

# SOH 추정을 위한 리튬 이온 배터리의 엔트로피 측정 방법에 관한 연구

이창민  
삼성전자(주)

## A study measuring the entropy of a lithium-ion battery for SOH estimation

Chang min Lee  
Samsung Electronics

### ABSTRACT

배터리의 열역학적 인자, 즉, 엔탈피, 엔트로피, 깃스 자유 에너지는 배터리의 상태인 SOH (State Of Health) 를 추정하는 데 있어서 매우 밀접한 관련이 있으며, 정밀한 측정을 필요로 한다.<sup>[1]</sup> 이러한 열역학적 인자 중 엔트로피의 측정이 중요한데 ETM (Electrochemical thermodynamics measurements) 방법이 대표적으로 사용되고 있다. 본 논문에서는 기존 ETM 방법을 설명하고, 이를 보완한 새로운 엔트로피 측정 방법을 제안하며, 실험을 통해 유효성을 입증한다.

### 1. 서 론

리튬 이온 배터리는 온도 상태, 충방전 횟수, 과충전, 과방전 등에 따라 노화가 진행된다. 노화 발생으로 인해 배터리 내부 화학적 결정 구조 변화가 발생하게 되는데, XRD (X ray diffraction) 혹은 RS (Raman spectrometry) 분석 방법<sup>[2]</sup>을 통해 직접적으로 배터리 노화 상태를 측정하는 것이 일반적이다. 그러나, 열역학적 인자인 엔트로피 측정을 통해서도 배터리 노화 상태를 분석할 수 있는데, 본 논문에서는 ETM 측정법<sup>[2]</sup>에 대해 설명하고, 이 측정법에 대한 한계 및 새로운 측정법을 제시한다

### 2. 본 론

#### 2.1 ETM를 이용한 배터리의 엔트로피 측정

배터리의 시스템에서 깃스 자유 에너지 ( $\Delta G$ ) 는 Open circuit Voltage(OCV)인  $E_0$ 과 Faraday 상수  $F$ 의 곱으로 얻을 수 있으며, 열역학 공식에 따라 엔탈피( $\Delta H$ ), 엔트로피( $\Delta S$ ), 절대 온도( $T$ ) 로 식(1)과 같이 표현될 수 있다.

$$\Delta G(x) = -FE_0(x) = \Delta H(x) - T\Delta S(x) \quad (1)$$

식(1)을 절대 온도( $T$ )에 대해 미분하면 식(2)과 같이 엔트로피 측정 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta S(x) = F \left( \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_x \quad (2)$$

즉, 온도 변화량에 따른 OCV 변화량을 측정함으로써 엔트로피를 측정할 수 있다. 식(1),(2)을 통해 엔탈피 측정식을 식(3)과 같이 유도 할 수도 있다.  $x$  값은 리튬 이온의 농도를 나타내며, 이는 SOC 값과 비례한다.

$$\Delta H(x) = -FE_0(x) + TF \left( \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_x \quad (3)$$

식(2)을 이용하여, 리튬 이온 배터리를 4.2 V 만충 후 25도 챔버에서 C/5 전류로 SOC 5% 방전 후 40분 후 OCV 측정 후 온도를 15도로 낮추어 20분 후 OCV 측정한다. 그리고 다시 25도로 온도를 변화하여 위 과정을 2.75V 까지 SOC 5% 간격으로 20회 지점에서 반복한다.

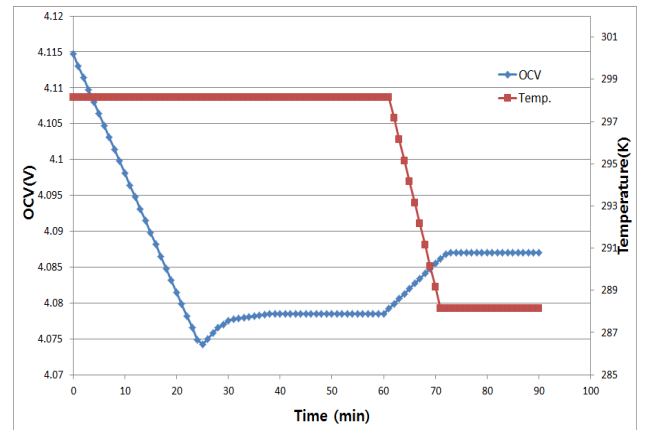


그림 1 ETM를 이용한 OCV vs. Temperature 측정 (SOC=85%).

#### 2.2 제안된 방법을 이용한 배터리의 엔트로피 측정

앞 절에서 언급한 ETM 측정 방법은 각 SOC 지점별로 온도 변화를 주어 엔트로피를 측정하므로, 측정을 위한 온도 변환 장치가 필요하였다. 이러한 단점을 보완하고자, 온도 조절 장치 없이 측정 가능한 새로운 방법을 제안하고자 한다. 25도 온도 조건에서 만충 배터리를 C/5 전류로 SOC 5% 방전 후 40분 뒤 OCV를 측정하여, 2.75V 까지 20회 지점 반복한다. 그리고, 15도 조건에서 위 과정을 반복하여, 25도와 15도 에서의

각 SOC 별 OCV 곡선을 추출한다. 이에 같은 SOC 지점에 해당하는 OCV 값의 차이를 비교하여 엔트로피 곡선을 추출한다.

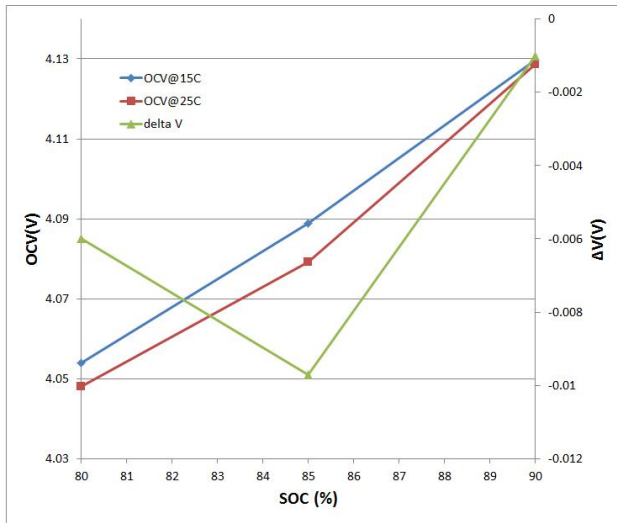


그림 2 각 온도별 OCV-SOC를 통한 엔트로피 측정

### 2.3 엔트로피 측정 결과

ICR 17335 원통형 배터리 700mAh를 본 측정에 사용하였으며, IL 11A 온도 챔버 내부에 열평형 상태로 유지한 상태에서 ETM 측정 방법과 새로운 엔트로피 추출 방법 모두 측정하여 결과를 비교 하였다.

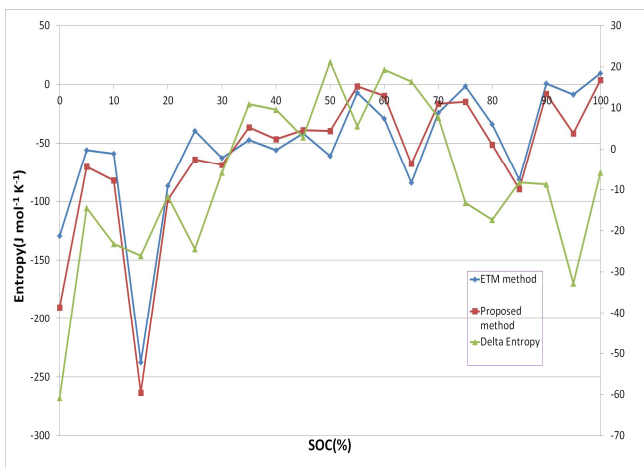


그림 3 ETM 방법과 제안 방법 Entropy 추출 결과 비교

본 논문에서 제안한 온도별 OCV 비교 측정법(빨간색 곡선)과 ETM 측정법(파란색 곡선)의 엔트로피 값의 곡선이 거의 일치함을 확인할 수 있다.(그림 3) 두 곡선간의 엔트로피 값의 최대편차는  $60 J mol^{-1} K^{-1}$  (SOC=0%)으로 OCV 차이 환산시 약 6mV 에 해당하며, 이는 OCV 측정시 발생하는 ADC 정밀도 오차 범위에 해당된다. 위와 같이 측정된 엔트로피 값은 배터리 노화를 예측하는 데 응용될 수 있는데, 배터리 상태 변화가 일어나는 시점에서의 엔트로피 값 변화량을 근거로 배터리의

SOH 예측할 수가 있다.<sup>[2]</sup>

### 3. 결론

본 논문에서는 배터리 노화 상태, 즉 SOH 추정의 근거가 되는 엔트로피 추출 방법에 대하여 알아보았다. 기존 ETM 방법을 소개하였고, 각 온도별 OCV SOC 곡선을 이용한 엔트로피 측정 방법을 제안하였다. 또한 이 두 가지 방법으로 엔트로피 측정치를 비교 하여 제안된 엔트로피 측정법의 유효성을 입증하였다. 제시된 방법은 ETM 방법과는 달리 OCV 측정시 온도를 변화하지 않아도 되므로 실제 배터리 매니지 시스템 적용시 온도 변환 장치를 추가하지 않아도 되는 장점을 지니고 있다. 그러나, OCV SOC 곡선을 이용하여, 엔트로피 추출시 각 온도별 OCV SOC 곡선간에 OCV 차이를 추출하기 위해서는 SOC 가 정확히 일치되어야 한다. 그리고, 열평형 상태 유지 및 정확한 OCV 측정이 실제 시스템 적용시 해결해야 할 과제이다. 새로운 엔트로피 측정법은 온도와 OCV, SOC 관계를 통해서 추출이 가능하므로, 향후 실제 사용되는 배터리 매니지먼트 시스템에서 응용이 기대된다.

### 참 고 문 헌

- [1] Kenza Mahera , Rachid Yazami , "A thermodynamic and crystal structure study of thermally aged lithium ion cells" Journal of Power Sources , Vol. 261, pp. 389 400 1 September 2014
- [2] Kenza Mahera , Rachid Yazami , "Effect of overcharge on entropy and enthalpy of lithium ion batteries" Electrochimica Acta ,Vol. 101, pp. 71 78, 1 July 2013,