

Binary transition metal sulfides hierarchical multi-shelled hollow nanospheres with enhanced energy storage performance

Young Hun Lee*, Hyung Wook Choi**, Min Seob Kim*, Dong In Jeong*, Sintayehu Nibret Tiruneh*, Bong Kyun Kang*** and Dae Ho Yoon*.*.*.†

*School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

**SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

***Electronic Materials and Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute (KETI), Seongnam 13509, Korea

(Received April 10, 2018)

(Revised May 8, 2018)

(Accepted May 9, 2018)

Abstract The metal alkoxide, CuCo-glycerate nanospheres (NSs), were successfully synthesized as Cu-Co bimetallic sulfides hierarchical multi-shelled hollow nanospheres (CuCo_2S_4 HMHNSs) through solvothermal synthesis. In this reaction mechanism, the solvothermal temperature and the amount of glycerol as a cosurfactant play significant role to optimize the morphology of CuCo-glycerate NSs. Furthermore, CuCo_2S_4 HMHNSs were obtained under optimized sulfurization reaction time of 10 h via anion exchange reaction between glycerate and sulfur ions. Finally, the structural and chemical compositions of CuCo-glycerate NSs and CuCo_2S_4 HMHNSs were confirmed through field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical performances.

Key words Binary transition metal sulfides, Hierarchical multi-shelled hollow structure, Anion exchange reaction

향상된 에너지 저장 능력을 가진 이중 전이금속 황화물 계층적 중공 구조의 나노구

이영훈*, 최형욱**, 김민섭*, 정동인*, Sintayehu Nibret Tiruneh*, 강봉균***, 윤대호*.*.*.†

*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 16419

**성균관대학교 성균나노과학기술원, 수원, 16419

***전자부품연구원, 성남, 13509

(2018년 4월 10일 접수)

(2018년 5월 8일 심사완료)

(2018년 5월 9일 게재확정)

요약 금속 알콕사이드인 CuCo-glycerate 나노구의 용매열합성 과정을 통해 단분산된 Cu-Co 이중 금속 황화물 계층적 중공 구조의 나노구(CuCo_2S_4 HMHNSs)를 합성하는데 성공하였다. 이 반응 메커니즘에서 용매열합성 온도와 보조 계면활성제인 glycerol의 양은 CuCo-glycerate 나노구의 형태를 최적화하는데 중요한 역할을 한다. 또한 CuCo_2S_4 HMHNSs는 glycerate와 황 이온 간의 음이온 교환 반응을 통해 10시간의 최적화된 황화 반응 조건하에서 성공적으로 합성되었다. 최종적으로 합성된 물질의 구조적, 화학적 특성은 SEM, TEM, XRD와 전기화학적 특성 평가에 의해 확인되었다.

1. 서론

최근 에너지 저장 소자 중 하나인 슈퍼 캐패시터는 과도한 에너지 소비와 이로 인해발생되는 화석 연료의 고갈 문제를 해결하기 위한 대안으로 등장하면서 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1, 2]. 또한, 슈퍼 캐패시터는 현재 널리 사용되고 있는 배터리에 비해 보다

높은 출력 밀도를 가질 뿐만 아니라 빠른 충·방전 속도 및 높은 효율, 반영구적인 사이클 수명 등의 장점을 가지기 때문에 차세대 에너지 저장장치로써 각광받고 있다 [3, 4]. 그러나, 슈퍼 캐패시터는 비교적 낮은 에너지 밀도를 가지고 있기 때문에 산업에 적용하는데 있어 한계점을 가지고 있다[5]. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 전극 물질이 가져야 할 필수조건으로는 값싸고 매장량이 풍부하며, 환경 친화적이어야 하고 높은 전기전도도와 캐패시턴스 값을 가져야 한다. 또한, 반응속도가 빠르고

†Corresponding author
E-mail: dhyoon@skku.edu

안정성이 뛰어나야 한다. 이러한 필수요소들은 우수한 성능의 전극 물질 개발 및 물질의 구조 제어를 통해 실현될 수 있다.

전극 물질 중에서도 칼코게나이드계 전이금속 화합물은 값싸고 매장량이 풍부하며, 높은 전기전도도 덕분에 차세대 에너지 저장 소자의 전극 물질로써 각광받고 있다[6]. 특히, 이원계 전이금속 황화물은 서로 다른 금속들 사이에서 작용하는 시너지 효과와 활발한 산화 환원 반응으로 인해 에너지 저장 소자에 적용되었을 때, 높은 전기화학적 특성을 가질 것으로 사료된다[7].

최근에 다층의 3차원 중공 나노구조체는 체적 대비 비표면적 비율이 높고, 열 팽창 계수가 낮기 때문에 에너지 저장 분야에서 연구가 활발하게 진행되고 있다[8]. 특히 슈퍼 캐패시터의 활성 전극의 경우, 전극 물질이 구조 제어를 통해서 다층의 3차원 중공 나노구조체를 형성한다면 풍부한 전자 활성 사이트 및 Faradaic 산화 환원 반응에 필요한 전하 캐리어의 확산 경로가 감소하게 된다. 따라서, 전극-전해질 접촉 면적이 향상되고 활성 물질과 전해질 사이의 효과적인 상호 작용으로 인해 빠른 반응 속도를 초래할 수 있다[9]. 또한, 중공 내부와 다공성 공극은 사이클 시험 중 전극 물질의 구조적 변형을 완화하기 위한 추가적인 자유 체적을 제공하여 사이클 안정성을 향상시킬 수 있다[10].

본 연구에서 우리는 손쉽고 선택적인 구조 제어가 가능한 용매열합성 방법을 사용하여 단분산된 형태의 CuCo-glycerate 나노 구를 성공적으로 합성하였으며, 용매열합성 온도 및 보조 계면활성제인 glycerol의 양을 조절하여 공정 최적 조건을 도출하였다. 또한, 물질 간의 확산 속도 차이를 이용한 음이온 교환 법칙인 KirKendall 효과에 의해 CuCo-glycerate NSs로부터 CuCo₂S₄ HMHNSs를 합성한 후, 이를 슈퍼 캐패시터의 활성 전극 물질로 적용하여 전기화학적 특성 평가를 진행하였다[11].

2. 실험 방법

Copper(II) nitrate trihydrate(puriss. p.a., 99~104 %, (Cu(NO₃)₂ · 6H₂O, Sigma-Aldrich, USA) 0.125 mmol, Cobalt(II) nitrate hexahydrate(ACS reagent, ≥ 98 %, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Sigma-Aldrich, USA) 0.25 mmol를 glycerol(99.0 %(GC), C₃H₈O₃, SAMCHUN, Korea) 8 ml 와 2-propanol(anhydrous, 99.5 %, (CH₃)₂CHOH, Sigma-Aldrich, USA) 40 ml가 담긴 용액에 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반한다. 고온/고압 하에서 핵 생성 및 성장을 진행하기 위해 Teflon-lined stainless-steel autoclave에 옮겨 담은 후, 전기로(Box furnace)를 이용하여 분당 2°C의 승온 속도로 150°C에서 3시간 동안 용매열합성

공정을 진행한다. 반응이 끝난 반응물은 원심분리기를 이용하여 에탄올로 5번 세척한 후, 60°C 오븐에서 12시간 동안 건조시키면 단분산되고 균일한 구 모양의 CuCo-glycerate 전구체를 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 CuCo-glycerate 전구체 30 mg와 thioacetamide(ACS, 99 %, CH₃CSNH₂, Alfa Aesar, USA) 0.5 mmol을 20 ml의 에탄올에 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반한다. 용액의 색이 검은색으로 바뀐 후, 위에서 언급한 용매열합성 공정을 다시 한번 160°C에서 10시간 동안 진행하면 계층적 다층 구조의 CuCo₂S₄ 나노구를 얻을 수 있다. 최종물의 결정성 향상을 위하여 질소 분위기 하에서 300°C로 30분 동안 하소 공정을 진행한다.

3. 결과 및 고찰

Alkoxides는 glycerol과 Co와 Zn 같은 전이금속 혼합물 사이에서 열적 반응에 의해 합성되며, 용매열합성 온도에 형성되는 alkoxides의 형태를 조절하는데 중요한 역할을 한다[12, 13]. Fig. 1(a~c)은 용매열합성 온도(140°C, 150°C, 160°C)를 달리하여 합성된 CuCo-glycerate의 field emission scanning electron microscopy(FESEM) 결과이다. Fig. 1(a)는 용매열합성 온도를 140°C로 설정하여 실험을 진행했을 때의 결과로, 열로부터 핵 생성 및 성장속도에 사용될 충분한 에너지를 공급받지 못하였기 때문에 완벽한 구형을 이루지 못하였고 대체적으로 입자의 표면이 거칠었다. 용매열합성 온도가 150°C인 Fig. 1(b)를 통해 단분산되고 균일한 형태의 나노구가 합성된 것을 확인하였다. Fig. 1(c)는 160°C로 용매열합성 공정을 진행한 실험의 결과로, 높은 온도로 인해 나노 입자의 결정화가 급속도로 진행되어 나노구가 온도를 견디지 못하고 파괴되는 것을 확인하였다[14]. 이 결과를 통해 우리는 완전한 구형의 CuCo-glycerate를 합성하기 위해서 150°C의 용매열합성 온도가 필요하다는 것을 확인하였다. 더불어, 용매열합성 온도뿐만 아니라 보조 계면활성제인 glycerol의 양 또한 나노구의 단분산도와 균일도에 영향을 주어 마이크로 에멀전 형성에 도움을 주기 때문에 glycerol의 양을 변수로 두고 추가적인 실험을 진행하였다[15].

Fig. 1(d, e)는 용매열합성 온도를 최적 조건인 150°C로 고정시킨 후, glycerol의 양을 달리하여 합성 공정을 진행한 CuCo-glycerate의 FESEM 결과이다. Fig. 1(d)는 6 ml의 glycerol을 첨가한 결과로 입자들이 단분산되지 못하고 서로 응집되어 있는 것을 확인하였다. 이는 첨가된 glycerol의 양이 적기 때문에 입자의 핵 생성 및 성장속도를 충분히 제어하지 못하여 분산도가 감소한 것을 알 수 있었다[16]. Fig. 1(e)는 10 ml의 glycerol을 첨가하여 합성한 나노구로 단분산은 잘 이루어졌지만, 과

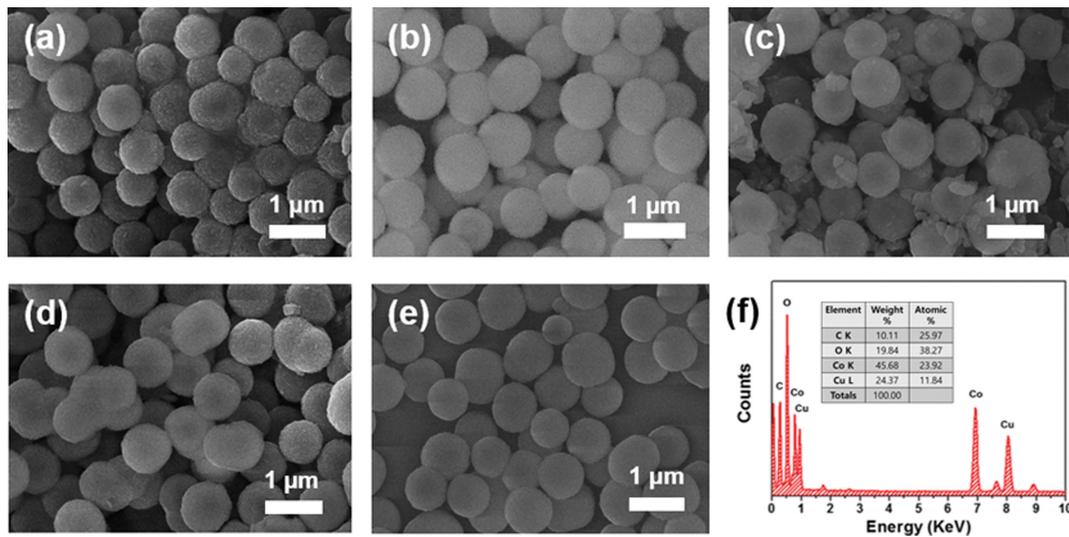


Fig. 1. FESEM of CuCo-glycerate nanospheres (NSs) obtained at various solvothermal temperature (a) 140°C, (b) 150°C, (c) 160°C at the constant amount of glycerol of 8 ml and the added amount of glycerol (d) 6 ml, (e) 10 ml at temperature of 150°C. (f) EDS profile of CuCo-glycerate NSs.

도한 glycerol의 양에 의해 크기가 작은 구들도 형성이 되어 균일도가 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과를 통해서 우리는 용매열합성 온도와 glycerol의 양이 각각 150°C와 8 ml인 최적 조건 하에서 단분산되고 균일한 구형의 CuCo-glycerate 전구체를 얻을 수 있었다. 1(f)의 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석을 통해 CuCo-glycerate의 구성 원소인 Cu, Co, C, O가 각각 11.84, 23.92, 38.27, 25.97%의 원자 농도로 존재한다는 것을 확인하였다.

Fig. 2(a, b, d)는 합성된 CuCo-glycerate 나노구의 표면 및 내부구조 분석을 위하여 측정된 normal transmission electron microscope(TEM)와 Scanning transmission

electron microscopy(STEM) 결과이며, 이를 통해 합성된 전구체는 약 600 nm의 벌크 형태를 띠는 것을 알 수 있었다. Fig. 2(c)의 X-ray diffraction(XRD) 분석을 통해서 CuCo-glycerate 나노구는 10° 부근에서 선명한 회절 피크가 나타나는데, 이것을 통해 전구체 물질이 금속 alkoxides의 특징을 보임을 알 수 있다[17]. 또한, Fig. 2(e-h)의 EDS mapping을 통해서 CuCo-glycerate의 구성 원소인 Cu, Co, C, O가 물질 전반적으로 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였다.

Fig. 3(a)와 inset은 CuCo-glycerate 나노구로부터 황화 반응을 통해 얻어진 CuCo₂S₄ HMHNSs의 FESEM 분석 결과이다. CuCo-glycerate 나노구와 비교해볼 때 CuCo₂S₄

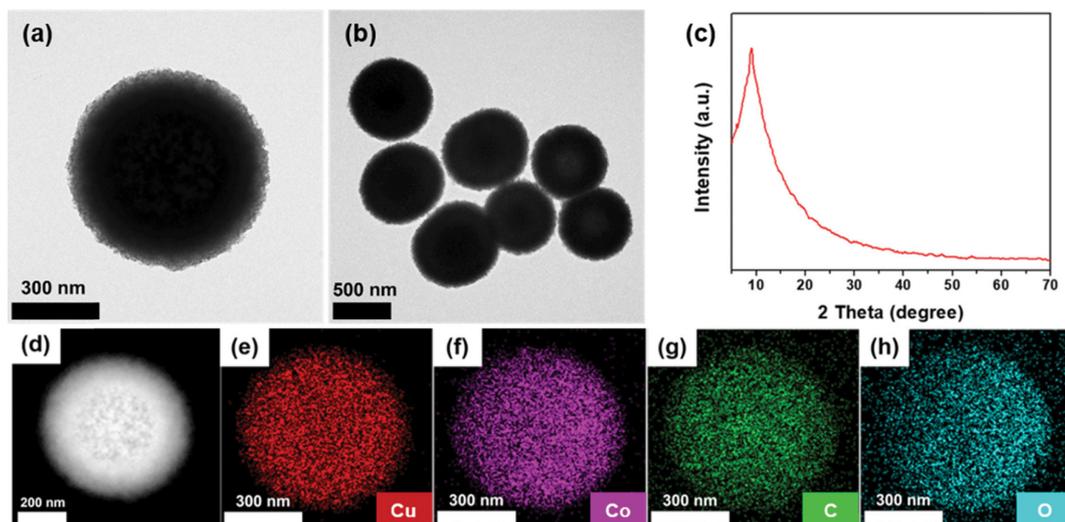


Fig. 2. CuCo-glycerate NSs as precursor (a, b) Normal TEM, (c) XRD, (d) STEM, (e-h) EDS mapping of Cu, Co, C and O respectively.

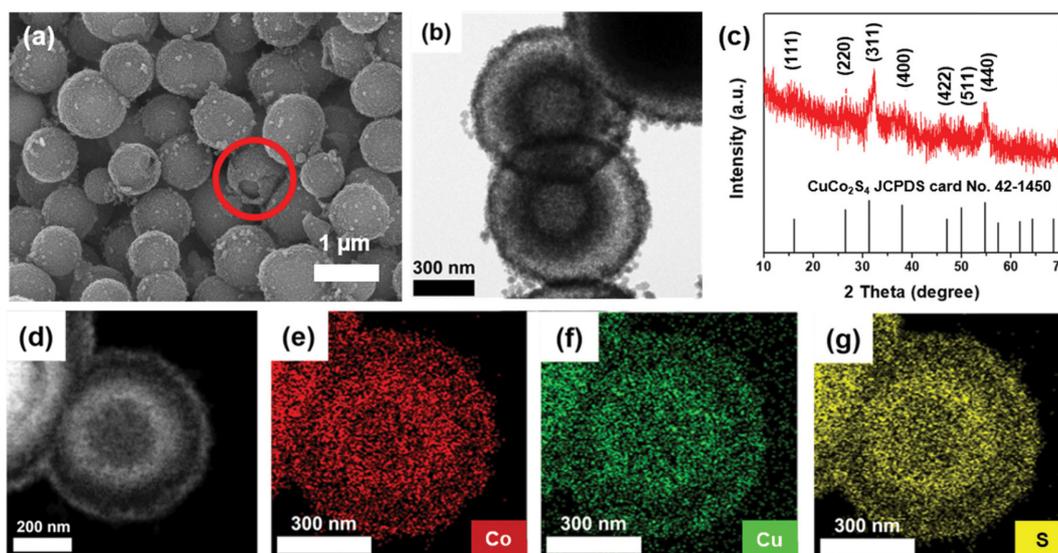


Fig. 3. CuCo_2S_4 hierarchical multi-shelled hollow nanospheres (HMHNSs) obtained after sulfurization reaction (a) SEM, (b) Normal TEM, (c) XRD, (d) STEM, (e-g) EDS mapping of Co, Cu and S respectively.

HMHNSs의 중앙 부분과 가장자리 부분 사이의 명암 차이가 생겼으며, 특히 깨진 구를 통해서 계층적 중공 구조의 형성을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 3(b, d)의 normal TEM과 STEM 결과를 통해서 합성된 최종 물질

이 두 개의 중공 구를 가지며, 안쪽에 있는 중공 구는 300 nm이고 바깥쪽에 있는 중공 구는 600 nm의 크기를 갖는다는 것을 확인하였다. Fig. 3(c)는 합성된 CuCo_2S_4 HMHNSs의 XRD 결과이며, 검출된 모든 회절 피크는

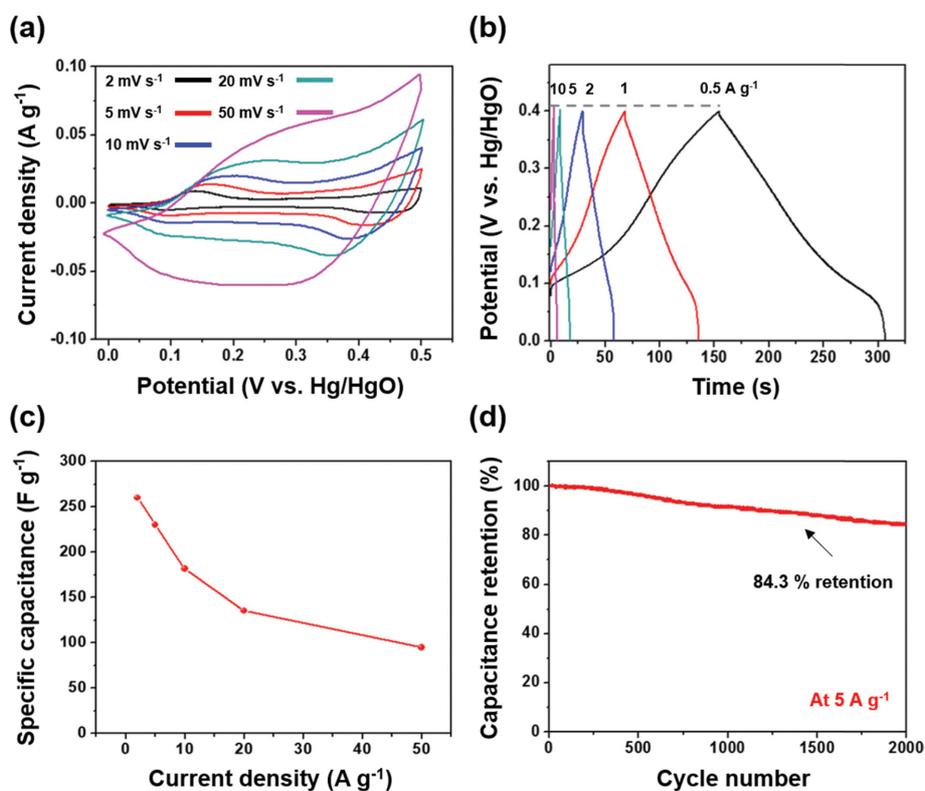


Fig. 4. Electrochemical performance of CuCo_2S_4 HMHNSs. (a) CV curves at various scan rates (2–50 mV s^{-1}), (b) GCD curves at different current densities (0.0–0.4 V), (c) specific capacitance of CuCo_2S_4 HMHNSs, (d) cycling performance for 2000 cycles at 5 A g^{-1} of CuCo_2S_4 HMHNSs electrodes.

입방정 스피넬 구조의 CuCo_2S_4 상(JCPDS card no. 42-1450)과 일치하였으며, 잔류물 또는 기타 다른 상이 검출되지 않은 것을 확인하였다. 또한, Fig. 3(e~g)의 EDS mapping 결과를 통해 최종 생성물의 구성 원소인 Cu, Co, S가 각각 13.69, 26.04, 60.27%의 원자 농도로 입자 내에서 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 위에서 언급된 측정 결과를 토대로 CuCo-glycerate 나노구의 음이온과 황 이온의 활발한 이온교환반응으로 인해 CuCo_2S_4 HMHNSs가 성공적으로 합성되었다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 CuCo_2S_4 HMHNSs의 슈퍼 캐패시터 특성을 알아보기 위한 전기화학적 특성 평가의 결과이며, 모든 측정은 2 M의 KOH 전해질 하에서 3전극 체계(활성 전극: CuCo_2S_4 , 기준 전극: Hg/HgO, 상대 전극: Pt)로 이루어졌다. Fig. 4(a)는 0.0에서 0.5 V까지의 전위 범위에서 다양한 스캔 속도로 얻어진 CuCo_2S_4 HMHNSs 전극의 일반적인 cyclic voltammetry(CV) 곡선이다. CV 곡선의 낮은 스캔 속도에서 두 쌍의 명확한 산화 환원 피크를 보여주는데, 이것은 CuCo_2S_4 HMHNSs 전극 물질이 패러데이 산화 환원 반응 메커니즘을 따른다는 것을 알 수 있다. 또한 스캔 속도가 2에서 50 mV s^{-1} 로 증가함에 따라 전류 밀도가 증가하는데, 이것은 CuCo_2S_4 HMHNSs 전극 물질이 CV 곡선의 높은 스캔 속도에서도 우수한 이온 및 전기전도성을 보임을 알 수 있다[18]. Fig. 4(b)는 0.5에서 10 Ag^{-1} 의 다양한 전류 밀도에서 0.0~0.4 V(vs Hg/HgO)의 전위 범위를 갖는 CuCo_2S_4 HMHNSs 전극 물질의 GCD 곡선이다. GCD 곡선은 비선형 및 대칭성을 띠는데, 이것은 CuCo_2S_4 HMHNSs 전극 물질이 pseudo-capacitor 특성을 나타낸다는 것을 암시한다[19]. Fig. 4(c)는 CuCo_2S_4 HMHNSs 전극 물질의 비 전기용량을 나타낸 것으로 2, 5, 10, 20, 50 A g^{-1} 에서 각각 260, 230, 182, 135, 94 F g^{-1} 의 값을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 Fig. 4(d)에서 보여준 준비된 샘플의 장기 사이클링 성능은 GCD 곡선에서 5 A g^{-1} 의 전류 밀도로 측정되었다. 2,000회 사이클 시험 후, CuCo_2S_4 HMHNSs 전극 물질은 84.3%의 높은 정전 용량 보유율을 보였다. 이 결과를 통해 CuCo_2S_4 HMHNSs의 이웃하는 껍질 사이의 공극 및 공간은 사이클 시험 중 전극의 파손을 방지하는 완충체로서 효과적으로 작용하며 이로써 전극 물질이 우수한 사이클 안정성을 나타냄을 보여준다[20].

4. 결 론

본 연구에서는 전이금속 황화물을 이용하여 다중 셀 구조를 만듦으로써 표면적을 극대화시키고, 이로 인해 슈퍼 캐패시터의 성능을 향상시키는데 목적을 두었다.

균일하고 단분산된 CuCo-glycerate 나노구를 합성하기 위해 용매열합성 온도와 glycerol의 양을 조절함으로써 최적조건을 도출하였으며, 이는 SEM과 TEM, XRD 분석 결과를 통해 입증되었다. 또한, 황 이온의 소스인 TAA를 첨가하여 이온교환반응을 통해 CuCo_2S_4 HMHNSs를 합성하였다. 합성된 CuCo_2S_4 HMHNSs는 높은 캐패시턴스(전류 밀도 0.5 A g^{-1} 에서 260 F g^{-1}) 및 우수한 전기 화학적 안정성(2000 사이클 5 A g^{-1} 에서 84.3%)을 나타내었다. 고성능의 비표면적이 큰 CuCo_2S_4 HMHNSs 전극 물질은 차세대 에너지 저장 소자로서 활용도가 높을 것으로 전망된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20153030012560).

References

- [1] L. Yu, B. Guan, W. Xiao and X. W. (David) Lou, "Formation of Yolk-Shelled Ni-Co mixed oxide nanoprisms with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors and lithium ion batteries", *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500981.
- [2] Y. Zhu, X. Ji, H. Chen, L. Xi, W. Gong and Y. Liu, "The investigation of the electrochemically supercapacitive performances of mesoporous CuCo_2S_4 ", *RSC Adv.* 6 (2016) 84236.
- [3] L. Shen, J. Wang, G. Xu, H. Li, H. Dou and X. Zhang, "NiCo₂S₄ nanosheets grown on nitrogen-doped carbon foams as an advanced electrode for supercapacitors", *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1400977.
- [4] J. Yan, Q. Wang, T. Wei and Z. Fan, "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities", *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1300816.
- [5] W. Chen, C. Xia and H.N. Alshareef, "One-step electro-deposited nickel cobalt sulfide nanosheet arrays for high-performance asymmetric supercapacitors", *ACS nano* 8 (2014) 9531.
- [6] Y. Gao, L. Mi, W. Wei, S. Cui, Z. Zheng, H. Hou and W. Chen, "Double metal ions synergistic effect in hierarchical multiple sulfide microflowers for enhanced supercapacitor performance", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 4311.
- [7] A. Pramanik, S. Maiti, M. Sreemany and S. Mahanty, "Carbon doped MnCo₂S₄ microcubes grown on ni foam as high energy density faradaic electrode", *Electrochimica Acta* 213 (2016) 672.
- [8] M. Jabbari, S. Sohrabpour and M.R. Eslami, "Mechanical and thermal stresses in a functionally graded hollow cylinder due to radially symmetric loads", *International*

- Journal of Pressure Vessels and Piping 79 (2002) 493.
- [9] W. Xiong, Z. Wang, J. Zhang, C. Shang, M. Yang, L. He and Z. Lu, "Hierarchical ball-in-ball structured nitrogen-doped carbon microspheres as high performance anode for sodium-ion batteries", *Energy Storage Materials* 7 (2017) 229.
- [10] P. Zhang, B.Y. Guan, L. Yu and X.W. (David) Lou, "Formation of double-shelled zinc-cobalt sulfide dodecahedral cages from bimetallic zeolitic imidazolate frameworks for hybrid supercapacitors", *Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 7141.
- [11] Y. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai and A.P. Alivisatos, "Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect", *Science* 304 (2004) 711.
- [12] E. Mendelovici, R. Villalba and A. Sagarzazu, "Synthesis and characteristics of Fe-Mn glycerate (alkoxides), new precursors of ferrite structures", *J. Mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 28.
- [13] S.D. Seul, J.K. Lim, J.M. Lim, J.B. Kwon and N.W. Lee, "A study on the environmental fraternized preparation of inorganic/organic core-shell binder", *Journal of the KIIS* 19 (2004) 81.
- [14] S. Yang, X. Zhou, J. Zhang and Z. Liu, "Morphology-controlled solvothermal synthesis of LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion batteries", *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8086.
- [15] N.J. Kale and L.V. Allen Jr., "Studies on microemulsions using Brij 96 as surfactant and glycerin, ethylene glycol and propylene glycol as cosurfactants", *Int. J. Pharm.* 57 (1989) 87.
- [16] J.Y. Kim, S.B. Yoon, M.H. Lee, Y.J. Park, W.H. Kim and K.Y. Jee, "The role of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid as a cosurfactant on the morphology control of mesoporous silica microspheres", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 3862.
- [17] J. Zhao, Y.C. Zou, X.X. Zou, T.Y. Bai, Y.P. Liu, R.Q. Gao, D.J. Wang and G.D. Li, "Self-template construction of hollow Co_3O_4 microspheres from porous ultrathin nanosheets and efficient noble metal-free water oxidation catalysts", *Nanoscale* 6 (2014) 7255.
- [18] J. Zhu, S.C. Tang, J. Wu, X. Shi, B. Zhu and X.K. Meng, "Wearable high-performance supercapacitors based on silver-sputtered textiles with FeCo_2S_4 - NiCo_2S_4 composite nanotube-built multitripod architectures as advanced flexible electrodes", *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601234.
- [19] X.B. Liu, Z. Wu and Y.H. Yin, "Hierarchical NiCo_2S_4 @PANI core/shell nanowires grown on carbon fiber with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors", *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 330.
- [20] F.D. Yu, L.F. Que, Z.B. Wang, Y. Xue, Y. Zhang, B.S. Liu and D.M. Gu, "Controllable synthesis of hierarchical ball-in-ball hollow microspheres for a high performance layered Li-rich oxide cathode material", *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 9365.