

저 준위 방사선에 의한 고용량 리튬계열 축전지의 전기적 특성 변화 연구

안정호*, 김영미**, 박성백**, 김종훈*

충남대학교 에너지저장변환실험실*, 한국원자력안전기술원**

A Study on electrical characteristics of high energy lithium ion batteries under low level radiation exposure

Jeongho Ahn*, Youngmi Kim**, Sungbeak Park**, Jonghoon Kim*

Chungnam National University*, Korea Institute of Nuclear Safety**

ABSTRACT

높은 에너지 밀도, 장 수명 등의 특성을 갖는 리튬계열 축전지는 다양한 어플리케이션에 활용되고 있다. 그러나, 리튬계열 축전지의 열화로 인한 출력 특성 저하는 원전 사고 시, 안정적인 전력 공급을 저해하므로 원전 적용을 위해서 리튬계열 축전지의 열화를 일으키는 방사선에 대한 리튬계열 축전지의 강건성 검토가 필요하다. 본 논문은 방사성 동위원소 Co-60, 총 방사선량 100Gy의 저 준위 방사선 조사 시험을 진행하였으며, 이에 따른 리튬계열 축전지의 특성 비교를 위해서 전기적 특성 분석 방법을 이용하였다.

1. 서 론

후쿠시마 제 1원전 사고는 장기적인 교류 전원 상실 상황 대응을 위한 원전용 비상 전원 설비 구축의 중요성을 증명하였다.^[1] 기존 원전 비상전원에 적용되는 납 축전지는 높은 자가 방전률, 메모리 효과로 인해 잦은 유지 보수가 필요하므로 안정적인 전력 공급에 대한 신뢰성이 리튬계열 축전지 기반의 원전 비상전원에 비해서 떨어진다. 반면, 리튬계열 축전지는 높은 에너지 밀도, 장수명, 낮은 자가 방전률 등 안정적인 전력 공급을 위한 특성을 갖추고 있으므로 원전 비상전원 구축을 위한 리튬계열 축전지의 사용이 고려되고 있다. 그러나, 리튬계열 축전지의 열화로 인한 성능 저하는 정전 발생 시 안정적인 전력 공급을 저해하므로 운용 환경을 고려한 열화 요인 검토가 이루어져야 한다. 리튬계열 축전지의 열화는 방전 용량 감소, 내부 저항 증가 등의 전기적 신호로 나타나며 원전 적용 적합성 판단을 위해서 방사선 노출에 의한 열화에 대해 검증이 필요하다. 한국원자력안전기술원은 리튬계열 축전지의 검증에 대한 기술기준 마련을 위한 연구를 수행 중이며, KEPIC-END 3510 (전기 1급 리튬이온전지와 주변기기의 검증)은 리튬계열 축전지에 노출된 총 방사선량이 100Gy보다 작은 경우에는 방사선 노출 시험에 대한 리튬계열 축전지의 적합성 검증을 요구하지 않는다. 그러나 IEEE Std 323에 따르면, 방사선 노출 시험을 배제하기 위해서는 리튬계열 축전지가 방사선 노출 시험 이후에도 제 기능 수행에 문제가 없음을 시험을 통해 입증해야 하므로 해당 내용은 실험을 통해 검증되어야 한다. 본 논문은 방사선 노출 시험을 통해 리튬계열 축전지의 상태를 대변하는 방전 용량 감소량, 내부 저항 증가량과 같은 지표의 변화를 분석하였고 실험 내용을 바탕으로 리튬계열 축전지의 특정 방사선

량에 대한 강건성을 확인하였다.

2. 방사선 노출 시험 및 축전지 특성 실험

2.1 저 준위 방사선 노출 시험

본 시험은 방사선에 의한 리튬계열 축전지의 전기적 특성 변화 분석을 위한 시험으로 방사선 노출 시험은 한국표준과학연구원에서 진행하였다. IEEE Std 323(Qualifying Class 1E Equipment for Nuclear Power Generating Stations)에 근거하여 방사선 방출을 위한 방사성 동위원소는 Co-60으로 선정하였고 방사선 노출 시험 기간동안 총 100Gy[5Gy/hr]의 방사선량을 조사하였다. 또한, 원전용 비상 전원은 사고 시 3시간 동안의 장기적인 전력 공급을 수행해야 하므로 실험을 위한 리튬계열 축전지는 고용량의 Nickel Manganese Cobalt (NMC) 계열을 선정하였다. 구체적인 셀의 정보는 표 1에 나타내었다.^[2]

2.2 저 준위 방사선 노출에 따른 전기적 특성 시험 조건

리튬계열 축전지의 전기적 특성 비교를 위한 인자로 방전 용량, 내부 저항 지표를 활용하여 저 준위 방사선 노출에 따른 전기적 특성 변화를 비교하였다.

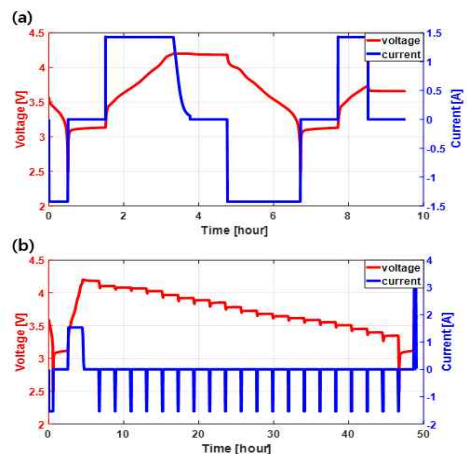


그림 1 전기적 특성 실험을 위한 (a) 방전 용량 및 (b) OCV 시험 프로파일

Fig. 1 (a) Discharge capacity and (b) Open Circuit Voltage (OCV) test profile for electrical characteristic experiment

그림 1-(a)는 방전 용량 산출을 위한 방전 용량 실험 프로파일이고 그림 1-(b)는 리튬계열 축전지의 전기적 특성 분석을 위한 전기적 등가모델의 파라미터 추출을 위한 OCV 실험 프로파일을 나타내며 모든 실험은 외기 온도의 영향을 최소화하기 위해서 항온항습챔버를 25°C로 설정하여 실험을 수행하였다.

$$C_n = \int Idt \quad (1)$$

$$SOC = SOC_0 - \frac{1}{C_n} \int Idt \quad (2)$$

방전 용량은 식(1)과 같이 단위 시간에 따라 전류의 값을 누적하여 산출하였다. OCV 실험은 식(2)에 나타나는 전류 적산법 기반으로 진행되며 정확한 내부 상태 추정을 위해 방전 용량 시험을 통해 산출한 방전용량 값을 대입하여 충전 상태(State-of-charge; SOC)에 따른 리튬계열 축전지의 내부 상태를 대변하는 파라미터를 추출하였다.

표 1 리튬계열 축전기 사양
Table 1 Specification of lithium ion battery

Item	Nominal Capacity [Ah]	Nominal Voltage [V]	Standard Charge [mA]
29E	2.85	3.65	1,375
MH1	3.2	3.7	1,550

본 논문에서는 방사선 조사에 따른 리튬계열 축전지의 내부 저항 변화량 확인을 위해 그림2와 같은 전기적 등가회로 모델을 사용하였다. 전기적 등가 회로는 축전기 내부의 복잡한 화학적 메커니즘을 전기적으로 모사한 회로로써, 개방 단자 전압(Open circuit voltage; OCV)은 축전기 내부 상태가 화학적으로 평형 상태에 도달했을 때의 축전기 단자전압을 의미한다. R_i 는 축전기 내부 집전체, 전해질 등의 제한된 전도성으로 인한 저항으로 방전 직후 순간적인 전압 강하를 나타낸다. 또한, R_{Diff} , C_{Diff} 는 전극 및 전해질의 경계선에서 발생하는 산화 환원 반응에 의한 버틀러 볼머(Butler-Volmer) 식에 대응되며 순간적인 전압 강하 이후 서서히 감소하는 전압의 특성을 모사하였다.^[3]

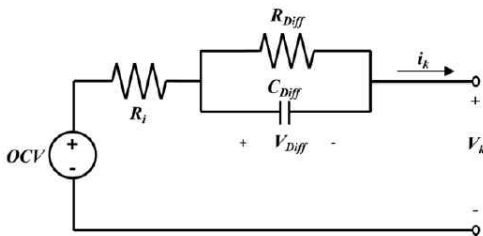


그림 2 전기적 등가회로 모델
Fig. 2 Electrical Equivalent Circuit Model

전기적 등가 회로 모델의 파라미터 추출을 위한 실험 프로파일은 SOC 100 ~ 0% 범위에서 5% 간격으로 1C-rate의 방전과 2시간의 휴지 구간을 적용하였다. 이 과정에서 펄스 전류에 의한 전압의 변화를 옴의 법칙에 적용하여 모델의 저항 값을 계산할 수 있다. 식(3)에 의해서 산출된 DCIR 값은 리튬계

열 축전지의 내부 저항을 나타내며 전압 범위에 제약 조건이 걸려있는 무정전 전원 장치 등의 전력 구동 장비에서 방전 동안의 안정적인 전력 공급 가능성을 판단하는 중요한 파라미터로 사용된다.

$$DCIR = \Delta V/I \approx R_i + R_{Diff} \quad (3)$$

3. 저 준위 방사선 노출에 따른 고용량 리튬계열 축전지의 전기적 특성 실험 결과 분석

3.1 저 준위 방사선 노출에 따른 방전 용량 시험 결과

방사선 노출에 의한 방전 용량 감소량 확인을 위해 방사선 노출 시험 전 후로 방전 용량을 산출하였고 산출된 방전 용량 비교 결과, 셀 29E는 약 0.7%의 감소량을 나타내었고 셀 MH1 또한 약 0.7%의 감소량을 나타내었다.

표 2 방사선 노출에 따른 방전 용량 변화
Table 2 Discharge capacity variation by radiation exposure

Item	Normal [Ah]	Irradiated [Ah]	Variation [%]
29E	2.7806 [Ah]	2.7623 [Ah]	0.66 [%]
MH1	3.0366 [Ah]	3.0163 [Ah]	0.67 [%]

3.2 저 준위 방사선 노출에 따른 전기적 등가회로 모델 파라미터 분석

저항 증가량 계산을 통해 산출된 SOH는 방전 용량 감소량에 따른 SOH와 달리 양극재 타입별로 상이한 증가량을 나타내므로 통용되는 교체 권고 기준은 없으나 기존 문헌 검토를 통해 EOL 도달 시, 최소 1.33배의 저항이 증가하는 것을 확인하였다.^[4] 저 준위 방사선에 의한 DCIR의 변화량은 SOC 10% 구간에서 가장 크게 나타났으며 리튬계열 축전기 항목별 최대 저항 증가량은 각각 2.74%, 5.08%로 133%의 저항 증가량에 비해 낮은 저항 증가량을 확인하였다.

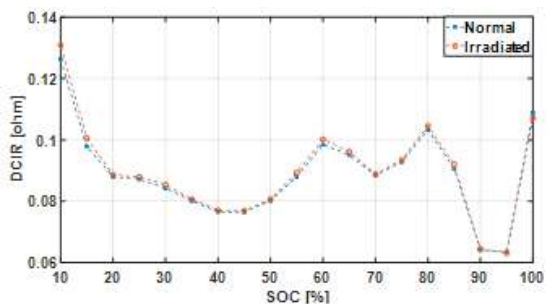


그림 3 방사선 노출에 따른 DCIR 변화 그래프
Fig. 3 DCIR variations by radiation exposure

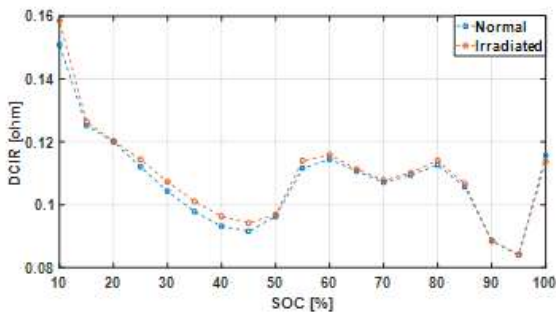


그림 4 방사선 노출에 따른 DCIR 변화 그래프 (MH1)
Fig. 4 DCIR variations by radiation exposure

표 3 방사선 노출에 따른 DCIR 변화 (29E)
Table 3 DCIR variations by radiation exposure (29E)

SOC [%]	Normal [ohm]	Irradiated [ohm]	Variation [%]
100	0.1088	0.1070	-1.63
90	0.0641	0.0644	0.53
80	0.1033	0.1046	1.24
70	0.0884	0.0888	0.43
60	0.0985	0.1002	1.71
50	0.0802	0.0807	0.59
40	0.0766	0.0770	0.62
30	0.0843	0.0854	1.32
20	0.0880	0.0886	0.72
10	0.1263	0.1309	2.74

표 4 방사선 노출에 따른 DCIR 변화 (MH1)
Table 4 DCIR variations by radiation exposure (MH1)

SOC [%]	Normal [ohm]	Irradiated [ohm]	Variation [%]
100	0.1157	0.1137	-1.72
90	0.0886	0.0886	-0.09
80	0.1126	0.1140	1.22
70	0.1071	0.1078	0.66
60	0.1145	0.1159	1.22
50	0.0963	0.0969	0.59
40	0.0932	0.0963	3.31
30	0.1043	0.1073	2.9
20	0.1201	0.1203	0.15
10	0.1508	0.1585	5.08

4. 결론 및 추후 연구내용

방사선 노출 이후 리튬계열 축전지의 방전 용량은 기존 용량 대비 0.7% 감소하였고 내부 저항은 기존의 내부 저항 대비 최대 5.08% 증가하였다. 수명 임계점에 대응되는 방전 용량 감소량 및 내부 저항 증가량과 비교하였을 때, 리튬계열 축전지는 100Gy의 저 준위 방사선량에 노출되어도 큰 열화가 발생하지 않음을 확인하였다. 추후, 저 준위 방사선이 리튬계열 축전지의 노화에 미치는 영향을 확인하기 위해서는 사이클 노화 실험을 통해 방사선에 의한 리튬계열 축전지의 노화 경향성의 변화를 확인하고 임피던스 분광법 등 전기화학적 실험을 통해 리튬계열 축전지의 전기 화학적 모델 파라미터의 변화 경향성 분석이 필요하다.

이 논문은 한국전력공사의 2019년 선정 기초연구개발과제 연구비 (과제번호 R19XC01-45), 원자력안전위원회의 지원으로 한국원자력안전재단의 지원을 받아 수행한 원자력 안전연구사업의 연구결과입니다. (No. 1805006)

참고 문헌

- [1] Kushida, K. E. (2012). Japan's Fukushima Nuclear Disaster: Narrative, Analysis, Recommendations.
- [2] KEPIC-EEG 1400, *Lithium-ion battery Sizing and installation*, E-106, 2017.
- [3] Fleischer, C., Waag, W., Heyn, H. M., & Sauer, D. U. (2014). On-line adaptive battery impedance parameter and state estimation considering physical principles in reduced order equivalent circuit battery models: Part 1. Requirements, critical review of methods and modeling. *Journal of Power Sources*, 260, 276-291.
- [4] Arijit Guha, and Amit Patra, "state of Health Estimation of Lithium ion batteries using capacity fade and internal resistance growth models", *IEEE TRANSACTION ELECTRIFICATION*, Vol. 4, Mar. 2018