

LiCoO₂/MPCF 전지에서 정·부극 중량비의 영향

김상필[†] · 조정수 · 김희제 · 박정후 · 윤문수*

부산대학교 전기공학과, *한국전기연구소
(1999년 1월 19일 접수 : 1999년 4월 21일 채택)

Effect of Cathode/anode Weight Ratio in LiCoO₂/MPCF Cell

Sang-Pil Kim[†], Jeong-Soo Cho, Hee-Je Kim, Jeong-Hu Park and Mun-Soo Yun*

Department of Electrical Engineering, Pusan National University

*Korea Electrotechnology Research Institute

(Received January 19, 1999 : Accepted April 21, 1999)

초 록

Li-ion 2차전지는 정극재료를 리튬전이금속산화물을, 부극재료를 탄소를 사용한다. 고용량 및 장수명을 지닌 Li-ion 2차전지를 제작하기 위하여, 충전중에 탄소표면에 리튬 석출이 없이 전극 활물질의 이용율은 가능한 높아야 한다. 정극 및 부극 재료의 balance 및 적절한 충전 방식이 Li-ion 2차전지의 설계에 있어서 중요한 요소이다. 본 연구에서는 LiCoO₂/MPCF 전지의 성능에 미치는 정·부극 중량비의 효과를 고찰하였다. 먼저 각 반전지의 충전 특성 평가를 하였다. 그리고 흑연화 MPCF를 부극으로, LiCoO₂를 정극으로 사용하여 원통형 Li-ion 2차전지를 제작하였다. 기준전극으로 리튬금속을 사용하여 LiCoO₂/MPCF 전지에서 각 반전지의 전위를 측정하였다. 또한 중량비에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 충전 수명 성능을 평가하였다. 시험 결과, LiCoO₂ 정극의 이용율은 중량비에 의존하지 않지만, MPCF 부극 이용율은 중량비에 크게 의존하였다. 또한, LiCoO₂/MPCF 전지의 최적 중량비는 2.0~2.2인 것으로 판단되었다.

Abstract : Li-ion cells employ lithium transition metal oxide as the cathode material and carbon as anode material. To manufacture Li-ion cell with higher capacity and better cycle life, the utilization of electrode materials should be as high as possible without lithium deposition onto the carbon surface during charging. A careful design of cell balance between cathode and anode materials as well as a proper charge method is a key factor to design Li-ion cell with long cycle life. In this study, we investigated the effect of cathode/anode weight ratio on the performance of LiCoO₂/MPCF cell. First we evaluated the charge-discharge behaviours of half-cells. And cylindrical Li-ion cells were fabricated using graphitized MPCF anode and LiCoO₂ cathode. The voltage profiles for each half-cell in LiCoO₂/MPCF cell were measured by using lithium metal as a reference electrode. Also, we evaluated the cyclic performance of LiCoO₂/MPCF cells according to weight ratio. From the result of experiment, LiCoO₂ cathode utilization was independent of weight ratio, but MPCF anode utilization was dependant on weight ratio. Also, the optimal weight ratio of LiCoO₂/MPCF cell was found to be 2.0~2.2.

Key words : Cathode, Anode, Weight ratio, Charge-discharge, Capacity balance

1. 서 론

Li-ion 2차전지는 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등의 소형 전자기기용 구동 전원으로 널리 사용되고 있으며, 전기자동차 및 부하평준화(load leveling) 용도로 대용량 리튬 2차전지가 전 세계적으로 연구개발중이다.¹⁾ Li-ion 2차전지는 정극 활물질로 LiMeO₂(Me=Co, Ni, Mn 등)을, 부극 활물질로 탄소를 사용한다. 충전반응에 의해 정극으로부터 Li-ion이 deintercalation하여 부극으로 intercalation되며, 역으로 방전반응에 의해 부극으로부터 Li-ion이 deintercalation하여 정극으로 intercalation된다. 이때 정극 및 부극간에 가역적으로 이동하는 Li-ion량에 의해 전

지 용량은 결정된다.^{1,2)} Li-ion 2차전지는 초충전시 부극표면에서 유기용매의 분해반응으로 인한 부동태막의 형성 및 방전시 탄소 재료에 잔재하는 Li-ion 등에 의한 비가역 반응에 의해 일부 Li-ion을 손실한다.³⁾ 따라서 초기 싸이클에서의 비가역 용량을 보상하기 위하여, 더 많은 정극 활물질을 사용하여야 한다. 고성능 Li-ion 2차전지를 제작하기 위하여 다음과 같은 문제점을 해결하여야 한다.⁴⁾

- ① 초충전을 어떻게 명확히 할 것인가
- ② 정·부극 중량비의 최적화

상기 문제는 초기 싸이클에서의 정극 및 부극간의 충전 효율의 차이 때문에 기인한다. Li-ion 2차전지의 용량 손실은 주로 정극 및 부극의 충전 심도의 불일치때문이다. 따라서 고성능 Li-ion 2차전지의 설계에 있어서, 정극 및 부극 용량

[†]E-mail: sbcibt@chollian.dacom.co.kr

balancing이 매우 중요하다. 이것은 전극 활물질의 이론 용량식으로부터 계산될 수 있지만, 이 값은 실제 전지 시스템과 매우 다르다. 흑연계 층간화합물의 이론 에너지밀도는 372 mAh/g이다. 종래에는 이것을 기준으로 대응하는 양의 리튬을 정극에서 공급하도록 정극 활물질의 양(부극 활물질과의 비율)을 결정하였다. 그러나 실제 사용되고 있는 Li-ion 2차전지는 사용 전류가 크며, 전해액의 전도도 및 탄소 재료내에서의 Li-ion의 확산 속도에 의한 영향으로 부극이 발생하고, 효율이 떨어진다. 만약 정·부극 중량비가 낮으면, 전지 용량은 감소하고, 부극 활물질의 이용율이 낮기 때문에 결국 전지 에너지밀도는 작게 된다. 또한 충전말기에 정극이 과충전되어 전극 표면에서 전해액의 산화 반응이 발생하여 전지의 안전성에 나쁜 영향을 미친다. 반면에 정·부극 중량비가 높으면, 전지 용량은 증가하지만, 정극으로부터 deintercalation한 Li-ion을 부극에서 모두 intercalation하기 어렵게 된다. 결국 과잉의 Li-ion이 부극 표면에 석출되어, 방전시 dead lithium을 형성시켜 전지의 성능 및 안전성에 문제를 발생시킨다. 따라서 정극 및 부극 활물질은 Li-ion 2차전지의 성능 및 안전성을 고려하여 각 전극의 가역 용량이 같도록 설계하여야 한다. 즉 정극 및 부극이 동시에 만충전될 수 있도록 정·부극 용량 balancing이 필요하다. 실제 전지 시스템에서의 중량당 및 체적당 전지 용량은 정·부극 중량비에 의해 좌우되기 때문에, 이 조건을 최적화하면 우수한 성능을 지닌 Li-ion 2차전지를 제작하는 것이 가능하다.⁵⁻¹¹⁾

본 연구에서는 고용량, 장수명을 지닌 Li-ion 2차전지를 제작하기 위하여, 최적의 정·부극 중량비를 선정코져 하였다. 먼저, LiCoO₂/Li 전지 및 MPCF/Li 전지를 구성하여 Li-ion 2차전지용 반전지의 초기 충전 특성 및 수명 성능을 평가하였다. 리튬을 기준 전극으로 사용한 3 전극 시스템을 구성하여, 실제 전지 시스템에서 정극 및 부극 전압 및 전지 전압을 측정하였으며, 충전 사이클의 경과에 따른 충전/방전말기때의 정·부극 전압 변화를 관측하였다. 마지막으로, 정·부극 중량비가 1.0~3.0인 LiCoO₂/MPCF 전지를 제작하여, 정·부극 중량비에 따른 정극 및 부극 방전비용량 특성과 충전 사이클에 따른 수명 성능을 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1. Li-ion 2차전지 제작

정극 합제는 정극활물질 LiCoO₂(Japan Chemical Co.), 도전제인 Lonza KS-6, 결합제인 polyvinilidene fluoride(PVdF)를 85:12:3 중량비로 N-methylpyrrolidone(NMP) 용매와 함께 교반하여 제작하였다. 부극 합제는 부극활물질인 MPCF(mesophase pitch based carbon fiber, 3000°C 열처리, Petoca Co.), 도전제인 Acetylene black(Chevron Chemical Co.), 결합제인 PVdF를 90:3:7 중량비로 NMP 용매와 함께 교반하여 제작하였다. 제조된 정극 및 부극 합제는 Bar coater를 이용하여 각각 Al foil(두께 18 μm, AL Foil Co.) 및 전해동박(두께 10 μm, Fuguda Metal Co.)에 양면도포하고, 열풍순환식 건조로(120°C, 1시간)에서 건조한 후, roll press기로 전극을 압착하였다. 압착된 정극은 폭 53×길이 510 mm(도포면 460 mm)로 절단하였으며, 부극은 폭 55×길이 525 mm(도포면 510 mm)로 절단하였다. 반자동 Winding M/C(Toyo System Co., Ltd)을 이용하여 정극, 부극 및 Polypropylene 격리막(Celgard 2400, 폭 58 mm, 두께 25 μm, Hoechst Celanese)을 감아 극군을 제작하였다. 이것을 Polyethylene으로 가공한 전지 캔(내부 직경 Φ18 mm)내에 차입하고, 전해액으로 1 M LiPF₆/EC-DEC(1:1 v/o, Merck Co.)을 주액하여 원통형 Li-ion 2차전지(18650형)를 제

작 완료하였다.

2.2. Li-ion 2차전지의 충전 특성

Li-ion 2차전지용 반전지의 충전 특성 파악하기 위하여 LiCoO₂/Li 전지 및 MPCF/Li 전지를 구성하였다. 정극 및 부극 치수는 각각 30×35 mm이며, 대극으로는 lithium foil(FMC)을 니켈 메쉬(Exmet Co.)에 압착하여 사용하였다. 전기적 단락을 방지하기 위하여 양 전극간에 polypropylene 격리막을 두었고, 전해액으로는 1 M LiClO₄/EC-DEC(1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다.

LiCoO₂/Li 전지의 충전 사이클 조건으로 충전은 25 mA/g-4.3 V-6시간이며, 방전은 25 mA/g-3.0 V로 설정하여 실시하였으며, 전해질 산화 위험때문에 충전상한전압을 4.3 V로 제한하였다. MPCF/Li 전지의 충전 사이클 조건으로 충전은 50 mA/g-10 mV-6시간이며, 방전은 50 mA/g-1.5 V로 설정하여 실시하였다. 여기서 부극 표면에서의 리튬 석출을 방지하기 위하여 충전상한전압을 10 mV로 제한하였다. 각 반전지의 전류 및 용량은 전극 활물질의 중량을 기준으로 표시하였다.

그리고 정·부극 중량비가 1.0~3.0인 LiCoO₂/MPCF 전지를 제작하여, 정·부극 중량비에 따른 정극 및 부극 방전비용량 특성과 충전 사이클에 따른 수명 성능을 평가하였다. 여기서 정·부극 중량비는 정극활물질 중량을 부극활물질 중량으로 나눈 값이다. Li-ion 2차전지의 충전 사이클 조건으로 충전은 100 mA/g-4.20 V-2.5시간이며, 방전은 50 mA/g-2.7 V로 설정하여 실시하였다. Li-ion 2차전지의 전류 및 용량은 정극 활물질 중량을 기준으로 표시하였다.

Li-ion 2차전지의 충전은 Maccor사의 Series 2000 충전장치를 이용하였으며, 고순도 Ar 분위기용 glove box(6인용, VAC) 내에서 모든 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반전지의 충전 특성

Fig. 1은 LiCoO₂/Li 전지의 초기 충전 곡선으로, 방전용량은 108.55 mAh/g, 충전 효율은 약 90.45%이다. 충전 개시 직전의 개로전압(open circuit voltage)은 3.109 V이며, 평균 충전전압은 3.979 V, 방전전압은 3.816 V이다. 충전 반응에 의하여 LiCoO₂로부터 Li-ion이 deintercalation하면서 전압은 서서히 증가하며, 역으로 방전 반응에 의하여 LiCoO₂내로 Li-ion이

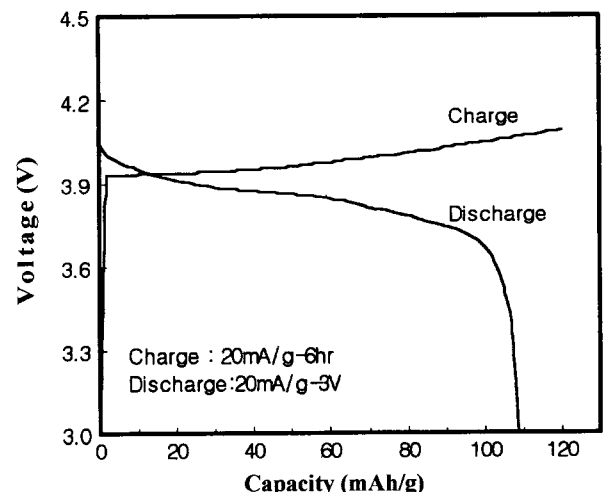


Fig. 1. Initial charge-discharge curve of LiCoO₂/Li cell.

intercalation하게 되며, 3.60 V 근처에서 전압은 급격히 감소하였다. 충전시 3.95 V 근처에서, 방전시 3.85 V 근처에서 전위 평탄영역(potential plateau)이 나타나며, 이 영역의 길이가 정극 용량을 좌우하게 된다.¹²⁻¹⁵⁾

Fig. 2는 MPCF/Li 전지의 초기 충전곡선으로, 방전용량은 293.9 mAh/g, 충전전 효율은 84.7%이다. 일반적으로 초기 싸이클에서의 충전용량 차이를 비가역용량(irreversible capacity)이라 부르며, 이것은 초충전동안에 탄소표면에서 유기용매의 분해 반응에 의한 부동태 피막 형성 및 초기 방전동안에 흑연내에 잔류하는 리튬 때문인 것으로 알려져 있다.³⁻⁵⁾ MPCF 전극의 초기 개로전압은 약 3.162 V이며, 평균 충전전압은 147 mV이며, 평균 방전전압은 197 mV이다. 충전이 진행함에 따라 전압은 0.2 V 부근까지 급격히 감소하며, 이후 0.2 V에서 10 mV까지 긴 전위평탄영역이 형성되었으며, 이때 대부분의 Li-ion이 intercalation된다. 역으로 방전 반응에 의해 0.3 V까지 긴 전위평탄영역이 형성되었으며, 0.3 V 이후부터 전압은 급격히 증가하였다.¹⁶⁻²⁰⁾

Fig. 3은 각 반전지의 충전전 싸이클에 따른 충전용량 변화를 나타낸 곡선이다. LiCoO₂/Li 전지의 초기 방전용량은 135 mAh/g이며, 5싸이클때 최대 방전용량 139.97 mAh/g을 가진다. 이후 충전전 싸이클의 경과에 따라 방전용량은 서서히 감소하

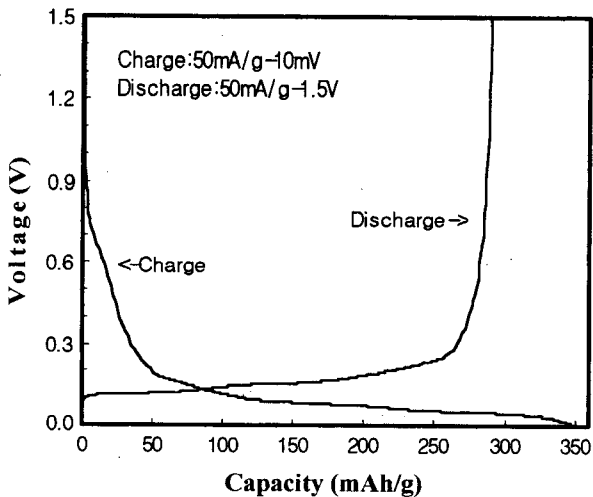


Fig. 2. Initial charge-discharge curve of MPCF/Li cell.

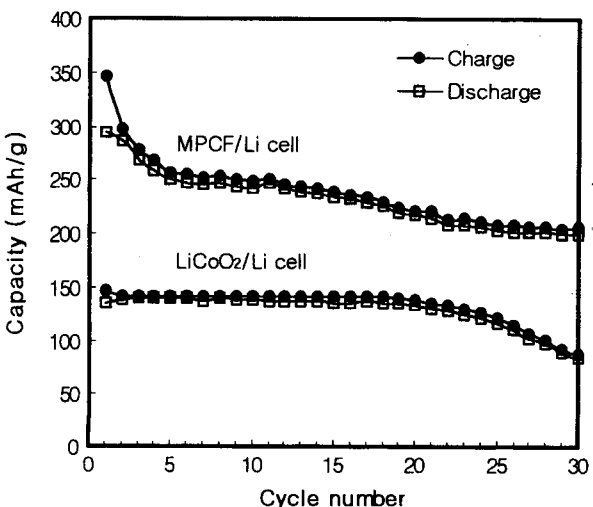


Fig. 3. Charge-discharge capacity vs. cycle number of half-cells.

지만, 20싸이클 경과후에도 132.66 mAh/g을 유지하였다. 따라서 Li-ion 2차전지용 정극으로써 Li_xCoO₂의 실제 사용 가능한 방전용량은 약 135 mAh/g이 된다. 만약 Δx를 0.5 이상 deintercalation할 경우, 층상구조인 LiCoO₂의 결정구조가 불안정해지고, 결국 육방정계형 구조에서 단사정계형 구조로 상전이된다. 또한 전해액의 산화 반응이 발생하여 전지 내부 온도가 상승하여 전지의 안전성에 나쁜 영향을 미치게 된다.^{8-11,15)}

MPCF/Li 전지의 경우, 초기 싸이클 때 최대 방전용량 293.9 mAh/g을 나타내며, 20싸이클 경과후에도 220 mAh/g을 유지하였다. 따라서 MPCF를 Li-ion 2차전지용 부극 활물질로 사용할 경우, 실제 사용 가능한 방전 용량은 약 220-290 mAh/g인 것을 알 수 있었다.

3.2. LiCoO₂/MPCF 전지의 충전전 전압 특성

Li ion 2차전지는 정극 및 부극 모두 intercalation 재료를 사용하며, 방전상태에서 조립된다. 따라서 전기화학적 반응을 유지하는데 필요한 모든 Li ion이 초기에 정극에 함유되어 있어야만 한다. Li-ion 2차전지의 설계에 있어서 최적 정·부극 중량비 선정이 매우 중요하며, 부적절한 정·부극 중량비 선정은 수명저하 및 안전성에 문제를 유발한다. Li-ion 2차전지는 초충전동안에 비가역용량이 발생하며, Li-ion 2차전지를 설계할 때 이것을 고려하여야 한다. Li-ion 2차전지는 충전전 반응에 의하여 정극 및 부극 전압이 각각 변하며, 전지 전압은 이들의 차로써 구해진다. 정극 전위는 전해액에 크게 영향을 받지 않으나, 부극 전위는 활물질로 사용되는 탄소 재료의 제조 방법과 전해액에 따라 큰 차이를 나타낸다. 일반적으로 탄소재료의 충전전 전위는 선형적이지만, 흑연 재료의 전위는 평탄한 특성을 나타낸다. 따라서 최적 정·부극 중량비를 결정하기 위하여, 실제 전지 시스템에서 각 반전지의 전압 특성, 충전전 말기전압, 각 전극 재료의 비용량 및 비가역 용량을 아는 것이 매우 중요하다.^{5,6)}

Fig. 4는 LiCoO₂/MPCF 전지(중량비 2.0)의 초기 싸이클때 리튬 전극에 대한 정극 및 부극 전위 및 전지 전압을 측정한 곡선이다. 충전 초기의 급격한 전압 변화는 부극 표면에서 유기용매가 분해하여 부동태 피막을 형성하는 비가역 반응에 의한 부극 전위의 변화때문이다.³⁾ 또한 충전 개시 직후, 정극 전위는 급격히 증가하였다가 낮아지는데, 이것은 큰 충전전류에 의한 과전압때문이다.¹¹⁾ 충전말기의 부극 전위는 11.2 mV로 반전지의 충전상한전압이 10 mV로 유사하다. 만약 부극 전위가 리튬 전위에 근접하면 부극 표면에서 리튬이 석출되어, 전지의 안전

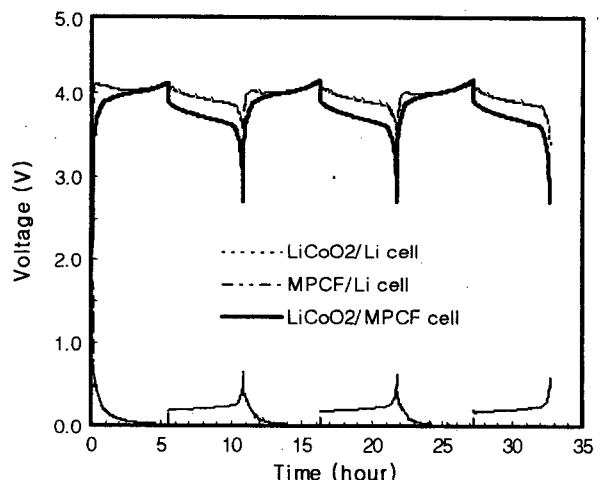


Fig. 4. Initial charge-discharge curve of LiCoO₂/MPCF cell (Charge : 20 mA/g-5.5 hr, Discharge: 20 mA/g-2.7 V).

성에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 방전반응에 의해 전지 전압은 서서히 감소하며, 방전말기때 급격히 전압이 감소하였다. 즉 방전말기때 정극 전위는 급격히 감소하며, 부극 전위는 급격히 증가하기 때문이다.

Table 1에 초기 사이클에서의 LiCoO₂/MPCF 전지의 충전 개시 직전의 개로 전압, 충전 및 방전 말기 전압, 평균 충방전 전압을 각 반전지 및 전체 전지로 구분하여 나타내었다.

Fig. 5에 LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 사이클에 따른 정극, 부극 및 전지 전압 변화를 나타내었다. Fig. 5(a)는 LiCoO₂/MPCF 전지의 전압 곡선으로, 충방전 사이클이 경과할수록 충전상한전압인 4.2 V에 빨리 도달하였다. 따라서 정전류 충전용량이 서서히 감소하고, 오히려 정전압 충전용량이 점차 증가하게 되지만, 전체적인 충방전용량은 감소하였다. Fig. 5(b)는 LiCoO₂/Li 전지의 전압 곡선으로, 전지 전압이 충전상한전압인 4.2 V에 도달하여도, 정극 전위는 계속 상승하였다. 이것은 정전압 충전에 의하여 LiCoO₂에서 Li-ion의 deintercalation 반응이 계속 진행되기 때문에 정극 전위는 계속 증가하게 된다. 즉 정전류 충전 영역에서 전지의 내부저항에 의해 덜 충전된 용량이, 정전압 충전에 의한 계속적으로 전지를 충전시켜 결국 전지는 만충전 상태에 도달하게 된다.^{7,11)} 방전 반응에서 정극 전위는 3.75 V 근처에 이르러 급격히 떨어지는 경향을 나타내었다. Fig. 5(c)는 MPCF/Li 전지의 전위 곡선으로, 충전 초기에 부극 전압은 리튬 전극 이하로 떨어졌다가 점차 상승하였다. 이것은 LiCoO₂/MPCF 전지의 정전류 충전영역에서 발생한 IR drop에 의해 과전압이 형성되었기 때문이다. 그러나 정전압 충전영역에 들어서면서, 점차 충전전류는 감소하며 IR drop에 의한 과전압 성분이 작아지면서 점차 부극 전위는 증가하였다. 방전반응에서 부극 전위는 서서히 증가하다가 300 mV 부근에서 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 사이클에 따른 충방전 말기때의 정극 및 부극 전위를 나타낸 곡선이다. 충방전 사이클에 따른 충전말기때의 정극 및 부극 전위의 변화는 그다지 크지 않으며, 정극 전위는 4.3~4.2 V를 유지하였으며, 부극 전위는 0.1~0 V를 유지하였다. 그러나 충방전 사이클의 경과에 따라 정극 및 부극 전위는 모두 서서히 감소하며, 이것은 정극 및 부극간을 왕래하는 Li-ion의 양이 점차 감소하여 전지 용량이 감소하는 것을 의미한다.^{9,10)} 방전말기때의 정극 전위는 3.12~3.15 V를 유지하다가, 40사이클 이후부터 서서히 증가하며 3.72 V를 유지하였다. 반면에 부극 전위는 0.43~0.45 V를 유지하다가, 40사이클 이후부터 1.0 V를 유지하였다.

3.3. 정 · 부극 중량비에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 특성

본 연구에서는 정 · 부극 중량비가 1.0~3.0인 LiCoO₂/MPCF 전지를 제작하여, 충방전 특성을 평가하였다. Fig. 7은 3사이클 때의 정 · 부극 중량비에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 방전특성 곡선이다. LiCoO₂의 방전비용량은 130~135 mAh/g으로 중량비에 그다지 영향을 받지 않지만, MPCF의 방전비용량은 140~

400 mAh/g으로 중량비에 크게 좌우되는 것을 알 수 있었다. Fig. 7(c)의 극군 중량은 정극, 부극 및 격리막 중량을 합한 값이다. 극군의 방전비용량은 40~66 mAh/g으로 중량비의 증가에 따라 에너지밀도가 증가하였으며, 이것은 부극 활물질의 이용률이 증가하였기 때문이다. 이상으로 본 연구에서 제작된 LiCoO₂/MPCF 전지에서 정극인 LiCoO₂는 이론용량의 50% 이하의 용

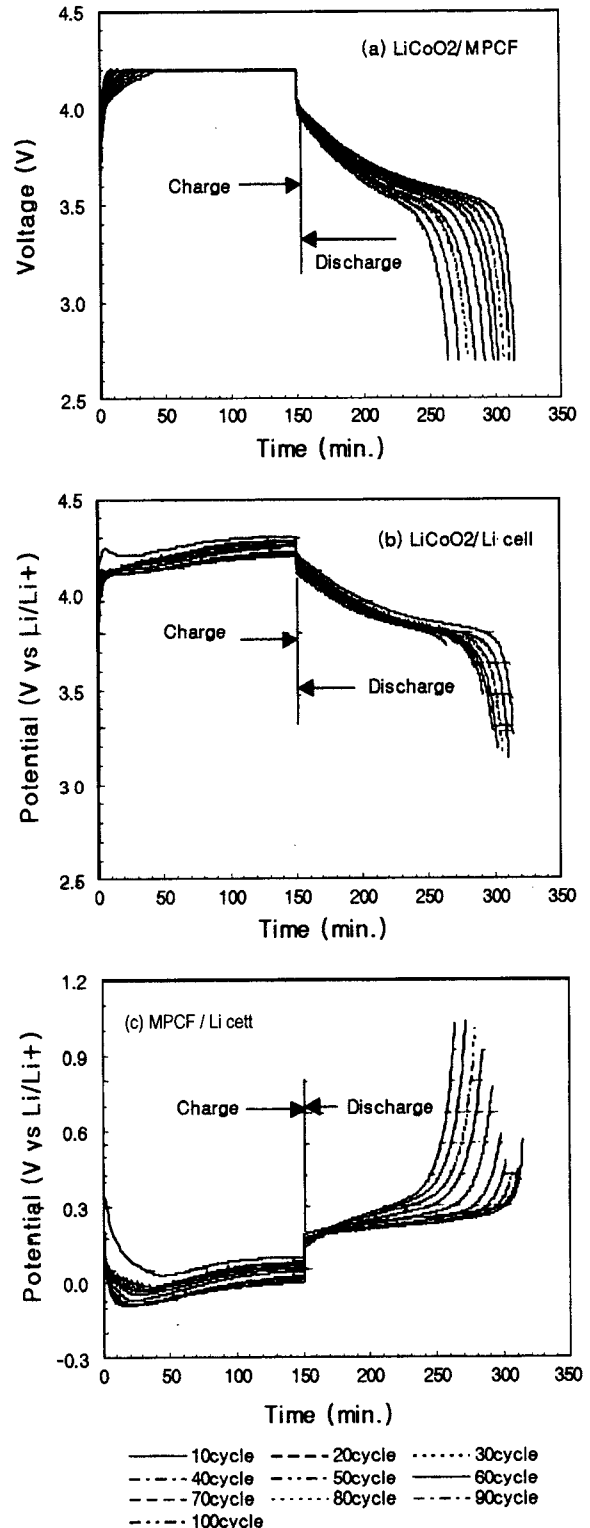


Fig. 5. Voltage vs. cycle number of LiCoO₂/MPCF cell (Charge: 100 mA/g-4.2 V-2.5 hr, Discharge: 50 mA/g-2.7 V).

Table 1. Voltage profile of the three-electrode cells at 1st cycle.

	$\times S^2CE$ i_c, e^-	$DE_{i_c}^{3\pm}$ i_c, e^-	$1/4E_{i_c}^{3\pm}$ i_c, e^-	$\gamma U_{\pm} DE_{i_c}$ i_c, e^-	$\gamma U_{\pm} 1/4E_{i_c}$ i_c, e^-
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

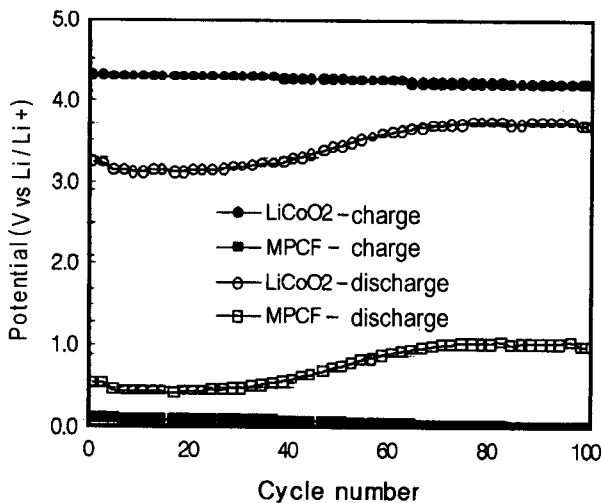


Fig. 6. Potential curves at the end of charge-discharge of $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ cell.

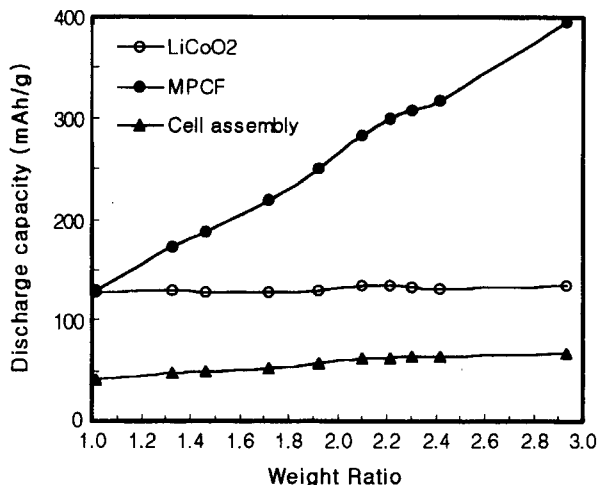


Fig. 7. Discharge capacity vs. weight ratio of $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ cell (Charge: $100 \text{ mA/g} \cdot 4.2 \text{ V} \cdot 2.5 \text{ hr}$, Discharge: $50 \text{ mA/g} \cdot 2.7 \text{ V}$).

량이, 부극인 MPCF의 경우 100% 이상까지도 사용 가능하다는 것을 알 수 있었다. Li-ion 2차전지는 Li-ion이 정극 및 부극간을 왕래함으로써 전기적 에너지가 생성된다. Li-ion 2차전지에서 Li-ion의 source는 정극이며, 전기화학적 반응을 유지하는데 필요한 모든 Li ion은 정극에 함유되어 있다고 말할 수 있다. 부극인 흑연재료는 충전반응때 정극으로부터 deintercalation된 Li-ion을 intercalation하며, 역으로 방전 반응때 intercalation되어 있는 Li-ion을 deintercalation하는 역할을 할 뿐이다. 이 때문에 Li-ion 2차전지에서 정극의 방전비용량은 일정값을 나타내며, 부극의 방전비용량은 정·부극 중량비에 상응한 값을 나타내게 되는 것이다.

Fig. 8은 정·부극 중량비에 따른 $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ 전지의 총 방전 사이클에 따른 정극, 부극 및 극간의 방전비용량 변화를 나타낸 곡선이다. 정·부극 중량비가 낮거나 높은 전지의 경우 모두 수명 특성이 우수하지 못하였다. 이것은 정·부극 중량비가 낮은 전지의 경우, 정극용량이 부극용량보다 작기 때문에, 충전말기때 부극은 만충전에 이르지 못하고, 정극은 4.2 V 이상으로 과충전이 되어, 정극에 지속적인 스트레스가 인가되어 전극의 열화와 함께 방전용량이 급격히 감소해진다. 반대로 정·부극 중량비가 높은 전지의 경우, 정극용량이 부극용량보다

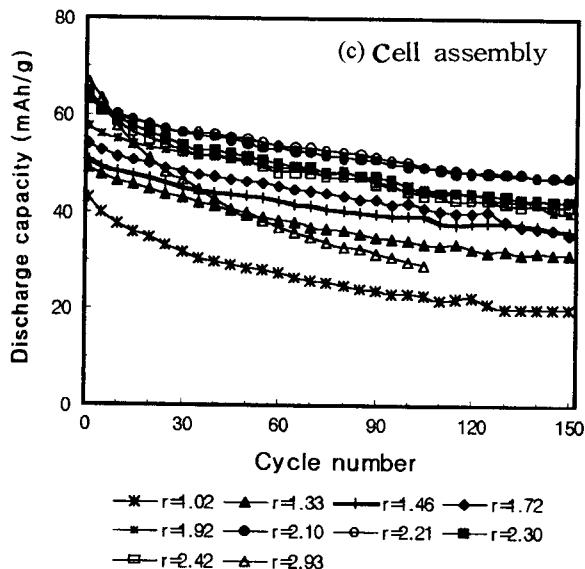
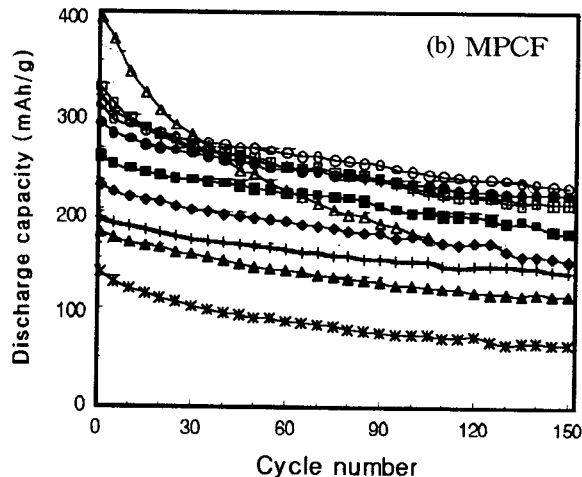
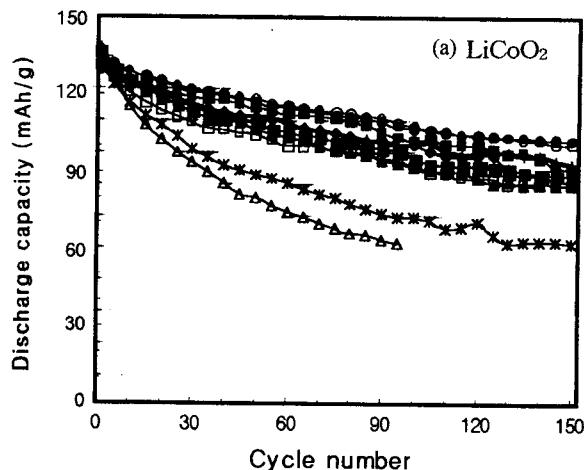


Fig. 8. Discharge capacity vs. cycle number of $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ cell.

크기 때문에, 충전시 정극에서 deintercalation한 Li-ion이 부극에서 모두 intercalation되지 못하고, 과잉의 Li-ion이 부극표면에 수지상 성장(dendritic growth)에 의한 리튬 금속이 석출되고 만다. 결국 이것은 방전시 dead lithium을 형성시켜 총방전 사이클의 경과에 따라 전지 용량을 감소시키고, 결국 전지는 조기 수명종료된다.^{4,11)} 이상으로 본 연구에서 제작된 $\text{LiCoO}_2/$

MPCF 전지의 정·부극 중량비가 2.0~2.2일 때 가장 우수한 수명 성능을 나타내었으며, 최적 중량비는 2.0~2.2인 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 흑연화 MPCF를 부극 활물질로, LiCoO_2 를 정극 활물질로 사용한 Li-ion 2차전지의 충방전 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 연구에서 제작된 LiCoO_2/Li 전지의 최대 방전용량은 139.97 mAh/g이며, 20사이클후에도 132.66 mAh/g을 유지하였다. 또한 MPCF/Li 전지의 최대 방전용량은 293.9 mAh/g로 20사이클 후에도 220 mAh/g을 유지하였다.

2) $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ 전지의 충방전 사이클에 따른 충전말기때의 정극 전위는 4.3~4.2 V를 유지하였으며, 부극 전위는 0.1~0 V를 유지하였다. 방전말기때의 정극 전위는 3.12~3.15 V를 유지하다가, 40사이클 이후부터 서서히 증가하며 3.72 V 유지하였다. 반면에 부극 전위는 0.43~0.45 V를 유지하다가, 40사이클 이후부터 1.0 V를 유지하였다.

3) 정·부극 중량비가 1.0~3.0인 $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ 전지의 정극 방전 비용량은 130~135 mAh/g으로 중량비에 그다지 영향을 받지않으며, 반면에 부극 방전비용량은 140~400 mAh/g으로 중량비가 높아질수록 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 극군의 방전비용량은 40~66 mAh/g으로 중량비에 따라 증가하며, 이것은 부극 활물질의 이용율이 증대하였기 때문이다.

4) 또한 $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ 전지의 충방전 수명 시험 결과, 정·부극 중량비가 2.0~2.2일 때 가장 우수한 수명성능을 나타내었다. 정·부극 중량비가 낮거나 높은 경우, 모두 수명 성능이 우수하지 못하였다. 이것은 중량비가 낮은 전지의 경우 정극의 열화에 의해, 반대로 중량비가 높은 전지의 경우 부극에서의 Li-ion의 석출반응에 의해 전지 용량이 감소하게 된다.

참고문헌

1. M. Yoshio and A. Kozawa, "Lithium ion 2차전지 재료와 응용", 일간공업신문사, 동경, 1996.
2. G. Pistoia, "Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives", 5, Elsevier, New York, 1994.
3. 정광일, 최병두, 김신국, 김우성, 최용국, 한국전기화학회지, 1(1), 28 (1998).
4. R. Bittihn, R. Herr and D. Hoge, *J. Power Sources*, 43-44, 223 (1993).
5. 도철훈, "98 전지 기술", 한국전기연구소, 창원, 95, 1998.
6. W. Ebner, D. Fouchard and L. Xie, *Solid State Ionics*, 69, 238 (1994)
7. K. Ozawa, *Solid States Ionics*, 69(3-4), 212 (1994).
8. R. Xue, H. Huang, G. Li and L. Chen, *J. Power Sources*, 55, 111 (1995).
9. J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, 38(9), 1221 (1993).
10. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 69, 222 (1994)
11. J. M. Chen, C. Y. Yao, S. P. Sheu, Y. C. Chiou and H. C. Shih, *J. Power Sources*, 68, 242 (1997).
12. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15(6), 783 (1980).
13. M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga and H. Noguchi, *J. Power Sources*, 40, 347 (1992).
14. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi and H. Komori, *Electrochimica Acta*, 38(9), 1159 (1993).
15. S. I. Pyun and Y. M. Choi, *J. Power Sources*, 68(2), 524 (1997).
16. N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, Y. Takeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 140(2), 315 (1993).
17. N. Takami, A. Satoh, M. Hara and T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, 142(8), 2564 (1995).
18. A. Mabuchi, H. Fujimoto, K. Tokumitsu and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, 142(9), 3049 (1995).
19. Ping Liu and Haoqing Wu, *J. Power Sources*, 56, 81 (1995).
20. T. Ohsaki, M. Kanda, Y. Aoki, H. Shiroki, S. Suzuki, *J. Power Sources*, 68, 102 (1997).