

액중 전기선 폭발법을 이용한 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ /그래핀 나노복합체 분말의 제조 및 전기화학적 특성

김유영 · 최지섭^a · 이회진^a · 조권구^{a,*}

경남과학기술대학교 기계공학과, ^a경상대학교 나노신소재융합공학과 & 그린에너지 융합연구소

Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ /Graphene nanocomposite powder by Electrical Wire Explosion in Liquid Media and its Electrochemical Properties

Yoo-Young Kim, Ji-Seub Choi^a, Hoi-Jin Lee^a, and Kwon-Koo Cho^{a,*}

Department of Mechanical Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, 33, Dongjin-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52725, Republic of Korea

^aDepartment of Materials Engineering and Convergence Technology & RIGET, Gyeongsang National University, 501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Republic of Korea

(Received July 22, 2017; Revised August 15, 2017; Accepted August 16, 2017)

Abstract $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ /graphene nanocomposite powder is synthesized by electrical wire explosion of Fe wire and dispersed graphene in deionized water at room temperature. The structural and electrochemical characteristics of the powder are characterized by the field-emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, field-emission transmission electron microscopy, cyclic voltammetry, and galvanometric discharge-charge method. For comparison, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ nanocomposites are fabricated under the same conditions. The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ nanocomposite particles, around 15-30 nm in size, are highly encapsulated in a graphene matrix. The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ /graphene nanocomposite powder exhibits a high initial charge specific capacity of 878 mA/g and a high capacity retention of 91% (798 mA/g) after 50 cycles. The good electrochemical performance of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ /graphene nanocomposite powder is clearly established by comparison of the results with those obtained for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ nanocomposite powder and is attributed to alleviation of volume change, good distribution of electrode active materials, and improved electrical conductivity upon the addition of graphene.

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ /graphene nanocomposite powder, Anode materials, Electrical wire explosion, Lithium ion battery, Electrochemical property

1. 서 론

1990년 리튬이온전지가 일본 소니에서 개발된 이후 오늘날까지 리튬이온전지는 높은 에너지밀도와 높은 출력전압 때문에 거의 모든 휴대용 및 소형 전자기기의 전원으로 적용되었고 지금도 가장 많은 전자기기에 광범위하게 사용되고 있다. 최근에는 기존의 휴대용 전자기기와 비교할 수 없는 전기자동차와 에너지저장장치와 같은 대용량

장치에 리튬이온전지의 적용을 시도하고 있으며 실제로 적용되기도 한다[1]. 하지만 전기자동차에 리튬이온전지를 안정적으로 적용하기 위해서는 빠른 충방전 속도, 높은 용량 그리고 높은 에너지 밀도 등의 조건이 필요한데 현재의 리튬이온전지로는 아직 한계가 있다. 그 이유는 여러 가지가 있지만 가장 대표적인 것이 현재 리튬이온전지의 음극으로 적용되고 있는 재료인 흑연 때문이다. 흑연은 안정적인 충방전을 보장하지만 이론 용량(372 mA/g)이 낮기

*Corresponding Author: Kwon-Koo Cho, TEL: +82-55-772-1668, FAX: +82-55-772-1670, E-mail: kkcho66@gnu.ac.kr

때문에 전기자동차의 전극재료로 적용하기에는 어려움이 있다[2]. 많은 연구자들이 흑연을 대체할 수 있는 물질을 찾고 있으며, 그 중에서 대표적인 후보물질 중의 하나가 나노크기를 갖는 전이금속산화물이다[3-7]. 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe) 그리고 망간(Mn)산화물이 대표적인 전이금속산화물이며 이들은 리튬과 반응할 때 흑연처럼 삽입/탈리의 방식이 아닌 변환 메커니즘(conversion mechanism)을 따르기 때문에 비교적 높은 전기화학적 이론 용량(대략 500~1000 mA/g)을 가진다[8, 9].

앞에서 언급한 전이금속산화물 중에서도 Fe₃O₄가 가장 가능성이 있는 후보물질이라 할 수 있는데 그 이유는 Fe₃O₄가 리튬과 반응하는 화학식($\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{Li}_2\text{O}$)에서 알 수 있듯이 Fe₃O₄는 반응식 당 리튬 8개(8Li⁺)를 수용함으로써 전기화학적 이론용량(926 mA/g)이 기본적으로 높고 또한 저렴하며 독성이 없고 친환경적인 재료이기 때문이다[10-15]. 하지만 이러한 큰 장점에도 불구하고 나노크기의 Fe₃O₄가 당장 상용화되기 어려운 이유는 크게 3가지가 있다. 첫째는 산화물이기 때문에 전기전도성이 대체로 낮다는 것이다[16]. 즉, 전극제조시 전도성 물질과 혼합함으로써 전기전도성을 개선해야 한다. 둘째는 사이클 특성이 낮다는 것인데 이는 충방전시 Fe₃O₄가 리튬과의 반응으로 부피변화가 심하게 발생한다는 것이 가장 큰 이유이다[17, 18]. 전극물질이 충방전의 반복적인 부피변화를 겪게 되면 쪼개지게 되고 이는 전극물질의 전기적 단락을 의미하고 나아가 전지의 사이클특성을 감소시키는 원인이 된다. 이 문제를 해결하기 위해서는 전극물질의 부피변화를 억제 혹은 완화할 수 있도록 전극물질을 구성해야 한다. 마지막으로 셋째는 나노크기의 Fe₃O₄는 일반적으로 나노물질에서 나타나는 것처럼 서로 응집한다는 것이다. 응집이 일어난다는 것은 전극물질의 반응 표면적이 줄어드는 것을 의미하고 이는 전기화학적 특성의 감소로 귀결된다[4]. 대표적 해결방안으로는 나노물질들 사이에 매개체를 두어 서로 응집되지 못하게 하는 것이다. 위 세 가지 문제점의 해결방안에는 공통점이 있는데 전극활물질인 Fe₃O₄에 문제해결을 위한 다른 물질을 첨가한다는 것으로 나노크기의 금속산화물과 전도성 물질을 혼합하여 전극을 제조하는 것이다[19, 20]. 하지만 두 물질을 각각 따로 제조하여 혼합하는 것은 쉬운 공정이지만 균일한 혼합을 보장할 수 없다. 나노크기의 금속산화물과 전도성 물질을 균일하게 혼합된 상태로 제조하기 위해서는 두 물질을 동시에 합성하거나 혹은 전도성 물질 위에 금속산화물이 합성되도록 하는 방법 등이 있을 수 있다. 지금까지 제시된 전도성 물질로는 탄소가 가장 일반적이는데 그 이유는 좋은 이온 전도성과 낮은 부피변화 그리고 기계적 응력에 대한 내구성이 뛰어나기 때문이다. 많은 연구자들은 전도성 물질로 탄소

를 선택하고 수열/용매열 반응법(hydrothermal/solvothermal), 전기방사법(electrospinning), 화학증착법(chemical deposition) 그리고 함침법(impregnation) 등 여러 가지 방법을 이용하여 탄소의 표면과 사이에 전극 활물질이 존재하는 복합체를 제조하고 평가하였다[21-26]. 하지만 이러한 방법들은 장점도 있지만 장치와 공정이 복잡하고 어려우며 환경오염에 대한 우려가 있기 때문에 바람직한 방법이라 하기는 어렵다. 따라서 단순하면서 생산성이 양호하고 저렴하며 환경적 오염이 없는 전극용 복합체 제조 공정에 대한 검토가 필요하다고 판단하였고 본 연구에서는 액중 전기선폭발법(electrical wire explosion in liquid media)을 선택하였다[27].

본 연구에서는 액중 전기선폭발법으로 전극 활물질과 전도성 물질이 고르게 분산된 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말을 단일 공정으로 제조하였고 또한 비교를 위해 동일한 방법으로 Fe₃O₄/Fe 나노복합체 분말도 제조하였다. 이 나노복합체 분말을 음극활물질로 적용하여 전극을 제조하였고, 전기화학적 특성 평가를 통해 본 연구에서 제조한 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말의 응용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. Fe₃O₄/Fe/그래핀 및 Fe₃O₄/Fe 나노복합체 분말 제조 및 특성분석

Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말을 제조하기 위해 액중 전기선폭발장치(Nano Technology Inc., NTi 20)를 이용하였으며 직경 0.2 mm의 Fe 와이어(>99%, (주)와이엘선재)와 그래핀 분말(Graphene Supermarket, AO-4) 2 g이 고르게 분산된 순수 증류수 800 ml 용매를 사용하였다. 그래핀 분말의 고른 분산을 위해 초음파를 이용해 2시간 동안 분산을 실시하였다. 제조 조건은 인가전압 1000 V, 1회당 폭발되는 철 와이어 길이(전극간격) 40 mm 그리고 분당 폭발 횟수 6회였으며 500회 실시하여 나노 콜로이드를 제조하였다. 제조된 콜로이드는 10분간 초음파 분산 후 10000 rpm에서 10분간 원심분리를 실시하여 균일한 크기의 나노복합체 분말을 얻고자 하였다. 원심분리 후 얻은 입자는 에탄올을 이용해 세척하였고 60°C의 오븐(Oven)에서 24시간 건조하여 최종 나노복합체 분말을 얻었다. Fe₃O₄/Fe 나노복합체 분말도 상기와 거의 동일한 방법으로 제조하였으며, 단지 다른 점은 용매 내에 그래핀을 첨가하지 않은 것이다.

제조된 나노복합체 분말의 형상과 입도를 분석하기 위하여 전계방출형주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM; Philips, XL30S FEG)과 전계방출형투과전자현미경(field emission transmission electron microscopy, FE-TEM; TECNAI TF30 ST)을 사용하였으며 결정구조를 파악하기 위해 X-선 회절장치(X-ray diffraction,

XRD; Bruker, DE/D2 Phaser)를 사용하였다.

2.2. 전극 제조 및 전기화학적 특성평가

전극은 나노복합체 활물질과 도전제인 Super-P 그리고 바인더를 75:15:10의 무게비율로 혼합하여 제조하였다. 균일한 혼합과 분순물 혼입을 방지하기 위해 지르코니아 볼과 용기를 사용하였고 유성형 볼밀기(planetary ball mill machine)로 기계적 혼합을 하여 슬러리를 제조하였다(지르코니아 볼과 전극물질 무게비 30:1). 바인더는 PVdF (polyvinylidene fluoride, Mw ~534,000, Aldrich)를 사용하였고 NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone, Aldrich)에 용해시켜 제조하였다. 준비된 슬러리를 구리 호일 위에 캐스팅 하고 약 24시간 동안 60°C의 오븐에서 건조하여 전극을 제조하였으며 지름 10 mm의 원형으로 펀칭하여 작동전극과 집전체로 사용하였다. 스와젤락셀을 이용하여 반쪽전지를 구성하였으며 대극은 직경 10 mm의 리튬금속을 사용하였다. 전해질은 EC (ethylene carbonate, Wellcos)와 DEC (diethyl carbonate, Wellcos)를 1:1의 부피비 용액에 1 M의 LiPF₆ (lithium hexafluorophosphate, Wellcos)의 전해염을 첨가하여 제조하였다. 분리막은 PP (polypropylene) 소재의 Celgard 2400을 사용하였고 전지 제조의 모든 과정은 Ar 기체로 채워진 상온의 글러브박스에서 진행되었다. 전지는 리튬금속/전해질/분리막/전해질/나노복합체 전극 순으로 조립하였다. 제조된 전극의 충방전시 산화환원에 의한 전기 화학적 특성을 확인하기 위하여 전압 범위 0.001 V~3.0 V 그리고 주사속도 0.1 mV/s로 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)분석을 하였고 전류밀도 0.2C의 정전류(galvanostic mode)방법 그리고 중지전압(cut-off voltage) 0.001 V~3 V 구간에서 전기화학적특성을 평가하였다. 율속 특성 평가를 위하여 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C의 다양한 C-rate로 0.001 V~3.0 V 구간에서 실험을 실시하였다. 모든 전지의 실험은 상온에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fe₃O₄/Fe와 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말의 결정구조를 XRD로 분석하였으며 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 관찰된 대부분의 회절피크는 JCPDS카드 No. 71-6336의 마그네타이트(magnetite) Fe₃O₄ 혹은 JCPDS카드 No. 06-0696의 철(Fe)과 정확히 일치하였다. 그래핀을 혼합하여 제조한 나노복합체 분말에서는 그래핀 혹은 그라파이트의 (002)면에 해당하는 회절피크가 26°에서 관찰되었다. 위에서 언급한 회절피크 외에는 일부 미약하게 FeO의 (200) 그리고 (220)면에 해당하는 회절피크가 약하게 나타났을 뿐 전극을 구성하고 평가하는데 영향을 줄만한 불순물

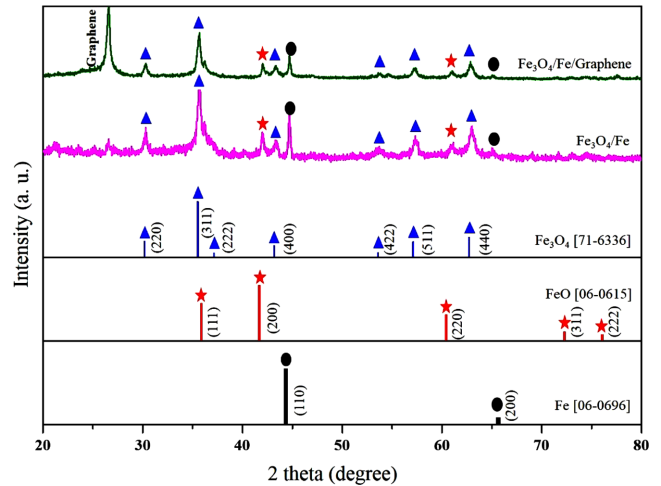


Fig. 1. X-ray diffraction spectrum of as-prepared Fe₃O₄/Fe and Fe₃O₄/Fe/graphene nanocomposite powder.

에 해당되는 회절피크는 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 그 나노복합체 분말을 FeO는 고려하지 않고 Fe₃O₄/Fe/그래핀 혹은 Fe₃O₄/Fe로 나타내었다.

Fe₃O₄/Fe와 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말의 형상을 관찰하기 위하여 FE-SEM과 FE-TEM분석을 하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 (a)와 (b)는 Fe₃O₄/Fe의 FE-SEM과 FE-TEM의 결과이며 (c)와 (d)는 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말의 결과이다. 그래핀의 존재 유무와 상관없이 액중 전기선폭발로 제조된 Fe₃O₄/Fe 나노복합체 분말은 대체적으로 구형의 형상을 보였으며 크기는 대략 직경이 15~30 nm였다. 그림 2(a)는 그래핀없이 제조된 Fe₃O₄/Fe분말의 FE-SEM 결과인데 그림에서 보는 것처럼 분말들이 다소 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 그림 2(b)는 Fe₃O₄/Fe분말의 FE-TEM결과인데 삽입된 그림에서 볼 수 있듯이 거의 모든 입자들이 코어-셸(core-shell) 구조의 형상을 나타내었으며, 이와 같은 형상은 액중 전기선폭발법으로 나노입자를 제조할 경우 일반적으로 나타나는 현상이다. 높은 전압과 전류가 얇은 와이어에 전달되어 순간적으로 폭발을 일으키게 되면 폭발되는 와이어 주위의 온도는 용매물질을 순간적으로 기화시킬 수 있을 만큼 급격히 상승하게 된다. 와이어가 순간적으로 폭발한 후 냉각되면 기화된 와이어 물질이 응축하면서 입자를 형성하게 되고, 또한 그 입자 표면에 기화된 용매가 응축되면서 하나의 층을 형성하면서 두 개의 층으로 이루어진 입자가 만들어 지는 것이다. 용매 물질이 응축되면서 입자의 표면과 반응을 하지 않으면 각각 서로 다른 두 물질로 구성된 층이 형성되고 반응을 하게 되면 입자와 용매 물질로 이루어진 화합물이 바깥층을 형성하게 된다. 그림 1의 XRD결과에서 Fe₃O₄의 회절피크가 주로 관찰되는 것으

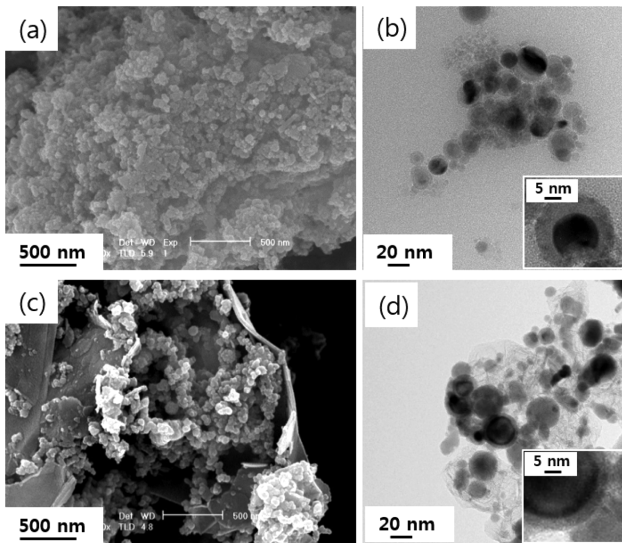
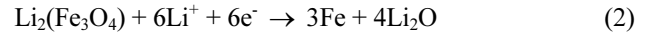
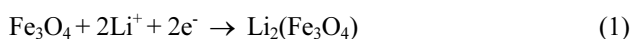


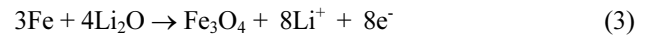
Fig. 2. FE-SEM and FE-TEM images of as-prepared (a and b) Fe₃O₄/Fe nanocomposites and (c and d) Fe₃O₄/Fe/graphene nanocomposite powder.

로 판단할 때 폭발시 용매로 사용된 증류수가 기화되고 응축되면서 철입자와 반응하여 Fe₃O₄/Fe형상을 갖는 입자들이 만들어진 것으로 판단된다. 그림 2(c)와 (d)는 그래핀이 포함된 용매 중에서 전기선폭발을 한 결과로 그림에서 볼 수 있듯이 그래핀이 철입자들을 서로 응집되지 못하도록 유도함으로써 그래핀이 첨가되지 않은 그림 2(a)와 (b)에 비해 분산정도가 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한 그림 2(d)의 삽입된 사진에서 볼 수 있듯이 모든 철입자들은 코어-셸 구조를 보였다. 그림 1과 2의 결과로 판단해 볼 때 본 연구에서 얻고자 했던 Fe₃O₄/Fe와 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말이 성공적으로 합성된 것으로 평가된다.

Fe₃O₄/Fe와 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말을 음극 활물질로 적용한 반쪽 전지의 전기화학적분석을 정전류법으로 실시하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)와 (b)는 Fe₃O₄/Fe/그래핀과 Fe₃O₄/Fe 나노복합체를 활물질로 사용하여 0.001 V~3.0 V 사이에서 0.1 mV/s의 주사속도로 초기 4사이클의 CV특성을 분석한 결과이다. 두 CV곡선은 매우 유사한 거동을 보였으며, 기존의 보고된 것과 유사하였다[28]. 첫 사이클의 아래 쪽 곡선에서 0.5 V 근처에서 강한 피크 관찰되는데 이 피크는 Fe₃O₄가 Fe로의 환원과 고체 전해질분열간기(solid electrolyte interphase, SEI)형성에 기인한 것으로 아래 단계의 화학식으로 설명될 수 있다[29].



첫 사이클의 위쪽 곡선에서 1.75 V 근처에 매우 넓은 분포를 갖는 피크 관찰되는데 이 피크는 아래 식(3)에서 볼 수 있듯이 Fe가 다시 Fe₃O₄로 산화되는 반응에 기인한 것으로 이 한 반응식 당 8개의 리튬(8Li⁺)을 수용하기 때문에 흑연보다 훨씬 높은 926 mA/g의 전기화학적 용량을 나타내는 것이다.



첫 사이클 이후 아래쪽 곡선에서 0.5 V 부근에서 나타났던 피크와 위쪽 곡선에서 1.75 V 근처에서 관찰되었던 피크는 0.85 V와 1.90 V로 이동하였는데 이것은 첫 사이클에서 SEI의 형성이나 전극의 극성(polarization)과 같이 전극이 구조적으로 변화되었기 때문이다. 두 번째 사이클부터는 전류의 강도가 모두 일정하고 곡선이 모두 중첩되어 있는 것을 확인할 수 있는데 이것은 Fe₃O₄/Fe와 Fe₃O₄/Fe/그래핀 두 나노복합체 전극의 사이클 특성이 매우 안정적이라는 것을 의미한다. CV곡선에서의 내부 면적은 용량을 의미하는데 그림에서 볼 수 있듯이 피크의 이동은 있으나 첫 사이클부터 면적은 거의 일정하며 이는 용량이 감소하지 않고 잘 유지한다는 것을 의미한다. 그림 3(c)는 Fe₃O₄/Fe와 Fe₃O₄/Fe/그래핀 두 나노복합체 전극의 사이클 특성을 나타낸 그림으로 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체의 전극이 Fe₃O₄/Fe나노복합체 전극에 비해 매우 높은 용량과 사이클 안정성을 나타내고 있다. Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말의 초기 충전용량은 878 mA/g였으며 50사이클에서도 그 충전용량이 798 mA/g으로 91%의 높은 용량 유지율을 보였다. 용량 유지율 측면에서는 Fe₃O₄/Fe전극도 88%라는 우수한 값을 보였으나 전체적으로 용량(초기 충전용량 630 mA/g)이 낮게 나타났다. 그림 3(d)는 두 전극의 율속 특성을 평가한 것으로 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C 그리고 다시 0.1C순으로 5사이클마다 변화를 주었다. 율속이 높아질수록 충전과 방전용량은 감소하였으나 다시 처음의 율속(0.1C)으로 평가하였을 때는 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 전극의 경우 거의 처음 용량 수준으로 회복(회복률 96.6%)하는 좋은 특성을 보였다. Fe₃O₄/Fe나노복합체 전극도 88.6%의 좋은 회복률을 보였으나 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 전극에 비해서는 낮은 회복률을 보였다.

그림 3에서 볼 수 있듯이 그래핀이 첨가된 전극이 첨가되지 않은 것에 비해 매우 좋은 전기화학적 특성을 보였다. 이는 첨가된 그래핀이 전극 활물질인 Fe₃O₄/Fe가 보다 잘 분산되도록 하고 그래핀과 입자의 중심에 위치한 Fe가

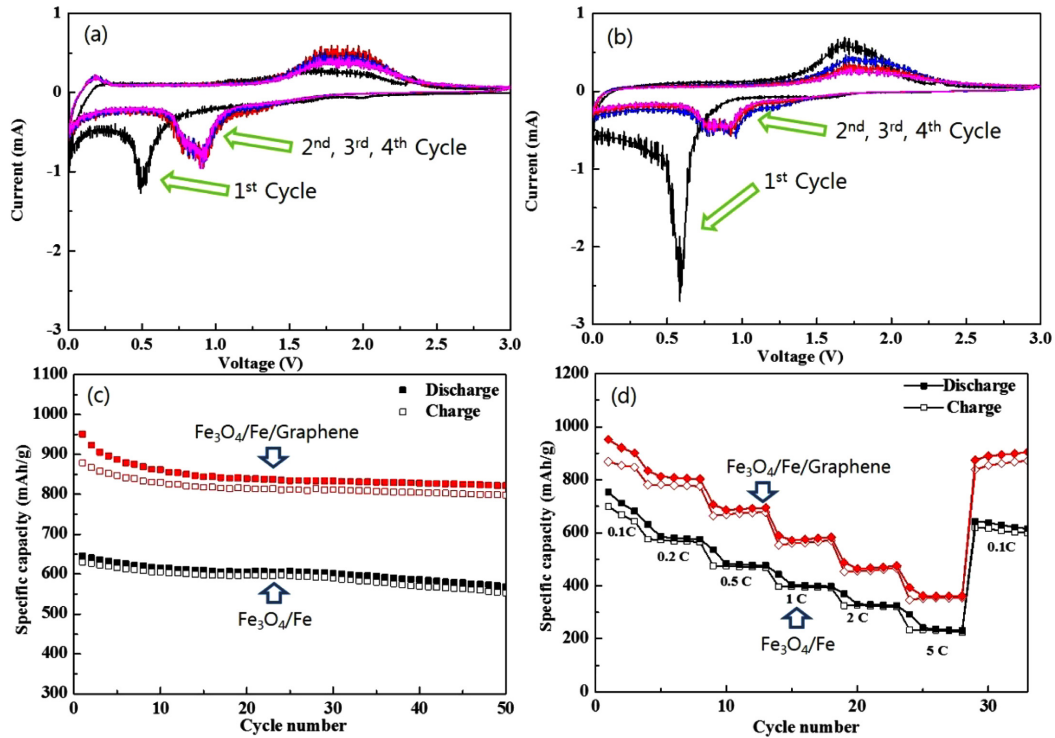


Fig. 3. Cycle voltammograms of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{graphene}$ and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ nanocomposite powder and (c) electrochemical cycling performance and (d) rate capability of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{graphene}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ nanocomposite powder electrode.

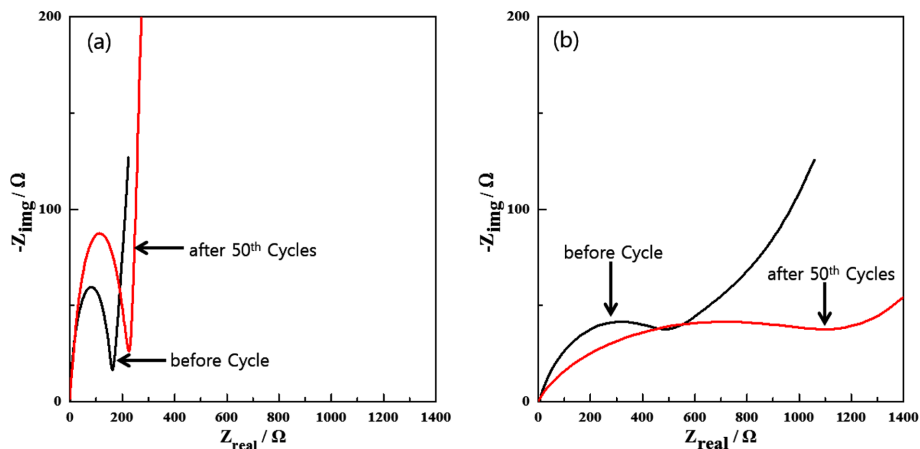


Fig. 4. Impedance spectra of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{Graphene}$ and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ nanocomposite powder electrode before cycle and after 50 cycles.

전극물질인 Fe_3O_4 가 충방전시 부피변화를 겪을 때 전극물질이 깨어지지 않도록 완충역할을 하며 또한, 그래핀의 첨가로 전극 활물질과 전해질 사이의 전기전도성이 크게 개선되었기 때문이라 판단된다.

이를 확인하기 위하여 전극 제조 후 충방전을 시작하기 전과 50 사이클 후 두 전극의 EIS (electrochemical impedance spectroscopy)를 측정하여 Nyquist 곡선을 그림 4에 나타내었다. EIS의 측정시편은 두께 30 μm 그리고 직경 1 mm이었

고 1 MHz ~ 1 Hz주파수 범위에서 10 mV의 진폭으로 측정하였다. 그림 4(a)와 (b)는 각각 그래핀이 첨가된 전극과 그래핀이 첨가되지 않은 전극의 사이클 전과 50 사이클 후의 임피던스 결과이다. 그림 4(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 임피던스 반응은 높은 주파수에서는 반 원의 형태 그리고 낮은 주파수에서는 기울기를 갖는 직선 형태를 갖는 전형적인 Nyquist 곡선이다. 이 곡선에서 반 원이 전극과 전해질 사이의 계면에 대한 저항을 나타내는데 먼저 그림에

서 볼 수 있듯이 그래핀이 첨가된 전극(Fe₃O₄/Fe/graphene)이 첨가되지 않은 전극(Fe₃O₄/Fe)에 비해 사이클 전 뿐만 아니라 50 사이클 후에도 저항값이 훨씬 낮은 것을 볼 수 있다. 특히 사이클 전과 50 사이클 후에 저항값이 증가되는 정도를 보면 그래핀이 첨가된 전극은 33.9%(168 → 225 kΩcm⁻¹)인 반면 그래핀이 첨가되지 않은 전극은 124.5%(636 → 1428 kΩcm⁻¹)로 그래핀이 첨가되지 않은 전극에서 큰 저항 증가를 나타내었다. 이 결과는 전극 내에서 입자들 간의 저항 발생이 그래핀 첨가로 인해 많이 억제되었다는 것을 의미하고 더 나아가 이 결과는 간접적으로 그래핀 첨가가 입자들의 부피변화에 완충역할을 하였다는 것을 의미한다. 이러한 전극과 전해질간의 낮은 저항 때문에 그래핀이 첨가된 전극이 훨씬 우수한 전기화학적 특성을 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 철 와이어와 그래핀이 분산된 증류수를 사용한 액중 전기선폭발법으로 그래핀이 Fe₃O₄/Fe 나노입자를 둘러싼 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 분말을 성공적으로 합성하였으며, 음극 활물질로 적용하여 전기화학적 특성을 분석하였다. 또한 유사한 방법으로 그래핀이 없는 Fe₃O₄/Fe 나노복합체를 합성하여 그 전기화학적 특성을 비교하였다. 전기화학적 특성 분석결과 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체와 Fe₃O₄/Fe 나노복합체는 초기 충전용량이 각각 878 mA/g와 630 mA/g로 큰 차이를 보였으며, 50 사이클 후에도 798 mA/g와 589 mA/g로 큰 차이가 있었다. 50 사이클 후 용량유지율 측면에서는 두 전극 모두 우수한 값을 보였으며, Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체와 Fe₃O₄/Fe 나노복합체 전극의 용량 유지율은 각각 91%와 88%였다. 두 전극의 율속특성을 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C 그리고 다시 0.1C순으로 5사이클마다 변화를 주어 평가한 결과 Fe₃O₄/Fe/그래핀 나노복합체 전극의 경우 회복률이 96.6%로 거의 처음 용량 수준으로 회복하는 우수한 결과를 보였다. 또한, 두 전극에 대해 사이클 전과 50 사이클 후의 저항 증가율을 분석한 결과 그래핀이 첨가된 전극(33.9%)이 첨가되지 않은 전극(124.5%)에 비해 훨씬 적은 것을 알 수 있었다. 연구에서는 액중 전기선폭발법으로 전극 활물질과 그래핀이 고르게 분산된 전극 활물질을 얻었으며 이를 통해 전기화학적 특성이 크게 개선되는 결과를 얻었다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 경남과학기술대학교 대학회계 연구

비 지원에 의하여 연구되었음.

References

- [1] B. Scrosati, J. Hassoun and Y. K. Sun: *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 3287.
- [2] Y. Xu, Y. Zhu, Y. Liu and C. Wang: *Adv. Energy Mater.*, **3** (2013) 128.
- [3] Y. Li, B. Tan and Y. Wu: *Nano Lett.*, **8** (2008) 265.
- [4] J. Chen, L. Xu, W. Li and X. Gou: *Adv. Mater.*, **17** (2005) 582.
- [5] Z. M. Cui, L. Y. Hang, W. G. Song and Y. G. Guo: *Chem. Mater.*, **21** (2009) 1162.
- [6] Y. Wang, F. B. Su, J. Y. Lee and X. S. Zhao: *Chem. Mater.*, **18** (2006) 1347.
- [7] X. W. Lou, Y. Wang, C. L. Yuan, J. Y. Lee and L. A. Archer: *Adv. Mater.*, **18** (2006) 2325.
- [8] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon: *Nature*, **407** (2000) 496.
- [9] M. R. Palacin, J. Cabana, L. Monconduit and D. Larcher: *Adv. Mater.*, **22** (2010) E170
- [10] H. Wang, L. F. Cui, Y. Yang, H. S. Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang and Y. Cui, H. Dai: *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 13978.
- [11] L. Tian, H. Zou, J. Fu, X. Yang, Y. Wang, H. Guo, X. Fu, C. Liang, M. Wu, P. K. Shen and Q. Gao: *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) 617.
- [12] Y. Wu, Y. Wei, J. Wang, K. Jiang and S. Fan: *Nano Lett.*, **13** (2013) 818
- [13] H. Liu, G. X. Wang, J. Z. Wang and D. Wexler: *Electrochem. Commun.*, **10** (2008) 1879.
- [14] T. Muraliganth, A. V. Murugan and A. Manthiram: *Chem. Commun.*, **212** (2009) 7360.
- [15] L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon and J. M. Tarascon: *Nat. Mater.*, **5** (2006) 567
- [16] Y. Yu, C. H. Chen and Y. Shi: *Adv. Mater.*, **19** (2007) 993.
- [17] W. Li, L. Xu and J. Chen: *Adv. Funct. Mater.*, **15** (2005) 851.
- [18] F. Zhan, B. Geng and Y. Guo: *Chem. Eur. J.*, **15** (2009) 6169.
- [19] S. L. Chou, J. Z. Wang, D. Wexler, K. Konstantinov, C. Zhong, H. K. Liu and S. X. Dou: *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 2092.
- [20] M. M. Rahman, S. L. Chou, C. Zhong, J. Z. Wang, D. Wexler and H. K. Liu: *Solid State Ionics*, **180** (2010) 1646.
- [21] J. Su, M. H. Cao, L. Ren and C. W. Hu: *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 14469.
- [22] P. Wu, N. Du, H. Zhang, J. X. Yu and D. R. Yang: *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 3612.
- [23] L. Wang, Y. Yu, P. C. Chen, D. W. Zhang and C. H. Chen: *J. Power Sources*, **183** (2008) 717.
- [24] Y. He, L. Huang, J. S. Cai, X. M. Zheng and S. G. Sun:

- Electrochim. Acta, **55** (2010) 1140.
- [25] D. Y. Chen, G. Ji, Y. Ma, J. Y. Lee and J. M Lu: ACS Appl. Mater. Interfaces, **3** (2011) 3078.
- [26] E. Kang, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, G. H. Kim, S. M. George, A. C. Dillon, J. K. Kim and J. Lee: Adv. Funct. Mater., **21** (2011) 2430.
- [27] H. J. Ryu, Y. H. Lee, K. U. Son, Y. M. Kong, J. C. Kim, B. K. Kim and J. Y. Yun: J. Korean Powder Metall. Inst., **18** (2011) 105.
- [28] M. Zhang, D. Lei, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang and T. Wang: J. Mater. Chem., **20** (2010) 5538.
- [29] C. He, S. Wu, N. Zhao, C. Shi, E. Liu and J. Li: ACS Nano, **5** (2013) 4459.