

GITT 기반 LFP($LiFePO_4$) 배터리 분석

윤창오*, 이평연*, 김종훈*, 장성수**
충남대학교*, 한국항공우주연구원**

An analysis of LFP($LiFePO_4$) battery based on GITT

C. O. Yoon*, P. Y. Lee*, J. H. Kim*, S. S. Jang**
Chungnam National University*, Korea Aerospace Research Institute**

ABSTRACT

본 논문에서는 리튬 인산철 배터리($LiFePO_4$)의 내부 파라미터 추출 방법으로 전기화학적 기반인 정전류식 간헐적 적정 테크닉(galvanostatic intermittent titration technique;GITT)을 사용하였다. 배터리 관리 시스템(battery management system;BMS) 알고리즘의 기본적으로 들어가는 충전 저항을 미세 구간으로 나누어 볼 수 있다. SOC(state of charge)에 맞는 저항 성분을 찾을 수 있고, 미소 용량 정보를 알아내어 특정 SOC 구간에서의 LFP 배터리 최적 운용 구간을 알 수 있다.

1. 서론

리튬 이온 배터리는 전 세계적으로 대두되고 있는 환경 문제에 있어서 미래 대체 에너지원으로서 큰 관심을 받고 있다. 리튬 이온 배터리는 많은 어플리케이션에 사용되고 있는데, 대표적으로 전기자동차(electric vehicle;EV), 우주 발사체, 인공위성, 에너지저장장치(energy storage system;ESS) 등이 있다.

대부분의 리튬 이온 배터리는 배터리 관리 장치(battery management system;BMS)를 통해 용량 정보 및 SOC(state of charge), SOH(state of health) 등의 배터리 내부 상황을 모니터링하고 제어할 수 있다. BMS의 정확성과 신뢰성을 높이기 위해서는 배터리 내부 전기화학적 동작 특성과 내부 다이내믹 특성에 대한 연구가 필요불가결하게 이루어져야 한다.

LFP 셀의 리튬 삽입 또는 결핍 메커니즘은 10년 이상 연구 주제가 되어왔다. LFP 셀의 내부 전기화학적 특성은 다른 배터리 재료 물질과 달리 히스테리시스 특성이 있다는 것이다. 전기화학적 방법 중의 하나인 정전류식 간헐적 적정 테크닉(galvanostatic intermittent titration technique;GITT)을 통해 히스테리시스 특성이 있는 LFP 내부 전기화학적 계수와 중요한 파라미터들을 알아낼 수 있다.

2. 전기화학적 분석

2.1 용량 측정

기본적으로 방전 용량을 측정할 후 GITT 실험을 진행하였다. 그림 1을 보면 CC CV(constant current constant voltage)

충전 후 1시간의 휴지 기간 후에 1 C rate의 전류로 방전하여 851.45mAh의 내부 방전 용량을 구하였다.

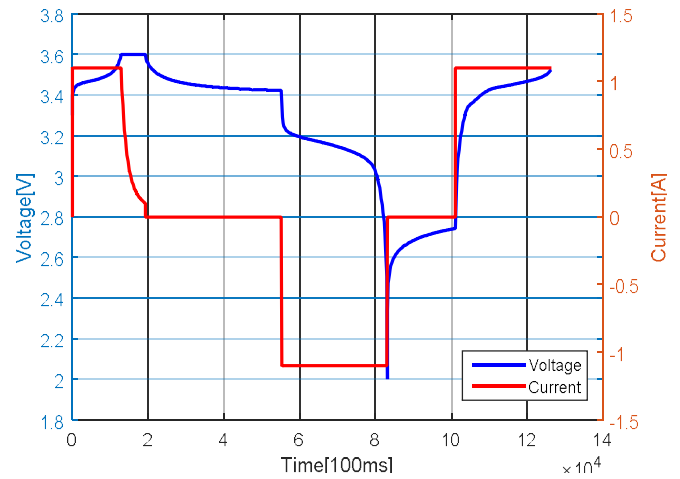


그림 1 LFP 배터리 방전 용량
Fig. 1 Discharged capacity of LFP battery

2.2 GITT(Galvanostatic Intermittent Titration Technique)

전기화학적 분석법으로는 CV(cyclic voltammetry), 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy;EIS) 그리고 본 논문에서 사용되는 정전류식 간헐적 적정 테크닉(galvanostatic intermittent titration technique;GITT) 등이 있다.

GITT는 성분 의존적인 매개 변수를 결정하는 중요한 방법이다. 전류와 시간이 가장 정확하게 측정할 수 있는 양이기 때문에 매우 정밀한 방법 중의 하나이다. GITT는 정전류 단계 후 개방 회로 단계가 따른다.

GITT 방법은 열역학, 동역학 파라미터를 알아내는데 유용하게 쓰인다. 이 방법을 통해 열역학 정보와 확산 계수 정보를 알 수 있다. GITT 방정식은 단상 재료에만 유효하다. LFP 배터리는 2상을 포함하기 때문에 확산 계수는 이 방법의 사용에 의해서 결정되기가 힘들다.⁽¹⁾⁽²⁾

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_m V_m}{S^2} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (1)$$

확산 계수를 구하는 방법은 식 1을 통해 알 수 있다. 식 1에서의 n_m 은 몰수, V_m 은 전극의 몰 체적, S 는 전극/전해질 접촉 면적, ΔE_s 는 정상상태의 전압변화, ΔE_i 는 펄스 중의 전압변화이다. 확산 계수를 구할 때 참고해야할 것은 펄스 중의 전압 변화를 구할 때, IR 강하 구간을 제거하고 구해야 한다.

2.2.1 실험 결과

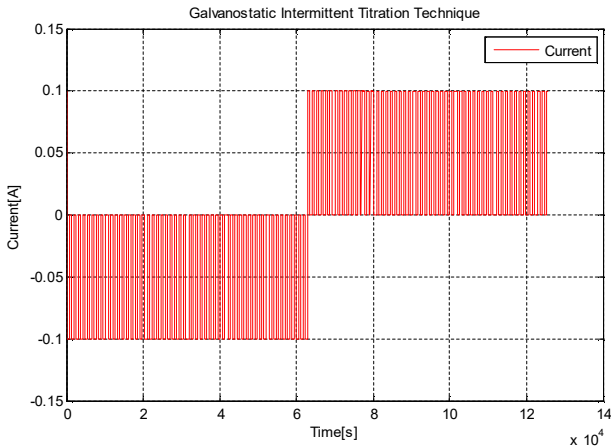


그림 2 GITT 실험의 전류와 전압
Fig. 2 Current and voltage for GITT method

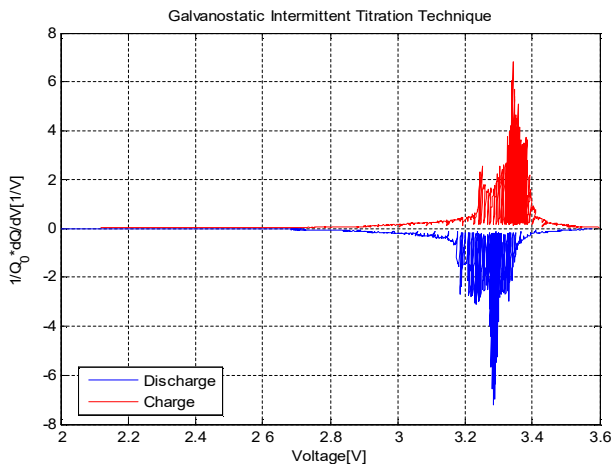


그림 3 GITT 실험의 미소 용량
Fig. 3 Incremental capacity for GITT method

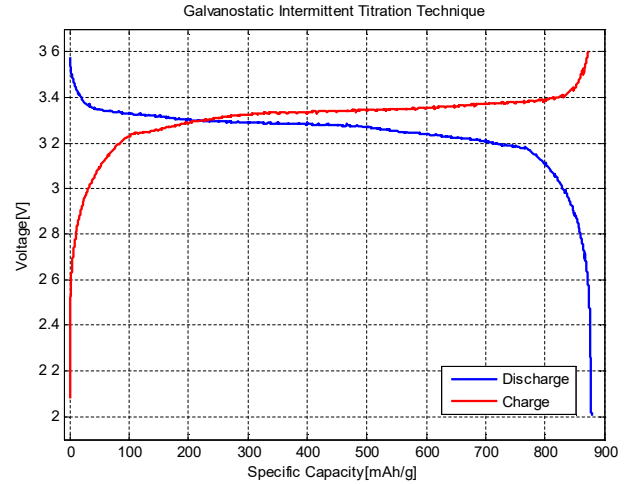


그림 4 GITT 실험의 용량과 전압 관계 그래프
Fig. 4 Specific capacity versus voltage for GITT method

GITT 실험은 충전과 방전 1회를 1 사이클로 보고 진행하였다. 그림 2와 같이 10분의 간격으로 펄스 전류를 방전과 충전 을 하여 인산철 배터리의 내부 전기화학적 파라미터들을 추출 하였다.

그림 3과 그림 4를 통해 GITT를 통해 전압에 대한 미소용 량을 알 수 있는데 충전 구간이 방전 구간보다 오른쪽으로 있 는 것은 Li 이온의 결핍으로 인해 생기는 차이이다.

3. 결론

본 논문에서는 전기화학적 방법인 정전류식 간헐적 적정 테크닉(galvanostatic intermittent titration technique:GITT)을 통해 배터리 미소 SOC(state of charge)에 맞는 저항 성분을 구하였고, LFP 배터리의 효율적인 운용을 하는데 필요한 충 방전에 따른 미소 용량을 구하였다. 이 파라미터들은 배터리 관리 시스템 알고리즘을 구성하는데 있어서 중요한 팩터로써 향후 SOC 및 SOH(state of charge) 알고리즘의 향상을 바라 볼 수 있다.

이 논문은 2017년 한국연구재단의 정지케도복합위성개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF 2017M1A3A4A03025124)

참고 문헌

[1] April.Möller, Alexander. "Study of the mechanism of lithium insertion and depletion in lithium iron phosphate thin films." 2014.
[2] Zhu, Yujie, and Chunsheng Wang. "Galvanostatic intermittent titration technique for phase transformation electrodes." The Journal of Physical Chemistry C 114.6 2830-2841. 2010.