

FEMLAB을 이용한 리튬이온전지의 발열특성 평가모델링

이대현, 윤도영*

광운대학교 화학공학과, 녹색기술연구소
139-701 서울특별시 노원구 월계동 447-1

(2012년 6월 14일 접수; 2012년 7월 10일 수정본 접수; 2012년 7월 10일 채택)

Evaluation Modeling Heat Generation Behavior for
Lithium-ion Battery Using FEMLAB

Dae-Hyun Lee, and Do-Young Yoon*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University
447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

(Received for review June 14, 2012; Revision received July 10, 2012; Accepted July 10, 2012)

요 약

본 연구에서는 리튬이온전지의 방전특성에 따른 열발생 속도를 계산하여 전지의 특성을 평가하였다. 이를 위하여 Butler-Volmer 식을 지배방정식으로 하여, 유사 2차원 모델링을 적용하고, 편미분 연산자인 FEMLAB을 이용하여 전산모사를 수행하였다. 전류밀도를 5 A/m^2 에서 25 A/m^2 까지 증가시켜 계산을 수행한 결과, 전류밀도가 증가함에 따라 전극표면에서 고체상 리튬의 소모량이 증가되는 것으로 나타났다. 이로 인한 확산제한의 발생시점이 단축되었으며, 동시에 리튬이온전지의 내부 전위가 컷오프 전위에 도달하는 시점에서 열발생 속도가 급격하게 증가되는 현상을 보여주었다.

주제어 : 리튬이온전지, 방전 전산모사, 발열특성, FEMLAB

Abstract : In the present study, the discharge characteristics of a lithium-ion battery was evaluated to calculate the rate of heat generation under various discharge rates by mathematical modeling. The modeling and simulation of a pseudo-two dimensional ionic transport system for governing Butler-Volmer equation were carried out by using FEMLAB as a PDE (partial differential equation) solver, where the discharge rate was changed from 5 A/m^2 to 25 A/m^2 . The computational results showed that the concentration of consumed solid-phase lithium at the surface of electrode was increased with increasing discharge rates. While the resulting diffusion limitation occurred shortly, it increased the rate of heat generation even more rapidly for the internal voltage to approach the cutoff voltage of the lithium-ion battery.

Keywords : Lithium-ion battery, Discharge modeling, Heat generation, FEMLAB

1. 서 론

리튬이온전지는 다른 전지보다 단위 질량, 부피당 갖는 에너지 밀도가 높고 사용목적에 따라 가볍고 작게 만들 수 있기 때문에 소형기기에서 상용화가 되어 있고, 리튬이온전지 특유의 높은 에너지 밀도 자체를 이용해 에너지저장 시스템과 같은 고용량 기기에 적용 가능한 신 에너지원으로 각광받고 있다[1]. 다양한 다른 에너지원과 마찬가지로 리튬이온전지가 에너지원으로 존재하기 위해서, 비용 절감과 함께 지속가능한 에너지 공급기술이 지속적으로 발전해야 하지만, 리튬이온전지

개발 과정에서 생기는 화재 및 폭발에 대한 위험성은 전지의 안전성 확보 및 전지 내부 성능을 최적화를 하는데 있어 장애 요소가 된다[2]. 따라서 리튬이온전지를 수학적으로 전지 내부 특성이 충방전의 특성변화와 같은 여러 물리적인 변수를 이론적으로 모델링하는 것은, 리튬이온전지의 설계 및 최적화 연구에 있어 좋은 기반이 될 수 있다[3].

리튬이온전지가 여러 분야에서 쓰이고 있는 만큼 다양한 방전속도에 따라 전지의 특성을 평가하는 것은 매우 중요하다고 볼 수 있다. 특히 높은 방전속도 또는 전류 밀도에서는 전지 내부에서 여러 물리적인 요소가 급격히 변화하여 양 극간 고체상 또는 액체상에서 확산 제한이 일어날 수 있다. 확산 제한은 전지의 성능에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 확산 제한이 일어나는 부분을 정확하게 찾을 필요가 있다. 또한 전지

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yoondy@kw.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.3.320

특성 평가는 단순히 확산 제한뿐만 아니라 이상과열(thermal runaway) 등 전지 내부에서 일어날 수 있는 불안정성을 예측하는 것도 필요하다. 위 사항들을 수학적으로 접근할 때 전지 시스템의 이론적인 이해를 돕는 것과 동시에 빠르게 문제를 파악할 수 있어 전지 개발 향상에 대한 시간과 비용을 절약할 수 있다. 따라서 컴퓨터를 이용한 방전속도에 따른 리튬이온전지의 수학적 모델링은 상대적으로 높은 방전속도를 요구하는 하이브리드 전기 자동차(hybrid electric vehicle, HEV)와 같이 고용량 기기에 적용하는데 있어 효과적인 방법이라 할 수 있다.

전지 특성을 평가하는 가장 일반적인 방법은 전류-전위 그래프를 이용하여 활성화도(activation), 저항성(resistibility), 농도 과전압(concentration overpotential)을 평가하는 것이다. 위 과전압(overpotential)은 전지 내부의 온도, 충방전 속도 기타 여러 가지 전지 상태에 따라 크게 영향을 미친다. 특히 농도 과전압의 경우 전지의 수명이 다하는데 영향을 끼치므로 이 부분에서 전지의 방전용량이 결정될 수 있다[4]. 수학적 모델링을 이용하는 경우 전류-전위 곡선을 비교적 빠르고 쉽게 만들 수 있기 때문에 확산제한을 효율적으로 평가할 수 있다.

본 연구에서는 리튬이온전지를 유사 2차원 모델링으로 단순화하여 방전속도에 따른 전지 내부의 특성을 평가하였다. 각 변수들의 특성을 평가하기 위하여 등온상태 모델링을 수행 하였으며, 방전속도는 방전 전류밀도를 경계조건으로 설정하였고 확산제한이 걸리는 시점을 기준으로 전지의 특성을 평가하였다. 또한, 등온 모델링을 통하여 각 전류밀도에 따른 열발생 속도(heat generation rate)를 평가하여 전지 내부에서 방출하는 열발생 속도를 정량적으로 예측하고자 한다.

2. 수학적 모델링

본 연구의 계를 Figure 1에 도시하였다. Figure 1에서 리튬 이온 셀은 음극과 양극 그리고 두 극 사이로 분리막이 존재한다. 전극 표면에서 전해질과 함께 전극 반응이 일어나고 전극 반응 물질인 리튬이 전극에서는 고체상으로 전해질에서는 액체상으로 존재하기 때문에 수학적으로 표현할 경우 전하방정식과 물질전달 방정식을 액체상과 고체상으로 각각 2개를 적용한다. 리튬이온전지의 변수들은 Kumaresan et al.[5]와 Valoen and Reimers[6]의 연구 결과를 이용하였으며 해당 변수들의 목

Table 1. Design parameters of the present lithium-ion cell[5]

Parameters	Anode (Li _x C ₆)	Separator	Cathode (Li _x CoO ₂)
Thickness (μm)	73.5	25	70
Particle radius (μm)	12.5	-	8.5
Initial electrolyte concentration (mol/m ³)	-	1000	-
Max solid phase concentration (mol/m ³)	31,858	-	49,943
Active material density (kg/m ³)	5031.67	-	2292
Porosity of region	0.4382	0.45	0.30
Solid-phase diffusion coefficient (m ² /s)	See Eq.7	-	1×10 ⁻¹¹
Reaction rate (mol ^{-3/2} m ^{1/2} s ⁻¹)	1.764 × 10 ⁻¹¹	-	6.6667×10 ⁻¹¹
Electronic conductivity (S/m)	100	-	10
Bruggeman's number	4.1	2.3	1.5
Transference number	-	0.435	-

록은 Table 1과 같다. 본 연구에서 적용하는 리튬 이온 셀을 음극물질은 메조 카본 마이크로 비드(meso carbon micro bead, MCMC), 그리고 양극 물질을 LiCoO₂로 적용하였다.

옴의 법칙에 따라 고체상에서 전하 이동에 의해 발생하는 전위의 분포는 다음의 식과 같다.

$$-\sigma_i \nabla \Phi_1 = i_1 \tag{1}$$

여기서 Φ 와 i 는 각각 전지 모델 내부에서의 전위와 전류를 나타내며, 하첨자 1은 고체상, 2는 액체상을 나타낸다. 고체상은 전극에서의 리튬물질, 액체상은 전해질에서의 리튬이온을 말하며, σ 은 고체상의 전도도를 의미하고 하첨자 i 는 전극의 각 지점(음극- n , 분리막- s , 양극- p)을 의미한다. 액체상에서의 전하방정식은 전위와 액체상의 농도에 의해 결정되며 다음 식에 의해 결정된다.

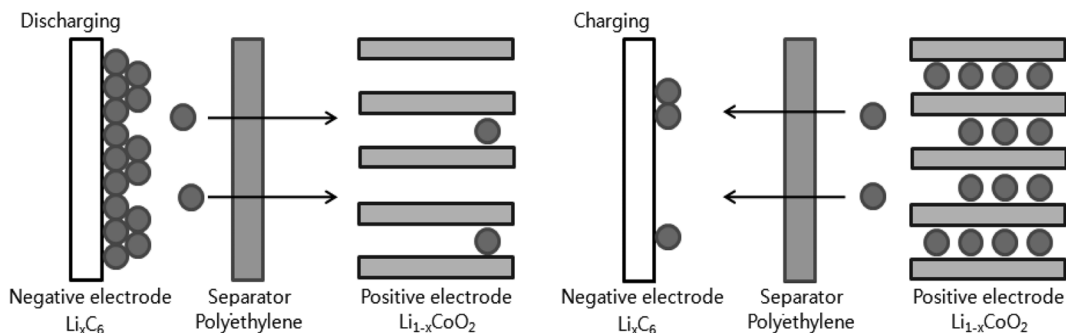


Figure 1. Schematic diagram of a lithium-ion cell.

Table 2. Boundary conditions for FEMLAB modeling[5]

Variable	Negative electrode	Negative electrode/separator	Separator/positive electrode	Positive electrode
c_2	$\nabla c_2 = 0$	$-D_n \nabla c_2 = -D_s \nabla c_2$	$-D_s \nabla c_2 = -D_n \nabla c_2$	$\nabla c_2 = 0$
Φ_2	$i_2 = 0$	-	-	$i_2 = 0$
Φ_1	$\Phi_1 = 0$	$\sigma_n \nabla \Phi_1 = 0$	$\sigma_p \nabla \Phi_1 = 0$	$\sigma_p \nabla \Phi_1 = I_{app}$

$$-\kappa_i \nabla \Phi_2 + \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_2}\right) (1 - t_+) \nabla \ln c_2 = i_2 \quad (2)$$

여기서 κ 는 액체상에서의 전도도를, c 는 리튬의 농도를 나타낸다. 액체상에서 전하방정식은 수율 t_+ 가 일정하다고 가정하여 다음의 식 (3)과 같이 결정된다.

$$\epsilon_i \frac{\partial c_2}{\partial t} = \nabla (D_{2,i} \nabla c_2) - \frac{i_2 \nabla t}{F} + a j_{loc} (1 - t_+) \quad (3)$$

여기서 D 는 확산계수를 의미하며, 액체상에서의 확산계수는 Valoen and Reimers[6]의 연구 결과에 의해 다음의 식을 사용하였다.

$$D_{e,bulk} = 1 \times 10^{-4} \times 10^{[-4.43 - 54/(T - 0.005c_2 - 229.5) - 2.2 \times 10^{-4}c_2]} \quad (4)$$

또한, 고체상에서의 물질 전달은 전극이 구형형태의 입자형태로 이루어져 있다는 것으로 가정하여 Fick's law에 의해 다음 식으로 결정된다[7].

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{1,i} \left[\frac{\partial^2 c_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_1}{\partial r} \right] \quad (5)$$

고체상에서의 확산계수 D 에 관한 식도 마찬가지로 Valoen and Reimers[6]의 연구로부터 다음 식과 같이 가정하였다.

$$D_1 = 14623 \times 10^{-13} e^{[68026.7/(R(1/318 - 1/T))]} \quad (6)$$

식 (5)의 경우 다른 지배방정식과 달리 구형좌표계를 가지고 있기 때문에, 본 연구에서는 극 중심부에서 표면까지를 2차원의 형태로 바꾸어서 적용하였고, 기존의 1차원 지배방정식과 연결하기 위해 Butler-Volmer 방정식을 이용하였다. 전자 전달이 전극과 전해질 모두 표면에서 발생한다고 가정 하였을 때, Butler-Volmer 방정식은 다음 식과 같다.

$$j_{loc} = k^{1/2} (c_{1,t}^t - c_{1,i,surf})^{1/2} (c_2)^{1/2} \left\{ \exp\left(\frac{\eta F}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{-\eta F}{2RT}\right) \right\} \quad (7)$$

$$\eta = \Phi_1 - \Phi_2 - U_i \quad (8)$$

식 (6)에서 k 는 표면 전기화학의 반응상수이고, $c_{s,i,surf}$ 는 전

극표면에서의 리튬 농도, $c_{s,t}^t$ 는 고체상에서 리튬의 최대농도를 각각 의미하고, η 는 표면에서의 과전압을 말하며 식 (8)과 같이 정의된다. Butler-Volmer 방정식에서 나온 j_{loc} 값은 전극 표면에서의 리튬이온의 플럭스를 의미하며, FEMLAB에서의 extraction coupling variable을 이용하여 각각 1차원 지배방정식과 2차원 지배방정식을 연결하였다. 고체상의 물질전달 방정식에서 입자의 중심과 표면에서의 경계조건은 다음 식과 같다.

$$-D_1 \nabla c_1 = 0 \text{ at } r = 0 \quad (9)$$

$$-D_1 \nabla c_1 = j_{loc} \text{ at } r = R \quad (10)$$

다른 1차원 지배방정식의 경계조건은 Kumaresan et al.[5]의 연구의 결과를 이용하였으며, 이를 정리하면 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

방전속도에 따른 리튬 이온전지의 방전 특성을 알아보기 위해 전류밀도를 5 A/m²에서 25 A/m²까지 설정하였고 컷오프 전위가 3.0 V일 때 확산제한이 일어나는 시점을 계산하였다. 계산결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보면, 5 A/m²에서는 13120초, 10 A/m²는 6516초, 15 A/m²는 4280초, 20 A/m²는 3136초, 그리고 25 A/m²에서는 2436초이며, 5 A/m²의 낮은 전류밀도보다 25 A/m²의 높은 전류밀도에서 약 0.18 배 정도로 확산제한이 빨리 일어났다. 확산제한 뿐만 아니라

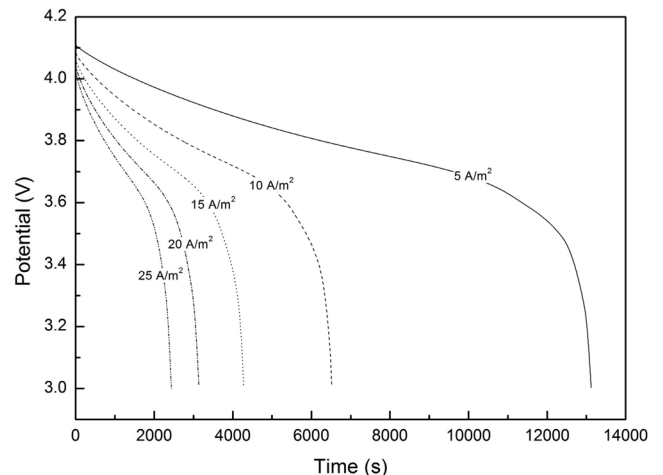


Figure 2. Profiles of discharge potential evolving with time under various applied current density.

높은 전류밀도에서 전기저항(ohmic resistance) 역시 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, Figure 1의 상황에서 전극표면에서의 반응속도가 확산속도보다 빠르다는 것과 동시에 리튬 또는 리튬이온이 양극 사이로 움직일 때 생기는 저항 역시 같이 커진다는 것을 의미한다. 이런 경우 Doyle et al.[3]의 결과에서는 높은 전류 밀도에서 농도제한보다는 전기저항(ohmic resistance)이 더욱 지배적으로 영향을 받는다고 했으나, Doyle et al.의 I-V그래프에서 높은 전류밀도에서의 전위차가 급격하게 떨어지는 부분이 없는 것을 확산제한이 일어나지 않는 것이라고 볼 때, 본 연구에서는 전기저항보다 전극 표면의 확산 제한이 지배적이라고 볼 수 있다.

Lee and Yoon[9]의 최근 연구에서도 언급 했듯이, 확산제한이 빠르게 일어날수록 전극 표면에서의 반응속도보다, 고체상 리튬의 확산속도가 더 느리다는 것을 보여준다. 따라서 상대적으로 느린 확산속도에 의해 전극 표면에서의 농도와 중심부의 농도 구배가 커짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 Figure 3과 같이 음극 중심부에서 표면까지의 농도 구배로 설명할 수 있다. Figure 3에서 보면 컷오프 전위(cut-off voltage)에 도달했을 때 전극 중심부에서 표면까지의 농도구배는 5 A/m²에서 14066.94 mol/m³, 10 A/m²에서 2781.91 mol/m³, 15 A/m²에서 3911.45 mol/m³, 20 A/m²에서 5120.33 mol/m³, 그리고 25 A/m²에서 6358.59 mol/m³으로 방전속도가 빨라질수록 농도구배가 커지는 것을 확인할 수 있다. 또한 10 A/m² 이상의 전류밀도에서 전극 표면에서의 고체상 리튬 농도가 0에 근접하는 것으로 볼 때 액체상이 아닌 고체상에서 확산제한이 먼저 일어나는 것을 알 수 있다. Figure 2와 3에서와 같이 전극 표면에서 확산제한이 일어난 것을 알 수 있으나 고체상 리튬의 확산계수와 전기화학 반응상수가 상수로 고정되어 있기 때문에 이 경우 전류밀도에 따른 물질소모 양이 그 원인인 것으로 고려된다.

Figure 4는 각 전류 밀도별로 시간에 따른 전극 중심에서 표면까지의 농도변화를 나타낸 그래프이다. 0초부터 시작하여 100, 500, 1000, 그리고 2000초로 나누어 계산한 결과 5 A/m²

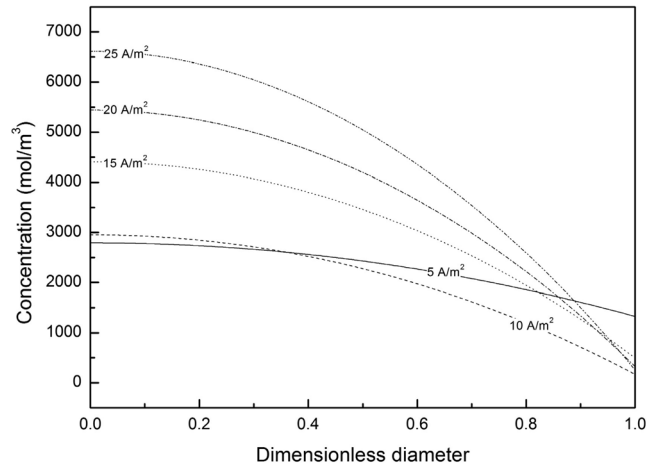
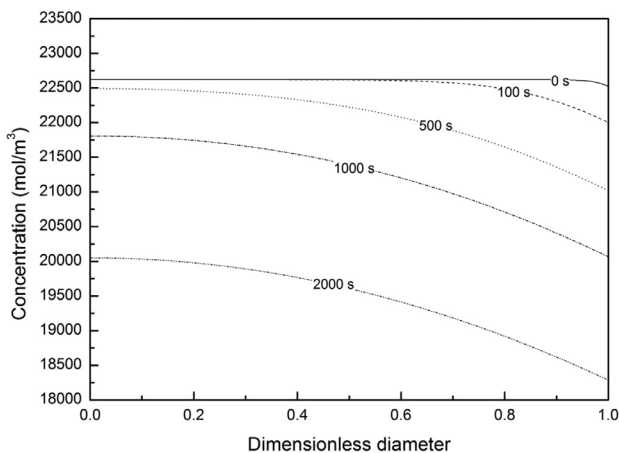


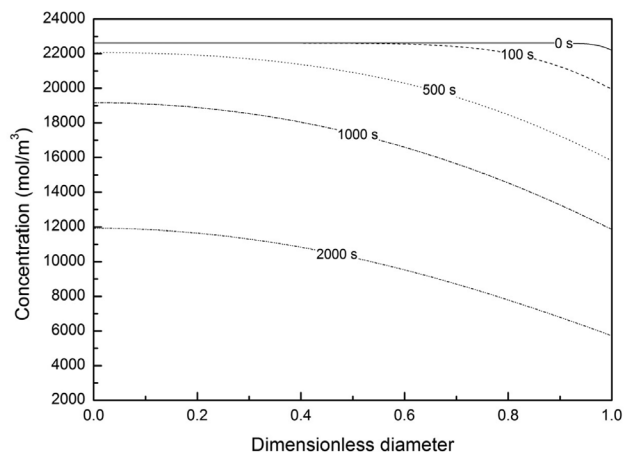
Figure 3. Concentration distribution of negative electrode subject to various applied current density at the time of cut-off voltage.

와 25 A/m²에서 모두 방전 초기에는 서로 농도차이를 보이지 않다가 시간이 지나면서 급격하게 차이 나는 것을 볼 수 있다. 5 A/m²에서는 1000초일 때 표면에서의 농도가 20067.95 mol/m³, 2000초일 때는 18285.35 mol/m³인 반면 25 A/m²에서 표면에서는 1000초일 때 9018.09 mol/m³ 그리고 2000초일 때 3119.55 mol/m³으로 높은 방전 전류밀도에서 소모되는 리튬의 양이 많다는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 전극 표면에서 소모되는 고체상 리튬의 양이 달라지면 식 (7)에 의해 전극 표면에서 일어나는 전기화학 반응 역시 방전속도에 따라 변화하게 된다. 따라서 고체상에서 같은 확산계수로 물질이 이동할 경우 방전 전류밀도에 따라 소모되는 고체상 리튬에 따라 확산제한이 좀 더 빨리 일어나는 것을 알 수 있다.

등온 모사에서 열발생(heat generation)은 생성되는 즉시 시스템 밖으로 나간다고 가정하기 때문에, 실질적으로 변수에 영향을 미치지 않는 않지만 방전속도에 따라 어느 정도 열이 발생하는지에 대한 전지의 불안정성에 대해 간접적으로 평가할 수



(a) 5 A/m²



(b) 25 A/m²

Figure 4. Concentration profiles of negative electrode evolving with time.

있다. 본 연구에서는 다음과 같이 열발생 속도(heat generation rate)를 평가하는 식을 도입하였다[8].

$$Q = i_{loc}(U - V - T \frac{\partial U}{\partial T}) \quad (11)$$

위 식은 전극표면과 전해질에서의 전자전달 과정에서 생성되는 열발생 속도(heat generation rate) Q 는 전기화학반응의 비가역적인 부분의 $-i_{loc}T(\frac{\partial U}{\partial T})$ 와 가역적인 부분인 $i_{loc}(U - V)$ 의 합으로 나타내었다. 본 연구에서는 전지의 동작온도를 298 K를 기준으로 하여 각 방전속도에 따른 열발생속도의 양을 Figure 5에 나타내었다. 컷오프 전위를 3.0 V로 고정하여 계산한 결과, 5 A/m²에서는 0.32 W/m³, 10 A/m²에서 0.77 W/m³, 15 A/m²에서 1.36 W/m³, 20 A/m²에서 2.21 W/m³, 그리고 25 A/m²에서 2.62 W/m³과 같이 방전속도가 빠를수록 최고점에 도달하는 열발생 속도(heat generation rate)도 동시에 증가할 뿐만 아니라, 이에 도달하는 시간 역시 감소하는 것을 확인할 수 있다. Pals and Newman[8]의 연구결과에서 언급했듯이 열발생(heat generation)이 일어나는 원인이 전기저항(ohmic resistance)과 확산제한이고, 기울기가 급격하게 증가하는 부분은 농도와 전압에 의해 발생한 것이라고 볼 때, 본 연구에서도 기울기가 증가하는 기간이 Figure 2에서 확산제한이 걸리는 부분과 유사하는 것으로 보아 전극 표면에서의 확산제한이 극 표면에서의 열발생(heat generation)을 증가시키는 원인이라고 볼 수 있다.

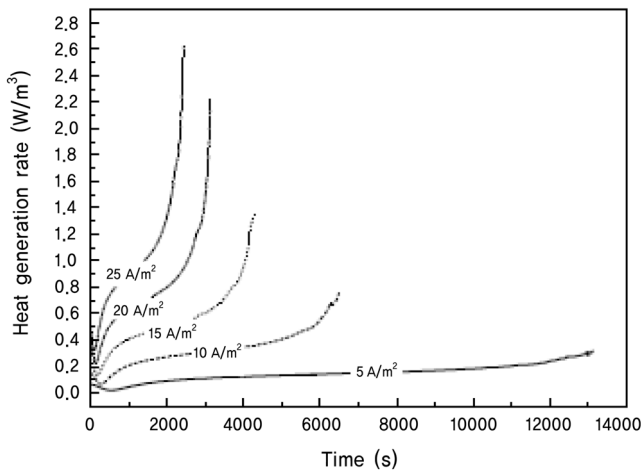


Figure 5. Profiles of heat generation rates evolving with time, for various discharge rates at 298 K.

4. 결론

본 연구에서는 유사 2차원 상태 모델링을 이용하여 방전속도에 따른 리튬이온전지의 방전특성을 모사하였다. 그 결과 방전속도가 빠를수록 확산제한이 걸리는 시간이 짧아졌으며 확산제한이 일어나는 원인이 전극표면에서 전기화학반응에 의해 소모되는 고체상 리튬의 양이 방전속도가 증가할수록 많아지기 때문이라는 것을 계산을 통하여 확인하였다. 또한 등온 모델링을 통하여 전기화학 표면에서의 열발생 속도를 적절한 상태방정식을 이용하여 계산한 결과 높은 방전속도에서 열 생성속도가 빠르게 일어났으며, 변화율이 크게 일어난 시점이 확산제한이 일어난 시점으로 볼 때, 확산제한이 열을 발생시키는 데 원인이 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Tarascon, J.-M., and Armand, M., "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries," *Nature*, **414**(6861), 359-367 (2001).
2. Armand, M., and Tarascon, J. M., "Building Better Batteries," *Nature*, **451**(7179), 652-657 (2008).
3. Doyle, M., Newman, J., Gozdz, A. S., Schulz, C. N., and Tarascon, J.-M., "Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1890-1899 (1996).
4. Winter, M., and Brodd, R. J., "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?," *Chem. Rev.*, **104**(10), 4245-4270 (2004).
5. Kumaresan, K., Sikha, G., and White, R. E., "Thermal Model for a Li-ion Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **155**(2), A164-A171 (2008).
6. Valoen, L. O., and Reimers, J. N., "Transport Properties of LiPF₆-based Li-ion Battery Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(5), A882-A891 (2005).
7. Gomadam, P. M., Weidner, J. W., Dougal, R. A., and White, R. E., "Mathematical Modeling of Lithium-ion and Nickel Battery Systems," *J. Power Sour.*, **110**(2), 267-284 (2002).
8. Pals, C. R., and Newman, J., "Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(10), 3274-3281 (1995).
9. Lee, D.-H., and Yoon, D.-Y., "Computational Modeling of Charge-Discharge Characteristics of Lithium-ion Batteries," *J. Energy Eng.*, **20**(4), 278-285 (2011).