

리튬 이차 전지의 전기화학 모델링과 전기적 실험 기반 상태 추정

State of Health estimation based on Secondary Li-ion battery Electrochemical Modeling and Electrical experiment

김수안*, 박성윤*, 김종훈*

Su-An Kim*, Seong-Yun Park*, Jong-hoon Kim*

Abstract

This paper deals with a method for estimating the battery state-of-health(SOH) through electrical experiments and electrochemical modeling of lithium-ion secondary battery. In order to confirm the actual battery SOH through the battery electrical aging experiment, the current integration method was used. The SOH is estimated using the internal resistance value derived from the electrical experiment. Also, in electrochemical modeling, the SOH is estimated through the change of the SEI layer with the increase of the number of cycles. The new SOH is derived by applying weighting factor to the three methods of estimating SOH, including the actual battery SOH.

요약

본 논문은 리튬 이온 이차 전지의 전기적 실험 및 전기화학적 모델링을 통한 배터리 수명 상태(SOH)의 추정 방법을 다룬다. 배터리 전기적 노화 실험을 통하여 실제 배터리 수명 상태를 확인하기 위하여 전류 적산법을 사용한다. 전기적 실험에서 도출한 내부저항 값을 사용하여 SOH를 추정하며, 전기화학 모델링에서 사이클 수의 증가에 따른 SEI Layer의 변화를 통해 SOH를 추정한다. 실제 배터리 수명 상태를 포함한 세 가지 방법의 SOH 추정 방법에 가중치를 적용하여 새로운 SOH를 도출하며, 이는 전류적산법을 사용하여 구한 실제 값과의 오차를 줄여주어 추정 성능을 높인다.

Key words : State of health estimation, lithium ion battery, Electrochemical modeling, Internal resistance, Electrochemical modeling

* Dept. of Electrical Engineering, Chungnam National University

★ Corresponding author

E-mail : whdgns0422@cnu.ac.kr, Tel : +82-42-821-5657

※ Acknowledgment

This research was supported by the projects of the Korea Electric Power Corporation (R19XO01-45) and the Technology Innovation Program(No. 20011626) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy(MOTIE, Korea). Manuscript received, Nov. 25, 2020; revised, Dec. 23, 2020; accepted, Dec. 30, 2020.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

현대 사회는 전력 공급, 난방 및 다양한 교통수단의 원료로 사용되는 화석 연료에 의존하고 있다. 화석 연료는 한정된 자원으로써, 세계적으로 에너지 고갈의 문제에 직면하고 있다. 2012년에는 국제에너지기구(International Energy Agency)에서 화석 연료의 부족 및 관련 기후 변화에 대한 우려를 충족시키기 위하여 에너지 공급 방법의 변경 필요성을 강조하기도 하였다.[1] 이 같은 환경오염, 에너지 고갈 등의 문제 해결을 위하여 친환경 에너지원에 대한 관심이 꾸준히 증가하고 있으며, 친환경 에너지의 저장 매체인 에너지저장장치, 특히, 이차

전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

리튬 이차 전지의 사용량 증가에 따라 관련 이슈들도 증가하고 있는 추세이다. 특히 최근에는 Energy Storage System (ESS)를 사용하는 중에 발생하는 화재 이슈가 대두되고 있다. ESS와 같은 대형 시스템에서의 화재는 그 피해에 대한 손실이 막대할 뿐 아니라 인명 피해까지도 야기할 수 있다. 따라서 리튬 이차 전지의 어플리케이션별 기능과 용도를 면밀히 고려한 모델링을 통한 배터리 성능 검사는 필수적이다.

리튬 이차 전지의 모델링을 통해서 배터리 사용 중에 사용자에게 수명과 안전성과 관련한 정보를 주어 배터리 관련 이슈를 방지할 수 있다. 따라서 노화와 관련된 요소를 가장 잘 반영한 모델링을 사용하는 것이 이슈 방지에 있어서 중요하다. 해당 요소들을 반영하기 위하여 본 논문에서는 MapleSim을 활용한 전기화학 모델링 기반 SOH 추정 방법과 전기적 특성 실험을 기반의 내부저항을 이용한 SOH 추정 방법을 사용하였다.

II. 본론

1. 리튬 이차 전지 모델링을 위한 노화 실험

1.1. 전기적 특성 실험 세트 구성

단위 셀의 전기적 특성 실험을 위한 실험의 구성을 그림 1에 나타내었다. 배터리 전기적 모델링 및 배터리의 노화와 관련한 특성 파악을 위하여 사용되는 배터리 내부 파라미터인 전류, 전압 등의 측정을 위해서 이와 같은 세트를 구성하였다. 본 실험은 리튬 계열 2,500 mAh의 원통형 셀을 사용하여 배터리 사이클 수를 증가시키면서 배터리의 주요 파라미터의 변화를 파악하도록 하였다.

2. 리튬 이차 전지 파라미터 추출 및 실험 결과

2.1. 방전용량 기반 SOH 추정

전기적 노화 실험에서 2.5Ah 단위 셀의 방전 용량을 측정하기 위하여 그림 2와 같은 실험 프로파일을 사용하였다. 셀은 정전류(Constant Current; CC)와 정전압(Constant Voltage : CV) 방법을 사용하여 충전하였다.

단위 셀의 노화 실험 결과로 나온 방전용량(Discharged Capacity)의 변화 양상을 파악하도록 전류적산법(Ampere-hour Counting)을 기반으로 방전용량을

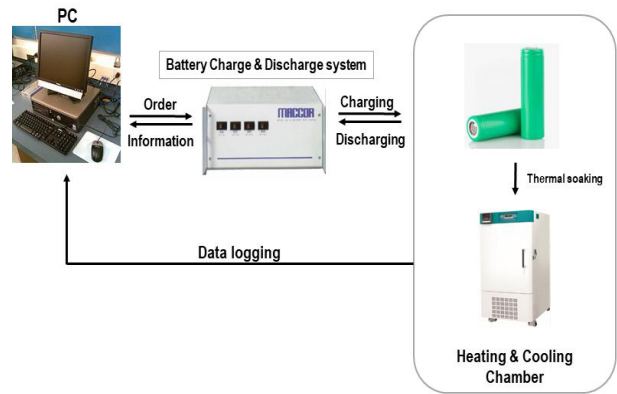


Fig. 1. Electrical experiment set configuration for single cell.

그림 1. 단위 셀의 전기적 실험 세트 구성

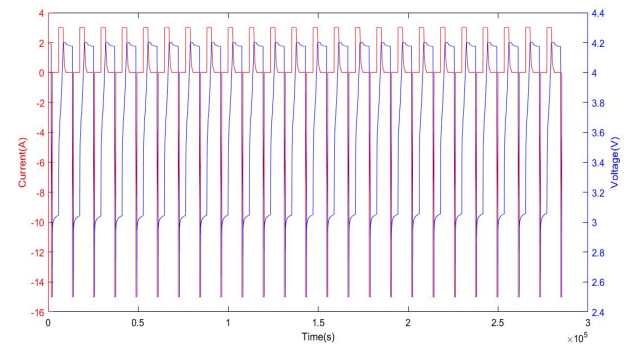


Fig. 2. Current and voltage profile of electrical experiment for single cell.

그림 2. 단위 셀의 전기적 실험 전류 및 전압 프로파일

산출하였으며, 그 식은 다음과 같다.

$$C = \int idt \quad (1)$$

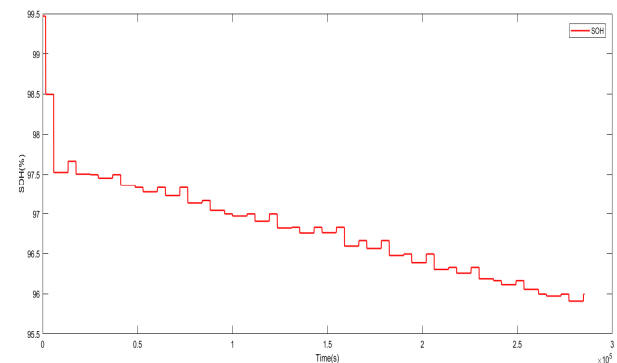


Fig. 3. Discharge capacity based SOH of electrical experiment for single cell.

그림 3. 단위 셀의 전기적 실험 방전용량 기반 SOH 값

해당 식을 사용하여 계산한 방전용량을 식 (2)에 대입하여 셀 수명 상태를 파악할 수 있는 $SOH_{Capacity}$ 값을 구하였으며, 그림 3과 같이 나타내었다. 해당

값을 본 논문에서 도출하는 새로운 SOH의 추정 성능을 비교하는 레퍼런스 SOH 값으로 설정하였다.

$$SOH_{Capacity} = \frac{C_{Current}}{C_{Fresh}} \quad (2)$$

2.2. 배터리 내부저항의 산출 및 SOH 추정

배터리 사이클 수의 증가로 노화가 진행되며, 내부저항 값이 증가한다.[2] 해당 특성을 사용하여 내부저항 값을 다음의 식으로 계산하였다.

$$R_{Ohmic} = (OCV - Voltage\ drop) / Current \quad (3)$$

내부저항 값의 계산 결과는 그림 4와 같이 연속적인 계단 함수 특성을 보인다.

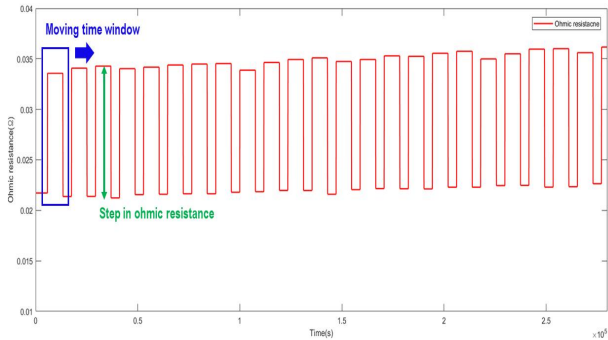


Fig. 4. Moving time window of internal resistance.
그림 4. 내부저항의 Moving Time Window

그림 4와 같이 계단 형태로 서서히 증가하는 내부저항 값의 특성을 선형 모델로 계산하여 SOH를 추정하기 위하여 구간 이동(Moving Time Window)을 사용한 평균과 최소제곱법(Least Square Method)

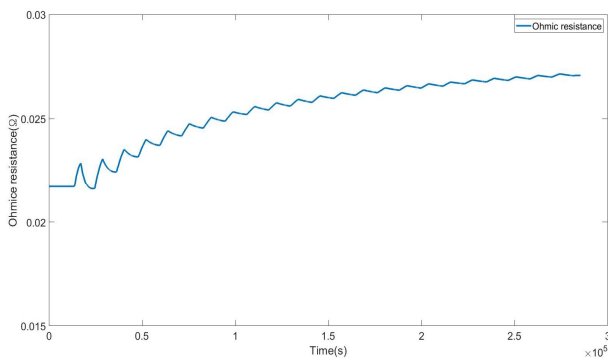


Fig. 5. Internal resistance after applying moving time window and least square method.

그림 5. Moving Time Window 및 최소제곱법을 적용 후 내부저항 값

을 사용하였다. 실험에서 사용한 전압 및 전류 프로파일을 이용해서 구한 계단함수 형태의 내부저항 값에 최소제곱법을 적용한 결과 그래프는 그림 5와 같다.

해당 결과를 사용하여 배터리 내부저항 기반의 SOH를 추정한다. 배터리의 충전 및 방전 횟수가 증가하면서 변하는 내부저항과 SOH 값의 특징은 그림 6과 같다.

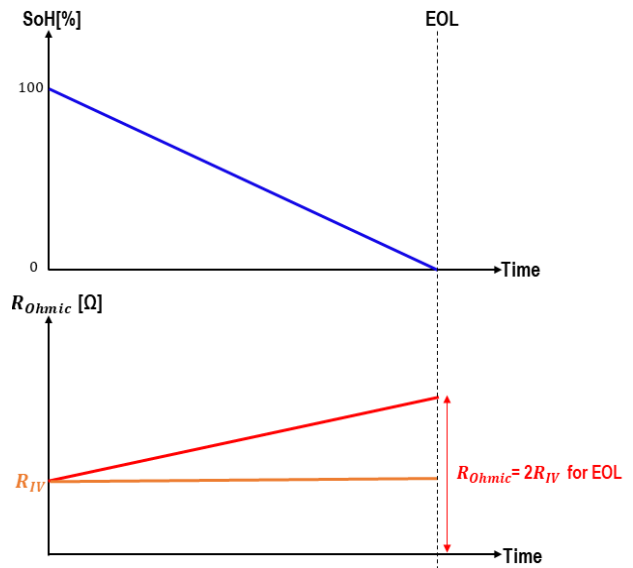


Fig. 6. Internal resistance and SOH along cycle increase.
그림 6. 사이클 수 증가에 따른 내부저항과 SOH

그림 6과 같이 배터리 내부저항이 초기값의 두배가 되면 배터리 수명, 즉, SOH가 0% 수준으로 수명이 다한 것이다²⁾. 이를 기반으로 배터리 SOH 값이 감소함에 따라 내부저항 값이 증가하는 것에 대한 비례식을 도출할 수 있으며 이 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$100 : SOH_{Ohmic} = R_{IV} : 2R_{IV} - R_{Ohmic} \quad (4)$$

해당 비례식을 바탕으로 내부저항 기반의 SOH 값을 다음과 같이 도출할 수 있다.

$$SOH_{Ohmic} = \left(1 - \frac{R_{Ohmic} - R_{IV}}{R_{IV}}\right) \times 100(\%) \quad (5)$$

3. MapleSim을 활용한 배터리 전기화학 모델링 기반 SOH 추정과 비교

3.1. 전기화학 모델링 기반 SEI Layer 및 SOH 추정
본 논문에서는 MapleSim의 리튬 이차 전지 모델

을 사용하여 전기화학 모델링을 구성하였다. 해당 전기화학 모델링에서 구현한 SOH 식은 배터리 내부 파라미터인 SEI(Solid Electrolyte Interphase) Layer를 사용한다. SEI Layer의 두께 변화량을 표현한 식을 식(6)에 기술하였다. 해당 식은 시간에 따른 SEI Layer의 두께(s)를 나타내며, SOH 추정 식에서 주요 파라미터로 사용된다.

$$k = A_e \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} s = \begin{cases} \frac{k c M}{\left(1 + \frac{k s}{D_{diff}}\right) \rho_{sei}} & \text{charging} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (7)$$

식에서 A_e 는 반응 속도 방정식에 대한 계수, E_a 는 활성화 에너지, M 은 SEI Layer의 물질량, ρ_{sei} 는 SEI Layer의 밀도를 나타낸다. SEI Layer 식은 충전 시에서만 고려하고 있다. 이는 SEI Layer가 배터리 충전 시 음극으로 이동한 리튬 이온과 음극 쪽의 전해액 내에 있는 첨가물이 반응을 일으켜 만들어진 고체막으로써, 충전 시 배터리 내부 SEI Layer의 큰 변화를 야기하기 때문이다. 이를 기반으로 한 배터리의 전기화학 특성 기반 상태 추정을 $SOH_{Electrochem}$ 라 하며, 이는 식(8)과 같다. 식에서 s 는 SEI Layer의 두께를 말하며, R_s 는 SEI Layer 내 활물질 입자의 반경을 나타낸다.

$$SOH_{Electrochem} = \left(1 - \frac{s}{R_s}\right)^3 \quad (8)$$

전기적 노화 실험에서 사용한 프로파일을 사용하여 MapleSim 기반 리튬 이차 전지의 전기화학 모

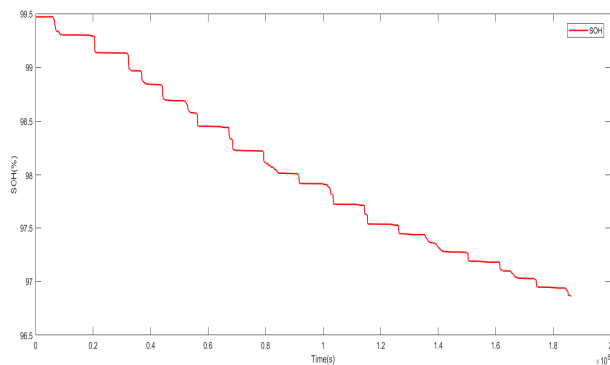


Fig. 7. SOH estimation result based on SEI Layer.
그림 7. SEI Layer 기반 SOH 추정 결과

델링에 대한 시뮬레이션을 진행하였으며, 해당 모델링을 통하여 SEI Layer 값에 따른 SOH의 변화를 그림 7에 나타내었다.

3.2. 새로운 SOH 추정 값의 도출

충전 및 방전에 따른 배터리 내부 상태의 변화와 특성을 고려하기 위하여 전기화학 모델링 및 SEI Layer 기반 $SOH_{Electrochem}$ 식과, 내부 저항 기반 SOH_{Ohmic} 식, 전기적 실험을 통한 전류적산법을 사용하여 산출한 레퍼런스 SOH 값인 $SOH_{Capacity}$ 에 충전, 방전, 휴지기 별로 가중치(λ)를 적용하여 다음과 같은 새로운 SOH 식을 도출한다.

$$SOH_{New} = xSOH_{Capacity} + ySOH_{Electrochem} + zSOH_{Ohmic} \quad (9)$$

각 추정 값의 계수를 표 1과 같이 새로운 가중치를 사용하여 나타내었다. 충전 시에 배터리의 내부 SEI Layer의 변화를 야기하기 때문에 충전 시 전기화학 모델링을 통한 SEI Layer 기반의 SOH 식에 대한 가중치를 크게 하였으며, 방전 시에는 배터리 SEI Layer에 의한 변화는 거의 없기 때문에 SEI Layer 기반 SOH의 가중치를 0으로 두고 배터리 내부저항에 의한 SOH의 가중치를 크게 두었다.

Table 1. Coefficient for new SOH estimation equation.

표 1. 새로운 SOH 추정식의 계수

	x	y	z
Charge	0	$1-\lambda$	λ
Discharge	$1-\lambda$	0	λ
Rest	1	1	1

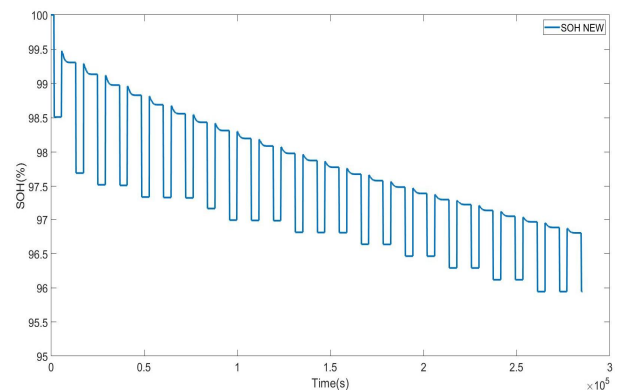


Fig. 8. SOH result for the new SOH.
그림 8. 새로운 SOH 값의 계산 결과

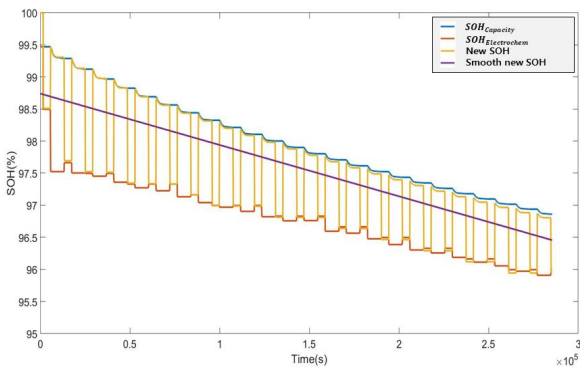


Fig. 9. Comparison between the new SOH value and the original SOH value.

그림 9. 새로운 SOH 계산 값과 기존 SOH 추정 값의 비교

표 1에서 λ 는 가중치로써, 전기적 실험 결과에서의 방전용량 기반 SOH 추정 값과 SEI Layer 기반 SOH 추정 값의 차로 한다. 이는 레퍼런스 값인 $SOH_{Capacity}$ 식과 전기화학 모델링 기반의 $SOH_{Electrochem}$ 식과의 오차를 줄여나가며 SOH를 추정하기 위함이다. λ 에 대한 식은 다음과 같다.

$$\lambda = \sqrt{(SOH_{Capacity} - SOH_{Electrochem})^2} \div 100 \quad (10)$$

충전 및 방전 시에 가중치(λ)에 대한 SOH_{New} 값을 계산한 결과, 그림 8과 같다. 그림 8에서 얻어진 결과를 최소제곱법을 사용하여 그림 9와 같이 평탄화한다[3].

3.3. 세 가지 SOH 추정 값의 비교

본 논문에서 수행한 전기적 실험 결과로 도출한 전류적산법 기반의 레퍼런스 SOH 값, MapleSim에서 구현한 전기화학 모델링 및 SEI Layer를 활

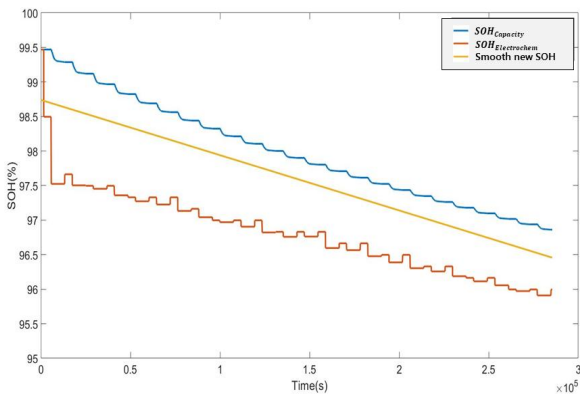


Fig. 10. Comparison of the three SOH estimation method.
그림 10. 세 가지 방법의 SOH 추정 값 비교

용한 $SOH_{Electrochem}$ 값, 새롭게 도출한 SOH_{New} 값을 최소제곱법을 사용하여 평탄화한 값에 대한 비교를 그림 10에 나타내었다.

그림 10과 같이 SOH_{New} 값과 $SOH_{Capacity}$ 의 오차가 $SOH_{Electrochem}$ 값과 $SOH_{Capacity}$ 의 오차보다 작아져, 추정 성능이 좋아진 것을 확인할 수 있다. 매초 오차에 대한 평균값을 표 2에 나타내었다.

Table 2. Average of error for SOH estimation methods.

표 2. 각 SOH 추정 방식의 오차 평균

	$SOH_{Electrochem} - SOH_{Capacity}$	$SOH_{New} - SOH_{Capacity}$
SOH 추정 값 오차의 평균	1.188%	0.772%

III. 결론

배터리 화재 이슈 예방을 목적으로 배터리 상태를 정확하게 추정하여 배터리의 노화 정도를 사전에 예측하고 배터리의 안정성과 수명 관련 요소를 파악할 수 있는 것은 중요하다.

본 논문에서는 리튬 이차 전지의 전기적 특성 실험의 결과로 사이클 수의 증가에 따른 용량 값 변화를 확인하였다. 방전용량 기반의 $SOH_{Capacity}$ 값을 산출하였으며 이를 본 논문의 레퍼런스 SOH 값으로 하였다. 전기적 실험에서 계산한 연속적인 계단 함수 형태의 내부저항 값을 Moving Time Window를 통한 평균 및 최소제곱법을 통해 선형 모델을 구현하여 내부저항 값의 경향성 도출을 통해 저항 기반의 SOH 추정 식인 SOH_{Ohmic} 을 도출하였다. MapleSim을 활용하여 배터리 전기화학 모델링을 구현하여 사이클 수가 증가하면서 변하는 SEI Layer 값을 기반으로 하는 $SOH_{Electrochem}$ 의 식에 전기적 특성 실험에서 사용한 전류 및 전압 프로파일을 적용하여 전기화학 모델링 기반의 SOH 값을 도출하였다.

세 가지 SOH 추정 방식에 가중치를 적용하여 배터리의 전기적, 전기화학적 특성을 모두 나타내고 추정 성능이 좋아진 새로운 SOH_{New} 의 식을 도출하였다. 이를 통해 레퍼런스 SOH 값인 $SOH_{Capacity}$ 값과 가중치 적용 전의 SOH 값들과의 차이를 비교하였을 때 오차가 감소하여 추정 성능이 좋아진 결과를 확인할 수 있다.

References

- [1] Agency, "I. E. World Energy Outlook 2012. Paris," International energy agency.
- [2] A. Zenati et al., "A Methodology to Assess the State Of Health of Lithium-ion Batteries Based on the Battery's Parameters and a Fuzzy Logic System." *IECON 2010*, 2010.
- [3] Bak, T., & Lee, S. "Accurate Estimation of Battery SOH and RUL Based on a Progressive LSTM with a Time Compensated Entropy Index," *Annual Conference of the PHM Society*, Vol.11, No.1. 2019. DOI: 10.36001/phmconf.2019.v11i1.833

BIOGRAPHY

Su-An Kim (Member)



2018 : BS degree in Electronic Engineering, Myongji University.
2020 : MS degree in Electrical Engineering, Chungnam National University.
2018 ~ Present : LG Energy solution

Seong-yun Park (Member)



2016 : BS degree in Mechatronics Engineering, Korea university of technology and education.
2016 ~ 2018 : Researcher, Non-contract 3D CMM Department, DUKIN
2018~Present : M.S and Ph.D degree in Electrical Engineering, Chungnam National University

Jong-hoon Kim (Member)



2005 : BS degree in Electrical Engineering, Chungnam National University.

2012 : Ph.D. degree in Electrical Engineering and computer science, Seoul National University.

2012~2013 : Senior Research Engineer, Energy Storage System Development Group, Energy Solution Division, Samsung SDI.

2013~2016 : Assistant Professor, Department of Electrical Engineering, Chosun University.

2018~Present : Associate Professor, Department of Electrical Engineering, Chungnam National University.

2018~Present : Adjunct Professor, Eco-friendly Smart Car Research Center, Korea Advanced Institute of Science and Technology(KAIST).

2019~Present : Associate Editor, IEEE Access, and Topic Editor for the MDPI Electronics.