



공 학 석 사 학 위 논 문

에너지 전환 및 저장용 질소 도핑된 그래핀의 합성 및 특성 분석



2017년 2월

부경대학교대학원

공업화학과

이 민 석

공 학 석 사 학 위 논 문

에너지 전환 및 저장용 질소 도핑된 그래핀의 합성 및 특성 분석

지도교수 장 동 욱

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2017년 2월

부경대학교대학원

공업화학과

이 민 석

李旼和의 工學碩士 學位論文을 認准함

2017年 2月 24日



- 主 審 工學博士 朴 聖 秀 (印)
- 委 員 理學博士 文明俊 (印)
- 委 員 工學博士 張東昱 (印)

목 차

목 차	i
List of Tables	II
List of Figures	III
Abstract	VII

제	1	장	서 론	• 1
제	2	장	이론적 배경 및 문헌 조사	• 4
		2.1.	그래핀의 정의 및 특징	• 4
		2.2.	그래핀 옥사이드	• 4
		2.3.	슈퍼커패시터	• 8
		2.4.	연료전지 및 산소환원 반응	10
제	3	장	실 험	13
		3.1.	재료 및 시약	13
		3.2.	에너지 소재용 피리딘 질소 도핑 그래핀 (PY-NG)의 제조	13
		3.3.	분석	14
		3.	3.1 구조 특성 분석	14
		3.	3.2 전기적 특성 분석	15
제	4	장	결과 및 고찰	16
		4.1.	구조 분석 결과	16
		4.	1.1. 합성 계략도	16
		4.	1.2. Elemental analysis (EA)	17
		4.	1.3. Thermo gravimetric analysis (TGA)	19
		4.	1.4. Raman spectroscopy	19
		4.	1.5. X-ray diffraction (XRD) Patterns	22

4.1.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 24
4.1.7. Field emission scanning electron (FE-SEM) and Field emission
transmission electron (FE-TEM) microscopies 29
4.2. 슈퍼커패시터에서의 전기적 특성과 Brunauer-Emmett-Teller (BET)
분석 32
4.2.1. Cyclic Voltammetry (CV)
4.2.2. Galvanostatic Charge-Discharge (GCD)
4.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET)
4.2.4. Electrical conductivity 42
4.2.5. Stability test
4.3. 산소환원 반응을 위한 전기 촉매 활성 45
4.3.1. Cyclic Voltammetry (CV) 45
4.3.2. Linear-sweep voltammetry (LSV) 49
제 5 장 결론 60
참고문헌
감사의 글

List of Tables

		PY-NG9		•••••		•••••	•••••	•••••	•••••	•• 18
Table	1.	Elemental	analysis	of	graphite,	GO,	PY-NG2,	PY-NG3,	PY-NG5,	and

Table 2. The relative nitrogen content of PY-NGs determined by high-resolution XPS survey28

Table 3. Capacitance (F g⁻¹) of samples on glassy carbon (GC) electrodes by galvanostatic charge-discharge analysis in 1.0 M aqueous H_2SO_4 solution at different current densities \cdots 40

List of Figures

Fig. 1. Several older structural models of Graphene oxide
Fig. 2. Graphene oxide sturcture of Lerf's model7
Fig. 3. Scheme of a supercapacitor
Fig. 4. Scheme of a fuel cell. 12
Fig. 5. The synthesis of PY-NG by acid-catalyzed dehydration reaction
between GO and 3,4-diaminopyridine 16
Fig. 6. TGA thermograms with heating rate of 10 $^\circ\!\!{\rm C}$ min^{-1} in air of graphite,
GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9
Fig. 7. Raman spectra with I_D/I_G ratios of graphite, GO, PY-NG2, PY-NG3,
PY-NG5, and PY-NG921
Fig. 8. XRD diffraction patterns with d-sacing values in nanometer (nm) of
(a) graphite; (b) GO; (c) PY-NG2; (d) PY-NG3; (e) PY-NG5; and (f)
PY-NG9 23
Fig. 9. XPS survey spectra of GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and

- Fig. 13. TEM images of PY-NG5: (a) low-magnification; (b) high-magnification at the edges with selected area electron diffraction (SAED) pattern:(c) high-magnification at the basal with selected area electron diffraction (SAED) pattern. 31
- Fig. 15. Cyclic voltammograms (CV) of samples on glassy carbon (GC) electrodes at different scan rate: (a) GO; (b) PY-NG2; (c)PY-NG3; (d) PY-NG5; and (e) PY-NG9.

- Fig. 19. N_2 adsorption-desorption isotherms: (a) PY-NG2; (b) PY-NG3; (c) PY-NG5; and (d) PY-NG9. 41

Fig. 20. Electrical conductivities of GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and

- Fig. 21. Capacitance retention of PY-NG5 at a constant current density of 10 A g^{-1} . 44
- Fig. 22. Cyclic voltammograms (CV) of samples on glassy carbon (GC) electrodes in N_2 -and O_2 -saturated 0.1M aqueous KOH solution at a scan rate of 10 mV s⁻¹: (a) PY-NG2; (b) PY-NG3; (c) PY-NG-5; and (d) PY-NG9. ------46
- Fig. 23. Cyclic voltammograms (CV) of commercial Pt/C electrocatalysts on glassy carbon (GC) electrodes in N_2 -and O_2 -saturated 0.1M aqueous KOH solution at a scan rate of 10 mV s⁻¹. ------ 47
- Fig. 25. RDE voltammograms in O2- saturated 0.1 M aqueous KOH solution with a scan rate of 10 mV s⁻¹ at different rotating rates of 600, 900, 1200, 1600, 2000 and 2500 rpm: (a) PY-NG2; (b) PY-NG3; (c) PY-NG-5; and (d) PY-NG9.

- Fig. 28. Koutechy-Levich plots derived from RDE measurements at different electrode potentials (black line: -0.4 V, red line: -0.5 V and blue line: -0.6 V): (a) PY-NG2; (b) PY-NG3; (c) PY-NG-5; and (d) PY-NG9. -------57

Fig. 29. Koutechy-Levich plots of commercial Pt/C derived from RDE

measurements	at	different	electrode	potentials	(black	line:	-0.4	V,
red line: -0.5	V, a	and blue l	ine: -0.6 V	/)		•••••	•••••	58



Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped Graphene for Energy Conversion and Storage

Min Seok Lee

Department of Industrial Chemistry, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

As the times growth, energy exhaustion and environmental problems have emerged due to high energy consumption. In order to solve these problems, development of eco-friendly and highly efficient new energy materials was required.

Recently, nitrogen-doped graphene (NG) has attracted great interest due to exotic properties, such as high conductivity, excellent catalytic properties, and tunable electronic structures, which can be used as materials for energy conversion and storage application.

This study reports synthesis of pyridine–N doped graphene (PY-NG) by using an acid–catalyzed dehydration reaction between graphene oxide and 3,4-diaminopyridine. In addition, the restoration of graphitic structure and the electrical properties were confirmed by diverse analytical techniques [X-Ray Diffractometer (XRD), Raman spectroscopy, Thermo gravimetric analysis (TGA), Cyclic voltammetry (CV), Galvanostatic charge-discharge (GCD), Linear sweep voltammetry (LSV), etc. for supercapacitor and electrocatalysts application.

As a result, PY-NG with optimized nitrogen content was obtained in graphitic network. Therefore, this study can provide a pivot for the development of new energy materials and future researches.



제1장 서론

최근, 질소 도핑 그래핀은 조정 가능한 전자적 구조와 우수한 촉매적 특 성 등 특별한 장점으로 인해 많은 관심을 가졌다 [1,2]. 이러한 특성은 배터 리 [3], 연료전지 [4,5], 슈퍼커패시터 [6] 와 광촉매 [7] 등 다양한 에너지 전 환이나 저장 소재로 유망하다. 질소 도핑 그래핀의 합성에는 플라즈마 [8], 화학 [9], 수열처리 [10] 등 질소 전구체의 분위기하에 그래핀 옥사이드 (Graphene oxide; GO)를 이용한 post-synthetic 방식 또는 화학 증기 증착법 (Chemical vapor deposition; CVD) [11] 과 열처리 [12] 과정을 이용한 *in-situ* 방식으로 제작 할 수 있다. 흑연의 네트워크에 혼성된 질소 원소는 graphitic N(또는 quaternary N), pyridinic N과 Pyrrolic N 등 3가지의 다른 배열을 갖 추고 있다 [1,13]. 게다가 질소 원소의 농도와 유형은 질소 도핑 그래핀의 성 능과 특성에 상당한 영향을 미친다 [14-16]. 예를 들어 graphitic N의 비율이 높을 경우 질소 도핑 그래핀의 전기전도도를 증가시킬 수 있다. 반면에 Pyridinic N 과 Pyrrolic N을 삽입하여 촉매 활성이 개선된다 [17-19]. 그리고 지금까지 흑연 구조에 질소 원소를 특별한 배열로 삽입시키는 다양한 선택 적 합성 방식들이 개발되었다 [14,20-22].

질소 도핑 그래핀의 높은 출력밀도, 빠른 충 방전 속도와 우수한 사이클 안전성 등 특별한 장점 때문에 지속가능한 에너지 저장장치로써 슈퍼커패시 터 응용에 엄청난 관심을 가지게 되었다 [23-25]. 보통, 질소 도핑 그래핀은 전기이중층 전기용량(electric double layer capacitance, EDLC)과 슈도용량 (pseudocapacitance)으로 슈퍼커패시터 안에 두 개의 기본적인 전하층전 방 법이 있다. 전기이중층 전기용량은 전극과 전해질 사이의 접점에 화학종의 쿨롬 상호작용과 관련되어있다. 그리고 슈도용량은 활성물질을 가진 전극의 유도전류 반응을 기반으로 두고 있다. 흑연의 구조 안에 질소 원소의 도핑 은 전지전도도뿐만 아니라 전해질과의 표면접촉까지도 개선시킴으로써 전기

이중층 전기용량에 큰 이점을 가지고 있다 [28]. 게다가 질소 도핑 그래핀은 질소 활성부위에 전기화학적 충-방전 과정동안 유도전류 반응을 통하여 슈 도용량 또한 강화 할 수 있다 [29]. 그러므로, 최근 몇 년 간 슈퍼커패시터를 위한 질소도핑 그래핀을 활용하기 위해 엄청난 노력을 하였다. 예를 들어 jeong et al. [6] 에서는 간단히 플라즈마 공정을 사용하여 높은 전류 밀도, 우수한 사이클 안정성 (>200,000)을 가진 280 F g⁻¹까지 높은 전기용량을 나 타냈다. Qui et al. [30] 는 NH₃ 가스 분위기 속에 700 ℃로 환원된 산화 그 래핀(reduced graphene oxide, RGO)을 열처리를 통하여 높은 전도도를 가진 질소 도핑 그래핀을 개발했고 그 결과로 생긴 질소 도핑 그래핀 기반인 슈 퍼커패시터는 우수한 에너지와 4 V 까지 높은 전압에 출력 밀도를 나타냈 다. 또한 3.42 cm³ g⁻¹ 의 매우 높은 기공을 가진 주름투성이의 질소 도핑 그래핀이 기반인 슈퍼캐패시터는 5 mV s⁻¹ 에서 248 F g⁻¹ 의 우수한 전기용 량을 나타냈고 [31], 이 결과는 열처리 (51.7 F g⁻¹) 나 화학적 처리 (106.3 F g⁻¹) 한 환원된 그래핀 옥사이드 보다 높은 수치였다. 또한, 다양한 합성방식 사이에 수열 과정은 간단하고 효과적이며 확장성을 지니고 있어 높은 수준 의 질소도핑 그래핀을 생산하기 위한 영향력 있는 방법 중 하나로 간주된 다. 많은 질소 도핑 그래핀은 높은 성능을 가진 슈퍼커패시터로 사용되기 위해 질소 전구체 존재 하에 수열반응 [20,32-36] 이나 마이크로웨이브가 지 원된 수열반응 [17,37] 을 준비했다. 특히, GO와 요소(urea)의 간단한 수열반 응을 통해 합성된 질소도핑 그래핀은 두 전극 대칭성 커패시터를 통해 7980 ₩ kg⁻¹ 의 출력 밀도에 25.02 ₩ h kg⁻¹ 까지 높은 에너지 밀도에 더하여 장 기적인 안정성을 가진 0.2 A g⁻¹ 에서 325 F g⁻¹ 의 뛰어난 전기용량이 나타 났다. [38] 더 최근에는 Dong et al. [39] 높은 용량을 가진 슈퍼커패시터를 위한 질소 도핑 그래핀을 생산하기 위한 특별한 bottom-up 전략을 입증했고 이 방식을 통해 9.92 at.%의 높은 질소 함량과 1602 m² g⁻¹ 의 높은 표면적 을 통해 최대 용량인 397 F cm⁻³ 의 전기용량을 보여주었다.

슈퍼커패시터 뿐만 아니라, 에너지 전환 소자인 연료전지에서 값비싼 백

금 촉매를 대체하기 위한 소재로 저비용, 높은 촉매적 특성, 메탄올에서의 안정성 등 질소 도핑 그래핀의 우수성은 여러 연구 결과로 이미 입증 되었 다 [4,5,10,16,]. 또한, 최근 Chang et al. [40,41] 에서 산 촉매 탈수 반응을 통해 합성된 질소 도핑 그래핀이 산소환원 반응(Oxyge reduction reaction: ORR)에서의 우수한 전기적 촉매의 특성이 확인되었다.

비록 앞에 언급한 연구들처럼 이 분야에서는 몇몇의 두드러지는 연구가 이미 되었지만 질소 도핑 그래핀 기반에 슈퍼커패시터의 성능을 최대치로 올리기 위한 최적화를 위해 더 체계적인 연구가 필요하기에, 본 논문에서는 슈퍼커패시터를 위한 질소 도핑 그래핀을 합성 할수 있는 체계도를 디자인 할 뿐만 아니라, 총 비정전용량 [18,37] 으로부터 나오는 전기 이중층 전기용 량과 슈도용량의 차별성을 파악하기 위해 질소 도핑의 농도와 유형 [15,17,33] 을 조절하여 질소 도핑 그래핀 속에 질소 원소가 슈퍼커패시터의 특성에 미치는 영향을 동시에 연구하였고 추가적으로 ORR에서 질소 함량에 따른 전기적 촉매 성능 평가를 실험적으로 검증했다.

제 2 장 이론적 배경 및 문헌 조사

2.1. 그래핀의 정의 및 특징

2004년, 탄소 동소체 중 하나인 그래핀은 스카치 테이프를 이용한 기계적 박리를 통한 흑연의 한 층을 분리하여 발견되었다 [42]. 이러한 그래핀의 어 원은 연필심을 원료인 그래파이트(graphite, 흑연)와 탄소의 이중결합을 의미 하는 -ene 접미사를 통해 탄생했다 [43].

후연의 구조를 전자현미경으로 확대해서 관찰하게 되면 탄소원자들이 무 수히 연결된 육각형의 벌집모양 형태를 가지고 있으며 수없이 쌓여진 3차원 구조이다. 그중에서 그래핀은 3차원 구조에서 가장 얇게 때어낸 것으로 두 께 0.35nm의 2차원 평면 구조를 이루고 있다. 그래핀의 주 원소 인 탄소는 공유결합을 할 수 있는 원자가 전자 4개를 통해 여러 원소들 간의 결합을 이룰 수 있고, 높은 전하이동도(실리콘의 100배), 높은 전류 밀도(구리의 100 배), 우수한 기계적 강도(강철의 200배), 높은 열전도도(다이아몬드보다 2배 이상), 뛰어난 유연성과 내화학성을 가지고 있다 [44-46].

이 중에서도 그래핀의 뛰어난 전기적 특성은 트랜지스터, 센서, 이차전지, 슈퍼캐패시터, 투명전극, 연료전지의 촉매 등 다양한 응용한 가능하므로 그 래핀을 기반으로 한 소재 연구가 진행되어 왔다 [44,47].

2.2. 그래핀 옥사이드

그래핀의 제조 방법에는 스카치테이프를 이용한 기계적 박리법, 화학 기 상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)을 사용하여 2D 그래핀을 성장시 키는 방법 등을 이용하여 고순도, 고품질의 그래핀을 생산은 가능하다. 하지 만 스카치테이프 방법 경우 얻어진 크기가 마이크로미터 수준에 불과하여

- 4 -

대량생산의 어려움으로 인해 실질적인 응용에는 많은 어려움이 있고 CVD 방법 역시 공정과정이 까다롭고 고비용이 드는 단점이 있다.

이러한 단점을 해결하기 위해 화학적 박리법을 이용한 그래핀 옥사이드의 관심은 증가되었고 대량 합성, 간편한 공정성, 다양한 형태로 변형 가능한 장점들로 인해 주목 받고 있다 [47,48].

GO는 일반적으로 흑연 (graphite)를 산화시켜서 그래파이트 옥사이드 (graphite oxide)를 합성한 후, 초음파 처리를 통해 한 장을 박리시킨 것이다. 그래파이트 옥사이드 합성 방법은 이미 오래전 1859년에 Brodie에 의해 보 고된 바가 있고 [49] 그 후에 1898년 Staudenmaier가 보고한 방식 [50] 과 1958년 Hummers 와 Offeman가 KMnO₄ 와 H₂SO₄를 사용해서 그래파이트 옥 사이드를 합성을 했고 현재 Hummers 방식을 변형한 합성법이 가장 보편화 되었다. [51]

Fig. 1 과 같이, 산화를 거친 후 박리된 그래핀 옥사이드의 구조는 Hofmann [52], Ruess [53], Scholz-Boehm [54], Nakajima-Matsuo [55] 등 다 양한 구조가 제시되었지만, 현재 Fig. 2 의 Lerf's model [56] 이 가장 일 반화 되었다. 그래핀 옥사이드의 구조를 보면 기존의 sp² 네트워크가 강력한 산화반응을 통해 부분적으로 결합을 가지면서 그래핀의 윗면과 가장자리에 산소와 공유결합을 통해 sp³ 결합을 하게 된다.

보통 히드록시기(hydroxyl group)와 에폭시기(epoxy group)는 윗면에 존재 하고 카르복실기(carboxyl group)과 케톤(ketone group)이 가장자리에 존재하 는데, 상대적으로 히드록시기와 에폭시기가 더 많이 존재한다 [56]. 하지만 산소와의 결합으로 인해 본래의 sp² 구조가 깨지면서 기존의 그래핀이 가지 는 전기 전도도나 물리적 특성이 나타나지 점이 발생했고, 이러한 문제를 해결하기 위해 그래핀 옥사이드의 구조적 복원에 대한 연구들이 진행되었 다.

그 중에서도 히드라진(NH₂NH₂)를 환원제로 사용하여 그래핀 옥사이드를 환원시킴으로써 산소 작용기를 제거하여 본래의 sp² 구조가 복원 될 수 있

- 5 -

다. 또한, 최근에는 그래핀 옥사이드에 존재하는 산소 작용기에 화학 반응을 통해서 유기물질을 치환하여 에너지 소재나 바이오센서, 촉매 등 다양한 분 야에 응용 할 수 있는 연구 진행 되었다.



Fig. 1. Several older structural models of Graphene oxide [57].



Fig. 2. Graphene oxide sturcture of Lerf's model [57].

울트라커패시터 또는 전기화학커패시터라 불리는 슈퍼커패시터는 정전기 적 인력에 의한 전기화학적 에너지를 저장하는 매체이다. 최근, 화석 연료에 고갈과 그에 따른 환경 문제가 대두됨에 따라 탄소소재의 기반을 통해 친환 경적인 원료를 사용한 슈퍼커패시터가 각광받고 있다. 또한 고출력, 빠른 충 -방전 사이클, 높은 안정성 등의 특징을 가지고 있어 기존에 사용되고 있는 메모리 백업 전원뿐만 아니라 휴대용 전자기기 및 재생에너지 분야에서 고 출력 전원으로도 사용이 가능하다 [58].

Fig. 3 제시한 슈퍼커패시터의 계략도와 같이, 일반적으로 탄소기반 소재 를 이용한 전극으로 양극과 음극으로 구성되어있고 에너지 저장 용량은 전 극의 비표면적에 의해 결정된다. 또한 에너지 저장메커니즘은 전기이중층 커패시터와 준 커패시터로 크게 두 가지로 나뉜다.

전기이중층 커패시터는 전해액 속에 존재하는 이온들이 전극에 가역적인 흡-탈착을 통한 정전기력 방식을 통해 에너지가 저장되며, 전극소재의 비표 면적이 넓을수록 이온의 흡-탈착이 많이 일어난다. 또한 전기화학적으로 안 정적이며 패러데의 반응인 산화환원이 발생해서는 않아야 한다. 이러한 전 기이중층 커패시터는 빠른 에너지 저장 메커니즘을 수반하기 때문에 고출력 을 유도하지만 산화환원 반응을 하지 않기 때문에 높은 에너지 밀도를 가지 는데 한계를 가진다.

준 커패시터의 메커니즘은 전기이중층 커패시터와 반대로 가역적인 패러 데익 반응을 통해 에너지가 저장되며. 전극소재로는 금속산화물, 전도성 폴 리머, 화학적 변형된 탄소재료 등이 있다 [59]. 산화환원 반응을 통해 에너지 를 저장시킴으로써 충-방전에서의 안정성은 떨어지나 에너지 밀도는 전기이 중층 커패시터보다 높은 에너지 밀도를 가지고 이는 전하의 이동시간이 길 어지기 때문이다 [60].

위 두 가지 메커니즘과 같이 슈퍼커패시터의 성능을 향상시키는 요인에

- 8 -

는 전극의 부피, 기공크기, 저항, 기계적 안정도 등이 있다.



Fig. 3. Scheme of a supercapacitor

2.4. 연료전지 및 산소환원 반응

지구 기후변화로 인한 문제와 화석연료의 고갈을 대체하기 위해 연료전 지는 주목 받고 있는 청정에너지원이다. 연료전지의 원리는 전기를 이용하 여 물을 수소와 산소로 분해하는 역반응을 이용한 것으로 수소 연료(산화전 극)가 전자를 잃으면서 이온 상태로 분리되고 전해질을 거쳐 이온화된 산소 (환원전극)와 만나 물과 열을 발생시키며 전자는 산화전극에서 환원전극으로 이동하는 것으로 전기가 생성되는 전기화학적 장치이다.

여기서 중요한 점은 수소 연료가 지속적으로 공급되면 전기화학적 반응 은 끊임없이 발생하고 연소과정이 없어 친환경적이다. 하지만 반응과정 중 에 에너지의 장벽이 존재하여 촉매를 사용하여 반응효율을 높이는 것이 중 요하다. 일반적으로 잘 알려진 촉매로는 백금(Pt) 촉매가 있지만, 비싼 가격 으로 인해 상용화에는 어려움이 있다. 그렇기 때문에 전기촉매 활성도가 좋 으며 저가로 생산할 수 있는 저렴한 촉매의 개발이 필요하다 [61].

연료전지 내에서 반응효율 중 중요한 것은 환원전극에서 일어나는 산소 환원 반응이다. 산화전극 내에서 수소의 산화반응은 매우 빠른 반면에 환원 전극에서의 산소의 환원 반응은 매우 느리다. 산소환원 반응은 촉매반응이 며 산소가 전극으로 투입 되었을 때, 촉매와 홉-탈착하여 전자를 생성하게 된다. 이 반응에서 4-전자 이동 경로(Four-electron-transfer pathway)와 2-전 자 이동 (Two-electron-transfer pathway)경로가 있고 다음의 식을 정리해두 었다.

In acidic media

Four-electron-transfer pathway

$$O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^{+} + 4e^{-} \to H_2O_{(l)}$$
(1)

Two-electron-transfer pathway

$$O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}O_{2(aq)}$$

$$H_{2}O_{2(aq)} + 2H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2H_{2}O_{(l)}$$
(2)

In alkali media

Four-electron-transfer pathway

$$O_{2(g)} + H_2 O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH_{(aq)}$$
 (3)

Two-electron-transfer pathway

$$O_{2(g)} + H_2 O_{(l)} + 2e^- \to HO_{2(aq)}^- + OH_{(aq)}^-$$

$$HO_{2(aq)}^- + H_2 O_{(l)} + 2e^- \to 3OH_{(aq)}^-$$
(4)

위 식에서 보이듯이, 연료전지에서 가장 효율적인 4-전자 이동 경로일 때 전자를 공급이 원활하며 2-전자 이동 경로로 가면 전자의 공급이 부족하여 연료전지의 효율이 낮아지게 된다. 따라서 산소환원반응은 연료전지 성능평 가에 있어 중요한 요인이다 [62].



Fig. 4. Scheme of a fuel cell.

제 3 장 실 험

3.1. 재료 및 시약

GO를 제조하기 위해 흑연(Graphite)은 Nanostructured and Amorphous Materials Inc.에서 제조한 450 nm를 구입했다. 질소도핑에 사용될 질소 전구 체는 3,4-diaminopyridine을 Aldrich에서 구입했다. 반응에 사용된 아세트산 (acetic acid)은 Junshi에서 구입했다. 그 외 나머지 용매인 다이메틸폼아마이 드 (Dimethylformamide; DMF), 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran; THF) 와 메틸알코올은 모두 덕산화학에서 구입했다.

3.2. 에너지 소재용 피리딘 질소 도핑 그래핀 (PY-NG)의 제조

본 실험에 합성된 에너지 소재용 피리딘 질소도핑 그래핀은 PY-NG로 명 명 하였다. PY-NG에 사용한 GO는 Nanostructured and Amorphous Materials Inc.에서 450 nm의 입자 사이즈를 가진 흑연으로부터 개조된 Hummers'방 식 [51]을 사용하여 준비했다.

산 조건하에 PY-NG 생산하기 위해 GO와 3,4-diaminopyridine 사이에 산 촉매 탈수 반응을 수행했다. 실험 방법은 GO (700 mg)을 DMF/acetic acid 혼합물 (100 ml, 2/1, v/v) 속에 넣고 1시간 동안 초음파처리를 통해 분산했 다.

다음은 3,4-diaminopyridine을 5 mg을 혼합물 속에 넣고 110℃에 24시간 교반했다. 상온에서 식힌 후에 nylon membrane (0.45 nm)를 사용하여 필터 를 통하여 검은색 고체를 걸러냈고 Soxhlet 추출을 통하여 물, THF, 메틸알 코올로 정제했다.

다양한 질소 함량을 가진 PY-NG 를 합성하기 위해서 위와 같은 실험 방 법으로 3,4-diaminopyridine의 양만 각각 20 mg, 75 mg, 300 mg을 넣어 추가 적으로 수행했다.

끝으로 정제가 끝난 물질은 다시 필터를 거친 후에 60℃의 진공오븐 속에서 건조했다. 얻어진 모든 PY-NG는 비슷한 양인 370 mg이었고 화학 구조 안에 질소 함량을 통해 각각 PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, PY-NG9로 명명하 였다.

3.3. 분석

3.3.1. 구조 특성 분석

원소 분석(Elemental analysis: EA)은 Thermo Scientific Flash 2000을 사용 하여 탄소(C), 수소(H), 질소(N) ,산소(O) 원소들을 측정했다. 열 중량 분석 (Thermo gravimetric analysis: TGA)은 TA Q2000 (TA Instrument)를 이용하 여 대기 조건하에 분당 10℃의 승온속도로 900℃까지 측정했다. 라만 분광 법 (Raman spectroscopy)은 confocal Raman microscopy Alpha 300S (WITec) 에 He-Ne laser (532 nm) 를 장착하여 1 mW로 측정하였다. X선 회절 분석 법 (X-ray diffraction: XRD)은 X' pert-MPD(PHILIPS) 모델을 사용하여 40 kV, 30 mV, λ = 1.54056 Å 조건 하에 측정하였다. X 선 광전자 분광법 (X-ray photo electron spectra: XPS)은 Thermo Fisher K-alpha XPS spectromether를 사용하여 C, N, O 원소 분석을 측정했다. 전계 방사형 주사 (Field emission scanning electron microscopy; FE-SEM)은 전자현미경 JSM-6700F(JEOL)를 사용하여 관찰했다. 전계 방사형 투과전자현미경 (Field emission transmission electron microscopy; FE-TEM)은 JEM-2100F를 통해 수행했다. 표면적을 분석하기 위해 Brunauer-Emmett-Teller(BET)는 ASAP 2504N을 사용하여 질소 흡-탈착 등온선을 통해 분석했다. 전기전도도 (Electrical conductivity) 측정은 4탐침 방식을 가진 CMT-SR1000N(Advanced Instrument Technoloy)을 사용하여 수행했다.

3.3.2. 전기적 특성 분석

슈퍼커패시터의 전기적 특성은 PARSTAT 2273 Potentiostat Galvanostat (1470E Cell Test system, Solartron Analytical)을 사용하여 작업 전극은 지름 3 mm를 가진 유리질 탄소 전극 (glassy carbon electrode; GC)에 물질을 30 µg 코팅, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극, 상대전극은 백금 망을 이용한 3원 전극시스템으로 1 M H₂SO₄ 전해질 조건하에 순환전압전류법(Cyclic voltammetry; CV)과 충-방전법(Galvanostatic charge-discharge; GCD)을 통해 분석했다.

산소환원반응에 대한 전기적 특성을 평가하기 위해 VersaSTAT 3 Potentiostat Galvanostat와 RRDE-3A를 분석 장비로 사용했다. CV 측정은 GC (지름: 3 mm)를 사용하여, 물질을 20 µg 코팅했고, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극, 상대전극은 백금 코일 형을 이용하여 0.1 M KOH 전해질에 각각 O₂와 N₂ 포화상태에서 측정을 실시했다.

선형주사전위법(linear sweep voltammetry; LSV) 측정은 기준전극과 상대 전극은 CV 측정과 동일하며 작업 전극은 지름 3 mm를 가진 유리질 탄소 회전 원판 전극(glassy carbon rotating disk electrode; RDE, 전극면적 : 0.0706 cm²)을 사용하여 물질은 CV 와 동일한 양을 코팅하여 회전속도 600, 900, 1200, 1600, 2000, 2500 rpm으로 실험을 수행했다.

- 15 -

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. 구조 분석 결과

4.1.1. 합성 계략도

Fig. 5에 보이듯이, GO 와 3,4-diaminopyridine 사이에 산 촉매 탈수반응
은 피리디닉(pyridinic) 질소의 반쪽 결합으로 이어진다. 이민(imine, -C=N-)
은 모노케톤(monoketone, C=O)과 3,4-diaminopyridine의 반응을 통해 생성된
다. 반면 3,4-diaminopyridine과 α-다이케톤(α-diketone, O=C-C=O) 사이에
반응은 더 안정한 파라진 링(pyrazine ring)을 형성할 수 있다.



Fig. 5. The synthesis of PY-NG by acid-catalyzed dehydration reaction between GO and 3,4-diaminopyridine.

4.1.2. Elemental analysis (EA)

모든 물질에 반응 전후 화학적 구조의 성분 변화를 확인하기 위해서 EA 측정을 실시했으며 그 결과를 Table 1 에 나타내었다. 흑연(Graphite)의 주성 분은 탄소 원소가 98.74%, GO의 성분은 탄소는 50.50%로 흑연에 비해 감소 했지만 에폭시기(epoxy), 히드록실기(hydroxyl) 그리고 카르복실기(carboxylic) 그룹을 가진 산소 원소가 41.20%로 개조된 Hummers' 방식의 거친 환원 과 정동안 생성되었고 질소의 함량은 무시할 정도로 나타났다.

PY-NG의 결과는 화학적 구성안에 상당한 변화가 관찰되었다. 3,4-diaminopyridine의 다른 몰 공급 비율로 산 촉매 탈수 반응 후에 질소 함 량(1.9~9.1wt%)의 변화가 나타났다. 이 결과는 반응을 통해 GO의 가장자리에 새롭게 형성된 파라진(pyrazine)과 이민(imine) 결합이 질소 함량의 증가를 수반하고 히드록실기 그룹과 인접한 수소 원자 사이에 구성의 변화의 원인 이 되어 산소 함량의 상당히 감소시키면서 탄소의 함량이 증가되었다.

즉, 반응물의 초기 몰 공급비율의 조정하여 PY-NG 안에 구성요소들의 변화를 쉽게 조절할 수 있다는 점을 주목할 수 있다. 뿐만 아니라, GO (700 mg)에서 PY-NG (370 mg)로 전환되는 동안 상당한 무게의 감소가 관찰되었 고 이 결과는 반응 동안 다양한 기능성 산소 그룹이 효과적으로 제거 되면 서 3,4-diaminopyridine의 혼성으로 야기된 무게의 증대는 거의 상쇄되었다.

- 17 -

Table 1. Elemental analysis of graphite, GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9

Materials	С	Н	N	0	SUM	C/O	C/N
Graphite	98.74	0.11	^a BDL	aBDL	98.85	∞b	∞b
GO	50.50	1.90	^a BDL	41.20	93.60	1.60	∞b
PY-NG2	80.06	1.02	1.87	10.83	93.78	9.86	49.95
PY-NG3	79.02	1.04	2.77	11.72	94.55	8.99	33.28
PY-NG5	76.54	1.28	5.34	12.05	95.18	8.47	16.72
PY-NG9	75.67	1.08	9.14	10.51	96.43	9.59	9.66

^aBDL : Below detection limit

 ∞^{b} : Unlimited

4.1.3. Thermo gravimetric analysis (TGA)

모든 물질의 열적 특성을 파악하기 위해서 Thermo gravimetric analysis (TGA)를 대기 상태의 조건하에 측정했고 그 결과는 Fig. 6 에 나타냈다. 순 수한 흑연은 600℃까지 높은 열적 안정성을 보여준다. 반면 GO는 다양한 기 능성 산소 그룹의 분해와 잡혀있던 물 분자가 제거되었기 때문에 100℃ 근 처에서 빠르게 분해되기 시작했다.

흥미롭게도 PY-NG들의 열적 안정성은 상당히 증가된 것을 관찰했다. 질 소 함량이 증가함에 따라 열적 안정성 강화되었고 더 많은 파라진 결합 (pyrazine ring)을 가진 높은 질소 함량의 PY-NG 일수록 더 많은 방향족 결 합(aromatic rings)의 형성과 기능화 된 산소 그룹이 제거되었기 때문에 열적 안정성이 개선되었다. 이 결과는 실험에 사용된 산 촉매 탈수 반응이 질소 원소와 혼성뿐만 아니라 흑연 망(graphitic network)의 효과적인 구조 복원까 지 매우 이점이 있다는 것을 나타낸다.

4.1.4. Raman spectroscopy

Fig. 7 에 보이듯이, 반응 전후 구조의 변화를 관찰하기 위해서 Raman spectroscopy 측정을 실시했다. 예상 했듯이, 순수한 흑연은 최소의 I_D/I_G 비 율 0.10 을 가진 1580 cm⁻¹ 와 2707 cm⁻¹ 에서 각각 G 밴드와 2D 밴드가 대 게 존재했다. 반면에 GO는 sp² 평면의 환원과 상당한 구조의 파괴가 되었기 때문에 1355 cm⁻¹ 에 강력한 D 밴드로 인해 I_D/I_G 비율이 1.06으로 매우 증 가 된 것이 관찰되었다. 각각 1343 cm⁻¹ 와 1572 cm⁻¹ 에 위치한 D 밴드와 G 밴드를 가진 PY-NG의 강도(intensity)는 유사하게 나타났다. I_D/I_G 비율 역 시 질소 함량이 증가함에 따라 1.13 에서 1.18 까지 높게 나타났는데 흑연의 구조 안에 질소 원소로 야기된 큰 위상학적 결함의 존재가 기여할 수 있다 [40].



Fig. 6. TGA thermograms with heating rate of 10 $^{\circ}$ C min⁻¹ in air of graphite, GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9.



Fig. 7. Raman spectra with I_D/I_G ratios of graphite, GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9.

4.1.5. X-ray diffraction (XRD) Patterns

산 촉매 탈수 반응에서 흑연 구조의 효과적인 복원을 명확히 하고자, X-ray diffraction (XRD) patterns을 분석했고 그 결과를 Fig. 8 에 요약했다. 순수한 흑연은 (002) 격자 면에 해당하는 전형적인 강하고 날렵한 피크가 26.5° (d-specing ~0.33 nm) 에 나타났다. 순수한 흑연과 비교하여 GO의 주 요 피크는 넓게 퍼져있으며 위치는 9.9°로 왼쪽으로 이동되었다. d-specing 결과는 ~0.89 nm로 이것은 격자 확장과 산소첨가로 인해 초래되었다. 하지 만 PY-NG들의 XRD 피크는 질소함량이 증가하면서 점점 날렵해지고 흑연의 피크로 가깝게 점진적으로 이동했다. 특히 PY-NG9의 피크는 명확히 2*θ* = 26.1° 에 위치했고 d-specing 역시 ~0.34 nm로 순수한 흑연과 매우 비슷하게 나타났다.





Fig. 8. XRD diffraction patterns with d-sacing values in nanometer (nm); (a) graphite; (b) GO; (c) PY-NG2; (d) PY-NG3; (e) PY-NG5; and (f) PY-NG9.

4.1.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

구조의 변화 이외에도 질소 도핑 과정동안 구성의 변형을 확인하기 위 해서 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 를 추가적으로 측정했다. Fig. 9에 보이듯이 GO의 비해서 PY-NG 안에 산 촉매 탈수 반응에 의해 질소 원 소가 성공적으로 혼성된 것을 400 eV 근처에 선명하게 생성된 Nls 피크를 통해 확인했다. Fig. 10a에 보이듯이 GO의 Cls 스펙트럼의 디콘볼루션 (deconvolution) 에서 284.5 eV에 sp² 탄소보다 높은 결합에너지와 강도를 가 진 산소가 결합된 탄소의 다양한 피크가 286.8 eV에서 관찰되었다. 하지만 PY-NG들은 GO의 286.8 eV의 피크가 285.8 eV에 C-N 결합을 가지는 새로 운 피크로 발전했고 산소가 결합된 탄소피크가 상당히 감소된 것을 확인했 다. 추가적으로 산 촉매 탈수 반응을 통해서 질소가 도입된 PY-NG들은 상 당한 구조의 변화를 고해상도의 Nls 스펙트럼을 Fig. 7에 요약했다. GO의 경우 질소 피크가 뚜렷하게 존재하지 않았지만, PY-NG의 경우 피리딘-N (pyridine-N)과 파라진-N(pyrazine-N)은 398.5 eV에 이민-N(imine-N), 아민 (amine-N)은 각각 399.7 eV, 400.5 eV에서 다양한 피크가 나타났다. imine-N 과 amine-N의 공존은 3,4-diaminopyridine을 통해 GO 안에 모노케톤 (-C=O) 사이에 반응이 발생함으로써 나타날 수 있다. Pyridine-N 과 pyrazine-N 의 피크 위치는 상당히 비슷하기 때문에 손쉽게 398.5 eV에서 겹쳐서 나타났다 [41]. 또한, 질소 함량이 높아질수록 pyrazine-N 또는 pyridinic-N 의 상대적 인 비율은 PY-NG2는 12.8%, PY-NG3은 35.0%, PY-NG5는 37.8%, 그리고 PY-NG9는 41.3% 로 증가하는 것을 관찰했다. (Table 2) 그러므로 Fig. 5 에 제안된 PY-NG의 구조는 XPS를 통해 확인되었다.


Fig. 9. XPS survey spectra of GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9.



Fig. 10. High-resolution XPS survey spectra of C 1s peak of (a) GO; (b) PY-NG2; (c) PY-NG3; (d) PY-NG5; and (e) PY-NG9.



Fig. 11. High-resolution XPS survey spectra of N 1s peak of (a) GO; (b) PY-NG2; (c) PY-NG3; (d) PY-NG5; and (e) PY-NG9.

Table 2. The relative nitrogen content of PY-NGs determined by high-resolution XPS survey

Materials	Nitrogen content (%)	Relative	CI D (
		Amine-N (400.5 eV)	Imine-N (399.7 eV)	Pyrazine-N or Pyridinic-N (398.5 eV)	SUM (%)
PY-NG2	1.9	50.0	37.2	12.8	100
PY-NG3	2.8	36.7	28.3	35.0	100
PY-NG5	5.3	32.0	30.2	37.8	100
PY-NG9	9.1	23.2	35.5	41.3	100

4.1.7. Field emission scanning electron (FE-SEM) and Field emission transmission electron (FE-TEM) microscopies

PY-NG들의 마이크로 구조를 Field emission scaning electron microscope (FE-SEM) 과 Field emission transmission electron microscope (FE-TEM)을 사용하여 조사했다. Fig. 12 에 보이듯이 GO는 완전히 밀집하게 쌓여진 형 태를 이루고 있는 것을 관찰했다. 반면에 PY-NG들의 경우 질소 함량이 증 가할수록 전자의 투명도가 강화되었고 구겨진 중이와 같은 형태로 관찰되었 다. 또한 Fig. 13 에 나타난 저배율로 관찰된 PY-NG5의 TEM 사진에서 비슷 한 주름 있는 구조를 관찰했다. 게다가 가장자리와 평면의 selected area electron diffraction (SAED)을 통해 대칭적인 6각형의 회절과 크리스털과 같 은 구조를 명확히 보여주었고 산 촉매 탈수 반응을 통해 질소 도핑 과정동 안 흑연의 구조가 효과적으로 복원되었다는 것을 추가적으로 입증했다 [63].



Fig. 12. SEM images of samples: (a) GO; (b) PY-NG2; (c) PY-NG3; (d) PY-NG5; and (e) PY-NG9.



Fig. 13. TEM images of PY-NG5: (a) low-magnification; (b) high-magnification at the edges with selected area electron diffraction (SAED) pattern; (c) high-magnification at the basal with selected area electron diffraction (SAED) pattern.

4.2. 슈퍼커패시터에서의 전기적 특성과 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석4.2.1. Cyclic Voltammetry (CV)

PY-NG의 슈퍼커패시터에서 전기화학적 특성을 조사하기 위해 순환전압 전류법(Cyclic voltammetry: CV)를 측정했다. 주사 속도 100 mV s⁻¹ 에 모든 물질의 CV 곡선은 Fig. 14 에 나타냈다. 다양한 기능화 된 산소그룹을 가진 GO는 퀴논과 하이드로퀴논 사이에 산화 환원 전환과 관련된 산화 환원 피 크가 한 쌍이 0.4 V 에서 나타났다. [18.34] 하지만 모든 PY-NG는 전류밀도 가 상당히 강화되었고 0.5 V 아래로 폭넓게 산화 환원 피크가 관찰되었다. 이전에 연구로부터 비슷한 유도 전류 피크가 질소 도핑 그래핀으로 부터 자 주 관찰되었고 질소원소가 인접한 탄소나 질소 도핑은 산화환원 반응을 통 해서 비정전용량의 증가에 기여한다 [18,34]. 그러므로 그래핀 네트워크 안 에 질소 도핑으로부터 본래의 슈도용량(pseudocapacitance) 이 PY-NG의 전 기화학적 용량에 큰 기여를 할 수 있다. 추가적으로 다른 주사 속도로 모든 물질의 CV를 측정한 결과 비슷한 경향을 나타냈다. (Fig. 15)



Fig. 14. Cyclic voltammograms (CV) of GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9 on glassy carbon (GC) electrode at a scan rate of 100 mV s⁻¹.



Fig. 15. Cyclic voltammograms (CV) of samples on glassy carbon (GC) electrodes at different scan rate: (a) GO; (b) PY-NG2; (c)PY-NG3; (d) PY-NG5; and (e) PY-NG9.

4.2.2. Galvanostatic Charge-Discharge (GCD)

전기화학적 전기 용량의 특성을 확인하기 위해서 충방전법(Galvanostatic charge-discharge: GCD)을 추가적으로 시행했다. Fig. 16 에서 모든 물질의 0.1 A g⁻¹ 에 전류 밀도의 충 방전 곡선을 통해 비교했고, C = I△t/(m△V) 의 방정식을 통해 비정전용량을 계산했다 [29,64]. C = 비정전용량 (F g⁻¹), I = 방전 전류 (A), △t = 방전 시간, m = 전극 위에 로딩 된 물질의 질량, △ V = 전압의 범위이다. 모든 PY-NG와 GO를 비교했을 때, GO에 비해 비정전 용량은 크게 증가하였다. 그중에서도 PY-NG5의 비정전용량은 214 F g⁻¹ 로 GO (90 F g⁻¹) 보다 약 2.4배의 높은 수치를 보여줬다. 추가적으로 PY-NG5 를 1 M H₂SO₄ 조건하에 다른 전류밀도를 측정한 결과를 Fig. 17. (d) 에 나 타냈다. 모든 곡선은 0 V 에서부터 0.8 V 까지 전지 전압 안에 좋은 대칭성 을 관찰되었으며, 5 A g⁻¹ (96 F g⁻¹)의 전류밀도는 1 A g⁻¹ (118 F g⁻¹)와 비 교했을 때 81%의 비교적 높은 수치의 비정전용량을 유지하는 것을 확인했 다. 추가적으로 다른 PY-NG들 역시 다른 전류밀도로 측정한 결과 비슷한 경향을 나타난 것을 GCD 곡선을 통해 관찰되었다. (Fig. 17) 게다가 Fig. 18 과 Table 3에 요약했듯이, 모든 물질의 다른 전류밀도로 GCD 분석을 통해 비정전용량을 계산했다. 질소 함량은 PY-NG2 = 1.9%, PY-NG3 = 2.8%, PY-NG5 = 5.3%, PY-NG9 = 9.1% 로 나타났고, 비정전용량은 PY-NG9를 제 외하고 질소 도핑 수치에 따라 거의 비례한다는 것이 주목해볼만 하다. 0.1 A g⁻¹ 의 전류밀도에서의 비정전용량은 PY-NG2 (121 F g⁻¹), PY-NG3 (154 F g⁻¹), PY-NG5 (214 F g⁻¹)로 질소 도핑 수치가 증가할수록 서서히 증가했지 만, 반면에 PY-NG9 (134 F g⁻¹)의 비정전용량은 급격히 감소했다. 일반적으 로, 질소 도핑 그래핀은 전기이중층 정전용량과 슈도용량으로 두 가지로 나 뉜다 [17,37,65]. 모든 PY-NG들의 CV 측정으로부터 상당한 양의 슈도용량을 지니고 있는 것을 확인했지만, PY-NG9의 경우 그래핀 네트워크에 도핑 된 질소원자의 개체가 너무 많은 것으로 인해 효과적인 전하이동을 방해하기

때문에 산화환원반응이 쉽게 일어나지 못해 비정전용량이 급격히 감소하는 결과가 발생했다 [37]. 그러므로, PY-NG들 안에 전기이중층 정전용량의 역 할이 비정전용량 안에 질소도핑 수치에 따라 미치는 영향을 평가해야한다. 전기이중층 정전용량은 전극/전해질의 표면 사이에 이온종의 쿨롬 상호작용 에 의존하므로 표면적과 전기 전도도를 통해 확인 할 수 있다 [17].

4.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

전기이중층 정전용량의 역할을 확인하고자 Brunaier-Emmett-Teller(BET) 방식을 시행하여 N₂ 홉-탈착 등온선을 통해 PY-NG들의 표면적을 측정했다. (Fig. 19) 계산된 표면적은 PY-NG2 = 35.3 m² g⁻¹, PY-NG3 = 31.1 m² g⁻¹, PY-NG5 = 29.4 m² g⁻¹, PY-NG9 = 29.9 m² g⁻¹ 로 나타냈다. 결과에서 보이 듯이, 표면적의 미묘한 차이 때문에 비정전용량에 미치는 영향은 무시 할 수 있다. 게다가 다른 질소 도핑 그래핀 보다 [17,34] PY-NG의 표면적은 비 교적 작아 산 촉매 탈수반응 동안 가장자리에 평면의 파라진 결합(pyrazine ring) 의 삽입과 더불어 기능화 된 산소 그룹의 제거를 통하여 흑연의 구조 의 효과적인 구조 복원이 발생했다고 볼 수 있다. 또한 이 배열 안에, PY-NG들의 반복적층의 결과가 그래핀 층 사이에 인력을 더 크게 촉진 시킬 수 있다.



Fig. 16. Galvanostatic charge-discharge curves of GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9 at a current density of 0.1 A g^{-1} .



Fig. 17. Galvanostatic charge-discharge of samples at different current density: (a) GO; (b) PY-NG2; (c) PY-NG3; (d) PY-NG5; and (e) PY-NG9.



Fig. 18. Specific capacitance of GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9 at different current densities $(0.1 - 5.0 \text{ A g}^{-1})$.

Table 3. Capacitance (F g⁻¹) of samples on glassy carbon (GC) electrodes by galvanostatic charge-discharge analysis in 1.0 M aqueous H_2SO_4 solution at different current densities

Sample -	Capacitance (F g^{-1})					
	0.1A	0.3A	0.5A	1.0A	2.0A	5.0A
GO	90	66	59	54	49	49
PY-NG2	121	109	105	98	91	85
PY-NG3	154	133	123	114	105	96
PY-NG5	214	185	143	118	107	96
PY-NG9	134	122	113	104	96	85



Fig. 19. N_2 adsorption-desorption isotherms: (a) PY-NG2; (b) PY-NG3; (c) PY-NG5; and (d) PY-NG9.

4.2.4. Electrical conductivity

각각의 PY-NG들의 전기 전도도(Electrical conductivity)를 통해 전기이중 층 정전용량의 역할을 추가적으로 확인하기 위해 4 탐침 방식을 사용하여 측정했다. Fig. 20 에 보이듯이, 전기전도도는 GO = 2 S m⁻¹, PY-NG2 = 2135 S m⁻¹, PY-NG3 = 2531 S m⁻¹, PY-NG5 = 1507 S m⁻¹, PY-NG9 = 1034 S m⁻¹로 측정되었다. GO와 비교하여 질소 함량이 상대적으로 낮은 수치인 2.8 wt.%. 의 PY-NG3 까지 풍부한 전하 운반체 밀도에 더하여 효과적인 구 조복원으로 인해 약 1000배 이상 전기전도도 수치가 증가했다. 한편, 질소 함량이 5.3wt.%. (PY-NG5) 에 도달했을 때 전기전도도의 수치가 급격하게 감소하기 시작했다. 그래핀의 높은 질소 도핑 수치에 전기전도도의 감소는 질소 도핑 혼성 결합된 탄소 구조 안에 국부적인 전기적 연결의 증가된 부 분에 따른 흑연의 격자가 무질서로 인해 발생했다 [19,66]. 그러므로, PY-NG9의 비정전용량의 급격한 감소는 전기이중층 용량이 매우 줄어들어 전기전도도의 감소로 인해 초래되었다. 하지만 PY-NG5 (214 F g⁻¹) 의 비정 전용량은 PY-NG3 (154 F g⁻¹)의 비정전용량 보다 높게 나타났지만, 전기전 도도의 결과는 PY-NG3 (2531 S m⁻¹)가 PY-NG5 (1507 S m⁻¹) 보다 높게 나 타났다. 이 결과는 전기 이중층 정전용량이 감소된 만큼 질소 원소의 높은 개채로 인해 슈도 용량이 강화되어 전기이중층 용량이 감소한 만큼 효과적 으로 보충되어, 좀 더 전기 이중층 정전용량과 슈도 용량의 균형이 갖추어 진 것으로 볼 수 있다. 그러므로 질소 도핑 그래핀 안에 질소 도핑 수치가 슈퍼커패시터의 특성에서 양면적이지만 중심이 될 수도 있다는 것을 주장하 는 바이다.



Fig. 20. Electrical conductivities of GO, PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, and PY-NG9.

물질의 안정성을 확인하기 위해 비정전용량이 가장 우수한 PY-NG5를 통 해 10 A g⁻¹의 전류밀도로 GCD 측정을 10000회 실시하고 비정전용량을 계 산하여 비정전용량의 유지율을 Fig. 21 에 나타냈다. 비록 미묘하게 변동은 있지만 PY-NG5의 비정전용량의 안정성이 무너지기보단 약간 증가되어 보호 되었음을 관찰했다. 이 결과는 전기화학적 활성 [67] 으로 인해 발생한 것으 로 새로이 개발된 PY-NG는 우수한 장기간 사이클링 안정성을 통해 슈퍼커 패시터의 전극으로써 사용될 수 있다고 판단한다.



Fig. 21. Capacitance retention of PY-NG5 at a constant current density of 10 A g^{-1} .

4.3. 산소환원 반응을 위한 전기 촉매 활성

4.3.1. Cyclic Voltammetry (CV)

산소환원 반응(Oxvgen reduction reaction; ORR)에서의 전기 촉매 활성을 조사하기 위해서, 0.1 M KOH 용액에 N₂ 와 O₂ 포화 상태에서의 순압전압전 류법(cyclic voltammetry)을 측정했고 PY-NG의 기준으로서 상업용 Pt/C (Vilacn XC-72R)를 전기화학적 촉매로 사용했다. Fig. 22 보이듯이 모든 PY-NG는 N₂ 포화 상태와 비교하여 O₂ 포화상태에서 급격히 증가하는 명확 한 산소 환원 피크가 나타났다. 또한 C = Q/(m△V) 식을 이용하여 비정전용 량을 계산을 통해 전기화학적 활성을 비교했고 Table. 4 에 요약했다. C = 비정전용량, Q = 전압 전류의 충전, m = 전극 위에 로딩 된 물질의 질량, △V = 전압 범위이다. PY-NG 중에서도 PY-NG3 (119.54 F g⁻¹)가 가장 높은 비정전용량을 얻었고 Pt/C (108.33 F g⁻¹)의 비정전용량보다 1.1배 높은 수치 를 나타났지만 O₂ 포화상태에서 PY-NG2 (110.50 F g⁻¹)와 PY-NG3 (119.54 F g⁻¹)의 비정전용량을 비교했을 때, 질소 함량에 따라 비정전용량에 영향을 상 당한 영향을 미치지 않다는 것이 이전에 보고된 결과와 유사하다 [13]. 반면 에 O2 포화상태에서 PY-NG9 (74.72 F g⁻¹)의 비정전용량은 급격히 감소했고 이 결과는 전기 전도도가 급격히 감소하여 전기화학반응이 잘 일어나지 못 해 발생되었다 [68].



Fig. 22. Cyclic voltammograms (CV) of samples on glassy carbon (GC) electrodes in N_2 -and O_2 -saturated 0.1 M aqueous KOH solution at a scan rate of 10 mV s⁻¹: (a) PY-NG2; (b) PY-NG3; (c) PY-NG-5; and (d) PY-NG9.



Fig. 23. Cyclic voltammograms (CV) of commercial Pt/C electrocatalysts on glassy carbon (GC) electrodes in N_2 -and O_2 -saturated 0.1 M aqueous KOH solution at a scan rate of 10 mV s⁻¹.

Table 4. Capacitance (F g^{-1}) of samples on glassy carbon (GC) electrodes in $N_2\text{-}and\ O_2\text{-}saturated\ 0.1$ M aqueous KOH solution at a scan rate of 10 mV s^{-1}

Sample	Capacitance (F g ⁻¹)			
	N ₂	O ₂		
PY-NG2	99.16	110.50		
PY-NG3	103.16	119.75		
PY-NG5	94.60	106.35		
PY-NG9	64.56	74.72		
Pt/C	87.50	108.33		

4.3.1. Linear-sweep voltammetry (LSV)

추가적으로 ORR의 성능을 조사하기 위해서 rotating disk electrode (RDE) 를 사용하여 LSV 측정을 실시했다. RDE 전극에 glassy carbon (GC) 부분에 물질을 올린 후 산소기체로 포화된 0.1 M KOH 용액에서 10 mV s⁻¹ 의 주사 속도로 전압 0.2 에서 -1.0 V 까지 실험을 수행했다. 모든 PY-NG와 Pt/C를 각 전극의 회전속도는 1600 rpm 에서의 측정했다.

Fig. 24 와 Table 5. 에 요약했듯이, 이전에 보고된 다양한 질소도핑 그래 핀과 유사한 결과로 모든 PY-NG는 산업용 Pt/C 보다 낮은 onset potential 과 한계전류 밀도를 나타났다. PY-NG 중 PY-NG3이 ORR의 시작 지점인 onset potential (-0.180 V) 과 -0.6 V에서의 한계전류 밀도가 가장 우수했다. 반면 PY-NG5와 PY-NG9는 onset potential 과 한계전류 밀도가 급격히 감소 하는 것을 관찰했다. 이 결과는 CV 에서 이미 확인했듯이, 전기전도도가 PY-NG3과 비교하여 급격한 감소로 인해 전기화학적 반응이 효과적으로 이 루어지지 못하여 산소환원이 잘 일어나지 않아 결과적으로 적은 전기를 생 성하게 되는 것을 다시 한 번 확인했다 [68].

추가적으로, PY-NG와 Pt/C의 ORR 과정의 속도론을 이해하기 위해 600, 900, 1200, 1600, 2000 그리고 2500 rpm의 회전속도로 RDE 측정을 통해 수 행했다. Fig. 25 와 Fig. 26 보이듯이, 모든 물질은 회전 속도가 증가할수록 한계 전류 밀도가 증가하는 전형적인 ORR 특성을 보였다. 또한 rpm 속도에 따른 RDE 실험 결과에서 얻어진 분극 곡선을 통해 Koutecky-Levich (K-L) 방정식을 이용하여 산소 분자 당 전달되는 전자의 수(electrons transferred number)를 계산했고 K-L 식은 다음과 같다 [69].

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{0.5}}$$
(5)

위 식 (5) 에서 j 는 측정된 한계 전류 밀도(limiting current density), j_k 는 속도론 적 전류 밀도(kinetic current density), B 는 확산 - 한계 전류 밀 도(diffusion - limiting current density) ω 는 전극의 회전 속도를 나타낸다. B 는 아래의 식 (6) 으로부터 구할 수 있다.

$$B = 0.20nF(D_{O_2})^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2}$$
(6)

(6) 식에서 n 은 산소 분자 당 전달되는 전자의 수, F는 패러데이 상수
(Faraday constant, 96485 C/mol), D_{o2} (1.9×10⁻⁵cm²s⁻¹)는 용액에 포화된 산
소의 확산 계수 , v (0.01cm²s⁻¹) 는 KOH 용액의 동적 점성도, C_{o2}
(1.2×10⁻⁶mol cm⁻³) 는 용액에 포화된 산소의 농도이다. 위 (5) 과 (6) 식을
이용하여 얻어진 PY-NG들과 Pt/C의 결과를 비교하기 위해 -0.5 V 에서의
K-L plot을 Fig. 27 에 나타냈고 산소 분자 당 전달되는 전자의 수의 계산된
값은 Table 6. 정리했다.

-0.5 V 에서의 PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, PY-NG9에 대한 산소 분자 당 전달되는 전자의 수(n) 는 각각 3.69, 3.63, 2.45, 2.18로 나타났다. ORR 성능 에서 가장 이상적인 전자전달의 수는 4-전자 전달반응이며, PY-NG2 와 PY-NG3의 경우는 4-전자 전달반응 에 가까운 것으로 판단되며, PY-NG5와 PY-NG9는 2-전자 전달반응에 가까운 것으로 나타났다. CV와 LSV에서의 onset potential 과 한계전류 밀도를 통해 확인했듯이, 산소 분자 당 전달되 는 전자 수 역시 전기전도도에 영향을 받은 것을 추가적으로 확인했다. [68] 또한, 다른 전압 (V) 에서의 얻어진 결과를 통해 K-L 식(Fig. 28 과 Fig. 29) 을 그린 결과 -0.5 V와 비슷한 경향을 나타냈다.

위 실험들을 통해 질소 함량에 따라 ORR 성능에 미치는 영향은 함량이 증가 할수록 질소 도핑 혼성 결합된 탄소 구조 안에 흑연의 구조가 무질서 해질수록 본래의 그래핀의 성질을 잃어 전기전도도가 감소하여 성능을 오히 려 저해한다고 판단되었다 [19,66].





Fig. 24. Linear sweep voltammograms (LSV) of PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, PY-NG9, and Pt/C with a rotation rate of 1600 rpm and a scan rate of $10mV s^{-1}$.

Table 5. Onset potentials and limiting diffusion current at -0.6 V of all samples on a rotating disk electrode at a rotation speed of 1600 rpm and a scan rate of 10 mV s⁻¹

Sample	Onset potential (V)	Current at -0.6 V (mA)
PY-NG2	-0.189	-0.145
PY-NG3	-0.181	-0.163
PY-NG5	-0.248	-0.129
PY-NG9	-0.249	-0.119
Pt/C	0.030	-0.262



Fig. 25. RDE voltammograms in O2- saturated 0.1 M aqueous KOH solution with a scan rate of 10 mV s⁻¹ at different rotating rates of 600, 900, 1200, 1600, 2000, and 2500 rpm: (a) PY-NG2; (b) PY-NG3; (c) PY-NG-5; and (d) PY-NG9.



Fig. 26. RDE voltammograms of commercial Pt/C in O_2 - saturated 0.1 M aqueous KOH solution with a scan rate of 10 mV s⁻¹ at different rotating rates of 600, 900, 1200, 1600, 2000, and 2500 rpm.



Fig. 27. Koutechy-Levich plots of PY-NG2, PY-NG3, PY-NG5, PY-NG9, and Pt/C derived from RDE measurements at a -0.5 potentials.



Fig. 28. Koutechy-Levich plots derived from RDE measurements at different electrode potentials (black line: -0.4 V, red line: -0.5 V, and blue line: -0.6 V): (a) PY-NG2; (b) PY-NG3; (c) PY-NG-5; and (d) PY-NG9.



Fig. 29. Koutechy-Levich plots of commercial Pt/C derived from RDE measurements at different electrode potentials (black line: -0.4 V, red line: -0.5 V and blue line: -0.6 V).

Table 6. Electron transferred numbers (n) of all samples from RDE measurements at different electrode potentials of -0.4 V, -0.5 V and -0.6 V.

Sample	Electron transferred numbers (n)			
	-0.4V	-0.5V	-0.6V	
PY-NG2	3.56	3.69	3.79	
PY-NG3	3.47	3.63	3.78	
PY-NG5	2.44	2.45	2.51	
PY-NG9	2.20	2.18	2.23	
Pt/C	3.97	3.96	3.96	

제 5 장 결론

본 연구는 산 촉매 탈수반응을 사용하여 쉽게 질소도핑 그래핀의 합성 및 슈퍼커패시터에서 질소 함량에 따른 전기화학적 특성을 파악하고자 하였 다. 산화 그래핀과 3,4-diaminopyridine 사이에 산 촉매 탈수반응을 통하여 pyridine-N nitrogen doped graphene(PY-NG)를 합성하였고 질소 전구체인 3,4-diaminopyridine의 몰 비율을 조절하여 질소 함량을 다르게 제작했다. 또 한 합성된 PY-NG들을 통해 질소 함량에 따른 구조적 복원과 전기화학적 특 성을 조사하였다.

- 합성된 PY-NG들의 EA 측정을 실시한 결과 질소함량 1.9~9.1 wt.%.로 나 타났다. 또한 XPS를 통해 pyridine-N과 pyrazine-N, imine-N과 amine-N등 다양한 C-N 결합을 확인했다. 게다가 TGA, Raman, XRD 측정을 통해 본 래의 GO의 구조와 비교하여 PY-NG들은 효과적으로 구조적 복원이 되었 음을 확인했다.
- 아Y-NG들의 슈퍼커패시터에서 전기적 특성을 CV 와 GCD 측정을 통해 확인했다. 모든 PY-NG 에서 슈도용량을 관찰했고 질소 도핑 수치에 따라 비정전용량의 변화를 확인했다. 게다가 5.3 wt.%. 질소 함량을 가진 PY-NG5가 가장 우수한 비정전용량을 나타내었다. 또한 BET 와 Electrical conductivity 측정을 통해 슈퍼커패시터에서 질소 도핑 수치가 이중층 정 전용량과 슈도 용량의 비정전용량을 결정하는 중요한 인자이다. 또한, 합성된 PY-NG들 중 PY-NG5가 균형 잡힌 최적화된 조건임을 입증했으며 10 A g⁻¹ 의 전류밀도에서 10000회 이후에도 우수한 안정성을 확인했다.

○ 추가적으로 PY-NG들의 전기 촉매의 활성을 평가하기 위해 CV 와 LSV
측정을 실시했다. CV 결과에서 모든 PY-NG들은 산소 환원 피크가 관찰 되었다. 또한, LSV 측정에서 전기전도도가 우수한 PY-NG2 와 PY-NG3 의 경우 -0.5V 에서의 산소 분자 당 전자 전달 수가 3.60을 넘어 이상적 인 수치인 4-전자 전달경로에 근접했다. 이러한 결과는 질소의 혼성정도 에 따라 전기전달 능력이 우수할수록 산소 환원 반응에서 우수성을 나 타낸다는 것을 실험적으로 입증했다.

이와 같이 질소 도핑 그래핀의 합성과 질소 함량에 따라 미치는 결과는 앞으로의 연구에 있어 중요한 구심점이 될 뿐만 아니라 슈퍼커패시터나 연 료전지의 촉매 등 다양한 사업 분야에서 활용하는데 있어 기여 할 수 있다 고 생각한다.



참고문헌

- H. Wang, T. Maiyalagan, (2012), "Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization and its potential applications", ACS Catal., 2, 781–794.
- [2] H. Liu, Y. Liu, D. Zhu, (2011), "Chemical doping of graphene", J Mater. Chem., 21, 3335–3345.
- [3] A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey,
 P. M. Ajayan, (2010), "Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application", ACS Nano, 4, 6337-6342.
- [4] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, (2015) "Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction", Chem. Rev., 115, 4823-4892.
- [5] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, (2010), "Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells", ACS Nano, 4, 1321–1326.
- [6] H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, et al., (2011), "Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes", Nano Lett. 11, 2472–2477.
- [7] T.F. Yeh, C.Y. Teng, S.J. Chen, H. Teng., (2014), "Nitrogen-doped graphene oxide quantum dots as photocatalysts for overall water-splitting under visible light illumination", Adv. Mater., 26, 3297–3303.
- [8] H. Nolan, B. Mendoza-Sanchez, N.A. Kumar, N. McEvoy, S.
 O' Brien, V. Nicolosi, et al., (2014), "Nitrogen-doped reduced graphene oxide electrodes for electrochemical supercapacitors",

Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 2280-2284.

- [9] D. Long, W. Li, L. Ling, J. Miyawaki, I. Mochida, S.-H. Yoon, (2010) "Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide", Langmuir 26, 16096–16102.
- [10] L. Wang, F. Yin, C. Yao, (2014) "N-doped graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in an alkaline electrolyte", Int J. Hydrogen Energy 39, 15913–15919.
- [11] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, (2009),
 "Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties", Nano Lett., 9, 1752–1758.
- [12] S. Savilov, E. Arkhipova, A. Ivanov, K. Maslakov, Z. Shen, S. Aldoshin, et al., (2015), "Pyrolytic synthesis and characterization of N-doped carbon nanoflakes for electrochemical applications", Mater. Res. Bull., 69, 7-12.
- [13] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, (2011), "Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis", ACS Nano, 5, 4350–4358
- [14] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, et al., (2011), "Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property", J. Mater. Chem., 21, 8038–8044.
- [15] H. Cao, X. Zhou, Z. Qin, Z. Liu, (2013), "Low-temperature preparation of nitrogen-doped graphene for supercapacitors", Carbon, 56, 218–223.
- [16] L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, et al.,

(2012), "Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction", Energy Environ Sci., 5, 7936–7942.

- [17] J. Yang, M.R. Jo, M. Kang, Y.S. Huh, H. Jung, Y.-M. Kang, (2014), "Rapid and controllable synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide using microwave-assisted hydrothermal reaction for high power-density supercapacitors", Carbon, 73, 106–113.
- [18] S.-M. Li, S.-Y. Yang, Y.-S. Wang, H.-P. Tsai, H.-W. Tien, S.-T. Hsiao, et al., (2015), "N-doped structures and surface functional groups of reduced graphene oxide and their effect on the electrochemical performance of supercapacitor with organic electrolyte", J. Power Sources, 278, 218–229.
- [19] Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Y. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, et al., (2009), "Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers", Carbon, 47, 1922 –1929.
- [20] F.M. Hassan, V. Chabot, J. Li, B.K. Kim, L. Ricardez-Sandoval, A. Yu, (2013), "Pyrrolic-structure enriched nitrogen doped graphene for highly efficient next generation supercapacitors", J. Mater. Chem. A, 1, 2904–2912.
- [21] S.M. Unni, S. Devulapally, N. Karjule, S. Kurungot, (2012), "Graphene enriched with pyrrolic coordination of the doped nitrogen as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction", J Mater. Chem., 22, 23506–23513.
- [22] S. Yasuda, L. Yu, J. Kim, K. Murakoshi, (2013), "Selective nitrogen doping in graphene for oxygen reduction reactions", Chem. Commun., 49, 9627–9629.

- [23] D.P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gomez-Romero, (2015), "Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries", Chem. Soc. Rev., 44, 1777–1790.
- [24] Y.-Z. Zhang, Y. Wang, T. Cheng, W.-Y. Lai, H. Pang, W. Huang, (2015), "Flexible supercapacitors based on paper substrates: a new paradigm for low-cost energy storage", Chem. Soc. Rev., 44, 5181– 5199.
- [25] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, Z. Fan, (2014), "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities", Adv. Energy Mater., 4.
- [26] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, (2016), "Review on supercapacitors: technologies and materials", Renew Sustain Energy Rev., 58, 1189–1206.
- [27] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, (2014), "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors", Adv. Mater., 26, 2219–2251.
- [28] L. Hao, X. Li, L. Zhi, (2013), "Carbonaceous electrode materials for supercapacitors", Adv. Mater., 25, 3899–3904.
- [29] W.-H. Lee, J.H. Moon, (2014), "Monodispersed N-doped carbon nanospheres for supercapacitor application", ACS Appl. Mater. Interf., 6, 13968–13976.
- [30] Y. Qiu, X. Zhang, S. Yang, (2011), "High performance supercapacitors based on highly conductive nitrogen-doped graphene sheets", Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 12554–12558.
- [31] Z. Wen, X. Wang, S. Mao, Z. Bo, H. Kim, S. Cui, et al., (2012),
 "Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor", Adv. Mater. 24, 5610

-5616.

- [32] B. Jiang, C. Tian, L. Wang, L. Sun, C. Chen, X. Nong, et al., (2012), "Highly concentrated, stable nitrogen-doped graphene for supercapacitors: simultaneous doping and reduction", Appl. Surf. Sci. ,258, 3438–3443.
- [33] J.W. Lee, J.M. Ko, J.-D. Kim, (2012), "Hydrothermal preparation of nitrogen-doped graphene sheets via hexamethylenetetramine for application as supercapacitor electrodes", Electrochim. Acta, 85, 459 -466.
- [34] H. Zhang, T. Kuila, N.H. Kim, D.S. Yu, J.H. Lee, (2014), "Simultaneous reduction, exfoliation, and nitrogen doping of graphene oxide via a hydrothermal reaction for energy storage electrode materials", Carbon, 69, 66–78.
- [35] P. Chen, J.-J. Yang, S.-S. Li, Z. Wang, T.-Y. Xiao, Y.-H. Qian, et al., (2013), "Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor", Nano Energy, 2, 249–256
- [36] Y. Zou, I.A. Kinloch, R.A. Dryfe, (2014), "Nitrogen-doped and crumpled graphene sheets with improved supercapacitance", J. Mater. Chem. A, 2, 19495–19499.
- [37] Y.-H. Lee, K.-H. Chang, C.-C. Hu, (2013), "Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes", J. Power Sources, 227, 300–308.
- [38] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, et al., (2012), "Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior

capacitive energy storage", RSC Adv., 2, 4498-4506.

- [39] X. Dong, N. Hu, L. Wei, Y. Su, H. Wei, L. Yao, et al., (2016), "A new strategy to prepare N-doped holey graphene for high-volumetric supercapacitors", J. Mater. Chem. A, 9739–9743.
- [40] D.W. Chang, E.K. Lee, E.Y. Park, H. Yu, H.-J. Choi, I.-Y. Jeon, et al., (2013), "Nitrogen-doped graphene nanoplatelets from simple solution edge-functionalization for n-type field-effect transistors", J. Am. Chem. Soc., 135, 8981–8988.
- [41] D.W. Chang, H.-J. Choi, J.-B. Baek, "Wet-chemical nitrogen-doping of graphene nanoplatelets as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", J. Mater. Chem. A, 3, 7659–7665.
- [42] K. S. Novoselov, A. K. Geim S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, (2004), "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, 306, 666-669.
- [43] Boehm, H. P., R. Setton and E. Stumpp, (1994), "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds", Pure and Applied Chemistry, 66, 1893–1901.
- [44] Y. Zhu, et.al., (2010), "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications", Adv. mater., 22, 3906–3924.
- [45] Li. Xuesong., et.al., (2009) "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", Science, 324, 1312-1314.
- [46] C. Lee., et al. (2008) "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", Science, 321, 385–388.
- [47] S. Park and R.S. Ruoff, (2009), "Chemical methods for the production of graphenes", Nat. Nanotechnol., 4, 217–224.
- [48] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, (2010), "The

chemistry of graphene oxide", Chem. Soc. Rev., 39, 228-240.

- [49] B.C. Brodie, (1859), "On the Atomic Weight of Graphite", Phil. Trans R. Soc. London, 149, 249–259.
- [50] L. Staudenmaier, (1898), "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 31, 1481–1487.
- [51] W.S. Hummers Jr., R.E. Offeman, (1958) "Preparation of graphitic oxide", J. Am. Chem. Soc., 80, 1339.
- [52] U. Hofmann and R. Holst, (1939), "Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd", Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, 72, 754-771.
- [53] G. Ruess, (1947) "Über das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd)" Monatsh. Chem, 76, 381–417.
- [54] W. Scholz and H. P. Boehm, (1969), "Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids", Z. Anorg. Allg. Chem., 369, 327–340.
- [55] T. Nakajima, A. Mabuchi and R. Hagiwara, (1988), "A new structure model of graphite oxide", Carbon, 26, 357–361.
- [56] H. He, J. Klinowski, M. Foster, and A. Lerf, (1998), "A new structural model for graphite oxide", Chem. Phys. Lett., 287, 53-56
- [57] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dekany, (2006), "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides", Chem. Mater., 18, 2740–2749
- [58] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff, (2011), "Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene", Science, 332,

1537-1541.

- [59] Y. R. Nian and H. Teng, J. (2002), "Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance", Electrochem. Soc., 149, A1008-1014.
- [60] E. Frackowiak and F. Beguin, (2001), "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", Carbon, 39, 937–950.
- [61] He, C., Desai, S., Brown, G. and Bollepalli, S., (2005), "PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance, and Durability," Electrochem. Soc. Interface, Fall.
- [62] B. Wang, (2005), "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction", J. Power Sources 152, 1-15.
- [63] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, et al., (2008), "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", Nano Lett, 9, 30–35.
- [64] Y. Wang, Y. Wu, Y. Huang, F. Zhang, X. Yang, Y. Ma, et al. (2011), "Preventing graphene sheets from restacking for high-capacitance performance", J. Phys. Chem. C, 115, 23192– 23197.
- [65] K. Fujisawa, R. Cruz-Silva, K.-S. Yang, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, et al. (2014), "Importance of open, heteroatom-decorated edges in chemically doped-graphene for supercapacitor applications" J. Mater. Chem. A, 2, 9532–9540.
- [66] S. Maldonado, K.J. Stevenson, (2005), "Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes", J. Phys. Chem. B, 109, 4707–4716.
- [67] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin, (2011), "

Graphene and nanostructured MnO2 composite electrodes for supercapacitors", Carbon, 49, 2917.

- [68] D. G. Lee, et. al., (2015), "Conductivity-Dependent Completion of Oxygen Reduction on Oxide Catalysts" Angew. Chem. Int. Ed, 54, 15587-15913.
- [69] K. Tammeveski, M. Arulepp, T. Tenno, C. Ferrater and J. Claret, (1997) "Oxygen electroreduction on titanium-supported thin Pt films in alkaline solution", Electrochim. Acta, 42, 2961–2967.



감사의 글

우선 2년이란 시간 동안 저를 지도 해주신 장동욱 교수님께 감사 인사를 드립니다. 처음 아무것도 모르는 상태에서 지금에 제가 있기까지 올바른 연구 자가 되기 위해 아낌없는 조언을 해주시고, 뿐만 아니라 사회에 나가 일하는 자세까지 많은 가르침을 주신 것에 다시 한 번 대단히 감사드립니다. 또한, 논 문 심사 준비하는데 있어 많은 도움을 주신 박성수 교수님과 문명준 교수님께 도 감사인사를 드리며 항성 좋은 말씀 많이 해주신 손민영 교수님께도 감사 인사드립니다.

같이 석사를 시작하고 끝을 같이한 민성이 형과 덕환이 타 학교에서 온 저 를 편견 없이 같은 석사 동기로 봐준 것에 감사드리고 항상 모르는 거 있을 때 마다 많은 도움을 준 박사 2년차 동욱이 내 투정 받아준다고 고생 많았고 정말 고맙다. 또 이제 벌써 1년이란 시간이 지나 석사 2년차가 된 영훈이, 용 성이 남은 석사 기간 마무리 잘하고 형님 대우 잘 해준 것에 고맙다. 또 우리 실험실 식구들 Sella 나의 모자란 영어 실력에도 성실히 답변해주던 점 매우 고맙고, 남은 한 학기 마무리 잘하고 고향 가서도 종종 연락했으면 좋겠다. 우 리 현욱이 날 도와서 묵묵히 일하던 모습 보기 좋았고 많은 도움이 되었다. 그리고 졸업 전 마지막 식구 문호, 모자란 형님 밑에서 배운다고 고생 많았고 박사까지 하겠다는 너의 포부 쭉 이어져 갔으면 좋겠다.

끝으로 모자란 아들 항상 믿어주고 지원해주신 아버지, 어머니께 진심으로 감사드립니다. 늘 하고 싶어 했던 석사생활 처음에 반대하셨지만 결국 저를 믿 어주신 덕분에 2년이랑 시간동안 많은 것을 배웠고 성장할 수 있었습니다.

2017년 1월 이민석 배상