

# 새로운 도전체를 이용한 리튬 이온 전지용 전극의 개발

안순호, 임미라, 이승연, 김영덕, 김명환

LG 화학 기술 연구원, Battery 연구 센터

## 요약

리튬 이온 전지용 전극의 낮은 전도성은 활물질 자체의 높은 저항과 분말형 재료의 접촉 저항으로부터 기인한다. 본 연구에서는, 새로운 도전체를 이용하여 구현된 정극과 부극의 개발에 관하여 기술한다. 충 방전 결과, 정극과 부극의 경우 공히, 본 도전체를 사용하였을 때 리튬 이온 삽입 용량이 약 7-15% 정도 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 용량 증가 현상은 특히 고속 방전시 그리고 cut-off overvoltage (개방 회로 전압과 차단 전압의 차)가 감소되었을 때 더욱 증폭되었다. 부극에 있어서는, 통상적인 카본 블랙을 도전체로 사용했을 때보다 가역 용량은 증가하고 비가역 용량은 오히려 더 감소하는 결과를 나타냈다.

## 1. 서론

현재까지 개발된 리튬 이온 전지는 에너지 밀도와 비 에너지가 높은 반면 전지의 내부 저항이 크다는 단점이 있다. 따라서 고속 방전시 전지 전압의 급격한 하강으로 인한 전지의 가(可)용량 감소가 발생하며 이 단점으로 인하여 리튬 전지는 높은 전류가 요구되는 전자 기기 및 장치에서는 비효율적인 것으로 알려져 있다. 리튬 이온 전지의 큰 내부 저항과 낮은 충 방전 속도의 주요 원인 중의 하나는 종래 전극의 재료와 구조의 전기 전도도가 매우 낮은데 있다.

일반적으로 리튬 이온 전지의 전극은 리튬 이온을 삽입할 수 있는 분말형 활물질과 이들을 집전판에 고정하는 접착체로 구성된다. 활물질로 현재 사용되는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , 탄소계 재료 등은 전자 전도도가 매우 좋지 않다. 또한 이들 활물질 입자는 리튬 이온이 삽입, 방출될 때 팽창, 수축하는데<sup>1)</sup> 이때 발생하는 응력(應力)과 전해액에 의한 접착체의 팽윤(膨潤) 작용은 활물질 입자들

의 점 접촉을 상실케 하는 요인이 된다. 따라서 전극의 제조시 집전판으로부터 활물질까지의 전자 전달 통로를 부수적으로 형성해 주어야 한다. 부극의 경우 활물질이 흑연 혹은 기타 다른 탄소 재료일 때에는 전도도 문제가 정극만큼 심각하지는 않으나, 때때로 전지의 종류와 설계 목적에 따라 부수적인 도전체의 첨가가 필요한 경우가 있다.

이러한 목적으로 통상적으로 카본 블랙, 흑연 등의 분말을 도전체로써 전극에 첨가한다. 그런데 이들 탄소 재료들은 전기 전도도가 낮을 뿐만 아니라 전극 내부에서 입자들은 점 접촉(point contact)에 의존하여 전기적 연결을 취하고 있기 때문에 전극의 내부 저항을 증가시키는 요인이 된다. 다시 말해서, 입자가 전도성 매트릭스의 역할을 하기 위하여는 입자와 입자끼리의 접촉이 집전판에서부터 활물질 입자의 최 전단(前端)까지 부단(不斷)히 이루어져야 하는데 이와 같은 점 접촉에 의한 전자 통로는 필연적으로 큰 접촉 저항을 갖으며 활물질 입자들이 국지적으로 고립되는 것을 막을 수 없다. 이와 같은 원인은 전극의 방전 용량이 이론치보다 저하되는 결과를 가져온다.

위와 같은 분말형 도전체에 의한 전자 경로 형성의 과정은 부작위(不作爲)적이며 통로의 형성은 순전히 입자들의 조우(遭遇) 확률에 의존한다. 또한 입자의 점 접촉에 의한 전자 통로의 전도도는 접촉의 회수에 비례하여 증가하므로 전자 통로가 중첩(重疊)적으로 형성이 되지 않고는 좋은 전도도를 얻을 수 없다. 종래 기술은 이 목적을 달성하기 위하여 입자의 수밀도(數密度)를 과량으로 증가시키는 방법에 의존한다. 그러나 이러한 방법은, 입자가 작고 비(比) 표면적이 커서 분산이 용이하지 않은 카본 블랙의 부피를 증가시킴으로써, 전극 제조시 균일하게 분산된 슬러리를 제조하기 힘든 기술적 어려움을 야기시킬 뿐만 아니라 전자 경로 형성에 참여하지 못한 잉여 전도체는 전극 내부의 불활성(不活性) 체적으로 잔존하게 되어서 전지의 용량과 에너지 밀도를 제한한다. 또한 불필요하게 증가된 전극 표면적은 부극의 경우, 비가역 용량의 증가, 정극의 경우 부반응 속도의 증가에 의한 자가 방전 상승 혹은 전지의 안전성을 위협하는 요인 등을 제공하기도 한다.

본 연구는 위에 설명한 종래 기술의 근본적인 결점이 분말형 재료들을 혼합하는데 기인하는 것임에 주목한다. 분체형 활물질의 단순, 반복적인 누적(累積)은 활물질 입자 사이의 접촉 저항과 국지적으로 단절된 입자 군(群)의 발생에 기여한다. 이러한 기하학적 제약을 해소하기 위하여, 본 연구에서는 이종(異種)의 복합 전극을 구성하고자 하며, 이 목적을 구현하기 위한 한 방법으로 독특한 도전체를 분말형 전극 활성 물질과 복합하여 전극을 형성하는 방법을 개발하였다. 이와 같은 복합 전극은 분체 활물질의 높은 반응성과 도전체의 고 전도성을 동시에 소유하는 특성을 보인다. 본 연구는 정극과 부극에서 본 도전체가 끼치는 물리적인 영향과 그에 따른 전극 성능의 변화와 이러한 결과들의 의미에 관하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

위에 부연한 착상을 구체화하기 위하여 본 실험에서 전극의 제조에 사용한 재료는 다음과 같다. 정극재로는  $\text{LiCoO}_2$ , 부극재로는 탄소, 접착제로는 PVdF, 주조용 용매로는 NMP, 집전판으로는 구리와 알루미늄의 박 혹은 니켈 메시, 통상적인 도전체로는 인조 흑연 및 카본 블랙, 그리고 proprietary 도전체를 사용하였다. 전극 활물질 분말과 도전체를 PVdF의 NMP용액에 잘 분산한 후 집전체에 도포하고 NMP를 증발시켜 전극을 제조하였다. 전극의 시험을 위하여 coin cell 혹은 3-전극을 사용하기 위한 용기를 활용하였고, 분리막으로는 Celgard 1400을, 전해질로는  $\text{LiPF}_6$  1M 농도의 EC+DEC 용액 혹은 LG화학 전유(專有)의 전해질을 사용하였다. 모든 충 방전 시험은 Toyo의 TOSCAT 3000U를 이용하여 진행하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 정극의 전기 화학적 특성

위와 같이 제조된 전극을 반쪽 전지의 형태로 조립하여 충 방전을 시험을 수행하였는데 그중 정극의 결과를 일람표 1과 도표 1에 정리하였다. 일람표 1은 본

도전체의 첨가량에 따른 정극 방전 용량의 변화를 보여주는데 도전체 함량이 증가함에 따라 전극의 용량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 용량 증가 현상은 전극 내의 활물질의 이용도가 증가하였음을 의미하는 것으로 본 도전체가 첨가되기 전에는 기존 전극 내의 활물질이 100% 까지 이용이 되고 있지 않음을 의미한다. 기존 도전체인 흑연 입자에 의한 전자 전달이 미흡하여 국지적으로 고립되어 있는 활물질이 금속 첨가에 의하여 전기적으로 연결되어 전지 반응에 참여하게 된다고 생각할 수 있다.

일람표 1. Proprietary 도전체 첨가에 따른 전극 용량의 변화 (괄호 안의 수치는 0% 전극의 용량에 대한 증가율).

도전체 함량 (%)	차단 전압별 전극 용량 (mAh/g)				
	4.0V	3.8V	3.6V	3.3V	3.0V
0	18	115	123	124	125
1	20(11%)	124(8%)	130(6%)	131(6%)	132(6%)
3	24(33%)	123(7%)	129(5%)	131(6%)	131(6%)
4	30(67%)	128(11%)	132(7%)	133(7%)	134(7%)
7	26(44%)	110(-4%)	118(-4%)	120(-3%)	121(-3%)
10	21(17%)	95(-18%)	108(-12%)	113(-8%)	114(-9%)

그러나 어느 한계 함량을 초과하게 되면 (본 실험 결과는 이 한계 함량이 4-7% 이내에 있음을 지시한다) 오히려 전극의 용량이 감소하는 결과를 볼 수 있다. 한편 방전 곡선의 차단 전압이 높게 조정되어 있을수록 용량 증가의 폭이 커지는 것은 도전체가 첨가됨에 따라 전극의 IR drop이 감소된다는 것을 의미한다. 도표 1이 매우 특징적으로 보여주는 것은 정극 비용량 증가의 폭이 도전체의 함량 1% 이상에서는 오히려 매우 미미하다는 것이다. 이로부터 전도성 첨가제의 효율

성은 미소 량에 의하여 극대화된다는 것을 알 수 있다.

### 3.2 부극의 전기 화학적 특성

도표 2에 3가지 종류의 부극-(a) 표준, (b) LG 도전체 함유 전극, (c) 카본 블랙 함유 전극-에 대한 첫 충 방전 곡선을 도시하였다. 도전체가 첨가되지 않은 표준 전극과 비교하여 (b) 전극의 비가역 용량은 약 1~5 mAh/g 정도 증가하는 경향을 보였으나, 가역 용량에 있어서는 약 20~40 mAh/g 정도 증가하였다. 비가역 용량의 증가는 도전체에 의한 전극 표면적의 증가를 반영하는 것으로 이해할 수 있으며 용량 증가는 정극의 경우와 동일하게, 전기적으로 고립되고 사장되어 있던 활물질이 전도체에 의하여 전기적 연결을 회복하는 것으로 설명할 수 있다. 본 도전체와 동일한 부극의 카본 블랙을 대신 첨가한 전극의 경우에 가역 용량 약 300 mAh/g으로 LG 도전체에 의한 전극의 용량과 유사하였으나 비가역 용량은 약 54 mAh/g으로 LG 도전체보다 (30 mAh/g) 훨씬 높았다.

전극 활물질의 전기적 연결성에 대하여는 도표 3에 의하여 좀더 구체적으로 알 수 있다. Cell의 방전 속도를 증가하면서 방전 곡선을 비교한 결과는 높은 C율에서 더욱 더 높은 용량 증가율이 얻어 졌고 이는 전극 내부 전기 전달 경로의 효율화에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 충방전 회수와 전극 용량과의 관계는 도표 4에 도시되었다. 충 방전 속도는 중간에 몇 차례의 고속 방전 실험을 제외하고는 모두 0.5C로 행하였다. 전반적으로 전도체가 첨가된 전극이 안정된 용량을 유지하는 경향을 볼 수 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 자체의 비가역 용량이 작고 활물질의 가역 용량을 크게 증대시킬 수 있는 도전체를 이용한 전극과 전지의 개발에 대하여 논하였다. 특히 리튬 이온 전지용 전극을 통해서, 본 도전체의 첨가에 의하여 전극 특성의 조절이 가능하며 본 방법이 효용성이 있음을 실증(實證)하였다. 본 결과를 통해서, 보다 더 향상된 리튬 이온 전극의 설계에 관한 새로운 통찰을 얻을 수 있다.

## 참고 문헌

- [1] Takami *et. al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 371 (1995).

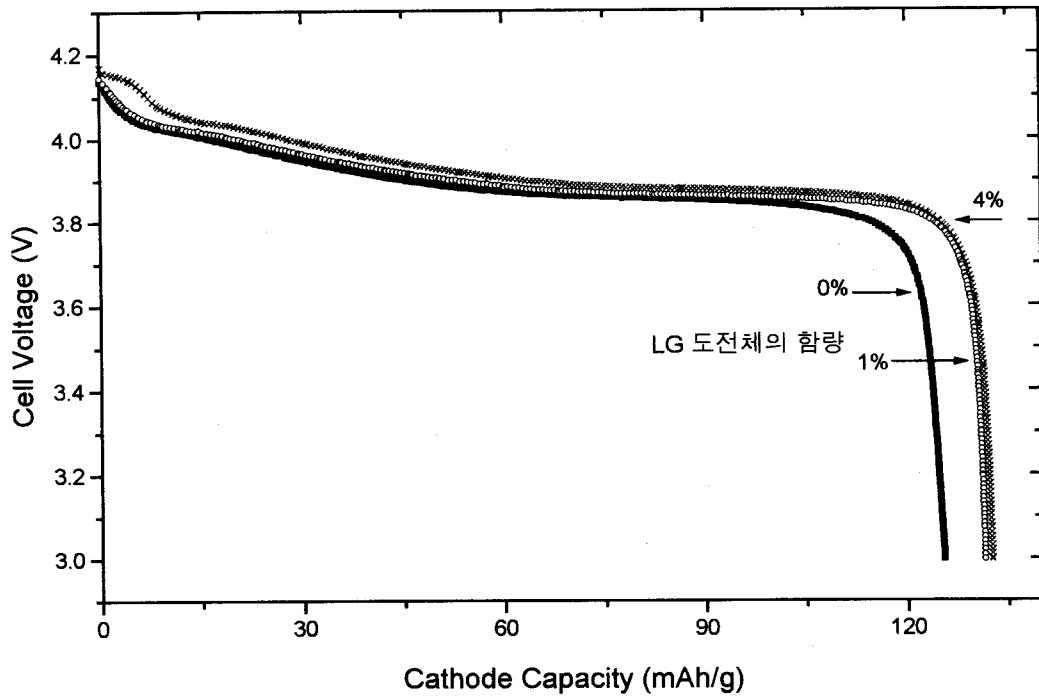
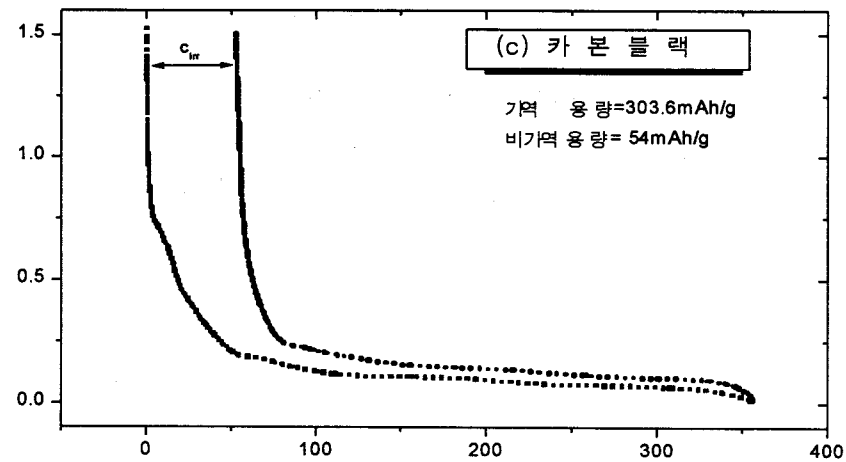
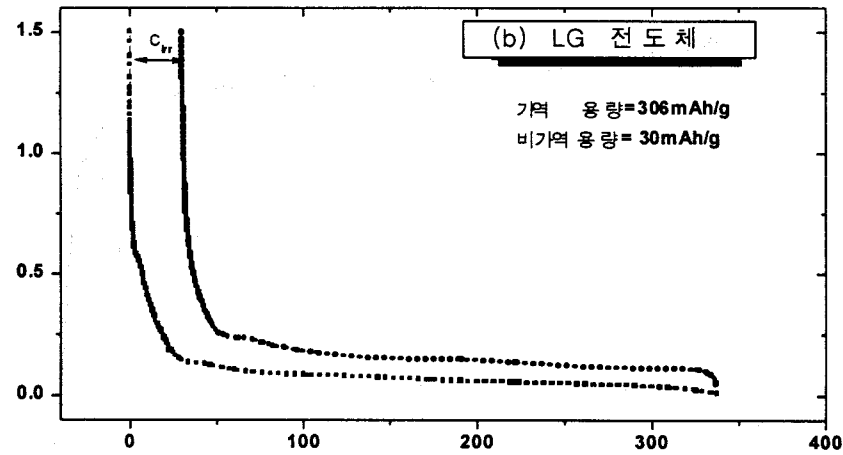
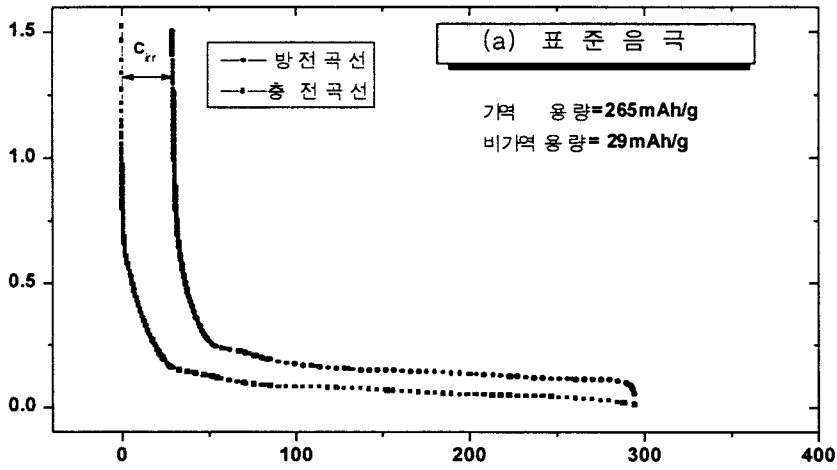


도표 1. 도전체의 첨가에 따른  $\text{LiCoO}_2$  전극의 용량 변화

전  
극  
전  
압



단위 질량당 용량 [mAh/g]

도표2. 음극의 첫 총-방전 곡선  
(총방전 속도=0.1C, 0.01V ~ 1.5V)



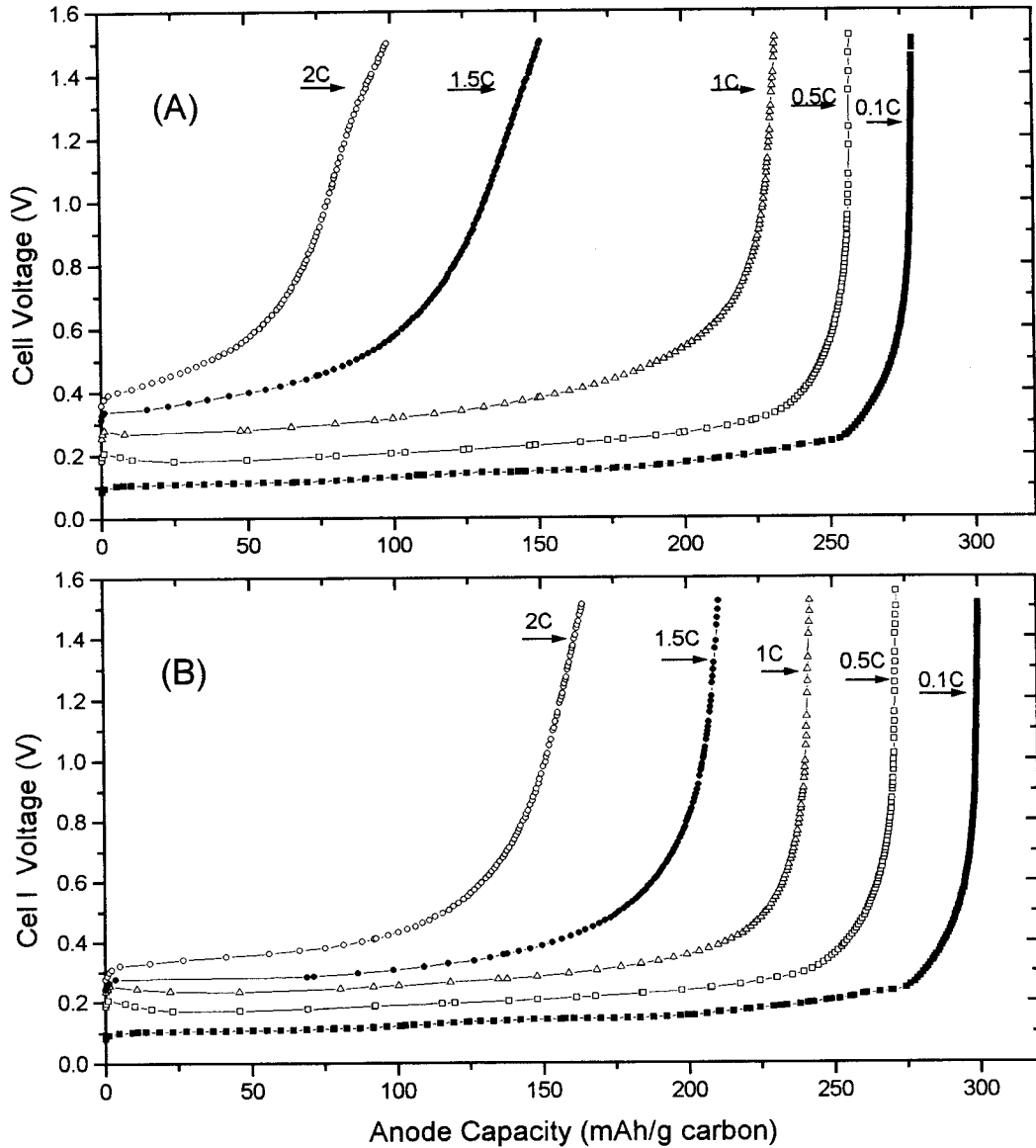


도표 3. 방전 속도에 따른 음극의 방전 곡선의 변화. 충전 속도 = 0.1C, 차단 전압 = 0.01V. (A) 표준 음극, (B) 표준 음극 + LG 도전체.

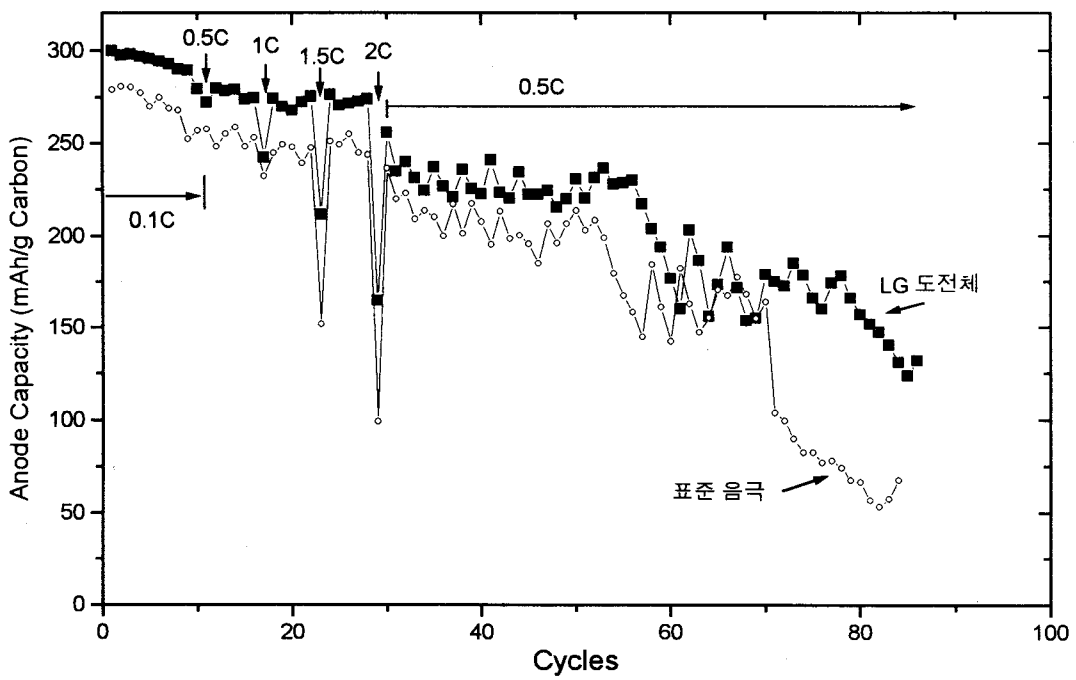


도표 4. 총 방전에 따른 Li-음극 반쪽 전지의 용량 변화.