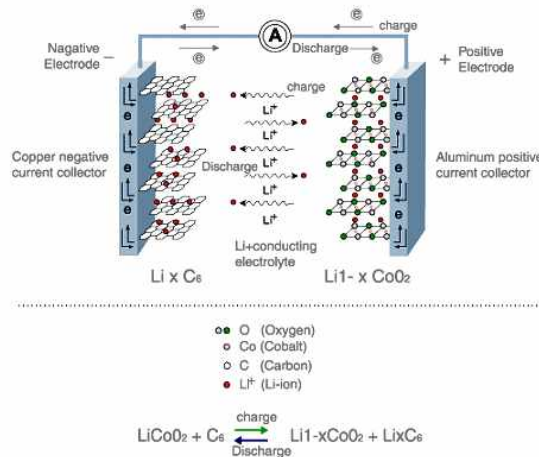


그래핀의 이차전지 전극으로의 활용

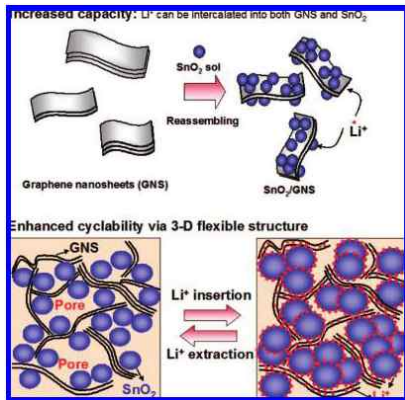
중앙대학교 화학신소재공학부
김수영

리튬-이온 이차전지는 가볍고, 전기화학적 표준전위가 높은 리튬을 활물질로 이용함으로써 높은 전지 전압(~ 4V)과 큰 에너지 밀도를 나타내며, 리튬-이온이 층구조인 양극과 음극 사이를 유기 전해액을 통해 이동함으로써 금속 리튬의 안정성 문제를 획기적으로 개선시킨 전지이다. 다른 전지와 마찬가지로 리튬-이온 이차전지 역시 양극과 음극이라는 활물질 들을 가지고 있고, 분리막에 의해 서로 떨어져 있으며, 두 전극사이의 이온 전달을 가능케 하는 전해질에 담겨있다. 리튬-이온 이차전지의 전극 물질로는 Li intercalation 물질이 주로 사용되고 있다. 양극물질로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등의 산화물계가 주로 연구되고 있으며, 포스페이트계나 황화물계 양극물질들에 관한 연구가 새롭게 보고되고 있다. 상용 리튬-이온 이차전지의 양극은 대부분 LiCoO_2 를 사용한다. 음극물질은 흑연이 거의 모든 제품에 사용되지만, Li 합금(Li-Sn, Li-Al계)들이 새롭게 차세대 음극물질로서 가능성을 보여주고 있다. 전해질은 액체 유기용매 (EC, DEC, DMC 등) 속에 리튬염(LiPF_6 , LiClO_4 등)을 용해한 용액이 주로 사용된다. [그림 1]에 리튬-이온 이차전지의 모식도와 충전 원리가 나타나 있다. 최근에는 이차전지의 용량 증대 및 안정성 확보 차원에서 이차전지의 음극으로 그래핀을 활용하고자 하는 노력이 경주 되고 있는데 이러한 것들에 어떠한 것이 있는지 살펴보도록 하자.

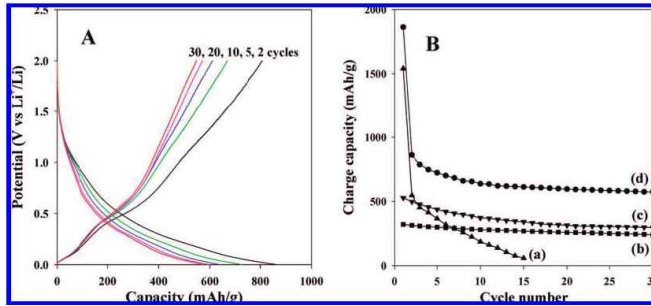


[그림 1] Li 2차 전지의 충전 원리 및 모식도

[1] 리튬-이온 이차전지용 SnO₂/그래핀 전극^[1]



[그림 2] SnO₂/그래핀 전극의 합성 및 구조의 개략도

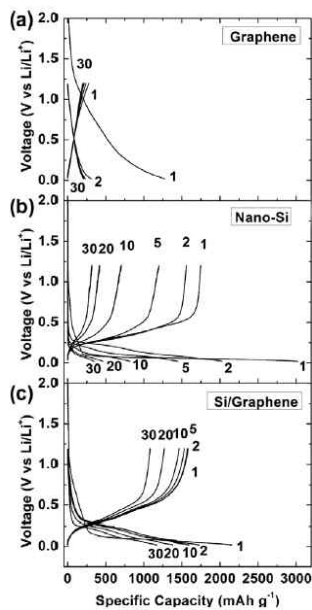


[그림 3] (A)SnO₂/그래핀 전극의 충방전 그래프 (B)(a)SnO₂, (b)흑연, (c)그래핀, 그리고 (d)SnO₂/그래핀 전극 사용시 반복 횟수에 따른 전하량 변화

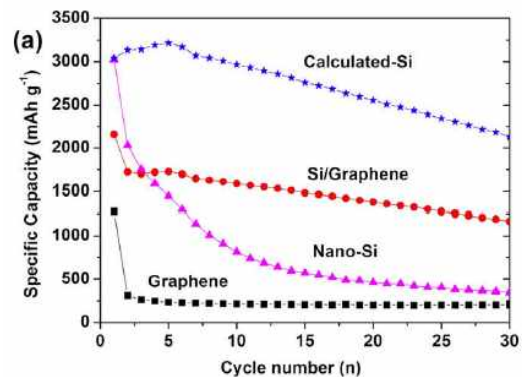
리튬-이온 전지의 음극 물질로서 흑연이 널리 활용 되어 왔지만 그래핀의 경우 흑연보다 전기 전도도가 더 우수하고, 2600 m²/g 이상의 큰 표면적을 지니고 있으며 화학적으로도 안정하기에 음극 대체 물질로 각광을 받고 있다.^[2] SnO₂는 Li 이온의 이론적 저장 능력이 782 mAh/g으로 흑연의 372 mAh/g보다 크기 때문에 흑연 음극의 대체 물질로 생각되었지만 Li 이온이 충방전 될 시 SnO₂의 부피 변화율이 300 % 정도 되어 전극이 깨지는 현상이 발생하여 전기적으로 절연이 되는 문제가 발생하였다.^[3] 이러한 문제를 해결하고자 본 논문에서는 [그림 2]에 도식화된 바와 같이 SnO₂ nanoparticle의 존재 하에 그래핀을 재배열하고자 하였다. 그래핀이 SnO₂를 둘러싸고 있기 때문에 Li 이온 삽입에 따라 증대되는 SnO₂의 부피 팽창을 감소시킬 수 있고, SnO₂ 와 그래핀 사이의 공극들은 충방전시 완충 공간으로 활용 가능하며, 그래핀의 우수한 전기 전도도를 활용할 수 있기 때문에 SnO₂ 전극 대비 우수한 리튬-이온 이차전지 특성을 나타낼 수 있을 것이다. 그래핀 산화물은 Hummers 방법으로 제작되었다. 그래핀 산화물을 환원시키기 위해서 32.1 mmol의 hydrazine hydrate를 사용하였고 완성된 그래핀은 ethylene glycol에 1 mg/mL의 농도로 균일하게 분산시켰다. SnO₂ nanoparticle을 제작하기 위하여 SnCl₄·5H₂O와 NaOH를 이용하였다. 만들어진 nanoparticle을 ethylene glycol에 분산되어 있는 그래핀과 반응시킨 후 진공에서 건조시켜 SnO₂/그래핀 전극을 제작하였다. 마지막으로 400 °C Ar 분위기에서 2시간동안 열처리를 통하여 SnO₂와 그래핀의 결속력을 강화시켰다. 제작된 SnO₂/그래핀 음극을 사용한 리튬-이온 이차전지의 특성은 [그림 3]에 나타나

있다. 50 mA/g의 정전류를 인가하여 실험하였으며 그에 따라 전압은 0.05 V에서 2 V로 변하는 것을 확인하였다. [그림 3(A)]에 나와 있듯이 2번째 cycle에서의 최대 전하량이 860 mAh/g 정도로 큰 것으로 확인되었으며 이것은 SnO₂의 나노구조에서 기인한다. [그림 3(B)]는 충방전에 따른 각 재료들의 전하용량 특성변화를 보여준다. 30번의 반복 충방전 이후에도 SnO₂/그래핀 전극의 경우가 전하용량 570 mAh/g으로 가장 큰 값을 지니고 있음을 알 수 있다. 따라서 SnO₂/그래핀 음극이 흑연 음극 대체용으로 가능할 것이라는 분석이다.

[2] 리튬-이온 이차전지용 Si/그래핀 전극^[4]



[그림 4](a)그래핀, (b)실리콘 nano particle, (c)Si/그래핀 복합체의 충방전 그래프

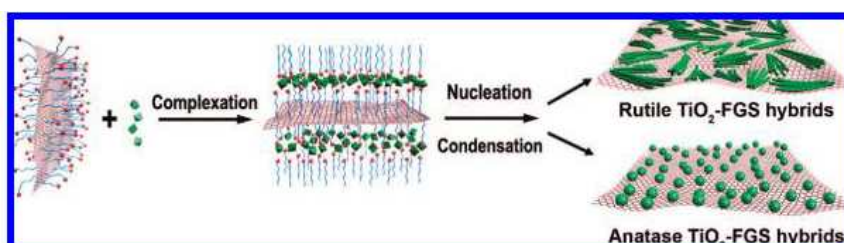


[그림 5]그래핀, 실리콘 nano particle, Si/그래핀 복합체, 그리고 계산된 Si의 반복 횟수에 따른 전하량 변화

[1]번 예와 마찬가지로 이번 경우도 그래핀 나노 복합체를 이차전지의 음극으로 활용한 경우이다. 이차전지 음극 활용 가능 물질 중 Si의 경우 매장량이 풍부하고 낮은 방전 전압을 지니며 특히 이론적인 전하량이 3579 mAh/g으로 굉장히 크기 때문에 각광을 받고 있다. 하지만 Li 삽입시 부피 변화율이 270 %로 크기 때문에 충방전 반복에 따라 전하량이 급속히 감소되는 경향이 문제점으로 지적되어 왔다.^[5] 이러한 문제점을 해결하고자 Si nano particle을 이용하거나 탄소를 기반으로 한 비정질 탄소, 흑연, 탄소나노튜브, 그리고 mesoporous carbon 등을 완충층으로 활

용하여 Si를 보호함으로서 부피 변화율을 조절, 반복 안정성을 높이고자 하는 노력들이 경주되어 왔다. 본 논문에서는 그래핀을 완충층으로 활용하여 Si/그래핀 전극을 제작함으로써 이차전지의 반복 안정성을 높이고자 하였다. Si nano particle은 상업적으로 구매하였고 그래핀은 Hummers 방법으로 제작하여 환원시켰다. [그림 4]는 전극 종류에 따른 100 mA/g 정전류 인가시 발생하는 총방전 그래프이다. Si/그래핀 복합체가 다른 전극에 비해서 용량 회복 및 초기 coulombic 효율이 우수한 것으로 판단된다. [그림 5]는 반복 횟수에 따른 전하량의 변화율을 보여주는데 Si/그래핀 복합체의 경우 반복 횟수에 따른 안정성이 30번 반복 이후에도 1168 mAh/g으로 다른 전극보다 우수함을 알 수 있다. 이러한 결과는 그래핀의 우수한 전도성 및 기계적 강도 때문에 총방전의 반복에도 Si nano particle의 부피 팽창을 억제하여 전하 용량을 확보할 수 있었기 때문으로 사료된다.

[3] 리튬-이온 이차전지용 TiO_2 /그래핀 전극^[6]



[그림 6] 그래핀의 anodic sulfate surfactant mediated stabilization

이번 경우도 앞의 두 경우와 마찬가지로 흑연 음극을 대체하기 위해서 TiO_2 /그래핀 전극을 사용한 경우이다. TiO_2 는 구조적으로 Li 삽입/방출시 안정하고 Li 증착이 잘 되지 않기 때문에 이차전지 전극 물질로 사용 가능하고 전도성 nanophase 물질로서 그래핀을 선택하였다. 그래핀은 Hummers 방법으로 제작한 후 환원시키는 방법으로 제작하였다. 하지만 그래핀의 경우 소수성을 지니고 산화물은 친수성을 지니기에 잘 부착되기 어려운 점을 본 논문에서는 sodium dodecyl sulfate를 사용하여 표면 특성을 소수성에서 친수성으로 바꿈과 동시에 나노구조 무기물의 선택 성장이 가능하게 하였다.^[7] 이렇게 제작된 TiO_2 /그래핀 음극을 이차전지에 적용하여 큰 총방전 속도에서 증가된 Li 이온의 삽입/방출 특성을 확인할 수 있었다.

(References)

- [1] S.-M. Paek, E. J. Yoo, and I. Honma, "Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure", *Nano Lett.* **9**, 72 (2009).
- [2] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, "Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors", *Science* **319**, 1229 (2008).
- [3] Y. Wang, J. Y. Lee, and H. C. Zeng, "Polycrystalline SnO₂ nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application", *Chem. Mater.* **17**, 3899 (2005).
- [4] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, M. Chouair, H.-K. Liu, J. A. Stride, and S.-X. Dou, "Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite", *Electrochem. Commun.* **12**, 303 (2010).
- [5] M. N. Obrovac and L. Christensen, "Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction", *Electrochem. Solid State Lett.* **7**, A93 (2004).
- [6] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Mie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay, and J. Liu, "Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion", *ACS Nano* **3**, 907 (2009).
- [7] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, "Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes", *Science* **300**, 775 (2003).