

Washing을 통한 상분리 변화에 따른 그래핀 산화물의 분산도 조절 및 슈퍼커패시터의 특성에 관한 연구

설지환, 유인규, 강석훈, 김빛나, 김인규^a

한국전자통신연구원 ICT소재연구그룹

Electrical Properties of Supercapacitor Based on Dispersion Controlled Graphene Oxide According to the Change of Solution State by Washing Process

Ji-Hwan Sul, In-kyu You, Seok Hun Kang, Bit-Na Kim, and In Gyoo Kim^a

ICT Materials & Components Research Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 34129, Korea

(Received November 10, 2017; Revised December 19, 2017; Accepted December 26, 2017)

Abstract: Recently, there has been an increasing interest in the use of graphene as electrode materials for supercapacitors. In this regard, graphene oxide (GO) films were prepared using GO slurry obtained by dispersing GO powder in deionized (DI) water. The degree of dispersion of GO powder in DI water depends on the concentration of GO slurry, pH, impurity content, GO particle size, types of functional groups contained in GO, and manufacturing method of GO powder. In this study, the dispersivity of the GO powder was improved by adjusting the pH using only DI water (without additives), and a uniform GO film was obtained. The GO film was reduced by exposure to xenon intense pulsed light for a few milliseconds, and the reduced GO film was used as electrodes of a supercapacitor. The supercapacitor was characterized using cyclic voltammetry (CV), charge-discharge cycle, and electrochemical impedance spectroscopy measurements, and the specific capacitance of the supercapacitor was found to be ~140 F/g from the CV data.

Keywords: Supercapacitor, Graphene oxide, Washing, Dispersion, Photo reduction

1. 서론

슈퍼커패시터(supercapacitor)는 전극과 전해질 사이에 전기 이중층을 형성하여 전기에너지를 저장하는 에너지 저장장치로써, 리튬전지와는 달리 물리적인 흡착현상에 의해 전기에너지를 저장하기 때문에 고속 충·방전이 가능하며 내구성 또한 우수하다는 장점이 있다. 슈퍼커패시터의 전극재료로는 활성탄(activated carbon)과 같이 큰 비표면적을 갖는 탄소 소재가 주로 사용되

어 왔다 [1-4]. 최근에는 매우 높은 열전도도, 전기 전도도, 고강도와 큰 비표면적을 갖고 있는 그래핀이 전극재료로 많은 관심을 받고 있다 [5,6].

전극으로 활용하기 위해서는 환원된 GO (rGO) 파우더를 이용하여 전극 필름을 제작하거나 GO 파우더로 슬러리를 만든 후 필름으로 제작하여 환원시켜 전극을 제작하는 등의 방법이 있다. RGO 분말은 제어와 분산이 어렵지만 GO 파우더의 경우에는 비교적 제어가 용이하며 극성 용매인 알코올이나 물에 분산시킬 수 있다 [7]. PH, 입자의 크기, GO 용액 농도와 산소 기능기 등에 따라 GO 파우더의 분산도가 달라지며, GO 분산 방법으로는 주로 염산을 이용한 세정과 1시간 이상의 소니케이션을 진행한다 [8-11]. 본 실험에서는 원심분리와 탈이온수(DI)만을 이용한 washing을 통해 pH

a. Corresponding author; kig547@etri.re.kr

를 조절하여 고농도의 GO 슬러리의 분산도를 향상시키기 위한 연구를 진행하였다.

GO를 이용하여 고에너지밀도, 고출력의 슈퍼커패시터 전극을 제작하려면 환원 공정을 통해 높은 전기 전도도 특성과 넓은 비표면적을 갖도록 해야 한다. 이러한 GO 환원 공정에는 열, 화학, 그리고 광환원(photo reduction) 등의 방법이 사용되는데, 이 중에서 광환원 방법은 유해한 화학약품을 사용하지 않고 수 밀리초(ms) 이내의 짧은 시간에 GO 구조 안의 산소 결합을 효율적으로 제거하여 전기 전도도 및 비표면적을 향상시킬 수 있는 장점을 갖는다 [12-14].

본 연구에서는 washing 공정을 통해 GO 분말을 효과적으로 분산시켜 GO 필름을 제작하고, 광환원을 통해 rGO 필름으로 변환한 후 이를 이용하여 슈퍼커패시터를 제작하였다.

2. 실험 방법

2.1 GO 슬러리 제조

GO 파우더 1 g과 탈이온수 40 ml를 혼합하여 그래핀 산화물 슬러리를 제조하였고, 원심분리기를 이용하여 7,000 rpm에서 3분 동안 GO 파우더와 탈이온수를 상분리하였다. 상분리된 탈이온수는 제거하고 새로운 탈이온수 40 ml를 넣어 혼합하였다. 상분리 후 새로운 탈이온수를 혼합한 과정을 washing 1회라고 칭하였으며 washing 과정을 반복한 횟수에 따라 얻어진 GO 슬러리를 표 1에 보인 것처럼 각각 w0GO, w1GO, w2GO, w3GO로 표기하였다.

Table 1. GO slurries with different washing repetition number.

| Samples | Mixing & phase separation (number of washing) |
|---------|--|
| w0GO | 0 |
| w1GO | 1 |
| w2GO | 2 |
| w3GO | 3 |

2.2 GO 슬러리 특성 평가

GO 파우더의 washing 횟수에 대한 GO 용액의 pH를 측정하였으며 pH에 따른 GO 슬러리의 분산도를 측정하

기 위해 제타포텐셜(Zetasizer nano ZS, Marlvern사)을 측정하였다. 장기적인 분산 안정성을 확인하기 위해 시간에 따른 분산도 변화를 관찰하였다.

2.3 GO 필름 코팅 및 GO 필름 광환원

각각의 GO 슬러리를 PET 기판 위에 닥터블레이드로 바코팅하고 건조 후 떼어내어 약 15 μm 두께의 freestanding GO 필름을 제작하였다. 이렇게 제작된 GO 필름을 380~780 nm 파장을 갖는 Xe 램프가 장착된 IPL 장비를 이용하여 광환원시켰으며 4-point-probe를 이용한 면저항 측정 및 전자현미경(SEM) 측정을 통해 환원 전후, 즉 GO와 rGO 필름의 전기 전도도 변화와 표면 상태, 그리고 단면의 두께 변화를 측정하였다.

2.4 슈퍼커패시터 제작 및 특성 평가

3회 washing을 실시한 GO 슬러리로 코팅하고 광환원시킨 rGO 필름을 전극으로 이용하여 지름 20 mm인 코인셀을 제작하였다. 분리막은 셀룰로오스(NKK사), 집전체는 20 μm 두께의 알루미늄을 사용하였고 전해질은 1 M 농도의 이온 용액인 EMIMTFSI/ACN를 사용하였고, 제작된 코인 셀의 전기화학적 특성을 CV, CDC, EIS 측정을 통해 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 GO 슬러리 특성 평가

그림 1은 washing하기 전의 GO powder와 washing을 3회 실시하여 제작한 GO 필름의 XPS 성분 분석 결과를 나타낸다. 검정(위) 그래프는 washing하기 전 파우더의 결합 에너지를 나타내며 파랑(아래) 그래프는 washing하여 제작한 후의 GO 필름의 결합 에너지를 나타낸다. Washing 후에 O1s의 신호 세기는 감소하였으며 C1s의 신호 세기는 증가하였다. 그리고 삽입도에서도 볼 수 있는 것처럼 S2s, S2p3 피크가 현저히 감소하는 것을 확인하였다.

표 2는 washing 전과 후의 XPS 성분 분석 결과를 수치화해 놓은 표이다. GO powder는 탄소(C) 58.5 at% (atomic percent), 산소(O) 36.5 at%, 황(S) 5 at% 성분을 가지고 있으며, washing 3회 후 탈이온수를 증발시킨 GO 필름의 성분 분석 결과는 C 69.3 at%, O 30.4 at%, S 0.3 at%로 washing 후에 S의 비율이 급격히 감

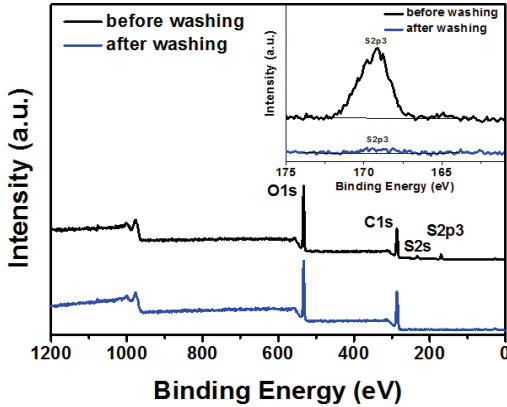


Fig. 1. XPS spectra of GOs before and after washing process.

Table 2. Atomic composition of GOs before and after washing process derived from XPS data.

| GO powder (no washing) | | w3GO film | |
|------------------------|-------|-----------|------|
| Component | at% | Component | at% |
| C | 58.46 | C | 69.3 |
| O | 36.6 | O | 30.4 |
| S | 4.94 | S | 0.3 |

소한 것을 볼 수 있는데, 이는 제조과정상에서 남아 있던 불순물이 원심분리과정을 포함하는 washing 공정을 통해 대부분 제거되었음을 의미한다.

표 3은 GO 슬러리의 washing 횟수에 따른 pH 변화를 측정된 결과이다. washing 횟수가 증가할수록 pH가 점점 증가하며 w0GO와 w3GO는 pH 1.37 차이가 나는데, 이는 수소이온 농도가 약 23배 감소했음을 의미한다. Washing을 4회 이상 실시한 경우에는 분산도 증가로 인해 GO 파우더와 DI water의 상분리가 명확하게 일어나지 않았기 때문에 3회까지만 실시하였다.

그림 2는 w0GO, w1GO, w2GO, w3GO 슬러리의 시간에 따른 분산 정도를 볼 수 있는 사진을 pH와 washing 횟수를 축으로 하는 그래프상에 나타낸 것이다. 슬러리를 제조하고 난 후, 1일, 3일, 7일 후에 분산이 유지되는지 확인하였으며, 그림에 나타내지는 않았지만, w3GO 슬러리는 7일 후에도 분산이 유지되며 이외의 슬러리는 1일 이내에 침전이 발생하였다. GO 용액의 제타포텐셜 측정 결과는 -43 mV에서 -58 mV 범위의 값으로 나타났고, pH 증가에 따라 절댓값이 증가하는 경향을 보였는데, 이는 pH 증가에 따라 분산 안정성이 향상되고 있음을 의미한다 [15,16].

Table 3. The pH of GO slurries varying with the number of washing process.

| Washing number | pH |
|----------------|------|
| 0 | 1.38 |
| 1 | 2.14 |
| 2 | 2.34 |
| 3 | 2.75 |

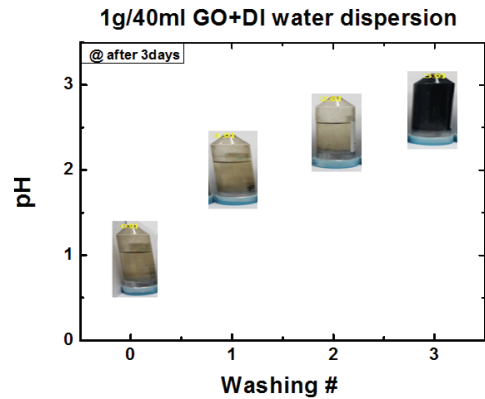


Fig. 2. Degree of dispersion varying with washing number after 3 days.

3.2 GO 필름 코팅 및 광환원

그림 3은 GO 필름을 슈퍼커패시터 전극으로 활용하기 위해 Xe IPL (intense pulsed light) 광환원 장비를 이용하여 GO 필름이 환원되기 시작하는 광조사 조건을 나타내는 그래프이다. 가로축은 Xe 램프에 가해

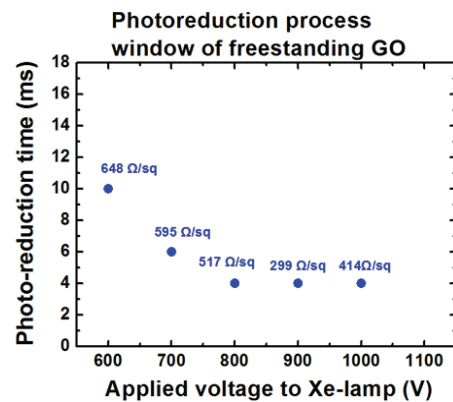


Fig. 3. Xe light conditions for effective GO film reduction and sheet resistance of PrGO films.

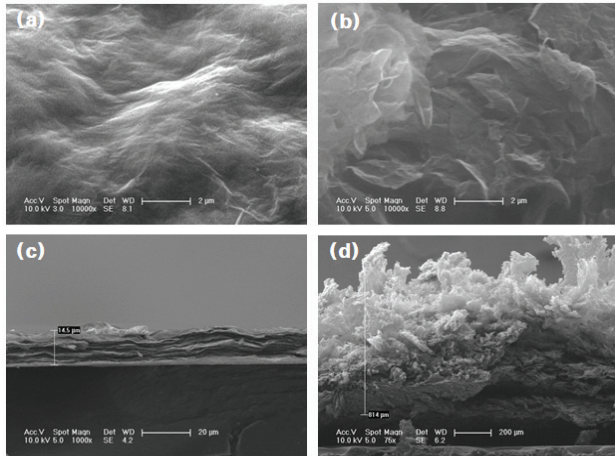


Fig. 4. SEM images of (a) GO film surface, (b) PrGO film surface, and the cross section images of (c) GO film, and (d) PrGO film.

지는 전압을 나타내며 세로축은 샘플에 광을 조사하는 시간, 즉 광 펄스폭을 나타낸다. 동일한 전압을 가했을 때, 파란색 점은 해당 광 조건에서 GO 필름의 환원반응이 일어난다는 것을 나타낸다. 전압이 증가할수록 좀 더 짧은 조사 시간에서도 GO 필름이 환원반응을 일으키며 900 V에서 PrGO가 가장 낮은 면저항을 갖는 것을 볼 수 있고, 이로부터 GO 필름의 광환원을 위한 조건으로 전압 900 V을 선택하였고, 광환원 시간에 특성 비교를 위해 펄스폭 5 ms와 10 ms를 사용하여 광환원 실험을 진행하였다.

그림 4는 광환원 전과 후의 GO 필름 단면을 나타내는 전자현미경(SEM) 이미지이다. GO 필름의 표면은 비교적 매끈한 모습이며(a) 광 조사 후 GO 필름의 표면이 거칠게 변화하였다(b). GO 필름의 단면은 여러 층의 GO 시트가 밀집하여 쌓여 있으며 두께는 약 15 μm이다(c). 광을 조사한 후의 단면은 표면이 거칠게 바뀌었으며 두께도 800 μm로 약 50배 정도 증가한 것을 볼 수 있다(d).

그림 5는 900 V, 5 ms와 10 ms 광 조건에서 환원시킨 PrGO로 제작한 슈퍼커패시터의 전압 scan rate에 따른 CV 그래프이다. 펄스 폭 5 ms인 경우, scan rate 0.1 V/s일 때 비정전용량은 147 F/g, 0.3 V/s일 때 122 F/g, 0.5 V/s일 때 105 F/g이고, 펄스 폭 10 ms인 경우, scan rate 0.1 V/s일 때 비정전용량은 146 F/g, 0.3 V/s일 때 115 F/g, 0.5 V/s일 때 93 F/g을 갖는 것을 볼 수 있다.

그림 6은 900 V, 5 ms(검정)와 10 ms(파랑) 광 조

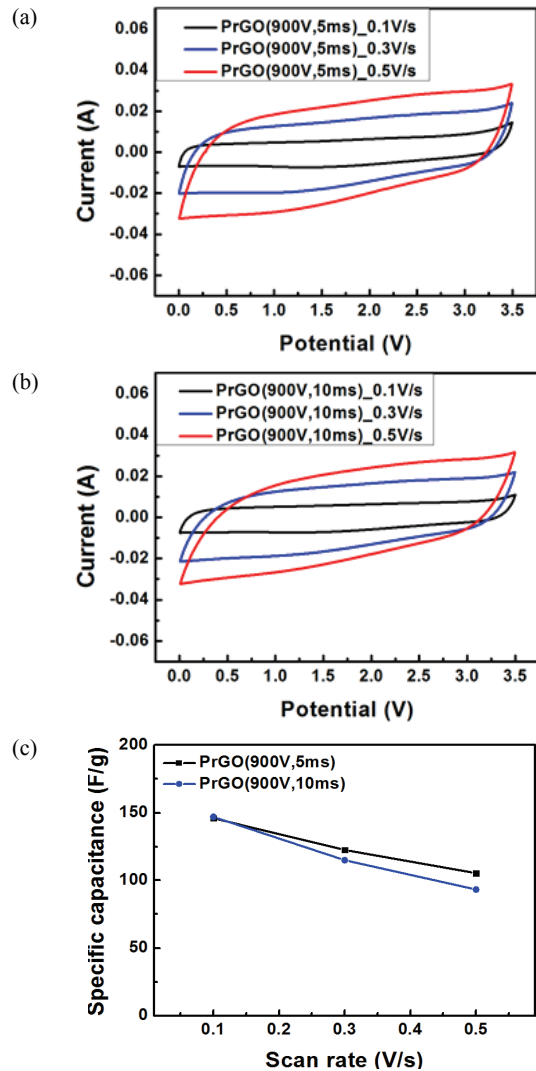


Fig. 5. CV curves of supercapacitor based on PrGO electrodes reduced at 900 V, (a) 5 ms, (b) 10 ms, and (c) specific capacitance measured at different scan rates.

건에서 환원시킨 PrGO로 제작한 슈퍼커패시터를 1 A/g의 scan rate로 측정할 총·방전 커브이다. 검정 커브의 IR 드랍은 0.056 V이며 파랑 커브의 IR 드랍은 0.068 V로서 이로부터 구한 ESR (equivalent series resistance)은 각각 37 Ω과 45 Ω이다.

그림 7은 900 V, 5 ms(검정)와 10 ms(파란색) 광 조건에서 환원시킨 PrGO로 제작한 슈퍼커패시터의 EIS 측정 결과이다. 900 V, 5 ms에서 광환원한 시료의 ESR은 주파수 50 kHz에서 1.85 Ω이며 900 V, 10 ms에서 광환원한 시료의 ESR은 50 kHz에서 2.7 Ω을 갖는 것으로 측정되었다.

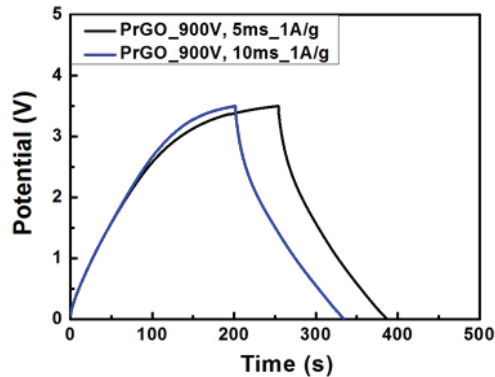


Fig. 6. Galvanostatic charge/discharge characteristics of supercapacitor based on PrGO electrodes.

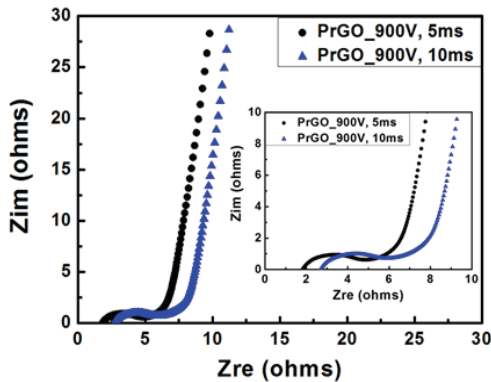


Fig. 7. EIS spectra of supercapacitor based on PrGO electrodes.

4. 결론

본 실험에서는 원심분리기와 DI water를 이용한 washing을 통해 GO 슬러리의 불순물을 감소시키고 분산도를 증가시킬 수 있음을 확인하였고 그 슬러리를 이용하여 크랙이 없는 균일한 GO 필름을 코팅할 수 있었다. 900 V, 10 ms의 광을 조사하여 GO 필름의 면저항이 약 300 Ω /sq로 감소하였으며 XPS 측정을 통한 각 구성 원자의 정량적인 성분 분석을 통해 환원반응이 잘 진행되었음을 확인하였다. 광환원된 그래핀 전극을 이용해 비정전용량이 약 140 F/g인 슈퍼커패시터를 제작할 수 있었다. 첨가제 없이 간단한 washing 공정을 통해 pH를 조절하여 분산 특성이 우수한 GO 슬러리를 제작할 수 있었고 이 시료를 이용하여 고용량 슈퍼커패시터의 활전극(active electrode)을 제작할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 정부(미래창조과학부)의 지원을 받아 창조융합연구사업(CAP-13-2-ETRI)으로 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] Y. T. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **22**, 532 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.4313/jkem.2009.22.6.532>]
- [2] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources*, **157**, 11 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>]
- [3] E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00183-4)]
- [4] B. Fang and L. Binder, *J. Power Sources*, **163**, 616 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.014>]
- [5] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, *Nano Lett.*, **10**, 4863 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl102661q>]
- [6] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl802558y>]
- [7] J. Texter, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **19**, 163 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.04.004>]
- [8] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J.M.D. Tascón, *Langmuir*, **24**, 10560 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la801744a>]
- [9] H. Bai, C. Li, X. Wang, and G. Shi, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5545 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp1120299>]
- [10] X. Hu, Y. Yu, W. Hou, J. Zhou, and L. Song, *Appl. Surf. Sci.*, **273**, 118 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.201>]
- [11] D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis, and E. Kymakis, *J. Colloid Interface Sci.*, **430**, 108 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.033>]
- [12] S. H. Park and H. S. Kim, *Nanotechnology*, **26**, 205601 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/20/205601>]
- [13] Y. L. Zhang, L. Guo, H. Xia, Q. D. Chen, J. Feng, and H. B. Sun, *Adv. Opt. Mater.*, **2**, 10 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.201300317>]
- [14] S. Gilje, S. Dubin, A. Badakhshan, J. Farrar, S. A. Danczyk, and R. B. Kaner, *Adv. Mater.*, **22**, 419 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200901902>]
- [15] B. Konkena and S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 867 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jz300236w>]
- [16] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science* (Oxford University Press, New York, 2001) p. 376.