

Tin Oxide-flyash Composite 전극의 리튬 이온 Intercalation 메카니즘과 임피던스 특성에 관한 연구

A Study on the Impedance Characteristics and Mechanisms of Li⁺ Intercalation on the Tin Oxide-flyash Composite Electrodes

구할본^{1,a}, 김종욱²
(Hal-Bon Gu^{1,a} and Jong-Uk Kim²)

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, AC impedance and charge/discharge cycling of SnO₂-flyash/SPE/Li cells. The first discharge capacity of SnO₂-flyash composite anode was 639 mAh/g. The discharge capacity of SnO₂-flyash composite anode was 563 and 472 mAh/g at 6th and 15th cycle, respectively. The SnO₂-flyash composite anode with PVDF-PMMA-PC-EC-LiClO₄ electrolyte showed good capacity with cycling.

Key Words : Tin oxide, Flyash, AC impedance, Charge/discharge

1. 서 론

최근 video camera, cellularphone 등의 휴대용 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 이온 폴리머 전지는 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 가능하다[1,2].

리튬 이온 폴리머 전지에 사용되는 고분자 전해질은 이온 전도성 고분자로서 1973년 B. E. Fenton이 처음으로 발견 하였으며, 1975년 영국의 P. V. Wright가 poly(ethylene oxide) 고분자의 알카리 금속염 복합체가 고분자의 자체 운동에 의해 리튬 이온의 이동이 가능하여 실온에서, 이온 전도도가 10⁻⁷ S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 바 있다[3]. 그러나 그 당시에는 고체 고분자 전해질의 기술적 중요성을 인정받지 못했으며, 1978년 프랑스의 M. B. Armand가 Li, Na, K 염과 poly(ethyleneoxide)의 복합체가 40~50 °C에서 10⁻⁵ S/cm의 이온 전도도를 갖는다는 것을 발견하고, 고체 상태 Li 전지와 전기 화학적 장치에의 응용에 가능성을 제안한 이후부터 고분자 전해질은 고에너지 밀도의 고체전지 뿐만 아니라, 이온센서, 태양전지, 전기변색 장치 및 전기 화학적 장치 등의 응용연구가 진행되고 있다[4-9].

1. 전남대학교 전기공학과

(광주시 북구 용봉동 300)

2. 경상대학교, IT용 에너지저장 및 변환센터

a. Corresponding Author : hbgu@chonnam.ac.kr

접수일자 : 2004. 9. 14

1차 심사 : 2004. 10. 14

심사완료 : 2004. 10. 18

리튬 이온 폴리머 전지용 부극 활물질로서 carbon 층상형 구조의 혼합물이 사용되어 왔으며, 최근에는 부극재료로서 산업폐기물인 flyash에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다[10,11]. 최근 연구의 주요 관심 영역은 tin oxide계인 SnO, SnO₂ 및 그들의 composite 화합물과 같은 부극 활물질에 주로 중점되어 있다. 그러나 아직은 tin oxides계에 대한 연구는 SnO 및 SnO₂에 대한 연구가 초기 단계에 있으며 많은 연구자들이 전기화학적 특성이 우수한 부극 활물질에 대한 연구를 수행중에 있다 [12]. Tin oxide로 구성된 부극 활물질은 500 mAh/g의 에너지밀도를 가지고 있으며 특히, 산업 폐기물인 화력발전소의 flyash를 이용한 hard carbon에 tin oxide계의 SnO₂를 첨가한 tin oxide-flyash composite는 충방전 효율과 충방전 사이클의 안정성을 증대시켜, 우수한 가역성과 1200 mAh/g 이상의 고에너지밀도를 갖는 리튬 이온 폴리머 전지용 부극 활물질을 개발할 수가 있다.

본 연구에서는 리튬 이온 폴리머 전지의 고에너지 밀도 및 저가인 부극을 개발하기 위하여 poly(vinylidene fluoride)[PVDF] 공중합체와 poly(methylmethacrylate)[PMMA]에 LiClO₄ 및 가소제로 propylene carbonate[PC]와 ethylene carbonate[EC] 등을 혼합하여, 고분자 전해질을 제조하고, 전이금속 산화물인 tin oxide계에 flyash를 혼합하고, 열처리하여 제조한 tin oxide-flyash composite 전극을 이용한 리튬 이온 폴리머 전지 cell의 임피던스 특성, 전기화학적 특성 및 충방전 특성 등의 연구를 수행하였다.

2. 실험

고분자 전해질은 고분자 polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene(PVDF, kynal 2801)과 PMMA를 PC, EC 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC-EC-LiClO₄에 첨가하여 12시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90 °C에서 15분 정도 열처리하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 고분자 전해질 필름의 두께는 약 200 μm 이었다. 이 고분자 전해질 필름을 2 cm × 2 cm의 cell로 구성하여, 이온 전도도 및 충방전 특성실험에 사용하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

Flyash는, 화력발전소에서 증류를 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 포함

되어 있다. Flyash를 전처리하기 위해 800 °C로 3시간 아르곤 가스 분위기에서 열처리하였다.

부극 활물질로 사용되는 SnO₂-flyash 분말을 졸겔법에 의하여 제조하였다. 0.015 M SnCl₂ · H₂O (Aldrich)와 0.02 M citric acid(Aldrich)을 50 ml 증류수에 넣고 5시간 교반하고, 0.015 M ethylene glycol(Aldrich)을 첨가하여 졸 상태를 만들었다. 열처리한 flyash를 2.5 wt% 혼합한후 150 °C 온도에서 건조하여 분말을 얻었다. 얻어진 분말을 공기 중에서 500 °C로 3시간 열처리하여 SnO₂-flyash 분말을 제조하였다.

본 실험에 사용한 전극은 열처리한 SnO₂-flyash 분말에 카본 도전재 15 wt%와 결합제로 PVDF 15 wt%를 N-methylpyrrolidinon[NMP] 용매에 혼합하여 볼밀 후 Cu foil에 doctor blade casting한 후, 100 °C로 2시간 건조하였다. 건조된 전극을 회전 압착기로 압착하여 2×2 cm²의 면적으로 slitting하여 24시간동안 110 °C로 진공 건조하여 제조하였다.

활물질의 형태학을 알아보기 위해 Philip사의 PW-1830 X-ray 회절기를 사용하였다. X-ray는 Ni-filter로 단색화 시킨 CuKα (1.54050 Å)선이었으며 이때 전압은 40 kV, 주사 속도는 4 °/min이었다.

전극 활물질의 산화·환원 반응의 가역성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry를 측정하였다. 전압 영역은 0~1.3 V로 하였으며, 주사 속도는 0.2 mV/sec이었다. SnO₂-flyash 전극으로 제조된 cell의 충방전 특성은 WBCS 3000(WonaTech) 충방전기를 이용하여 충방전 특성을 측정하였다. 상한 전압을 2 V로 하한 전압을 0 V로 하여, 다양한 전압 영역으로 충방전 용량 및 사이클 특성을 측정하였고, 이때 전류 밀도는 0.1 mA/cm²이었다.

고분자 전해질의 이온 전도도의 측정은 스테인리스 스틸(SUS) 전극을 사용한 blocking electrode cell을 사용 하였다. 또한, Li 전극과의 계면특성은, Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 사용하여 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류전압의 진폭은 20 mV_{rms}였고, 주파수는 2 MHz ~ 10 mHz로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

고분자인 PVDF와 PMMA를 혼합하여 20PVDF5-PMMA으로 고분자를 혼합하고, 가소제인 PC와 EC 및 LiClO₄의 다양한 동일 몰비에서의 온도에

따른, 이온 전도도를 그림 1에 나타내었다. 온도상승과 함께 이온 전도도는 상승하지만, 가소제 양의 변화에 따른 이온 전도도의 차이는 거의 없었다. 실온에서의 이온 전도도는 약 $2 \sim 2.29 \times 10^{-3}$ S/cm로 근소한 차이를 보였다. 이중에서도 PC₁₀EC₁₀과 PC₈EC₈은 실온에서 이온 전도도가 각각 2.22×10^{-3} S/cm과 2.23×10^{-3} S/cm으로 우수하였으며, 육안으로 관찰시 고분자 전해질 필름의 색깔은 투명하였으며, free standing 필름을 제조할 수 있었다.

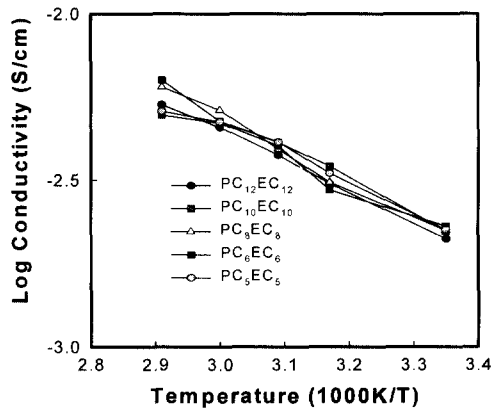


그림 1. 20PVDF5PMMALiClO₄PC_xEC_x의 온도에 따른 이온 전도도.

Fig. 1. The conductivity of 20PVDF5PMMA LiClO₄PC_xEC_x electrolyte.

그림 2는 고분자 매트릭스로 PMMA와 PVDF의 다양한 혼합비에 따른 이온 전도도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. PMMA 첨가량이 많아질수록 실온에서의 이온 전도도는 감소함을 나타내고 있으나, 모두 양호한 전도도를 나타냈었다. 온도 상승에 따른 이온 전도도의 비선형적 증가는 온도가 증가함에 따라 고분자 매트릭스가 PC에 용해됨으로 인하여 고분자 전해질내 이온의 이동도의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 24PVDF1PMMA는 실온에서 2.42×10^{-3} S/cm로 가장 높은 이온 전도도를 보였으나 온도변화에 따른 이온 전도도의 변화가 안정적이지 못하였다. 반면에 20PVDF5PMMA는 실온에서 2.23×10^{-3} S/cm로, 24PVDF1PMMA의 이온 전도도보다는 약간 낮았으나, 온도변화에 대해서는 보다 안정적인 특성을 보였다. 따라서 이상의 결과에서 전극특성 실험에서는 PC와 EC 및 LiClO₄를 PC₁₀EC₁₀LiClO₄의 혼합비로 제조한 고분자 전해질을 사용하였다.

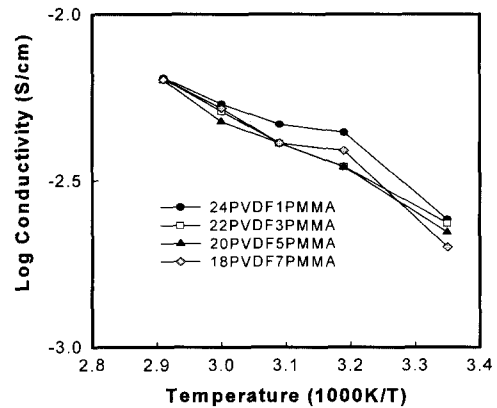


그림 2. 고분자 첨가량에 따른 PVDFyPMMA LiClO₄PC₁₀EC₁₀의 이온 전도도.

Fig. 2. Temperature dependence of conductivity of xPVDFyPMMA-LiClO₄PC₁₀EC₁₀ as a function of mixed ratio.

SnCl₂·H₂O, citric acid 및 800 °C로 열처리한 flyash를 혼합하여 500 °C에서 열처리하여 얻어진 SnO₂-flyash와 flyash의 X선 회절분석 결과를 그림 3에 나타냈었다. 그림에서 보듯이 X-선 회절분석에서 나타난 피크는 (110), (101), (211)에 해당된다. SnO₂-flyash는 주석산화물 구조인 cassiterote 형태로 하여 SnO₂의 구조를 갖으며 불순물의 상은 관찰되지 않았다.

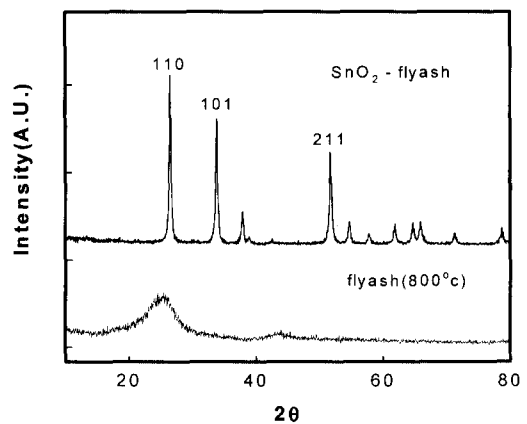


그림 3. 열처리하여 얻어진 flyash와 SnO₂-flyash의 XRD 패턴.

Fig. 3. XRD pattern of flyash and SnO₂- flyash by heating method.

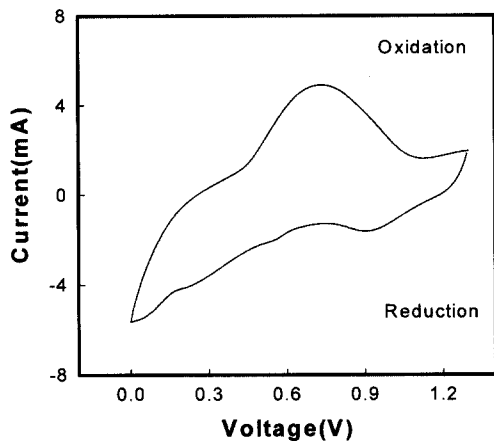


그림 4. SnO₂-flyash/SPE/Li cell의 순환전위 전류 곡선.

Fig. 4. Cyclic voltammogram of SnO₂-flyash/SPE/Li cell.

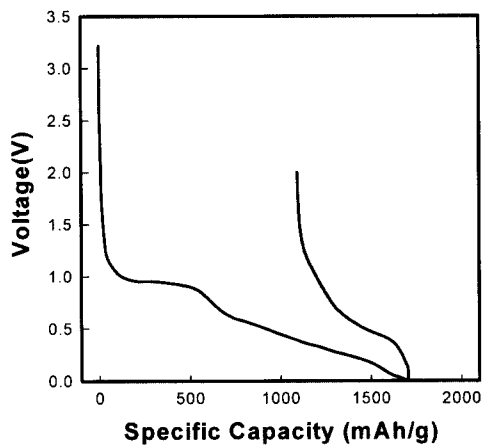


그림 5. SnO₂-flyash/SPE/Li cell의 충방전 곡선.

Fig. 5. Charge/discharge curves of SnO₂-flyash/SPE/Li cell.

PVDF-PMMA-PC-EC-LiClO₄의 고분자 전해질 (Solid Polymer Electrolyte: SPE)을 사용한 SnO₂-flyash/SPE/Li cell의 cyclic voltammetry를 측정 한 결과를 그림 4에 나타냈었다. Cyclic voltammetry 는 0~1.3 V의 전압영역에서 측정하였다. SnO₂-

flyash/SPE/Li cell의 개로전압(open circuit voltage)은 3.2V였으며, SnO₂-flyash에 Li⁺이 intercalation 되는 환원반응과 Li⁺이 deintercalation되는 산화 반응시 완만한 곡선을 보였으며, 1.0 V 영역에서 환원피크가 나타났으며, 산화 반응시 0.7 V영역에서 산화피크가 나타났으며, SnO₂의 전형적인 산화환원특성을 나타냈었다.

그림 5는 SnO₂-flyash를 사용하여 구성된 SnO₂-flyash/SPE/Li cell을 실온에서 0.1 mA/cm²의 전류밀도로, 상한전압을 2.0 V로하고 하한전압을 0.0 V로 하여 행한 충방전 곡선을 나타낸 것이다. SnO₂-flyash의 1차 충전 용량은 SnO₂의 이론용량인 780 mAh/g 보다 높은 1700 mAh/g 이었다. 초기 충전시 비결정성 카본과 같은 완만한 곡선을 나타냈으며, 1.0 V영역에서 평탄영역이 존재하였다. 이는 충전 초기시 Li⁺ 이온과 SnO₂의 반응에 따라 Li₂O와 환원된 Sn 금속의 형성에 기인한 것으로 판단된다. Li-Sn의 형성은 0.8 V 이하 영역에서 형성되며 Li⁺ 이온이 deintercalation 되는 방전시에 Li-Sn가 0.5 V 영역에서 분리되는 것을 알 수 있었다. 또한 0.9 V 영역에서 Sn으로 재형성되고 1.0 V 이상의 영역에서 Li₂O의 분해반응이 발생할 것으로 생각이 된다. 이러한 결과는 충방전 싸이클의 상한 전압을 1 V로 제한하는 것이 충방전 특성을 안정화시키는 것으로 판단된다.

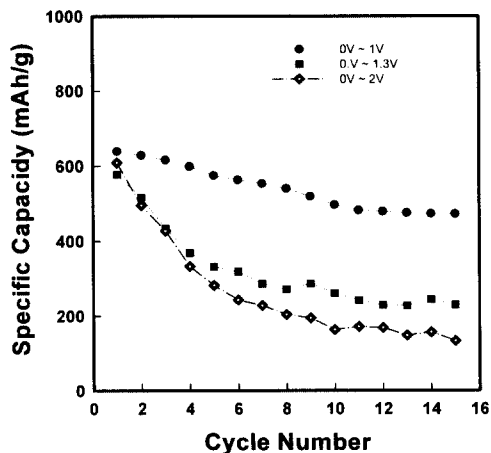


그림 6. SnO₂-flyash/SPE/Li cell의 방전용량.

Fig. 6. Discharge capacity of SnO₂-flyash/SPE/Li cells.

그림 6은 SnO₂-flyash/SPE/Li cell을 상한전압을 2.0 V, 1.3 V와 1.0 V로 하한전압을 0 V로 하여 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 충방전시 방전용량을 나타낸 것이다. 첫번째 충방전 사이클의 방전용량은 상한전압을 2.0 V, 1.3 V와 1.0 V로 하였을 경우, 각각 608, 577, 639 mAh/g 이었다. 충방전 사이클이 진행될수록 2.0 V와 1.3 V로 하였을 경우 방전용량의 급격한 감소를 나타냈으나, 상한 전압을 1.0 V로 제한한 경우는 초기 충방전 사이클에서 완만한 용량 감소를 나타냈으며 12번째 사이클 이후 안정화 되었으며, 15번째 사이클의 방전용량이 472 mAh/g으로 높았으며, 충방전 효율은 98 %이었다. 이러한 결과는 SnO₂-flyash의 충방전시 상한 전압을 1.0 V로 제한함으로써 1.0 V 이상 영역에서 발생하는 Li₂O의 분해반응을 억제하여 충방전 특성을 안정화 시키는 것으로 판단된다.

그림 7은 SnO₂-flyash 전극을 사용한 SnO₂-flyash/SPE/Li cell의 상온에서 Li⁺ 이온이 intercalation되는 초기 충전 과정에서 state of charge (SOC)에 대한 임피던스 스펙트럼이다. SnO₂-flyash/SPE/Li cell은 60 kHz에서 1 Hz까지 큰 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1 Hz에서부터 10 mHz까지의 저주파부 영역에서는 경사를 갖는 직선이 존재하였다. 충방전을 행하지 않은 초기 cell의 cell저항은 85 Ω이였으며, Li⁺ 이온과 SnO₂의 반응에 따라 Li₂O와 환원된 Sn 금속이 형성된 후의 0.982 V에서 cell 저항은 210 Ω으로 크게 증가하였다. 그러나 Li-Sn이 형성되기 시작하는 0.8 V 이하의 0.695 V와 0.533 V에서는 cell 저항이 각각 185 Ω과 173 Ω으로 감소하였으며, 충전 종료후 측정된 cell 저항은 110 Ω으로 크게 감소하였다. 고분자 전해질의 저항은 10 Ω으로 일정하였다.

그림 8은 SnO₂-flyash/SPE/Li cell을 상한전압을 1.0 V로 하한전압을 0.0V로 하여 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 충방전 사이클에 따라 실온에서 측정된 cell의 저항값을 나타냈었다. 첫번째 방전 후 cell 저항은 42 Ω이었다. 충방전 사이클 횟수가 증가할수록 cell 저항도 점차적으로 증가하여 15번째 방전시 cell 저항이 134 Ω으로 증가하였다. Cell 저항의 증가는 시간경과에 따른 부동태층의 저항증가와 충방전시 생성되는 부반응물에 의하여 저항이 증가하는 것으로 생각이 된다. 본 연구에서 제조한 SnO₂-flyash는 리튬이온 폴리머 전지용으로 비교적 안정적인 부극 활

물질로 판단되며 추후 용량향상을 위한 최적화 연구가 필요하다고 생각된다.

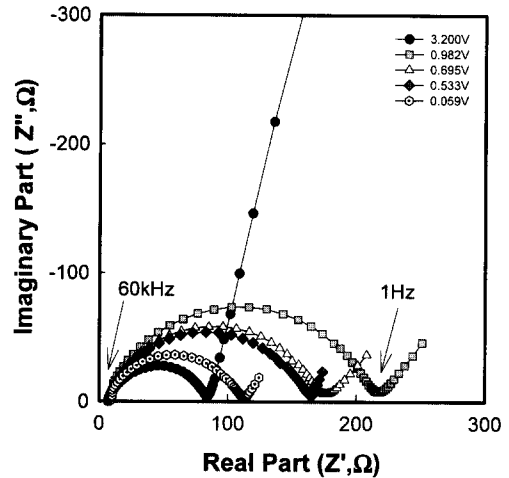


그림 7. SnO₂-flyash/SPE/Li cell의 충전시 임피던스 스펙트럼.

Fig. 7. Impedance spectra of SnO₂-flyash/SPE/Li cell during charge.

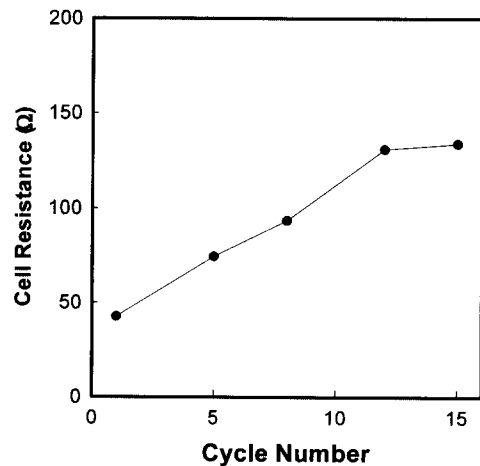


그림 8. SnO₂-flyash/SPE/Li cell의 충방전 사이클에 따른 cell 저항의 변화.

Fig. 8. Variation of cell resistance of SnO₂-flyash/SPE/Li cell with cycling.

4. 결론

본 연구에서 제조한 PVDF-PMMA-PC-EC-LiClO₄ 고분자 전해질과 SnO₂-flyash 전극을 이용한 리튬 이온 폴리머 전지 cell의 임피던스 특성, 전기화학적 특성 및 충방전 특성 등의 연구를 수행한 결과는 아래와 같다.

- 20PVDF5PMMA의 고분자를 혼합하고 PC-EC-LiClO₄를 사용하여 제조한 고분자 전해질은 PC₁₀EC₁₀과 PC₈EC₈은 상온에서 전도도가 각각 2.22×10^{-3} S/cm 과 2.23×10^{-3} S/cm으로 우수하였다.
- SnO₂-flyash는 Li⁺이 intercalation되는 환원반응과 Li⁺이 deintercalation되는 산화 반응시 완만한 곡선을 보였으며, 1.0 V 영역에서 환원 피크가 0.7 V영역에서 산화피크나 나타났으며 SnO₂의 전형적인 산화환원특성을 나타냈다.
- SnO₂-flyash의 1차 충전용량은 SnO₂의 이론용량인 780 mAh/g 보다 높은 1700 mAh/g 이었다. SnO₂-flyash의 첫번째 방전용량은 상한전압을 2.0, 1.3와 1.0V로 하였을 경우, 각각 608, 577, 639 mAh/g 이었으며, 상한 전압을 1.0 V로 제한한 경우는 초기 충방전 사이클에서 완만한 용량 감소를 나타냈으며, 12번째 사이클 이후 안정화 되어 15번째 사이클의 방전 용량이 472 mAh/g으로 높았다.
- SnO₂-flyash/SPE/Li cell은 첫번째 방전후 cell 저항이 42 Ω이였으며 충방전 사이클 횟수가 증가할수록 cell 저항도 점차적으로 증가하여 15번째 방전시 cell 저항이 134 Ω으로 증가하였다. 이러한 결과로서 본 연구에서 제조한 SnO₂-flyash가 리튬 이온 폴리머 전지용 부극 활물질로 사용 가능성을 확인 하였다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] K. M. Abraham, "Directions in secondary lithium battery research and development", *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 9, p. 1233, 1993.
- [2] K. Murata and K. Takeuch, "Development of solid polymer electrolyte and its applications", *Yuasa- Jiho*, No. 71, p. 4, 1991.
- [3] J. R. MacCallum and C. A. Vincent, "Polymer electrolyte reviews I", Elsevier Applied Science, New York, p. 1, 1987.
- [4] T. Takahashi, "古體 Ionics", *應用 物理*, 49卷 1, 10號., p. 956, 1980.
- [5] K. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient temperature rechargeable polymer electrolyte batteries", *J. Power Source*, Vol. 43-44, p. 195, 1993.
- [6] Seong-In Moon, Jong-Uk Kim, Bong-Soo Jin, Hal-Bon Gu and Mun-Soo Yun, "Addition Effect of the Plasticizer and Zeolite on the Interface between Ion Conducting Polymer and Li Electrode", *Proceedings of ICEE 95*, p. 423, 1995.
- [7] M. Watanabe, K. Sanui, and N. Ogata, "Ionic conductivity and mobility in network polymers from Poly(propylene oxide) containing Lithium Perchlorate", *J. Appl. Phys.* Vol. 57, p. 123, 1985.
- [8] Jong Uk Kim, In Seong Jeong, Ju Seung Kim, Gye Choon Park, Katsumi Yoshino, and Hal Bon Gu, "Electrochemical properties and application of PEO/ PVDF electrolytes for all-solid state lithium rechargeable battery", *Proceedings of International Solar Energy Society Solar World Congress*, Vol. 3, p. 51, 1997.
- [9] 송희용, 김종욱, 이경섭, 박복기, 구할본, "전해질 종류에 따른 Flyash의 리튬 2차전지의 충방전 특성", *한국전기전자재료학회 1999 춘계학술대회 논문집*, p. 362, 1999.
- [10] 具轄本, 河合壯, 吉野勝美, 矢ヶ崎えり子, 須田泰一朗, "火力發電所燃焼灰 フライアツシユの電氣化學的特性と二次電池特性", *Trans. IEE of Japan*, Vol. 118-a, No.7/8, p. 832, 1998.
- [11] R. Zhang, Jim Y. Lee, and Z. L. Liu, "Pechni process-derived tin oxide and tin oxide-graphite composites for lithium-ion batteries", *J. Power Source*, Vol. 112, p. 596, 1993.
- [12] Y. N. Nuli, S. L. Zhao, and Q. Z. Qin, "Nanocrystalline tin oxide and nickel oxide film anode for Li-ion batteries", *J. Power Source*, Vol. 114, p. 113, 2003.