

Li Ion 전지의 충방전조건에 따른 전지특성 연구

형유업⁰, 문성인

한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀

A Study on Charge-Discharge Characteristics of Li Ion Battery with Cycling

Yoo-Eup Hyung, Séong-In Moon

Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

The pollution-free secondary Li ion battery has been developed recently. However due to short history of Li ion battery, the standards for characterized assessments and standardized testing methods have not been prepared and established yet. Also, the researches have not been done systematically regarding the operating methods of these new type of batteries. Such limited knowledge of new batteries emphasizes the importance of development of characterized assessment and the operating methods.

1. 서론

전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 전지도 고에너지밀도, 고출력밀도 및 장수명의 고성능 전지의 수요가 늘어나고, 우주항공 장비의 내부전원용과 전력수급 불균형 해소를 위한 load conditioner 전원으로로서의 전력저장용 고성능 대용량 전지와 함께, 가솔린자동차의 배기가스(CO₂, NO_x, SO_x 등)에 의한 대기 오염을 줄이기 위한 전기자동차(Electric Vehicle)용 고성능의 무공해 신형전지로서의 Li ion 전지의 개발이 활발히 진행되고 있다.

그러나 아직까지 이러한 고성능 신형전지의 표준화된 시험 방법이나 전지의 특성평가를 위한 규격이 준비되어 있지 않으며, 각종 전기·전자 제품에 이들 고성능 전지를 사용하려면 전용의 충전방향이 개발되어야 하지만 이러한 신형전지의 운용방법과 특성평가 방법이 확립되어 있지 않다. 본 연구에서는 이러한 고성능의 Li ion 전지의 충방전조건에 따른 전지특성을 연구하였으며, 충방전 특성평가를 통하여 전지의 수명에 즉과 성능진단에 응용하고자 하였다.

본 연구에 사용된 Li ion 전지의 정극은 LiCoO₂이며 부극은 탄소이다.

일반적으로 전지는 유효용량을 갖기 때문에 미소 교류전압을 인가하면 외부회로에 교류전류가 흐르고, 그것들의 진폭과 위상차로부터 전극계면이나 전해액 등에 기인한 전지내부 임피던스를 얻을 수가 있다. 이때의 주파수변화에 따른 임피던

스의 궤적을 측정하면 전지내부의 정보가 분리되어 얻어지고, 따라서 그 경시변화의 추적이 의해 비파괴 열화진단이 나올 가능성이 있다고 보고된 바¹⁾²⁾ 있다.

또한 2차전지 시스템에서 FOM(Figure of Merit)과 coulombic efficiency와의 관계는 다음과 같다.

$$FOM = \frac{1}{(1 - Efficiency)}$$

따라서 FOM은 효율에 따라서 매우 민감한 변화를 나타내게 되며 Li ion 전지에서도 용량, cycle, 효율 등이 상관관계가 있을 것으로 예상된다.

2. 실험

본 연구에서는 마쯔시타사의 US14500 타입의 lithium ion 전지를 사용하였으며, Maccor사의 Series 2000 충방전시험기로 ±10V, 2A 영역을 사용하여 충방전시험에 적용하였다.

표 1과 같이 정전류 및 정전압에 의해 충방전조건을 달리하면서 이에 따른 영향을 조사하였다.

Table 1. Charge-Discharge Conditions of Batteries

Sample No.	OCV	Charge			Discharge	
		V	I	Cutoff Condition	I	Cutoff Voltage
M1	3.7698	4.2	0.5CA	4.2V .05CA	1CA	2.7V
M2	3.7651	4.2	0.5CA	4.2V .05CA	0.5CA	2.7V
M3	3.7682	-	0.5CA	4.2V -	0.5CA	2.7V
M4	3.7720	4.2	0.5CA	4.2V .05CA	0.25C	2.7V
M5	3.7676	-	0.5CA	4.15V	0.5CA	2.7V
M6	3.7616	-	0.5CA	4.25V	0.5CA	2.7V
M7	3.7630	-	1.0, 0.5, 0.2 CA	4.2V	1.0, 0.5, 0.2 CA	2.7V

전지의 충방전 cycling에 따른 내부저항 변화와 전지의 충전 상태(State of Charge, SOC)에 따른 전지의 내부저항을 관찰하기 위하여 M2, M3 및 M7(Fresh sample) 전지로 Zahner Electric

의 IM6 impedance measurement system을 사용하였다. 교류전압의 진폭은 10mVrms였고 주파수는 50kHz~10mHz로 변화시켰다.

3. 결과

3.1. 충전상한전압의 영향

충전상한전압이 4.15, 4.20 및 4.25V 일 때의 cycle 특성을 시험하여 그림 1에 나타내었다. 충전상한전압이 높을수록 초기 용량이 다소 높게 나타나고 있으며, 약 300회 충방전을 지나면서 4.25V의 경우(M6)가 용량의 감소가 가속화되어 4.2V의 경우(M3)보다 오히려 용량이 적게 나타나고 있으며, 약 400회를 지나면서 4.15V의 경우(M5)가 용량이 가장 높게 유지되고 있음을 보이고 있어서 충전종지전압이 높을 때가 낮을 때보다 전지의 수명이 짧음을 알 수 있다.

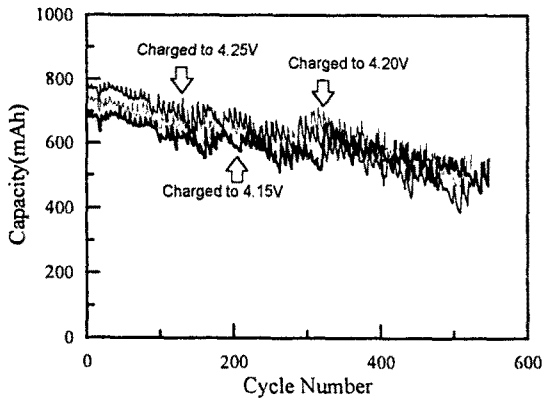


Fig. 1 Variation of charge-discharge capacity with cycling and cut-off voltage(M3, M5, M6).

이 경우 방전종지점과 방전후 휴지 10분후의 전압으로 부터 계산한 전지의 내부저항은 뒤에 언급될 AC impedance analysis의 결과와 같이 충방전에 따른 저항의 변화율이 증가하는 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있었으며 충방전에 따른 전지의 내부저항의 증가가 전지용량의 감소와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있으며, cycle에 따라 전지의 용량이 감소하면서 내부저항의 변화율도 커졌다는 점에서 그림 1의 충전상한전압에 따른 전지수명의 경우와 잘 일치하는 결과를 보이고 있다. 그림 1에서 충전상한 전압이 각각 4.15, 4.20, 4.25일 때 306, 322, 333 cycle째 용량 및 전지내부저항에서 불연속이 나타나는 것은 이 시점에서 self discharge 확인을 위해서 60일간 휴지했기 때문이다.

3.2. 정전압충전이 수명에 미치는 영향

그림 2에 정전압충전을 하는 경우(M2)와 하지 않는 경우(M3)를 비교하였다. 충전시 4.2V까지 0.5CA로 진행한 다음 정전압충전을 하는 경우 4.2V에서 유지하여 충전전류가 0.05CA가 될 때를 충전종지점으로 하였다. 정전압충전단계가 있을 때와 없을 때의 초기 10회 방전용량을 산술평균하여 비

교해 보면 각각 862.9mAh와 738.4mAh로써 정전압충전을 하는 경우 전지의 용량을 충분히 사용하여 정전압충전단계가 없는 경우보다 약 1.17배 정도 충전이 많이 되기 때문에 상대적으로 방전심도(DOD)가 깊게 되고, 그 결과로 정전압충전을 하는 경우 용량의 감소가 더욱 가속화됨을 보이고 있다. 304cycle째 나타나는 불연속은 self discharge 실험을 위해 전지를 60일간 방치했기 때문에 나타난 것이다. 그림 3에는 정전압충전단계의 유무에 따른 전지 내부저항의 변화를 계산한 것인데 여기서도 정전압충전을 하는 경우 내부저항의 증가가 두드러져 전지용량의 변화가 정전압충전을 하지 않은 경우보다 뚜렷함을 알 수 있다.

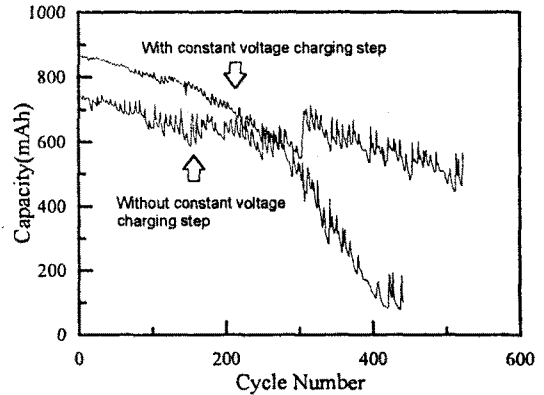


Fig. 2 Changes of charge-discharge capacity with cycling and constant voltage charging step(M2, M3).

3.3. FOM이 전지수명에 미치는 영향

전지의 충방전조건에 따라 다소 값의 차이는 보이나 모든 전지에서 충방전을 반복함에 따라 coulombic efficiency가 점차 불안정해지는 것을 관찰할 수 있었으며 이러한 현상은 비교적 cycle 수명이 짧았던 정전압충전단계가 있는 시료에서 현저하

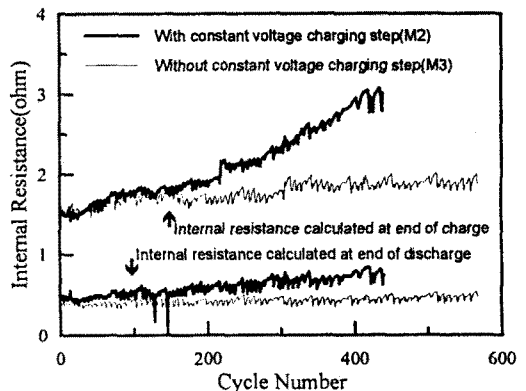


Fig. 3 Changes of internal resistance with cycling(M2, M3).

게 나타났다. 그림 4에 M2 시료의 cycle에 따른 충방전효율과 방전용량을 나타내었다.

Cycle이 진행됨에 따라 방전용량이 감소하여 214cycles가 되면 초기용량의 80%밖에 방전하지 못하는 것을 보이고 있다. 또한 충방전효율을 관찰하여보면 1~214cycle까지 산술평균을

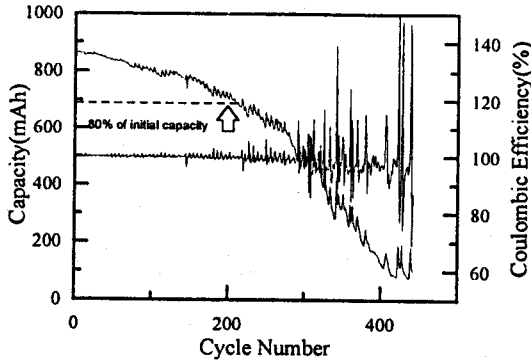


Fig. 4 The relationship between discharge capacity and coulombic efficiency with cycling(M2).

구하면 99.87%의 높은 효율을 보이지만 초기용량의 80%를 나타내는 214cycle을 지나면서 충방전효율이 떨어지기 시작하여 약 300cycle이후에는 심하게 산란하고 있는 것을 볼 수 있다. 여기서 나타나는 충방전효율의 산란은 바로 전지의 성능저하에 기인하는 것으로 생각되며, FOM이 충방전효율에 의해 영향을 받기 때문에 전지의 수명에도 밀접하게 관련되어 있는 것으로 판단되므로 충방전효율이 전지의 수명에 영향을 미치고 있다고 판단된다.

충방전효율과 실험한 시료들의 cycle 수명사이의 관계를 알아보기 위하여 초기방전용량의 70%와 80%에 도달하는 것을 cycle수명으로 하여 그림 5에 plot 하였다.

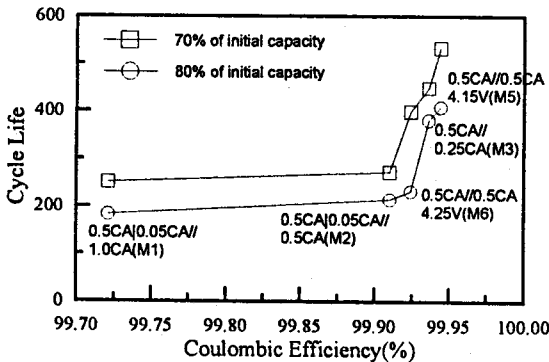


Fig. 5 The relationship between coulombic efficiency and cycle life.

실험한 전지들은 각각 서로 다른 조건에서 충방전하였지만 coulombic efficiency와 cycle 수명사이의 관계를 잘 보여주고 있다. 즉, 충방전효율이 높을수록 전지의 수명은 높은 것으로 나타났으며 약 99.9% 이하의 경우보다는 99.9% 이상인 경우에 충방전효율에 따른 cycle 수명이 민감하게 변하는 것을 보이고 있다. 여기서 주목할만한 사실은 4.25V로 상한전압을 약간 높여서 충방전하는 것보다 정전류충전후에 정전압충전을 계속하는 것이 시료의 수명을 빠르게 단축시킨다는 점이다.

3.4. AC Impedance Analysis

충방전을 반복하게 되면 전지내부의 전극을 구성하는 활물

질과 도포상태 및 전해액의 열화가 일어나게 되는 등 복잡한 반응들을 수반하게 되는 이유로 전지의 내부저항의 변화가 생기게 된다. 그림 6에 충방전을 반복하여 초기방전용량의 50%를 유지하고 있는 전지의 충전상태(SOC)에 따라 AC impedance analysis를 행한 결과를 나타내었다.

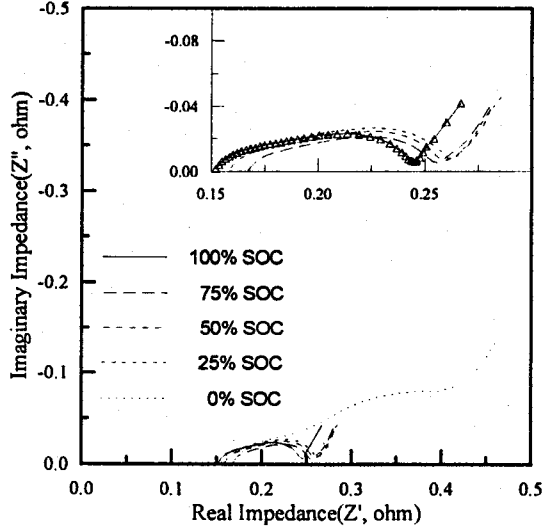


Fig. 6 Nyquist plot of battery having 50% of initial capacity with various state of charge(M3).

그림 6을 살펴보면 약 150mΩ의 저항을 갖는 100% SOC(완전히 충전된 상태)에서 방전함에 따라 전지의 저항이 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 정극과 부극의 완화시간의 차이에 의해 두개의 반원이 합쳐진 형태의 반원을 보이고 있음을 알 수 있다.

한편 정극과 부극의 저항의 합으로 보이는 반원의 크기에 해당하는 저항은 완전히 방전한 0% SOC에서는 급격하게 증가하지만 그 외의 경우는 상대적으로 적은 변화를 보이고 있다. 0% SOC에서는 전지의 내부저항이 100% SOC에 비해 거의 3배 이상으로 증가하였음을 알 수 있다.

그러나 초기방전용량의 12%를 유지하는 거의 수명이 다된 전지의 경우에는 정·부극의 저항변화는 같은 경향을 보이지만, 초기상태의 전지와 초기용량의 50%를 유지하는 전지의 경우에 0% SOC일 때 급격한 정·부극저항의 증가가 있었던 반면 이 경우에는 0% SOC에서도 그다지 정·부극저항이 변하지 않는 것을 보이고 있다. 이러한 변화에 대한 정확한 원인은 알 수 없지만 충방전 cycling에 의한 전지의 파괴 mode가 high impedance에 의한 것과 low impedance에 의한 두가지 경우로 나타나는데 본 실험의 경우 충방전을 반복하면서 전지가 low impedance failure에 가까운 상태로 진행되는 것으로 판단된다. 따라서 0% SOC에서 방전에 의한 high impedance가 나타나지 않고, 저항의 변화도 크지 않은 것으로 판단된다. 이 세가지 전지의 경우 SOC에 따라서 이러한 Nyquist plot상의 반원의 크기에 해당하는 정·부극저항의 변화를 그림 7에 나타내었다.

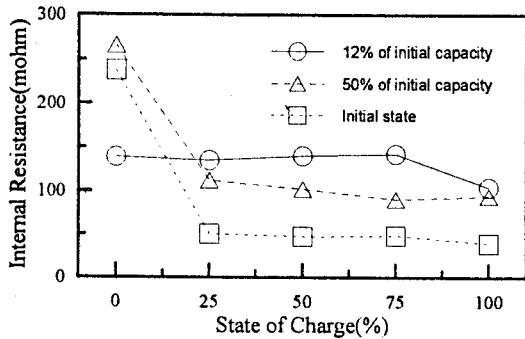


Fig. 7 The relationship between resistance of electrodes and state of charge(M2, M3, M7).

만충전상태(100% SOC)에서 점차 방전됨에 따라 미세한 정. 부극저항의 증가가 관찰되고 있으며, 초기상태의 전지와 초기에 비해 50%의 용량을 가진 전지의 경우 완전히 방전된 상태(0% SOC)가 되면 급격한 저항의 증가가 관찰되지만 초기에 비해 12%의 용량을 가진 전지의 경우에는 0% SOC에서도 저항의 변화가 거의 없음을 보여 대조적인 결과를 보이고 있다. 따라서 전체적으로 cycle이 진행됨에 따라 전지의 내부저항이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3.5. 충방전에 따른 온도특성

초기상태에 있는 전지의 충방전에 따른 온도의 변화를 관찰하여 그림 8에 1.0, 0.5CA 및 0.25CA의 전류로 충방전한 경우의 전압 및 전지의 온도변화를 각각 나타내었다. 전체적으로는 충전초기에 전지표면의 온도가 급격히 감소하다가 충전종료까지 서서히 온도가 증가하는 것을 보이고 있으며, 방전시작 직후에 온도가 약간 내려갔다가 전체적으로 온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 약 4.15V부근을 제외하고는 충전시에는 흡열반응을, 방전시에는 발열반응을, 그리고 충방전반응 전체적으로는 발열반응임을 알 수 있다.

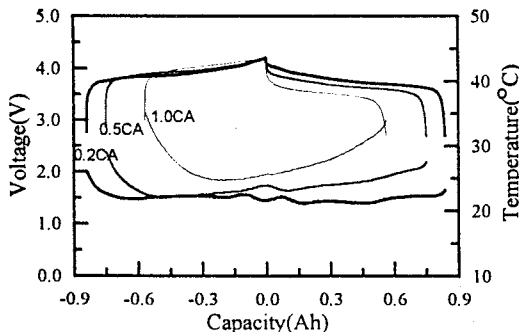


Fig. 8 The temperature and voltage profile of battery at initial state with various charge-discharge current(M7).

또한 충전초기의 온도변화는 충전전류에 따라 차이를 보이고 있으며 충전전류가 커질수록 온도의 변화폭이 커지고 있다. 충방전전류가 1CA와 0.5CA인 경우와는 달리 0.2CA로 충방전한 경우에는 충전말기에 방전초기에 온도의 증가와 감소가 반

복되는 것을 보이고 있다. 이것은 Li_xCoO_2 의 정극에서 충전을 계속함에 따라 충전말기(약 4.15V)에 전압에 대한 조성의 변화율($-dx/dV$)곡선에서의 최저값을 나타내는 $x=0.5$ 가 되는 영역에서 규칙-불규칙전이가 일어나는 것³⁾에 의한 영향으로서 30°C에서 저율로 충방전할 경우 약 4.07V와 4.17V에서 나타나는 전압평탄영역에 관련되어 있을 것으로 판단된다.

방전말기에는 온도가 급격하게 올라가는 것을 볼 수 있는데 이러한 현상은 방전말기에 전지의 분극저항이 증가하여 급격하게 전압이 감소하는 것에 기인한다고 생각된다.

4. 결론

이상에서와 같이 충방전조건에 따른 Li ion 전지의 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) 충전상한전압이 높아지면 충전용량은 상대적으로 커지게 되고 전지의 cycle수명은 짧아졌으며, 정전류충전후에 정전압충전을 하는 경우 하지 않는 경우보다 상대적으로 DOD가 깊어지므로 전지의 수명이 짧아졌다.
 - 2) FOM 혹은 충방전효율은 전지의 cycle 수명에 밀접하게 연관되어 있는 것을 알 수 있었다.
 - 3) 초기상태와 충방전을 반복하여 용량이 감소된 전지의 AC impedance analysis에서 SOC가 낮아질수록 전지의 내부저항은 증가하였으며, 초기상태보다는 방전을 반복하여 용량이 감소된 전지의 저항이 크게 나타났다.
 - 4) 충방전에 따른 전지의 온도변화로 부터 전극활물질에서의 충방전에 수반되는 구조변화에 해당하는 전압영역에서 온도의 변화를 관찰할 수 있었으며 충전시에는 흡열반응, 방전시에는 발열반응의 경향을 보였으며 충방전반응 전체로는 발열반응에 해당하는 것을 확인하였다. 또한 용량이 감소한 전지에서는 온도변화폭이 초기상태의 전지에 비해 적게 나타났으며 이것은 전지의 열화에 의한 것으로 판단되었다.
- 이상과 같은 결과로부터 전지의 내부저항, FOM 및 충방전시의 온도의 변화폭 등으로 부터 전지의 상태와 수명에측이 가능함을 확인하였다.

본 논문은 과거에서 시행하는 특정연구사업의 결과의 일부입니다.

참고문헌

1. C. Ho, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, "Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films", *J. Electrochem. Soc.*, 343-350, Feb. 1980.
2. K. Ishihara and K. Kumai, "Application of AC Impedance Method for Diagnostics of Lithium Secondary Battery Degradation", Technical Report, CR/EPI, 1988
3. N. Reimers and J. R. Dahn, "Electrochemical and *In Situ* X-ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 ", *J. Electrochem. Soc.*, Vol 139, No.8, 1992.