

리튬이온전지 음극의 고속 성능 향상을 위한 도전재 복합화

성기욱 · 안효진[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Composited Conductive Materials for Enhancing the Ultrafast Performance for Anode in Lithium-Ion Battery

Ki-Wook Sung and Hyo-Jin Ahn[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul 01811, Republic of Korea

(Received September 19, 2022; Revised October 17, 2022 : Accepted October 17, 2022)

Abstract Lithium-ion batteries (LIBs) are powerful energy storage devices with several advantages, including high energy density, large voltage window, high cycling stability, and eco-friendliness. However, demand for ultrafast charge/discharge performance is increasing, and many improvements are needed in the electrode which contains the carbon-based active material. Among LIB electrode components, the conductive additive plays an important role, connecting the active materials and enhancing charge transfer within the electrode. This impacts electrical and ionic conductivity, electrical resistance, and the density of the electrode. Therefore, to increase ultrafast cycling performance by enhancing the electrical conductivity and density of the electrode, we complexed Ketjen black and graphene and applied conductive agents. This electrode, with the composite conductive additives, exhibited high electrical conductivity (12.11 S/cm), excellent high-rate performance (28.6 mAh/g at current density of 3,000 mA/g), and great long-term cycling stability at high current density (88.7 % after 500 cycles at current density of 3,000 mA/g). This excellent high-rate performance with cycling stability is attributed to the increased electrical conductivity, due to the increased amount of graphene, which has high intrinsic electrical conductivity, and the high density of the electrode.

Key words lithium-ion batteries, anode, conductive agent, ultrafast cycling.

1. 서 론

최근 4차 산업 혁명과 더불어 화석연료의 고갈 및 환경 오염 등의 문제로 인해 세계 에너지 시장의 급격한 성장이 이뤄지고 있다. 다양한 에너지 저장 장치 중 리튬이온전지는 큰 에너지 밀도, 넓은 전위 창, 높은 수명, 낮은 자가방전률 및 친환경성 등의 우수한 특성을 가지고 있어 많은 관심을 받고 있다.^{1,2)} 이러한 장점으로 인해 리튬이온전지는 스마트폰, 태블릿, 드론 및 전기자동차의 주된 전력 공급원으로 적용되고 있으며, 의료 국방 및 전력 저장 등의 분야까지 적용이 이루어지고 있다.^{3,4)} 특히, 리튬이온전지는

최근 급격한 성장이 이루어지고 있는 전기자동차의 전력 공급원으로 적용되고 있으며, 이를 위해서는 300 Wh/kg 이상의 에너지 밀도, 1회 충전 시 480 km 이상의 주행 거리 및 6분 이내 완충이 가능한 고속 충전 성능이 요구되고 있다.^{4,5)} 따라서, 초기 리튬이온전지 관련 연구는 정전용량 및 안정성을 향상시키는데 집중되어 왔지만, 최근에는 고속 충/방전 성능을 향상시키기 위한 연구에 대한 필요성이 높아지고 있다.⁶⁾

리튬이온전지는 활물질, 도전재, 바인더 및 집전체로 이루어진 전극과 더불어 전해질 및 분리막으로 이루어져 있으며, 전극 활물질에서 faradaic한 산화 환원 반응을 통해

[†]Corresponding author
E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. Sci. Technol.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

충/방전이 진행된다. 리튬이온전지의 음극 활물질로는 주로 가격이 저렴하고 높은 안정성을 갖는 탄소 소재 중 출력 특성이 우수한 인조흑연이 주로 사용되고 있다. 이러한 인조흑연 기반 음극의 성능을 향상시키기 위해서 음극 활물질 뿐만 아니라 도전재에 관한 관심이 증가하고 있다. 도전재는 전극 내에서 활물질을 연결하여 전자를 원활히 이동시켜주는 역할을 하며, 이온 및 전자 전도도, 전기 저항 및 전극 밀도 등에 영향을 미치고, 특히 고속 충전 시 리튬 이온의 확산 및 전자의 이동속도를 좌우하는 중요한 구성 요소이다.^{3,7)} 도전재로는 현재 0차원 구조의 아세틸렌 블랙(acetylene black), 슈퍼 P (super P) 및 케첸블랙(Ketjen black, KB) 등이 사용되고 있으며, 1차원 구조의 탄소나노튜브 등이 사용되고 있다. 아세틸렌 블랙, 슈퍼 P 및 케첸블랙 등은 천연가스, 타르, 오일 등의 탄화수소를 불완전 연소시켜 생긴 그을음을 포집하는 방식으로 제조하며, 탄소나노튜브는 아크 방전법, 화학기상증착법, 레이저 기화법, 촉매 합성법 및 플라즈마 등의 다양한 방식을 통해 제조되고 있다.^{8,9)} 특히 도전재의 개발을 통해 리튬이온전지의 성능을 향상시키는 연구가 진행되고 있으며, Nam 등은 슈퍼 P의 비정질화 및 전 리튬화(pre-lithiation)을 통해 초기 쿨롱 효율(initial coulombic efficiency, ICE)을 향상시켰으며, Lee 등은 탄소나노튜브의 산처리를 통해 작용기를 도입하여 과전압을 감소시켜 리튬이온전지 음극의 안정성을 향상시킨 연구를 진행하였다.^{10,11)} 하지만 고속 충/방전 성능 개선하기 위하여, 도전재의 구조에 따른 복합화에 관한 연구 전략이 필요한 실정이다.⁷⁾

도전재 입자의 형상에 따라 활물질과의 접촉 면적이 달라지게 되고, 리튬 이온의 확산 및 전자 이동 또한 영향을 받게 되므로, 도전재의 구조에 따라 리튬이온전지의 고속 성능이 많은 영향을 받는다. 다양한 도전재용 소재 중, 나노시트 구조의 그래핀은 높은 기계적 특성(탄성 계수: 41.8 GPa, 인장 강도: 293.3 MPa), 높은 전기전도도(351 S/cm) 및 넓은 비표면적(약 2,600 m²/g) 등의 우수한 특성을 갖고 있다.^{7,12)} 그래핀은 물리적 박리법, 화학적 박리법, 화학기상증착법 및 에피텍셜 합성법 등을 통해 제조될 수 있으며, 2차원 나노시트 구조의 특성으로 인해 도전재로 적용될 경우 소재 자체의 우수한 전기전도도로 인해 리튬이온전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 또한 그래핀은 고전도성의 2차원 나노시트 구조로 인해 도전재로 적용될 경우 활물질간의 활성 접촉 표면적을 향상시키며 리튬이온 확산거리를 감소시켜 고속 충/방전 시 전하의 이동속도를 향상시킬 수 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 따라서 본 연구에서는 고속 충/방전용 리튬이온전지를 위해 0차원 구조의 KB 및 2차원 구조의 그래핀을 도전재로 복합적용 하였으며,

제조된 전극은 리튬이온전지 음극으로 적용하여 전기화학적 특성을 규명하였다.

2. 실험방법

도전재 복합적용을 위해 케첸블랙(Ketjen black, KB, Lion Corp., EC600JD) 및 그래핀(multi-layer Graphene, MTI Korea)의 표면 구조 및 형상을 전계방사형 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FESEM, Hitachi S-4800)을 통해 분석하였다. 또한 이들의 결정구조는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Ring 2500)을 통하여 분석하였으며, 표면의 화학적 결합상태는 X-선 광전자주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250)을 통해 분석하였다.

복합도전재가 적용된 리튬이온전지용 전극을 제조하기 위해, 70 wt%의 흑연(MesoCarbonMicroBead, MCMB, MTI KOREA)을 활물질로, 20 wt%의 polyvinylidene difluoride (PVDF, Aldrich)를 바인더로, 10 wt%의 도전재는 케첸블랙 및 그래핀을 각각 7:3, 5:5, 3:7, 0:10의 질량비로 혼합하여 적용하였고, N-Nmethyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich, 99.5%) 용매에 분산시킨 후 집전체인 Cu foil (18 μm, MTI Korea)에 배치시켰다. 이후 120 °C의 진공건조기에서 10 시간 건조하여 복합도전재가 적용된 리튬이온전지 음극을 제조하였으며, 케첸블랙 및 그래핀 도전재가 복합적용된 비율에 따라 각각 KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7, KB:Graphene = 0:10으로 표기하였다. 제조된 전극의 표면 형상 및 밀도는 전계방사형 주사전자현미경을 통해 분석되었으며, 전기적 특성은 홀 효과 측정 시스템(hall-effect measurement system, Ecopia, HMS-3000)을 통해 분석되었다. 제조된 전극의 전기화학적 특성 평가를 위해, Li foil (Honjo Chemical Corp, 99.95%)을 상대전극으로, 다공성 폴리프로필렌 막(Celgard 2400)을 분리막으로, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) 및 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)가 1:1의 부피비로 혼합된 용매에 1.6 M의 육불화인산리튬(lithium hexafluorophosphate, LiPF₆) 염이 첨가된 용액을 전해질로 적용한 코인형 반쪽전지(CR2032)를 제조하였다. 모든 리튬이온전지는 산소 및 수분의 농도가 5 ppm 이하인 고순도의 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 제조되었다. 제조된 리튬이온전지의 전기화학 반응속도 및 계면 저항을 분석하기 위해 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 10⁵~10⁻² Hz의 주파수범위에서 0.005 V의 교류전압을 인가하여 진행하였다. 제조된 리튬이온전지의 전기화학 성능평가는 배터리 사이클 시

스텝(Won-A tech., WBCS3000Le)을 이용하여 0.05~3.0 V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 100 mA/g의 전류밀도로 100 회 충/방전을 진행하였다. 또한 율속 평가를 위해 100, 300, 700, 1,000, 1,500 및 100 mA/g의 전류밀도에서 각각 10회 씩 충/방전을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

케첸블랙 및 그래핀의 표면 형상을 분석하기 위하여 전 계방사형 주사전자현미경분석을 진행하였으며, Fig. 1(a) 및 Fig. 1(b)에 각각 케첸블랙 및 그래핀의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이, 케첸블랙은 약 54.2~61.1 nm의 균일한 0차원 구조의 구형 입자 형상을 갖고 있다. 이러한 0차원 구조의 나노입자가 도전재로 적용될 경우 활물질과의 점 대 점 접촉으로 인해 실

질적으로 낮은 접촉 면적을 가져 전극 내 전자의 원활한 이동이 어렵다는 단점이 있다.¹²⁾ 또한 Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이, 그래핀은 2차원의 평면구조를 나타내고 있으며, 이러한 구조의 그래핀이 도전재로 첨가될 경우 활물질 간의 접촉 면적이 증가하여 전극 내에서 원활한 전자의 이동이 가능하지만, 일반적으로 그래핀은 10~20개의 다층으로 형성되어있고, 이로 인해 고르게 분산되지 못하여 전극의 전체적인 전기전도도를 향상시키기 어렵다는 단점이 있다.¹²⁾ 따라서 0차원 구조의 케첸블랙 및 2차원 구조의 그래핀 도전재의 복합적용 시 활물질 및 도전재 간의 활성 접촉 표면적이 증가하며, 고전도성 2차원 나노시트 구조의 도전재로 인해 리튬 이온 확산거리가 감소하여 고속 충/방전 성능이 향상될 것이다.^{17,18)}

Fig. 2(a)는 케첸블랙 및 그래핀의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸다. 케첸블랙 및 그래핀의 샘플 모두 브래그 법칙 ($n\lambda = 2d\sin\theta$)에 의해 약 26°에서 흑연의 (002)(JCPDS card No. 05-0415)면에 해당하는 회절 피크를 나타내었다.⁸⁾ 특히 케첸블랙은 넓은 회절 피크를 나타내어 비정질의 탄소 구조를 갖고 있으며, 그래핀은 좁은 회절 피크를 나타내어 결정질의 탄소 구조를 갖고 있음을 확인하였다. 비정질의 케첸블랙에 비해 결정질의 그래핀은 2차원 평면구조를 따라 전자가 원활하게 이동할 수 있다는 장점이 있어, 도전재로 적용될 경우 전기전도도를 향상시킬 것이다.¹⁶⁾ 또한, 케첸블랙 및 그래핀의 화학적 결합 상태를 규명하기 위해 X-선 광전자 분광법을 진행하였으며, 모든 피크는 C 1s

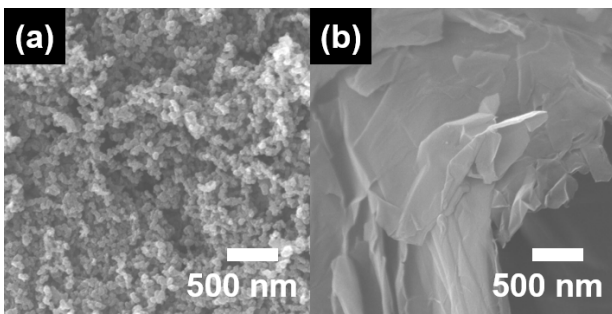


Fig. 1. FESEM images of (a) KB and (b) graphene.

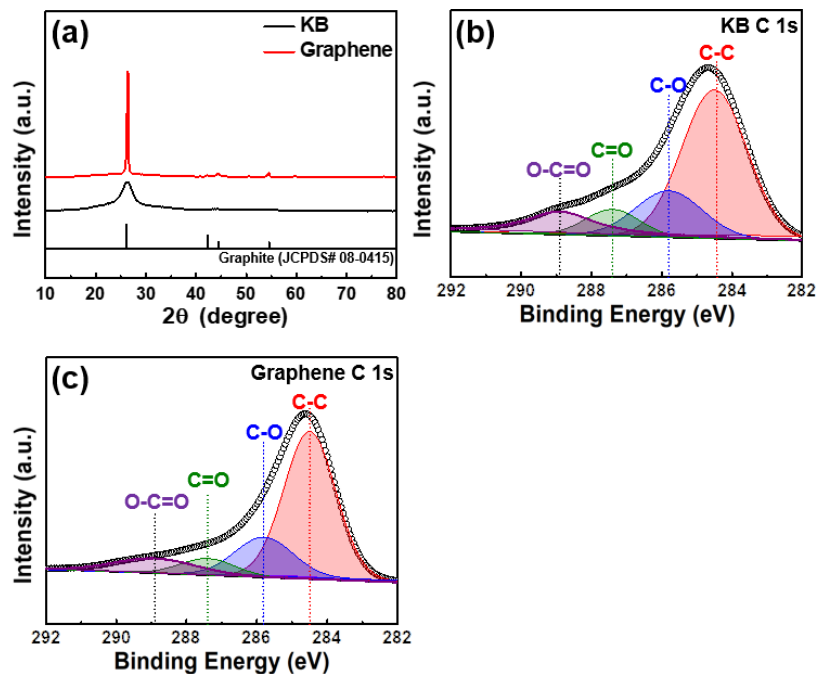


Fig. 2. (a) XRD result and XPS results of (b) KB and (c) graphene.

(284.5 eV)를 이용하여 보정한 후 각각 Fig. 2(b) 및 Fig. 2(c)에 나타내었다. 두 샘플 모두 C 1s에서 약284.5, 285.8, 287.4, 및 288.9 eV에서 각각 C-C, C-O, C=O 및 O-C=O 결합에 해당하는 피크가 관찰되었다.^{4,5)} X-선 광전자 분광법 분석 결과, 그래핀의 산소를 포함한 작용기 비율(36%)은 케첸블랙의 산소를 포함한 작용기 비율(45%)에 비해 낮은 값을 갖고 있음을 확인하였다. 탄소 표면에 결합된 산소를 포함한 작용기는 탄소 격자의 결합을 증가시키고 전자의 이동을 방해하여 전기전도도를 감소시키는 역할을 하기 때문에, 탄소를 포함한 작용기가 적고 높은 전기전도도를 갖고 있는 그래핀을 도전재로 적용될 경우 전극의 전기전도도가 상승할 것이다.^{19,20)}

0차원 및 2차원 구조의 복합도전재가 적용된 전극의 비율을 최적화하기 위하여 케첸블랙 및 그래핀의 비율을 각각 7:3, 5:5, 3:7 및 0:10으로 조절하여 전극을 제조한 후 전계방사형 주사전자현미경을 통해 표면 형상을 관찰하였고, 각각 Fig. 3(a-d)에 나타내었다. KB:Graphene = 7:3 및 KB:Graphene = 5:5 전극의 경우 응집된 케첸블랙과 더불어 전극 활물질이 연결되지 못한 부분이 나타남을 확인하였고, 이러한 구조로 인해 전극 내 전자의 이동이 원활하지 못할 것이다. 반면에, KB:Graphene = 3:7 전극의 경우 케첸블랙 및 그래핀 도전재가 전극에 고르게 분산되어 있음을 확인하였고, 이러한 높은 전극 밀도로 인해 활성 접촉 표면적이 증가하여 전극 내부에서 전자 이동이 원활히 이루어질 것이다. 반면에, KB:Graphene = 0:10 전극의 경

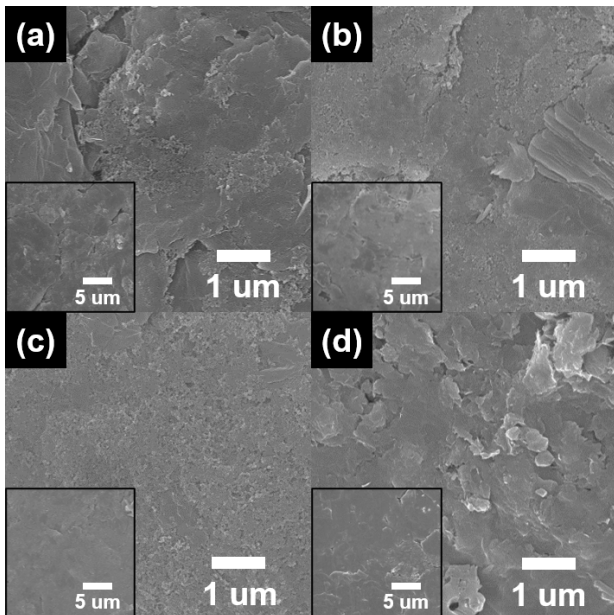


Fig. 3. FESEM images of (a) KB:Graphene = 7:3, (b) KB:Graphene = 5:5, (c) KB:Graphene = 3:7, and (d) KB:Graphene = 0:10 electrode.

우, 그래핀이 다층으로 응집되어 있음이 확인되었고, 이러한 응집된 도전재는 전극 내부에서 불균일한 전자의 이동을 일으킬 것이며, 따라서 KB:Graphene = 3:7 전극이 최적화된 복합 비율임을 알 수 있다.

Fig. 4는 제조된 복합도전재가 적용된 전극들의 전기전도도 및 면저항 결과이다. KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7 및 KB:Graphene = 0:10 전극은 각각 11.39, 12.11, 12.58 및 10.89 S/cm의 전기전도도를 가졌으며, 43.43, 42.02, 41.38 및 45.01 Ω /square의 면저항을 가졌다. 도전재로 높은 전기전도도의 그래핀의 첨가량이 증가될수록 전극의 전기전도도가 증가하였으며, 주사전자현미경 결과에서 알 수 있듯이 KB:Graphene = 3:7 전극에서 높은 밀도의 전극을 갖기 때문에 전극 내 전자 이동이 원활하여 가장 높은 전기전도도를 가졌음을 알 수 있다. 하지만 KB:Graphene = 0:10 전극의 경우 그래핀이 전극 내에서 응집된 구조를 갖기 때문에 전극 내에서 전자의 이동이 원활하지 않아 낮은 전기전도도를 가짐을 알 수 있다. 따라서, KB:Graphene = 3:7 전극의 경우 최적화된 케첸블랙 및 그래핀 도전재의 복합 비율로 인해 향상된 전기전도도를 갖고, 이로 인해 원활한 전기화학 반응이 진행되어 리튬이온전지의 고속 충/방전 성능이 향상될 것이다.^{3,4)}

전기화학적 반응속도를 분석하기 위해 모든 전극의 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 진행하였으며, 나이퀴스트 선도(nyquist plot)를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 나이퀴스트 선도에서, 고주파수 영역에서의 반원은 전하 이동 저항(Rct)을 의미하며, 저주파수 영역에서의 직선은 와버그 임피던스를 의미한다.^{1,2)} 도전재가 복합적용된 전극의 전기화학 임피던스 분광법 분석 결과, 첨가된 그래핀의 양이 증가함에 따라 KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5 및 KB:Graphene = 3:7 전극은 각각 143.23, 136.07, 및 129.27 Ω 의 감소된 전하 이

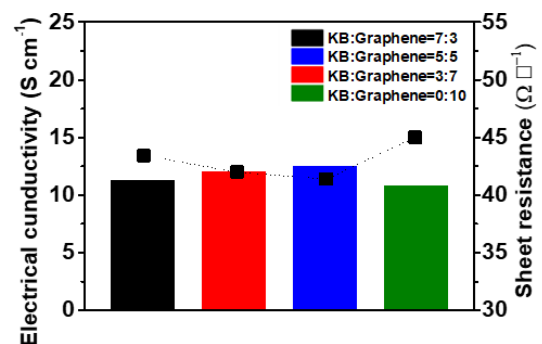


Fig. 4. Electrical conductivities and sheet resistances of KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7, and KB:Graphene = 0:10 electrode.

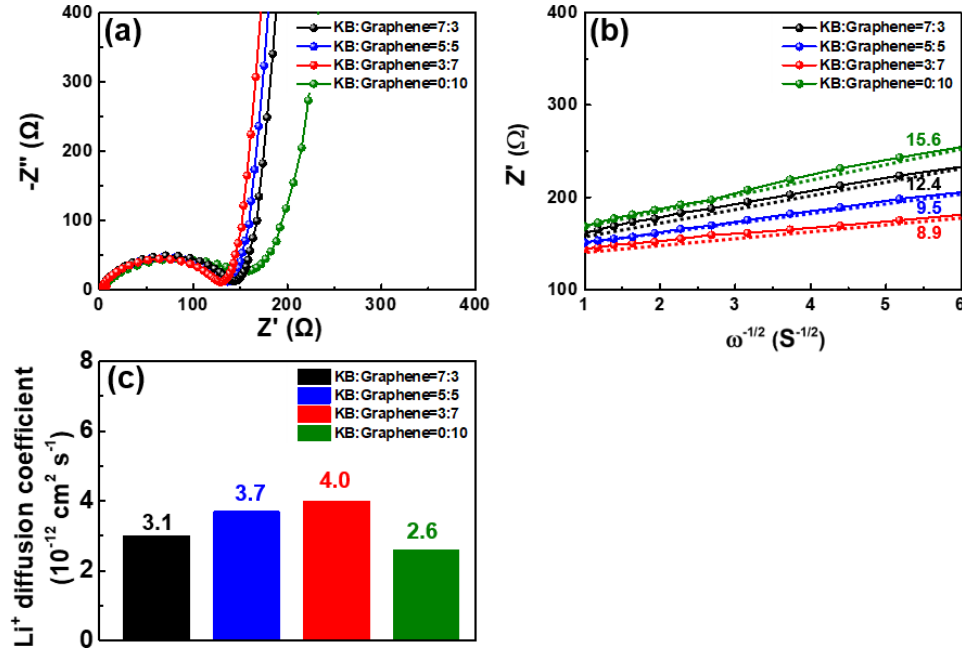


Fig. 5. (a) Nyquist plots, (b) Warburg impedance, and (c) Li^+ diffusion coefficient of KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7, and KB:Graphene = 0:10 electrode.

동 저항을 나타내었으며, 전극 밀도가 낮은 KB:Graphene = 0:10 전극은 가장 높은 전하 이동 저항(153.8Ω)을 나타냈다. 또한, 와버그 임피던스[Fig. 5(b)]에서 KB:Graphene = 3:7 전극이 가장 낮은 값을 가졌으며, 리튬 이온 확산 계수를 와버그 임피던스 및 다음의 식을 따라 계산하여 Fig. 5(c)에 나타내었다. [식 (1, 2)].^{21,22)}

$$Z_{real} = R_e + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$D = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w \quad (2)$$

여기서, R_e 및 σ_w 는 각각 벌크 저항 및 와버그 임피던스를 의미하며, D , R , A , n , T , F 및 C 는 각각 리튬이온 확산계수, 기체상수, 온도, 전극 면적, 전자수, 페러데이상수 및 몰랄 농도를 의미한다. KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7 및 KB:Graphene = 0:10 전극은 각각 3.1 , 3.7 , 4.0 및 $2.6 \times 10^{-13} cm^2/s$ 의 리튬 이온 확산 계수를 나타내었다. 도전재가 복합적용된 전극들은 전기전도도가 향상됨으로 인해 전극 내부에서 전하의 이동속도가 상승하여 KB:Graphene = 0:10 전극에 비해 높은 리튬 이온 확산 계수를 가졌다. 특히, 복합 비율이 최적화된 KB:Graphene = 3:7 전극은 고전도성 2차원 나노시트 구조의 도전재로 인해 리튬이온 확산거리가 감소하여 높은 리튬이온 확산 계수를 가졌으며, 이로 인해 고속 충/방전 성능이 향상될

것이다.²³⁾

모든 전극의 전기화학 특성평가를 위해 정전류 충/방전을 진행하였고, Fig. 6(a)는 모든 전극을 $100 mA/g$ 의 전류 밀도에서 100회 충/방전 한 결과 및 쿨롱 효율을 나타낸다. KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7 및 KB:Graphene = 0:10 전극은 각각, 346.5 , 342.5 , 350.5 및 $353.8 mAh/g$ 의 유사한 초기용량을 가졌으며, 약 4사이클 이후 99%에 가까운 쿨롱효율을 나타냈다. 또한 100회 충/방전 후 KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7 및 KB:Graphene = 0:10 전극은 각각 96.8 , 97.5 , 97.9 및 95.3% 의 유사한 유지율을 나타냈다. Fig. 6(b)는 모든 전극의 $100 mA/g$ 의 전류밀도에서 첫번째 정전류 충/방전 곡선을 나타낸다. 모든 전극은 첫 충/방전과정 시 약 $0.5 \sim 0.05 V$ 의 전압범위에서 전위 평탄부가 형성되며, 이것은 전기화학적 산화/환원 반응을 통해 리튬이 인조흑연에 삽입/탈리 되는 것을 의미한다($Li_xC \leftrightarrow C + xLi^+ + xe^-$).²¹⁾ 또한, 첫 충전 시 음극 표면에 전해질의 환원분해에 의해 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI) 층이 형성되어 비가역 용량이 발생하게 되며, Fig. 6(a)에서 나타난 것 처럼 KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7, KB:Graphene = 0:10 전극은 각각 89.5% , 89.9% , 90.3% 및 90.1% 의 초기 쿨롱효율을 나타낸다. 즉 저속 전류밀도에서는 전하의 이동에 따른 전기화학적 산화 환원 반응 시간이 충분하여 유사한 용량을 나타낼 수 있다. 또한, 모든 전극의 고속 충/방전 성능을 확인하기

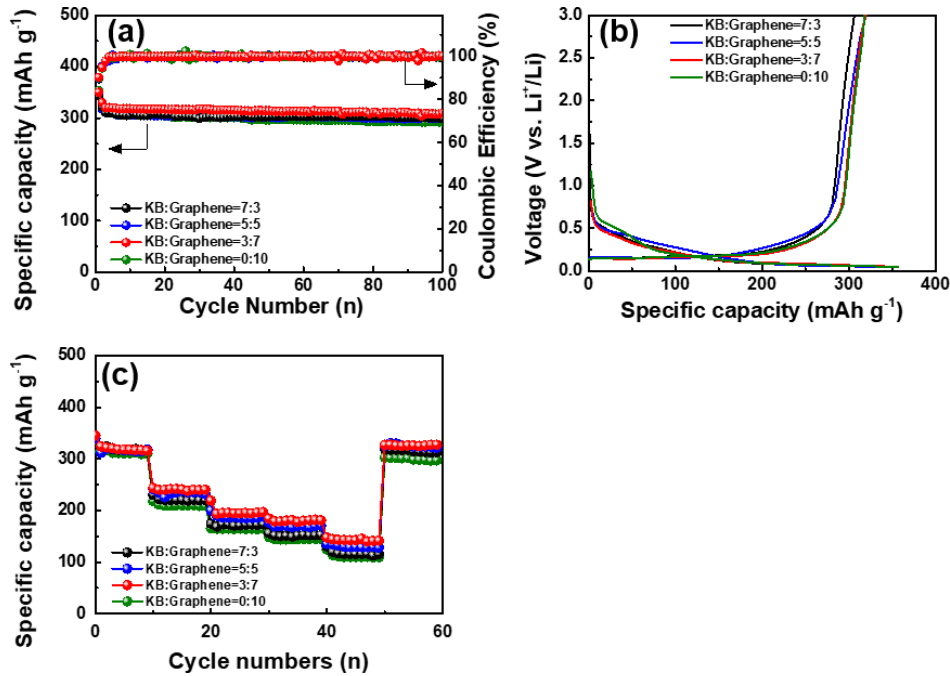


Fig. 6. (a) Cycling stability test with Coulombic efficiency at a current density of 100 mA/g for 100 cycles, (b) rate performance test at various current density of 100 to 3,000 mA/g, and (c) cycling stability test at high current density of 3,000 mA/g up to 500 cycles of KB: Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7, and KB:Graphene = 0:10 electrode.

위해 100, 300, 700, 1,000, 1,500 및 100 mA/g의 전류밀도에서 각 10회씩 충/방전을 진행하였고, Fig. 6(b)에 나타내었다. 이 결과, KB:Graphene = 7:3, KB:Graphene = 5:5, KB:Graphene = 3:7 및 KB:Graphene = 0:10 전극은 1,500 mA/g의 전류밀도에서 각각 115.4, 128.1, 141.8 및 109.6 mAh/g의 정전용량을 나타내었다. 일반적으로, 고속 전류밀도에서 전하의 이동속도가 제한되어 불충분한 전기화학 반응이 일어나 인해 정전용량이 감소하게 되지만, KB:Graphene = 3:7 전극은 우수한 도전재 복합구조로 인해 전하의 이동이 원활하여 KB:Graphene = 0:10 전극에 비해 100 mA/g 대비 1,500 mA/g에서의 용량유지율이 약 1.28배 향상되었다. 또한 모든 전극의 고속 충/방전 수명 평가를 위해 3,000 mA/g의 고속 전류밀도에서 500회 충/방전을 진행하여 Fig. 6(c)에 나타내었으며, 도전재가 복합 적용된 전극은 다음의 두가지 원인에 의해 향상된 고속 충/방전 성능을 나타냈다. 첫째로, 0차원 구조의 케첸블랙 및 2차원 구조의 그래핀 도전재 복합적용으로 인해 전극의 밀도가 균일하게 증가하였으며, 그로 인해 활성 접촉 표면적이 증가하여 전기전도도가 상승하였기 때문이며, 둘째로, 고전도성 2차원 도전재로 인해 리튬이온 확산거리가 감소하여 전극 내 전하의 원활한 이동이 이루어졌기 때문이다. 따라서 0차원 구조의 케첸블랙 및 2차원 구조의 고전도성 그래핀 복합도전재의 적용으로 인해 전극 내 전기전도도가 향상

하여 리튬이온전지의 고속 성능이 향상되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온전지의 고속 충/방전 성능 향상을 위하여 0차원 및 2차원 도전재가 복합적용된 전극을 제조하였다. 0차원 구조의 KB 도전재의 활물질-도전재간 낮은 접촉 면적 및 2차원 구조의 Graphene 도전재의 다층 응집 등의 단점을 개선하기 위하여 적용된 도전재가 복합 적용된 전극은 향상된 전극 밀도 및 전기전도도를 가졌다. 특히 KB:Graphene = 3:7 전극은 최적화된 도전재의 복합 비율로 인해 12.11 S/cm의 높은 전기전도도 및 4.0×10^{-13} cm²/s의 리튬이온 확산 계수를 가졌으며, 이를 통해 3,000 mA/g의 고속 전류밀도에서 28.6 mAh/g의 정전용량 및 500회 충/방전 이후 88.7%의 우수한 용량 유지율을 나타냈다. 이러한 도전재가 복합적용된 전극의 리튬이온전지의 고속 충/방전 성능이 향상된 이유로는, 0차원 및 2차원 구조의 도전재 복합적용으로 인해 활성 접촉 표면적이 향상되어 전기전도도가 향상되었으며, 고전도성 2차원 도전재로 인해 리튬이온 확산거리가 감소함에 따라 고속 충/방전 성능이 향상된 것으로 판단된다. 따라서 도전재가 복합 적용된 전극은 리튬이온전지의 고속 충/방전 성능 향상을 위한 기술로 제안될 수 있다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2019R1 A2 C1005836) and the Technology Innovation Program (10080656, Development of ceramic/carbon convergence and integration anode material for 10C fast charging Lithium ion battery) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea).

References

1. Y. Yang, E. G. Okonkwo, G. Huang, S. Xu, W. Sun and Y. He, *Energy Storage Mater.*, **36**, 168 (2021).
2. M. S. Ziegler and J. E. Trancik, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 1635 (2021).
3. Z. Hua, Ph. D. Thesis (in Korean), p. 3, Myongji University, Seoul (2011).
4. K.-W. Sung, B.-R. Koo and H.-J. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **854**, 157206 (2021).
5. K.-W. Sung, K.-H. Kim and H.-J. Ahn, *Int. J. Energy Res.*, **46**, 8989 (2022).
6. K.-H. Kim, Y.-J. Song and H.-J. Ahn, *Int. J. Energy Res.*, **46**, 11336 (2022).
7. Y. P. Wua, C. Jiang, C. Wan and R. Holze, *Electrochim. Acta*, **48**, 867 (2003).
8. Y. Fan, G. D. Fowler and M. Zhao, *J. Cleaner Prod.*, **20**, 119115 (2020).
9. M.-C. Kim, S.-H. Moon, J.-S. Lim, H.-S. Hahm, H.-S. Park and M.-S. Kim, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **20**, 212 (2003).
10. K.-H. Nam, K. Chae, J.-H. Choi, K.-J. Jeon and C.-M. Park, *Chem. Eng. J.*, **417**, 129242 (2021).
11. B. Lee, N. Park, K. Kang, H. Ryu and S. Hong, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 1572 (2018).
12. X. L. Li, Y. L. Zhang, H. F. Song, K. Du, H. Wang, H. Y. Li and J. M. Huang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 7111 (2012).
13. K. E. Whitener and P. E. Sheehan, *Diamond Relat. Mater.*, **46**, 25 (2014).
14. J.-S. Yun, B. Jang, S.-S. Kim and H.-Y. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **32**, 179 (2019).
15. K. H. Kim, H. J. Kwon, J. H. Hong and K. S. Kang, *Trends Met. Mater. Eng.*, **25**, 27 (2012).
16. K. M. Kim, Y.-G. Lee and S. O. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 3 (2010).
17. Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma and X. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 5926 (2015).
18. K.-X. Wang, X.-H. Li and J.-S. Chen, *Adv. Mater.*, **27**, 527 (2015).
19. G. Xia, S. Shen, F. Zhu, J. Xie, Y. Hu, K. Zhu and J. Zhang, *Electrochem. Commun.*, **60**, 26 (2015).
20. D. Xiong, X. Li, H. Shan, Y. Zhao, L. Dong, H. Xu, X. Zhang, D. Li and X. Sun, *Electrochim. Acta*, **174**, 762 (2015).
21. K.-H. Kim and H.-J. Ahn, *Int. J. Energy Res.*, **46**, 8367 (2022).
22. K.-H. Kim, W. Hu, H. Chang and H.-J. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **896**, 163148 (2021).
23. H. Kim, D. Kim, S.-S. Kim, C. Senthil and H. Jung, *Chem. Eng. J.*, **427**, 130937 (2022).

<저자소개>

성기욱

서울과학기술대학교 신소재공학과 대학원생

안효진

서울과학기술대학교 신소재공학과 교수