

# 산화그래핀 및 금속 이온 결합체를 이용한 슈퍼커패시터 특성 연구

## Graphene Oxide based Metal ion Hybrid Supercapacitor

정영모\*, 전성찬†

Youngmo Jung and Seong Chan Jun

(2013년 3월14일 접수; 2013년 3월19일 심사완료; 2013년3월22일 게재 확정)

### Abstract

In this paper we are presenting a architecture of Co ion decorated graphene oxide as an electrode for supercapacitor application. Graphene oxide, which is exfoliated by oxidant from graphite, is the material for solving the problem of mass production and coating on the surface of working electrode. The  $\text{Co}^{2+}$  ions are coated by using layer by layer(LBL) method on graphene oxide foam. The metal ion decorated graphene oxide shows enhanced capacitance performance when tested as supercapacitor electrode, showing the specific capacitance of  $827\text{Fg}^{-1}$ .

**Key Words:** Graphene oxide,  $\text{Co}^{2+}$  ion, Supercapacitor.

### 기호설명

A : Area of working electrode ( $\text{cm}^2$ )  
 w : Weight change of working electrode (g)  
 W : Weight change per reaction area  
 R : Scan rate  
 C : Capacitance  
 Cs : Specific Capacitance

### 1. 서론

충전식 배터리는 고에너지 밀도 제품으로서, 그리고 커패시터(Capacitor)를 기반으로 한 다른 제품은 고전력 밀도 제품으로서 오랜 시간 사용되어 왔다. 하지만 충전식 배터리보다 에너지 밀도가 높은 슈퍼커패시터(Supercapacitor)와 관련 제품이 등장하면서 새로운 수요가 창출되고 있고, 그 중에는 납 배터리와 융합시켜 우수한 전력 밀도를 보유하고 있는

제품도 있다. 다른 축전지와는 달리, 슈퍼커패시터는 수천 배 이상 되는 매우 높은 파워 밀도를 가지고 있으며 몇 초 이내에 충전할 수 있다. 특히 전력 이용에 있어서 이런 특성의 결합이 에너지 밀도와 전력 밀도를 다양하게 조합할 수 있는 실마리가 되고 있다. 이에 따라 슈퍼 커패시터와 관련된 다양한 연구 및 개발이 진행되고 있다[1-3].

슈퍼커패시터는 높은 출력 밀도와 긴 수명을 가지고 있기 때문에 많은 관심을 끌고 있다. 배터리와 기존 커패시터가 결합된 슈퍼 커패시터는 휴대용 전자장치, 백업 전원 및 다양한 마이크로장치에 유용하게 적용할 수 있는 가능성을 지니고 있다. 또한 슈퍼 커패시터는 급속한 충/방전 특성 및 고출력이 요구되는 분야에서 차세대 에너지 저장 디바이스로서 그 가능성이 크다.

그러나 상업적으로 사용 가능한 슈퍼 커패시터의 에너지 밀도는 상당히 낮다( $\sim 10\text{Wh/kg}$ ). 따라서 실제 적용에 필요한 에너지 요구조건을 충족할 수 있도록 전력 전달을 희생하지 않으면서 더 높은 작동 전압 및 에너지를 지닌 새로운 슈퍼커패시터의 개발이 어느 때보다 필요하다.

이러한 요구 조건을 충족시키기 위하여 셀 시스템(cell system)에 최대 작동 전압을 제공하는 방향, 혹

† School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.

E-mail : scj@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-5817

\* School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.

은 비축전용량(specific capacitance)을 향상시킬 수 있는 방향으로 최근 많은 연구들이 진행되고 있다. 이를 위하여 새롭게 주목받고 있는 소재들 중 하나가 탄소 기반 재료이다.

탄소 기반 소재들 중에서도 최근 주목받고 있는 소재들 중 하나는 그래핀이 대표적이다. 그래핀이란 탄소 원자들이 육각형의 2차원 평면 구조로 배열되어 있는 물질을 의미한다. 그래핀이 가지는 대표적인 특징은 매우 높은 전자 이동도를 가진다는 것이다. 그래핀은 그 독특한 2차원의 전기적 구조로 인해 일반적인 3차원 물질에서는 찾아볼 수 없는 원뿔 형태의 에너지 대역을 가지고 있으며, 그래핀 내부에서는 전자가 보다 가벼운 질량을 갖는 것처럼 행동하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 곧 상기 언급한 높은 전하 이동도를 지니는 이유이다. 이론적으로 그래핀의 격자구조 내에서는 전자가 질량이 0 인 것과 같은 거동을 보인다[4-6].

현재 양질의 그래핀을 얻기 위한 방법이 다각도로 연구되고 있으며, 그 중에서도 대표적인 방법은 물리적 박리법, 화학증기증착법, 화학적 박리법이 있다. 물리적 박리법은 자연 상태의 흑연(그래파이트)에서 탄소원자층을 물리적으로 박리하여 그래핀을 얻는 방법으로, 가장 본래의 그래핀 특성에 가까운 샘플을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 소자 제작에 있어 물리적 박리법은 수율이 낮고, 그래핀의 위치를 조절할 수 없으며, 그래핀의 층수 및 형태를 제어할 수 없다는 단점이 있다. 이에 따라 화학증기증착법을 이용하여 그래핀을 성장시키는 방법이 개발되었다. 화학증기증착법은 구리 혹은 니켈 표면에 가스 상태의 촉매를 이용하여 그래핀을 인위적으로 성장시키는 것으로, 대면적으로 그래핀을 얻을 수 있는 장점이 있으나 소자 구성을 위해 그래핀 층을 전사해야 한다는 단점이 있다. 전사 과정 중에 폴리머 물질에 오염이 되거나 주름이 생기는 문제는 완벽히 해결되지 않는다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 개발된 기술이 산화 그래핀 제조 기술이다.

산화 그래핀은 흑연으로부터 그래핀을 화학적 방법으로 박리하여 얻는 것으로 그 과정 중에 생기는 산소와 그래핀의 결합에 의해 산화 그래핀이 생성된다[7]. 산화 그래핀은 산화된 형태에 따라 여러 가지 작용기를 지니며, 필요에 따라 열처리 혹은 화학 처리에 의하여 어느 정도 작용기를 환원시켜 제거하는 것이 가능하다[8-9]. 산화

그래핀의 합성은 수정된 Hummer's method를 통하여 이루어지며, 이는 흑연 조각을 산화제를 통하여 조각으로 분리하는 방법이다. 이 방법은 대량생산이 용이하고 액체에 분산된 형태의 시료 제작이 가능하여 그래핀 외의 다른 물질과의 합성이 용이해짐과 동시에 소자 제작에 있어 다양한 장점을 갖게 된다. 따라서 본 연구에서는 산화그래핀을 이용하여 슈퍼커패시터 전극을 제작하고 이를 통하여 산화그래핀의 커패시턴스 특성을 분석하는 연구를 수행한다.

## 2. 실험의 설계 및 수행

### 2.1 이론적 배경

커패시턴스를 실험적으로 분석하기 위해서는 작동 전극의 면적(A), 반응 전후의 작동 전극의 무게 변화(w)를 측정하여 아래와 같이 단위 면적당 전극의 무게 변화(W)를 계산한다.

$$W = w/A \quad \dots (1)$$

다음으로 CV 그래프에서 한 주기를 그릴 때 곡선이 그리는 면적을 다음과 같이 적분하여 계산한다.

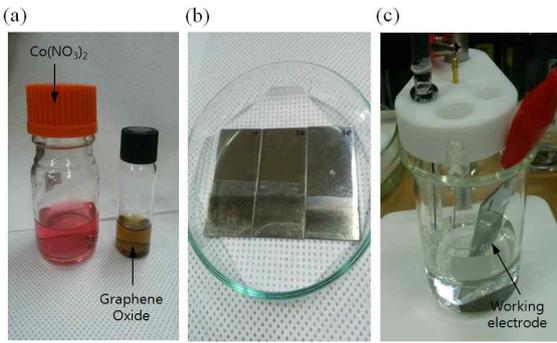
$$C = \int_{V_0}^{V_L} I/RdV \quad \dots (2)$$

이 때,  $V_0$  는 시작전압,  $V_L$  은 한계 전압, R 은 scan rate를 의미한다. 상기 (1) 및 (2) 식을 이용하여 비축전용량(Specific Capacitance,  $C_s$ )을 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$C_s = C/W \quad \dots (3)$$

### 2.2 산화그래핀 및 금속이온 수용액 제작

본 연구진에서는  $Co^{2+}$  금속 이온 및 산화 그래핀 수용액을 이용하여 작동 전극(working electrode)를 제작하였다 (Fig.1 (a)). 전극 지지체로는 2x5 cm 규격의 스테인레스 스틸 판을 이용하였다. 지지체 표면에  $Co^{2+}$  이온을 코팅하기 위하여 0.1M 농도의  $Co(NO_3)_2$  수용액을 제조하였고, Co 이온이 쉽게 지지체 표면에 흡착되도록 유도



**Fig.1** Graphene oxide based working electrode device fabrication. (a)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  solution (left) and graphene oxide solution(right). (b) Fabricated working electrode using LBL method. (c) 3-electrode measurement system.

하기 위해 0.01M 농도의 NaOH 수용액을 제조하였다. 산화 그래핀은 수정된 Hummer's method를 통하여 합성되었다. 이는 두 번의 산화 과정과 투과, 원심 분리를 거쳐 산화 그래핀을 생성한다. 합성된 산화 그래핀은 물에 0.3mg/ml의 농도로 분산되었다.

**2.3 작동 전극(working electrode) 제작**

작동 전극은 상기 기술한 콜로이드성 수용액을 이용하여 제작되었으며, 산화그래핀의 특성 파악 및 비교를 위하여 두 개의 그룹으로 나누어 제작되었다(Fig.1 (b)). 첫 번째 그룹은 오로지  $\text{CO}^{2+}$  이온만을 지지체에 코팅하여 만들어진 전극이다. 전극의 제작은 일정한 주기(cycle)를 바탕으로 이루어졌으며, 전극 지지체는 한 주기당  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  수용액 30초, DI water 20초, NaOH 수용액 10초의 시간 동안 노출된다. 상기 과정을 통하여 각각 10, 20, 30 주기의 노출 과정을 거친 작동 전극을 제작하였다.

두 번째 그룹은 산화그래핀 및  $\text{Co}^{2+}$  이온을 이용하여 전극 지지체에 코팅하여 제작하였다. 전극 지지체는 한 주기당  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  수용액 30초, DI water 20초, NaOH 수용액 10초, 산화그래핀 수용액 30초의 시간 동안 노출된다. 상기 과정을 통하여 각각 10, 20, 30 주기의 노출 과정을 거친 작동 전극을 제작하였다. 이와 같은 과정을 통하여 제작된 전극을 이용하여 CV(cyclic voltametry) 및 충전/방전(charge/discharge) 특성을 측정하고, 마지막으로 임피던스 특성을 나이키스트 플롯을 통하여 분석함으로써 작동전극의 비축전용량을 정량적으로 분석한다.

**2.3 실험 조건 및 수행 방법**

제작된 작동 전극의 특성은 Fig 1. (c)와 같이 3 전극 시스템을 이용하여 측정한다. 3전극 시스템은 기준전극, 작동전극, 카운터전극을 이용하여 CV 특성, 충전/방전 특성 및 임피던스 특성을 측정하는 방법이다, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극이 사용되었으며, 카운터전극으로는 텅스텐 와이어 전극이 사용되었다. CV 측정시 전압 범위는 0~600mV 영역으로 설정하였으며, 충전 및 방전 특성 측정시 전류 범위는 0~460mA 영역으로 설정하였다. 모든 측정에서 스캔 속도(Scan rate, R)는 0.05A/s 로 동일한 값을 지닌다.

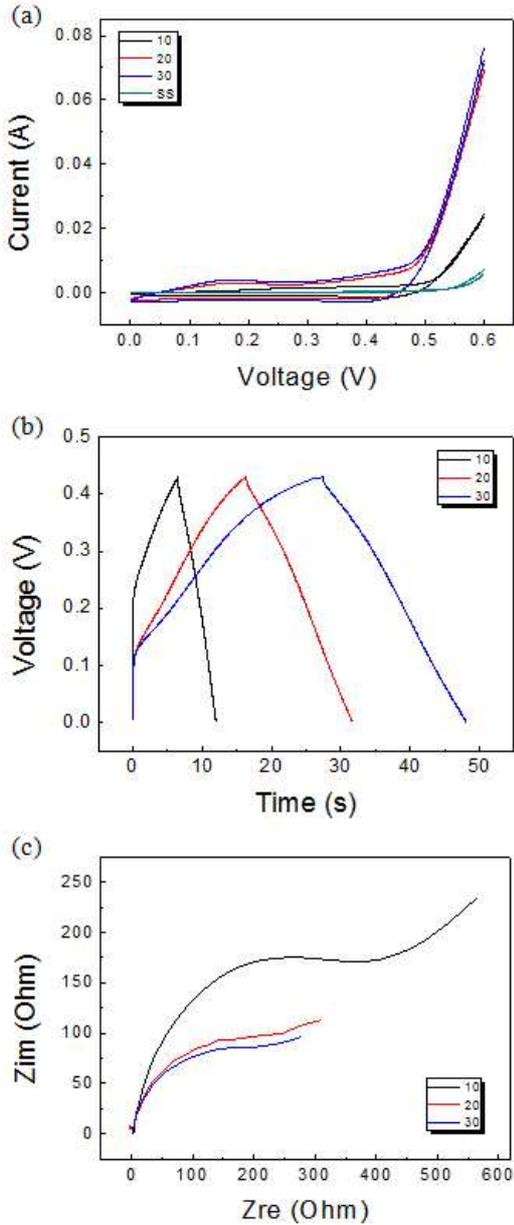
**3. 결과 및 분석**

**3.1  $\text{Co}^{2+}$  작동 전극의 거동 분석**

본 연구에서는 산화 그래핀의 슈퍼커패시터 적용 여부를 판단하기 위한 대조군으로서 전극 지지체에  $\text{Co}^{2+}$  이온을 코팅한 전극을 제작하였다. 상기 언급한 대로, 작동 전극의 제작은 각각 10, 20, 30 주기를 바탕으로 이루어졌으며, 작동 전극의 특성은 Fig.2 에서 확인할 수 있다.

Fig.2 (a)에서 Co 이온이 코팅된 전극의 CV 특성을 확인할 수 있다. 2.1 장에서 언급한 바와 같이 그래프의 면적은 커패시턴스에 비례하며, 따라서 넓은 면적을 가지는 곡선을 나타내는 전극은 커패시턴스 특성이 우수하다고 할 수 있다. 그래프에서 확인할 수 있는 바와 같이, 순수한 전극 지지체(ss) 에 비하여 Co 이온이 코팅된 전극의 그래프의 적분 면적이 점점 넓어짐을 확인할 수 있으며, 이는 노출 주기에 비례한다. 즉, 더 많은 노출 주기를 가지는 작동 전극의 커패시턴스가 더 우수함을 확인할 수 있다. 2.1 장에서 언급된 수식(식 (2))을 이용하여 커패시턴스를 계산하면 10, 20, 30 주기의 경우 각각 0.064F, 0.048F, 0.019F의 값을 가짐을 확인할 수 있다.

작동 전극의 충전 및 방전 특성은 Fig.2 (b)에서 확인 가능하다. 커패시턴스는 완충 시점에서 완방전 시점까지의 시간 변화량에 반비례하고, 전압 변화량에 비례한다. 본 연구에서는 동일한 충전 및 방전 전압을 가지고 있으므로, 완충 시점에서 완방전 시점까지의 시간 변화량이 클수록 높은 커패시턴스를 가짐을 알 수 있다. 그래프에



**Fig.2** (a) CV characteristic (b) Charge / discharge characteristic (c) Impedance characteristic of  $\text{Co}^{2+}$  working electrode.

서 확인할 수 있듯, 시간 변화량은 노출 주기에 비례하여 증가하는 현상을 보이며, 이는 더 많은 노출 주기를 지니는 작동 전극의 커패시턴스가 더 우수함을 나타낸다.

Fig.2 (c)에서는 작동 전극의 임피던스 특성을 확인할 수 있다. 이 그래프를 통하여 전해질과 작동 전극 사이의 전압을 유추할 수 있는데, 이는 나이퀴스트 선도의 처음 반원 곡선의 반지름에 비례한다. 즉, 반원 곡선이 크면 전해질과 작동 전극 사이의 저항값이 큰 특성을 지니며, 이 경우 커패시턴스 특성을 저하시키는 요인이 된

다. 그래프에서 노출 주기가 길어질수록 전해질과 전극 사이의 저항이 작아지는 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 노출 주기가 긴 작동 전극의 커패시턴스 특성이 우수함을 확인할 수 있다. 각각의 전극에 대하여 10, 20, 30 주기의 경우 600 Ω, 420Ω, 350Ω의 저항값을 가짐을 확인할 수 있다.

이러한 결과를 바탕으로 하여 비축전용량( $C_s$ )을 계산할 수 있다. 각각의 주기해 대하여 단위 면적당 질량변화량(W) 값인  $1.23\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $0.77\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $0.23\mu\text{g}/\text{cm}^2$  을 식 (3)에 대입하여 계산하면, 각각의 비축전용량값은  $52.0\text{Fg}^{-1}$ ,  $59.7\text{Fg}^{-1}$ ,  $82.6\text{Fg}^{-1}$ 로 나타난다.

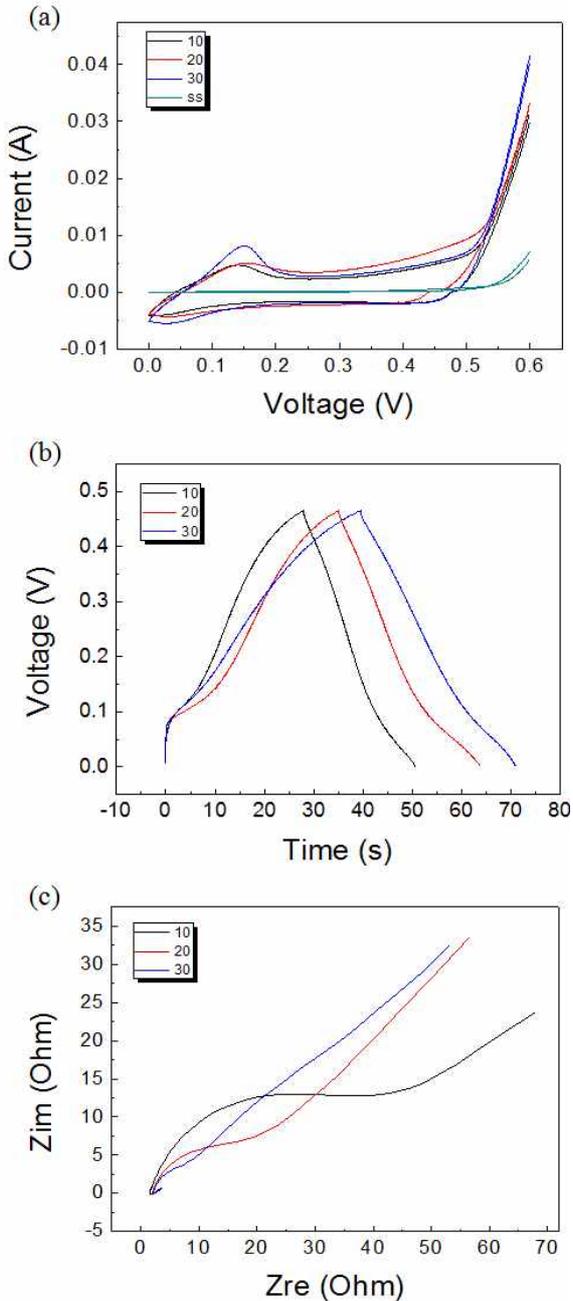
### 3.2 산화그래핀 작동 전극의 거동 분석

$\text{Co}^{2+}$  이온을 코팅한 작동 전극과 비교하여, 산화그래핀을 이용한 작동 전극의 특성은 Fig 3.을 통해 확인할 수 있다. CV 그래프(Fig 3. (a))에 나타나듯 산화그래핀의 노출 주기 값이 커질수록 그래프의 면적을 확인할 수 있으며, 이를 바탕으로 커패시턴스 값을 적분하여 계산하면 10, 20, 30주기에서 0.18F, 0.22F, 0.24F의 값을 가짐을 확인할 수 있다. 이 값은  $\text{Co}^{2+}$  이온이 코팅된 전극의 커패시턴스 값과 비교하였을 때 우수한 커패시턴스를 지닌다 (~10배). 또한 Fig 3. (b)의 그래프에서 산화그래핀에 대한 노출 주기가 증가할수록 그래프의 완충 시점에서 완방전 시점까지의 시간 변화량 값이 증가함을 확인할 수 있으며,  $\text{Co}^{2+}$  작동 전극의 거동과 비교하여 시간 변화량 값이 월등히 증가함을 확인할 수 있다(~15초).

Fig.3 (c)의 그래프에서 각각의 전극에 대하여 10, 20, 30 주기의 경우 60Ω, 30Ω, 15Ω의 저항값을 가짐을 확인할 수 있다. 이는  $\text{Co}^{2+}$  작동 전극의 거동과 비교하여 볼 때 전해질과 작동 전극 사이에서 충전 및 방전 현상이 원활하게 이루어짐을 의미한다.

**Table 1**  $\text{Co}^{2+}$  / Graphene Oxide electrode characteristics

Cycle	$\text{Co}^{2+}$ electrode			GO electrode		
	10	20	30	10	20	30
C(F)	0.064	0.048	0.019	0.18	0.22	0.24
W( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1.23	0.77	0.23	0.31	0.30	0.29
$C_s(\text{Fg}^{-1})$	52.0	59.7	82.6	580.6	733.3	827.6



**Fig.3** (a) CV characteristic (b) Charge / discharge characteristic (c) Impedance characteristic of Graphene oxide working electrode.

이러한 결과를 바탕으로 하여 산화그래핀 전극의 비축전용량( $C_s$ )을 계산할 수 있다. 각각의 주기에 대하여 단위면적당 질량변화량(W) 값인  $0.31\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $0.20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $0.29\mu\text{g}/\text{cm}^2$  을 식 (3)에 대입하여 계산하면, 각각의 비축전용량값은  $580.6\text{Fg}^{-1}$ ,  $733.3\text{Fg}^{-1}$ ,  $827.6\text{Fg}^{-1}$  로 나타난다. 이는  $\text{Co}^{2+}$  작동 전극의 거동과 비교할 때 월등히 우수한 값을 확인할 수 있다. 산화그래핀 전극과  $\text{Co}^{2+}$  전극의 거동의 차이는 Table 1.에서 확인할 수 있다.

#### 4. 결론

화학적 박리법으로 형성된 산화 그래핀은 다른 방식으로 만들어진 그래핀과 비교할 때 수용액 내에서 콜로이드 형태로 존재할 수 있다는 장점이 있으며, 이에 따라 슈퍼커패시터의 작동 전극 제작에 응용할 수 있는 가능성이 높다. 산화그래핀을 기반으로 하여 제작된 작동 전극의 경우, 비축전용량값이 노출 주기에 따라  $580 \sim 827\text{Fg}^{-1}$  사이의 값을 나타내며, 이는 순수히  $\text{Co}^{2+}$  이온만을 이용하여 제작된 작동 전극의 비축전용량값 ( $52.0 \sim 82.6\text{Fg}^{-1}$ ) 과 비교하여 월등히 우수한 값이다. 이는 산화 그래핀의 슈퍼 커패시터로서의 응용 가능성이 매우 높음을 시사한다.

#### 후기

이 논문은 2013년도 정부 (교육과학기술부) 및 민간기업체 (삼성전자(주))의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (No.2012-8-0622)

#### 참고문헌

- [1] Bong Gill Choi,, MinHo Yang, Won Hi Hong, Jang Wook Choi, and Yun Suk Huh, 2012, "3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities" ACS Nano, Vol.6, No.5, pp. 4020-4028
- [2] Girish S. Gund, Deepak P. Dubal, Bebi H. Patil, Sujata S. Shinde, Chandrakant D. Lokhande, 2012, "Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/Mn3O4 composite for high performance supercapacitors.", Electrochimica Acta, Vol. 92, pp. 205-215
- [3] Sheng Chen, Junwu Zhu, Xiaodong Wu, Qiaofeng Han, and Xin Wang, 2010, "Graphene Oxide/MnO2 Nanocomposites for Supercapacitors.", ACS Nano, Vol.4, No.5, pp. 2822-2830
- [4]K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, et al, 2005, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", Nature, Vol 438, pp. 197-200
- [5] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G.

- Fudenberg, et al, 2008, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene", Solid State Communication, Vol 146, pp. 351-355
- [6] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, et al, 2007, "The structure of suspended graphene sheets", Nature, Vol 446, pp. 60-63
- [7] William S. Hummers Jr, Richard E. Offeman, 1958, "Preparation of Graphitic Oxide", J. Am. Chem. Soc., Vol 80 (6), pp. 1339-1339
- [8] Hector A. Becerril, Jie Mao, Zunfeng Liu, Randall M. Stoltenberg, Zhenan Bao, Yongsheng Chen, 2008, "Evaluation of solution processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", ACSNANO, Vol 2, No.3 , pp. 463-470
- [9] Cristina Gomez-Navarro, R. Thomas Weitz, Alexander M. Bittner, Matteo Scolari, Alf Mews, et al, 2007, "Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets", NANO LETTERS, Vol .72, No.11 , pp. 3499-3503
- [10] P. Sivaraman, V.R. Hande, V.S. Mishra, Ch. Srinivasa Rao, A.B. Samui, 2003, "P. Sivaraman, V.R. Hande, V.S. Mishra, Ch. Srinivasa Rao, A.B. Samui" Power source, Vol. 124, pp. 351-354
- [11] J.R. Miller, P. Simon, 2008, "Materials for electrochemical capacitors", NATURE, Vol.7, pp. 845-854