

CO₂ 레이저 환원법과 원자층 증착법을 이용한 VO_x/Graphene 복합체 제조 및 전기화학적 성능 평가

박용진*** · 김재현***** · 이규복*† · 이승모*****†

*충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과

34134 대전광역시 유성구 대학로 99

**한국기계연구원 나노응용역학연구실

34103 대전광역시 유성구 가정북로 156

***과학기술연합대학원대학교 나노메카트로닉스학과

34113 대전광역시 유성구 가정로 217

(2019년 8월 8일 접수, 2019년 10월 17일 수정본 접수, 2019년 10월 22일 채택)

Fabrication of VO_x/Graphene Composite Using CO₂ Laser Reduction and Atomic Layer Deposition and Its Electrochemical Performance

Yong-Jin Park***, Jae-Hyun Kim*****, Kyubock Lee*† and Seung-Mo Lee*****†

*Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

**Department of Nanomechanics, Korea Institute of Machinery & Materials (KIMM), 156 Gajeongbuk-ro Yuseong-gu, Daejeon 34103, Korea

***Department of Nanomechatronics, University of Science and Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

(Received 8 August 2019; Received in revised form 17 October 2019; accepted 22 October 2019)

요 약

그래핀은 슈퍼커패시터의 전극소재로서 이상적인 물리적/화학적 물성을 지니고 있지만, 실제 장치에 적용하기에는 그 전기화학적 성능이 충분하지 못하다. 본 연구에서는 높은 전기 전도성 및 고다공성을 지닌 다층구조의 그래핀을 생성하기 위해, 산화 그래핀을 가정용 레이저 조각기를 사용하여 환원하였다. 제작된 그래핀의 비정전용량을 향상시키기 위하여, 원자층 증착법을 이용하여 의사커패시터 거동을 나타내는 VO_x를 균일하게 증착하였다. 이는 XPS 분석을 통해 VO_x/그래핀 복합체에서 다양한 상의 VO_x를 관찰하였다. VO_x/그래핀 복합체는 VO_x가 없는 그래핀(~50 F/g)과 비교할 때 상당히 향상된 비정전용량(~189 F/g)을 보였다. 본 연구에서 소개한 에너지 저장 장치에 사용되는 그래핀 기반 전극의 제작 방법은 여러가지 제작 방법의 대안책 중 하나로 사용될 것으로 기대된다.

Abstract – Although the graphene is regarded as a promising material for the electrode of the supercapacitor, its electrochemical performance is still less enough to satisfy the current demand raised in real applications. Here, using a home laser engraver, firstly we performed the prompt and selective reduction of the graphene oxide to produce multilayered and highly porous graphene maintaining high electrical conductivity. Subsequently, the resulting graphene was conformally deposited with pseudocapacitive thin VO_x using atomic layer deposition in order to enhance specific capacitance of graphene. We observed that various forms of VO_x exist in the VO_x/graphene hybrid through XPS analysis. The hybrid showed highly improved specific capacitance (~189 F/g) as compared to the graphene without VO_x. We expect that our approach is accepted as one of the alternatives to produce the graphene-based electrode for various energy storage devices.

Key words: Supercapacitor, Pseudocapacitor, Graphene, Vanadium oxide, Atomic layer deposition

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sm.lee@kimm.re.kr, kyubock.lee@cnu.ac.kr

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.

1. 서 론

슈퍼커패시터는 에너지 저장 시스템 중 하나로, 적절한 에너지 공급원으로서 다양한 전자기기에 널리 사용되고 있다[1-5]. 배터리와는 달리, 슈퍼커패시터는 빠른 충방전 시간, 사이클 안정성 및 높은 출력밀도가 가장 큰 장점이다[6]. 슈퍼커패시터는 크게 전기이중층 커패시터(electrical double layer capacitor, EDLC)와 의사커패시터(pseudocapacitor)로 분류된다. EDLC는 다공성 탄소계 전극 표면에서 이온의 물리적 흡착/탈착을 통해 전극/전해질 계면에 전기이중층을 형성하여 전하를 저장하는 반면, 의사커패시터는 전해액 이온과 전이금속산화물의 산화/환원 반응을 통해 전하를 저장한다. 불행하게도, EDLC의 경우 정전용량을 더 이상 증가시킬 수 없다는 한계점이 있다. 슈퍼커패시터 정전용량 공식에 의하면, 정전용량은 전극의 표면적에 비례하고 두 전극 사이의 거리에 반비례한다($C=\epsilon A/d$). 하지만, 표면적을 증가시키는 데에는 한계가 있기 때문에 충분한 에너지 밀도를 확보하기 어렵다($E=1/2CV^2$). 그 해결 방안으로는 의사커패시터로 제작하는 방법이 있는데, 산화 루테튬[7], 산화 망간[8] 및 산화 바나듐[9]과 같은 전이금속산화물이 전하의 저장 과정에서 전해질 이온과 산화/환원 반응을 일으키는 과정을 통해 정전용량을 증가시킨다. 특히, 바나듐은 루테튬에 비해 가격이 저렴하고[10] 매장량이 풍부한 금속 중 하나이며[11] 다양한 산화수의 변화(V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} 및 V^{5+})로 인한 전기적 에너지 저장 메커니즘을 제공한다[12,13].

이러한 전이금속산화물은 일반적으로 활성탄[14], 탄소나노튜브[15], 그래핀[16] 등과 같은 탄소계 물질과 함께 사용된다. 활성탄은 다른 탄소계 물질에 비해 저렴하지만 실제 전기화학적 성능은 이론적 정전용량 수치의 10~20% 수준에 그친다[17]. 탄소나노튜브는 가격이 비싸며 그래핀은 대면적 합성 및 대량생산에 어려움이 있어 에너지 저장 소재에 적용하기에 적절하지 않다[18]. 그래서 그래핀을 사용하고자 하는 경우, 시중에서 쉽게 구할 수 있는 산화 그래핀(graphene oxide, GO)을 환원하여 사용하기도 한다. GO는 산소를 포함한 작용기에 의해 여러 층의 그래핀이 결합되어 있으며 이러한 이유로 부도체의 성질을 갖는다. GO를 전자 기기에 응용하기 위해 전도성 물질로 전환시켜야 하기 때문에 산소를 포함한 작용기를 제거하는 환원 과정을 반드시 거쳐야 한다.

하지만, GO를 환원하는 과정에서 몇 가지 이슈가 발생한다. 먼저

GO를 환원하는 방법을 살펴 보면, 열적 환원법과 화학적 환원법이 있다. 열적 환원법은 약 1000 °C까지 가열된 챔버에 GO를 넣고 지속적인 열을 가하는 방법이다[19-21]. 하지만 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. 또 다른 방법인 화학적 환원법은 하이드라진, 하이드라진 하이드레이트 및 하이드로퀴논과 같은 화학 물질을 첨가하여 환원하는 방법이다[22-24]. 이는 오래 전부터 널리 쓰였던 방법이지만, 독성과 폭발성이 있는 화학 물질을 사용해야 하며 환원 과정이 복잡하다는 단점이 있다.

또 다른 이슈는 앞서 만든 환원된 산화 그래핀에 전이금속산화물을 코팅하는 방법에 있다. 주로 수열합성법[25] 및 Sol-Gel 공정[26]을 널리 사용되고 있지만, 목표로 하는 물질의 합성 과정이 매우 복잡하며 소요되는 시간이 매우 길다. 또한, 추가적으로 결합제를 사용해야 한다는 번거로움이 있다. 이와는 달리, 원자층 단위 증착법(atomic layer deposition, ALD)은 목표로 하는 전이금속산화물의 두 가지 전구체가 각각 순차적으로 기판 표면에서 반응하여 원자층 단위의 두께로 박막이 성장하는 증착법이다. 기판 표면에 균일한 박막 성장을 유도할 뿐만 아니라 사용자가 원하는 만큼 박막 두께를 원자층 단위로 정확하게 조절할 수 있다. 게다가, 단차 피복성(step coverage)이 다른 증착법에 비해 우수하다[27].

본 연구에서는 이미 알려진 GO 환원법에 비해 저렴하고 빠른 CO₂ 레이저를 이용하여 순간적인 열을 통해 GO를 다층 그래핀으로 환원시켜 슈퍼커패시터 전극으로 사용하였다[28-30]. 뿐만 아니라, 비정전용량을 향상시키기 위해 CO₂ 레이저로 환원된 산화 그래핀(laser-reduced graphene oxide, LrGO) 위에 산화 바나듐(VO_x)을 서로 다른 두께로 증착시켰다. 이렇게 제작된 전극의 VO_x 두께에 따른 전기화학적 성능을 평가하기 위해 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV), 정전류 충방전법(galvanostatic charge-discharge, GCD) 및 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 실시하였다.

2. 실험

2-1. VO_x/Graphene 복합체 전극 제작

GO 용액(5 g/L, Grapheneall, Republic of Korea)을 닥터 블레이드 방법으로 코팅한 후 24시간 동안 상온에서 건조시켰다. 이렇게 만들어진 GO 필름의 두께는 약 15~25 μm이었다. 본 실험의 목적에

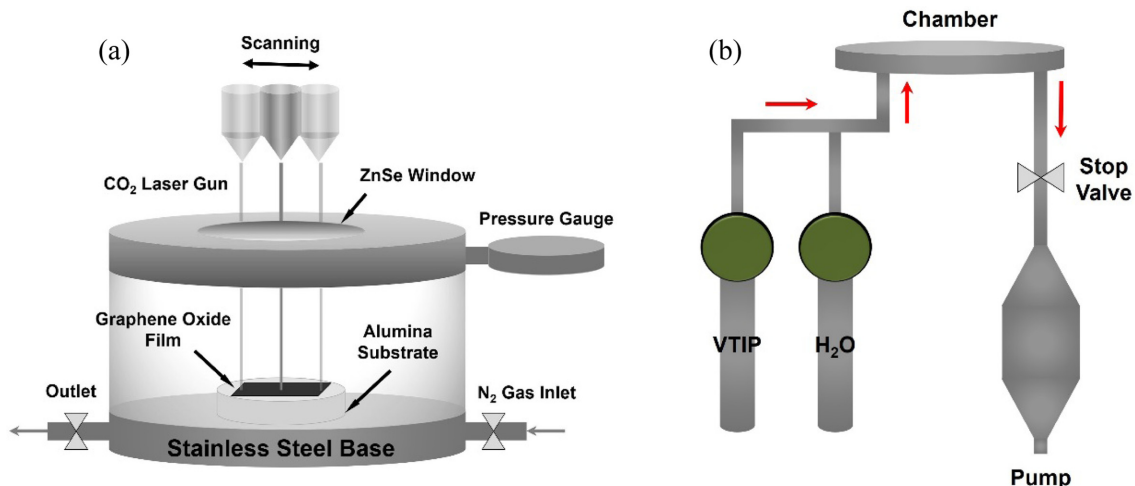


Fig. 1. Schematic illustration of (a) CO₂ laser reduction equipment [29] and (b) ALD system.

Table 1. Conditions of VO_x ALD for 1 cycle

Precursors	Pulse (s)	Exposure (s)	Purge (s)	N ₂ carrier gas (sccm)	Temperature (°C)
VTIP	1	20	30	20	70
H ₂ O	1	20	30	20	Room temperature

맞게 참고문헌[29]의 그림을 재구성하여 나타낸 Fig. 1(a)와 같이, GO 필름을 알루미늄 기판 위에 붙인 후 CO₂ 레이저(C40, Coryart, Republic of Korea) 챔버에 넣었다. 펌프를 가동시켜 챔버를 진공 상태로 만든 후 질소 가스를 불어 넣었다. 스캔 파워, 스캔 속도 및 스캔 간격을 각각 50%, 500 mm/s, 0.5 mm의 조건으로 스캔 모드의 CO₂ 레이저를 GO 필름 표면에 1회 조사하여 환원시켰다.

이렇게 만들어진 LrGO를 실리콘 웨이퍼에 붙인 후 Fig. 1(b)의 ALD 챔버(S200, Savannah, Cambridge Nanotech Corp., US)에 넣었다. 바나듐 옥시트라이아이소프로폭사이드(V(O)(OCH(CH₃)₂)₃, VTIP, Sigma-Aldrich)와 물(H₂O)은 VO_x의 전구체로 사용하였고, 챔버의 온도는 150 °C를 유지하였다. ALD를 통해 증착한 VO_x(VO_x ALD) 1 사이클 조건은 Table 1과 같았다.

Table 1 조건에서 100, 300, 500 사이클 증착한 전극의 이름을 각각 LrGO100, LrGO300, LrGO500으로 명명하였다.

2-2. VO_x/Graphene 복합체 특성 분석

X-선 회절법(X-ray diffraction, XRD, Empyrean, Malvern PANalytical, UK)은 1.5418 Å의 파장을 갖는 구리 K_α 방사선에 의해 측정되었다. X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, MultiLab 2000, Thermo Fisher Scientific, US)은 알루미늄 K_α X-선에 의해 측정되었다. 장 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-7800F, JEOL, Japan)은 5 kV의 가속전압과 ~10⁻⁴ Pa의 압력에서 관찰되었다. 에너지 분산형 X-선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS, OCTANE Elite, EDAX, US)은 10 kV의 가속전압과 ~10⁻⁶ Torr의 압력에서 측정되었다.

전극의 CV, GCD 및 EIS는 워크스테이션(VSP, BioLogic, France)을 통해 측정되었다. 두 전극은 분리막(qualitative filter paper, grade 1, Ø125 mm, Whatman, UK)을 사이에 두고 샌드위치 형태로 겹쳐서 테스트 셀(HS flat cell, Welcos, Republic of Korea)에 넣었다. 그 위에 1 M Na₂SO₄ 전해액을 충분히 적신 후 테스트 셀을 조립하였다. CV는 10 mV/s의 주사속도, GCD는 1 A/g의 전류밀도, 그리고 EIS는 100 kHz~100 mHz의 주파수 영역에서 측정하였다.

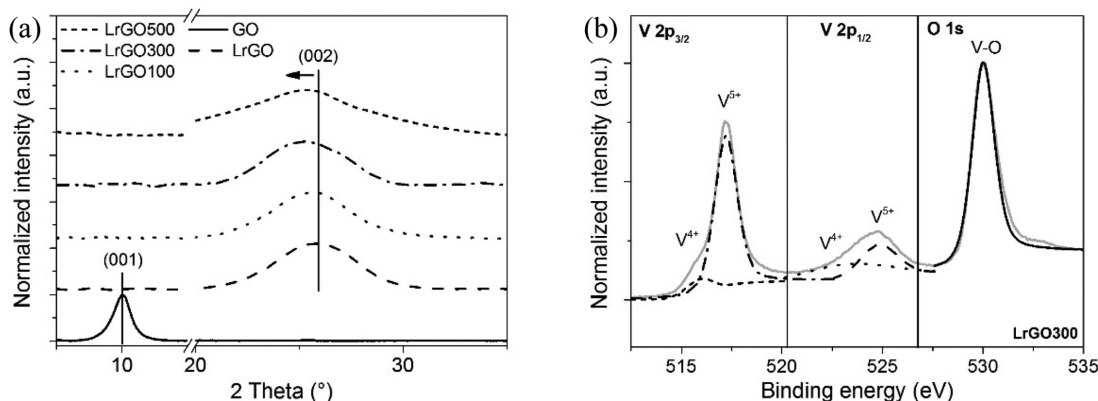
3. 결과 및 고찰

3-1. 전극의 화학적 구조와 형상

GO를 CO₂ 레이저로 환원 했을 때와 환원 후 VO_x ALD를 했을 때의 구조적 변화를 알아보기 위해 XRD 패턴과 XPS 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에 의하면, GO의 (001) 피크의 2θ 값은 10°이다. 레이저 환원 후, LrGO 샘플에서는 (001) 피크가 나타나지 않았고 (002) 피크가 25.9°에서 나타났다[31]. 또한, (002) 피크의 반치폭이 GO의 (001) 피크보다 더 커진 것으로 보아, GO가 환원되는 과정에서 산소를 포함한 작용기가 제거되어 LrGO 네트워크(sp² 탄소)를 형성했음을 알 수 있었다[32]. LrGO에 VO_x를 증착했을 때 ALD 사이클 수가 높아질수록(002) 피크가 낮은 2θ 방향으로 이동했다. 이는 Bragg's law에 의해 VO_x가 LrGO 층 사이사이에 균일하게 삽입되어 LrGO 층간 결정면 거리를 증가시켰음을 암시한다. ALD를 통해 증착된 VO_x는 비정질 물질이기 때문에 (002) 결정면 이외에 VO_x에 관련된 다른 피크는 관찰되지 않았다[33].

바나듐의 자세한 산화수 상태를 알아보기 위해 LrGO300을 대표 샘플로 채택하여 V 2p 및 O 1s 코어 레벨의 XPS 분석을 시행하였다(Fig. 2(b)). XPS 스펙트럼의 피크를 Gaussian/Lorentzian fitting 방법을 이용하여 분석한 결과, V⁴⁺에 해당하는 피크는 515.5 및 523.6 eV에서 관찰되었고, V⁵⁺에 해당하는 피크는 517.3 및 524.9 eV에서 관찰되었다[34]. 이를 토대로 산화 바나듐은 VO₂ 및 V₂O₅ 형태로 공존한다는 것을 확인했고 본 연구에서 산화 바나듐을 VO_x라고 표기하였다. O 1s 코어 레벨에서 530.5 eV에 위치한 V-O 결합을 나타내는 피크를 발견했다[35].

전극의 형상, GO의 환원 상태 및 ALD에 의한 VO_x의 균일한 증착을 확인하기 위해 FE-SEM 사진, 바나듐의 EDS 분석 및 산소 원자 백분율을 분석하였다(Fig. 3). Fig. 3(a)는 LrGO300의 FE-SEM 단면 사진(위)과 이에 상응하는 바나듐 성분 분석 사진(아래)이다. GO의 레이저 환원 후 샘플은 다층 그래핀으로 이루어져 있고 전해액 이온이 흡착/탈착 할 수 있는 기공이 형성되어 있다. 바나듐 성분 분석 사진에서도 볼 수 있듯이, 바나듐이 ALD를 통해 증착된

**Fig. 2. (a) XRD patterns and (b) XPS spectra of VO_x/graphene electrodes.**

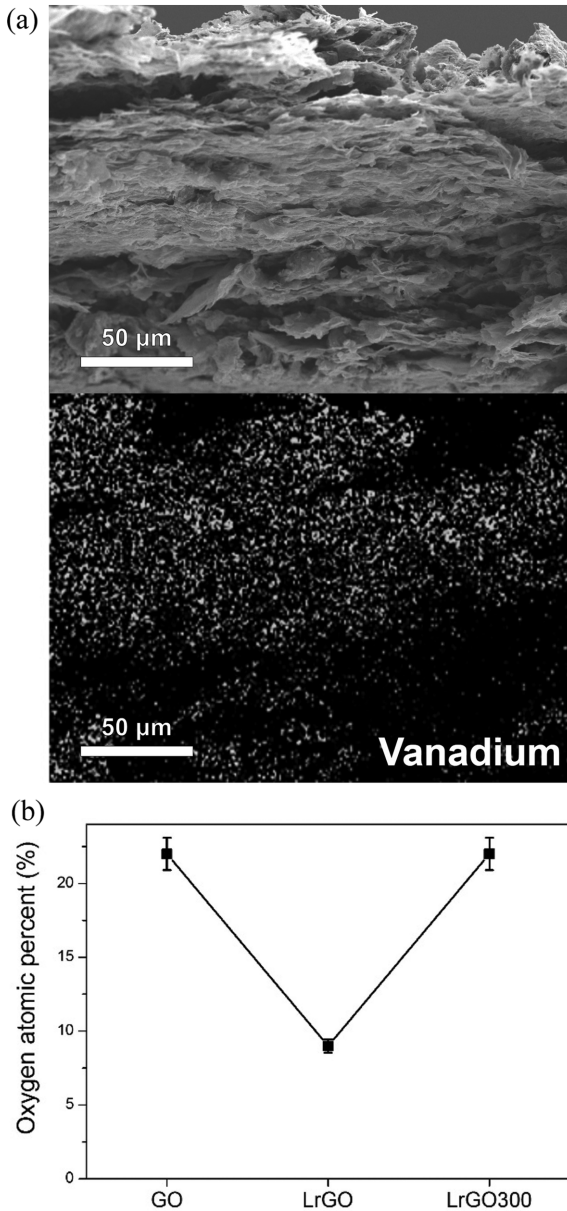
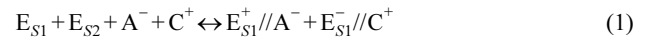


Fig. 3. (a) Cross-sectional FE-SEM image (top) and EDS (bottom) for vanadium elemental mapping of representative LrGO300 and (b) Oxygen atomic percent of GO, LrGO and LrGO300.

으로써 LrGO 표면과 내부에 균일하게 증착 되었음을 확인할 수 있었고, 이로 인해 전해액 이온과의 효율적인 산화/환원 반응을 할 수 있는 영역을 제공하게 되었다. 앞서 언급했듯이, CO₂ 레이저를 이용하여 GO를 환원시키는 이유는 GO와 결합하고 있는 산소를 포함한 작용기를 제거하여 전도성 물질로 만들기 위함이다. 따라서 산소 성분이 충분히 제거 되었는지 반드시 확인할 필요가 있고, GO, LrGO 및 LrGO300의 EDS 분석을 통해 산소 원자 백분율을 측정하여 Fig. 3(b)에 나타내었다. 환원 전 GO의 산소 원자 백분율은 22% 였지만 환원 후 LrGO의 산소 원자 백분율은 9%로 감소하였다. 나머지 91%는 그래핀의 탄소 성분이며 탄소와 산소의 비율로 보았을 때 산소 성분이 충분히 제거 되었다고 판단할 수 있었다. VO_x 증착 후에는 바나듐과 결합한 산소가 감지되어 산소 성분이 22%로 증가한 것으로 보인다.

3-2. 전극의 전기화학적 성능 평가

전극의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 LrGO, LrGO100, LrGO300 및 LrGO500의 GCD, CV, EIS 및 비정전용량을 1 M Na₂SO₄ 전해액과 함께 측정하였다(Fig. 4). Fig. 4(a)에 나타낸 GCD 데이터의 LrGO는 0~1.0 V 범위 내에서 충전/방전을 하는 동안 삼각형 형태의 그래프를 그리며 기록된다. 이는 비패러데이 전류에 의한 전형적인 EDLC 거동을 나타내며, 이에 해당하는 충전/방전 메커니즘은 다음과 같다[36].



E_{S1} 및 E_{S2}는 두 전극의 표면, A⁻ 및 C⁺는 음이온과 양이온, 그리고 //는 전극/전해액의 계면을 표현한 것이다. 이와는 반대로, VO_x를 증착한 LrGO100, LrGO300 및 LrGO500은 완벽한 삼각형 형태가 아닌 패러데이 전류에 의한 의사커패시터 거동을 의미하는 준삼각형 형태를 나타냈다. 이에 해당하는 의사커패시터의 충전/방전 메커니즘은 다음과 같다[37,38].



ALD 사이클 수가 증가할수록 충전/방전 시간이 증가했지만 500 사이클 증착한 LrGO500 전극의 충전/방전 시간은 오히려 감소하였다. 과도한 ALD 사이클 수의 증가로 인해 두꺼운 VO_x 층이 LrGO 표면에 쌓이게 되고 LrGO 내부와 전해액 간의 접촉 방해가 초래하게 된다. 게다가 LrGO의 기공이 VO_x로 인해 막히게 되어 이온의 흡착/탈착에 어려움을 겪게 되어 전기화학적 성능이 감소하게 된다. LrGO300 전극은 이와 같은 부정적인 영향을 덜 받았기 때문에 가장 우수한 성능을 나타냈다.

이러한 현상은 CV 곡선에서도 나타난다. 마찬가지로 0~1.0 V 범위 내에서 측정하여 Fig. 4(b)에 나타냈다. LrGO는 직사각형 형태의 EDLC 거동을 나타내지만, VO_x가 증착된 전극은 산화/환원 반응으로 인해 생긴 두 개의 폭을 가진 준직사각형 형태로 나타난다. 이 폭은 0.4 및 0.6 V에서 나타났으며, 이로 인해 성능이 증가하게 되었다. 하지만, GCD 그래프에서도 확인했듯이, LrGO500 전극의 성능은 위에서 언급한 이유로 인해 감소하게 된다.

Fig. 4(c)는 100 kHz~100 mHz 범위에서 전극의 Nyquist 선도를 측정한 그래프이다. 일반적으로 EIS 그래프는 고주파수에서 고-중주파수 영역으로 넘어갈 때 반원을 그리다가 저주파수 영역에서는 세로로 뻗은 직선을 그리며 기록된다. 이 때, 고주파수 영역에서 x축과 접하는 지점은 등가 직렬 저항(R_Ω)이며, 고-중주파수 영역에서 반원의 직경은 전극/전해액 계면의 전하 이동 저항(R_{ct})이다. 특히, R_{ct}는 VO_x와 전해액 이온과의 산화/환원 반응으로 인한 전기화학적 성능에 직접적인 영향을 미치기 때문에 주의 깊게 살펴봐야 한다. LrGO, LrGO100, LrGO300 및 LrGO500의 R_{ct} 값을 측정한 결과, 각각 16.23, 19.1, 15.41 그리고 24.25 Ω으로 나타났다. LrGO300의 R_{ct} 값이 가장 낮았으며, LrGO500이 가장 높았다. LrGO500의 높은 R_{ct} 값은 두꺼운 VO_x층이 전자의 이동을 방해하는 과정에서 기인한 것이다. 저주파수 영역의 세로로 뻗은 직선은 물질 이동 과정에서의 저항을 나타내는 Warburg 임피던스(Z_W)이다. 이론적인 커패시터는 y축에 대해 평행한 직선을 나타내지만, 의사커패시터 전극의 활성 물질과 전해질 이온 간에 패러데이 반응을 하는 경우, 저주파수 영역의 직선은 x축에 대하여 45°에 가까운 각도로 기울어진 모습을

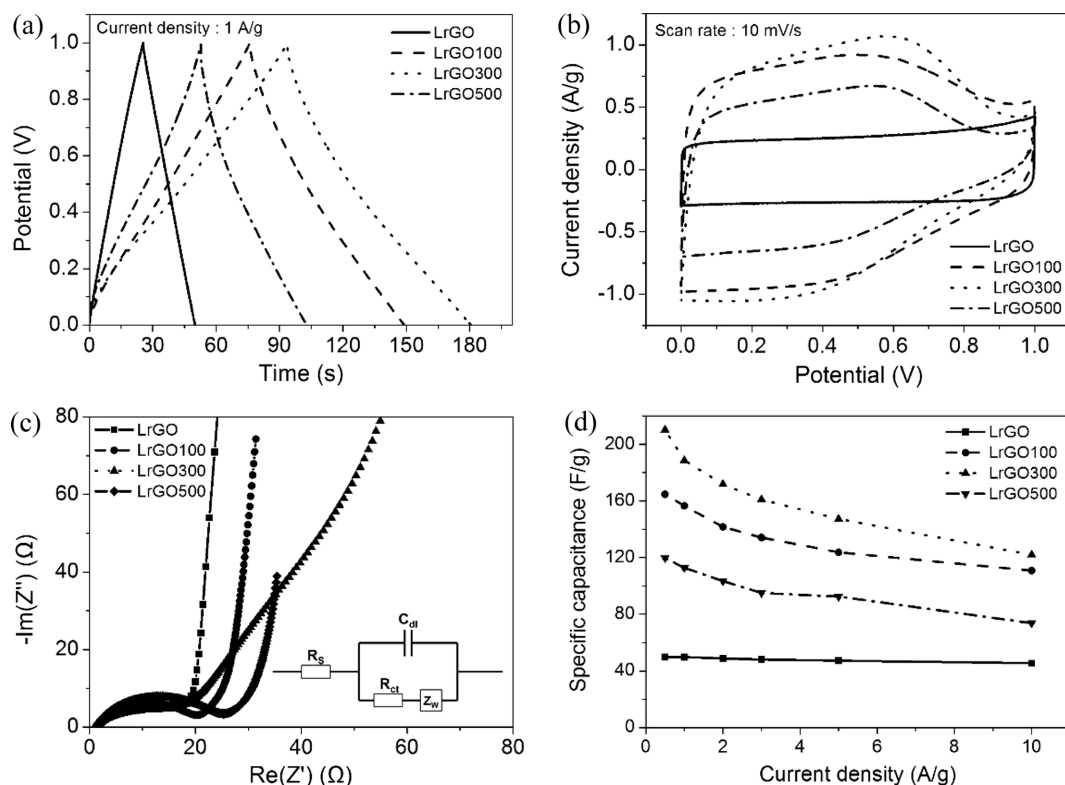


Fig. 4. (a) GCD, (b) CV, (c) Nyquist plots (inset is Randles circuit) and (d) specific capacitance curves of LrGO, LrGO100, LrGO300 and LrGO500.

나타낸다[39-41]. 이 과정에서 패러데이 저항인 R_{ct} 와 Z_w 가 나타나며, Fig. 4(c)에 삽입된 등가 전기 회로 모델 중 하나인 Randles 회로로 표현할 수 있다. 저주파수 영역의 직선과 관련된 식은 다음과 같다[42].

$$Z_{lm} = Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad (4)$$

Z_{lm} 은 EIS 그래프의 y축, Z_{Re} 는 EIS 그래프의 x축, σ 는 Warburg 계수, 그리고 C_d 는 이중층의 미분 정전용량이다. 이 식을 통해 저주파수 영역의 직선은 기울기가 1인 직선임을 알 수 있으며, LrGO300의 직선이 45°에 가까운 각도로 기울어진 상태를 나타내고 있기 때문에 가장 뚜렷한 의사커패시터 거동을 보여준다고 해석할 수 있다.

Fig. 4(d)는 0.5, 1, 2, 3, 5 그리고 10 A/g의 전류밀도에서 측정된 각 전극의 비정전용량을 나타낸 그래프이다. LrGO는 모든 전류밀도에서 약 50 F/g으로 일정한 비정전용량을 기록했으며, 1 A/g의 전류밀도에서 LrGO300이 189 F/g으로 가장 높은 비정전용량을 기록했다.

비정전용량이 가장 높은 LrGO300에 대한 사이클 안정성을 평가하기 위해 10000 사이클에 걸쳐 200 mV/s의 주사속도에서 충/방전을

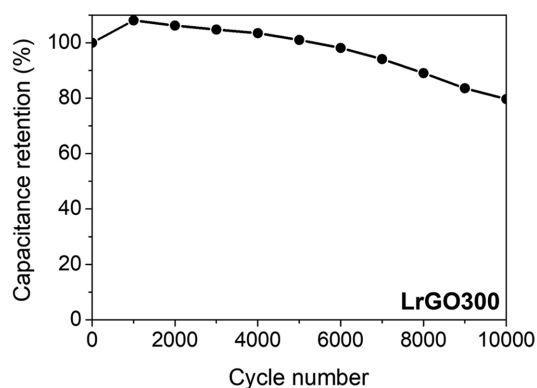


Fig. 5. Cyclic stability of LrGO300 at scan rate of 200 mV/s.

반복 시행했다(Fig. 5). LrGO300은 10000 사이클 충/방전 이후 초기 대비 79.7%의 성능을 유지하면서 뛰어난 안정성을 나타냈다.

마지막으로, 본 연구와 같은 혹은 유사한 방법을 이용하여 의사커패시터용 활성 물질을 증착한 이전 연구에 대한 비정전용량의 비교를 Table 2에 요약했다. Sun *et al.* 그리고 Zang *et al.*은 ALD를

Table 2. Comparisons of various active materials deposited by different deposition methods for pseudocapacitors

Deposition method	Electrode material	Active material	Specific capacitance (F/g)	Electrolyte	Cell voltage (V)	Ref.
ALD	LrGO	VO _x	189 at 1 A/g	1 M Na ₂ SO ₄	1	This work
ALD	Carbon nanotubes	TiO ₂	135 at 1 A/g	1 M KOH	1.5 vs. Ag/AgCl	[43]
ALD	Carbon nanotubes	TiS ₂	195	21 m LiTFSI	3 vs. Ag/AgCl	[44]
Ultrasonic spray pyrolysis	Chemically reduced graphene	ZnO	61.7 at 50 mV/s	1 M KCl	1 vs. SCE	[45]
Sonochemical synthesis	Multiwalled carbon nanotubes	SnO ₂	133.33 at 0.5 mA/cm ²	1 M Na ₂ SO ₄	1 vs. Ag/AgCl	[46]
Electroless deposition	Carbon nanofoam	FeO _x	84 at 5 mV/s	2.5 M Li ₂ SO ₄	1 vs. Ag/AgCl	[47]

이용하여 의사커패시터용 활성 물질인 TiO_2 그리고 TiS_2 를 각각 탄소 나노 튜브에 증착했다[43,44]. 본 연구와는 달리 1 V 이상의 높은 전압 범위에서 적용할 수 있었지만 그에 비해 충분히 높은 비정전 용량을 나타내지 않았다. Lu *et al.*은 화학적 환원법을 통해 얻은 그 래핀에 ZnO를 초음파 분무 열분해법을 이용하여 증착했다[45]. 하지만 화학적 환원법은 CO_2 레이저 환원법에 비해 시간이 오래 걸 리고 과정이 복잡하다. 또한, ZnO에 의한 의사커패시터 성능은 VO_x 에 비해 낮았다. Vinoth *et al.*은 초음파 합성법을 이용하여 SnO_2 가 증착된 다중벽 탄소 나노 튜브 나노입자를 얻어 전극을 제 작했으며[46], Sassini *et al.*은 무전해 도금을 이용하여 FeO_x 를 탄소 나노폼에 증착하여 의사커패시터용 전극을 제작했다[47]. 비정전용 량은 본 연구의 VO_x 가 상대적으로 높은 값을 나타냈을 뿐만 아니 라, 후자의 경우 상대적으로 높은 농도의 전해질을 사용했음에도 불구하고 충분한 비정전용량을 나타내지 않았다. 이전 연구와 비교 했을 때, VO_x 는 상대적으로 높은 비정전용량을 갖는 활성 물질이 라는 것을 알 수 있었다. 매장량이 풍부하고 저렴하며 전기화학적 성능이 뛰어난 바나듐은 미래 에너지 소재 산업에 유망한 의사커패 시터 활성 물질 후보로서 앞으로 활발한 연구가 진행될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO_2 레이저 환원법을 이용하여 고다공성을 지닌 다층구조의 LrGO를 성공적으로 만들 수 있었다. 또한, LrGO의 전 기화학적 성능을 개선하고자 LrGO 표면과 계면에 VO_x 를 ALD 공 정을 통해 균일하게 증착시켰다. 그 결과, 전해액 이온이 VO_x 와 산 화/환원 반응을 일으키면서 전기화학적 성능이 증가했다는 사실을 GCD, CV, EIS 및 비정전용량 측정을 통해 확인하였다. 본 연구에서 제안한 CO_2 레이저 환원법은 빠르고 쉽게 GO를 환원할 뿐만 아니 라, 기공 구조를 형성하여 ALD를 통해 매우 균일한 VO_x 의 증착이 가능하게 함으로써 슈퍼커패시터 전극 제작 공정에 시너지 효과를 가져올 수 있었다. 이 연구가 슈퍼커패시터 뿐만 아니라 배터리와 같은 에너지 분야에서 전극 제작에 도움이 될 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국기계연구원 주요사업(NK224D)의 재정적 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Nomenclature

A	: surface area of electrode [m^2]
C	: capacitance of supercapacitor [F]
C_d	: differential capacitance of the double layer [F], [F/cm^2]
d	: distance between two electrodes [m]
E	: energy density [Wh/kg]
R_{ct}	: charge-transfer resistance [Ω]
R_Ω	: equivalent series resistance [Ω]
V	: potential [V]
Z_{Im}	: y-axis of Nyquist plot [Ω]
Z_{Re}	: x-axis of Nyquist plot [Ω]
Z_W	: Warburg impedance [Ω]

ϵ	: permittivity [F/m]
σ	: Warburg coefficient [$\Omega/\text{s}^{1/2}$]

Reference

1. Lukatskaya, M. R., Dunn, B. and Gogotsi, Y., "Multidimensional Materials and Device Architectures for Future Hybrid Energy Storage," *Nat. Commun.*, **7**, 12647(2016).
2. Núñez, C. G., Manjakkal, L. and Dahiya, R., "Energy Autonomous Electronic Skin," *Npj Flexible Electron.*, **3**, 1(2019).
3. Miller, J. R. and Simon, P., "Electrochemical Capacitors for Energy Management," *Science*, **321**(5889), 651-652(2008).
4. Simon, P. and Gogotsi, Y., "Materials for Electrochemical Capacitors," *Nat. Mater.*, **7**, 845-854(2008).
5. Kötz, R. and Carlen, M., "Principles and Applications of Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **45**(15-16), 2483-2498 (2000).
6. Yang, P. and Mai, W., "Flexible Solid-State Electrochemical Supercapacitors," *Nano Energy*, **8**, 274-290(2014).
7. Ko, J. M. and Kim, K. M., "Supercapacitive Properties of RuO_2 and Ru-Co Mixed Oxide Deposited on Single-Walled Carbon Nanotube," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(1), 11-16(2009).
8. Tagsin, P., Klangtakai, P., Harnchana, V., Amornkitbamrung, V., Pimanpang, S. and Kumnorkaew, P., "Enhanced Specific Capacitance of an Electrophoretic Deposited MnO_2 -Carbon Nanotube Supercapacitor," *J. Korean Phys. Soc.*, **71**(12), 997-1005(2017).
9. Wang, N., Zhang, Y., Hu, T., Zhao, Y. and Meng, C., "Facile Hydrothermal Synthesis of Ultrahigh-Aspect-Ratio V_2O_5 Nanowires for High-Performance Supercapacitors," *Curr. Appl. Phys.*, **15**(4), 493-498(2015).
10. Perera, S. D., Patel, B., Nijem, N., Roodenko, K., Seitz, O., Ferraris, J. P., Chabal, Y. J. and Balkus, K. J., "Vanadium Oxide Nanowire-Carbon Nanotube Binder-Free Flexible Electrodes for Supercapacitors," *Adv. Energy Mater.*, **1**(5), 936-945(2011).
11. Zhang, Y.-M., Bao, S.-X., Liu, T., Chen, T.-J. and Huang, J., "The Technology of Extracting Vanadium from Stone Coal in China: History, Current Status and Future Prospects," *Hydrometallurgy*, **109**(1-2), 116-124(2011).
12. Li, M., Sun, G., Yin, P., Ruan, C. and Ai, K., "Controlling the Formation of Rodlike V_2O_5 Nanocrystals on Reduced Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**(21), 11462-11470(2013).
13. Boukhalfa, S., Evanoff, K. and Yushin, G., "Atomic Layer Deposition of Vanadium Oxide on Carbon Nanotubes for High-Power Supercapacitor Electrodes," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6872-6879 (2012).
14. Lee, H. S., Park, J. W., Lee, Y. M., Ryou, M. H., Kim, K. M. and Ko, J. M., "Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitors Adopting Hydrophilic Silica and Hydrogel Electrolytes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(3), 293-298(2016).
15. El-Kady, M. F., Ihns, M., Li, M., Hwang, J. Y., Mousavi, M. F., Chaney, L., Lech, A. T. and Kaner, R. B., "Engineering Three-Dimensional Hybrid Supercapacitors and Microsupercapacitors for High-Performance Integrated Energy Storage," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **112**(14), 4233-4238(2015).
16. Augustyn, V., Simon, P. and Dunn, B., "Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage," *Energy*

- Environ. Sci.*, **7**, 1597-1614(2014).
17. Huang, X. W., Xie, Z. W., He, X. Q., Sun, H. Z., Tong, C. and Xie, D. M., "Electric Double Layer Capacitors Using Activated Carbon Prepared from Pyrolytic Treatment of Sugar as Their Electrodes," *Synth. Met.*, **135-136**, 235-236(2003).
 18. Tung, V. C., Allen, M. J., Ynag, Y. and Kaner, R. B., "High-Throughput Solution Processing of Large-Scale Graphene," *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 25-29(2009).
 19. Becerill, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z. and Chen, Y., "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors," *ACS Nano*, **2**(3), 463-470(2008).
 20. Wang, X., Zhi, L. and Müllen, K., "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano Lett.*, **8**(1), 323-327(2008).
 21. Matuyama, E., "Pyrolysis of Graphitic Acid," *J. Phys. Chem.*, **58**(3), 215-219(1954).
 22. Furst, A., Berlo, R. C. and Hooton, S., "Hydrazine as a Reducing Agent for Organic Compounds (Catalytic Hydrazine Reductions)," *Chem. Rev.*, **65**(1), 51-68(1965).
 23. Si, Y. and Samulski, E. T., "Synthesis of Water Soluble Graphene," *Nano Lett.*, **8**(6), 1679-1682(2008).
 24. Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H. and Yao, J., "Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets," *J. Phys. Chem. C*, **112**(22), 8192-8195(2008).
 25. Kang, K.-Y., Choi, M. G., Lee, Y.-G. and Kim, K. M., "Phase Change of Nanorod-Clustered MnO₂ by Hydrothermal Reaction Conditions and the Lithium-Ion Battery Cathode Properties of LiMn₂O₄ Prepared from the MnO₂," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(5), 541-547(2011).
 26. Kim, D.-H., Song, K.-C., Shim, K.-H. and Kim, J.-H., "Preparation of NiO Electrodes for Supercapacitor by the Sol-Gel Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(2), 238-242(2003).
 27. George, S. M., "Atomic Layer Deposition: An Overview," *Chem. Rev.*, **110**(1), 111-131(2010).
 28. Lee, S.-M., Park, Y.-J. and Kim, J.-H., "Laser Reduction of Zn-Infiltrated Multilayered Graphene Oxide as Electrode Materials for Supercapacitors," *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**(6), 3711-3717(2019).
 29. Bhattacharjya, D., Kim, C.-H., Kim, J.-H., You, I.-K., In, J. B. and Lee, S.-M., "Fast and Controllable Reduction of Graphene Oxide by Low-Cost CO₂ Laser for Supercapacitor Application," *Appl. Surf. Sci.*, **462**, 353-361(2018).
 30. Tran, T. X., Choi, H., Che, C. H., Sul, J. H., Kim, I. G., Lee, S.-M., Kim, J.-H. and In, J. B., "Laser-Induced Reduction of Graphene Oxide by Intensity-Modulated Line Beam for Supercapacitor Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(46), 39777-39784(2018).
 31. Johra, F. T., Lee, J.-W. and Jung, W.-G., "Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform," *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 2883-2887(2014).
 32. Wu, N., She, X., Yang, D., Wu, X., Su, F. and Chen, Y., "Synthesis of Network Reduced Graphene Oxide in Polystyrene Matrix by a Two-Step Reduction Method for Superior Conductivity of the Composite," *J. Mater. Chem.*, **22**(33), 17254-17261(2012).
 33. Lee, H. Y. and Goodenough, J. B., "Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous V₂O₅·nH₂O in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution," *J. Solid State Chem.*, **148**(1), 81-84(1999).
 34. Mattelaer, F., Geryl, K., Rampelberg, G., Dendooven, J. and Detavernier, C., "Amorphous and Crystalline Vanadium Oxides as High-Energy and High-Power Cathodes for Three-Dimensional Thin-Film Lithium Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 13121-13131(2017).
 35. Uchaker, E., Zheng, Y. Z., Li, S., Candelaria, S. L., Hu, S. and Cao, G. Z., "Better than Crystalline: Amorphous Vanadium Oxide for Sodium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **2**(43), 18208-18214(2014).
 36. Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J., "A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797-828(2012).
 37. Wang, W., Jiang, B., Hua, L., Lin, Z., Hou, J. and Jiao, S., "Single Crystalline VO₂ Nanosheets: A Cathode Material for Sodium-Ion Batteries with High Rate Cycling Performance," *J. Power Sources*, **250**, 181-187(2014).
 38. Zhu, K., Zhang, C., Guo, S., Yu, H., Liao, K., Chen, G., Wei, Y. and Zhou, H., "Sponge-Like Cathode Material Self-Assembled from Two-Dimensional V₂O₅ Nanosheets for Sodium-Ion Batteries," *ChemElectroChem*, **2**(11), 1660-1664(2015).
 39. Sun, W., Zheng, R. and Chen, X., "Symmetric Redox Supercapacitor Based on Micro-Fabrication with Three-Dimensional Polypyrrole Electrodes," *J. Power Sources*, **195**(20), 7120-7125(2010).
 40. Cui, L., Li, J. and Zhang, X.-G., "Preparation and Properties of Co₃O₄ Nanorods as Supercapacitor Material," *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 1871-1876(2009).
 41. Conway, B. E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York(1999).
 42. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York(2000).
 43. Sun, X., Xie, M., Travis, J. J., Wang, G., Sun, H., Lian, J. and George, S. M., "Pseudocapacitance of Amorphous TiO₂ Thin Films Anchored to Graphene and Carbon Nanotubes Using Atomic Layer Deposition," *J. Phys. Chem. C*, **117**, 22497-22508(2013).
 44. Zang, X., Shen, C., Kao, E., Warren, R., Zhang, R., Teh, K. S., Zhong, J., Wei, M., Li, B., Chu, Y., Sanghadasa, M., Schwartzberg, A. and Lin, L., "Titanium Disulfide Coated Carbon Nanotube Hybrid Electrodes Enable High Energy Density Symmetric Pseudocapacitors," *Adv. Mater.*, **30**, 1704754(2017).
 45. Lu, T., Zhang, Y., Li, H., Pan, L., Li, Y. and Sun, Z., "Electrochemical Behaviors of Graphene-ZnO and Graphene-SnO₂ Composite Films for Supercapacitors," *Electrochim. Acta*, **55**, 4170-4173(2010).
 46. Vinoth, V., Wu, J. J., Asiri, A. M., Lana-Villarreal, T., Bonete, P. and Anandan, S., "SnO₂-Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes and Vulcan Carbon through a Sonochemical Approach for Supercapacitor Applications," *Ultrason. Sonochem.*, **29**, 205-212(2016).
 47. Sassini, M. B., Mansour, A. N., Pettigrew, K. A., Rolison, D. R. and Long, J. W., "Electroless Deposition of Conformal Nanoscale Iron Oxide on Carbon Nanoarchitectures for Electrochemical Charge Storage," *ACS Nano*, **4**, 4505-4514(2010).