

## 전기방사법으로부터 제조된 $TiO_2$ 섬유 복합전극의 충방전 특성

안미선, 김한주, 손원근\*, Hideaki Takahashi\*\*, 박수길

충북대학교, \*충남대학교, \*\*북해도 대학

### Charge-discharge Characteristics of $TiO_2$ -Activated Carbon Composite Electrode using Electrospinning

Mi-Sun An, Han-Joo Kim, Won-Keun Son\*, Hideaki Takahashi\*\*, Soo-Gil Park  
Chungbuk National University, \*Chungnam National University, \*\*Hokkaido University

**Abstract** – Electrical double-layer capacitor (EDLC) is an electrochemical energy storage device in which electric charges only accumulated by a pure electrostatic attraction force are stored on the electrolyte-electrode interface in a form of double layer and separated by the electrolyte. The composite was prepared by mixing nanosize  $TiO_2$  and activated carbon through a means of ultrasonic vibration in ethanol solution for 30 min in various mass ratios of AC: $TiO_2$  to form activated carbone-semiconducting oxide composites. Either 1.0 M LiClO<sub>4</sub>/EC-DEC or Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/EC-DEC was used as the electrolyte. It was found that with modification of  $TiO_2$ , the specific capacitance of activated carbon measured at 1 mA/cm<sup>2</sup> was increased from 40 to 50 F/g. This method is unique in comparison the conventional method because it uses semiconducting  $TiO_2$  other than electrochemically active materials such as RuO<sub>2</sub>. The increase in specific capacitance could be attributed to the decrease in electric polarization, caused by the introduction of  $TiO_2$ .

### 1. 서 론

산업의 발달로 많은 전자기기들이 휴대화 되면서 휴대용 에너지 저장 장치도 많은 발전이 되고 있다. 현재는 리튬이차전지가 이러한 사회적 흐름을 잘 반영하듯 휴대용 전지로 많은 부분을 담당하고 있다. 그러나 리튬이차전지는 출력밀도가 낮다는 단점이 대두되고 있는데, 이에 따른 대체에너지의 일환으로 에너지밀도(energy density)와 파워밀도(power density)가 높은 에너지저장매체를 고려중에 콘덴서에서 기인한 슈퍼커패시터의 연구가 시작되었고, 수십만 번의 충·방전특성을 가진 슈퍼커패시터의 개발이 가장 중요과제로 대두되어왔다. 특히 슈퍼커패시터는 에너지저장 능력이 배터리에 뒤쳐지지만 출력밀도와 사이클 수명 등이 매우 우수해서 연구가 많이 진행 중이다. 슈퍼커패시터는 에너지 저장 능력을 향상시키기 위해서 여러 방향으로 연구가 많이 이루어지고 있다. 이러한 커패시터는 전기이중층(electric double layer)의 원리를 이용한 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor : EDLC)와 배터리와 유사하게 Faradaic process에서 발생되는 pseudocapacitance에 의하여 고축전용량을 놀랄수는 pseudocapacitor(redox capacitor)가 있다. 금속산화물 및 전도성고분자를 전극 활물질로 사용하는 pseudocapacitor는 용량이 3~4배(50 0~750F/g) 정도 크지만, 전극활물질의 고가격, 제조상의 어려움, 높은 ESR(Equivalent Series Resistance), 짧은 cycle life 등의 문제 때문에 아직 보편화 되지 못하고 있다. EDLC의 경우 재래식 콘덴서(전해액콘덴서)와는 달리 충전시에 전하를 가두고 방전시에 전하를 끌어내는

커패시터의 전극활물질로써 비표면적이 크게 세공분포가 제어된 활성탄소/섬유를 사용함으로써 고밀도의 전하를 전기 이중층 내에서 축전하게 된다. 현재 상업화되어 있는 소형 memory back-up용 초고용량 커패시터는 EDLC형(type)이다. 탄소재질은 경제적인 면에서 큰 장점을 가진다. 또한 높은 비표면적, 전기적 전도성, 낮은 밀도 그리고 뛰어난 화학적 안정성이 있다. 하지만 제조 공정이 복잡하고 낮은 출력밀도 특성으로 인하여 펄스파워 등의 고출력을 필요로 하는 장치에는 적용이 어렵다. 또한 전극 계면에서 발생하는 분극현상으로 저항의 증가로 인한 사이클 수명의 제한이 있다는 단점이 있다.

따라서, 이러한 단점을 보완 할 수 있는 것으로 현재 탄소를 이용하여 비체적인 용량을 향상시키고자 전기이중층 커패시터에 대한 연구가 활발히 연구되어지고 있다. 그러므로 본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 에너지 저장능력 향상을 목표로 하여 기존의 전극물질보다 비표면적이 우수한 탄소 나노 섬유를 도입하여 전극물질로 사용하고자 시도하였고, 또한  $TiO_2$ 를 활성탄과 복합 전극으로 제조하여 분극현상 및 용량의 향상을 개선하고자 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 $TiO_2$ 섬유의 제조

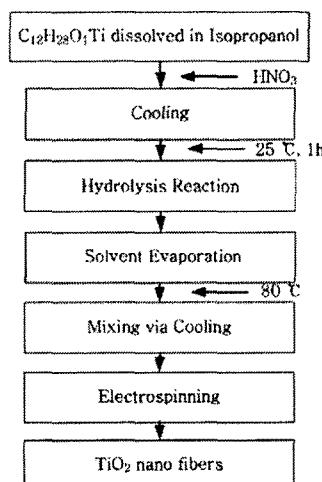


Fig. 1. Preparation of  $TiO_2$  nano fiber

출발 물질로 titanium isopropoxide는 상업적으로 사용되는 물질로 사용하였으며 순도는 99%이다. C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti를 isopropanol에 분산시켜 제조하였다. 후에 HNO<sub>3</sub>를 침

가하였다. 그런 다음 실온에서 1시간 동안 냉각 시키고 가수분해를 시킨 후에 80°C에서 용매를 증발시킨다. 후에 전기방사를 통하여 나노섬유를 제조하였다. 후에 600°C Air 분위기에서 소성하여 TiO<sub>2</sub> 섬유를 제조하였다. 이러한 공정을 Fig. 1에 도식화 하였다. 제조된 물질은 X-ray diffractometer(XRD)와 scanning electron microscopy (SEM-Hitachi S-70)을 사용하여 구조 및 표면을 관찰하였다.

## 2.2. 전기화학적 특성 평가

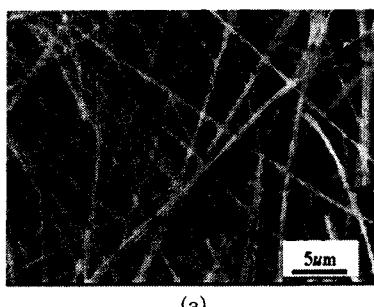
제조된 TiO<sub>2</sub> 섬유는 활성탄과 복합으로 전극활물질을 구성하였으며, 전기화학적 측정은 반응면적 1cm<sup>2</sup>의 작업 전극을 제조하고 상대전극과 기준전극으로 lithium 금속을 사용하였다. 전기화학 셀 구성은 Li metal/electrolyte/AC-TiO<sub>2</sub> 및 AC/electrolyte/ACT와 같이 구성하였고 액상 전해질은 LiClO<sub>4</sub>/PC, LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC를 사용하였다. 작업전극은 TiO<sub>2</sub>/AC- 85%, superP-5%, PVDF binder 10%를 혼합하여 NMP에 용해시킨 후에 교반하여 제조하였고 집전체로는 Al foil을 사용하여 진공오븐 85°C에서 24시간 동안 건조하여 완성하였다. CV(Cyclic Voltammetry)와 potentiostatic current 를 (HZ-3000, KOKUTO DENKO Co.) 측정하여 전기화학적 특성을 평가하였고 충·방전 평가는 WBCS 3000(Won-A Tech. Co.)을 사용하여 수행하였다. Cut-off 전압 0.0 과 3.0V vs Li/Li<sup>+</sup>의 조건을 주었고 주사속도는 50 mV/s, 전압범위는 0.0 ~ 3.0V vs. Li/Li<sup>+</sup>에서 평가하였다. 모든 전기화학적 실험은 argon이 충진된 실온의 glove box에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

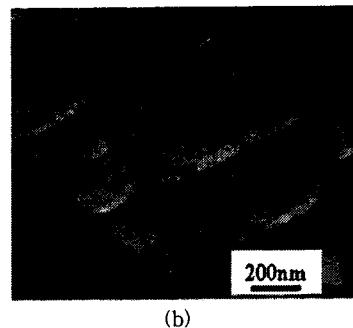
### 3.1 TiO<sub>2</sub> 섬유의 구조분석

전기 방사에 의해서 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자의 표면구조 및 내부구조를 확인하기 위해서 SEM 및 TEM, XRD Patterns을 통해서 구조적 변화를 관찰하였다.

Fig. 2(a)에 나타낸 것처럼, 제조된 TiO<sub>2</sub>는 섬유상의 형태로 평균 두께 100~200nm의 형태로 제조되었음을 확인하였다. 또한 Fig. 2(b) TEM 이미지를 통해서 입자 크기가 적경 800nm인 것을 확인 할 수 있었으며, 각각의 TiO<sub>2</sub> 입자가 볼록 구조를 가지며 섬유 형태로 성장한 것을 확인할 수 있었다. 이로써 전기방사에 의해서 제조된 TiO<sub>2</sub>는 섬유형태를 지니고 있음을 확인하였고, 입자의 결정구조는 XRD pattern을 통해서 확인하였다 (Fig. 3). 600°C에서 3시간 동안 Air 분위기에서 소성한 TiO<sub>2</sub> 섬유는 소성하기 전과 다른 형태적인 구조를 보이는 것을 확인하였다. 소성 전에는 특정한 피크 없이 Amorphous한 형태를 보이고 있으며 소성시킨 후에는 Rutile구조와 Anatase의 구조가 공존하여 결정형을 형성하였음을 확인하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> nano fiber  
(a) SEM images, (b) TEM images

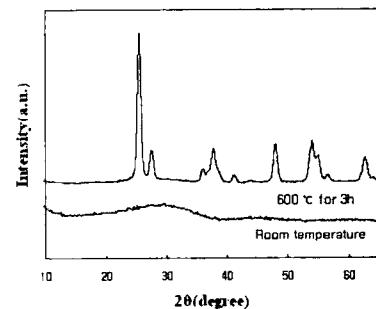


Fig. 3. XRD pattern of TiO<sub>2</sub> fibers as spun and treated at 600°C for 3h.

열분석을 통해서 또한 제조된 형태의 TiO<sub>2</sub> 나노 섬유의 질량 변화를 확인하였다(Fig. 4). 우선 소성 전 TiO<sub>2</sub> 나노 섬유에서 보이는 질량 감소 변화가 소성 후에는 나타나지 않는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 소성 전에는 ethoxy그룹 및 수분이 증발하면서 급격한 질량 감소를 보이며 300°C까지 30%의 질량감소 현상을 나타내었다. 소성 후에는 결정성을 가지며 구조적으로 안정함을 보여 crystalline을 형성함을 확인하였다.

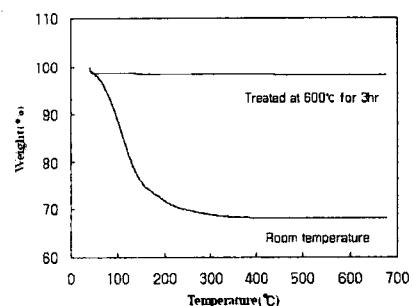


Fig. 4. TG analysis of TiO<sub>2</sub> nano fibers as spun and treated at 600°C for 3h.

### 3.2 전기화학적 특성 평가

제조된 TiO<sub>2</sub> 섬유의 전기화학적 측정은 반응면적 1cm<sup>2</sup>의 작업 전극을 제조하고 초기의 셀 구성은 AC/electrolyte/ACT와 같이 구성하였고 액상 전해질은 LiClO<sub>4</sub>/PC를 사용하였다. 주사 속도를 50mV/s, 전위 영역을 0~3V로 했을 때의 cyclic voltammetry 측정 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 전형적인 AC/AC로 구성된 커패시터는 전기이중층에 의한 산화환원반응이 없는 영역의 전위창을 나타내었으며, AC/ACT로 구성된 커패시터는 본 연구에서 목표한 바와 같이 분극현상을 감소시

키면서 저항을 형성하는 것을 확인하였다. 이러한 저항은 도전체의 첨가로 단점을 극복할 수 있으며, 이는 AC/ACT로 구성된 커패시터가 보다 큰 용량을 가지고 있음을 잠재적으로 알 수 있는 것이다.

충·방전 용량 평가를 통해서  $TiO_2$  첨가의 용량 향상 효과를 산술치로 확인하였다. Fig. 6(a)는 전류밀도를  $100mA/g$ 으로 환산하여 구성된 각각의 커패시터 질량에 맞게 계산하여 측정한 충방전 곡선을 나타낸다. ACT/AC로 구성된 커패시터가 AC/AC로 구성된 커패시터보다 많은 전하를 축적할 수 있음을 확인하였다. 두 개의 커패시터 모두  $3.0V$ 에서  $2.7V$ 까지 IR drop 현상을 나타내었다. 이는 전극에 도전체의 함량이 부족하여 전극의 계면과 전해질의 계면사이에 형성되는 미세한 표면 저항에 의한 것으로 사료된다. 또한 Fig. 6(b)에 나타낸 것처럼, 싸이클 수에 따른 용량변화도 ACT/AC 커패시터가 약 30%이상의 용량이 향상되어 있음을 확인하였다.

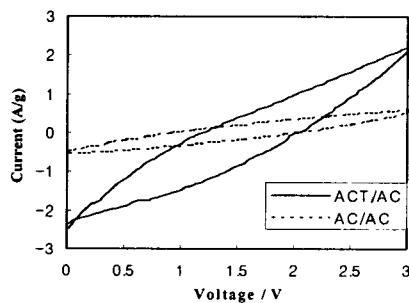
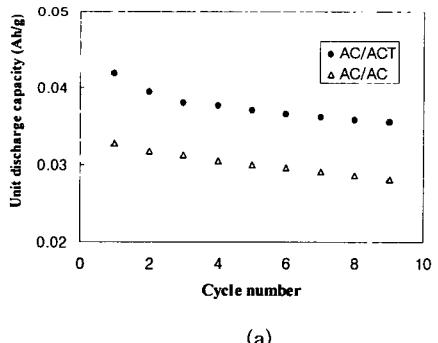
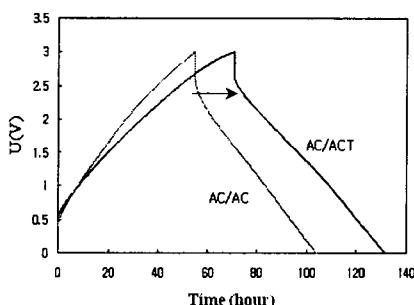


Fig. 5. Cyclic voltammograms of electrochemical cells



(a)



(b)

Fig. 6. Galvanostatic charge-discharging curves of AC/AC and AC/ACT electrode in 1M LiClO<sub>4</sub>/PC.  
(a)charge-discharge test, (b) cycle performance

#### 4. 결 론

본 연구는 EDLC의 주 전극물질로 사용되는 activated carbon의 단점인 분극현상과 낮은 용량을 개선하기 위해  $TiO_2$  fiber를 첨가시켜 전기화학적 특성을 향상시키고자 하였다.  $TiO_2$  fiber는 전기방사를 통하여 적층구조로 이루어진 섬유 형태로 제조되었으며, 열처리 전과 후의 결정구조 변화를 알아보기 위해 XRD를 수행한 결과 Amorphous한 구조에서 결정형 구조로 변형되는 것을 관찰하였고 또한 TG analysis에서 열처리 후의  $TiO_2$  fiber가  $700^\circ C$ 에서도 열적안정성이 유지되는 것을 관찰하는데 이는 결정구조의 형성에 기인한 결과로 보인다.

$TiO_2$  fiber의 전기화학적 측정은 AC/electrolyte/ACT와 같이 셀 구성을 하고 전해질로 LiClO<sub>4</sub>/PC를 사용하여 수행한 결과 단위 방전량이 약 28% 증가하였으며, 용량도 40F/g에서 50F/g으로 향상되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 국제 협력사업인 “2004년도 한·일국제공동연구(과제번호: F01-2004-000-10059-0)”의 연구비 지원에 의해서 수행되었습니다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] A. Watanabe, H. Ishikawa, K. Mriosamu, Carbon 27 (1989) 863.
- [2] T. Osaka, X.J. Liu, M. Nojima, et al., J. Electrochim. Soc. 146 (1999) 1742
- [3] 김한주, 신달우, 김용철, 김성호, 박수길, 한국전기화학회, 제 3권, 제 3호, 2000, 146-151
- [4] Han-Joo Kim and Soo-Gil Park, Electrochemistry, Vol 69, No. 11 (2001) 848-852
- [5] Soo-Gil Park, Han-Joo Kim, Gyung-Chang Yuk, International Journal of Research Institute of Industrial Science and Technology, Vol. 1, No. 1, (2002) 21-25
- [6] Soo-Gil Park, Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol 6, No. 2, 2003, 158-160