



〈연구논문〉

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol.53, No.5, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.5.213>

슈퍼커패시터용 그래핀볼 - 그래핀옥사이드 복합전극의 전기화학적 특성

정우준, 오예찬, 김상호*

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과

Electrochemical Property of the Composite Electrode with Graphene Balls and Graphene Oxide for Supercapacitor

Woo-Jun Jeong, Ye-Chan Oh, and Sang-Ho Kim*

School of Energy, Materials & Chemical Engineering
Korea University of Technology and Education, Cheonan City, Chungnam, Republic of Korea

(Received 28 September, 2020 ; revised 23 October, 2020 ; accepted 27 October, 2020)

Abstract

Composite material of the graphene ball (GB) inserted graphene oxide (GO) sheet for a supercapacitor electrode was studied. Chemical vapor deposition (CVD) process used to make GBs on the silicon oxide nanoparticles. The GBs mixed into the GO sheets to make GOGB and reduced it to create a reduced GOGB(RGOGB) composite. The RGOGB composite electrode had a large surface area and improved electrochemical properties. Specific capacitance of the RGBGO composite electrode was higher over 20 times than a pure GO and GOGB electrode in cyclic voltammetry(CV) tests, and the Z' and Z'' impedance measured by an electrochemical impedance spectrometry(EIS) also low. So, the RGBGO composite electrode would use effectively to expand a performance of supercapacitor.

Keywords : Graphene, Graphene oxide, Graphene balls, Supercapacitor

1. 서 론

그래핀은 최근 10년간 연구가 활발히 진행되고 있는 분야 중 하나이다. 그래핀은 넓은 비표면적 및 뛰어난 전기전도도를 지녀 슈퍼커패시터 및 이차전지와 같은 에너지 저장 장치에 활용하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다. 슈퍼커패시터는 높은 출력 밀도, 빠른 충방전을 및 우수한 안정성을 가지고 있어서 재생에너지 저장장치로도 각광받고 있다 [1-3].

그래핀을 제조하는 데는 다양한 방법이 있다. 그 중 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition) 으로 만들어진 그래핀은 품질이 우수하고 대면적이다. 하지만 CVD는 진공에서 진행되는 고비용 공정이고, 구리포일위에 증착된 그래핀을 전극기재료의 전사과정에서 결함이 발생하기 때문에 풀어야할 문제점들을 가지고 있다 [4]. 반면 습식공정으로 흑연을 산화시켜 용액상에서 분리한 후 환원시키는 화학적 박리법은 대량생산과 화학적 개질이 용이하다는 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 화학적 박리법에는 강산 및 산화제를 이용한 Brodie법, Staudenmaier법 및 Hummer법이 있다. 그 중 Hummer의 방법을 개선한 습식공정이 가장 많이 사용되고 있다 [5-6]. 화학적 박리법에 의해 흑연을 산화시키면 graphite oxide를 얻을 수 있고, 이렇게 합성된

* Corresponding Author: Sang-Ho Kim
Department of Energy, Materials and Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education, Republic of Korea
Tel: +82-41-560-1325; Fax: +82-41-560-1360
E-mail: shkim@koreatech.ac.kr

graphite oxide를 초음파 또는 전자파로 원자 한 층으로 분리하면 graphene oxide(GO)를 얻을 수 있다. GO는 원자 한 층 구조이며, 히드록시기, 에폭시기, 카르복실기가 붙어있으며, 산화과정에서 sp^2 결합이 깨져버린다. sp^2 결합을 다시 복원시키기 위해서 환원을 하게 되는데 이 환원과정을 통하여 reduced graphene oxide(RGO)를 얻을 수 있다. 그러나 환원 과정에서 sp^2 결합이 회복되기는 하지만 그래핀의 재적층이 일부 발생하고, 이러한 재적층에 의해 비표면적이 현저하게 줄어 그래핀의 특성을 보존하기 어렵다. 그렇기 때문에 환원과정에서 재적층이 발생하지 않도록 하기 위해서 많은 연구를 진행하고 있다 [2]. 그래핀볼(GB)은 불형상의 기재에 탄소원자 한 층의 그래핀이 입혀진 불형상의 물질이다. 그래핀을 불형상으로 만들게 되면 비표면적이 커지기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. 그 중 SiO_2 의 표면에 그래핀을 형성하여 매우 큰 비표면적을 가지는 그래핀볼을 만든 연구가 많은 주목을 받고 있다 [7-9].

본 연구에서는 Hummer의 방법으로 graphene oxide(GO)를 환원하여 reduced graphene oxide(RGO)를 만들 때 재적층을 억제하기 위하여 그림 1과 같이 산화실리콘 나노입자에 CVD 법으로 그래핀을 증착시킨 GB를 RGO 층 사이 넣고, GB가 RGO층 사이에 잘 혼합되게 하기 위해서 환원제를 첨가한 RGBGO 복합재료를 만들었다. RGOGB를 비교적 안정하게 유지할 수 있는 Ni 기판에 스펀코팅하여 RGBGO/Ni 복합전극을 만들었다 [10]. 이렇게 제조된 RGBGO/Ni 복합재료 전극은 비교를 위해서 만들어진 GO/Ni, GBGO/Ni 전극과 같이 전기화학특성을 측정하여 그래핀볼의 표면적 증가 및 전기화학적 성능 향상 효과를 확인하였다.

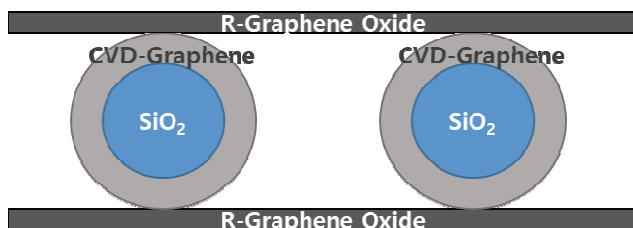


Fig. 1. Schematic diagram of RGOGB composite.

2. 실험방법

Hummer 방법으로 GO를 얻었다. 천연 흑연분말 (natural graphite powder <math> < 45\mu\text{m}</math>) 5g을 황산(95%) 115mL에 혼합하였다. 그리고 $NaNO_3$ 2.5g을 추가하

였다. 0°C 에서 잘 혼합되도록 10분 동안 교반시켰다. 온도가 20°C 이상으로 올라가지 않도록 $KMnO_4$ (99.5%) 15g을 천천히 첨가하였다. 그 이후 충분한 반응을 위해서 35°C 에서 30분 동안 교반하였다. 증류수 200mL를 추가하면서 용액의 온도가 98°C 까지 상승하였다. 이후 15분 동안 교반하였다. 추가적인 산화와 불순물 제거를 위해서 과산화수소(H_2O_2) 15mL를 추가하였다. 그리고 남아있는 황산염(sulfate) 이온들을 제거하기 위해서 각각 증류수 200mL, 염산(30%) 200mL, 에탄올 200mL에 다시 풀어서 4000rpm으로 2시간 동안 원심분리를 실시하였다. 이후 40°C 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

GB를 제조하기 위해서 0.3g SiO_2 분말(20~30nm)을 쿼츠보트에 넣고, 메탄가스 150scm을 흘린 상태에서 승온시간 43분 동안 1000°C 까지 증가시켰다. 1000°C 에서 120분동안 유지하여 화학증착법으로 SiO_2 분말 표면에 그래핀을 형성한 후 Ar 기체를 흘린 상태에서 상온까지 냉각하였다.

만들어진 GB와 GO를 혼합하기 위해서 먼저 준비된 GO 0.3g을 100ml 증류수에 넣고 30분 동안 초음파분쇄기를 이용하여 확산시켰다. 그 이후 용액의 온도를 70°C 로 가열한 후 0.1g의 GB를 첨가하여 2시간 동안 교반을 통해 graphene oxide and graphene balls(GOGB) 복합재료를 제조하였다.

Reduced graphene oxide and graphene balls(RGOGB)는 GOGB 0.3g을 100ml 증류수에 넣고 30분 동안 초음파분쇄하고, 용액의 온도를 70°C 로 가열한 후 하이드라진 1ml를 첨가하고 2시간 동안 교반하여 제조하였다.

Ni 기판에 제조된 GO, GOGB, RGOGB 용액을 코팅하기 위해서, 먼저 3cm^2 크기의 Ni 기판을 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 10분씩 초음파 세척한 후 UV 클리너(AH-1700, AHTECH, Korea)를 사용하여 5분간 처리하였다. 세척된 Ni 기판에 스펀코터 (SPIN COATER JS401, JAESUNG ENGINEERING, Korea)를 사용해서 400, 600, 800 RPM 순으로 각기 30초씩 코팅하였다. 표면을 균일하게 하기 위해서 2차례 반복하여 스펀코팅을 하였다.

제조된 전극의 표면 형상을 확인하기 위해서 Field Emission Scanning Electron Microscopy(Xflash 61100, BRUKER)를 사용하여 관찰하였다. 그리고 전극재료의 비표면적을 측정하기 위해 비표면적분석기(BET, Autosorb-iQ/MP, Quantachrome Inst.)를 사용하여 Ni 기판에 코팅하기 전 상태인 1g의 분말시료에 질소가스를 77K에서 흡착 후 승온 탈착시켜 시료의 비표면적을 측정하였다 [11].

제조된 전극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 Cyclic Voltammetry(PGSTAT302N, Autolab, Netherlands)와 Electrochemical Impedance Spectroscopy (VersaSTAT3, AMETEK, America)를 사용하였고 1cm²의 시편면적에서 CV값과 임피던스 값을 측정하였다. 기준전극은 Hg/HgO 전극, 카운터전극은 Pt 전극 그리고 작업전극은 제조된 GO, GOGB, RGOGB로 된 3전극 셀을 구성하였다. 그리고 전해질은 2몰의 KOH수용액을 사용하였다. 모든 전기화학적 특성의 측정은 상온에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 BET를 이용해 측정된 GO, GOGB 그리고 RGOGB 분말의 비표면적 값을 나타낸 것이다. 표 1에서 볼 수 있듯이 RGOGB의 비표면적은 481.895 m²/g으로 GO, GOGB 각각 26.081, 20.456 m²/g에 비하여 20배 정도 높다. 그 이유는 환원이 될 때 graphene 육각네트워크에 부착된 산화물 등이 제거되면서 graphene의 재적층을 활성화 시키는 것으로 밝혀져 왔는데 [12], 그래핀볼이 이러한 재적층을 억제하기 때문으로 생각된다. 환원제를 넣지 않은 GOGB가 GO와 거의 유사한 비표면적을 가지는 것으로부터 그래핀볼에 의한 재적층 억제효과가 없는 것을 알 수 있는데, 그 이유는 환원전인 GO의 sp³ 결합으로 인한 carbon 원자간의 인력이 커서 [13]

그래핀볼에 의하여 충분히 분산되기 어렵기 때문으로 판단된다.

그림 2는 a)GOGB 그리고 b)RGOGB를 Ni 기판에 코팅한 표면을 FESEM으로 관찰한 사진이다. 그림 2(a) GOGB의 표면은 상대적으로 매우 편평한 상태인데, 환원 전의 GO가 강한 sp³ 결합으로 인하여 서로 겹쳐 뭉쳐져 있는 형상으로 보이고, GB가 GO 사이에 효과적으로 위치하고 있지 못하는 것으로 생각된다. 반면에 그림 2(b)의 RGOGB 표면은 환원과정에서 GO가 환원되는 사이에 GB가 그래핀 사이로 이동하여 각 그래핀 층이 효과적으로 분리됨으로써 상대적으로 거칠어진 층상구조의 표면을 보이고 있다.

그림 3은 GO, GOGB 그리고 RGOGB의 CV 그래프이다. 그림 4는 그림 3에서 얻은 CV 데이터로부터 아래의 (1)식을 통하여 구한 specific capacitance (Sc) 값이다. 실험방법에서 설명한 바와 같이 동일 농도의 용액을 동일 면적의 Ni 기판에 동일한 조건에서 코팅하였으므로 동일한 양의 시료에 대한 CV값으로 비교될 수 있다. Sc 값은 시료의 정전용량을 나타내는 값으로 CV 실험에서 얻은 충전/방전과정에서 얻어진 그래프의 면적이 클수록 크다.

RGOGB의 Sc 값이 10.998F/cm²으로 가장 높고, GO 및 GOGB는 각각 0.163F/cm²와 0.438F/cm²으로 상대적으로 매우 낮은 Sc 값을 나타내고 있다. 즉 CV 실험은 시료의 정전용량을 측정하는 것으로

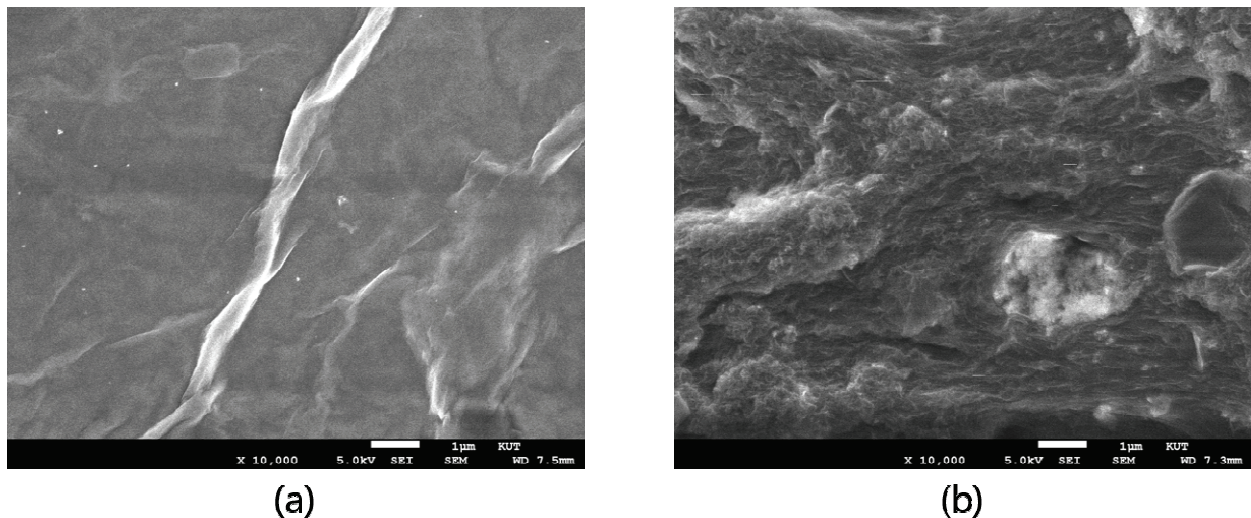


Fig. 2. Field Emission Scanning Electron Microscopy images of a) GOGB, b) RGOGB surface on Ni substrate.

Table 1. Specific surface area of GO, GOGB and RGOGB measured by BET

	GO	GOGB	RGOGB
Surface Area	26.081 m ² /g	20.456 m ² /g	481.895 m ² /g

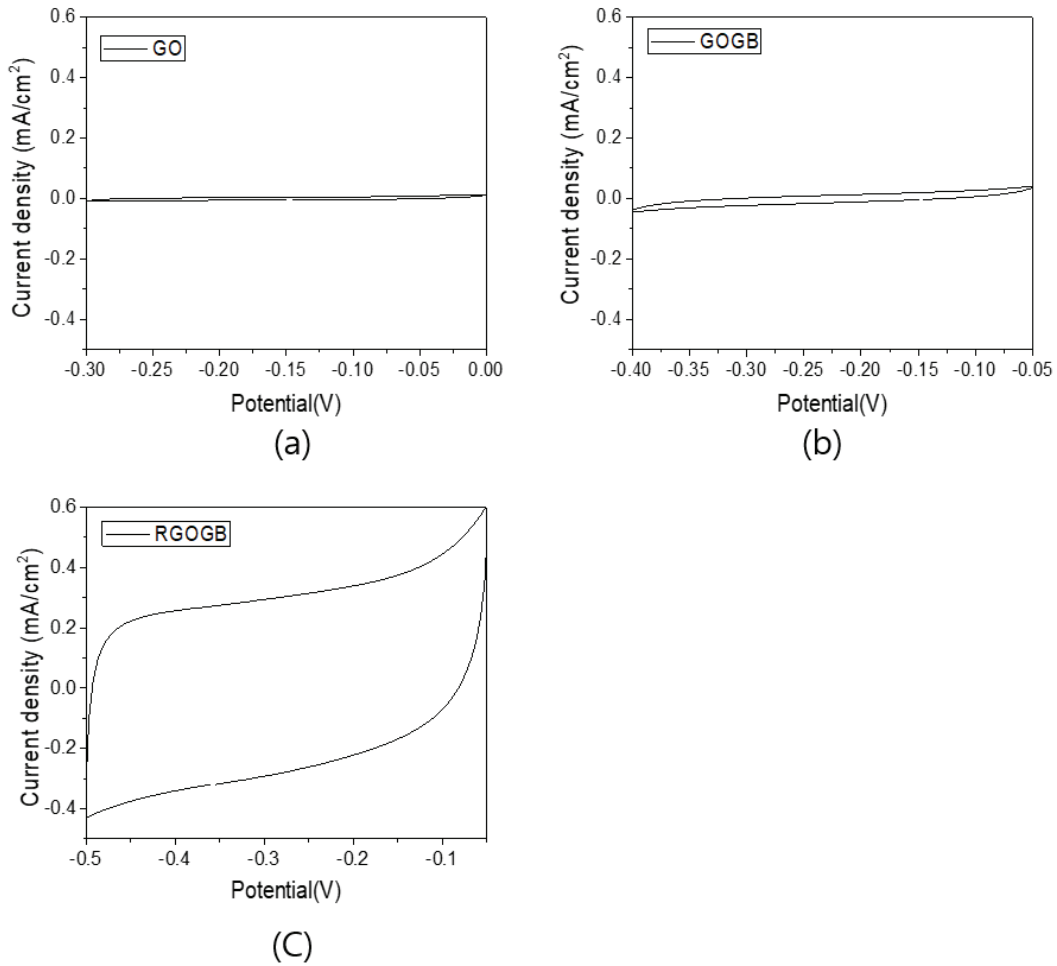


Fig. 3. Cyclic voltammety analyses of (a)GO, (b)GGOB and (c)RGOGB.

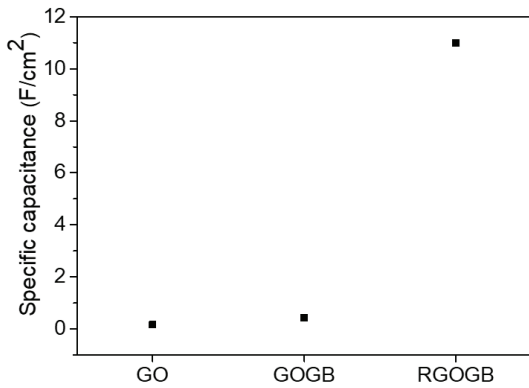


Fig. 4. Specific capacitance(S_c) of GO, GGOB and RGOGB.

RGOGB 에서 graphene ball 에 의해서 환원과정에서 graphene 층이 잘 분산되어 시료의 정전용량이 늘어 나는 것을 의미한다

- S_c : specific capacitance
- v : sweep rate
- m : mass of material
- V_a to V_c : potential window of anode and cathode

이렇게 RGOGB 가 GGOB 에 비하여 매우 높은 S_c 값을 가지는 것은 표 1 에서 확인한 바와 같이 RGOGB 의 비표면적이 GGOB 대비 24 배 정도 크고, 그림 2(a) GGOB 의 매우 매끈한 표면에 비해 환원과정 중에 생기는 GB 에 의한 분산효과에 의하여 그림 1 과 같이 graphene 층이 분리되어 그림 2(b) 와 같이 RGOGB 는 거친 표면을 가져 정전용량이 커지기 때문에 생각된다. 또한 RGOGB 와 GGOB 의 S_c 값의 비가 큰 다른 원인으로는 환원과정에서 GB 가 GO 사이에 위치하여 GO 의 비표면적을 넓히는 효과뿐 만 아니라 환원에 의한 GO 의 sp^2 결합 회복이 효과적으로 진행되어 RGO 의 전도성이 GO 에 비해 다소 향상된 것으로 판단된다 [15].

$$S_c = \frac{1}{v \times m (V_a - V_c)} \int_{V_a}^{V_c} IV dV \quad (1) \quad [14]$$

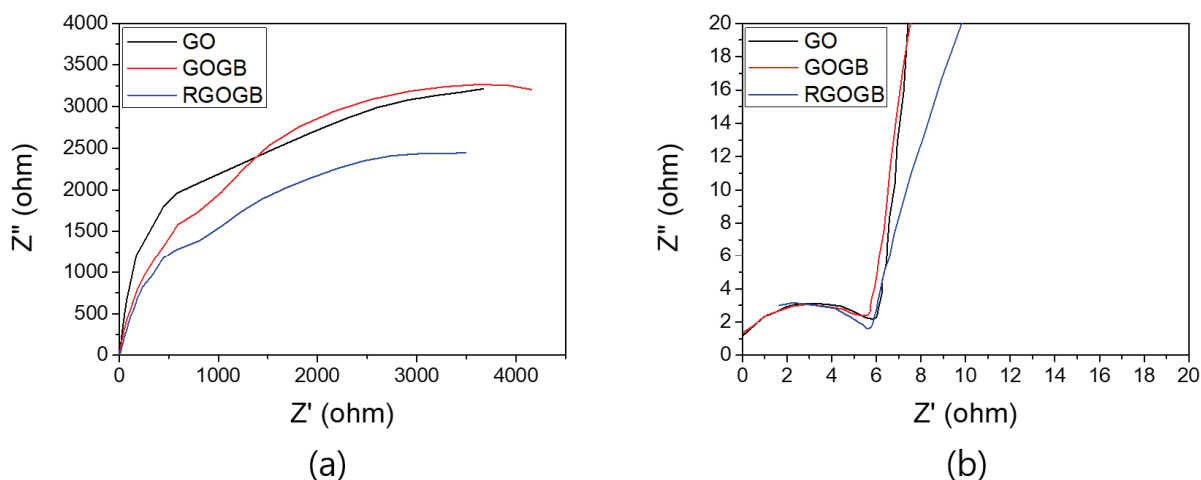


Fig. 5. Nyquist plots for GO, GOGb and RGOGB indicating electrochemical impedance (a) wide scanning (b) early stage of (a)

그림 5 a)는 GO, GOGb 및 RGOGB의 EIS에 의한 임피던스를 측정된 Nyquist plots 이다. GO, GOGb 는 거의 유사한 Z'' 값을 가지는데 비해 RGOGB의 Z'' 값은 전반적으로 낮다. Z'' 는 저항과 축전기가 병렬로 연결된 등가회로의 imaginary 임피던스로 $1/(\omega C)$ (ω :인가전압주파수, C :capacitance)로 나타내어 지므로 낮은 Z'' 은 C 가 상대적으로 크다는 것을 의미한다. 그림 5 b)는 그림 5 a)의 임피던스 증가 시작점을 확대한 그래프이다. 그림 5 b)의 모든 그래프는 매우 적은 반원으로 나타났으며, Z' 는 등가회로의 ω (인가전압주파수)에 무관한 real 임피던스인 equivalent series resistance(ESR)로 $Z' = R_e + R_{ct}$ (R_e : 전해질저항, R_{ct} :전극저항)로 나타내어 지는데 [16], RGOGB와 GOGb의 Z' 값이 GO의 Z' 에 비하여 상대적으로 낮은 것을 확인 할 수 있다. 이것은 전도성이 좋은 탄소소재의 특징으로 직선의 시작점이 전해질과 전극의 저항값에 해당하는 것으로, GO에 비해 GOGb와 RGOGB의 전극저항이 낮음을 의미한다.

4. 결 론

Ni 기관에 스펀코팅된 RGOGB 전극은 GO와 GOGb 전극에 비해서 매우 높은 정전용량과 낮은 임피던스를 나타내는 것을 확인하였다. 이것은 그래핀볼(GB)을 첨가한 그래핀옥사이드(GO)가 환원될 때 그래핀볼이 환원 그래핀옥사이드 사이에 위치하여 비표면적 감소를 억제시키는 역할을 하며 또한 환원 그래핀옥사이드의 sp^2 결합 복원을 활성화시키기 때문으로 생각되었다. 따라서 그래핀볼(GB)을 첨가하여 환원한 환원그래핀옥사이드그래핀볼(RGOGB)

이 슈퍼커패시터의 용량을 증가시키는 전극재료로 활용될 가능성을 확인하였다.

후 기

이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구진흥과제 및 산학협력단 공용장비센터의 지원으로 연구되었음.

References

- [1] Nguyen Bao Trung, Tran Van Tam, Hye Ryeon Kim, Seung Hyun Hur, Eui Jung Kim, Won Mook Choi, Three-dimensional hollow balls of graphene-polyaniline hybrids for supercapacitor applications, *Chemical Engineering Journal*. 255 (2014) 89-96.
- [2] Eun Hee Jo, Ji-Hyuk Choi, Su-Ryeon Park, Chong Min Lee, Hankwon Chang, Hee Dong Jang, Size and Structural Effect of Crumpled Graphene Balls on the Electrochemical Properties for Supercapacitor Application, *Electrochimica Acta*. 222 (2016) 58-63.
- [3] Jie Tian, Sai Wu, Xianglu Yin, Wei Wu, Novel preparation of hydrophilic graphene graphene oxide nanosheets for supercapacitor electrode, *Applied Surface Science*. 496 (2019) 143696.
- [4] Huaping Wang, Gui Yu, Direct CVD Graphene Growth on Semiconductors and Dielectrics for Transfer-Free Device Fabrication, *Advanced*

- Materials. 28(25) (2016) 4956-4975.
- [5] Hwee Ling Poh, Filip Sanek, Adriano Ambrosi, Guanxia Zhao, Zdenek Sofer and Martin Pumera, Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale* 4. (2012) 3515-3522.
- [6] N.I. Zaabaa, K.L. Foa,*, U. Hashima,d, S.J.Tanb,c, Wei-Wen Liua, C.H. Voona, Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering*. 184 (2017) 469-477.
- [7] In Hyuk Son, Jong Hwan Park, Seongyong Park, Kwangjin Park, Sangil Han, Jaeho Shin, Seok-Gwang Doo, Yunil Hwang, Hyuk Chang & Jang Wook Choi, Graphene balls for lithium rechargeable batteries with fast charging and high volumetric energy densities, *Nat Commun* 8. 1561 (2017).
- [8] Choi, S., Ko, Y., Lee, J. et al. Rapid continuous synthesis of spherical reduced graphene ball-nickel oxide composite for lithium ion batteries. *Sci Rep* 4 5786 (2015).
- [9] Seung Ho Choi, Yun Chan Kang, Fe₃O₄-decorated hollow graphene balls prepared by spray pyrolysis process for ultrafast and long cycle-life lithium ion batteries, *CARBON* 79. (2014) 58-66.
- [10] Deqiang Chen, Xiang Liu, Huali Nie, Crumpled graphene balls as rapid and efficient adsorbents for removal of copper ions, *Journal of Colloid and Interface Science*. 530 (2018) 46-51.
- [11] Naderi M, Surface Area: Brunauer– Emmett– Teller (BET), *Progress in Filtration and Separation*. (2015) 585-608.
- [12] Kyoung Hwan Kim, MinHo Yang, Kyeong Min Cho, Young-Si Jun, Sang Bok Lee & Hee-Tae Jung, High quality reduced graphene oxide through repairing with multi-layered graphene ball nanostructures, *Scientific Reports*. volume 3 Article number: 3251 (2013).
- [13] Mukesh Singha, Asha Yadav b, Shailendra Kumar c, Annealing induced electrical conduction and band gap variation in thermally reduced graphene oxide films with different sp²/sp³ fraction, *Applied Surface Science*. 326 (2015) Pages 236-242.
- [14] V. Rajeswaria, R. Jayavelb,A. Clara Dhanemozhi, Synthesis And Characterization Of Graphene-Zinc Oxide Nanocomposite Electrode Material For Supercapacitor Applications, *Materials Today: Proceedings*. 4 (2017) 645-652.
- [15] Guex, L. G., Sacchi, B., Peuvot, K. F., Andersson, R. L., Pourrahimi, A. M., Ström, V, R. T. Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry. *Nanoscale*. 9(27), (2017). 9562-9571.
- [16] R. Greef, *Instrument methods in electrochemistry*, John Wiley, first published, Ellis Horwood Limited, New York (1985), 263-268.