

# 새로운 활성화에너지를 통한 중대형 배터리 수명예측에 관한 연구

임민규<sup>\*,\*\*</sup>, 정재범<sup>\*,\*\*</sup>, 김남현<sup>\*</sup>, 김현재<sup>\*</sup>, 노대석<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>한국산업기술시험원

<sup>\*\*</sup>한국기술교육대학교

e-mail:mingyulim@ktl.re.kr

## A Study on the Life Prediction of Middle & Large-sized Battery Using the Modified Activation Energy

Min-Gyu Lim<sup>\*,\*\*</sup>, Jae-Beom Jung<sup>\*,\*\*</sup>, Nam-Hyun Kim<sup>\*</sup>, Hyun-Jae Kim<sup>\*</sup>, Dae-seok Rho<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Korea Testing Laboratory

<sup>\*\*</sup>Korea University of Technology and Education

### 요약

최근, 수십 년 동안 리튬이온전지는 모바일 기기, 전기자동차, 에너지저장장치 등 다양한 분야에서 활용되면서 장치에 전력을 공급하는 에너지원으로 중요한 역할을 하고 있다. 리튬이온전지는 다양한 용도로 인해 안정적인 성능과 오랜 수명이 요구되는데, 이러한 성능과 수명은 리튬이온전지가 작동하는 환경 조건에 크게 의존한다. 특히 중대형 장치용 배터리의 경우, 소형장치와 다르게 사용기간이 긴 특성을 갖고 있어 개발 및 사용단계에서 수명을 예측하는 필요성이 증가되고 있다. 한편, 리튬이온전지의 수명은 충·방전 사이클, 온도, 전압 등의 여러 요인에 영향을 받기 때문에 다양한 수명 예측 모델들이 연구되고 있으며, 특히 아레니우스(Arrhenius) 모델은 온도에 따른 리튬이온전지의 수명 예측에 널리 적용되고 있다. 따라서, 본 논문에서는 아레니우스 모델을 바탕으로 0.5 C-rate 충방전패턴을 중대형 배터리 모듈에 적용해 가속수명 사이클 시험을 수행하고, 시험 데이터를 기반으로 아레니우스 모델의 핵심 요소인 활성화에너지를 재산정하여, 이를 적용한 수명 예측 방법을 제안한다. 이를 바탕으로 온도 및 충·방전 사이클에 따른 운용조건에 따라 활성화에너지를 적용하여 사이클 수명을 예측한 결과, 최대편차 0.22%, 표준편차 0.067로 정확하게 예측됨을 알 수 있어, 본 연구에서 제안한 가속수명 실험 데이터 기반 활성화에너지를 적용한 아레니우스 모델이 리튬이온전지의 수명을 정확하게 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

## 2. 중대형 배터리의 온도에 따른 열화 특성

### 1. 서론

최근 수십 년 동안 리튬이온전지는 모바일 기기, 전기자동차, 에너지저장장치 등 다양한 분야에서 활용되면서 장치에 전력을 공급하는 에너지원으로 중요한 역할을 하고 있다. 리튬이온전지는 다양한 용도로 인해 안정적인 성능과 오랜 수명이 요구되는데, 이러한 성능과 수명은 리튬이온전지가 작동하는 환경 조건에 크게 의존한다. 특히 중대형 장치용 배터리의 경우, 소형장치와 다르게 사용기간이 긴 특성을 갖고 있어 개발 및 사용단계에서 수명을 예측하는 필요성이 증가되고 있다. 한편, 리튬이온전지의 수명은 충·방전 사이클, 온도, 전압 등의 여러 요인에 영향을 받기 때문에 다양한 수명 예측 모델들이 연구되고 있으며, 특히 아레니우스 모델은 온도에 따른 전기 수명 예측에 널리 적용되고 있다. 따라서, 본 논문에서는 아레니우스 모델을 바탕으로 0.5 C-rate 충방전 패턴을 중대형 배터리 모듈에 적용해 사이클 시험을 수행하고, 시험 데이터를 기반으로 아레니우스 모델의 활성화에너지를 재산정하여, 이를 적용한 수명 예측 방법을 제안한다.

중대형 배터리 운용온도는 성능과 수명에 큰 영향을 미치는 중요한 요소 중 하나이다. 배터리 운용온도는 배터리 내부의 화학 반응 속도, 전기 전도성, 전해질의 이동성 등을 변화시키므로 배터리의 성능과 안전성에 직접적으로 영향을 미친다. 중대형 배터리의 운용 가능한 온도 범위는  $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $60^{\circ}\text{C}$  정도로 설정되어 있으나, 최적의 성능과 안전성을 위해  $15^{\circ}\text{C}$  ~  $40^{\circ}\text{C}$ 로 사용온도를 권장하는 것이 일반적이다. 고온 환경에서 배터리를 운영하면 화학 반응 속도가 증가하고 전해질의 증발이 발생할 수 있으며, 상변이가 지속적으로 발생함에 따라 전극이 붕괴되는 현상이 나타나고 이러한 상변화는 전극물질을 노화시키며, 이는 배터리 용량감소에 영향을 미친다. 저온에서는 액체 전해질의 물리적 특성 변화와 낮은 어즈점으로 인해 전극 간 리튬의 이동이 제한되고 전기화학 반응이 느려져 배터리의 용량이 감소하며, 전력 공급 능력이 저하되어 최대 출력이 제한된다. 따라서, 리튬이온전지를 안전성과 수명을 유지하기 위해서는 적정 온도 범위에서 운용

될 수 있도록 해야 한다. 본 논문에서는 이러한 운용온도에 따른 배터리 특성을 시험설계에 반영하여 시험을 수행한다.

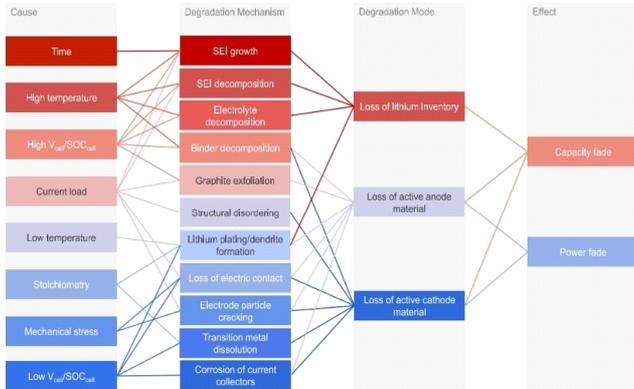
상기의 변수값을 식 (1)에 대입하면, 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$t_{SER} = t_{AG} \exp\left(\frac{E_a}{K}\right) \times \left(\frac{1}{T_{SER}} - \frac{1}{T_{AG}}\right) \quad (1)$$

$$= 100 \exp\left(\frac{0.5eV}{8.617 \times 10^{-5} eV}\right) \times \left(\frac{1}{296.16} - \frac{1}{323.16}\right)$$

$$\approx 513 \text{ cycle}$$

상기의 예측 결과에 따라 50°C의 온도에서 100 사이클을 수행하면, 23°C 기준 총 513 사이클의 가속 등가시간을 구할 수 있고, 이를 통해 50°C에서 사이클을 수행하면 23°C에서 수행한 사이클시험보다 5.13배 가속됨을 예측할 수 있다.



[그림 1] 중대형 배터리의 열화 매커니즘

### 3. 아레니우스 모형을 이용한 수명 예측 특성 분석

#### 3.1 기존의 활성화에너지를 이용한 수명 예측 특성

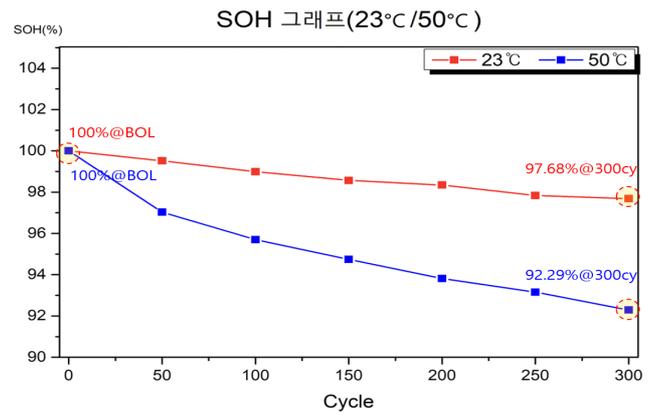
리튬이온전지 내부에서 발생하는 전기화학 반응은 온도의 영향을 받으며, 본 논문에서는 화학반응 속도에 대한 온도의존도를 수식으로 나타낸 아레니우스 모형을 통해 수명을 예측하였다. 시험에 앞서 고온에서 사이클 수명 시험 진행 시 가속 등가시간  $t_{SER}$ 을 산출하기 위해 다음과 같이 수식을 계산한다. 표 1과 같이 가속 열화시간  $t_{AG}$ 는 100일로 선정하고, 1일 1사이클을 수행하는 ESS 현장에 대입하면 총 100사이클을 수행하는 것으로 볼 수 있다. 활성화에너지  $E_a$ 는 물질에 따라 변경될 수 있는 변수로, 본 절에서는 고성능 양극재인 NMC 사용에 따라 문헌자료 기반으로 0.5eV를 대입하도록 한다. 일반 사용온도  $T_{SER}$ 은 ESS 제조사가 권장하는 온도사양인 23°C를 적용하여 절대온도인 296.16K로 나타내고, 가속 노화온도  $T_{AG}$ 는 ESS 화재사고 사이트에서 HVAC이 고장났을 때 배터리 최대온도인 50°C로 선정하여 절대온도 323.16K를 대입한다.

[표 1] 아레니우스 모형에 적용되는 수명 예측 조건 산정

구분	파라미터	값
$t_{SER}$	노화 수명	-
$t_{AG}$	가속시험 일수	100일
$T_{SER}$	사용온도	$273.16^{\circ}C + 23^{\circ}C = 296.16^{\circ}C$
$T_{AG}$	가속열화 온도	$273.16^{\circ}C + 50^{\circ}C = 323.16^{\circ}C$
$E_a$	활성화에너지	0.5eV
$K$	계수	$8.617 \times 10^{-5} eV$

#### 3.2 수명 예측값과 실측데이터 비교분석

ESS용 리튬이온배터리 모듈을 대상으로 0.5 C-rate 충방전 패턴을 적용하여 300사이클 수명 시험을 진행한다. 그림 2는 23°C와 50°C 시험의 100cycle 주기로 측정된 방전용량을 기준으로 SOH를 나타낸 그래프이다. 23°C 사이클 시험의 경우 300 사이클 SOH는 초기 대비 2.31% 감소하고, 50°C 사이클 시험의 경우 300 사이클 SOH는 초기 대비 7.71% 감소하여 23°C 대비하여 3.32배 정도 열화가 가속되었음을 알 수 있다.



[그림 2] 온도에 따른 사이클 용량 분석

고성능 양극제 기준으로 산정한 활성화에너지 0.5eV를 적용하여 아레니우스 수명 예측한 사이클과 해당 사이클의 실제 용량 감소율을 나타낸 것은 표 2와 같다. 50°C에서의 시험이 23°C의 시험 대비 5.13배임을 고려하여, 50°C가 1cycle 증가할 때마다 23°C 사이클은 5.13cycle이 증가한다고 예측한다. 아레니우스 모델을 통한 수명 예측한 사이클과 수명 사이클을 통해 측정된 용량감소율 최대편차는 0.94%임을 확인하였으며 표준편차 0.106의 오차가 발생하는 것을 알 수 있다.

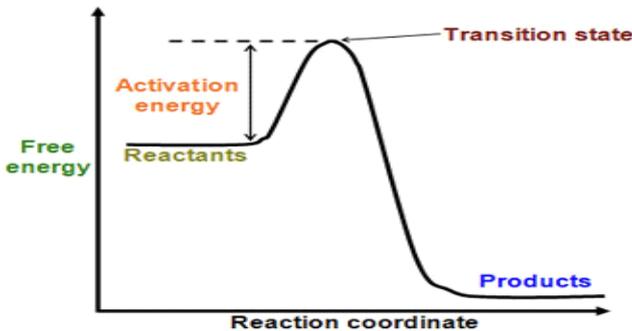
[표 2] 아레니우스 모형을 이용한 수명 예측 결과

활성화 에너지	Cycle		Reduction ratio(%)	
	23°C	50°C	23°C	50°C
0.5eV	51	10	0.5	1.12
	102	20	1.03	1.79
	153	30	1.43	2.29
	204	40	1.69	2.63
	281	55	2.24	3.12

#### 4. 아레니우스 모형 재산정에 따른 수명 예측 특성 분석

##### 4.1 실측데이터 기반의 활성화에너지 재산정

활성화 에너지는 반응물 입자가 활성화장벽을 넘어 반응이 일어나기 위해 필요한 최소 에너지이다. 아레니우스 모형에서 활성화 에너지는 화학 반응 속도와 온도 간의 관계를 설명하는 핵심적인 매개변수이다. 그림 3은 활성화에너지 특성을 나타내며, 활성화에너지가 낮을수록 반응속도가 빨라지며, 활성화에너지가 낮을수록 이온 성능이 높다.



[그림 3] 활성화에너지 특성

본 절에서는 3절에서 문헌자료를 통해 일괄적으로 적용한 활성화에너지에 대해, 사이클 시험을 통해 측정된 용량감소율을 이용하여 가속 계수(aging factor)를 계산하고 아레니우스 모형에 대입하여 재산정한다. 가속계수를 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법은 식 (2)와 같다. 리튬이온전지 열화에 따라 사이클 용량감소율이 상이하야 다음과 같이 용량 감소율에 따른 Case별로 가속계수를 계산하도록 한다.

- Case I : 23°C 157cycle/ 50°C 15cycle 용량감소율
- Case II : 23°C 205cycle / 50°C 19cycle 용량감소율
- Case III : 23°C 230cycle / 50°C 24cycle 용량감소율

Case I 을 기준으로  $K_1$ 은 23°C 사이클 시험의 157cycle일 때의 용량감소율인 1.499%를 적용하고,  $K_2$ 은 50°C 사이클 시험의 15cycle일 때의 용량감소율인 1.466%를 적용한다. AF는

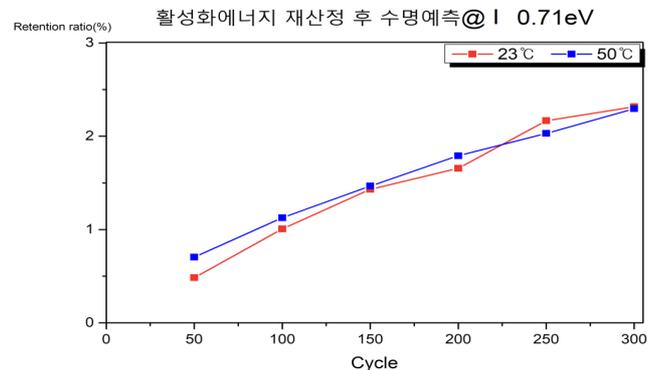
가속계수를 의미하며 23°C 사이클 시험의 사이클당 용량감소율인  $K_1$ 과 50°C 사이클 시험의 사이클당 용량감소율인  $K_2$ 의 값을 나눠서 계산한다. AF를 식 (2)에 대입하면 활성화에너지  $E_a$ 는 0.71eV로 산출할 수 있다. Case II, III, IV를 위와 동일하게 식에 대입하면 Case II의 활성화에너지는 0.733eV, Case III은 0.68eV로 산정할 수 있다.

$$AF = \frac{K_2}{K_1} = \exp\left(\left(\frac{E_a}{K}\right) \times \left(\frac{1}{T_{SER}} - \frac{1}{T_{AG}}\right)\right) \quad (2)$$

여기서, AF : 가속계수,  $K_1$  : 정상온도의 사이클당 용량감소율,  $K_2$  : 가속온도의 사이클당 용량감소율

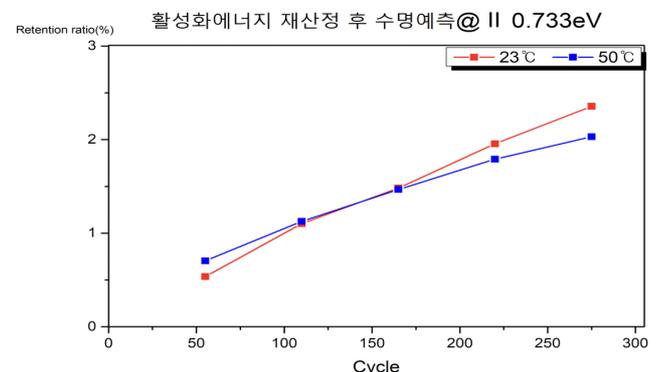
##### 4.2 활성화에너지 재산정에 따른 수명 예측 특성

식 (1)의 아레니우스 모형에 Case I의 재산정한 활성화에너지  $E_a$  0.71eV를 대입하고 나머지 파라미터는 기존과 동일한 값을 사용한다. 각 사이클에 따른 수명 예측 결과 값은 그림 4와 같다. 23°C50cycle에서 편차가 0.22%이고, 300cycle에는 편차가 0.02%임을 확인하였다.



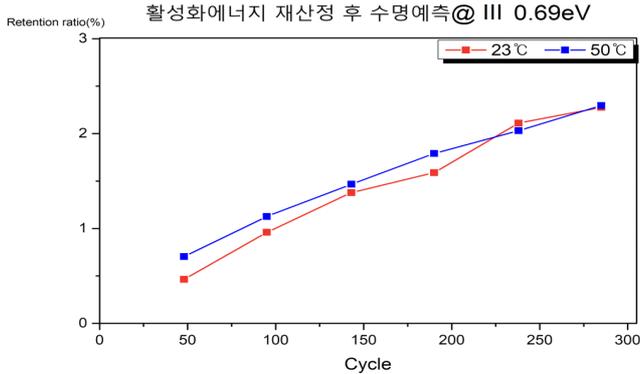
[그림 4] 활성화에너지 재산정에 따른 수명예측 Case I

Case II의 재산정한 활성화에너지  $E_a$  0.733eV를 식 (1)의 아레니우스 모형에 대입한다. 각 사이클에 따른 수명 예측 결과 값은 그림 5와 같다. 23°C275cycle에서 편차가 0.325%이고, 165cycle에는 편차가 0.014%임을 확인하였다.



[그림 5] 활성화에너지 재산정에 따른 수명예측 Case II

Case III의 재산정한 활성화에너지  $E_a$  0.69eV를 식 (1)의 아레니우스 모형에 대입한다. 각 사이클에 따른 수명 예측 결과 값은 그림 6와 같다. 23°C 48cycle에서 편차가 0.24%이고, 285cycle에는 편차가 0.019%임을 확인하였다.



[그림 6] 활성화에너지 재산정에 따른 수명예측 Case III

### 4.3 수명 예측값과 실측데이터 비교분석

활성화에너지에 재산정에 따른 수명 예측 결과는 표 3과 같다. 기존 문헌자료 기반으로 활성화에너지(0.5eV)를 적용한 수명예측은 최대 0.947% 편차, 표준편차는 0.106임을 확인했다. 활성화에너지를 실측값을 적용하여 재산정한 Case I, Case II, Case III의 경우, 각각 최대편차는 0.83%, 0.40%, 0.54%, 0.66%, 표준편차가 0.73%, 0.142%, 0.187%, 0.236%임을 확인할 수 있다. 특히 활성화에너지 0.456eV 적용한 Case II의 경우, 최대편차가 0.4%, 표준편차가 0.142%로 가장 낮은 최대편차와 표준편차로 기존 문헌자료 기반의 활성화에너지를 적용한 아레니우스 수명 예측 방법보다 정확한 것을 알 수 있다.

[표 3] 활성화에너지 재산정에 따른 수명 예측 분석 결과

구분	활성화 에너지(eV)	최대편차(%)	표준편차
문헌자료	0.5	0.941	0.106
<b>Case I</b>	<b>0.71</b>	<b>0.220</b>	<b>0.067</b>
Case II	0.733	0.325	0.114
Case III	0.69	0.240	0.076

## 5. 결 론

본 논문에서는 실제 가속수명 사이클 시험을 통해 얻은 시험데이터를 기반으로 활성화에너지를 재산정하여 수명을 예측하고 사이클별 예측된 용량감소율과 시험데이터를 비교하였다. 각 사이클별 용량감소율이 상이할 수 있음을 고려하여 세 가지 조건(Case I, Case II, Case III)에 대해 활성화에너지

를 재산정하고 재산정된 활성화에너지를 아레니우스 모형에 적용하여 수명을 예측하여, 기존 문헌자료 기반으로 활성화에너지를 적용한 수명예측값과 비교하였다. 활성화에너지 0.71eV 적용한 Case I는 최대편차가 0.22%, 표준편차가 0.067%로 가장 수명 예측과 신뢰도가 높음을 확인하였으며, Case II, Case III도 각각 최대편차가 0.325%, 0.24%, 표준편차가 0.114, 0.076으로 기존 방법보다 높은 정확도를 보인다. 따라서, 리튬이온전지 수명예측에 있어, 실제 수명시험을 통해 얻은 실측 데이터를 기반으로 활성화 재산정하고 아레니우스 모형에 적용하여, 향후 수명을 예측하는 것이 유효함을 본 논문을 통해 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

- [1] Sungwoo Lee, "A Study on the Estimation of Optimal ESS Capacity Considering REC Weighting Scheme", The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers Vol. 67, No. 8, pp. 1009-1018, 2018
- [2] P. Denholm and M. Hand, "Grid flexibility and storage required to achieve very high penetration of variable renewable electricity," Energy Policy, vol. 39, pp. 1817-1830, Nov. 2011.
- [3] Arora, P.; White, R.E.; Doyle, M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries. J. Electrochem. Soc. 1998, 145, 3647 - 3667.
- [4] Jae-Beom Jung, A Study on Relationship of Operation Temperature of Li-ion Battery for Safety Enhancement in ESS, Journal of The KIEE Fall Conference, 1892-1893, Jul. 2021.
- [5] Van-Sang Nguyen, Van-Long Tran, Woo-Jin Choi, Dae-Wook Kim, "Analysis of the Output Ripple of the DC-DC Boost Charger for Li-Ion Batteries," Journal of power electronics, Vol.14, No.1, 2014.1, pp.135-142.
- [6] Lu, C., Tao, L., Fan, H., "Li-ion battery capacity estimation: A geometrical approach," Journal of power sources, Vol.261, 2014