

아레니우스 모형을 이용한 중대형 배터리의 온도에 따른 열화 특성에 관한 연구

임민규^{***}, 정재범^{***}, 김남현^{*}, 김현재^{*}, 노대석^{**}

^{*}한국산업기술시험원

^{**}한국기술교육대학교

e-mail:mingyulim@ktl.re.kr

A Study On the Thermal Degradation Characteristics of Middle & Large-sized Battery Using the Arrhenius Model

Min-Gyu Lim^{***}, Jae-Beom Jung^{**}, Nam-Hyun Kim^{*}, Hyun-Jae Kim^{*}, Dae-seok Rho^{**}

^{*}Korea Testing Laboratory

^{**}Korea University of Technology and Education

요약

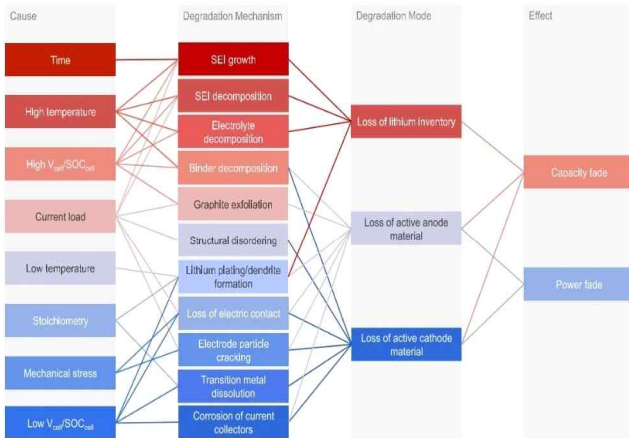
최근, 리튬이온전지의 활용도가 기존 소형장치에서 전기자동차 및 에너지저장장치 등의 중대형 장치로 확장되고 있다. 이러한 중대형 장치용 배터리의 경우, 소형장치와 다르게 사용기간이 긴 특성을 갖고 있어 개발 및 사용단계에서 수명을 예측하는 필요성이 증가되고 있다. 한편, 리튬이온전지의 수명은 충·방전 사이클, 온도, 전압 등의 여러 요인에 영향을 받기 때문에 다양한 수명 예측 모델들이 연구되고 있으며, 특히 아레니우스(Arrhenius) 모델은 온도에 따른 리튬이온전지의 수명 예측에 널리 적용되고 있다. 따라서, 본 논문에서는 아레니우스 모델을 바탕으로 태양광연계용 ESS 출력 패턴을 중대형 배터리 모델에 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 네 가지 산출조건에 따라 활성화에너지를 적용하여 사이클 수명을 예측한 결과, 최대편차 0.4%, 표준편차 0.142%로 정확하게 예측됨을 알 수 있다. 즉, 본 연구에서 제안한 가속수명 실험 데이터 기반 활성화에너지를 적용한 아레니우스 모델이 리튬이온전지의 수명을 더 정확하게 예측할 수 있어 본 논문의 유효성을 확인할 수 있었다.

2. 중대형 리튬이온전지의 운용온도 특성

1. 서론

최근 수십 년 동안 리튬이온전지는 모바일 기기, 전기자동차, 에너지저장장치 등 다양한 분야에서 활용되면서 장치에 전력을 공급하는 에너지원으로 중요한 역할을 하고 있다. 이러한 전기자동차를 비롯해 전력공급과 수요의 불일치를 해소하는 에너지저장장치로 사용하는 경우, 소형장치와 다르게 사용기간이 긴 특성이 있어 개발 및 사용단계에서 수명을 예측하는 수요가 증가하고 있다. 특히, 사용 중 발생할 수 있는 성능 저하와 수명 단축 문제를 해결하기 위해, 이를 예측하고 개선할 필요가 있다. 리튬이온전지의 정확한 수명 예측은 이를 보다 안정적이고 효율적으로 활용하기 위해 중요하며, 이를 통해 성능 저하 원인을 파악하고 적절한 유지 보수 및 대처 방안을 마련할 수 있다. 또한, 전기자동차나 에너지저장장치 등의 장수명 특성을 요구하는 분야에서는 수명 예측을 통해 장기적인 투자 및 운영 전략을 수립할 수 있다. 본 논문에서는 온도에 의한 가속수명시험에 가장 널리 사용되는 아레니우스 모형을 이용하여 수명을 예측하고, 가속 수명 시험을 진행하여 실제 실험 데이터 값과 비교하여 유효성을 확인한다.

리튬이온전지는 온도에 따른 내부 화학반응 속도와 이온전도도 등의 특성이 달라지므로, 운용되는 주변 환경온도에 의해 성능 및 안전성에 큰 영향을 미친다. 따라서, 운용이 가능한 온도 범위는 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 정도로 설정되어 있으나, 최적의 성능과 안전성을 위해 $15^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 로 사용온도를 권장하는 것이 일반적이다. 특히, 그림 1과 같이 저온에서는 리튬이온이 전해액에서 전극으로 이동하는 과정에서 내부저항이 증가하고 낮은 온도에서 화학반응 속도가 느려져 용량이 감소하는 현상이 있고, 리튬 석출로 인해 덴드라이트가 성장해 분리막이 관통되면 내부단락이 발생할 수 있는 위험이 있다. 고온에서는 화학 반응 속도가 증가하게 되어 일시적으로 용량이 증가하지만 고온 상태로 지속되는 경우 전해질과의 화학적 부반응으로 생긴 SEI층이 두꺼워지게 하여 용량 감소로 이어진다. 고온에서는 내부에서 발생하는 열 분해로 인해 내부 압력이 증가하게 되고, 이는 과열하거나 폭발하는 등의 안전 문제를 유발할 수 있다. 따라서, 리튬이온전지를 안전성과 수명을 유지하기 위해서는 적정 온도 범위에서 운용될 수 있도록 해야 한다.



[그림 1] 리튬이온전지의 온도에 따른 영향도

3. 중대형 배터리 운용온도에 따른 수명 예측

3.1 아레니우스 모형을 이용한 수명 예측

리튬이온전지 내부에서 발생하는 전기화학 반응은 온도의 영향을 받으며, 본 논문에서는 화학반응 속도에 대한 온도의 존도를 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 양극제인 NMC 사용에 따라 문헌자료 기반으로 0.5eV를 대입하도록 한다.[4] 일반 사용온도 T_{SER} 은 ESS 제조사가 권장하는 온도 사양인 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 선정

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	$8.617 \times 10^{-5}eV$

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

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

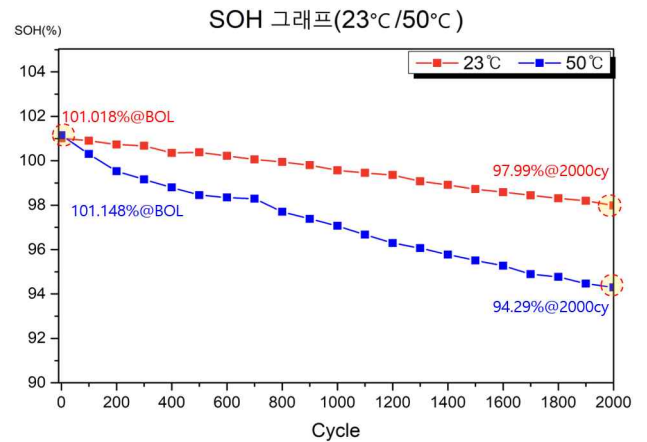
$$= 100 \exp\left(\left(\frac{0.5eV}{8.617 \times 10^{-5}eV}\right) \times \left(\frac{1}{296.16} - \frac{1}{323.16}\right)\right)$$

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

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.

3.2 수명 예측값과 실측데이터 비교분석

ESS용 리튬이온배터리 모듈을 대상으로 태양광 출력패턴을 적용하여 2000사이클 수명 시험을 진행한다. 그림 2는 23°C와 50°C 시험의 100cycle 주기로 측정된 방전용량을 기준으로 SOH를 나타낸 그래프이다. 23°C 사이클 시험의 경우 2000 사이클 SOH는 초기 대비 3.028% 감소하고, 50°C 사이클 시험의 경우 2000 사이클 SOH는 초기 대비 6.858% 감소하여 23°C 대비하여 2.26배 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 100cycle 증가할 때마다 23°C 사이클은 513cycle이 증가한다고 예측한다. 아레니우스 모델을 통한 수명 예측한 사이클과 수명 사이클을 통해 측정된 용량감소율 오차는 50°C에서 최대 0.67%임을 확인하였으며 표준편차 0.201% 정도의 오차가 발생하는 것을 알 수 있다. 다만, 용량감소율은 100cycle 단위로 측정하였기 때문에 10cycle 단위로 추정된 값은 반올림을 해서 비교하여 일부 오차가 더 발생할 수 있음을 고려해야 한다.

[표 2] 아레니우스 모형을 이용한 수명 예측 결과

활성화 에너지	Cycle		Reduction ratio(%)	
	23°C	50°C	23°C	50°C
0.5eV	513	100	0.638	0.846
	1026	200	1.451	1.619
	1539	300	2.296	1.989
	2052	400	3.026	2.349

4. 아레니우스 모형 재산정에 따른 수명 예측 특성 분석

4.1 실측데이터 기반 활성화에너지 재산정

본 절에서는 3절에서 문헌자료를 통해 일괄적으로 적용한 활성화에너지에 대해, 사이클 시험을 통해 측정된 용량감소율을 기반으로 가속 계수(aging factor)를 계산하고 아레니우스 모형에 대입하여 재산정한다. 리튬이온전지 열화에 따라 사이클 용량감소율이 상이하여 다음과 같이 용량감소율에 따른 Case별로 가속계수를 계산하도록 한다.

- Case I : 23°C 100cycle / 50°C 600cycle 용량감소율
- Case II : 23°C 300cycle / 50°C 1300cycle 용량감소율
- Case III : 23°C 400cycle / 50°C 1500cycle 용량감소율
- Case IV : 23°C 500cycle / 50°C 1800cycle 용량감소율

Case I 을 기준으로 K_1 은 23°C 사이클 시험의 600cycle일 때의 용량감소율인 0.799%를 적용하고, K_2 은 50°C 사이클시험의 100cycle일 때의 용량감소율인 0.846%를 적용한다. AF는 가속계수를 의미하며 23°C 사이클 시험의 사이클당 용량감소율인 K_1 과 50°C 사이클 시험의 사이클당 용량감소율 K_2 의 값을 나눠서 계산한다. AF를 식 (2)에 대입하면 활성화에너지 E_a 는 0.565eV로 산출할 수 있다. Case II, III, IV를 위와 동일하게 식에 대입하면 Case II의 활성화에너지는 0.456eV, Case III은 0.41eV, Case IV는 0.389eV로 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 활성화에너지 E_a 0.565eV를 대입하고 나머지 파라미터는 기준과 동일한 값을 사용하면 t_{SER} 은 635cycle임을 확인할 수 있으며, 각 사이클에 따른 수명 예측 결과 값은 표 3과 같다.

[표 3] Case I 활성화에너지 재산정에 따른 수명 예측 결과

활성화 에너지	Cycle		Reduction ratio(%)	
	23°C	50°C	23°C	50°C
0.565eV	635	100	0.799	0.846
	1270	200	1.663	1.619
	1905	300	2.820	1.989

Case II의 활성화에너지 E_a 0.456eV를 식 (1)의 아레니우스 모형에 대입하면 t_{SER} 은 444cycle임을 확인할 수 있으며, 각 사이클에 따른 수명 예측 결과 값은 표 4와 같다.

[표 4] Case II 활성화에너지 재산정에 따른 수명 예측 결과

활성화 에너지	Cycle		Reduction ratio(%)	
	23°C	50°C	23°C	50°C
0.456eV	444	100	0.665	0.846
	888	200	1.2174	1.619
	1332	300	1.939	1.989
	1776	400	2.296	2.349

Case III의 활성화에너지 E_a 0.41eV를 식 (1)의 아레니우스 모형에 대입하면 t_{SER} 은 382cycle임을 확인할 수 있으며, 각 사이클에 따른 수명 예측 결과 값은 표 5와 같다.

[표 5] Case III 활성화에너지 재산정에 따른 수명 예측 결과

활성화 에너지	Cycle		Reduction ratio(%)	
	23°C	50°C	23°C	50°C
0.41eV	382	100	0.665	0.846
	764	200	1.072	1.619
	1146	300	1.567	1.989
	1528	400	2.296	2.349
	1910	500	2.820	2.693

Case III의 활성화에너지 E_a 0.389eV를 식 (1)의 아레니우스 모형에 대입하면 t_{SER} 은 357cycle임을 확인할 수 있으며, 각 사이클에 따른 수명 예측 결과 값은 표 6과 같다.

[표 6] Case IV 활성화에너지 재산정에 따른 수명 예측 결과

활성화 에너지	Cycle		Reduction ratio(%)	
	23°C	50°C	23°C	50°C
0.389eV	357	100	0.665	0.846
	714	200	0.958	1.619
	1071	300	1.451	1.989
	1428	400	2.105	2.349
	1785	500	2.711	2.693

4.3 수명 예측값과 실측데이터 비교분석

활성화에너지에 재산정에 따른 수명 예측 결과는 표 7과 같다. 기존 문헌자료 기반으로 활성화에너지(0.5eV)를 적용한 수명예측은 최대 0.67% 편차, 표준편차는 0.201%임을 확인했다. 활성화에너지를 실측값을 적용하여 재산정한 Case I, Case II, Case III, Case IV의 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 7] 활성화에너지 재산정에 따른 수명 예측 분석 결과

구분	활성화 에너지(eV)	최대편차(%)	표준편차(%)
문헌자료	0.5	0.67	0.201
Case I	0.565	0.83	0.73
Case II	0.456	0.4	0.142
Case III	0.41	0.54	0.187
Case IV	0.389	0.66	0.236

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 네 가지 조건(Case I, Case II, Case III, Case IV)에 대해 활성화에너지를 재산정하고 재산정된 활성화에너지를 아레니우스 모형에 적용하여 수명을 예측하여, 기존 문헌자료 기반으로 활성화에너지를 적용한 수명예측 값과 비교하였다. 활성화에너지 0.456eV 적용한 Case II는 최대편차가 0.4%, 표준편차가 0.142%로 가장 수명 예측과 신뢰도가 높음을 확인하였으며, Case I, Case III, Case IV도 각각 최대편차가 0.83%, 0.54%, 0.66%, 표준편차가 0.73%, 0.187%, 0.236%로 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 있다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행 중인 ‘(20215910100030)ESS 설치공간의 화재·차단시스템 및 유지관리 가이드라인 개발’ 과제의 일환으로 진행된 연구로서, 관계부처에 감사드립니다.

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