

리튬 폴리머전지용 Graphene Composite의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Graphene Composite for Lithium Polymer Battery

김종욱, 구활본

(Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu)

Abstract

The purpose of this study is to research and develop graphene composite for lithium polymer battery. VO(graphene) composite is one of the promising material as a electrode active material for lithium polymer battery(LPB). We investigated AC impedance response and charge/discharge cycling of VO(graphene)/SPE/Li cells. The first discharge capacity of VO(graphene) cathode with 50wt.% V_2O_5 was 150mAh/g, while that of VO(graphene) cathode with 85wt.% V_2O_5 was 248mAh/g. The Ah efficiency was above 98% after the 2nd cycle. The discharge capacity of VO(graphene) anode with 3wt.% V_2O_5 was 718 and 266mAh/g at cycle 1 and 10 at room temperature, respectively. The VO(graphene) anode with 3wt.% V_2O_5 in PVDF-PAN-PC-EC-LiClO₄ electrolyte showed good capacity with cycling.

Key Words(중요용어) : Lithium polymer battery, Graphene composite, Polymer electrolyte

1. 서 론

최근들어 video camera, cellphone 등의 portable 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 전지도 에너지 밀도가 높은 고성능 2차 전지가 유연성을 가진 박막형으로 요구되고 있으며, 또 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 특히 유연성을 가진 리튬 폴리머전지는 차세대 첨단제품인 note-book 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 가능하다¹⁻³⁾.

최근, 층상 화합물인 카본에 정극 활물질과 같은 메카니즘으로 리튬이 가역적으로 intercalation/deintercalation 될 수 있음이 보고되었다. 전극 전위도 LiC_6 로 만충전시 리튬 금속과 유사한 전위를 나타내어 리튬 이차전지용 부극으로서의 가능성이 확인되었으며 카본을 부극으로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 화력발전소의 연소 잔존물인 flyash를 이용한 graphene composite로 구성된 전극 활물질은 고에너지 밀도와 좋은 가역성을 가지고 있으며, VO(graphene) composite는 리튬 폴리머전지용 전극 활물질로서 우수한 전기화학적 특성이 기대되는 물질이다.

본 연구에서는 리튬 폴리머전지용 고에너지 밀도 및 저가인 전극 재료를 개발하기 위하여 화력발전소의 연소 잔존물인 flyash를 이용한 graphene

전남대학교 전기공학과
(광주 광역시 북구 용봉동 300,
Fax: 062-530-1749
E-mail: hbgu@chonnam.ac.kr)

composite를 합성하여 VO(graphene) composite 전극을 이용한 리튬 폴리머전지 cell의 성분 분석, 전기화학적 특성, 충방전 특성, 출력밀도 및 cycle 수명 등의 전지 특성연구를 수행하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 Polyvinylidene-hexafluoropropylene (kynar 2801) 및 PAN을 PC, EC 및 PC_xEC_yLiClO₄에 첨가하여 1시간 동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 15분 정도 heating하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 약 200 μ m 이었다. 이 고분자 전해질 필름을 2cm \times 2cm의 cell로 구성하여 충방전 특성실험에 사용하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

Flyash는, 화력발전소에서 중유를 주성분으로 약 1400°C ~ 1600°C로 연소시킬 때 얻어지는 연소회(燃燒灰)로부터 얻었다. flyash의 성분은 주성분인 카본이 80.4%이고, 그 외 N, H, S등이 포함되어 있다. VO(graphene) 전극 활물질은 화력발전소 연소 잔존물인 flyash에 V₂O₅를 800°C로 2시간 열처리하여 합성하였다.

전극은 리튬 이온 이차전지용으로는 95wt%의 전극 활물질과 결합제로 5wt%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 직경 1cm의 Ni mesh(200 mesh)에 100 ~ 500kgf/cm²의 다양한 압력으로 10분동안 압착성형하여 100°C로 진공 건조하여 사용하였다. Graphene composite 전극과 Li 전극과의 계면 특성을 알아보기 위해서 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 사용하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz ~ 10mHz로 변화시켰다. 정전류 충방전 특성은 상온에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1에 화력발전소 연소회인 flyash와 V₂O₅를 ghsa합하여 800°C에서 2시간 열처리하여 얻어진 VO(graphene) composite 분말에 대한 X-ray 회절 pattern을 나타내었다. 이 결과를 JCPDS card의 표준 X선 회절 피크 위치를 이용 분석한 결과 VO와 비결정성 카본의 혼합물임을 확인하였다.

그림 2는 flyash에 V₂O₅를 50wt%와 85wt%를 첨가

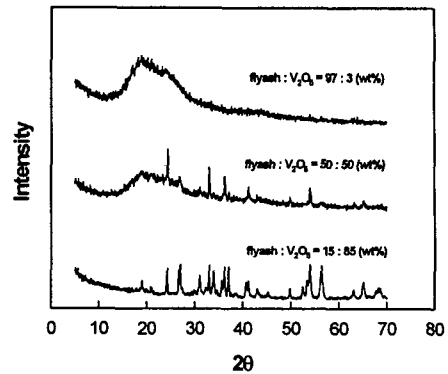


Fig. 1 XRD patterns of VO(graphene)

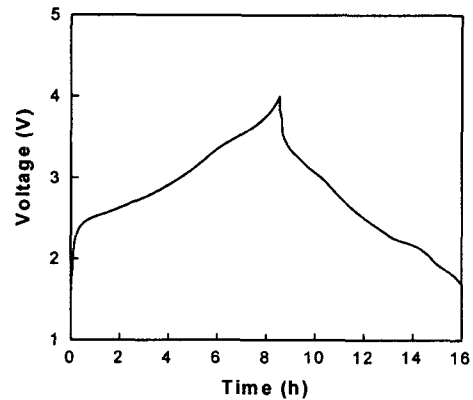


Fig. 2 Charge-discharge Characteristic of VO(graphene)/SPE/Li

하여 제조한 VO(graphene) composite를 정극으로 사용하여 구성된 VO(graphene)/10PVDF10PAN LiClO₄PC₅EC₅/Li cell을 상온에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 상한전압을 4.0V로 하고 하한전압을 1.5V로 하여 행한 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 초기 충전시 급격한 전압상승을 보이다가 2.5V 이후에 완만한 곡선을 나타냈다. 85wt% V₂O₅를 첨가한 VO(graphene) composite의 1차 방전 용량은 248mAh/g 이었다.

그림3은 graphene composite의 0.1mA/cm²의 전류밀도로 상한 전압을 4.0V로 하한 전압을 1.5V로 충방전시 cycle에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. VO(graphene)/SPE/Li cell의 초기 방전 용량은 VO(graphene) 활물질당 248mAh/g으로 첫번째 cycle의 충방전 효율은 96%정도로 높았다. 횟수가 증가할수록 점차적으로 용량이 감소하다가 7번째 cycle에서 부터 안정화 되었으며 10번째의 cycle의

방전용량은 196mAh/g이었다. V_2O_5 를 85wt% 첨가하여 합성한 graphene composite가 리튬 폴리머전지용 정극활물질로 사용가능함을 확인하였다.

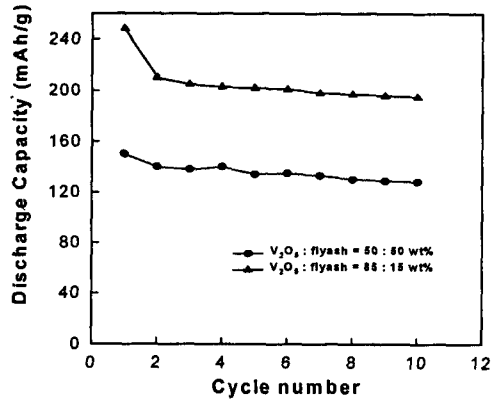


Fig. 3 Specific capacity of VO(graphene)/SPE/Li cell.

그림 4는 flyash에 V_2O_5 를 3wt% 첨가하여 제조한 VO(graphene) composite를 사용하여 구성된 VO(graphene)/10PVDF10PANLiClO₄PC₅EC₅/Li cell을 상온에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 상한전압을

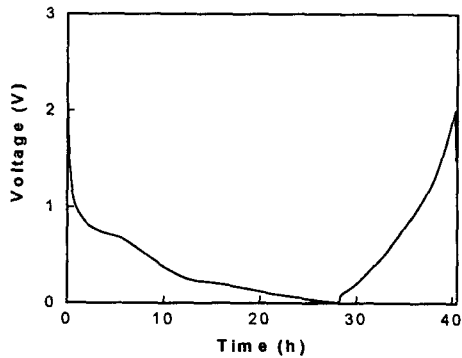


Fig. 4 Charge-discharge characteristics of VO(graphene)/SPE/Li

2.0V로 하고 하한전압을 0.0V로 하여 행한 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 초기 방전시 비결정성 카본과 같은 완만한 곡선을 나타냈다. 3wt% V_2O_5 를 첨가한 VO(graphene) composite의 1차 방전 용량은 718mAh/g 이었다.

그림 5는 VO(graphene)/SPE/Li cell의 등가회로를 구성한 것이다. R_b 는 고분자 전해질의 저항 성분이며 리튬 전극과 고분자 전해질의 계면에서 형성되는

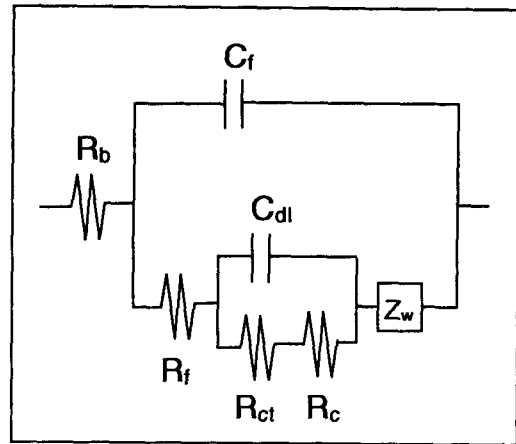


Fig. 5 Equivalent circuit of VO(graphene)/SPE/Li cell.

부동태층(passivation layer)의 저항성분과 캐패시턴스 성분을 R_f 및 C_f 로 나타내었다. R_c 는 VO(graphene) composite 전극의 저항성분이며 R_{ct} 는 charge-transfer 저항성분이고 C_{dl} 는 전기이중층 커패시턴스 성분이다. Z_w 는 전극내에서 이온 확산에 의한 Warburg 임피던스이다.

그림 6은 3wt% V_2O_5 를 첨가하여 합성한 VO(graphene) composite를 사용한 VO(graphene)/10PVDF10PANLiClO₄PC₅EC₅/Li cell의 상온에서 충방전시 측정된 임피던스 스펙트럼이다. VO(graphene)/10PVDF10PANLiClO₄PC₅EC₅/Li cell은 60KHz에서 1Hz까지 큰 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1Hz에서부터 10mHz까지의 저주파부 영역에서는 경

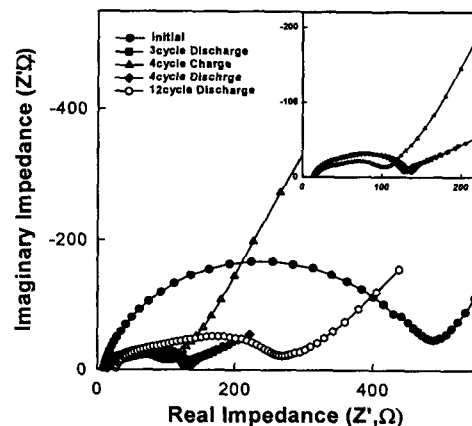


Fig. 6 Impedance spectra of VO(graphene)/SPE/Li cell with cycling.

사를 보이는 직선이 존재하였다. 충방전을 행하지 않은 초기 cell의 cell저항은 480Ω 이었으며 3번째 방전후 cell저항은 130Ω 으로 크게 작아졌다. 4번째 충방전 사이클에서 충전후 cell 저항은 104Ω 으로 감소하였으며 4번째 방전후에 135Ω 자소 증가하는 현상을 나타냈으며 고분자 전해질의 저항은 7Ω 으로 일정하였다. 충방전 cycling 횟수가 증가할수록 cell 저항도 점차적으로 증가하는 현상을 보였으며 고분자 전해질의 저항도 점차적으로 증가하였다. 12번째 방전시 cell저항이 280Ω 으로 초기 방전후 cell저항에 비해 크게 증가하였다. cell저항의 증가는 시간 경과에 따른 부동태층의 저항증가와 충방전시 생성되는 부반응물에 의한 저항증가에 기인한 것으로 생각된다

그림 7은 flyash에 V_2O_5 를 각각 3wt% 혼합하여 제조한 VO(graphene) composite 전극을 사용하여 구성된 VO(graphene)/SPE/Li cell을 상한전압을 2.0로 하한전압을 0.0V로 하여 0.1mA/cm의 전류밀도로 충방전시 방전용량을 나타낸 것이다. 1차 방전용량은 718mAh/g이었으나 2번째 충방전 사이클이후 방전 용량은 342mAh/g으로 초기 비가역적 용량이 376mAh/g으로 큰 반면 2번째 충방전 사이클이후의

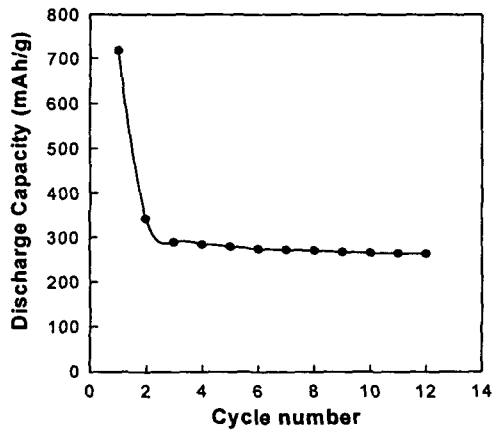


Fig. 7 Specific capacity of VO(graphene)/SPE/Li cell

사이클에 따른 방전 용량은 안정화 되었으며 충방전 효율은 2번째 사이클 이후부터 98%로 높게 나타났다. 본 연구에서 제조한 VO(graphene)이 리튬 폴리머전지용으로 비교적 안정적인 전극활물질로 판단되며 추후 용량 향상을 위한 최적화 연구가 필요하다

고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 VO(graphene) composite의 전기화학적 특성, 임피던스 특성 및 충방전 특성을 연구한 결과, VO(graphene)/SPE/Li cell은 상온에서 flyash를 15wt% 첨가하여 합성한 VO(graphene) composite는 초기 방전 용량이 248mAh/g으로 높았으며 충방전 사이클에 따라 안정적인 현상을 보였으며, flyash를 97wt% 첨가하여 열처리한 VO(graphene)/SPE/Li cell은 첫번째 방전용량은 718mAh/g이었으며 두번째 방전용량은 342mAh/g으로 다소 감소하였으나 이후 안정적인 값을 나타냈다. VO(graphene) composite 전극 활물질이 리튬 폴리머 전지용 정극 및 부극의 활물질로 활용가능함을 확인하였으며 composite 전극의 최적화가 수행되어야 할 연구과제로 생각되며 향후 리튬 폴리머전지용 전극으로 개발할 수 있으리라 판단된다.

감사의글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초 전력공학공동연구소 주관으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] M. B. Armand, J. M. chabagno and M. J. Duclot, In Fast Ion Transport in solid, Eds. P.Vashita, J.N.Mundy and G.K. shenoy, p.131(1919)
- [2] K. M. Abraham and M. Alamgir, J. Power Source, Vol.43-44, pp.195-208(1993)
- [3] B. Kumar and P. T. Weissman, J. Electrochem. Soc, Vol.140, No.2, pp.320(1993)