

환원된 그래핀/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 이용한 플렉시블 에너지 저장 매체의 개발

유영환 · 조재봉 · 김용렬 · 정현택[†]

대진대학교 화학공학과

(2016년 7월 27일 접수; 2016년 9월 2일 수정; 2016년 9월 29일 채택)

Development of flexible energy storage device based on reduced graphene oxide (rGO)/single-walled carbon nanotubes (SWNTs) composite

Yeong Hwan Yoo · Jae Bong Cho · Yong Ryeol Kim · Hyeon Taek Jeong[†]

Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon, 487-711, Korea

(Received July 27, 2016; Revised September 2, 2016; Accepted September 29, 2016)

요약 : 본 연구에서는 유연성을 갖는 전극 제조를 위해 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 금이 코팅된 PET 기판 위에 스프레이 코팅하였다. 제조된 플렉시블한 전극의 전기 용량 값은 1 M의 황산 전해질과 100 mV s⁻¹의 주사속도에서 82 F g⁻¹으로 측정되었으며, 이 용량 값은 500 번의 굽힘 시험 후에 38 F g⁻¹로 감소되는 현상을 확인 하였다. 또한, 이러한 결과는 정전류 충방전과 전기화학 임피던스법을 포함한 전기화학적 분석 결과와도 부합하는 결과를 나타내었다. 유연성을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체 전극은 500회의 반복적인 굽힘 시험 후에도 대략 50%의 초기 전기 용량 값을 유지 할 수 있었으며, 이러한 여러 가지 전기화학적 특성을 고려하여 볼 때 미래 개발 가능한 플렉시블한 에너지 저장 매체로서의 적용이 가능 하다는 점을 확인 할 수 있었다.

Abstract : We report on the preparation of reduced graphene oxide (rGO)/single-walled carbon nanotubes (SWNTs) electrodes deposited onto flexible polyethylene terephthalate (PET) via spray coating technique. The highest capacitance value of the unbent rGO/SWNTs electrode was 82 F g⁻¹ in 1 M H₂SO₄ at 100 mV s⁻¹, which decreased to 38 F g⁻¹ after 500 bending cycle. Further characterization, including galvanostatic charge/discharge measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), showed that the rGO/SWNTs electrode retained a well-defined capacitive response after repetitive bending cycle.

Overall, the rGO/SWNTs composite electrode showed reasonable electrochemical properties even prolonged bending cycle. Approximately 50% of the initial capacitance for the rGO/SWNTs composite electrode is remained after 500 bending cycle, making the electrode a potential option for flexible energy storage applications.

[†]Corresponding author
(E-mail: jht4321@daejin.ac.kr)

Keywords : Reduced graphene oxide (rGO), single-walled carbon nanotubes (SWNTs), spray coating, flexible, polyethylene terephthalate(PET)

1. 서론

최근 급속도로 진보하는 나노 기술, 바이오 기술, 정보 기술 및 디스플레이 기술로 인하여 언제 어디서나 원하는 정보를 접할 수 있는 유비쿼터스 시대로 이미 접어들고 있으며 이러한 추세에 따라 휴대가 간편하고 이동성을 가진 개인용 모바일 정보전자 기기의 필요성이 증가되고 있다 [1-3]. 이러한 유비쿼터스 시대를 실현하는 개인용 정보화 기기로서 변형이 자유로우며, 신축성을 가지며 가볍고 휴대가 간편한 플렉시블 정보전자 기기의 필요성이 날로 커지고 있는 실정이다. 그러나 이러한 플렉시블 정보전자 기기의 발전에 따라서 이들을 구동시키기 위해 필요한 에너지 저장 매체의 개발은 아직 미흡한 상황이다 [4,5]. 따라서 본 연구에서는 최근 큰 주목을 받고 있는 나노카본 재료, 즉 그래핀과 탄소나노튜브를 이용하여 유연성을 갖는 에너지 저장 재료를 개발 하였으며 여러 가지 전기화학적 기법을 통하여 이를 분석 하였다. 또한 본 연구에서는 그래핀의 단점, 즉 re-stacking 되는 문제를 극복하기 위해서 높은 전기 전도도와 표면적을 갖는 단일벽 탄소나노튜브를 'spacer' 또는 'binder' 로 사용하여 그래핀 layer 사이에 self-assembly 되도록 시도 하였다. Qin 그룹은 그래핀의 re-stacking 문제를 보완하기 위해서 단일벽 탄소나노튜브를 그래핀과 복합화하여 전극을 제조 하였으며, 유기물을 포함한 전해질에서 에너지 밀도를 최대 62.8 Wh kg^{-1} 까지 증가시키는 결과를 보고 하고 있다 [6]. 또한 Lee 그룹에서는 그래핀과 탄소 나노튜브 복합체를 이용하여 슈퍼 커패시터를 제조 하였으며, 이온성 액체 전해질에서 에너지 밀도를 110.6 Wh kg^{-1} 까지 극대화 시키는 결과를 보고 하였다 [7]. 이러한 연구 결과들을 토대로 본 연구에서도 탄소나노튜브의 작용으로 인해 그래핀이 re-stacking 되지 못하도록 하여 그래핀 layer의 고유 특성을 발휘 할 수 있도록 역할을 하고 그래핀 layer 사이에서 탄소나노튜브 또한 전기화학적 특성을 향상 시킬 수 있도록 구조적인 모델링을 통하여 에너지 저장 물질로서의 특성을 극대화 시키는 연구를 진행 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

Graphite flake 와 단일벽 탄소나노튜브는 한화 케미칼 (Hanwha Chem)에서 구입을 하였으며 전극물질로 사용하였다. N,N-dimethylformamide (DMF), 질산과 에탄올은 삼전순약공업(주)에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 금이 코팅된 polyethylene terephthalate(PET)는 Delta Technology, Inc. 사로부터 구입하여 전극을 제조하기 위한 플렉시블 기판으로 사용하였다.

2.2. 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)의 제조

환원된 그래핀 옥사이드의 제조를 위해 순수한 graphite powder를 modified Hummer's[8-10] 방법에 의해 산화시켜 graphene oxide(GO)를 제조하였다. GO 6 g을 200 ml의 증류수에 분산시키기 위해서 60분간 초음파 처리를 한 후, 1800 ml의 증류수를 추가하여 60분간 초음파 처리한다. 초음파 처리가 끝난 후, GO의 환원을 위해서, 60 μl 의 히드라진과 400 μl 의 암모니아를 첨가하여 90 °C로 1시간 교반한 후, 300 μl 의 히드라진을 첨가하고 2시간 동안 교반하였다. 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)는 0.2 μm 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE-H)이 코팅된 친수성 여과지를 이용하여 여과하고 중성이 될 때까지 증류수로 여러 번 세척 하였으며, 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)는 남아있는 용매를 제거하기 위해서 100 °C의 오븐에서 24 시간 동안 건조시킨 후 사용하였다.

2.3. 단일벽 탄소나노튜브의 정제 및 기능화

산 처리 방법을 사용하여 단일벽 탄소나노튜브에 포함된 금속산화물을 제거하고 작용기를 도입하여 분산성 및 전기화학적 특성을 확인하기 위하여, 질산(5 mol l^{-1}) 40 ml를 단일벽 탄소나노튜브 200 mg이 들어있는 250 ml 플라스크에 넣고 이 혼합물을 130 °C에서 6시간 동안 환류시켰다. 환류과정이 끝나고 혼합물을 0.2 μm 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE-H)이 코팅된 친수성 여과지를 이용하여 여과하고 중성이 될 때까지

증류수로 세척 하였으며, 정제된 단일벽 탄소나노튜브에 남아 있는 용매를 제거하기 위해서 100 °C의 오븐에서 24 시간 동안 건조시킨 후 사용하였다.

2.4. 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조

환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 0.5 mg 과 N,N-dimethylformamide (DMF) 1 mL를 vial에 넣어서 농도 0.5 mg/mL 의 혼합용액을 만들고 효과적인 분산용액을 제조하기 위해서 1시간 동안 초음파 처리를 하였다. 같은 방법으로, 정제 및 산화된 단일벽 탄소나노튜브(SWNTs) 4.5 mg 에 DMF 9 mL를 첨가하여 농도 0.5 mg/mL의 혼합용액을 만들고, 분산을 위해서 1시간 동안 초음파 처리를 하였다. 초음파 처리된 두 용액을 rGO 10 vol % : SWNTs 90 vol% 의 비율로 혼합하여 10 mL의 혼합용액을 다시 30분 동안 초음파 처리를 하여 분산을 극대화 시켰다. 이와 같은 과정을 통하여 rGO/SWNTs의 비율이 1:9 인 복합체 분산 용액을 제조 하였으며, 전극물질로 사용하였다.

2.5. 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 이용한 플렉시블 전극의 제조

금이 코팅된 PET 기판을 1cm X 4cm의 크기로 잘라 4개를 준비한 후 기판의 불순물을 제거하기 위해서 에탄올에 한번 세척한 뒤, 60 °C의 오븐에서 30분 동안 건조시켜 기판 표면에 남아 있는 용매를 제거한다. 건조된 기판과 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 이용하여 전극을 균일한 조건에서 제조하기 위해, 기판을 슬라이드 글라스에 옮겨서 스카치 테이프를 이용해 고정시키고, 이를 다시 hot plate위에 고정시킨다. Hot plate의 온도를 70 °C ~ 80 °C로 유지하여 전극물질과 기판에는 영향을 주지 않고, 용매인 DMF만 증발시킬 수 있는 조건을 만든 다음, hot plate 위에 고정된 PET 기판으로부터 15 cm 거리에서 미리 준비된 10 mL 의 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)/단일벽 탄소나노튜브(SWNTs) 용액을 air brush를 이용하여 분사속도를 0.15 mL/min 으로 기판위에 스프레이 코팅을 실시한다. 스프레이 코팅이 끝난 후 제조된 전극은 120 °C 오븐에서 12시간 동안 건조를 통하

여 전극에 남아있는 용매를 제거하였다.

2.6. 분석

환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체 전극의 전기화학적 특성은 원아테크사의 ZIVE SP₂ work station을 이용하여 분석하였다. 모든 전기 화학적 분석은 3전극 시스템 그리고 전해질은 1몰의 황산 용액을 사용하여 수행 하였으며, 0 ~ 500 번 까지의 굽힘 시험 (bending test)하에서 전기화학적 거동을 살펴보았다. 3전극 시스템에서 기준전극은 Ag/AgCl (3M NaCl), 상대전극은 백금 전극 그리고 작업전극은 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체 전극을 사용하였다. 먼저 cyclic voltammetry (CV) 측정은 상온에서 100 mV s⁻¹ 의 주사속도로 하였으며 (initial potential:-0.2 V, switching potential:0.8 V), electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 는 주파수 범위를 0.01 mHz ~ 100 KHz로, open circuit에서 10 mV (rms)의 진폭하에서 측정 하였다. 또한, Galvanic Charge/discharge (GCD)는 일정한 전류밀도를 1 A g⁻¹으로 설정하여 1 V 까지 측정 하였다. 전극의 전기 용량값은 다음과 같은 식에 의해서 계산 되었다 [9, 10].

$$C = I \times \Delta t / \Delta V \times m$$

여기에서 C 는 전기 용량값, I는 전류밀도, Δt는 방전시간, ΔV는 방전시간동안의 potential 변화를 나타내며, m 은 전극물질의 무게를 나타낸다. 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체 전극 표면의 분산 상태와 crack의 관찰은 scanning electron microscope (SEM) (JEOL-6700F) 을 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 굽힘 시험(bending test)에 따른 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체 전극의 전기 화학적 거동 분석

그림 1 (a)에 cyclic voltammetry(CV)를 통하여 분석된 복합체 전극의 전기 화학적 특성은 500회 까지의 반복적인 bending test 후에도 CV 곡선의 current 나 모양의 변화 없이 일정하게 측정되는 결과를 나타내었다. 이러한 현상은 전극

의 전형적인 전기 이중층 캐패시터의 특징이라고 할 수 있으며, 반복적인 굽힘 시험 후에도 그래핀/단일벽 탄소 나노튜브 전극의 높은 유연성과 내구성을 나타내고 있다. 그러나 그림 1 (b)에서 보이는 바와 같이 500회까지의 반복적인 굽힘 시험 후에는 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체 전극과 전해질 계면에서 발생 할 수 있는 계면 저항이 높아지는 경향을 확인 할 수 있었으며, 그림 1(c)의 충방전 시험에서도 전극의 방전 시간이 반복적인 굽힘 시험 후에는 점차 줄어드는 특징을 나타내었다. 이러한 전극과 전해질 계면사이에서 저항의 증가와 방전 시간의 감소는 전극의 전기 용량 값이 감소되는 결과로 나타나게 된 것으로 사료 되며, 굽힘 시험 전에 전극의 용량 값은 82 F g^{-1} 으로 측정 되었고, 500번의 굽힘 시험 후에는 38 F g^{-1} 으로 감소하는 결과를 그림 1의 (d)에서 확인 할 수 있었다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 반복적인 굽힘 시

험 후에 그래핀/단일벽 탄소나노튜브 복합체 전극의 전기 화학적 특성이 감소하는 경향을 확인 하였다.

전기화학적 특성의 감소와 관련하여 전극의 반복적 응력에 대하여 전극 표면의 변화 유무를 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 (a)와 (b)에서 보듯이 전극의 굽힘 시험 전에는 표면에 손상 없이 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브 복합체가 도포돼있는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 그림 2의 (c)와 (d)에서 보듯이 반복적인 굽힘 시험 후에는 전극 표면에 균열 (crack)이 발생한 것을 관찰 할 수 있었다. 이러한 반복적인 굽힘 시험 후에 전극 표면에 발생한 균열은 전극의 전기 전도도 감소와 전해질과의 전기 화학적 반응에서 전자의 원활한 이동을 방해하는 요소로 작용 할 수 있으며 결과적으로 전극의 전기 화학적 특성, 즉 전기 용량 값을 감소시키는 결과를 나타내었다고 사료된다.

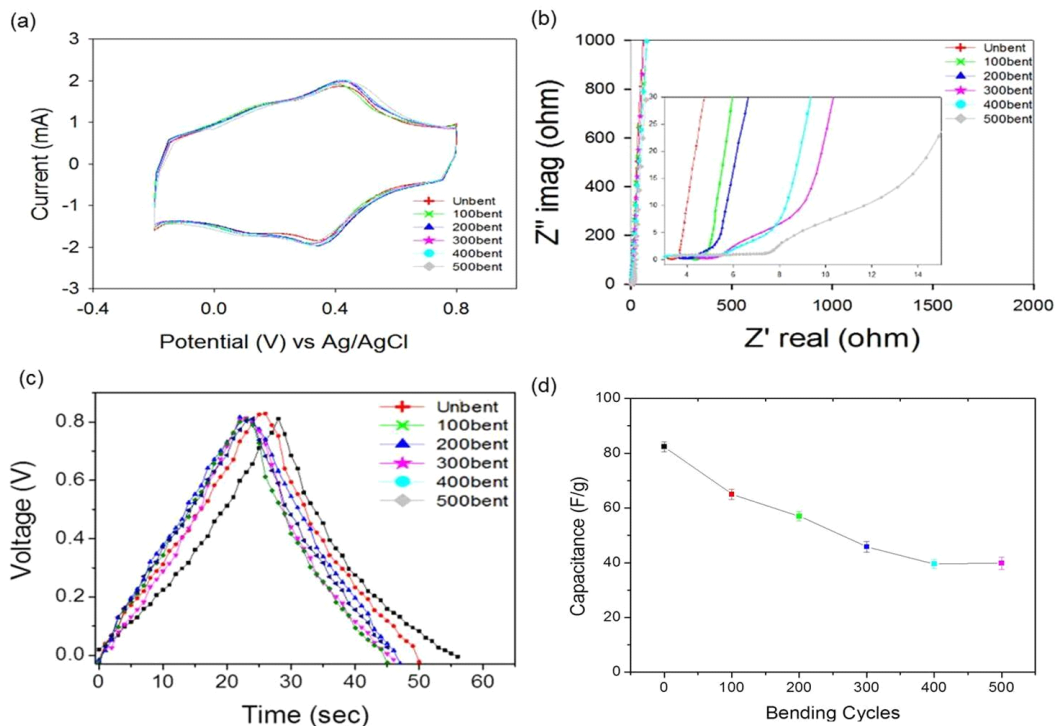


Fig. 1. Electrochemical properties of the flexible rGO/SWNTs composite electrodes as a function of bending cycle. (a) CV with scan rate of 100 mV s^{-1} (b) Nyquist plot with frequency range of $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$, (c) GCD curves at 1 A g^{-1} and (d) Specific capacitance value as a function of bending cycle.

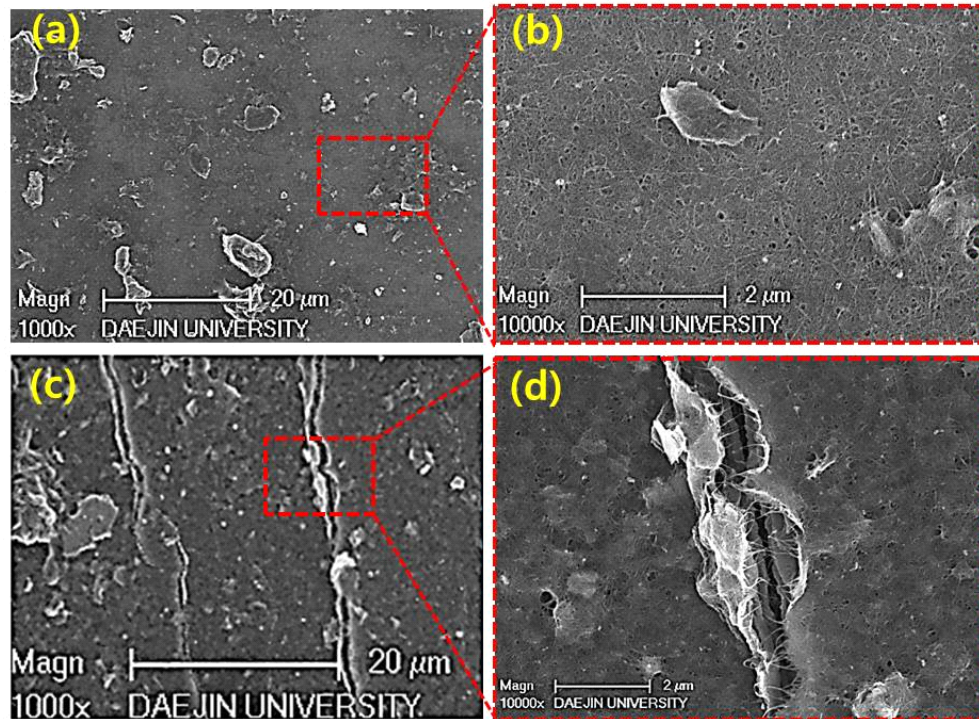


Fig. 2. SEM images of the rGO/SWNTs electrodes; (a) and (b) without bending cycle (c) and (d) after application of 500 bending cycle.

4. 결론

- 본 연구에서는 그래핀의 최대 단점인 re-stacking 문제를 보완 하고자 단일벽 탄소나노튜브를 “spacer” 또는 “binder”로써 그래핀 layer 사이에서 self-assembly 되도록 하여 단일벽 탄소나노튜브와의 시너지 효과를 발현 할 수 있도록 하였으며, 산업적으로 적용이 가능한 스프레이 코팅 방법을 이용하여 전극을 제조 하였다. 제조된 전극은 순환전압 주사법, 전기 화학 임피던스 및 정전류 충방전법의 여러 가지 전기화학적 기법을 통하여 전극의 특성을 분석한 결과 전극의 초기 용량 값은 82 F g^{-1} 이었으며, 이 값은 500번 의 굽힘 시험 후에 38 F g^{-1} 으로 감소되는 결과를 확인할 수 있었다. 이러한 감소는 전극 표면의 물리적인 변화에 기인하는 것으로 사료된다.
- 환원된 그래핀 옥사이드/단일벽 탄소나노튜브

브 전극의 반복적인 굽힘 시험 후에 전극의 용량 값을 포함한 전기 화학적 특성이 감소되는 경향을 확인 하였으며, 이러한 감소는 앞으로 이온성 액체를 포함하는 gel 형태나 고분자 전해질의 도입으로 전극의 전기화학적 특성을 향상 시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 이러한 유연성을 갖는 나노카본 재료 기반의 전극이 미래에 개발 가능한 웨어러블 기기나 유연성을 갖는 소자 및 전자기기에 응용이 가능한 에너지 저장 매체로의 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

References

- Shim BS, Chen W, Doty C, et al. Smart electronic yarns and wearable fabrics for human biomonitoring made by carbon nanotube coating with polyelectrolytes. *Nano Lett.*, **8**, 4151 (2008).

2. Gwon H, Kim H-S, Lee KU, et al. Flexible energy storage devices based on graphene paper. *Energy Environ. Sci.* **4**, 1277 (2011).
3. Jeong HT, Kim BC, Higgins MJ, et al. Highly stretchable reduced graphene oxide (rGO)/single-walled carbon nanotubes (SWNTs) electrodes for energy storage devices. *Electrochim. Acta.* **163**, 149 (2015).
4. G. Subramanian and M. J. Andrews, Preparation of SWNT-reinforced composites by a continuous mixing process, *Nanotechnol.* **16**, 836 (2005).
5. S. G. Kazarian, Polymer processing with supercritical fluids. *Polym. Sci. Ser. C.* **42**, 78 (2000).
6. Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya and Lu-C. Qin, Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17615 (2011).
7. D.T Pham, T.H Lee, D.H Loung, F. Yao, A.G Ghosh, V.T Le, T.H Kim, B. Li, J. Chang and Y.H Lee, *ACS Nano*, **9**, 2018 (2015).
8. Y. Zhang, M. R. Park, H. Y. Kim, S. J. Park, In-situ synthesis of graphene oxide/BiOCl heterostructured nanofibers for visible-light photocatalytic investigation, *Alloys and Compounds*, **686**, 25 (2016)
9. Daniela C. Marcano, V Dmitry. Kostnkin, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, **4**, 8 (2010)
10. Leila Shahriary, Anjaliala, Athawale, Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach, *Renewable Energy and Environmental Engineering*, **2**, 1 (2014)