

전극 조성 및 압착율에 의한 내부저항과 전지특성

Effects of the composition and the pressing rate of electrode on the internal resistance and the battery characteristic

정재국^o, 진봉수, 문성인, 윤문수, 남효덕^o

한국전기연구소 전지연구그룹, * 영남대학교 전자공학과

Jae-Kook Jeong^o, Bong-Soo Jin, Seong-In Moon, Mun-Soo Yoon, Hyo-Duk Nam^o
Battery Ressearch Group, KERI, *Dept. of Electronic Eng. Yeungnam Univ.

Abstract

We have examined the impedance characteristics and the rate characteristics of LPB. As results, the impedance of LPB decreased with increased pressing rate of electrodes, adding amounts of PVdF and VGCF. And the rate characteristics of LPB increased with the pressing rate of electrodes, adding amounts of PVdF and VGCF. And the rate characteristics of LPB increased with a increase of pressure-rate, PVdF and VGCF contents. The rate characteristics of LPB was improved by pressing of electrode and adding of VGCF content. And specific capacity of anode was increased with adding amounts of PVdF. Higher pressing rate of electrodes, higher adding amounts of PVdF and VGCF was necessitated good rate characteristics for lithium polymer battery.

Key Words : LPB, Impedance, Rate capability, Pressing rate, PVdF, VGCF

1. 서론

최근 휴대용 전화기, 캠코더, 노트북 등 휴대용 전자기기의 급속한 발전과 보급 확대에 의하여 사용되는 2차전지의 수요가 급증하고 있다. 이들 2차전지는 전자기기들의 소형화와 경량화 그리고 성능을 좌우하게 됨으로써 에너지 밀도가 높은 고성능 2차 전지의 개발을 위한 많은 연구가 진행되고 있다¹⁾²⁾³⁾. 일반적으로 좋은 전지특성을 갖는 전지의 경우, 매우 낮은 내부저항을 갖고 있다. 이러한 낮은 내부저항은 전지의 출력특성에 밀접한 영향을 미친다.⁴⁾

내부저항은 전극의 구성물질인 활물질, 결합제, 도전체의 혼합비 그리고 전극층의 두께 등에 의해 많은 영향을 받고 있다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 전지 내부저항을 최소화시키는 연구의 일환으로 동일한 두께의 전극을 압착율을 달리하여 내부저항 및 전지 특성 연구를 비롯하

여 결합제 및 도전체의 혼합비에 따른 내부저항 및 전지 특성을 연구하여 결과를 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 LPB Cell의 구성

(1) 전극 압착율에 따른 실험

본 연구에서 사용된 실험 부극은 MCMB : SPB : PVdF = 93: 1: 6 wt%의 조성으로 제조하여 cell을 구성하였으며, 초기밀도를 100%로 하여 각각 110%, 130%로 밀도를 변화시켜 제조하였다. 각각의 밀도별로 cell을 구성하기 위한 정극은 초기밀도의 130%로 압착된 LiCoO₂ 정극을 사용하였다.

(2) 결합제의 혼합비에 따른 실험

MCMB와 PVdF를 94:6~90:10wt%까지 PVdF의

함량을 변화시켜 일정량을 취한 후에 이를 균일하게 혼합하여 Cu foil 위에 casting한 후 100°C로 2시간 건조하여 초기밀도의 130%로 압착하여 제조하였다. 작업전극은 3×5cm²의 면적으로 제조된 carbon 부극들과 상기 압착을 실험에서 사용한 동일한 정극을 사용하였다.

(3) 도전제를 첨가한 조성비에 따른 실험

PVdF는 9wt%로 고정하고 MCMB와 VGCF를 91:0과 89:2와 87:4wt%로 혼합하여 Cu foil 위에 casting하여 부극을 제조하였다. 상기의 압착율과 결합제 혼합비 및 도전제 첨가실험에서 사용한 전해액은 1M LiPF₆ + EC : EMC : DMC : PC (4:3:3:1 vol %)를 사용하였고, cell의 구성은 상온의 아르곤 분위기 하에서 행하였다.

2.2 내부저항 측정

위의 전지들을 정전류충전→휴지→정전류방전의 1 cycle formation(1/20C로 4.2V까지 충전, 1/20C로 2.7V까지 방전)을 행한 후 IM6로서 AC impedance를 측정하여 내부저항을 구하였다.

2.3 출력특성 측정

출력특성을 측정하기 위해 정전류충전→정전압충전을 한 전지를 2C, 1C, 1/2C, 1/4C, 1/10C의 단계를 거쳐 방전하는 signature method를 사용하였다. 각 단계사이에는 30분간의 휴지단계를 두어 내부저항에 의한 전압강하를 회복시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전극 압착율에 따른 내부저항 및 출력특성

그림 1은 압착정도를 달리한 anode로 제조된 cell의 저항을 측정한 결과이다. 압착을 통해 전극 밀도가 높아질수록 전지의 저항이 작아지는 것을 나타내고 있다. 이는 압착을 통해 전극의 표면이 균일하게 되고, MCMB와 SPB의 입자간의 거리를 좁혀져 전극이 치밀해지고 전자전도경로가 증가하여 저항이 줄어든 것으로 생각된다.

그림 2는 위 전지들의 출력특성을 측정한 것이다. 전반적으로 압착이 많이 될수록 특성이 좋은 것을

알 수 있다. 이 중에서도 고출력에서 압착밀도에 따라 출력특성에 많은 영향이 나타남을 보이고 있다.

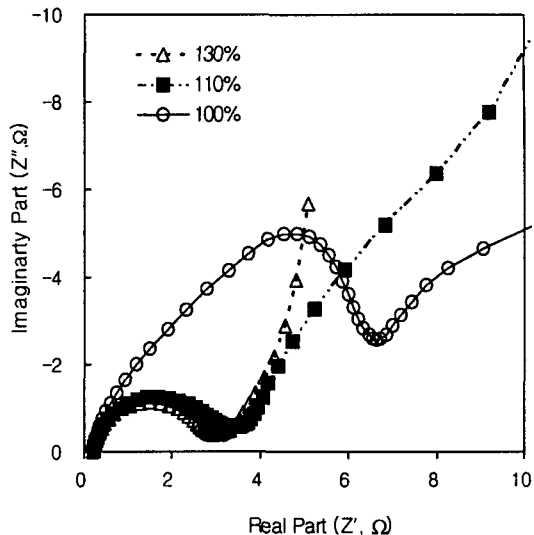


Fig. 1 Impedance spectra of cells with different pressing rate anodes

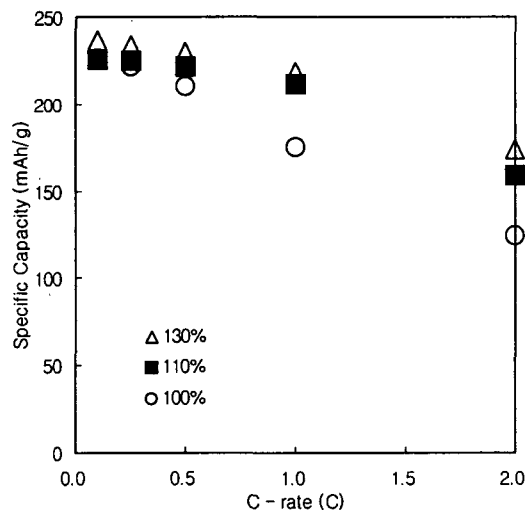


Fig. 2 Rate capabilities of cells with different pressing rate anodes

3.2 결합제 함량에 따른 내부저항 및 출력특성

그림 3은 결합제의 함량을 달리하여 제조된 부극을 초기밀도의 130%로 압착하여 구성한 전지의 저항을 측정한 것이다. PVdF가 9wt%일때 전지의 저

항은 약 2.6Ω 정도로 다른 PVdF로 제조된 cell에 비해 매우 낮다. PVdF는 활물질 간의 결합력뿐만 아니라 집전체와의 결합력을 높여 충방전으로 인한 활물질의 부피변화를 결합제가 흡수하여 활물질 입자간의 거리가 멀어지는 것을 방지하여 낮은 저항을 보이는 것으로 사료된다.

는 저율에서 더 많은 차이를 보이고 있다.

이는 PVdF가 저율에서는 활물질의 부피변화를 흡수하지만 고율에서는 급격한 부피변화를 흡수하지 못해 일어난 것으로 사료된다.

3.3 도전재 조성비에 따른 내부저항 및 출력특성

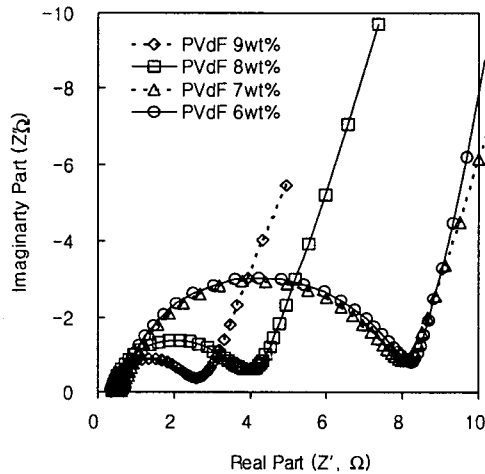


Fig. 3 Impedance spectra of cells with different PVdF contents anodes.

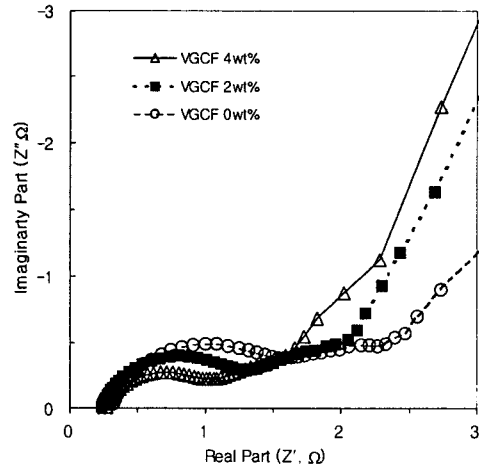


Fig. 5 Impedance spectra of cells with different VGCF contents anodes.

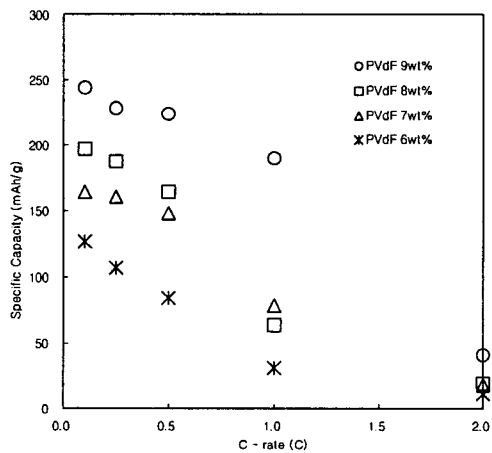


Fig. 4 Rate capability of cells with different PVdF contents anodes.

그림 4는 그림 3의 전지들의 출력특성을 측정된 것이다. 고율뿐만 아니라 저율에서조차 9wt%의 PVdF를 첨가한 부극이 제일 좋은 특성을 보이고 있다. 그러나 압착율에 따른 출력특성과는 달리 고율보다

그림 5는 VGCF를 0wt%, 2wt%, 4wt%를 첨가하여 초기밀도의 130%로 압착한 전극으로 제조된 cell의 impedance spectra를 나타내었다.

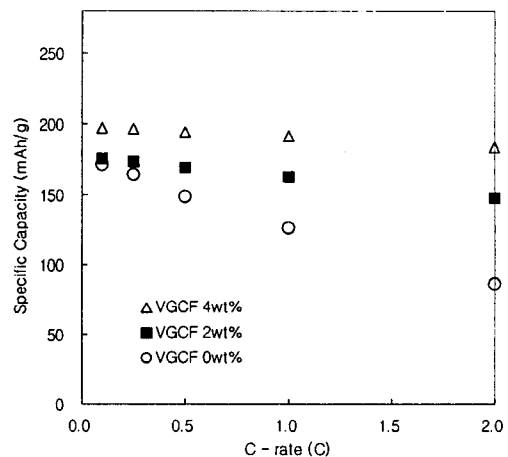


Fig. 6 Rate capability of cells with different VGCF contents anodes.

도전재(VGCF)의 첨가량을 늘려감에 따라 cell의 내부저항이 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 VGCF가 활물질보다 전도성이 높아 이들이 활물질 간의 전도경로를 보다 좋게 만든 결과로 사료된다.

그림 6은 그림 5의 cell들의 출력특성을 측정한 것이다. 출력특성 역시 도전재의 양을 늘려갈수록 출력특성이 좋아짐을 알 수 있다. 특히 고율인 2C에서는 압착율의 변화나 결합제의 함량변화에서 얻은 결과보다 현저히 개선되었음을 보여준다.

4. 결 론

본 실험에서 압착율과 결합제 그리고 도전재에 따른 저항측정 및 출력특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 압착을 통해 전극 밀도를 높이는 것은 cell의 저항을 낮추며, 출력특성이 향상되었고 특히 고율 특성이 상당히 개선되었다.
2. 결합제(PVdF)는 활물질의 결합력을 증가시켜 cell의 저항을 낮추며, 저율에서의 비용량을 높였으나 1C rate 이상의 고율에서는 출력특성의 개선이 나타나지 않았다.
3. 도전재(VGCF)의 첨가는 전극의 전도도를 증가시켜 cell의 저항을 낮추며, 비용량 증가와 함께 고율특성도 개선되었다. 특히 고율 특성이 현저히 개선됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

- 1) C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91, 1983.
- 2) M. A. Ratner and D. F. Shriver, *Chem. Rev.*, **88**, 109, 1988.
- 3) D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann, and J. E. Przeworski, *Macromolecules*, **23**, 1256, 1990.
- 4) 1999년 전지기술 심포지움 자료집, 한국공업화학회 외 3개기관, p3 ~ 206, 1999
- 5) "고체고분자 전해질 리튬전지(LPB)개발" 보고서, 산업자원부, p122~124, 1998