

리튬이온 이차전지용 고로딩 LiCoO_2 양극의 전극설계에 따른 전기화학적 성능연구

김해빈 · 류지현*

한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원

(2020년 3월 23일 접수 : 2020년 4월 25일 수정 : 2020년 4월 26일 채택)

Effect of Electrode Design on Electrochemical Performance of Highly Loaded LiCoO_2 Positive Electrode in Lithium-ion Batteries

Haebeen Kim and Ji Heon Ryu*

Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, 237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received March 23, 2020 : Revised April 25, 2020 : Accepted April 26, 2020)

초 록

고에너지 밀도의 리튬이온 이차전지를 구성하기 위하여 고로딩 LiCoO_2 양극을 구성하였으며, 이의 전극설계를 다르게 하며 전기화학적 특성을 비교하였다. 표준로딩을 적용한 전극의 경우 약 2.2 mAh/cm^2 의 로딩값을 가지도록 하고, 고로딩 전극의 경우 약 4.4 mAh/cm^2 의 로딩값을 가지도록 전극을 제조하였다. 이때 도전재인 카본블랙의 함량과 전극의 기공도를 다르게 구성하여 전극 내의 전자전도도와 이온전도도가 고로딩 전극의 성능에 주는 영향을 비교하였다. 도전재의 함량이 증가할수록 전기화학적 성능이 향상될 것으로 기대하였으나, 도전재의 함량이 7.5 질량% 까지 증가하게 되면 오히려 성능의 저하가 발생하였다. 이는 도전재가 충분히 제공된 경우에는, 동일한 로딩의 전극구성에서 활물질인 LiCoO_2 구성비의 감소로 인해 전극두께가 증가하기 때문에 이로 인한 분극증가가 원인으로 판단된다. 그리고 전극의 기공도를 증가시키게 되면 이온전달의 경로는 확장될 수 있으나, 입자들 간의 접촉이 저하되고 전극의 두께가 증가하기 때문에 전극 내 전자전달은 불리하게 된다. 따라서, 전극의 압착을 강하게 하여 기공도를 낮출수록 전자전달이 개선되어 전지의 성능이 향상되었다. 고로딩 전극의 제조에 있어서는 전자전달의 경로를 충분히 확보하면서 전극두께를 감소시키는 전극설계가 필요하다.

Abstract : Highly loaded LiCoO_2 positive electrodes are prepared to construct high-energy density lithium-ion batteries, their electrochemical performances are evaluated. For the standard electrode, a loading of about 2.2 mAh/cm^2 is used, and for a high-loading electrode, an electrode is manufactured with a loading level of about 4.4 mAh/cm^2 . The content of carbon black as electronic conducting additive, and the porosity of the electrode are configured differently to compare the effects of electron conduction and ionic conduction in the highly loaded LiCoO_2 electrode. It is expected that the electrochemical performance is improved as the amount of the carbon black increases, but the specific capacity of the LiCoO_2 electrode containing 7.5 weight% carbon black is rather reduced. When the conductive material is excessively provided, an increase of electrode thickness by the low content of the LiCoO_2 active material in the same loading level of the electrode is predicted as a cause of polarization growth. When the electrode

*E-mail: ryujh@kpu.ac.kr

porosity increases, the path of ionic transport can be extended, but the electron conduction within the electrode is disadvantageous because the contact between the active material and the carbon black particles decreases. As the electrode porosity is lowered through the sufficient calendaring of the electrode, the electrochemical performance is improved because of the better contact between particles in the electrode and the reduced electrode thickness. In the electrode design for the high-loading, it is very important to construct the path of electron conduction as well as the ion transfer and to reduce the electrode thickness.

Keywords : High-Loading Electrode, Electronic Conduction, Carbon Black, Electrode Porosity, Lithium-Ion Batteries

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 높은 에너지 밀도로 인하여 휴대용 전자기기에서 나아가 전기자동차(electric vehicle, EV) 및 전력저장용 에너지 저장장치(energy storage system, ESS) 등의 중대형 전지까지 시장이 확대되고 있다.¹⁻³⁾ 이 과정에서 전지의 에너지 밀도에 대한 요구특성은 계속하여 증가하여 왔다. 전지의 에너지 밀도를 높이기 위하여 새로운 고용량 전극의 적용에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 동시에 전지의 설계의 개선을 통하여도 에너지 밀도를 높이는 방안이 적용되어 왔다. 특히 이러한 방안 중에서 효과적인 방법 중의 하나는 전극의 로딩레벨(loading level)을 높여서 전지를 제조하는 것이다.^{4,5)} 이는 전지 내에서 에너지의 저장을 담당하지 않는 부분인 집전체, 분리막, 전해액 등의 사용량을 줄여서 전지의 에너지 밀도를 높이는 것과 동시에 제조비용을 감소시킬 수 있기 때문이다.⁴⁾

기존의 전지에서 사용되는 전극로딩은 대략 2~3 mAh/cm² 수준에서 적용되어 왔으나, 이를 2배 정도 높여서 전지의 에너지 밀도를 높이려고 하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 동일한 전극물질을 사용하면서 전극의 로딩을 높이면 전극의 두께가 로딩의 증가에 비례하여 증가하게 된다. 전극두께의 증가는 전극 내에 전자와 리튬이온의 이동거리가 증가하게 됨에 따라 이로 인한 성능의 저하가 발생하게 된다. 따라서 전극의 로딩값을 증가시켜서 고로딩 전극을 제조하고 적용을 위해서는 전극구성에 있어서 이러한 부분을 고려하여 설계를 진행하여야 한다.⁴⁻⁸⁾ 전극 내에서 전자전달 경로의 확보를 위해서는 도전재의 함량을 증가시키거나 잘 분산시키는 방안이 있으며, 또는 전자전달을 용이하게 할 수 있는 카본 나노튜브(carbon nanotube)나 탄소섬유 등 새로운 종류의 도전재를 적용하는 방법들이 적용되어 왔다.⁹⁻¹²⁾ 또한 이온전도의 향상을 위해서는 전도도가 높은 전해액을 사용하거나, 전극 내부까지 전해액이 잘 도달할 수 있도록 점도가 낮은 전해액을 사용하거나 전극내 기공

을 잘 발달시키는 방안 등이 적용될 수 있다.¹³⁻¹⁵⁾

본 연구는 가장 널리 사용되어온 LiCoO₂를 양극 활물질로 사용하고, 이를 기존 수준의 로딩을 적용한 기준전극과 로딩을 2배로 높인 고로딩 전극으로 각각 제조하고 이의 전기화학적 성능을 비교하였다. 여기에 전자전도를 담당하는 카본블랙 도전재의 함량의 변화와, 이온전달을 담당하게 되는 전극 내 기공의 양을 조절하게 되는 기공도의 변화를 각각 적용하여 고로딩 전극에서 발생할 수 있는 문제의 원인을 파악하고자 하였다.

2. 실험

전극 활물질로는 LiCoO₂ (유미코아, KD20S)를 사용하였으며, 이를 통하여 기준로딩 전극(standard electrode)과 고로딩 전극(high-loading electrode, thick electrode)을 각각 제조하였다. LiCoO₂ 활물질을 도전재인 카본블랙(Super-P)과 바인더인 PVdF (polyvinylidene fluoride)를 사용하여 95:2.5:2.5 (2.5% CB), 90:5:5 (5.0% CB), 85:7.5:7.5 (7.5% CB)의 질량비로 각각 전극을 제조하였다. 각 성분을 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)와 혼합하여 슬러리를 제조한 후에 집전체인 Al 포일 위에 베이커 바(baker blade)를 사용하여 코팅하고 이를 120°C에서 15분간 건조하여 전극을 제조하였다. 기준로딩 전극은 2.2±0.2 mAh/cm² 으로 진행하였으며, 고로딩 전극은 4.4±0.2 mAh/cm²의 로딩으로 전극을 제조하였다. 이렇게 제조한 전극을 롤 프레스를 사용하여 전극의 기공도(porosity)가 다르게 각각 압연하여 전극을 제작하였다. 이 때 압연의 정도에 따라 전극의 두께와 기공도는 감소하였다. 여러 조성의 전극 중에서 90:5:5 (5.0% CB) 전극의 기공도를 각각 55±2, 45±2, 35±2 %로 조절하여 기공도가 다른 전극을 추가로 준비하였다. 전극의 기공도는 각 구성성분(활물질, 도전재, 바인더)의 무게와 밀도를 통하여 각 성분이 점유하는 부피의 합을 계산하고, 이를 전극의 면적과 두께를 통하여 얻은 전극층의 전체 부피에 대한 상대적인

비율을 통하여 계산하였다.¹⁶⁾ 그리고 제조된 전극에 대하여 윗면 및 절단면의 이미지를 SERON사의 AIS1800C 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 통하여 크기와 형태를 확인하였다. 전극 절단면의 경우 전극제조용 펀치를 사용하여 기계적으로 전극을 절단하여 준비하였다.

Hohsen사의 2032 코인셀을 사용한 반쪽전지를 제조하여 전기화학적 성능을 평가하였으며, 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 이를 조립하였다. LiCoO₂ 전극을 직경 11 mm로 절단하였으며, 펀칭된 전극을 120°C 진공오븐에서 8시간 동안 건조한 후에 글러브 박스에 넣고, 폴리프로필렌 분리막(Celgard, C2400), 반대전극인 금속리튬과 함께 조립하였다. 이 때 전해액은 1 M LiPF₆를 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethyl methyl carbonate)가 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 녹여서 사용하였다.

코인셀은 WonATech사의 WBCS 3000 충방전기에서 4.3 V~3.0 V (vs. Li/Li⁺) 전압 범위에 대해 내부가 25°C의 항온조에 보관한 상태에서 충방전을 진행하였다. 이 때 충전과 방전은 0.1 C(15 mA/g) 전류를 기본적으로 사용하였다. 그리고 속도특성의 평가를 위하여 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C의 순서로 충전 및 방전과정의 전류크기를 동시에 증가시키며 LiCoO₂ 전극의 용량을 측정하였다. 그리고 각 전극의 분극특성을 파악하기 위하여 GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)를 실시하였다. Li/LiCoO₂ 반쪽전지에 대하여 0.1 C 전류를 10분간 인가

하고, 30분간 중단하는 것을 반복하면서 충방전을 진행하였다. 전류를 중단하기 직전의 전류가 인가되고 있는 시점에서의 전압인 CCV (closed circuit voltage)와, 여기서 전류가 중단된 30분 후 안정화된 전압인 QOCV (quasi-open circuit voltage)를 얻은 후에, 이 두 값의 차이를 전극이 가지는 분극(polarization)으로 계산하였다. 충방전의 진행 중에 분극의 변화를 관찰할 수 있으며 이러한 분극값을 QOCV를 기준으로 정리하여 전극의 특성을 비교하고자 하였다. 또한 기공도가 다르게 제조된 LiCoO₂ 전극에 대하여 0.1 C 전류로 3사이클을 진행한 후에 충전상태에서 교류 임피던스를 측정하였다. CHI사의 608D 전기화학 분석기를 사용하여 5 mV의 진폭으로 10⁻⁵~0.001 Hz의 범위에서 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

도전재의 함량을 다르게 하여 기준로딩(~2.2 mAh/cm²)과 고로딩(~4.4 mAh/cm²)으로 각각 제조한 LiCoO₂ 전극의 전자현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 전극의 표면 이미지는 전극의 로딩보다는 도전재의 함량에 크게 의존하였다. 도전재가 2.5% 사용된 전극의 경우에 도전재가 전극에 잘 분포되어 있으나, 활물질 입자를 완전하게 둘러싸지는 못하였고 활물질의 입자의 형상이 잘 드러나 있다. 도전재의 함량이 증가하여 5.0%가 되면 활물질을 둘러싼 정도가 증가하였으며, 7.5%까지 증가하게 되면 활물질 입자의 형

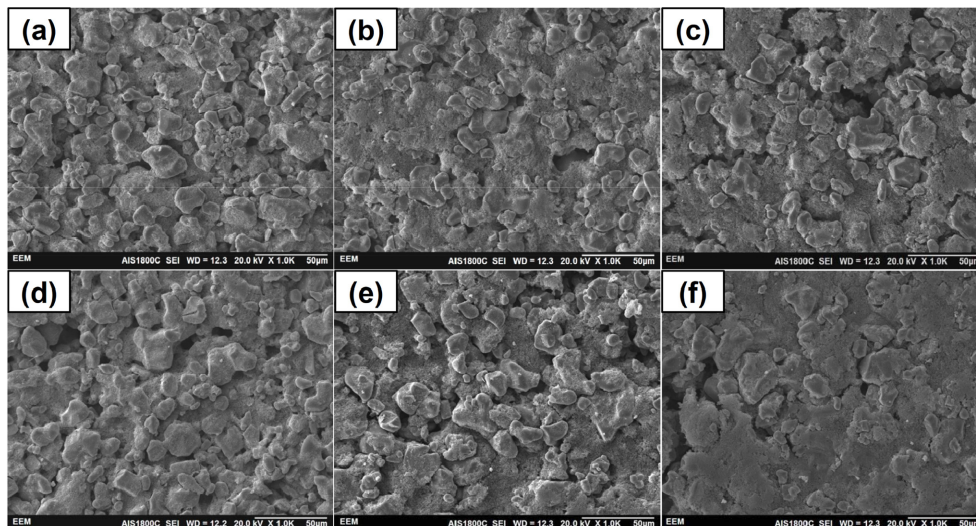


Fig. 1. SEM images of the LiCoO₂ electrode according to the amount of carbon black: (a, b, c) standard electrode and (d, e, f) highly-loaded electrode with (a, d) 2.5%, (b, e) 5.0%, and (c, f) 7.5% CB.

태가 잘 보이지 않을 정도로 충분히 도전재가 존재하는 것으로 판단되었다.

충방전 곡선을 Fig. 2의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 이 충방전 곡선은 Li/LiCoO₂ 반쪽전지를 0.1 C (15 mA/g)의 비교적 느린 전류를 사용하여 충방전을 진행한 결과에서 3번째 사이클의 결과를 도전재의 함량에 따라 도시한 결과이다. 기준로딩이 적용된 Fig. 2(a)를 보게 되면 전류의 값이 크지 않기 때문에 각 전극 사이의 특성차이는 거의 관찰할 수 없었으며 모든 전극에서 약 152 mAh/g을 나타내었다. 마찬가지로 Fig. 2(b)에 나타낸 고로딩 전극에서도 도전재 함량에 상관없이 같은 용량인 152 mAh/g을 나타내었다. 이에 4.4 mAh/cm²으로 전극의 로딩값을 높이더라도 낮은 전류영역에서는 동등한 전기화학적 특성이 관찰되었다. 이러한 전극로딩의 차이는 전자와 이온의 이동 거리를 증가시키게 되므로 전류의 크기가 증가하게 되면 그 성능차이는 커지게 되므로 속도특성에서 큰 차

이점이 나타나게 될 것이다. 이에 각각의 전극에 대하여 전류의 크기를 0.1 C(15 mA/g)에서 2 C(300 mA/g)으로 증가시키면서 3사이클 씩 충방전을 진행하여 속도 특성(rate capability)을 측정하였고, 이의 결과를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3(a)에 나타낸 기준로딩을 적용한 LiCoO₂ 전극의 속도특성을 비교한 결과에서는 전지의 성능이 도전재의 함량에 대하여 큰 영향을 받고 있지는 않았다. 앞서 언급한 바와 같이 0.1 C에서는 도전재 함량에 상관없이 거의 동일한 용량을 발현하였으나, 2 C까지 전류를 증가시키면 5.0%와 7.5%의 경우에는 116 mAh/g의 용량을 나타내었으나, 2.5%의 도전재를 사용한 경우에는 조금 낮은 112 mAh/g의 용량을 나타내었다. 이는 도전재의 함량의 감소에 따라 전기저항이 소폭 증가하였으며, 이로 인하여 높은 전류의 사용 시에는 작은 용량의 감소가 발생하는 것으로 판단되었다. 반면에 Fig. 3(b)에 나타낸 고로딩 전극의 경우에는 0.5 C까지의 전류에서는 도전재 함량에 따라 유사한 용량의 발현이 이루어졌으나, 1 C의 전류

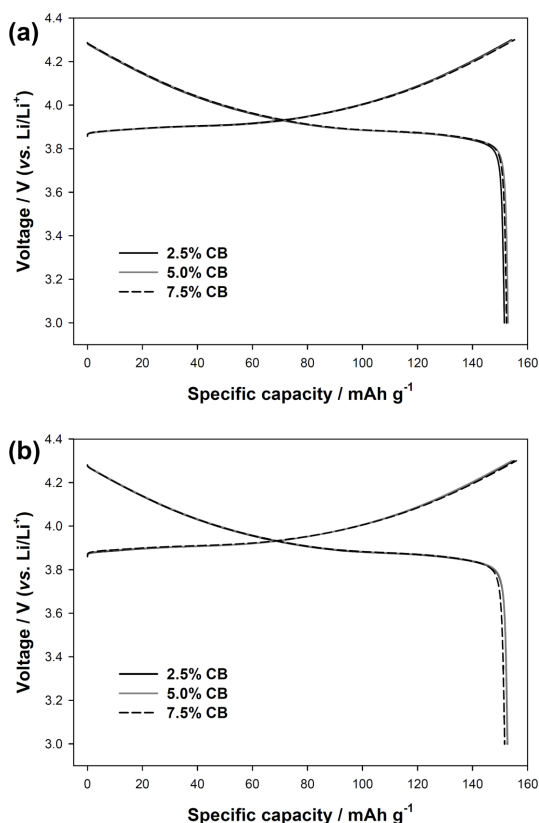


Fig. 2. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles at 3rd cycle of the Li/LiCoO₂ half cells according to the amount of carbon black; (a) standard electrode and (b) highly-loaded electrode.

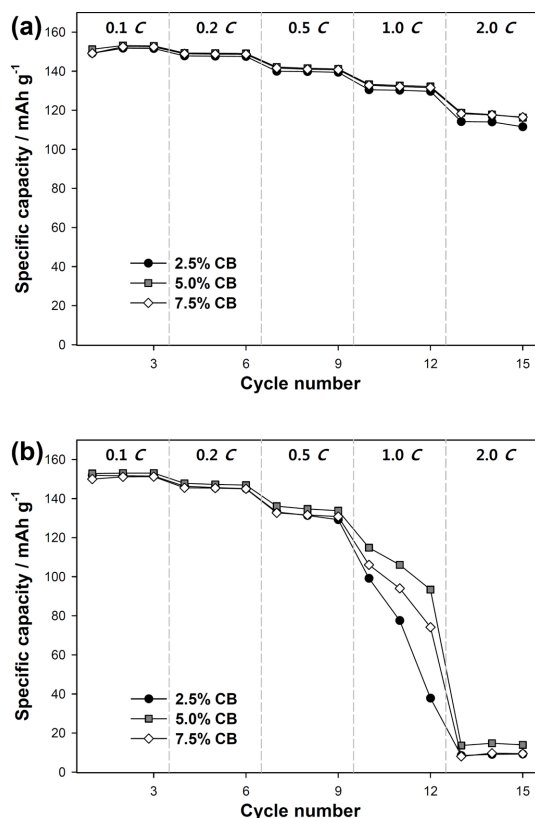


Fig. 3. The rate capability of the Li/LiCoO₂ half cells according to the amount of carbon black; (a) standard electrode and (b) highly-loaded electrode.

에서는 도전재 함량에 따라 용량발현의 특성에서 큰 차이가 발생하였고, 2 C에서는 모든 경우에서 거의 용량을 나타내지 못하였다. 먼저 로딩의 증가에 따라 1 C 이상의 고전류에서 기준로딩 대비 급격한 성능저하를 관찰할 수 있었으며 특히 2.5% 도전재를 적용한 경우에는 1 C에서 이미 38 mAh/g까지 용량이 감소하여 초기용량의 25% 정도만이 유지되었다. 그리고 무엇보다도 특이한 점은 도전재의 함량이 5.0%인 전극에서의 용량이 7.5% 적용된 전극보다도 높게 나타나는 것이다. 전반적으로 5.0% 도전재가 사용된 전극에서 가장 높은 용량이 나타나고 있으며 특히 1 C의 전류에서는 93 mAh/g의 용량으로 도전재 7.5% 전극의 74 mAh/g 보다 26% 높은 용량을 나타내었다. 도전재를 추가하여 전자전달 경로를 더욱 확장시켰음에도 불구하고 오히려 성능의 저하가 발생한 이유는 전극의 두께 차이에서 예측할 수 있다. 도전재 함량에 따라 제조한 전극의 경우에는 동일한 용량을 구현할 수 있는 로딩값을 기준으로 코팅하기 때문에 전극의 두께가 각각 다르게 되며, 도전재의 함량이 증가한 전극의 경우에는 상대적으로 전극무게 중 활물질인 LiCoO_2 의 무게비율이 낮기 때문에 더 두꺼운 전극을 형성하게 된다. 실제 단면 코팅된 전극의 두께를 측정하고 Al 집전체의 두께를 제외한 결과로 2.5, 5.0, 7.5%의 도전재가 적용된 각각의 고로딩 전극의 두께는 129, 154, 175 μm 으로 나타났다. 이를 통하여 2.5%의 도전재가 포함된 전극의 경우에는 전극의 두께는 가장 작으나 도전재의 함량이 작기 때문에 전극 내의 전자전도도

가 부족하여 속도특성이 크게 저하되는 것이다. 반면에, 5.0%와 7.5%의 도전재가 각각 적용된 전극의 경우에는 이미 도전재가 최소 필요량 이상으로 확보되어 전자전도도의 차이는 크지 않지만, 도전재가 7.5% 사용된 전극은 전극두께가 21 μm 정도 더 두껍기 때문에 전자전달의 경로가 길어지면서 저항이 증가된 것으로 설명할 수 있다.^{4,6)}

이러한 전극 내 저항의 차이가 어떻게 발생하는지 파악하기 위하여 GITT 방법을 사용하여 각각의 전극에 0.1 C의 전류를 10분간 인가한 후에 중단하고 30 분간 안정화하여 전극에 발생하는 분극(polarization)을 측정하였다. 각 전극의 3번째 사이클에서 진행된 GITT 분석에서 얻어진 분극의 결과를 비교하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4(a)에 도시한 기준로딩 전극의 경우에 도전재 함량이 2.5, 5.0, 7.5%로 증가할수록 충전말단에서의 분극은 각각 7.8, 6.3, 7.2 mV로 매우 낮은 값을 지니고 있었으며, 앞서 고로딩 전극의 속도 특성에서와 같이 여기에서도 5.0% 도전재의 경우가 가장 낮은 분극을 지니고 있음을 알 수 있었다. 방전의 진행에 따라 각 전극의 분극의 차이가 조금씩 발생하였으며, 3.9 V (vs. Li/Li^+)의 QOCV 기준으로 각각 15.4, 9.2, 12.3 mV의 분극으로 충전 시보다 증가하였으나, 동일한 크기 순서를 나타내었다. 이러한 특성이 Fig. 4(b)에 나타난 고로딩 전극에서는 도전재 함량이 2.5, 5.0, 7.5%로 증가할수록 충전말단에서의 분극은 각각 16.1, 12.2, 13.8 mV로 동일한 상대전류를 사용하였음에도 분극이 거의 2배 정도로 증가함을

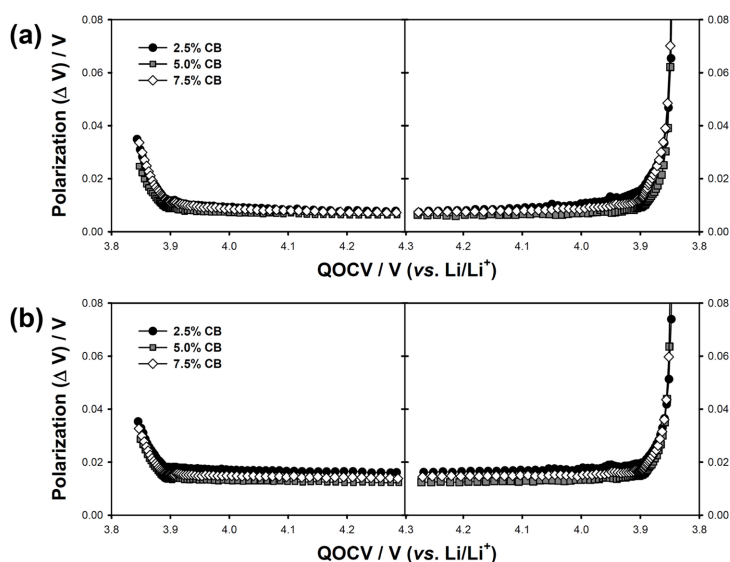


Fig. 4. Polarization curve of the Li/LiCoO_2 half cells obtained by GITT according to the amount of carbon black; (a) standard electrode and (b) highly-loaded electrode.

알 수 있었으며, 그 크기는 5.0%의 도전재를 사용한 경우에 가장 낮은 수치를 지니고 있었다. 또한 방전과정에서의 분극은 3.9 V (vs. Li/Li^+)의 QOCV 기준으로 각각 19.4, 15.0, 16.9 mV의 값을 나타내고 있었다. 이를 통하여 전자전도도는 고로딩 전극의 속도특성에 큰 영향을 주는 인자로 판단되며, 동시에 전극두께도 중요한 변수가 되므로 과량의 적용보다도 적절한 함량의 도전재를 적용하여 전극두께의 증가를 최소화하는 것이 성능발현 및 에너지 밀도의 향상에 도움이 된다고 할 수 있다.

또한, 고로딩 전극에서 전자전도와 함께 중요한 것이 이온전도라고 할 수 있기 때문에 전극의 기공도를 다르게 하여 전극 내에 전해액이 침투할 수 있는 공간을 확장하여 이온전도성을 향상시킬 수 있도록 전극을 제조하였다.^{13,14} 전극의 조성은 앞의 결과에서 나타난 가장 우수한 조성인 도전재 5.0%의 전극조성을 적용하였으며, 기준로딩과 고로딩 조건으로 전극을 각각 코팅하였다. 이 두 종류 로딩의 전극을 압연 시에 두께를 다르게 하여 전극의 기공도를 55, 45, 및 35%로 각각 다르게 구성하여 제조하였다. 이 중에서 고로딩 조건 하에서 기공도가 다르게 제조한 전극의 윗면과 전극편치를 사용하여 절단한 전극단면의 주사전자 현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 동일한 조

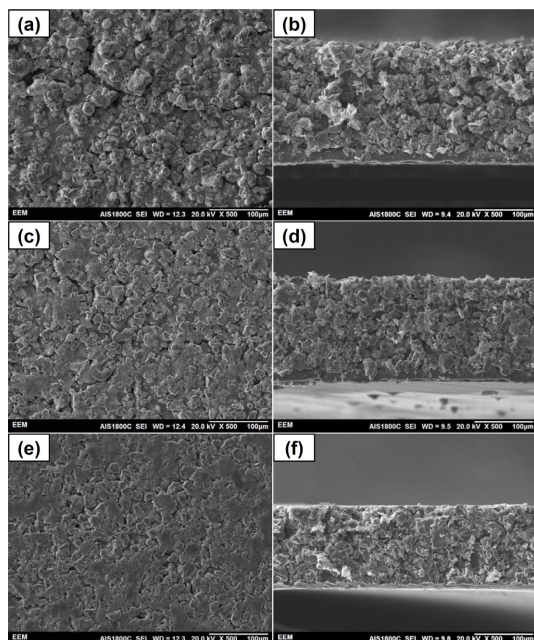


Fig. 5. SEM images of the top and cross-section view of the highly-loaded LiCoO_2 electrode according to the electrode porosity: (a, b) 55%, (c, d) 45%, and (e, f) 35% porosity.

성과 로딩조건으로 제조한 전극이지만 압연정도를 다르게 하여 기공도를 다르게 하였기 때문에 기공도가 낮은 전극일수록 두께가 감소하였다. 또한 윗면의 형상에서도 알 수 있듯이 55%의 기공도 전극의 형상인 Fig. 5(a, b)를 보면 전극 내에 큰 틈새들로 관찰되며, 전극 입자들간의 충분한 접촉이 이루어졌다고 보기 어렵다. 압연을 더욱 강하게 하여 전극 기공도를 45%로 낮추어 제조한 전극의 형상인 Fig. 5(c, d)를 보면 전극의 윗면이 더욱 평탄해졌으며, 큰 틈새들이 사라지면서 입자들간의 접촉이 크게 향상되었다. Fig. 5(e, f)에 나타난 기공도 35%의 전극을 보면 전극 내에 기공들이 크게 감소하여 전극의 치밀도가 매우 높아진 것으로 판단되었다. 그리고 이의 전기화학적 성능을 비교하기 위하여 기준로딩 및 고로딩 전극에 대하여 기공도를 조정된 각각의 전극의 충방전을 진행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 앞서 도전재 함량을 다르게 하여 비교한 결과와 마찬가지로 0.1 C의 낮은 전류

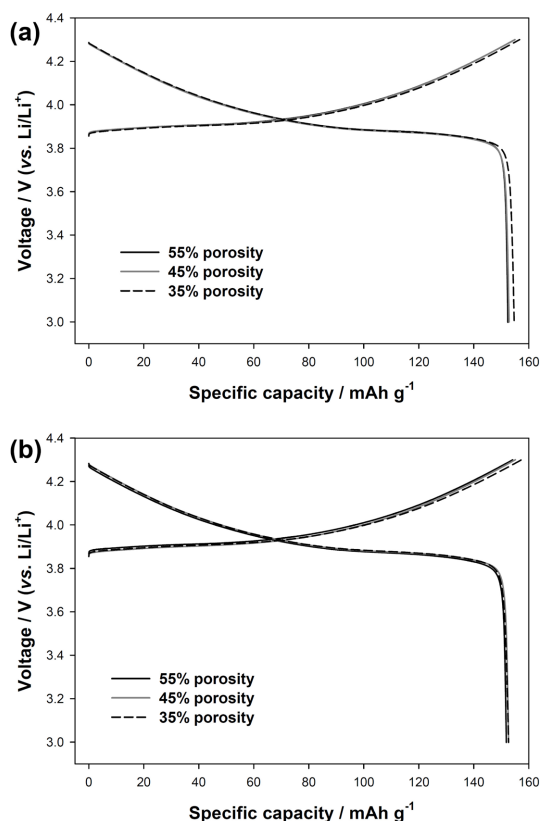


Fig. 6. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles at 3rd cycle of the Li/LiCoO_2 half cells according to the electrode porosity; (a) standard electrode and (b) highly-loaded electrode.

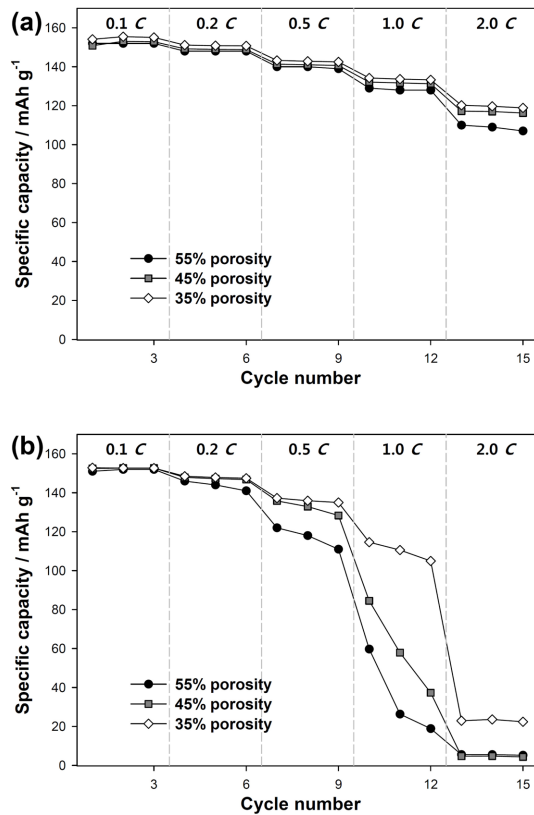


Fig. 7. The rate capability of the Li/LiCoO₂ half cells according to the electrode porosity; (a) standard electrode and (b) highly-loaded electrode.

의 충방전 시에는 그 차이를 관측하기 어려웠다. 그래서 전류의 크기를 증가시키면서 성능을 비교하기 위하여 기공도를 다르게 한 전극에서의 속도특성을 측정하였고, 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서는 기준로딩 전극의 기공도에 따른 속도특성을 나타내었으며, 속도특성에서 큰 차이를 나타내지는 않았으나, 압연의 세기를 강하게 하여 전극두께를 낮추어 기공도를 낮추는 경우에 속도특성이 조금 향상되는 것을 확인하였다. 2 C 전류에서 전극의 기공도를 55, 45, 35%로 하였을 때 각각의 용량은 107, 116, 119 mAh/g으로 증가하였으며, 이는 전극의 기공도를 감소시킴에 따라 전극 내 입자간 접촉이 향상되고 전극의 두께가 감소하기 때문인 것으로 파악된다. 실제 전극의 두께는 기공도를 낮춤에 따라 각각 102, 85, 78 μm 로 감소하였다. Fig. 7(b)에 나타낸 고로딩 전극에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, 다만 그 차이가 좀 더 증가하여 나타났다. 전류가 0.2 C 이하에서는 용량상에서 큰 차이가 없었으나, 0.5 C 전류부터 그 차이가 나타나게 되고 1 C에서 가장 큰 차이를 나타내었다. 1 C의 전류에서는 전극의 기공도를 55, 45, 35%로 하였을 때 각각의 용량은 19, 37, 105 mAh/g으로 증가하였다. 기준로딩 전극에 대비하여 용량이 크게 감소하였으나, 35% 기공도의 전극에서는 상대적으로 높은 용량의 구현이 가능하였다. 더욱 낮은 기공도의 전극을 제조하여 전극밀도를 높이면 개선된 성능과 에너지 밀도를 구현할 수 있을 것으로 예상되지만, 본 연구에서 사용된 랩 스케일의 롤 프레스

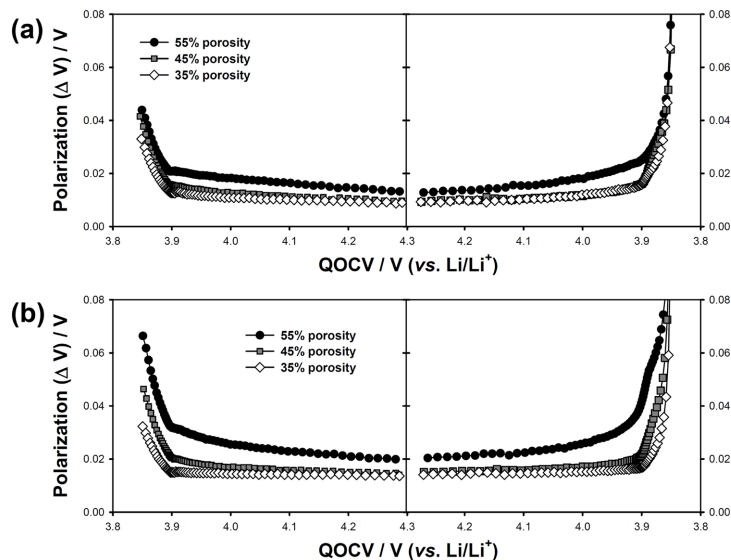


Fig. 8. Polarization curve of the Li/LiCoO₂ half cells obtained by GITT according to the electrode porosity; (a) standard electrode and (b) highly-loaded electrode.

장비를 사용하여서는 본 조성에서 더 낮은 기공도의 전극을 제조할 수 없어 더 낮은 기공도의 전극을 제조하는 것은 진행하지 못하였다. 또한 기공도가 다른 전극에서의 분극변화를 마찬가지로 GITT를 통하여 분석하였으며, 이 결과를 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 8(a)에 도시한 기준로딩 전극의 경우에 전극의 기공도가 55, 45, 35%로 감소할수록 충전말단에서의 분극은 각각 13.2, 9.7, 9.0 mV로 낮은 값을 지니고 있었으며, 기공도가 큰 55%에서는 45%와 35% 기공도의 전극보다 훨씬 높은 분극을 나타내고 있어서 성능상에서 불리함을 알 수 있었다. 또한, 방전의 진행에 따라 각 전극의 분극의 차이가 조금씩 발생하였으며, 3.9 V (vs. Li/Li^+)의 QOCV 기준으로 각각 25.1, 16.1, 15.7 mV의 분극으로 충전 시보다 증가하였고 기공도가 55%로 큰 전극의 경우에 분극이 높은 수치를 지니고 있었다. 이는 많은 기공의 존재로 인하여 전극 내 입자 사이의 접촉이 감소할 뿐만 아니라 전극의 두께가 증가하여 전자가 이동해야 할 경로가 증가하기 때문이다. 고로딩의 전극에서는 기준로딩의 경우보다 큰 분극을 지니고 있음이 관측되었으며, 기공도에 따른 성능에서는 동일한 거동이 나타나고 있음을 Fig. 8(b)에 나타내었다. 고로딩 전극에서 전극의 기공도가 55, 45, 35%로 감소할수록 충전말단에서의 분극은 각각 19.9, 14.0, 13.6 mV로 감소하였고, 방전과정에서의 분극은 3.9 V (vs. Li/Li^+)의 QOCV 기준으로 각각 41.8, 21.7, 16.8 mV의 값을 나타내고 있었다. 기공도가 55%정도로 높은 전극에서는 분극이 크게 증가하였으며, 이로 인하여 속도특성도 매우 열악하게 나타나고 있는 것으로 파악할 수 있을 것이다. 또한 이와 같이 기공도가 다르게 제조한 전극의 교류 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy) 분석을 진행하여 Fig. 9에 나타내었다. 모든 전극이 거의 동일한 충전상태에서 평가될 수 있도록 0.1 C의 작은 전류로 3 사이클을 충방전하고, 다시 충전한 충전상태에서 교류 임피던스를 측정하여 저항을 비교하였다. 앞서 충방전 및 GITT 결과와 마찬가지로 로딩이 증가할수록, 기공도가 높아질수록 저항이 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, 기공도가 55%로 매우 낮은 경우에는 고주파 영역에서 나타나는 반원의 크기가 매우 크게 나타나며 입자간의 접촉이 충분하지 않아 문제가 되고 있음을 예상할 수 있다.^{17,18)} 고로딩 전극에서 전극의 압착을 강하게 하여 전극 내 기공도를 낮추는 것은 이의 성능을 개선함에 있어서 주요한 인자임을 확인하였으며, 기공도가 큰 전극은 발달된 기공들을 전해액이 채우면서 이온전도에서 큰 장점이 있을 것으로 보이지만 실제 성능상에서는 장점이 나타나지 않는 것으로 판단할 때 현재 전극구성에서는 전

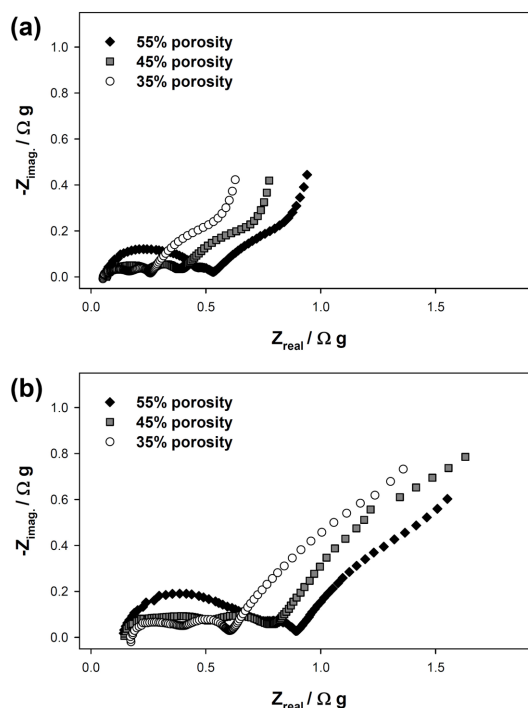


Fig. 9. *Ac*-impedance spectra of the Li/LiCoO_2 half cells obtained at fully charged state according to the electrode porosity; (a) standard electrode and (b) highly-loaded electrode.

자전달을 원활하게 제공하는 것이 더욱 주요한 해결 과제임을 알 수 있다. 이에, 본 연구에서 적용된 4.4 mAh/cm^2 의 고로딩 전극을 35%의 전극 기공도의 영역에서는 이온전도 보다는 전자전도가 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. 따라서, 고로딩 전극을 설계하고 제조함에 있어서 그 성능은 전자전도도의 향상과 전극두께의 감소가 가장 중요한 인자라 할 수 있을 것이다.

4. 결 론

고에너지 밀도의 리튬이온 이차전지의 제조를 위하여 LiCoO_2 양극의 로딩을 약 4.4 mAh/cm^2 까지 높여서 전극을 제조하였다. 고로딩 LiCoO_2 전극을 제조할 때 전자전도도와 이온전도도에 영향을 주게 되는 도전재의 함량 및 전극의 기공도를 조정하면서, 기존 전극과 고로딩 전극의 속도특성과 분극특성을 관찰함으로써 이의 성능을 비교하였다.

(i) 고로딩 전극에서도 0.5 C 전류까지는 기준전극과 대등한 용량을 발현하였으나, 1 C 이상의 전류에서는

용량감소가 급격하게 발생하였다.

(ii) 도전재의 함량이 증가할수록 전자전달의 경로는 증가하게 되어 전기화학적 성능이 개선될 수 있으나, 그 함량이 필요 이상이 되는 경우에는 오히려 전극의 두께가 증가함에 따라 분극증가와 용량감소를 발생시켰다. 이러한 효과는 고로딩 전극에서 더욱 확연히 발생하였다.

(iii) 전극의 기공도를 증가시켜서 이온전달의 경로를 확대하는 경우에는 오히려 속도특성이 크게 저하되었다. 이는 증가한 기공의 양으로 인하여 접촉이 저하되어 오히려 전자전달을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 고로딩 전극의 설계에서는 전자전달의 영향이 가장 주요한 변수로 파악되었다.

Acknowledgment

본 연구는 한국전력공사의 2019년 선정 기초연구개발과제 연구비에 의해 지원되었음(과제번호: R19X001-49)

References

1. H. Li, Z.X. Wang, L.Q. Chen, and X.J. Huang, 'Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries', *Adv. Mater.*, 21, 4593 (2009).
2. J. M. Tarascon and M. Armand, 'Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries', *Nature*, 414, 359 (2001).
3. T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, and H.-K. Song, 'The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase', *Adv. Energy Mater.*, 2, 860 (2012).
4. Y. Kuang, C. Chen, D. Kirsch, and L. Hu, 'Thick Electrode Batteries: Principles, Opportunities, and Challenges', *Adv. Energy Mater.*, 9, 1901457 (2019).
5. M. Singh, J. Kaiser, and H. Hahn, 'Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries', *J. Electrochem. Soc.*, 162, A1196 (2015).
6. H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, V.S. Battaglia, 'A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes', *Electrochim. Acta*, 71, 258 (2012).
7. G. Liu, H. Zheng, A.S. Simens, A.M. Minor, X. Song, and V.S. Battaglia, 'Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells', *J. Electrochem. Soc.*, 154, A1129 (2007).
8. Y.K. Lee, 'The Effect of Active Material, Conductive Additives, and Binder in a Cathode Composite Electrode on Battery Performance', *Energies*, 12, 658 (2019).
9. J.K. Hong, J.H. Lee, S.M. Oh, 'Effect of carbon additive on electrochemical performance of LiCoO₂ composite cathodes', *J. Power Sources*, 111, 90 (2002).
10. G. Wang, H. Li, Q. Zhang, Z. Yu, and M. Qu, 'The study of carbon nanotubes as conductive additives of cathode in lithium ion batteries', *J. Solid State Electrochem.*, 15, 759 (2011).
11. I. Cho, J. Choi, K. Kim, M.-H. Ryou, and Y.M. Lee, 'A comparative investigation of carbon black(Super-P) and vapor-grown carbonfibers (VGCFs) as conductive additives for lithium-ion battery cathodes', *RSC Adv.*, 5, 95073 (2015).
12. S. Lee, N. Go, J.H. Ryu, and J. Mun, 'Multidimensional Conducting Agents for a High-Energy-Density Anode with SiO for Lithium-Ion Batteries', *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 10, 244 (2019).
13. M. Singh, J. Kaiser, and H. Hahn, 'Effect of Porosity on the Thick Electrodes for High Energy Density Lithium Ion Batteries for Stationary Applications', *Batteries*, 2, 35 (2016).
14. C. Heubner, A. Nickol, J. Seeba, S. Reuber, N. Junker, M. Wolter, M. Schneider, A. Michaelis, 'Understanding thickness and porosity effects on the electrochemical performance of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂-based cathodes for high energy Li-ion batteries', *J. Power Sources*, 419, 119 (2019).
15. N. Kang, Y. Lin, L. Yang, D. Lu, J. Xiao, Y. Qi, and M. Cai, 'Cathode porosity is a missing key parameter to optimize lithium-sulfur battery energy density', *Nat. Commun.*, 10, 4597 (2019).
16. K. Kim, S. Byun, I. Cho, M.-H. Ryou, and Y.M. Lee, 'Three-Dimensional Adhesion Map Based on Surface and Interfacial Cutting Analysis System for Predicting Adhesion Properties of Composite Electrodes', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 23688 (2016).
17. Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, and S.-I. Moon, 'Effects of cation mixing on the electrochemical lithium intercalation reaction into porous Li_{1.5}Ni_{1.3}Co_{0.2}O₂ electrodes', *Solid State Ion.*, 89, 43 (1996).
18. G.T.-K. Fey, W.-H. Yo, and Y.-C. Chang, 'Electrochemical characterization of Li_xNi_yCo_{1-y}O₂ electrodes in a 1 M LiPF₆ solution of the ethylene carbonate-diethyl carbonate', *J. Power Sources*, 105, 82 (2002).