

리튬 이온 폴리머 전지용 Tin oxide-flyash Composite 전극의 전기화학적 특성

김종욱, 구할본*
전북대학교, 전남대학교*

Electrochemical Properties of Tin oxide-flyash Composite for Lithium Ion Polymer Battery

Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu*
Chonbuk nat'l Univ., Chonnam Nat'l Univ.*

Abstract

The purpose of this study is to research and develop tin oxide-flyash composite for lithium Ion polymer battery. Tin oxide is one of the promising material as a electrode active material for lithium Ion polymer battery(LIPB). Tin-based oxides have theoretical volumetric and gravimetric capacities that are four and two times that of carbon, respectively. We investigated cyclic voltammetry and charge/discharge cycling of SnO-flyash/SPE/Li cells. The first discharge capacity of SnO-flyash composite anode was 720 mAh/g. The discharge capacity of SnO-flyash composite anode 412 and 314 mAh/g at cycle 2 and 10 at room temperature, respectively. The SnO-flyash composite anode with PVDF-PMMA- PC-EC-LiClO₄ electrolyte showed good capacity with cycling.

Key Words(중요용어) : Tin oxide, Polymer electrolyte, Flyash, Lithium polymer batteryr

1. 서 론

최근들어 video camera, cellularphone 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 첨단 제품인 note-book 컴퓨터, PCS 및 smart card

용 memory back-up용 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 박막형으로서 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전력저장용 전원 및 전기자동차용 전원으로 개발이 가능하다 [1-3].

본 연구에서 차세대 리튬 폴리머전지용 부극에 적용 가능한 전이금속 산화물로 tin oxide계에 flyash를 혼합하여 제조한 tin oxide-flyash composite 전극에 대한 전기화학적 특성 및 충방전 특성 등의 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

고분자 전해질은 고분자 Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene(kynal 2801) 및 PMMA를 PC, EC 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC-EC-LiClO₄에 첨가하여 1시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 15분 정도 heating하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 약 200µm 이었다. 이 고분자 전해질 필름을 2cm × 2cm의 cell로 구성하여 다음의 이온 전도도, 전기 화학적 안정성 및 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 flyash를 800°C로 3시간 열처리하여 합성하였다.

본 연구에 사용한 전극은 열처리한 flyash와 SnO(Aldrich Co.) 분말에 카본(SP270) 도전재 5wt%와 결합제로 PVDF 10wt%를 NMP 용매에 혼합하여 볼밀 후 Cu foil에 doctor blade casting한 후 100°C로 2h 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 압착하여 2×2cm²의 면적으로 slitting하여 24시간동안 110°C로 진공 건조하여 제조하였다.

전극 활물질의 산화·환원 반응의 가역성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry를 실시하였다. 전압 영역은 0V ~ 2V로 하였으며, 주사 속도는 0.2mV/sec였다. Composite 전극으로 제조된 cell의 충방전 특성을 알아보기 위하여 WBCS 3000(WonAtech) 충방전기를 이용하여 충방전을 실시하였다. 상한 전압을 2V로 하한 전압을 0V로 하여 충방전 사이클 수명과 용량 그리고 시간-전압 특성을 알아보았으며, 전류 밀도는 1mA/cm²이었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PVDF-PMMA-PC-EC-LiClO₄ 전해질을 사용한 SnO-flyash/SPE/Li cell의 cyclic voltammetry를 실시한 결과를 나타낸 것이다. Cyclic voltammetry는 0V ~ 2V의 전압 영역에서 실시하였다. SnO-flyash/SPE/Li cell의 개로 전압은 3.2V였으며, SnO-flyash에 Li⁺이 intercalation 환원 반

응과 Li⁺이 deintercalation 환원 반응시 완만한 곡선을 보였으며 산화, 환원 피크는 나타나지 않았다.

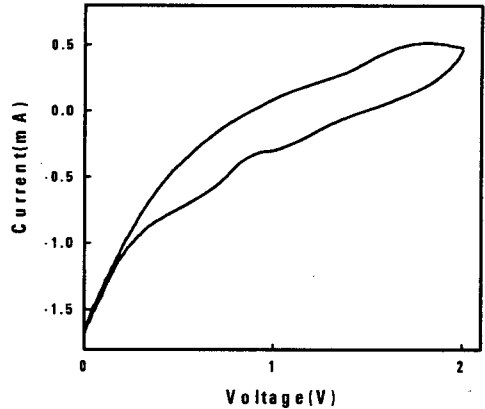


그림 1. SnO-flyash/SPE/Li cell의 cyclic voltammogram.

그림 2는 800°C로 열처리한 flyash에 SnO를 첨가하여 제조한 SnO-flyash composite를 사용하여 구성한 SnO-flyash/SPE/Li cell을 상온에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 상한전압을 2.0V로 하고 하한전압을 0.0V로 하여 행한 충방전 곡선을 나타낸 것이다.

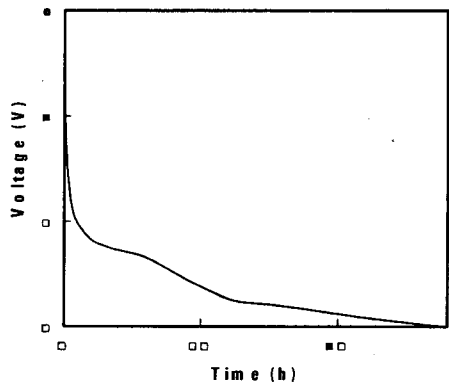


그림 2. SnO-flyash/SPE/Li cell의 방전 곡선.

초기 방전시 비결정성 카본과 같은 완만한 곡선을 나타냈다. SnO-flyash composite의 1차 방전 용량은 720 mAh/g 이었다.

그림 3은 flyash에 SnO를 혼합하여 제조한 SnO-flyash composite 전극을 사용하여 구성된 SnO-flyash/SPE/Li cell을 상한전압을 2.0V로 하한전압을 0.0V로 하여 0.1mA/cm의 전류밀도로 충방전시 방전용량을 나타낸 것이다. 1차 방전용량은 720 mAh/g이었으나 2번째 충방전 사이클이 방전 용량은 410 mAh/g으로 초기 비가역적 용량이 310 mAh/g으로 큰 반면 2번째 충방전 사이클이후의 싸

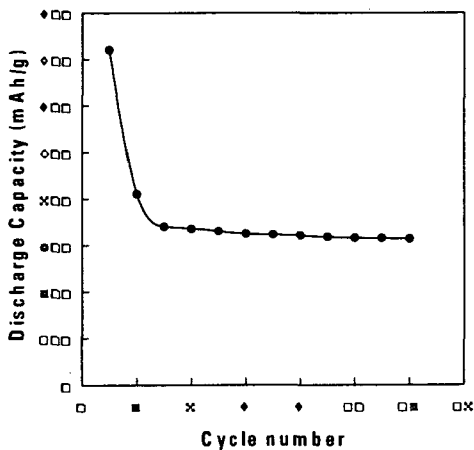


그림 3. SnO-flyash/SPE/Li cell의 충방전에 따른 방전 용량.

이클에 따른 방전 용량은 안정화 되었으며 충방전 효율은 2번째 싸이클 이후부터 98%로 높게 나타났다. 본 연구에서 제조한 SnO-flyash가 리튬 이온 폴리머 전지용으로 비교적 안정적인 부극 활물질로 판단되며 추후 용량 향상을 위한 최적화 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 SnO-flyash를 전극 활물질로 이용하여 cell을 구성하고 순환전압전류 특성, 충방전 특성 특성 등의 전기화학적 특성을 분석한 결과, SnO-flyash/SPE/Li cell은 상온에서 첫번째 방전용량이 720 mAh/g이었으며 두번째 방전용량은 410 mAh/g으로 다소 감소하였으나 이후 안정적인 값을 나타냈다. SnO-flyash composite가 리

튬 이온 폴리머 전지용 부극 활물질로 활용 가능함을 확인하였으며 composite 전극의 최적화가 수행되어야 할 연구과제로 생각되며 향후 리튬 이온 폴리머 전지용 전극으로 개발할 수 있으리라 판단된다.

감사의글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음.(KRF-2001-002-E00050)

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)