

다공성 그래핀 필름의 슈퍼캐패시터 전극용 전기화학적 특성

최봉길* · 허윤석 · 홍원희*[†]

한국기초과학지원연구원 물성과학연구부
305-333 대전광역시 유성구 과학로 113

*한국과학기술원 생명화학공학과

305-701 대전광역시 유성구 과학로 335

(2012년 1월 29일 접수, 2012년 5월 24일 채택)

Electrochemical Characterization of Porous Graphene Film for Supercapacitor Electrode

Bong Gill Choi*, Yun Suk Huh and Won Hi Hong*[†]

Division of Material Science, Korea Basic Science Institute, 113 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Korea

*Department of Chemical & Biomolecular Engineering (BK21 program), KAIST, 335 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 29 January 2012; accepted 24 May 2012)

요 약

본 연구에서는 embossing 공정과 진공여과법에 의해서 제조된 다공성 그래핀 필름을 슈퍼캐패시터의 전극활물질로 사용하여 우수한 전기화학적 특성을 증명하였다. 그래핀 시트사이에서 Polystyrene 입자들의 삽입/제거 공정을 이용하여 기공 구조들을 제공함으로써 그래핀의 재적층(restacking)을 효과적으로 제어할 수 있었다. 상기 제조된 다공성 그래핀 필름은 넓은 표면적, 상호 연결된 기공 구조, 높은 전기전도도 및 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 본 다공성 그래핀 필름을 슈퍼캐패시터의 전극물질로 사용하여 황산 수용액과 이온성 액체 전해질 기반의 3상 전극 시스템에서 전기화학적 특성을 살펴보았다. 다공성 그래핀 필름은 높은 비축전용량(284.5 F/g)을 나타내었으며, 이는 적층 그래핀 필름(138.9 F/g) 보다 두 배 정도 높았다. 또한, 그래핀 필름내의 이온 이동속도 향상 효과로 다공성 그래핀 필름의 충방전 속도(98.7% retention)와 충방전 수명(97.2% retention)이 크게 향상되었다.

Abstract – In this report, we fabricate the porous graphene films through embossing process and vacuum filtration method and demonstrate their superior electrochemical properties as supercapacitor electrode materials. Insertion/removal of polystyrene nanoparticles between the graphene sheets allows to provide pore structures, leading to the effective prevention of restacking in graphene films. As-prepared porous graphene films have a large surface area, a bicontinuous porous structures, high electrical conductivity, and excellent mechanical integrity. The electrochemical properties of the porous graphene films as electrode materials of supercapacitor are investigated by using aqueous H₂SO₄ and ionic liquid solution under three-electrode system. The porous graphene films exhibit a high specific capacitance (284.5 F/g), which is two-fold higher than that of packing graphene films (138.9 F/g). In addition, the rate capability (98.7% retention) and long-term cycling stability (97.2%) for the porous graphene films are significantly enhanced, due to the facilitated ion mobility between the graphene layers.

Key words: Supercapacitor, Graphene, Electrochemistry, Film, Polystyrene

1. 서 론

신 재생에너지 시스템의 요구와 디지털 기술의 발전에 따른 정보 통신기기의 수요 급증은 고밀도·고출력의 차세대 에너지 저장 시스템의 개발을 요구하고 있다[1,2]. 이러한 요구에 부응하여 차세대 에너지 저장 시스템으로 리튬 이온 이차전지와 전기화학적 캐패시터가 최근 개발되고 있다. 특히, 슈퍼캐패시터(supercapacitor)는 화학반응

을 이용하는 배터리와 달리 전극과 전해질 계면으로의 이온 이동이나 표면화학반응에 의한 충전현상을 이용하여 급속 충전, 높은 충방전 효율, 고출력 및 반영구적인 사이클 수명 특성을 보이고 있다[3]. 슈퍼캐패시터는 에너지를 저장하는 메커니즘에 따라서 전기이중층(electric double layer) 캐패시터와 의사캐패시터(pseudocapacitor)로 분류할 수 있다. 전기이중층 캐패시터는 주로 활성탄소계 전극재료를 사용하며 전기이중층에서의 정전기적 인력에 의한 전하의 분리에 의해서 에너지가 저장된다. 반면, 의사캐패시터는 전도성 고분자 및 금속산화물계 전극재료를 사용하여 전극과 전해질의 계면에서 발생하는 Faradaic 산화/환원 반응에 의해서 전하를 저장하는 시스템이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: whhong@kaist.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

다[4]. 이러한 슈퍼커패시터의 전하 저장 원리는 리튬 이온의 삽입/탈리에 의한 전하 저장 원리를 기반으로 한 배터리보다 낮은 에너지 밀도를 제공하게 된다. 슈퍼커패시터 전지의 에너지 밀도(E)는 식 (1)에 나타난 바와 같이 전극재료의 비축전용량(specific capacitance, C)과 전지의 충방전 전위범위(V)에 의해서 결정된다[4].

$$E = 1/2 CV^2 \quad (1)$$

고밀도·고출력의 전지를 개발하기 위해서는 높은 비축전용량을 갖는 전극재료의 개발과 넓은 전위창을 갖는 전해질의 개발이 필요하다.

그래핀(graphene)은 sp^2 결합에 의한 2차원 구조로 이루어져 있으며, 넓은 표면적, 높은 전기전도도, 우수한 물리·화학적 특성을 지니고 있어 나노전자소자, 나노센서, 그리고 에너지 저장 및 변환소자에 이르기까지 매우 다양한 연구가 이루어지고 있는 물질이다[5,6]. 최근에는 solution chemistry 방법의 개발로 인하여 그래핀의 대량 생산이 가능해져 슈퍼커패시터 전극활물질의 대체물질로 가장 각광받고 있다[7]. 하지만, 그래핀을 이용한 벌크형태의 전극물질 제조 시, 탄소나노튜브처럼 시트간의 반데르 발스 힘에 의해 뭉쳐지는 기술적 한계를 지니고 있다[7]. 그 결과, 그래핀 한 시트가 지니고 있는 우수한 특성들을 macroscopic한 영역으로의 사용이 제한되고 있다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위하여 그래핀 시트를 메탈 지지체 위에 수직으로 세워 배열함으로써 우수한 전기화학적 특성을 증명하였다[8]. 하지만, 벌크형태로의 전극제조가 어렵다는 기술적 한계에 의해서 상용화를 이루기 어렵다.

본 연구에서는 polystyrene 입자를 이용한 embossing 공정으로 다공성을 지닌 그래핀 필름을 제조하였다. 상기 제조된 필름은 넓은 표면적, 높은 전기전도도 및 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 또한, 본 다공성 그래핀 필름을 슈퍼커패시터의 전극활물질로 사용하여 황산 수용액과 이온성 액체 전해질 기반에서 전기화학적 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 다공성 그래핀 필름 제조

다공성 그래핀 필름을 제조하기 위하여 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 Hummers 방법에 의하여 제조하였다[9]. 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 1시간 동안 초음파 처리하여 물에 0.05 wt% 정도로 분산시켰다. 분산된 그래핀 옥사이드에 hydrazine 용액(35 μ L)을 첨가하여 95 °C에서 1시간 동안 교반하면서 열처리하였다. 합성된 그래핀 용액을 증류수와 에탄올을 사용하여 세척한 다음 80°C에서 건조하였다. 그래핀 필름 제조를 위해서 건조된 그래핀 파우더를 초음파 처리하여 물에 재 분산 시켰다. 분산된 그래핀 용액에 Polystyrene (size of 2 μ m) 입자를 첨가하여 5시간 동안 교반하면서 그래핀/polystyrene 혼합액을 제조하였다. 필름 제조를 위하여 상기 혼합액을 anodisc membrane (47 mm diameter, 0.2 μ m pore size)를 이용하여 필터링을 실시하였다. 그래핀/polystyrene 복합막을 상온에서 건조시킨 후, membrane으로부터 떼어내어 free-standing의 막을 얻었다. 이 막은 다시 toluene 용액에 24시간 이상 담지시켜 polystyrene 입자를 그래핀 필름으로부터 완전히 제거하였다. 상기 제조된 다공성 그래핀 필름은 60 °C에서 진공 건조하였다.

2-2. 다공성 그래핀 필름의 특성 분석

SEM (S-4800)을 사용하여 그래핀 필름의 단면을 관찰하였다. 필

름의 전기화학적 특성은 3상 전극 시스템 하에서 CHI 760D를 이용하여 수행하였다. 그래핀 필름을 작동전극으로, Pt 전선을 상대전극으로, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 황산 수용액과 이온성 액체(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) 전해질 내에서 측정하였다. 복합저항은 교류임피던스 측정장치(Solartron 12860W)를 사용하여 0.01 Hz-100 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그래핀 필름은 주로 진공여과법을 사용하여 만들어지며, 이 방법은 self-supporting 형태가 가능하여 벌크형태로의 전극재료 응용이 가능하다. 하지만, 그래핀 시트의 자기조립 과정 시 그래핀 응집현상을 피하기가 어렵다. 일반적인 그래핀 필름은 Fig. 1(a)와 (c)에 보여지는 것처럼 그래핀의 재적층(restacking)현상을 관찰할 수 있다. 이러한 재적층 현상이 전해질의 이온 이동속도를 낮추어 슈퍼커패시터의 성능을 저하시키는 주요 원인이다[10]. 하지만, 그래핀의 진공여과 과정 중에 polystyrene 입자를 추가 삽입/제거함으로써 그래핀 필름에 다공성을 부여할 수 있었다. Fig. 1(c)와 (d)는 polystyrene 입자가 들어간 그래핀 필름과 polystyrene 입자가 제거된 다공성 그래핀 필름의 단면 SEM 이미지를 나타내고 있다. Fig. 1(c)의 경우 polystyrene 입자 주위에 그래핀 시트들이 둘러싸고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 그래핀 시트와 polystyrene 입자 간의 상호간 hydrophobic 인력에 의한 강한 결합에 기인한다[11]. polystyrene 입자들을 제거한 후, 입자 크기의 다공성이 그래핀 필름 안에 형성된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1d). 입자 제거 후에도 그래핀의 기공 구조가 무너지지 않았다. 이는 기공을 둘러싸고 있는 multi-layered 그래핀 층과 서로 연결된 기공구조에 의한 것으로 사료된다. 상기 제조된 다공성 필름의 두께는 약 ~30 μ m로 측정되었다.

전기화학적 특성 평가는 3상 전극 시스템에서 수행하였다. 다공성 그래핀 필름을 작동전극으로, Pt 전선을 상대전극으로, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 황산 수용액과 이온성 액체 전해질 내에서 측정하였다. 적층 그래핀 필름과 다공성 그래핀 필름 모두 기준전극에 대하여 황산 용액에서는 0.0~1.0 V, 이온성 액체에서는 0.0~3.0 V 범위에서 전해액의 전기화학적 분해없이 안정적인 순환전위전류곡

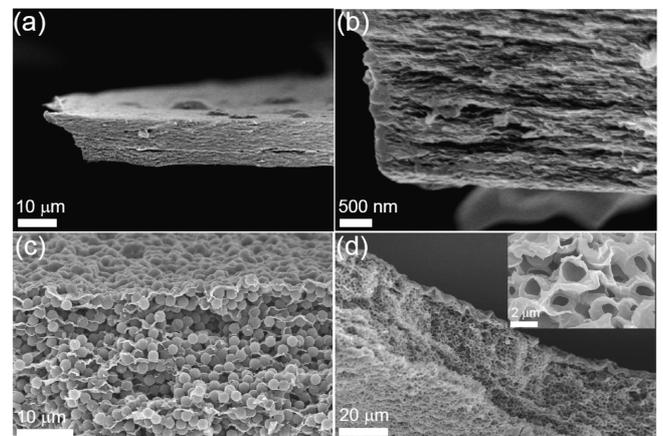


Fig. 1. Cross-sectional SEM images for packing graphene film (a and b), polystyrene/graphene film (c), and porous graphene film (d). Inset is high-magnification SEM image of Fig. 1d.

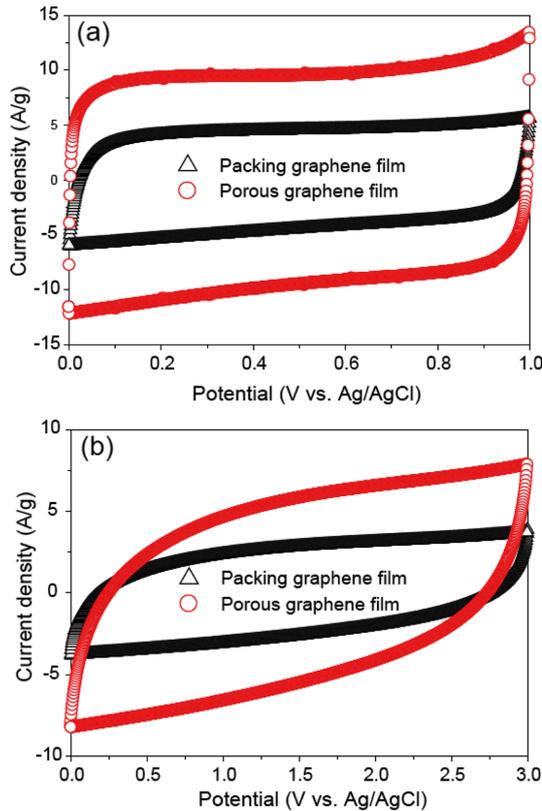


Fig. 2. Cyclic voltammograms (CVs) of the packing graphene and porous graphene films under (a) aqueous H_2SO_4 and (b) ionic liquid electrolytes.

선(cyclic voltammograms)을 나타내었다(Fig. 2). 그래핀 필름들의 사각형 모양의 순환전위전류 곡선은 전기이중층 캐패시터 거동을 보이고 있음을 의미한다. 다공성 필름에서 전류밀도가 증가함을 확인하였다. 이는 다공성 필름이 적층 필름보다 많은 양의 전하 저장 및 방출이 가능함을 의미한다. 이 곡선을 바탕으로 전하량(Q)을 얻고, 이를 식 (2)와 같이 측정 전위범위(V) 및 전극재료 중량(m)으로부터 specific capacitance (F/g)을 구하였다[12].

$$C(\text{F/g}) = \frac{Q}{\Delta V \times m} \quad (2)$$

황산 수용액 전해질에서 계산된 적층 그래핀과 다공성 그래핀 필름 각각의 비축전용량은 85.5 F/g과 191.4 F/g 이었으며, 이온성 액체 전해질에서 계산된 값은 각각 138.9 F/g과 284.5 F/g 이었다. 기공이 많이 형성된 다공성 그래핀 필름 내에서 이온 이동도가 향상되어 캐패시터 성능을 증가시켰다. 또한, 전위범위가 넓은 이온성 액체 전해질에서 얻어진 비축전용량이 황산 수용액 전해질에서 얻어진 값보다 높았다.

충방전 속도와 충방전 사이클 수명은 슈퍼캐패시터의 성능을 결정하는 중요한 지표로 사용되고 있다[13,14]. 이러한 특성을 관찰하기 위하여 다양한 순환전위전류 속도 내에서 비축전용량을 측정하였으며, 일정한 순환전위전류 속도 내에서 1000 cycle의 충방전 실험을 수행하였다. Fig. 3(a)에서 적층 그래핀 필름의 경우 순환속도가 높아짐에 따라서(10 mV/s~1000 mV/s) 초기 비축전용량 값(148.6 F/g)에 비해서 31% 감소된 것을 관찰하였다. 이에 반해, 다공성 그래

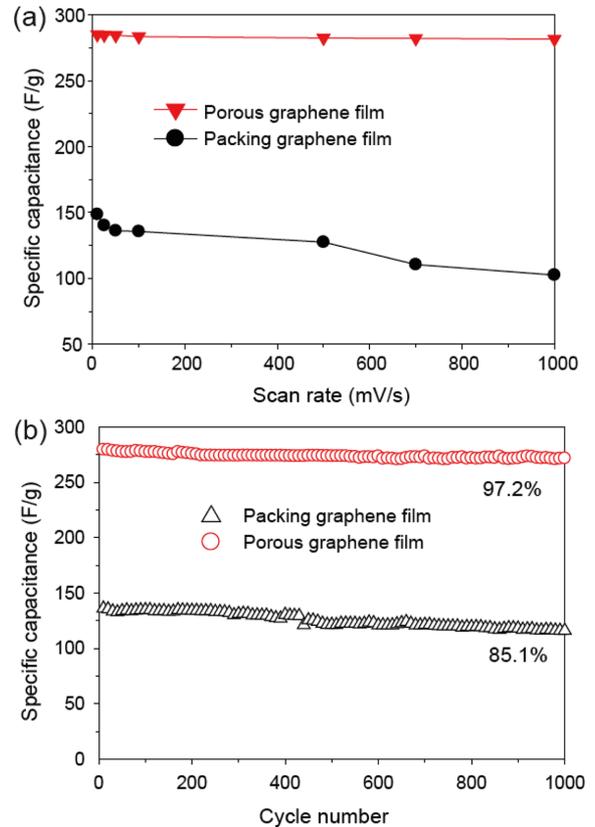


Fig. 3. (a) Specific capacitances at various scan rates (10, 25, 50, 100, 500, 700, and 1000 mV/s) for packing graphene and porous graphene films using ionic liquid electrolyte and (b) cycling stability over 1000 cycles for packing graphene and porous graphene films at scan rate of 50 mV and ionic liquid electrolyte.

핀 필름은 1.3%만 감소하였다. 즉, 충방전 속도가 다공성 그래핀 필름에서 향상되었음을 확인하였다. 이는 수행된 순환전위전류 속도 내에서 전해질의 이온들이 충분히 빠르게 기공 속으로 전달되어 빠르게 그래핀 표면 위에서 전하들이 저장되었기 때문이다. 또한, 다공성 그래핀 필름은 1000 cycle 동안 비축전용량이 거의 일정하였다. 2.8%의 비축전용량 감소는 14.9%의 비축전용량 감소를 보인 적층 그래핀 필름에 비해서 낮았다. 충방전 수명의 안정성이 다공성 그래핀 필름에서 향상되었음을 의미한다. 다공성 그래핀 필름의 향상된 충방전 속도와 수명은 전해질 이온의 이동 속도가 적층된 구조에서 보다 향상되었기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 4는 주파수 범위 0.01 Hz~100 kHz 내에서 적층 그래핀 필름과 다공성 그래핀 필름을 측정된 Nyquist 플롯을 나타내고 있다. R_s (전해액 저항), R_{CT} (전하이동 저항), Warburg 임피던스가 나타남을 확인하였다. Fitting 프로그램을 이용하여 각 항들의 값을 계산하였다[15]. 특히, 적층 그래핀 필름과 다공성 그래핀 필름의 R_{CT} 값이 각각 11.7 Ω , 3.9 Ω 으로 계산되었다. 이는 다공성 그래핀 필름이 적층 그래핀 필름 보다 낮은 계면저항을 나타내고 있음을 의미한다. 또한, 다공성 그래핀 필름의 Warburg 임피던스가 적층 그래핀 필름보다 수직임을 관찰하였다. 이는 전해질의 이온들이 기공 구조에서 보다 빠르게 전달되고 있음을 의미한다. 임피던스 데이터 결과로부터, 다공성 구조형태가 전하를 저장하는 캐패시터로써 보다 유리함을 확인하였다.

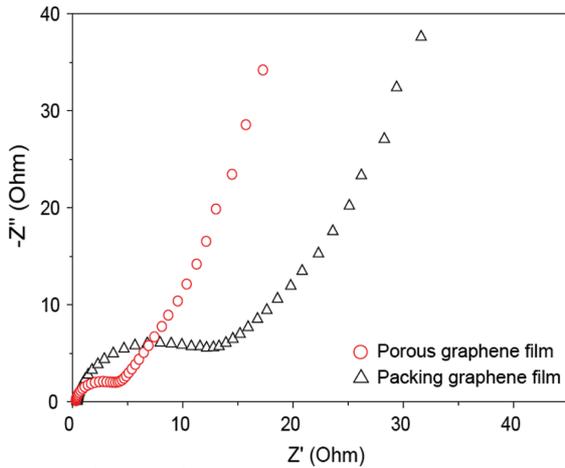


Fig. 4. Nyquist plots for packing graphene and porous graphene films.

4. 결 론

그래핀의 반데르 발스 힘에 의한 응집현상으로 슈퍼캐패시터의 전극활물질로의 응용이 제한적이었던 그래핀 소재에 간단한 방법으로 다공성 그래핀 필름을 제조함으로써 재적층 현상을 제어하고 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있었다. 다공성 그래핀 필름은 polystyrene 입자들을 그래핀의 진공여과 과정 중에 삽입하여 그래핀/polystyrene 필름을 제조한 후, 다시 입자들을 제거함으로써 제조하였다. 그래핀 시트 사이에 기공을 형성시킴으로써 비표면적을 넓혀주었고 그래핀 전극표면 내로 이온이동 특성을 향상시킬 수 있었다. 상기 제조된 다공성 그래핀 필름은 적층 그래핀 필름 보다 우수한 비축전용량, 충방전 속도 및 충방전 수명을 나타내었다. 본 연구에서 개발된 다공성 그래핀 필름의 제조법 및 전극재료는 향후 더욱 우수한 성능의 에너지 저장소자의 그래핀 기반 전극소재 개발에 적극 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 논문은 한국기초과학지원연구원의 지원을 받아 수행된 신진우수연구사업입니다(K2009B, 허윤석).

참고문헌

1. Armaroli, N. and Balzani, V., "Towards an Electricity-Powered World," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3193-3222(2011).

2. Miller, J. R. and Burke, A. F., "Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications," *Electrochem. Soc. Interface*, **17**, 53-57(2008).

3. Hall, P. J., Mirzaeian, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. J. R., Shitta-Bey, G. O., Wilson, G., Cruden, A. and Carter, R., "Energy Storage in Electrochemical Capacitors: Designing Functional Materials to Improve Performance," *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1238-1251(2010).

4. Simon, P. and Gogotsi, Y., "Materials for Electrochemical Capacitors," *Nat. Mater.*, **7**, 845-854(2008).

5. Sun, Y., Wu, Q. and Shi, G., "Graphene Based New Energy Materials," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1113-1132(2011).

6. Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R. S., "Graphene-Based Ultracapacitors," *Nano Lett.*, **8**, 3498-3502(2008).

7. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. and Ruoff, R. S., "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924(2010).

8. Miller, J. R., Outlaw, R. A. and Holloway, B. C., "Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance," *Science*, **329**, 1637-1639(2010).

9. Hummers, W. S. and Offeman, R. E., "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339(1958).

10. Zhang, L. L. and Zhao, X. S., "Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2520-2531(2009).

11. Hong, J., Char, K. and Kim, B.-S., "Hollow Capsules of Reduced Graphene Oxide Nanosheets Assembled on a Sacrificial Colloidal Particle," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3442-3445(2010).

12. Kim, T. Y., Lee, H. W., Stoller, M., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. and Suh, K. S., "High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes," *ACS Nano*, **5**, 436-442(2011).

13. Chen, P.-C., Shen, G., Shi, Y., Chen, H. and Zhou, C., "Preparation and Characterization of Flexible Asymmetric Supercapacitors Based on Transition-Metal-Oxide Nanowire/Single Walled Carbon Nanotube Hybrid Thin-Film Electrodes," *ACS Nano*, **4**, 4403-4411(2010).

14. Li, Z., Mi, Y., Liu, X., Yang, S. and Wang, J., "Flexible Graphene/MnO₂ Composite Papers for Supercapacitor Electrodes," *J. Mater. Chem.*, **21**, 14706-14711(2011).

15. Choi, B. G., Hong, J., Hong, W. H., Hammond, P. T. and Park, H., "Facilitated Ion Transport in All-Solid-State Flexible Supercapacitors," *ACS Nano*, **5**, 7205-7213(2011).