Electrochemical capacitor를 위한 Ru 나노입자가 담지 된 다공성 탄소 나노섬유의 제조

이유진 · 안건형 · 안효진[†]
서울과학기술대학교 신소재공학과

Fabrication of Ru Nanoparticles Decorated Porous Carbon Nanofibers for Electrochemical Capacitors

Yu-Jin Lee, Geon-Hyoung An and Hyo-Jin Ahn[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and
Technology, Seoul 139-743, Korea

(2013년 12월 17일 접수 : 2013년 12월 8일 최종수정 : 2013년 12월 19일 채택)

Abstract Well-distributed ruthenium (Ru) nanoparticles decorated on porous carbon nanofibers (CNFs) were synthesized using an electrospinning method and a reduction method for use in high-performance electrochemical capacitors. The formation mechanisms including structural, morphological, and chemical bonding properties are demonstrated by means of field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). To investigate the optimum amount of the Ru nanoparticles decorated on the porous CNFs, we controlled three different weight ratios (0 wt%, 20 wt%, and 40 wt%) of the Ru nanoparticles on the porous CNFs. For the case of 20 wt% Ru nanoparticles decorated on the porous CNFs, TEM results indicate that the Ru nanoparticles with ~2-4 nm size are uniformly distributed on the porous CNFs. In addition, 40 wt% Ru nanoparticles decorated on the porous CNFs exhibit agglomerated Ru nanoparticles, which causes low performance of electrodes in electrochemical capacitors. Thus, proper distribution of 20 wt% Ru nanoparticles decorated on the porous CNFs presents superior specific capacitance (~280.5 F/g at 10 mV/s) as compared to the 40 wt% Ru nanoparticles decorated on the porous CNFs and the only porous CNFs. This enhancement can be attributed to the synergistic effects of well-distributed Ru nanoparticles and porous CNF supports having high surface area.

Key words electrochemical capacitors, porous carbon nanofibers, ruthenium(Ru) nanoparticles, electrospinning, reduction method.

1. 서 론

최근 다양한 전자소자 및 전기자동차의 발달과 함께 높은 출력을 낼 수 있는 에너지 저장소자의 필요성이 증가되고 있다. 특히 다양한 에너지 저장소자중에 전기화학 커패시터(ECs, Electrochemical capacitors)가 상당한 주목을 받고 있다. 더욱이 전기화학 커패시터(ECs)의 장점은 high power density, rate capability, longer cycle

life 측면에서 이차전지에 비해 우수한 특성을 가지고 있다. 전기화학 커패시터(ECs)는 구동원리와 사용되는 재료에 따라 크게 electrical double-layer capacitors(EDLCs)와 pseudocapacitors로 나뉘어진다.^{1,2,3)} 우선 EDLCs는 non-faradaic반응을 통해 전하의 이동 없이 전기적 이중층을 형성하여 구동하는 원리를 가지며 high power density 및 long cycle life 등의 장점이 있지만 pseudocapacitors (200~1300 F/g)와 비교했을 때 상대적으로 낮은 용량(50~

[†]Corresponding author

E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H. -J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. of Sci. Tech.)

© 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.

150 F/g)을 나타내는 단점을 가지고 있다. 특히 EDLCs의 전극재료로는 graphene, carbon nanotubes(CNTs), carbon nanofibers(CNFs) 등의 동소체를 갖는 carbon based materials이 주로 사용되고 있다.^{4,5,6)} 전기화학 커패시터(ECs)의 다른 한 갈래인 pseudocapacitors는 전극과 전해질 사이 계면의 redox반응을 이용하여 전기를 발생시키는데, 이러한 반응은 Faraday 법칙에 입각한 faradaic 반응으로 이루어진다. Pseudocapacitors의 전극재료로는 주로 금속산화물과 conducting polymer 등을 이용한다. 금속산화물의 경우 주로 사용되는 물질은 RuO_2 , MnO_2 , IrO_2 , NiO 등이 있다. 이들 물질 중에서 RuO_2 는 다른 산화물들과 비교하여 높은 용량($\sim 768 \text{ F/g}$) 및 우수한 전기전도도를 나타내기 때문에 전극재료로 많이 사용되고 있다. 하지만 RuO_2 재료의 원가가 비싸다는 치명적인 단점을 가지고 있다. 따라서 재료가 갖는 이러한 단점을 극복하고 RuO_2 전극의 활용을 극대화하기 위하여, 많은 연구자들은 지지체들 (예, carbon based materials, oxide based materials, polymer based materials)의 도입을 시도하고 있다.^{7,8,9)} 이러한 다양한 지지체들 중 carbon based materials은 전기전도도가 우수하고, 다양한 결합상태와 동소체를 가지며 그 양이 풍부하기 때문에 가격이 저렴한 장점을 가지고 있다. 특히 carbon의 여러 동소체 중에서도 carbon nanofibers(CNFs)는 전기방사법(electrospinning)을 이용하여 비교적 쉽게 제조할 수 있고 비표면적이 크다는 장점을 가지고 있다.^{10,11,12)} 더욱이 최근에 많은 연구자들은 고효율 전기화학 커패시터(ECs)을 제조하기 위하여 CNFs위에 Ru 또는 RuO_2 나노입자를 담지하는 연구들을 보고하였다. 예를 들면, Chuang 등은 수열합성법을 이용하여 2 nm의 RuO_2 나노입자를 CNFs 지지체의 표면에 고루 분산시켜 high scan rate (200 mV/s)에서도 약 155 F/g의 높은 용량을 나타낼 뿐만 아니라 1000 cycle까지 우수한 cycle 안정성($\sim 98.9\%$)을 갖는다고 보고하였다.¹⁰⁾ 또한 An 등은 전기방사법과 환원법을 이용하여 CNFs를 지지체로 사용하여 Ru-Ag nanophas가 담지된 전극을 성공적으로 합성하였으며 이 전극을 전기화학 커패시터(ECs)에 사용하였을 때 우수한 용량($\sim 350.0 \text{ F/g}$ at 100 mV/s)과 우수한 cycle 안정성($\sim 98.6\%$)을 보여주고 있음을 확인하였다.⁹⁾ 그러나 지지체 관점에서, 전기화학 커패시터(ECs)의 효율을 높이기 위한 전략 중 하나로 porous CNFs를 사용한 연구는 지금까지 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 전기방사법과 환원법을 통해 Ru 나노입자가 담지된 porous CNFs를 성공적으로 제조하였다. 제조된 전극재료는 FESEM, TEM, XRD, XPS를 통해 구조 분석을 수행하였고 cyclic voltammetry(CV)를 이용하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

Ru 나노입자가 담지된 porous CNFs를 제조하기 위하여 먼저 지지체인 CNFs를 전기방사법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 8 wt% polyacrylonitrile(PAN, Mw = 150,000 g/mol, Aldrich)와 4 wt% polyvinylpyrrolidone(PVP, Mw = 1,300,000 g/mol, Aldrich) 그리고 0.5 wt% poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN, Mw = $\sim 165,000 \text{ g/mol}$) 고분자를 N,N-Dimethylformamide(DMF, Aldrich) 안에서 5 시간 동안 용해시켰다. 첨가물이 균일하게 용해된 불투명한 용액이 만들어지면 이것을 23 gauge needle이 장착된 syringe로 옮긴다. Needle의 끝과 포집판인 Al foil 사이에 DC power supply(Powertron. Co., Ltd., Korea)를 이용하여 $\sim 17 \text{ kV}$ 전압을 인가함으로써 CNFs 지지체를 제조하였다. 전기방사가 이루어지는 동안 needle 끝과 포집판 사이의 거리는 수직으로 $\sim 15 \text{ cm}$ 를 유지하고, syringe pump의 feeding rate은 0.03 mL/h로 고정하였다. 이렇게 얻어지는 as-spun 상태의 CNFs 지지체를 230 °C에서 안정화시킨 후, 고순도(99.9999 %) 질소 분위기 하에서 800 °C로 carbonization 시켰다. 이렇게 제조된 CNFs 지지체에 Ru 나노입자를 담지시키기 위해 우리는 환원법을 활용하였다. 우선 제조된 CNFs 지지체를 질산(Nitric acid, Junsei)과 불산(Hydrofluoric acid, Duksan)이 1:1의 부피 비로 혼합된 에칭액 안에서 6시간 동안 교반하여 에칭시키고, 30분씩 3번 증류수를 이용하여 세척한 후, -60°C 에서 동결건조 시킨다. 이는 환원반응이 잘 일어나게 하기 위함으로 CNFs 지지체 표면의 $-\text{COOH}$ 작용기를 제거하기 위한 과정이다. 표면이 에칭된 지지체를 300 mL 증류수에 1시간 동안 용해시킨 후 Ru 전구체인 ruthenium(III) chloride hydrate($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)를 첨가하여 1시간 동안 분산시켰으며 여기에 sodium borohydride(NaBH_4 , Aldrich)를 추가로 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. Ru를 0, 20, 40 wt%로 담지시키기 위해 각각 0, 0.56, 1.12 mM Ru precursor를 사용하였고, 이들은 각각 porous CNFs, sample A, 그리고 sample B로 언급될 것이다. 마지막으로 환원반응을 마친 재료를 위에서 언급한 것과 동일한 방법으로 세척하고, 동결건조를 진행한 후에 100 °C에서 3시간 동안 건조함으로써 우리는 성공적으로 Ru 나노입자가 담지된 porous CNFs를 제조하였다.

제조된 Ru 나노입자가 담지된 porous CNFs의 형태 및 구조분석은 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4700)과 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEOL 2100F, KBSI Suncheon Center)을 이용하여 수행하였다. 또한, 전극재료의 구조분석은 X-선 회절분석(X-ray dif-

fraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 통하여 $2\theta = 10\sim 90^\circ$ 회절범위 내에서 $1^\circ/\text{min}$ 의 속도로 측정하여 수행하였고, 전극재료의 화학적 결합 상태는 Al K α X-ray source를 장착한 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250)을 통해 규명되었다. 전기 화학적 특성은 potentiostat/galvanostat(PGST302N, Eco Chemie, the Netherlands)을 통해 이루어졌다. 이를 위해 완성된 활물질과 acetylene black, polyvinylidene fluoride (PVDF) 바인더를 7:2:1의 질량비로 혼합하여 *N*-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) 1 mL 안에서 분산시킨 잉크를 제조하였다. 그리고 glassy carbon 작업전극 위에 $3\ \mu\text{L}$ 의 완성된 잉크를 올리고 drying oven 안에서 70°C 로 건조시켰다. 전기화학 분석은 작업전극, 기준전극, 상대전극으로 구성된 three-electrode system을 이용하여 0.0-1.0 V vs. Ag/AgCl(sat. KCl) 범위에서 수행되었으며 그때 scan rate는 10, 30, 50, 100, 그리고 $200\ \text{mV/s}$ 에서 진행되었다. 여기서 기준전극과 상대전극은 Ag/AgCl(sat. KCl)과 Pt wire를 사용하였으며, 전해질로는 0.5 M의 H_2SO_4 수용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전기방사법과 환원법을 통해 제조된 (a) conventional CNFs, (b) porous CNFs, (c) sample A, (d) sample B의 FESEM 이미지를 나타낸다. Fig. 1에서 보여지는 것처럼 모든 샘플은 전체적으로 균일한 fiber 형태를 형성하고 있음을 확인하였다. 각 샘플의 fiber 직경

은 약 192-227 nm(conventional CNFs), 약 195-223 nm(porous CNFs), 약 195-230 nm(sample A), 그리고 약 197-257 nm(sample B)로 관찰되었다. 또한, conventional CNFs, porous CNFs 및 sample A는 smooth한 표면을 갖고 있으나 sample B의 경우는(Fig. 1(d)) 상대적으로 rough한 응집체들이 표면에 다수 나타났다. 이것은 CNFs가 담지 할 수 있는 Ru의 양에 한계가 있기 때문에 한계량 이상으로는 Ru이 담지 되지 못하고 Ru입자들 간에 agglomeration현상이 일어나기 때문이다. 다시 말해서, 20 wt%가 담지 된 샘플은 비교적 smooth한 morphology를 갖고 있으나 40 wt%가 담지 된 샘플은 rough한 morphology가 나타난다. 이러한 현상은 전기화학 커패시터(ECs)의 전기화학적 특성에도 직접적으로 영향을 끼친다. 우리는 이러한 샘플들의 더 자세한 morphology 분석을 위해 TEM 분석을 수행하였다.

Fig. 2는 800°C 에서 carbonization 후에 얻어진 (a) conventional CNFs, (b) porous CNFs, (c) sample A, (d) sample B의 TEM 이미지들을 나타낸다. Fig. 2(a)에서 보여지는 것처럼 conventional CNFs는 균일한 contrast를 나타낸다. 이것은 conventional CNFs가 dense한 morphology를 갖고 있음을 의미한다. Porous한 CNFs의 경우(Fig. 2(b)) conventional CNFs에 비하여 CNFs 사이사이에 상대적으로 밝은 region을 발견할 수 있는데 이것은 CNFs 안에 많은 pore가 포함되어 있음을 의미한다. 이러한 pore의 형성은 solution 제조 시에 이용된 SAN의 첨가에서 기인한다. 열처리 과정에서 SAN 고분자는 burn-out 하고 그 곳에 pore가 형성되는데 이때 이웃한 pore와

Fig. 1. FESEM images obtained from (a) conventional CNFs, (b) porous CNFs, (c) sample A, and (d) sample B.

Fig. 2. TEM images obtained from (a) conventional CNFs, (b) porous CNFs, (c) sample A, and (d) sample B.

pore가 합쳐(coalition)지면서 mesopore 또는 macropore를 형성하기 때문이다.¹³⁾ Fig. 2(c)는 porous한 CNFs의 지지체를 이용하여 20 wt% Ru 나노입자를 담지한 전극을 보여준다. Fig. 2(c)에서 보여지는 것처럼 sample A는 상대적으로 밝은 contrast를 갖는 CNFs 지지체와 상대적으로 어두운 contrast를 갖는 Ru 나노입자 부분으로 구분된다. 즉 다시 말해서 균일하게 분산되어 있는 Ru 나노입자가 CNFs 지지체 위에 담지 되어있음을 TEM를 통하여 확인할 수 있다. 이러한 고른 분산은 ECs의 성능 향상에 영향을 끼칠 수 있다. 게다가 Fig. 2(d)는 porous CNFs의 지지체를 이용하여 40 wt% Ru 나노입자를 담지한 전극을 보여준다. 특히 Ru 나노입자가 agglomertion된 것을 확인할 수 있다. 이것은 앞에 FESEM 이미지의 결과와 일치한다. 또한 TEM이미지들의 우측 상단에 보이는 것처럼 high resolution TEM 이미지를 통해서 Ru 나노입자의 크기는 약 2-4 nm 임을 알 수 있었다.

Fig. 3(a)은 제조된 conventional CNFs, porous CNFs, sample A, sample B의 XRD 회절 분석 결과들을 나타내고 있다. Conventional CNFs 및 porous CNFs의 경우 약 25°에서 main characteristic diffraction peak들이 나타나고, 넓고 완만한 peak를 나타내는 것으로 보아 일반적인 amorphous의 특징을 갖고 있다. 또한 sample A 및 sample B의 경우도 기본적으로 porous CNFs를 지지체로 사용하고 있기 때문에 모두 약 25°에서 main characteristic diffraction peak이 관찰되고 있다. 반면에 샘플이 포함하는 Ru 나노입자의 크기가 너무 작기 때문에 XRD의 반치폭이 증가하고 peak intensity가 감소하여 상대적으로 Ru 나노입자와 관련된 peak의 관찰이 쉽지 않다. 그러나 XRD의 오른쪽 상단에 삽입한 데이터에서 보여지는 것처럼 Ru의 양이(40 wt%) 증가할수록 약 43°에서 Ru peak를 확인할 수 있다. 이 peak는 (002)와 (101) planes에 해당하는 Ru phases의 peaks [JCPDS

card No. 06-0663]에 해당한다. Ru phases는 hexagonal 구조로 space group은 $P6_3/mmc$ [194]이다. 우리는 porous CNFs 위에 담지된 Ru 나노입자에 대한 좀 더 정확한 화학적 결합상태를 알아보기 위해 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 3(b)는 sample A의 Ru 3p core level의 XPS spectrum을 보여주고 있다. 특히 spectrum에서 나타난 peak들은 C 1s line(284.5 eV)을 이용하여 보정하였다. Fig. 3(b)에서 보여지듯이 ~484.6 eV와 ~462.2 eV의 binding energy에서 Ru 3p_{1/2}와 Ru 3p_{3/2} photoelectrons의 XPS spectrum이 관찰되었다.^{14,15)} 이것은 Ru 나노입자가 Ru(0) states, 즉 metallic Ru로 존재함을 의미한다. 또한 Ru 3p core level은 두 쌍의 doublet으로 구성되는데 이 doublet의 두 번째 쌍은 ~488.1 eV와 ~466.4 eV에서 관찰되며 이것은 Ru(0) states보다 높은 에너지에서 보여지고 있다. 이러한 결과는 Ru 나노입자가 Ru(II) states, 즉 RuO₂가 존재함을 의미한다.¹⁶⁾ 따라서 XPS 결과 porous CNFs 위에 담지된 Ru 나노입자는 metallic Ru와 표면이 약간 산화된 RuO₂의 형태가 동시에 존재하고 있음을 알 수 있다. 따라서 우리는 FESEM, TEM, XRD 및 XPS의 결과를 통해 최종적으로 Ru 나노입자가 담지된 porous CNFs 전극을 성공적으로 제조함을 확인하였다.

ECs에 사용하기 위한 Ru 나노입자가 담지된 porous CNFs 전극의 전기화학적 특성을 규명하기 위하여 cyclic voltammetry(CVs)를 이용하였다. Fig. 4(a)-(d)는 conventional CNFs, porous CNFs, sample A, sample B의 CVs를 보여준다. 실험조건은 0.0-1.0 V의 전압범위에서 10, 30, 50, 100, 200 mV/s의 scan rate으로 진행되었으며, 전해질은 0.5 M H₂SO₄ 수용액을 사용하였다. 또한 모든 샘플들의 용량(capacitance)은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.^{8,17)}

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

Fig. 3. (a) XRD data obtained from conventional CNFs, porous CNFs, sample A, and sample B. (b) XPS spectra of the Ru 3p core levels for sample B.

Fig. 4. Cyclic voltammograms (CVs) of (a) conventional CNFs, (b) porous CNFs, (c) sample A, and (d) sample B characterized using three-electrode systems at scan rate 10, 30, 50, 100 and 200 mV/s in the range 0.0-1.0 V (vs. Ag/AgCl). (e) Cyclic voltammograms (CVs) of all the samples evaluated at scan rate of 10 mV/s.

Fig. 5. (a) Specific capacitances of the electrodes as a function of scan rate from 10 mV/s to 200 mV/s. (b) Cycle performance obtained from conventional CNFs, porous CNFs, sample A, and sample B.

위 식에서 q_a 와 q_c 는 각각 anodic 및 cathodic 영역의 charges를 의미하고, m 과 ΔV 는 질량과 potential 범위로 설명된다. Fig. 4(e)는 전위 범위 0.0-1.0 V(vs. Ag/AgCl)에서 10 mV/s로 측정된 모든 샘플의 CVs를 나타내고 있다. Fig. 4(e)에서 보여지는 것처럼, conventional CNFs와 porous CNFs는 electrical double-layer capacitance (EDLC)를 나타낸다. EDLC는 carbon-based 전극에서 일반적으로 나타나며 직각의 CVs모양이 특징이다. 이에 반하여 sample A와 sample B는 0.4-0.6 V에서 pseudo-capacitance 거동을 의미하는 redox peaks이 관찰되었다. 10 mV의 scan rate에서 관찰된 conventional CNFs, porous CNFs, sample A, sample B의 용량들은 각각 ~32.2 F/g, ~105.0 F/g, ~280.5 F/g, ~253.2 F/g이다. 특히, 모든 샘플 중에 sample A는 가장 우수한 용량이 관찰되었다. 즉 다시 말해서, sample A는 conventional CNFs보다 약 8.7배, porous CNFs보다 약 2.6배 높은 용량이

관찰되었다. 더욱 재미있는 것은 sample B의 경우 합성 시 사용된 Ru precursor의 양이 sample A보다 2배 많음에도 불구하고 용량은 낮게 측정되었다. 이것은 CNFs 지지체 위에 담지된 Ru 나노입자가 균일하게 분산하지 못하고 agglomeration 현상이 일어났기 때문이다. 이로 인하여 capacitors의 용량이 감소하였다. 따라서 porous CNFs위에 Ru 나노 입자들의 최적화된 양의 담지는 전기화학 커패시터(ECs)의 성능에 매우 중요한 요소가 될 수 있다. 결론적으로 본 연구에서는 20 wt% Ru 나노입자가 담지된 porous CNFs가 가장 좋은 성능을 나타내었다.

Fig. 5(a)는 Fig. 4(a)-(d)를 통해 측정된 모든 샘플의 scan rate에 따른 용량 유지율을 보여주고 있다. 100 mV에서 conventional CNFs, porous CNFs, sample A, sample B의 용량은 ~21.8 F/g, ~90.3 F/g, ~177.0 F/g, ~135.2 F/g를 나타낸다. 각 샘플들은 10 mV의 초기 용량보다 56 %,

70 %, 44 %, 36 %의 유지율을 보여주고 있다. 일반적으로 모든 샘플은 scan rate이 증가할수록 점점 더 낮은 용량 유지율이 보여지는데 이것은 high scan rate 으로 인해 전해질과 전극재료 간 이온의 접근성이 떨어지기 때문이다. 특히, 이전의 연구에서 보여지는 것처럼 pseudo-capacitance 특징을 갖는 RuO₂의 경우는 매우 낮은 용량 유지율을 보고 하고 있다.¹⁰⁾ 그럼에도 불구하고 본 연구에서의 sample A와 sample B는 상대적으로 좋은 용량 유지율을 보이는데 이것은 porous CNFs 지지체를 사용하였기 때문이다. Fig. 5(b)는 conventional CNFs, porous CNFs, sample A, sample B의 cycle 성능 데이터를 나타낸다. 이전에 보고 된 것처럼 RuO₂ 전극은 cycle 수의 증가에 따라 급격한 용량 감소를 보인다.¹⁸⁾ 그러나 본 논문에서 연구한 sample A와 sample B의 경우 300 cycle까지 용량 감소가 거의 없이 일정한 용량을 유지한다. 이러한 특성은 porous CNFs 지지체위에 Ru 나노입자가 잘 담지 되었기 때문이다. 게다가 porous CNFs 지지체의 특징으로 인하여 첫 번째 cycle에서 50 cycle까지 점진적인 용량 증가가 보이는데 이것은 CNFs의 porous 특징으로 인하여 전극과 전해질 계면에서 전극재료의 젖음성(wettability)이 증가함에 따른 접촉면적의 증가가 그 이유일 것으로 추측된다.¹⁹⁾ 결론적으로 20 wt% Ru 나노입자가 담지 된 porous CNFs 전극의 경우 우수한 용량, high-rate에서 좋은 용량 유지율, 우수한 cycle 성능을 나타낸다. 따라서 본 연구에서 개발된 전극재료의 도입은 고효율 전기화학 커패시터(ECs)의 제조를 가능하게 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기화학 커패시터(ECs)에 적용하기 위한 Ru 나노입자가 담지 된 porous CNFs를 전기방사법 및 환원법을 이용하여 성공적으로 제조하였다. 우선 pore가 제어된 porous CNFs는 conventional CNFs보다 넓은 비표면적을 가지고 있기 때문에 더 우수한 전기화학적 특성을 나타냄을 확인하였다. 더 나아가 porous CNFs 지지체에 담지 된 Ru 나노입자의 함유량에 따른 전기화학적 특성을 비교하기 위해 porous CNFs위에 Ru를 0 wt%(porous CNFs), 20 wt%(sample A), 40 wt%(sample B)로 제어하였고, 각 샘플의 구조적, 화학적 및 전기화학적 특성을 FESEM, TEM, XRD, XPS 및 CVs를 통해 분석하였다. 그 결과 20 wt% Ru 나노입자가 담지 된 porous CNFs에서 가장 좋은 용량(capacitance), high-rate

에서 좋은 용량 유지율(high-rate performance), 우수한 cycle 성능(cycle stability)등을 확인 하였다.

감사의 글

This study was financially supported by Seoul National University of Science and Technology.

References

1. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li and L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 4889 (2009).
2. R. Kotz and M. Carlen, *Electrochim. Acta*, **45**, 2483 (2000).
3. H-J Ahn and T-Y Seong, *J. Alloys Comp.*, **478**, L8 (2009).
4. S. Mitani, S-I Lee, K. Saito, Y. Korai and I. Mochida, *Electrochim. Acta*, **51**, 5487 (2006).
5. A. Lewandowski, P. Jakobczyk and M. Galinski, *Electrochim. Acta*, **86**, 225 (2012).
6. H-J Ahn, J. I. Sohn, Y-S Kim, H-S Shim, W. B. Kim and T-Y Seong, *Electrochem. Commun.*, **8**, 513 (2006).
7. D-Y Youn, L. Tuller, T-S Hyun, D-K Choi and I-D Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A970 (2011).
8. J. P. Zheng, P. J. Cygan and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
9. G-H An and H-J Ahn, *ECS Solid State Lett.*, **2**, M33 (2013).
10. C-M Chuang, C-W Huang, H. Teng and J-M Ting, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 1524 (2012).
11. P. Lv, P. Zhang, Y. Feng, Y. Li and W. Feng, *Electrochim. Acta*, **78**, 515 (2012).
12. S. K. Nataraj, K. S. Yang and T. M. Aminabhavi, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 487 (2012).
13. B-S Lee, S-B Son, K-M Park, G. Lee, K. H. Oh, S-H Lee and W-R Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 6702 (2012).
14. H-J Ahn, W. J. Moon, T-Y Seong and D. Wang, *Electrochem. Commun.*, **11**, 635 (2009).
15. J. Marwan, T. Addou and D. Belanger, *Chem. Mater.*, **17**, 2395 (2005).
16. C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton and B. R. Macdougall, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8028 (2004).
17. A. K. Shukla, A. Banerjee, M. K. Ravikumar and A. Jalajakshi, *Electrochim. Acta*, **84**, 165 (2012).
18. R. Vellacheri, V. K. Pillai and S. Kurungot, *Nanoscale*, **4**, 890 (2012).
19. P. Perret, Z. Khani, T. Brousse, D. Belanger and D. Guay, *Electrochim. Acta*, **56**, 8122 (2011).