

# Li-ion 배터리의 열화 과정 및 SOH 판별방법

박일규 · 공세일 · 차한주  
충남대학교 전기공학과

## Aging Process and SOH Estimation of Li-ion Battery

Ilkyu Park · Seil Kong · Hanju Cha  
Department of Electrical Engineering, Chungnam National University

### ABSTRACT

본 논문에서는 리튬 이온(Li ion) 배터리의 열화과정 및 SOH(State of Health, 잔존수명) 판별방법에 대해 분석하였다. 리튬 이온 배터리의 SOH는 충/방전 주기의 횟수와 방전 및 전류에 따라 달라지며, 특히 온도에 따라 임피던스가 민감하게 변화하며, 그 과정에서 OCV(Open Circuit Voltage, 개방전압)가 변하게 된다. 따라서 온도변화와 배터리의 충/방전 과정에서 변화하는 임피던스의 특성과 그에 따른 OCV 변화를 고려하여 SOH 판별하는 방법과 리튬 이온 배터리의 열화 과정을 분석하여 소개한다.

### 1. 서론

최근 지구의 환경문제와 더불어 신재생에너지에 대한 관심이 높아지며, 그에 따른 새로운 에너지 연구가 활발히 일어나고 있다. 이러한 시점에서 새로운 에너지를 저장하고 공급할 수 있는 배터리의 중요성이 부각되고 있다. 이중 높은 에너지 밀도, 고출력, 우수한 저온 특성 및 높은 전압 등의 장점을 가지고 있는 리튬이온 배터리(Li ion Battery)가 에너지 저장장치로 적합하다고 볼 수 있다. 하지만 리튬이온 배터리는 안전성의 위험이 있기 때문에 충전과 방전에 주의를 해야 하며, 그에 따른 SOH(State of Health, 잔존수명)를 판별하고 예측할 수 있어야 하기 때문에 그 연구가 활발하게 일어나고 있다.

배터리는 전기적인 측면에서 볼 때 SOH는 충/방전 주기의 횟수에 영향을 받고, 그 외에 다른 요인은 배터리의 열화과정을 더욱 촉진시킨다. 배터리가 노화되면 배터리 내의 DCIR(Direct Current Internal Resistance)이 증가하고 커패시터(Capacitor)성분이 감소하며 배터리의 용량(Ah)이 감소한다.

본 논문에서는 리튬이온 배터리의 열화과정 및 SOH를 판별하기 위한 방법으로 리튬이온 배터리의 온도특성과 충/방전 주기의 횟수에 따른 파라미터의 변화를 이용하여 배터리의 노화에 따른 OCV의 변화를 이해하고, SOH를 판별하는 방법을 제안하였다.

### 2. 리튬 이온 배터리의 열화 과정

#### 2.1 리튬 이온 배터리의 동작 원리

배터리의 수명이 다했다는 말은 배터리의 내부에서 더 이상 화학 반응이 진행 되지 않음을 의미한다. 그림 1은 리튬이온

배터리의 충전상태를 나타낸 것이며, 방전 시에는 리튬이온이 음극(-)에서 양극(+)으로 이동한다. 이러한 리튬 이온의 이동에 의해 전기에너지가 얻어지며 그 화학 반응식은 식 (1)과 같다. 이러한 화학 반응에 의해 리튬 이온 배터리는 온도와 충/방전이 진행됨에 따라 열화되어 간다.

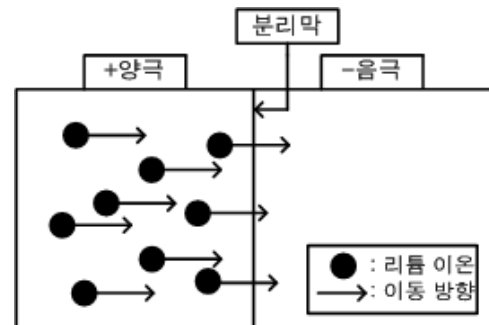
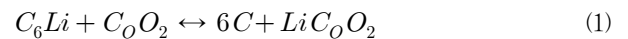


그림 1 리튬 이온 배터리의 내부 구조  
Fig. 1 The internal structure of Li-ion battery

#### 2.2 배터리 열화에 의한 용량 감소

배터리의 용량 감소는 크게 두 종류로 볼 수 있다. 첫 번째는 일시적인 용량감소로써 온도, 충/방전 전류의 크기에 따라서 용량이 변화하는 것으로 이러한 요소에 의해 용량이 감소하지만 시간이 흐르면 정상상태의 용량으로 돌아온다. 두 번째는 영구적인 용량감소이며, 원인은 충/방전 사이클의 증가와 과충전, 과방전으로 시간이 지나도 정상상태의 용량으로 되돌아 올 수 없다.

##### (1) 일시적인 용량 감소

온도변화에 민감하게 반응하는 리튬 이온 배터리는 온도가 감소함에 따라 내부의 저항값이 증가하여 일시적으로 용량이 감소하는 현상을 보인다. 이러한 현상을 보이는 것은 리튬 이온 배터리는 충전과 방전 시 배터리 내부에서 리튬 이온이 양극과 음극을 분리막을 통해 이동하는데 내부에 전해물질이 알칼리금속의 무기염을 유기용매로 용해시킨 전해액으로 이루어져 있어 온도가 낮아짐에 따라 리튬 이온이 활발하게 이동하지 못하기 때문에 저항이 증가하는 현상을 보인다. 따라서 정전류 충/방전 시에 저항이 증가함에 따라 전압 또한 커지기 때문에

충/방전 시간이 줄어들어 식 (2)을 보면 알 수 있듯이 온도에 따라 용량이 일시적으로 변화하는 것을 알 수 있다.

$$\text{용량 (Ah)} = \text{전류 (I)} \times \text{시간 (T)} \quad (2)$$

즉, 낮은 온도에서는 용량이 감소하고 높은 온도에서는 용량이 증가하지만 상온(25°C)이 아닌 온도에서의 이러한 충/방전이 지속 된다면 영구적인 용량 감소에 영향을 준다.

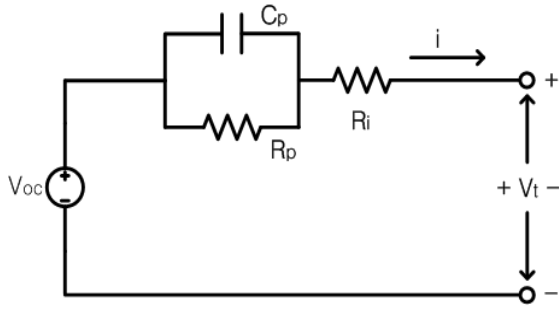


그림 2 Randles 등가회로  
Fig. 2 Randles equivalent circuit

$$DCIR \approx R_i + R_p \quad (3)$$

## (2) 영구적인 용량 감소

리튬 이온 배터리는 충전과 방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 감소한다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 일시적인 용량 감소와 마찬가지로 저항이 증가하기 때문이지만, 저항이 증가하는 원인이 다르다. 배터리의 충전과 방전 사이클에 의한 저항증가는 그림 1에서 리튬이온이 양극과 음극을 분리막을 통해 이동하며, 식 (1)과 같은 화학반응을 하여 전기에너지를 얻지만, 이 과정에서 사이클이 진행됨에 따라 불순물이 생성되고 분리막에 침전되어 리튬 이온의 원활한 이동을 방해하여 배터리 내부의 저항이 증가한다. 한번 침전된 불순물은 사라지지 않고 지속적으로 누적되어 저항이 다시 감소하지 못하여 배터리의 용량을 영구적으로 감소시키는 원인이 된다.

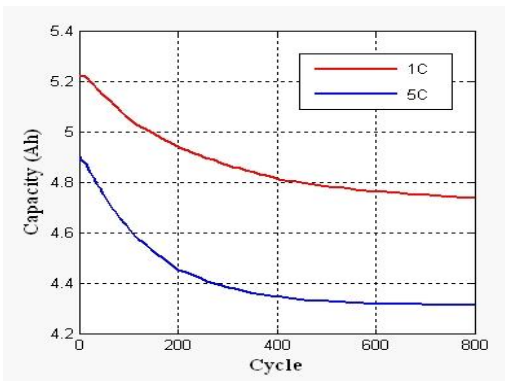


그림 3 사이클수와 방전용량의 관계  
Fig. 3 variation of the discharge capacity as a function of the number of cycle

그림 3은 1C와 5C의 경우 충/방전 사이클과 방전 용량의 관계를 나타낸 것으로 200 사이클간격으로 800 사이클까지를 나

타내었다. 그래프는 사이클이 증가하면서 용량이 감소한다는 것을 증명 한다.[1] 사이클뿐만 아니라 충/방전 전류가 클수록 용량이 감소하는 것도 알 수 있듯이 배터리의 영구적인 용량 감소에 전류의 크기도 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 전류가 증가할수록 식 (1)의 화학 반응속도를 촉진 시키는 작용으로 분리막에 불순물이 침전되는 속도를 빠르게 진행시키기 때문이다.

## 3. SOH 판별방법

### 3.1 SOH와 OCV의 관계

충/방전 사이클이 증가하면 SOH는 감소하게 되고, SOH가 감소할수록 방전 후 OCV가 증가한다. 이러한 현상이 일어나는 것은 충/방전 사이클이 많아질수록 산소 기체의 발생비율이 높아지며, 그 산소 기체가 전자의 흐름을 방해하기 때문이다. 따라서 높아지는 OCV의 전압을 확인함으로써 배터리의 수명감소를 확인할 수 있다.

### 3.2 SOH와 DCIR의 관계

임피던스를 사용하는 방식으로 식 (4)를 이용하여 배터리의 SOH(%)를 판별하는 방법을 참고 하였다.[2] EOL(End of Life, 수명종료) 배터리의 DCIR과 Fresh 배터리의 DCIR을 비교하여 SOH(%)를 판별하는 방법이며, DCIR은 그림 2의 등가회로에서  $R_i$ 와  $R_p$ 의 합으로 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$SOH(\%) = \frac{DCIR_{EOL} - DCIR}{DCIR_{EOL} - DCIR_{fresh}} \times 100\% \quad (4)$$

그리고 식 (4)에 DCIR을 대신해 방전 시 급격히 떨어지는 전압( $V_1$ ) 구간의 저항  $R_i$ 를 이용하면 정확성은 떨어지지만 신속히 SOH를 알 수 있다.

## 4. 결론

본 논문에서는 리튬이온 배터리의 열화 과정과 SOH의 판별 방법을 나타내기 위해 온도와 사이클을 고려한 배터리의 용량과 임피던스에 대해 언급하였다. 온도 증가 시 배터리의 임피던스 값이 감소하고, 충/방전 주기가 증가할 경우 배터리의 용량이 감소하는 특성을 보였다. 용량이 감소하는 특성에 따라 일시적인 용량 감소와 영구적인 용량 감소를 구별하였고, 결과로 배터리의 SOH에 따른 임피던스를 이용하여 SOH(%)를 판별하는 법을 보였다. 배터리의 SOH는 방전 전류와 임피던스 높을수록 배터리의 영구적인 용량 감소에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

## 참고 문헌

- [1] Ui Seong Kim, "Modeling of the Cycle Life of a Lithium ion Polymer Battery", Hyundai Motor Company, 772 1, 2009
- [2] Dai Haifeng, "A new SOH Prediction Concept for the Power Lithium ion Battery Used on HEVs", Proceeding of the IEEE, PP1649 1653, 2009