

정극 조성에 따른 PLI bicell의 임피던스 및 전지 특성

Impedance and battery characteristics of PLI bicell with different cathode composition

진봉수, 문성인, 윤문수, 최진홍*, 옥경창*, 박희구**

(Bong-Soo Jin, Seong-In Moon, Mun-Soo Yoon, Jin-Hong Choi, Gyeong-Chang Yug, Heai-Ku Park)

Abstract

We have examined the impedance characteristics and the battery characteristics of PLI bicell. As results, the impedance of PLI bicell with 62 wt% cathode active material were lower than the other cathode active material content. And the specific resistances of PLI bicell increased with N/P ratio until 1.85. And the impedance of PLI bicell decreased with increased adding amounts of binder. But the rate capability of PLI bicell were not increased with increased adding amounts of binder. PLI bicell with 9.9 wt% binder content were the best rate capability. but the cycleability were not the same results as the rate capability. PLI bicells with cathode with more than 11 wt% binder, their cycleability were almost same, nevertheless they were better cycleability than 9.9 wt% binder1 content

Key Words : PLI bicell, Impedance, N/P ratio, binder content, rate capability, cycleability

1. 서 론¹⁾

전자제품의 무한 기술 경쟁으로 인해 휴대용 전자기기의 경박단소화가 급속히 이루어지고 있고 이와 더불어 이들 전자기기의 보급이 매우 빠르게 이루어지고 있다. 따라서 이들 휴대용 전자기기의 전원으로 사용되는 2차전지의 수요가 급증하고 있다. 2차전지중 리튬 2차전지는 기존의 2차전지에 비해 에너지 밀도가 높아 소형 2차전지 시장의 거의 모든 영역에 걸쳐 사용이 확대되고 있다. 최근 까지 휴대용 전자제품의 경박단소화에 가장 큰 걸림돌이 전원부의 경량화 및 소형화였다. 고성능 리튬 2차 전지의 개발로 인해 전원부가 매우 가볍고 소형화 되었지만 아직도 이들에 대한 경량화 및

소형화에 사용자들의 기대치는 높은 상태이다. 휴대용 전자제품에 사용되는 이들 2차전지는 전자기기들의 소형화와 경량화 그리고 동작시간을 좌우하게 됨으로써 에너지 밀도가 높은 고성능 2차 전지의 개발을 위한 많은 연구가 진행되고 있다¹⁾²⁾³⁾. 일반적으로 고성능의 전지특성을 갖기 위한 필수 조건으로 매우 낮은 내부저항을 요구한다. 이러한 낮은 내부저항은 전지의 율 특성, 수명 특성에 밀접한 영향을 미친다.⁴⁾

내부저항은 전극의 구성물질인 활물질, 결합제, 도전재의 혼합비 그리고 전극층의 두께 등에 의해 많은 영향을 받으므로⁵⁾, 본 연구에서는 전지 내부저항을 최소화시키는 연구의 일환으로 활물질, 결합제, 도전재의 혼합비를 달리하여 내부저항 및 전지 특성을 연구하여 결과를 비교 분석하였다. 이들 결과를 기초로 전지 설계에 반영하여 전지 성능을 한단계 높이고자 하였다.

한국전기연구소 전지연구그룹

* 성남전자공업

** 계명대학교 화학공학부

2. 실험 방법

2.1 membrane 및 전극 제조 과정

PVdF/HFP copolymer를 아세톤을 용매로 사용하여 완전히 용해시킨후에 가소제인 dibutyl phthalate(DBP)를 첨가하여 추가 교반을 행한다. 상기 용액에 membrane의 강도 보강 및 전해액 보존 특성을 개선시키기 위해 silane으로 표면처리한 fumed silica를 첨가하였다. 이 슬러리의 분산을 양호하게 하기 위해 직경 5mm zirconia ball을 첨가하여 3일 동안 ball milling을 행하여 membrane 제조용 slurry를 만들었다. 제조한 슬러리를 유리 판이나 PET film 상에 doctor blade로 제막하여 실온에서 하루 동안 건조하여 membrane film을 제조하였다.

실험에 사용된 부극은 아세톤에 PVdF/HFP(10 wt%)를 완전히 용해시킨 다음 DBP와 도전체인 Super P Black, 활물질인 MCMB를 21.75/3.25/65 wt%로 슬러리를 제조하여 membrane과 동일한 방법으로 slurry casting을 행해 부극 film을 제조하였다. 이렇게 제조된 부극 film을 집전체인 구리판을 사이에 두고 열압착을 행한 후에 $3.2 \times 5.2 \text{cm}^2$ 의 크기로 잘라 무게와 두께를 측정된 후에 필요한 실험에 사용하였다. 정극은 부극과 동일한 방법으로 제조하였으며 실험 목적에 맞추어 첨가 물질의 량을 조절하여 slurry를 제조하였다. 정극과 부극의 제조과정에서의 차이점은 정극에서는 집전체를 구리 대신에 알루미늄을 사용하였고 크기가 $3.0 \times 5.0 \text{cm}^2$ 으로 부극에 비해 다소 작은 것이다.

이렇게 제조한 정극과 부극 사이에 separator를 넣고 열압착을 행한 후에 추출용매인 diethyl ether에 담근 후 이를 교반하여 가소제인 DBP를 추출한 후에 진공건조를 하였다. 추출은 가소제의 잔류를 방지하기 위해 3회 실시하였다. 진공건조된 bicell에 1M LiPF₆ in EC:EMC:DMC:PC (4:3:3:1 vol%) 전해액을 첨가한 후에 aluminum laminated package film을 외장으로 사용하여 밀봉하였다.

(1) 활물질의 함량에 따른 실험

본 연구에서 사용된 실험 정극은 LiMn₂O₄ : SPB : Binder : plasticizer = 61 : 5.5 : 11 : 22.5 wt%의 조성을 기준으로하여 활물질의 함량을 늘일 경우 상대적으로 plasticizer의 함량을 줄였다. 각각의 조성의 정극을 제조하여 동일한 부극을 사용하여 bicell을 구성하였다. 제조된 bicell의 aging 후와 formation 후의 비저항을 AC impedance로 측정을 하였다.

(2) N/P ratio에 따른 실험

정극은 결합제 함량 실험에서 도출된 LiMn₂O₄ 62 wt%의 조성을 사용하였고 부극은 결합제 함량 실험과 동일한 조성의 부극을 사용하였다. 각각의 N/P ratio 별로 bicell을 제조하고 IM6로서 AC impedance를 측정하여 구한 Nyquist plot에서 내부저항을 구하였다. 이와 방전 용량으로부터 비저항을 구하였다.

(3) 결합제의 함량에 따른 실험

MCMB와 PVdF를 94:6~90:10wt%까지 PVdF의 함량을 변화시켜 일정량을 취한 후에 이를 균일하게 혼합하여 Cu foil 위에 casting한 후 100°C로 2시간 건조하여 초기밀도의 130%로 압착하여 제조하였다. 작업전극은 $3 \times 5 \text{cm}^2$ 의 면적으로 제조된 carbon 부극들과 상기 압착을 실험에서 사용한 동일한 정극을 사용하였다.

2.2 내부저항 측정

위의 전지들을 정전류충전→휴지→정전류방전의 formation(1/20C로 4.3V까지 충전, 1/20C로 3.0V까지 방전)을 행한 후 IM6로서 2단자법으로 AC impedance를 측정하여 가상저항이 0이 되는 지점의 저항값을 얻어 내부저항을 구하였다.

2.3 전지특성 측정

출력특성을 측정하기 위해 정전류충전→정전압충전을 한 전지를 2C, 1C, 0.5C, 0.2C, 0.1C의 단계를 거쳐 방전하는 signature method를 사용하였다. 각 단계사이에는 30분간의 휴지단계를 두어 내부저항에 의한 전압강하를 회복시켰다. 수명 특성은 C/3 rate로 4.3 V까지 정전류 충전과 4.3 V에서 정전압 충전을 행하고 이를 3.0 V까지 C/3 rate의 전류로 정전류 방전을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활물질의 함량에 따른 내부저항

그림 1은 활물질의 함량을 달리하여 제조된 정극으로 제조된 bicell들의 비저항을 측정한 것이다. 활물질의 함량이 62 wt%일 때 가장 낮은 비저항을 나타내었다. 정극 내부의 전자전도는 활물질 간의 carbon black이 다리 역할을 하게되는데 활물질이 많을 경우 활물질 간의 전자 전도 경로가 줄어들게 되어 62 wt% 이상에서는 비저항이 증가하는 것으로 사료된다.

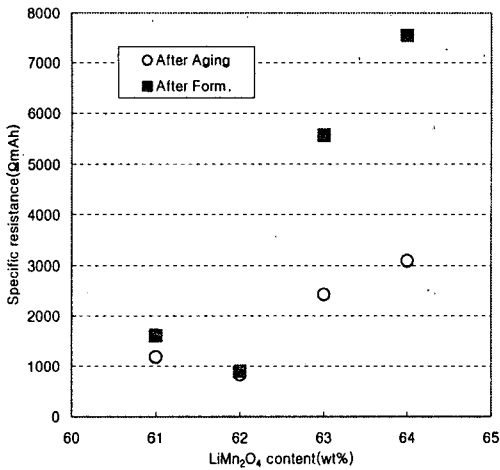


그림 1. Specific resistances of bicells with different LiMn₂O₄ contents cathodes.

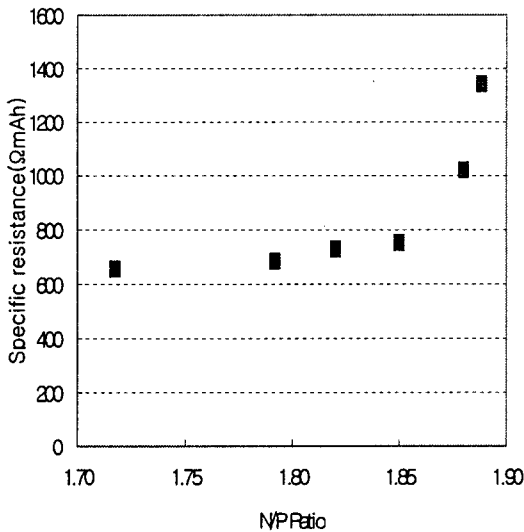


그림 2. Specific resistance variation of bicell with different N/P ratio.

본 실험에 사용된 정극에서는 LiMn₂O₄ : SPB : Binder : plasticizer = 62 : 5.5 : 11 : 21.5 wt%의 조성에서 최적의 전자 전도 경로가 생성되는 것으로 추정할 수 있다.

3.2 N/P ratio에 따른 내부저항

또한 동일한 용량을 갖지만 전지의 수명이나 율 특성을 개선 시키기 위해 정극과 부극의 구성 비

율을 달리하여 제조할 경우가 많다. 본 실험의 경우 상기의 정극 조성으로 구성된 bicell의 경우 N/P ratio가 1.85까지는 비저항이 크게 증가하지 않았지만 이후에는 급격히 증가하는 것으로 결과가 나타났다. 이는 유사한 전지 용량에서 구한 결과이므로 N/P ratio가 증가한다는 것은 부극의 두께가 비례하여 증가함을 의미하고 N/P ratio가 1.85 이상인 bicell의 경우 집전체로부터 활물질의 거리가 멀어져 저항이 상대적으로, 급격히 증가함을 의미한다.

3.3 결합제의 함량에 따른 내부저항 및 출력 및 수명 특성

그림 3은 결합제의 함량을 9.3~11.7 wt%로 각기 변경하여 제조된 정극으로 제조된 bicell의 impedance를 나타낸 것이다.

결합제의 함량이 증가할수록 cell의 저항이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 결합제는 유기 고분자로 부도체이므로 첨가량이 증가하면 저항이 커질 수 있다. 그러나 본 실험 범위에서는 결합제의 함량 증가가 집전체와 활물질 및 도전체의 결합을 양호하게 만들어 내부저항이 감소한 것으로 사료된다.

그림4는 이들 cell의 출력 특성을 구한 결과를 나타내고 있다. 내부저항은 결합제 함량에 비례하여 감소하였지만 율 특성은 결합제가 9.89 wt%를 첨가한 cell이 가장 고율 특성이 우수하였다.

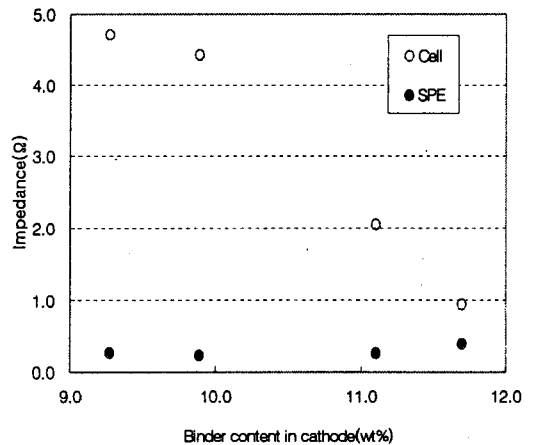


그림 3. Imedances of bicell with different binder contents cathode.

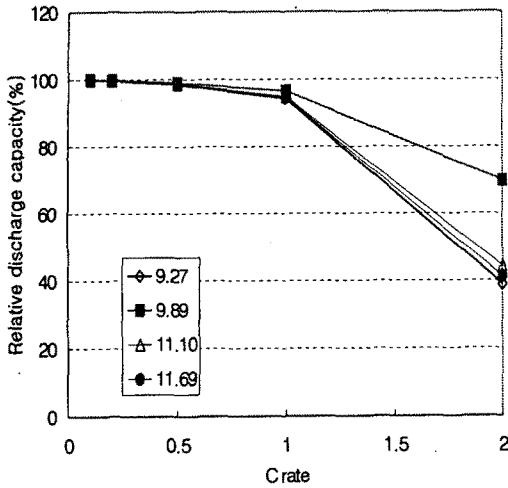


그림 4. Rate capability of PLI bicell with different binder content cathode.

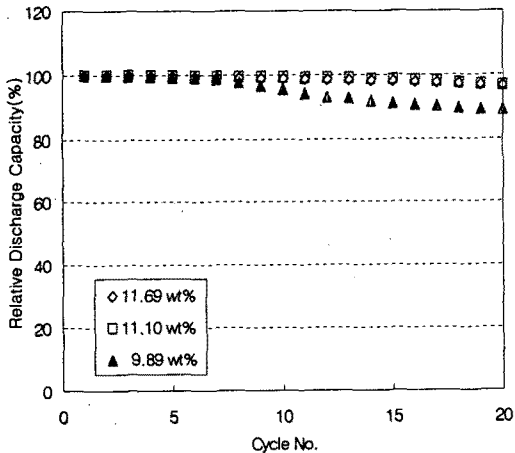


그림 5. Cycling results of bicell with different binder contents cathode.

이는 결합제의 함량이 증가하여 집전체와의 결합력은 개선되었으나 집전체와 활물질 사이에 상대적으로 많은 결합제가 위치하게 됨에 따라 고율 특성에 영향을 미치는 전자전도 경로가 불량해 진 것으로 추정할 수 있다.

그러나 수명 특성의 경우 C/3 rate로 충방전을 함으로써 이러한 전자전도의 불량에 영향을 받지 않는 구역에서 실험을 하게되어 집전체와 활물질의 결합력이 상대적으로 양호한 결합제 함량이 많은 정극으로 제조된 bicell의 수명 특성이 우수함을

그림 5에 보여주고 있다. 출력 특성이 가장 우수하였던 결합제 함량 9.9 wt%의 경우 보다 결합제의 함량이 많은 11 wt%와 11.7 wt%에 비해 수명 특성이 불량함을 볼 수 있다. 그리고 결합제의 함량이 많은 11 wt% 이상의 결과에서는 수명 특성이 나타나지 않음을 볼 수 있다.

4. 결론

본 실험에서 활물질과 결합제의 함량에 따른 저항추정 및 전지 특성을 연구한 결과 다음과 같다.

1. 정극의 활물질의 첨가량은 62wt%였을 때 내부 저항이 가장 낮았으며 이때의 조성은 LiMn_2O_4 : SPB : Binder : plasticizer = 62: 5.5 : 11 : 21.5 wt%의 조성이었다.
2. N/P ratio가 1.85이하에서는 내부저항이 급격히 증가하지 않았으나 1.85이상에서는 급격히 증가하였다.
3. 결합제(PVdF)는 활물질의 결합력을 증가시켜 cell의 저항을 첨가량에 비례하여 낮추었으나 고율 특성은 9.9 wt%가 첨가된 정극이 가장 우수하였고 수명 특성은 11 wt%이상 첨가되었을 때 우수하였다.

참고 문헌

- [1] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91, 1983.
- [2] M. A. Ratner and D. F. Shriver, *Chem. Rev.*, **88**, 109, 1988.
- [3] D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann, and J. E. Przeworski, *Macromolecules*, **23**, 1256, 1990.
- [4] 1999년 전지기술 심포지움 자료집, 한국공업화학회 외 3개기관, p3 ~ 206, 1999
- [5] "고체고분자전해질리튬전지(LPB)개발" 보고서, 산업자원부, p122~124, 1998