

비수계 리튬에어 배터리의 전기화학적 분석 및 확장 칼만 필터를 이용한 SOC 추정기법

윤창오¹, 이평연¹, 김종훈[†]

Electrochemical Analysis and SOC Estimation Techniques by Using Extended Kalman Filter of the Non-aqueous Li-air Battery

Chang-O Yoon¹, Pyeong-Yeon Lee¹, and Jong-Hoon Kim[†]

Abstract

In this work, we propose techniques for estimating the SOC of Li-air battery. First, we describe and explain the operation principle of the Li-air battery. Energy density of the Li-air battery was compared with that of the Li-ion battery. The capacity and impedance value of the fully discharged voltage is analyzed, and the OCV value for SOC estimation is measured through the electrochemical characterization of the Li-air battery. Estimation value is obtained by SOC modeling through extended Kalman filter and is compared with the measurement value from the Coulomb counting method. Moreover, the performance of SOC estimation circuit is evaluated.

Key words: Li-air battery, SOC estimation, Modeling, Energy density, Extended kalman filter, Coulomb counting method

1. 서 론

최근 지구 온난화 및 대기 오염 등 환경 문제가 대두되고 있다. 화석 연료를 사용하여 이산화탄소 등 환경오염을 일으키는 기존 자동차 대신 전기 에너지를 동력원으로 이용하는 전기 자동차(electrical vehicle; EV)에 대한 연구에 관심이 커지고 있다. Li-ion 배터리는 석유 연료 및 엔진에 비해 출력과 출력 응답성이 낮아 전기 자동차의 동력원으로 사용되기에는 다소 무리가 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해 현재에는 엔진과 배터리를 둘 다 사용하는 하이브리드 형태의 전기자동차가 개발 및 상용화가 되고 있다.

자동차를 구동하기 위해서는 배터리의 출력을 엔진과 비슷한 수준으로 올려할 필요성이 있다. 기존 전기

TABLE I
COMPARISON OF OCV, ENERGY DENSITY LI-ION BATTERY AND NON-AQUEOUS LI-AIR BATTERY^[1]

| | C/LiCoO ₂ | Li-air(Non-aqueous) |
|--------|----------------------|---------------------|
| OCV(V) | 3.8 | 3.0 |
| Wh/kg | 387 | 3,458 |
| Wh/L | 1,016 | 6,170 |

자동차에는 Li-ion 배터리가 사용되는데 자가 방전이 적고, 높은 전압을 가지는 장점이 있는 반면 에너지 밀도가 387Wh/kg으로 낮다는 단점이 있어 기존 엔진을 대체하기에는 역부족이다. 낮은 에너지 밀도로 인해 배터리를 직/병렬 구조로 배터리 팩을 구성해야 한다, 배터리 팩 구성 시 발생하는 배터리 팩 내부 발열 및 무게, 가격적인 측면도 고려해야 할 문제점이다.

최근 이러한 문제점을 해결하기 위해 차세대 배터리에 대한 연구가 활발히 이뤄지고 있다. 그 중 Li-air 배터리는 사이클 횟수 및 여러 단점으로 인해 실용화가 되지 않았지만 3500Wh/kg의 높은 에너지 밀도를 보유함으로 많은 관심이 집중되고 연구가 이루어지고 있다. 표 1처럼 기존 Li-ion 배터리보다 약 9-10배의 높은 에너지 밀도를 가지고 있고 연속 주행 거리가 500km 이상

Paper number: TKPE-2018-23-2-5

Print ISSN: 1229-2214 Online ISSN: 2288-6281

[†] Corresponding author: whdgns0422@cnu.ac.kr, Dept. of Electrical Eng., Chungnam National University
Tel: +82-42-821-5657 Fax: +82-42-821-8895

¹ Dept. of Electrical Engineering, Chungnam National University

Manuscript received Sep. 29, 2016; revised Oct. 25, 2016; accepted Jan. 17, 2018

— 본 논문은 2016년 전력전자학술대회 우수추천논문임

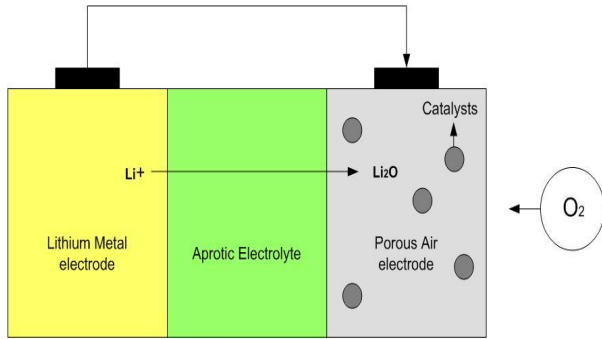


Fig. 1. The internal of Non-aqueous Li-air battery.

으로 기존 석유 연료 자동차와 비슷한 거리를 주행할 수 있어 높은 기대를 예상할 수 있다^[1].

Li-air 배터리를 전기자동차에 탑재 및 적용시키기 위해서는 배터리의 충전, 방전 정보를 통해 파라미터를 추출하는 것이 중요하다. 배터리 관리 시스템(battery management system; BMS)을 통해 충전 상태(state-of-charge; SOC)에 대한 정보를 정확히 표기하고 사용자에게 전달 해주어야 하므로 정확한 SOC 추정 연구가 필요하다.

본 논문에서는 Li-air 배터리의 SOC 추정을 위한 모델링이 목표이다. Li-air 배터리의 내부 구조와 방전이 일어날 때 동작원리, 모델링에 영향을 미치는 전기화학적 특성분석을 실시하였다. SOC 80%부터 40%까지 개방전압(open circuit voltage; OCV)을 구한 후 확장칼만 필터(extended Kalman filter; EKF)를 적용해 SOC 추정을 하였다. 전류적산법(Ampere counting)과 비교하여 SOC 추정 오차를 확인하고 모델링 성능을 검증하였다.

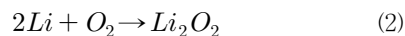
2. 비수계 Li-air 배터리 원리 및 특징

2.1 비수계 Li-air 배터리 동작원리

그림 1은 비수계 Li-air 배터리의 내부도이다. 비수계 Li-air 배터리는 Li 금속 극, 비양자성 전해질과 탄소와 촉매로 표면이 넓고 다공성인 공기 극으로 이루어져있다. Li 금속 극에서는 식 (1)과 같이 반응이 일어난다.



Li^+ 이 전자(e^-)와 분리될 때 전자(e^-)가 전해질을 통과해 공기 극에 도달하고 식 (2)와 같은 반응이 일어난다.



전자(e^-)가 금속 극에서 공기 극으로 이동하여 방전이 일어난다는 것을 알 수 있다^[2].

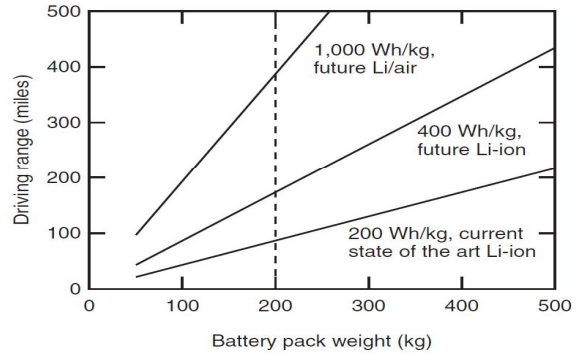


Fig. 2. Driving range and battery weight for different cell-level specific energy values^[3].

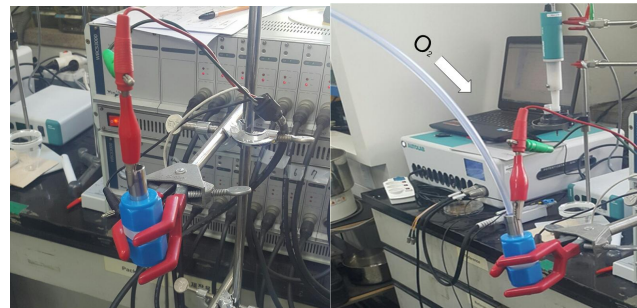


Fig. 3. The experimental conditions of the Non-aqueous Li-air battery^[4].

TABLE II
THE EXPERIMENTAL CONDITIONS OF THE NON-AQUEOUS LI-AIR BATTERY^[4]

| | |
|-------------------|--------------------------------|
| Electrolyte | 1M LiPF ₆ in EC/DEC |
| Cathode | KB : PVdF (60 : 40) |
| Current collector | Ni form |
| Separator | GF/D |

2.2 비수계 Li-air 배터리의 에너지 밀도

Li-ion 배터리 기반 자동차와 Li-air 배터리 기반 자동차의 주행거리를 그림 2에서 비교하였다. 현재 Li-ion 배터리가 사용된 전기자동차는 200kg의 Li-ion 배터리로 만충시(Fully-Charged) 약 70 miles을 이동할 수 있다. 최근 Li-ion 배터리는 향상된 기술을 통해 400 Wh/kg까지 생산되어 약 150miles을 이동할 수 있지만, 현재 가솔린을 이용한 자동차 효율에 비해 만족할 수준의 에너지 밀도를 가지지 못한다.

Li-air 배터리의 개발 시 1000Wh/kg를 상회하는 에너지 밀도를 기대할 수 있다. 만충시 약 380miles까지 운전할 수 있는 거리로 가솔린의 연비와 비슷한 효율을 갖는다. Li-ion 배터리보다 Li-air 배터리 사용이 생산 비용 절감 및 발열과 무게의 문제도 해결되어 전기 자동차의 보급에 한 발짝 더 다가갈 수 있다는 것을 보여준다.

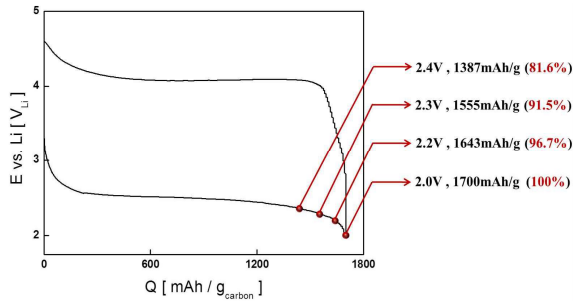


Fig. 4. Change of capacity according to the fully discharged voltage^[5].

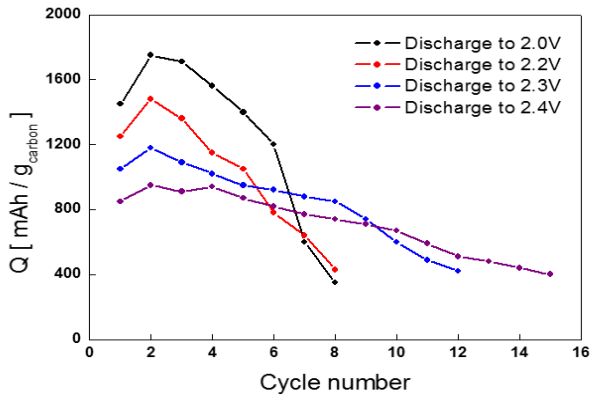


Fig. 5. Capacity change according to the number of cycles from the fully discharged voltage^[5].

3. 전기화학적 특성분석

3.1 실험조건

그림 3은 표 2의 재료로 만들어진 Li-air 배터리의 실험 상태를 보여준다. 배터리 양극과 음극을 연결하고 공기 극에 공기 압축기를 통해 지속적으로 산소를 공급하여 실험을 한다. 실험 조건은 방전 전류와 휴지 상태를 반복하여 OCV(Open Circuit Voltage)값을 측정한다.

표 2에서 Li-air 배터리 내부에 들어가는 재료를 알 수 있다. 공기 극에 MnO₂/KB 촉매를 사용하여 충방전 효율을 감소시키는 방전생성물인 Li₂O₂를 기존 Li-air 배터리보다 감소시켰다. 방전생성물로 인한 저항이 커지고 전압이 낮아지는 것을 방지하여 효율의 감소를 억제시킬 수 있다.

3.2 전기화학적 특성분석

그림 4는 전류 밀도 0.5mA/cm²을 적용시켜 서로 다른 만방(Fully-Discharge) 전압을 고려해 용량측정을 한 그래프이다. 만방 전압 2.0V일 때 얻는 용량은 1700mAh/g이고 만방전압이 2.4V일 때 얻는 용량은 1387mAh/g이다. 만방 cut-off 전압을 2.0V일 때 2.4V보다 전류가 유입되는 시간이 길어 높은 용량을 얻을 수 있다.

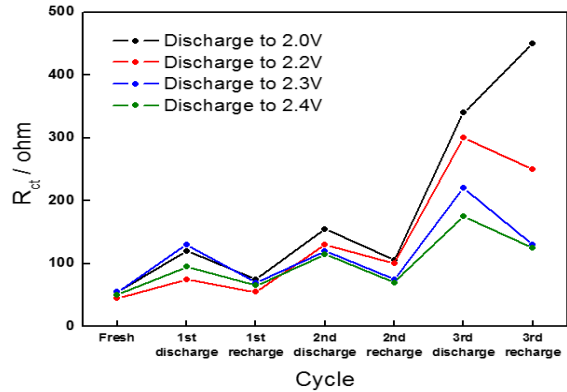


Fig. 6. Impedance change according to the fully discharged voltage.

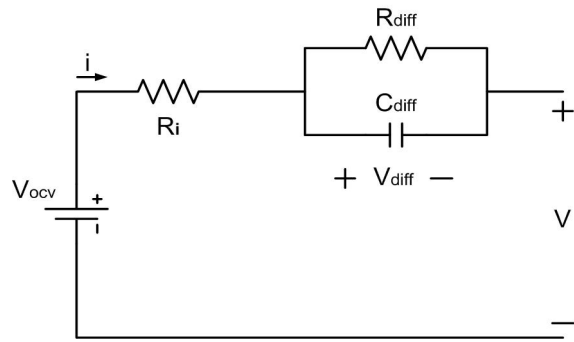


Fig. 7. Equivalent circuit of Li-air battery.

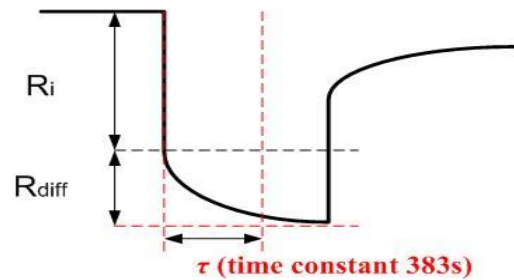


Fig. 8. Two resistance(R_i, R_{diff}) in equivalent circuit model.

그림 5에서 각 만방 전압에서 사이클 횟수에 따른 용량 변화를 볼 수 있다. 만방 전압 2.0V일 때 용량이 제일 높지만 충방전 사이클 횟수가 8번이고, 만방 전압이 2.4V일 때 용량은 가장 작지만 사이클 횟수가 15번이라는 것을 볼 수 있다. 낮은 cut-off 전압인 Low SOC 영역에서의 배터리 충방전은 Li-air 배터리의 노화를 촉진시키는 요인이 될 수 있음을 알 수 있다.

그림 6에서 각 만방 전압에 따른 임피던스 변화를 볼 수 있다. 충방전 횟수가 증가 할수록 만방전압이 2.0V일 때 2.4V일 때 보다 임피던스 값이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 그림 5와 관련하여 Low SOC 영역에서의 배터리 운용을 할수록 노화 진행 속도가 빨라 지므로 배터리 수명에 악영향을 미치는 것을 확인 할 수 있다.

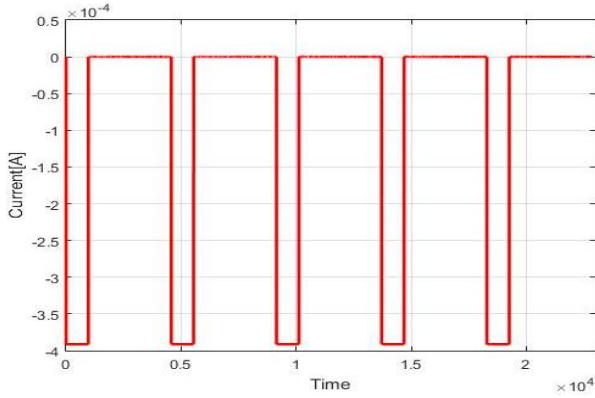


Fig. 9. Current profile for obtain OCV data.

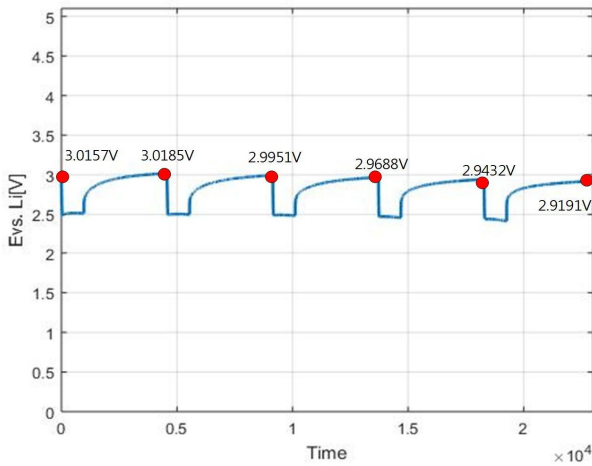


Fig. 10. OCV on the Li-air battery. (SOC 80%-40%)

4. 배터리 모델링

4.1 배터리 등가 회로

그림 7은 Li-air 배터리의 간단화된 등가 회로이다. 배터리의 직렬 저항을 나타내는 R_i (Series Resistance), 전하 이동에 따른 저항과 커패시턴스를 나타내는 R_{diff} (Diffusion Resistance), C_{diff} (Diffusion Capacitance)으로 구성되어 있다^[2].

그림 8은 1개의 RC ladder에서 전압 변화에 대한 배터리의 확산 영역에서 파라미터 추출 방법을 보여준다. 전류 인가시 Li-air 배터리의 전압이 초기 전압의 63.2%의 크기에 도달할 때 소요되는 시간이 시정수이다. 급격한 전압 drop 이후의 전압 값과 시정수 일 때의 전압 값의 차를 전류로 나눈 값이 R_{diff} 값이 되고 식 (3)을 통해 C_{diff} 값이 산출된다.

$$\tau = R_{diff} \cdot C_{diff} \quad (3)$$

4.2 OCV 측정

그림 9는 OCV 측정시 전류 인가 프로파일이다^[2]. 그림 10은 SOC 80%에서 40%까지 감소될 때 OCV 값을

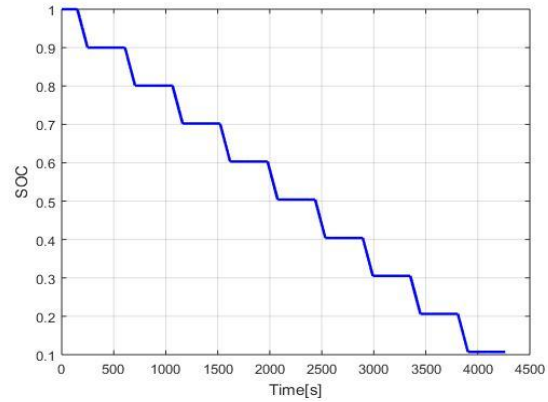


Fig. 11. Ampere counting method on the Li-air battery.

보여준다. High SOC 영역에서 차이가 미세하지만 SOC가 낮아질수록 차이가 커진다는 것을 볼 수 있다. ΔV 값이 커진다는 것은 $V=IR$ 에 의해 저항 값이 커진다는 것을 의미한다. 전기화학적 분석과 같이 low SOC 영역에서의 배터리 운용 조건은 배터리 수명에 악영향을 주는 것을 알 수 있다.

4.3 전류적산법

전류적산법은 SOC 초기 값에 배터리의 충전 전류 또는 방전 전류의 적분한 값을 더해 t 시간의 SOC 값을 계산하는 방법이다.

$$SOC_t = SOC_0 + \frac{1}{C_0} \cdot \int_{t_0}^t i dt \quad (4)$$

식 (4)에서 SOC_t 는 t 시간의 SOC 값, SOC_0 는 SOC의 초기 값을 의미한다. C_0 는 배터리의 정격용량, i 는 배터리의 전류를 나타낸다. t_0 초부터 t 초까지의 전류를 적분한 값을 용량으로 나누고 초기 SOC 값과 더하면 t 초의 SOC 값을 구할 수 있다^[2].

그림 11은 Li-air 배터리 SOC를 전류적산법으로 계산한 값이다. 이 값은 향후 SOC 추정 값의 기준이 된다.

4.4 확장칼만필터

확장칼만필터는 식에 의해서 값을 추정하여 측정값과 추정 값의 오차 공분산을 최소화하는 알고리즘으로 기존의 칼만 필터와 달리 비선형 시스템까지 적용할 수 있다.

$$x_k = Ax_{k-1} + Bu_k \quad (5)$$

$$z_k = Hx_k + v_k \quad (6)$$

$$P_k^- = AP_{k-1}A^T + Q_k \quad (7)$$

$$K_k = P_k^- H_k^T (H_k P_k^- H_k^T + R_k)^{-1} \quad (8)$$

$$\hat{x}_k^- = \hat{x}_k + K_k (z_k - H \hat{x}_k^-) \quad (9)$$

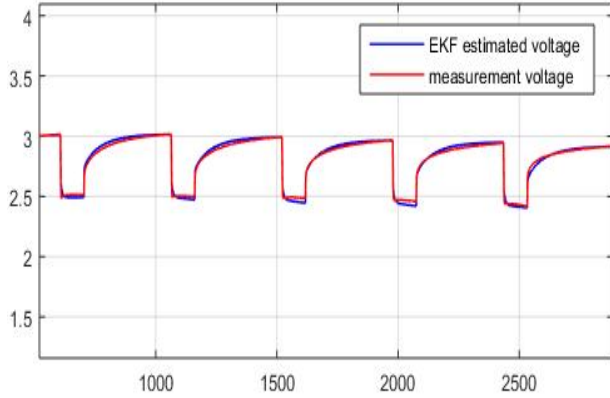


Fig. 12. Comparison between the measured voltage and the estimated voltage.

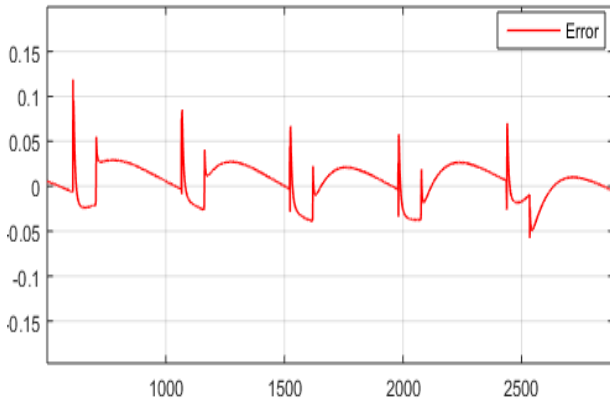


Fig. 13. Error between the measured voltage and the estimated voltage.

식 (5)에서 x_k 는 추정 값, 식 (6)의 z_k 는 측정 값, 식 (7)은 상태 변수(State-Space)가 가질 오차 공분산의 예측 값이다. 오차 공분산 예측 값은 시스템 모델 A, 상태 방정식의 오차 분산 Q_k 와 이전에 계산되어진 오차 공분산 P_{k-1} 를 이용하여 구한다. 얻어진 P_k^- 와 측정방정식 오차분산 R_k , 변환변수 H_k 사용하여 칼만 게인 K_k 를 구한다. 추정 값은 식 (9)과 같이 측정 방정식과 예측 값의 오차를 칼만 게인으로 곱한 뒤 예측 값을 더해 주어 결정한다^[5].

이러한 과정을 SOC 추정에 적용시키면 식 (10)의 상태 방정식(State Equation), 식 (11)은 배터리 측정방정식(Measurement Equation)을 나타낸다. 식 (7), 식 (8)을 이용하여 오차를 줄이면서 시스템의 추정 값을 구한다^[6].

$$x_k = \begin{bmatrix} \text{SOC}_{k+1} \\ V_{\text{diff},k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\Delta t}{R_{\text{diff}} C_{\text{diff}}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{SOC}_k \\ V_{\text{diff},k} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\frac{\Delta t}{C_{0k}} \\ \frac{\Delta t}{C_{\text{diff}}} \end{bmatrix} i_k \quad (10)$$

$$z_k = \text{OCV} - V_{\text{diff}} - R_i i_k \quad (11)$$

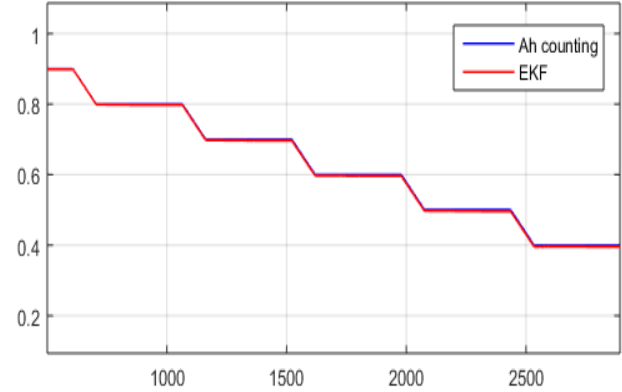


Fig. 14. Comparison between the measured SOC and the estimated SOC.

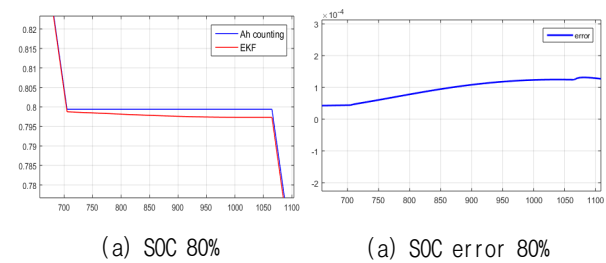


Fig. 15. (a), (b) Comparison between the measured SOC and the estimated SOC. (SOC 80%)

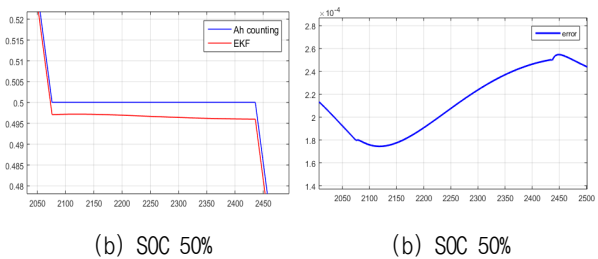


Fig. 16. (a), (b) Comparison between the measured SOC and the estimated SOC. (SOC 50%)

5. 실험

5.1 Voltage 추정

그림 12는 Li-air 배터리의 실제 전압과 확장칼만필터 (extended Kalman filter; EKF)를 통한 전압 추정 값을 비교하였다. 방전 구간의 차이는 기존 Li-ion과의 화학적 특성 차이로 볼 수 있다. 기존 Li-air의 SOC 추정을 하는 연구는 많이 진행되어 있지 않다. 그림 13에서 비수계 Li-air 배터리의 전압 추정 오차가 5-7% 이내로 본 논문에서 적용한 배터리 모델과 확장칼만필터가 적합하다는 것을 알 수 있다.

5.2 SOC 추정

그림 14는 확장 칼만 필터를 적용한 추정 SOC와 전류적산법 기반 SOC를 나타내고 그림 15는 SOC 80%,

50%일 때의 추정 값과 전류적산법 값을 보여준다. 두 SOC의 오차가 거의 발생하지 않는다는 것을 그림 16에서 확인할 수 있다.

6. 결 론

본 논문에서는 Li-ion 배터리에서 사용되는 모델링을 Li-air 배터리의 SOC(State-of-Charge) 추정 모델링에 적용하였다. SOC 추정을 위해 추출한 파라미터를 적용하고 적응 제어 방법 중 하나인 확장칼만필터를 적용하여 추정 값을 도출 하였다. 전압 추정 및 SOC 추정을 전류적산법 기반과 비교하여 추정 오차가 낮다는 것을 확인 할 수 있다. 본 논문에서 적용한 배터리 모델링이 적합하고 모델링의 간단화를 통해 추정 시간을 줄일 수 있음을 확인하였다. 향후 Li-air 배터리의 SOC 추정에 문제점인 전기화학적 특성 부분의 오차를 줄이기 위해 방전 구간을 전압이 떨어지는 구간과 방전 시 전압이 올라가는 구간을 나누어 모델링을 한 후에 다시 융합하여 SOC 추정 보정을 할 예정이다.

본 연구는 한국전력공사의 2016년 선정 기초연구개발과제 연구비에 의해 지원되었음 (과제번호 R17XA05-55)

Korean Institute of Power Electronics Annual Conference, pp. 271-272, Jul. 2012.



윤창오(尹彰旿)

1990년 8월 13일생. 2016년 조선대 전기공학과 졸업. 2016년~현재 충남대 대학원 전기공학과 석사과정.



이평연(李平淵)

1992년 5월 31일생. 2017년 조선대 전기공학과 졸업. 2017년~현재 충남대 대학원 전기공학과 석사과정.



김중훈(金鍾勳)

1979년 4월 22일생. 2005년 충남대 정보통신공학부 전기전자전파공학부 졸업. 2012년 서울대 대학원 전기컴퓨터공학부 졸업(공학; 석박통합과정). 2012년~2013년 삼성 SDI ESS사업부 책임연구원. 2013년~2016년 조선대 전기공학과 조교수. 2016년~현재 충남대 전기공학과 조교수. 2015년~현재 JPE Assicuate Editor. 2016년~현재 당 학회 편집위원.

References

- [1] N. Imanishi, A. C. Luntz, and P. Bruce, "The lithium air battery : fundamentals," Springer, pp. 4, Table I.1.
- [2] S. H. Jang, J. H. Kim, S. W. Choi, and Y. S. Tak, "Operating principle and analysis for modeling experimental characterization of non-aqueous lithium-air battery," *The Korean Institute of Power Electronics Annual Conference*, pp. 375-376, Jul. 2016.
- [3] J. Christensen, P. Albertus, R. S. Sanchez-Carrera, T. Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke, J. Ahmed, and A. Kojic, "A critical review of Li/air batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, Issue 2, R1-R30, 2012.
- [4] J. H. Kim, M. S. Kim, and Y. S. Tak, "Analysis of the electrochemical characteristics for a Li-air battery," *The Korean Institute of Power Electronics Annual Conference*, pp. 198-199, Sep. 2013.
- [5] A. Valera, M. Valles, L. Marin, and P. Albertos, "Design and implementation of kalman filters applied to lego NXT based robots," *IFAC proceedings volumes*, Vol. 44, Issue 1, pp. 9830-9835, Jan. 2011.
- [6] C. Y. Chun, B. H. Cho, and J. H. Kim "SOC estimation algorithm based on the coulomb counting method and extended kalman filter for a LiFePO₄ battery," *The*