

# SEI 성장 모델을 이용한 리튬 이온 배터리의 캘린더 노화 연구

전동협<sup>†</sup> · 채병만\* · 이상우\*

동국대학교 기계시스템공학과, \*㈜케이엠씨  
(2023년 10월 30일 접수, 2024년 1월 23일 수정, 2024년 1월 23일 채택)

## Study of the Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries Using SEI Growth Models

Dong Hyup Jeon<sup>†</sup>, Byungman Chae\* and Sangwoo Lee\*

Department of Mechanical System Engineering, Dongguk University, Gyeongju 38066, Republic of Korea  
\*KMC Co. Ltd., Gumi 39414, Republic of Korea

(Received October 30, 2023; Revised January 23, 2024; Accepted January 23, 2024)

### 초 록

전기화학 기반의 SEI 성장 모델을 이용하여 리튬이온 배터리의 캘린더 노화 및 장기 수명을 예측하였다. 네 가지 유형의 장기 SEI 성장 모델(용매 확산 제한 모델, 전자 이동 제한 모델, 리튬-간극 확산 제한 모델, 반응 제한 모델)을 적용하여 수치해석이 이루어졌고, 캘린더 에이징 동안의 용량 감소와 리튬 재고 손실을 계산하였다. 수치해석 결과, 전자 이동 제한 모델과 리튬-간극 확산 제한 모델이 낮은 용량 감소를 보였으며, 용매 확산 제한 모델과 반응 제한 모델은 10년 이내에 80%의 용량 감소를 보였다. 캘린더 노화 중 저온 보관 시 SEI의 성장을 저하시켜 용량 감소가 적었다. 사이클링 중 C-rate가 증가할수록 SEI 두께 증가로 수명 하락이 크게 나타났으나 그 차이는 크지 않았다.

### Abstract

We predicted the calendar aging and long-term lifetime of lithium-ion batteries using an electrochemical-based SEI growth model. Numerical simulation was carried out employing the four different long-term SEI growth models (i.e., solvent diffusion limited model, electron migration limited model, Li-interstitial diffusion limited model, reaction limited model), and we calculated the capacity fade and loss of lithium inventory during calendar aging. The result showed that the electron migration limited model and Li-interstitial diffusion limited model showed lower capacity fade, while the solvent diffusion limited model and reaction limited model reached 80% of capacity fade within 10 years. During calendar aging, the lower storage temperature showed less capacity fade due to the hindrance of SEI growth rate. During cycling, the higher C-rate showed a shorter life cycle; however, the differences were not significant.

**Keywords:** Lithium-ion batteries, SEI growth, Calendar aging, Long-term lifetime, Electrochemical-based model

## 1. 서 론

리튬 이온 배터리(lithium-ion battery, LIB)는 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 에너지 저장 장치에 광범위하게 사용되고 있다. 최근 전기 자동차로 적용범위를 확대하기 위하여 하이 니켈(high-Ni)의 양극재, 그리고 Si이 첨가된 음극재를 사용하는 등 용량에 있어 비약적인 증가를 보이고 있다[1,2]. 이러한 최근의 발전에도 불구하고 LIB는 여전히 열화 문제를 겪고 있으며, 이로 인하여 전기 자동차에서 요구되는 장수명의 배터리 달성을 저해하고 있다.

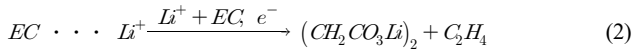
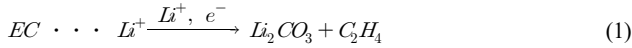
LIB는 사용 조건과 주위 환경, 이로 인한 배터리 내부의 복잡한 전

기화학적 작용으로 인하여 열화가 발생한다. 또한 충방전과 관계없는 보관 중에도 배터리의 수명을 단축하는 캘린더 노화(calendar aging)가 일어난다. 이는 보관시간이 작동시간보다 비교적 긴 전기 자동차의 장기 수명에 큰 영향을 줄 수 있다. 캘린더 노화의 주된 메커니즘은 음극 부반응에 의한 용량 감소가 주된 원인으로 알려져 있다[3,4]. 음극에서의 부반응은 순환 가능한 리튬을 전해질과 반응시켜 비가역적인 상태로 만들고 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)와 같은 전해질 성분을 감소시킨다. 이 과정 중 음극 활물질 표면에서는 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI)이 형성되며, SEI의 성장에 의해 부반응이 억제될 때까지 전극에서 빠르게 반응이 일어난다. SEI는 양극의 리튬 재고(lithium inventory)와 전해질 염(electrolyte salt)으로부터 형성되며 수 나노미터의 얇은 박막으로 구성되어 있다[5-9]. SEI는 LIB의 성능에 필수적이며 초기 용량 손실, 자체 방전 특성, 사이클 수명, 속도 성능 및 안전성에 영향을 준다. SEI는 음극 활물질과 전해질의 구성, 전기화학적 조건, 온도 등의 여러 요인에 따라 화학 조성, 형태 및 안정성이 달라지기 때문에 형성 및 성장을 제어하

<sup>†</sup> Corresponding Author: Dongguk University,  
Department of Mechanical System Engineering, Gyeongju 38066, Republic of Korea  
Tel: +82-54-770-2209 e-mail: jeondh@dongguk.ac.kr

기가 매우 어렵다.

SEI는 2단계의 과정을 거쳐 형성이 되는 것으로 알려져 있다[10]. 첫 번째 단계에서 유기 전해질은 분해되어 새로운 화학 종을 형성하고, 두 번째 단계에 분해 생성물은 침전 과정을 거쳐 흑연 표면이 모두 덮일 때까지 SEI 층을 형성한다. EC의 전기화학적 환원반응은 다음과 같다[11].



식 (1)은 SEI의 내부층을 형성하는 전기화학적 반응이며, 식 (2)는 SEI의 외부층의 성장에 기여한다. SEI의 이중층 형태는 Figure 1에 개략적으로 도시하였다. 내부층은 주로  $Li_2CO_3$ ,  $Li_2O$ ,  $LiF$  와 같은 이중 환원 화합물로 구성되어 있고 밀도가 높으며, 흑연 전극의 표면이 전해질과 직접 접촉하는 것을 차단하여 흑연 전극 내부에 용매가 삽입되는 것을 방지한다. 외부층은 주로  $(CH_2CO_3Li)_2$ ,  $(CH_2CH_2OCO_2Li)_2$  와 같은 알킬 디카보네이트 종류로 구성되어 있으며 매우 다공성이어서 용해된  $Li^+$  이온이 통과할 수 있다[11,12]. SEI는 계면 저항을 일으키며 SEI를 통한 이온 수송으로 인한 저항, SEI에 삽입 시 전해질로부터의  $Li^+$  탈용매화로 인한 저항, SEI로부터의  $Li^+$  탈용매화 및 음극으로의 인터칼레이션(intercalation)으로 인한 저항을 발생시키나, 각각의 기여도를 분리하는 것은 어렵고 따라서 리튬 수송에서 속도 제한 단계를 식별하는 것도 어렵다.

LIB의 성능, 수명 및 안전성은 SEI의 특성에 크게 의존하지만, SEI의 특성은 LIB에서 가장 이해하기 어려운 구성 요소이다[13]. SEI는 매우 얇게 전극 표면에 형성되어 SEI의 경계를 정의하고 활물질 표면에서 정확하게 분리하는 것이 거의 불가능하고[14,15] 대부분의 SEI 구성 요소는 오염 물질, 공기 또는 습기에 노출되었을 때 반응성이 매우 높다[6]. 이러한 이유로 SEI의 실험 분석은 매우 어려우며, 실험에는 특별히 설계된 측정 장비 및 설정이 필요하다. 실험 기법의 어려움을 감안할 때 전산 해석은 SEI의 특성을 연구하는 데 유용한 도구로 주목을 받고 있다. SEI의 형성 메커니즘을 이해하기 위해 여러 연구가 수행되었지만, SEI 형성 반응의 복잡성으로 인하여 SEI 형성 과정에 대한 이해는 여전히 명확하지 않다. SEI의 형성은 연속체 모델을 기반으로 제안되었고 다음의 네 가지 모델로 요약된다.

- i) SEI 기공을 통한 용매/염/이온의 확산[16-20]
- ii) 내부 SEI층을 통한 전자 터널링(tunneling)[18,21]
- iii) SEI를 통한 전자 전도[18-20, 22-24]
- iv) 리튬 간극과 같은 중성 라디칼의 확산[20,25,26]

Tang 등[18]과 Single 등[19]에 따르면 SEI 외부층을 통한 용매확산과 전자 터널링은 장기적인 SEI 형성에 큰 영향을 주지 않는다. 또한 Single 등[19]은 리튬 간극 확산 모델이 실험 결과와 대체로 일치함을 확인하였다. 하지만 셀 테스트 기간이 9.5개월로 비교적 짧아 장기 SEI 형성과의 상관관계는 더 연구가 필요하다. 현재까지 SEI 성장에 대한 연속체 수준의 연구는 소수에 불과하다.

본 연구에서는 연속체 모델을 기반으로 음극에서 SEI 층의 성장을 모델링하고 이로 인한 LIB의 캘린더 노화(calendar aging) 및 장기 수명(long-term lifetime)을 예측한다. 공개소스 전산해석 라이브러리인 PyBaMM (Python Battery Mathematical Modelling)에서 시뮬레이션이

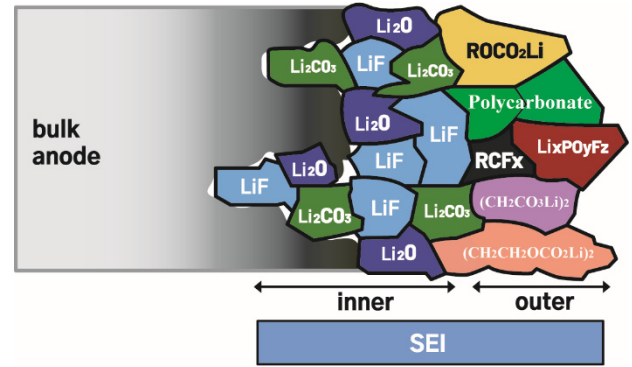


Figure 1. Schematic presentation of SEI.

구현되었으며[27,28], single particle model (SPM)[29,30]을 이용하여 전기화학적 현상과 복잡한 물질전달을 계산하였다. SEI 성장에 영향을 줄 수 있는 네 가지 모델을 대상으로 시뮬레이션을 실시하였으며, LIB 장기 수명 결과의 비교를 통하여 각 모델의 특징을 분석하였다. 보관 온도와 C-rate의 변화에 따른 배터리 용량 감소와 리튬 재고 손실 (loss of lithium inventory, LLI)도 고찰하였다.

## 2. SEI 모델

### 2.1. SEI 형성

SEI(s) 계면에서의 리튬이온(+)과 전자(-)의 플럭스(flux)는 다음과 같다.

$$N_o^+ = \frac{j_o^+}{F} + \frac{\partial L_o}{\partial t} c_o \quad (3)$$

$$N_o^- = -\frac{j_o^-}{F} + \frac{\partial L_o}{\partial t} c_o \quad (4)$$

식 (2)의 우측항 앞 (-)기호는 전자의 음전하를 의미한다. 또한 SEI 두께 ( $L_s$ ) 성장율은

$$\frac{\partial L_o}{\partial t} = -\tilde{V}_o \frac{j_o}{F} \quad (5)$$

여기서  $\tilde{V}_o$ 는 SEI의 몰당 부피이고,  $j_o$ 는 SEI 성장 반응 전류밀도이며, 다음 절에서 자세히 설명한다.

### 2.2. SEI 장기 성장 모델

본 연구에서는 i) 용매 확산 제한 모델(solvent diffusion limited model, SD), ii) 전자 이동 제한 모델(electron migration limited model, EM), iii) 리튬-간극 확산 제한 모델(Li-interstitial diffusion limited model, LiD), iv) 반응 제한 모델(reaction limited model, Rxn)을 이용하여 SEI의 장기 성장을 예측한다(Figure 2).

#### 2.2.1. 용매 확산 제한 모델

전해질의 용매 분자가 외부 SEI 층을 통하여 반응 사이트로 이동한다고 가정한다. 이 모델에서는 용매 분자의 이동 속도가 매우 느리기 때문에 용매 분자의 이동속도가 SEI 성장율을 결정한다[16,18].

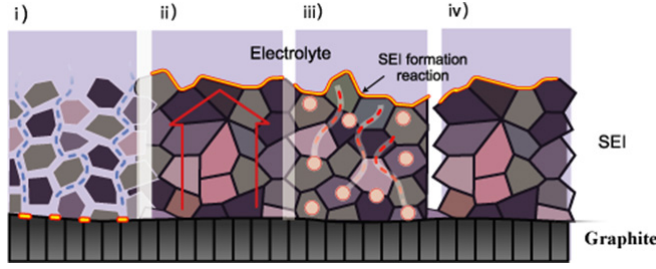


Figure 2. Schematic of four different transport mechanisms that cause the SEI growth. i) Solvent diffusion, ii) Electron conduction, iii) Li-interstitial diffusion, iv) Reaction.

$$j_o = -\frac{FD_{sol}c_{sol}}{L_o} \quad (6)$$

여기서  $D_{sol}$ 는 외부 SEI 층에서의 용매 분자 확산도,  $c_{sol}$ 은 전해질 용매 농도,  $L_o$ 는 외부 SEI 층의 두께이다. 식 (6)에서 성장율은 SEI의 두께에 반비례하므로, 용감감소는 일반적으로 알려진  $\sqrt{t}$ 에 비례하는 상관식의 적용이 가능하다[17,22]. 하지만 SEI의 전위차를 포함하지 않아 충전 상태(state of charge, SOC)와의 의존성을 파악하기는 어렵다.

### 2.2.2. 전자 이동 제한 모델

내부 SEI를 통한 전자 수송이 SEI의 성장율을 결정한다고 가정한다 [18,19].

$$j_o = -k\frac{\eta_o}{L_o} \quad (7)$$

$$\eta_o = \phi_s - \phi_e - U_o \quad (8)$$

여기서  $k$ 는 SEI의 전도도,  $U_o$ 는 SEI 성장 반응의 개방 회로 전압 (open circuit potential, OCP)이다. 이 모델에서는 SEI 전류 밀도는 SEI

두께에 반비례하므로, 위에서 언급한 대로 용량감소  $\propto \sqrt{t}$ 을 적용할 수 있다. 또한 식 (7)에 전위차가 포함되어 있어 SOC에 따른 용량 감소가 발생한다.

### 2.2.3. 리튬-간극 확산 제한 모델

이 모델은 용량 감소의 SOC 종속성을 설명하기 위하여 제안되었고, SEI 반응 사이트로 전자를 운반하는 리튬 이온 간극의 확산이 SEI 성장의 제한 메커니즘이라고 가정한다.

$$j_o = -\frac{FD_{Li,i}}{L_o}c_{Li,i,0} \exp\left(-\frac{F}{R_y T}(\phi_s - \phi_e)\right) \quad (9)$$

여기서  $D_{Li,i}$ 는 내부 SEI 층에서 리튬이온 간극의 확산도,  $c_{Li,i,0}$ 은  $\phi_s = \phi_e$ 인 경우 내부 SEI 층에서 리튬이온 간극의 농도이다.

### 2.2.4. 반응 제한 모델

SEI의 성장 속도를 결정하는 것은 SEI 반응이며, 반응 사이트에서는 용매 분자와 전자가 충분히 존재하는 것으로 가정한다.

$$j_o = j_{o,\sigma} \exp\left(\frac{F\eta_o}{R_y T}\right) \quad (10)$$

$$\eta_o = \phi_s - \phi_e - U_o - r_o L_o (j_n + j_{reaction}) \quad (11)$$

여기서  $j_{o,\sigma}$ 는 SEI의 교환 전류 밀도(exchange current density)이다. SEI 저항율은 매우 낮기 때문에 성장 속도는 SEI 두께에 거의 영향을 받지 않으며 선형적인 용량 감소 곡선이 예상된다.

## 3. 수치 해석

본 연구에 사용된 파라미터들(parameters)은 Mohtat 등[31]의 연구 결과를 참조하였으며 Table 1과 같다. 용량 5.0 Ah의 파우치 셀을 사

Table 1. Parameters Used in the Model

	Cathode	Separator	Anode
Thickness, mm	67	12	62
Particle radius, mm	3.5		2.4
Porosity	0.3	0.4	0.3
Active material ratio	0.445		0.61
Max. Li <sup>+</sup> concentration	35380		28746
		Electrolyte	
Initial concentration, mol/m <sup>3</sup>		1000	
Thermodynamic factor		1.34	
Transference number		0.38	
Conductivity, S/m		1.3	
		SEI	
Li-interstitial diffusivity, m <sup>2</sup> /s		2 × 10 <sup>-14</sup>	
Electron diffusivity		5 × 10 <sup>-19</sup>	
Partial molar volume of Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , m <sup>3</sup> /mol		3.5019 × 10 <sup>-5</sup>	
Initial Li-interstitial concentration, mol/m <sup>3</sup>		10	
Solvent concentration, mol/m <sup>3</sup>		4.5 × 10 <sup>3</sup>	

용하였으며, 양극/음극은 NCM532/graphite로 구성되어 있다. 캘린더 노화는 4.2 V 충전상태(SOC = 100%)에서 장기 보관하였으며 충방전은 이루어지지 않았다. 상온(25 °C)에서 작동하였으며 초기 용량 대비 80% 이하 용량 감소 시 배터리의 수명이 다했다고 판단하여 작동을 중지시켰다. 또한 자동차의 수명을 10년으로 보고 이 시기까지의 배터리 용량감소를 계산하였다.

## 4. 결 과

### 4.1. 캘린더 노화 중 SEI 장기 성장

충방전이 없는 캘린더 노화 동안 SEI의 성장과 이로 인한 LIB의 수명 하락을 알아보았다. 앞서 제시한 네 가지 SEI 장기 성장 모델(SD, EM, LiD, Rxn)을 적용하여 시뮬레이션 수행하였고, 각각의 결과를 비교하였다. Figure 3(a)은 SOC 100%인 LIB가 캘린더 노화 하는 동안 시간에 따른 용량 감소를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이, 10년 후 LiD는 98.2%, 그리고 EM은 97.4%의 용량감소를 보였다. 하지만 SD는 86,544 hr (9.87 year), Rxn은 1,800 hr (2.5 month)에서 80% 용량감소를 보였다. 본 연구에서는 SOC 변화에 따른 LIB의 캘린더 노화를 관찰하지 않았으나, Keil 등[3]에 따르면 SOC에 따라 용량이 일정하게 감소하지는 않는다고 한다. Figure 3(b)는 캘린더 노화 하는 동안 시간에 따른 리튬 재고량의 손실을 나타낸 그림이다. LiD, EM, SD는 지수 함수 형태의 상승 곡선을 보이고 있으나, Rxn은 예상한 바와 같이 선형적인 리튬 재고량 상승 곡선을 보이고 있다. Broussely 등[22]에 따르면, SEI 성장이  $\sqrt{t}$ 에 비례하는 경향을 보인다고 하였으므로 3개의 모델(LiD, EM, SD)이 SEI 장기 성장 모델로는 적절하다고 판단된다. 하지만 장기 캘린더 노화에 대해 보고된 데이터가 없어, 본 연구에서는 검증이 불가하고 추후 실험 및 분석을 통한 검증이 필요하다. 또한 음극 및 전해질의 조성과 표면상태, 제조 및 보관 환경 등에 따라 전달 메커니즘에 차이가 있을 수 있으므로 배터리 특성을 고려한 적절한 모델의 선택이 필요하다.

Figure 4(a)은 SOC 100%인 LIB를 보관 온도가 다른 조건에서 캘린더 노화하는 동안의 용량 감소를 나타낸 그림이다. 용량 감소가 가장 적었던 LiD와 EM를 적용하여 시뮬레이션을 수행하였고 각각의 결과를 비교하였다. LiD와 EM는 각각, 60 °C에서는 97.8%와 97.1%, 25 °C에서는 98.2%와 97.4%, -20 °C에서는 98.7%와 98.5%의 수명 감소를 보였다. 즉, 보관온도가 낮을수록 수명하락의 폭은 감소하였다. 이는 낮은 온도가 전해액과 SEI와의 반응 속도를 감소시켜 SEI의 장기 성장속도를 낮추는 역할을 한 것으로 판단된다. 하지만 저온 충방전 사이클링의 경우 Li-plating이 가속되므로 저온 충방전 시에는 주의가 요구된다. Figure 4(b)은 보관 온도 변화에 따른 캘린더 노화 동안의 리튬 재고의 손실을 나타낸 그림이다. 다양한 온도 변화에도 모두 지수 함수 형태의 곡선을 보여 리튬 재고의 손실은  $\sqrt{t}$ 에 비례하는 것으로 보였으며, 저온 보관일수록 리튬 재고의 손실량은 적었다.

### 4.2. 충방전 사이클링 중 SEI 장기 성장

LIB는 충방전 중 SEI 성장 이외에 활물질 크랙(crack)이나 Li-plating 등의 다양한 열화 메커니즘이 작용한다. 본 절에서는 다양한 열화 원인 중 SEI 장기 성장에 의한 용량 감소만을 알아보기 위하여 다른 열화 메커니즘은 생략하고 SEI 성장 모델만을 고려하여 수명 시뮬레이션을 수행하였다. 따라서 실제 결과와는 다소 차이가 있을 수 있다. 충방전 사이클링은 CCCV 모드(0.1 C 충전/0.1 C 방전)에 진행되었고, 충방전 차단 전압(cut-off voltage)은 4.2 V와 3.0 V, 휴지기(rest time)

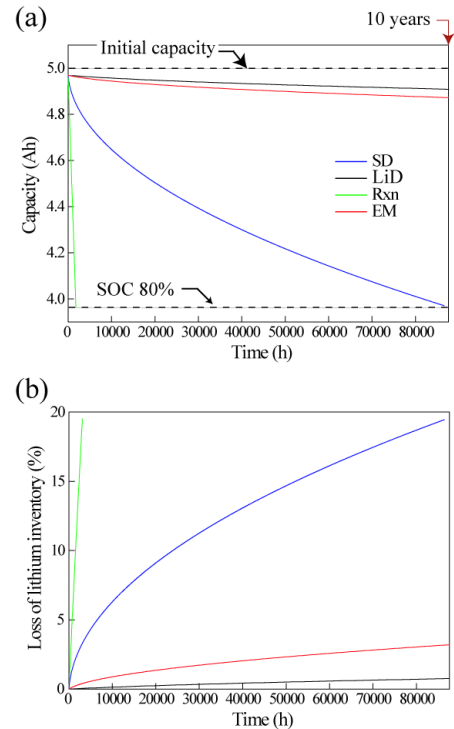


Figure 3. Decrease in cell capacity during calendar aging. (a) capacity vs time, (b) loss of lithium inventory vs time.

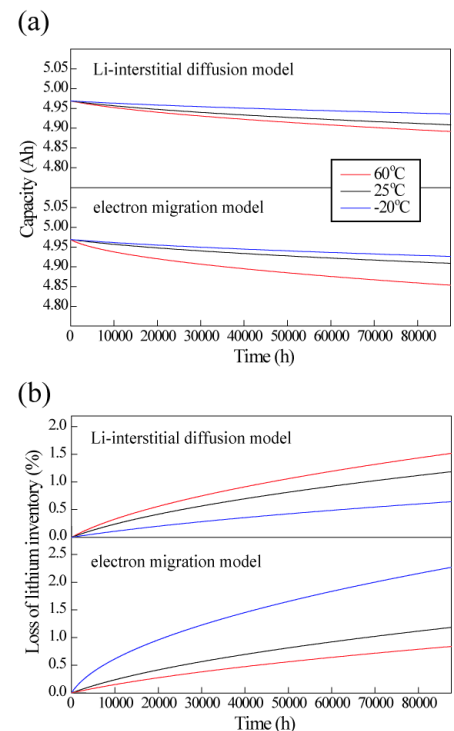


Figure 4. Effect of temperature on the capacity fade. (a) capacity vs time, (b) loss of capacity vs time.

는 1시간으로 설정하였다. 사이클링 동안 음극팽창에 의한 크랙(crack)과 Li plating 등의 복잡한 LIB 열화 요인을 최대한 줄이고자 저율로 충방전 하였다. 앞서 언급한 네 가지 SEI 장기 성장 모델을 이

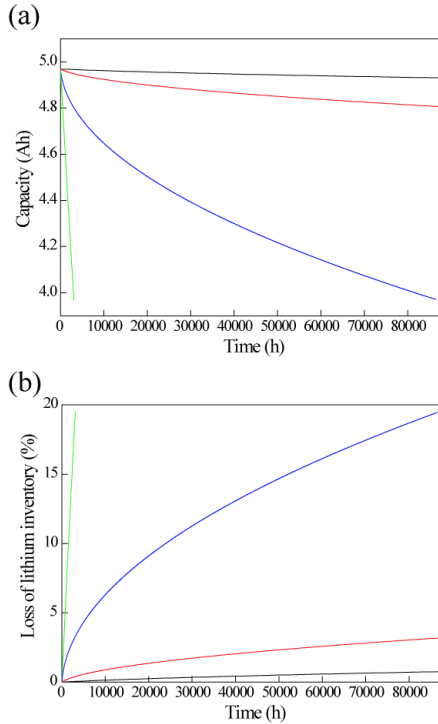


Figure 5. Decrease in cell capacity during charge/discharge cycling. (a) capacity vs time, (b) loss of lithium inventory vs time.

용하여 시뮬레이션을 수행하였고 각각의 결과를 비교하였다. Figure 5(a)은 충방전 사이클링시 시간에 따른 용량 감소를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, 10년 후 LiD는 98.6%, 그리고 EM은 96.1%의 용량감소를 보였다. 또한 SD는 86,458 hr (9.88 year), Rxn은 3,092 hr (4.3 month)에서 80% 용량감소를 보였다. 캘린더 노화의 결과와 유사한 경향을 보였다. 사이클링 적용 시에는 LiD가 가장 낮은 용량 감소를 보였으며, Rxn이 매우 급격한 용량 감소를 보였다. Figure 5(b)는 사이클링 동안 시간에 따른 리튬 재고량의 손실을 나타낸 그림이다. 캘린더 노화 결과와 유사한 경향을 보였으며, LiD, EM, SD는 지수 함수 형태의 상승 곡선을 보이고, Rxn은 선형적인 상승 곡선을 보였다.

Figure 6(a)은 충방전 C-rate 변화에 따른 용량 감소를 나타낸 그림이다. C-rate를 0.1 C와 1 C로 변경하여 수명에 미치는 영향을 알아보았다. 고율의 C-rate가 적용됨에 따라 복잡한 LIB 열화 메커니즘이 작용하므로 실제 결과와는 다소 차이가 있을 수 있으나, 본 연구에서는 SEI 장기 성장에 미치는 영향만을 고찰하는 것이 목적이므로 이론적 접근으로서 의미가 있다. 용량 감소가 적은 LiD와 EM을 적용하여 시뮬레이션을 수행하였고 각각의 결과를 비교하였다. LiD와 ED는 각각, 0.1 C에서는 98.6%와 96.1%, 1C에서는 98.4%와 95.9%의 수명 감소를 보였다. C-rate가 높을수록 수명하락은 증가하였으나 그 차이는 크지 않았다. 따라서 높은 C-rate에서의 급격한 수명감소는 SEI 성장에 의한 영향보다는 크랙이나 Li-plating 등의 열화 요인의 영향이 크다고 판단된다. 이는 본 저자들의 선행 연구 결과와도 일치한다[32]. 또한 EM에서의 수명하락이 LiD에서의 수명하락보다 크게 나타났다. Figure 6(b)은 충방전 C-rate 변화에 따른 리튬 재고량의 손실을 나타낸 그림이다. 지수 함수 형태의 곡선을 보이며 C-rate가 낮을수록 리튬 재고량의 손실은 작았다. 앞선 결과와 유사하게 EM에서의 리튬 재고량의 손실은 LiD에서의 리튬 재고량의 손실보다 크게 나타났다.

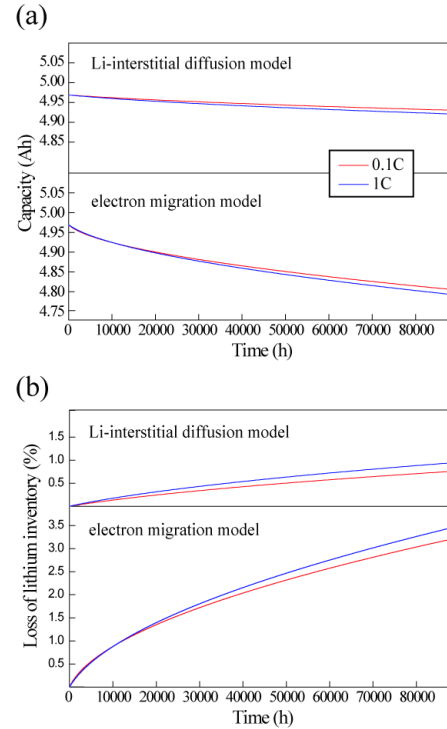


Figure 6. Effect of C-rate on the capacity fade. (a) capacity vs time, (b) loss of lithium inventory vs time.

## 5. 결 론

전기화학 기반의 열화 모델을 이용하여 SEI의 성장을 시뮬레이션 하였고, 이를 이용하여 캘린더 노화에 의한 LIB의 장기 수명을 예측 하였다. SEI의 장기 성장 모델로는 용매 확산 제한 모델(SD), 전자 이동 제한 모델(EM), 리튬-간극 확산 제한 모델(LiD), 반응 제한 모델(Rxn)이 사용되었다. 시뮬레이션 결과, 전자 이동 제한 모델, 리튬-간극 확산 제한 모델이 모든 조건에서 낮은 수명 하락을 보였다. 용매 확산 제한 모델, 전자 이동 제한 모델, 리튬-간극 확산 제한 모델은 리튬 재고 손실이  $\sqrt{t}$ 에 비례하는 경향을 나타내지만, 반응 제한 모델은 선형적인 리튬 재고 상승 곡선을 보이고 급격한 수명 하락을 나타내었다. SEI 성장의 영향이 수명에 미치는 영향이 상당한 것으로 볼 때, SEI 장기 성장 모델로 반응 제한 모델은 적절치 않은 것으로 판단된다. 캘린더 노화는 음극 및 전해질의 조성과 표면상태, 제조 및 보관 환경 등에 따라 전달 메커니즘에 차이가 있을 수 있으므로 배터리 특성을 고려한 적절한 모델의 선택이 필요하다. LIB를 저온에서 보관할 경우 SEI 성장이 둔화되어 수명 하락의 폭이 줄어들기 때문에 저온 보관은 배터리 수명향상에 도움이 될 것으로 판단된다. 높은 C-rate에서 충방전 하는 경우 ( $> 1$  C), SEI가 성장하여 장기 수명이 하락하나 하락폭이 적고 다른 열화 요인이 더 크게 작용하므로 SEI에 의한 영향은 크지 않다고 판단된다. 본 연구에서는, SEI 성장에 영향을 줄 수 있는 이동 메커니즘에 기반한 각각의 모델을 이용하여 캘린더 노화 및 장기 용량 감소를 비교, 평가하였다. 본 결과를 LIB 장기 수명 연구에 반영한다면 보다 정확한 배터리 수명 예측 및 향상에 도움이 될 것이라 기대된다.

## 감 사

본 연구는 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원(2023K2A9A2A22000117)과 산업통산자원부의 재원으로 산업집적지 경쟁력강화사업(HUKB2305), 그리고 2022년 동국대학교 특별기금혜외연수(연구년) 지원에 의하여 이루어졌음.

## References

- M. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.*, **104**, 4271-4302 (2004).
- M. Armand and J. Tarascon, Building better batteries, *Nature*, **451**, 652-657 (2008).
- P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R. C. Karl, and A. Jossen, Calendar aging of lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1872-A1880 (2016).
- P. Keil and A. Jossen, Calendar aging of NCA lithium-ion batteries investigated by differential voltage analysis and coulomb tracking, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, 6066-6074 (2017).
- E. Peled, The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—The solid electrolyte interphase model, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047-2051 (1979).
- P. Verma, P. Maire, and P. Novak, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **55**, 6332-6341 (2010).
- S. H. Kang, D. P. Abraham, A. Xiao, and B. L. Lucht, Investigating the solid electrolyte interphase using binder-free graphite electrodes, *J. Power Sources*, **175**, 526-532 (2008).
- A. Xiao, L. Yang, B. L. Lucht, S. H. Kang, and D. P. Abraham, Examining the solid electrolyte interphase on binder-free graphite electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A318-A327 (2009).
- M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, and B. L. Lucht, Lithium ion battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) revealed by microscopy and spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1257-1267 (2013).
- S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood III, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon*, **105**, 52-76 (2016).
- D. Li, D. Danilov, Z. Zhang, H. Chen, Y. Yang, and P. Notten, Modeling the SEI-formation on graphite electrodes in LiFePO<sub>4</sub> batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A858-A869 (2015).
- D. Bedrov, O. Borodin, and J. B., Hooper, Li<sup>+</sup> transport and mechanical properties of model solid electrolyte interphases (SEI): Insight from atomistic molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 16098-16109 (2017).
- M. Winter, The solid electrolyte interphase—The most important and the least understood solid electrolyte in rechargeable Li batteries, *Phys. Chem.*, **223**, 1395 (2009).
- T. Yoshida, M. Takahashi, S. Morikawa, C. Ihara, H. Katsukawa, T. Shiratsuchi, and J. Yamaki, Degradation mechanism and life prediction of lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A576 (2006).
- K. Edstrom, M. Herstedt, and D. P. Abraham, A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **153**, 380-384 (2006).
- H. J. Ploehn, P. Ramadass, and R. E. White, Solvent diffusion model for aging of lithium-ion battery cells, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A456-A462 (2004).
- M. B. Pinson, and M., Bazant, Theory of SEI formation in rechargeable batteries: Capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A243-A250 (2012).
- M., Tang, S. Lu, and J., Newman, Experimental and theoretical investigation of solid-electrolyte-interphase formation mechanisms on glassy carbon, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1775-A1785 (2012).
- F. Single, B. Horstmann, and A. Latz, Identifying the mechanism of continued SEI growth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 17810-17814 (2016).
- F., Single, B. Horstmann, and A. Latz, Revealing SEI morphology: In-depth analysis of a modeling approach, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, E3132-E3145 (2017).
- D. Li, D. Danilov, Z. Zhang, H. Chen, Y. Yang, and P. H. L. Notten, Modeling the SEI-formation on graphite electrodes in LiFePO<sub>4</sub> batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A858-A869 (2015).
- M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, and R. J. Staniewicz, Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions, *J. Power Sources*, **97-98**, 13-21 (2001).
- J. Christensen and J. Newman, A mathematical model for the lithium-ion negative electrode solid electrolyte interphase, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1977 (2004).
- R. Ruder, D. Braatz, and U. Krewer, Multi-scale simulation of heterogeneous surface film growth mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, E3335-E3344 (2017).
- F. A. Soto, Y. Ma, J. M. Martinez de la Hoz, J. M. Seminario, and P. B. Balbuena, Modeling solid-electrolyte interfacial phenomena in silicon anodes, *Chem. Mater.*, **27**, 7990-8000 (2015).
- S. Shi, P. Lu, Z. Liu, Y. Qi, L. G. Hector, H. Li, and S. J. Harris, Direct calculation of Li-ion transport in the solid electrolyte interphase, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15476-15487 (2012).
- V. Sulzer, S. Marquis, R. Timms, M. Robinson, and S. Chapman, Python battery mathematical modelling (PyBaMM), *J. Open Res. Softw.*, **9**, 14 (2021).
- S. O'Kane, W. Ai, G. Madabattula, D. Alonso-Alvarez, R. Timms, V. Sulzer, J. Edge, B. Wu, G. Offer, and M. Marinescuab, Lithium-ion battery degradation: How to model it, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 7909-7922 (2022).
- S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, and R. E. White, Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **156**, 620-628 (2006).
- M. Guo, G. Sikha, and R. E. White, Single particle model for a lithium ion cell: Thermal behavior, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A122-A132 (2011).
- P. Mohtat, S. Lee, V. Sulzer, J. Siegel, and A. Stefanopoulou, Differential expansion and voltage model for li-ion batteries at practical charging rates, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 110561 (2020).
- D. H. Jeon and D. Hwang, Life prediction of lithium-ion batteries using electrochemical-based degradation model, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng.*, **A 47**, 595-601 (2023).

## Authors

Dong Hyup Jeon; Ph.D., Professor, Department of Mechanical System Engineering, Dongguk University, Gyeongju 38066, Republic of Korea; jeondh@dongguk.ac.kr

Byungman Chae; Ph.D., Senior Engineer, KMC Co. Ltd., Gumi 39414, Republic of Korea; bmchae82@kmchem.co.kr

Sangwoo Lee; B.Sc., R&D Director, KMC Co. Ltd., Gumi 39414, Republic of Korea; kmc@kmchem.co.kr