

# 선형회귀분석을 통한 리튬이온배터리의 활성화 에너지 예측 모델에 관한 연구

임민규<sup>\*,\*\*</sup>, 이예빈<sup>\*</sup>, 정재범<sup>\*</sup>, 황소연<sup>\*</sup>, 노대석<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>한국기술교육대학교

<sup>\*\*</sup>한국배터리안전연구원

e-mail:lmg@kbst.re.kr

## A Study on Activation Energy Prediction Model for Li-ion Battery Using Regression Method

Min-Gyu Lim<sup>\*,\*\*</sup>, Ye-bin Lee<sup>\*</sup>, Jae-Beom Jung<sup>\*</sup>, So-Yeon Hwang<sup>\*</sup>, Dae-seok Rho<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Dept. of Electrical Engineering, Korea University of Technology and Education

<sup>\*\*</sup>Korea Battery Safety Testing-labs

### 요약

리튬이온배터리의 열화는 충·방전 사이클, 온도, 전압 등의 여러 요인에 영향을 받기 때문에 다양한 열화예측 모델들이 연구되고 있으며, 특히 아레니우스(Arrhenius) 모델은 온도에 따른 리튬이온전지의 열화예측에 널리 적용되고 있다. 하지만, 배터리 제조사에서 열화인자에 대한 정보를 공개하지 않고 있어 정확한 열화예측이 어려운 실정이다. 따라서, 본 논문에서는 아레니우스 식을 바탕으로 중대형 리튬이온배터리 모듈에 적용해 2,000 사이클까지 가속 열화시험을 수행하고, 이를 통해 실측된 데이터를 바탕으로 통계적으로 분석하여 열화인자를 산출하고, 선형회귀분석법을 적용한 열화예측 모델을 제안한다. 이를 바탕으로 시뮬레이션을 수행한 결과, 기존의 아레니우스 식과 운용온도를 고려한 활성화 에너지 모델의 평균 오차율은 26.83[%]로 산정되며, 특정 사이클 전후로 리튬이온배터리의 열화예측의 정확도가 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 한편, 선형회귀분석을 바탕으로 제안한 활성화 에너지 모델의 경우, 약 8.49[%]의 오차율이 발생하여, 본 논문에서 제시한 선형회귀분석을 통한 활성화 에너지의 예측 모델이 기존의 예측 모델에 비하여, 리튬이온배터리의 열화를 보다 정확하게 예측할 수 있음을 알 수 있다.

## 1. 서론

최근, 수십 년 동안 리튬이온배터리는 모바일 기기, 전기자동차, 전기저장장치 등, 다양한 분야에서 활용되고 있는데, 전력을 공급하는 에너지원으로 중요한 역할을 하고 있다. 리튬이온배터리는 다양한 용도로 인해 안정적인 성능과 안전성이 요구되는데, 이러한 성능과 안전성은 리튬이온배터리가 작동하는 환경 조건에 크게 의존한다[1]. 한편, 리튬이온배터리의 열화는 충·방전 사이클, 온도, 전압 등의 여러 요인에 영향을 받기 때문에 다양한 열화예측 모델들이 연구되고 있으며, 특히 아레니우스(Arrhenius) 모델은 온도에 따른 리튬이온전지의 열화예측에 널리 적용되고 있다. 하지만, 배터리 제조사에서 열화인자에 대한 정보를 공개하지 않고 있어 정확한 열화예측이 어려운 실정이다.

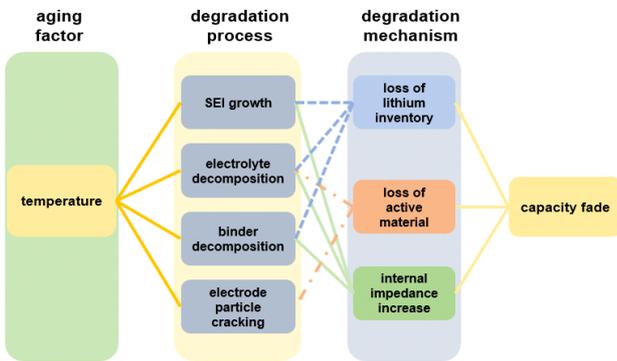
따라서, 본 논문에서는 아레니우스 식을 바탕으로 중대형 리튬이온배터리 모듈에 적용해 2,000 사이클까지 가속 열화시험을 수행하고, 이를 통해 실측된 데이터를 바탕으로 통계

적으로 분석하여 열화인자를 산출하고, 선형회귀분석법을 적용한 열화예측 모델을 제안한다. 이를 바탕으로 리튬이온배터리의 열화 예측 특성을 평가한 결과, 기존의 아레니우스 식과 운용온도를 고려한 활성화 에너지 모델의 평균 오차율은 26.83[%]로 산정되며, 특정 사이클 전후로 리튬이온배터리의 열화 예측의 정확도가 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 한편, 선형회귀분석을 바탕으로 제안한 활성화 에너지 모델의 경우, 2,000 사이클에서 시험장치 및 모델링에 의한 용량감소율은 각각 3.00[%], 2.74[%]로 산정되어, 약 8.49[%]의 오차율이 발생한다. 따라서, 본 논문에서 제시한 선형회귀분석을 통한 활성화 에너지의 예측 모델이 기존의 예측 모델에 비하여, 리튬이온배터리의 열화를 보다 정확하게 예측할 수 있음을 알 수 있다.

## 2. 중대형 리튬이온배터리의 열화 특성

일반적으로 ESS에 주로 사용되는 리튬이온배터리는 온도에 따라 내부 화학반응 속도와 이온전도도 등의 특성이 달라지므로, 운용되는 주변 환경온도가 성능 및 안전성에 큰 영향

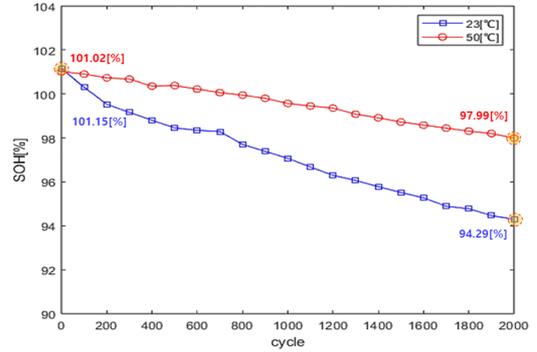
을 미칠 수 있다. 먼저, 온도에 따른 리튬이온배터리의 열화 메커니즘을 나타내면 그림 1과 같다. 여기서, 저온에서 리튬이온배터리를 운용하는 경우, 리튬이온이 전해액에서 전극으로 이동하는 과정에서 내부저항이 증가하고, 화학반응 속도 및 용량이 감소하며, 덴드라이트 성장에 의한 내부단락이 발생할 가능성이 있다. 한편, 고온에서 리튬이온배터리를 운용하는 경우, 화학 반응 속도가 증가하게 되어 일시적으로 용량이 증가하는 특성을 가지지만, 고온 상태가 지속되는 경우, 전해질과의 화학적 부반응으로 생긴 SEI(solid electrolyte interphase)층이 두꺼워지면서 배터리의 용량 감소로 이어질 수 있다. 즉, 고온에서는 내부에서 발생하는 열 분해로 인해 내부 압력이 증가하게 되어, 배터리가 과열하거나 폭발하는 등의 안전 문제를 유발할 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 리튬이온배터리의 안전성과 열화 특성을 분석하기 위하여, 리튬이온배터리의 운용 온도 환경을 반영한 열화시험 방법 및 열화예측 방안을 제안하고자 한다.



[그림 1] 온도에 따른 리튬이온배터리의 열화 메커니즘

### 3. 리튬이온배터리의 열화 특성 분석

본 논문에서는 충·방전 사이클에 따른 리튬이온배터리의 열화 특성을 확인하기 위하여, ESS용 리튬이온배터리 모델을 대상으로 태양광 출력패턴을 적용하여 가속 열화시험을 진행한다. 이를 바탕으로 23[°C]와 50[°C] 열화시험의 열화 특성은 그림 2와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 23[°C]의 경우, 초기방전 용량은 101.02[%] 정도이지만, 2,000 사이클까지 운용하면 97.99[%]가 산정되어 초기 대비 3.03[%] 정도 감소함을 알 수 있다. 또한, 50[°C] 열화시험의 경우, 초기방전 용량은 101.15[%] 정도이지만, 2,000 사이클까지 운용하면 94.29[%]로 산정되어 초기 대비 6.86[%] 감소함을 알 수 있다. 따라서, 50[°C] 열화시험의 경우, 23[°C]에 비하여 약 2.26배 정도 열화가 가속됨을 알 수 있다.



[그림 2] 온도에 따른 리튬이온배터리의 열화 특성

## 4. 리튬이온배터리의 열화 특성 평가를 위한 활성화 에너지 예측 모델

### 4.1 아레니우스 식과 운용온도를 고려한 활성화 에너지 예측 모델

본 논문에서는 리튬이온배터리의 운용온도에 따른 열화를 예측하기 위하여, 리튬이온배터리의 내부에서 발생하는 전기 화학 반응 속도에 대한 온도의존도를 수식으로 나타낸 아레니우스 식을 적용한다. 이 모델은 물리학, 화학, 생물학 등 다양한 분야에서 이용되며, 제품의 열화예측에도 적용되고 있다. 즉, 리튬이온배터리의 내부에서 발생하는 화학반응의 상수와 활성화 에너지를 바탕으로, 아레니우스 식을 이용하여 배터리의 열화를 예측할 수 있다. 이를 통해 배터리의 최적 작동 온도 범위를 도출하고, 성능 개선에 활용할 수 있다.

상기에서 제시한 아레니우스 식을 바탕으로 리튬이온배터리의 온도에 따른 열화예측은 Eq. (1)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서,  $C_{SER}$ 은 일반운용 온도에 따른 가속 열화 사이클,  $C_{AG}$ 는 가속열화 온도에 따른 가속 등가 사이클을 나타낸다. 또한,  $E_a$ 는 활성화 에너지로 각 배터리 셀의 고유 특성에 따라 달라지며,  $K$ 는 볼츠만 상수,  $T_{SER}$ 은 일반 사용온도,  $T_{AG}$ 는 가속 열화 온도를 의미한다. 즉, 이 모델은 화학 반응속도가 활성화 에너지에 반비례하며, 온도가 높아질수록 반응속도가 증가하는 것을 나타낸다[2].

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

Where,  $C_{SER}$ : equivalent cycle by accelerated degradation temperature,  $C_{AG}$ : accelerated degradation cycle by normal operation temperature,  $T_{SER}$ : normal operation temperature,  $T_{AG}$ : accelerated degradation temperature,  $E_a$ : activation energy,  $K$ : Boltzmann prize

활성화 에너지는 반응물 입자가 활성화 장벽을 넘어 반응이 일어나기 위해 필요한 최소 에너지이다. 여기서, 아레니우스 식에서 활성화 에너지는 화학반응 속도와 온도 간의 관계를 설명하는 핵심적인 매개변수이다. 즉, 활성화 에너지가 낮을수록 반응 속도가 빨라지며, 활성화 에너지가 낮을수록 이온 성능이 높다. 또한, 활성화 에너지는 실험적으로 측정된 반응 속도 상수와 온도 간의 관계를 이용하여 산출된다. 하지만 배터리 제조사에서 활성화 에너지에 대한 정보를 공개하지 않고 있어, 리튬이온배터리의 열화예측이 어려운 실정이다.

따라서, 본 논문에서는 리튬이온배터리의 열화를 정확하게 예측하기 위하여, 열화인자를 바탕으로 활성화 에너지를 산정한다. 즉, 열화인자는 가속열화시험을 통해 얻은 사이클에 따른 용량감소를 시험 데이터를 이용하며, 각 온도에서의 반응 속도 비율은 Eq. (2)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서,  $D_1$ 은 정상 온도 사이클에 따른 용량감소율을 나타내며,  $D_2$ 는 가속 온도의 사이클에 따른 용량감소율을 나타낸다. 이를 바탕으로 활성화 에너지는 Eq. (3)과 같이 재산정할 수 있고, 리튬이온배터리의 열화 사이클은 Eq. (3)을 Eq. (1)에 대입하여 Eq. (4)와 같이 산정된다.

$$AF = \frac{D_2}{D_1} \quad (2)$$

$$E'_a = \frac{\ln AF}{\left(\frac{1}{T_{SER}} - \frac{1}{T_{AG}}\right)} \cdot K \quad (3)$$

$$C_{SER} = C_{AG} \cdot \exp\left(\frac{E'_a}{K}\right) \times \left(\frac{1}{T_{SER}} - \frac{1}{T_{AG}}\right) \quad (4)$$

Where,  $AF$  : aging factor,  $D_1$  : capacity decrease rate of cycle by normal operation temperature,  $D_2$  : capacity decrease rate of cycle by accelerated degradation temperature,  $E'_a$  : activation energy recalculated by aging factor

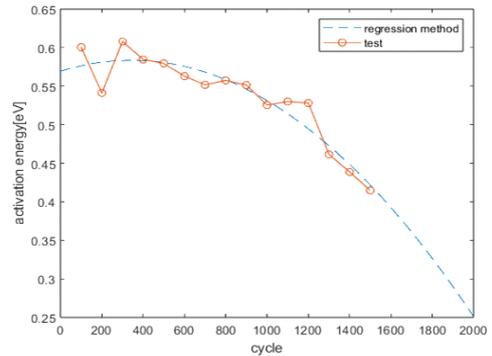
#### 4.2 선형회귀분석을 통한 활성화 에너지 예측 모델

본 논문에서는 리튬이온배터리의 열화를 예측하기 위하여, 상기에서 제시한 열화인자를 고려한 활성화 에너지에 대한 예측 모델을 제안한다. 즉, 활성화 에너지 예측 모델은 하나의 독립변수와 종속변수 사이의 관계를 분석하는 선형 회귀분석법을 적용한다. 여기서, 독립변수에 다차항이 포함된 2차 회귀분석법을 적용하여, Eq. (5)와 같이 결정계수(coefficient of determination,  $R^2$ )에 의하여 1에 근접한 최적의 모델을 선정한다. 이를 바탕으로, 2차 회귀분석법을 적용한 활성화 에너지의 예측 모델은 MATLAB S/W를 바탕으로 그림 3과 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 2차 회귀분석법에 의하여 산정된 결

정계수는 0.90이므로, 1과 매우 근접하여 적절한 것을 알 수 있다.

$$R^2 = \frac{\text{variance of prediction values}}{\text{variance of measurement values}} = \frac{\sum (y'_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (5)$$

Where,  $y_i$  : measurement value,  $y'_i$  : prediction value,  $\bar{y}$  : average value



[그림 3] 회귀분석 모델을 적용한 활성화 에너지

따라서, 활성화 에너지의 예측 모델을 선형 회귀분석법에 의하여 수식으로 나타내면 Eq. (6)과 같다. 여기서, 2차항 계수( $a$ )는  $-1.21 \times 10^{-7}$ 이고, 1차항 계수( $b$ )는  $8.31 \times 10^{-5}$ 이며, Y 절편( $c$ )은 0.57로 산정된다. 이를 바탕으로 열화예측 사이클 수는 Eq. (7)에 의하여 산정된다.

$$Y = aX^2 + bX + c \quad (6)$$

$$X = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4a \cdot (c - Y)}}{2a} \quad (7)$$

Where,  $Y$  : activation energy,  $X$  : degradation cycle of Li-ion battery

## 5. 시뮬레이션 결과 및 분석

### 5.1 시뮬레이션 조건

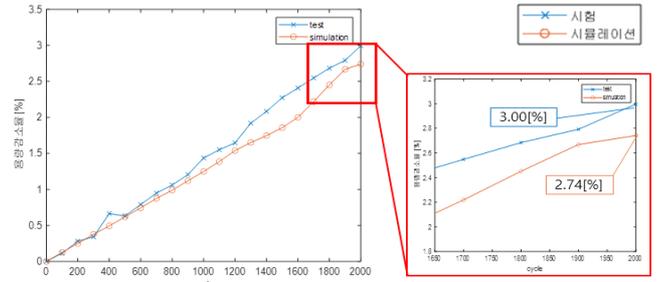
본 논문에서는 중대형 배터리 모듈 가속 열화시험을 통해 열화 특성을 확인하기 위하여 표 1과 같이 시험 조건을 상정한다. 여기서, 중대형 리튬이온배터리의 정격용량은 189[Ah]이고 정격전압은 51.8[V]의 사양의 NMC 계열 모듈을 대상으로 하고, 가속 열화시험을 위한 사이클은 2,000 사이클까지 수행한다. 또한, 배터리 셀의 온도 평균화는 셀 내부까지 온도를 균일하게 분포시키기 위하여 최소 4시간 이상 진행한다. 그리고 셀의 상한온도는 60[°C], 상한전압과 하한전압은 각각 4.3[V], 2.7[V]로 상정한다. 이를 바탕으로 2,000 사이클에서

시뮬레이션 값과 실측값을 비교하여 활성화 에너지 예측 모델의 유효성을 평가한다.

는 것을 알 수 있다. 또한, 평균 오차율은 10.84%, 표준편차는 0.132로 각각 산정되는 것을 알 수 있다.

[표 1] 시뮬레이션 조건

항목	내용
배터리 타입	NMC
정격 전압 [V]	51.8
정격 용량 [Ah]	189
일반 사용 온도 [°C]	23
가속 열화 온도 [°C]	50
$T_{SER}$ [K]	296.16
$T_{AG}$ [K]	323.16
$K$ [eV/K]	$8.617 \times 10^{-5}$
가속 열화 사이클	2,000
결정계수	$R^2$
	0.90



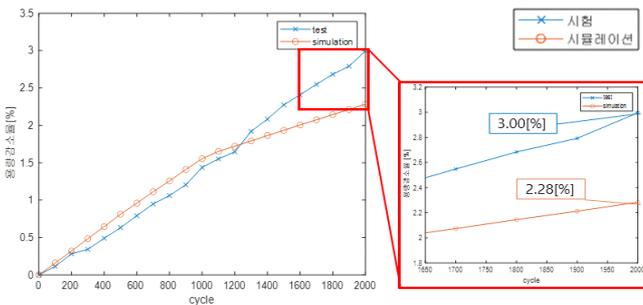
[그림 5] 2차 선형회귀분석법을 통한 열화 예측 특성

## 6. 결 론

### 5.2 기존의 아레니우스 식과 운용온도를 고려한 열화 예측 특성

아레니우스 식과 운용온도를 고려하여 재산정한 활성화 에너지를 바탕으로, 리튬이온배터리의 열화예측 모델과 시험결과를 비교하면 그림 4와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 그림 4는 고성능 양극재 기반으로 산정된 활성화 에너지 0.5[eV]의 열화예측 특성을 나타내며, 2,000 사이클에서 시험장치에 의한 용량감소율은 3.00[%]이고, 예측 모델에 의한 용량감소율은 2.28[%]로, 약 23.78[%]의 오차율이 발생함을 알 수 있다. 또한, 평균 오차율은 19[%], 표준편차는 0.193로 각각 산정되고, 1,200 사이클 이후에는 용량감소율의 오차율이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다.

본 논문에서는 아레니우스 식을 바탕으로 중대형리튬이온 배터리 모델에 적용해 2,000 사이클까지 가속 열화시험을 수행하고, 이를 통해 실측된 데이터를 바탕으로 통계적으로 분석하여 열화인자를 산출하고, 선형회귀분석법을 적용한 열화 예측 모델을 제안한다. 기존의 활성화 에너지 모델의 경우, 2,000 사이클에서 시험장치 및 예측모델에 의한 용량감소율은 각각 3.00[%], 2.28[%]로 산정되어, 약 23.78[%]의 오차율이 발생한다. 즉, 특정 사이클 전후로 리튬이온배터리의 열화 예측의 정확도가 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 선형회귀분석을 통하여 제안한 활성화 에너지 모델의 경우, 2,000 사이클에서 시험장치 및 모델링에 의한 용량감소율은 각각 3.00[%], 2.74[%]로 산정되어, 약 8.49[%]의 오차율이 발생한다. 따라서, 본 논문에서 제시한 선형회귀분석을 통한 활성화 에너지의 예측 모델은 기존의 모델에 비하여, 리튬이온배터리의 열화를 보다 정확하게 예측할 수 있음을 알 수 있다.



[그림 4] 아레니우스 식과 열화인자를 고려한 열화 예측 특성

### 5.3 선형회귀분석을 통한 열화예측 특성

1,500 사이클까지 수행한 데이터를 바탕으로 선형회귀분석을 통한 활성화 에너지 예측 모델의 정확도를 평가하기 위하여, 상기의 시뮬레이션 조건을 바탕으로 100 사이클 단위에서의 시험장치에 의한 측정값과 제안한 모델의 시뮬레이션 결과를 비교하면 그림 5와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 2,000 사이클에서 시험장치에 의한 용량감소율은 3.00[%]이고, 시뮬레이션의 용량감소율은 2.74[%]로 산정되어, 약 8.49[%]의 오차율이 발생함을 알 수 있다. 또한, 평균 오차율은 10.84[%]로 산정되어, 시험과 시뮬레이션 결과가 비슷한 경향을 가지

#### 감사의 글

본 연구는 2024년도 중소벤처기업부의 지원을 받아 수행 중인 ‘(20208090)BMS 정보 기반 사용후 배터리 전주기 장비(4종) 개발’ 과제의 일환으로 진행된 연구로서, 관계부처에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, “Thermal stability of Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, Vol.21, No.4, pp.272-288, Mar. 2013.
- [2] G. Kucinskis, M. Bozorgchenani, M. Feinauer, M. Kasper, T. Waldmann, “Arrhenius plots for Li-ion battery ageing as a function of temperature, C-rate, and ageing state - An experimental study”, *elsevier*, ,232129, Nov. 2022.