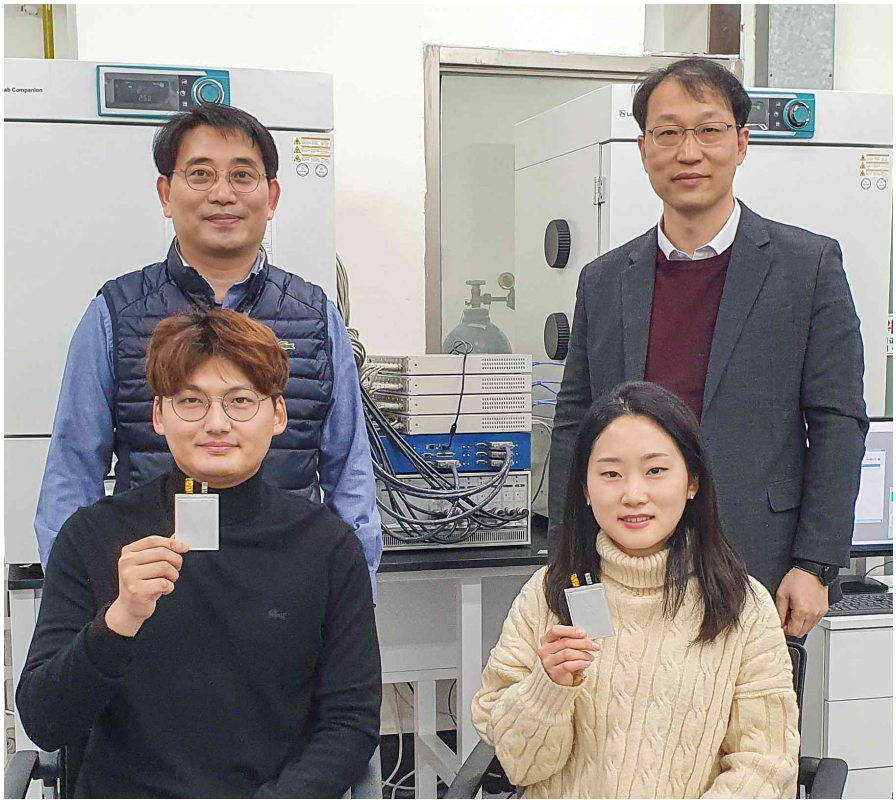
리튬이온배터리의 열화 상태를 빠르게 진단하는 기술 개발

- 고속 충·방전 데이터를 활용하여 셀의 건강상태를 빠르고 간단하게 판단하는 비분해 진단 방법 발표



▲ 인하대학교 최진섭 교수(위 좌측), 지스트 이재영 교수(위 우측), 인하대학교 하재윤 박사과정생(아래 좌측), 지스트 서규원 연구원(아래 우측)

국내 연구진이 배터리의 수명이 줄어드는 속도가 비정상적으로 빨라지는데 가장 큰 원인으로 지적되고 있는 배터리의 열화를 빠르게 진단하는 기술을 제안했다.

지스트(광주과학기술원, 총장 김기선) 지구·환경공학부 이재영 교수 연구팀은 인하대학교(총장 조명우) 화학공학과 최진섭 교수 연구팀과 공동으로 고속 충·방전 데이터의 IC-DV데이터를 이용하여 리튬이온배터리의 열화상태를 빠르게 진단하는 방법의 기초를 마련했다.

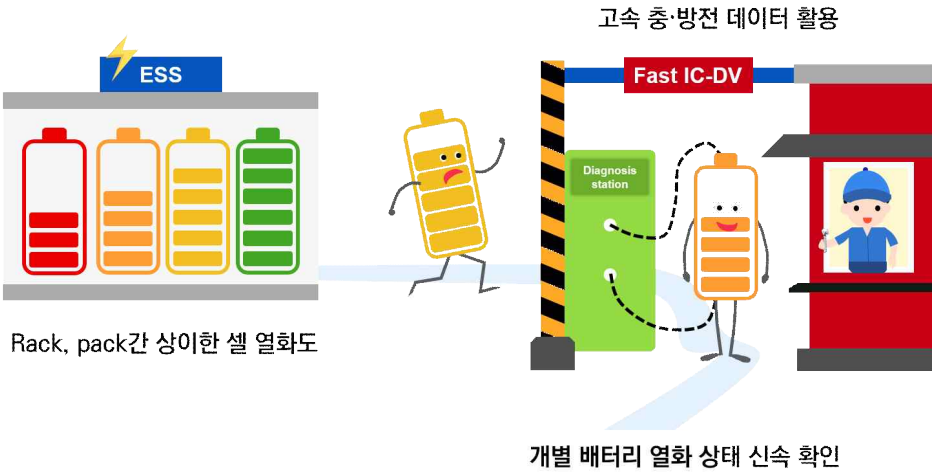
리튬이온전지는 반복되는 충·방전 반응 동안 용량을 떨어뜨리는 다양한 열화 요인이 발생하는 것으로 알려져 있다. 각 요인들이 서로 복잡하게 영향을 주기 때문에 명확한 구별은 어려우나 리튬원 손실(LLI), 활물질 손실(LAM) 그리고 전도도 손실(CL) 크게 세 가지로 구분된다.

LLI는 전해질의 분해반응으로 음극 표면에 고체전해질계면(SEI layer)이 점차 두껍게 형성되고 이로 인한 전해질 소모로 리튬이온원의 고갈이 발생하는 열화모드이다.

한편, 음극 및 양극 활물질의 격자 내로 리튬이 반복하여 탈삽입이 이루어지면 입자의 구조가 열화되고 용량이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며 LAM 열화모드로 분류된다. 또한, 전극이 집전체로부터 떨어져 나가거나 전극 물질들 간의 크랙 발생으로 이온 및 전자이동이 저하되는 경우 전도도 손실이 발생할 수 있으며 CL로 분류된다.

이러한 리튬이온배터리의 열화 모드를 분석하기 위해 다양한 방법이 존재하지만, 셀을 분해하지 않고 열화상태를 판단하는 방법 중 가장 널리 쓰이는 방법인 IC-DV(Incremental capacity-differential voltage analysis)는 유사개방회로의 준 평형 상태에서 전압곡선을 얻어야 해 측정시간이 매우 오래 걸리는 문제가 있다.

연구팀은 흑연 음극과 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 양극활물질로 0.25Ah과 1Ah의 파우치형 셀을 제작하였고, 이를 4C 및 6C의 속도로 45℃ 고속 충·방전조건에서 열화시켰다. 사이클이 진행됨에 따라 얻어지는 전압 곡선을 dQ/dV, dV/dQ로 변환하여 양극과 음극 각각의 용량퇴화가 어느 쪽에서 더 우세하게 일어나는지 확인하였다. 이후 유사개방회로 상태인 저속(0.1C) 데이터와 고속(4C, 6C)데이터의 전압곡선으로부터 LLI, LAM 수치를 비교 분석하였다.



▲ 고속 충방전 데이터를 활용하여 신속하고 간략하게 전지 용량 퇴화 정도를 추정한다는 의미의 개념도

본 연구팀에서는 저속 IC-DV, 고속 IC-DV의 비교를 통해 C-rate와 LAM의 비선형성과 LLI와의 선형성을 확인하였다. 열화된 셀의 용량은 C-rate의 변화에 덜 영향을 받았으며, 이는 열화셀의 활물질 열화로 인한 빨라진 확산 특성에 기인한다는 것을 확인하였다.

또한, 음극의 SEI 층의 성장에 비례하는 LLI를 고속 충방전 데이터로부터 외삽할 수 있음을 확인했다. 본 연구는 제한된 시간 내에 고전류 사이클링에서 복잡한 열화모드를 분석하는 간략한 프로세스를 제공하며, 이는 온보드(on-board) 배터리 관리시스템에서 유용할 수 있다.

지스트 이재영 교수는 "이번 연구는 향후 몇 년 안에 다량 발생할 것으로 예상되는 폐배터리의 재사용 기준을 마련하는데 중요한 기초자료로 활용될 수 있다"고 설명했다.

인하대 최진섭 교수는 "짧은 시간 안에 셀의 건강상태를 간단히 확인할 수 있어 경제적으로나 친환경적으로나 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다"고 말했다.

지스트 지구·환경공학부 이재영 교수(교신저자)와 인하대학교 화학공학과 최진섭 교수(공동 교신저자)가 주도하고 서규원 연구원(제1저자)과 하재윤 박사과정 학생(공동 제1저자)이 수행한 이번 연구는 한국전력공사의 지원을 받았으며, 응용화학 분야의 국제학술지인 Journal of Energy Chemistry(2021년 영향력 지수: 9.676 / Chemistry, Applied (2/74 상위 2.7%)에 11월 17일 온라인 게재되었다.

논문의 주요 내용

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Journal of Energy Chemistry, IF: 9.676 (JCR 2021)
- 논문명 : Rapid determination of lithium-ion battery degradation: High C-rate LAM and calculated limiting LLI
- 주요 저자 정보 : 서규원(제1저자, 지스트), 하재윤(공동 제1저자, 인하대학교), 최진섭(교신저자, 인하대학교), 이재영(교신저자, 지스트)

용 어 설 명

1. 리튬이온배터리

○ 리튬이온배터리는 리튬 이온의 리튬화-탈리(lithiation-delithiation)시 화학 전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 저장하는 이차 전지이다.

2. 열화모드

○ 리튬이온배터리의 세 가지 열화 분류 기준으로, 활물질 손실(LAM, loss of active material), 리튬원 손실(LLI, loss of lithium inventory), 전도도 손실(CL, conductivity loss)의 세 가지로 나뉜다.

3. IC-DV

○ 미분용량곡선(IC, Incremental capacity)은 정전류 시험에서의 시간과 전압의 결과로부터 전압에 대한 용량의 미분값인 dQ/dV를 전압에 대하여 나타낸 곡선이다. 각 활물질에 대한 작동이온의 전압별 용량특성을 나타낸다. 미분전압곡선(DV, differential voltage)는 미분용량곡선과 역수 관계로 용량에 대한 전압의 미분값인 dV/dQ를 용량에 대하여 나타낸 곡선이다.