

리튬이차전지 성능 모사를 위한 전기화학적 모델링

양승원¹ · 김나연¹ · 김은새¹ · 임민홍¹ · 박주남² · 송지훈² · 박선호²

Williams Agyei Appiah² · 유명현^{3**} · 이용민^{2*}

¹대구경북과학기술원 기초학부, ²대구경북과학기술원 에너지공학전공,

³한밭대학교 화학생명공학과

(2019년 2월 8일 접수 : 2019년 2월 16일 채택)

A Review on Electrochemical Model for Predicting the Performance of Lithium Secondary Battery

Seungwon Yang¹, Nayeon Kim¹, Eunsae Kim¹, Minhong Lim¹, Joonam Park², Jihun Song², Sunho Park², Williams Agyei Appiah², Myung-Hyun Ryou^{3**}, and Yong Min Lee^{2*}

¹College of Transdisciplinary Studies, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST)

²Department of Energy Science and Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST)

³Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University

(Received February 8, 2019 : Accepted February 16, 2019)

초 록

리튬이차전지(Lithium Secondary Batteries)를 에너지원으로 채용하는 분야가 다양해짐에 따라, 기존 요구 특성뿐만 아니라 각 분야에 특화된 성능 평가 결과까지 요구하고 있다. 이에 대응하기 위해 각 전지 제조사는 연구 인력을 충원하고 고가의 장비를 지속적으로 도입해서 다수의 전지를 오랜 기간 평가해야 하는 어려움을 겪고 있다. 이를 해소하기 위해, 전지 모델링(Modeling)을 기반으로 한 모사(Simulation) 기법을 도입하여, 실험 횟수를 최소화하고 실험 시간도 단축하려는 시도를 지속하고 있다. 현재까지 다양한 리튬이차전지 모델링 기법이 보고되고 있으며, 목적에 따라 최적 기법이 선택 및 활용되어 왔다. 본 리뷰 논문에서는 뉴만(Newman) 모델을 기반으로 한 전기화학적 모델링(Electrochemical Modeling) 기법을 상세히 설명한다. 특히, 전극 반응속도를 나타내는 버틀러-볼머식(Butler-Volmer Equation), 각 상(Phase)에서 전자와 이온의 균형 방정식 (Material and Charge Balance Equations), 그리고 전지의 온도 변화를 설명할 수 있는 에너지 균형 방정식 (Energy Balance Equation)의 물리적 의미를 쉽게 설명하고, COMSOL Multiphysics를 이용한 간단한 해석 과정과 결과를 제시한다.

Abstract : As the application area of lithium secondary batteries becomes wider, performance characterization becomes difficult as well as diverse. To address this issue, battery manufacturers have to evaluate many batteries for a longer period, recruit many researchers and continuously introduce expensive equipment. Simulation techniques based on battery modeling are being introduced to solve such difficulties. Various lithium secondary battery modeling techniques have been reported so far and optimal techniques have been selected and utilized according to their purpose. In this review, the electrochemical modeling based on the Newman model is described in detail. Particularly, we will explain the physical meaning of each equation

*, **E-mail: yongmin.lee@dgist.ac.kr (Y.M. Lee),
mhryou@hanbat.ac.kr (M.-H. Ryou)

included in the model; the Butler-Volmer equation, which represents the rate of electrode reaction, the material and charge balance equations for each phase (solid and liquid), and the energy balance. Moreover, simple modeling processes and results based on COMSOL Multiphysics 5.3a will be provided and discussed.

Keywords : Electrochemical Modeling and Simulation, Butler-Volmer Equation, Material and Charge Balance, COMSOL, Lithium Secondary Battery

1. 서 론

1.1 리튬이차전지 모사를 위한 다양한 모델링 방법

리튬이차전지(Lithium Secondary Batteries)는 높은 에너지 밀도, 우수한 충방전 수명 그리고 낮은 자가 방전특성으로 인해, 스마트폰, 노트북과 같은 소형 전자 기기부터 전기자동차(Electric Vehicles)와 같은 중대형 에너지저장장치까지 광범위하게 사용되고 있다. 특히, 사용 환경이 가혹하고 장수명이 요구되는 전기자동차에 적합한 리튬이차전지를 개발하기 위해서는, 전지의 소재부터 구조 설계, 성능 및 신뢰성 평가에 많은 시간과 인력 그리고 자본 투자가 요구된다. 그러나, 이 모든 것을 실험적으로 평가하고 분석하여 최적화하기에는, 개발 기간과 투입 가능 인력, 그리고 연구 개발 비용이 제한적일 수밖에 없다. 이를 보완하기 위해 많은 연구 그룹에서 다양한 전지 모델링(Modeling) 및 모사(Simulation) 기법을 실험과 함께 사용하고 있다.^{1,2)}

Fig. 1은 리튬이차전지 내부의 물리적 또는 전기화학적 현상이나 특성을 예측하기 위한 다양한 모델링 기법을 정리한 모식도이다.^{3,4)} 우선, 원자 및 분자 규모(Atomic and Molecular Level)의 해석으로는 미시적 입자의 확률적 분포, 슈뢰딩거 방정식 및 열역학적 해석을 통해 물질의 고유 특성을 예측하는 방법이 있으며, 이는 제1계산법(First Principles Calculation)에 기반을 두고 있다.⁵⁾ 그러나, 전극 수준(Electrode Level)에서 일어나는 전극 반응 및 특성 변화를 예측

하기 위해서는 편미분 방정식 기반의 해석이 필요하다. 특히, 리튬이차전지용 전극은 작은 고체 입자 형태의 활물질 입자가 복합체 형태로 되어 있고, 내부 기공에 액체 전해질이 채워지는 다공성 구조로 되어 있다. 따라서, 전극 내 고체 및 액체 상에서 일어나는 물리적 그리고 전기화학적 현상을 표현하는 방정식이 사용되어야 한다. 대표적인 전기화학적 현상으로는 전기이중층(Electric Double Layer) 형성, 리튬 이온 확산(Lithium Ion Diffusion), 전극 반응(Electrode Reaction) 등이 존재한다.⁶⁾ 특히, 전지에 전류가 인가 되면 전극 내 위치 및 시간에 따라 전위 및 리튬 이온의 농도가 지속적으로 변화하기 때문에 반드시 편미분 방정식으로 해석해야 한다. 전극 수준에서 계산된 결과는 전지 수준(Cell Level)의 전기화학적 성능(Voltage Variation, Capacity, Impedance 등) 예측에 사용된다. 나아가, 이러한 단전지(Unit Cell)를 직병렬 연결한 모듈 및 팩 수준(Module and Pack Level)의 해석 또한 가능하며, 이때는 전지 구동 시 발생하는 열량을 고려하여 팩 내부의 온도를 계산해 내는 것이 핵심이다. 따라서, 모델링 하고자 하는 전기화학 시스템의 스케일이나 예측하고자 하는 특성 수준에 따라 적절한 해석 방식과 모델을 선택해야 한다.

1.2 전지 모델링의 접근성 및 활용성이 낮은 원인과 해결 방향

리튬이차전지를 포함한 전반적인 전지 연구는 화학

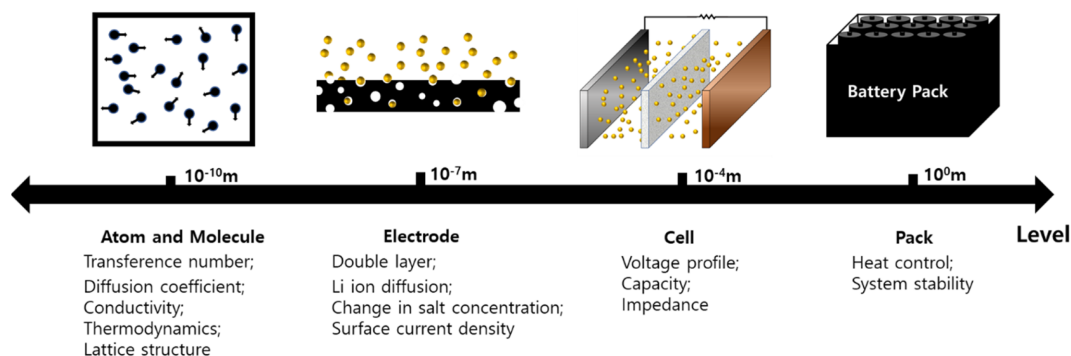


Fig. 1. Scale-specific modeling approach in lithium secondary battery system

및 재료 공학 연구자들이 주도해 왔으며, 소재 개발부터 전지 설계까지 다양한 방향으로 단전지의 성능을 향상시켜 왔다. 그러나, 전기자동차나 에너지저장장치에서는 단전지가 아닌 여러 개의 단전지를 연결한 모듈 및 팩의 형태로 사용하기 때문에, 모듈 및 팩 수준의 모델 해석이 필요하게 되었다. 이를 위해, 비교적 간단한 등가회로 모델부터 전기화학적 성능 예측 및 내부 현상 분석이 가능한 전기화학 모델까지 다양하게 연구, 개발, 그리고 적용되고 있다. 그러나, 지금까지 연구된 전기화학 모델도 전지의 다양한 열화 현상(전극 표면 부반응, 전해질 분해, 전이원소 용출, 전극 박리 등)을 제대로 반영하거나 예측하는 수준까지 도달하지는 못하고 있다. 특히, 리튬이차전지 소재, 설계, 구동 조건에 따른 다양한 열화 원인이 실험적으로 보고되고 있으나, 이를 모델에 어떻게 적용해야 할지에 대한 연구가 부족한 실정이다. 또한, 다양한 열화 원인이 전지의 전기화학적 특성에 미치는 상대적 영향도 제대로 규명되어 있지 못하다. 이는 근본적으로 모델링 연구자가 전지 내부에서 일어나는 열화 현상에 대한 이해가 부족하기 때문이고, 반대로 실험을 기반으로 한 연구자들은 실험적 결과를 모델화하는 것에 익숙하지 않기 때문이다. 따라서, 실험 기반 연구자들이 전지 모델링 방법과 모사 원리를 이해한다면, 모델 개발에 필요한 열화 인자를 실험적으로 도출하는 연구에도 적극적으로 참여할 것을 기대하여 본 논문을 작성하게 되었다.

본 리뷰 논문에서는 리튬이차전지에 기본적인 지식을 갖춘 연구자라면 누구나 쉽게 이해할 수 있도록 모델링 방법과 모사 과정을 설명하고자 한다. 사용된 리튬이차전지 모델은 현재 가장 범용적으로 사용되는 뉴만(Newman) 모델이며, 리튬이차전지 내부에서 일어나는 현상과 각 방정식과의 상관관계를 상세히 설명하였다.⁷ 특히, 전극 표면의 전기화학반응부터 충방전 속도 및 상태에 따른 리튬 이온의 농도 변화가 어떻게 해석될 수 있는 지 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 전기화학적 모델링 방법

전기화학적 모델링을 이해하기 위해서는 전지 구동 시 일어나는 물리 및 화학적 거동 변화를 명확하게 이해해야 한다. 특히, 리튬이차전지의 경우 충방전에 따른 리튬 이온의 이동 방향이 달라지므로, 이에 대한 이해가 선행되어야 한다. 리튬이차전지가 충전될 때, 양극활물질이 산화되어 전자와 리튬이온이 생성된다. 이때 전자는 도선으로 이동하고 리튬이온은 전해질 내로 배출된 뒤에 음극 방향으로 이동하게 된다. 반면,

음극 주변의 전해질 내 리튬 이온은 도선을 따라 이동된 전자와 짝을 이뤄 음극활물질 내부로 삽입된다. 다시 말하면, 전기화학적 반응을 거쳐 외부에서 공급된 전기에너지가 화학적 에너지로 변환된 것이다.⁵ 하지만, 이 첫 충전 과정에서 일부 리튬 이온과 전해질이 비가역적 반응을 거쳐 피막을 형성하는 데 사용되어, 초기 충방전 효율이 100%보다 낮게 나오게 된다. 이때 형성된 피막을 SEI(Solid Electrolyte Interphase)라고 부르며 전해질이 지속적으로 분해되는 것을 막는 보호막 역할을 수행한다. 하지만, SEI가 너무 두꺼워지면 전지 저항이 크게 증가하여 전지 성능을 떨어뜨리게 된다.⁸ 따라서, 첫 충전 과정에서 얇고 안정적인 SEI를 형성시키는 것이 전지의 수명 특성을 확보하는 데 필수적이다. 방전 시에는 충전 과정의 역순으로 리튬 이온과 전자가 이동하는데, 전기화학적 모델링에서는 이러한 이온과 전자의 움직임을 수식적으로 적용하여 전지의 물리적 그리고 전기화학적 특성을 예측하고 분석한다.

2.2 전극 표면 반응: 버틀러-볼머 식

전지에 의해 생성된 전류는 전극 내 활물질과 전해질 사이의 계면에서 일어나는 산화환원 반응의 결과이므로, 계면에서의 산화환원 반응에 참여한 이온과 전자의 수를 기반으로 총 전하량을 계산할 수 있다. 이때, 전류는 단위 시간 동안에 흐른 전하의 양으로 정의되고, 반응 전극 면적으로 나눠 주면 전류밀도로 환산된다. 이 산화환원 반응의 전류밀도를 나타내는 방정식이 바로 버틀러-볼머 식(Butler-Volmer Equation)이다. 버틀러-볼머 식은 화학반응 속도를 나타내는 아레니우스 식(Arrhenius Equation)과 비평형 상태에서 나타나는 전기화학적 반응의 활성화 에너지를 결합하여 도출한 식으로, 전기화학 반응의 속도를 통해 전극의 표면전류밀도를 구할 수 있도록 해준다.⁹

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1)$$

여기서, F 는 패러데이 상수(Faraday Constant, 96485 C mol⁻¹), n 은 반응에 참여한 전자 수, R 은 기체상수(Ideal Gas Constant, 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), η 는 과전압(Overpotential), T 는 절대온도를 나타낸다. j_0 는 평형상태일 때의 교환전류밀도(Exchange Current Density)로 농도와 반응속도 상수에 영향을 받는 값이다. α 는 대칭인자로 0과 1사이 수이며, 물리적 의미는 평형상태 기준으로 비평형 상태에서 산화환원반응 사이에 생기는 활성화 에너지의 치우침 정도를 나타낸다. 즉, α 가 0.5이면 산화와 환원반응의 치우침이 없으나, 0.5보다 크거나 작으면 산화 또는 환원 반응이

반대 반응에 비해 더 잘 일어난다는 것을 의미한다. 이와 더불어, 실제 전기화학 반응을 일으키기 위해서는 평형전위보다 높은 전위를 인가해야 하고, 이때 두 전위간 차이를 과전압이라 한다. 과전압은 전자, 이온, 대전된 입자에서의 전자 교환 반응에 의해 생기는 전하 교환 과전압(Charge Transfer Overpotential), 이온, 도체, 용액 내 저항에 의해 생성되는 과전압(Resistance Overpotential), 이온, 대전된 입자의 고갈 및 축적에 따라 생기는 농도 과전압(Concentration Overpotential)이 있으며, 과전압이 커지면 전극 표면에서의 전류밀도도 증가한다.¹⁰⁾ 버틀러-볼머 식은 전기화학반응이 일어날 때, 형성되는 산화 및 환원 표면전류밀도를 함께 나타내기 위해 두 개의 항으로 구성된다. 그러나, 과전압을 양의 값으로 높이면 첫 번째 산화전류밀도 항은 커지고 두 번째 환원전류밀도 항은 급격히 작아지게 된다. 즉, 높은 과전압에서는 산화 반응에 의한 전류밀도 형성이 주를 이루게 된다. 버틀러-볼머 식에서 전류밀도는 평형상태일 때의 교환전류밀도와 대칭인자에 따라 크게 달라지는데 이를 Fig. 2로 나타내었다.

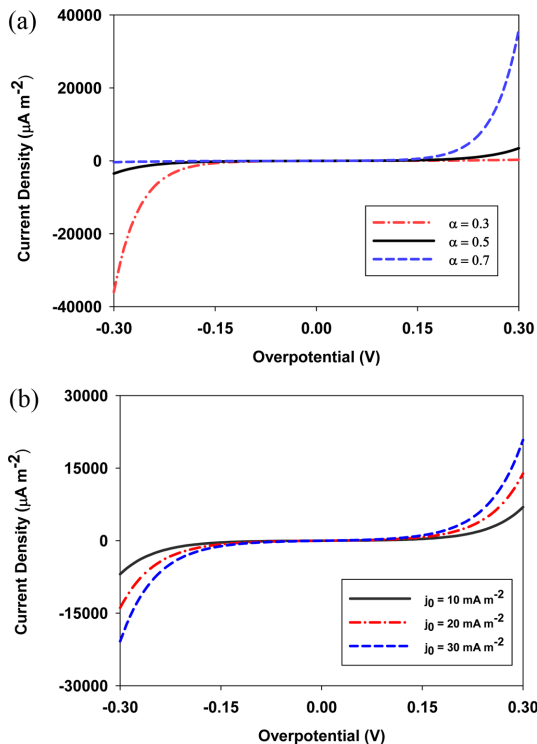


Fig. 2. (a) Overpotential – Current density graph with symmetry factor change, (b) Overpotential – Current density graph with change of equilibrium exchange current density.

Fig. 2의 실선은 $\alpha = 0.5$, 평형교환전류밀도가 $10 \mu\text{A m}^{-2}$ 일때 과전압 변화에 따라 표면전류밀도를 나타낸 것으로 과전압이 양의 방향으로 증가하면 산화 표면전류밀도가, 반대로 과전압이 음의 방향으로 증가하면 환원표면전류밀도가 급격히 커지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(a)는 동일한 조건에서 대칭인자를 바꿔가며 표면전류밀도를 계산한 것이다. $\alpha = 0.3$ 일 때, 과전압 변화에 따라 산화표면전류밀도는 변화가 작은 반면, 환원표면전류밀도는 $\alpha = 0.5$ 의 그래프와 비교했을 때 빠르게 증가하는 것을 확인할 수 있다. $\alpha = 0.7$ 일 때, $\alpha = 0.3$ 일 때와 반대로 과전압 변화에 따라 산화표면전류밀도의 변화가 큰 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)는 평형교환전류밀도의 변화에 따른 표면전류밀도변화를 나타낸 것이다. 그래프를 통해 표면전류밀도 변화는 평형교환전류밀도 변화에 선형적으로 변함을 확인할 수 있다.

2.3 물질 이동 현상: 물질 균형 방정식

평형상태일 때의 교환전류 밀도는 전극 표면의 산화물과 환원물의 농도에 영향을 받으므로, 각 물질의 농도 변화는 전류밀도를 결정하는 주요한 요인이 된다. 전극 표면 근처에서 산화물과 환원물의 농도 변화는 두 전극 간의 전위차로 발생하는 전기영동, 농도 불균형에 따른 확산 그리고 교반을 통한 대류로 인해 발생한다. 리튬이차전지 내부에는 대류가 거의 일어나지 않으므로, 전지 모델에서는 확산과 영동만을 고려해 전극 표면에서의 농도 변화를 계산한다.¹¹⁾

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + a_s J \quad (3)$$

$$J = \left(\frac{n}{z} - \frac{nt_+}{z} \right) \frac{j}{F} \quad (4)$$

C 는 양이온(리튬이온)의 농도, D 는 확산계수이다. 전극과 그 표면인 고체 상에서의 이온은 전위 차에 따른 움직임이 거의 없으므로, 픽(Fick)의 확산법칙(식 [2])을 사용하여 농도 변화를 계산할 수 있다. 하지만 액체인 전해질 상에서는 전기영동에 따라 이동하는 이온들이 많이 존재하므로 농도 변화를 계산할 때 이를 추가적으로 고려해주어야 한다(식 [3]). 전기영동이 일어날 때 액체 전해질에 분포하는 이온들은 다른 이동도(Mobility)를 갖기 때문에 같은 전위 차에서도 다른 농도 변화율을 보인다. 전지 내에서 전기화학 반응에 참여하는 이온의 이동 비율을 나타내기 위해 전체 영

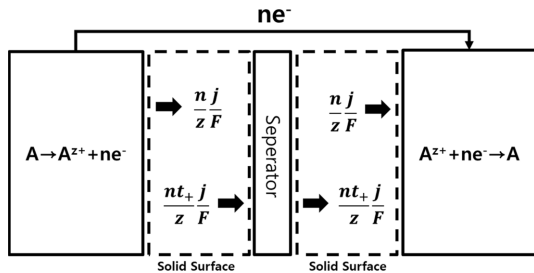


Fig. 3. The molar flux at the solid surface due to migration.

동으로 생긴 전류 중에서 특정 이온종이 기여한 비율을 나타내는데, 이를 운반율(Transference Number)이라 하며 $t_{i,+}$ 로 나타낸다. 이때 i 는 해당 이온종을, \pm 는 해당 이온이 양이온인지 음이온인지를 가리킨다. 일전자 반응에서 영동에 의해 발생하는 몰 유속(J)은 식 (4)와 같이 나타난다. t_{+} 는 양이온의 운반율, z 는 양이온의 전하, n 은 반응에 참여한 전자 수이다. 전기영동에 의한 전극 표면에서의 몰 유속은 전기화학반응을 통해 생성되는 양이온의 양과 전기영동을 통해 이동하는 양이온의 양의 차로 구할 수 있으며, 이를 Fig. 3에 모식적으로 나타내었다.

전지 구동 시, 산화전극에서는 반응에서 생성되는 전자 수와 이온의 전하량에 따라 양이온이 생성되며, 이 중 t_{+} 의 분율만큼의 양이온만이 전기영동을 통해 환원전극으로 이동된다. 또한, 전하 불균형을 해소하기 위해 음이온들도 산화전극으로 이동하기 때문에 모든 양이온이 환원전극으로 이동할 수 없다. 반응이 지속될수록 산화전극 표면에는 생성된 양이온에 비해 이동하지 못한 양이온 많아져 농도가 높아지고, 환원전극 표면에는 반응한 양이온 수에 비해 도달한 양이온 수가 적어 농도가 낮아진다. 이러한 현상을 식 (2)와 식 (3)을 적용한 전지 모델을 통해, 시간에 따른 전지 내 리튬 이온의 농도 변화를 Fig. 4와 Fig. 5과 같이 모사할 수 있다. Fig. 4은 액체 전해질 내 리튬 이온 농도의 변화, Fig. 5은 고체 전극 활물질 내 리튬 이온 농도를 모사하고 있다. 반응이 진행됨에 따라 산화전극 활물질 내에 있던 리튬의 농도는 감소하지만, 전극 내 기공에 존재하는 전해질에서는 리튬 이온의 농도가 증가한다. 반대로, 환원전극에서는 전극 활물질 내 리튬 이온의 농도는 증가하는 반면, 전해질 내의 리튬 이온의 농도는 감소하게 된다. 여기서, 전해질 내 리튬이온의 확산속도가 충분히 크다면 현재 해석된 전지 내부의 농도 차이를 크게 줄일 수 있으며, 나아가 전지 운영이 끝난 후에도 농도 평형에 빠르게 도달할 수 있다.

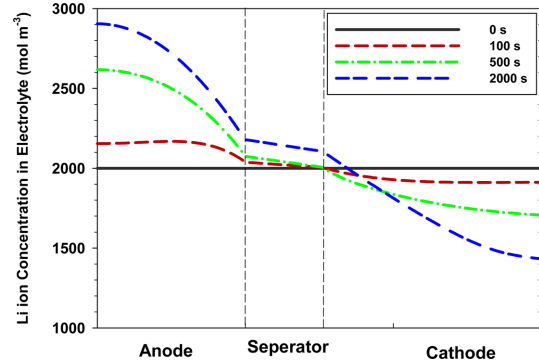


Fig. 4. Change of Li-ion concentration in electrolyte over time.

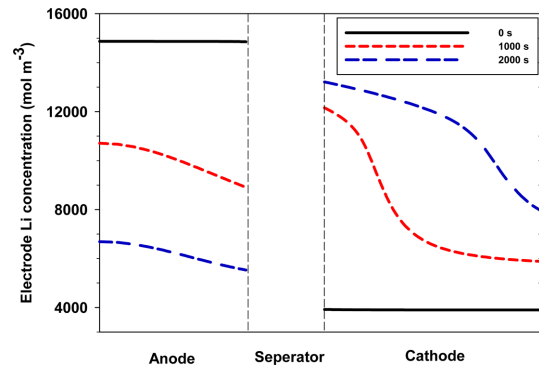


Fig. 5. Change of Li-ion concentration in electrode active material over time.

2.4 전하 이동 현상: 전하 균형 방정식

전지의 구동 전압은 구동 시간 또는 충전 상태(State-of-Charge, SOC)에 따라 지속적으로 변한다. 이를 예측하기 위해서는, 각 전극의 전위를 계산해야 하는데, 이 전위는 우선, 버틀러-볼머 식으로부터 전류 밀도를 구하고, 이 전류밀도 값을 옴의 법칙으로 표현된 전하 균형 방정식에 대입해서 구할 수 있다.

$$\sigma \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = a_s j \quad (5)$$

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{2\kappa RT(1-t_{+})}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln C} \right) \frac{\partial^2 \ln C}{\partial x^2} = j \quad (6)$$

식 (5)과 식 (6)에서 σ 는 전극 활물질의 전기전도도, ϕ 는 전위, j 는 전류밀도, a_s 는 비표면적이다. 고체 상에서의 전위 변화는 식 (5)의 지배를 받는다. 식 (6)은 액체 전해질에서 나타나는 전위변화를 나타내는 것으로 κ 는 전해질의 이온전도도, f 는 퓨가시티

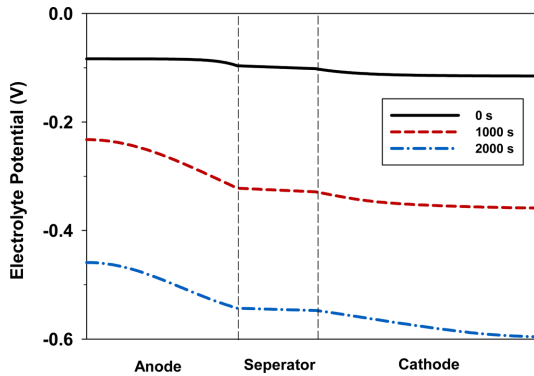


Fig. 6. Overpotential change in the electrolyte with time and distance.

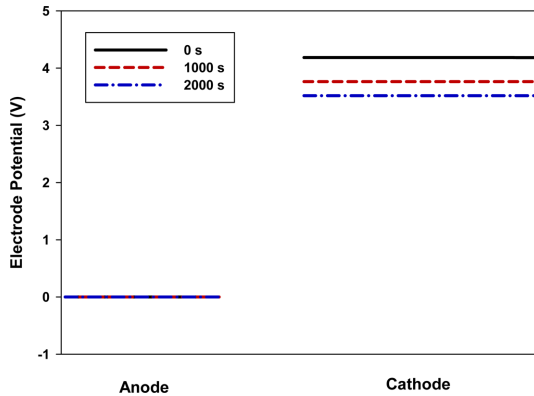


Fig. 7. Potential change in the electrode with time and distance between anode and cathode.

(Fugacity)이다. 퓨가시티는 매우 묽은 용액에서는 고려하지 않아도 되지만 ($f=1$), 전기화학 반응이 진행됨에 따라 전극 양 쪽의 농도가 크게 차이 나게 되므로 전지 모사를 위해서는 고려해주어야 한다. 특히, 특정 과전압 이상에서 물질 전달 속도가 전체 전극 반응 속도를 결정하면, 농도에 따른 전압 변화가 크게 변화하게 된다. 이때, 양 전극에서의 농도 차이가 클수록 반응에 필요한 전압이 높아지게 되며 이러한 현상을 반영하기 위해 식 (6)의 좌변의 두 번째 항으로 전해질 내의 농도 과전압을 표현하였다.^{6,12,13} Fig. 6 와 Fig. 7은 식 (5)과 식 (6)을 전기화학 모델에 적용한 결과로, 방전할 때에 전해질과 전극에서 전위가 변화하는 것을 나타내고 있다. Fig. 6에서 예측된 바와 같이, 방전이 진행됨에 따라 전해질 내 전위는 지속적으로 감소하게 된다. 특히, 산화전극 내부의 전해질보다 환원전극 내부의 전위가 더 감소하게 됨이 잘 묘사되었다. 환원전극 내 전위 변화도 Fig. 7에 예측된

바와 같이, 방전이 진행됨에 따라 감소하는 특성이 잘 확인되었다.

2.5 열 전달 현상: 에너지 균형 방정식

코인셀과 같은 작은 단전지나 구동 조건이 가혹하지 않은 경우에는, 등은 조건으로 전지 모델링을 진행해도 문제가 되지 않는다. 고율 구동을 진행하더라도, 방열 속도가 전지 내 발열 속도보다 충분히 크기 때문에 전지 내 온도 변화를 무시할 수 있기 때문이다. 그러나, 전지 용량이 증가하면, 일반적인 전류 밀도 조건에서도 전지 내 온도 변화가 상당할 수 있다. 따라서, 중대형 리튬이차전지는 모델 개발에서는 온도 변화를 필수적으로 고려해야 한다. 더구나, 고온 또는 저온에서 전지를 구동해야 하므로, 주위 환경과의 열 교환을 전지 모델에 반드시 반영해야 하는 것이다. 이는 전지 내의 온도 변화를 에너지 보존법칙과 전도, 대류, 복사의 열 전달식을 통해 묘사할 수 있다. 일차원으로 표현된 전지에서 가해지는 전체 열은 외부에서 대류와 복사의 형태로 유입되는 열과 전지 구동 시에 생기는 열의 합으로 표현된다.^{11,14,15}

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = a_s j (\phi_s - \phi_l - U) + a_s j T \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{j^2 R_f}{a_s} \quad (7)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = -h(T_0 - T) - \epsilon_{emis} \sigma_{S-B} [(T_0)^4 - T^4] \quad (8)$$

식 (7)에서 좌변 첫 번째 항은 시간에 따른 전지 내부의 온도 변화에 기여한 열로 ρ 는 고체상의 밀도, C_p 는 열용량을 나타낸다. 좌변의 두 번째 항은 전지 표면 및 내부에서 전도를 통해 전지 외부로 방출된 열이다. 이때, 내부에서 발생한 열은 전도를 통해 고르게 퍼진 뒤 외부로 대류 및 복사의 형태로 빠져나가기 때문에 식 (8)로 나타난다. 식 (8)에서 좌변의 첫 번째 항은 전지 표면 및 내부에서 나타나는 열전도를 나타내는 것으로, λ 는 열전도가 가능한 물질의 열전도도를 나타낸다. 우변의 첫 번째 항과 두 번째 항은 각각 외부로 방출되는 대류열과 복사열을 나타내는 것으로, h 는 열 전달계수, ϵ_{emis} 는 배터리 표면의 검은 정도, σ_{S-B} 는 스테판-볼츠만 상수이다. 대류열은 표면과 인접한 유체 사이의 에너지 교환을 의미하며, 크게 나누어 강제대류(Forced Convection)과 자연대류(Natural Convection)로 구분된다. 만약 전지가 어떠한 공조 시스템 하에서 운영된다면 전지 외부의 대류 현상을 강제대류로 해석하는 것이 바람직할 것이며, 그렇지 않다면 자연대류를 기반으로 해석을 진행해야만

한다. 복사열은 흡수 또는 방출한 전자기파가 열로 변환되는 형태로서, 두 표면 사이에 전달된 유효에너지, 방출 및 흡수표면의 흑체(Black Body)의 차이, 그 주변에서 교환된 복사에너지와 관련된 다양한 기하학적 인자들에 의해 그 값이 굉장히 상이할 수 있으므로 해석 시 이를 충분히 고려해야 한다.¹⁶⁾ 식 (7)에서 우변의 첫 번째 항은 전기화학 반응 시 발생하는 비가역적인 열과 전류로 인한 줄 열(Joule Heat)로 a_s 는 비표면적, U 는 평형전위이다. 우변의 두 번째 항은 전기화학 반응 시 가역적으로 발생하는 열이다. 우변의 세 번째 항은 접촉저항 때문에 발생하는 열로 R_s 는 접촉저항이다. 전지 모델링에 있어서, 전지 내 온도 변화는 전극 표면에서의 반응속도부터 심지어 전지 내 이온의 농도 변화까지 야기하므로, 이를 정확하게 반영하는 것이 모사의 정밀도를 높일 수 있다.

2.6 리튬이차전지의 전기화학적 모델링

실제와 유사한 리튬이차전지의 전기화학적 모델링을 위해선 전지 내부 구조와 반응 메커니즘을 이해하고 그것을 반영한 식을 적용해야 한다. 따라서 2.2부터 2.4까지 다루었던 전기화학적 모델을 위한 지배 방정식을 재구성하여 뉴만의 다공성 전극 모델로 적용해 본다. 다공성 구조의 전극에서는 전극 실제 두께와 이온의 이동 가능 경로 길이에 차이가 생기기 때문에 전도도와 확산계수가 보정되어야 한다.

$$\sigma_{eff} = \varepsilon^{1.5} \cdot \sigma, \kappa_{eff} = \varepsilon^{1.5} \cdot \kappa, D_{eff} = \varepsilon^{1.5} \cdot D \quad (9)$$

$$\frac{\varepsilon}{\tau} = \varepsilon^{1.5} \quad (10)$$

식 (9)과 같이 부피 분율(Volume Fraction, ε)과 굴곡도(Tortuosity, τ)를 사용하여 보정하는데 브루그만 관계식(Bruggerman Relationship)에 의해 굴곡도를 부피 분율로 전환시켜 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.⁷⁾ 리튬이차전지에서 전류밀도는 2.2의 식 (1)을 통해 구할 수 있다. 이때, 평형상태에서의 교환전류밀도의 경우, 식 (11)와 같이 나타낼 수 있으며, 이는 전극 표면에서의 반응속도와 농도변화, 그리고 그에 따른 대칭인자까지 고려하여 표면전류밀도 계산에 반영하기 위함이다. 여기서, k 는 반응속도 상수, C_s^{max} 는 고체 상에서의 최대 리튬 이온 농도, C_s^{surf} 는 고체 표면에서의 리튬 이온 농도, C 은 액체 상에서의 리튬 이온 농도, C_{ref} 는 기준 농도를 의미한다.

$$j_0 = Fk(C_s^{max} - C_s^{surf})^\alpha (C_s^{surf})^{1-\alpha} \left(\frac{C_l}{C_{ref}}\right) \quad (11)$$

2.3의 식 (2)과 식 (3)의 경우, 활물질의 경계면이

구형이라 가정하고 유효 확산 계수를 적용해두면 식 (12)과 식 (13)로 나타낼 수 있으며, 각 경계조건을 적용하여 계산할 수 있다.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_{eff,s} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (12)$$

$$(\text{경계 조건: } D_{eff,s} \frac{\partial C_s}{\partial r} \Big|_{r=0} \text{ and } -D_{eff,s} \frac{\partial C_s}{\partial r} \Big|_{r=R_s} = \frac{j}{F})$$

$$\varepsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial t} = D_{eff,l} \nabla^2 C_l + a_s \frac{(1-t_+)j}{F} \quad (13)$$

$$(\text{경계 조건: } \frac{\partial C_l}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial C_l}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0)$$

2.4의 식 (5)과 식 (6)의 경우에도 유효 전기전도도 및 유효 이온전도도를 고려하여, 식 (14)와 식 (15), 그리고 아래의 경계조건으로 계산할 수 있다.

$$\sigma_{eff,s} \nabla^2 \phi_s = a_s j \quad (14)$$

$$(\text{경계 조건: } \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=0} \text{ and } \sigma_{eff,s} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=L} = \pm \frac{I}{A})$$

$$-\kappa_{eff,l} \nabla^2 \phi_l + \frac{2\kappa_{eff,l} RT(1-t_+)}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln C} \right) \nabla^2 \ln c = j \quad (15)$$

$$(\text{경계 조건: } \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0)$$

따라서, 식 (11)부터 식 (15)까지를 유기적으로 연결하여, 초기 조건에서부터 반복 계산을 진행하면 구동 시간에 따른 전지의 전압과 전류밀도를 도출할 수 있다. 먼저, 버틀러-볼머 식으로 표면전류밀도를 구한 뒤, 이를 물질 균형 방정식과 전하 균형 방정식에 대입해 새로운 농도와 전압을 구한다. 이를 다시 초기조건으로 반복적으로 사용함으로써 주요 인자를 계산해 내는 것으로, 이 과정을 Fig. 8에 순서도로 나타내었다. 더불어, 식 (7)과 식 (8)를 앞선 뉴만의 다공성 모델과 연결하여 열량 및 온도 수치를 서로 교환 계산하면 전지 내부 또는 외부의 온도까지도 모사할 수 있다.

2.7 수명 예측 모델 개발을 위한 다양한 접근법

전지의 전압 변화, 용량, 전지 내 이온의 농도 변화 등의 초기 예측에 있어서는 뉴만 모델이 매우 효과적이다. 하지만, 수명과 같은 장기 특성 예측이 필요함에도 불구하고, 다양한 열화 원인이 제대로 규명되지 않았고, 이를 모델에 적용하기에는 한계가 있는 것이 현실이다. 특히, 전기자동차나 에너지저장시스템과 같은 분야로의 리튬이차전지 수요가 크게 증가함에 따

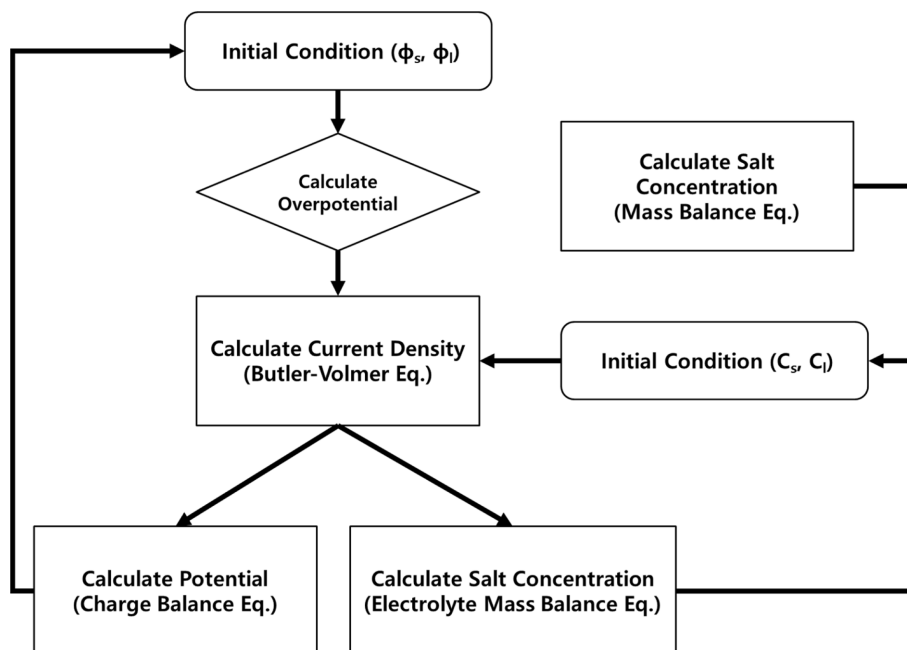


Fig. 8. Flow chart of electrochemical modeling.

라, 대용량 전지의 장기 수명 특성 예측의 필요성이 더욱 높아지고 있다. 특히, 전지의 열화 원인을 명확히 분석하고, 이를 전지 모델에 어떻게 적용할 지가 최대 관심사이다. 다만, 전지의 다양한 열화 원인 중, SEI 저항 증가, 지속적인 부반응으로 인한 전해질 고갈과 양극 입자의 붕괴 등이 핵심 인자로 전지 모델에 적용되고 있다.^{17,18,19)} 한 예로, 반 경험적 방법으로 LiFePO₄/Graphite 전지의 수명 특성을 SEI 저항 증가와 전해질 고갈로 모델링한 연구결과가 보고되었다. 일반적인 조건에서의 전지의 수명 예측 정확도는 우수하였지만, 높은 율속에서의 충·방전과 온도 변화에 따른 수명 예측에는 한계가 있었다.¹⁵⁾ 따라서, 전지 열화 시 나타나는 현상들을 적절히 묘사할 수 있는 방정식을 도출하는 것이 정확한 수명 예측 모델을 개발에 필수적으로 판단된다.

3. 결 론

본 리뷰 논문은 전지 내 전기화학 반응이 일어나는 메커니즘과 그에 따른 지배방정식 그리고 그것들의 유기적인 계산과정을 통해 전기화학적 모델링을 하는 방법에 대해 다루었다. 전기화학적 모델을 통한 분석은 시간과 비용을 절약할 수 있을 뿐만 아니라 실험 결과에 대한 해석을 용이하게 해줄 수 있으며 실험으로

알기 힘든 정보까지 예측할 수 있도록 도와준다. 따라서 전기화학적 모델의 물리·화학적 의미를 이해하고 이를 적용할 수 있는 능력을 함양하면 앞으로의 소재 및 성능 개발에 큰 도움이 되리라 생각한다.

감사의 글

This work was supported by Undergraduate Research Program (UGRP) at Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST). We are also very thankful for the support from the DGIST Supercomputing and Bigdata Center.

인용 문헌

1. W. A. Appiah, J. Park, S. Byun, M. Ryou, Y. Lee, 'A Mathematical Model for Cyclic Aging of Spinel LiMn₂O₄/Graphite Lithium-Ion Cells', *Journal of The Electrochemical Society*, **163**(13), A2757-A2767 (2016).
2. W. A. Appiah, J. Park, L. V. Khue, Y. Lee, J. Choi, M. Ryou, Y. Lee, 'Comparative study on experiments and simulation of blended cathode active materials for lithium ion batteries', *Electrochimica Acta*, **187**, 422-432 (2016).
3. Q. Wang, B. Jiang, B. Li, Y. Yan, 'A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion

- batteries for the development of pure electric vehicles', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **64**, 106-128 (2016).
4. S. Shi, J. Gao, Y. Liu, Y. Zhao, Q. Wu, W. Ju, C. Ouyang, R. Xiao, 'Multi-scale computation methods: Their applications in lithium-ion battery research and development', *Chinese Phys. B*, **25**, 018212 (2016).
 5. 박정기, "리튬이차전지의 원리 및 응용", 503, 홍콩과학출판사, 서울시 강북구 (2010).
 6. 오승모, "전기화학", 292, 자유아카데미, 경기도 파주시 (2014).
 7. M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J. M. Tarascon, 'Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium cells', *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1890-1903 (1996).
 8. C. Jung, 'Electrochemical absorption effect of BF₄ anion salt on SEI layer formation', *Solid State Ionics*, **179**, 1717-1720 (2008).
 9. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", 368, John Wiley & Sons, New York (2001).
 10. A. Nyman, T. G. Zavalis, R. Elger, M. Behm, G. Lindbergh, 'Analysis of the polarization in a li-ion battery cell by numerical simulations', *Journal of The Electrochemical Society*, **157**, A1236-A1246 (2010).
 11. C. D. Rahn and C. Y. Wang, "BATTERY SYSTEM ENGINEERING", 229, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (2013).
 12. J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, "Electrochemical Systems", 647, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey (2004).
 13. Y. Vural, L. Ma, D. B. Ingham, M. Pourkashanian, 'Comparison of the multicomponent mass transfer models for the prediction of the concentration overpotential for solid oxide fuel cell anodes', *Journal of Power Sources*, **195**, 4893-4904 (2010).
 14. J. Park, W. A. Appiah, S. Byun, D. Jin, M. Ryou, Y. Lee, 'Semi-empirical long-term cycle life model coupled with an electrolyte depletion function for large-format graphite/LiFePO₄ lithium-ion batteries', *Journal of Power Sources*, **365**, 257-265 (2017).
 15. M. J. Moran, H. N. Shapiro, D. D. Boettner, M. B. Bailey, "Fundamentals of Engineering Thermodynamics", 1004, Wiley, Hoboken, N.J. (2008).
 16. J. Welty, C. E. Wicks, G. L. Rorrer, R. E. Wilson, "Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer", 740, Wiley, New York (1976).
 17. S. Watanabe, M. Kinoshita, T. Hosokawa, K. Morigaki, K. Nakura, 'Capacity fade of LiAl_{0.5}Ni_{1-x-y}CoxO₂ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (surface analysis of LiAl_{0.5}Ni_{1-x-y}CoxO₂ cathode after cycle tests in restricted depth of discharge ranges)', *Journal of Power Sources*, **258**, 210-217 (2014).
 18. X. Lin, J. Park, L. Liu, Y. Lee, A. M. Sastry, W. Lu, 'A Comprehensive Capacity Fade Model and Analysis for Li-ion Batteries', *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, A1701-A1710 (2013).
 19. C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, D. A. Howey, 'Degradation diagnostics for lithium ion cells', *Journal of Power Sources*, **341**, 373-386 (2017).

Parameters	Explanation	Values
a_s	Specific area of electrode	m^{-1}
C	Concentration	mol m^{-3}
C_p	Heat capacity	$\text{J kg}^{-1} \text{m}^{-1}$
D	Diffusion coefficient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
F	Faraday constant	96485 C mol^{-1}
f	Fugacity	
h	Lumped heat transfer coefficient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-2}$
J	mol flux	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
j	Current density on the electrode	A m^{-2}
k	Reaction rate constant of electrode	m s^{-1}
n	Number of electrons participating in the reaction	
R_f	Film resistance	
R	Ideal gas constant	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
s	Stoichiometric coefficient	
T	Temperature	K
t	Transference number	
U	Equilibrium potential	V
z	Ionic charge	
α	Symmetric factor	

Parameters	Explanation	Values
$\varepsilon_{\text{emis}}$	Blackness of the battery surface	
ε	Volume fraction	
η	Overpotential on the electrode	V
κ	Ionic conductivity	S m^{-1}
λ_l	Thermal conductivity of liquid phase	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
λ	Thermal conductivity of solid phase	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ	Density	Kg m^{-3}
σ	Electric conductivity of electrode	S m^{-1}
$\sigma_{\text{S-B}}$	Stefan-Boltzmann constant	$5.676 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
τ	Tortuosity	
ϕ	Potential	V
Subscripts		
0	Initial state	
<i>eff</i>	Effective	
<i>s</i>	Solid phase	
<i>l</i>	Liquid phase	
<i>ref</i>	Reference	
Superscripts		
Max	Theoretical maximum	
Surf	Surface	
+	cation	