


2차년도 주요 결과물

(과제명) 대규모 분산 에너지 저장장치 인프라의 안전한 자율운영
및 성능 평가를 위한 지능형 SW 프레임워크 개발
(과제번호) 2021-0-00077

- 결과물명 : 배터리 수명 데이터 수집 및 노화에 따른 파라미터 분석 결과
- 작성일자 : 2022년 12월 12일

과학기술정보통신부 SW컴퓨팅산업원천기술개발사업
“2차년도 주요 결과물” 로 제출합니다.

수행기관	성명/직위	확인
충남대학교	김종훈/교수	

정보통신기획평가원장 귀하

사 용 권 한

본 문서에 대한 서명은 한국전자기술연구원 내부에서 본 문서에 대하여
수행 및 유지관리의 책임이 있음을 인정하는 것임.

본 문서는 작성, 검토, 승인하여 승인된 원본을 보관한다.

작성자 :	이미영	일자 :	2022. 12. 06
-------	-----	------	--------------

검토자 :	한동호	일자 :	2022. 12. 07
-------	-----	------	--------------

승인자 :	김중훈	일자 :	2022. 12. 08
-------	-----	------	--------------

제 · 개정 이력

버전	변경일자	제.개정 내용	작성자
1.0	2022-12-06	최초 등록	이미영

목 차

1. 개요	-----	1
2. 적용 조건별 노화 데이터 수집	-----	3
3. 노화에 따른 파라미터 분석	-----	10

1. 개요

□ 목적

- 본 기술문서의 목적은 현 과제에서 사용하는 33J 셀만으로는 운용 프로파일에 따른 노화 및 이상 거동 탐지 알고리즘에 사용될 데이터 셋을 제작하기 많은 시간이 소요되며, 원통형 셀 뿐만 아니라 과제 종료 이후 다양한 ESS 사이트 적용을 위한 테스트 베드 별 셀 종류 사전 조사 및 데이터를 수집하여 범용성 높은 알고리즘 구축을 위함으로 한다.

□ 범위

- 연구실 보유 셀의 종류 및 부하 프로파일에 따른 실험 데이터를 공유 서버에 업로드하여 과제에 참여하고 있는 다른 기업 및 학교와 공유하고자 한다.

□ 시스템 개요



각형 셀 및 모듈(삼성 SDI)



18650 원통형 셀



파우치 셀 및 모듈(LG 화학)



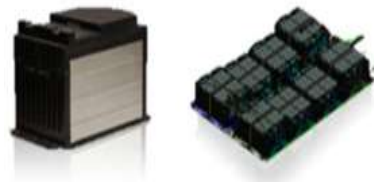
18650 원통형 셀(LG 화학)



파우치 셀(코감)



파우치 셀(SK 이노베이션)



파우치 모듈(SK 이노베이션)



파우치 모듈(코감)

그림 3 다양한 배터리 셀 사전 조사

- 다양한 배터리 종류 및 환경 조건(온도, C-rate, 부하 프로파일 등)에 따라 노화된 데이터셋(전류, 전압)을 수집하여 노화 거동 분석에 활용할 수 있다.

□ 관련 계획 및 표준

o 본 연구에서 수집한 데이터 셋 종류는 아래 실험 조건을 확인한다.

셀 종류	환경 조건	샘플링 타임	부하 조건
21700 33j	상온	0.1초	노화 실험:1C-rate 정전류 정전압 충전 및 정전류 방전(휴지시간 1hr)
			노화 실험:0.5C-rate 정전류 정전압 충전 및 정전류 방전(휴지시간 1hr)
18650 25R	고온 (60℃)	0.1초	노화 실험:1C-rate 정전류 정전압 충전 및 정전류 방전(휴지시간 1hr)
	저온 (-10℃)		노화 실험:1C-rate 정전류 정전압 충전 및 정전류 방전(휴지시간 1hr)
	상온		노화 실험:1C-rate 정전류 정전압 충전 및 정전류 방전(휴지시간 1hr)
21700 50E	상온	0.1초	노화 실험:1C-rate 정전류 정전압 충전 및 정전류 방전(휴지시간 1hr)
	과충전 (4.25V)		노화 실험:1C-rate 정전류 정전압 충전 및 정전류 방전(휴지시간 1hr)
	과방전 (2.45V)		노화 실험:1C-rate 정전류 정전압 충전 및 정전류 방전(휴지시간 1hr)

2. 적용 조건(운용 프로파일, SOC 영역 및 온도 등) 별 노화 데이터 수집

□ 1-1 노화에 따른 파라미터 변화 및 적용 조건에 따른 데이터 수집 환경

- 배터리는 화학 반응의 일종인 산화 환원 반응을 기반으로 전자를 생성하고 이에 의해 전기 에너지를 저장 및 변환하는 일종의 저장장치이다. 화학 반응을 기반으로 전기에너지로 변환하기 때문에 온도, 부하 조건, 운영 전압 영역 등이 배터리의 성능 변화에 영향을 미친다. 그림 및 는 삼성 18650 25R (2.5Ah)의 단일 셀로 노화 실험을 바탕으로 OCV 및 내부저항의 변화를 나타낸 그래프이다. 배터리의 OCV 및 저항과 같은 내부상태는 그림 및 처럼 노화가 진행되거나 온도와 같은 외부 환경 조건이 상이하면 변화한다.

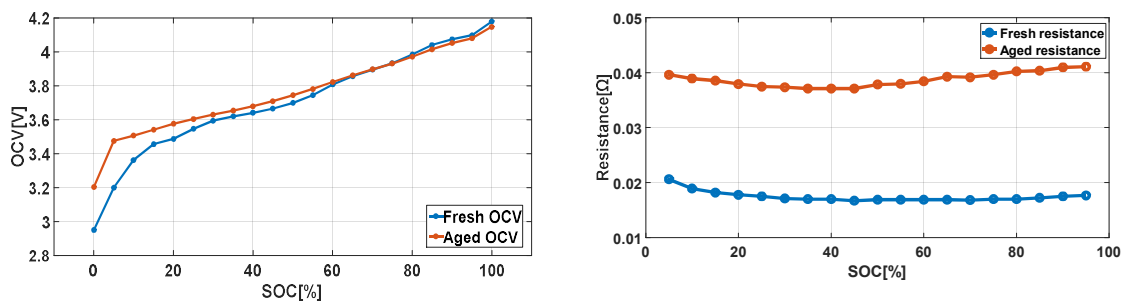


그림 1 노화에 따른 SOC/OCV 곡선 및 저항/OCV 곡선

- 셀 타입 및 온도, SOC 영역에 따라 내부 노화 메커니즘이 상이해지며 이에 따라 열화 경향이 상이하다. 따라서 다양한 조건에 따른 열화 실험 데이터를 기반으로 배터리의 노화를 분석하는 것이 필요하다. 그림 의 실험 셋업에 따라 배터리의 항온 항습 조건 변경 및 충전 방전 조건 변경을 통해 열화 조건을 변경하여 실험할 수 있다. 이외에도 진동 환경 구성 등을 위해 가진기 구성을 포함하여 실험 셋업을 구성한다.



그림 2 환경 조건(고온, 저온, 진동 환경)별 EIS 실험 구성

1-1-1 상온 열화 데이터 수집 (33J, 25R, 50E)

- 25℃ 항온 조건에서 1C-rate 부하 조건 기반 상한 전압 및 하한 전압 영역 내에서 충전 및 방전을 1cycle로 하여 배터리가 수명 종료 시점 도달 시(End-of-life; EOL, 초기 용량 대비 80% 지점)까지 열화 실험 진행하여 전류, 전압 데이터를 수집하였다. 33j 배터리의 셀 및 데이터시트, 열화 실험 프로파일은 그림과 같다.

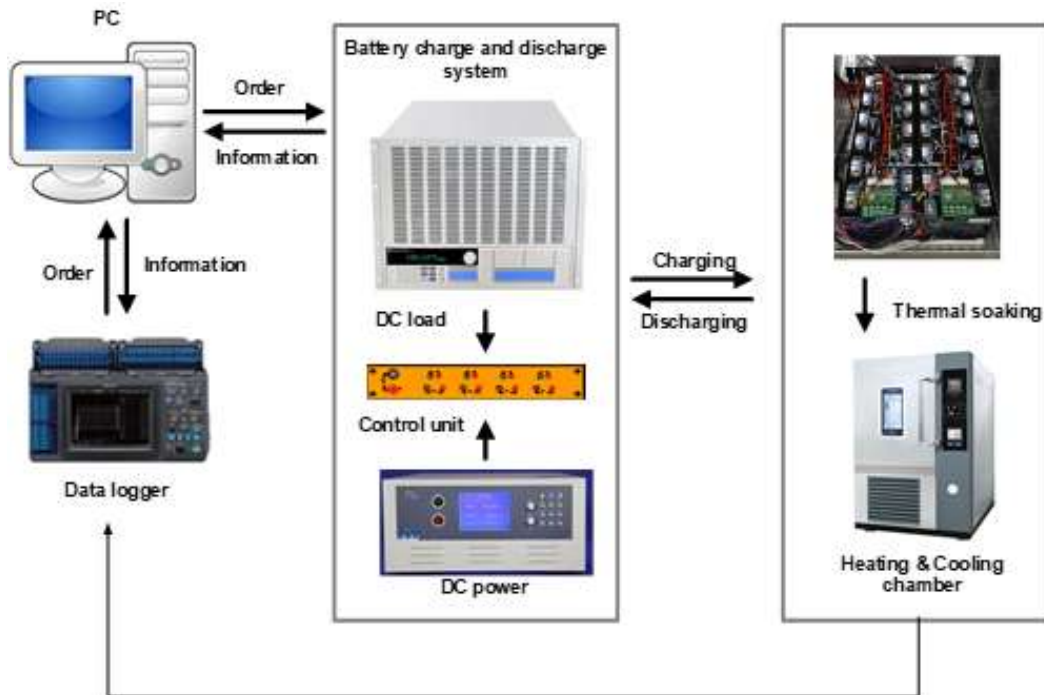


그림 3 그림 배터리 열화 실험 테스트 셋업

Characteristic	Specification
Standard discharge capacity	3,720mAh
Charge end voltage	4.2V
Discharge cut-off voltage	3.0V
C-rate	1C-rate : 3,200mA
Max. charge current	1C (3,200mA)
Max. continuous discharge current	2C (6,400mA)

그림 4 21700-33j 배터리 사양

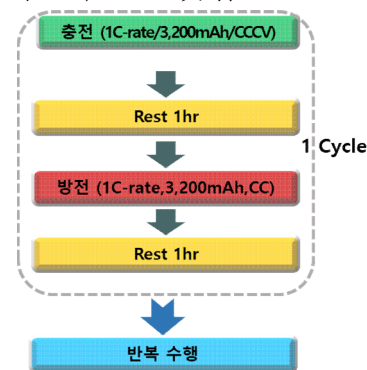


그림 5 21700-33j 배터리 열화 실험 프로파일

- 표준 충전 후 휴지시간 1시간을 적용하여 충방전 시 발생하는 열에 의한 배터리 내부 온도를 안정화 하였으며, 휴지 시간 후 방전은 열화 실험을 진행하는 C-rate 와 동일하게 하여(0.5C-rate) 완전 방전하였다.
- 방전 구간에서 Ah-counting(전류적산법)으로 실제 방전 용량을 측정하며 열화 cycle에 따라 용량 거동 실험을 진행하였다. 또한 배터리 충전 상태 (State-of-charge; SOC)에 따른 내부 상태를 분석할 수 있는 개방회로전압(Open circuit voltage; OCV) 실험을 진행하여 1C-rate의 부하조건으로 SOC5% 만큼 방전 하여 휴지 종료 시점으로부터 OCV를 측정하였다.
- 초기 상태의 방전 용량 및 전기적 특성 실험을 기반으로 초기 배터리 상태를 분석 한 후 열화 실험을 진행한다. 50회 반복 열화 후 OCV 실험 기반 cycle에 따른 배터리 전기적 등가회로 모델 파라미터를 추출할 수 있다.

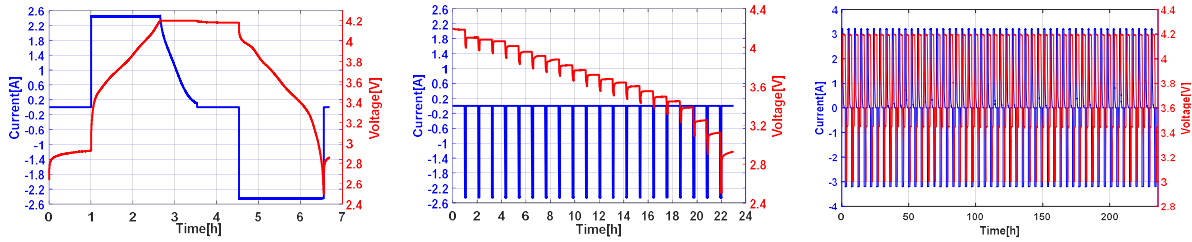


그림 6 실험에 따른 전류/전압 프로파일(용량, OCV, 열화)

- o 그림 10은 21700-33j 배터리의 열화에 따른 용량 거동을 나타낸 그림이다. 열화에 따라 용량 감소가 나타남을 확인할 수 있다.

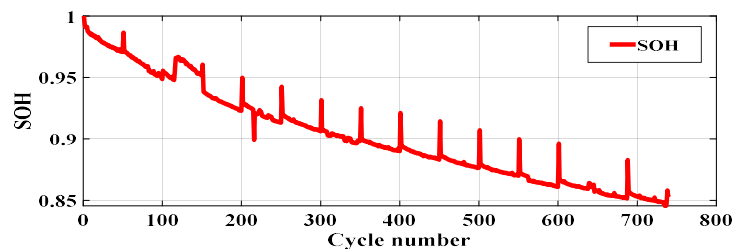


그림 7 21700-33j 배터리 열화에 따른
용량(700cycle)

- o 배터리는 내부 화학적 물질의 구성에 따라 열화 메커니즘이 상이하며, 따라서 동일한 충방전을 진행하더라도 셀이 다르면 다른 열화 경향이 나타나기 때문에 다양한 배터리 타입에 따른 열화 데이터가 필요하다. 수집한 열화 데이터로는 18650-25R 및 21700-50E 배터리의 상온(25℃) 열화 데이터가 있다.

Characteristics	Specification
Standard discharge capacity	2,500mAh
	Constant Current-Constant Voltage, 125mA cutoff
Charge end voltage	4.2 V
Discharge end voltage	2.5 V
C-rate	1C-rate : 2,500mA
Max. charge current	1.25C-rate(4,000mA)
Max. continuous discharge current	4C-raet(10,000mA)



그림 8 18650-25R 배터리 사양서

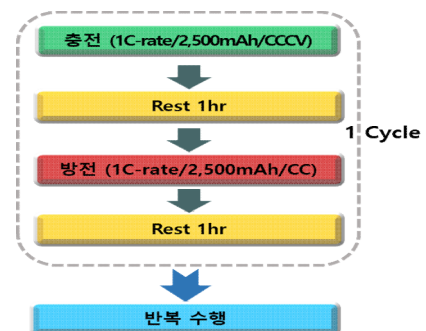


그림 9 18650-25R 배터리
열화 실험 프로파일

- o 열화 실험 프로세스는 33j 열화 실험과 동일하며, 배터리의 용량 특성에 따라 전류 크기가 정해지기 때문에 부하 조건을 동일하게 하여 충전 및 방전을 반복 진행하는 것으로 열화 실험을 수행한다. 이에 따른 전류, 전압 데이터를 기본적으로 수집하며, 온도 데이터를 같이 수집한 경우 온도 데이터도 수집하였다.

Characteristics	Specification
Standard discharge capacity	4,900mAh
Charge end voltage	4.2 V
Discharge end voltage	2.5 V
C-rate	1C-rate : 4,900mA
Max. charge current	1C-rate(4,900mA)
Max. continuous discharge current	2C-rate(9,800mA)



그림 10 21700-50E 배터리 사양서

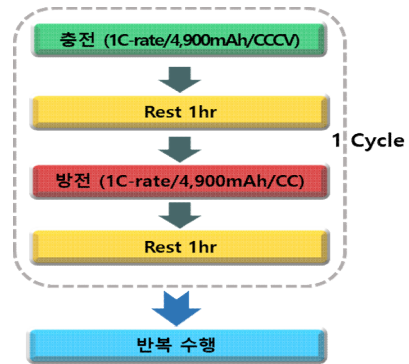


그림 11 21700-50E 배터리 열화 실험 프로파일

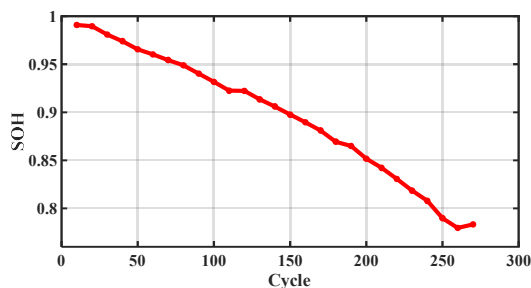


그림 12 18650-25R 배터리 상온 열화에 따른 용량 (270cycle)

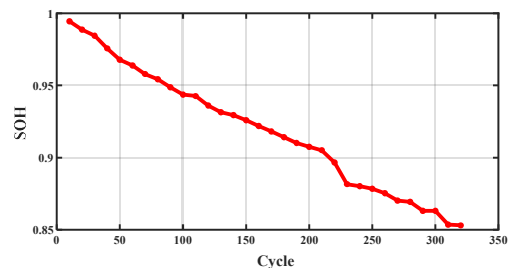


그림 13 21700-50E 배터리 상온 열화에 따른 용량 (330cycle)

□ 1-1-2 고온 열화 데이터 수집(18650-25R, 21700-50E)

- 에너지 저장 장치(Energy storage system; ESS), 전기차(Electric vehicle; EV)와 같은 배터리 어플리케이션은 외부에서 사용하는 경우가 많아 온도에 의한 영향을 받는다. 온도에 의한 열화 경향 분석을 위해 고온 환경 조건(60℃)에서 배터리를 충방전하여 열화 실험을 수행하였다.
- 실험 구성 : INR 18650-25R 배터리 사용, 환경 조건 (고온, 진동(상온), 상온) 모사하기 위한 가진기 및 챔버 구성, 전기적 및 전기화학적 특성 실험을 위한 EIS 기능이 탑재된 충방전기

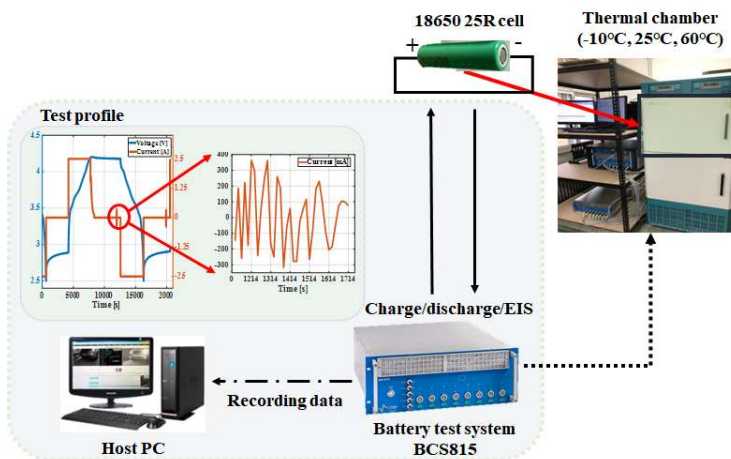


그림 14 18650 25R 배터리 열화 실험 셋업

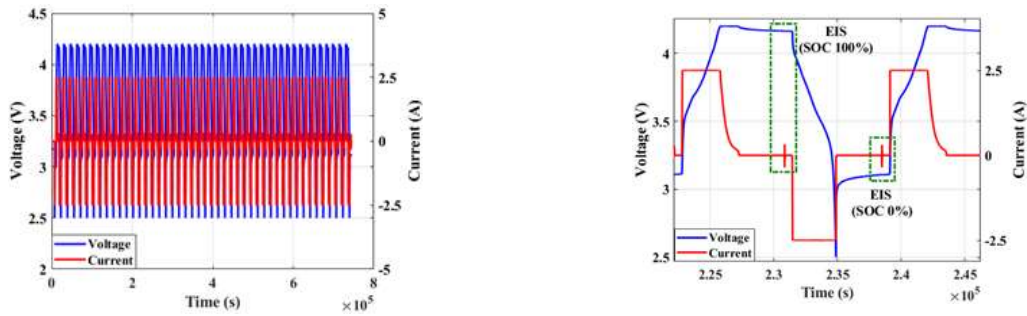


그림 15 18650-25R 배터리 전기적 노화 실험 프로파일 및 EIS 측정 영역

- 고온 조건(60℃)에서 타 환경 조건에 비해 동 cycle 대비 빠른 용량 감소를 보인다. 따라서 각 환경 조건별 배터리 노화 메커니즘이 다르며, 수집된 데이터 기반 각 환경 조건에 따라 차별적인 노화 모델 혹은 진단 방법이 필요하다.

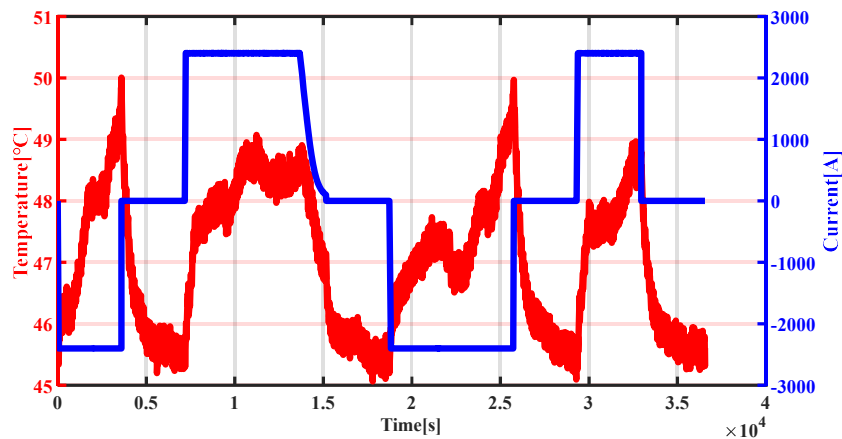


그림 16 고온 환경에서 열화한 배터리 온도 거동

□ 1-1-3 저온 열화 데이터 수집(18650-25R)

- 저온 조건(10℃)에서 노화되는 경우, 저온 환경에서의 이온의 이동도 저감으로 인해 전기적 특성이 저하되어 나타난다. 즉 용량 거동이 상온 대비 80% 이하의 성능을 보이며 저항 역시 크게 발생한다. 그림 18은 저온 환경에서 100cycle 진행한 배터리의 용량 거동을 나타내었으며, 해당 영역의 온도 데이터를 그림 19에 나타내었다.

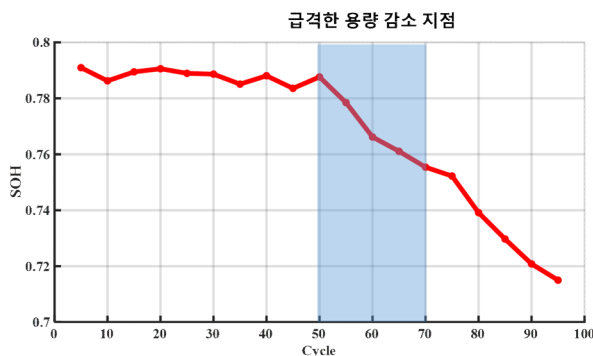


그림 17 저온 환경 내 배터리 용량 거동

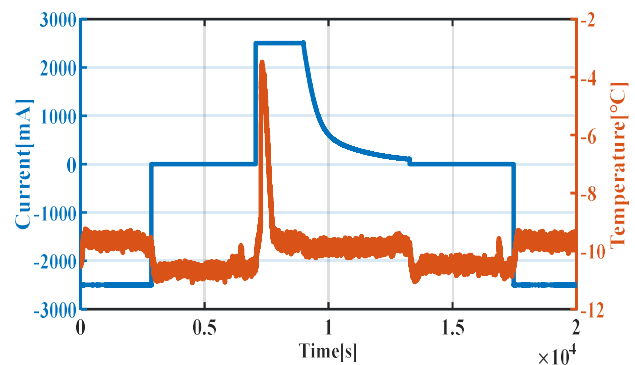


그림 18 저온 환경 내 배터리 온도 거동

□ 1-1-4 과충전 및 과방전 열화 데이터 수집(21700-50E)

- ESS 및 EV와 같은 배터리 어플리케이션은 배터리 셀이 수백, 수천개의 직렬 및 병렬 조합으로 구성되어 있는 형태이다. 배터리는 화학 반응으로 인해 사용에 따라 각기 노화하는 메커니즘이 상이하며, 이는 팩 내부의 셀 간 편차의 원인이 된다. 이로 인해 어플리케이션이 동일한 환경 조건 및 부하 조건에서 운영되더라도 일부 셀에서는 과충전 및 과방전이 발생할 수 있다. 이러한 영향을 분석하기 위해 전압 영역을 데이터시트 조건 외의 영역에서 충전 및 방전하여 열화시킨 데이터를 수집하였다. 21700-50E 데이터를 기준으로 충전 및 방전을 진행하였고, 과충전 열화 실험의 경우 충전 상한 영역을 데이터시트 보다 0.05V 높은 2.5V-4.25V 영역을 설정하여 실험을 진행하였으며 과방전 열화 실험의 경우 방전 하한 영역을 데이터시트보다 0.05V 낮은 2.45V-4.2V 영역을 설정하여 실험을 진행하였다.

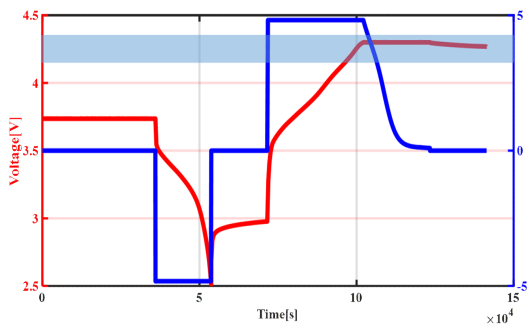


그림 19 과충전 전류 및 전압
프로파일

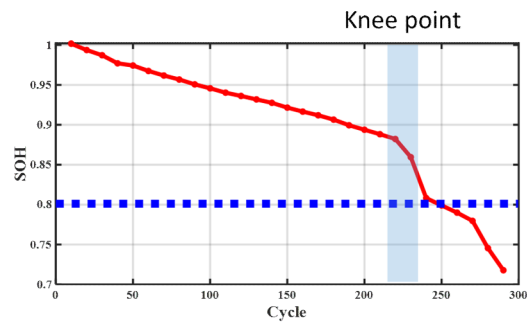


그림 20 21700-50E 배터리 과충전
열화에 따른 용량(300cycle)

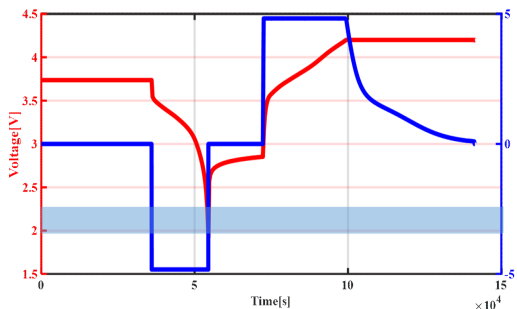


그림 21 과방전 전류 및 전압
프로파일

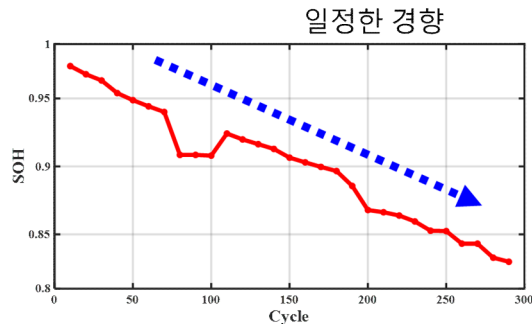
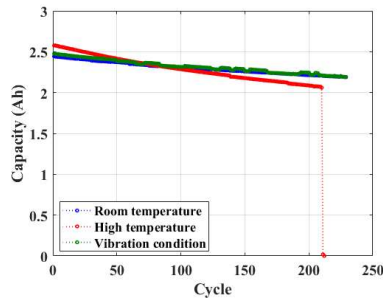


그림 22 21700-50E 배터리 과방전
열화에 따른 용량(300cycle)

□ 1-2 배터리 운영 조건 별 노화에 따른 메커니즘 분석

- 배터리의 노화 모드는 대표적으로 LLI(Loss of Lithium Inventory), LAM(Loss of Active Material)으로 구분 가능하다. LLI는 전해질의 분해, 리튬 플레이트링 등의 영향을 나타내며, LAM은 전극의 분해, 전극의 산화, 전극 구조의 변형을 나타낸다.
- 전기적 특성 파라미터로 배터리의 열화 및 고장의 정도를 판단하기 어려움이 있어 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS), 증분용량 분석법(Incremental capacity analysis; ICA) 측정한다.

- EIS 및 ICA 기반 배터리 열화 메커니즘 파악이 가능하며 이를 기반으로 배터리 운용 이력, 열화 원인 등을 규명할 수 있으며 이를 이용해 배터리 외부 환경 조건에 따른 열화를 분석할 수 있다.



Cycle	25℃	25℃(Vibration)	60℃
Capacity (Fresh)(Ah)	2.443	2.474	2.575
Capacity (210cycle)(Ah)	2.206	2.208	2.060
Capacity fade rate(%)	9.703	10.753	19.990

그림 23 환경 조건(고온, 상온, 진동)별 용량 감소 경향

□ 1-2-1 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)

- 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)은 미소 교류 전류 혹은 전압을 인가하여 내부 평형적 상태에서의 배터리 내부의 전기화학적 거동을 비파괴적으로 분석하는 기법이다. 미소 신호를 인가하기 때문에 배터리 내부의 평형 상태가 유지되어 배터리 내부 거동을 모사할 수 있다는 장점이 있다.

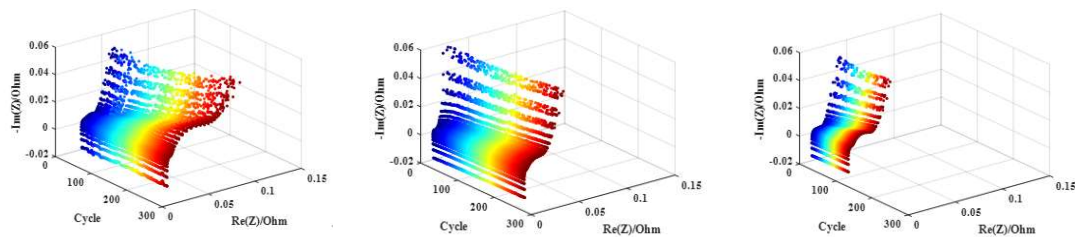


그림 24 18650-25R 배터리 환경 조건에 따른 EIS 분석 결과

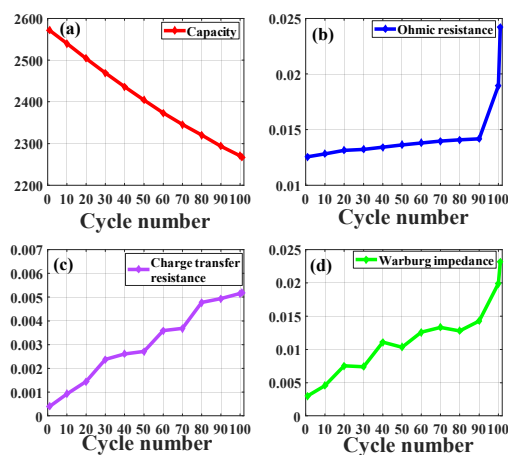


그림 25 고온 환경 조건(60℃)에서 열화된 배터리 cycle 별 증가회로 모델 파라미터 [18650-25R]

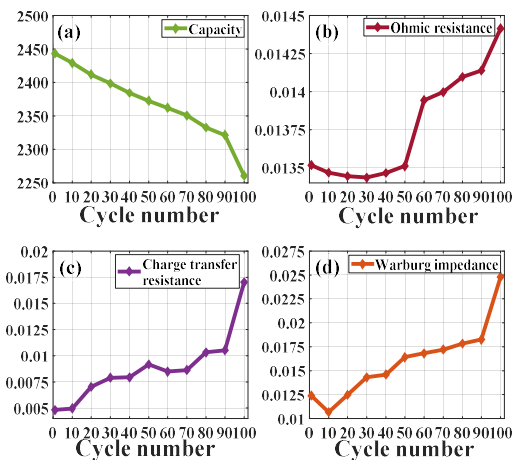


그림 26 상온 환경 조건(25℃)에서 열화된 배터리 cycle 별 증가회로 모델 파라미터 [18650-25R]

□ 1-2-2 증분 용량 분석법(Incremental capacity analysis; ICA)

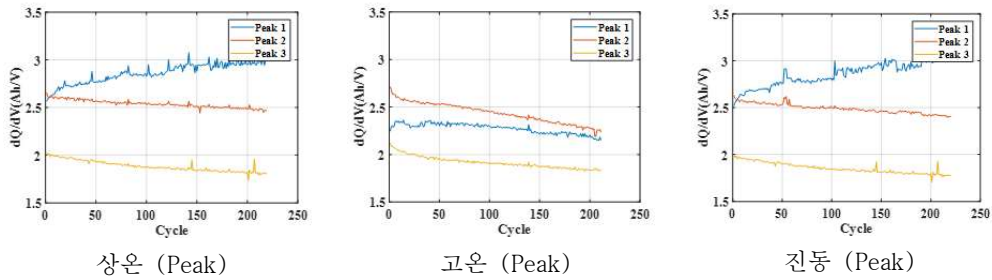


그림 27 18650-25R 배터리 환경 조건에 따른 ICA분석 결과

3. 노화에 따른 파라미터 분석 결과

□ 3-1 ESS의 운용 특성에 적합한 등가회로 모델 선정

- ESS의 운용 환경을 모사하기 위해 실시된 다양한 전기적 특성 실험에 상용 프로그램을 통한 시뮬레이션 검증 및 전기적 등가회로 형태별 비교 분석이 우선적으로 필요하다. 모델에 따라서 동적 상태를 나타내는 모델 정확도 혹은 계산량이 상이하며 Linear 한 운용 구간과 Dynamic 한 운용구간이 혼재되어 있는 ESS의 특성을 모사할 수 있는 등가회로 모델을 비교 분석 후 선정하였다.
- 배터리 모델링을 위한 여러 가지 방법이 있으며, 물리화학적 관계를 수식으로 모델링 구현할 수 있으며, 배터리 자체를 블랙박스로 가정하고 신경회로망, 퍼지제어 및 SVR 등의 방법을 통해 수치적으로 모델링을 구현할 수 있다.
- 대표적인 방법은 회로와 연계시킨 전기적 등가회로 모델링 구현이며 배터리 내부의 상태가 전기회로처럼 선형적이지 않기 때문에, 해당 방법이 배터리를 아주 정확하게 묘사한다고 할 수는 없지만 배터리의 물리화학적 특성을 반영하면서도 직관적인 모델을 제공해 주기 때문에 널리 사용된다.

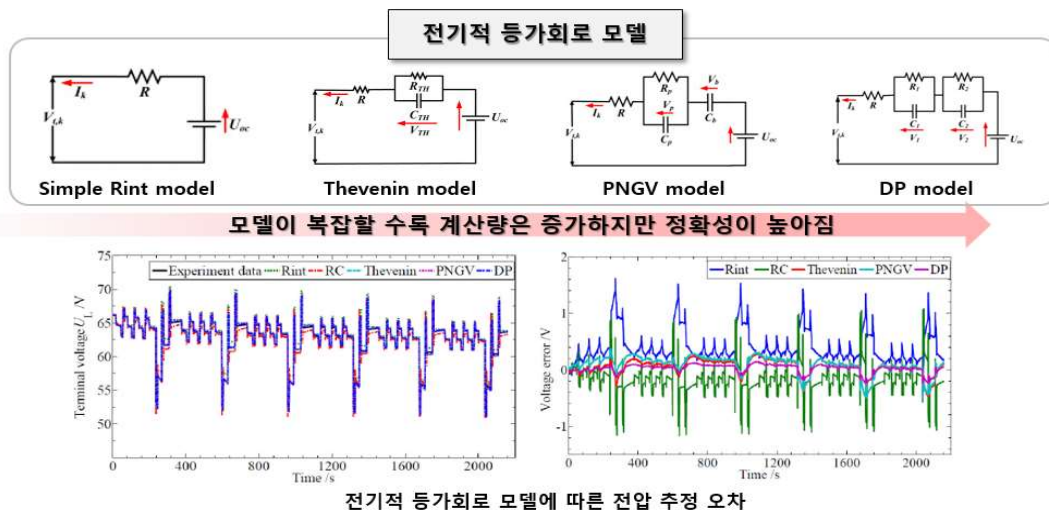


그림 28 전기적 등가회로 모델 별 비교 분석

□ 3-2 전기적 등가회로 모델 소개

(1) 개방 회로 전압(Open Circuit Voltage) model

- 배터리의 정확한 전압을 측정하기 위하여, 배터리에 전류를 인가하지 않는 상태 (무부하 상태)에서 전압을 측정한다.
- 옴에 법칙에 의거($V=IR$)에서 저항의 값이 무한대로 증가 할수록 전류는 0에 근접한다. 전압 측정 시 매우 큰 저항을 연결하여 전류의 흐름을 최소화 할수록 실제 전압에 근접한 전압 측정이 가능하다.
- OCV는 배터리 모델의 정확도에 가장 큰 영향을 미치는 파라미터이며, 세밀하게 측정될수록 정확한 모델링이 가능하지만, 측정값이 많을수록 실험 시간이 기하급수적으로 증가하며 이 모델로는 전압강하, 확산 특성을 고려하지 못하여 정확한 배터리 모델링에 한계를 갖는다.

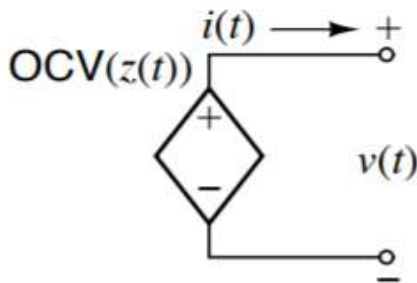


그림 29 배터리 등가회로 모델(Open Circuit Voltage)

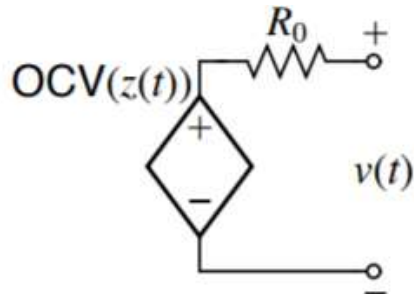


그림 30 배터리 등가회로 모델(Ohmic resistance)

(2) 내부 저항(Resistor) model

- 배터리 양단을 포함하여 배터리 내부에 전하가 이동할 때, 이에 대한 방해 요소를 의미한다.
- 전극에서의 저항과 전해질에서 이온의 이동을 방해하는 저항을 모두 포함하는 값이며, 보통 가장 큰 부분은 전해질에서의 저항 성분이지만, 배터리의 노화나 손상에 의해 쉽게 증가하는 부분은 전극에서의 저항 성분으로 분류한다.
- 모델에서 가장 쉽게 모사 되는 부분으로서 회로 저항의 R_0 와 동일하게 모사되며, 배터리가 충/방전을 진행할수록 나타나는 확산 특성을 모델링하는데 한계점이 있다.

(3) 확산(Diffusion) model

- 공간상으로 전기화학 반응은 전극 표면에서만 일어나기 때문에 전해질에 녹아 들어간 화학물들은 전극 표면과의 거리 관계에 따라 다른 농도로 분포한다.
- 배터리 내부에는 충분한 반응 물질이 존재하지만 전극 부분에는 반응 물질이 부족해서 단자 전압이 급속히 떨어지는 현상이 발생한다.
- 전극 부근에서의 화학반응으로 전해질 내부에 농도 구배를 형성하거나 이러한 농도 구배를 해소하기 위해 물질 이동이 이루어지는 현상을 확산이 명명하며, 전기 이중층처럼 CPE(Constant phase element)로 모델된다. 현상적으로 전해질 내부에

농도 구배를 형성하는 것은 일종의 에너지 저장 형태가 되어 커패시턴스처럼 해석한다.

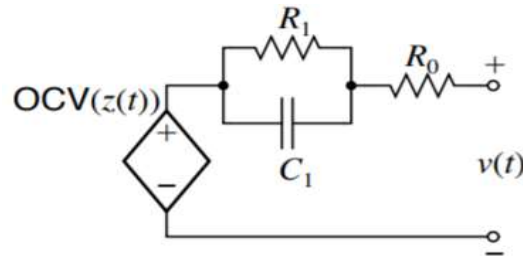


그림 31 배터리 등가회로
모델(Diffusion)

□ 3-2-1 등가회로 모델 설계에 따른 전압 추정 결과 (타당성 확보)

- 파라미터에 따른 등가회로 모델의 추정 성능을 검증하기 위하여 MATLAB/SIMULINK를 활용하여 비교를 위해서 모델의 전압 추정 결과를 나타낸다.
- 커패시턴스가 없는 그림 9의 모델은 순수 전압원과 저항만이 있어 커패시턴스에 의한 완충 작용이 없기 때문에 전압 강하가 큰 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 전압 오차가 커지게 되어 추후 SOH 예측 알고리즘 및 이상 거동 탐지 알고리즘의 안정도가 하락할 수 있는 단점이 있다.
- 커패시턴스로 고려한 모델은 추정 전압의 오차가 2% 미만이며, 실제 전압데이터와 비교하였을 때, 배터리의 특성을 잘 반영하여 RC 병렬 회로를 고려한 모델을 사용한다.

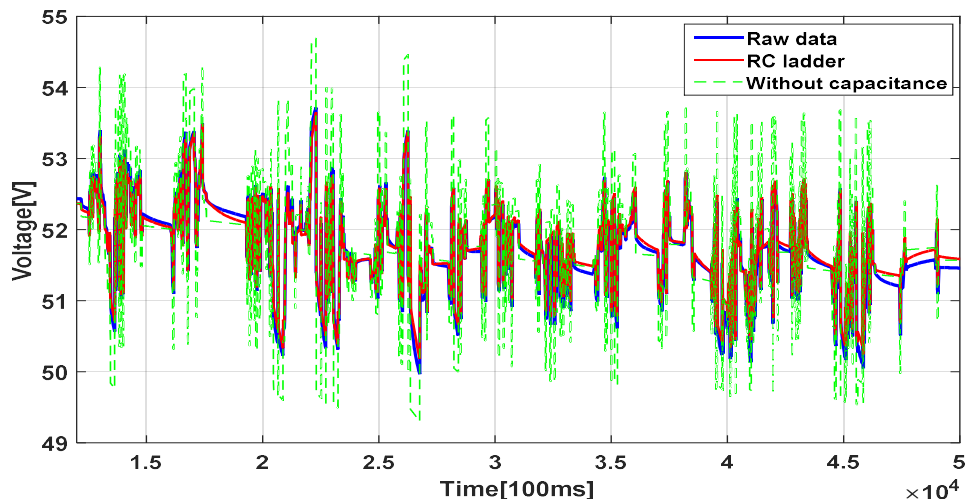


그림 32 Capacitance 성분 고려 유무에 따른 전압 추정 정확도

□ 3-2-2 선정한 등가회로 모델 기반 배터리 파라미터 분석

- 정확한 SOH 예측을 위해서는 전기적 특성 실험 이후 데이터 프로세싱을 활용하여 SOH와 밀접한 연관성을 가지는 인자를 추출하는 것이 필수적이며, 추출된 인자를 활용하여 예측 알고리즘의 입력으로 사용할 수 있다. 따라서 SOH 진단 및 예측 알고리즘 개발을 위해서는 실제 어플리케이션의 구동 환경을 모사한 프로파일로부터

터 관리 인자의 도출이 필요하다.

- o SOH 진단 및 예측 알고리즘의 입력으로 사용되는 추출된 관리 인자와 SOH와의 상관도는 알고리즘의 성능과 밀접한 연관성이 있으므로 데이터 프로세싱 알고리즘을 활용한 데이터 변환한다.
- o 본 과제에서는 온도, C-rate 등과 같은 가변적인 상황에서의 관리 인자를 도출하여 이를 알고리즘에 반영하기 위해 다양한 조건에서 실험 진행하였으며, 2에서 수집한 데이터를 기반으로 파라미터를 분석하였다.

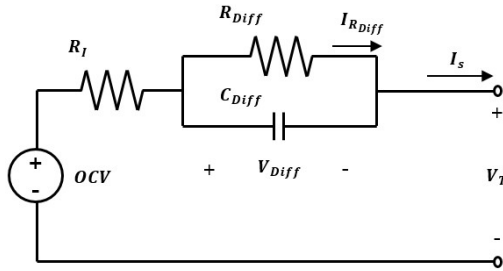


그림 33 배터리 전기적 등가회로 모델

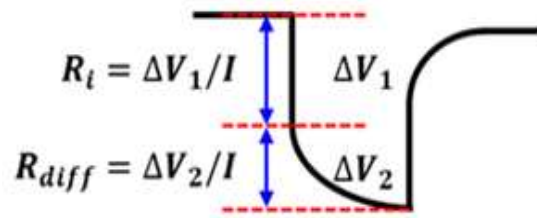


그림 34 배터리 등가회로 모델 파라미터

- o 파트 2-2에서 명시된 3가지의 파라미터 추출방법으로 전압을 추정한 결과, 방전 구간에서 구한 첫번째 방법에서의 최대 오차율은 0.71%이고, 휴지구간에서 구한 파라미터의 최대오차율은 0.41%로 도출된다.
- o 커패시턴스의 특성을 반영한 방정식 기반의 파라미터 추출 방법은 0.28%로 가장 우수한 특성을 나타내지만 파라미터를 모든 SOC 영역에서 구하는 것에 한계가 있고, 휴지 구간에서의 전압이 급격하게 변하여 OCV 값으로 수렴되기 때문에 시정수를 구하기가 어려운 단점이 존재한다. 따라서, 본 연구에서는 배터리의 파라미터는 방전 구간을 기반으로 파라미터를 추출하였다.

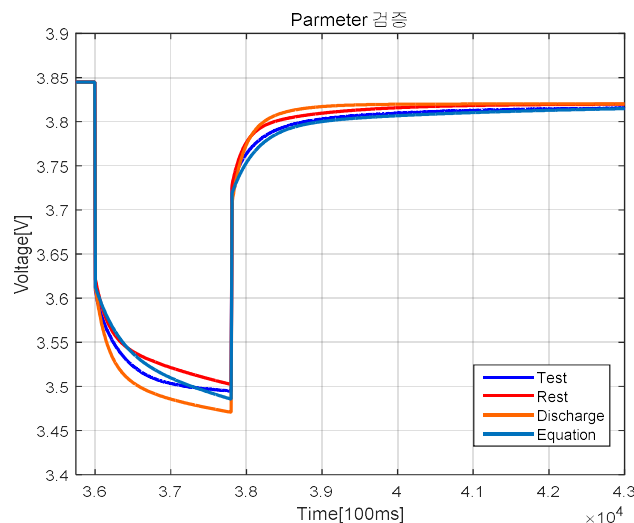


그림 35 전기적 등가회로 모델 파라미터 적용에 따른 전압 추정 오차 분석

□ 3-2-3 실험 데이터 기반 배터리의 파라미터 추출 방법

- 배터리의 전기적 등가회로 모델을 구성하는 전기 소자들의 파라미터를 입력 전류에 따른 전압 특성을 분석하여 추출하는 방법이 있다. 그림 34는 파라미터 추출을 위한 DCIR(Direct current internal resistance) 전류 프로파일 및 파라미터 추출 방법을 나타낸다. 배터리의 OCV는 무부하 상태에서 전압이 안정화 되었을 때 전압을 측정하여 추출할 수 있다.
- 방전 전류가 인가되는 시점에서 전압이 상승 또는 강하할 때의 전압 편차와 전류를 옴의 법칙에 적용하여 수식 (1.1)와 같이 등가회로 모델의 직렬 저항을 계산할 수 있다. 전압 강하 또는 상승 이후 전압 변화량의 36.8%인 지점에 도달하는 시간을 측정하여 시정수를 추출할 수 있으며, 이는 RC-ladder를 구성하는 저항과 커패시터를 계산하는데 사용될 수 있다.
- 등가회로모델 관점에서 이상적으로 전압이 지수적으로 감소하는 상황을 가정하여 저항과 커패시턴스를 추출한다. 식 (1.2)은 RC-ladder의 저항은 전압 강하 또는 상승 이후의 전압값과 전압 변화량의 36.8%에 도달한 전압값의 편차에 전류를 나눠줌으로써 추출할 수 있다.
- 식 (1.3)은 시정수와 RC-ladder의 저항을 통해 커패시턴스의 크기를 계산하는 방법을 나타낸다. 수식을 통해 계산된 각각의 파라미터는 OCV 모델, Rint 모델, Thevenin 모델을 구성하는 전기 소자에 적용하여 단자 전압을 추정할 수 있다. 배터리의 SOC에 따른 파라미터값은 상이하게 나타나며, 모델의 단자 전압 추정 성능을 향상시키기 위해서는 다양한 SOC 구간에 따른 파라미터를 추출하여 적용해야 한다.
- 하지만 측정값을 증가시킬수록 실험에 소요되는 시간이 크게 증가하기 때문에 적절한 간격을 설정하여 추출해야하며, 전류의 크기, 온도 등 다양한 조건에서의 파라미터 또한 고려되어야 한다.

$$R_I = \frac{OCV - Voltage_{IRdrop}}{Current} \quad (2.1)$$

$$R_{Diff} = \frac{Voltage_{IRdrop} - V_{\Delta 36.8\%}}{Current} \quad (2.2)$$

$$C_{Diff} = \frac{\tau}{R_{Diff}} \quad (2.3)$$

□ 3-3 실험 데이터 기반 등가회로 모델 파라미터 분석

- 모델 파라미터는 1장의 적용 조건(운용 프로파일, SOC 영역 및 온도 등)에 따른 노화 실험 cycle 별 전기적 특성 실험(용량 및 SOC-OCV) 데이터를 기반으로 파라미터를 추출하여 노화에 따른 경향성을 분석한다. 2.1.3-2.1.4절에서 설명한 것처럼 1차 RC ladder 모델을 기반으로 각 cycle 및 SOC 별 모델 파라미터를 추출할 수 있다.

□ 3-3-1 21700-33j 상온 환경 조건(25℃) 노화 파라미터 분석

- 그림 36은 0.5C-rate 부하 조건에서 21700-33j 배터리를 충전 및 방전하여 1250cycle까지 노화한 배터리를 250cycle 간격으로 SOC5% 별로 모델 파라미터를 도식화한 그림이다. OCV의 경우, 1250cycle까지 진행되더라도 SOC 전 영역에서 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다.
- 반면 Ri와 같은 전류 인가에 의한 전해질 저항의 변화가 SOC 전 영역에서 cycle에 따라 증가함을 확인할 수 있다. 반면 확산을 의미하는 Rdiff의 경우, 증가 정도가 크지 않음을 확인할 수 있다. 또한 Cdiff의 경우에도 SOC 영역에 따라 파라미터 변화 정도가 상이함을 확인할 수 있다.

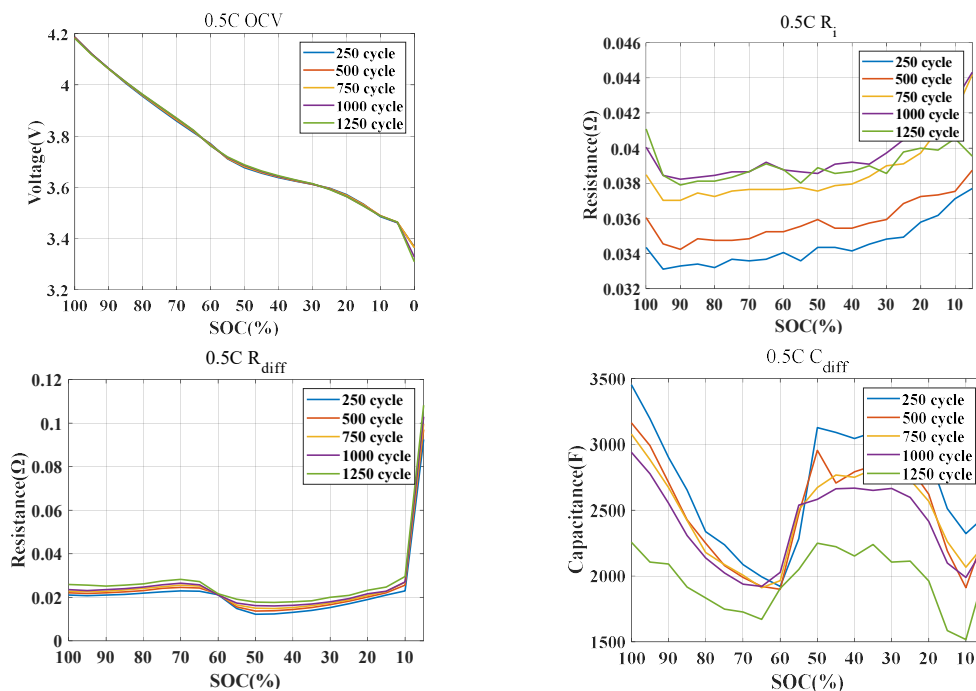


그림 36 상온 환경 조건(25℃ 0.5C-rate)에서 열화된 배터리 cycle 별 등가회로 모델 파라미터

- 따라서 Ri 파라미터가 상온 환경 조건에서 열화에 의해 크게 변화하는 파라미터임을 확인할 수 있다. 그림 37은 동일한 온도조건이지만 상이한 부하 조건(1C-rate)에 의해 1250cycle까지 노화된 데이터이다. 0.5C-rate 부하 조건에서 노화된 배터리 대비 OCV의 변동성이 있음을 확인할 수 있다.

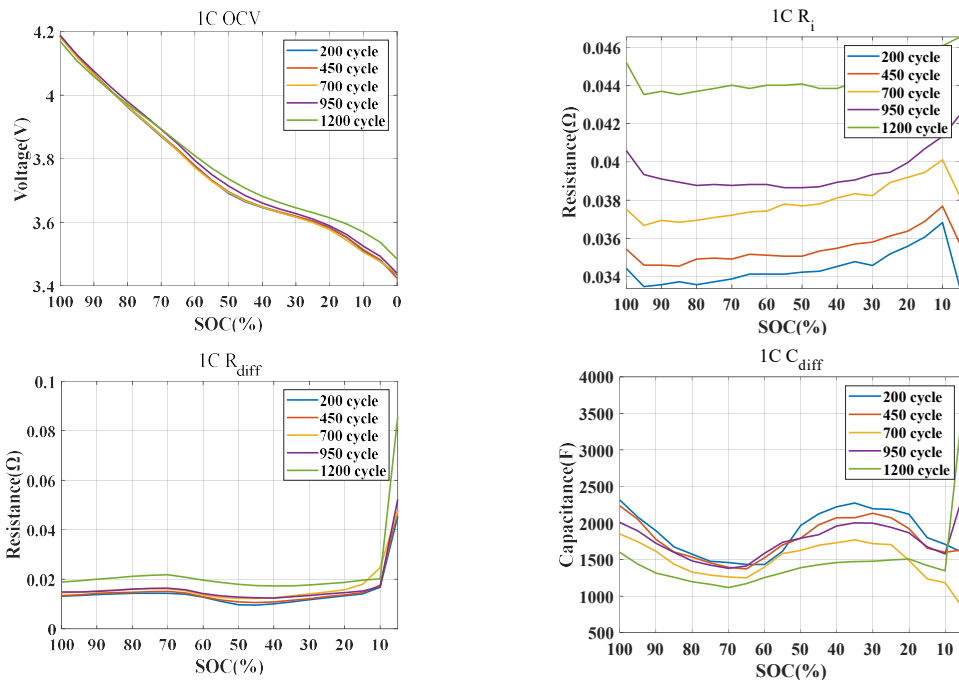


그림 37 상온 환경 조건(25°C, 1C-rate) 에서 열화된 배터리 cycle 별
등가회로 모델 파라미터

- o 특히 950cycle 에서부터 OCV의 변동성을 확인할 수 있으며, 이는 부하 조건에 따라 배터리 노화 메커니즘이 상이함을 나타낼 수 있다. R_i 파라미터의 경우, SOC 전 영역에서 변화가 나타남을 확인할 수 있으며 특히 1250cycle에서 파라미터 변화가 크게 발생함을 확인할 수 있다. R_{diff} 및 C_{diff} 는 0.5C-rate와 비슷한 경향을 보이지만, R_{diff} 의 경우 1250cycle에서 변동성이 있음을 확인할 수 있다. 이에 따라 동일한 온도 조건에서 노화에 따른 변화 경향이 두드러지는 것은 R_i 파라미터이며 부하 조건에 따라 열화 경향이 상이해짐을 결론내릴 수 있다.