

전기적인 특성향상을 위한 리튬이온전지팩 개발

강용구*, 권현규#, 서명수**, 박창용*

Development of a new Li-Ion Pack-Battery for improving the electrical properties

Young-Gu Gang*, Hyun-Kyu Kweon#, Myung-Su Seo**, Chang-Yong Park*
(Received 2 June 2009; received in revised form 23 June 2009; accepted 24 June 2009)

ABSTRACT

This paper presents a new lithium ion unit-cell and pack battery by using a new formulation ratio of material. The three types of formulation ratio for the unit-cell were used. The life cycle and basic properties of the lithium ion unit-cell($\psi 18 \times 65(\text{mm})$) about one of them were acquired by the charge-discharge experiment. The nominal voltage, nominal capacity and cycle life output of the lithium ion unit-cell is respectively 3.7V, 2.4Ah, and above 500cycle. Pack type lithium ion battery has the size of $29.5 \times 73.5 \times 115(\text{mm})$ and the weight of 300g. As the results, the weight and bulk of lithium ion battery used to a safety lamp were decreased to 1/4 and 1/7. In addition, the comparison of the new lithium ion battery and lead storage battery for confirming the effectiveness of the new lithium ion battery have been performed.

Key Words : 납축전지(Lead storage battery), 리튬이온전지(Li-Ion battery), 충전(Charge), 방전(Discharge), 단전지(Unit cell), 성능(Capacity)

1. 서 론

21세기에 들어서면서 IT산업기술은 기타 과학기술 분야에 비해 비약적인 발전을 계속하고 있고, 이들은 노트북, 휴대전화, PDA 등 휴대가 가능하고 편한 모바일기기를 중심으로 많은 상품 개발이 되어 왔다.

이들 기기 중에서도, 외부에서 상시전원을 이용할 수 없는 지하작업에 이용되는 산업용 안전등은 경제성 문제로 2차 전지를 사용할 수밖에 없다. 초기시 장부터 충전지를 사용하는 안전등(마이너 헤드랜턴)은 다년간 안정된 품질과 경제적으로 저렴한 납축전지를 주로 사용해왔으며, 이후 여러 성분의 에너지 밀도가 높아진 전지가 개발되었음에도 불구하고, 사용처가 관심을 가지고 보기 어려운 곳에 있는데다 다른 전지를 적용했을 경우 축전지 외 부품(충전기 및 랜턴)간의 호환성 문제가 발생하고, 경제성 문제로 현재까지도 납축전지를 사용하고 있다^{[1]-[3]}.

납축전지의 경제적인 요건은 우수하나, 현재 주로 사용되는 휴대용 전지에 비해 에너지밀도가 적고, 장기간 보관이 필요한 경우 관리의 어려움이 상당하

교신저자 : 금오공과대학교 기계공학부

E-mail : hkkweon@kumoh.ac.kr

* 금오공과대학교 기계공학부

** (주)백셀 기술연구소

며(산화납 피막 발생을 억제하기 위한 충전작업, 전해액 보충작업), 원리적으로 사이클 수명이 우수하지 못한다. 사용 중 과충전 및 과방전이 발생했을 경우 취약한 화학적 구조에 의해 급격한 전기용량 손상이 발생하고, 또한 협소하고 밀폐된 장소에서의 전해액 누출이 빈번히 발생하여 인체에 해를 미치는 경우가 많다^{[4]-[5]}.

리튬이온전지는 납축전지를 대체할 수 있는 니켈 카드뮴전지, 니켈수소전지보다 에너지밀도가 높고, 무게가 가벼우며, 앞의 두 전지에서 발생하는 메모리효과가 없어 높은 휴대성과 관리가 용이하다는 장점이 있으며, 이 두 전지에서 사용하는 충전방식은 (C.C : Constant Current) 사용하지 않고, 기존의 납축전지와 동일한 C.V(Constant Voltage) 방식을 사용하기에 전지팩 내부에 약간의 회로를 추가한다면 기존 납축전지 충전기를 그대로 사용할 수 있다는 장점이 있다^[6]. 또한 최근 발달된 보호회로의 안정성 측면에서도 거의 문제가 없는 상태이며, 대량생산으로 제조원가가 낮아져 충분한 경쟁력도 있다고 생각된다.

본 연구에서는 리튬이온전지의 기본 단위인 단위셀(단전지)에 배합비를 새롭게 설정하여, 각 소재의 배합비에 따른 새로운 단위셀 전지를 제안 제작하였다. 또한, 이 단전지를 바탕으로 휴대용 팩전지를 제작하였으며, 이들 단전지와 팩전지의 충방전실험을 통하여 개발 전지의 기본적인 성능 및 특성을 확인하였다.

2. 단전지 제조용 소재와 공정

본 연구에서 사용한 정극활물질은 Fig.1에 나타나 있는 것과 같이, Nippon Chemical Co.의 LiCoO₂ 10 μ m을 기본물질로 하여 ball mill에서 균일하게 혼합하였다. 균일하게 혼합된 85%~95%의 LiCoO₂에 도전제인 soft carbon을 첨가하여 2wt%의 PvdF를 균일하게 혼합한 합체를 Coater를 이용하여 Al foil 위에 일정한 두께로 양면 도포하였다. 건조후 전극의 밀도를 높여주기 위해 Presser를 이용하여 압연을 실시하였으며, 전극의 압연 밀도는 약 2.47g/cm²로 하였다.

이렇게 제조된 전극은 Vacuum oven에서 90℃로 3시간동안 건조시키고 Ar 분위기의 Dry box내에 보관

하여 전지조립 직전에 꺼내어 사용하였다. 부극활물질로는 Sumitomo Co.의 artificial graphite A grade를 사용하였다. Grade A 90%와 도전제를 바인더 PvdF 9210을 이용하여 합체를 만든 다음 정극에서와 같은 방법으로 Cu foil 위에 양면 도포하여 전극을 제조하였으며^[7], 부극의 압연 밀도는 약 1.7g/cm²를 갖도록 하였다. 부극의 제조공정 또한 정극과 동일한 제조공정을 거쳐 완성하였다. 정극 및 부극에 도포된 활물질의 전기적 특성을 외부로 연결해 주기 위해서는 각 극판 끝단에 전도성이 좋은 금속을 연결하여 통전이 원활하도록 하여야 한다. 초음파 용착법은 기타 다른 용접방법과 달리 극판에 손상을 입히지 않으면서 용접온도가 높지 않아 최대한 극판의 성능 및 특성을 보호할 수 있는 방법이다. 이때 부극에서는 Ni tap을 정극에서는 Al tap을 사용하였다. 이러한 과정을 통하여, 납축전지의 전지용량과 동등한 리튬이온전지의 개발을 위한 최적화된 단전지를 제조하였으며,

Fig.2(a)은 단전지의 외형도를 나타내고 있다. 또한, 최적화된 단전지를 팩화하여 기 사용중인 납축전지와 동등이상의 용량과 내구성을 보유하면서 기존 사용 중인 곳(예를 들면, 안전등)과 조립호환이 가능하도록 케이스의 설계, 소재개발, 금형설계를 통한 팩전지를 개발하였다.

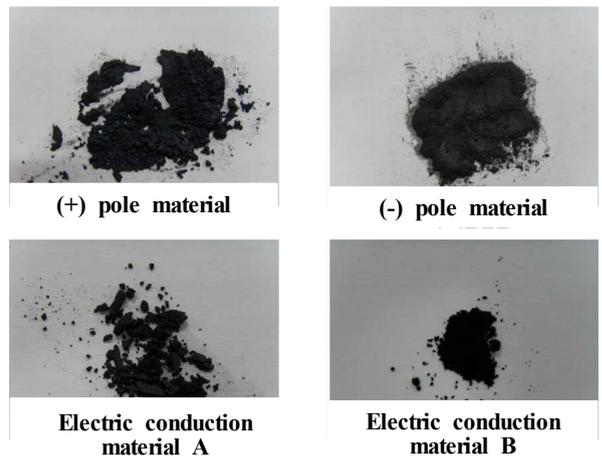
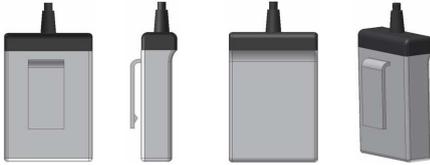


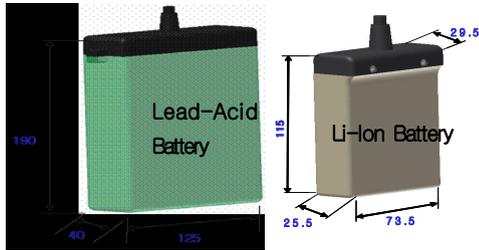
Fig. 1 Materials in the Unit-cell



(a) Unit-cell



(b) Pack-Battery



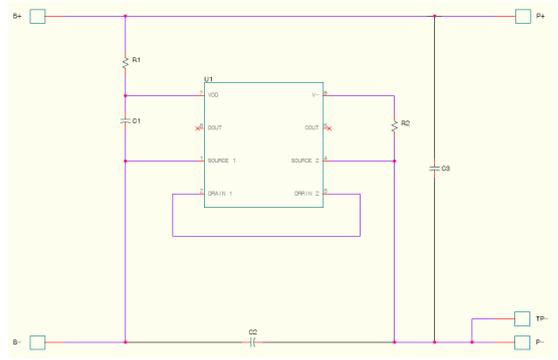
(c) Comparison of Lead-Acid and Li-Ion Battery

Fig.2 Configuration of Unit-Cell and Pack-Battery

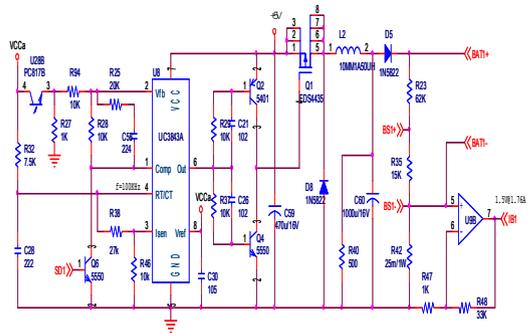
3. 팩전지와 보호회로설계

Fig.2(b)와 Fig.2(c)는 개발 전후의 팩전지의 외형을 도식화한 것이며, 설계된 제품은 부피가 약 1/4정도의 크기가 되도록 리튬이온전지를 개발하였다. 또한, 기존 납축전지의 충전원장치를 이용하여 리튬이온전지를 충전할 수 있는 충전회로를 개발 후 리튬이온전지팩 내에 장착함으로써 전지만 변경하고 충전장치는 기존장치를 그대로 사용할 수 있도록 하였다. 입력되는 전원을 이용하여 리튬이온전지의 충전방식인 정전류, 정전압 충전방식으로 변경하는 충전회로의 의미하며, 팩전지 내에 장착하기 위해 소형이어야 하고, 발열 및 누설 등의 문제가 없어야 한다. Fig.3(a)와 (b)는 DC충전 전원부의 회로도도 보호회로를 나타낸 것인데, 리튬이온전지는 에너지밀도가 높은 반면 안전성에서

납축전지나 니카드전지 등에 비해 떨어지기 때문에 본 제품의 용량과 사용용도에 적합한 고용량용이면서 과충전과 과방전등을 차단할 수 있는 보호회로의 개발이 필수적이다. Fig. 4(a)은 리튬이온전지팩 내에 장착한 보호회로이고, Fig. 4(b)는 리튬이온전지팩의 충전장치로 사용가능한 기존의 납축전지 충전장치를 나타낸 것이다.

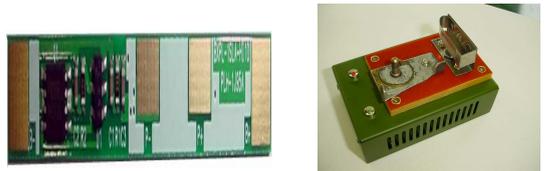


(a) Protection circuit



(b) DC Charge Source circuit

Fig.3 Protection and Source circuit



(a) Protection circuit (b) Charging equipment

Fig.4 Protection circuit and Charging equipment

Table 1 Characteristics of Protection circuit

| Parameter | Symbol | Min | Typ | Max | Unit |
|---|-------------|-------|------|-------|---------|
| Overcharge Detection Voltage | V_{cu} | 4.255 | 4.28 | 4.305 | V |
| Overcharge Detection Delay Time | t_{cu} | 0.15 | 1.2 | 1.3 | S |
| Release Voltage of Overcharge | V_{HC} | 4.055 | 4.08 | 4.105 | V |
| Over-discharge Detection Voltage | V_{DL} | 2.95 | 3.00 | 3.05 | V |
| Over-discharge Detection Delay Time | T_{DL} | 36 | 144 | 290 | ms |
| Over Current Defection | I_{CS} | 2 | 3 | 4 | A |
| Short Detection | V_{short} | 0.9 | 1.2 | 1.5 | V |
| Current Consumption in Normal (VDD=3.5V, VM=0V) | I_{OPE} | 1 | 3.5 | 8.0 | μA |
| Current Consumption in Power Down | IPDN | | | 0.1 | μA |

Table 1은 보호회로의 사양을 나타낸 것이다.

4. 실험조건 및 방법

본 과제에서 개발된 단위전지(unit cell)의 최적배합비는 Table 2과 같이 3종류로 설계하였다. 또한, Table 2에서는 각 배합비율별로 성능시험을 하였으며, 단전지의 정극·부극소재로서 $LiCoO_2$, 도전재, 바인더의 비율별로 표시하고 있다. 단전지의 성능시험은 기본적인 전기적 실험단계인 단전지의 충/방전 특성, Cycle life(수명시간)을 실시하였다. 충/방전특성 실험은 제작된 전지의 4.2V까지 800mA로 CC&CV(Constant current & Current Voltage)로 완전 충전한 후, 0.2C, 0.5C, 1C, 1.5C로 방전하여 전지의 성능(용량)을 확인하였다. 통상 0.2C로 방전하여 나온 전지의 용량을 평균 용량으로 본다. 또한 수명 시간측정을 위해 Table 2에서의 배합비를 가진 하프셀(half cell, 5cm×5cm)을 제작하여, 사이클볼터미터(충방전기)를 사용하여 하프셀 전지의 재현특성을 확인하여 수명을 판단하는 기본적인 데이터를 획득하였다.

5. 실험 결과

Fig.5에서 Fig.7은 Table 2의 배합비에 따라 제작

Table 2 Formulation ratio in Unit-cell

| 구 분 | Li Co O ₂ | (wt %) | | |
|----------------------|----------------------|--|--|-----|
| | | Electric conduction material A (hard carbon) | Electric conduction material B (soft carbon) | 바인더 |
| Formulation 1 | 85 | 3.5 | 3. | 8 |
| Formulation 2 | 90 | 2.5 | 2.5 | 5 |
| Formulation 3 | 95 | 1.5 | 1.5 | 2 |

한 하프셀을 사용하여 전지의 성능을 반복 정측하여 그래프로 나타낸 결과이다. 여기서, Fig.5와 Fig.6는 재현오차가 존재함을 확인할 수 있었고, Fig.7는 재현오차가 거의 존재하지 않는 우수한 특성을 확인할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 Formulation 3의 배합비특성으로 단전지를 제작하여 수명시간을 측정하였다.

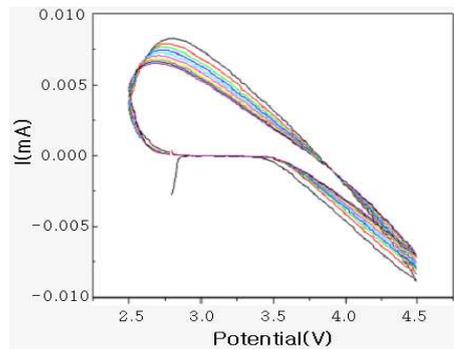


Fig.5 Cycle voltammogram results(Formulation 1)

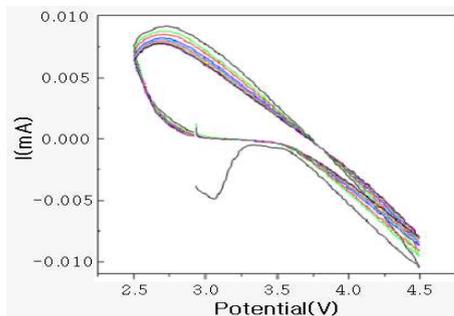


Fig.6 Cycle voltammogram results(Formulation 2)

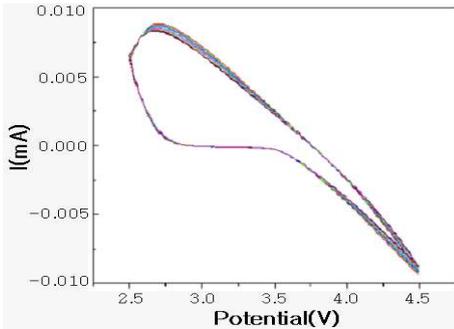


Fig.7 Cycle voltammogram results(Formulation 3)

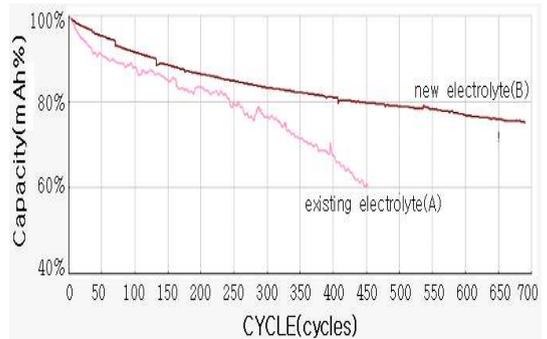


Fig.9 Life cycle of the Unit-cell

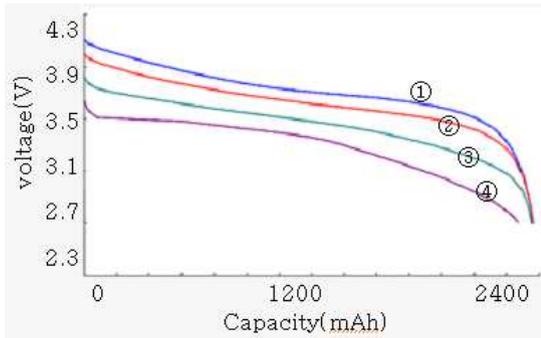


Fig.8 Discharge properties of the Unit-cell

Fig.8은 단전지($\phi 18\text{mm} \times 65\text{mm}$)를 제작하여, 방전상태에 따라 0.2C(480mA 전류로 2.7V까지 CC(Constant current)로 방전(파란색①)), 0.5C(1200mA 전류로 2.7V까지 CC(Constant current)로 방전(빨간색②)), 1.0C(2400mA 전류로 2.7V까지 CC(Constant current)로 방전(초록색③)), 1.5C(3600mA 전류로 2.7V까지 CC(Constant current)로 방전(보라색④))의 4가지 조건에서의 공칭용량(Normal capacity)의 측정결과이다. 이 결과로부터 약 2.4Ah의 용량향상을 확인하였다.

Fig.9는 전지를 0.3C(800mA)로 4.2V까지 CC&CV로 충전하고, 0.2C(480mA)로 2.7V까지 방전을 연속적으로 실시한 후, 초기 용량 대비 60% 이하가 될때까지 성능시험을 실시한 결과이다. 개발된 제품의 수명시간이 500회 이상의 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

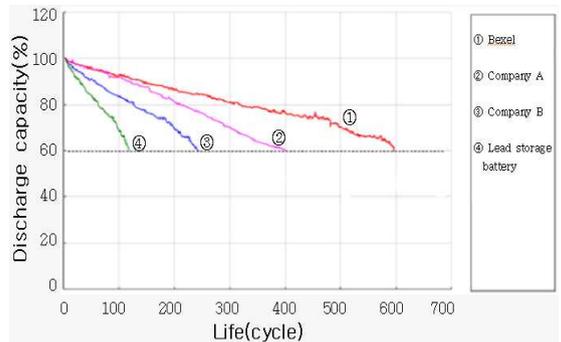
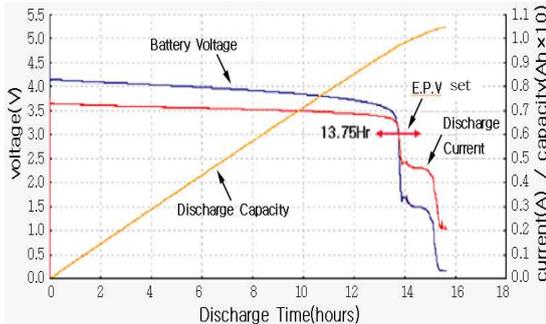


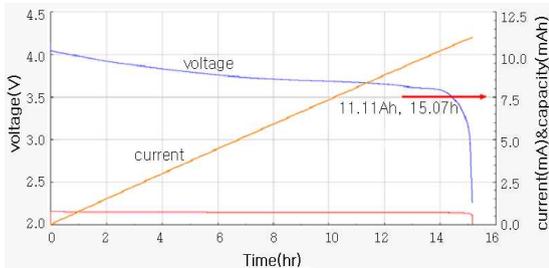
Fig.10 Comparison results between other product and Li-Ion Battery

Fig.10은 개발한 리튬이온전지 및 기타 제품의 리튬이온전지, 납축전지의 수명시험을 단전지 수명시험과 동일한 조건으로 수명평가를 실시한 결과이다. 이 결과에서, 본 제품의 전지가 기타 전지와 비교할 경우 최고 6배(납축전지 비교시) 이상의 수명이 향상 되었음을 확인할 수 있었다.

Fig.11은 납축전지와 리튬이온전지를 사용하여 팩전지를 제작하여 전기적 특성치를 실험한 결과이다. 이상의 결과로부터 납축전지와 동일한 크기의 공칭전압과 정격용량의 리튬이온전지를 구현할 수 있었으며, 또한, 제품의 크기나 무게를 비교해 보면 Table 3과 같이 무게가 7배가량 감소되어, 사용자가 사용하기에 편리한 특성을 얻을 수 있음을 확인하였다.



(a) 12.0Ah Electric discharge graphs and electric discharge time (Lead-Acid Battery)



(b) 12.0Ah Electric discharge graphs and electric discharge time (A new Li-Ion Battery)

Fig.11 Comparison between Lead-Acid Battery and Li-Ion Battery

Table 3 Comparison between Lead-Acid Pack-Battery and Li-Ion Pack-Battery

| 구분 | 기존품 | 개발품 |
|--------|--------------------------|-------------------------|
| 전지형식 | 납축전지 (Lead-Acid Battery) | 리튬이온전지 (Li-Ion Battery) |
| 공칭전압 | 4.0V | 3.7V |
| 정격용량 | 12.0Ah | 12.0Ah |
| 치수(mm) | 40×125×190 | 29.5×73.5×115 |
| 무게 | 2,200g | 300g |

6. 결 론

본 연구에서는 납축전지를 사용해 오던 제품에

새로운 대체 전지를 개발하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 새로운 배합비에 따른 리튬이온전지의 개발을 통하여 기존의 납축전지보다 팩전지 전체의 부피를 1/4, 무게를 1/7로 감소시켜 경량화 소형화 하였다.
- (2) 단전지의 성능을 기존 전지보다 공칭용량이 약 10%증가되어 나타남을 확인할 수 있었다.
- (3) 축전지 외 부품(충전기 및 랜턴)간의 호환성 및 경제성 문제도 보완 하였으며 휴대성을 향상시켜 작업능률을 향상시키고, 우수한 전기적 특성, 수명연장, 유지보수 관리의 편리 등의 우수성을 확인하였다.

참고문헌

1. H. K. OH, "Tendency analysis regarding a lithium secondary battery", The Ministry of Science and Technology, pp. 1~17, 2005
2. J. S. Gang, "Lithium secondary battery material technology", KIST, pp. 29~40, 2004
3. C. S. Jeong., D. W. Lee, "Early absorption behavior interpretation of a lithium ion battery," The Korean vacuum Society, Vol. 16, No. 3, pp. 227~230, 2007
4. J. G. Hwang., Y.S. Park., etc., "The Efficient Maintenance System Based on Analysis Charging/Discharging Current of Lead-acid Battery," The Korean Society of Marin Eng., Vol. 26, No. 50, pp. 159~163, 2003
5. C. K. Han., etc., "Development of high performance lead-acid battery," The Korean Society of Automotive Engineer., Vol. 44, No. 80, pp. 1320~1325, 2004
6. K. H. Park., etc., "Balancing Circuit for Li-ion Battery System," The Korean Society for Aeronautical & Space Sciences., Proceedings of the Spring Workshop, Vol. 143, No. 238, pp. 633~638, 2007
7. D. H. Yu., etc., "Preparation and Characterization of Microporous PVdF Membrane for Li-ion Rechargeable Battery," The Membrane Society of Korea, Vol. 17, No. 3, pp. 233~243, 2007