

# 아연-이온 전기화학 커패시터의 에너지 저장 성능향상을 위한 다공성 전극 제조

안건형<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>경남과학기술대학교 에너지공학과  
<sup>2</sup>경남과학기술대학교 미래융복합연구소

## Fabrication of Porous Electrodes for Zinc-Ion Supercapacitors with Improved Energy Storage Performance

Geon-Hyoung An<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, Republic of Korea

<sup>2</sup>Future Convergence Technology Research Institute, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, Republic of Korea

(Received July 3, 2019 : Revised July 3, 2019 : Accepted August 8, 2019)

**Abstracts** Zn-ion supercapacitors (ZICs) show high energy densities with long cycling life for use in electronic devices. Porous Zn electrodes as anodes for ZICs are fabricated by chemical etching process using optimized conditions. The structures, morphologies, chemical bonding states, porous structure, and electrochemical behavior are examined. The optimized porous Zn electrode shows a root mean square of roughness of 173 nm and high surface area of 153  $\mu\text{m}^2$ . As a result, ZIC using the optimized porous Zn electrode presents excellent electrochemical performance with high specific capacitance of 399  $\text{F g}^{-1}$  at current density of 0.5  $\text{A g}^{-1}$ , high-rate performance (79  $\text{F g}^{-1}$  at a current density of 10.0  $\text{A g}^{-1}$ ), and outstanding cycling stability (99 % after 1,500 cycles). The development of energy storage performance using synergistic effects of high roughness and high surface area is due to increased electroactive sites by surface functionalization of Zn electrode. Thus, our strategy will lead to a rational design and contribute to next-generation supercapacitors in the near future.

**Key words** energy, energy storage device, zinc-ion supercapacitor, electrode material.

## 1. 서 론

최근 전기자동차 및 다양한 전자기기의 발전에 따라 에너지 저장소자의 중요성이 증가되고 있다. 특히 다양한 에너지 저장장치 중 전기화학 커패시터는 리튬-이온 전지 대비 높은 파워 밀도, 긴 사이클 수명 및 훌륭한 안정성 등의 매력적인 장점을 가지고 있어 풍력발전, 전동차, 백업 시스템, 무정전 전원공급장치 그리고 로봇과 같은 첨단 전자기기의 에너지 저장 장치로 널리 사용되

고 있다.<sup>1-2)</sup> 전기화학 커패시터는 구성 소재와 작동 원리에 따라 구분할 수 있다. 높은 전력 밀도와 간단한 저장 메커니즘을 보유한 전기이중층 커패시터는 가장 대표적인 커패시터임과 동시에 상업용으로 광범위하게 연구되어왔다.<sup>3-4)</sup> 그러나 탄소 재료 표면에 물리적인 이온의 흡·탈착 원리에 기반으로 하는 전기이중층 커패시터는 낮은 에너지 밀도를 보유한다. 반면에 의사 커패시터는 전형적으로 루테튬 및 코발트 기반 재료의 표면에서 발생하는 산화 환원 공정을 이용하여 높은 에너지

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : ghan@gntech.ac.kr (G.-H. An, GNTECH)

© 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.

밀도 성능을 나타낸다.<sup>3,4)</sup> 하지만 높은 재료 가격 및 낮은 사이클 안정성 이슈는 여전히 성공적인 상업화를 위한 주요 이슈로 남아있다. 따라서 기존의 전기화학 커패시터의 단점 및 이슈를 극복할 수 있는 차세대 전기화학 커패시터의 연구 및 개발이 요구되어 지고 있다.

아연-이온 커패시터(Fig. 1)는 아연 음극, 활성탄 양극, 황산아연 전해질로 구성이 되어있다.<sup>5-6)</sup> 특히 아연은 매우 안전한 재료이며 동시에 저비용 및 환경 친화적임으로 전기화학 커패시터에 유망한 후보이다.<sup>7-9)</sup> 아연-이온 커패시터의 에너지 저장 메커니즘은 음극에서 아연 전극으로의 아연-이온의 증착 및 탈리가 이루어지고, 양극에서는 활성탄 전극 표면에 이온의 흡착 및 탈착이 이루어진다.<sup>7-9)</sup> 따라서 음극에서의 산화 환원 반응과 양극에서의 전기이중층 반응을 이용하여 에너지를 저장하는 소자이다. 특히 아연 이온은 이론 용량이 높고 전해질과의 호환성이 우수하여 커패시터의 높은 에너지 밀도와 긴 수명을 달성할 수 있다. 이러한 매력적인 장점에도 불구하고, 아연 전극의 평평한 표면은 높은 전류 밀도에서의 충·방전 과정 동안 전기 화학 반응에 바람직하지 않은 긴 아연 이온의 확산 경로로 인해 낮은 전력 및 에너지 밀도를 초래한다.<sup>7-9)</sup>

따라서 본 논문에는 이러한 단점을 보완하기 위해 아연 전극의 표면 개질을 통해서 거칠고 표면적이 큰 다공성 전극에 대하여 연구를 수행하였다. 아연 전극의 다공성 구조를 확보하기 위하여 화학적 식각 공정을 이용하였으며 이는 충·방전 과정 동안 전기화학 반응 면적의 증가 및 아연 이온의 확산경로를 감소시켜 고성능 아연-이온 커패시터를 위한 전극으로 적합할 것으로 여겨

진다. 따라서 제조된 샘플들은 아연-이온 커패시터의 음극으로 평가되었고, 전기화학적 분석 및 에너지 저장 성능을 규명하였다.

## 2. 실험 방법

아연-이온 전기화학 커패시터의 음극으로 이용하기 위하여 다공성 아연전극(porous Zn electrode, PZE)을 제조하였다. 다공성 구조는 염산 용액을 이용한 화학적 식각 공정을 이용하여 준비하였다. 식각 공정 시간을 60, 180 및 360초로 구분하여 진행하였고 이들은 PZE-60, PZE-180 및 PZE-360로 각각 언급될 것이다. 화학적 식각 공정 이후에는 증류수를 이용하여 세척하였다. 샘플의 형태 및 구조 분석은 전계 방사형 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하였다. 또한, 이들의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 이용하였고, X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS)을 이용하여 표면에서의 화학적 결합상태를 규명하였다. 또한 표면의 거칠기와 표면적을 측정하기 위하여 원자현미경을(atomic force microscopy, AFM)을 이용하였다.

제조된 다공성 아연전극의 전기화학적 거동 및 에너지 저장 성능을 분석하기 위하여 2전극 시스템을 제작하였다. 음극으로는 제조된 다공성 아연을 이용하였다. 양극으로는 활성탄이 기반이 되는 전극을 제조하였다. 80 wt%의 활성탄, 10 wt%의 바인더(polyvinylidene difluoride, PVDF), 10 wt% 도전재(acetylene black)를 용매(1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP) 안에서 고르게 혼합시켰다. 혼합된 슬러리는 집전체로 이용하는 니켈 폼 위에 20  $\mu\text{m}$ 의 두께로 캐스팅 후 10시간동안 100 °C에서 건조하였다. 그 후 압착기를 이용하여 전극을 압연하였다. 전해질은 2 M의 황산아연( $\text{ZnSO}_4$ )을 사용하였다. 제조된 아연이온 전기화학 커패시터의 전기화학적 저항을 분석하기 위하여 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 5 mV의 교류 신호에서 실시하였다. 충·방전 실험(charging-discharging test)은 0.5부터 10.0  $\text{A g}^{-1}$ 의 전류밀도 조건에서 측정하였다. 또한 수명 성능을 확인 위하여 5.0  $\text{A g}^{-1}$ 의 전류밀도에서 1,500회 충·방전 평가를 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a-h)은 기본 아연전극(base Zn electrode), PZE-60, PZE-180 및 PZE-360의 주사전자현미경 이미지를 각각 나타낸다. 특히 Fig. 2(a-d)는 저배율의 이미지, Fig. 2(e-h)는 고배율의 이미지를 나타낸다. 아연전극(Fig. 2a

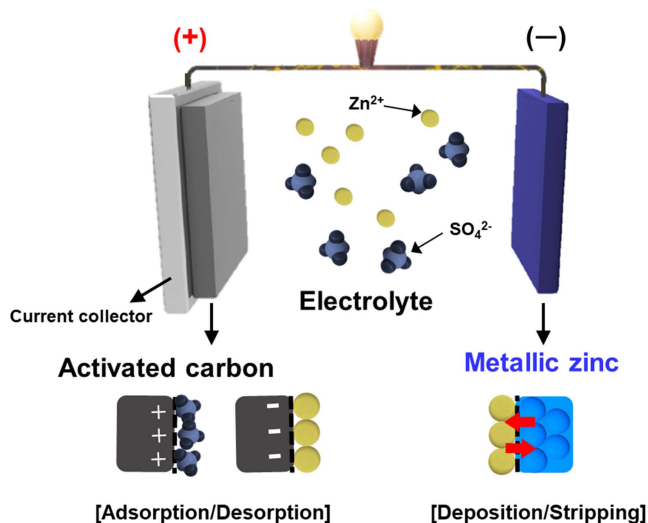


Fig. 1. Schematic illustration of Zn-ion capacitors (ZICs), including the metallic zinc (Zn) as anode, activated carbon as cathode, and  $\text{ZnSO}_4$  solution as electrolyte.

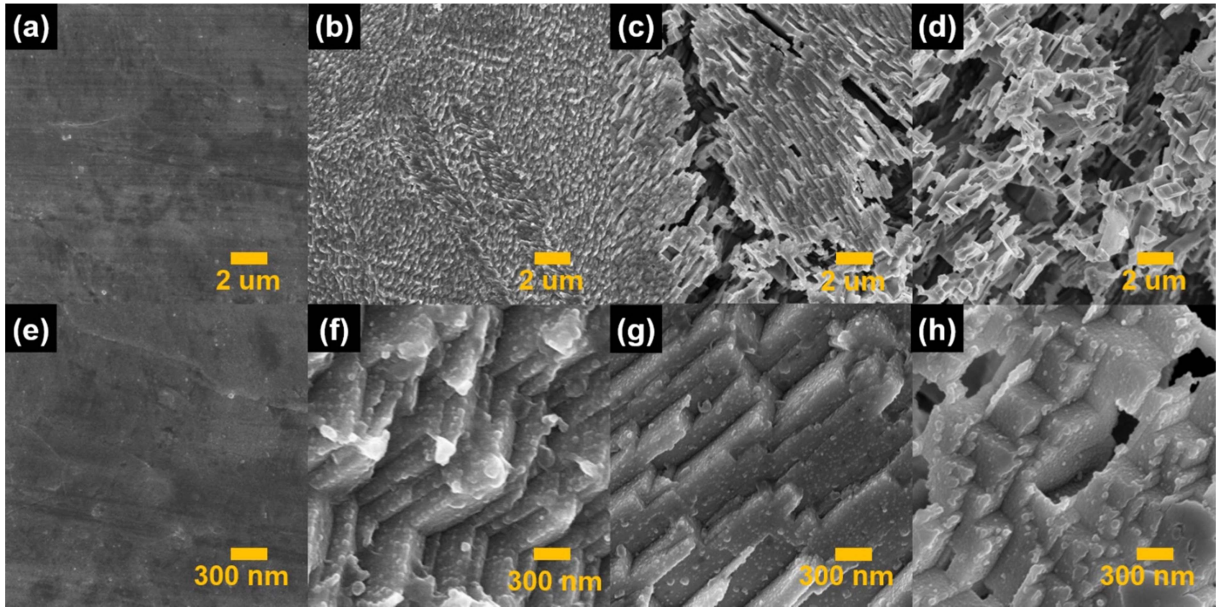


Fig. 2. (a-d) Low-magnification and (e-h) high-magnification SEM images from base Zn electrode, PZE-60, PZE-180, and PZE-360.

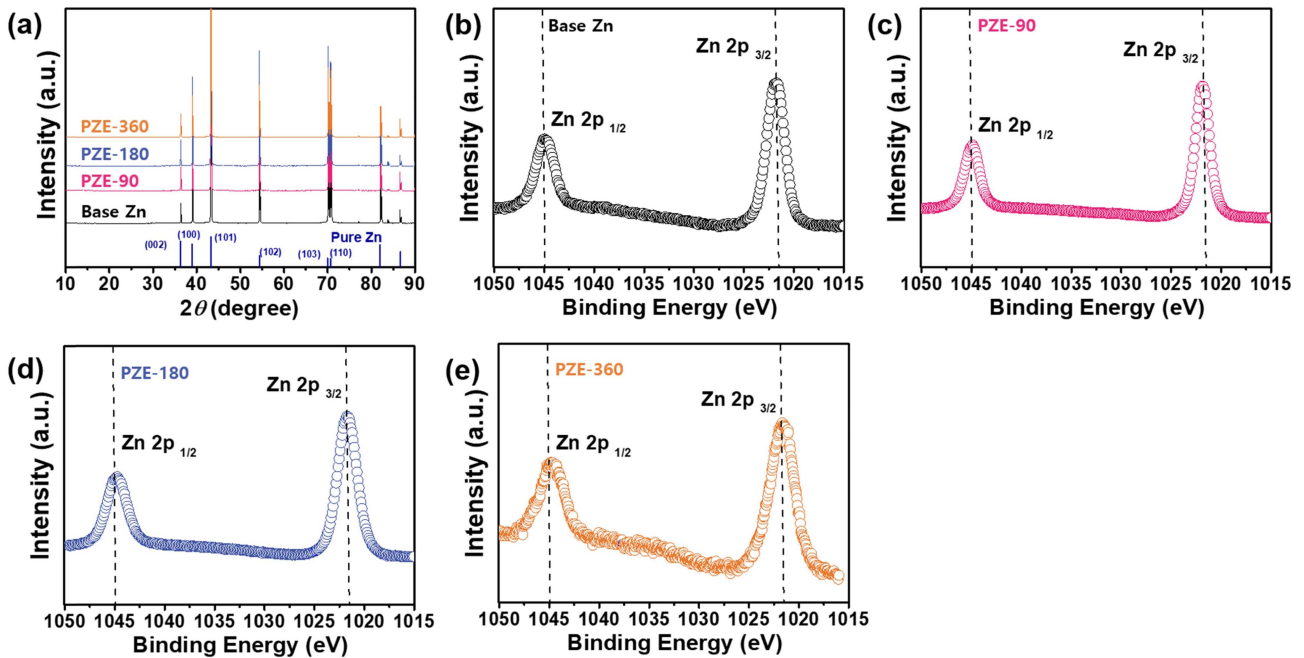


Fig. 3. (a) The XRD patterns and (b-e) XPS spectra of Zn 2p of base Zn electrode, PZE-60, PZE-180 and PZE-360.

and e)는 평평한 표면을 나타내는 것을 확인했다. 이는 충·방전 과정에서 아연이온 확산에 유리하지 못한 구조임으로 높은 전류밀도에서 낮은 에너지저장 용량의 원인이 된다. 따라서 본 논문에서는  $Zn + HCl = H_2 + ZnCl_2$ 의 반응을 수반하는 화학적 식각 공정을 이용하여 아연 전극의 표면을 개질 하였다. 그 결과 PZE-60(Fig. 2b and f)는 표면이 개질 되어 거친 표면을 보였다. 더

나아가서 화학적 식각 공정 시간이 증가한 PZE-180(Fig. 2c and g)의 경우에는 거친 표면뿐만 아니라 기공이 존재함으로써 내부의 아연까지 효율적으로 이용할 수 있는 구조를 갖추었다. 하지만 PZE-360(Fig. 2d and h)은 긴 화학적 식각 시간으로 인하여 아연이 서로 연결되지 못하고 분리 되어있는 구조를 나타낸다.

Fig. 3(a)는 기본 아연전극, PZE-60, PZE-180 및 PZE-

360의 X-선 회절분석 결과를 나타낸다. 아연 상의 (002), (100) 및 (101)면에 상응하는  $36.2^\circ$ ,  $38.9^\circ$  및  $43.2^\circ$ 의 주 회절 피크가 관찰되고, 이는 hexagonal 구조(space group P63/mmc[194])를 나타낸다.<sup>7)</sup> Fig. 3(b-e)는 기본 아연전극, PZE-60, PZE-180 및 PZE-360의 화학적 결합 상태를 규명하기 위하여 Zn 2p의 XPS 스펙트럼을 관찰한 것이다. 모든 스펙트럼 피크들은 C 1s line( $284.5\text{ eV}$ )을 이용하여 교정하였다.<sup>10-12)</sup> 모든 샘플에서 metallic Zn을 의미하는 Zn 2p photoelectrons에 대한 XPS 피크들이  $1021.7\text{ eV}$  및  $1044.7\text{ eV}$ 에서 관찰되었으며, 이들의 스핀에너지 간격은  $23.0\text{ V}$ 로 기존에 보고된 결과들과 일치한다.<sup>13)</sup> X-선 회절분석 및 X-선 광전자 주사법을 통하여 화학적 식각 공정을 이용하여 개발한 다공성

아연전극들은 결정 구조 및 화학적 변화 없이 제조된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 기본 아연전극과 PZE-180의 원자현미경 분석결과이다. 기본 아연전극(Fig. 4a)의 경우 낮은 표면 거칠기인  $34\text{ nm}$  나타냈다. 반면에 PZE-180(Fig. 4a)는  $173\text{ nm}$ 의 높은 거칠기 수치를 나타냈다. 게다가 표면적의 경우에도 PZE-180가  $153\ \mu\text{m}^2$ 로  $28\ \mu\text{m}^2$ 를 보유한 기본 아연전극보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 화학적 식각 공정을 이용하여 성공적인 다공성 구조를 얻었음을 나타내며, 이를 통하여 충·방전 과정에서 아연이온 확산 성능을 향상시킬 수 있다.

Fig. 5는 아연 음극, 활성탄 양극, 황산아연 전해질로 제작한 아연-이온 전기화학 커패시터의 전기화학적 분석 결과이다. PZE-360의 경우에는 전기화학적 분석이 측정되지 않았으며, 이는 긴 화학적 식각 시간으로 인하여 아연이 서로 연결되지 못했기 때문이다. Fig. 5(a)는 기본 아연전극, PZE-60 및 PZE-180의 전기화학적 임피던스 분광법을 실시하여 얻은 나이퀴스트 선도이며  $0.5\text{ Hz}$ - $100\text{ kHz}$ 의 주파수 범위에서  $5\text{ mV}$  교류 진폭으로 측정되었다. 이 선도는 전하이동 저항(charge transfer resistance)과 와버그 저항(Warburg impedance)이 존재하는데, 이는 각각 및 전극/전해질 사이의 계면의 전하이동 및 전극 내에서 아연 이온의 확산에 영향을 받는다.<sup>14-16)</sup> 모든 샘플의 경우 반원 구간이 일치함을 나타내고 이는 동일한 전하이동 능력을 나타내며 화학적 식각 공정에 의한 영

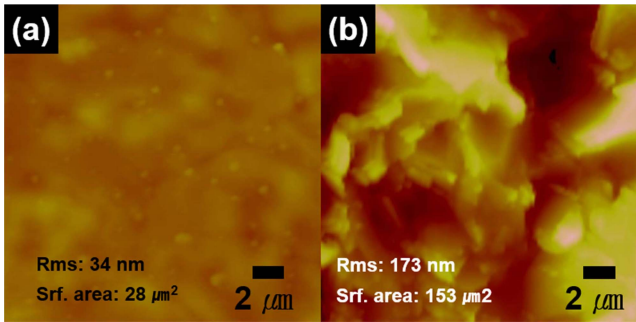


Fig. 4. AFM results of (a) base Zn electrode and (b) PZE-180.

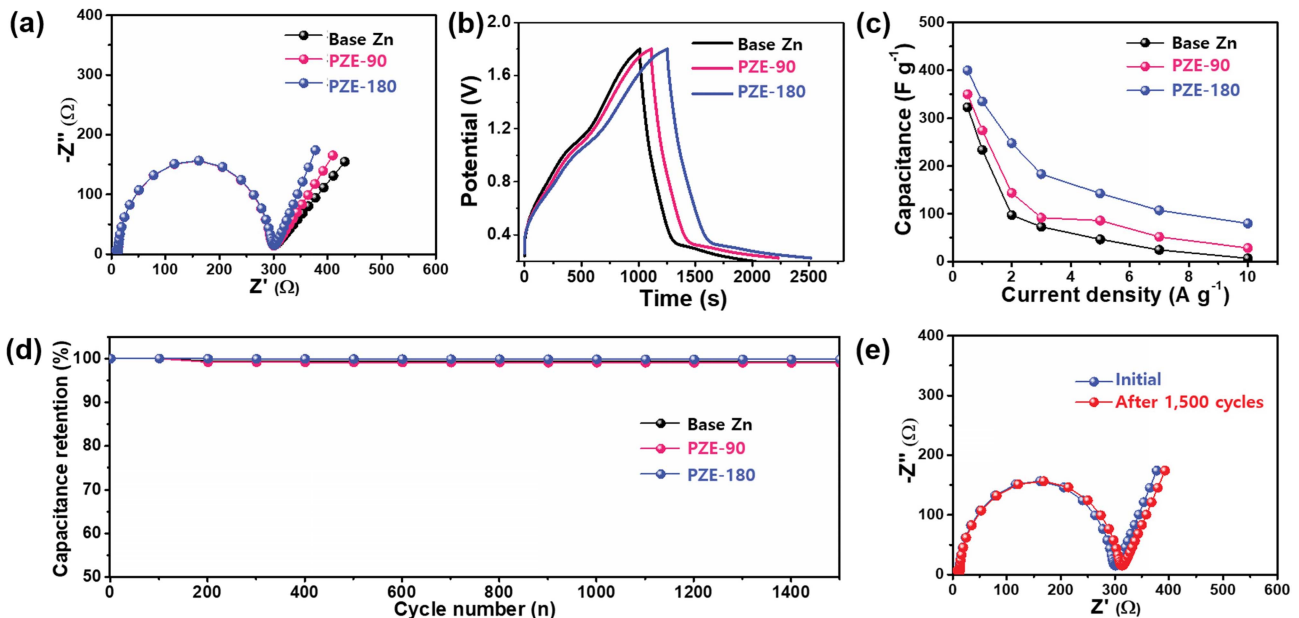


Fig. 5. (a) Nyquist plots in the frequency range of  $10^5$ - $10^{-2}\text{ Hz}$ . (b) Galvanostatic charge-discharge curves in the potential range of  $0.2$ - $1.8\text{ V}$ . (c) the calculated specific capacitances at current densities of  $0.5$ - $10.0\text{ A g}^{-1}$ . (d) The cycling stability at the current density of  $5\text{ A g}^{-1}$  over  $1,500$  cycles. (e) Nyquist plots of initial PZE-180 and  $1,500$  cycled PZE-180.

향이 없는 것을 의미한다. 또한, 직선구간에서 PZE-180의 기울기가 기본 아연전극 보다  $y$ 축으로 가까워지는데, 이는 낮은 와버그 저항을 나타내며 향상된 아연 이온 확산능력을 의미한다.<sup>14,16)</sup> 즉, PZE-180는 기본 아연전극과 동일한 전하 이동 저항 및 낮은 와버그 저항을 나타냈으며, 이는 다공성 구조로 인하여 향상된 아연 이온 확산능력을 의미한다. Fig. 5(b)는 0.2-1.8 V의 전압범위 및  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류밀도에서 측정된 기본 아연전극, PZE-60 및 PZE-180의 충·방전 곡선을 나타낸다. 이들의 곡선 모양은 1.1 V와 0.4 V에서 변화가 일어나며 이는 패러데이 반응을 의미한다. 또한 각 전극 별 충전·방전시간이 같음을 나타내고 이는 쿨롱 효율이 100%에 근접하는 우수한 가역적 에너지 저장 성능을 의미한다. 또한 PZE-180는 다른 전극보다 긴 충전·방전시간을 나타내는데 이는 가장 큰 에너지 저장 성능을 의미하며 다공성 구조로 인해 증가된 전기화학적 반응 면적 때문이다. Fig. 5(c)는 충·방전 실험에서 증가하는 전류밀도에 따른 커패시턴스의 변화를 나타낸다.  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류밀도에서 기본 아연전극, PZE-60 및 PZE-180의 커패시턴스는 각각  $322 \text{ F g}^{-1}$ ,  $350 \text{ F g}^{-1}$  그리고  $399 \text{ F g}^{-1}$ 를 나타냈다. 또한 일반적으로 전류밀도가 증가할 수록 커패시턴스는 감소하게 되는데 이것은 높은 전류밀도로 인해 전해질과 전극 사이의 계면에서 전해질 내의 아연 이온의 확산시간이 부족하기 때문이다.<sup>5,7,15)</sup> 그럼에도 불구하고, PZE-180는  $10.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류밀도에서  $79 \text{ F g}^{-1}$ 의 높은 커패시턴스로 다른 샘플과 비교하여 가장 우수하였다. 이러한 PZE-180의 우수한 전기화학적 성능은 두 가지의 영향 때문으로 볼 수 있다. 첫 번째로, 개질된 거친 표면 구조에 의한 전기화학 반응 면적의 증가는 커패시턴스의 증가를 야기할 수 있었다. 두 번째로, 다공성 구조는 빠른 속도의 전류밀도에서 전해질 내 이온의 확산거리를 감소시킴으로써 빠른 충·방전 속도에서의 우수한 커패시턴스 유지율을 나타낼 수 있었다. 더 나아가서 전기화학 커패시터의 수명 성능은 실제 산업에 적용시키기 위한 중요한 요소 중 하나이다. Fig. 5(d)는  $5.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 측정 전류밀도에서 1,500회의 충·방전 성능평가를 실시한 데이터를 나타낸다. 1,500회의 충·방전 후에도 모든 샘플은 99%의 높은 커패시턴스 유지율을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이러한 우수한 수명 유지 특성은 아연-이온 커패시터의 우수한 안정성을 의미한다. 아연-이온 커패시터의 비가역성을 추가적으로 분석하기 위하여 전기화학적 임피던스 분광법을 실시하였다. Fig. 5(e)는 PZE-180의 1,500회의 충·방전 전과 후에 전기화학적 임피던스 분광법을 실시하여 얻은 나이퀴스트 선도이며  $0.5 \text{ Hz}$ - $100 \text{ kHz}$ 의 주파수 범위에서  $5 \text{ mV}$  교류 진폭으로 측정되었다. 얻어진 선도는 충·방전 전과 후

에 전하이동 저항과 와버그 저항이 거의 일치함을 보여주고 이는 계면의 전하이동 및 이온 확산거동에 변화가 없음을 의미한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 아연-이온 전기화학 커패시터의 음극으로 사용하기 위해 다공성 아연 전극을 화학적 식각 공정을 이용하여 성공적으로 제조하였다. 특히, 다공성 구조를 최적화하기 위하여 염산을 이용한 공정시간을 180 초 동안 진행하였다. 표면 개질이 최적화된 PZE-180의 경우  $173 \text{ nm}$ 의 높은 거칠기 수치와  $153 \mu\text{m}^2$ 의 표면적을 보유하고 있었다. 이를 2 전극 커패시터로 제작하여 평가한 결과,  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류밀도에서  $399 \text{ F g}^{-1}$ 의 높은 커패시턴스를 나타냈으며, 빠른 속도에서의 충·방전 시험인  $10 \text{ A g}^{-1}$ 의 측정 전류밀도에서  $79 \text{ F g}^{-1}$ 의 우수한 커패시턴스 유지율을 보유하고 있었다. 또한,  $5.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 측정 전류밀도에서 1,500회의 충·방전 성능평가 후에도 99%의 높은 커패시턴스 유지율을 나타냄으로써 우수한 수명 특성을 나타내었다. 이렇게 전기화학적 성능이 향상된 이유는, 거칠기 증가에 의한 전기화학 반응 면적의 증가는 커패시턴스의 증가를 야기할 수 있었고, 다공성 구조는 빠른 속도의 전류밀도에서 전해질 내 아연-이온의 확산거리를 감소시킴으로써 빠른 충·방전 속도에서의 우수한 커패시턴스 유지율을 나타낼 수 있었다. 마지막으로, 우수한 수명 유지 특성은 아연-이온 커패시터의 우수한 가역성 때문으로 판단된다. 따라서 제조된 다공성 아연 전극은 아연-이온 커패시터의 음극 재료로 유망할 것으로 여겨진다.

#### Acknowledgement

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant in 2019~2020.

#### References

1. P. Simon, Y. Gogotsi and B. Dunn, *Science*, **343**, 1210 (2014).
2. D.-Y. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 617 (2017).
3. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 192 (2017).
4. G. Wang, L. Zhang and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797 (2012).
5. G.-H. An, D.-Y. Lee and H.-J. Ahn, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 19714 (2017).
6. 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).
7. G.-H. An, S. N. Cha and J. I. Sohn, *Appl. Surf. Sci.*, **467-468**, 1157 (2019).
  8. Y. Tian, R. Amal and D.-W. Wang, *Front. Energy Res.*, **4**, 1 (2016).
  9. H. Wang, M. Wang and Y. Tang, *Energy Storage Mater.*, **13**, 1 (2018).
  10. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 182 (2018).
  11. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 640 (2018).
  12. G.-H. An and H.-J. Ahn, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **24**, 96 (2017).
  13. G.-H. An, D.-Y. Lee and H.-J. Ahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 12478 (2017).
  14. G.-H. An, H. Kim and H.-J. Ahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 6235 (2018).
  15. G.-H. An and H.-J. Ahn, *Appl. Surf. Sci.*, **473**, 77 (2019).
  16. G.-H. An, H. Kim and H.-J. Ahn, *J. Ind. Eng. Chem.*, **68**, 146 (2018).