

리튬2차전지의 수명성능평가를 위한 충방전특성 모델링

김재언^{1*}, 노대석²

Charging/Discharging Modeling of Lithium Secondary Battery for Estimating Cycle Characteristic

Jae-Eon Kim^{1*} and Dae-Seok Rho²

요 약 카메라, 휴대전화, 노트북 등과 같이 휴대가능한 전기전자기기들은 대부분 2차전지로부터 전원을 공급받고 있다. 2차전지로서는 타 전지에 비하여 고 에너지 밀도와 고 전압의 특성을 갖고 있는 리튬2차전지가 가장 많이 활용되고 있으며, 이 특성 때문에 전기자동차, 우주왕복선, 분산전원의 한 형태인 전력 저장장치에까지 그 이용이 확대되고 있다. 그러나, 시스템의 최적성능을 보장하기 위해서는 용도별 싸이클 수명성을 고려한 충방전 설계 및 이를 위한 전기적 등가모델의 정확성이 필수적이다. 따라서, 본 논문에서는 상용 리튬이차전지의 실제 실험 데이터에 근거하여 충/방전 심도 함수를 도출하고, 리튬이차전지의 수명성능평가를 위한 충/방전 특성 모델을 제안하고, 이의 타당성을 입증하였다.

Abstract Secondary batteries become more important in our lives as the use of portable electric devices, such as camera, cellular phone, laptop, etc.

Especially, because of their high energy densities and high voltage, lithium-ion batteries are being used in many systems. For the optimum design of such systems which include lithium-ion batteries, virtual prototype is required generally. However, since the complex chemical and physical processes are involved, the behavior of battery becomes harder to be predicted compared with that of electric and mechanic devices. This paper, proposes a new static model of lithium secondary battery, which accounts for nonlinear equilibrium potentials, rate and temperature dependencies, thermal effects, lifetime characteristic. The results of the simulation of the model are analysed and compared with experimental data to inspect their validity.

Key Words : Lithium Secondary Battery, Static Modeling, Charge/Discharge Characteristic, Cycling Performance.

1. 서론

현재까지 제안된 리튬 이차 전지의 모델링 기법은 그 모델의 정확성, 구성의 복잡성, 효율성, 분석 범위로 구분 했을 때 크게 네 가지로 분류 할 수 있다. 첫째로, 전지 내부의 물리, 화학적인 반응을 상세히 기술하는 물리적인 모델링 방법으로 전지의 충/방전 특성을 가장 정확하게 표현할 수 있다. 그 예로는 시간함수 상에서 전지 cell의 전위를 복잡한 미분공식으로 표현하는 방법^[1]과 리튬전지를 시뮬레이션하기 위해 사용되는 Dualfoil이라는

이 논문은 2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

¹충북대학교 전기전자컴퓨터공학부 전기공학전공 부교수

²한국기술교육대학교 정보기술공학부 전기공학전공 부교수

*교신저자: 김재언(jekim@cbnu.ac.kr)

Fortran Program^[2]이 있다. 그러나, 이러한 모델들은 경우에 따라 50개 이상의 변수가 필요하여 구성하기가 복잡하고, 계산시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라 전지의 수명특성이나 온도특성 등을 거시적으로 분석하는 데는 유용하지 못하다. 둘째로, 전지의 특성을 변수와 특별한 수식을 사용하여 실험데이터에 일치시키는 실험적 모델링 방법이다. 이 방법은 물리적인 방법보다 정확도가 약간 떨어진다는 단점이 있지만, 비교적 간단하며 결과를 빠르게 도출할 수 있다는 장점이 있다. 여기에서 제안된 구체적인 모델링 방법으로는 간단한 수식으로 전지의 충/방전 특성을 실험데이터에 일치시키는 Peukort's law^[3], 부하전류의 선형2차 함수로 이차전지의 효율을 계산한 방법^[4], 리튬전지의 방전 특성을 모델링하기 위해 통계적인 방법을 이용한 방법^[5]등이 여기에 속한다. 셋째로는, 추상적 등가화방법으로, 전기회로 모델^[6], 이산 시간 함수 모델

[7], 확률적 모델^[8]등이 이용되고 있다. 이 방법에는 특히 PSpice와 VHDL과 같은 상용 시뮬레이션 툴에서 전기적인 요소만으로 구성되므로 이차전지의 전기화학적인 특성을 정확하게 표현하는 데는 한계가 있다. 마지막으로 넷째로, 혼합적 방법으로서 물리적 법칙을 바탕으로 전지의 특성을 실험 데이터에 일치 시키는 방법이다. 이 방법은 추상적인 방법보다 정확도가 높으며 전지의 충/방전 특성 및 온도특성을 충분히 표현할 수가 있다. 그러나, 구성이 간단하지 않으며 경우에 따라 많은 변수를 필요로 하기도 한다. 이러한 모델의 예로는 일정 방전전류에서 온도특성, 용량감소를 고려한 전지의 잔류용량을 추정하는 방법이 있다^[9].

전술한 바와 같이 기존의 제안된 방법들에는 각각 장단점이 있음을 알 수 있지만, 리튬이차전지의 모델링에 있어서 고려해야 할 점은 그 구성이 간단하며, 계산 시간이 오래 걸리지 않고, 결과를 빠르게 예측할 수 있는 비선형 이차전지의 모델이라는 점이다.

따라서, 본 논문에서는 상용 리튬이차전지의 실제 실험 데이터를 기반으로 충/방전 심도 함수를 도출하고, 이를 이용하여 온도, 수명을 포함하는 리튬이차전지의 충/방전모델을 제안하기로 한다.

2. 모델링 대상 리튬이차전지의 충방전 특성

가. 충방전조건에 따른 충방전 특성

본 논문에서의 실험 데이터는 국내 모기업에서의 리튬이온폴리머전지 생산라인에서 평균적으로 얻어진 데이터를 이용한 것으로서 그 실험 조건은 표 2.1과 같다. 대상

전지의 용량은 3.0 V를 종지전압으로 하여 산출된 1.0C (1306 mAh)으로서, 충전방식은 정전류(충전전류 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C) → 정전압(4.2 V) → 정전류(0.1 C)의 일반적인 방식을 채택하였고, 방전방식은 종지전압 2.5 V가 아닌 3.0 V로 하였으며, 충전 및 방전용량은 각각의 충전 종지 조건 및 방전 종지 조건까지의 충전 및 방전된 양으로 하였다.

그림 2.1은 위에서 언급한 실험 조건하에서 얻어진 충전특성이다. 각각의 충전 조건(0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C)에서의 충전전류와 전압의 곡선은 충전시간이 충전전류에 반비례함을 알 수 있다. 충전특성은 정전류 충전 후 일정기간 후 4.2V에 달하고, 이후 이 전압이 유지된 가운데 0.1C의 충전전류에서 종료됨을 보이고 있다. 그림 2.2는 방전특성곡선으로 각각의 방전 전류(0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C)에서의 전지의 단자 전압 및 방전 용량의 변화를 보이고 있다. 그래프에서 보듯이 방전 전류가 작을수록 전지의 단자 전압과 전지의 방전 용량은 증가하며, 방전 전류가 클수록 단자전압과 전지의 방전용량이 감소함을 알 수 있다.

Table 2.1 Condition of experiment.

충전	방전	용량	내부저항
<ul style="list-style-type: none"> - 충전방식: 정 전류 정 전압(4.2 V) 정 전류(0.1 C) - 충전전류: 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C - 종지조건: 4.2 V & 0.1 C 	<ul style="list-style-type: none"> - 방전방식: 정 전류 방전전류: 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C - 종지조건: 3.0 V 	<ul style="list-style-type: none"> - 충전용량: 4.2 V & 0.1 C 까지 용량산출 - 방전용량: 충전 후 30분 경과 시 방전 시작하여 3.0 V까지 용량산출 	<ul style="list-style-type: none"> - 충전 시 내부저항 - 방전 시 내부저항

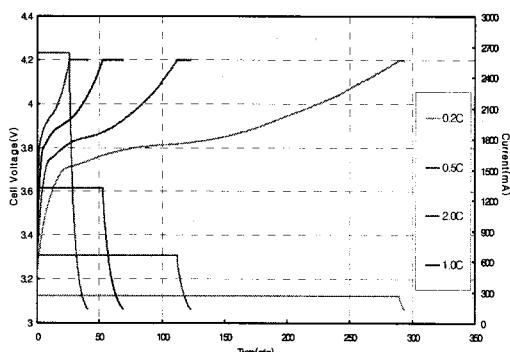


Fig. 2.1 Charge characteristic at charge currents (0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C).

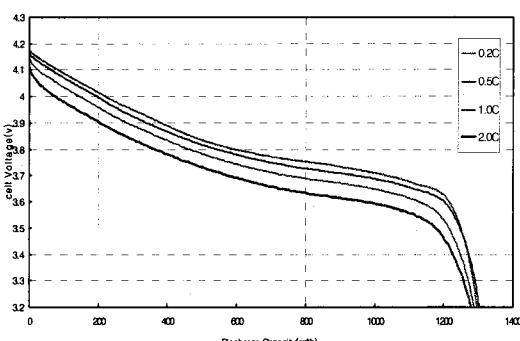


Fig. 2.2 Discharge characteristic at discharge Currents (0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C).

나. 온도변화에 따른 충방전 특성

그림 2.3은 온도변화에 따른 방전특성을 나타내며, 온도가 낮을수록 방전시 단자전압이 감소하고 용량이 크게 감소함을 알 수 있다. 그 이유는 온도가 낮을수록 전해질에서의 리튬이온의 이동 또는 확산이 어렵게 되어 음, 양극판 활물질의 화학반응이 일어나기 어렵고, 또한 전해질의 전기저항이 증가하고 기전력이 감소하기 때문이다. 한편, 온도변화에 따른 방전특성은 기준 온도(25°C) 방전 특성과 거의 선형적인 관계를 갖고 있으나, 온도가 낮을수록 비선형적인 관계를 갖는다는 것을 알 수 있다.

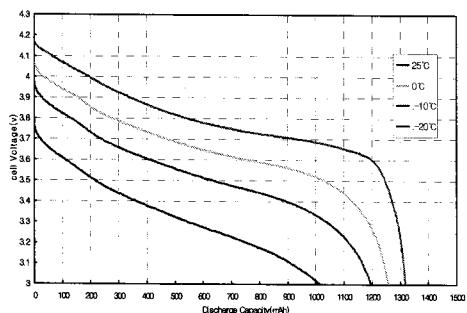


Fig. 2.3 Discharge characteristic at temperatures (25°C , 0°C , -10°C , -20°C).

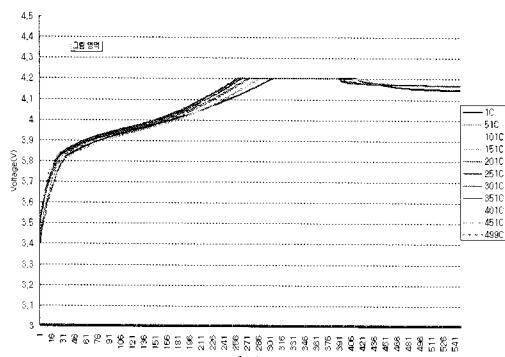


Fig. 2.4 Charge Voltage for 500 cycle.

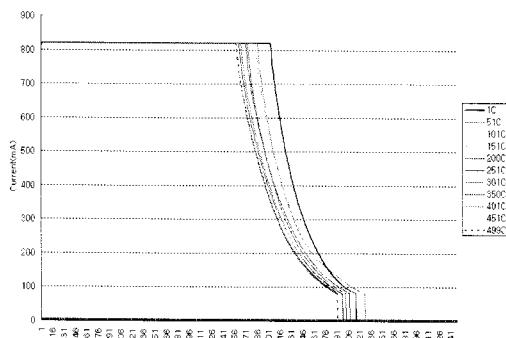


Fig. 2.6 Charge Current for 500 cycle.

다. 싸이클 변화에 따른 충방전 특성

그림 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 은 리튬이온폴리머전지의 500 cycle 동안에 일어나는 충전, 방전 전압/전류의 특성을 보이고 있다. 리튬이온폴리머전지는 다른 전지들과 마찬가지로 충/방전의 심도에 따라 단자 전압이 큰 영향을 받게 되는데, 반복된 충/방전특성 결과를 종합한 결과, 충/방전 조건에 따라 전지의 내부저항(R_{int})이 변하는 특성을 고찰 할 수 있다. 충/방전 횟수의 증가에 따라 전극과 계면에서 고체상태의 부동태막(passivation film)이 만들어지며, 일단 형성되면 전해질 내에 용해되지 않고 충/방전 횟수증가에 따라 두께가 증가하게 되며, 전기적 모델링에서 이는 내부저항의 변화로 고려될 수 있다.

실험에서 전지의 용량이 1300 mA인 경우 충/방전 횟수가 500회 일 때 총 방전용량은 약 95%로 감소하는 것으로 나타났다. 전지의 용량이 적을 경우 충/방전 횟수 증가에 따른 용량 감소 비는 증가하며, 이것은 전지의 특성을 결정짓는 요소인 내부 저항이 충/방전용량에 의존적인 특성을 갖고 있다는 것을 입증하고 있다. 따라서 이차전지의 충/방전특성 모델링에 있어서 수명특성은 중요한 요소라 할 수 있다.

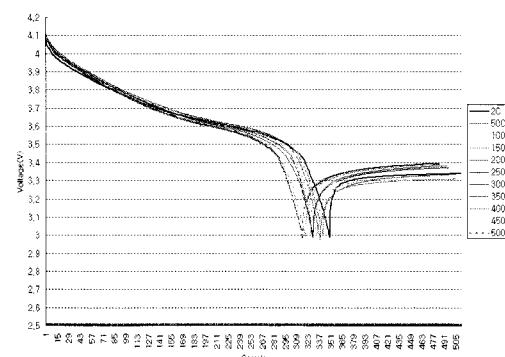


Fig. 2.5 Discharge voltage for 500 cycle.

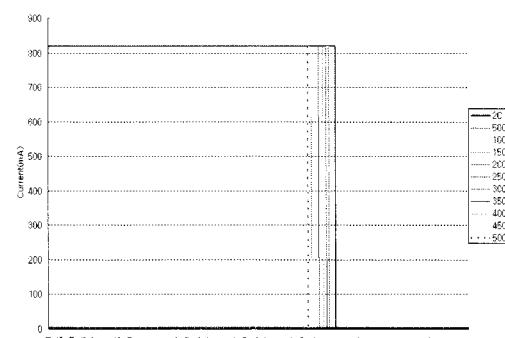


Fig. 2.7 Discharge current for 500 cycle.

3. 리튬이차전지의 전기적 등가모델

2장에서 살펴 본 리튬이차전지의 충/방전, 온도 특성 및 수명 특성을 만족하는 전기적 모델에는 그림 3.1과 같이 전지 내부전압, 내부저항 및 내부 커패시턴스로 구성되는 등가 모델이 고려될 수 있다. 여기서, E는 전지의 내부 기전력, v는 전지의 단자전압, C는 전지내부의 다공질 전극의 과도특성을 나타내는 커패시턴스, R1 및 R2는 전지의 내부저항이다.

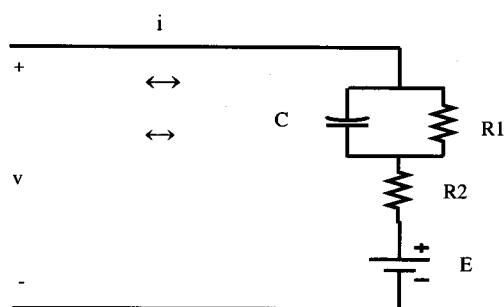


Fig. 3.1 Equivalent circuit representation of lithium-ion battery.

그림 3.1의 모델에서 전지내부전압 E는 온도와 전극에서 활용 가능한 활성물질의 양에 의존하는 것으로 이것은 전지의 방전심도(State of Discharge) 또는 충전심도(State of Charge)로 표현할 수 있다. 따라서 전지내부전압 E를 방전(또는 충전)전류 i, 온도T, 시간 t 및 방전심도 SOD (또는 충전심도 SOC)의 함수로 나타내는 다음과 같은 식으로 등가화 할 수 있다.

$$E[i(t), T(t), t] = \sum_{k=0}^n c_k SOD^k [i(t), T(t), t] + \Delta E(T) \quad (1)$$

$$SOD[i(t), T(t), t] = \frac{1}{Q_r} \int_0^t \alpha[i(t)] \beta[T(t)] \gamma[R] i(t) dt \quad (2)$$

여기서,

SOD: 방전심도 (State of Discharge)로서 0~1.0의 값을 갖음.

c_k : 방전심도의 다항식 계수

c_0 : k=0 일 때의 값으로 전지의 개방전압 E에 해당함.

$\Delta E(T)$: 기준온도에 대한 전압보상 값 [V]

Q_r : 기준 방전전류에 대한 방전용량 [mAh]

T : 전지 온도[°C]

α : 기준 방전전류에 대한 용량보정계수

β : 기준 방전전류에 대한 온도보상계수

γ : 기준 Cycle에 대한 Cycle 보정계수

R : 충방전 사이클진행에 따른 전지의 내부저항 값

가. 방전전류변화에 따른 방전특성 모델링

방전특성을 대한 모델링에서는 1 cycle, 25 °C의 상온에서 1.0 C방전전류를 기준($\alpha=1$, $\beta=1$, $\gamma=1$, $\Delta E(T)=0$)으로 하여 상기의 식(1)(2) 및 하기의 식(3)으로부터 SOD의 계수인 c_k 를 구함으로써 이것을 기준 방전특성곡선으로 하여 0.2 C, 0.5 C, 2.0 C방전전류에 대한 방전특성곡선을 모델링 할 수 있다.

$$v[i(t), T(t), t] = E[i(t), T(t), t] - R_{int}i(t) \quad (3)$$

먼저, 위에 식에서 $v[i(t), T(t), t]$ 는 방전전류, 온도, 충/방전 cycle에 따라 시간 함수로 나타내진 단자전압의 값이며, 본 논문에서는 실험데이터의 전압을 의미한다. $R_{int}i(t)$ 항에서 $i(t)$ 는 방전 전류이며 $R_{int}(R_1+R_2)$ 값은 특성실험에서 얻어진 데이터들(0.2 C, 0.5 C, 2.0 C)의 초기전압의 변동치를 그 때의 방전전류 변화량으로 나누어 구해진 값의 평균값으로 전지의 내부 저항을 의미한다. 실험 데이터 상에서 대상전지에 대한 내부저항(R_{int})의 값은 방전전류(기준 1.0 C, 1.306 A)를 기준으로 하였을 때 0.0247 Ω으로 산출 되었다. 두 번째로 임의의 방전전류에 대한 방전특성곡선을 구하기 위한 보정계수인 α 값과 온도에 대한 보정계수인 β 값과 방전전류 $i(t)$ 로 구성되는 방전심도(SOD)는 기준 특성곡선인 1.0C 용량 값인 Q_r 을 기준으로 한 정규화 된 값으로 나타낼 수 있다. 여기에서 $i(t)=I=$ 일정이므로 측정값이 초단위로 얻어진 데이터인 경우, 방전심도인 SOD는 $SOD = \frac{t}{3600} \cdot \frac{\alpha\beta\gamma \cdot I}{Q_r}$ 로 표현될 수 있다.

이렇게 구해진 식(2)의 SOD를 식(1)에 대입하여 전지의 내부 기전력 E를 계산하여 얻을 수 있으며, 식의 $k=0$ 일 때($t=0$)의 값은 식에서 보듯이 $E = c_0 SOD^0 + \Delta E(T)$ 로 되기 때문에 기준온도에서 $\Delta E(T) = 0$ 이므로 방전초기시의 개방단자전압으로 된다. 행렬계산상의 편의를 위해 각 $t=0$ 일 때의 값들은 식(1)의 왼쪽 편으로 이항시켜 계산할 수 있다.

그러면, 식 (1), (2), (3)에 의거하여 국내 모기업 리튬2차전지제품의 1.0C 방전전류에 대한 방전특성곡선을 모델링하기로 한다. 먼저, 주어진 10초단위의 방전특성 실험데이터로부터 120초 간격으로 하여 식(2)로부터 30개

의 방전심도 데이터를 추출하고, 이로부터 30×30 의 SOD 행렬을 구한다. 이로부터 식(1)의 E 를 구한 후, 측정된 전압데이터와 내부 저항 값과 방전전류로부터 식(3)을 완성 시켜 SOD의 계수인 c_k 를 구한다. 이 때, 기준 온도(25°C 의 상온)에서 기준 방전전류에 대한 방전특성곡선이므로 $\alpha=1$, $\beta=1$, $\Delta E(T)=0$ 으로 된다. 그림 3.2는 계산된 c_k 에 의해 모델링된 방전특성과 실측데이터의 방전 특성을 비교한 것이다. 다음은 이 모델링된 1.0C의 방전특성곡선을 가지고 0.2C, 0.5C, 2.0C의 방전특성곡선을 구하는 방법에 대하여 제안하기로 한다. 먼저, 기준 방전특성곡선(1.0C)에 대한 방전초기시의 전압강하를 알아야 하는데, 이때 각 방전전류별 초기 방전 시 전압 변동은 표 3.1과 같다.

Table 3.1 Variations of batter voltage at the beginning of discharge.

방전률	실제 방전전류[A]	총 방전 용량 [mAh]	방전 초기 전압 변동치[V] $(i_r - i)R_{int}$
2.0 C	2.608	1304	-0.045
1.0 C	1.304	1306	-
0.5 C	0.659	1318	+0.045
0.2 C	0.262	1310	+0.055

이 전압강하만큼 1.0C의 방전특성곡선을 선형이동하면, 세로축의 방전전압이 3.0V가 될 때의 가로축 SOD값이 1.0으로 되지 않는다. 따라서 이를 1.0으로 만들어 주기위한 보정계수가 필요하게 되는 데, 이것이 용량보정계수인 α 이다. 이 α 값은 a/b 의 관계식으로 구할 수 있는데, a 는 기준 방전특성곡선인 1.0 C의 모델링된 방전특성그래프를 전압강하만큼 이동시켰을 때 방전전압 3.0 V시의 SOD축 상의 SOD값을 나타내는 것이고, b 는 근사화 하여 구하고자 하는 방전특성곡선의 실측데이터의 방전전압 3.0V시의 SOD축 상의 SOD값을 나타내는 것이다.

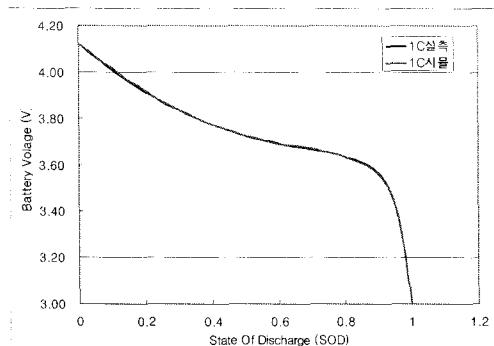


Fig. 3.2 Curve of discharge at 1.0 C.

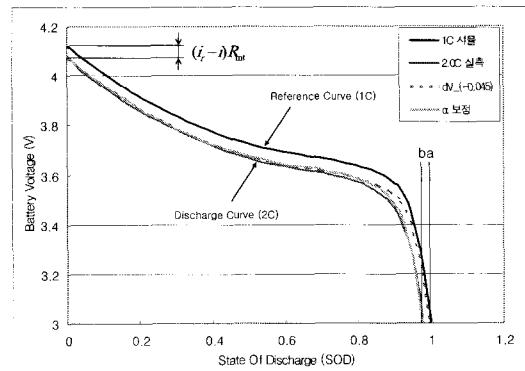


Fig. 3.3 Approximation of the discharge Curve for discharge current i with respect to the reference curve at discharge rate r_r .

나. 충전전류변화에 따른 충전특성 모델링

충전특성에 대한 모델링은 방전특성과 동일한 방법으로 진행된다. 그러나, 충전시는 기준 충전특성곡선을 0.5C로 하고, 이로부터 1.0C, 2.0C, 0.2C를 시뮬레이션 하여 충전특성곡선을 구하기로 한다. 충전특성에 관련된 식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$v[i(t), T(t), t] = E[i(t), T(t), t] + R_{int}i(t) \quad (4)$$

$$E[i(t), T(t), t] = \sum_{k=0}^n c_k SOC^k [i(t), T(t), t] + \Delta E(T) \quad (5)$$

$$SOC[i(t), T(t), t] = \frac{1}{Q_r} \int_0^t \alpha[i(t)] \beta[T(t)] \gamma[R] \cdot i(t) dt \quad (6)$$

SOC : 충전심도 (State of Charge)

c_k : 충전심도의 다항식 계수.

c_0 : $k=0$ 일 때의 값으로 전지의 개방전압 E 에 해당함.

Q_r : 기준 충전전류에 대한 충전용량 [mAh]

여기에서는 편의상 0.5C 충전전류(0.659 mA)를 기준 충전특성곡선으로 하였다. 이때 가로축은 방전이 아닌 충전이기 때문에 SOC (State of Charge)로 나타낸다. 충전심도의 다항식 계수는 방전심도와 같은 방법으로 구할 수 있으며 모델링된 충전특성곡선과 실측 데이터를 비교한 것이 그림 3.4이다. 위에서 구해진 0.5 C충전특성곡선을 전압강하만큼 선형이동 시키고, 보정계수 α 를 이용하여 0.2 C, 1.0 C, 2.0 C의 충전특성곡선을 구한다. 방전의 경우와 마찬가지로 a/b 의 식을 사용하게 되는데 이때 b 는 구하고자 하는 충전특성곡선의 실측데이터의 충전전압

4.2 V시의 SOC축 상의 SOC값을 나타내고, a는 기준 충전특성곡선을 전압강하만큼 이동시켰을 때의 충전전압 4.2 V시의 SOC축 상의 SOC값을 나타낸 것이다. 그럼 3.4에서 알 수 있듯이 시뮬레이션 된 결과는 실측된 결과와 충전말기 부분 즉, 4.2 V에 달한 후부터 0.1 C의 충전 전류가 흐르기까지의 직선부분에서 약간의 오차가 있음을 확인할 수 있다.

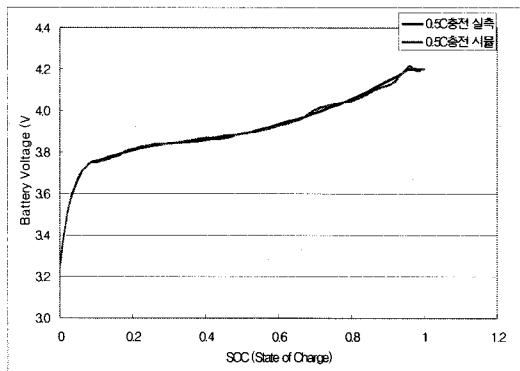


Fig. 3.4 Curve of Charge at 0.5 C .

다. 온도변화에 따른 방전특성 모델링

온도변화에 대한 충방전 모델링은 일정한 방전특성(0.5 C) 하에서 기준 온도(25 °C)에서의 방전 특성을 모델링하고, 온도보정계수 β 를 적용하여 각각의 온도에 대한 방전 특성 곡선을 얻을 수 있으며 관련 식은 다음과 같다. 충전특성 모델링은 방전특성의 모델링과 유사하므로 여기서는 방전특성만 다룬다.

$$v[i(t), T(t), t] = E[i(t), T(t), t] - R_{int}i(t) \quad (7)$$

$$E[i(t), T(t), t] = \sum_{k=0}^n c_k SOD^k [i(t), T(t), t] + \Delta E(T) \quad (8)$$

$$SOD[i(t), T(t), t] = \frac{1}{Q_r} \int_0^t \alpha[i(t)] \beta[T(t)] \gamma[R] i(t) dt \quad (9)$$

이때, β 는 c/d 로 표현되는 데, c 는 방전시의 a 와 마찬가지로 온도변화에 따른 방전초기의 전압강하만큼 이동하였을 때 방전전압 3.0V시의 SOC축 상의 SOC값을 나타낸 것이고, d 는 구하고자 하는 온도의 실험 데이터에서 방전전압 3.0V시의 SOC축 상의 SOC값을 나타낸 것이다.

이때 초기전압강하는 식(7)에서 알 수 있듯이 $\Delta E(T)$ 로 나타내게 되는데 이 $\Delta E(T)$ 에 기준하여 각 온도에 따른 방전특성곡선이 선형이동하게 된다.

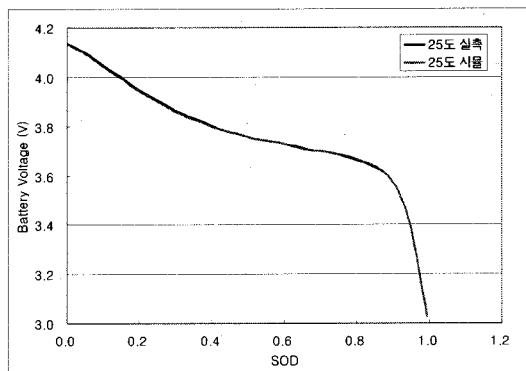
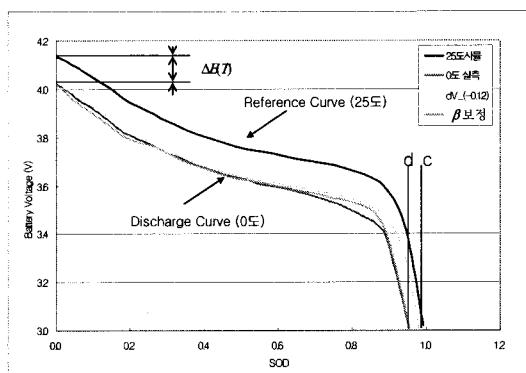


Fig. 3.5 Curve of discharge at 25 °C.

Fig. 3.6 Approximation of the discharge Curve for temperature T with respect to the reference curve at temperature T_r

라. 수명특성을 고려한 방전특성 모델링

리튬이차전지에 있어서 수명 특성은 전지의 효율을 평가 할 수 있는 중요한 요소이다. 수명 특성이란 충/방전 횟수가 증가함에 따라 활성 이온의 감소로 인하여 단자전압과 용량의 감소로 나타나며 그 감소율은 전지의 전체 용량과 관계한다. 본 논문에서는 단자 전압의 감소 요인을 전지의 내부저항의 증가로 등가화하여 다음의 식(3)과 같이 수명특성을 고려한 방전특성 모델링 방법을 제안한다.

$$v[i(t), T(t), t] = E[i(t), T(t), t] - R_{int,cycle}i(t) \quad (10)$$

여기서, $R_{int,cycle}$ 는 어느 사이클에서의 전지 내부저항 (R_1+R_2)으로 식 (10)은 충/방전 사이클에 따라서 전지의 내부저항이 점점 증가하는 것을 고려한 모델링 방법이다. 따라서, 수명에 따른 충/방전 특성의 실측데이터로부터

수명에 따른 내부 저항 값의 변화를 알아내면, 수명특성에 대한 모델을 얻을 수 있다. 또한 주어진 실측데이터를 가지고 충/방전 사이클 1 cycle, 101 cycle, 201 cycle, 301 cycle, 401 cycle, 500 cycle에 해당하는 내부 저항 값을 기준 1 cycle에 대한 각 사이클에서의 초기전압차를 이용하여 구하고, 보정계수 γ 를 이용한다.

방전 횟수에 대한 보정계수 γ 는 e/f 로 표현할 수 있으며, e 는 기준 1 cycle에 대한 각 사이클에서의 전압강하만큼 이동시켜 방전의 경우 방전전압 3.0V시의 SOD축 상의 SOD값을 나타내고, 충전의 경우 충전전압 4.2V시의 SOC축 상의 SOC값을 나타내게 된다. 또한, f 값은 각 사이클에서의 실측치 대해 방전의 경우 방전전압 3.0V시의 SOD축 상의 SOD의 값을 나타내고, 충전의 경우 충전전압 4.2V시의 SOC축 상의 SOC값을 나타낸다.

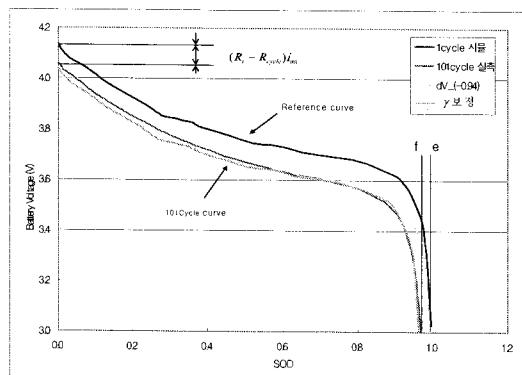


Fig. 3.7 Curve of discharge at 1 cycle.

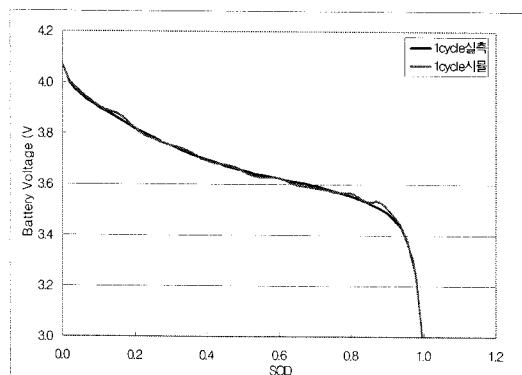


Fig. 3.8 Approximation of the discharge Curve for some cycle with respect to the reference curve at 1 cycle

4. 모델링에 대한 검증 및 고찰

본 절에서는 3절에서 제안한 방법에 의거하여 방전특성, 충전특성, 온도특성 및 수명특성을 모델링하고, 이로부터 얻은 시뮬레이션 데이터를 실험데이터와 비교하여 고찰하여 보도록 한다.

가. 방전전류변화에 따른 방전특성모델링

방전특성의 모델링에 대한 검증 수순은 다음과 같다.

- Step 1. 모델링 대상의 방전전류 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C의 방전실험데이터로부터 내부저항 R_{int} 구한다.
- Step 2. 적정한 방전특성모델 기준을 선정한다.(여기서는 1.0C)
- Step 3. 1.0C의 방전실험데이터(0에서 1까지로 정규화 한 방전심도변화에 대한 방전단자전압)를 식 (1), (2), (3)에 대입하여 계수 c_k 를 구한다.
- Step 4. 얻어진 계수 c_k 를 식(1), (2), (3)에 대입하여 얻은 방전심도에 대한 방전전압값을 구한다.
- Step 5. 방전전류 0.2C, 0.5C, 2.0C별 방전실험데이터와 Step 4에서 얻어진 방전심도에 대한 방전전압값들로부터 각각의 방전용량보정계수 α 를 구한다.
- Step 6. 이 용량보정계수를 식(1), (2), (3)에 대입하여 0.2C, 0.5C, 2.0C별로 방전심도에 대한 방전전압값들을 구한다.
- Step 7. 비교분석한다.

전술의 과정에 의거하여 방전전류 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C 중에서 방전전류 1.0 C를 기준 방전 곡선으로 하여 각각의 조건에서의 방전 전류 값에 따른 전압강하 또는 전압 상승 값을 보상하고, 계산된 보정계수 α 를 적용하여 모델링된 값을 실험데이터의 값과 비교한 것이 그림 4.2, 4.3, 4.4이다. 각 조건에서의 보정계수 α 값은 그림 4.1과 같다. 그림에서 보듯이 모델링 결과는 실험 데이터와 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

나. 충전전류변화에 따른 충전특성모델링

충전특성의 모델링에 대한 검증 수순은 다음과 같다.

- Step 1. 방전특성모델링의 Step 1의 내부저항 R_{int} 이용 한다.

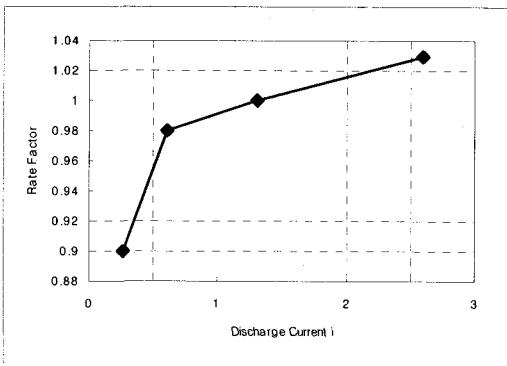


Fig. 4.1 Rate factor α at discharge current i , reference (1306 mA).

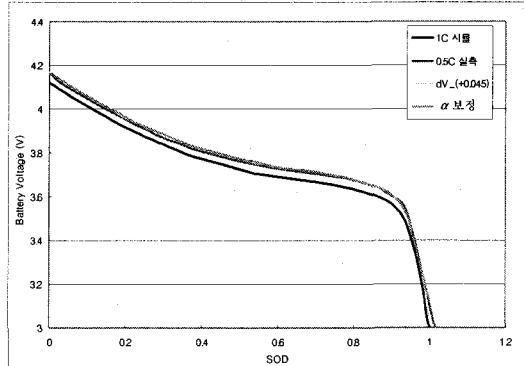


Fig. 4.2 Comparison between the simulation results and the experiment data at 0.2 C.

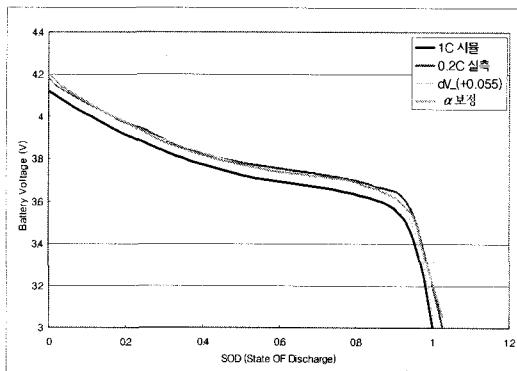


Fig. 4.3 Comparison between the simulation results and the experiment data at 0.5 C.

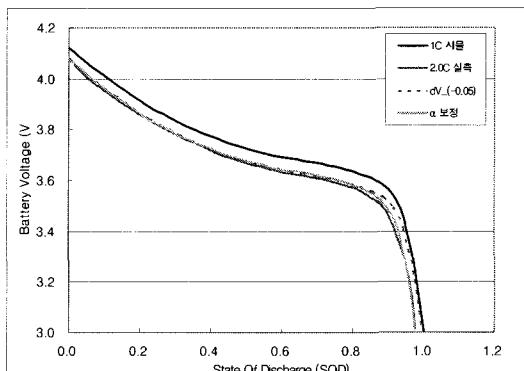


Fig. 4.4 Comparison between the simulation results and the experiment data at 2.0 C.

Step 2. 적정한 충전특성모델 기준을 선정한다.(여기서는 0.5C)

Step 3. 0.5 C의 충전 실험 데이터(0에서 1까지로 정규화한 충전심도변화에 대한 충전단자전압)를 식(4), (5), (6)에 대입하여 계수 c_k 를 구한다.

Step 4. 얻어진 계수 c_k 를 식(4), (5), (6)에 대입하여 얻은 충전심도에 대한 충전전압값을 구한다.

Step 5. 충전전류 0.2C, 1.0C, 2.0C별 충전실험데이터와 Step 4에서 얻어진 충전심도에 대한 충전전압값들로부터 각각의 충전용량보정계수 α 를 구한다.

Step 6. 이 충전용량보정계수를 식(4), (5), (6)에 대입하여 0.2C, 1.0C, 2.0C별로 충전심도에 대한 충전전압 값들을 구한다.

Step 7. 비교분석한다.

방전 특성과 같은 방법으로 기준 충전특성곡선(0.5 C)으로부터 각각의 주어진 충전 조건에서의 전압 보상과 보정계수를 적용하여 0.2 C, 1.0 C, 2.0 C의 모델링 결과와 실험 데이터를 비교하였다.

그림 4.5, 4.6, 4.7에서 알 수 있듯이 모델링된 결과는 실측된 결과와 충전말기 부분 즉, 4.2 V에 달한 후부터 0.1C의 충전전류가 흐르기까지의 직선부분에서 약간의 오차가 있음을 확인할 수 있다. 이것은 전지의 충전 방식에서 4.2 V 정격 종지 전압에서 정 전압으로 충전 되므로 실험 데이터 상에서의 이러한 변화를 수식으로 극사화하는 과정에서 발생하는 오차라 할 수 있다. 이러한 오차는 계산상에서 충전시간을 보다 세분화 하여 계산함으로써 줄일 수 있다. 4.2 V 종지 전압 부분을 제외하고 모델링된 값은 실험 데이터에 거의 일치하는 것을 확인 할 수 있다.

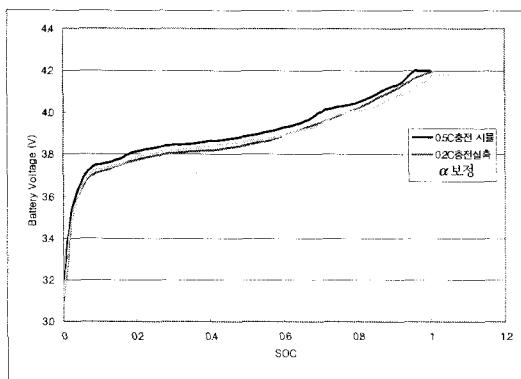


Fig. 4.5 Comparison between the simulation results and the experiment data at 0.2 C.

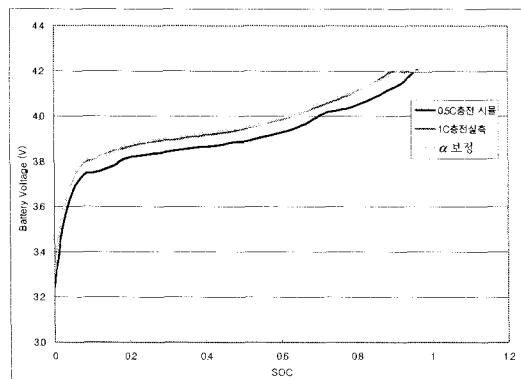


Fig. 4.6 Comparison between the simulation results and the experiment data at 1.0 C.

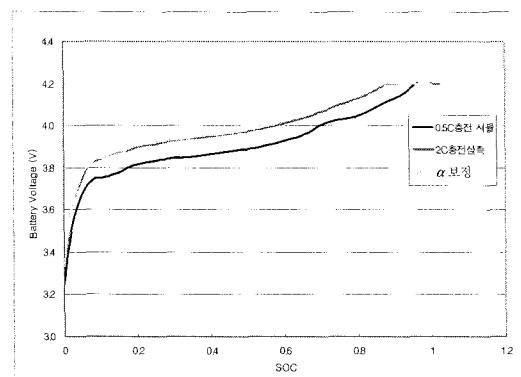


Fig. 4.7 Comparison between the simulation results and the experiment data at 2.0 C.

다. 온도변화에 따른 방전특성모델링

온도변화에 대한 방전특성모델링에 대한 검증 수순은 다음과 같다.

- Step 1. 방전특성모델링의 Step 1의 내부저항 R_{int} 이용 한다.
- Step 2. 적정한 온도에서의 방전특성모델 기준을 설정 한다.(여기서는 상온인 25°C 에서의 방전전류 0.5C로 하였음.)
- Step 3. 25°C 0.5C의 방전실험데이터를 식(7), (8), (9)에 대입하여 계수 c_k 를 구한다.
- Step 4. 얻어진 계수 c_k 를 식(7), (8), (9)에 대입하여 얻은 방전심도에 대한 방전전압값을 구한다.
- Step 5. 온도 -20°C , -10°C , 0°C 에서의 방전전류 0.5C의 방전실험데이터와 Step 4에서 얻어진 방전심도에 대한 방전전압값들로부터 각 온도에서의 온도보정계수 β 를 구한다.
- Step 6. 이 온도보정계수를 식(7), (8), (9)에 대입하여 온도 -20°C , -10°C , 0°C 에서의 방전전류 0.5C의 방전심도에 대한 방전전압값들을 구한다.
- Step 7. 비교분석한다.

온도는 기준 온도 25°C 로 하고, 이를 기준으로 5장에서 계산된 용량 보정계수를 대입하여 각각의 온도 (-20°C , -10°C , 0°C)에서의 방전 특성 곡선을 모델링 할 수 있다. 먼저, 25°C 에서의 0.5 C방전특성곡선을 기준으로 하여 모델링된 온도변화에 따른 방전특성곡선은 그림 4.9, 4.10, 4.11과 같다. 각 온도 조건에서의 계산된 온도 보정계수 β 값은 그림 4.8에 제시한다. 모델링된 결과를 보면, 낮은 온도일수록 그 오차는 커지는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 2장에서 고찰 한 바와 같이 온도에 따른 방전 특성이 비선형적으로 변하므로 모든 SOD구간에서 동일한 보정계수를 적용하는 것은 이러한 비선형적 변화를 충실히 표현하는데 한계가 있다. 시뮬레이션 결과에서 알 수 있듯이 기준 온도에 가까운 온도 특성은 그 오차가 적으나 가장 낮은 온도인 -20°C 경우에는 방전 말단 부분에서 오차가 커지는 것을 볼 수 있다.

라. 수명특성을 고려한 방전특성모델링

수명특성을 고려한 방전특성모델링에 대한 검증 수순은 다음과 같다.

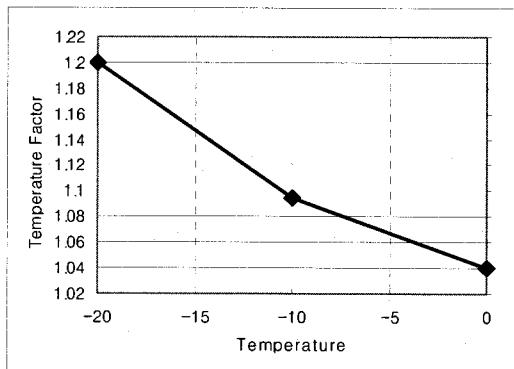


Fig. 4.8 Temperature factor β at temperature T, reference (25°C)

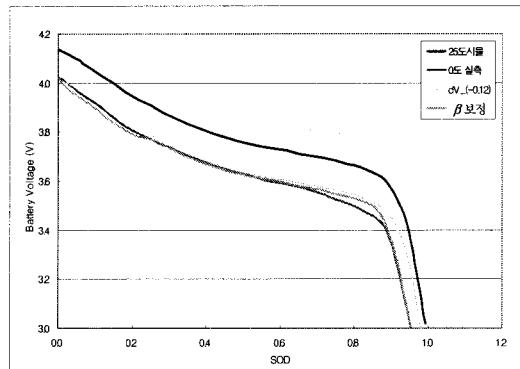


Fig. 4.9 Comparison between the simulation results and the experiment data at 0°C.

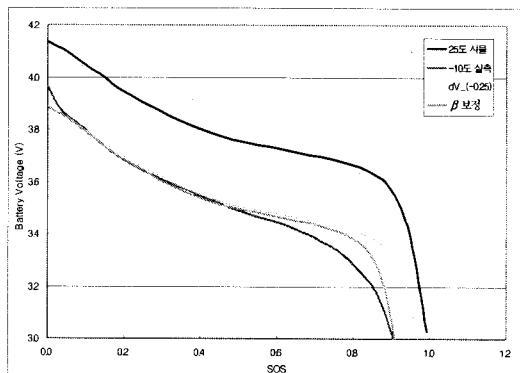


Fig. 4.10 Comparison between the simulation results and the experiment data at -10°C.

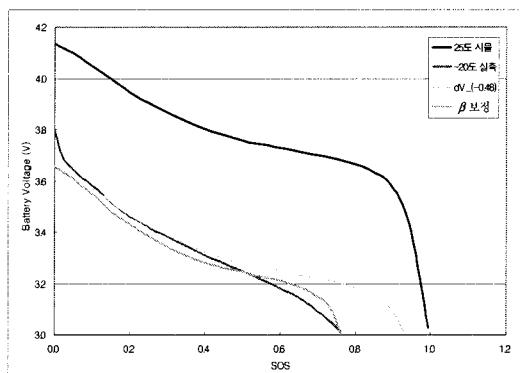


Fig. 4.11 Comparison between the simulation results and the experiment data at -20°C.

- Step 1. 적정한 온도에서의 1 Cycle 방전특성모델 기준을 선정한다.(여기서는 상온인 25 °C에서의 방전전류 1.0C로 하였음.)
- Step 2. 방전특성모델링의 Step 1으로부터 1 Cycle에 서의 내부저항 R_{int} 구한다.
- Step 3. 25 °C 1.0C의 방전실험데이터를 식(1), (2), (10)에 대입하여 계수 c_k 를 구한다.
- Step 4. 얻어진 계수 c_k 를 식(1), (2), (10)에 대입하여 얻은 방전심도에 대한 방전전압값을 구한다.
- Step 5. 방전전류 1.0C의 101, 201, 301, 401, 501 cycles 종료직후 방전실험데이터와 Step 4에서 얻어진 방전심도에 대한 방전전압값들로부터 각 사이클에서의 내부저항 R_{int} 와 용량보정계수 γ 를 구한다.
- Step 6. 이 각 사이클에서의 내부저항값과 용량보정계수를 식(1), (2), (10)에 대입하여 온도 -20 °C, -10 °C, 0 °C에서의 방전전류 1.0C의 방전심도에 대한 방전전압값들을 구한다.
- Step 7. 비교분석한다.

수명특성을 고려한 방전특성모델링은 기준 방전특성곡선(1 Cycle)으로부터 내부저항 $R_{int, cycle}$ 의 증가에 따른 단자 전압 보상과 계산된 용량보정계수 γ 를 적용하여 구하여질 수 있으며, 모델링된 값과 실험 데이터를 비교한 것은 그림 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17이다. 각 Cycle에 대한 용량 보정계수 γ 는 그림 4.12와 같다. 수명 특성에서의 용량 보정계수 γ 는 그림 4.12에서 보듯이 충/방전 횟수에 비례하는 것을 알 수 있다. 이것은 충/방전 횟수가 증가 할수록 전지의 내부저항 또한 비례하여 증가하는 것을 의미한다. 모델링된 결과, 각각의 사이클에서 결과값은 실험 데이터에 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, 특히, 기준(1.0C, 25 °C, 1Cycle)방전특성의 모델링 결과는 실험데이터와의 비교에 있어서 평균오차가 0.1%미만으로 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다.

한편, 충방전 조건에 따른 충방전 특성, 온도변화에 따른 방전 특성, 수명특성을 고려한 방전특성의 모델링된 값은 실험데이터와 그 오차가 발생하는 것을 볼 수 있으며 그 평균 오차는 표 4.1과 같이 요약된다.

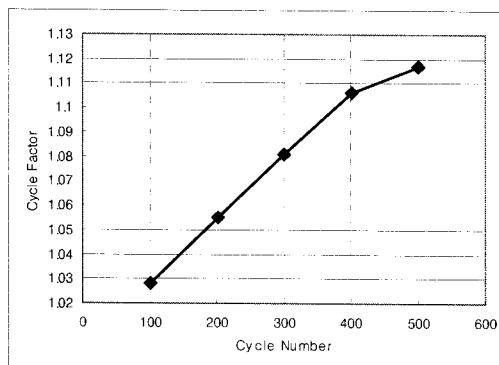
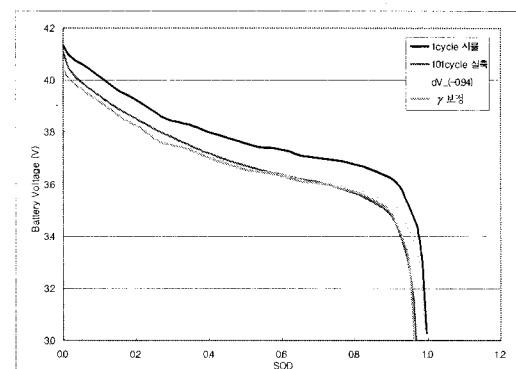
Fig. 4.12 Cycle factor γ , reference(1 cycle).

Fig. 4.13 Comparison between the simulation results and the experiment data at 101 cycle.

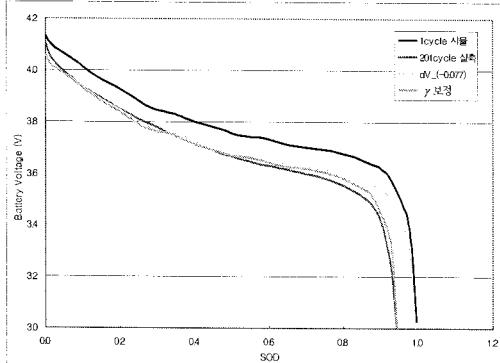


Fig. 4.14 Comparison between the simulation results and the experiment data at 201 cycle.

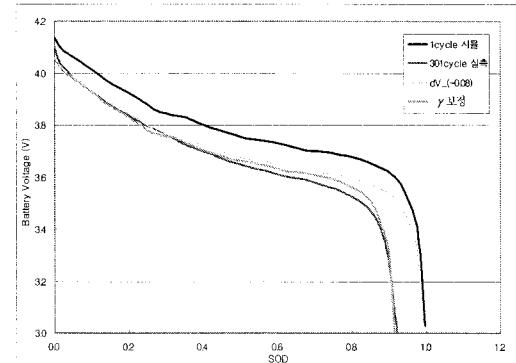


Fig. 4.15 Comparison between the simulation results and the experiment data at 301 cycle.

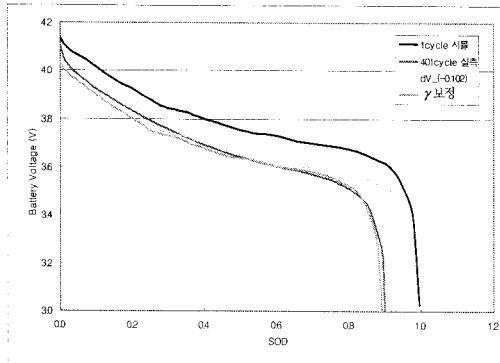


Fig. 4.16 Comparison between the simulation results and the experiment data at 401 cycle.

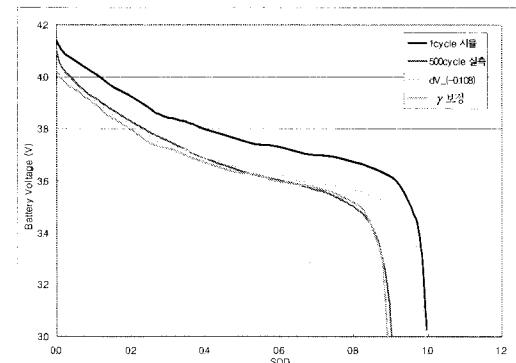


Fig. 4.17 Comparison between the simulation results and the experiment data at 501 cycle.

Table 4.1 Errors of the simulations.

모델링 항목	실험 데이터와의 평균오차[%]
충방전조건에 따른 충방전 특성 모델링 결과	0.42
온도변화에 따른 방전 특성 모델링 결과	1.73
수명특성을 고려한 방전특성모델링 결과	0.38

충방전조건에 따른 충방전 특성과 수명특성을 고려한 방전특성 모델링에서는 평균 오차가 0.5 [%] 미만의 수치로서 실험 데이터에 매우 근접한 결과를 얻었으며, 온도 변화에 따른 방전특성모델링에서는 약 1.73 [%]로서 약간 평균 오차가 커짐을 알 수 있다. 이는 전지의 저온 특성의 경우 그래프에서 알 수 있듯이 특성곡선이 온도에 따라 곡선의 모양이 비선형적으로 변하므로 수학적 등가

화를 통한 모델링에 그 한계가 있음을 보여 준다. 결과적으로, 본 논문에서 제안한 리튬이차전지의 충방전특성 모델링방법은 근소한 오차 내에서 실험 데이터와 거의 균접한 결과를 얻을 수 있는 방법임이 입증되었다.

5. 결 론

본 논문에서는 충방전 심도, 전압 및 용량 보정계수를 이용하여 충방전 조건, 온도변화, 수명특성에 따른 리튬-2차전지의 충방전 특성을 모델링하는 방법을 제안하였다. 제안된 방법에 의하여 얻어진 충방전특성곡선은 실험데이터와 거의 일치함을 확인할 수 있었으나, 저온(-20°C)에서의 방전특성 모델링값은 실험 데이터와 약간의 오차가 발생하는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나, 제안된 리튬이차전지의 모델링 방법은 모델링 구성이 쉽고, 충방전 특성결과를 빠르게 산출 할 수가 있다는 장점이 입증되어, 다른 종류의 2차전지에도 그 확대적용이 기대 된다.

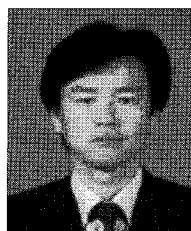
본 논문에서는 일정 방전 전류 하에서 이차전지의 정적특성만을 모델링 하였다. 이러한 정적특성은 전지의 효율이나 용량, 수명 등을 평가하는데 유용하다. 그러나, 이 차전지를 전원으로 하는 대부분의 부하는 시간에 따라 다양하게 변한다. 특히 전자기기의 경우에는 필스파의 부하가 대부분이다. 따라서, 향후 연구과제로는 정적 특성을 바탕으로 리튬이차전지의 동적 특성 모델에 대한 연구가 필요하다.

참고문헌

- [1] G.G. Botte, V.R. Subramanian, and R.E. White, "Mathematical Modeling of Secondary Lithium Batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 45, nos. 15-16, 2000, pp. 2595-2609.
- [2] J.S. Newman, FORTRAN Programs for Simulation of Electrochemical Systems, <http://www.ccchem.berkeley.edu/jsngrp/fortran.html>, 1998
- [3] D. Linden and T. Reddy, *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, 2001.
- [4] M. Pedram and Q. Wu, "Design Considerations for Battery-Powered Electronics," Proc. 36th ACM/IEEE Design Automation Conf., ACM Press, 1999, pp. 861-866.
- [5] K.C. Syracuse and W.D.K. Clark, "A Statistical Approach to Domain Performance Modeling for Oxyhalide Primary Lithium Batteries," Proc. 12th Ann. Battery Conf. Applications and Advances, IEEE Press, 1997, pp. 63-170.
- [6] S. Gold, "A PSPICE Macromodel for Lithium-Ion Batteries," Proc. 12th Ann. Battery Conf. Applications and Advances, IEEE Press, 1997, pp. 215-222.
- [7] L. Benini et al., "Discrete-Time Battery Models for System-Level Low-Power Design," *IEEE Trans. VLSI Systems*, vol. 9, no. 5, 2001, pp. 630-640.
- [8] C.F. Chiasseroni and R.R. Rao, "Energy Efficient Battery Management," *IEEE J. Selected Areas in Comm.*, vol. 19, no. 7, 2001, pp. 1235-1245.
- [9] P. Rong and M. Pedram, "An Analytical Model for Predicting the Remaining Battery Capacity of Lithium-Ion Batteries," Proc. 2003 Design, Automation and Test in Europe Conf. and Exposition, IEEE CS Press, 2003, pp. 1148-1149.

김재언(Jae-Eon Kim)

[정회원]



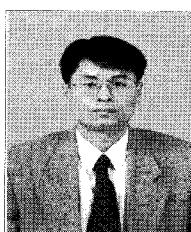
- 1982년 2월 : 한양대학교 전기공학과 (공학사)
- 1984년 2월 : 한양대학교대학원 전기공학과 (공학석사)
- 1996년 3월 : 일본 교토대학교대학원 전기공학과(공학박사)
- 1984년 3월 ~ 1998년 8월 : 한국전기연구소 연구원/배전연구팀장
- 1998년 9월 ~ 현재 : 충북대학교 전기전자컴퓨터공학부, 컴퓨터정보통신연구소 부교수

<관심분야>

전력계통, 배전계통, 분산전원연계, 전력품질해석

노대석(Dae-Seok Rho)

[정회원]



- 1985년 2월 : 고려대학교 전기공학과 (공학사)
- 1987년 2월 : 고려대학교대학원 전기공학과 (공학석사)
- 1997년 3월 : 일본 북해도대학교 대학원 전기공학과(공학박사)
- 1987년 3월 ~ 1998년 8월: 한국전기연구소 연구원/선임연구원
- 1998년 9월 ~ 현재: 한국기술교육대학교 정보기술공학부 부교수

<관심분야>

전력계통, 배전계통, 분산전원연계, 전력품질해석