# 의사 커페시터를 위한 $WS_2$ 나노입자가 내제된 탄소나노섬유

성기욱 · 이정수 · 이태근<sup>†</sup> · 안효진<sup>†</sup> 서울과학기술대학교 신소재공학과

# WS<sub>2</sub> Nanoparticles Embedded in Carbon Nanofibers for a Pseudocapacitor

Ki-Wook Sung, Jung Soo Lee, Tae-Kum Lee<sup>†</sup>, and Hyo-Jin Ahn<sup>†</sup>

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 (WS<sub>2</sub>), 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, WS<sub>2</sub> 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 WS<sub>2</sub> nanoparticles embedded in carbon nanofibers (WS<sub>2</sub>-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<sup>-1</sup> at 10 mV s<sup>-1</sup>), excellent high-rate performance (81.3 F g<sup>-1</sup> at 300 mV s<sup>-1</sup>), and long-term cycling stability (55.9 % after 1,000 cycles at 100 mV s<sup>-1</sup>). The increased specific capacity is attributed to well-dispersed WS<sub>2</sub> 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 WS<sub>2</sub> 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 에너지 저장 장치에 대한 관심이 증가하고 있다. 또한 환경오염 및 지하자원의 고갈 등의 문제로 인해 친환경 에너지 저장 장치에 대한 필요성이 대두되고 있다. 1.2) 다양한 에너지 저장장치 중, 슈퍼커패시터는 친환경적이고 오염물질배출이 없으며 높은 출력밀도, 급속 충/방전 성능, 반 영구적인 수명 및 넓은 온도범위에서 작동이 가

능하다는 장점들로 인해 소형 및 중대형 전자기기의 전력공급원으로 적용되고 있다. 3 일반적으로 슈퍼커패시터는 에너지 저장 원리에 따라 전극 계면 및 전해질 사이의 non-faradaic한 정전기적 힘에 의한 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor) 및 faradaic한 산화 환원 반응을 통한 의사 커패시터(pseudocapacitor)로 구분된다. 의사 커패시터는 faradaic한 산화 환원 반응을 이용하기 때문에 전기 이중층 커패시터에 비해 높은 용량 및 에너지 밀도의 장점을 갖기 때문에 많은 연구가이루어지고 있다. 4)

의사 커패시터는 전극, 전해질 및 분리막으로 이루어

<sup>†</sup>Corresponding author

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.)

© 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://creative-commons.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.<sup>6)</sup> 특히 WS<sub>2</sub>는 433 mAh g<sup>-1</sup>의 뛰어난 이론 용량 및 ~0.62 nm의 넓은 층간격으로 인한 빠른 이온 확산속도를 가지며, 이로 인해 의사 커패시터의 전 극 소재로 관심 받고 있다.<sup>5)</sup> 예를 들어. Ratha 등은 WS<sub>2</sub> 및 reduced graphene oxide를 복합화 하여 2 mV s<sup>-1</sup>에서 350 F g<sup>-1</sup>의 용량을 나타냈다.<sup>7)</sup> 또한, Hu 등은  $WS_2$  나노입자 및 탄소나노튜브를 복합화 하여  $10 \, \mathrm{A \, g^{-1}}$ 에서 337 F g<sup>-1</sup>의 용량을 구현하였다.<sup>8)</sup> 하지만 WS<sub>2</sub>는 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  $WS_2$ 나노입자 및 황이 도핑된 다공성 탄소나노섬유의 복합화를 진행하였다. 제조된  $WS_2$  나노입자는 활성면적을 증가시켜 정전용량을 향상시킬 것이며, 황화 열처리 과정에서 발생한 증기공(mesopores) 및 황이 도핑된 탄소나노섬유는 이온 확산경로 감소 및 전기전도도를 향상시켜 급속 충/방전 성능을 향상시킬 것이다. 또한,  $WS_2$  나노입자가 내제된 탄소나노섬유 지지체는  $WS_2$  나노입자의 부피팽창을 완화시켜 전극의 수명을 향상시킬 것이다. 전기방사 및 수열합성을 통해 제조된 샘플들은 의사 커패시터의 전극으로 사용되었고, 그들의 전기화학적특성을 규명하였다.

## 2. 실험방법

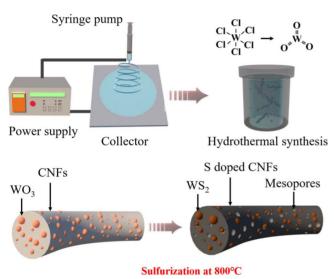
WS<sub>2</sub> 나노입자가 내제된 탄소나노섬유를 제조하기 위하여 전기방사법, 수열합성 및 황화 열처리 방법을 순서대로 이용하였다. 먼저 탄소 전구체인 10 wt%의 polyacrylonitrile (PAN,  $M_W=150,000 \text{ g/mol}$ , Aldrich) 및 10 wt%의 polyvinylpyrrolidone (PVP,  $M_W=1,300,000 \text{ g/mol}$ , Aldrich)를 N,N-Dimethylformamide (DMF, 99.8%, Aldrich) 용매에서 3시간 동안 교반 하였다. 이후충분히 분산된 용액을 10 mL 주사기에 옮긴 다음 23 T 지이지 스테인리스 바늘을 장착하였다. 주사기를 공급기에 연결한 다음 알루미늄 호일 포집판 사이의 거리를 15 cmz 설정하였다. 공급기의 주입 속도는  $0.04 \text{ mL} \text{ h}^{-1}$ 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, WCl<sub>6</sub>, Aldrich)을 30 mL의 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 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 WO, 나노입자가 내제된 탄소나노섬유를 제조하였다. 또한, WO, 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 덴 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 cm<sup>2</sup>, 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  $0.5\,\mathrm{M}$  농도의  $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$  전해질 및  $0.0\text{-}1.0\,\mathrm{V}$  의 전압범위에서 진행되었다. 특히 전극의 급속 충/방전 성능 평가를 위해  $10,\ 30,\ 50,\ 70,\ 100,\ 200$  및  $300\,\mathrm{mV}\ s^{-1}$ 의 주사속도 및 전극의 수명 평가를 위해  $100\,\mathrm{mV}\ s^{-1}$ 의 주사 속도로 1,000회 동안 순환전류전압법을 진행하였다.

# 3. 결과 및 고찰

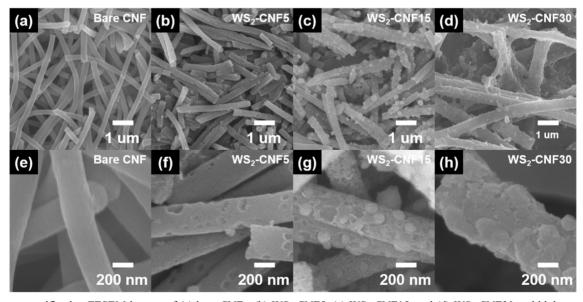
Fig. 1은 전기방사, 수열합성 및 황화 열처리를 통해 제조한 WS<sub>2</sub>가 내제된 탄소나노섬유 샘플의 제조과정에



**Fig. 1.** Schematic illustration of formation mechanism of WS<sub>2</sub> nanoparticles embedded in CNFs.

관한 모식도를 나타낸다. 전기방사를 통해 제조된 탄소 나노섬유에 수열합성을 진행하였고,  $WCl_6$  및 ethylene glycol의 반응으로  $WO_3$  나노입자가 탄소나노섬유에 내제된 형태로 합성되었다.  $^{8)}$  이후 황화 열처리 과정 중  $WO_3$  나노입자 및 황의 반응으로  $WS_2$  나노입자가 합성되고, 발생된 이산화황 및 탄소의 반응으로 중기공을 형성하며일부 탄소가 황으로 대체되어 탄소나노섬유에 황이 도핑된다.  $^{10,111)}$ 

Fig. 2는 bare CNF, WS<sub>2</sub>-CNF5, WS<sub>2</sub>-CNF15 및 WS<sub>2</sub>-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, WS<sub>2</sub>-CNF15 및 WS<sub>2</sub>-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(2WO<sub>3</sub>+7S → 2WS<sub>2</sub>+3SO<sub>2</sub>)을 통해 WS<sub>2</sub> 나노입자가 합성되며, 생성된 이산화황 및 WS, 나노입 자 주위 탄소의 화학반응(2SO<sub>2</sub>+2C → 2CO<sub>2</sub>+S<sub>2</sub>)으로 인해 중기공이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 10,12) WS<sub>2</sub>-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 WCl6의 첨가로 인해 WS, 입자가 응집됨을 알 수 있으 며, 이로 인해 WS2의 활성면적이 감소될 것이다. 또한



**Fig. 2.** Low-magnification FESEM images of (a) bare CNFs, (b) WS<sub>2</sub>-CNF5, (c) WS<sub>2</sub>-CNF15, and (d) WS<sub>2</sub>-CNF30 and high-magnification FESEM images of (e) bare CNFs, (f) WS<sub>2</sub>-CNF5, (g) WS<sub>2</sub>-CNF15, and (h) WS<sub>2</sub>-CNF30.

 $WS_2$ -CNF15 샘플의 고 배율 주사전자 현미경 이미지 [Fig. 2(g)]에서 약 22-34 nm의 크기를 갖는  $WS_2$  입자 및 그 주위의 중기공이 관찰되었으며, 이것은 이산화황 및 탄소의 반응으로 인해 생성된 것임을 확인하였다. 따라서, 전기방사, 수열합성 및 황화 열처리를 통해  $WS_2$  나노입자가 내제된 탄소나노섬유가 성공적으로 제조되었음을 알 수 있었고,  $WS_2$ -CNF15 샘플에서  $WS_2$  나노입자가 고르게 분산되어 넓은 활성 면적을 가지기 때문에 용량이 증가할 것이다. 3,10)

WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플의 형태 및 나노 구조를 분석하기 위해 투과전자현미경 분석을 진행하였다. Fig. 3(a-c)는 각각 WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플의 저 배율, 중 배율 및 고 배율의투과전자현미경 이미지를 나타낸다. 투과전자현미경 분석결과 약 26 - 47 nm의 크기를 갖는 WS<sub>2</sub> 나노입자 및 약22 - 51 nm 크기의 중기공이 탄소나노섬유에 고르게 분포된 것을 확인하였다. 또한, WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플의 EDS mapping 이미지를 나타내는 Fig. 3(d)에서 확인할수 있듯이, 텅스텐 및 황원소가 탄소나노섬유에 균일하게 존재함을 알수 있으며, 이것은 WS<sub>2</sub> 나노입자가 탄소나노섬유에 균일하게 내제되어 있고, 황원소가 탄소나노섬유에 균일하게 내제되어 있고, 황원소가 탄소나노섬유에 도핑되어 있다는 것을 의미한다. 따라서, WS<sub>2</sub>-

CNF15 샘플에서 탄소나노섬유에 잘 내제된  $WS_2$  나노입자 구조로 인해 충/방전 동안 부피팽창을 완화시켜 전기화학적 안정성을 향상시킬 것이다.

제조한 샘플들의 다공성 구조 및 기공 구조는 질소 흡/탈착 등온선을 통한 BET로 분석하였으며, Table 1에 bare CNF 및 WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플의 비표면적, 총 기공부 피 및 중기공의 부피분율을 나타냈다. Bare CNF 샘플의 비표면적, 총 기공부 및 중기공의 부피분율은 각 각 85.27 m²g⁻¹, 0.041 cm³g⁻¹ 및 13.74 %를 가졌으며, WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플은 각각 559.12 m²g⁻¹, 0.299 cm³g⁻¹ 및 69.46 %을 가졌다. 즉 황화 열처리를 진행한 WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플의 경우 비표면적이 증가하고 중기공이 생성된 것을 확인할 수 있으며, 이러한 중기공은 전기화학 반응 시 이온의 확산경로를 줄여 급속 충/방전 성능을 향상시키는 역할을 할 것이다. <sup>13,14</sup>)

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 탄소나노섬유의 결정구조가 변하지 않는 것을 의미한다. 또한, WS<sub>2</sub>-CNF5, WS<sub>2</sub>-CNF15 및 WS<sub>2</sub>-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 $(p/p_0 = 0.990) \text{ [cm}^3 \text{ g}^{-1}]$	Pore size distribution	
			V <sub>micro</sub> (%)	V <sub>meso</sub> (%)
Bare CNF	85.27	0.041	86.26	13.74
WS <sub>2</sub> -CNF15	559.12	0.299	30.54	69.46

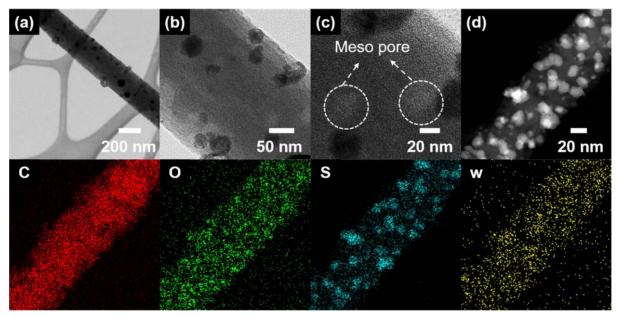


Fig. 3. Low-resolution (a), high-resolution (b), (c) of WS2-CNF15, and (d) images and EDS mapping data of C, O, S, and W elements.

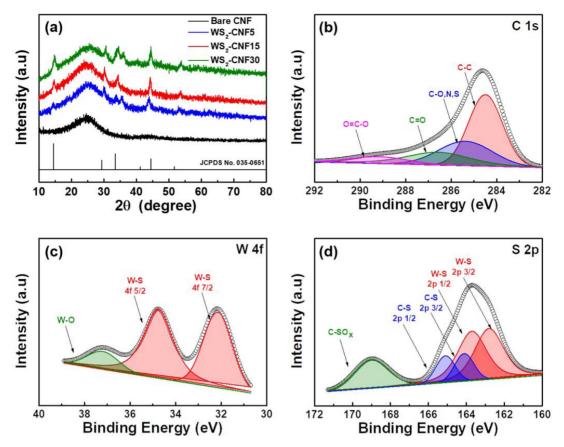


Fig. 4. XRD patterns of (a) all samples and XPS spectra of (b) C 1s, (c) W 4f, and (d) S 2p of WS2-CNF15.

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 WS<sub>2</sub> 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 WS,-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.<sup>16)</sup> 또한 Fig. 4(c)에서 WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플의 W 4f의 경우 ~32.1, ~34.7 및 ~37.2 eV 에서 3개의 주요 피크들이 나타났으며, 이는 각각 W-S 4f<sub>7/2</sub>, W-S 4f<sub>5/2</sub> 및 W-O 결합에 상응한다. <sup>5,17,18)</sup> 또한 W-O 결합은 WS2-CNF15 샘플의 표면에 흡착된 산소를 의미한다.<sup>5)</sup> Fig. 4(d)는 WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플의 S 2p의 XPS 결과를 나타내며, ~162.7, ~163.6, ~164.1, ~165.1 및 ~ 168.9 eV에서 각각 W-S 2p<sub>3/2</sub>, W-S 2p<sub>1/3</sub>, C-S 2p<sub>3/2</sub>, C-S 2p<sub>1/2</sub> 및 C-SO<sub>x</sub> 결합의 피크가 관찰되었다. 19) 따라

서, W 4f의 W-S 4f<sub>7/2</sub> 및 W-S 4f<sub>5/2</sub>의 결합 및 S 2p의 W-S 2p<sub>3/2</sub> 및 W-S 2p<sub>1/2</sub> 결합에서 알 수 있듯이, WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플은 수열합성 및 황화 열처리 과정을 통해 WS, 나노입자가 잘 형성되었음을 확인하였다. 또한, C-S 2p<sub>3/2</sub> 및 C-S 2p<sub>1/2</sub> 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.<sup>19)</sup> 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, WS<sub>2</sub>-CNF5, WS<sub>2</sub>-CNF15 및 WS<sub>2</sub>-CNF30 전극들의 순환전류전압법 결과를 나타내며, 3전극 시스템을 통해 0.5 M농도의 황산 전해질에

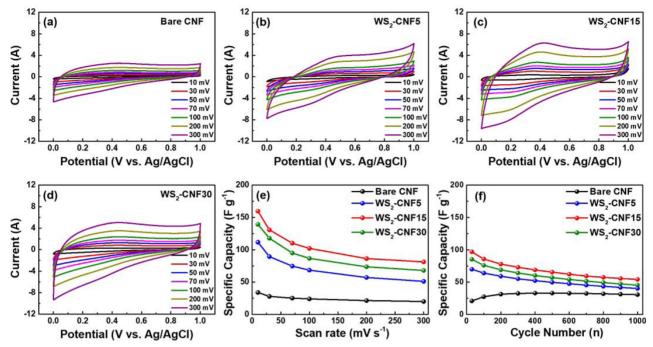


Fig. 5. Cyclic voltammetry curves of (a) bare CNF, (b) WS<sub>2</sub>-CNF5, (c) WS<sub>2</sub>-CNF15, and (d) WS<sub>2</sub>-CNF30, (e) rate performance, and (f) cycling performance of all samples.

서 0.0 - 1.0 V (vs. Ag/AgCl)의 전압범위 및 10, 30, 50, 70, 100, 200 및 300 mV s<sup>-1</sup>의 주사 속도로 측정하였다. 또한 정전용량은 다음과 같은 식을 통해 계산되었다. <sup>16,20)</sup>

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

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.  $10 \,\mathrm{mV} \,\mathrm{s}^{-1}$ 의 주사 속도에서 bare CNF,  $\mathrm{WS}_2$ -CNF5, WS2-CNF15 및 WS2-CNF30 전극의 정전용량은 각각 33.9 F g<sup>-1</sup>, 111.7 F g<sup>-1</sup>, 159.6 F g<sup>-1</sup>, 및 139.2 F g<sup>-1</sup> 의 값을 갖는다. 특히, WS<sub>2</sub>-CNF15 전극 및 WS<sub>2</sub>-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 WS<sub>2</sub>-CNF15 샘플은 적절한 텅스텐 프 리커서의 양으로 인해 WS2 나노입자가 탄소나노섬유에 균일하게 분산되어 활성면적이 증가하였지만, WS2-CNF30 샘플은 과도한 텅스텐 프리커서의 양으로 인해 WS<sub>2</sub> 입 자가 응집되어 활성면적이 줄어들었고, 그로 인해 WS<sub>2</sub>-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<sup>-1</sup>의 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<sup>-1</sup>에서 WS<sub>2</sub>-CNF5, WS<sub>2</sub>-CNF15 및 WS<sub>2</sub>-CNF30 전극의 정전용량은  $51.1 \, \mathrm{F \, g^{-1}}$ ,  $81.3 \, \mathrm{F \, g^{-1}}$  및  $67.9 \, \mathrm{F \, g^{-1}}$ 의 값을 가지며 10 mV s<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>의 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<sup>-1</sup>, 54.1 F g<sup>-1</sup> 및 45.4 F g<sup>-1</sup>의 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  $WS_2$  나노입자가 내 제된 탄소나노섬유 지지체는 충/방전 시  $WS_2$  나노입자의 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 WCl<sub>6</sub>의 첨가량을 조절하여 WS<sub>2</sub>-CNF<sub>5</sub>, WS<sub>2</sub>-CNF15 및 WS<sub>2</sub>-CNF30 샘플을 성공적으로 제조하 였고, 이들의 구조적, 화학적 특성 규명 및 전기화학 특 성 평가를 진행하였다. 황화 열처리 과정 동안, WO, 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, WS2-CNF15 전극은 10 mV s<sup>-1</sup>의 주사 속도에서 159.6 F g<sup>-1</sup>의 높은 정전용량을 갖고 300 mV s<sup>-1</sup>의 고속 주사 속도에 서 81.3 F g<sup>-1</sup>의 우수한 용량을 나타냈다. 또한 100 mV  $s^{-1}$ 의 주사 속도에서 1,000회 충/방전을 진행한 후에도  $54.1 \, \mathrm{F g^{-1}}$ 의 가장 높은 정전용량을 확인하였다. 즉,  $\mathrm{WS}_2$ 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

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

- 2. G.-H. An and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., **473**, 77 (2019).
- 3. 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).
- 6. 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).
- 8. 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).
- 11. N. Hasheminejad, H. Tavakol and W. Salvenmoser, J. Clean Prod., **264**, 121684 (2020).
- 12. D.-Y. Shin, J. Lee and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., **550**, 149298 (2021).
- 13. K.-W. Sung, D.-Y. Shin and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **29**, 623 (2019).
- 14. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **27**, 192 (2017).
- 15. L. Su, L. Luo, H. Song, Z. Wu, W. Tu, Z.-J, Wang and J. Ye, Chem. Eng. J., **388**, 124346 (2020).
- 16. 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).
- 19. K.-W. Sung, B.-R. Koo and H.-J. Ahn, J. Alloys Compd., **854**, 157206 (2021).
- 20. Y.-J. Lee and H.-J Ahn, J. Korean Powder Metall. Inst., **22**, 116 (2015).

### <저자소개>

#### 성기욱

서울과학기술대학교 신소재공학과 학생

#### 이정수

서울과학기술대학교 신소재공학과 학생

#### 이태근

서울과학기술대학교 신소재공학과 교수

#### 안효진

서울과학기술대학교 신소재공학과 교수