

Li-ion 이차전지의 충방전 시 발열 및 충방전 특성의 CFD 모델링

강혜지* · 박홍범 · 한경호 · 윤도영**

광운대학교 공과대학 화학공학과

(2016년 8월 16일 접수 : 2016년 9월 5일 채택)

A CFD Modeling of Heat Generation and Charge-Discharge Behavior of a Li-ion Secondary Battery

Hyeji Kang*, Hongbeom Park, Kyoungho Han, and Do Young Yoon**

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

(Received August 16, 2016 : Accepted September 5, 2016)

요 약

본 연구에서는 리튬이온전지의 충방전시 발생하는 발열특성을 CFD 모델링하고, 발열에 따른 충방전 특성을 해석하였다. 리튬이온전지는 직교 파우치형 구조로서 두께방향으로의 1차원계로 설정하여, 전류밀도 방정식, 열 및 물질전달 지배방정식을 도입하였다. Cut-off 전압이 3 V에서 충방전 전류밀도가 1C(17.5 A/m²), 3C(52.5 A/m²) 와 5C(87.5 A/m²)에 대하여, 298K의 등온계와 충방전 전류밀도 별 발열계로 각각 설정하였다. 등온계와 발열계에서 모두 충방전 전류밀도가 높을수록 전지의 용량은 감소되는 것으로 나타났다. 등온계에 비하여 발열계에서 충방전 시간이 증가하였으며, 이는 발열에 의한 온도의 증가로 인해 전극의 평형전위가 감소하고, 리튬이온의 확산계수가 증가하기 때문인 것으로 고려된다. 또한, 리튬이온전지의 충전과 방전에 의한 열 발생 영향을 제어하기 위한 냉각효과를 분석하였다.

Abstract : This study investigates a CFD modeling of the charge-discharge behavior due to heat generation during charge-discharge cycles of a Li-ion secondary battery(LIB). Present LIB system adopted a current-density equation, heat and mass transfer governing equations upon the 1-dimensional system to the thickness direction for the rectangular pouch configuration. According to the 3-kinds of the charge-discharge current densities of 1C(17.5 A/m²), 3C(52.5 A/m²) and 5C(87.5 A/m²) subject to a 3 V of cut-off voltage, a constant-temperature system at 298 K and three different heat generating systems were analyzed with comparison. Battery capacity decreases with increment of charge-discharge densities not only at the constant-temperature system but also at the heat-generating system. The time for charge-discharge cycles increases at the heat-generating system compare to the constant-temperature system. These trends are considered that the increase of temperature due to heat generation causes the decrement of equilibrium potential of electrodes and the increment of diffusivity of Li ions. Furthermore, cooling effects were discussed in order to control the influence of heat generation due to charge-discharge behavior of a Li-ion secondary battery.

Keywords : Li-ion secondary battery, CFD modelling, charge-discharge, heat generation, current density

**E-mail: yoondy@kw.ac.kr

1. 서 론

이차전지는 전지의 구성요소인 양극과 음극간에 이온전달이 자유로워 반복적으로 충전과 방전(이후 충전방전)이 가능한 전지로서, 휴대폰과 같은 소형 장치에서는 물론 전기자동차(HEV) 및 전기저장시스템(ESS)에서 널리 활용되고 있다. 이차전지는 장기간 동안 연속적인 사용이 요구되므로, 충전방전 과정 중에 발생하는 열에 의하여 온도변화를 수반하게 되고 이에 따른 충전방전 특성의 변화와 안정성 문제들이 대두되고 있다.

이차전지는 전기에너지의 저장매체로서 전지의 전극 내로 삽입(intercalation)된 이온이 전자와 전하적 중성(charge neutrality)을 이뤄 전기에너지를 저장한다. 삽입된 이온의 양은 저장할 수 있는 전기에너지의 양을 정하는 주요 요인으로서 이온의 종류에 따라 납 축전지, 알칼리 축전지, 리튬(lithium)이온전지 등으로 구분된다. 이 중에서 리튬이온전지는 높은 에너지밀도, 부피 비에 대해 상대적으로 높은 전압, 그리고 가벼운 질량 등의 많은 장점으로 인해 가장 상용화된 배터리로 사용되어 왔다.¹⁾ Bernardi 등은 줄 열과 혼합 효과, 상 변화, 전기화학반응에 의한 열 변화를 예측할 수 있는 배터리시스템의 에너지 수지식을 수립하였고,²⁾ Doyle 등은 다공성 리튬 폴리머 양극 셀을 마이크로미터 단위로 모델링 하여 농도이론에 기초한 충전방전 모델을 제시하였다.³⁾ Funahashi 등은 전지의 온도전이를 분석하고, 이때 시간에 의존하는 C_p 를 통해 배터리의 열 생성을 균일하게 하는 연구를 수행하였다.⁴⁾ 또한 Leng 등은 상온에서 온도가 배터리의 수명에 어떤 영향을 미치는지에 대해 연구하였으며,⁵⁾ Jeon 등은 방전속도에 따른 리튬이온전지의 열적 거동을 분석하였다.⁶⁾ 이 외에도 Ye등은 리튬이온전지의 온도변화에 따른 리튬이온의 농도구배에 대해 연구하였고,⁷⁾ Hallaj

등은 실린더형 리튬이온전지의 다양한 변수에 대한 온도변화를 모사하기도 하였다.⁸⁾ 한편, 본 연구실에서는 온도에 따른 리튬이온전지의 충전방전 주기변화와 전하량 변화를 전산모사하였고,⁹⁾ 리튬이온전지의 방전특성과 열 발생 속도 대한 수치해석적 모델을 제시하였다.¹⁰⁾ 이와 같이 이차전지의 열적특성에 대한 연구들이 최근에 집중적으로 진행되어온 것이 주목할 만한 사실이다. 그러나 리튬이온전지의 방전특성을 전산모사한 연구결과는 많지만, 주로 등온 조건에서 수행되었으며, 발열 및 냉각 특성을 고려한 이차전지의 충전방전 특성에 대한 연구결과는 부족한 실정이다.

리튬이온전지의 열적 성질과 안정성의 문제는 배터리의 성능 측정과 응용에 있어 중요한 영향을 미친다. 열적 성질 중 가장 큰 문제는 충전방전 과정 중 발생하는 급격한 온도변화이다. 전기화학반응이 발생하는 동안 전기적 일과 엔트로피 변화에 따른 열이 발생하며, 이는 배터리의 성능을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 전지의 효율을 일정하게 유지할 수 있도록, 온도를 적절한 범위 내에서 일정하게 유지하기 위해 열적 성질에 대한 전산모사가 필요하다. 이와 같은 배경에, 본 연구에서는 리튬이차전지의 등온모델과 발열모델의 방전특성을 비교하고, 냉각효과를 고려하여 이차전지의 충전방전특성에 대한 영향을 평가하고자 한다.

2. 이차전지 모델링

리튬이온전지는 크게 집전체(current collector), 양극(cathode), 음극(anode), 분리막(separator)으로 구성되어 있다. 일반적인 상용화된 리튬이온전지는 Fig. 1과 같이 양극과 음극이 반복적으로 쌓여있는 구조이지만, 본 연구에서 전산모사한 리튬이온전지는 음극, 분리막, 양극으로 이루어진 단일 전지로 모델링 되었고, 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

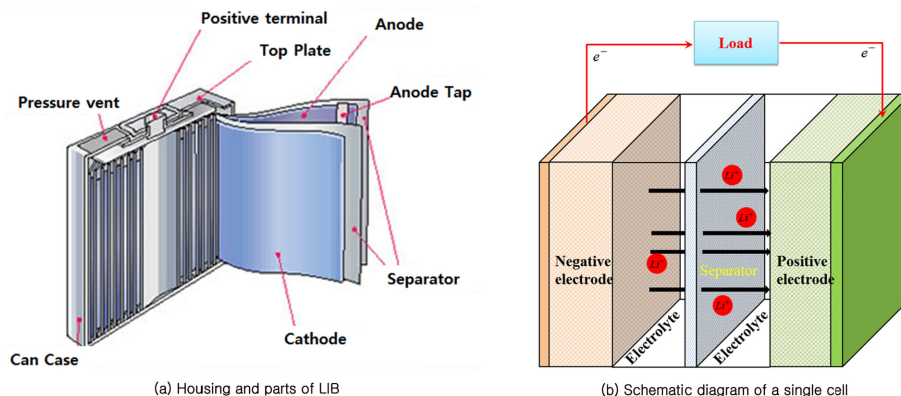
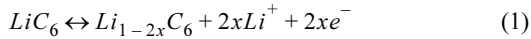


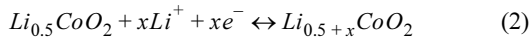
Fig. 1. Structure of a pouch-type Li secondary battery.

리튬이온전지의 전기화학적 반응은 다음의 식 (1), (2)와 같다. 식(1)은 방전 될 때의 반응식이며, 음극에 삽입되어 있는 리튬(Li)이 전기화학반응에 의해 이온화 되고(Li⁺) 전해질을 통해 양극으로 이동하여 다시 리튬(Li)이 된다. 식(2)는 충전될 때의 반응식이고 그 과정은 방전의 역방향으로 진행된다.

음극:



양극:



본 연구에서는 방전특성만을 고려하여 전산모사를 수행하였으며, 위 반응식에 대한 과정을 전산모사 하기 위해서는 몇 가지의 지배방정식과 매개인자들(parameters)이 요구된다.

2.1. 지배방정식

2.1.1. 전기화학 방정식

전류는 리튬이온전지의 양극의 전위차에 의해 흐르게 되며, 옴의 법칙에 따라 발생하는 전위분포는 다음과 같다.

$$\sigma_s \nabla \phi_s = i_s \quad (3)$$

여기서, ϕ [V]와 i [A/m²]는 각각 전지 모델 내부에서의 전위와 전류를 나타내며, σ [S/m]는 고체의 전기전도도이다. 하첨자 s 는 고체상을 l 은 액상을 가리킨다. 식(3)은 집전체에서의 전하전달방정식이며, 전극과 전해액 내에서는 전위차뿐만 아니라 리튬의 농도 및 활동도에 의해 결정되고 식(4)와 같이 나타낸다.

$$-\sigma_l \nabla \phi_l + \frac{2\sigma_l RT}{F} \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_l} \right) (1-t_+) \nabla \ln c_l = i_l \quad (4)$$

식(4)에서 σ_l 는 액체상에서의 전도도, c_l [mol/m³]은 리튬의 농도, t_+ 는 전달계수, $(d \ln f_{\pm} / d \ln c_l)$ 는 농도 변화에 의한 활동도의 기울기를 나타낸다. 전극에서는 σ_l 대신에 다공성 물질의 특성이 고려된 σ_{eff} 를 사용한다.

전극에서의 반응에 의한 전류는 Butler-Volmer 방정식에 의해 정해지며 다음과 같다.

$$i_{loc} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c \eta F}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

$$i_0 = F(k_c)^{\alpha_c} (k_a)^{\alpha_a} (c_{s,max} - c_s)^{\alpha_c} (c_s)^{\alpha_a} \left(\frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^{\alpha_a} \quad (6)$$

여기서, α 는 전달계수(transfer coefficient), k [m/s]는 속도상수, $c_{l,ref}$ 는 전해액 기준농도, η [V]는 활성화 과전압이며, 하첨자 a 와 c 는 각각 음극과 양극을 나타낸다. 그리고 c_s 는 전극에서의 리튬의 농도이며, $c_{s,max}$ 는 최대 리튬농도이다.

전기화학반응은 순(net) 전류량이 0인 평형전압보다 높거나 낮아야 발생하며, 전극반응에서의 평형 전압을 구하는 식은 다음과 같다.

$$E_{eq} = E_{0,eq} + \frac{dE_{eq}}{dT} (T - T_{ref}) \quad (7)$$

여기서, $E_{0,ref}$ 는 기준온도에서의 평형 전압, dE_{eq}/dT 는 온도 변화에 의한 평형전압의 기울기이며, T [K]는 시스템의 온도, T_{ref} 는 기준온도(298.15K)이다.

2.1.2. 열전달 방정식

본 연구에서는 리튬이온전지의 발열을 고려한 시스템을 해석하였다. 이에 따라 리튬이온전지 내의 온도변화를 나타내는 열 전달 방정식을 식(8)에 나타내었다.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + \dot{Q} \quad (8)$$

여기서, ρ [kg/m³]는 밀도, $[kJ/kg \cdot K]$ 는 열 용량, \mathbf{u} [m/s]는 속도벡터, k [W/m·K]는 열전도도, 그리고 \dot{Q} [W/m³]는 열 생성 항이다.

대류에 의한 냉각효과를 고려할 경우, 열 손실량은 아래와 같은 대류 열 전달 방정식으로부터 계산된다.

$$\dot{q} = h(T - T_{ext}) \quad (9)$$

여기서, h [W/m²·K]는 열 전달계수이며, T_{ext} 는 외부온도이다.

식 (8)의 열 생성 항은 식(10)과 같이 리튬이온전지로부터 발생하는 전류와 관련된 식으로 표현될 수 있다 [4].

$$\dot{Q} = i \left(E_{eq} - E - T \frac{\partial E_{eq}}{\partial T} \right) \quad (10)$$

여기서, $i(E_{eq} - E)$ 는 저항에 의한 열 생성 항이고, $-iT \frac{\partial E_{eq}}{\partial T}$ 는 엔트로피변화에 의한 열 생성 항이다.

2.1.3. 물질전달 방정식

리튬이온전지 내의 방전과정에서 음극에서 발생한 리튬이온은 전해질을 통하여 양극으로 이동하게 된다. 이때 전해액을 통한 리튬이온의 확산속도가 전기화학

Table 1. Parameters of CFD modeling for a lithium-ion single cell

	Unit	Negative	Separator	Positive
Initial electrolyte concentration	mol/m ³	-	2000	-
Max solid phase concentration	mol/m ³	26390	-	22860
Active material density	kg/m ³	5032	-	2292
Porosity of region	-	0.471	0.357(neg.) 0.444(pos.)	0.297
diffusion coefficient	m ² /s	Eq. (13)	Eq. (12)	1×10 ⁻¹¹
Electronic conductivity	S/m	100	-	3.8
Transference number		-	0.363	-

반응속도보다 느릴 경우 전체 반응속도를 지배하게 되는데, 이에 대한 물질전달속도 식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$N_l = -D_l \nabla c_l + \frac{i_l t_+}{F} \quad (11)$$

식 (11)의 우변의 첫 번째 항은 농도 차에 의한 물질전달 속도이며, 두 번째 항은 전자기장에 의한 물질전달 속도를 나타낸다. 여기서, D_l [m²/s]는 전해액에서의 염 확산계수, F [96485 C/mole]는 Faraday 상수, t_+ 는 양이온 전달 수이다.

고체 및 액체상에서의 확산계수는 Valoen and Reimers¹¹⁾의 연구 결과에 의해 다음과 같은 식을 사용하였다.

액체상:

$$D_l = 1 \times 10^{-4} \times 10^{\left(-4.43 - \frac{54}{(T - 0.005c_l - 229)} - 2.2 \times 10^{-4} c_l \right)} \quad (12)$$

고체상:

$$D_s = 1.4623 \times 10^{-13} e^{\left[\frac{68025.7}{R} \left(\frac{1}{318} - \frac{1}{T} \right) \right]} \quad (13)$$

2.2. 매개인자(Parameters)

리튬이온전지의 전산모델에 사용되는 지배방정식의 해를 구하기 위해서는 각 방정식에 포함된 매개변수의 값을 적절하게 적용하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 전산모델에 필요한 매개인자는 Doyle과 Newman의 연구결과¹²⁾를 참고하였으며, 그 값을 Table 1에 정리하였다.

2.3. 전산유체역학

본 연구에서는 전산유체역학을 이용한 리튬이온전지의 해석을 수행하였다. 전산유체역학을 이용한 시스템의 해석은 매개인자를 통한 지배방정식간의 결합이 중요하며, 유효한 시스템의 형상과 경계조건의 설정이 필수적이다.

2.3.1. 모델 결합(Model coupling)

본 연구에서는 계산시간을 단축하는 동시에 타당한 결과를 얻기 위하여 1 차원의 방전 모델과 열 모델의 결합을 수행하였다. 실제의 리튬이온배터리는 전극과 전해질이 반복되는 구조를 갖고 있지만, 이를 모두 전산모사하기에는 매우 높은 계산비용을 요구하게 된다. 이에 따라 본 연구진은 리튬이온전지의 전기화학반응을 단일 cell 수준에서 해석하였고 여기서 총 방전 시 발생하는 발열량을 실제 배터리 크기의 열 적 모델과 결합하여 계산비용을 줄이고자 하였다.

2.3.2. 형상 및 경계조건

Fig. 2에 1차원 다중 모델에 대한 형상정보와 경계조건을 나타내었다. Fig. 2의 오른쪽 그림은 전기화학반응이 일어나는 리튬이온전지의 단일구조를 나타내며, 음극 물질은 LiC_6 , 양극물질은 $LiCoO_2$ 을 고려하여 모델링 하였고, 분리막은 $LiPF_6$ 로 설정하였다. 경계조건으로는 전극과 덮개(can)사이의 물질전달이 존재하지 않고, 음극의 덮개 끝은 0 V의 고정된 전압을 가지며, 양극의 덮개 끝은 총 방전 시 고정된 전류가 흐르는 조건을 부여하였다. Fig. 3의 왼쪽 그림은 리튬이온전지의 열 적 거동을 해석할 수 있는 모델이며, 왼쪽과 위아래 방향으로 대칭조건을 설정하였다. 또한 냉각특성을 계산하기 위하여 덮개의 끝부분에 대류 열 전달 모델을 설정하였고, 전극/전해질 영역에 전기화학적 모델로부터 계산된 발열량에 의한 열 생성 조건을 부여하였다.

전산유체역학을 이용한 수치해석 기법에서는 계산격자를 생성하여야 한다. 계산격자의 수가 많을수록 더욱 정확한 해를 구할 수 있지만, 계산비용이 커지게 된다. 이에 따라 본 연구에서는 결과의 정확도에 큰 영향을 주지 않는 범위 내에서 계산격자를 구성하였고, 총 1834개의 계산격자를 생성하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 등온조건 하에서 리튬이온전지의 총방전특성

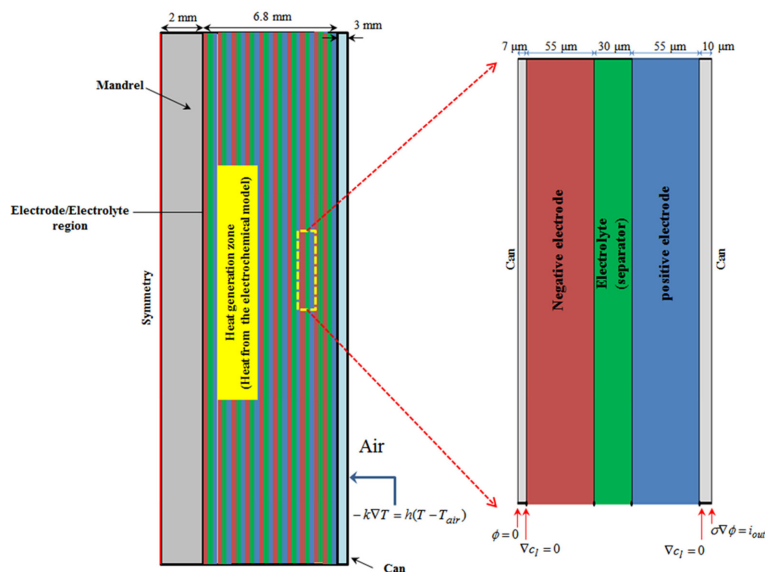


Fig. 2. Geometry and boundary conditions for present CFD modeling.

발열에 의한 리튬이온전지의 충·방전특성을 해석하기 위해, 298 K에서의 등온 작동조건을 가정하여 전산모사를 수행하였다. 전지의 방전 곡선은 충방전이 반복적으로 수행됨에 따라 그 특성이 변하게 된다. 이것은 측정하고자 하는 전기적 성질의 종류나 측정하는 변수 등에 따라 다양한 형태로 나타날 수 있다. 일반적인 방전 조건으로는 정 전류, 일정 출력, 일정 외부저항 등이 있다.¹⁾ 본 연구에서는 충·방전속도에 따른 특성을 확인하기 위하여 전류밀도를 1C (10 A/m²), 3C (30 A/m²), 5C (50 A/m²)에 대하여 총 3개의 정전류로 설정하였고, 방전 시 차단(cut-off) 전압을 3 V, 충전 시 SOC(state of charge)를 0.7로 설정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3은 1C, 3C, 5C에서 3회의 충방전시간에 대한 전압의 변화를 보여주는 결과이다. 1C에서는 초기에 방전 후 충전되기까지 총 4550초가 소요되었으며, 그 이후에는 각각 4120초가 소요되었다. 3C의 전류밀도에서는 3회 충방전이 되는 동안 각각 1270초, 1000초, 1000초가 소요되었으며, 5C의 경우에는 560초, 450초, 476초가 소요되었다. 각 전류밀도에 대한 충방전곡선을 보면 충전 혹은 방전초기에 전압이 급격히 감소하거나 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전기화학반응을 일으키기 위해 소모되는 활성화 에너지가 전압의 감소 및 증가로 나타나는 것이며 이를 활성화 과전압이라 한다. 활성화 과전압은 전류밀도가 증가할수록 반응에 필요한 에너지가 더 크기 때문에 더욱 급격한 전압의 변화를 야기시킨다. 이에 대해 각 전류밀도에서의 결과

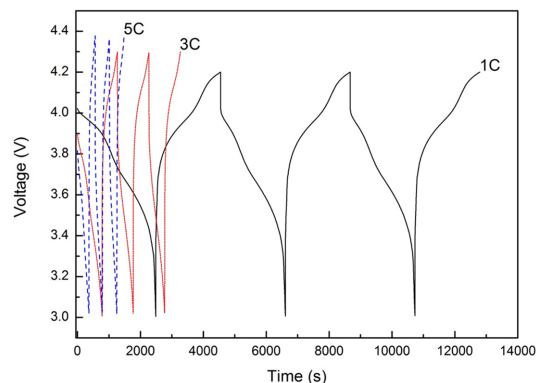


Fig. 3. Charge-discharge characteristics of the lithium ion battery under constant temperature condition at T=298 K.

를 비교하면 전류밀도가 증가할수록 방전초기에 전압이 더 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 추가적으로, 이와 비슷한 전압의 손실은 활성화 과전압이 나타나는 구간 이후에 시간에 대한 전압변화의 기울기로도 나타난다. 전류밀도가 증가할수록 전압변화의 기울기가 커지는 것을 확인 할 수 있는데, 이는 충방전이 진행되는 동안 반응 및 생성물질의 조성이 변하고 내부의 저항이 변화될 때 발생하는 과전압에 의한 영향이다. 전류가 증가함에 따라 전도저항에 의한 IR(전류×전압)강하의 영향이 증가하며, 전해질의 확산속도에 의한 물질 전달 저항이 증가하게 된다. 이러한 저항과 과전압은 전지의 사용 용량을 감소시키는 요인으로 작용하게 되

는데, Fig. 3은 이에 대한 영향을 정확히 보여준다. 1C의 경우 가장 완만한 형태의 방전곡선을 보이고 있으며, 3 V까지 전압이 감소하는 시간이 가장 길다. 3C의 경우, 전류 증가에 따른 전압의 감소가 선형적이라면 약 1380초에서 3V의 전압이 나타나야 하지만 실제로는 이보다 이른 1270초에서 3 V에 도달하였다. 5C의 경우도 4120초의 1/5이 아닌 약 1/9인 450초에서 3V에 도달 하였다. 이 결과들은 방전전류가 높을수록 전지성능의 손실이 더욱 커지는 것을 나타낸다.

3.2. 발열 및 냉각조건 하에서 리튬이온전지의 충방전 특성

전지의 성능은 방출전류뿐만 아니라 전지 외부의 온도가 높거나 낮을 경우에도 영향을 받는다.⁹⁾ 그러나 전지의 작동온도는 외부의 온도에만 의존하는 것이 아니라 전지 자체에서도 열이 발생하기 때문에 이에 대한 영향을 고려해주어야 한다. 이에 따라 본 연구에서는 위에서 언급한 등온(298 K)모델에 열 생성 항과 대류에 의한 열 전달 항을 추가적으로 도입하여 전지 성능의 변화를 보고자 하였으며, Fig. 4에 이에 대한 결과를 나타내었다. 발열 및 냉각모델(이하 발열모델)의 결과는 열 전달계수의 값으로 구분하였고, 열 전달계수의 크기는 10, 100, ∞ W/m²K로 설정하였다. 다만 열 전달 계수가 무한할 경우, 그 결과가 모든 전류밀도에서 등온모델과 동일하여 따로 표기하지 않았다. Fig. 4-(a)의 1C에서의 결과를 보면, 전압곡선의 경향성은 열 전달 계수의 크기와 상관없이 동일하지만, 열 전달 계수의 값이 낮을수록 충방전 시간이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 열 전달계수의 크기에 따른 충방전 시간의 변화는 Fig. 4-(b)와 (c)에서 더욱 두드러지게 나타난다. 3C의 전류밀도에서는 1C와 달리 100 W/m²K에서도 시간이 상당히 증가하였으며, 5C에서는 매우 큰 폭으로 충방전시간이 증가하였다. 이러한 결과가 나타나는 이유는 여러 가지의 이유가 있다. 첫 번째는 온도변화에 따른 전극의 평형전위 변화이다. 식(7)에 온도에 대한 평형전위 값의 변화를 나타내었다. 평형전위가 낮을수록 전지의 성능이 향상되는데, 온도에 대한 평형전위의 기울기가 대부분의 리튬이온농도에서 음의 값을 갖는다.¹³⁾ 이에 따라 본 연구의 발열모델에서는 온도가 증가할수록 평형전위가 감소하게 되어 전지의 성능이 향상된다. 또한 전지가 방전될 때에는 전지의 전압이 늦게 떨어질수록 효율이 좋은데, 그 이유는 더 높은 출력밀도를 갖기 때문이다. 추가적으로, 정량적 해석을 위하여 Table 2에 등온 및 열 전달계수 값에 따른 충방전 시간을 나열하였다. 표에서 1 cycle은 첫 번째 충방전에 소요되는 시간을 나타내며, 2cycle과 3cycle은 각각 두 번

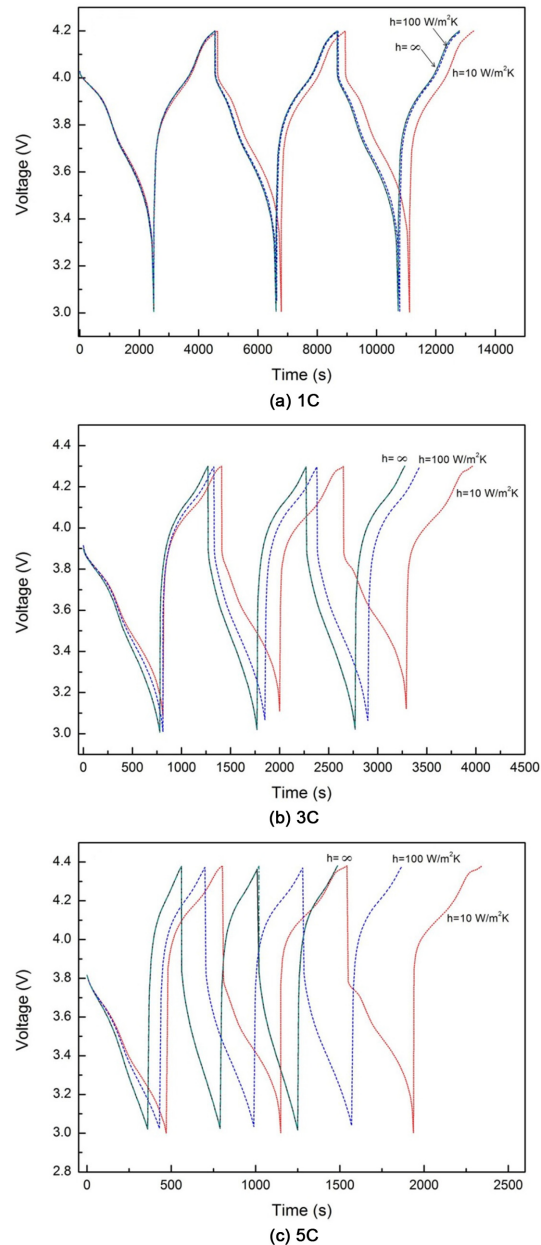


Fig. 4. Effects of heat generation on charge-discharge characteristics.

째와 세 번째의 충방전에 소요되는 시간을 가리킨다. 1C의 경우 등온에서는 1 cycle에서 4550초가 소요되었지만, 발열모델의 10 W/m²K의 열 전달계수에서는 4640초가 소요되어 등온에 비해 약 90초 정도 증가하였다. 또한 100 W/m²K와 ∞ 에서는 1cycle에서 각각 4560초, 4550초로서 등온모델과 거의 유사하여 발열

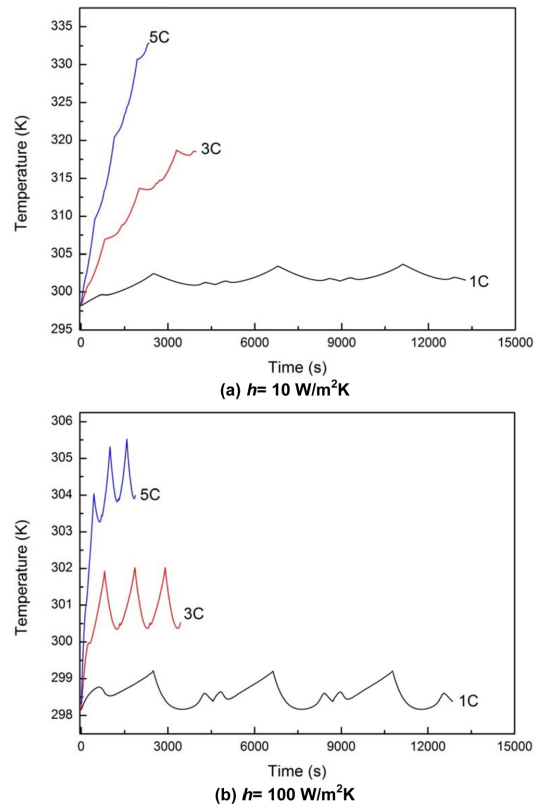
Table 2. Cycle time with respect to different heat transfer coefficients

h [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]	1C			3C			5C		
	1 Cycle [s]	2 Cycle [s]	3 Cycle [s]	1 Cycle [s]	2 Cycle [s]	3 Cycle [s]	1 Cycle [s]	2 Cycle [s]	3 Cycle [s]
$T = 298 \text{ K}$	4550	4120	4120	1270	1000	1000	560	450	476
10	4640	4300	4300	1410	1240	1310	800	740	800
100	4560	4140	4150	1330	1050	1050	700	580	590
∞	4550	4120	4120	1270	1000	1000	560	460	467

에 의한 영향이 거의 없음을 확인하였다. 2 cycle과 3 cycle의 충방전시간은 서로 거의 동일하고 각각 4120 초, 4300초, 4150초, 4120초가 소요되었다. 결과적으로 1C에서는 $10 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 에서만 발열에 의한 영향이 나타났다. 3C의 경우 등온에서는 1 cycle에서 1270초가 소요되었지만, $10 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 에서는 1410초가 소요되어 등온에 비해 약 140초 정도 증가하였다. $100 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 에서는 1330초가 소요되었고, $100000 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 에서는 등온모델과 동일한 1270초가 소요되었다. 각 열 전달 계수에서 2 cycle과 3 cycle의 충방전시간은 $10 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 의 경우를 제외하고 동일하다. $10 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 에서는 2cycle보다 3cycle에서 충방전시간은 시간이 더 증가하였는데, 그 이유는 온도가 지속적으로 증가함으로써 평형전위가 계속해서 낮아지면서 발생한 현상으로 예측된다¹¹⁾. 5C의 경우 등온에서는 1 cycle에서 560초가 소요되었고, $10 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 에서는 800초가 소요되어 등온에 비해 약 240초 정도 증가하였다. $100 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 와 $100000 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 에서는 각각 700초, 560초가 소요되었다. 이후의 cycle에서는 다른 전류밀도와 달리 2cycle보다 3cycle의 충방전시간이 모두 증가하였는데, 이것은 높은 전류밀도에 의해 온도가 크게 증가하여 나타나는 현상으로 보여진다. 위의 결과들을 정리하면 전류밀도가 증가함에 따라 충방전 시간이 증가하고, 비교적 높은 열 전달계수에서도 발열에 의한 전압변화의 특성이 두드러지게 나타난다.

3.3. 냉각에 의한 리튬이온전지의 온도변화

충방전에 의한 열발생 효과로 인하여 전지의 온도는 상승되었으며, 이로 인해 전지의 성능이 향상되는 것이 확인되었다. 그러나, 실제 리튬이온전지에서는 온도증가에 따른 불안정성이 발생한다. 전지가 고온까지 가열될 경우 전극의 활성화에 영향을 끼침으로써 리튬이온의 전달에 장애가 발생하기 때문이다. 따라서 전지의 온도를 오히려 낮출수 있도록 냉각을 고려할 필요가 있다. 본 연구에서는 전지의 외부면과 공기와의 열전달 효과로서 대류모델을 적용하였다. 대류 모델에 서는 강제대류가 도입되지 않은 상태의 자연대류에 의한 효과와 외부 공기의 강제유동이 고려되는 강제대류에 의한 전지의 냉각효과를 조사하였다.

**Fig. 5. Variations of temperature subject to different convective cooling.**

앞에서 확인하였던 1C, 3C 와 5C 의 전류밀도 상황에서 확인하였던 발열 모델의 결과에서 전압변화의 특성이 두드러지게 나타나는 $10 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 과 $100 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 의 2가지 경우에 대하여 열전달계수에 대한 전지의 온도변화를 해석하였다. Fig. 5에 각 열전달계수에서 전류밀도 크기에 대한 온도변화 그래프를 (a), (b)로 나누어 도시하였다. Fig. 5-(a)는 열 전달계수가 $10 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 일 때의 결과이며, 전류밀도가 증가함에 따라 온도가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 1C에서는 온도가 증가와 감소를 반복하는 경향을 나타내면서 최대 온도가 약 303.5 K 에 도달하였고 최

종적으로 301.5 K의 온도를 보였다. 3C에서는 1C와는 다르게 온도가 감소하는 구간이 짧고 지속적으로 온도가 증가하여 cycle 종료 시에 318.5 K에 도달하였다. 감소하는 구간이 상대적으로 줄어들었다. 5C의 전류밀도에서는 온도가 감소하는 구간 없이 급격한 온도증가를 나타내었으며, cycle 종료 시에 가장 높은 333도까지 증가하였다. 반면에, 최종온도는 5C에서 가장 높으나 전류밀도가 1C에서 2C씩 증가함에 따른 온도증가율은 3C에서 가장 높았다. 1C와 3C의 온도차이는 17 K이며, 3C와 5C의 온도차이는 약 15.3 K이다. 5C에서 온도가 가장 높지만 3C에서 5C로 전류밀도가 증가하였을 때보다 1C에서 3C로 전류밀도가 증가할 때 온도가 더 크게 상승하였다. Fig. 5-(b)의 100 W/m²K에서는 1C에서 온도가 최대 약 299.3 K까지 증가하지만 초기온도로 냉각되는 경향을 반복하였다. 3C에서는 Fig. 5-(a)의 결과와 비교하였을 때, 16 K정도가 감소하여 약 300 K와 302 K의 온도범위에서 증가와 감소를 일정하게 반복하는 경향이 나타났다. 5C에서는 10 W/m²K일 때보다 약 30 K정도 감소하여 305 K까지 냉각되었으나, 온도가 증가와 감소를 반복하면서 전반적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 그림에서 열전달계수의 값이 무한대일 경우에는 전지외부 표면의 온도가 주변의 공기의 온도와 같아지는 상황이 되며, 이 경우에는 앞서 구하였던 등온의 조건과 같은 온도분포와 충방전특성이 나타나는 것으로 확인이 되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온전지의 CFD 모델링을 통하여 등온, 발열, 냉각조건에서의 충방전 및 온도열전달 특성을 조사하였다. 그 결과 등온보다 발열모델에서 전지의 성능이 향상되는 것을 확인하였으며, 방전속도가 빠를수록 전지의 수명이 크게 감소하는 것을 확인하였다. 또한 리튬이온전지는 온도가 증가하면 성능이 증가할 수 있으나 장치의 내구성에 문제를 일으킬 수 있기 때문에, 대류에 의한 냉각모델을 적용하여 열전달계수 변화에 따른 리튬이온전지의 열전달 특성을 조사하였다. 그 결과, 열전달계수가 증가할수록, 전지의 온도가 감소하는 것으로 나타났다. 본 연구의 결과에서 보이듯이 전지의 성능을 극대화하고 안정적으로 운용하기 위해서는 전지가 발열될 때 적절한 냉각조건을 찾는 것이 중요하다.

감사의 글

본 연구는 2015년 광운대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J.K. Park et. al., "Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries", Hongreung Scientific Press (2010).
2. D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman, "A general energy balance for battery systems", *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 5 (1985).
3. M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, "Modeling of galvanostatic charge and discharge of the Lithium/Polymer/Insertion cell", *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1526 (1993).
4. A. Funahashi, Y. Kida, K. Yanagida, T. Nohma, I. Yonezu, "Thermal simulation of large-scale lithium secondary batteries using a graphite-coke hybrid carbon negative electrode and LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂ positive electrode", *J. Power sources*, **104**, 248 (2002).
5. Feng Leng, Cher Ming Tan, Michael Pecht, "Effect of temperature on the aging rate of Li ion battery operating above room temperature", *Scientific Reports*, 12967 (2015).
6. Dong Hyup Jeon, Seung Man Back, "Thermal modeling of cylindrical lithium ion battery during discharge cycle", *Energy Conversion and Management*, **52**, 2973 (2011).
7. Yonghuang Ye, Yixiang Shi, Ningsheng Cai, Jianjun Lee, Xianming He, "Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery", *Elsevier*, **199**, 227-238 (2012).
8. S. Al Hallaj, H. Maleki, J. S Hong, J. R. Selman "Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, **83**, 1 (1999).
9. D.H. Lee, D.Y. Yoon, "Computational modeling of charge-discharge characteristics of lithium-ion batteries", *J. Energy Engineering*, **20**, 278 (2011).
10. D.H. Lee, D.Y. Yoon, "Evaluation modeling heat generation behavior for lithium-ion battery using FEMLAB", *Clean Technology*, **8**, 320 (2012).
11. Valoen, L. O., and Reimers, J. N., "Transport properties of LiPF₆-based Li-ion battery electrolytes" *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A882 (2005).
12. Marc Doyle, John Newman, Antoni S. Gozdz, Caroline N. Schmutz and Jean-Marie Tarascon, "Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1890 (1996).
13. Karthikeyan Kumaresan, Godfrey Sikha, and Ralph E. White, "Thermal model for a Li-ion cell", *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, A164 (2008).