

전극 혼합 방식의 차이로 인한 특성 변화 최적화

김정태[†] · 카르로스 타파라 음푸푸니[†] · 이범희[†] · 유선율^{*}

한밭대학교 화학생명공학과, 34158 대전광역시 유성구 동서대로 125

(2022년 11월 20일 접수 : 2022년 12월 2일 수정 : 2022년 12월 5일 채택)

Optimization of Characteristic Change due to Differences in the Electrode Mixing Method

Jeong-Tae Kim[†], Carlos Tafara Mpupuni[†], Beom-Hui Lee[†], and Sun-Yul Ryou^{*}

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University,
125 Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Republic of Korea

(Received November 20, 2022 : Revised December 2, 2022 : Accepted December 5, 2022)

초 록

리튬 이차전지의 4 대 구성요소에 포함되는 양극은 배터리의 에너지 밀도를 담당하는 중요한 구성 요소에 속하며, 보편적으로 제작되는 양극의 습식 제작 공정에는 활물질, 도전제, 고분자 바인더의 혼합 과정이 필수적으로 이루어지게 된다. 하지만, 양극의 혼합 조건의 경우 체계적인 방법이 갖추어져 있지 않기 때문에 제조사에 따라 성능의 차이가 발생하는 경우가 대다수이다. 따라서, 양극의 슬러리 제작 단계에서 정돈되지 않은 혼합 방법의 최적화를 진행을 위해 보편적으로 사용되는 THINKY mixer와 homogenizer를 이용한 LiMn_2O_4 (LMO) 양극을 제조해 각각의 특성을 비교하였다. 각 혼합 조건은 2000 RPM, 7 min으로 동일하게 진행하였으며, 양극의 제조 동안 혼합 방법의 차이만을 판단하기 위해 다른 변수 조건들은 차단한 후, 실험을 진행하였다(혼합 시간, 재료 투입 순서 등). 제작된 THINKY mixer LMO (TLMO), homogenizer LMO (HLMO) 중 HLMO는 TLMO보다 더 고른 입자 분산 특성을 가지며, 그로 인한 더 높은 접착 강도를 나타낸다. 또한, 전기화학적 평가 결과, HLMO는 TLMO와 비교하여 개선된 성능과 안정적인 수명 주기를 보였다. 결과적으로 수명특성평가에서 초기 방전 용량 유지율은 HLMO가 69 사이클에서 TLMO와 비교하여 약 4.4 배 높은 88%의 유지율을 보였으며, 속도성능평가의 경우 10, 15, 20 C의 높은 전류밀도에서 HLMO가 더 우수한 용량 유지율과 1 C에서의 용량 회복률 역시 우수한 특성을 나타냈다. 이는 활물질과 도전제 및 고분자 바인더가 포함된 슬러리 특성이 homogenizer를 사용할 때, 정전기적 특성이 강한 도전제가 뭉치지 않고 균일하게 분산되어 형성된 전기 전도성 네트워크를 생성할 수 있기 때문으로 간주된다. 이로 인해 활물질과 도전제의 표면 접촉이 증가하고, 전자를 보다 원활하게 전달하여 충전 및 방전 과정에서 나타나는 격자의 부피변화, 활물질과 도전제 사이의 접촉저항의 증가 등을 억제하는 것에 기인한다.

Abstract : The cathode, which is one of the four major components of a lithium secondary battery, is an important component responsible for the energy density of the battery. The mixing process of active material, conductive material, and polymer binder is very essential in the commonly used wet manufacturing process of the cathode. However, in the case of mixing conditions of the cathode, since there is no systematic method, in most cases, differences in performance occur depending on the manufacturer. Therefore, LiMn_2O_4 (LMO) cathodes were prepared using a commonly used THINKY mixer and homogenizer to optimize the mixing

[†]Corresponding authors equally contributed to this work.

^{*}E-mail: mhryou@hanbat.ac.kr (S.-Y. Ryou)

method in the cathode slurry preparation step, and their characteristics were compared. Each mixing condition was performed at 2000 RPM and 7 min, and to determine only the difference in the mixing method during the manufacture of the cathode other experiment conditions (mixing time, material input order, etc.) were kept constant. Among the manufactured THINKY mixer LMO (TLMO) and homogenizer LMO (HLMO), HLMO has more uniform particle dispersion than TLMO, and thus shows higher adhesive strength. Also, the result of the electrochemical evaluation reveals that HLMO cathode showed improved performance with a more stable life cycle compared to TLMO. The initial discharge capacity retention rate of HLMO at 69 cycles was 88%, which is about 4.4 times higher than that of TLMO, and in the case of rate capability, HLMO exhibited a better capacity retention even at high C-rates of 10, 15, and 20 C and the capacity recovery at 1 C was higher than that of TLMO. It's postulated that the use of a homogenizer improves the characteristics of the slurry containing the active material, the conductive material, and the polymer binder creating an electrically conductive network formed by uniformly dispersing the conductive material suppressing its strong electrostatic properties thus avoiding aggregation. As a result, surface contact between the active material and the conductive material increases, electrons move more smoothly, changes in lattice volume during charging and discharging are more reversible and contact resistance between the active material and the conductive material is suppressed.

Keywords : Li secondary batteries, Mixing method, Electrode microstructure, Dispersion stability, Slurry rheological properties

1. 서 론

무분별한 쓰레기 투기 및 증가하는 이산화탄소의 이유로 환경오염은 가속화되어가고, 한정된 자원은 한계를 보이고 있다. 하지만 그와 반대로 에너지에 대한 수요는 증가하고 있으며, 이를 충족시키기 위해 친환경적인 에너지원과 효율적인 에너지 저장 및 사용에 대한 방법론이 중요시되고 있다.^{1,2)} 에너지 수요가 증가하는 만큼 핸드폰과 노트북 같은 에너지 저장 장치와 관련된 관심과 기술은 더욱 커져가고, 이제는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)과 같은 더욱 넓은 분야에 발을 디딘 활발한 연구가 진행되고 있다.^{3,4)} 이런 광범위한 요구를 충족시키고 수행하기 위하여 수소연료전지(Hydrogen Fuel Cell, HFC), 슈퍼 커패시터, 리튬 이차전지(Lithium-ion Battery, LIB)와 같은 친환경적이며 효율적으로 에너지 저장이 가능한 시스템들이 각광 받고 있다.⁵⁾ 그 중에서도 LIB는 다른 이차전지 시스템과 비교하여 안정적인 수명주기, 3~4 V의 높은 기전력 및 높은 용량, memory effect의 영향을 받지 않는 이점 등을 갖추고 있어 거대해지는 배터리 시장에 가장 적합한 이차전지로 판단되고 있다.^{6,7)} 그렇지만 EV에 포함되는 LIB는 내연기관 자동차(Internal Combustion Engine Vehicle, ICEV)와 동일 선상에 놓고 비교하였을 때, 몇몇의 부족한 점으로 인하여 온전한 전환이 미뤄지고 있다.⁸⁾ 그 중 가장 큰 문제로 대두되고 있는 것은 낮은 에너지 밀도로 인한

짧은 주행거리, 배터리의 폭발과 관련된 안전문제 등이 대표적이다.^{9,10)} 이러한 문제를 해결하고 EV로의 온전한 전환의 목적 달성을 위하여 여러 방면에서 다양한 연구가 진행되고 있다. EV에 포함되는 LIB는 크게 양극, 음극, 분리막, 전해질 4가지의 구성요소로 이루어져 있으며, 이 구성요소 중 전기 에너지를 생산하는 일련의 과정인 리튬 이온의 삽입/탈리(intercalation/deintercalation)를 양극, 음극과 같은 전극이 전해질의 도움을 받아 수행한다.^{11,12)} 이는 곧 LIB의 실질적인 용량 및 성능을 결정하는 주된 요소로 전극이 작용한다는 의미이다. LIB의 전극을 제조할 때는 양극과 음극 모두 활물질(LiCoO₂, LiMn₂O₄, graphite, NCM, etc.)과 도전재(carbon black, carbon nanotube, etc.), 고분자 바인더(polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene butadiene rubber (SBR), carboxyl methyl cellulose (CMC), etc.), 용매(N-methyl-2-pyrrolidone, distilled water, etc.)와 같은 구성 요소가 포함이 되며, 각 구성 요소가 조화를 이루어 전극을 이루게 된다. 또한 전극의 혼합과정에는 앞서 말한 구성요소들이 섞이는 슬러리 혼합 과정이 필수적으로 포함이 된다.^{13,14)} 슬러리 혼합의 경우 전극의 유변학적 특성을 제어하고 슬러리 내부의 구성 요소들의 고른 분산을 촉진하는 역할을 하는데, 이 때 혼합 공정의 매개변수, 각 재료의 도입 순서, 혼합 과정의 강도 및 시간, 혼합 방법 등 여러 요인이 전극의 성능 및 구조에 영향을 미칠 수 있다.^{14,15)} 이는 근래 활발하게 진행 중인 리튬 금속, 실리콘 음극 등의 차세대 재료에 대한 연구¹⁶⁻¹⁹⁾ 뿐만 아니

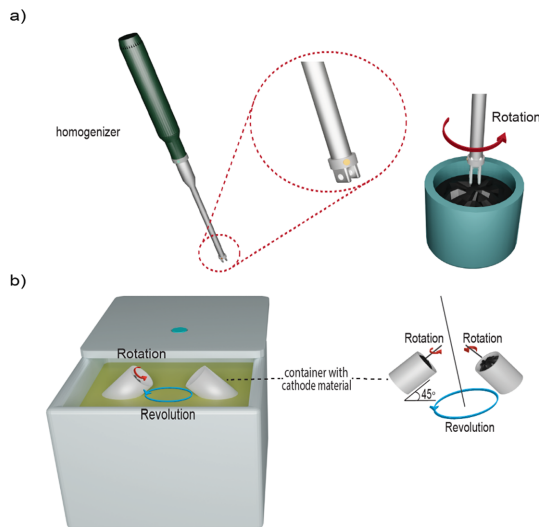


Fig. 1. Comparative schematic diagram of (a) homogenizer and (b) THINKY mixer.

라 전극의 제조 방법 역시 LIB의 성능 향상에 기여할 수 있는 가능성이 있음을 보여준다. 각 재료의 도입 순서의 경우 활발한 연구가 진행되었으며,^{14,15,20} 전극 슬러리의 균질한 분산이 전극 특성 및 나아가 배터리 성능에 영향을 줄 수 있다는 결과가 발표되었다.²¹⁻²³ 하지만 전극 재료의 혼합 및 투입 순서가 아닌 혼합 방법 자체의 차이에서 발생할 수 있는 전극 특성의 변화와 관련된 연구는 여전히 불분명한 상태이다. 흔히 실험실 범위의 실험에는 전극 제조 과정간 슬러리 혼합 과정에 단순 mixer를 이용하여 혼합을 진행하는 방식을 사용하는 경우가 대부분이지만,^{22,24} 산업 규모의 슬러리 혼합 과정에는 산업 규모의 슬러리 혼합 과정에는 high-speed mixers, planetary mixers, homogenizer 등의 장비가 구성 요소의 분산과 입자의 분쇄에 도움을 줄 수 있는 요소로 작용을 한다.^{14,25} 이러한 혼합법의 차이로 인해, 에너지에 대한 수요의 요구를 충족시키기 위한 연구가 실제 산업 규모의 양산 조건하에서 진행하였을 때와 다른 성능을 나타내는 모순이 발생할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 높은 안정성과 저비용, 무독성의 특징으로 인하여 EV에 포함될 양극재 후보군으로 언급되는 LiMn_2O_4 (LMO) 전극을 활용하여 실제 전극의 산업 규모 생산과 연구실 단위 제작 사이의 모순을 방지하고, 전극 제작간 구성 요소의 균질한 혼합을 위한 방법을 제시한다. 전극 제작간 혼합 방법을 제외한 다른 변수를 차단한 후, 공전 및 자전의 원리를 기반으로 전극의 슬러리를 혼합하는 THINKY mixer와 강한 전단응력과 회전자

-고정자 조합의 난류 형성을 기반으로 혼합하는 homogenizer^{26,27}를 이용하여 전극의 혼합 방법이 전극에 미치는 영향을 조사하였다(Fig. 1). 각각의 비교군(THINKY mixer, homogenizer)은 슬러리 점도 및 분산 안정성, 전극의 접착특성, 전기화학적 평가(수명특성평가, 속도성능평가, 임피던스)를 진행하였다. 또한 추가적으로 homogenizer 및 THINKY mixer의 혼합 방법에서 비롯한 차이가 전극 특성에 미친 영향을 분석하기 위해 scanning electron microscope (SEM)과 energy dispersive X-ray spectrometer (EDS)를 이용하여 전극 특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1 재료

양극(LiMn_2O_4 , LMO, Iljin materials, Republic of Korea), 도전재(Super-P Li, Imerys, Switzerland), 고분자 바인더(PVdF, KF-1300, $M_w = 350,000$, Kureha, Japan), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich Co., Ltd, Anhydrous, 99.5%, USA) 및 알루미늄 집전체(두께 = 15 μm , Sam-A Aluminum, Republic of Korea), 리튬 금속(100 μm , Honjo metal Co., Japan), 분리막(Polyethylene, PE, 20 μm , ND420, Asahi Kasei E-materials, Japan)을 추가적인 변환 없이 그대로 사용하였다. 또한 Ethylene carbonate (EC)와 ethyl methyl carbonate (EMC) (3:7 vol)에 용해된 1.15 M lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)를 액체 전해질로써 구입하여 사용하였다 (Enchem Co., Ltd, Republic of Korea).

2.2 양극의 제조

양극은 THINKY mixer (THINKY Corporation, AR-100, Japan), Homogenizer (Korea Process Technology Co., Ltd, Hand-Held type Homogenizer KT5 basic, Republic of Korea) 2가지의 방법으로 혼합 및 제조하였다. 또한 슬러리 제작 동안 가해지는 영향 및 변수를 통제하기 위하여 혼합 방법을 제외한 모든 변수를 통일하여 실험을 진행하였다(혼합 시간, 재료 투입 순서 등). 제조된 2 가지의 슬러리는 모두 닥터 블레이드를 이용한 단순한 코팅법을 사용해 제작되었다. THINKY mixer로 제작된 LMO (TLMO)와 homogenizer로 제작된 LMO (HLMO)는 모두 같은 중량 비율로 제작되었으며, 중량 비율은 활물질 90 wt%, 도전재(Super-P) 10 wt%, 고분자 바인더로 PVdF 10 wt%를 사용하였다. 슬러리 제작 후, TLMO, HLMO는 알루미늄 집전체 위에 코팅된 후, 130 $^{\circ}\text{C}$ 조건의 대류 오븐에서 1시간 30분간 건조시켰

다. 건조가 완료된 후 TLMO 및 HLMO는 gap-control roll-pressing machine (CLP-2025H, CIS, Republic of Korea)을 사용하여 두께를 조절하였다. Roll-pressing을 마친 전극은 직경 12 mm 원 모양으로 절단하여 60 °C로 유지되는 진공 오븐에 12 시간 동안 추가적인 건조를 거친 후 아르곤으로 대기 조건이 이루어진 글러브 박스로 옮겼다. 이 때 제작된 TLMO, HLMO의 loading level은 각각 $\sim 14 \text{ mg/cm}^2$ 의 값으로, roll-pressing 이후 전극의 밀도는 2.3 g/cm^3 으로 제어하였다

2.3 전극 특성

혼합 방법의 차이에 따른 전극의 슬러리의 점도 분석은 Tuning Fork Vibro Viscometers (TFVV)를 사용하여 진행하였다(SV-10, 0.3~10,000 mPa·s, A&D Company, Limited, Japan). 그 후, 전극 슬러리의 분산 안정성은 분산 분석기(Lumisizer 610, LUM GmbH, Berlin, Germany)를 사용하여 슬러리의 불안정성 지수를 계산하여 측정하였다. 건조된 전극의 접착특성 분석은 마이크로 재료 시험기(INSTRON 5848, INSTRON, England)를 통한 peel test로 진행하였다. 그 후 전극의 형태 및 구성 확인을 위하여 전극의 표면 및 단면을 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)와 FE-SEM에 장착된 energy dispersive X-ray spectrometer (EDS, EX-250, HORIBA, U.K)를 사용하여 검사하였다. 전극의 단면은 Vacuum Level $< 2.0 \times 10^{-4}$ Pa의 진공에서 2.1 W (6 kV and 0.35 mA)의 일정한 전력으로 이온 밀링 (E3500, Hitachi, Japan)을 사용하여 준비하였다. 모든 전극 샘플은 분석 전 오염을 방지하기 위하여 Al polymer bag에 포장하여 운반하였다.

2.4 Cell 조립 및 전기화학적 평가

전기화학적 성능 평가에 도입하기 위하여 제조된 TLMO 및 HLMO를 아르곤으로 대기 조건이 이루어진 글러브 박스 안에서 CR2032 type의 coin cell로 조립하였다(TLMO 및 HLMO/Li metal). CR2032 coin cell은 TLMO 및 HLMO (직경 = 12 mm)와 Li metal (직경 = 15 mm) 사이에 분리막을 위치시키고 전해액을 삽입하여 제작되었다. Cell을 조립 후 액체 전해질이 cell 내부에 충분히 젖어 들 수 있는 시간을 25°C의 실온 조건으로 유지되는 chamber 안에서 진행하였으며(Resting or Aging), cell의 안정화를 위하여 3.0~4.3 V의 전압 범위 내에서 formation step (1 cycle)과 stabilization step (3 cycle)으로 구성된 pre-cycle을 charge/discharge battery cycler (PNE

Solution, Republic of Korea)에서 진행하였다. Formation step은 C/10 (0.157 mA/cm^2)에서 정전류 (Constant Current, CC)로 충방전을 진행한다. 그 후 stabilization step에서는 C/5 (0.313 mA/cm^2)에서 정전류/정전압(Constant Voltage, CV)으로 충전을 진행 후 C/5에서 CC로 방전을 진행하였다. 그 후 수명특성 평가를 진행하기 위해 3.0~4.3 V의 전압 범위 내의 CC/CV 모드에서 cell을 1 C (1.57 mA/cm^2)로 충전하고 CC 모드에서 동일한 전류 값으로 방전하여 구동하였다. 또한 속도성능평가는 두 가지의 방법으로 진행하였고, 각 속도성능평가는 5 cycle씩 구성되어 있다(방전 속도성능평가, 충전 속도성능평가): i) 수명특성평가와 동일한 전류의 CC/CV 모드에서 충전하며, 방전 전류의 값을 1 C부터 20 C까지 변경하며 cell의 성능을 평가하였다[방전 속도성능평가 순서: 1 C (1.57 mA/cm^2) \rightarrow 3 C (4.70 mA/cm^2) \rightarrow 5 C (7.83 mA/cm^2) \rightarrow 7 C (11.0 mA/cm^2) 10 C (15.7 mA/cm^2) \rightarrow 15 C (23.5 mA/cm^2) \rightarrow 20 C (31.3 mA/cm^2) \rightarrow 1 C (1.57 mA/cm^2)]. ii) 충전 속도성능평가의 경우 수명특성평가와 동일한 전류의 CC 모드에서 방전 전류 값은 고정된 상태로, 충전 전류의 값을 방전 속도성능평가의 방전 전류의 값과 동일하게 변경해가며 cell의 성능을 평가하였다. 또한 cell의 impedance 측정은 1 MHz~50 mHz의 주파수 범위에서 전기화학 측정장치(VSP, Bio-Logic SAS, France) 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

TLMO 및 HLMO 슬러리의 점도특성 분석은 TFVV를 통해 진행하였다(Table 1). 슬러리 제조 과정에서 볼 수 있듯이(Fig. S1), TLMO는 코팅시 전체적으로 기포가 발생하여 불규칙한 기공 분포를 가지기 때문에 전극을 다공성으로 만든다(Fig. S1(a)). 이에 비해, HLMO는 기포 발생없이 균일하게 슬러리가 코팅되어 더 규칙적이고 정돈된 기공 분포를 가져 활물질과 도전재간 더 조밀한 구조를 가진다(Fig. S1(b)). 이를 기반으로 각 슬러리의 점도 특성을 분석해본 결과, TLMO는 25 °C의 온도 조건에서 27.2 P의 점도 값을 나타낸 반면, HLMO의 경우 같은 온도 조건에서 44.8 P의 점도 거동을 보였다. 이는 HLMO 슬러리 내부의 입자들이 균일하게 퍼져 비록 동일한 조건

Table 1. Summary of viscosity data

Sample	Temperature (°C)	Viscosity (Poise, g/cm·s)
TLMO	25	27.2
HLMO	25	44.8

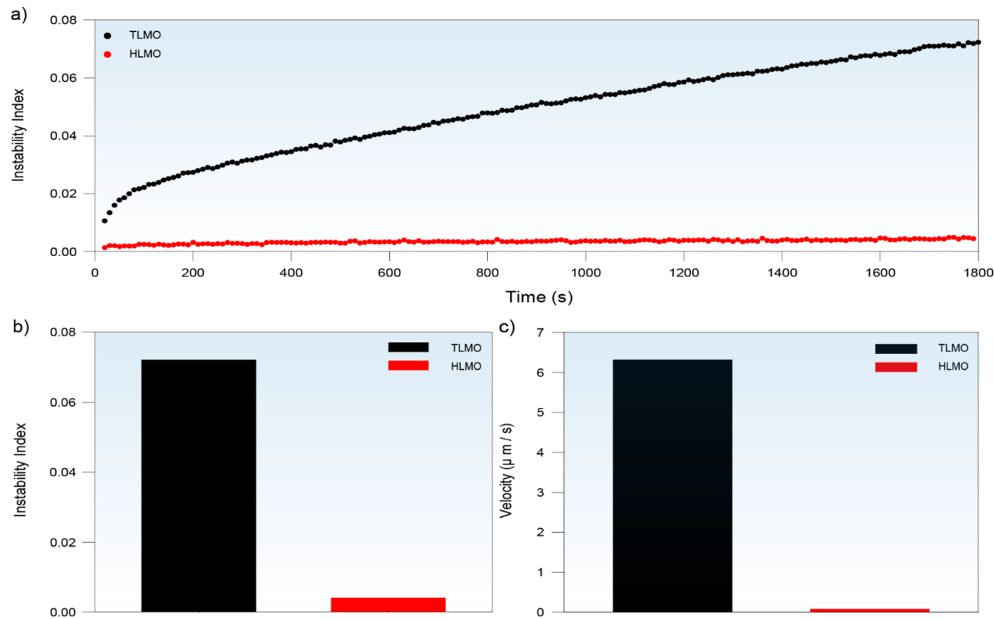


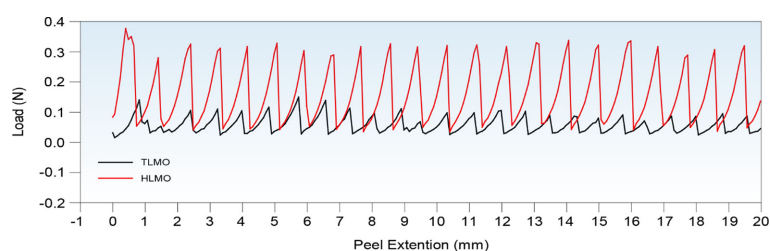
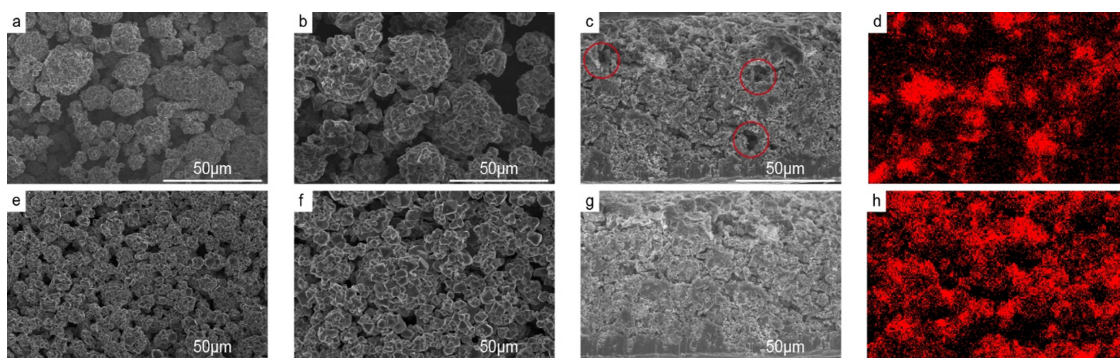
Fig. 2. Instability of TLMO and HLMO slurries. (a) Changes in instability index of TLMO and HLMO slurries during 1800 sec centrifugations, (b) final instability index of TLMO and HLMO slurries after 1800 sec, and (c) sedimentation rate per second of TLMO and HLMO.

일지라도 흐름성의 차이 때문에 발생한 결과이다. 또한 혼합 방법의 차이가 슬러리의 분산 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 TLMO 및 HLMO 슬러리를 동일한 점도로 준비 후, Lumisizer를 이용해 불안정성 지수를 측정하였다(Fig. 2). 불안정성 지수란 일정한 시간동안 슬러리의 분산 안정성을 가시화하여 판단하기 위한 0~1 사이의 단위가 없는 매개변수로써 나타낸 것을 말한다. 불안정 지수 값이 낮을수록 슬러리 자체의 안정성이 더 높음을 의미한다. 즉 0에 가까울수록 안정적인 분산 시스템을 갖고 있으며, 1에 가까울수록 상 분리가 활발히 이뤄진다는 것을 내포하고 있다.²⁸⁻³⁰⁾ 1800 초의 원심분리 시간에 따른 불안정성 지수의 측정간 TLMO는 점차 불안정성 지수가 증가하는 거동을 보였으며(Fig. 2(a)), 이는 원심분리간 슬러리가 점차 가라앉는 것을 의미한다. 즉 분산 안정성이 상대적으로 낮은 특성으로 인하여 슬러리 내부에서 입자가 침전되는 현상이 발생한다. 반면 HLMO의 경우 시간이 지났음에도 불구하고, 불안정성 지수가 선형과 유사한 거동을 보이며 분산 특성이 매우 안정적임을 보인다. Fig. 2(b)는 TLMO의 불안정성 지수 거동을 좀 더 가시적으로 나타낸 그래프이며, HLMO는 0에서 변화가 거의 없었다. 각 슬러리의 불안정성 지수 차이는 TLMO와 HLMO를 비교하였을 때 불안정성 지수가 80% 상승하였고, 초당 88 배 이

상의 속도로 입자가 빠르게 침전되었다(Fig. 2(c)). 또한 빠른 침전으로 인해 Lumisizer의 빛의 투과를 나타낸 transmission 거동에서 TLMO는 많은 빛의 통과를 의미하는 더 높은 peak를 기록하였다(Fig. S2(a)). Lumisizer 분석 결과, HLMO의 경우 혼합간 활물질과 도전재가 슬러리 내부에서 고루 퍼져 접촉성이 개선됨으로써 빛의 통과가 적고, 접촉 저항이 감소할 수 있음에 기인한다(Fig. S2(b)). 따라서 앞선 결과들로 인해 HLMO의 고점도에 대한 이해와 동시에 전극 혼합 방법의 차이가 전극 내부 미세구조 및 분산에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 전극 내부의 분산 중 활물질과 도전재 뿐만 아니라 고분자 바인더의 분산은 전극의 접착특성에 영향을 미친다. 고분자 바인더의 고른 분산은 전극과 집전체 사이의 강한 접착을 유도하며, 이는 전기화학적 특성까지 영향을 미치는 요소이다.^{31,32)} 이를 위해 전극의 접착특성은 마이크로 재료 시험기를 통해 180° peel test를 진행하였다(Fig. 3). Peel test란 scotch tape method를 발전시켜 접착력을 정량적으로 측정할 수 있는 방법으로, 접착시료의 박리되는 힘을 측정하여 단위 길이당 접착력의 크기로 결과가 나오게 된다.³³⁻³⁶⁾ 결과적으로, TLMO와 HLMO의 평균 부하(5개의 최고점+최저점, N)는 HLMO (0.16054 N)가 TLMO (0.05982 N)와 비교하여 168%의 접착력 증감률을 보였다(Table 2).

Table 2. Summary of strength data

Sample	Average Load at Average Value (5 Peaks+Troughs) (N)	Average Load/Width at Average Value (5 Peaks+Troughs) (N/mm)
TLMO	0.05392	0.0449
	0.05982	0.0498
HLMO	0.14477	0.01206
	0.16054	0.01338
Standard Deviation	0.05573	0.00464

**Fig. 3. Peel test for analysis of binding strength of TLMO and HLMO electrodes.****Fig. 4. SEM images and EDS result showing the cross-section, C mapping profiles, and surface morphology of (a-d) TLMO and (e-h) HLMO.**

이는 TLMO의 고르지 않은 바인더 분포와 기공을 더 많이 보유하고 있는 전극의 특성으로부터 비롯된다. 이와 반대로 HLMO의 경우 상대적으로 균일한 분포를 내포하고 있는 강한 접착력의 거동을 보였다. 그 후 실제 전극 내의 입자 분포도를 확인하기 위하여 FE-SEM을 활용해 전극의 표면과 단면을 관찰하며 실제 내부 분포도를 확인하였다(Fig. 4). 표면 SEM 이미지(Fig. 4(a,b))에서 볼 수 있듯이 TLMO는 내부 입자들이 개별적으로 뭉쳐져 있기 때문에 거대하고 불규칙적인 기공 분포와 응집체를 가지고 있다. 이는 전극을 다공성으로 만들고 활물질과 도전재 사이의 접촉저항이 증가해 전기 전도 및 이온 전도에서 부정적인 영향으로 인해 cell의 불안정성을 촉진할 가능성이 높다. 반면 HLMO (Fig. 4(e,f))는 복합적인 입자들이

전극 내부 구조에 전반적으로 고르게 퍼져 더 조밀한 구조를 가질 수 있다. 더 균일하고 작은 입자들은 전극 내에서 부분적으로 연결되어 표면 저항 및 전달 저항을 낮춰 전기화학적 성능에 영향을 미칠 가능성이 크다. 이러한 거동은 단면 SEM 이미지에서도 동일하게 이어진다. TLMO의 단면 SEM 이미지(Fig. 4(c)) 역시 기공이 다수 존재하는데, 전극 내부의 빈 공간은 에너지 밀도를 위한 후막 전극 내에서 부도체로 작용하여 용량의 손실을 초래할 가능성이 매우 높다. HLMO의 경우(Fig. 4(g)) 상대적으로 단면 내부의 기공이 적고, 조밀한 구조를 갖추고 있기 때문에 부분적으로 연결된 입자들 간의 접촉 저항이 낮아짐에 기인할 수 있다. 또한, 고분자 매트릭스와 도전재의 분포는 SEM으로 관측이 어렵기에, EDS를 활용하였다

(Fig. 4(d,h)). 고분자 바인더는 탄소(C)와 불소(F)를 포함하고 있으며, 도전재는 C만을 포함한다. 따라서 겹치는 C 원소의 mapping 이미지를 확인하여 고분자 바인더와 도전재의 분포를 확인하였다. TLMO는 전반적으로 검은 부분으로 낮은 C의 밀도를 보인 반면, HLMO의 경우 전체적으로 C로 덮여 있는 모습을 나타내며 전체 영역에 걸쳐 균일한 분포를 보였다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로, 전극 슬러리 혼합 방법의 변경으로 전극 내부의 미세 구조에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였고 이에 따른 수명특성평가 및 속도성능 같은 TLMO와 HLMO의 여러 전기화학적 특성을 분석하였다. Pre-Cycle 중 마지막 stabilization 3 step의 TLMO와 HLMO의 전압 거동을 나타냈다(Fig. 5(a)). TLMO와 HLMO는 stabilization 3에서 방전 용량을 제외하고는 매우 유사한 거동을 보였다. C/5 (0.313 mA/cm²)에서 TLMO의 방전 용량은 101.2 mAh/g이며, HLMO는 104.2 mAh/g를 보이며, HLMO가 2.97%의 높은 초기 방전 용량을 보였다. 또한 전극 내의 미세 구조 차이와 부도체를 유발할 수 있는 기공의 유무는 전해질의 저장과 전자 및 이온의 전달에서 차이를 보이기 때문에 이로 인한 저항 특성의 차이를 보일 가능성이 높다. Pre-Cycle 전후의 TLMO와 HLMO의 Impedance를 평가하여 내부 미세구조의 차이에 따른 저항특성을 Nyquist plot 형태로 분석하였다(Fig.

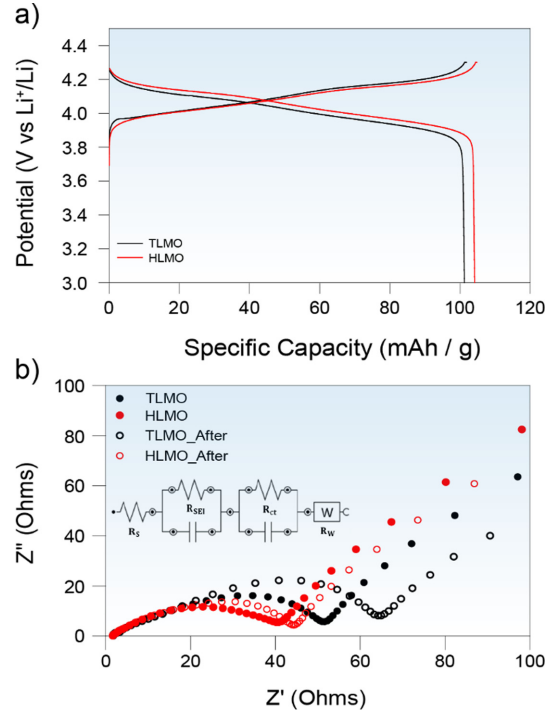


Fig. 5. (a) Charge/discharge profile curves and (b) Nyquist plot for TLMO and HLMO.

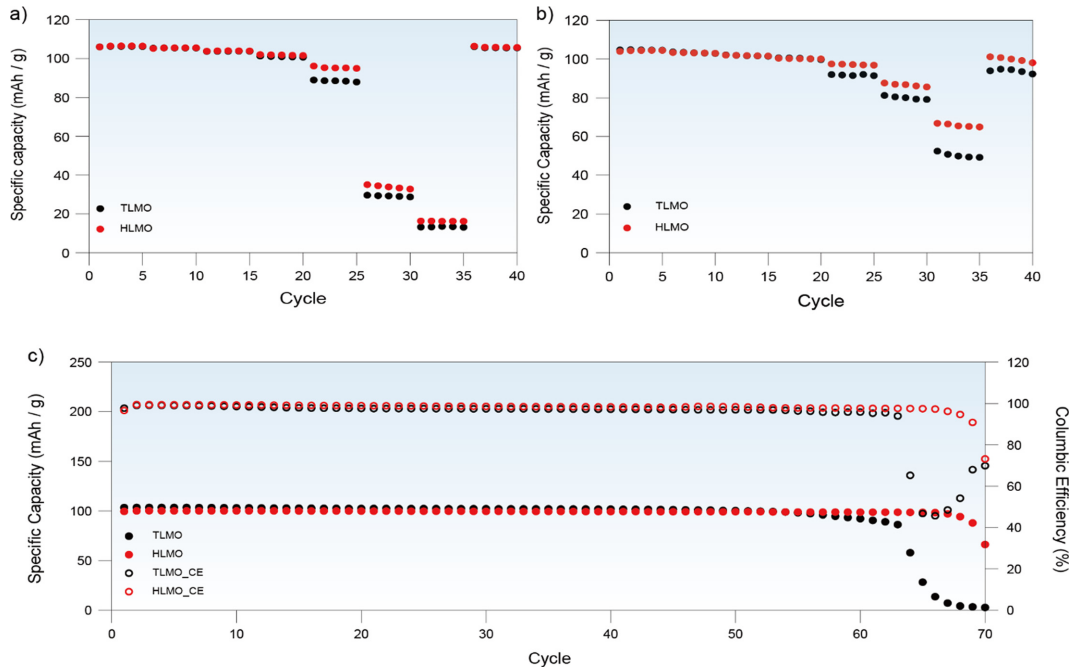


Fig. 6. Rate capability change in (a) discharge rate and (b) charge rate, and (c) 1 C cycling performances of TLMO and HLMO.

5(b)). 전극 내부로의 전해질 침투 저항을 의미하는 벌크 저항(R_b)의 경우 Pre-Cycle 전후 모두 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 반원 모양의 중간 주파수 영역인 Charge Transfer 저항 구간(R_{CT})의 경우 큰 차이를 보였다. R_{CT} 구간의 경우 Li^+ 이동 및 전해질의 사이의 전하 이동과 관련된 저항을 나타내는 부분으로,³⁷⁾ Pre-Cycle 구동 전보다 구동 후의 저항 값이 HLMO는 유사한 거동을 보이는 반면 TLMO는 더 높은 저항 값을 보였다. 이는 전극 내부의 불균일한 기공 분포로 인하여 활물질과 도전재 간의 접촉저항이 증가 및 고분자 바인더 매트릭스와 도전재의 분리로 인해 Li^+ 이온의 이동을 방해하는 것이 주요 원인으로 간주된다.^{38,39)} 이는 곧 분리된 기공 분포가 농도구배를 촉진하고 over potential에 기인할 수 있다는 것을 의미한다. TLMO와 HLMO의 속도성능 평가는 Fig. 6(a,b)에 나와있다. TLMO와 HLMO의 방전율속의 차이는 10, 15, 20 C (15.7, 23.5, 31.3 mA/cm²)의 조건에서 발생하기 시작하였으며, 그 중 10 C에서 HLMO (94.9 mAh/g)는 TLMO (87.9 mAh/g)와 비교하여 7.38%의 더 높은 용량 유지율을 보였다(Fig. 6(a)). 방전율속과 달리 충전율속의 차이는 더욱 극명하였는데, 20 C의 조건에서 HLMO (64.9 mAh/g)는 TLMO (49.2 mAh/g)보다 31.9% 우수한 유지율을 보였고, 다시 1 C (1.57 mA/cm²)의 조건으로 돌아오며 초기 용량에 더 가까운 용량 회복율을 보였다(Fig. 6(b)). TLMO 역시 유사한 회복율을 보였고, 이는 고율의 전류밀도에서 TLMO 및 HLMO의 감소된 용량이 활물질의 손상 및 전해질 소모와 관련 없이 운동적 요소에 기인함을 의미한다. 또한 TLMO와 HLMO의 수명특성 평가를 진행하였다(Fig. 6(c)). TLMO는 50주기 이후로 용량이 감소하기 시작하였고, 63 주기 이후 용량이 급격하게 떨어지기 전에는 86.1 mAh/g (초기 용량의 83.3%)의 용량 유지를 보였다. 하지만 HLMO의 경우 70주기까지 초기 용량의 80% 이상의 유지율을 보였다. 이러한 용량의 차이는 TLMO의 전지 저항이 HLMO와 비교하여 더 빨리 최대치에 도달하였고, 그 결과 IR강하가 발생했기 때문이다. Fig. 5(b)의 결과와 마찬가지로 TLMO는 HLMO와 비교하였을 때 높은 저항을 보였고, 이로 인하여 용량 측면에서 더 짧은 유지율을 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 전극 혼합간 혼합 방법의 차이에서 비롯되는 전극의 성능 차이에 대하여 조사하였다. homogenizer의 사용으로 제작된 HLMO의 경우 슬러리 혼합간 더 균일한 분산을 촉진하여 우수한 분산

안정 특성에서 비롯된 높은 슬러리 점도를 기반으로 코팅성을 증가시키고, 입자들 간의 뭉침 현상을 억제하여 입자간 접촉저항을 감소시켜 이온 및 전자의 이동을 활발하게 유도하는 것으로 나타났다. 특히 사용된 도전재의 경우 정전기적 특성이 강하여 뭉침 현상이 활발히 작용되어 전극 내의 불균일한 기공 분포에 기인하지만, 제안된 방법의 경우 이를 억제하여 FE-SEM 및 EDS mapping을 통한 확인으로 균일한 분포에 기인함을 나타냈다. 이러한 특징은 고분자 바인더의 분포에도 영향을 미쳐, HLMO는 TLMO와 비교하여 활물질과 집전체간 더 강한 접착 특성을 보였고, 개선된 특성들은 고율속과 장기간 수명특성 평가에서 더 높은 특성을 기록하였다. 또한 HLMO의 균일한 입자 분포의 경우, 후막전극에서 발생할 수 있는 crack 및 부도체로 작용할 수 있는 불균일하게 퍼진 기공의 생성을 억제할 수 있다. 이는 곧 고에너지밀도를 요구하는 전지 시장에서 안정적인 후막 전극을 만들기 위한 혼합법으로 확장할 수 있다.

Supporting Information

Supporting Information is available at <https://doi.org/10.5229/JKES.2023.26.1.1>

감사의 말

본 연구는 대한민국 정부(산업통상자원부 및 방위사업청) 재원으로 민군협력진흥원에서 수행하는 민군기술개발사업(민군겸용기술개발사업) 다목적 무인차량용 고출력 및 고안전 전고체 이차전지 기술개발(22-CM-FC-20)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Z. Yang, J. Zhang, M. C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, and J. Liu, Electrochemical energy storage for green grid, *Chem. Rev.*, **111**(5), 3577-3613 (2011).
2. A. Tsuzaki, H. Ando, M. Yao, T. Kiyobayashi, R. Kondo, and H. T. Takeshita, A new bio-based battery material: Effect of rate of anthraquinone skeleton incorporation into polyglycidol on battery performance, *Energy Procedia*, **89**, 207-212 (2016).
3. X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, and Y.-J. Cheng, Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review, *Nano Energy*, **31**, 113-143 (2017).
4. X. Zeng, J. Li, and N. Singh, Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **44**(10), 1129-1165 (2014).
5. A. L. Mong, Q. X. Shi, H. Jeon, Y. S. Ye, X. L. Xie, and D. Kim, Tough and flexible, super ion-conductive

- electrolyte membranes for lithium-based secondary battery applications, *Adv. Funct. Mater.*, **31**(12), 2008586 (2021).
6. X. Chen, W. Shen, T. T. Vo, Z. Cao, and A. Kapoor, An overview of lithium-ion batteries for electric vehicles, *International Power & Energy Conference (IPEC)*, 230-235 (2012).
 7. R. V. Kumar and T. Sarakonsri, Introduction to electrochemical cells, In: K. E. Aifantis, S. A. Hackney, and R. V. Kumar, *High energy density lithium batteries: Materials, engineering, applications*, 1-25, Wiley-VCH, Weinheim (2010).
 8. K. Kanamura, H. Takezawa, S. Shiraishi, and Z. i. Takehara, Chemical reaction of lithium surface during immersion in LiClO_4 or LiPF_6/DEC electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(6), 1900 (1997).
 9. J. Li, Z. Kong, X. Liu, B. Zheng, Q. H. Fan, E. Garratt, T. Schuelke, K. Wang, H. Xu, and H. Jin, Strategies to anode protection in lithium metal battery: A review, *InfoMat*, **3**(12), 1333-1363 (2021).
 10. J. Song, M.-H. Ryou, B. Son, J.-N. Lee, D. J. Lee, Y. M. Lee, J. W. Choi, and J.-K. Park, Co-polyimide-coated polyethylene separators for enhanced thermal stability of lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **85**, 524-530 (2012).
 11. T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 2942-2964 (2019).
 12. M. Noel and V. Suryanarayanan, Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes, *J. Power Sources*, **111**(2), 193-209 (2002).
 13. R. Gonçalves, S. Lanceros-Méndez, and C. M. Costa, Electrode fabrication process and its influence in lithium-ion battery performance: State of the art and future trends, *Electrochem. Commun.*, **135**, 107210 (2022).
 14. D. Liu, L.-C. Chen, T.-J. Liu, T. Fan, E.-Y. Tsou, and C. Tiu, An effective mixing for lithium ion battery slurries, *Adv. Chem. Eng. Sci.*, **4**, 515-518 (2014).
 15. K. Y. Cho, Y. I. Kwon, J. R. Youn, and Y. S. Song, Evaluation of slurry characteristics for rechargeable lithium-ion batteries, *Mater. Res. Bull.*, **48**(8), 2922-2926 (2013).
 16. D. Ma, Z. Cao, and A. Hu, Si-based anode materials for Li-ion batteries: A mini review, *Nano-Micro Lett.*, **6**, 347-358 (2014).
 17. Y. So, H.-S. Bae, Y. Y. Kang, J. Y. Chung, N. K. Park, J. Kim, H.-T. Jung, J. C. Won, M.-H. Ryou, and Y. H. Kim, Eco-friendly water-processable polyimide binders with high adhesion to silicon anodes for lithium-ion batteries, *Nanomaterials*, **11**(12), 3164 (2021).
 18. W. Tang, X. Yin, S. Kang, Z. Chen, B. Tian, S. L. Teo, X. Wang, X. Chi, K. P. Loh, H. W. Lee, and G. W. Zheng, Lithium silicide surface enrichment: A solution to lithium metal battery, *Adv. Mater.*, **30**(34), 1801745 (2018).
 19. S. S. Zhang, Problem, status, and possible solutions for lithium metal anode of rechargeable batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**(3), 910-920 (2018).
 20. S. Kennedy, J.-T. Kim, Y. M. Lee, I. Phiri, and S.-Y. Ryou, Upgrading the properties of ceramic-coated separators for lithium secondary batteries by changing the mixing order of the water-based ceramic slurry components, *Batteries*, **8**(7), 64 (2022).
 21. K. M. Kim, W. S. Jeon, I. J. Chung, and S. H. Chang, Effect of mixing sequences on the electrode characteristics of lithium-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources*, **83**(1-2), 108-113 (1999).
 22. Y. Komoda, K. Ishibashi, K. Kuratani, R. Hidema, H. Suzuki, and H. Kobayashi, Rheological interpretation of the structural change of LiB cathode slurry during the preparation process, *JCIS Open*, **5**, 100038 (2022).
 23. A. Kraysberg and Y. Ein-Eli, Conveying advanced Li-ion battery materials into practice the impact of electrode slurry preparation skills, *Adv. Energy Mater.*, **6**(21), 1600655 (2016).
 24. E. Ligneel, B. Lestriez, A. Hudhomme, and D. Guyomard, Effects of the solvent concentration (solid loading) on the processing and properties of the composite electrode, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A235 (2007).
 25. H. Morishima, H. Inagaki, H. Saruwatari, S. Matsuno, Y. Fujita, and N. Takami, Method of producing electrode and method of producing nonaqueous electrolyte battery, *US Patent US9178211B2* (2015).
 26. H. Popko, R. Popko, and H. Komsta, The investigation of the influence of basic parameters on energy consumption of homogenization process, *Acta Alimentaria Polonica*, **14**(38)(2), 165-174 (1988).
 27. K. Mulia, A. Safiera, I. Pane, and E. Krisanti, Effect of high speed homogenizer speed on particle size of polylactic acid, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1198**, 062006 (2019).
 28. T. Detloff, T. Sobisch, and D. Lerche, Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation, *Part. Part. Syst. Charact.*, **23**(2), 184-187 (2006).
 29. W. Wanyi, L. Lu, H. Zehan, and X. Xinan, Comparison of emulsifying characteristics of different macromolecule emulsifiers and their effects on the physical properties of lycopene nanoemulsions, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **41**(4), 618-627 (2020).
 30. A. Zielińska, N. R. Ferreira, A. Durazzo, M. Lucarini, N. Cicero, S. E. Mamouni, A. M. Silva, I. Nowak, A. Santini, and E. B. Souto, Development and optimization of alpha-pinene-loaded solid lipid nanoparticles (SLN) using experimental factorial design and dispersion analysis, *Molecules*, **24**(15), 2683 (2019).
 31. S. Choi, J. Kim, M. Eom, X. Meng, and D. Shin, Application of a carbon nanotube (CNT) sheet as a current collector for all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, **299**, 70-75 (2015).
 32. J.-H. Kim, S. C. Woo, M.-S. Park, K. J. Kim, T. Yim, J.-

- S. Kim, and Y.-J. Kim, Capacity fading mechanism of LiFePO₄-based lithium secondary batteries for stationary energy storage, *J. Power Sources*, **229**, 190-197 (2013).
33. U. Eitner and L. C. Rendler, The mechanical theory behind the peel test, *Energy Procedia*, **55**, 331-335 (2014).
34. H. Hadavinia, L. Kawashita, A. Kinloch, D. Moore, and J. G. Williams, A numerical analysis of the elastic-plastic peel test, *Eng. Fract. Mech.*, **73(16)**, 2324-2335 (2006).
35. S.-R. Kim and H.-Y. Lee, Measurement of Adhesion, *J. Adhes. Interface*, **4(3)**, 21-32 (2003).
36. S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, and K. Konno, Study on polymer binders for high-capacity SiO negative electrode of Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **115(27)**, 13487-13495 (2011).
37. S. Jaiser, M. Müller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer, and W. Schabel, Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-ion battery anodes, *J. Power Sources*, **318**, 210-219 (2016).
38. M. Duquesnoy, T. Lombardo, M. Chouchane, E. Primo, and A. A. Franco, Data-driven assessment of electrode calendaring process by combining experimental results, in silico mesostructures generation and machine learning, *J. Power Sources*, **480**, 229103 (2020).
39. B. Vijayaraghavan, D. R. Ely, Y.-M. Chiang, R. García-García, and R. E. García, An analytical method to determine tortuosity in rechargeable battery electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **159(5)**, A548 (2012).