

상용 장비를 이용한 리튬이온 배터리의 엔트로피 추출방법

박철희, 이상국
한국과학기술원

Entropy Extracting Method of Li-ion Battery Using Commercial Equipment

Cheol-heui Park and Sang-gug Lee
KAIST

ABSTRACT

본 연구는 리튬이온 배터리의 엔트로피를 측정하는 방법인 ETM(Electro Thermodynamics Measurement)을 상용 장비에 적용하는 방법에 관한 것이다. 그리고 엔트로피 측정에 필요한 온도변경시간과 배터리의 relaxation 시간을 최소화함으로써, 측정의 정확성을 유지하면서 측정 시간을 최소화 했다.

1. Introduction

리튬이온 배터리는 고출력, 고에너지 특성으로 현재 다양한 어플리케이션의 에너지원으로 사용되고 있으며 그 활용 범위는 더욱 넓어질 것으로 예상된다[1]. 하지만 배터리의 용량감소와 안전성 문제는 리튬이온 배터리에서 풀어야 할 과제이다[2]. 그런데 배터리의 엔트로피(ΔS)가 배터리의 용량감소 및 안전성의 지표로 활용될 수 있음이 밝혀져 이에 대한 연구가 활발히 진행 중이다[3]. 배터리의 ΔS 를 측정하는 방법으로는 ETM(Electrochemical Thermodynamics Measurement)이 있다[3,4]. ETM은 온도에 따른 배터리의 open circuit voltage(OCV)의 변화량을 통해 ΔS 를 측정하는 것으로 ETMS라고 하는 특수한 장비에서 측정 가능하다. 하지만 ETMS는 비상업적인 장비로 이용이 제한되는 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 상용 장비에 ETM을 적용하고, 측정시간을 최소화하는 방법을 적용하여 배터리의 ΔS 연구 범위를 넓히고자 한다.

2. 기존 측정방법

열역학 제 2법칙에서 배터리의 ΔS 는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\Delta S = nF \left(\frac{\delta E_0(SoC)}{\delta T} \right) \quad (1)$$

여기서 n 은 반응에 포함되는 전자의 개수로 리튬이온의 경우 1이며, F 는 패러데이상수, $E_0(SoC)$ 는 특정 SoC에서의 OCV, T 는 절대 온도이다. ETM은 식(1)에 따라 배터리의 특정 SoC(State of Charge)에서 온도에 따른 Open Circuit Voltage(OCV)의 기울기를 측정하여 ΔS 를 구한다. ETMS는 ETM이 적용된 ΔS 측정장비로 다음과 같은 과정으로 진행된다.

다. 먼저, 배터리 온도 25°C와 0% SoC에서 relaxation을 통한 화학적 평형상태의 OCV를 측정한다. 이후 배터리의 온도를 20°C, 15°C, 10°C로 변경하고 각 온도에서의 OCV를 측정하여, 온도에 따른 OCV의 기울기를 측정한다. 이 과정은 지정된 SoC 단계별로 수행되고, 결과적으로 전체 SoC에서의 ΔS 가 측정된다. 그런데 ETMS는 비상업적인 장비로 이용이 어렵고, 온도변경장치가 특정 배터리를 장치 내부에 밀착 삽입하는 형태로 특수 제작되어, 측정 가능한 배터리의 모델과 한 번에 측정 가능한 배터리의 개수에 제약이 있다. 또한 화학적 평형상태에 도달하는데 오랜 시간이 소요되어 측정시간이 긴 문제가 있다.

3. 상용 장비를 이용한 ΔS 측정 방법

3.1 측정 장비 및 측정 배터리

배터리의 SoC설정 및 전압측정을 위한 배터리테스터(분해능 0.3mV)와 온도챔버(Fluctuation 0.1도, Variation 0.5도)가 사용되었으며, 두 설비는 PC를 통해 제어 되었다. 온도챔버는 내부에 넓은 공간이 있어, 기존 ETMS에서의 측정 가능한 배터리의 모델과 개수의 제약을 완화했다. 배터리는 700mAh 용량의 실린더형 리튬이온 배터리(ICR17335)를 이용했다.

3.2 온도변경단계 축소를 통한 온도변경시간 최소화

기존의 ETMS는 온도를 총 4단계(25°C 20°C 15°C 10°C)로 변경했다. 하지만 본 연구에서는 온도를 2단계(25°C 10°C)로 축소하여 온도변경시간을 단축하고자 한다. 온도변경단계의 축소가 ΔS 측정의 정확성에 미치는 영향을 확인하기 위해 배터리의 화학적 평형상태에서 온도변경을 각각 4단계와 2단계로 진행하여 ΔOCV_{temp} 의 기울기를 비교했다.

표 1 온도변경 단계별 ΔOCV_{temp} 기울기

SoC	4단계			2단계	
	평균 (uV/°C)	표준편차 (uV/°C)	상관계수	평균 (uV/°C)	표준편차 (uV/°C)
95%	16.57	6.18	0.807	13.70	5.41
80%	1.51	3.50	0.210	0.12	2.85
65%	50.21	3.23	0.984	53.92	8.16
55%	88.76	5.84	0.993	87.86	5.00
40%	124.34	12.60	0.997	124.47	11.46
30%	2.23	3.12	0.269	3.77	3.37
15%	164.63	7.06	0.997	166.47	7.21

표1은 각 단계별로 16회씩 기온기를 구하고 결과를 통계적으로 분석한 결과이다. 온도변경단계와 관계없이 모든 SoC에서 평균과 표준편차가 유사한 것을 알 수 있으며, 이는 온도에 따른 OCV 기온기의 상관계수 1에 가까운 높은 선형성을 갖기 때문이다. 30%, 80% SoC의 상관계수가 상대적으로 낮은 것은 ΔOCV_{temp} 가 배터리 테스트의 전압측정분해능(0.3mV) 이내에서 발생하기 때문이다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 온도챔버로 온도를 4단계와 2단계로 변경 시 온도변경시간이 각각 160분, 100분이 소요됨을 나타낸다.

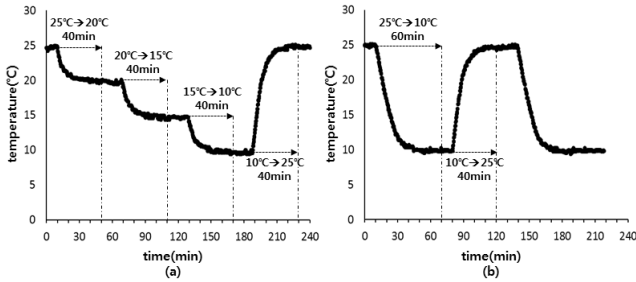


그림 1. (a) 4단계, (b) 2단계의 배터리온도 VS. 시간

3.2 ΔOCV_{relax} 의 보정과 relaxation시간 설정

배터리의 '온도에 의한 OCV변화'(ΔOCV_{temp})를 정확히 측정하기 위해서는 배터리의 화학적 평형상태에서 온도를 변경시켜야 한다. 배터리의 화학적 비평형상태에서 온도를 변경하는 경우 ΔOCV_{temp} 와 'relaxation에 의한 OCV변화'(ΔOCV_{relax})가 더해져 순수한 ΔOCV_{temp} 를 가려내기 어렵기 때문이다. 하지만 배터리의 화학적 평형상태는 오랜 relaxation 시간이 요구된다[5]. 그림 2는 relaxation 시간을 최소화하기 위해 본 연구에서 제안하는 방법을 보여준다. 먼저 배터리의 화학적 평형상태 이전에 OCV를 측정하고(A), 온도 변경을 수행한다. 이후 온도가 완전히 변경된 상태의 OCV를 측정하고(B), 다시 원래 온도로 변경한다. 온도변경이 완료되면 최종 OCV를 측정한다(C). 이 경우 B지점에서는 ΔOCV_{temp} 와 ΔOCV_{relax} 가 더해져서 나타나지만, 온도변경구간에서의 ΔOCV_{relax} 를 선형적으로 근사할 경우 내삽법을 통해 ΔOCV_{relax} 를 보정할 수 있다.

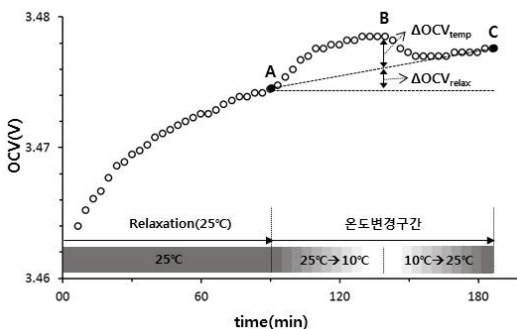


그림 2. ΔOCV_{relax} 의 보정

그리고 ΔOCV_{relax} 를 정확히 보정하면서 동시에 측정시간을 최소화 하는 최적의 relaxation시간(T_{relax})의 설정이 필요하다. 그림 3(a)는 T_{relax} 에 따른 ΔOCV_{relax} 보정의 정확성을 확인하는 실험방법을 나타낸 것으로, 먼저 온도 변경 없이 25°C를 유지하면서 relaxation에 의한 OCV를 500분 동안 측정했다. 이 후 임

의 T_{relax} 이후에 온도변경상황을 가정하고, 온도변경 시작지점(A)의 OCV와 끝지점(C)의 OCV를 이용하고 내삽법을 통해 중간지점(B)에서의 OCV를 예측했다. 그리고 실제 B에서 측정된 OCV와 예측된 OCV의 차이를 ΔOCV_{relax} 에러로 산출했다.

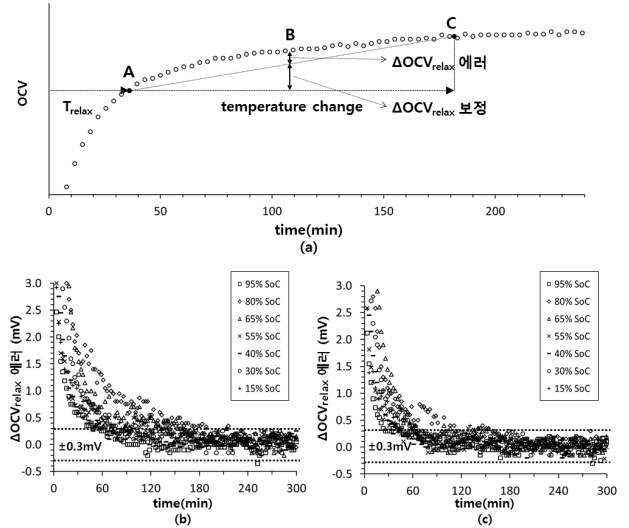


그림 3. (a) ΔOCV_{relax} 보정 에러, (b) 4단계(160분)와 (c) 2단계(100분)로 온도변경시의 T_{relax} VS. ΔOCV_{relax} 에러

그림 3(b)와 그림 3(c)에는 T_{relax} 를 0 300분으로 변경하면서 온도변경시간을 각각 160분(4단계)과 100분(2단계)로 설정한 경우의 에러를 각 SoC별로 나타냈다. T_{relax} 가 클수록 에러는 줄어들지만, T_{relax} 를 계속 늘리더라도 에러의 크기는 테스트의 전압측정분해능($\pm 0.3mV$) 수준에 머물게 된다. 이를 바탕으로 에러가 해당수준을 만족하기 위한 최소의 T_{relax} 를 비교해보면 그림 3(b)와 그림 3(c)의 경우 각각 180분과 90분으로 나타난다. 결과적으로 ΔOCV_{relax} 보정을 통해 T_{relax} 를 줄일 수 있고, 온도변경단계 단축으로 T_{relax} 를 추가로 줄이는 것이 가능하다.

4. ΔS 측정 결과

표2는 기존방법과 본 연구에서 제안하는 새로운 측정방법을 비교하여 보여준다. T_{relax} 는 기존방법의 경우 배터리의 화학적 평형상태를 만족하기 위하여 충분히 길게(24시간) 설정하였고, 본 연구의 경우 ΔOCV_{relax} 보정을 통해 90분으로 최소화했다. 온도변경은 기존방법과 본 연구에서 각각 4단계(160분)와 2단계(100분)로 설정했다. 이러한 방법으로 전체 SoC중 25지점을 측정할 경우 전체측정시간은 27.8일에서 3.3일로 단축된다.

표 2 기존 측정법과 새로운 측정법 비교

	기존 방법	본 연구의 방법
T_{relax}	24시간	90분, ΔOCV_{relax} 보정
온도변경	4단계(25°C 20°C 15°C 10°C)	2단계(25°C 10°C)
온도변경시간	160분	100분
전체측정시간 (25지점 측정)	27.8일	3.3일

그림 4는 표2의 기존방법과 본 연구에서 제안한 새로운 방법으로 ΔS 를 측정된 결과이다. T_{relax} 를 90분으로 설정하고 ΔOCV_{relax} 보정을 하지 않는 경우는 T_{relax} 를 24시간으로 설정하여 화학적 평형상태에서 측정된 기존방법 대비 측정 오차가 발생한다. 하지만 T_{relax} 를 90분으로 설정하더라도 ΔOCV_{relax} 보정을 통해 모든 SoC구간에서 기존 방법대비 본 연구의 측정 결과에 유의차가 거의 없다는 것을 확인할 수 있다.

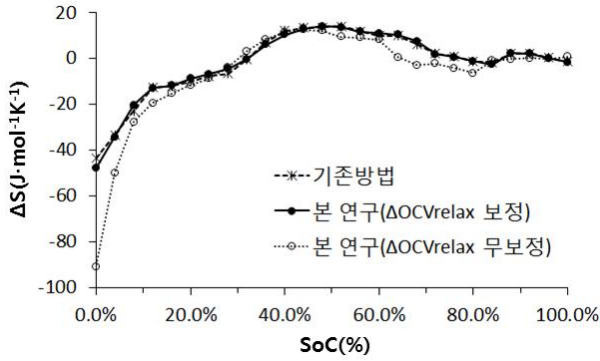


그림 4. ΔS 측정 결과 비교

5. Conclusion

본 연구에서는 상용 장비에 ETM을 적용하여 리튬이온 배터리의 엔트로피를 측정하는 방법에 대하여 논했다. 기존에 ETM으로 엔트로피를 측정하는 ETMS라는 특수한 장치가 있으나, 해당 장치는 특정 연구실에서 개발한 것으로 이용에 제한이 있어 상용 장비를 활용했다. 또한 넓은 공간에 배터리를

넣는 방식의 온도챔버를 사용하여 기존 ETMS가 가지고 있는 측정 가능한 배터리 모델과 배터리개수의 제약을 완화했다. 또한 ETM은 배터리가 화학적 평형상태에 도달 후 측정하기 때문에 측정시간이 길다. 따라서 본 연구에서는 평형상태 도달 이전에 측정하는 방법을 통하여, 측정의 정확성을 유지하면서, 측정시간을 최소화 했다.

이 논문은 삼성전자의 연구비 지원에 의하여 연구되었음

참고 문헌

- [1] K. Ozawa et al., Lithium Ion Rechargeable Batteries, Weinheim, Germany: Wiley VCH, 2009.
- [2] Andreas Jossen, Margret Wohlfahrt Mehrens, Overview on current status of lithium Ion batteries, Second International Renewable Energy Storage Conference, 2007
- [3] R. Yazami, Int. Battery seminar & exhibity, 2015
- [4] K. Maher, R. Yazami, Effect of overcharge on entropy and enthalpy of lithium ion batteries, Electrochim. Acta, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.057>
- [5] H.J. Bergveld, W.S. Kruijt, P.H.L. Notten, Battery management Systems, Design by Modelling, Philips Research Book Series, 1, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002