

충전 용량점증분석법(GISOC)에 의한 리튬이차전지 Half Cell 및 Full Cell의 초기 충방전 특성 분석

論文
53C-2-1

Analyses on the Initial Charge-Discharge Characteristics of Half and Full Cells for the Lithium Secondary Battery using by the Gradual Increasing of State of Charge(GISOC)

都七焄* · 陳鳳洙** · 文成仁*** · 尹文洙§
(Chil-Hoon Doh · Bong-Soo Jin · Seong-In Moon · Mun-Soo Yun)

Abstract - Characteristics of half cells of graphite/lithium and LiCoO₂/lithium, and full cells of graphite/LiCoO₂ were analyzed by the use of GISOC(the gradual increasing of the state of charge). GISOC analyses generated IIE(the initial intercalation efficiency), which represents lithium intercalation property of the electrode material, and IIC_S(the initial irreversible capacity by the surface), which represents irreversible reaction between the electrode surface and electrolyte. Linear-fit range of graphite and LiCoO₂ electrodes were respectively 370 and 150 mAh/g based on material weight. IIE of graphite and LiCoO₂ electrodes were respectively 93~94 % and 94~95 %, and IIC_S of graphite and LiCoO₂ electrodes were 15~17 mAh/g and 0.3~1.7 mAh/g, respectively. IIE of graphite/LiCoO₂ full cell for GX25 and DJG311 as graphite showed 89~90 %, which IIE value was lower than IIE of half cell of the cathode and the anode. Parameters of IIE and IIC_S can also be used to represent not only half cell but also full cell. The characteristics of the full cell can be simulated through the correlative interpretation of potential profile, IIE, and IIC_S of half cells.

Key Words : GISOC, gradual increasing, state of charge(S.O.C.), Lithium, Battery.

1. 서론

초기 비가역 비용량(IIC, the initial irreversible capacity)은 +) 전극과 (-) 전극의 material balancing을 결정하는 인자 중의 하나이다. 일반적으로 IIC는 재료의 표면에 의한 비가역 반응과 재료 bulk에 의한 비가역 반응을 구분하지 않고 분석하였다. 그래서 IIC는 충전 중지 전압 등의 조건에 따라서 다르게 표현할 수 있었으며, 나타낸 충방전 조건 이외의 영역에서는 적용할 수 없어 표현의 meta-uncertainty가 있었다. 전극-전해액 시스템의 비가역 반응 특성을 엄밀히 규정하기 위해서는 IIC를 구성하는 세부 특성별로 나누어 표현하는 것이 필요하다. IIC는 재료의 bulk로의 리튬 인터칼레이션 특성과 재료 표면과 전해액의 비가역 반응으로 구분할 수 있다. Bulk 반응 특성은 IIE(the initial intercalation Ah efficiency)로 식 1과 같이 나타낼 수 있으며, 표면-전해액 반응 특성은 IIC_S(the initial irreversible capacity at the surface)로 나타낼 수 있다. IIC_S와 IIE는 각각 전극 표면-전해액과 전극 bulk에 의한 IIC 특성을 나타내며, 이들의 관계는 식 2와 같다[1,2,3].

$$IIE = \frac{dQ_D}{dQ_C} \dots\dots\dots (1)$$

$$IIC (mAh, mAh/g) = (IIE^{-1} - 1)Q_D + IIC_S \dots\dots\dots (2)$$

IIE와 IIC_S는 전극재료의 종류와 전극의 조성 및 전해액의 조성에 따라서 특정되고, 충전 상태의 변화에 대해서는 독립이다. IIC와 Qd(the discharge capacity)의 관계는 ISOC(the increasing of the state of charge)[1,2] 및 GISOC(the gradual increasing of the state of charge)[3,4]로부터 구할 수 있다.

Electrode-electrolyte의 전기화학적 특성을 표현하는 IIE와 IIC_S를 이용하여 full cell의 전기화학적 특성을 나타낼 수 있으며, cathode와 anode 반쪽전지의 비가역 반응을 각각 식 3 및 식 4와 같이 나타낼 수 있다.

$$IIC^A = Qc^A - Qd^A \dots\dots\dots (3)$$

$$IIC^C = Qc^C - Qd^C \dots\dots\dots (4)$$

Full cell의 Qc(charge capacity)는 cathode와 anode 모두 동일하며, 잠재적인 discharge capacity는 IIC^C 및 IIC^A에 의존하고 Qd^C 및 Qd^A로 된다. Full cell에서 실질적으로는 각 전극의 전위가 상호 의존하는 바, 보다 엄밀한 고찰이 필요하지만, full cell의 유효방전용량은 cathode와 anode 중 많은 IIC를 가지는 전극의 방전용량으로 제한된다. 적은 IIC를 나타내는 전극의 일부 방전용량은 반쪽전지 기준으로는 방전 가능하나, 상대전극에 의해 제한되어 방전되지 못한다.

* 正會員 : 韓國電氣研究原 電池研究그룹 責任研究員
 ** 正會員 : 韓國電氣研究原 電池研究그룹 先任研究員
 *** 正會員 : 韓國電氣研究原 電池研究그룹 責任研究員
 § 正會員 : 韓國電氣研究原 責任研究員 研究委員
 接受日字 : 2003年 7月 7日
 最終完了 : 2003年 11月 24日

이러한 잔여전기량을 잠용량(latent capacity, Q_L)이라 할 수 있으며, 식 5 및 그림 1과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_L(\text{mAh}) = |Qd^A - Qd^C| \dots\dots\dots(5)$$

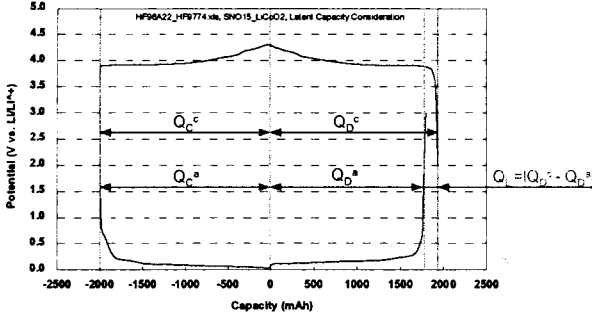


그림 1 잠용량과 용량의 상관관계

Fig. 1 The relationship of Q_L against capacities.

Q_L 은 full cell의 규모에 따라서 다른 값으로 나타내어지는 크기성질(extensive property)이다. Q_L 을 세기성질(intensive property)로 전환하기 위하여 식 6과 같은 관계를 구할 수 있다.

$$\frac{Qd^e - Q_L}{Qd^e} = \frac{Qd^l}{Qd^e} = B_Q \dots\dots\dots(6)$$

Qd^e 는 discharge capacity of capacitively excessive electrode이고, Qd^l 은 discharge capacity of capacitively limited electrode이다. Qd^l/Qd^e 의 비율을 B_Q (a coefficient of capacity balance)로 나타내면, B_Q 는 full cell의 크기에 무관하고, 전극-전해액의 고유 특성에 의한 비를 나타내게 된다. 식 6을 Qd^e 와 Qd^l 의 식 7 및 식 8의 관계와 연계하여 식 9를 얻을 수 있다.

$$Qd^e(\text{mAh}) = q_d^e \times w^e \dots\dots\dots(7)$$

$$Qd^l(\text{mAh}) = q_d^l \times w^l \dots\dots\dots(8)$$

$$B_Q = \frac{Qd^l}{Qd^e} = \frac{q_d^l \times w^l}{q_d^e \times w^e} = B_M \times \frac{q_d^l}{q_d^e} \dots\dots\dots(9)$$

q_d^e 는 specific discharge capacity of capacitively excessive electrode이고, q_d^l 은 specific discharge capacity of capacitively limited electrode이다. B_M 은 a coefficient of material weight balance를 나타낸다. B_Q 를 각 전극의 고유 특성인 specific charge capacity와 specific IICs로 나타내면 식 10의 관계가 되며, full cell과 각 전극의 charge capacity가 동일하므로 식 11 및 식 12의 관계를 얻을 수 있다.

$$B_Q = \frac{Qd^l}{Qd^e} = \frac{IIE^l(Q_c^l - IIC_s^l)}{IIE^e(Q_c^e - IIC_s^e)} = \frac{IIE^l(q_c^l - \dot{i}ic_s^l) \times w^l}{IIE^e(q_c^e - \dot{i}ic_s^e) \times w^e} \dots\dots\dots(10)$$

$$Q_c^e = Q_c^l = q_c^l \times w_c^l = q_c^e \times w_c^e \dots\dots\dots(11)$$

$$\frac{w^l}{w^e} = \frac{q_c^e}{q_c^l} \dots\dots\dots(12)$$

주어진 (+) 및 (-) 전극에 대한 최적 material balancing을 구하기 위해서는 capacity의 변화에 따른 potential의 함수를 구하고, full cell 충전상한전압을 제어하여, 각 전극의 충전중지전위를 구할 수 있다. Full cell 제조의 경우, w^l 및 w^e 를 알 수 있으므로 q_c^e/q_c^l 을 구할 수 있다. Full cell의 충전에 따른 전위변화는 식 13 및 식 14의 anode 및 cathode 전극의 전위 차로써 식 15의 관계이고, 사용한 각 전극재료의 중량과 비용량에 대한 전위 변화 함수로 나타낼 수 있다.

$$V^A = f(Q^A) = f(q^A \cdot w^A) \dots\dots\dots(13)$$

$$V^C = f(Q^C) = f(q^C \cdot w^C) \dots\dots\dots(14)$$

$$V^{Cell} = f(Q^{Cell}) = V^C - V^A = f(Q^C) - f(Q^A) = f(q^C \cdot w^C) - f(q^A \cdot w^A) \dots\dots\dots(15)$$

전지의 충전상한전압을 정하면, (+) 및 (-) 전극재료의 중량비율이 정하여져 있으므로 q^c 및 q^a 를 구할 수 있고, 식 13 및 식 14로부터 각 전극의 충전 상한 전압을 구할 수 있다.

본 연구에서는 (+) 및 (-) 전극 반쪽전지에 대한 IIE 및 IICs 특성을 구하고, 본 전극을 이용하여 구성된 full cell에 대한 IIE 및 IICs를 구하였으며, 단위 반쪽전지의 특성과 함께 비교하였다. 반쪽전지의 전위 변화 함수를 도출하였으며, 이를 이용하여 full cell의 전위변화 함수를 구하였다. 전위 변화 함수로부터 전지와 전극의 비용량 관계를 구하였다.

2. 실험

3 전극의 반쪽전지는 cathode 또는 anode의 시험 전극, 리튬 상대 전극 및 1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)의 유기 전해액으로 제조하였으며[1], 3 전극의 full cell은 시험전극의 cathode와 anode를 이용하여 반쪽전지와 같은 유기전해액으로 제조하였다. 기준 전극으로는 Li/Li'를 사용하였다. 사용한 전극재료는 3종류의 흑연 (-)재료로서 GX25(카보닉스), MP1(마이크로파우더) 및 DJG311(대백신소재)과 (+) 전극 재료로서 LiCoO₂(FMC)였으며, 반쪽전지 및 full cell 실험에 사용하였다. (+) 및 (-) 전극의 규격은 각각 단면으로 4×4 cm² 및 4.1×4.1 cm²으로 제조하였으며, 반쪽전지 및 full cell에 사용하였다. 충전 시험은 Toscat 3100K 충전 시험기로 상온에서 행하였다. 시험 전류는 각 전지의 C/10에 기준 하였으며, full cell의 경우는 (+) 전극의 용량에 기준 하였다. GISOC 시험의 제1차 충전은 C/10mAh/g지 충전하고 방전 종료 전위까지 방전하였으며, 제2차 충전은 (C/10 × 2) mAh/g까지 충전하고 방전 종료 전위까지 방전하였으며, 제n차 충전은 (C/10 × n) mAh/g까지 충전하고 방전 종료 전위까지 방전하였다. (+)와 (-) 반쪽전지 각각의 방전 종료 전위는 3 V 및 2 V(Li/Li')였고, 각 충전 및 방전 종료 후에는 1시간씩의 휴지시간을 주었다. Full cell의 경우에는 상기와 같이 시험을 하였으며, 충전 제한 전위를 5 V

로 주었으며, 방전 종료 전압은 2.7 V였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Half Cell의 GISOC

GISOC(gradual increasing of the state of charge)법으로 1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액에서 각 재료의 전극 반쪽전지에 대한 결과를 표 1에 나타내었다. LiCoO₂ 전극의 경우 Qd에 대한 Qc 혹은 IIC의 변화가 150 mAh/g의 범위까지 선형으로 나타났으며, 재료 bulk의 intercalation efficacy를 나타내는 IIE(dq_d/dq_c) 및 재료표면과 전해액의 관계를 나타내는 표면 비가역비용량인 IIC_s는 각각 94 % 및 1 mAh/g을 나타내었다. 3종 흑연은 370 mAh/g 범위까지 직선적인 변화를 나타내었으며, GX25, MP1 및 DJG311의 IIE는 각각 93.7, 93.9 및 92.5 %였고, IIC_s는 각각 17, 16, 15 mAh/g을 나타내었다.

표 1 GISOC로부터 도출한 전극/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li half cell의 초기인터칼레이션 효율(IIE) 및 초기표면비가역비용량(IIC_s)

Table 1 IIE and IIC_s of Electrode/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li Half Cell Evaluated from GISOC.

Electrode material	Electrode	Linear-fit range (mAh/g)	IIE (%)	IIC _s (mAh/g)
Graphite (GX25)	Anode	370	93.7	16.9
Graphite (MP1)	Anode	370	93.9	16.0
Graphite (DJG311)	Anode	370	92.5	15.0
LiCoO ₂ (FMC)	Cathode	150	94.8	0.3
LiCoO ₂ (FMC)	Cathode	150	93.9	1.7

LiCoO₂ 전극 및 MP1 흑연재료 전극에 대한 GISOC 실험의 전위변화를 그림 2에 나타내었으며, 각 전극에 대한 Qc, Qd 및 IIC의 변화를 그림 3에 나타내었다.

3.2 Full Cell의 GISOC

LiCoO₂ 전극과 3종 흑연 전극에 대한 각각 full cell의 GISOC 시험 결과를 표 2에 나타내었다. 각 전지의 전극 material ratio는 최적화하지 않았다. Graphite(GX25)/LiCoO₂ full cell은 중량비(B_M, +/-)가 1.23(287.1mg/233.6 mg)이었다. Graphite(GX25)/LiCoO₂ cell은 linear-fit range가 Qd에 기준하여 46mAh 수준이었으며, cathode 및 anode의 방전비용량에 기준하여 각각 160 및 197 mAh/g 범위였다. Cathode의 경우 4.2 V 이상으로 과충전 되었고, 통상적인 가역 범위인 137 mAh/g을 17 %정도 상회하는 수준이었다.

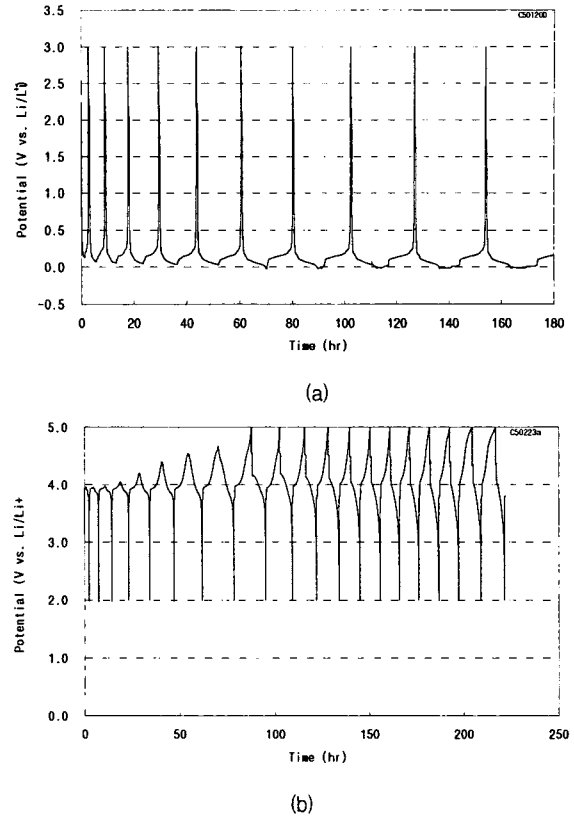


그림 2 충전용량점증분석 시험의 전위 변화.

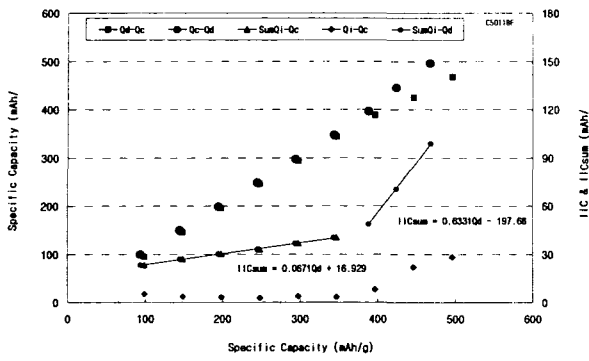
(a) MP1, (b) LiCoO₂

Fig. 2 Potential variation during GISOC.

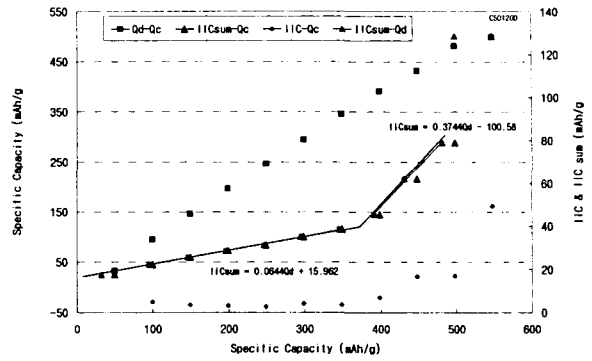
(a) MP1, (b) LiCoO₂

Anode의 경우, 350 mAh/g 수준까지 안정적인 충방전이 가능한데도 197 mAh/g 수준으로 사용하고 있어 이용율이 약 56% 수준이었다. 본 graphite (GX25)/LiCoO₂ full cell의 linear-fit range 내에서의 IIE 및 IIC_s는 각각 89.4 % 및 3 mAh로 나타났다. IIE는 cathode 및 anode 반쪽전지 각각의 94.0 % 및 93.7 % 보다 더 낮았다. Full cell의 IIC_s인 3.1 mAh을 (+) 및 (-) 단위 전극의 활물질 중량을 이용하여 (+) 및 (-) 전극에 대한 IIC로 단순히 나타내면 각각 10.8 및 13.3 mAh/g이 된다. LiCoO₂ 전극 반쪽전지에 대한 1 mAh/g보다 높고, graphite(GX25) 전극 반쪽전지에 대한 17 mAh/g보다 낮았다. IIE가 100% 근접하고, IIC_s는 0 mAh/g으로 근접할수록 우수한 전지 특성을 나타낸다[1]. Full cell의 경우 IIE는 전반적으로 반쪽전지 각각의 값보다 낮아져 보다 열악한 쪽으로 전이한 특성을 나타내었다. Full cell과 half cell 각각의 IIE 및 IIC의 관계성에 대해서는 추후 별도로 논하고자 한다.

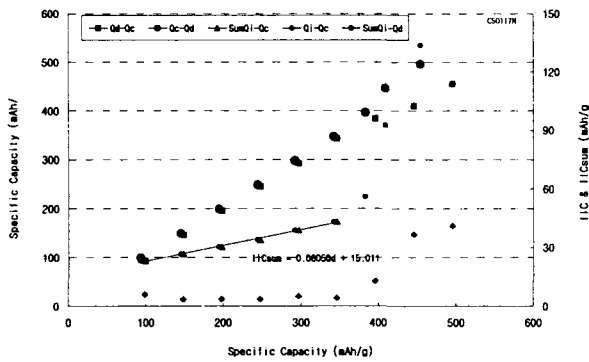
Graphite(GX25)/LiCoO₂ full cell의 중량비(B_M, +/-)가 1.08인 경우, cathode와 anode 비용량은 각각 186 및 200 mAh/g 수준에서 직선관계를 나타내었다. Graphite(MP1)/LiCoO₂ 및 graphite (DJG311)/LiCoO₂ full cell의 경우도 graphite (GX25)/LiCoO₂ full cell과 유사한 반쪽전지와와의 관계를 나타내었다. Graphite(MP1)/LiCoO₂ full cell은 중량비 (+/-)가 1.79로서 graphite(GX25)/LiCoO₂ full cell 보다 높았



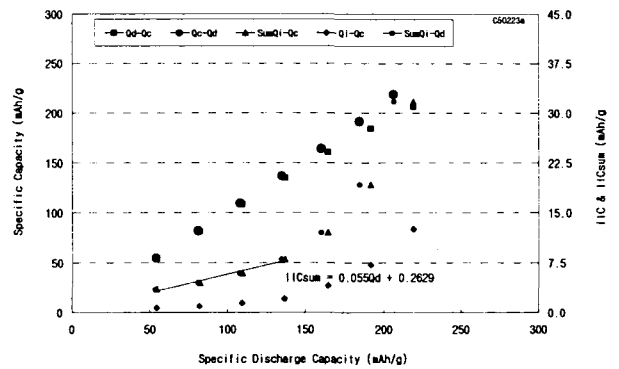
(a)



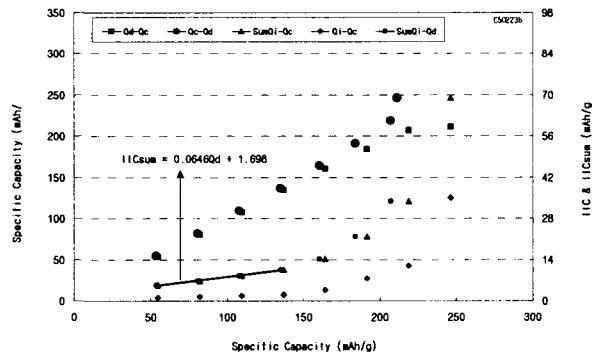
(b)



(c)



(d)



(e)

그림 3 충전용량점증분석에 의한 비용량과 초기비가역비상관관계.

(a) GX25, (b) MP1, (c) DJG311, (d) LiCoO₂ (e) LiCoO₂

Fig. 3 Relationship between specific capacity and initial irreversible specific capacity by results of GISOC.

(a) GX25, (b) MP1, (c) DJG311, (d) LiCoO₂ (e) LiCoO₂.

표 2 GISOC로부터 도출한 전극/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/LiCoO₂ full cell의 초기인터칼레이션 효율(IIE) 및 초기표면비가역비용량(IIC_s)

Table 2 IIE and IIC_s of Graphite/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/LiCoO₂ Full Cell Evaluated from GISOC.

Cell configuration		Linear-fit range [cell, (+, -), mAh (mAh/g)]	IIE (%)	IIC _s (mAh)
(+)/(-)	material weight (+ / - = +/-)			
LiCoO ₂ /GX25	287.1/233.6 = 1.23	46.1 (161, 197)	89.4	3
LiCoO ₂ /GX25	254.1/236.2 = 1.08	47.2 (186, 200)	86.9	3
LiCoO ₂ /MP1	261.4/146.4 = 1.79	48.6 (186, 332)	85.8	1
LiCoO ₂ /DJG311	265.6/236.4 = 1.12	49.5 (186, 209)	89.4	3
LiCoO ₂ /DJG311	268.9/218.4 = 1.23	50.0 (186, 229)	89.9	3

으며 (+) 및(-) 각 전극의 비용량 186 mAh/g 및 332 mAh/g까지 직선적인 관계를 나타내었다. Full cell에서 anode의 비용량 환산값은 중량비(+/-)에 크게 의존하지만 cathode의 비용량 환산값은 일정하였다. Anode의 경우 중량비(+/-)에 대한 비용량 환산값이 일정하게 나타나며, 이는 곧 cathode의 비용량 환산값에 해당한다. 반쪽전지의 linear-fit range로부터 graphite(GX25)/LiCoO₂, graphite(MP1)/LiCoO₂ 및 graphite(DJG311)/LiCoO₂ full cell의 가장 잘 맞는 (+/-) 중량비는 2.47 (370 mAh/g(-)/150 mAh/g(+))로 계산할 수 있다. 그림 4에 graphite(GX25)/LiCoO₂ full cell의 GISOC 시험에 대한 전위변화를 대표적으로 나타내었으며, 그림 5에 각 full cell의 Qc, Qd, IIC의 관계를 도시하였다.

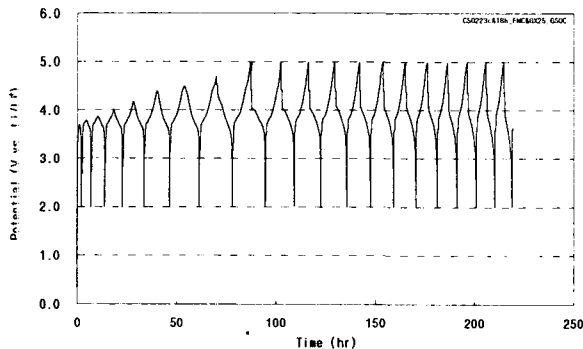


그림 4 Graphite(GX25)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/LiCoO₂ full cell에 대한 충전용량점증분석 과정의 흑연(GX25)전극의 전위변화.

Fig. 4 Potential variation of graphite(GX25)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/LiCoO₂ full cell during GISOC.

3.2 Half Cell과 Full Cell의 전위-용량

Graphite(MP1)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li 반쪽전지의 제1차 충전의 비용량에 따른 전위변화를 그림 6a에 나타내었으며, 130 ~ 412 mAh/g의 범위에 대해 식 16의 합

수관계를 구할 수 있었다. LiCoO₂/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li 반쪽전지에 대해서도 그림 6b와 10~198 mAh/g의 범위에 대해서 식 17의 결과를 얻을 수 있었다. 반쪽전지의 용량에 따른 전위함수의 적합성을 나타내기 위하여 측정치와 계산치의 차이를 y²-축에 함께 나타내었다.

$$V^a = 0.1177 - 0.0002651q^a + 0.005 \tanh(0.015(q^a - 320)) - 0.01 \tanh(0.06(q^a - 400)) + (-0.020221q^a + 5.04)/1000 * (1 - \tanh(0.06(q^a - 230))) \dots \dots \dots (16)$$

$$V^c = -(1.985 + 0.00027q^c)(\tanh(q^c - 85.48) - 1) + (1.723 + 0.0026645q^c) * (\tanh(q^c - 114.2) + 1) + (0.0000072(q^c)^2 - 0.000925q^c + 1.0275) * (1 + \tanh(q^c - 85.48)) * (1 - \tanh(q^c - 114.2)) + 2 * \tanh((q^c - 170) * 0.0002) \dots \dots \dots (17)$$

식 15의 관계에 따라서 graphite(MP1)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/LiCoO₂ full cell의 전위 변화를 계산할 수 있다. MP1 흑연재료 146.52 mg과 LiCoO₂ 재료 290.44 mg 및 MP1 흑연재료 139.6 mg과 LiCoO₂ 재료 262.4 mg으로 구성된 2가지의 full cell에 대하여 상기 식 16 및 식 17을 이용하여 각각의 full cell 전위 변화를 계산하고 anode 및 cathode의 전위 변화와 함께 그림 7로서 나타내었다. 그림 7에서 full cell과 half cell의 capacity 및 specific capacity의 관계는 식 10으로부터 도출하였다.

그림 7a는 MP1 흑연재료 146.52 mg과 LiCoO₂ 재료 290.44 mg로 구성된 full cell로서 B_M은 1.98이다. 충전상한전압을 4.2 V로 할 경우, graphite(MP1) anode 및 LiCoO₂ cathode는 각각 0.0466 V(Li/Li⁺) 및 4.2466 V(Li/Li⁺)까지 충전이 진행되는 것으로 분석할 수 있다. 본 경우에서 full cell, anode 및 cathode의 충전용량은 44.0 mAh로 얻을 수 있으며, anode 및 cathode 각각에 대한 충전비용량은 300.6 mAh/g 및 151.6 mAh/g을 얻을 수 있다. Anode의 충전비용량 300.6 mAh/g을 표 1의 IIE와 IIC_s에 대하여 방전비용량을 구하면 267.2 mAh/g을 얻을

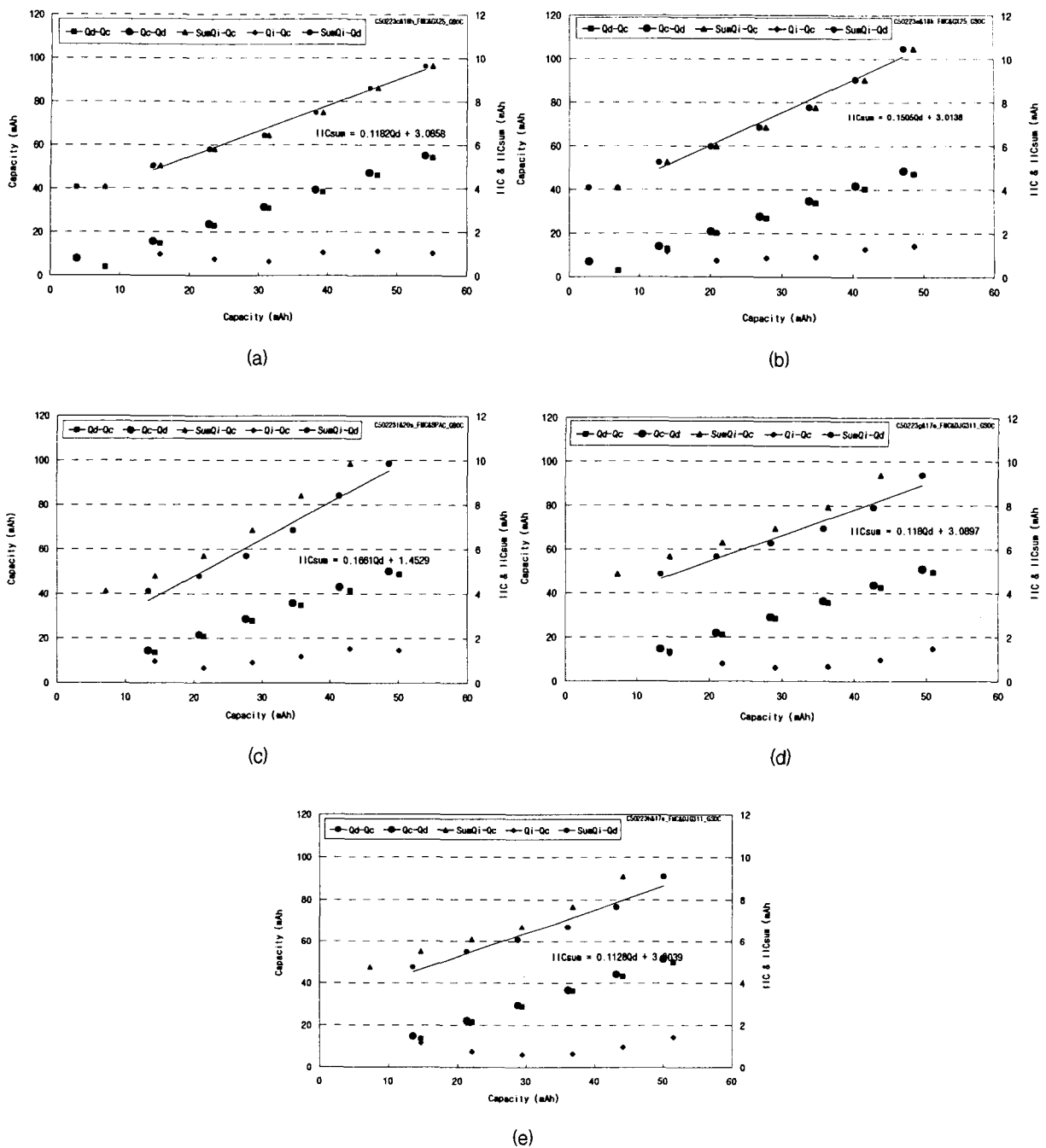


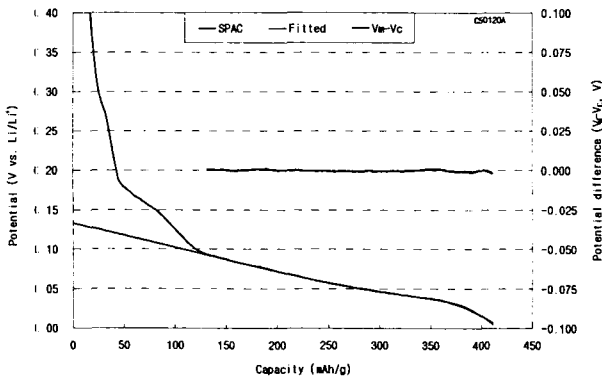
그림 5 Graphite(GX25)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/LiCoO₂ full cell에 대한 충전용량점증분석 과정의 비용량과 초기비가역비 용량 상관관계.

- (a) graphite(GX25)/LiCoO₂ full cell (전극재료 중량비(+/-) ; 1.23)
- (b) graphite(GX25)/LiCoO₂ full cell (전극재료 중량비(+/-) ; 1.08)
- (c) graphite(MP1)/LiCoO₂ full cell (전극재료 중량비(+/-) ; 1.79)
- (d) graphite(DJG311)/LiCoO₂ full cell (전극재료 중량비(+/-) ; 1.12)
- (e) graphite(DJG311)/LiCoO₂ full cell (전극재료 중량비(+/-) ; 1.23)

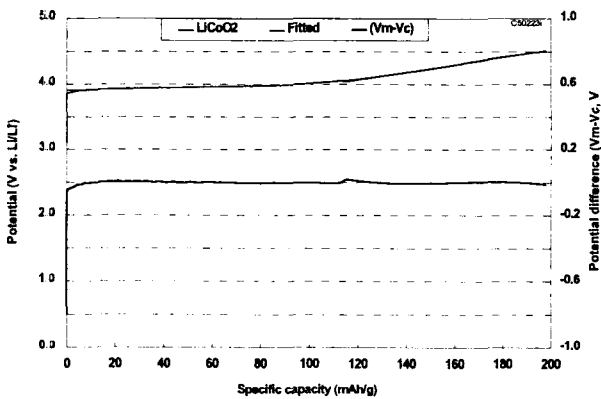
Fig. 5 Relationship of capacities and initial irreversible capacities of graphite /1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/LiCoO₂ full cell by results of GISOC.

- (a) graphite(GX25)/LiCoO₂ full cell with material weight ratio(+/-) of 1.23
- (b) graphite(GX25)/LiCoO₂ full cell with material weight ratio(+/-) of 1.08
- (c) graphite(MP1)/LiCoO₂ full cell with material weight ratio(+/-) of 1.79
- (d) graphite(DJG311)/LiCoO₂ full cell with material weight ratio(+/-) of 1.12
- (e) graphite(DJG311)/LiCoO₂ full cell with material weight ratio(+/-) of 1.23

수 있으며, cathode에 대해서는 151.6 mAh/g에 대해 IIE를 94 % 및 IICs를 1 mAh/g으로 적용하여 141.6 mAh/g을 얻을 수 있다. 이를 사용한 각각의 재료량으로 계산하면 anode와 cathode의 고유 방전 비용량은 각각 39.15 mAh 및 41.1 mAh로 얻을 수 있다. 식 5에 따른 Q_L 은 1.95 mAh이며, 식 6에 따른 세기성질의 B_Q 는 95.26 % (39.15 mAh/41.1 mAh)로 얻을 수 있다. 그림 7b는 B_M 이 1.98인 Graphite(MP1, 146.52 mg)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC (3:5:5)/LiCoO₂(290.44 mg) full cell의 4.2 V까지의 충방전 시험 결과를 나타낸 것이다. Full cell 중의 anode 및 cathode의 전위는 각각 0.0846 V 및 4.2833 V였으며, 계산한 바와 0.038 mV 및 0.037 V 높은 결과를 나타내었다. 이러한 차이는 각 cell의 기준전극전위의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.



(a)

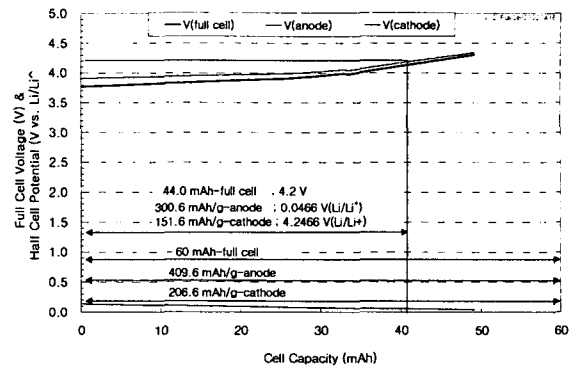


(b)

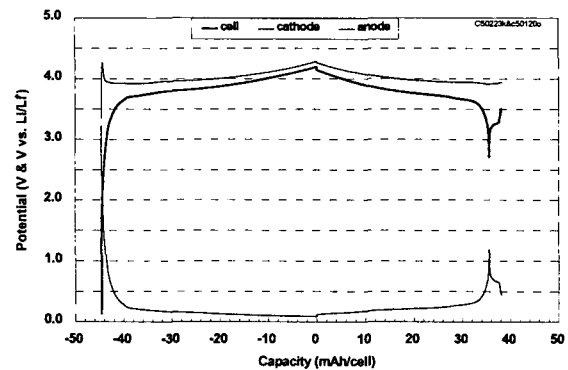
그림 6 비용량에 대한 제1차 충전과정의 전위 함수 도출
(a) graphite(MP1)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li half cell
(b) LiCoO₂/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li half cell

Fig. 6 Evaluation of the potential function of the 1st charge against the specific capacity.

(a) graphite(MP1)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li half cell (b) LiCoO₂/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li half cell



(a)



(b)

그림 7 graphite(MP1, 146.52 mg)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC (3:5:5)/LiCoO₂(290.44 mg) full cell ($B_M = 1.98$)의 전위 변화

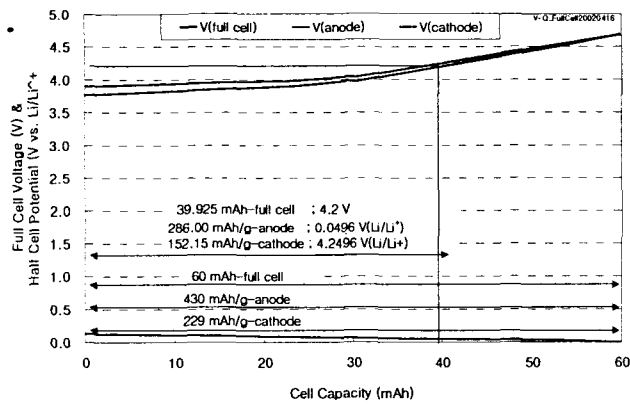
(a) half cell의 전위 함수로부터 모사 시뮬레이션 결과
(b) full cell의 실험 결과로부터 도출한 결과

Fig. 7 Potential profiles of graphite(MP1, 146.52 mg)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC (3:5:5)/LiCoO₂(290.44 mg) full cell ($B_M = 1.98$) against capacity.

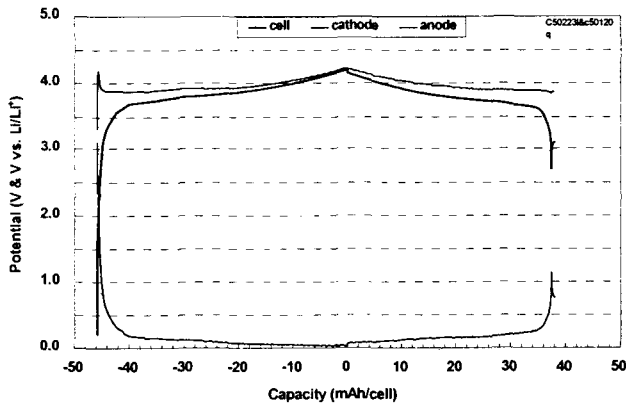
(a) simulated from potential functions of half cells
(b) measured from experimental full cell.

Full cell의 충전용량 및 방전용량은 각각 44.6 mAh 및 35.8 mAh였다. 충전의 경우 계산값 44.0 mAh보다 0.6 mAh 높았다. 방전용량은 anode와 cathode의 39.15 ~ 41.1 mAh의 범위보다 낮았으며, capacitively limited electrode인 anode에 대해 3.35 mAh가 낮아 8 % 낮았다. Anode와 cathode 각각에 대한 방전비용량은 244.3 mAh/g 및 123.2 mAh/g이었으며, 계산 값인 267.2 mAh/g 및 141.6 mAh/g에 비해 91.4 % 및 87.0 %에 해당하였다. 본 결과는 IIE, IICs 및 전위 변화 함수로부터 계산한 결과와 Ah 효율은 anode 기준으로 89.0 % 및 cathode 기준으로 93.4 %를 계산할 수 있으며, 측정값은 80.3 %로 얻었다. 그림 8a는 MP1 흑연재료 139.6 mg과 LiCoO₂ 재료 262.4 mg로 구성된 full cell로서 B_M 은 1.88이다. 충전상한전압을 4.2 V로 할 경우, graphite(MP1) anode 및 LiCoO₂ cathode는 각각

0.0496 V(Li/Li⁺) 및 4.2496 V(Li/Li⁺)까지 충전이 진행되는 것으로 분석할 수 있다. 본 경우에서 full cell, anode 및 cathode의 충전용량은 39.9 mAh로 얻을 수 있으며, anode 및 cathode 각각에 대한 충전비용량은 286.0 mAh/g 및 152.1 mAh/g을 얻을 수 있다. Anode의 충전비용량 286.0 mAh/g을 표 1의 IIE와 IIC_S에 대하여 방전비용량을 구하면 253.5 mAh/g을 얻을 수 있으며, cathode에 대해서는 152.1 mAh/g에 대해 IIE를 94 % 및 IIC_S를 1 mAh/g으로 적용하여 142.0 mAh/g을 얻을 수 있다. 이를 사용한 각각의 재료량으로 계산하면 anode와 cathode의 고유 방전 비용량은 각각 34.63 mAh 및 37.27 mAh로 얻을 수 있다. 식 5에 따른 Q_L은 2.64 mAh이며, 식 6에 따른 세기성질의 B_Q는 92.92 %(34.63 mAh/37.27 mAh)로 얻을 수 있다.



(a)



(b)

그림 8. graphite(MP1, 139.6 mg)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC (3:5:5)/LiCoO₂(262.4 mg) full cell (B_M=1.88)의 용량에 대한 전위 변화

(a) half cell의 전위 함수로부터 모사 시뮬레이션 결과

(b) full cell의 실험 결과로부터 도출한 결과

Fig. 8. Potential profiles of graphite(MP1, 139.6 mg)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC (3:5:5)/LiCoO₂(262.4 mg) full cell (B_M = 1.88) against capacity.

(a)simulated from potential functions of half cells,

(b)measured from experimental full cell.

그림 8b는 B_M이 1.88인 Graphite(MP1, 139.6 mg)/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5) /LiCoO₂(262.4 mg) full cell의 4.2 V까지의 충방전 시험 결과를 나타낸 것이다. Full cell 중의 anode 및 cathode의 전위는 각각 0.0316 V 및 4.2314 V였으며, 계산한 바와 0.018 V 및 0.018 V 낮은 결과를 나타내었다. Full cell의 충전용량 및 방전용량은 각각 41.3 mAh 및 33.7 mAh였다. 충전의 경우 계산 값 39.9 mAh보다 1.4 mAh 낮았다. 방전용량은 anode와 cathode의 34.63 ~ 37.27 mAh의 범위보다 낮았으며, capacitively limited electrode인 anode에 대해 0.93 mAh가 낮아 2.7 % 낮았다. Anode와 cathode 각각에 대한 방전비용량은 241.1 mAh/g 및 128.3 mAh/g이었으며, 계산 값인 253.5 mAh/g 및 142.0 mAh/g에 비해 95.1 % 및 90.4 %에 해당하였다. IIE, IIC_S 및 전위 변화 함수로부터 계산한 Ah 효율은 anode 기준으로 86.8 % 및 cathode 기준으로 93.4 %였으며, 측정값은 81.5 %로 계산치 보다 낮았다.

반쪽전지의 시험 결과인 전위 profile, IIE 및 IIC_S에 기반하여 계산한 full cell의 특성은 측정 결과와 차이는 보였으나, 전반적으로 반쪽전지의 시험결과로부터 full cell의 특성을 시뮬레이션할 수 있었다.

4. 결 론

Graphite/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5)/Li 반쪽전지에 형태의 GX25, MP1, DJG311 흑연재료 전극-전해액의 특성을 GISOC 기법으로 구한 바 비용량에 대한 초기비가역비용량의 linear-fit range는 370 mAh/g 영역이었으며, IIE는 각각 93.7, 93.9 및 92.5 %이고, IIC_S는 각각 17, 16 및 15 mAh/g 수준이었다. LiCoO₂/1M LiPF₆ EC:DEC:DMC (3:5:5)/Li 반쪽전지의 경우 linear-fit range는 150 mAh/g 영역이었으며, IIE와 IIC_S는 각각 94~95 %와 0.3~1.7 mAh/g 수준이었다. Full cell에서 anode의 비용량 환산값은 (+/-) 중량비에 크게 의존하지만 cathode의 비용량 환산값은 일정하다. Full cell의 liner-fit range는 cathode 기준으로 186 mAh/g 범위까지였으며, anode의 경우는 (+/-) 중량비에 반비례 관계이다. 1M LiPF₆ EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액에서 graphite(GX25, MP1 및 DJG311)/ LiCoO₂ full cell의 (+/-) 최적 중량비는 2.47에 근접하는 수준으로 예상된다. IIE 및 IIC_S는 반쪽전지 뿐만 아니라 full cell을 나타내는 지표로 활용할 수 있다. 반쪽전지의 시험 결과인 전위변화, IIE 및 IIC_S의 해석을 통하여 full cell의 특성을 시뮬레이션할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] C.H. Doh, H.S. kim, and S.I. Moon, "A study on the irreversible capacity of initial doping/undoping of lithium into carbon", J. Power Sources, Vol. 101, pp. 96-102, 2001
- [2] C.H. Doh, S.I. Moon, M.S. Yun, C.S. Jin, B.S. Jin, S.W.Eom, "Initial Electrochemical Insertion/Desertion of Lithium into Hard Carbon", Carbon Science, Vol. 1, No. 1, pp. 36-40, 2000.

- [3] C. H. Doh, S. I. Moon, M. S. Yun, D. Yeom, and J. H. Roh, "A Study on The Initial Irreversible Capacity of The Lithium Intercalation using The Gradual Control of State of Charge", The Abstracts of IMLB11, Monterey, U.S.A., Presentation No. 235, 2002. 6. 26.
- [4] C. H. Doh, E. G. Shim, S. J. Choi, and S. I. Moon, "A Study on Electrochemical Properties of Carbon Nanotube as an Anode of Lithium Rechargeable Battery Using by the Gradual Control of State of Charge", The Abstracts of IMLB11, Monterey, U.S.A., Presentation No. 24, 2002. 5. 26.

저 자 소 개



도 칠 훈 (都 七 焄)

1962년 7월 7일생. 1985년 경북대 공업
화학과 졸업. 1991년 동 대학원 공업화
학과 졸업(공학). 1992년~현재 한국 전
기연구원 전지연구그룹 책임연구원
Tel : 055-280-1662 Fax : 055-280-1590
E-mail : chdoh@keri.re.kr



진 봉 수 (陳 鳳 洙)

1965년 12월 20일생. 1988년 경북대 공업
화학과 졸업. 2004년 계명대 대학원 응용
화학과 졸업(공학). 1990년~현재 한국전
기연구원 전지연구그룹 선임연구원
Tel : 055-280-1667 Fax : 055-280-1590
E-mail : bsjin@keri.re.kr



문 성 인 (文 成 仁)

1956년 2월 28일생. 1984년 경북대 공업
화학과 졸업. 1999년 동 대학원 고분자공
학과 졸업(공학). 1986년~현재 한국전기
연구원 전지연구그룹 책임연구원 그룹장
Tel : 055-280-1660 Fax : 055-280-1590
E-mail : simoon@keri.re.kr



윤 문 수 (尹 文 洙)

1950년 6월 24일생. 1973년 경북대 물리
학과 졸업. 1985년 오사카대 대학원 전
기공학과 졸업(공학). 1986년~현재 한
국전기연구원 책임연구원 연구위원
Tel : 055-280-1015 Fax : 055-280-1590
E-mail : msyun@keri.re.kr