

EVS(Electrochemical Volatage Spectroscopy)기법을 이용한 리튬이온배터리의 상온과 저온에서의 전기화학적 분석

한동호*, 김종훈*, 이성준**
충남대학교*, 조선대학교**

Electrochemical Analysis of Lithium-Ion Battery at Standard Temperature and Low temperature Using EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy)

Dong Ho Han*, Jong Hoon Kim*, Sung Jun Lee**
Chungnam National University*, Chosun University**

ABSTRACT

본 논문에서는 리튬배터리의 전기화학적 분석법으로 전기 화학적 전압 분광법(electrochemical voltage spectroscopy;EVS)을 사용하였다. 전기화학적 활성상태의 밀도를 직접 측정하는 기법으로 정전압(potentiostatic) 제어를 기반으로 한다. EVS 테스트에서 양전극의 전압은 각 단계가 전기화학적 평형상태에 도달할 때 까지 유지되며 이 방법은 배터리의 전기화학적 산화 환원 전위의 미세한 차이에 기초하여 활성 물질의 상태에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있다.

1. 서론

현재 상용화 되어있는 리튬 이온을 이용한 이차전지 혹은 리튬이차전지는 고출력, 고에너지 특성으로 인해 다양한 분야에서 널리 쓰이고 있다. 이러한 리튬이온 배터리는 양극과 음극에서 일어나는 산화 환원 반응을 통해 에너지의 저장 가능한 배터리이다. 배터리 관리 시스템 알고리즘을 구성하는데 있어서 어떤 종류의 배터리 셀이든 최적의 성능을 보장받기 위해 전극 용량, 비가역성 범위에서의 부작용, 전기화학적 안정성 등 많은 요인들을 고려해야 한다. 배터리 내부반응에 대한 정확한 정보를 알아내기 위해 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy;EIS)을 이용한 방법이나 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry;CV)등 많은 방법들이 제시되고 있다. 본 논문에서는 순환 전압 전류법과 비슷하지만 보다 정밀한 전기화학적 전압 분광법(electrochemical voltage spectroscopy)을 사용하여 상온과 저온에서의 배터리 특성 분석을 수행하였다.

2. 본문

2.1 리튬이온배터리의 원리와 EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy)

충전 및 방전이 진행되는 동안 배터리 내부에서는 양극과 음극에서 산화 환원 반응이 일어나고 반응이 일어나는 동안 리튬이온의 이동이 일어난다. 배터리 내부의 다공성 분리막을 통하여 음극과 양극을 물리적으로 분리되고, 내부의 미세한 구멍을 통해 산화 환원 반응으로 이온이 이동한다. 리튬 이온 전지는 두 전극(양극과 음극)과 리튬 이온을 두 전극 간에 가역적으로 전달할 수 있는 물질로 구성된다. 전기화학적 분광법은

정전압제어를 기본으로 하며 순환 전압 전류법과 다르게 일정한 전압을 계단파로 주사하고 각 전압단계는 전류가 일정한 전류 값 이하로 떨어질 때까지 혹은 일정한 전류의 변화 이하로 떨어질 때까지 유지하며 조건이 만족되었을 때 다음 단계로 이동하면서 충전 및 방전을 시행한다. 단계적으로 주사하는 작은 전압 스텝과 낮은 전류밀도는 양극 사이에서 산화환원 반응이 일어나는 충분한 전기화학적 평형상태를 유지하며 양 전극을 기준으로 리튬이온의 삽입(insertion)과 추출(extraction), 차분용량 등, 정확한 전기화학적 파라미터를 추출할 수 있다.

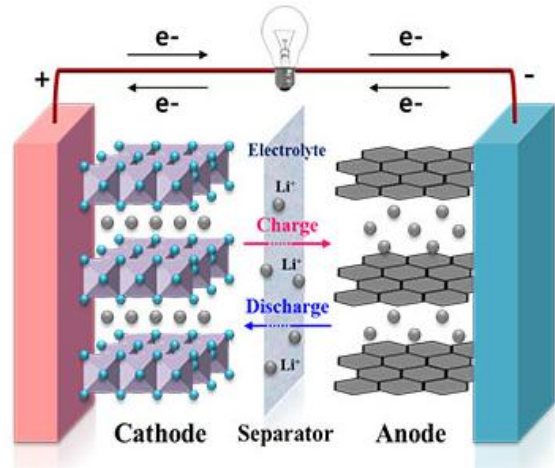


그림 1 리튬이온 배터리의 동작원리 및 반응 모식도^[2]

Fig. 1 Operation principle and reaction of lithium ion battery

그림 1은 리튬이온 배터리의 동작원리 및 이의 반응을 나타내었다. 산화 환원 반응으로 리튬이온은 충전 시 음극(cathode)으로 이동하며, 방전시 반대로 양극(anode)로 이동한다. 양극과 음극에서 리튬이온이 다공성막을 통해 이동함에 따라 각각 다른 전기화학적 특성이 전압 피크(peak)를 통해 나타나고 곡선에서의 전압 피크는 전하가 배터리 내부의 다공성막을 통해 움직이는 산화 환원전위를 나타낸다.

2.2 EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy)

그림 2는 EVS 테스트의 전압 및 전류 프로파일이다. 전압은 25mV 씩 단계적으로 주사되었으며 전류는 충전 시 100mA 방전 시 100mA 이하로 떨어질 때까지 유지하고 조건이 만

측되었을 때 다음 단계로 이동하였으며 상온(25°C), 저온(5°C)를 기준으로 챔버에서 실험하였다. 상온에서는 정전압제어 스텝에서 전류가 충전 시 최대 720mA에서 100mA까지 감소하고 방전 시 최대 725mA에서 100mA까지 증가하지만 저온에서는 전류가 충전 시 최대 406mA에서 100mA까지 감소하고 방전 시 최대 403mA에서 100mA까지 증가함으로써 전류의 범위가 저온에서보다 상온에서 더 큰 것을 알 수 있다.

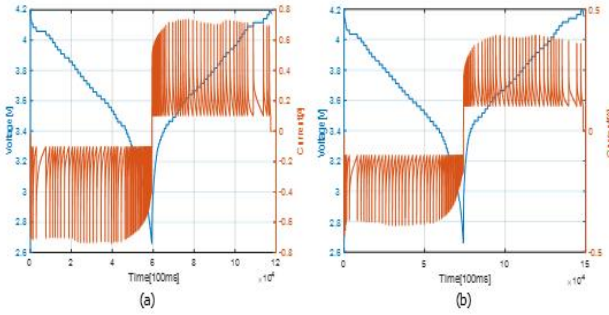


그림 2 전압 및 전류 프로파일 (a) 25°C (b) 5°C
Fig. 2 voltage and current profile (a) 25°C (b) 5°C

2.3 EVS 실험결과

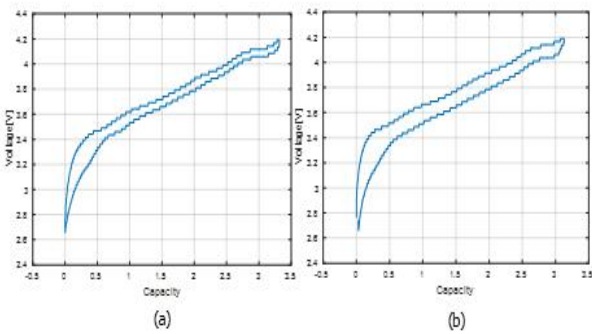


그림 3 전압 용량 그래프 (a) 25°C (b) 5°C
Fig. 3 voltage capacity graph (a) 25°C (b) 5°C

그림 3은 전압에 따른 용량의 변화와 산화 환원 반응이 일어나는 전압 구간을 보여준다. 상온에서 용량이 더 높게 측정되고 각각의 온도에서 충전 시 양극(anode)을 기준으로 리튬이온이 추출(lithium extraction)되고 방전 시 리튬이온이 유입(lithium insertion)되는 현상이 발생한다. 그림 4는 각각 상온과 저온에서의 차분용량의 변화를 나타낸다. 곡선의 위쪽 절반

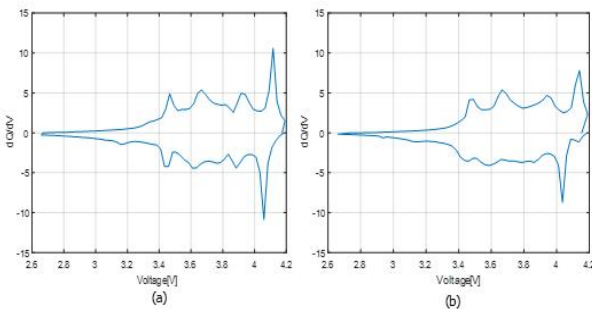


그림 4 차분용량 그래프 (a) 25°C (b) 5°C
Fig. 4 differential capacity graph (a) 25°C (b) 5°C

표 1 차분용량 그래프에서 전기화학적 피크 전압
Table 1 voltage value of electrochemical peak in the differential capacity graph

상온(25°C)				
Charge	4.11651V	3.19061V	3.66668V	3.46618V
Discharge	4.05883V	3.88397V	3.63403V	3.43383V
저온(5°C)				
Charge	4.14001V	3.94042V	3.66546V	3.49029V
Discharge	4.03564V	3.58551V		

은 충전하는 동안 배터리로 들어가는 용량에 해당하고 아래쪽 곡선은 방전하는 동안 배터리에 남아있는 용량을 나타낸다. 그래프에서 나타나는 전기화학적 피크는 양극에서 발생하는 산화 환원 반응의 중요한 지표이며 피크가 발생하는 전압구간은 양극 활물질에 대한 정보를 제공하며, 다른 배터리 간의 차이점을 자세히 알려준다. 표 1에서 볼 수 있듯이, 상온에서는 충전 및 방전 시의 피크의 분리가 대부분 일치하고 대칭성을 보이지만 저온에서는 상온보다 피크가 많이 보이지 않고 피크의 분리도 명확하지 않다.

3. 결론

본 논문에서는 전기화학적 방법인 전기 화학적 전압 분광법(electrochemical voltage spectroscopy;EVS)를 통해 상온과 저온에서의 배터리를 전기화학적으로 분석하여 전압 피크를 통하여 배터리 내부에서 반응이 일어나는 산화 및 환원 전위를 구하였다. 저온보다 상온에서 충전 및 방전 효율이 좋고 배터리 내부 반응이 원활하게 일어나는 것을 전기화학적 피크를 통해 알 수 있다. 차분용량 그래프에서 나타는 전기화학적 피크는 정전류식 간헐적 적정 테크닉(galvanostatic intermittent titration technique;GITT)이나 순환 전압 전류법 (cyclic voltammetry;CV)과 같은 전기화학적 분석 방법들과 연동하여 배터리에서 일어나는 노화나 산화 환원반응 같은 화학 변화들을 더 자세하게 분석 할 수 있다. 이러한 정보들은 SOC(state of charge) 및 SOH(state of health) 추정 알고리즘의 중요한 지표로 사용될 예정이다.

본 연구는 한국전력공사의 2016년 선정 기초연구개발과제 연구비에 의해 지원되었음 (과제번호 R17XA05 55)

참고 문헌

- [1]L. H. Thaller, A. H. Zherman, and G. A. “Electrochemical Voltage Spectroscopy for Analysis of Nickel Electrodes”, The Aerospace Corporation, 2000
- [2]http://www.egcorp.co.kr/page/product_rnd1.aspx
- [3]J.Barker, “Three Electrode Electrochemical Voltage Spectroscopy (TEVS): evaluation of a model lithium ion system”, Electrochimica Acta, Volume 40, Issue 11, 1995