

중대형 리튬이온배터리의 방치환경에 따른 열화 특성에 관한 연구

임민규*, 정재범*, 노대석*

*한국기술교육대학교

e-mail:mkl@koreatech.ac.kr

A Study on the Degradation Characteristics of Medium and Large-Sized Lithium-ion Batteries Based on Non-operation Environment

Min-Gyu Lim*, Jae-Beom Jung*, Dae-seok Rho**

*Korea University of Technology and Education

요 약

리튬이온배터리는 모바일 기기부터 전기자동차에 이르기까지 다양한 분야에서 사용되고 있으며, 이에 따라 안정적인 성능과 수명이 요구된다. 또한, 배터리는 온도, 습도, 진동 등 사용 환경에 따라 운용 특성이 달라지며, 특히 전기자동차 배터리의 운용온도는 안전성과 성능에 직접적인 영향을 미친다. 여기서, 배터리를 고온에서 운용하는 경우, 내부 화학 반응 속도가 증가하여 배터리의 열화와 용량 감소가 가속화되고, 저온의 경우 배터리 내부저항이 증가하여 전력 공급 능력이 저하된다. 따라서, 본 논문에서는 운용온도에 따른 중대형 배터리의 열화 특성을 제시하고, 충방전기, 챔버, 배터리 셀로 구성된 방치수명 시험장치를 구현한다. 이를 바탕으로 방치온도 및 SOC에 따른 중대형 배터리의 열화 특성을 평가한 결과, 상온에서 배터리를 방치하면 충방전 용량의 변화가 거의 없지만, 고온에서 배터리를 방치하는 경우 충방전 용량이 현저하게 감소함을 알 수 있다. 또한, 높은 SOC 조건에서 방치하면, 음극 물질의 손실과 SEI층의 두께 증가로 인해 배터리의 용량 감소가 최대 8배 정도 가속됨을 알 수 있다. 따라서, 중대형 배터리를 안전하게 운용하고 성능을 유지하기 위하여, 배터리 운용 및 방치 환경을 최적으로 관리해야 함을 알 수 있다.

배터리의 충전량을 다르게 하여 온도에 따른 방치환경을 모사하여 방치환경에 따른 열화 특성을 확인한다.

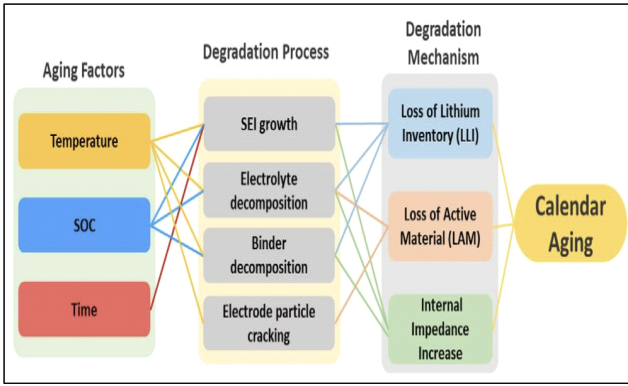
1. 서 론

최근 수십 년 동안 리튬이온전지는 모바일 기기, 전기자동차, 에너지저장장치 등 다양한 분야에서 활용되면서 장치에 전력을 공급하는 에너지원으로 중요한 역할을 하고 있다. 또한, 리튬이온전지는 이러한 다양한 용도로 인해 안정적인 성능과 오랜 수명이 요구되는데, 이러한 성능과 수명은 리튬이온전지가 작동하는 환경 조건에 크게 의존한다. 여기서, 리튬이온전지의 사용 환경은 온도, 습도, 진동 등 다양한 요인들로 인해 변할 수 있다. 특히, 전기자동차에 활용되는 중대형 배터리의 방치온도는 배터리의 안전성과 성능에 직접적인 영향을 미칠 수 있으며, 고온 환경에서 배터리를 방치하면 내부 열화와 용량 감소가 가속화될 수 있고, 저온 환경에서 배터리의 전력 공급 능력이 저하될 수 있다[1]. 즉, 배터리 기술의 발전과 안전한 운영을 위해, 온도 변화에 따른 배터리의 성능과 수명에 미치는 영향을 이해하고, 그에 따른 관리 및 제어 방안의 연구가 필요한 실정이다. 따라서, 본 논문에서는 중대형

2. 중대형 리튬이온배터리의 방치수명 특성

2.1 중대형 배터리 운용온도에 따른 특성

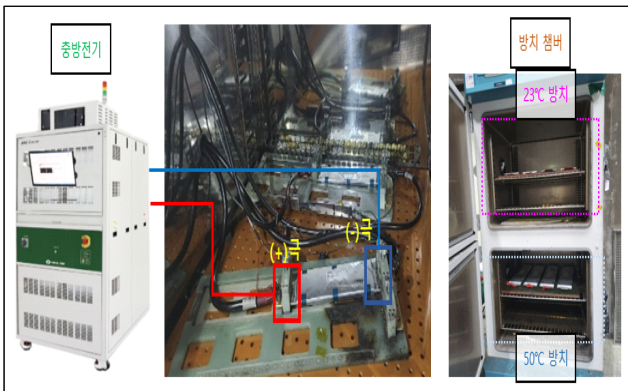
중대형 배터리의 운용온도는 성능과 수명에 큰 영향을 미치는 중요한 요소 중 하나로, 그림 1과 같이 배터리 내부의 화학 반응 속도, 전기 전도성, 전해질의 이동성 등을 변화시키므로 배터리의 성능과 안전성에 직접적으로 영향을 미친다. 여기서, 고온 환경에서 배터리를 운영하면 화학 반응 속도가 증가하고 전해질의 증발이 발생할 수 있으며, 상변이가 지속적으로 발생함에 따라 전극이 붕괴되는 현상이 나타나고 이러한 상변화는 전극물질을 노화시키며, 이는 배터리 용량감소에 영향을 미칠 수 있다[2]. 또한, 저온에서 액체 전해질의 물리적 특성 변화와 낮은 어느점으로 인해 전극 간 리튬의 이동이 느려지는 전기화학 반응으로 인해 배터리의 용량과 전력 공급 능력이 감소하게 된다. 이러한 운용온도에 따른 배터리 특성을 바탕으로 시험 조건을 산정한다.



[그림 1] 운용온도에 따른 배터리 특성

3. 중대형 리튬이온배터리 방치수명 시험장치 구현

중대형 배터리 셀의 방치환경에 따른 열화 특성 확인을 위한 시험장치의 구성은 그림 2와 같다. 여기서, 시험장치는 충방전기, 챔버, 배터리 셀로 구성되며, 충방전기는 배터리 셀 외부로 도출된 양극과 음극에 전류를 인가하여, 방치 전/후로 배터리의 열화 정도를 확인하고 충전량에 따른 열화 영향을 확인할 때 사용한다. 또한, 챔버는 운용 환경을 모사하는 장치로 상단과 하단의 온도를 제어하여, 서로 다른 온도로 환경 조건을 모사한다. 한편, 배터리의 방치수명은 다양한 조건에 의해 열화될 수 있으므로, 본 논문에서는 SOC, 온도에 따른 방치수명을 확인하여 배터리 셀의 성능과 안전성에 미치는 영향을 평가한다.



[그림 2] 배터리 셀 방치수명 시험장치

4. 시험 결과 및 분석

4.1 시험조건

본 논문에서는 상용화된 NMC 계열 중대형 배터리로 각 SOC 조건별 방치시험을 통해 배터리의 열화 특성을 제시한다. 여기서, 각 시험별 조건에 따라 SOC를 설정하는 방법은

IEC 61960-3에 따라 표준 충전 후 안정화 시간을 거쳐 방전하는 절차에 따라 수행한다. 또한, 방치 전후로 리튬이온배터리의 열화 상태를 확인하기 위한 방법으로 표준에서 가장 많이 사용되는 배터리의 방전용량을 기준으로 정격용량과 비교한다. 한편, 측정상태는 방치시험 전 SOC 100% 상태(만충; Fully-charged)에서 SOC 0%(만방; Fully-discharged)를 수행하여 확인한다. 단, 측정용량은 방전용량을 기준으로 한다. 여기서, SOH는 식 (1)와 같이 측정용량을 정격용량으로 나눈 값에 100을 곱하여 산정한다. 따라서, 방치시험 조건은 표 1과 같이 배터리 제조사 운용온도와 국제규격에서 제시하고 있는 SOC를 고려하여 산정한다.

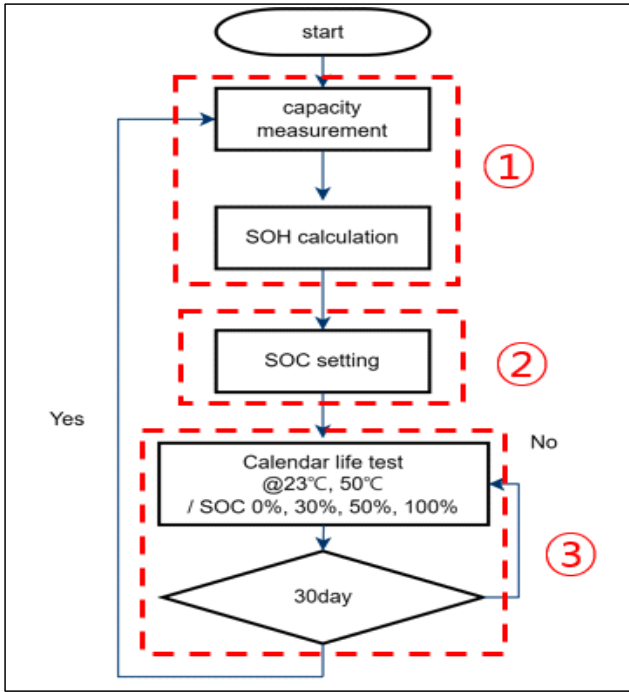
$$SOH(\%) = \frac{C_{dis}(Ah)}{C_{rated}(Ah)} \times 100 \quad (1)$$

여기서, SOH(%): 열화도, $C_{dis}(Ah)$: 방전용량, $C_{rated}(Ah)$: 정격용량

[표 1] 온도 및 SOC에 따른 방치수명 시험 조건

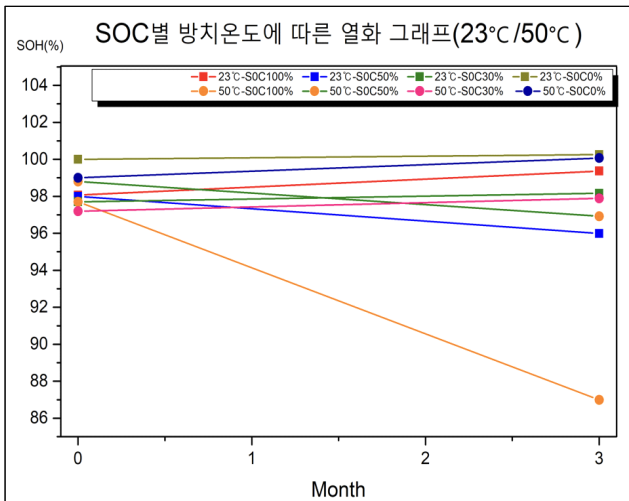
구분	조건	비고
온도	23°C	제조사 운용온도
	50°C	ESS
SOC	100%	IEC 62620 방치시험 조건
	50%	IEC 61960-3 방치시험 조건
	30%	배터리 제조사 출하 SOC
	0%	배터리 운용 하한 조건

방치수명 시험은 그림 4와 같이 용량측정, SOC 설정, 온도 및 SOC 조건에 따른 방치로 구성된다. 여기서, ①의 용량측정은 IEC 62620에 따라 지정된 방전종지전압까지 방전 후 완전히 충전한다. 이후 안정화 시간을 거쳐 방전종지전압까지 방전하여 계산된 방전용량을 기준으로 정격용량과 비교하여 열화도를 나타내는 SOH(State Of Charge)를 계산하고, 시험 전 용량을 측정해 초기 열화 정도를 확인한다. 또한, ②는 IEC 61960-3에 따라 각 시험 SOC를 설정한다. 그리고, ③은 방치 챔버에 온도 조건 및 SOC에 따라 30일간 방치를 수행한다. 한편, 30일 방치가 끝난 후에는 챔버 온도를 25°C로 설정하고 셀 내부까지 온도가 균일하게 분포되도록 최소 4시간 이상 온도 평균화를 수행한 뒤 용량을 측정해 방치조건에 따른 열화를 확인한다. 이후 각 조건에 따라 SOC를 설정한 후 90일까지 시험을 반복하여 SOC 및 온도에 따른 방치수명에 따른 열화정도를 분석한다. 여기서, 시험 데이터의 신뢰성을 확보하기 위해 본 시험에 사용된 계측기는 모두 공인시험교정기관에서 교정을 받은 유효기간 내의 장비를 사용한다.



[그림 4] 시험 절차

4.2 중대형 리튬이온배터리 방치수명 특성 분석



[그림 5] 열화에 따른 온도별 용량 그래프

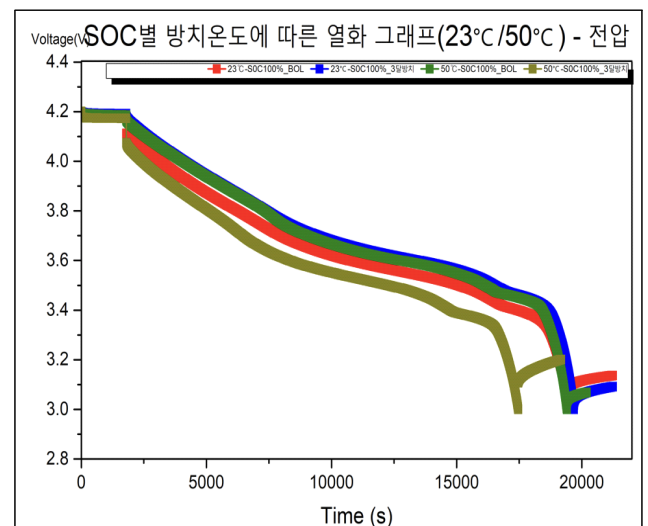
중대형 배터리 셀을 대상으로 SOC별 방치온도에 따른 방치수명 시험을 수행한 결과, 열화에 따른 온도별 용량 그래프를 나타내면 그림 5와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, SOC 30%, SOC 0%에서는 방치온도에 상관없이 용량 감소가 없었다. 또한, SOC 50%에서는 방치 온도에 따라 1.8~2% 정도의 용량감소가 있었다. SOC 100% 상태로 23°C에서 방치했을 때는 오히려 용량이 올라가는 현상이 있었으며, 50°C에서 방치했을 때는 약 10% 정도의 용량감소가 있었다. SOC 50% 이상에서는 낮은 SOC 상태보다 음극 물질의 손실이 더 크고, SEI층이 더 두꺼워져서 용량이 감소한 것으로 보인다[3]. 여기서,

SOC 30%와 SOC 0%의 경우, 용량 감소는 방치온도에 상관 없이 일정하며, SOC 50%의 경우, 방치온도에 따라 약 1.8 ~ 2%정도의 용량감소를 확인할 수 있다. 한편, SOC 100%의 경우, 23°C에서 방치했을 때의 용량이 증가하는 경향이 있지만, 50°C에서 방치했을 때의 용량은 약 10% 정도의 용량이 감소함을 알 수 있다. 따라서, SOC 50% 이상인 경우가 보다 낮은 SOC 상태보다 음극 물질의 손실이 더 크고, SEI층이 더 두꺼워져서 용량이 감소 된 것으로 판단된다[3].

[표 3] 온도 및 SOC에 따른 용량 감소율 결과

구분	초기 BOL	3달 방치 후	용량감소율(%)	
23°C	100%	99.365	98.06	1.304
	50%	98	95.984	2.016
	30%	98.165	97.7	0.465
	0%	100.256	100	0.256
50°C	100%	97.7	86.994	10.706
	50%	98.8	96.916	1.881
	30%	97.887	97.2	0.687
	0%	100.065	99	1.065

SOC별 방치온도에 따라 열화된 셀의 방전전압 그래프를 나타내면 그림 6과 같다. 여기서, SOC 100%의 23°C 조건으로 방치하였을 때, 방전전압 그래프는 초기와 90일 후 거의 일정한 함을 알 수 있다. 하지만, SOC 100%의 50°C 조건으로 방치하였을 때, 방전전압 그래프는 초기 대비 90일 후의 방전곡선이 더 가파른 것을 확인할 수 있으며, 이는 열화가 가속되었음을 알 수 있다.



[그림 6] SOC별 방치온도에 따른 열화

5. 결 론

본 논문에서는 국내 ESS에 가장 널리 사용되는 중대형 배터리 파우치형 셀을 대상으로 방치환경에 따른 열화특성을 확인하고 분석하였다. 운용온도는 배터리의 성능과 수명에 큰 영향을 미치며, 고온에서는 화학 반응 속도가 증가하고 저온에서는 전기화학 반응이 느려지는 현상이 나타났다. 이를 통해 배터리의 용량 감소와 전력 공급 능력이 저하되는 것을 확인하였다. 고온에서의 방치는 배터리의 용량을 현저하게 감소시키는 것으로 나타났으며, 특히 SOC 100% 상태에서 고온으로 방치는 열화를 가속시키는 것으로 확인하였다. 또한, SOC 조건에 따른 열화의 정도가 다르게 나타나는데, 특히 SOC 50% 이상에서는 음극 물질의 손실과 SEI층의 두께 증가가 용량 감소에 영향을 미친 것으로 예상된다. 이러한 연구 결과는 중대형 배터리의 안전한 운용과 성능 유지를 위한 중요한 정보를 제공하며, 배터리 운용 환경을 최적화하고 관리하는데 도움이 될 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] Zhang, Shuai, et al. "Effects of storage temperature on the performance of lithium-ion batteries: A review." *Energy Storage Materials* 2, 76-88. 2016
- [2] Zhang, Shichao, et al. "A review on thermal management in lithium-ion batteries: Fundamentals and approaches." *Applied Energy* 235, 1546-1578. 2019
- [3] Li, Huaqing, et al. "State-of-charge dependent degradation mechanisms of a nickel-rich cathode material for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 436, 2019
- [4] Arora, P., & Zhang, Z. 'Battery separators'. *Chemical Reviews*, 104(10), 4419 - 4462. 2004
- [5] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. 'Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review'. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3243 - 3262. 2011