

리튬이온 배터리 용량 추정을 위한 EIS 기반 활성화 에너지 도출 및 최적 열화 모델 설계

김재영, 김재원, 김종훈
충남대학교 에너지저장변환연구실

EIS-based activation energy derivation and optimal degradation model design for lithium-ion battery capacity estimation

Jaeyeong Kim*, Jaewon Kim*, Jonghoon Kim*
Energy Storage Conversion Lab., Chungnam National University*

ABSTRACT

본 논문은 배터리의 현재 용량을 추정하기 위하여 열화 모델을 설계하며, EIS를 활용하여 기존 전기적 특성 실험 기반의 활성화 에너지 도출에 대한 한계점을 보완한다. 제안한 방법은 활성화 에너지 도출을 위한 실험 시간 감소가 가능하며, 열화 모델 설계를 위한 활성화 에너지 변수의 불확실성을 보완 가능하다.

1. 서 론

리튬이온 배터리(Lithium-ion battery; LIB)는 친환경 어플리케이션의 대표적인 전력원으로, 높은 에너지밀도, 장수명 등의 특성을 가진다. 특히 친환경 산업의 주요 분야인 전기차(Electric vehicle; EV)와 에너지 저장 장치(Energy storage system; ESS) 산업에서 중요성이 대두되고 있다. 그러나 LIB는 지속적인 사용 즉, 충/방전에 따라 내부 전기화학적 특성이 변화하게 되며 출력 성능이 감소한다. 따라서 LIB의 최적 운용을 위한 다양한 연구가 지속되고 있으며, 특히 현재 용량 상태를 정확하게 모니터링 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

LIB의 최적 및 안전한 운용을 위해 현재 배터리의 용량 모니터링을 하기 위해 다양한 방법론이 사용되고 있다. 전기화학적 모델은 배터리의 내부 전압, 전류, 전하 전달 등 화학적 정보 기반 수식 모델을 활용하여 배터리의 특성을 모델링한다. 그러나 정확한 화학적 물성치와 장시간의 모델 설계의 한계가 존재한다. 데이터 기반 방법은 이력 데이터를 통해 배터리의 용량 감소율을 학습하고 현재 용량을 추정할 수 있다. BMS에서 직접적으로 취득할 수 있는 정보를 기반으로 설계할 수 있으며, Arrhenius 수식을 기반으로 배터리의 온도에 의한 용량 감소율을 반영할 수 있다. 그러나 Arrhenius 수식의 정확한 설계를 위해선 전기화학적 특성 정보인 활성화 에너지를 알아야 하며, 해당 정보를 도출하기 위해선 장기간의 전기적 특성 실험을 수행해야 한다. 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)은 배터리 내부 전기화학적 상태를 분석할 수 있는 비파괴적 기법이다. 배터리의 전하 전달 특성을 모사할 수 있는 정보를 모델 파라미터를 통해 도출할 수 있으며, 해당 정보는 활성화 에너지와 높은 관련성이 있다.

이에 따라 본 논문에서는 현재 용량 모니터링을 위한

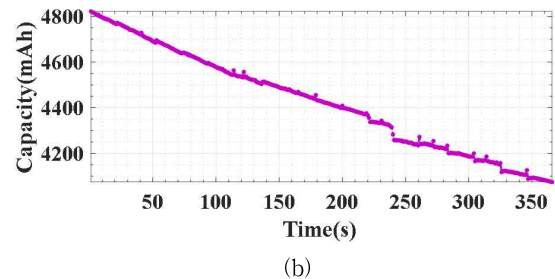
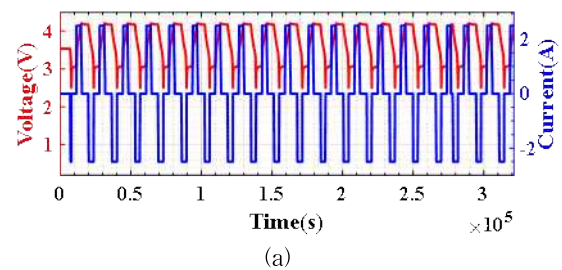


그림 1 전기적 열화 실험 및 사이클별 용량 도출 결과

Fig. 1 Electrical degradation experiment and capacity derivation results by cycle

Arrhenius 수식 기반 열화 모델을 설계하며, EIS를 통해 활성화 에너지를 단시간 실험을 통해 도출한다. 활성화 에너지와 EIS 모델 파라미터 간의 관계성을 설명하고 신뢰성 있는 결과를 도출한 후, 열화 모델을 설계 및 적용하여 현재 용량 추정 결과를 검증하였다.

2. 전기적 열화 및 EIS 실험

본 장에서는 열화 모델 설계 및 검증을 위한 전기적 열화 실험과 활성화 에너지를 도출하기 위한 온도별 EIS 실험에 대해 설명한다. 실험에 사용된 셀은 21700-50E 셀이며, 정격 용량은 4.9Ah, 정격 전압은 3.6V이다. 배터리의 열화에 따른 용량 감소율 및 사이클별 현재 용량 값을 도출하기 위하여 1C-rate의 전류를 통해 완전충전/방전 사이클 실험을 진행하였다. 완전 충전/방전은 정전류-정전압 프로파일을 통해 진행하였으며, 운용 중 온도 안정화를 위해 항온 챔버를 통해 상온(25℃)을 유지하였다. 그림 1(a) 및 (b)는 사이클 실험 프로파일 및 결과이며, 총 366사이클을 진행한 결과, 최종 SOH는 약 83%이다. 추가로 활성화 에너지 도출을 위한 온도별 EIS 실험을 진행하였다. EIS는 SOC 50%에서 측정되며, 0에서 55℃까지 5℃ 간격으로 총 12개의 포인트에서 측정하였다. 측정된 임피던스는 추후 신뢰성 검증을 진행하고, Randles 모델 파라미터를 도출 후 활성화

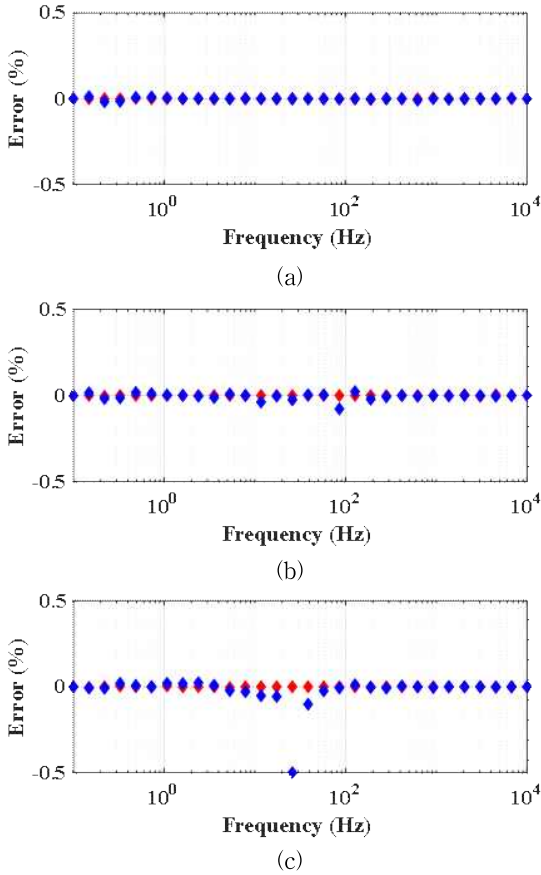


그림 2 KK transform 검증 결과 - (a) 0°C (b) 25°C (c) 45°C
Fig. 2 KK transform verification result - (a) 0°C (b) 25°C (c) 45°C

에너지 도출을 진행을 위해 사용된다.

3. 온도별 EIS 실험 데이터 신뢰도 검증 및 활성화 에너지 도출

3.1 Kramers-kronig (KK) transform 기반 측정 EIS 데이터 신뢰성 검증

본 장에서는 온도별 EIS 데이터를 통해 활성화 에너지를 도출하기 전, 측정된 EIS의 신뢰성을 검증하기 위한 방법에 대해 설명한다. EIS의 신뢰성 있는 분석을 하기 위해선 측정된 실수 및 허수 임피던스의 품질 평가가 필요하다. 배터리는 전기화학적 시스템이며, 공정 불량 및 사용함에 따른 불규칙한 화학적 부반응으로 인해 저항 및 온도 변화가 동반된다. KK 관계는 배터리와 같은 전기화학 시스템에서 비정상적인 데이터를 검증하는 데 유용한 방법이며, 주파수에 따른 실수 임피던스와 허수 임피던스 사이의 관계는 다음과 같은 방정식을 통해 확인할 수 있다.

$$Z_{re}(w) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{s Z_{im}(s) - w Z_{im}(w)}{s^2 - w^2} ds \quad (1)$$

$$Z_{im}(w) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(s) - Z_{re}(w)}{s^2 - w^2} ds \quad (2)$$

(1)에서 허수 부분과의 관계를 통해 $Z_{re}(w)$ 를 유도할 수

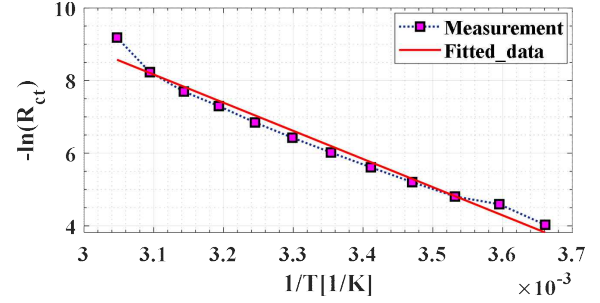


그림 3 R_{ct} 및 절대 온도간의 선형성 평가 결과
Fig. 3 Linearity evaluation results between R_{ct} and absolute temperature

있으며, $Z_{im}(w)$ 도 실수 부분과의 관계를 통해 유도할 수 있다. 위의 (2) 식의 각각의 각주파수는 s 와 w 로 표현되며, 결과는 실수 및 허수 임피던스의 적분으로 유도된다. 유효한 데이터의 경우, 측정 및 계산된 임피던스는 약 1%의 오차로 일치해야 한다. 그림 2은 KK transform 기반 온도별 EIS 측정 데이터의 신뢰도를 검증한 결과이다. KK transform 기반 측정 EIS 검증 결과는 평균 오차율 0.1% 미만으로 신뢰성이 확보되었으며, 해당 온도별 EIS 데이터를 통해 R_{ct} 를 도출 후 활성화 에너지를 도출한다.

3.2 EIS 모델 파라미터 기반 활성화 에너지 도출 방법

본 장에서는 온도별 EIS 데이터를 활용하여 활성화 에너지를 도출하는 방법에 대해 설명한다. 활성화 에너지는 화학 반응 속도를 설명하는 중요한 물리화학적 변수이며, EIS를 통해 활성화 에너지를 도출 가능하다^[1]. 배터리는 내부 전기화학 반응에 의해 동작되며, 활성화 에너지는 전기화학 반응 속도를 결정하는데 중요한 역할을 한다. 높은 활성화 에너지는 배터리 내부 화학 반응 속도를 느리게 하고, 활성화 에너지가 낮을 시, 반응 속도가 빠르게 된다. 배터리의 내부 특성 중 전하 전달 특성은 화학 반응과 연관성이 높으며, EIS 실험을 통해 임피던스를 도출할 시, Randles 모델 파라미터인 전하 전달 저항 R_{ct} 와 밀접한 관련이 있다. 그림 3은 절대온도별 R_{ct} 값을 도출한 결과이다. 기본적으로 활성화 에너지를 도출하기 위해선 Arrhenius 수식을 기반으로 도출을 진행하며, EIS 측정 실험을 통해 도출한 R_{ct} 값을 활용하여 활성화 에너지를 도출한다. Arrhenius 수식 기반 R_{ct} 를 활용한 활성화 에너지 도출 수식 변환 과정은 아래와 같다.

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\frac{1}{R_{ct}} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{1}{R_{ct}}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

$$y_{ct} = -\frac{E_a}{R} x_T + \ln(A) \quad (6)$$

$$y_{ct} = -7750 x_T + 32.19 \quad (7)$$

상기 수식(3)에서 k 는 반응 속도 상수, A 는 사전 지수이다. 또한 E_a 는 활성화 상수이며, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다. Rct를 활용하여 활성화 에너지를 도출하기 위해 수식 (4)와 같이 변환 가능하다. 전하 전달 특성을 반영하는 R_{ct} 는 반응 속도와 역비례 관계이며, R_{ct} 의 역수를 통해 k 를 대체할 수 있다. 수식 (4)에 로그 성질을 적용 시, 수식 (5)와 같이 변환된다. 최종적으로 활성화 에너지 E_a 를 도출하기 위해 수식 (6)과 같이 1차 선형 방정식으로 변수를 Y_{ct} , X_T 로 치환한다. 변환한 수식 (6)은 사전 구축되어있는 온도별 R_{ct} 데이터를 기반으로 선형 회귀 분석을 진행한다. 최종적으로 도출된 수식 (7)에서 도출된 계수에 기체상수 8.314[J/mol]을 통해 최종적으로 E_a 932.16을 도출한다.

4. 용량 추정을 위한 열화 모델 설계 및 추정 성능 검증

4.1 Arrhenius 수식 기반 열화 모델 설계

배터리 노화를 야기하는 주요 열화 메커니즘은 리튬이온 손실, 활성화 물질 손실, 임피던스 증가 순으로 진행된다. 이와 같은 열화 메커니즘에서 배터리의 운용 중 발생하는 열화 현상은 주로 Solid electrolyte interface (SEI)의 성장에 기인하여 발생하며 SOC, 전류 크기 및 환경 온도에 따라 손실 정도가 상이하다. 일반적으로 용량 손실은 사이클에 따른 용량 감소와 자가 방전에 따른 용량 손실 두 가지로 분류된다. 본 논문에서는 운용 중의 환경 온도, SOC 및 전류 크기 등의 상황을 묘사하기 위해 사이클에 따른 열화 모델을 설계한다. 본 열화 모델을 수식 (8)과 같은 Arrhenius 수식을 기반으로 정의한다.

$$Q_{cyc,k+1} - Q_{cyc,k} = \Delta Ah * Z^* SOC^* \exp\left(\frac{-E_a + \eta^* C_{rate}}{R_{gas} * T_k}\right) Ah_k^{z-1} \quad (8)$$

$$\Delta Ah = \frac{1}{3600} \int_{t_k}^{t_{k+1}} |I_{bat}(t)| dt \quad (9)$$

여기서, $Q_{cyc,k+1}$ 과 $Q_{cyc,k}$ 는 각각 $k+1$ 과 k 시점에서의 용량 감소 값을 나타낸다. ΔAh 는 Ah-throughput을 의미하며, 전류가 인가되는 총량으로 수식 (9)과 같이 정의된다. z 는 power law factor이다. α 와 β 는 SOC에 대한 튜닝 인자이며, 본 논문에서는 모델 오차를 최소화하는 파라미터를 선택하였다. E_a 는 활성화 기체 에너지이며, 3.2절에서 구한 값으로 모델을 설계한다. η 는 C-rate에 대한 보상 계수이다. R_{gas} 는 기체 상수이며 8.314[J/mol]이다. T_k 는 절대 온도를 나타내며, 298.15K이다.

4.2 최적 열화 모델 기반 현재 용량 추정 성능 검증

그림 4는 열화 모델을 최적화한 후 도출한 용량 추정 결과이다. 그림 4(a)는 총 366 사이클의 용량 감소와 추정 용량 감소를 비교하였으며, 그림 4(b)는 최적화를 통해 도출된 계수 α, β 이다. 그림 4(c)는 전체 사이클에 대한 오차를 나타내었으며, 평균 오차는 0.3562%로 우수한 추정 성능을 달성하였다. 설계한 모델은 배터리의 운용 정보와 3장에서 제안한 활성화 에너지를 기반으로 초기값이 설정되었으며, 열화 모델 추정 성능을 통해 설정한 초기값의 신뢰성을 확인하였다.

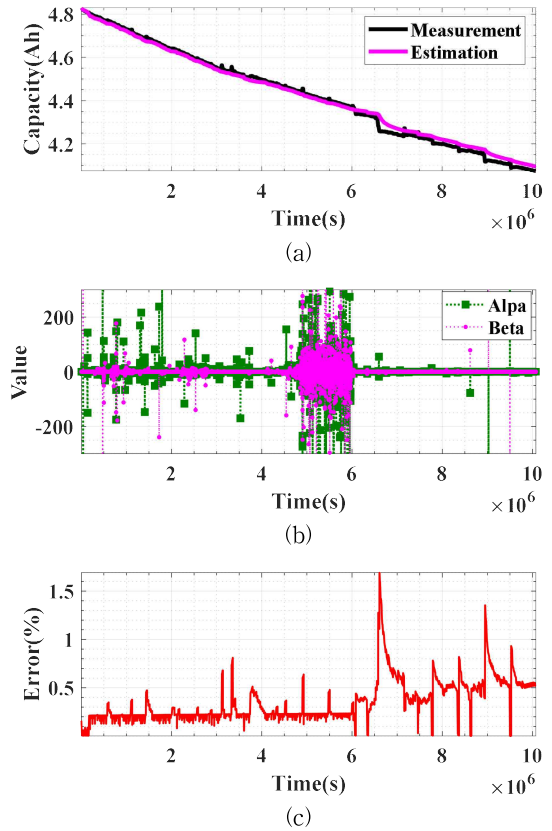


그림 4 설계 열화 모델 기반 용량 추정 결과 - (a) 용량 감소 비교 (b) 최적화 계수 (c) 오차

Fig. 4 Capacity estimation results based on design degradation model - (a) capacity reduction comparison (b) optimization factor (c) error

5. 결론

본 논문은 리튬이온 배터리의 열화도를 추정하기 위해 최적 열화 모델 설계를 진행한다. Arrhenius 수식 기반 모델을 설계하기 위해 본 연구에서는 전기화학적 반응과 EIS간의 관계성을 바탕으로 활성화 에너지를 도출하고, 최적화를 통해 열화 모델을 설계하였다. 결론적으로, 모델의 용량 추정 성능은 최대 오차 1.7%, 평균 오차 0.3562%로 우수한 성능을 확보하였으며, 제한한 활성화 에너지 도출 방법에 대한 신뢰성을 확인하였다.

본 논문은 산업기술평가관리원의 재원으로 오토실리콘 (No. 200116167, 전기자동차 배터리의 내부 상태, 폭발 위험, 잔존 수명, 교체 시기를 예측하는 배터리 안전 진단 시스템 (BDS) SoC 개발)과 현대자동차(모델 융합형 기술 기반 배터리 상태 진단 기술 고도화 개발)의 재원을 받아 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] Mertens, Andreas, et al. "Quantitative analysis of time-domain supported electrochemical impedance spectroscopy data of Li-ion batteries: reliable activation energy determination at low frequencies." Journal of the Electrochemical Society 163.7 (2016): H521.