

높은 에너지 밀도의 리튬이온 이차전지를 위한 PTFE 바인더를 적용한 고로딩 양극

강정민¹ · 김형우¹ · 장영석¹ · 김해빈² · 류지현^{2,*}

¹한국산업기술대학교 생명화학공학과

²한국산업기술대학교 지식기반기술-에너지대학원

(2021년 2월 14일 접수 : 2021년 2월 24일 수정 : 2021년 3월 25일 채택)

Thick Positive Electrode using Polytetrafluoroethylene (PTFE) Binder for High-Energy-Density Lithium-ion Batteries

Jeong Min Kang¹, Hyoungh Woo Kim¹, Young Seok Jang¹, Haebeen Kim², and Ji Heon Ryu^{2,*}

¹Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Korea Polytechnic University,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

²Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received February 14, 2021 : Revised February 24, 2021 : Accepted March 25, 2021)

초 록

이차전지의 에너지 밀도를 높이기 위한 방법으로 전극의 로딩을 높이는 방법에 대하여 많은 시도가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 리튬이온 이차전지용 양극에서 보편적으로 사용되어 온 기존의 polyvinylidene fluoride (PVdF) 바인더가 아닌 polytetrafluoroethylene (PTFE) 바인더를 적용하여 고로딩의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) 양극을 제조하였다. 기존의 슬러리 공정이 아닌 PTFE 현탁액을 이용한 반죽공정을 통하여 로딩을 높인 두꺼운 전극이 용이하게 제조되었다. PTFE 및 PVdF 기반의 전극을 5.0 mAh/cm^2 의 로딩레벨로 각각 제조한 결과로 PTFE를 적용한 전극이 좀 더 우수한 사이클 수명과 속도특성을 지니고 있음을 확인하였다. PTFE 바인더를 사용한 반죽공정으로 제조된 전극은 기공도가 커서 전극밀도가 높지 않기 때문에 압연을 상온이 아닌 120°C 이상의 고온에서 진행함으로써 기공도를 낮출 수 있었으나, 이에 따른 사이클 성능의 차이는 크지 않았다. 또한, 전극조성에서 도전재의 함량을 높임으로써 고로딩 전극의 사이클 수명을 소폭 향상시킬 수 있었다. PTFE 바인더 적용으로 고로딩 전극의 성능을 향상시킬 수 있었으나, 추가적인 개선이 필요할 것이다.

Abstract : Many researchers have increased the loading level of electrodes to improve the energy density of secondary batteries. In this study, high-loading NCM523 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) positive electrode is manufactured using a polytetrafluoroethylene (PTFE) binder, not the conventional polyvinylidene fluoride (PVdF) binder, which has been commonly used in lithium-ion batteries. Through the kneading process using PTFE suspension, not the conventional slurry process using PVdF solution in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), thick electrodes with high loading are easily manufactured. When the PTFE and PVdF-based electrodes are prepared at a loading level of 5.0 mAh/cm^2 , respectively, the PTFE-based electrode shows better cycle performance and rate capa-

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

bility than those of PVdF-based electrodes. The electrode manufactured by the kneading process using a PTFE binder has high electrode porosity due to insufficient roll-press, but the porosity can be lowered by high temperature roll-press over 120°C. However, there is no significant difference in cycle performance according to the roll press temperature. In addition, the cycle performance of the high loading electrode is slightly improved by increasing the content of the conductive material. Overall, the PTFE binder can improve the performance of the high loading electrode, but additional solutions will be needed.

Keywords : High Loading, PTFE Binder, Thick Electrode, Lithium-Ion Batteries

1. 서 론

IT산업의 발달 및 전기자동차 시장의 성장으로 이차전지의 시장은 급격히 성장하여 왔으며, 여기에 높은 용량과 높은 에너지 밀도를 가진 이차전지에 대한 요구가 증가하여 왔다.^{1,2)} 이러한 높은 에너지 밀도의 전지를 제조하기 위해서는 고용량의 새로운 소재를 적용하는 방법 이외에도 전극의 로딩을 높임으로써 전지 내부에 전극 활물질의 충전량을 최대한으로 높이는 것도 주요한 전략이라 할 수 있다.³⁻⁶⁾

리튬이온 이차전지용 양극을 제조할 때에는 리튬 전이금속 화합물계 양극 활물질과 도전재 및 바인더를 사용하게 된다. 양극 제조 시에 사용되는 바인더는 polyvinylidene fluoride (PVdF)가 가장 보편적으로 사용되며, PVdF를 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)라는 유기용매에 녹여서 사용하게 된다.^{7,8)} 활물질과 도전재를 바인더 용액에 충분히 분산시켜서 점성이 있는 액체상태인 슬러리를 제조한 후에 이를 집전체인 Al 포일에 코팅하여 전극을 제조하여 왔다. 그러나 이러한 제조방식은 유동성이 있는 슬러리를 집전체 위에 코팅하기 때문에 기존의 전지에서 사용되는 로딩까지는 충분히 제조가 가능하였으나, 전극이 너무 두꺼워지면 슬러리가 흘러내리기 때문에 로딩을 크게 높이는 데에는 다소 어려움을 가지고 있는 방식이다. 이에 전극의 로딩을 높이기 위하여 슬러리의 고형분 및 바인더 분자량을 조절하는 방법 등이 적용되어 왔다. 본 연구에서는 널리 사용되고 있는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) 양극 활물질을 polytetrafluoroethylene (PTFE) 바인더를 적용하여 고로딩의 전극을 제조하고 이를 PVdF 바인더를 사용하는 경우와 비교하여 그 가능성을 검토하고자 하였다. PTFE는 LUMO 에너지가 낮아서 산화안정성이 우수하며, 환경오염을 야기할 수 있는 유기용매를 필요로 하지 않는 장점이 있다.^{7,8)} 또한, 반죽가공(kneading)을 통하여 형태의 전극의 제조가 가능하기 때문에 유동성이 거의 없는 상태로 전극의 제조가 가능하여 고로딩의 전극을 만들기에 유리한 측면이 있다.⁹⁻¹¹⁾

2. 실 험

2.1. 전극의 제조

활물질은 평균입도 10 마이크로미터 크기의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523, L&F)을 사용하였고, 도전재는 carbon black (Super-P), 바인더는 polytetrafluoroethylene (PTFE, MTI Korea) 및 polyvinylidene fluoride (PVdF, Kureha KF1100)를 각각 사용하였다. 전극의 조성은 기본적으로 활물질:도전재:바인더의 비율을 각각 90:5:5 (wt%)로 제조하였고, PTFE 전극의 경우에는 85:7.5:7.5 및 80:10:10의 비율도 함께 제조하였다. 전극 무게로딩은 활물질 무게기준으로 $31 \pm 1 \text{ mg/cm}^2$ (5.0 mAh/cm², LL5.0)으로 제조하였으며, 비교를 위하여 $46 \pm 1 \text{ mg/cm}^2$ (7.4 mAh/cm², LL7.4)도 제조하였다. 여기서 LL은 로딩레벨(loading level)을 의미하며, 활물질 무게로딩에 활물질의 용량인 160 mAh/g을 반영하여 계산하였다.

PTFE 바인더를 사용한 전극은 활물질과 도전재를 유발에 넣고 건믹싱을 먼저 진행한 후에, PTFE 바인더와 분산매로 isopropyl alcohol을 소량 첨가하여 thinky mixer를 사용하여 반죽상태의 전극을 제조하였다. 반죽된 전극은 집전체인 Al 포일에 먼저 롤러를 사용해 도포한 후에 롤프레스를 사용하여 압연을 진행하였다. 롤프레스는 상온 및 120°C와 150°C에서도 진행하였다. PTFE 전극과 비교하기 위한 PVdF 전극은 양극 바인더로써 널리 사용되는 KF1100 (Mw=280,000)을 사용하여 보편적인 방법을 통하여 제조하였다. 활물질, 도전재, PVdF 바인더에 N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)를 넣어서 고형분을 61%에 맞춘 후에 thinky mixer를 사용하여 슬러리 형태로 제조한 후에 Al 포일에 baker blade를 사용하여 도포하였다. 이를 건조오븐에서 120°C에서 15분간 건조를 한 후에 건조된 전극은 상온에서 롤프레스를 진행하였다. 제조된 전극의 이미지는 SERON사의 AIS1800C 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 통하여 확인하였다.

2.2. 전지조립 및 전기화학적 성능평가

Hohsen사의 2032 코인셀을 사용하여 반쪽전지를 제작하여 전기화학적 성능의 평가를 진행하였다. 제조된 전극은 직경 11 mm 원형으로 절단한 후에 120°C 진공오븐에서 12시간 동안 건조한 후에 Ar 가스가 채워진 글러브 박스에 넣은 후에 폴리프로필렌 분리막 (Celgard, C2400), 반대전극인 리튬 금속과 함께 코인셀로 조립하였다. 이 때 전해액은 1 M LiPF₆를 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethyl methyl carbonate)가 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 녹여서 사용하였다. 제조된 코인셀은 내부가 25°C의 항온조에 보관한 상태에서 WonATech사의 WBCS 3000 충방전기에서 4.3 V~3.0 V (vs. Li/Li⁺) 전압 범위에 대해 정전류 충방전을 진행하였다. 이 때 처음 3 사이클은 안정화를 위하여 20 mA/g의 전류로 진행하였으며, 그 이후에는 50 mA/g의 전류를 사용하여 충방전을 진행하였다. 각 단계마다 10분간의 휴지기를 두고 사이클을 진행하였다. 속도특성을 파악하기 위하여 충전전류는 20 mA/g로 고정하고, 방전전류를 각각 3 사이클씩 20, 50, 100, 250, 500, 20 mA/g로 변화시키며 방전용량을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

NCM523 활물질을 사용하여 전극을 제조하였을 때,

PVdF 바인더를 사용한 슬러리 공정을 통하여 제조하는 경우에 로딩을 높여서 코팅된 슬러리 층이 매우 불안정하여 고로딩 전극의 제조가 어려움이 있는데 비하여, PTFE를 사용하는 경우에는 고로딩 전극을 제조함에 있어 특별한 어려운 점 없이 제조가 가능하였다. 기존의 통상적인 전극조건인 2.5~3.0 mAh/cm² 보다 충분히 높은 전극제조를 위하여 로딩레벨 5.0 mAh/cm²의 전극을 PVdF와 PTFE로 각각 제조하였다. 또한, 더욱 로딩레벨을 높인 7.4 mAh/cm²의 전극의 경우에는 PVdF를 사용한 슬러리 공정으로는 여러 차례 시도에도 제조가 되지 않았으나, PTFE 공정으로는 큰 문제없이 제조가 가능하였다.

PVdF를 사용하여 슬러리 공정으로 제조된 전극과 PTFE를 사용하여 반죽공정(kneading)으로 만든 각 전극의 이미지를 주사전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 전극의 윗면을 관찰 하였을 때 PVdF를 사용하여 제조된 전극의 경우는 전극의 윗면에서 활물질 입자 사이에 기공이 잘 나타나고 있었다. 이는 슬러리 공정으로 만든 전극은 건조되는 과정에서 용매가 먼저 증발하면서 PVdF 바인더 용액이 전극 아래쪽으로 가라앉으면서 표면에 기공들이 형성되는 것으로 판단되었다. 반면에, 반죽공정으로 제조된 PTFE 전극은 압연으로 인해 전극표면 부분이 표면에서 활물질이 PTFE 바인더에 파묻혀 있는 형태를 나타내었다. 또한, Fig. 1의 (a)와 (c)에는 코팅하기 전의

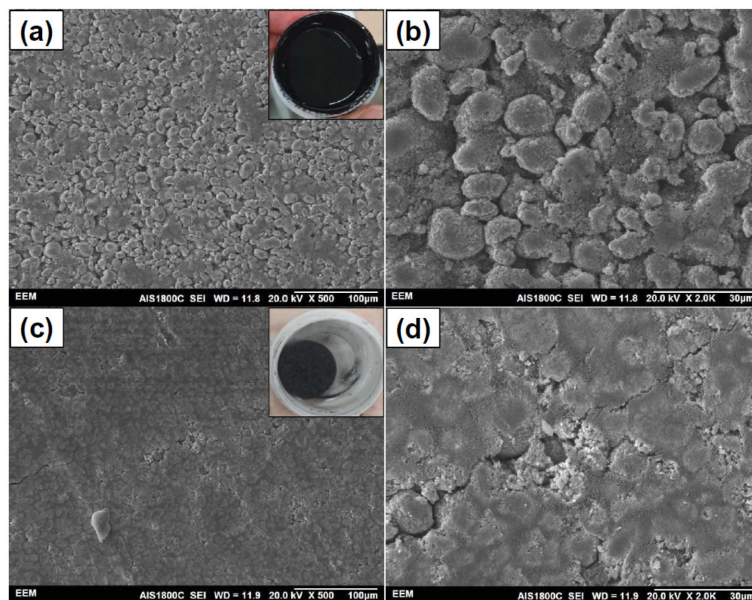


Fig. 1. SEM images of the prepared NCM523 positive electrodes: (a, b) PVdF binder and (c, d) PTFE binder (inset: photographs of electrode mixture before coating).

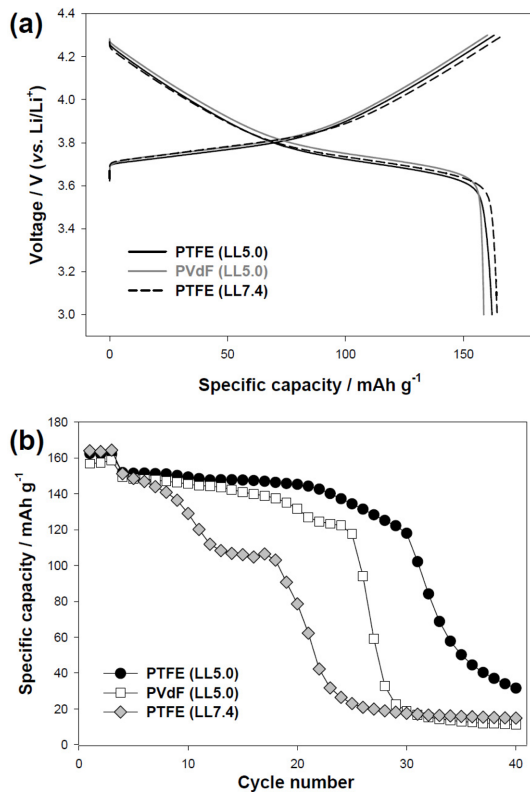


Fig. 2. (a) Voltage profiles at 3rd cycle and (b) cycle performances of the NCM523 electrodes with PTFE and PVdF binders.

전극 혼합체의 사진을 나타내었다. PVdF 전극은 액상의 슬러리의 상태를 유지하고 있으며, PTFE 전극은 고상의 반죽상태로 이루어져 있다.

로딩레벨 5.0 mAh/cm² (LL5.0)으로 PTFE와 PVdF 바인더로 각각 제조한 전극과 PTFE를 사용하여 7.4 mAh/cm² (LL7.4)의 로딩으로 제조한 전극에 대하여 반쪽전지의 전기화학적 특성을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서는 20 mA/g의 전류로 충방전한 3번째 사이클의 전압곡선을 비교하였다. PTFE 바인더를 사용하는 경우에도 PVdF 바인더를 사용한 전극과 특별한 차이점은 관찰되지 않았다. 다만, PVdF (LL5.0) 전극은 158.7 mAh/g의 용량을 나타내었으며, PTFE 전극의 경우에는 이보다 높은 LL5.0에서는 162.1 mAh/g 및 LL7.4에서는 164.4 mAh/g의 용량을 나타내었다. 낮은 전류임에도 불구하고 PTFE 전극의 용량이 조금 더 나타나는데, 이는 여러 차례 실험을 수행한 결과로 PTFE 전극은 압연이 강하게 될수록 초기 측정된 무게당 용량이 소폭 증가하고 있다. 이는 압연 시에 강한 압력에 의하여 전극이 소폭 늘어나면서 동일한 면

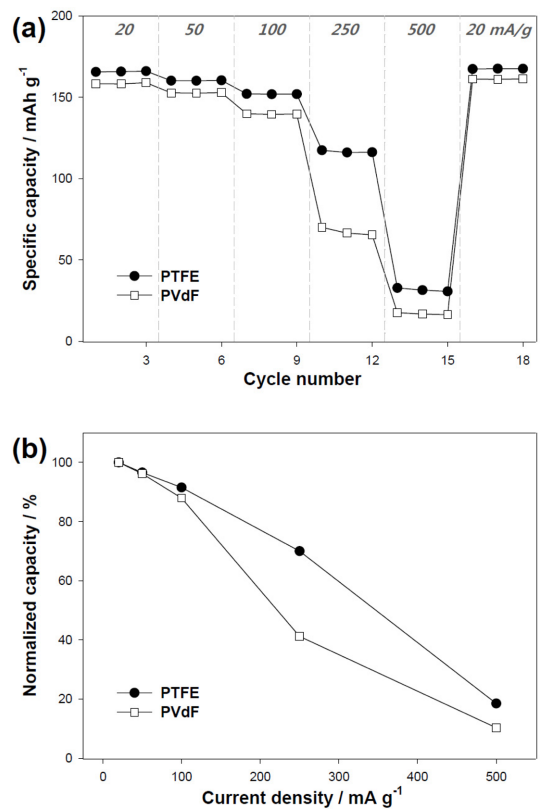


Fig. 3. (a) Rate capability and (b) normalized capacity of the NCM523 electrodes with PTFE and PVdF binders.

적으로 절단된 전극 내에 Al foil의 무게가 소폭 감소 하면서, 활물질의 실제 로딩량이 측정된 무게보다 조금 더 포함되는 오차로 인한 것으로 예상해 볼 수 있었다. Fig. 2(b)에 나타난 사이클 특성을 보면, 로딩레벨이 모두 매우 큰 전극이기 때문에 모든 전극에서 사이클 성능은 부족하였다. 바인더의 종류와 로딩레벨에 따라서 비교를 하면, 로딩레벨이 LL5.0의 경우 PTFE가 PVdF 보다 좀 더 안정된 사이클 성능을 나타내어 26 사이클에서 초기용량의 80%를 유지하고 있는 반면에, PVdF 전극은 21 사이클에서 80%에 도달하였다. 로딩레벨이 더 높은 LL7.4의 PTFE 전극에서도 매우 높은 로딩에도 불구하고 초기에는 전극이 가지고 있는 전체 용량을 발현할 수 있었으나, 빠르게 열화되어 9 사이클에 80%에 도달하였으며, 20 사이클에는 50%의 용량만을 유지하고 있었다.

PTFE 및 PVdF를 사용하여 LL5.0으로 제조한 전극의 속도특성 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 초기 용량은 앞의 결과와 마찬가지로 PTFE 전극이 다소 높게 나타났으며, 방전 전류의 크기를 증가에 따른 용량유

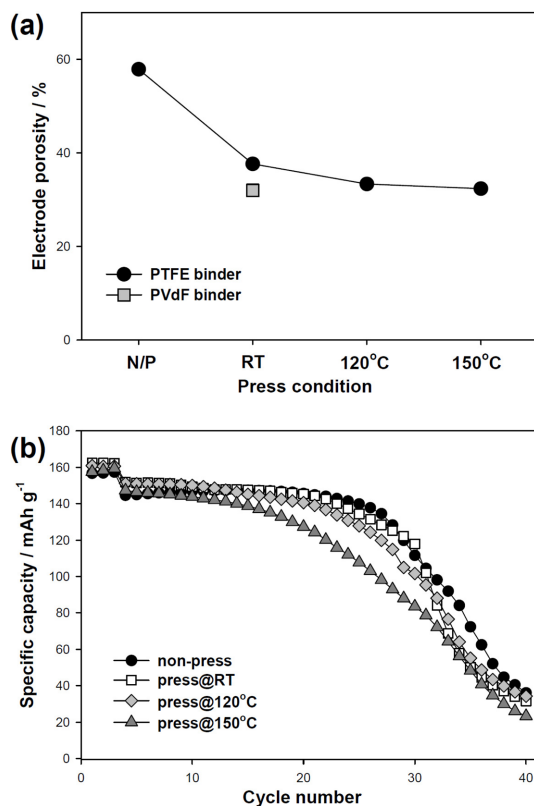


Fig. 4. (a) Electrode porosity and (b) cycle performances of the NCM523 electrodes with varied roll-press temperature.

지을도 PTFE기반 전극이 좀 더 우수한 성능을 나타내었다. 방전전류의 크기가 250 mA/g (약 1.6 C-rate)에서 가장 큰 차이가 나타나는데, PVdF 전극의 경우에는 65.4 mAh/g의 용량을 유지하는데 반하여 PTFE 기반 전극은 116.2 mAh/g의 용량을 유지하였다. 이를 20 mA/g의 방전전류에서 용량과의 상대적인 비율로 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 고로딩의 전극에서 PTFE를 사용하는 경우에 우수한 속도특성을 지님을 확인하였다.

PTFE 바인더를 사용하여 제조한 전극은 상온에서 롤프레스로 압연하였을 때 기공도가 37.6%로 거의 동일한 조건에서 압연된 PVdF기반 전극의 기공도 32.0%보다 큰 값을 나타내고 있다. 이는 동일한 로딩의 전극이 더 두꺼운 것으로 부피당 에너지 밀도의 손실을 가져올 뿐만 아니라, 전극 내부에서 입자간의 접촉이 불리해지기 때문에 기공도를 낮추고자 압연 시 롤프레스의 온도를 높여서 이를 개선하고자 하였다.^{12,13)} PTFE 바인더를 사용한 전극을 롤러로 평평하게 코팅

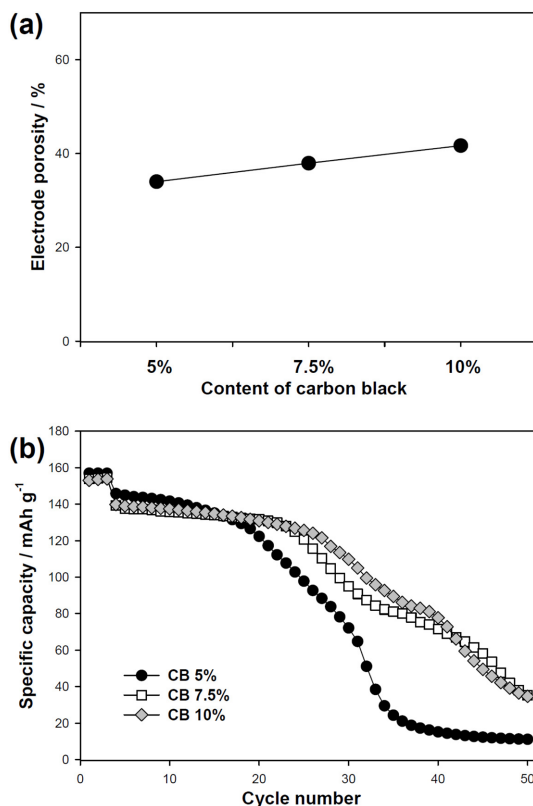


Fig. 5. (a) Electrode porosity and (b) cycle performances of the NCM523 electrodes roll-pressed at 120°C with different amount of carbon black.

하였을 때의 기공도는 57.9%였고, 이를 상온에서 압연하였을 때 37.6%, 120°C에서 압연하면 33.3%, 150°C로 높이면 32.3%로 PVdF의 경우와 거의 동등한 수준에 도달하였다. 이와 같이 압연조건을 다르게 한 전극의 사이클 성능을 앞의 경우와 동일한 조건에서 진행한 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 전체적으로 사이클 성능의 차이는 특별히 나타나지 않았으나, 롤프레스의 온도가 150°C까지 높아지면 열화가 조금 더 빠르게 진행되었다.

이러한 PTFE 바인더를 사용한 고로딩 전극의 성능의 개선을 위하여 전극의 조성을 90:5:5에서 85:7.5:7.5 및 80:10:10으로 도전재인 카본블랙(CB)의 함량을 높여서 전극을 각각 새롭게 제조하였다.¹⁴⁾ 기공도를 낮추기 위하여 롤프레스의 온도를 120°C로 높여서 압연을 진행하여 전극을 제조하였다. 도전재인 카본블랙의 함량이 5%에서 7.5%와 10%로 증가됨에 따라 전극조성이 달라지게 되면서 기공도도 역시 각각 37.9%와 41.7%로 증가하게 되었다. 이의 사이클

성능을 비교하게 되면 도전재의 함량이 증가함에 따라 수명특성이 향상되었으나 기대에는 미치지 못하였다. 이를 통하여, 고로딩 전극은 여전히 성능이 부족하여 추가적인 개발이 계속 필요하지만, 기존의 전극 제조 방법에 비하여 PTFE 바인더를 사용하게 되면 고로딩의 전극제조가 용이하며 성능개선의 가능성을 나타내었기에 좋은 접근방법이 될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. PTFE 바인더를 적용한 반죽공정을 통하여 NCM523을 사용한 고로딩 양극을 용이하게 제조할 수 있었다.

2. PTFE 바인더를 사용한 반죽공정으로 5.0 mAh/cm² 로딩레벨의 전극을 제조하였을 때, PVdF 바인더를 사용한 슬러리 공정으로 제조한 동일한 로딩레벨의 전극보다 사이클 수명 및 속도특성이 모두 향상되었다.

3. PTFE 바인더를 사용한 전극의 제조 시에 상온 압연 시에는 기공도가 비교적 큰 값을 가지나, 120°C 이상의 고온에서 압연 시에는 전극의 기공도를 기존 공정 수준으로 낮출 수 있었다. 그러나 압연조건에 따르는 사이클 성능은 차이가 거의 나타나지 않았다.

4. 도전재인 카본블랙의 함량을 높이면 기공도는 증가하지만, 사이클 성능의 일부 개선이 가능하였다.

Acknowledgments

이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0002007, 2021년 산업혁신인재성장지원사업) 및 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 이공분야 기초연구사업(NRF-2019R1F1A1058642)의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

1. 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).
2. 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).
3. Y. Kuang, C. Chen, D. Kirsch, and L. Hu, 'Thick Electrode Batteries: Principles, Opportunities, and Challenges', *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1901457 (2019).
4. M. Singh, J. Kaiser, and H. Hahn, 'Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries', *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1196 (2015).
5. H. Kim and J.H. Ryu, 'Effect of Electrode Design on Electrochemical Performance of Highly Loaded LiCoO₂ Positive Electrode in Lithium-ion Batteries', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **23**, 47 (2020).
6. M. Singh, J. Kaiser, and H. Hahn, 'Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries', *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1196 (2015).
7. N.-S. Choi, S.-Y. Ha, Y. Lee, J.Y. Jang, M.-H. Jeong, W.C. Shin, and M. Ue, 'Recent Progress on Polymeric Binders for Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries', *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **6**, 35 (2015).
8. Q. Wu, J.P. Zheng, M. Hendrickson, and E.J. Plichta, 'Dry Process for Fabricating Low Cost and High Performance Electrode for Energy Storage Devices', *MRS Adv.*, **4**, 857 (2019).
9. B. Ludwig, Z. Zheng, W. Shou, Y. Wang, and H. Pan, 'Solvent-Free Manufacturing of Electrodes for Lithium-ion Batteries', *Sci. Rep.*, **6**, 23150 (2016).
10. G. Schällicke, I. Landwehr, A. Dinter, K.-H. Pettinger, W. Haselrieder, and A. Kwade, 'Solvent-Free Manufacturing of Electrodes for Lithium-Ion Batteries via Electrostatic Coating', *Energy Technol.*, **8**, 1900309 (2020).
11. F. Hippauf, B. Schumm, S. Doerfler, H. Althues, S. Fujiki, T. Shiratsuchi, T. Tsujimura, Y. Aihara, and S. Kaskel, 'Overcoming binder limitations of sheet-type solid-state cathodes using a solvent-free dry-film approach', *Energy Storage Mater.*, **21**, 390 (2019).
12. 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).
13. 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).
14. 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).