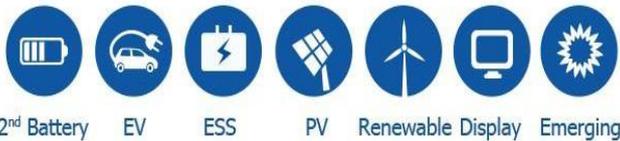


Think Energy and *Environment*

SNE Research



금속 리튬 전지의 고정밀 수명 예측에 성공,
소프트뱅크와 NIMS

paul@sneresearch.com

SNE Research
www.sneresearch.com

러닝 머신으로 실현

➤ 금속 리튬 전지의 고정밀 수명 예측에 성공, 소프트뱅크와 NIMS

물질·재료 연구 기구(NIMS)와 소프트뱅크가 고에너지 밀도 금속 리튬 전지의 수명 예측 모델을 구축했다고 발표. 기계 학습의 수법을 응용한 것으로, 금속 리튬 전지의 조기 실용화에 공헌하는 기술로 하고 있다.

물질·재료연구기구(NIMS)와 소프트뱅크는 2024년 7월 24일 고에너지 밀도 금속 리튬 전지의 수명 예측 모델을 구축했다고 발표했다. 기계 학습의 수법을 응용한 것으로, 금속 리튬 전지의 조기 실용화에 공헌하는 기술로 하고 있다.

금속 리튬 전지는 음극으로서 금속 리튬을 사용하는 전지이다. 금속 리튬에 의한 전극은, 현행의 리튬 이온 전지의 음극 재료로서 이용되고 있는 흑연 전극에 비해, 10배 이상의 이론 용량을 갖는다. 따라서, 리튬 이온 전지보다 높은 중량 에너지 밀도를 실현하는 차세대 전지로서 기대되고 있다.

NIMS와 소프트뱅크에서는 2018년부터 고에너지 밀도 축전지에 관한 공동 연구를 실시하고 있으며, 지금까지 300Wh/kg 이상이라는 높은 에너지 밀도로 200사이클 이상의 충방전이 가능한 금속 리튬 전지의 프로토타입에 성공하였다.

금속 리튬 전지의 실용화를 진행시키기 위해서는, 충방전 사이클의 수명을 고정밀도로 예측하는 기술의 개발이 요구된다. 그러나, 금속 리튬 전지의 열화 기구는 종래의 리튬 이온 전지보다 복잡하고, 그 상세는 아직 밝혀지지 않고, 수명 예측 모델의 구축이 과제가 되고 있었다.

수명 예측 모델을 개발하는 경우, 물리 기반 모델이 널리 채용되고 있다. 이것은 전지 내부의 복잡한 열화 기구를 정확하게 파악한 후, 적절한 모델을 구축할 필요가 있다. 그 때문에, 금속 리튬 전지의 복잡한 열화 기구에는 적용이 어려웠다.

그래서 이번 NIMS와 소프트뱅크에서는, 기계 학습을 활용한 데이터 구동형의 방법으로 예측 모델의 구축에 임했다. 다수의 전지 셀의 충방전 측정 데이터에 대하여 통계적 해석을 실시함으로써, 전지 수명을 예측한다. 이러한 기계 학습을 이용한 전지 수명 예측 기술은, 리튬 이온 전지를 대상으로 하여, 최근, 활발하게 연구 개발이 행해지고 있다고 한다. 그러나, 고에너지 밀도 셀의 개발이 곤란한 금속 리튬 전지에 대해서는, 기계 학습을 이용한 전지 수명 예측 기술의 개발이 진행되고 있지 않았다.

두 기관은 지금까지 길러 온 전지 제작 기술을 이용하여, 금속 리튬 음극과 Hi-Ni계 양극으로 구성되는 고에너지 밀도인 금속 리튬 전지 셀을 다수 제작해, 그 충방전 성능을 평가. 얻어진 충방전 데이터에 기계 학습 방법

을 적용함으로써 금속 리튬 전지의 수명 예측 모델을 구축하였다. 이에 따라 방전, 충전, 완화 프로세스로부터 얻어진 데이터를 분석함으로써 특정 열화 기구를 가정하지 않고 사이클 수명을 예측할 수 있는 모델의 구축에 성공했다고 한다.

이 성과는 금속 리튬 전지를 탑재한 디바이스 운용에 있어서의 안전성·신뢰성의 향상에 크게 기여하는 것이며, 향후, 예측 모델의 예측 정밀도의 한층 더 향상이나, 모델을 활용한 신규 재료의 개발을 진행하는 것 그래서 고 에너지 밀도 금속 리튬 전지의 조기 실용화에 공헌한다고 한다.

고에너지 밀도 금속 리튬 전지의 수명 예측 모델 개발

~ 금속 리튬 전지의 실용화를 향한 큰 한 걸음 ~

2024년 7월 24일, NIMS(국립 연구 개발 법인 물질·재료 연구 기구)-소프트뱅크 주식회사

1. 개요

1-1. 국립 연구 개발 법인 물질·재료 연구기구 (이하 "NIMS")는 소프트뱅크 주식회사 (이하 "소프트뱅크")와 공동으로 고 에너지 밀도 금속리튬 전지의 성능 평가 데이터에 기계 학습 방법을 적용, 수명 예측 모델을 구축했다. 방전, 충전 및 완화 과정에서 얻은 정보를 바탕으로 특정 열화 메커니즘을 가정하지 않는 고정밀 예측 모델을 구축하는 데 성공했다. 본 성과는 금속리튬 전지를 탑재한 디바이스 운용에 있어서의 안전성·신뢰성의 향상에 기여해, 금속리튬 전지의 조기 실용화에 공헌한다.

1-2. 금속리튬 전지는 현행의 리튬이온전지보다 높은 중량 에너지 밀도를 실현할 수 있기 때문에, 드론이나 전기 자동차, 가정용 축전 시스템 등의 폭넓은 분야에의 응용이 기대되고 있다. NIMS는 2018년 소프트뱅크와 공동으로 NIMS-SoftBank 첨단기술개발센터를 설립하여 휴대전화기지국과 IoT, HAPS(High Altitude Platform Station) 등을 위한 고에너지 밀도 축전지에 관한 연구를 실시. 지금까지 **300Wh/kg** 이상이라는 높은 에너지 밀도로 **200사이클** 이상의 총방전이 가능한 금속 리튬 전지를 보고하고 있다. 이와 같이 높은 전지 성능을 가지는 금속 리튬 전지의 실용화에는, 안전성의 관점에서, 그 사이클 수명을 정확하게 추정하는 기술의 개발이 극히 중요하게 된다. 그러나, 금속리튬 전지의 열화 메커니즘은 종래의 리튬이온전지보다 복잡하고, 그 상세한 것은 아직 밝혀지지 않았다. 따라서, 금속리튬 전지의 수명 예측 모델의 구축은 어려운 과제가 되고 있다.

1-3. 연구팀은 지금까지 확립해 온 높은 전지 제작 기술을 이용하여 금속리튬 음극과 Hi-Ni계 양극으로 구성된 고에너지 밀도의 금속리튬 전지 셀을 다수 제작하여 그 총방전 성능을 평가했다. 얻어진 총방전 데이터에

기계 학습 방법을 적용하여 금속리튬 전지의 수명 예측 모델을 구축했다. 방전, 충전 및 완화 과정에서 얻은 데이터를 분석하여 특정 열화 메커니즘을 가정하지 않고 사이클 수명을 예측할 수 있는 모델을 구축하는 데 성공했다.

1-4. 향후, 수명 예측 모델의 예측 정밀도를 한층 더 향상시켜, 신규 재료의 개발에도 활용하는 것으로, 고 에너지 밀도의 금속 리튬 전지의 실용화를 가속해 나간다.

2. 연구 배경

NIMS는 2018년 소프트뱅크와 공동으로 'NIMS-SoftBank 첨단기술개발센터'를 설립하여 휴대전화기 지구과 IoT, HAPS 등을 향해 높은 에너지 밀도를 가진 축전지에 관한 연구개발을 추진하고 있다. 금속리튬 전극은 현재 리튬이온전지의 음극 재료로 이용되고 있는 흑연 전극에 비해 10배 이상의 이론 용량을 가지고 있다. 따라서, 금속리튬 전극을 이용한 금속리튬 전지는 리튬이온전지보다 높은 중량에너지 밀도를 실현할 수 있다. NIMS-SoftBank 첨단기술개발센터에서는 중량 에너지밀도 300Wh/kg급의 금속리튬 전지를 제작하여 200사이클 이상의 안정된 충방전을 실현하고 있다. 이러한 높은 전지 성능을 갖는 금속리튬 전지의 실용화에는 그 사이클 수명을 정확하게 추정하는 기술의 개발이 매우 중요하다. 특히 안전성의 관점에서 배터리의 잔존 수명을 정확하게 파악하는 기술이 요구되고 있다. 그러나, 금속리튬 전지의 열화 메커니즘은 종래의 리튬이온전지보다 복잡하며, 그 상세한 내용은 아직 밝혀지지 않았다. 따라서 금속 리튬 전지의 수명 예측은 어려워지고 있다.

3. 연구 내용과 성과

연구팀은 **기계학습 기법을 적용**하여 금속리튬 전지의 수명예측 모델을 구축하려고 시도했다. 수명예측 모델을 개발하는 경우, 종래, 물리 기반의 모델이 널리 채용되어 왔다. 이 방법은 배터리 내부의 복잡한 열화 메커니즘을 정확하게 파악한 후 적절한 모델을 구축한다. 금속리튬 전지의 열화 기구는, 리튬이온 전지에 비해 훨씬 복잡하기 때문에, 열화기구의 파악 자체가 곤란하다. 또 다른 접근법은 기계학습을 활용하는 데이터 구동 방식이다. 이 방법은 다수의 배터리 셀의 충방전 측정 데이터에 대해 통계적 분석을 수행하여 배터리 수명을 예측한다. 이러한 기계 학습을 이용한 전지수명 예측기술은, 리튬이온 전지를 대상으로, 최근, 활발하게 연구 개발이 행해지고 있으나, 고에너지 밀도 셀의 개발이 곤란한 금속리튬 전지에 대해서는, 기계학습을 이용한 전지 수명 예측 기술의 개발이 진행되고 있지 않았다.

연구팀은 지금까지 확립해 온 높은 전지 제작 기술을 이용하여 금속리튬 음극과 Hi-Ni계 양극(NMC811)으로 구성된 고에너지 밀도의 금속리튬 전지(4cm×3cm, 단층 셀)를 50개 셀 이상 제작해, 그 충방전 성능을 평가했다. 얻어진 일련의 충방전 데이터로부터, 35종류의 특징량을 추출해, 전지의 수명을 예측하는 모델을 구축했다. 이번에 취득한 특징량은 (1)방전 프로세스와 관련된 특징량, (2)충전 프로세스와 관련된 특징량, (3)완화 프로세스와 관련된 특징량의 크게 3가지로 분류할 수 있다. 연구팀은 각각의 특징량을 이용하여 예측 모델을 구축하고 그 예측 정밀도를 비교했다. 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 여기서, 결정 계수 R^2 의 값이 클수록, 높은 예측 정밀도를 갖는 모델이라고 할 수 있다. 방전 프로세스와 관련된 특징량으로 구축한 예측 모델이 $R^2 = 0.67$ 로 가장 높았으며, 충전, 완화 프로세스와 관련된 특징량으로 구축한 예측 모델은 각각 $R^2 = 0.39$, 0.28 이 되었다(그림 1). 이상의 결과로부터, 방전 프로세스에 관련된 특징량을 채용하는 것이, 예측 정밀도가 높은 모델을 구축하는데 효과적임을 나타냈다.

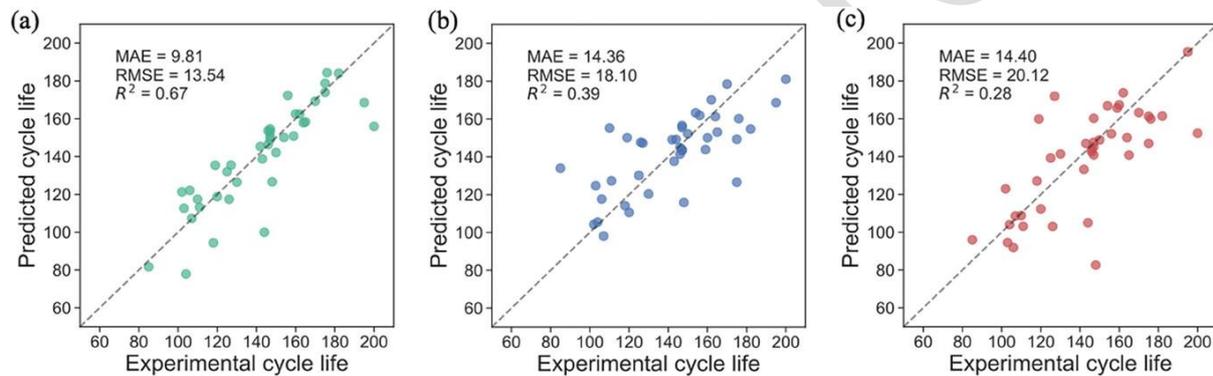


그림 1: 특징 카테고리별로 구축한 수명 예측 모델

연구팀은 예측 정확도를 더욱 향상시키기 위해 특징량 조합을 최적화했다. 중요도 해석 결과, 35종류의 특징량 중에서도 방전 관련 9개의 특징량과 완화 관련 3개의 특징량이 사이클 수명과 높은 상관을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그래서 이러한 12개의 특징량을 조합한 4,095가지 모델의 예측 정밀도를 평가했다. 그 결과, 방전 관련 5개의 특징량과 완화 관련 1개의 특징량, 합계 6개의 특징량을 이용함으로써, $R^2 = 0.89$ 로 가장 예측 정밀도가 높은 모델을 구축하는데 성공했다(그림 2).

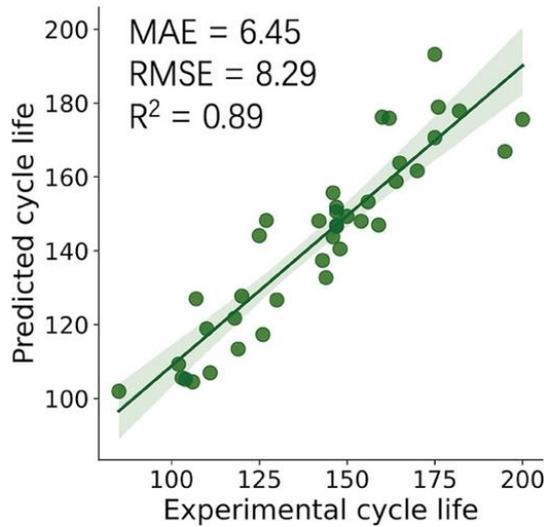


그림 2: 궁극적으로 구축된 수명 예측 모델

4. 향후 전개

본 연구에서는 기계학습 방법을 채용하고 방전, 충전, 완화 과정에서 다양한 특징량을 추출하여 특정 열화 기구를 가정하지 않는 고성능 수명예측 모델의 구축에 성공했다. 본 성과는 고에너지 밀도 금속리튬 전지를 탑재한 디바이스 운용에 있어서의 안전성 신뢰성의 향상에 크게 기여할 것이다. 향후, 예측 모델의 예측 정밀도의 한층 더 향상이나, 모델을 활용한 신규 재료의 개발을 진행하는 것으로, 고에너지 밀도 금속리튬 전지의 조기 실용화에 공헌하고자 한다.

게재논문

제목: Data-driven Cycle Life Prediction of Lithium Metal based Rechargeable Battery based on Discharge/Charge Capacity and Relaxation Features

저자: Qianli Si, Shoichi Matsuda, Youhei Yamaji, Toshiyuki Momma, Yoshitaka Tateyama 잡지:

Advan0 202402608), 게재 일시:일본 시간 2024년 6월 27일

방전/충전 용량 및 이완 특성에 기반한 리튬 금속 기반 충전식 배터리의 데이터 기반 사이클 수명 예측

<https://doi.org/10.1002/advs.202402608>

요약

배터리 수명의 정확한 추정치를 얻는 것은 배터리 열화의 비선형적 특성으로 인해 어려운 과제이다. 이 연구에서는 기계학습(ML)방법을 사용하여 Hi-Ni LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 전극을 갖는 리튬금속 기반 충전식 배터리의 사

이클 수명을 예측하는 접근 방식을 탐구한다. 이 전극은 일반적으로 연구된 LiFePO_4 /흑연 기반 충전식 배터리보다 배터리 작동 조건에서 더 복잡한 전기화학적 프로파일을 나타낸다. 방전, 충전 및 이완 프로세스에서 다양한 기능을 추출하여 특정 열화 메커니즘에 의존하지 않고도 셀 동작의 복잡성을 탐색한다. 기능 선택 후 가장 성능이 좋은 ML 모델은 0.89의 R^2 를 달성하여 사이클 수명을 정확하게 예측하는데 ML을 적용한 것을 보여준다. 특징 중요도 분석은 100과 10 사이클 사이의 방전 용량 차이의 최소값의 로그($\text{Log}(|\text{min}(\Delta DQ_{100-10}(V))|)$)가 가장 중요한 특징임을 밝힌다. 고유한 어려움에도 불구하고 이 모델은 보이지 않는 데이터에 대해 6.6%의 놀라운 테스트 오류를 보여 배터리 관리 시스템의 견고성과 혁신적 발전 가능성을 강조한다. 이 연구는 실질적으로 높은 에너지 밀도 설계를 갖춘 리튬 금속 기반 충전식 배터리의 사이클 수명 예측 분야에서 ML을 성공적으로 적용하는 데 기여한다.

1. 소개

LIB는 높은 에너지 밀도, 낮은 자가 방전율, 저렴한 가격, 긴 수명과 같은 놀라운 특성으로 인해 전기 자동차, 휴대용 전자기기, 그리드 에너지와 같은 다양한 산업에서 에너지 저장 도구로 광범위하게 활용 된다.^[1-3] 그럼에도 불구하고 수많은 다른 전기화학 시스템과 마찬가지로 LIB는 시간이 지남에 따라 피할 수 없는 에너지 및 전력 저하를 겪어 용량이 감소하고 내부 저항이 증가한다.^[4] 따라서 LIB의 사이클 수명을 정확하게 예측하면 산업에서 배터리 사용, 교체 일정을 최적화하여 불필요한 교체 및 관련 비용을 줄이는 데 도움이 될 수 있다. 또한 연구원은 배터리의 품질을 미리 평가하여 잠재적인 문제를 식별하고 배터리 설계를 최적화할 수 있다.^[5,6]

LIB의 복잡한 분해 메커니즘과 비선형 분해 패턴으로 인해 배터리 수명을 예측하는 것은 어렵다. 이전 연구에서 배터리 수명 예측 전략은 메커니즘 방법^[7,8], 모델 기반 방법^[9-11], 데이터 기반 방법^[12,13]의 세 가지 주요 그룹으로 분류되었다. 그 중에서도 통계 데이터와 머신 러닝(ML) 알고리즘을 사용하는 데이터 기반 방법은 최근 빅데이터 시대로 인해 큰 주목을 받고 있다.

최근 몇 년 동안 이미 상당히 성숙하고 안정적인 상업용 LIB의 사이클 수명을 예측하는 여러 보고서가 있었다.^[14,15] Wu 등은 피드포워드 신경망을 사용하여 온라인 잔여 유효수명(RUL) 추정의 타당성을 입증했다. 그들의 연구는 두 개의 LIB의 데이터에만 기반하지만 실제 작동 내에서 사이클 수명을 예측하는데 5% 미만의 오차를 달성했다.^[16] Severson 등은 실험에서 빠른 충전 조건에서 124개의 충전식 배터리를 검사하는 연구를 수행했다. 이 배터리는 상업용 LFP/Graphite 셀이었고 테스트 내내 강제 대류 온도 30°C 로 유지되었다. 실험 동안 방전 프로세스의 다양한 파라미터가 모니터링되었다.

ML 알고리즘(ElasticNet)과 결합된 실험 데이터를 통해 124개 배터리의 사이클 수명이 관찰된 사이클 수명과 비교하여 9.1%의 테스트 오차로 성공적으로 예측되었다.^[17] 이 연구는 통제된 조건에서 사이클을 거친 명목상 동일한 상업용 LIB에 대해 공개적으로 사용 가능한 가장 큰 데이터 세트를 사용한 이 연구에서 사용된 데이터 세트가 있기 때문에 이 연구 분야의 선구자로 간주된다. 여기에서 영감을 얻어 다양한 연구 그룹이 다양한 ML 모델과 기능을 사용하여 상업용 LIB의 사이클 수명을 예측하려고 시도했다.^[18, 19] 다양한 배터리 셀 시스템을 사용하고 다양한 ML 방법을 적용하면 사이클 수명 예측의 효과를 알 수 있다.

리튬금속 기반전지(LMB)는^[20, 21] Hi-Ni $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC) 전극을 결합하여 350 Whkg^{-1} 이상의 셀 수준 에너지 밀도를 갖는 LMB가 200회 이상의 사이클에서 안정적인 충전/방전 반응을 실현한 것으로 보고되었다.^[22] 그러나 기존의 흑연 기반 LIB에 비해 LMB는 산화환원 전위가 낮아 전해질의 환원 분해가 쉬워 리튬금속 전극의 분해 반응이 복잡하다. 예를 들어, 금속 리튬의 수직상 성장은 사이클 중 전극 표면에 바늘 모양의 구조가 형성되어 단락 및 배터리 고장으로 이어질 수 있는 리튬금속 전극의 중대한 문제로 널리 알려져 있다.^[20]

지금까지 LMB 노화를 모델링하는 연구가 몇 가지 있었다. Gao 등은 정지 전압과 쿨롱 효율의 변화를 모니터링하여 LMB 고장 모드를 실시간으로 감지하는 방법을 고안했다. 이 연구에서는 또한 지배적인 최종 고장 메커니즘을 기반으로 LMB의 최대 수명을 예측하는 가속 수명 테스트 방법을 도입했다.^[23] Dessantis 등은 리튬금속-LiFePO₄ 배터리에 대한 의사 2D 노화 전기화학 모델을 개발하여 다양한 충전 속도에 따른 전기화학적 거동을 정확하게 나타내고 여러 사이클에 대한 방전 용량 손실을 예측했다.^[24] 그러나 대부분의 이전 연구는 기계적 또는 모델 기반 방법에 의존하여 자세한 분석을 위해 상당한 계산 리소스가 필요하고 충분한 검증이 부족했다. 더욱이 다양한 분석기술을 활용한 최근의 집중적인 조사에서 반복 사이클 동안 분리된 금속리튬이 형성되어 리튬금속 전극의 상당한 부피 확장이 발생하는 것이 밝혀졌다.^[25] 게다가 전해질 부족으로 인해 내부저항이 상당히 증가하고^[26] 실제 셀 설계 조건에서는 전극 간의 화학적 교차 반응을 고려해야 한다. 요약하면, 다양한 분해 메커니즘과 안전 문제로 인한 고유한 과제, LMB의 제한된 데이터 가용성은 맞춤형 ML 기반 사이클 수명 예측 방법의 필요성을 강조한다. ML 접근 방식은 기존 모델 기반 또는 기계적 방법에 비해 더 많은 유연성과 메커니즘 없는 특성을 제공할 수 있으므로 LMB 노화 예측에 내재된 복잡성을 해결하는 데 적합하다.

이러한 상황에서 우리는 높은 셀 수준 에너지밀도 LMB에 대한 ML 모델 구축을 다루었다. 본 연구에서는 Hi-Ni NMC 전극을 사용하여 350Wh/kg 셀 등급 LMB의 57개 셀을 제작하였고, 57개 셀 중 48개를 사용하여 ML 모델을 구축하였고, 나머지 9개 셀은 보이지 않는 데이터로 간주되었다. 처음 100회 사이클의 원시 셀 데이터에서 35개 특징을 생성하였으며, 이를 충전, 이완 및 방전 관련 특징의 세 그룹으로 분류하였다. 처음에는

선형회귀 모델 ElasticNet^[27] 을 세 가지 특징 하위 집합에 독립적으로 적용하여 셀의 사이클 수명을 예측하였다. 유감스럽게도 모델의 예측 성능은 원하는 기준을 충족하지 못했다. 그런 다음 피어슨 상관 계수를 계산하여 35개 특징과 관찰된 사이클 수명의 상관 관계를 체계적으로 연구하였다. **사이클 수명과 강하거나 적당한 상관 관계를 나타내는 12개 특징을 추출하였다.** 이러한 12가지 특징을 기반으로 철저한 특징 선택을 결합하여 **비선형 회귀모델 XGBoost^[28] 의 예측 성능을 분석**했다. 그런 다음 XGBoost와 6가지 특징을 포함하는 선택된 특징 하위 집합을 사용하여 $R^2 = 0.89$ 와 RMSE(Root mean square error) 8.29로 가장 좋은 예측 결과를 보였다. 마지막으로 ML 모델을 보이지 않는 8개의 셀에 적용했다(원래 9개의 셀이 준비되었지만 불안정한 용량 프로필로 인해 결국 1개의 셀이 제외되었다). 사이클 수명의 가장 좋은 테스트 오류는 6.6%이다.

2. 계산 섹션

2.1 LMB 제작 및 성능 테스트

본 프로젝트에서는 총 57개의 단층 적층 파우치형 LMB 셀(모델 구축용 셀 48개, 보이지 않는 데이터용 셀 9개)을 조립하였으며, 이는 30 mgcm^{-2} 의 질량 부하를 갖는 NMC811(40mm x 30mm)로 만든 양극, 분리막(6mm x 36mm), $10\mu\text{m}$ 두께의 구리(Cu) 전류 집전체(42mm x 32mm)에 $50\mu\text{m}$ 두께의 리튬 층으로 구성된 음극으로 구성되었다. 본 연구에서 사용된 전해질 용액과 분리막의 세부 사항은 지원 정보(표 S1, 지원 정보)에 요약되어 있다. 모든 셀은 드라이룸(이슬점 $< -50^\circ\text{C}$)에서 제작되었으며 전해질 주입은 훔후드(이슬점 $< -85^\circ\text{C}$) 내에서 수행되었다. 셀의 충전 및 방전은 25°C 에서 Hokuto Denko HJ1001SD8을 사용하여 수행되었다. 모든 셀은 2~4.2V 전압 범위에서 일정 전류로 사이클을 돌렸다. 셀의 전압, 전류 및 용량은 사이클 과정 동안 지속적으로 기록되었으며, 이 과정을 통해 모든 사이클에서 충전-방전 곡선과 방전용량 유지 곡선을 얻었다. 특정 셀 하나의 완전한 사이클 곡선이 **그림 1**에 나와 있으며, 여기에는 (1)일정 전류 충전, (2)충전 후 완화, (3)일정 CC 방전의 3가지 프로세스가 포함된다.

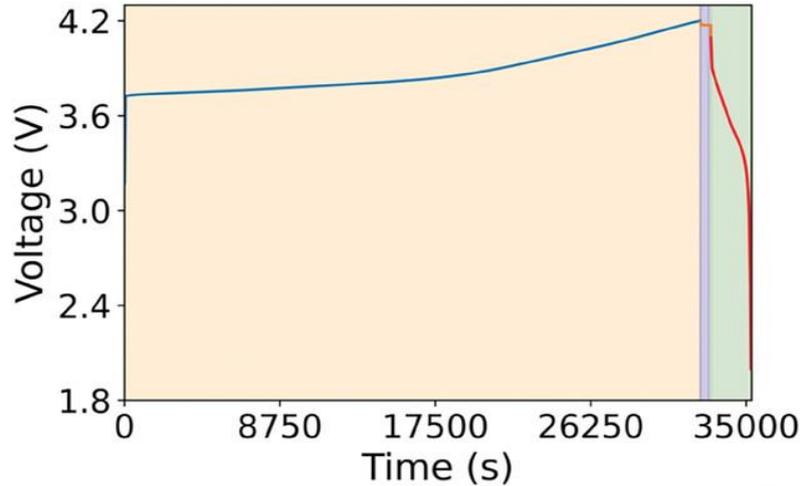


그림 1. 첫 번째 사이클에서 하나의 대표적 셀에 대한 사이클링 데이터. 충전 단계는 노란색 세그먼트로 표시되고, 그 다음에 보라색으로 표시된 이완 기간이 이어진다. 그 다음에 방전 단계는 녹색 섹션으로 표시된다.

2.2 기능 구성

본 연구에서는 충전, 방전 및 전압 완화 프로세스를 포함하는 전체 사이클링 테스트 동안 얻은 raw 전압 및 용량 데이터에서 총 35개의 기능을 추출했다. 이러한 기능은 방전 관련 기능, 충전 관련 기능 및 완화 관련 기능의 세 가지 그룹으로 체계적으로 분류되었다. 이전 연구는 주로 방전 프로세스에서만 생성된 기능에 초점을 맞추고 전압 완화 또는 충전 프로세스에서 파생된 기능에는 최소한의 관심을 기울인 반면, 본 연구는 세 가지 프로세스의 기능을 동시에 통합하여 모델의 성능을 평가함으로써 이러한 격차를 메우고자 했다. 여기에서는 이전 작업에서 일반적으로 사용된 방전 프로세스의 기능을 생성할 뿐만 아니라^[17] 다양한 사이클의 용량 유지도 계산했다. 또한 초기 100사이클 내에서 충전 및 완화 프로세스에서 파생된 새로운 기능을 도입했다. 이 전략은 세 가지 프로세스 모두에서 기능을 선택하여 동시에 예측 성능을 향상시키는 동시에 사이클 수명을 예측하는데 있어 각 프로세스의 상대적 중요성을 결정하는 것을 목표로 했다. 또한 다양한 프로세스에서 기능을 선택하는 것을 용이하게 하여 모델의 전반적인 예측 기능을 개선했다.

2.2.1 방전 관련 기능

방전 과정에서 17가지 특징을 도출했으며, 그 중 6가지 특징을 요약 통계로 계산했다. ①최소값, ②분산, ③왜도(skewness), ④첨도(kurtosis), ⑤평균, ⑥방전용량-전압 곡선에서 추출한 다른 사이클 간 방전전압 곡선 변화의 초기값 ($\Delta DQ(V)$)이다. 이러한 곡선은 사이클 중 개별 셀의 전기화학적 진화를 포착하여 셀 분해 메커니즘에 대한 귀중한 통찰력을 인코딩한다. 요약 통계는 전압 곡선의 모양과 위치 변화를 효과적으로 설명하고

그 특성을 간결하게 표현하는 것으로 입증되었다. 본 연구에서는 직접적인 물리적 중요성보다는 예측 능력에 따라 이러한 요약 통계를 선택한다.

$\Delta DQ(V)$ 는 두 사이클의 방전 용량-전압 곡선 간 차이를 정량화하는 핵심 지표 역할을 한다. 구체적으로, $\Delta DQ_{100-10}(V)$ 는 interpolated 된 방전 용량 데이터를 사용하여 100번째 사이클과 10번째 사이클에서의 방전 용량 차이인 $DQ_{100}(V) - DQ_{10}(V)$ 로 계산된다. 이 지표는 100번째와 10번째 사이클 사이의 방전 용량-전압 곡선의 변화를 강조하여 셀 성능 저하 역학에 대한 중요한 통찰력을 제공한다. 그림 2a에서 데이터 세트 내 셀 번호 32의 1번째 사이클에서 100번째 사이클까지의 원래 방전 프로파일을 제시한다. 성능 저하를 시각화하기 위해 이 셀의 10번째 사이클과 100번째 사이클에 해당하는 방전 용량-전압 곡선을 추출하여 그림 2b에 표시한다. 이어서 그림 2c에서 모든 40개 셀의 $\Delta DQ_{100-10}(V)$ 곡선이 설명되어 있다. 이상적인 시나리오에서 100번째와 10번째 사이클 사이의 방전 용량 곡선 차이는 일반적으로 음수 값을 나타내어 시간이 지남에 따라 방전 용량이 감소함을 나타낸다. 그러나 분석 결과 예상된 추세와 달리 이 곡선에서 한 셀이 양의 세그먼트를 표시하는 경우가 나타났다. 이 예상치 못한 관찰 결과는 전극 활성화 또는 용량 회복과 같은 현상에 기인한다. 특히 데이터 처리 및 시각화 방법론의 일부로 향상된 표현 명확성을 위해 전압 값을 0.8배로 균일하게 조정했다. 이 조정은 데이터 세트의 모든 전압 값에 균일하게 적용되었다.

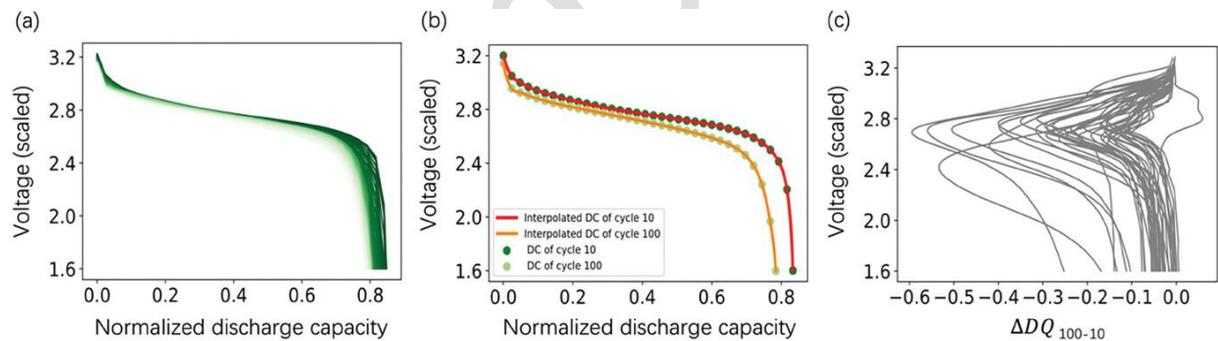


그림 2. a) 데이터 세트의 셀 No. 32의 1번째 사이클에서 100번째 사이클까지의 방전 프로파일. 사이클 번호가 증가함에 따라 색상이 어두운 곳에서 밝게 변경되었다. b) 셀 No. 32의 10번째 및 100번째 사이클에 대한 방전 용량-전압 곡선. c) 40개 셀에 대한 10번째와 100번째 사이클 사이의 전압 함수로서의 방전 용량 차이 (ΔDQ_{100-10}).

또한, 2번째 사이클, 10번째 사이클, 100번째 사이클의 방전 용량을 추출하여 사이클 내에서 셀의 에너지 출력과 시간에 따른 변화를 정량화했다. 또한, 2번째, 10번째, 100번째 사이클의 방전 용량을 사용하여 다양한 사이클에서 방전 용량의 기본 지표인 용량 유지율(CR)을 계산했으며, 이는 셀 열화를 파악하는 데 중요한 지표로 사용된다. 이는 사이클 $n C_{Dch}(n)$ 에서의 방전 용량을 사이클 $n-1 C_{Dch}(n-1)$ 에서의 방전 용량으로 나눈 비율로 정의된다.

$$CR = \frac{C_{Dch(n)}}{C_{Dch(n-1)}} \quad (1)$$

그런 다음 2번째 사이클에서 100번째 사이클까지의 방전 곡선의 기울기, 절편과 91번째 사이클에서 100번째 사이클까지의 방전 곡선의 기울기, 절편과 같은 특성을 계산했다.

2.2.2 충전 관련 기능

충전 과정에서 우리는 6가지 요약 통계를 포함하여 12가지 특징을 생성했다. 최소값, 분산, 왜도, 첨도, 평균, 충전 용량-전압 곡선에서 추출한 다른 사이클 간 충전 전압 곡선 변화의 초기값($\Delta CQ(V)$)이다. 이러한 특징은 셀의 충전 동작에 대한 중요한 정보를 보여주고 성능 특성에 대한 귀중한 통찰력을 제공한다.

그림 3a 에서 데이터 세트 내 셀 번호 41의 1번째 사이클에서 100번째 사이클까지의 원래 충전 프로파일을 나타낸다. 충전 동작에 대한 추가적인 통찰력을 제공하기 위해 이 셀의 10번째 사이클에서 100번째 사이클에 해당하는 충전 용량-전압 곡선을 추출하여 그림 3b 에 표시한다. 또한 그림 3c는 데이터 세트의 모든 40개 셀에 대한 $\Delta CQ_{100-10}(V)$ 곡선을 보여주며 샘플링된 셀 전체의 충전 역학에 대한 포괄적인 보기를 제공한다. 방전 프로세스와 유사하게 3개 셀의 $\Delta CQ_{100-10}(V)$ 곡선은 곡선에서 양의 세그먼트를 보였다.

2번째, 10번째, 100번째 사이클의 충전 용량도 포함했다. 2번째, 10번째, 100번째 사이클의 충전 용량에서 계산된 해당 사이클의 쿨롱 효율(CE)도 셀 사이클 수명을 예측하는 특징으로 선택되었다. 사이클 n 의 CE는 사이클 $nC_{Dch}(n)$ 의 측정된 방전 용량과 사이클 $n-1C_{Dch}(n-1)$ 의 측정된 충전 용량의 비율로 정의된다.

$$CE = \frac{C_{Dch(n)}}{C_{Ch(n)}} \quad (2)$$

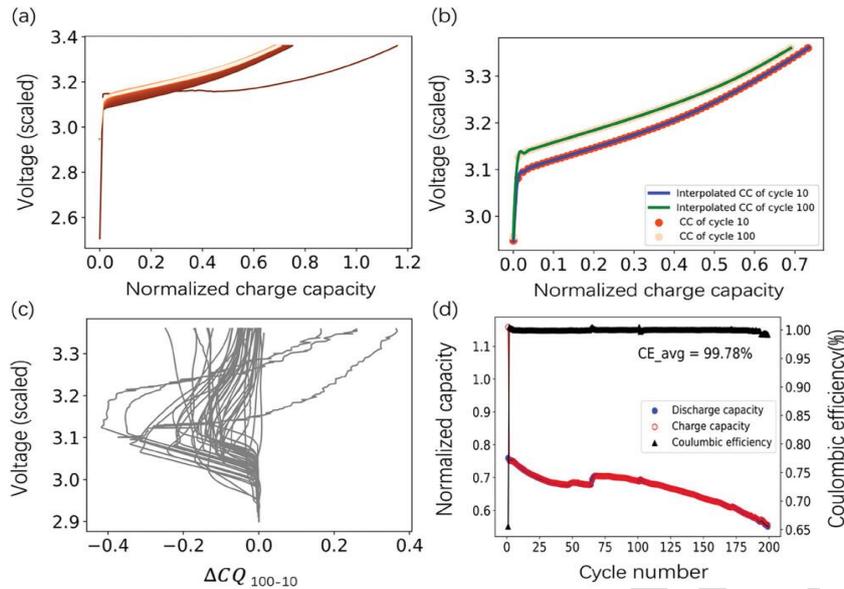


그림 3. a) 데이터 세트에서 셀 No. 41의 1번째 사이클에서 100번째 사이클까지의 충전 프로파일. 색상 그래디언트는 사이클 번호가 증가함에 따라 어두운데서 밝아진다. b) 셀 No. 41의 10번째 및 100번째 사이클에 대한 충전 용량-전압 곡선. c) 40개 셀에 대한 10번째와 100번째 사이클 사이의 전압의 함수로서 $\Delta CQ_{100-10}(V)$. d) 셀 No. 41의 사이클 번호에 따른 방전 용량, 충전 용량 및 쿨롱 효율.

일반적으로 부반응이 없는 idealized 셀의 경우 리튬 전달과 전자 전달 프로세스에서 손실이 없기 때문에 쿨롱 효율(CE)이 1에 도달한다. 우리 프로젝트에 사용된 셀의 쿨롱 효율은 모두 기록되었으며, 이는 그림 3d에 표시된다. 여러 사이클에 걸쳐 이러한 특징을 추적함으로써 셀의 성능이 시간이 지남에 따라 어떻게 변하고 반복적인 충전-방전 사이클을 통해 어떻게 진화하는지에 대한 통찰력을 얻는다. 또한 이러한 특징은 초기 컨디셔닝, 중기 성능, 장기 저하를 포함한 셀 작동의 여러 단계를 나타낸다. 이를 포함함으로써 작동 수명에 걸친 셀의 동작에 대한 포괄적인 관점을 포착하여 모델의 예측 기능을 향상시킬 수 있다.

2.2.3 이완(Relaxation) 관련 기능

특정 시간 간격 동안의 전압 값과 지정된 시간 프레임 내의 전압 곡선을 포함하는 이완 과정은 셀의 건강 상태(SoH)와 상관 관계를 보이는 것으로 입증되었다.^[29-31] 이완 전압-시간 곡선에서 1사이클에서 100사이클까지의 단자 전압의 최소값, 최대값, 분산, 왜도, 첨도, 평균을 포함하여 이완 과정 동안 6가지 특징이 생성되었으며, 이는 이완 기간 동안의 전압 분포와 역학에 대한 귀중한 정보를 제공한다. 이러한 메트릭은 잠재적인 저하 메커니즘 또는 성능 문제를 나타낼 수 있는 셀의 동작에서 비정상 또는 불규칙성을 감지하는 데 도움이 될 수

있다. 셀 이완 동안 1사이클에서 100사이클 사이의 셀 번호 13의 전압은 그림 4에 나와 있다.

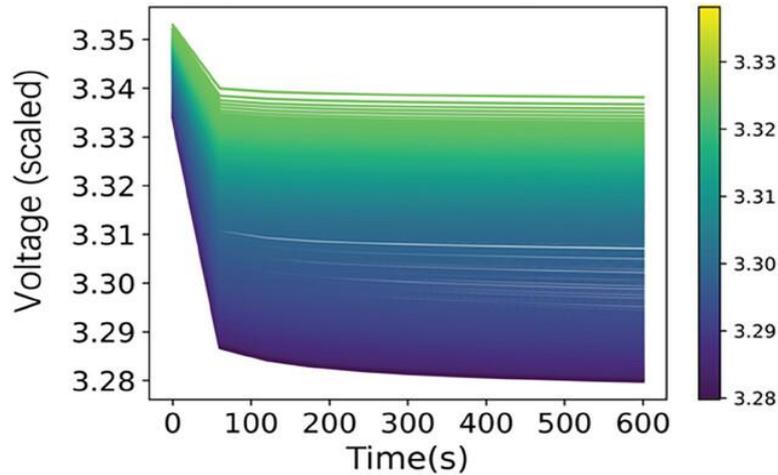


그림 4. 첫 번째 사이클에서 마지막 사이클(200 사이클)까지 셀 번호 13의 이완 시간에 따른 이완 전압. 선의 색상은 600초의 전압에 따라 구분된다.

총 35개의 특징을 표 1에 요약하였다.

표 1. 방전, 충전 및 전압 완화 과정에서 추출된 35가지 특징.

| Feature types | Feature description |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Discharge-related features | $\text{Log}(\text{Imin}(\Delta DQ_{100-10}(V))), \text{Log}(\text{Imean}(\Delta DQ_{100-10}(V))), \text{Log}(\text{Ivar}(\Delta DQ_{100-10}(V))), \text{Log}(\text{I}(\Delta DQ_{100-10}(V) [0])),$ $\text{Log}(\text{I}(\text{skew}(\Delta DQ_{100-10}(V))), \text{Log}(\text{I}(\text{Kur}(\Delta DQ_{100-10}(V)))));$ Slope and Intercept of the linear fit to the capacity fade curve, cycles 2 to 100, 91 to 100 (Slope_DQ, Intercept_DQ); Discharge capacity of 2, 10, and 100 (DQ_n); Max difference of discharge capacity of 100 and 2; Capacity_retention_1:100, 2:1, 99:100 (CR_n). |
| Charge-related features | $\text{Log}(\text{Imin}(\Delta CQ_{100-10}(V))), \text{Log}(\text{Imean}(\Delta CQ_{100-10}(V))), \text{Log}(\text{Ivar}(\Delta CQ_{100-10}(V))), \text{Log}(\text{I}(\Delta CQ_{100-10}(V) [0])),$ $\text{Log}(\text{I}(\text{skew}(\Delta CQ_{100-10}(V))), \text{Log}(\text{I}(\text{Kur}(\Delta CQ_{100-10}(V)))));$ Charge capacity of 2, 10, and 100 (CQ_n); Coulombic efficiency of 2, 10, and 100 (CE_n). |
| Relaxation-related features | Max, Min, Var, Mean, Skew and Kurtosis for the terminal voltage between 1 and 100 cycles. |

2.3 머신러닝 프로세스

전체 데이터 세트를 학습 데이터 세트로 활용했으며, 모델 평가를 위해 4중 교차 검증 전략을 사용했다. 이 방법론에는 데이터 세트를 4개의 상호 배타적 하위 세트로 분할하는 것이 포함되었다. 반복적으로 모델을 4번 학습하고 평가했으며, 각 하위 세트는 한 번은 테스트 세트로 사용되었고 나머지 3개 하위 세트는 집합적으로 학습 세트를 구성했다. 이 4중 교차 검증 방식을 채택함으로써 모델의 성능에 대한 철저하고 신뢰할 수 있는 평가를 보장하여 일반화 기능에 대한 이해를 높였다.

본 연구에서는 두 가지 머신 러닝 방법을 사용했다. Lasso(L1)와 Ridge(L2) 정규화 기술을 결합한 선형 회귀 모델인 ElasticNet과 비선형 회귀 모델인 XGBoost이다. ElasticNet은 잠재적으로 상관 관계가 있는 기능이 있는 고차원 데이터 세트를 처리하는 능력 때문에 선택되었다. ElasticNet은 L1 및 L2 페널티를 모두 통합하여 기능 선택 및 정규화를 허용하여 과적합을 완화하고 일반화 성능을 개선할 수 있다. 반면 XGBoost는 확장성, 효율성 및 데이터의 복잡한 비선형 관계를 처리하는 능력으로 알려진 강력한 gradient-boosting 알고리즘이다. 데이터 세트에서 복잡한 패턴과 상호 작용을 포착하여 예측 정확도를 높일 수 있다. 또한 XGBoost는 기능 중요도에 대한 통찰력을 제공하여 예측에 가장 관련성 있는 변수를 식별하는 데 도움이 된다. XGBoost를 채택한 것은 ElasticNet이 만족스러운 결과를 내지 못했을 때 정확하고 신뢰할 수 있는 예측을 달성하는 데 있어 뛰어난 성능을 보였기 때문이다. ElasticNet과 XGBoost 알고리즘은 모두 지원 정보에서 더 자세히 설명되어 있다.

ML 모델의 성능은 다음 세 가지 통계적 지표를 통해 평가되었다.

Mean absolute error (MAE):

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \quad (3)$$

Root mean square error (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (4)$$

R²:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{k=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (5)$$

여기서, n은 셀의 수를 나타낸다. y_i 그리고 \hat{y}_i 는 샘플 i에 대한 관찰된 사이클 수명과 예측된 사이클 수명을 나타낸다. 평균절대오차(MAE)는 예측과 해당 결과의 근접성을 측정한다. 반면, 오차의 분산을 포착하는 평균제곱근 오차(RMSE)는 MAE에 비해 상당한 편차에 대해 더 높은 민감도를 보인다. 이 두 값의 경우 작은 값은 모델의 좋은 성능을 나타낸다. R²는 백분율로 표현되는 수치이며, 최적의 시나리오에서 R²는 100% 또는 1에 가까워 관찰된 값과 예측된 값 사이에 강력한 일치감이 있음을 나타낸다.

또한, 우리 프로젝트에서는 피어슨 상관 계수를 사용하여 특성과 셀 사이클 수명 간의 관계를 묘사했다. 계수는 [32]에 의해 정의되고 계산된다.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{((x_i - \bar{x})^2) \sqrt{((y_i - \bar{y})^2)}} \quad (6)$$

상관 계수는 -1에서 1의 범위로 제한되며, 이는 두 변수 x와 y 간 상관 관계의 강도와 방향을 나타낸다. 양의 상관 관계는 0과 1 사이의 값을 생성하며, 이는 한 변수가 증가함에 따라 다른 변수가 증가하는 경향이 있음을 나타내며 반대로, 음의 상관 관계는 -1에서 0 사이의 값을 생성하며, 이는 한 변수가 증가함에 따라 다른 변수가 감소하는 경향이 있음을 의미한다. 계수의 해석에는 크기가 포함된다. |0.8|을 초과하는 값은 강한 상관 관계를 나타내는 반면, |0.5|보다 낮은 값은 약한 상관 관계를 나타낸다. |0.5|와 |0.8|의 범위 내에서 중간 강도의 상관 관계가 관찰된다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 다양한 기술적 파라미터(전해질 및 분리막 종류)를 사용하여 셀을 제조했다. 또한 전류밀도, 분리막 두께, 사이클 테스트 중 배터리 셀 구성 요소에 가해지는 압력을 나타내는 구속 압력과 같은 평가 조건 파라미터도 변경했다. 조사된 셀의 자세한 기술적 파라미터는 표 S1 (보조 정보)에 요약되어 있다. 이러한 차이로 인해 셀 간 수명이 변경된다. 그림 5a에서는 조사된 모든 48개 셀의 셀 열화 궤적을 사이클 수명의 함수로 표시했다. 또한 셀의 수명 분포도 그림 S1 (보조 정보)에 표시되어 있다. 수명 종료 용량은 방전 용량이 공칭 용량(사용 가능한 최대 용량)의 80%로 떨어질 때로 정의된다.

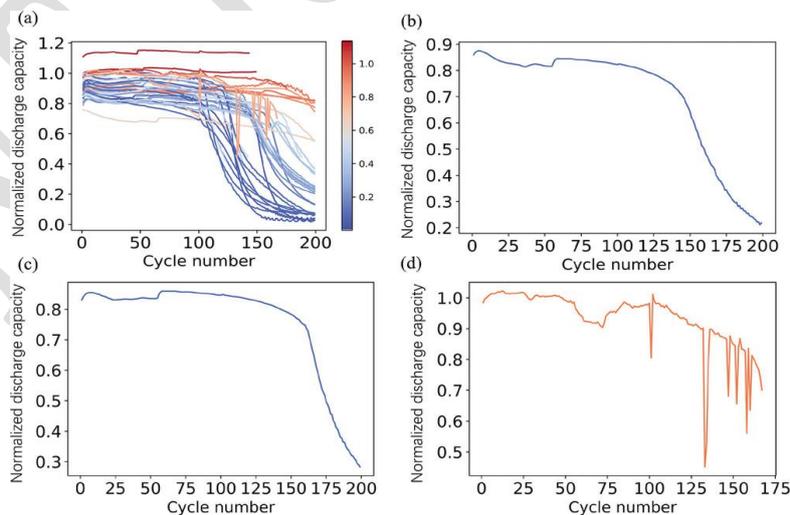


그림 5. a) 검사한 48개 셀의 방전 용량 저하 곡선. 각 선의 색상은 마지막 사이클의 방전 용량으로 구분됩니다. b) 셀 번호 40의 방전 용량 저하 곡선. c) 셀 번호 39의 방전 용량 저하 곡선. d) 변동을 보이는 셀 번호 9의 방전 용량 저하 곡선.

그림 5b는 한 셀(셀 번호 40)의 대표적인 방전 프로파일을 보여준다. 이 셀은 3.7V의 평균 방전 전압에서 0.86mAh의 1차 방전 용량을 보였다. 사이클이 진행됨에 따라 이 셀은 138번째 사이클까지 0.68mAh보다 높은 용량을 보였다. 그 후 방전 용량은 점차 감소하여 200번째 사이클에서 0.21mAh에 도달했다. 그림 5c 에서 동일한 기술적 파라미터를 가진 다른 LMB 셀(셀 번호 39)의 프로파일도 보여주었다. 두 프로파일 이 거의 동일한 저하 궤적을 보였으므로 본 연구에서 조사한 셀의 높은 재현성을 시사한다. 본 연구에서 조사한 대부분의 셀이 셀 번호 40과 유사한 용량 프로파일을 보였지만 셀 간에 불안정한 용량 프로파일도 관찰되었다. 예를 들어, 셀 번호 9의 경우 100번째 사이클 이후 용량 값의 변동을 볼 수 있다(그림 5d). 이러한 불안정한 프로파일은 micro short 또는 전해질 부족과 같은 리튬금속 전극의 불균일한 반응 특성에서 비롯되었다. 실제로 100번째 사이클 이후에 과충전이 발생하는데, 이는 LMB의 전형적인 열화 메커니즘이다. 이러한 유형의 셀은 용량 저하 메커니즘을 이해하는 데 어려움을 겪으며, 이는 이해하기 어렵고 실제 상황과 다르다. 결과적으로 우리는 데이터 세트에서 특정 셀을 제거하기로 했다. 분석에 따라 프로젝트에서 8개의 셀을 제외하여 총 40개의 셀을 남겼다.

다음으로, ElasticNet을 사용하여 사이클 수명을 예측하기 위해 방전 관련 기능, 충전 관련 기능 및 완화 관련 기능을 독립적으로 적용했다. 어떤 기능 하위 집합이 더 나은 예측 결과를 제공할 수 있는지 확인하려고 한다. 그림 6 에서 왼쪽에서 오른쪽으로 다른 기능 하위 집합에 대한 예측 결과를 표시한다.

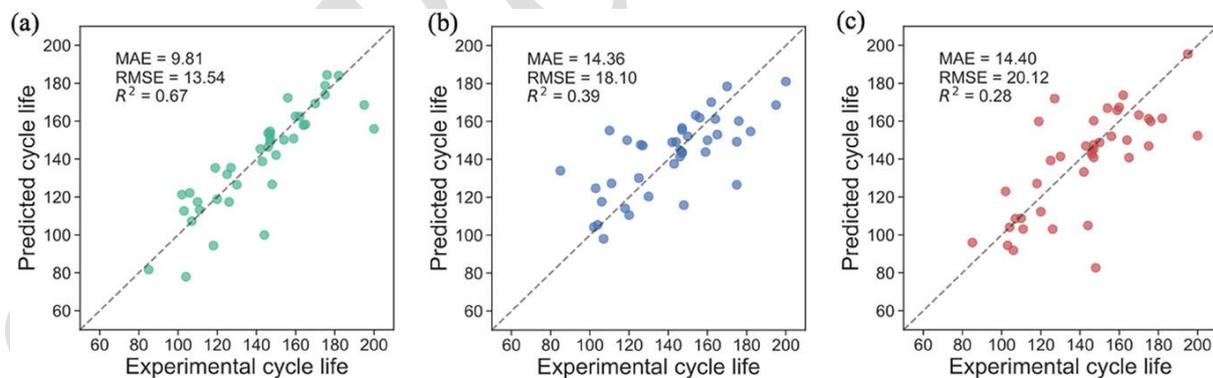


그림 6. ElasticNet 모델을 사용하여 다양한 기능 집합에 대한 관측 및 예측 사이클 수명에 대한 패리티 플롯. a) 방전 관련 기능 하위 집합. b) 충전 관련 기능 하위 집합. c) 이완 관련 기능 하위 집합.

그림 6 의 X 및 Y축은 각각 실험적으로 관찰된 사이클 수명과 4중 교차 검증 후 ML 예측 사이클 수명의 평균 값을 나타낸다. 그림 6a 는 방전 관련 기능을 사용한 예측 결과를 보여주며, 테스트 MAE는 9.81, RMSE는 13.54, R^2 는 0.67로 세 가지 머신 러닝 방법 중 가장 좋은 예측 성능이다. 충전 관련 기능(그림 6b) 및 이완 관련 기능(그림 6c)의 경우 parity 플롯이 점점 더 분산되고 MAE 및 RMSE가 커지는 반면 R^2 는 작아져

예측 결과가 첫 번째 상황보다 나빠진다. 그러나 이러한 우수성에도 불구하고 R^2 값이 0.67인 방전 관련 기능만을 사용하여 달성한 예측 성능은 예상 기준을 충족하지 못했다. 따라서 예측 정확도를 높이기 위해 기능 선택 프로세스와 사용된 머신 러닝 방법론을 모두 최적화하고자 했다.

특징 부분에서는 데이터 세트의 변수들 간에 피어슨 상관 계수 히트맵 행렬을 매핑하였는데, 여기에는 특징 간, 특징과 대상 값이 포함되며 이는 그림 7a 에 표시되어 있다.

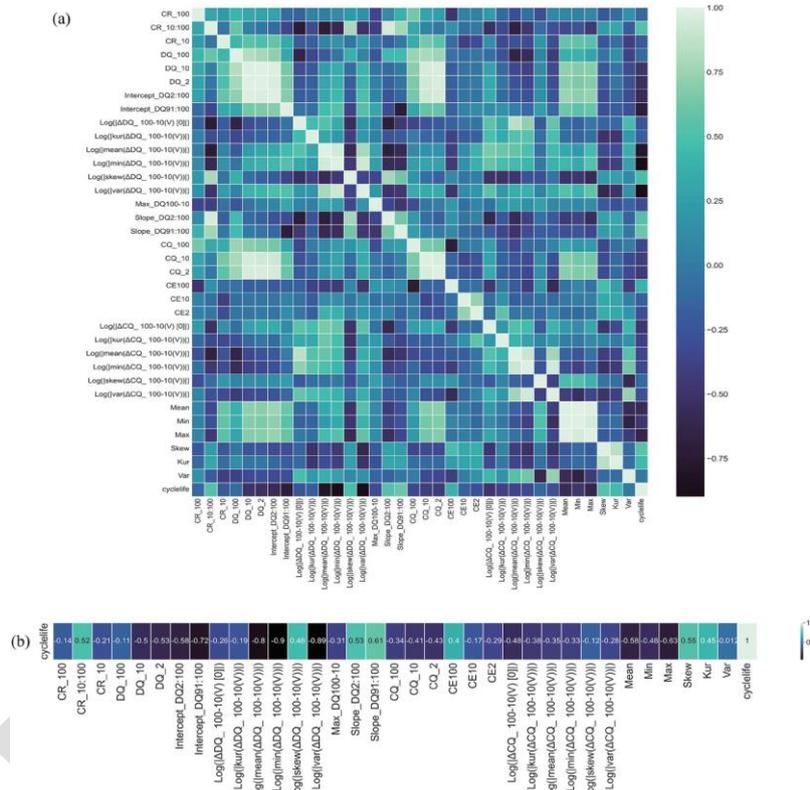


그림 7. a) 데이터 세트의 변수들의 관계 히트맵 행렬. b) 40개 셀의 사이클 수명에서 관찰된 대상 값에 대한 특성의 피어슨 상관 계수.

행과 열이 특징과 관찰된 사이클 수명을 나타내고, 각 셀이 해당 변수 간의 상관 계수를 포함하는 정사각형 행렬이다. 두 특징 간의 상관 계수는 해당 특징 간의 선형 연결의 크기와 방향을 측정하여 한 특징의 변화가 다른 특징의 변화에 어떻게 대응하는지에 대한 통찰력을 제공한다. 우리 연구에서 가장 중요한 상관관계는 상관 행렬의 가장 오른쪽 열인 특징과 관찰된 사이클 수명 간의 관계에 초점을 맞춰야 한다. 계수 값에서 두 특징 간에 존재하는 상관 관계를 명확하게 이해할 수 있다. 계수가 높은 특징은 사이클 수명에 대한 중요한 예측 변수로 간주된다.

그림 7b 에서 방전 관련 특성의 계수는 충전 관련 특성 및 이완 관련 특성의 계수보다 상대적으로 높다. 일부 특성은 관찰된 사이클 수명과 강한 상관 관계를 보인다. 예를 들어 가장 상관 관계가 높은 특성은 ΔDQ_{100-10} (V)의 최소값의 로그로, 관찰된 사이클 수명과 음의 피어슨 상관관계수($r=-0.9$)를 갖는다. 다음은 ΔDQ_{100-10} (V)의 분산 값의 로그이다. 그러나 100번째 사이클의 방전 용량, 100번째 사이클의 쿨롱 효율, 이완 단자 전압의 분산과 같이 관찰된 사이클 수명과 매우 약한 상관 관계를 보이는 특성도 여러 개 있다.

여기서 우리는 데이터 세트에 있는 셀의 여러 가지 특징을 선택하고 이러한 특징의 함수로 관찰된 셀의 사이클 수명을 그림 8 에 표시한다.

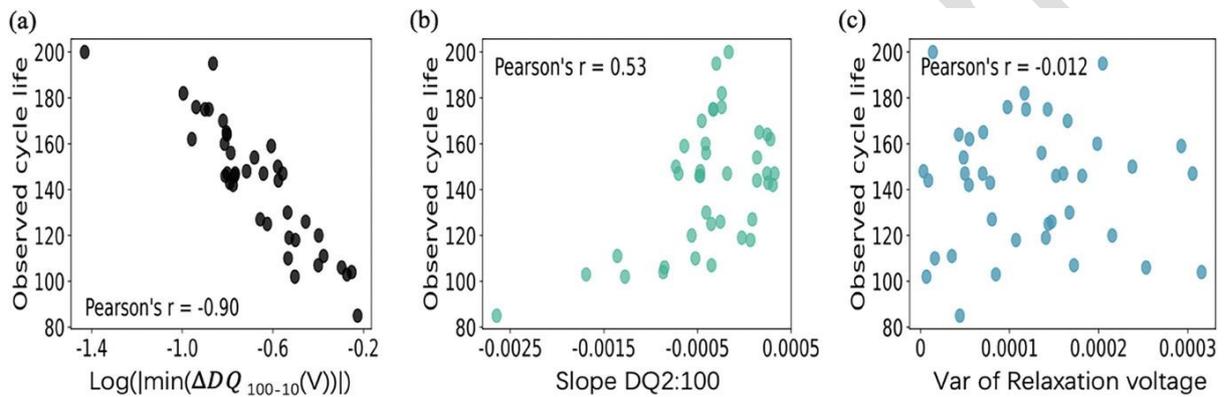


그림 8. 다양한 특성에 대한 함수로 표시된 셀의 사이클 수명. a) ΔDQ_{100-10} (V)의 최소값에 따른 사이클 수명. b) 2번째 사이클과 100번째 사이클 사이의 방전 용량 기울기에 따른 사이클 수명. c. 1번째 사이클과 100번째 사이클 사이의 이완 전압 분산에 따른 사이클 수명.

그림 8a 에서, 특성 " $\log(|\min(\Delta DQ_{100-10}(V))|)$ "는 피어슨 상관관계수 절대값이 0.8을 넘어서는 것으로 입증된 바와 같이 강한 상관 관계를 보인다. 셀의 사이클 수명은 특성과 명백한 선형 관계를 갖는다. 우리의 계산이 단순히 ΔDQ_{100-10} (V)의 요약 통계를 추출하는 것을 수반하지 않았다는 점을 강조하는 것이 중요하다. 오히려 우리는 상용 로그를 계산했다. 우리의 조사에서 로그 함수를 다룰 때, ΔDQ_{100-10} (V)가 0에 가까워질수록 방전 용량-전압 곡선 간의 차이가 줄어들어 더 음의 로그 값이 생성된다. 시각적 표현에 따르면, 로그 값의 음수가 클수록 관찰된 셀의 사이클 수명이 길어져 눈에 띄는 용량 저하가 줄어든다.

그림 8b는 2번째 사이클에서 100번째 사이클까지의 방전용량 기울기와 사이클 수명 사이의 상관관계를 보여주며, 적당한 상관 관계($r = 0.53$)를 보여준다. 이 플롯은 점진적이지만 눈에 띄지 않는 상승 추세를 보여준다. 수명이 짧은 셀의 경우 저하가 비교적 빨리 감소하는 경향이 있어 그래프에서 입증된 것처럼 기울기가 더 가파르다. 사이클 수명이 긴 셀의 경우 기울기가 덜 부정적이며 저하 궤적이 더 완만한 감소를 보인다. 그러나 데이

터 세트를 분석하여 사이클 수명이 긴 셀에 대한 몇 가지 불확실성을 확인했으며, 이는 이 특징과 사이클 수명의 적당한 상관 관계로 설명할 수 있다.

그림 8c 에서 데이터 포인트는 이전 두 가지 특징보다 훨씬 더 분산되어 있는데, 이는 관찰된 사이클 수명과 1 번째 사이클에서 100번째 사이클까지의 이완 전압 분산 사이에 약한 상관관계가 있음을 의미한다. 따라서 이 특정 특징은 셀 사이클 수명에 대한 예측 인자로 간주되지 않는다. 검사 결과에 따르면 방전 관련 특징 9개와 이완 관련 특징 3개가 셀 사이클 수명과 강하거나 중간 정도의 상관관계를 보이는 것으로 확인되었다. 그럼에도 불구하고 모든 충전 관련 특징은 셀 사이클 수명과 약한 상관관계를 보인다. 이 12가지 특징은 다음 연구에 사용하기 위해 선택되었다.

다음으로, ML 방법 부분에서는 예측 성능을 활용하기 위해 ElasticNet과 XGBoost ML 알고리즘을 12개의 선택된 기능에 각각 구현했다. 12개의 선택된 기능을 사용한 XGBoost와 ElasticNet 기반 예측 결과는 그림 9 에 나와 있다.

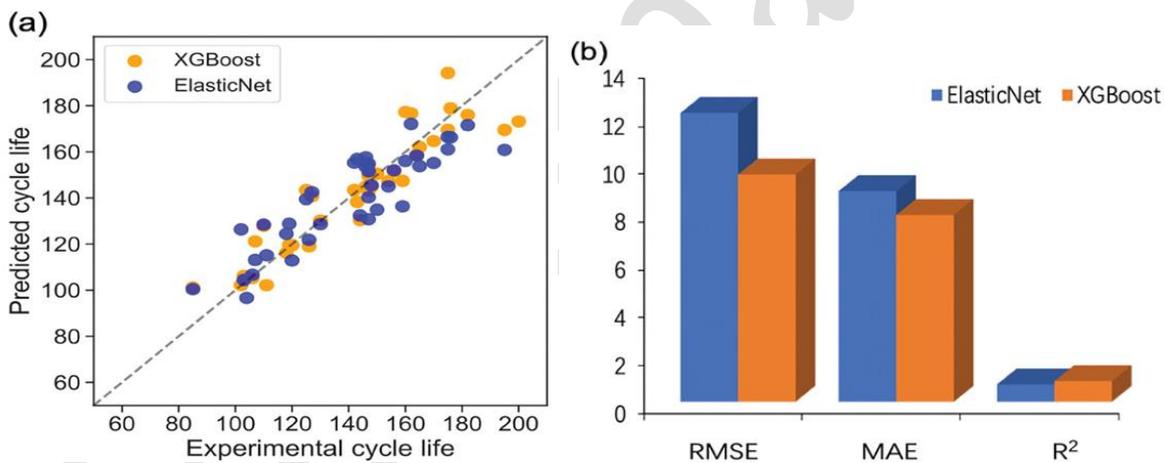


그림 9. a). 12개 특징에 ElasticNet과 XGBoost를 사용한 패리티 플롯. b). 예측 결과 히스토그램. 파란색 막대는 ElasticNet의 결과를 나타내고 주황색 막대는 XGBoost를 나타낸다.

Parity 플롯에서 ElasticNet의 플롯이 XGBoost보다 더 산포되어 있는 것이 분명하다. 또한 예측 결과에 따르면 XGBoost는 RMSE와 MAE가 각각 9.49와 7.8로 약간 감소한 반면 ElasticNet의 RMSE와 MAE는 각각 12.06과 8.8인 것을 알 수 있다. 한편, 이 두 모델의 R^2 는 0.86과 0.72로 비선형 ML 모델인 XGBoost가 ElasticNet보다 셀 사이클 수명에 대한 예측 성능이 더 우수함을 보여준다. 따라서 XGBoost를 기반으로 ML 모델을 구축하기로 결정했다.

잠재적인 특징 overfitting을 제거하기 위해 12개 특징에 대한 exhaustive feature selection(EFS)을 수행했다. EFS는 지정된 평가 지표를 사용하여 최적의 특징 하위 집합을 공정하게 평가하는 접근 방식이다. 이 방법은 모든 가능한 조합의 평가를 보장하여 과도한 계산 비용 없이 포괄적인 분석을 보장한다. EFS를 통해 12개 특징에서 총 4095개의 특징 조합이 생성되었고, 각 조합은 4중 교차 검증을 통해 XGBoost로 평가되었으며, 다양한 특징 번호(n)에 대한 최적의 예측 성능이 식별되었고, 결과는 표 2에 제시된다.

표 2. 특징 개수의 함수로 철저한 기능 선택을 사용할 때 가장 좋은 R^2 점수와 기능 하위 집합.

| n | Best R^2 | Feature combination |
|----|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 0.722 | $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$ |
| 2 | 0.854 | $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, slope_DQ2:100 |
| 3 | 0.871 | Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$ |
| 4 | 0.874 | Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, Slope_DQ91:100 |
| 5 | 0.884 | Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, Slope_DQ2:100, Mean |
| 6 | 0.890 | CR_10:100, Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, Slope_DQ2:100, Mean |
| 7 | 0.877 | CR_10:100, Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, Slope_DQ2:100, Slope_DQ91:100, Mean |
| 8 | 0.885 | CR_10:100, Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{mean}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, Slope_DQ2:100, Mean, Slope_DQ91:100 |
| 9 | 0.871 | CR_10:100, DQ_2, Intercept_DQ2:100, Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{mean}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, Slope_DQ91:100, Mean |
| 10 | 0.870 | CR_10:100, DQ_2, Intercept_DQ2:100, Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{mean}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, Slope_DQ91:100, Mean, Max |
| 11 | 0.857 | CR_10:100, DQ_2, Intercept_DQ91:100, $\text{Log}(\{\min(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{var}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, $\text{Log}(\{\text{mean}(\Delta DQ_{100-10}(V))\})$, Slope_DQ2:100, Slope_DQ91:100, Mean, Max, Skew |
| 12 | 0.859 | All features |

표 2는 $n = 3$ 에서 $n = 10$ 의 범위 내에서 점수에 최소한의 변화가 있음을 보여준다. 그러나 이 범위를 벗어난 값의 경우 $n < 3$ 및 $n > 10$ 모두 비교적 큰 편차가 관찰되었다. 이 모델은 $n = 6$ 에서 가장 정확한 예측을 제공하며, 그 결과 R^2 값은 0.89이다. 각 셀의 6가지 특징 값은 표 S2 (보조 정보)에 나와 있다. 이 특정 특징 집합의 사용을 설명하는 패리티 플롯은 그림 10a에 나와 있으며 $RMSE = 8.29$ 이고 $MAE = 6.45$ 이다.

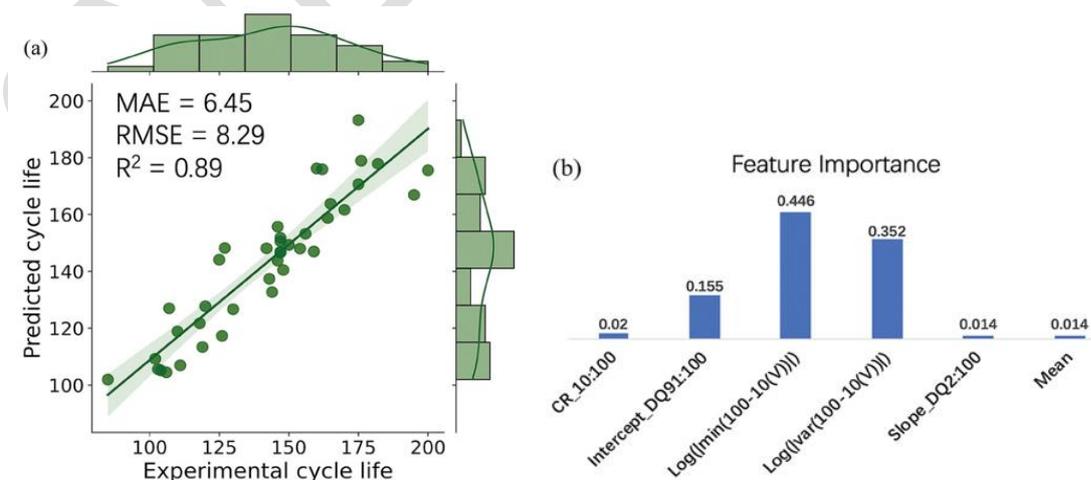


그림 10. a) 6가지 특징을 사용한 XGBoost를 사용한 최적 예측의 패리티 플롯. b) 수명 예측에서 6가지 특징

에 대한 상대적 특징 중요도 순위.

이 6가지 특징 하위 집합에 따라, 우리는 특징 중요도를 분석했다. 그림 10b 에서, 6가지 특징의 특징 중요도가 표시되어 있으며, 다른 특징은 모델에 대해 다른 상대적 중요도를 갖는다. 이 특징 하위 집합에서, 최소값의 로그와 ΔDQ_{100-10} (V)의 분산 값과 같은 방전 전압 관련 특징은 모델 성능에서 중요한 역할을 하며, 이 경우 ΔDQ_{100-10} (V)의 최소값의 로그가 가장 중요한 특징이다. 2번째 사이클과 100번째 사이클 사이의 방전 용량의 선형적 적합의 기울기와 이완 전압의 평균값은 모델에 동일한 기여를 하지만 상대적 중요도는 가장 낮고, 10에서 100까지의 용량 유지의 특징 중요도는 둘 다보다 높지만, 피어슨 상관계수에 따르면 이 두 특징에 비해 관찰된 사이클 수명과 상관계수가 약하여 예측 결과의 오차를 줄이는 능력이 더 높지만 사이클 수명과 선형 관계가 덜하다. 철저한 특징 선택 방법과 고급 ML 방법인 XGBoost를 사용하여 LMB 사이클 수명에 대한 만족스러운 ML 모델을 실현했으며, 이를 "XGB-LMBCLpredictor"라고 명명했다.

마지막으로, 우리는 우리 모델이 사이클 수명을 정확하게 예측할 수 있는지 테스트하기 위해 보이지 않는 데이터인 8개의 새로운 NMC811/Li 금속 셀을 사용하여 모델 "XGB-LMBCLpredictor"를 적용했다. 셀의 세부 정보는 보조 정보에 나와 있다. 여기서 한 셀은 불안정한 용량 프로필로 인해 버려졌습니다. 예측 결과는 그림 11에 나와 있으며, 테스트 데이터의 MAE와 RMSE는 비교적 작고 테스트 오류(평균 절대 백분율 오류: MAPE)는 6.6%이다. 달성된 RMSE 및 MAE 값은 모델이 합리적인 정확도로 예측을 제공한다는 것을 시사한다. 비교적 낮은 MAPE는 특히 백분율 편차를 고려할 때 모델의 정확도를 강화한다. 이러한 지표에서 알 수 있듯이 모델의 성능은 정확한 사이클 수명 예측에 적합하다.

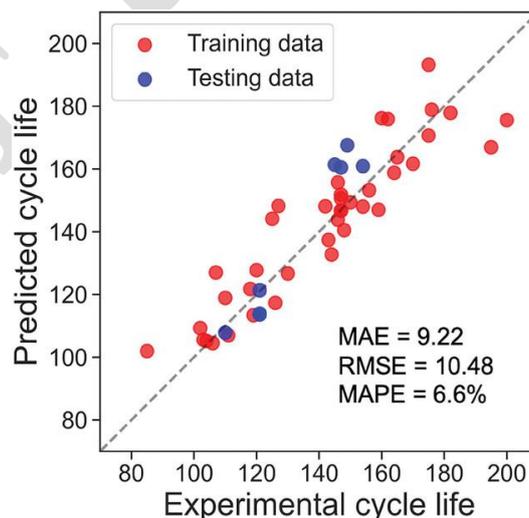


그림 11. 8개의 새로운 NMC811/Li 금속 셀에 대한 예측 결과, 빨간색 점은 훈련 데이터를 나타내고 파란색 점은 테스트 데이터를 나타낸다.

4. 결론

기계 학습 모델링을 활용하면 배터리 진단 및 예측에 큰 잠재력이 있다. 개발, 제조 및 최적화를 포함한 다양한 측면에서 가능성을 제공한다. 본 연구에서는 ML 방법을 사용하여 복잡한 분해 메커니즘을 모델링하고 다양한 사이클 프로세스에서 생성된 다양한 기능을 통해 NMC811/Li 금속 배터리의 사이클 수명을 예측하는 데 중점을 둔다. NMC811/Li 금속 배터리의 분해 데이터 48개를 기록하고 데이터에서 생성된 기능을 방전 관련 기능, 충전 관련 기능, 이완 관련 기능의 세 그룹으로 분류한다. 선형 회귀 모델 ElasticNet을 먼저 다양한 기능 그룹에서 사용했지만 예측 성능이 만족스럽지 않았고, 피어슨 상관관계 분석을 통해 사이클 수명과 강하거나 적당한 상관 관계가 있는 35개 기능 중 12개 기능을 선택하고 비선형 회귀 모델 XGBoost를 적용하여 셀의 사이클 수명을 예측했다. ElasticNet의 결과와 비교했을 때, XGBoost는 약 9.49의 RMSE와 7.8의 MAE로 셀 사이클 수명 예측에 훨씬 우수하다. 포괄적인 특징 선택 결과에 따르면 12개 특징 중 6개 특징이 RMSE를 8.29로, MAE를 6.45로, R^2 를 0.89로 증가시키는 최상의 예측 결과를 제공할 수 있으며, 여기서 $\text{Log}(|\text{min}(\Delta DQ_{100-10}(V))|)$ 가 수명 예측에 44% 이상을 기여하는 가장 중요한 기능으로 밝혀졌다. 마지막으로, 보이지 않는 데이터를 테스트하여 최상의 모델은 6.6%의 테스트 오류를 달성했는데, 이는 머신러닝 모델 "XGB-LMBCLpredictor"가 LMB의 사이클 수명 예측에 적합하다는 것을 나타낸다.

기계 학습 알고리즘의 기능을 활용한 조사를 통해 LMB의 사이클 수명을 예측하는 데 있어 더욱 높은 정밀도와 신뢰성을 확보하는 것이 목표이다. 예측 정밀도의 지평을 넓힘으로써, 본 연구는 LMB 발전과 구현에 대한 단서를 제공할 잠재력이 있다. 이는 에너지저장 분야에서 혁신적인 결과를 가져와 에너지 저장 솔루션의 안전성 향상, 효율성 향상, 수명 연장을 보장할 수 있다.

➤ 57개 제작된 셀 중 테스트에 사용된 48개와 마지막 test용으로 사용한 9개 셀 특징

| ML construction data | | | | | |
|----------------------|-----------------|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|
| Cell ID | Electrolyte | Separator thickness | Confining pressure | Disch. current density | Ch. current density |
| | | | kPa | mA/cm ² | mA/cm ² |
| 1 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 6 | 0.6 |
| 2 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 6 | 0.6 |
| 3 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 0.6 | 3 |
| 4 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 0.6 | 3 |
| 5 | 4M LiFSI in DME | 18 | 300 | 6 | 0.6 |
| 6 | 4M LiFSI in DME | 18 | 300 | 6 | 0.6 |
| 7 | 4M LiFSI in DME | 18 | 300 | 0.6 | 3 |
| 8 | 4M LiFSI in DME | 18 | 300 | 0.6 | 3 |

| | | | | | |
|-------------|----------------------------------------------------------|----|-----|-----|-----|
| 9 | 4M LiFSI in DME | 18 | 600 | 6 | 0.6 |
| 10 | 4M LiFSI in DME | 18 | 600 | 6 | 0.6 |
| 11 | 4M LiFSI in DME | 18 | 600 | 0.6 | 3 |
| 12 | 4M LiFSI in DME | 18 | 600 | 0.6 | 3 |
| 13 | 1M LiPF6 in FEC/E MC(1:3vol%) | 18 | 100 | 6 | 0.6 |
| 14 | 1M LiPF6 in FEC/E MC(1:3vol%) | 18 | 100 | 6 | 0.6 |
| 15 | 1M LiPF6 in FEC/E MC(1:3vol%) | 20 | 100 | 6 | 0.6 |
| 16 | 1M LiPF6 in FEC/E MC(1:3vol%) | 20 | 100 | 6 | 0.6 |
| 17 | 0.6 M LiDFOB and 0.6 M LiBF4 in FE C:DEC (1:2 v:v) | 18 | 100 | 6 | 0.6 |
| 18 | 0.6 M LiDFOB and 0.6 M LiBF4 in FE C:DEC (1:2 v:v) | 18 | 100 | 6 | 0.6 |
| 19 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 6 | 3 |
| 20 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 6 | 3 |
| 21 | 4M LiFSI in DME | 20 | 100 | 6 | 3 |
| 22 | 4M LiFSI in DME | 20 | 100 | 6 | 3 |
| 23 | 4M LiFSI in DME | 32 | 100 | 6 | 3 |
| 24 | 4M LiFSI in DME | 32 | 100 | 6 | 3 |
| 25 | 4M LiFSI in DME | 14 | 100 | 6 | 3 |
| 26 | 4M LiFSI in DME | 14 | 100 | 6 | 3 |
| 27 | 4M LiFSI in DME | 10 | 100 | 6 | 3 |
| 28 | 4M LiFSI in DME | 10 | 100 | 6 | 3 |
| 29 | 4M LiFSI in DME | 27 | 100 | 6 | 3 |
| 30 | 4M LiFSI in DME | 27 | 100 | 6 | 3 |
| 31 | 4M LiFSI in DME | 19 | 100 | 6 | 3 |
| 32 | 4M LiFSI in DME | 19 | 100 | 6 | 3 |
| 33 | 4M LiFSI in DME | 23 | 100 | 6 | 3 |
| 34 | 4M LiFSI in DME | 23 | 100 | 6 | 3 |
| 35 | 4M LiFSI in DME | 15 | 100 | 6 | 3 |
| 36 | 4M LiFSI in DME | 15 | 100 | 6 | 3 |
| 37 | 4M LiFSI in DME | 11 | 100 | 6 | 3 |
| 38 | 4M LiFSI in DME | 11 | 100 | 6 | 3 |
| 39 | 4M LiFSI in DME | 10 | 100 | 6 | 3 |
| 40 | 4M LiFSI in DME | 10 | 100 | 6 | 3 |
| 41 | 4M LiFSI in DME | 22 | 100 | 6 | 3 |
| 42 | 4M LiFSI in DME | 22 | 100 | 6 | 3 |
| 43 | 4M LiFSI in DME | 23 | 100 | 6 | 3 |
| 44 | 4M LiFSI in DME | 23 | 100 | 6 | 3 |
| 45 | 4M LiFSI in DME | 13 | 100 | 6 | 3 |
| 46 | 4M LiFSI in DME | 13 | 100 | 6 | 3 |
| 47 | 4M LiFSI in DME | 19 | 100 | 6 | 3 |
| 48 | 4M LiFSI in DME | 19 | 100 | 6 | 3 |
| Unseen data | | | | | |
| 49 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 1.5 | 0.6 |
| 50 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 1.5 | 0.6 |
| 51 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 1.5 | 0.6 |
| 52 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 3 | 3 |
| 53 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 3 | 3 |
| 54 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 3 | 3 |

| | | | | | |
|----|-----------------|----|-----|---|---|
| 55 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 6 | 3 |
| 56 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 6 | 3 |
| 57 | 4M LiFSI in DME | 18 | 100 | 6 | 3 |

SNE Research