

리튬 폴리머 전지용 Flyash 부극의 충방전 특성

송희웅^o, 김종욱, 박계춘*, 구할본
전남대학교 전기공학과, *목포대학교 전기제어공학부

Charge/discharge Properties of Flyash as a Anode for Lithium Polymer Battery

Hee-Woong Song^o, Jong-Uk Kim, Gye-Choon Park*, Hal-Bon Gu
Dept. of Electrical Engineering, Chonnam National University

*School of Electrical & Control Instrumentation Engineering, Mokpo National University

Abstract - The trend of increasing of portable electric devices and demand for global environmental conservation have demands the development of high energy density rechargeable batteries. Lithium polymer battery has excellent theoretical energy density and energy conversion efficiency. Lithium polymer battery, included solid polymer electrolyte(SPE), can be viewed as a system suitable for wide applications from thin film batteries for microelectronics to electric vehicle batteries. The purpose of this paper is to research and development of flyash anode for lithium polymer battery. We investigated AC impedance response and charge/discharge characteristics of flyash/SPE/Li cells.

The radius of semicircle associated with the interfacial resistance of flyash/SPE/Li cell increased very slowly during discharge process from 3.11V to 0.478V. And then the cell resistance was decreased at discharge process from 10% SOC to 0% SOC. Also, The radius of semicircle associated with the interfacial resistance of flyash/SPE/Li cell decreasing very slowly during charge process. And then the cell resistance was increased after 20th discharge process. The discharge capacity based on flyash of 1st and 20th cycles was 276mAh/g and 143mAh/g.

1. 서 론

미래를 선도할 3대 핵심기술 중의 하나로 꼽히는 이차전지는 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화에 따라 에너지 밀도가 높고 유연성을 가진 박막형의 고성능 2차 전지가 요구되고 있으며, 또 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 특히 유연성을 가진 고분자 전해질을 사용한 리튬 폴리머 전지^{1,2)}는 노트북 컴퓨터, PCS 및 smart card용 memory back-up용 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 박막형으로서 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전력저장용 전원 및 전기자동차용 전원으로 개발이 가능하다.^{3,4)} 부극에 카본을 사용하면 결정층간에 이온이 출입하므로 안전성이 향상되고 리튬의 덴드라이트 현상이 없어져 카본 부극 활물질에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.^{5,6)}

본 연구에서는 리튬 폴리머 전지용 부극 재료를 개발하기 위해 화력발전소의 연소회인 flyash와 polyvin-

ylidene(PVDF)를 NMP용액에 혼합하여 Cu foil에 도포해서 전극을 제조하고, 고분자 전해질을 사용한 flyash/SPE/Li cell을 구성하여, 전류밀도와 전압영역에 따른 충방전 용량, Ah 효율 및 임피던스 특성 등에 대하여 연구하였다.

2. 실 험

2-1. 고분자 전해질의 제조

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene(kynal 2801)를 propylene carbonate(PC), ethylene carbonate (EC) 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC₁₀EC₁₀LiClO₄에 25 wt%를 첨가하여 1시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 110°C에서 10분 정도 열처리하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 약 200µm 이었다.

2-2. Flyash 전극 제조 및 충방전 실험

Flyash 부극은 flyash 분말에 결합체인 PVDF를 혼합하여 필름으로 제조하였다. Flyash를 acetonitrile(ACN)에 용해된 PVDF를 활물질 : PVDF = 92 : 8 wt%로 혼합한 후에 지름이 5mm인 Zirconia ball로써 혼합하였다. 혼합용액을 Cu foil에 doctor blade casting 하여 110°C에서 12시간 건조하고 roll pressing하여 100°C에서 12시간 진공건조 후 사용하였으며, 제조된 필름을 1cm²의 크기로 잘라 압착하여 Li 전극을 상대 및 기준전극으로 하여 flyash/SPE/Li cell을 구성하였다. 0.03V~3.5V의 전압영역에서 0.3mA/cm², 0.2mA/cm², 0.1mA/cm²의 다양한 전류밀도에 따른 충방전 용량을 측정하였다. 계면 특성을 알아보기 위해 1cycle의 충방전 동안의 임피던스와 20cycle에서의 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 주파수는 10mHz ~ 2MHz로 변화시켰고 교류 전압의 진폭은 10mV_{rms}이었다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box내에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Flyash 전극 및 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질로 구성된 flyash/SPE/Li cell을 0.1mA/cm²의 전류밀도로 0.03~3.5V의 전압영역에서 충방전중 첫 번째 곡선을 그림 1에 나타내었다. 방전 과정 중에서 cell 전압은 1.2V이후 점차적으로 감소하고 rest time 이후에 충전은 0.2V영역에서 시작되었다.

그림 2는 flyash/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell의 충방전 사이클의 1차 방전시 state of charge(SOC)에 따른 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. 초기 전압인 3.11V에서 cell 저항이 1600Ω 정도로 크게 나타났으며 방전 초기 영역인 1.18V에서는 cell 저항의 변화가 미소하였으며 0.478V에서는 다소 감소하였다가 방전 말기 전압인 0.126V에서 크게 감소하는 경향을 보였다. 이는 리튬전극상에 존재하는 passivation layer에 의한 저항이 크게 나타났기 때문으로 판단된다.

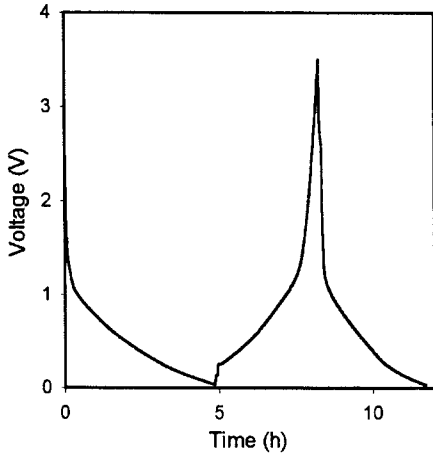


Fig. 1 Discharge/charge curves of flyash/SPE/Li cell.

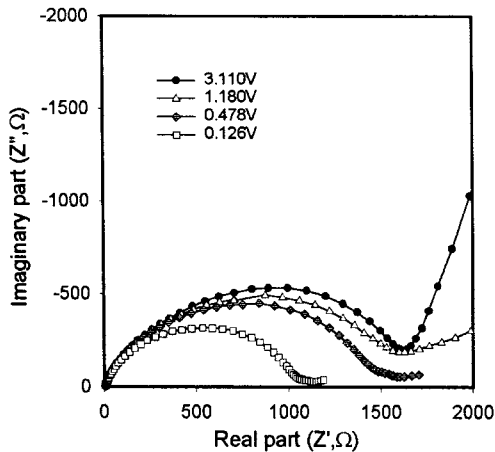


Fig. 2 Impedance spectra of flyash/SPE/Li cell as a function of discharge.

그림 3은 flyash/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell의 충방전 사이클의 1차 충전시 state of charge(SOC)에 따른 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 방전 말기 cell 저항보다 충전 초기에 cell 저항이 120Ω으로 급격히 감소하였으며 SOC가 증가할수록 cell 저항이 다소 감소하였다. 이는 flyash 전극내에 Li⁺이온이 deintercalation됨에 따라 flyash 전극저항의 감소에 기인한 것으로 판단된다.

그림 4는 flyash/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell

의 충방전 사이클에 따른 cell의 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. 첫 번째 사이클 충전후의 cell 저항보다 2 번째

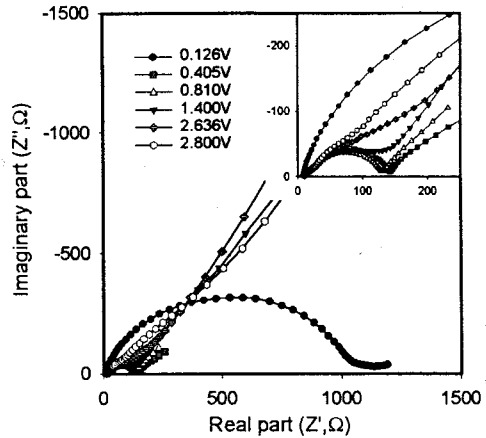


Fig. 3 Impedance spectra of flyash/SPE/Li cell as a function of charge.

사이클의 방전후 cell 저항이 크게 증가하였으나 그림 3에 나타나는 초기 cell 저항보다는 작았다. 특히, 20번째 사이클의 충전후 cell 저항은 방전후보다 180Ω으로 작아졌다. 이러한 결과로서 초기 cell 저항은 리튬전극상에 형성된 passivation layer 저항성분이 크게 나타났으나 충방전 후 passivation layer 저항성분보다 flyash 전극의 변화에 따른 영향으로 cell 저항변화가 보인 것으로 생각된다.

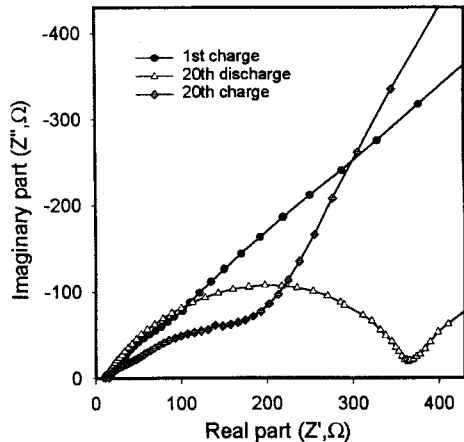


Fig. 4 Impedance spectra of flyash/SPE/Li cell as a function of cycling.

그림 5와 6은 flyash/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell을 상온에서 0.1, 0.2 및 0.3mA/cm²의 전류밀도로 충방전시 방전용량과 충전용량을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 첫 번째 사이클의 방전용량보다 두 번째 충방전 사이클의 방전용량이 크게 감소하였으나 4번째 충방전 사이클 이후에는 안정한 충방전 용량값을 나타냈다. 전류밀도를 증가할수록 용량값이 작아졌으나 평탄한 방전용량을 보였다. 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 시 첫 번째 사이클의 방전용량은 276mAh/g이었으며 두 번째 사이클 방전용량은 185mAh/g이었다. 초기 충

방전 효율은 60%로 비교적 낮았으나 2번째 사이클부터는 95%이상으로 높았으며 10번째 사이클 이후는 100%이었다. 이러한 결과로서 flyash는 리튬 폴리머 전지의 부극 물질로 활용이 가능하다고 판단된다.

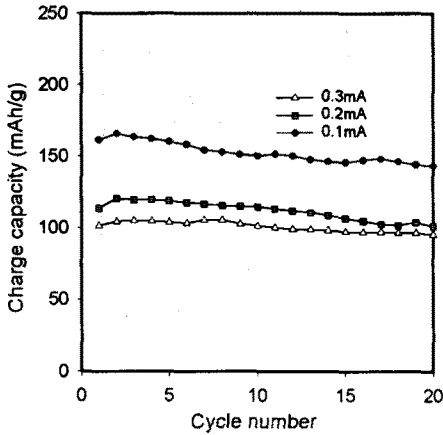


Fig. 5 Charge capacity of flyash/SPE/Li cell as a function of current density.

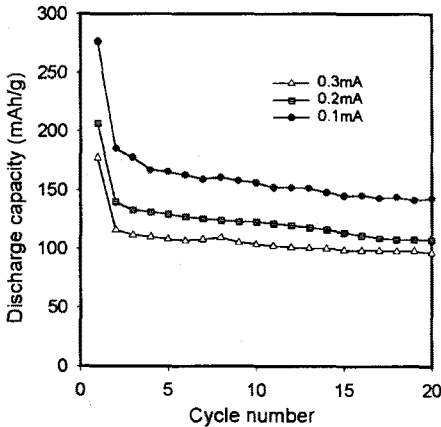


Fig. 6 Discharge capacity of flyash/SPE/Li cell as a function of current density.

3. 결 론

본 연구에서 제조한 flyash 부극 활물질에 대한 flyash/SPE/Li cell의 전기화학적 특성을 연구한 결과, 방전 동안의 임피던스 스펙트럼은 초기 전압인 3.11V에서 cell 저항이 1600Ω 정도로 크게 나타났으며 방전 말기 전압인 0.126V에서 크게 감소하는 경향을 보였다. 이는 리튬 전극상에 존재하는 passivation layer에 의한 저항이 크게 나타났기 때문으로 판단된다. 방전 말기 cell 저항보다 충전 초기에 cell 저항이 120Ω으로 급격히 감소하였으며 SOC가 증가할수록 cell 저항이 다소 감소하였는데 이는 flyash 전극내에 Li⁺이온이 deintercalation됨에 따라 flyash 전극저항의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 20번째 사이클의 충전후 cell 저항은 방전후보다 180Ω으로 작아졌다. 이러한

결과로서 초기 cell 저항은 리튬전극 상에 형성된 passivation layer 저항성분이 크게 나타났으나 충전후 passivation layer 저항성분보다 flyash 전극의 변화에 따른 영향으로 cell 저항변화가 보인 것으로 생각된다. 충전 실험에서 전류밀도를 증가할수록 용량값이 작아졌으나 평탄한 방전용량을 보였다. 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충전전시 첫 번째 사이클의 방전용량은 276mAh/g이었으며 두 번째 사이클 방전용량은 185mAh/g이었다. 초기 충전 효율은 60%로 비교적 낮았으나 2번째 사이클부터는 95%이상으로 높았으며 10번째 사이클 이후는 100%이었다.

(참 고 문 헌)

- [1] T. Nagatomo, C. Ichikawa and O. Omoto, "All-Plastic Batteries with Polyacetylene Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 134, pp. 305-308, 1987.
- [2] S. Panero, E. Spila and B. Scrosati, "A New Type of a Rocking-Chair Battery Family Based on a Graphite Anode and a Polymer Cathode", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, pp. L29-L30, 1996.
- [3] P. A. Throver, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Inc., Vol. 25, 1996.
- [4] L. H. Peebles, *Carbon Fibers : Formation, Structure, and Properties*, CRC Press, Inc., 1995.
- [5] 김종욱, 송희용, 구할본, 이경섭, "PVDF계 고분자 전해질의 혼합비에 따른 이온 전도 특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회는문집, pp. 121-124, 1998.
- [6] Jong-Uk Kim, Chang-Ho Sung and Hal-Bon Gu, "Charge/discharge and Interfacial Properties of Li_xV₃O₈/Li Cells with Polymer Electrolyte", 1997 IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena pp. 190-193, 1997.