

KBIAKBIAK

SPS-KBIA-20100-01-
2039

KBIAKBIA

KBIAKBI

KBIAKB

KBIAK

KBIA

KB

KBIA

리튬이온 이차전지용 양극활물질 - 제1

부 : 화학적 물리적 특성 시험방법

SPS-KBIA-20100-01-2039 : 2014

한 국 전 지 산 업 협 회

2014년 01월 06일 제정

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

심 의 :

(위원장)	성명	근무처	직위
(위원)	최병현	세라믹기술훈원	박재현
	김현수	한국전자부품연구원	책센터
	김영준	전자부품대학	교수
	명승택	삼성성S D	수과부
	박정준	L G 화	상장장
	박성빈	코너	장부
	김광현	에너테크인터내서	장부
	이진식		

원안작성협력 :

(위원장)	성명	근무처	직위
(위원)	이재원	단국대학교	교수
	김현희	대한화학케미칼	교대박사
	백창근	포스코E S M	대선리
	김도훈	전자부품연구원	과장
	송준호	에코프	팀장
	김낙현	한국전자지연연구소	원장
(간사)	김유탁	한국전자지연연구소	원사
	이민주		

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

제정자 : 한국전지산업협회
 제정 : 2014년 01월 06일
 심의 :
 원안작성협력 :

이 표준에 대한 의견 또는 질문은 한국전지산업협회로 연락하거나 웹사이트를 이용하여 주십시오(<http://www.k-bia.or.kr>).

목 차

1	적용범위	1
2	용어와 정의	1
3	양극활물질 시험 및 분석 분야.....	2
4	화학적 특성 시험	3
	4.1 수분율 측정 시험	3
	4.2 pH 측정 시험	3
	4.3 리튬 잔존량 분석 시험	4
	4.4 구성성분 및 불순물 분석 시험	5
5	물리적 특성 시험	6
	5.1 입자분포 및 크기	6
	5.2 비표면적 분석 시험	7
	5.3 탭밀도 분석 시험.....	7

리튬이온 이차전지용 양극활물질 - 제1부 : 화학적 물리적 특성 시험방법

Cathode materials for use in lithium ion secondary batteries - Part
1 : test method of chemical and physical properties

1 적용범위

이 표준은 리튬이온을 포함하고 있는 양극활물질의 기본 특성을 평가하기 위해 화학적, 물리적 특성의 표준 시험절차와 조건에 대하여 규정한다.

비고 1 이 표준은 리튬이온 이차전지용 양극활물질 중 리튬을 포함한 소재 LiCoO_2 (이하 LCO), LiMn_2O_4 (이하 LMO), LiFePO_4 (이하 LFP), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (이하 NCM), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (이하 NCA)에 적용한다.

비고 2 시험편의 상태 조절, 시험 온도, 시험 습도, 시험편, 시험 장치, 기구 및 조작이 표준대로 할 수 없을 경우 또는 시험 목적에서 조건을 변경하는 것이 좋을 경우는 당사자 간의 합의에 따를 수 있다.

2 용어와 정의

이 표준의 목적을 위하여 다음의 용어와 정의를 적용한다.

2.1

양극활물질

충방전이 가능한 리튬 이온 이차전지의 양극재료

2.2

드라이룸

아래 조건을 만족하는 실내 또는 그에 준하는 환경설비

— 절대습도 : 이슬점 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 이하

— 상대습도 : 0.1% 이하

— 온도 (20 ± 5) $^\circ\text{C}$

2.3

초순수

전기전도도(비저항 $18\text{ M}\Omega$ 이상) 등을 극히 낮은 값으로 억제한 순수한 물

2.4

흡착

유체(기체나 액체)와 고체 또는 유체와 유체가 서로 접하고 있을 때 유체 중의 특정 성분의 계면에서의 농도와 유체 본체 중의 농도가 다른 현상

2.5

리튬이온 이차 전지

리튬이온의 탈삽입 반응을 이용하는 충전 가능한 전지

2.6

태핑 (tapping)

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

2.7

스포이딩

스포이드로 액체를 주입하는 것

2.8

LCO (lithium cobalt oxide)

LiCoO_2 의 화학식을 가지는 층상계 리튬전이금속산화물

비고 Al, Mg 등의 원소가 치환 또는 표면개질상태로 되어 있는 물질도 포함

2.9

LMO (lithium manganese oxide)

LiMn_2O_4 의 화학식을 가지는 스피넬계 리튬전이금속산화물

비고 Al, Mg 등의 원소가 치환 또는 표면개질상태로 되어 있는 물질도 포함

2.10

LFP (lithium iron phosphate)

LiFePO_4 의 화학식을 가지는 올리빈계 리튬전이금속인산화물

비고 Al, Mg 등의 원소가 치환 또는 카본재료가 표면개질, 복합화되어 있는 물질도 포함

2.11

NCM (lithium nickel-cobalt-manganese oxide)

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 의 화학식을 가지는 층상계 리튬전이금속산화물 ($x+y+z = 1$)

비고 Al, Mg 등의 원소가 치환 또는 표면개질상태로 되어 있는 물질도 포함

2.12

NCA (lithium nickel-cobalt-aluminum oxide)

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 의 화학식을 가지는 층상계 리튬전이금속산화물 ($x+y+z = 1$)

비고 Al, Mg 등의 원소가 치환 또는 표면개질상태로 되어 있는 물질도 포함

3 양극활물질 시험 및 분석 분야

양극활물질 시험 및 분석 분야는 그림 1을 참조한다.

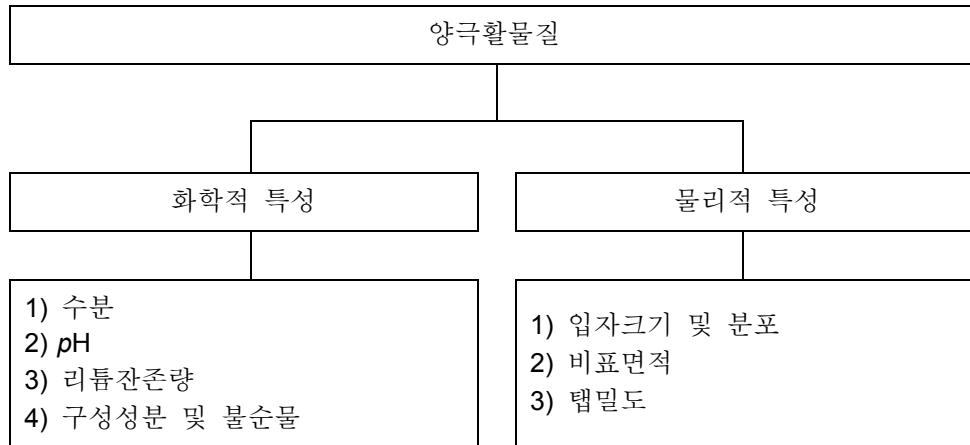


그림 1 – 양극활물질 시험 및 분석 분야

4 화학적 특성 시험

4.1 수분을 측정 시험

4.1.1 개요

양극활물질 표면에 존재하는 수분(H₂O)의 양을 측정하는 방법으로 양극활물질을 가열하여 기화하는 수분을 적정하여 측정한다.

LCO, LMO, NCM, NCA 및 LFP 소재에 적용한다.

4.1.2 장치 및 기구

- 수분평가용 샘플 병
- 온도조절이 가능한 건조기
- 저울의 소수점은 g 단위로 4번째 자리까지 읽을 수 있는 것이야 한다.
- 수분측정기는 고체시료 측정용 가열오븐 시료 도입장치 및 Karl-Fischer 적정방식의 측정기를 사용한다.

4.1.3 분석절차

- 드라이룸에서 시료를 채취하여 수분평가용 샘플 병에 넣고 밀봉한다.
- 시료를 측정기 오븐에 장입, 목표온도 200 °C로 설정하여, 생성된 수분이 측정기부분으로 이송되도록 한다.
- 측정된 수분량을 시료 무게로 나눠 $\mu\text{g/g}$ 또는 백분율(%)로 계산한다.

비고 1 시료를 채취할 때 LCO, LMO, NCM, NCA는 1 g, LFP는 0.5 g을 0.001 g까지 측정한다.

비고 2 측정 종말점은 수분 감량을 0.10 $\mu\text{g/s}$ 이하로 한다.

4.2 pH 측정 시험

4.2.1 개요

양극활물질에 존재하는 염기성분 함량을 분석하기 위해 수행하며 LCO, LMO, NCM, NCA, LFP 소재의 pH 측정 시험에 적용한다.

4.2.2 장치 및 기구

일반적으로 Ag/AgCl 3전극으로 구성되고 소수점 둘째자리까지 측정할 수 있는 pH 미터를 사용하여 측정하며, 이때 측정온도는 (25±1) °C 이내로 한다.

4.2.3 분석절차

- 양극활물질 10 g을 0.01 g까지 측정하여 비이커에 옮기고, 눈금실린더를 사용하여 초순수 100 mL를 첨가한다.
- 양극활물질이 포함된 용액을 자석교반기와 자석막대를 사용하여 용액이 튀지 않는 최고 회전수에서 (30±5) 분간 교반한다.
- 교반 후, 필터링한 전량에 pH 전극을 200초간 유지 후 pH를 측정한다.

비고 1 교반 시 대기 중 이산화탄소의 영향을 받지 않도록 밀봉하여 교반한다.

비고 2 2 cm 가량 자석막대는 1,000 rpm, 3 cm 가량의 자석막대는 600 rpm 이상으로 교반한다.

4.2.4 데이터 산출

샘플 3개를 채취하여 위 시험을 반복하고, 평균값을 소수 첫째자리까지 기록한다.

4.3 리튬 잔존량 분석 시험

4.3.1 개요

양극활물질에 잔존하는 Li₂CO₃, LiOH 의 농도를 측정하기 위해 수행하며 LCO, NCM, NCA, LFP, LMO 소재에 적용한다.

산염기적정법으로 분석하며, 용액 내에 있는 CO₃²⁻, HCO₃⁻ 각각을 측정하여 이로부터 Li₂CO₃, LiOH 의 양을 계산한다

참고 산염기적정법은 Warder method를 사용한다. (NaOH + HCl → NaCl + H₂O, Na₂CO₃ + 2HCl → 2NaCl + H₂O + CO₂)

4.3.2 장치 및 기구

- 적정장치
- r/min 조정이 가능한 교반기
- pH 전극 (pH 1에서 pH 14까지 측정 가능한 것)
- 소수 셋째자리까지 읽을 수 있는 전자저울
- 순수 (De-ionized water, 18 MΩ이상)
- 0.1N HCl 적정시약 (standard solution grade, 500 mL)
- pH 전극 (pH 4, pH 7, pH 10)
- pH 전극 전해질 (KCl/염화칼륨 3 mol/L)

4.3.3 분석절차

- LCO 10 g, NCM 20 g, NCA 2 g, LFP는 10 g, LMO는 50 g 을 g 단위로 소수점 2번째 자리까지 무게를 측정하고, 비커에 초순수 100 mL 와 함께 자석교반기와 자석막대를 이용하여 용액이 튀지 않는 최고 회전수에서 10분 이상 교반한다.
- 교반된 용액을 거름종이(1 μm pore size filter paper)를 이용하여 용액과 분말을 분리시킨다.
- 분리된 용액을 0.1 N의 염산으로 pH 적정을 실시한다.
- 적정된 값으로부터 Li_2CO_3 및 LiOH의 함량을 계산하여 잔존량을 측정한다.

비고 1 교반 시 대기 중 이산화탄소의 영향을 받지 않도록 밀봉하여 교반한다.

비고 2 두 개의 당량점이 존재하기 때문에 첫 번째 당량점은 페놀프탈레인, 두 번째 당량점은 메틸오렌지를 사용하여 측정하며, 측정 정밀도를 높이기 위해서는 자동 전위차 적정기 (Automatic Potentiometric Titrator)를 사용하여 측정한다.

비고 3 Li_2CO_3 및 LiOH의 함량 계산 방법은 아래와 같다.

$$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{wt}\%) = \frac{0.1 \times (EP_2 - EP_1)}{1000} \times \frac{73.8882}{\text{시료무게}(g)} \times 100$$

$$\text{LiOH}(\text{wt}\%) = \frac{0.1 \times (2EP_1 - EP_2)}{1000} \times \frac{23.9410}{\text{시료무게}(g)} \times 100$$

여기에서

EP_1 : 첫 번째 당량점까지 소모한 HCl 양

EP_2 : 두 번째 당량점까지 소모한 HCl 양

4.3.4 데이터 산출

샘플 3개를 채취하여 위 시험을 반복하고 평균값을 소수 둘째자리까지 기록한다.

4.4 구성성분 및 불순물 분석 시험

4.4.1 개요

양극활물질 구성성분 중 산소를 제외한 원소함량과 제조공정 중에 혼입될 수 있는 불순물 함량을 분석한다.

LCO, LMO, NCM, NCA 및 LFP 소재의 구성성분과 불순물 분석 시험에 적용한다.

4.4.2 장치 및 기구

유도결합플라즈마를 이용하여 원소의 정성 및 정량분석을 하는 기기를 사용하며, 측정방식에 따라 ICP-AES, ICP-AAS, ICP-MS 등을 사용할 수 있다.

4.4.3 구성성분 및 불순물 함량 분석절차

- 소재 구성하는 주요 성분과 불순물(Fe, Mg, Ca, Ni, Si, Al, Na 등)에 대해 바탕용액을 포함하여 3종의 표준용액을 제조한다.
- 측정하고자 하는 시료를 소수점 넷째 자리까지 정확히 칭량하여 적당량의 용기에 넣는다.

- c) 염산과 질산을 혼합하여 왕수를 제조하고 130 °C 에서 270 °C 까지 가열하여 측정하고자 하는 시료를 완전히 용해시킨다.
- d) 가열한 용액을 상온까지 충분히 냉각시킨 후, 적당량의 용기에 표준용액의 농도 범위에 포함되도록 희석(200배에서 10 000배까지)시켜 측정기기에 넣고 측정을 실시한다.

비고 표준용액은 측정기기의 감도를 고려하여 희석 배수를 정한다.

5 물리적 특성 시험

5.1 입자분포 및 크기

5.1.1 개요

LCO, LMO, NCM, NCA 및 LFP에 적용한다.

레이저회절법을 이용하여 입자크기를 측정한다.

5.1.2 장치 및 기구

레이저회절(Laser diffraction) 또는 LALLS(Low Angle Laser Light Scattering)법을 이용하여 회절각으로부터 입자크기 및 분포를 측정하는 장치를 사용한다.

5.1.3 분석절차

- a) 시료 0.01 g을 10 ml 바이알병에 넣고 초순수 또는 아이소프로판올 5 ml 를 넣어 초음파를 이용하여 분산시킨다.
- b) 시료에 맞는 입자굴절률(표 3 참고; 측정장비에 따라 다를 수 있다)을 검출기에 입력한다.
- c) 분산된 시료가 다시 가라앉기 전에 재빨리 표준시료 순환기 투입구에 넣는다.
- d) 시료가 안정되면 측정을 시작한다.

비고 1 시료는 선분산을 해도 무방하며, 초음파 분산기기는 적용되는 설비에 따라 설정이 필요하다.

비고 2 LFP의 경우, 적당한 분산제(예를 들어 5468 CF/폴리카르복실산 암모니아 염을 40 % 함유한 음이온 분산제)를 수백 μ l 첨가한 후 측정할 수 있다.

비고 3 분산된 시료를 순환기 투입구에 넣을 때, 스포이드로 시료를 3~4회 스포이딩하여 넣을 수 있다.

표 1 - 시료별 입자굴절률

시료종류	입자굴절률
LMO	2.160
NMC	1.810
LFP	2.420
LCO	1.729

5.1.4 데이터 산출

샘플 1개를 채취하여, 동일 샘플에 대해 10회 반복측정 후 D50이 가장 작은 분포도를 취한다.

비고 이를 바탕으로 D50값과 미분량 및 입자분포도를 판단한다.

5.2 비표면적 분석 시험

5.2.1 개요

물리적 흡착, 화학적 흡착 현상과 Brunauer-Emmett-Teller(이하 BET) 이론을 바탕으로 일정 온도에서 기체의 압력을 변화시켜 표면에 흡착한 기체의 양을 측정하여 비표면적을 분석하기 위한 시험이다.

LCO, LMO, NMC, NCA, LFP 소재의 비표면적 분석 시험에 적용한다.

5.2.2 장치 및 기구

물리흡착 및 화학흡착 현상을 이용하여 분말 표면에 질소를 흡착시켜, 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 BET 계산식을 이용하여 표면적을 계산하는 장치를 사용한다.

분석절차

5.2.3 분석절차

- 빈 BET 시료용기의 무게를 기록한다.
- 용기의 1/2 가량 시료를 채운 후 무게를 기록한다.
- 시료를 용기에 넣고 무게를 다시 측정하여 기록한다.
- LCO, LMO, NCM, NCA 는 200 °C 에서, LFP는 150 °C 에서 200 °C 까지 2~3시간 동안 전처리 한다.
- 전처리 후 전처리장치에서 시료용기를 제거하고, 무게를 측정한다.
- c)항과 e)항을 비교하여 e) < c) 이면 시료무게를 계산한다[d) = e) - a)].
- 전처리 후 시료무게를 기록한다.
- 시료용기에 냉각축진장치(Isothermal Jacket)를 끼운 후 분석포트에 장착하여, 분석을 수행한다.
- 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, P_0 : 평형 및 포화압력

V : P/P_0 에서의 흡착기체 양

V_m : 단층(monolayer) 흡착기체 양

C : BET 상수

5.2.4 데이터 산출

1회 측정 후 결과값을 기록한다.

5.3 텡밀도 분석 시험

5.3.1 개요

탭밀도는 용기에 질량을 알고 있는 분체시료를 탭충전 했을 때의 부피를 측정하는 방법(정질량법) 또는 부피를 알고 있는 용기에 탭충전한 분체시료의 질량을 측정하는 방법(정용량법)의 어느 한 방법으로 측정하며, LCO, LMO, LFP, NMC, NCA 소재에 적용한다.

5.3.2 분석절차

5.3.2.1 정질량법

a) 적당량의 용기에 시료 50 g을 소수 둘째자리까지 칭량하여 100 mL(100 cc) 메스실린더에 채운다.

참고 시료는 용기의 1/2 이상 채워지는 무게를 사용해도 된다.

b) 시료를 충전한 메스실린더를 탭밀도 시험기에 조립한 다음 각각의 시험기에서 규정한 측정조건 (탭속도 및 낙하높이)으로 시험한다.

c) 3 000회 이상 태핑을 실시하고, 이 때의 최종용적 V_f 를 구하여 다음 식으로 탭밀도 ρ_T 를 계산한다.

$$\rho_T = M / V_f$$

여기에서

ρ_T : 정질량법에 의한 탭밀도 (g/ml)

M : 시료의 질량 (g)

V_f : 시료의 최종 겉보기 부피(ml)

5.3.2.2 정용량법

a) 질량 M_0 및 용량 V 를 알고 있는 스테인리스강제 측정용 용기에 보조원통을 장착하고, 그 용기 내에 충분한 양의 시료를 주입한다.

b) 일정한 낙하높이로 탭밀도시험기에 용기를 조립한 후, 시험기에서 규정한 탭속도 및 탭회수로 시험한다.

c) 보조원통을 꺼내고 용기의 상부에 퇴적된 과잉량의 시료를 슬라이드글라스 등을 써서 주의깊게 흘러 내린다.

d) 용기의 측면에 부착한 모든 검체를 솔 등을 써서 제거한 다음 전체의 질량 M_t 를 측정하고, 다음 식으로 탭밀도 ρ_T 를 계산한다.

$$\rho_T = (M_t - M_0) / V_f$$

여기에서

ρ_T : 정용량법에 의한 탭밀도 (g/ml)

M_t : 시료와 측정용기의 질량 (g)

M_0 : 측정용기의 질량 (g)

V_f : 측정용기의 용량 (ml)

5.3.3 데이터 산출

3회 측정 후 평균값을 읽으며, 상대표준편차가 2 % 이상일 때는 탭회수를 변경하여 시험을 반복한다.

SPS-KBIA-20100-01-2039:2014

**KBIAKB
KBIAK
KBIA
KBI
KB
KBI
KBIA
KBIAK
KBIAKB**

**Cathode materials for use in lithium
ion secondary batteries - Part 1 : test
method of chemical and physical
properties**

ICS 29.220.30

Korean Battery Industry Association

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