

천연흑연/LiFePO₄계 리튬이온전지의 충방전특성

오송호, 리광혁

과학기술과 정보산업의 급속한 발전은 전원에 대한 보다 높은 요구를 제기하고있다. 이러한 요구로부터 최근에는 비용량이 170mAh/g으로서 비교적 높으며 방전평탄성이 좋고 순환성능이 우수한 LiFePO₄을 양극으로 하고 음극으로는 주로 인조흑연을 리용하는 리튬이온전지(LIB)가 광범히 연구개발되고있다.[1-3]

우리는 LiFePO₄/C복합양극물질을 탄소열환원법으로 합성하고 우리 나라에 풍부한 천연흑연을 음극으로 하는 천연흑연/LiFePO₄계 리튬이온전지를 구성하고 그것의 충방전특성을 고찰하였다.

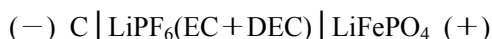
실험 방법

전극제조 및 전지의 조립 LiFePO₄/C복합양극재료와 점결제인 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 질량비가 9 : 1 되게 골고루 혼합하고 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 적당한 량 첨가한다. 이것을 균일하게 혼합한 후 두께가 20 μ m이고 크기가 11mm×120mm인 Al박판의 양면에 바르고 100℃에서 1차건조시킨 다음 로라로 압착하였다. 다음 120℃에서 48h동안 진공건조시켜 양극을 제작하였다.

평균립경이 20 μ m인 구상천연흑연분말과 PVDF분말을 질량비가 98 : 2 되게 혼합하고 NMP를 적당한 량 첨가하여 혼합한 다음 약 2h동안 혼련하였다. 이것을 두께가 20 μ m이고 크기가 11mm×120mm인 동박판의 양면에 바르고 100℃에서 1차건조시킨 다음 로라로 압착하였다. 다음 120℃에서 48h동안 진공건조시켜 음극을 제작하였다.

격막으로는 폴리프로필렌미소기공막을 리용하였으며 유기전해액으로는 1mol/L LiPF₆(EC+DEC)를 리용하였다. 전지는 불활성기체(Ar)분위기속에서 조립하였다.

조립한 전지의 전지식은 다음과 같다.



전지에서 전해액은 폴리프로필렌미세기공막과 두 전극에 침지되어있다.

전지의 충방전특성 전지의 충방전실험은 20℃에서, 전지의 온도특성실험은 -20, -10, 0, 20, 40, 60℃에서 진행하였다. 이때 -20~0℃의 온도는 항온조에서 무수메틸알콜과 액체질소로, 10~60℃의 온도는 항온조로 보장하였다.

전지의 충전특성실험은 0.1C로, 전지의 방전특성실험은 0.1, 0.25, 0.5, 1C로 진행하였으며 전지의 전압범위는 2.5~4.2V로 하였다.

실험결과 및 해석

전지의 충전특성 천연흑연/LiFePO₄계 LIB에 대한 충전은 정전류/정전압방식으로 하였다. 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 충전특성곡선은 그림 1과 같다.

전지의 충전은 Li이온이 양극에서 탈리되어 음극에 삽입되면서 Li-흑연충간화합물을 형성하는 과정이다.

LIB의 동작원리는 연축전지나 Ni-Cd전지와 같은 일반전지들과는 달리 양극과 음극에서의 Li이온의 삽입과 탈리에 기초하고있으므로 충전이 잘되자면 충전전류를 음극으로의 Li이온의 삽입이 가능한 전류값으로 일정하게 보장해주어야 한다.

그림 1에서 보는바와 같이 Li이온의 탈리와 삽입이 본격화되는 4V까지의 구간에서는 전류가 안정하게 유지되면서 충전이 진행된다. 만일 충전전류를 지내 높이면 흑연음극에서 Li이온이 삽입되지 않고 Li금속으로 석출될수 있기때문에 충전초기에 전류조절에 관심을 돌려야 한다.

4.0~4.2V의 구간은 흑연전극으로의 Li이온의 삽입이 완료되는 과정이며 한계전압에 이르면 전해액의 비가역적인 분해가 일어날수 있으므로 충전마감(4V이상)에서는 전압조절에 관심을 돌려야 한다. 이때에는 시간에 따라 충전전류가 감소하며 충전이 끝나게 된다.

전지의 방전특성 온도에 따르는 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 방전특성은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 10°C이하에서 전지의 방전에너지는 급격히 감소한다. 그것은 낮은 온도에서 전해액의 점도가 커지고 이온전도도는 작아져 전지의 내부저항이 커지기때문이다.

방전전류밀도에 따르는 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 방전특성은 그림 3과 같다.

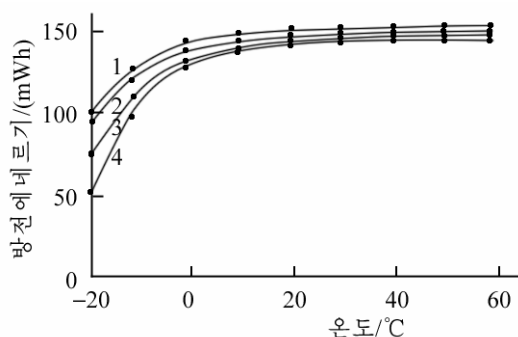


그림 2. 온도에 따르는 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 방전특성

1-4는 전류밀도가 각각 0.2, 0.5, 1.0, 2.0mA/cm²인 경우

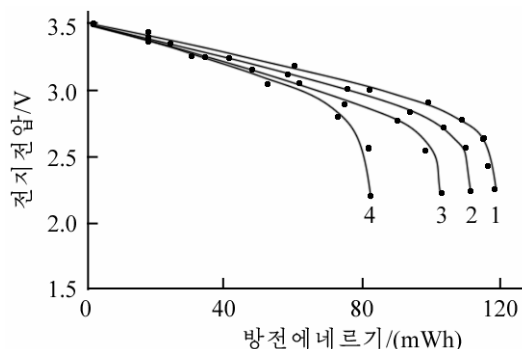


그림 3. 방전전류밀도에 따르는 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 방전특성

1-4는 전류밀도가 각각 0.2, 0.5, 1.0, 2.0mA/cm²인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 방전전류밀도가 작을수록 방전에너지에 따르는 전지의 전압에서 변동이 작고 평탄구간이 길다. 또한 방전전류밀도에 관계없이 방전종지전압 2.7V 근방에서 변곡점을 이룬다.

전지의 충방전주기특성 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 충방전주기특성은 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 천연흑연/LiFePO₄계 LIB는 반복사용하여도 방전전압강하가 작으며 방전용량감소도 작다. 200회 반복사용한 후 방전용량은 초기용량의 약 80%, 300

회 반복사용한 후 방전용량은 초기용량의 약 60%이며 총방전주기수명이 비교적 길다.

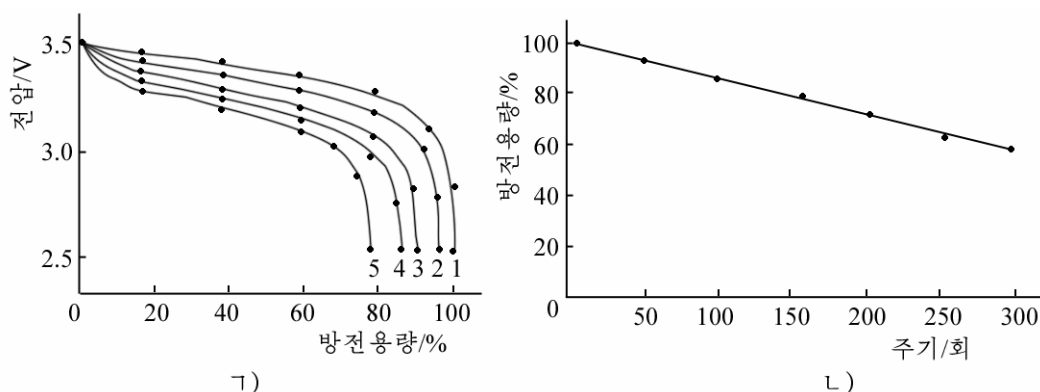


그림 4. 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 총방전주기특성
 1) 총방전주기에 따르는 전지의 방전특성, 2) 총방전주기에 따르는 방전용량변화
 1-5는 총방전주기가 각각 1, 50, 100, 150, 200회인 경우

전지의 보존특성 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 보존특성은 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 40일 보관후에도 전지전압은 3V아래로 떨어지지 않았으며 20일 보관 후 방전용량은 초기방전용량의 약 98%, 40일 보관 후 방전용량은 초기방전용량의 약 93%이다.

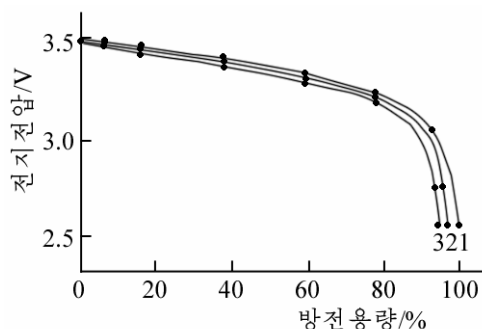


그림 5. 천연흑연/LiFePO₄계 LIB의 보존특성
 1-3은 보관기일이 각각 0, 20, 40일인 경우

맺는 말

1) 천연흑연/LiFePO₄계 LIB에서 충전은 정전류/정전압방식으로 하여야 하며 과충전에 의하여 전해액이 분해될수 있으므로 전지의 전류-전압조절에 관심을 돌려야 한다.

2) 주어진 온도범위에서 전지의 방전용량은 약간의 차이는 있지만 -20~60℃에서 리용할수 있으며 비교적 큰 전류의 방전도 가능하다.

3) 천연흑연/ LiFePO₄계 LIB는 반복사용하여도 방전전압강하가 작으며 방전용량감소도 작다. 200회 반복사용후 방전용량은 초기용량의 약 80%로서 총방전주기수명이 비교적 길다.

4) 천연흑연/ LiFePO₄계 LIB의 20일 보관후 방전용량은 약 98%, 40일 보관후 방전용량은 약 93%이다.

참고 문헌

- [1] Qiang Wang; Journal of Power Sources, 196, 10176, 2011.
- [2] Hirok Matsui; Journal of Power Sources, 195, 6879, 2010.
- [3] 何雨石 等; 稀有金属材料与工程, 36, 9, 1644, 2007.

Charging and Discharging Characteristics of Natural Graphite/LiFePO₄ System Lithium Ion Battery Natural

O Song Ho, Ri Kwang Hyok

The charging-discharging cycle life of natural graphite/LiFePO₄ system Li-ion battery is long - its discharging capacity after 200 cycles of multiple usages is about 80% of initial capacity-and the self-discharge is little.

Key words: natural graphite/LiFePO₄ system lithium ion battery, charge, discharge