

리튬이온전지용 Conducting Agents의 전기화학적 성능에 미치는 영향

이창우, 이미숙, 문성인, 김영규*, 김병화*, 김동훈**
 한국전기연구원, 테크노세미켐*, 경상대학교**

Effects on Electrochemical Performances of Conducting Agents for Lithium-ion Batteries

Chang Woo Lee, Mi Sook Lee, Seong-In Moon, Young Gyu Kim*, Byung Hwa Kim*, Dong Hoon Kim**
 Korea Electrotechnology Research Institute, Techno Semichem Co., Ltd.*, Gyung Sang National University**

Abstract : Lithium-ion batteries have used the layered LiCoO₂ materials as cathodes, but Co is relatively toxic and expensive. In this regard, the spinel LiMn₂O₄ has become appealing because manganese is inexpensive and environmentally benign. In general, cathodes for lithium ion batteries include carbon as a conductive agent that provides electron transfer between the active material and the current collector. In this work, we selected Acetylene Black and Super P Black as conducting agents, and then carried out comparative investigation for the performances of the cells using different conducting agents with different particle size. As a consequence, Li/LiMn₂O₄ cells with Super P Black show better electrochemical performances than those with Acetylene Black.

Key Words : Lithium-ion Batteries, Conducting Agent, A.C. Impedance

1. 서론

리튬이온 전지는 휴대 전자기기의 소형화와 장시간 연속 사용을 목표로 부품의 경량화와 저 소비 전력화에 대한 연구와 함께 지속적인 성장을 거듭해오고 있다. 특히, cathode용 active material로서는 우수한 cycling stability와 rate capability 특성을 바탕으로 LiCoO₂가 사용되어오고 있다. 그러나 cobalt는 상대적으로 toxic하고 매우 비싼 전이금속이기 때문에 이를 대체하기 위한 cathode용 active material 개발 연구가 광범위하게 이루어져 왔으며 그 중 LiMn₂O₄가 저렴한 비용과 환경친화적인 장점을 바탕으로 대체 active material 중의 하나로 고려되어오고 있다. 일반적으로, 리튬 이온 전지용 cathode는 active material과 current collector 사이에 전자 전달 역할을 위해 carbon으로 이루어진 conducting agent를 포함하고 있다. conducting agent는 active material에 의해 형성된 빈 공간을 채움으로써 전극 전도율을 향상시키고, 전해액을 흡수·보유하여 Li⁺ 이온과 active material 사이를 더 밀착하게 해주는 역할을 한다. 그것에 의해 active material이 더 효율적으로 사용되게 하는 것이다. 본 연구에서는 active material로 LiMn₂O₄를 사용하면서 전극 제조 과정에서 상이한 particle size를 가진 conducting agent를 채택하여 비교 실험해 봄으로써, 이에 따른 전기화학적 특성 및 성능에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는 cathode 제조를 위해 active material로서 spinel 구조를 가진 LiMn₂O₄ (Spinel grade, Kerr McGee Chemical LLC)를 사용하였고, conducting agent는 상이한 particle size를 가진 Acetylene Black (AB)과 Super P Black (SPB) 두 가지 물질을 사용하였다. Binder는 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 사용하였고 Separator는 Celgard 3501을 사용하였다. active material과 conducting agent 그리고 PVDF를 75:15:10의 비율로 섞어서 cathode를 제조하였으며,

이를 위해 PVDF를 먼저 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)에 녹인 후 LiMn₂O₄와 conducting agent를 첨가하여 섞어주어 적당한 점도를 지닌 슬러리를 만들었다. 혼합된 cathode를 Al foil에 coating하여 100°C에서 밤새 건조한 후 dry room에서 전지를 조립하였다. anode로는 Li 금속을 사용하였으며, electrolyte (StarLyte, Cheil Ind. Inc.)는 Ethylene Carbonate (EC): Dimethyl carbonate (DMC) 1:1 Vol. %의 용매에 1 M LiPF₆ (lithium hexafluorophosphate) 염이 녹아 있는 비수용성 용액을 사용하였다. 2032-type (2.0 cm diameter, 3.2 mm thickness) coin cell을 제조하여 이를 이용하여 specific capacity 및 voltage profile 등의 전기화학적 특성 평가를 위해 총망전기 (TOSCAT-3100U, Toyo system)를 이용하였다. 측정 전압 영역은 3.5 - 4.5 V vs. Li/Li⁺였으며 C/5 current rate로 전지를 구동시킴으로써 그에 따른 전기화학적 특성 변화를 관찰하였다. Conducting agent들의 particle size를 분석하기 위해서 Laser Particle Size Analyzer (Mastersizer, Malvern)를 이용하였다. 또한 전지의 specific capacity와 같은 전기화학적 성능에 미치는 영향을 분석하기 위하여 A.C. impedance technique을 활용하였으며, 이를 위해 impedance 분석기 (IM6 ZAHNER® elektrik)가 이용되었다. 본 연구에서 적용한 frequency는 0.01 - 10⁵ Hz였다.

3. 결과 및 검토

Figure 1은 본 연구에서 사용되어진 상이한 conducting agent들의 particle size 분포도를 보여준다. 이 실험을 위해서 ethanol에 균일하게 분산되어진 각 conducting agent들은 Laser Particle Size Analyzer를 이용함으로써 particle size가 분석되었다. 그 결과 AB의 peak particle size는 1.95 μm 그리고 SPB의 peak particle size는 8.99 μm로 측정되어 SPB의 경우 AB보다 4배 이상의 particle size 분포를 보였다.

Conducting agent의 종류에 따라 Li-ion 전지의 전기화학적 성능에 상당한 영향을 주는 것으로 보고 된 바 있

며, 본 연구에서는 4배 이상의 상이한 particle size 분포도를 가진 conducting agent를 사용함으로써 이들에 관한 비교연구를 수행하였다.

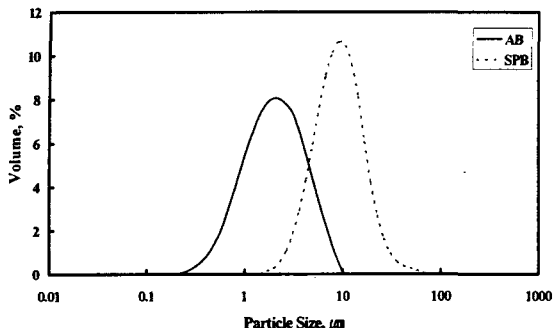


Figure 1. Particle size distribution of Acetylene Black and Super P Black as conducting agents dispersed in ethanol.

이러한 particle size의 차이가 전기화학적 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Figure 2에서 나타낸 바와 같이, specific capacity 및 voltage profile 등의 전기화학적 특성 평가를 수행하였다.

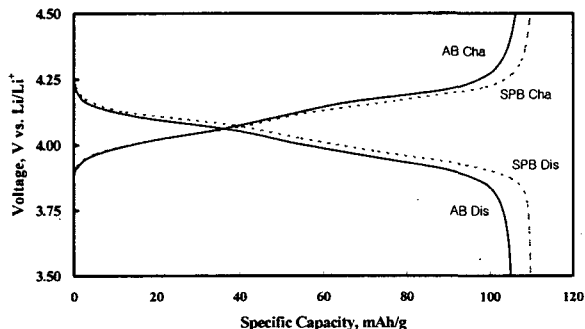


Figure 2. Charge and discharge potential profiles for Li/LiMn₂O₄ cells after 15 cycles using different conducting agents of Acetylene Black and Super P Black between 3.5 and 4.5 V vs. Li/Li⁺ at room temperature.

Figure 2는 conducting agent를 particle size가 다른 AB와 SPB로써 달리 사용한 Li/LiMn₂O₄ cell의 voltage profile을 나타내는 것으로 room temperature에서 15 cycle 구동 시킨 후의 결과이다. SPB를 conducting agent로 사용한 경우의 cell이 charge에서와 discharge에서 모두 더 높은 용량을 나타냄으로써 전기화학적 성능이 더 우수함을 보여주었다. 이러한 전지의 specific capacity와 같은 전기화학적 성능에 미치는 영향을 분석하기 위하여 A.C. impedance technique을 활용하였으며, 분석 결과는 Figure 3에 나타내었다. Figure 3은 상이한 conducting agent인 AB와 SPB를 사용하여 만든 Li/LiMn₂O₄ cell을 C/5 current rate으로 30 cycle까지 구동시킨 후 4.5 V까지 충전시킨 전지의 Electrochemical Impedance Spectra (EIS) 결과이다. 본 연구에서 얻어진 모든 EIS 결과는 두 개의 arc로

나뉘어졌으며 lower frequency range에서의 interparticle contact resistance 및 higher frequency range에서의 passivation film resistance 모두 SPB를 conducting agent로 사용한 Li/LiMn₂O₄ cell에서 현저히 감소하였음을 보여주었다. 이와같이 impedance spectra를 통해 상이한 conducting agents를 사용한 Li/LiMn₂O₄ cell 용량변화에 주는 영향에 관하여 연구하였다.

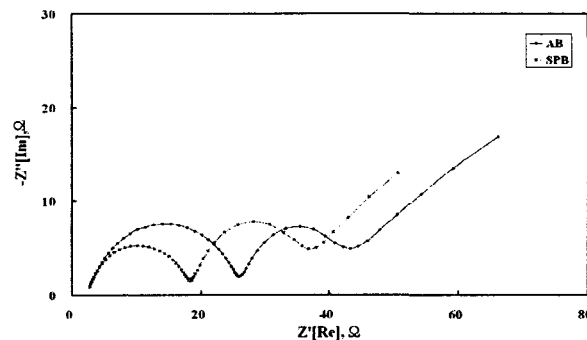


Figure 3. Electrochemical impedance spectra for Li/LiMn₂O₄ cells obtained after 30 cycles at room temperature, fully charged up to 4.5 V vs. Li/Li⁺ at a C/5 current rate with different conducting agents.

4. 결론

본 연구에서는 저렴한 비용과 환경친화적인 장점을 지닌 LiMn₂O₄를 active material로 사용하였고 conducting agent는 상이한 particle size를 가진 Acetylene Black과 Super P Black을 달리 사용함으로써 Li/LiMn₂O₄ cell들의 전기화학적 성능을 비교 연구하였다. 상대적으로 particle size가 큰 Super P Black으로 만든 cell의 경우 더 높은 용량을 보여주었으며 A.C. impedance 측정 결과에서 뒷받침해주듯이, 이러한 Super P Black을 사용한 Li/LiMn₂O₄ cell의 우수한 전기화학적 성능은 Acetylene Black에 비해 interparticle contact resistance 뿐만 아니라 passivation film resistance의 현저한 감소에 기인하는 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 논문은 차세대전지 성장동력 사업단의 연구비 (과제번호: 10016439)에 의해 지원되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] O. A. Shlyakhtin, Y. S. Yoon, Y.-J. Oh, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23, p. 1893, 2003.
- [2] K. M. Abraham, D. M. Pasquariello, E. M. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, p. 482, 1998.
- [3] H. Liang, X. Qiu, H. Chen, Z. He, W. Zhu, and L. Chen, *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, p. 789, 2004.
- [4] J. Ying, C. Jiang, and C. Wan, *J. Power Sources*, Vol. 129, p. 264, 2004.