

총 설

그래핀 및 그래핀 기반 나노복합체의 에너지저장소자용 전극 특성

김광만† · 이영기 · 김상옥*

한국전자통신연구원 융합부품소재연구부품 전력제어소자팀
305-700 대전광역시 유성구 가정로 138
*한국과학기술원 신소재공학과
305-701 대전광역시 유성구 과학로 335
(2010년 2월 10일 접수, 2010년 3월 8일 채택)

Electrode Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage Devices

Kwang Man Kim[†], Young-Gi Lee and Sang Ouk Kim*

Research Team of Power Control Devices, Electronics & Telecommunications Research Institute (ETRI),
138 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea

*Department of Material Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),
335 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 10 February 2010; accepted 8 March 2010)

요 약

그래핀(graphene)은 sp^2 탄소원자들이 벌집 격자를 이룬 형태의 2차원 나노시트를 의미하며, 높은 비표면적(이론치 $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)과 우수한 전기전도도(전형치 $8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) 및 기계적 강도로 인해 리튬이온전지의 음극 활물질 및 초고용량 커패시터의 전극 활물질로서 사용 가능성이 높아지고 있다. 본 총설에서는 현재까지 알려진 그래핀 나노시트와 그래핀을 기반으로 하는 나노복합체의 제조법을 소개하고, 이를 리튬이온전지와 초고용량 커패시터의 전극소재로 적용하였을 때의 특성을 그 나노구조적 관점과 관련하여 논의하였다.

Abstract – Graphene is a two-dimensional nanosheet consisting of honeycomb lattices of sp^2 carbon atoms. It is one of promising active materials for the anode of lithium-ion battery and the electrode of supercapacitor, due to its large specific surface area(theoretically $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), high electric conductivity(typically $8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$), and mechanical strength. In this review, the synthetic methods of graphene nanosheet and graphene-based nanocomposite are introduced. Also, the electrochemical properties obtainable when the graphene-based materials are adopted to the electrodes of lithium-ion battery and supercapacitor are discussed along with their nanostructures.

Key words: Graphene Nanosheet, Graphite, Anode, Lithium-Ion Battery, Supercapacitor

1. 서 론

탄소는 지구상에 가장 흔한 원소 중 하나이다. 이 원소를 기반으로 유기화학이 발생되었음은 기지의 사실이다. 또한 이 탄소원자가 적당한 변환반응에 의해 값싸게 생산될 수 있게 되었다. 또한 탄소체의 하나인 흑연(graphite)이 리튬이온의 재충전 사이트를 제공해 줄 수 있다는 독특한 층상구조 때문에 리튬이온전지의 음극소재로서 상용화되어 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 흑연은 제한된 이론 용량(372 mAh g^{-1} , LiC_6 에 해당)과 반복되는 충방전에 따른 구조적 열화 때문에 음극소재로서의 한계에 이르고 있다. 이러한 흑연재료의 한계를 넘어서기 위해서, 최근 Li_2 공유결합 분자모델(LiC_2 에 해당,

이론용량 $1,116 \text{ mAh g}^{-1}$)과 같이 벤젠 링 내부에 리튬이 공유결합 또는 포집된 형태 등의 모델[1]이 제시되기도 하였다. 실제로 최근 들어서 흑연 구조체로부터 무질서화된(disordered) 구조를 갖는 흑연 재료 중에서 특히 그래핀(graphene) 소재를 리튬이온전지의 음극재 또는 초고용량 커패시터(supercapacitor)의 전극재로 고려하여 그 전기화학적 특성에 대한 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 리튬이온 전지용 음극재로서의 그래핀의 연구경향에 대한 기초적인 자료는 최근의 총설논문[2-5]을 참고할 수 있다. 본 총설에서는 상기와 같이 그래핀 및 그래핀과 이중 화합물의 나노복합체를 리튬이온전지용 음극 활물질 및 초고용량 커패시터용 전극 활물질로 사용하는 연구동향을 체계적으로 정리, 분석하여 차후 더욱 우수한 성능의 에너지저장소자용 그래핀 기반 전극소재 개발의 연구방향 설정에 활용할 수 있는 기본자료를 제공하는데 그 목적이 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwang@etri.re.kr

2. 그래핀 나노시트

그래핀은 sp^2 탄소원자들이 벌집(honeycomb) 격자를 이룬 형태의 2차원 나노시트(2-D nanosheet) 단일층을 의미하며(Fig. 1참조), 2004년에 실험적으로 처음 발견된[6] 이래로 체적 대비 표면적이 매우 크고 우수한 전자전도 특성을 나타내는 [7] 등 획기적인 신소재로 각광받기 시작하였다. 즉 비표면적(이론치 $2,600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [8]), 전자전도도(양자역학적 관점에서의 전형치 $8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ [9]) 및 기계적 성질의 우수성으로 인해 리튬이온전지의 음전극 활물질 혹은 도전재로서 사용될 수 있음이 밝혀지고 있다. 그러나 리튬 저장성이라는 특질을 설명하는데 있어서 그래핀은 흔히 단일층이 아니라 다층으로 형성된 구조 혹은 무질서화된 형태로서의 흑연 구조체를 의미하기도 한다. 예를 들어 현재 대표적으로 그래핀의 가역적 리튬 저장성을 보고한 논문[10]에서는 개별 단일원자 그래핀 층이 10~20개 적층된 것에 해당하는 두께 3~7 nm의 나노시트에 대한 결과를 논의하고 있다.

이하에서는 이러한 그래핀을 기반으로 하는 단일층 및 이중 화학물과의 복합체로서 리튬이온전지용 음전극 소재로 활용하는 연구동향을 소개한다. 또한 리튬이온전지 이외에도 이와 유사한 에너지 저장소자인 초고용량 커패시터의 전극으로 그래핀 기반 소재를 활용한 경우도 포함하여 소개한다.

3. 그래핀 전극

그래핀 구조의 리튬저장 특성에 관해 지금까지 알려진 사실은 다음과 같다. 리튬은 선단면(edge plane)을 통과하여 저장될 수는 있으나 그래핀의 벤젠링을 통과하여 저장될 수는 없으며 [11], 무질서하

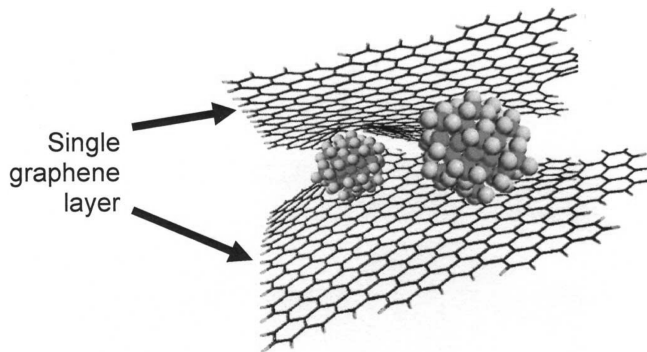


Fig. 1. Schematic of graphene layers(from Table of Content of [8]).

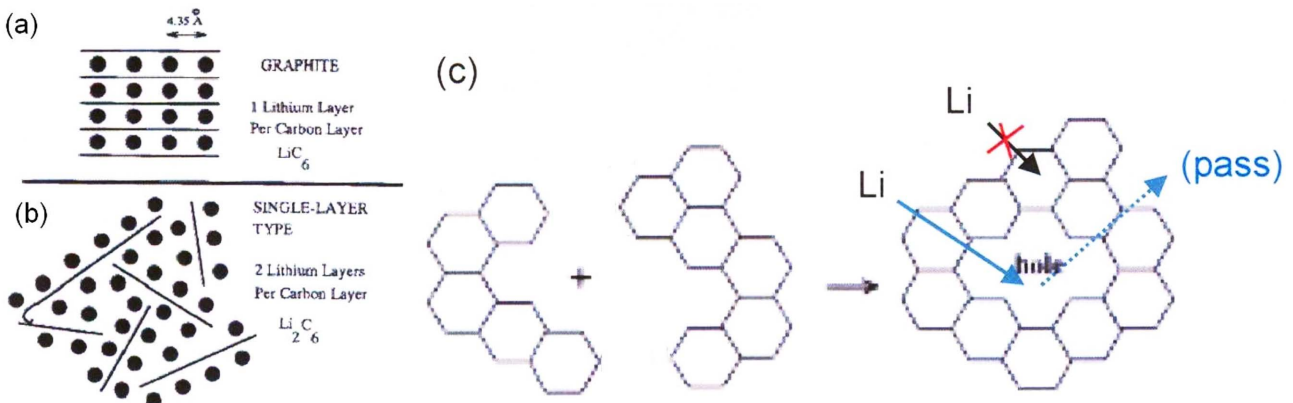


Fig. 2. (a,b) Li intercalated graphene structures of graphite and (c) a hole creation mechanism by molecular condensation reaction[12].

게 배열된 그래핀 층 사이의 공극(vacancy)이나 결함(defect) 등에 저장될 수 있어(Fig. 2a,b 참조) 저장용량을 흑연의 이론용량(372 mAh g^{-1})보다 확장할 수 있다. 또한 그래핀 조각들끼리 축합반응하여 그래핀 상에 형성되는 나노크기의 홀을 통과하여 저장될 수도 있다[12](Fig. 2c 참조).

따라서 그래핀 기반 음전극 특성 연구는 Fig. 2b와 같이 무질서하게 배열된 그래핀 단일층을 가능한 한 많이 포함하고 있는 소재를 음전극으로 사용하는 연구로부터 시작되었다고 할 수 있다. 즉 그래핀 층이 장영역(long-distance order)으로 배향되어 있는 경우(241 mAh g^{-1})보다 임의로 응집된 그래핀 층이 더욱 큰 가역용량(470 mAh g^{-1})을 나타낸다고 보고되었다[13]. 이론적으로는 그래핀 층의 분산도가 0.77~0.83 nm 정도의 거리에 분포되는 것이 최적으로 밝혀졌는데, 이것은 리튬이온 2중층이 서로 이웃한 그래핀 층 사이로 삽입될 수 있고 동시에 전해질 성분의 삽입은 배제된 조건에서 계산된 결과이다[14]. 그 이후로도 여러가지 다양한 방법으로 소재를 개선하여 용량 및 사이클 특성을 제고하는 연구가 진행되었는데, 최근의 경향을 소개하면 Table 1과 같다.

Yoo 등[10]은 흑연 결정으로부터 그래핀 나노시트를 박리(exfoliation)시켜 개별 원자층 그래핀 나노시트를 얻고 재배열 과정(reassembling process)을 거쳐 층상 그래핀 나노시트를 얻었다. 또한 재배열 과정에서 그래핀 나노시트 내에 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 혹은 풀러렌(fullerene, C_{60})을 포함시킨 소재에 대한 저속 충방전 시험을 한 결과, 그래핀-풀러렌 음극재가 가장 우수한 가역용량(780 mAh g^{-1}) 및 사이클 특성을 나타내었으며, 이 때 그래핀 층 사이에 포함되는 거대분자에 의한 층간거리의 조정이 가역용량을 결정짓는 가장 큰 요소가 된다.

Li 등[15]은 저가의 흑연으로부터 화학적 처리를 거쳐 안정한 그래핀 수용액을 제조하고, 이를 진공여과하여 고강도 고전기전도성을 갖는 그래핀 종이(graphene paper)를 제조하였으며(Fig. 3 참조), 플렉시블 에너지소자의 전극재료로서 크게 활용될 수 있음을 밝혔다 [16]. 이에 따라 Wang 등[17]은 그래핀 종이를 음전극으로 사용하여 충방전 특성을 조사한 결과, 가역용량이 84 mAh g^{-1} 으로 매우 낮아 리튬이온전지용으로 부적합한 것으로 판명되었으나, 800°C 열처리를 통해 산소포함 그룹(oxygen-containing group)으로 변환시키면 10 사이클까지 300 mAh g^{-1} 의 적당한 가역용량을 얻을 수 있었다.

Wang 등 [18]은 천연흑연 분말로부터 개량된 Hummers 법으로 그래핀옥사이드(graphene oxide)를 제조하고 현탁액 중에서 초음파로 그래핀옥사이드 나노시트를 박리시킨 후 hydrazine hydrate 환원제

Table 1. Summary of graphene-based electrode material studies for Li-ion batteries

Materials	Synthesis	Charge-discharge characteristics	Remarks	Ref.
- Graphene nanosheet - Graphene+CNT - Graphene+C ₆₀	- Exfoliation from graphite - Reassembling process - Reassembling process	Reversible capacity@ 0.05 A/g - 540→290 mAh/g@20 cycle(retention 54%) - 730→480 mAh/g@20 cycle(66%) - 780→600 mAh/g@20 cycle(77%)	Inter-graphene sheet distance ^a	10
Graphene paper	Chemical treatment to aqueous dispersion, vacuum filtration, and controlled restacking	Pristine: - 680→84 mAh/g@2 cycle (12.4%), - 582 mAh/g(2.0V cut-off) with a plateau at 2.20 V 800°C heat treatment: 301 mAh/g@10 cycle (30%)	Effect of heat treatment	17
Graphene nanosheet	Graphite oxide→exfoliation to graphene oxide by ultrasonication→hydrazine reduction→500 °C, Ar	Reversible capacity@1 C-rate 650→460 mAh/g@100 cycle	Loose graphene nanosheets crumpled, aggregated	18
Graphene nanosheet	Artificial graphite→graphite oxide dispersion→1050 °C heat treatment →ultrasonication	Reversible capacity@1 mA/cm ² 672→502 mAh/g @30 cycle	Disordered graphene structure with smaller crystalline size	19
- Graphene oxide - Graphene nanosheet - Graphene nanosheet	- Hummers method - 300°C annealing - Electron beam irradiation	Charge/discharge capacity - 758/335 mAh/g - 1544/1010 mAh/g→1013-834@15 cycle - 2042/1054 mAh/g→1054-784@ 15 cycle	I_D/I_G & d_{002} ^b	20

^aControl of intergraphene sheet distance may be crucial for enhancing the storage capacity

^bInterlayer spacing (d_{002}) is closely related with the reversible capacity. As an another key factor, the intensity ratio (I_D/I_G) between D- and G-bands in Raman spectra indicates the disorderness of crystalline structures

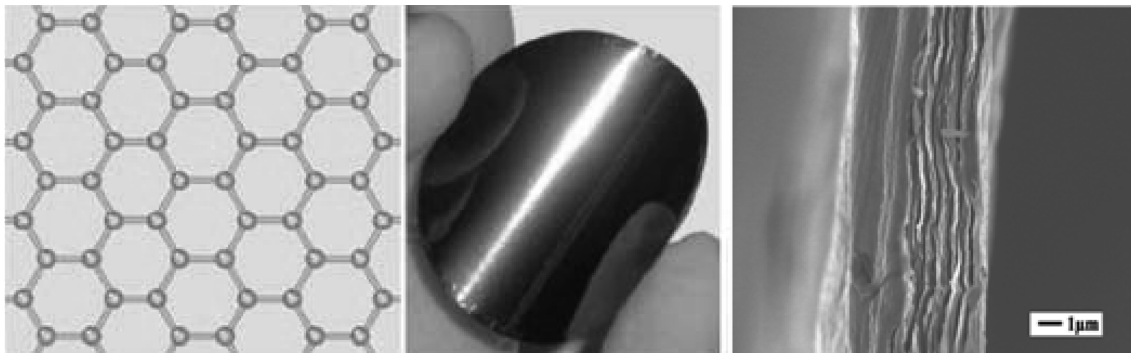


Fig. 3. (Left) Graphene structure where carbon atoms are bonded together through sp^2 hybridization. (Middle) Shiny and flexible graphene paper formed by controlled restacking of graphene sheets [16]. (Right) Cross-sectional image of graphene paper [17].

로 환원시키고 500 °C 열처리 과정을 거쳐 그래핀 나노시트를 얻었다. 이 그래핀 나노시트는 구부구불한 측면, 즉 고해상 이미지로는 주름진 선단면(corrugated edge planes)을 갖는 꽃잎 형상의 나노구조를 가지며, 1 C-rate의 속도에서 가역용량 650 mAh g⁻¹을 나타내고 100 사이클 후에도 460 mAh g⁻¹을 유지하는 우수한 사이클 특성을 보였다. 또한 Guo 등[19]은 인조흑연으로부터 흑연산화물 현탁액을 통해 1,050 °C 열처리와 초음파 분산을 통해 얻은 그래핀 나노시트가 훨씬 작은 9.1 nm 정도의 결정 크기를 가지며, 이로 인해 초기 가역용량 672 mAh g⁻¹과 30 사이클 후에도 502 mAh g⁻¹의 용량을 얻는 등 우수한 용량 체류율을 나타내었다. 그리고 Pan 등[20]은 hydrazine 환원제의 사용, 열처리 온도의 변화 및 전자선 조사 등의 방법을 사용하여 약간씩 다른 결정구조를 갖는 그래핀 나노시트들을 제조하였는데, 결과적으로 전자선을 조사한 시료가 가장 높은 가역용량(15 사이클에서 1,054~784 mAh g⁻¹)을 나타내었다. 그러나 실제로는 300 °C 소성으로 얻은 그래핀 나노시트가 우수한 가역용량(15 사이클에서 1,013~834 mAh g⁻¹)을 나타내는 점이 제조비용 대비 경제성 측면에서 더욱 효율적임을 밝혔다. 이러한 가역용량을 결정짓

는 중요 파라미터로서는 표면관능기(surface functional groups), 비표면적, 층간거리(interlayer distance, d_{002}), Raman 스펙트럼에서 D-band와 G-band의 세기 비(I_D/I_G) 등을 들 수 있다. 여기에서 I_D/I_G 는 흑연 그래핀 결정의 무질서도를 표시하는데, 표면결함이 많을수록, sp^2 도메인이 적을수록 그 값이 커지며 결국에는 가역용량의 증가와 관계된다.

4. 그래핀 기반 나노복합체 전극

그래핀 소재는 기존 활물질에 대한 첨가제로 사용되거나 이중 화합물과의 복합체를 형성하는 등의 방법을 통해 리튬이온전지용 전극 재료 활용하는 예가 최근 집중적으로 보고되고 있다. 이는 이중 화합물과의 복합화를 통해 기존 전극재로서 부족한 특성을 보완하거나, 이중 화합물 특성과의 상승효과(synergistic effect)를 유도하기 위해서 행하는 방법이다. 현재까지 그래핀과 복합소재로 사용되는 소재로는, 크게 금속과의 도핑 또는 복합체(B 도핑[21], Sn[22] 및 Si와의 복합체[23]), 탄소소재 혹은 고분자 소재와 복합체(CNT나 C₆₀와

Table 2. Summary of graphene-based composite electrode material studies for Li-ion batteries

Composite materials	Synthesis	Charge-discharge characteristics	Remarks	Ref.
Metals				
1. B-doped graphene	First-principles calculation: formation of LiC_6B_5	Theoretical Li storage capacity 2271 mAh/g	Theoretical	21
2. Sn-graphene nanocomposite	Graphene oxide dispersion with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ annealing (200°C, 15h) \rightarrow Sn 35 wt.% Sn/graphene nanocomposite	- Lithium storage capacity of graphene = 744 mAh/g (theoretical) - Rev. capacity of Sn/graphene@55mA/g = 810 \rightarrow 508 mAh/g@100 cycle	Buffering volume expansion of Sn	23
3. Si-graphene composite	Simple mixing of Si & graphene (1:1 w/w)	Capacity 1168 mAh/g up to 30 cycles, Average Coulombic efficiency up to 93%	Good contact ^a	24
Carbon & polymer				
1. Graphene-CNT nanocomposite	CNT oxidation in HNO_3 sol'n \rightarrow reoxidation in H_2SO_4 -THF ^b \rightarrow oxalic acid + oxidized CNT in THF+ H_2SO_4 sol'n \rightarrow He flow, heating (600-800°C, 10h)	Rev. capacity@0.2 C-rate 380 \rightarrow 370 mAh/g@20cycle	Tube-in-tube shape	26
2. Graphenepolyaniline nanocomposite (9:1 w/w)	Graphene powder dispersion in 1M HCl, mixing with aniline monomer (0.2 M) \rightarrow <i>in situ</i> polymerization	Rev. capacity@1/15 C-rate 800 \rightarrow 650 mAh/g @40cycle (84%) Electrochemical capacitor Overall capacitance 408 F/g@5 mV/s	Possible to use as an electrode of capacitor	28
Metal oxides				
1. TiO_2 -graphene (0.5-2.5 wt%) hybrid nanostructures	Mixing with graphene sheet & TiO_2 (rutile, anatase) in sodium dodecyl sulfate dispersion \rightarrow Add TiCl_3 & H_2O_2	Anatase TiO_2 -graphene Specific capacities: 160 mAh/g @1C-rate, 96 mAh/g at 30 C-rate, Coulombic eff. 98%, Capacity retention 100% up to 100 cycles Full cell: LiFePO_4 anatase TiO_2 -grphene Power density 4.5 W/g, Energy density 263 Wh/kg, Coulomb eff. 100% up to 700 cycles	High-rate capability	31, 32
2. SnO_2 -graphene nanosheet nanocomposite ([Sn]/[C]=1.5)	Graphene nanosheet from modified Hummers method + SnO_2 nanoparticle from hydrolysis of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Rev. capacity@50 mA/g 810 \rightarrow 570 mAh/g@30cycle (70%)	Graphene nanosheet plays a role of buffering	33
3. SnO_2 -graphene nanocomposite (4:6 w/w)	Mixing graphene nanosheet dispersion and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sol'n \rightarrow adding NaBH_4 & 120°C refluxing \rightarrow annealing (300°C, 10h, Ar)	Rev. capacity @55 mA/g 765 \rightarrow 520 mAh/g @100cycle	Annealing effect to increase cycle life	34
4. Co_3O_4 -graphene composite (66:34 w/w)	Graphite oxide dispersion + $\text{CoPc}^c \rightarrow$ pyrolysis (800°C) \rightarrow oxidation at 400°C	Rev. capacity@74 mA/g 754 \rightarrow 760 mAh/g@20 cycle Rev.capacity @1860mA/g 500 mAh/g	High-rate capability	35
5. Cu_2O -graphene composite (Cu_2O ~20 wt%)	Graphite oxide + $\text{Cu}(\text{Ac})_2^d$ in EtOH, sonication \rightarrow add ethylene glycol, sonication \rightarrow heating (160°C)	1100 mAh/g@1 st cycle	Poor cycleability	36
Ceramics				
Graphene-SiOC composite (SiOC 25 wt%)	Graphite oxide dispersion in polysiloxane precursor \rightarrow crosslinking \rightarrow annealing (Ar, 100°C)	Rev. capacity@40 mA/g 1141 \rightarrow 357 mAh/g@20 cycle	Interface between ceramic & graphene	37
As an additive				
LiFePO_4 /graphene composite (graphene 1.5wt%)	Graphene suspension + $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ & $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ aqueous sol'n \rightarrow Sintering (700°C, 18 h)	Discha. capacity 160 mAh/g@0.2 C-rate, Capacity retained 110 mAh/g@ 10 C-rate	Cathode active material	38

^aSi/graphene composite can accommodate large volume change of Si and maintain good electronic contact.

^bTHF denotes tetrahydrofuran. During this stage, full reintegration of graphene is allowed.

^cCoPc: cobalt phthalocyanine

^d $\text{Cu}(\text{Ac})_2$: copper acetate

의 복합체[10,24], 전도성 고분자 polyaniline과의 복합체[25]), 금속 산화물과의 복합체(TiO_2 [26,27], SnO_2 [28,29], Co_3O_4 [30], Cu_2O [31]) 및 세라믹 복합체[32] 등이 있다. 이 외에도 전이금속산화물 활물질의 첨가제(LiFePO_4 양극 활물질의 첨가제[33])로 사용하는 경우도 있다. 이러한 그래핀 기반 복합체 전극을 리튬이온전지의 음전극으로 채용하였을 때의 전기화학적 특성을 정리하면 Table 2와 같다.

우선 Wang 등[21]은 이론적인 first-principles 계산, 구체적으로는 밀도함수이론 계산(density function theory calculation)을 통해 붕소

(B)가 도핑된 그래핀은 전자부족 중심이 각 붕소원자 주변에 위치하여 BC_5 를 구성하며, 리튬이온 흡착 후에는 리튬이 붕소를 이웃으로 갖는 hexagonal center의 상부에 위치하는 Li_6BC_5 를 형성, 흑연 저장량의 6배 정도인 2,271 mAh g^{-1} 까지 리튬 저장용량을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 이것은 벌집모양 격자의 탄소원자의 상대적 위치가 변형됨(distorting)에 따라 리튬원자가 그래핀 층의 양면 위에 결합될 수 있음을 밀도함수이론 계산법으로 예측한 사실[34]과 밀접하게 관련된다. 또한 Wang 등[22]은 그래핀 나노시트의 양면에 리튬

이 저장(LiC₃)됨을 가정하고 밀도함수이론으로 이론용량을 744 mAh g⁻¹으로 계산하였다. 또한 tin(Sn)과 그래핀의 나노복합체를 형성하여 충방전 용량을 측정한 결과, 초기 가역용량 810 mAh g⁻¹, 100 사이클 후 가역용량 508 mAh g⁻¹의 우수한 성능을 얻었다. 이것은 2~5 nm 크기의 Sn 나노입자들이 그래핀 나노시트 매트릭스에 균일하게 분포되어 있어 리튬의 삽입/탈리시 Sn의 큰 체적팽창을 완충시키기 때문에 안정적인 사이클 특성이 얻어진 것이다. 또한 Chou 등 [23]은 용매가열법(solvothermal method)[35]으로 제조한 그래핀과 나노크기(~40 nm)의 Si 입자를 중량기준 1:1로 단순혼합하여 제조한 복합체 음전극에 대한 전기화학적 특성을 측정된 결과, 30 사이클까지 가역용량 1168 mAh g⁻¹ 이상, 쿨롱 효율 93% 이상의 우수한 성능을 나타내었는데, 이것은 Si/그래핀 복합체가 Si의 큰 부피변화를 수용할 수 있고 밀접한 전기적 접촉성을 유지하고 있기 때문이라고 하였다.

Liu 등[24]은 그래핀의 자가배열을 통한 튜브-내-튜브(tube-in-tube) 합성법[36]을 이용하고 oxalic acid를 첨가하여 그래핀 시트간을 연결하는 산소함유 관능기(여기에서는 oxalyl bridge 형성)를 적용한 CNT-그래핀 복합체를 제조하여 그 음전극 특성을 조사하였다(Fig. 4 참조). 충방전 특성상 초기 380 mAh g⁻¹의 방전용량이 20 사이클에서 370 mAh g⁻¹으로 유지되는 우수한 사이클 특성을 보였는데, 이것은 그래핀 층간에 관능기를 배치하여 층간 공간을 넓게 확보하였기 때문이다. 특히 이러한 나노복합체는 천연후연계 재료에서 사용하기 어려웠던 propylene carbonate 계열 전해질 성분을 사용할 수 있는 장점을 가진다.

또한 전도성 고분자인 polyaniline과 그래핀을 복합화한 경우[25]도 있는데, 마이크로파를 이용한 용매가열법(microwave-assisted solvothermal synthesis)[37]으로 제조한 그래핀 분말의 1 M HCl 현탁액에 aniline 단량체를 혼합하고 이를 *in situ* 중합하여 그래핀-polyaniline(중량 기준 9:1) 복합체를 제조하였다. 이 복합체를 리튬이온전지의

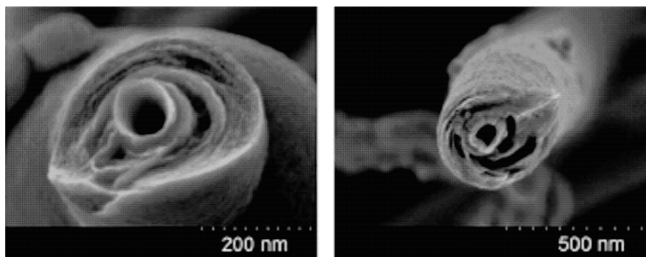


Fig. 4. SEM images of graphene-CNT nanocomposite (tube-in-tube shape) [24].

음전극으로 사용하면 초기 가역용량 800 mAh g⁻¹, 40 사이클에서 650 mAh g⁻¹의 용량을 얻었다(용량 유지율 84%). 추가적으로 이 그래핀-polyaniline 복합체는 고비표면적과 고전기전도도로 인해 커패시터의 전극으로도 활용할 수 있는데, 예를 들어 주사속도 5 mV s⁻¹일 때 408 F g⁻¹의 비축전용량(capacitance) 값을 나타내었다. 이 값은 그래핀 종이상에서 polyaniline을 *in situ* 양극 전기중합(anodic electropolymerization)으로 제조한 그래핀-polyaniline 복합체가 나타내는 커패시턴스 233 F g⁻¹(주사속도 50 mV s⁻¹)[38]와 비교할만한 수준이다.

그래핀과 금속산화물의 복합체를 제조하여 그 전기화학적 특성을 조사하는 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 대표적인 금속산화물로서 TiO₂를 사용하는 경우[26,27]에 있어서는 특히 고속 충방전 특성을 제고하는 연구가 진행되고 있다. 특히 Wang 등 [26]은 TiO₂ 나노결정과 그래핀옥사이드를 단순혼합하고 환원시킬 때 음이온 sulfate 계열의 계면활성제를 사용하여 자가조립형(self-assembled) TiO₂-그래핀 시트 나노복합체를 제조하였다(Fig. 5 참조). 이렇게 제조된 anatase TiO₂-그래핀 시트 나노복합체의 음전극 특성으로는 1 C-rate에서 160 mAh g⁻¹, 30 C-rate에서 96 mAh g⁻¹의 가역용량을 나타내며 100 사이클까지 용량 유지율 100%가 얻어졌다. 또한 LiFePO₄를 양극으로 채택하여 제작한 full cell은 에너지밀도 263 Wh kg⁻¹, 700 사이클까지의 용량 유지율 100%[27]의 우수한 특성을 나타내었다.

SnO₂와 그래핀을 복합화하는 연구도 진행되고 있는데, Paek 등 [28]은 rutile SnO₂ 나노입자의 존재하에 ethylene glycol 용액상에서 그래핀 나노시트를 재조립(reassembling)하여 나노기공형 SnO₂-그래핀 나노복합전극을 만들고, 초기 가역용량 810 mAh g⁻¹, 30 사이클 후 가역용량 570 mAh g⁻¹을 얻었다. 이 복합전극은 그래핀 나노시트들이 성기게 충전되고 또한 SnO₂ 나노입자들 사이에 균일하게 분포되어 있어 많은 양의 기공을 포함하고 있다. 즉 Fig. 6과 같이 그래핀 나노시트들이 감싸고 있는 SnO₂ 나노입자들이 리튬 삽입시의 체적팽창을 한정시키고 그 기공들이 충방전시 완충공간 역할을 한다. 그리고 이와 유사한 방법으로 제조된 SnO₂-그래핀 나노복합체 전극에서, SnO₂의 사이클 특성을 강화하기 위해 300 °C 열처리를 추가한 경우[29]에는 100 사이클 후에도 520 mAh g⁻¹의 가역용량을 보이는 결과를 얻었다.

또다른 금속산화물인 Co₃O₄와 그래핀의 나노복합체도 그래핀옥사이드와 cobalt phthalocyanine의 혼합물을 800 °C 소성 및 400 °C 산화과정으로 제조[30]되었는데, 그래핀 시트 내부 및 표면에(into/onto) Co₃O₄ 나노입자가 균일하게 분포되어, 그래핀 시트가 금속산

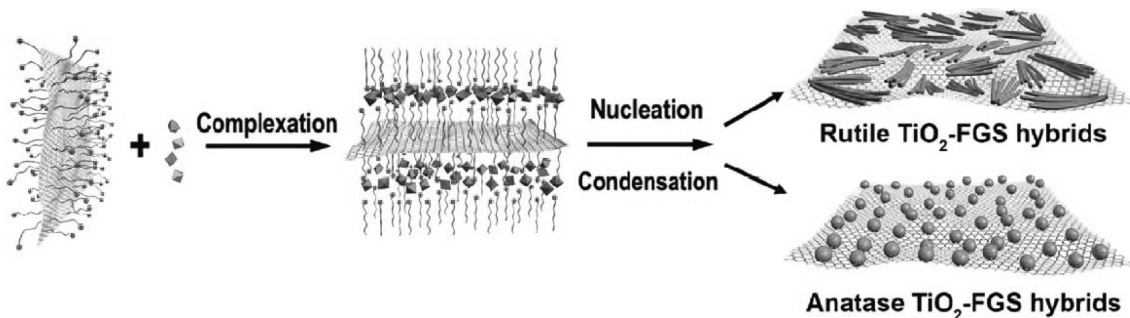


Fig. 5. Anionic sulfate surfactant mediated stabilization of graphene and growth of self-assembled TiO₂-functionalized graphene sheet (FGS) hybrid nanostructures [26].

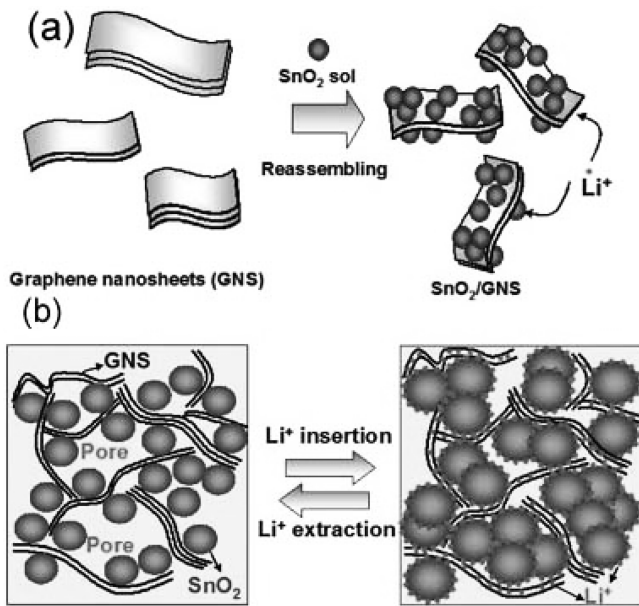


Fig. 6. (a) Synthesis and (b) structure of SnO₂-graphene nanosheet [28].

화물의 부피팽창에 대한 완충 역할뿐만 아니라 고전기전도성에 의한 접촉저항 감소 역할까지 할 수 있어 1,860 mA g⁻¹이라는 초고속 방전시에도 500 mAh g⁻¹의 높은 용량을 나타낼 수 있다. 그러나 금속 산화물 중 cuprous oxide(Cu₂O)는 그래핀과의 복합체를 형성[31]하여도 아직 충방전 특성이 그다지 우수하지 못하였으며, 리튬 삽입/탈리 메커니즘도 확인되지 않고 있다.

기타 세라믹 전극체와 그래핀을 복합화시켜 그래핀-SiOC 복합체를 제조하고 전기화학적 특성을 조사한 연구[32]가 있으나 충방전 특성은 여타 복합체의 경우들과 크게 다르지 않다. 기타 전극재 활용의 독특한 예로서, 높은 전기전도성의 그래핀 시트가 양극재 LiFePO₄의 첨가제로 사용되는 경우[33]가 있는데, 약 1.5 wt%의 그래핀 함량으로도 양극재의 고속 충방전 특성을 크게 향상(LiFePO₄ 양극재 시험시 10 C-rate에서 110 mAh g⁻¹의 방전용량 유지)시킬 수 있음이 보고되었다.

5. 초고용량 커패시터 전극

리튬이온전지 이외의 유망한 에너지저장소자로서 커패시터 소자에 관해 먼저 간단히 소개한다. 고체전극과 전해질 용액의 계면처럼 서로 다른 2가지 상의 계면에서 (+), (-) 전하는 매우 짧은 거리를 두고 배열, 분포된다. 전극이 (+) 전하 (혹은 (-) 전하)를 띠고 있는 경우 그 표면에서 전하 보상을 위해 용액 내 음이온(혹은 양이온)이 배열, 대향된다. 이 전하의 배열에 의해 생기는 것이 전기이중층(electric double layer)이며, 이 때 발견되는 용량을 전기이중층 비축전용량(electric double layer capacitance, EDLC)이라 한다. 전기이중층 용량의 저장, 방출 현상에 따르는 전극의 이상적인 응답은, 전위변화에 대해 거의 일정한 전류치가 나타난다. 반면에 넓은 전위범위에서 일어나는 전기화학적 이온 흡탈착반응이나 반응전위가 다른 복수의 전기화학적 산화환원(redox) 반응에서 발견되는 용량을 유사 비축전용량(pseudocapacitance)이라고 하며, 특히 활물질의 산화환원 반응에 의해 저장되는 용량을 산화환원 비축전용량(redox capacitance)이라고 한다. 초고용량 커패시터[전기화학적 커패시터(electrochemical capacitor) 혹은 울트라커패시터(ultracapacitor)라고도 부름]는 전극과 전해질의 전기화학적 계면에서의 전하분리 및 산화환원에 의해 전기에너지가 저장 및 방출되는 에너지저장소자로서, 대용량의 전하를 빠른 속도로 전달할 수 있기 때문에 주로 고출력 저장 및 방출 소자로 응용된다.

그래핀 소재는 고비표면적과 높은 상온 전기전도도로 인해 상기와 같은 초고용량 커패시터의 전극 활물질로서도 가능성이 높은 것으로 알려졌다. EDLC 전극체인 활성탄과는 달리 그래핀의 유효 표면적은 기공분포가 아니라 층간분포에 의존하며, 전기저항도 활성탄에 비해 훨씬 낮은 장점이 있다. 따라서 그래핀 관련 소재는 차세대 초고용량 커패시터의 가장 유망한 탄소계 재료로 연구되고 있다. Table 3에 이러한 연구결과를 요약하였다.

Stoller 등[39]은 그래핀옥사이드를 hydrazine 환원제로 환원시켜 얻은 그래핀 시트 응집체를 사용하여, 전류밀도 10 mA g⁻¹의 조건(2전극계)에서 KOH 전해액 상에서 최고 135 F/g의 비축전용량을 얻어 초고용량 커패시터 전극으로의 가능성을 보여주었다. 또한 Wang 등[40]은 그래핀 옥사이드의 환원시간을 72 h로 늘리고 400 °C 열처

Table 3. Summary of graphene-based electrode material studies for supercapacitors

Electrode materials	Synthesis	Capacitance & cycle performance	Remarks	Ref.
Chemically modified graphene	Graphite oxide dispersion in water → hydrazine hydrate reduction → graphene sheet agglomerate (15~25 μm)	- Galvanostatic discharge @10 mA/g 99~135 F/g varying electrolytes - Cyclic voltammogram average 99~120 F/g @ 20mV/s 97 F/g @400 mV/s		39
Chemically modified graphene	Graphite oxide dispersion in water → hydrazine hydrate reduction (72 h) → annealing (400°C, 3h, Ar)	- 205 F/g@100 mA/g (power density 10 W/g, energy density 28.5 Wh/kg) - capacitance retention 90% @1200 cycles		40
Graphene nanosheet on Ni foam	Electrophoretic deposition of graphene colloids on Ni foam → annealing (400°C, 3 h, Ar)	- Cyclic voltammogram average 164 F/g @10mV/s - Galvanostatic discharge capacitances 139 F/g @3A/g, 100 F/g@6A/g	OPPD ^a adsorption on the graphene	41
Graphene-polyaniline nanocomposite (polyaniline 70% pore volume)	Anodic electropolymerization of aniline on graphene paper	233 F/g & 135 F/cm ³ @50 mV/s	Flexibility	30
Graphene-SnO ₂ nanocomposite	Graphene oxide dispersion + SnCl ₃ 2H ₂ O + HCl + urea → stirring (60°C, 6 h)	43.4 F/g @1000 mV/s	High-rate capability	42

^aOPPD: p-phenylene diamine

리를 추가하여 그래핀 나노시트를 얻고, 전류밀도 100 mA g^{-1} 의 조건(2전극계)에서 205 F g^{-1} 의 비축전용량과 1,200 사이클까지의 용량 유지율 90%를 얻었다. 이것은 그래핀 나노시트의 고비표면적 및 고전기전도도에 의존하는 영향이라 생각된다. 그리고 Chen 등[41]은 전기영동 석출법과 400°C 열처리로 제조한 그래핀 나노시트를 초고용량 커패시터 전극으로 사용하여 전류밀도 3 A g^{-1} 및 6 A g^{-1} 의 고속조건(2전극계)에서 각각 139 F g^{-1} 및 100 F g^{-1} 의 우수한 특성을 나타내었는데, 이것은 그래핀 나노시트의 표면에 흡착된 *p*-phenylene diamine의 산화시 생성되는 질소원자의 영향 때문이다.

그래핀 복합체도 초고용량 커패시터 전극으로 사용 가능성이 있는데, 그래핀과 전도성 고분자인 polyaniline과의 나노복합체를 초고용량 커패시터 전극으로 사용한 예 [28,30]가 그것이다. 그래핀 나노시트 현탁액에서 *in situ* aniline 단량체를 중합한 그래핀-polyaniline 복합체 전극[28]은 5 mV s^{-1} 의 낮은 스캔속도(3전극계)에서 408 F g^{-1} 의 비축전용량을 나타내는 반면, 그래핀 종이 상에서 aniline 단량체를 음전극 전기중합법으로 얻은 그래핀-polyaniline 복합체 전극[30]은 스캔속도 50 mV s^{-1} 의 조건(3전극계)에서 233 F g^{-1} 의 비축전용량을 나타내었다. 또한 SnO_2 나노입자가 그래핀 나노시트 사이에 균일하게 분포된 나노복합체[42]는 고속 스캔속도 1000 mV s^{-1} 의 조건(3전극계)에서 43.4 F g^{-1} 의 비축전용량을 보여, 고출력용 초고용량 커패시터의 전극으로 사용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

6. 결 론

이상에서는, 최근 새로운 나노소재로 각광받고 있는 그래핀 소재가 지니고 있는 고비표면적과 고전기전도성을 활용하여 에너지저장소자의 전극재, 특히 리튬이온전지용 음극 활물질 및 초고용량 커패시터의 전극 활물질로 이용하는 예를 소개하고 그 나노구조와 관련하여 성능 향상을 수반하는 메커니즘에 대하여 설명하였다. 그래핀을 기반으로 하는 나노소재는 그 활용성 측면에서 앞으로도 리튬이온전지용 양극 활물질의 도전체 외에도 다른 에너지 저장 및 변환소자의 소재로도 가능성이 많아 그 새로운 영역 확장이 기대된다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단-신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아서 작성되었습니다(2009-0082120).

참고문헌

- Sato, K., Noguchi, M., Demachi, A., Oki, N. and Endo, M., "A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons," *Science*, **264**, 556-558(1994).
- Kashhedikar, N. A. and Maier, J., "Lithium Storage in Carbon Nanostructures," *Adv. Mater.*, **21**, 2664-2680(2009).
- Liang, M., Luo, B. and Zhi, L., "Application of Graphene and Graphene-Based Materials in Clean Energy-Related Devices," *Intern. J. Energy Res.*, **33**, 1161-1170(2009).
- Liang, M. and Zhi, L., "Graphene-Based Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Mater. Chem.*, **19**, 5871-5878(2009).
- Pumera, M., "Electrochemistry of Graphene: New Horizons for Sensing and Energy Storage," *Chem. Record*, **9**, 211-223(2009).
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, **306**, 666-669(2004).
- McAllister, M. J., Li, J.-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K. and Aksay, I. A., "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite," *Chem. Mater.*, **19**, 4396-4404(2007).
- Si, Y. and Samulski, E. T., "Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles," *Chem. Mater.*, **20**, 6792-6797(2008).
- Kane, C. L., "Erasing Electron Mass," *Nature*, **438**, 168-169(2005).
- Yoo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H., Kudo, T. and Honma, I., "Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries," *Nano Lett.*, **8**, 2277-2282(2008).
- Mukhopadhyay, I., Hoshino, N., Kawasaki, S., Okino, F., Hsu, W.K. and Touhara, H., "Electrochemical Li Insertion in B-Doped Multiwall Carbon Nanotubes," *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A39-A44(2002).
- Takamura, T., Endo, K., Fu, L., Wu, Y., Lee, K. J. and Matsumoto, T., "Identification of Nano-Sized Holes by TEM in the Graphene Layer of Graphite and the High Rate Discharge Capability of Lithium Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, **53**, 1055-1061(2007).
- Gautier, S., Leroux, F., Frackowiak, E., Faugère, A. M., Rouzaud, J.-N. and Béguin, F., "Influence of the Pyrolysis Conditions on the Nature of Lithium Inserted in Hard Carbons," *J. Phys. Chem. A.*, **105**, 5794-5800(2001).
- Suzuki, T., Hasegawa, T., Mukai, S. R. and Tamon, H., "A Theoretical Study on Storage States of Li Ions in Carbon Anodes of Li Ion Batteries Using Molecular Orbital Calculations," *Carbon*, **41**, 1933-1939(2003).
- Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. and Wallace, G. G., "Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets," *Nature Nanotech.*, **3**, 101-105(2008).
- Li, D. and Kaner, R. B., "Graphene-Based Materials," *Science*, **320**, 1170-1171(2008).
- Wang, C., Li, D., Too, C. O. and Wallace, G. G., "Electrochemical Properties of Graphene Paper Electrodes Used in Lithium Batteries," *Chem. Mater.*, **21**, 2604-2606(2009).
- Wang, G., Shen, X., Yao, J. and Park, J., "Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage in Lithium Ion Batteries," *Carbon*, **47**, 2049-2053(2009).
- Guo, P., Song, H. and Chen, X., "Electrochemical Performance of Graphene Nanosheets as Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Electrochem. Commun.*, **11**, 1320-1324(2009).
- Pan, D., Wang, S., Zhao, B., Wu, M., Zhang, H., Wang, Y. and Jiao, Z., "Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets," *Chem. Mater.*, **21**, 3136-3142(2009).
- Wang, X., Zeng, Z., Ahn, H. and Wang, G., "First-Principles Study on the Enhancement of Lithium Storage Capacity in Boron Doped Graphene," *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 183103(2009).
- Wang, G., Wang, B., Wang, X., Park, J., Dou, S., Ahn, H. and Kim, K., "Sn/Graphene Nanocomposite with 3D Architecture for Enhanced Reversible Lithium Storage in Lithium Ion Batteries,"

- J. Mater. Chem.*, **19**, 8378-8384(2009).
23. Chou, S.-L., Wang, J.-L., Choucair, M., Liu, H.-K., Stride, J. A. and Dou, S.-X., "Enhanced Reversible Lithium Storage in a Nanosize Silicon/Graphene Composite," *Electrochem. Commun.*, **12**, 303-306(2010).
 24. Liu, X., Hu, Y.-S., Müller, J.-O., Schlögl, R., Maier, J. and Su, D. S., "Composites of Molecular-Anchored Graphene and Nanotubes with Multitubular Structure: a New Type of Carbon Electrode," *Chem Sus Chem* **3**, (2010) in press.
 25. Murugan, A. V., Muraliganth, T. and Manthiram, A., "Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage," *Chem. Mater.*, **21**, 5004-5006(2009).
 26. Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., Hu, D., Wang, C., Saraf, L. V., Zhang, J., Aksay, I. A. and Liu, J., "Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-ion Insertion," *ACS Nano* **3**, 907-914(2009).
 27. Choi, D., Wang, D., Viswanathan, V. V., Bae, I.-T., Wang, W., Nie, Z., Zhang, J.-G., Graff, G. L., Liu, J., Yang, Z. and Duong, T., "Li-ion Batteries from LiFePO₄ Cathode and Anatase/Graphene Composite Anode for Stationary Energy Storage", *Electrochem. Commun.*, **12**, (2010) in press.
 28. Paek, S.-M., Yoo, E. and Honma, I., "Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure," *Nano Lett.*, **9**, 72-75(2009).
 29. Yao, J., Shen, X., Wang, B., Liu, H. and Wang, G., "In Situ Chemical Synthesis of SnO₂-Graphene Nanocomposite as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Electrochem. Commun.*, **11**, 1849-1852(2009).
 30. Yang, S., Cui, G., Pang, S., Cao, Q., Kolb, U., Fang, X., Maier, J. and Müllen, K., "Fabrication of Cobalt and Cobalt Oxide/Graphene Composites: towards High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *ChemSus Chem.*, **3**, (2010) in press.
 31. Xu, C., Wang, X., Yang, L. and Wu, Y., "Fabrication of a Graphene-Cuprous Oxide Composite," *J. Solid-State Chem.*, **182**, 2486-2490 (2009).
 32. Ji, F., Li, Y.-L., Feng, J.-M., Su, D., Wen, Y.-Y., Feng, Y. and Hou, F., "Electrochemical Performance of Graphene Nanosheets and Ceramic Composites as Anodes for Lithium Batteries," *J. Mater. Chem.*, **19**, 9063-9067(2009).
 33. Ding, Y., Jiang, Y., Xu, F., Yin, J., Ren, H., Zhou, Q., Long, Z. and Zhang, P., "Preparation of Nano-Structured LiFePO₄/Graphene Composites by Co-Precipitation method," *Electrochem. Commun.*, **12**, 10-13(2010).
 34. Yang, C.-K., "A Metallic Graphene Layer Adsorbed with Lithium," *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 163115(2009).
 35. Choucair, M., Thordarson, P. and Stride, J.A., "Gram-Scale Production of Graphene Based on Solvothermal Synthesis and Sonication," *Nature Nanotech.*, **4**, 30-33(2009).
 36. Zhu, Z., Su, D., Weinberg, G., Jentoft, R.E. and Schlögl, R., "Wet-Chemical Assembly of Carbon Tube-in-Tube Nanostructures," *Small*, **1**, 107-110(2005).
 37. Murugan, A.V., Muraliganth, T. and Manthiram, A., "Comparison of Microwave Assisted Solvothermal and Hydrothermal Syntheses of LiFePO₄/C Nanocomposite Cathodes for Lithium Ion Batteries," *J. Phys. Chem., C* **112**, 14665-14671(2008).
 38. Wang, D.-W., Li, F., Zhao, J., Ren, W., Chen, Z.-G., Tan, J., Wu, Z.-S., Gentle, I., Lu, G. Q. and Cheng, H.-M., "Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via in Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode," *ACS Nano* **3**, 1745-1752(2009).
 39. Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R. S., "Graphene-Based Ultracapacitors," *Nano Lett.*, **8**, 3498-3502(2008).
 40. Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M. and Chen, Y., "Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials," *J. Phys. Chem., C* **113**, 13103-13107(2009).
 41. Chen, Y., Zhang, X., Yu, P. and Ma, Y., "Electrophoretic Deposition of Graphene Nanosheets on Nickel Foams for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **195**, 3031-3035(2010).
 42. Li, F., Song, J., Yang, H., Gan, S., Zhang, Q., Han, D., Ivaska, A. and Niu, L., "One-Step Synthesis of Graphene/SnO₂ Nanocomposites and Its Application in Electrochemical Supercapacitors," *Nanotechnology*, **20**, 455602(2009).