(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 10 월 17 일 (17.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/154272 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/42 (2006.01) *H01M 10/04* (2006.01)
H01M 10/48 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/002149

(22) 국제출원일: 2013 년 3 월 15 일 (15.03.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0038779 2012 년 4 월 13 일 (13.04.2012) KR
10-2013-0028120 2013 년 3 월 15 일 (15.03.2013) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **조원태 (JOE, Won-Tae)**; 305-748 대전시 유성구 엑스포로 123 번길 65-38, 203 동 903 호, Daejeon (KR). **정근창 (CHUNG, Geun-Chang)**; 305-772 대전시 유성구 지족로 343, 210 동 1202 호, Daejeon (KR). **차선영 (CHA, Sun-Young)**; 152-814 서울시 구로구 개봉로 17 나길 39, Seoul (KR).

(74) 대리인: **특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM)**; 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8 층, Seoul (KR).

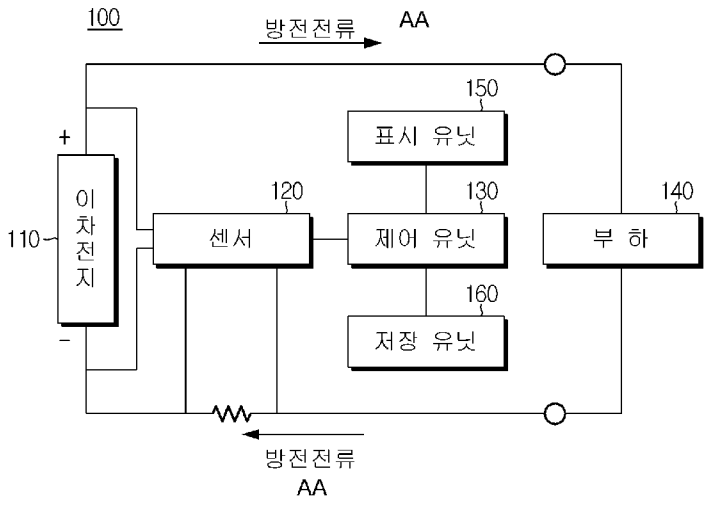
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: SYSTEM OF SECONDARY CELL INCLUDING MIXED CATHODE MATERIAL, AND APPARATUS AND METHOD FOR SECONDARY CELL MANAGEMENT

(54) **발명의 명칭** : 혼합 양극재를 포함하는 이차 전지의 시스템, 이차 전지의 관리 장치 및 방법



110 ... Secondary cell
120 ... Sensor
130 ... Control unit
140 ... Load
150 ... Display unit
160 ... Storage unit
AA ... Discharge current

(57) **Abstract**: The present invention relates to the system of a secondary cell including a mixed cathode material, and to an apparatus and method for secondary cell management. The mixed cathode material includes at least first and second cathode materials. The first and second cathode materials have different operating-voltage ranges. The secondary cell system is configured to detect voltage relaxation caused by an operation ion transfer between the first and second cathode materials when the secondary cell adopts an idle state or a no-load state.

(57) **요약서**: 본 출원은, 혼합 양극재를 포함하는 이차 전지 시스템, 이차 전지 관리 장치, 및 이차 전지 관리 방법을 개시한다. 상기 혼합 양극재는, 적어도 제 1 양극재 및 제 2 양극재를 포함한다. 상기 제 1 및 제 2 양극재들은 서로 다른 동작 전압 범위를 가진다. 상기 이차 전지 시스템은, 이차 전지가 유휴 상태(idle state) 또는 부무하 상태(no-load state)가 되었을 때 상기 제 1 양극재 및 상기 제 2 양극재 사이의 작동 이온 전달에 의해 생기는 전압 이완(voltage relaxation)을 검출하도록 구성된다.

WO 2013/154272 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 혼합 양극재를 포함하는 이차 전지의 시스템, 이차 전지의 관리 장치 및 방법

기술분야

[1] 본 출원은 혼합 양극재를 포함하는 이차 전지를 위한 시스템과, 혼합 양극재를 포함하는 이차 전지의 관리 장치 및 방법에 관한 것이다.

[2] 본 출원은 2012년 4월 13일자로 출원된 한국 특허출원 번호 제10-2012-0038779호 및 2013년 3월 15일자로 출원된 한국 특허출원 번호 제10-2013-0028120호에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

배경기술

[3] 전지는 전기화학적인 산화 및 환원 반응을 통해 전기 에너지를 생성하는 것으로, 광범위하게 다양한 용도로 이용된다. 예를 들어, 전지는 휴대 전화, 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 비디오 카메라, 태블릿 컴퓨터, 전동 공구 등과 같이 사람의 손에 휴대할 수 있는 장치; 전기 자전거, 전기 오토바이, 전기 자동차, 하이브리드 자동차, 전기 배, 전기 비행기 등과 같은 각종 전기구동 동력 장치; 신재생 에너지를 통해 발전된 전력이나 잉여 발전 전력을 저장하는데 사용되는 전력 저장 장치; 서버 컴퓨터와 통신용 기지국을 비롯한 각종 정보 통신 장치에 전력을 안정적으로 공급하기 위한 무정전 전원 공급 장치 등에 이르기까지 사용 영역이 점차 확대되고 있다.

[4] 전지는, 3가지의 기본 구성요소를 포함하는데, 이는, 방전되는 동안 전자를 방출하면서 산화되는 물질을 포함하는 음극(anode), 방전되는 동안 전자를 수용하면서 환원되는 물질을 포함하는 양극(cathode), 그리고 음극과 양극 사이에서 작동 이온의 이동이 가능하게 하는 전해질이 바로 그것이다.

[5] 전지에는 방전된 후에는 재사용이 불가능한 일차 전지와, 전기화학 반응이 적어도 부분적으로는 가역적이어서 반복적인 충전과 방전이 가능한 이차 전지로 분류될 수 있다.

[6] 이차 전지로는, 납-산 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-아연 전지, 니켈-철 전지, 은 산화물 전지, 니켈 금속 수화물(hydride) 전지, 아연-망간 산화물 전지, 아연-브로마이드 전지, 금속-공기 전지, 리튬 이차 전지 등이 공지되어 있다. 이들 중에서, 리튬 이차 전지는 다른 이차 전지에 비해 에너지 밀도가 높고 전지 전압이 높으며 보존 수명이 길다는 이유로 상업적으로 가장 큰 관심을 끌고 있다.

[7] 리튬 이차 전지는, 양극과 음극에서 리튬 이온의 삽입(intercalation)과 탈리(de-intercalation) 반응이 일어나는 특성이 있다. 즉, 방전이 진행되는 동안에는, 음극에 포함된 음극재로부터 리튬 이온이 탈리된 후 전해질을 통해

양극으로 이동하여 양극에 포함된 양극재에 삽입되고 충전이 진행되는 동안에는 그 반대가 된다.

[8] 리튬 이차 전지에 있어서, 양극재로 사용되는 물질이 이차 전지의 성능에 중요한 영향을 미치기 때문에, 고온에서 안정성을 유지하면서도 높은 에너지 용량을 제공할 수 있고, 또한 제조비용이 낮은 양극재를 제공하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 출원은 2개 이상의 양극재를 브렌딩하여 각각의 양극재가 가지는 단점을 보완할 수 있는 혼합 양극재의 전기화학적 반응 메커니즘을 규명한다.

[10] 본 출원은 또한, 상기 혼합 양극재의 전기화학적 반응 메커니즘을 수학적 모델링이 가능한 수준까지 규명함으로써 혼합 양극재가 포함된 이차 전지의 전기 화학적 거동을 신뢰성 있게 예측할 수 있는, 시스템, 장치 및 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

[11] 본 출원에서, 혼합 양극재는, 적어도 동작 전압 범위가 다른 제1양극재 및 제2양극재를 포함한다. 상기 제1 및 제2양극재들은 전압이 변화함에 따라 이들과 반응하는 작동 이온의 반응 농도가 서로 상이하고, 고유 전압 대역에서 유휴 상태(idle state) 또는 무부하 상태(no-load state)가 되었을 때 상호 간에 상기 작동 이온을 전달하는 것을 통해 전압 이완이 가능하다. 상기 혼합 양극재는 상기 고유 전압 대역을 포함하는 전압 범위에서 충전 또는 방전을 하는 이차 전지의 양극재로서 사용될 수 있다.

[12] 여기서, 상기 작동 이온은 혼합 양극재가 포함된 이차 전지가 충전 또는 방전되는 과정에서 상기 제1 및 제2양극재와 전기 화학적 반응을 하는 이온을 지칭한다. 상기 작동 이온은 이차 전지의 종류에 따라 달라질 수 있다. 일 예로, 리튬 이차 전지인 경우 작동 이온은 리튬 이온일 수 있다.

[13] 상기 전기 화학적 반응은 이차 전지의 충전과 방전 과정에서 수반되는 상기 제1 및 제2양극재의 산화 및 환원 반응을 포함하는 것으로서, 이차 전지의 작동 메커니즘에 따라 달라질 수 있다. 일 예시로서, 상기 전기 화학적 반응은 작동 이온이 상기 제1양극재 및/또는 상기 제2양극재의 내부로 삽입되거나 그 반대로 내부로부터 탈리되는 것을 의미할 수 있다. 이러한 경우, 상기 제1 및 제2양극재에 삽입되는 작동 이온의 농도 또는 상기 제1 및 제2양극재로부터 탈리되는 작동 이온의 농도는 이차 전지의 전압이 변함에 따라 달라질 수 있다. 다시 말해, 상기 제1 및 제2양극재는 작동 이온에 대하여 동작 전압 범위가 서로 다르다. 일 예로, 이차 전지가 방전되는 조건에서 어느 전압 대역에서는 상기 제2양극재보다 상기 제1양극재에 작동 이온이 우선적으로 삽입되고 다른 전압 대역에서는 그 반대가 될 수 있다. 다른 예로, 이차 전지가 충전되는 조건에서

어느 전압 대역에서는 상기 제1양극재보다 상기 제2양극재로부터 작동 이온이 우선적으로 탈리되고 다른 전압 대역에서는 그 반대가 될 수 있다.

[14] 상기 유휴 상태는, 이차 전지가 탑재된 장치의 메인 부하 측으로 크기가 큰 방전 전류가 이차 전지로부터 빠져 나가는(drawn) 상태가 중단되고 상기 장치에 포함된 전자 디바이스에서 필요로 하는 최소한의 방전 전류가 이차 전지로부터 빠져 나가는(drawn) 상태를 의미한다. 상기 이차 전지가 유휴 상태가 되면, 상기 이차 전지로부터 빠져 가나는 방전 전류의 크기가 상당히 작다. 상기 이차 전지가 유휴 상태가 되었을 때 이차 전지로부터 빠져 나가는 전류의 크기는 일정하거나 실질적으로 일정하거나 가변될 수 있다.

[15] 예를 들어, (i) 이차 전지가 전기 자동차에 탑재되어 있는 경우, 운전자가 키 온을 한 직후에 상기 이차 전지가 모터 측으로 방전 전류를 공급하지는 않지만, 전기 자동차에 탑재되어 있는 컴퓨터 유닛이나 오디오 기기 등에 크기가 작은 방전 전류를 공급하는 상태, (ii) 상기 전기 자동차가 운행 중에 교통 신호 대기를 위해 잠시 멈추거나 상기 전기 자동차가 주차된 이후 컴퓨터 유닛이 슬립 모드로 전환된 상태, (iii) 이차 전지가 탑재된 정보 통신 기기의 사용이 전원의 턴 오프 없이 일정 시간 이상 중단된 경우 상기 정보 통신 기기의 프로세서가 에너지 절약을 위해 슬립 모드로 전환된 상태 등을 들 수 있다.

[16] 상기 무부하 상태는 이차 전지의 충전 또는 방전이 중단되어 이차 전지의 용량 변화가 실질적으로 없는 상태를 의미한다.

[17] 상기 전압 이완(voltage relaxation)은 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 상기 제1 및 제2양극재 사이에 전위차가 생기고 상기 전위차에 의해 양극재들 사이에서 작동 이온의 이동이 유발됨으로써 상기 전위차가 시간의 흐름에 따라 해소되는 현상을 지칭한다.

[18] 여기서, 상기 전압 이완은 혼합 양극재가 포함된 이차 전지가 고유 전압 대역에서 방전 상태에 있다가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되었을 때 생긴다.

[19] 상기 이차 전지가 고유 전압 대역에서 방전 상태에 있게 되면, 상기 제1 및 제2양극재 중에서 작동 이온과 반응을 잘하는 양극재는 작동 이온과 반응을 할 수 있는 잔여 용량이 얼마 남아 있지 않은 상태가 됨으로써 다른 한 쪽 양극재가 작동 이온과 반응을 하기 시작한다.

[20] 이러한 조건에서, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되면, 상기 제1양극재와 상기 제2양극재의 표면 근처에 있던 작동 이온이 서로 다른 확산 속도를 가지고 해당 양극재의 중심부로 확산되면서 양극재들 사이에 전위차가 생기게 된다. 이렇게 생긴 전위차는 양극재들 사이에서 작동 이온의 이동을 유발시키며 그 결과로서 양극재들의 전위차가 해소되는 전압 이완을 일으킨다.

[21] 이러한 전압 이완을 고려할 때, 유휴 상태 또는 무부하 상태를 다음과 같은 관점에서도 정의할 수 있다. 즉, 이차 전지로부터 방전 전류가 빠져나가면 작동 이온이 양극재들에 삽입된다. 하지만, 방전 전류의 크기가 작으면 작동 이온이

양극재들에 삽입되더라도 전압 이완이 여전히 나타날 수 있다. 따라서 양극재들 사이에 전압 이완이 생기는 것을 방해하지 않을 정도의 작은 방전 전류가 흐르는 상태 또는 방전 전류가 전혀 흐르지 않는 상태를 유휴 상태 또는 무부하 상태라고 정의할 수 있다.

[22] 일 측면에 따르면, 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 1 C-rate 미만의 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나갈 수 있다.

[23] 다른 측면에 따르면, 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 0.5 C-rate 미만의 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나갈 수 있다.

[24] 또 다른 측면에 따르면, 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 0.1 C-rate 미만의 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나갈 수 있다.

[25] 상기 이차 전지에서 흘러나가는 전류의 크기는 이차 전지가 탑재된 장치의 종류에 따라서 달라질 수 있다. 예를 들어, 이차 전지가 하이브리드 또는 플러그드 하이브리드 자동차(HEV 또는 PHEV)에 탑재된 경우는 C-rate이 상대적으로 높고, 이차 전지가 전기 자동차에 탑재된 경우는 C-rate이 상대적으로 낮다.

[26] 상기 고유 전압 대역은 상기 제1 및 제2양극재의 종류, 이차 전지의 충전 또는 방전 전류의 크기, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때의 이차 전지 상태 등을 포함한 다양한 요인에 의해 변동될 수 있다.

[27] 여기서, 이차 전지 '상태'란 이차 전지에 저장되어 있는 전기 에너지의 량을 의미하는 것으로서 비제한적인 예시로서 '충전 상태'가 될 수 있다. 상기 충전 상태는 당업계에서 SOC(State Of Charge)라는 파라미터로 알려져 있으며, 이하에서는 특별한 언급이 없는 한 '상태'는 '충전 상태'를 의미한다.

[28] 상기 '상태'는 SOC와 z라는 파라미터에 의해 그 값을 정량적으로 표시할 수 있는데, '상태'를 백분율로서 표시할 때에는 SOC 파라미터를 사용하고, '상태'를 1 이하의 값으로 표시할 때에는 z 파라미터를 사용한다.

[29] 상기 고유 전압 대역은 균등론의 관점에서 대응하는 이차 전지의 상태로 바꾸어 표현될 수 있다. 따라서 특정한 상태 범위에서 이차 전지가 전압 이완을 일으킨다면 그 상태 범위에서 동작하는 이차 전지는 고유 전압 대역에서 동작되고 있음이 자명하다.

[30] 본 출원에 있어서, 상기 제1 및 제2양극재가 고유 전압 대역에서 보여주는 전압 이완 현상은 다음과 같은 조건 중 적어도 하나 이상을 충족하는 양극재들 사이에서 발생될 수 있다.

[31] 일 예로, 상기 전압 이완은 상기 제1 및 제2양극재에 대해 dQ/dV 분포를 측정하였을 때 각 양극재의 dQ/dV 분포에서 나타나는 메인 피크의 위치 및/또는 상기 메인 피크의 강도가 차이를 보일 때 발생될 수 있다. 여기서, dQ/dV 분포는 양극재에 대한 작동 이온의 전압 별 용량 특성을 의미한다. 따라서, dQ/dV 분포에서 나타나는 메인 피크의 위치 및/또는 상기 메인 피크의 강도가 차이를 보이는 양극재들은 서로 다른 동작 전압 범위를 가진다고 볼 수 있다. 상기 메인

피크에 대한 위치 차이는 상기 제1 및 제2양극재의 종류에 따라 달라질 수 있는데, 일 예로 상기 메인 피크의 위치 차이는 0.1 ~ 4V일 수 있다.

[32] 다른 예로, 상기 전압 이완은 상기 혼합 양극재가 포함된 이차 전지에 대해 SOC 별로 방전 저항을 측정해 보았을 때 방전 저항 프로파일이 Convex 패턴(소위 볼록한 모양)을 가질 때 발생될 수 있다.

[33] 또 다른 예로, 상기 전압 이완은 상기 혼합 양극재가 포함된 이차 전지에 대해 SOC 별로 방전 저항을 측정해 보았을 때 방전 저항 프로파일이 상기 Convex 패턴의 정점을 전후로 하여 적어도 2개의 변곡점을 가질 때 발생될 수 있다.

[34] 또 다른 예로, 상기 전압 이완은 상기 혼합 양극재가 포함된 이차 전지가 적어도 1번의 전압 평탄 영역(plateau)이 포함된 충전 또는 방전 프로파일을 가질 때 발생될 수 있다. 여기서, 상기 전압 평탄 영역은 변곡점이 존재하면서 변곡점을 전후로 하여 전압 변화가 작아서 전압이 실질적으로 일정한 것처럼 보이는 전압 구간을 의미한다.

[35] 본 출원에 있어서, 상기 제1 및 제2양극재로서 사용될 수 있는 물질은 고유 전압 대역에서 전압 이완을 일으킬 수 있는 것이라면 그 종류에 특별한 제한이 없다.

[36] 일 측면에 따르면, 상기 제1양극재는, 일반 화학식 $A[A_xM_y]O_{2+z}$(A는 Li, Na 및 K 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M은 Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Al, Ti, Si, Fe, Mo, V, Zr, Zn, Cu, Al, Mo, Sc, Zr, Ru, 및 Cr에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; $x \geq 0$, $1 \leq x+y \leq 2$, $-0.1 \leq z \leq 2$; x, y, z 및 M에 포함된 성분의 화학량론적 계수는 화합물이 전기적 중성을 유지하도록 선택됨)로 표시되는 알칼리 금속 화합물일 수 있다.

[37] 선택적으로, 상기 제1양극재는, US6,677,082, US6,680,143 등에 개시된 알칼리 금속 화합물 $xLiM^1O_2$-$(1-x)Li_2M^2O_3$(M^1은 평균 산화 상태 3을 갖는 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^2는 평균 산화 상태 4를 갖는 적어도 하나 이상의 원소를 포함; $0 \leq x \leq 1$)일 수 있다.

[38] 다른 측면에 따르면, 상기 제2양극재는, 일반 화학식 $Li_aM^1_xFe_{1-x}M^2_yP_{1-y}M^3_zO_{4-z}$($M^1$은 Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg 및 Al에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^2는 Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg, Al, As, Sb, Si, Ge, V 및 S에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^3는 F를 선택적으로 포함하는 할로겐족 원소를 포함; $0 < a \leq 2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$; a, x, y, z, M^1, M^2, 및 M^3에 포함된 성분의 화학량론적 계수는 화합물이 전기적 중성을 유지하도록 선택됨), 또는 $Li_3M_2(PO_4)_3$[M은 Ti, Si, Mn, Fe, Co, V, Cr, Mo, Ni, Al, Mg 및 Al에서 선택된 적어도 하나의 원소를 포함] 로 표시되는 리튬 금속 포스페이트일 수 있다.

[39] 또 다른 측면에 따르면, 상기 제1양극재는 $Li[Li_aNi_bCo_cMn_dO_{2+z}]$($a \geq 0$; $a+b+c+d=1$; b, c 및 d 중 적어도 하나 이상은 0이 아님; $-0.1 \leq z \leq 2$)일 수 있다. 또한, 상기 제2양극재는, $LiFePO_4$, $LiMn_xFe_yPO_4$($0 < x+y \leq 1$), 및 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[40] 또 다른 측면에 따르면, 상기 제1양극재 및/또는 상기 제2양극재는, 코팅층을 포함할 수 있다. 상기 코팅층은 탄소층을 포함하거나, Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg, Al, As, Sb, Si, Ge, V 및 S로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물층 또는 불화물층을 포함할 수 있다.

[41] 본 출원에 있어서, 상기 제1 및 제2양극재의 혼합 비율은 제조하고자 하는 이차 전지의 용도를 고려한 전기 화학적 설계 조건, 양극재들 사이에서 전압 이완을 일으키기 위해 필요한 양극재들의 전기 화학적 특성, 전압 이완을 일으키는 고유 전압 대역의 범위 등을 고려하여 적절하게 조절할 수 있다.

[42] 또한, 상기 혼합 양극재에 포함될 수 있는 양극재들의 수는 2 가지로 한정되지 않는다. 일 실시예로서, 상기 혼합 양극재는 3가지의 서로 다른 양극재들을 포함할 수 있으며, 그 예로는 $LiMn_2O_4$, $Li[Li_aNi_xCo_yMn_zO_2[a\geq 0;\ a+x+y+z=1;$ x, y 및 z 중 적어도 하나 이상은 0이 아님] 및 $LiFePO_4$가 포함된 혼합 양극재를 들 수 있다. 또 다른 실시예로서, 상기 혼합 양극재는 4가지의 서로 다른 양극재들을 포함할 수 있으며, 그 예로는 $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li[Li_aNi_xCo_yMn_zO_2[a\geq 0;$ $a+x+y+z=1;$ x, y 및 z 중 적어도 하나 이상은 0이 아님] 및 $LiFePO_4$포함된 혼합 양극재를 들 수 있다. 또한, 혼합 양극재의 물성 개선을 위해 다른 첨가물들, 예컨대 도전제, 바인더 등이 혼합 양극재에 첨가되는 것을 특별히 제한하지 않는다. 따라서 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 전압 이완을 일으킬 수 있는 적어도 2개의 양극재들이 포함된 혼합 양극재라면, 양극재들의 수와 다른 첨가물의 존재 여부와 무관하게 본 출원의 범주에 포함되는 것으로 해석하여야 함은 당업자에게 자명하다.

[43] 상기 혼합 양극재는, 전기 에너지로 동작이 가능한 다양한 종류의 전기구동 장치에 탑재된 이차 전지의 양극재로서 사용될 수 있고, 상기 전기구동 장치는 그 종류에 특별한 제한이 없다.

[44] 일 측면에 따르면, 상기 전기구동 장치는, 휴대폰, 랩탑 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터 등의 모바일 컴퓨터 장치, 또는 디지털 카메라, 비디오 카메라, 오디오/비디오 재생 장치 등을 포함한 핸드 헬드 멀티미디어 장치일 수 있다.

[45] 다른 측면에 따르면, 상기 전기 구동 장치는, 전기 자동차, 하이브리드 자동차, 전기 자전거, 전기 오토바이, 전기 열차, 전기 배, 전기 비행기 등과 같이 전기에 의해 이동이 가능한 전기 동력 장치, 또는 전기 드릴, 전기 그라인더 등과 같이 모터가 포함된 파워 툴일 수 있다.

[46] 또 다른 측면에 따르면, 상기 전기 구동 장치는, 전력 그리드에 설치되어 신재생 에너지나 잉여 발전 전력을 저장하는 대용량 전력 저장 장치, 또는 정전 등의 비상 상황에서 서버 컴퓨터나 이동 통신 장비 등을 포함한 각종 정보 통신 장치의 전원을 공급하는 무정전 전원 공급 장치일 수 있다.

[47] 본 출원에 있어서, 상기 이차 전지는, 상기 혼합 양극재가 전압 이완을 일으키는 고유 전압 대역을 포함하는 전압 범위에서 충전 또는 방전될 수 있다.

[48] 상기 이차 전지는 또한 작동 이온이 포함된 전해질을 더 포함할 수 있다. 상기

전해질은 작동 이온을 포함하여 작동 이온을 매개로 양극과 음극에서 전기 화학적인 산화 또는 환원 반응을 일으킬 수 있는 것이라면 그 종류에 특별한 제한이 없다.

[49] 상기 이차 전지는 또한 상기 양극, 음극 및 분리막을 밀봉하는 포장재를 더 포함할 수 있다. 상기 포장재는 화학적으로 안전성을 갖는 것이라면 그 재질에 특별한 제한이 없다.

[50] 상기 이차 전지의 외형은 상기 포장재의 구조에 의해 결정된다. 상기 포장재의 구조는 당업계에 공지된 다양한 구조들 중 하나일 수 있는데, 대표적으로 원통형, 각형, 파우치형, 코인형 등의 구조를 가질 수 있다.

[51]

[52] 본 출원에 따르면, 상기 이차 전지는, 상기 전압 이완에 의해 나타나는 전압 특성을 모니터하는 제어 유닛과 전기적으로 연결될 수 있다. 상기 제어 유닛은 상기 전압 특성을 이용하여 상기 전압 이완을 검출할 수 있고, 선택적으로 상기 전압 이완에 대응하는 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[53] 일 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은, 상기 이차 전지가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에, 소정의 측정 시간 동안 측정된 이차 전지의 전압 변화량이 상기 전압 이완에 대응될 수 있는 임계 전압 범위에 속하는지 여부를 모니터할 수 있다. 상기 임계 전압 범위는 혼합 양극재에 따라 달라질 수 있는데, 비제한적인 예시로서 50 ~ 400mV의 범위에서 설정될 수 있다.

[54] 상기 제어 유닛은, 상기 임계 전압 범위에 속하는 전압 변화량이 모니터 되면, 이차 전지에 포함된 혼합 양극재에서 전압 이완이 일어났음을 간접적으로 검출할 수 있고, 선택적으로 상기 측정 시간 동안 모니터 된 이차 전지의 전압 변화 패턴에 대응될 수 있는 이차 전지의 상태를 정량적으로 추정할 수 있다.

[55] 다른 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은, 상기 이차 전지가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에 측정된 전압 프로파일에서 상기 전압 이완에 대응되는 변곡점이 발생되는지 여부, 및/또는, 변곡점이 생길 때까지 걸린 시간이 임계 시간 범위에 속하는지 여부, 및/또는, 변곡점에서의 전압 프로파일 기울기가 임계 기울기 범위 내에 속하는지 여부를 모니터할 수 있다.

[56] 상기 측정된 전압 프로파일이 변곡점을 가질 때, 이차 전지의 전압은 변곡점 이전과 이후에 2번의 전압 상승을 보일 수 있다. 이러한 경우, 상기 전압 이완은 2단계 전압 이완(two stage voltage relaxation)이라고 명명할 수 있다.

[57] 상기 제어 유닛은, 상기 측정된 전압 프로파일에서, 상기 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점의 발생, 및/또는, 임계 기울기 범위에 속하는 변곡점에서의 전압 프로파일 기울기, 및/또는, 임계 시간 범위에 속하는 시간 동안 변곡점의 출현이 확인되면, 이차 전지에 포함된 혼합 양극재에서 전압 이완이 일어났음을 간접적으로 검출할 수 있고, 선택적으로 상기 측정 시간 동안 모니터 된 이차 전지의 전압 변화 패턴에 대응될 수 있는 이차 전지의 상태를 정량적으로 추정할 수 있다.

[58] 또 다른 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은, 상기 이차 전지가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에 측정된 전압 프로파일에서 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점을 기준으로 변곡점 이전과 이후에 적어도 2번의 전압 증가가 감지되는지 여부, 및/또는, 적어도 2번의 전압 증가를 합산한 전압 변화량이 임계 전압 범위에 속하는지 여부, 및/또는, 각각의 전압 증가가 일어나는데 걸린 시간이 임계 시간 범위에 속하는지 여부를 모니터할 수 있다.

[59] 상기 제어 유닛은, 상기 측정된 전압 프로파일에서, 변곡점을 기준으로 변곡점 이전과 이후에 2번의 전압 증가, 및/또는, 2번의 전압 증가를 합산했을 때 임계 전압 범위에 속하는 전압 변화량, 및/또는, 임계 시간 범위에 속하는 시간 동안 상기 2번의 전압 상승이 감지되면 이차 전지에 포함된 혼합 양극재에서 전압 이완이 일어났음을 간접적으로 검출할 수 있고, 선택적으로 상기 측정 시간 동안 모니터 된 이차 전지의 전압 변화 패턴에 대응될 수 있는 이차 전지의 상태를 정량적으로 추정할 수 있다.

[60] 상기 제어 유닛은, 이차 전지와 전기적으로 결합될 수 있는 전지 관리 시스템(Battery Management System: BMS)이거나 또는 상기 전지 관리 시스템에 포함되는 제어 요소일 수 있다.

[61] 상기 전지 관리 시스템은, 본 출원이 속하는 기술 분야에서 BMS라고 불리는 시스템을 의미할 수도 있지만, 기능적 관점에서 본 출원에서 기술된 적어도 하나의 기능을 수행하는 시스템이라면 그 어떠한 것이라도 상기 전지 관리 시스템의 범주에 포함될 수 있다.

[62] 본 출원은 또한 상기 이차 전지와 전기적으로 연결된 상태에서 상기 전압 이완을 검출하고, 선택적으로 상기 전압 이완에 대응되는 이차 전지의 상태를 추정할 수 있는 이차 전지 관리 장치를 제공할 수 있다.

[63] 상기 이차 전지 관리 장치는, 이차 전지의 상태를 추정하기 위해, 상기 이차 전지와 전기적으로 연결된 전지 관리 시스템을 포함할 수 있다.

[64] 일 측면에 따르면, 상기 전지 관리 시스템은, 상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와 전압을 측정하도록 구성된 센서와, 상기 이차 전지의 상기 측정된 전압 및 전류로부터 전압 프로파일 및 선택적으로는 전류 프로파일을 준비하고, 상기 전압 프로파일을 이용하여 전압 이완을 검출하고, 선택적으로 상기 전압 이완에 대응하는 이차 전지의 상태를 추정하도록 구성된 제어 유닛을 포함할 수 있다.

[65] 다른 측면에 따르면, 상기 전지 관리 시스템은, 상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와 전압을 측정하도록 구성된 센서와, 상기 측정된 전압의 변화로부터 이차 전지의 전압 이완을 검출하고, 선택적으로 상기 전압 이완에 대응하는 이차 전지의 상태를 추정하도록 구성된 제어 유닛을 포함할 수 있다.

[66] 상기 센서는, 적어도 이차 전지가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 소정의 측정 시간 동안 상기 이차 전지의 전압과 전류를 측정할 수 있다.

[67] 여기서, 상기 전압은 이차 전지의 양극과 음극 사이에 인가되는 전압이고, 상기 전류는 이차 전지에서 흘러 나가는 방전 전류를 의미할 수 있다.

[68] 상기 전지 관리 시스템은, 미리 정의된 전압 추정 모델을 포함할 수 있다. 상기 전압 추정 모델은, 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 시간의 경과에 따라 이차 전지의 전압 프로파일을 추정하는데 이용될 수 있다.

[69] 상기 전지 관리 시스템은, 상기 전압 추정 모델을 프로세서에 의해 실행 가능한 소프트웨어 알고리즘으로서 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 전압 추정 모델은 프로그램 코드로서 작성되어 메모리 디바이스에 저장될 수 있고, 상기 프로세서에 의해 실행될 수 있다.

[70] 상기 제어 유닛은, 상기 전압 이완이 검출되었을 때 상기 전압 추정 모델을 사용하여 유휴 상태 또는 무부하 상태에 있는 이차 전지의 전압 프로파일을 추정할 수 있다.

[71] 일 측면에 따르면, 상기 전압 추정 모델은, 이산 시간 방정식으로 나타낸 하기 식에 의해 상기 전압 프로파일을 시간에 따라 추정할 수 있다.

[72]

[73] $V_{cell} = V_{cathode}[k] - V_{anode}[k]$

[74] $V_{cathode}[k] = f\,(V_{c1}[k], V_{c2}[k], i_{cell}[k], R_{0_relax}, \ldots)$

[75] $V_{anode}[k] = g\,(V_a[k], i_{cell}[k], \ldots)$

[76] $V_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{impedance_c1}[k]$

[77] $V_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{impedance_c2}[k]$

[78] $V_a[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{impedance_a}[k]$

[79]

[80] 상기 식들에 있어서, k는 시간 인덱스로서, 전압 프로파일의 추정이 시작되면 0부터 시작하여 미리 설정한 시간(△t)이 경과할 때마다 1씩 증가하는 시간 파라미터이다.

[81] 상기 $z_{c1}[k]$는, 제1양극재에 삽입될 수 있는 작동 이온의 총 용량 대비 이미 삽입된 작동 이온의 용량 비율에 반비례하여 1부터 0까지 감소하는 파라미터이다. 따라서 상기 $z_{c1}[k]$는 제1양극재의 상태(SOC)에 해당하는 파라미터라고 볼 수 있다.

[82] 상기 $z_{c2}[k]$는, 제2양극재에 삽입될 수 있는 작동 이온의 총 용량 대비 이미 삽입된 작동 이온의 용량 비율에 반비례하여 1부터 0까지 감소하는 파라미터이다. 따라서 상기 $z_{c2}[k]$는 제2양극재의 상태(SOC)에 해당하는 파라미터라고 볼 수 있다.

[83] 상기 $z_{c1}[k]$과 $z_{c2}[k]$는 이차 전지의 상태 파라미터인 $z_{cell}[k]$와 하기 식과 같은 관계를 갖는다.

[84]

[85] $z_{cell}[k] = z_{c1}[k]Q^*_{c1} + z_{c2}[k]Q^*_{c2}$

[86]

[87] 상기 식에서, Q^*_{c1}은 $z_{c1}[k]$가 1이 되었을 때, 즉, 제1양극재가 받아들일 수 있는 작동 이온이 제1양극재에 모두 삽입되었을 때, 이차 전지의 상태(SOC)에서 차지하는 제1양극재의 상태 비율을 의미한다. 상기 Q^*_{c1}은 제1양극재에 삽입될 수 있는 작동 이온의 총 용량(Ah)을 혼합 양극재 전체에 삽입될 수 있는 작동 이온의 총 용량(Ah)으로 나눈 값에 해당한다.

[88] 마찬가지로, Q^*_{c2}는 $z_{c2}[k]$가 1이 되었을 때, 즉, 제2양극재가 받아들일 수 있는 작동 이온이 제2양극재에 모두 삽입되었을 때, 이차 전지의 상태(SOC)에서 차지하는 제2양극재의 상태 비율을 의미한다. 상기 Q^*_{c2}는 제2양극재에 삽입될 수 있는 작동 이온의 총 용량(Ah)을 혼합 양극재 전체에 삽입될 수 있는 작동 이온의 총 용량(Ah)으로 나눈 값에 해당한다.

[89] 상기 Q^*_{c1}과 Q^*_{c2}는 이차 전지가 사용되는 전압 대역에 따라 0 ~ 1의 범위에서 그 값이 변할 수 있고, 실험을 통해 용이하게 산출할 수 있다.

[90] 상기 $z_a[k]$는, 음극재로부터 탈리될 수 있는 작동 이온의 총 용량 대비 음극재로부터 이미 탈리된 작동 이온 용량의 비율에 반비례하여 1부터 0까지 감소하는 파라미터이다. 따라서 상기 $z_a[k]$는 음극재의 충전 상태(SOC)에 해당하는 파라미터로서, 이차 전지의 상태 $z_{cell}[k]$와 실질적으로 동일하다.

[91] 상기 $V_{c1}[k]$는 제1양극재에 의해 형성되는 전압 성분으로서, 2개의 전압 성분, 즉 $z_{c1}[k]$에 따라 가변되는 개방 전압 성분인 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$와 제1양극재의 전기화학적 특성으로부터 유래된 임피던스에 의해 형성되는 임피던스 전압 성분 $V_{impedance_c1}[k]$을 포함한다.

[92] 상기 $V_{c2}[k]$는 제2양극재에 의해 형성되는 전압 성분으로서, 2개의 전압 성분, 즉 $z_{c2}[k]$에 따라 가변되는 개방 전압 성분인 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$와 제2양극재의 전기화학적 특성으로부터 유래된 임피던스에 의해 형성되는 임피던스 전압 성분 $V_{impedance_c2}[k]$을 포함한다.

[93] 상기 $V_a[k]$는 음극재에 의해 형성되는 전압 성분으로서, 2개의 전압 성분, 즉 $z_a[k]$에 따라 가변되는 개방 전압 성분인 $OCV_a(z_a[k])$와 음극재의 전기화학적 특성으로부터 유래된 임피던스에 의해 형성되는 임피던스 전압 성분 $V_{impedance_a}[k]$을 포함한다.

[94] 상기 $i_{cell}[k]$는 이차 전지의 전류를 나타내는 파라미터로서, 이차 전지가 방전 중일 때는 방전전류를 나타내고, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되면 0 또는 0에 가까운 값을 갖는다.

[95] 상기 R_{0_relax}는 상기 제1 및 제2양극재들 사이에서 전압 이완이 발생될 때 작동 이온 전달을 방해하는 저항 성분을 나타내는 파라미터로서, 이차 전지에서 전압 이완이 시작될 때를 기준으로 작동 이온을 전달하는 도우너(donor) 측의 양극재에 작동 이온이 많이 삽입되어 있을수록 그 값이 커지고, 작동 이온을 전달받는 리시버(receiver) 측의 양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 용량이 많이 남아 있을수록 그 값이 작아진다. 따라서, 제1양극재와 제2양극재를 각각 작동 이온의 리시버 및 도우너로 가정할 때, 상기 R_{0_relax}는 제1양극재에 삽입

가능한 작동 이온 용량에 대한 제2양극재에 삽입된 작동 이온 용량의 상대적 비율에 의해 정의되는 함수로서 나타낼 수 있다. 상기 가정은 이후에도 동일하게 적용되는 것으로 한다. 상기 R_{0_relax}는 이차 전지가 전압 이완을 일으키는 고유 전압 대역에서 방전이 되다가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환된 경우에 고려되는 파라미터이므로, 전압 이완이 발생되지 않는 경우는, 상기 R_{0_relax}는 함수 f의 파라미터로서 고려되지 않을 수 있다.

[96] 상기 함수 f는, 이차 전지가 방전될 때 음극재로부터 탈리되어 양극으로 이동하는 작동 이온들 중 일부는 제1양극재로 이동하고 나머지는 제2양극재로 이동한다는 조건과, 상기 $V_{c1}[k]$와 상기 $V_{c2}[k]$가 동일하다는 조건으로부터 얻을 수 있다.

[97] 상기 함수 g는, 이차 전지가 방전될 때 이차 전지의 방전 전류는 $V_a[k]$와 $V_{anode}[k]$의 차에 비례하고 음극재에 존재하는 임피던스의 크기에 반비례한다는 조건으로부터 얻을 수 있다.

[98] 상기 조건들에 따르면, 혼합 양극재가 포함된 이차 전지는 회로 모델로서 등가 해석될 수 있고, 상기 전압 추정 모델은 상기 회로 모델을 사용하여 구체화될 수 있다.

[99] 상기 회로 모델은, 서로 직렬로 연결되어 있는 회로 요소로서, 음극재에 대응하는 음극재 회로 유닛과 혼합 양극재에 대응하는 양극재 회로 유닛을 포함하고, 상기 양극재 회로 유닛은 서로 병렬 연결된 제1양극재 회로 유닛과 제2양극재 회로 유닛을 포함할 수 있다.

[100] 상기 회로 모델에 따르면, 상기 $V_{impedance_c1}[k]$, 상기 $V_{impedance_c2}[k]$ 및 상기 $V_{impedance_a}[k]$는 각각 제1양극재 회로 유닛, 제2양극재 회로 유닛 및 음극재 회로 유닛에 존재하는 각각의 임피던스에 의해 형성되는 전압 성분이다.

[101] 상기 각각의 임피던스는 제1 및 제2양극재와 음극재의 전기화학적 특성에 따라서 하나 이상의 저항 성분, 하나 이상의 용량 성분, 하나 이상의 인덕터 성분 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 단일 또는 복수의 회로 요소를 포함할 수 있다. 상기 각각의 임피던스는, 일 예시로서, RC 회로 및/또는 저항을 포함할 수 있다. 상기 각각의 임피던스가 RC 회로 및 저항을 포함할 때, 상기 RC 회로 및 상기 저항은 직렬로 연결될 수 있다.

[102] 상기 $V_{impedance_c1}[k]$, 상기 $V_{impedance_c2}[k]$ 및 상기 $V_{impedance_a}[k]$는 일반적인 회로 이론으로부터 유도할 수 있는 임피던스 전압 계산식으로부터 계산될 수 있다. 상기 임피던스에 포함된 회로 요소들은 제1 및 제2양극재와 음극재의 전기화학적 물성에 따라 직렬 및/또는 병렬로 연결될 수 있다. 상기 임피던스에 RC 회로가 포함될 경우, 상기 RC 회로에 의해 형성되는 전압은 하기 식과 같은 이산 시간 방정식에 의해 시간에 따라 변화한다고 볼 수 있다.

[103]

[104]

$$V[k+1]=V[k]e^{-\frac{\Delta t}{RC}}+R(1-e^{-\frac{\Delta t}{RC}})i[k]$$

[105]

[106] 상기 회로 모델에 의해 전압 이완이 발생된 이차 전지의 전기화학적 거동이 해석될 때, 상기 R_{0_relax}는 상기 제1양극재 회로 유닛과 상기 제2양극재 회로 유닛 사이에 존재하는 직렬 저항 성분으로서 고려될 수 있다.

[107] 이 경우, 상기 R_{0_relax}는 상기 제1양극재 회로 유닛과 상기 제2양극재 회로 유닛 사이에 별도로 존재하는 직렬 저항 성분으로서 고려될 수도 있고, 상기 제1양극재 회로 유닛 및/또는 상기 제2양극재 회로 유닛에 존재하는 임피던스에 포함되는 직렬 저항 성분으로서 고려될 수도 있다.

[108] 상기 OCV_{c1}, OCV_{c1} 및 OCV_a는 제1양극재, 제2양극재 및 음극재의 상태 $z_{c1}[k]$, $z_{c2}[k]$ 및 $z_a[k]$를 제1양극재, 제2양극재 및 음극재의 개방 전압 성분으로 변환하는 연산자이다.

[109] 상기 연산자는 '상태'와 '개방 전압'을 상호 참조 가능하도록 만든 룩업 테이블 또는 '상태'와 '개방 전압' 사이의 대응 관계를 수학적 함수로 정의한 룩업 함수일 수 있다.

[110] 상기 룩업 테이블 또는 룩업 함수는 제1양극재, 제2양극재 및 음극재를 사용하여 하프 셀을 만든 후 상태 변화에 따라 개방 전압을 측정하면 얻을 수 있다.

[111] 상기 전압 추정 모델은, R_{0_relax}라는 저항 성분이 회로 모델에 포함되는지 여부와 상관 없이, k가 증가할 때마다, Δt 시간 동안 암페어 카운팅 방법(하기 식 참조)에 의해 $z_{c1}[k]$, $z_{c2}[k]$ 및 $z_a[k]$를 각각 $z_{c1}[k+1]$, $z_{c2}[k+1]$ 및 $z_a[k+1]$로 갱신하고, 회로 이론으로부터 유도되는 임피던스 전압 계산식을 사용하여 상기 $V_{impedance_c1}[k]$, 상기 $V_{impedance_c2}[k]$ 및 상기 $V_{impedance_a}[k]$를 각각 $V_{impedance_c1}[k+1]$, 상기 $V_{impedance_c2}[k+1]$ 및 상기 $V_{impedance_a}[k+1]$로 갱신하고, 갱신된 값들을 이용하여 $V_{cathode}[k+1]$와 $V_{anode}[k+1]$을 계산하여 $V_{cell}[k+1]$을 추정한다.

[112]

[113]

[114]
$$z_{c1}[k+1]=z_{c1}[k]+i_{c1}[k]\frac{\Delta t}{Q_{c1}}$$

[115]
$$z_{c2}[k+1]=z_{c2}[k]+i_{c2}[k]\frac{\Delta t}{Q_{c2}}$$

[116]
$$z_a[k+1]=z_a[k]-i_a[k]\frac{\Delta t}{Q_a}=z_a[k]-i_{cell}[k]\frac{\Delta t}{Q_a}$$

[117]

[118] 상기 수식들에서, $i_{c1}[k]$ 는 작동 이온이 제1양극재에 삽입되는 과정에서 제1양극재 회로 유닛에 흐르는 전류로서, 제1양극재의 개방 전압 성분 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$과 임피던스 전압 성분 $V_{impedance_c1}[k]$로부터 계산이 가능하다. 마찬가지로, 상기 $i_{c2}[k]$는 작동 이온이 제2양극재에 삽입되는 과정에서 제2양극재 회로 유닛에 흐르는 전류로서, 제2양극재의 개방 전압 성분 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$과 임피던스 전압 성분 $V_{impedance_c2}[k]$로부터 계산이 가능하다. 또한, 상기 $i_a[k]$는 음극재로부터 작동 이온이 탈리되면서 음극재 회로 유닛에 흐르는 전류로서, 이차 전지의 전류 $i_{cell}[k]$과 같고, 상기 $i_{cell}[k]$는 k가 증가할 때마다 측정될 수 있다. 또한, Q_{c1} 및 Q_{c2}는 각각 제1양극재 및 제2양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 총 용량(Ah), 그리고 Q_a는 음극재로부터 작동 이온이 탈리될 수 있는 총 용량(Ah)을 나타내는 파라미터이다. 상기 $i_{c1}[k]$ 및 $i_{c2}[k]$는 이차 전지가 방전 중일 때는 음의 값을 가지고, 이차 전지가 충전 중일 때는 양의 값을 가진다. 그리고 상기 $i_a[k]$와 $i_{cell}[k]$는 이차 전지가 방전 중일 때는 양의 값을 가지고, 이차 전지가 충전 중일 때는 음의 값을 가진다.

[119] 상기 전압 추정 모델에 의해 추정되는 전압 프로파일은, 초기 조건 $V_{impedance_c1}[0]$, $V_{impedance_c2}[0]$, $V_{impedance_a}[0]$, $z_{c1}[0]$, $z_{c2}[0]$ 및 $z_a[0]$와 전압 이완이 발생했을 때 고려되는 R_{0_relax}의 크기에 의존하여 다른 변화 패턴을 보인다.

[120] 다만, 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 직후에는 $i_{cell}[0]$이 0 또는 0에 가까운 값을 가지기 때문에, 제1 및 제2양극재 회로 유닛과 음극재 회로 유닛에 존재하는 임피던스에 의해 형성되는 전압 성분인 $V_{impedance_c1}[0]$, $V_{impedance_c2}[0]$ 및 $V_{impedance_a}[0]$는 0에 근접한 작은 값을 갖는다고 가정할 수 있다. 또한, $z_a[0]$는 실질적으로 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 직후의 $z_{cell}[0]$에 해당한다. 따라서 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 직후에 측정한 전압 $V_{cell}[0]$을 개방 전압으로 간주하고 이차 전지의 개방전압과 상태의 상관 관계를 실험을 통해 미리 정의한 룩업 테이블이나 룩업 함수를 사용하여 상기 전압 $V_{cell}[0]$에 대응하는 이차 전지의 상태 값을 얻어 초기 조건 $z_a[0]$에 할당할 수 있다.

[121] 따라서, 상기 전압 추정 모델에 의해 추정되는 전압 프로파일의 변화 패턴은 초기 조건 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$와 R_{0_relax}의 크기에 의존하여 변화된다고 볼 수 있다. 또한, 앞서 보았듯이 R_{0_relax}의 크기는 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 직후에 제1 및 제2양극재에 삽입된 작동 이온의 용량과 상관 관계를 가지므로, 상기 전압 추정 모델에 의해 추정되는 전압 프로파일의 변화 패턴은 주로 초기 조건 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$에 따라 변화될 것임을 알 수 있다.

[122] 일 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은, 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에 측정된 전압 프로파일로부터 전압 이완의 발생을 검출하면, 초기 조건 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$에 할당되는 값과, 이로부터 추정될 수 있는 R_{0_relax}의 값을 여러 가지 조합으로 가변시키면서 각각의 조합 $(z_{c1}[0], z_{c2}[0], R_{0_relax})_p$ 마다

전압 추정 모델을 반복적으로 적용함으로써 이차 전지 전압에 대한 다수의 추정 프로파일들을 얻을 수 있다. 이 때, 초기 조건 $V_{impedance_c1}[0]$, $V_{impedance_c2}[0]$, $V_{impedance_a}[0]$, 및 $z_a[0]$는 상술한 조건으로 설정할 수 있다. 한편, 상기 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$를 변화시킬 때, 어느 한 쪽을 고정하고 나머지를 변화시킬 수도 있고, 양쪽 모두를 변화시킬 수 있다. 상기 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$ 중 어느 하나를 고정시킬 때, 고정시키는 값은 전압 이완이 일어나기 시작하는 경계 값 부근에서 설정하는 것이 바람직하다. 상기 경계 값은 실험을 통하여 미리 산출된 값으로 설정할 수 있다.

[123] 또한, 상기 제어 유닛은, 다수의 추정 프로파일들 중에서 측정된 전압 프로파일과 정합되는, 즉 오차가 가장 작은 근사 추정 프로파일을 식별하고, 상기 근사 추정 프로파일을 얻는데 사용되었던 초기 조건 $z^*_{c1}[0]$ 및 $z^*_{c1}[0]$를 사용하여 하기 식에 의해 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[124]

[125] $$z_{cell}= z^*_{c1}[0]Q^*_{c1}+ z^*_{c1}[0]Q^*_{c2}$$

[126]

[127] 본 출원의 다른 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은, 전압 이완이 검출될 때 전압 프로파일에 나타나는 특징을 적어도 하나 이상의 참조 파라미터로서 계산하고, 상기 참조 파라미터와 이차 전지 상태의 대응 관계를 실험을 통해 미리 정의한 룩업 테이블을 참조하여 상기 계산된 참조 파라미터에 대응하는 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[128] 상기 참조 파라미터는, 변곡점이 포함된 전압 프로파일의 모양을 정의할 수 있는 파라미터라면 어떠한 것이라도 포함할 수 있다. 일 예시로서, 상기 참조 파라미터는, 전압 프로파일에서 변곡점이 생긴 점의 전압, 상기 변곡점이 생길 때까지 걸린 시간, 변곡점 전후의 전압 변화를 합산한 전압 변화량, 상기 변곡점에서 계산한 전압 프로파일의 기울기(일차 미분 값), 변곡점 전의 특정 시점과 변곡점 후의 특정 시점 사이를 기준으로 전압 프로파일을 적분한 값, 변곡점 전의 특정 시점 및/또는 변곡점 후의 특정 시점에서 계산한 전압 프로파일의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값, 또는 이들의 조합을 포함한다. 상기 참조 파라미터는 변곡점이 포함된 전압 프로파일의 모양을 정의하는 요소이다. 따라서 참조 파라미터의 수가 많으면 많을수록 전압 프로파일의 모양을 보다 정확하게 정의할 수 있다.

[129] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 상기 룩업 테이블에 포함된 적어도 하나 이상의 참조 파라미터와 이차 전지 상태에 대한 대응 관계는 수치 해석을 통해 룩업 함수로 변환할 수 있다. 상기 룩업 함수는, 적어도 하나 이상의 참조 파라미터와 이와 대응되는 이차 전지의 상태를 각각 입력 파라미터 및 출력 파라미터로 사용하는 함수를 말한다.

[130] 이러한 경우, 상기 제어 유닛은, 전압 이완이 검출될 때 전압 프로파일에 나타나는 특징을 적어도 하나 이상의 참조 파라미터로서 계산하고, 상기 참조 파라미터와 이차 전지 상태의 대응 관계를 미리 정의한 룩업 함수에 계산된 참조

파라미터를 입력 파라미터로서 대입함으로써 상기 계산된 참조 파라미터에 대응하는 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[131] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은, 상기 센서에 의해 측정된 전압을 실시간으로 분석하여 변곡점 파라미터를 계산한 후 변곡점 파라미터의 계산 값이 전압 이완의 검출 조건에 대응되면, 그 때의 변곡점 파라미터 계산 값, 또는 상기 검출 조건이 성립될 때 측정된 전압 또는 그 전압의 측정 시점 등을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[132] 일 예시로서, 상기 제어 유닛은, 상기 센서에 의해 전압이 측정될 때마다 상기 센서로부터 전압 값을 수신한 후, 측정 시점의 경과에 따른 전압 값의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값을 변곡점 파라미터로서 실시간으로 계산하고, 상기 일차 미분 값이 최대가 되거나 상기 이차 미분 값이 0이 되는 조건이 성립되면, 상기 일차 미분 값의 최대값 및/또는 상기 조건이 성립되기까지 소요된 시간 및/또는 상기 조건이 성립될 때의 전압 등을 참조 파라미터로서 결정하고, 상기 결정된 참조 파라미터를 이용하여 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[133] 여기서, 상기 변곡점 파라미터는 전압의 변화 패턴에서 변곡점이 발생되는 것을 실시간으로 식별할 수 있는 파라미터를 지칭하는 것으로서, 상기에서 든 예시들은 하나의 실시예에 불과하다. 따라서, 센서(120)가 측정하는 전압 값의 변화 패턴에서 발생되는 변곡점을 실시간으로 식별할 수 있는 파라미터라면 그 어떠한 것이라도 변곡점 파라미터로서 결정될 수 있음은 자명하다.

[134] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되기 전에 추정되었던 이차 전지의 상태를 상기 방법으로 추정된 이차 전지의 상태로 갱신할 수 있다.

[135] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은, 표시 유닛과 전기적으로 연결될 수 있으며, 유휴 상태 또는 무부하 상태에서 추정된 상기 이차 전지의 상태를 상기 표시 유닛을 통해 그래픽 인터페이스로 표시할 수 있다.

[136] 상기 그래픽 인터페이스는 이차 전지의 상태를 시각적으로 표시하는 인터페이스로서 그 종류에 특별한 제한이 없다. 상기 그래픽 인터페이스의 비제한적인 예시로는, 막대의 길이에 비례하여 이차 전지의 상태를 표시하는 방식, 포인터의 회전 량 또는 직선 이동 량에 비례하여 이차 전지의 상태를 표시하는 방식, 숫자의 증가에 비례하여 이차 전지의 상태를 표시하는 방식 등을 들 수 있다.

[137] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 상기 제어 유닛은 저장 유닛과 전기적으로 연결될 수 있으며, 상기 센서가 제공하는 전압 데이터 및/또는 전류 데이터와 상기 추정된 이차 전지의 상태를 상기 저장 유닛에 유지(maintain)할 수 있다.

[138] 여기서, 상기 유지는 데이터를 상기 저장 유닛에 저장하고 갱신하는 것을 말한다. 상기 제어 유닛은, 상기 저장 유닛에 유지된 상기 이차 전지의 상태를 상기 표시 유닛을 통해 그래픽 인터페이스로 출력할 수 있다.

[139] 본 출원은 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는

양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차전지의 관리 방법을 제공할 수 있다.

[140] 상기 이차 전지 관리 방법은, 상기 이차 전지가 동작하는 동안 소정의 시간 동안 상기 이차 전지의 전류와 전압을 획득하는 단계; 상기 획득된 이차 전지의 전압과 전류로부터 전압 프로파일과 선택적으로는 전류 프로파일을 준비하는 단계; 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 상기 제1양극재 및 상기 제2양극재 사이의 작동 이온 교환에 의해 생기는 전압 이완을 검출하는 단계; 및 상기 전압 이완이 검출되면, 상기 이차 전지의 상기 전압 프로파일을 이용하여 충전 상태(SOC)를 추정하는 단계;를 포함한다.

[141] 본 출원은 또한 상술한 이차 전지의 제조 방법을 제공할 수 있다. 상기 이차 전지의 제조 방법은, 적어도 상술한 제1 및 제2양극재들이 혼합된 혼합 양극재를 준비하는 공정을 포함할 수 있다. 상기 제1 및 제2양극재들은 동작 전압 범위가 상이하고, 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 상호 간에 상기 작동 이온을 전달하는 것을 통해 전압 이완이 가능한 특성을 갖는 물질로 선택한다.

[142] 상기 제1 및 제2양극재들의 종류와 배합 비율은 이차 전지의 종류에 따라 결정될 수 있고, 입수 가능한 상용 양극재들을 사용하는 것을 제한하지 않는다. 또한, 혼합 양극재의 전기화학적 특성을 향상시키기 위해서, 상기 제1 및 제2양극재 이외의 다른 양극재가 혼합 양극재에 첨가되는 것을 배제하지 않는다.

[143] 상기 이차 전지의 제조 방법은, 또한 상기 혼합 양극재와 다른 첨가제, 예컨대 도전제, 바인더 및 유기 용매를 포함하는 슬러리(slurry)의 형성 공정을 더 포함할 수 있다.

[144] 상기 이차 전지의 제조 방법은, 또한 상기 슬러리를 금속 집전체의 적어도 한 쪽 표면에 코팅한 후 건조 및 압착하여 금속 집전체 위에 양극재 코팅층을 형성하는 공정을 더 포함할 수 있다.

[145] 상기 이차 전지의 제조 방법은, 또한 음극의 형성 공정과 이차 전지의 패키징 공정을 더 포함할 수 있다.

[146] 상기 이차 전지 제조 방법은, 또한 상기 고유 전압 대역을 포함하는 전압 범위에서 충전과 방전이 가능하도록 상기 이차 전지를 활성화(formation)시키는 공정을 더 포함할 수 있다.

[147] 한편, 본 출원의 기술적 사상은, 이차 전지의 양극에는 단일 양극재가 포함되고, 음극에는 2개 이상의 음극재를 포함하는 경우에도 유사하게 적용될 수 있다.

[148] 이러한 경우, 전압 이완 현상은 이차 전지가 충전 상태에서 유휴 상태 또는 무-충전 상태로 전환되었을 때 발생될 수 있다. 여기서, 상기 무-충전 상태는 충전 전류가 0인 상태를 의미하고, 상기 유휴 상태는 이미 앞에서 정의한 바 있다.

[149] 일 측면에 따르면, 이차 전지의 음극에 동작 전압 범위가 다른 제1 및 제2음극재가 포함될 수 있고, 상기 제1음극재가 제2음극재보다 낮은 전압 범위(또는 낮은 충전 상태)에서 활성화될수 있다. 즉, 이차 전지의 전압이 낮으면

주로 제1음극재에 작동 이온이 삽입되고 이차 전지의 전압이 높으면 주로 제2음극재에 작동 이온이 삽입될 수 있다.

[150] 이 경우, 충전 모드에 있는 이차 전지의 충전 상태가 0%부터 증가하기 시작하면 작동 이온은 제1음극재에 주로 삽입된다. 그리고, 제1음극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 용량이 대부분 소진될 때까지 충전 상태가 증가하면 제1음극재의 저항이 급격하게 증가하여 작동 이온은 제2음극재에 삽입되기 시작한다. 그리고, 제2음극재에 작동 이온이 어느 정도 삽입된 상태에서 이차 전지가 유휴 상태 또는 무-충전 상태가 되면, 제1음극재와 제2음극재 사이에 전위차가 유발되어 제2음극재에 삽입된 작동 이온이 제1음극재로 전달되는 전압 이완 현상이 일어날 수 있다.

[151] 통상적으로, 충전이 중단되면 이차 전지의 전압은 개방 전압으로 수렴하면서 감소하는 패턴을 갖는다. 그런데, 전압 이완 현상이 일어나면 이차 전지의 전압이 변곡점을 포함하는 전압 감소 패턴을 보이면서 개방 전압으로 수렴한다.

[152] 따라서, 충전 중에 있던 이차 전지가 유휴 상태 또는 무-충전 상태로 전환되었을 때 이차 전지의 전압 프로파일을 측정하면, 상기 전압 프로파일로부터 전압 이완의 발생을 식별할 수 있고, 선택적으로는 회로 모델로부터 유도한 전압 추정 모델을 이용하여 상기 전압 프로파일로부터 이차 전지의 충전 상태를 추정할 수 있다.

[153] 상기 전압 이완의 발생을 식별하는데는, 앞서 기술된 다양한 방법이 적용될 수 있다. 또한, 당업자라면, 이차 전지의 음극에 혼합 음극재가 포함되고 이차 전지의 양극에 단일 양극재가 포함된다는 점을 고려하여 전술한 회로 모델을 용이하게 변경할 수 있다. 즉, 상기 전압 추정 모델의 유도에 사용되는 회로 모델은, 제1음극재 회로 유닛과 제2음극재 회로 유닛을 포함하는 음극재 회로 유닛과, 양극재 회로 유닛을 포함하는 회로 모델로 변경될 수 있고, 이차 전지의 충전 관점에서 각 회로 유닛에 흐르는 전류와 각 회로 유닛에 포함된 회로 요소에 형성되는 전압이 재 해석될 수 있음은 당업자에게 자명하다.

[154] 또한, 본 출원의 기술적 사상은, 이차 전지의 양극 및 음극에 각각 혼합 양극재 및 혼합 음극재가 포함된 경우에도 유사하게 적용될 수 있다.

[155] 이러한 경우, 이차 전지는 방전 모드 및 충전 모드에서 모두 전압 이완 현상을 일으킬 수 있다. 즉, 방전 모드에 있는 이차 전지가 전압 이완 현상이 일어나는 전압 구간에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되거나, 충전 모드에 있는 이차 전지가 전압 이완 현상이 일어나는 전압 구간에서 유휴 상태 또는 무충전 상태가 되었을 때, 전압 이완 현상이 발생될 수 있다.

[156] 상기 방전 모드 또는 상기 충전 모드에서 발생된 전압 이완은 이차 전지의 전압 프로파일을 측정하여 검출할 수 있다. 그리고, 선택적으로는, 본 발명에 따른 전압 추정 모델을 이용하여 상기 측정된 전압 프로파일로부터 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[157] 상기 전압 추정 모델의 유도에 사용되는 회로 모델은, 제1음극재 회로 유닛과

제2음극재 회로 유닛을 포함하는 음극재 회로 유닛과, 제2양극재 회로 유닛과 제2양극재 회로 유닛을 포함하는 양극재 회로 유닛을 포함하는 회로 모델로 변경될 수 있고, 이차 전지의 충전 관점 또는 이차 전지의 방전 관점에서 각 회로 유닛에 흐르는 전류와 각 회로 유닛에 포함된 회로 요소에 형성되는 전압이 재 해석될 수 있다.

발명의 효과

[158] 본 출원의 일 측면에 따르면, 전압의 변화에 따라 작동 이온의 반응 농도가 서로 다른 양극재들을 혼합하였을 때 생기는 특이한 전압 변화 거동인 전압 이완 현상을 정성적 및 정량적으로 규명하는 것이 가능하다. 따라서 상기 전압 이완 현상에서 비롯된 특이한 전압 변화 거동 때문에 충방전 제어가 어려운 전압 범위에서도 충방전이 가능한 혼합 양극재의 상용화가 가능하다.

[159] 본 출원의 다른 측면에 따르면, 상기 전압 이완에 의해 특이한 전압 변화 거동이 나타나는 고유 전압 영역에서도 이차 전지의 상태 추정이 가능하다. 따라서 상기 특이한 전압 변화 거동으로 인해 브랜딩이 이루어질 수 없었던 다양한 조합의 양극재들도 브랜딩이 가능하다. 또한, 입수 가능한 다양한 종류의 양극재들 중에서 이차 전지의 사용 목적에 맞게 2 이상의 양극재를 여러 가지 조합으로 선택하여 브랜딩함으로써 이차 전지의 사용 목적에 최적화된 혼합 양극재를 제공할 수 있다.

[160] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 상기 특이한 전압 변화 거동은 혼합 양극재의 브랜딩 비율을 다양하게 조절할 수 없게 하는 원인이 된다. 하지만 상기 특이한 전압 변화 거동의 정확한 해석이 가능하므로 혼합 양극재에 포함되는 양극재들의 배합 비율을 이차 전지의 사용 목적에 맞게 다양한 조건으로 조절하는 것이 가능하다.

[161] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 특이한 전압 변화 거동이 나타나는 고유 전압 영역에서 이차 전지의 상태를 정확하게 추정할 수 있다.

[162] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 상기 고유 전압 영역에서 추정된 이차 전지의 상태를 이용하여 이차 전지의 상태를 갱신함으로써 이차 전지의 상태를 추정하는 과정에서 누적되었던 오차를 제거할 수 있다.

[163] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 이차 전지의 사용 용도에 따라 다양한 조성 및 비율로 여러 가지 양극재들을 브랜딩하는 것이 가능하므로 전기 자동차나 전력 저장 장치가 채택하는 양극재나 사양의 변화에 다이나믹하게 대응하는 것이 가능하다.

[164] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 혼합 양극재뿐만 아니라 이를 포함하는 이차전지 및 그 제조방법, 그리고 혼합 양극재가 포함된 이차전지의 상태를 추정할 수 있는 방법 및 장치를 함께 제공함으로써 혼합 양극재의 상용화를 위해 필요한 토탈 솔루션을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[165] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 출원의 한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 상세한 설명과 함께 본 출원의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 출원은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[166] 도 1은 혼합 양극재를 포함하는 이차 전지에서 생기는 전압 이완 현상을 설명하기 위한 개념도이다.

[167] 도 2는 전압 이완이 생기는 고유 전압 대역에서 이차 전지가 무부하 상태가 되었을 때 이차 전지의 전압에 대한 변화 패턴을 도시한 그래프이다.

[168] 도 3은 전압 이완이 생겼을 때 나타나는 이차 전지의 전압 변화 패턴이 이차 전지의 상태에 따라 달라지는 것을 보여주는 그래프이다.

[169] 도 4는 전압 이완이 생겼을 때 나타나는 이차 전지의 전압 변화 패턴이 이차 전지의 방전 조건에 따라 달라지는 것을 보여주는 그래프이다.

[170] 도 5는 NMC 양극재와 LFP 양극재를 포함하는 리튬 이차 전지의 dQ/dV 분포를 나타낸 그래프이다.

[171] 도 6은 NMC 양극재와 LFP 양극재를 포함하는 리튬 이차 전지의 방전 저항 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[172] 도 7은 NMC 양극재와 LFP 양극재를 포함하는 리튬 이차 전지의 방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[173] 도 8은 NMC 양극재 및 리튬 금속을 각각 양극 및 음극으로 하는 하프 셀과, LFP 양극재 및 리튬 금속을 각각 양극 및 음극으로 하는 하프 셀을 제조한 후 각 하프 셀의 충전 상태 별로 전압 변화 프로파일을 측정하여 그 결과를 도시한 그래프이다.

[174] 도 9는 전압 이완의 발생을 식별하는데 사용될 수 있는 파라미터들을 예시한 도면이다.

[175] 도 10은 본 출원의 실시예에 따른 이차 전지 관리 장치의 구성을 나타낸 블럭도이다.

[176] 도 11은 본 출원의 실시예에 따른 회로 모델의 회로도이다.

[177] 도 12는 본 출원의 실시예에 따른 전압 추정 모델을 이용하여 추정된 이차 전지의 전압 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[178] 도 13 내지 도 15는 전압 이완이 생겼을 때 작동 이온의 전달을 방해하는 요소인 저항 성분(R_{0_relax})의 여러 가지 연결 방식을 예시한 회로도들이다.

[179] 도 16은 저항 성분(R_{0_relax})가 회로 모델에 반영되었을 때 전압 추정 모델에 의해 추정되는 전압 프로파일이 실제 전압 프로파일과 잘 정합될 수 있다는 것을 보여주는 그래프이다.

[180] 도 17은 전압 이완이 발생되었을 때 나타나는 전압 변화 패턴이 이차 전지의 상태나 방전 조건에 따라 달라지더라도 R_{0_relax}의 크기 변화를 통해 다양한 전압

변화 패턴과 정합될 수 있는 전압 프로파일의 추정이 가능하다는 것을 보여주는 그래프이다.

[181] 도 18은 저항 성분(R_{0_relax})의 크기를 제1 및 제2양극재의 상태(z_{c1}, z_{c2})에 의해 정의된 파라미터(X_{relax})를 이용하여 추정할 수 있음을 보여주는 그래프이다.

[182] 도 19 및 도 20은 본 출원의 실시예에 따른 이차 전지 관리 방법의 순서도들이다.

[183] 도 21은 반복 계산법을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정하는 방법의 실시예를 나타낸 순서도이다.

[184] 도 22는 본 출원의 실시예에 의해 추정된 이차 전지의 상태가 실제 상태와 잘 정합되는 것을 보여주는 그래프이다.

[185] 도 23은 본 출원의 실시예에 의해 이차 전지의 상태를 추정할 때 제1 및 제2양극재 상태의 초기 조건이 저항 성분(R_{0_relax})의 크기에 영향을 미치는 중요한 파라미터임을 보여주는 그래프이다.

[186] 도 24는 본 출원의 실시예에 의해 추정된 이차 전지의 상태를 표시할 때 사용될 수 있는 그래픽 인터페이스의 다양한 실시예를 도시한 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[187] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 출원의 실시예를 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 출원을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 출원의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 출원의 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 출원의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[188] 이하에서 설명되는 실시예들은, 본 출원의 기술적 사상이 리튬 이차 전지에 적용된 경우에 관한 것이다. 여기서, 리튬 이차 전지라 함은 충전과 방전이 이루어지는 동안 리튬 이온이 작동 이온으로 작용하여 양극과 음극에서 전기화학적 반응을 유발하는 이차 전지를 총칭한다. 상기 작동 이온은 이차 전지가 충전 또는 방전되는 과정에서 전기 화학적인 산화 및 환원 반응에 참여하는 이온을 의미하는 것으로, 예를 들어 리튬이 이에 해당될 수 있다. 따라서 리튬 이차 전지에 사용된 전해질이나 분리막의 종류, 이차 전지를 포장하는데 사용된 포장재의 종류, 리튬 이차 전지의 내부 또는 외부의 구조 등에 따라 이차 전지의 명칭이 변경되더라도 리튬 이온이 작동 이온으로 사용되는 이차 전지라면 모두 상기 리튬 이차 전지의 범주에 포함되는 것으로 해석하여야 한다.

[189] 또한, 본 출원은 리튬 이차 전지 이외의 다른 이차 전지에도 적용이 가능하다.

따라서 작동 이온이 리튬 이온이 아니더라도 본 출원의 기술적 사상이 적용될 수 있는 이차 전지라면 그 종류에 상관 없이 모두 본 출원의 범주에 포함되는 것으로 해석하여야 한다. 일부 실시 예들에서, 리튬 이차 전지라는 용어 대신 이차 전지라는 용어를 사용할 경우 해당 실시 예에서의 이차 전지는 다양한 종류의 이차 전지를 포함하는 개념으로 사용되었음을 밝혀둔다.

[190] 또한, 이차 전지는 그것을 구성하는 요소의 수에 의해 한정되지 않는다. 따라서 이차 전지는 음극, 전해질 및 양극을 기본 단위로 하는 단일 셀을 비롯하여 단일 셀의 어셈블리, 다수의 어셈블리가 직렬 및/또는 병렬로 연결된 모듈, 다수의 모듈이 직렬 및/또는 병렬로 연결된 팩, 다수의 팩이 직렬 및/또는 병렬로 연결된 전지 시스템 등도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[191]

[192] 도 1은 본 출원에 따른 혼합 양극재에서 일어나는 전압 이완 현상을 설명하기 위한 개념도이다. 구체적으로, 도 1에는, 리튬 이차 전지의 작동 이온인 리튬 이온과 반응하는 정도가 서로 다른(즉, 동작 전압 범위가 서로 다른) 2개의 양극재들이 브랜딩된 혼합 양극재를 포함하는 이차 전지가 고유 전압 대역에서 방전이 되다가 무부하 상태가 되었을 때 양극재들 사이에서 전압 이완이 일어나는 현상이 개시된다.

[193] 도 1에 도시된 바와 같이, 리튬 이차 전지가 방전되고 있는 동안에는 리튬 이온이 제1양극재(10) 및 제2양극재(20)와 전기 화학적 반응을 한다. 상기 전기 화학적 반응은 리튬 이온이 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)의 내부로 삽입(intercalation)되거나 그 반대로 내부로부터 탈리(de-intercalation)되는 것을 의미한다. 상기 전기 화학적 반응은 리튬 이차 전지의 작동 메커니즘에 따라 달라질 수 있으므로, 본 출원이 작동 이온의 반응 방식에 의해 한정되는 것은 아니다.

[194] 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)는 전압이 변화함에 따라 이들과 반응하는 리튬 이온의 반응 농도가 서로 다르다는 특성을 갖는다. 즉, 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)는 동작 전압 범위가 서로 다르다. 일 예로, 이차 전지가 방전되는 조건에서 어느 전압 대역에서는 상기 제2양극재(20)보다 상기 제1양극재(10)에 리튬 이온이 우선적으로 삽입되고 다른 전압 대역에서는 그 반대가 될 수 있다. 다른 예로, 리튬 이차 전지가 충전되는 조건에서 어느 전압 대역에서는 상기 제1양극재(10)보다 상기 제2양극재(20)로부터 작동 이온이 우선적으로 탈리되고 다른 전압 대역에서는 그 반대가 될 수 있다.

[195] 도 1에는, 리튬 이차 전지가 방전될 때 상기 제2양극재(20)와 반응을 하는 리튬 이온의 농도보다 제1양극재(10)와 반응을 하는 리튬 이온의 농도가 큰 상태가 도시되어 있다. 물론, 리튬 이차 전지의 전압이 달라지면 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)에 대한 리튬 이온의 반응 농도가 역전될 수 있다.

[196] 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)에 삽입된 리튬 이온은 양극재들의 내부로 확산되어 들어가며, 이 과정에서 양극재들의 표면 근처와 내부에는 리튬 이온의

농도 편차가 생긴다. 검은색 실선들은 양극재들의 표면 근처와 내부의 리튬 농도 변화를 나타내는데, 상기 제1 및 제2양극재(10, 20) 모두 표면 근처가 내부 보다 리튬 농도가 크고 표면 근처에서 내부로 갈수록 리튬 이온의 농도가 감소하는 것을 알 수 있다.

[197] 리튬 이차 전지가 방전되는 동안 측정되는 이차 전지의 전압은 주로 양극재의 표면 근처에 존재하는 리튬 이온의 농도에 의해 결정된다. 그리고 전위(electric potential)의 관점에서 리튬 이차 전지가 방전 상태에 있는 동안에는 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)의 표면 전위(V_1, V_2)는 큰 차이가 없다. 당업계에서, 리튬 이차 전지가 방전 중일 때 측정한 전압은 동적 전압(dynamic voltage)이라고 부른다.

[198] 반면, 리튬 이차 전지가 무부하 상태가 되면 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)와 리튬 이온의 반응이 중단되면서, 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)의 내부에서는 리튬 이온의 농도 편차로 인해 리튬 이온의 확산이 생긴다. 따라서 무부하 상태가 일정 시간 동안 유지되면 리튬 이차 전지의 전압은 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)의 내부에 존재하는 리튬 이온의 평균 농도에 의해 결정된다. 그리고 전위의 관점에서 점선으로 표시된 상기 제1양극재(10)의 전위 V_{OCV1}가 점선으로 표시된 상기 제2양극재(10)의 전위 V_{OCV2}보다 커지고 전위 V_{OCV1}과 V_{OCV2}의 차이는 무부하 상태가 지속되는 시간이 경과할수록 서서히 커지게 된다. 이하에서는, 이차 전지가 무부하 상태가 되었을 때 측정한 전압을 무부하 전압(no-load Voltage)라고 명명한다.

[199] 본 출원에 있어서, 상기 무부하 상태는 이차 전지의 충전 또는 방전이 중단되어 이차 전지의 용량 변화가 실질적으로 없거나 무시할만한 수준으로 작은 상태를 의미한다. 만약, 이차 전지가 유휴 상태에 있을 때 이차 전지의 용량 변화가 무시할만한 수준으로 작다면 유휴 상태도 무부하 상태와 균등한 개념으로 간주할 수 있다.

[200] 위와 같이, 리튬 이차 전지가 무부하 상태가 된 조건에서 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)의 전위 V_{OCV1}과 V_{OCV2}가 차이를 보이면 상기 제1 및 제2양극재(10, 20) 사이에 전위차가 생기며, 상기 전위차의 크기가 리튬 이온의 이동을 유발할 수 있는 정도로 커지면, 리튬 이온이 상기 제2양극재(20)로부터 상기 제1양극재(10)로 이동을 하기 시작한다. 리튬 이온이 양극재들 사이에서 이동하면 리튬 이온을 제공하는 제2양극재(20)의 전위는 올라가고 리튬 이온을 제공 받는 제1양극재(10)의 전위는 내려간다. 상기 제2양극재(20)의 관점에서는 리튬 이온이 빠져나가면서 충전(전위 상승)이 되고, 제1양극재(10)의 관점에서는 리튬 이온이 삽입되면서 방전(전위 하강)이 되는 것이기 때문이다. 이처럼 상기 제1 및 제2양극재(10, 20) 사이에서 리튬 이온이 이동하면, 상기 제1 및 제2양극재(10, 20) 사이에 생겼던 전위차가 서서히 해소되며, 리튬 이온이 더 이상 이동하지 않는 평형 상태가 되면 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)의 전위는 서로 동일하게 된다.

[201] 본 출원에 있어서, '전압 이완'이라는 개념은 상기와 같은 혼합 양극재의 독특한

전기 화학적 거동으로부터 정의될 수 있다. 즉, '전압 이완'이라 함은, 리튬 이차 전지가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 혼합 양극재에 포함되어 있는 제1 및 제2양극재(10, 20)의 내부에서 리튬 이온이 확산됨에 따라 상기 제1 및 제2양극재(10, 20) 사이에 전위차가 생기고 이렇게 생긴 전위차가 양극재들 사이에서 리튬 이온의 이동을 유발시켜 전위차가 서서히 해소되는 현상이라고 정의할 수 있는 것이다.

[202] 그런데, 상기 전압 이완 현상은 혼합 양극재가 포함된 리튬 이차 전지가 방전되는 모든 전압 대역에서 생기는 것이 아니고 일부 전압 대역에서 생긴다. 즉, 상기 일부 전압 대역에서 리튬 이차 전지가 방전되다가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 상기 전압 이완 현상이 발생되는 것이다. 상기 일부 전압 대역은 상기 제1 및 제2양극재(10, 20)의 종류와 브랜딩 비율, 방전 전류의 크기, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때의 상태(SOC) 등을 포함한 다양한 요인에 의해 변동될 수 있지만, 혼합 양극재의 관점에서는 혼합 양극재마다 고유하게 존재하는 전압 대역에 해당한다. 따라서 이하에서는 전압 이완 현상이 생기는 일부 전압 대역을 '고유 전압 대역'이라고 명명하기로 한다.

[203] 리튬 이차 전지가 고유 전압 대역에서 방전 상태에 있게 되면, 상기 제1 및 제2양극재(10, 20) 중에서 리튬 이온과 반응을 잘하는 제1양극재(10)는 리튬 이온과의 반응이 대부분 완료된 상태가 된다. 따라서 리튬 이온의 입장에서는 상기 제1양극재(10)과 반응하는 것이 어려워진다. 즉, 리튬 이차 전지가 방전되는 동안 동적 전압이 고유 전압 대역으로 들어가게 되면 제1양극재(10)의 저항이 급격하게 상승하게 되고, 그 결과로서 제2양극재(20)의 저항이 제1양극재(10)보다 상대적으로 낮아진다. 따라서 리튬 이온은 저항이 상대적으로 낮은 제2양극재(20)와 반응을 하여 제2양극재(20)의 내부로 삽입되기 시작한다. 이러한 상태가 일정 시간 유지되어 제2양극재(20)의 표면 근처에 존재하는 리튬 이온의 농도가 어느 정도 증가한 상태에서 리튬 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되면, 상술한 전압 이완 현상이 발생하게 되는 것이다. 즉, 전압 이완 현상은 제1양극재(10)에 리튬 이온이 삽입될 수 있는 용량이 얼마 남아 있지 않고 제2양극재(20)가 리튬 이온과 반응을 하기 시작한 초기에 리튬 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되면 생긴다고 볼 수 있다.

[204]

[205] 도 2는 제1양극재로서 층상 구조를 가지는 리튬 전이금속 산화물인 $Li_{1+x}Ni_aCo_bMn_cO_2$($x\geq 0$; $a = b = c = 1/3$; 이하 NMC 양극재로 약칭함)와 제2양극재로서 감람석 구조를 가지는 $LiFePO_4$(LFP 양극재로 약칭함)가 7:3(중량비)으로 브랜딩된 혼합 양극재가 양극에 포함되어 있고 탄소재가 음극에 포함되어 있는 리튬 이차 전지가 고유 전압 대역에 속하는 3.2V(SOC 32%)에서 3V 근처까지 방전을 하다가 무부하 상태가 되었을 때 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 변화하는 패턴을 시간 경과에 따라 도시한 그래프이다.

[206] 도 2를 참조하면, 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 변화하는 패턴은 크게 제1 내지 제3구간(I, II 및 III)으로 나누어서 고찰할 필요가 있다.

[207] 상기 제1구간(I)은 3.2V(SOC 32%)의 전압을 가진 리튬 이차 전지가 3V 근처까지 방전을 하면서 리튬 이차 전지의 동적 전압이 서서히 감소하는 구간이다. 리튬 이차 전지의 동적 전압이 3.2V이면 제1양극재에 리튬 이온이 삽입될 수 있는 용량이 충분하지 않은 상태이다. 따라서 리튬 이차 전지가 3.2V에서 3.0V까지 방전되면 제1양극재보다는 제2양극재가 주로 리튬 이온과 반응을 하게 되므로 제2양극재의 표면 근처에서 리튬 이온의 농도가 증가한다.

[208] 상기 제2구간(II)은 리튬 이차 전지의 방전이 3.0V 근처에서 중단되면서 무부하 상태가 개시되고 혼합 양극재를 구성하는 제1 및 제2양극재의 내부에서 리튬 이온이 확산되면서 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 서서히 상승하는 구간이다.

[209] 한편, 상기 제1구간(I)과 제2구간(II)의 경계에서 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 갑자기 상승하는 것은 리튬 이차 전지의 방전이 중단되면서 IR 드롭(drop) 전압이 실질적으로 0 이 되기 때문이다. 즉, 리튬 이차 전지의 방전이 중단되면 IR 드롭 현상에 의해 유발되었던 전압 강하가 없어지면서 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 상기 전압 강하 분 만큼 상승하게 되는 것이다.

[210] 상기 제3구간(III)은 상기 제1 및 제2양극재의 내부에서 리튬 이온이 확산됨에 따라 양극재들 사이에 전위차가 생기고 이렇게 생긴 전위차에 의해 양극재들 사이에서 작동 이온이 전달되면서 전압 이완 현상이 생기고, 양극재들의 전압 이완이 진행됨에 따라 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 평형 상태 전압에 해당하는 3.5V 근처까지 서서히 증가하는 구간이다. 여기서, 평형 상태 전압은 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 거의 변화하지 않을 때의 전압을 의미한다.

[211] 한편, 상기 제2구간(II)과 상기 제3구간(III)을 중첩되게 표시한 것은 양극재 내부에서 이루어지는 리튬 이온의 확산이 '완전히' 끝나기 전(즉, 제2구간이 끝나기 전에)에 양극재들 사이에서 전압 이완을 일으키는 작동 이온의 전달이 시작되므로 상기 제2구간(II)과 상기 제3구간(III)의 경계를 명확하게 구분할 수 없기 때문이다.

[212] 도 2에서, 주목할 것은 제2구간(II)과 제3구간(III) 사이에 변곡점(점선 원으로 표시된 부분)이 존재한다는 사실이다. 이것은 리튬 이차 전지의 방전이 중단된 후 무부하 전압이 평행 상태 전압에 해당하는 3.5V까지 상승하는 과정에서 무부하 전압의 증가를 일으키는 지배적인 전기 화학적 메커니즘이 변곡점의 출연 시점을 전후로 하여 달라진다는 것을 뒷받침한다. 여기서, '지배적'이라는 의미는 어떤 전기 화학적 메커니즘이 다른 전기 화학적 메커니즘보다는 우세하다는 것을 의미한다. 즉, 변곡점이 출연하기 전에는 주로 양극재 내부에서 일어나는 리튬 이온의 확산에 의해 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 상승하고, 변곡점이 출연한 이후에는 주로 양극재들 사이에서 일어나는 작동 이온의 전달을 통해 양극재들의 전압 이완이 이루어지는 과정에서 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 상승한다고 볼 수 있는 것이다.

[213] 도 2에 도시된 전압의 변화 패턴은, 2 단계의 전압 상승을 보인다. 1단계의 전압 상승은 변곡점이 나타나기 전에 이루어지고, 2단계의 전압 상승은 변곡점이 나타난 이후에 이루어진다. 따라서, 혼합 양극재를 양극에 포함하고 있는 이차 전지가 도 2에 도시된 바와 같은 전압 변화 패턴을 보이는 전압 이완을 2단계 전압 이완이라고 부를 수 있다.

[214] 도 3은 NMC 양극재와 LFP 양극재가 7:3(중량비)으로 브랜딩된 혼합 양극재가 포함된 리튬 이차 전지의 상태(z_{cell})를 0.90, 0.80, 0.40, 0.30, 0.20 및 0.10으로 다양하게 변화시키면서 짧은 시간 동안 9C의 펄스 방전을 한 후 방전을 중단하였을 때 각 상태 조건에서 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 어떻게 변화하는지를 보여주는 그래프이다. 도면에서, z_{cell}은 리튬 이차 전지의 상태를 의미한다. 그리고 각 전압 프로파일에서 점선은 펄스 방전 구간에서 측정한 동적 전압을, 실선은 무부하 상태 구간에서 측정한 무부하 전압을 나타낸다.

[215] 도 3을 참조하면, 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점은 리튬 이차 전지의 상태가 0.40 정도까지 감소하였을 때 나타나기 시작하여 상기 상태가 0.20 정도가 될 때까지 계속 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, 전압 이완 현상은 리튬 이차 전지의 상태가 0.2 내지 0.4의 범위(사각으로 표시한 부분)에 속할 때 나타난다.

[216] 리튬 이차 전지의 상태는 리튬 이차 전지의 동적 전압에 비례한다. 즉, 동적 전압이 증가하면 상태도 증가하고 동적 전압이 감소하면 상태도 감소한다. 따라서 전압 이완 현상이 생기는 고유 전압 대역은 리튬 이차 전지의 상태 대역으로 얼마든지 환산이 가능하다. 이러한 이유로, 고유 전압 대역을 이차 전지의 상태 범위로 바꾸어 나타내더라도 그 상태 범위는 고유 전압 대역과 균등한 것으로 볼 수 있으며, 이러한 맥락에서 상기 0.2 내지 0.4의 상태 범위는 고유 전압 대역에 대한 다른 수치적 표현에 불과하다는 것을 이해하여야 한다. 따라서 상기 0.2 내지 0.4의 상태 범위는 고유 전압 대역에 대응하는 고유 상태 대역이라고 볼 수 있다.

[217] 한편, 리튬 이차 전지의 상태가 0.20에 가까울수록 변곡점이 나타날 때까지 걸리는 시간 또는 리튬 이차 전지의 전압이 평형 상태의 전압에 도달할 때까지 걸리는 시간이 증가하는 것을 알 수 있다. 이처럼 시간이 증가하는 이유는, 다음과 같은 점에서 비롯된다고 추정된다. 즉, 리튬 이차 전지의 상태가 0.20에 가까워질수록 NMC 양극재의 대부분이 리튬 이온과 반응하여 NMC 양극재의 저항이 더욱 높아지게 된다. 또한, LFP 양극재에 삽입되는 리튬 이온의 양도 더욱 증가한다. 따라서 전압 이완 현상에 의해 LFP 양극재에 삽입된 리튬 이온이 NMC 양극재로 전달되려면 NMC 양극재의 저항 증가와 LFP 양극재에 삽입된 리튬 이온 양의 증가에 비례하여 더 많은 시간이 필요하게 되는 것이다.

[218]

[219] 도 4는 방전 전류의 세기가 전압 이완 현상에 어떤 영향을 미치는지 평가한 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[220] 도면에 개시된 전압 프로파일들은, 전압 이완 현상이 생길 수 있는 다양한 상태(0.190~0.333) 및 방전 조건(2c, 5c, 9c)에서 앞선 실시예와 동일한 혼합 양극재가 포함된 리튬 이차 전지를 10초 동안 펄스 방전을 하다가 펄스 방전을 중단하였을 때 시간이 경과함에 따라 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 어떠한 변화를 보이는지 보여주고 있다.

[221] 도면에서, 좌측, 중앙 및 우측 그래프는 각각 2c, 5c 및 9c의 조건에서 펄스 방전을 하다가 t = 0에서 펄스 방전을 중단하였을 때의 전압 프로파일들이다

[222] 도 4를 참조하면, 방전 전류가 동일할 때는 이차 전지의 상태가 낮아질수록 전압 프로파일에서 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점이 늦게 출현한다. 변곡점의 출현시점이 지연되면 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 평형 상태에 이르는 시점도 함께 지연된다.

[223] 또한, 이차 전지의 상태가 동일할 때에는 방전 전류가 클수록 전압 프로파일에서 변곡점이 늦게 출현한다. 일 예로, 상태가 0.262일 때 얻은 3개의 전압 프로파일들을 비교하면, 방전 전류의 세기가 2c일 때는 전압 변화가 빠르게 생겨서 펄스 방전이 종료된 직후에 바로 변곡점이 나타났다가 짧은 시간 안에 전압이 평형 상태에 도달한다. 반면, 방전 전류의 세기가 5c 및 9c일 때는 전압 변화가 완만해 지면서 변곡점이 늦게 출현하고, 방전 전류의 세기가 9c인 경우가 5c인 경우에 비해 변곡점이 출현할 때까지 걸리는 시간이 더 길다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실들은 다음과 같은 추론을 가능하게 하며, 각 추론은 도 4에 개시된 전압 프로파일의 고찰 결과와 부합된다.

[224] 먼저, 방전 전류가 동일할 때에는 이차 전지의 상태가 낮을수록 LFP 양극재와 반응하는 리튬 이온의 양(반응 농도)이 증가한다. 상태가 낮다는 것은 NMC 양극재의 저항이 그 만큼 증가하여 방전 전류에 의해 공급된 리튬 이온이 LFP 양극재와 반응할 가능성이 더 증가한 것을 의미하기 때문이다. LFP 양극재와 반응한 리튬 이온 량의 증가는 전압 이완 과정에서 리튬 이온이 전달되는데 걸리는 시간을 증가시킨다. 이러한 시간의 증가는 도 4에 개시된 전압 프로파일들에서 이차 전지의 상태가 낮아질수록 변곡점이 출현하는 시점과 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 평형 상태에 이르는 시점이 지연되는 현상으로부터 확인이 가능하다.

[225] 또한, 이차 전지의 상태가 동일한 조건에서 방전 전류가 증가하면 NMC 양극재와 반응하는 리튬 이온의 농도가 증가하여 NMC 양극재의 저항 증가 속도가 그 만큼 빨라진다. 따라서 이차 전지의 상태가 동일한 조건에서 방전 전류가 증가하면 리튬 이온이 LFP 양극재와 반응하기 시작하는 시점이 앞당겨져서 LFP 양극재에 삽입되는 리튬 이온의 량이 더 증가한다. 따라서 전압 이완 현상이 발생되면 LFP와 반응한 리튬 이온 량의 증가에 비례하여 LFP 양극재에 삽입되어 있는 리튬 이온이 NMC 양극재로 전달되는데 소요되는 시간이 길어진다. 이러한 시간의 증가는 전압 프로파일 상에서 변곡점이 출현하는 시점과 리튬 이차 전지의 무부하 전압이 평형 상태에 도달하는 시점이

지연되는 것으로부터 확인이 가능하다.

[226] 또한, 상기의 2가지 추론을 결합하면, 방전 전류가 낮을수록 전압 이완이 생기기 시작하는 이차 전지의 상태가 낮아진다는 것을 추론할 수 있다. 즉, 전압 이완이 발생되는 고유 전압 대역 근처에서 방전 전류가 낮아지면 NMC 양극재의 저항 증가가 완화되기 때문에 리튬 이온이 NMC 양극재와 추가로 반응할 확률이 증가한다. 따라서 방전 전류가 클 때 전압 이완이 발생하기 시작하는 상태 조건에서도 리튬 이온이 여전히 NMC 양극재와 반응을 하기 때문에 방전 전류가 작은 조건에서는 상태가 더 낮아져야만 리튬 이온과 LFP 양극재의 반응이 실질적으로 개시될 수 있는 것이다.

[227]

[228] 다음으로는, 상기 제1 및 제2양극재를 포함하는 혼합 양극재가 고유 전압 대역에서 전압 이완을 일으키기 위해 필요한 조건에는 무엇이 있는지 구체적으로 살펴보기로 한다.

[229] 일 실시예에서, 상기 전압 이완은 상기 제1 및 제2양극재에 대해 dQ/dV 분포를 측정하였을 때 각 양극재의 dQ/dV 분포에서 나타나는 메인 피크의 위치 및/또는 상기 메인 피크의 강도가 차이를 보일 때 발생될 수 있다.

[230] 여기서, dQ/dV 분포는 양극재에 대한 작동 이온의 전압 별 용량 특성을 의미한다. 상기 메인 피크에 대한 위치 차이는 상기 제1 및 제2양극재의 종류에 따라 달라질 수 있는데, 일 예로 상기 메인 피크의 위치 차이는 0.1 ~ 4V일 수 있다.

[231] 도 5는 NMC 양극재와 LFP 양극재가 7:3(중량비)으로 브랜딩된 혼합 양극재를 양극에 포함하고 있고 탄소재를 음극에 포함하고 있는 리튬 이차 전지에 대해 1C의 방전 조건을 적용하여 dQ/dV 분포를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[232] 도 5를 참조하면, dQ/dV 분포에는 2개의 메인 피크가 존재하는데, 좌측의 피크는 LFP 양극재의 메인 피크에 해당하고 우측의 피크는 NMC 양극재의 메인 피크에 해당한다. 또한, LFP 양극재의 메인 피크 주변에 표시된 프로파일은 LFP 양극재와 리튬 이온이 반응하면서 생긴 것이고, NMC 양극재의 메인 피크 주변에 표시된 프로파일은 NMC 양극재와 리튬 이온이 반응하면서 생긴 것이다. 도 5에 나타낸 dQ/dV 분포는, NMC 양극재와 LFP 양극재가 서로 다른 동작 전압 범위를 가진다는 것을 뒷받침한다.

[233] 도시된 바와 같이, NMC 양극재와 LFP 양극재의 dQ/dV 분포 상에 나타난 메인 피크의 위치는 약 0.4V의 차이를 보이며, 메인 피크의 강도 또한 LFP 양극재가 NMC 양극재에 비해 2배 정도 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 dQ/dV 특성을 갖는 NMC 양극재와 LFP 양극재는 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을 나타낸다는 것은 이미 도 2를 참조하여 살펴보았다. 따라서, 브랜딩에 사용된 제1 및 제2양극재의 dQ/dV 분포에 나타난 메인 피크의 위치 및/또는 상기 메인 피크의 강도가 차이를 보인다면, 즉 제1 및 제2양극재가 서로 다른 동작 전압 범위를 가진다면, 상기 제1 및 제2양극재로 브랜딩된 혼합 양극재는 상기 제1 및

제2양극재의 종류와 상관 없이 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을 일으킬 수 있는 조건을 충족한다고 말할 수 있다.

[234] 다른 실시예에서, 상기 전압 이완은 상기 혼합 양극재가 포함된 리튬 이차 전지에 대해 SOC 별로 방전 저항을 측정해 보았을 때 방전 저항 프로파일이 Convex 패턴을 가질 때 또는 방전 저항 프로파일이 상기 Convex 패턴의 정점을 전후로 하여 2개의 변곡점을 가질 때 발생될 수 있다.

[235] 도 6은 NMC 양극재와 LFP 양극재가 7:3(중량비)으로 브랜딩된 혼합 양극재를 양극에 포함하고 있는 탄소재를 음극에 포함하고 있는 리튬 이차 전지에 대해, SOC의 변화에 따라 방전 저항을 측정한 결과를 나타낸 방전 저항 프로파일이다.

[236] 도 6을 참조하면, 혼합 양극재를 포함하는 리튬 이차 전지의 방전 저항 프로파일이 SOC가 약 20~40% 범위일 때 Convex 패턴을 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 방전 저항 프로파일에서 SOC가 20~30% 범위일 때와 30~40% 범위일 때 2번에 걸쳐 변곡점(점선 원으로 표시된 부분)이 생기는 것을 알 수 있다. 또한, SOC가 30~40% 일 때 리튬 이차 전지의 방전 저항이 빠르게 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 NMC 양극재에 리튬 이온이 삽입될 수 있는 용량이 상당 부분 소진되면서 NMC 양극재의 저항이 급격하게 증가하기 때문인 것으로 풀이된다. 상기 NMC 양극재와 LFP 양극재가 브랜딩된 혼합 양극재가 포함된 리튬 이차 전지는 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을 나타낸다는 것은 이미 도 2를 참조하여 살펴보았다. 따라서, 리튬 이차 전지의 방전 저항 프로파일이 Convex 패턴을 가질 때 또는 방전 저항 프로파일이 상기 convex 패턴의 정점을 전후로 하여 2개의 변곡점 가질 때, 상기 제1 및 제2양극재로 브랜딩된 혼합 양극재는 상기 제1 및 제2양극재의 종류에 상관 없이 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을 일으킬 수 있는 조건을 충족한다고 말할 수 있다.

[237] 또 다른 실시예로, 상기 전압 이완은 상기 혼합 양극재가 포함된 리튬 이차 전지가 적어도 1번의 전압 평탄 영역이 포함된 충전 또는 방전 프로파일을 가질 때 발생될 수 있다.

[238] 도 7은 NMC 양극재와 LFP 양극재가 7:3(중량비)으로 브랜딩된 혼합 양극재를 양극에 포함하고 있는 탄소재를 음극에 포함하고 있는 리튬 이차 전지에 대해 방전을 수행하면서 SOC 별로 개방 전압을 측정한 결과를 나타낸 방전 프로파일이다.

[239] 도 7을 참조하면, 상기 혼합 양극재를 포함하는 리튬 이차 전지의 방전 프로파일이 개방 전압이 대략 3.2V일 때 육안 상으로는 전압 변화가 실질적으로 없는 것처럼 보이는, 즉 전압이 실질적으로 일정한 것처럼 보이는 전압 평탄 영역(Plateau)을 가진다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 전압 평탄 영역은 NMC 양극재와 LFP 양극재가 7:3(중량비)으로 브랜딩된 혼합 양극재를 포함하는 리튬 이차 전지에 대해 충전을 수행하면서 SOC 별로 개방 전압을 측정해 보더라도 동일하게 확인될 수 있다. 상기 NMC 양극재와 LFP 양극재가 브랜딩된 혼합 양극재가 포함된 리튬 이차 전지는 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을

나타낸다는 것은 이미 도 2를 참조하여 살펴보았다. 이러한 사실로부터, 리튬 이차 전지의 충전 또는 방전 프로파일이 적어도 하나의 전압 평탄 영역을 가질 때, 상기 제1 및 제2양극재로 브랜딩된 혼합 양극재는 상기 제1 및 제2양극재의 종류나 블랜딩 비율에 상관 없이 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을 일으킬 수 있는 조건을 충족한다고 말할 수 있다.

[240] 도 8은 NMC 양극재 및 리튬 금속을 각각 양극 및 음극으로 하는 하프 셀과, LFP 양극재 및 리튬 금속을 각각 양극 및 음극으로 하는 하프 셀을 제조한 후 각 하프 셀의 충전 상태 별로 전압 변화 프로파일을 측정하여 그 결과를 도시한 그래프이다.

[241] 도 8에서, 그래프 ①은 NMC 양극재가 포함된 하프 셀의 전압 프로파일이고, 그래프 ②는 LFP 양극재가 포함된 하프 셀의 전압 프로파일이다.

[242] 도 8을 참조하면, LFP 양극재의 전압 프로파일에서 전압 평탄 영역(plateau) 구간이 관찰된다.

[243] 이러한 측정 결과는, NMC 양극재와 LFP 양극재를 포함하는 혼합 양극재가 사용된 이차 전지에서는, 충전 상태가 100%부터 감소하기 시작하는 초기에는 NMC 양극재가 활성화되어 NMC 양극재에 리튬 이온이 주로 삽입된다는 점, 이차 전지의 전압이 고유 전압 대역 수준까지 감소하도록 충전 상태가 저하되면 LFP 양극재가 활성화되어 LFP 양극재에 리튬 이온이 삽입되기 시작한다는 점, 그리고 이차 전지의 충전 상태가 0%가 되면 NMC 양극재와 LFP 양극재의 충전 상태도 0%가 되어 각각의 양극재가 리튬 이온을 수용할 수 있는 용량이 모두 소진될 것이라는 점을 뒷받침한다.

[244] 일 측면에 따르면, 도 8의 그래프는, 혼합 양극재에 포함된 제1 및 제2양극재 중 적어도 하나가 하프 셀 조건 하에서 전압 평탄 영역이 포함된 전압 프로파일을 가질 때, 혼합 양극재가 포함된 이차 전지가 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을 나타낸다는 사실을 뒷받침한다.

[245] 다른 측면에 따르면, 도 8의 그래프는, 혼합 양극재에 포함된 제1 및 제2양극재 중 어느 하나는 하프 셀 조건 하에서 전압 평탄 영역이 포함된 전압 프로파일을 가지고, 다른 하나는 하프 셀 조건 하에서 충전 상태 전체 구간의 적어도 일부 구간에서 상기 전압 평탄 영역이 포함된 전압 프로파일보다 전압이 높고 전압 평간 구간이 없는 전압 프로파일을 가질 때, 혼합 양극재가 포함된 이차 전지가 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을 나타낸다는 사실을 뒷받침한다.

[246] 본 출원에 있어서, 상기 제1 및 제2양극재로서 사용될 수 있는 물질은 고유 전압 대역에서 전압 이완을 일으킬 수 있는 것이라면 그 종류에 특별한 제한이 없다. 따라서 NMC 양극재 및 LFP 양극재 이외에도 상술하였던 조건들 중에서 적어도 하나 이상을 충족하는 양극재들의 조합이 제1 및 제2양극재로서 고려될 수 있음은 이 분야에서 통상의 지식을 지닌 자라면 알 수 있을 것이다.

[247] 일 측면에 따르면, 상기 제1양극재는, 일반 화학식 $A[A_xM_y]O_{2+z}$(A는 Li, Na 및 K 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M은 Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Al, Ti, Si, Fe, Mo,

V, Zr, Zn, Cu, Al, Mo, Sc, Zr, Ru, 및 Cr에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; $x \geq 0$, $1 \leq x+y \leq 2$, $-0.1 \leq z \leq 2$; x, y, z 및 M에 포함된 성분의 화학량론적 계수는 화합물이 전기적 중성을 유지하도록 선택됨)로 표시되는 알칼리 금속 화합물일 수 있다.

[248] 선택적으로, 상기 제1양극재는, US6,677,082, US6,680,143 등에 개시된 알칼리 금속 화합물 $xLiM^1O_2-(1-x)Li_2M^2O_3$($M^1$은 평균 산화 상태 3을 갖는 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^2는 평균 산화 상태 4를 갖는 적어도 하나 이상의 원소를 포함; $0 \leq x \leq 1$)일 수 있다.

[249] 다른 측면에 따르면, 상기 제2양극재는, 일반 화학식 $Li_aM^1_xFe_{1-x}M^2_yP_{1-y}M^3_zO_{4-z}$($M^1$은 Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg 및 Al에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^2는 Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg, Al, As, Sb, Si, Ge, V 및 S에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^3는 F를 선택적으로 포함하는 할로겐족 원소를 포함; $0 < a \leq 2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$; a, x, y, z, M^1, M^2, 및 M^3에 포함된 성분의 화학량론적 계수는 화합물이 전기적 중성을 유지하도록 선택됨), 또는 $Li_3M_2(PO_4)_3$[M은 Ti, Si, Mn, Fe, Co, V, Cr, Mo, Ni, Al, Mg 및 Al에서 선택된 적어도 하나의 원소를 포함] 로 표시되는 리튬 금속 포스페이트일 수 있다.

[250] 또 다른 측면에 따르면, 상기 제1양극재는 $Li[Li_aNi_bCo_cMn_dO_{2+z}]$($a \geq 0$; $a+b+c+d=1$; b, c 및 d 중 적어도 하나 이상은 0이 아님; $-0.1 \leq z \leq 2$)일 수 있다. 또한, 상기 제2양극재는, $LiFePO_4$, $LiMn_xFe_yPO_4$($0 < x+y \leq 1$), 및 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[251] 또 다른 측면에 따르면, 상기 제1양극재 및/또는 상기 제2양극재는, 코팅층을 포함할 수 있다. 상기 코팅층은 탄소층을 포함하거나, Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg, Al, As, Sb, Si, Ge, V 및 S로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물층 또는 불화물층을 포함할 수 있다.

[252] 본 출원에 있어서, 상기 제1 및 제2양극재의 종류와 혼합 비율의 선택은, 제조하고자 하는 이차 전지의 용도, 이차 전지에 대한 전기 화학적 설계 조건, 양극재들 사이에서 전압 이완을 일으키기 위해 필요한 양극재들의 전기 화학적 특성, 전압 이완을 일으키는 고유 전압 대역의 범위 등을 고려하여 적절하게 조절할 수 있다.

[253] 일 실시예에서, 방전 출력이 좋은 이차 전지를 소망하는 경우 리튬 이온과의 반응 속도가 빠른 양극재를 상기 제1 및 제2양극재 중 어느 하나로 선택하고 해당 양극재의 혼합 비율을 전압 이완을 일으킬 수 있는 조건(상술한 조건들 중 어느 하나 이상을 충족)에서 가능한 크게 설정할 수 있다. 일 예로, $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$와 $LiFePO_4$를 각각 제1양극재와 제2양극재로 선택하고, 제1양극재와 제2양극재의 혼합 비율을 5:5로 설정할 수 있다.

[254] 다른 실시예에서, 고온 안전성이 좋은 이차 전지를 소망하는 경우 고온 안전성이 우수한 양극재를 상기 제1 및 제2양극재 중 어느 하나로 선택하고 해당

양극재의 혼합 비율을 전압 이완을 일으킬 수 있는 조건(상술한 조건들 중 어느 하나 이상을 충족) 하에서 가능한 크게 설정할 수 있다. 일 예로, $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$와 $LiFePO_4$를 각각 제1양극재와 제2양극재로 선택하고, 제1양극재와 제2양극재의 혼합 비율을 2:8로 설정할 수 있다.

[255] 또 다른 실시예에서, 제조 비용이 저렴한 이차 전지를 소망하는 경우 재료의 원가가 저렴한 양극재를 상기 제1 및 제2양극재 중 어느 하나로 선택하고 해당 양극재의 혼합 비율을 전압 이완을 일으킬 수 있는 조건(상술한 조건들 중 어느 하나 이상을 충족) 하에서 가능한 크게 설정할 수 있다. 일 예로, $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$와 $LiFePO_4$를 각각 제1양극재와 제2양극재로 선택하고, 제1양극재와 제2양극재의 혼합 비율을 1:9로 설정할 수 있다.

[256] 또 다른 실시예에서, 방전 출력이 좋고 고온 안전성이 우수한 이차 전지를 소망하는 경우 작동 이온과의 반응 속도가 빠른 양극재와 고온 안전성이 우수한 양극재를 각각 제1 및 제2양극재로 선택하고 전압 이완을 일으킬 수 있는 조건(상술한 조건들 중 어느 하나 이상을 충족) 하에서 상기 방전 출력과 상기 고온 안전성의 밸런싱 정도를 고려하여 양극재들의 혼합 비율을 설정할 수 있다. 일 예로, $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$와 $LiFePO_4$를 각각 제1양극재와 제2양극재로 선택하고, 제1양극재와 제2양극재의 혼합 비율을 4:6으로 설정할 수 있다.

[257] 또 다른 실시예에서, 무게당 용량이 큰 이차 전지를 소망하는 경우 무게당 용량이 큰 양극재를 제1 및 제2양극재 중 어느 하나로 선택하고 해당 양극재의 혼합 비율을 전압 이완을 일으킬 수 있는 조건(상술한 조건들 중 어느 하나 이상을 충족) 하에서 크게 설정할 수 있다. 일 예로, $Li[Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}]O_2$와 $LiFePO_4$를 각각 제1양극재와 제2양극재로 선택하고, 제1양극재와 제2양극재의 혼합 비율을 9:1로 설정할 수 있다.

[258] 상술한 상기 제1 및 제2양극재의 선택과 혼합 비율의 조절 방식은 일 예시에 지나지 않는다. 따라서 전압 이완을 일으킬 수 있는 조건 하에서 혼합 양극재에 부여하고자 하는 전기화학적 물성들의 상대적 가중치와 밸런스를 고려하여 상기 제1 및 제2양극재를 적절하게 선택하고 각 양극재의 혼합 비율을 적절하게 설정할 수 있음은 당업자에게 자명하다.

[259] 또한, 상기 혼합 양극재에 포함될 수 있는 양극재들의 수는 2가지로 한정되지 않는다. 또한, 상기 혼합 양극재의 물성 개선을 위해 다른 첨가물들, 예컨대 도전제, 바인더 등이 혼합 양극재에 첨가되는 것을 특별히 제한하지 않는다. 따라서 이차 전지가 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 전압 이완을 일으킬 수 있는 적어도 2개의 양극재들이 포함된 혼합 양극재라면, 양극재들의 수와 다른 첨가물의 존재 여부와 무관하게 본 출원의 범주에 포함되는 것으로 해석하여야 함은 당업자에게 자명하다.

[260] 본 출원에 있어서, 적어도 상기 제1 및 제2양극재를 포함하는 혼합 양극재는 상기 전압 이완 현상을 활용하기 위해 상기 고유 전압 대역을 포함하는 전압 범위에서 충전 또는 방전을 하는 이차 전지의 양극재로서 사용될 수 있다.

[261] 상기 이차 전지는 전기 에너지로 동작이 가능한 다양한 종류의 전기구동 장치에 탑재될 수 있고, 상기 전기구동 장치는 그 종류에 특별한 제한이 없다.

[262] 일 실시예에서, 상기 전기구동 장치는, 휴대폰, 랩탑 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터 등의 모바일 컴퓨터 장치, 또는 디지털 카메라, 비디오 카메라, 오디오/비디오 재생 장치 등을 포함한 핸드 헬드 멀티미디어 장치일 수 있다.

[263] 다른 실시예에서, 상기 전기구동 장치는, 전기 자동차, 하이브리드 자동차, 전기 자전거, 전기 오토바이, 전기 열차, 전기 배, 전기 비행기 등과 같이 전기에 의해 이동이 가능한 전기 동력 장치, 또는 전기 드릴, 전기 그라인더 등과 같이 모터가 포함된 파워 툴일 수 있다.

[264] 또 다른 실시예에서, 상기 전기구동 장치는, 전력 그리드에 설치되어 신재생 에너지나 잉여 발전 전력을 저장하는 대용량 전력 저장 장치, 또는 정전 등의 비상 상황에서 서버 컴퓨터나 이동 통신 장비 등을 포함한 각종 정보 통신 장치의 전원을 공급하는 무정전 전원 공급 장치일 수 있다.

[265]

[266] 상술한 혼합 양극재는 이차 전지의 양극에 포함될 수 있다. 상기 이차 전지는 양극 이외에도 음극과 분리막을 더 포함할 수 있다. 그리고, 상기 이차 전지는, 상기 혼합 양극재가 전압 이완을 일으키는 고유 전압 대역을 포함하는 전압 범위에서 충전 또는 방전될 수 있다.

[267] 일 실시예에서, 상기 양극은, 전도성 물질로 이루어진 얇은 판상의 금속 집전체와, 상기 혼합 양극재가 함유되고 상기 금속 집전체의 적어도 일 면에 코팅된 양극재 코팅층을 포함할 수 있다.

[268] 상기 금속 집전체는 화학적인 안정성이 있고 전도성이 높은 재질로 이루어진다. 일 예로, 상기 금속 집전체는, 알루미늄, 스테인레스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등으로 이루어질 수 있다. 다른 예로, 상기 금속 집전체는, 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등이 코팅된 알루미늄 또는 스테인레스 스틸로 이루어질 수 있다.

[269] 상기 양극재 코팅층은 상기 혼합 양극재 이외에 도전제와 바인더 등의 첨가물을 더 포함할 수 있다.

[270] 상기 도전제는 혼합 양극재의 전기 전도도를 향상시킬 수 있는 물질이라면 그 종류가 특별히 제한되지 않는데, 비제한적인 예시로서 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 캐첸 블랙, 수퍼-P, 탄소 나노 튜브 등 다양한 도전성 탄소재가 사용될 수 있다.

[271] 상기 바인더는 혼합 양극재를 구성하는 입자들 상호 간의 긴밀한 물리적 접합과 혼합 양극재와 금속 집전체의 긴밀한 계면 접합을 가능하게 하는 물질이라면 그 종류가 특별히 제한되지 않는다. 비제한적인 예시로서, 비닐리덴플루오라이드-헥사 플루오로프로 필렌코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸 메타크릴

레이트(polymethylmethacrylate) 등의 다양한 종류의 고분자가 바인더로서 사용될 수 있다.

[272] 일 실시예에서, 상기 음극은, 전도성 물질로 이루어진 얇은 판상의 금속 집전체와, 음극재가 함유되고 상기 금속 집전체의 적어도 일 면에 코팅된 음극재 코팅층을 포함할 수 있다.

[273] 상기 금속 집전체는 화학적인 안정성이 있고 전도성이 높은 재질로 이루어진다. 일 예로, 상기 금속 집전체는, 구리, 알루미늄, 스테인레스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등으로 이루어질 수 있다. 다른 예로, 상기 금속 집전체는, 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등이 코팅된 구리 또는 스테인레스 스틸이나 알루미늄-카드뮴 합금으로 이루어질 수 있다.

[274] 상기 음극재는 상기 혼합 양극재와 산화 환원 전위(Redox potential)가 다르고 충전 과정에서는 작동 이온이 삽입되고 방전 과정에서는 작동 이온을 탈리시키는 작용을 할 수 있는 것이라면 그 종류에 특별한 제한이 없다.

[275] 상기 음극재의 비제한적인 예시로는, 탄소재, 리튬금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있으며, 전위가 2V 미만인 TiO_2, SnO_2와 같은 금속 산화물도 사용 가능하다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소, 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 인조 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches), 석유계 코크스(petroleum derived cokes), 및 석탄계 코크스(tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[276] 상기 음극재 코팅층은 음극재 이외에 도전제와 바인더 등의 첨가물을 더 포함할 수 있다. 상기 도전제와 바인더로는, 양극재 코팅층에 포함되는 도전제와 바인더로 사용될 수 있는 물질이 사용될 수 있다.

[277] 상기 분리막은 상기 양극과 음극을 전기적으로 분리하고 작동 이온의 이동을 매개하기 위한 기공 구조를 가진 것이라면 그 종류에 특별한 제한이 없다.

[278] 일 예시로서, 상기 분리막은 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 다른 예시로서, 상기 분리막은 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있다.

[279] 한편, 상기 분리막의 적어도 한 쪽 표면에는 무기물 입자의 코팅층을 포함할 수 있다. 또한 상기 분리막 자체가 무기물 입자의 코팅층으로 이루어지는 것도 가능하다. 상기 코팅층을 구성하는 입자들은 인접하는 입자 사이 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 존재하도록 바인더와 결합된 구조를 가질

수 있다. 이러한 구조는 PCT 공개 공보 WO/2006/025662에 개시되어 있고, 상기 PCT 공개 공보는 본 명세서의 일부로서 통합될 수 있다. 상기 무기물 입자는 유전율이 5이상인 무기물로 이루어질 수 있다. 비제한적인 예시로서, 상기 무기물 입자는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT), $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ (PMN-PT), $BaTiO_3$, hafnia (HfO_2), $SrTiO_3$, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, SnO_2, CeO_2, MgO, CaO, ZnO 및 Y_2O_3로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[280] 상기 이차 전지는 또한 작동 이온이 포함된 전해질을 더 포함할 수 있다. 상기 전해질은 작동 이온을 포함하여 작동 이온을 매개로 양극과 음극에서 전기 화학적인 산화 또는 환원 반응을 일으킬 수 있는 것이라면 그 종류에 특별한 제한이 없다.

[281] 비제한적인 예시로서, 상기 전해질은 A^+B^-와 같은 구조를 갖는 염일 수 있다. 여기서, 상기 A^+는 Li^+, Na^+, K^+와 같은 알칼리 금속 양이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함한다. 그리고 B^-는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 음이온을 포함한다.

[282] 상기 전해질은 또한 유기 용매에 용해시켜 사용할 수 있다. 상기 유기 용매로는, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylenecarbonate, EC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 디메틸설프옥사이드 (dimethyl sulfoxide), 아세토니트릴 (acetonitrile), 디메톡시에탄 (dimethoxyethane), 디에톡시에탄 (diethoxyethane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 감마 부티로락톤(γ-butyrolactone) 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[283] 일 실시예에서, 상기 이차 전지는 상기 양극, 음극 및 분리막을 밀봉하는 포장재를 더 포함할 수 있다. 상기 양극, 음극 및 분리막이 포장재에 의해 밀봉될 경우 상기 양극 및 음극은 각각 양극 단자 및 음극 단자와 접합될 수 있고 상기 양극 단자 및 음극 단자는 포장재 외부로 인출될 수 있다. 경우에 따라, 포장재가 전극 단자로 기능하는 경우, 상기 양극 단자 및 음극 단자 중 어느 하나를 포장재로 대체 가능하다. 일 예로, 상기 음극을 포장재의 내면과 전기적으로 연결하면, 포장재의 외면이 음극으로 기능할 수 있다. 상기 포장재는 화학적으로 안전성을 갖는 것이라면 그 재질에 특별한 제한이 없는데, 비제한적인 예시로서 금속, 폴리머, 연성 파우치 필름 등으로 이루어질 수 있다. 상기 연성 파우치 필름은 대표적으로 열융착 층, 알루미늄 층 및 외부 보호층이 적층된 구조를

가진 알루미늄 파우치 필름일 수 있다.

[284] 상기 이차 전지의 외형은 포장재의 구조에 의해 결정된다. 포장재의 구조는 당업계에서 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 특별한 제한이 없다. 비제한적인 예시로서, 상기 포장재의 외형은 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치형, 코인형 등의 구조를 가질 수 있다.

[285] 본 출원의 또 다른 실시 양태에서, 상기 혼합 양극재는 이차 전지 제조 방법에 포함되는 양극 형성 공정에서 바람직하게 사용될 수 있다.

[286] 일 실시예에서, 상기 이차 전지 제조 방법은, 적어도 상술한 제1 및 제2양극재들이 혼합된 혼합 양극재를 준비하는 공정을 포함할 수 있다.

[287] 상기 제1 및 제2양극재들은 전압이 변화함에 따라 이들과 반응하는 작동 이온의 농도가 서로 상이하고, 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 상호 간에 상기 작동 이온을 전달하는 것을 통해 전압 이완이 가능한 특성을 갖는 물질로 선택한다.

[288] 상기 제1 및 제2양극재들의 종류와 배합 비율은 이차 전지의 종류에 따라 결정될 수 있고, 입수 가능한 상용 양극재들을 사용하는 것을 제한하지 않는다. 또한, 혼합 양극재의 전기화학적 특성을 향상시키기 위해서, 상기 제1 및 제2양극재 이외의 다른 양극재가 혼합 양극재에 첨가되는 것을 배제하지 않는다.

[289] 상기 이차 전지의 제조 방법은, 또한 상기 혼합 양극재와 다른 첨가제, 예컨대 도전제, 바인더 및 유기 용매를 포함하는 슬러리(slurry)의 형성 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 도전제, 바인더 및 유기 용매는 앞서 개시한 물질들 중에서 상기 혼합 양극재의 특성이 바람직하게 발현되도록 적절하게 선택 가능하다.

[290] 상기 이차 전지의 제조 방법은, 또한 상기 슬러리를 금속 집전체의 적어도 한 쪽 표면에 코팅한 후 건조 및 압착하여 금속 집전체 위에 양극재 코팅층을 형성하는 공정을 더 포함할 수 있다.

[291] 상기 이차 전지의 제조 방법은, 또한 음극의 형성 공정과 이차 전지의 패키징 공정을 더 포함할 수 있다. 이러한 추가 공정들은 이차 전지의 종류나 그 구조를 고려하여 상기 혼합 양극재가 최선의 성능을 발현할 수 있도록 당업계에서 알려진 다양한 기술들로부터 선택될 수 있다. 따라서 이하에서 제공하는 상기 추가 공정들의 개시는 일 예시에 불과하며, 본 출원의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[292] 일 실시예에서, 상기 이차 전지의 제조 방법은, 음극 형성 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 음극은 음극재와 다른 첨가제, 예컨대 도전제, 바인더 및 유기 용매를 포함하는 슬러리를 금속 집전체의 적어도 한 면에 코팅한 후 건조 및 압착하는 공정을 통해 형성될 수 있다. 상기 음극재, 도전제, 바인더 및 유기 용매는 앞서 개시한 물질들 중에서 상기 혼합 양극재의 특성이 바람직하게 발현되도록 적절하게 선택 가능하다.

[293] 상기 이차 전지 제조 방법은, 또한 상기 양극 및 음극 사이에 분리막을 개재시켜

전극 조립체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[294] 상기 전극 조립체는 적어도 양극/분리막/음극의 적층 구조를 갖는 단위 셀을 포함한다. 상기 단위 셀은 당업계에 공지된 다양한 구조를 가질 수 있는데, 일 예시로서, 최 외곽 전극의 극성이 동일한 바이 셀 또는 최 외곽 전극의 극성이 서로 반대인 풀 셀 구조를 가질 수 있다. 상기 바이 셀은, 일 예시로서, 양극/분리막/음극/분리막/양극의 구조를 가질 수 있다. 상기 풀 셀은, 일 예시로서, 양극/분리막/음극/분리막/양극/분리막/음극의 구조를 가질 수 있다.

[295] 상기 전극 조립체는 당업계에 공지된 다양한 구조를 가질 수 있는데, 일 예시로서 상기 단위 셀과 분리 필름을 하부에서 상부로 가면서 반복 적층한 단순 스택 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 전극 조립체는, 다른 예시로서, 단위 셀을 분리 필름 위에 일정한 간격으로 배치한 후 분리 필름을 단위 셀들과 함께 일정한 방향으로 말아서 형성한 스택 폴딩 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 전극 조립체는, 또 다른 예시로서, 일 방향으로 연장된 시트 형상으로 제조된 단위 셀을 분리 필름 위에 놓은 후 단위 셀과 분리 필름을 롤 모양으로 말아서 형성한 젤리 롤 구조를 가질 수 있다.

[296] 상기 이차 전지 제조 방법은, 또한 상기 전극 조립체를 전해질과 함께 포장재 내에 밀봉하여 이차 전지를 형성하는 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 전해질은 앞서 개시한 물질들 중에서 상기 혼합 양극재의 성능이 바람직하게 발현되도록 적절하게 선택 가능하다. 또한, 상기 전해질은 그 물리적 성상에 특별한 제한이 없으므로, 고체 전해질, 액체 전해질, 겔상 전해질 등의 성상으로 사용될 수 있다. 상기 전해질은 상기 전극 조립체를 포장재에 로딩할 때 별도의 공정으로 포장재 내에 주입되거나 전극 조립체에 미리 함침될 수 있다. 상기 고체 전해질이 분리막의 성상으로 제조될 수 있는 경우, 분리막은 고체 전해질 필름으로 대체 가능하다.

[297] 상기 이차 전지 제조 방법은, 또한 상기 고유 전압 대역을 포함하는 전압 범위에서 충전과 방전이 가능하도록 상기 이차 전지를 활성화(formation)시키는 공정을 포함할 수 있다. 상기 활성화 단계는, 이차 전지가 상기 고유 전압 대역을 포함하는 전압 대역에서 사용이 가능하도록 초기 충전을 진행하는 단계를 포함한다. 상기 고유 전압 대역은 혼합 양극재의 종류에 따라 달라진다. 일 예시로서, 상기 제1 및 제2양극재가 NMC 양극재와 LFP 양극재인 경우, 상기 고유 전압 대역은 2.5 ~ 4.3V의 범위를 포함한다. 상기 활성화 단계는, 또한 상기 초기 충전 공정을 진행할 때, 포장재 내에 포집된 가스를 외부로 배출하는 단계를 선택적으로 포함할 수 있다.

[298] 상기 이차 전지 제조 방법은, 또한 상기 양극과 음극에 포함된 금속 집전체에 외부로 인출된 탭이 형성되어 있는 경우 상기 탭에 금속으로 이루어진 전극 리드를 용접하는 공정을 더 포함할 수 있다. 이 공정이 포함될 경우, 상기 포장재에 전극 집전체를 밀봉하는 공정은, 상기 전극 리드의 일단이 외부로 노출되는 것을 조건으로 공정을 진행하는 것이 바람직하다.

[299]

[300] 본 출원의 또 다른 실시 양태에서, 상기 혼합 양극재를 포함하는 이차 전지는, 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 상기 전압 이완으로부터 기인하는 전기적 특성을 모니터하는 제어 유닛과 전기적으로 연결될 수 있다.

[301] 여기서, 전기적으로 연결된다는 것은 상기 제어 유닛이 이차 전지의 전압이나 전류와 같은 전기적 특성을 측정할 수 있도록 이차 전지의 양극 및 음극과 전극적으로 커플링 된다는 것을 의미한다.

[302] 상기 제어 유닛은, 이후에 개시되는 다양한 제어 로직들을 실행하기 위해 당업계에 알려진 프로세서, ASIC(application-specific integrated circuit), 다른 칩셋, 논리 회로, 레지스터, 통신 모뎀, 데이터 처리 장치 등을 선택적으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 제어 로직이 소프트웨어로 구현될 때, 상기 제어 유닛은 프로그램 모듈의 집합으로 구현될 수 있다. 이 때, 프로그램 모듈은 메모리에 저장되고, 프로세서에 의해 실행될 수 있다. 상기 메모리는 프로세서 내부 또는 외부에 있을 수 있고, 잘 알려진 다양한 수단으로 프로세서와 연결될 수 있다. 또한, 상기 메모리는 본 출원의 저장 유닛(도 10 참조)에 포함될 수 있다. 또한, 상기 메모리는 디바이스의 종류에 상관 없이 정보가 저장되는 디바이스를 총칭하는 것으로서 특정 메모리 디바이스를 지칭하는 것은 아니다.

[303] 상기 제어 유닛은, 이차 전지와 전기적으로 결합될 수 있는 전지 관리 시스템(Battery Management System: BMS)이거나 또는 상기 전지 관리 시스템에 포함되는 제어 요소일 수 있다.

[304] 상기 전지 관리 시스템은, 본 출원이 속하는 기술 분야에서 BMS라고 불리는 시스템을 의미할 수도 있지만, 기능적 관점에서 본 출원에서 기술된 적어도 하나의 기능을 수행하는 시스템이라면 그 어떠한 것이라도 상기 전지 관리 시스템의 범주에 포함될 수 있다. 상기 제어 유닛은, 이차 전지의 전압 특성을 모니터 하여 이차 전지에 포함된 제1 및 제2양극재 사이에서 전압 이완 현상이 발생되었음을 검출할 수 있다. 여기서, 전압 특성은 비제한적인 예시로서 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에 시간 간격을 두고 반복적으로 측정된 이차 전지의 전압들일 수 있다. 상기 전압들은 측정 시간과 함께 고려될 때 시간의 경과에 따라 전압이 어떻게 변화하는지를 보여주는 전압 프로파일을 구성할 수 있다.

[305] 상기 제어 유닛은, 상기 전압 프로파일을 다양한 방식으로 분석하여 이차 전지에 포함된 혼합 양극재에서 전압 이완이 발생되었다는 것을 간접적으로 검출할 수 있다.

[306] 도 9는 전압 이완이 발생되었을 때 나타나는 전압 프로파일의 전형적인 형태를 보여주는 그래프로서, 상기 제어 유닛이 전압 이완의 발생을 검출하는데 사용할 수 있는 여러 가지 인자를 보여주고 있다.

[307] 도 9에 도시된 바와 같이, 전압 이완이 발생되면 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 시점과 이차 전지의 전압이 평형 상태에 도달되는 시점 사이에

변곡점(C)이 생긴다. 따라서 변곡점(C)의 발생 여부, 및/또는 변곡점(C)이 생길 때까지 걸린 시간(τ_{relax})이 임계 시간 범위에 속하는지 여부, 및/또는 변곡점(C)에서의 전압 프로파일 기울기가 임계 기울기 범위 내에 속하는지 여부가 인자로서 고려될 수 있다.

[308] 또한, 이차 전지의 방전이 중단되면 IR 드롭에 의한 전압 강하 효과가 없어진다. 따라서 방전이 중단된 직후에 IR 드롭 전압에 해당하는 만큼 전압이 급격하게 상승한다. 그런 다음 전압 프로파일에 변곡점이 생기기 전에 첫 번째의 전압 상승(ΔV_1)이 일어나고 변곡점이 생긴 후에 두 번째의 전압 상승(ΔV_2)이 일어난다. 따라서 변곡점을 전후로 하여 2번의 전압 상승이 일어나는지 여부, 및/또는 첫 번째 및 두 번째 전압 상승 폭을 합산한 전압 변화 량(ΔV_{relax})이 임계 전압 범위에 속하는지 여부, 및/또는, ΔV_1 및/또는 ΔV_2의 전압 상승이 일어나는데 걸린 시간이 임계 시간 범위에 속하는지 여부가 인자로서 고려될 수 있다.

[309] 여기서, 상기 임계 전압 범위, 상기 임계 기울기 범위, 및 상기 임계 시간 범위는 실험을 통해 사전에 결정할 수 있으며, 혼합 양극재에 포함된 양극재들의 종류와 브랜딩 비율에 따라 고유하게 설정될 수 있다.

[310] 본 출원에 따르면, 상기 제어 유닛은 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에 앞서 설명한 다양한 인자를 고려하여 이차 전지의 전압을 모니터 함으로써 이차 전지에 포함된 혼합 양극재에서 전압 이완이 발생된 것을 검출할 수 있다.

[311] 일 실시예에서, 상기 제어 유닛은, 상기 이차 전지가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에, 미리 설정한 측정 시간 동안 이차 전지의 전압 변화량을 모니터하고, 상기 전압 변화량이 임계 전압 범위에 속하는지 여부를 확인할 수 있다.

[312] 여기서, 상기 임계 전압 범위와 상기 측정 시간은 실험을 통하여 미리 설정할 수 있다. 즉, 혼합 양극재가 포함된 이차 전지를 전압 이완이 일어날 수 있는 고유 전압 대역에서 방전을 시키다가 방전을 중단하여 이차 전지를 유휴 상태 또는 무부하 상태로 만들고 이 때 나타나는 이차 전지의 전압 프로파일을 분석하여 설정할 수 있다. 상기 실험 과정에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 형성될 때의 전압, 방전 전류의 크기, SOC 등은 전압 이완이 발생될 수 있는 조건에서 다양하게 변화시킨다.

[313] 상기 임계 전압 범위와 상기 측정 시간은 이차 전지에 포함된 혼합 양극재에 따라 달라질 수 있는데, 복수의 전압 프로파일을 통해 얻은 전압 변화량에 관한 다수의 데이터들과 전압 변화량을 검출하는데 걸린 다수의 시간 데이터들을 고려하여 설정할 수 있다.

[314] 비제한적인 예시로서, 상기 임계 전압 범위와 상기 측정 시간은 비제한적인 예시로서 각각 50 ~ 400mV 및 5 ~ 100초의 범위에서 설정할 수 있다.

[315] 상기와 같은 실시예에서, 상기 제어 유닛은, 상기 측정 시간 동안 상기 임계 전압 범위에 속하는 전압 변화량이 모니터 되면, 이차 전지에 포함된 혼합

양극재에서 전압 이완이 발생했음을 간접적으로 검출할 수 있고, 선택적으로는, 상기 측정 시간 동안 모니터 된 이차 전지의 전압 변화 패턴에 대응될 수 있는 이차 전지의 상태를 정량적으로 추정할 수 있다. 이차 전지의 상태를 정량적으로 추정하는 구체적인 방식은 이후에 상술될 것이다.

[316] 다른 실시예에서, 상기 제어 유닛은, 상기 이차 전지가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에 미리 설정한 측정 시간 동안 측정된 전압 프로파일에서 변곡점(C)이 발생되는지 여부, 및/또는, 변곡점(C)에서 계산한 전압 프로파일의 기울기가 임계 기울기 범위에 속하는지 여부, 및/또는, 변곡점(C)이 생길 때까지 걸린 시간(τ_{relax})이 임계 시간 범위에 속하는지 여부를 모니터할 수 있다.

[317] 여기서, 상기 측정 시간은 앞서 설명한 실시예에서 개시한 방식과 유사하게 실험을 통하여 설정할 수 있다. 즉, 혼합 양극재가 포함된 이차 전지를 전압 이완이 일어날 수 있는 고유 전압 대역에서 방전을 시키다가 방전을 중단하여 이차 전지를 유휴 상태 또는 무부하 상태로 만들고 이 때 나타나는 이차 전지의 전압 프로파일에서 변곡점(C)이 생길 때까지 걸린 시간을 분석하여 설정할 수 있다. 상기 실험 과정에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 형성될 때의 전압, 방전 전류의 크기, SOC 등은 전압 이완이 발생될 수 있는 조건에서 다양하게 변화시킨다.

[318] 이러한 실시예에서, 상기 제어 유닛은, 상기 전압 프로파일에서 상기 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점(C)의 발생, 및/또는, 임계 기울기 범위에 속하는 변곡점(C)에서의 전압 프로파일 기울기, 및/또는, 임계 시간 범위에 속하는 변곡점(C)의 출현 시간이 확인되면, 이차 전지에 포함된 혼합 양극재에서 전압 이완이 발생했음을 간접적으로 검출할 수 있고, 선택적으로는, 상기 측정 시간 동안 모니터된 이차 전지의 전압 변화 패턴에 대응될 수 있는 이차 전지의 상태를 정량적으로 추정할 수 있다.

[319] 또 다른 실시예에서, 상기 제어 유닛은, 상기 이차 전지가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에 미리 설정된 측정 시간 동안 측정된 전압 프로파일에서 상기 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점(C)을 기준으로 변곡점 이전과 이후에 2번의 전압 증가(ΔV_1, ΔV_2)가 감지되는지 여부, 및/또는, 2번의 전압 증가를 합산한 전압 변화량(ΔV_{relax})이 임계 전압 범위에 속하는지 여부, 및/또는, ΔV_1 및/또는 ΔV_2의 전압 변화가 일어나는데 걸린 시간이 임계 시간 범위에 속하는지 여부를 모니터할 수 있다.

[320] 여기서, 상기 측정 시간은 앞서 설명한 실시예에서 개시한 방식과 유사하게 실험을 통하여 설정할 수 있다. 즉, 혼합 양극재가 포함된 이차 전지를 전압 이완이 일어날 수 있는 고유 전압 대역에서 방전을 시키다가 방전을 중단하여 이차 전지를 유휴 상태 또는 무부하 상태로 만들고 이 때 나타나는 이차 전지의 전압 프로파일을 분석하여 상기 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점(C)을 기준으로 변곡점 이전과 이후에 2번의 전압 증가가 감지되는 시간 간격, 및/또는,

전압 변화량(ΔV_{relax})이 감지되는데 걸리는 시간, 및/또는, ΔV_1 및/또는 ΔV_2의 전압 변화가 감지될 때까지 걸리는 시간을 분석하여 미리 설정할 수 있다. 상기 실험 과정에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 형성될 때의 전압, 방전 전류의 크기, SOC 등은 전압 이완이 발생될 수 있는 조건에서 다양하게 변화시킨다.

[321] 이러한 실시예에서, 상기 제어 유닛은, 상기 전압 프로파일에서 상기 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점(C)을 기준으로 변곡점 이전과 이후에 2번의 전압 증가(ΔV_1, ΔV_2), 및/또는, 임계 전압 범위에 속하는 전압 변화량(ΔV_{relax}), 및/또는, 임계 시간 범위에 속하는 시간 조건에서 ΔV_1 및/또는 ΔV_2의 전압 상승이 감지되면 이차 전지에 포함된 혼합 양극재에서 전압 이완이 발생했음을 간접적으로 검출할 수 있고, 선택적으로는, 상기 측정 시간 동안 모니터 된 이차 전지의 전압 변화 패턴에 대응될 수 있는 이차 전지의 상태를 정량적으로 추정할 수 있다.

[322]

[323] 본 출원의 또 다른 실시 양태에서, 적어도 제1 및 제2양극재를 포함하여 고유 전압 대역에서 전압 이완 현상을 나타내는 혼합 양극재가 포함된 이차 전지는, 이차 전지의 상태를 추정하는 이차 전지 관리 장치와 결합될 수 있다.

[324] 도 10은 본 출원의 실시예에 따른 이차 전지 관리 장치(100)의 구성을 개략적으로 도시한 블록도이다.

[325] 도면에 도시된 바와 같이, 상기 이차 전지 관리 장치(100)는, 이차 전지(110)가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 미리 설정된 측정 시간 동안 상기 이차 전지(110)의 전기적 특성을 측정하는 센서(120)과, 상기 측정 시간 동안 측정된 전기적 특성에 기초하여 상기 전압 이완의 발생을 검출하고, 선택적으로는, 상기 전압 이완에 대응하는 이차 전지(110)의 상태를 추정하는 제어 유닛(130)을 포함한다.

[326] 여기서, 상기 측정 시간은 상기 제어 유닛(130)이 상기 전압 이완의 발생을 식별하는 방식에 따라 설정하는 방식이 달라질 수 있다. 상기 측정 시간의 설정 방식은 앞서 설명된 실시 예들에 개시된 다양한 방식 중 어느 하나에 의해 설정될 수 있다.

[327] 상기 전기적 특성은 비제한적인 예시로서 이차 전지(110)의 양극과 음극 사이에 인가되는 전압과, 이차 전지(110)의 전류를 포함할 수 있다.

[328] 상기 전기적 특성은 상기 측정 시간 동안 시간 간격을 두고 반복 측정될 수 있다. 이러한 경우, 반복 측정된 전기적 특성에 관한 데이터들은 프로파일을 형성할 수 있다.

[329] 일 예로, 상기 전기적 특성으로서 이차 전지(110)의 전압이 상기 측정 시간 동안 복수 회 측정되었다면, 측정된 전압 데이터들은 전압 프로파일을 형성할 수 있다. 다른 예로, 상기 전기적 특성으로서 이차 전지(110)의 전류가 상기 측정 시간 동안 복수 회 측정되었다면, 측정된 전류 데이터들은 전류 프로파일을 형성할 수 있다.

[330] 상기 제어 유닛(130)은, 상기 센서(120)로부터 전기적 특성에 관한 측정 값을 제공 받는다. 상기 측정 값은 아날로그 신호 또는 디지털 신호일 수 있다. 상기 제어 유닛(130)은 상기 센서(120)로부터 얻은 복수의 전압 및 전류 값들을 이용하여 전압 프로파일과 선택적으로는 전류 프로파일을 준비할 수 있다.

[331] 상기 센서(120)와 상기 제어 유닛(130)은, 전지 관리 시스템(Battery Management System: BMS)을 구성하고, 상기 전지 관리 시스템은 이차 전지 관리 장치(100) 내에 포함될 수 있다.

[332] 상기 전지 관리 시스템은, 본 출원이 속하는 기술 분야에서 BMS라고 명명되는 시스템일 수 있다. 하지만 본 출원은 이에 한정되지 않으므로, 상기 센서(120)와 상기 제어 유닛(130)과 동일한 기능을 수행하는 구성요소가 포함된 시스템이라면 상기 전지 관리 시스템의 범주에 포함될 수 있다.

[333] 한편, 상기 센서(120)는 상기 전지 관리 시스템의 구성요소가 아니어도 무방하다. 이러한 경우, 상기 전지 관리 시스템은 필수 구성요소로서 제어 유닛(130)을 포함하고, 상기 센서(120)로부터 전기적 특성에 관한 측정 값을 얻을 수 있도록 상기 센서(120)와 전기적으로 결합될 수 있다.

[334] 상기 이차 전지 관리 장치(100)는 부하(140)와 전기적으로 연결된다. 상기 부하(140)는 상술한 각종 전기구동 장치에 포함된 것으로서, 상기 이차 전지(110)가 방전될 때 공급되는 전기 에너지에 의해 작동되는 상기 전기구동 장치 내에 포함된 에너지 소모 장치를 의미한다. 상기 부하는 비제한적인 예시로서 모터와 같은 회전 동력 장치, 인버터와 같은 전력 변환 장치 등이 될 수 있는데, 본 출원이 부하의 종류에 의해 한정되는 것은 아니다.

[335] 상기 이차 전지 관리 장치(100)는, 또한 저장 유닛(160)을 선택적으로 더 포함할 수 있다. 상기 저장 유닛(160)은 정보를 기록하고 소거할 수 있는 저장 매체라면 그 종류에 특별한 제한이 없다. 일 예시로서, 상기 저장 유닛(160)은 RAM, ROM, 레지스터, 하드디스크, 광기록 매체 또는 자기기록 매체일 수 있다. 상기 저장 유닛(160)은 또한 상기 제어 유닛(130)에 의해 접근이 가능하도록 예컨대 데이터 버스 등을 통해 상기 제어 유닛(130)과 연결될 수 있다. 상기 저장 유닛(160)은 또한 상기 제어 유닛(130)이 수행하는 각종 제어 로직을 포함하는 프로그램, 및/또는 상기 제어 로직이 실행될 때 발생되는 데이터를 저장 및/또는 갱신 및/또는 소거 및/또는 전송한다. 상기 저장 유닛(160)은 논리적으로 2개 이상으로 분할 가능하고, 상기 제어 유닛(130) 내에 포함되는 것을 제한하지 않는다.

[336] 상기 이차 전지 관리 장치(100)는, 또한 표시 유닛(150)을 선택적으로 더 포함할 수 있다. 상기 표시 유닛(150)은 상기 제어 유닛(130)이 생성한 정보를 그래픽 인터페이스로 표시할 수 있는 것이라면 그 종류에 특별한 제한이 없다. 일 예시로서, 상기 표시 유닛(150)은 액정 디스플레이, LED 디스플레이, OLED 디스플레이, E-INK 디스플레이, 플렉서블 디스플레이 등일 수 있다. 상기 표시 유닛(150)은 상기 제어 유닛(130)과 직접 또는 간접적으로 연결될 수 있다. 후자의 방식이 채택될 때, 상기 표시 유닛(150)은 상기 제어 유닛(130)이

위치하는 영역과 물리적으로 분리된 영역에 위치할 수 있다. 그리고 상기 표시 유닛(150)과 상기 제어 유닛(130) 사이에 제3의 제어 유닛(미도시)이 개재되어 상기 제3의 제어 유닛이 상기 제어 유닛(130)으로부터 표시 유닛(150)에 표출할 정보를 제공 받아 표시 유닛(150)에 표출할 수 있다. 이를 위해, 상기 제3의 제어 유닛과 상기 제어 유닛(130)이 통신 선로에 의해 연결될 수 있다.

[337] 상기 제어 유닛(130)은, 이차 전지(110)의 상태를 추정하는데 필요한 적어도 하나 이상의 제어 로직을 실행할 수 있는 구성요소로서, 비제한적인 예시로서 미리 정의된 수학적 모델, 룩업 테이블이나 룩업 함수 등을 이용하여 이차 전지(110)의 상태를 추정할 수 있다.

[338] 일 실시 양태에 따르면, 상기 제어 유닛(130)은 미리 정의된 전압 추정 모델을 사용하여 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다. 바람직하게, 상기 전압 추정 모델은 회로 모델에 기초한 것일 수 있다.

[339] 상기 전압 추정 모델은 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후에 상기 센서(120)에 의해 측정된 전압 프로파일을 근사할 수 있는 전압 프로파일을 추정하는 수학적 모델로서, 일반화된 함수로 표현하면 하기 식 (1)과 같다.

[340]

[341] $V_{cell}[k] = V_{cathode}[k] - V_{anode}[k]$ (1)

[342]

[343] 상기 식 (1)에 있어서, $V_{cell}[k]$은 추정된 이차 전지(110)의 전압, $V_{cathode}[k]$는 이차 전지(110)의 양극에 형성되는 추정 전압, 그리고 $V_{anode}[k]$는 이차 전지(110)의 음극에 형성되는 추정 전압이다. 그리고, k는 이차 전지(110)의 전압 측정 시점에 대응되는 시간 인덱스이다. 예를 들어, 상기 센서(120)가 측정한 전압들의 프로파일이 100회에 걸쳐 측정한 전압 데이터들로 구성되어 있다면 상기 k는 0 내지 99의 범위(경계 포함)에 속하는 정수 값을 갖는다. 이하에서, 별도의 언급이 없다면, k가 부여되어 있는 성분(term)들은 k번째로 추정되거나 계산된 성분이다.

[344]

[345] 일 실시예에서, 상기 $V_{cathode}[k]$와 상기 $V_{anode}[k]$는 일반화된 함수로서 하기 식 (2) 및 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

[346]

[347]

[348] $V_{cathode}[k] = f(V_{c1}[k], V_{c2}[k], i_{cell}[k], R_{0_relax}, \dots)$ (2)

[349] $V_{anode}[k] = g(V_a[k], i_{cell}[k], \dots)$ (3)

[350]

[351] 여기서, $V_{c1}[k]$, $V_{c2}[k]$ 및 $V_a[k]$은 비제한적인 예시로서 하기 식 (4), (5) 및 (6)과 같이 일반화시켜 나타낼 수 있다.

[352]

[353] $V_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{impedance_c1}[k]$ (4)

[354] $V_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{impedance_c2}[k]$ (5)

[355] $V_a[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{impedance_a}[k]$ (6)

[356]

[357] 상기 식 (2)에 있어서, 함수 f는 이차 전지(110)의 양극에 대한 전압을 계산하는 함수이고, 상기 식 (3)에 있어서, 함수 g는 이차 전지(110)의 음극에 대한 전압을 계산하는 함수이다. 이러한 함수 f 와 g는 일 실시예에서 회로 모델을 사용하여 유도할 수 있는데, 자세한 방법은 이후에 개시될 것이다.

[358] 상기 식 (2) 내지 (6)에 예시된 연산식들에 있어서, 아래 첨자 c1과 c2는 각각 혼합 양극재에 포함된 제1양극재 및 제2양극재를 의미하고, 아래 첨자 a는 음극에 포함된 음극재를 의미한다. 그리고, 아래 첨자 impedance_c1과 impedance_c2는 각각 상기 제1양극재 및 상기 제2양극재로부터 유래되는 저항 성분, 용량 성분, 인덕터 성분 또는 이들의 조합을 포함하는 임피던스를 나타내고, impedance_a는 음극재로부터 유래되는 저항 성분, 용량 성분, 인덕터 성분 또는 이들의 조합을 포함하는 임피던스를 나타낸다.

[359] 상기 식 (2)를 참조하면, 양극의 전위 $V_{cathode}[k]$를 계산하는데 사용되는 함수 f 는 입력 파라미터로서, 적어도 $V_{c1}[k]$, $V_{c2}[k]$, $i_{cell}[k]$ 및 R_{0_relax}을 포함한다. 그리고 음극의 전위 $V_{anode}[k]$를 계산하는데 사용되는 함수 g 는 입력 파라미터로서, 적어도 $V_a[k]$ 및 $i_{cell}[k]$을 포함한다. 함수 f 와 g 에 포함된 기호 '...'는, 필요에 따라 다른 파라미터들이 입력 파라미터로서 추가될 수 있음을 나타낸다.

[360] 상기 함수 f 와 g 에 있어서, $i_{cell}[k]$는 공통 파라미터로서 이차 전지(110)를 통해 흐르는 전류를 나타낸다. 상기 $i_{cell}[k]$은 센서(120)에 의해 검출될 수 있다. 상기 이차 전지(110)가 방전 상태에 있을 때 상기 $i_{cell}[k]$는 방전 전류이다. 상기 이차 전지(110)가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되면 상기 $i_{cell}[k]$는 실질적으로 0 이 되거나, 무시할 만한 수준의 작은 값으로 감소된다.

[361] 상기 함수 f 및 g는 $i_{cell}[k]$ 이외에도 여러 가지 파라미터들을 포함한다. 이하, 함수 f 및 g 별로 상기 여러 가지 파라미터들을 고찰하면 다음과 같다.

[362]

[363] <함수 f의 입력 파라미터들>

[364] 함수 f에 있어서, $V_{c1}[k]$는, 제1양극재와 작동 이온의 반응 결과로서 제1양극재에 형성되는 전압으로서, 적어도 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$와 $V_{impedance_c1}[k]$의 합으로 표시된다.

[365] 상기 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$는 제1양극재의 개방 전압 성분으로서, 제1양극재의 상태인 $z_{c1}[k]$에 따라 변하는 함수이다. $z_{c1}[k]$는 작동 이온이 상기 제1양극재와 반응할수록 1부터 0까지 감소하므로, 상기 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$는 $z_{c1}[k]$가 감소함에 따라 함께 감소하는 경향을 가진다. 상기 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$는 상기 제1양극재를 사용하여 하프 셀을 만들고 SOC(즉, $z_{c1}[k]$)가 1부터 0이 될 때까지 방전을 하면서 하프 셀의 개방 전압 프로파일을 측정하여 미리 정의할 수 있다.

[366] 상기 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$는, 비제한적인 예시로서, 상기 개방 전압 프로파일을

구성하는 각각의 $z_{c1}[k]$에 대한 개방 전압 값을 테이블의 형태로 데이터화한 룩업 테이블일 수도 있고, 상기 개방 전압 프로파일을 수치 해석을 통해 함수화한 룩업 함수일 수도 있다.

[367] 상기 $z_{c1}[k]$는 제1양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 전체 용량을 Q_{c1}이라고 할 때 작동 이온의 삽입이 시작되면 상기 Q_{c1} 대비 삽입된 작동 이온 용량의 비율에 반비례하여 1 로부터 감소하다가 전체 용량 Q_1에 해당하는 작동 이온이 모두 삽입되면 0 이 되는 파라미터이다. 즉, 상기 $z_{c1}[k]$는 상기 제1양극재와 반응한 작동 이온의 량과 관련된 파라미터로서, 앞서 언급한 제1양극재의 하프 셀에 대한 SOC에 대응될 수 있다. 따라서 상기 $z_{c1}[k]$는 제1양극재의 상태를 나타내는 파라미터라고 볼 수 있다.

[368] 상기 $V_{impedance_c1}[k]$는 상기 제1양극재로부터 유래되는 저항 성분, 용량 성분, 인덕터 성분 또는 이들의 조합을 포함하는 임피던스에 의해 형성되는 전압 성분을 나타낸다. 상기 임피던스는 상기 제1양극재의 종류에 따라 달라질 수 있고, 상기 제1양극재의 전기화학적 특성 상 임피던스가 없다면 상기 $V_{impedance_c1}[k]$가 0 이 되는 것을 배제하지 않는다. 또한, 상기 임피던스에 포함된 적어도 하나 이상의 성분들은 직렬 및/또는 병렬로 연결될 수 있다. 또한, 상기 $V_{impedance_c1}[k]$는 제1양극재와 작동 이온이 반응하면서 생기는 전류의 영향을 받아 변한다. 따라서 상기 $V_{impedance_c1}[k]$는 통상적인 회로 이론에 의해 유도되는 임피던스 전압 계산식을 사용하여 계산할 수 있다.

[369] 또한, 함수 f 에 있어서, $V_{c2}[k]$는, 제2양극재와 작동 이온의 반응 결과로서 제2양극재에 형성되는 전압으로서, 적어도 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$와 $V_{impedance_c2}[k]$의 합으로 표시된다.

[370] 상기 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$는 제2양극재의 개방 전압 성분으로서, 제2양극재의 상태인 $z_{c2}[k]$에 따라 변하는 함수이다. $z_{c2}[k]$는 작동 이온이 상기 제2양극재와 반응할수록 1부터 0까지 감소하므로, 상기 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$는 $z_{c2}[k]$가 감소함에 따라 함께 감소하는 경향을 가진다. 상기 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$는 상기 제2양극재를 사용하여 하프 셀을 만들고 SOC(즉, $z_{c2}[k]$)가 1부터 0이 될 때까지 방전을 하면서 하프 셀의 개방 전압 프로파일을 측정하여 미리 정의할 수 있다.

[371] 상기 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$는, 비제한적인 예시로서, 상기 개방 전압 프로파일을 구성하는 각각의 $z_{c2}[k]$에 대한 개방 전압 값을 테이블의 형태로 데이터화한 룩업 테이블일 수도 있고, 상기 개방 전압 프로파일을 수치 해석을 통해 함수화한 룩업 함수일 수도 있다.

[372] 상기 $z_{c2}[k]$는 제2양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 전체 용량을 Q_{c2}라고 할 때 작동 이온의 삽입이 시작되면 상기 Q_{c2} 대비 삽입된 작동 이온 용량의 비율에 반비례하여 1 로부터 감소하다가 전체 용량 Q_{c2}에 해당하는 작동 이온이 모두 삽입되면 0 이 되는 파라미터이다. 즉, 상기 $z_{c2}[k]$는 상기 제2양극재와 반응한 작동 이온의 량과 관련된 파라미터로서, 앞서 언급한 제2양극재의 하프 셀에 대한 SOC에 대응될 수 있다. 따라서 상기 $z_{c2}[k]$는 제2양극재의 상태를 나타내는

파라미터라고 볼 수 있다.

[373] 상기 $V_{impedance_c2}[k]$는 상기 제2양극재로부터 유래하는 저항 성분, 용량 성분, 인덕터 성분 또는 이들의 조합을 포함하는 임피던스에 의해 형성되는 전압 성분을 나타낸다. 상기 임피던스는 상기 제2양극재의 종류에 따라 달라질 수 있고, 상기 제2양극재의 전기화학적 특성 상 임피던스가 없다면, 상기 $V_{impedance_c2}[k]$가 0 이 되는 것을 배제하지 않는다. 또한, 상기 임피던스에 포함된 적어도 하나 이상의 성분들은 직렬 및/또는 병렬로 연결될 수 있다. 또한, 상기 $V_{impedance_c2}[k]$는 제2양극재와 작동 이온이 반응하면서 생기는 전류의 영향을 받아 변한다. 따라서 상기 $V_{impedance_c2}[k]$는 통상적인 회로 이론에 의해 유도되는 임피던스 전압 계산 식을 사용하여 계산할 수 있다.

[374] 상기 함수 f에 포함된 또 다른 입력 파라미터인 R_{0_relax}는, 혼합 양극재에서 전압 이완이 생겼을 때 작동 이온이 양극재들 사이에서 전달되는 과정에서 작동 이온들의 이동을 방해하는 저항 성분을 나타낸다. 즉, 양극재들 사이에서 이루어지는 작동 이온의 전달은 전류의 흐름으로 등가 해석이 가능하므로 R_{0_relax}는 전기 회로적 관점에서 전류가 흐르는 경로 상에 존재하는 직렬 저항 성분을 나타낸다고 볼 수 있다.

[375] 상기 R_{0_relax}는 제1 및 제2양극재에 삽입된 작동 이온의 량에 따라 가변되므로 상기 제1 및 제2양극재를 각각 작동 이온의 리시버 및 도우너로 가정하고 상기 R_{0_relax}의 변화 거동을 설명하면 다음과 같다.

[376] 상기 R_{0_relax}는 전기적 관점에서 작동 이온들의 이동을 방해하는 저항 성분에 해당하므로, 저항 성분이 커지면 작동 이온의 전달이 완료되는데 소요되는 시간, 즉 전압 이완 시간이 걸어진다. 여기서, 전압 이완 시간은 도 9의 τ_{relax}로 정의한다. 따라서 상기 전압 이완 시간(τ_{relax})을 증가시키는 요인은 R_{0_relax}의 크기를 증가시키는 요인으로 작용하고 반대로 상기 전압 이완 시간(τ_{relax})을 감소시키는 요인은 R_{0_relax}의 크기를 감소시키는 요인으로 작용한다.

[377] 구체적으로, 전압 이완이 가능한 고유 전압 대역에서 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때(즉, k=0 일 때) 제2양극재에 삽입되어 있는 작동 이온의 용량이 크면, 제1양극재에 전달할 작동 이온이 그 만큼 더 많아지므로 전압 이완 시간(τ_{relax})이 길어진다. 따라서 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 제2양극재에 삽입된 작동 이온의 용량이 클수록, 즉 $z_{c2}[0]$이 작을수록 R_{0_relax}의 크기는 증가하고 그 반대의 해석(vice versa)도 가능하다. 또한, 전압 이완이 가능한 고유 전압 대역에서 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때(즉, k=0 일 때) 제1양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 잔여 용량이 어느 정도 남아 있는지도 R_{0_relax}의 크기에 영향을 미친다. 즉, 제1양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 잔여 용량이 많으면, 작동 이온의 전달이 그 만큼 빠르게 이루어져 전압 이완 시간(τ_{relax})이 짧아진다. 따라서 제1양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 잔여 용량이 많을수록, 즉 $z_{c1}[0]$가 클수록 R_{0_relax}의 크기는 감소하고 그 반대의 해석(vice versa)도 가능하다. 이러한 R_{0_relax}의 변화 거동을

고려할 때, R_{0_relax}는 비제한적인 예시로서 하기 식 (7)과 같이 일반화시켜 표시할 수 있는 파라미터로부터 추정될 수 있다.

[378]

[379] $$\frac{(1-z_{c2})Q_{c1}}{z_{c1}Q_{c2}} \quad (7)$$

[380]

[381] <함수 g 의 입력 파라미터들>

[382] 함수 g에 있어서, $V_a[k]$는, 음극재와 작동 이온의 반응 결과로서 음극재에 형성되는 전압으로서, 적어도 $OCV_a(z_a[k])$와 $V_{impedance_a}[k]$의 합으로 표시된다.

[383] 상기 $OCV_a(z_a[k])$는 음극재의 개방 전압 성분으로서, 음극재의 상태인 $z_a[k]$에 따라 변하는 함수이다. $z_a[k]$는 음극재의 상태가 감소할수록, 즉 작동 이온이 음극재로부터 탈리될수록 감소한다. 참고로, 음극재의 관점에서는 상태가 감소되면 작동 이온이 음극재로부터 탈리되는 것을 의미한다. 따라서 상기 $OCV_a(z_a[k])$는 $z_a[k]$가 감소함에 따라 증가하는 경향을 가진다. 상기 $OCV_a(z_a[k])$는 상기 음극재를 사용하여 하프 셀을 구성한 후 SOC(즉, $z_a[k]$)가 1부터 0이 될 때까지 방전 실험을 수행하여 얻은 개방 전압 프로파일을 이용하여 정의할 수 있다.

[384] 상기 $OCV_a(z_a[k])$는, 비제한적인 예시로서, 상기 개방 전압 프로파일을 구성하는 각각의 $z_a[k]$에 대한 개방 전압 값을 테이블의 형태로 데이터화한 룩업 테이블일 수도 있고, 상기 개방 전압 프로파일을 수치 해석을 통해 함수화한 룩업 함수일 수도 있다.

[385] 상기 $z_a[k]$는 음극재로부터 작동 이온이 탈리될 수 있는 전체 용량을 Q_a라고 할 때 작동 이온의 탈리가 시작되면 상기 Q_a 대비 탈리된 작동 이온 용량의 비율에 반비례하여 1 로부터 감소하다가 전체 용량 Q_a에 해당하는 작동 이온이 모두 탈리되면 0 이 되는 파라미터이다. 따라서 상기 $z_a[k]$는 상기 음극재로부터 탈리된 작동 이온의 량과 관련된 파라미터로서, 앞서 언급한 음극재의 하프 셀에 대한 SOC에 대응될 수 있다. 또한, 상기 음극재로부터 탈리된 작동 이온의 비율은 곧 이차 전지의 상태와 동일하므로 상기 $z_a[k]$는 이차 전지의 상태 파라미터인 $z_{cell}[k]$에 대응될 수 있다.

[386] 상기 $V_{impedance_a}[k]$는 상기 음극재로부터 유래되는 저항 성분, 용량 성분, 인덕터 성분 또는 이들의 조합을 포함하는 임피던스에 의해 형성되는 전압 성분을 나타낸다. 상기 임피던스는 상기 음극재의 종류에 따라 달라질 수 있고, 상기 음극재의 전기화학적 특성 상 임피던스가 없다면, 상기 $v_{impedance_a}[k]$가 0 이 되는 것을 배제하지 않는다. 또한, 상기 임피던스에 포함된 적어도 하나 이상의 성분들은 직렬 및/또는 병렬로 연결될 수 있다. 또한, 상기 $V_{impedance_a}[k]$는 음극재와 작동 이온이 반응하면서 생기는 전류의 영향을 받아 변한다. 따라서 상기 $V_{impedance_a}[k]$는 통상적인 회로 이론에 의해 유도되는 임피던스 전압

계산식을 사용하여 계산할 수 있다.

[387] 상술한 식들로부터, $V_{cell}[k]$, $V_{c1}[k]$, $V_{c2}[k]$ 및 $V_a[k]$를 다시 한번 정리하면, 하기 식 (8), (9), (10) 및 (11)과 같다.

[388]

[389] $V_{cell}[k] = f(V_{c1}[k], V_{c2}[k], i_{cell}[k], R_{0_relax}, \ldots)\text{-}g(V_a[k], i_{cell}[k],\ldots)$ (8)

[390] $V_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{impedance_c1}[k]$ (9)

[391] $V_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{impedance_c2}[k]$ (10)

[392] $V_a[k]= OCV_a(z_a[k]) + V_{impedance_a}[k]$ (11)

[393]

[394] 이하에서는, 보다 구체적인 실시예로서 회로 모델을 사용하여 유도될 수 있는 전압 추정 모델을 예시한다. 하지만 본 출원이 개시된 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 전압 추정 모델의 유도에 사용될 수 있는 회로 모델은 이차 전지에 포함된 혼합 양극재의 종류에 따라 얼마든지 변형이 가능하다. 따라서 혼합 양극재의 변경에 수반하여 회로 모델에 변형이 가해지더라도 변형된 회로 모델 또한 본 출원에서 개시하는 회로 모델의 범주 내에 포함되는 것으로 해석하여야 함은 자명하다.

[395]

[396] 도 11은 본 출원의 일 실시예에 따른 전압 추정 모델이 유도될 수 있는 회로 모델(200)을 예시한 회로도이다.

[397] 도 11을 참조하면, 상기 회로 모델(200)은, 음극 회로 유닛(210)와 양극 회로 유닛(220)를 포함하고, 상기 양극 회로 유닛(220)는 적어도 제1양극재 회로 유닛(221)와 제2양극재 회로 유닛(222)를 포함한다.

[398] 상기 음극 회로 유닛(210)는 음극재의 개방 전압 성분(210a)과 음극재의 전기화학적 물성과 관련된 임피던스 성분(210b)을 포함한다. 이차 전지가 방전될 때 상기 음극재의 개방 전압 성분(210a)과 임피던스 성분(210b)의 양단에는 각각 $OCV_a(z_a[k])$ 및 $V_{impedance_a}[k]$에 해당하는 전압차가 생긴다. 상기 $OCV_a(z_a[k])$ 및 $V_{impedance_a}[k]$에 대해서는 식 (11)를 참조하여 설명한 바 있다.

[399] 일 실시예에서, 상기 음극재의 임피던스 성분(210b)은, 회로 성분으로서 병렬로 연결된 저항 성분(R_a) 및 용량 성분(C_a)을 포함하는 RC 회로, 및 이 RC 회로와 직렬로 연결된 저항 성분(R_{0_a})을 포함한다. 상기 음극재의 임피던스 성분(210b)에 포함된 상기 저항 성분 R_a 및 R_{0_a}와, 용량 성분 C_a는 적어도 음극재의 전기화학적 물성과 음극에 포함된 금속 집전체 등의 전기적 물성에 의해 그 값이 결정된다. 또한, 상기 음극재의 임피던스 성분(210b)에 포함되는 저항 성분 및/또는 용량 성분은 생략이 가능하다. 또한 상기 음극재의 임피던스 성분(210b)은 다른 저항 성분, 다른 용량 성분, 다른 인덕터 성분, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[400] 상기 제1양극재 회로 유닛(221)는, 제1양극재의 개방 전압 성분(221a)과 제1양극재의 임피던스 성분(221b)을 포함한다. 상기 이차 전지가 방전될 때 상기

제1양극재의 개방 전압 성분(221a)과 임피던스 성분(221b)의 양단에는 각각 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 및 $V_{impedance_c1}[k]$에 해당하는 전압차가 생긴다. 상기 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 및 $V_{impedance_c1}[k]$에 대해서는 식 (9)를 참조하여 설명한 바 있다.

[401] 일 실시예에서, 상기 제1양극재의 임피던스 성분(221b)은, 회로 성분으로서 병렬로 연결된 저항 성분(R_{c1}) 및 용량 성분(C_{c1})을 포함하는 RC 회로, 및 이 RC 회로와 직렬로 연결된 저항 성분(R_{0_c1})을 포함한다. 상기 제1양극재의 임피던스 성분(221b)에 포함된 상기 저항 성분 R_{c1} 및 R_{0_c1}과 용량 성분 C_{c1}은 적어도 제1양극재의 전기화학적 물성과 양극에 포함된 금속 집전체 등의 전기적 물성에 의해 그 값이 결정된다. 또한, 상기 제1양극재의 임피던스 성분(221b)에 포함되는 저항 성분 및/또는 용량 성분은 생략이 가능하다. 또한 상기 제1양극재의 임피던스 성분(221b)은, 다른 저항 성분, 다른 용량 성분, 다른 인덕터 성분, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[402] 상기 제2양극재 회로 유닛(222)는, 제2양극재의 개방 전압 성분(222a)과 임피던스 성분(222b)을 포함한다. 상기 이차 전지가 방전될 때 상기 제2양극재의 개방 전압 성분(222a)과 임피던스 성분(222b)의 양단에는 각각 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 및 $V_{impedance_c2}[k]$에 해당하는 전압차가 생긴다. 상기 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 및 $V_{impedance_c2}[k]$에 대해서는 식 (10)을 참조하여 설명한 바 있다.

[403] 일 실시예에서, 상기 제2양극재의 임피던스 성분(222b)은, 회로 성분으로서 병렬로 연결된 저항 성분(R_{c2}) 및 용량 성분(C_{c2})을 포함하는 RC 회로, 및 이 RC 회로와 직렬로 연결된 저항 성분(R_{0_c2})을 포함한다. 상기 제2양극재의 임피던스 성분(222b)에 포함된 상기 저항 성분 R_{c2} 및 R_{0_c2}와 용량 성분 C_{c2}는 적어도 제2양극재의 전기화학적 물성과 양극에 포함된 금속 집전체의 전기적 특성 등에 의해 그 값이 결정된다. 또한, 상기 제2양극재의 임피던스 성분(222b)에 포함되는 저항 성분 및/또는 용량 성분은 생략이 가능하다. 또한 상기 제2양극재의 임피던스 성분(222b)은 다른 저항 성분, 다른 용량 성분, 다른 인덕터 성분, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[404] 한편, 이차 전지가 방전되는 동안에는, 작동 이온이 음극에 포함된 음극재로부터 탈리되어 양극에 포함된 혼합 양극재로 이동한다. 이러한 작동 이온의 이동은 회로 모델(200)에서 전류의 흐름(i_{cell}, i_{c1}, i_{c2})으로 나타낼 수 있다. 또한, 작동 이온 하나의 관점에서 보면 이차 전지의 방전 중에 음극에서 양극으로 이동한 작동 이온은 제1양극재 또는 제2양극재 중 어느 하나와만 반응을 하는 배타성을 보인다. 따라서 이러한 반응의 배타성을 회로 모델(200)에 반영하면 음극에서 양극으로 흐르는 전류의 일부는 제1양극재 측으로 흐르는 전류(i_{c1})가 되고 나머지는 제2양극재 측으로 흐르는 전류(i_{c2})가 된다고 볼 수 있다. 이러한 전류의 나뉨은 병렬 회로에서 나타나는 현상이다. 따라서 상기 회로 모델(200)에서, 상기 제1양극재 회로 유닛(221)와 제2양극재 회로 유닛(222)는 병렬로 연결된다. 하지만 제1양극재와 제2양극재의 전기적 연결 방식은 혼합 양극재를 구성하는 양극재의 종류와 이차 전지의 작동 메커니즘에

따라서 얼마든지 변형될 수 있음은 자명하다.

[405] 상기 음극에서 양극으로 흐르는 전류는 이차 전지가 방전되는 동안 이차 전지 내부에 흐르는 전체 전류에 해당하므로 이차 전지의 방전 전류인 $i_{cell}[k]$와 그 크기가 동일하다. 따라서 회로 모델에 표시된 노드 n을 기준으로 전류 방정식을 유도하면 하기 식 (12)와 같다.

[406]

[407] $-i_{cell}[k] = i_{c1}[k]+i_{c2}[k]$ (12)

[408]

[409] 상기 식 (12)에 있어서, 이차 전지가 충전 중일 때, $i_{cell}[k]$는 음의 값이고 $i_{c1}[k]$ 및 $i_{c2}[k]$는 양의 값을 가진다. 반대로, 이차 전지가 방전 중일 때, $i_{cell}[k]$은 양의 값이고 $i_{c1}[k]$ 및 $i_{c2}[k]$는 음의 값을 가진다.

[410] 한편, 저항 성분 R_{0_c1} 양단의 전압 차를 $V_{R0_c1}[k]$로, 저항 성분 R_{0_c2} 양단의 전압 차를 $V_{R0_c2}[k]$라고 정의할 때, 식 (12)의 $i_{c1}[k]$과 $i_{c2}[k]$는 오옴의 법칙에 의해 각각 하기 식 (13) 및 (14)와 같이 나타낼 수 있다.

[411]

[412] $i_{c1}[k]= V_{R0_c1}[k]/R_{0_c1}$ (13)

[413] $i_{c2}[k]= V_{R0_c2}[k]/R_{0_c2}$ (14)

[414]

[415] 또한, 저항 성분 R_{0_c1}과 R_{0_c2}의 왼쪽 단자에 인가되는 전압을 각각 $V^*_{c1}[k]$ 및 $V^*_{c2}[k]$로 정의하고 양극 단자에 인가되는 전압을 $V_{cathode}[k]$라고 정의하면, 식 (13)과 (14)의 $V_{R0_c1}[k]$와 $V_{R0_c2}[k]$는 각각 하기 식 (15) 및 (16)과 같이 나타낼 수 있다.

[416]

[417] $V_{R0_c1}[k] = V_{cathode}[k] - V^*_{c1}[k]$ (15)

[418] $V_{R0_c2}[k] = V_{cathode}[k] - V^*_{c1}[k]$ (16)

[419]

[420] 상기 식 (13), (14), (15) 및 (16)을 식 (12)에 적용하면, 식 (12)는 하기 식 (17)과 같이 정리할 수 있다.

[421]

[422] $-i_{cell}[k] = i_{c1}[k]+i_{c2}[k]$

[423] $= (V_{cathode}[k] - V^*_{c1}[k])/R_{0_c1} + (V_{cathode}[k] - V^*_{c2}[k])/R_{0_c2}$

[424] $V_{cathode}(1/R_{0_c1} + 1/R_{0_c2}) = V^*_{c1}[k]/R_{0_c1} + V^*_{c2}[k]/R_{0_c2} - i_{cell}[k]$

[425] $V_{cathode} = \{R_{0_c1}R_{0_c2}/(R_{0_c1}+R_{0_c2})\}(V^*_{c1}[k]/R_{0_c1} + V^*_{c2}[k]/R_{0_c2} - i_{cell}[k]$ (17)

[426]

[427] 또한, 식 (15), (16) 및 (17)을 각각 식 (13) 및 (14)에 적용하면, 식 (13)과 (14)는 하기 식 (18) 및 (19)와 같이 정리할 수 있다.

[428]

[429] $$i_{c1}[k] = \frac{V_{cathode}[k] - V^*_{c1}[k]}{R_{0_c1}}$$

[430] $$i_{c1}[k]=\frac{V^{*}_{c2}[k]-V^{*}_{c1}[k]-i_{cell}[k]R_{0_c2}}{R_{0_c1}+R_{0_c2}} \quad (18)$$

[431] $$i_{c2}[k]=\frac{V_{cathode}[k]-V^{*}_{c2}[k]}{R_{0_c2}}$$

[432] $$i_{c2}[k]=\frac{V^{*}_{c1}[k]-V^{*}_{c2}[k]-i_{cell}[k]R_{0_c1}}{R_{0_c1}+R_{0_c2}} \quad (19)$$

[433]

[434] 한편, 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222)를 연결하는 노드 n을 기준 전위로 볼 때, $V^{*}_{c1}[k]$와 $V^{*}_{c2}[k]$는 각각 하기 식 (20) 및 (21)와 같이 나타낼 수 있다.

[435]

[436] $$V^{*}_{c1}[k]=OCV_{c1}(z_{c1}[k])+V_{RC_c1}[k] \quad (20)$$

[437] $$V^{*}_{c2}[k]=OCV_{c2}(z_{c2}[k])+V_{RC_c2}[k] \quad (21)$$

[438]

[439] 상기 식 (20)에서, $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$는 제1양극재의 개방 전압 성분(221a)에 의해 형성되는 전압이고, $V_{RC_c1}[k]$는 제1양극재의 임피던스 성분(221b)에 포함된 RC 회로에 의해 형성되는 전압이다. 마찬가지로, 상기 식 (21)에서, $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$는 제2양극재의 개방 전압 성분(222a)에 의해 형성되는 전압이고, $V_{RC_c2}[k]$는 제2양극재의 임피던스 성분(222b)에 포함된 RC 회로에 의해 형성되는 전압이다.

[440] 상기 식 (20) 및 (21)를 이용하면, 식 (17), (18) 및 (19)는 각각 하기의 식 (22), (23) 및 (24)와 같이 정리할 수 있다.

[441]

[442] $V_{cathode}[k]=\{R_{0_c1}R_{0_c2}/(R_{0_c1}+R_{0_c2})\}\{(OCV_{c1}(z_{c1}[k])+V_{RC_C1}[k])/R_{0_c1}+(OCV_{c2}(z_{c2}[k])+V_{RC_C2}[k])/R_{0_c2}-i_{cell}[k]\}$ (22)

[443] $i_{c1}[k]=\{(OCV_{c2}(z_{c2}[k])+V_{RC_C2}[k])-(OCV_{c1}(z_{c1}[k])+V_{RC_C1}[k])-i_{cell}[k]R_{0_c2}\}\div\{R_{0_c1}+R_{0_c2}\}$ (23)

[444] $i_{c2}[k]=\{(OCV_{c1}(z_{c1}[k])+V_{RC_C1}[k])-(OCV_{c2}(z_{c2}[k])+V_{RC_C2}[k])-i_{cell}[k]R_{0_c1}\}\div\{R_{0_c1}+R_{0_c2}\}$ (24)

[445]

[446] 상기 식 (22), (23), 및 (24)에서, $V_{RC_c1}[k]$와 $V_{RC_c2}[k]$는 각각 제1 및 양극재 회로 유닛(221, 222)의 RC 회로에 형성되는 전압이다. 일반적으로, RC 회로의 전압과 전류는 시간 t가 변화함에 따라 하기의 미분 방정식 (25)를 만족한다. 따라서 식 (25)를 이산 시간 방정식(discrete-time equation)으로 변환하면 하기 식 (26)과 같이 나타낼 수 있다. 식 (26)에 있어서, Δt는 전류와 전압의 측정 간격을 나타낸다.

[447]

[448] $dV(t)/dt=-V(t)/RC+i(t)/C$ (25)

[449] $$V[k+1]=V[k]e^{-\frac{\Delta t}{RC}}+R(1-e^{-\frac{\Delta t}{RC}})i[k] \quad (26)$$

[450]

[451] RC 회로 방정식에 해당하는 식 (26)을 이용하면, 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222)의 RC 회로에 의해 각각 형성되는 전압 $V_{RC_c1}[k]$와 $V_{RC_c2}[k]$는 하기 식 (27) 및 (28)과 같이 이산 시간 방정식으로 나타낼 수 있다.

[452]

[453]
$$V_{RC_C1}[k+1]=V_{RC_C1}[k]e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}}+R_{c1}(1-e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}})i_{c1}[k] \quad (27)$$

[454]
$$V_{RC_C2}[k+1]=V_{RC_C2}[k]e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}}+R_{c2}(1-e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}})i_{c2}[k] \quad (28)$$

[455]

[456]

[457] 상기 식 (27)은 제1양극재 회로 유닛(221)에 포함된 임피던스 성분 중 RC 회로에 의해 형성되는 전압 계산식이다. 상기 제1양극재 회로 유닛(221)의 임피던스는 저항 R_{0_c1}을 더 포함한다. 따라서 상기 제1양극재 회로 유닛(221)의 임피던스에 의해 형성되는 전압을 계산하는 임피던스 전압 계산식은 상기 식 (27)에 저항 R_{0_c1}에 의해 형성되는 전압 $R_{0_c1}*i_{c1}[k]$를 합하면 유도할 수 있다.

[458] 또한, 상기 식 (28)은 제2양극재 회로 유닛(222)에 포함된 임피던스 성분 중 RC 회로에 의해 형성되는 전압 계산식이다. 상기 제2양극재 회로 유닛(222)의 임피던스는 저항 R_{0_c2}을 더 포함한다. 따라서 상기 제2양극재 회로 유닛(222)의 임피던스에 의해 형성되는 전압을 계산하는 임피던스 전압 계산식은 상기 식 (28)에 저항 R_{0_c2}에 의해 형성되는 전압 $R_{0_c2}*i_{c2}[k]$를 합하면 유도할 수 있다.

[459] 한편, 상기 식 (22)를 참조하면, 양극 단자의 전압 $V_{cathode}[k]$는 4개의 변수, 즉 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222)의 개방 전압 성분에 의해 형성되는 전압 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 및 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$와 RC 회로에 의해 형성되는 전압 $V_{RC_c1}[k]$ 및 $V_{RC_c2}[k]$에 의해 결정된다.

[460] 상기 4개의 변수 중에서, $z_{c1}[k]$ 및 $z_{c2}[k]$에 대응되는 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 및 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$는 앞서 언급한 바와 같이 사전에 룩업 테이블 또는 룩업 함수로서 정의될 수 있다. 따라서 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 및 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$는 각각 $z_{c1}[k]$ 및 $z_{c2}[k]$를 알면 곧 바로 계산이 가능하다.

[461] 상기 $z_{c1}[k]$ 및 $z_{c2}[k]$는 Δt 동안 제1 및 제2양극재로 각각 흘러 들어가는 전류인 $i_{c1}[k]$와 $i_{c1}[k]$에 의해 그 값이 변화된다. 따라서 상기 $z_{c1}[k]$ 및 $z_{c2}[k]$에 관한 이산 시간 방정식은 하기 식 (29) 및 (30)과 같이 나타낼 수 있다.

[462]

[463]
$$z_{c1}[k+1]=z_{c1}[k]+i_{c1}[k]\frac{\Delta t}{Q_{c1}} \quad (29)$$

[464] $$z_{c2}[k+1]=z_{c2}[k]+i_{c2}[k]\frac{\Delta t}{Q_{c2}} \quad (30)$$

[465]

[466] 상기에서 유도된 4개의 이산 시간 방정식인 (27), (28), (29) 및 (30)을 이용하여 양극 단자의 전압 $V_{cathode}[k]$를 계산하기 위해서는, k가 0일 때의 $V_{RC_c1}[0]$, $V_{RC_c2}[0]$, $z_{c1}[0]$, $z_{c2}[0]$, $i_{c1}[0]$, $i_{c2}[0]$를 특정한 값으로 초기화할 필요가 있다. 그런데, 식 (23) 및 (24)를 참조하면, $i_{c1}[0]$ 및 $i_{c2}[0]$은 $V_{RC_c1}[0]$, $V_{RC_c2}[0]$, $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$에 의해 결정되므로, 초기화가 필요한 값은 결국 $V_{RC_c1}[0]$, $V_{RC_c2}[0]$, $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$으로 줄어든다.

[467] 상기 초기화가 필요한 값들 중에서, $V_{RC_c1}[0]$, $V_{RC_c2}[0]$는 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 된 이후에 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222)에 포함된 RC 회로에 형성되는 전압이다. 그런데 상기 RC 회로는 전류가 흐르더라도 전압 변화가 서서히 일어난다. 따라서, 일 실시예에서, 상기 $V_{RC_c1}[0]$ 및 $V_{RC_c2}[0]$는, 하기 식 (31) 및 (32)와 같이 초기 조건 값으로 0을 설정할 수 있다. 물론, $V_{RC_c1}[0]$ 및 $V_{RC_c2}[0]$는 이차 전지에 포함된 혼합 양극재의 종류에 따라 0 보다 큰 값이 설정될 수 있다.

[468]

[469] $V_{RC_c1}[0] = 0$ (31)

[470] $V_{RC_c2}[0] = 0$ (32)

[471]

[472] 상기와 같이, $V_{RC_c1}[0]$ 및 $V_{RC_c2}[0]$가 초기화되면, 제1양극재 회로 유닛(221)와 제2양극재 회로 유닛(222)에 포함된 임피던스 전압 성분 $V_{impedance_c1}[k]$ 및 $V_{impedance_c2}[k]$는 각각 $R_{0_c1}*i_{c1}[0]$ 및 $R_{0_c2}*i_{c2}[0]$로 초기화될 수 있다.

[473] 또한, $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$는 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 제1 및 제2양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 잔여 용량이 어느 정도인지 나타낸다. 상기 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$는 $OCV^{-1}{}_{c1}(OCV_{c1}[0])$ 및 $OCV^{-1}{}_{c2}(OCV_{c2}[0])$ 값으로 초기화할 수 있다. 여기서, $OCV^{-1}{}_{c1}$및 $OCV^{-1}{}_{c1}$는 룩업 테이블 또는 룩업 함수로서 사전에 정의될 수 있는 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 및 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$의 역변환 룩업 테이블 또는 역변환 룩업 함수에 해당한다. 따라서, 상기 $OCV^{-1}{}_{c1}$및 $OCV^{-1}{}_{c1}$는 각각 제1 및 제2양극재 회로 유닛의 개방 전압 성분에 형성되는 전압인 $OCV_{c1}[0]$ 및 $OCV_{c2}[0]$과 대응될 수 있는 제1 및 제2양극재의 상태 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$를 산출하는 연산자라고 볼 수 있다.

[474] 한편, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환된 직후에는, 상기 $OCV_{c1}[0]$ 및 $OCV_{c2}[0]$의 값을 정확히 알 수 없다. 따라서 상기 $OCV_{c1}[0]$ 및 $OCV_{c2}[0]$는 일 실시예로서 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환된 직후에 측정된 이차 전지의 전압($V_{cell}[0]$)을 이용하여 하기 식 (33) 및 (34)와 같이

근사적으로 설정할 수 있다. 다만, 이차 전지에 포함된 혼합 양극재의 종류나 이차 전지의 동작 메커니즘에 따라 하기 식 (33) 및 (34)는 얼마든지 변형이 가능하다.

[475]

[476] $V_{cell}[0] \cong OCV_{c1}(z_{c1}[0]) - OCV_a(z_a[0])$

[477] $OCV_{c1}(z_{c1}[0]) \cong V_{cell}[0], z_a[0] = z_{cell}[0]$ 이라고 가정하면,

[478] $OCV_{c1}[0] \cong V_{cell}[0] + OCV_a(z_{cell}[0])$ (33)

[479]

[480] $V_{cell}[0] \cong OCV_{c2}(z_{c2}[0]) - OCV_a(z_a[0])$

[481] $OCV_{c2}(z_{c2}[0]) \cong V_{cell}[0], z_a[0] = z_{cell}[0]$ 이라고 가정하면,

[482] $OCV_{c2}[0] \cong V_{cell}[0] + OCV_a(z_{cell}[0])$ (34)

[483]

[484] 상기 식 (33) 및 (34)에서, $z_{cell}[0]$은 이차 전지의 상태에 따라 이차 전지의 개방 전압을 정의한 룩업 테이블 또는 룩업 함수에 해당하는 OCV_{cell}의 역변환 $OCV^{-1}{}_{cell}$을 이용하여 산출할 수 있다. 즉, $z_{cell}[0]$은 $OCV^{-1}_{cell}(V_{cell}[0])$이다. OCV_{cell}의 룩업 테이블이나 룩업 함수는 혼합 양극재가 포함된 이차 전지의 상태 별 개방 전압 측정 실험을 통해 용이하게 얻을 수 있다. 또한, OCV_a는 음극재의 상태, 즉 음극재로부터 탈리될 수 있는 작동 이온의 잔여 용량을 입력 파라미터로 하여 음극재 회로 유닛(210)의 개방 전압 성분에 형성되는 전압을 산출하는 룩업 테이블 또는 룩업 함수이다. 이에 대해서는 식 (11)을 설명하면서 상술하였다.

[485] 상기 식 (33) 및 (34)를 이용하면, z_{c1} 및 z_{c2}의 초기값은 하기 식 (35) 및 (36)과 같이 설정할 수 있다.

[486]

[487] $z_{c1}[0] = OCV^{-1}{}_{c1}(OCV_{c1}[0]) = OCV^{-1}{}_{c1}(V_{cell}[0] + OCV_a(OCV_{cell}^{-1}(V_{cell}[0])))$ (35)

[488] $z_{c2}[0] = OCV^{-1}{}_{c2}(OCV_{c2}[0]) = OCV^{-1}{}_{c2}(V_{cell}[0] + OCV_a(OCV_{cell}^{-1}(V_{cell}[0])))$ (36)

[489]

[490] 지금까지 상술한 전압 추정 모델은 혼합 양극재가 포함된 이차 전지의 양극 전압을 추정하는데 초점이 맞추어져 있다. 하지만 상술한 전압 추정 모델은 이차 전지의 음극 전압을 추정하는데 있어서도 유사하게 적용될 수 있다.

[491] 즉, 도 11의 음극재 회로 유닛(210)에 있어서, 저항 R_{0_a}의 왼쪽 단자에 인가되는 전압 $V^*_a[k]$는 노드 n을 기준 전위로 볼 때 하기 식 (37)과 같이 음극재 회로 유닛(210)의 개방 전압 성분과 RC 회로에 형성되는 전압의 합으로 나타낼 수 있다.

[492]

[493]

[494] $V^*_a[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{RC_a}[k]$ (37)

[495]

[496] 또한, 음극 단자의 전압 $V_{anode}[k]$는 $V^*_a[k]$보다 $i_{cell}[k]R_{0_a}$ 만큼 낮으므로 $V_{anode}[k]$는 하기 식 (38)과 같이 나타낼 수 있다.

[497]

[498] $$V_{anode}[k] = V^*_a[k] - i_{cell}[k]R_{0_a}$$

[499] $$V_{anode}[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{RC_a}[k] - i_{cell}[k]R_{0_a} \quad (38)$$

[500]

[501] 또한, 음극재의 상태 $z_a[k]$와 음극재 회로 유닛(210)의 RC 회로에 인가되는 전압을 식 (27) 및 (29)와 유사하게 이산 시간 방정식으로 표현하면 하기 식 (39) 및 (40)과 같다.

[502]

[503] $$z_a[k+1] = z_a[k] - i_a[k]\frac{\Delta t}{Q_a} = z_a[k] - i_{cell}[k]\frac{\Delta t}{Q_a} \quad (39)$$

[504] $$V_{RC_a}[k+1] = V_{RC_a}[k]e^{-\frac{\Delta t}{R_aC_a}} + R_a(1-e^{-\frac{\Delta t}{R_aC_a}})i_a[k] = V_{RC_a}[k]e^{-\frac{\Delta t}{R_aC_a}} + R_a(1-e^{-\frac{\Delta t}{R_aC_a}})i_{cell}[k] \quad (40)$$

[505]

[506] 상기 식 (40)은 음극재 회로 유닛(210)에 포함된 임피던스 성분 중 RC 회로에 의해 형성되는 전압 계산식이다. 상기 음극재 회로 유닛(210)의 임피던스는 저항 R_{0_a}를 더 포함한다. 따라서 상기 음극재 회로 유닛(210)의 임피던스에 의해 형성되는 전압을 계산하는 임피던스 전압 계산식은 상기 식 (40)에 저항 R_{0_a}에 의해 형성되는 전압 $R_{0_a}*i_{cell}[k]$를 합하면 유도할 수 있다.

[507] 또한, 이산 시간 방정식 (39) 및 (40)을 사용하기 위해서, 초기 조건 $V_{RC_a}[0]$과 $z_a[0]$는 일 실시예로서 각각 하기 식 (41) 및 (42)와 같이 설정할 수 있다.

[508]

[509] $V_{RC_a}[0] = 0$ (41)

[510] $z_a[0] = z_{cell}[0] = OCV^{-1}_{cell}(V_{cell}[0])$ (42)

[511]

[512] 상기 식 (41) 및 (42)에 있어서, $V_{RC_a}[0]$의 초기 조건을 0으로 설정한 이유는 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되어 RC 회로에 전류 변화가 생기더라도 전류 변화에 따른 전압 변화가 서서히 일어나기 때문이다.

[513] 또한, $z_a[0]$의 초기 조건을 $z_{cell}[0]$과 동일하게 설정하는 이유는, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되었을 때 음극재의 상태는 이차 전지의 상태와 실질적으로 동일하기 때문이다.

[514] 한편, 상기 $V_{RC_a}[0]$가 상기 식 (41)과 같이 초기화되면, 음극재 회로 유닛(210)에

포함된 임피던스 전압 성분 $V_{impedance_a}[k]$는 $R_{0_a}*i_{cell}[0]$로 초기화될 수 있다. 그런데 이차 전지가 무부하 상태가 되면, $i_{cell}[0]$는 0이거나 0에 가깝다. 따라서 초기 조건 $V_{impedance_a}[0]$는 0이거나 0에 가깝다고 보아도 무방하다.

[515]

[516] 그러면, 이하에서는, 상기 제어 유닛(130)이 앞서 설명된 전압 추정 모델을 이용하여 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 직후부터 △t라는 시간이 경과될 때마다 이차 전지의 전압을 어떻게 추정하는지 상세하게 설명하기로 한다.

[517]

[518] 먼저, 상기 제어 유닛(130)은, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 직후에 측정한 전압 $V_{cell}[0]$ 값을 이용하여 양극 측에 대한 초기 조건에 해당하는 $V_{RC_c2}[0]$, $V_{RC_c2}[0]$, $z_{c1}[0]$, 및 $z_{c2}[0]$의 값과 음극 측에 대한 초기 조건에 해당하는 $V_{RC_a}[0]$ 및 $z_a[0]$의 값을 초기화한다.

[519]

[520] $V_{RC_c2}[0]= V_{RC_c2}[0] = V_{RC_a}[0] = 0$

[521] $z_{c1}[0] = OCV^{-1}{}_{c1}(V_{cell}[0] + OCV_a(OCV_{cell}^{-1}(V_{cell}[0])))$

[522] $z_{c2}[0] = OCV^{-1}{}_{c2}(V_{cell}[0] + OCV_a(OCV_{cell}^{-1}(V_{cell}[0])))$

[523] $z_a[0] = z_{cell}[0]=OCV^{-1}{}_{cell}(V_{cell}[0])$

[524]

[525] 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은, 양극에 관한 식 (23) 및 (24)에 상기 초기 조건과 $i_{cell}[0]$의 값을 적용하여 $i_{c1}[0]$ 및 $i_{c2}[0]$을 계산한다. 여기서, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되면, $i_{cell}[0]$의 값은 실질적으로 0이거나 거의 0에 근접한 작은 값을 갖는 상수이다.

[526]

[527] $i_{c1}[0]=\{(OCV_{c2}(z_{c2}[0])+V_{RC_C2}[0])-(OCV_{c1}(z_{c1}[0])+V_{RC_C1}[0])-i_{cell}[0]R_{0_c2}\}\div\{R_{0_c1}+R_{0_c2}\}$

[528]

[529] 상기 $i_{c1}[k]$ 및 $i_{c2}[k]$의 계산이 완료되고 시간이 △t 만큼 경과(k=1)되면, 상기 제어 유닛은 $V_{cathode}[1]$ 및 $V_{anode}[1]$을 추정하기 위해 필요한 파라미터들을 계산하여 얻는다.

[530] 즉, 상기 제어 유닛(130)은, 양극 측에 대해서는 $V_{RC_c1}[0]$, $V_{RC_c2}[0]$, $i_{c1}[0]$ 및 $i_{c2}[0]$ 값을 식 (27), (28), (29) 및 (30)에 대입하여 $V_{RC_c1}[1]$, $V_{RC_c2}[1]$, $z_{c1}[1]$ 및 $z_{c2}[1]$을 얻고, 음극 측에 대해서는 $V_{RC_a}[0]$ 및 $i_{cell}[0]$을 각각 식 (40) 및 (39)에 대입하여 $V_{RC_a}[1]$, $z_a[1]$을 얻는다.

[531]

$$V_{RC_C1}[1]=V_{RC_C1}[0]e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}}+R_{c1}(1-e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}})i_{c1}[0]$$

[532]

$$V_{RC_C2}[1]=V_{RC_C2}[0]e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}}+R_{c2}(1-e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}})i_{c2}[0]$$

[533]
$$z_{c1}[1]=z_{c1}[0]+i_{c1}[0]\frac{\Delta t}{Q_{c1}}$$

[534]
$$z_{c2}[1]=z_{c2}[0]+i_{c2}[0]\frac{\Delta t}{Q_{c2}}$$

[535]
$$V_{RC_a}[1]=V_{RC_a}[0]e^{-\frac{\Delta t}{R_aC_a}}+R_a(1-e^{-\frac{\Delta t}{R_aC_a}})i_a[0]$$

[536]
$$z_a[1]=z_a[0]-i_{cell}[0]\frac{\Delta t}{Q_a}$$

[537]

[538] 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은, 상기에서 얻은 파라미터들과 △t가 경과되었을 때 측정한 $i_{cell}[1]$을 양극에 관한 식 (22), (23) 및 (24)에 대입하여 $V_{cathode}[1]$, $i_{c1}[1]$ 및 $i_{c2}[1]$을 계산한다. 또한, 상기 제어 유닛(130)은, 음극에 관한 식 (38)에 상기에서 얻은 파라미터들과 $i_{cell}[1]$을 대입하여 $V_{anode}[1]$을 계산한다. 상기 계산이 완료되면, 상기 제어 유닛(130)은 $V_{cathode}[1]$로부터 $V_{anode}[1]$을 감산하여 △t가 1회 경과되었을 때(즉, k=1 때)의 이차 전지 전압 $V_{cell}[1]$을 추정할 수 있다.

[539]

[540] $V_{cathode}[1]=\{R_{0_c1}R_{0_c2}/(R_{0_c1}+R_{0_c2})\}\{(OCV_{c1}(z_{c1}[1])+V_{RC_C1}[1])/R_{0_c1}+(OCV_{c2}(z_{c2}[1])+V_{RC_C2}[1])/R_{0_c2}-i_{cell}[1]\}$

[541] $i_{c1}[1]=\{(OCV_{c2}(z_{c2}[1])+V_{RC_C2}[1])-(OCV_{c1}(z_{c1}[1])+V_{RC_C1}[1])-i_{cell}[1]R_{0_c2}\}\div\{R_{0_c1}+R_{0_c2}\}$

[542] $i_{c2}[1]=\{(OCV_{c1}(z_{c1}[1])+V_{RC_C1}[1])-(OCV_{c2}(z_{c2}[1])+V_{RC_C2}[1])-i_{cell}[1]R_{0_c1}\}\div\{R_{0_c1}+R_{0_c2}\}$

[543] $V_{anode}[1]=OCV_a(Z_a[1])+V_{RC_a}[1]-i_{cell}[1]R_{0_a}$

[544] $V_{cell}[1]=V_{cathode}[1]-V_{anode}[1]$

[545]

[546] 상기 제어 유닛(130)은, 상술한 바와 실질적으로 동일하게, △t 가 경과할 때마다 양극 측에 대한 $V_{RC_c1}[k]$, $V_{RC_c2}[k]$, $z_{c1}[k]$ 및 $z_{c2}[k]$를 갱신하여 $V_{cathode}[k]$를 추정하고, 마찬가지로 음극 측에 대한 $V_{RC_a}[k]$ 및 $z_a[k]$를 갱신하여 $V_{anode}[k]$를 추정한다. 또한, 상기 제어 유닛(130)은 $V_{cathode}[k]$ 및 $V_{anode}[k]$의 추정을 위한 연산을 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 이후부터 시간 인덱스 k가 미리 설정한 수에 도달할 때까지 반복한다. 따라서 상기 제어 유닛(130)은 미리

설정된 측정 시간 동안 시간의 경과에 따른 이차 전지 전압의 추정 프로파일을 얻을 수 있다.

[547] 한편, 상술한 전압 추정 모델에 있어서, 시간 인덱스 k가 0으로 설정되는 시점은 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환된 직후로 한정되지 않는다. 따라서 $V_{cell}[0]$은 넓은 의미에서 이차 전지가 방전 중인지 또는 방전이 중단되었는지와 상관 없이 상기 전압 추정 모델을 사용하여 이차 전지의 전압을 추정하고자 할 때 초기 조건 설정을 위해 측정한 전압으로 해석되어야 함은 당업자에게 자명하다.

[548]

[549] 도 12는, NMC 양극재와 LFP 양극재가 7:3(중량비)의 비율로 혼합된 혼합 양극재를 양극에 포함하고 있고 탄소재를 음극에 포함하고 있는 이차 전지가, 전압 이완이 일어나는 고유 전압 대역에서 5c의 방전 전류로 10초간 펄스 방전이 되다가 무부하 상태로 전환되었을 때, 상기 제어 유닛(130)에 의해 추정된 전압 프로파일의 일 실시예를 보여주는 도면이다.

[550] 도 12에서, 점선과 실선은 각각 펄스 방전 구간과 무부하 상태 구간에서 상술한 전압 추정 모델을 사용하여 추정한 전압 프로파일을 나타낸다. 상기 전압 추정 모델을 적용함에 있어서, $V_{cathode}[k]$ 및 $V_{anode}[k]$를 계산하는데 필요한 초기 조건들은 펄스 방전을 시작할 때 측정한 $V_{cell}[0]$을 이용하여 설정하였다. 또한, $i_{cell}[k]$는 무부하 상태 전에는 펄스 전류 값으로, 무부하 상태가 된 이후에는 0으로 설정하였다. 그리고 Δt는 1초로 설정하였다.

[551] 도 12를 참조하면, 무부하 상태 구간의 전압 프로파일은 이차 전지에서 전압 이완이 발생했음을 뒷받침하는 변곡점을 포함하고 있다. 또한, 전압 프로파일 상에 나타난 전압의 변화 패턴이 전압 이완이 생겼을 때 나타나는 전압 변화 패턴과 유사하다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는, 혼합 양극재가 포함된 이차 전지가 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되었을 때, 본 출원에 따른 전압 추정 모델이 이차 전지의 전압 변화를 추정하는데 유용하게 사용될 수 있다는 것을 뒷받침한다.

[552] 한편, 혼합 양극재가 포함된 이차 전지가 고유 전압 대역에서 방전을 하다가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되면, 혼합 양극재에 포함된 제1 및 제2양극재 사이에서 작동 이온의 전달이 이루어지면서 전압 이완 현상이 생긴다. 따라서, 이차 전지가 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환된 경우는 전압 이완 과정에서 발생되는 전류의 흐름을 모델링하기 위해 저항 성분 R_{0_relax}를 상술한 회로 모델에 부가할 필요가 있다. 저항 성분 R_{0_relax}가 부가되지 않으면, 상기 전압 추정 모델에 의해 추정된 전압 프로파일 상에서 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점의 출현 시점이 실제보다 빨라지기 때문이다. 이에 대해서는 도 16을 참조하여 후술할 것이다.

[553] 도 13 내지 도 15는 상기 전압 추정 모델이 유도되는 회로 모델에 있어서 상기 저항 성분 R_{0_relax}가 연결되는 여러 가지 방식을 예시한 회로도들이다.

[554] 도 13을 참조하면, 상기 저항 성분 R_{0_relax}는 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222) 사이에 직렬로 연결될 수 있다. 이 때, 상기 저항 성분 R_{0_relax}는 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222)에 포함된 저항 성분 R_{0_c1} 및 R_{0_c2}와는 별도의 저항 성분으로서 회로 모델에 포함될 수 있다.

[555] 도 14를 참조하면, 상기 저항 성분 R_{0_relax}는 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222) 사이에 직렬로 연결되되, 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222)에 포함된 저항 성분 R_{0_c1} 및 R_{0_c2}를 포함하는 저항 성분으로서 회로 모델에 포함될 수 있다.

[556] 도 15를 참조하면, 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222)에 RC 회로가 포함되어 있지 않은 경우 상기 저항 성분 R_{0_relax}는 상기 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222)의 개방 전압 성분 사이에 직렬로 연결될 수 있다.

[557] 한편, 저항 성분 R_{0_relax}의 연결 방식은 상기한 바에 한정되지 않는다. 따라서 이차 전지에 포함되는 혼합 양극재의 종류나 회로 모델의 구성이 변경되면, 저항 성분 R_{0_relax}의 연결 방식 또한 변경이 가능함은 당업자에게 자명하다.

[558]

[559] 도 16은 저항 성분 R_{0_relax}가 회로 모델에 부가될 경우 상기 전압 추정 모델의 정확도가 향상되는 것을 보여주는 비교 실험 결과이다.

[560] 도 16에는 3개의 전압 프로파일 I, II 및 III이 개시되어 있다. 전압 프로파일 I은 도 12에 예시된 전압의 프로파일이고, 전압 프로파일 II는 이차 전지의 측정된 전압 프로파일이고, 전압 프로파일 III은 저항 성분 R_{0_relax}가 포함되어 있는 회로 모델로부터 유도된 전압 추정 모델을 사용하여 추정한 전압의 프로파일이다.

[561] 상기 저항 성분 R_{0_relax}는 제1 및 제2양극재 회로 유닛(221, 222) 사이에 직렬로 연결되는 저항 성분이므로, 상기 전압 추정 모델을 구성하는 수식들에서, R_{0_c1} 및/또는 R_{0_c2}의 크기를 저항 성분 R_{0_relax}에 비례하여 증가시키면 저항 성분 R_{0_relax}의 부가 효과가 앞서 유도된 각종 수식들에 곧 바로 반영될 수 있다. 따라서 상기 전압 프로파일 III의 추정 시에는, 상기 전압 프로파일 I을 얻을 때 사용한 수식들을 그대로 사용하되, R_{0_c1} 과 R_{0_c2}의 크기만 저항 성분 R_{0_relax}의 크기에 대응하여 적절하게 증가시켰다. 또한, 전압 이완이 생기면 제1양극재의 저항이 급격히 상승한다. 따라서 R_{0_relax}를 R_{0_c1} 및/또는 R_{0_c2}에 반영할 때, 제1양극재 회로 유닛(221)에 포함된 R_{0_c1}의 증가 폭을 R_{0_c2}의 증가 폭보다 크게 설정하였다. 또한, 상기 전압 프로파일 III을 추정할 때 적용된 R_{0_c1} 및/또는 R_{0_c2}의 증가 조건은 Trial & Error를 통해 결정하였다.

[562] 도 16을 참조하면, 전압 프로파일 I은 전압 프로파일 II와 정합(match)되지 않는 반면, 전압 프로파일 III은 전압 프로파일 II와 상당히 유사하게 정합되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는, 이차 전지가 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환된 경우는, 전압 이완 현상을 고려하기 위해 저항 성분 R_{0_relax}를 회로 모델에 부가하는 것이 상기 전압 추정 모델의 정확도를 향상시킬 수 있다는 점을 뒷받침한다.

[563]

[564] 도 17은 저항 성분 R_{0_relax}의 크기를 가변시키면 서로 다른 이차 전지의 상태 및 방전 조건에서 전압 이완 현상이 생기더라도 상기 전압 추정 모델에 의해 추정되는 전압 프로파일이 이차 전지의 실제 전압 프로파일과 잘 정합될 수 있다는 것을 보여준다.

[565] 도 17에 예시된 그래프 (a) 내지 (d)는 다음과 같은 조건을 적용하여 얻었다.

[566]

[567] - 그래프 (a): 이차 전지의 상태가 0.25인 조건에서 2c로 펄스 방전을 하다가 이차 전지를 무부하 상태로 전환함.

[568] - 그래프 (b): 이차 전지의 상태가 0.30인 조건에서 5c로 펄스 방전을 하다가 이차 전지를 무부하 상태로 전환함.

[569] - 그래프 (c): 이차 전지의 상태가 0.20인 조건에서 5c로 펄스 방전을 하다가 이차 전지를 무부하 상태로 전환함.

[570] - 그래프 (d): 이차 전지의 상태가 0.20인 조건에서 2c로 펄스 방전을 하다가 이차 전지를 무부하 상태로 전환함.

[571]

[572] 그래프 (a) 내지 (d)에 있어서, 점선은 상기 전압 추정 모델을 사용하여 얻은 이차 전지 전압의 추정 프로파일에 해당하고, 실선은 이차 전지 전압의 측정 프로파일에 해당한다.

[573] 상기 전압 추정 모델을 사용하여 점선으로 표시된 프로파일을 얻을 때, R_{0_relax}의 크기는, R_{0_c1} 및/또는 R_{0_c2}를 증가시키는 것에 의해 조절하였다. 그리고 R_{0_c1} 및/또는 R_{0_c2}의 증가 조건은 Trial & Error를 통해 결정하였다.

[574] 상기 그래프 (a) 내지 (d)는, 이차 전지의 상태나 방전 조건이 변경되어 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점의 출현 시점(τ_{relax} 참조)과 전압 변화 패턴이 달라지더라도 R_{0_relax}의 크기가 적절하게 조절되면 이차 전지 전압의 추정 프로파일과 측정 프로파일이 잘 정합될 수 있다는 것을 보여준다. 따라서 R_{0_relax}는 전압 이완이 생기는 고유 전압 대역에서 전압 추정 모델의 정확도를 결정짓는 중요한 요소 중 하나라는 것을 알 수 있다.

[575] 한편, R_{0_relax}는, 식 (7)를 참조하여 설명한 바와 같이, 이차 전지가 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환된 직후(즉, k=0)를 기준으로, 제2양극재에 삽입된 작동 이온의 용량($1-z_{c2}[0]$)에 비례하고, 제1양극재가 작동 이온을 받아들일 수 있는 잔여 용량($z_{c1}[0]$)에 반비례한다.

[576] 따라서 R_{0_relax}는 하기 식 (43)으로 표시할 수 있는 파라미터 X_{relax}의 함수로서 하기 식 (44)와 같이 나타낼 수 있다.

[577]

[578] (43)

[579] $$X_{relax} = \frac{(1-z_{c2}[0])Q_{c1}}{z_{c1}[0]Q_{c2}}$$

[580] $$R_{0_relax} = H(X_{relax}) \quad (44)$$

[581]

[582] 상기 X_{relax}를 입력 파라미터로 하는 함수를 H라 할 때, 상기 함수 H의 일 실시예는 다음과 같은 실험을 통해 얻을 수 있다.

[583] 먼저, 전압 이완을 일으키는 복수의 SOC_i 조건 각각에 대해 이차 전지 전압의 측정 프로파일 M_i를 얻는다. 그런 다음, SOC_i 조건에 대응하여 상기 전압 추정 모델의 초기 조건 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$와 저항 성분 R_{0_relax}를 다양하게 변화시키면서 상기 측정 프로파일 M_i와 가장 잘 정합될 수 있는 추정 프로파일 E_i를 Trial & Error에 의해 식별한다. 그런 다음, 식별된 추정 프로파일 E_i를 얻는데 사용된 $\bar{z}_{c1}[0]_i$, $\bar{z}_{c2}[0]_i$, 및 $\bar{R}_{0_relax,\,i}$를 식별한다. 여기서, 상태 파라미터 z와 저항 파라미터 R 문자 위에 부기된 '-' 기호와 아래 첨자 i는, SOC_i라는 조건에서 각 파라미터들이 추정 프로파일 E_i를 얻는데 사용된 최적의 파라미터들임을 나타낸다. 상기와 같이 $\bar{z}_{c1}[0]_i$, $\bar{z}_{c2}[0]_i$, 및 $\bar{R}_{0_relax,\,i}$를 식별하면, 상기 식 (43)을 이용하여 각각의 SOC_i 별로 데이터 세트 $(X_{relax}, R_{0_relax})_i$를 구성할 수 있다. 또한, 고유 전압 대역에서, 전압 이완을 일으키는 SOC_i를 n개 샘플링했다면, n개의 데이터 세트 $(X_{relax}, R_{0_relax})_i[k=1, 2, 3, \ldots, n-1, n]$를 얻을 수 있다. 그리고 수치 해석을 이용해서 상기 n개의 데이터 세트를 분석하면 상기 함수 H를 얻을 수 있다.

[584] 도 18은 상기에서 설명한 방법을 사용하여 NMC 양극재와 LFP 양극재가 7:3의 비율(중량비)로 브랜딩된 혼합 양극재를 양극에 포함하고 있고 탄소재를 음극에 포함하고 있는 이차 전지에 대해 H 함수를 얻은 후 H 함수의 변화 패턴을 그래프로 도시한 도면이다. 도 18에 예시된 H 함수는 하기 식 (45)와 같이 나타낼 수 있는 polynomial 함수이다.

[585]

[586] $$R_{0_relax} = a\,X_{relax}^{3} + b\,X_{relax}^{2} + c\,X_{relax}^{1} + d \quad \text{--- (45)}$$

[587]

[588] 상기 polynomial 함수의 상수 a, b, c 및 d는 데이터 세트 $(X_{relax}, R_{0_relax})_i[k=1, 2, 3, \ldots, n-1, n]$의 수치 해석에 의해 특정할 수 있으며, 이차 전지에 포함된 혼합 양극재의 종류나 상태 추정 모델을 유도하는데 사용된 회로 모델에 따라 얼마든지 변경이 가능하다. 또한, H 함수는 수치 해석 방법에 따라서 polynomial 함수 이외의 다른 형태로도 표현이 가능하므로, 본 출원은 H 함수의 구체적인 실시예에 의해 한정되지 않는다. 또한, 상기 데이터 세트 $(X_{relax}, R_{0_relax})_i[k=1, 2, 3, \ldots, n-1, n]$는 룩업 테이블의 형태로도 만들 수 있으므로, 상기 H 함수는 그러한 룩업 테이블을 포함하는 개념으로 해석되어야 함은 당업자에게 자명하다.

[589] 도 18을 참조하면, X_{relax}와 R_{0_relax}는 서로 동일한 변화 경향을 가진다는 것을 알 수 있다. 즉, X_{relax}가 증가하면 R_{0_relax}도 증가하고 그 반대의 경우도 성립된다. 이러한 결과는, R_{0_relax}라는 파라미터가, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하

상태가 되었을 때 제2양극재에 삽입된 작동 이온의 용량(1-z_{c2}[0])에 비례하고, 제1양극재가 작동 이온을 받아들일 수 있는 잔여 용량(z_{c1}[0])에 반비례한다는 것을 다시 한번 뒷받침해 준다.

[590]

[591] 이하에서는, 본 출원에 따른 이차 전지 관리 장치가, 저항 성분 R_{0_relax}가 반영된 전압 추정 모델을 사용하여 혼합 양극재가 포함된 이차 전지가 전압 이완 현상을 일으키는 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 이차 전지의 상태를 추정하는 과정을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[592]

[593] 도 19 및 도 20은 상기 이차 전지 관리 장치가 이차 전지의 상태를 추정하는 과정을 도시한 순서도이다.

[594] 도 10과 도 19 및 도 20을 참조하면, 상기 이차 전지(110)의 상태를 추정하는 과정은, 상기 장치 내에 포함된 센서(120), 제어 유닛(130) 및 저장 유닛(160)에 의해 실행된다.

[595] 먼저, 상기 제어 유닛(130)은, 이차 전지(110)의 방전이 개시되면, $\Delta t_{monitor}$가 경과되었는지 판단한다(S10). 여기서, 상기 $\Delta t_{monitor}$는 이차 전지가 방전 중일 때 상기 제어 유닛(130)이 이차 전지(110)의 전기적 특성을 모니터하는 시간 간격을 나타낸다. 상기 제어 유닛(130)은, $\Delta t_{monitor}$가 경과되었다고 판단되면, 상기 센서(120)이 측정한 이차 전지(110)의 전기적 특성을 상기 센서(120)으로부터 수신하여 타임 스탬프와 함께 저장 유닛(160)에 저장한다(S20). 여기서, 상기 전기적 특성은 적어도 이차 전지의 전압 V_{cell}과 방전 전류 i_{cell}을 포함한다. 그리고, 상기 타임 스탬프는 상기 제어 유닛(130)이 전기적 특성을 상기 센서(120)으로부터 수신하는 시간 또는 상기 전기적 특성에 관한 데이터를 상기 저장 유닛(160)에 저장하는 시간을 의미하며, 이하에서 동일한 개념으로 사용된다.

[596] 상기 제어 유닛(130)은, S20 단계를 진행한 후, 상기 저장 유닛(160)에 저장된 전기적 특성을 이용하여 이차 전지(110)가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되었는지 판단한다(S30). 이러한 판단은, 이차 전지의 방전 전류 i_{cell}의 크기를 이용하면 가능하다. 즉, 방전 전류 i_{cell}의 크기가 실질적으로 0으로 감소하거나 미리 설정된 크기(예컨대, 수mA) 미만으로 감소하면, 이차 전지(110)가 방전 상태에서 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되었다고 볼 수 있다. 여기서, 상기 유휴 또는 무부하 조건이 충족된다고 판단되었을 때, 상기 저장 유닛(160)에 저장된 이차 전지(110)의 전압과 방전 전류를 각각 무부하 개시 전압 및 무부하 개시 전류라고 명명한다. 상기 제어 유닛(130)은, 유휴 또는 무부하 조건이 충족되지 않았다고 판단되면, 프로세스를 S10으로 이행함으로써 $\Delta t_{monitor}$가 경과될 때 상기 센서(120)으로부터 전기적 특성을 수신하여 상기 저장 유닛(160)에 저장하는 과정을 다시 반복한다. 따라서 상기 제어 유닛(130)은 상기 유휴 또는 무부하 조건이 충족되지 않으면, $\Delta t_{monitor}$가 경과될 때마다 이차

전지(110)의 전기적 특성을 상기 센서(120)으로부터 수신하여 타임 스탬프와 함께 저장 유닛(160)에 저장하는 과정을 반복한다.

[597] 한편, 상기 제어 유닛(130)은, 유휴 또는 무부하 조건이 충족되었다고 판단되면, 프로세스를 다음 단계로 이행하여 상기 전압 추정 모델에서 사용되는 시간 인덱스 k를 0으로 초기화한다(S40). 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은, 상기 무부하 개시 전압과 무부하 개시 전류를 $V_{cell}[0]$ 및 $i_{cell}[0]$의 값으로 할당하고 타임 스탬프와 함께 상기 저장 유닛에 저장한다(S50).

[598] 이어서, 상기 제어 유닛(130)은, Δt가 경과되었는지 판단한다. 여기서, 상기 Δt는 상기 제어 유닛(130)이 이차 전지(110)가 유휴 또는 무부하 상태가 되고 나서 이차 전지(110)의 전기적 특성을 모니터하는 시간 간격을 나타낸다. 상기 제어 유닛(130)은, Δt가 경과되었다고 판단되면, 시간 인덱스 k를 1만큼 증가시킨다(S70). 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은, 상기 센서(120)이 측정한 이차 전지(110)의 전기적 특성을 상기 센서(120)으로부터 수신하고 이차 전지의 전압과 전류를 각각 $V_{cell}[k]$ 및 $i_{cell}[k]$에 할당(현재 k는 1임)한 후 타임 스탬프와 함께 상기 저장 유닛(160)에 저장한다(S80).

[599] 이어서, 상기 제어 유닛(130)은, 미리 설정된 측정 시간이 경과되었는지 판단한다(S90). 그리고, 상기 제어 유닛(130)은, 상기 측정 시간이 경과되지 않았다고 판단되면, 프로세스를 S60으로 이행함으로써 Δt가 경과될 때 시간 인덱스 k를 증가시키고 상기 센서(120)으로부터 전기적 특성을 수신하고, 이차 전지(110)의 전압과 전류를 $V_{cell}[k]$ 및 $i_{cell}[k]$에 할당한 후 타임 스탬프와 함께 상기 저장 유닛(160)에 저장하는 과정을 다시 반복한다. 따라서 상기 저장 유닛(160)에는 상기 측정 시간이 경과되기 전까지 $V_{cell}[k]$ 및 $i_{cell}[k]$에 대한 다수의 데이터 세트가 타임 스탬프와 함께 저장된다. 여기서, 복수의 $V_{cell}[k]$와 각 $V_{cell}[k]$에 대응하는 타임 스탬프들은 이차 전지의 전압 프로파일을 구성하게 된다. 그리고, 복수의 $I_{cell}[k]$와 각 $I_{cell}[k]$에 대응하는 타임 스탬프들은 이차 전지의 전류 프로파일을 구성하게 된다.

[600] 한편, 상기 제어 유닛(130)은, 상기 S90 단계에서 미리 설정된 측정 시간이 경과되었다고 판단되면, 프로세스를 다음 단계로 이행하여 상기 저장 유닛(160)으로부터 상기 측정된 전압 프로파일을 리드한다(S100). 여기서, 상기 전압 프로파일을 리드한다는 것은 복수의 $V_{cell}[k]$와 각 $V_{cell}[k]$에 대응하는 타임 스탬프를 리드하는 것을 의미한다. 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은 상기 전압 프로파일을 분석하여 상술한 바 있는 전압 이완의 발생 조건이 충족될 수 있는지 판단한다(S110).

[601] 상기 제어 유닛(130)은, 상기 전압 이완의 발생 조건이 충족되면, 앞서 설명한 전압 추정 모델을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정한다(S120).

[602] 일 실시예에서, 상기 제어 유닛(130)은, 반복 계산법(iteration)을 이용하여 상기 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다. 여기서, 반복 계산법이라 함은 본 출원에 따른 전압 추정 모델의 초기 조건을 구성하는 파라미터인 $z_{c1}[0]$와 $z_{c2}[0]$와 전압

이완이 생겼을 때 회로 모델에 부가되어야 하는 파라미터인 R_{0_relax}의 값을 변화시키면서 이차 전지 전압에 대한 다수의 추정 프로파일들을 얻고, 이렇게 얻은 다수의 추정 프로파일들 중 S100 단계에서 리드한 전압 프로파일과 가장 정합되는 추정 프로파일을 식별하고, 식별된 추정 프로파일을 얻는데 사용한 초기 조건인 $z^*_{c1}[0]$와 $z^*_{c2}[0]$를 사용하여 하기 식 (46)에 의해 이차 전지의 상태를 추정하는 방법을 의미한다.

[603]

[604] $$z_{cell} = z^*_{c1}[0]Q^*_{c1} + z^*_{c2}[0]Q^*_{c2} \quad (46)$$

[605]

[606] 도 21은 본 출원의 일 실시예에 따른 반복 계산법을 이용한 이차 전지의 상태 추정 과정을 보다 자세하게 도시한 순서도이다.

[607] 먼저, 상기 제어 유닛(130)은, 상태 추정을 위한 프로세스가 시작되면, 반복 계산 인덱스 p를 1로 초기화한다(S121). 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은, 전압 추정 모델에 의해 이차 전지 전압의 추정 프로파일을 얻을 때 사용하는 초기 조건 중 제1 및 제2양극재와 반응한 작동 이온의 량과 관련된 파라미터인 $z_{c1}[0]$와 $z_{c2}[0]$에 초기 값 α_1 및 β_1을 할당한다(S122). 상기 α 및 β에 표시된 아래 첨자는 반복 계산 인덱스를 나타낸다.

[608] 상기 α_1 및 β_1은 임의로 설정할 수 있다. 하지만, 전압 이완 현상은 작동 이온과 반응을 할 수 있는 제1양극재의 용량이 상당 부분 소진되고 제2양극재와 작동 이온이 반응을 하기 시작하는 초기 단계에 생긴다는 점을 고려할 때, 먼저 β_1에 1에 상당히 근접한 값, 예를 들어 0.98을 설정한다. 또한, 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되기 직전의 이차 전지 상태를 $z_{cell_discharge}$라고 정의할 때, 상기 제어 유닛(130)은 이차 전지(110)가 방전을 시작할 때부터 암페어 카운팅에 의해 방전 전류를 적산하여 $z_{cell_discharge}$를 계산할 수 있고 그 값을 상기 저장 유닛(160)에 유지(maintain)할 수 있다. 그리고 상기 제어 유닛(130)이 추정할 z_{cell}은 $z_{cell_discharge}$와 근접한 값이다. 따라서 α_1은 먼저 설정한 β_1과 $z_{cell_discharge}$ 값을 각각 $z^*_{c2}[0]$ 및 z_{cell} 값으로서 식 (46)에 대입하였을 때 해(solution)로 산출할 수 있는 값보다 약간 크거나 작게 설정하는 것이 바람직하다. α_1을 상기 해(solution)보다 크게 설정한 후 다음의 반복 계산 주기에서부터 $z_{c1}[0]$에 할당되는 값을 점점 줄이거나, 이와는 반대로 α_1을 상기 해(solution)보다 작게 설정한 후 다음의 반복 계산 주기에서부터 $z_{c1}[0]$에 할당되는 값을 점점 늘리면, 전압 추정 모델에 의해 산출되는 이차 전지 전압의 추정 프로파일이 점점 더 실제 측정된 전압 프로파일과 근접하게 되므로, 측정된 전압 프로파일과 정합될 수 있는 근사 추정 프로파일을 쉽게 식별할 수 있다.

[609] 상기 제어 유닛(130)은, $z_{c1}[0]$와 $z_{c2}[0]$에 초기값을 할당한 후, 전압 추정 모델의 초기 조건을 하기와 같이 설정한다(S123). 상기 전압 추정 모델의 초기 조건을 유도하는 것에 대해서는 상술하였으므로 반복 설명은 생략한다

[610]

[611] - $V_{RC_c2}[0]= V_{RC_c2}[0] = V_{RC_a}[0] = 0$

[612] - $z_{c1}[0] = \alpha_1$

[613] - $z_{c2}[0] = \beta_1$

[614] - $z_a[0] = z_{cell}[0]= \alpha_1 Q^*_{c1} + \beta_1 Q^*_{c2}$

[615]

[616] 상기 제어 유닛(130)은, 전압 이완이 생겼을 때 나타나는 저항 성분 R_{0_relax}를 전압 추정 모델에 반영하기 위해, 하기 식 (47)에 의해 $X_{relax,p=1}$를 계산하고, 하기 식 (48)에 의해 $R_{0_relax,p=1}$을 정량적으로 계산한다(S124).

[617]

[618] $$X_{relax,p=1} = \frac{(1-\beta_1)Q_{c1}}{\alpha_1 Q_{c2}} \quad (47)$$

[619] $$R_{0_relax,p=1} = H(X_{relax}) \quad (48)$$

[620]

[621] 이어서, 상기 제어 유닛(130)은, 전압 추정 모델을 구성하는 수식들에 포함된 파라미터들 중에서 저항 성분 R_{0_c1} 및/또는 R_{0_c2}의 크기를 $R_{0_relax,p=1}$ 와 크기에 따라 증가시켜 전압 이완이 생겼을 때 나타나는 저항 성분을 전압 추정 모델에 반영한다(S125). 상기 저항 성분을 전압 추정 모델에 반영하는 방법은 앞서 설명하였으므로 반복적인 설명은 생략한다.

[622] 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은, $R_{0_relax,p=1}$가 반영된 전압 추정 모델의 수식들과 S123 단계에서 설정된 초기 조건을 이용하여 미리 정한 추정 시간 동안 시간 인덱스 k를 1씩 증가시키면서 Δt가 경과할 때마다 이차 전지의 전압 $V_{cell}[k]$를 추정하여 이차 전지 전압의 추정 프로파일을 산출하고 저장 유닛(160)에 저장한다(S126). 여기서, 상기 추정 시간 및 Δt 파라미터는, 이차 전지 전압의 측정된 전압 프로파일을 얻을 때 사용된 파라미터인 측정 시간 및 Δt와 실질적으로 동일하게 설정할 수 있다. 또한, 시간 인덱스 k를 증가시키면서 상기 추정 프로파일을 산출하는 방법은 앞서 설명하였으므로 반복적인 설명은 생략한다.

[623] 그 다음으로, 상기 제어 유닛(130)은, S50 내지 S80 단계를 통해 얻은 이차 전지의 측정된 전압 프로파일과 S126 단계를 통해 얻은 이차 전지 전압의 추정 프로파일 사이에 존재하는 오차를 산출한다(S127). 오차는, 예를 들어 상기 측정된 전압 프로파일과 상기 추정 프로파일의 차이에 대한 평균 제곱근(root mean square)에 의해 계산할 수 있다.

[624] 이어서, 상기 제어 유닛(130)은 오차의 변화량이 임계치 미만인지 판단한다(S128). 현재, 반복 계산 인덱스(p)가 1이므로, 오차의 변화량은 계산할 수 없다. 따라서 상기 오차의 변화량은 반복 계산 인덱스(p)가 2일 때부터

계산한다.

[625] 상기 임계치는 0에 근접한 값으로 설정한다. 오차의 변화량이 임계치 미만으로 감소하여 0에 근접하면, 상기 측정된 전압 프로파일에 가장 근접하게 매칭될 수 있는 이차 전지 전압의 추정 프로파일이 얻어졌다는 것을 의미한다. 환언하면, 이차 전지 전압의 추정 프로파일과 측정된 전압 프로파일 사이에 존재하는 오차가 최소값으로 수렴한 상태가 되는 것이다.

[626] 상기 제어 유닛(130)은, 상기 오차의 변화량이 임계치 미만이 아니라고 판단되면, 반복 계산 인덱스 p를 1만큼 증가시킨다(S129). 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은, 프로세스를 S122 단계로 이행하여, 파라미터 $z_{c1}[0]$와 $z_{c2}[0]$에 초기 값 α_2 및 β_2를 다시 할당한다(S122). 상기 α 및 β에 표시된 아래 첨자는 반복 계산 인덱스를 나타낸다.

[627] 여기서, 상기 α_2 및 β_2의 값은 α_1 및 β_1의 값을 기준으로 설정할 수 있다. 일 실시예에서, β_2의 값은 β_1의 값으로 고정하고, 상기 α_2의 값은 α_1을 기준으로 일정한 값을 감소시킬 수 있다. 예를 들어, α_1 및 β_1의 값이 각각 0.30 및 0.98 이었다면, α_2 및 β_2의 값은 각각 0.295 및 0.98로 설정할 수 있다.

[628] 상기 α_2 및 β_2의 값을 설정하는 방식은 상기에 바에 한정되지 않는다. 즉, α_1 및 β_1을 기준으로 한 α_2 및 β_2의 변화폭과 변화방향은 여러 가지 변형이 가능하다. 변형 실시예에서, α_2 및 β_2의 값은 α_1 및 β_1의 값을 기준으로 일정한 값을 감소 및 증가시킬 수 있다. 예를 들어, α_1 및 β_1의 값이 각각 0.30 및 0.98 이었다면, α_2 및 β_2의 값은 각각 0.295 및 0.981로 설정할 수 있다. 다른 변형 실시예에서, α_2의 값은 α_1의 값으로 고정하고, 상기 β_2의 값은 β_1을 기준으로 일정한 값을 증가시킬 수 있다. 예를 들어, α_1 및 β_1의 값이 각각 0.30 및 0.98 이었다면, α_2 및 β_2의 값은 각각 0.30 및 0.981로 설정할 수 있다.

[629] 상기 제어 유닛(130)은, $z_{c1}[0]$와 $z_{c2}[0]$에 초기 값 α_2 및 β_2를 설정하면, S124 단계에서 저항 성분 $R_{0_relax,p=2}$ 값을 앞서 설명한 방법으로 계산하고, S125 단계에서 $R_{0_relax,p=2}$ 값을 전압 추정 모델에 반영하고, S126 단계에서 $R_{0_relax,p=2}$ 값이 반영된 전압 추정 모델로 이차 전지 전압의 추정 프로파일을 얻고, S127 단계에서 이차 전지 전압의 추정 프로파일과 측정된 전압 프로파일의 오차를 계산하고, S128 단계에서 상기 오차의 변화량이 임계치 미만인지 판단하고, 임계치 미만이 아니면 S129 단계에서 반복 계산 인덱스 p를 1만큼 증가시켜 다음 회차의 프로세스 루프를 상기와 동일하게 수행하는 과정을 반복한다. 상기 오차의 변화량은 상기 프로세스 루프가 반복될수록 감소하게 되며, 반복 계산 루프가 상당한 회수만큼 실행되면 상기 오차의 변화량은 0에 근접한 값으로 감소하여 결국에는 임계치 미만으로 떨어진다. 상기 오차의 변화량이 0에 근접하면 이차 전지 전압의 추정 프로파일과 측정된 전압 프로파일 사이에 존재하는 오차가 최소가 되며, 상기 측정된 전압 프로파일과 잘 매칭될 수 있는 이차 전지 전압의 추정 프로파일이 얻어진다.

[630] 상기 제어 유닛(130)은, 상기 오차의 변화량이 임계치 미만으로 떨어졌다고

판단되면, 그 때의 추정 프로파일을 이차 전지 전압의 측정된 전압 프로파일과 가장 잘 정합되는 근사 추정 프로파일로 보고, 근사 추정 프로파일을 얻을 때 $z_{c1}[0]$와 $z_{c2}[0]$에 할당된 α_{p^*} 및 β_{p^*}을 사용하여 이차 전지의 상태 z_{cell}을 하기 식 (49)를 이용하여 추정한다(S130). 여기서, p*라는 아래 첨자는 α 및 β 값이 근사 프로파일을 얻을 때 사용된 파라미터들임을 나타낸다.

[631]

[632] $$z_{cell} = \alpha_{p^*} Q^*_{c1} + \beta_{p^*} Q^*_{c2} \quad (49)$$

[633]

[634] 일 실시예에서, α_{p^*} 및 β_{p^*}가 각각 0.105 및 0.98이고, Q^*_{c1} 및 Q^*_{c2}가 각각 0.8 및 0.2라면, 이차 전지의 상태 z_{cell}은 0.28(28%)가 된다.

[635]

[636] 한편, 상기 제어 유닛(130)은, 상기한 바와 달리, 다음과 같은 변형된 방법으로 근사 추정 프로파일을 얻을 수도 있다.

[637] 즉, 상기 제어 유닛(130)은, 다수의 α_p 및 β_p 값으로부터 대응하는 $R_{0_relax,p}$를 얻은 후, 각각의 파라미터 조합 α_p, β_p 및 $R_{0_relax,p}$를 사용하여 대응하는 이차 전지 전압의 추정 프로파일을 얻고, 이렇게 얻은 다수의 추정 프로파일들 중 이차 전지 의 측정된 전압 프로파일과 오차가 최소가 되는 근사 추정 프로파일을 식별하고, 식별된 근사 추정 프로파일을 산출하는데 사용한 α_{p^*} 및 β_{p^*} 값으로부터 이차 전지 상태의 추정 값을 계산할 수 있다. 이 때, α_p 및 β_p 값의 변화 방식은 상술한 실시 예에서 사용된 방식을 그대로 사용할 수 있으며, 도출된 다수의 추정 프로파일들 중에 상기 오차가 0에 근접하는 근사 추정 프로파일이 포함될 수 있도록 α_p 및/또는 β_p 값의 변화가 시작되는 값과 종료되는 값, 그리고 상기 변화의 폭을 적절하게 설정하는 것이 바람직하다.

[638] 도 22는 상술한 이차 전지의 상태 추정 방식을 적용하여 추정된 이차 전지의 상태가 이차 전지의 실제 상태와 잘 정합될 수 있다는 것을 보여주는 실험 결과를 나타낸 도면이다.

[639] 본 실험에서는, NFC 양극재와 LFP 양극재가 7:3(중량비)으로 브랜딩된 혼합 양극재가 양극에 포함되고, 탄소계 음극재가 음극에 포함된 이차 전지가 사용되었다. 이차 전지는 상태(z_{cell})가 1이 될 때까지 충전되었다. 그런 다음, 이차 전지의 상태가 전압 이완을 일으킬 수 있는 조건인 0.30이 될 때까지 이차 전지를 방전시켰다. 상기 0.30이라는 값은 암페어 카운팅 방법으로 계산한 것이다. 이어서, 이차 전지를 24시간 동안 방치한 후 개방 전압(OCV)을 측정하고 OCV-상태 룩업 테이블을 참고하여 이차 전지의 실제 상태를 계산하였다. 그 결과, 이차 전지의 실제 상태는 0.333으로 확인되었으며, 상기 암페어 카운팅 방법으로 계산한 상태 값과 0.033(약 10%)의 오차를 보임을 확인했다. 이러한 오차의 발생은 암페어 카운팅 방법이 갖는 전형적인 문제로서 이차 전지의 방전 전류를 측정하는 과정에서 생기는 측정 오류가 방전 전류를 카운팅하는 과정에서 누적된 데서 비롯된 것이다.

[640] 상기와 같이 이차 전지의 실제 상태를 확인한 후, 이차 전지에 대해 5c의 펄스 방전을 10초 동안 시행했다가 펄스 방전을 중단함으로써 이차 전지를 무부하 상태로 만들고 100초가 경과할 때까지 무부하 상태를 유지하였다. 이러한 무부하 전환 실험이 수행될 때, 펄스 방전이 시작될 때부터 100초 동안 이차 전지의 전압을 측정하였으며, 전압의 측정 결과는 도 22 (a)의 전압 프로파일로서 나타냈다. 상기 전압 프로파일을 참고하면, 다음과 같은 점들을 확인할 수 있다.

[641]

[642] - 전압 이완의 발생을 뒷받침하는 변곡점이 20초 근방에 위치함.

[643] - 상기 변곡점이 전압 프로파일에 존재하므로 이차 전지는 전압 이완을 일으키는 고유 전압 대역에서 무부하 상태로 전환되었다고 볼 수 있음.

[644] - 이차 전지가 무부하 상태가 된 직후에 전압이 수초에 걸쳐 3.2V까지 빠르게 상승하였고 변곡점을 전후로 하여 적어도 2번의 전압 상승이 이루어졌는데, 구체적으로는 상기 빠른 전압 상승 이후 약 20초 동안 250mV의 전압 변화량이 관찰됨.

[645] - 이차 전지의 전압이 약 3.5V 정도의 평형 상태 전압에 이를 때까지 약 60초 정도가 소요됨.

[646] - 30초가 경과되었을 때 측정한 전압을 이차 전지의 개방 전압으로 보고 OCV-상태 룩업 테이블로부터 이차 전지의 상태를 추정하면 상태 값은 0.27로 추정됨. 이러한 상태 값은 실제 상태 값과 많은 편차가 있음. 따라서 이차 전지가 충분한 시간 동안 무부하 상태를 유지하지 않는 한, 무부하 상태에서 측정한 이차 전지의 전압으로 상태를 계산하면 상태를 정확하게 추정할 수 없음.

[647]

[648] 본 실험에서는, 도 19 및 도 20에 개시된 전압 추정 방법을 적용하여 이차 전지 전압에 대한 다수의 추정 프로파일들을 얻었으며, 상기 전압 추정 모델은 도 11에 도시된 회로 모델로부터 유도한 것을 사용하였다.

[649]

[650] 도 22의 (b)는 반복 계산 인덱스 p를 1씩 증가시키면서 계산한 이차 전지 전압의 추정 프로파일들을 실제 측정된 전압 프로파일과 함께 보여주는 그래프이다. 그리고, 도 22의 (c)는 각각의 추정 프로파일에 대응되는 상태의 추정 값이 반복 계산 인덱스 p가 증가함에 따라 실제 상태 값을 기준으로 어떠한 변화를 보이는지 보여준다.

[651] 도면에 개시된 바와 같이, 추정 프로파일들은 반복 계산 인덱스가 증가함에 따라 측정된 전압 프로파일 쪽으로 점점 더 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 각 추정 프로파일에 대응하는 상태의 추정 값도 반복 계산 인덱스(140 이상)가 증가함에 따라서 실제 상태 값으로 수렴하는 것을 알 수 있다. 본 실험에서, 상태 추정 값은 0.331로 수렴되었는데, 상기 수렴 값은 실제 상태 값인 0.333과 비교하여 0.6%의 오차만 가진다. 이러한 실험 결과는, 본 출원이 이차 전지의 상태를 실제 상태와 실질적으로 동일한 수준으로 정확하게 추정할 수 있음을 잘

보여준다.

[652] 도 23은 이차 전지의 실제 상태 값을 5개의 서로 다른 값으로 변화시키면서 앞서 설명한 실험을 동일하게 수행하여 실제 상태 값과 정합될 수 있는 상태 값을 추정하는데 사용된 초기 조건 α_{p^*} 및 β_{p^*}를 식별하고, 식별된 5개의 α_{p^*} 및 β_{p^*} 값들과 각 α_{p^*} 및 β_{p^*} 값으로 계산한 이차 전지 전압의 추정 프로파일을 함께 나타낸 도면이다. 그리고 하기 표 1은 각각의 α_{p^*} 및 β_{p^*}로부터 계산된 SOC의 추정 값($SOC_{estimate}$), 실제 SOC 값(SOC_{real}), 이들 두 값 사이의 오차를 정리한 것이다.

[653] 표 1

[Table 1]

α_{p^*}	β_{p^*}	$SOC_{estimate}$	SOC_{real}	오차
0.20	0.98	0.356	0.356	0
0.15	0.98	0.316	0.316	0
0.10	0.98	0.276	0.276	0
0.07	0.98	0.252	0.252	0
0.05	0.98	0.236	0.236	0

[654] 표 1을 참조하면, 이차 전지의 상태 추정 값이 실제 상태 값과 잘 정합되는 것을 알 수 있다. 따라서 상술한 전압 추정 모델을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정하는데 있어서 초기 조건에 해당하는 $z_{c1}[0]$ 및 $z_{c2}[0]$가 이차 전지의 상태 값을 결정하는 중요한 파라미터라는 것을 알 수 있다.

[655] 또한, 도 23을 참조하면, β_{p^*}가 0.98로 고정될 때, α_{p^*}가 감소함에 따라서 이차 전지 전압의 추정 프로파일에서 변곡점이 출현하는 시점이 지연되는 것을 알 수 있다. 이는 α_{p^*}가 감소하여 저항 성분 R_{0_relax}가 증가하였기 때문이다. 제1 및 제2양극재들 사이에서 전압 이완이 이루어질 때 작동 이온이 전달되는 제1양극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 잔여 용량이 줄면 저항 성분 R_{0_relax}의 크기가 증가한다는 것은 앞서 설명한 바 있다. 따라서 도 23에 나타낸 추정 프로파일들의 변화 패턴은 R_{0_relax}가 $z_{c1}[0]$에 반비례한다는 가정이 타당하다는 것을 실험적으로 뒷받침해 준다.

[656] 한편, 다른 실시 양태에 따르면, 상기 제어 유닛(130)은, 반복 계산법의 적용이 필요한 전압 추정 모델을 이용하지 않고 저장 유닛(160)에 미리 저장한 룩업 테이블을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정할 수도 있다.

[657] 상기 룩업 테이블은 이차 전지가 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되었을 때 전압 프로파일에서 변곡점이 생긴 점의 전압 V^*, 상기 변곡점이 생길 때까지 걸린 시간 T^*, 변곡점 전후의 전압 변화를 합산한 전압 변화량 $\triangle V^*$, 상기 변곡점에서 계산한 일차 미분 값 $\frac{dV}{dt}\Big)_{t=T^*}$, 또는 이들의 조합을 참조 파라미터로 사용하여 이차 전지의 상태 $SOC_{estimate}$를 대응시킬 수 있는

데이터 구조를 가질 수 있다.

[658] 상기 룩업 테이블은, 전압 이완이 생길 수 있는 고유 전압 대역에서 이차 전지의 상태와 방전 전류의 크기 등에 대한 다수의 실험 조건 $(SOC, i_{discharge})_n$을 미리 설계하고, 각각의 실험 조건 $(SOC, i_{discharge})_n$에서 유휴 상태 또는 무부하 상태 전환 실험을 수행함으로써 변곡점이 포함된 측정 프로파일 M_n을 얻고, 측정 프로파일 M_n으로부터 룩업 테이블에 포함될 수 있는 참조 파라미터, 즉 $V_n^*, T_n^*, \Delta T_n^*, \frac{dV}{dt})_{t=T^*,n}$ $_{t=T^*,n}$을 계산하여 만들 수 있다.

[659] 상기 참조 파라미터는 변곡점에 관한 파라미터로서, 변곡점이 포함된 전압 프로파일의 모양을 정의하는 요소이다. 따라서 참조 파라미터의 수가 많으면 많을수록 전압 프로파일의 모양을 보다 정확하게 정의할 수 있다. 따라서 이차 전지의 상태 값을 추정하는데 사용하는 참조 파라미터의 수가 많아지면 이차 전지 상태를 보다 정확하게 추정할 수 있다.

[660] 또한, 상기 참조 파라미터의 특성을 고려할 때, 변곡점이 포함된 전압 프로파일의 모양을 정의할 수 있는 파라미터라면 상기 참조 파라미터로서 얼마든지 고려될 수 있다. 예를 들어, 변곡점 전의 특정 시점과 변곡점 후의 특정 시점 사이를 기준으로 전압 프로파일을 적분한 값, 변곡점 전의 특정 시점 및/또는 변곡점 후의 특정 시점에서 계산한 전압 프로파일의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값 등도 참조 파라미터로서 고려될 수 있다. 따라서 본 출원이 참조 파라미터의 구체적인 종류와 수에 의해 한정되지 않는다는 것을 이해하여야 한다.

[661] 상기 제어 유닛(130)은, 상기와 같은 룩업 테이블을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정할 경우, 도 20의 S100 단계에서 저장 유닛(160)에 저장된 이차 전지의 측정된 전압 프로파일을 리드한 후, 상기 측정된 전압 프로파일로부터 적어도 하나 이상의 참조 파라미터를 계산한다. 여기서, 참조 파라미터는 V^*, T^*, ΔV^* 및 $\frac{dV}{dt})_{t=T^*}$로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함한다. 상기 제어 유닛(130)은 참조 파라미터가 계산되면 상기 룩업 테이블을 참조하여 참조 파라미터에 대응되는 이차 전지의 상태 값을 추정한다.

[662] 본 출원의 또 다른 실시 양태에서, 상기 룩업 테이블에 포함된 참조 파라미터들과 이차 전지의 상태에 대한 대응 관계는 룩업 함수로 변환할 수 있다. 상기 룩업 함수는, 적어도 하나 이상의 참조 파라미터와 이와 대응되는 이차 전지의 상태를 각각 입력 파라미터 및 출력 파라미터로 사용하는 함수를 말한다.

[663] 상기 룩업 함수는 일 실시예에서 하기 식 (50)과 같이 나타낼 수 있다.

[664]

[665] $$SOC_{estimate} = \text{Look_up}(\text{combination}\{ V^*, T^*, \Delta V^*, \frac{dV}{dt})_{t=T^*} \ldots. \}) \quad (50)$$

[666]

[667] 상기 식 (50)에서, 연산자 combination{}는 참조 파라미터들 중에서 적어도 하나 이상을 조합하여 Look_up 함수의 입력 파라미터로 선택하는 함수이고, Look_up 함수는 연산자 combination{}에 의해 선택된 참조 파라미터들과 대응될 수 있는 이차 전지의 상태를 출력하는 함수이다. 상기 Look_up 함수는 연산자 combination{}에 의해 선택되는 입력 파라미터의 종류에 따라 다르게 정의될 수 있으며, 룩업 테이블에 포함된 데이터들의 수치 해석을 통해 유도할 수 있다. 일 예로, V^*_n 및 T^*_n를 입력 파라미터로 설정하고, $SOC_{estimate,n}$를 출력 파라미터로 설정한 후 다수의 데이터 세트, 즉 (V^*_n, T^*_n, $SOC_{estimate,n}$)에 대한 수치 해석을 하면, V^* 및 T^*로부터 $SOC_{estimate}$를 계산할 수 있는 Look_up 함수를 유도할 수 있다.

[668] 상기 제어 유닛(130)은, 상기와 같은 룩업 함수를 이용하여 이차 전지의 상태를 추정할 경우, 도 20의 S100 단계에서 저장 유닛(160)에 저장된 이차 전지의 측정된 전압 프로파일을 리드한 후, 상기 측정된 전압 프로파일로부터 적어도 하나 이상의 참조 파라미터를 계산한다. 여기서, 참조 파라미터는 V^*, T^*, $\triangle V^*$ 및 $\frac{dV}{dt}\Big)_{t=T^*}$ 로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 그런 다음, 상기 제어 유닛(130)은 상기 룩업 함수에 참조 파라미터을 대입하여 이차 전지의 상태 값을 출력 값으로 얻을 수 있다.

[669] 상기 제어 유닛(130)이 룩업 테이블 또는 룩업 함수를 이용하여 이차 전지의 상태를 추정할 경우 전압 추정 모델을 사용하는 경우보다 간단하게 이차 전지의 상태를 정확하게 추정할 수 있다는 장점이 있다.

[670] 본 출원의 또 다른 측면에 따르면, 상기 제어 유닛(130)은, 상기 센서(120)에 의해 측정된 전압이 시간 경과에 따라 변화하는 패턴을 실시간으로 분석하여 변곡점 파라미터를 계산한 후 변곡점 파라미터의 계산 값이 전압 이완의 검출 조건에 대응되면, 그 때의 변곡점 파라미터 계산 값, 또는 상기 검출 조건이 성립될 때 측정된 전압 또는 그 전압의 측정 시점 등을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[671] 일 예시로서, 상기 제어 유닛(130)은, 상기 센서(120)에 의해 전압이 측정될 때마다 상기 센서(120)로부터 전압 값을 수신한 후, 측정 시점의 경과에 따른 전압 값의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값을 변곡점 파라미터로서 실시간으로 계산하고, 상기 일차 미분 값이 최대가 되거나, 상기 이차 미분 값이 0이 되는 조건이 성립되면, 상기 일차 미분 값의 최대값 및/또는 상기 조건이 성립되기까지 소요된 시간 및/또는 상기 조건이 성립될 때의 전압 등을 참조 파라미터로서 결정하고, 상기 결정된 참조 파라미터를 이용하여 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[672] 여기서, 상기 변곡점 파라미터는 전압의 변화 패턴에서 변곡점이 발생되는 것을 실시간으로 식별할 수 있는 파라미터를 지칭하는 것으로서, 상기에서 든 예시들은 하나의 실시예에 불과하다. 따라서, 센서(120)가 측정하는 전압 값의 변화 패턴에서 발생되는 변곡점을 실시간으로 식별할 수 있는 파라미터라면 그

어떠한 것이라도 변곡점 파라미터로서 결정될 수 있음은 자명하다.

[673] 한편, 본 출원의 다른 실시 양태에서, 상기 제어 유닛(130)은, 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되기 전에 추정되어 상기 저장 유닛(160)에 저장된 이차 전지의 상태를 본 출원에 따른 방법에 의해 추정된 이차 전지의 상태로 갱신할 수 있다. 이러한 프로세스는 도19의 S120 단계 이후에 S140 단계로서 선택적으로 추가될 수 있다. S140 단계는 점선으로 표시하였는데, 이는 해당 단계가 필수적인 단계가 아님을 나타낸다.

[674] 상술한 실험 예에서 본 바와 같이, 이차 전지의 상태를 추정하기 위해 널리 사용되는 암페어 카운팅 방법은 이차 전지의 전류를 측정하는 과정에서 생기는 측정 오차 때문에 시간이 경과하면서 오차가 증가하는 문제가 있다. 이러한 문제는 암페어 카운팅 방법에만 국한되는 것은 아니며, 당업계에 알려진 다른 종류의 이차 전지 상태 추정 방법도 유사한 문제가 있다. 따라서 이차 전지를 사용하는 장치가 고유 전압 대역에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 본 출원을 이용하여 이차 전지의 상태 값을 정확하게 추정한 후, 그 상태 값으로 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되기 전에 추정했던 상태 값을 갱신하면 이차 전지의 상태 값을 보다 정확한 값으로 보정할 수 있게 된다. 일 예로, 이차 전지로 구동되는 전기 자동차가 운행을 하다가 신호 대기 등을 목적으로 운행을 잠시 멈춤으로써 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태로 전환되면, 본 출원을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정하고 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되기 전에 암페어 카운팅 방법 등으로 추정한 이차 전지의 상태를 갱신할 수 있다.

[675] 또한, 본 출원의 또 다른 실시 양태에서, 상기 제어 유닛(130)은, 표시 유닛(150)과 전기적으로 연결될 수 있으며, 상기 유휴 상태 또는 무부하 상태에서 추정된 상기 이차 전지의 상태를 상기 표시 유닛(150)을 통해, 예를 들어 그래픽 인터페이스로, 표시할 수 있다. 이러한 프로세스는 도19의 S120 단계 이후에 S150 단계로서 선택적으로 추가될 수 있다. S150 단계는 점선으로 표시하였는데, 이는 해당 단계가 필수적인 단계가 아님을 나타낸다.

[676] 상기 표시 유닛(150)은 반드시 본 출원에 따른 이차 전지 관리 장치 내부에 포함될 필요는 없으며, 상기 이차 전지 관리 장치와 연결된 다른 장치에 포함된 것일 수 있다. 이러한 경우, 상기 표시 유닛(150)과 상기 제어 유닛(130)은 직접적으로 연결되지 않으며, 상기 다른 장치에 포함된 제어 유닛을 매개로 상기 표시 유닛과 간접적으로 연결된다. 따라서 상기 표시 유닛(150)과 상기 제어 유닛(130)의 전기적 연결은 이러한 간접 연결 방식도 포함하는 것으로 이해하여야 한다.

[677] 한편, 상기 제어 유닛(130)이 본 출원을 이용하여 추정한 이차 전지의 상태 값을 상기 표시 유닛(150)을 통해 직접적으로 표시할 수 없는 경우, 상기 상태 값을 상기 표시 유닛(150)을 포함하는 다른 장치로 제공할 수 있다. 이러한 경우, 상기 제어 유닛(130)은 상기 다른 장치와 데이터 전송이 가능하도록 연결될 수 있고, 상기 다른 장치는 제어 유닛(130)으로부터 이차 전지의 상태 값을 수신할 수

있고, 상기 다른 장치는 자신과 연결된 표시 유닛(150)을 통해 상기 수신된 상태 값을 그래픽 인터페이스로 표시할 수 있다.

[678] 상기 그래픽 인터페이스는 이차 전지의 상태를 사용자에게 나타낼 수 있는 것이라면 어떠한 것이라고 가능하다. 도 24는 상기 그래픽 인터페이스의 다양한 실시예들을 보여준다.

[679] 도 24에 도시된 바와 같이, 상기 그래픽 인터페이스는 이차 전지의 상태를 막대 그래프의 길이로 표시하는 방식(a), 이차 전지의 상태를 게이지 포인터로 표시하는 방식(b), 이차 전지의 상태를 숫자로 표시하는 방식(c) 등이 가능하다.

[680] 한편, 상기 제어 유닛(130)의 다양한 제어 로직들은 적어도 하나 이상이 선택적으로 조합됨으로써 그 자체로서 본 출원에 따른 이차 전지 관리 방법의 일 실시 양태가 될 수 있다. 따라서, 이차 전지 관리 방법에 대해서는 별도의 설명을 생략하기로 한다.

[681] 또한, 상기 제어 유닛(130)의 다양한 제어 로직들은 적어도 하나 이상이 조합되고, 조합된 제어 로직들은 컴퓨터가 읽을 수 있는 코드 체계로 작성되어 컴퓨터가 읽을 수 있는 기록매체에 수록될 수 있다. 상기 기록매체는 컴퓨터에 포함된 프로세서에 의해 접근이 가능한 것이라면 그 종류에 특별한 제한이 없다. 일 예시로서, 상기 기록매체는 ROM, RAM, 레지스터, CD-ROM, 자기 테이프, 하드 디스크, 플로피디스크 및 광 데이터 기록장치를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함한다. 또한, 상기 코드 체계는 캐리어 신호로 변조되어 특정한 시점에 통신 캐리어에 포함될 수 있고, 네트워크로 연결된 컴퓨터에 분산되어 저장되고 실행될 수 있다. 또한, 상기 조합된 제어 로직들을 구현하기 위한 기능적인 프로그램, 코드 및 코드 세그먼트들은 본 출원이 속하는 기술분야의 프로그래머들에 의해 용이하게 추론될 수 있다.

[682] 상술한 본 출원의 모든 실시예는, 이차 전지의 양극에는 단일 양극재가 포함되고, 음극에는 2개 이상의 음극재를 포함하는 경우에도 유사하게 적용될 수 있다. 이러한 경우, 전압 이완 현상은 이차 전지가 충전 상태에서 유휴 상태 또는 무-충전 상태로 전환되었을 때 발생될 수 있다. 여기서, 상기 무-충전 상태는 충전 전류가 0인 상태를 의미하고, 상기 유휴 상태는 이미 앞에서 정의한 바 있다.

[683] 일 측면에 따르면, 이차 전지의 음극에 동작 전압 범위가 다른 제1 및 제2음극재가 포함될 수 있다.

[684] 일 예시로서, 이차 전지가 충전 모드에 있을 때, 이차 전지의 전압이 낮으면 주로 제2음극재에 작동 이온이 삽입되고, 반대로 이차 전지의 전압이 높으면 주로 제1음극재에 작동 이온이 삽입될 수 있다. 또한, 이차 전지가 방전 모드에 있을 때, 이차 전지의 전압이 높으면 제1음극재로부터 작동 이온이 탈리되고, 반대로 이차 전지의 전압이 낮으면 제2음극재로부터 작동 이온이 탈리될 수 있다.

[685] 상기와 같은 경우, 충전 모드에 있는 이차 전지의 충전 상태가 0%부터

증가하기 시작하면 작동 이온은 제2음극재에 주로 삽입된다. 그리고, 제2음극재에 작동 이온이 삽입될 수 있는 용량이 대부분 소진될 때까지 충전 상태가 증가하면 제2음극재의 저항이 급격하게 증가하여 작동 이온은 제1음극재에 삽입되기 시작한다. 그리고, 제1음극재에 작동 이온이 어느 정도 삽입된 상태에서 이차 전지가 유휴 상태 또는 무-충전 상태가 되면, 제1음극재와 제2음극재 사이에 전위차가 유발되어 제1음극재에 삽입된 작동 이온이 제2음극재로 전달되는 전압 이완 현상이 일어날 수 있다.

[686] 통상적으로, 충전이 중단되면 이차 전지의 전압은 개방 전압으로 수렴하면서 감소하는 패턴을 갖는다. 그런데, 전압 이완 현상이 일어나면 이차 전지의 전압이 변곡점을 포함하는 전압 감소 패턴을 보이면서 개방 전압으로 수렴한다.

[687] 따라서, 충전 중에 있던 이차 전지가 유휴 상태 또는 무-충전 상태로 전환되었을 때 이차 전지의 전압 프로파일을 측정하면, 상기 전압 프로파일로부터 전압 이완의 발생을 식별할 수 있고, 선택적으로는 회로 모델로부터 유도한 전압 추정 모델을 이용하여 상기 전압 프로파일로부터 이차 전지의 충전 상태를 추정할 수 있다.

[688] 상기 전압 이완의 발생을 식별하는데는, 앞서 기술된 다양한 방법이 적용될 수 있다. 또한, 당업자라면, 이차 전지의 음극에 혼합 음극재가 포함되고 이차 전지의 양극에 단일 양극재가 포함된다는 점을 고려하여 전술한 회로 모델을 용이하게 변경할 수 있다. 즉, 상기 전압 추정 모델의 유도에 사용되는 회로 모델은, 제1음극재 회로 유닛과 제2음극재 회로 유닛을 포함하는 음극재 회로 유닛과, 양극재 회로 유닛을 포함하는 회로 모델로 변경될 수 있고, 이차 전지의 충전 관점에서 각 회로 유닛에 흐르는 전류와 각 회로 유닛에 포함된 회로 요소에 형성되는 전압이 재 해석될 수 있음은 당업자에게 자명하다.

[689] 또한, 본 출원의 모든 실시예는, 이차 전지의 양극 및 음극에 각각 혼합 양극재 및 혼합 음극재가 포함된 경우에도 유사하게 적용될 수 있다.

[690] 이러한 경우, 이차 전지는 방전 모드 및 충전 모드에서 모두 전압 이완 현상을 일으킬 수 있다. 즉, 방전 모드에 있는 이차 전지가 전압 이완 현상이 일어나는 전압 구간에서 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되거나, 충전 모드에 있는 이차 전지가 전압 이완 현상이 일어나는 전압 구간에서 유휴 상태 또는 무충전 상태가 되었을 때, 전압 이완 현상이 발생될 수 있다.

[691] 상기 방전 모드 또는 상기 충전 모드에서 발생된 전압 이완은 이차 전지의 전압 프로파일을 측정하여 검출할 수 있다. 그리고, 선택적으로는, 본 발명에 따른 전압 추정 모델을 이용하여 상기 측정된 전압 프로파일로부터 이차 전지의 상태를 추정할 수 있다.

[692] 상기 전압 추정 모델의 유도에 사용되는 회로 모델은, 제1음극재 회로 유닛과 제2음극재 회로 유닛을 포함하는 음극재 회로 유닛과, 제2양극재 회로 유닛과 제2양극재 회로 유닛을 포함하는 양극재 회로 유닛을 포함하는 회로 모델로 변경될 수 있고, 이차 전지의 충전 관점 또는 이차 전지의 방전 관점에서 각 회로

유닛에 흐르는 전류와 각 회로 유닛에 포함된 회로 요소에 형성되는 전압이 재해석될 수 있음은 당업자에게 자명하다.

[693] 본 출원의 다양한 실시 양태를 설명함에 있어서, '유닛'이라고 명명된 구성요소들은 물리적으로 구분되는 요소들이라고 하기 보다 기능적으로 구분되는 요소들로 이해되어야 한다. 따라서 각각의 구성요소는 다른 구성요소와 선택적으로 통합되거나 각각의 구성요소가 제어 로직(들)의 효율적인 실행을 위해 서브 구성요소들로 분할될 수 있다. 하지만 구성요소들이 통합 또는 분할되더라도 기능의 동일성이 인정될 수 있다면 통합 또는 분할된 구성요소들도 본 출원의 범위 내에 있다고 해석되어야 함은 당업자에게 자명하다.

[694] 이상에서 본 출원은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 출원은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 출원이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 출원의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

[청구항 1] 전지 관리 시스템(Battery Management System; BMS), 및 다른 동작 전압 범위를 갖는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지를 포함하는 이차 전지 시스템으로서,
상기 BMS는 상기 이차 전지와 전기적으로 연결되고, 상기 이차 전지 시스템이 동작되는 동안 상기 이차 전지가 유휴 상태(idle state) 또는 부무하 상태(no-load state)가 되었을 때 상기 제1양극재 및 상기 제2양극재 사이의 작동 이온 전달에 의해 생기는 전압 이완(voltage relaxation)을 검출하도록 구성된 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 정전류(constant current) 또는 실질적으로 정전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나가는(drawn) 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 1 C-rate 보다 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나가는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 0.5 C-rate 보다 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나가는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 0.1 C-rate 보다 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나가는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 BMS는, 회로 모델을 포함하고,
상기 회로 모델은,
음극재의 개방 전압 성분 및 선택적으로는 상기 음극재의 임피던스 전압 성분을 포함하는 음극재 회로 유닛; 및
상기 제1양극재의 개방 전압 성분과 임피던스 전압 성분을 포함하는 제1양극재 회로 유닛과, 상기 제2양극재의 개방 전압 성분과 임피던스 전압 성분을 포함하는 제2양극재 회로 유닛을 포함하는 양극재 회로 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차

전지 시스템.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 음극재 회로 유닛과 상기 양극재 회로 유닛은 서로 직렬로 연결되고,
상기 제1양극재 회로 유닛과 상기 제2양극재 회로 유닛은 서로 병렬로 연결된 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, 하나 이상의 저항 성분(resistance element), 하나 이상의 용량 성분(capacity component), 하나 이상의 인덕터 성분(indector element) 및 이들의 결합으로 이루어진 군에서 선택된 회로 요소를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 9] 제6항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, 복수의 회로 요소들을 포함하고, 상기 복수의 회로 요소들은 직렬 및/또는 병렬로 연결된 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 음극재 회로 유닛은, 적어도 하나의 임피던스 전압 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 11] 제6항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, 적어도 하나의 RC 회로와 적어도 하나의 저항으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 회로 요소를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은 RC 회로와 상기 RC 회로와 직렬로 연결된 저항을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 RC 회로에 의해 형성되는 전압 성분은, 다음의 이산 시간 방정식(discrete time equation)에 의해 계산되는 것을 특징으로 하는,

$$V[k+1]=V[k]e^{-\frac{\Delta t}{RC}}+R(1-e^{-\frac{\Delta t}{RC}})i[k]$$

이차 전지 시스템.

[청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 제1양극재 및 상기 제2양극재 중 적어도 하나는, 실질적으로 전압이 일정한 평탄 영역(plateau portion)을 가지는 전압 프로파일을 가지는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 제1양극재는, 일반 화학식 $A[A_xM_y]O_{2+z}$(A는 Li, Na 및 K 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M은 Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Al, Ti, Si, Fe, Mo, V, Zr, Zn, Cu, Al, Mo, Sc, Zr, Ru, 및 Cr에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; $x \geq 0$, $1 \leq x+y \leq 2$, $-0.1 \leq z \leq 2$; x, y, z 및 M에 포함된 성분의 화학량론적 계수는 화합물이 전기적 중성을 유지하도록 선택됨) 또는 $xLiM^1O_2\cdot(1-x)Li_2M^2O_3$($M^1$은 평균 산화 상태 3을 갖는 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^2는 평균 산화 상태 4를 갖는 적어도 하나 이상의 원소를 포함; $0 \leq x \leq 1$)로 표시되고, 선택적으로 탄소층/산화물층/또는 불화물층이 코팅된 알칼리 금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 제1양극재는, $Li[Li_aNi_bCo_cMn_d]O_{2+z}$($a \geq 0$; $a+b+c+d=1$; b, c 및 d 중 적어도 하나 이상은 0이 아님; $-0.1 \leq z \leq 2$)로 표시되고, 선택적으로 탄소층/산화물층/또는 불화물층이 코팅된 알칼리 금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 제2양극재는, 일반 화학식 $Li_aM^1_xFe_{1-x}M^2_yP_{1-y}M^3_zO_{4-z}$($M^1$은 Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg 및 Al에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^2는 Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg, Al, As, Sb, Si, Ge, V 및 S에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^3는 F를 선택적으로 포함하는 할로겐족 원소를 포함; $0 < a \leq 2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$; a, x, y, z, M^1, M^2, 및 M^3에 포함된 성분의 화학량론적 계수는 화합물이 전기적 중성을 유지하도록 선택됨), 또는 $Li_3M_2(PO_4)_3$[M은 Ti, Si, Mn, Fe, Co, V, Cr, Mo, Ni, Al, Mg 및 Al에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함]로 표시되고, 선택적으로 탄소층/산화물층/또는 불화물층이 코팅된 리튬 금속 포스페이트를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 제2양극재는, $LiFePO_4$, $LiMn_xFe_yPO_4$($0<x+y \leq 1$), $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, 탄소층/산화물층/또는 불화물층으로 코팅된 $LiFePO_4$, 탄소층/산화물층/또는 불화물층으로 코팅된 $LiMn_xFe_yPO_4$($0<x+y \leq 1$), 및 탄소층/산화물층/또는 불화물층으로 코팅된 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 19] 전지 관리 시스템(Battery Management System; BMS), 및 다른 동작

전압 범위를 갖는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지를 포함하는 이차 전지 시스템으로서,
상기 BMS는, 상기 이차 전지와 전기적으로 연결되고, 상기 이차 전지 시스템이 동작되는 동안 상기 이차 전지가 유휴 상태(idle state) 또는 부무하 상태(no-load state)가 되었을 때, 상기 이차 전지의 전압 변화로부터 2 단계 전압 이완(two-stage voltage relaxation)을 검출하도록 구성된 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 BMS는, 상기 이차 전지 전압을 시간에 따라 모니터하고, 상기 전압의 변화 패턴에서 변곡점의 발생이 식별되면, 상기 2 단계 전압 이완을 검출하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 21] 제20항에 있어서,
상기 BMS는, 상기 이차 전지 전압의 프로파일을 분석하여 상기 변곡점의 발생을 식별하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 22] 제20항에 있어서,
상기 BMS는, 상기 이차 전지 전압의 변화 패턴을 실시간으로 분석하여 상기 변곡점의 발생을 식별하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 23] 제20항에 있어서,
상기 BMS는, 시간에 대한 상기 이차 전지 전압의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값을 이용하여 상기 변곡점을 식별하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 24] 제20항에 있어서,
상기 BMS는, 상기 변곡점에 대응되는 전압, 상기 변곡점에 대응되는 시간, 상기 변곡점 전후의 전압 변화를 합산한 전압 변화량, 상기 변곡점에서 계산한 시간에 대한 전압의 일차 미분 값, 상기 변곡점 전의 특정 시점과 상기 변곡점 후의 특정 시점 사이를 기준으로 전압 프로파일을 적분한 값, 상기 변곡점 전의 특정 시점 또는 상기 변곡점 후의 특정 시점에서 계산한 시간에 대한 전압의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값, 또는 이들의 조합을 포함하는 참조 파라미터를 결정하고, 상기 참조 파라미터와 상기 이차 전지의 상태에 대한 미리 정의된 대응 관계를 이용하여 상기 결정된 참조 파라미터에 대응하는 이차 전지의 상태를 추정하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 25] 제24항에 있어서,
상기 미리 정의된 대응 관계는, 적어도 하나 이상의 참조

파라미터에 의해 이차 전지의 상태를 맵핑할 수 있는 룩업 테이블인 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 26] 제24항에 있어서,
상기 미리 정의된 대응 관계는, 적어도 하나 이상의 참조 파라미터와 이와 대응되는 이차 전지의 상태가 각각 입력 파라미터 및 출력 파라미터로 정의된 룩업 함수인 것을 특징으로 하는, 이차 전지 시스템.

[청구항 27] 이차 전지 관리 장치로서, 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지에 전기적으로 연결되도록 구성된 전지 관리 시스템(Battery Managemenet System: BMS)를 포함하고,
상기 BMS는,
상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와 전압을 측정하도록 구성된 센서; 및
상기 이차 전지의 상기 측정된 전압 및 전류로부터 전압 프로파일 및 선택적으로는 전류 프로파일을 준비하고, 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 상기 제1양극재 및 상기 제2양극재 사이의 작동 이온 전달에 의해 생기는 전압 이완을 검출하도록 구성된 제어 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 28] 제27항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 정전류(constant current) 또는 실질적으로 정전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나가는(drawn) 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 29] 제27항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 1 C-rate 보다 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나가는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 30] 제27항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 0.5 C-rate 보다 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나가는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 31] 제27항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때, 0.1 C-rate 보다 작은 전류가 상기 이차 전지로부터 흘러 나가는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 32] 제27항에 있어서,

상기 BMS는, 회로 모델을 포함하고,
상기 회로 모델은, 음극재의 개방 전압 성분 및 선택적으로 상기 음극재의 임피던스 전압 성분을 포함하는 음극재 회로 유닛; 및 상기 제1양극재의 개방 전압 성분과 임피던스 전압 성분을 포함하는 제1양극재 회로 유닛과, 상기 제2양극재의 개방 전압 성분과 임피던스 전압 성분을 포함하는 제2양극재 회로 유닛을 포함하는 양극재 회로 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 33] 제32항에 있어서,
상기 음극재 회로 유닛과 상기 양극재 회로 유닛은 서로 직렬로 연결되고,
상기 제1양극재 회로 유닛과 상기 제2양극재 회로 유닛은 서로 병렬로 연결된 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 34] 제32항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, 하나 이상의 저항 성분(resistance element), 하나 이상의 용량 성분(capacity component), 하나 이상의 인덕터 성분(indector element) 및 이들의 결합으로 이루어진 군에서 선택된 회로 요소를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 35] 제32항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, 복수의 회로 요소들을 포함하고,
상기 복수의 회로 요소들은 직렬 및/또는 병렬로 연결된 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 36] 제32항에 있어서,
상기 음극재 회로 유닛은, 적어도 하나의 임피던스 전압 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 37] 제32항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, 적어도 하나의 RC 회로와 적어도 하나의 저항으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 회로 요소를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 38] 제37항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은 RC 회로와 상기 RC 회로와 직렬로 연결된 저항을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 39] 제37항에 있어서,
상기 RC 회로에 의해 형성되는 전압 성분은, 다음의 이산 시간 방정식(discrete time equation)에 의해 계산되는 것을 특징으로 하는,

$$V[k+1]=V[k]e^{-\frac{\Delta t}{RC}}+R(1-e^{-\frac{\Delta t}{RC}})i[k]$$

이차 전지 관리 장치.

[청구항 40] 제27항에 있어서, 상기 제1양극재 및 상기 제2양극재 중 적어도 하나는,
실질적으로 전압이 일정한 평탄 영역(plateau portion)을 가지는 전압 프로파일을 가지는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 41] 제27항에 있어서,
상기 제1양극재는, 일반 화학식 $A[A_xM_y]O_{2+z}$(A는 Li, Na 및 K 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M은 Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Al, Ti, Si, Fe, Mo, V, Zr, Zn, Cu, Al, Mo, Sc, Zr, Ru, 및 Cr에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; $x \geq 0$, $1 \leq x+y \leq 2$, $-0.1 \leq z \leq 2$; x, y, z 및 M에 포함된 성분의 화학량론적 계수는 화합물이 전기적 중성을 유지하도록 선택됨) 또는 $xLiM^1O_2\cdot(1-x)Li_2M^2O_3$($M^1$은 평균 산화 상태 3을 갖는 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^2는 평균 산화 상태 4를 갖는 적어도 하나 이상의 원소를 포함; $0 \leq x \leq 1$)로 표시되고, 선택적으로 탄소층/산화물층/또는 불화물층이 코팅된 알칼리 금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 42] 제41항에 있어서,
상기 제1양극재는, $Li[Li_aNi_bCo_cMn_d]O_{2+z}$($a \geq 0$; $a+b+c+d=1$; b, c 및 d 중 적어도 하나 이상은 0이 아님; $-0.1 \leq z \leq 2$)로 표시되고,
선택적으로 탄소층/산화물층/또는 불화물층이 코팅된 알칼리 금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 43] 제27항에 있어서,
상기 제2양극재는, 일반 화학식 $Li_aM^1_xFe_{1-x}M^2_yP_{1-y}M^3_zO_{4-z}$($M^1$은 Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg 및 Al에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^2는 Ti, Si, Mn, Co, Fe, V, Cr, Mo, Ni, Nd, Al, Mg, Al, As, Sb, Si, Ge, V 및 S에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함; M^3는 F를 선택적으로 포함하는 할로겐족 원소를 포함; $0 < a \leq 2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$; a, x, y, z, M^1, M^2, 및 M^3에 포함된 성분의 화학량론적 계수는 화합물이 전기적 중성을 유지하도록 선택됨), 또는 $Li_3M_2(PO_4)_3$[M은 Ti, Si, Mn, Fe, Co, V, Cr, Mo, Ni, Al, Mg 및 Al에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소를 포함]로 표시되고, 선택적으로 탄소층/산화물층/또는 불화물층이 코팅된 리튬 금속 포스페이트를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 44] 제43항에 있어서,
상기 제2양극재는, $LiFePO_4$, $LiMn_xFe_yPO_4(0<x+y \leq 1)$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, 탄소층/산화물층/또는 불화물층으로 코팅된 $LiFePO_4$, 탄소층/산화물층/또는 불화물층으로 코팅된 $LiMn_xFe_yPO_4(0<x+y \leq 1)$, 및 탄소층/산화물층/또는 불화물층으로 코팅된 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 45] 이차 전지 관리 장치로서, 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지에 전기적으로 연결되도록 구성된 전지 관리 시스템(Battery Managemenet System: BMS)를 포함하고,
상기 BMS는,
상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와 전압을 측정하도록 구성된 센서; 및
상기 측정된 전류로부터 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었음을 식별하고, 상기 측정된 전압의 변화로부터 2 단계 전압 이완을 검출하도록 구성된 제어 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 46] 제45항에 있어서,
상기 BMS는, 상기 이차 전지 전압을 시간에 따라 모니터하고, 상기 전압의 변화 패턴에서 변곡점의 발생이 식별되면, 상기 2 단계 전압 이완을 검출하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 47] 제46항에 있어서,
상기 BMS는, 상기 이차 전지의 유휴 상태 또는 무부하 상태가 유지되는 동안, 상기 이차 전지 전압의 프로파일을 분석하여 상기 변곡점의 발생을 식별하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 48] 제46항에 있어서,
상기 BMS는, 상기 이차 전지 전압의 변화 패턴을 실시간으로 분석하여 상기 변곡점의 발생을 식별하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 49] 제46항에 있어서,
상기 BMS는, 시간에 대한 상기 이차 전지 전압의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값을 이용하여 상기 변곡점의 발생을 식별하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 50] 제46항에 있어서,
상기 BMS는, 상기 변곡점에 대응되는 전압, 상기 변곡점에

대응되는 시간, 상기 변곡점 전후의 전압 변화를 합산한 전압 변화량, 상기 변곡점에서 계산한 시간에 대한 전압의 일차 미분 값, 상기 변곡점 전의 특정 시점과 상기 변곡점 후의 특정 시점 사이를 기준으로 전압 프로파일을 적분한 값, 상기 변곡점 전의 특정 시점 또는 상기 변곡점 후의 특정 시점에서 계산한 시간에 대한 전압의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값, 또는 이들의 조합을 포함하는 참조 파라미터를 결정하고, 상기 참조 파라미터와 상기 이차 전지의 상태에 대한 미리 정의된 대응 관계를 이용하여 상기 결정된 참조 파라미터에 대응하는 이차 전지의 상태를 추정하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 51] 제50항에 있어서,
상기 미리 정의된 대응 관계는, 적어도 하나 이상의 참조 파라미터에 의해 이차 전지의 상태를 맵핑할 수 있는 룩업 테이블인 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 52] 제50항에 있어서,
상기 미리 정의된 대응 관계는, 적어도 하나 이상의 참조 파라미터와 이와 대응되는 이차 전지의 상태가 각각 입력 파라미터 및 출력 파라미터로 정의된 룩업 함수인 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 53] 이차 전지 관리 장치로서, 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지에 전기적으로 연결되도록 구성된 전지 관리 시스템(Battery Managemenet System: BMS)를 포함하고,
상기 BMS는, 상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와 전압을 측정하도록 구성된 센서; 및
상기 측정된 전류로부터 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었음을 식별하고, 상기 측정된 전압이 변곡점을 포함하는 변화 패턴을 보이는지 여부에 따라 2 단계 전압 이완을 검출하도록 구성된 제어 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 54] 이차 전지 관리 장치로서, 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지에 전기적으로 연결되도록 구성된 전지 관리 시스템(Battery Managemenet System: BMS)를 포함하고,
상기 BMS는,상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와 전압을 측정하도록 구성된 센서; 및
상기 측정된 전류로부터 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었음을 식별하고, 상기 측정된 전압의 변화로부터

변곡점을 식별하여 2 단계 전압 이완을 검출하도록 구성된 제어 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 55] 이차 전지 관리 장치로서, 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지에 전기적으로 연결되도록 구성된 전지 관리 시스템(Battery Managemenet System: BMS)를 포함하고,
상기 BMS는, 상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와 전압을 측정하도록 구성된 센서; 및
상기 측정된 전류로부터 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었음을 식별하고, 상기 측정된 전압으로부터 변곡점 파라미터를 결정하고, 상기 변곡점 파라미터로부터 2 단계 전압 이완을 검출하도록 구성된 제어 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 56] 제55항에 있어서,
상기 변곡점 파라미터는, 시간에 대한 상기 이차 전지 전압의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값임을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 57] 제56항에 있어서,
상기 제어 유닛은, 상기 이차 전지 전압이 측정될 때마다 상기 변곡점 파라미터를 갱신하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 58] 이차 전지 관리 장치로서, 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지에 전기적으로 연결되도록 구성된 전지 관리 시스템(Battery Managemenet System: BMS)를 포함하고,
상기 BMS는, 상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와 전압을 측정하도록 구성된 센서; 및
상기 측정된 전류로부터 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었음을 식별하고, 상기 측정된 전압의 변화로부터 2 단계 전압 이완을 검출하고, 상기 2 단계 전압 이완이 검출된 상기 이차 전지의 전압 프로파일에 대응되는 이차 전지의 상태를 추정하도록 구성된 제어 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 59] 이차 전지 관리 장치로서, 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지에 전기적으로 연결되도록 구성된 전지 관리 시스템(Battery Managemenet System: BMS)를 포함하고,
상기 BMS는, 상기 이차 전지가 동작하는 동안 이차 전지의 전류와

전압을 측정하도록 구성된 센서; 및
상기 측정된 전류로부터 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었음을 식별하고, 상기 측정된 전압의 변화로부터 변곡점에 관한 참조 파라미터를 결정하고, 상기 참조 파라미터와 이차 전지 상태의 미리 정의된 대응 관계를 이용하여 상기 결정된 참조 파라미터에 대응되는 이차 전지의 상태를 추정하도록 구성된 제어 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 장치.

[청구항 60] 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지의 관리를 위한 이차 전지 관리 방법에 있어서,
상기 이차 전지가 동작하는 동안 소정의 시간 동안 상기 이차 전지의 전류와 전압을 획득하는 단계;
상기 획득된 이차 전지의 전압과 전류로부터 전압 프로파일과 선택적으로는 전류 프로파일을 준비하는 단계;
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었을 때 상기 제1양극재 및 상기 제2양극재 사이의 작동 이온 교환에 의해 생기는 전압 이완을 검출하는 단계; 및
상기 전압 이완이 검출되면, 상기 이차 전지의 상기 전압 프로파일을 이용하여 충전 상태(SOC)를 추정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 61] 제60항에 있어서,
상기 전압 이완이 검출되었을 때, 하기 파라미터들의 가변을 통해서 상기 이차 전지의 전압에 대한 다수의 추정 프로파일들을 산출할 수 있는 전압 추정 모델을 사용하여,
상기 제1 양극재의 상태,
상기 제2 양극재의 상태, 및
상기 제1 양극재 및 제2 양극재 사이에 생기는 저항 성분
상기 측정된 전압 프로파일과 정합될 수 있는 근사 추정 프로파일을 식별하고, 그것을 얻는데 사용된 상기 제1 및 제2양극재의 상태 조건으로부터 이차 전지의 상태를 추정하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 62] 제61항에 있어서,
상기 제1양극재의 상태 및 상기 제2양극재의 상태는 상기 전압 추정 모델의 초기 조건에 해당하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 63] 제61항에 있어서,
상기 제1양극재의 상태와 상기 제2양극재의 상태로부터 상기 저항 성분을 추정하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 64] 제63항에 있어서,
상기 제1양극재 및 상기 제2양극재가 각각 작동 이온의 리시버 및 도우너이고, 상기 제1양극재의 상태와 상기 제2양극재의 상태를 각각 z_{c1} 및 z_{c2}라 할 때, 상기 저항 성분을 $(1- z_{c1})$에 비례하고 z_{c2}에 반비례하도록 추정하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 65] 제61항에 있어서,
상기 파라미터들을 가변시킬 때 상기 제1양극재의 상태 또는 상기 제2양극재의 상태에 대해 고정값을 부여하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 66] 제65항에 있어서,
실험에 의해 상기 전압 이완이 발생되는 것으로 확인된 상기 제1양극재의 상태 또는 상기 제2양극재의 상태와 근접하게 상기 고정값을 설정하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 67] 제65항 또는 제66항에 있어서,
상기 제1양극재와 상기 제2양극재가 각각 작동 이온의 리시버 및 도우너일 때, 상기 제2양극재의 상태에 1에 가까운 고정값을 부여하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 68] 제61항에 있어서,
상기 제1양극재와 상기 제2양극재가 각각 작동 이온의 리시버 및 도우너일 때, 상기 제2양극재의 상태는 1에 가까운 값의 범위에서 가변시키고, 상기 제1양극재의 상태는 상기 전압 이완이 생기기 전에 추정된 이차 전지의 상태와 상기 제2양극재의 상태를 이용하여 추정된 값을 기준으로 가변시키는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 69] 제61항에 있어서,
상기 전압 추정 모델은, 상기 작동 이온이 상기 이차 전지에 포함된 음극재와 상기 제1 및 제2양극재와 반응을 할 때 각각의 전극재에 생기는 전압 변화를 하기의 2가지 전압 성분의 합으로 해석한 회로 모델로부터 유도된 것을 특징으로 하는,
작동 이온과 반응하는 전극재의 상태에 따라 가변되는 개방 전압 성분; 및
상기 반응에 의해 가변되는 전극재의 임피던스 전압 성분
이차 전지 관리 방법.

[청구항 70] 제69항에 있어서,
상기 회로 모델은, 상기 음극재의 개방 전압 성분 및 선택적으로는 음극재의 임피던스 전압 성분이 포함된 음극재 회로 유닛; 및
상기 제1양극재의 개방 전압 성분과 임피던스 전압 성분이 포함된 제1양극재 회로 유닛과 상기 제2양극재의 개방 전압 성분과

임피던스 전압 성분이 포함된 제2양극재 회로 유닛;을 포함하는 양극재 회로 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 71] 제70항에 있어서,
상기 저항 성분은 상기 제1 및 제2양극재 회로 유닛 사이에 직렬 저항으로 존재하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 72] 제70항에 있어서,
상기 저항 성분은 상기 제1양극재 회로 유닛의 임피던스 성분 및/또는 상기 제2양극재 회로 유닛의 임피던스 성분에 직렬 저항으로 포함되는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 73] 제70항에 있어서,
상기 음극재 회로 유닛과 상기 양극재 회로 유닛은 직렬로 연결되고,
상기 제1 및 제2양극재 회로 유닛은 병렬로 연결된 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 74] 제70항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, 하나 이상의 저항 성분(resistance element), 하나 이상의 용량 성분(capacity component), 하나 이상의 인덕터 성분(indector element) 및 이들의 결합으로 이루어진 군에서 선택된 회로 요소를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 75] 제70항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분이 복수의 회로 요소들을 포함하고,
상기 회로 요소들은 직렬 및/또는 병렬로 연결된 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 76] 제70항에 있어서,
상기 음극재 회로 유닛과 상기 제1 및 제2양극재 회로 유닛에 포함된 임피던스 전압 성분들 중 적어도 어느 하나는 0인 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 77] 제70항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, 적어도 하나의 RC 회로와 적어도 하나의 저항으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 회로 요소를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 78] 제77항에 있어서,
각각의 임피던스 전압 성분은, RC 회로와 상기 RC 회로와 직렬로 연결된 저항을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 79] 제77항에 있어서,
상기 RC 회로에 의해 형성되는 전압 성분은, 다음의 이산 시간

방정식(discrete time equation)에 의해 계산되는 것을 특징으로 하는,

$$V[k+1]=V[k]e^{-\frac{\Delta t}{RC}}+R(1-e^{-\frac{\Delta t}{RC}})i[k]$$

이차 전지 관리 방법.

[청구항 80] 제61항에 있어서, 이산 시간 방정식에 의해 표현된 하기 식들을 이용하여 상기 이차 전지의 전압에 대한 다수의 추정 프로파일을 얻는 것을 특징으로 하는,

$V_{cell}[k] = V_{cathode}[k] - V_{anode}[k]$;

$V_{cathode}[k] = f(V_{c1}[k], V_{c2}[k], i_{cell}[k], R_{0_relax}, \ldots)$;

$V_{anode}[k] = g(V_a[k], i_{cell}[k], \ldots)$;

$V_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{impedance_c1}[k]$;

$V_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{impedance_c2}[k]$; 및

$V_a[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{impedance_a}[k]$;

($V_{cell}[k]$는 이차 전지의 전압, 전압; $V_{cell}[k]$ 는 이차 전지의 전압; $V_{cathode}[k]$는 양극의 전압; $V_{anode}[k]$는 음극의 전압; $z_{c1}[k]$, $z_{c2}[k]$ 및 $z_a[k]$는 각각 제1양극재, 제2양극재 및 음극재의 상태; OCV_{c1}, OCV_{c2}, 및 OCV_a는 개방 전압 성분을 산출하는 연산자; $V_{impedance_c1}$, $V_{impedance_c2}$, 및 $V_{impedance_a}$,는 임피던스 전압 성분을 산출하는 연산자; $i_{cell}[k]$는 이차 전지의 전류; R_{0_relax}는 상기 전압 이완이 생겼을 때 상기 제1 및 제2양극재 사이에 생기는 저항 성분; f는 회로 모델로부터 유도된 회로 방정식으로부터 얻은 $V_{cathode}[k]$; g는 회로 모델로부터 유도된 회로 방정식으로부터 얻은 $V_{anode}[k]$ 산출식; k는 시간 △t가 경과할 때마다 증가하는 시간 인덱스)

이차 전지 관리 방법.

[청구항 81] 제80항에 있어서,

상기 다수의 추정 프로파일들을 얻을 때, $z_{c1}[0]$, $z_{c2}[0]$ 및 R_{0_relax}를 가변시키는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 82] 제80항에 있어서,

상기 다수의 추정 프로파일들을 얻을 때, $z_a[0]$에 대해서는 상기 이차 전지가 상기 유휴 상태 또는 무부하 상태가 된 직후에 측정한 이차 전지의 전압을 개방 전압으로 간주하고 상기 개방 전압으로부터 얻은 이차 전지의 상태를 할당하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 83] 제80항에 있어서,

시간 주기 △t가 경과될 때마다, 암페어 카운팅 방법에 의해 $z_{c1}[k]$, $z_{c2}[k]$ 및 $z_a[k]$를 갱신하고,

회로 이론으로부터 유도한 임피던스 전압 계산식으로부터 $V_{impedance_c1}[k]$, $V_{impedance_c2}[k]$, 및 $V_{impedance_a}[k]$를 갱신하고, 상기 갱신된 값들을 이용하여 이차 전지 전압을 재 추정하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 84] 제83항에 있어서,
상기 제어 유닛은, 소정 시간 동안, 상기 갱신과 상기 이차 전지 전압의 재 추정을 반복하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 85] 제80항에 있어서,
상기 근사 추정 프로파일을 얻는데 사용된 상기 제1양극재의 상태와 상기 제2양극재의 상태를 각각 α_{p^*} 및 β_{p^*}라고 할 때 하기 식을 이용하여 이차 전지의 상태를 추정하는 것을 특징으로 하는,
$z_{cell}= \alpha_{p^*} Q^*_{c1}+ \beta_{p^*} Q^*_{c2}$
(z_{cell}은 이차 전지의 상태; Q^*_{c1}은 제1양극재의 총 용량/혼합 양극재의 전체 용량; Q^*_{c2}은 제2양극재의 총 용량/혼합 양극재의 전체 용량)이차 전지 관리 방법.

[청구항 86] 제60항에 있어서,
상기 전압 이완이 식별되면, 상기 전압 프로파일에 나타난 특성을 적어도 하나 이상의 참조 파라미터로서 계산하고, 상기 참조 파라미터와 이차 전지 상태 사이의 미리 정의된 대응 관계를 이용하여 상기 계산된 참조 파라미터에 대응하는 이차 전지의 상태를 추정하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 87] 제86항에 있어서,
상기 참조 파라미터는, 상기 전압 프로파일에서 변곡점이 생긴 점의 전압, 상기 변곡점이 생길 때까지 걸린 시간, 변곡점 전후의 전압 변화를 합산한 전압 변화량, 상기 변곡점에서 계산한 전압 프로파일의 기울기(일차 미분 값), 변곡점 전의 특정 시점과 변곡점 후의 특정 시점 사이를 기준으로 전압 프로파일을 적분한 값, 변곡점 전의 특정 시점 또는 변곡점 후의 특정 시점에서 계산한 전압 프로파일의 일차 미분 값 또는 이차 미분 값, 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 88] 제86항에 있어서,
상기 미리 정의된 대응 관계는, 적어도 하나 이상의 참조 파라미터에 의해 이차 전지의 상태를 맵핑할 수 있는 룩업 테이블인 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 89] 제86항에 있어서,
상기 미리 정의된 대응 관계는, 적어도 하나 이상의 참조 파라미터와 이와 대응되는 이차 전지의 상태가 각각 입력

파라미터 및 출력 파라미터로 정의된 룩업 함수인 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 90] 제60항에 있어서,
상기 전압 프로파일에서 상기 전압 이완에 대응될 수 있는 임계 전압 범위에 속하는 전압 변화량을 감지하는 것에 의해 상기 전압 이완을 검출하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 91] 제90항에 있어서,
상기 임계 전압 범위는 50 ~ 400mV인 것을 특징으로 하는 이차 전지 관리 방법.

[청구항 92] 제60항에 있어서,
상기 전압 프로파일에서 변곡점의 발생, 및/또는, 임계 기울기 범위에 속하는 변곡점에서의 전압 프로파일 기울기, 및/또는, 임계 시간 범위에서 변곡점의 출현을 감지하는 것에 의해 상기 전압 이완을 검출하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 93] 제60항에 있어서,
상기 전압 프로파일에서 변곡점을 기준으로 변곡점 이전과 이후에 2 번의 전압 증가, 및/또는, 상기 2번의 전압 증가 동안 임계 전압 범위에 속하는 전압 변화량, 및/또는, 임계 시간 범위에 속하는 시간 동안 상기 2번의 전압 상승을 감지하는 것에 의해 상기 전압 이완을 검출하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 94] 제60항에 있어서,
상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되기 전에 추정된 상기 이차 전지의 상태를, 상기 전압 이완이 검출된 이후에 추정된 이차 전지의 상태로 갱신하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 95] 제60항에 있어서,
상기 전압 이완이 검출된 이후에 추정된 상기 이차 전지의 상태를 그래픽 인터페이스로 표시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 96] 제60항에 있어서,
상기 전압 프로파일 및 선택적으로는 상기 전류 프로파일에 관한 데이터와 상기 추정된 이차 전지의 상태를 저장하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

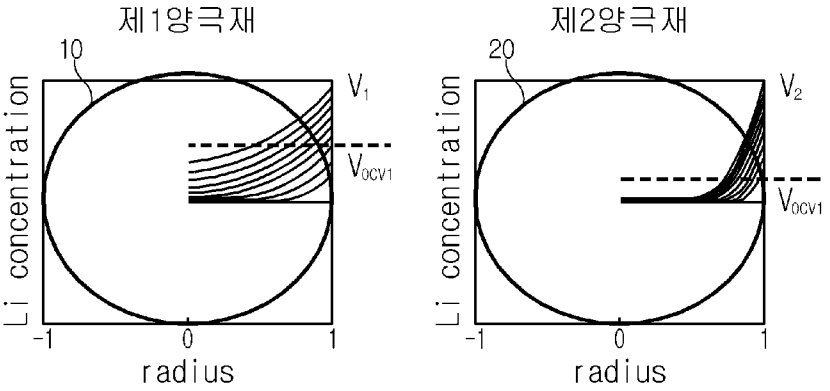
[청구항 97] 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지의 관리를 위한 이차 전지 관리 방법에 있어서,
상기 이차 전지가 동작하는 동안 소정의 시간 동안 상기 이차 전지의 전류와 전압을 측정하는 단계;

상기 측정된 이차 전지 전류로부터 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었음을 결정하는 단계;
상기 측정된 이차 전지 전압의 변화로부터 2 단계 전압 이완에 대응되는 참조 파라미터를 결정하는 단계; 및
상기 참조 파라미터와 상기 이차 전지의 상태 사이의 미리 정의된 대응 관계를 이용하여 상기 결정된 참조 파라미터로부터 상기 이차 전지의 충전 상태(SOC)를 추정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

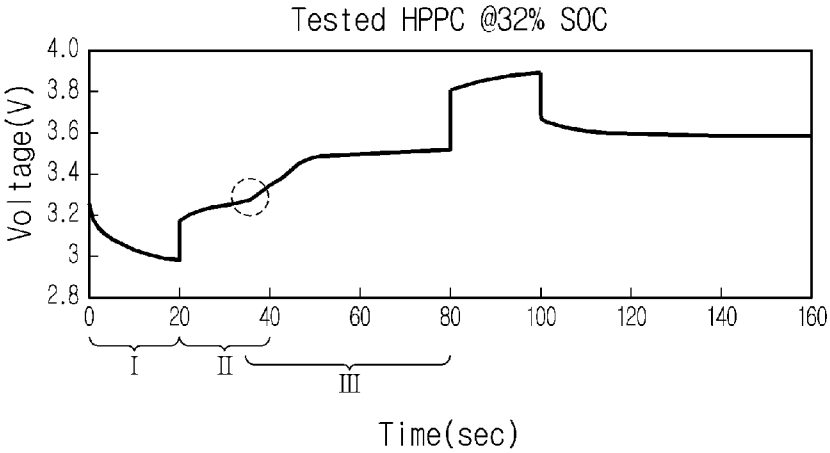
[청구항 98] 다른 동작 전압 범위를 가지는 제1양극재 및 제2양극재를 포함하는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 이차 전지의 관리를 위한 이차 전지 관리 방법에 있어서,
상기 이차 전지가 동작하는 동안 소정의 시간 동안 상기 이차 전지의 전류와 전압을 측정하는 단계;
상기 측정된 이차 전지 전류로부터 상기 이차 전지가 유휴 상태 또는 무부하 상태가 되었음을 결정하는 단계;
상기 측정된 이차 전지 전압의 변화로부터 변곡점이 포함된 전압 프로파일을 식별하는 단계; 및
상기 전압 프로파일과 상기 이차 전지의 상태 사이의 미리 정의된 대응 관계를 이용하여 상기 식별된 전압 프로파일에 대응하는 상기 이차 전지의 충전 상태(SOC)를 추정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지 관리 방법.

[청구항 99] 제60항 내지 제98항 중 어느 한 항에 따른 이차 전지 관리 방법을 프로그램화하여 수록한 컴퓨터로 읽을 수 있는 기록 매체.

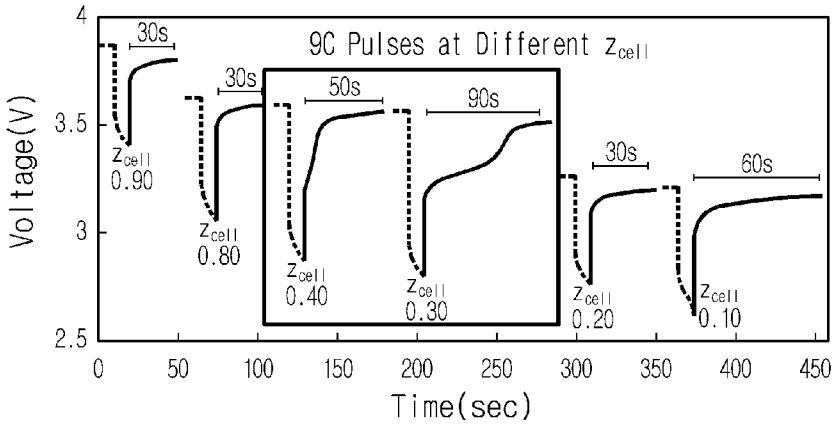
[Fig. 1]



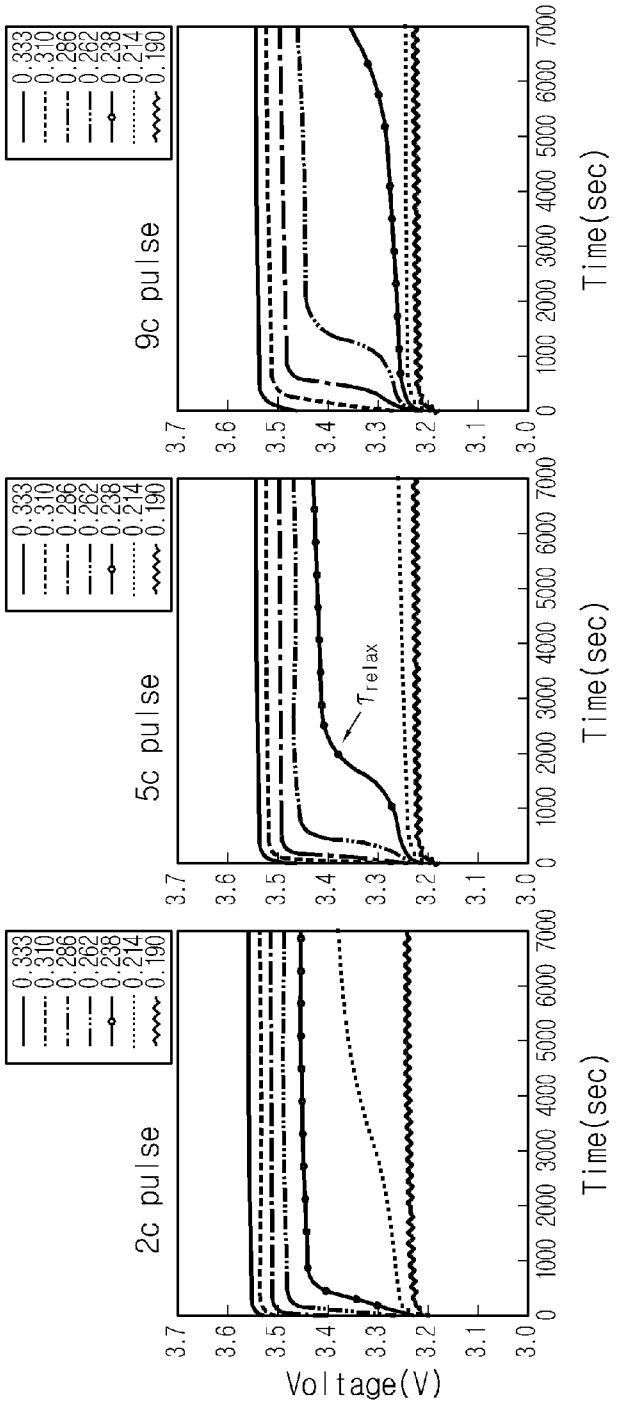
[Fig. 2]



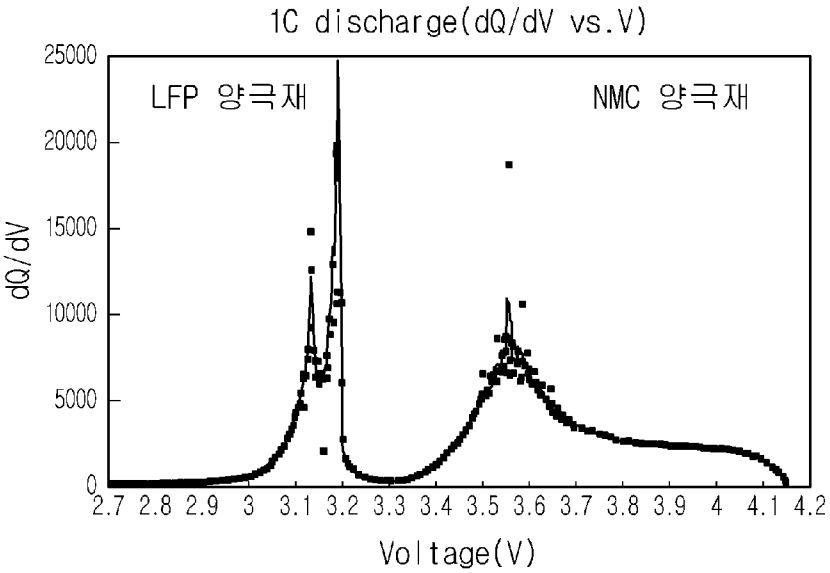
[Fig. 3]



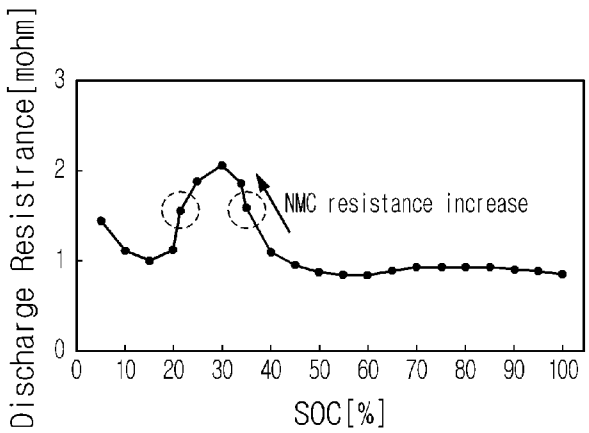
[Fig. 4]


0.333
0.310
0.286
0.262
0.238
0.214
0.190
9c pulse
5c pulse
2c pulse
τ_{relax}
Time(sec)
Voltage(V)
3.7
3.6
3.5
3.4
3.3
3.2
3.1
3.0
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000

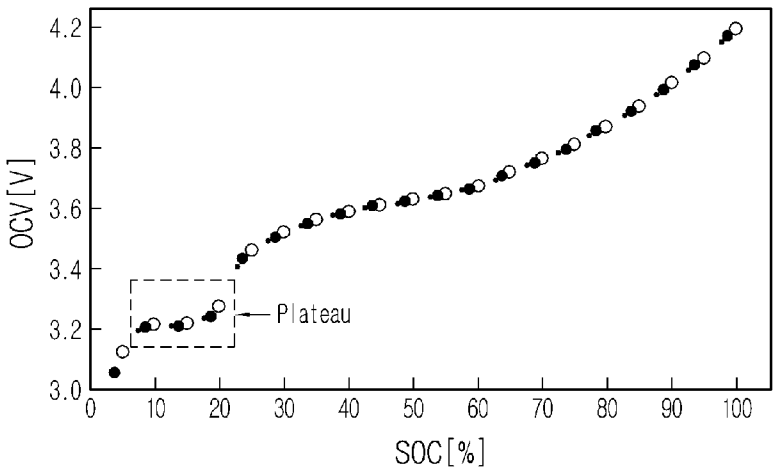
[Fig. 5]



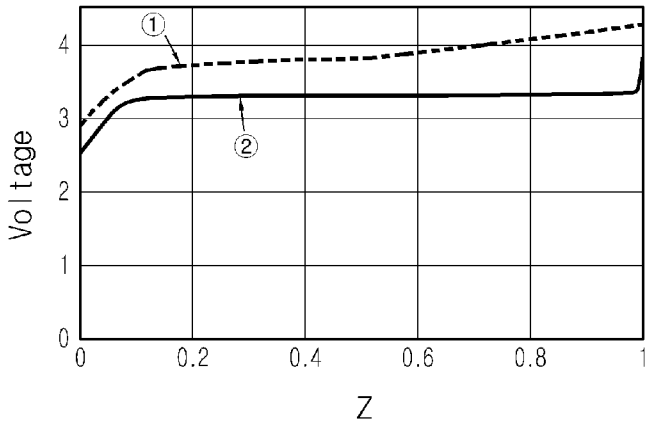
[Fig. 6]



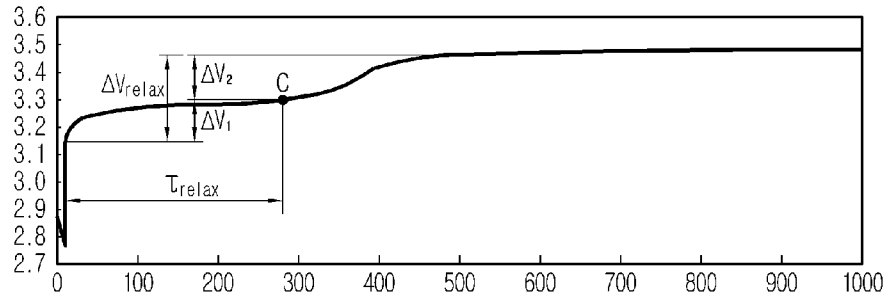
[Fig. 7]



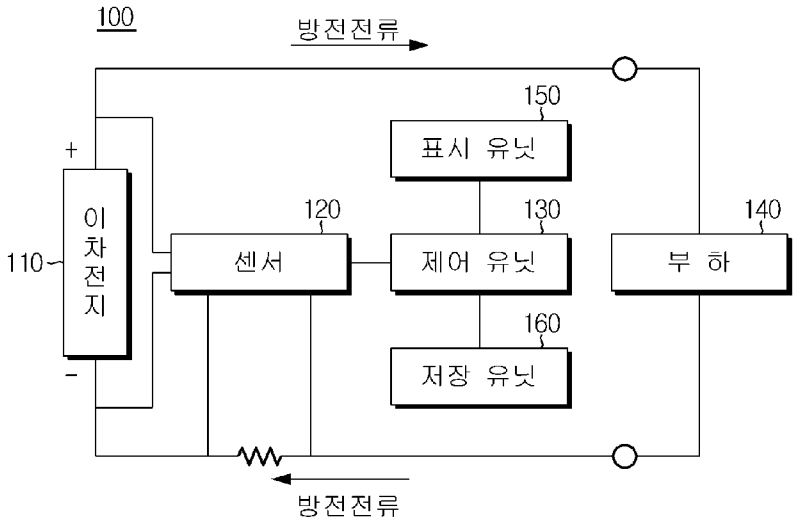
[Fig. 8]



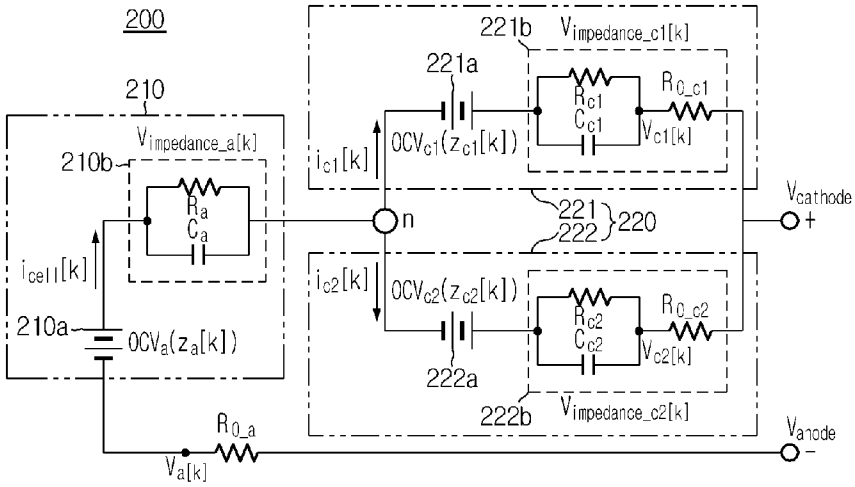
[Fig. 9]



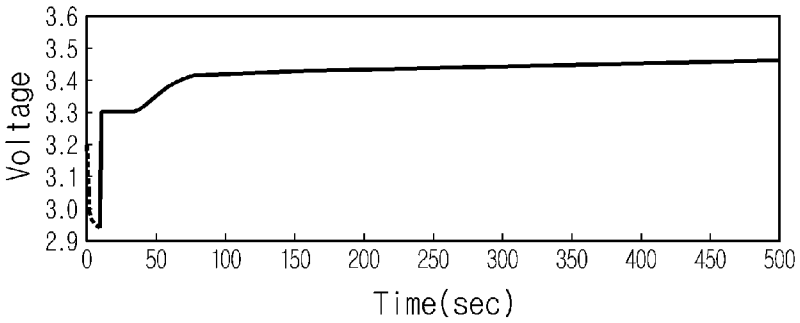
[Fig. 10]



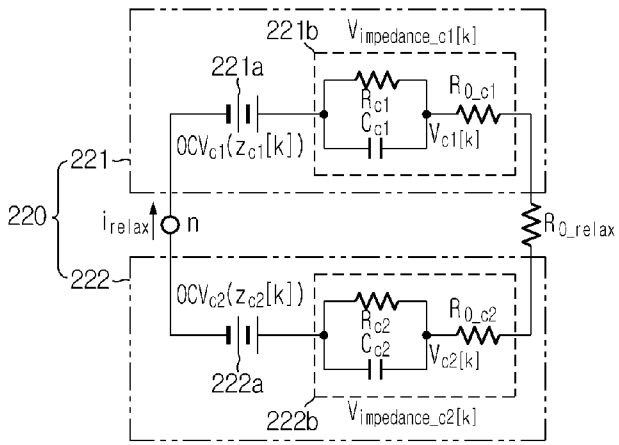
[Fig. 11]



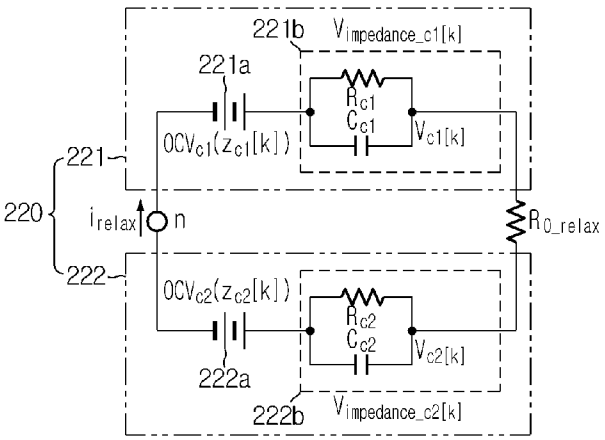
[Fig. 12]



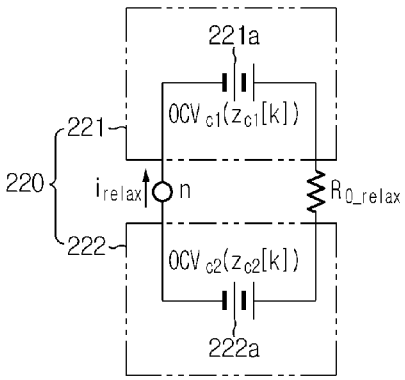
[Fig. 13]



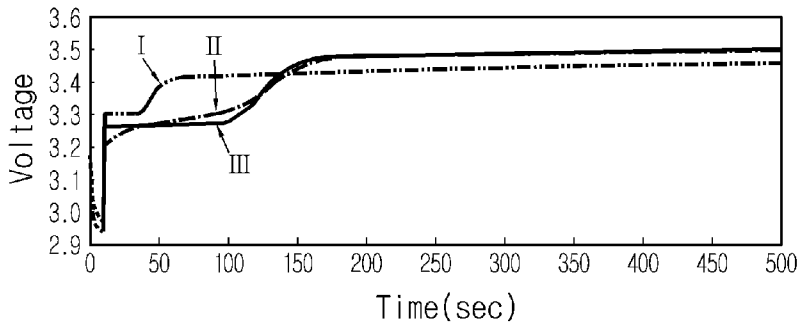
[Fig. 14]



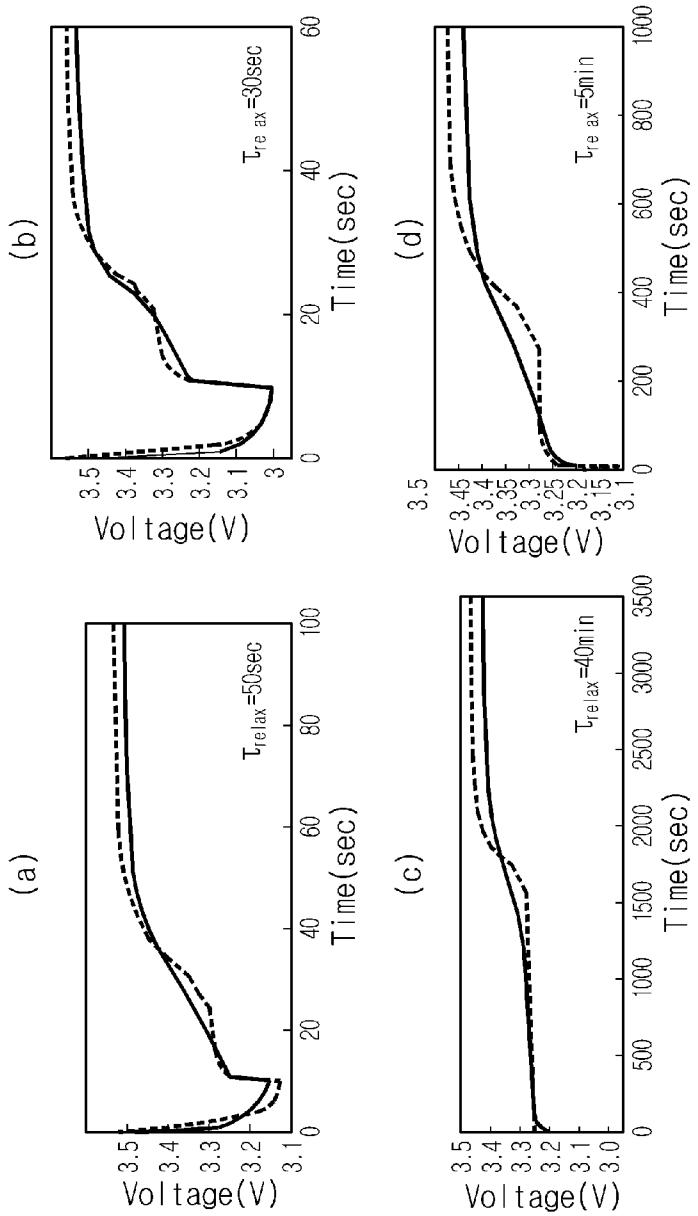
[Fig. 15]



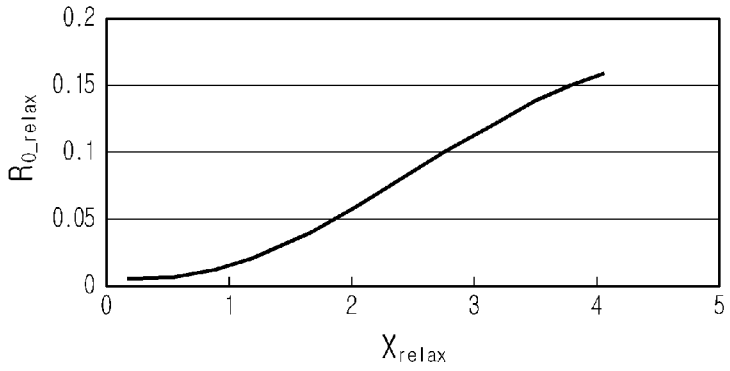
[Fig. 16]



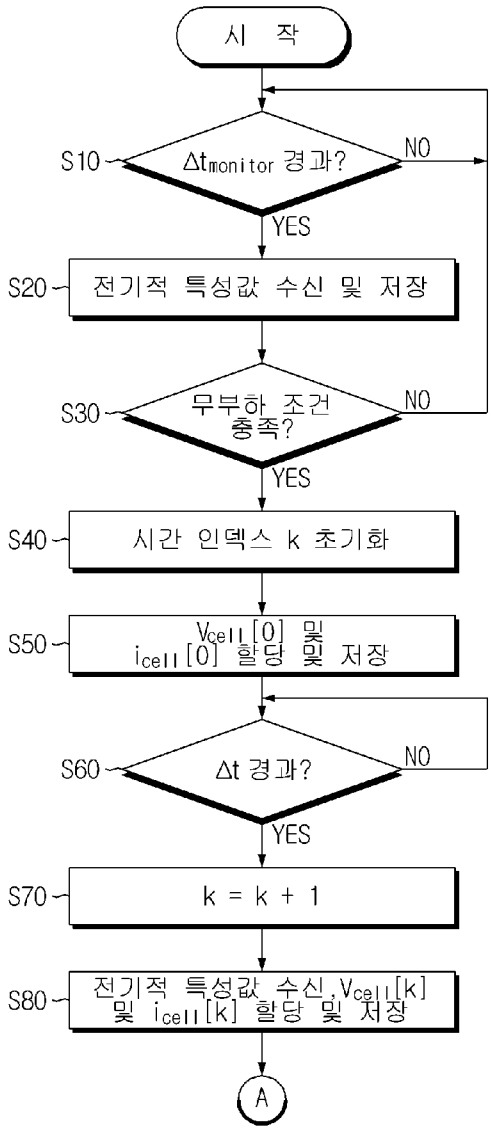
[Fig. 17]


(b)
τrelax=30sec
Voltage(V)
Time(sec)
(d)
τrelax=5min
Voltage(V)
Time(sec)
(a)
τrelax=50sec
Voltage(V)
Time(sec)
(c)
τrelax=40min
Voltage(V)
Time(sec)

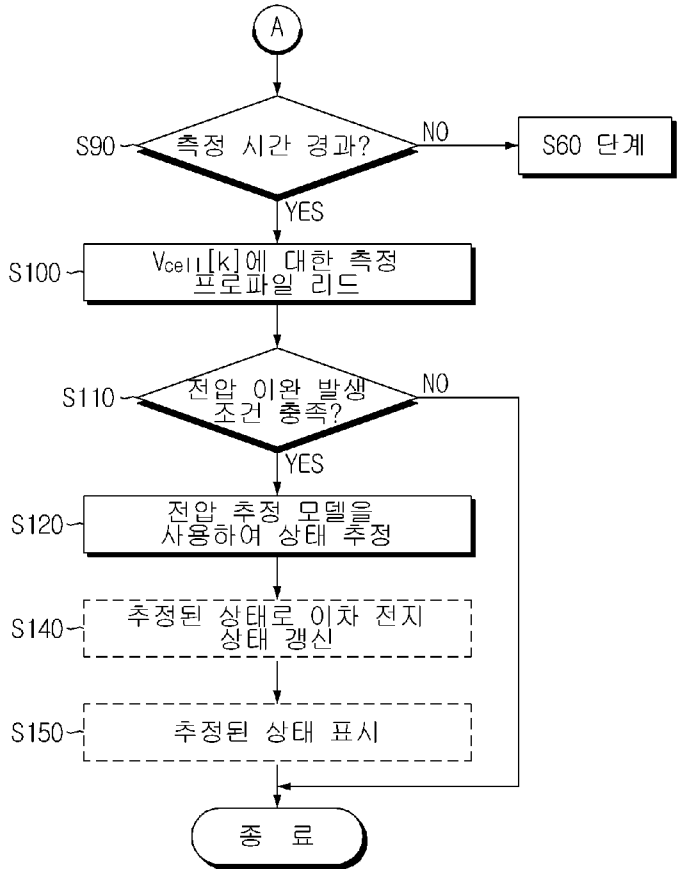
[Fig. 18]


R0_relax
Xrelax

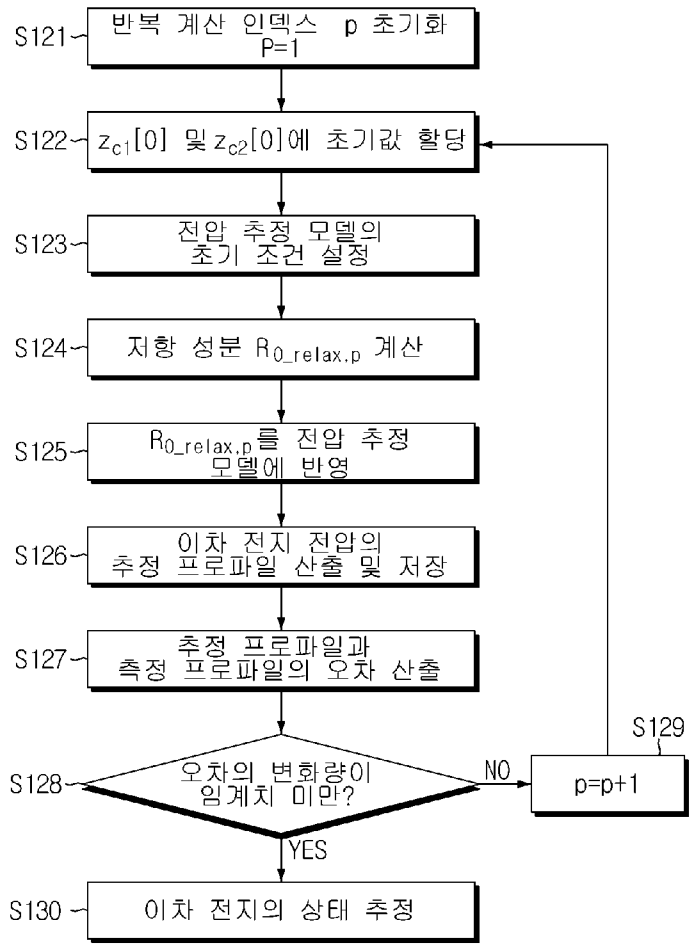
[Fig. 19]


시 작
S10
Δtmonitor 경과?
NO
YES
S20
전기적 특성값 수신 및 저장
S30
무부하 조건 충족?
NO
YES
S40
시간 인덱스 k 초기화
S50
Vcell[0] 및 icell[0] 할당 및 저장
S60
Δt 경과?
NO
YES
S70
k = k + 1
S80
전기적 특성값 수신, Vcell[k] 및 icell[k] 할당 및 저장
A

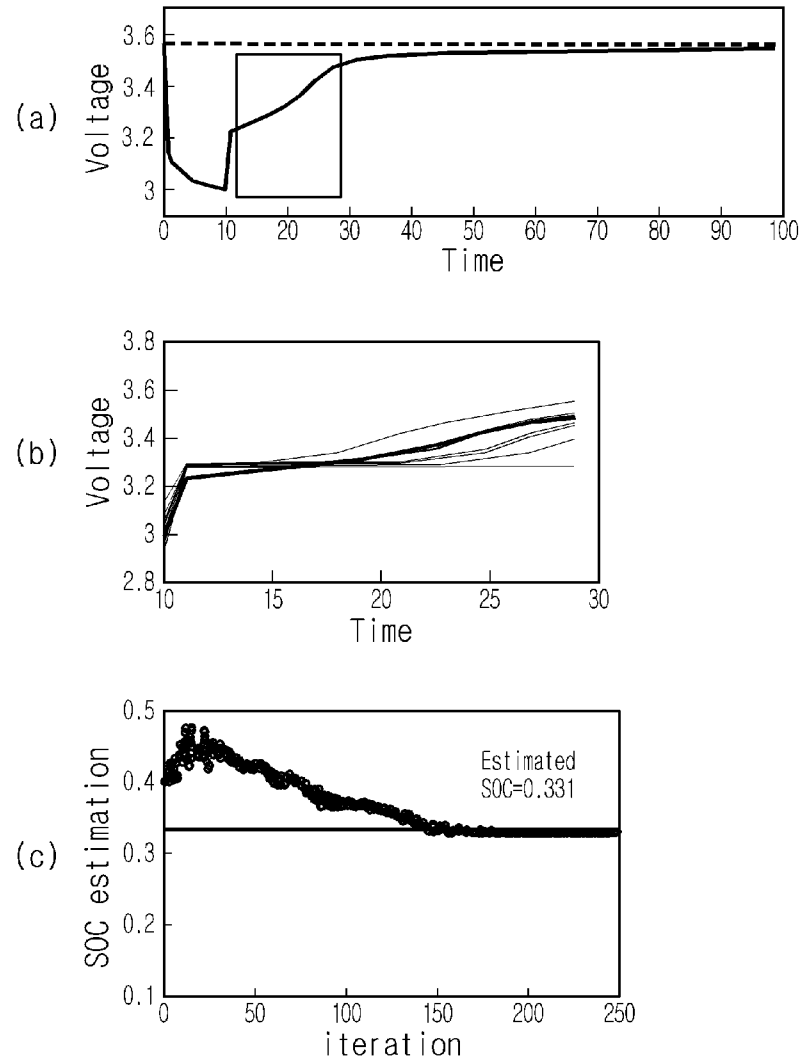
[Fig. 20]


A
S90
측정 시간 경과?
NO
S60 단계
YES
S100
V_{cell}[k]에 대한 측정 프로파일 리드
S110
전압 이완 발생 조건 충족?
NO
YES
S120
전압 추정 모델을 사용하여 상태 추정
S140
추정된 상태로 이차 전지 상태 갱신
S150
추정된 상태 표시
종 료

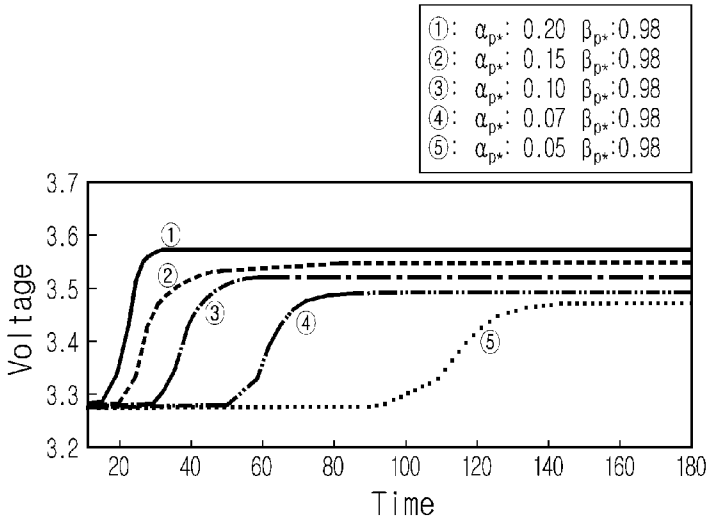
[Fig. 21]


S121
반복 계산 인덱스 p 초기화 P=1
S122
z_{c1}[0] 및 z_{c2}[0]에 초기값 할당
S123
전압 추정 모델의 초기 조건 설정
S124
저항 성분 $R_{0_relax,p}$ 계산
S125
$R_{0_relax,p}$를 전압 추정 모델에 반영
S126
이차 전지 전압의 추정 프로파일 산출 및 저장
S127
추정 프로파일과 측정 프로파일의 오차 산출
S128
오차의 변화량이 임계치 미만?
NO
S129
p=p+1
YES
S130
이차 전지의 상태 추정

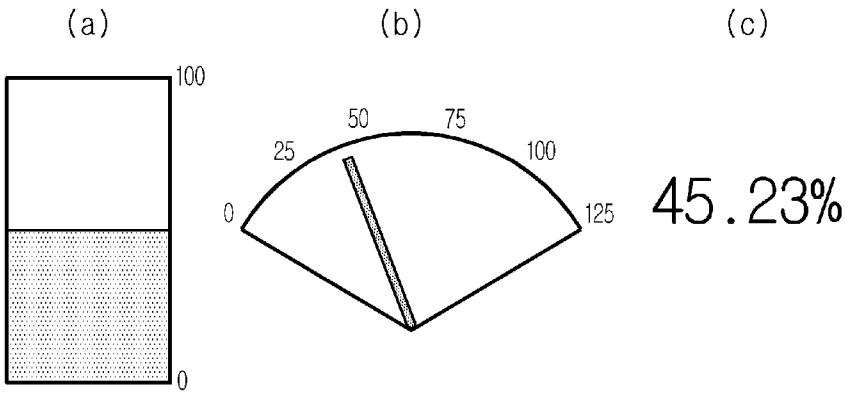
[Fig. 22]


(a)
Voltage
Time
(b)
Voltage
Time
(c)
SOC estimation
Estimated
SOC=0.331
iteration

[Fig. 23]


①: αp*: 0.20 βp*:0.98
②: αp*: 0.15 βp*:0.98
③: αp*: 0.10 βp*:0.98
④: αp*: 0.07 βp*:0.98
⑤: αp*: 0.05 βp*:0.98
Voltage
Time

[Fig. 24]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/002149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/48(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/42; H01M 10/40; H01M 10/48; H01M 4/525; H02J 7/00; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 10/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: no-load, idle state, voltage difference

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-250299 A (HITACHI VEHICLE ENERGY) 27 September 2007 See abstract; figure 2 and claims 1-3.	1-99
A	JP 2011-238570 A (SONY CORPORATION) 24 November 2011 See abstract and claims 1-7.	1-99
A	KR 10-2011-0097718 A (LG CHEM. LTD.) 31 August 2011 See abstract; figure 1 and claims 1-19.	1-99
A	KR 10-2008-0068593 A (LG CHEM. LTD.) 23 July 2008 See abstract and claims 1-13.	1-99
A	US 2004-0232884 A1 (VAILLANCOURT, Jean-Pierre et al.) 25 November 2004 See abstract and claims 1-20.	1-99

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 JULY 2013 (22.07.2013)	**23 JULY 2013 (23.07.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
PCT/KR2013/002149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-250299 A	27/09/2007	NONE	
JP 2011-238570 A	24/11/2011	CN 102243524 A	16/11/2011
		US 2011-0282604 A1	17/11/2011
KR 10-2011-0097718 A	31/08/2011	CA 2791187 A1	01/09/2011
		US 2011-0311872 A1	22/12/2011
		WO 2011-105833 A2	01/09/2011
		WO 2011-105833 A9	01/09/2011
KR 10-2008-0068593 A	23/07/2008	CN 101595582 A	02/12/2009
		EP 2108203 A1	14/10/2009
		JP 2010-517218 A	20/05/2010
		KR 10-2010-0130973 A	14/12/2010
		TW 200841507 A	16/10/2008
		US 2010-0028776 A1	04/02/2010
		US 2012-0100430 A1	26/04/2012
		US 8084159 B2	27/12/2011
		US 8304111 B2	06/11/2012
		WO 2008-088180 A1	24/07/2008
US 2004-0232884 A1	25/11/2004	AU 2002-302256 A1	09/12/2002
		AU 2002-302257 A1	09/12/2002
		CA 2348586 A1	25/11/2002
		CA 2448277 A1	05/12/2002
		CA 2448277 C	08/02/2011
		CA 2448536 A1	05/12/2002
		CA 2448536 C	01/12/2009
		EP 1396065 A2	10/03/2004
		EP 1396065 B1	11/07/2012
		EP 1396066 A2	10/03/2004
		EP 1396066 B1	05/12/2012
		JP 03-862698 B2	27/12/2006
		JP 04-913109 B2	27/01/2012
		JP 2004-532416 A	21/10/2004
		JP 2004-532416 T	21/10/2004
		JP 2004-532596 A	21/10/2004
		JP 2004-532596 T	21/10/2004
		JP 2009-058518 A	19/03/2009
		JP 4913109 B2	11/04/2012
		US 2004-0178770 A1	16/09/2004
		US 2006-0028172 A1	09/02/2006
		US 6956355 B2	18/10/2005
		US 7132832 B2	07/11/2006
		US 7218078 B2	15/05/2007
		WO 02-097456 A2	05/12/2002
		WO 02-097456 A3	22/05/2003
		WO 02-097946 A2	05/12/2002
		WO 02-097946 A3	10/07/2003

International application No.
PCT/KR2013/002149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 02-097946 A3	05/12/2002
		WO 02-097946 A8	19/02/2004

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/002149

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/48(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/42; H01M 10/40; H01M 10/48; H01M 4/525; H02J 7/00; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 10/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 무부하, 유휴상태, 전압차

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2007-250299 A (히타치 비클 에너지 주식회사) 2007.09.27 요약; 도면2 및 청구항 1-3 참조.	1-99
A	JP 2011-238570 A (소니 주식회사) 2011.11.24 요약 및 청구항 1-7 참조.	1-99
A	KR 10-2011-0097718 A (주식회사 엘지화학) 2011.08.31 요약; 도면1 및 청구항 1-19 참조.	1-99
A	KR 10-2008-0068593 A (주식회사 엘지화학) 2008.07.23 요약 및 청구항 1-13 참조.	1-99
A	US 2004-0232884 A1 (VAILLANCOURT JEAN-PIERRE 외 7명) 2004.11.25 요약 및 청구항 1-20 참조.	1-99

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 07월 22일 (22.07.2013)	2013년 07월 23일 (23.07.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/002149

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-250299 A	2007/09/27	없음	
JP 2011-238570 A	2011/11/24	CN 102243524 A	2011/11/16
		US 2011-0282604 A1	2011/11/17
KR 10-2011-0097718 A	2011/08/31	CA 2791187 A1	2011/09/01
		US 2011-0311872 A1	2011/12/22
		WO 2011-105833 A2	2011/09/01
		WO 2011-105833 A9	2011/09/01
KR 10-2008-0068593 A	2008/07/23	CN 101595582 A	2009/12/02
		EP 2108203 A1	2009/10/14
		JP 2010-517218 A	2010/05/20
		KR 10-2010-0130973 A	2010/12/14
		TW 200841507 A	2008/10/16
		US 2010-0028776 A1	2010/02/04
		US 2012-0100430 A1	2012/04/26
		US 8084159 B2	2011/12/27
		US 8304111 B2	2012/11/06
		WO 2008-088180 A1	2008/07/24
US 2004-0232884 A1	2004/11/25	AU 2002-302256 A1	2002/12/09
		AU 2002-302257 A1	2002/12/09
		CA 2348586 A1	2002/11/25
		CA 2448277 A1	2002/12/05
		CA 2448277 C	2011/02/08
		CA 2448536 A1	2002/12/05
		CA 2448536 C	2009/12/01
		EP 1396065 A2	2004/03/10
		EP 1396065 B1	2012/07/11
		EP 1396066 A2	2004/03/10
		EP 1396066 B1	2012/12/05
		JP 03-862698 B2	2006/12/27
		JP 04-913109 B2	2012/01/27
		JP 2004-532416 A	2004/10/21
		JP 2004-532416 T	2004/10/21
		JP 2004-532596 A	2004/10/21
		JP 2004-532596 T	2004/10/21
		JP 2009-058518 A	2009/03/19
		JP 4913109 B2	2012/04/11
		US 2004-0178770 A1	2004/09/16
		US 2006-0028172 A1	2006/02/09
		US 6956355 B2	2005/10/18
		US 7132832 B2	2006/11/07
		US 7218078 B2	2007/05/15
		WO 02-097456 A2	2002/12/05
		WO 02-097456 A3	2003/05/22
		WO 02-097946 A2	2002/12/05
		WO 02-097946 A3	2003/07/10

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/002149

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 02-097946 A3	2002/12/05
		WO 02-097946 A8	2004/02/19