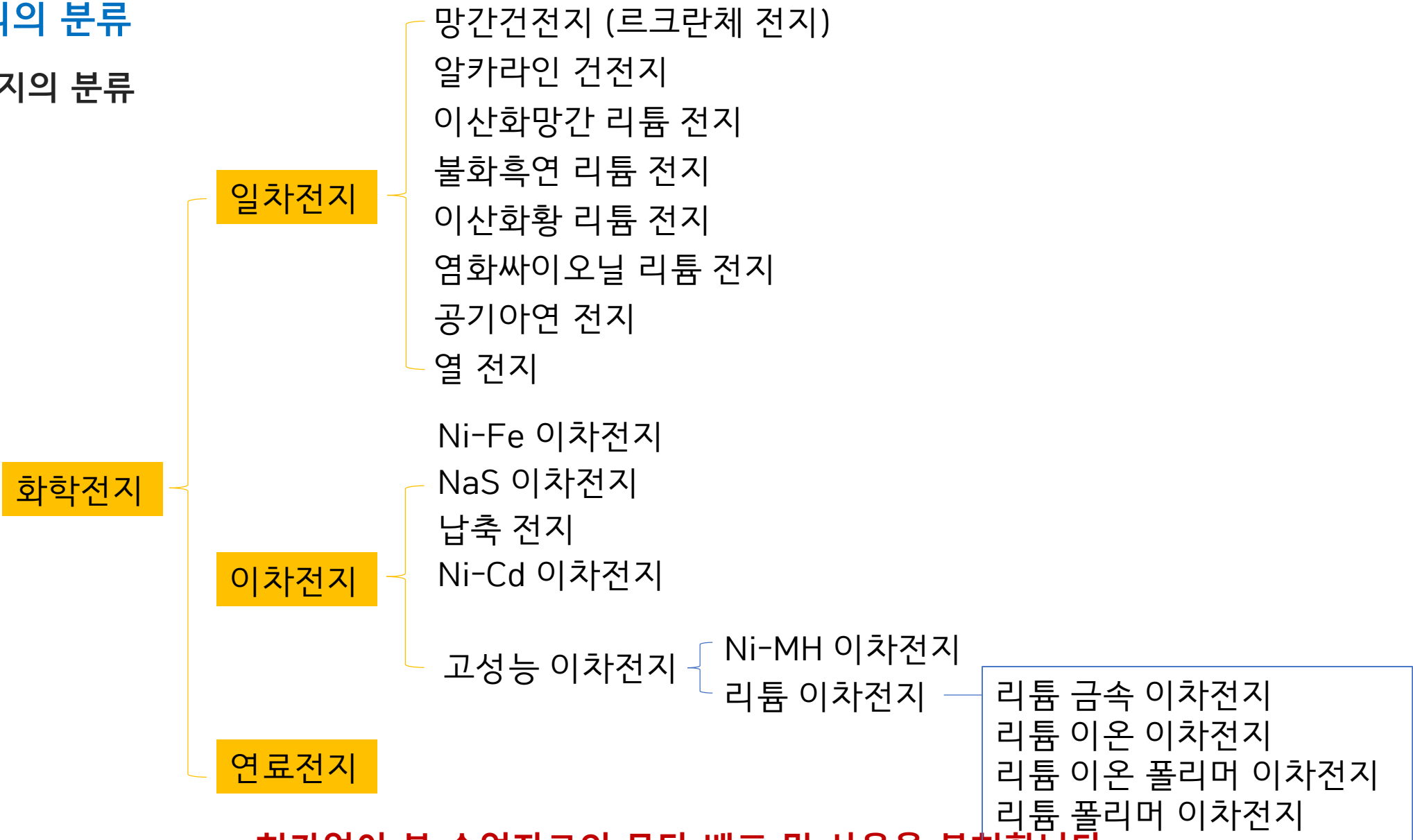


1. 배터리의 분류

3) 전지의 분류



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 전기화학 기초

① 전기화학

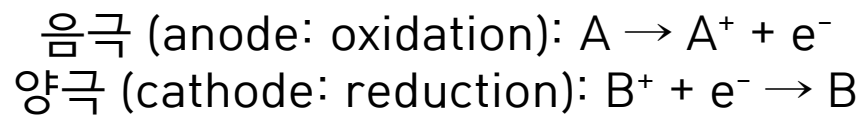
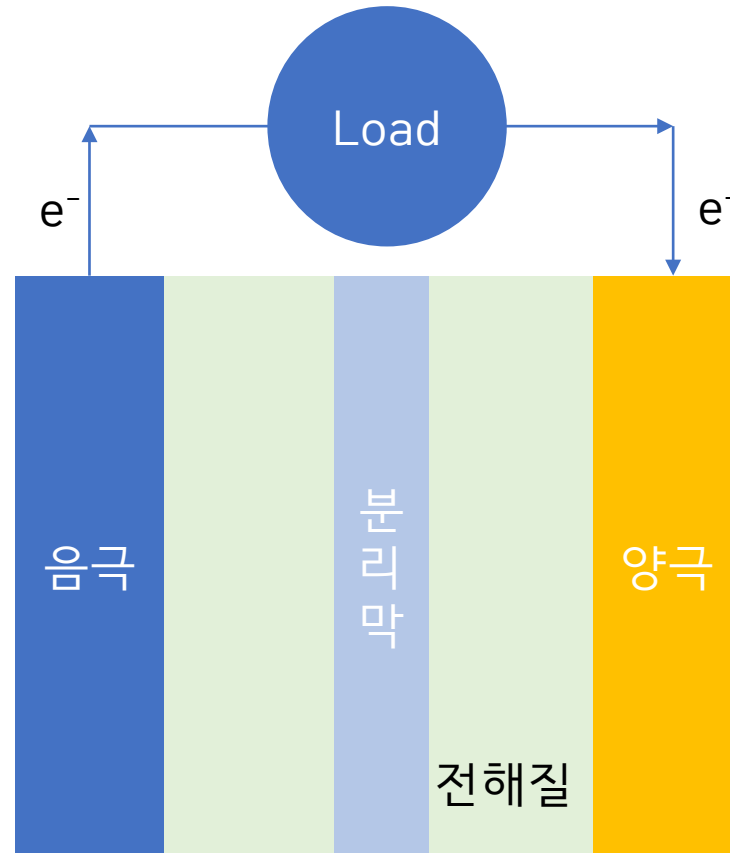
- 물질과 전기사이의 작용 및 이에 따른 현상 (전자전달과 관련된 화학)
- 화학에너지와 전기에너지의 변환
- 전지의 동작: 전극에서 산화·환원 반응, 전해질에서 전하중성 유지를 위해 이온의 전극사이 이동
이온들이 전기화학적 평형에 도달할때 까지 산화·환원 반응 지속

② 전기화학 용어

- 전기화학 셀: 화학에너지의 전기에너지로 변환 또는 전기에너지의 화학에너지 변환 소자
- 기전력: 서로 다른 전극의 전위가 연결시 전위차가 발생해 전극에서 산화·환원 반응 발생
전기회로에서 전기를 흐르게 하는 원동력
- 금속전도: 금속원자 위치는 고정된 상태에서 전자의 움직임으로 발생
- 이온성전도: 용액상의 이온움직임으로 전하 이동
- 음극: 양이온의 전자를 받아들여 환원 전극
- 양극: 음이온의 전자를 잃어버려 산화 전극
- Coulomb (C): 1초 동안에 1 암페어가 한점을 흘렀을 때 전하량
- 전류 (A: Ampere): 단위시간당 회로 통해 흐른 전하량 (1A: 1초 동안 1C의 전하)

2. 전기화학 기초

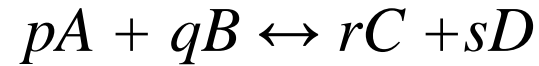
③ 전지의 작동



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 전기화학 기초

④ 전기화학 반응과 전위



$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln(a_C^r a_D^s / a_A^p a_B^q)$$

$$W_{rev} = W_{max}$$

$$-W_{max} = \Delta G$$

$$-W_{max}(\Delta G) = QE = nFE \quad (Q: \text{전하}, E: \text{전위차})$$

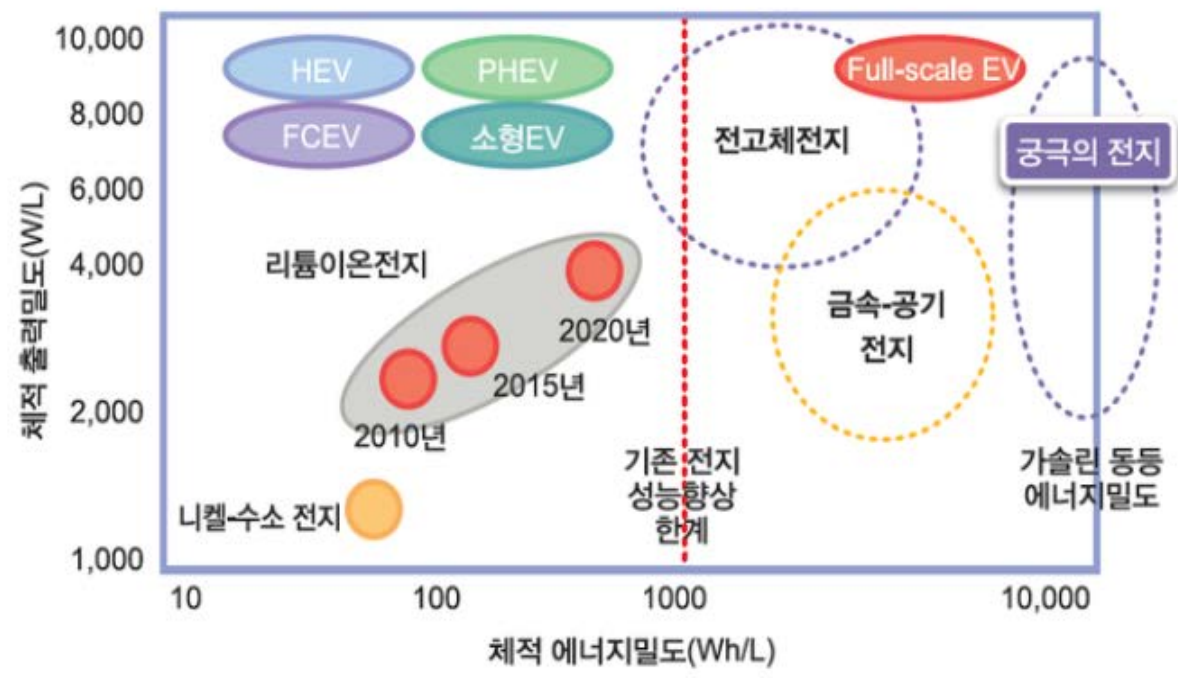
$$\Delta G^o = nFE^o$$

$$E = E^o - RT/nF \ln(a_C^r a_D^s / a_A^p a_B^q)$$

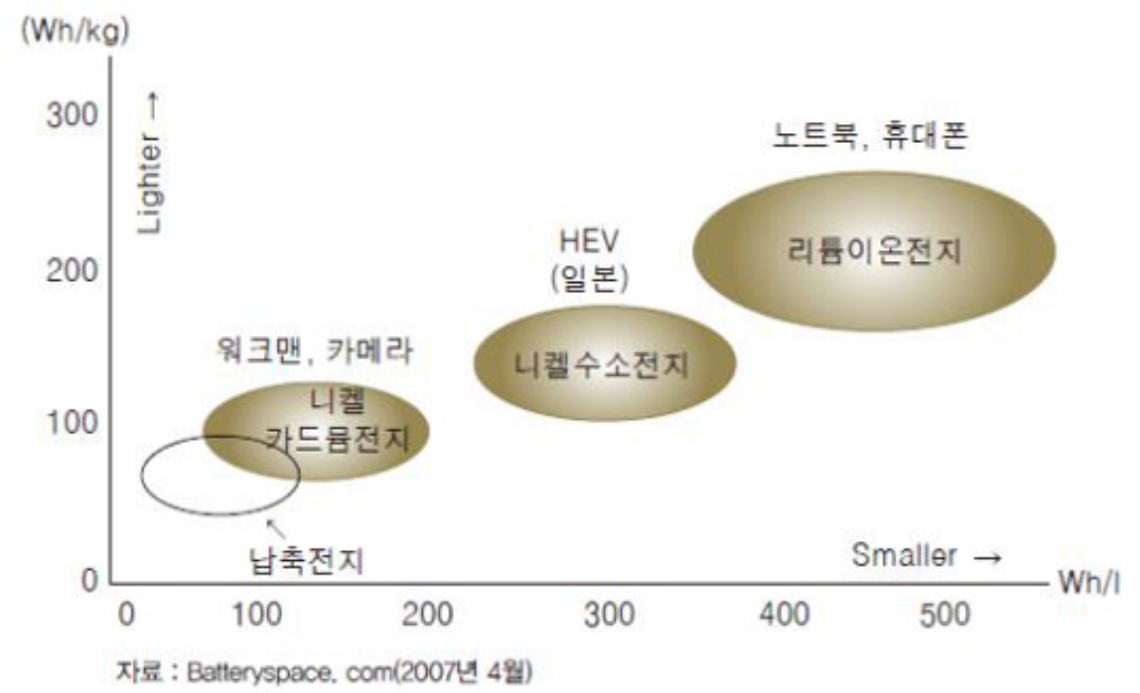
1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

1) 전기화학적 저장장치와 리튬이차전지의 개요 및 역할

전지기술 발전에 따른 에너지 밀도의 변화



2차 전지 에너지밀도 비교



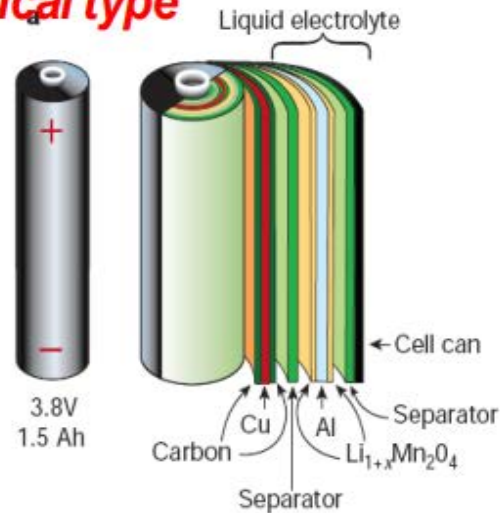
허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

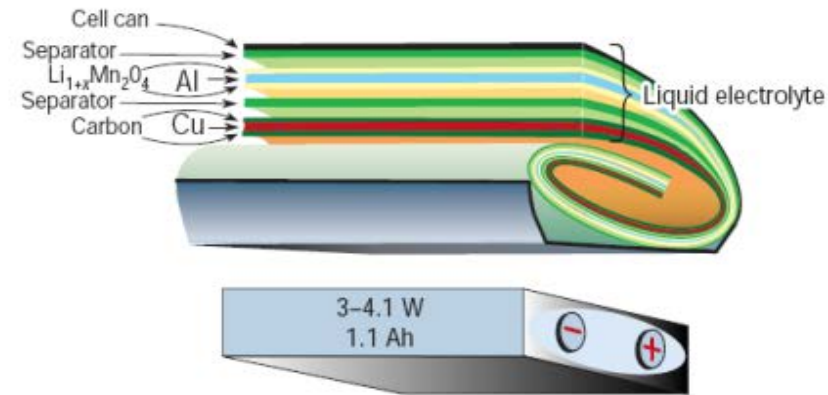
1) 전기화학적 저장장치와 리튬이차전지의 개요 및 역할

- 외부형태와 외장재질 따른 분류: 원통형 (Cylindrical), 각형 (Prismatic), 코인형 (Coin), 파우치 (Pouch)형

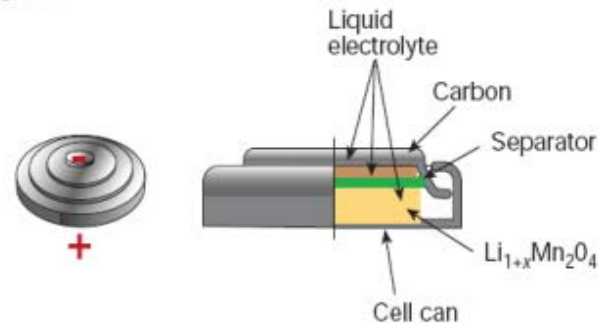
Cylindrical type



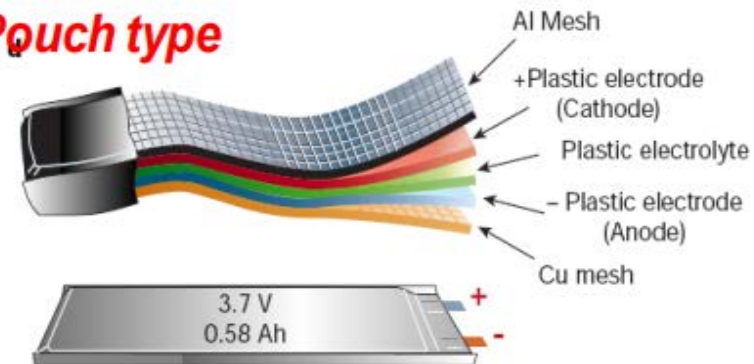
Prismatic type



Coin type



Pouch type



1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

1) 전기화학적 저장장치와 리튬이차전지의 개요 및 역할

리튬이차전지의 구성요소별 특징 및 예

구성요소		소재/특징	소재의 대표적 예
전극	양극활물질	전이금속산화물/전지의 용량 결정 양극: 전자를 받아 양극 활물질의 환원	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂ , LiFePO ₄
	음극활물질	탄소·비탄소계 합금/양극과 가역반응 음극: 음극 활물질이 산화되며 외부로 전자 방출	graphite, hard(soft) carbon, Li, Si, Sn, Lithium alloy
	도전재	탄소/전자전도성	acetylene black
	바인더	고분자/결착성	PVdF, SBR/CMC
	집전체	금속 필름/극판 형성	Cu(-), Al(+)
전해질	분리막	고분자/양·음극 분리, 단락방지	polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinylidene fluoride(PVdF)
	리튬염	유·무기 리튬 화합물/ 이온전도	LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiAsF ₆ , LiClO ₄ , LiCF ₃ SO ₃ , Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N
	전해질 용매	비수계 유기용매/ 리튬염 용해	Ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyle carbonate (DMC), diethyl carbonate(DEC), ethylmethyl carbonate (EMC)
	첨가제	유기물/SEI 형성, 조절 및 과충전 방지	Vinylene carbonate(VC), biphenyl(BP)
기타	탭	금속/전극의 단자	Al(+), Ni(-)
	외장재	셀 보호 및 밀폐	Mo-rich stainless steel, Al pouch
	안전소자	전기적 과충전/과방전 방지, 안전장치	Safety vent, positive temperature coefficient(PTC) device, protective circuit module(PCM)

허기없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

2) 전기화학적 산화/환원반응 통한 전지반응의 원리

- 전기화학 셀: 화학에너지의 전기에너지로 변환 또는 전기에너지의 화학에너지 변환 소자

① 전류 및 전압

a) Galvanic Cell

- 자발적 산화, 환원반응: E_{rxn} (양의 값)
- 비자발적 산화, 환원반응: E_{rxn} (음의 값)

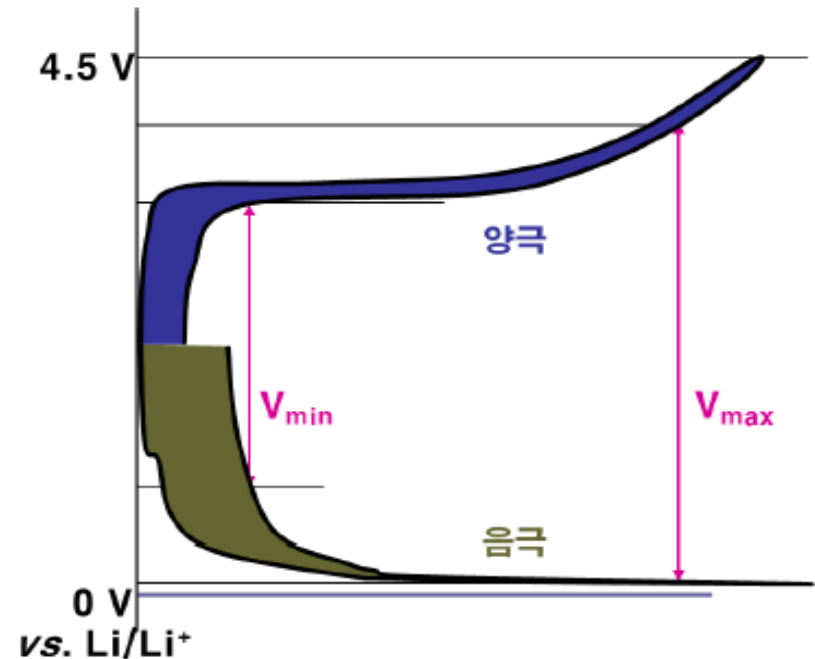
b) 전압 (기전력: electromotive force)

- 전기회로에 있는 두 지점간 전위차 ($E_{rxn} = E_{right} - E_{left}$)
- 환원 반쪽 전지와 산화 반쪽 전지의 전위차
- E_{rxn} : 전지반응 의한 전위차

c) 배터리 전압

- 외부에서 활용가능한 전위차
- 양극과 음극에서 전기화학 반응 의한 전압차
- Li 산화환원 전압 대비(vs. Li/Li⁺) 양극 (3~5V), 음극(2~0V) 위치
- 상용화된 리튬이차전지: ~4 V 전압

리튬이차전지 양극과 음극의 전위차



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

2) 전기화학적 산화/환원반응 통한 전지반응의 원리

① 전류 및 전압

c) 개방회로전압 (Open circuit voltage, OCV)

- 외부 부하 또는 외부 회로가 접속돼 있지 않은 어떤 장치의 두 단자사이에서 전기적 전위차
- 개방회로전압보다 실제 전압이 낮아지는 원인:
전지의 내부저항 (ohmic polarization) 및 전극/전해질 계면의 전하이동 (분극: polarization)

d) 용량 및 효율

- 전지 용량(capacity): 전지 내에 저장가능 전하량 (mAh/g, 1 mAh/g = 3.6 C)
- 효율(efficiency): $\frac{\text{충전시 양극의 산화/음극의 환원 반응에 사용된 전하량}}{\text{방전시 양극의 환원/음극의 산화 반응에 사용된 전하량}}$
- 전지 에너지 (E): 가역 용량과 사용 전압의 곱

e) 전류 (Current)

- 단위시간당 전하의 흐름
- $O + ne \leftrightarrow R$
- $v_f = k_f C_O(0,t) = i_c / nFA$, $v_b = k_b C_R(0,t) = i_a / nFA$
 $v_{net} = v_f - v_b = k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t) = i / nFA$

허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

2) 전기화학적 산화/환원반응 통한 전지반응의 원리

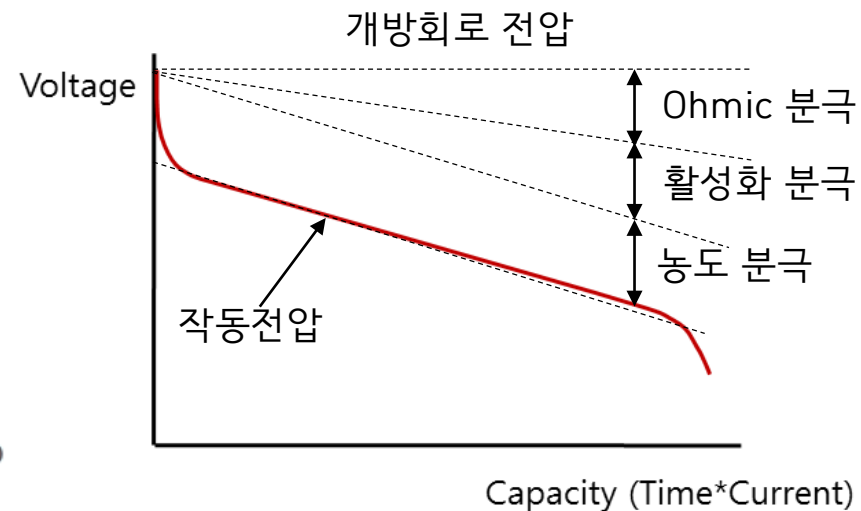
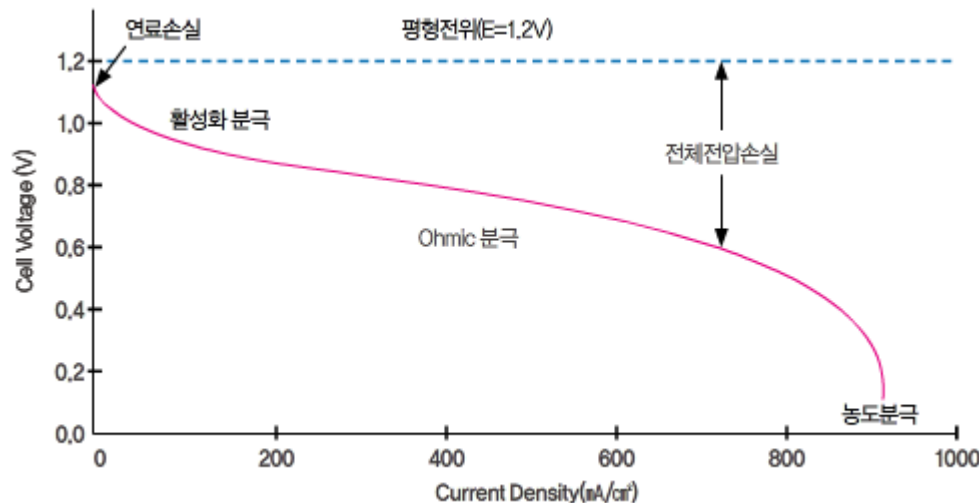
② 분극

a) 과전압

- **분극 현상:** 전극전위 값이 평형 상태에서 과하거나 부족하게 되는 현상
- **발생:** 특정 과정의 전하 이동 과정이 상대적으로 늦어지는 경우, 전지 전체반응에 대한 속도제한 과정
측정 전압 (E) 평형전압 (E_{eq} : equilibrium potential) 보다 크거나 작음
- **발생 원인:** 리튬이온의 확산속도 및 전지 내부저항

b) 과전압

- **과전압:** 과전압 (Overpotential, η) = 측정전압 (E) - 평형전압 (E_{eq})
- **분극의 종류:** Ohmic 분극 (iR drop), 활성화 분극 (activation polarization), 농도 분극 (Conc. Polarization)
- E_{rxn} : 전지반응에 의한 전위차, E_{right} 및 E_{left} : 각 전극에 대한 전위



1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

2) 전기화학적 산화/환원반응 통한 전지반응의 원리

③ 전지의 특성

a) 용량 (Capacity)

- 전지용량

주어진 방전 조건하에서 전지를 완전히 방전시켰을 때 얻을 수 있는 전하량

$$C_T = xF \quad (F: \text{Faraday 상수}, x: \text{전지 완전방전되는 동안 생성되는 전자 몰수})$$

- 실제용량 (C_p , practical capacity)

반응물이 방전반응에 100% 참여하지 못하므로 이론보다 작은 값을 나타내며, 충방전 속도가 증가함에 따라 iR 강하때문에 더욱 감소

- 전지의 전류밀도 (C-rate)

전류밀도: 전지용량과 충방전 전류사이의 관계

$$h = C_p / i \quad (h: \text{전지 용량의 완전방전 (충전) 시간}, i: \text{충방전 전류 (A)}, \text{전지용량 } (C_p))$$

- 전지의 전극 용량

단위무게당 용량 (gravimetric specific capacity, Ah/kg, mAh/g)

단위부피당 용량 (volumetric specific capacity, Ah/l, mAh/cm³)

허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

2) 전기화학적 산화/환원반응 통한 전지반응의 원리

③ 전지의 특성

b) 에너지 밀도 (Energy density)

- 에너지 밀도

단위무게나 부피로부터 얻어질 수 있는 에너지

$$G = -FE = \varepsilon_T \quad (E: \text{전지의 기전력}, \varepsilon_T: 1\text{몰의 전지 반응에 대한 이론적 에너지 (Wh)})$$

- 전지의 방전속도

단위시간당 방전전류가 증가함에 따라 전지전압은 평형전압으로부터 벗어나게 함.

c) 출력 (Power)

- 전지의 출력

단위시간당 생산 가능 에너지. 주어진 전압에서 얼마나 큰 전류를 흘려줄 수 있는가 척도

$$P(W) = i(A) \cdot E(V) \quad (P: \text{출력}, i: \text{전류}, E: \text{전지전압})$$

전지의 출력특성 향상: 이온의 확산속도 및 전기전도도 특성 향상

1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

2) 전기화학적 산화/환원반응 통한 전지반응의 원리

③ 전지의 특성

d) 충·방전 수명 (Cycle life)

- 충·방전 수명

일정 용량 이상의 성능을 구현할 수 있는 전지의 충·방전 횟수

리튬이차전지 수명: 반복되는 충방전 과정에서 양극 및 음극재의 구조안정성에 좌우됨

비가역용량: 방전과정동안 충전된 전하량 중 방전되지 못한 전하량

- 충·방전 수명 측정

용량유지율 (C_N/C_1 (%)), 상대적 용량 감소 $(C_1 - C_N)/C_1$

e) 방전곡선

- 전지의 방전곡선

방전조건: 일정 전류, 일정 출력, 일정 외부저항

- 측정 대상 성질

전기적 성질 (전지전압, 전류, 출력), 측정변수 (방전시간, 용량, 리튬이온 점유율)

- 방전 거동

전지전압: 부하 미연결 (개방회로 전압), 부하연결 (작동전압)

종지전압: 방전이 종료되는 시점 전압

허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

1. 전기화학적 저장장치(리튬이차전지)의 원리

2) 전기화학적 산화/환원반응 통한 전지반응의 원리

③ 전지의 특성

e) 방전곡선

- 방전시 반응형태에 따른 방전곡선

곡선 I: 전지 반응 → 전지전압에 거의 영향 없음

곡선 II: 전지내 반응 메커니즘 변화 → 2개의 평탄영역

곡선 III: 반응물과 생성물 조성 및 전지 내부저항 변화

$$E_{cell} = E^o_{cell} - (nRT/F) \ln(y/(1-y)) + ky \quad (\text{Armand equation})$$

(y: Li⁺ 점유율, ky: 삽입 Li⁺ 사이 상호작용 의한 전압 영향)

곡선 기울기: 전극내 이온 확산속도, 상전이, 결정구조 변화 및 용해 (직접적 요인), 양극활물질의 입자크기, 성분, 온도, 전해질 특성, 분리막 기공 (간접적 요인)

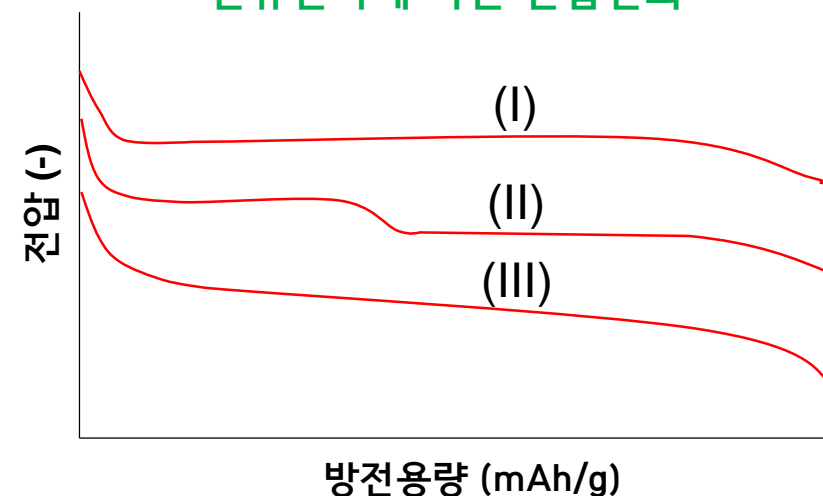
- 전류밀도에 따른 방전곡선

저전류밀도의 작동전압 및 방전용량 → 이론 평형전압 및 용량

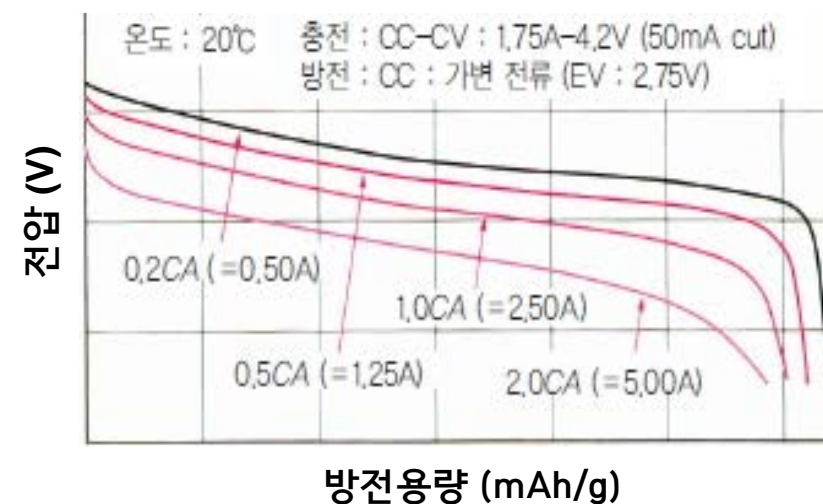
방전전류 증가 → iR강하 및 분극 따른 과전압 증가

방전곡선 경사도 → 종지전압까지 방전시 전지용량 감소

전류인가에 따른 전압변화



전류밀도에 따른 전압변화



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.