(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0099972
(43) 공개일자 2015년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H02J 7/04 (2006.01) *H02J 7/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0021191
(22) 출원일자 2014년02월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 401동 1002호 (울산과학기술대학교 교수아파트)
고영훈
전라북도 익산시 황등면 황등서로 108
(74) 대리인
제일특허법인

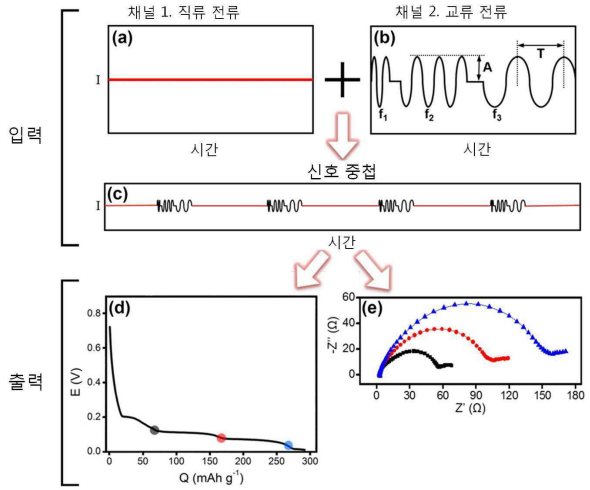
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지의 충전 장치 및 충전 방법**

(57) 요 약

(i) 리튬 이차전지를 충전하기 위한 정전류 신호를 공급하는 충전 전류 공급부; (ii) 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하기 위한 교류(AC) 신호를 공급하고 이를 통하여 내부 저항을 계산하는 저항 검출부; 및 (iii) 상기 저항 검출부를 통하여 측정된 상기 리튬 이차전지의 내부 저항이 설정된 값에 도달할 경우, 상기 충전 전류 공급부로부터 공급되는 정전류를 감소시키기 위한 충전 전류 제어부를 포함하는 리튬 이차전지의 충전 장치에 관한 것으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 충전 장치는 정전류로 리튬 이차전지를 충전하면서 임피던스를 측정하여, 충전 전류를 조절함으로써 충전 시간과 충전 용량을 적절히 조화시킬 수 있어, 리튬 이차전지의 충전에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 R0000491
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 광역경제권선도산업육성사업
연구과제명 대중소 연계형 이차전지 핵심소재 실용화 사업
기 여 율 1/1
주관기관 (재)울산테크노파크
연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 리튬 이차전지를 충전하기 위한 정전류 신호를 공급하는 충전 전류 공급부;

(ii) 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하기 위한 교류(AC) 신호를 공급하고 이를 통하여 내부 저항을 계산하는 저항 검출부; 및

(iii) 상기 저항 검출부를 통하여 측정된 상기 리튬 이차전지의 내부 저항이 설정된 값에 도달할 경우, 상기 충전 전류 공급부로부터 공급되는 정전류를 감소시키기 위한 충전 전류 제어부

를 포함하는 리튬 이차전지의 충전 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(iv) 상기 충전 전류 공급부의 정전류 신호와 저항 검출부의 교류 신호를 하나의 신호로 중첩하여 이를 리튬 이차전지에 공급하기 위한 신호 공급부를 추가로 포함하는 리튬 이차전지의 충전 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 내부 저항이 전하 이송 저항(R_{CT})인 리튬 이차전지의 충전 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 이차전지의 음극이 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 또는 실리콘계의 음극재를 포함하는 리튬 이차전지의 충전 장치.

청구항 5

(1) 리튬 이차전지를 설정된 정전류 값으로 충전하는 단계;

(2) 상기 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하는 단계; 및

(3) 상기 내부 저항이 설정된 기준 저항값에 도달하면, 현재의 충전 정전류 값에 비해 감소된 정전류 값으로 상기 리튬 이차전지를 충전하는 단계를 포함하고,

상기 단계 (3) 이후에, 단계 (2) 및 (3)이 순차적으로 반복되는 리튬 이차전지의 충전 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 감소된 정전류 값이 현재의 충전 정전류 값을 기준으로 30 내지 70%의 정전류 값을 가지는 리튬 이차전지의 충전 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 단계 (3)에서 상기 감소된 정전류 값이 0.01 C에 도달하면, 단계 (2) 내지 (3)의 반복이 중지되는 리튬 이차전지의 충전 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 이차전지의 충전과 상기 리튬 이차전지의 내부 저항의 측정이 하나의 신호에 의해 이루어지는 리튬 이차전지의 충전 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 하나의 신호가 리튬 이차전지의 충전을 위한 정전류 신호 및 리튬 이차전지의 내부 저항의 측정을 위한 교류(AC) 전류 파동 신호의 중첩에 의해 얻어지는 리튬 이차전지의 충전 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 내부 저항이 전하 이송 저항(R_{CT})인 리튬 이차전지의 충전 방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 리튬 이차전지의 음극이 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 또는 실리콘계의 음극재를 포함하는 리튬 이차전지의 충전 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지의 충전 장치 및 충전 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 이차전지의 급속 충전 장치 및 충전 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기 자동차(EVs) 등에 있어서, 재충전 가능한 리튬 이온 전지(LIBs)가 석유계 연료에 대한 유력한 대안으로 기대되고 있다. 수계 배터리 기술과 비교할 때 LIBs는 더 높은 셀 전압(셀당 ~4 V 까지)과 더 높은 에너지 밀도(LIBs의 경우 100 내지 170 $Whkg^{-1}$ vs. 니켈수소화물 금속 전지의 경우 ~75 $Whkg^{-1}$)를 포함한 많은 장점을 가지고 있다.

[0003] 탄소계 물질, 특히 흑연은 LIBs의 음극재로서 주로 사용되고 있다. 흑연은 기계적 전기적 특성 열화 없이 탄소 원자 여섯개당 리튬 하나에 이르는 상당한 양의 리튬과 가역적으로 리튬화/탈리튬화된다. Li^{+} 삽입의 전기화학적 포텐셜은 금속 리튬만큼 낮다. 또한, 흑연은 대 시간 전위 그림에서 대여섯 번의 안정기를 보이면서 잘 정의된 전기화학을 갖는데, 다른 탄소질 물질보다 더 높은 용량을 제공한다. 그러나, 전환반응계 또는 합금계 음극재와 같은 다른 대안보다 흑연의 리튬화 반응속도가 우수하더라도, 여전히 전기 자동차의 고전력 요구를 만족

시키기에는 충분하지 않다.

[0004] 리튬화/탈리튬화 반응속도는 물질 이송 및 전하 이송 과정과 관련된 저항에 밀접하게 의존적이다. 리튬 이온은 전해질을 통하여 흑연 표면으로 이동하고(용액 저항, R_S), 고체-전해질 계면(SEI) 층으로 침투하여(R_{SEI}) SEI 층으로부터 흑연의 가장자리 위치로 삽입되며(전하 이송 저항, R_{CT}) 흑연의 내부 공간을 따라 확산한다(와버그 임피던스, Z_W). Li^+의 고체 상태 확산(흑연 내에서 Li^+의 확산 계수, $D_{Li+} = 10^{-12}$ 내지 10^{-8} cm^2 s^{-1})은 고속 충방전 시 속도 결정 단계일 수 있어서 LiC_6 형성을 가져오는 전하 이송이 제한된다. 농도 분극과 저항 분극은 고전류 셀 충전 중에 더 높은 과포텐셜을 유도하여 흑연이 완전히 리튬화 되기 전에 셀 포텐셜이 컷 오프 전압에 이르게 한다. 흑연이 더 많은 양의 Li^+과 리튬화 됨에 따라, 전기화학적 환경은 Li^+의 삽입 포텐셜이 감소되도록 변하게 된다. 단계별 포텐셜 변화는 리튬화 층의 주기성에 따라 관찰된다. 예컨대, 네 개의 흑연층 당 한 개의 리튬화층(단계 4)을 단계 2로 변환하는데 요구되는 포텐셜은 단계 2에서 단계 1로 변환하는 데 필요한 포텐셜보다 더 높다. 각 단계 또는 각 단계 내에서 리튬화 정도에 따라, 전하 이송 반응속도는 포텐셜의 함수로서 R_{CT}와 변화하게 될 것이다. 만약 정전류 충전 과정에서 흑연의 리튬화를 실시간으로 모니터할 수 있다면(정전류 전기화학 임피던스 스펙트로스코피 또는 GS-EIS) 전기화학적 임피던스 스펙트럼으로부터 유용한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

[0005] 전기화학 시스템이 상기 포텐셜에서 완전히 안정화된 후에, 대표적인 임피던스 스펙트럼을 바이어스 포텐셜에서 얻을 수 있다. 전형적인 대 시간 전위 프로파일에서 일정 시간 동안의 전위 안정기에서 볼 수 있듯이, 고정 전위에서 넓은 범위의 전하 상태(SOC)가 존재하기 때문에, PS-EIS(정전위 EIS)로 임피던스가 얻어지는 전위에서 전하상태(SOC)를 정의하는 것은 어렵다. 또한, LIBs의 흑연 음극의 리튬화 과정에 대한 연구에 있어서 PS-EIS의 다른 약점으로서, 효과적인 키네틱 변수의 속도-의존성을 탐색할 수 없다. 임피던스는 정상 상태(시간 불변 조건)에 이른 후 PS-EIS로 얻어진다. 그러나, 정전류 리튬화 과정의 상태는 이러한 경우가 아니다. 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(GS-EIS)는 PS-EIS의 약점을 극복하고 효과적인 키네틱 변수를 제공하여 흑연의 정전류 리튬화에 대한 유용한 그림을 그릴 수 있다는 장점을 제공한다. 시간 함수로서의 임피던스 스펙트럼에 기초한 비 정상성 임피던스 분석(GS-EIS와 동일)이 제안되었는데, 이는 정전류 충전중 납/산 전지의 분석에 이용되었다. 또한, 리튬 금속 음극의 증착/해리 측면 및 흑연 음극상에 SEI 막의 형성에 대해서, 리튬 전지 및 LIBs에 대한 전극의 전기화학이 GS-EIS를 사용하여 인 시투(*in situ*)로 연구되었다.

[0006] 정전류법은 LIBs 및 슈퍼커패시터와 같은 실질적인 전기화학 에너지 저장 장치의 충전 또는 방전에 지배적으로 사용되었다. 이 방법에서는 충전 또는 방전 시간 비율이 통제되고 전위-통제법에서 유발될 가능성이 있는 고전류 충격이 회피된다. 실질적으로, 전류 또는 충방전율의 고정 값(1 시간 동안 100% 수준으로 전류 충전 또는 방전에 대한 전류비)이 전기화학적 과정과 가변적인 동력학을 고려하지 않고 사용되었다.

[0007] 따라서, 본 발명자들은 바이어스 전류를 사인 전류파 형태로 겹치는 것에 의해 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피를 계기화하였다. 동력학적 계수가 흑연에 기초한 코인형 반쪽 전지로부터 리튬화 공정에 따라 실시간 방식 또는 인 시투로 GS-EIS에 의해 얻어졌다. 또한, 동력학적 계수의 충방전율 의존성이 연구되었다. 상기 정보에 기초하여, 고정된 시간 주기 내에 더 많은 에너지를 저장할 수 있도록 우리는 충방전율 스위칭법(CRS)으로 불리는 충전 방법 및 이를 이용한 충전 장치를 발명하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 정전류로 리튬 이차전지를 충전하면서 임피던스를 측정하여, 충전 전류를 조절함으로써 충전 시간과 충전 용량을 적절히 조화시킬 수 있는 리튬 이차전지의 충전 장치를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 정전류로 리튬 이차전지를 충전하면서 임피던스를 측정하여, 충전 전류를 조절함으로써 충전 시간과 충전 용량을 적절히 조화시킬 수 있는 리튬 이차전지의 충전 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

[0011] (i) 리튬 이차전지를 충전하기 위한 정전류 신호를 공급하는 충전 전류 공급부;

[0012] (ii) 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하기 위한 교류 신호를 공급하고 이를 통하여 내부 저항을 계산하는 저항 검출부; 및

[0013] (iii) 상기 저항 검출부를 통하여 측정된 상기 리튬 이차전지의 내부 저항이 설정된 값에 도달할 경우, 상기 충전 전류 공급부로부터 공급되는 정전류를 감소시키기 위한 충전 전류 제어부

[0014] 를 포함하는 리튬 이차전지의 충전 장치를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은

[0016] (1) 리튬 이차전지를 설정된 정전류 값으로 충전하는 단계;

[0017] (2) 상기 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하는 단계;

[0018] (3) 상기 내부 저항이 설정된 기준 저항값에 도달하면, 현재의 충전 정전류 값에 비해 감소된 정전류 값으로 상기 리튬 이차전지를 충전하는 단계를 포함하고,

[0019] 상기 단계 (3) 이후에, 단계 (2) 및 (3)이 순차적으로 반복되는 리튬 이차전지의 충전 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 충전 장치는 정전류로 리튬 이차전지를 충전하면서 임피던스를 측정하여 충전 전류를 조절함으로써, 충전 시간과 충전 용량을 적절히 조화시킬 수 있어, 리튬 이차전지의 충전에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 0.1 C의 충전 전류(a), 및 2 C, 1 C 및 0.5 C의 충전 전류(b)에 의한 흑연의 리튬화를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 리튬 이차전지의 충전 장치의 신호 공급부의 작동원리를 나타낸 도면으로, 각각 정전류 신호(a), 작은 교류 신호 (b), 및 중첩 신호(c), 크로노포텐시오메트릭(chronopotentiometric) 프로파일의 관심 포인트(d에서 색원)에서의 전위(d) 및 임피던스(e)이다.

도 3은 (a) 0.05 C에서 천연 흑연의 리튬화에 대한 대 시간 전위 프로파일, (b) 포텐셜에 대한 미분 용량, 및 (c) (a)에서 적색 그리스 문자로 나타난 포인트에서 얻어진 임피던스 스펙트럼이다.

도 4의 (a)는 다양한 충방전율에서 리튬화 과정에 따른 R_{CT} 변화를 나타내는 도면이고, 도 4의 (b)는 (a)를 부분적으로 확대한 것이다.

도 5는 포텐셜(E)의 함수로서 포텐셜에 대하여 미분된 용량(dQ/dV, 왼쪽 종좌표에서 검은색 곡선) 및 전하 이송 저항(R_{CT}, 오른쪽 종좌표에서 적색 곡선)를 나타낸 그래프이며, 세가지 상이한 충방전율 (a) 0.05 C, (b) 0.5 C 및 (c) 1 C에서 대 시간 전위법으로 동시에 얻어진 것이다.

도 6은 다양한 충전 전류 값에 따른 흑연의 리튬화시의 (a) 포텐셜 프로파일 및 (b) 리튬화의 상대 용량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 충전 장치는 (i) 리튬 이차전지를 충전하기 위한 정전류 신호를 공급하는 충전 전류 공급부; (ii) 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하기 위한 교류 신호를 공급하고 이를 통하여 내부 저항을 계산하는 저항 검출부; 및 (iii) 상기 저항 검출부를 통하여 측정된 상기 리튬 이차전지의 내부 저항이 설정된 값에 도달할 경우, 상기 충전 전류 공급부로부터 공급되는 정전류를 감소시키기 위한 충전 전류 제어부를 포함한다.

[0023] (i) 충전 전류 공급부

[0024] 상기 충전 전류 공급부는 충전을 요하는 리튬 이차전지에 충전을 위한 정전류 신호를 공급한다. 상기 정전류

신호는 전류원으로부터 공급되는 전원을 리튬 이차전지의 충전에 적합한 전원으로 변환하기 위한 전원 변환부를 거쳐 상기 충전 전류 공급부에 입력될 수 있다.

[0025] (ii) 저항 검출부

[0026] 리튬 이차전지의 음극재로 주로 사용되는 흑연을 포함하는 리튬 이차전지를 예로 들 경우, 리튬이차전지는 충전 시 리튬 이온이 전해질을 통하여 흑연 표면으로 이동할 때의 용액 저항(RS), 고체-전해질 계면(SEI) 층으로 침투할 때의 저항(R_{SEI}), SEI 층으로부터 흑연의 가장자리 위치로 삽입될 때의 전하 이송 저항(R_{CT}), 및 리튬이 흑연의 내부 공간을 따라 확산할 때의 와버그 임피던스(ZW) 등의 내부 저항을 가진다. 상기 저항 검출부는 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하기 위한 교류(AC) 전류 파동 신호를 공급하고 이를 통하여 리튬 이차전지의 내부 저항, 특히 전하 이송 저항(R_{CT})을 계산한다.

[0027] (iii) 충전 전류 제어부

[0028] 상기 충전 전류 제어부는 상기 저항 검출부를 통하여 측정된 상기 리튬 이차전지의 내부 저항이 설정된 값에 도달할 경우, 상기 충전 전류 공급부로부터 공급되는 정전류를 감소시키는 기능을 수행한다.

[0029] 리튬이차전지가 충전됨에 따라 리튬 이온은 흑연의 층간 공간에 삽입되어 흑연 삽입 화합물(GICs)을 형성하게 된다. 이때, 리튬 이온은 열역학적으로 더 유리한 층들 내로 우선적으로 삽입된다. 가장 우선적인 흑연층 내의 공간으로 삽입이 완료되면, 그 다음 우선 순위의 흑연층 내 공간이 리튬 이온으로 채워지게 된다. 각 단계는 다음과 같이 각각의 흑연 삽입 화합물(GICs)의 형성으로 나타낼 수 있다.

[0030] LiC_{72} (희석 단계) ↔ LiC_{36} (단계 4) (I)

[0031] LiC_{36} (단계 4) ↔ LiC_{27} (단계 3) ↔ LiC_{18} (단계 2L) (II)

[0032] LiC_{18} (단계 2L) ↔ LiC_{12} (단계 2) (III)

[0033] LiC_{12} (단계 2) ↔ LiC_{6} (단계 1) (IV)

[0034] 이때, 충전 속도가 낮다면(낮은 전류) 도 1의 (a)에 나타낸 바와 같이, Li 이온의 흑연층 내의 공간으로의 삽입은 공간 내에서의 Li 이온의 이동 속도보다 느리다. 다시 말해서, 리튬화는 고체 상태 확산에 의해 제한되지 않는다. 그러나, 작은 충전 전류로 리튬 이차전지를 충전시키는 데는 더 긴 시간이 걸린다. 반면, 높은 충전 속도(높은 전류)라면 도 1의 (b)에 나타낸 바와 같이 흑연 내 제한된 물질 전달로 인하여 흑연층 가장자리 주위의 층내 공간 입구에 삽입된 리튬 이온이 축적되게 된다.

[0035] 또한, 높은 충전 전류로 리튬 이차전지를 충전시키는 경우, 작은 충전 전류로 충전시키는 경우에 비해, 리튬 이차전지의 충전량이 부족하여 완충이 이루어지지 않게 된다. 따라서, 충전 시간이 문제되지 않는다면 느린 충전이 더 높은 용량을 제공할 수 있다. 그러나, LIB-계 전기 자동차 및 대용량의 에너지 저장장치 등에 있어서는 빠른 충전이 가장 중요한 이슈 중 하나이므로 높은 충전 속도를 발휘하면서도 리튬 이차전지의 완충을 달성할 필요성이 있다.

[0036] 따라서, 본 발명의 리튬 이차전지 충전 장치는, 상기 충전 전류 제어부를 포함함으로써, 상기 저항 검출부를 통해 측정된 내부 저항을 이용하여, 전지의 내부 저항이 작은 충전 초반에는 높은 전류를 통하여 빠른 속도로 충전을 진행하고, 흑연층의 층내 공간 입구에 리튬이 쌓여 저항이 증가되면 전류를 낮추며, 저항이 더욱 커지면 더욱 전류를 낮추어 충전이 진행되도록 제어하는 기능을 수행할 수 있다.

[0037] 본 발명의 리튬 이차전지의 충전 장치에 있어서, 상기 충전 전류 제어부를 통한 충전 전류의 제어는 리튬 이차전지의 내부 저항이 설정된 값에 도달할 경우 현재의 충전 전류의 30 내지 70%, 바람직하게는 40 내지 60%가 되도록 정전류 값을 감소시키고, 다시 충전 진행 후 리튬 이차전지의 내부 저항이 또 다른 설정된 값에 도달할 경우 현재의 충전 전류에 비해 30 내지 70%, 바람직하게는 40 내지 60%가 되도록 다시 정전류 값을 감소시키는 과

정을 순차적으로 반복하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0038] (iv) 신호 공급부

[0039] 본 발명의 리튬 이차전지의 충전 장치는 리튬 이차전지를 충전하기 위한 정전류 신호 및 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하기 위한 교류 전류 파동 신호를 하나의 신호로 중첩하여 이를 리튬 이차전지에 공급할 수 있으며, 이를 위한 신호 공급부를 추가로 포함할 수 있다.

[0040] 도 2에는 본 발명의 리튬 이차전지의 충전 장치의 신호 공급부의 작동원리를 나타낸 도면이 도시되어 있다. 도 2를 참조하면, 리튬 이차전지를 충전하기 위한 정전류 신호(채널 1) 및 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하기 위한 교류 전류 파동 신호(채널 2)는 신호 공급부에서 하나의 신호로 중첩되어 리튬 이차전지에 공급될 수 있으며, 크로노포텐시오메트릭(chronopotentiometric) 프로파일의 관심 포인트((d)에서 색원)에서 전위(d) 및 임피던스(e)의 일시적인 프로파일이 동시에 측정될 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 반복되는 리튬 이차전지의 충전 방법은 (1) 리튬 이차전지를 설정된 정전류 값으로 충전하는 단계; (2) 상기 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하는 단계; 및 (3) 상기 내부 저항이 설정된 기준 저항값에 도달하면, 현재의 충전 정전류 값에 비해 감소된 정전류 값으로 상기 리튬 이차전지를 충전하는 단계를 포함하고, 상기 단계 (3) 이후에, 단계 (2) 및 (3)이 순차적으로 반복된다.

[0042] 상기 (1) 리튬 이차전지를 설정된 정전류 값으로 충전하는 단계는 리튬 이차전지의 충전 초기에 해당하는 단계로, 전지의 내부 저항이 작으므로 리튬 이차전지에 높은 정전류를 공급하여 빠른 속도로 충전을 진행하게 된다.

[0043] 이후, 상기 (2) 상기 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정하는 단계를 통하여 리튬 이차전지의 내부 저항을 측정함으로써, 리튬 이차전지의 음극의 흑연층의 층내 공간 입구에 리튬이 쌓였는지 여부를 판단하게 된다.

[0044] 상기 단계 (2)를 통하여 상기 내부 저항이 설정된 기준 저항값에 도달하면 (3) 현재의 충전 정전류 값에 비해 감소된 정전류 값으로 상기 리튬 이차전지를 충전하는 단계를 거친다.

[0045] 상기 단계 (2) 및 (3)을 순차적으로 반복하여, 전지의 내부 저항이 작은 충전 초반에는 높은 전류를 통하여 빠른 속도로 충전을 진행하고, 흑연층의 층내 공간 입구에 리튬이 쌓여 저항이 증가되면 현재의 충전 정전류 값에 비해 감소된 정전류 값으로 충전을 진행하며, 저항이 더욱 커지면 더욱 정전류 값을 낮추어 충전이 진행되도록 함으로써, 전지의 급속 충전을 달성할 수 있으면서도, 전지의 완충이 이루어지도록 할 수 있다.

[0046] 이때, 상기 감소되는 정전류 값은 현재의 충전 정전류 값을 기준으로 30 내지 70%, 바람직하게는 40 내지 60%가 되도록 감소시킬 수 있으며, 상기 단계 (2) 및 (3)을 순차적으로 반복하여, 상기 단계 (3)에서 상기 감소된 정전류 값이 0.01 C에 도달하면, 단계 (2) 내지 (3)의 반복을 중지하고 전지의 포텐셜이 컷 오프(cut off) 포텐셜에 이를 때까지 충전한 후 충전을 종료할 수 있다.

[0047] 상기 단계 (1) 및 (3)의 이차전지의 충전과 상기 단계 (2)의 리튬 이차전지의 내부 저항의 측정은 하나의 신호에 의해 이루어질 수 있다. 즉, 단계 (1) 및 (3)에서의 리튬 이차전지를 충전하는 단계는 전지에 정전류 신호를 공급함으로써 이루어질 수 있고, 상기 단계 (2)의 내부 저항을 측정하는 단계는 내부 저항을 측정하기 위한 교류(AC) 신호를 공급하고 이를 통하여 리튬 이차전지의 내부 저항, 특히 전하 이송 저항(R_{CT})을 계산함으로써 이루어질 수 있는데, 이때 리튬 이차전지의 충전을 위한 상기 정전류 신호 및 내부 저항을 측정하기 위한 상기 교류 전류 파동 신호는 하나의 신호로 중첩되어 리튬 이차전지에 공급될 수 있다.

[0048] 이때, 상기 단계 (2)를 통하여 측정되는 리튬 이차전지의 내부 저항은 전하이송 저항(R_{CT})일 수 있다.

[0049] 본 발명의 리튬 이차전지는 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지일 수 있다.

[0050] 상기 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 액체 상태

의 전해액 조성물을 주입하여 제조된 것일 수 있다. 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되는 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0051] 양극은 집전체상에 양극 활물질, 도전재 및 결착제의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되는데, 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예컨대 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 하나 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (상기 x는 0 ~ 0.33), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, $LiFe_3O_4$, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$(상기 M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga이고, x는 0.01 내지 0.3)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$(상기 M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta이고, x는 0.01 내지 0.1임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$(상기 M은 Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 들 수 있다.

[0052] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가되고, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0053] 상기 결착제는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가되고, 예컨대 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부틸렌 고무, 불소 고무, 또는 다양한 공중합체 등이 사용될 수 있다.

[0054] 음극은 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.

[0055] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 또는 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[0056] 상기 음극 재료로는, 예컨대 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; SnxMe1-xMe'yOz (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; 0<x=1; 1=y=3; 1=z=8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, 및 Bi_2O_5 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; 또는 Li-Co-Ni계 재료 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 또는 실리콘계의 음극재일 수 있다.

[0057] 상기 분리막으로는 음극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 내지 300 ㎛이다.

[0058] 상기 분리막으로는, 예컨대 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용될 수 있다.

[0059] 상기 전해액은 리튬염과 유기용매로 이루어진 유기 전해액으로서, 통상적으로 리튬 이차전지에 사용되는 유기 전해액을 사용할 수 있다. 유기용매로는 전지의 장수명화를 위해 유전상수가 큰 카보네이트계 유기용매를 사용하는 것이 바람직하다. 유기용매의 구체적인 예로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 감마-부티로락톤, 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 또는 테트라하이드로 퓨란 등을 단독으로 사용하거나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있으며 이에 한정되지 않는다. 리튬염 역시 통상적인 리튬 이차전지에 사용되는 것이라면 모두 사용이 가능한데, 예컨대 과염소산 리튬

($LiClO_4$), 사불화붕산 리튬($LiBF_4$), 육불화인산 리튬($LiPF_6$), 육불화비소 리튬($LiAsF_6$), 삼불화메탄술폰산 리튬($LiCF_3SO_3$), 또는 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드($LiN(CF_3SO_2)_2$) 등을 단독으로 사용하거나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있으며 이에 한정되지 않는다.

[0060] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등의 형태를 가질 수 있다. 또한, 선형의 전선과 같은 구조를 갖는 케이블형 리튬 이차전지일 수 있다.

[0061] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 비교예를 들어 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] **실시예**

[0063] **<리튬 이차전지의 제조>**

[0064] 리튬 호일을 대향전극으로 하고, 1 M $LiPF_6$를 포함하는 5:5 v/v의 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트(EC/DMC)를 전해질로 하며, 미세 다공성 폴리에틸렌 막(Tonen, 두께 20 ㎛)을 분리막으로 하여 2032-타입 반쪽 코인형 셀을 제조하였다. 천연 흑연(NG; 미쓰비시 화학, 평균 입자 크기 = ~20 ㎛)이 작업 전극으로 사용되었고, LIBs의 음극 물질 역할을 하였다. 4 중량% 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVdF; Solet 5136)를 바인더로 사용하여 구리를 천연 흑연으로 코팅하였다(두께 19 ㎛). 천연 흑연 및 PVdF 혼합물을 포함하는 N-메틸-2-피롤리돈 슬러리를 구리 호일상에 코팅하고, 100℃에서 2 시간 동안 건조시키고 롤 프레스하였다. 산소와 물이 1 ppm 이하인 아르곤 충전된 글러브 박스 내에서 코인형 셀을 조립하였다. 조립된 코인형 셀을 25℃(+1℃) 챔버 내, 개방 전위에서 10 시간 동안 유지하였다. 이후, SEI층을 형성하고 각 셀의 용량을 측정하기 위하여 0.1 C의 충방전율에서 1.5 및 0.01 V vs. Li/Li+ 사이에서 2회 정전류 순환하였다(배터리 순환기; Wonatech/WBCS 3000).

[0065] **실험예**

[0066] **<GS-EIS에 의한 임피던스 측정>**

[0067] 2회의 충전 및 방전을 수행한 코인형 셀의 임피던스가 GS-EIS에 의한 정전류 리튬화 중 측정되었다. 도 2에 도시한 바와 같이, 다중 채널 정전위의 두 가지 채널(BioLogic/VSP-300)이 상호작용하도록 사용되었다. 채널 1은 셀에 정전류 신호(바이어스 전류)를 인가하고 얻어지는 전위 신호를 시간의 함수로 측정하는 것이다. 채널 2는 일련의 작은 AC 전류 파동을 채널 1의 정전류 신호에 중첩하고 얻어지는 전위 파동을 측정하여 임피던스를 계산하는 것이다. 200 kHz 내지 1 Hz에서 사인파 신호가 100 uA 사인파 곡선 진폭으로 사용되었다. 사인 전류파가 정전류에 인가되었으며 얻어지는 전위 파를 간헐적으로 기록하였다(0.05 C 및 0.1 C에서 10분 마다, 0.5 C 및 1 C에서 5분 마다). 소프트웨어(princeton applied research, ZSimpWin)를 사용하여 임피던스 데이터를 제안된 등가 회로에 맞췄다. X^2를 최소화 하여 최상의 변수를 얻었다.

[0068] **<리튬 이차전지의 충전>**

[0069] 모든 셀을 충전하기 전에 배터리 순환기에서 1.5 V vs. Li/Li^+로 정전위 유지시켰다. 동일한 제조 이력과 전기화학적 이력을 갖는 세 개의 셀을 사용하였다. 대조군으로서 첫 번째 및 두 번째 셀은 각각 0.1 C 및 0.5 C의 고정 전류에서 정전류로 리튬화(충전)하였다. 세 번째 셀은 충방전율을 2 C, 1 C 및 0.5 C로 연속적으로 조절하며 리튬화(충전)하였다. 셀의 포텐셜이 0.01 C에서 컷 오프 포텐셜에 이를 때까지 충방전율을 변화시켰다.

[0070] **<인 시투(*in situ*) 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피>**

[0071] 셀을 0.05 C에서 정전류 충전하며 임피던스 스펙트럼을 인 시투로 추적하였다.

[0072] 도 3에는 (a) 0.05 C에서 천연 흑연의 리튬화에 대한 대 시간 전위 프로파일(Q = 용량. E = 셀 전압 vs. Li/Li+), (b) 포텐셜에 대한 미분 용량(적색 점선은 대응 반응과 관계된 피크 포텐셜을 나타내고(적색 로마 숫

자), 밑줄 친 청색 숫자 또는 부호는 GICs 단계를 나타낸다), 및 (c) (a)에서 적색 그리스 문자로 나타난 포인트에서 얻어진 임피던스 스펙트럼(α, β 및 δ에서 임피던스 스펙트럼은 삽입도에 확대되었고, 임피던스 데이터를 설명하기 위하여 등가 회로가 제안되었다)이 나타나 있다.

[0073] 도 3의 (c)에는 대표적인 임피던스 스펙트럼이 나타나 있는데, 이는 도 3의 (a)에서 그리스 문자로 표시된 적색 포인트에서 측정된다. 각각 계면을 통한 전하 이송의 원인이 되는 두 개의 반원은 서로 많이 중첩되었다. 저주파수의 반원(적색)이 고주파수의 반원(녹색) 보다 상대적으로 더 크다. 전해질로부터 고체-전해질 계면(SEI)으로의 제 1 계면 및 SEI로부터 흑연으로의 제 2 계면을 통하여 Li^+에 의해 유도되는 전하 이송이 각각 고주파수 및 저주파수 반원을 만드는데, 이는 두 개의 랜들 회로(도 3의 (c)에서 등가 회로)의 조합에 의해 설명될 수 있다. 삽입에 직접적으로 관련된 전하 이송 저항(R_{CT}; 두 번째 반원의 직경)은 반응의 마지막 부분(IV) 약 0.056 V에서, 농도 기울기가 나타날 여지가 없는 흑연 내 포화 삽입에 의한 농도 분극에 기인하여 크게 증가하였다. GIC가 단계 1에 도달함에 따라 상대되는 저주파수 반원과 비교할 때 고주파수 반원은 무시할 수 있게 되었다.

[0074] **<리튬화 과정에 따른 전하 이송 저항(R_{CT})의 변화>**

[0075] 비선형 최소제곱법에 의해 임피던스 데이터로부터 등가 회로의 원소들을 구한 후(도 3의 (c)), 도 4에 나타낸 바와 같이 0.05 C에서의 R_{CT} 값을 리튬화 과정에 따라 추정하였다(도 4의 검은색 원 및 실선). 도 4의 (a)는 다양한 충방전율에서 리튬화 과정에 따른 R_{CT} 변화를 나타내고, 도 4의 (b)는 (a)를 부분적으로 확대한 것이다. 도 4에서 가로축의 용량은 0.05 C에서 얻어진 용량에 의해 정규화(normalized)하였다. 또한, 0.1 C 내지 1 C의 더 높은 충방전율에서 얻어진 임피던스 스펙트럼의 R_{CT}를 동일한 도면에 포함하였다. 리튬화 과정의 동력학이 비교적 부진하다고 생각될 정도로, 충분히 느린 전하 속도로 리튬화가 진행될 때, 단계 4를 통하여 희석 단계(α)로부터 단계 2L(β)로 리튬 이온 삽입 과정이 진행됨에 따라 R_{CT}는 약간 감소되었다(상기 식에서 과정 (I) 및 (II)). 이후, R_{CT}는 단계 2L에서 단계 2(γ)의 형성부터 증가하기 시작하였으며(상기 식에서 과정 (III)), 관찰된 R_{CT}는 단계 2에서 단계 1로 전이(δ)되는 동안(상기 식에서 과정 (IV)), 또는 흑연의 내부 공간이 리튬 이온으로 완전히 채워진 후에 급격하게 증가하였다.

[0076] 희석 단계로부터 단계 2L로 GIC 전이 시 R_{CT}의 감소는 흑연의 층간 거리(d) 측면에서 이해될 수 있다. 층간 거리는 흑연 자체(또는 매우 희석된 단계)에서 0.335 nm, 단계 8(희석 단계 및 단계 4 사이)에서 2.718 nm, 단계 4에서 1.376 nm 그리고 단계 2에서 0.704 nm로 보고되었다(문헌 [T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2490.] 및 [K. Xu, A. von Cresce, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9849.] 참조). 층간 거리 d의 증가는 리튬 이온이 층 내 공간으로 도입되는 데 있어서 방해 요인을 감소시키고 흑연 내에서 고체상태 확산을 향상시킬 수 있다.

[0077] 리튬화된 흑연의 충전 속도가 증가함에 따라, 0.05 C 및 0.1 C 사이의 R_{CT} 비교로부터 명확하게 알 수 있는 바와 같이, R_{CT}의 급격한 증가가 시작되는 용량은 더 작은 값으로 이동하였다(도 5의 (a)에서 열린 사각형). 급격한 증가가 나타나기 전에 컷 오프 전압에 이르더라도 R_{CT} 값은 0.1 C 보다 더 높은 속도(0.5 C 및 1 C)에서 더 빨리 도달할 것으로 예상된다(도 4의 (b)).

[0078] 도 5에 도시한 바와 같이, 충방전율의 효과를 R_{CT} 프로파일을 상이한 용량과 비교(dQ/dV)하여 더 상세하게 검토하였다. 도 5는 포텐셜(E)의 함수로서 포텐셜에 대하여 미분된 용량(dQ/dV, 왼쪽 종좌표에서 검은색 곡선) 및 전하 이송 저항(R_{CT}, 오른쪽 종좌표에서 적색 곡선)이며, 이들은 세가지 상이한 충방전율 (a) 0.05 C, (b) 0.5 C 및 (c) 1 C에서 대 시간 전위법으로 동시에 얻어진 것이다.

[0079] 도 5를 참조하면, 충전 속도의 증가에 따른 과전위 형성이 GIC 전이의 피크 전위가 음의 방향으로 이동하는 것에 의해 명확하게 나타난다(청색 및 녹색 실선). 충방전율과 독립적으로, R_{CT}가 최소가 되는 전위가 단계 4로부터 단계 2L로의 GIC 전이 II와 대응되었다. 다시 말해서, 리튬화 동력학에 영향을 주는 전기 화학적 요인은 단계 2L까지 향상되지만, 단계 2에서 단계 1은 리튬화 과정에 호의적이지 않은 전기화학적 환경을 제공한다.

[0080] 이 점에서, GS-EIS 결과의 유용성이 강조되어야만 한다.

[0081] 본 발명자는 정전류에서 흑연을 리튬화하면서 임피던스를 측정하였다. GS-EIS는 충전중 동력학적으로 움직이는 상태 또는 단계에 대하여 스냅샷을 찍는데, 이는 GS-EIS와 전통적인 EIS인 종래의 PS-EIS를 구별하는 데 가장 중요한 측면이다. 전통적인 EIS인 PS-EIS에서는, 인가된 정전위 하에서 시스템이 안정화된 후 정상 상태 및 평형 상태에서 임피던스를 측정한다. PS-EIS는 매우 작은 충방전율에 의해 통제되는 시스템에만 적용 가능한 전기화학적 정보를 알려준다. 이러한 경우에도, 충전 및 방전 프로파일 사이에 히스테리시스가 있으면 정보가 어떻게 사용될 수 있는지 확신할 수 없다. 또한, 특히 고전류 인가시, 평형 상태로부터 얻어진 전기화학적 변수가 역학적 상태의 전기화학적 거동을 나타내지 못한다. GS-EIS에 의해 측정된 임피던스(도 4 및 5)는 이의 존재 이유를 나타낸다(임피던스 스펙트럼은 충방전율에 의존적이다).

[0082] **<충전 전류의 조절 >**

[0083] 전하 이송과 관계된 저항이 단계 2L까지 감소하고 이후 급격하게 지수적으로 증가한다는 상기 GS-EIS 연구 결과에 따라, 흑연 또는 흑연 음극에 기초한 셀의 리튬화에 있어서 R_{CT}의 효과를 최소화하기 위하여 충전 전류가 프로그램하는 경우, 단계 2 내지 단계 1에서 고전류의 사용은 고저항 때문에 회피할 필요가 있다.

[0084] 충전 전류를 2 C-1 C-0.5 C로 단계적으로 조절하여, 저항성이 더 낮은 단계에서 더 높은 전류가 사용되도록 하였다.

[0085] 도 6에 나타낸 바와 같이, 상기와 같이 조절된 전류를 사용하는 경우와 0.1 C 및 0.5 C의 고정된 전류 값을 사용하는 경우에 대해, 고정된 시간 범위(50 분) 내에서 도달되는 전지 용량을 측정하여, 상기 충전 전류에 따른 충전 용량 및 충전율을 비교하였다.

[0086] 도 6을 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 50분 내에, 0.1 C 및 0.5 C에서 각각 유효 용량의 12% 및 51%가 충전되었다. 50% 상대 용량에 이르는 단계까지는 임피던스가 낮은 준위로 유지되기 때문에, 이러한 충방전율간 전위 프로파일에는 유의적인 차이가 없다. 따라서, 초기에 더 높은 속도를 사용하는 것이 바람직하다. 충전 전류를 2 C-1 C-0.5 C로 조절할 경우, 첫 번째 단계의 2 C에서의 빠른 충전은 유효 용량의 18%를 충전할 수 있고, 이후 계속 1 C 및 0.5 C에서 충전하여 추가로 각각 25% 및 32%를 충전할 수 있다. 그 결과, 상기와 같이 충전 전류를 2 C-1 C-0.5 C로 조절할 경우, 같은 시간 내에 0.1 C 및 0.5 C로 충전할 경우 각각 얻을 수 있는 용량의 7배 및 1.5배 용량으로 셀이 충분히 충전될 수 있으므로, 급속 충전을 달성할 수 있다.

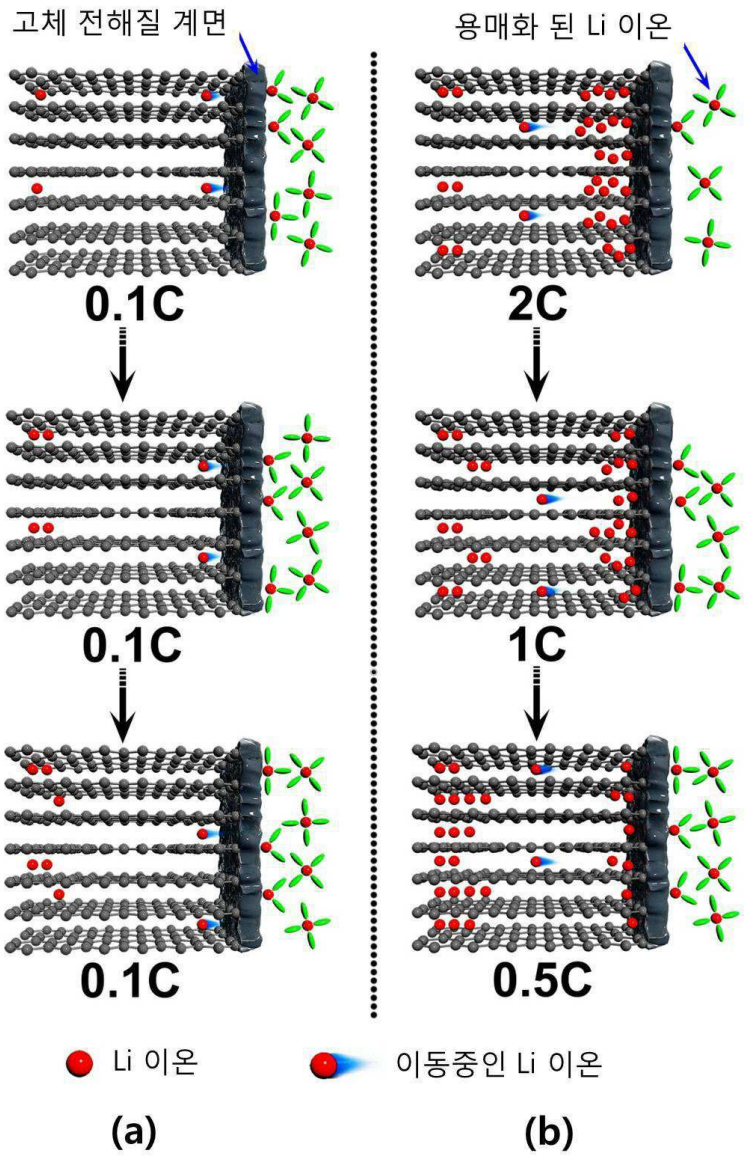
부호의 설명

[0087] SEI : 고체-전해질 계면

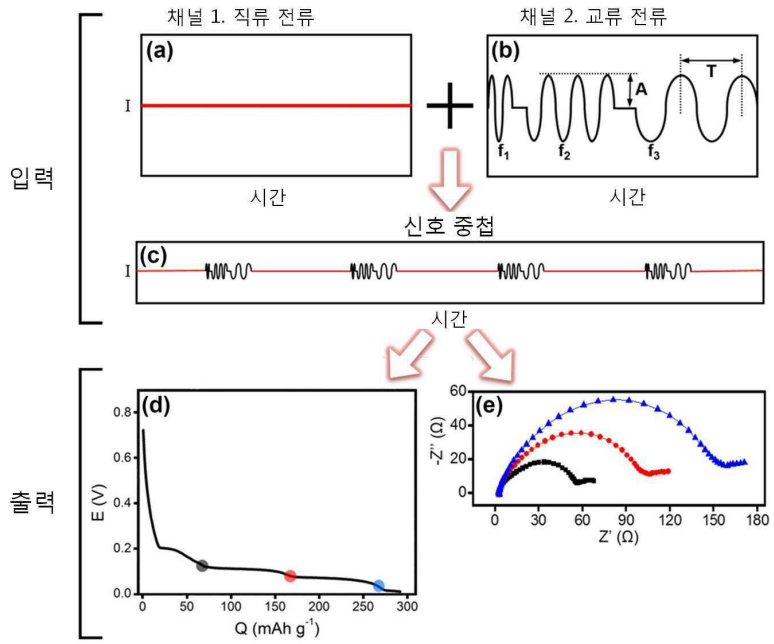
CRS : 충전 전류 조절(c-rate switch)

도면

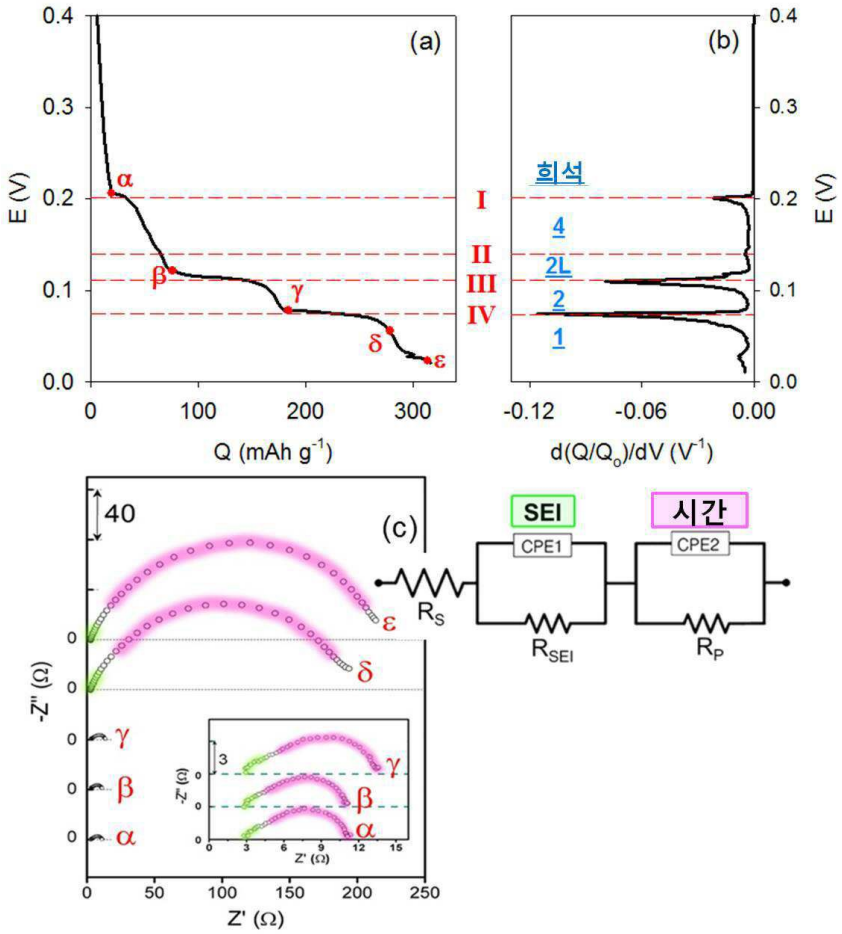
도면1



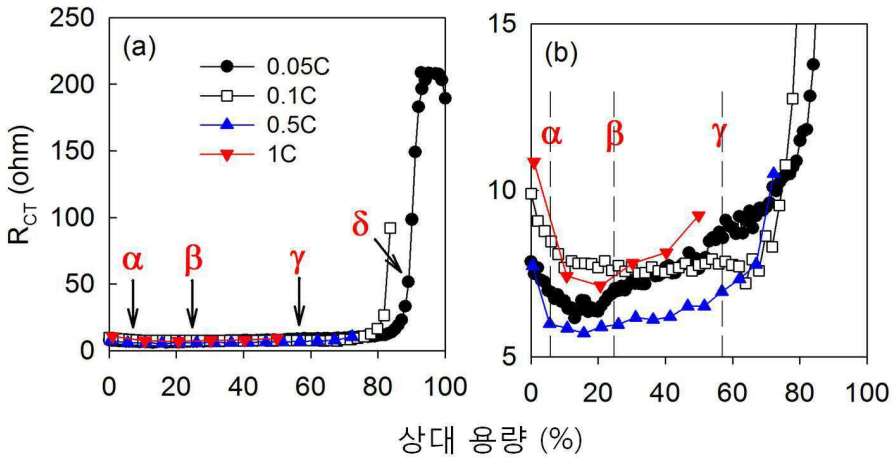
도면2


입력
채널 1. 직류 전류
채널 2. 교류 전류
(a)
(b)
I
A
T
f_1
f_2
f_3
시간
시간
신호 중첩
(c)
I
시간
출력
(d)
E (V)
Q (mAh g^{-1})
(e)
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)

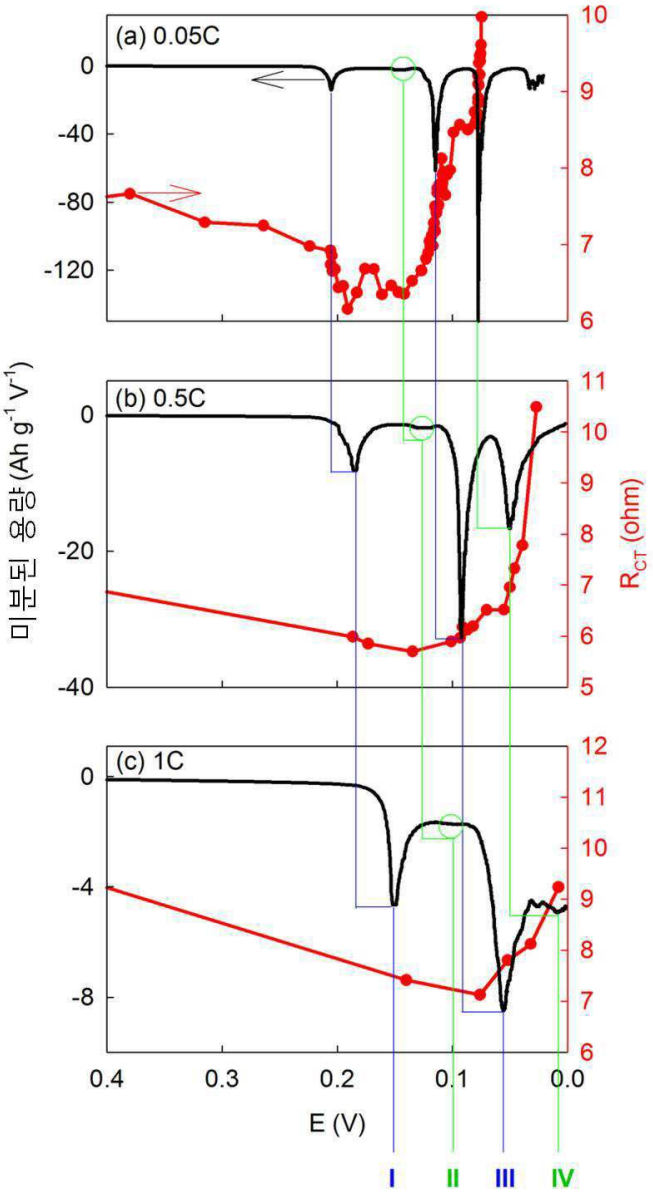
도면3


(a)
(b)
(c)
E (V)
Q (mAh g-1)
d(Q/Qo)/dV (V-1)
α
β
γ
δ
ε
I
II
III
IV
흑연
4
2L
2
1
SEI
시간
CPE1
CPE2
RS
RSEI
RP
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
40

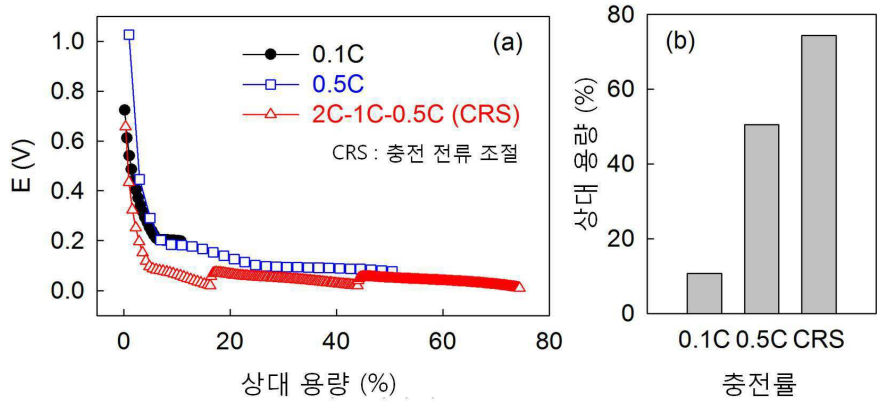
도면4


(a)
(b)
0.05C
0.1C
0.5C
1C
RCT (ohm)
α
β
γ
δ
상대 용량 (%)

도면5



도면6


(a)
0.1C
0.5C
2C-1C-0.5C (CRS)
CRS : 충전 전류 조절
E (V)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
상대 용량 (%)
(b)
상대 용량 (%)
80
60
40
20
0
0.1C 0.5C CRS
충전률