

망간산화물 정극의 합제조성에 따른 전자전도 특성 및 집전체와의 접착특성

엄승욱[†] · 도철훈 · 문성인

한국전기연구원

(2000년 10월 17일 접수 : 2000년 11월 24일 채택)

Characteristics of Electric Conductivity and Adhesion with Current Collector According to Composition of LiMn_2O_4 Cathode

Seung-Wook Eom, Chil-Hoon Doh and Seong-In Moon

Korea Electrotechnology Research Institute

(Received October 17, 2000 : Accepted November 24, 2000)

초 록

리튬이온전지용 정극활물질인 LiMn_2O_4 정극복합체의 조성을 최적화 하기 위하여 활물질, 도전재, 결합제 등의 비표면적 비율을 인자로 이용하였다. 결합제는 최소한의 양으로 사용되어 도포 후, 그리고 전해액에 함침 되었을 때에도 집전체와의 접착력을 유지할 수 있어야 하며, 이를 위해서는 130°C 의 열압착이 효과적이었다. 결합제의 최소 필요량은 활물질 및 도전재의 표면적에 따라 변하는 값으로, 활물질 및 도전재의 전체표면적에 대한 결합제의 무게비율이 1.1% 이상일 때 탈리가 일어나지 않았다. 정극의 전자전도도를 증가시킴으로서 cell의 내부저항을 낮출 수 있었으며, 전자전도도를 0.019 mS/cm 에서 0.036 mS/cm 로 증가시킴에 따라 0.2C rate에서의 방전용량에 대한 2C rate에서의 방전용량의 비율을 76%에서 93%로 17%개선할 수 있었다.

Abstracts : Composite ratio of LiMn_2O_4 in cathode was optimized as function of specific surface area. Binder has to be used as possible as little, and it should maintain adhesive property between cathode composite and current collector even though in electrolytes. For this purpose, We used 'Hot Roll Pressing' method, and it was effective. To prevent separation of cathode composite from current collector, PVDF(Polyvinylidene fluoride) has to be mixed more than 1.1% in weight ratio to sum of surface area of lithium manganese oxide and conducting agents. Specific internal resistance was reduced as by increasing electrical conductivity of cathode. And Ratio of 2C rate discharge capacity to 0.2C rate discharge capacity was increased by 17%, as increasing electrical conductivity from 0.019 mS/cm to 0.036 mS/cm .

Key words : Lithium manganese oxide, Composite ratio, Adhesion, Conductivity, Rate Capability

1. 서 론

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(x=0\sim 1)$ 는 높은 이론에너지밀도, 낮은 가격, 그리고 환경친화성의 장점을 갖고 있기 때문에 리튬이온전지의 정극활물질 재료로서 가장 주목받는 재료중의 하나이다. 그러나, cycling에 따른 용량 감소율이 크고, 유기용매에 대한 불안정성 등의 단점도 지적되고 있다.^{1,6)}

정극활물질로 사용되는 금속산화물의 전자전도율은 $10^{-1}\sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 범위를 갖는 반도체성질을 갖는다. 정극재료로서 가장 많이 사용하고 있는 금속산화물의 전도율은 LiCoO_2 가 $10^{-2} \text{ S/cm}^7)$, LiNiO_2 가 10^{-1} S/cm , LiMn_2O_4 가 10^{-6} S/cm 로써 이중 LiMn_2O_4 의 전도율이 가장 낮은 값을 나타낸다.⁸⁾ 따라서, LiMn_2O_4 를 정극재료로서 사용하기 위해서는 전자전도성을 높일 수 있는 적절한 도전재의 선택과 이의 배합비의 최적화가 필요

하다.

따라서, 본 연구에서는 LiMn_2O_4 를 리튬이온전지의 정극재료로 사용할 때, 전자전도성을 높이기 위하여 Graphite와 Carbon Black등 2성분계의 도전재를 채택하여 이의 첨가비율에 따른 정극의 전자전도도를 측정하였고, 결합제로 사용된 PVDF의 함량을 변화시켜 합제와 current collector와의 접착력을 극대화시킬 수 있는 최적 합제조성을 검토하였다. 또한, 정극의 합제조성에 따른 전자전도성과 이를 전지로 제조하였을 때의 전기성능을 비교하였다. 정극의 전자전도성을 측정하는 방법으로는 2-probe 방식의 전도도 측정방법을 사용하였으며, 정극합제와 집전체와의 접착력을 평가하는 방법으로는 도포된 전극을 사용할 전해액에 함침 시켜 그때의 전극상태를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 결합제 함량에 따른 접착력

[†]E-mail: sweom@keri.re.kr

본 실험에서 사용한 LiMn_2O_4 ($x = 1.03 \sim 1.06$) 정극활물질 재료는 독일의 MERCK사에서 제조되어 SP30의 상품명으로 판매되고 있는 것이며, 도전재는 Graphite와 Carbon Black(Super P, MMM carbon)을 혼합하여 사용하였다. 여기에 Polyvinylidene fluoride(PVDF, Aldrich)와 N-methylpyrrolidone(NMP)를 혼합하여 합제 slurry를 제조하였다. 제조된 slurry를 Al current collector에 도포 한 후 건조, 압착하여 전극을 제조하였다. 한편, 압착된 전극을 130°C 에서 열 압착하여 이의 영향을 살펴보았다.

정극합제와 Current Collector와의 접착력을 평가하는 수단으로서 전지제조 시 사용되는 전해액(1M LiPF_6 in EC+DEC (1:1 vol%))에 전극을 함침 시켜 전극합제가 current collector로부터 탈리 되는지의 여부를 살펴보았다.

2.2 도전재 함량에 따른 전자전도도

LiMn_2O_4 정극의 전자전도성을 향상시키기 위해서 2종의 도전재, 즉 Graphite와 Carbon black 을 5~8 wt% 사용하였다. 사용된 활물질과 도전재의 입자크기, 비표면적은 Table 1에 나타낸 바와 같으며, 전도도의 측정은 Fig. 1과 같이 Micro-Ohmmeter(Keithley 580)를 이용하여 상부전극과 하부전극사이의 하중을 변화시켜 압력에 따른 전도도 값을 비교하였다.

2.3 전기화학적 특성

제조된 정극의 전기화학적 특성을 알아보기 위한 Cell의 구성은 3전극계의 Half Cell로 제작하였으며, 작업전극에는 제조

Table 1. Physical properties of materials

Materials	Particle size	Specific Surface area
LiMn_2O_4 (MERCK/SP30)	28 μm	2.9 m^2/g
Graphite	1 μm	18 m^2/g
Carbon Black (Super P/MMM carbon)	0.1 μm	61 m^2/g

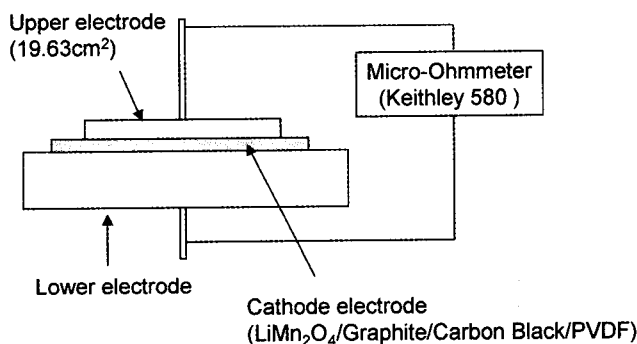


Fig. 1. Schematic diagram of Conductivity measurement cell.

Table 2. Criterion for binder weight ratio decision

Criterion of decision	Adhesion Property	Remark
Separated from current collector during coating, drying, or pressing	50	Impossible to manufacture
Separated from current collector more than 10% area, when electrode immersed in electrolyte	70	High internal resistance
Separated from current collector discontinuously more than 10% area, when electrode immersed in electrolyte	80	Increasing of internal resistance according to cycling
Separated from current collector discontinuously less than 10% area, when electrode immersed in electrolyte	85	Increasing of internal resistance according to cycling
No difference observed when electrode immersed in electrolyte	90	Compatible to use electrode

된 정극을, 상대전극과 기준 전극은 모두 금속 리튬을 사용하여 Polyethylene separator (Tonen, Japan)를 작업전극과 상대전극 사이에 두고 winding하였다. 실험에 사용된 전해액은 1M LiPF_6 in EC+DEC(1:1, vol%)이었다. 충전은 0.2C rate의 전류로 4.3V까지 정전류로 하였으며, 방전은 0.1~2C rate로 3.3V까지 정전류방전을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결합제 함량에 따른 접착력

전지의 jelly roll이 전해액에 함침 되었을 때 current collector에 도포 된 합제가 탈리 된다면, 계면사이의 저항이 급격히 증가되어 전지성능을 떨어뜨리는 결과를 가져올 수 있다. 합제가 current collector로부터 탈리 되는 큰 원인은 합제내의 결합제양의 부족에서 올 수 있다. 그러나, 결합제의 양을 무한히 증가시킨다면 합제 중 결합제의 비율이 커지게 되어 전극의 전자전도성을 감소시킬 수 있으며, 동일한 체적에 상대적으로 활물질을 많이 사용할 수 없기 때문에 전지의 에너지밀도를 낮추게 된다.

본 연구에서는 결합제의 최적조성을 결정하기 위하여 도포된 전극을 전해액(1M LiPF_6 in EC+DEC (1:1 vol%))에 함침 하여 합제가 current collector로부터 탈리 되는지의 여부를 살펴보았다. 전해액에 함침하는 시간은 30분이었으며 이때, 탈리되는 정도를 판단하기 위하여 Table 2의 기준을 사용하였다. 즉, 압착 공정 중에 탈리되는 경우, 전해액에 함침 시 전극면적의 10%이상이 연속적으로 탈리될 때와 불연속적으로 탈리되는 경우, 불연속적으로 10%미만의 면적이 탈리되는 경우, 그리고, 함침 전후의 전극상태에 변함이 없는 경우를 구분하여 50~90으로 점수 화하였다. 이때, 불연속적인 탈리는 전해액이 합제와 집전체 사이로 스며들어 합제가 연속적으로 벗겨지는 것을 의미하며, 불연속적 탈리는 합제에 부분적인 기포 같은 것이 존재할 뿐 집전체로부터 벗겨질 정도는 아님을 의미한다.

Fig. 2는 Table 2의 판단기준을 근거로 실험한 결과로서 합제 중 결합제를 제외한 활물질 및 도전재의 전체표면적에 대한 결합제의 무게비율을 접착력과의 관계로 나타내었다. 여기서 'Cold roll pressing'은 일반적으로 사용되어지는 방법으로 roll pressing 한 것이며, 'Hot roll pressing'은 roll pressing한 이후에 130°C 에서 hot roller를 이용하여 한번 더 pressing한 것이다.

먼저, cold pressing한 전극의 접착력을 살펴보면 결합제의 비율을 약 2.1%이상 혼합하여도 전해액에 함침 하였을 때 부분적으로 탈리가 일어난 것을 알 수 있다. 결합제 비율이 2.1%이면 무게비로 생각했을 때 9%정도에 해당되며 이 이상 혼합된다면 오히려 전극의 전자전도성과 에너지 밀도를 낮출 수 있기 때문에 더 이상 함량을 증가시키지 않았다.

한편, 같은 조성을 갖는 전극을 130°C 에서 hot roll pressing

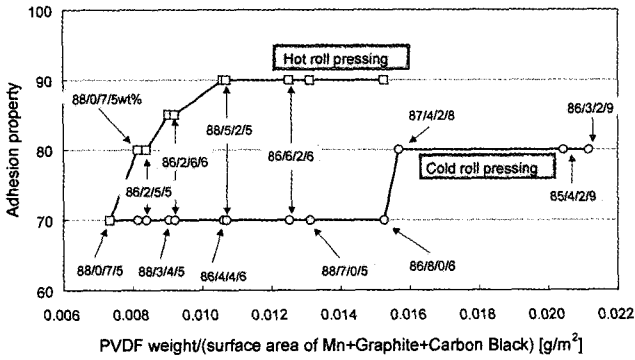


Fig. 2. Adhesion property depend on binder ratio.

했을 때 접착력이 증가하는 것을 알 수 있는데, 결합제 비율을 약 1% 정도만 사용하여도 전해액에 함침 하였을 때 탈리되지 않는 것을 알 수 있다. 이때, 1%의 비율을 무게비로 환산하면 6%에 해당하는 것이며 cold roll pressing 했을 때와 비교하여 무게비로 3% 이상 줄일 수 있었다. Hot roll pressing 했을 때 접착력을 높일 수 있었던 원인은 결합제로 사용한 PVDF가 녹는점(T_m : 171°C) 근처인 130°C에서 압착되면서 유연성을 갖게 되어 활물질과 도전재 사이로 균일하게 분포될 수 있었기 때문으로 사료된다.

3.2 도전재 함량에 따른 전자전도도

정극활물질로 사용되는 $LiMn_2O_4$ 의 낮은 전도성을 보완하기 위하여 carbon black, graphite등과 같은 도전재를 사용하였다. 도전재함량을 최적화 하기 위한 방법으로 합제 중 포함된 도전재의 중량을 parameter로 삼으면, 사용 활물질을 변경할 경우 활물질의 크기, 모양, 비표면적이 변하기 때문에 도전재 함량비를 다시 결정하기가 매우 번거롭고, 많은 시간을 필요로 하게된다.

따라서, 이와 같은 단점을 보완하여 중량비율이 아닌 표면적의 비율로 최적화를 시도하였다. Fig. 3은 활물질의 표면적에 대한 도전재의 표면적 비율과 측정된 전자전도도와와의 관계를 나타내었다. 전도도를 측정할 때 측정되어질 전극과 측정 cell 간의 접촉저항을 줄이기 위해 0.1 kg/cm²~0.3kg/cm²의 압력을 가하였으며, 측정에 사용된 전극의 두께는 current collector를 포함하여 약 80 μ m이었다.

한편, $LiCoO_2/KS-6/PVDF = 85/12/3$ (wt%)의 조성을 갖고 80 μ m의 두께인 전극을 압력 0.1~0.3 kg/cm²에서 측정된 전도도

는 0.04, 0.08, 0.12(mS/cm)로서, $LiMn_2O_4$ 활물질을 사용하여 $LiCoO_2$ 전극과 유사한 전자전도성을 갖기 위해서는 도전재의 활물질에 대한 전체 표면적비율이 최소 130% 이상은 되어야 한다는 것을 알 수 있다. 이는 무게비로 환산하였을 때 8 wt% 이상에 해당되며, 앞서의 결과로 얻어진 결합제의 최적조성인 6 wt%와 연계하여 고려한다면 활물질/도전재/결합제 = 86/8/6 wt%의 비율로 결정된다.

도전재로 사용된 graphite와 carbon black의 역할은 전도성이 낮은 망간 활물질의 계면을 연결하여 도전 path를 원활하게 해주는 역할을 해준다. 일반적으로 알려진 체적저항(volume resistivity)은 graphite가 $10^{-1}\Omega \cdot cm$, carbon black은 $10^2\Omega \cdot cm$ 정도로 graphite의 전도성이 좀더 우수하다. 그러나, 실험에 사용된 평균입경 1 μ m의 graphite만을 사용한다면, 망간활물질과의 접촉면적이 작기 때문에 전자전도성을 높이기 어렵다. 따라서, 이보다 더 미세한 입경을 가지고 있는 평균입경 0.1 μ m의 carbon black을 같이 혼합하여 주면 망간활물질과 graphite 입자간에 분산되어 접촉면적을 넓히는데 도움이 되어 더 많은 도전 path를 제공하게된다. 하지만 지나치게 많은 carbon black을 사용하게 되면, 합제의 전체 표면적이 커지게 되고, 이에 따라 더 많은 결합제의 양을 필요로 하게된다. 결국, 이는 합제 중 망간활물질의 비율을 작게 만들어 전지의 에너지 밀도를 낮추는 결과로 작용된다.

Fig. 4는 도전재중 carbon black과 graphite의 비율을 최적화한 결과를 나타낸다. 그림에서 가장 전도도가 우수한 조성은 86/8/6 wt%의 조성이며, 이중 carbon black의 첨가량이 증가할수록 전도도의 증가도 비례해서 나타난다. 그러나, carbon black의 비율이 50%를 넘으면 PVDF의 합제표면적에 대한 중량비율이 0.009이하로 낮아지며, Fig. 2의 결과와 같이 전해액에 함침 하였을 때 합제가 current collector로부터 탈리되는 결과를 보인다.

따라서, carbon black과 graphite의 최적 조성비율은 5:5 wt%이며, 전체 합제의 조성 비율은 $LiMn_2O_4$ /graphite/carbon black/PVDF = 86/4/4/6 wt%일 때 최적 조성비를 갖는다.

Fig. 5에는 86/4/4/6 wt%조성의 cathode 표면 SEM사진을 나타내었는데 망간활물질 사이로 graphite와 carbon black이 잘 분산되어 도전 path를 잘 형성하고 있는 모습을 알 수 있다.

3.3 전기화학적 특성

앞의 실험에서 최적화 한 조성비를 갖는 정극의 전기화학적 특성을 살펴보기 위하여, 86/4/4/6 wt% 조성비를 중심으로 반쪽 전지를 구성하여 실험하였다. 반쪽 전지의 제조에 이용된 정극

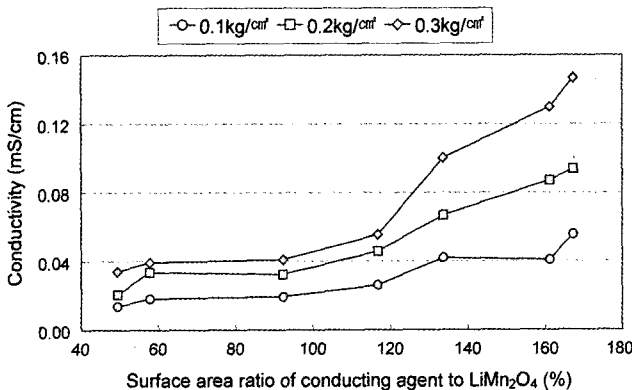


Fig. 3. Variation of bulk resistance according to surface area of conducting agent.

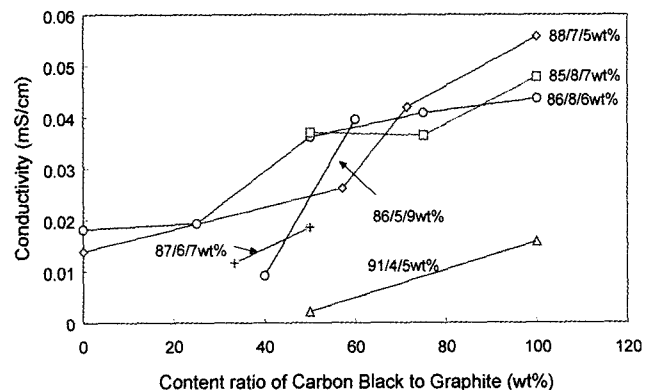


Fig. 4. Variation of bulk resistance according to content ratio of carbon black to graphite.

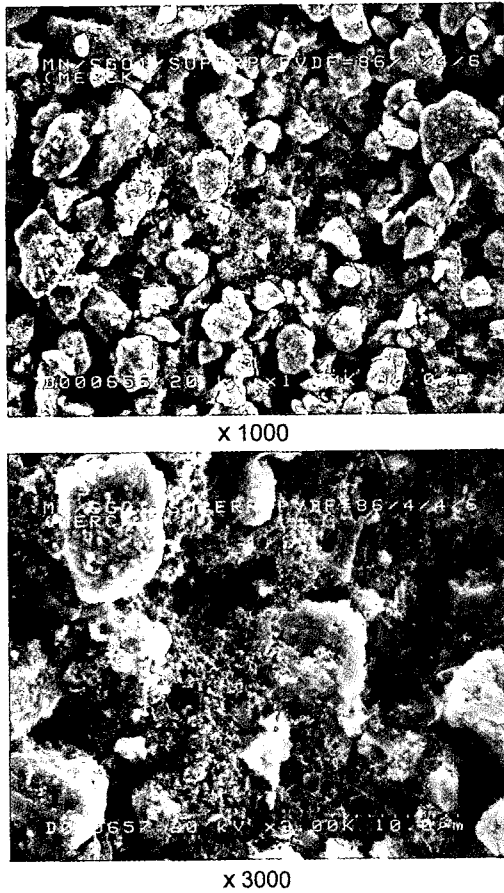


Fig. 5. SEM micrograph of cathode surface morphology (LiMn₂O₄/SGO-1/Super P/PVDF = 86/4/4/6 wt%).

의 합계조성비는 Table 3과 같으며, 전자전도도, 그리고 합제/current collector 간의 접착력 등을 나타내었다.

Fig. 6은 측정된 전도도와 충방전을 통해 얻어진 내부저항에 용량을 곱한 값인 specific internal resistance와의 관계를 나타내었다. 전도도가 0.036mS/cm이하일 때는 specific internal resistance 값과 거의 선형관계를 유지하다가 그 이상이 되면 감소치가 둔화되는 경향을 나타내고 있다. 이는 전지의 내부저항에서 정극의 전자전도성이 미치는 영향이 매우 큰 것을 의미하며, 전지내부저항이 작을수록 더욱 비중이 커질 것이라고 사료된다.

Fig. 7은 전도도와 rate capability와의 관계를 나타내었다. 각각은 0.2C율로 방전했을 때의 용량으로서 100%로 환산하여 나타낸 값이며, 원형모양은 0.2C율로 방전했을 때의 용량에 대한 1C을 방전시의 용량비를, 마름모모양은 0.2C율로 방전했을 때의 용량에 대한 2C을 방전시의 용량비를 나타내었다. 결과에

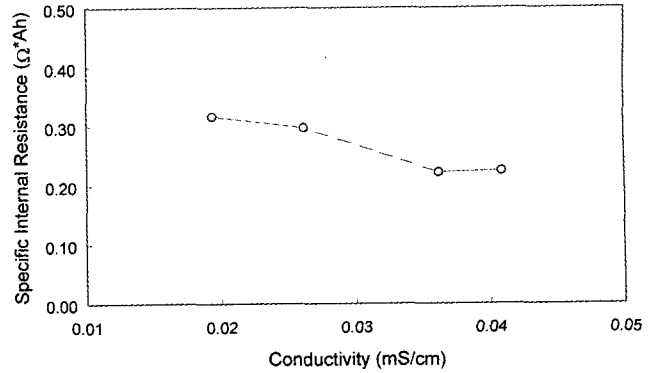


Fig. 6. Relationship between Conductivity and internal resistance.

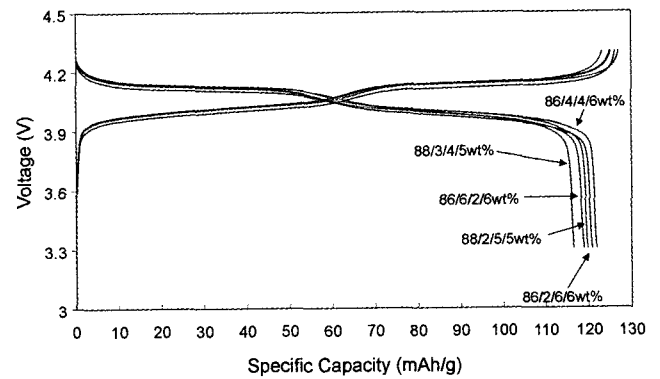


Fig. 7. Charge and Discharge Voltage profile of LiMn₂O₄/Li cell (0.1C, 4.3~3.3V, 1M LiPF₆ in EC+DEC(1:1vol%)).

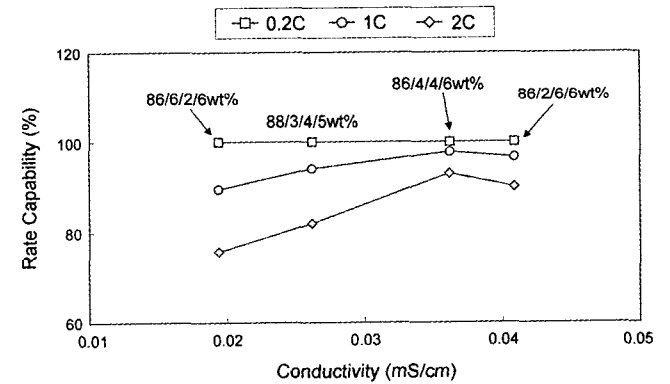


Fig. 8. Relationship between Conductivity and rate capability.

나타내었다듯이 정극의 전자전도도가 가장 우수한 86/4/4/6 wt% 조성의 정극이 가장 우수한 rate capability를 나타내었는데, 1C와 2C을 방전 시 0.2C을 방전시의 용량에 비하여 각각 98%,

Table 3. Conductivity and adhesion property depend on composite ratio

LiMn ₂ O ₄ / Graphite / Carbon Black / PVDF (wt%)	(PVDF W*/S.A.** of LiMn ₂ O ₄ +C.A.***) (g/m ²)	(S.A. of C.A./S.A. of LiMn ₂ O ₄) × 100(%)	Separation of composite from current collector	Conductivity(mS/cm) at 0.1 kg/cm ²
88/3/4/5	0.0090	116.8	Separation	0.026
88/2/5/5	0.0084	133.6	Separation	0.042
86/6/2/6	0.0125	92.2	No separation	0.019
86/4/4/6	0.0106	126.7	No separation	0.036
86/2/6/6	0.0092	161.2	Separation	0.041

* W : Weight, ** S.A. : Surface area, *** C.A. : Conducting agent

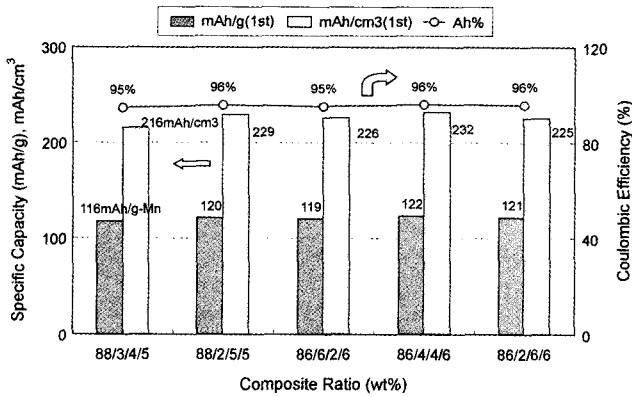


Fig. 9. Specific capacity and coulombic efficiency depend on composite ratio.

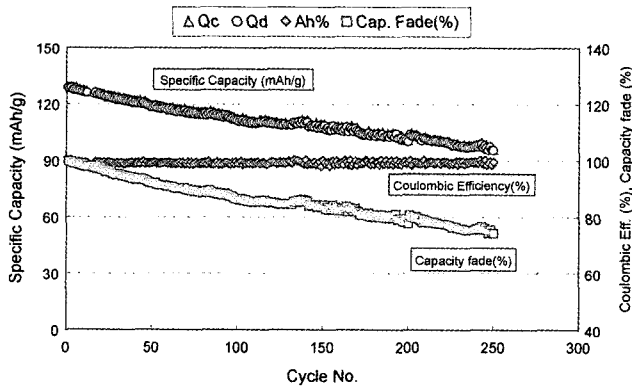


Fig. 10. Cycleability of LiMn₂O₄/1M LiPF₆ in EC+DEC(1:1)/Li Cell.

93%의 방전 용량을 나타내어 매우 우수한 결과를 보인다.

도전재를 많이 사용하면, 전극저항은 감소시킬 수 있는 반면에 상대적으로 단위체적당 용량이 감소하게 될 것이다. Fig. 8은 정극의 합제조성비에 따른 단위체적당 용량 등을 나타낸 결과로서 86/4/4/6 wt%의 합제조성비를 갖을 때 232 mAh/cm³의 용량을 나타내었다.

Fig. 9는 Merck사의 SP30 LiMn₂O₄ 활물질의 최적 합제조성인 86/4/4/6 wt%비율로 제조된 정극의 cycle에 따른 용량감소를 나타내었다. 초기용량은 122 mAh/g을 나타내었으며, 100 cycle 때 112 mAh/g, 200 cycle 때 100 mAh/g의 용량을 나타내어 초기 100 cycle까지는 0.08%/cycle, 100~200 cycle 사이에는 0.1%/cycle의 capacity fading 값을 갖는다.

4. 결 론

본 연구에서는 LiMn₂O₄ 정극복합체의 최적 합제조성비를 얻기 위하여 합제를 구성하는 활물질, 도전재, 결합제 등의 비표면적비율을 이용하여 접근하였다. 결합제 함량과 도전재함량에 따른 정극의 접착력과 전자전도도 특성, 그리고 이에 따른 전지의 전기화학적 특성 등을 살펴보았을 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 망간산화물을 활물질로 사용한 합제의 current collector에 대한 접착력을 높이기 위해서는 130°C에서의 hot roll pressing이 효과적이며, [(PVDF중량/활물질+도전재의 표면적)(g/m²)]비율이 0.01 이상이어야 한다.

2. 망간산화물 전극의 전자전도도를 코발트산화물(LiCoO₂/KS-6/PVDF = 85/12/3 wt%)의 수준인 0.04 mS/cm (0.1 kg/cm² 압력)로 향상시키기 위해서는 망간산화물 활물질의 표면에 대한 도전재료의 표면적비율이 130% 이상이 되어야 하며, 도전재 중 graphite와 carbon black 간의 혼합비율은 50 : 50 wt%일 때가 가장 우수하였다.

3. LiMn₂O₄/Li cell의 Rate Capability 특성은 정극의 전자전도도에 크게 의존하며, 0.019 mS/cm에서 0.036 mS/cm로 정극의 전자전도도를 향상시켰을 때, 1C rate 방전 시에는 8%, 2C rate 방전 시에는 17% 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

4. Merck LiMn₂O₄/Li 초기용량은 122 mAh/g, 1차충방전 효율은 95~96%, 합제 단위체적당 비용량은 230 mAh/cm³을 나타내었으며, 초기 100 cycle까지는 0.08%/cycle, 100~200 cycle 사이에는 0.1%/cycle의 capacity fading 값을 갖는다.

참고문헌

1. W. Liu, K. Kowal, and G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 459 (1998).
2. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amalocci and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421 (1994).
3. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2171 (1995).
4. 문성인의, "전기자동차용 리튬2차전지의 재료개발 및 특성평가연구", 한국전기연구소 (1998).
5. R. A Powers and D. Macarthur, Powers 1994 Lithium Battery Report and Analysis, 10 (1994).
6. John R. Owen, *Chemical Society Reviews*, **26**, 259 (1997).
7. H. Tukamoto, and A. R. West, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3164 (1997).
8. M. Yoshio, A. Kozawa, "리튬이온2차전지", 일간공업신문사, 동경 (1996).