

## LPB용 MCMB 부극 도전재로 VGCF를 첨가한 부극의 특성 연구

진봉수<sup>†</sup> · 도철훈 · 문성인 · 윤문수 · 정재국\* · 남효덕\*\* · 박희구\*\*\*

한국전기연구원, \*새한에너지테크

\*\*영남대학교, \*\*\*계명대학교

(2004년 6월 24일 접수 : 2004년 8월 11일 채택)

## Characteristics of MCMB Anode with VGCF As a Conducting Agent for LPB

Bong-Soo Jin<sup>†</sup>, Chil-Hoon Doh, Seong-In Moon, Mun-Soo Yun, Jae-Kook Jeong\*, Hyo-Duk Nam\*\*, and Hei-Gu Park\*\*\*

Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Gyeongnam, 641-120, Korea

\*Saehan Enertech, Chungju, Chungbuk, Korea

\*\*Yeungnam University, Gyeongsan, Gyeongbuk, 712-749, Korea

\*\*\*Keimyung University, Daegu, 704-701, Korea

(Received June 24, 2004 : Accepted August 11, 2004)

### 초 록

Vapor grown carbon fiber(VGCF)가 각기 달리 첨가된 부극으로 제조된 LPB의 특성을 조사하였다. MCMB를 활물질로, VGCF를 도전재로 사용하였을 경우, 전지의 내부저항과 1차 Ah 효율은 VGCF 첨가량이 많아질수록 감소하였고 방전 용량과 이용률은 증가하였다. 6 wt%의 VGCF가 첨가된 부극으로 제조된 전지가 최저 임피던스를 나타내었고, 8 wt%의 VGCF 첨가한 경우는 VGCF를 첨가하지 않은 것과 유사한 임피던스를 나타내었다. 6 wt%의 VGCF가 첨가된 부극으로 제조된 전지가 최고의 전지 특성을 나타내었다. 이 전지의 내부저항은 실온에서  $0.918 \Omega$ 이었고, 2C에서의 고율 방전 시의 용량은 93%였다. 율 특성과 수명 특성은 4 wt%와 6 wt%의 VGCF가 첨가된 부극으로 제조된 전지가 타 전지에 비해 우수하였고 두 경우는 매우 유사한 결과를 나타내었다. 6 wt%의 VGCF가 첨가된 부극으로 제조된 전지의 경우, 방전 용량은 충방전 사이클링을 진행함에 따라 서서히 감소하여 100회에서 178 mAh/g의 비용량을 나타내었으며 이후에는 완만한 감소경향을 나타내었다. 6 wt%의 VGCF 첨가의 경우 이용률은 100회에서 90% 이상으로 4 wt%의 VGCF가 첨가된 부극으로 제조된 전지 보다 우수하였다.

**Abstract:** An investigation upon the characterization of MCMB anodes with different vapor grown carbon fiber (VGCF) content for application in lithium polymer battery(LPB) was carried out. When VGCF material was used as conducting agent with MCMB active material, the impedance and the initial coulombic efficiency of test cells were found to decrease with the increasing amount of VGCF. On the other hand, as a function of added VGCF the discharge capacity and the utilization linearly with increased. Impedance of test cell with MCMB anode containing 6 wt% VGCF exhibited the lowest value whereas the impedance of 8 wt% VGCF contained anode was similar to that of MCMB anode without VGCF. Interestingly, 6 wt% VGCF contained anode showed the best battery characteristics. Internal resistance and rate capacity of the cell were, respectively,  $0.918 \Omega$  at 25C and 93% at 2C. Generally, rate capability and the cycleability of MCMB based test cells with 4~6 wt% VGCF content exhibited better results than the other cells. In the case of 6 wt% VGCF containing anode, the discharge capacity of the cell faded slowly with an ultimate charge-discharge cycling capacity of 178 mAh/g at the 100th cycle. Thereafter, the discharge capacity faded negligibly and the utilization of the cell at the 100th cycle was more than 90%. The effect of addition of VGCF is discussed in detail.

**Key words:** LPB, Impedance, Rate capability, 1st Ah efficiency, VGCF.

### 1. 서 론

최근 전자기기들의 급속한 발달과 함께 에너지 밀도가 높은

고성능 2차 전지의 개발이 요구되고 있으며, 이를 위한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup> 좋은 성능의 2차 전지는 낮은 내부저항을 가지고 있으며, 내부저항은 율 특성 그리고 수명 특성에 밀접한 관계를 가지고 있다.<sup>4)</sup> 또한 내부저항은 전극의 구성 물질과 혼합비 그리고 전극 층의 압착도 등에 의해 많은 영향을 받

<sup>†</sup>E-mail: bsjin@keri.re.kr

고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 부극 활물질인 mesophase carbon microbead 2528(MCMB)와 결합제인 polyvinylidene fluoride(PVDF), 그리고 도전제인 super P black(SPB)으로 구성된 부극을 사용하여 LPB를 제조하였다. 전극 활물질 사이의 전자 전도를 높이기 위해 구형보다는 섬유형의 도전제가 효과적일 것으로 예상되어 부극 도전제를 구형인 SPB에서 섬유 형태의 VGCF로 대체하여 전지 특성을 실험하였다. VGCF의 첨가량을 0, 2, 4, 6, 8 wt%로 달리한 부극으로 제조된 LPB의 내부저항과 전지 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

용매인 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 결합제인 PVDF를 첨가하여 2 시간동안 교반하여 PVDF를 완전히 용해한 후, 활물질인 MCMB와 도전제인 VGCF를 첨가하였다. SPB/MCMB/VGCF의 중량비를 9/91/0, 9/89/2, 9/87/4, 9/95/6, 9/83/8로 하여 지르코니아 볼과 함께 3시간 동안 200 rpm으로 attrition milling을 행하여 부극 합제를 제조하였다. 합제를 구리 집전체에 도포하여 110°C 건조기에서 2시간 건조시켰으며, 전극 규격 3.2×5.2 cm<sup>2</sup>로 부극을 제조하였다. 정극은 부극과 동일한 방법으로 LiCoO<sub>2</sub>와 SPB, PVDF를 92/4/4 wt%의 조성으로 합제를 만든 후 알루미늄 집전체에 도포하였으며, 전극 규격 3.0×5.0 cm<sup>2</sup>의 크기로 제조하였다. 각각의 정극과 부극을 twin roller로 초기 두께 대비 압착율을 70%로 하여 압착하고 130°C에서 24시간 진공건조한 후 실험에 사용하였다. 격리막은 acrylonitrile methyl methacrylate styrene terpolymer(AMS)가 polypropylene 다공성 막에 약 10 μm두께로 도포한 막을 사용하였다. 정극, 격리막, 부극으로 적층된 것에 1.0 M LiPF<sub>6</sub>+EC:EMC:DMC:PC(4:3:3:1 vol%) 전해액을 0.5 mL 첨가하여 전지를 제조하였다. 제조한 전지는 24시간 상온에서 방치하

여 aging을 행한 후에 특성 측정에 사용하였다. 동일한 정극과 각기 다른 VGCF 첨가 조성의 부극으로 구성된 시험 전지들을 화성한 후, 방전 상태의 전지를 사용하여 1 mHz~1 MHz의 주파수 범위에서 2단자법으로 AC impedance를 측정하여 내부저항을 측정하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 초기 충·방전, 출력, 수명 특성을 측정하여 VGCF의 부극용 도전제로서의 특성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 VGCF의 입도와 부극의 SEM 분석

본 연구에서 사용된 MCMB는 Osaka gas사에서 제조한 MCMB 2528로서 Fig. 1의 전자현미경 사진과 Fig. 2의 입도분석 결과에 나타난 바와 같이 약 25 μm의 평균 직경을 갖고 있는 구형의 부극 활물질이다. 도전제로서의 특성 평가에 사

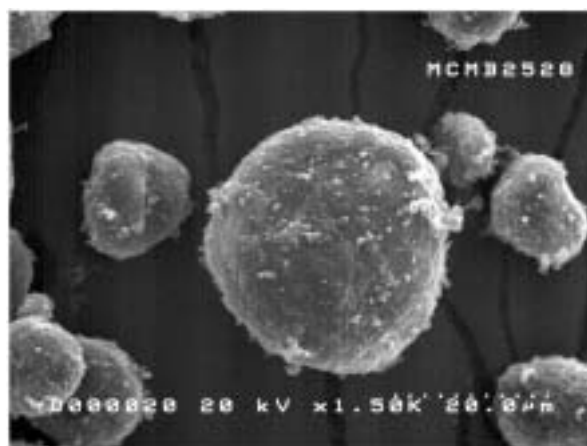


Fig. 1. SEM image of MCMB 2528.

Table 1. Testing conditions adopted to evaluate the performance of LPB.

	Condition	Formation	Rate Capability	Cycle Capability
Charge	Rest Time	30 min	30 min	30 min
	Constant Current	0.05C	0.1C	0.05C
	Constant Voltage	4.2 V	4.2 V	4.2 V
Discharge	Rest Time	30 min	30 min	30 min
	Constant Current	0.05C	2C	0.05C
	Cut Off	2.7 V	2.7 V	2.7 V
Discharge	Rest Time		30 min.	
	Constant Current		1C	
	Cut Off		2.7 V	
Discharge	Rest Time		30 min.	
	Constant Current		0.5C	
	Cut Off		2.7 V	
Discharge	Rest Time		30 min.	
	Constant Current		0.25C	
	Cut Off		2.7 V	
Discharge	Rest Time		30 min.	
	Constant Current		0.1C	
	Cut Off		2.7 V	

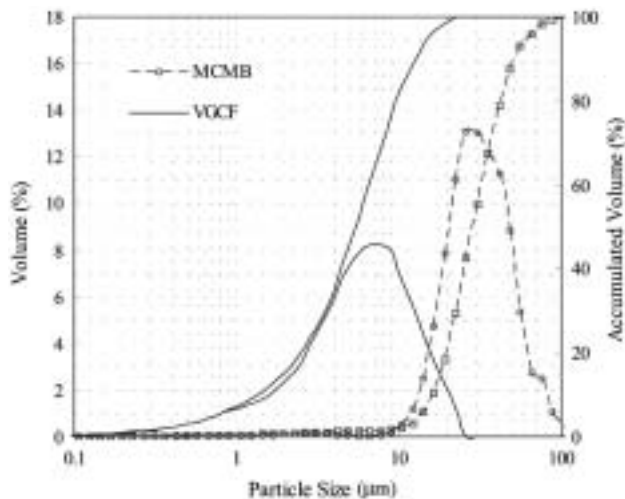


Fig. 2. Particle size distribution of VGCF and MCMB 2528.

용된 VGCF는 Showa Denko K.K.에서 제조한 것이었다. 상기 회사의 VGCF 중에서 전도도가 상대적으로 높은 흑연화 VGCF를 실험에 사용하였다. VGCF는 직경이 150~200 nm이고 길이가 10~20  $\mu\text{m}$ 인 섬유 형상으로 보고 되어 있다. 전자현미경으로 관측한 Fig. 3의 결과에서는 수지상 입자들의 응집체로 존재하였다. VGCF의 입도를 측정하기 위해 초음파로 5분간 분산시킨 후 으로 측정한 입도 분석 결과는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 약 7  $\mu\text{m}$  평균 입도를 나타내었다. 비표면적은 13  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 타 도전재의 경우와 비교 시 상대적으로 적어 수분 흡착량이 매우 적은 특성을 보인다. 또한 진밀도 2.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 겉보기 밀도 0.04  $\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 밀도가 낮으며, 분체 전도도는  $1.2 \times 10^{-2} \text{ S}/\text{cm}$ , 단섬유 전도도는  $1 \times 10^4 \text{ S}/\text{cm}$ 로 보고 되어 있다.

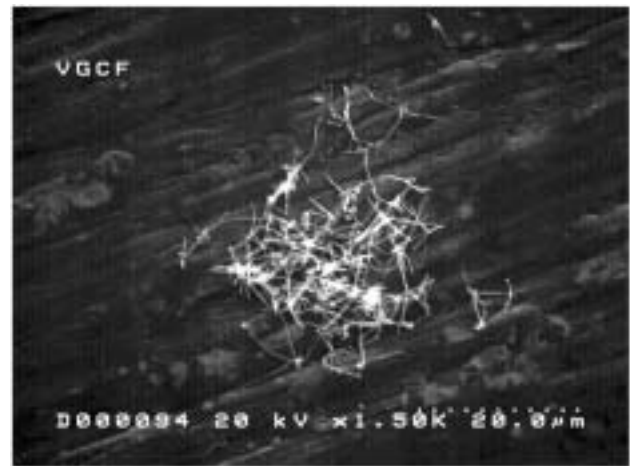


Fig. 3. SEM image of VGCF.

VGCF를 0, 2, 4, 6 및 8 wt%의 함량으로 제조한 부극을 건조한 후 표면을 전자현미경 사진으로 분석한 바, 각각 Fig. 4의 (a), (b), (c), (d) 및 (e)와 같이 나타났다. VGCF를 포함한 경우 MCMB 표면이 VGCF로 덮여 있었으며, MCMB 입자 사이에 PVDF와 혼재하고 있음을 확인하였다. 각 함량별로 보면, VGCF가 첨가되지 않은 부극은 PVDF가 MCMB 사이에 덩어리로 존재하며, VGCF가 2 wt% 첨가된 부극에서부터 VGCF와 PVDF가 혼합되어 MCMB 입자 사이에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. VGCF가 4 wt% 첨가된 부극은 2 wt% 첨가된 부극의 경우와 유사한 형태로 존재하였으며, VGCF가 6 wt% 이상 첨가된 부극은 PVDF와 VGCF 혼합체가 MCMB 입자 사이 뿐만 아니라 표면 전체를 덮고 있는 것을 확인하였다.

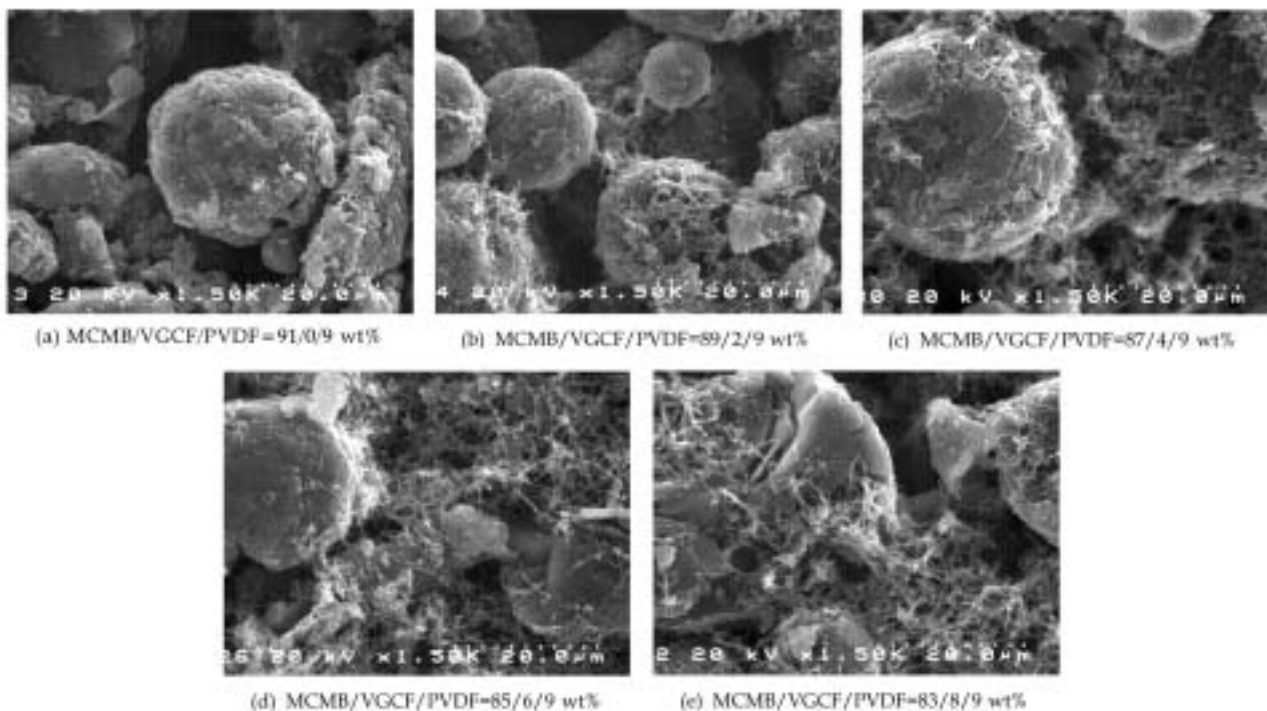


Fig. 4. SEM images of MCMB electrodes with different VGCF contents.

### 3.2 부극 도전재로서 VGCF의 특성

각각의 전극을 건조 후 초기 두께 대비 75, 70, 65, 60%로 압착한 후에 측정된 저항으로부터 전도도를 구한 결과, Fig. 5와 같이 실험에 사용한 부극 조성에서 압착율에 따라 전도도가 증가하다가 압착율이 70%일 때 가장 큰 전도도를 나타내었다. 70% 이상 압착한 경우 압착율 증가에 따라 전도도가 감소하였다. 실험 범위의 조성에서는 VGCF가 6 wt% 첨가된 부극의 전도도가 가장 높았으며 압착두께가 초기두께의 70%에서  $1.73 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 나타내었다.

0.05C의 저전류로 각각의 전지들을 formation 시킨 후에 AC impedance analyzer로 내부저항을 측정한 결과, VGCF 도전제 6 wt%를 첨가한 부극으로 제조한 전지의 내부저항은  $0.918 \Omega$ 으로 가장 적은 값을 나타내었으며, VGCF가 첨가되지 않은 부극으로 제조한 전지의 내부저항이  $1.59 \Omega$ 으로 가장 높았다. Fig. 6에서와 같이 전지의 내부저항은 부극의 VGCF 첨가량에

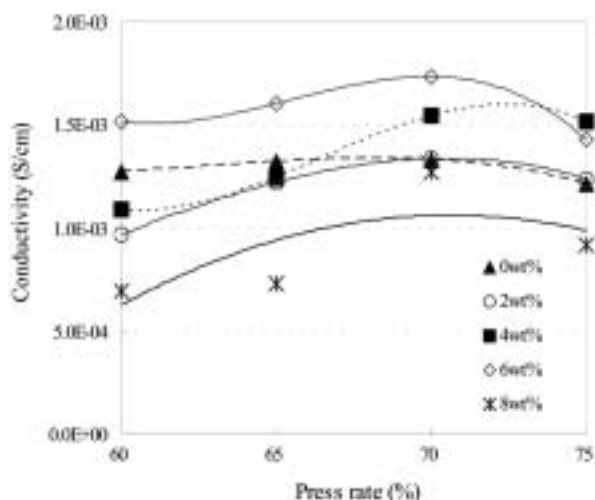


Fig. 5. Specific conductivity of MCMB based anode with different VGCF contents.

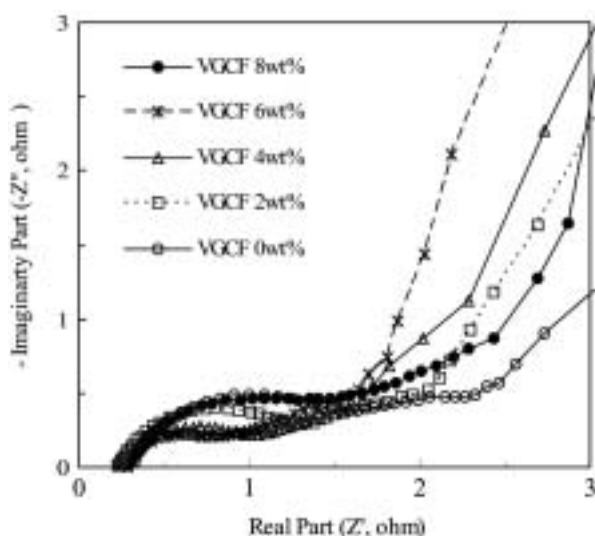


Fig. 6. AC impedance spectra of LPB with MCMB anode containing different amounts of VGCF.

반비례하여 6 wt%가 첨가될 때까지는 감소하였으나 6 wt% 이상으로 첨가량을 늘렸을 경우에는 반대로 내부저항은 증가하였다. 따라서 6 wt% 이상의 VGCF를 첨가하는 것은 내부저항 감소 측면에서는 바람직하지 않음을 알 수 있다. 이는 VGCF의 수지상 입자들의 응집체인 외형으로 인해 VGCF가 6 wt%가 첨가될 때까지는 활물질 입자 사이의 도전경로가 원활히 구성되도록 만들어 주지만 6 wt% 이상의 첨가량에서는 겔보기 밀도가  $0.04 \text{ g/cm}^3$ 으로 낮아 부피가 큰 VGCF가 활물질 입자 사이에 전자전도도 향상에 필요량 이상으로 존재하게 되어 활물질 사이를 이격시켜 전도도가 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 bulky한 VGCF 첨가 전극을 압착할 경우, 섬유 형태이므로 최밀충진이 이루어지지 못하고 전극 내부에 미세 공간의 잔존으로 인해 VGCF들끼리 반발을 하게 되어 활물질 사이를 이격시킴으로써 전도도가 감소한 결과이다.

Formation에서의 Ah efficiency는 VGCF의 첨가량 증가에 따라 점진적으로 감소하였다. Fig. 7에서와 같이 VGCF가 첨가하지 않은 전지는 74%였으나, VGCF가 8 wt% 첨가한 전지는 64%로 크게 감소하였다. 이는 VGCF 또한 부극활물질로 사용될 수 있는 흑연계 물질이므로 전극표면의 기능기와 유기 전해액의 비가역적 전기화학 반응에 기인한 결과이다.<sup>6)</sup> 부극에서의 1차 비가역 비용량은 활물질의 비표면적에 비례하므로 비표면적이 MCMB보다 큰 VGCF가 첨가되어서 제 일차 Ah 효율이 감소되었다. 고전류 방전에서 점차적으로 저전류 방전으로 행한 signature method<sup>7)</sup>를 적용한 rate capability 실험에서 VGCF 첨가량에 비례하여 고율의 방전용량이 증가되었다. Fig. 8에서와 같이 VGCF를 첨가하지 않은 전지는 VGCF 4 wt% 첨가한 전지의 2C rate에서 방전용량의 50%이었으나 VGCF가 2 wt% 첨가된 전지는 84%였다. VGCF가 4 wt% 첨가된 전지의 2C rate에서 방전용량은 93%로 VGCF를 첨가하지 않은 전지에 비해 43% point가 향상되었다. 4 wt% 이상의 VGCF를 첨가하여도 2C rate에서 LPB의 방전 용량이 93%로 더 이상 개선되지 않았다.

Fig. 9에 VGCF 첨가량에 따른 전지의 수명 특성을 나타내었다. 상온의 충방전 cycling 실험 결과로부터 도전재를 첨가하

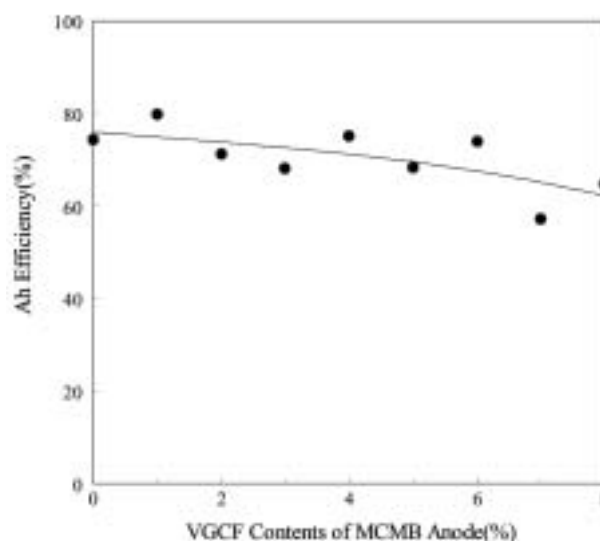


Fig. 7. The initial Ah efficiency of LPB cells with anodes of different VGCF content.

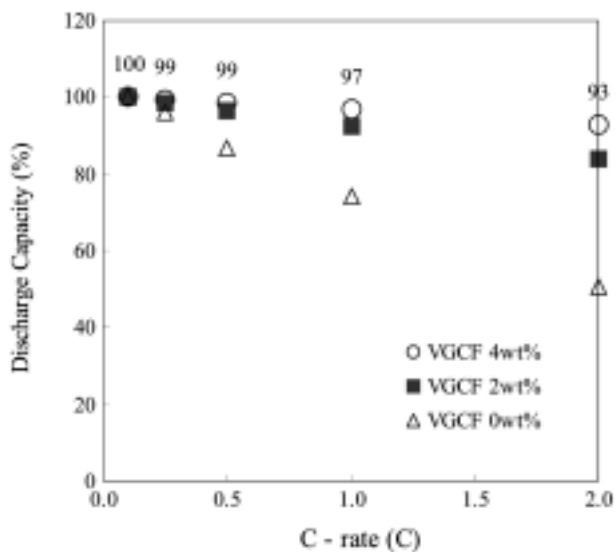


Fig. 8. Rate capability of LPB using anodes with different VGCF contents.

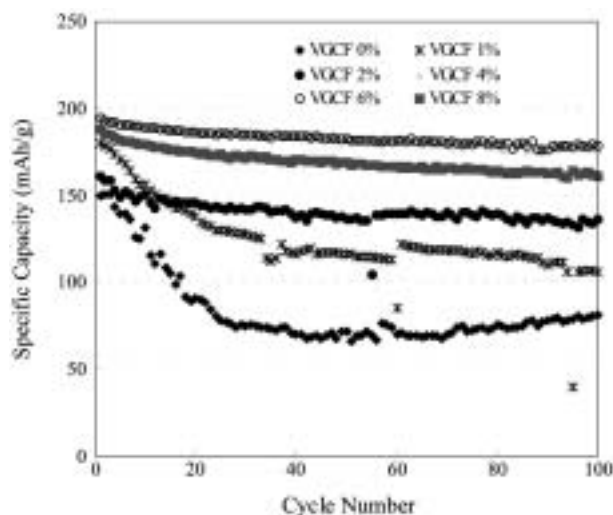


Fig. 9. Cycling properties of LPB using MCMB anodes with different VGCF contents.

지 않은 부극을 채용한 전지는 초기 30 cycle까지 급격한 비용량의 감소를 나타내었다. VGCF의 첨가량이 2 wt% 인 부극을 채용한 전지는 VGCF를 첨가하지 않은 전지에 비해 다소 개선된 cycling 특성을 나타내었으며, 급격한 비용량의 변화 없이 165 mAh/g(MCMB 기준)에서 충방전 횟수에 비례하여 서서히 감소하였다. VGCF를 4 wt% 첨가한 부극을 채용한 전지는 6 wt% 첨가한 부극을 채용한 전지와 비슷한 cycling 특성을 보였다. 2 wt%의 VGCF를 첨가한 부극을 채용한 전지에 비해 4와 6 wt%를 첨가한 부극을 채용한 전지는 약 45 mAh/g의 비용량이 증가되었으며, 가장 안정된 cycling 특성을 보였다. VGCF의 첨가량 4 wt%까지는 첨가량에 비례하여 수명 특성이 개선되었으나 6 wt% 이상 VGCF를 첨가한 부극을 채용한 전지는 6 wt%의 VGCF를 첨가한 부극을 채용한 전지에 비해 약 15 mAh/g의 비용량이 감소하였다.

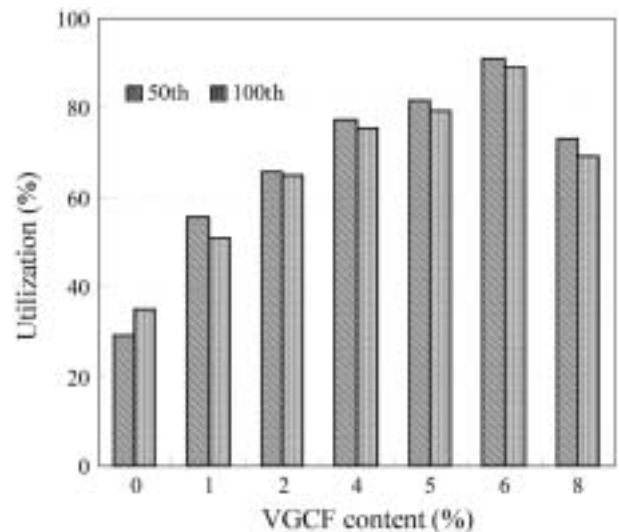


Fig. 10. Comparison of utilization of LPB cells with anodes of different VGCF contents anodes after 50 & 100 cycles.

Fig. 10은 도전재의 첨가량에 따른 각 전지의 이용률을 나타낸 것으로서 초기 방전 용량 대비 방전 용량의 비인 전지 이용률 역시 수명 특성 실험의 결과와 유사한 경향의 결과를 나타내었다. 도전재 첨가량이 6 wt%인 경우 100 cycle에서의 이용률이 90%로 나타났으며, 타 비율의 첨가량 경우에 90% 이하로서 6 wt%의 경우 가장 높은 이용률을 나타내었다.

#### 4. 결 론

VGCF를 부극용 도전재로 채택하여 이의 첨가량에 따른 전지의 내부저항 및 전지 특성을 연구하였다. MCMB 활물질에 대하여 PVDF 결합제를 9 wt% 사용하는 조성에서 VGCF를 도전재로 첨가할 시에는 6 wt%의 비율에서 최적의 전지 성능을 나타내었다. 초기두께 대비 압착두께를 70%로 압착하였을 때의 전도도가  $1.73 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이고, 전지의 내부저항은 793 m $\Omega$ 이었으며, 제 일차 Ah 효율은 74%였다. VGCF를 6 wt% 첨가한 부극으로 제조한 전지는 C/10의 방전용량 대비 2C의 방전용량은 93%로 우수하였으며, cycling 특성과 수명 특성을 현저히 개선하였을 뿐만 아니라 100 cycle에서의 이용률은 90%로서 가장 높은 이용률을 나타낼 수 있었다.

#### 참고문헌

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 전기기술 심포지엄 자료집", 한국공업화학회의 3개 기관, 韓國 (1999).
5. 문성인 외, "고체고분자전해질리튬전지(LPBA)개발" 보고서, 산업자원부, 韓國 (1998).
6. 金相福 역, "Lithium Ion 二次電池", 日刊工業新聞社, Japan (1996).
7. A. Madronero, A. Hendry, and L. Froyen, *Composites Science and Technology*, **59**, 1613 (1999).