

리튬이온전지용 스피넬계 LiMn_2O_4 양극에서 상이한 입자크기를 가진 전도성물질이 전기화학적 성능에 미치는 영향

Effects on Electrochemical Performances of Conductive Agents with Different Particle Size in Spinel LiMn_2O_4 Cathode for Li-ion Batteries

이창우^{1,a}, 이미숙¹, 김현수¹, 문성인¹

(Chang Woo Lee^{1,a}, Mi Sook Lee¹, Hyun Soo Kim¹, and Seong In Moon¹)

Abstract

Spinel LiMn_2O_4 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 conductive agents, and then carried out their comparative investigation for the performances of the Li/ LiMn_2O_4 cells using different conductive agents with different particle size. In addition, their electrochemical impedance characteristic of Li/ LiMn_2O_4 cells using different conductive agents is effectively identified through a.c. impedance technique. As a consequence, Li/ LiMn_2O_4 cells with Super P Black show better electrochemical performances ascribed to the significant contribution of feasible ionic conduction due to larger particle size than those with Acetylene Black.

Key Words : Conductive agent, Particle size, LiMn_2O_4 , Li-ion batteries

1. 서론

리튬이온 전지는 휴대 전자기기의 소형화와 장시간 연속사용을 목표로 부품의 경량화와 저 소비 전력화에 대한 연구와 함께 지속적인 성장을 거듭해오고 있다[1-3]. 특히, 양극용 활물질로서는 우수한 사이클링 안정성과 윌 특성을 바탕으로 LiCoO_2 가 사용되어오고 있다[4,5]. 그러나 코발트는 상대적으로 유독하며 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 고려되어오고 있다[6-8].

일반적으로, 리튬 이온 전지용 양극은 활물질과

집전체 사이에 전자 전달 역할을 부여하기 위해 탄소로 이루어진 전도성물질을 포함하고 있다. 전도성물질은 활물질에 의해 형성된 빈 공간을 채움으로써 전극 전도율을 향상시키고, 전해액을 흡수·보유하여 리튬 이온과 활물질 사이를 더 밀착하게 해주는 역할을 부여함으로써 활물질이 더 효율적으로 사용되게 하는 것이다[9,10]. 또한 전도성물질의 크기, 모양 등의 형태 변화와, 전극 제조과정에서의 사용함량은 전지 성능에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[11]. 또한, 작은 입자크기를 가진 전도성물질을 사용할 경우 리튬금속 산화물과 전도성물질 간의 electrical contact는 향상되는 반면에 보다 높은 충전 밀도로 인한 ionic diffusion rate는 감소하는 것으로 알려져 있다[12-14].

본 연구에서는 리튬이온 전지의 양극을 위한 활물질로 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 를 사용하였으며 전극 제조 과정에서 상이한 입자크기를 가진 서로 다른 전도성물질을 채택하여 비교 연구함으로써, 이에 따른 전기화학적 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

1. 한국전기연구원 전지연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : cwlee@keri.re.kr

접수일자 : 2005. 5. 31

1차 심사 : 2005. 7. 16

심사완료 : 2005. 7. 18

2. 실험

본 연구에서는 양극 제조를 위해 활물질로서 스피넬 구조를 가진 LiMn_2O_4 (Spinel grade, Kerr McGee Chemical LLC)를 사용하였고, 전도성물질은 상이한 입자크기를 가진 Acetylene Black (AB)과 Super P Black (SPB) 두 가지 물질을 사용하였다. Binder는 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 사용하였고 격리막은 Celgard 3501을 사용하였다. 활물질과 전도성물질 그리고 PVDF를 75:15:10의 비율로 섞어서 양극을 제조하였으며, 이를 위해 PVDF를 먼저 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)에 녹인 후 LiMn_2O_4 와 전도성물질을 첨가하여 섞어주어 적당한 점도를 지닌 슬러리를 만들었다. 혼합된 양극을 알루미늄박에 코팅하여 100°C 에서 밤새 건조한 후, 드라이룸에서 전지를 제조하였다.

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) coin 전지를 제조하였으며, 이를 이용하여 비용량 및 전압 구배 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 비용량 등의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 분석하기 위하여 교류 저항 분석기술을 활용하였으며, 이를 위해 저항 분석기 (IM6 ZAHNER® elektrik)가 이용되었다. 이 기술은 전지에 미세한 교류를 적용시켰을 때 이에 반응하는 전압과 전류의 비례 인자로서의 저항을 측정하는 것으로서 bulk 상에서는 물론, 전극/전해액 계면 상에서의 저항도 분석할 수 있는 것이며 저주파수 영역에서 확산과 같은 물질전달 공정도 분석할 수 있어 전기화학적 시스템의 전기적 회로 분석을 위해 널리 응용되어지고 있다. 본 연구에서는 주파수를 $0.01 - 10^5$ Hz으로 적용하여 이에 따른 교류 저항을 분석하였다.

전도성물질들의 입자크기를 분석하기 위해서 각 탄소들을 에탄올에 투입한 다음 분산을 돕기 위해서 초음파 분쇄기를 이용하였으며 레이저 입자 크기 분석기로 (Mastersizer, Malvern) 각 전도성물질들의 입자 크기를 분석하였다. 분석 조건으로서 펌프 속도는 1600이었으며 ultrasonic displacement는 12로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에서 사용되어진 상이한 전도성물질들의 입자크기 분포도를 보여준다. 이 실험을 위해서 에탄올에 균일하게 분산되어진 각 전도성물질들은 레이저 입자 크기 분석기를 이용함으로써 분석되었다.

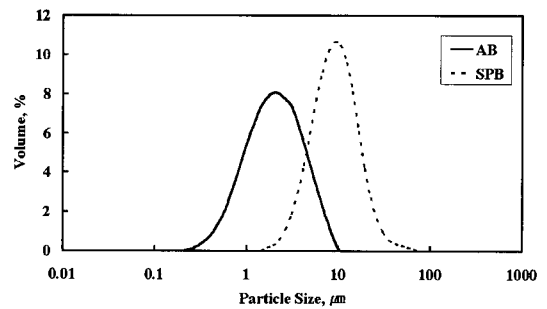


그림 1. 에탄올에서 분산된 전도성물질로서의 Acetylene Black 및 Super P Black의 입자 크기 분포.

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

그 결과 최대 체적 율에서의 입자크기는 AB의 경우 $1.95\ \mu\text{m}$, 반면에 SPB의 입자크기는 $8.99\ \mu\text{m}$ 로 측정됨으로써 SPB의 경우 AB보다 4배 이상의 큰 입자크기 분포를 보였다. 상이한 종류의 전도성물질을 일정비율로 혼합시킴으로써, 이성분계 전도성물질을 사용할 경우 층상 구조의 LiCoO_2 를 활물질로 한 리튬이온 고분자전지의 전기화학적 특성에 어떠한 영향을 미치는 지에 관하여 보고[12,14]된 바 있으며 이는 보다 작은 입자의 효과적인 electrical contact와 보다 큰 입자의 용이한 ionic diffusion 특성을 일정 혼합비를 통해 조합시킴으로써 표면저항을 감소시키기 위한 연구였다. 본 연구에서는 μm 수준에서, 하지만 4배 이상의 상이한 입자크기 분포도를 보여주는 전도성물질을 단독으로 사용함으로써 이들에 관한 비교연구를 수행하였다. 이와 같이, 전도성을 부여하는 전도성물질의 상이한 입자크기에 따른 비용량 및 전압구배 등의 전기화학적 특성 변화를 알아보았으며 이의 결과를 그림 2에 나타내었다.

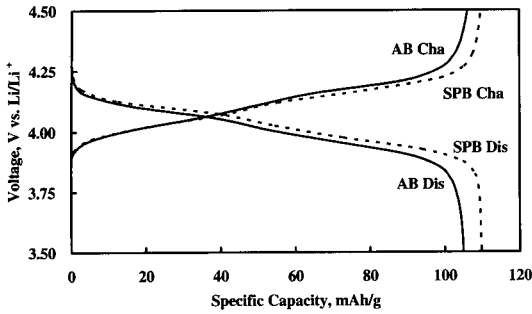


그림 2. Li/LiMn₂O₄ 전지에 전도성물질로서 Acetylene Black 및 Super P Black을 사용하였을 때, 상온에서 3.5 - 4.5 V vs. Li/Li⁺ 영역으로 15 사이클링 이후의 충전 전압 구배.

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

그림 2는 전도성물질을 입자크기가 다른 AB와 SPB로써 달리 사용한 Li/LiMn₂O₄ 전지의 전압 구배를 나타내는 것으로 실온에서 15 사이클링 구동 시킨 후의 결과이다. 스피넬 구조를 가지고 있는 LiMn₂O₄의 전형적인 특성인, 3.8 - 4.5 V 영역에서 두개의 plateau를 가진 전압 구배를 보여주었으며[15] SPB를 전도성물질로 사용한 경우의 전지가 약 110 mAh/g의 용량을 보여줌으로써 AB를 전도성물질로 사용한 Li/LiMn₂O₄ 전지에 비해 보다 높은 용량을 나타내었다. 또한, AB를 전도성물질로 사용한 Li/LiMn₂O₄ 전지의 충전 및 방전 전압 구배가 더 높은 분극화 현상을 보여주었다.

그림 3에서 사이클링 증가에 따른 방전 시의 용량 변화를 나타내었다. 사이클링 초기에는 AB가 약간 높게 나타났으나, 사이클링이 진행되면서 점차적으로 SPB의 용량이 높게 나타나기 시작했으며 이러한 용량은 지속적으로 안정되게 유지되었다. 따라서 전도성물질로서 AB를 사용한 경우보다 SPB를 사용한 경우의 Li/LiMn₂O₄ 전지가 용량 뿐만 아니라 용량 보존관점에서 전기화학적 성능이 더 우수함을 알 수 있었다.

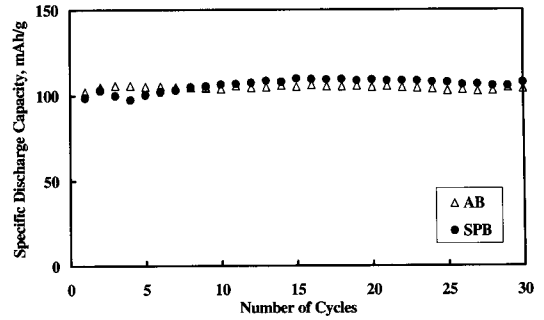


그림 3. 상온에서 전도성물질로서 Acetylene Black 및 Super P Black을 사용하였을 때, Li/LiMn₂O₄ 전지의 사이클 횟수에 따른 용량.

Fig. 3. Specific discharge capacity vs. cycle number for Li/LiMn₂O₄ cells using different conductive agents of Acetylene Black and Super P Black at room temperature.

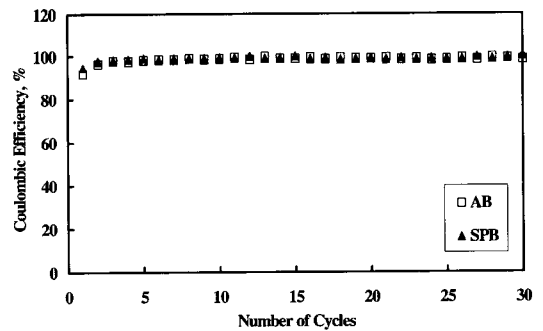


그림 4. 상온에서 전도성 물질로서 Acetylene Black 및 Super P Black을 사용하였을 때, Li/LiMn₂O₄ 전지의 쿨롱 효율.

Fig. 4. Coulombic efficiency of Li/LiMn₂O₄ cells using different conductive agents of Acetylene Black and Super P Black at room temperature.

그림 4는 상이한 입자크기를 가진, 서로 다른 전도성물질을 사용했을 때의 Li/LiMn₂O₄ 전지에

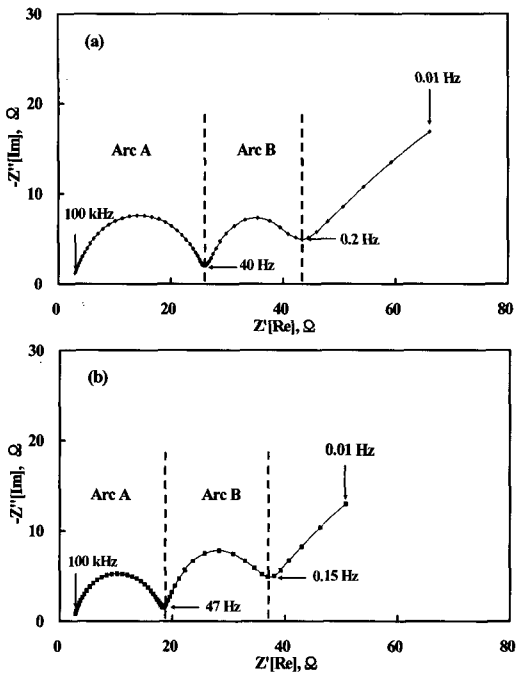


그림 5. 상온에서 C/5 전류속도로 4.5 V vs. Li/Li⁺까지 30 사이클링까지 충전하여 얻은 Li/LiMn₂O₄ 전지의 교류 저항 스펙트럼; 전도성물질 (a) Acetylene Black (b) Super P Black.

Fig. 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 conductive agents; (a) Acetylene Black and (b) Super P Black as indicated.

대한 실온에서의 충·방전 용량의 쿨롱 효율을 보여주는 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이, 두 경우의 전지 모두 사이클링 진행과 함께 98% 이상의 높은 쿨롱 효율을 나타냄으로써 전기화학적 성능이 안정되게 발현되고 있음을 확인할 수 있었다.

이와 같이, Li/LiMn₂O₄ 전지에 있어서 비용량과 같은 전기화학적 성능이 미치는 원인을 분석하기 위하여 교류 저항 분석기술을 활용하였으며, 그 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5는 상이한 전도성물질인 AB와 SPB를 사용하여 만든 Li/LiMn₂O₄ 전지를 C/5 전류 속도로 30 사이클, 4.5

V까지 fully 충전 시킨 후의 교류 저항 결과이다. 본 연구에서 얻어진 Li/LiMn₂O₄ 전지의 교류 저항 결과는 두 개의 arc로 구분되어졌다.

Arc A는 상대적으로 고주파 semicircle에 해당 (300 Hz < ω)하고, Arc B는 저주파 semicircle에 해당 (0.1 Hz < ω < 10 Hz)한다. Fan *et al.*은 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 입자 간의 접촉에 의한 것이라고 보고한 바 있다 [16,17]. 그러므로 그림 5에서 보이는 것처럼, AB에 비해 SPB의 Arc A가 작은 원인은 passivation film의 억제에 의한 것으로 볼 수 있다. 덧붙여, AB의 Arc B가 SPB보다 큰 원인은 입자 간의 접촉 저항의 증가에 기인하는 것으로 여겨진다. 그러므로 SPB를 사용한 Li/LiMn₂O₄ 전지가 억제되었던 passivation film과 감소된 입자 간의 접촉 저항으로 인하여 상기의 그림 2 및 3에서 보여준 바와 같이 상대적으로 AB에 비하여 보다 우수한 전기화학적 성능을 가지게 되어지는 것으로 여겨진다. 무엇보다도 이러한 결과는 상대적으로 큰 입자 크기를 가지고 있는 SPB의 낮은 충전 밀도로 인한 빠른 ionic diffusion rate, 즉 원활한 이온 전도성이 본 연구의 Li/LiMn₂O₄ 전지에 있어서의 전기화학적 성능 발현에 지배적인 요인으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결론

저렴한 비용과 환경친화적인 장점을 지닌 스피넬 구조의 LiMn₂O₄를 활물질로 사용하였고 전도성 물질은 상이한 입자크기를 가진 Acetylene Black과 Super P Black으로 달리 사용함으로써 Li/LiMn₂O₄ 전지에 관한 전기화학적 성능을 비교 연구하였다. 상대적으로 입자크기가 큰 Super P Black으로 만든 전지의 경우 더 높은 용량을 보여주었으며, 더불어 사이클링 증가에 따른 용량변화 구배에서도 우수한 성능을 나타내었다. 교류 저항 측정 결과에서 뒷받침해주듯이, 이러한 Super P Black을 사용한 Li/LiMn₂O₄ 전지의 우수한 전기화학적 성능은 Acetylene Black에 비해 입자 간의 접촉 저항뿐만 아니라 passivation film 저항의 현저한 감소에 기인하는 것으로 여겨진다. 특히, 상대적으로 큰 입자크기를 가진 Super P Black이

Acetylene Black에 비하여 상대적으로 낮은 충전 밀도로 인해 ionic diffusion rate의 증가함이 궁극적으로 전기화학적 성능 발현에 주요인으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] C. W. Lee, H. Joachin, Y. Hui, and J. Prakash, "Preliminary studies on electrochemical and thermal properties of lithium-ion battery electrolytes with different salts", The Electrochem. Soc., Rechargeable Lithium Batteries, Proc., Editors: K. M. Abraham, E. S. Takeuchi, M. Doyle, PV 2000-21, p. 297, 2000.
- [2] K. M. Abraham, D. M. Pasquariello, E. M. Willstaedt, "Discharge rate capability of LiCoO₂ electrode", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, p. 482, 1998.
- [3] H. Liang, X. Qiu, H. Chen, Z. He, W. Zhu, and L. Chen, "Analysis of high rate performance of nanoparticled lithium cobalt oxides prepared in molten KNO₃ for rechargeable lithium-ion batteries", Electrochemistry Communications, Vol. 6, p. 789, 2004.
- [4] J. Ying, C. Jiang, and C. Wan, "Preparation and characterization of high-density spherical LiCoO₂ cathode material for lithium ion batteries", J. Power Sources, Vol. 129, p. 264, 2004.
- [5] D.-S. Kim, J.-S. Sohn, C.-K. Lee, J.-H. Lee, K.-S. Han, and Y.-I. Lee, "Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries", J. Power Sources, Vol. 132, p. 145, 2004.
- [6] X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, and J. McBreen, "Improved elevated temperature cycling of LiMn₂O₄ spinel through the use of a composite LiF-based electrolyte", Electrochem. Solid-state Lett., Vol. 4, p. A184, 2001.
- [7] A. M. Kannan and A. Manthiram, "Surface/chemically modified LiMn₂O₄ cathodes for lithium-ion batteries", Electrochem. Solid-state Lett., Vol. 5, p. A167, 2002.
- [8] H. Yamane, M. Saitoh, M. Sano, M. Fujita, M. Sakata, M. Takada, E. Nishibiri, and N. Tanaka, "Cycle performance in each state-of-charge in LiMn₂O₄", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A1514, 2002.
- [9] J. K. Hong, J. H. Lee, and S. M. Oh, "Effect of carbon additive on electrochemical performance of LiCoO₂ composite cathodes", J. Power Sources, Vol. 111, p. 90, 2002.
- [10] K. Kinoshita, "Carbon: Electrochemical and Physical Properties", Wiley, 1998.
- [11] D. Guyomard and J. M. Tarascon, "Rechargeable Li_{1-x}Mn₂O₄/carbon cells with a new electrolyte composition. Potentiostatic studies and application to practical cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 11, p. 3071, 1993.
- [12] S. E. Cheon, C. W. Kwon, D. B. Kim, S. J. Hong, H. T. Kim, and S. W. Kim, "Effect of binary conductive agents in LiCoO₂ cathode on performances of lithium ion polymer battery", Electrochimica Acta, Vol. 46, p. 599, 2000.
- [13] A. B. Yu, R. P. Zou, and N. Standish, "Modifying the linear packing model for predicting the porosity of nonspherical particle mixtures", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, p. 3730, 1996.
- [14] M. M. Thackeray, "Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, p. 2558, 1995.
- [15] Y. Sun, Z. wang, L. Chen, and X. Huang, "Improved electrochemical performances of surface-modified spinel LiMn₂O₄ for long cycle life lithium-ion batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 150, No. 10, p. A1294, 2003.

- [16] J. Fan and P. S. Fedkiw, "Electrochemical impedance spectra of full cells: Relation to capacity and capacity-rate of rechargeable Li cells using LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and LiNiO_2 cathodes", J. Power Sources, Vol. 72, p. 165, 1998.
- [17] S.-C. Park, Y.-S. Han, Y.-S. Kang, P. S. Lee, S. Ahn, H.-M. Lee, and J.-Y. Lee, "Electrochemical properties of LiCoO_2 -coated LiMn_2O_4 prepared by solution-based chemical process", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 7, p. A680, 2001.