

리튬배터리의 잔여 유효 수명 추정을 위한 배터리 모듈용 AC 임피던스 스펙트럼 측정장치

이승준¹, 파르한 파루크¹, 칸 아사드¹, 최우진[†]

An AC Impedance Spectrum Measurement Device for the Battery Module to Predict the Remaining Useful Life of the Lithium-Ion Batteries

Seung-June Lee¹, Farooq Farhan¹, Asad Khan¹, and Woo-Jin Choi[†]

Abstract

A growing interest has emerged in recycling used automobile batteries into energy storage systems (ESSs) to prevent their harmful effects to the environment from improper disposal and to recycle such resources. To transform used batteries into ESSs, composing battery modules with similar performance by grading them is crucial. Imbalance among battery modules degrades the performance of an entire system. Thus, the selection of modules with similar performance and remaining life is the first prerequisite in the reuse of used batteries. In this study, we develop an instrument to measure the impedance spectrum of a battery module to predict the useful remaining life of the used battery. The developed hardware and software are used to apply the AC perturbation to the used battery module and measure its impedance spectrum. The developed instrument can measure the impedance spectrum of the battery module from 0.1 Hz to 1 kHz and calculate the equivalent circuit parameters through curve fitting. The performance of the developed instrument is verified by comparing the measured impedance spectra with those obtained by a commercial equipment.

Key words: Lithium-ion battery, Second-life batteries, State of health, AC impedance spectrum, Electrochemical impedance spectroscopy

1. 서 론

2021년부터 시행되는 기후변화 협약체제인 파리기후 협약이 채택됨에 따라 국가별로 설정한 온실가스 감축 방안을 이행하여야 하며^[1], 이에 따른 세계 각국의 배기가스 규제 강화에 따라 자동차 업체들은 앞다투어 전기차를 개발하고 있으며 다양한 정책적 지원을 통하여 자동차 시장에서의 배터리 전기자동차(BEV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(PHEV)의 판매가 지속적으로 성장하고 있다^[2]. 이와 같이 전기자동차의 시장침투가 증가함에 따라 향후 폐기되는

누적 배터리 수는 판매량에 비례하여 폭발적으로 증가할 것으로 예상되며 Navigant Research에 따르면 2035년까지 PHEV용 폐배터리 규모는 11GWh 수준으로 전망된다^[3]. 전기자동차 생산이 증가함에 따라 배출되는 폐배터리를 폐기할 경우 나타나는 환경오염에 대한 문제로 국내외에서는 배터리 생산자에게 재활용 의무를 부여하는 생산자책임재활용제도(Extended Producer Responsibility, EPR)를 도입하는 추세이며^[4], 이로 인하여 배터리 재사용에 관한 관심이 증가하고 있다.

전기자동차 배터리의 경우 초기 용량 대비 80% 이하로 용량이 저하되면 전기차의 주행 범위가 제한되어 사용이 불편하게 된다. 하지만, 성능 저하가 크지 않다는 가정하에서 이들을 ESS로 재사용하는 것이 가능하다^[5]. 그림 1은 폐배터리가 재사용되는 과정을 나타내는 하나의 예시이다.

전기자동차용으로서 수명이 다한 배터리를 재사용하는 경우 팩, 모듈 및 셀 단위의 재사용을 모두 고려할 수 있다. 배터리 팩 단위 재사용의 경우 공정 단축과 비용

Paper number: TKPE-2020-25-4-2

Print ISSN: 1229-2214 Online ISSN: 2288-6281

[†] Corresponding author: cwj777@ssu.ac.kr, Dept. of Electrical Engineering, Soongsil University

Tel: +82-2-820-0652 Fax: +82-2-817-7961

¹ Dept. of Electrical Engineering, Soongsil University
Manuscript received Jan. 22, 2020; revised Feb. 13, 2020;
accepted Mar. 19, 2020

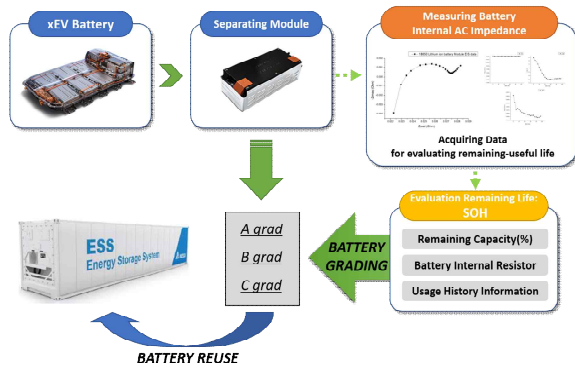


Fig. 1. Process for the reuse of xEV lithium battery.

절감의 장점이 있지만, 차종에 따라 구조와 모양이 다르므로 용량 확대를 위한 설계적 제약이 존재하며, 셀 혹은 모듈과 같은 하위 단위 배터리의 불량 상태를 파악하는 것이 쉽지 않다. 셀 단위로 배터리를 분류할 경우 불량 셀에 대한 대처가 가능하며 비교적 다양한 형태의 ESS 구성이 용이한 장점이 있지만, 모듈 해체 및 성능검사 소요 시간과 제조립 비용이 증가하게 된다. 따라서 비용적인 면과 시간적인 면을 모두 고려할 경우 모듈 단위로 배터리를 재사용하는 것이 가장 효율적이라고 판단된다^[6].

모듈 단위로 분리된 폐배터리를 재구성하여 ESS 등으로 활용할 때, 각 모듈의 성능이나 노화 정도의 차이가 있는 경우 전체 배터리 시스템의 성능은 가장 열등한 상태의 배터리 모듈 성능에 의해 제한되게 된다. 따라서, 폐배터리 모듈을 이용한 ESS 재구성 시 배터리의 상태에 따라 등급을 나누어 분류하는 등급화(Grading) 과정을 통하여 폐배터리를 분류하고 비슷한 등급의 배터리 모듈들을 이용하여 새로운 에너지 저장장치를 재구성하여야 한다. 이렇게 폐배터리를 Grading 하기 위해서는 폐배터리 모듈의 성능 및 열화 상태를 확인하여야 하는데, 전기자동차용 리튬이온 배터리의 경우 자동차 사용자의 주행 습관에 따라 배터리 전극의 열화도가 달라지기 때문에, 잔존가치를 평가하는 다양한 기술들이 요구되고 있다^[7]. 배터리 Grading 시 사용되는 요소로는 배터리의 외관 상태, 내부 저항, 용량, 출력 전압 등이 있다^[8]. 배터리의 내부 저항을 측정하는 방법에는 대표적으로 HPPC(Hybrid Pulse Power Characterization)와 EIS(Electrochemical Impedance spectroscopy) 등의 방법이 있다. 이 중 EIS는 전기화학기기의 내부 화학반응 프로세스와 그 변화를 더 깊이 이해할 수 있게 해주는 비파괴적인 방식으로, 리튬이온 배터리의 노화 메커니즘을 분석하기 위하여 사용할 수 있는 유용한 툴이다^{[9],[10]}. EIS는 배터리의 상태나 잔여 수명에 관한 정보를 상당히 적은 비용과 짧은 시간 안에 비파괴적인 방식으로 얻을 수 있기 방법이므로 이러한 전기화학적 임피던스 스펙트럼 측정장치의 개발은 매우 중요한 의미를 갖는다. 현재 상용화된 EIS 장비는 다양한 응용 범위로 사

용되기 위해 $\mu\text{Hz} \sim \text{MHz}$ 에 이르는 넓은 주파수 범위 측정이 가능하도록 설계되어 있어 매우 고가이며, 주로 전압 10V 이하의 대상만 측정이 가능하여 그 이상의 전압을 가진 배터리 모듈의 임피던스 스펙트럼의 측정은 불가능하다^{[11]-[13]}.

본 논문에서는 이러한 고전압 사양의 모듈 단위 배터리의 임피던스 스펙트럼 측정에 적합한 배터리 모듈용 EIS 측정장치를 개발하였다. 상용화된 EIS 장비의 경우 전기화학 분야에서 폭넓게 사용되기 위하여 넓은 범위의 측정 주파수 범위를 구성하기 위하여 장비가 매우 고가인 반면, 제안된 장비의 경우 폐배터리 재활용에 초점을 맞추어 주파수 범위를 0.1~1kHz로 최적화하였으며, 노이즈가 포함된 미소 전압 및 전류 신호를 측정하여 분석하기 위하여 특정 주파수 성분을 정확하게 추출하는 록인 앰프를 디지털로 구현함으로써 기존 장비의 크기 및 비용을 대폭 감소시킬 수 있었다. 배터리의 경우 내부의 전기 화학 반응은 0.1Hz~1kHz 주파수 범위의 임피던스 스펙트럼을 통하여 충분히 관찰할 수 있기 때문이다^[14]. 본 논문에서는 배터리의 섭동을 통하여 얻어지는 전압 및 전류 정보로부터 임피던스 스펙트럼을 계산하기 위하여 LabVIEW를 이용한 디지털 록인 앰프를 구성하였다. 제안된 하드웨어는 전압·전류 센싱회로 및 신호증폭 회로로 구성되었으며 데이터 수집을 위하여 상용 DAQ Board를 사용하였으며, 측정 결과는 소프트웨어를 통하여 실시간으로 Nyquist plot을 디스플레이 하며, 측정 종료와 동시에 배터리의 등가회로 모델을 이용한 커브피팅(Curve-Fitting)을 통해 파라미터값이 도출되도록 하였다. 제안된 장치의 임피던스 스펙트럼 측정결과의 정확성 및 신뢰성을 확인하기 위하여 개발장비와 상용 장비를 이용하여 동일한 배터리를 대상으로 얻어진 결과값을 비교하고 결과의 유사성을 Reduced Chi-Square를 이용하여 분석하였다.

2. 제안하는 배터리 모듈용 AC 임피던스 스펙트럼 측정기

2.1 전기화학적 임피던스 분광법

2.1.1 임피던스 스펙트럼 측정 전제조건

전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 비파괴적인 검사 방법으로 측정 대상에 대하여 작은 섭동을 유도하고 그에 대한 응답으로부터 AC 임피던스 스펙트럼을 측정한다. 측정된 AC 임피던스 스펙트럼은 물리적으로 설명이 가능한 리튬이온 배터리의 등가회로 모델(Equivalent Circuit Model, ECM)을 이용하여 커브피팅 함으로써 파라미터를 추출하며 이를 이용하여 배터리의 열화 상태 및 성능을 추정할 수 있다^[15]. EIS는 서로 다른 프로세스에 관련된 임피던스가 서로 다른 시상수(Time Constant)를 갖는다는 것에 기초하며, 측정의 유효성이 보장되기 위해서는

선형성(Linearity), 인과성(Causality), 안정성(Stability) 그리고 유한성(Finite)의 네 가지 조건을 만족하여야 한다^{[15],[16]}.

첫 번째는 선형성(Linearity)으로 임피던스의 측정은 측정대상 시스템이 선형적으로 반응한다는 가정하에서만 유용하다. 전기화학적 시스템은 일반적으로 매우 비선형적이지만 작은 섭동 신호를 이용하는 하나의 동작점 근방에서는 선형적이라는 원리를 이용한다.

두 번째는 인과성(Causality)으로 시스템에 주어진 섭동 주파수와 동일한 주파수의 응답이 측정되어야 한다는 것이다. 그리고 세 번째는 안정성(Stability)으로 측정 기간 동안 시스템의 특성이 변하지 않아야 하며, 섭동이 제거된 후에는 원상태로 돌아와야 한다. 마지막으로, 네 번째는 유한성(Finiteness)으로 측정된 임피던스 값은 0과 무한대 사이에서 유한한 값을 가져야 한다는 것이다.

2.1.2 배터리의 등가회로 모델 및 요소

폐배터리의 잔존가치를 평가하기 위해서는 배터리의 내부 임피던스를 분석해야 한다. EIS로 측정된 임피던스 스펙트럼을 실수와 허수로 나타낸 나이퀴스트 플롯과 배터리를 전기적으로 나타낸 등가회로를 이용하여 컵 퍼팅을 수행하면 배터리 임피던스 파라미터를 추출할 수 있고 이를 통한 배터리 내부 상태에 관한 분석이 가능하다. 그림 2는 EIS로 측정한 리튬이온 배터리의 나이퀴스트 임피던스 플롯이다. 고주파 영역에서는 배터리와 연결된 리드선으로부터 생성되는 인덕턴스(L) 성분의 영향에 의해 플롯이 실수축을 지나 아래로 내려간다^[17]. 실수축과 교차하는 지점의 임피던스는 실수성분만 있으며 배터리 구성 요소들의 음 저항(R_s)을 의미한다^[18]. 중간 주파수 영역에서 나타나는 두 개의 반원은 SEI(Solid Electrolyte Interface)층을 통한 전하이동 및 산화환원 반응에 의한 전하전송(Charge Transfer)과 같은 전극의 전기화학적 프로세스를 나타낸다. 이때, 내려앉은 반원의 형태는 다공성 전극에 의해 나타나는 현상이며^[19], 컵 패시턴스 대신 CPE(Constant Phase Element)로 식 (1)과 같이 표현된다^[20].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (1)$$

여기서, Q 는 용량을 의미하며, n 은 Depression Factor로 0과 1 사이의 실수로 0에 가까우면 저항의 성질을 띠고, 1에 가까우면 컵패시터와 같은 성질을 띠게 된다^[20]. CPE는 시간 영역 내에서는 시뮬레이션을 수행할 때 컵패시터로 단순화할 수 있지만, 이는 등가 모델의 정확성을 감소시키는 것으로 알려져 있다^[21]. 나이퀴스트 플롯 상 나타나는 내려앉은 반원은 CPE와 저항이 병렬로 연결된 회로에 의해 나타나는 현상이다^[22].

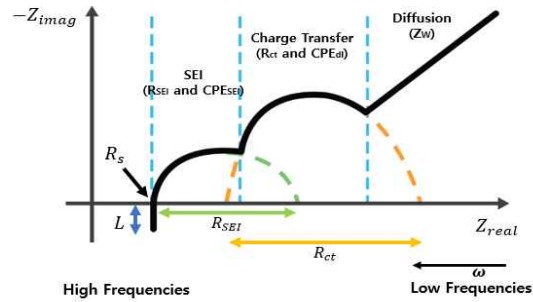


Fig. 2. A nyquist impedance plot of a lithium-ion battery.

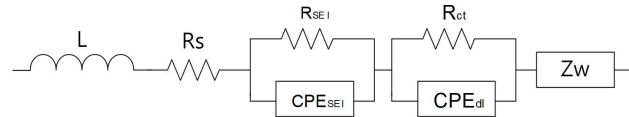


Fig. 3. Equivalent circuit of lithium-ion battery.

그림 2에서 첫 번째 반원은 흑연 음극의 SEI(Solid Electrolyte Interface)층의 전하전달에 해당하는 프로세스로 R_{SEI} 와 CPE_{SEI} 의 병렬회로로 표현되며, 두 번째 반원은 양극의 전극-전해질 계면에서의 리튬이온의 산화 및 환원반응을 나타내는 전하이동 저항 R_{ct} 와 전기 이중층 컵패시터를 나타내는 CPE_{dl} 의 병렬회로로 표현된다. 여기서 SEI는 고체 전해질 계면으로 탄소계 음극의 충-방전 과정에서 전해액이 분해되어 생성된 물질들이 음극 표면에 쌓이면서 나타난다^[23]. 낮은 주파수 범위에서는 발산하는 형태의 임피던스 스펙트럼이 관찰되는데 이는 고체 전극 내에서의 리튬이온의 확산 현상을 나타내며 이는 와버그 임피던스(Warburg Impedance)를 이용하여 식 (2)와 같이 표현할 수 있다^[24].

$$Z_W = R_W \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \quad (2)$$

와버그 임피던스는 식 (1)에서의 CPE의 n 의 값이 0.5 일 때, 즉 낮은 주파수 영역의 나이퀴스트 플롯으로 표시되는 임피던스 스펙트럼의 기울기가 45° 인 반무한 확산 와버그 임피던스를 나타내며^[30] 식 (2)의 $1/\sqrt{j\omega}$ 로 표현된다. 그리고 R_W 는 와버그 저항으로 물질 전달(Mass-transfer) 상수 혹은 와버그 상수를 의미하며 전극 구조의 형태적 변화와 관련있다^{[25],[31]}.

결국 리튬이온 배터리의 등가회로는 앞서 설명한 물리적 성질들을 대변하는 등가회로들의 직렬연결을 통해 그림 3과 같이 나타낼 수 있으며, 등가회로 모델의 임피던스는 식 (3)과 같이 정리할 수 있다.

$$Z_{ECM} = j\omega L + R_s + \frac{1}{Q_{SEI}(j\omega)^{n_{SEI}} + \frac{1}{R_{SEI}}} + \frac{1}{Q_{dl}(j\omega)^{n_{dl}} + \frac{1}{R_{ct}}} + R_W \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \quad (3)$$

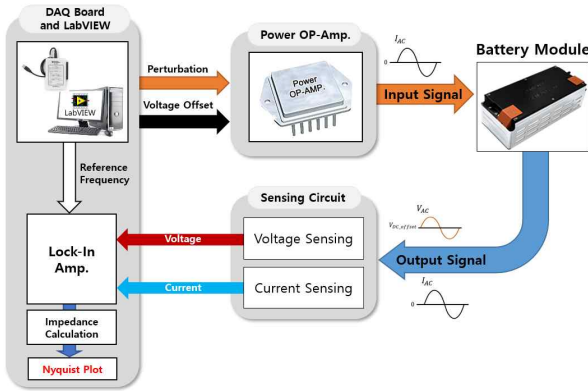


Fig. 4. Developed AC impedance spectrum measurement instrument for lithium battery modules.

따라서 측정된 배터리의 나이퀴스트 임피던스 플롯을 그림 3 및 수식 (3)을 이용하여 컵피팅 함으로써 등가 회로의 파라미터 값들을 추출할 수 있으며, 이를 분석하면 배터리의 내부 상태 및 화학반응의 활성도를 파악할 수 있다.

2.2 제안된 측정기기의 시스템 구성

2.2.1 전체 시스템 구성

개발된 측정장치는 그림 4에 나타난 바와 같이 하드웨어와 LabVIEW로 구성된 소프트웨어의 결합으로 구성되며, 하드웨어는 섭동 회로(Perturbation Circuit), 센싱 회로(Sensing Circuit), A/D 변환 회로(Analog-to-Digital Conversion Circuit) 및 D/A 변환 회로(Digital-to-Analog Conversion Circuit)로 구성된다. 소프트웨어는 우수한 HMI(Human Machine Interface)를 제공하는 그래픽 언어인 LabVIEW를 이용하여 제작되었으며, 소프트웨어를 이용하여 0.1Hz~1kHz의 주파수 범위에서의 섭동 신호의 크기와 Offset 전압을 설정하고 D/A 변환 회로에 전달하여 전압 섭동 신호를 생성하게 된다. 생성된 신호는 Power OP-Amp로 증폭되어 측정대상을 섭동시킨다. 인가된 섭동 신호에 의하여 출력되는 응답 신호는 센싱 회로를 통해 측정되며 이때, 전압 신호는 전압분배 회로를 통하여 측정되고, 전류는 센싱 저항을 이용하여 측정하게 된다. 이렇게 측정된 값은 A/D 변환 회로를 통해 디지털 데이터로 변환된 후 컴퓨터의 소프트웨어로 전달된다.

2.2.2 개발된 AC 임피던스 측정기기의 하드웨어

AC 임피던스 측정방식의 종류로는 측정대상에 전압 섭동 신호를 인가하는 Potentiostat 방식과 전류 섭동 신호를 인가하는 Galvanostat 방식이 있다. 제안된 측정기기는 전류 섭동 신호를 이용하는 Galvanostat 방식을 채택하였는데, 일반적으로 배터리의 AC 임피던스 스펙트럼을 측정할 시 충·방전 전류의 10%의 전류 섭동을 권장한다. 하지만 Potentiostat 방식의 경우 조건에 맞는

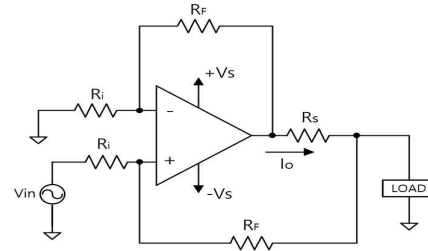


Fig. 5. Improved howland current pump.

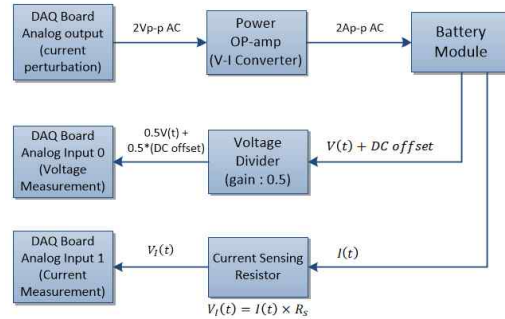


Fig. 6. Block diagram of the hardware in the developed AC impedance spectrum measurement instrument.

전류응답신호를 맞추기 위한 전압 섭동을 찾는 데에 어려움이 있기 때문에 전류섭동신호를 이용하는 Galvanostat 방식이 배터리의 AC 임피던스 스펙트럼을 측정하는 데에는 적절하다^[26]. 따라서 Galvanostat 방식을 이용하기 위하여 소프트웨어 및 D/A 컨버터에서 생성된 전압 섭동을 전류로 변환시켜주며 신호를 증폭을 위해 그림 5와 같이 Power OP-Amp를 이용한 Improved Howland Current Pump 회로를 구성하였으며 이 회로는 입력 신호와 피드백 신호를 서로 다르게 감지하는 차동 증폭기로 접지된 대상의 측정이 가능한 장점이 있다^[27].

$$I_O = \frac{V_{In}}{R_s} \frac{R_F}{R_i} \quad (\text{for : } R_s \ll R_F \text{ or } R_i) \quad (4)$$

Improved Howland Current Pump 회로에서 출력되는 전류의 크기는 식 (4)를 통해 비율을 정할 수 있으며 이때 R_s 값이 크게 설정되면 출력전류 및 전류 센싱에 영향을 미치기 때문에 R_F 혹은 R_i 의 크기보다 작아야 한다. 배터리에 인가되는 섭동 전류는 센싱 저항 R_s 를 통해서 감지되며 섭동 전류에 의한 배터리의 응답 전압은 D/A 컨버터의 전압 범위에 맞게 전압 분배 회로를 이용하여 감지하여 소프트웨어로 전송시킨다. 이러한 하드웨어의 전체적인 블록도는 그림 6에서 확인할 수 있다.

2.2.3 개발된 AC 임피던스 측정기기의 소프트웨어

DAQ Board를 통해서 측정된 전압과 전류 섭동값의 경우 크기가 작아 노이즈의 영향을 많이 받기 때문에 EIS 장비에서는 이러한 잡음을 제거하기 위하여 대표적

으로 AC 노이즈 필터링에 우수한 Lock-in Amplifier를 사용한다. 이때, 록 인 앰프를 LabVIEW를 통하여 소프트웨어로 제작함으로써 하드웨어의 제작 비용과 부피 또한 감소시킬 수 있다^[16].

DAQ Board로부터 얻어진 측정값 $M(k)$ 는 N 개의 샘플링 데이터를 가진 n 번째의 측정값과 샘플링 잡음 $Noise(n)$ 을 DFT(Discrete Fourier Transform)으로 표현한 식 (5)로 나타낼 수 있으며 여기서 f_m 은 측정주파수이며 f_s 는 샘플링 주파수를 의미한다^{[28],[29]}.

$$M(k) = \sum_{n=0}^{N-1} [A \sin(\frac{2\pi f_m n}{f_s} + \varphi) + Noise(n)] W_N^{kn} \quad (5)$$

(단, $k = 0, 1, \dots, N-1$ $W_N = e^{-j\frac{2\pi}{N}}$)

이때, W_N^{kn} 은 주기함수를 나타낸다.

기준신호는 식 (6)처럼 측정값과 같은 위상을 갖는 동상 성분과 90도 위상차를 갖는 이상 성분으로 나누어진다.

$$r_p(k) = \sum_{n=0}^{N-1} \cos(\frac{2\pi f_m n}{f_s}) W_N^{kn}, r_Q(k) = \sum_{n=0}^{N-1} \sin(\frac{2\pi f_m n}{f_s}) W_N^{kn} \quad (6)$$

동상과 이상 성분으로 나눈 기준신호 r_p 와 r_Q 는 측정값 $M(k)$ 와 곱해주어 측정값의 동상 성분 M_{real} 과 이상 성분 M_{imag} 을 식 (7)과 식 (8)로 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} M_{real}(k) &= M(k) * r_p(k) \\ &= DFT[M(n) * r_p(n)] \\ &= DFT[\frac{A}{2} \cos(\varphi) - \frac{A}{2} \cos(\frac{4\pi f_m n}{f_s} + \varphi) \\ &\quad + \frac{A}{2} \sin(\frac{2\pi f_m n}{f_s}) * Noise(n)] \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} [\frac{A}{2} \cos(\varphi) - \frac{A}{2} \cos(\frac{4\pi f_m n}{f_s} + \varphi) \\ &\quad + \frac{A}{2} \sin(\frac{2\pi f_m n}{f_s}) * Noise(n)] W_N^{kn} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} M_{imag}(k) &= M(k) * r_Q(k) \\ &= DFT[M(n) * r_Q(n)] \\ &= DFT[\frac{A}{2} \sin(\varphi) - \frac{A}{2} \sin(\frac{4\pi f_m n}{f_s} + \varphi) \\ &\quad + \frac{A}{2} \cos(\frac{2\pi f_m n}{f_s}) * Noise(n)] \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} [\frac{A}{2} \sin(\varphi) - \frac{A}{2} \sin(\frac{4\pi f_m n}{f_s} + \varphi) \\ &\quad + \frac{A}{2} \cos(\frac{2\pi f_m n}{f_s}) * Noise(n)] W_N^{kn} \end{aligned} \quad (8)$$

식 (7) 및 식 (8)과 같이 동상과 이상 성분으로 나누어진 측정 신호의 평균을 취할 경우 교류 성분은 모두 0으로 수렴하여 직류성분만 남게 된다. 따라서 이 값으로부터 노이즈와 DC offset 성분이 제거된 측정 신호의 크기와 위상을 계산할 수 있으며 이때, 기준신호와 측정 신호가 곱해지면 신호의 크기가 절반으로 줄어들기 때문에

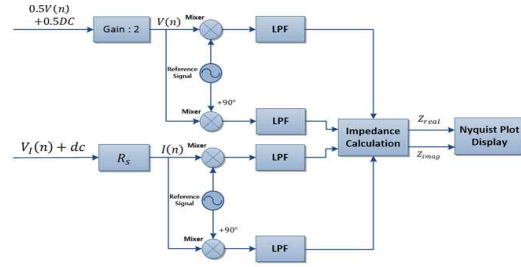


Fig. 7. Block diagram of the developed software.

이를 보정해주기 위해 노이즈가 제거된 실수와 허수 성분에 두 배를 하여 각각 식 (9)와 식 (10)으로 구할 수 있다.

$$X(k) = 2 \times \int_0^{N-1} M_{real}(k) dk \approx A \cos(\varphi) \quad (9)$$

$$Y(k) = 2 \times \int_0^{N-1} M_{imag}(k) dk \approx A \sin(\varphi) \quad (10)$$

식 (11)은 노이즈가 제거된 측정값의 실수와 허수를 이용하여 구한 크기와 위상값을 나타내며 노이즈가 제거된 전압과 전류의 위상값을 이용하여 식 (12)와 같이 임피던스를 계산할 수 있다. 디지털 록인앰프의 블록도는 그림 7과 같다.

$$A = \sqrt{X^2 + Y^2}, \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{Y}{X} \quad (11)$$

$$Z \angle \theta_Z = \frac{V}{I} \angle (\theta_V - \theta_I) \quad (12)$$

주파수별로 측정된 배터리의 임피던스 스펙트럼으로부터 등가회로 모델의 파라미터를 추출하기 위해 Complex Nonlinear Least Square(CNLS) 피팅법을 이용한다^[32].

각 파라미터 및 주파수별로 계산된 임피던스 y_i 는 식 (13)과 같이 i 번째 주파수 ω_i 와 파라미터 θ 로 구성된 함수 f 으로 나타낼 수 있다. 이때, j 는 1부터 p 까지의 값이며 p 는 등가회로모델 파라미터의 개수를 의미한다.

$$\begin{aligned} y_i &= f(\omega_i; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p) \\ &= f(\omega_i; \theta_j) \end{aligned} \quad (13)$$

등가회로모델에 파라미터의 초기치를 대입하여 얻어진 임피던스 값은 측정값과 비교되어 식 (14)처럼 오차 함수 Chi-Square Φ 를 계산할 수 있다.

$$\Phi = \sum_{i=1}^n [[Re(y_i) - Re(Z_i)]^2 - [Im(y_i) - Im(Z_i)]^2] \quad (14)$$

이때 n 은 측정된 임피던스의 개수이며 Z_i 는 EIS 시험을 통해 측정된 임피던스 값이다. 식 (14)를 최소로 만드는

파라미터의 값들이 등가회로의 파라미터가 되며 식 (15)의 조건을 만족하여야 한다^{[32],[33]}.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta_j} = 0 \text{ for } j = 1, 2, \dots, p \quad (15)$$

y_i 는 이전 값에 기초한 임피던스의 값과 근사 파라미터의 변동을 계산하는데 테일러 급수 방식이 적용되며 고차항을 생략함으로써 선형 함수로 만든다. 최종 출력 값이 미리 지정된 오차값을 만족할 때까지 연산을 k 번 반복하며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_i^{k+1} = y_i^k + \sum_{j=1}^n \frac{\partial y_i^k}{\partial \theta_j} \Delta \theta_j^k \quad (16)$$

$$\theta^{k+1} = \theta^k + \Delta \theta^k \quad (17)$$

이러한 반복 연산을 위해서 파라미터 θ^k 의 수정값 $\Delta \theta^k$ 을 구해야 한다. 먼저 식 (14)를 주어진 조건식 (15)에 대입하여 정리하면 식 (18)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \text{Re}(Z_i - y_i) \text{Re} \left(\frac{\partial y_i}{\partial \theta_j} \right) + \text{Im}(Z_i - y_i) \text{Im} \left(\frac{\partial y_i}{\partial \theta_j} \right) \right\} = 0 \quad (18)$$

$\Delta \theta$ 가 매우 작다고 가정했을 때, 식 (16)의 y_i^{k+1} 에 대한 식을 식 (18)의 y_i 에 대입하여 계산된 식은 $\Delta \theta^k$ 에 대한 식으로 정리할 수 있으며, 이를 행렬의 형태로 변환시키면 식 (19)로 표현된다.

$$\Delta \theta^k = A^{-1} G \quad (19)$$

여기서 A 는 Hessian 행렬로 식 (13)의 주파수별 임피던스에 대한 함수 f 를 파라미터에 대하여 두 번 미분한 이계도함수를 의미한다. G 는 Gradient로 실험으로 측정된 임피던스와 함수 f 로 계산된 임피던스 차의 기울기를 나타내며 이 값들은 다음과 같이 정리할 수 있다^[33].

$$A = [(Z_R^k)^T Z_R^k + (Z_I^k)^T Z_I^k], \quad G = [(Z_R^k)^T \Delta y_R^k + (Z_I^k)^T \Delta y_I^k] \quad (20)$$

$$[Z_R^k]_{ij} = \text{Re} \left(\frac{\partial y_i^k}{\partial \theta_j} \right); [Z_I^k]_{ij} = \text{Im} \left(\frac{\partial y_i^k}{\partial \theta_j} \right) \quad (21)$$

$$[\Delta y_R^k]_i = \text{Re}(Z_i - y_i^k), [\Delta y_I^k]_i = \text{Im}(Z_i - y_i^k) \quad (22)$$

위와 같은 계산식들을 이용하여 선정된 배터리의 등가회로 모델의 파라미터들을 커브피팅하는 것이 가능하다.

3. 실험 및 고찰

3.1 실험 구성

본 논문에서는 개발된 측정 장치의 신뢰성을 검증하기 위해 상용 EIS 장비인 BRS사의 BIM2를 이용하여

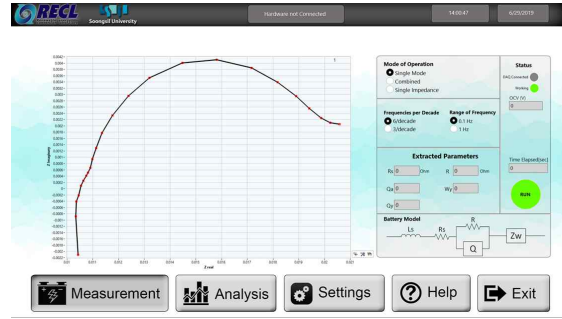


Fig. 8. Display of EIS software.

TABLE I
SPECIFICATION OF BATTERIES

Battery Type	Capacity	Nominal Voltage	Measured Voltage	Connection
18650 type cell	2.85 Ah	3.6 V	3.564 V	-
18650 type module	19.95 Ah	14.4 V	14.21 V	4S7P
pouch type cell	32 Ah	3.6 V	3.792 V	-
Pouch type module	32 Ah	14.4 V	14.921 V	4S1P

TABLE II
EIS TEST CONDITION

Parameter	Value
Temperature	24.5 °C
Frequency	0.1 Hz ~ 1 kHz
Input Current	2Ap-p

동일한 배터리의 임피던스 스펙트럼을 측정 후 측정값을 비교하였다. 개발된 장비를 이용하여 원통형과 파우치형의 배터리 셀 및 모듈의 임피던스 스펙트럼을 측정하였으며 각 배터리의 사양은 표 1과 같다. 이때, 원통형 배터리 셀은 Samsung NR 18650-29E를 사용하였으며 원통형 배터리 모듈은 동일 배터리를 4 직렬, 7 병렬의 구성으로 제작하였다. 또한 파우치 배터리 셀은 Baxel 158309, NCM424를 사용하였으며 파우치 배터리 모듈은 파우치 셀 4개의 직렬 연결로 구성하였다.

각 배터리는 충전 혹은 방전이 끝난 후 3시간이 지난 평형 상태에서 실험이 진행되었으며, EIS 시험은 상온에서 0.1Hz~1kHz의 주파수 범위에서 측정되었고, 2Ap-p의 전류를 인가하여 측정하였다. 시험 조건은 표 2와 같으며, 실험 장치는 그림 9와 같이 구성되었다.

개발된 소프트웨어를 이용하여 추출된 파라미터의 정확도를 검증하기 위하여 상용 소프트웨어인 Z-Man으로 피팅된 파라미터와 상대 오차값을 계산하였으며, 이때 그림 10과 같은 리튬전지의 등가회로 모델을 사용하였다.

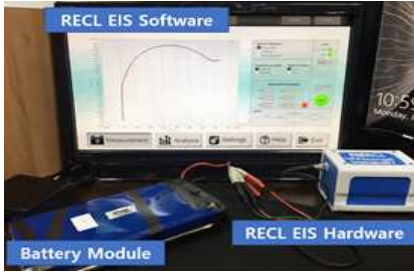


Fig. 9. EIS test condition.

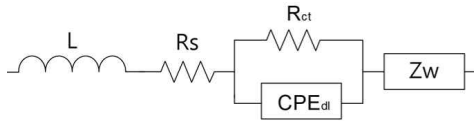


Fig. 10. Equivalent circuit for curve-fitting.

3.2 실험 결과 및 고찰

3.2.1 제안된 측정기기의 AC 임피던스 스펙트럼 측정 결과 분석

개발된 측정장치의 측정 신뢰도 검증을 위하여 상용 장비 BIM2를 이용하여 측정된 배터리의 임피던스 나이퀴스트 플롯과 개발된 측정장치를 이용하여 측정된 배터리의 임피던스 나이퀴스트 플롯을 비교하였다. 측정 결과의 상관관계 비교를 위해서 식 (23)의 Reduced Chi-Square를 사용하였다.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [(Z_{i,m} - Z_{i,bim}) / Z_{i,m}]^2}{\nu \sigma^2} \quad (23)$$

여기서 σ^2 은 분산, σ 은 데이터의 표준편차, ν 은 자유도, $Z_{i,m}$ 는 개발된 장비로 측정된 데이터의 값, $Z_{i,bim}$ 는 상용 장비로 측정된 데이터 값을 의미한다. 이러한 식을 이용하여 두 데이터를 비교할 때, 식 (23)에 제곱근을 하여 오차를 계산하는데 이때의 오차값이 약 3% 이내 일 경우 두 데이터는 아주 밀접한 상관성을 갖고 있는 것으로 판단한다^[34].

개발된 측정 장비를 이용하여 측정된 원통형과 파우치형 배터리의 임피던스 스펙트럼은 각각 그림 11 및 그림 12와 같이 얻어졌고, 상용 장비(BIM2)를 측정기준으로 하여 제안된 시스템으로 측정된 결과값과의 오차가 2% 이내임을 알 수 있다.

EIS 측정 장비의 중요한 성능 중 하나는 반복성(Repeatability)인데 같은 조건에서 같은 측정 대상에 대한 측정 결과가 동일하게 나타나야 한다는 것이다. 반복성 측정 결과 또한 최대 오차값이 1.061%로 반복해서 측정된 데이터가 거의 동일한 결과값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

개발된 소프트웨어를 이용하여 여러 종류의 배터리의 임피던스 스펙트럼을 커브피팅하여 얻어진 파라미터값을

TABLE III
EIS TEST RESULT

Battery Type	Chi-Square test results with BIM2		Repeatability test of the developed system	
	Reduced Chi-square	Error	Reduced Chi-square	Error
18650 type cell	1.089e-05	0.33%	5.434e-06	0.233%
18650 type module	3.933e-05	0.627%	6.829e-06	0.261%
pouch type cell	1.821e-04	1.35%	1.125e-04	1.061%
Pouch type module	3.397e-04	1.843%	4.956e-05	0.704%

TABLE IV
CURVE-FITTING RESULT

Battery Type		Curve-Fitting Data					
		$L_s (H)$	$R_s (\Omega)$	$R_1 (\Omega)$	$Q (\Omega^{-1} \cdot s^n)$	n	$R_W (\Omega \cdot s^{1/2})$
18650 type cell	Z-Man	5.88e-07	2.29e-02	1.17e-02	5.98e-01	7.09e-01	449.99
	RECL	5.77e-07	2.30e-02	1.16e-02	5.88e-01	7.16e-01	445.91
	Error (%)	1.851	0.587	1.328	1.696	1.00	0.910
18650 type module	Z-Man	7.78e-07	2.08e-02	6.28e-03	9.84e-01	7.29e-01	820
	RECL	7.74e-07	2.09e-02	6.23e-03	9.75e-01	7.34e-01	817.77
	Error (%)	0.487	0.208	0.780	0.955	0.587	0.272
Pouch type cell	Z-Man	1.62e-07	1.08e-03	1.95e-03	56.22	0.853	2871
	RECL	1.63e-07	1.08e-03	1.94e-03	55.95	0.859	2871.78
	Error (%)	0.940	0.315	0.394	0.484	0.689	0.027
Pouch type module	Z-Man	4.38e-07	6.55e-03	6.59e-03	14.159	8.33e-01	800.02
	RECL	4.40e-07	6.57e-03	6.55e-03	13.970	8.40e-01	804.49
	Error (%)	0.333	0.236	0.521	1.338	0.849	0.560

사용 소프트웨어를 이용하여 얻어진 파라미터값과 비교하였으며 그 결과는 표 4와 같다. 두 파라미터값 사이의 오차는 최대 1.851% 이어서 신뢰 수준의 오차 범위 내에 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 폐배터리 잔존가치 평가를 위해 필수적인 배터리 모듈용 전기화학적 임피던스 분광장치를 개발하고 그 성능을 상용 장비와 비교하여 검증하였다. 다양한 배터리를 이용한 실험을 통해 두 장비의 임피던스 측정 성능의 차이는 신뢰 수준의 오차 범위 이내에 있음을 확인하였다. 본 개발 장치를 이용하면 폐배터리 팩에서 분리된 배터리 모듈을 비파괴적인 방식으로 검사하여 폐배터리의 상태, 잔존 성능 및 잔존가치를 평가

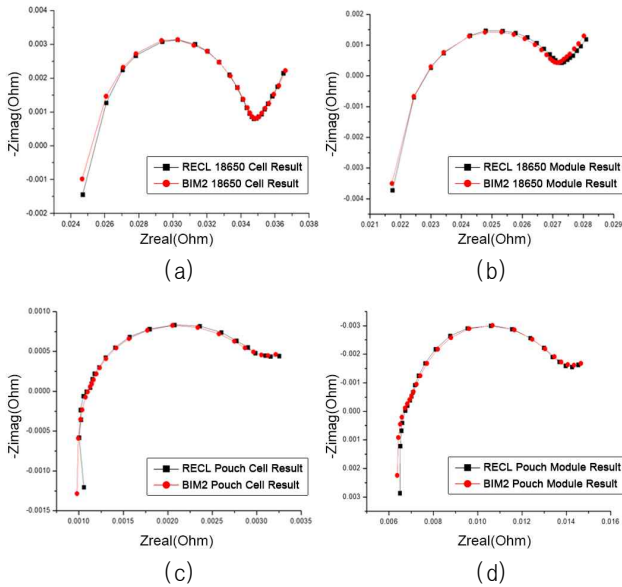


Fig. 11. Chi-Square test results with BIM2. (a) 18650 battery cell, (b) 18650 battery module, (c) Pouch battery cell, (d) Pouch battery module.

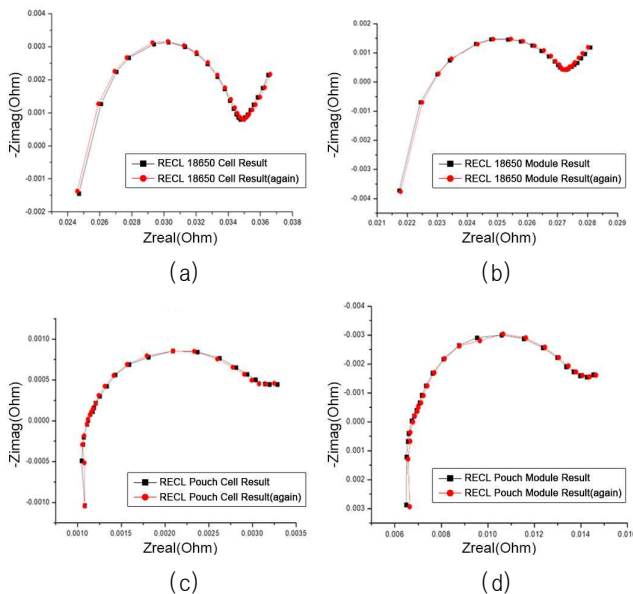


Fig. 12. Repeatability test of the developed system. (a) 18650 battery cell, (b) 18650 battery module, (c) Pouch battery cell, (d) Pouch battery module.

할 수 있으며, 나아가 xEV에서 얻어지는 폐배터리의 재사용 순환체계를 확립시키는 데에 크게 이바지할 것으로 기대된다. 또한, 개발된 기술은 폐배터리뿐 아니라 배터리의 양산 라인에 도입되어 제조되는 배터리의 품질을 관리하는 데에도 매우 유용하게 사용될 수 있다. 이러한 정밀한 측정 평가 방식이 도입된다면 생산되는 배터리의 품질을 균일화하여 제조된 배터리 모듈의 성능을 향상시키고 사고를 줄이는 데에도 일조할 수 있을 것으로 기대된다.

이 논문은 2018년도 지방정부(충청남도)의 재원으로 충남창조경제혁신센터의 지원을 받아 수행된 에너지산업 기술개발사업 성과임.

References

- [1] Global Tech Korea, "Electric vehicle policy trends in Europe," *In-depth Analysis Report on Global Technology Cooperation Foundation Development Project*, 2018.
- [2] A. Podias, A. Pfrang, F. D. Persio, A. Kriston, S. Bobba, F. Mathieux, M. Messagie, and L. Boon-Brett, "Sustainability assessment of second use applications of automotive batteries: Ageing of li-ion battery cells in automotive and grid-scale applications," *World Electric Vehicle Journal*, Vol. 9, No. 2, Jul. 2018.
- [3] Navigant Research, "Alternative revenue models for advanced batteries," *Guidehouse Insights*, May 2016.
- [4] J. H. Park and C. G. Lee, "Electric vehicle waste battery management plan," *Kyungnam Development Institute*, 2018.
- [5] B. E. Olivares et al., "Particle-filtering-based prognosis framework for energy storage devices with a statistical characterization of state-of-health regeneration phenomena," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, Vol. 62, No. 2, pp. 364-376, Feb. 2013.
- [6] J. K. Kim and C. K. Ban, "Policy research for establishing a battery trading market for electric vehicles," *Korea Energy Economics Institute*, Basic Research Report 2018-16, 2018.
- [7] N. Neubauer, K. Smith, E. Wood, and A. Pesaran, "Identifying and overcoming critical barriers to widespread second use of pev batteries, national renewable energy laboratory," *Technical Report NREL/TP-5400-63332*, Golden, CO, USA, 2015.
- [8] G. Zhao, *Reuse and recycling of lithium-ion power batteries*, John Wiley & Sons, 2017.
- [9] J. Schmitt, A. Maheshwari, M. Heck, S. Lux, and M. Vetter, "Impedance change and capacity fade of lithium nickel manganese cobalt oxide-based batteries during calendar aging," *Journal of Power Sources*, Vol. 353, pp. 183-194, 2017.
- [10] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, and T. Prem Kumar, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, Vol. 155, No. 2, pp. 401-414, 2006.
- [11] NF Cooperation, "Frequency response analyzer FRA5097 specification," 2010. [Online]. Available: http://www.nfcorp.co.jp/support/manual/pdf/fra5097_mnl.pdf.
- [12] Solatron Analytical, "1250 frequency response analyzer operating manual," [Online]. Available: <http://www.sunnytek.net/english/admin/xiaizaifiles/201061115923542.pdf>.

- [13] Metrohm Autolab B.V. "Instruments for electrochemical research," 2011. [Online]. Available: https://nano.tbzmed.ac.ir/Uploads/User/40/Instruction,%20guidelines%20and%20protocols%20of%20facilities/metrohm_autolab-series_analyzer_datasheet.pdf.
- [14] N. Akihiro, "From 1 hour to just 10 Seconds: Using the low-frequency AC-IR method as a quicker and more stable alternative to DC-IR testing of lithium ion batteries," 2015. [Online]. Available: <https://www.hioki.com/en/information/detail/?id=298>.
- [15] A. Lasia, "Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, modern aspects of electrochemistry," *Universidade Federal do Ceará (UFC)*, Vol. 32, pp. 143-248, 1999.
- [16] J. H. Lee and W. J. Choi, "Development of low-cost impedance spectroscopy system for modeling electrochemical power equipment," *The Transactions of the Korean Institute of Power Electronics*, Vol. 13, No. 1, pp. 46-54, 2008.
- [17] Y. Barsukov, J. R. Macdonald, Y. Barsukov, and J. R. Macdonald, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Oct. 2012.
- [18] W. Waag, S. Käbitz, and D. U. Sauer, "Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application," *Applied Energy*, Vol. 102, pp. 885-897, Apr. 2013.
- [19] A. Maheshwari, M. Heck, and M. Santarelli, "Cycle aging studies of lithium nickel manganese cobalt oxide-based batteries using electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, Vol. 273, pp. 335-348, 2018.
- [20] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 8/9, pp. 1473-1479, 2006.
- [21] Scribner Associates Incorporated, *Zview operating manual version 3.5*, 2016. [Online]. Available: <http://www.scribner.com/software/68-general-electrochemistr376-zview-for-windows/>
- [22] S. Buller, *Impedance-based simulation models for energy storage devices in advanced automotive power systems*, Shaker Verlag, 2003
- [23] J. W. Lee and W. B. Kim, "Research trend of electrode materials for lithium rechargeable batteries," *J. Korean Powder Metall. Inst.*, Vol. 21, No. 6, pp. 473-479, Dec. 2014.
- [24] M. Oldenburger, B. Bedürftig, A. Gruhle, F. Grimsmann, E. Richter, R. Findeisen, and A. Hintennach, "Investigation of the low frequency warburg impedance of li-ion cells by frequency domain measurements," *Journal of Energy Storage*, Vol. 21, pp. 272-280, Feb. 2019.
- [25] A. Maheshwari, M. Heck, and M. Santarelli, "Cycle aging studies of lithium nickel manganese cobalt oxide-based batteries using electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, Vol. 273, pp. 335-348, 2018.
- [26] Bio-Logic Science Instruments, "EIS measurements: Potentio (PEIS) or Galvano (GEIS) mode, that is the question," Nov. 2013. [Online]. Available: <https://www.biologic.net/documents/potentio-or-galvano-eis-electrochemistry-battery-application-note-49/>.
- [27] Apex Microtechnology, "AN13 voltage to current conversion," Aug. 2013. [Online]. Available: <https://www.apexanalog.com/resources/appnotes/an13u.pdf>.
- [28] T. T. Nguyen, V. T. Doan, and W. Choi, "Design of a fuel cell power conditioning system for online diagnosis and load leveling," *Journal of Power Electronics*, Vol. 16, No. 2, pp. 695-703, Mar. 2016.
- [29] J. Masciotti, J. Lasker, and A. Hielscher, "Digital lock-in detection for discriminating multiple modulation frequencies with high accuracy and computational efficiency," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, Vol. 57, No. 1, pp. 182-189, Jan. 2008.
- [30] Q. A. Huang, Y. Shen, Y. Huang, L. Zhang, and J. Zhang, "Impedance characteristics and diagnoses of automotive lithium-ion batteries at 7.5% to 93.0% state of charge," *Electrochimica Acta*, Vol. 219, pp. 751-765, 2016.
- [31] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G. H. Chouchelamane, W. D. Widanage, and J. Marco, "A comparison between electrochemical impedance spectroscopy and incremental capacity-differential voltage as li-ion diagnostic techniques to identify and quantify the effects of degradation modes within battery management systems," *Journal of Power Sources*, Vol. 360, pp. 301-318, 2017.
- [32] R. J. Sheppard, B. P. Jordan, and E. H. Grant, "Least squares analysis of complex data with applications to permittivity measurements," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 3, No. 11, pp. 1759-1764, 1970.
- [33] Y. T. Tsai and D. H. Whitmore, "Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes," *Solid State Ionics*, Vol. 7, No. 2, pp. 129-139, 1982.
- [34] M. Naumowicz, A. D. Petelska, and Z. A. Figaszewski, "Impedance analysis of complex formation equilibria in phosphatidylcholine bilayers containing decanoic acid or decylamine," *Cell Biochemistry and Biophysics*, Vol. 61, No. 1, pp. 145-155, 2011.



이승준(李昇濬)

1993년 3월 5일생. 2018년 숭실대 전기공학부 졸업. 2018년~현재 동 대학원 전기공학과 석사과정.



파르한 파루크(Farooq Farhan)

1993년 10월 6일생. 2015년 Pakistan Air Force-Karachi Institute of Economic and Technology 전기공학과 졸업. 2018년~현재 송실대 전기공학과 석사과정.



칸 아사드(Asad Khan)

1991년 12월 26일생. 2016년 COMSATS Institute of Information Technology 전기공학과 졸업. 2018년~현재 송실대 전기공학과 석사과정.



최우진(崔宇鎭)

1967년 1월 7일생. 1990년 송실대 전기공학과 졸업. 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2004년 Texas A&M University 전기공학과 졸업(공학박). 1995년~1998년 (주)대우중공업 중앙연구소 전자기술실. 2005년~현재 송실대 전기공학부 교수. 당 학회 총무이사.