

그래핀 플레이크 크기에 따른 전기 이중층 커패시터용 전극의 전기화학적 특성

유혜련^a

국방과학연구소 4기술연구본부 4부

Electrochemical Properties of EDLC Electrodes with Diverse Graphene Flake Sizes

Hye-Ryeon Yu^a

The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received November 13, 2017; Revised December 11, 2017; Accepted December 13, 2017)

Abstract: Electric double layer capacitors (EDLCs) are promising candidates for energy storage devices in electronic applications. An EDLC yields high power density but has low specific capacitance. Carbon material is used in EDLCs owing to its large specific surface area, large pore volume, and good mechanical stability. Consequently, the use of carbon materials for EDLC electrodes has attracted considerable research interest. In this paper, in order to evaluate the electrochemical performance, graphene is used as an EDLC electrode with flake sizes of 3, 12, and 60 nm. The surface characteristic and electrochemical properties of graphene were investigated using SEM, BET, and cyclic voltammetry. The specific capacitance of the graphene based EDLC was measured in a 1 M TEABF₄/ACN electrolyte at the scan rates of 2, 10, and 50 mV/s. The 3 nm graphene electrode had the highest specific capacitance (68.9 F/g) compared to other samples. This result was attributed to graphene's large surface area and meso-pore volume. Therefore, large surface area and meso-pore volume effectively enhances the specific capacitance of EDLCs.

Keywords: Electric double layer capacitor, Graphene, BET, Cyclic voltammetry, Specific capacitance

1. 서론

슈퍼커패시터는 기존의 커패시터와 달리 매우 높은 출력 밀도를 가지고 있으며 단시간에 효율적으로 에너지를 저장할 수 있다. 또한 반영구적인 사이클 수명 특성 및 높은 충·방전 효율을 가지고 있다. 이러한 특징으로 인하여 슈퍼커패시터는 휴대용 전자장치 및 보조배터리에 유용하게 적용될 수 있으며 급속 충·방

전 및 고출력 특성으로 차세대 에너지 저장 장치로 각광받고 있다 [1].

이러한 슈퍼커패시터는 크게 전기 이중층 커패시터 (electrochemical double layer capacitor)와 유사 커패시터(pseudo-capacitor)로 구분된다. 그중 전기 이중층 커패시터는 전기 이중층 축전원리를 이용하는 방식이며, 유사 커패시터는 전극과 전해질 이온의 계면에서 일어나는 가역적인 산화-환원 반응에 의해 전하를 저장하는 방식이다 [2].

전기 이중층 커패시터의 활물질은 높은 비표면적, 우수한 전기 전도도, 화학적 안정성 등의 특징이 요구되기 때문에 탄소 기반의 소재들을 위주로 많은 연구가 이루어지고 있다. 그중에서도 최근 각광받고 있는

a. Corresponding author; uhuh0210@daum.net

탄소재료로는 그래핀이 대표적이다. 그래핀은 2차원의 평면구조로 탄소원자들이 육각형으로 배열되어 있는 물질이며 이는 다른 탄소 재료에 비하여 높은 전기 전도성과 비표면적을 가지고 있고, 열적 및 화학적 안정성이 우수하다 [3].

따라서 본 논문에서는 전기 이중층 커패시터의 전극 재료로서 다양한 크기의 상용화 그래핀을 적용하여 슈퍼커패시터용 전극을 제조하고, 제조된 전극의 전기화학적 특성을 알아보려고 한다.

2. 실험 방법

2.1 재료

본 실험에서 전기 이중층 커패시터 전극 활물질로 그래핀 조각 크기에 따라 각각 3, 12, 60 nm 3종의 상용 그래핀 조각(graphene flake, graphene supermarket, USA)을 사용하였다. 각각의 시료는 G-3nm, G-12nm, G-60nm로 명명하였다. 또한 그래핀의 전극화를 위하여 결합제로 polyvinylidene fluoride (PVDF, M.W.534,000, Sigma-Aldrich Co.)을 사용하였다. 기존의 전극 슬러리 제조와 다르게 본 실험에서는 전극 활물질로서 높은 전기 전도성을 갖는 그래핀을 사용하므로 별도로 도전제를 첨가하지 않았다. 또한 전극 제조용 슬러리를 제조하기 위하여 분산 용매로서 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich, 99.5%)을 사용하였다. 전극의 집전체로서 에칭 알루미늄(두께: 20 μm)을 사용하였고, 전해질로서 TEABF₄ 1 M in ACN를 사용하였다.

2.2 그래핀 전극 및 코인 셀 제조

그래핀 조각 크기에 따른 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 전극 및 코인 셀을 제조하였다. 각각의 조각 크기별 그래핀 전극 활물질을 NMP 분산매에 10 wt% PVDF 결합제를 용해시킨 용액에 첨가하여 3시간 동안 교반하였다. 이때 활물질과 결합제의 비율을 7 : 3으로 하였다. 이렇게 제조한 슬러리를 에칭 알루미늄 호일에 바-코팅(bar-coating) 방법을 이용하여 약 70 μm 의 두께로 코팅한 후 120°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

제조된 전극은 직경 12 mm로 절단하여 2032코인 셀 규격으로 전극, 전해질, 분리 막을 넣어 코인 셀을 제조하였다.

2.3 분석

본 실험에서 사용되는 그래핀의 표면 형상을 SEM을 사용하여 확인하였다. 또한 그래핀의 비표면적 및 기공 특성이 슈퍼커패시터 성능에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Belsorp-mini (BEL JAPAN, INC.)로 비표면적 분석을 실시하였다. 모든 시료들은 수분 및 휘발 성분 제거를 위하여 150°C에서 12시간 동안 전처리를 실시하였으며, 분석은 -196°C에서 질소기체의 흡·탈착을 통하여 실시하였다. 비표면적(S_{BET})은 BET법을 이용하여 계산하였으며, 총 기공 부피(V_{total})는 상대압 0.98에서 흡착된 질소부피로부터 얻어진 값이다. 또한, 미세 기공 부피(V_{micro})는 t-plot법을 이용하여 계산하였으며 메조기공 부피(V_{meso})는 총 기공 부피와 미세기공 부피의 차이 값을 나타낸다.

또한, 각각의 시료를 전극화할 경우 결합제로 인한 표면적 변화를 확인하기 위하여 메틸렌블루 흡착법을 이용한 표면적을 분석하였다. 이러한 분석을 위하여 메틸렌블루의 기준용액을 0.02 mM로 제조하였다. 이렇게 제조된 기준용액에 각각의 제조된 전극을 일정한 크기로 넣고 24시간 교반하면서 메틸렌블루를 전극 표면에 최대로 흡착시켰다. 전극에 흡착되지 못하고 남은 메틸렌블루 현탁액을 원심분리를 통해 상등액만 분리하여 UV-vis spectroscopy를 이용해서 흡광도를 측정하였다.

그래핀 전극을 적용하여 제조된 코인 셀은 전기화학적 분석법 중 cyclic voltammetry (CV)를 사용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. CV는 전기화학 셀의 특정 전압 영역에 대하여 단위 시간당 일정 전압으로 주사하여, 전압 한계에 도달할 경우 주사 방향을 역으로 바꾸어서 계속하여 전압을 주사함으로써 전압 변화에 따른 전류를 측정하는 방법으로 전극 표면에 생성되는 전기 이중층의 비정전용량을 측정하는 데 유용하게 활용된다 [4]. CV 측정으로 얻은 그래프를 이용하여 무게법으로 비정전용량을 계산하였으며 이때의 식은 다음과 같다 [5].

$$C = 1/w\Delta V \int_0^{2.7} I dt \quad (1)$$

식에서, C는 정전용량, w는 활물질의 무게, I는 시간의 경과(dt)에 따른 전류 그리고 ΔV 는 인가한 전압의 변화량을 나타낸다. 본 실험에서는 0~2.7 V의 전압 범위에서 전위에 따른 코인 셀의 전류를 측정하였다.

전위 주사 속도(potential scan rate)는 2, 10, 50 mV/s 에서 CV를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 관찰

그림 1은 각각의 그래핀 시료의 형상 및 미세구조를 관찰한 SEM 사진이다. 그림 1의 (a)~(c)는 10,000배, (d)는 G-3nm의 100,000배의 배율로 관찰하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 각각의 시료들이 판상형의 조각으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 그림 1(a)의 경우 그래핀 조각의 크기가 작기 때문에 얇은 막 형태로 넓게 전체적으로 퍼져 있는 형상이며 이는 그림 1(d)에서 추가로 확인할 수 있다. 반면 (b)에서 (c)로 갈수록 그래핀 조각의 크기가 커지므로 점차 큰 클러스터 형태의 입자를 형성하는 것을 알 수 있다. 전술한 바와 같이 그림 1(d)에서 G-3nm의 조각이 여러 겹의 패스트리 형태로 이루어진 것을 확인할 수 있으며 이러한 형상은 높은 비표면적과 그에 따른 전기화학적 용량 증가에 영향을 미칠 수 있다.

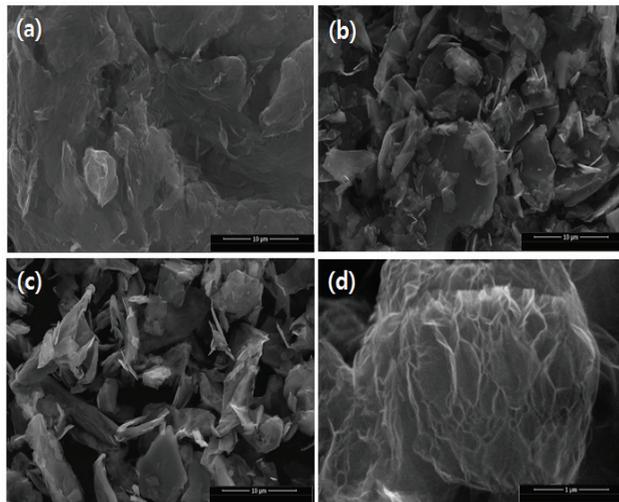


Fig. 1. SEM image; (x10,000) (a) G-3nm, (b) G-12nm, (c) G-60nm, and (x100,000) (d) G-3nm.

3.2 그래핀 비표면적 및 기공 특성 평가 결과

그래핀 조각 크기별 비표면적 및 기공 특성 평가를 위하여 질소 흡·탈착법을 이용한 비표면적 분석을 실

Table 1. Textural properties of prepared samples.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
G-3nm	498.7	3.7301	0.029	3.701
G-12nm	103.0	0.1299	0.036	0.939
G-60nm	22.4	0.1265	0.001	0.126

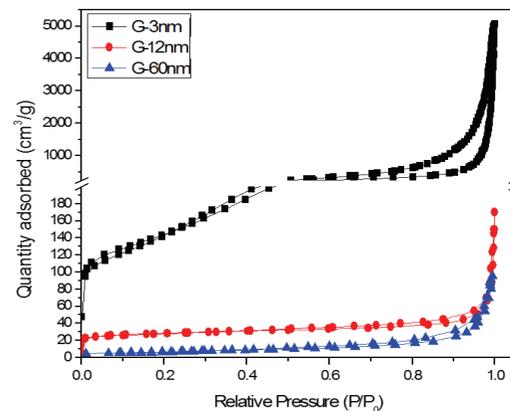


Fig. 2. Nitrogen-adsorption isotherm at 77 K for graphene flakes with diverse sizes.

시하였으며 그 결과를 표 1과 그림 2에 나타내었다.

표 1과 그림 2에서 확인할 수 있듯이 그래핀 조각의 크기가 작을수록 비표면적 및 총 기공 부피가 증가하는 경향을 나타냈다. 특히 G-3nm의 샘플의 경우 498.7 m^2/g 및 3.73 cm^3/g 의 높은 비표면적 및 총 기공 부피 특성을 나타내었다. 이는 그림 1에서의 결과와 같이 G-3nm의 조각이 여러 겹으로 이루어져 있기 때문에 다른 샘플에 비해 높은 질소 흡착량을 나타낸 것이다. 또한 G-12nm의 경우 G-60nm에 비해 흡착등온선의 형태가 Type I인 Langmuir형 [6]에 더 가까운 것을 확인할 수 있었으며 이는 G-12nm가 G-60nm에 비하여 상대적으로 마이크로 크기의 기공의 양이 더 많다는 것을 보여주며, 표 1에서도 그에 상응하는 결과를 확인하였다 [7].

G-12nm와 G-60nm의 경우 총 기공 부피는 비슷하지만 G-12nm의 마이크로 크기 기공 부피 값이 더 크기 때문에 더 넓은 비표면적을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 메조크기의 기공 부피 값은 비표면적과 같이 그래핀 조각의 크기가 작을수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 비표면적, 총 기공 부피 그리고 메조크기의 기공 부피가 증가하는 것은 전기 이중층 커

패시터 용량특성을 향상시키는 주요한 요인인 것을 확인할 수 있었다 [8].

3.3 전극화 그래핀의 표면적 결과

전극화된 그래핀의 표면적을 확인하기 위하여 메틸렌블루 흡착법을 실시하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

그림 3에서 메틸렌블루 고유 흡광도 피크가 600~700 nm 사이에서 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 메틸렌블루 고유 흡광도 피크는 그래핀 조각 크기가 작아질수록 낮아지는데 이는 그래핀 조각 활물질의 비표면적과 상응하는 결과임을 알 수 있다. 따라서 비표면적이 가장 높은 G-3nm가 전극화 후에도 많은 양의 메틸렌블루를 흡착하였으며, 그로 인해 고유 흡광도 피크가 가장 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 전극화 후에도 그래핀 조각 활물질의 표면적이 비표면적의 경향과 같음을 알 수 있고, 그로 인해 비표면적 결과가 전극 용량에 직접적인 영향을 준다는 것을 확인할 수 있다.

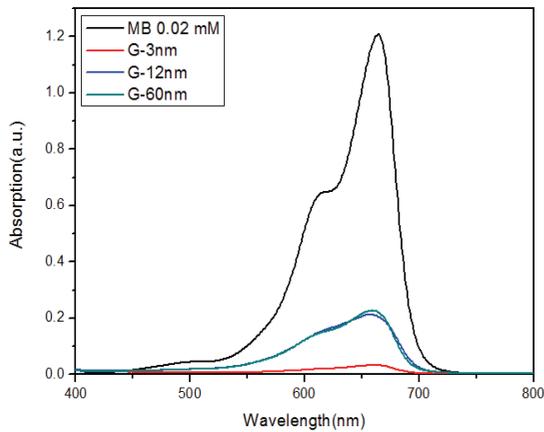


Fig. 3. Metylen blue adsorption for electrodes with diverse sizes of graphene flakes.

3.4 그래핀의 전기화학적 특성평가 결과

그래핀 크기에 따른 전기화학적 특성 변화를 확인하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 2, 5, 10 mV/s 전위주사 속도에 따른 모든 그래핀 시료의 용량 각각 계산하여 표 2에 나타내었다.

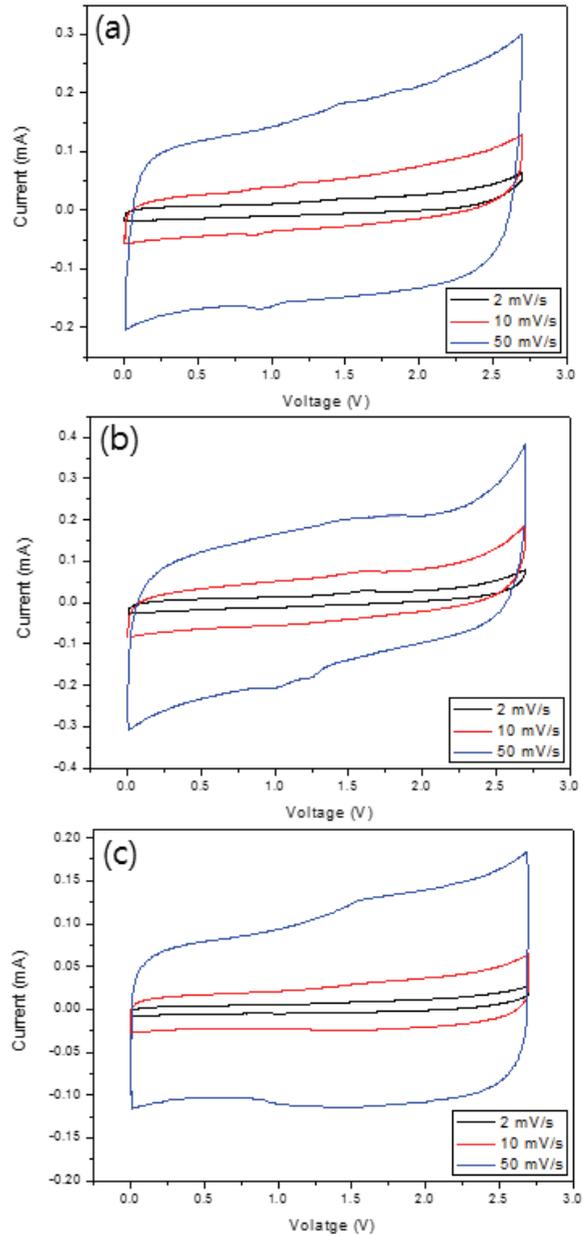


Fig. 4. Cyclic voltammograms of (a) G-3nm, (b) G-12nm, and (c) G-60nm at 2, 10, 50 mV/s scan rates.

Table 2. The specific capacitance for graphene based electrodes at different scan rates.

Sample	Specific capacitance (F/g)		
	2 mV/s	10 mV/s	50 mV/s
G-3nm	68.9	48.6	37.4
G-12nm	8.9	6.9	4.5
G-60nm	2.8	2.5	2.2

그래핀의 비표면적 및 표면 기공 특성은 전극의 전기화학적 특성에 영향을 미치며 그중 비표면적 및 기공 크기 등의 특성에 따라 전기화학적 특성을 좌우할 정도로 큰 영향을 미친다 [9]. 따라서 비표면적이 가장 넓고, 총 기공 부피도 가장 큰 G-3nm의 용량은 다른 시료에 비해 높은 결과 값을 나타내었다. G-12nm는 총 기공 부피에서 메조 크기의 기공이 차지하는 비율이 다른 시료에 비해 낮은 것을 확인할 수 있는데, 이로 인하여 G-60nm보다 상대적으로 약 5배의 높은 비표면적을 가지고 있음에도 불구하고 비축전용량이 크게 증가하지 못하는 것을 알 수 있었다. 또한 주사 속도가 증가함에 따라 비축전용량이 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이는 빠른 주사 속도로 인하여 이온이 기공 내부까지 확산되는 데 어려움이 있기 때문이다. 특히, G-60nm의 경우 용량 감소가 다른 시료에 비해 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 표 1에서 확인할 수 있듯이 낮은 비표면적과 기공 부피로 인하여 용량 감소가 주사 속도에 상대적으로 영향을 적게 받기 때문이다. 이러한 결과는 비축전용량에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 비표면적과 기공 부피인 것을 확인할 수 있다. 전기 이중층 커패시터의 전극은 넓은 비표면적으로 인하여 많은 이온이 흡착될 수 있으며 이는 비축전용량 증가에 직접적인 영향을 준다 [10]. 그러나 많은 기공으로 인해 넓은 비표면적을 이루고 있는 재료에서 마이크로 크기 기공의 경우 전해질 내에 이온이 확산되어 흡착되기 어렵다. 다수의 연구자들은 전극의 기공 내에 이온이 단일층으로 흡착될 때 전기 이중층 커패시터에서 가장 효율적이며 높은 용량을 나타낸다고 발표하고 있다. 그러므로 작은 메조 크기 기공(약 2~4 nm)이 잘 발달되어 있을수록 이온이 단일층으로 흡착되어 용량 향상에 크게 기인한다고 알려져 있다 [11,12]. 반면에 큰 메조 크기 기공의 경우에는 이온이 쉽게 접근할 수 있으나 이온이 다층으로 흡착될 뿐만 아니라 큰 기공으로 인하여 표면적이 상대적으로 좁아져 흡착할 수 있는 면적이 좁아지기 때문에 오히려 용량 증가를 저해하는 요소가 된다.

따라서 비축전용량과 비표면적 및 기공 특성 결과를 통하여 비축전용량에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 비표면적과 기공 부피인 것을 확인할 수 있었으며, 그 중에서도 특히 마이크로 크기의 기공에 비해 메조 크기의 기공이 실질적으로 용량 증가에 더 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 전기 이중층 커패시터용 전극 활물질로서 다양한 조각 크기의 그래핀을 사용하여 전극을 제조하고 그에 따른 전기화학적 특성 평가를 진행하였다. 3, 12, 60 nm의 그래핀 비표면적 및 기공 특성 평가를 통하여, 높은 비표면적과 큰 기공 부피가 전기 이중층 커패시터 비축전용량 향상에 효율적인 것을 확인하였다. 특히, 전기 이중층 커패시터 용량 증대를 위하여 메조 크기의 기공 부피를 향상시키는 것이 중요하지만 이는 오히려 비표면적 감소에 영향을 미치게 된다. 따라서 작은 메조 크기의 기공이 발달된 높은 비표면적의 물질 제조에 대한 추후 연구의 필요성이 있다고 판단된다.

REFERENCES

- [1] G. Pognon, T. Brousse, and D. Bélanger, *Carbon*, **49**, 1340 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.11.055>]
- [2] R. L. Tseng, S. K. Tseng, F. C. Wu, C. C. Hu, and C. C. Wang, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **39**, 37 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2007.11.005>]
- [3] M. Wang and Y. Ma, *Electrochim. Acta*, **250**, 320 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.073>]
- [4] T. Ohsaka and N. Oyama, *Electrochemical Analysis Method*, ed. J. M. Jang and C. W. Lee (Jayou academy, Seoul, 1994) p. 113.
- [5] M. Ramani, B. S. Haran, R. E. White, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A374 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1357172>]
- [6] H. J. Chon and S. Con, *Introduction of Catalyst* (Hanrimwon, Seoul, 2002) p. 25.
- [7] S. J. Park, *Theory and Application of Carbon Materials* (Daiyoungsa, Seoul, 2006) p. 639.
- [8] M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, S. Nishimura, and K. Kamegawa, *Mater. Sci. Eng., B*, **108**, 156 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.097>]
- [9] H. Y. Liu, K. P. Wang, and H. Teng, *Carbon*, **43**, 559 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.020>]
- [10] W. Xing, S. Z. Qiao, R. G. Ding, F. Li, G. Q. Lu, Z. F. Yan, and H. M. Cheng, *Carbon*, **44**, 216 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.029>]
- [11] B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, Z. Zhou, and Y. Yang, *Electrochem. Commun.*, **10**, 795 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.033>]
- [12] M. J. Jung, E. Jeong, Y. Kim, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1315 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.034>]