



## Recent Development of Transition Metal Oxide Based Aqueous Supercapacitor Electrode Materials

Jong Hyeong Lim<sup>1</sup>, Hyeokrae Cho<sup>1</sup>, Yong-jae Jung<sup>1</sup>, Jong Wook Roh<sup>2</sup>, Weon Ho Shin<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, 01897, Korea

<sup>2</sup>School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 37224, Korea

### 전이금속산화물기반 수계 전해질 슈퍼커패시터 전극 재료의 연구 동향

임종형<sup>1</sup>, 조혁래<sup>1</sup>, 정용재<sup>1</sup>, 노종욱<sup>2</sup>, 신원호<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>광운대학교, 전자재료공학과, <sup>2</sup>경북대학교 나노소재공학부

(Received May 10 2021; Revised May 14 2021; Accepted May 17 2021)

#### Abstracts

With the development of electric devices such as smart phones or electric vehicles, energy storage systems with high energy/power density and stable operation need to be developed together. The supercapacitors using aqueous electrolyte have great potential for electrochemical energy storage system due to their high power densities and long cyclic performances. The state-of-the-art materials for supercapacitors are carbon based porous materials having high specific surface areas and electrical conductivities. However, they have relatively low energy density that still need to enhance specific capacitance by using the nanostructure of transition metal oxide (TMO) materials. The TMOs store charge through redox reactions like battery systems and their rates are comparable to those of conventional electrochemical double-layer capacitors. In this review, we describe the fundamental principle of TMO based supercapacitors and the recent progress for realizing high performance of TMO based supercapacitors. In addition, we categorize the TMO system as single cation and mixed cations and suggest the prospects for electrochemical energy storage fields.

**Keywords:** Supercapacitors, Transition metal oxides, High energy density

<sup>†</sup>Corresponding Author: weonho@kw.ac.kr

## 1. 서론

전 세계적으로 에너지 소비량이 증가하고, 화석자원의 고갈과 환경 문제에 대한 파리 협정과 같은 범정부차원에서의 정책적, 기술적인 개발이 필요한 시점이다. 최근, 탄소 중립을 통한 이산화탄소의 실질적인 배출량을 0으로 맞추려고 하는 세계적인 추세에 따라 신재생에너지의 활용이 국내외를 통해 증대되고 있다. 하지만, 태양전지, 풍력발전 등으로 대표되는 신재생에너지는 에너지의 실질적인 생산 시간이 한정적이고, 생산되는 에너지 양이 일정하지 않기 때문에 기존의 화석연료 기반의 발전 대비 주에너지원으로 사용하기에는 많은 제약이 따른다. 따라서, 외부환경에 의존하지 않고, 지속적으로 사용이 가능한 배터리나 슈퍼커패시터를 통해 생산된 전력을 저장했다가 필요시 활용하는 에너지 저장 시스템은 반드시 필요하다. 현재 리튬이온전지의 경우에는 높은 에너지밀도를 갖고 있기 때문에 스마트폰, 전기자동차, 에너지 저장 시스템 등 다양한 분야에 활용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 리튬이온전지는 양극과 음극의 산화/환원 반응을 기반으로 하여 에너지 밀도는 높으나 출력 밀도가 제한적이고 장기 안정성이 상대적으로 떨어진다는 단점이 있다. 또한, 최근의 스마트폰, 전기차 등의 화재에서 볼 수 있듯이 유계 전해질의 활용에 따른 안정성 문제도 대두되고 있다.<sup>4-6)</sup> 반면에, 슈퍼커패시터의 경우에는 높은 출력밀도와 긴 수명주기를 가졌을 뿐 아니라, 수계 전해질을 기반으로 한 슈퍼커패시터는 폭발 위험 또는 환경친화적이라는 장점을 가지고 있다.<sup>7-10)</sup>

일반적인 슈퍼커패시터는 전하 저장 원리에 따라 두 가지로 분류할 수 있는데, 하나는 전기 이중층 커패시터 (electric double layer capacitor, EDLC)이고, 다른 한가지는 슈도커패시터 (pseudocapacitor)이다.<sup>11-13)</sup> 이 중 전기 이중층 커패시터는 두가지 다른 전하층을 형성하여 에너지를 저장하게 되고, 비표면적이 크고 빠른 충/방전이 가능하도록 하는 고전도 특성을 가진 다공성 탄소, 탄소 나노튜브, 그래핀 등 탄소기반의 물질이 사용되고 있다.<sup>14-17)</sup> 슈도커패시터는 전극/전해질의 계면에서 발생하는 산화/환원 반응을 형성하고, 빠르

고 가역적이라는 특성을 가지고 있다.<sup>18,19)</sup> 또한, 전극 표면과 표면 근처에서 일어나는 패러데이 반응 (Faradaic process)을 통해 전하를 저장하기 때문에 전기 이중층 커패시터보다 높은 용량을 가지고 있고 전기 이중층 커패시터 수준의 출력을 보이며, 일반적으로 전도성 고분자, 전이금속산화물이 슈도커패시터의 활물질로 사용이 된다. 하지만 전극 표면에서 발생하는 산화/환원 반응에 의해 활물질의 저하가 발생하고, 이는 용량감소로 이어져 장기 수명에 영향을 끼치게 된다.<sup>20-22)</sup>

본 리뷰 논문에서는 상기에서 기술한 슈퍼커패시터 중 산화/환원 반응을 기반으로 한 다양한 전이금속산화물 소재에 대해 나노 구조의 형성과 전기 이중층 전하 저장 방식을 동반한 하이브리드 커패시터에 대해 살펴보고, 고 에너지 밀도의 달성에 있어 전극 활물질과 구성에 대한 연구 동향을 살펴보고자 한다.

## 2. Single-cation transition metal oxide

### 2.1. Ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>)

루테늄 산화물 (RuO<sub>2</sub>)을 사용한 슈퍼커패시터는 높은 전도성을 기반으로 넓은 전위 범위에서 가역적인 산화/환원 반응을 기반으로 높은 이론 용량을 가지고 있다. 하지만 이러한 우수한 특성에도 불구하고 루테늄계 소재의 높은 가격과 희소성은 산업의 적용에 장애물이 되고 있다. 따라서, 루테늄계 물질의 함유량을 최소화하면서 높은 특성을 달성하기 위해서 미세구조의 제어와 전도성을 가진 물질과 복합체를 제작하는 것이 필수적으로 요구되고 있다. Liu et al.에서는 넓은 표면 면적을 기반으로 효과적인 이온의 확산을 위하여 수직적인 구조를 가진 니켈 나노 구조체를 집전체로 사용하여 RuO<sub>2</sub>를 성장시켜 높은 슈퍼커패시터 성능을 보고한 바 있다. 증착공정에 따라 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SEM)을 통한 니켈 집전체를 포함한 RuO<sub>2</sub> 전극의 형성과정과정 이미지는 Fig. 1(a-e)에 순차적으로 나와있으며, 나노미터 수준의 입자가 고르게 분포하여 있는 것을 확인할 수 있다. 니켈 구조체의 높은 전자 전도도는 전극 표면의 산화/환원 반응을 통한 전자의 이

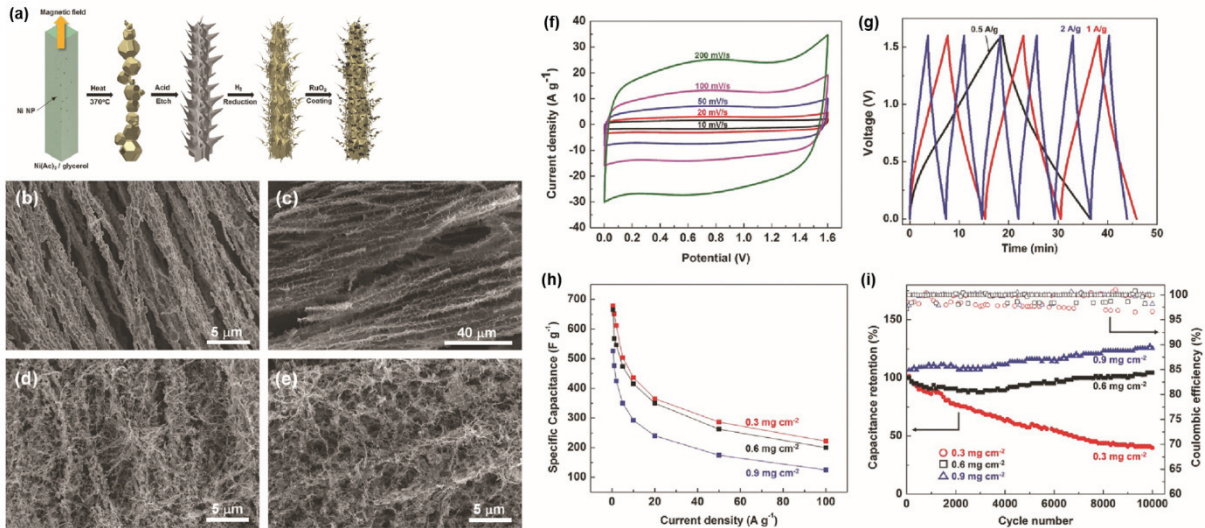


Fig. 1. Ruthenium oxide supercapacitor. (a) Schematic illustrate, (b-e) SEM images, (h-i) electrochemical measurement of RuO<sub>2</sub> electrode for supercapacitor, Reproduced from Liu et al. with permission of Wiley Publishing. [23]

등을 효율적으로 수반할 수 있고, Fig. 1(d, e)에서 확인할 수 있는 다공성 구조는 전해질 이온의 효과적인 확산을 유도할 수 있다. 이 전극은 2 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 수계 전해질을 이용하여 전기화학 측정이 이루어졌으며, Fig. 1(f)은 니켈 구조체 위에 성장된 RuO<sub>2</sub>를 CV (Cyclic voltammetry, 순환 전압 전류 법)를 통하여 10~200 mV/s까지 다양한 주사 속도에서 측정을 하였고, 측정 전압 범위 내에서 직사각형에 가까운 CV 그래프 개형을 보여주는 것을 알 수 있다. 이는 물질의 전하 저장 메커니즘이 산화/환원 반응임에도 불구하고 특정 피크 없이 모든 전위에서 높은 활성을 띄는 것을 보여주고 있다. 또한 Fig. 1(g)는 GCD (Galvanostatic charge/discharge, 정전류 충/방전)을 이용하여 다양한 전류에서 충방전을 반복했을 때의 결과를 보여주는데, 전기 이중층 커패시터와 비슷한 삼각형모양의 그래프를 가지고 있고, 매우 가역적인 반응을 한다는 것을 직접적으로 확인할 수 있다.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad \text{Equation (1)}$$

Equation (1)을 통하여 GCD 그래프를 용량으로 계산해보면, 저전류 0.1 A/g에서 678 F/g 정도로 전극의 활성을 보여줄 뿐 아니라 고 전류(100 A/g)에서도 유의

미한 용량(~250 F/g)을 가지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(h-i)는 RuO<sub>2</sub>의 성장시간을 증가시켜 활물질의 로딩량을 증가시켜 용량차이를 확인한 그래프, 사이클 유지력을 보여주고 있다. 이를 통하여 슈퍼커패시터의 본질적인 문제점인 로딩량이 증가함에 따라 전극의 활성이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 전극의 로딩량이 증가할수록, 장기사이클로 갈수록 용량유지에서 큰 차이를 보이는데 이는 슈도커패시터의 표면 산화/환원 반응이 일어남에 따라 전극의 분해가 일어난다는 것을 간접적으로 보여주면서 로딩량이 높은 전극의 경우, 사이클이 반복되더라도 전극 표면에서 분해가 일어남에 따라 내부의 입자가 산화/환원 반응에 다시 참여하게 되어 용량유지가 오히려 증가한다는 것을 유추할 수 있다.<sup>24,25)</sup>

## 2.2. Manganese oxide (MnO<sub>2</sub>)

MnO<sub>2</sub>는 우수한 산화/환원 반응을 기반으로 이론 용량 (~1,370 F/g)을 보유하고, 저렴한 가격과 친환경적인 특성 때문에 슈퍼커패시터의 유망한 전극 물질 중 하나로 꼽힌다. 또한 알칼리성 수계 전해질과의 표면 흡착/탈착에 기반하여 산화/환원반응을 가지고 있기 때문에, 앞서 보고한 루테튬계 산화물과 같이 특정 피크 없

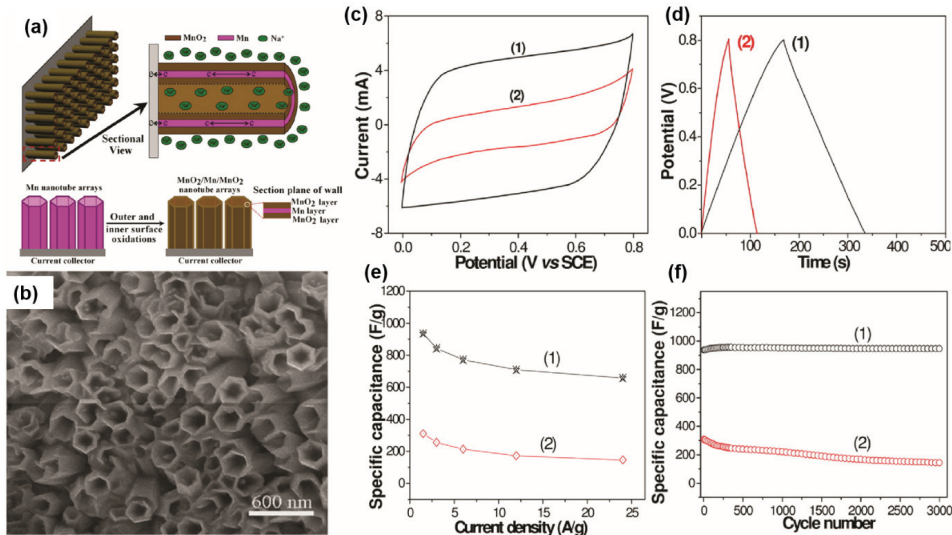


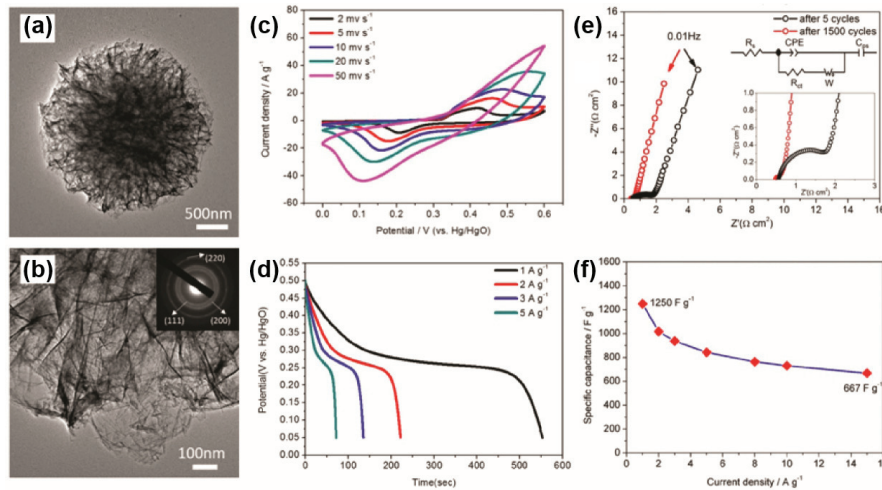
Fig. 2. Manganese oxide supercapacitor. (a) Schematic illustrate, (b) SEM image, and (c–f) electrochemical measurement of MnO<sub>2</sub> sandwich-like nanotube array structure electrode, Reproduced from Li et al. with permission of ACS Publishing. [26]

이 모든 전위 범위에서 전극의 활성이 유지되는 특성을 보여주고 있다. 하지만, 금속 산화물계 물질의 고유한 낮은 전기 전도도 ( $10^{-5} \sim 10^{-6}$  S/cm)는 망간 산화물의 산업적인 슈퍼커패시터로서의 적용에 있어 가장 큰 걸림돌이 되고 있다. Tong, Y-X et al.에서 MnO<sub>2</sub>의 높은 전자 전도성에 기반한 높은 용량을 달성하기 위하여 Mn 금속 나노튜브를 형성한 후, 표면에 MnO<sub>2</sub>를 성장시켜 우수한 슈퍼커패시터 성능을 보고한 바 있다 (Fig. 2(a–b)). 나노튜브 구조를 형성함으로써, MnO<sub>2</sub>와 전해질 사이의 넓은 계면 면적을 기반으로 산화/환원 반응을 증가시켰으며, 내부의 Mn 금속은 이를 통한 전자전달을 보다 용이하게 해준다는 것을 확인할 수 있다. 해당 전극은 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 알칼리성 전해질에서 전기화학축적이 이루어졌으며, Fig. 2(c)에서 CV그래프 개형을 확인할 수 있다. Fig. 2(c-1)은 내부 Mn 구조체를 기반으로 외부의 MnO<sub>2</sub> 나노튜브를 성장시킨 샌드위치 구조의 전극이며, Fig. 2(c-2)의 MnO<sub>2</sub>만을 포함한 전극에 비해 매우 우수한 전기화학적 활성을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이는 금속구조체의 전하전달이 슈퍼커패시터의 용량에 직접적인 관여를 한다는 것을 확인할 수 있으며, 나노 구조체와 전도성 물질과의 복합적인 구조의 필요성을 보여주고 있다. Fig. 2(d)는 두 전극의 GCD

그래프 개형을 확인할 수 있다. 앞서 시사하였던 루테튬계 물질과 비슷한 삼각형 모양의 개형을 가지고 있으며, Mn구조체를 가진 (1)전극이 매우 우수한 용량을 보여주는 것을 확인할 수 있고, 고 전류 (24 A/g)에서도 660 F/g의 매우 높은 용량을 보여준다 (Fig. 2(e)). Fig. 2(f)에서는 1.5 A/g의 전류에서 충/방전을 반복한 용량을 확인할 수 있는데, 높은 전하전달과 전극의 높은 활성에 따라 937 F/g의 용량을 3,000 사이클 동안 98.5% 유지한 것을 볼 수 있다. 이는 전극 구조와 고전도성 물질과의 복합체 형성이 전기화학적 반응에 매우 지배적인 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다.

### 2.3. Nickel oxide (NiO)

니켈 산화물은 높은 열 안정성과 배터리와 유사한 산화/환원 반응을 기반으로 높은 이론 용량을 기반으로 전기화학 커패시터에 적용되기에 유망한 물질이다. 하지만 상대적으로 낮은 비표면적과 전기 전도성은 전극의 활성을 제한해 높은 에너지밀도를 달성하는데 한계점이 될 뿐 아니라, 산화/환원 반응 동안 일어나는 전극의 분해는 장기 사이클에 있어서 안정성을 해치게 된다. Wei Y. et al.에서 구형상의 니켈 산화물을 제작하였으며, Ni(OH)<sub>2</sub>을 이용하여 나노 시트의 자가조립을 통한 벌집



**Fig. 3.** Nickel oxide based supercapacitor material. (a, b) TEM images, and (c–f) electrochemical measurement of hierarchical mesoporous honeycomb-like NiO, Reproduced from Ren et al. with permission of ACS Publishing. [27]

모양 구체의 NiO를 합성하였으며, Fig. 3(a, b)에 TEM 이미지가 나와있다. 합성된 물질은 슈퍼커패시터 전극으로 제작되었으며, 6 M KOH의 전해질과 함께 3전극 시스템 내에서 측정되었다. Fig. 3(c)를 통해 제작된 전극의 CV 그래프를 확인할 수 있으며, 주사속도가 증가할수록 산화/환원 피크가 shift되는 것을 확인할 수 있고, NiO의 산화/환원 반응식은 아래의 Equation (2)와 같다.

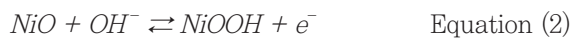


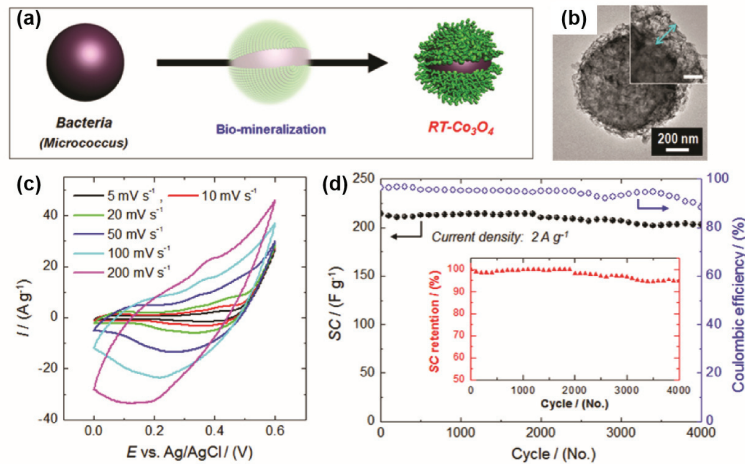
Fig. 4(d)는 정전류에서 측정된 GCD 곡선 중 방전과정에 해당하는 그래프가 나와 있으며, 전류밀도가 작아질수록 방전시간이 길어지는 것을 확인할 수 있다. 방전시간을 통해 제작된 전극의 용량을 확인해보면, 1 A/g에서 1,250 F/g, 15 A/g에서는 677 F/g의 높은 용량을 보이는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 3(f)). 이는 NiO으로 제작된 전극의 낮은 임피던스에 의해 달성할 수 있는 전기화학 성능이다. Fig. 3(e)는 전극의 임피던스를 보여주면 5 사이클 후의 임피던스는 0.54 Ω의 직렬연결 저항(Series resistance,  $R_s$ )과 1.27 Ω의 전하전달저항(Charge transfer resistance,  $R_{ct}$ )을 보여주며, 1500 사이클 후에는 각각 0.48 Ω, 0.14 Ω으로 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 사이클이 진행됨에 따라 전극 표면과의 OH<sup>-</sup> 이온의 표면 산화/환원 반응을 촉진하기 위

해 더 많은 활성 부위를 생성하여 활성 물질의 활성화에 기인한 임피던스 감소로 볼 수 있다. 이러한 니켈산화물 나노 구조는 원활한 이온전달경로를 제공하고, 산화/환원반응에 참여할 수 있는 더 많은 비표면적을 제공하여 전기화학적 특성을 개선하는데 기여한다.

## 2.4. Cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

코발트 산화물계는 다른 금속 산화물에 비해 높은 이론용량 (3,560 F/g) 특성을 가지고 있다. 하지만 낮은 전도성과 전해액과의 화학반응으로 인한 부식, 부피팽창과 수축과 같은 문제점이 존재하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 다양한 구조의 코발트 산화물 전극과 코발트 산화물 기반 탄소 복합체가 해결방안으로 떠오르고 있다.

D.-W Kim et al.에서 미생물 박테리아 중 표면이 높은 음전하 특성을 가지는 박테리아를 템플릿으로 적용하여, 정전기적 인력을 이용하여 표면에 코발트 금속 양이온을 흡착시키고 산화/환원과정을 통해 나노/마이크로 사이즈의 계층 구조로 이루어진 구조체를 제작하였다. 박테리아와 같은 바이오 템플릿은 표면의 기능이 다양하여 비표적이 매우 넓고 복잡한 화합물의 저온제조가 가능하고 독특한 형상을 간단한 공정을 통해 제작이 가능하다는 장점이 있다. 합성된 코발트 산화물 나노



**Fig. 4.** Cobalt oxide with bacteria supercapacitor material. (a) Schematic illustrate, (b) TEM image, and (c, d) electrochemical measurement of porous- $\text{Co}_3\text{O}_4$  superstructures, Reproduced from Kim et al. with permission of Nature Publishing. [28]

크기의 분말을 이용하여 슈퍼커패시터 전극을 제작하고 3M KOH 전해질 내에서 Ag/AgCl 전극을 사용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 5mV/s에서 200mV/s까지 주사속도 변화를 주면서 정전압을 측정하였고, 1 A/g, 2 A/g에서의 정 전류 측정을 하였다. 높은 주사 속도에서도 높은 용량 특성을 보였고, 특히 높은 전류 밀도 (2 A/g) 측정에서 4,000 사이클이 지난 후에도 200 F/g 이상의 정전용량 특성을 보였다. 이는 박테리아 표면에 고르게 분포된 입자들 사이의 미세기공으로 인하여 전해질 내 이온의 접촉 면적이 넓어져 높은 산화/환원 반응을 끌어내어 높은 용량의 달성이 가능하다는 것이다.

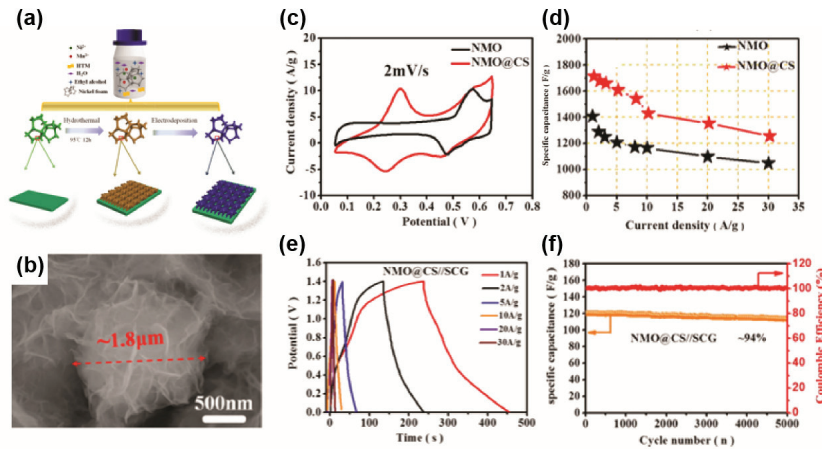
### 3. Mixed-cation transition metal oxides

#### 3.1. Nickel manganese oxide ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ )

슈퍼커패시터 전극 재료로서 주목받고 있는 다원계 전이금속 산화물은 다중 산화/환원 반응을 기반으로 단일 원소를 가진 산화물계 물질보다 우수한 전기화학적 특성 뿐만 아니라 높은 용량을 보인다.  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 형 스피넬 구조의 니켈망간산화물은 기존의 금속산화물보다 높은 전기전도성을 가지고 있을 뿐 아니라, 환경친화적이며 저렴하다는 장점을 가지고 있어, 슈퍼커패시터와 리튬이온전지를 포함한 에너지 저장 소재로서 각광받고 있다.

Shen P. K. et al.에서 수열합성과 전기화학 증착법

을 통하여 니켈 구조체의 기관 위에 코발트-황 복합체와 함께 스피넬 구조를 가진 니켈-망간 산화물을 성장시켜 슈퍼커패시터로서의 성능을 보고한 바 있다. Fig. 5(a)에서는 코발트-황의 성장과 니켈-망간 산화물의 합성과정을 보여주며, Fig. 5(b)에서 합성된 물질의 형상을 보여주고 있다. 자가조립을 통해 넓은 비표면적을 가지고 있으며, 물질전달에 유리한 구조를 가진 것을 확인할 수 있다. Fig. 5(c, d)는 3전극 시스템에서 0.05~0.65 V의 전압범위에서 전기화학 특성을 측정한 것이다. 기존의 Ni-Mn 산화물 소재에서 Co-S를 추가함으로써 추가적인 산화/환원 반응을 생성한 것을 확인할 수 있으며, 복합적인 구조를 통해 높은 전자전도도 및 이온전도도를 바탕으로 다양한 전류밀도 (1~30 A/g)에서 1,200 F/g 이상의 높은 용량을 가진 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 5(e, f)는 니켈-망간 산화물 기반의 전극과 그래핀을 1M KOH 전해질과 함께 비대칭 슈퍼커패시터로 제작하였을 때, 전기화학 측정 결과를 보여주고 있다. Fig. 5(e)는 수계 전해질을 기반으로 사용한 슈퍼커패시터임에도 1.4 V의 높은 전압에서 구동하는 것을 확인할 수 있으며, 높은 가역성을 보여주며, 또한 높은 용량을 보여주고 있다. Fig. 5(f)는 제작된 비대칭 슈퍼커패시터의 사이클에 따른 용량감소를 보여주며, 5,000 사이클 동안 94%의 높은 용량 유지를 보여주고 있다. 해당 논문에서 사용된 물질의 스피넬 구조는



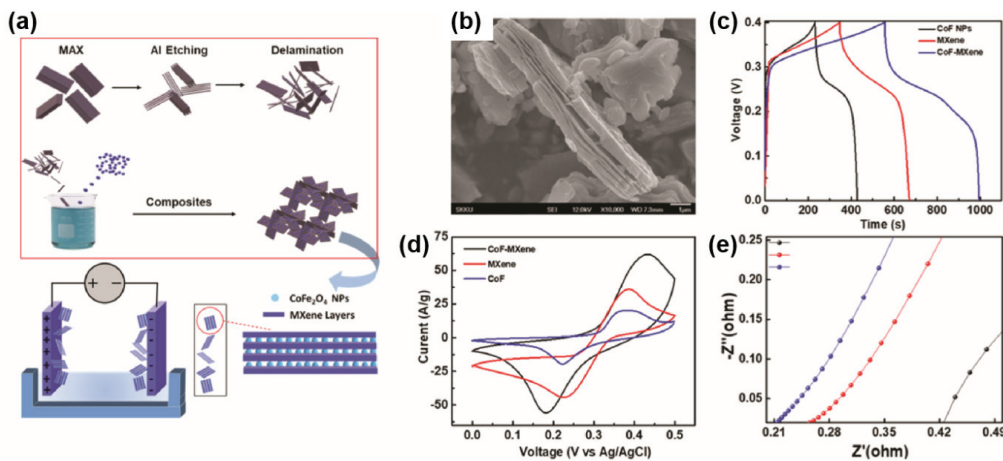
**Fig. 5.** Nickel–Manganese oxide. (a) Schematic illustration of the formation mechanism, (b) SEM image, (c, d) electrochemical measurement of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  based electrode at 3–electrode cell system and (e, f) CV and cycle test at  $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CoS}/\text{SCG}$  asymmetric supercapacitor, Reproduced from Shen et al. with permission of ACS Publishing. [29]

페라데이 반응에 매우 우수한 특성을 보이며, 이는 넓은 비표면적을 가진 미세구조가 전해질이온의 효과적인 이동을 촉진하였음을 입증한다. 해당 논문에서는 미세 구조를 가진 다원계 전이금속 산화물이 고에너지밀도를 가진 에너지 저장 소재로서의 우수한 특성을 보여주고 있다.

### 3.2. Co–Fe oxide

스피넬 페라이트 계열의 물질은 독특한 자성, 광학적

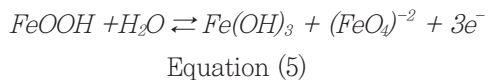
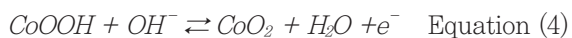
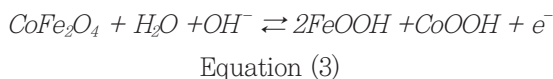
특성과 촉매 및 전자전도 특성 때문에 많은 주목을 받는 물질이다. 다양한 스피넬 페라이트 구조의 물질 중  $\text{CoFeO}_4$ 는 다른 물질에 비해 비교적 높은 용량을 가지고 있어 에너지 저장용 전극 소재로서 많이 연구되는 물질이다. 하지만 산화물 계열의 낮은 전기 전도도와 높은 용량을 가진 물질의 단점인 충/방전시 발생하는 부피 변화로 인해 상용화에 있어서 많은 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 높은 전도도를 가진 탄소 기반의 물질과 복합체를 제작하거나, 도핑을 통한 구조



**Fig. 6.** Cerium doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  for supercapacitor electrode material. (a) Schematic synthesis process of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and MXene composite material (b) SEM image, (c–e) electrochemical measurement with 3–electrode cell system, Reproduced from Warsi et al. with permission of ACS Publishing. [30]

적 제어를 통해 높은 전도도를 달성하는 등 다양한 해결책이 제시되고 있다.

Warsi M.F. et al.에서 스피넬 페라이트 구조인  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  나노 입자와 2차원 MXene 물질을 복합체로 제작하여 슈퍼커패시터로써 성능을 보고한 바 있다. Fig. 6(a)는 해당 물질의 합성과정을 보여주며, MXene 플레이크 ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ )의 MAX상에서 화학적 에칭과 초음파 처리를 통해 박리를 시켰고, 그 후 코발트-아이언 산화물 나노 입자와 함께 초음파 처리를 통해 합성한 과정을 보여주고 있다. Fig. 6(b)를 통해 층상구조의 MXene 사이에 코발트-아이언 산화물 나노 입자가 삽입된 구조인 것을 확인할 수 있다. 해당 소재를 0.1 M KOH 전해질과 함께 전기화학 측정을 진행한 결과는 Fig. 6(c-e)에서 확인할 수 있다. Fig. 6(c)는 0~0.4 V에서 측정된 GCD 그래프이며, 기존의 코발트-아이언 나노입자, MXene와  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @MXene의 충/방전 곡선을 보여주는데, 이를 통해 코발트-아이언과 2차원 물질의 복합체 소재가 가장 높은 용량을 가진 것과 높은 가역성을 가진 것을 확인할 수 있다. Fig. 6(d)는 0~0.5 V에서 측정된 CV곡선이며, 아래의 산화/환원 반응식에 기인한다 (Equation (3-5)).



검은색 선인 복합체 소재는 가장 넓은 내부 면적과 높은 피크전류를 확인할 수 있다. 이는 전극의 활성이 가장 우수하다는 것을 보여주며, 높은 전하 전달과 우수한 이온의 표면 산화/환원 반응을 통해 달성될 수 있다. Fig. 6(e)는 각각 소재로 제작된 전극의 임피던스를 보여주며, 2차원 물질과 복합체를 이룬 코발트-아이언 산화물은 높은 전기전도성과 우수한 전하전달을 통해 매우 낮은 임피던스를 보여주고 있다.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -MXene 복합체는 페라이트와 MXene의 특성을 결합할 뿐 아니라, 하이브리드 특성을 가진 전극으로 배터리와 유사한 성능으로 슈퍼커패시터의 에너지 저장 용량을 향상시킨

다. 복합 단계에서  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -MXene 복합체는 층상구조에서 박리시킨, 각 층을 분리된 상태로 유지하고 결과적으로 전자 및 이온 수송을 용이하게 한다. 또한 개별 페라이트는 본질적으로 부서지기 쉽고 전기적으로 절연되어 있지만 해당 복합구조는 전기 화학적 및 기계적 안정성을 향상시키는 추가 재료로 사용될 수 있다.

### 3.3. Fe-Ni-Co ternary oxide

전이 금속 기반의 금속화합물은 oxygen evolution reaction (OER)과정을 통해 다양하게 합성되고 있다. 자연적으로 풍부하고, 낮은 가격뿐만 아니라 이상적인 촉매작용은 OER을 통한 다양한 소재를 합성하는데 있어 매우 우수한 특성을 가지고 있다. 이러한 물질 중 층상 이중 수산화물 (layered double hydroxide, LDH) 소재는 넓은 비표면적과 전기전도성을 기반으로 우수한 전기화학 특성을 보여주고 있다.

F. Qu et al.에서는 기존의 코발트, 니켈 기반의 LDH 물질에서  $\text{Fe}^{3+}$  이온을 추가하여 삼원계 금속산화물 소재를 슈퍼커패시터로 사용하였다. Fig. 9(a)에서는 Fe-Co-Ni을 사용한 삼원계 층상 이중 수산화물을 이온 교환법을 통해 제작하였고, 제작된 구조는 Fig. 9(b)와 같이 500 nm의 입자 크기로 보고되었다. 각 물질의 나노시트 구조가 합성되면서 3차원의 nanocage 구조가 형성되었으며, 해당 물질에 대한 슈퍼커패시터 성능은 1 M KOH 전해질과 함께 3전극으로 전기화학 성능이 측정되었다. Fig. 9(d)를 통해 제작된 물질의 CV그래프 개형을 확인할 수 있으며, Co-Ni 기반의 LDH보다 Fe가 첨가된 삼원계 LDH의 개형이 좀 더 넓은 면적을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 삼원계물질의 높은 전자 전도성과 전해질 이온과의 계면에서 발생하는 산화/환원 반응이 더 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 9(c)는 삼원계 LDH 소재의 GCD 그래프이며, 충/방전 시간의 비교를 통해 가역성이 매우 우수하다는 것과, 이를 환산하여 계산해본 결과 Fig. 9(e)를 통해 용량을 직접 확인할 수 있다. 1 A/g의 전류밀도에서 Fe를 포함한 삼원계 산화물 소재는 980 F/g과 이원계 산화물 소재는 736 F/g의 용량을 보였을 뿐아니라 전류밀도가



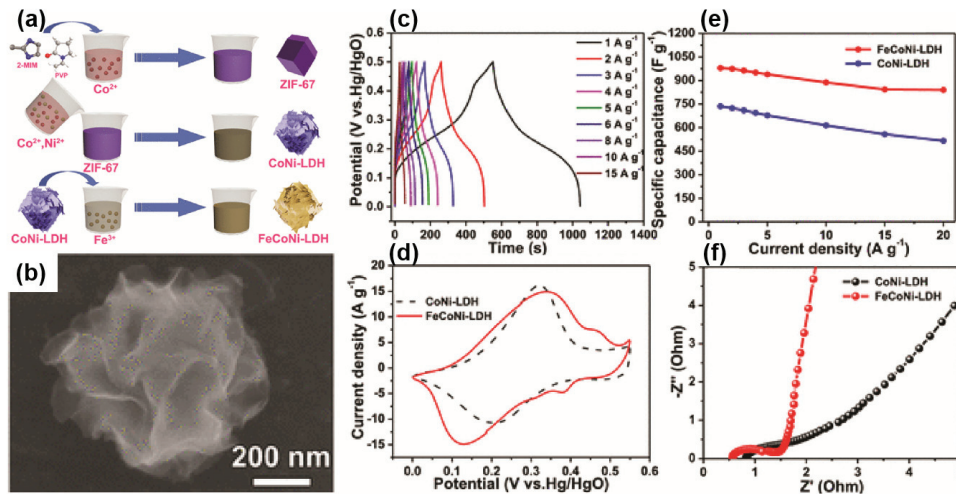


Fig. 7. Ternary FeCoNi-Layered Double Hydroxide. (a) Schematic illustration of the formation process, (b) TEM image, and (c–f) electrochemical measurement of FeCoNi-LDH, Reproduced from Qu et al. with permission of ACS Publishing. [31]

증가하더라도 용량의 유지( $>750 \text{ F/g}$ )가 매우 우수함을 알 수 있다. 앞서 설명한 용량과 고전류에서의 용량유지는 Fig. 9(f)를 통해 알 수 있는 고주파수 대역에서의 낮은 전하 전달 저항과 저주파수 대역에서 그래프의 기울기는 와버그 계수(Warburg coefficient)를 유추할 수 있다. 삼원계 Fe-Co-Ni LDH 소재는 이원계 소재보다 뛰어난 전하 전달 능력과 전해질 이온과의 계면에서 일어나는 산화/환원 반응이 매우 우수하다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 리뷰 논문에서는 다양한 전이금속산화물 소재에 대해 알아보고, 슈퍼커패시터 전극 소재로서 적용을 위해 구조적 제어와 고전도성과 고에너지밀도의 달성을 위한 소재 설계 전략에 대해 기술했다. 표면 산화/환원 반응을 통해 에너지를 저장하는 전이금속 산화물 기반의 슈도커패시터는 높은 용량을 보이고, 구조적 개선을 통해 리튬이온전지 수준의 에너지밀도를 보이고 있다. 망간, 루테튬을 포함한 전이금속 산화물은 넓은 전압 범위에서 산화/환원 반응을 통해 탄소기반의 슈퍼커패시터와 비슷한 특성을 보여주며, 니켈, 코발트, 아이언 등을 포함한 소재는 배터리와 유사한 산화/환원 반응을 통

해 고용량 특성을 가지고 있다. 더 나아가 리튬이온전지 수준의 에너지밀도를 달성하기 위해서 전이금속 산화물 소재의 미세 구조를 제어하거나, 탄소계열과 복합체를 제작하는 연구가 많이 진행되고 있다. 높은 전도도를 통한 전자 위해 그래핀, 탄소 나노튜브, 코어셸 구조를 탄소 기반의 소재와 함께 복합체를 제작하거나, 양이온 치환을 통한 도핑된 구조가 많이 사용된다. 뿐만 아니라, 촉매 작용을 통해 나노 구조의 다원계 전이금속 산화물 소재를 합성하여 높은 전도도와 안정적인 구조를 가진 소재를 슈퍼커패시터 전극으로 사용하는 연구가 많이 진행되고 있다. 높은 전하 전달 특성과 우수한 전기화학 반응을 끌어낸 복합체 소재는 전기 이중층 커패시터와 슈도커패시터의 특성을 모두 갖고 있으며, 복합적인 반응을 통해 높은 용량과 고전류에서도 높은 용량유지를 보여준다. 이러한 하이브리드 커패시터는 기존의 활성탄과 함께 수계 전해질 기반의 비대칭 슈퍼커패시터를 제작했을 때, 두 전극의 전하 저장에 따른 전압의 차이에 따라 수계 전해질의 유일한 단점인 물의 전기 분해 전위에 대한 한계를 뛰어넘을 수 있다. 차세대 슈퍼커패시터는 다양한 환경에서도 안정적으로 구동할 수 있는 특성을 가지며, 전이금속 산화물 기반의 소재는 수계 전해질 기반의 슈퍼커패시터에서 리튬이온전지 수준의 에너지밀도 달성에 있어서 중요한 에너지 저장 소자로 쓰

일 수 있을 것으로 기대된다.

## Acknowledgment

This work was supported by Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) grant funded by the Korea Government (MOTIE) (P0012451, The Competency Development Program for Industry Specialist) and by the National Research Foundation of Korea (NRF) Grant [NRF-2018R1D1A1A02085389] funded by the Korean government (MSIT).

## REFERENCES

1. J.W. Choi, D. Aurbach, "Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities," *Nat. Rev. Mater.*, 1 [4] 1-16 (2016).
2. L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles," *J. Power Sources*, 226 272-88 (2013).
3. J. Lu, T. Wu, K. Amine, "State-of-the-art characterization techniques for advanced lithium-ion batteries," *Nat. Energy*, 2 [3] 1-13 (2017).
4. J. Kalhoff, G.G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, "Safer electrolytes for lithium-ion batteries: state of the art and perspectives," *ChemSusChem*, 8 [13] 2154-75 (2015).
5. D. Ouyang, M. Chen, Q. Huang, J. Weng, Z. Wang, J. Wang, "A review on the thermal hazards of the lithium-ion battery and the corresponding countermeasures," *Appl. Sci.*, 9 [12] 2483 (2019).
6. J. Duan, X. Tang, H. Dai, Y. Yang, W. Wu, X. Wei, Y. Huang, "Building safe lithium-ion batteries for electric vehicles: a review," *Electrochem. Energy Rev.*, 3 [1] 1-42 (2020).
7. S.-W. Zhang, B.-S. Yin, X.-X. Liu, D.-M. Gu, H. Gong, Z.-B. Wang, "A high energy density aqueous hybrid supercapacitor with widened potential window through multi approaches," *Nano Energy*, 59 41-49 (2019).
8. S. Wu, Y. Chen, T. Jiao, J. Zhou, J. Cheng, B. Liu, S. Yang, K. Zhang, W. Zhang, "An Aqueous Zn-Ion Hybrid Supercapacitor with High Energy Density and Ultrastability up to 80 000 Cycles," *Adv. Energy Mater.*, 9 [47] 1902915 (2019).
9. C. Zhao, W. Zheng, "A review for aqueous electrochemical supercapacitors," *Front. Energy Res.*, 3 23 (2015).
10. M. Pasta, F. La Mantia, L. Hu, H.D. Deshazer, Y. Cui, "Aqueous supercapacitors on conductive cotton," *Nano Res.*, 3 [6] 452-58 (2010).
11. K. Naoi, W. Naoi, S. Aoyagi, J.-i. Miyamoto, T. Kamino, "New generation "nanohybrid supercapacitor"," *Acc. Chem. Res.*, 46 [5] 1075-83 (2013).
12. B. Li, F. Dai, Q. Xiao, L. Yang, J. Shen, C. Zhang, M. Cai, "Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor," *Energy Environ. Sci.*, 9 [1] 102-06 (2016).
13. Z.S. Iro, C. Subramani, S. Dash, "A brief review on electrode materials for supercapacitor," *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 [12] 10628-43 (2016).
14. A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach, "Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review," *J. Mater. Chem. A*, 5 [25] 12653-72 (2017).
15. H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, J.W. Choi, "Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes," *Nano Lett.*, 11 [6] 2472-7 (2011).
16. R.A. Fisher, M.R. Watt, W.J. Ready, "Functionalized carbon nanotube supercapacitor electrodes: a review on pseudocapacitive materials," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2 [10] M3170 (2013).
17. W.-C. Chen, T.-C. Wen, H. Teng, "Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor," *Electrochim. Acta*, 48 [6] 641-49 (2003).
18. C. Choi, D.S. Ashby, D.M. Butts, R.H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, B. Dunn, "Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials," *Nat. Rev. Mater.*, 5 [1] 5-19 (2020).
19. F. Wang, S. Xiao, Y. Hou, C. Hu, L. Liu, Y. Wu, "Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors," *RSC Adv.*, 3 [32] 13059-84 (2013).
20. Y. Tang, Y. Liu, S. Yu, S. Mu, S. Xiao, Y. Zhao, F. Gao, "Morphology controlled synthesis of monodisperse

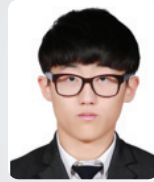
- cobalt hydroxide for supercapacitor with high performance and long cycle life,” *J. Power Sources*, 256 160-69 (2014).
21. C. Xu, H. Yang, Y. Li, J. Wang, X. Lu, “Surface engineering for advanced aqueous supercapacitors: a review,” *ChemElectroChem*, 7 [3] 586-93 (2020).
  22. C. Meveda, M. Mukhopadhyay, “Limitations and Recent Advances in High Mass Loading Asymmetric Supercapacitors Based on Pseudocapacitive Materials,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60 [3] 1096-111 (2021).
  23. Z.-H. Huang, Y. Song, D.-Y. Feng, Z. Sun, X. Sun, X.-X. Liu, “High mass loading MnO<sub>2</sub> with hierarchical nanostructures for supercapacitors,” *ACS nano*, 12 [4] 3557-67 (2018).
  24. C. Liu, C. Li, K. Ahmed, W. Wang, I. Lee, F. Zaera, C.S. Ozkan, M. Ozkan, “Scalable, binderless, and carbonless hierarchical ni nanodendrite foam decorated with hydrous ruthenium dioxide for 1.6 v symmetric supercapacitors,” *Adv. Mater. Interfaces*, 3 [6] 1500503 (2016).
  25. H. Wang, C.M. Holt, Z. Li, X. Tan, B.S. Amirkhiz, Z. Xu, B.C. Olsen, T. Stephenson, D. Mitlin, “Graphene-nickel cobaltite nanocomposite asymmetrical supercapacitor with commercial level mass loading,” *Nano Res.*, 5 [9] 605-17 (2012).
  26. Q. Li, Z.-L. Wang, G.-R. Li, R. Guo, L.-X. Ding, Y.-X. Tong, “Design and synthesis of MnO<sub>2</sub>/Mn/MnO<sub>2</sub> sandwich-structured nanotube arrays with high supercapacitive performance for electrochemical energy storage,” *Nano Lett.*, 12 [7] 3803-07 (2012).
  27. X. Ren, C. Guo, L. Xu, T. Li, L. Hou, Y. Wei, “Facile Synthesis of Hierarchical Mesoporous Honeycomb-like NiO for Aqueous Asymmetric Supercapacitors,” *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 [36] 19930-40 (2015).
  28. H.W. Shim, A.H. Lim, J.C. Kim, E. Jang, S.D. Seo, G.H. Lee, T.D. Kim, D.W. Kim, “Scalable one-pot bacteria-templating synthesis route toward hierarchical, porous-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superstructures for supercapacitor electrodes,” *Sci Rep*, 3 2325 (2013).
  29. N. Hu, L. Huang, W. Gong, P.K. Shen, “High-Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Hierarchical NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CoS Core-Shell Microspheres and Stereotaxically Constricted Graphene,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 [12] 16933-40 (2018).
  30. I. Ayman, A. Rasheed, S. Ajmal, A. Rehman, A. Ali, I. Shakir, M.F. Warsi, “CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle-Decorated 2D MXene: A Novel Hybrid Material for Supercapacitor Applications,” *Energy & Fuels*, 34 [6] 7622-30 (2020).
  31. F. Li, Z. Sun, H. Jiang, Z. Ma, Q. Wang, F. Qu, “Ion-Exchange Synthesis of Ternary FeCoNi-Layered Double Hydroxide Nanocage Toward Enhanced Oxygen Evolution Reaction and Supercapacitor,” *Energy & Fuels*, 34 [9] 11628-36 (2020).

## ●● 임종형



- 2020년 광운대학교 전자재료공학과 학사
- 2020년 ~ 현재 광운대학교 전자재료공학과 석사과정

## ●● 조혁래



- 2015년 ~ 현재 광운대학교 전자재료공학과 학사과정

## ●● 정용재



- 2021년 광운대학교 전자재료공학과 학사
- 2021년 ~ 현재 광운대학교 전자재료공학과 석사과정

## ●● 노종욱



- 2011년 연세대학교 신소재공학과 박사
- 2011년 삼성전자 종합기술원 무기소재랩 전문연구원
- 2018년 경북대학교 나노소재공학부 조교수

## ●● 신원호



- 2011년 한국과학기술원 신소재공학과 박사
- 2012년 삼성전자 종합기술원 무기소재랩 전문연구원
- 2016년 한국세라믹기술원 에너지환경본부 선임연구원
- 2019년 광운대학교 전자재료공학과 부교수