

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터를 위한 보론 도핑된 활성탄의 제조

이영근¹ · 장해남^{1,2†} · 안건형^{1,2†}

¹경남과학기술대학교 에너지공학과

²경남과학기술대학교 미래융복합기술연구소

Fabrication of Boron-Doped Activated Carbon for Zinc-Ion Hybrid Supercapacitors

Young-Geun Lee¹, Haenam Jang^{1,2†} and Geon-Hyoung An^{1,2†}

¹Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 52849, Republic of Korea

²Future Convergence Technology Research Institute, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 52849, Republic of Korea

(Received July 17, 2020 : Revised August 6, 2020 : Accepted August 7, 2020)

Abstract Zinc-ion hybrid supercapacitors (ZICs) have recently been spotlighted as energy storage devices due to their high energy and high power densities. However, despite these merits, ZICs face many challenges related to their cathode materials, activated carbon (AC). AC as a cathode material has restrictive electrical conductivity, which leads to low capacity and lifetime at high current densities. To overcome this demerit, a novel boron (B) doped AC is suggested herein with improved electrical conductivity thanks to B-doping effect. Especially, in order to optimize B-doped AC, amounts of precursors are regulated. The optimized B-doped AC electrode shows a good charge-transfer process and superior electrochemical performance, including high specific capacity of 157.4 mAh g⁻¹ at current density of 0.5 A g⁻¹, high-rate performance with 66.6 mAh g⁻¹ at a current density of 10 A g⁻¹, and remarkable, ultrafast cycling stability (90.7 % after 10,000 cycles at a current density of 5 A g⁻¹). The superior energy storage performance is attributed to the B-doping effect, which leads to an excellent charge-transfer process of the AC cathode. Thus, our strategy can provide a rational design for ultrafast cycling stability of next-generation supercapacitors in the near future.

Key words energy storage, zinc-ion hybrid supercapacitors, electrode material, boron-doped activated carbon.

1. 서 론

최근 몇 년 동안, 화석 연료 사용에 따른 환경오염 문제가 전 세계적으로 이슈가 되면서, 이를 대체할 수 있는 전기화학적 에너지 저장소들이 각광받고 있다. 다양한 에너지 저장소 중 슈퍼커패시터는 높은 출력 밀도, 낮은 작동 온도, 빠른 충전 속도 및 긴 수명성의 매력적인 장점을 바탕으로 전기자동차, 풍력발전 및 블

랙박스와 같은 첨단 산업분야에 활용되고 있다.¹⁻³⁾ 슈퍼커패시터 산업의 급속한 발전과 응용분야의 개발로 인해 높은 전류 밀도에서의 초고속 성능과 함께 긴 사이클 안정성 특성 모두 필요로 하며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 슈퍼커패시터는 에너지 저장 메커니즘 및 구성 소재에 따라 세가지로 분류될 수 있다. 전극 표면에서 이온들의 물리적 흡·탈착 반응을 주 메커니즘으로 하는 전기 이중층 커패시터 (electric double

[†]Corresponding author

E-Mail : jhn@gntech.ac.kr (H. N. Jang, Gyeongnam Nat'l Univ. of Sci. and Technol.)

ghan@gntech.ac.kr (G.-H. An, Gyeongnam Nat'l Univ. of Sci. and 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://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.

layer capacitors), 화학적인 산화·환원 반응을 기반으로 하는 의사커패시터 (pseudocapacitors) 및 양극에선 물리적인 흡·탈착 반응을 이용하고 음극에선 화학적인 산화·환원 반응을 이용하는 하이브리드 슈퍼커패시터 (hybrid supercapacitors)로 구분된다.^{4,6)} 특히, 하이브리드 슈퍼커패시터는 전기 이중층 커패시터의 높은 출력 밀도와 의사커패시터의 높은 에너지 밀도 특성을 동시에 보유하고 있기 때문에 주목받고 있는 차세대 에너지 저장 소자이다.^{7,8)}

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터는 활성탄 양극, 황산아연 전해질 및 아연 음극으로 구성이 되어있다. 아연 음극에서는 산화·환원 반응을 기반으로 하는 아연 이온의 삽입 및 탈리 반응을 이용하고, 활성탄 양극에서는 이온의 흡착 및 탈착을 이용하여 전기이중층을 생성하여 전하를 저장한다.^{4,9,10)} 특히, 음극으로 사용되는 아연은 리튬, 나트륨 및 칼륨과 비교하여 공기중에서 매우 안정한 금속이며 동시에 높은 이론 용량 (823 mAh g⁻¹, Zn/Zn²⁺), 저비용 및 친환경적인 특성을 갖고 있기 때문에 슈퍼커패시터 음극 소재에 유망한 후보이다.¹¹⁻¹³⁾ 활성탄의 경우 높은 비표면적을 보유하고 있어 많은 전기 이중층을 생성할 수 있기 때문에 아연-이온 하이브리드 커패시터 양극 소재로 적합하다. 하지만, 이러한 장점에도 불구하고 활성탄의 경우 낮은 전기전도도를 갖고 있어 고 전류에서 낮은 용량을 갖으며 짧은 수명 특성을 보인다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위해서 활성탄에 보론 도핑을 진행하여 활성탄에 전기전도도를 향상시키는 연구를 진행하였다. 활성탄에 보론을 도핑하기 위하여 전구체 코팅법 및 열처리 과정을 이용하였으며, 보론 도핑된 활성탄을 성공적으로 제조하였다. 특히, 보론 도핑을 활성탄에 도입하기 위하여 Boric acid를 전구체로 이용하였으며, 전구체 코팅시 이들의 양을 체계적으로 조절하여 보론 도핑된 활성탄을 최적화하였다. 따라서, 제조된 샘플들은 아연-이온 하이브리드 커패시터의 양극으로 평가되었고, 에너지 저장 성능 및 전기화학적 안정성을 규명하였다.

2. 실험 방법

보론 도핑된 활성탄을 아연-이온 하이브리드 커패시터의 양극 소재로 이용하기 위하여 전구체 코팅법 및 열처리 과정을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 먼저, 전구체인 boric acid (H₃BO₃, Aldrich)을 활성탄과 함께 증류수 대비 1 at%, 3 at% 및 5 at%로 3시간 동안 교반시킨 후 오븐에서 80 °C로 건조하였고, 얻어지는 샘플들은 고순도(99.999 %) 아르곤 분위기에서 800 °C 열처리

과정을 통하여 보론 도핑된 활성탄을 성공적으로 제조하였다. 따라서, 본 논문에서는 보론 전구체를 0 at%, 1 at%, 3 at% 및 5 at%로 조절한 보론 도핑된 활성탄을 AC, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5로 각각 언급될 것이다. 모든 샘플의 형태 및 구조 분석은 전계 방사형 주사전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FESEM)과 X-선 분광 분석기가 부착된 투과전자 현미경(transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy, TEM-EDS, MULTY/TEM; Tecnai G2, KBSI Gwangju Center)을 이용하였다. 샘플의 내용을 분석하기 위하여 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 공기 분위기하에서 200 °C에서 800 °C까지 분당 10 °C로 승온하면서 진행하였다. 또한, 샘플들의 결정구조를 확인하기 위해서 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 이용하였고, X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS)을 이용하여 화학적 결합상태를 규명하였다.

제조한 샘플들의 전기화학적 거동 및 에너지 저장 성능은 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터 2전극 시스템을 제작하여 분석하였다. 음극으로는 아연 금속을 사용하였고, 양극으로는 제조된 활성탄을 이용하였다. 70 wt%의 활성탄, 10 wt%의 도전재(acetylene black) 및 20 wt% 바이인더(polyvinylidene difluoride, PVDF)를 용매(1-methyl-2pyrrolidinone, NMP)에 균일하게 혼합시켰다. 제조된 슬러리를 집전체 위에 캐스팅 후 12시간동안 오븐에서 80 °C로 건조하여 사용하였으며, 2 M 황산아연(ZnSO₄)을 전해질로 사용하였다. 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 10⁻²에서 10⁵ Hz의 주파수 범위에서 수행하여 제작된 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 전기화학적 저항을 분석하였으며, 충·방전 실험(charging-discharging test)을 0.5부터 10.0 A g⁻¹의 전류밀도 조건으로 측정하여 에너지 저장성능 평가하였다. 또한, 고 전류에서의 수명 안정성 평가를 진행하기 위하여 5 A g⁻¹의 전류밀도로 10,000회 충·방전 평가를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터 모식도를 나타내며, 음극에서는 산화·환원 반응을 기반으로 하는 아연 이온의 증착 및 탈리가 이루어지고, 양극에서는 활성탄 표면에 황산염의 물리적인 흡착 및 탈착이 이루어지는 구동 메커니즘을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)는 보론 도핑된 탄소의 격자 구조를 나타내며, 보론 원자는 탄소 격자내에서 탄소 원자와 치환되어 보론-탄소 결합(BC₃)을 형성할 수 있음을 보여준다.¹³⁾ 치환된 보론 원

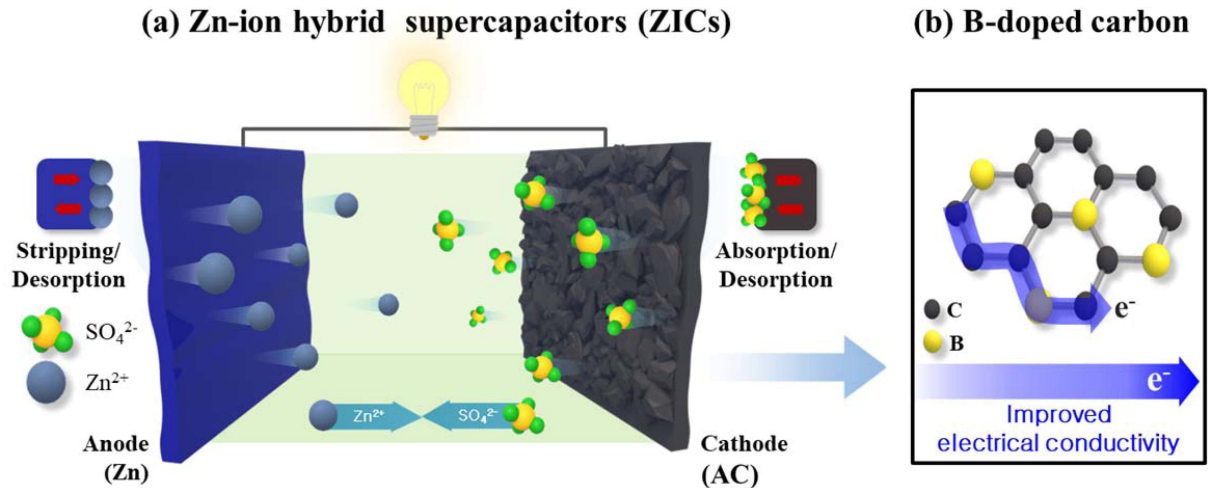


Fig. 1. Schematic representation displaying (a) the construction and working mechanism of Zn-ion hybrid supercapacitors (ZICs), including activated carbon as cathode, ZnSO₄ solution as electrolyte, and metallic zinc (Zn) as anode and (b) the carbon lattice structures of the B-doped carbon.

자는 탄소 원자의 전자 밀도 상태를 변화시키고 전자 구조의 전이를 유도하여 전기전도도를 향상시킨다.¹⁴⁾ 따라서, 향상된 전기전도도를 갖는 보론 도핑된 탄소는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 전기화학적 에너지 저장 성능을 향상시킬 수 있다.^{13,14)}

모든 샘플의 형상을 분석하기 위해 전계 방사형 주사전자 현미경 분석을 진행하였고, Fig. 2는 AC, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5의 전계 방사형 주사전자 현미경 이미지를 나타낸다. 모든 샘플은 무정형의 입자로 형성되어 있으며, 평균 직경의 경우 AC는 약 4.2-9.3 μm , BAC-1은 4.1-8.9 μm , BAC-3은 3.9-9.1 μm , BAC-5는 4.1-9.2 μm

로 관찰되었다. 이는 활성탄의 형상이 전구체 코팅법 및 열처리 과정 동안 크게 변경되지 않았음을 의미한다. 제조된 BAC-3의 구조적 특징 및 원소 분포를 더 자세히 분석하기 위해 투과 전자 현미경 및 X-선 분광 분석을 진행하였다.

Fig. 3은 BAC-3의 투과 전자 현미경 및 X-선 분광 분석 이미지를 나타낸다. 투과 전자 현미경 분석 결과 [Fig. 3(a)], 균일한 명도를 갖는 이미지를 확인할 수 있으며, 이는 BAC-3가 단일 탄소 상으로 구성되어 있고, 보론 도핑 과정에서 상 변화가 없다는 것을 의미한다. 또한, X-선 분광 분석 이미지 [Fig. 3(b)]를 통해 탄소

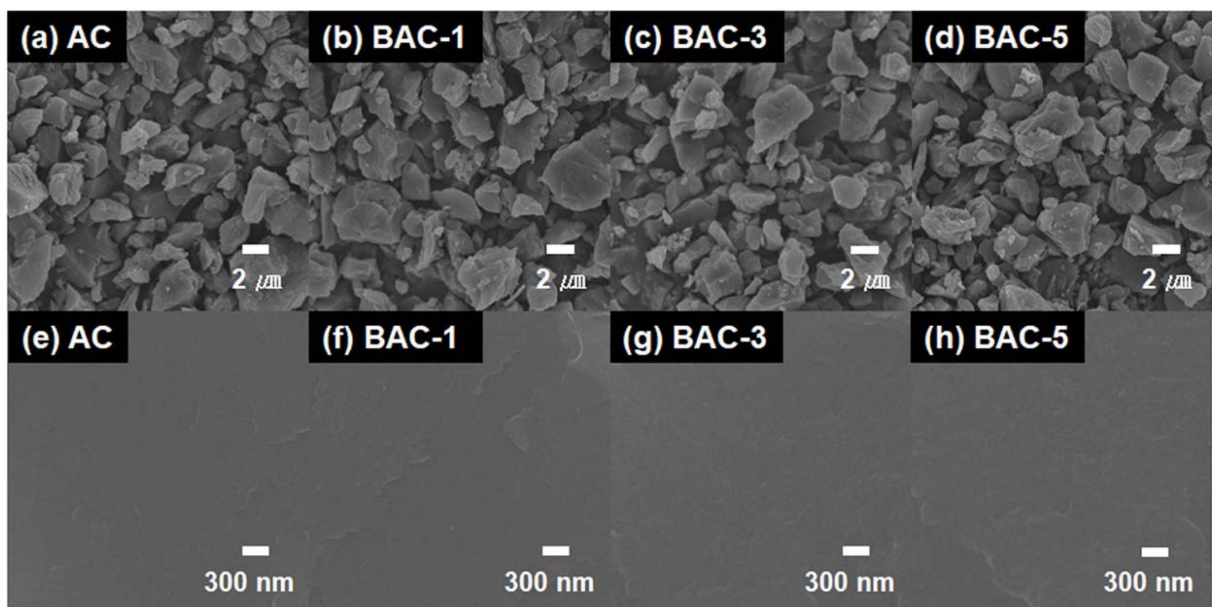


Fig. 2. FESEM images of (a, e) AC, (b, f) BAC-1, (c, g) BAC-3, and (d, h) BAC-5.

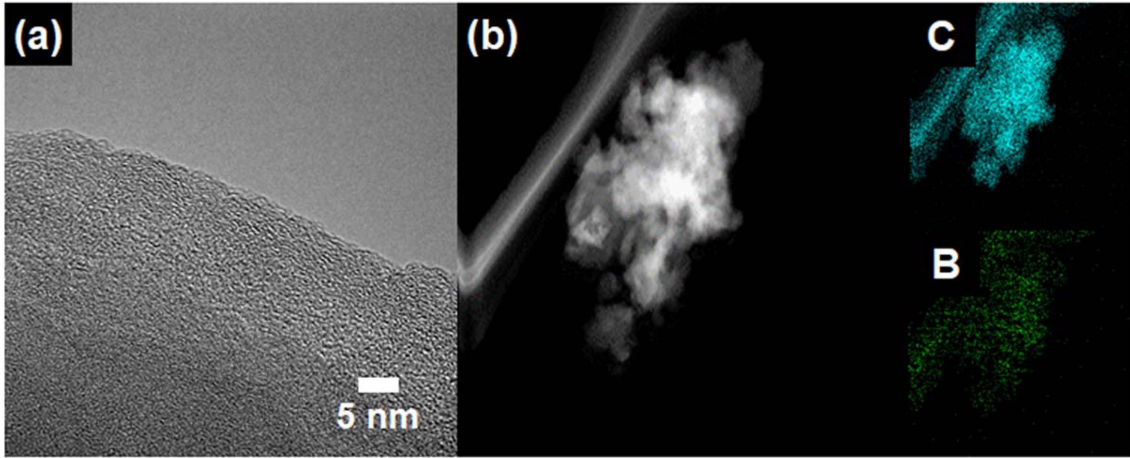


Fig. 3. (a) TEM images and (b) TEM-EDS mapping of BAC-3.

보론이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였으며, 이는 BAC-3가 성공적으로 제조되었다는 것을 의미한다.

Fig. 4(a)는 AC, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5의 내용물을 분석하기 위해 실시한 열 중량 분석 결과를 보여주며, 모든 샘플은 100 % 열 중량 손실을 나타낸다. 이는 보론 도핑 과정에서 불순물이 생성되지 않고 순수한 탄소로 구성되었다는 것을 의미한다. 또한, 보론 전구체 양에 따라 열 중량 손실 곡선이 왼쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 보론 도핑으로 인한 탄소 격자 구조의 결합이 증가하였기 때문이다. Fig. 4(b)는 X선 회절 분석 결과를 나타내며, 모든 샘플은 약 25° 부근에서 완전한 피크를 보이는데, 이는 흑연의 (002)면에 대한 회절 피크를 의미한다.¹⁵⁻¹⁹⁾ 따라서, 전체 방사형 주사전자 현미경, 투과전자현미경, 열 중량 분석 및 X선 회절 분석 결과를 통하여 보론 도핑된 활성탄이 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있다.

AC, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5의 화학적 결합 상태

를 분석하기 위하여 X-선 광전자 주사법을 진행하였으며, 모든 피크들의 결합 에너지는 C 1s line (284.5 eV)을 이용하여 보정하였다. Fig. 5(a-d)의 경우, 모든 샘플에서 C 1s 광전자에 대한 피크들이 284.5 eV, 286.1 eV, 287.5 eV 및 288.8 eV의 결합 에너지를 확인하였고, 이는 각각 C-C, C-O, C=O 및 O-C=O의 결합 상태를 의미한다. 또한, Fig. 5(e-h)에서 볼 수 있듯이 B 1s 광전자에 대한 피크가 191.3 eV에서 확인되었다. 이는 B-C의 결합 상태를 의미하고, 보론이 탄소 격자에서 BC₃의 결합 상태로 존재한다는 것을 의미한다. 특히, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5에서는 B-C 결합을 관찰할 수 있는 반면 AC에서는 관찰되지 않는데, 이는 AC에 전구체 코팅법 및 열처리를 진행하지 않았기 때문이다. 따라서, 전구체 코팅법 및 열처리를 통해서 보론 원자가 탄소 격자에 성공적으로 도핑되어 BC₃ 구조를 형성하였으며, BC₃는 탄소 격자에서 전자 구조를 변화시키고 탄소 원자의 전자 밀도 상태를 유도함으로써 전기 전도도를 향상시킬 수 있

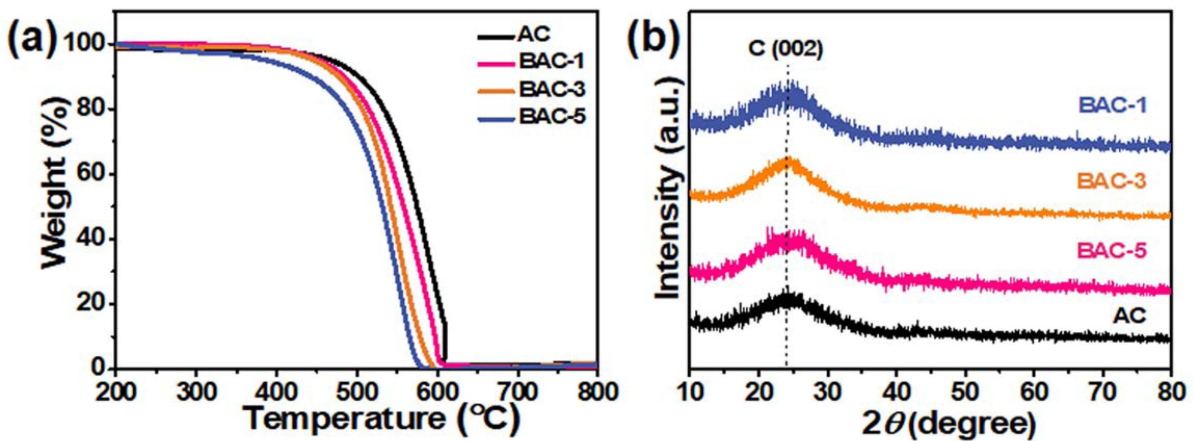


Fig. 4. (a) TGA curves and (b) XRD data of AC, BAC-1, BAC-3, and BAC-5.

다.^{13,14}) 따라서, 향상된 전기전도도는 아연-이온 하이브리드 커패시터의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.¹⁴)

Fig. 6는 아연 이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 양극 설계에 따른 2 전극 시스템을 제작한 뒤 진행한 전기

화학적 분석 결과이다. Fig. 6(a)는 AC, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5의 전기화학적 임피던스 분광법을 5mV 교류 진폭으로 10^{-2} - 10^5 Hz의 주파수 범위로 측정하여 얻은 나이퀴스트 선도이다. 측정된 선도에서 와버그 저항(Warburg

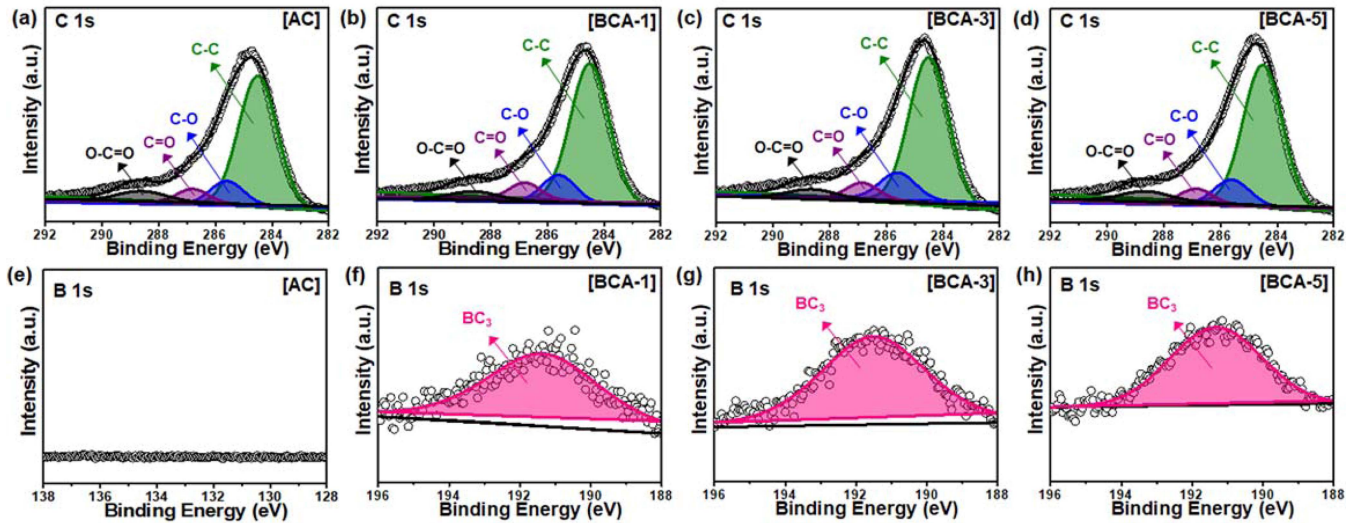


Fig. 5 XPS data of AC, BAC-1, BAC-3, and BAC-5 for (a-d) carbon, and (e-h) boron, respectively.

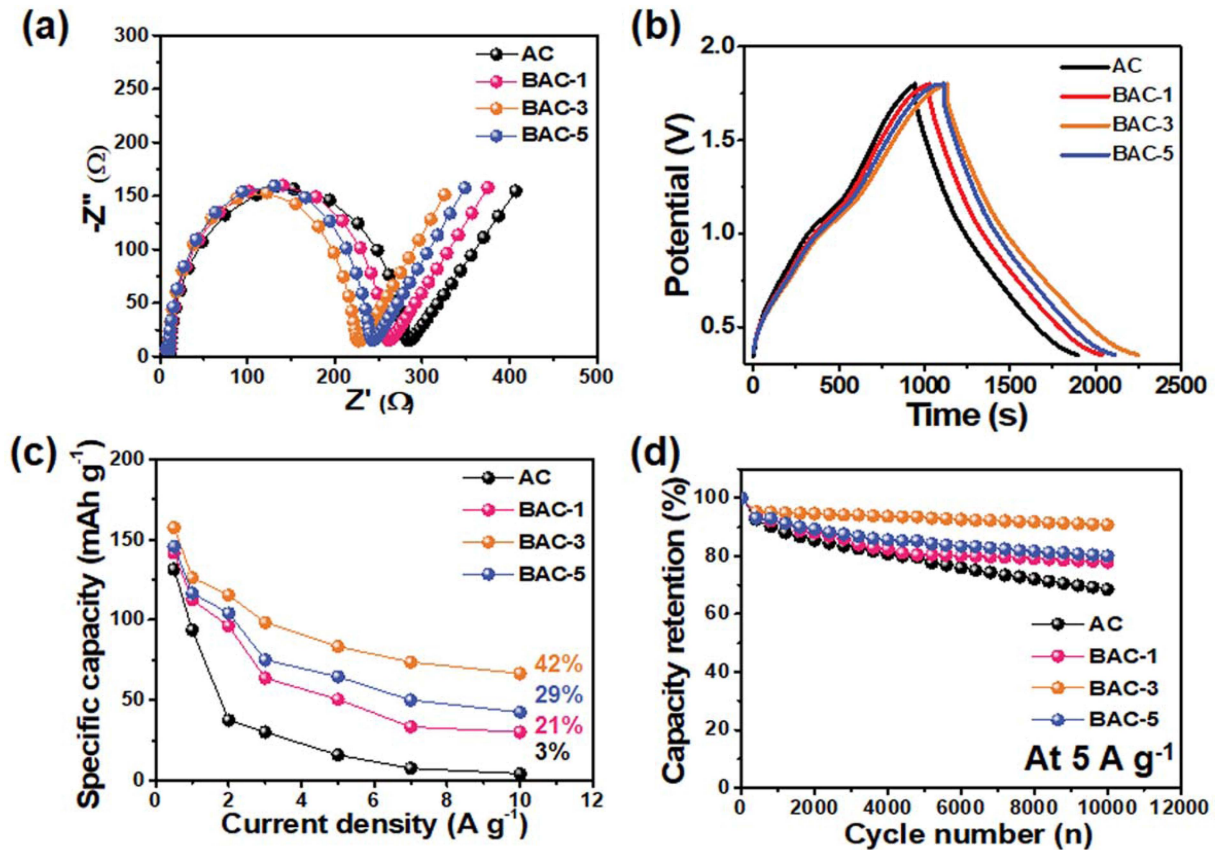


Fig. 6. (a) Electrochemical impedance spectra of AC, BAC-1, BAC-3, and BAC-5, (b) Charge/discharge curves AC, BAC-1, BAC-3, and BAC-5, (c) High-rate performance of AC, BAC-1, BAC-3, and BAC-5 at various rates from 0.5 to 10.0 A g^{-1} , and (d) Capacity retention of AC, BAC-1, BAC-3, and BAC-5 at the current density of 5.0 A g^{-1} up to 10,000 cycles.

impedance)과 전하이동 저항(charge transfer resistance)을 확인할 수 있으며, 이는 각각 전극 내에서 아연 이온의 확산 및 전해질과 전극 사이 계면에서의 전하이동에 영향을 받는다.⁴⁾ 모든 샘플의 경우 직선 구간의 기울기가 일치함을 나타내고 이는 동일한 와버그 저항을 나타내며, 아연 이온 확산능력이 거의 비슷하다는 것을 의미한다. 그러나, 전하이동 저항을 의미하는 반원 구간의 경우 BAC-3가 가장 작은 반원의 지름을 갖는데, 이는 보론 도핑이 최적화되어 전기전도도를 효과적으로 향상시켰기 때문으로 판단된다. Fig. 6(b)는 0.5 A g⁻¹의 전류밀도 및 0.3-1.8 V의 전압범위에서 측정된 AC, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5의 충·방전 곡선을 나타낸다. 측정된 곡선은 대칭적이고 선형적인 특성을 나타내며, 이는 전형적인 아연 이온 하이브리드 슈퍼커패시터에서 보여주는 특성이다. 또한, 각 전극 별 충전 및 방전시간이 거의 비슷한데 이는 우수한 쿨롱 효율 및 전기화학적 가역성을 보여준다. BAC-3 양극의 경우 가장 긴 충전 및 방전 시간을 가지며, 이는 제작된 양극 중 가장 향상된 에너지 저장성능을 보유한다는 것을 의미한다. Fig. 6(c)는 0.5-10.0 A g⁻¹의 전류밀도 범위에서 계산된 AC, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5의 방전 용량을 나타냈으며, 0.5 A g⁻¹ 전류밀도에서 각각 131.5 mAh g⁻¹, 141.7 mAh g⁻¹, 157.4 mAh g⁻¹ 및 145.3 mAh g⁻¹의 방전 용량을 보인다. 또한, 10.0 A g⁻¹ 전류밀도에서 각각 4.16 mAh g⁻¹, 30.0 mAh g⁻¹, 66.6 mAh g⁻¹ 및 42.5 mAh g⁻¹의 방전 용량을 나타냈다. 일반적으로 전류가 증가할수록 방전 용량은 줄어들게 되는데, 이는 전극과 전해질 계면에서 아연 이온의 확산 시간이 부족하기 때문이다.^{4,9,10)} 그럼에도 불구하고, BAC-3은 42%의 향상된 유지율을 보이며, 다른 샘플과 비교하여 가장 우수하였다. 이러한 BAC-3의 우수한 전기화학적 성능은 활성탄에 보론 도핑이 최적화로 이루어졌으며, 전기전도도를 효과적으로 향상시켰기 때문으로 판단된다.^{13,14)} Fig. 6(d)는 실제 슈퍼커패시터 산업에서 요구하는 중요한 특성인 높은 전류 밀도에서 긴 사이클 안정성 특성을 나타낸다. AC, BAC-1, BAC-3 및 BAC-5의 5 A g⁻¹의 전류밀도에서 10,000회 충·방전 후의 유지율은 각각 68.5%, 78.0%, 90.7% 및 80.1%로 관찰되었다. 특히, BAC-3의 경우 가장 우수한 유지율을 보이는데, 이는 최적화된 보론 도핑을 통해 활성탄에 전기전도도가 효율적으로 향상되었기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 아연-이온 하이브리드 커패시터의 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 보론 도핑된 활성탄

을 전구체 코팅법 및 열처리를 통해 성공적으로 제조하였다. 특히, 보론 전구체 양을 조절하여 탄소에 보론 도핑을 최적화하는 연구를 진행하였다. AC, BAC-1 및 BAC-5과 비교하여, BAC-3은 가장 작은 전하이동 저항, 가장 긴 충·방전 시간의 특성을 보이며, 0.5 A g⁻¹의 전류밀도에서 157.4 mAh g⁻¹의 방전 용량과 10.0 A g⁻¹의 전류밀도에서 66.6 mAh g⁻¹의 방전 용량으로 가장 우수한 특성을 나타냈다. 특히, 0.5 A g⁻¹부터 10.0 A g⁻¹의 전류밀도 하에서 42%의 향상된 방전용량 유지율을 나타냈다. 또한, 5.0 A g⁻¹의 전류밀도에서 10,000회의 충·방전 평가 이후에도 90.7%의 방전 용량 유지율을 나타내어 우수한 전기화학적 안정성 특성을 보였다. 이렇게 전기화학적 성능 및 안정성이 향상된 이유는 전구체 코팅법 과정에서 전구체 양을 최적화하여 활성탄에 보론 도핑을 진행하였고 이는 활성탄에 전기전도도를 효율적으로 향상시켜 전하이동 저항을 감소시켰기 때문으로 판단된다. 따라서, 낮은 전기전도도를 갖는 활성탄을 대체할 수 있는 보론 도핑된 활성탄은 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 양극 재료로 유망할 것으로 여겨진다.

Acknowledgement

This work was supported by the research invigoration program of 2020 Gyeongnam National University of Science and Technology.

References

1. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **7**, 845 (2008).
2. H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L. L. Zhang, A. H. MacDonald and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 618 (2014).
3. L. Wei and G. Yushin, *Nano Energy*, **1**, 552 (2012).
4. G.-H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 505 (2019).
5. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 192 (2017).
6. D.-Y. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 617 (2017).
7. W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia and J. Liu, *Adv. Sci.*, **4**, 1600539 (2017).
8. A. Afif, S. M. H. Rahman, A. T. Azad, J. Zaini, M. A. Islan and A. K. Azad, *J. Energy Storage*, **25**, 100852 (2019).
9. S.-I. Shin, B.-G. Lee, M.-W. Ha and G. H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 774 (2019).
10. G.-H. An, *Curr. Appl. Phys.*, **20**, 605 (2020).
11. L. Dong, X. Ma, Y. Li, L. Zhao, W. Liu, J. Cheng, C. Xu, B. Li, Q.-H. Yang and F. Kang, *Energy Storage*

- Mater., **13**, 96 (2018).
12. G.-H. An, J. Hong, S. Pak, Y. Cho, S. Lee, B. Hou and S. N. Cha, Adv. Energy Mater., **10**, 1902981 (2020).
 13. Y. Lu, Z. Li, Z. Bai, H. Mi, C. Ji, H. Pang, C. Yu and J. Qiu, Nano Energy, **66**, 104132 (2019).
 14. D. Wang, Z. Wang, Y. Li, K. Dong, J. Shao, S. Luo, Y. Liu and X. Qi, Appl. Surf. Sci., **464**, 422 (2019).
 15. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **28**, 640 (2018).
 16. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, J. Alloys Compd., **751**, 62 (2018).
 17. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **28**, 182 (2018).
 18. Y.-G. Lee and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., **487**, 389 (2019).
 19. H.-G. Jo, D.-Y. Shin and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **29**, 167 (2019).

<저자소개>

이영근

경남과학기술대학교 에너지공학과 연구원

장해남

경남과학기술대학교 에너지공학과 교수

안건형

경남과학기술대학교 에너지공학과 교수