



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월22일
(11) 등록번호 10-2013306
(24) 등록일자 2019년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01R 31/36 (2019.01)

(52) CPC특허분류

G01R 31/392 (2019.01)

G01R 31/3648 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0054312

(22) 출원일자 2018년05월11일

심사청구일자 2018년05월11일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130060622 A*

KR1020160120476 A*

JP2013053943 A

KR1020160103331 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

류광선

서울특별시 동작구 사당로27길 190, 107동 602호
(사당동, 롯데캐슬아파트

홍정의

울산광역시 동구 남목12길 17, 103동 404호(동부
동, 남목현대아파트)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 9 항

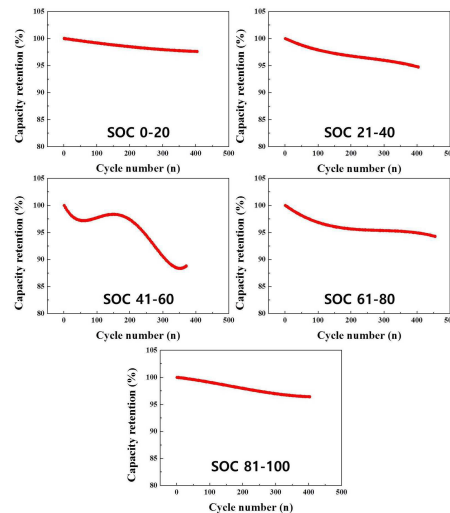
심사관 : 양찬호

(54) 발명의 명칭 배터리 수명 예측방법

(57) 요약

본 발명은 배터리의 수명을 예측하는 방법을 제공하기 위한 것으로서, 프레쉬 배터리의 작동전압범위 내 SOC(state of charge)에서의 개방회로전압(OCV)을 측정하는 단계; 측정된 개방회로전압을 SOC 구간에 따라 분할하는 단계; 분할된 SOC 구간 전압 범위 내에서 배터리 수명을 측정하는 단계; 예측 대상 배터리의 OCV를 포함하는 분할영역으로 전압을 조절하는 단계; 및 분할영역 전압범위에서 배터리 용량을 측정하여 배터리의 SOH(state of health)를 산출하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

G01R 31/3835 (2019.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016-1019

부처명 한국산업기술진흥원

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 산학융합지구조성사업

연구과제명 리튬이차전지의 성능과 수명을 예측할 수 있는 기법 개발 (산학융합R&D)

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

프레쉬(fresh) 배터리의 작동전압범위 내 SOC(state of charge, 충전상태)에서의 개방회로전압(OCV: open circuit voltage)을 측정하는 제1단계;

제1단계에서 측정된 OCV를 복수의 SOC 구간에 따라 복수의 분할영역으로 분할하는 제2단계;

제2단계에서 분할된 각 SOC 구간의 시작 및 종료 폐로전압(CCV: close circuit voltage) 범위 내에서 배터리 수명을 측정하는 제3단계;

수명 예측 대상 배터리의 OCV를 측정한 후, 측정된 대상 배터리의 OCV가 포함되는 제2단계의 SOC 구간에서의 시작점으로 전압을 조절하는 제4단계;

제4단계의 해당 분할영역 전압범위에서 대상 배터리의 용량을 측정하여 배터리의 SOH(state of health)를 산출하는 제5단계를 포함하고,

제1단계에서 SOC의 개방회로전압 측정 단계는 전류 적정법을 이용하여 산출하는 것으로, 일정 시간 동안 전류를 인가한 후 전류 공급을 중단하여 평형에 도달 시의 전압을 반복 측정하는 단계를 포함하는 배터리 수명 예측방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

제1단계에서 인가전류는 상용 용량의 1/20(0.05 C) 내지 3배(3 C)의 전류에 해당하는 값을 포함하는 배터리 수명 예측방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

제1단계에서 평형에 도달하는 단계는 전류공급 중단 후 전압 변화량이 1 내지 10%에 해당하는 단계를 포함하는 배터리 수명 예측방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

제2단계에서 분할영역은 SOC에 따라 2 내지 20 구간을 포함하는 배터리 수명 예측방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

제3단계에서 분할된 SOC 구간 전압 범위 내에서 배터리 수명(열화)을 측정하는 단계는 정전류 충방전을 이용한 용량, 에너지밀도, 출력밀도, 임피던스, DC저항 측정을 포함하는 단계를 포함하는 배터리 수명 예측방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

제3단계에서 분할된 SOC 구간 전압 범위 내에서 배터리 수명을 측정하는 단계는 측정의 시간을 단축시키기 위해 상온(20℃ 내지 30℃) 내지 고온환경(45℃ 내지 60℃)에서 가속수명 측정을 포함하는 단계를 포함하는 배터리

수명 예측방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

제4단계에서 대상 배터리의 전압을 분할영역의 시작점으로 이동하는 단계는 대상 배터리의 측정된 OCV를 포함하는 분할영역의 최소전압으로 전류를 인가하는 단계를 포함하는 배터리 수명 예측방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

제5단계에서 배터리의 SOH를 산출하는 단계는 분할영역 전압범위에서의 용량과 전체 영역 전압범위에서의 용량의 상관관계를 가지는 보정수식에 의한 데이터 처리과정을 포함하는 단계를 포함하는 배터리 수명 예측방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

제5단계에서 해당 분할영역의 용량을 측정한 후, 수학적 식 2로부터 X값을 역산출한 다음, X값을 이용하여 나머지 분할영역의 용량을 산출한 후, 수학적 식 1에 따른 합산을 통해 전체의 용량을 확인한 다음, 수학적 식 3에 따라 대상 전지의 SOH를 산출하는 배터리 수명 예측방법:

[수학적 식 1]

$$C_{total} = \sum_{i=1}^n C_i \quad (n = \text{분할구간 수})$$

[수학적 식 2]

$$C_i = a_i X^5 + b_i X^4 + c_i X^3 + d_i X^2 + e_i X + f_i \quad (a_i, b_i, c_i, d_i, e_i, f_i = \text{상수})$$

[수학적 식 3]

$$SOH = \frac{C_i}{C_1} \times 100 (\%)$$

수학적 식 1에서 C_{total} 은 전체 용량; C_i 는 i 번째 분할구간의 용량; n 은 분할구간의 수; 수학적 식 2에서 X 는 사이클 횟수; $a_i, b_i, c_i, d_i, e_i, f_i$ 는 각각 독립적으로 정해져 있는 상수, 수학적 식 3에서 C_1 은 첫 번째 사이클의 방전용량이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 배터리 수명 예측방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 배터리의 SOH(state of health: 건강상태, 수명상태)는 배터리의 이상적인 상태와 현재의 배터리 상태를 비교하여 나타내는 성능지수를 말하며, 단위는 퍼센트(%)로 나타낸다.

[0003] SOH가 100%라 하면, 현재의 배터리 상태가 초기 배터리의 규격 및 사양을 정확히 만족하고 있다는 것으로, 이론적으로 배터리의 제조 당시 SOH는 100%이고, 사용기간이나 횟수가 증가할수록 SOH는 감소하게 되지만, 실제로는 제조공정에서 다양한 오차가 발생할 수 있으므로, 제조시점에서 모든 배터리의 SOH가 100%를 만족하지 못한다.

[0004] 이러한 배터리의 SOH는 초기 배터리 상태에 대한 SOH를 측정한 후 그 값을 저장하고, 이후 배터리를 사용함에 따라 변화되는 값들을 기준으로 저장된 초기 SOH 값과 비교하여 현재의 SOH를 결정하게 되며, 일반적으로 배터

리의 내부저항, 임피던스, 컨덕턴스, 용량, 전압, 자가 방전, 충전 성능, 충방전 횟수 등의 정보가 고려된다.

[0005] 종래 배터리 수명 예측 기술에서는 전체 전압 영역에서 사이클 수명을 측정하였고, 이에 따라 수명 예측에 있어 수행시간이 길어지는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 수행시간을 단축할 수 있는 배터리 수명 예측방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위해, 프레쉬(fresh) 배터리의 작동전압범위 내 SOC(state of charge, 충전 상태)에서의 개방회로전압(OCV: open circuit voltage)을 측정하는 제1단계; 제1단계에서 측정된 OCV를 복수의 SOC 구간에 따라 복수의 분할영역으로 분할하는 제2단계; 제2단계에서 분할된 각 SOC 구간의 시작 및 종료 폐로 전압(CCV: close circuit voltage) 범위 내에서 배터리 수명을 측정하는 제3단계; 수명 예측 대상 배터리의 OCV를 측정한 후, 측정된 대상 배터리의 OCV가 포함되는 제2단계의 SOC 구간에서의 시작점으로 전압을 조절하는 제4단계; 제4단계의 해당 분할영역 전압범위에서 대상 배터리의 용량을 측정하여 배터리의 SOH(state of health)를 산출하는 제5단계를 포함하는 배터리 수명 예측방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 제1단계에서 SOC의 개방회로전압 측정 단계는 전류 적정법을 이용하여 산출하는 것으로, 일정 시간 동안 전류를 인가한 후 전류 공급을 중단하여 평형에 도달 시의 전압을 반복 측정하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 제1단계에서 인가전류는 상용 용량의 1/20(0.05 C) 내지 3배(3 C)의 전류에 해당하는 값을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 제1단계에서 평형에 도달하는 단계는 전류공급 중단 후 전압 변화량이 1 내지 10%에 해당하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 제2단계에서 분할영역은 SOC에 따라 2 내지 20 구간을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 제3단계에서 분할된 SOC 구간 전압 범위 내에서 배터리 수명(열화)을 측정하는 단계는 정전류 충방전을 이용한 용량, 에너지밀도, 출력밀도, 임피던스, DC저항 측정을 포함하는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 제3단계에서 분할된 SOC 구간 전압 범위 내에서 배터리 수명을 측정하는 단계는 측정의 시간을 단축시키기 위해 상온(20℃ 내지 30℃) 내지 고온환경(45℃ 내지 60℃)에서 가속수명 측정을 포함하는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 제4단계에서 대상 배터리의 전압을 분할영역의 시작점으로 이동하는 단계는 대상 배터리의 측정된 OCV를 포함하는 분할영역의 최소전압으로 전류를 인가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 제5단계에서 배터리의 SOH를 산출하는 단계는 분할영역 전압범위에서의 용량과 전체 영역 전압범위에서의 용량의 상관관계를 가지는 보정수식에 의한 데이터 처리과정을 포함하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 제5단계에서 해당 분할영역의 용량을 측정한 후, 수학적 2로부터 X값을 역산출한 다음, X값을 이용하여 나머지 분할영역의 용량을 산출한 후, 수학적 1에 따른 합산을 통해 전체의 용량을 확인한 다음, 수학적 3에 따라 대상 전지의 SOH를 산출할 수 있다.

[0017] [수학적 1]

$$C_{total} = \sum_{i=1}^n C_i \quad (n = \text{분할구간 수})$$

[0018]

[0019] [수학적 2]

$$C_i = a_i X^5 + b_i X^4 + c_i X^3 + d_i X^2 + e_i X + f_i \quad (a_i, b_i, c_i, d_i, e_i, f_i = \text{상수})$$

[0020]

[0021] [수학식 3]

$$SOH = \frac{C_i}{C_1} \times 100 (\%)$$

[0022]

[0023] 수학식 1에서 C_{total} 은 전체 용량; C_i 는 i 번째 분할구간의 용량; n 은 분할구간의 수; 수학식 2에서 X 는 사이클 횟수; a_i , b_i , c_i , d_i , e_i , f_i 는 각각 독립적으로 정해져 있는 상수, 수학식 3에서 C_1 은 첫 번째 사이클의 방전용량이다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 전체 전압 영역에서 사이클 수명을 측정하지 않고, 일부 영역에서 측정하더라도 전체 용량을 유추 가능하다. 본 발명에 따른 방법은 직접 측정하는 방법이긴 하나, 전체가 아닌 일부를 측정하고 그 결과로부터 전체의 값을 유추하는 방법으로, 예측을 통해 구한 값과 실제 용량은 높은 일치율을 보이며, 이러한 예측 방법은 일부만을 측정하여 전체의 수명을 확인할 수 있으므로, 전지의 수명 예측에 있어 수행시간의 단축에 도움을 줄 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 셀의 전류적정 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 셀의 OCV와 실제 전압의 상관관계 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 SOC에 따라 나눈 구간 및 구간 범위 표이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 SOC에 따라 나눈 구간 범위에서의 수명그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전체 범위에서의 수명그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명에 따른 배터리 수명 예측방법은 다음 단계들을 포함할 수 있다.

[0028] 제1단계: 프레쉬(fresh) 배터리의 작동전압범위 내 SOC(state of charge, 충전상태)에서의 개방회로전압(OCV: open circuit voltage)을 측정하는 단계;

[0029] 제2단계: 제1단계에서 측정된 OCV를 복수의 SOC 구간(예를 들어, 5개의 SOC 구간; 구체적으로 SOC 0-20% 구간, SOC 21-40% 구간, SOC 41-60% 구간, SOC 61-80% 구간, SOC 81-100% 구간)에 따라 복수의 분할영역으로 분할하는 단계;

[0030] 제3단계: 제2단계에서 분할된 각 SOC 구간의 시작 및 종료 폐로전압(CCV: close circuit voltage) 범위 내에서 배터리 수명을 측정하는 단계;

[0031] 제4단계: 수명 예측 대상 배터리의 OCV를 측정한 후, 측정된 대상 배터리의 OCV가 포함되는 제2단계의 SOC 구간에서의 시작점으로 정전류 충전 또는 방전하여 전압을 조절하는 단계;(사용중인 배터리의 경우 완전 충전(full charge) 또는 완전 방전(full discharge)이 되지 않은 상태이므로, 나뉜 구간의 시작점으로 전압을 변화시키면, 전체구간의 시작점으로 이동하는 것보다 짧은 시간 내에 가능하다. 예를 들어, 분석대상의 OCV가 3.56 V라면 3.0 V까지 방전해서 용량을 측정하는 것보다 3.48V까지 방전 후 범위를 축소하여 용량을 측정하는 것이 시간을 단축시킬 수 있다.)

[0032] 제5단계: 제4단계의 해당 분할영역 전압범위에서 대상 배터리의 용량을 측정하여 배터리의 SOH(state of health)를 산출하는 단계(3단계에서의 수명측정은 프레쉬 셀(fresh cell)에 대해 측정한 것이고 이 단계에서는 SOH를 확인할 배터리의 용량을 측정하는 단계이다.).

[0033] 제1단계 내지 제3단계는 프레쉬 셀(Fresh cell)에 대한 정보를 수집하기 위한 단계이고, 제4단계 내지 제5단계는 사용중인 배터리(cell)에 대한 SOH를 산출하는 단계이다.

[0034] 제1단계에서 SOC의 개방회로전압 측정 단계는 전류 적정법을 이용하여 산출하는 것으로, 일정 시간 동안 전류를

인가한 후 전류 공급을 중단하여 평형에 도달 시의 전압을 반복 측정하는 단계를 포함할 수 있다.

[0035] 제1단계에서 인가전류는 상용 용량의 1/20(0.05 C) 내지 3배(3 C)의 전류에 해당하는 값을 포함할 수 있다. 인가전류의 값이 1/20보다 낮은 경우 분석에 필요한 소요시간이 길어지고, 3배수보다 높은 경우 고전류 충전 및 방전으로 인해 전지의 열화를 가속시킬 우려가 있다.

[0036] 제1단계에서 평형에 도달하는 단계는 전류공급 중단 후 전압 변화량이 1 내지 10%에 해당하는 단계를 포함할 수 있다. 전압의 변화량이 10%를 초과할 경우 평형에 도달하지 않아 정확한 OCV를 측정할 수 없고, 1% 미만일 경우 정확한 OCV를 측정할 수는 있으나 소요시간이 길어 효율성이 떨어질 수 있다.

[0037] 제2단계에서 분할영역은 SOC에 따라 2 내지 20 구간을 포함할 수 있다. 분할구간이 2보다 적을 경우 분석 의미가 없어지고, 20구간을 넘어가게 되면 구간을 정확하게 나눌 수 없다.

[0038] 제3단계에서 CCV 범위로 한정된 것과 관련하여, 제1 및 2단계에서 OCV를 측정한 이유는 SOC를 정확하게 구분하기 위한 것이다. OCV의 경우 평형상태에서의 전압을 측정할 수 있지만, 배터리 충방전 과정에서는 전류가 인가되므로, 각 OCV에 해당하는 CCV를 컷-오프(cut-off) 범위로 잡았다. 만약, OCV로 범위를 잡게 되면, 사이클마다 범위를 각각 선정해야 하므로 불가능하며, 열화에 따른 각 구간에서의 용량 변화를 제대로 측정할 수 없다. 또한, 열화에 의해 증가된 저항에 의해 각 OCV에 해당하는 CCV가 변하게 되어 처음 나눈 SOC가 변할 수 있다.

[0039] 제3단계에서 분할된 SOC 구간 전압 범위 내에서 배터리 수명(열화)을 측정하는 단계는 정전류 충방전을 이용한 용량, 에너지밀도, 출력밀도, 임피던스, DC저항 측정을 포함하는 단계를 포함할 수 있다.

[0040] 제3단계에서 분할된 SOC 구간 전압 범위 내에서 배터리 수명을 측정하는 단계는 측정의 시간을 단축시키기 위해 상온(20℃ 내지 30℃) 내지 고온환경(45℃ 내지 60℃)에서 가속수명 측정을 포함하는 단계를 포함할 수 있다.

[0041] 제4단계는 테스트 대상 셀의 OCV를 측정하고, 앞의 제1 내지 3단계에서 프레쉬 셀의 OCV로 정한 CCV 구간의 시작점으로 이동하여 해당 구간에서의 사이클 용량을 측정하기 위한 준비 단계이다.

[0042] 제4단계에서 대상 배터리의 전압을 분할영역의 시작점으로 이동하는 단계는 대상 배터리의 측정된 OCV를 포함하는 분할영역의 최소전압으로 전류를 인가하는 단계를 포함할 수 있다. 분할영역이란 앞서 프레쉬 전지의 OCV를 SOC로 분할한 영역을 의미하며, 대상 배터리의 OCV를 포함하는 구간에서의 충전 시작 전압인 최소전압으로 방전하는 전류를 인가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0043] 제5단계에서 배터리의 SOH를 산출하는 단계는 분할영역 전압범위에서의 용량과 전체 영역 전압범위에서의 용량의 상관관계를 가지는 보정수식에 의한 데이터 처리과정을 포함하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로는, 다음과 같이 해당 분할 영역에서 실제 측정한 용량을 기준으로 다른 분할구간에서의 용량을 산출하고 이들의 합으로 전체용량을 구할 수 있다. 각 분할영역에서의 수명그래프는 다음과 같이 5차식으로 표현할 수 있으며, 구간에서의 상수를 구할 수 있다. 측정한 분할 영역의 용량으로부터 사이클 횟수 X를 구하고, 나머지 분할영역의 용량을 산출한 후, 합산을 통해 전체의 용량을 확인함으로써, 대상 전지의 SOH를 확인할 수 있다.

[0044] 예를 들면, 사전에 프레쉬 전지의 OCV로부터 5개의 구간으로 전압을 나누고 각 구간에서의 수명을 측정한다. 전체 전압범위에서 수명을 측정하게 되면 오랜 시간이 소요되지만, 5개의 구간으로 나누어 측정하면 시간은 1/5로 단축될 수 있다. 측정된 각 구간에서의 수명그래프를 5차함수로 표현할 수 있다.

[0045] 얼마나 사용하였고 어떻게 사용했는지 모르는 전지의 SOH를 구하기 위해서는, 전체 전압범위에서 용량을 측정하고 초기 용량과 비교해야 하지만, 이 단계에서도 시간이 오래 걸리게 된다. 따라서 대상 전지의 OCV를 측정하고, 프레쉬 전지로부터 나눈 구간의 전압범위에 해당하는 구간 내에서 용량을 측정한 후, X값을 5차식으로부터 역산출하고, 다른 나머지 4개 구간의 5차함수식에 대입하여 각 구간에서의 용량을 측정한 후 합산한다.

[0046] [수학식 1]

$$C_{total} = \sum_{i=1}^n C_i (n = \text{분할구간 수})$$

[0047]

[0048] [수학식 2]

$$C_i = a_i X^5 + b_i X^4 + c_i X^3 + d_i X^2 + e_i X + f_i (a_i, b_i, c_i, d_i, e_i, f_i = \text{상수})$$

[0049]

[0050] [수학식 3]

$$SOH = \frac{C_i}{C_1} \times 100 (\%)$$

[0051]

[0052] 수학식 1에서 C_{total} 은 전체 용량; C_i 는 i 번째 분할구간의 용량; n 은 분할구간의 수; 수학식 2에서 X 는 사이클 횟수; a_i , b_i , c_i , d_i , e_i , f_i 는 각각 독립적으로 정해져 있는 상수, 수학식 3에서 C_1 은 첫 번째 사이클 용량이다. C_1 은 $i=1$ 일 때, 즉 첫 번째 사이클의 방전용량이다.

[0053] 수학식 1 내지 3의 계산과정은 컴퓨터 프로그램을 통해 수행될 수 있다.

[0054] [실시예]

[0055] 이하, 첨부도면을 참조하고 실시예에 의거하여 본 발명을 더욱 상세하게 다음과 같이 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 셀의 수명예측을 하기 위해, SOC를 기준으로 하여 전체 충방전 범위를 5개 영역으로 나누고, 각 영역에서의 수명을 측정하였다. SOC에 따라 달라지는 정확한 컷-오프(cut-off)를 구하기 위해, 도 1과 같이 3.0~4.2 V에서 정전류 적정법으로 충전 및 방전을 실시하였다. 정전류 적정법은 일반적으로 정전류를 인가하여 일정 누적전류 이상이 들어가면, 전류공급을 중단하고 레스트(rest)를 가해주어 OCV의 변화를 관찰한 후, 저항과 시간 등 각 성분을 이용하여 리튬이온의 확산계수 등을 구하는데 주로 이용하는 방법이다. 연속적인 CC(constant current) 충전에 비해, 일정 구간마다 레스트를 가해주면서 개방회로상태에서의 전압을 유도함으로써, 정전류를 인가하여 충전하였을 때 실제로 충전에 의해 변화하는 전압인 OCV를 관찰할 수 있으며, 각 구간마다 레스트 및 정전류 인가 작업이 반복되기 때문에, 갑자기 전류 공급이 이루어지거나 중단되는 구간을 통해, 셀의 저항에 의해 발생하는 IR-드롭(drop) 현상을 관찰하여 셀의 가역성 정도를 판단할 수 있다.

[0057] 인가 전류는 0.5 C에 해당하는 값으로 설정하였으며, 첫 사이클에서의 방전용량의 1/50에 해당하는 용량이 누적되면, 전류공급을 중단하여 OCV에 도달하도록 하였다. 전류공급이 중단되면, 증가하던 전압은 처음에는 급격히 감소한 후, 서서히 감소하여 거의 일정한 전압에 도달하게 된다. 레스트의 시간이 길수록 안정적인 OCV에 도달하지만, 본 발명에서는 300초로 일정하게 설정하였다.

[0058] 도 2는 정전류 적정법으로 측정한 데이터로부터 용량에 따른 CCV와 OCV의 관계를 보여주는 그래프이다. 일반적으로 전지에서의 작동전압을 나타내는 CCV는 실선으로, 전류공급을 중단하고 안정화되었을 때의 전압인 OCV는 점선으로 표시하였다.

[0059] 충전과 방전의 CCV 곡선은 전류가 인가될 때 저항성분에 의해 전압의 변화가 발생하게 되고, 실제 전압에 비해 전류부호의 방향으로 더 증가하는 경향이 있으며, 이로 인해 두 곡선의 교차점은 왼쪽으로 치우치게 된다. 하지만 OCV의 경우 CCV에 도달한 후 실제 포텐셜(potential)로 안정화된 후의 전압이므로, 그 교차점은 OCV보다 오른쪽으로 이동하게 된다. 이 교차점의 이동에 따라 셀의 내부 저항을 판단할 수 있는데, 이는 다음과 같다. 충전 곡선과 방전 곡선이 해당 전압 및 용량의 50%에서 교차하는 것이 이상적인 가역성을 나타내며, 이로부터 멀어질수록 충전 및 방전, 즉 산화 반응과 환원 반응의 비가역성을 의미하게 된다. CCV 곡선과 OCV 곡선의 교차점을 비교하여 그 차이를 GITT(galvanostatic intermittent titration technique) 곡선과 연결지어 해석할 수 있으며, 셀의 내부 저항에 따라 GITT 실험에서의 IR 드롭 크기가 결정되고, 그에 따라서 CCV와 OCV 전압의 차이가 결정된다.

[0060] 도 3과 같이 SOC 및 DOD(Depth of discharge)를 고려하여 1구간 SOC 0~20, 2구간 SOC 21~40, 3구간 SOC 41~60, 4구간 SOC 61~80, 5구간 SOC 81~100으로 나누고 전압(CC에 해당) 범위를 정하였으며, 해당 컷-오프 전압범위 조건은 각 구간마다 5개의 셀을 동일한 조건으로 진행하여 발생하는 편차를 평균값으로 보완하여 선정하였다. 1~4구간에서는 CC 충전만으로 진행하였고, 5구간에 대해서는 CC/CV(constant voltage)충전을 병행하여 진행하였으며, CV 충전 구간에서는 CC 충전과는 다르게 컷-오프 조건을 주지 않고 한 단계에서 모두 이루어지도록 설정하였다.

[0061] SOC 구간별로 나눈 컷-오프에서의 사이클 수명 결과를 도 4에 나타내었으며, 일부 영역의 경우 일정 패턴에서 벗어나는 부분이 존재하여 간단한 스무딩(smoothing) 과정을 거친 후 도시하였다. SOC 0~20에서는 방전용량의 감소율이 가장 낮았으며, 300 사이클 후에도 첫 용량의 97.09% 수준으로 높은 것으로 나타났다. SOC 21~40 구간에서는 100 사이클까지 비교적 빠르게 감소하다가 이후에는 완만한 기울기를 가지며, 300 사이클 이후에 다시

급격히 감소하는 전형적인 3차함수의 형태를 가졌다. 한편 SOC 41-60에서는 전체적으로 4개의 변곡점이 나타났다. 50 사이클까지 급격하게 감소하다가 다시 증가하였으며, 200 사이클 이후에 다시 빠르게 감소하여 첫 방전 용량의 87% 수준까지 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. SOC 61-80에서는 150 사이클까지 빠르게 감소하다가 95% 방전 용량을 유지하는 것으로 확인되었으며, 마지막 SOC 81-100 구간에서는 처음에는 완만한 감소 기울기를 유지하다가 200 사이클 부근에서 감소율이 미미하게 증가하였으며, 이후에는 선형에 가까운 일정한 수준으로 감소하였다. 이러한 결과는 SOC 41-60에서의 용량 변화가 전체 용량에 가장 크게 기인한다는 것을 의미한다.

[0062]

도 5는 위의 결과가 RPT(Reference Performance Test) 조건에서의 사이클 수명 결과와 일치하는 것을 보여준다. 각 SOC 영역에서의 사이클 수명 그래프는 전체 구간에서의 결과와 다르지만, 각 구간에서의 방전 용량 감소 추세를 누적 용량으로 나타내보면, 그 경향성이 일치한다는 것을 보여준다. RPT 조건에서의 사이클 수명에서 30 사이클까지 급격하게 감소하다가 기울기가 완만해지며, 230 사이클 이후 다시 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. SOC 구간별 사이클 수명 그래프를 보면, 이는 대체적으로 SOC 41-60의 경향과 일치하는 것을 확인할 수 있으며, 다시 증가하는 부분에서는 다른 영역의 감소율과 상쇄되어 RRT 구간의 경향과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 전체 전압 영역에서 사이클 수명을 측정하지 않고, 일부 컷-오프 영역에서 측정하더라도, 전체 용량의 유추 가능성이 있다는 것을 의미한다.

[0063]

제3자에 의해 임의의 방법으로 테스트를 진행한 셀의 OCV를 측정한 후, 앞서 나눈 5개의 SOC 구간에서 가장 가까운 컷-오프 전압으로 0.5 C에 해당하는 전류로 방전시켰으며(4단계), 해당 구간에서 충전 및 방전을 0.5 C 전류로 실시하여 방전용량의 열화 정도를 확인하였다. 방전 용량을 측정한 후 C_i 계산식(수학식 2)에서 X를 역산출하고, 구한 X값을 대입하여 나머지 구간의 C_i 를 구한 후, 합산하여 전체용량을 계산하였다. SOH는 수학식 3의 계산식을 통해 구할 수 있으며, C_{total} 계산식을 이용하여 100 사이클 후의 방전 용량 값을 계산하였다. 계산한 100 사이클 후의 방전용량과 실제 100 사이클 후의 방전용량을 비교하기 위해, 0.5 C 전류로 전체 전압범위에서 충방전을 실시하고 100 사이클 후의 방전용량을 측정하여 비교하였으며(5단계), 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0064]

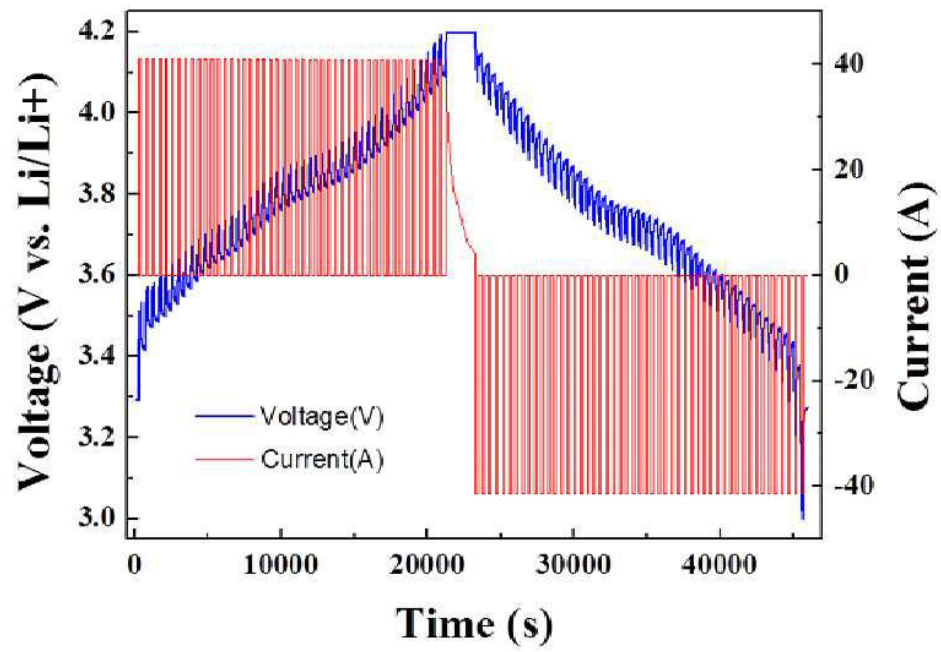
셀	blind test 후 OCV (V)	SOC 구간	방전 용량 (mAh)	SOH (%)	100 사이클 후 예측용량 (mAh)	100 사이클 후 실제용량 (mAh)	일치율 (%)
셀1	3.87	41-60	14.61	92.57	70.31	71.39	98.5
셀2	4.06	61-80	14.29	88.79	65.29	63.10	96.6
셀3	3.42	0-20	14.58	91.46	68.33	67.24	98.4

[0065]

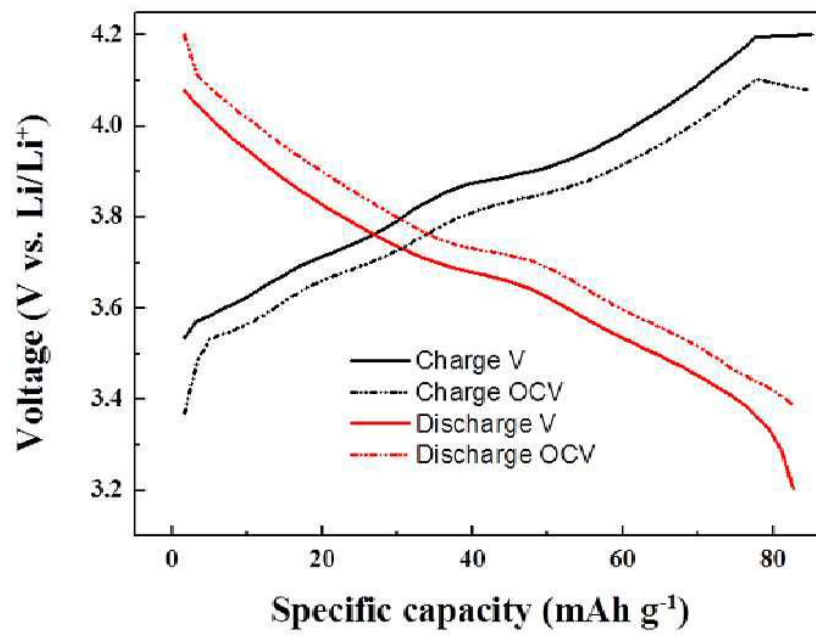
이러한 방법은 직접 측정하는 방법이지만, 전체가 아닌 일부를 측정하고 그 결과로부터 전체의 값을 유추하는 방법으로 예측을 통해 구한 값과, 100 사이클 후의 실제 용량은 RPT 방법으로 측정한 수치에 비해 일치 정도가 다소 떨어지긴 했지만, 96.6% 이상의 높은 일치율을 보였다. 이러한 예측 방법은 일부만을 측정하여 전체의 수명을 확인할 수 있으므로, 전지의 수명 예측에 있어 수행 시간의 단축에 도움을 줄 것으로 보인다.

도면

도면1



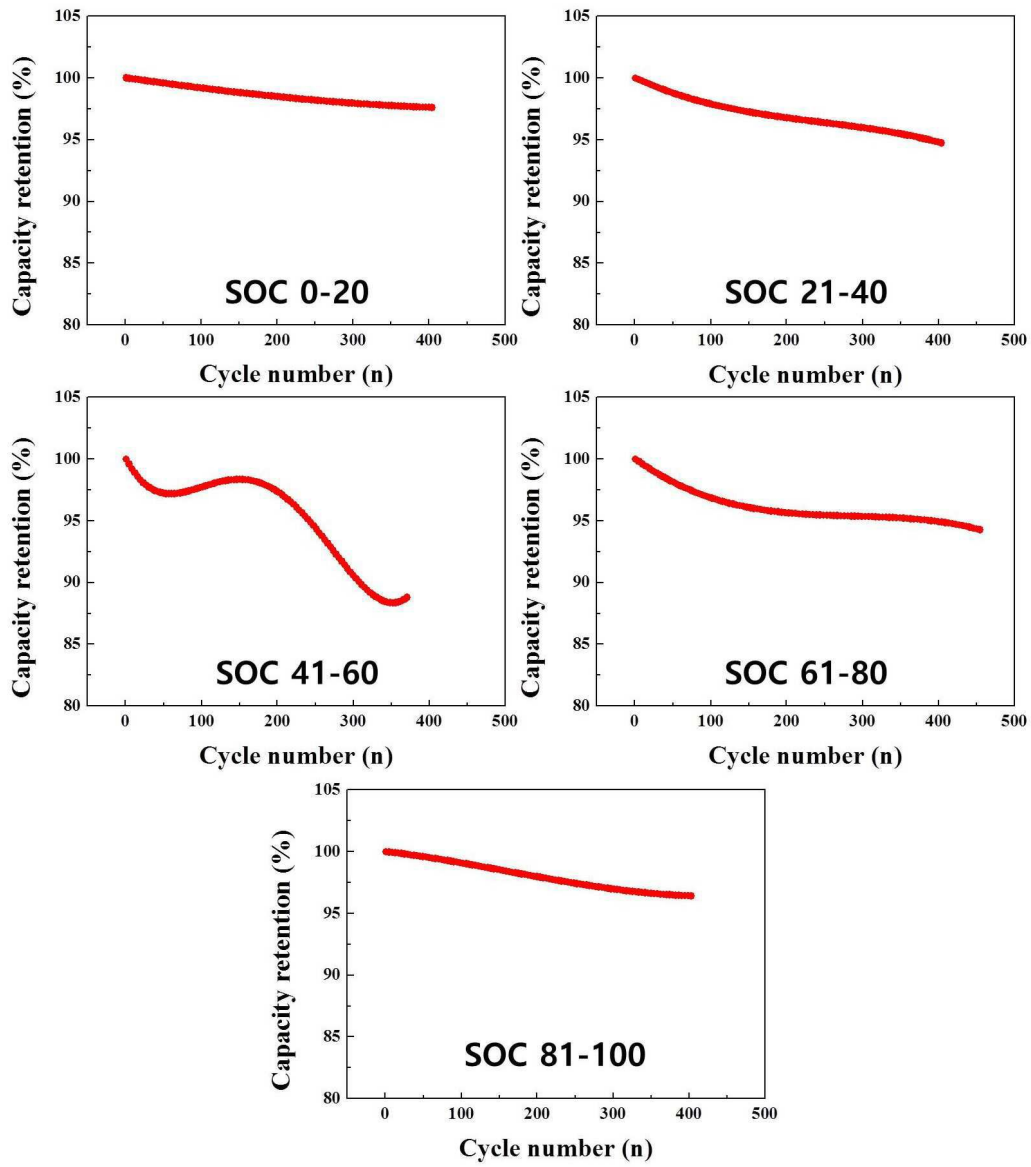
도면2



도면3

초기용량 (mAh)	0.5C 전류 (A)	충전 종료전압 (V)	방전 종료 전압 (V)	분할영역 용량 (mAh)	분할 영역
82.594	0.041297	3.6781	3.0000	0.00165188	0-20
83.505	0.041753	3.6847	3.0000	0.00167010	0-20
83.538	0.041769	3.6812	3.0000	0.00167076	0-20
84.126	0.042063	3.6758	3.0000	0.00168252	0-20
84.140	0.042070	3.6889	3.0000	0.00168280	0-20
84.456	0.042228	3.7719	3.4720	0.00168912	21-40
84.457	0.042229	3.7759	3.4745	0.00168914	21-40
84.632	0.042316	3.8214	3.4856	0.00169264	21-40
84.875	0.042438	3.8169	3.4792	0.00169750	21-40
85.043	0.042522	3.8110	3.4751	0.00170086	21-40
85.119	0.042560	3.9507	3.5871	0.00170238	41-60
85.366	0.042683	3.9541	3.6648	0.00170732	41-60
86.553	0.043277	3.9264	3.6611	0.00173106	41-60
87.683	0.043842	3.9416	3.6604	0.00175366	41-60
87.729	0.043865	3.9301	3.6604	0.00175458	41-60
81.427	0.040714	4.0649	3.7022	0.00162854	61-80
82.480	0.041240	4.0513	3.7054	0.00164960	61-80
82.540	0.041270	4.0874	3.7022	0.00165080	61-80
82.938	0.041469	4.0806	3.7499	0.00165876	61-80
84.190	0.042095	4.0712	3.7570	0.00168380	61-80
84.600	0.042300	4.2000	3.8645	0.00169200	81-100
84.660	0.042330	4.2000	3.9095	0.00169320	81-100
85.138	0.042569	4.2000	3.9142	0.00170276	81-100
85.504	0.042752	4.2000	3.8523	0.00171008	81-100
87.978	0.043989	4.2000	3.8920	0.00175956	81-100

도면4



도면5

