

전기화학 모델링을 통한 리튬 이온 전지 성능 해석

Electrochemical modeling of Lithium ion battery

*조구영¹, #차석원¹, 최종우¹

*G.Y. Cho¹, #S.W. Cha(swcha@snu.ac.kr)¹, J.W. Choi¹

¹서울대학교 기계항공공학부

Key words : Lithium ion Battery, Electrochemical modeling, Single Particle Model

1. Introduction

리튬 이온 전지(Lithium ion Battery, LiB)는 다른 전지에 비하여 높은 전압과 에너지 밀도, 낮은 자가 방전률(Self-discharge rate) 등의 장점을 가지고 있으며 이러한 장점들을 바탕으로 노트북, 핸드폰, 스마트폰, 태블릿 PC 등 휴대용 전자기기의 전원으로 널리 사용되어 왔다.^{1,2} 또한 최근 들어 하이브리드 자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)와 전기 자동차(Electric Vehicle, EV)의 주요 에너지 저장 및 공급원으로서 주목을 받고 있을 뿐만 아니라³, 의료용 및 군용, 항공·우주 분야⁴ 등 다양한 분야에서 그 활용도가 점차 높아지고 있다.

이렇게 점차 활용도가 높아지고 있는 리튬 이온 전지도 과충·방전(overcharging/overdischarging)시 리튬 금속 증착, 전해질과 전극의 반응으로 인한 가연성 기체 발생, 과부하, 열폭주(thermal runaway)로 인한 폭발 등 다양한 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해소하고 최적화를 통한 성능 향상을 위해 리튬 이온 전지에 대한 모델링(modeling)을 이용한 이론적인 연구도 진행되고 있다.

본 논문에서는 리튬 이온 전지 단위 셀(unit cell)의 1차원 전기화학적 모델링(1-Dimensional Electrochemical Modeling)을 통해 리튬 이온 전지 단위 셀의 인가 전류에 따른 방전 곡선(Discharge curve)을 구하고, 각 인가전류에 따른 전극 표면의 State Of Charge(SOC)를 구하였다.

2. Mathematical model

리튬 이온 전지의 1차원 전기화학적 모델링을 위한 간단한 그림은 Fig. 1. (a)와 같다. 리튬 이온 전지의 방전시 음극에서 탈리(de-intercalation)된 리튬 이온(Li⁺)이 전해질을 통해서 양극으로 이동, 양극에 삽입(intercalation)되게 되며, 충전시에는

반대로 양극에서 탈리된 리튬 이온이 음극으로 이동 후 삽입되게 된다. Fig. 1. (a)에 대한 수학적 모델은 서로 결합된(coupled) 4개의 편미분 방정식으로 이루어져 있다. 이러한 모델은 리튬 이온 전지의 자세한 거동을 묘사하기에는 적합하지만, 계산에 많은 시간과 자원이 필요하다. 계산에 필요한 자원과 시간을 절약하면서도 리튬 이온 전지의 거동을 묘사하기 위하여 Fig. 1. (b)처럼 전극을 하나의 입자로 모델링을 하는 Single Particle Model, SPM이 개발되었으며 충분한 검증이 이루어졌다.⁵ SPM을 이용한 리튬 이온 전지의 거동을 묘사하기 위한 지배방정식은 다음과 같다.

$$J \mp A_j k_j F (C_{1,j}^{max} - \bar{C}_{1,j})^{\frac{1}{2}} \bar{C}_{1,j}^{\frac{1}{2}} \bar{C}_2^{\frac{1}{2}} B V_{eqn} = 0$$

$$B V_{eqn} = \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_j}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_j}{RT}\right) \right\}$$

$$J = I_{app}$$

$$\frac{\delta c_{s,j}}{\delta t} + \frac{15 D_{1,j}}{R_j^2} (c_{s,j} - \bar{c}_{1,j})$$

$$\frac{5 D_{1,j}}{R_j} (\bar{c}_{1,j} - c_{s,j}) + \frac{J}{A_j F} = 0$$

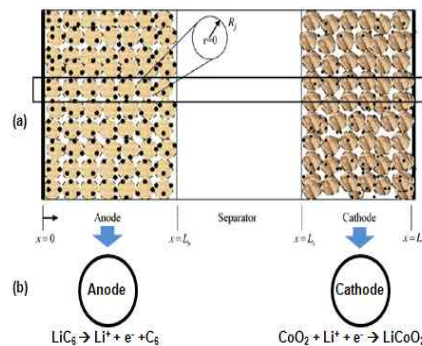


Fig. 1. Schematics of Lithium ion Battery

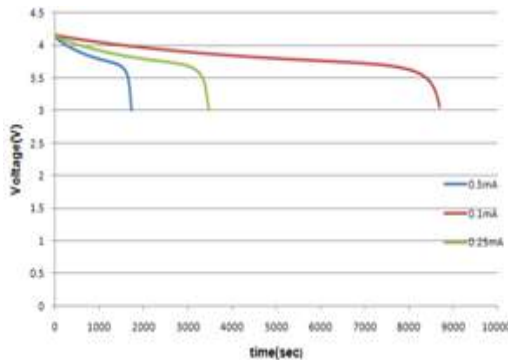


Fig. 2. Lithium ion battery discharge curve

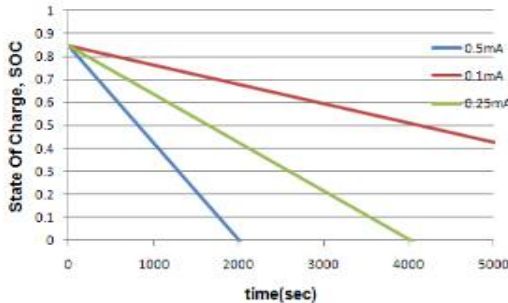


Fig. 3. Surface State Of Charge for electrode

리튬 이온 전지 모델링 지배 방정식에 사용된 각 변수는 참고 문헌에 나온 값을 사용했다.

3. Results and Discussion

SPM으로 간략화한 리튬 이온 전지 모델의 지배 방정식을 이용하여 다양한 인가전류(Applied Current)에 따른 방전 곡선을 구해 Fig. 2. 에 나타내었다. 방전 곡선은 과잉방전에 따른 전지의 손상을 막기 위한 한계 전압인 3.0V까지 구하였다. 또한 각 인가 전류에 따른 전극 표면에서의 SOC(State Of Charge)를 계산하여 Fig. 3. 에 나타내었다.

Fig. 2.에 따르면, 큰 인가 전류에 의해서 급격하게 방전이 일어날수록 전지를 사용할 수 있는 시간이 감소하며, Fig. 3. 에서는 인가 전류가 클수록 표면에서의 SOC 감소도 빠르다는 것을 알 수 있다.

이러한 경향은 본 논문에서 사용한 간단한 Single Particle Model이 아니라 복잡한 모델을 사용한 다른 논문들⁶⁸에서도 발견할 수 있으며, 간략화된 모델을 통해서도 리튬 이온 전지의 전기화학 모델링이 가능하다는 것을 확인했다.

4. Conclusion and Future Works

SPM을 이용하여 리튬 이온 전지 단위 셀의 방전 곡선 및 전극 표면에서의 SOC를 구하였다. 인가전류가 클수록, 즉, 방전률이 클수록 리튬 이온 전지의 사용시간이 감소하며, 인가전류에 따라서 전극 표면의 SOC도 감소한다는 것을 알게 되었다.

이러한 방식으로 SPM을 이용하여 리튬 이온 전지 단위 셀의 보다 정확한 충방전 거동을 이해하고, 최종적으로 리튬 이온 전지의 전기화학적 거동과 발열량, 온도분포와의 관계를 구한다면 리튬 이온 전지에 대해 보다 정확한 이해를 얻을 수 있을 것이다.

후기

본 연구는 교육과학기술부 지원 BK21 사업의 일환으로 진행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Hong, H. Maleki, S. Al Hallaj, L. Redey, J.R. Selmen, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1489 (1998).
2. S. Hossain, A. Tipton, S. Mayer, M. Anderman, S. Surampudi 32nd IECEC, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1997.
3. C. Fellner and, J. Newman, *J. Power Sources* **85**, 229 (2000).
4. R. M. Dell, D. A. J. Rand, *Understanding Batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
5. S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, and R. E. White, *J. Power Sources*, **156**, 620 (2006)
6. M. Doyle, T. Fuller, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1526-1533 (1993)
7. T. Fuller, M. Doyle, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 982-990 (1994)
8. V. Srinivasan, C.Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A98-A106, (2003)