

그라펜을 리용한 초대용량콘덴샤의 전기화학적특성

박수정, 전민용, 리충남

초대용량콘덴샤는 환경오염이 없고 높은 출력밀도와 긴 수명을 가진 록색에너지 저장장치로서 세계적으로 큰 관심을 모으고있다. 그라펜, 탄소나노관, 활성탄과 같은 비용량이 큰 전극재료들과 금속화합물과의 복합전극재료를 개발하고 분해전압이 높은 유기계 전해질을 리용하는것은 콘덴샤의 에너지밀도를 높이기 위한 근본문제로 되는데 최근 세계적인 연구[1, 3, 4]의 초점으로 되고있다.

우리는 전기화학적방법으로 제조한 그라펜을 초대용량콘덴샤의 전극재료로 하고 KOH(6mol/L)와 리튬이온전해질에서의 충방전특성을 고찰하였으며 그라펜+LiFePO₄복합전극에서 최대비용량에 해당하는 LiFePO₄ : 그라펜의 질량비를 확정하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

전기화학적방법[2]으로 제조한 그라펜을 부타놀매질에서 초립계건조하여 리용하였다. 기타 원료로는 리튬이온전지에서 쓰는 흑연, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 린산철리튬(LiFePO₄), LiPF₆(1mol/L, 용매는 EC(에틸렌카르보나트) : DMC(디메틸카르보나트)=1 : 1(체적비)), 알루미늄박지, Celgard 2300, 6mol/L KOH를 리용하였다.

그라펜전극의 제조과정은 다음과 같다.

활성물질인 그라펜과 전도체인 흑연, 점결제인 PVDF를 각각 93 : 4 : 3의 질량비로 골고루 혼합하고 걸죽한 연고상태로 만들어 알루미늄박지에 도포하였다. 매개 전극의 크기는 $\phi=2.5\text{cm}$ 의 원형으로 하고 두께는 $70\sim90\mu\text{m}$ 로 하였다. 다음 진공건조장치에서 온도를 80℃로 보장하면서 3h이상 건조시켜 전극을 제조하였다.

LiFePO₄+그라펜복합전극의 제조는 LiFePO₄과 그라펜을 서로 다른 질량비로 혼합한 후 이것을 활성물질로 하고 다른 조작은 앞에서 진행한 그라펜전극제조와 같이 하였다.

그라펜/그라펜초대용량콘덴샤의 조립과정은 다음과 같다.

그라펜전극들을 각각 양극과 음극으로 하고 Celgard 2300을 격막으로, 6mol/L KOH와 LiPF₆(1mol/L, EC : DMC=1 : 1(체적비))을 전해질로 하여 수용액 및 유기계그라펜/그라펜초대용량콘덴샤를 조립하였다.

그라펜/LiFePO₄+그라펜초대용량콘덴샤의 조립과정은 다음과 같다.

LiFePO₄+그라펜전극을 양극으로, 그라펜전극을 음극으로, Celgard 2300을 격막으로 하고 LiPF₆(1mol/L, EC : DMC=1 : 1(체적비))을 전해질로 하여 그라펜/(LiFePO₄+그라펜)초대용량콘덴샤를 조립하였다.

초대용량콘덴샤의 전기화학적특성측정방법은 다음과 같다.

우선 조립한 수용액 및 유기계그라펜/그라펜초대용량콘덴샤에 대하여 5mA/cm²의 전류밀도에서 정전류로 충방전을 진행하면서 충전종지전압을 각각 1.5, 3.0, 4.5V로 하였을 때 시

간에 따르는 전압변화를 측정하였다.

다음으로 그래펜/(LiFePO₄+ 그래펜)초대용량콘덴샤에서 LiFePO₄ : 그래펜의 질량비에 따르는 비용량변화를 고찰하였다.

실험결과 및 고찰

그래펜/그래펜초대용량콘덴샤의 충전전압에 미치는 전해질종류의 영향 6mol/L KOH전해질을 리용하여 제조한 그래펜/그래펜초대용량콘덴샤를 5mA/cm²의 전류밀도에서 정전류로 충방전시키면서 각이한 충전종지전압(1.5, 3.0V)에 따르는 충방전곡선을 얻었다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 6mol/L KOH전해질을 리용한 그래펜/그래펜초대용량콘덴샤에서는 최대로 걸어줄수 있는 전압이 1.8V정도였으며 그 이상의 전압에서는 콘덴샤적거동이 나타나지 않았다. 이것은 전해질속에 들어있는 물(리온분해전압 1.23V)이 1.8V이상의 전압에서 분해되기때문이라고 볼수 있다.

LiPF₆(1mol/L, EC : DMC=1 : 1(체적비))을 리용하여 제조한 그래펜/그래펜초대용량콘덴샤를 5mA/cm²의 전류밀도에서 정전류충방전시키면서 각이한 충전종지전압(1.5, 3.0, 4.5V)에 따르는 충방전곡선을 얻었다.(그림 2)

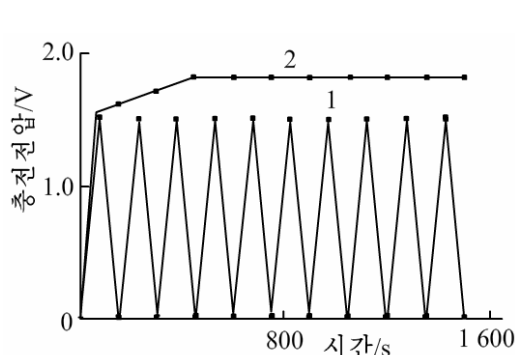


그림 1. KOH(6mol/L)전해질을 리용한 그래펜/그래펜초대용량콘덴샤의 충방전곡선
1과 2는 종지전압이 각각 1.5, 3.0V인 경우

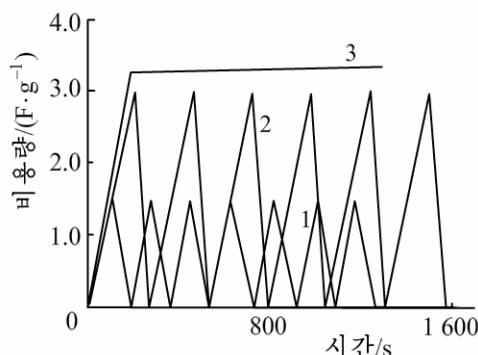


그림 2. LiPF₆(1mol/L; EC:DMC=1:1(V/V))을 리용한 그래펜/그래펜초대용량콘덴샤의 충방전곡선
1-3은 종지전압이 각각 1.5, 3.0, 4.5V인 경우

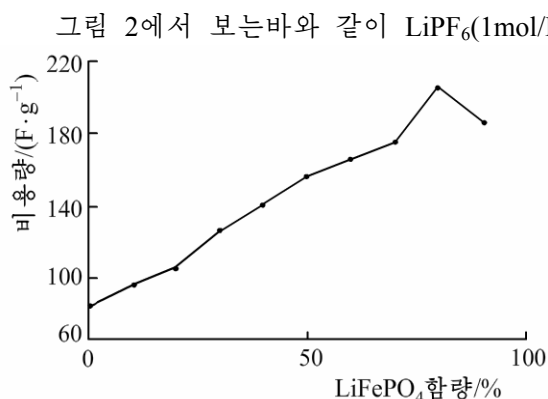


그림 3. LiFePO₄+그래펜전극에서 LiFePO₄의 함량에 따르는 비용량변화

그림 2에서 보는바와 같이 LiPF₆(1mol/L, EC : DMC=1 : 1(체적비))을 리용한 그래펜/그래펜초대용량콘덴샤에 걸어줄수 있는 최대전압은 3.3V정도이다. 이것은 KOH전해질보다 1.8배 높으며 초대용량콘덴샤의 에너지계산식 $E=CU^2/2$ 으로부터 유기계콘덴샤에서는 수용액계콘덴샤에서보다 에너지밀도가 약 3배 정도 높아진다는것을 보여준다.

LiFePO₄+그래펜복합전극에서 LiFePO₄ : 그래펜의 최적질량비결정 서로 다른 LiFePO₄함량에 따르는 초대용량콘덴샤의 비용량변화는 그림 3과 같다. 이때 전류밀도는 5mA/cm²이다.

그림 3에서 보는바와 같이 LiFePO_4 의 함량이 0~80%로 변하는 동안에는 콘덴샤의 비용량이 점차적으로 증가하다가 LiFePO_4 의 함량이 80~100%에서는 다시 점차적으로 감소하는 경향성이 있다.

그 원인은 다음과 같다.

LiFePO_4 +그래핀전극의 용량은 그래핀의 2중충전기용량과 LiFePO_4 의 준파라데이용량을 포함한다. 활성물질인 LiFePO_4 의 함량이 높아짐에 따라 전극에서 그래핀의 표면함량이 낮아진다. 준파라데이용량은 2중충전기용량에 비하여 높으므로 LiFePO_4 의 함량증가는 곧 복합전극의 용량증가로 나타난다. 그러나 일정한 정도로 그래핀함량이 낮아지면 전체 전극의 전도성이 낮아지게 되며 결과 LiFePO_4 의 리용률도 떨어지게 된다. 위의 실험자료로부터 LiFePO_4 + 그래핀전극에서 최적질량비는 LiFePO_4 : 그래핀=4 : 1이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

그래핀/그래핀초대용량콘덴샤에서 KOH (6mol/L)를 전해질로 리용한 경우에는 충전전압을 최대로 1.8V까지 올릴수 있지만 LiPF_6 (1mol/L, EC : DMC=1 : 1(체적비))을 리용한 경우에는 3.3V까지 올릴수 있다.

그래핀/ LiFePO_4 +그래핀 2전극초대용량콘덴샤의 비용량은 그래핀/그래핀초대용량콘덴샤의 비용량보다 크며 최대비용량을 주는 최적질량비는 LiFePO_4 : 그래핀=4 : 1이다.

참 고 문 헌

- [1] 전민웅 등; 화학과 화학공학, 4, 13, 주체94(2005).
- [2] 전민웅 등; 화학과 화학공학, 1, 54, 주체108(2019).
- [3] K. R. Paton et al.; Nat. Mater., 13, 624, 2014.
- [4] A. G. Guell et al.; J. Am. Chem. Soc., 134, 7258, 2012.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Electrochemical Characteristics of the Supercapacitor Based on Graphene

Pak Su Jong, Jon Min Ung and Ri Chung Nam

We can raise the charge voltage of graphene/graphene supercapacitor to 1.8V if we use KOH (6mol/L) as the electrolyte, but we can raise it to 3.3V in case of LiPF_6 (1mol/L, EC : DMC=1 : 1(v/v)).

In the graphene/ LiFePO_4 +graphene supercapacitor the optimal mass ratio of LiFePO_4 and graphene, which gives the maximum specific capacity is 4 : 1.

Key words: graphene, capacitor