

다양한 온도 조건에 따른 Nickel Manganese Cobalt 리튬 이온 배터리 열화 상태 분석

장규진¹, 정대웅¹, 박종욱¹, 김동락², 이훈², 오승엽²; 배성우^{1†}

¹한양대학교, ²현대모비스

Analysis of the Degradation State of Nickel Manganese Cobalt Lithium-ion Batteries under Various Temperature Conditions

Kyujin Jang¹, Daeung Jeong¹, Jongwook Park¹, Dongrak Kim², Hoon Lee², Seungyeob Oh²
Sungwoo Bae^{1†}

¹Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

²Hyundai MOBIS

ABSTRACT

본 논문에서는 다양한 충·방전 사이클 조건에서 온도가 배터리 열화에 미치는 영향을 분석하였다. 배터리 열화와 온도 간의 상관관계는 배터리의 성능과 수명을 예측하는 데 중요한 요소이다. 특히 배터리 화재의 주요 원인 중 하나인 열폭주(Thermal Runaway)와 밀접하게 관련되어 있어, 온도 영향 분석의 중요성이 강조된다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 상관관계를 분석하기 위해, 배터리 충·방전 실험 장비와 온도 측정 장비를 활용하여 다양한 전류 조건, 온도 범위(저온: 10°C, 상온: 25°C, 고온: 45°C)를 고려한 실험을 수행하였다. 실험 결과, 특정 온도 조건에서 배터리 열화와 온도 상승 간에 비선형적인 상관관계가 존재함을 확인하였으며, 특히 고온에서 열화 속도가 가속화되는 현상이 관찰되었다. 이를 통해, 배터리의 안전성과 성능 향상을 위한 온도 관리의 중요성이 입증되었다.

1. 서 론

리튬 이온 배터리는 높은 에너지 밀도와 긴 수명으로 인해 전기자동차, 휴대용 전자기기, 에너지저장시스템 등 다양한 분야에서 필수적인 에너지원으로 자리 잡고 있다. 그러나 리튬 이온 배터리는 사용 중 발생하는 열에 의해 성능 저하 및 수명 감소가 발생할 수 있으며, 심각한 경우 열폭주로 인한 안전 문제까지 초래될 수 있다. 특히 배터리의 열화는 온도에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 이를 적절히 관리하지 못하면 심각한 문제로 이어질 수 있다. 온도는 배터리 내부의 화학 반응 속도에 직접적인 영향을 미치며, 열이 축적되면 배터리 성능이 급격히 저하되고 열폭주의 가능성이 커진다. 이러한 이유로 다양한 온도 조건에서 배터리 성능 및 열화 특성을 정확히 이해하는 것은 매우 중요하다.

본 연구에서는 다양한 온도 및 충전 조건을 고려하여 리튬 이온 배터리의 열화 속도 및 성능 저하를 체계적으로 분석하고자 한다. 이를 위해 저온(10°C), 상온(25°C), 고온(45°C)에서 각각 CP(Constant Power) 충전과 CC(Constant Current) 방전 방식을 적용하여 충·방전 실험을 수행하였다. 그리고 실험 결과를 통해 온도와 충·방전 방식에 따른 배터리 열화 속도를 비교 분석하고, 배터리 성능 저하에 미치는 영향을 파악하였다.

2. 본 론

2.1 아레니우스 방정식

아레니우스 방정식은 온도가 화학 반응 속도에 미치는 영향을 나타내며, 다음과 같이 식 (1), (2)로 표현된다.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

여기서 k 는 반응 속도 상수, A 는 반응 빈도 인자, E_a 는 활성화 에너지, R 는 기체 상수(8.314 J/mol·K), T 는 절대 온도(K)를 의미한다. 식 (1)에 따르면 온도 T 가 낮아지면, $e^{-E_a/RT}$ 값이 감소하여 반응 속도 상수 k 가 작아진다. 이는 화학 반응과 리튬 이온 이동속도가 저하되어, 충·방전 효율이 낮아지고 용량이 빠르게 감소한다. 반면, 온도가 높아지면 k 가 증가하여 반응이 활발해지고 충·방전 효율이 높아진다.

$$Q_{loss} = (\alpha SOC + \beta) \times \exp\left(\frac{-E_a + \eta C_{rate}}{R + T_K}\right) Ah^2 \quad (2)$$

식 (2)에서 α, β 는 배터리 열화에 따른 용량 감소 계수를 의미하며, T_K 는 절대 온도, ηC_{rate} 는 충·방전 효율 계수를 나타낸다. 그리고 E_a 는 충·방전의 산화/환원 반응에 의한 에너지 값이며, SOC(State of Charge)로 배터리 충전 상태를 의미한다. 실험 온도인 저온과 고온 조건에서 동일한 충·방전 조건인 3.18W CP 충전, 1C(3.5A) CC 방전 상황에서 Q_{loss} 값을 계산하였다. 이때, Q_{loss} 값은 각각에서 $Q_{loss}(10^\circ\text{C}) = 2.72 \times 10^{-8}$, $Q_{loss}(45^\circ\text{C}) = 1.75 \times 10^{-7}$ 가 도출된다. 이를 통해 저온에 비해, 고온에서 6.45배 더 열화가 가속되는 것을 알 수 있다.

2.2 온도에 따른 NMC 배터리 열화 경향

고온에서는 아레니우스 방정식에 따라 화학 반응 속도가 빠르게 증가한다. 이는 충·방전 효율을 높여 초기에는 성능을 향상시키지만, 장기적으로 여러 열화 현상을 가속화하여 배터리 용량을 크게 저하시키는 결과를 초래한다. 고온에서 니켈, 망간, 코발트(Nickel Manganese Cobalt, NMC) 산화물 양극이 열적으로 불안정해지면서 산소(O_2)를 방출한다. 이는 전해질과 반응해 발열을 유발하며, 심할 경우 화재로 이어질 수 있다. 또한, 고온 상태에서 리튬 이온이 음극 표면에 고착되어 리튬 도금(Lithium Plating)이 발생하며, 이는 배터리의 용량에 비가역

표 1 삼성 SDI 18650-35E 배터리 셀 스펙
Table 1 Samsung SDI 18650-35E battery cell specification

Battery Parameters	Value
Capacity(Ah)	3.350
Charge Current(mA)	1,020
Discharge Current(mA)	680
Charge Cut-Off Current(mA)	68
Discharge Cut-Off Voltage(V)	2.65

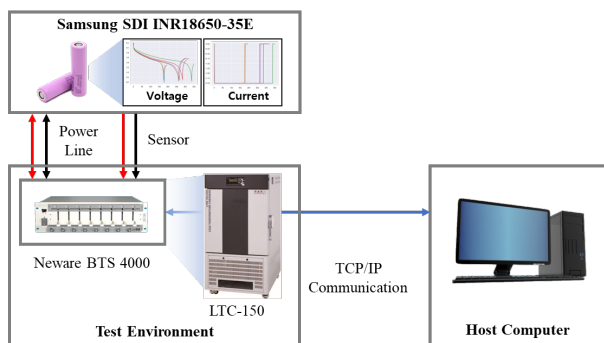


그림 1 배터리 충·방전 실험 환경
Fig. 1 Battery Charge·discharge experiment environment

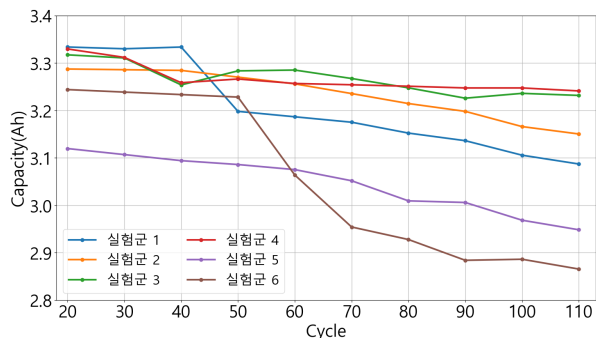


그림 2 실험군별 사이클에 따른 열화 그래프
Fig. 2 Degradation graph by cycle for each experimental group

적 손실을 초래하여 배터리 성능과 수명을 단축시킬 수 있다.

2.3 실험 환경 및 설계

본 연구에서는 삼성 SDI INR18650-35E 리튬 이온 배터리를 사용하여 충·방전 실험을 수행하였다. 해당 배터리의 스펙은 표 1과 같으며, 실험은 배터리 열화 특성을 분석하기 위해 저온(10°C), 상온(25°C), 고온(45°C)의 온도 조건에서 진행되었다. 또한, 배터리 충·방전 실험 환경은 그림 1과 같이 구성하였으며, 온도 챔버(LTC-150)로 온도 조건을 설정하였다.

2.4 온도에 따른 배터리 열화 상태 분석

표 2에서는 110 사이클에서 저온(10°C), 상온(25°C), 고온(45°C)에서 충·방전 조건에 따른 배터리 열화 상태를 비교 분석하였다. 실험 결과 저온에서 열화가 가장 적게 되었으며, 고온에서 열화가 가장 많이 진행되었다. 상온(25°C)에서는 실험군 1과 실험군 2의 경우, 각각 3.087 Ah와 3.150 Ah의 용량이

표 2 실험군 별 110 사이클에서의 용량 비교
Table 2 Capacity comparison at 110 cycles by experimental group

온도	실험군	충방전 조건	용량 (Ah)	감소량 (Ah)
25°C	1	3.18W CP 충전, 1C(3.5A) CC 방전	3.087	0.413
	2	5.3W CP 충전, 2.3C(8A) CC 방전	3.150	0.35
10°C	3	3.18W CP 충전, 1C(3.5A) CC 방전	3.231	0.269
	4	5.3W CP 충전, 2.3C(8A) CC 방전	3.241	0.259
45°C	5	3.18W CP 충전, 1C(3.5A) CC 방전	2.948	0.552
	6	5.3W CP 충전, 2.3C(8A) CC 방전	2.865	0.635

측정되었다. 저온(10°C)에서는 실험군 4와 실험군 3이 3.241 Ah와 3.247 Ah의 용량을 나타내며 열화가 더디게 진행되었다. 고온(45°C)에서는 실험군 5와 실험군 6의 용량은 각각 2.948 Ah와 2.865 Ah로, 가장 큰 용량 감소가 관찰되었으며, 이는 화학 반응 가속화로 인한 열화가 주된 원인으로 나타났다^[1].

3. 결론

본 연구에서는 온도와 충전 방식에 따른 리튬 이온 배터리의 열화 경향성에 대해서 분석하였다. 저온(10°C)에서는 열화가 느리게 진행되었으나, 리튬 이온의 이동성이 제한되면서 충·방전 불균형이 발생할 가능성이 확인되었다. 반면, 고온(45°C)에서는 화학 반응이 가속화되어 저온에서보다 0.376Ah 더 열화가 급격히 진행되었다. 이러한 결과를 통해 온도와 충전 조건 간의 비선형적 상관관계를 확인할 수 있었으며, 고온 환경에서의 배터리 관리 시스템을 통한 적절한 열 제어가 필수적임을 알 수 있었다. 본 연구는 배터리 성능과 수명 최적화를 위한 온도 및 충전 방식의 조화가 중요함을 시사하며, 향후 다양한 온도 및 충전 방법에 따른 온도와 열화 간의 상관관계에 대해서도 분석할 예정이다.

이 논문은 2024년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임 (RS-2023-00234563, 분산에너지 기반 그리드포밍 적용 전력망 모델링 및 분석, 상호운용성 평가 기술 개발)

참고 문헌

[1] M. Thingvad, L. Calearo, A. Thingvad, R. Viskinde and M. Marinelli, "Characterization of NMC Lithium-ion Battery Degradation for Improved Online State Estimation," 2020 55th International Universities Power Engineering Conference (UPEC), Turin, Italy, 2020, pp. 1-6, doi: 10.1109/UPEC49904.2020.9209879.