

충전법이 LiCoO₂/MPCF 전지의 수명에 미치는 영향

12-6-14

The effect on cycle-life performance of LiCo₂/MPCF cell according to charge method

김상필*, 손제봉**, 조정수**, 박정후*, 윤문수***

(Sang-Pil Kim*, Je-Bong Sohn**, Jeong-Soo Cho**, Jeong-Hu Park*, Moon-Soo Yun***)

Abstract

Li-ion cells were fabricated using graphitized MPCF anode and LiCo₂ cathode. We evaluated the cycle-life performance of Li-ion cells by changing charge parameters such as current density, upper voltage, cut-off current and charge capacity etc. From the result of experiment, the cycle-life performance was not affected by charge current density, affected by other parameters. The charge upper voltage must not exceed 4.2 V, and the optimum charge cut-off current was 10~12.5 mA/g. Also, it seems that the optimum charge capacity by constant capacity charge method was 95~105 mAh/g. Capacity fading in case of overcharging was severer. It seemed to be caused increase of internal resistance by degradation of active materials and electrolyte oxidation.

Key Words(중요용어) : Constant current(정전류), Constant voltage(정전압), Upper voltage(상한전압), Cut-off current(종지전류), Constant capacity(정용량), Charge-discharge(충방전)

1. 서 론

최근 전기 전자 통신 및 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 이의 전원으로 사용되는 이차전지의 고에너지밀도, 고출력밀도 및 장수명화가 절실히 요구되고 있다. 종래에는 Ni/Cd 전지가 주로 사용되었지만, 90년 초반에 등장한 Ni/MH 전지 및 Li-ion 전지는 점차 Ni/Cd 전지의 시장을 잠식하면서 이의 사용이 급증하고 있다. 이차전지의 성능은 사용되는 회로 구성에 따라 크게 좌우되므로, 이들 이차전지용 충전 회로를 설계할 때는 사용되는 전지의 특성을 미리 파악하여야 한다. 특히 충전회로의 설계에 있어서 가장 중요한 사항은 어떻게 전지의 만충전 상태를 검출

하는가에 있다. 여기서 만충전 상태란 충전하고자 하는 전지의 최대 용량까지 충전한 상태를 말하며, 과충전을 하게 되면 전지의 안전성에 문제가 발생할 소지가 있다. Ni/Cd 전지는 통상 정전류로 충전하며 만충전 근처에 이르면 모든 전류가 열로 바뀌며, 이 때문에 전지의 내부 임피던스가 급격히 낮아지면서 전압 강하(-ΔV)가 관측된다. 따라서 Ni/Cd 전지는 -ΔV 검지 방식을 사용하여 만충전 상태를 검지한다. Ni/MH 전지의 경우, 충전말기에 정극으로부터 산소 가스가 발생하여 전압이 상승하지만, 이후 전지 자체의 온도에 의하여 전압은 서서히 감소하여 평탄하게 된다. 그러나 주위 온도가 높을 경우에, 충전 전압의 변화가 작아 -ΔV 제어 방식으로 충전 완료를 검지하기 어렵기 때문에 온도미분방식(dT/dt)을 병용하여 사용한다. 이것은 전지의 단위 시간당 온도 상승 폭이 일정 기준치(대개 1℃/분)를 초과할 때를 감지하여 충전전류를 제어하는 방식이다¹⁻²⁾.

Li-ion 전지는 정극 활물질로 LiMeO₂(Me=Co, Ni, Mn등)을, 부극 활물질로 탄소를 사용한다. Li-ion 전지의 작동 원리는 충방전반응에 의해 Li-ion이 정 부극간을 왕래하여 에너지가 생성되며, 전지

* : 부산대학교 전기공학과
(부산광역시 금정구 산30번지, Fax : 051-513-0212 E-mail : sbcibt@chollian.dacom.co.kr)
** : 부산정보대학교 전기전자계열
*** : 한국전기연구원
1999년 2월 4일 접수, 1999년 5월 20일 심사완료

용량은 가역적으로 이동하는 Li-ion량에 의해 결정된다. Li-ion 전지는 Ni/Cd 및 Ni/MH 전지 같은 전압, 온도등의 특성 변화가 없어 만충전 곱출이 어렵기 때문에, 통상 정전류-정전압 충전에 의해 전지를 만충전시킨다. Li-ion 전지는 사용되는 부극 재료에 따라 충전상한전압을 4.1 V 또는 4.2 V의 2종류의 제어 전압을 채용하고 있다. 그러나 충전기의 리플과 전압 전류를 검출하는 저항의 오차등으로 충전전압에 50 mV 이상의 오차가 발생하므로, 충전상한전압을 4.05 V(흑연계) 또는 4.15 V(cokes 계)로 설정하며, 이 결과 전지는 공칭용량의 90 % 밖에 충전되지 못한다. 따라서 Li-ion 전지의 성능을 최대한 활용하기 위하여 이 전압 오차를 최대한 줄이어야 하며, 최적 충전 조건을 설정할 필요가 있다¹⁻³⁾. 현재 Li-ion 전지의 표준화된 전지 성능 평가방법 및 규격이 확립되어 있지 않는 실정이다.

본 연구에서는 정극 활물질로 LiCoO₂, 부극 활물질로 MPCF(mesophase pitch based carbon fiber, Petoca Co., 3000 °C 열처리)를 사용하여 원통형 Li-ion 전지를 제작하였다. 먼저, LiCoO₂/Li 전지 및 MPCF/Li 전지를 구성하여 반전지의 충방전 특성을 평가하였다. 그리고 기준전극으로 리튬금속을 사용하여 LiCoO₂/MPCF 전지의 초기 사이클에서의 정극, 부극 및 전지 전압 변화를 관측하였다. 마지막으로 충전전류밀도, 충전상한전압, 충전중지전류 및 정용량 충전같은 각종 충전 변수를 변화시켜, 충방전 사이클의 경과에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 수명 성능을 평가하여 최적 충전조건을 선정코자 하였다.

2. 실험

2. 1. Li-ion 전지 제작

Li-ion 전지는 다음과 같이 제작되었다. 먼저 정극합제는 정극활물질 LiCoO₂(日本化學), 도전제 Lonza KS-6, 결합제 Polyvinilidene fluoride (PVdF)를 85:12:3 중량비로 N-methylpyrrolidone(NMP) 용매와 함께 교반하여 제작하였다. 부극합제는 MPCF, Acetylene black(Chevron Chemical Co.), PVdF를 90:3:7 중량비로 NMP 용매와 함께 교반하여 제작하였다. Bar coater를 이용하여 정극 및 부극 합제를 각각 집전체인 Al foil(AL Foil Co., 두께 18 μm) 및 전해동박(福田金屬, 두께 10 μm)에 양면도포하여 건조시킨 후, roll press기로 전극을 압착하였다. 이어서 정극은 폭 53×길이 510 mm(도포면 460 mm)로, 부극은

폭 55×길이 525 mm(도포면 510 mm)으로 절단하였다. Winding M/C(Toyo System Co. Ltd.)을 사용하여 정극, 부극 및 polyethylene 격리판(Hoechst Celanese, 폭 58 mm, 두께 25 μm)을 함께 감아 원통형 Li-ion 전지(18650형)를 제작하였다. 전해액으로는 1M LiPF₆/EC-DEC(1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다.

2. 2. Li-ion 전지의 충방전 측정

Li-ion 전지용 반전지의 충방전 특성을 파악하기 위하여 대극으로 리튬 금속을 사용하여 LiCoO₂/Li 전지 및 MPCF/Li 전지를 구성하였으며, 전해액으로는 1M LiClO₄/EC-DEC(1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다. 각 반전지의 전류 및 용량은 전극 활물질의 중량을 기준으로 표시하였다. 그리고 리튬금속을 기준전극으로 사용하여 LiCoO₂/MPCF 전지의 초기사이클에서의 정극, 부극 및 전지 전압을 측정하였다. 또한 LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 특성을 고찰한 후, 충전전류밀도, 충전상한전압, 충전중지전류 및 정용량 충전같은 각종 충전 변수를 변화시켜, 충방전 사이클의 경과에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 수명 성능을 비교 평가하였다. 이때, Li-ion 전지의 전류 및 용량은 정극활물질 중량을 기준으로 표시하였으며, 각종 충방전 시험은 고순도 Ar 분위기(99% 이상)의 Glove Box(VAC) 내에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

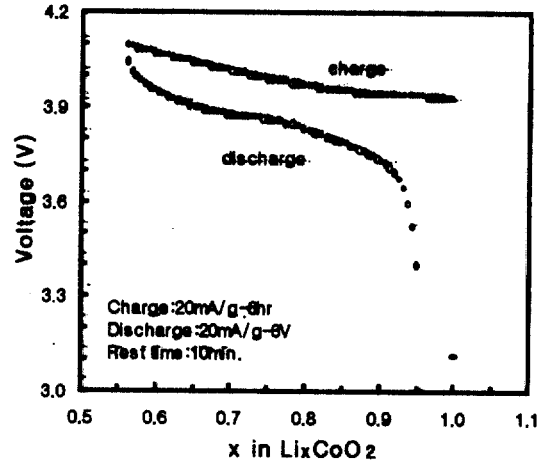
3. 1. 반전지의 충방전 특성

그림 1은 Li-ion 전지용 반전지의 초기 충방전 곡선이다. 그림 1(a)는 LiCoO₂/Li 전지의 초기 충방전 전압을 Li_xCoO₂에서 x값, 즉 리튬 농도에 대하여 도시하여 나타낸 곡선이다. 충전 개시 직전의 개로 전압(open circuit voltage)은 3.109 V이며, 평균 충전전압은 3.979 V, 방전전압은 3.816 V이다. 충전 반응에 의하여 Li_xCoO₂로부터 Li-ion이 deintercalation하면서 전지 전압은 서서히 증가하며, 역으로 방전 반응에 의하여 Li_xCoO₂내로 Li-ion이 intercalation하면서 전지 전압은 서서히 감소하다가 3.60 V 근처에서 급격히 감소하였다. 충전시 3.95 V 근처에서, 방전시 3.85 V 근처에서 전위평탄 영역(potential plateau)이 나타나며, 이 영역의 길이가 정극 용량을 좌우하게 된다. 만약 Li_xCoO₂에서 x가 0.5 이상 deintercalation할 경우, 정극의 결정구조 변형 및 전해액의 산화반응이 발생하여 전

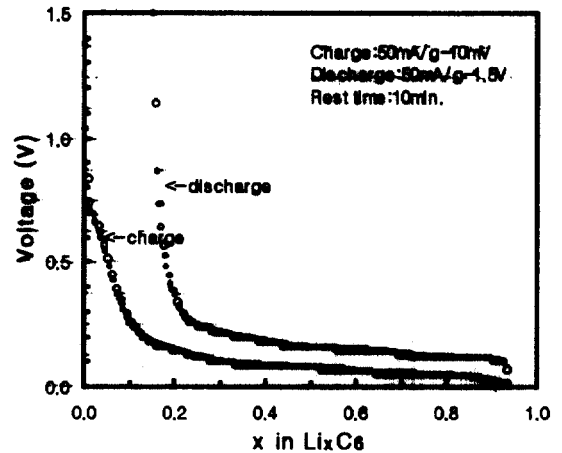
지의 안전성에 큰 문제를 일으킨다⁹⁾. 그림 1 (b)에 MPCF/Li 전지의 초기 충방전 곡선을 Li₂C₆에서 x 값, 즉 리튬 농도에 대하여 나타내었다. 초기 방전용량은 293.9 mAh/g, 충방전 효율은 84.7 %이며, 비가역용량(irreversible capacity)은 53.2 mAh/g이다. 이 비가역용량은 초충전동안에 탄소표면에서 전해액의 분해반응에 의한 부동태 피막 형성 및 초기 방전동안에 흑연내에 잔류하는 리튬 때문인 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 초기 개로전압은 3.162 V, 평균 충전전압은 147 mV, 평균 방전전압은 197 mV이었다. 일반적으로 흑연은 가역적으로 Li ion을 (de)intercalation 하면서 다층의 전위평탄영역을 나타내며, 각 전위평탄영역은 상 변화를 나타내는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 충전이 진행함에 따라 전압은 0.2 V 부근까지 급격히 감소하며, 이후 10 mV까지 긴 전위평탄영역이 형성되며, 이때 대부분의 Li-ion이 intercalation된다. 역으로 방전반응에 의해 0.3 V까지 평탄한 전위를 형성하다가, 0.3 V 이후부터 전압은 급격히 증가하였다.

3. 2. LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 특성

Li-ion 전지는 정극 및 부극 모두 intercalation 재료를 사용하며, 방전상태에서 조립된다. 따라서 전기화학적 반응을 유지하는데 필요한 모든 Li ion이 초기에 정극에 함유되어 있다. 따라서 Li-ion 전지의 설계에 있어서 정 부극 중량비 선정이 매우 중요하며, 부적절한 정·부극 중량비 선정은 전지의 수명 및 안전성에 나쁜 영향을 미친다. Li-ion 전지는 충방전 반응에 의하여 정극 및 부극 전압이 각각 변하며, 전지 전압은 이들의 차로써 구해진다. 정극 전압은 전해액에 크게 영향을 받지 않으나, 부극 전압은 사용되는 탄소 재료의 제조 방법과 전해액에 따라 큰 차이를 나타낸다. 일반적으로 탄소재료의 충방전 전압은 선형적이지만, 흑연 재료의 전압은 평탄한 특성을 나타낸다¹⁰⁾. 그림 2는 기준전극으로 리튬금속을 사용한 LiCoO₂/MPCF 전지의 초기 싸이클때 정극, 부극 및 전지 전압을 나타낸 곡선이다. 충전 개시 직



(a) LiCoO₂/Li cell



(b) MPCF/Li cell

그림 1. LiCoO₂/Li, MPCF/Li 반전지의 초기 충방전 곡선

Fig. 1. Initial charge-discharge curves of LiCoO₂/Li and MPCF/Li half-cells

표 1. LiCoO₂/MPCF 전지의 초기 충방전 전압 프로파일

Table 1. The initial charge-discharge voltage profile of LiCoO₂/MPCF cell

| | 개로전압 | 충전말기전압 | 방전말기전압 | 평균충전전압 | 평균방전전압 |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| LiCoO ₂ /MPCF cell | 0.162 V | 4.116 V | 2.700 V | 3.907 V | 3.678 V |
| LiCoO ₂ /Li cell | 3.107 V | 4.127 V | 3.363 V | 4.058 V | 3.915 V |
| MPCF/Li cell | 2.945 V | 0.011 V | 0.663 V | 0.151 V | 0.236 V |

후의 급격한 전압변화는 부극 표면에서 전해액 분해로 인한 비가역 반응때문이다. 만약 충전할때 부극 전위가 리튬 전위에 근접하면 전극표면에서 리튬 석출반응이 발생하여 전지의 안전성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다¹⁰.

방전반응에 의해 전지 전압은 서서히 감소하며, 방전할때 전지 전압이 급격히 감소하였다. 즉 방전할때 정극 전위는 급격히 감소하며, 역으로 부극 전위는 급격히 증가하기 때문이다.

표 1에 LiCoO₂/MPCF 전지의 초기 싸이클때 정극, 부극 및 전지 전압 변화를 나타내었다.

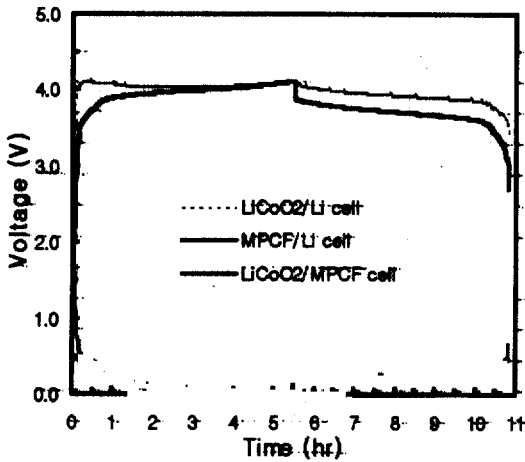


그림 2. LiCo₂/MPCF 전지의 초기 충전방전 곡선
Fig. 2. Initial charge-discharge curve of LiCo₂/MPCF cell

그림 3은 정전류 충전 후에 곧 정전압 충전으로 전지를 만충전 시킨 후, 정전류 방전을 실시한 LiCo₂/MPCF 전지의 충전방전 특성 곡선이다. 먼저 Li-ion 전지는 정전류 100 mA/g으로 정전류 충전을 실시하였다. 충전 반응에 의하여 정극인 LiCo₂로부터 Li ion이 deintercalation하여 부극인 MPCF내로 intercalation되면서 전지 전압은 상승하기 시작한다. Li-ion 전지는 정전류 충전이 개시된 지 약 70분 경과후에 충전상한전압인 4.2 V에 도달하게 되며, 이어서 충전상한전압인 4.2 V를 유지시킨 채 정전압충전(constant voltage charge)에 들어간다. 정전압 충전영역에서는 정극인 LiCo₂에서 deintercalation되는 Li-ion의 양이 점차 감소하면서, 전지의 단자전압은

고정되고 결과적으로 충전전류는 지수함수적으로 감소하게 된다. 일반적으로 Li-ion 전지는 정전류-정전압 충전 방식으로 충전하며, 정전류 충전에서 전지의 내부저항으로 인한 IR drop에 의해 덜 충전된 용량이, 정전압 충전에 의해 전지는 지속적으로 충전되어 결국 만충전 상태에 도달하게 된다. 이때 만충전 상태에 도달하였을 때 충전할기전류는 5.75 mA/g이며, 정전류 충전에 의한 충전용량은 전체 충전용량의 75 %이며, 정전압 충전에 의해 나머지 전기량이 충전된다. Li-ion 전지의 충전용량은 충전 전류밀도에 큰 영향을 받는다^{1-2, 11}. 만 충전된 Li-ion 전지는 약 10분간 휴지시간을 가진 후, 곧 정전류 방전에 들어간다. 방전 반응에 의해 부극내에 intercalation 되어 있는 Li-ion이 정극내로 intercalation 되면서 전지 전압은 서서히 감소하며, 3.5 V 근처에 이르러 급격히 감소하였다. 일반적으로 Li-ion 전지에서 방전 전류밀도가 증가할수록 평균 방전전압과 방전용량은 감소한다. LiCo₂/MPCF 전지의 정전류 충전영역에서의 평균 충전전압은 3.950 V이며, 방전전압은 3.744 V이며, 충방전 전압 차는 약 0.206 V이다.

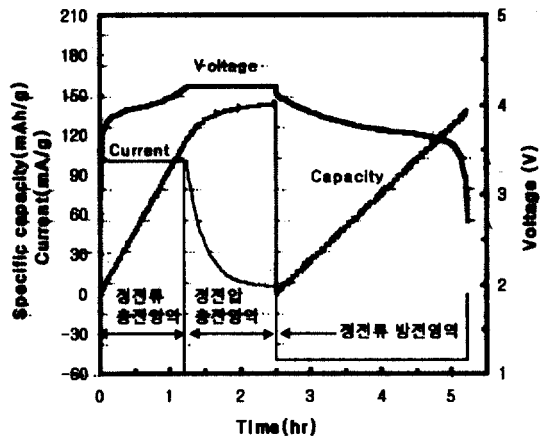


그림 3. LiCo₂/MPCF 전지의 충전방전 특성 곡선
Fig. 3. Charge-discharge curve of LiCo₂/MPCF cell

3. 3. 충전방법에 따른 LiCo₂/MPCF 전지의 수명 성능
다음에 각종 충전 변수를 변화시켜, 충전 방법에 따른 LiCo₂/MPCF 전지의 수명 성능을 비교 평가하였다. 그림 4에 표준충전 및 급속충전 방법에 따른

LiCoO₂/MPCF 전지의 방전 용량을 나타내었다. 전지 방전은 정전류 50 mA/g, 방전 종지전압 2.7 V로 설정하여 실시하였다. 두 전지는 초기 싸이클에서 약 140 mAh/g의 방전용량을 나타내며, 충방전 싸이클의 경과에 따라 방전용량은 서서히 감소하며, 모두 200 싸이클후에도 약 90 mAh/g의 방전용량을 유지하였다. 일반적으로 충전전류밀도가 높을수록 정전류 충전용량은 점차 감소하며, 이에 따라 정전압 충전 용량이 상대적으로 증가하며, 전체 충전 전기량은 대체로 비슷하다. 저율 충전시 충전에 의한 Li ion의 확산 속도에 의한 영향을 덜 받기 때문에 탄소 내부와 표면에서의 농도 편차가 적어지므로 iR drop이 감소하여 정전류 충전용량이 증가한다. 본 연구에서 제작된 LiCoO₂/MPCF 전지의 표준 및 급속충전에 따른 충방전용량 차이는 별로 없으며, 따라서 흑연화 MPCF를 부극 활물질로 사용한 Li-ion 전지는 우수한 고율 충전 특성을 지니고 있음을 알 수 있었다¹²⁾.

그림 5는 LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 싸이클에 따른 정전류 충전용량, 정전압 충전용량 및 충방전 용량 변이를 나타낸 곡선이다. 충방전 싸이클 조건으로 정전류 충전은 정전류 50 mA/g, 충전상한전압 4.2 V이며, 정전압 충전은 4.2 V를 유지한채 충전시간을 3시간으로 설정하였으며, 방전은 정전류 50 mA/g, 방전 종지전압 2.7 V로 설정하였다. 초기 싸

이클에서 정전류 충전용량은 전체 충전용량의 약 91% 정도이며, 정전압 충전에 의해 나머지 전기량이 충전되었다. 그림 5에서 알 수 있듯이 Li-ion 전지는 초기 충방전 싸이클에서는 정전류 충전용량이 정전압 충전용량보다 크지만, 점차 충방전 싸이클이 경과하면서 정전류 충전용량이 서서히 감소하며, 오히려 정전압 충전용량이 증가하는 경향을 나타내었다. 약 125 싸이클이 경과하였을 때 정전류 충전용량 및 정전압 충전용량이 거의 같았으며, 이후 충방전 싸이클에서는 오히려 정전압 충전용량이 더 큰 경향을 나타내었다. 결국 전체적으로 충방전용량은 충방전 싸이클의 경과에 따라 서서히 감소하였다. 이것은 충방전 싸이클의 경과에 따른 전극의 열화에 기인한 전지의 내부 임피던스가 증가하였기 때문이다. 따라서 충방전 싸이클이 경과함에 따라 Li-ion 전지의 전압은 충전상한전압인 4.2 V에 빨리 도달하여 정전류 충전용량이 점차 감소하지만, 정전압 충전 영역에서는 전지의 내부저항에 의해 덜 충전된 용량을 지속적으로 충전시켜 정전압 충전용량이 증가한다. 따라서 Li-ion 전지는 정전류 충전만으로 만충전시킬 수 없기 때문에, 정전압 충전을 병행함으로써 전지를 만충전시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다¹²⁾.

일반적으로 Li-ion 전지의 충전상한전압이 높을수록 초기에 전지 용량은 증가하지만, 과도한 충전상한전압 설정은 부극 표면에 Lithium dendrite를 석출

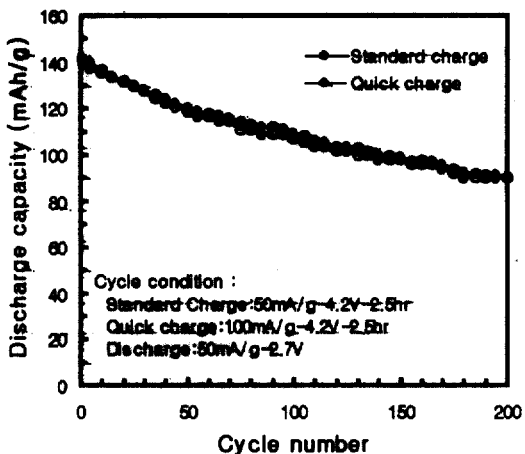


그림 4. 표준 및 급속 충전방법에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 방전용량 곡선
Fig. 4. Discharge capacity of LiCoO₂/MPCF cells with standard and quick charge methods

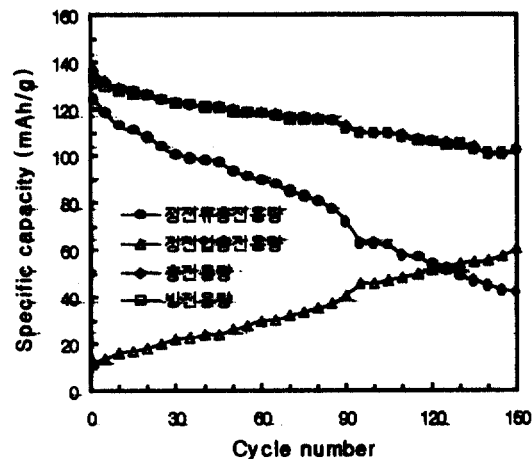


그림 5. 정전류 및 정전압 충전법에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 용량 곡선
Fig. 5. Capacity variation of LiCoO₂/MPCF cells with constant current charge and constant voltage charge methods

시커 발화와 발연등의 안전사고가 발생할 가능성이 높게 된다. 따라서 Li-ion 전지의 충전상한전압은 전지의 안정성과 수명 특성을 고려하여 적절히 선정하여야 한다^{2,10}. 그림 6은 충전상한전압을 4.10~4.25 V로 변화시킬 때 충방전 사이클에 따른 LiCoO₂/MPCF의 방전용량 변화를 나타낸 곡선이다. 충전상한전압이 높을수록 초기 방전용량은 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 전지 용량과 충전상한전압이 서로 연관되어 있기 때문이며, 4.20 V를 만충전 상태로 보았을 때, 4.25 V는 과충전, 4.10 V는 미충전 상태로 볼 수 있다¹³. 충전상한전압이 4.10 V인 전지의 수명 특성이 가장 나쁘며, 이것은 충전반응에 의하여 적정량의 Li-ion이 부극 활물질인 MPCF내로 완전히 intercalation되지 못한 채 충전이 종료되었기 때문인 것으로 생각된다. 100 사이클 경과후에 충전상한전압을 4.1 V에서 4.2 V로 변경하여 충방전 사이클 시험한 결과, 방전용량은 증가되었지만 용량 감소율은 여전히 크다. 한편 충전상한전압이 4.25 V인 경우, 초기 방전용량은 크지만, 충방전 사이클의 경과에 따른 용량 감소율이 크며, 175 사이클이 경과될 때 4.15 V, 4.20 V인 전지보다 낮은 방전용량을 나타내었다. 이것은 충방전 사이클에 따른 과충전이 반복되면서 정극 및 부극 활물질의 수축 팽창에 따른 결정구조의 변형 및 높은 전압에 의한 정극 표면에서의 전해액 산화 반응등에 의한 전지 내부의 임피던스가 증가하여, 결국 전지는

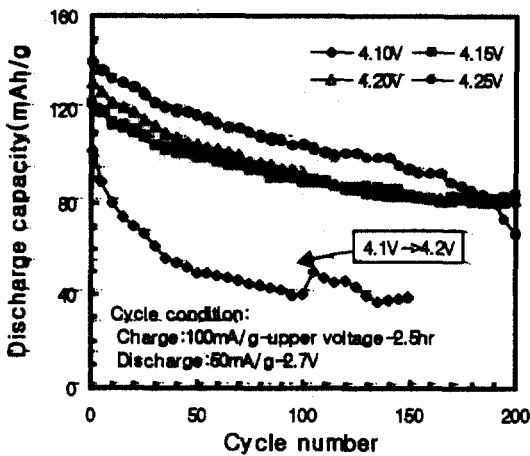


그림 6. 충전상한전압에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 방전용량 곡선
Fig. 6. Discharge capacity of LiCoO₂/MPCF cells with charge upper voltage

충전상한 및 방전 종지전압에 빨리 도달하여 전지 용량이 크게 감소하는 것으로 생각된다. 그러나 4.15 V 및 4.20 V의 경우 방전용량은 충방전 사이클에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 LiCoO₂/MPCF 전지의 충전상한전압으로 4.2 V가 최적인 것으로 판단되었다.

그림 7은 충전종지전류에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 사이클에 따른 방전 용량 변화를 나타낸 곡선이다. 일반적으로 Li-ion 전지의 정전류-정전압 충전할 때 충전전류는 대개 10 mA/g 이하이며, 충전할 때 미량의 전기량이 과충전되어 수명 성능에 악영향을 미친다. 충전종지전류에 따른 수명 성능은 10 mA/g > 12.5 mA/g > 7.5 mA/g > 15 mA/g 순이며, 7.5 mA/g인 전지는 과충전에 의해 전극이 열화하여 성능이 열화된 것으로 생각된다. 따라서 LiCoO₂/MPCF의 최적 충전종지전류는 10~12.5 mA/g인 것으로 판단되었다.

그림 8은 정용량 충전방법에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 방전용량 곡선이다. 정용량 충전방법은 정전류-정전압 충전 방식에 일정 충전 전기량 이상이 충전되면 충전이 종료되도록 하는 방법을 추가한 것이다. 이것은 안전한 충방전 용량 범위내에서 전지를 작동시켜, 과충전을 피하여 결국 Li-ion 전지의 수명 성능을 증대시키켜 한 새로운 충전 방법이다. Li-ion 전지에서 Li-ion의 source인 LiCoO₂ 용량을 120 mAh/g으로 기준하여, 충전전기량을 95

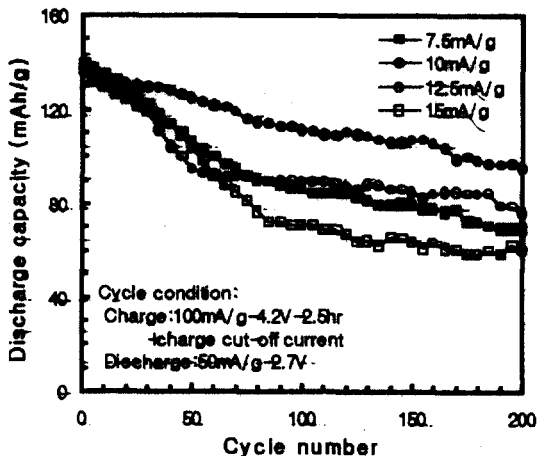


그림 7. 충전종지전류에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 방전용량 곡선
Fig. 7. Discharge capacity of LiCoO₂/MPCF cells with charge cut-off current

mAh/g에서 125 mAh/g까지 변경하여 수명 특성을 비교 평가하였다. 정용량 충전방법에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 수명 성능은 95 mAh/g>105 mAh/g>115 mAh/g>125 mAh/g순으로 나타났다. 충전전기량이 높을수록 초기 수명 중지 원인은 과충전에 의한 전극의 열화때문인 것으로 생각된다¹¹⁾. 따라서 LiCoO₂/MPCF 전지의 정용량 충전방법에 의한 최적 충전용량은 95~105 mAh/g이며, 기존의 정전류-정전압 충전에서 정용량 충전방법을 가미한다면 Li-ion 전지의 수명 성능을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4.2 V로 판단되었으며, 충전상한전압이 높을수록 초기 방전용량은 높지만, 수명 성능은 우수하지 못하였다. 이것은 과충전에 의한 전극 활물질의 열화에 기인한 내부 임피던스의 증가때문인 것으로 생각된다. 또한 충전중지전류에 따른 수명 성능은 10~12.5 mA/g일 때 가장 우수한 수명 성능을 나타내었다.

3) LiCoO₂/MPCF 전지의 정용량 충전방법에 의한 최적 충전전기량은 95~105 mAh/g이며, 기존의 정전류-정전압 충전방법에 정용량 충전방법을 가미한다면 Li-ion 전지의 수명 성능을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

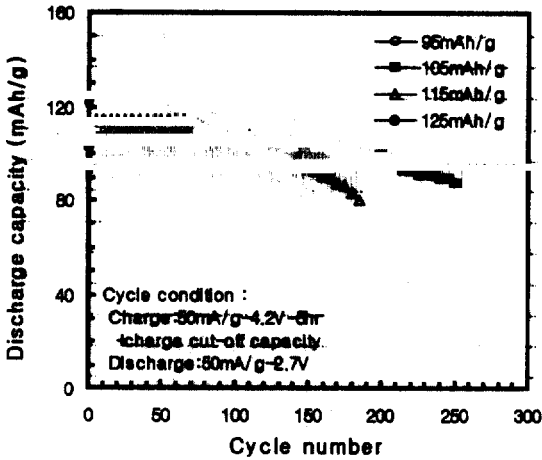


그림 8. 정용량 충전에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 방전용량 곡선

Fig. 8. Discharge capacity of LiCoO₂/MPCF cells with constant capacity charge

참고 문헌

1. 정윤이, 홍성현, "충전회로의 종류와 응용", 제2회 전지기술포럼, pp. 25-40, 1997, 11.
2. 이인호, 유지윤, "Li ion 2차전지 기술동향", 대한전기학회논문지, Vol. 46, No. 3, pp. 38-44, 1997.
3. M. Yoshio and A. Kozawa, 리튬이온 2차전지-재료와 응용, 일간공업신문사, pp. 145-152, 1996.
4. K. Ozawa, "Lithium ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes : the LiCoO₂/C system", Solid States Ionics, Vol. 69, No. 3-4, pp. 212-221, 1994.
5. R. Bittihn, R. Herr and D. Hoge, "The swing system, a nonaqueous rechargeable carbon/metal oxide cell", J. Power Sources, Vol. 43-44, pp. 223-231, 1993.
6. G. Pistoia, Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives, Vol. 5, pp. 239-280, Elsevier, 1994.
7. N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, and O. Yamamoto, "Charge-discharge characteristics of Mesophase-Pitch-Based Carbon Fibers for Lithium cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 2, pp. 315-320, 1993.
8. N. Takami, A. Satoh, M. Hara and T. Ohsaki, "Rechargeable Lithium-ion cells using Graphitized Mesophase-Pitch-Based Carbon Fiber Anodes", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 8, pp. 2564-2570, 1995.
9. J. M. Tarascon and D. Guyomard, "The

4. 결 론

본 연구에서는 정극 활물질로 LiCoO₂, 부극 활물질로 MPCF를 이용한 Li-ion 전지의 각종 충전조건에 따른 충방전 수명 성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) LiCoO₂/MPCF 전지는 표준 및 급속 충전에 따른 충방전용량의 차이는 별로 없으며, 우수한 고율 충전 특성을 지니고 있음을 알 수 있었다. 또한 정전류-정전압 충전에서 초기에는 정전류 충전용량이 지배적이지만, 점차 정전압 충전용량이 증가하는 경향을 나타내었다.
- 2) LiCoO₂/MPCF 전지의 최적 충전상한전압은

- $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ rocking chair system : A Review", *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 9, pp. 1221-1231, 1993.
10. R. Xue, H. Huang, G. Li and L. Chen, "Effect of cathode/anode ratio in lithium ion secondary cells", *J. Power Sources*, Vol. 55, pp. 111-114, 1995.
 11. H. Shiota, S. Shiraga, S. Aihara, K. Hanafusa and H. Urusibata, "리튬이차전지의 싸이클 수명의 연구", 제35회 전지토론회, pp. 11-12, 1995.
 12. K. H. Lee, C. H. Doh, S. I. Moon, M. S. Yun, D. H. Yum, S. K. Yun, "Preparation and capacity characteristics of $\text{LiCoO}_2/\text{carbon}$ batteries according to charge/discharge methods", The first Korea-Japan joint seminar on advanced batteries, pp. 163-167, 1996. 3.