(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월03일
(11) 등록번호 10-1549906
(24) 등록일자 2015년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01R 31/36 (2006.01) *H01M 10/48* (2015.01)
(21) 출원번호 10-2013-0048677
(22) 출원일자 2013년04월30일
심사청구일자 2014년04월07일
(65) 공개번호 10-2014-0129844
(43) 공개일자 2014년11월07일
(56) 선행기술조사문헌
JP2002345158 A*
KR1020050019856 A*
KR1020070001965 A
JP2008309651 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
정슬기
서울특별시 서초구 신반포로15길 4, 101동 204호 (반포동, 반포푸르지오아파트)
임지선
대전광역시 대덕구 홍도로 103 (중리동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 양찬호

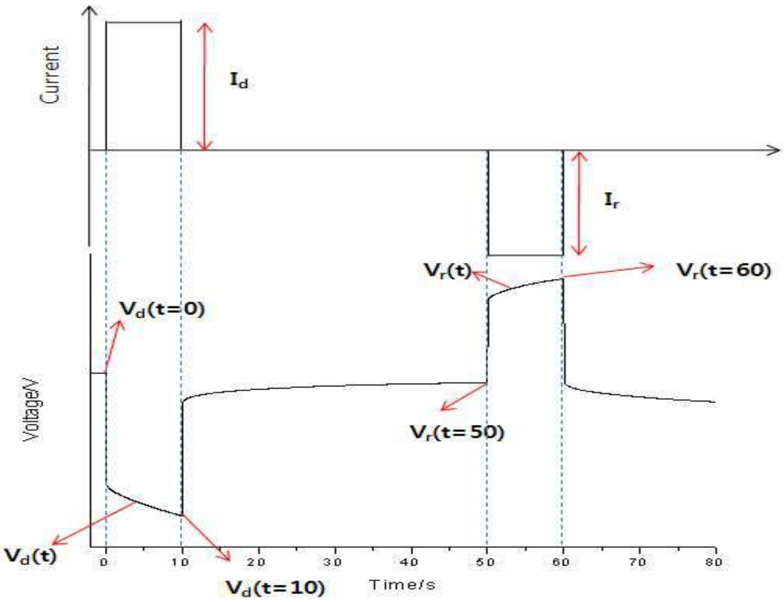
(54) 발명의 명칭 **리튬이차전지의 상온에서의 수명예측방법**

(57) 요 약

본 발명은 고온에서 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려한 리튬이차전지의 상온에서의 수명 특성을 예측하는 방법에 관한 것으로, 가속수명 실험법에 기반하여 상온보다 온도를 높여서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 이를 상온에서의 수명 (calendar life, operating life) 등을 예측하는 방법

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



에 관한 것이다.

본 발명의 일실시예에 따른 고온에서 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려한 리튬이차전지의 수명예측방법은 HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization)법을 적용하여 리튬이차전지의 출력을 측정하는 측정단계; 리튬이차전지의 잔존용량 (SOC)에 따라 가용 출력을 결정하는 가용출력결정단계; 및 상기 가용 출력을 결정하는 단계를 반복 수행하여 얻어지는 데이터를 이용하여 고온에서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 상온에서의 수명을 예측하는 수명예측단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

이철위

대전광역시 유성구 반석서로 109, 703-2304 (반석동, 반석마을7단지아파트)

윤성훈

대전광역시 유성구 전민로 71, 112-1106 (전민동, 삼성푸른아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	100332394
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	부품소재기술개발사업
연구과제명	Operating life 개선을 위한 HEV용 리튬이차전지 양극소재 및 전구체 개발(4차)
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

고온에서 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려한 리튬이차전지의 수명예측방법에 있어서,

HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization)법을 적용하여 리튬이차전지의 출력을 측정하는 측정단계;

리튬이차전지의 잔존용량 (SOC)에 따라 가용 출력을 결정하는 가용출력결정단계; 및

상기 가용 출력을 결정하는 단계를 반복 수행하여 얻어지는 데이터를 이용하여 고온에서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 상온에서의 수명을 예측하는 수명예측단계;를 포함하며,

상기 가용출력결정단계는

리튬이차전지의 잔존용량(SOC)에 따라 가용 출력을 결정하기 위해,

SOC를 80%에서 10%까지 10%씩 감소시켜 가면서 출력을 측정하되, 각각의 SOC에서의 특정의 테스트 프로파일이 규정되어 있고, 특정의 SOC에 도달하면 1시간 동안 전압을 안정화 시키고, 10초 동안 펄스 전류를 방전방향으로 인가하고, 10초 방전 전류인가 후 40초 동안의 휴식시간을 갖고 다시 10초동안 충전전류를 방전전류크기의 75%로 인가하고, 이후에 한시간에 한번 충방전이 가능한 방전전류 (1C c-rate)로 셀을 방전시킨 후 한시간동안 다시 전압을 안정화시키는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 수명예측방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

수명은 켈린더수명(calendar life)과 동작수명(operating life)을 포함하며, 고온을 40 ℃ ~ 80 ℃ 범위 중 어느 하나의 온도로 설정하여 수명을 예측하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 수명예측방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

단전지의 경우 단전지의 수명 특성인 펄스 주기(pulse cycle) 특성 수명의 평가를 반영하여 저장 실험의 경우 1주 간격으로 저장하며, 1주 저장시 280번 이상 펄스 출력 주기(pulse power cycle)를 가하는 것으로 수명을 예측하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 수명예측방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

고온의 범위내 각각의 온도에서 1주 동안 SOC 10% ~ SOC 90%에서 저장 후 특성을 평가하여 측정하고 이후에 약 300번 이상 펄스 출력 주기 실험을 수행하고 다시 저장하는 것을 반복하여 측정하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 수명예측방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 리튬이차전지는 양극으로는 스피넬계 $LiMn_2O_4$를 사용하고 음극으로는 인조흑연을 사

용하여 200mAh 급으로 파우치타입의 전지로 제작되는 단계;

1M $LiPF_6$ EC-DMC 전해질을 주입하여 이를 200mA의 속도로 4.3 V로 정전류 충전을 시키고, 200mA의 속도로 제작된 전지를 3.5 V까지 방전시키고, 200 mA로 4.3 V까지 완전 충전 (SOC =100) 충전시킨 후 SOC 50%에서 HPPC 실험을 수행하는 실험단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 수명예측방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 실험단계는

완전 충전된 전지를 SOC 50까지 방전시키고 40℃ 또는 55℃ 온도에서 1주일 저장 시킨 후 상온에서 HPPC 실험을 수행하고, 이러한 실험을 통하여 HPPC 실험 결과후 얻어진 출력 결과, 셀의 저항 및 두께 값을 이용하여 하기의 수학식(6) 및 (7)을 통하여 수명 특성 (calendar life, operating life) 결과를 얻는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 수명예측방법.

[수학식 6]

$$t = A\,M(t)^2 + B\,M(t)$$

여기서 A, B는 상수이고, t는 시간, M(t)는 전해질 확산 모델에서의 용량감소를 의미한다.

[수학식 7]

$$M(t) = p\,t^{0.5} - q \quad (p,\ q > 0)$$

여기서 p, q는 상수이다.

청구항 8

제 1 항, 제 3 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 방법을 실행하는 프로그램을 기록한 것을 특징으로 하는 컴퓨터로 판독 가능한 기록매체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고온에서 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려한 리튬이차전지의 상온에서의 수명예측방법에 관한 것으로, 가속수명 실험법에 기반하여 상온보다 온도를 높여서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 이를 상온에서의 수명 (calendar life, operating life) 을 예측하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 리튬이차전지의 경우 휴대폰, 노트북, 게임기 등의 소형전자 장치의 전원의 사용에서 자동차, 선박, 기차 등의 에너지 저장 장치로의 적용이 늘어나면서 급격히 중 대형화 되고 있는 추세이다.

[0003] 이러한 중대형화되는 추세에 있어서 가장 주목받고 있는 분야는 자동차의 전원으로 이용되는 것으로서 HEV (hybrid electric vehicle), plug-in HEV 등의 전원으로 이용되는 것으로 이러한 하이브리드 자동차용 전지는 용량, 출력, 수명등의 특성이 매우 중요하다 하겠다.

[0004] 특히 수명 특성 측정 방법은 기존의 상온에서 수명특성의 변화를 10-15년 동안 관찰해야하는데 이는 많은 시간이 걸리게 된다. 그러나 가속수명 실험법에 기반하는 수명 측정 방법은 상온보다 온도를 높여서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 상온에서의 수명 (calender life, operating life) 등을 예측하게 된다.

[0005] 밧데리 캘린더수명 (calender life)은 활성상태로 사용중이거나 비활성 상태라도 밧데리가 사용불능이 되기까

지의 경과시간을 뜻한다. 캘린더수명은 단순히 1주간격으로 저장을 하고 pulse power 값만 비교하여 계산한다.

[0006] 동작수명(operating life)은 통상적으로 HEV 차량의 경우 단순 주행을 반복하며 전지에 로드가 걸리게 되므로 이를 고려한 수명 특성 예측 방법이다. 단전지의 경우 실제 작동 특성을 부여하기 매우 어려우므로 단전지의 수명 특성인 pulse cycle 특성 수명 (10년 15만 사이클)의 평가를 반영하는 것이 필요하다. 저장 실험의 경우 1주 간격으로 저장하게 되므로 10년간 15만 사이클을 고려하게 되면 1주 저장시 288번 pulse cycle을 가하는 것으로 operating life를 예측한다.

[0007] 통상적인 HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization) 실험을 통하여 얻어낸 출력의 결과를 이용하여 가용 출력 및 에너지가 특정의 기준을 못하게 되는 때를 셀의 수명이 다한 EOL (end of life) 로 정한다. 셀의 EOL은 USABC (United States Advanced Battery Consortium) 규격에 따르면 25 % 출력저하 시기로 규정된다.

[0008] 도 1에서는 이러한 EOL에 도달한 셀에 대한 문헌 결과를 도식적으로 나타내었다. 이러한 25 % 출력저하 시기를 저항의 변화로 나타내게 되면 하기의 수학식 (1)과 같이 표현된다.

[0009] [수학식 1]

[0010] $$REOL = [(1-RBOL/25)*100]$$

[0011] 여기에서 R은 저항, BOL은 beginning of life 이다.

[0012] 온도에 따른 시간에 대한 저항의 변화를 도 2에 나타내었다. 저장온도가 증가함 ($T1 < T2 < T3$) 에 따라 EOL이 도달하는 시간이 점점 짧아지게 된다는 것을 알 수 있으며, EOL의 도달시간은 $CL_1 < CL_2 < CL_3$으로 짧아지는 변화를 보이게 된다.

[0013] 이러한 시간을 이용하여 레니 우스 관계 (arrhenious relationship)를 인용하여 k, B를 구하게 되는데 이는 하기의 수학식 (2)와 같이 표현된다.

[0014] [수학식 2]

[0015] $$\ln (CL) = k - B/T$$

[0016] 여기에서 CL은 calendar life, k, B는 임의의 상수, T는 저장온도이며, 수학식 (2)에서 상온에서의 수명을 도 3에 도식적으로 나타내었다.

[0017] 이러한 리튬이차전지 수명특성 측정에 있어서 특히 LMO (Lithium Manganese Oxide)를 이용한 HEV 전지의 경우 LMO에서의 망간 용해에 따른 수명저하에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔는데 통상적으로 양극에서 전해질에 의해 생성된 산에 의해 망간이온이 용해되고 용해된 망간은 음극으로 이동하여 SEI (solid electrolyte interphase) 필름을 용해시키거나 저항을 증가시키게 되는 문제점을 가지고 있다.

[0018] 특히 음극 SEI 저항 특성 변화 시간에 따라 SEI 층이 생성되어 저항이 증가하게 되는데 이러한 SEI 층의 저장 시간에 따른 성장속도는 식 (3) 과 같은 지수함수의 모습을 따르게 되는 것으로 알려져 있다.

[0019] [수학식 3]

[0020] $$dL/dt = K0 \exp(-f L)$$

[0021] 여기서 L은 SEI 층의 두께, t는 시간, K0는 초기상수 그리고 f는 Cell이 EOL에 도달하는 속도인 속도 인자이다.

[0022] 그러므로 이러한 용해 메카니즘을 수명 예측 방법과 연결하여 좀더 정교하고 예측성이 뛰어난 수명 예측법의 개발이 필요하다 하겠다.

선행기술문헌

특허문헌

[0023] (특허문헌 0001) [특허문헌1]일본공개공보 제2009-193919호, 도 3 참조

(특허문헌 0002) [특허문헌2]특허등록번호 10-0903489호, 도 1 참조

발명의 내용

해결하려는 과제

[0024] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 고온에서 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려한 리튬이차전지의 상온에서의 수명예측방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0025] 또한 본 발명은 가속수명 실험법에 기반하여 상온보다 온도를 높여서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 이를 상온에서의 수명 (calendar life, operating life)을 예측하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0026] 본 발명의 일실시예에 따른 고온에서 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려한 리튬이차전지의 수명예측방법은 HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization)법을 적용하여 리튬이차전지의 출력을 측정하는 측정단계; 리튬이차전지의 잔존용량 (SOC)에 따라 가용 출력을 결정하는 가용출력결정단계; 및 상기 가용 출력을 결정하는 단계를 반복 수행하여 얻어지는 데이터를 이용하여 고온에서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 상온에서의 수명을 예측하는 수명예측단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 바람직하게는, 상기 가용출력결정단계는 리튬이차전지의 잔존용량 (SOC)에 따라 가용 출력을 결정하기 위해, SOC를 80%에서 10%까지 10%씩 감소시켜 가면서 출력을 측정하되, 각각의 SOC에서는 특정의 테스트 프로파일이 규정되어 있고, 특정의 SOC에 도달하면 1시간 동안 전압을 안정화 시키고, 10초 동안 펄스 전류를 방전방향으로 인가하고, 10초 방전 전류인가 후 40초 동안의 휴식시간을 갖고 다시 10초 동안 충전전류를 방전전류크기의 75%로 인가하고, 이후에 한시간에 한번 충방전이 가능한 방전전류 (1C c-rate)로 셀을 방전시킨 후 한시간동안 다시 전압을 안정화시키는 과정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 바람직하게는, 수명은 켈린더수명(calendar life)과 동작수명(operating life)을 포함하며, 고온을 40 ℃ ~ 80 ℃ 범위 중 어느 하나의 온도로 설정하여 수명을 예측하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 바람직하게는, 단전지의 경우 단전지의 수명 특성인 펄스 주기(pulse cycle) 특성 수명의 평가를 반영하여 저장 실험의 경우 1주 간격으로 저장하며, 1주 저장시 280번 이상 펄스 출력 주기(pulse power cycle)를 가하는 것으로 수명을 예측하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 더 바람직하게는, 고온의 범위내 각각의 온도에서 1주 동안 SOC 10% ~ SOC 90%에서 저장 후 특성을 평가하여 측정하고 이후에 약 300번 이상 펄스 출력 주기 실험을 수행하고 다시 저장하는 것을 반복하여 측정하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 바람직하게는, 상기 리튬이차전지는 양극으로는 스피넬계 $LiMn_2O_4$를 사용하고 음극으로는 인조흑연을 사용하여 200mAh 급으로 파우치타입의 전지로 제작되는 단계; 1M $LiPF_6$ EC-DMC 전해질을 주입하여 이를 200mA의 속도로 4.3 V로 정전류 충전을 시키고, 200mA의 속도로 제작된 전지를 3.5 V까지 방전시키고, 200 mA로 4.3 V까지 완전 충전 (SOC =100) 충전시킨 후 SOC 50%에서 HPPC 실험을 수행하는 실험단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 더 바람직하게는, 상기 실험단계는 완전 충전된 전지를 SOC 50까지 방전시키고 40℃ 또는 55℃ 온도에서 1주일 저장 시킨 후 상온에서 HPPC 실험을 수행하고, 이러한 실험을 통하여 HPPC 실험 결과후 얻어진 출력 결과, 셀의 저항 및 두께 값을 이용하여 수명 특성 (calendar life, operating life) 결과를 얻는 과정을 포함하는 것

을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명의 다른 실시예로 리튬이차전지의 수명예측방법을 실행하는 프로그램을 기록한 것을 특징으로 하는 컴퓨터로 판독 가능한 기록매체를 포함한다.

발명의 효과

[0034] 따라서, 본 발명은 고온에서 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려한 리튬이차전지의 상온에서의 수명 특성(calendar life, operating life) 모델을 이용하여 출력을 측정하고 수명을 예측하는 방법을 제공하여 기존의 상온에서 수명특성의 변화를 10-15년 동안 관찰해야하는 것을 온도를 높여서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간동안 관찰된 결과를 이용하여 보다 간단하고 쉽게 상온에서의 수명 (calendar life, operating life) 을 예측하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 보관온도, 보관시간에 따른 출력에 대한 변화를 도식적으로 나타낸 그림이다.

도 2는 보관온도, 보관시간에 따른 저항에 대한 변화를 도식적으로 나타낸 그림이다.

도 3은 수명예측 결과를 그래프로 도시한 그림이다.

도 4는 HPPC실험에 따라 측정되는 전압, 저항의 시간에 대한 변화를 도시적으로 나타낸 그림이다.

도 5는 HPPC실험에 따라 측정되는 출력의 시간에 대한 변화 및 수명 (CL, OL) 예측 방법을 도시적으로 나타낸 그림이다.

도 6은 40℃ 온도에서 HPPC실험에 따라 측정된 전압, 저항 및 출력등의 시간에 대한 그래프이다.

도 7은 55℃ 온도에서 HPPC실험에 따라 측정된 전압, 저항 및 출력등의 시간에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0037] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구성된다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이차전지의 수명예측방법은 고온에서 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려한 리튬이차전지의 수명예측방법이다. 본 발명은 HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization)법을 적용하여 리튬이차전지의 출력을 측정하는 측정단계; 리튬이차전지의 잔존용량 (SOC)에 따라 가용 출력을 결정하는 가용출력결정단계; 및 상기 가용 출력을 결정하는 단계를 반복 수행하여 얻어지는 데이터를 이용하여 고온에서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 상온에서의 수명을 예측하는 수명예측단계;를 포함한다.

[0039] 상기 가용출력결정단계는 리튬이차전지의 잔존용량 (SOC)에 따라 가용 출력을 결정하기 위해, SOC를 80%에서 10%까지 10%씩 감소시켜 가면서 출력을 측정하되, 각각의 SOC에서는 특정의 테스트 프로파일이 규정되어 있고,

특정의 SOC에 도달하면 1시간 동안 전압을 안정화 시키고, 10초 동안 펄스 전류를 방전방향으로 인가하고, 10초 방전 전류인가 후 40초 동안의 휴식시간을 갖고 다시 10초 동안 충전전류를 방전전류크기의 75%로 인가하고, 이후에 한시간에 한번 충방전이 가능한 방전전류 (1C c-rate)로 셀을 방전시킨 후 한시간동안 다시 전압을 안정화 시키는 과정을 포함한다.

[0040] 상기 수명은 켈린더수명(calendar life)과 동작수명(operating life)을 포함하며, 고온을 40 ℃ ~ 80 ℃ 범위 중 어느 하나의 온도로 설정하여 수명을 예측한다.

[0041] 상기 리튬이차전지는 양극으로는 스피넬계 LiMn204를 사용하고 음극으로는 인조흑연을 사용하여 200mAh 급으로 파우치타입의 전지로 제작되고, 1M LiPF6 EC-DMC 전해질을 주입하여 이를 200mA의 속도로 4.3 V로 정전류 충전을 시키고, 200mA의 속도로 제작된 전지를 3.5 V까지 방전시키고, 200 mA로 4.3 V까지 완전 충전 (SOC =100) 충전시킨 후 SOC 50%에서 HPPC 실험을 수행한다. 완전 충전된 전지를 SOC 50까지 방전시키고 40℃ 또는 55℃ 온도에서 1주일 저장 시킨 후 상온에서 HPPC 실험을 수행하고, 이러한 실험을 통하여 HPPC 실험 결과후 얻어진 출력 결과, 셀의 저항 및 두께 값을 이용하여 수명 특성 (calendar life, operating life) 결과를 얻는다.

[0042] 본 발명에 의해 제공되는 수명특성 (calendar life, operating life) 예측 모델은 리튬이차전지의 수명 측정에 있어서 가장 중요한 지표인 출력 (power)을 측정하기 위해 파우치 셀 (Pouch Cell)에서 직류 펄스 전원을 가하여 이에 대한 전압의 변화를 측정하는 HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization)법을 적용한다. 이는 국제적으로 표준화된 방법으로서 미국의 DOE (department of energy)에서 그 방법을 규정하여 출력의 측정조건을 규정한바 있다. (참조 : FreedomCar battery test manual for power-assist hybrid electric vehicles, DOE/ID-11069, 2003). 이러한 측정법은 리튬이차전지의 잔존용량 (SOC, state of charge)에 따라 가용 출력을 결정하는 방법으로서 SOC를 80%에서 10% 까지 10% 씩 감소시켜 가면서 출력을 측정하게 된다. 각각의 SOC에서는 특정의 테스트 프로파일 (Test profile)이 규정되어 있는데, 특정의 SOC에 도달하면 1시간 동안 전압을 안정화 시키고 10초 동안 펄스 (pulse) 전류 (Idis)를 방전방향으로 (전압이 낮아지는) 인가한다. 10초 방전 전류인가 후 40초 동안의 rest time을 갖고 다시 10초 동안 충전전류(Iregen)를 방전전류크기의 75%로 인가한다 (Iregen.= 0.75 Idis). 이후에 한시간에 한번 충방전이 가능한 방전전류 (1C c-rate)로 셀을 방전시킨 후 한시간동안 다시 전압을 안정화 시킨다. 이후에도 반복적으로 위의 과정을 수행하게 된다. 도 4에서는 이러한 HPPC 실험에 인가되는 전류 패턴을 모식적으로 나타내었다.

[0043] 이를 통해 얻어지는 데이터를 이용하여 상온보다 온도를 높여서 빠르게 셀의 수명을 저하시켜 짧은 기간 동안 관찰된 결과를 이용하여 상온에서의 수명 (calendar life, operating life)등을 예측하는 방법을 제공한다.

[0044] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0045] 본 발명은 리튬이차전지 수명에 있어서 특히 용해 메카니즘과 수명 예측 방법을 고려하여 복합구조를 갖는 새로운 SEI 성장 모델을 적용하여 좀더 정교하고 예측성이 뛰어난 수명 예측 방법을 제공한다. 복합구조 모델을 갖는 SEI 층 구조는 흑연과의 계면부근에서는 결정구조를 갖는 이온 conductor로 구성되고 전해질과의 계면부근에서는 고분자로 이루어진 구조를 갖는다.

[0046] 이러한 복합구조 모델의 경우 SEI 층의 성장이 전해질의 확산 혹은 전자전도 모델의 고려가 가능하나 실제전지에서는 확산모델로 충분히 설명 가능하며 이를 수학식 (4), (5)에 나타내었다.

[0047] [수학식 4]

[0048] $$M(t) = A\ t^{0.5}$$

[0049] [수학식 5]

[0050] $$A = a\ S\ m\ C0\ D(T)^{0.5} / \pi^{0.5}$$

[0051] 상기 수학식 (4),(5)는 전해질 확산 모델에서의 용량감소를 M(t)라 하였을 경우 시간에 따른 모델식이며 이는

시간에 따라 용량이 0.5 승으로 감소함을 나타낸다.

[0052] 또한 전자전달모델에서의 시간과 용량감소와의 관계식은 수학식 (6), (7) 으로 나타낸다.

[0053] [수학식 6]

[0054] $t = A\,M(t)^2 + B\,M(t)$

[0055] 여기서 A, B는 상수이고, t는 시간을 의미한다.

[0056] [수학식 7]

[0057] $M(t) = p\,t^{0.5} - q\ (p,\ q > 0)$

[0058] 여기서 p, q는 상수이다.

[0059] 결과적으로 모델에 따른 수학적 식은 매우 유사하며 이를 이용하여 시간에 대한 용량감소를 분석할 수 있다.

[0060] 그러므로 본 발명에서는 단전지의 경우 이러한 실제 작동 특성을 부여하기 매우 어려우므로 단전지의 수명 특성인 pulse cycle 특성 수명 (10년 15만 사이클)의 평가를 반영하여 저장 실험의 경우 1주 간격으로 저장하게 되므로 10년간 15만 사이클을 고려하게 되면 1주 저장시 288번 pulse power cycle을 가하는 것으로 operating life를 예측하고 calendar life를 포함하는 operating life 예측 방법을 도 5에 나타내었다. 각각의 온도에서 1주동안 SOC50에서 저장후 특성을 평가하여 측정하고 이후에 약 300번의 pulse power cycle 실험을 수행하고 다시 저장하는 것을 반복하여 실험하였다.

[0061] 도 5는 HPPC 실험에 따라 측정되는 출력의 시간에 대한 변화 및 수명 (CL, OL) 예측 방법을 도시적으로 나타낸 그림이다. 도 5에서 보듯이, 저장 조건으로 온도를 40℃ 또는 55℃ 온도로, SOC를 50%로 설정한다. 1주 저장 후에 용량 M(t), 저항 R(t), 출력 P(t), 및 두께 L(t)를 측정한다. 90초 간격의 Pulse cycle로 7.5hr 동안 288번을 측정한다. 0.4Ah cell에 대해 1W 펄스 출력과 펄스 출력의 페이드(fade)를 측정한다.

[0062] 상기와 같은 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 구체화하겠는 바, 본 발명이 이러한 실시예에 한정되지는 않는다.

[0063] 제조예 1

[0064] 양극으로는 스피넬계 $LiMn_2O_4$를 사용하고 음극으로는 인조흑연을 사용하여 200mAh 급으로 파우치타입의 전지를 제작하고 여기에 1M $LiPF_6$ EC-DMC 전해질을 주입하여 이를 200mA의 속도로 4.3 V 로 정전류 충전을 시킨다. 이후에 200mA의 속도로 제작된 전지를 3.5 V 까지 방전시킨다. 이때 전지의 용량을 측정해 보면 약 200mAh 정도임을 관찰하였다. 이러한 셀을 다시 200 mA로 4.3 V 까지 완전 충전 (SOC =100) 충전시킨 후 SOC 50에서 실시예 1, 2 와 같은 HPPC 실험을 수행하였다.

[0065] 실시예 1

[0066] 제조예 1과 같이 완전 충전된 전지를 SOC 50까지 방전시키고 40℃ 온도에서 1주일 저장 시킨 후 상온에서 HPPC 실험을 수행한다. 이러한 실험을 통하여 HPPC 실험 결과후 얻어진 출력 결과, 셀의 저항 및 두께 값을 식 (6) 및 (7)을 통하여 얻어진 수명 특성 (calendar life, operating life) 결과를 도 6에 나타내었다.

[0067] 실시예 2

[0068] 55℃ 온도에서 실시예1과 유사한 방법으로 얻어진 수명특성 결과를 도 7에 나타내었다.

[0069] 도 6 내지 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 2를 통하여 얻어진 수명 특성 (calendar life, operating life) 결과를 나타낸 그림이다.

[0070] 도 6과 도 7의 경우를 비교하면, HPPC 실험을 통하여 얻어지는 출력 결과는 저항 및 두께 값 및 온도에 영향이 있음을 알 수 있었다. 또한 식 (6) 내지 (7) 이 잘 성립한다는 것을 확인하였다.

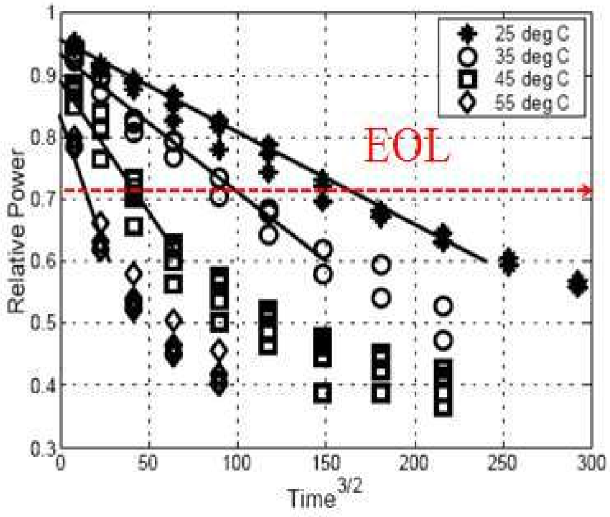
[0071] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 수명 예측 방법은 다양한 전자적으로 정보를 처리하는 수단을 통하여 수행될 수 있는 프로그램 명령 형태로 구현되어 저장 매체에 기록될 수 있다. 저장 매체는 프로그램 명령, 데이터 파일, 데이터 구조 등을 단독으로 또는 조합하여 포함할 수 있다.

[0072] 저장 매체에 기록되는 프로그램 명령은 본 발명을 위하여 특별히 설계되고 구성된 것들이거나 소프트웨어 분야 당업자에게 공지되어 사용 가능한 것일 수도 있다. 저장 매체의 예에는 하드 디스크, 플로피 디스크 및 자기 테이프와 같은 자기 매체(magnetic media), CD-ROM, DVD와 같은 광기록 매체(optical media), 플롭티컬 디스크(floptical disk)와 같은 자기-광 매체(magneto-optical media) 및 롬(ROM), 램(RAM), 플래시 메모리 등과 같은 프로그램 명령을 저장하고 수행하도록 특별히 구성된 하드웨어 장치가 포함된다. 또한 상술한 매체는 프로그램 명령, 데이터 구조 등을 지정하는 신호를 전송하는 반송파를 포함하는 광 또는 금속선, 도파관 등의 전송 매체일 수도 있다. 프로그램 명령의 예에는 컴파일러에 의해 만들어지는 것과 같은 기계어 코드뿐만 아니라 인터프리터 등을 사용해서 전자적으로 정보를 처리하는 장치, 예를 들어, 컴퓨터에 의해서 실행될 수 있는 고급 언어 코드를 포함한다.

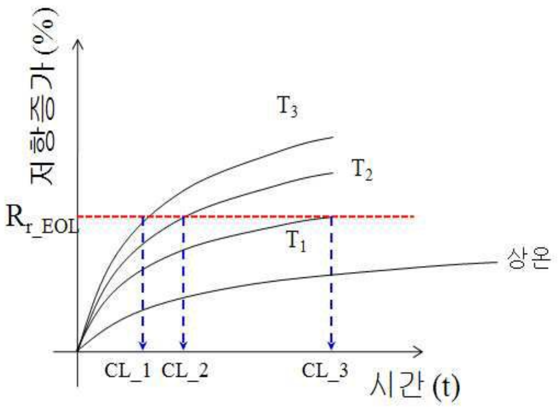
[0073] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

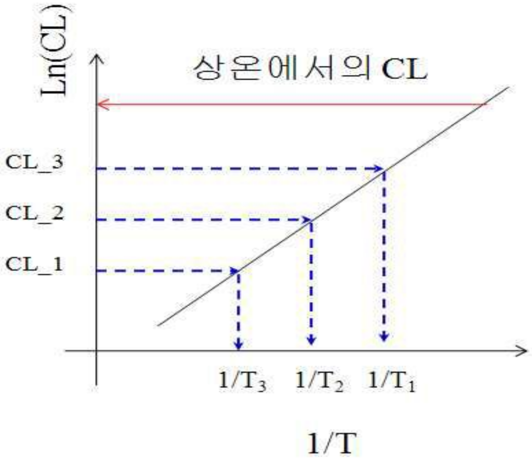
도면1



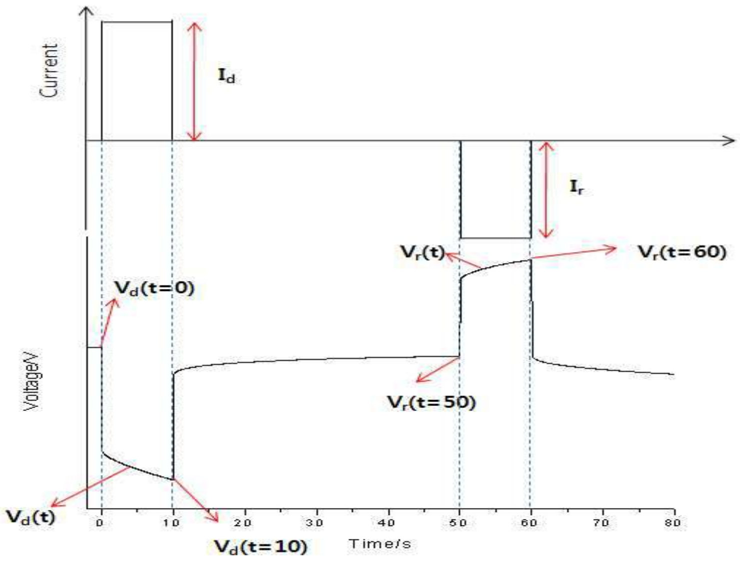
도면2


저항증가(%)
R_{r_EOL}
T_3
T_2
T_1
상온
CL_1 CL_2
CL_3
시간(t)

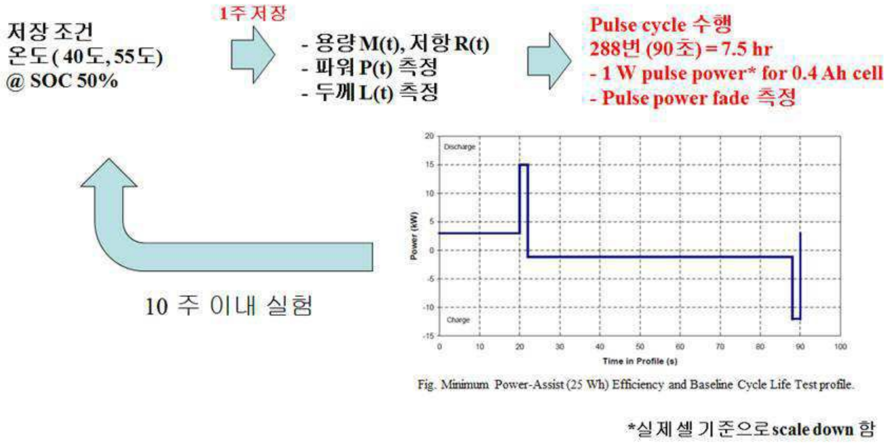
도면3


Ln(CL)
상온에서의 CL
CL_3
CL_2
CL_1
$1/T_3$ $1/T_2$ $1/T_1$
1/T

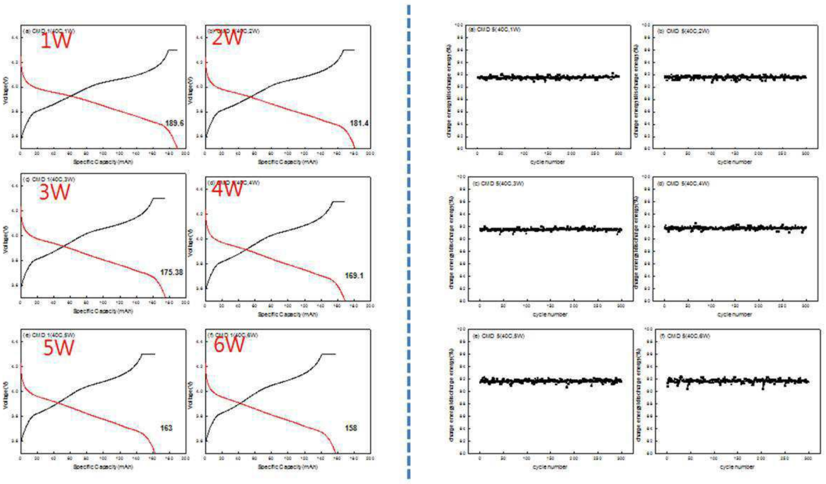
도면4


Current
I_d
I_r
$V_r(t)$
$V_r(t=60)$
$V_d(t=0)$
Voltage/V
$V_r(t=50)$
$V_d(t)$
0 10 20 30 40 50 60 70 80
$V_d(t=10)$
Time/s

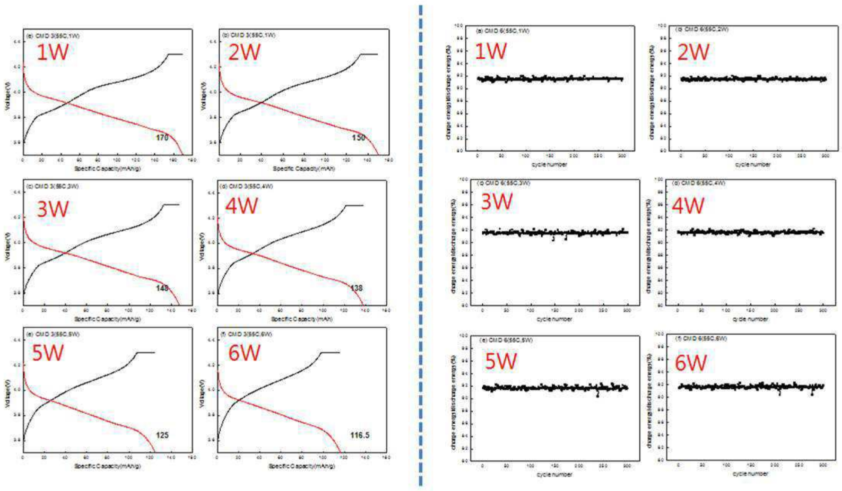
도면5


저장 조건
온도(40도, 55도)
@ SOC 50%
1주 저장
- 용량 M(t), 저항 R(t)
- 파워 P(t) 측정
- 두께 L(t) 측정
Pulse cycle 수행
288번 (90초) = 7.5 hr
- 1 W pulse power* for 0.4 Ah cell
- Pulse power fade 측정
10 주 이내 실험
Discharge
Charge
Power (kW)
Time in Profile (s)
Fig. Minimum Power-Assist (25 Wh) Efficiency and Baseline Cycle Life Test profile.
*실제 셀 기준으로 scale down 함

도면6


1W
2W
3W
4W
5W
6W
189.6
181.4
175.38
169.1
163
158
Specific Capacity (mAh)
cycle number

도면7


1W
2W
3W
4W
5W
6W
170
150
148
138
125
116.5
Specific Capacity(mAh/g)
cycle number