



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

열화현상에 따른
리튬이온 배터리 사이클 수명
예측에 대한 수치해석적 연구

제주대학교 대학원

에너지응용시스템학부 기계공학전공

고 민 혁

2023년 2월

열화현상에 따른
리튬이온 배터리 사이클 수명
예측에 대한 수치해석적 연구

지도교수 김 남 진

고 민 혁

이 논문을 기계공학 석사학위 논문으로 제출함

2022년 12월

고민혁의 기계공학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 _____ 강 창 남

위 원 _____ 박 윤 철

위 원 _____ 박 윤 범



제주대학교 대학원

2022년 12월



Numerical analysis on the prediction of the
cycle life of lithium-ion batteries by
degradation phenomena

Min Hyeok Ko
(Supervised by professor Nam Jin Kim)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Master of Science in Mechanical Engineering

2022. 12.

This thesis has been examined and approved.

Chang Nam Kang

.....
Thesis director, Chang Nam Kang, Prof. of Mechanical Engineering

Youn Cheol Park

.....
Thesis director, Youn Cheol Park, Prof. of Mechanical Engineering

Yun Beom Park

.....
Thesis director, Yun Beom Park, Prof. of Mechanical Engineering

2022. 12.

.....
Date

Department of Mechanical Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	vii
NOMENCLATURES	viii
SUMMARY	ix
I. 서론	1
II. 연구 배경	7
2-1. 리튬이온 배터리의 구조와 원리	7
1) 리튬이온 배터리의 구조	7
2) 리튬이온 배터리의 원리	8
2-2. 리튬이온 배터리의 종류	10
1) 양극활물질에 따른 종류	10
2) 형태에 따른 종류	11
2-3. 리튬이온 배터리의 열화현상	12
1) 열화현상의 정의	12
2) SEI(Solid electrolyte interphase) 층의 성장 현상	12
3) 리튬도금 현상(Li-plating)	13
4) 상변화에 따른 전극 물질의 노화 현상	14
5) 충·방전 방식에 따른 열화 현상	15

III. 이론적 해석 방법	16
1) 해석 모델링 수립	16
2) P2D 모델의 지배 방정식	17
3) 음극 SEI 층 성장 반응식	19
4) 음극 리튬도금 현상 반응식	21
IV. 해석 결과 및 분석	22
4-1. 모델 검증	22
1) 방전 전압 그래프 비교	22
2) 충·방전 사이클에 따른 용량 저하 비교	24
4-2. 외기 온도에 따른 용량 저하 분석 결과	26
4-3. 충·방전율(C-rate)에 따른 용량 저하 분석 결과	33
4-4. 용량 저하에 따른 배터리 셀 내부 온도분석 결과	39
V. 결론	45
참고문헌	47
감사의 글	51

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Current plans outpace NDC implementation	2
Fig. 2. Global fossil CO ₂ emissions	2
Fig. 3. Domestic Electric Vehicle supply	3
Fig. 4. Estimation of waste battery emissions for electric vehicles in Korea	4
Fig. 5. Global EV battery recycling market	5
Fig. 6. EV waste battery recycling process	6
Fig. 7. Li-ion Battery structure and operation principle	8
Fig. 8. Difference between lithium-ion battery and solid-state battery	9
Fig. 9. Lithium-ion battery types according to shape	11
Fig. 10. Solid electrolyte interphase layer growth	13
Fig. 11. Lithium dendrite growth	13

Fig. 12. Changes in the structure of lithium-ion batteries	14
Fig. 13. Electrode structure change after high-temperature charging/discharging	14
Fig. 14. Electrochemical performance of NCM83 with different charge conditions	15
Fig. 15. Schematic model showing the extent of electrochemical performance degradations in different cation-mixed states	15
Fig. 16. Cross-sectional representation of P2D model of a Lithium-ion cell	16
Fig. 17. Comparison of model results with experiment data in terms of discharge curves at 1/3C, 1C, 2C, 3C-rate	22
Fig. 18. Schematic illustrations of the CC-CV (Constant Current-Constant Voltage) and Discharge protocol	24
Fig. 19. Comparison of model results in terms of discharge capacity with cycle number at 1C-rate	25
Fig. 20. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 5°C	26

Fig. 21. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 10°C	27
Fig. 22. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 15°C	28
Fig. 23. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 20°C	29
Fig. 24. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 30°C	30
Fig. 25. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 40°C	31
Fig. 26. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 1C-rate	33
Fig. 27. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 2C-rate	34
Fig. 28. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 3C-rate	35
Fig. 29. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 4C-rate	36

Fig. 30. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 5C-rate	37
Fig. 31. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 1/3C-rate	40
Fig. 32. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 1C-rate	41
Fig. 33. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 2C-rate	42
Fig. 34. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 3C-rate	43
Fig. 35. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 5C-rate	44

LIST OF TABLES

Table 1. Model parameters related to SEI growth and lithium plating	23
Table 2. Analysis of capacity loss due to by SEI growth and lithium plating	32
Table 3. Cycle point by lithium plating	38
Table 4. Parameters related to Thermal model	39
Table 5. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 1/3C-rate	40
Table 6. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 1C-rate	41
Table 7. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 2C-rate	42
Table 8. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 3C-rate	43
Table 9. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 5C-rate	44

NOMENCLATURES

- x : Distance in the thru-plane direction (관통면 방향의 거리)
- a_{dl} : Specific interfacial area (비표면적)
- σ_s : Solid phase conductivity (고체상 전도도)
- ϕ_s : Solid phase potential (고체상 전위)
- ϕ_e : Liquid phase potential (액체상 전위)
- j^{Li} : Reaction current of Li (반응 전류)
- k^{eff} : Electrolyte effective ionic conductivity (전해질 유효 이온전도도)
- k_D^{eff} : Effective diffusional conductivity (유효 확산전도도)
- c_e : Li⁺ concentration in the electrolyte (전해질의 Li⁺ 농도)
- c_s : Li⁺ concentration in solid (고체의 Li⁺ 농도)
- ε : Porosity (다공성)
- D_e^{eff} : Electrolyte phase Li Diffusion coefficient (전해질상 Li 확산계수)
- t_0^+ : Transference number (이온의 전달 수)
- F : Faraday's constant (페러데이 상수)
- r : Particle radius (입자 반경)
- R : Universal gas constant (기체 상수)
- M : molecular weight (분자량)
- ρ : Density (밀도)
- δ : Film thickness (필름 두께)
- i_0 : exchange current density (교환 전류 밀도)

SUMMARY

Policies to limit greenhouse gas emissions are being enacted globally to stop the growing climate crisis, and Korea has likewise committed to becoming carbon neutral by the year 2050 to help with the effort.

In particular, to lessen the direct use of fossil fuels, the availability of electric vehicles that run on batteries is growing. The market for waste batteries is anticipated to grow quickly as the electric vehicle industry grows.

In this study, the two main lithium-ion battery degradation processes—SEI growth and Li-plating—were examined with the aim of predicting cycle life by simulation of the P2D electrochemical model using GT-Autolion. Cycle life was then used to ascertain how the degradation influenced the internal temperature of the cell.

As a result, when the ambient temperature is low, the Li-plating phenomenon happens quickly and its capacity is rapidly degraded, and when the ambient temperature is high, the Li-plating phenomenon is decreased, and the SEI growth is accelerated. The Li-plating phenomenon also happens more quickly with a higher c-rate, which causes a rapid degradation in capacity. The inner cell temperature was then measured, and it showed that the battery degeneration was causing the temperature to rise.

I. 서론

증기기관을 통한 대량 생산 제조공정이 도입된 산업혁명 이래 인류 문명은 화석연료를 기반으로 눈부신 발전을 이루어 왔다. 하지만 무분별한 개발과 지속적인 화석연료 사용으로 지구의 온실가스는 과포화 상태이며, 바야흐로 ‘기후 위기’의 시대가 도래하였다. 기후 위기란 “기후변화가 극단적인 날씨뿐만 아니라 물 부족, 식량 부족, 해양 산성화, 해수면 상승, 생태계 붕괴 등 인류 문명에 회복할 수 없는 위험을 초래하며 획기적인 온실가스 감축이 필요한 상태”로 탄소중립 기본법에서는 정의하고 있다.

나날이 심각해지는 기후 위기를 막기 위하여 2015년 12월 파리협정을 통해 탄소 감축에 대한 국제적 합의를 이끌어내었고, 산업화 이전 대비 지구 평균온도 상승을 2℃보다 훨씬 아래로 유지하고 나아가 1.5℃ 이내로 억제하기 위한 노력을 국가 간 약속하였다. 2021년 11월 26차 유엔기후변화협약 당사국총회에서는 현재의 국가 온실가스 감축 목표(Nationally Determined Contribution) 달성을 위해서는 19~26 Gt을 더욱 감축해야 하는 것으로 나타났으며, 목표치와 현재 이행 수준은 Fig. 1과 같다. 현재까지 시행된 정책들의 보완이 없을 경우 향후 온실가스 배출량은 정점에 도달할 것으로 전망하였고, 전 세계 CO₂ 배출량은 Fig. 2와 같이 COVID-19 시기를 제외하고 증가하여, 향후에는 매년 1% 증가할 것으로 예상된다.

우리나라 역시 기후변화로 인한 피해를 최소화하고 국제사회의 일원으로 기후 위기 대응에 적극적으로 동참하기 위해 2020년 10월 국가 비전으로 2050 탄소중립을 선언하였다. 아울러 2022년 3월 제56차 기후변화에 관한 정부 간 협의체 총회에서도 2030년까지 전 세계 온실가스 순 배출량을 2019년 대비 43% 감축해야 한다는 내용의 보고서를 승인하였다.

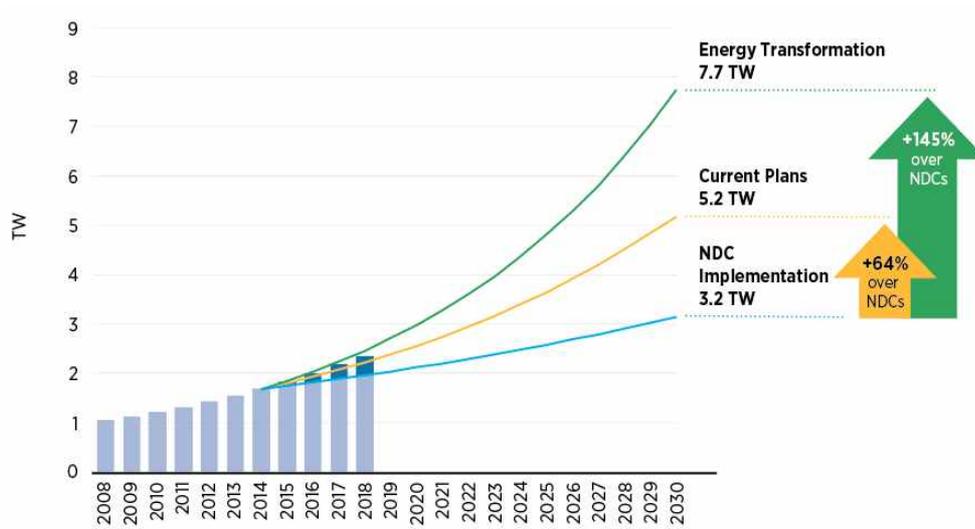


Fig. 1. Current plans outpace NDC implementation

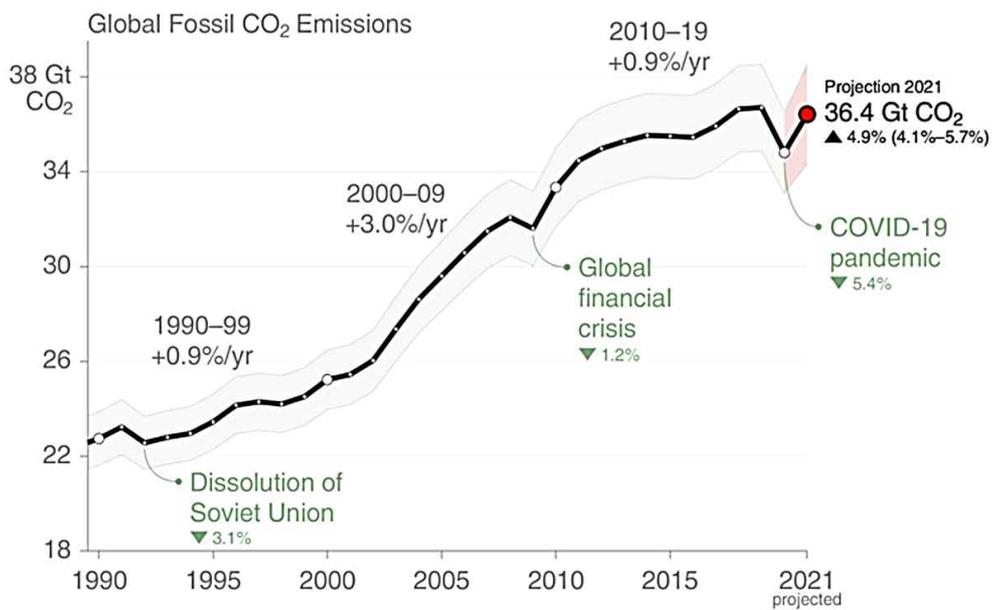


Fig. 2. Global fossil CO₂ emissions

이에 화석연료 및 원전 중심의 중앙 집중형 에너지 공급 방식에서 재생 에너지, ESS(Energy Storage System), 수요 자원 등 다양한 소규모 분산 자원 중심으로의 전환을 도모하고 있으며, 수소 경제 및 친환경 차 등의 탄소중립 신산업 생태계 기반 구축을 위해 노력하고 있다.

특히 직접적인 화석연료의 사용을 줄이기 위해 내연기관 자동차 대신 배터리를 동력원으로 활용하는 전기차(EV: Electric Vehicle) 보급을 확대하는 것을 탄소중립의 주요 정책으로 선정하였고, 이에 따라 국내에도 Fig. 3과 같이 매년 전기차 보급이 급증하고 있다. 관련 분야의 연구개발 경쟁이 본격화됨에 따라 배터리 산업 또한 고용량, 경량화, 장수명을 목표로 하는 노력이 가속화되고 있다.

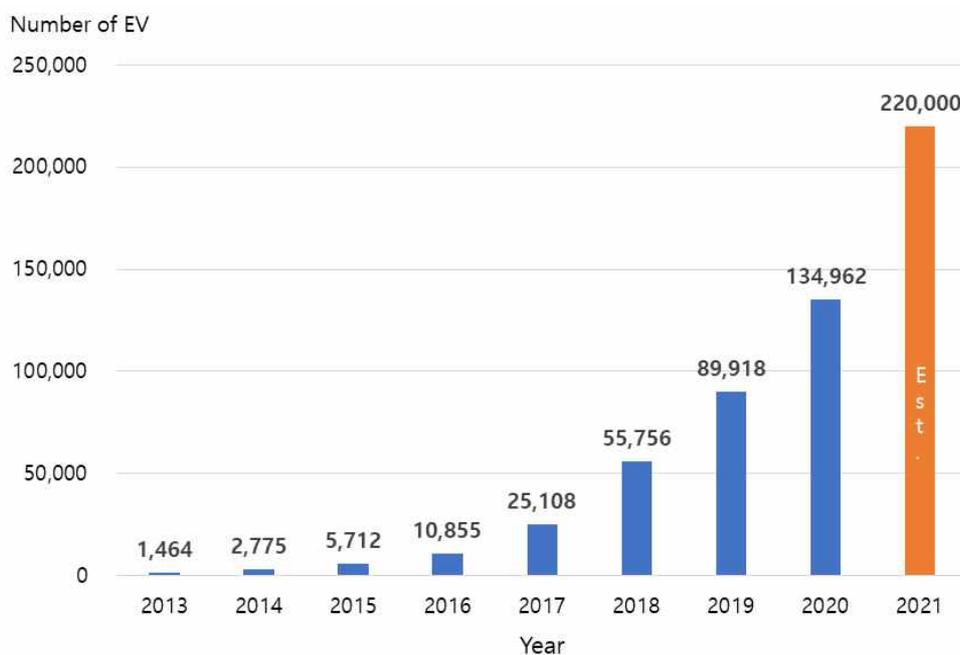


Fig. 3. Domestic Electric Vehicle supply

전기차 시장 확대의 영향으로 폐배터리 시장 규모 역시 급격히 확대될 전망이다. 배터리의 충전 능력은 초기 대비 SOH (State of Health)가 70~80% 이하로 저하되면 주행거리 감소, 충·방전 속도 저하 등의 이슈로 배터리의 교체가 필수적이다. 특히 2020년을 기점으로 1세대 전기차의 폐배터리가 대량으로 발생하고 있다. 따라서 SOH 70~80% 수준의 배터리를 재활용, 재사용 등으로 활용하기 위한 다양한 연구개발이 진행되고 있다.

전 세계적으로 폐기되는 전기차는 2025년 54만 대에서 2030년 414만 대, 2035년 1,911만 대, 2040년 4,636만 대로 급증할 전망이다. 이에 따라 수명을 다한 폐배터리는 2025년 42GWh에서 2030년 345GWh, 2040년 3,455GWh로 80배 이상 증가할 전망이고, 국내 기준의 예상 폐배터리 배출량은 Fig. 4와 같다. 배터리 재활용 시장 규모 또한 전 세계적으로 2025~2040년 사이 연평균 26% 성장하여 2040년도에는 87조 원의 규모가 될 것으로 전망되고 있고 그 추이는 Fig. 5와 같다.

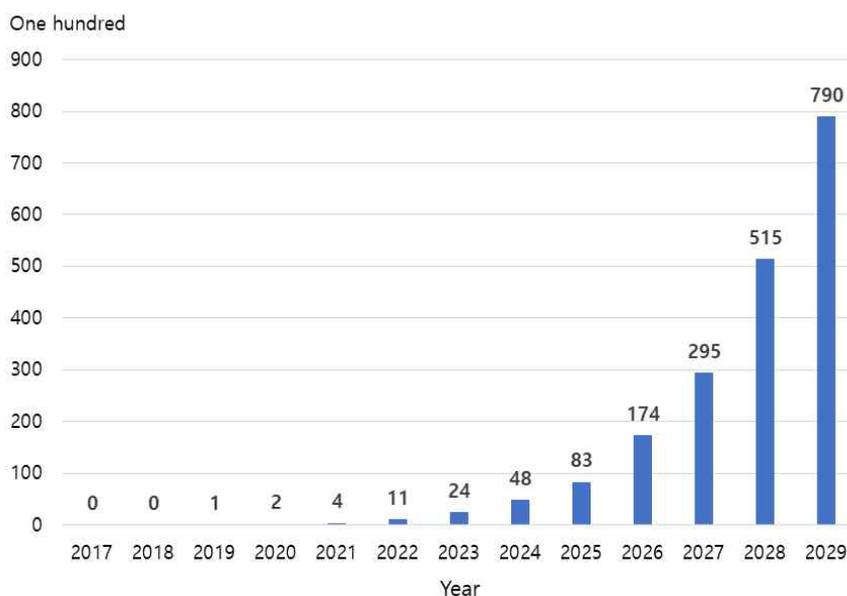


Fig. 4. Estimation of waste battery emissions for electric vehicles in Korea

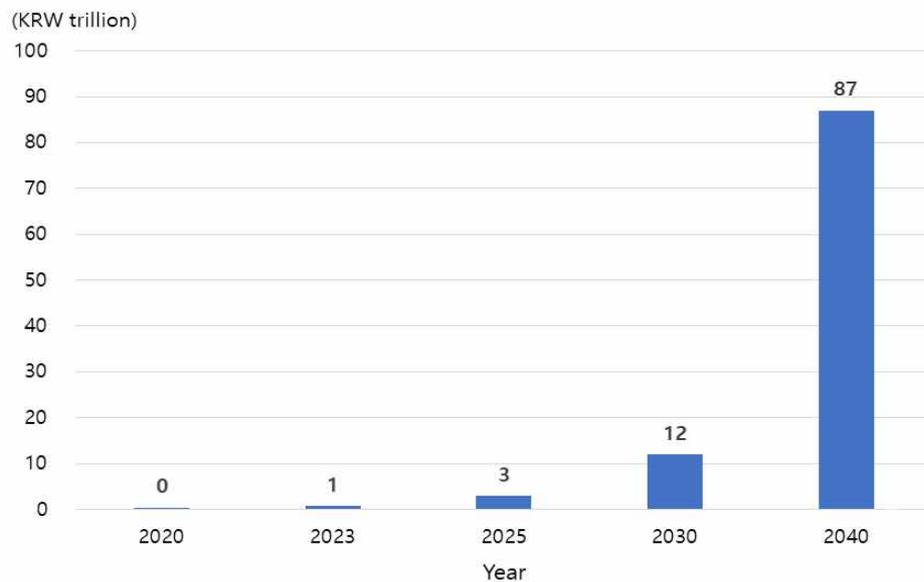


Fig. 5. Global EV battery recycling market

폐배터리를 회수하여 다시 사용하는 방법에는 재사용(Reuse)과 재활용(Recycle)이 있다. 재사용은 성능 평가를 통해 잔존 용량이 높은 폐배터리의 팩을 일부 개조하거나 기존 팩 그대로 수거하여, 해체 및 안전 테스트를 거친 후 다시 ESS(Energy Storage System)로 활용하여 재사용하는 방식이다. 재활용은 폐배터리를 셀 단위에서 분해하여 코발트, 니켈 등 고가의 금속 소재를 추출하여 재활용하는 방식을 의미하며 과정은 Fig. 6과 같다. 성능 평가하기 위해서는 여러 장비가 필요하여 많은 금액과 시간이 투자되기 때문에 비용과 시간을 절감시킬 수 있는 배터리 시뮬레이션의 중요성이 높아지고 있다.

이와 관련하여 다양한 관점에서의 배터리 수명에 관한 연구가 수행되고 있다. 김재원 et. al.은 배터리 조기 잔여 수명 예측을 위한 무어-펜로즈 유사 역행렬 기반 최적 열화 모델을 설계하였으며, 조현준 et. al.은 증분 용량분석을 이용한 리튬이온 배터리 셀 열화 메커니즘에 대한 연구를 수행하였다. 송창희 et. al.은 배터리 충·방전 데이터 분석 및 열화 예측 모형을 개발하였고, 정대원 et. al.은 리튬이온 배터리 팩 내에서 열화 셀 검출을 위한 SOH(State of Health) 딥러닝 알고리즘에 관한 연구를 수행하였다.

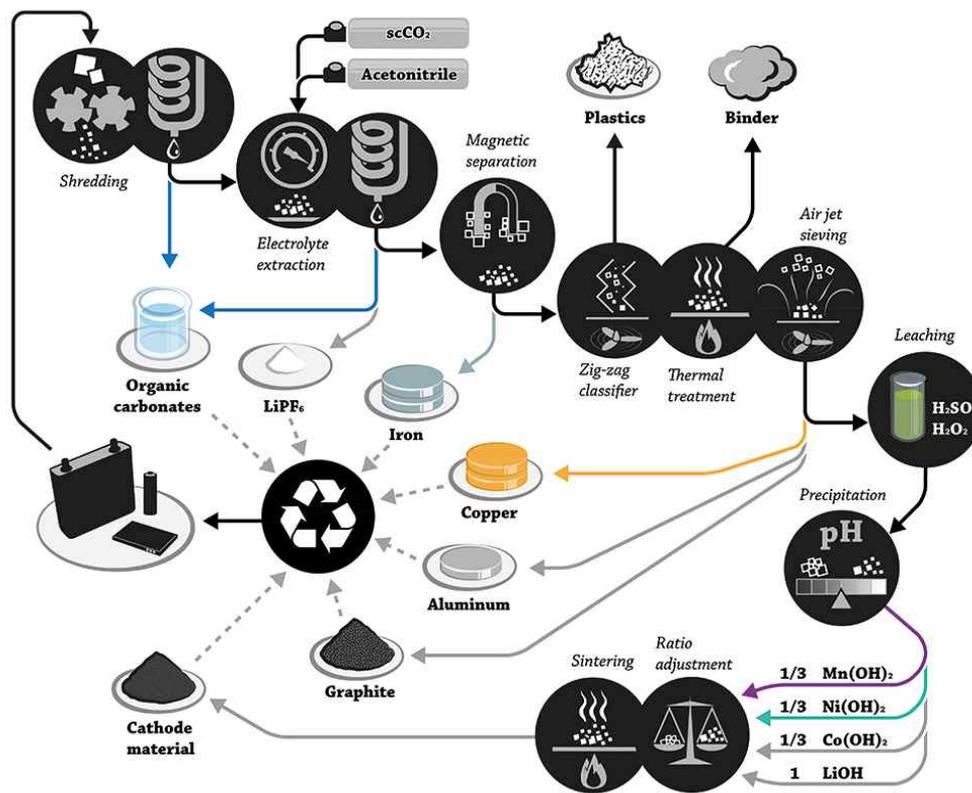


Fig. 6. EV waste battery recycling process

본 연구에서는 리튬이온 배터리 해석에 최적화된 상용 프로그램인 GT-Autolion을 활용하여 배터리 수명에 큰 영향을 주는 온도와 높은 충·방전을 조건 하 시뮬레이션 진행을 통해 리튬이온 배터리의 주요 열화현상을 파악하고 그에 따른 사이클 수명과 셀 내부 온도를 예측하고자 한다. 이를 통해 폐배터리의 성능과 안전성 평가에 발판이 되는 기반을 마련하고자 한다.

II. 연구 배경

2-1. 리튬이온 배터리의 구조와 원리

1) 리튬이온 배터리의 구조

리튬이온 배터리는 양극, 음극, 분리막, 전해질로 크게 4가지 요소로 이루어져 있다. 양극은 리튬이 들어가는 공간을 말하며 원소 상태의 리튬이온은 불안정하기 때문에 리튬(Li)과 산소(O)가 결합한 리튬 산화물(Li⁺O) 형태로 양극에 사용된다. 양극은 배터리의 약 40%를 차지하는 핵심소재이며, 배터리 용량과 전압을 결정하는 주요 요소이다.

음극은 양극에서 나온 리튬이온을 저장 및 방출하며 외부 회로를 통해 전류가 흐르게 하는 역할을 한다. 음극에는 주석(Sn), 실리콘(Si) 등 다양한 소재가 있으나 값이 싸고 층상구조로 이루어져 리튬이온이 쉽게 오고 갈 수 있으며, 충·방전 과정이 반복돼도 비교적 안정적인 천연 흑연이 주로 사용되는 기본 소재이다. 현재 더 높은 에너지 밀도와 배터리 경량화를 위해 음극재에 에너지 밀도가 낮다는 단점을 갖고 있는 흑연을 대신하여 금속을 사용하는 리튬-메탈 배터리가 개발되고 있다.

분리막은 양극과 음극 사이에 위치한 얇은 막으로서 전기반응으로 인한 열이 발생하지 못하게 상호 간 물리적 접촉을 차단하며, 미세하게 뚫린 구멍으로 리튬이온만 이동할 수 있도록 하는 역할을 한다. 분리막은 안전을 위해 높은 전기절연성과 열적 안정성이 요구되며, 주로 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에틸렌(Polyethylene)과 같은 합성수지를 사용한다. 현재 배터리의 부피를 줄이기 위해 안전성을 유지하며 얇은 두께의 분리막을 개발할 수 있는 연구가 진행되고 있다.

전해질은 배터리 내부 양극과 음극 사이에 전자 이동을 막고, 리튬이온만 이동할 수 있도록 돕는 중간 매개체이다. 전해질은 원활한 리튬이온의 이동을 위해 이온 전도도가 높은 물질을 사용하며 리튬이온의 통로 역할을 하는 염(Salt), 염을 용해시키기 위한 물질인 용매(Solvent), 전지의 성능 개선과 안전성 향상을 위한 첨가제(Additive)로 구성되어 있다. 현재 배터리의 폭발이나 화재의 위험성을 줄이기 위해 Fig. 8과 같은 형태로 액체 전해질을 고체 전해질로 대체하는 고체 배터리 개발이 가속화되고 있다.

2) 리튬이온 배터리의 원리

리튬이온 배터리는 각 물질의 전위차로 나누어진 양극(+), 음극(-) 물질의 산화환원 반응으로 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치이다.

Fig. 7과 같이 외부전압에 의해 양극에 있던 리튬이온이 전해질과 분리막을 통해 음극으로 이동하면 충전이 되고, 음극에 저장되어 있던 리튬이온이 양극으로 이동하면 방전이 되는 원리이다. 이 과정에서 전자(e^-)가 도선을 따라 음극과 양극 사이를 오갈 때, 전기를 발생시킨다.

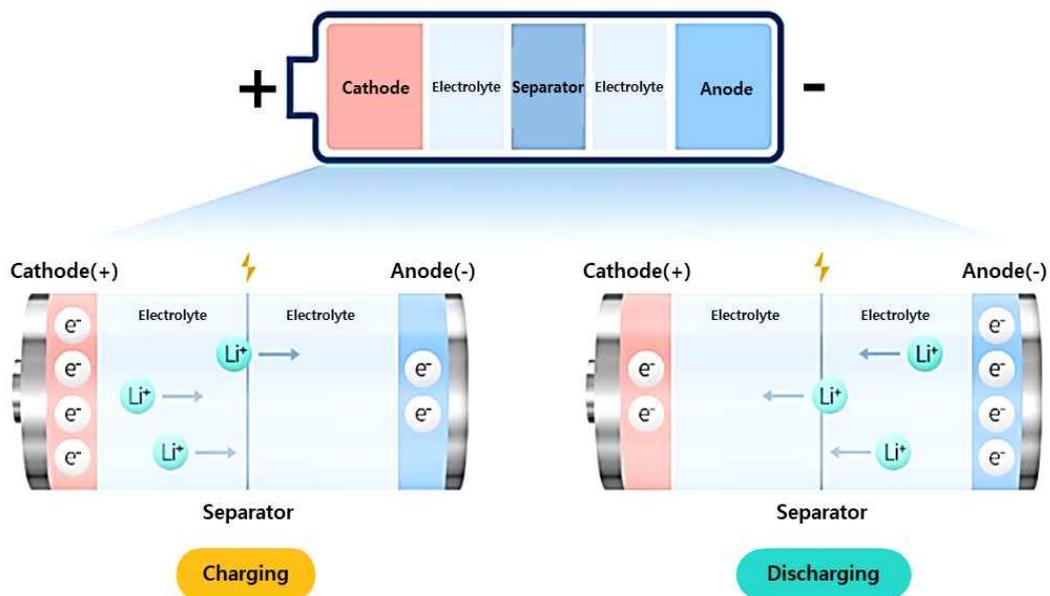


Fig. 7. Li-ion Battery structure and operation principle

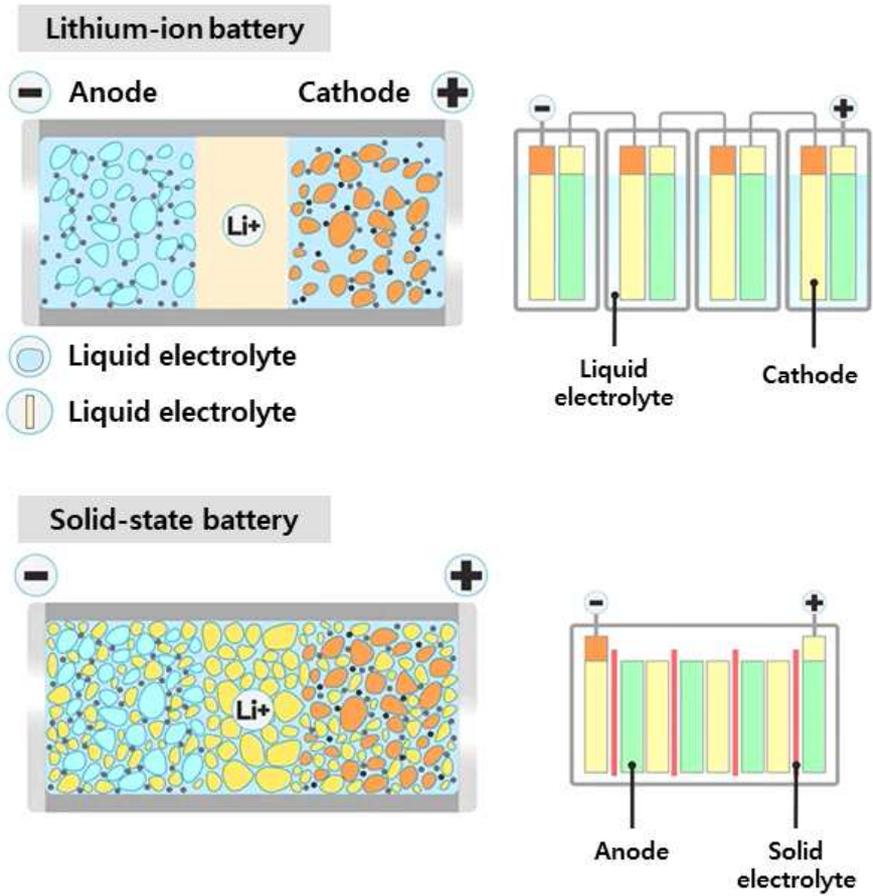


Fig. 8. Difference between lithium-ion battery and solid-state battery

2-2. 리튬이온 배터리의 종류

1) 양극활물질에 따른 종류

리튬이온 배터리는 소재 중 가장 높은 비중을 차지하고 있는 양극활물질의 구성 성분에 따라 서로 다른 특성을 보이는데 크게 LCO(LiCoO₂), LMO(LiMn₂O₄), NCM(Ni, Co, Mn), NCA(Ni, Co, Al), LFP(LiFePO₄) 배터리로 구분된다.

LCO 배터리는 리튬합성이 용이한 장점이 있어 초기에 광범위하게 사용되어 왔으나 높은 코발트 비중으로 인한 고비용으로 원가절감과 에너지 밀도를 높이기 위해 NCM, NCA 배터리로 대체되는 추세다. 코발트 비중을 낮추고 니켈을 사용한 NCM 배터리는 니켈, 코발트, 망간의 조성 비율에 따라 NCM111, NCM523, NCM622 등으로 구분되는데, 높은 에너지 용량과 긴 수명, 비교적 저렴한 가격으로 인해 전기차에 들어가는 리튬이온 배터리의 주요 양극재로 사용되고 있다. NCA 배터리는 망간 대신 알루미늄을 활용하며 높은 용량과 우수한 출력특성의 장점을 갖고 있으나 안전성 구현에 높은 기술이 필요하여 생산 난이도가 높다는 단점을 갖고 있다. LMO 배터리는 코발트를 망간으로 바꾼 양극재를 사용하며 가격이 저렴하고 격자 구조가 입체적 형태를 갖추고 있어 안전성이 우수하다는 장점이 있으나 에너지 용량이 낮고 고온에서 충·방전이 계속될수록 망간의 용출로 인한 용량 및 수명이 저하된다는 단점을 갖고 있다. LFP 배터리는 육면체 형태인 올리빈 구조로 되어있어 안정성이 높고 저렴한 철을 사용하기 때문에 경제적 측면의 장점을 갖고 있으나 무게가 무겁고 방전 전압이 낮아 상대적으로 에너지 밀도가 낮다는 단점이 있다.

2) 형태에 따른 종류

리튬이온 배터리는 형태에 따라서 종류를 구분할 수 있는데, 크게 원통형, 각형, 파우치형으로 분류할 수 있고 그 형태는 Fig. 9와 같다.

원통형 셀은 건전지와 비슷한 캔 모양이며, 사이즈가 규격화되어 있어 생산 비용이 저렴하고, 부피당 에너지 밀도가 높다는 장점을 갖고 있다. 그러나 상대적으로 용량이 낮아 전기차에 활용하기 위해서는 다수의 배터리가 필요하다는 단점이 있다. 때문에 각형과 파우치형 셀에 밀려 주목을 받지 못하다가 최근 차량 제조업체인 T사의 주도하에 다시 원통형 배터리 시장이 빠르게 성장하고 있다. 각형 셀은 상자 모양의 각진 형태이며, 알루미늄 캔으로 둘러싸여 외부 충격에 강해 안전하고 내구성이 뛰어나다는 장점을 갖고 있다. 그러나 사각형의 알루미늄 캔 안에 젤리롤을 배치한 구조의 특성상 모서리 부분의 공백으로 인해 내부 공간을 효율적으로 활용하기 어렵다는 단점을 갖고 있다. 파우치 셀은 배터리 소재를 층층이 쌓아 올려 내부 공간을 빈틈없이 채운 형태이며 높은 에너지 밀도와 가벼운 무게, 연성이 있는 파우치로 만들어져 다양한 형태와 크기로 제작이 가능하다. 때문에 ESS(Energy Storage System)와 전기차에 주로 사용되지만 복잡한 공정 과정으로 인한 고비용 문제와 취약한 안전성으로 배터리 화재와 같은 문제가 발생하고 있다.

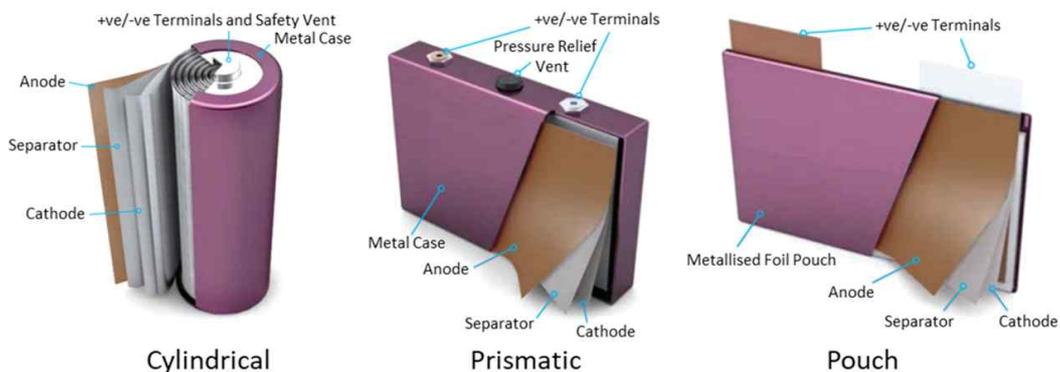


Fig. 9. Lithium-ion battery types according to shape

2-3. 리튬이온 배터리의 열화(Degradation)현상

1) 열화현상의 정의

리튬이온 배터리는 지속적인 충전과 방전이 진행됨에 따라 총 용량이 감소하게 되는데, 이를 열화현상이라고 한다. 배터리의 총 용량은 사용환경 및 작동 인자의 변화에 민감하며, 제조 직후부터 복잡한 물리·화학적 상호작용으로 인해 열화가 시작된다. 대표적인 원인으로는 SEI 층 형성 및 성장에 따른 활물질 손실, 과충전 상태에서의 리튬 석출(Deposition)에 따른 사용 가능한 리튬이온 수의 감소, 부피 변화로 인한 집전체의 부식 등을 꼽을 수 있으며 최근에는 리튬이온 배터리 전극 물질의 구조 변화를 관측하고 배터리 열화 과정의 원인을 규명하기도 하였다.

2) SEI(Solid electrolyte interphase) 층의 성장

초기 생산 상태의 리튬이온 배터리 셀에 충전을 진행하게 되면 리튬이온이 양극에서 음극으로 이동하면서 음극 전해액 내의 첨가물이 화학적 부반응을 일으켜 음극 계면 앞쪽에 얇은 고체 막이 형성되는데 이를 SEI 층이라고 하고 Fig. 10과 같다.

SEI 층은 전자전도도가 무시할 정도로 낮고 리튬이온의 전도성이 높다. 이는 전해액이 음극의 전자와 반응하지 못하도록 하고 리튬이온만 통과시키는 것이기에 분리막과 같은 역할을 한다고 볼 수 있다. 또 다른 분리막을 형성하는 것이기 때문에 적당한 SEI 층 형성은 배터리 수명과 안정성에 도움을 준다. 하지만 SEI 층이 일정 수준 이상 성장하게 되면 분리막의 역할을 넘어서 하나의 고체 막이 됨에 따라 저항을 높여 리튬이온의 이동을 막고 리튬이온 손실에 따른 배터리 셀의 열화에 큰 영향을 주게 된다.

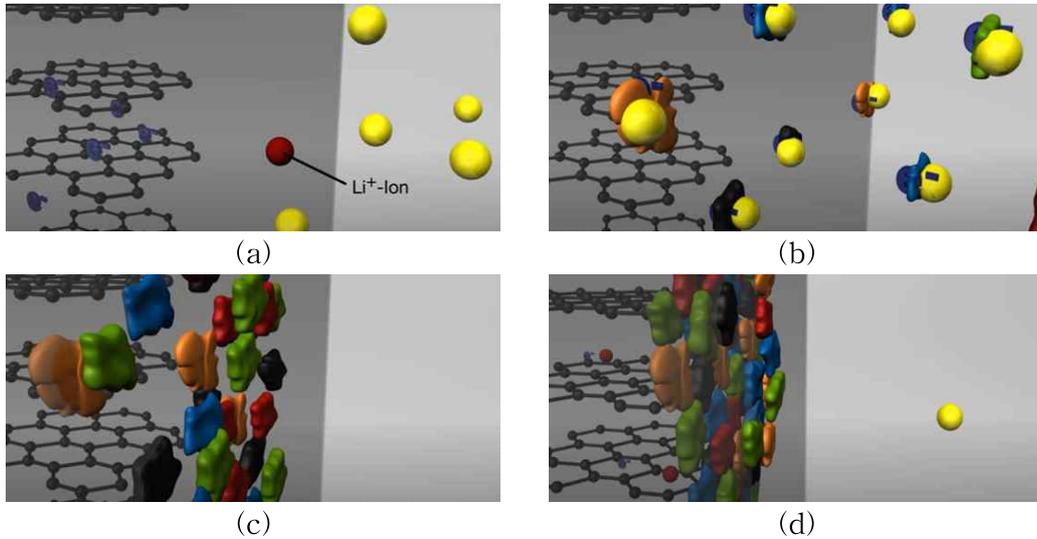


Fig. 10. Solid electrolyte interphase layer growth

3) 리튬도금 현상(Li-plating)

배터리 셀의 설계오류나 부적절한 충전 프로토콜, SEI 층의 높은 저항, 낮은 온도 또는 높은 전류 속도 등에 의해 리튬이온의 삽입 운동이 제대로 이루어지지 않아 음극 표면에 금속 리튬이 증착되는 현상을 리튬도금 현상이라 한다. 리튬도금 현상은 배터리 수명을 크게 줄이고 심한 경우 리튬 덴드라이트(Lithium dendrite)를 형성한다. 리튬 덴드라이트란 리튬 배터리의 충전 과정에서 음극 표면에 쌓이는 나뭇가지 모양의 결정체를 말하며, 형태는 Fig. 11과 같다. 이 결정체가 가지가 뻗듯이 무작위로 자라나게 되면 전극 사이의 분리막을 관통하여 내부단락을 일으켜 화재사고로 이어지기도 한다.

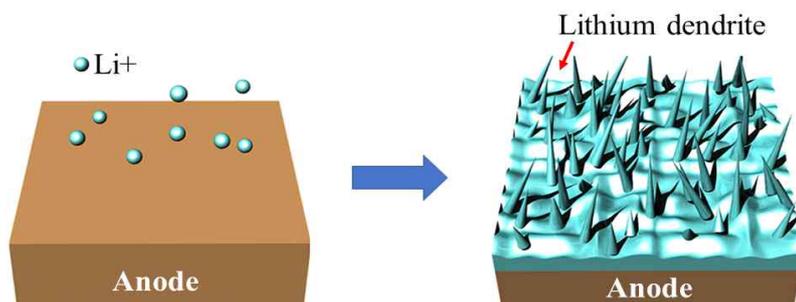


Fig. 11. Lithium dendrite growth

4) 상변화에 따른 전극 물질의 노화 현상

기초과학연구원에서 이산화티타늄(TiO_2) 나노입자를 모델 물질로 이용하여 고온에서 일어나는 리튬이온 배터리 성능 저하의 원인을 관측한 결과, 구동 온도가 높아지면 상온에서는 발생하지 않았던 새로운 리튬 저장 메커니즘이 진행됨을 확인했다. [유승호 et. al, 2020]

상온에서 20°C 만 높아져도 1차 상변화 후 추가적으로 2차 상변화가 일어나는 것을 확인하였다. 이처럼 리튬이온 배터리가 고온에서 충·방전 될 때 새로운 상변화가 지속적으로 발생함에 따라 전극이 붕괴되는 현상을 전자현미경으로 관측하였고, 물질분석과 전기화학적 분석을 통해 전극의 구조 변화가 배터리의 성능에 직접적인 영향을 끼치는 것을 확인하였다.

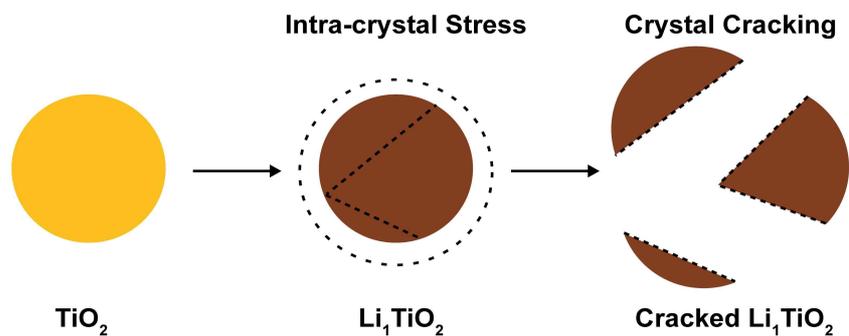


Fig. 12. Changes in the structure of lithium-ion batteries

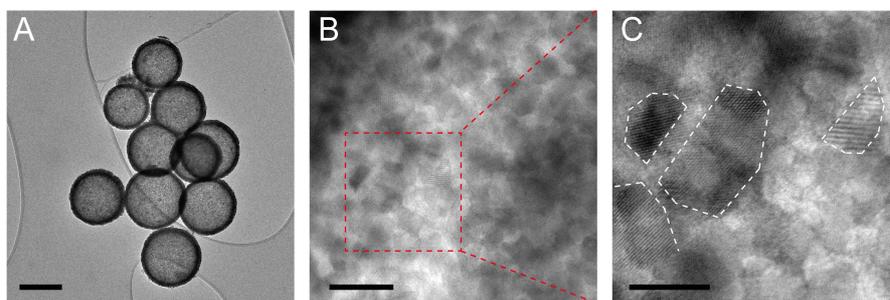


Fig. 13. Electrode structure change after high-temperature charging/discharging

5) 충·방전 방식에 따른 열화 현상

한국과학기술연구원은 전기 자동차용 하이-니켈계 양극 소재를 대상으로 충전전압 안전 상한선인 4.3V에서 고속 충·방전 사이클 실험을 진행하였고 이 과정에서 투과 전자현미경을 통해 정전류-정전압 충전 과정에서 배터리의 성능 저하를 일으키는 주된 원인인 니켈 부반응이 표면 위주로 집중되어 불균일하게 일어나는 것을 확인했다. 또한 리튬 자리로 이동한 니켈이 방전 시에도 본래의 자리로 돌아가지 못하여 리튬과 니켈 양이온의 주기적 섞임 현상이 발생했고, 이로 인해 심각한 배터리 성능 저하가 나타나는 것을 확인했다. [박재열 et. al, 2022]

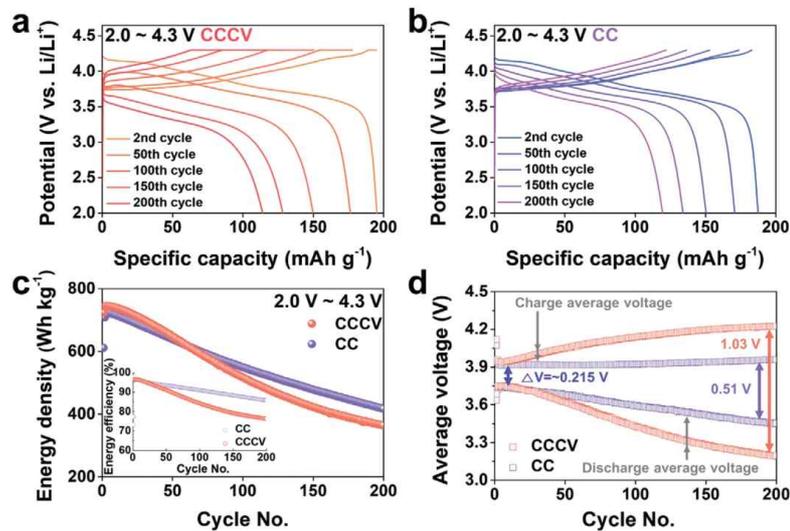


Fig. 14. Electrochemical performance of NCM83 with different charge conditions

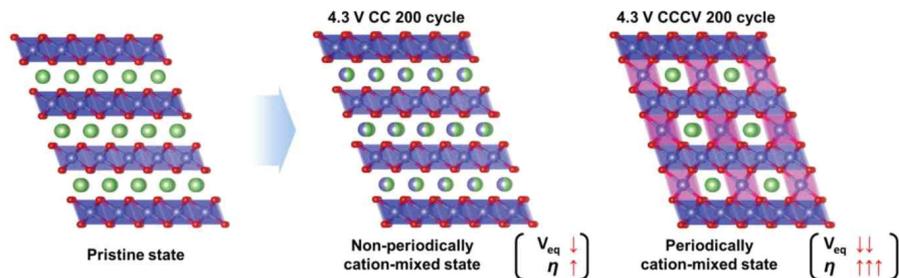


Fig. 15. Schematic model showing the extent of electrochemical performance degradations in different cation-mixed states

III. 이론적 해석 방법

1) 해석 모델링 수립

리튬이온 배터리 셀의 화학적 특성을 고려한 해석을 위해 Gamma Technologies 社의 상용 프로그램인 GT-Autolion을 활용하여 모델링 하였다. GT-Autolion의 셀 모델은 John Newman이 고안해낸 P2D(Pseudo 2D) 전기화학 모델을 정의한다. P2D 모델은 전극과 분리막에 대한 다공성, 리튬이온 농도 이론을 고려한 종합적인 물리 기반 모델이며 이를 통해 셀 내부에서 일어나는 전기 화학적 반응을 포착하여 셀 전체의 전압, 전류, 출력, 열 및 리튬의 양을 예측한다. 또한 모델은 유한 제어 체적 접근법을 사용하여 리튬이온 셀의 지배 방정식을 이산화함으로써 이를 모델링하고, 양극, 분리막 및 음극은 두께 방향으로 Fig. 16과 같이 이산화된다.

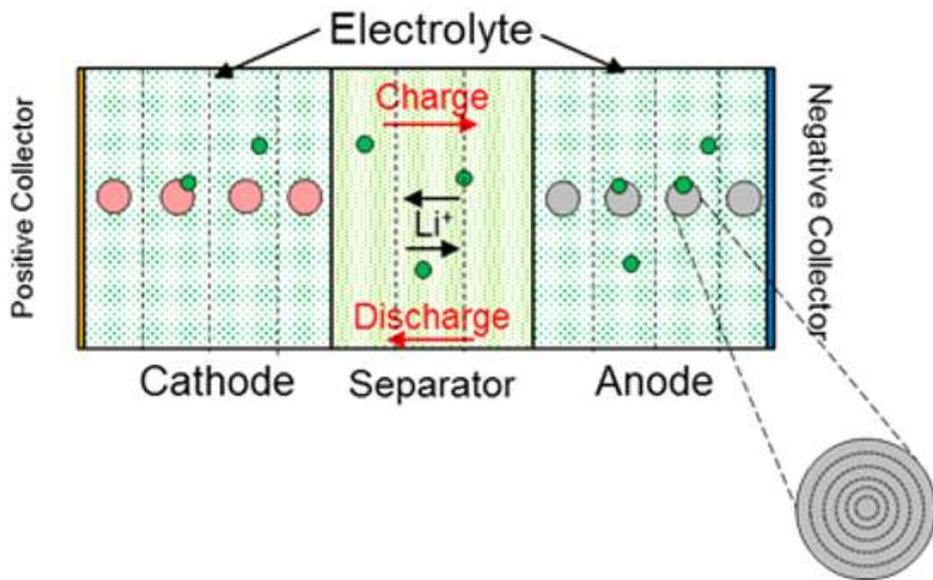


Fig. 16. Cross-sectional representation of P2D model of a Lithium-ion cell

2) P2D 모델의 지배 방정식

고체상 활물질 전하량 보존 법칙의 지배 방정식은 식(1)과 같고, 고체상의 전위 분포 ϕ_s 는 옴의 법칙(Ohm's law)에 의해 결정된다.

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_s^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) - j^{Li} - a_{dl} c \frac{\partial (\phi_s - \phi_e)}{\partial t} \quad (1)$$

전해액 전하량 보존 법칙의 지배 방정식은 식(2)와 같고, 액상 전위의 분포 ϕ_e 는 이온 및 확산 전도도로 설명된다.

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} \left(k^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_D^{eff} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right) + j^{Li} + a_{dl} c \frac{\partial (\phi_s - \phi_e)}{\partial t} \quad (2)$$

고체상의 활물질 및 전해액에서 전하량 보존 법칙의 지배 방정식에 사용되는 반응전류 밀도 j^{Li} 는 버틀러-볼머 방정식(Bulter-Volmer Equation)을 사용하여 정의할 수 있고, 식(3)과 같다.

$$j^{Li} = a_s i_0 \exp \left[\frac{\alpha_a F}{R_u T} \left(\eta - \frac{R_{SEI}}{a_s} j^{Li} \right) \right] - \exp \left[\frac{\alpha_c F}{R_u T} \left(\eta - \frac{R_{SEI}}{a_s} j^{Li} \right) \right] \quad (3)$$

이 식에서 표면 과전압(surface overpotential) η 는 개방 회로 전압(Open circuit potential) U 에서 활물질과 전해액 사이의 전압 차이로 정의될 수 있고, 식(4)와 같다.

$$\eta = \phi_s - \phi_e - U \quad (4)$$

SEI에 의한 저항 층인 R_{SEI} 는 과전압의 구동력을 감소시키는 전극 활물질 입자 표면에 유한 막을 모델링 하기 위해 포함되어 있으며, 교환 전류 밀도인 i_0 는 전해액과 활물질 표면 리튬 농도의 함수 $c_s, c_{s,e}$ 로 표현되며 식(5)와 같이 정의 된다.

$$i_0 = (c_e)^{\alpha_s} (c_{s,\max} - c_{s,e})^{\alpha_a} (c_{s,e})^{\alpha_c} \quad (5)$$

전해액상의 Li^+ 종 보존에 관한 식은 식(6)과 같이 정의된다.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\epsilon c_\theta] = \frac{\partial}{\partial x} (D_e^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x}) + \frac{1-t_+^0}{F} j^L \quad (6)$$

다공성을 갖는 전극 내의 굴곡 효과(Tortuosity effect)를 설명하기 위해 전해질 확산 계수와 이온 전도도는 각각 Bruggeman 인자 $D_e^{eff} = D_e \epsilon_e^p$ 와 $k^{eff} = k \epsilon_e^p$ 에 의해 보정되며, 여기서 p 는 Bruggeman 지수를 나타내고 이는 효율적인 전도성을 구할 때 사용된다.

활물질 입자에서의 Li^+ 의 확산은 식(7)로 정의되고, 이 방정식은 활물질 농도에 대한 픽의 확산 법칙(Fick's law of diffusion), 전위 분포에 대한 옴의 법칙 및 버틀러-볼머 방정식을 기반으로 방사형으로 이산화되고 파생된다.

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (D_s r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r}) \quad (7)$$

3) 음극 SEI 층 성장 반응식

음극인 흑연에서 형성 사이클 동안 SEI 층이 형성되고 이후 사이클링에서 SEI 층이 성장하는데, 이는 리튬화된 흑연의 낮은 평형 전위로 인한 것이다. 실험 결과에 따르면 리튬 알킬 카보네이트((CH₂OCO₂Li)₂)와 소량의 리튬카보네이트(Li₂CO₃)가 에틸렌 카보네이트(EC, (CH₂O)₂CO)와 Li⁺의 주요 환원 생성물인 것으로 나타났고, 다음 반응식 식(8), (9)로 설명할 수 있다.



위에 반응식에서 순환 가능한 Li⁺ 2몰과 전자 2몰이 소모되어 시스템의 쿨롱 효율을 감소시킨다. 쿨롱 효율이란 직전 사이클에 충전한 용량 대비 해당 사이클에 충전한 용량 비율을 의미한다. 현재 모델에서는 첫 번째 반응만 고려되며 다음 운동 방정식 식(10), (11)로 설명할 수 있다.

$$j_{SEI} = -a_s i_{0,SEI} \exp\left(-\frac{\alpha_{c,SEI} F}{RT} (\phi_s - \phi_e - U_{SEI} - \frac{j^{Li}}{a_s} R_{SEI})\right) \quad (10)$$

$$i_{SEI} = \frac{j_{SEI}}{a_s} \quad (11)$$

여기서 j_{SEI} 는 반응 표면적 기준 부반응 전류 밀도이다. U_{SEI} 는 첫 번째 화학 반응의 평형 전위이고, j^{Li} 는 리튬 삽입과 부반응의 총 전류 밀도, a_s 은 체적 비 반응 표면적이다. 또한 R_{SEI} 는 SEI 층의 저항값이고, 부반응의 교환 전류 밀도 $i_{0,SEI}$ 는 반응표면(c_{EC}^s)에서 EC 농도에 대한 1차 의존성을 갖고 다음 식(12)와 같이 정의된다.

$$i_{0,SEI} = Fk_{0,SEI}c_{EC}^s \quad (12)$$

활물질 입자와 SEI 층의 계면에서 부반응이 발생하기 때문에 EC(Ethylene Carbonate)는 다공성 SEI 층을 통해 확산되어 반응 부위에 도달해야 하며, EC 확산에 대한 질량 균형은 식 (13)과 같다.

$$\frac{\partial c_{EC}}{\partial t} = D_{EC}^{eff} \frac{\partial^2 c_{EC}}{\partial r^2} \quad (13)$$

여기서 유효 EC 확산도 D_{EC}^{eff} 는 SEI의 복잡한 비틀림 경로를 설명하고 이는 Bruggeman 관계에 의해 SEI 층의 다공성과 EC 확산도와 관련된다. 여기서 n 은 Bruggeman 지수이고, 식(14)로 정의된다.

$$D_{EC}^{eff} = D_{EC}(\varepsilon_{SEI})^n \quad (14)$$

위의 식을 풀면 SEI 층 두께 δ_{SEI} 의 성장률은 식(15)와 같이 계산할 수 있다.

$$\frac{d\delta_{SEI}}{dx} = \frac{i_{s,A}}{2F} \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI}} \quad (15)$$

여기서 M_{SEI} 와 ρ_{SEI} 는 SEI 층의 분자량과 밀도이고, SEI 층의 저항은 식 (16)과 같이 계산할 수 있다.

$$R_{SEI} = \frac{\delta_{SEI}}{k_{SEI}^{eff}} \quad (16)$$

k_{SEI}^{eff} 는 다공성이 있는 SEI 층을 통한 전해질의 유효 전도도이며 표준 Bruggeman 관계식을 통한 전해질의 고유 전도도와 관련이 있고, 식(17)과 같이 정의할 수 있다. 이때 SEI 필름에는 Bruggeman 지수 1.5가 사용된다.

$$k_{SEI}^{eff} = k_{SEI}(\epsilon_{SEI})^n \quad (17)$$

4) 음극 리튬도금 현상 반응식

음극의 유한 체적에서 전위가 0V 아래로 떨어지게 되면, 순환하는 리튬(Li+) 이 전자(e-)와 반응하여 식 (18)과 같이 리튬 금속을 형성한다. 이 리튬 금속은 음극에 증착되어 음극의 다공성을 낮추게 된다.



이 경우에 리튬도금은 비가역적인 것으로 간주되며 표면 필름의 저항은 SEI 층에 의해서만 결정된다. 그러나 리튬 금속 막과 SEI 층의 성장으로 인한 음극의 다공성이 저하되고, 식(19)와 같이 정의할 수 있다.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = -a_s \frac{d(\delta_{SEI} + \delta_{lpl})}{dt} \quad (19)$$

ϵ 는 다공성, a_s 는 체적 대비 반응 표면적, $(\delta_{SEI} + \delta_{lpl})$ 는 표면 막 두께의 성장을 나타낸다. 부반응이 진행됨에 따라 부반응 생성물로 인한 입자 표면의 막힘으로 인해 음극의 가용 활성 표면적이 감소하며, 이는 식(20)과 같이 정의할 수 있다.

$$a_s = a_{s,0} \left[1 - \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon_0} \right)^\zeta \right] \quad (20)$$

IV. 결과해석

4-1. 모델 검증

1) 방전 전압 그래프 비교

본 연구에서는 배터리의 용량 저하를 파악하기 위해 SEI 층 성장과 리튬도금 현상에 의한 열화현상에 대해 초점을 두고 배터리 셀 모델을 설계하였으며, 사이클 시뮬레이션을 통해 용량 저하를 분석하였다.

셀 모델은 용량 12.4Ah 파우치형, 양극은 NCM622, 음극은 흑연으로 구성된 셀을 설계하였고, 방전 전압 실험 그래프와 비교를 통해 셀 모델을 검증하였다. 방전은 방전율(C-rate)마다 방전종료 전압(cut-off voltage)인 2.8V까지 방전을 진행하였고, 외기 온도는 25°C로 설정하였다. 셀 설계 시 활용한 변수값은 아레니우스 방정식을 통해 정의하였고, Table. 1.에 정리하였다. 방전 전압 비교 그래프는 Fig. 17.과 같다.

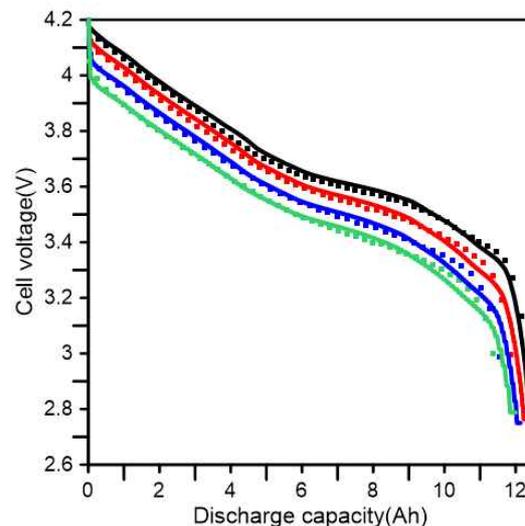


Fig. 17. Comparison of model results with experiment data in terms of discharge curves at 1/3C, 1C, 2C, 3C-rate

Table 1. Model parameters related to SEI growth and lithium plating

Description	Value
Anode Thickness	48.7 [μm]
Cathode Thickness	40.75 [μm]
Separator Thickness	25 [μm]
Anode Initial Porosity	0.32
Cathode Initial Porosity	0.33
Separator Initial Porosity	0.4
Anode Loading	2.41
Cathode Loading	2
Separator Electrolyte concentration	1 [mol/L]
Anode Particle radius	10 [μm]
Cathode Particle radius	5 [μm]
Initial Film Thickness	5[nm]
Film Conductivity	$5 \cdot 10^{-6}$ [S/m]
EC Diffusivity	$2 \cdot 10^{-18}$ [m ² /s]
SEI Charge Transfer Coefficient	0.5
SEI Molecular Weight	162[g/mol]
SEI Density	1.69[g/cm ³]
SEI Porosity	0.07
Lithium Plating Exchange Current Density	0.001[A/m ²]
Lithium Plating Charge Transfer Coefficient	0.5
Lithium Plating Morphology Factor	0.03
Cathode First Charge Capacity	190[mAh/g]
Cathode First Discharge Capacity	182[mAh/g]
Anode First Charge Capacity	371.933[mAh/g]
Anode First Discharge Capacity	350[mAh/g]

2) 충·방전 사이클에 따른 용량 저하 비교

충·방전 사이클 설계는 Fig. 18과 같이 외기 온도 25°C에서 충전 시 1C-rate의 일정한 전류 속도로 4.2V 전압까지 정전류(CC: Constant Current) 방식으로, 이후 C-rate/20 전류까지 정전압(CV: Constant Voltage) 방식으로 충전을 진행하였고, 방전 시 1C-rate의 전류 속도로 방전 종료전압인 2.8V에 도달할 때까지 방전을 진행하였으며 충·방전 사이마다 30분의 휴지 시간을 두었다.

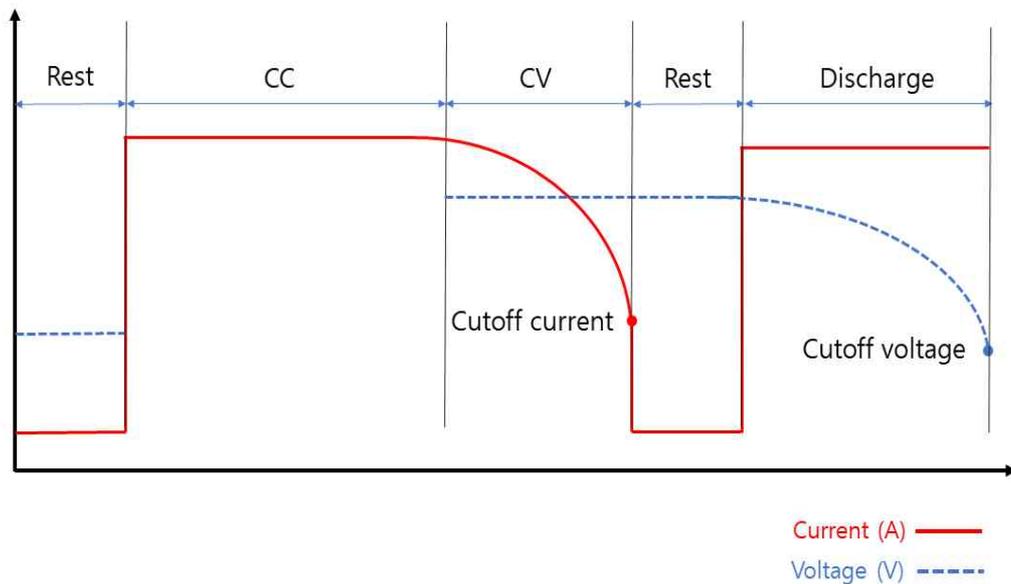


Fig. 18. Schematic illustrations of the CC-CV(Constant Current-Constant Voltage) and Discharge protocol

열화현상에 의한 리튬 손실에 따른 용량 저하 분석 시뮬레이션 모델의 검증
을 위해 3,300 사이클 동안 시뮬레이션 수행 후 해석값을 X.G. Yang et. al.이 수
행한 실제 실험값과 상호 비교하였으며, Fig. 19와 같다. 그 결과 2,000~3,000 사
이클에서 최대 오차율 5% 이내임을 확인하여 수립 모델은 매우 정확하다고 판단
하였다.

0~1,500 사이클 구간에서는 SEI 층 성장으로 인해 리튬 손실량이 선형적으로
증가함에 따라 배터리 용량이 저하하는 현상을 확인하였다. 1,600 사이클 이후부
터는 리튬도금 현상이 시작되었고, 2,000~3,300 사이클 구간에서는 SEI 층 성장
으로 인한 리튬손실량은 점차 감소하는 반면 리튬도금 현상의 비선형적 증가로
인한 리튬손실량은 증가하여 배터리 용량이 급감하는 것을 확인할 수 있었다.

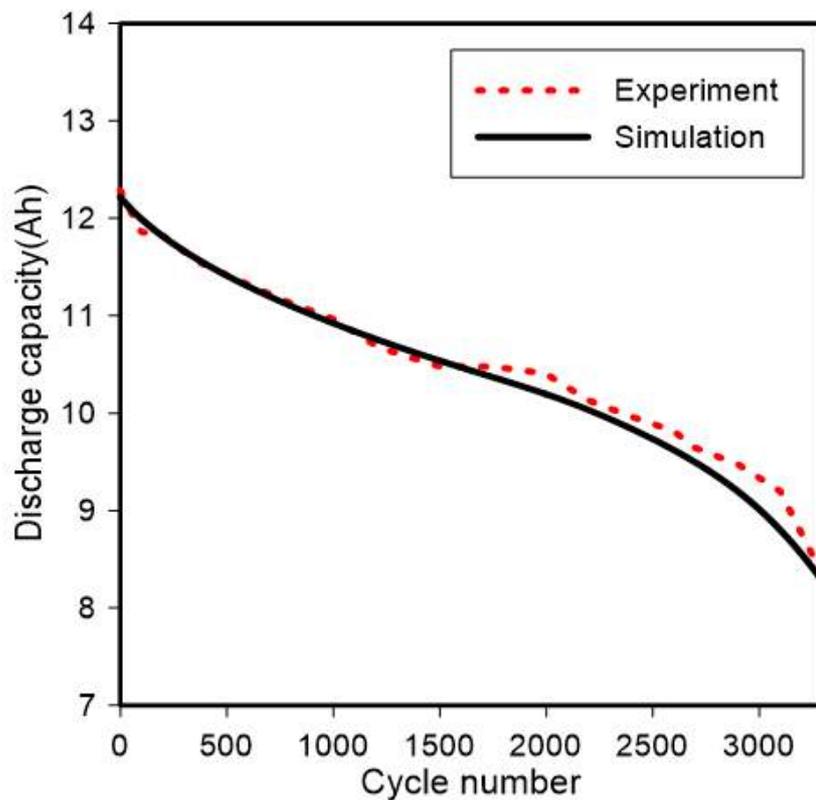


Fig. 19. Comparison of model results in terms of discharge capacity
with cycle number at 1C-rate

4-2. 외기 온도에 따른 용량 저하 분석 결과

앞서 검증된 모델을 활용하여 외기 온도와 열화현상의 상관관계를 확인하고자 외기 온도를 5°C~40°C 범위로 설정 후 시뮬레이션을 수행하였다. 그 결과 외기 온도가 낮을수록 리튬도금 현상의 시작 주기가 짧아지고 리튬손실량은 증가하여 급격한 용량 저하가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반면 외기 온도가 높아질수록 리튬도금 현상은 드물게 발생하여 저온 대비 용량 손실이 감소였으며, SEI 층 성장률은 증가하였다.

외기 온도 5°C 기준에서 시뮬레이션을 수행한 값은 Fig. 20과 같고, 약 300 사이클부터 리튬도금 현상이 진행되어 약 1,100번째 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하는 것을 확인하였다.

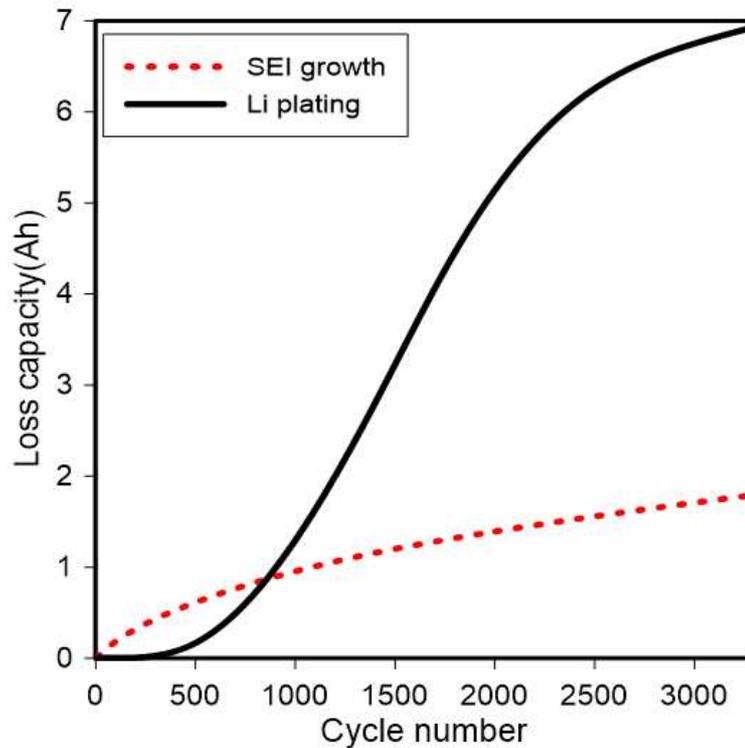


Fig. 20. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 5°C

Fig. 21을 통해 외기 온도 10°C 기준에서 시뮬레이션을 수행한 결과를 나타내었고, 5°C 기준의 용량 손실 결과와 비교하였을 때 리튬도금 현상에 의한 용량 손실은 3.75% 감소하였으며 SEI 층 성장에 의한 용량 손실은 7.62 % 증가하였다. 약 1,300번째 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하는 것을 확인하였다.

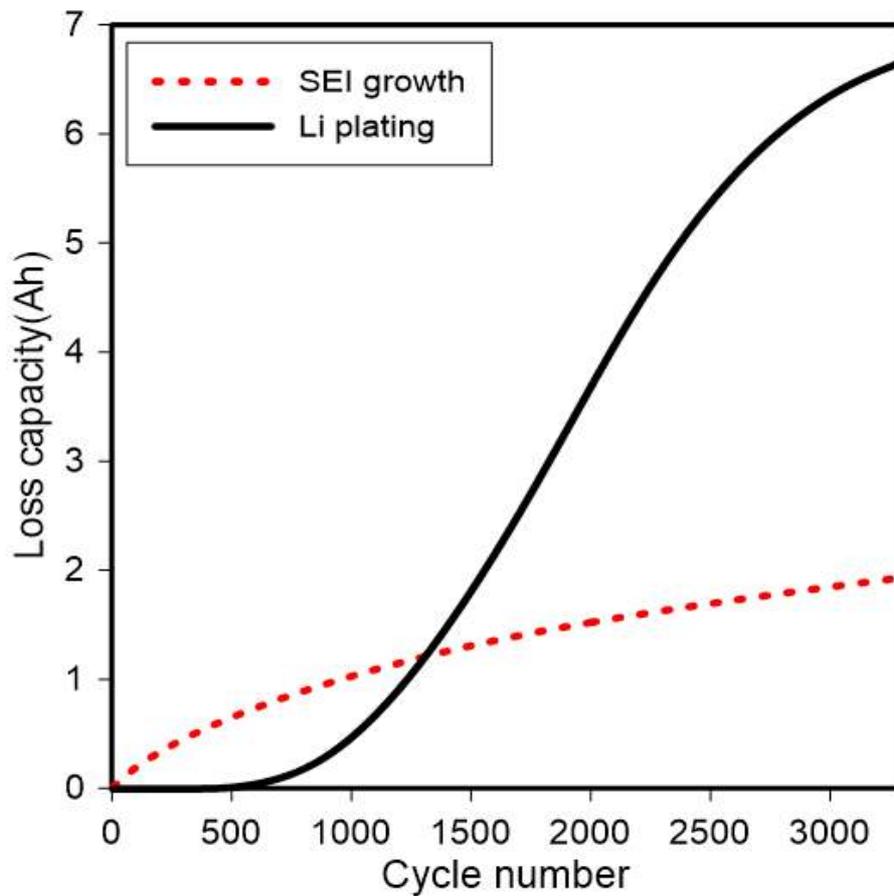


Fig. 21. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 10°C

외기 온도 15°C 기준에서 시뮬레이션을 수행하였고, 외기 온도 10°C 기준의 용량 손실 결과와 비교하였을 때 리튬도금 현상에 의한 용량 손실은 12.53% 감소하였고, SEI 층 성장에 의한 용량 손실은 10.78% 증가하였다. 열화 현상에 의해 약 1,700번째 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하는 것을 확인하였고, 그 값은 Fig. 22와 같다.

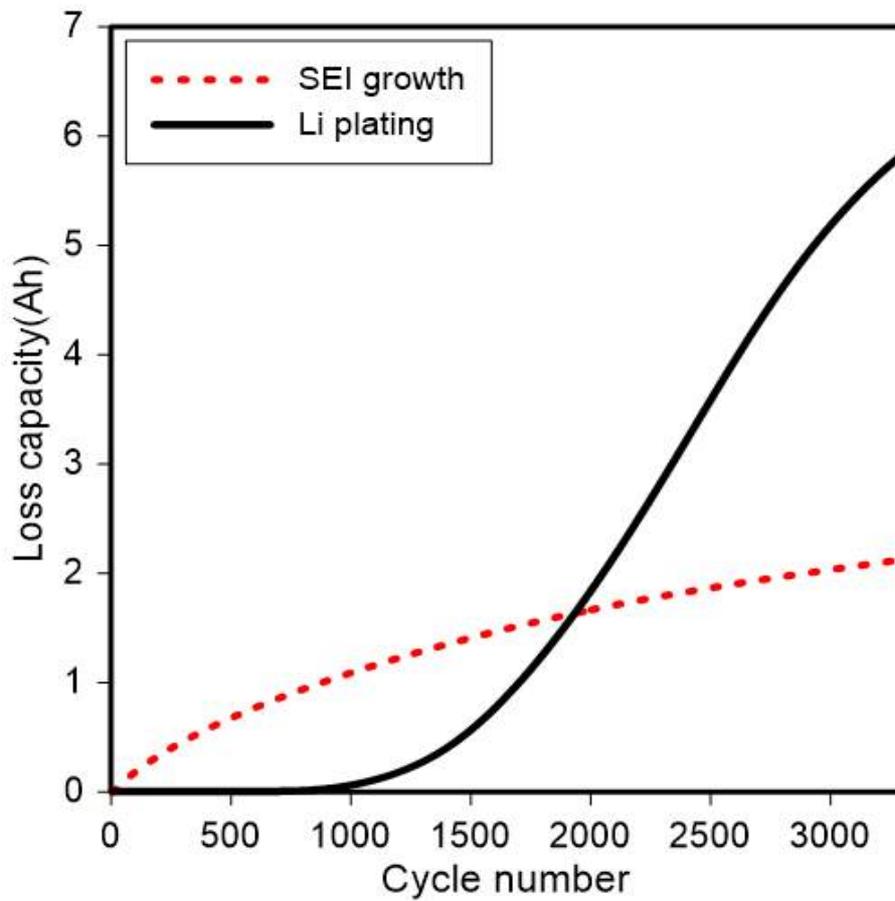


Fig. 22. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 15°C

Fig. 23에서는 외기 온도 20℃ 기준에서 시뮬레이션을 수행한 결과를 나타내었고, 외기 온도 15℃ 기준의 용량 손실 결과와 비교하였을 때 리튬도금 현상에 의한 용량 손실은 31.49% 감소하였고, SEI 층 성장에 의한 용량 손실은 약 12.39% 증가하였다. 열화 현상에 의해 약 2,100번째 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하는 것을 확인하였다.

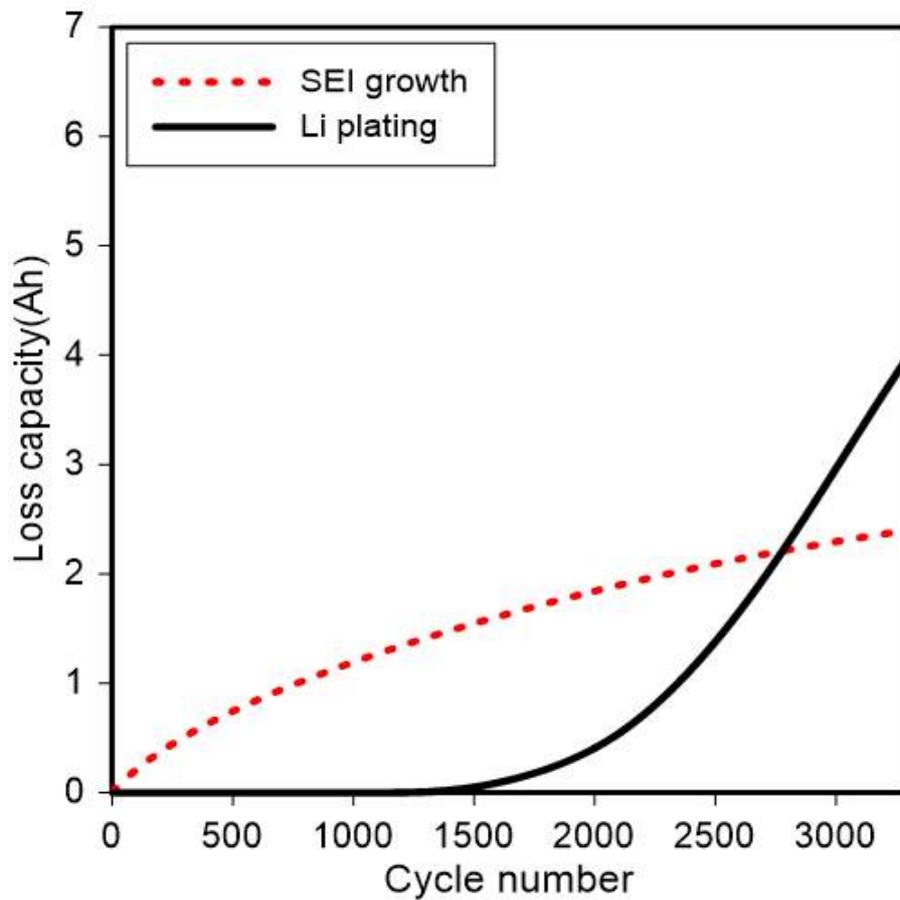


Fig. 23. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 20℃

외기 온도 30℃ 기준에서 시뮬레이션을 수행한 결과는 Fig. 24에 나타내었다. 외기 온도 20℃ 기준의 용량 손실 결과와 비교하였을 때 리튬도금 현상에 의한 용량 손실은 97.67% 감소하였고, SEI 층 성장에 의한 용량 손실은 약 22.43% 증가하였다. 열화 현상에 의해 약 2,500번째 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하는 것을 확인하였다.

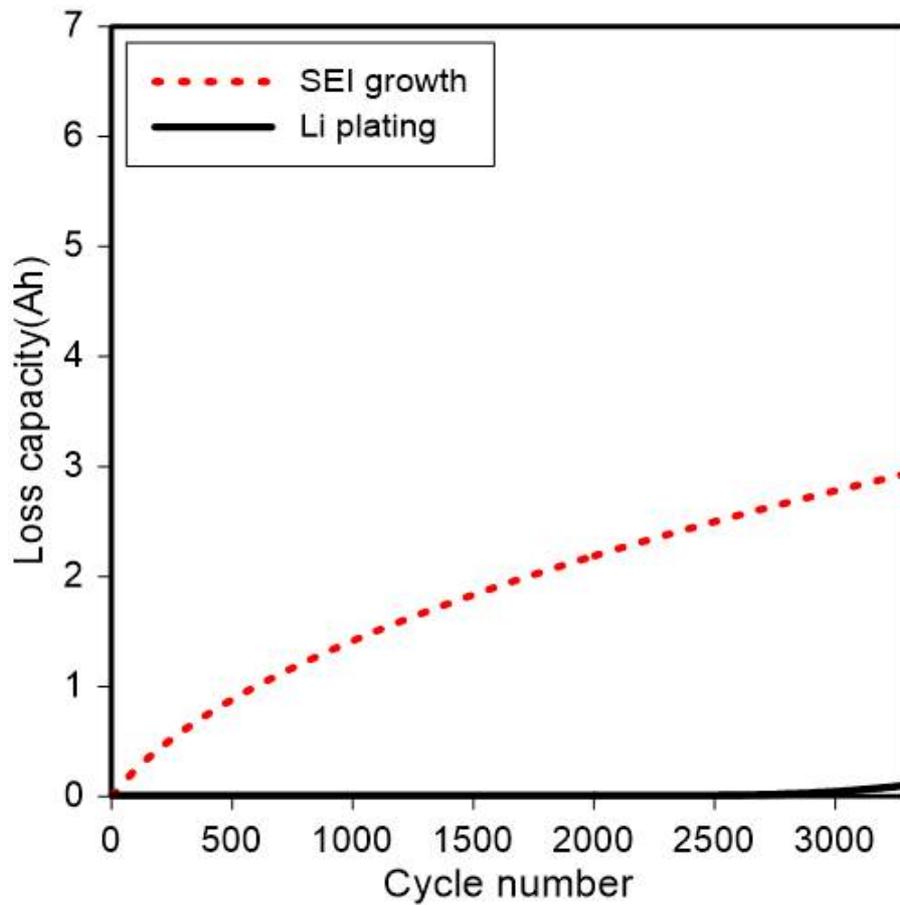


Fig. 24. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 30℃

Fig. 25에서는 외기 온도 40℃ 기준에서 시뮬레이션을 수행한 결과를 나타내었다. 리튬도금 현상에 의한 용량 손실은 나타나지 않았으며, 외기 온도 30℃ 기준의 용량 손실 결과와 비교하였을 때 SEI 층 성장에 의한 용량 손실은 약 17.75% 증가하였다. 열화 현상에 의해 약 1,900번째 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하는 것을 확인하였다.

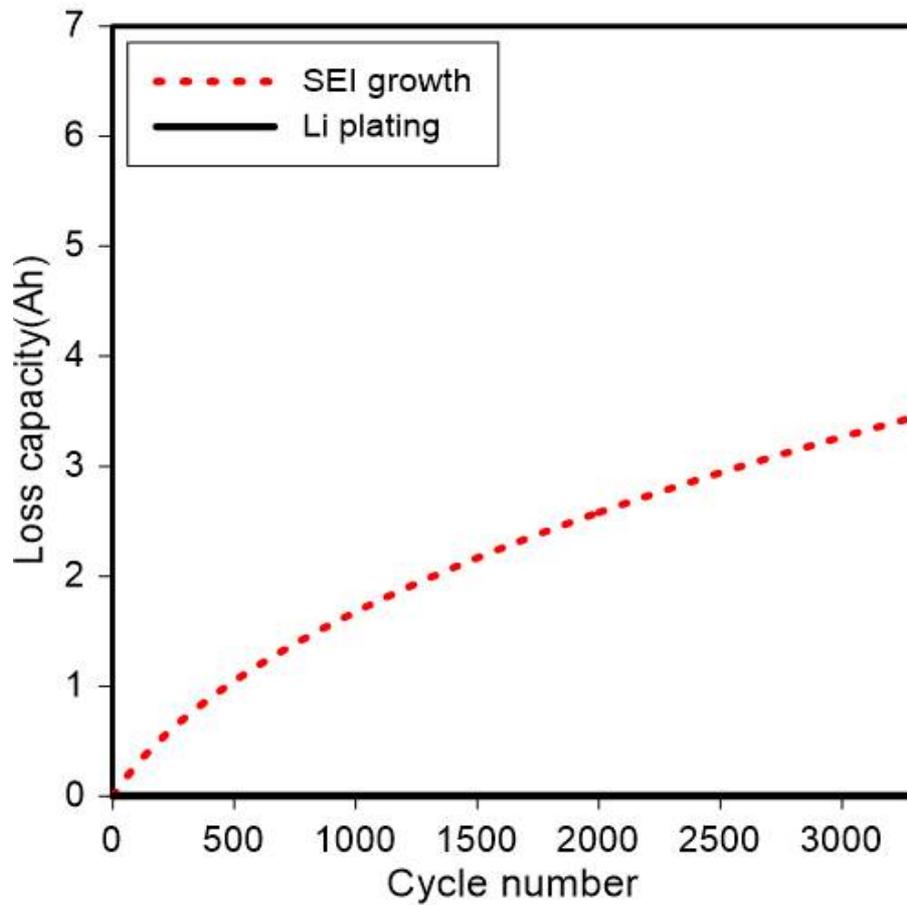


Fig. 25. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at Ambient Temperature 40℃

Table 2. Analysis of capacity loss due to by SEI growth and lithium plating

Ambient temperature (°C)	Capacity loss due to lithium plating (%)	Capacity loss due to SEI growth (%)	Reached 20% capacity loss point (Cycle)
5	79.48	20.52	1,059
10	77.6	22.4	1,325
15	73.23	26.77	1,685
20	62.52	37.48	2,121
30	3.08	96.92	2,472
40	0	100	1,865

4-3. 충·방전율(C-rate)에 따른 용량 저하 분석 결과

구성한 사이클 열화 모델을 통해 높은 충·방전율이 배터리 수명에 어떠한 영향을 주는지 파악하기 위해 다양한 충·방전율 조건에서 해석을 수행하였다.

충·방전율 조건은 1C, 2C, 3C, 4C, 5C로 두어 2500 사이클까지 시뮬레이션을 수행하였고, 각 충·방전율 따른 열화현상에 의한 용량 손실 비교를 진행하였다. 그 결과 충·방전율이 높을수록 리튬도금 현상이 일어나는 주기는 짧아졌으며, 리튬도금 현상에 의해 급격한 용량 저하가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 1C-rate에서 시뮬레이션 진행한 결과 약 1,600 사이클부터 리튬도금 현상이 발생하였다.

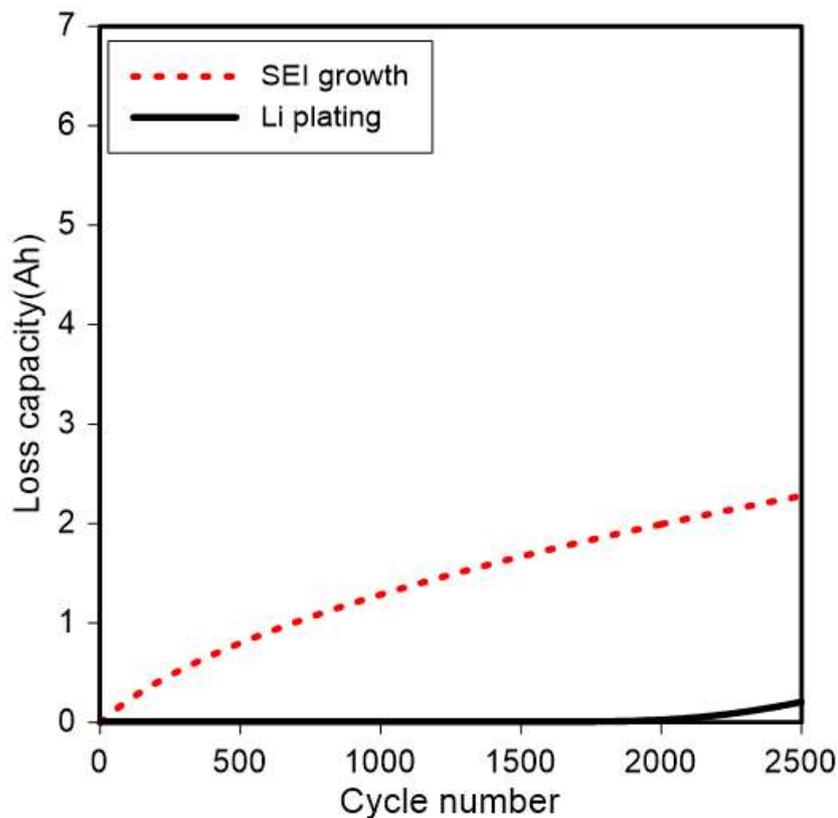


Fig. 26. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 1C-rate

2C-rate에서 시뮬레이션을 진행한 결과는 Fig. 27과 같다. 약 600 사이클부터 리튬도금 현상이 발생하였고, 약 1,700 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하였다.

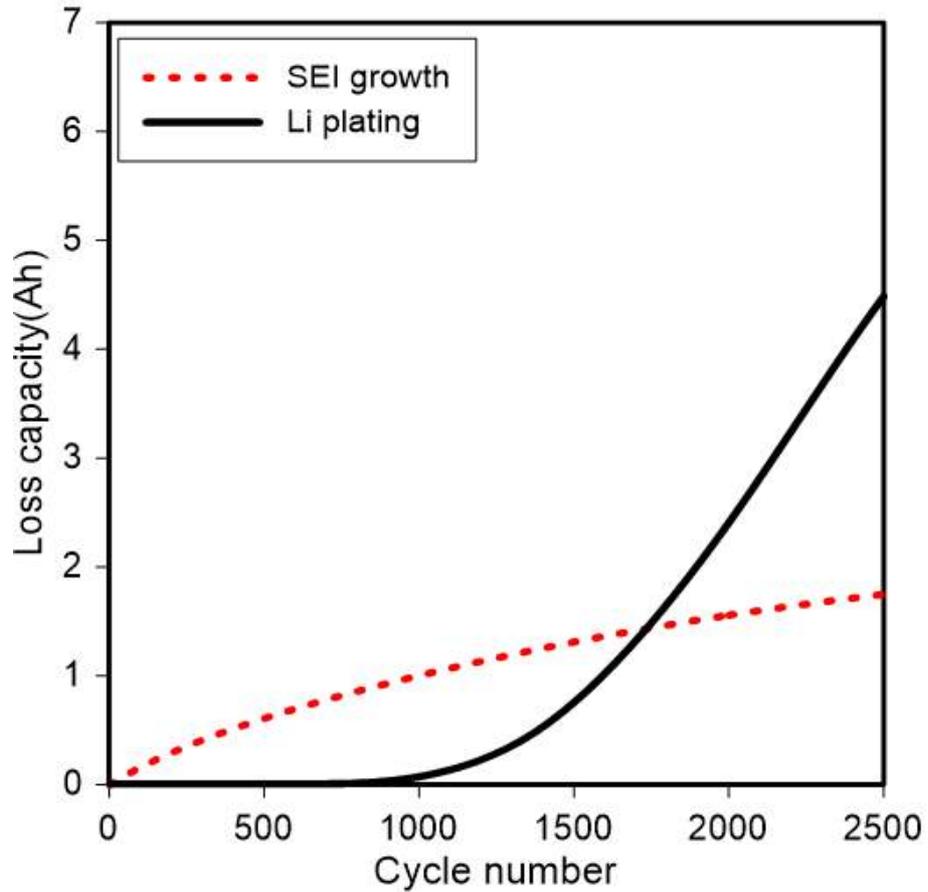


Fig. 27. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 2C-rate

Fig. 28에서는 3C-rate에서 시뮬레이션을 진행한 결과 약 300 사이클부터 리튬도금 현상이 발생하였고, 약 1,200 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하는 것을 확인하였다.

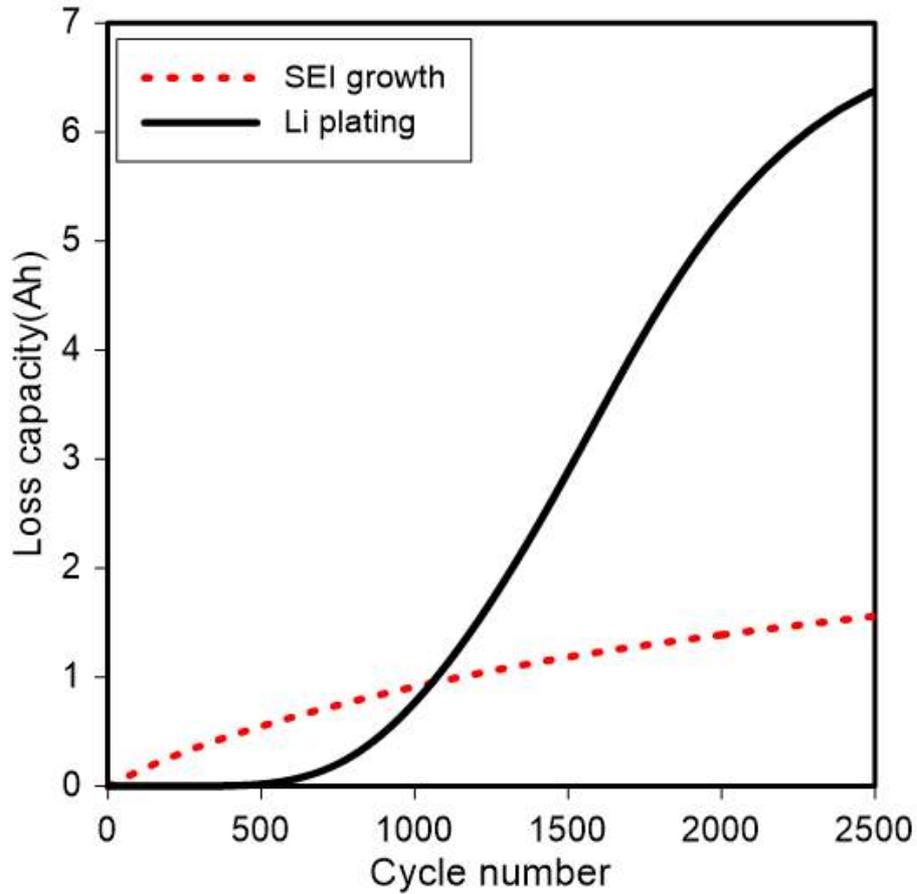


Fig. 28. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 3C-rate

Fig. 29를 통해 4C-rate에서 시뮬레이션을 진행한 결과를 나타내었다. 약 150 사이클부터 리튬도금 현상이 발생하였고, 약 1,000 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하였다.

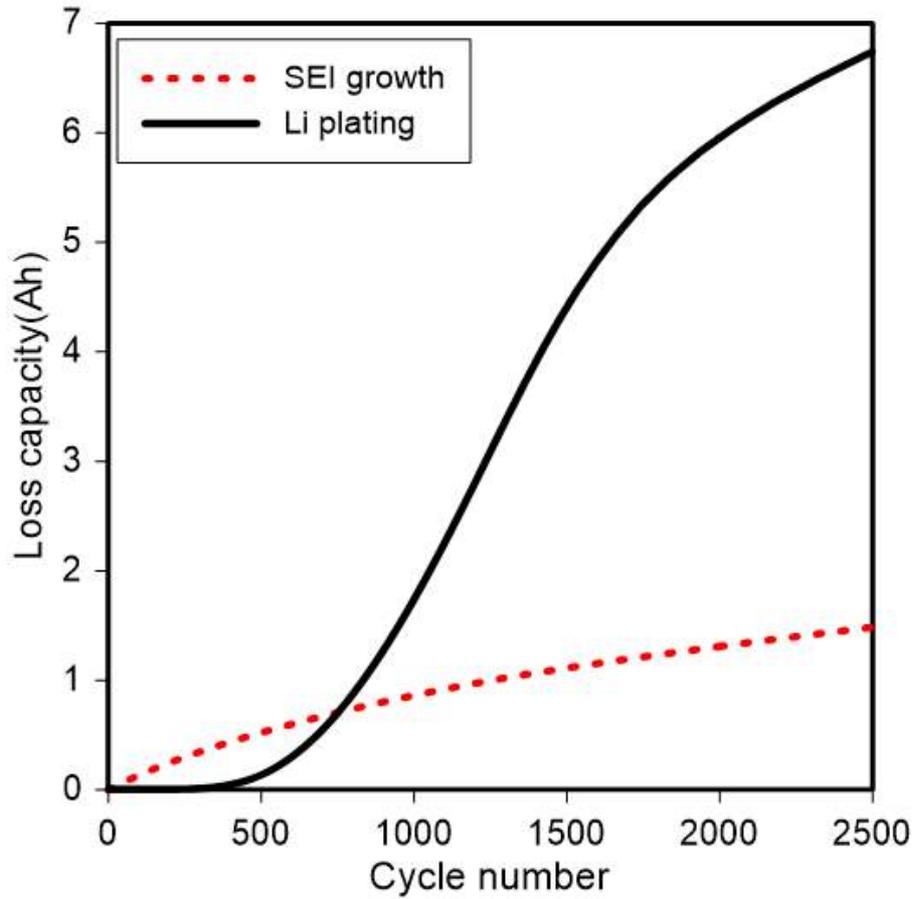


Fig. 29. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 4C-rate

Fig. 30에서는 5C-rate에서 시뮬레이션을 진행한 결과를 나타내었고, 약 100 사이클부터 리튬도금 현상이 발생하였고, 약 900 사이클부터 20% 이상의 용량 손실이 발생하는 것을 확인하였다.

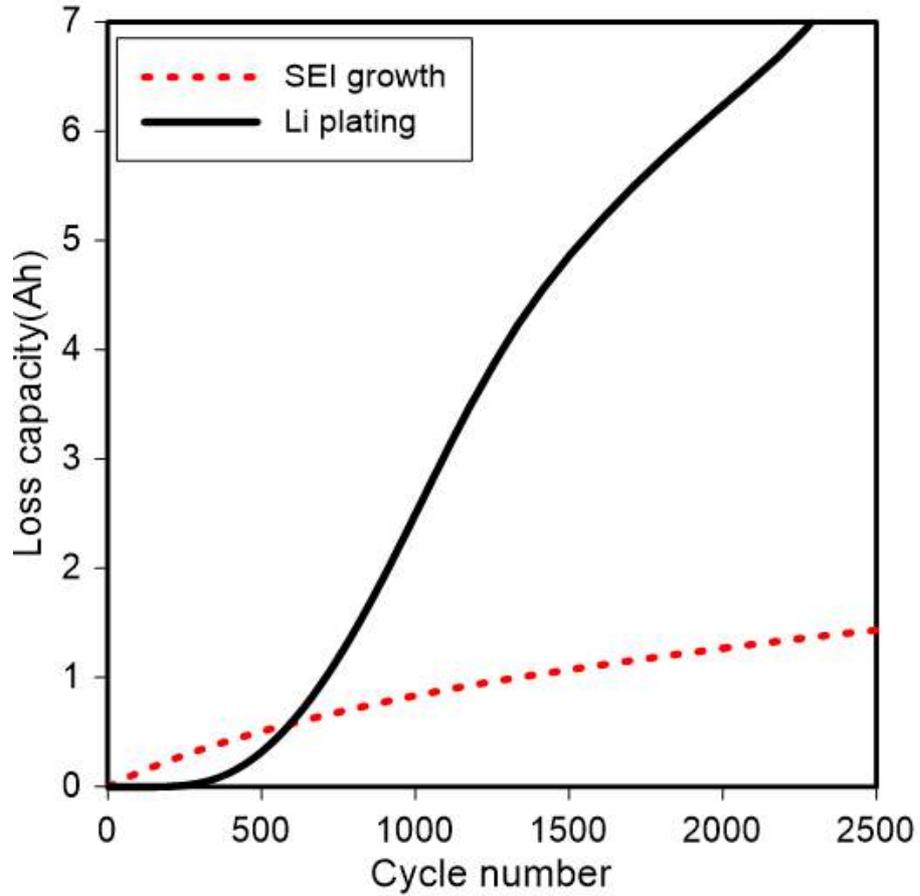


Fig. 30. Comparison of model results in terms of Loss capacity by lithium loss with cycle number at 5C-rate

Table 3. Cycle point by lithium plating

C-rate	Lithium plating start point (cycle)	Reached 20% capacity loss point (Cycle)
1C-rate	1605	2,500
2C-rate	587	1,628
3C-rate	278	1,191
4C-rate	153	979
5C-rate	82	859

4-4. 용량 저하에 따른 배터리 셀 내부 온도분석 결과

SEI 층 성장과 리튬도금 현상에 따른 열화현상이 리튬이온 배터리 셀 내부 온도에 어떠한 영향을 주는지 파악하고자 사이클 수에 따른 방전 시 온도를 분석 수행하였다. 방전은 방전율(C-rate)마다 진행하였으며, 500 사이클, 1,000 사이클, 1,500 사이클, 2,000 사이클, 3,000 사이클로 변수 조건을 두었다. 온도분석을 위한 열해석 모델 구성에 활용된 변수는 Table. 4에 정리하였다.

Table 4. Parameters related to Thermal model

Description	Value
Constant Conductivity_NCM622	20.98 [W/m·k]
Constant Density_NCM622	2331.3 [kg/m ³]
Constant Specific Heat_NCM622	1071.9 [J/kg·K]
Ambient Temperature	25 [°C]
Heat Transfer Coefficient	5 [W/m ² ·K]

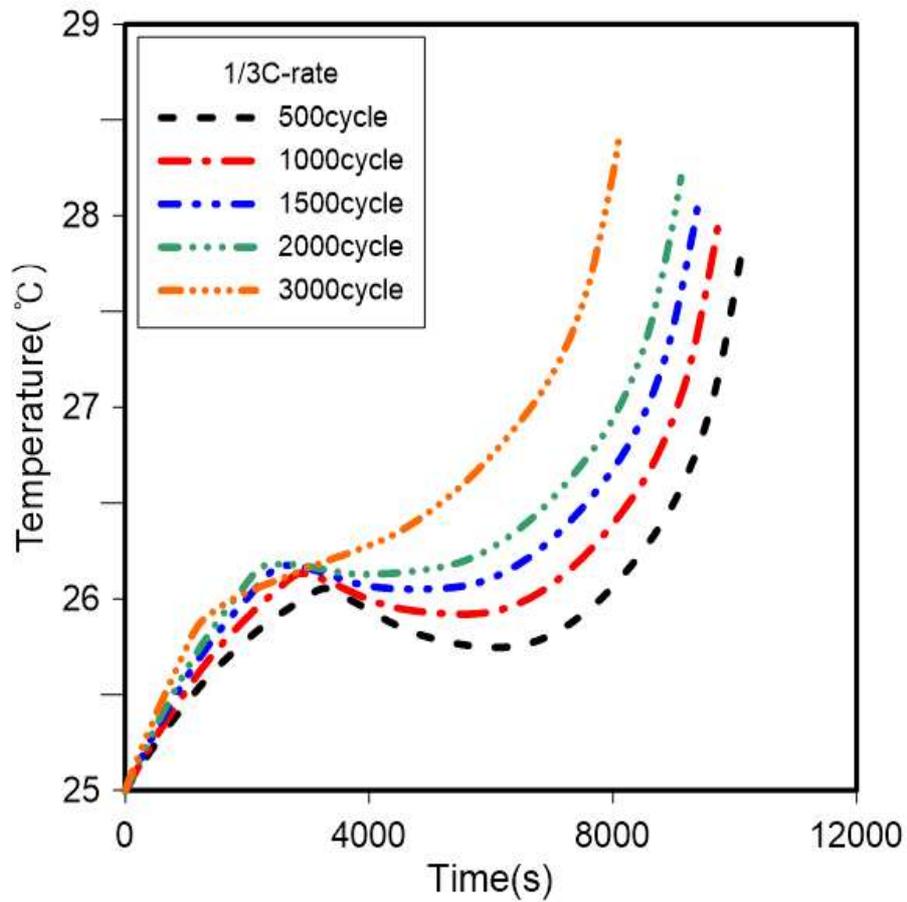


Fig. 32. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 1/3C-rate

Table 5. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 1/3C-rate

Cycle number	500	1,000	2,000	3,000	3,300
Max. Temp.(°C)	27.88	27.97	28.08	28.2	28.4
Time(s)	10141	9732	9404	9117	8101

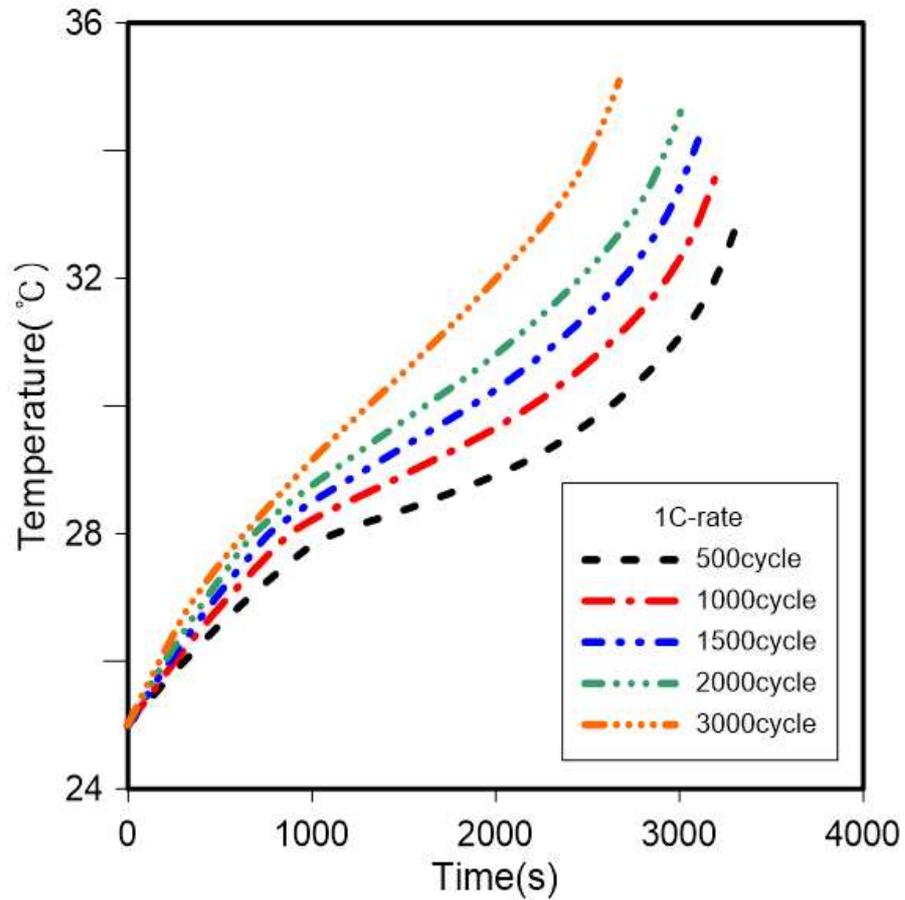


Fig. 32. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 1C-rate

Table 6. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 1C-rate

Cycle number	500	1,000	1,500	2,000	3,000
Max. Temp.(°C)	33.07	33.66	34.18	34.59	35.09
Time(s)	3342	3207	3104	3008	2674

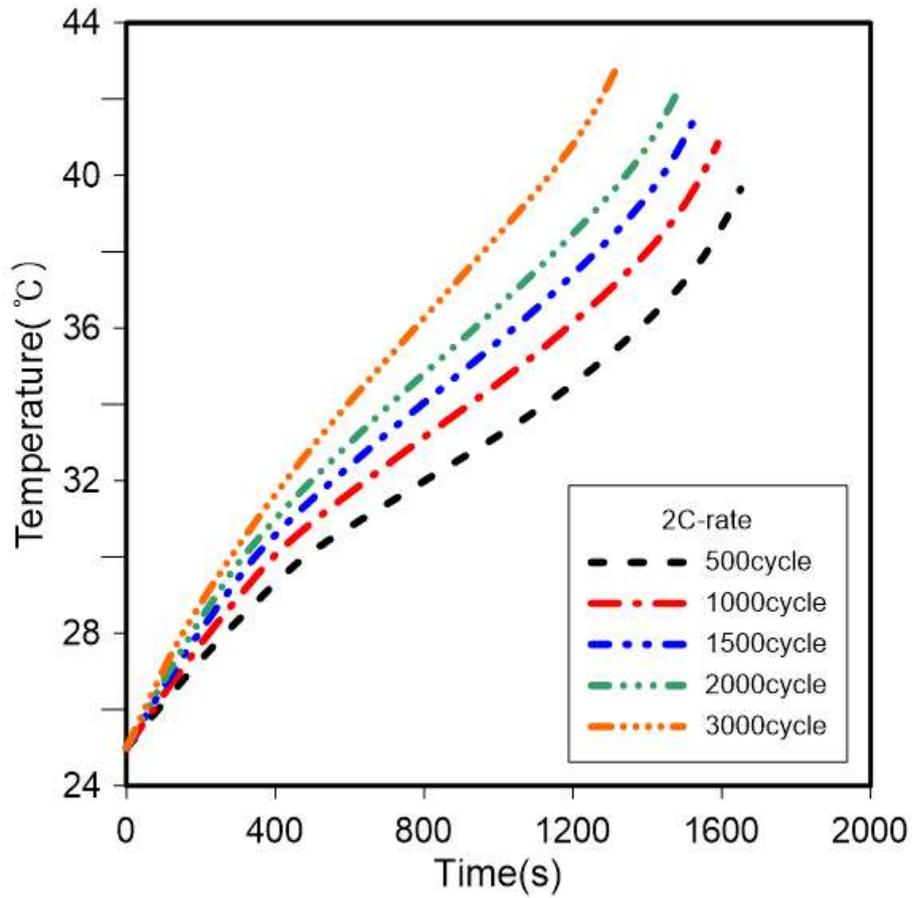


Fig. 33. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 2C-rate

Table 7. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 2C-rate

Cycle number	500	1,000	1,500	2,000	3,000
Max. Temp (°C)	39.65	40.86	41.65	42.37	42.98
Time (s)	1650	1589	1534	1489	1324

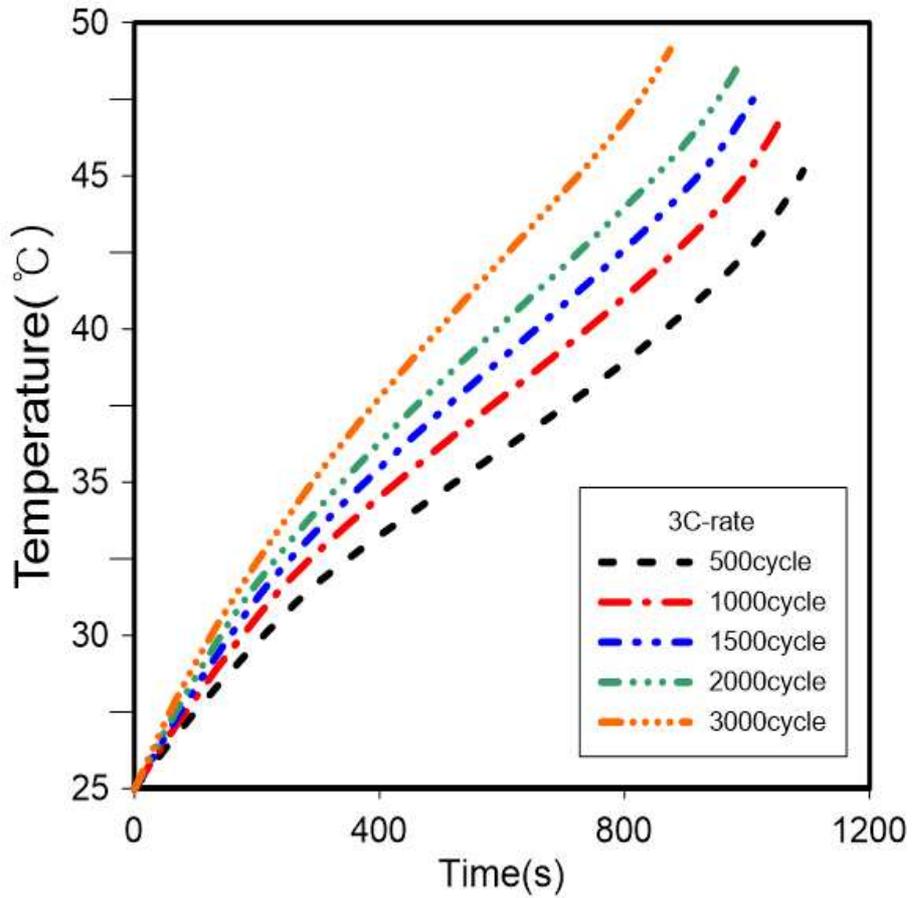


Fig. 34. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 3C-rate

Table 8. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 3C-rate

Cycle number	500	1,000	1,500	2,000	3,000
Max. Temp (°C)	45.15	46.66	47.87	48.54	49.15
Time (s)	1091	1049	1019	984	874

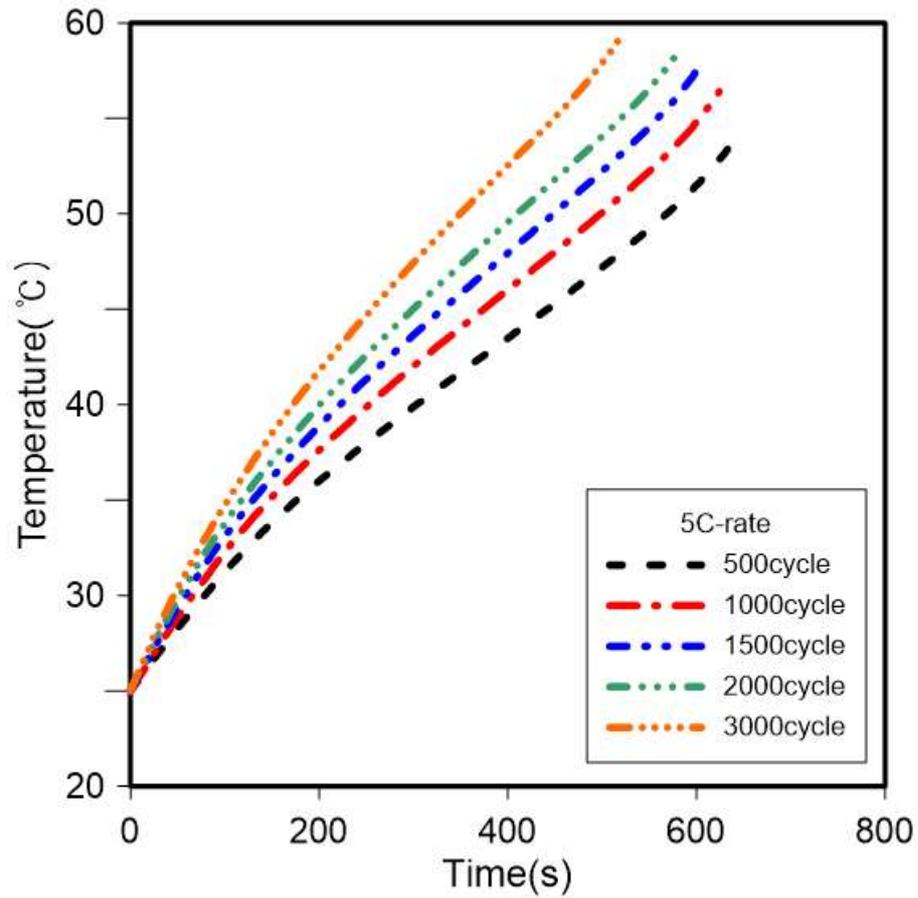


Fig. 35. Comparison of cell inner temperature curves with cycle number at 5C-rate

Table 9. Comparison of cell inner temperature with cycle number at 5C-rate

Cycle number	500	1,000	1,500	2,000	3,000
Max. Temp (°C)	54.52	56.44	57.79	58.68	59.25
Time (s)	649	624	604	584	519

V. 결론

본 연구에서는 사이클 시뮬레이션을 통해 열화현상을 분석하였고, 이에 따른 리튬이온 배터리의 용량 저하를 확인하였다. 이후 용량 저하에 따른 배터리 셀 내부 온도변화 분석을 통해 열화현상과 배터리 안전성의 상관관계를 분석하였다.

(1) P2D(Pseudo 2D) 전기화학 모델을 통해 설계를 한 셀을 통해 사이클 시뮬레이션을 수행하였고 그 결과, 해석 결과 초기에는 SEI 층 성장에 의해 리튬이온이 선형적으로 손실되어 용량이 저하되는 현상을 확인할 수 있었고, 1,500 사이클 이후부터 리튬도금(Li-plating) 현상이 발생하였고, 시간이 경과 할수록 리튬도금 현상에 의한 리튬 손실이 급격하게 증가함을 확인할 수 있었다. 이에 따라 배터리 용량 역시 급감하면서 용량 저하를 수반하였고, 결과적으로 SEI 층 성장과 리튬도금 현상이 배터리 용량 저하에 큰 영향을 미치는 주요 요인임을 확인할 수 있었다.

(2) 열화현상과 온도의 상관관계를 파악하고자 외기 온도를 변수로 선정하고 해석을 수행한 결과, 외기 온도가 낮을수록 SEI 층 성장에 의한 리튬 손실은 감소하였지만, 리튬도금 현상의 발생 주기가 빨라짐을 확인하였고 이에 따라 급격한 용량 저하가 발생하는 것을 확인하였다. 저온일수록 전해질의 이온전도도 감소, 전극에서 리튬이온의 고체 확산성 감소, 전하 이동 속도가 감소 되는 것을 확인하였고, 이러한 요인들이 리튬도금 현상 발생이 증가한 이유로 판단된다.

반면 외기 온도가 높을수록 리튬도금 현상 발생 주기가 늦어짐에 따라 리튬도금 현상에 의한 리튬 손실은 미미하여 저온상태에 비해 용량 손실이 감소하였지만, 저온 조건 대비 SEI 층 성장률은 증가하였고 이에 따른 용량 저하가 발생하는 것을 확인하였다. 그 이유는 저온일 때와는 반대로 온도가 높아지면서 화학 반응속도가 상승하여 SEI 층 성장에 원인이 되는 화학적 부반응 속도와 확산이 가속화됨에 따라 SEI 층의 두께가 더 두꺼워지는 것으로 판단된다. 이러한 결과

들을 바탕으로 외기 온도가 배터리 열화현상에 중요한 요인이 되는 것을 확인할 수 있었고, 향후 배터리 열화현상에 관한 최적의 열관리 방안 연구에 있어 주요 인자가 될 것으로 사료된다.

(3) 열화현상과 충·방전율의 상관관계를 파악하고자 충·방전율 1C-rate, 2C-rate, 3C-rate, 4C-rate, 5C-rate 조건에서 해석을 수행한 결과, 충·방전율이 높을수록 단위 시간당 양극에서 음극으로 이동하는 리튬이온 양이 증가하고, 이에 따라 리튬이온이 축적되어 흑연 표면에 농도가 높아졌다. 또한, 충전 속도가 리튬이온의 층간 삽입 속도를 초과하는 현상이 발생하였고 이로 인해 리튬도금 현상이 빠르게 발생하고 용량 저하 또한 급격하게 발생하는 것을 확인하였다.

(4) 열화현상이 리튬이온 배터리 셀 내부 온도에 어떠한 영향을 주는지 파악하고자 사이클 수마다 방전율에 따른 시뮬레이션을 진행하였다. 음극 표면에 SEI 층 두께와 도금된 부분의 두께가 증가할수록 리튬이온 배터리가 노화됨에 따라 방전주기는 짧아졌고 온도는 점진적으로 증가하는 것을 확인하였으며, 500 사이클과 3,000 사이클을 비교하였을 때 5C-rate에서 최대 약 5°C의 차이를 확인하였다. 그 결과 SEI 층 성장과 리튬도금 현상에 따른 열화현상이 배터리 온도 상승의 원인이 되고 이러한 현상이 심해질 경우 열폭주까지 이를 것으로 예측된다.

연구결과 리튬이온 배터리의 성능과 안전성에 열화현상이 매우 중요한 요인임을 확인하였고, 수치해석을 통한 열화현상 예측 기술의 중요성을 다시 한번 상기할 수 있었다. 본 연구에서 활용한 예측 모델은 향후 NCM622 이외에 다른 양극활물질에 따른 성능 분석 혹은 모듈 단위 팩 단위로 모델로 확장하여 더욱 다양하고 정확하게 배터리의 성능을 분석해 보고자 하고, 현재 배터리 분야에서 이슈가 되고 있는 폐배터리 성능 및 수명 예측에도 본 모델을 적용하여, 리튬이온 배터리에 관한 연구를 한층 끌어올려 보고자 한다.

참 고 문 헌

- [1] Gang, M. B., Kim, M. G., Kim, N. J, 2021, “Numerical Study on Thermal Runaway by Temperatures, Appearance Sizes, and Cathode Active Materials in Cylindrical Lithium-Ion Batteries,” Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering Vol. 33, No. 12, pp.633-644
- [2] Gang, M. B., Kim, N. J, 2021, “Numerical analysis on thermal runaway by cathode active materials in lithium-ion batteries,” Korea Society of Geothermal Energy Engineers Vol. 17, No. 2, pp. 1-10
- [3] X.G. Yang, Y.J. Leng, G.S. Zhang, S.H. Ge, C.Y. Wang, 2017, “Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging,” Journal of Power Sources, Vol. 360 pp. 28-40.
- [4] X.G. Yang, C.Y. Wang, 2018, “Understanding the trilemma of fast charging, energy density and cycle life of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging,” Journal of Power Sources, Vol. 402 pp. 489-498.
- [5] Kim, S., Lee, Y. S, 2015, “Electrochemical Simulation for Limited-Discharge Current Prediction of Li-ion Secondary Cell Using High-Rate Discharge,” Korean Society of Mechanical Engineers, Vol. 39, No. 8, pp. 807-812.
- [6] L. Liu, J.H. Park, X. Lin, A. M. Sastry, W. Lu, 2014, “A thermal-electrochemical model that gives spatial-dependent growth of solid electrolyte interphase in a Li-ion battery,” Journal of Power Sources, Vol. 268, pp. 482-490.

- [7] S.K. Heiskanen, J. J. Kim, B.L. Lucht, 2019, "Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries," *Joule*, Vol. 3 No. 10, pp. 2322–2333.
- [8] C.F. Chen, P. Barai, P.P Mukherjee, 2016, "An overview of degradation phenomena modeling in lithium-ion battery electrodes," *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol. 13, pp. 82–90,
- [9] C.P. Fernández, K.Uddin, G.H. Chouchelamane, W.D. Widanage, J. Marco, 2016 "A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems," *Journal of Power Sources*, Vol. 360, pp. 301–318,
- [10] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lopicque, S. Raël, 2014, "Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling," *Journal of Power Sources*, Vol. 245, pp. 208–216
- [11] J. Kalupson, G.Luo, C.E. Shaffer, 2013, "AutoLion™: A Thermally Coupled Simulation Tool for Automotive Li-Ion Batteries. EC Power, SAE International.
- [12] J.S. Yi, B.R. Koo, C.B. Shin, T.Y. Han, S.Y. Park, 2017, "Modeling the effect of aging on the electrical and thermal behaviors of a lithium-ion battery during constant current charge and discharge cycling," *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 99, pp. 31–39,
- [13] T. Grandjean, A. Barai, E. Hosseinzadeh, Y. Guo, A. McGordon, J. Marco, 2017, "Large format lithium ion pouch cell full thermal characterisation for improved

electric vehicle thermal management,” *Journal of Power Sources*, Vol. 359, pp.215–225,

[14] H. Beltran, P. Ayuso, N. Vicente, B.B. Pitarch, J.G. Cañadas, E. Pérez, 2022, “Equivalent circuit definition and calendar aging analysis of commercial Li(NixMnyCoz)O2/graphite pouch cells,” *Journal of Energy Storage*, Vol 52, Part A, 104747,

[15] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, 2009, “Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156 pp. 145–153

[16] J.Y. Park, M.J. Jo, S.K. Hong, S.G. Park, J.H. Park, Y.I. Kim, S.O. Kim, K. Y. Chung, D.J. Byun, S.M. Kim, W.Y. Chang, 2022, “Mechanism of Degradation of Capacity and Charge/Discharge Voltages of High-Ni Cathode During Fast Long-Term Cycling Without Voltage Margin,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 12, No. 29, 2201151

[17] W.B. Gu, C.Y.Wang, 2000, “Thermal-electrochemical modeling of battery systems”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 147 No. 8, pp. 2910–2922

[18] V. Srinivasan, C.Y. Wang, 2003, “Analysis of electrochemical and thermal behavior of Li-ion cells,” *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150 No. 1, pp. A98–A106

[19] Global Carbon Project, 2021, “Supplemental data of Global Carbon Budget 2021 (version 1.0)”

[20] Y.S. Park, 2020, “How We Should Manage Electric Vehicle Battery Safety (1),”

Journal of the Korean Society of Automotive Engineers, Vol. 42, No. 11, pp. 31-35.

[21] Y.S. Park, 2020, “How We Should Manage Electric Vehicle Battery Safety (2),” Journal of the Korean Society of Automotive Engineers, Vol. 42, No. 12, pp. 42-47.

[22] J.W. Kim, J.H. Park, B.G. Jin, S.H. Park, S.C. Jung, J.H. Kim, 2022, “Optimal battery aging model based on Moore-Penrose pseudo inverse matrix for early prediction of Remaining-useful-life on Lithium-ion battery,” Power Electronics Conference, 168-170.

[23] H.J. Jo, W.J. Choi, 2022, “Experimental Investigation of Lithium-ion Battery Cell Degradation Mechanism Using Incremental Capacity Analysis,” Conference of Korean Society of Mechanical Engineers, 335-335.

[24] C.H. Song, J.D. Baek, I.W. Chang, 2021, “Battery Charge/Discharge Data Analysis and Deterioration Prediction Model Development.” Conference of the Korean Society of Automotive Engineers, 981-981.

[25] D.W. Chung, I.Y. Jeong, W. Cho, Y.S. Kim, I.G. Kim, J.H. Jeon, 2021, “A Study on a SOH Deep Learning Algorithm for Degradation Cell Detection in Lithium-ion Battery Pack,” Conference of IEIE, 2067-2069.

[26] 하중현, 2022, 탄소중립 실현 위한 주요국의 대응 전략.

<https://www.energy-news.co.kr/news/articleView.html?idxno=80282>

[27] 임성준, 2020, 세계로컬타임즈, 전기차 2만대 시대 연 제주, 앞날은 ‘빨간불’.

<http://m.segyelocalnews.com/news/newsview.php?ncode=1065625174663906>

[28] 한국전지산업협회, TC동향보고서.

감사의 글

길게만 느껴졌던 2년이라는 연구실 생활이 금세 지나갔습니다. 과연 학위 논문을 마무리하여 졸업을 할 수 있을까, 라는 걱정이 가득했던 제가 이런 감사의 글을 쓰게 되니 감회가 새롭습니다.

먼저 항상 걱정만 끼쳐드리고, 그저 아무것도 모르는 어린 학생이었던 제가 이렇게 결실을 맺을 수 있게 물심양면 도와주셨던 저의 지도교수님이신 김남진 교수님께 진심으로 감사드립니다. 어떠한 방향으로 나아가야 하는지 지도해주셔서 정말 감사하고 교수님과 함께한 2년이라는 세월 동안 잊지 못할 추억 만들어주셔서 감사합니다. 이 은혜 절대 잊지 않겠습니다.

또한, 바른길을 갈 수 있게 인도해주신 박윤범 교수님, 김영호 교수님께도 감사드립니다. 그리고 항상 바쁘신 와중에 관심을 가지고 도움을 주시며, 격려해주신 고요한 박사님, 김홍근 교수님께 감사드립니다. 제가 제대로 된 연구자의 길을 걸을 수 있게 항상 옆에서 독려해주시고 힘든 일이 있을 때마다 자기 일처럼 발 뻗고 나서주신 연구실 강명보 선배님, 김우영 선배님, 김민균 선배님 2년간 동고동락하며 좋은 추억 만들어주셔서 감사합니다. 비록 다른 연구실이었지만 조언과 격려해주신 이용희 선배님께 감사드리고, 심사위원을 맡아 마무리까지 도와주신 강창남 교수님, 박윤철 교수님께도 감사의 인사를 전합니다.

무엇보다 학업을 더 이어 나가고자 할 때 옆에서 묵묵히 응원하며 좋은 말만 해주신 우리 부모님과 누나, 힘들 때마다 사춘기 학생처럼 괜한 투정 부렸는데 항상 미안하게 생각하고, 믿고 기다려주셔서 감사드립니다. 그리고 매번 힘들어 할 때마다 옆에서 응원해주고 내 버팀목이 되어준 친구들아 정말 고맙다.

일일이 언급하지 못한 분들께도 죄송함과 감사함을 전합니다. 이렇게 응원해주는 분들이 있었기 때문에 결실을 맺을 수 있었습니다. 몇 줄의 글로 저의 감사함을 다 표현할 수는 없지만, 이렇게라도 감사 인사 전합니다. 응원에 보답하고자 이제 시작이라 생각하고 마음 단단히 먹어 정진해 나가겠습니다. 감사합니다.