



병렬 연결된 리튬이온전지 셀의 비파괴 전기화학적 열화상태 진단

이가람, 정지윤, 김용태*, 최진섭*

인하대학교 화학공학과

Degradation diagnosis of parallel-connected lithium-ion battery cells via non-destructive electrochemical approach

Garam Lee, Jiyeon Jeong, Yong-Tae Kim*, Jinsub Choi*

Department of Chemical and Chemical Engineering, Inha University, Incheon, 22212, Korea

(Received 19 August, 2022 ; revised 22 August, 2022 ; accepted 23 August, 2022)

Abstract

As environmental pollution becomes more serious, the demand for electric vehicles (EVs) and lithium-ion batteries for electric vehicles is rapidly increasing worldwide. Accordingly, the amount of waste batteries is also increasing, and a technology for recycling and reusing them is required. In order to reuse a used battery, it is necessary to non-destructively diagnose the deterioration condition of the battery. Therefore, in this study, we investigate the diagnosis of degradation for parallel-connected lithium-ion battery cells through non-destructive electrochemical approach. As the number of parallel-connected cells increased, in addition to linear degradation, abrupt step-like degradation occurred, which is attributed to the predominant degradation of specific cells. In addition, it is confirmed that deteriorated cells among multiple cells can be distinguished through a simple measurement of open circuit voltage (OCV).

Keywords : Degradation diagnosis; Parallel-connected cells; Open circuit voltage; Lithium-ion batteries.

1. 서 론

화석연료의 급격한 사용으로 인해 지구온난화 등 기후변화 문제가 글로벌한 이슈로 부상함에 따라 국제사회는 지속가능한 친환경 신재생 에너지 발전을 통해 지구 평균 기온 상승폭을 산업화 이전 대비 1.5도 이하로 제한하기 위한 탄소중립 달성을 위해 노력하고 있다. 이에 에너지를 저장하였다가 원하는 때에 다시 사용할 수 있는 이차전지 (secondary batteries)는 태양광 및 풍력

과 같은 신재생 에너지 발전을 통해 생산된 전기를 저장하고 효율적으로 사용할 수 있게 해주는 차세대 동력원으로서 큰 주목을 받고 있다. 1991년 일본의 소니 (SONY)사가 최초로 상용화한 리튬이온전지 (Lithium-ion batteries)는 높은 에너지 밀도와 장기간 사용이 가능한 장점이 있어 화석연료의 의존성을 낮추고 이산화탄소 배출량을 대폭 줄일 수 있는 탄소중립의 대표적인 핵심 기술로 소형 전자 기기용 전원부터 전자동차 (Electric vehicles, EVs) 및 대용량 에너지 저장장치 (Grid-scale energy storage system, ESS)에 이르기까지 수요가 급증하고 있다[1-2]. 따라서 폐배터리의 수가 급격하게 증가될 것으로 예상

*Corresponding Author: Yong-Tae Kim, Jinsub Choi
Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Inha University
Tel: +82-32-860-7476, +82-32-860-8910; Fax: +82-32-860-4046
E-mail: yongtaekim@inha.ac.kr, jinsub@inha.ac.kr

되며, 열화 된 리튬이온전지를 재사용 및 재활용하기 위해서는 열화상태에 대한 정확한 전기화학적 진단이 요구된다[3-6]. 특히, 현재 전기자동차에 사용되는 리튬이온전지는 여러 개의 셀이 병렬로 연결되어 있는 모듈의 집합체인 팩 단위로 사용되고 있으며, 팩 단위로 열화 상태를 진단한 후 팩 전체를 교체하고 있어 전체 자동차 가격의 1/3에 해당하는 높은 비용 발생으로 인해 사용자들의 부담이 가중되며 폐배터리의 증가에 따른 환경 부담 역시 존재한다[7-8]. 따라서 보다 효과적인 에너지 사용을 위한 셀 또는 모듈 단위의 전기화학적 비파괴 열화 진단법이 요구된다[9-10]. P. R. Shearingab 그룹은 고에너지 computed Tomography (CT)를 이용하여 가스 발생으로 인한 리튬이온전지 파우치 셀의 구조적 변화를 관찰하고 전극 내 가스 진화 메커니즘을 보고하였다[11]. 또한, W. C. Chueh 그룹은 단일 입자 감도를 갖는 operando fluorescence-yield X선 현미경 분석 기술을 이용하여 LiFePO_4 활물질의 충전심도를 입자 형상에 따라 시각화 하는 연구를 진행하였다 [12]. 하지만 이러한 비파괴 분석법은 고가의 장치 및 장시간의 분석이 필요하며 셀 단위에서의 열화 평가가 어렵다는 단점을 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 셀 단위에서 리튬이온전지의 열화상태를 전기화학적으로 진단하기 위한 연구를 수행하였다. 전기자동차용 배터리 팩에 사용되는 것과 동일한 방식으로 리튬이온전지 셀을 병렬 방식을 통해 연결하였으며, 연결된 셀의 개수를 변화시키면서 충·방전 사이클에 따른 전기화학적 성능 변화를 통해 셀 단위에서의 열화에 대해 조사하였다. 또한, 지속적인 충·방전 조건 이외에도 100 사이클 마다 일정한 휴지 시간 (relaxation time)을 인가함으로써 열화 된 셀 성능이 회복될 수 있음을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 파우치 셀은 lithium nickel cobalt manganese oxide (NCM) 523 및 graphite를 각각 양극 및 음극으로 사용하여 100 mAh의 용량으로 주문 제작하여 사용하였다 (㈜웰코스). 전해질은 1 M의 lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)가 용해된 ethylene carbonate (EC)/ethyl-methyl carbonate(EMC)/diethyl carbonate(DEC) (3:5:2 v/v)에 2 wt.% propylene sulfone (PS) 및 1 wt.% vinylene carbonate (VC)를 첨가하여 사용하였다. 전기자동차용 리튬이온전지는 모듈 내부에 여러 개의 파우치 셀이 중첩되어 구성되므로[13] 유사한 환경을 제공하기 위해 각 셀의 크기에 맞는 지그를 맞춤 제작하여 셀을 지그 사이에 위치시킨 후 토크 렌치 (torque wrench)를 사용하여 일정한 압력을 인가하였다 (그림 1). 파우치 셀의 개수를 1개부터 4개까지 달리하여 시스템을 구성하였으며, 배터리 테스터기 (WBCS 3000, WonATech)를 사용하여 정전류를 인가함으로써 전기화학적 평가를 진행하였다. 빠른 열화를 위해 25°C에서 2C의 속도로 충·방전을 진행하였다. 전극의 개방 회로 전압 (open circuit voltage, OCV)은 전기화학분석장치 (PGSTAT128N Autolab, Metrohm)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 2C-rate 조건에서 특정한 휴지 시간 없이 1000 사이클 동안 파우치 셀의 병렬 연결 수에 따른 배터리 사이클 안정성을 나타낸다. 1개의 단독 파우치 셀로 구성된 시스템에서는 사이클이 진행됨에 따라 지속적인 열화가 선형적으로 발

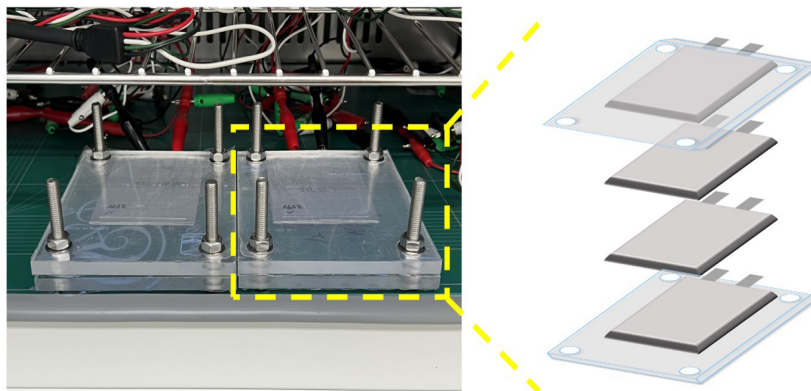


Fig. 1. Photograph and schematic images for experimental set-up.

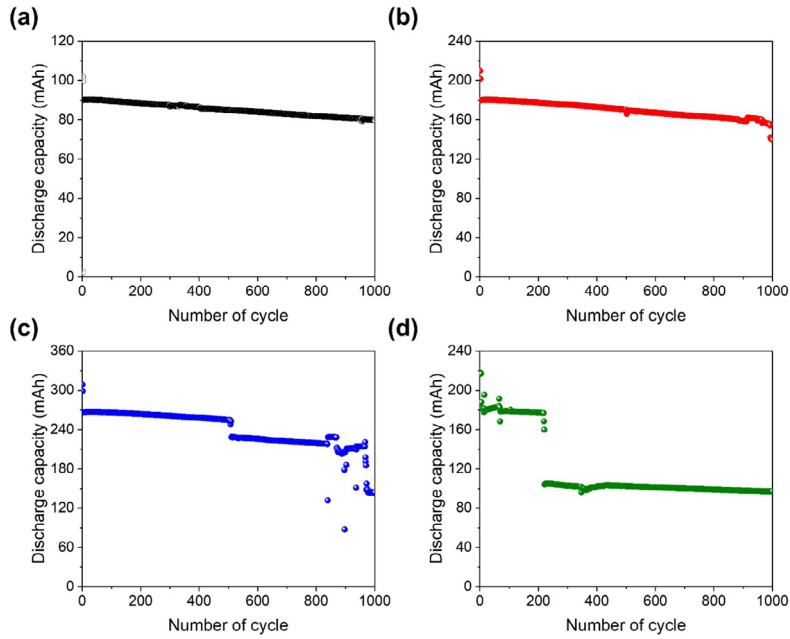


Fig. 2. Cycling performances of battery system composed of different number of pouch cells: (a) 1-cell, (b) 2-cells, (c) 3-cells, and (d) 4-cells.

발생하며[14] 1000 사이클 이후 용량 유지율은 초기 용량 대비 약 84.3%이다 (그림 2(a)). 2개의 파우치 셀로 구성된 시스템에서는 파우치 셀이 병렬로 연결됨에 따라 초기 용량이 100.6 mAh에서 210.0 mAh으로 약 2배 증가하지만 단독 파우치 셀과 유사한 선형적인 열화가 관찰되며 1000 사이클 이후 용량 유지율은 초기 용량 대비 약 79.4%인 것을 확인할 수 있다 (그림 2(b)). 반면, 각각 3개 및 4개의 파우치 셀이 병렬로 연결된 경우에는 선형적인 열화 이외에도 특정 구간에서 급격한 계단형 용량 감소가 발생한다. 특히, 병렬 연결된 파우치 셀의 개수가 3개에서 4개로 증가함에 따라 급격한 용량 감소가 나타나는 사이클이 약 500 사이클에서 200 사이클 후로 빨라지고, 초기 용량대비 용량 유지율 또한 54.0%에서 51.6%로 작아지는 것을 확인할 수 있다 (그림 2(c), (d)). 선형적인 열화가 아닌 계단형의 급격한 용량 감소

가 발생하는 것은 사이클이 진행됨에 따라 병렬로 연결된 파우치 셀이 동일한 열화 정도를 갖는 것이 아니라 어느 특정 셀의 용량 감소가 두드러지게 발생하여 전체 시스템의 용량 감소를 일으키는 것을 주원인으로 지목할 수 있으며, 이는 모듈 또는 팩 단위 시스템을 구성하고 있는 셀의 개수가 증가함에 따라 전체 시스템의 보편적 열화가 아닌 특정 셀의 열화가 전체 시스템의 용량 감소로 빠르게 이어짐을 의미한다[15-16].

병렬로 연결된 4개의 파우치 셀 가운데 총·방전 사이클에 따른 각 셀의 열화 상태를 진단하기 위해 매 100 사이클마다 총·방전을 일시정지하고 파우치 셀의 연결을 해제 후 각 셀의 OCV의 변화를 측정하고 다시 총·방전을 진행하는 과정을 반복하였다. 각 100 사이클의 총·방전 사이에는 상온에서 2 시간의 휴지 시간을 인가하였다[17]. 그림 3(a)에 나타난 것과 같이, 위의 결과와 유사하

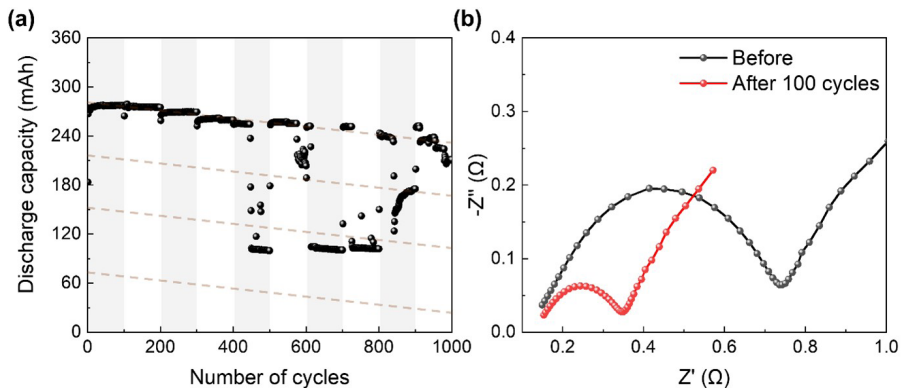


Fig. 3. (a) Cycling performance of battery system composed of 4-cells, in which measured disconnecting the parallel connection every 100 cycles. The dotted line means the capacity change according to the number of pouch cells when only linear deterioration occurs. (b) Electrochemical impedance spectra (EIS) of battery system composed of 4-cells before and after 100 cycles.

Table 1. Open circuit voltage (OCV) of battery system composed of 4-cells, in which measured disconnecting the parallel connection every 100 cycles.

		Number of cycles										
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Cells	1	3.82	4.04	4.07	4.08	4.08	3.89	3.88	3.97	3.91	3.94	3.99
	2	3.8	4.04	4.07	4.08	4.08	3.83	3.89	3.58	3.91	3.94	3.99
	3	3.8	4.04	4.07	4.08	4.08	3.83	3.89	3.58	3.91	3.94	3.99
	4	3.82	4.04	4.07	4.08	4.08	3.88	3.88	3.97	3.91	3.94	3.99

계, 400 사이클까지는 일정한 용량을 유지하다가 약 450 사이클에서 계단형의 급격한 용량 감소가 나타났다. 계단형 용량 감소 정도는 선형적인 감소 추세로 유추했을 때 4개의 셀 중 2개의 셀이 정상적으로 작동하고 2개의 셀은 급격한 저항 증가로 인해 용량에 기여하지 못하고 있음을 나타낸다. 충·방전 전 및 매 100 사이클 후 각 4개의 파우치 셀의 OCV를 표 1에 나타내었다. 일반적으로 OCV는 셀 내부 저항과 반비례하는 것으로 이해할 수 있으며 충·방전 전과 비교하여 100 사이클 이후의 각 셀의 OCV가 약 3.80~3.82 V에서 4.04 V로 증가하는 것은 셀의 activation으로 인해 셀 내부의 저항이 작아졌기 때문이며 (그림 3(b)) [18], 이후 400 사이클 이후까지는 안정된 OCV가 4.04~4.08 V의 범위에서 유지되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 급격한 계단형의 용량 감소가 발생한 500 사이클 이후의 OCV 결과에서는 내부 저항 증가로 인해 OCV가 전반적으로 감소한 것을 확인할 수 있으며, 특히 2번과 3번 셀의 OCV가 1번과 4번 셀과 비교하여 더 많이 감소하여 열화상태가 심하다는 것을 보여주며, 이는 계단형 용량 감소 정도와 일치한다. 또한, 2번과 3번 셀의 열화로 인해 1번과 4번 셀에 인가 전류보다 더 큰 전류가 인가되어 추가적인 셀 열화가 발생할 수 있을 것으로 생각된다.

흥미롭게도, 450에서 500 사이클까지 열화가 발생하여 전체 시스템의 용량 감소를 보였지만 지속적인 충·방전 사이클과는 달리 2시간의 휴지 시간을 인가하였을 때는 계단형 용량 감소 이전의 용량으로 시스템 용량이 회복되는 것을 확인할 수 있다. 계단형 용량 감소 이후 휴지 시간 인가로 인한 용량 회복 현상은 이후에도 지속적으로 관찰되며 이는 휴지 시간 동안 이온 및 전해질의 충분한 확산(diffusion)으로 인한 결과로 고려된다 [19]. 이러한 용량 회복은 OCV 결과에도 반영되는데, 3.83 V까지 감소했던 2번과 3번 셀의 OCV가 휴지 시간 부여로 인해 용량이 회복되며 OCV도 3.89 V로 1번 및 4번 셀과 동일한 정도의 OCV

를 갖는 것을 확인할 수 있다. 용량의 회복이 셀의 병렬 연결 해제 여부와 연관성이 있는지를 확인하기 위해 셀의 연결을 해제하지 않고 위의 조건과 동일하게 실험을 진행하였다. 이때에도 계단형 용량 감소 및 휴지 시간 부여로 인한 용량 회복이 동일하게 발견되었으며 이는 셀의 용량 회복이 휴지 시간 인가로 인한 것임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온전지 파우치 셀을 병렬 방식을 통해 연결하고 연결된 셀의 개수 및 충·방전 조건을 변화시키면서 전지 시스템의 전기화학적 성능을 평가하였다. 단일 셀 또는 2개의 셀이 병렬 연결된 전지 시스템에서는 선형적인 성능 열화만 발생하였으나, 3개 이상의 셀이 병렬 연결된 전지 시스템에서는 특정 셀의 우세한 성능 열화로 인해 계단형의 급격한 셀의 열화가 발생하여 전체 시스템에 영향을 주는 것을 확인하였다. 이는 전지 시스템의 용량 감소가 전체 모듈 또는 팩의 교체가 아닌 특정 셀의 교체를 통해서 해결될 수 있음을 의미한다. 시스템을 구성하고 있는 병렬 연결된 각각의 셀의 열화 정도는 신속한 OCV 측정을 통해 확인할 수 있으며, 또한 일정한 휴지 시간 인가를 통해 열화가 발생한 셀의 성능이 일정부분 회복될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2020-2022학년도 한국에이브이엘(주)의 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] L. S. Martins, L. F. Guimarães, A. B. B. Junior, J. A. S. Tenório, D. C. R. Espinosa, Electric car battery: An overview on global demand, recycling and future approaches

- towards sustainability, *J. Environ. Econ. Manage.*, 295 (2021) 113091.
- [2] T. Chen, Y. Jin, H. Lv, A. Yang, M. Liu, B. Che, Y. Xie, Q. Chen, Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems, *Trans. Tianjin Univ.*, 26 (2020) 208.
- [3] 김재경, 박찬국, 전기차사용 후 배터리 거래시장 구축을 위한 정책연구, 에너지경제연구원, (2018) 2-136.
- [4] J. Heelan, E. Gratz, Z. Zheng, Q. Wang, M. Chen, D. Apelian, Y. Wang, Current and prospective Li-ion battery recycling and recovery processes, *JOM*, 68 (2016) 2632.
- [5] L. Gaines, The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course, *Sustain. Mater. Technol.*, (2014) 2.
- [6] C. Lei, I. Aldous, J. M. Hartley, D. L. Thompson, S. Scott, R. Hanson, P.A. Anderson, E. Kendrick, R. Sommerville, K.S. Ryder, A. P. Abbott, Lithium ion battery recycling using high-intensity ultrasonication, *Green Chem.*, 23 (2021) 4710.
- [7] G. J. Offer, V. Yufit, D. A. Howey, B. Wu, N. P. Brandon, Module design and fault diagnosis in electric vehicle batteries, *J. Power Sources*, 206 (2012) 383.
- [8] L. Wang, Y. Cheng, X. Zhao, A LiFePO₄ battery pack capacity estimation approach considering in-parallel cell safety in electric vehicles, *Appl. Energy*, 142 (2015) 293.
- [9] L. C. Casals, B. A. García, L. V. Cremades, Electric vehicle battery reuse: Preparing for a second life, *J. Ind. Eng. Manag.-JIEM*, 10 (2017) 266.
- [10] L. I. Ruihe, R. E. N. Dongsheng, W. A. N. G. Shan, X. I. E. Yingchen, H. O. U. Zhichao, L. U. Langguang, M. Ouyang, Non-destructive local degradation detection in large format lithium-ion battery cells using reversible strain heterogeneity, *J. Energy Storage*, 40 (2021) 102788.
- [11] W. Du, R. E. Owen, A. Jnawali, T. P. Neville, F. Iacoviello, Z. Zhang, S. Liatard, D.J.L. Bratt, P. R. Shearing, In-situ X-ray tomographic imaging study of gas and structural evolution in a commercial Li-ion pouch cell, *J. Power Sources*, 520 (2022) 230818.
- [12] Y. Li, J. N. Weker, W. E. Gent, D. N. Mueller, J. Lim, D. A. Cogswell, T. Tyliczszak, W. C. Chueh, Dichotomy in the lithiation pathway of ellipsoidal and platelet LiFePO₄ particles revealed through nanoscale operando state-of-charge imaging, *Adv. Funct. Mater.*, 25 (2015) 3677.
- [13] S. Arora, W. Shen, A. Kapoor, Review of mechanical design and strategic placement technique of a robust battery pack for electric vehicles, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 60 (2016) 1319.
- [14] P. Ramadass, B. Haran, P. M. Gomadam, R. White, B. N. Popov, Development of first principles capacity fade model for Li-ion cells, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A196.
- [15] M. Dubarry, A. Devie, B. Y. Liaw, Cell-balancing currents in parallel strings of a battery system, *J. Power Sources*, 321 (2016) 36.
- [16] S. Yang, X. Gao, Y. Li, W. Xie, B. Guo, L. Zhang, X. Liu, Minimum lithium plating overpotential control based charging strategy for parallel battery module prevents side reactions, *J. Power Sources*, 494 (2021) 229772.
- [17] K. Qian, B. Huang, A. Ran, Y. B. He, B. Li, F. Kang, State-of-health (SOH) evaluation on lithium-ion battery by simulating the voltage relaxation curves, *Electrochim. Acta.*, 303 (2019) 183.
- [18] B. Heo, J. Ha, Y. T. Kim, J. Choi, 10 μm-thick MoO₃-coated TiO₂ nanotubes as a volume expansion regulated binder-free anode for lithium ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.*, 96 (2021) 364-370.
- [19] K. Lim, H. Park, J. Ha, Y. T. Kim, J. Choi, Dual-carbon-confined hydrangea-like SiO cluster for high-performance and stable lithium ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.*, 101 (2021) 397-404.