

LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂계 정극활물질을 적용한 전극 제조조건 최적화 연구

A Study on Optimization of Manufacturing Condition for LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂-based Cathode Electrode

김현수^{1,a}, 김성일¹, 이창우¹, 문성인¹, 김우성²
(Hyun-Soo Kim^{1,a}, Sung-Il Kim¹, Chang-Woo Lee¹, Seong-In Moon¹, and Woo-Seong Kim²)

Abstract

A fabrication condition of the cathode electrode was optimized in a lithium secondary battery. The LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ powders were used as a cathode material. The LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li cells were prepared with a certain formulation and their cycleability and rate-capability were evaluated. Optimum electrode composition simulated from the evaluated value was 86.3: 5.6: 8.1 in mass % of active material: binder: conducting material. Discharge capacity decreased markedly as the press ratio exceeded 30 % during preparation of the electrode. Discharge performance at a high current rate deteriorated abruptly as the electrode thickness was over 120 μm.

Key Words : LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, Secondary lithium ion battery, Electrode composition, Press ratio, Cycle life, Rate capability

1. 서 론

휴대폰, 노트북, 디지털카메라 등의 휴대전자기기의 수요가 급증하면서 그 기기들의 전원으로써 리튬2차전지의 수요 또한 급격히 증가하고 있다 [1,2]. 현재 이러한 리튬2차전지의 정극활물질로는 주로 LiCoO₂를 사용하고 있다. LiCoO₂는 제조가 비교적 용이하고 사이클 수명 특성이 우수하며 높은 전도성으로 인해 고율 충방전 특성이 우수하다는 장점이 있지만, Co의 높은 가격 및 독성, 4.3 V 이상 충전 시 발생하는 심각한 부반응으로 인하여 이를 대체할 수 있는 신규 정극활물질 개발에 대한 필요성이 절실해 대두되고 있다. 현재 개발가능성이 높은 신규 활물질로는 LiNiO₂, LiMn₂O₄,

LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂등이 있다[3,4]. LiNiO의 경우에는 가역용량이 높지만 열적 불안정성 문제가 있고, LiMn₂O₄는 그 반대로 높은 열적 안정성을 나타내며 가격이 저렴하다는 장점이 있지만 상대적으로 가역용량이 낮다. LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂는 이러한 단점들을 거의 보완한다고 할 수 있다. LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂는 LiCoO₂보다 높은 가역용량을 가지며 또한, DSC 분석을 통하여 LiCoO₂의 발열온도는 약 220 °C 근방임에 비하여 LiNi_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}O₂의 경우는 발열온도가 270 °C 이상으로 열적으로 매우 안정하다고 알려져 있다[5]. 하지만 LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂은 도전성이 낮다는 단점이 지적되고 있다. 이로 인해 전극 제조시의 합제 혼합조건 최적화, 도전성이 높은 원소의 도핑 및 활물질의 표면개질 등을 통해 이러한 문제를 극복하려는 노력이 계속되고 있기도 하다.

전지는 정극, 음극, 격리막, 전해액으로 이루어지고, 각 전극은 정극 및 음극 활물질, 도전제, 결합제로 구성되고 격리막은 여러 종류의 단층 또는 다층 폴리머로 구성되며 전해액은 각종의 고리형

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 대정화금(주) 기술연구소
a. Corresponding Author : hskim@keri.re.kr
접수일자 : 2005. 8. 22
1차 심사 : 2005. 11. 4
심사완료 : 2005. 12. 5

또는 사슬형의 화합물질들의 혼합체이므로 이런 구성 원소들 사이의 교호작용에 의해 전지의 특성이 매우 다르기 때문에 다른 전자제품과 달리 디지털적인 해석이 불가능하다[6-8]. 이러한 이유 때문에 최적의 전지특성을 내는 제조조건을 찾기 위해서는 많은 실험이 병행되어야 하지만 실험계획법을 사용하면 적은 실험을 통하여도 전극의 제조조건을 최적화할 수 있다.

본 연구에서는 혼합물 실험계획법을 이용하여 전극조성을 최적화하였고, 단순 요인분석을 통한 전극 제조공정 인자에 따른 특성 변화를 관찰하여 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 계 정극 활물질이 실제 리튬이차전지에 적용되었을 경우의 최적 제조조건을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 정극활물질로 공침법으로 합성한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (대정화금(주))을 사용하였다. 도전재는 카본블랙 계열의 Super-P black을 사용하였고 결합재로서는 PVDF (poly vinylidene di-fluoride, Aldrich)를 사용하였다. 전극의 조성은 합제 조성 최적화 실험에 의하여 결정하였으며, 전해액으로는 EC (ethylene carbonate): EMC (dimethyl carbonate): DEC (diethyl carbonate)를 3: 5: 2 (vol%)로 혼합된 용매에 1.1 M의 LiPF_6 용질(제일모직)을 용해한 것을 사용하였다. 모든 음극은 순수한 Li 금속박을 사용하였다.

실험계획법 기법중 하나인 혼합물 실험계획법을 이용하여 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 계 전극 합제 조성 최적화를 시도하였다. 합제 조성 중 정극 활물질의 실제적으로 타당한 범위는 80 ~ 96 wt%로 하였고 결합재와 도전재는 2 ~ 10 wt%로 추정하였다. 합제 조성 중에서 정극 활물질의 분율이 80 wt% 이하일 경우 기존의 LiCoO_2 정극 활물질에 대해 고용량을 나타내는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 장점이 드러나지 않게 되고[3], 결합재가 2 wt% 이하일 경우에는 활물질과 도전재가 모두 미세분체이므로 전극에 고정되지 않아서 전극 제조가 어렵고 전극의 신뢰성도 떨어지며 도전재가 10 wt% 이상일 경우에는 역시 전극을 이루는 미세분체의 비표면적이 극대로 되어 전극 제조능과 신뢰성이 저하된다. 아래 표 1에 실험에 사용된 전극의 합제 조성을 나타내었다. 실험에 사용한 합제 조성의 결정은 실험계획법에 의한 직교좌표법으로 확정하였다.

표 1. 실험에 사용된 전극의 합제 조성.

Table 1. Formulation of cathode electrode used in the test.

No.	Code No.	활물질 (wt%)	결합재 (wt%)	도전재 (wt%)
1	801010	80	10	10
2	960202	96	2	2
3	880210	88	2	10
4	881002	88	10	2
5	880606	88	6	6
6	840808	84	8	8
7	920404	92	4	4
8	880408	88	4	8
9	880804	88	8	4

표 2. 실험에 사용한 전극의 제조 조건.

Table 2. Fabrication condition of cathode electrode used in the test.

Lot	도포 두께 (μm)	press 압력 (kg/cm^2)	전극두께		압착율 (%)
			press 전	press 후	
01	95.0	850	310	200	35.48
02	87.5	100	90	80	11.11
03	87.5	550	90	70	22.22
04	87.5	480	90	65	27.77
05	87.5	200	90	75	16.66
06	90.0	650	140	105	25.00
07	90.0	400	140	110	21.43
08	92.5	950	230	150	34.78
09	92.5	650	230	160	30.43
10	95.0	1,150	310	185	40.32

표에서 나타낸 코드번호는 앞의 두 자리 숫자가 활물질의 비율을, 중간 두 자리 숫자가 결합재, 그리고 마지막 두 자리 숫자는 도전재의 비율을 각각 나타낸다.

위의 전극 합제 조성별로 제작한 전극을 이용하여 리튬전지를 제작하고 수명 및 율별 방전특성을 평가하여 최적합제 조성을 결정하였다. 수명 실험은 초기용량 대비 200 사이클 후의 용량을 비교하였으며, 율특성 실험은 방전전류를 각각 0.2, 0.5, 1.0, 2.0C로 하여 저율(0.2C) 대비 고율(2.0C)에서의 방전용량을 비교하였다. 이러한 합제 조성 최적화 실험과 compute simulation을 통하여 전극 조성을 최적화하였고, 이 결과를 바탕으로 하여 표 2에 나타낸 제조 조건에 따른 전극 특성을 평가하여 전극 제조 최적화 실험을 수행하였다.

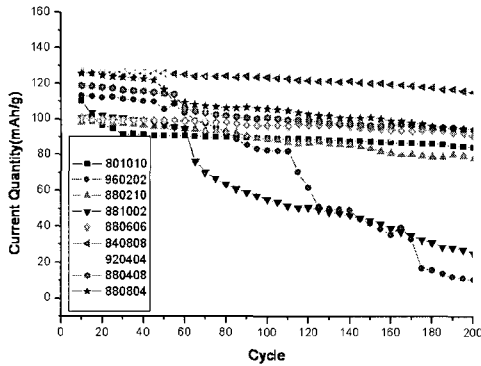


그림 1. 합제조성에 따른 전지의 수명특성 변화.
Fig. 1. Cycle life performance of the cell with different formulation.

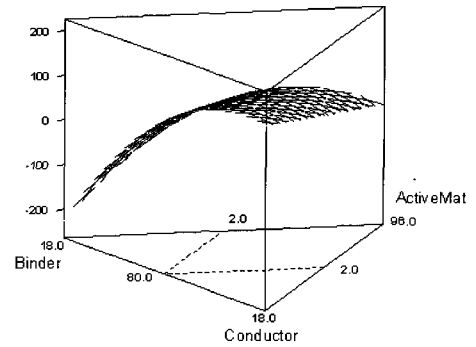


그림 2. 합제조성에 따른 전지의 초기용량 대비 잔존용량 비율.

Fig. 2. Capacity retention of the cell with different formulation after charge/discharge cycling.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각의 합제조성으로 제작한 전극의 수명특성 결과를 나타낸 것이다. 결과에서 볼 수 있듯이 동일한 활물질을 사용하여 전극을 제조한 경우라도 도전제와 결합제의 상대적 비율에 따라서 전지의 수명특성이 매우 달랐다. 특히 결합제나 도전제 중 어느 하나의 비율이 극단적으로 낮을 경우에는 수명특성의 열화가 심했는데 그 중에서도 도전제의 비율이 수명특성에 더 큰 영향을 주었다. 흥미로운 사실은 수명특성이 비교적 좋더라도 각각의 합제조성에 대하여 수명특성이 직선적인 비례관계를 보이지 않는다는 사실이다. 따라서 이러한 합제조성에 대한 수명특성의 변화관계를 회귀분석을 통하여 입체적인 그래프로 낼 필요성과 함께 각각의 합제 조성이 수명특성에 어떠한 영향을 주었는지도 함께 고찰해야 한다.

그림 2에는 전극의 합제조성에 따른 전지를 200회 충방전한 후 초기용량에 대한 잔존용량 비율을 입체적으로 나타내었다. 그림에서 명백히 나타나듯이 전지의 수명특성이 전극의 합제조성 중 어느 하나에 직선적으로 비례하지 않고 각각에 대하여 최적화 거동을 나타낸다. 그러나 위의 합제조성은 하나의 비율이 바뀌면 나머지 두개의 비율도 바뀌게 되어있는 상호의존적인 변수로서, 어느 하나의 조건을 최적으로 정하기가 매우 곤란하다. 위의 그림에서도 전지의 수명특성은 각각의 조성에 대하여 2차함수 3개가 서로 중첩된 경향을 나타내고 있다. 따라서 위의 결과들을 수식으로 표현할 수 있는 회귀분석을 통하여 최적조건을 예측하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

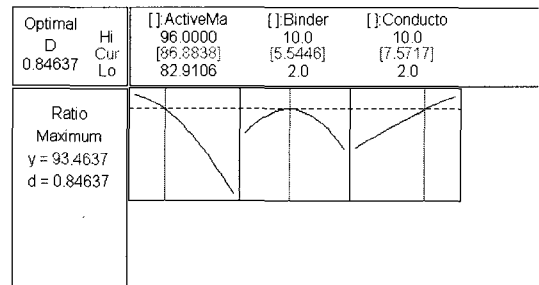


그림 3. 회귀분석을 통하여 얻은 전극의 최적조성.
Fig. 3. Optimum formulation of cathode electrode obtained from regression analysis.

그림 3에는 회귀분석을 통하여 얻은 전극의 최적조성을 나타낸 것이다. 그림에서 가로축 위에는 활물질, 결합제, 도전제의 조성을 나타내며, 중간에 있는 수치가 최적의 조성을 나타내는 것이다. 세로축에 표시되어 있는 y값은 신뢰성을 나타내는 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂을 정극 활물질로 이용한 리튬이차전지를 제조할 때 수명특성만을 고려한 정극의 최적조성은 활물질:결합제:도전제 = 86.9: 5.5: 7.6 wt%로 계산되었다.

전지의 수명특성 못지않게 율별 방전특성도 매우 중요한 전지의 특성중 하나이다. 따라서 위에서 서술한 바와 같은 방법에 의하여 전지의 율특성을 고려할 때의 전극의 최적조성을 예측하였다. 고�율방전특성에 대한 그래프의 개형은 앞서 도시한 수

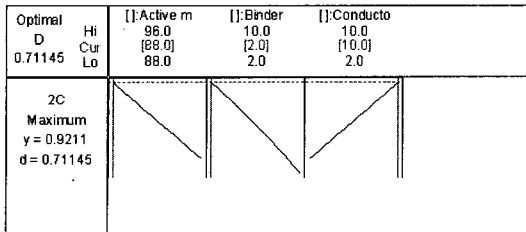


그림 4. 고율방전 특성을 고려한 최적의 전극 합제 조성.

Fig. 4. Optimum formulation of cathode electrode with high rate capability.

명특성에 대한 그래프의 개형과 매우 유사하였다. 그림 4에는 고율특성만을 고려한 경우 회귀분석을 통하여 얻은 전극의 최적조성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 정극 활물질로 이용한 경우 고율특성만을 고려한 정극의 최적조성은 활물질 : 결합제 : 도전재 = 88.0 : 2.0 : 10.0 wt%로 계산되었다.

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 정극 활물질로 이용한 경우 수명특성과 율별 방전특성 모두를 고려한 최적 전극 조성 예측에 대한 결과는 그림 5에 나타내었다. 수명특성과 율별특성을 동시에 고려하면, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 활물질을 이용한 전극의 최적 합제조성은 정극활물질 : 결합제 : 도전재 = 86.3 : 5.6 : 8.1 wt%로 계산되었다.

전술한 바와 같이 리튬이차전지는 리튬이온이 전극의 활물질 내로 탈삼입 되면서 충방전 과정이 진행된다. 따라서 전극의 제조조건 또한 전지의 제반 성능에 매우 중요한 영향을 미치게 된다. 잘 알려진 바와 같이 리튬이차전지의 전극의 제조과정은 고점성으로 혼합된 합제 슬러리를 각각의 집전체에 도포하고 건조 후, 롤프레스에서 가압하여 제조하게 된다. 앞서 최적화 과정을 거친 합제조성의 영향은 합제 슬러리의 제조에 독립적으로 연관된 항목이고 그 외 중요한 제조공정은 집전체에 도포될 합제의 양은 얼마로 정할 것이며 가압 조건은 어떻게 할 것인가 등의 몇몇 항목으로 볼 수 있다.

그림 6은 전극의 압착율에 대한 전지의 방전용량을 도시한 것이다. 그림에서 0.1C 방전용량은 전극의 압착율에 크게 의존하지 않았으며 약 175 mAh/g 정도의 고용량을 나타내었다. 고전류의 방전실험에서도 전극의 압착율이 30% 미만일 경우에는 전지의 율별 방전특성에서 큰 열화가 나타나지 않았다. 그러나 그 이상으로 압착된 전극을 사

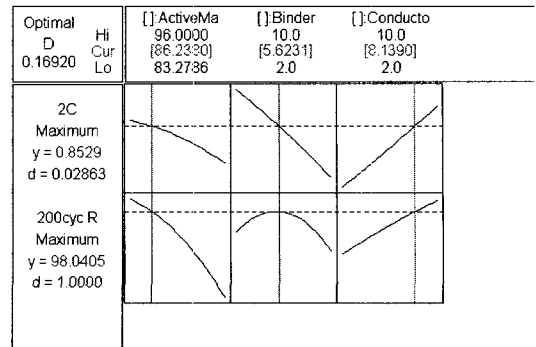


그림 5. 수명특성과 고율 방전특성을 동시에 고려할 때의 최적 전극 조성.

Fig. 5. Optimum formulation of cathode electrode with high cycleability and rate capability.

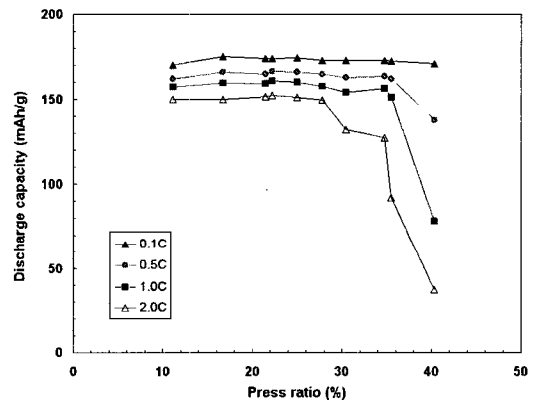


그림 6. 전극의 압착율에 따른 율특성 변화.

Fig. 6. Rate capability of the cell with press ratio of cathode electrode.

용한 전지의 경우에는 율별 방전특성의 열화가 두드러지게 나타났다. 특히, 저율방전에서는 압착율에 의한 방전용량 차이가 나타나지 않았으나 고율방전의 경우에는 압착율이 증가함에 따라 방전용량의 저하가 현저하였다.

또한 압착율 20% 정도 근방까지는 미세하지만 고율방전특성이 향상되는 경향을 나타내었다. 이러한 현상의 원인으로서는 압착율이 너무 낮으면 도전재와 활물질, 활물질과 집전체 간의 접촉 상태가 좋지 않기 때문에 압착율이 최적치로 증가하면서 고율 방전특성이 향상되는 것으로 사료된다. 그러나 압착율이 최적치 이상이 될 경우에는 리튬이온

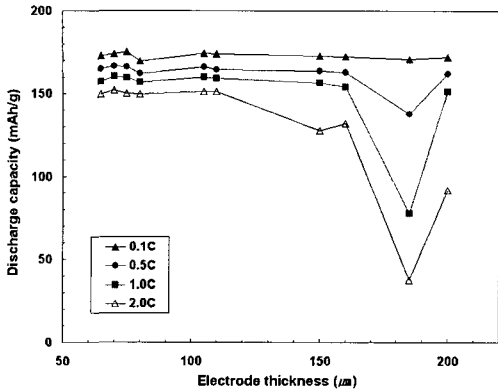


그림 7. 전극두께에 따른 율특성 변화.
Fig. 7. Rate capability of the cell with electrode thickness.

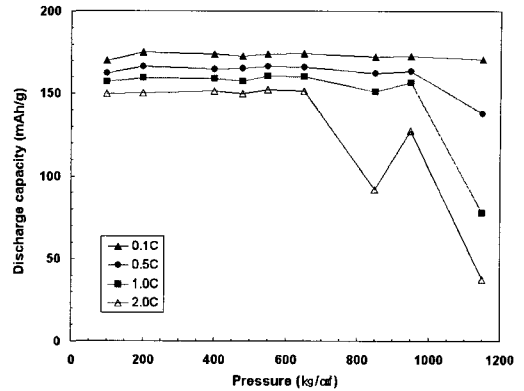


그림 8. 프레스 압력에 따른 율특성 변화.
Fig. 8. Rate capability of the cell with press.

의 탈삽입시 발생하는 활물질의 체적변화가 방해받기 때문에 고율 방전특성이 급격히 열화되는 것으로 사료된다.

전극의 최종 두께와 율별 방전특성과의 관계를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 압착율과 율특성 관계와 유사한 거동을 나타내었다. 전극의 두께가 120 μm 이하의 경우에는 전극 두께에 대한 율별 방전특성의 변화가 거의 나타나지 않았다. 그러나 전극의 두께가 그 이상이 되면서 고율 방전특성의 열화가 현저하게 나타났다.

전극이 200 μm가 넘는 경우 오히려 고율 방전특성이 180 μm일 때에 비해서 소폭 증가하는 현상이 나타났다. 이것은 표 2에 나타난 실험 데이터의 평균치와 압착율에 따른 경향을 종합하여 생각해 볼 때, 전극의 두께와 압착율이 상호작용을 발생시키는 것으로 이해될 수 있다. 즉, 표 2에서 전극의 압착 전 두께가 일정 이상이 되면 압착율을 크게 하더라도 전극의 최종 두께는 미세하게 변한다. 그림 6의 압착율에 대한 결과에서는 그 경향이 단조 변화하였으나, 전극 두께는 그 현상에 압착율에 대한 데이터를 이미 포함하고 있기 때문에 200 μm 이상의 두께에서 표면상 단조 변화하지 않는다고 사료된다.

이것은 실제 가압시에 따른 율별 방전특성을 보면 명확하게 알 수 있다. 그림 8은 롤프레스의 압력에 따른 율별 방전특성을 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 압력에 대한 변화 역시 이미 전극의 두께에 대한 변화를 포함하고 있기 때문에 800 kg/cm² 이상에서 데이터의 비단조 변화를 보여준다. 그러나 실험의 특성상 압력과 전극 두께에 대한 교호작용에 대한 분석은 매우 곤란하였다.

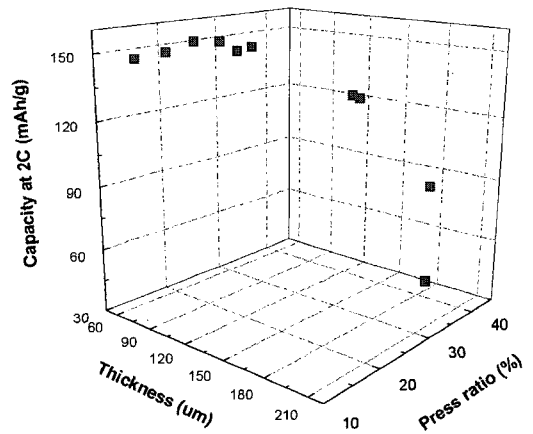


그림 9. 전극 제조조건에 따른 고율방전 특성의 변화.
Fig. 9. Rate capability with the cell with process conditions of the cathode electrode.

이와 같은 실험에서 리튬이차전지의 고율 방전특성을 최적화하기 위해서는 전극두께와 압착율을 최적화해야 할 필요성이 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 거동을 입체적인 그림으로 표현해 보면 그 거동이 더 잘 나타나는데 그 결과는 그림 9와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 리튬이차전지의 고율특성은 압착율과 전극두께의 영향을 동시에 받으며 이러한 점은 리튬이차전지의 설계에 있어서 아주 중요한 부분을 알 수 있다.

4. 결론

리튬이차전지의 정극활물질로 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 적용하였을 경우의 전극 합제조성 및 압착조건을 최적화하였다. 전지의 수명특성과 고율방전특성을 동시에 고려한 최적의 전극조성은 정극활물질 : 결합제 : 도전재 = 86.3 : 5.6 : 8.1 wt%이었다. 전극의 압착률이 30 % 미만일 경우에는 고율방전시 용량감소가 거의 일어나지 않았으며 20 %까지는 약간씩 상승하였다. 하지만 그 이상의 압착율에서는 급격히 방전용량이 감소하였다. 이러한 현상은 전극 두께와 방전특성과의 관계에서도 유사한 거동이 나타났다. 전극의 두께가 120 μm 이하의 경우에는 율별 방전특성의 변화가 거의 일어나지 않았으며 그 보다 두꺼워짐에 따라 고율 방전특성이 급격하게 열화하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호: 05K1501-01910)으로 수행 되었습니다.

참고 문헌

[1] 김현수, 신정환, 나성환, 엄승욱, 문성인, 김상필, "PMMA IPN계 겔폴리머 전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 전기화학적 특성", 전기

- 전자재료학회논문지, 16권, 11호, p. 994, 2003.
- [2] 김현수, 김성일, 최관영, 문성인, 김상필, "리튬이온전지용 Urethane계 겔폴리머 전해질에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 12호, p. 1033, 2002.
- [3] M. M. Thackeray, "Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 8, p. 2558, 1995.
- [4] M. N. Obrovac, O. Mao, and J. R. Dahn, "Structure and electrochemistry of LiMO_2 (M=Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis", Solid State Ionics, Vol. 112, No. 1-2, p. 9, 1998.
- [5] M. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "A new cathode material for batteries of high energy density", Mater. Res. Bull., Vol. 15, No. 6, p. 783, 1980.
- [6] K. M. Abraham and S. B. Burmmer, "Lithium Batteries", J. P. Gabano, Ed., Academic Press, New York, 1983.
- [7] L. A. Dominey, "Lithium Batteries", G. Pistoia Ed.; Elsevier Science B. V., Netherlands, 1994.
- [8] N. Sato, "Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes", Elsevier, Oxford, U. K., 1998.