

전기 자동차용 리튬이온전지 개발을 위한 수치해석[§]

유석범^{*†} · 정주식^{*} · 정경범^{*} · 고주영^{**}

* 삼성 SDI, ** SB LiMotive

Numerical Simulation of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles

Sukbeom You, Joosik Jung, Kyeong-Beom Cheong and Jooyoung Go

* Coporate R & D Center, Samsung SDI,

** R & D Team, SB LiMotive

(Received December 13, 2010 ; Revised March 6, 2011 ; Accepted March 13, 2011)

Key Words : Lithium-Ion Battery(리튬이온전지), Simulation(전산모사), Optimization(최적화)

초록: 자동차용 리튬이온전지(lithium-ion batteries)의 성능향상 및 효과적인 셀 설계를 위한 준 2 차원 (pseudo-2-dimension) 해석 모델을 개발하였다. 전지 내부에 리튬, 리튬이온, 전자의 거동 및 계면에서 전해질과 활물질의 리튬이온 농도와 전기적 포텐셜 차이에 의한 전기화학 반응량 등을 계산할 수 있는 Newman^(1,2) 모델을 기반에 변수 추정을 위한 최적화 기능을 추가하였다. 이 전기화학모델을 이용해 설계 변수, 재료의 물성 값 등의 의한 충/방전 특성을 계산할 수 있으며, 위치와 시간에 따른 전위, 농도, 생성전류량 등을 알 수 있다. 역으로 최적화 기능을 이용하여 실험에서 얻은 충/방전 곡선과 계산 값의 오차를 최소화하는 방법으로 측정이 어려운 물성값 추정이 가능하며 이를 이용하여 셀 성능 열화에 영향을 주는 변수 및 열화도를 예측할 수 있다. SB 리모티브에서 측정된 열화 과정의 방전 곡선들을 이용하여 최적화 해석을 수행하여 전지의 반복수명열화가 음극 및 양극 활물질의 반응면적 및 전해질에 확산계수의 열화에 의한 것임을 알 수 있었다.

Abstract: A model for the numerical simulation of lithium-ion batteries (LIBs) is developed for use in battery cell design, with a view to improving the performances of such batteries. The model uses Newman-type electrochemical and transfer theories^(1,2) to describe the behavior of the lithium-ion cell, together with the Levenberg-Marquardt optimization scheme to estimate the performance or design parameters in nonlinear problems. The mathematical model can provide an insight into the mechanism of LIB behavior during the charging/discharging process, and can therefore help to predict cell performance. Furthermore, by means of least-squares fitting to experimental discharge curves measured at room temperature, we were able to obtain the values of transport and kinetic parameters that are usually difficult to measure. By comparing the calculated data with the life-test discharge curves (SB LiMotive cell), we found that the capacity fade is strongly dependent on the decrease in the reaction area of active materials in the anode and cathode, as well as on the electrolyte diffusivity.

- 기호설명 -

a : 유효 표면적($m^2 m^{-3}$)
A : 전극판 면적(m^2)
c : 리튬 이온 농도($mol m^{-3}$)

D : 전해질 내에서 이온의 확산 계수($m^2 s^{-1}$)
F : 패러데이 상수($96,487 C mol^{-1}$)
f_± : 전해질의 평균 몰 활성 계수
i₀ : 화학 반응에 의한 교환 전류 밀도(Am^{-2})
I : 인가 전류
J : 파라미터 추정 Jacobian 행렬
j_n : 반응 전류($A m^{-3}$)
L : 전지 셀 단면 폭(m)
p : Bruggeman 먹지수
r : 활물질의 반경 좌표(m)

§ 이 논문은 대한기계학회 2010년도 추계학술대회(2010.

11. 3.-5., ICC 제주) 발표논문임

† Corresponding Author, sukbeom.you@samsung.com

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

R	: 기체 상수(8.3143 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R _s	: 활물질 반경(m)
t	: 시간(s)
t ₊ ⁰	: 이온의 전달 수(transference number)
x	: 셀 길이 방향 좌표(m)
Y	: 실험 데이터
α _a /α _c	: 음극/양극의 전달 평형 상수
ε	: 부피 분율
η	: 과전위
κ	: 전해질의 전도도(S m ⁻¹)
κ _D	: 확산 전도도(A m ⁻¹)
σ	: 전극 내에 전도도(S m ⁻¹)
θ	: 추정 파라미터
φ	: 전압 (V)

1. 서론

리튬이온전지(Lithium-ion batteries: LIBs)는 현재 노트북, 핸드폰, 전동공구 등 다양한 소형 제품에 널리 사용되고 있다. 더불어 높은 에너지 밀도, 고출력 등의 장점을 가지고 있어 차세대 에너지 저장장치(Energy Storage System), 전기자동차(Electric Vehicle), 하이브리드 자동차(Hybrid Electric Vehicle) 등에 사용될 것으로 기대되면서 차세대 성장동력으로 많은 관심을 끌고 있다. 특히 환경 문제, 에너지 가격 상승 등의 문제로 인해 자동차용 리튬이온전지에 대한 연구는 선택이 아닌 필수 사항이 되었다. 전기자동차의 경우 가속을 위해 순간적으로 고출력을 낼 수 있어야 하며 장거리 주행을 위해 가볍고 오래갈 수 있는 성능이 필요하다. 또한 상용화를 위해서는 안정성과 10년 이상의 장수명 특성을 확보하여야 한다. 최근 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있으며 빠른 개선이 이루어지고 있지만, 용량과 같은 분야는 보다 근본적인 개선이 필요한 상황이며, 이를 위해서는 실험뿐만 아니라 전지의 거동을 정확히 이해할 수 있는 이론적 해석 및 설계 기술을 동반되어야 한다. Fuller 와 Newman⁽¹⁾는 최초로 리튬이온전지의 수학적 모델을 개발하여 해석 이론의 기반을 다졌다. 이후 이와 관련된 많은 연구가 수행되었다.⁽²⁻⁴⁾ Santhanagopalan⁽⁶⁾은 최적화 기법을 이용하여 cycle 수명 열화에 영향을 주는 인자를 분리하여 각 인자들의 기여도를 확인하였다. 최근에는 컴퓨터의 계산 능력에 의해 해석을 통한 제품 개발 지원능력이 한층 강화되고 있는 상태다.

본 연구에서 Newman 모델^(1,2) 기반의 전기화학적 해석 모델을 개발하고 여기에 최적화 기법⁽⁵⁾ 도입하여 리튬이온전지의 거동을 예측 할 수 있고 측정된 특성 곡선과의 비교를 통해 변수를 추정할 수 있는 해석모델을 개발하였다. 개발된 시뮬레이터는 유한 체적법(Finite Volume Method)으로 이산화 되어 계산용 프로그램인 MATLAB 에 의해 개발되었다.

전지의 성능을 나타내는 충/방전 곡선과 계산 값의 오차를, 주요 성능 인자(물성 값) 조절을 통해 최소화함으로써 주요 인자 값 추정할 수 있었다. Santhanagopalan⁽⁶⁾ 역시 최적화 기법을 사용하였으나, 사용한 최적화 변수는 미분 항이 수식으로 표현되는 경우로 한정되었다. 하지만 이 번 연구의 경우는 미분 항 수식이 필요 없이 모든 변수를 이용한 계산 곡선을 사용하므로 사용변수가 제한 되지 않는다.

물성 값 및 변수 추정을 통해 설계에 적용이 가능하며, 성능 열화(degradation) 에 따른 성능 변수의 중요도 및 열화과정을 추정하여 전지 수명에 영향을 주는 인자의 열화도 예측이 가능하다. 최종적으로 자동차용 전지의 핵심 요소인 수명 예측도 가능하다. 본 해석기술 개발을 통해 시뮬레이션을 이용한 고출력, 고용량, 장수명 전지 설계기술 기반을 구축하였고, 실험으로 찾기 어려운 변수 값 추정, 열화 메커니즘 검증을 위한 실험 대체 효과를 통한 비용 절감이 가능하게 되었다. 주요 열화인자 분석을 통한 가속성 시험 검증에 적용 가능성도 열리게 되었다. 또한 시간에 따른 전지 내부에 리튬이온 농도 및 이에 따른 전도도의 변화, 전위의 변화, 화학 반응에 따른 생성 전류 변화 등의 위치별 분포를 이용해 보다 효율적인 전지 분석 및 설계가 가능하다.

2. 수학적 모델

리튬이온전지는 리튬이 삽입(Intercalation)/탈리(deintercalation)할 수 있는 두 개의 전극(음극: Anode, 양극: Cathode), 리튬이온이 이동할 수 있는 매질인 유기 용매 전해질(Electrolyte)과 이온만 통과 가능한 다공성 분리막(Separator)으로 구성된다. 각각의 전극에는 리튬화합물인 활물질(Active material), 결합제(Binder)와 전도도 향상을 위한 도전제가 포함되어 있다. Fig. 1 에서 보는 것과 같이 양쪽 양 음극은 리튬을 포함하고 있는 화합물을 사용하고 충전 시에는 음극으로 방전 시에는 양극으로 리튬이온이 이동하며 전류가 흐르게 된다. 방전과정에서 보면 음극에

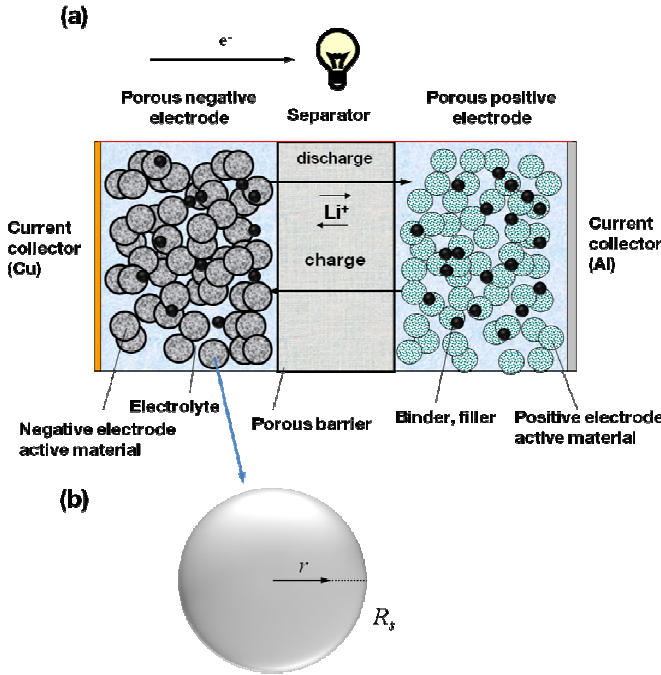


Fig. 1 Schematic of a lithium ion cell structure. (a) cell domain. (b) domain of active materials

서 산화 반응 양극에는 환원반응을 통해 리튬이온은 음극에서 양극으로 이동하게 되며 반대로 전자는 음극 집전체(Cu)에서 도선을 타고 양극 집전체 (Al)로 이동하게 된다.

2.1 전류 밀도 계산

양쪽 전극 내에 활물질과 전해질 표면에서 생성되는 전류밀도는 전기화학 반응을 통해 결정되게 되는데, 이 식은 Butler-Volmer 식에 의해 다음과 같이 표현될 수 있다. 이 전류 밀도 j_n 는 이온의 삽입과 탈리 과정에서 산화환원 반응에 의해 생성된다.

$$j_n = \frac{i_0}{F} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

여기서, η 는 표면의 전극 표면의 과전압을 나타내며 아래와 같이 다시 표현되고, i_0 는 전해질 및 전극 표면의 리튬농도에 의존하는 전극의 교환전류밀도(exchange current density)를 나타내며, F 는 페러데이 상수를 이며, T 는 온도, R 은 universal gas constant, a 전달 평형상수로 여기에서는 모두 0.5 를 사용하였다. 그리고 하첨자 a, b 는 음극(anode) 과 양극(cathode)을 나타낸다.

$$\eta = \phi_s - \phi_e - U(c_s) \quad (2)$$

$$i_0 = k(c_e)^{1/2}(c_{s,\max} - c_s)^{1/2}(c_s)^{1/2} \quad (3)$$

여기서, U 는 전극에 개방전압(open-circuit potential)을 나타내며, 리튬농도와 state of charge(SOC) = $c_s/c_{s,\max}$ 의 함수로 측정 가능한 값이며, 양극 및 음극 물질에 따라 그 형상에 차이가 있으며 이 번 해석에서는 측정 값을 내삽하여 사용하였다. k 는 화학 반응 속도 상수이다.

앞에서 언급한 바와 같이 전기화학 반응은 전극을 구성하는 전해질과 활물질의 표면에서 발생하는데 식 (1)에서 알 수 있듯이, 전해질의 내의 전위 ϕ_e 와 농도 c_e 그리고 양쪽 전극에서의 전위 ϕ_s 와 농도 c_s 에 의해 결정된다. 따라서 생성되는 전류 밀도를 계산하기 위해서는 위의 4 개의 변수 ϕ_e, ϕ_s, c_e, c_s 를 풀기 위한 4 개의 지배 방정식이 필요한데, 4 개의 방정식은 전위를 계산하기 위한 2 개의 전하 전도 방정식(charge transfer equation), 농도를 계산하게 위한 2 개의 물질 확산 방정식(mass transfer equation)으로 구성된다.

2.2 지배 방정식

확산의 경우 전하에 의한 전도와 비교하여 매우 느리기 때문에($\sim 10^{10}$ 배) 시간에 따른 변화를 무시할 수 없는 반면 전도의 경우 빠르게 정상상태에 도달하므로 시간 항을 포함하지 않아도 전도와 확산 방정식이 연성된 전체 결과에 영향을 주지 않는다. 따라서 2 개의 확산 방정식은 시간 항을 포함하고 있으며 2 개의 전도 방정식은 포함하고 있지 않다. 전해질 내에 이온농도는 다음과 같이 다공성 물질(porous media)에서의 물질 확산 방정식에 의해 표현될 수 있다.

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla \cdot (D_e^{eff} \nabla c_e) + \frac{aj_n(1-t_+^0)}{v_+} \quad (4)$$

여기서, D_e^{eff} 는 유효 확산 계수를 나타내며 다공성 물질에서의 특성을 나타내기 위해 다음과 같은 표현된다.

$$D_e^{eff} = D_e \varepsilon_e^p \quad (5)$$

여기서 ε_e 는 전해질에 부피분율(volume fraction)을 나타내며, 위첨자 p 는 Bruggeman exponent 이며 1.5 을 사용하였다.

전극 활물질을 구형으로 가정하여 유효면적(specific surface area)을 표현하면 아래와 같다.

$$a = \frac{3(1 - \varepsilon_e - \varepsilon_p - \varepsilon_f)}{R_s} \quad (6)$$

여기서, ε_s , ε_p , and ε_f 는 활물질, 폴리머, 도전재의 부피 분율(volume fraction)을 나타낸다. 전해질에서의 전하평형방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\nabla \cdot (\kappa^{eff} \nabla \phi_e) + \nabla \cdot (\kappa_D^{eff} \nabla \ln c_e) + aFj_n = 0 \quad (7)$$

$$\kappa_D^{eff} = -\frac{2\kappa RT}{F}(1-t_+) \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_e} \right) \quad (8)$$

$$\kappa^{eff} = \kappa \varepsilon_e^p \quad (9)$$

위의 식은 전해질의 전위 ϕ_e 를 결정하게 된다. 아래의 식은 양전극에 활물질의 전하 평형 방정식을 나타내며 이를 이용하여 활물질 표면의 전위 ϕ_s 분포를 계산하게 된다.

$$\nabla \cdot (\sigma^{eff} \nabla \phi_s) - aFj_n = 0 \quad (10)$$

$$\sigma^{eff} = \sigma \varepsilon_s^p \quad (11)$$

위의 3 개 방정식 (4), (7), (10)는 셀 단면의 수직 방향으로 계산되는 값이다 (Fig. 1(a) 참조). 이와 달리, 활물질은 구형으로 가정하여 활물질 내에 반경 방향으로 리튬 농도 c_s 를 아래와 같이 구형 확산 방정식으로 계산하게 된다.

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (12)$$

양쪽 전극 내의 리튬 농도는 셀단면 수직 방향의 계산 절점(node)마다 각각의 구형 활물질 반경 방향으로 위치 별 분포를 계산하게 된다. 따라서 리튬의 농도는 3 개의 독립 변수(x, r, t)로 표현되며 2 차원 형태의 분포를 갖게 된다 (Fig. 1(b) 참조).

2.3 초기조건 및 경계조건

전해질에서 이온 농도 계산 식 (4)은 시간의 함수로 초기값과 경계조건을 갖는다. 양쪽 경계에서 전해질의 이동이 불가능 하므로 경계조건은 기울기가 0 이며 (flux 없음), 초기조건은 $c_e(x, 0) = c_e^0$ 로 결정된다.

$$\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (13)$$

전해질의 전위를 계산하는 식 (7)은 아래와 같은 경계조건을 갖는다.

$$\phi_e \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (14)$$

실제 양쪽 모두 flux 가 0 인 조건을 사용해야 하지만 수학적인 해를 얻기 위해서 한쪽 경계는 고정(fixed condition)되어야 한다. (10)은 리튬이온전지의 전위($V_{cell} = \phi_s|_{x=0} - \phi_s|_{x=L}$)를 결정하며, 경계조건은 충/방전 시 외부의 인가 전류에 의해 결정된다 (전류는 전극 활물질을 통해 출입함).

$$-\sigma^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\sigma^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{I}{A} \quad (15)$$

여기서 I 는 인가전류이고 A 는 전극판의 면적을 나타낸다. 구형 방정식 (12)는 대칭이므로 중앙에서는 기울기가 0 이며 표면에서의 경계조건은 생성전류밀도에 의해 결정된다.

$$D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_s} = -j_n \quad (16)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (17)$$

또한 이 식 역시 시간의 함수 이므로 다음과 같은 초기 조건을 갖는다. $c_s(R_s, x, 0) = c_s^0$.

2.4 계산 방식

리튬이온전지 셀 내부의 전기화학적 거동을 예측하기 위해서는 전해질 내에 이온농도, 전해질과 전극내의 활물질의 전압에 관한 3 개의 식 (4), (7), (10)은 1 차원 해석 영역에서 계산 가능하다. 이 식들은 비선형 연성 방정식으로 유한체적법⁽⁷⁾으로 이산화된 후 Newton 법을 이용한 반복법에 의해 해를 구하게 된다. 물질 확산방정식인 (4), (12)는 시간 항을 포함하고 있으므로 시간 미분 항을 계산해야 하며 Crank-Nicolson 방식을 사용하였다. 그리고 전류밀도 j_n 계산을 위해 필요한 또 하나의 변수인 활물질에서의 리튬농도 c_s 는 각 시간 간격마다 편미분 구형방정식(12)을 풀어, 다시 앞의 3 개의 연립 미분방정식에 전극 이온농도 및 SOC 값을 변수로 돌려주게 된다. 식 (12)의 경우 계산 영역이 $\sim \mu\text{m}$ 이내로 작고 확산 계수의 값이 $10^{-18} \sim 10^{-10}$ 로 매우 작아 수치적 불안정을 야기할 수 있어 길이에 대한 무차원화를 이용하여 계산 모델이 개발되었다.

3. 최적화 모델

측정된 충/방전 곡선과 해석 곡선의 오차를 최소화함으로써 설계 변수 값을 찾아 전지 특성을

예측할 수 있는 최적화 기법이 전기화학모델에 추가되었다. 전기화학 모델의 경우 물성 값 및 변수를 이용해 충/방전 곡선을 예측하는 것이며, 반대로 최적화 기법은 계산된 결과와 및 실험에 의해 측정된 충/방전 결과를 이용해 물성 값 및 변수를 추정하는 것이다. 다시 말하면 전기화학 모델은 변수를 이용해 결과를 얻는 것이라며 최적화 기법은 결과를 이용해 변수를 추정하는 것이다. 반응 속도 상수, 확산 계수, 반응 면적 등과 같이 실험으로 얻기 어려운 경우 이 방식으로 값들을 추정할 수 있다. 비선형 방정식의 최적화를 위해 Levenberg-Marquardt 방법⁽⁵⁾을 사용하였다. 이 방법은 Gauss-Newton 방법과 steepest descent 방법의 장점을 결합한 것으로 빠른 속도와 높은 수렴성을 확보할 수 있다. 최적화는 변수 오차 벡터 (parameter correction vector) $\Delta\theta$ 를 줄여나가는 방법으로 계산할 수 있으며 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta\theta = [\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda \text{diag}(\mathbf{J}^T \mathbf{J})]^{-1} \mathbf{J}^T [\mathbf{Y} - \mathbf{f}(\theta)] \quad (18)$$

여기서 \mathbf{J} 는 Jacobian matrix로 종속 변수의 미분 값을 나타내며 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$\mathbf{J} = J_{ij} = \frac{\partial t_i(V_{cell})}{\partial \theta_j} \quad (19)$$

\mathbf{Y} 는 측정에 의해 얻은 값을 나타내며 $\mathbf{f}(\theta)$ 는 변수의 종속된 해석 값을 나타낸다. 여기서는 측정된 충/방전 곡선과 계산된 충/방전 곡선 데이터를 표시한다. λ 는 수렴속도를 결정하는 damping factor로 수렴하면서 값이 줄어들게 된다.

Levenberg-Marquardt에 의한 최적화 과정을 다음과 같다.

(a) 인자 θ 의 초기값을 결정한다. (b) λ 값을 0.001로 설정한다. 이 값은 오차가 작아지는 방향으로 이동하게 만든다. (c) \mathbf{J} 값을 계산한다. (d) 식 (19)을 이용하여 $\Delta\theta$ 를 계산한다.

$$\theta^{k+1} = \theta^k + \Delta\theta \quad (20)$$

(e) 식 (20)을 이용하여 θ 에 $\Delta\theta$ 를 더하여 새로운 값을 찾는다. (c)~(e) 과정을 일정 오차 이내로 작아질 때까지 반복한다. 이 과정을 반복하기 전에 성능에 영향을 주는 인자 선정이 중요하며 민감도 해석을 통해 각 변수 별로 충/방전 곡선에 영향을 미치는 정도를 파악할 수 있다. 민감도 해석으로 주요 변수를 선택한 후 계산 값과 측정값의 오차를 최소화하는 변수 추정을 수행하게 된다.

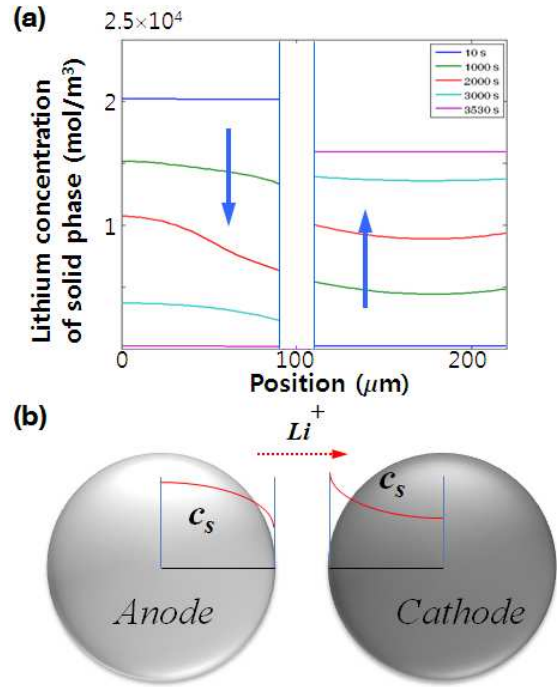


Fig. 2 Profiles of Lithium ion concentration in the solid phase. (a) Concentration change in cell domain. (b) Concentration profiles in active material domains

Santhanagopalan⁽⁶⁾ 역시 최적화 기법을 사용하였으나, 사용한 최적화 변수는 미분 항이 수식으로 표현되는 경우로 한정되었다. 하지만 이 번 연구의 경우는 미분 항 수식이 필요 없이 모든 변수를 이용한 계산 곡선을 사용하므로 사용변수가 제한되지 않는다.

4. 결과 및 토의

해석 모델의 정확도를 확인하기 위해서는 실험 값과의 비교가 필요하다. 이차전지의 성능을 표시하는 대표적인 것이 충/전 곡선이다. 실험값은 SB LiMotive에서 개발 중인 전기자동차용 전지에 대한 방전결과를 이용했다. Fig. 2(a)는 방전에서 시간에 따른 활물질 내에 리튬이온 농도 변화를 나타내는 것으로 1 C-rate¹로 방전한 결과를 나타낸다.

음극에 충전되어 있던 이온들이 방전과정을 통해 삽입과 탈리의 과정을 거쳐 양극으로 이동하면서 음극은 리튬농도가 감소하고 양극은 증가하게

¹ 1C는 셀 용량만큼의 전류량을 나타내며 1C-rate는 1시간 동안 사용되는 양 2C-rate는 30분 동안 사용되는 양을 말한다.

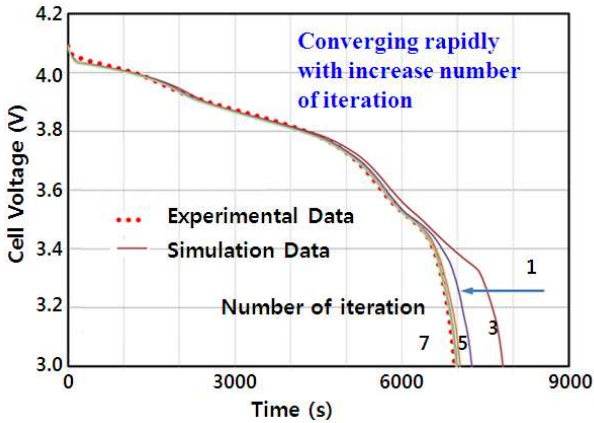


Fig. 3 Converging of simulation discharge curve to the experimental curve with iteration

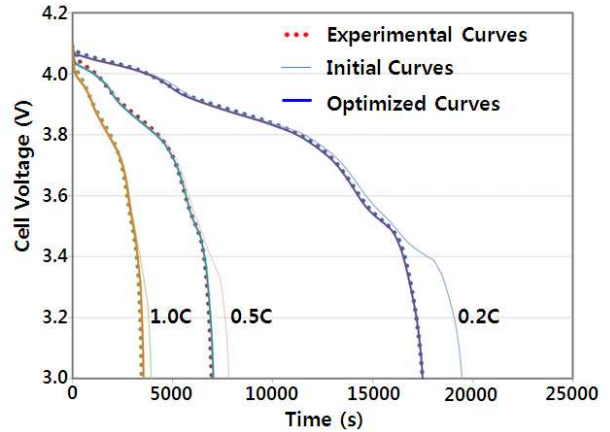


Fig. 5 Parameter estimation using 3 discharge curves at a time

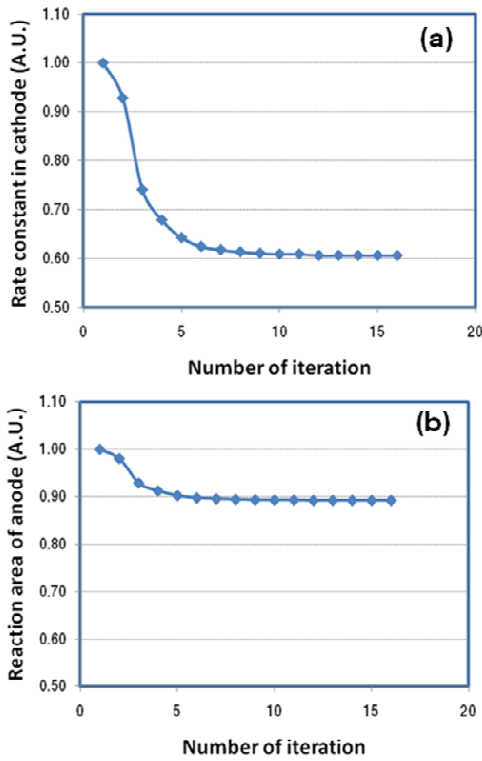


Fig. 4 Parameter estimation. (a) Reaction area of anode. (b) Rate constant in cathode

된다. 셀 내부에 각각의 구형 활물질마다 Fig. 2(b)와 같은 리튬이온농도 분포를 갖게 된다. 구형 편미분 확산방정식에 의해 입자 내부의 리튬농도 분포를 구하게 되며 방전의 경우이므로 음극에서는 유출이 양극에서는 유입형태가 된다.

재료의 물성 값 및 설계 변수를 추정하는 방법은 앞에서 설명한 것과 같이 측정된 방전곡선과 해석 변수 최적화를 이용하여 계산 곡선과의 오차를 최소화하는 값을 찾는 것이다.

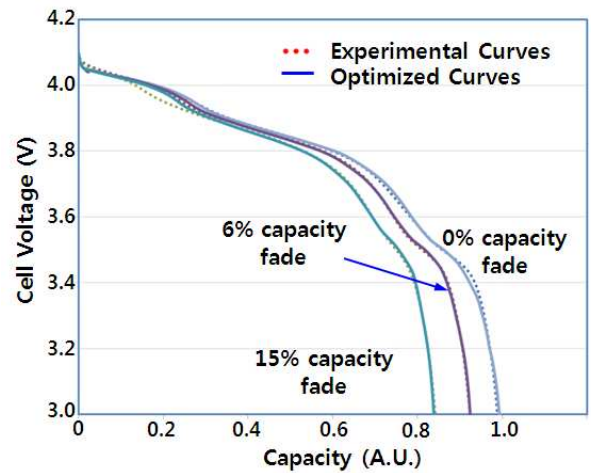


Fig. 6 Comparisons of cycle-life discharge curves between the predictions from the model and the experimental data at the C/3 rate

Fig. 3은 방전 해석의 수렴 과정을 보여준다. 점선은 측정된 방전곡선을 나타내며 실선은 해석 값을 나타내는데, 최적화 과정을 통해 계산의 반복 회수가 증가하면서 빠르게 실험값에 접근함을 알 수 있다. 양극에 반응 속도 상수와 음극의 용량을 결정하는 반응 면적을 인수로 사용하여 최적화 한 결과다.

Fig. 4는 방전 곡선이 최적화 되면서 선정된 변수의 거동이 어떻게 되는지를 보여주고 있다. 초반에 빠르게 수렴하여 실험값과의 오차를 최소화하는 방향으로 변수 값을 찾아가는데, 반복 계산 회수 5번 이하에서 이미 변수의 값은 안정화되기 시작한다. 이렇게 방전곡선 최적화를 이용해 측정이 어려운 성능 변수를 추정하고 수렴 과정을 통해 물성 값의 변화도 확인할 수 있다.

변수 예측에 정확도를 향상시키고 계산 시간을

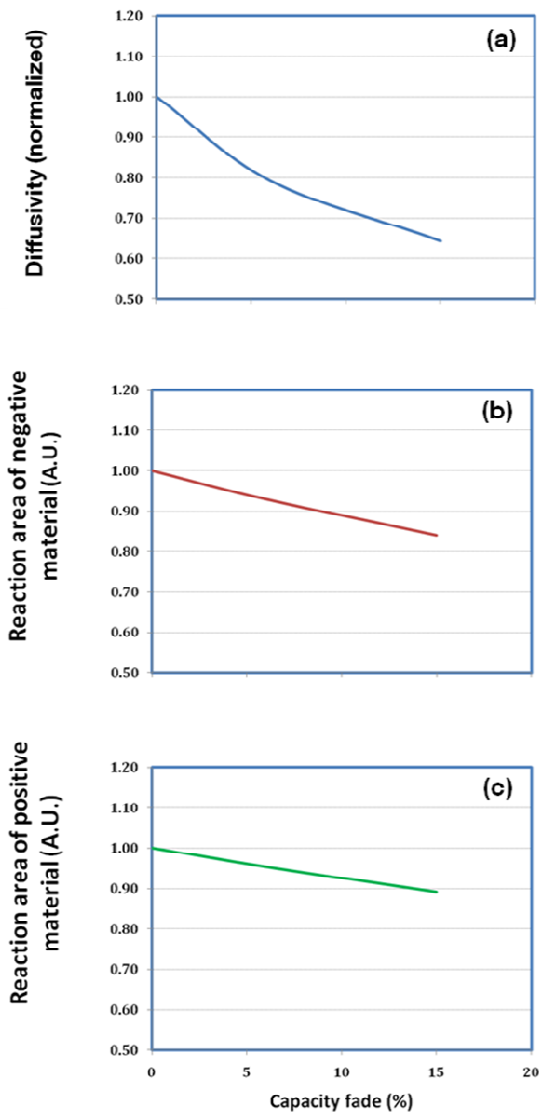


Fig. 7 Fading three parameters by cycle test. (a) Degradation of diffusivity. (b) Degradation of reaction area of negative material. (c) Degradation of reaction area of positive material

줄이기 위해 C-rate 가 다른 여러 개의 방전 곡선들과 최적화 해석을 수행하면 보다 정확한 성능 변수 값 예측이 가능하다. 추정을 위한 변수 외의 입력 값이 같다면 해석 및 실험에 의한 C-rate 별 곡선들이 같은 경향을 가져야 한다. C-rate 가 다른 3 개의 실험 값 (0.2, 0.5, 1 C)을 사용하여 동시에 최적화에 의한 변수 값 추정이 가능한데, Fig. 5 는 그 결과를 보여준다. 10 번 이하의 반복을 통해 1%에 정확도를 가지고 계산 곡선이 실험 값에 수렴해 가는 것을 확인할 수 있었다.

전기자동차용 리튬이온전지에서 가장 중요한 성능요소 중 하나가 수명이다. 수명은 방치 수명

(calendar life)과 반복 수명(cyclic life)으로 나누어 표현하는데 열화 원인이 다른 것으로 알려져 있다. Fig. 6 은 반복수명의 열화 과정을 나타내는 방전 측정 곡선과 최적화를 통해 얻은 계산 결과들이다.

위의 결과는 수명에 영향을 주는 3 개의 최적화 변수(전해질 내 확산도, 양극과 음극의 반응 면적)를 선정하여 실험 값과 오차를 줄이도록 계산 한 결과로 RSME(Root Mean Square Error) 1%이내의 정확한 결과를 얻었다. Fig. 7 을 통해서 Fig. 6 의 수명 방전 곡선이 열화되는 동안 3 개의 성능 변수 역시 열화되어 물성 값이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 온도에 의존성이 큰 아레니우스 형태의 전해질 확산계수의 경우 더 큰 열화가 있었으며, 전체 용량이 15% 감소했을 때 35% 감소했다. 양극보다는 음극에서 더 많은 활물질의 용량 열화가 발생하였는데 양극은 11% 음극은 16%였다. 해석을 통해 수명이 감소될 때 어떤 인자가 열화의 주 영향인지 예측이 가능하며 이를 사용하여 성능향상을 위한 전지 설계에 가능할 것으로 판단된다.

5. 결론

전기화학 이론과 최적화 기법을 도입한 전기자동차용 준 2 차원 리튬이온전지 해석모델을 개발하였다. 개발된 모델을 통해 충/방전시 전지 내부에서 발생하는 전기화학 반응에 의한 생성 전류량, 활물질과 전해질 표면에서 각각의 리튬농도 및 전위 분포를 시간에 따라 계산할 수 있었으며, 이를 이용하여 충/방전 특성에 영향을 주는 인자 분석을 할 수 있게 되었다. 전산모사를 사용하여 얻은 방전곡선과 측정값을 비교한 결과 1% 이내의 오차를 갖는 정확도를 확보하였으며, 이를 기반으로 전지 내부에서의 거동을 예측하고, 설계 및 실험을 대체할 수 있게 되었다. 또한 열화실험을 통해 얻은 충/방전 곡선들과 비교를 통해 수명에 영향을 주는 인자들의 열화 기여도를 추정하여 장기 수명 향상 및 예측에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- (1) Fuller, T. F., Doyle, M. and Newman, J., 1994, "Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell." *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1.
- (2) Doyle, Fuller, M., T. F. and Newman, J., 1993, "Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell." *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1526.

- (3) Gu, W.B., Wang, C.Y., Li, S.M., Geng, M.M. and Liaw, B.Y., 1999, "Modeling Discharge and Charge Characteristics of Nickel-Metal Hydride Batteries," *Electrochimica Acta*, Vol. 44, pp. 4525~4541.
- (4) Smith, K. and Wang, C.-Y., 2006, "Solid-State Diffusion Limitations on Pulse Operation of a Lithium Ion Cell for Hybrid Electric Vehicles," *J. Power Sources* **161** (2006), pp. 628~639.
- (5) Sikha, G., Popov, B. N. and White, R. E., 2004, "Parameter Estimates for a PEMFC Cathode," *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1035.
- (6) Santhanagopalan, S., Zhang, Q., Kumaresan, K. and White, R. E., 1998, "Parameter Estimation and Life Modeling of Lithium-Ion Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **155** (4), A345-A353.
- (7) Patankar, S.V., 1980, "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow," Hemisphere, Washington, DC.