

전기화학적 임피던스 분광법 및 이완시간분포 기반 환경 조건에 따른 리튬이온 배터리의 전기화학적 특성 분석

양가람*, 이미영*, 김민혁*, 안종찬*, 김종훈*
충남대학교 에너지저장변환연구실*

Analysis of the electrochemical properties of lithium-ion batteries by environmental conditions based on EIS and Distribution of Relaxation Times

Garam yang*, Miyoung Lee, Minhyeok Kim*, Jongchan An*, Jonghoon Kim*
Energy Storage Conversion Lab., Chungnam National University*

ABSTRACT

리튬이온 배터리(Lithium-ion battery; LIB)의 열화 메커니즘은 배터리 환경 조건에 따라 다르게 나타나며, 안정적이고 효율적인 사용을 위해 열화에 따른 배터리 내부 상태 진단이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 환경 조건에 따라 열화 실험을 진행하고 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 통해 얻은 임피던스 데이터에 이완시간분포(Distribution of Relaxation Times; DRT) 기법을 적용하였다. 환경조건에 따른 시간 영역에서 분리되어 나타나는 개별 프로세스들을 임피던스 스펙트럼의 특징을 분석하고 그것이 갖는 의미를 화학적 부분반응과 연관지어 확인하였다.

1. 서론

리튬 이온 배터리(Lithium-ion battery LIB)는 높은 작동 전압, 작은 부피, 가벼운 무게, 긴 사이클 수명, 환경 친화성, 약한 메모리 효과, 넓은 작동 온도 범위, 낮은 자체 방전을 등과 같은 많은 장점을 가지고 있기 때문에 전기차의 주행 거리와 원가 경쟁력을 향상시키는 핵심 기술과 에너지원이 된다. 이를 위해 핵심 배터리 소재의 개발과 배터리 관리 전략이 중요하며 이에 따라 배터리의 성능 변화의 특성은 여전히 명확히 이해되어야 한다. 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)은 비파괴 및 비침습적인 측정 기법으로써 전기화학적 특성을 분석하는 기법이다^[1]. 리튬이온 배터리의 전기화학적 특성을 모사할 수 있는 모델로 전기화학적 등가회로 모델(Electrochemical circuit model; ECM)이 있다. ECM을 도출하는 가장 일반적인 접근 방식은 임피던스 곡선의 모양에 따라 회로소자의 직렬연결을 선택하고 비선형 최소 제곱 매개변수 피팅을 따르는 것이다. 그러나 EIS 스펙트럼은 동일한 주파수 범위에서 서로 다른 프로세스가 겹치면 적절한 회로 요소를 선택하기가 어려우며, 물리화학적 의미와 연관짓기 어려운 중첩된 반원영역으로 나타나기 쉽다^[2]. 이러한 문제를 극복하는 방법은 이완시간분포(Distribution relaxation times; DRT) 방법을 적용하는 것이다. DRT는 전기화학 시스템 내부에서 발생하는 물리적 프로세스의 시간 상수를 찾을 수 있는 수학적 변환이다. EIS 스펙트럼은 주파수 영역에서 여러 가지 분극 현상들이 중첩되지만, 시정수에 따라 시간 영역 별 분리가 가능하다. 이러한 효과들은 DRT에서 각각 크기와 시정

수가 다른 피크로 나타나며 이것을 통해 환경조건별 배터리 시스템에서 발생하는 상이한 메커니즘 정량 분석이 가능하다. 따라서 본 논문에서는 DRT 기법을 활용하여 시간 영역에서 분리되어 나타나는 개별 프로세스들을 시각화한 후 환경조건 별 노화에 따른 임피던스 스펙트럼의 특징을 비교 분석하였다.

2. 환경 조건에 따른 열화 및 EIS 측정 실험

본 논문의 목적인 환경조건별 노화에 따른 배터리의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 EIS 측정 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 셀은 NCM 계열의 SK 파우치 셀이며, 정격용량은 56Ah이다. 시험은 환경조건에 따른 노화 시험임을 감안하여 항온 챔버를 사용하여 상온 25℃, 고온 45℃를 유지하였다. 시험 프로파일은 정전류-정전압(Constant current - Constant Voltage; CCCV) 프로파일을 활용한 완전 충전 및 정전류(Constant current; CC) 프로파일을 활용한 완전 방전을 1cycle로 하며 기준 성능 시험(Reference performance test; RPT)은 환경조건에 따른 용량 감소 경향성을 반영하여 가변적으로 구성하였다. EIS 측정 실험을 진행하기에 앞서, 측정에 가장 안정적인 중간 영역대인 충전 상태(State-of-charge; SOC) 53%에 맞춰 방전하였다. SOC 53%까지 방전한 직후를 기점으로 안정화를 위해 3시간의 휴지 시간을 거친 후 EIS 측정을 진행하였다. EIS 측정 주파수 범위는 10kHz에서 0.1Hz로 설정하였으며, 총 51개의 주파수 지점에서의 실수 및 허수 부분 임피던스를 도출하였다. 도출한 임피던스 데이터는 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 통해 특성 분석이 가능하며, DRT 변환을 통해 시간 영역에서 분리된 임피던스 곡선을 도출할 수 있다.

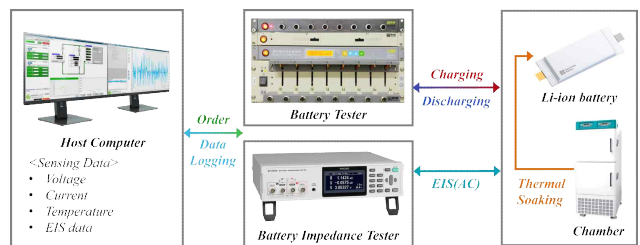


그림 1 배터리 EIS 측정을 위한 실험 구성
Fig. 1 Experimental configuration for battery EIS measurement

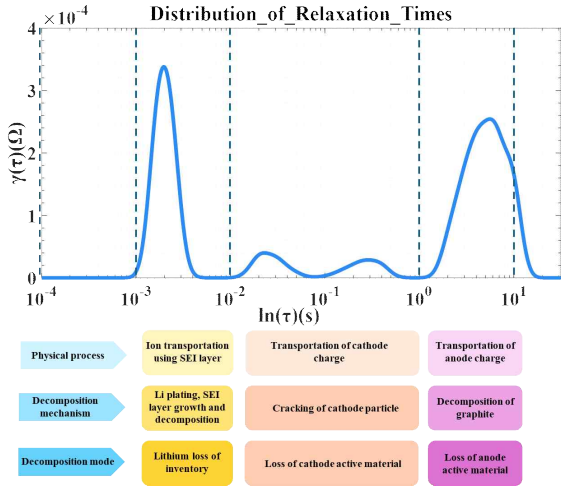


그림 2 DRT 시간 상수 영역에 따른 리튬이온 배터리의 전기화학적 메커니즘
Fig. 2 Electrochemical mechanism by DRT time constant range of Li-ion battery

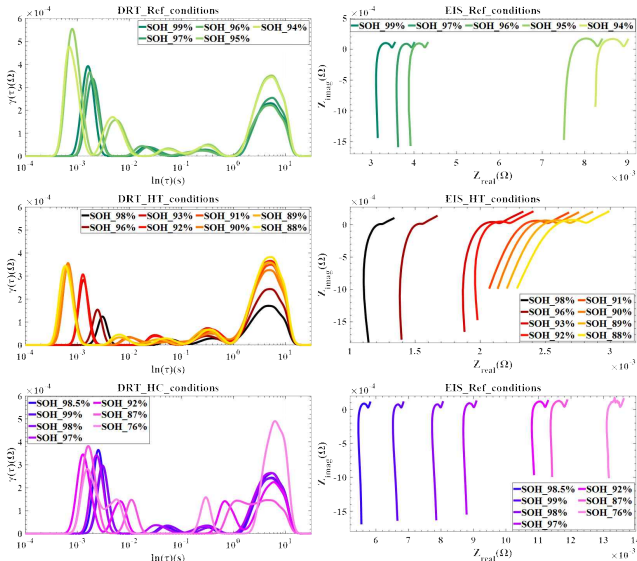


그림 3 환경조건별 용량감소에 따른 이완시간분포 및 나이퀴스트 선도
Fig. 3 DRT and nyquist curve according to capacity reduction by environmental conditions

3. DRT 기반 임피던스 스펙트럼 추출

먼저, 임피던스 결과의 설명을 활용하려면 실험 데이터가 선형적이고 안정적인 시스템의 특성을 충족하는지 확인하는 것이 필요하다. 따라서 복잡한 측정 임피던스 데이터의 유효성을 확인하기 위해 Kramers-Kronig 관계를 사용하여 검증한다.

전기화학 시스템의 DRT는 디콘볼루션에 의해 추출된다. 기본 함수 $\Phi(m)$ 는 가우스 커널 함수를 사용하여 주파수 영역 전체에 걸쳐 적분한 후 가중치 함수 $X(m)$ 를 해당 기본 함수 $\Phi(m)$ 에 할당하고 선형적으로 중첩하여 재구성된 DRT를 얻는다. 가장 중요한 단계는 전기화학 임피던스를 가중치 함수 $X(m)$ 와 원시 함수 $\Phi(m)$ 의 선형 중첩 함수 $G(\tau)$ 로 이산화하는 것이다.

$$\tau = f(\ln\tau)e^{\ln\tau}, G(\tau) = \tau g(\tau) \quad (1)$$

$$Z(\omega) = R_0 + R_{pol} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\ln\tau \quad (2)$$

전기화학적 임피던스 스펙트럼의 이완 분포 함수는 정규화 방법을 사용하여 해결된다. 식(1)에서 $G(\tau)$ 를 이산화하고 가중치 매개변수를 구한다. 빠른 수렴을 달성할 수 있는 커널함수로는 RBF(Radial Basis Function)가 일반적으로 사용된다.

$$G(\tau) = \sum_{m=1}^M x_m \Phi_m(\ln\tau) \quad (3)$$

여기서 x_m 는 구하려는 가중치 매개변수이고 $\Phi_m(\ln\tau)$ 는 이산화된 원시 함수이다. 식(2)와 식(3)을 결합하면 이산화된 모델을 얻을 수 있다. DRT 곡선을 얻은 후에는 ECM을 구성할 수 있다. 구성은 기능의 다양한 피크를 분석하여 수행되며 $g(\tau)$ 는 그림2와 같이 리튬 이온 전지 내부에서 발생하는 물리적 과정과 연관될 수 있다.

3.1. 결과 및 분석

상온과 고온 환경의 경우 시정수 범위 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 의 피크는 점점 좌측으로 이동하면서 증가하는데 이는 전극의 서로 다른 반응 계면 변화와 관련이 있을 수 있으며 동시에 SEI층이 두꺼워지는 것을 의미한다. 시정수 범위 $10^0 \sim 10^1$ 의 피크 또한 고전류 시정수에서 계속 증가하는 경향을 보이며 이것은 음극 전하 이동 저항이 증가하는 것을 의미한다. 상온환경과 고온환경 모두 각각 SOH95%, SOH91% 지점부터 피크 2개에서 3개로 증가하는 특성을 보인다. 고전류 환경의 경우에는 노화 과정 동안 시정수 범위 $10^{-2} \sim 10^0$ 의 두 피크가 높아지면서 그 간격이 점점 멀어지기 시작하고 급격한 용량감소가 일어나는 수명 종료 시점(End-of-life; EOL)인 SOC 80% 부근에서는 시정수 범위 $10^0 \sim 10^1$ 의 피크가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 음극 활물질 손실로 연관 지을 수 있으며 실제로 스웰링(Swelling) 현상이 나타났다.

4. 결론

환경조건에 따른 노화 특성 분석을 위해, EIS 측정을 통해 얻은 데이터로 DRT 플롯을 도출하였다. 하지만, 현재 적용한 DRT 조건은 측정 온도에 대한 영향성이 존재하여 열화조건에 의한 특성 분석에 한계가 있다. 따라서 추후 연구에는 동일 온도조건에서 EIS 측정을 기반으로 온도에 의한 영향을 배제하여 상이한 환경조건에 의해 노화된 배터리의 DRT 패턴을 분석하여 환경조건별 노화 메커니즘을 분석할 예정이다.

본 논문은 한국전력연구원(R23X005-03, ESS향 물리모델-AI 결합 클라우드 기반 BMS 요소기술 개발)과 현대자동차(모델 융합형 기술 기반 배터리 상태 진단 기술 고도화 개발)의 재원을 받아 수행되었음.

참고 문헌

- [1] He, Rong, et al. "Comparative analysis for commercial li-ion batteries degradation using the distribution of relaxation time method based on electrochemical impedance spectroscopy." Energy 263 (2023): 125972.
- [2] Iurilli, Pietro, et al. "EIS2MOD: A DRT-based modeling framework for li-ion cells." IEEE Transactions on Industry Applications 58.2 (2021): 1429-1439.