

SPSPSPSP
PSPSPSP
SPSPSP
PSPSP
SPSP
PSP
SP

SPS

리튬이온 이차전지용 음극활물질 —
일반적 특성 시험방법
SPS-KBIA-20100-11-7177

한국전지산업협회

2017년 월 일 제정

<http://www.k-bia.or.kr>

심의위원: 한국전지산업협회 단체표준 심의위원회

	성 명	근 무 처	직 위
(대표전문위원)	이 대 훈	환경산업기술원	전 문 위 원
(위 원)	유 철 휘	호서대학교	교 수
(위 원)	김 성 수	충남대학교	교 수
(위 원)	김 진 태	한국화학융합시험연구원	본 부 장
(위 원)	장 동 훈	한국기계전기전자시험연구원	센 터 장
(위 원)	신 성 호	우석대학교	교 수
(위 원)	이 백 행	자동차부품연구원	본 부 장
(위 원)	최 병 현	한국세라믹기술원	연 구 위 원
(위 원)	신 경 희	한국에너지기술연구원	센 터 장
(간 사)	김 유 탁	한국전지산업협회	팀 장

원안작성협력

	성 명	근 무 처	직 위
(위 원 장)	안 동 준	LG화학	차 장
(위 원)	김 형 선	한국과학기술연구원	책 임
	최 현 기	포스코켐텍	책 임
	박 철 호	일진전기	차 장
	김 기 재	서울과학기술대학교	교 수
	김 성 수	충남대학교	교 수
	강 석 기	한국전지연구조합	차 장

표준열람 : 한국전지산업협회 (<http://www.k-bia.or.kr>)

제 정 자 : 한국전지산업협회
 제 정 : 2017년 00월 00일
 심 의 :
 원안작성협력 :

이 표준에 대한 의견 또는 질문은 한국전지산업협회(☎ 02-3461-9409)로 연락하거나 웹사이트를 이용하여 주십시오(<http://www.batteryenergy.org>).

목 차

머 리 말	ii
1 적용범위	1
2 인용표준	1
3 용어와 정의	1
4 음극활물질 시험 및 분석 분야.....	3
5 화학적 특성 시험	3
5.1 수분율	3
5.2 pH	4
5.3 회분량	5
6 물리적 특성 시험	6
6.1 입도 분포 및 크기	6
6.2 비표면적	7
6.3 탭밀도	8
부속서 A	10
SPS-KBIA-20100-11-7177 해설	11

머 리 말

이 표준은 산업표준화법을 근거로 단체표준심사위원회의 심의를 거쳐 제정한 한국전지산업협회 단체 표준이다.

이 표준은 저작권법에 의해서 보호 대상이 되고 있는 저작물이다.

이 표준의 일부가 기술적 성질을 가진 특허권, 출원공개 후의 특허출원, 실용신안권 또는 출원공개 후의 실용신안등록출원에 저촉될 가능성이 있다는 것에 주의를 환기한다. 한국전지산업협회장 및 단체표준심의회는 이러한 기술적 성질을 가진 특허권, 출원공개 후의 특허출원, 실용신안권 또는 출원공개 후의 실용신안등록출원에 관계되는 확인에 대하여 책임을 지지 않는다.

한국전지산업협회 단체 표준

SPS-KBIA-20100-11-7177

리튬이온 이차전지용 음극활물질-일반적 특성 시험방법

Anode active materials for use in lithium ion secondary batteries
-test method of general properties

1 적용범위

이 표준은 음극활물질의 기본 특성을 평가하기 위해 화학적, 물리적 특성의 표준 시험절차와 조건에 대하여 규정한다.

비고 1 이 표준은 리튬이온 이차전지용 음극활물질 중 천연흑연, 인조흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 실리콘, 실리콘 복합체 물질에 적용한다.

비고 2 시료의 상태 조절, 시험 온도, 시험 습도, 시료, 시험 장치, 기구 및 조작이 표준대로 할 수 없을 경우 또는 시험 목적에서 조건을 변경하는 것이 좋을 경우는 이 표준에서 의도하는 목적에 부합하는 수준에서 당사자 간의 합의에 따를 수 있다.

2 인용표준

다음의 인용표준은 전체 또는 부분적으로 이 표준의 적용을 위해 필수적이다. 발행연도가 표기된 인용표준은 인용된 판만을 적용한다. 발행연도가 표기되지 않은 인용표준은 최신판(모든 추록을 포함)을 적용한다.

KS L 1614, 파인 세라믹 분말의 레이저 회절·산란법에 의한 입도 분포 측정 방법

KS L ISO 14703, 파인 세라믹 분말의 입도 분포측정을 위한 시료 준비 방법

KS L ISO 18757, 파인 세라믹스 - 기체 흡착 BET법에 의한 세라믹 분말의 비표면적 측정 방법

KS E 3605, 분괴 혼합물-샘플링 방법 통칙

KS L 3412, 흑연의 회분 측정 방법

KS L 3413, 흑연의 수분 측정 방법

ISO 3953, Metallic powders – Determination of tap density

SPS-KBIA-20100-01-2039, 리튬이온 이차전지용 양극활물질 - 제 1부 : 화학적 물리적 특성 시험방법

3 용어와 정의

이 표준의 목적을 위하여 다음의 용어와 정의를 적용한다.

3.1

리튬 이온 이차 전지 (Lithium ion secondary batteries)

리튬 이온의 산화 환원 반응을 이용하여 반복적인 충전과 방전이 가능한 전지

3.2

음극활물질 (Anode active material)

충방전이 가능한 리튬이온 이차전지의 음극재료로 천연흑연, 인조흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 실리콘, 실리콘 복합체 물질

3.3

천연흑연 (Natural graphite)

음극재용 고순도화 처리에 의해 99.5 % 이상의 순도인 흑연

3.4

인조흑연 (Artificial graphite)

석유 코크스, 석탄 코크스, 피치 코크스를 원료로 하여 2 000 °C 이상의 소성 공정을 거쳐 인공적으로 흑연화 시킨 물질

3.5

하드 카본 (Hard carbon)

페놀수지, 폴리머레진 등의 열경화성 수지를 탄화시켜 얻는 탄소층이 무질서하게 적층된 구조를 갖는 물질

3.6

소프트 카본 (Soft carbon)

타르피치를 원료로 하는 탄소재료로 열처리하여 흑연화 할 수 있는 물질

3.7

실리콘 (Silicon)

주기율표 상의 원자번호 14번 원소인 실리콘을 단독 성분으로 한 음극 물질

3.8

실리콘 복합체 (Silicon composites)

실리콘과 한 종 이상의 금속, 카본 또는 산화물의 복합체로 이루어진 음극 물질

3.9

칼 피셔 측정법 (Karl Fisher method)

Karl Fischer 시약 (iodine, sulfur oxide, base, alcohol) 을 사용하여 수분을 검출하는 방법

3.10

레이저회절 측정법 (Laser diffraction method)

레이저 빔이 시료(분체)를 통과 후 만들어지는 회절 상의 분석을 통해 나노미터에서 밀리미터 단위 분체의 크기를 측정하는 분석 방법

3.11

초음파 분산기 (Ultrasonic homogenizer)

분산을 목적으로 측정하고자 하는 물질에 직접적 혹은 간접적으로 초음파를 가하는 장비

3.12

상대굴절률 (Refractive index)

분산매의 절대 굴절률에 대한 시료의 절대 굴절률 비

3.13**Brunauer-Emmett-Teller 측정법 (Bruauer-Emmett-Teller method)**

일정 온도에서 기체의 압력을 변화 시켜가면서 고체 표면에 흡착한 기체의 량을 측정하여 시료의 비표면적을 측정하는 방법

비고 Brunauer, Emmett, Teller라는 공학자들에 의해서 개발된 이론

3.14**태핑 (Tapping)**

탭밀도를 측정하기 위해 부피를 알고 있는 용기에 분말시료를 넣고 규정된 장치로 규정된 진폭과 횟수로 두드리는 것

3.15**흡착 (Adsorption)**

기체 분자가 시료(분체)의 입자 표면에 물리적 상호 작용에 의해 고착되어 있는 현상

4 음극활물질 시험 및 분석 분야

음극활물질 시험 및 분석 분야는 **그림 1**을 참조한다.

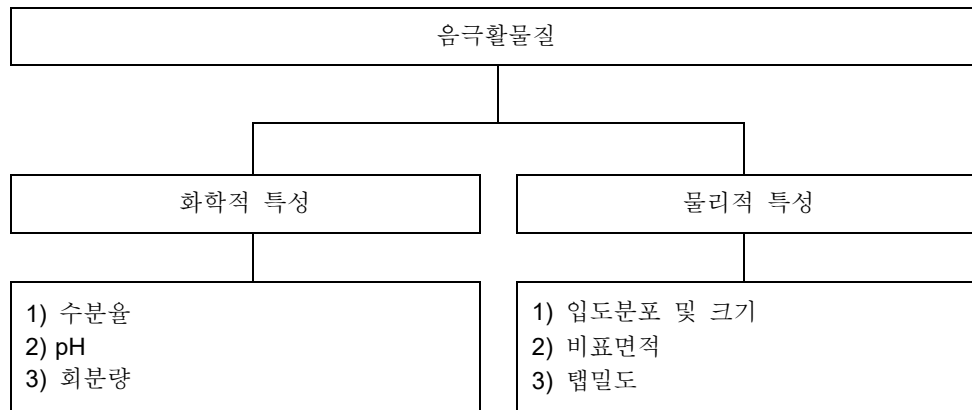


그림 1 - 음극활물질 시험 및 분석 분야

5 화학적 특성 시험**5.1 수분율****5.1.1 개요**

이 항은 음극활물질 중의 수분(H₂O) 함량 측정방법에 대하여 규정한다. 이 시험방법에 의해 측정된 수분 값은 대기 중에서 음극활물질에 흡착된 수분 중 증발되는 양에 한정한다.

5.1.2 장치 및 기구

- 1) 수분평가용 시험 용기
- 2) 온도조절이 가능한 건조기

- 3) 저울의 정밀도는 ± 0.0002 g의 것
- 4) 수분측정기는 고체시료 측정용 가열오븐 시료 도입장치 및 칼 피셔 적정기를 사용한다.

5.1.3 분석절차

- a) 드라이룸에서 시료를 채취하여 수분평가용 시험 용기에 넣고 밀봉한다.
비고 시료를 채취할 때 (0.5 ~ 2.0) g을 측정한다.
- b) 시료를 측정기 오븐에 넣고, 목표온도 200 °C로 설정하여, 생성된 수분이 측정기 부분으로 이송되도록 한다.
- c) 시료의 수분함량을 측정한다.

$$M = \frac{A - B}{C}$$

여기에서

- M : 수분 ($\mu\text{g/g}$)
- A : 측정 수분량 (μg)
- B : 시료없이 측정된 수분량 (μg)
- C : 측정 시료량 (g)

비고 측정 종말점은 수분 감량을 0.10 $\mu\text{g/s}$ 이하로 한다.

5.1.4 데이터 산출 및 단위

측정된 수분량을 소수점 두 자리까지 기록하며 단위는 $\mu\text{g/g}$ 으로 계산한다.

5.2 pH

5.2.1 개요

이 항은 음극활물질을 분산시킨 용액의 pH를 측정하는데 사용한다.

5.2.2 장치 및 기구

- 1) 시험 용기 용량이 250 mL의 비커
- 2) pH 미터
- 3) 25 °C, Buffer solution pH 4, pH 7
- 4) 증류수

5.2.3 분석절차

5.2.3.1 시료 채취

시료는 덩어리가 지지 않은 상태로 50 mesh, 300 μm 규격의 시험용 체를 통과시켜 채취한다.

5.2.3.2 시료 전처리

- a) 비커에 측정하고자 하는 시료 10 g과 증류수 100 mL를 담는다.
- b) 시약스푼으로 시료와 증류수가 섞이도록 저어준다.
- c) 비커를 파라핀 필름으로 봉한 상태에서 30 분간 초음파 세척기에 넣어 분산시킨다.

d) 초음파 처리된 샘플은 상층액을 분리 또는 여과하여 시험 용기에 담아 준비한다.

5.2.3.3 시험방법

- pH 미터의 전원을 켜다.
- pH 전극의 표면을 증류수를 흘려 세척한다.
- 준비된 증류수의 pH를 먼저 측정한다.
- 준비된 시료 (상층부 분리 또는 여과)에 pH 전극이 충분히 잠기도록 위치시킨다.
- pH 전극을 담가 3 분 유지 후 측정된 값을 기록한다.
- 측정이 종료되면 측정값을 확인 및 기록 한다.

5.2.4 데이터 산출 및 단위

소수점 두 자리까지 값을 기록하며 결과값의 단위는 없다.

5.3 회분량

5.3.1 개요

이 항은 전기로를 이용하여 음극활물질 제조공정 중에 혼입될 수 있는 불순물 함량을 분석한다.

5.3.2 장치 및 기구

- 시험 용기 : 알루미나 또는 백금 도가니
- 저울 : $\pm 0.0001 \text{ g}$ 까지 측정 가능한 저울
- 전기로 : $(950 \pm 20) \text{ }^\circ\text{C}$
- 백금 또는 스테인리스 강선 : 시료 교반용
- 데시케이터
- 드라이 오븐 : $(110 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$

5.3.3 분석절차

- 테스트 절차 KS L 3412 방법에 따라 시료를 건조하고 데시케이터 안에서 상온까지 온도를 낮춘다.
- 저울을 이용하여 건조시킨 시험 용기(A)의 질량을 $\pm 0.002 \text{ g}$ 단위까지 측정하고, 데시케이터 안에 있는 시료의 온도가 상온까지 내려오자마자 25에서 50 g의 시료(B)를 도가니 안에 넣어 질량을 측정한다.
- 시료와 시험 용기를 $\pm 0.002 \text{ g}$ 단위까지 질량을 재측정한다.
- 시료를 포함한 시험 용기를 전기로 안에 위치 시킨 후 느린 속도로 공기를 전기로 안으로 주입, 시료의 온도가 1 시간 안에 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 또는 2 시간 안에 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 도달하도록 전기로를 작동시킨다.
- 시료의 산화를 돕기 위하여, 시료를 주기적으로 섞어 주어야 하며 회분화가 완료된 시점에서 (검은 얼룩이 사라짐) 전기로의 온도를 다시 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 올리고 1 시간 동안 유지한다.
- 전기로에서 재를 포함한 시험 용기를 꺼내고 데시케이터 안에서 상온까지 냉각, 가능한 빨리 재를 포함한 시험 용기의 질량을 측정한다.
- 시료를 다시 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 전기로 속에 넣고 30분 동안 가열한 다음, 질량(C)이 $\pm 0.002 \text{ g}$ 단위까지 f 번에 설명한 절차를 반복한다.

5.3.4 데이터 산출 및 단위

회분의 함량을 계산하는 법은 아래와 같다.

$$Ash = \frac{(C - A)}{(B - A)} \times 100$$

여기에서

Ash : 회분 (%)

A : 시험 용기의 질량

B : 시험 용기와 건조된 시료의 질량

C : 시험 용기와 회분의 질량

소수점 두 자리까지 기록하며 단위는 백분율 (%)로 작성한다.

6 물리적 특성 시험

6.1 입도 분포 및 크기

6.1.1 개요

이 항은 액상으로 분산된 음극활물질 분말에 레이저법을 통하여 검출된 산란 강도 분포를 이용한 입도 분포 및 크기를 측정하는 방법에 대하여 규정한다.

6.1.2 장치 및 기구

레이저회절(Laser diffraction)을 이용하여 회절각으로 부터 입도분포 및 크기를 측정하는 장치를 사용한다.

6.1.3 분석 절차

6.1.3.1 분산매 제조

분산매의 종류 및 분산 상태의 평가방법은 KS L ISO 14703의 규정에 따른다.

6.1.3.2 시료 준비

6.1.3.2.1 시료의 채취는 KS E 3605의 규정에 따른다.

6.1.3.2.2 시료 현탁액의 조제는 KS L ISO 14703의 규정을 따른다.

6.1.3.3 분석절차

- a) 측정 전에 장치의 전원을 켜 30분 이상 예열시킨다.
- b) 시료의 굴절률을 입력할 수 있는 장치에서는 입자 굴절률을 입력한다. 대표적인 입자 굴절률은 표 1을 참조한다.
- c) 산란 강도 데이터를 취하는 회수, 측정 조건 등을 설정한다.
- d) 분산조에 분산매를 주입한 후, 순환 경로를 분산매로 채운다.
- e) 레이저광의 광축이 전방 산란 강도 검출기의 중심에 맞는가를 확인한다.
- f) 분산매를 순환시킨다.
- g) 예비 측정한다.
- h) 장치에 따라서는 적정 농도에 이르기까지 스포이트 등을 이용하여 조제한 현탁액을 분산조에 적하시킨다.
- i) 입도 분포를 측정하여 그 결과를 기록한다.

표 1 - 입자 굴절률 (예시)

시료종류	입자굴절률
Carbon (Graphite)	2.42
Silicon	3.50
Silica (SiO ₂)	1.45

6.1.4 데이터 산출 및 단위

6.1.4.1 시료 조제 조건

KS L ISO 14703의 규정에 따라 시료 조제 조건 등을 표시한다.

6.1.4.2 측정 조건

측정 조건을 **부속서 A**의 기록 양식에 따라 표시한다.

6.1.4.3 측정 결과

측정 결과는 다음과 같이 한다.

- 부피 기준의 적산 분율을 그림 및 표로 표시한다.
 - 부피 기준 적산 분율에서의 10 %, 50 % 및 90 % 입자크기를 **부속서 A**의 기록 양식에 따라 표시한다.
 - 기타 입자 크기 분포 표시는 기준을 명기한 위에 적산분율로 표시한다.
- 비고** 소수점 두 자리까지 또는 유효숫자 3자리까지 기록하며 단위는 μm 로 작성한다.

6.2 비표면적

6.2.1 개요

이 항은 Brunauer, Emmett 및 Teller의 방법(BET법)에 따라 물리 흡착기체량을 측정함으로써 시료의 외부와 내부 비표면적을 측정하기 위한 방법을 규정한다.

6.2.2 장치 및 기구

물리적 흡착 및 화학 흡착 현상을 이용하여 분말 표면에 질소를 흡착시켜, 흡착된 질소가스의 양을 측정하고 BET 계산식을 이용하여 표면적을 계산하는 장치를 사용한다.

6.2.3 분석절차

- 빈 BET 시험 용기의 질량을 측정한다. (m_0)
- 시험 용기의 1/2 가량 시료를 채운 후 질량을 측정한다.
- 시료를 시험 용기에 넣고 질량을 다시 측정하여 기록한다. (m_1)

- d) 시료를 넣은 시험 용기를 건조(250 °C ~ 300 °C)하면서 진공상태(20 mTorr)로 2 시간이상 처리한다. (m₂)
- e) 전처리 후 전처리장치에서 시험 용기를 제거하고, 질량을 측정한다. (m₃)
- f) m₁항과 m₃항을 비교하여 m₃ < m₁ 이면 시료의 질량을 계산한다[m₂ = m₃ - m₀].
- g) 전처리 후 시료의 질량을 기록한다.
- h) 시험 용기를 분석포트에 장착하여, 분석을 수행한다.
- i) BET 방정식은 아래와 같다.

$$\frac{1}{V[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

여기에서

- P/P₀: 평형 및 포화압력
- V: P/P₀에서의 흡착기체 양
- V_m: 단층(monolayer) 흡착기체 양
- C: BET 상수

6.2.4 데이터 산출 및 단위

소수점 두 자리까지 m²/g 단위로 결과값을 기록한다.

6.3 탭밀도

6.3.1 개요

탭밀도는 시험 용기에 질량을 알고 있는 시료(분체)를 탭충전 했을 때의 부피를 측정하는 방법(질량법) 또는 부피를 알고 있는 시험 용기에 탭 충전한 시료(분체)의 질량을 측정하는 방법(용량법)의 어느 한 방법으로 측정한다.

6.3.2 장치 및 기구

- 1) 시험 용기 : 용량이 약 25 mL 또는 100 mL의 표준의 눈금 실린더.
- 2) 분석용 저울 : 정밀도 ±0.01 g의 것
- 3) 태핑장치 : ISO 3953에 따르는 장치를 이용한다.

6.3.3 분석절차

6.3.3.1 질량법

- a) 눈금 실린더에 시료를 1/2 이상 채우고 질량을 측정한다.
- b) 시료를 충전한 메스실린더를 탭밀도 시험기에 조립한 다음 각각의 시험기에서 규정한 측정조건(탭 속도 및 낙하높이)으로 시험한다.
- c) 3 000 회 이상 태핑을 실행하고, 이 때의 최종 용적 V_f를 구하여 다음 식으로 탭밀도 ρ_{TM}를 계산한다.

$$\rho_{TM} = \frac{M}{V_f}$$

여기에서

ρ_{TM}: 질량법에 의한 탭밀도(g/mL)

M : 시료의 질량(g)
 V_f : 시료의 최종 겉보기 부피(mL)

6.3.3.1.1 데이터 산출 및 단위

소수점 두 자리까지 g/mL 값으로 기록한다.

6.3.3.2 용량법

- 질량 M_0 및 용량 V_f 를 알고 있는 스테인리스강제 시험 용기에 보조원통을 장착하고, 그 용기 내에 충분한 양의 시료를 주입한다.
- 일정한 낙하높이로 탭밀도 시험기에 시험 용기를 조립한 후, 시험기에서 규정한 탭속도 및 탭회수로 시험한다.
- 보조원통을 꺼내고 용기의 상부에 퇴적된 과잉량의 시료를 슬라이드글라스 등을 써서 주의깊게 흘려 내린다.
- 시험 용기의 측면에 부착한 모든 검체를 솔 등을 써서 제거한 다음 전체의 질량 M_t 를 측정하고, 다음 식으로 탭밀도 ρ_{TV} 를 계산한다.

$$\rho_{TV} = \frac{M_t - M_0}{V_f}$$

여기에서

ρ_{TV} : 용량법에 의한 탭밀도(g/mL)
 M_t : 시료와 시험 용기의 질량(g)
 M_0 : 시험 용기의 질량(g)
 V_f : 시험 용기의 용량 (mL)

6.3.3.2.1 데이터 산출 및 단위

소수점 두 자리까지 g/mL (또는 g/cm³)로 결과 값을 기록한다.

부속서 A
(참고)

측정 조건 기록표(보기)

측정 조건 기록(보기)

측정일자	/ /	측정 온도		측 정 자	
시료명					
장치명	제조사명 :				
형 번호/모델 명					
해석 소프트웨어 버전 No.		범위 설정	<input type="checkbox"/> 있음 ¹ () <input type="checkbox"/> 없음		
입자 입력 굴절률	<input type="checkbox"/> - i (절대값 · 상대값)				
	<input type="checkbox"/> 입력 없음				
순환 펌프 속도		내장 초음파 육조의 조사 강도			
교반 날개 속도		산란광 측정 횟수			
농도 조건	(투과율, 감쇠율, 흡광도, loading index 등)				
측정 결과	측 정	50 % 지름	10 % 지름	90 % 지름	
		[μm]			
	1 회				
	2 회				
	3 회				
¹ 측정 범위, 초점 거리 등					

SPS-KBIA-20100-11-7177

해설

전 세계적인 신재생에너지 이 해설은 본체 및 부속서에 규정·기재한 사항과 이것들과 관련된 사항을 설명하는 것으로 단체표준의 일부는 아니다.

1 제정의 취지

이 표준은 리튬이온 이차전지용 소재로 사용되는 음극활물질 중 천연흑연, 인조흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 실리콘 및 실리콘 복합체의 화학적 특성과 물리적 특성에 대해 규정함으로써 리튬이온 이차전지용 음극활물질의 일반적인 시험방법을 규정하는 단체표준이다.

리튬이온 이차전지를 구성하는 4 대 소재 중 양극활물질과 음극활물질이 전지 성능을 좌우하는 중요한 소재로써 음극활물질의 일반적 시험방법 단체표준 제정을 통하여 장비 구입의 최소화, 시험시간 및 비용 단축 도모 등의 효과뿐만 아니라 국내 이차전지 산업 육성과 사용되는 응용분야의 산업 발전의 효과를 기대할 수 있다.

2 제정의 배경

전 세계적인 신재생에너지 보급 및 확산에 따른 에너지저장장치에 대한 관심이 급증하고 있고 이러한 에너지저장장치는 사용되는 이차전지의 성능 및 안전성에 기초하여 개발이 진행되고 있다. 이차전지의 구성은 4 대 핵심소재인 양극, 음극, 분리막, 전해질로 이루어져 있으며, 이들 중 양극과 음극은 이차전지의 특성에 가장 큰 영향을 미친다.

현재 양극활물질에 대한 단체표준을 한국전지산업협회에서 보유하고 있지만 음극활물질에 대한 특성을 평가할 수 있는 표준이 없으며 다양한 응용분야의 확대에 따라 사용되는 이차전지의 신뢰성을 고취시키고자 음극 소재에 대한 특성 평가를 수행할 수 있는 본 표준을 제정하고자 한다.

한국전지산업협회 단체표준

리튬이온 이차전지용 음극활물질 - 일반적 특성 시험방법

Anode active materials for use in lithium ion secondary batteries

-test method of general properties

SPS-KBIA-20100-11-7177

제정자 : 한국전지산업협회장

제정 : 2017년 월 일

한국전지산업협회

서울시 서초구 바우피로 37 길 37 산기협회관 8층

전화 : (02) 3461-9409