

리튬이온전지의 열화손상에 의한 음향방출 신호 검출

Detection of Acoustic Signal Emitted during Degradation of Lithium Ion Battery

최찬양*, 변재원*†

Chan-Yang Choi* and Jai-Won Byeon*†

초 록 리튬이온전지의 충/방전 열화 과정에서 발생하는 음향방출 신호를 검출하여 누적카운트, 방전용량, 미세손상 사이의 상관관계를 확인하였다. 상용 리튬이온전지를 사용하여 가속 충/방전 사이클 실험을 하면서 음향방출 신호를 수집하였다. 다수의 음향방출 신호가 전지의 충전 및 방전 과정에서 각각 검출되었다. 충/방전 열화 사이클이 증가함에 따라 전지 용량은 감소하였고 음향방출 신호의 누적카운트는 증가하는 경향을 보였다. 충/방전 후 전지를 분해하여 내부 전극 손상을 관찰한 결과 전극 계면 박리 및 미소균열이 다수 확인되었으며, 이러한 기계적 손상이 음향방출원인 것으로 판단된다. 전지 방전용량과 음향방출 누적카운트 사이에는 선형의 상관관계가 있었으며, 이로부터 음향방출법을 이용한 리튬이온전지 열화 평가 가능성을 제안하였다.

주요용어: 리튬이온전지, 음향방출, 열화, 방전용량, 재료 손상

Abstract Acoustic emission(AE) signal was detected during charge and discharge of lithium ion battery to investigate relationships among cumulative count, discharge capacity, and microdamages. AE signal was received during accelerated charge/discharge cycle test of a coin-type commercial battery. A number of AE signals were successfully detected during charge and discharge, respectively. With increasing number of cycle, discharge capacity was decreased and AE cumulative count was observed to increase. Microstructural observation of the decomposed battery after cycle test revealed mechanical damages such as interface delamination and microcracking of the electrodes. These damages were attributed to sources of the detected AE signals. Based on a linear correlation between discharge capacity and cumulative count, feasibility of AE technique for evaluation of battery degradation was suggested.

Keywords: Lithium-Ion Battery, Acoustic Emission, Discharge Capacity, Degradation, Material Damage

1. 서 론

리튬이온전지(lithium ion battery)는 산화 환원 반응에 의한 화학에너지를 전기화학적 반응을 통해 전기에너지로 변환시켜주는 신에너지 생산 시스템이다. 충전과 방전을 통한 반복 사용이 가능하여 휴대용 전자기기, 신에너지 전력저장 시스템, 수송기 전력원 등 다양한 산업분야의 에너지원으로 이용되고 있다[1]. 리튬이온전지는 전극

(양극, 음극), 액체 전해질 및 고분자 분리막의 4 가지 핵심 부품으로 구성되어 있으며, 액체 전해질이 전지 내부를 가득 채우고 있는 구조를 갖는다. 양극과 음극으로 구성된 전극은 일반적으로 두께 수십 마이크로미터 정도의 금속 박판에 전극 물질(양극: LiCoO₂ 세라믹 분말, 음극: 탄소 분말)이 코팅되어 있으며, 전지의 종류에 따라 다양한 소재가 사용된다.

전지 사용(충/방전) 시 전극의 표면에서는 리튬

[접수일: 2013. 3. 21, 수정일: 2013. 4. 17, 게재확정일: 2013. 4. 19] *서울과학기술대학교 신소재공학과, †Corresponding Author: Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul, 139-743, Korea (E-mail: byeonjw@seoultech.ac.kr)

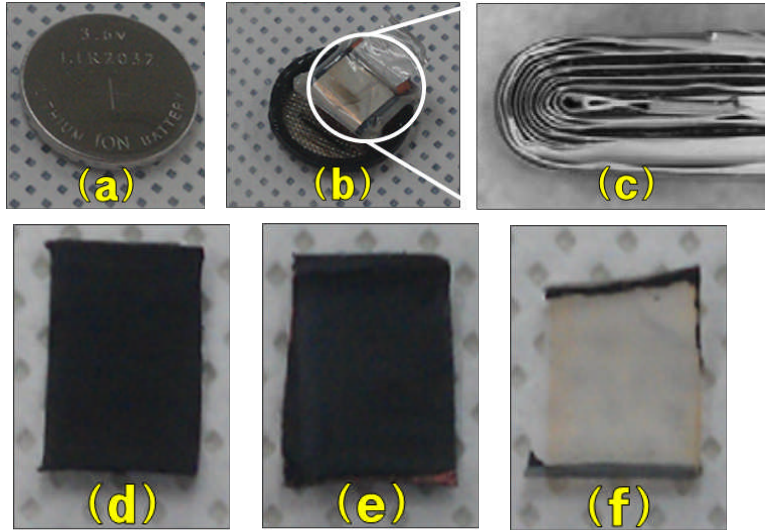


Fig. 1 Structure of the lithium ion battery used in this investigation: (a) coin-type battery, (b) decomposed battery, (c) internal structure of the battery, (d) cathode, (e) anode, and (f) separator

이온의 삽입과 방출이 반복되며, 이 과정에서 전극 물질의 파괴 팽창과 수축이 반복적으로 일어나게 된다. 이때 양극에서는 기계적 손상으로 크랙, 금속이온 용출, 전극 구조 변이 및 박리 등의 현상이 발생되며[2-4], 음극에서는 표면 반응층 생성 등의 열화손상이 일어난다[5,6]. 이러한 미소손상의 누적은 전지의 수명 감소의 원인이 되며, 발열에 의한 폭발의 원인이 되기도 한다. 따라서 리튬이온전지의 열화 거동 평가는 전지의 안전성 향상 및 새로운 전지 소재 개발을 위해 중요성이 크다.

리튬이온전지 열화도 평가를 위해 다양한 분석 기술이 이용되고 있으나, 대부분 전지의 충/방전 후 전지를 분해하여 구성 부품을 회수 분석하는 방법이 주를 이루고 있다[2-6]. 그러나 이러한 분석법은 충/방전 과정 중 발생하는 전극 부품의 손상 거동을 실시간으로 관찰할 수 없으며, 전지를 분해하고 분석하는 과정 중 노출되는 환경의 영향으로 충/방전 손상을 정확하게 분석하지 못하는 한계점이 있다. 전극 부품의 열화손상을 실시간으로 평가 분석할 수 있는 방법으로는 라만 분광법, X-선회절법, 중성자투과법을 이용하려는 연구가 보고된 바 있으나[7-9], 분석을 위해서는 상용 전지가 아닌 실험용으로 제조된 특수한 전지만을 사용해야 하는 제한점이 있다. 이러한 한계점을 해결하기 위해 2000년대 중반 이후 미국

Oak Ridge 연구소를 중심으로 AE를 이용한 리튬이온전지 열화손상의 실시간 평가 연구가 시작되었다[10-13].

본 연구에서는 상용 2차전지의 충/방전 과정에서 발생할 수 있는 음향방출 신호를 검출하여 전지 열화손상 평가 가능성을 검토하였다. 또한 충방전 실험 후 전지를 분해하여 내부 손상을 관찰하였으며, 검출된 AE 신호와의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 리튬이온전지

본 연구에서는 직경 25 mm인 coin 형상의 상용 전지(모델: LIR2032)를 사용하였다. 초기 상태(as-received)의 전지를 분해하여 내부 구조를 관찰하였으며, 각 구성 부품의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 사용된 전지는 전극(양극, 음극)과 고분자 분리막이 여러 겹으로 교차 배치되어 있는 구조를 갖고 있다(Fig. 1(a), (b), (c)). 양극은 알루미늄 박판 금속 집전체 위에 LiCoO_2 세라믹 분말(평균직경 약 6 μm)이 코팅되었으며(Fig. 1(d)), 음극은 구리 박판 집전체 위에 흑연 분말(평균직경 약 10 μm)이 코팅되어 있다(Fig. 1(e)). 양극과 음극 사이에 고분자 분리막(Fig. 1(f))이 있으며,

전지 내부는 전해액으로 채워져 있는 구조이다.

2.2. 전지의 가속 충/방전 열화

전지의 가속 충/방전 열화시험을 위해 전지 충방전시험기(WonAtech사, 모델: WBCS 1000)를 사용하여 충/방전을 반복 시행하였다. 전지 충/방전 시 4.3V까지 충전 후 3.0V까지 방전하는 충/방전 과정(1 사이클로 정의함)을 28 사이클 동안 진행하였다. 이때 충/방전 전류는 9.5mA의 정전류 조건(C-rate: 0.28) 하에서 실험하였다[4].

2.3. 음향방출 신호 검출

전지 충/방전 사이클 시험과 동시에 AE 신호 수집이 가능하도록 Fig. 2와 같은 지그를 설계 제작하여 사용하였다. 전지 충/방전 중 발생하는 AE 신호의 안정적 계측을 위해 센서와 전지를 압착 고정하였으며, 전지와 AE 센서 사이의 감쇠를 최소화하기 위해 점성이 높은 그리스를 접착매질로 사용하였다. AE 계측 시스템은 Physical Acoustics Corporation(PAC)사의 모델 PCI-2를 사용하였으며, 수신 센서는 50~200 kHz 주파수 대역의 공진형 센서 (R-15)를 사용하였다. AE 센서에서 수신된 신호는 프리앰프(preamplifier)를 통해 40 dB 증폭시켰으며, 대역여과필터(band pass filter)는 20~1000 kHz로 설정하였다[11]. 문턱전압 설정을 위한 예비 실험 결과, 구성된 계측 환경에서 수집된 전기적 및 기계적 노이즈 신호는 최대 25 dB 이하였으며, 안정적으로 손상 신호만을 검출하기 위해 27 dB로 설정하였다[12].

2.4. 미세조직 분석

전지 충/방전에 의한 전극 계면 및 표면의 열화손상을 관찰하기 위해, 일정 사이클 동안 충/방전 실험한 전지를 분해한 후, 주사전자현미경을 사용하여 미세조직을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가속열화에 따른 리튬이온전지의 수명 감소

Fig. 3은 충/방전 5 사이클 동안 시간에 따른

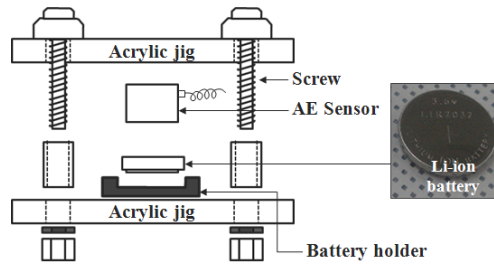


Fig. 2 Configuration of AE sensor and lithium ion battery for detection of acoustic signal during charge/discharge test

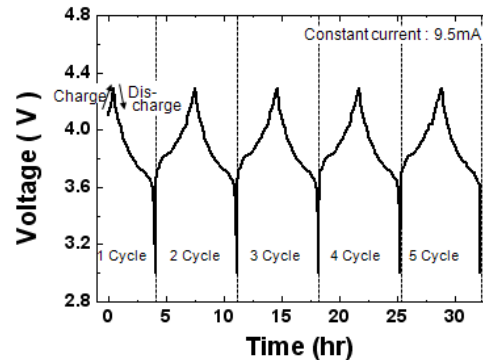


Fig. 3 Charge/discharge curve of the lithium ion battery for 5 cycles

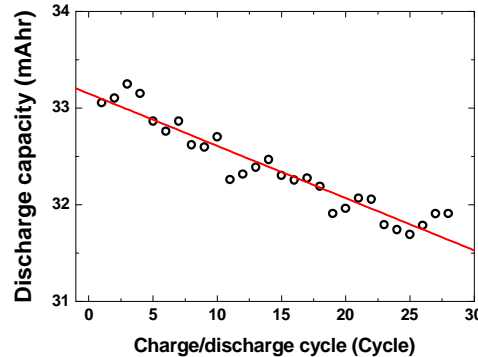


Fig. 4 Change of discharge capacity with charge/discharge cycle

전지의 전압 변화를 나타내었다. 초기 상태의 상용 전지의 내부 전압 상태는 4.1V로 측정되었으며 이는 일반적으로 LiCoO₂/C 전지가 갖는 값이다[9]. 충전 과정에서의 전지 내부 전압은 실험 cut-off값인 4.3 V까지 증가시켰으며, 방전 과정의 경우 3.0V까지 감소시켰다. Fig. 3의 결과로부터 각 사이클에서의 방전시간을 구하였으며, 이로부터

터 전지의 방전용량(방전시간과 방전전류의 곱)을 얻었다. 방전용량은 한번 충전 후에 사용 가능한 전지의 용량(capacity)을 의미하는 것으로 전지의 성능을 나타내는 파라미터이다. 본 연구에서 가속열화로 시행한 충/방전 사이클 수가 증가할수록 전지의 방전용량은 감소하는 관계를 나타내었다(Fig. 4).

3.2. 전지 충/방전 중 음향방출 신호 검출

전지 표면에 부착한 AE 센서를 통해 리튬이온전지의 충/방전 과정 중에 발생된 AE 신호를 수신하였다. 충전 및 방전 과정에서 모두 다수의 AE 신호가 수신되었으며, 대표적 신호를 Fig. 5에 나타내었다. 수신된 AE 신호는 시간영역에서의 파형 특징에 따라 크게 돌발형(Fig. 5(a))과 연속형(Fig. 5(b)) 신호로 분류하였다. 계측된 신호는 충/방전에 의한 전극 부품의 동적 손상으로부터 발생된 것으로, 전극에서 발생된 초음파가 전지 내부를 가득 채운 전해액을 통해 전지 표면에 부착된 센서까지 전달된 것으로 보인다.

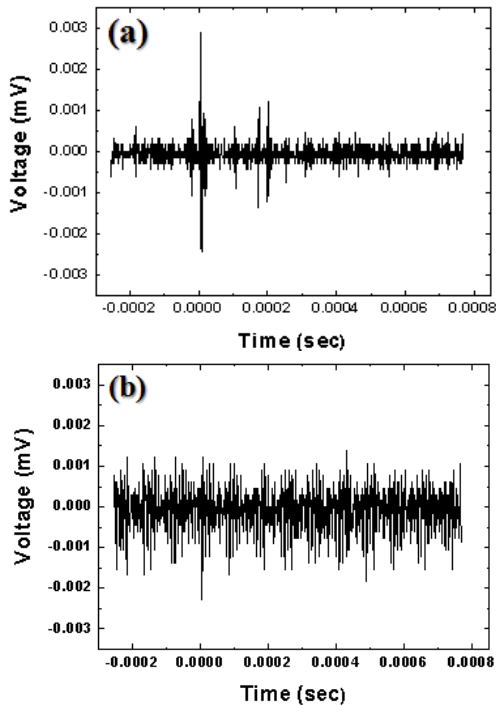


Fig. 5 Two types of AE signal detected during charge/discharge cycle of the lithium ion battery: (a) burst type, and (b) continuous type

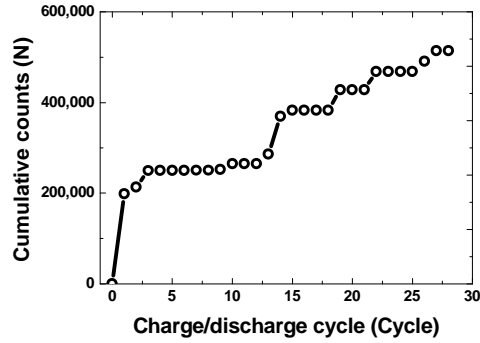


Fig. 6 Change of AE cumulative counts with charge/discharge cycle

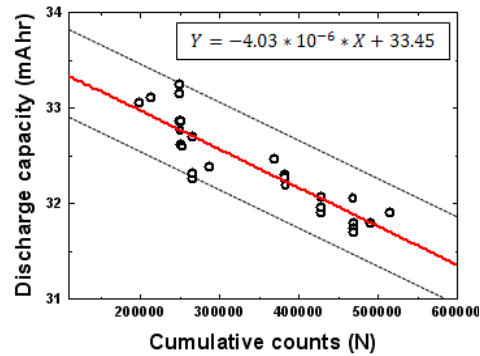


Fig. 7 Correlation between AE cumulative counts and discharge capacity of the lithium ion battery

충/방전 사이클 증가에 따른 AE 신호 발생 경향을 파악하기 위해, 계측된 AE 신호의 누적카운트를 분석하였다. Fig. 6은 충/방전 횟수에 따른 누적카운트 변화를 나타낸 것으로, 충방전 횟수에 따라 증가하는 경향을 보였다. AE 누적카운트는 첫 사이클에서 급격히 증가하였으며, 이후에는 랜덤하게 증가하였다. 리튬이온전지는 초기 충/방전 과정에서 전지 내부 손상에 의해 용량이 크게 감소된다고 보고된 바 있으며[2,3], 이러한 손상에 의해 AE 신호가 첫 사이클에서 다수 발생한 것으로 보인다.

Fig. 7은 반복된 충/방전 과정에서 전지 용량(Fig. 4)과 AE 누적카운트(Fig. 6)의 상관관계를 보여주고 있다. 전지 손상에 의해 방전용량이 감소할수록 누적카운트는 증가하는 반비례적 상관관계를 나타내었다. 이는 전지 용량 감소의 원인이 되는 전극 손상과 누적카운트 증가의 원인이 되는 AE 방출원 사이에 상관관계가 있음을 의미

한다. Fig. 7의 상관관계는 선형회귀분석에 의해 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$Y = -4.03 \times 10^{-6} * X + 33.45 \quad (1)$$

여기서 Y, X는 각각 전지 방전용량(mAhr)과 AE 누적카운트(N)이다. 이러한 상관관계로부터 음향 방출 누적카운트 계측을 통한 리튬이온전지 열화도 모니터링 가능성을 제안하였다.

3.3. 열화된 전지의 열화손상 관찰

Fig. 8(a), (b)는 각각 충/방전 실험 전의 양극과 음극의 상태를 보여주고 있으며, Fig. 8(c), (d)는 각각 28 사이클 충/방전된 양극과 음극 상태를 보여준다. 충/방전 후 양극과 음극 모두 코팅 층의 접착 강도가 저하되어 금속 박판 위의 분말

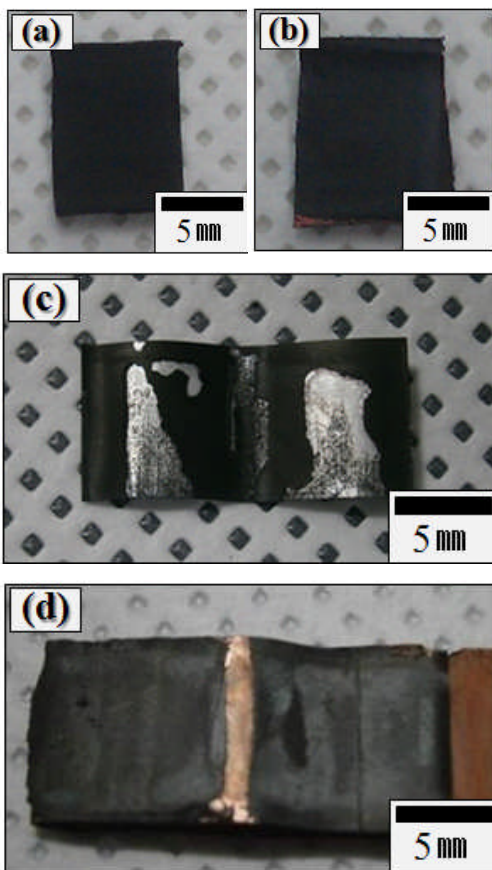


Fig. 8 Photo of the virgin and charge/discharge cycled electrode: (a) virgin cathode, (b) virgin anode, (c) 28 cycled cathode, and (d) 28 cycled anode

코팅 층의 부분적 박리현상이 발생되었다. 전극 코팅 층의 접합강도 저하에 의한 박리는 코팅 층에서 금속 박판 집전체로의 전자 전도를 방해하여 전지 용량을 감소(Fig. 4)시키는 주요 열화손상 메커니즘으로 보인다.

Fig. 9는 충/방전 시험 전의 양극 및 28 사이클 충/방전된 양극 표면을 주사전자현미경으로 확대하여 관찰한 사진이다. 충/방전 전의 양극은 LiCoO_2 세라믹 분말이 손상 없이 정상적으로 코팅되어 있는 상태임을 보여주고 있다(Fig. 9(a)). 그러나 28 사이클 충/방전된 후에는 코팅된 세라믹 분말에 미소균열이 다수 발생한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 9(b)). 전지 충/방전 과정에서 수신된 다수의 AE 신호는 전극의 박리 및 세라믹 분말의 크래킹과 같은 기계적 손상에 의해 발생된 신호로 보이며, 수신된 다양한 종류의 신호가 미세구조 손상 중 각각 어떤 원인에 의해 발생된 것인지에 대한 상관관계 분석에 대한 추가적 연구가 향후 필요할 것으로 생각된다.

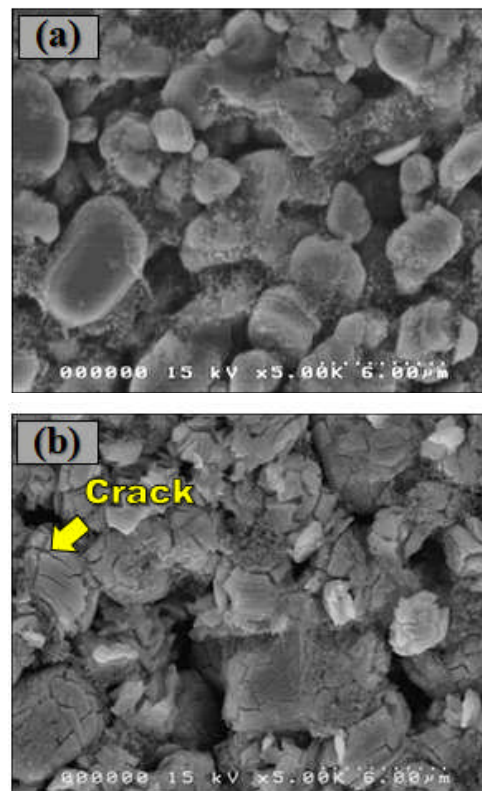


Fig. 9 SEM microstructure of the (a) virgin and (b) 28 cycled cathode electrode

4. 요약 및 결론

리튬이온전지의 충/방전 과정에서 발생하는 음향방출 신호를 검출하여 전지 열화평가 가능성을 확인하기 위한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 리튬이온전지의 가속 충/방전 열화시험에서 충/방전 사이클 수가 증가할수록 방전용량이 감소함을 확인하였다.
- 2) 충/방전 과정에서 각각 다수의 음향방출 신호를 검출하였으며, 파형에 따라 펄스형 및 연속형 신호로 분류하였다.
- 3) 충/방전 사이클 수가 증가함에 따라 AE 누적 카운트는 증가하는 경향을 나타내었다. 전지 방전용량 및 누적카운트의 반비례적 상관관계를 확인하였으며, 이로부터 음향방출법에 의한 리튬이온전지 충/방전 열화손상 평가 가능성을 제안하였다.
- 4) AE 기법을 이용한 리튬이온전지의 손상평가 연구는 전기자동차용 전지시스템의 안전성 모니터링 및 첨단 전지 개발을 위한 특성 평가 기법으로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

"이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 12012012603)."

참고문헌

- [1] J. W. Fergus, "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, Vol. 195, pp. 939-954 (2010)
- [2] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler and A. Hammouche, "Ageing mechanisms in lithium-ion batterie," *J. Power Sources*, Vol. 147, pp. 269-281 (2005)
- [3] G. Ning, B. Haran and B. N. Popov, "Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates," *J. Power Sources*, Vol. 117, pp. 160-169 (2003)
- [4] H. Wang, Y. I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway and Y. M. Chiang, "TEM study of electrochemical cycling-Induced damage and disorder in LiCoO₂ cathodes for rechargeable lithium batteries," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, pp. 473-480 (1999)
- [5] J. S. Shin, C. H. Han, U. H. Jung, S. I. Lee, H. J. Kim and K. Kim, "Effect of Li₂CO₃ additive on gas generation in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, Vol. 109, pp. 47-52 (2002)
- [6] D. Goers, M. Holzapfel, W. Scheifele, E. Lehmann, P. Vontobel and P. Nov, "In situ neutron radiography of lithium-ion batteries: the gas evolution on graphite electrodes during the charging," *J. Power Sources*, Vol. 130, pp. 221-226 (2004)
- [7] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier and J. M. Tarascon, "In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials," *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 3137-3149 (2002)
- [8] T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue and I. Uchida, "In situ Raman spectroscopic study of Li_xCoO₂ electrodes in propylene carbonate solvent systems," *J. Power Sources*, Vol. 68, pp. 333-337 (1997)
- [9] J. N. Reimer and J. R. Dahn, "In-situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO₂," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, pp. 2091-2097 (1992)
- [10] K. Rhodes, N. Dudne, E. Lara-Curzio and C. Daniel, "Understanding the degradation of silicon electrodes for lithium-ion batteries using acoustic emission," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 157, pp. 1354-1360 (2010)
- [11] N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Buisson, and P. X. Thivel, "Study of solid electrolyte interface formation and lithium intercalation in Li-ion batteries by acoustic emission," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 159, pp. A18-A25 (2012)

- [12] N. Kircheva, S. Genies, C. Chabrol, P. X. Thivel, "Evaluation of acoustic emission as a suitable tool for aging characterization of LiAl/LiMnO₂ cell," *Electrochimica Acta*, Vol. 88, pp. 488–494 (2013)
- [13] C. Villevieille, M. Boinet and L. Monconduit, "Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in li-ion battery by acoustic emission," *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, pp. 1336–1339 (2010)