

이성분계 전도성물질을 이용한 리튬이온전지의 전기화학적 성능 향상에 관한 연구

이창우[†] · 이미숙 · 김현수 · 문성인

한국전기연구원 재료응용연구단 전지연구그룹
(2005년 6월 24일 접수, 2005년 7월 29일 채택)

Improvement on Electrochemical Performances of Lithium-Ion Batteries Using Binary Conductive Agents

Chang Woo Lee[†], Mi Sook Lee, Hyun Soo Kim, and Seong In Moon

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute (KERI), SeongJu-Dong, Chang Won 641-120, Korea
(Received June 24, 2005; accepted July 29, 2005)

스피넬계 LiMn_2O_4 를 양극 활물질로 사용하는 리튬이온전지의 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 서로 상이한 입자크기를 가지는 Super P Black 및 Vulcan[®] XC-72R을 사용한 이성분계 전도성물질을 제조하였다. 이렇게 이성분계 전도성물질을 사용하여 제조되어진 LiMn_2O_4 전지 시스템은 충·방전 동안의 비용량 및 사이클 수명의 관점에서 특성 평가되었다. 결과적으로 Super P Black 및 Vulcan[®] XC-72R이 3:7의 비율로 구성되어진 이성분계 전도성물질을 사용하였을 때의 전지가 우수한 전기화학적 성능을 보여주었으며 이는 적절한 조합의 ionic diffusion rate와 electric contact에 의해 제어되어졌기 때문인 것으로 여겨진다.

In order to improve the electrochemical performances of Li-ion batteries when spinel LiMn_2O_4 is employed as a cathode active material, binary conductive agents were prepared using two different particle-sized carbons like Super P Black and Vulcan[®] XC-72R. The electrochemical performances of the LiMn_2O_4 cell system using binary conductive agents were evaluated in terms of specific charge and discharge capacities and cycle life. The cell with binary conductive agent in the 3:7 weight ratios of Super P Black and Vulcan[®] XC-72R showed better electrochemical performances due to the proper combination of ionic diffusion rate and electric contact.

Keywords: binary conductive agent, spinel LiMn_2O_4 , Li-ion batteries, A.C. impedance

1. 서 론

LiCoO_2 는 리튬 이온 전지와 리튬 이온 폴리머 전지에서 가장 널리 상용되는 양극 물질이다[1-3]. 이러한 전지는 휴대폰이나 휴대용 컴퓨터와 같은 휴대용 장치에 전원 공급원으로 성공적으로 사용되어왔다. LiCoO_2 는 특히, 양극용 활물질로서는 우수한 사이클링 안정성과 율 특성을 지니고 있다. 그러나 코발트는 상대적으로 유독하고 매우 비싼 전이금속이기 때문에 이를 대체하기 위한 양극용 활물질 개발 연구가 광범위하게 이루어져 왔으며 그 중 LiMn_2O_4 가 저렴한 비용과 환경 친화적인 장점을 바탕으로 대체 활물질 중의 하나로 고려되어지고 있다[4-6].

일반적으로, 리튬 이온 전지용 양극은 활물질과 집전체 사이에 전자 전달 역할을 위해 탄소로 이루어진 전도성물질을 포함하고 있다[7]. 전도성물질은 활물질에 의해 형성된 빈 공간을 채움으로써 전극 전도율을 향상시키고, 전해액을 흡수·보유하여 리튬 이온과 활물질 사이를 더 밀착하게 해주는 역할을 한다. 그것에 의해

활물질이 더 효율적으로 사용되게 하는 것이다[8-10]. 또한 전도성 물질의 크기, 모양, 함량은 전지 성능에 상당히 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 인해 전도성물질 선택에 관해 많은 관심이 있었다[11]. 전도성물질의 입자크기가 감소하면 보다 높은 충전 밀도 때문에 양극에서의 ionic diffusion rate가 감소한다. 그러나 리튬 금속 산화물과 전도성물질 사이의 electrical contact는 향상되어진다고 알려져 있다[7]. 양극의 성능을 향상시킬 수 있는 가능성 중의 하나는 전도성물질로서 입자크기가 다른 두 가지 물질을 혼합하여 이성분계 전도성물질로서 사용하는 것이다. 작은 크기의 입자는 효과적인 electrical contact를 제공하고 큰 크기의 입자는 ionic diffusion을 전달하는 역할을 함으로써 서로 상보적인 작용을 하여 양극의 성능을 향상시킬 것으로 기대된다.

본 연구에서는 이성분계 전도성물질이 LiMn_2O_4 양극의 성능에 어떻게 영향을 주는지를 연구하고자 상이한 입자크기를 가진 Super P Black과 Vulcan[®] XC-72R을 선택하여 이성분계 전도성물질로 사용하였고 혼합 비율을 달리하여 비교 실험해 봄으로써, 이에 따른 전기화학적 특성 및 성능에 미치는 영향을 고찰해 보고자 한다.

[†] 주 저자(e-mail: cwlee@keri.re.kr)

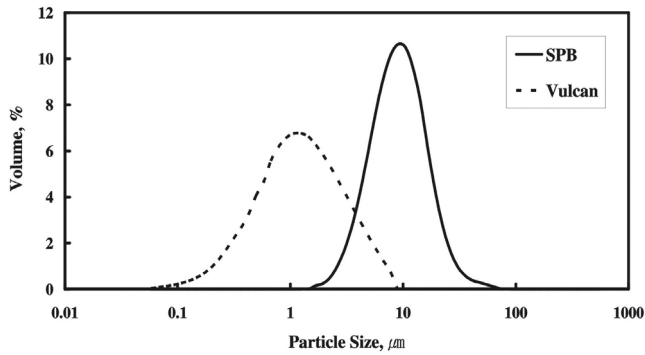


Figure 1. Particle size distribution of Super P Black and Vulcan[®] XC-72R dispersed in ethanol.

2. 실험

본 연구에서는 양극 제조를 위해 활물질로서 스피넬 구조를 가진 LiMn_2O_4 (Kerr McGee Chemical LLC)를 사용하였고, 전도성물질은 상이한 입자크기를 가진 Super P Black (SPB) (MMM carbon)과 Vulcan[®] XC-72R (Vulcan) (CABOT[®]) 두 가지 물질을 사용하였다. 사용된 전도성물질들의 입자크기를 분석하기 위해서 각 탄소들을 에탄올에 투입한 다음 분산을 돕기 위해서 초음파 분쇄기를 이용하였으며 레이저 입자 크기 분석기(Mastersizer, Malvern)로 각 전도성물질들의 입자크기를 분석하였다. 분석 조건으로서 펄스 속도는 1600이였으며 ultrasonic displacement는 12로 하였다. 바인더는 Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) (Aldrich)를 사용하였고 격리막은 Celgard 3501을 사용하였다. 활물질과 전도성물질 그리고 PVDF의 혼합 비율을 75:15:10으로 하여 양극을 제조하였다. 이 때, 전도성물질의 전체량을 15 wt%로 고정하고 SPB와 Vulcan의 상대적인 함량을 여러 가지로 달리하였다. 전도성물질이 차지하는 비율을 15% 내에서, SPB와 Vulcan의 비율을 10:0, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10으로 달리하여 각 전지의 성능을 비교분석하였다.

이를 위해 PVDF를 먼저 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)에 녹인 후 LiMn_2O_4 와 전도성물질을 첨가하여 섞어주어 적당한 점도를 지닌 슬러리를 만들었다. 혼합된 양극을 알루미늄박에 코팅하여 100 °C에서 밤새 건조한 후 드라이룸에서 전지를 조립하였다. 음극으로는 리튬 금속을 사용하였으며, 전해액(StarLyte, Cheil Ind. Inc.)은 Ethylene Carbonate (EC):Dimethyl carbonate (DMC) 1:1 Vol%의 용매에 1 M LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate) 염이 녹아 있는 비수용성 용액을 사용하였다. 2032-type (2.0 cm 직경, 3.2 mm 두께) 코인 전지를 제조하여 이를 이용하여 비용량 및 전압구배 등의 전기화학적 특성 평가를 위해 충방전기(TOSCAT-3100U, Toyo system)를 이용하였다. 측정 전압 영역은 3.5~4.5 V vs. Li/Li^+ 였으며 C/5 전류 속도로 전지를 구동시킴으로써 그에 따른 전기화학적 특성 변화를 관찰하였다. 또한 전지의 비용량과 같은 전기화학적 성능에 미치는 영향을 분석하기 위하여 교류 저항 분석기기술을 활용하였으며, 이를 위해 저항 분석기(IM6 ZAHNER[®] elektrik)가 이용되었다. 이 기술은 전지에 미세한 교류 전류를 적용시켰을 때 이에 반응하는 전압과 전류의 비례 인자로서의 저항을 측정하는 것으로써 bulk 상에서의 저항은 물론, 전극/전해질 계면 상에서의 저항을 분석할 수 있는 것이다. 본 교류저항 연구를 위하여 주파수는 $0.01 \sim 10^5$ Hz가 적용되었다.

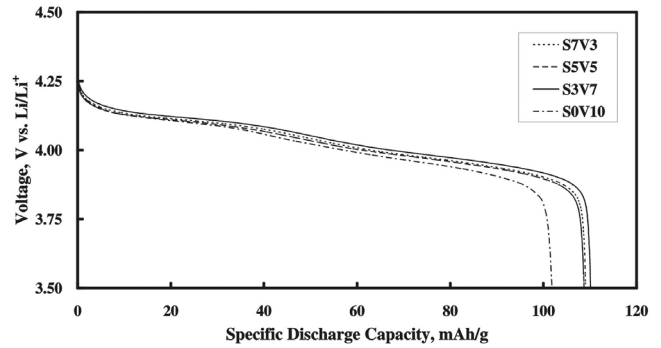


Figure 2. Discharge potential profiles for $\text{Li/LiMn}_2\text{O}_4$ cells after 20 cycles with different amount of the binary conductive agents consisting of Super P Black and Vulcan[®] XC-72R between 3.5 and 4.5 V vs. Li/Li^+ at room temperature.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자크기 분석

Figure 1은 본 연구에서 이성분계 전도성물질이 전지 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 선택된 전도성물질들의 입자크기 분포도를 보여준다. 각 전도성물질들을 에탄올에 균일하게 분산시킨 후 레이저 입자 크기 분석기를 이용하여 입자크기를 분석하였다. 그 결과, 최대 체적 %에서의 SPB 입자크기는 $8.99 \mu\text{m}$ 로 측정되었고 Vulcan의 입자크기는 $1.23 \mu\text{m}$ 로 측정되어 SPB에 비해 7배 이상으로 작은 입자크기 분포를 보였다.

SPB의 입자크기가 활물질로 사용된 LiMn_2O_4 ($10.48 \mu\text{m}$)와 비슷하기 때문에 SPB가 전도성물질로써 단독으로 사용될 경우, SPB와 LiMn_2O_4 사이에 크게 빈 공간이 형성되게 된다. 따라서 Vulcan과 같이 작은 입자가 SPB와 함께 사용되면 Vulcan은 LiMn_2O_4 와 SPB, 그리고 집전체 사이의 빈 공간을 채워줌으로써 효과적인 충진이 일어나 전극 밀도가 증가할 것으로 기대된다. 이러한 상이한 입자크기를 지닌 전도성물질을 사용한 이성분계 전도성물질이 전지의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 알아보기가 Figure 2에서 나타난 바와 같이, 비용량 및 전압구배 등의 전기화학적 특성 평가를 수행하였다.

3.2. 전압구배 특성 분석

Figure 2는 입자크기가 다른 전도성물질 SPB 및 Vulcan, 두 가지 물질을 0:10, 3:7, 5:5, 7:3으로 각각 비율을 달리하여 만든 이성분계 전도성물질을 사용한 $\text{Li/LiMn}_2\text{O}_4$ 전지의 전압구배를 나타내는 것으로 실온에서 20 사이클 구동시킨 후의 결과이다. SPB와 Vulcan을 3:7로 하여 만든 이성분계 전도성물질로 사용한 경우의 전지가 가장 높은 용량을 나타내었으며, 이 전지에 대하여 Figure 3에서 사이클링 변화에 따른 비용량 및 전압구배를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 사이클이 증가할수록 비용량과 전압이 조금씩 감소하는 경향을 보였으나 비용량은 4% 이내로 감소하여 우수한 사이클 특성을 보였다.

3.3. 사이클 수명 특성 비교 분석

Figure 4는 전체 함량 중 전도성물질이 차지하는 비율인 15% 내에서 입자크기가 상이한 SPB와 Vulcan의 혼합 비율을 여러 가지로 달리하여 만든 $\text{Li/LiMn}_2\text{O}_4$ 전지의 성능을 비교하고자 사이클 증가

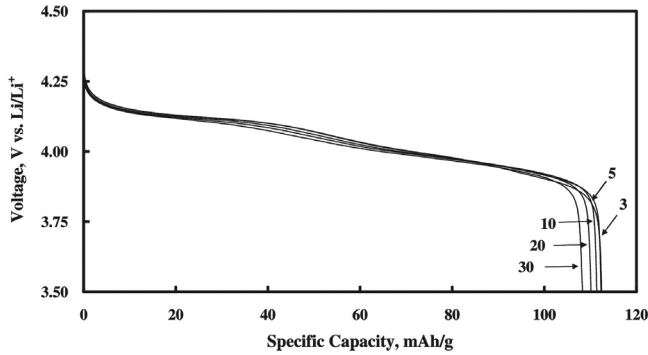


Figure 3. Discharge potential profiles for Li/LiMn₂O₄ cells using binary conductive agents of Super P Black and Vulcan® XC-72R (3:7 ratio) between 3.5 and 4.5 V vs. Li/Li⁺ at room temperature (Indicated numbers are the number of cycles).

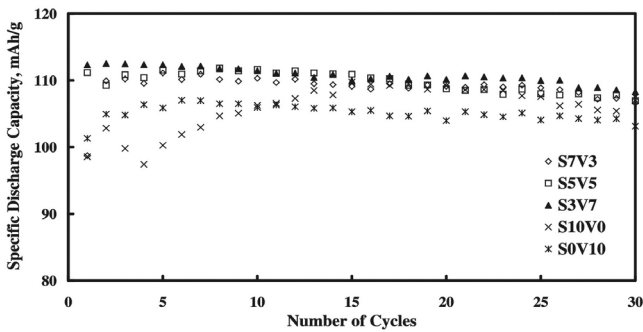


Figure 4. Specific discharge capacity vs. cycle number for Li/LiMn₂O₄ cells with different amount of the binary conductive agents consisting of Super P Black and Vulcan® XC-72R at room temperature.

에 따른 방전 시 비용량을 나타내는 것으로 실온에서 30 사이클 구동시킨 후의 결과이다. 그 결과 단일 전도성물질을 사용한 경우보다 이성분계 전도성물질을 사용한 경우의 Li/LiMn₂O₄ 전지가 전체적으로 안정된 사이클 수명을 보였으며 또한 더 높은 용량을 나타내었다. 이는 두 가지 성분이 혼합되어 사용됨으로써 ionic diffusion rate와 electrical contact에 동시에 영향을 끼침으로 인해 전지의 용량을 더 향상시킨 것으로 보인다. 그리고 상이한 혼합 비율을 지닌 이성분계 전도성물질을 이용한 Li/LiMn₂O₄ 전지 중에서도 Vulcan의 비율이 SPB의 비율보다 더 높은 SPB:Vulcan = 3:7로 구성된 이성분계 전도성물질을 사용한 전지의 방전 시 비용량이 전체 사이클에 걸쳐 가장 높게 측정되어 용량 면에서 전기화학적 성능이 가장 우수함을 알 수 있었다. 이것은 electrical contact가 우수한 Vulcan에 다소 큰 입자크기를 지닌 SPB가 소량 첨가됨으로써 ionic diffusion rate를 촉진시켜 안정된 사이클 수명을 지니고 더 높은 용량을 나타내는 것으로 여겨진다.

이러한 전지의 비용량과 같은 전기화학적 성능에 미치는 영향을 분석하기 위하여 교류 저항 기술을 활용하였으며, 분석 결과는 Figure 5에 나타내었다.

3.4. 교류 저항 특성 분석

Figure 5는 앞서 상이한 비율로 약간의 용량 차이를 보였던 SPB:Vulcan = 3:7로 구성된 이성분계 전도성물질을 사용한 경우와

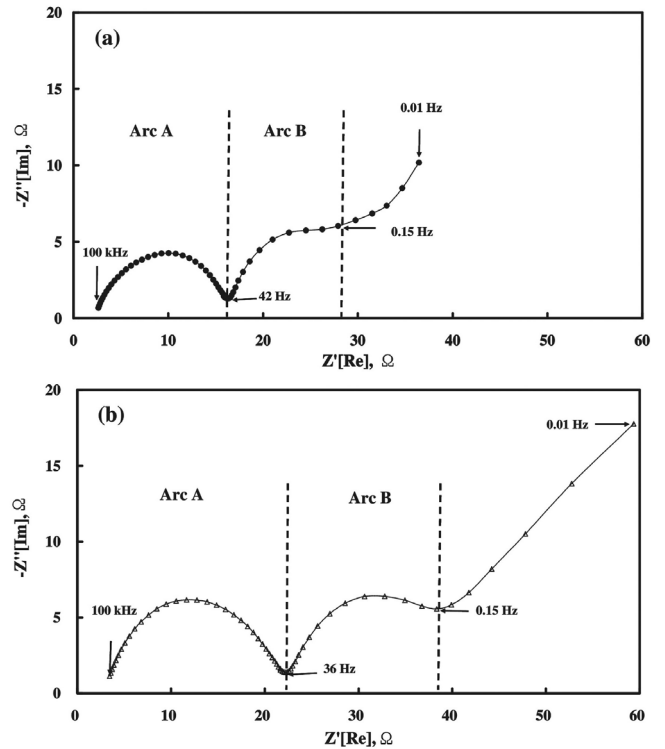


Figure 5. Electrochemical impedance spectra for Li/LiMn₂O₄ cells obtained after 30 cycles at room temperature, fully charged up to 4.5 V vs. Li/Li⁺ at a C/5 current rate with different composition of binary conductive agents; (a) S3V7, (b) S0V10.

Vulcan을 단독으로 사용하여 만든 Li/LiMn₂O₄ 전지를 C/5 전류 속도로 30 사이클까지 구동시킨 후 4.5 V까지 충전시킨 전지의 교류 저항 결과이다. 용량 면에서 좀 더 높게 나타났던 SPB:Vulcan = 3:7로 이루어진 전지의 경우 교류 저항 결과에서 더 낮은 저항으로 측정되어 전기화학적 특성을 뒷받침해주었다. 이를 통해 SPB와 복합체를 이룬 이성분계 전도성물질을 사용할 때, Vulcan의 함량이 높을수록 낮은 저항을 나타내어 전지의 전기화학적 성능이 더 우수함을 알 수 있었다. 이 때, Vulcan의 함량을 증가시킬수록 전극의 저항이 감소하는 것은 Vulcan이 SPB보다 LiMn₂O₄에 더 나은 electrical contact를 제공한다는 것을 의미한다. 그러나 Figure 4를 통해, Vulcan을 단독으로 사용했을 경우에는 용량이 상대적으로 감소함을 알 수 있었다. 이는 작은 크기로 인해 유리할 수 있는 electrical contact의 증가에 의한 영향보다 ionic diffusion rate 감소로 인한 영향을 더 지배적으로 받아 용량 감소를 초래한 것으로 여겨지며 이것은 교류 저항 결과에서도 입증되었다. Figure 5에서 측정된 바와 같이, Vulcan을 단독 전도성물질로 이용한 경우의 전지는 SPB와 복합체를 이룬 이성분계 전도성물질을 이용한 경우의 전지에 비해 상대적으로 큰 저항을 나타내었다.

그리고 Figure 5에서 보는 바와 같이, 본 연구에서 얻어진 대부분의 교류 저항 결과는 두 개의 arc로 나뉘어졌다. Arc A는 상대적으로 고주파 semicircle에 해당 (300 Hz < ω)하고, Arc B는 저주파 semicircle에 해당(0.1 Hz < ω < 10 Hz)한다. Fan 등은 고주파 영역에서 형성된 Arc A는 산화물과 전해액 사이의 반응에 의해 형성된 passivation film에 의한 것이고, Arc B는 양극내의 입자간의 compaction, 즉 산화물-산화물, 탄소-산화물, 그리고 탄소-탄소 등

입자간의 접촉에 의한 것이라고 보고한 바 있다[12,13]. 그러므로 Figure 5에서 S0V10 (SPB:Vulcan = 0:10, 단일 전도성물질)에 비해 S3V7 (SPB:Vulcan = 3:7, 이성분계 전도성물질)의 Arc A가 작은 원인은 passivation film의 억제에 의한 것으로 볼 수 있다. Passivation film이 유기층으로 이루어져 있고, 이것이 전자 절연층 역할을 하기 때문에 유효 특성 감소를 초래한다. S0V10의 Arc B가 S3V7보다 큰 원인은 입자간의 접촉 저항의 증가에 기인하는 것으로 여겨진다.

본 연구를 통해 입자크기가 큰 SPB와 입자크기가 작은 Vulcan의 비율이 3:7로 이루어진 이성분계 전도성물질을 사용한 전지의 전기화학적 성능이 가장 우수함을 알 수 있었다. 이것은 상대적으로 입자크기가 작은 Vulcan을 사용함으로써 스피넬계 LiMn_2O_4 와의 원활한 electrical contact를 제공함은 물론, 동시에 단점으로 지적되는 ionic diffusion rate 감소를 입자크기가 큰 SPB를 소량 혼합하여 이의 문제점을 보완함으로써 결국, 전지의 전기화학적 성능 향상에 기여한 것으로 여겨진다.

4. 결 론

저렴한 비용과 환경친화적인 장점을 지닌 스피넬계 LiMn_2O_4 를 활물질로 사용하였으며 양극의 전기화학적 성능 향상을 위한 방안으로 입자크기가 다른 두 가지 물질을 일정비율로 혼합한 이성분계 전도성물질을 제조하여 이 연구에 사용하였다. 상이한 입자크기를 가진 Super P Black과 Vulcan[®] XC-72R을 섞어서 이성분계 전도성물질로 사용함으로써 Li/LiMn₂O₄ 전지의 전기화학적 성능을 비교 연구하였다. 본 연구를 통해서 상대적으로 입자크기가 작은 Vulcan[®] XC-72R 다량과 상대적으로 입자크기가 큰 Super P Black을 소량 섞어 만든 이성분계 전도성물질을 사용했을 경우 전지 성능이 가장 우수함을 확인하였다. 이는 상대적으로 입자크기가 큰 Super P Black이 우수한 ionic diffusion rate를 보여주는 반면, LiMn_2O_4 와의 제한된 electrical contact를 상대적으로 입자크기가 작은 Vulcan[®] XC-72R이 빈 공간을 채워줌으로써 Super P Black 단일로 사용했을 경우의 취약점을 보완해 줄 수 있기 때문에 전지의

전기화학적 성능 향상을 가져오는 것으로 여겨진다.

감 사

본 논문은 차세대전지 성장동력 사업단의 연구비에 의해 지원되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. G. B. Appetecchi and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **43**, 1105 (1998).
2. K. M. Abraham, D. M. Pasquariello, and E. M. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 482 (1998).
3. T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994).
4. X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, and J. McBreen, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **4**, A184 (2001).
5. A. M. Kannan and A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A167 (2002).
6. H. Yamane, M. Saitoh, M. Sano, M. Fujita, M. Sakata, M. Takada, E. Nishibiri, and N. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1514 (2002).
7. S. E. Cheon, C. W. Kwon, D. B. Kim, S. J. Hong, H. T. Kim, and S. W. Kim, *Electrochimica Acta*, **46**, 599 (2000).
8. Jin K. Hong, Jong H. Lee, and Seung M. Oh, *J. Power Sources*, **111**, 90 (2002).
9. K. Kinoshita, Carbon: Electrochemical and Physical Properties, Chap. 7, Wiley, NY (1998).
10. J. Lahaye, M. J. Wtterwald, and J. Messit, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 117 (1984).
11. M. Kadowaki, M. Inoki, T. Toyokazu, and A. Oishi, Proceedings of the 42nd Battery Symposium, **1A01**, Japan, 86 (2001).
12. J. Fan and P. S. Fedkiw, *J. Power Sources*, **72**, 165 (1998).
13. S.-C. Park, Y.-S. Han, Y.-S. Kang, P. S. Lee, S. Ahn, H.-M. Lee, and J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A680 (2001).