³ g ⁻¹]	Pore size distribution	
			V _{micro} (%)	V _{meso} (%)
Bare CNF	85.27	0.041	86.26	13.74
WS ₂ -CNF15	559.12	0.299	30.54	69.46



Fig. 3. Low-resolution (a), high-resolution (b), (c) of WS₂-CNF15, and (d) images and EDS mapping data of C, O, S, and W elements.



Fig. 4. XRD patterns of (a) all samples and XPS spectra of (b) C 1s, (c) W 4f, and (d) S 2p of WS₂-CNF15.

29.4°, 33.5°, 41.2°, 44.4° 및 51.9°에서 회절 피크가 관 찰되었고, 이는 WS₂ (rhomb-centered cubic, space group R3m[160], JCPDS card No. 35-0651)의 (003), (006), (101), (015), (009) 및 (018) 면과 일치한다.¹⁵⁾ 이를 통 해 황화 열처리 과정에서 WO3 나노입자 및 황의 반응 을 통해 WS₂ 나노입자들이 형성된 것을 알 수 있다. 또 한 WS₂-CNF15 샘플 표면의 화학적 결합 상태를 분석하 기 위해 X-선 광전자 분광법을 진행하였으며, 모든 피크 들은 C 1s line (284.5 eV)을 이용하여 보정한 후 나타냈 다. Fig. 4(b)는 WS₂-CNF15 샘플의 C 1s의 XPS 분석 결과를 보여주며, ~284.5, ~285.3, ~286.5 및 ~289.1 eV에서 각각 C-C. C-O/C-N/C-S. C=O 및 O=C-O 결합 에 상응하는 피크를 나타냈다.¹⁶⁾ 또한 Fig. 4(c)에서 WS₂-CNF15 샘플의 W 4f의 경우 ~ 32.1, ~ 34.7 및 ~ 37.2 eV 에서 3개의 주요 피크들이 나타났으며, 이는 각각 W-S 4f_{7/2}, W-S 4f_{5/2} 및 W-O 결합에 상응한다.^{5,17,18)} 또한 W-O 결합은 WS2-CNF15 샘플의 표면에 흡착된 산소를 의미한다.⁵⁾ Fig. 4(d)는 WS₂-CNF15 샘플의 S 2p의 XPS 결과를 나타내며, ~162.7, ~163.6, ~164.1, ~165.1 및 ~168.9 eV에서 각각 W-S 2p_{3/2}, W-S 2p_{1/3}, C-S 2p_{3/2}, C-S 2p_{1/2} 및 C-SO_x 결합의 피크가 관찰되었다.¹⁹⁾ 따라

서, W 4f의 W-S 4f_{7/2} 및 W-S 4f_{5/2}의 결합 및 S 2p의 W-S 2p_{3/2} 및 W-S 2p_{1/2} 결합에서 알 수 있듯이, WS₂-CNF15 샘플은 수열합성 및 황화 열처리 과정을 통해 WS, 나노입자가 잘 형성되었음을 확인하였다. 또한, C-S 2p_{3/2} 및 C-S 2p_{1/2} 결합 피크는 탄소 내에 황 원자가 도핑 되어 있음을 의미한다. 즉 황화 열처리 과정 중 이 산화황 및 탄소의 화학반응으로 중기공이 형성되며 생 성된 황이 탄소나노섬유에 도핑 되었음을 알 수 있다.¹⁹⁾ 이때, 탄소 격자에 도핑 된 한개의 황 원자는 두개의 탄 소원자와 결합한 thiophenic-S의 형태로 존재하며, 스핀 -궤도 상호작용에 의해 여분의 전자를 제공하게 된다. 따 라서 탄소나노섬유에 도핑 된 황 원자는 여분의 전자를 생성하여 전자농도를 증가시키며 전기전도도를 향상시키 는 역할을 하기 때문에, 급속 충/방전 시 원활한 화학 반응이 이뤄질 수 있게 한다. 따라서, WS2-CNF15 샘플 은 WS2 나노입자로 인해 증가된 의사커패시터 용량을 나타낼 것이며, 탄소나노섬유에 도핑된 황 원자로 인해 향상된 급속 충/방전 성능을 나타낼 것이다.

Fig. 5(a-d)는 Bare CNF, WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30 전극들의 순환전류전압법 결과를 나타내 며, 3전극 시스템을 통해 0.5 M농도의 황산 전해질에



Fig. 5. Cyclic voltammetry curves of (a) bare CNF, (b) WS₂-CNF5, (c) WS₂-CNF15, and (d) WS₂-CNF30, (e) rate performance, and (f) cycling performance of all samples.

서 0.0 - 1.0 V (vs. Ag/AgCl)의 전압범위 및 10, 30, 50, 70, 100, 200 및 300 mV s⁻¹의 주사 속도로 측정하였 다. 또한 정전용량은 다음과 같은 식을 통해 계산되었 다.^{16,20)}

$C = ((q_a + q_c)/2m \triangle V)$

qa 및 qc는 순환 전류전압 그래프에서 음극 및 양극 의 면적을 적분하여 얻은 전하량을 의미하며, m 및 △ V은 활물질의 무게 및 순환 전류 전압 그래프의 전압 범위이다. 10 mV s⁻¹의 주사 속도에서 bare CNF, WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30 전극의 정전용량은 각각 33.9 Fg⁻¹, 111.7 Fg⁻¹, 159.6 Fg⁻¹, 및 139.2 Fg⁻¹ 의 값을 갖는다. 특히, WS₂-CNF15 전극 및 WS₂-CNF30 전극은 bare CNF, WS2-CNF5 및 WS2-CNF30 전극들 보다 높은 정전용량 값을 가졌는데, 이는 텅스텐 프리 커서의 증가로 인해 WS, 나노입자의 양이 증가하였기 때문이다. 하지만 WS₂-CNF15 샘플은 적절한 텅스텐 프 리커서의 양으로 인해 WS2 나노입자가 탄소나노섬유에 균일하게 분산되어 활성면적이 증가하였지만, WS2-CNF30 샘플은 과도한 텅스텐 프리커서의 양으로 인해 WS₂ 입 자가 응집되어 활성면적이 줄어들었고, 그로 인해 WS2-CNF30 전극은 WS₂-CNF15 전극에 비해 낮은 정전용량 을 나타냈다. Fig. 5(e)는 모든 샘플의 10, 30, 50, 70, 100, 200 및 300 mV s⁻¹의 주사 속도에서의 정전용량 값들을 나타냈다. 모든 샘플에서 주사 속도가 증가할수

록 정전용량 값이 감소하였는데, 이는 전극 및 전해질 사이에서 이온 확산시간이 부족하기 때문이다. 특히 300 mV s⁻¹에서 WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30 전극의 정전용량은 51.1 Fg⁻¹, 81.3 Fg⁻¹ 및 67.9 Fg⁻¹의 값을 가지며 10 mV s⁻¹ 대비 각각 45, 51 및 48 %의 용량 유지율을 보였다. 이때 WS2-CNF15 전극은 다른 샘플들 보다 높은 급속 충/방전 성능을 보였는데, 이는 황 도핑 된 탄소나노섬유로 인한 전기전도도 향상 및 WS, 나노입자 주위에 분포한 중기공으로 인한 이온 확 산경로 감소로 인해 급속 충/방전 시 전하의 이동이 원 활하기 때문이다. Fig. 5(f)는 100 mV s⁻¹의 주사 속도에 서 모든 샘플의 1000회 동안의 정전용량을 나타낸 그래 프이다. WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30 전극 들은 1000회 충/방전 진행 후 각각 40.2 F g⁻¹, 54.1 F g⁻¹ 및 45.4 F g⁻¹의 정전 용량을 나타냈다. 특히 1000회 충 /방전 이후에도 WS2-CNF15전극은 가장 높은 정전용량 을 나타냈는데, 이는 균일하게 분포된 중기공이 존재로 WS2 나노입자의 부피팽창을 완화시켜 전극의 안정성을 향상시켰기 때문이다. 결과적으로, WS, 나노입자가 내제 된 탄소나노섬유는 다음과 같은 세가지 원인에 의하여 향상된 전기화학 특성을 나타냈다. 첫째로, 탄소나노섬유 에 고르게 내제된 WS, 나노입자로 인해 WS,의 활성면 적이 증가하여 정전용량이 증가하였다. 두번째로, 탄소나 노섬유에 도핑 된 황 원자로 인한 전기전도도 향상 및 중기공으로 인한 이온 확산경로 감소로 인하여 급속 충

/방전 성능이 향상되었다. 마지막으로 WS₂ 나노입자가 내 제된 탄소나노섬유 지지체는 충/방전 시 WS₂ 나노입자 의 부피팽창을 완화시켜 안정성이 증가되었다.

4.결 론

본 연구에서 고성능 의사 커패시터 전극 제조를 위해 전기방사, 수열합성 및 황화 열처리과정을 통해 WS, 나 노입자가 내제된 탄소나노섬유를 제조하였다. 또한 WS2 나노입자를 탄소나노섬유에 고르게 분산시키기 위해 수 열합성 과정에서 WCl₆의 첨가량을 조절하여 WS₂-CNF5, WS₂-CNF15 및 WS₂-CNF30 샘플을 성공적으로 제조하 였고, 이들의 구조적, 화학적 특성 규명 및 전기화학 특 성 평가를 진행하였다. 황화 열처리 과정 동안, WO3 나 노입자 및 황의 화학 반응으로 WS2 나노입자가 합성되 었고, 탄소나노섬유에 황 도핑 및 중기공이 형성되었다. 그 결과, WS₂-CNF15 샘플은 WS₂ 나노입자가 탄소나노 섬유에 고르게 분산되어 있으며, 탄소나노섬유에 중기공 및 황이 도핑 된 구조를 갖게 되었다. 결과적으로, WS>-CNF15 전극은 10 mV s⁻¹의 주사 속도에서 159.6 F g⁻¹의 높은 정전용량을 갖고 300 mV s⁻¹의 고속 주사 속도에 서 81.3 F g⁻¹의 우수한 용량을 나타냈다. 또한 100 mV s⁻¹의 주사 속도에서 1,000회 충/방전을 진행한 후에도 54.1 F g⁻¹의 가장 높은 정전용량을 확인하였다. 즉, WS₂ 나노입자가 내제된 탄소나노섬유 샘플의 전기화학 성능 은 다음과 같은 요인들에 의해 향상되었다. 첫째로, 잘 분산된 WS, 나노입자는 향상된 활성면적으로 인해 정 전용량을 향상시켰다. 둘째로, 황 도핑 된 탄소나노섬유 및 중기공 구조는 전기전도도 향상 및 이온 확산경로를 감소시켜 전극의 급속 충/방전 성능이 향상되었다. 마지 막으로 WS, 나노입자가 내제된 탄소나노섬유 지지체는 충/방전 동안 발생하는 WS, 나노입자의 부피팽창을 완 화시켜 전기화학적 안정성을 증가시켰다. 그러므로 본 연 구에서 제조된 WS, 나노입자가 내제된 탄소나노섬유는 고성능 의사 커패시터의 전극소재로 제안될 수 있다.

Acknowlogement

This study was financially supported by the Research Program funded by the Seoul National University of Science and Technology.

References

 D.-Y. Shin, H.-G. Jo and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., 527, 146895 (2020).

- G.-H. An and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., 473, 77 (2019).
- K.-H. Kim, J. Lee and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., 550, 149266 (2021).
- 4. D.-Y. Shin, G.-H. An and H.-J. Ahn, Ceram. Int., 44, 4883 (2018).
- 5. S. Manzeli, D. Ovchinnilkov, D. Pasquier, O. V. Yazyev and A. Kis, Nat. Rev. Mater., **2**, 17033 (2017).
- D.-Y. Shin, J. Lee, B.-R. Koo and H.-J. Ahn, Chem. Eng. J., 412, 128547 (2021).
- S. Ratha and C. S. Rout, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 11427 (2013).
- B. Hu, X. Qin, A. M. Asiri, K. A. Alamry, A. O. Al-Youbi and X. Sun, Electrochem. Commun., 28, 75 (2013).
- S. Wang, S. V. Kershaw, G. Li and M. K. H. Leung, J. Mater. Chem. C, 3, 3280 (2015).
- 10. W. O. Stacy, F. J. Vastola and P. L. Walker, Carbon, 6, 917 (1968).
- N. Hasheminejad, H. Tavakol and W. Salvenmoser, J. Clean Prod., 264, 121684 (2020).
- D.-Y. Shin, J. Lee and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., 550, 149298 (2021).
- K.-W. Sung, D.-Y. Shin and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., 29, 623 (2019).
- Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., 27, 192 (2017).
- L. Su, L. Luo, H. Song, Z. Wu, W. Tu, Z.-J, Wang and J. Ye, Chem. Eng. J., 388, 124346 (2020).
- D.-Y. Shin, K.-W. Sung and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., 478, 499 (2019).
- R. Chen, T. Zhao, W. Wu, F. Wu, L. Li, J. Qian, R. Xu, H. Wu, H. M. Albishri, A. S. Al-Bogami, D. A. El-Hady, J. Lu and K. Amine, Nano Lett., 14, 5899 (2014).
- X. Li, Z. Pan, Z. Li, X. Wang, B. Saravanakumar, Y. Zhong, L. Xing, M. Xu, C. Guo and W. Li, J. Power Sources, **420**, 22 (2019).
- K.-W. Sung, B.-R. Koo and H.-J. Ahn, J. Alloys Compd., 854, 157206 (2021).
- Y.-J. Lee and H.-J Ahn, J. Korean Powder Metall. Inst.,
 116 (2015).

<저자소개>

성기욱

서울과학기술대학교 신소재공학과 학생

이정수

서울과학기술대학교 신소재공학과 학생

이태근

서울과학기술대학교 신소재공학과 교수

안효진

서울과학기술대학교 신소재공학과 교수