리튬이차전지의 전기화학 특성 분석법

Electrochemical Characterization Methods for Lithium Secondary Batteries

김영훈 · 윤성훈 | Younghoon Kim · Songhun Yoon

Green Chemical Technology Division,
Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),
P.O BOX 107, 141 Gajoong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
E-mail: yoonshun@krict.re.kr

1. 서론

현재 리튬 이온을 이용한 이차전지(lithium ion based secondary batteries) 혹은 리튬이차전지는 고출력, 고에너지 특성으로 인해 스마트 폰(smart phone), 넷북(net book) 등의 휴대용 모바일 전원 뿐 아니라 하이브리드 자동차(hybrid vehicle)등의 주된 에너지원으로 활용되고 있다. 향후 EV(electric vehicle) 및 전력 저장(energy storage system, ESS)등의 용도로 각광받을 것으로 예상되는 리튬이차전지는 4 V대의 높은 전압, -20도에서 50도 이상의 넓은 활용 온도, 1 kW/kg 이상의 높은 출력 밀도, 100 Wh/kg 이상의 높은 에너지 밀도로 인해 그 활용 범위가 더더욱 넓어질 것으로 예상된다.[1] 그림 1에서 이러한 리튬이차전지의 적용 제품에 대한 개괄도를 나타내었다.

이러한 리튬이차전지는 양극과 음극에서 일어나는 산화·환원반응을 통해 지속적인 에너지의 저장과 사용이 가능한 전지이다. 다른 전지에 비해 에너지 밀도와 출력이 우수하며 에너지 전환 효율이 뛰어나다는 장점을 가지고 있다.[1]

리튬이차전지는 충·방전이 일어날 때 양극과 음극 물질 사이에서 전해질을 따라 이동하는 리튬 이온이 도선을 통해 이동하는 전자와 전기적인 전하 중성을 이루며 전기 또는 화학에너지를 저장한다.

리튬이차전지는 네 가지 기본소재인 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 구성되며 통상적으로 양극에는 전이금속 산화물을 사용하고 음극에는 층간 삽입이 가능한 탄소계 재료를 사용하는데, 이때

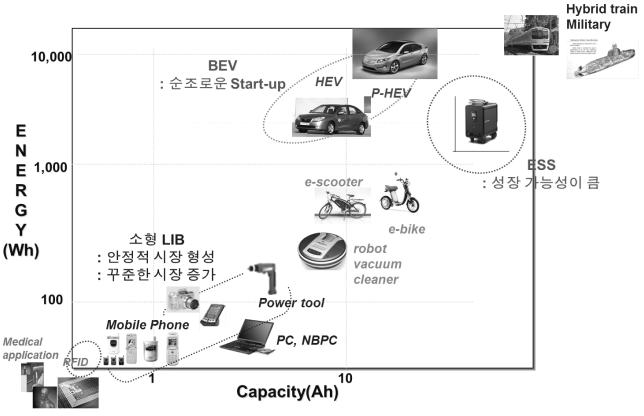

그림 1. 리튬이차전지의 적용제품 및 동향.

Author

김영훈

2009 충남대학교 고분자공학과(학사)
2011 충남대학교 고분자공학과(석사)
2012-현재 한국화학연구원 그린화학연구단 연구원

윤성훈

1997 서울대학교 공업화학과(학사)
2005 서울대학교 응용화학부(석 · 박사)
2005-2007 엘지화학 기술연구원 배터리연구소 선임연구원
2007-현재 한국화학연구원 그린화학연구단 책임연구원

전해질로 유기용매계 전해질을 사용할 경우 리튬이온 이차전지라고 하며 고분자 전해질에 전해질을 함침시켜 사용하는 경우에는 리튬이온 폴리머전지라고 한다.[2] 그림 2에서는 이러한 리튬이차전지의 전극 구성 및 작동 원리를 나타내었다.

리튬이차전지는 주로 휴대가 가능한 기기를 중심으로 소형전지 형태로 발전해왔으나 근래 전기자동차, 친환경 에너지 연구가 진행되면서 중대형 전지에 관심이 집중되고 있다.

본 총설에서는 리튬이차전지의 소재 및 전지 특성 평가를 위한 전기화학적 분석방법에 대하여 기술하고자 한다.

2. 작동 전압, 용량, 속도 및 출력 측정법

리튬이차전지에서 전압(voltage, potential)은 그 단위가 V로서 외부에서 활용 가능한 전위차를 나타내는 값으로서 양극과 음극에서의 전기화학 반응에 의한 전압의 차이를 나타낸다. 통상적으로 양극의 경우 Li의 산화환원 전압 대비(*vs.* Li/Li^+) 3~5 V사이에 위치하며, 음극의 경우 2~0 V 에 위치하게 되어 상용화된 리튬이차전지의 경우 4 V 정도의 전압을 나타내게 된다. 그림 3에서 양극과 음극의 전압 차이에 의한 전지 전위 발현에 대하여 나타내었다.[3]

전지의 전압이 높은 경우 에너지가 높아지게 되므로 음극의 전압은 가능한 낮아야 하며 양극의 전압은 가능한 높아야 한다. 하지만 음극의 경우 Li 산화환원 대비 0 V 이하로는 낮아질 수 없으며, 양극의 경우 사용전해질의 분해전압인 4.5 V이상으로 높아질수 없다는 현실적인 한계를 지닌다.

또한, 전지의 용량(capacity)는 전지 내에 저장할 수 있는 전하량을 나타내는 값으로서 통상적으로 mAh/g의 단위로 나타내며, 이는 전하량의 단위인 Coulomb(Q)와 같은 단위로서 1 mAh/g = 3.6 Q의 값을 갖는다. 특히 전지에서는 충전과 방전시의 효율(efficiency)이 매우 중요한데, 충전시에 양극의 산화/음극의 환원 반응에 사용된 전하의 양과 방전시의 양극의 환원/음극의 산화 반응에 사용된 전하의 양의 비로 나타내게 된다. 특히 초기에 사용되는 효율(initial efficiency)은 전지의 가역 용량을 결정짓는 매우 중요한 성능 인자이다. 통상적으로 전지가 갖는 에너지(E)는 가역 용량과 사용 전압의 곱으로 표현된다.

리튬이차전지의 용량, 작동 전압을 측정 및 평가하기 위해서는 여러가지 방법이 사용될 수 있는데 가장 많이 사용하는 방법은 전류를 일정하게 흘려주어 전압의 변화를 측정하는 정전류 충방전법(galvanostatic charge-discharge)과 순환전압 주사법(cyclic voltammetry, CV) 등이 있다.

2.1 전압 및 용량 측정법

2.1.1 정전류 시험법

정전류 시험법은 일정전류(galvanostatic)를 인가하여 시간에 따른 전압의 변화를 측정하여 특성을 확인하는 방법이다. 이때 변화하는 전압의 범위를 제어하여 연속적인 충·방전 실험을 통해 측정이 가능하다.

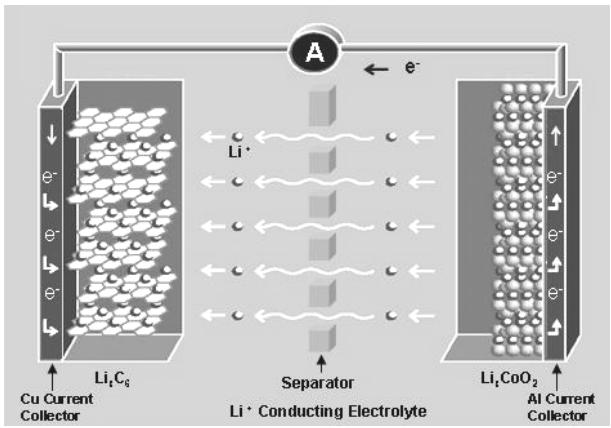

그림 2. 리튬이차전지의 작동원리 및 구성.

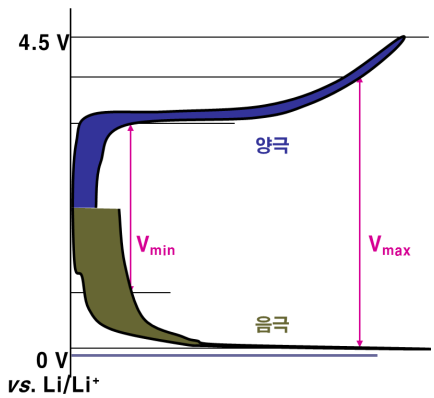

그림 3. 리튬이차전지에서 양극과 음극의 전위차 설명.

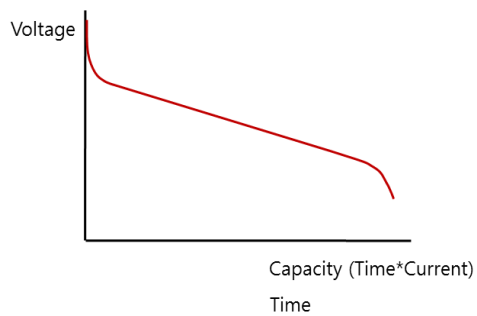

그림 4. 전지에서의 정전류 방전을 통한 전압 및 용량의 측정.

그림 4에서는 충전상태의 리튬이차전지를 정전류를 이용한 방전을 통해 측정되는 전압 및 용량을 그림으로 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 방전방향의 전류를 일정하게 흘려주는 경우 전지의 전압이 감소하고 전압 감소가 특정의 전압(cut-off voltage) 이하일 경우 방전을 중단하게 되며 이 시간 동안 방전된 양으로부터 용량(capacity)를 측정하게 된다.

통상적으로 방전전압의 경우 3 V 정도까지만 측정하여 과 방전(over-discharge) 에 의한 전극 물질의 손상을 막게 된다. 또한 충전의 경우에는 전지의 전압이 올라가게 되며 전해질 분해 및 전극 물질 안정성을 위하여 4.3 V이하의 전압을 주로 이용하게 된다.[3]

통상적으로 리튬이차전지의 전극 물질의 경우 반쪽 전지(half-cell) 을 제작하여 각각 전극 물질의 특성을 평가하게 되는데 음극(혹은 양극)과 리튬메탈과의 반쪽 전지를 통해 정전류 충방전을 수행하여 용량 및 전압등을 평가하게 된다. 그림 5는 흑연계 음극재료를 0~2.5 V로 전압의 범위를 설정하여 실험한 결과로 연속적인 싸이클을 진행하는 동안 일정한 모양의 가역적인 결과를 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 각 사이클 별 충전 용량과 방전 용량 그리고 효율을 측정할 수 있다.[4]

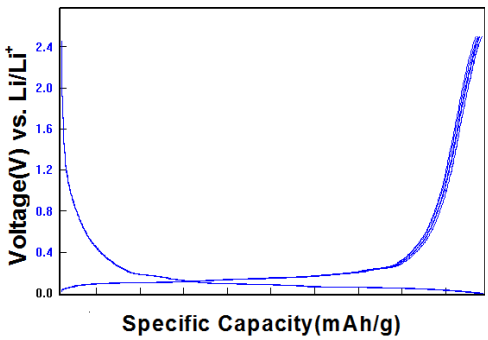

그림 5. 정전류 시험법을 적용한 측정한 흑연(graphite) 음극의 충 · 방전 곡선.

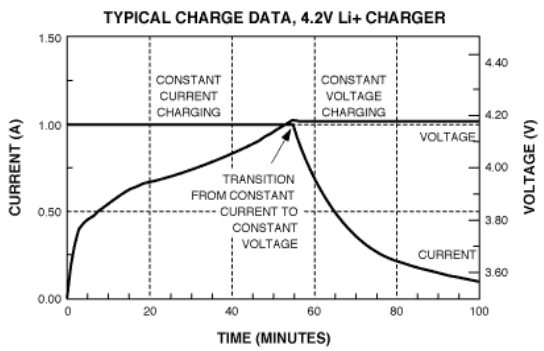

그림 6. 정전류/정전압 실험법.

2.2.2 정전류/정전압 시험법(Constant Current/Constant Voltage Test)

정전류/정전압 시험법은 층상구조를 가지고 있어 리튬이온의 삽입/탈리를 반복하는 물질에 주로 적용되는 방법이다. 이러한 물질의 경우 표면과 내부에서 삽입/탈리되는 리튬 이온의 농도 차이가 발생한다. 따라서 충전을 실시할 때 정전류 시험법을 사용할 경우 물질의 내부까지 완전히 충전되지 못할 수 있으므로 정전류/정전압 시험법을 사용하여 정격 전압의 범위까지 정전류로 충전을 실시하고 이어서 정전압 충전을 실시하여 충분히 충전할 수 있다. 그러므로 통상적인 리튬이차전지의 충방전 기기에는 정전류/정전압법이 주로 활용된다(그림 6).

2.2.3 순환전압주사법(Cyclic Voltammetry)

전지를 특정한 전압 영역에 대해 단위 시간당 일정 전압으로 주사하는 방법으로 지정된 전압 영역에서 한계까지 도달할 경우 주사 방향을 반대반향으로 바꿔서 주사하여 전압의 변화에 따라 전류를 측정하는 분석방법이다.[5] 이러한 결과 그림 7과 같이 순환하는 파형의 그래프를 얻을 수 있다.

이러한 CV법은 정전류 충방전과는 다르게 전압을 조절하여 그에 따른 전류를 측정하는 방법이므로 측정 시간이 짧다는 장점을 가지나, 반응속도의 조절이 어려우므로 전지 반응의 관찰에는 적합하지 않은 단점을 지닌다.

같은 조건으로 지정하여 수 회의 사이클을 반복하면 전지의 내부에서 산화·환원반응이 일어나는 전압과 가역성 그리고 지속성 등에 대한 정보를 얻을 수 있다. 또한 주사속도를 변화시켜 속도에 따른 산화·환원 특성을 확인하여 속도에 따른 결과를 얻을 수 있다.

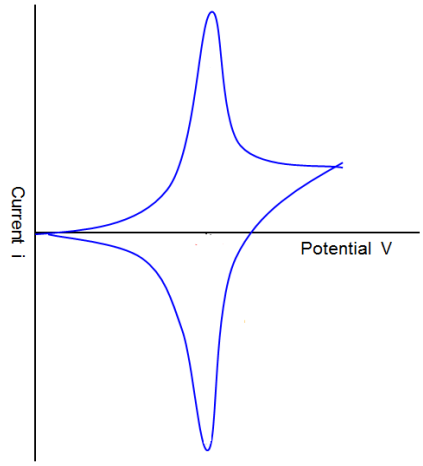

그림 7. Cyclic voltammetry.

그림 8은 mesoporous carbon-SiO_2-TiO_2복합재를 0.5~2.3 V 전압 범위에서 0.2 mV/s로 주사한 결과이며 첫 번째 사이클과 4번째 사이클 결과를 비교한 결과이다.[6]

2.2 속도 특성(Rate Capability) 측정법

통상적으로 리튬이차전지의 속도 특성(rate capability)을 위해서는 정전류 측정법을 이용하게 되는데 충전 혹은 방전 전류값을 변화시켜가면서 이에 따른 전압곡선의 변화를 측정하게 된다. 특히 전지에서 속도 특성의 단위로 나타내는 C-rate 는 1시간에 충전되는 전류의 역수를 나타내는 값으로서 0.1, 1, 10 C의 경우 각각 10, 1, 0.1시간에 충전되는 전류의 크기를 나타내게 된다. 전지에서는 빠르게 충방전 되는 것이 매우 중요하므로 높은 전류(높은 C-rate)에서도 사용가능한 용량을 유지시키는 것이 중요하며, 이를 위해서는 전지 내부의 저항(resistance)를 낮추어야 한다. 이러한 전지 내부의 저항에 관해서는 뒤에서 자세히 설명하겠다. 그림 9은 방전 전류에 따른 양극물질의 전압곡선의 변화를 나타내고 있다.[3]

2.3 출력(Power) 측정법

리튬이차전지의 경우 전기화학적 반응이 매우 빠르게 일어나므로 그 출력(power)이 매우 높은 특성을 갖는다. 이러한 출력을 측정하기 위해서는 양극 음극을 갖춘 full – cell 의 형태로 측정해야 하며, i) 하이브리드 자동차의 평가에 주로 활용되는 HPPC(hybrid pulse power characterization) 법을 이용하여 특정의 충전된 상태에서의 가용출력(power capability)을 측정하는 법, ii) 일정 출력을 유지하면서 이에 대한 전압의 변화를 측정하는 방법 등이 있다.[7]

2.3.1 HPPC 법

이 방법은 그림 10에서 나타난 바와 같이 10초의 시간 동안 pulse 방전 전류(통상적으로 최대 허용 전류의 75%)를 인가하고 40초 동안 전류를 인가하지 않다가 10초 동안 충전 방향으로 방전 전류의 75%에 해당하는 전류를 인가하는 방법으로서 방전 및 충전 동안의 전압 변화로부터 저항을 계산하는 방법이다.

이러한 HPPC 실험법을 방전상태(depth of discharge, DOD) 혹은 SOC(state of charge)를 변화시켜가면서 수행하여 각각의 DOD 에 따른 저항을 측정하고 이러한 저항값을 이용하여 허용 방전 출력(discharge pulse power capability) 및 허용 충전 출력(regen. pulse power capability)를 측정하여 리튬이차전지가 허용가능한 출력의 변화를 측정하게 된

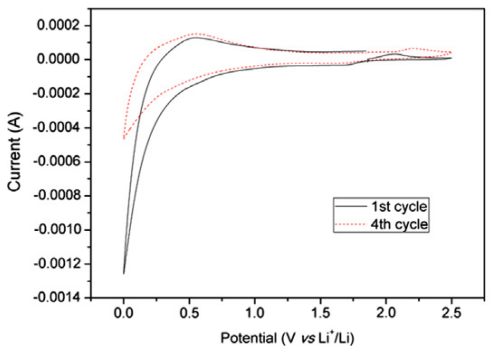

그림 8. 순환주사법을 적용한 Mesoporous carbon–TiO_2–SnO_2 나노복합체 음극.

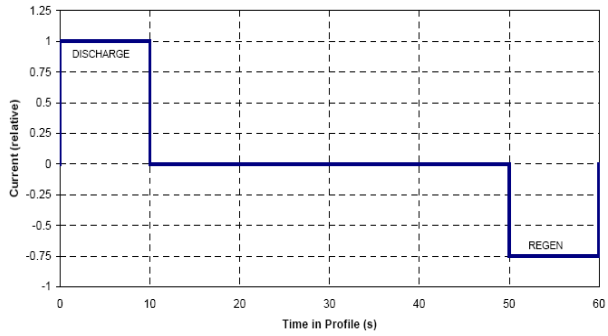

그림 10. HPPC 실험법.

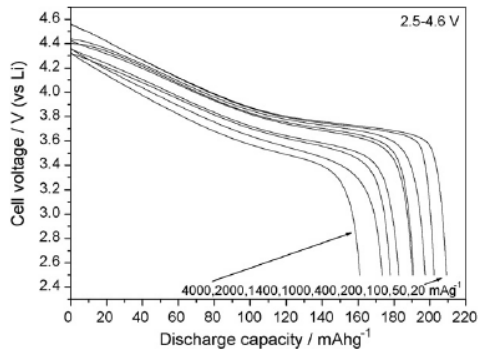

그림 9. 방전 전류변화에 따른 전압곡선의 변화.

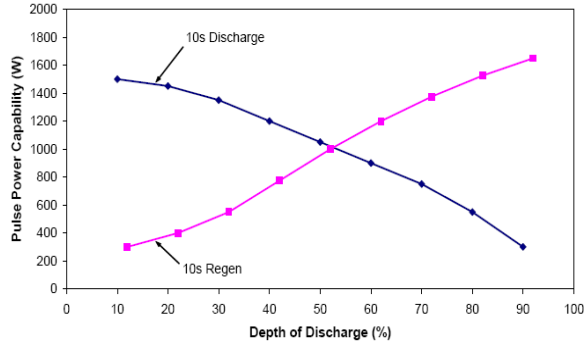

그림 11. DOD에 따른 출력의 변화.

다. 그림 11에서는 DOD에 따른 출력의 변화를 나타내었다.

2.3.2 Constant Power Discharge 법

이 방법은 측정기기에서 일정한 방전 출력을 발현하도록 설정하고 이에 대한 전압의 변화를 측정하도록 하는 방법으로서 pulse로 인가하는 출력의 크기에 따라 특정 한계 전압에 도달하는 시간을 측정하여 허용 가능한 출력의 크기를 측정하는 방법이다(그림 12).

3. 리튬이차전지 저항의 측정

앞에서 서술한 바와 같이 리튬이차전지의 경우 속도 및 출력 특성을 결정짓는 주요인자로서 내부 저항이 있는데, 이러한 저항의 측정은 매우 중요한 의미를 갖는다. 즉 저항의 크기에 따라 속도 특성 및 출력 특성이 결정짓게 되며 주요 저항이 어떻게 발현되는가에 대한 연구는 매우 중요하다 하겠다.

3.1 정전류 방전에서의 저항

그림 13에서는 방전시에 나타나는 전압의 변화를 나타내었는데, 세가지의 주요한 전지 내부 저항에 대하여 기술하고 있다. i) 먼저 방전 초기의 매우 빠른 시간에 나타나는 영역인 IR drop 혹은 activation polarization 에 의한 영역, ii) 전압의 변화가 느려지면서 전극 내부에서의 리튬이온의 화학적 확산(chemical diffusion) 에 의해 나타나는 ohmic polarization 영역, iii) 마지막으로 방전의 말단에서 전압이 빠르게 감소하는 concentration polarization 영역에서는 주로 외부의 리튬이온의 움직임에 기인하는 영역이다. 이러한 세 영역에서의 저항을 줄이는 것은 고속충방전시에 사용가능한 전하의 양을 증가시키기 위해 매우 중요하다 하겠다.[3]

또한 각각의 DOD에서 저항의 연구를 위하여 내부 저항의 분리 연구가 매우 중요한데 이러한 저항의 연구를 위해서 주로 활용되는 실험법으로는 전류 펄스를 이용하는 GITT(galvanostatic intermittent titration technique) 혹은 10mV의 작은 전압의 주파수를 10^{6}~10^{-4}Hz정도로 변경하면서 교류 임피던스를 이용하는 electrochemical impedance spectroscopy(EIS)법이 있다. 본 총설에서는 비교적 측정이 용이하고 내부저항의 분리가 가능한 EIS법에 대하여 자세히 설명하도록 하겠다.

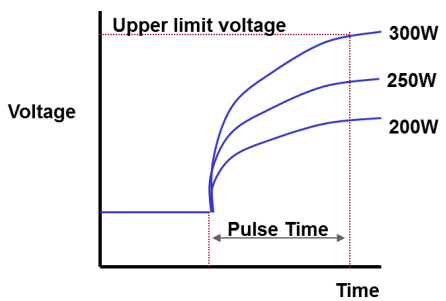

그림 12. Constant power 법을 이용한 전압의 변화.

3.2 EIS법에 의한 저항의 연구

EIS 분석법은 전지의 내부에 존재하는 두 개의 전극과 전해질 사이에서 일어나는 전기화학반응을 등가 전기 회로의 형태로 모형화하여 해석하는 방법이라 할 수 있다. 교류 임피던스 분석은 전지에서 시간에 따라 주기적으로 방향이 변하는 교류전압을 인가할 때 전류의 응답 특성을 해석하여 저항(resistance) R과 캐패시턴스(capacitance) C 그리고 인덕턴스(inductance) L등을 측정할 수 있다.[8,9]

임피던스 Z는 교류회로에서 특정의 주파수(f, w=2pf) 전압과 전류의 비를 나타낸 것으로 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)}$$
$$s = j\omega$$

여기서 V와 I는 각각 인가한 특정 주파수의 전압 및 측정되는 전류이다. 이러한 임피던스는 실수부분과 허수부분으로 나눌 수 있는데 이때 실수부분이 저항이고 허수부분이 캐퍼시턴스와 인덕턴스이다.

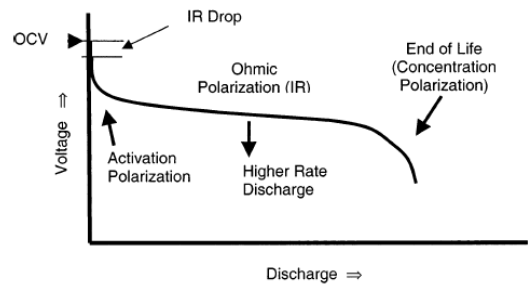

그림 13. 정전류 방전시의 저항의 구분.

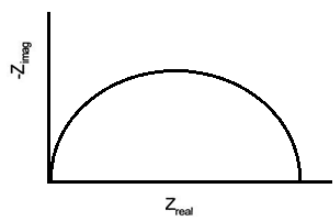

그림 14. Nyquist plot.

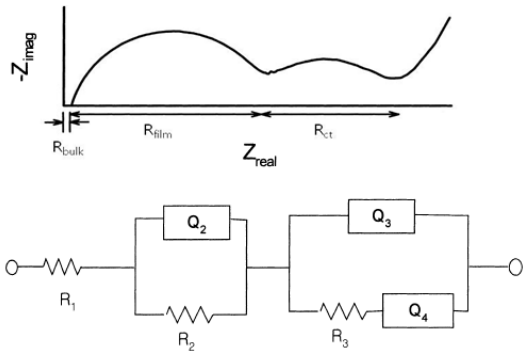

그림 15. 4가지 성분으로 분리한 Nyquist plot.

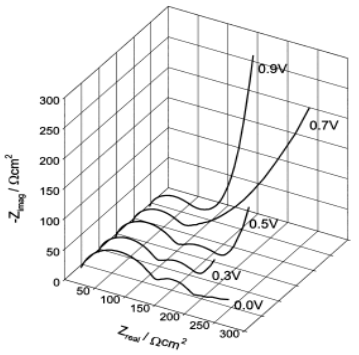

그림 16. 충전 전압에 따른 흑연 음극의 EIS 실험 결과.

$$Z = Z_{real} - jW Z_{imag}$$

Z_{real}와 Z_{imag}의 관계는 주파수에 따라 그림 14과 같이 나타나며 이를 Nyquist plot이라고 한다. 이 경우 반원 형태의 모양의 경우 저항과 캐패시턴스의 병렬 연결로 등가회로를 구성할 수 있으며 각각의 값을 통해 전기화학적 특성을 측정하게 된다.

그림 15에서 전형적인 이차전지에서의 EIS 실험을 통해 얻어지는 Nyquist plot을 나타내었다. 4가지의 저항성분으로 구성되는 회로를 나타내고 있는데 먼저 외부의 전해질 저항 R_{bulk}, 반원의 형태로 나타나는 내부 전극 입자 표면에 생성되는 SEI(solid electrolyte interphase)에서의 전하전달에 해당하는 필름 저항 R_{film}, 전극물질 계면에서의 Li 이온 산화·환원반응을 나타내는 전하전달 저항 R_{ct}, 입자 결정 구조내부로의 층간삽입에 의한 화학적 확산 저항 R_{diff} 등으로 구성된다.[10]

위와 같은 등가회로를 구성한 후 이를 실제적인 실험 결과와 non-linear least square fitting 을 수행하여 이로부터 각각의 저항 및 회로 소자의 값을 얻어 낼수 있으며 얻어낸 값을 통해 전체 저항에서의 각 성분 저항이 차지하는 저항의 정도를 파악하여 전기화학 반응 메커니즘 및 특성을 연구하게 된다.

그림 16에서는 흑연 음극에서의 충전 전압에 따른 EIS 실험 결과를 나타내었는데, 전압이 낮아질수록 두 개의 반원 저항이 뚜렷이 나타나며, 비가역 반응의 증가에 따른 R_{film}저항이 증가하는 것을 관찰할 수 있다.[10]

이러한 EIS 실험은 통상적으로 전지를 조립한 후 OCV (open circuit voltage) 에서 임피던스를 측정하거나, 각각의 DOD 에 따른 전압에서 5 mV 정도로 10 mV 이내에서 사용한다. 물질에 따라 다른 저항 값을 나타내며 전지를 저장하거나 사이클 분석 후 결과를 초기의 저항과 비교하여 분석이 가능하다.

4. 결론

본 총설에서는 리튬이차전지의 특성을 평가하기 위한 전기화학적 분석 방법에 대하여 대략적으로 기술하였다. 이밖에도 리튬이차전지의 중요한 성능인자로는 안전성(safety), 저온 및 고온특성 사용가능한 수명(calendar life) 등이 있는데 이에 대하여는 다음 기회에 논하고자 한다.

다양한 대체 에너지 개발이 활발히 진행되고 있지만 리튬이차전지에 대한 관심은 여전히 집중되고 있다. 이는 다른 대체 에너지 개발의 경우 사용 가능한 에너지를 생산하는데 집중하고 있지만 리튬이차전지는 저장효율이 뛰어나고 편리한 전지이기 때문이다.

현재까지 리튬이차전지의 재료 개발은 주로 양극재료에 집중되었으나 더 뛰어난 성능의 이차전지를 원하는 요구를 만족하기 위해서는 음극재료, 분리막 그리고 전해질에 대한 개발은 반드시 필요한 상황이며 따라서 고분자 재료의 이차전지 적용을 위한 연구는 앞으로 주목할 필요가 있다.

참고문헌

1. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
2. S. Megahed, *J. Power Sources*, **51**, 79 (1994).
3. G.-A. Nazri and G. Pistoia, Editors, *Lithium Batteries*, Kluwer Academic Publisher, Boston/New York/London, 2004.
4. 오승모, *전기화학*, 자유아카데미, 서울, 2010.
5. J. Wang, *Analytic Electrochemistry*, *3rd Ed*., Wiley-VCH, New Jersey, 2006.
6. S. Yoon, H. Kim, and S. M. Oh, *J. Power Sources*, **94**, 68 (2001).
7. Y. Zhou, C. Jo, J. Lee, C. W. Lee, G. Quo, and S. Yoon, *Microporous and Mesoporous Materials*, **151**, 172 (2012).
8. *Freedom car battery test manual for power assist hybrid electric vehicle*, DOEID11069 (2003).
9. M. E. Orazem and B. Trobollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, New Jersey, 2008.
10. 백운기, 박수문, *전기화학*, 청문각, 파주, 2003.