

EV용 43V, 100Ah급 Lithium Ion Battery Module의 제조 및 특성

형유업, 도칠훈, 윤문수, 문성인
한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀
염덕형*, 박천준*, 윤성규*
*(주)서통 전지기술연구소

Fabrication and Characterization of 43V, 100Ah-Class Lithium Ion Battery Module for Electric Vehicle

Yoo-Eup Hyung, Chil-Hoon Doh, Mun-Soo Yun, Seong-In Moon
Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute
P.O.Box 20, Changwon, 641-600, Korea
Duk-Hyeng Yum*, Chun-Jun Park*, Seong-Kyu Yun*
*Battery Research & Development Center, STC Corporation,
261, Gongdan-Dong, Gumi-City, Kyungbuk, 730-030, Korea

Abstract

Large capacity lithium ion battery have been studied by Sony, KERI/STC, SAFT, Sanyo, GS battery and Hitachi. Lithium ion battery module for EV have been demonstrated by Sony(battery)/Nissan(Vehicle) and KERI/STC.

At 36th battery symposium in Japan, KERI/STC presented 150Ah prototype, so called ion power, that had high energy density of 121Wh/kg, 314Wh/l. However the cycle performance was not so long. We had designed new prototype with regard to cycle life and safety. The resultant energy density of unit cell was 108.4Wh/kg, 258.2Wh/l and that of 12-series connected module was 76.0Wh/kg, 178.4Wh/l.

1. 서론

최근 인류의 경제, 사회활동의 대규모화에 따라 그에 수반한 환경부하가 증대·집적되고 지구온난화에 의한 지구환경문제가 대두되고 있으며, 이에따

른 일련의 정책의 하나로 미국의 캘리포니아주에서는 the Clean Air Act를 제정하였으며, 2003년에는 전체 자동차 판매량 중 10%의 ZEV(zero emission vehicle) 판매를 규정하고 있다¹⁾. 이에따라, 미국에서는 EV용 전지를 개발하기 위해 USABC가 구성되었으며²⁾, 일본에서는 LIBES(Lithium Battery Energy Storage) 과제³⁾를 통하여 전력저장용의 장수명형과 전기자동차용의 고에너지 밀도형으로 구분하여 리튬이온전지를 개발 중에 있다. 유럽에서는 독일, 프랑스, 덴마크가 참여하여 전기자동차용 리튬전지를 개발 대상으로하는 Joule Program⁴⁾을 수행 중이다. 이와같이 세계 각국에서는 배기가스 및 소음공해가 없는 전기자동차의 핵심 부품인 고성능 무공해 전지를 집중 개발 중에 있다⁵⁾⁶⁾⁷⁾.

전기자동차의 실용화는 가솔린 차량과 동등한 성능 및 가격경쟁력을 가져야 가능하다. 전기자동차의 성능은 가솔린차량과 달리 에너지원인 전지의 특성에 의해 좌우된다. 따라서 전기자동차가 소비자의 구매욕구 및 가격경쟁력을 갖기 위해 필요한 최소한의 전지 특성을 USABC는 중기 및 장기적인 목표로 설정하였으며 표 1과 같다.

Table 1 USABC Criteria for Advanced Battery Technologies

		중기	장기	차량특성
에너지밀도 (C/3)	Wh/kg	>80	200	주행거리
	Wh/ℓ	135	300	
출력밀도 (80% DOD 30s)	Wh/kg	150	400	가속능력 등판능력
	Wh/ℓ	250	600	
수명 (용량&출력저하 20%)	기간(년)	5	10	전지교체기간
	Cycle(회)	600	1000	
가격(\$/kWh) (10000대 40kWh급)		<150	<100	차량구매가격
사용온도(℃)		-30~60	-40~60	
충전시간(h)		6	3~6	
급속충전(40 to 80% SOC)		<15min	<15min	
효율(%)		75	75	
자기방전율(%)		<15(2일)	<15(2월)	
Maintenance		No	No	

이와 같은 USABC의 목표를 만족시키기 위해 세계적으로 많은 전지시스템이 연구되었으며 그중 중기목표에 미달이기는 하나 lead acid전지의 경우 1996년말 현재 미국의 GM에 의해서 EV1이라는 모델명으로 상용화가 이루어졌으며 캘리포니아에서 시판중이다. 또한 2003년에 실용화가가능하다고 판단되는 신형전지로서 Ni-MH, Li ion, Li-polymer 등의 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 본 연구에서 대상으로 하는 Li ion전지는 고에너지밀도(소형, 경량), 고전지전압(3~4V급), 장수명(1000회이상), 낮은자기방전율(3~10%/월), No memory effect, 넓은 사용온도 범위(-20~60°C), 급속충전(80~90% charging within 1h), 고출방전, 및 무공해라는 많은 장점을 가지고 있다. 다만 현재 사용되는 재료의 가격이 Ni-MH의 약2배, Ni-Cd의 4배이상이라는 단점이 있어 정극물질인 LiCoO₂를 Ni 또는 Mn을 사용하는 재료의 개발이 진행중이다.

Li ion 전지의 경우 크기가 consumer용의 소형에서 EV용의 대형으로 scale-up함에 따라 안전성과 열적문제로 인하여 수명과 성능이 소형에 비해 크게 떨어질 것으로 예상되어왔고, EV용으로 대용량 전지를 직렬연결하여 pack 또는 battery system으로 사용하는 경우에 과충전과 과방전에 의하여 폭발이나 발화의 위험성 때문에 단시일내에 1000 cycle이상의 수명을 만족시키는 Li ion 전지의 개발을 불가능하다고 지적되어 왔다. 그러나 일본의 Sony Energytec.과 프랑스의 SAFT사에서는 각각 cell controller⁸⁾와 intelligent centralized electronic control system(ICECS)⁹⁾를 사용하여 각각의 전지를 제어하는 방식을 통하여 과충전이나 과방전이 일어나지 않게 bypass circuit을 사용하여 cell balancing을 실현하여 수명과 안전성을 동시에 해결하고자 하였다.

95년 4월에 일본의 Sony와 Nissan 자동차가 리튬이온전지를 탑재한 FEV II(concept car)를 개발하였으며 같은해 10월에는 Prarie JOY라는 양산용 모델을 개발하여 실차시험을 완료하였다

2. 100Ah급 리튬이온전지의 제조 및 특성시험

대용량 리튬이온전지의 balancing을 위하여 4cm×20cm크기의 극판을 사용하는 test cell을 제작하여 정극과 부극의 활물질의 양을 조절하여 용량 및 cycle 특성을 확인하였다.

100Ah급 대용량 리튬이온전지는 그림 1에 나타낸 것과 같은 순서로 제조

하였다. 정극합제는 LiCoO_2 , Lonza KS6 도전재 및 PVDF 결합제의 85:12:3 중량비로 1-methyl pyrrolidone(NMP)의 휘발성 용매와 함께 교반하여 제조하였으며, 부극합제는 MPCF 탄소재료 및 PVDF 결합제의 95:5의 중량비로 NMP와 함께 교반하여 제조하였다.

제조된 정극 및 부극합제는 전극도포기를 이용하여 알루미늄 및 구리 박막에 각각 양면 도포하고, 160°C 의 건조로를 이용하여 건조한 후 압착하였다. 압착된 정극 및 부극을 각각 $114\text{mm} \times 165\text{mm}$ 및 $116\text{mm} \times 165\text{mm}$ 의 전극판으로 제작하고, 전극판은 $118\text{mm} \times 165\text{mm}$ 의 격리막으로 enveloping 하였다.

정극 및 부극판은 각각 $200 \pm 05 \mu\text{m}$ 와 $225 \pm 10 \mu\text{m}$ 의 두께를 가지고 있으며, 각각 106매와 107매가 단전지의 제조에 사용되었다. 제조된 정극 및 부극판을 교대로 적층하여 전극 Stack을 제조하고, 전조에 넣은 후, 전극과 부극을 각각 terminal로 균접하고 그림 2에 나타낸 부품들을 이용하여 전지를 조립하였다. 최종적으로 container와 cover는 laser를 이용하여 용접하였다. 조립된 전지에 1M LiPF_6 EC/DEC(1:1)의 전해액을 감압 및 가압에 의하여 주입하고, 약 7.5기압에서 작동하는 안전변을 체결하여 100Ah급 대용량 리튬이온전지를 제작하였다.

제조된 대용량 리튬이온전지들은 조전지 접속을 위한 grading을 목적으로 표 2와 같이 초기 충방전 특성을 시험하였다.

이렇게 제조된 전지중 전지의 내부저항 및 용량이 유사하여 조전지 접속시 좋은 특성을 가질수 있다고 판단되는 전지 12개를 직렬접속하여 43.2V, 3.5kWh급 전지 block을 구성하고 충방전 시험을 행하였다. 이 단전지들(B1~B12)의 정극과 부극의 비는 1.32:1 이었다. 제조된 전지의 충방전시험은 Maccor사의 Series 2000 Charge/discharge Tester와 Digatron BTS-600 system을 이용하였다.

전지의 balancing을 위하여 제조 실험한 소형전지의 경우, 대체적으로 부극 활물질에 비해 정극활물질의 중량비가 크면 초기용량은 증가하고, 중량비가 적으면 초기용량은 적어지나 사이클수명이 길어지는 경향을 보였으며 본 연구에서는 1.3:1부근에서 용량 및 사이클 수명면에서 가장 우수한 특성을 보였다. 제조된 단전지는 109.8Ah의 용량을 나타내었다.

제조된 100Ah급 리튬이온전지의 규격은 표 3과 같고, 단전지 및 모듈의 사진은 표 3 및 사진 2와 같다.

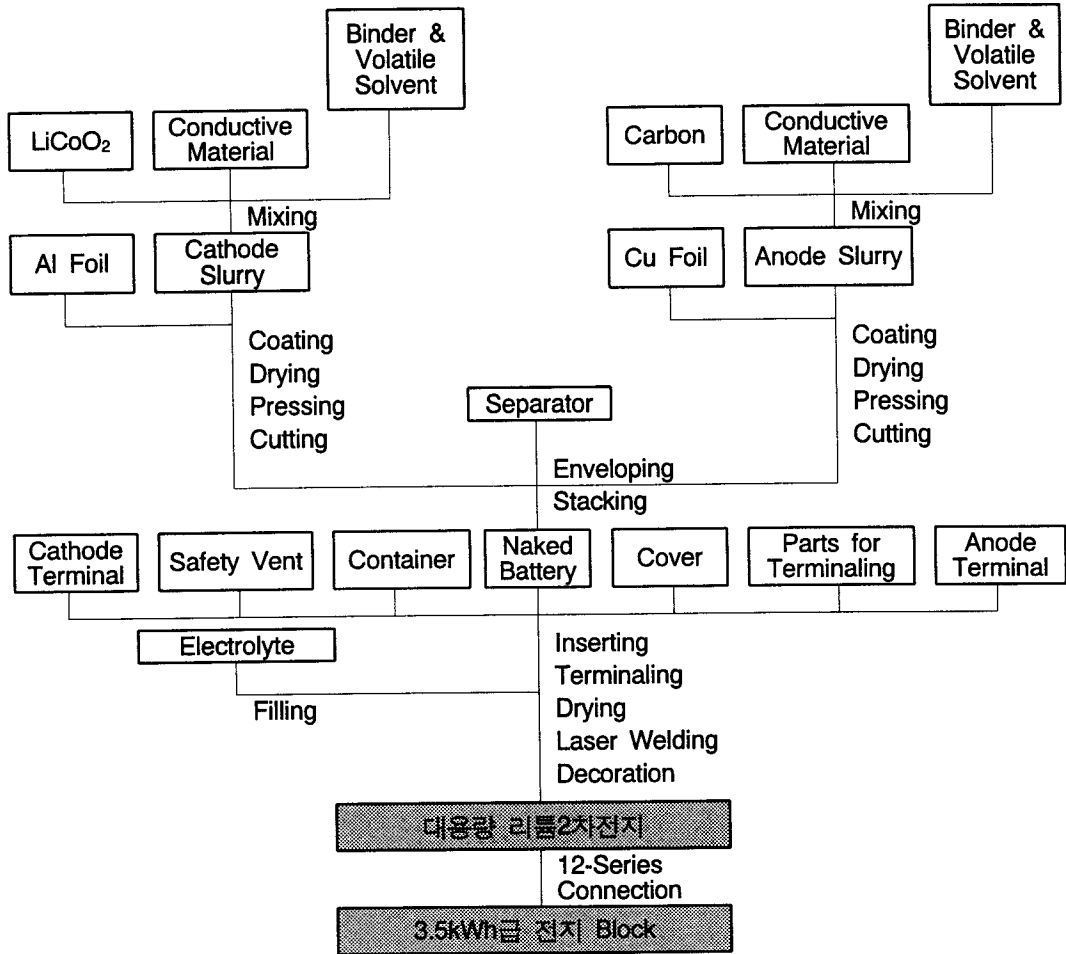


Fig. 1. Schematic diagram of fabrication of lithium ion battery.

Table 2 Charge/discharge Test Conditions of 100Ah Class Lithium Ion Battery

Cycle No.	충방전 조건		비고
	충전 ^{a)}	방전 ^{b)}	
1	1/2.7→20/4.2//4	20/2.7	high impedance charging & formation
2~5	40/4.2//4	40/2.7	grading

a) 정전류충전전류(A)/상한전압(V)//정전압충전하한전류(A)

b) 정전류방전전류(A)/하한전압(V)

Table 3 Specifications of 100Ah Class Lithium Ion Battery

항 목	단위	정극	부극
활 물 질		LiCoO ₂	MPCF 3000
전극 면적	mm ²	114×165	116×165
집전극 재질		알루미늄(Al)	구리(Cu)
합제 두께	μm	200	225
전극판 수	sheet	106	107
활물질 중량	g	796	602
전해액중량	g	750	
전해액		1M LiPF ₆ in EC & DEC(1:1)	
격리막		Porous Polypropylene	
전지중량	g	3800	
전지체적	ℓ	1.6	
전지규격	mm ³	120×68×200	

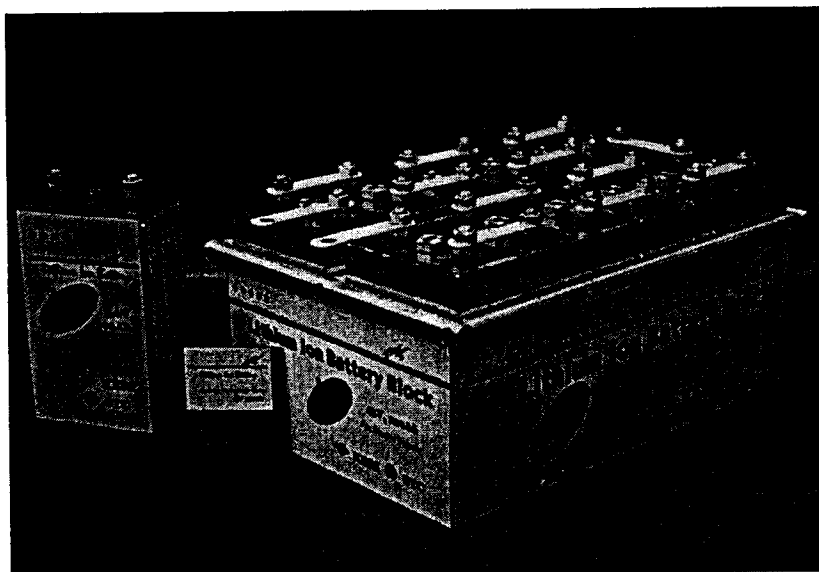


Photo 2. Photograph of 100Ah class lithium ion battery and module.

3. 결과 및 고찰

이상과 같이 제조된 단전지의 전형적인 초기충방전 특성을 그림 2에 나타내었다. 제작된 module 전지용 시제품 전지의 전형적인 1차충방전 곡선을 나타내고 있으며 전지조립직후의 OCV는 약 180mV에서 시간 경과에 따라 약간씩 낮아져서 약 12시간 후에는 90mV 정도로 유지되었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 제조된 단전지는 앞서 설명한 것처럼 방전종지전압인 2.7V 까지 high impedance charging(HIC)을 행하고 나서 약 0.2C의 전류밀도로 1차 충전과 방전을 행하게 된다. high impedance charging은 10~12분 소요되었다. 0.2C의 정전류충전후에는 4.2V 정전압충전을 행하게 되며 정전류충전시 사용한 전류의 20%의 전류가 될 때 cutoff하게 된다. 1차 충전 및 방전용량은 각각 144.37Ah와 125.32Ah로서 1차충방전 Ah효율은 86.8%였으며 평균방전전압은 3.71V였다. 충전종료시 휴지기간으로 바뀔 때의 전압강하로부터 계산한 전지의 내부저항은 약 2~3m Ω 이었다.

그림에서 charge capacity를 살펴보면 충전용량이 직선적으로 계속되다가 129.61Ah의 충전후에 정전압(CV, Constant Voltage) 충전으로 바뀌어 점차 전류와 함께 기울기가 줄어드는 것을 보이고 있다. 따라서 정전류충전단계 충전전기량은 전체 충전용량에 비해 11.2%였다.

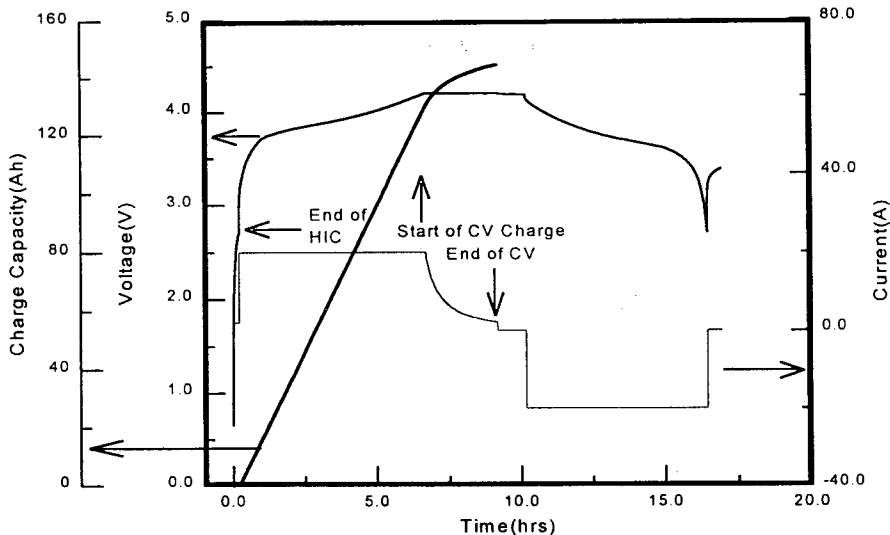


Fig. 2. Typical charge-discharge characteristics of prismatic lithium ion cell at first cycle.

제조된 단전지의 저온에서의 방전특성을 알아보기 위해 40A의 전류로 4.2V까지 충전, 정전압 4.2V에서 20A cutoff한 후에 40A로 방전했을 때의 방전특성을 그림 3에 나타내었다. 온도변화는 25, 0, , -20°C에서 동일한 충전 조건으로 시험하였다.

0°C와 -20°C의 방전용량은 25°C에서의 방전용량에 비해 각각 68%와 86%로서 낮은 경향을 보이고 있다. 그 이유는 사용한 유기전해액의 저온에서의 점도상승과 함께 이온의 이동도가 감소하고 따라서 전해액의 전도도가 떨어져 전지의 내부저항의 증가에 의해 상대적으로 적은 용량을 나타내는 것으로 설명될 수 있다. 따라서 온도의 감소로 인하여 전지의 내부저항이 증가하고 그 결과 평균방전전압도 감소하게 되는 것을 볼 수 있다.

그림 4에 16A의 전류로 충전하였을 때의 충전 특성 나타내었다. 16A의 충전시 이 모듈의 방전용량은 92.9Ah였으며 정전압충전단계에 의해 전체충전량의 8.5%가 더 충전될 수 있었다. 방전된 에너지는 3.99kWh로서 평균방전전압이 42.97V였다.

이상과 같은 단전지 및 모듈의 성능을 Sony의 것과 비교하여 표 4에 나타내었다.

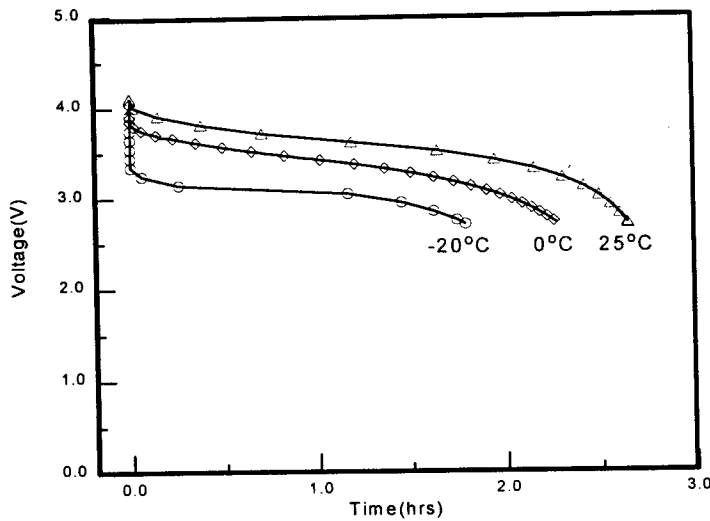


Fig. 3. Discharge characteristics at various temperature with 40A constant current.

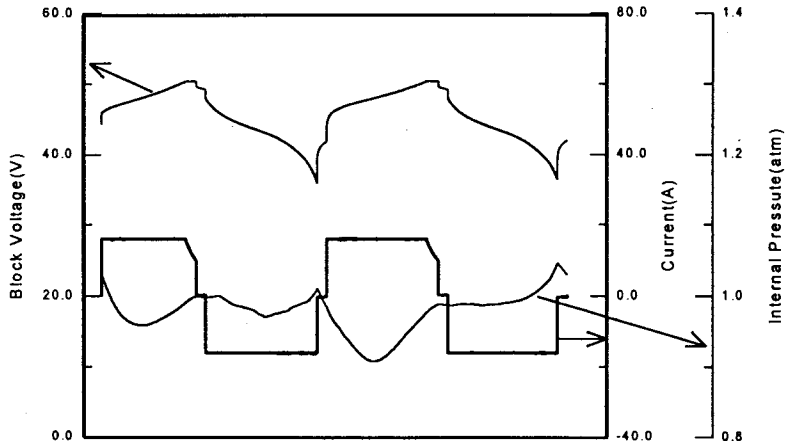


Fig. 4. The charge-discharge characteristics and internal pressure of battery module with cycling

Table 4 Specifications of Single Cell and Module Unit of Sony and KERI/STC

Cell Specifications	Single Cell		Module Unit	
	Sony	KERI/STC	Sony	KERI/STC
Size(mm)	67 ϕ × 410	120 × 68 × 200	440 × 290 × 150	430 × 260 × 200
Weight(kg)	3.3	3.9	29/8cells	52.5/12cells
Capacity(Ah)	100	112.8	100	92.9
Capacity(Wh)	363	420.1	2900	3990
Energy Density(Wh/kg)	110	108.2	100	76.0
Energy Density(Wh/ ℓ)	250	257.7	160	178.4
Cycle Life	>1200	under test	>1200	under test
Self-discharge Rate(%/M)	<10	under test	<10	under test

4. 결론

100Ah급 EV용 고성능 상온형 리튬이온전지 및 모듈의 제조 및 특성시험 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 단전지는 108.4Wh/kg 및 258.2Wh/l의 에너지밀도를 가졌다.
- 2) 충방전온도 특성은 0°C의 경우 25°C에 비해 85%의 용량을 갖는 것으로 나타났다. -20°C의 경우에는 25°C에 비해 30%가 감소한 용량을 나타내었으나 전지의 동작에는 문제가 없었다.
- 3) 3.6V, 100Ah급의 단전지 12개의 직렬연결에 의해 제조된 모듈은 평균방전 전압이 42.97V로서 방전용량은 92.9Ah였다. 방전된 에너지는 3.99kWh로서 76.0Wh/kg 및 178.4Wh/l의 에너지밀도를 가졌다.
- 4) 표 5에 세계적으로 개발된(또는 계획중인) EV용 단전지의 성능을 비교하여 나타내었다.

Table 5 Comparison of Results by KERI/STC with Previously Developed Results by the Other Groups

특 성		기관	Kansai Electric / Sumitomo	VARTA	SAFT (plan)	Sony (EV용 단전지)	KERI/STC (1995년)	KERI/STC (1996년)
		용량	Ah	328	30	100	100	150
Wh	1147		108	350	360	560	420.8	
에너지밀도	Wh/kg	58	100	105	110	120	108.4	
	Wh/ℓ	111	240	180	250	300	258.2	
정극 재료		LiCoO ₂	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiCoO ₂	LiCoO ₂	LiCoO ₂	
부극 재료		Graphite	Carbon	Carbon	Carbon	MCMB (Graphite)	MPCF (Graphite)	
개발년도(년)		1994	1995	*1997	1995	1995	1996	

Acknowledgement

본 연구는 통상산업부와 과학기술처에서 시행한 G7 차세대자동차기술 개발사업의 기술개발결과의 일부입니다.

참고문헌

- [1] D. F. Gosden, "Battery Requirements for Electric Vehicles", J. Power Sources, 45, 61~71, 1993.
- [2] R. A. Sutula, K. L. Heither, "Overview of the U.S. Department of Energy Electric and Hybrid Vehicle Program", The 12th International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application, Mar. 6~9, 1995.
- [3] "The Development of Dispersed-Type Battery Energy Storage Technology", NEDO, March 1995.
- [4] J. Garche, "Advanced Battery for Electric Vehicles in Europe", International Workshop on Advanced Batteries, Feb. 22~24, 1995, 342~343.
- [5] H. Yoshida, T. Tada, K. Hanafusa, F. Mizuno and T. Uemmya, "R&D of 1kWh-Class Lithium Ion Battery", International Workshop on Advanced Batteries, Feb. 22~24, 1995, 209~213.
- [6] G. Sarre, M. Broussely and R. Staniewicz, "Lithium-Carbon(Lithium-Ion) Battery System for Electric Vehicles", 12th International Electric Vehicle Symposium, Dec. 5~7, 1994, 571~579.
- [7] S. I. Moon et al., "R&D of High Performance Lithium Secondary Batteries for Electric Vehicles", Phase I Report of G7 project, 1993-5.
- [8] T. Miyamoto, M. Touda, K. Katayama, "Advanced Battery System For Electric Vehicle(FEV-II)", The 13th International Electric Vehicle Symposium, Proceedings Vol. 1, 37~44, Oct. 13~16, 1996.
- [9] C. Morin, M. Perelle, "Lithium-Ion Battery Electronic Control System For Electric Vehicle Application", The 13th International Electric Vehicle Symposium, Proceedings Vol. 1, 33~36, Oct. 13~16, 1996

