

## 리튬이온전지용 LiCoO<sub>2</sub> 정극의 도전재료에 따른 초기 충전 특성

도칠훈<sup>†</sup> · 문성인 · 윤문수 · 박천준\* · 염덕형\* · 윤성규\*

한국전기연구소 전지연구그룹, \*(주)서통 전지기술연구소

(1999년 3월 30일 접수 : 1999년 4월 26일 채택)

### Initial Charge/Discharge of LiCoO<sub>2</sub> Composite Cathode with Various Content of Conductive Material for the Lithium Ion Battery

Chil-Hoon Doh<sup>†</sup>, Seong-In Moon, Mun-Soo Yun, Suong-Kyu Yun\*, Duk-Hyung Yum\* and Chun-Jun Park\*

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

\*Battery R&D Center, STC Corporation, Simidong 163, Kumi 730-340, Korea

(Received March 30, 1999 : Accepted April 26, 1999)

#### 초 록

리튬이온전지용 LiCoO<sub>2</sub> 전극의 super s black 도전재료의 함량에 따른 초기 충전 특성을 1 mol/l LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(1:3 by w/w)의 전해액에서 리튬기준전극에 대하여 4.3 V에서 2.0 V의 전위 구간에 대하여 C/4 및 C/2 율로 충전하여 측정하였다. 최초의 충전과정에서 high impedance 충전 특성을 보였으며, super s black 도전재료를 3 %w/w 사용한 경우, 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도의 충전에서 high impedance의 해소에 따라 3.82 Ω · g-LiCoO<sub>2</sub>의 저항 감소를 나타내었으며, 0.728 Ω · g-LiCoO<sub>2</sub>의 전극저항과 비교하여 약 7배 높은 값을 나타내었다. 제2차 충전에서의 high impedance 해소는 약 63 mΩ · g-LiCoO<sub>2</sub>으로서 전극저항의 12% 정도이며, 제1차 충전의 high impedance 해소에 비하여 1.7%의 수준으로 감소하였다. 제1차 충전 및 방전 비용량은 C/4 방전율에서 각각 160~161 및 153~155 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub>으로, 쿨롱효율은 95.4~96.4%였으며, 비가역 비용량은 약 6 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub>였다. 충전종료 지점에서 측정된 비저항은 도전재료 함량 2~7 %w/w 범위에서 낮은 값을 나타내어 비가역 비용량 특성의 변화와 일치하였다. 도전재료의 함량 증가에 따라 용량밀도가 감소하였으며, C/4 율 방전에서 super s black 함량 2 %w/w와 2.9 %w/w의 도전재료를 사용한 전극의 용량밀도는 각각 447 mAh/ml 및 431 mAh/ml였다.

**Abstract** : Initial electrochemical characteristics of LiCoO<sub>2</sub> electrode for lithium ion battery with various content of super s black as conductive material were evaluated through the charge/discharge with the potential range of 4.3 V to 2.0 V versus Li/Li<sup>+</sup>. The rate of C/4 and C/2 by the 3 electrode test cell composed with an electrolytic solution of 1 mol/l LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:3 by weight). Lithium was used as reference electrode. High impedance charge behavior was observed at early stage of charge. In the case of 3 %w/w of super s black as conductive material, the specific resistance of the high impedance releasing was 3.82 Ω · g-LiCoO<sub>2</sub> at the current density of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, which corresponds 7 times of the specific resistance of electrode (0.728 g-LiCoO<sub>2</sub>). At second charge, the specific resistance of the high impedance releasing was 63 mΩ · g-LiCoO<sub>2</sub>, which corresponds 12% of the specific resistance of electrode and only 1.7% of that of the first charge. The first charge and discharge specific capacities at C/4 rate were 160~161 and 153~155 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub>, respectively, to lead 95.4~96.4% of coulombic efficiencies and ca. 6 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub> of initial irreversible specific capacity. Specific resistance at the end of charge and rest showed low value at content of super s black between 2 and 7 %w/w, which agreed with characteristics of irreversible specific capacity. Capacity densities were reduced by the increasing the content of conductive material. They were 447 and 431 mAh/ml when 2 and 2.9 %w/w of super s black were used, respectively, at the rate of C/4.

**Key words** : Lithium, Battery, LiCoO<sub>2</sub>, Conductive material, High impedance

<sup>†</sup>E-mail: chdoh@keri.re.kr

## 1. 서 론

리튬이온전지<sup>1)</sup>는 정극<sup>2,3)</sup> 및 부극<sup>4,7)</sup>의 host 재료에 대한 리튬의 intercalation chemistry<sup>8,9)</sup>를 사용하는 전지로서 고에너지밀도 및 장수명의 특성으로 휴대정보기기 및 전기자동차<sup>10)</sup> 등 전력저장용의 전지로 개발 및 활용되고 있다. 리튬이온전지의 전극은 particle들의 packing에 의하여 구성된 집합체이며, 정극은 정극활물질, 도전재료 및 결합제의 composite로 구성되며, NMP (N-methylpyrrolidone)에 composite 혼합물을 slurry화 한 합체를 집전체에 도포하여 전극을 제조하고, 이를 복합전극이라고 한다. 본 복합전극은 입자의 packing으로 구성된다. 한 종류의 구형재료로 packing할 경우 최조밀 쌓임의 다공도는 37.5%로 계산할 수 있다. 두 종류의 구형재료일 경우 큰입자의 반경에 대한 작은입자의 반경의 비인 size ratio( $r_2/r_1$ )와 각각의 비율인 volume fraction으로 나타낼 수 있으며, 큰 입자의 체적비율이 75% 정도에서 가장 높은 충전밀도를 보이고, size ratio가 적을수록 보다 높은 충전밀도를 나타낸다고 알려져 있다.<sup>11,12)</sup>

복합전극의 충전밀도와 전극성능은 고충진밀도 일수록 고밀도 전극을 제조할 수 있으므로 에너지밀도(Wh/l)를 향상시킬 수 있다. 그러나 용액 중 확산저항의 증가로 이온전도성이 감소함으로써 출력특성이 감소하게 되어 충전밀도는 에너지밀도와 출력밀도에 대하여 trade-off의 관계를 나타낸다.

또한, 전극 내에서 각 재료의 량에 따라서 packing pattern이 달라진다. 활물질의 입도가 도전재료 보다 충분히 클 경우, 활물질의 체적비율이 75% 이상(이상적인 경우로 가정)인 경우 활물질 간 point contact가 증가하고, 도전재료의 전자전도경로의 형성이 불완전하여 전극저항이 증가하게 된다. 75% 이하에서는 도전재료의 량이 충분한 경우로서 활물질 입자간의 contact는 줄어들고, 도전재료에 의한 전자전도경로의 형성이 원활하여 전극저항이 감소하게 된다.

Hitachi와 Shin-Kobe 전기<sup>13)</sup>에서는 장수명 리튬이온전지를 개발하기 위하여 100 nm 정도의 미세 은 분말을 탄소재료의 표면에 환원 침적시킨 재료를 이용한 10 Wh급의 전지를 개발한 바 있으며, 600회의 충방전에서 초기의 에너지밀도와 차이가 없는 우수한 특성을 보였다.

Sony Energytec Inc.에서는 US 18650의 공칭용량 1400 mAh급 리튬이온전지에 대한 catalog에서 전지전압 2.5 V 이하 영역에서는 C/10율의 high impedance charging을 적용하고, 이후 C/1율의 전류로 4.2 V까지 정전류 충전 및 4.2 V의 정전압으로 충전하는 방법을 표준충전방법으로 제시한 바 있다. 그러나 C/10율의 high impedance charging에 대한 상세한 정보는 확인할 수 없어 본 개념을 명확히 알 수는 없는 상황이다. Abraham 등<sup>14)</sup>은 LiCoO<sub>2</sub> 전극의 방전 rate capability 연구에서 도전재료로 vulcan XC-72R을 5 %w/w 사용하여 제조한 전극을 2 mol/l LiAsF<sub>6</sub>/propylene carbonate and methyl acetate (1:3 by v/v) 전해액에서 3.0 V에서 4.3 V의 전위구간을 전류밀도 1 mA/cm<sup>2</sup>으로 충방전 시험한 바, 164 mAh/g의 제1차 비용량을 나타내며, 제1차 충방전의 전위변화를 나타내었다. 그러나 충전 초기의 high impedance charge에 대해서는 자세하게 나타나 있지 않다.

본 연구는 입도가 다른 2종류의 탄소계 도전재료를 사용하여 전자전도경로를 보다 원활히 하기 위한 연구로서 각각 단독으로 사용한 경우에 대한 것이다. 사용한 도전재료는 6  $\mu$ m의 입도를 가진 Lonza KS6 흑연재료와 super s black을 사용하였다. 시험방법으로서는 도전재료의 함량별로 LiCoO<sub>2</sub> 전극을 제조하고, 리튬의 상대전극과 기준전극 및 비수계 전해액을 이용하여 3전극 전지를 제조하고, 2.0 V에서 4.3 V의 전위구간에 대하여

정전류 충방전 시험을 행하여 도전재료 함량에 따른 전극의 전기화학적 특성을 연구하였으며, LiCoO<sub>2</sub> 전극에 있어서의 초기의 high impedance charge 특성에 검토하였다.

## 2. 실험

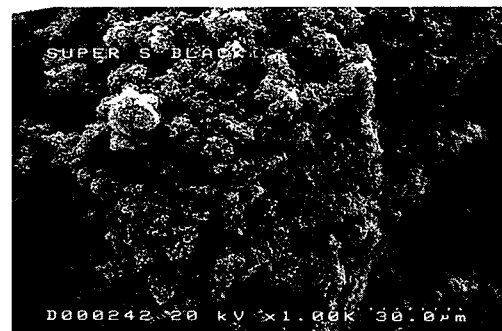
### 2.1. 전극의 조성 및 제조

사용한 정극활물질은 nipon chemical사의 평균입도는 7  $\mu$ m인 LiCoO<sub>2</sub> 분말이었다. 도전재료로서 입도가 큰 흑연도전재료는 Lonza사의 입도 6  $\mu$ m인 KS6를 사용하였으며, 50 nm 내의 입자들의 aggregate로 구성된 적은 입도의 도전재료로서는 Ensagri사의 super s black을 사용하였다. Lonza KS6와 super s black의 SEM image는 Fig. 1과 같다. 결합제로는 Aldrich사의 PVDF homopolymer를 사용하였다.

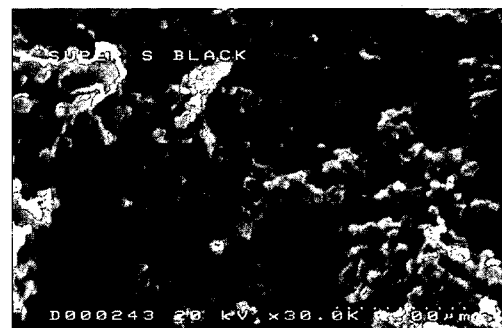
전극은 기본적으로 LiCoO<sub>2</sub>, 도전재 및 PVDF를 혼용하였으며, Table 1에 나타낸 바의 조성을 사용하였다. 용매인 N-methylpyrrolidone(NMP)를 포함한 혼합조성물을 zirconia ball과 함께 attrition miller로 혼합하여 합체를 제조하였다. 제조한 합체를 알루미늄박에 일정두께로 도포 후 120°C의 기류에서 건조하여 알루미늄박에 도포한 복합체 전극을 제조하였다.



(a) Lonza KS6 (X 3,000)



(b) super s black (X 1,000)



(c) super s black (X 30,000)

Fig. 1. SEM image of Lonza KS6 and super s black.

**Table 1. Composition of cathode slurry**

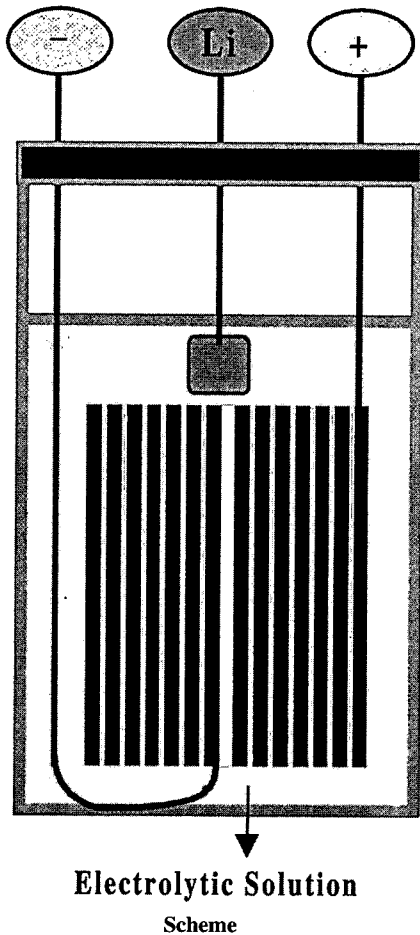
| Exp. No. | LiCoO <sub>2</sub><br>(%w/w) | Lonza KS6<br>(%w/w) | Super S Black<br>(%w/w) | PVDF<br>(%w/w) |
|----------|------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------|
| G0B0     | 99                           | 0                   | 0                       | 1              |
| G0B2     | 95                           | 0                   | 2                       | 3              |
| G0B3     | 94                           | 0                   | 3                       | 3              |
| G0B5     | 91                           | 0                   | 5                       | 5              |
| G0B7     | 87                           | 0                   | 7                       | 6              |
| G0B10    | 83                           | 0                   | 9                       | 8              |
| G5B0     | 92                           | 5                   | 0                       | 3              |
| G6B0     | 91                           | 6                   | 0                       | 3              |
| G12B0    | 83                           | 11                  | 0                       | 5              |
| G20B0    | 74                           | 18                  | 0                       | 8              |

**2.2. 전지구성**

건조한 단면 도포의 전극을 twin roller로 압착한 후, 20×40×40 mm<sup>2</sup>μm로 제작하였다. 본 전극을 상대전극인 리튬금속과 polyethylene 격리막을 이용하여 jelly roll을 제조하고, dry box 내에서 리튬기준전극과 ethylene carbonate와 diethyl carbonate 가 1:3의 중량비로 구성된 용매 중 1 mol/l LiPF<sub>6</sub>의 전해액을 이용하여 Scheme과 같이 jelly roll형의 3 전극 전지로 제작하였다.

**2.3. 충방전 시험**

상기 전지를 Maccor사의 Series 2000 충방전시험기를 이용하여



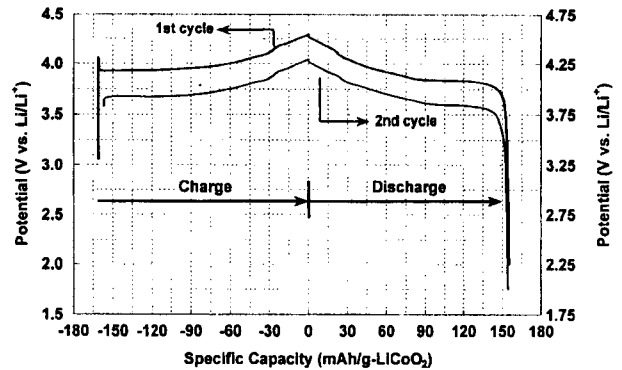
여 충방전 시험하였으며, 전압범위는 리튬기준전극에 대하여 2.0 V에서 4.3 V 구간을 전류밀도 0.5 및 1.0 mA/cm<sup>2</sup>로 시험하였다.

**3. 결과 및 고찰**

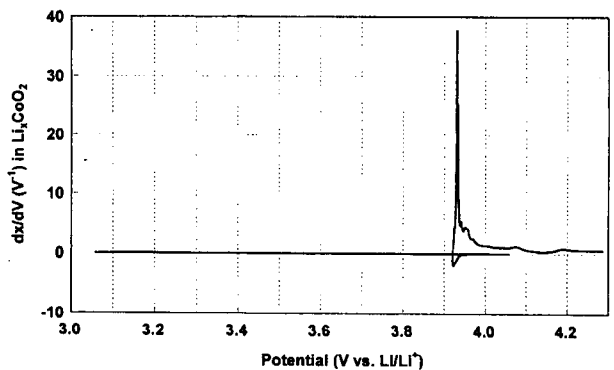
각 조성별 전극을 이용하여 1 mol/l LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(1:3 by w/w)(=1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(1:2 by v/v)) 전해액에서 리튬금속의 상대전극(counter) 및 기준전극(reference)을 사용하여 리튬기준전극에 대하여 2.0 V에서 4.3 V의 전위구간을 전류밀도 1 mA/cm<sup>2</sup> 및 0.5 mA/cm<sup>2</sup>로 각각 정전류 충방전 시험을 행하였다. 본 전류밀도는 각각 C/2 및 C/4 rate에 해당한다.

**3.1. LiCoO<sub>2</sub> 전극의 초기 충방전 특성**

LiCoO<sub>2</sub> 전극의 초기 충방전 특성을 분석하기 위한 대표적인 예로서, super s black 도전재료를 3 %w/w 사용하여 제조한 전극으로 구성된 3전극전지를 C/4 율에 해당하는 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충방전 시험한 결과를 분석하였다. 제1차 및 제2차 충방전 시험결과를 시간에 대한 전위 profile로서 Fig. 2에 나타내었으며, 기 알려진 발표자료<sup>15-18</sup>와 유사한 경향을 나타내었다. 2.0 V에서 4.3 V 전위구간에 대한 1차 충전 및 방전 비용량은 각각 161 mAh/g 및 155 mAh/g으로서 제1차 충방전 전류효율은 96.3%였으며, 제2차 충방전에서는 방전 비용량과 전류효율이 각각 154 mAh/g과 98.4%로 나타났다. 비가역 비용량은 1차 충방전에서 6 mAh/g이었으나, 2차 충방전에서는 2 mAh/g 수준으로 감소하였다. 본 전위경향을 Fig. 3~7에 각각 differential chronopotentiogram으로 나타내었다. Fig. 3 및 Fig.



**Fig. 2. The first and second galvanostatic charge-discharge potential profile of LiCoO<sub>2</sub> composite electrode with super s black (3 %w/w, G0B3).**



**Fig. 3. The first differential chronopotentiogram of the galvanostatic charge of LiCoO<sub>2</sub> composite electrode with super s black (3 %w/w, G0B3) against potential.**

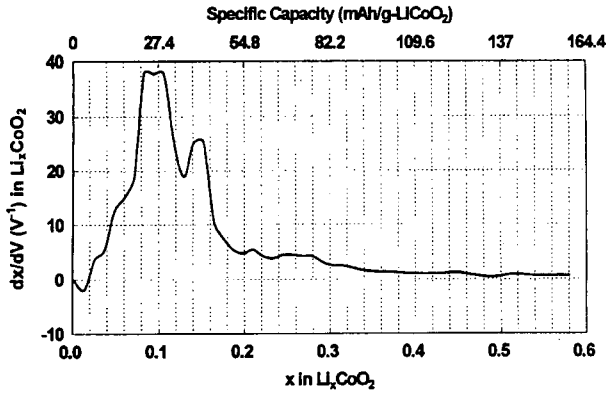


Fig. 4. The first differential chronopotentiogram of the galvanostatic charge of  $\text{LiCoO}_2$  composite electrode with super s black (3 % w/w, G0B3) against  $x$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .

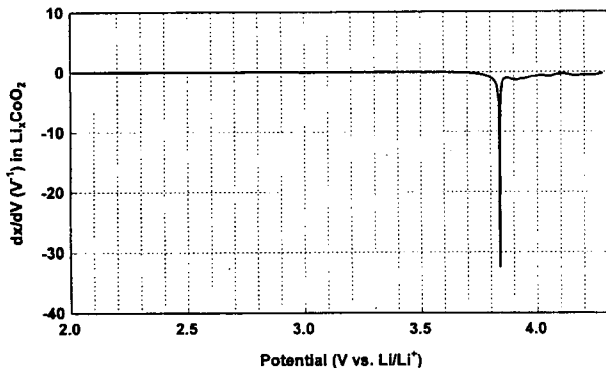


Fig. 5. The first differential chronopotentiogram of the galvanostatic discharge of  $\text{LiCoO}_2$  composite electrode with super s black (3 % w/w, G0B3) against potential.

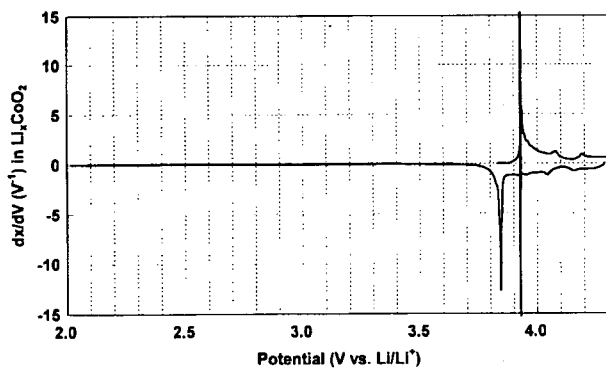


Fig. 6. The second differential chronopotentiogram of the galvanostatic charge-discharge of  $\text{LiCoO}_2$  composite electrode with super s black (3 % w/w, G0B3) against potential.

4는 제1차 충전에 대한 differential chronopotentiogram으로서 각각 전위와 용량의 변화에 대한 값으로 나타내었다. Fig. 3의 초기 3.06 V의 개로전압(open circuit potential)에서 4.06 V까지 적은  $dx/dV$  값으로 상승하였으며, 인가전류 4 mA(0.5 mA/cm<sup>2</sup>)에 기초하여 전극저항은 250 ohm이었다. 초기에 전극의 high impedance 충전을 확인할 수 있으며, 적은  $dx/dV$  값으로 4.06 V까지 급격하게 전압이 상승하고, 이후의 지속적인 충전에 따라  $\text{LiCoO}_2$  전극의 high impedance 특성이 해소되어 충전전압이 이후 곧 3.915 V까지 하강한 후, 다시 전압이 상승하여 정상적인 충전이 진행됨을 확인할 수 있다. High

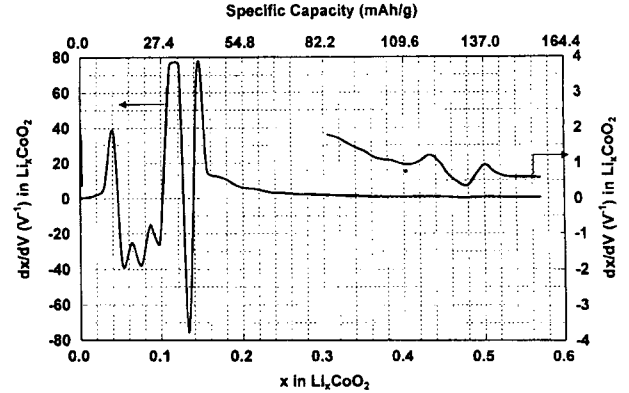


Fig. 7. The second differential chronopotentiogram of the galvanostatic charge of  $\text{LiCoO}_2$  composite electrode with super s black (3 % w/w, G0B3) against  $x$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .

impedance의 해소에 따른 전압감소 폭은 0.145 V로서 충전전류 4 mA로부터 36.25 ohm의 저항이 감소한 것을 확인할 수 있다. 사용한 전극의  $\text{LiCoO}_2$  재료 중량 0.1055 g 및 전극 면적 8 cm<sup>2</sup>에 기준 한 초기 high impedance 해소의 비저항과 저항밀도는 각각 3.82 ohm·g- $\text{LiCoO}_2$  및 290 ohm·cm<sup>2</sup>의 수준이다. 본 high impedance 충전 특성은 최초 충전에서 크게 나타나며, 재료 및 전극 제조조건에 따라 각기 다른 정도를 나타내었다.<sup>19)</sup> 전체 충전과정 중 3.93 V영역에서 평탄한 potential plateau를 나타내었으며, 4.08 V와 4.20 V에서 각각 적은 potential plateau를 나타내었는데, 이는  $\text{LiCoO}_2$  구조<sup>20)</sup>가 hexagonal phase에서 monoclinic phase로 가역적인 상전이를 하고 지속적인 충전과정의 진행에 따라 다시 monoclinic phase에서 원래의 hexagonal phase 가역적인 상전이 과정에서 나타나는 potential plateau이다. 따라서 monoclinic phase의 전위 폭은 0.12 V였다. Fig. 4는  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  중 리튬 함량  $x$ 의 변화에 따른  $dx/dV$ 의 변화로서 high impedance의 해소는 약 5 mAh/g에 해당하는 0.02의  $x$ 의 충전 전기량으로 해소되었다. Fig. 5는 제1차 방전에 대한 differential chronopotentiogram으로서 4.16 V와 4.04 V에서 hexagonal phase와 monoclinic phase간의 상전이에 의한 potential plateau가 나타났고, monoclinic phase의 전위 폭은 0.12 V로서 충전의 경우와 동일하여 충전에 대응하는  $dx/dV$  peak임을 확인할 수 있다. 충전 중의 monoclinic phase와 hexagonal phase간의 상전이 평형 및 hexagonal phase와 monoclinic phase간 상전이 평형에 대하여 대응하는 방전과정에서의  $dx/dV$  peak로부터 충전과정의 전위차는 각각 0.04 V로서 동일하였다. 충전 및 방전 과정의 전류치는 8 mA로서 저항 값으로는 5 ohm을 얻을 수 있다. 본 5 ohm은 0.728 ohm·g- $\text{LiCoO}_2$  및 40 ohm·cm<sup>2</sup>이며, 이를 전극저항으로 보면, 충전 초기의 high impedance의 해소에 대한 저항이 전극저항의 약 7배에 해당하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6 및 Fig. 7은 제2차 충전과정의 differential chronopotentiogram을 각각 전위와 specific capacity의 변화에 대하여 나타낸 것이다. 전체 충전과정 중 3.93 V 영역에서 평탄한 potential plateau를 나타내었으며 이는 제1차 충전에서와 동일한 경향이었다. Monoclinic phase로의 상전이에 기인한 potential plateau인  $dx/dV$  peak는 제1차 충전과 같이 4.08 V와 4.20 V에서 나타났으며, monoclinic phase의 전위 폭은 제2차 충전에서도 0.12 V였다. Fig. 7과 Fig. 6의 관계로부터 2차 충전의 초기인 10 mAh/g- $\text{LiCoO}_2$  수준까지 3.93 V로 전위 상승 후, 이후 40 mAh/g- $\text{LiCoO}_2$ 까지 약 2.4 mV의 전압이 감소하

여 음의  $dx/dV$  값을 나타낸 후 다시 양의  $dx/dV$  값의 정상 충전이 진행되는 것을 확인할 수 있다. High impedance 해소의 저항은 0.6 ohm으로서 비저항과 저항밀도는 각각 63 mohm·g-LiCoO<sub>2</sub> 및 6.4 ohm·cm<sup>2</sup> 수준이다. 2차 방전의 monoclinic phase와 hexagonal phase간의 상전이에 의한  $dx/dV$  peak 전위로부터 구한 전극저항은 제1차 충방전에서와 유사하며, 제2차 충전 초기의 high impedance의 해소에 대한 저항은 전극저항의 약 12%로 낮으며, 제1차 충전 초기의 high impedance의 해소에 대한 저항이 전극저항의 7배에 해당하는 것과 비교하여 약 1.7%의 수준으로 감소하였음을 알 수 있다. 즉, high impedance 충전 특성은 최초 충전에서 크게 나타남을 알 수 있으며, 2차 충전부터는 급감함을 확인할 수 있다.

**3.2. LiCoO<sub>2</sub> 전극의 Super S Black 함량별 초기 충방전의 비용량 및 쿨롱효율 특성**

LiCoO<sub>2</sub> 전극의 충방전에 따른 전위변화 특성은 전술한 바와 같으며, 본 항에서는 LiCoO<sub>2</sub> 전극의 특성을 도전재료 측면에서 파악 할 수 있도록 충전 및 방전 비용량 및 쿨롱효율에 대하여 나타내었다.

도전재료의 함량에 대하여 제1차 충전 및 방전 비용량과 쿨롱 효율을 4.3 V의 충전상한전압과 2 V의 방전하한전압에 대하여 C/4 및 C/2 방전율에 해당하는 0.5 및 1.0 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충방전 시험한 결과를 사용한 LiCoO<sub>2</sub> 재료에 기준하여 각각 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다. 도전재료를 사용하지 않은 경우 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 충방전이 진행되지 않은 결과를 나타내었으며, 1.0 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는

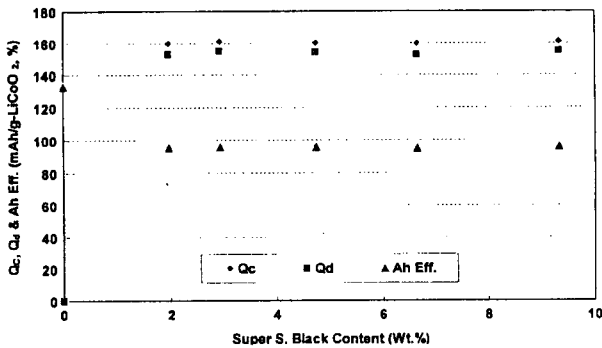


Fig. 8. The first specific charge and discharge capacities and Ah efficiencies of LiCoO<sub>2</sub> material by the variation of black content at the current density of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>.

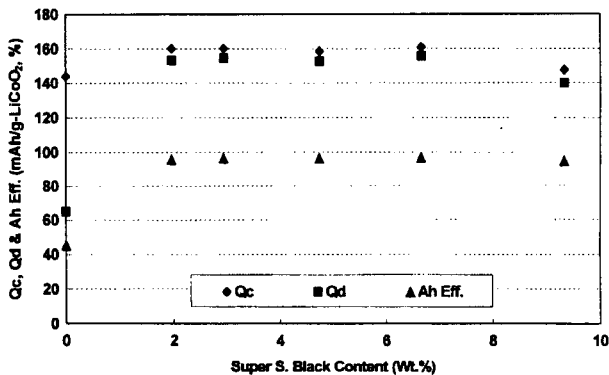


Fig. 9. The first specific charge and discharge capacities and Ah efficiencies of LiCoO<sub>2</sub> material by the variation of black content at the current density of 1 mA/cm<sup>2</sup>.

144 mAh/g이 충전되었으나 65 mAh/g이 방전되어 45%의 쿨롱 효율을 나타내었다. 0.5 및 1.0 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도의 시험에 사용한 2개의 시험용 전지는 다소의 차이를 나타내었으나 전반적으로 전극저항이 높아 리튬이온전지용 전극으로 사용할 수 없는 수준이었다. 도전재료인 black을 2 %w/w 이상 사용한 전극은 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 및 1.0 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 우수한 충전 및 방전 비용량과 쿨롱효율 특성을 나타내었다. 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 경우 black 함량 2 %w/w에서 10 %w/w의 범위에서 제1차 충방전의 충전비용량은 160~161 mAh/g이며, 방전 비용량은 153~155 mAh/g 수준으로, 쿨롱 효율은 95.4~96.4%를 나타내었다. 충전 및 방전 비용량과 쿨롱효율은 black 도전재료의 함량에 따른 변화가 적었다. 1 mA/cm<sup>2</sup>의 경우 black 함량 2 %w/w에서 7 %w/w의 범위에서 제1차 충방전의 충전 비용량은 158~161 mAh/g이며, 방전 비용량은 153~156 mAh/g 수준으로, 쿨롱효율은 95.7~96.8%를 나타내었다. 그러나 black 도전재 함량 9.3 wt%에서는 제1차 충방전의 충전 및 방전 비용량은 각각 148 및 140 mAh/g으로서 94.7%의 쿨롱효율을 나타내어 다소 낮은 비용량을 나타내었는데, 이는 도전재료의 과다 사용으로 전해액 함침에 따른 전극의 팽윤과 함께 집전체와 복합체간의 자기 박리에 따라 저항이 상승한 결과로 해석할 수 있다. 비가역 비용량은 Fig. 10에 나타낸 바와 같으며 도전재료 2.9 %w/w와 4.7 %w/w에서는 약 6 mAh/g을 나타내었다. 도전재료 2 %w/w에서는 앞서 나타낸 전자전도 비저항이 높은 관계로 비가역 비용량도 7 mAh/g으로 다소 높은 값으로 나타났다. 2~5 %w/w의 도전재료 함량에서는 0.5와 1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에 따른 비가역 비용량의 차이는 크지 않았으나, 6.7 %w/w와 9.3 %w/w에서는 비가역 비용량이 측정에 따라서 5 mAh/g에서 8 mAh/g까지 산포하는 것으로 측정하였으며, 이는 시험 cell에 따라서 집전체에 대한 복합체의 자기박리 특성의 차이로 해석된다.

**3.3. LiCoO<sub>2</sub> 전극의 Super S Black 함량별 초기 충방전의 용량밀도 특성**

전술한 Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10의 전극 비용량 특성은 전극 중의 LiCoO<sub>2</sub> 재료의 중량에 기준하여 나타낸 것으로, 재료 고유의 특성을 확인하기에는 적합하지만, 실제의 전지는 규정의 체적 내에서 전지를 설계하여야 하는 바, 비용량 등의 기본 특성이 유사하다면 용량밀도가 높은 전극조성이 고에너지밀도 전지 개발에 유효하게 된다. Fig. 11 및 Fig. 12는 Fig. 8 및 Fig. 9의 결과를 LiCoO<sub>2</sub> composite의 체적 기준으로 제1차 충전 및 방전 용량밀도로 나타낸 것이다. Black 도전재료 함량의

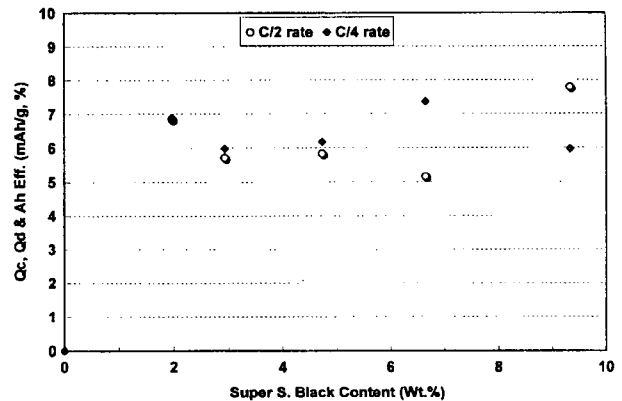


Fig. 10. The first specific irreversible capacities of LiCoO<sub>2</sub> material by the variation of black content at the current density of 0.5 and 1 mA/cm<sup>2</sup>.

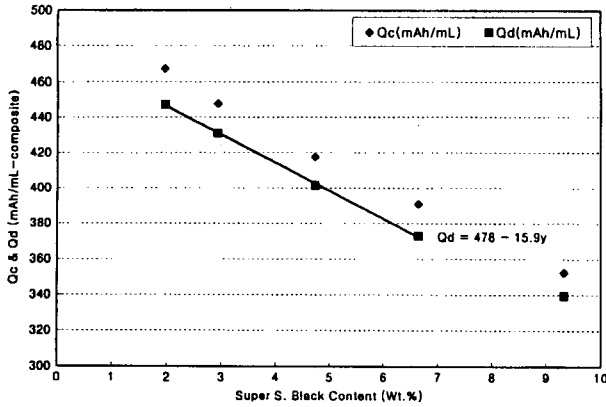


Fig. 11. The first charge and discharge capacity densities of LiCoO<sub>2</sub> composite by the variation of black content at current density of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>.

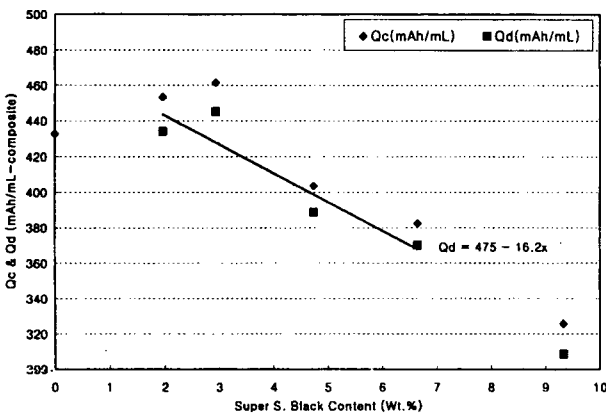


Fig. 12. The first charge and discharge capacity densities of LiCoO<sub>2</sub> composite by the variation of black content at current density of 1mA/cm<sup>2</sup>.

증가에 따라 실질적인 LiCoO<sub>2</sub> 함량의 감소로 용량밀도가 감소하였다. Fig. 11은 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도의 경우로서 도전재료 함량 2 %w/w에서 6.7 %w/w 범위 내에서 제1차 방전용량밀도는 복합체 중 black 도전재료 퍼센트 함량 y에 대하여 그림에 나타난 바와 같이 478-15.9y의 직선적인 관계를 나타내었으며, 도전재료 함량 2 %w/w와 2.9 %w/w에서 용량밀도는 각각 447 mAh/ml 및 431 mAh/ml를 나타내었다. Fig. 12는 1 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도의 경우로서 도전재료 함량 2 %w/w에서 6.7 %w/w 범위 내에서 제1차 방전용량밀도는 복합체 중 black 도전재료 퍼센트 함량 y에 대하여 그림에 나타난 바와 같이 475-16.2y의 직선적인 관계를 나타내었으며, 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도에 비하여 다소의 편차를 나타내었다. 이는 상대적인 고전류밀도로 인하여 전극 저항의 영향이 크게 나타났기 때문이다. 도전재료 함량 2 %w/w의 용량밀도는 434 mAh/ml를 나타내었다. 용량밀도와 도전재료 함량과의 관계에서 2 %w/w 및 3 %w/w 함량의 도전재료 사용으로 높은 용량밀도를 얻을 수 있었다.

**3.4. LiCoO<sub>2</sub> 전극의 Super S Black 함량별 초기 충방전의 비저항 특성**

전극의 저항 특성을 분석하기 위한 일환으로 충전종지전압과 충전종료 후 1시간 휴지의 종지전압 간의 전압 차를 이용하여 계산한 저항과 전극 중의 LiCoO<sub>2</sub> 중량을 곱하여 비저항으로 표현하고 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 본 비저항은 동일한 전극조성이더라도 전극의 두께 등 제조조건에 따라서 다소 차이

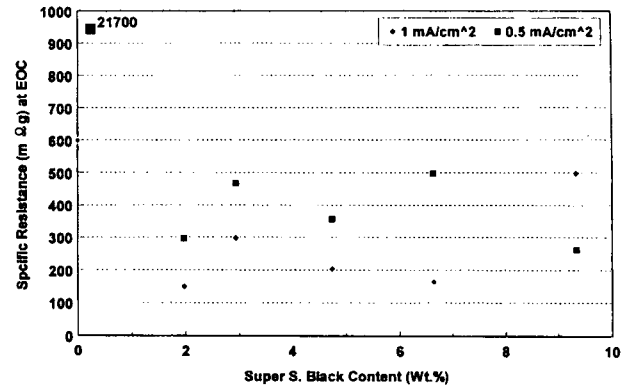


Fig. 13. Specific resistance at the end of charge of LiCoO<sub>2</sub> composite by the variation of black content.

를 나타낼 수 있다. 1 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도의 경우 도전재료를 사용치 않았을 때 600 mΩg의 비저항으로부터 black 도전재료 함량 증가에 따라 감소하여 6.7 %w/w에서 164 mΩg로 감소하였다. 그러나 9.3 %w/w에서는 전극 복합체의 자기박리에 기인하여 498 mΩg의 높은 비저항으로 나타났다. 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도의 경우 도전재료를 사용치 않았을 때 21,700 mΩg로부터 black 도전재료 함량 증가에 따라 감소하여 4.7 %w/w에서 357 mΩg으로 나타났으나 일관성은 낮았다.

**4. 결 론**

리튬이온전지용 LiCoO<sub>2</sub> 전극의 super s black 도전재료의 함량별로 1 mol/l LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(1 : 3 by w/w)의 전해액에서 리튬기준전극에 대하여 4.3 V에서 2.0 V의 전위 구간에 대하여 C/4 및 C/2 율로 충방전하여 초기 충방전 특성을 구한 바, 다음의 결과를 얻었다.

1. LiCoO<sub>2</sub> 전극은 최초의 충전과정에서 high impedance 충전 특성을 보였으며, super s black 도전재료를 3 %w/w 사용한 LiCoO<sub>2</sub> 전극의 경우, 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도의 충전에서 high impedance의 해소에 따라 3.82 Ω · g-LiCoO<sub>2</sub>의 저항 감소를 나타내었으며, 0.728 Ω · g-LiCoO<sub>2</sub>의 전극저항과 비교하여 약 7배 정도 높은 값을 나타내었다. 제2차 충전에서의 high impedance 해소는 약 63 mΩ · g-LiCoO<sub>2</sub>으로서 전극저항의 12% 정도이며, 제1차 충전의 high impedance 해소에 비하여 1.7%의 수준으로 감소하였다.
2. LiCoO<sub>2</sub> 전극은 4.3 V의 충전상한전압과 2 V의 방전하한전압 및 C/4 방전율에 대하여 제1차 충전 및 방전 비용량은 각각 160~161 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub>, 153~155 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub> 수준으로, 쿨롱효율은 95.4~96.4 %를 나타내었으며, C/2 방전율에서는 158~161 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub>, 153~156 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub> 및 95.7~96.8%를 나타내었다.
3. Super s black 도전재료를 사용한 LiCoO<sub>2</sub> 전극의 제1차 충방전의 비가역 비용량은 도전재료 함량 2.9 %w/w와 4.7 %w/w에서 약 6 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub>을 나타내었다. 도전재료의 함량이 적은 경우는 전자전도 비저항이 높고, 많은 경우는 집전체에 대한 복합체의 자기박리 특성으로 인하여 6 mAh/g-LiCoO<sub>2</sub>보다 높은 비가역 비용량을 나타내었다.
4. LiCoO<sub>2</sub> 전극은 도전재료 함량 증가에 따라 용량밀도가 감소하였으며, C/4 율 방전에서 super s black 함량 2 %w/w와 2.9 %w/w의 도전재료를 사용한 전극의 용량밀도는 각각 447 mAh/ml 및 431 mAh/ml였다.
5. LiCoO<sub>2</sub> 전극의 super s black 함량별로 충전종지전압과

충전종료 후 1시간 휴지의 종지전압 간의 전압 차를 이용하여 계산한 초기 충전전압의 비저항은 동일한 전극조성이더라도 전극의 두께 등 제조조건에 따라서 다소의 차이를 나타내었으며, 비가역 비용량과 유사하게 도전재료 함량 2 %w/w에서 7 %w/w 범위에서 낮은 값을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 공업기반기술개발사업 중 중기거점기술개발사업(차세대소형전자기술개발)의 기술개발이며, 산업자원부의 연구비 지원에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. G. Pistoia ed., "Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives", Elsevier, Tokyo (1994).
2. C. Wolverton and A. Zunger, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2424 (1998).
3. M. Kumagai, *Denki Kagaku*, **62**, 1018 (1994).
4. M. Endo, J. Nakamura, Y. Sasabe, T. Takahashi and M. Inagaki, *Tanso*, **165**, 282 (1994).
5. S. Yata, *Denki Kagaku*, **65**, 706 (1997).
6. M. Nishijima, *Denki Kagaku*, **65**, 711 (1997).
7. Y. Idota et al. *Denki Kagaku*, **65**, 717 (1997).
8. N. Kambe, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. Basu, A. R. McGhie and J. E. Fischer, *Mat. Sci. Eng.*, **40**, 1 (1979).
9. M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, "Intercalation Chemistry", Academic Press, Tokyo (1982).
10. "The 15th International Electric Vehicle Symposium", Brussels, Belgium, Sep. 30~Oct. 3, 1998.
11. G. S. Nagarajan, J. W. Van Zee and R. M. Spotnitz, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 771 (1998).
12. A. B. Yu, R. P. Zou and N. Standish, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3730 (1996).
13. Y. Muranaka, K. Nishimura, H. Honbo, S. Takeuchi, H. Sndou, Y. Kozono, H. Miyadera, M. Oda, M. Koseki and T. Horiba, The 13th International Electric Vehicle Symposium, Osaka, Japan, Oct. 13~16, 1996.
14. K. M. Abraham, D. M. Pasquariello, and E. M. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 482 (1998).
15. J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2752 (1993).
16. M. M. Abraham, D. M. Pasquariello, and E. M. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 482 (1998).
17. T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994).
18. Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, J.-S. Bae and S.-I. Moon, *J. Power Sources*, **56**, 25 (1995).
19. C. H. Doh et al., unpublished results.
20. J. N. Reimers, J. R. Dahn and U. von Sacken, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2752 (1993).