

## MCMB 및 KCF 혼합부극의 특성 연구

### Characteristics of MCMB Anode Mixed with KCF

정재국\*, 진봉수\*\*, 문성인\*\*, 윤문수\*\*, 남호덕\*

(Jae-Kook Jeong\*\*, Bong-Soo Jin\*, Seong-In Moon\*\*, Mun-Soo Yoon\*\*, Hyo-Duk Nam\*)

#### Abstract

In this study, the properties of MCMB anode Mixed with KCF were evaluated. KCF material was used as not only conducting agent but also active material. The Electric conductivity of MCMB and KCF were 23.7S/cm and 45.8S/cm. Characteristics of anode with different KCF contents were the best effect at 2wt%. The 1st Ah efficiency of cells were increased with increment of KCF contents. The internal resistance and the rate capability were 1.59 $\Omega$  and 135mAh/g at 2C. The discharge capacity was gradually faded with the charge-discharge cycling to about 50th cycles.

**Key Words** : Impedance, Rate capability, 1st Ah efficiency, KCF

#### 1. 서론

전지는 전자기기들의 소형화와 경량화 그리고 성능을 좌우하게 됨으로써 에너지 밀도가 높은 고성능 이차전지의 개발을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1)2)</sup> 전지의 특성인 율특성과 수명특성은 내부저항과 매우 밀접한 관계가 있다.<sup>3)</sup> 내부저항은 전극의 구성물질인 활물질, 결합제 및 도전제의 종류 그리고 구성물질의 혼합비에 의해서 영향을 받는다.<sup>4)</sup>

따라서 본 연구에서는 구성물질의 혼합을 통해 전지의 내부저항을 줄이는 한 방법으로 Kureha Carbon Fiber(이하 KCF)를 Mesocarbon Mirobead(이하 MCMB)와 혼합하여 사용하였다.

bulk의 입도와 전기전도도를 측정하였으며, MCMB와 KCF의 혼합비를 91:0, 89:2, 87:4, 85:6wt%로 달리하였고, 제조한 전극의 전도도와 전지의 내부저항 및 특성을 연구하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 전지의 제작 과정

분산용매인 N-Methyl-2-Pyrrolidinone(이하 NMP)에 결합제인 Polyvinylidene Fluoride(이하 PVDF)를 첨가하여 2시간동안 교반하여 완전히 용해시킨 다음 활물질인 MCMB와 활물질겸 도전제인 KCF를 첨가하여 MCMB/PVDF/KCF가 91/9/0, 89/9/2, 87/9/4, 85/9/6의 중량비로 하여 zirconia ball과 함께 3시간 ball milling법으로 분산시켜 합제를 만들었다. 제조한 합제를 구리 집진체에 도포하여 110 $^{\circ}$ C에서 2시간 건조 후 3.2 $\times$ 5.2cm<sup>2</sup>의 각각의 조성으로 이루어진 부극을 제조하였다. 정극은 부극과 동일한 방법으로 LiCoO<sub>2</sub>와 SPB, PVDF를 92/4/4wt%로 슬러리를 제조하여 알루미늄 집전체

\* : 영남대학교 전자공학과  
(경북 경산시 대동 214-1,  
Fax : 053-813-0188  
E-mail : zipanall@hotmail.com )

\*\* : KERI

에 도포하여 110°C에서 2시간 건조 후 3×5cm<sup>2</sup>의 정극을 제조하였다. 각각의 전극을 roll press로 적정 밀도까지 압착하고 130°C에서 24시간 진공건조하여 cell의 제조에 사용하였다. 이렇게 제조된 전극들과 cellgard2500에 acrylonitrile methyl methacrylate styrene terpolymer가 도포된 격리막을 이용하여 전지를 구성한 후 1M LiPF<sub>6</sub> + EC : EMC : DMC : PC (4:3:3:1 vol%) 전해액을 첨가하여 전지를 활성화시켰다.

## 2.2 측정 방법

KCF의 입도 분석은 초음파로 5분간 분산시킨 후 입도분석을 행하였으며, bulk 전도도 측정은 아크릴 실린드에 시료를 넣고 적정 압력을 인가한 후에 AC impedance법으로 측정하였다. 제조된 전지는 24시간 aging한 후 특성을 측정하였으며, 각 조성의 전지를 0.05C 율로 Formation(CC, CV 충전 -> 휴지 30분 -> CC 방전)한 후 AC impedance 측정법으로 내부저항을 측정하였다. 율 특성은 0.01C로 동일하게 충전한 후에 방전율을 2C, 1C, 0.5C, 0.25C, 0.01C로 달리하여 방전하였다. 수명특성은 0.2C 율로 정전류와 정전압 충전을 순서대로 행하고 30분 휴지를 준 다음 정전류방전을 하는 방법으로 50회 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 KCF의 입도와 전기전도도

본 연구에서 평가될 도전재료써의 KCF는 그림 1의 SEM과 같이 직경이 10μm이며 길이가 최대 100μm가 되는 fiber의 형상을 하고 있으며, 그림2의 MCMB는 25μm의 bead형상을 하고 있다. 또 KCF bulk의 전기전도도를 측정된 결과 그림 3에서 보



Fig. 1 SEM image of KCF

는 바와 같이 활물질인 MCMB 보다 22.1S/cm가 높은 45.8S/cm이었으며 이때의 밀도는 0.35g/cm<sup>3</sup>이었다.

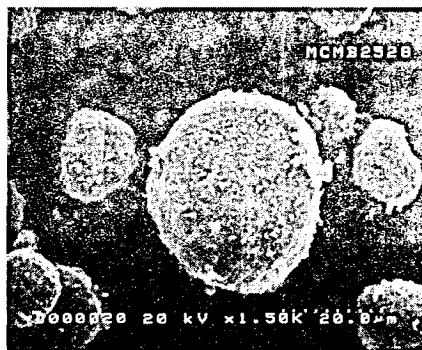


Fig. 2 SEM image of MCMB2528

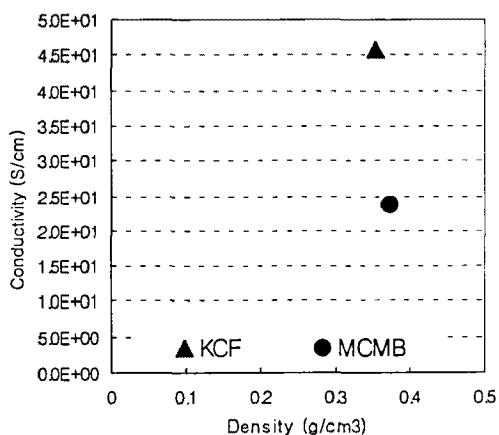


Fig. 3 Electric conductivity of KCF and MCMB

### 3.2 부극 도전재료써 VGCF의 특성

각각의 전극을 110°C에서 건조후 초기두께 대비 75, 70, 65%로 압착하여 저항을 측정하여 전도도를 구한 결과, 그림4와 같이 모든 전극의 전도도가 압착을 할수록 전도도가 증가하다가 초기 두께에 대해 압착율이 70%일 때 가장 높은 전도도를 보이며 이후 압착이 될수록 오히려 감소하였다. 이들 전극 중 KCF가 2wt% 첨가된 전극의 전도도가 가장 좋았으며 압착율이 70%일 때 1.73E-03S/cm이었다. 제조된 각각의 전지를 formation 시킨 후 내부저항을 측정된 결과, 그림 5와 같이 KCF가

2wt%가 첨가된 전지의 내부저항은  $1.59\Omega$ 으로 가장 낮았으나, 4wt% 첨가된 전지는 KCF가 첨가되지 않은 전지의 내부저항과 약  $2.1\Omega$ 으로 비슷하였으며, 4wt% 이상 첨가 될 경우 저항이 급격히 증가되었다. Formation에서의 1st Ah efficiency는 KCF의 첨가량에 따라 점진적으로 증가하다가 6wt%에서는 감소하였다. 그림 6에서와 같이 KCF가 첨가되지 않은 전지는 74%였으나 KCF가 4wt%첨가된 전지는 84%로 크게 증가하였다.

이는 부극에서의 1차 비가역 용량은 활물질의 비표면적에 비례하므로 비표면적이 MCMB보다 작은 KCF가 첨가되어 1st Ah efficiency가 증가한 것으로 설명될 수 있다. 그러나 6wt%첨가된 전지의 경우에는 74%로 오히려 감소하였다. 이것은 그림 5에서 보는 바와 같이 급격한 내부저항의 증가로 인한 비가역 용량의 증가가 비표면적에 의한 비가역용량의 감소보다 매우 컸기 때문이다.

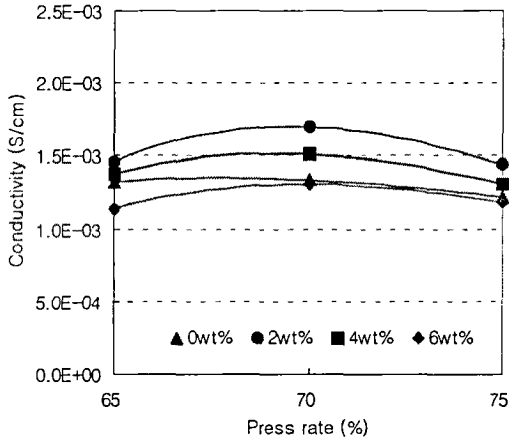


Fig. 4 Conductivity of Anode with different press rate.

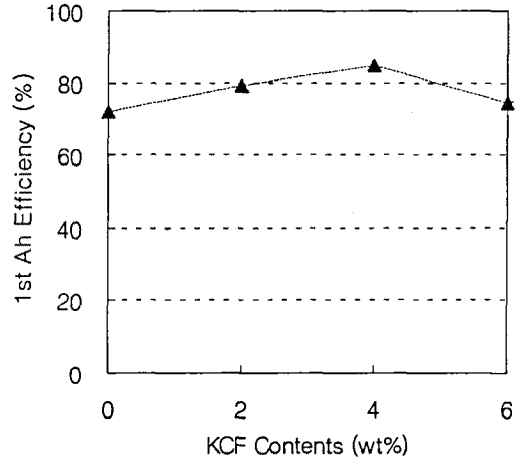


Fig. 6 1st Ah Efficiency of cells with different KCF anode.

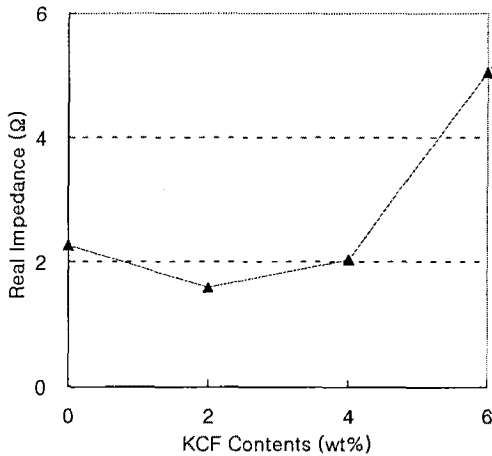


Fig. 5 AC impedance spectra of cells with different KCF anode.

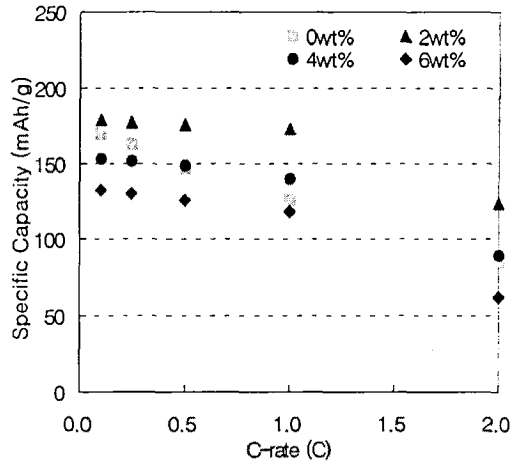


Fig. 7 Rate capability of cells with different KCF anode.

고전류방전에서 점차적으로 저전류방전으로 행한 singature method에서는 2wt%가 첨가된 전지의 특성이 가장 우수하였다. 그림 7에서와 같이 고전류방전(2C)에서 KCF가 첨가된 많은 전지는 85.5mAh/g이었으며, KCF가 2wt% 첨가된 전지는 123.8mAh/g이었다. KCF가 4wt% 첨가된 전지는 89mAh/g로 KCF가 첨가되지 않은 전지와 비슷하였다. 그 이상의 첨가량에서는 KCF가 첨가되지 않은 전지보다 오히려 감소하였다. 이는 그림 5에서 보는 바와 같이 전지의 내부저항이 급격히 증가했기 때문으로 설명할 수 있다.

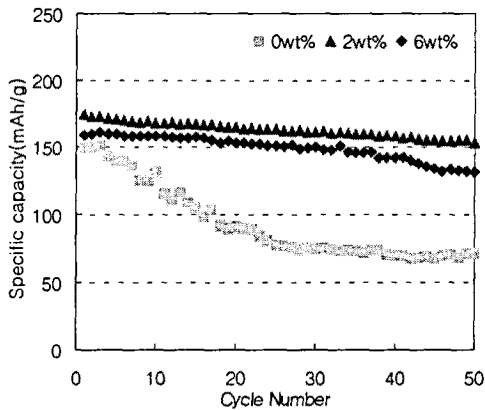


Fig. 8 Cycling properties of cells with different KCF anode.

그림 8와 같이 실온에서 이루어진 cycling 특성 실험에서는 도전재가 첨가되지 않은 전지는 3cycles부터 급격한 specific capacity의 감소를 보여 29cycles에서부터 50cycles까지 79mAh/g로 안정화되었다. 그러나 KCF의 첨가량이 2wt%인 전지의 경우 specific capacity가 첫 사이클에서 174.6mAh/g이며 50회 충·방전 후 153.5mAh/g로 specific capacity의 감소율이 가장 낮았다. 6wt%가 첨가된 전지는 50회 충·방전하는 동안 2wt%가 첨가된 전지와 비슷한 감소율을 보였으나 전반적인 specific capacity가 약 20mAh/g 정도가 낮았다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 MCMB와 KCF의 복합 부극으로

제작된 전지의 내부저항 및 특성을 연구하였다. MCMB를 활물질로, PVDF가 바인더로 9wt% 첨가된 조성에서는 KCF를 활물질 겸 도전재로 첨가할 시에는 2wt%가 최적이다. 초기두께 대비 압착두께를 70%로 압착하였을 때의 전극의 전도도는  $1.69E-3S/cm$ 이고, 전지의 내부저항은  $1.59\Omega$ 이었다. 초기 충·방전에서의 efficiency는 KCF가 첨가되지 않은 전지에 비해 7%가 증가된 79%였으며, 고율방전(2C)에서도 specific capacity가 38mAh/g이 증가된 123.8mAh/g이었다. cycling 특성에서도 specific capacity가 증가했을 뿐만 아니라 우수한 특성을 나타내었다.

#### 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] D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann, and J. E. Przeworski, *Macromolecules*, 23, 1256, 1990.
- [3] 1999년 전지기술 심포지움 자료집, 한국공업화학회 외 3개기관, p3~206, 1999
- [4] "고체고분자전해질리튬전지(LPB)개발" 보고서, 산업자원부, p122~124, 1998