

리튬이온전지의 사이클 수명 모델링

이재우 · 이동철 · 신치범[†] · 이소연* · 오승미* · 우중제* · 장일찬*

아주대학교 에너지시스템학과
16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206
*한국에너지기술연구원 광주바이오에너지연구개발센터
61003 광주광역시 북구 삼소로 270번길 25
(2021년 1월 29일 접수, 2021년 3월 10일 수정본 접수, 2021년 3월 17일 채택)

Modeling to Estimate the Cycle Life of a Lithium-ion Battery

Jaewoo Lee, Dongcheul Lee, Chee Burm Shin[†], So-Yeon Lee*, Seung-Mi Oh*, Jung-Je Woo* and Il-Chan Jang*

Division of Energy System, Ajou University, 206, World cup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16499, Korea
*Gwangju Bioenergy R&D Center, Korea Institute of Energy Research, 25, Samsu-ro 270beon-gil, Buk-gu, Gwangju, 61003, Korea
(Received 29 January 2021; Received in revised form 10 March 2021; Accepted 17 March 2021)

요 약

리튬이온전지의 성능을 최적화하기 위해서는 여러 열화 요소들을 고려한 성능 예측 모델링 기술이 필요하다. 본 연구에서는 리튬이온전지의 사이클 노화로 인한 방전 거동 및 사이클 수명 변화를 수학적으로 모델링하였다. 모델링의 신뢰성을 검증하기 위해 0.25C로 사이클 시험을 진행했으며, 30 사이클 간격으로 진행한 RPT (Reference performance test)를 통해 전기적 거동을 파악하였다. 기존의 리튬이온전지의 사이클 수명 예측 모델에 BOL (Beginning of life)에서 일어나는 현상 중 하나인 Break-in 메커니즘을 반영하여 수명예측 정확도를 개선시켰다. 모델에 근거하여 예측된 사이클 수명 변화는 실제 시험 결과와 잘 일치하였다.

Abstract – In order to optimize the performance of a lithium-ion battery, a performance prediction modeling technique that considers various degradation factors is required. In this work, mathematical modeling was carried-out to predict the change in discharging behavior and cycle life, taking into account the cycle aging of lithium-ion batteries. In order to validate the modeling, a cycling test was performed at the charge/discharge rate of 0.25C, and discharging behavior was measured through RPT (Reference Performance Test) performed at 30 cycle intervals. The accuracy of cycle life prediction was improved by considering the break-in mechanism, one of the phenomena occurring in the BOL (beginning of life), in the model for predicting the cycle life of lithium-ion batteries. The predicted change in cycle life based on the model was in good agreement with the experimental results.

Key words: Lithium-ion battery, Modeling, Cycle life, Battery aging, Capacity fade

1. 서 론

리튬의 낮은 표준 환원 전위로 인해 리튬이온전지는 쉽게 고출력을 낼 수 있으며, 가볍기 때문에 뛰어난 비에너지를 가진다. 이런 이유로 리튬이온전지는 현재 전기자동차, ESS 등에 가장 널리 사용되고 있는 전지이다. 그러나 리튬이온전지의 성능은 환경 및 작동 인자의 변화에 민감하며, 전지 제조 직후부터 다양한 물리적·화학적 메커니

즘의 복잡한 상호작용으로 인해 노화된다. 따라서 전지의 성능 및 상태를 정확하게 파악하고 최적화하기 위해서는 이러한 요소들을 고려한 수명 예측 모델의 개발이 필요하다. 리튬이온전지의 용량은 다양한 이유로 인해 감소하게 되며, 이는 SEI 층 형성 및 성장에 따른 활물질 손실, 과충전 상태에서의 리튬 석출에 따른 사용 가능한 리튬 이온 수의 감소, 부피 변화로 인한 집전체의 부식 등이 원인이다[1].

리튬이온전지의 수명 예측과 관련하여 다양한 이전의 연구가 있었다. Doyle 등[2]은 다공성 전극 이론에 기반을 둔 리튬이온전지의 충·방전 모델을 제안하였다. Arora 등[3]은 이러한 전기화학 모델을 토대로 리튬이온전지의 과충전/과방전과 전극 및 전해질의 열화 메커니즘을 기반으로 한 용량 감소 모델을 제안하였다. 그러나 이러한 모델들은 리튬이온전지의 정확한 성능 예측 및 상태 추정을 위

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cbshin@ajou.ac.kr

‡이 논문은 포항공과대학교 강인석 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

해 전지 내부의 복잡한 전기화학적 반응을 고려해야 할 뿐 아니라, 단순한 실험으로는 알기 힘든 여러 인자 및 파라미터들을 고려해야 했다. Kwon 등[4]과 Kim 등[5-8]은 이러한 모델과 시험 데이터를 활용하여, 단순화된 분극 특성을 기반으로 한 2차원 모델링을 제안하였다. 이러한 반-경험적 모델(semi-empirical model)은 전지 내부의 복잡한 전기화학적 반응을 단순화함으로써 기존 제안된 모델들에 비해 간단한 수식과 파라미터만으로 리튬이온전지의 전기적 거동 및 열적 거동을 예측하였다. 이에 기반해 Yi 등[9-11]은 리튬이온전지의 2차원 모델링을 통해 다양한 환경온도에서의 방전 거동을 예측하였으며 노화된 셀의 용량과 내부 저항을 총·방전 횟수의 함수로 나타내었다.

본 연구에서는 총·방전 횟수에 따른 노화가 리튬이온전지의 성능에 미치는 영향을 파악하기 위해 전극의 분극 특성에 기초해 모델링을 진행하였다. 총·방전 횟수에 따른 리튬이온전지의 전기적 거동 및 사이클 수명 변화를 모델링하기 위해 270 사이클까지 리튬이온전지를 총·방전시켰다. 특히, BOL에서의 용량 변화를 설명하기 위해 Break-in 메커니즘으로 인한 영향을 반영한 사이클 수명 예측 모델을 제안하였다. 연구에 사용된 리튬이온전지의 사이클 수명 예측 모델의 타당성을 검증하기 위해 모델링 결과와 실제 시험 결과를 비교하였다.

2. 수학적 모델

본 연구에서는 기존에 제안된 Kim 등[5-8]과 Yi 등[9-11]의 2차원 분석 모델을 동전형 전지에 적용하기 위해 차원 축소시켜 전기화학적 1차원 모델링으로 계산하였다. Fig. 1은 방전 시 두 평행한 원형전극에서의 전류를 나타낸 개략도이다[12]. 두 원형전극 사이에서 전류는 각 원형전극에 수직으로 흐를 만큼 전극 사이의 거리는 매우 짧다고 가정한다. 또한, 원형 전극에서 반경 방향으로 흐르는 전류는 전극의 중심을 기준으로 원형 대칭성을 이루므로 전극 사이에서 흐르는 2차원의 전류를 r에 관한 1차원 전류로 나타낼 수 있다.

방전 시 각 전극에서의 전류 보존 법칙을 적용함으로써 전극에서의 전위 분포에 따른 Poisson 방정식을 아래와 같이 유도할 수 있다.

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dV_p}{dr} \right) = +r_p J \quad \text{for } R_c < r < R \quad (1)$$

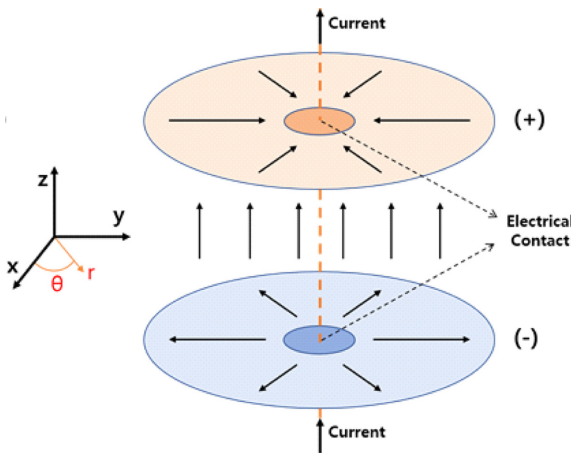


Fig. 1. Currents in the two parallel circular electrodes during discharge.

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dV_n}{dr} \right) = -r_n J \quad \text{for } R_c < r < R \quad (2)$$

여기서 J는 분리막을 통과하는 전류 밀도[A/m²]를 나타내며 R_c와 R은 각각 전기접점과 전지의 반지름을 나타낸다.

방전 상황에서의 poisson 방정식을 풀기 위한 V_p에 관한 경계조건은 다음과 같다.

$$\frac{1}{r_p} \frac{dV_p}{dr} = \frac{I_0}{2\pi R_c} \quad \text{on } r = R_c \quad (3)$$

$$\frac{dV_p}{dr} = 0 \quad \text{on } r = R \quad (4)$$

식 (3)에서 우변은 전기접점의 지름을 통한 선형 전류 밀도를 의미하며, 정전류 방전에서 전기접점을 통과하는 총 전류 값은 I₀[A]로 나타낸다. 식 (4)은 전극 가장자리에서는 전류의 출입이 없다는 것을 의미한다.

방전 상황에서의 V_n에 관한 경계조건은 아래와 같다.

$$V_n = 0 \quad \text{on } r = R_c \quad (5)$$

$$\frac{dV_n}{dr} = 0 \quad \text{on } r = R \quad (6)$$

식 (5)에서 음극 전기접점에서의 전위 값은 기준을 위한 고정 값으로 0임을 의미하며, 식 (6)은 양극에서의 전위와 마찬가지로 가장자리에서 전류의 출입이 없다는 것을 의미한다.

앞의 식 (1)과 (2)에서 볼 수 있듯이, 전류밀도 J는 양극과 음극의 전위의 함수로 나타내어진다. 여기서 전류 밀도와 전극 전위의 관계는 각 전극의 분극특성에 의존한다. 이를 나타내기 위해 Tiedemann 등[13]과 Newmann 등[14]의 분극 특성에 관한 식을 사용하였다.

$$J = Y(V_p - V_n - U) \quad (7)$$

여기서 U와 Y는 시험 데이터에 의해 결정되는 모델링 파라미터이며, U는 전지의 평형 전압, Y는 전기화학 반응의 속도 상수로 표현된다[6]. 또한 U와 Y가 일정할 때, 전류 밀도와 전압의 관계는 1차 함수의 형태를 가지며 이는 Fig. 2에서 확인할 수 있다.

Gu[15]의 제안에 따르면, U와 Y를 SOC(State of charge)에 관한

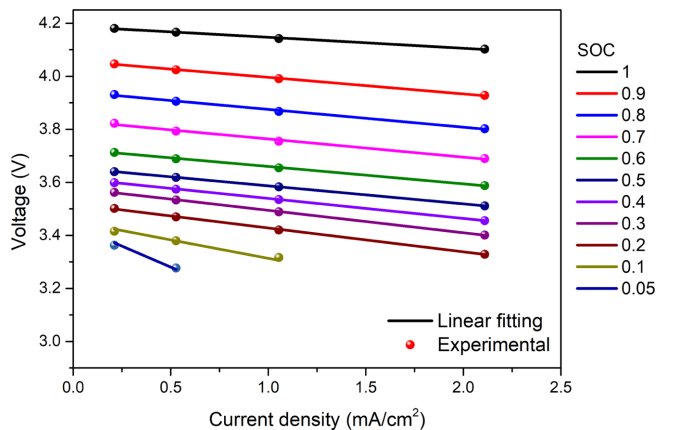


Fig. 2. Correlation between current density and voltage depending on SOC of LIB during discharge.

다항함수로 나타낼 수 있다.

$$U = a_0 + a_1(\text{SOC}) + a_2(\text{SOC})^2 + a_3(\text{SOC})^3 \quad (8)$$

$$Y = a_4 + a_5(\text{SOC}) + a_6(\text{SOC})^2 + a_7(\text{SOC})^3 \quad (9)$$

여기서 $a_1 \sim a_6$ 는 환경 온도 25 °C에서 시험 데이터로부터 fitting을 통해 얻을 수 있는 파라미터들이다.

시간에 따른 전극에서의 전류 밀도는 다음과 같이 SOC를 통해 나타낼 수 있다.

$$\text{SOC} = \frac{\int_0^t J dt}{Q_T} \quad (10)$$

Q_T 는 리튬이온전지를 0.05C로 정전류 방전했을 시의 단위 질량 당 용량[mAh/g]을 의미한다.

리튬이온전지의 용량 감소를 예측하기 위해 Broussely 등[16]은 노화된 리튬이온전지에서 전극과 전해질 간 상호작용으로 인한 리튬손실 영향을 반영해 용량 감소를 모델링하였다. Bloom 등[17]은 리튬이온전지의 용량 감소와 사이클 시험 시간 사이의 관계성을 확립하였다. Yi 등[11]은 이를 토대로 노화된 리튬이온전지에서 정전류 방전 및 충전 시 전극에서의 전압 분포와 전류 밀도를 계산하여 용량 변화를 예측하였다.

Yi 등[11]에 따르면, 노화된 전지의 용량을 충·방전 횟수에 관한 함수로 나타낼 수 있다.

$$Q_N = Q_0(1 - A_1\sqrt{N}) \quad (11)$$

여기서 Q_N 은 N번의 충·방전 사이클 이후의 단위 질량 당 용량[mAh/g]을 나타낸다. Q_0 은 fresh cell 에서의 Q_N 을 나타내며 A_1 은 충·방전 횟수와 용량 간 관계에 기반해 시험 데이터로부터 얻은 파라미터이다. 노화된 셀에서의 Q_N 에 기반한 SOC의 정의는 다음과 같다.

$$\text{SOC}_M = \text{SOC}_{M,i} + \frac{\int_0^t J dt}{Q_N} \quad (12)$$

여기서 SOC_M 은 노화된 리튬이온전지의 수정된 SOC를 나타내며, $\text{SOC}_{M,i}$ 는 초기의 수정된 SOC를 나타낸다. N 사이클 이후 U의 함수는 아래와 같이 SOC_M 에 관한 다항함수로 나타낼 수 있다[11].

$$U_N = a_0 + a_1(\text{SOC}_M) + a_2(\text{SOC}_M)^2 + a_3(\text{SOC}_M)^3 \quad (13)$$

여기서 U_N 은 N 사이클 이후의 U이며, $a_1 \sim a_3$ 은 전지 초기 충·방전

시의 파라미터 값과 동일하다. Yi 등[11]은 Y의 역수가 전지의 내부 저항과 전극/전해질 계면 사이 필름 저항과 유사하게 거동한다고 가정하고 N 사이클 이후의 Y를 아래의 식으로 나타내었다.

$$Y_N = [a_4 + a_5(\text{SOC}_M) + a_6(\text{SOC}_M)^2 + a_7(\text{SOC}_M)^3 + a_8(\text{SOC}_M)^4 + a_9(\text{SOC}_M)^5] / (1 + A_2\sqrt{N}) \quad (14)$$

여기서 Y_N 은 N 사이클 이후의 Y이며 $a_4 \sim a_9$ 는 전지 초기 충·방전 시의 파라미터 값과 동일하다. A_2 는 충·방전 횟수에 따른 리튬이온 전지의 전기적 거동 시험 데이터로부터 얻어지는 모델링 파라미터이다.

Yi 등[11]이 제안한 모델링 방법론은 정전류-정전압 충전 및 정전류 방전 조건에서 사이클 노화를 고려한 전지의 전기적 거동 및 사이클 수명을 예측할 수 있었다. 그러나 해당 모델의 파라미터만으로는 본 연구에서의 리튬이온전지의 용량 변화를 정확하게 예측하기 어려웠다. 이에 본 연구에서는 충·방전 횟수에 따른 리튬이온전지의 성능 변화를 보다 정확하게 예측하고 범용적으로 사용하기 위해 Smith 등[18]이 제안한, BOL에서의 Break-in 메커니즘으로 인한 용량 변화를 모델에 반영하였다.

일반적으로 formation 과정 이후 전지의 사용 가능한 용량은 노화에 의해 감소하나, 때때로 이러한 거동이 나타나기 전 용량이 올라가는 Break-in 구간이 발생한다. 이는 리튬이온전지의 제조 이후 formation 과정까지 전해액이 제대로 전극 내로 침투 되지 않을 경우, 전극의 구조로 인해 양극에서 활성화되지 않는 빈 공간이 생기기 때문이다. Break-in 메커니즘이 이루어지는 과정은 다음과 같다. formation 과정 이후 충·방전 과정을 진행하면 리튬 이온이 음극 내로 삽입/탈리되면서 부피 변화가 발생하게 된다. 이로 인해 전지 내부 압력이 증가하게 되고 전해질이 양극 내로 침투(break-in)하면서 빈 공간을 활성화시킨다. 이러한 과정에 의해 전해질 젖음(Electrolyte wetting)이 일어나며 이는 전극의 비표면적을 넓히고 내부 저항을 감소시킨다. 따라서 반응에 참여하는 양극 활물질의 양이 증가해 초기 충·방전 시 용량이 점차 증가하는 결과를 가져오게 된다. 이에 대한 개략도는 Fig. 3에서 확인할 수 있다[19]. Break-in 메커니즘은 전극의 두께 및 공극률, 젖음도, 압력, 표면 장력 등 다양한 파라미터에 영향을 받으나 본 연구에서는 결과적으로 일어나는 용량 및 내부 저항의 변화에 주목하였고, 이를 충·방전 횟수의 함수에 관한 모델링 파라미터로 간소화시켰다. 개선된 Q_N 과 Y_N 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_N = Q_0(1 + A_1\sqrt{N} - A_3(1 - \exp(-N/\tau))) \quad (15)$$

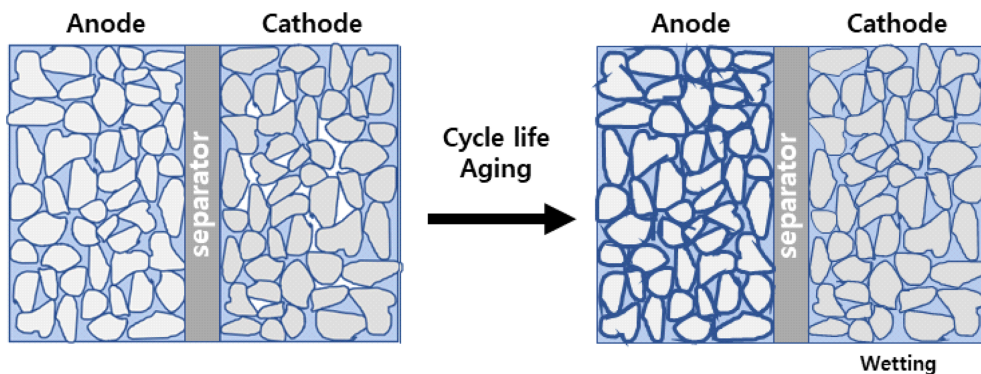


Fig. 3. Schematic of Break-in mechanism process.

$$Y_N = [a_4 + a_5(\text{SOC}_M) + a_6(\text{SOC}_M)^2 + a_7(\text{SOC}_M)^3 + a_8(\text{SOC}_M)^4 + a_9(\text{SOC}_M)^5] / (1 + A_2\sqrt{N} - A_3(1 - \exp(-N/\tau))) \quad (16)$$

여기서 A_3 과 A_4 , τ 는 시험 데이터를 통해 결정되는 파라미터이다.

3. 시험 설계

전기화학 특성 시험을 위해 CR2032 형태의 동전형 리튬이온전지를 제작하였다. 양극에 NCM622 활물질과 카본 도전재, PVdF 바인더를 각각 96:2:2의 중량비율로 섞어 제조했으며 양극 활물질의 loading은 14 mg/cm²으로 일반적인 PHEV에서 사용되는 전지와 비슷한 수준으로 제작하였다. 음극은 천연 흑연 활물질과 SBR/CMC 바인더를 각각 96:4의 중량비율로 섞어 제조하였다. 전해질은 EC (Ethylene Carbonate), EMC (Ethyl methyl carbonate), DEC (Diethyl carbonate)를 각각 부피 비 3:4:3으로 혼합한 유기 용매에 1.0M의 LiPF₆을 첨가하여 제조하였으며, 2%의 VC(Vinylene carbonate)를 포함하였다. 분리막은 W-SCOPE사에서 제조된 SC1622를 사용하였다.

리튬이온전지의 사이클 수명을 예측하기 위해 사이클 시험을 수행하였다. 시험은 25 °C에서 이루어졌으며, 0.25C로 정전류 충전 이후 상한 전압인 4.2V에 도달하면 정전압 충전을 진행하고 전류 제한 값인 0.01C에 도달하면 충전을 중단하였다. 이후 하한 전압 3V가 될 때까지 0.25C로 정전류 방전시켰다. 충·방전 과정 이후 1시간의 휴지를 주어 이전 과정이 전지에 미치는 영향을 최소화하였

다. 또한 30 사이클마다 전기적 거동의 변화 및 전지의 분극특성을 확인하기 위해 RPT (Reference Performance Test)를 진행하였다. RPT 역시 정전류-정전압 충전, 정전류 방전으로 진행하였다. 0.05C로 정전류 충전 이후 상한 전압인 4.2V에 도달하면 정전압 충전을 진행하고 전류 제한 값인 1/100C에 도달하면 충전을 중단하였다. 이후 하한 전압 3V에 도달 할 때까지 정전류 방전시켰다. 방전 과정은 0.05C, 0.125C, 0.25C, 0.5C로 C-rate를 달리하여 진행하였다.

4. 모델링 결과 및 고찰

Fig. 4는 충·방전 횟수에 따른 U와 Y의 시험과 모델링 결과를 비교한 그림이다. 충·방전 횟수에 따른 U와 Y는 fresh cell을 기준으로 각각 식 (13), (16)을 적용해 노화된 리튬이온전지의 수정된 SOC에 대한 식으로 나타내었다. 연구에 사용된 모델링 파라미터 A_2 , A_4 , τ 의 값은 각각 0.05, 0.4, 3000이다. U는 전반적으로 크게 변화가 없는 데, 이는 전지의 평형 전압으로 간주되는 U가 노화된 용량을 기준으로 계산한 SOC_M의 식으로 나타내어지기 때문이다. 반면 Y의 경우 충·방전 횟수가 많아질수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 Y의 역수에 비례하는 내부 저항이 사이클 노화로 인해 점차 커지기 때문이다[11]. fresh cell을 기준으로 모델링한 U와 Y의 값은 시험 데이터에서 얻은 U와 Y의 값과 전반적으로 잘 일치함을 확인하였다.

Fig. 5는 충·방전 횟수에 따른 방전 곡선의 시험과 모델링 결과를 비교한 그림이다. 모델링 방전 곡선은 앞서 모델링한 U와 Y의 값을 통해 계산되었다. 충·방전 횟수가 많아질수록 모든 전류 구간에

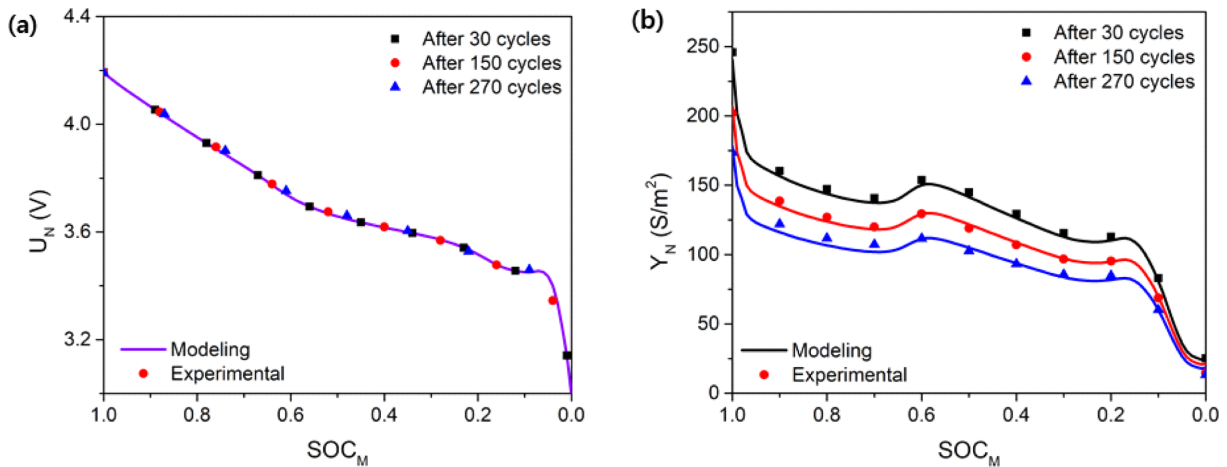


Fig. 4. Comparison between experimental and modeling (a) U as a function of SOC and (b) Y as a function of SOC during discharge dependent on the number of cycles.

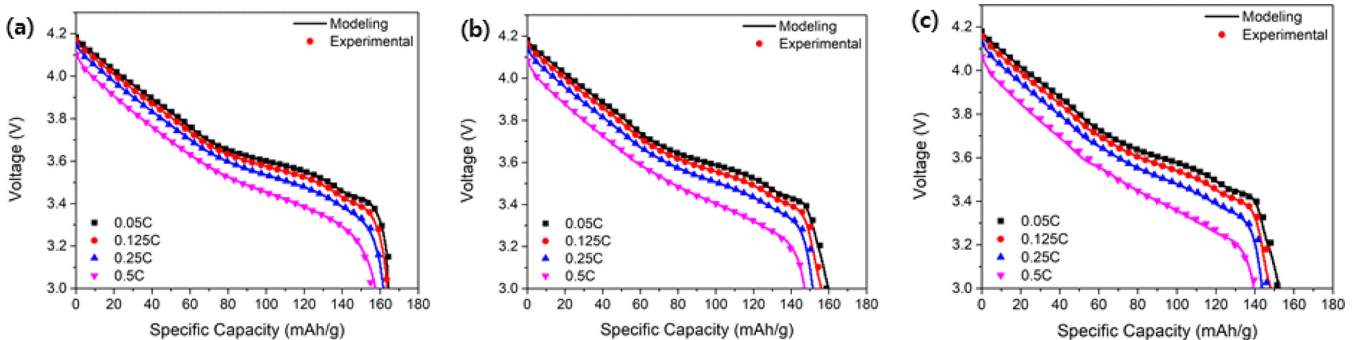


Fig. 5. Comparison between experimental and modeling discharge curves after (a) 30, (b) 150 and (c) 270 cycles.

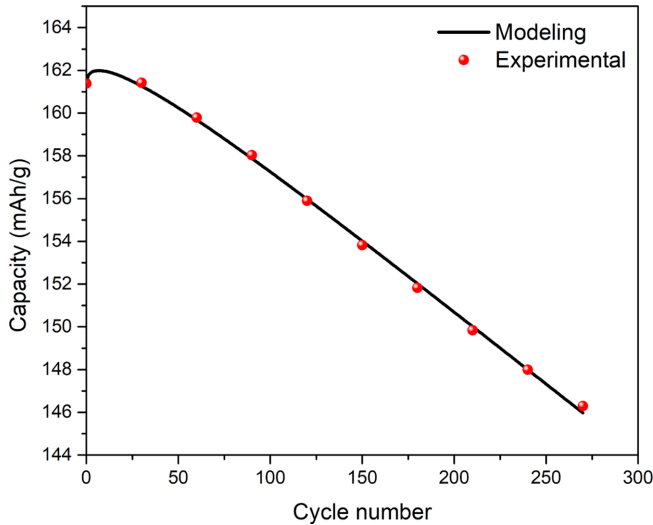


Fig. 6. Comparison between experimental and modeling discharge capacity.

서 방전 용량이 감소하였는데, 이는 사이클 노화의 영향으로 설명할 수 있다. 리튬 이온이 충·방전 과정에서 지속적으로 층간 삽입/탈리되면 음극의 부피 변화가 발생한다. 이에 표면 SEI 층의 구조 일부가 손상되고, 리튬화한 음극이 전해질과 접촉해 반응을 일으킨다. 결국 SEI 층이 지속적으로 두꺼워지며 리튬 이온을 소모시키고, 사용 가능한 리튬이온의 수가 줄어들며 용량 손실을 야기한다. 전반적으로 시험 데이터와 결과 데이터가 잘 일치하였으며 모델링을 통한 사이클 노화에 따른 리튬이온전지의 전기적 거동 예측의 타당성을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 충·방전 횟수에 따른 사이클 수명 시험과 모델링 결과와 비교한 그림이다. 초기 충·방전 부분을 제외하고는 충·방전 횟수가 많아질수록 사이클 노화에 의해 점차 용량이 감소하였다. 초기 사이클 구간에서 방전 용량이 점차 증가한 이유는 Break-in 메커니즘에 의해 내부저항 감소 및 반응에 참여하는 활물질이 증가한 영향으로 보인다. 그러나 이후 대부분의 양극 활물질이 반응에 참여하면서 전해액 젖음이 일어날 수 있는 공간이 줄어들고, 사이클 노화의 영향이 커짐으로써 다시 방전 용량이 감소하였다. 연구에 사용된 모델링 파라미터 A_1 , A_3 , τ 의 값은 각각 0.002372, 1.53, 3000 이다. 전체 구간에서 모델링 결과가 시험 결과가 잘 일치함을 확인하였고, 본 연구에서 제안된 리튬이온전지의 사이클 수명 예측 모델의 타당성을 검증하였다.

5. 결 론

본 연구에서는 리튬이온전지의 사이클 수명을 예측하기 위해 수학적 모델을 개발하였다. 2차원 전기화학 모델을 차원 축소를 통해 동전형 전지에 적용시켰으며, 모델의 정확성 검증을 위해 다양한 조건에 따른 시험을 진행하였다. 또한, 사이클 수명 예측 모델의 정확도와 신뢰성을 높이기 위해 BOL에서 일어나는 Break-in 메커니즘의 영향을 모델에 반영하였다. 시험을 통해 얻은 결과와 모델링 결과 데이터를 비교하였고, 모델링 결과는 시험 데이터와 잘 일치하였다. 본 연구에서 제안된 모델링 기법을 이용하면 셀 성능 특성 시험 시 많은 시험과 시간을 들이지 않고 성능을 효율적으로 예측

할 수 있다. 따라서 모델링을 통해 얻은 리튬이온전지의 노화 데이터와 실제 전지 사용 이력 데이터를 활용하면, 최소한의 비용으로 사용 중인 전지의 노화 정도를 파악하고 성능을 최적화할 수 있으리라 생각된다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업(C0-2424)과 교육부 한국연구재단(2018R1D1A1B07042519) 및 2021년도 산업통상자원부 산업기술평가관리원(KEIT; 20011379)의 연구비 지원에 의한 연구임.

사용기호

- $i_{p,r}$: Linear current density vector in the positive electrode [$A\ m^{-1}$]
- $i_{n,r}$: Linear current density vector in the negative electrode [$A\ m^{-1}$]
- r_p : Resistance of the positive electrode [Ω]
- r_n : Resistance of the negative electrode [Ω]
- V_p : Potential of positive electrode [V]
- V_n : Potential of negative electrode [V]
- R_c : Radii of the electrical contact [m]
- R : Radii of the coin cell [m]
- J : Current per unit area [$A\ m^{-2}$]
- Q : Experimental specific capacity at 0.05 C-rate [$mAh\ g^{-1}$]
- U : Modeling parameter [V]
- Y : Modeling parameter [$S\ cm^{-2}$]
- A_1 : Aging parameter 1
- A_2 : Aging parameter 2
- A_3 : Aging parameter 3
- A_4 : Aging parameter 4
- τ : Break-in mechanism parameter

References

1. Han, X., Ouyang, M., Lu, L., Li, J., Zheng, Y. and Li, Z., "A Comparative Study of Commercial Lithium Ion Battery Cycle Life in Electrical Vehicle: Aging Mechanism Identification," *J. Power Sources.*, **251**, 38-54(2014).
2. Doyle, M., Fuller, T. F. and Newman, J., "Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(6), 1526-1533(1993).
3. Arora, P., Doyle, M. and White, R. E., "Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(10), 3543-3553(1999).
4. Kwon, K. H., Shin, C. B., Kang, T. H. and Kim, C. S., "A Two-dimensional Modeling of a Lithium-polymer Battery," *J. Power Sources.*, **163**(1), 151-157(2006).
5. Kim, U. S., Shin, C. B. and Kim, C. S., "Effect of Electrode Configuration on the Thermal Behavior of a Lithium-polymer Battery," *J. Power Sources.*, **180**(2), 909-916(2008).
6. Kim, U. S., Yi, J., Shin, C. B., Han, T. and Park, S., "Modeling the Dependence of the Discharge Behavior of a Lithium-ion

- Battery on the Environmental Temperature;" *J. Power Sources.*, **158**, A611-A618(2011).
7. Kim, U. S., Yi, J., Shin, C. B., Han, T. and Park, S., "Modelling the Thermal Behaviour of a Lithium-ion Battery During Charge;" *J. Power Sources.*, **196**(11), 5115-5121(2011).
 8. Kim, U. S., Yi, J., Shin, C. B., Han, T. and Park, S., "Modeling the Thermal Behaviors of a Lithium-Ion Battery during Constant-Power Discharge and Charge Operations;" *J. Electrochem. Soc.*, **160**(6), A990-A995(2013).
 9. Yi, J., Kim, U. S., Shin, C. B., Han, T. and Park, S., "Modeling the Temperature Dependence of the Discharge Behavior of a Lithium-ion Battery in Low Environmental Temperature;" *J. Power Sources.*, **244**, 143-148(2013).
 10. Yi, J., Lee, J., Shin, C. B., Han, T. and Park, S., "Modeling of the Transient Behaviors of a Lithium-ion Battery During Dynamic Cycling;" *J. Power Sources.*, **277**, 379-386(2015).
 11. Yi, J., Koo, B., Shin, C. B., Han, T. and Park, S., "Modeling the Effect of Aging on the Electrical and Thermal Behaviors of a Lithium-ion Battery During Constant Current Charge and Discharge Cycling;" *Comput. Chem. Eng.*, **99**, 31-39(2017).
 12. Lee, J., Yi, J., C. Shin, Yu, S. and Cho, W., "Modeling the Effects of the Cathode Composition of a Lithium Iron Phosphate Battery on the Discharge Behavior;" *Energies*, **6**(11), 5597-5608(2013).
 13. Tiedemann, W. and Newman, J., "Current and Potential Distribution in Lead-acid Battery Plates;" *J. Electrochem. Soc.*, Princeton, NJ, 39-49(1979).
 14. Newman, J. and Tiedemann, W., "Potential and Current Distribution in Electrochemical Cells: Interpretation of the Half-Cell Voltage Measurements as a Function of Reference-Electrode Location;" *J. Electrochem. Soc.*, **140**(7), 1961-1968(1993).
 15. Gu, H., "Mathematical Analysis of a Zn/NiOOH Cell;" *J. Electrochem. Soc.*, **130**(7), 1459-1464(1983).
 16. Broussely, M., Herreyre, S., Biensan, P., Kasztejna, P., Nechev, K. and Staniewicz, R. J., "Aging Mechanism in Li Ion Cells and Calendar Life Predictions;" *J. Power Sources.*, **97**, 13-21(2001).
 17. Bloom, I. et al., "An Accelerated Calendar and Cycle Life Study of Li-ion Cells;" *J. Power Sources.*, **101**(2), 238-247(2001).
 18. Smith, K., Saxon, A., Keyser, M., Lundstrom, B., Ziwei Cao and Roc, A., "Life Prediction Model for Grid-connected Li-ion Battery Energy Storage System;" *American Control Conference*, May, Seattle (2017).
 19. Knehr, K. W., Hodson, T., Bommier, C., Davies, G, Kim, A. and Steingart, D. A., "Understanding Full-Cell Evolution and Non-chemical Electrode Crosstalk of Li-Ion Batteries;" *Joule*, **2**(6), 1146-1159(2018).
 20. Wang, Y., Satoh, M., Arao, M., Matsumoto, M., Imai, H. and Nishihara, H., "High-energy, Long-cycle-life Secondary Battery with Electrochemically Pre-doped Silicon Anode;" *Sci. Rep.*, **10**(1), 1-8(2020).