

리튬이온전지용 LiCoO₂ 정극의 도전재료에 따른 특성

도칠훈[†] · 문성인 · 형유엽 · 윤문수 · 박천준* · 염덕형* · 윤성규*

한국전기연구소 전지기술연구팀, * (주)서통 전지기술연구소

(1999. 3. 15 접수 : 1999. 3. 31 채택)

Effects of Conductive Material on LiCoO₂ Cathode for the Lithium Ion Battery

Chil Hoon Doh[†], Seong In Moon, Yoo Eup Hyung, Mun Soo Yun,
Chun Jun Park*, Duk Hyung Yum* and Suong Kyu Yun*

Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

*Battery R&D Center, Suttong Corporation, Kumi 730-030, Korea

(Received March 15, 1999 : Accepted March 31, 1999)

초 록

리튬이온전지용 LiCoO₂ 전극의 도전재료인 흑연과 블랙에 대하여 도전재료 함량에 따른 복합체 전극의 겉보기 밀도, 전해액 중에서 집전체로부터 전극복합체의 자기박리 및 전자전도 저항 특성을 조사하였다. LiCoO₂ 복합전극의 겉보기 밀도는 도전재료의 함량 증가에 따라 감소하였으며, 복합체 중 LiCoO₂ 단독의 겉보기 밀도는 보다 큰 감소를 나타내었다. 4.7 %w/w 이상의 super s black 도전재료를 사용한 전극은 propylene carbonate와 diethyl carbonate의 1:1 체적비 혼합용매 중의 1 mol/l LiPF₆ 전해액 함침으로 자기박리하였으며, 흑연 도전재료에서는 자기박리가 없었다. 복합전극의 전자전도에 대한 비저항은 도전재료의 함량 증가에 따라 감소하였으며, super s black 도전재료 2~3 %w/w 함량의 비저항은 Lonza KS6 흑연 도전재료 12 %w/w 함량의 비저항과 유사하였다. 본 연구에서 나타난 범위 내에서 super s black 도전재료를 사용할 때 전극 복합체 중의 LiCoO₂ 밀도가 높아 고용량을 나타내었다.

Abstracts : The apparent density, self-separation of the electrode composite from current collector in the electrolyte solution and specific resistance of electronic conduction of the electrode composite were examined by the variation of content of conductive material such as graphitic and black carbons in LiCoO₂ composite electrode for lithium ion battery. Increasing the content of conductive material, the apparent density of LiCoO₂ composite electrode was decreased and that of LiCoO₂ in composite electrode was only rapidly decreased compared to that of composite. LiCoO₂ composite electrodes containing more than 4.7 weight percent of super s black as a conductive material were self-separated by the immersion into 1 mol/l LiPF₆ in propylene carbonate and diethyl carbonate (1 : 1 volume ratio). Specific resistances related to the electronic conduction of composite electrode were decreased by the increasing the content of conductive material. Specific resistance of the composite electrode including 2~3 %w/w of super s black as conductive material was similar to that of 12 %w/w of Lonza KS6. In the range of this study, super s black as conductive material is better than Lonza KS6 on battery capacity because of apparent density of LiCoO₂ in electrode composite including super s black is higher than that of Lonza KS6.

Key words : Lithium ion battery, Conductive material, Apparent density, Self-separation, Specific resistance

1. 서 론

리튬이온전지¹⁾는 정극^{2,3)} 및 부극⁴⁻⁷⁾의 host 재료에 대한 리튬의 intercalation chemistry^{8,9)}를 사용하는 전지로서 고에너지밀도 및 장수명의 특성으로 휴대정보기기 및 전기자동차¹⁰⁾ 등 전력저장용 전지로 개발 및 활용되고 있다. 리튬이온전지의 전극은 particle들의 packing에 의하여 구성된 집합체이며, 정극은 정극활물질, 도전재료 및 결합체의 composite로 구성되며,

NMP(N-methylpyrrolidone)에 composite 혼합물을 slurry화 한 합체를 집전체에 도포하여 전극을 제조하고, 이를 복합전극이라고 한다. 본 복합전극은 입자의 packing으로 구성된다. 한 종류의 구형재료로 packing할 경우 최소밀 쌓임의 다공도는 37.5%로 계산할 수 있다. 두 종류의 구형재료일 경우 큰입자의 반경에 대한 작은입자의 반경의 비인 size ratio(r_2/r_1)와 각각의 비율인 volume fraction으로 나타낼 수 있으며, 큰 입자의 체적비율이 75% 정도에서 가장 높은 충전밀도를 보이고, size ratio가 적을수록 보다 높은 충전밀도를 나타낸다고 알려져 있다.^{11,12)} 복합전극의 충전밀도와 전극성능은 고충진밀도 일수록 고밀

[†]E-mail: chdoh@keri.re.kr

도 전극을 제조할 수 있으므로 에너지밀도(Wh/L)를 향상시킬 수 있다. 그러나 용액 중 확산저항의 증가로 이온전도성이 감소함으로써 출력특성이 감소하게 되어 충전밀도는 에너지밀도와 출력밀도에 대하여 trade-off의 관계를 나타낸다.

또한, 전극 내에서 각 재료의 량에 따라서 packing pattern이 달라진다. 활물질의 입도가 도전재료보다 충분히 클 경우, 활물질의 체적비율이 75% 이상(이상적인 경우로 가정)인 경우 활물질 간 point contact가 증가하고, 도전재료의 전자전도경로의 형성이 불완전하여 전극저항이 증가하게 된다. 75% 이하에서는 도전재의 량이 충분한 경우로서 활물질 입자간의 contact는 줄어들고, 도전재에 의한 전자전도경로의 형성이 원활하여 전극저항이 감소하게 된다.

장수명 리튬이온전지를 개발하기 위하여 Hitachi와 Shin-Kobe 전기에서는 100 nm 정도의 미세 은 분말을 탄소재료의 표면에 환원 침적시킨 재료를 이용한 10 Wh급의 전지를 개발한 바 있으며, 600 회의 충방전에서도 초기의 에너지밀도와 차이가 없는 우수한 특성을 보였다.

본 연구는 입도가 다른 2종류의 탄소계 도전재료를 사용하여 전자전도경로를 보다 원활히 하기 위한 기초연구로서 각각 단독으로 사용한 경우에 대한 것이다. 사용한 도전재료는 6 μm의 입도를 가진 Lonza KS6 흑연재료와 super s black을 사용하였다. 시험방법으로서는 건조된 전극의 밀도, 전자전도저항 및 전해액 중에서 집전체로부터 전극복합체의 자기박리 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 전극의 조성 및 제조

사용한 정극활물질은 Nippon Chemical 사의 평균입도는 7 μm인 LiCoO₂(NC-LiCoO₂) 분말이었다. 도전재료로서 입도가 큰 흑연도전재료는 Lonza사의 입도 6 μm인 KS6를 사용하였으며, 적은 입도의 도전재료로서는 Ensagri 사의 super s black을 사용하였다. 결합제로는 Aldrich 사의 PVDF homopolymer를 사용하였다.

전극은 기본적으로 NC-LiCoO₂, 도전재 및 PVDF를 혼용하였으며, Table 1에 나타난 바의 조성을 사용하였다. 용매인 N-methylpyrrolidone(NMP)를 포함한 혼합조성물을 zirconia ball과 함께 attrition miller로 혼합하여 합체를 제조하였다. 제조한 합체를 알루미늄박에 일정두께로 도포 후 120°C의 기류에서 건조하여 알루미늄박에 도포한 복합체 전극을 제조하였다.

2.2. 전해액 중 자기박리 특성 측정

전해액 중에서 전극의 자기박리(self-separation) 특성을 측정하

Table 1. Composition of Cathode Slurry

Exp. No.	Material (%w/w)	KS6 (% w/w)	Super S Black (%w/w)	PVDF (%w/w)
G0B0	99	0	0	1
G0B2	95	0	2	3
G0B3	94	0	3	3
G0B5	91	0	5	5
G0B7	87	0	7	6
G0B10	83	0	9	8
G5B0	92	5	0	3
G6B0	91	6	0	0
G12B0	83	11	0	5
G20B0	74	18	0	8

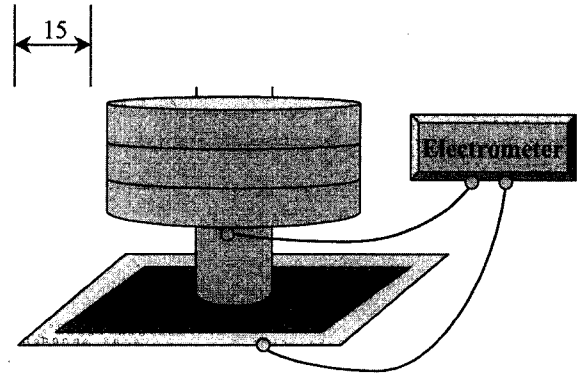


Fig. 1. Schematic diagram of the electrode resistance measurement.

기 위하여, 상기에서 제조된 전극을 twin roller를 압착한 후, propylene carbonate와 diethyl carbonate의 1:1 체적비를 용매 중 1 mol/L LiPF₆의 전해액을 함침하여 전극 집전체로부터 복합체가 자기박리하는 특성을 관찰하였다.

2.3. 비저항 측정

알루미늄박의 집전체에 도포한 정극복합체 상에 직경 15 mm (면적 1.766 cm²)의 stainless steel disk에 일정 중량으로 압력을 가한 상태의 저항을 Fig. 1과 같이 측정하였다. 압력은 disk 상의 중량물을 조정하여 변화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도전재 함량별 LiCoO₂ 복합체의 밀도

제한된 전지체적과 규정된 정극 및 부극 재료에 있어서 많은 량의 전극재료를 주입해야 전지의 용량을 높일 수 있다. 이를 위하여 전지성능을 유지할 수 있는 한계 내에서 복합체의 밀도를 향상하는 것이 필요하다.

도전재료의 종류와 함량에 따른 복합체 전극의 압착 후의 겉보기밀도를 Lonza KS6 및 super s black에 대하여 각각 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다. 전극 두께의 불균일성에 기인하여 동일한 조성이라도 복합체의 밀도는 큰 편차를 나타내었다. 평균적인 값에 근거하여 약 2.8 g/ml의 밀도를 나타내며, 도전재료의 함량증가에 따라 전극밀도가 감소하였다. 이는 LiCoO₂의 진밀도가 5.1 g/ml로 높은데 비하여 흑연 및 black의 도전재료 밀도가 상대적으로 낮기 때문이다. 그러므로 도전재료의 함량이

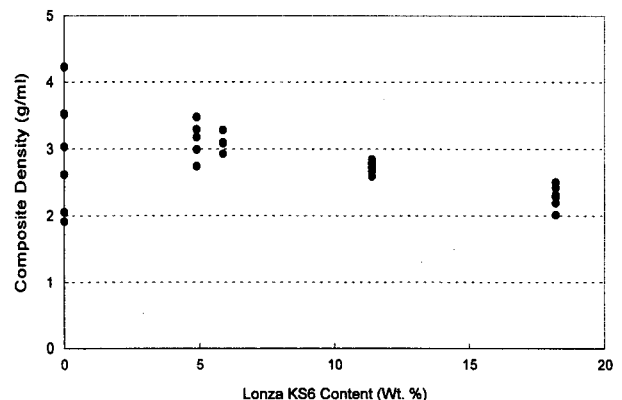


Fig. 2. Apparent densities of LiCoO₂ composite by the variation of Lonza KS6 graphite content.

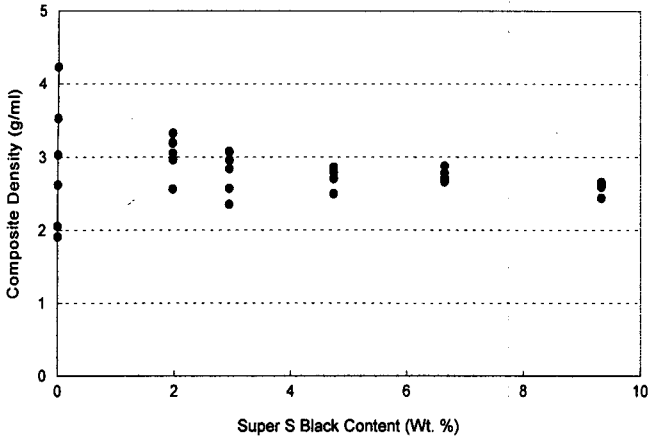


Fig. 3. Apparent densities of LiCoO₂ composite by the variation of super s black content.

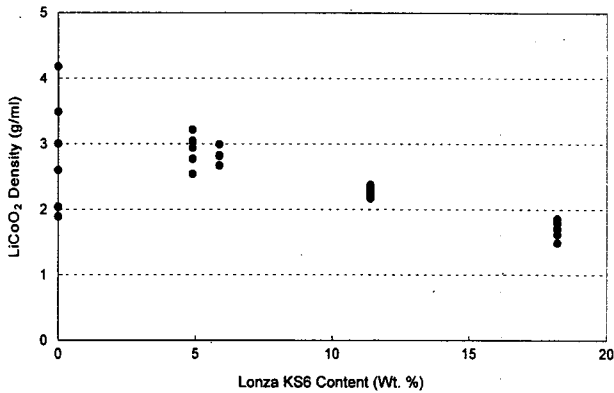


Fig. 4. Apparent densities of LiCoO₂ material only in the composite by the variation of Lonza KS6 content.

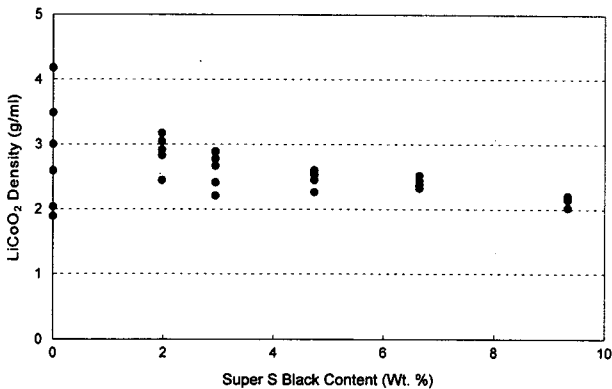


Fig. 5. Apparent densities of LiCoO₂ material only in the composite by the variation of super s black content.

적을수록 고전극밀도를 얻을 수 있다. 약 5 %w/w의 도전재료 함량에서 Lonza KS6가 super s black에 비하여 높은 겔보기 밀도를 나타내었다.

정극의 비용량 특성은 복합체 전극의 겔보기 밀도에 관련되며, 정확하게는 복합체 중에 포함되어 있는 활물질 재료의 겔보기 밀도에 비례하고, 이는 복합체의 겔보기밀도와 복합체 중의 활물질 함량의 곱으로 구할 수 있다. 즉, 도전재료의 함량이 증가하면, 복합체의 밀도 감소뿐만 아니라 활물질 재료 함량의 감소로 인하여 활물질 재료의 겔보기 밀도가 감소하여 전극의 비

Table 2. Self-separation Property of LiCoO₂ Composite from Al Current Collector

I.D.	Carbon Content (%w/w)	Stability to electrolyte for self separation
G0B0	0	No self-separation
G0B2	2	No self-separation
G0B3	2.9	No self-separation
G0B5	4.7	Self-separation
G0B7	6.7	Self-separation
G0B10	9.3	Self-separation
G5B0	4.9	No self-separation
G6B0	5.9	No self-separation
G12B0	11.4	No self-separation
G20B0	18.2	No self-separation

용량을 감소 시킨다. 도전재료를 사용한 LiCoO₂ 전극의 압착 후 복합체 중의 LiCoO₂ 재료의 겔보기 밀도는 도전재료의 함량 증가에 따라 Fig. 4 및 Fig. 5와 같이 감소하였으며, 도전재료 함량의 증가에 따른 복합체의 겔보기 밀도보다 빠른 감소를 확인할 수 있다. Lonza KS6 도전재료 12 %w/w와 super s black 도전재료 3 %w/w를 사용한 LiCoO₂ 전극 중 LiCoO₂ 단독의 겔보기 밀도는 각각 약 2.3 g/ml 및 2.6 g/ml를 나타내었다.

3.2. 전해액 중 자기박리 특성

복합체와 알루미늄박으로 이루어진 정극은 실제의 전지에서 전해액에 잠기게 됨으로, 전해액 중에서 자기박리가 없어야 우수한 전극 특성을 나타낼 수 있다. 실험 부분에 나타낸 시험 조건에서 각 조성의 전극을 시험하였으며, 결과를 Table 2에 나타내었다. Super s black 도전재료의 경우 3 %w/w까지는 자기박리가 없었으나, 5 %w/w 이상에서는 자기박리 하였다. 흑연 도전재료의 경우는 20 %w/w까지의 시험범위에서 자기박리가 없어 우수하였다.

3.3. 비저항 측정 결과

비저항(specific resistance)는 건조상태의 전극을 대상으로 복합체의 전자전도특성을 측정하는 것으로서, 이를 통하여 전지 내에서의 전자전도특성을 가늠해 볼 수 있다. 측정 대상 면적을 1.766 cm²으로 동일하게 하고 측정된 저항 값과 복합체의 두께를 곱하여 비저항으로 표현하였으며, 단위는 mΩ · cm이다.

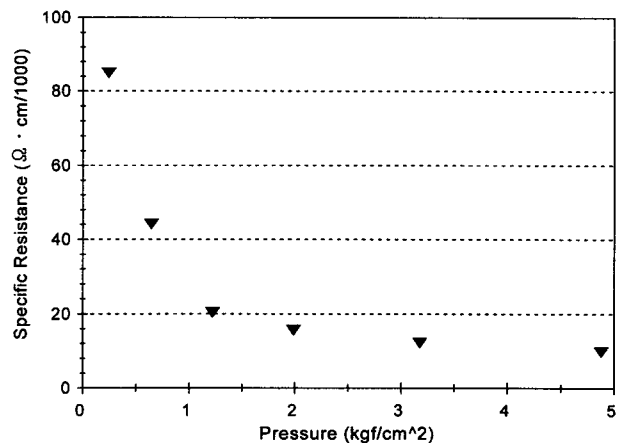


Fig. 6. Specific resistance of LiCoO₂ composite with 2 %w/w of super s black (G0B2) by the variation of pressure.

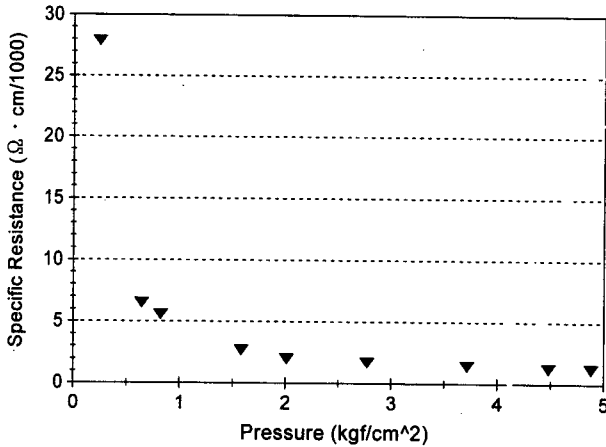


Fig. 7. Specific resistance of LiCoO₂ composite with 5 %w/w of super s black(G0B5) by the variation of pressure.

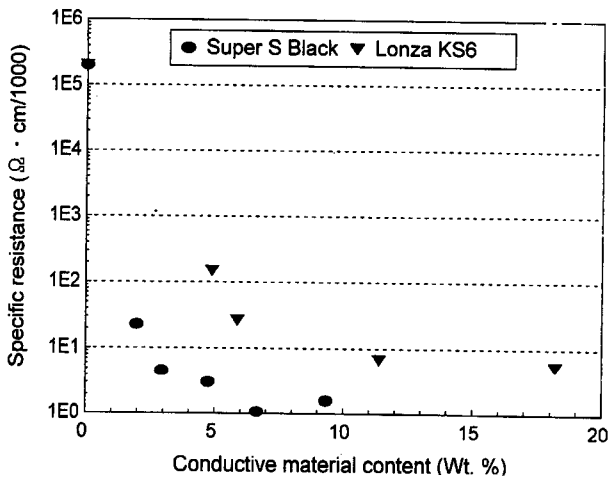


Fig. 8. Specific Resistance of LiCoO₂ composite by the variation of Lonza KS6 and super s black content.

Table 3. Self-separation Property of LiCoO₂ Composite from Al Current Collector

I.D.	Conductive material content (%w/w)	Specific resistance (Ω·cm/1000)
G0B0	0	0.20×10 ⁶
G0B2	2	22.87
G0B3	2.9	4.637
G0B5	4.7	3.057
G0B7	6.7	1.085
G0B10	9.3	1.590
G5B0	4.9	149.2
G6B0	5.9	26.65
G12B0	11.4	6.871
G20B0	18.2	5.480

Fig. 6 및 Fig. 7은 각각 super s black 2 %w/w와 5 %w/w의 전극을 대상으로 압력에 따른 비저항의 변화를 도시한 것으로, 각각 두께는 52 μm와 38 μm였다. 압력의 증가에 따라 저항이 감소하였으며, 약 2 kgf/cm²까지 급격한 저항의 감소를 나타내었다.

Fig. 8은 LiCoO₂ 복합전극의 흑연 및 블랙 도전재료의 함량에 따른 비저항의 변화를 상기 Fig. 4 및 Fig. 5에서 볼 수 있는

바와 같이 다소의 압력 변화에 대하여 저항 값이 안정한 3.72 kgf/cm²의 압력에서 측정된 결과이다. 도전재료의 함량 증가에 따라 전극저항이 감소하였으며, 흑연재료보다는 블랙재료의 효과가 우수하였다. 즉, 흑연 도전재료 12 %w/w 함량의 비저항은 블랙 도전재료 2~3 %w/w 함량의 비저항과 유사하였다. 자세한 수치는 Table 3에 나타내었다. 두 경우 복합체의 밀도는 Fig. 2 및 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 유사하므로, 활물질 재료의 겉보기 밀도를 고려하면 블랙 도전재료 2~3 %w/w의 사용이 흑연 도전재료 12 %w/w보다 전극 중의 LiCoO₂의 밀도가 높아 고용량 전지 개발할 수 있다.

4. 결 론

도전재료를 사용한 LiCoO₂ 전극의 압착 후 복합체의 겉보기 밀도는 사용한 도전재료의 함량 증가에 따라 감소하였으며, 복합체 중 LiCoO₂ 단독의 겉보기 밀도는 보다 큰 감소를 나타내었다. Lonza KS6 도전재료 12 %w/w와 super s black 도전재료 3 %w/w를 사용한 LiCoO₂ 전극 중 LiCoO₂ 단독의 겉보기 밀도는 각각 약 2.3 g/ml 및 2.6 g/ml를 나타내었다.

Super s black 도전재료를 사용한 전극은 propylene carbonate와 diethyl carbonate의 1:1 체적비 혼합용매 중의 1 mol/l LiPF₆ 전해액 함침에 따른 자기박리 특성시험 결과 4.7 %w/w이상의 도전재 함량에서 자기박리를 관찰하였으며, Lonza KS6 도전재료의 경우 18 %w/w 함량까지의 시험 범위내에서 자기박리가 없었다.

건조상태 전극 복합체에 대한 전자전도특성을 3.72 kgf/cm²의 압력에서 측정된 비저항으로 비교한 바, 도전재료의 함량 증가에 따라 전극저항이 감소하였으며, 흑연재료보다는 블랙재료의 효과가 우수하였으며, 흑연 도전재료 12 %w/w 함량의 비저항은 black 도전재료 2~3 %w/w 함량의 비저항과 유사하였다.

리튬이온전지용 LiCoO₂ 복합전극에 있어서 도전재료에 대한 특성 연구의 일환으로 흑연과 black으로 도전재의 종류와 함량을 바꾸어 가며 시험한 바, 블랙 도전재료 2~3 %w/w와 흑연 도전재료 12 %w/w를 사용한 전극이 자기박리 및 전자전도 비저항 특성 면에서 유사하였다. 블랙 도전재료를 사용할 때 본 연구에서 나타난 범위내에서 비교시 전극 복합체 중의 LiCoO₂ 밀도가 높아 고용량을 나타내게 된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 공업기반기술개발사업 중 중기거점기술개발사업(차세대소형전지기술개발)의 기술개발 결과이며, 산업자원부의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- G. Pistoia ed., "Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives", Elsevier, Tokyo (1994).
- C. Wolverton and A. Zunger, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2424 (1998).
- M. Kumagai, *Denki Kagaku*, **62**, 1018 (1994).
- M. Endo, J. Nakamura, Y. Sasabe, T. Takahashi and M. Inagaki, *Tanso*, **165**, 282 (1994).
- S. Yata, *Denki Kagaku*, **65**, 706 (1997).
- M. Nishijima, *Denki Kagaku*, **65**, 711 (1997).
- Y. Idota et al., *Denki Kagaku*, **65**, 717 (1997).
- N. Kambe, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. Basu, A. R. McGhie Fischer, *Mat. Sci. Eng.*, **40**, 1 (1979).

9. M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, "Intercalation Chemistry" Academic Press, Tokyo (1982).
10. "The 15th International Electric Vehicle Symposium", Brussels, Belgium, Sep. 30~Oct. 3, 1998.
11. G. S. Nagarajan, J. W. Van Zee and R. M. Spotnitz, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 771 (1998).
12. A. B. Yu, R. P. Zou and N. Standish, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3730 (1996).
13. Y. Muranaka, K. Nishimura, H. Honbo, S. Takeuchi, H. Sndou, Y. Kozono, H. Miyadera, M. Oda, M. Koseki, and T. Horiba, The 13th International Electric Vehicle Symposium, Osaka, Japan, Oct. 13~16, 1996.