

전해질 종류에 따른 Flyash의 리튬 2차전지의 충방전 특성

Charge/discharge Properties of Flyash as a function of Electrolyte for Lithium Rechargeable Battery

송희웅[°], 김종욱, 이경섭^{*}, 박복기[†], 구활본[‡]

(Hee-Woong Song, Jong-Uk Kim, Kyung-Sub Lee, Bok-Kee Park, Hal-Bon Gu)

전남대학교 전기공학과, * 동신대학교 전기전자공학부, ** 호원대학교 전기공학과

Abstract

The electrochemical properties of flyash obtained from combustion of fuel in fossil power plants and their performance as anode material of secondary battery have been investigated. Various flyash pellets molded at various molding pressure have been used as anode in lithium secondary battery. The best performance was achieved when flyash pellet molded at pressure of 400kgf/cm² is utilized, that is, charge capacity of 300mAh/g and Coulombic efficiency of larger than 95% have been achieved. In addition, this battery exhibited good cycling performance. Considering these results, we predicted that utilization of the flyash as anode material and polyaniline conducting polymer as cathode material in a secondary battery will show charge capacity of 300mAh/g and Coulombic efficiency of higher than 95%.

Key words(중요용어) : Flyash, Anode active material, Cyclic voltammetry, Charge/discharge property

1. 서 론

휴대용 전화, 비디오 카메라, PC 노트북 등의 휴대용 전자 기기들이 널리 보급됨에 따라 보다 경량화, 장시간 사용 등 고성능의 휴대용 전자 기기용 전원 장치가 요구되었고 날로 심각해지는 환경문제에 대해 기존의 연축전지나 니켈카드뮴전지를 대체 할 수 있는 전지가 요구됨에 따라 리튬 이차전지에 대한 연구가 활성화되었다.^{1,2)} 리튬 이차전지는 공정 전압이 3.6V로 높고 에너지의 밀도가 니켈카드뮴 전지에 비해 체적당 2배, 중량당 약 1.5배가 높아 같은 에너지를 축적할 경우 체적면에서 3분의 2, 무게는 2분의 1 정도를 줄일 수 있는 것이 특징이다. 리튬 이차전지를 사용하면 휴대폰과 노트북의 무게와 부피를 30% 이상 줄일 수 있으며 무선전화기는 25%, 캠코더는 15% 정도를 줄일 수 있는 장점으로 인해 최근 관련 세트업체들이 이 전지를 적용하는 데 경쟁적으로 나서고 있어 가장 유망한 차세대 소형 2차전지로 각광받고 있다. 리튬 이차전지는 충

방전 반응에 따라서 형태의 변화, 마모 열화에 의한 싸이클 수명의 저하, 부극인 금속 리튬에서 dendrite(침상의 결정)상의 석출물로 인한 내부 단락 등의 사고 시에 급격한 발열로 전지 내압의 상승, 발화의 위험성을 갖고 있으므로 안전상에 상당한 문제점이 있다.³⁾ 이러한 문제점을 해결하고 안전성을 확보하기 위하여 부극에 금속 리튬 대신에 탄소 재료를 사용하면, 정극 활물질과 같이 결정층간에 이온이 출입하므로 안전하고 또한 부극에 탄소 재료를 사용하면, 현재 니켈-카드뮴 전지의 약 2배의 에너지 밀도를 갖는다. 따라서, 부극에 탄소 재료를 사용하는 리튬 이온 전지에 대한 관심과 연구가 집중되고 있다.^{4,5)}

본 연구에서는 리튬 이온 전지용 부극 재료를 개발하기 위해 화력발전소의 flyash를 Ni mesh에 테프론 분말을 5wt% 첨가하고 압착 중량을 달리하여 전극을 제조하여 carbon/Li cell을 구성하고 압착 중량 및 전해액의 종류에 따른 cyclic voltammetry, 충방전 용량 등에 대하여 조사하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. Flyash의 제조

본 연구에서 사용한 부극 활물질 Flyash는 중유를 주성분으로 하여 화력발전소에서 연소시킬 때 얻어지는 연소회로부터 얻어진다. 연소 온도는 약 1400 °C이다.

2-2. 전극의 제조

Flyash 전극 제조는 95wt%의 부극 활물질과 결합재로 5wt%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 직경 1cm의 Ni-mesh에 100 ~ 500kgf/cm²의 다양한 압력으로 10분동안 압착하여 제조하였다. counter 전극 및 reference 전극은 Li 금속을 사용하였으며, counter 전극의 면적은 2cm x 2cm로 하여 전지 성능이 부극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 1M LiClO₄/PC 및 1M LiPF₆/EC-DEC 전해액을 사용하였다.

2-3. 전기화학적 특성 실험

Flyash 부극 활물질의 전기화학적 특성 연구를 위해 아르곤 분위기의 glove box 내에 구성한 cell에 대해 순환 전위 전류법으로 순환 전위 전류 특성 실험을 하였다. 주사 범위는 0.03V ~ 3.5V였고, 주사 속도는 3.33mV/s 이었다. 0.03V ~ 3.5V 범위에서 0.04mA/cm²의 전류밀도로 충방전 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Flyash를 300kgf/cm²으로 압착하여 제조한 flyash/Li cell을 1M LiClO₄/PC 전해액을 사용하여 3.3mV/Sec의 scan rate로 cyclicvoltammetry를 행한 결과를 그림 1에 나타냈다. Flyash/Li cell의 개로전압(open circuit voltage)은 3.52V 이었다. Flyash로 Li'이온이 intercalation되는 환원 반응시 환원피크는 나타나지 않았으며 0.8V 이후에 환원전류가 급격히 증가하였다. Li'이온이 flyash로부터 deintercalation되는 산화반응시 0.5V영역에서부터 산화전류가 흘렀으며 전류가 서서히 증가하다가 1.2V vs Li/Li' 영역에서 산화피크가 나타났다. 초기 cycle에서 나타나는 비가역 반응에 대해서 전해액의 분해, 또는 시료의 분해등에 의한 피막 생성이 주된 반응에 있다고 생각되어지지만 상세하게 밝혀지진 않았다. 또, 피막 생성의 부반응에서 일어난다고 생각되는 가스발생도 피막생성과 같고, 전해액과

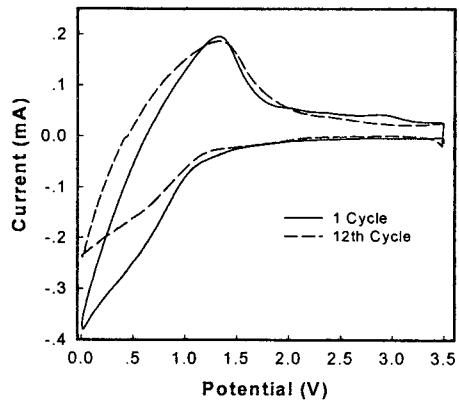


Fig. 1 Cyclic voltammogram of flyash/Li cell with 1M LiClO₄/PC.
(Scan rate : 3.33mV/Sec
Voltage : 0.03V ~ 3.5V)

의 접촉면적과 같이 증대한다고 생각된다. graphite⁷⁾와 코크를 부극재료로 쓸 경우에 보이는 초기 환원시의 비가역 반응에 대해서, 부극 활물질의 표면적이 비가역 반응에 필요한 전기량과 비례 관계에 있기 때문에, 그것이 피막생성에 의한 것을 시사한다고 보고되어 있다.³⁾ 2번째 cycle의 voltammogram에서도 초기와 같은 경향을 보였으며 환원 전기량이 다소 감소하였다. 그럼에서 보듯이 2 번째 cycle이후에는 상당히 안정한 CV가 얻어지기 때문에 이차전지 부극재료로써 우수한 환원, 산화특성을 가지고 있다고 판단된다.

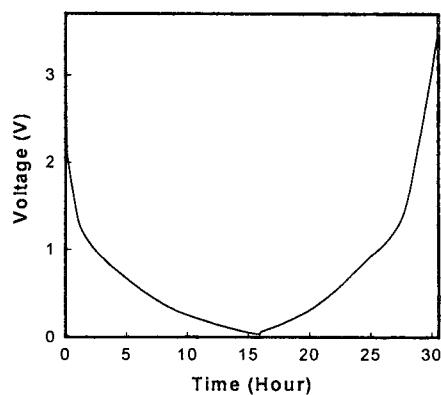


Fig. 2 Discharge/charge curves of flyash/Li cell.

그림 2는 400kgf/cm^2 의 압착비로 제조한 flyash를 사용하여 구성한 flyash/Li cell을 0.04mA/cm^2 의 전류밀도로 상한전압은 3.5V 로 하고 하한전압은 0.03V 로 하여 수행한 충방전시 초기 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 첫 번째 방전시 1.2V vs Li/Li⁺ 영역에서 미소한 평탄영역이 존재하였으며 이는 초기 flyash에 리튬의 Li⁺ 이온이 intercalation 될 때 발생하는 부동태 괴막 형성에 따른 것으로 판단된다. 1차방전용량은 437mAh/g 이었으며 비용량에 대한 이용율은 graphite 기준으로 130%로 높았다.

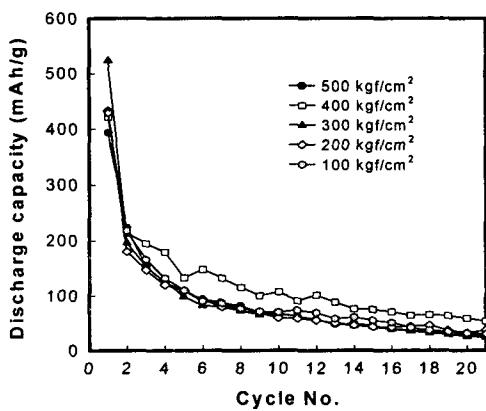


Fig. 3 Discharge capacity of flyash/Li cell with $1\text{M LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ as a function of pressure ratio.

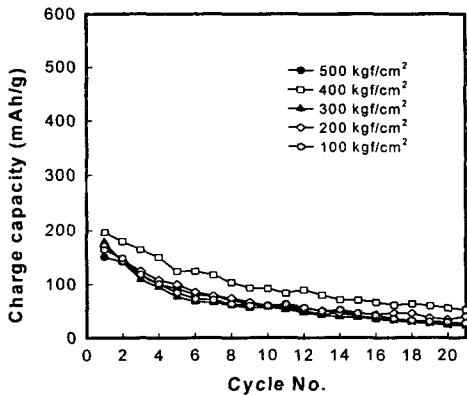


Fig. 4 Charge capacity of flyash/Li cell with $1\text{M LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ as a function of pressure ratio.

를 관찰하기 위해 $1\text{M LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ 를 전해액으로 사용하고 flyash의 압착비를 $100\sim 500\text{kgf/cm}^2$ 으로 달리하여 제조한 flyash/Li cell의 0.04mA/cm^2 전류밀도로 충방전을 행한 충방전 용량을 나타낸 것이다. 압착비에 관계없이 첫 번째 방전시 보다 두 번째 충방전 cycle의 방전용량이 크게 낮아졌으며 충방전 cycle이 진행될수록 서서히 감소하다가 7번째 충방전 cycle 이후에는 안정화되는 현상을 보였으나 충방전 용량이 200mAh/g 이하로 graphite 전극에 비해 낮았다.

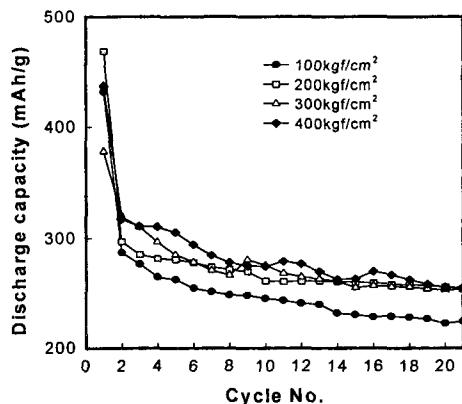


Fig. 5 Discharge capacity of flyash/Li cell with $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ as a function of pressure ratio.

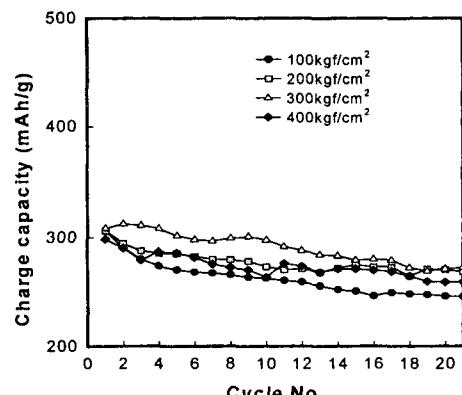


Fig. 6 Charge capacity of flyash/Li cell with $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ as a function of pressure ratio.

그림 3과 4는 flyash의 가압효과에 따른 특성변화

그림 5와 6은 $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ 를 전해액으로 사용

하고 flyash의 압착비를 100~400kgf/cm²으로 달리 하여 제조한 flyash/Li cell의 0.04mA/cm² 전류밀도로 충방전을 행한 충방전 용량을 나타낸 것이다. 그럼에서 보듯이 첫 번째 방전용량보다 두 번째 충방전 cycle의 방전용량이 급격히 감소하였으나 두 번째 충방전 cycle부터 안정한 충방전 용량값을 나타냈다. 특히, 전해액으로 1M LiPF₆/EC-DEC를 사용한 것보다 크게 높은 값을 보였다. 또한, 방전시는 압착층량을 증가할수록 방전용량이 높게 나타났으며, 400kgf/cm²로 압착한 flyash를 사용하여 구성한 flyash/Li cell의 경우 두 번째 방전용량이 317mAh/g으로 나타났다. 그러나 flyash/Li cell의 충전용량은 300kgf/cm²으로 압착한 경우가 가장 높게 나타났다. 300kgf/cm²에서는 1사이클 째의 쿠лон효율의 값이 작지만, 2사이클 째부터 급격히 높아지고, 95%이상 된다 이 현상은 CV의 초기 사이클에서 보여졌던 비가역 환원 전류파와 관계가 있는 것으로 추정된다.

상기의 결과 flyash의 충방전 특성은 전해질의 종류 및 전극의 성형시의 성형압력에 의존하고, 성형압력 300kgf/cm²의 경우에 높은 충방전 용량과 쿠лон효율을 나타낸다. 이것은 전극의 성형시에 적당한 가압을 하여 flyash 입자간의 전기저항의 감소와 전해액의 침투에 적합한 공극의 존재가 달성되기 위해서나 그 결과로써 flyash pellet의 부극특성을 향상시키는 것이라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 제조한 리튬 이차전지용 flyash 부극활물질에 대한 flyash/Li cell의 전기화학적 특성을 연구한 결과, Li⁺이온이 flyash로부터 deintercalation되는 산화반응시 0.5V영역에서부터 산화전류가 흘렀으며 전류가 서서히 증가하다가 1.2V vs Li/Li⁺ 영역에서 산화피크가 나타났다. 첫 번째 방전시 1.2V vs Li/Li⁺ 영역에서 미소한 평坦영역이 존재하였으며 이는 초기 flyash에 리튬의 Li⁺이온이 intercalation 될 때 발생하는 부동태 피막 형성에 따른 것으로 판단된다. 1M LiPF₆/EC-DEC를 전해액으로 사용한 경우 압착비에 관계없이 첫 번째 방전시 보다 두 번째 충방전 cycle의 방전용량이 크게 낮아졌으며 충방전 cycle이 진행될수록 서서히 감소하다가 7번째 충방전 cycle 이후에는 안정화되는 현상을 보였으나 충방전 용량이 200mAh/g 이었다. 전해액으로 1M LiClO₄/PC를 사용한 경우 두 번째 충방전 cycle부

터 안정한 충방전 용량값을 나타냈으며 충전용량은 300kgf/cm²으로 압착한 경우 317mAh/g으로 높게 나타났다. 본 연구결과 화력발전소의 연소잔존물인 flyash는 리튬이온 이차전지의 부극재료로서 활용가능하고, 또 산업폐기물의 새로운 이용법으로서의 가능성을 가짐을 확인하였다.

참고문헌

1. G. Sandi et al., "New Carbon Electrodes for Secondary Lithium Batteries," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 5, pp. 95-98, 1996
2. W. Xing, "Correlation Between Lithium Intercalation Capacity and Microstructure in Hard Carbons," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 11, pp. 3482-3491, 1996
3. H. Shi, "structure and Lithium Intercalation Properties of Synthetic and Natural Graphite," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 11, 1196
4. D. Guyomard and J. M. Tarascon "Rechargeable Li_{1-x}Mn₂O₄/Carbon cells with a new Electrolyte Composition", J. Electrochem. Soc., 140, 11, 3071~3081, 1993
5. F. Coowar, "Improving the Performance of Graphite Anodes in Rechargeable Lithium Batteries," J. Power Sources., Vol. 75, pp. 144-150. 1998
6. M. W. Verbrugge and B. J. Koch, "Lithium Intercalation of Carbon-Fiber Microelectrodes," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 1, pp. 24-31, 1996.
7. R. Fong, U.von Sacken and, J. R. Dahn "Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells", J. Electrochem. Soc., 137, 7, 2009~2013, 1990.
8. D. Aurbach, "The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries," J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 9, pp. 2873-2882, 1996.