

차량용 12-V 납축전지의 충·방전 모델링

김의성 · 전세훈 · 전원진 · 신치범[†] · 정승면* · 김성태*

아주대학교 에너지시스템학부
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산5
*현대자동차
445-706 경기도 화성시 장력동 772-1
(2007년 2월 9일 접수, 2007년 3월 1일)

Modeling of the Charge-discharge Behavior of a 12-V Automotive Lead-acid Battery

Ui Seong Kim, Sehoon Jeon, Wonjin Jeon and Chee Burm Shin[†], Seung Myun Chung* and Sung Tae Kim*

Ajou University, Division of Energy Systems Research, San 5, Wonchun-dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-748, Korea
*Hyundai Motor Company, 772-1, Jangduk-dong, Hwaseong 445-706, Korea
(Received 9 February 2007; accepted 1 March 2007)

요 약

자동차 전기장치 시스템을 최적화하기 위해서는 차량용 납축전지의 충전 및 방전 거동을 예측할 수 있는 모델링 기술이 필요하다. 본 연구에서는 유한요소법을 이용하여 차량용 12-V 납축전지의 충전 및 방전 거동을 예측할 수 있는 2차원 모델링을 수행하였다. 이 연구에 사용된 수학적 모델에는 전기화학반응 속도론, 전해질의 유동, 대류에 의한 이온의 전달현상, 전극의 시간에 따른 공극률의 변화 등이 고려되었다. 모델링의 신뢰성을 검증하기 위하여 방전 및 충전 실험을 수행하였다. 방전 실험은 25 °C에서 C/5, C/10 및 C/20의 방전율에 대하여 수행하였고, 충전 실험은 25 °C에서 정전류-정전압 방법으로(제한전류 30A, 제한전압 14.24 V) 수행하였다. 모델에 근거하여 예측된 충·방전 거동은 충·방전 실험결과와 잘 일치하였다. 또한 2차원 모델링을 통하여 충·방전이 진행되는 동안 실제로 측정이 불가능한 납축전지 내부의 전류밀도, 전해액의 농도 및 충전상태(state of charge; SOC)의 분포를 예측할 수 있었다.

Abstract – For an optimal design of automotive electric system, it is important to have a reliable modeling tool to predict the charge-discharge behaviors of the automotive battery. In this work, a two-dimensional modeling was carried out to predict the charge-discharge behaviors of a 12-V automotive lead-acid battery. The model accounted for electrochemical kinetics and ionic mass transfer in a battery cell. In order to validate the modeling, modeling results were compared with the experimental data of the charge-discharge behaviors of a lead-acid battery. The discharge behaviors were measured with three different discharge rates of C/5, C/10, and C/20 at operating temperature of 25 °C. The batteries were charged with constant current of 30A until the charging voltage reached to a predetermined value of 14.24 V and then the charging voltage was kept constant. The discharge and charge curves from the measurements and modeling were in good agreement. Based on the modeling, the distributions of the electrical potentials of the solid and solution phases, the porosity of the electrodes, and the current density within the electrodes as well as the acid concentration can be predicted as a function of charge and discharge time.

Key words: Lead-Acid Battery, Charge, Discharge, Model, Finite Element Method

1. 서 론

12-V 납축전지는 2차 전지의 한 종류로, PbO₂의 양극과 다공성 Pb의 음극 및 황산 전해질로 구성되어 있다. 납축전지는 다른 2차 전지에 비해 가격이 저렴하고 안정성이 뛰어난 장점 때문에, 현재 까지도 차량의 시동(starting), 점등(lighting), 점화(ignition) 기능을 비롯하여 차량의 전기 부하가 공급장치의 용량을 초과할 경우 여분

의 에너지를 공급하는 역할을 담당하고 있다. 차세대 차량에서는 조향(steering), 제동(braking), 공조(air-conditioning) 등의 기계적 구성 요소가 안전성, 경제성, 안락함 등의 이유로 동일 기능을 수행하는 전기적 구성요소로 대체되고 있다. 이는 납축전지에 요구되는 전기 부하가 급속도로 증가하는 것을 의미한다. 이와 같이 좀 더 가혹해진 충·방전 환경에서 납축전지는 안정적으로 작동하여 차량에 충분한 전원을 공급할 수 있어야 한다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 실제 차량에서 사용하고 있는 납축전지의 설계와 성능 개선은 대부분 시행착오로 이루어져 왔다. 이러한 방법에는 시간과 노력이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cbshin@ajou.ac.kr

많이 필요하다. 따라서 충·방전 특성을 예측할 수 있는 모델링 방법론을 개발하고, 이에 근거하여 납축전지의 이용 효율을 극대화하며, 필요한 경우 기존에 사용하고 있는 납축전지의 설계 사양을 변경할 수 있는 기술이 필요하게 되었다[1-3].

Tiedemann 등[4]은 납축전지의 방전 거동을 예측하기 위하여 전극반응과 전하이동, 다공성 구조를 가진 전극에서의 물질전달이 고려된 1차원 모델을 제안하였다. Vaaler 등[5]은 이 모델을 확장하여, 전류밀도분포와 양극 판의 전위분포를 예측하였다. Tiedemann 등[6]은 양극 판 뿐만 아니라 음극 판에서의 전류밀도분포와 전위분포를 예측할 수 있는 다공성 전극모델을 제안하였다. Morimoto 등[7]은 전극이 균질하다는 가정[4-6]을 배제한 2차원 모델링을 통해 전류밀도분포와 전위분포를 예측하였다. Bernadi 등[8]은 전류밀도분포와 전위분포뿐만 아니라 전해액의 농도, 반응속도, 공극률 변화를 예측하였다. 위의 연구들은 방전반응에 대해서만 수행되었다.

Gu 등[1]은 정전류 충전반응(25 °C, -18 °C)에서의 전압변화와 전해액 농도변화를 예측을 하였다. Maja 등[9]은 활물질의 공극률과 황산의 양, 충전양상이 충전성능에 어떠한 영향을 미치는지 설명하였다. Gu 등[3]은 충전반응에 대한 2차원 모델을 제시하였다.

본 연구에서는 다른 연구결과들에서 나타난 한계를 극복하기 위하여 전기화학 반응, 전해질의 유동 및 대류에 의한 이온의 전달, 전극의 공극률 등의 여러 현상들이 복합적으로 고려된 수학적 모델을 설정하였다. 또한 유한요소법을 이용하여 2차원 모델의 수치해를 구할 수 있는 전산모사 소프트웨어를 개발하여 상용 수치해석 소프트웨어를 이용한 연구와 차별성을 두었다. 그리고 자체 제작한 납축전지가 아닌 상용 12-V 납축전지(현대에너지셀의 90 Ah급 납축전지)를 이용하여 충·방전실험을 수행하였고, 이 실험결과와 모델링 결과를 비교하여 모델링의 신뢰성을 검증하였다.

2. 수학적 모델

2-1. 납축전지

Fig. 1은 납축전지 단면의 개략도이다. 납축전지는 양극의 PbO₂와 음극의 Pb가 황산이온과 반응하여 PbSO₄와 물을 만드는 방전반

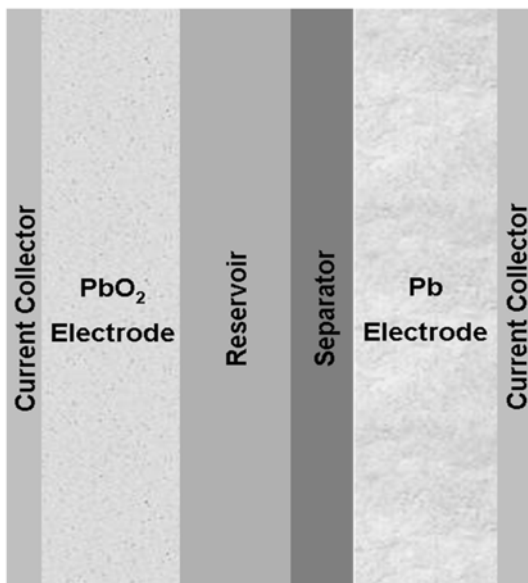
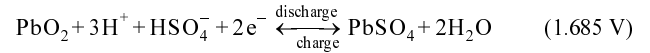


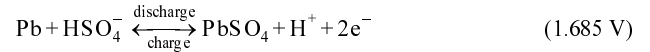
Fig. 1. Schematic illustration of a lead-acid cell.

응을 통해 화학에너지를 전기에너지로 변환한다. 또한 PbSO₄와 물이 분해되어서 PbO₂와 Pb로 환원되는 충전반응을 통해 본래의 방전가능 상태로 복귀한다. 다음은 납축전지 내부에서 일어나는 화학반응을 표시한 반응식이다.

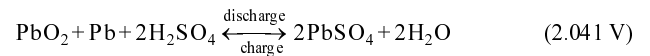
(납축전지 양극에서의 반응)



(납축전지 음극에서의 반응)



(납축전지 전체의 반응)



2-2. 지배방정식

12-V 납축전지의 정전류(정전압) 충·방전 특성을 모델링하기 위하여, 납축전지 내부에서 발생하는 여러 가지 물리화학적 현상들[3]에 대하여 고찰하였다. 납축전지에 사용되는 고체형태의 전극 내부에는 많은 세공들이 존재한다. 이 세공들 안에는 전해액으로 사용되는 황산용액이 함침되어 있다. 본 연구에서 설정한 수학적 모델에는 전극의 고체부분과 전극에 함침된 전해질 용액의 전하량 보존, 유동 및 대류에 의한 이온의 질량 보존, Butler-Volmer의 전기화학 반응속도, 충전상태를 나타내는 SOC(state of charge)의 변화, 그리고 전극의 공극률 변화를 나타내는 미분방정식들이 포함되어 있다.

먼저 전극의 고체부분과 전극에 함침된 전해질 용액의 전하량 보존을 나타내는 미분방정식에 대하여 살펴보겠다. 방전 및 충전반응이 일어나면서 발생하는 총 전류밀도(*i*)는 고체형태의 전극 반응에서 흐르는 전류밀도(*i_s*)와 전해질 용액에서 흐르는 전하의 이동으로 생기는 전류밀도(*i_l*)의 합으로 표현된다. 또한 고체 전극에서 흘러나온 전하가 반드시 세공 속의 액상으로 흐른다는 가정을 통해, 총 전류밀도의 divergence는 0이 된다. 이를 정리하면 다음과 같다.

$$i = i_s + i_l \quad (1)$$

$$\nabla \cdot i_s + \nabla \cdot i_l = 0 \quad (2)$$

전해질 용액에서 흐르는 전하 홀릭스(flux)는 전극 활물질과 전극 기공 속의 전해액간 계면의 넓이(A)와 Butler-Volmer의 전기화학 반응속도 식으로 정의되는 전달전류밀도(transfer current density, *j*)의 곱으로 표현된다.

$$\nabla \cdot i_l = Aj \quad (3)$$

$$j = i_0 \left(\frac{c}{c_{ref}} \right) \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right] \quad (4)$$

여기서 과전위 η 는 PbO₂에 대하여 $\eta = \phi_s - \phi_l - \Delta U_{PbO_2}$, Pb에 대하여 $\eta = \phi_s - \phi_l$ 로 정의된다. PbO₂의 경우, 평형전위(ΔU_{PbO_2})는 전극과 전해액의 조성과 온도의 함수이다. 본 수학적 모델에서는 모델의 단순화를 위하여 이 평형전위를 상수(2.05)로 가정하였다. 그리고 α_a (α_c)는 양극(음극)의 겉보기 전달 상수(anodic(cathodic) apparent

transfer coefficient)이다($\alpha_a=1.5, \alpha_c=0.6$).

고체전극의 전류밀도(i_s)는 옴의 법칙에 따라 고체내부의 전위 기울기에 비례한다.

$$i_s = -\sigma^{eff} \nabla \Phi_s \tag{5}$$

여기서 다공성 고체전극의 전도도(σ)는 공극률($\epsilon = 0.6$)로 보정한 유효전도도 값을 사용하였다.

$$-\sigma^{eff} = \sigma(1-\epsilon)^{1.5} \tag{6}$$

전극 세공 속의 전해액의 전류밀도(i_l)는 전위기울기와 전해액의 농도기울기에 비례한다.

$$i_l = -\kappa^{eff} \nabla \Phi_l - \kappa_D^{eff} \nabla (\ln c) \tag{7}$$

여기서 κ_D^{eff} 는 이온의 확산에 의해 이동하는 하전입자들의 속도로 측정되는 확산전도도 값이다. 이를 토대로, 고체부분과 전극에 함침된 전해질 용액의 전하량 보존을 나타내는 미분방정식을 나타내면 다음과 같다.

(고체전극의 전하량 보존 방정식)

$$\nabla \cdot (\sigma^{eff} \nabla \Phi_s) - A_j = 0 \tag{8}$$

(전해질 용액의 전하량 보존 방정식)

$$\nabla \cdot (\kappa^{eff} \nabla \Phi_l) + \nabla \cdot [\kappa_D^{eff} \nabla (\ln c)] + A_j = 0 \tag{9}$$

전기적으로 활성화된 면적(A)은 납축전지의 성능을 나타내는 형태인자 중에 하나이다. 그 이유는 전기화학반응이 진행되면서 전극과 전해질간의 화학반응에 의해 물질이동이 일어남에 따라, 방전반응에서 전기적으로 활성화된 면적은 충전반응에서의 면적과 일치하지 않기 때문이다. 전기적으로 활성화된 면적은 아래와 같이 SOC 값을 이용한 경험식으로 표현된다.

$$\text{(방전)} \quad A = A_{max} \text{SOC}^{0.6} \tag{10}$$

$$\text{(충전)} \quad A = A_{max} (1-\text{SOC})^{0.6} \tag{11}$$

여기서 A_{max} 는 활성화된 면적의 최대값이다. 시간에 따른 SOC의 변화를 나타내는 식은

$$\frac{\partial(\text{SOC})}{\partial t} = \pm \frac{\nabla \cdot i_l}{Q_{max}} \quad (+ \text{ for PbO}_2, - \text{ for Pb}) \tag{12}$$

이다. 여기서 Q_{max} 는 만충전상태에 있는 전극으로부터 이용할 수 있는 최대전하량을 나타낸다.

식 (5)~(9)에서 사용한 유효물성(위 첨자 eff)들은 납축전지의 성능을 나타내는 또 다른 형태인자인 공극률과 밀접한 연관을 가지고 있다. 시간에 따른 공극률의 변화를 나타내는 식은

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} - a_1 \frac{A_j}{2F} = 0 \tag{13}$$

이다. 여기서 $\frac{A_j}{2F}$ 는 이온 플럭스(flux)값으로, Faraday 법칙을 따르는 전기화학반응에서 발생된 전류 전달($A \cdot j$)에 기인한다. 또한 a_1 은 전환된 활물질의 몰당 부피변화로, PbO_2 에 대하여 $a_1 = \left(\frac{M_{\text{PbSO}_4}}{\rho_{\text{PbSO}_4}} - \frac{M_{\text{PbSO}_2}}{\rho_{\text{PbSO}_2}}\right)$, Pb에 대하여 $a_1 = \left(\frac{M_{\text{Pb}}}{\rho_{\text{Pb}}} - \frac{M_{\text{PbSO}_2}}{\rho_{\text{PbSO}_2}}\right)$ 이다.

대류, 확산, 이동(migration)에 의한 물질전달현상에서 이온의 질량 보존을 나타내는 식은

$$\frac{\partial(\epsilon c)}{\partial t} + v \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D^{eff} \nabla c) + a_2 \frac{A_j}{2F} \tag{14}$$

이다. 여기서 a_2 는 PbO_2 에 대하여 $a_2 = 3 - 2t_+$, Pb에 대하여 $a_2 = 1 - 2t_+$ 이다. 또한 t_+ 는 전달수(transference number)이다.

마지막으로 전해액의 유동은 Boussinesq 근사와 연속방정식이 포함된 Navier-Stokes 식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla \cdot v = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nabla \cdot (v \nabla v) + g[1 - \beta(c - c_0)] + \frac{v}{K}(\epsilon v) \tag{15}$$

$$\nabla \cdot v = 0 \tag{16}$$

여기서 $\frac{v}{K}(\epsilon v)$ 는 유체의 점도와 침투도에서 기인하는 항력(drag)과 관련되어 있는 항이다. 또한 누출속도(ϵv)는 낮은 침투도를 가진 전극에서 Darcy의 법칙을 따른다.

$$\epsilon v = \frac{K}{\mu} \{\nabla p - \rho g[1 - \beta(c - c_0)]\} \tag{17}$$

여기서 침투도(K)는 Kozeny-Carman 식을 통해 구할 수 있다.

$$K = \frac{\epsilon^3 d^2}{180(1-\epsilon)^2} \tag{18}$$

여기서 d 는 전극을 구성하는 입자들의 평균지름이다.

2-3. 초기조건 및 경계조건

고체와 액체상의 전위는 정상상태의 Poisson 식의 지배를 받으므로 초기조건은 불필요하다. 전류 수집기를 제외한 전지(cell)의 모든 경계에서 고체와 액체상의 전위에 대한 적절한 경계조건은

$$\frac{\partial \Phi_l}{\partial n} = \frac{\partial \Phi_s}{\partial n} = 0 \tag{19}$$

이다. 여기서 n 은 경계면에 수직인 단위법선벡터이다.

전류 수집기에서의 경계조건은 (특정 전압이 인가되었을 경우)

$$\Phi_s = 0 \text{ or } V \tag{20}$$

(특정 전류밀도가 규정되었을 경우)

$$-\sigma^{eff} \frac{\partial \Phi_s}{\partial n} = I \tag{21}$$

이다. 여기서 I 의 값이 (+)인 경우는 충전반응, (-)인 경우는 방전반응의 경우이다.

납축전지는 닫힌 계이기 때문에, 농도의 경계조건은

$$\frac{\partial c}{\partial n} = 0 \tag{22}$$

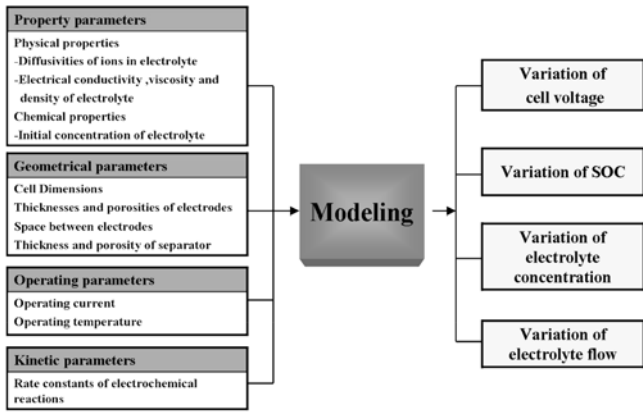


Fig. 2. Input and output parameters for the modeling of the lead-acid battery.

이다. 그리고 농도(c)의 초기조건은 초기 전해액의 농도에 해당한다.

$$c = c_0 \tag{23}$$

여기서 c_0 는 $5 \times 10^{-3}(\text{mol}/\text{cm}^3)$ 이다.

2-4. 입출력 인자

납축전지의 모델링에 사용된 입력인자는 성질인자, 형태인자, 작동인자, 반응속도인자로 분류할 수 있다. 성질인자는 전해액에서의 이온의 확산계수와 전해액의 전도도, 점도, 밀도 등의 물리적 성질과 화학적 성질인 전해액의 농도로 구성되어 있다. 형태인자는 전지의 크기, 극판의 두께 및 공극률, 극판간의 간격, 격리판의 두께 및 공극률이다. 작동인자로는 작동 전류와 온도가 있고, 반응속도인자는 각종 반응속도 상수이다. 출력인자는 전지 전압(cell voltage)과 전류밀도, SOC, 전해액의 농도이다. Fig. 2에 입력인자와 출력인자를 정리하였다.

2-5. 계산 방법

수학적 모델에 사용된 편미분방정식의 수치해를 얻기 위하여 유

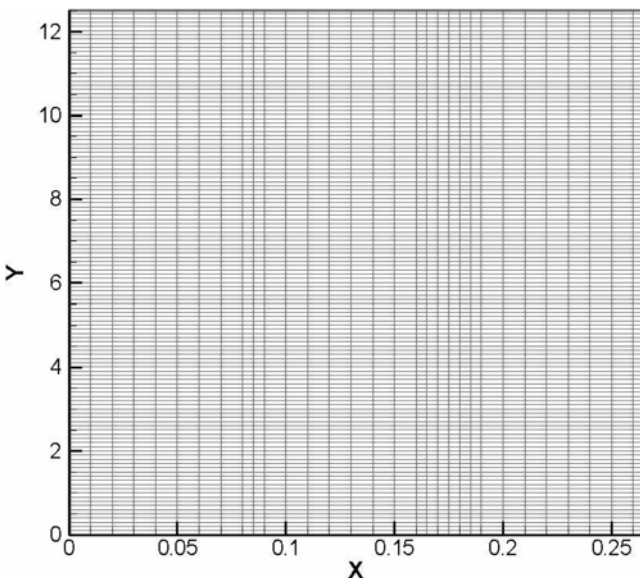


Fig. 3. Finite element mesh used for the lead-acid battery.

한요소법(finite element method)을 사용하였다[10]. 시간에 대한 적분은 implicit predictor-multicorrector method를 사용하였다[11]. 납축전지의 해석에 사용한 유한요소격자(finite element mesh)를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 모델링 변수의 변화가 크게 나타나는 영역(표면, 상변화 부분)은 메쉬를 조밀하게, 그렇지 않은 영역에서는 메쉬를 성글게 나누었다. 유한요소격자는 4,032개의 node와 3,875개의 bilinear quadrilateral element로 구성되었다.

3. 방전 및 충전실험

본 연구에서는 현대에너지셀에서 제조된 차량용 12-V(90 Ah 급) 납축전지를 사용하였다. 모든 실험은 상온에서 수행되었으며, 실제 차량에서의 다양한 방전 상태를 대표할 수 있는 C/5, C/10, C/20(5시간, 10시간, 20시간)의 방전율에 대하여 종결전압으로 설정한 10.5 V 까지 방전실험을 수행하였다. 그리고 방전량의 130%까지 충전하는 정전류-정전압 방법으로(제한전류 30A, 제한전압 14.24 V) 충전실험을 수행하였다. 과도한 방전이 전극의 표면에 비가역적인 반응생성물을 형성하여 납축전지의 성능을 현저하게 저하시키기 때문에 방전종결전압을 10.5 V로 설정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 방전 모델링

Fig. 4는 방전율이 각각 C/5, C/10, C/20인 방전실험결과와 모델링 결과를 비교한 그림으로, 실험결과는 실선으로, 모델링의 결과는 점으로 표시하였다. 방전실험결과와 모델링 결과가 전반적으로 일치하였다. 모델링과 실험에서의 각 방전전압이 변화해 가는 경향성이 매우 유사하고, 방전 시간이 일치하기 때문에 본 모델은 납축전지의 비선형적인 방전거동을 잘 묘사하고 있다. 그러나 9A로 방전하는 C/10 방전실험과 4.5A로 방전하는 C/20 방전실험 초기영역에서의 방전전압 값과 모델링을 통해 계산된 결과값이 다르게 나타났다. 그 이유는 다른 연구들[1, 3, 12]과 동일한 방법으로, 본 모델링에서는 공칭전압 12.5 V를 방전 초기전압으로 가정하고 전압을 계산하였기 때문이다. 그리고 다른 실험결과와 달리 18A로 방전하는 C/5 방전실험의 초기영역에서, 전압이 급격하게 떨어졌다가 짧은 시

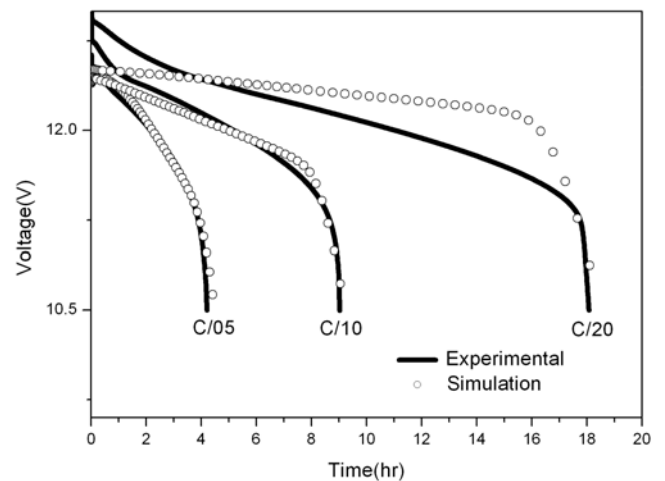


Fig. 4. Comparison between experimental and modeling discharge curves at discharge rates of C/5, C/10, and C/20.

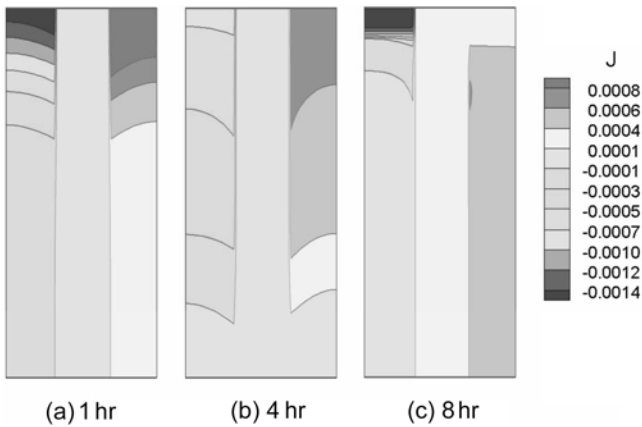


Fig. 5. The distribution of the current density within the cell after 1, 4, and 8 hours of discharge with C/10 rate.

간 안에 다시 회복되는 coup de fouet 혹은 순간적인 전압강하 (voltage-dip) 현상이 나타났다. 이러한 전압강하 현상은 전극주위에 분극 형상이 커지기 때문에 발생하는 것으로, 방전전류가 클수록 커지게 된다. 이것은 방전 초기전압이 옴 손실과 농도분극, 전극반응 등에 영향을 받는다는 것을 의미한다[12]. 본 모델링에서는 이 전압강하 현상을 고려하지 않았다.

Fig 5는 전지 내부의 전류밀도분포 변화를 나타내는 등고선 그래프(contour plot)이다(방전율 = C/10). 전지 내부의 전류밀도는 방전이 진행됨에 따라 완만하게 감소하였다. 방전 초기(a)에는 Pb 전극의 탭이 있는 상층부의 전류밀도가 높았다. 이것은 전극 상층부에서의 활물질 소비가 다른 부분보다 높은 것에 기인한다. 그러나 방전말기(c)에는 전류밀도의 역전현상이 일어난다. 방전이 진행됨에 따라 상층부에서 소비할 수 있는 활물질의 양이 줄어들면서, 전극 하층부의 활물질 소비가 활발해지기 때문이다.

Fig 6은 전지 내부의 전해액농도분포 변화를 나타내는 등고선 그래프이다(방전율 = C/10). 방전 초기에는 전지 상층부의 전해액이 반응에 참여하다가, 방전이 진행되면서 전지 하층부의 전해액이 반응에 참여하는 것으로 예측되었다. 전지 하층부의 전해액 농도가 진한 것은, 황산이 물로 변하면서 비중의 차이로 인해 상대적으로 가벼운 물은 위쪽으로 이동하고, 상대적으로 무거운 황산은 아래쪽으로

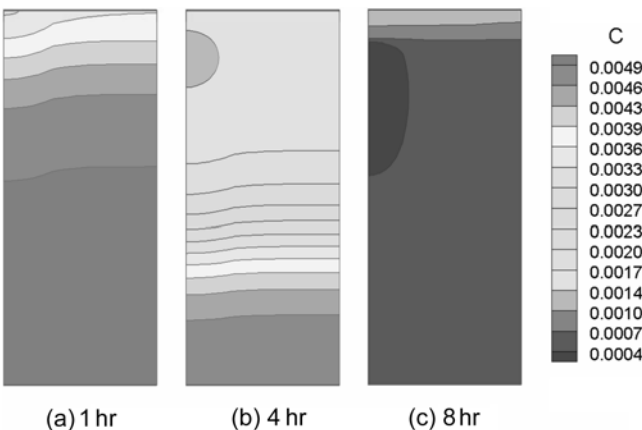


Fig. 6. The distribution of the concentration of sulfuric acid within the cell after 1, 4, and 8 hours of discharge with C/10 rate.

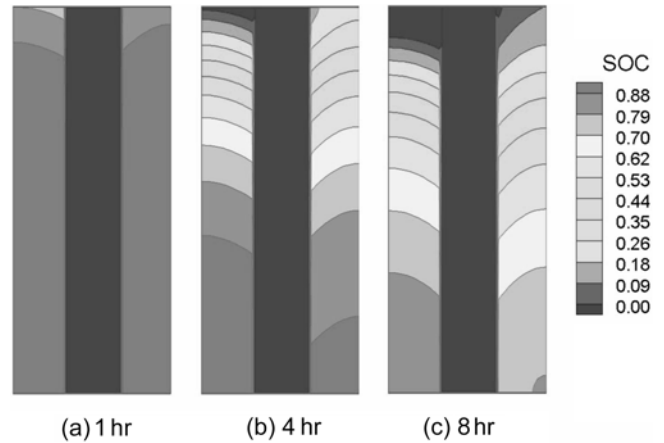


Fig. 7. The distribution of the state of charge within the cell after 1, 4, and 8 hours of discharge with C/10 rate.

로 이동하는 것에 기인한다. 또한 PbO₂ 전극 쪽의 전해액 농도가 Pb 전극 쪽의 전해액 농도보다 빠르게 감소하는 것으로 예측되었다. 이것은 Pb 전극이 PbO₂ 전극보다 전기전도도가 높으므로, 활물질 이용도가 커져서 옴 손실이 작아지기 때문이다. 격리판에서는 전하 이동저항이 거의 없기 때문에, 농도 차이가 없다.

Fig 7은 전지 내부의 SOC 분포 변화를 나타내는 등고선 그래프이다(방전율 = C/10). 방전이 진행됨에 따라 SOC 값이 감소하고, PbO₂ 전극의 SOC 값이 Pb 전극의 SOC 값보다 느리게 감소하며, 전지 상층부의 SOC 값이 낮고 셀 하층부의 SOC 값이 높은 것으로 예측되었다. 방전 초기에는 전지 상층부의 활물질부터 소모되기 때문이다. 격리판에서는 전하 이동저항이 없어서 SOC 값이 0이다.

4-2. 충전 모델링

Fig 8은 제한전류 30 A, 제한전압 14.24 V로의 충전실험 결과와 모델링 결과를 비교한 그림으로, 실험결과는 채워진 도형(전압: ■, 전류: ●)으로, 모델링의 결과는 빈 도형(전압: ◇, 전류: △)으로 표시하였다. 충전실험결과와 모델링 결과가 전반적으로 일치하였다. 정전류 충전구간에서 전압의 기울기는 제한전압에 도달했을 때 급

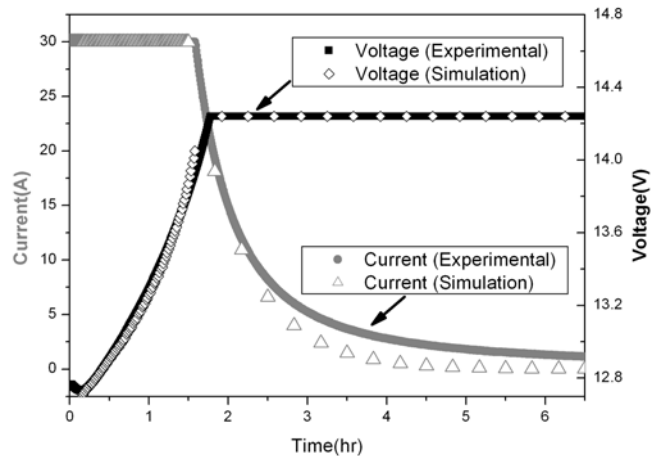


Fig. 8. Comparison between experimental and modeling charge curves. The battery was charged with the constant current of 30 A for 1 hour and then with the constant voltage of 14.24 V.

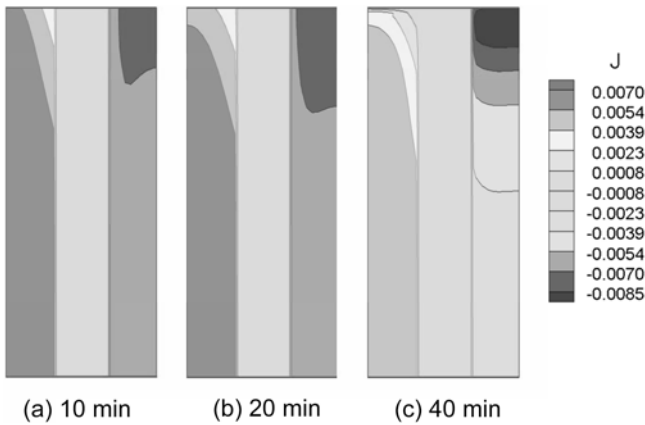


Fig. 9. The distribution of current density within the cell after 10, 20, and 40 minutes of charge with constant current of 30 A for 1 hour and then with the constant voltage of 14.24 V.

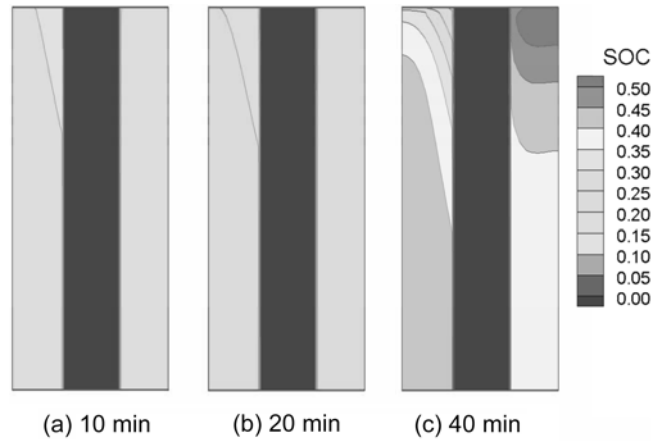


Fig. 11. The distribution of the concentration of sulfuric acid within the cell after 10, 20, and 40 minutes of charge with constant current of 30 A for 1 hour and then with the constant voltage of 14.24 V.

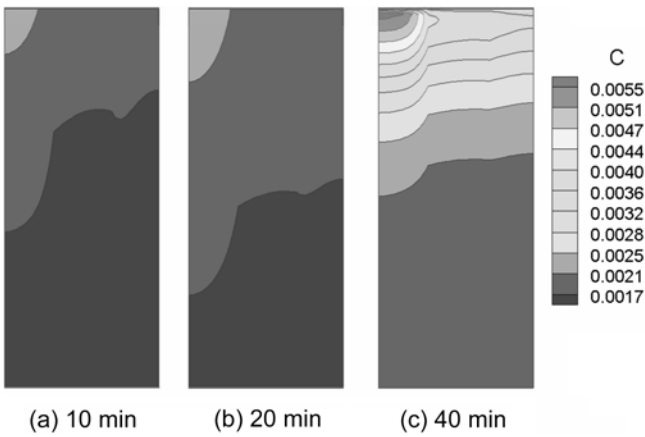


Fig. 10. The distribution of the concentration of sulfuric acid within the cell after 10, 20, and 40 minutes of charge with constant current of 30 A for 1 hour and then with the constant voltage of 14.24 V.

격히 증가하였다. 이것은 납축전지의 내부저항 값이 커지는 것에 기인한다. 정전압충전 후반부에서의 전류기울기와 모델링결과의 전류기울기간에 차이가 존재하였다. 하지만 이 구간에서의 충전량은 매우 적기 때문에 현재 사용한 모델링 방법은 유효하다.

Fig. 9는 충전실험에서 전지 내부의 전류밀도분포 변화를 나타내는 등고선 그래프이다. Pb 전극의 전류밀도가 전지의 하층부터 높아지는 것으로 예측되었다. 이것은 전지의 하층부터 PbSO₄가 Pb로 환원되는 것을 의미한다.

Fig. 10은 충전실험에서 전지 내부의 전해액농도분포 변화를 나타내는 등고선 그래프이다. 충전초기(a)의 전해액농도는 전지 전체적으로 일정하다. 그러나 충전이 시작되면, 전극 tab과 가까운 전지 윗부분부터 충전된다. 그리고 PbO₂ 전극의 전해액농도가 Pb 전극의 전해액농도보다 빠르게 증가하였다. 전하가 먼저 PbO₂ 전극 tab을 통과하여 전극의 전도성 격자로 이동하기 때문이다. 또한 PbO₂ 전극-Reservoirr 계면은 다른 영역보다 농도변화가 크다. 이를 통해 전류밀도가 커짐에 따라 물질전달저항이 증가하는 것을 의미한다[13].

Fig. 11는 충전실험에서 전지 내부의 SOC 분포 변화를 나타내는

등고선 그래프이다. 충전이 시작되고 20분이 경과될 때까지에 비하여 40분이 경과된 후에는, SOC 값이 Pb 전극에서는 전지 윗부분부터, PbO₂ 전극에서는 전지 아랫부분부터 상승하였다.

5. 결 론

본 연구에서는 납축전지의 충전 및 방전거동을 예측할 수 있는 전산모사 소프트웨어를 개발하였다. 이 프로그램에서 사용한 수학적 모델에는 납축전지 내부에서 일어나는 전기화학 반응, 전해질의 유동 및 대류에 의한 이온의 전달, 전극의 공극률 등의 여러 현상들이 복합적으로 고려되었다. 이를 통해 전기적 등가회로 모델에서 불가능했던 납축전지의 비선형성을 모델링에 반영할 수 있었다. 그리고 측정을 통하여 확인하기 어려운 납축전지 내부의 전류 밀도와 전해액 농도, SOC 분포 변화 등을 보다 현실적으로 예측할 수 있게 되었다. 또한 전산모사 소프트웨어를 통해 얻은 모델링 결과와 상용 12-V 납축전지를 이용한 충·방전 실험결과를 비교하여 모델링의 신뢰성을 검증하였다.

25 °C에서 다양한 방전율로 수행된 방전실험 결과와 모델링 결과가 전반적으로 일치하였다. 방전전압이 변화해 가는 경향성이 매우 유사하고, 방전 시간이 일치하기 때문에 본 모델링은 납축전지의 비선형적인 방전거동을 잘 묘사하고 있다. 전지 내부의 전류밀도는 방전이 진행됨에 따라 완만하게 감소함을 확인할 수 있었다. 방전 초기에는 Pb 전극의 탭이 있는 상층부의 전류밀도가 높지만, 방전 말기에는 전류밀도의 역전현상이 일어난다. 방전 초기에는 전지 상층부의 전해액이 반응에 참여하다가, 방전이 진행되면서 전지 하층부의 전해액이 반응에 참여하는 것으로 예측되었다. 방전이 진행됨에 따라 SOC 값이 감소하고, PbO₂ 전극의 SOC 값이 Pb 전극의 SOC 값보다 느리게 감소하며, 전지 상층부의 SOC 값이 낮고 셀 하층부의 SOC 값이 높은 것으로 나타났다. 25°C에서 제한전류 30 A, 제한전압 14.24 V로 수행한 충전실험 결과도 모델링 결과와 전반적으로 일치하였다. 정전류 충전구간에서 전압의 기울기는 제한전압에 도달했을 때 급격히 증가하였다. Pb 전극의 전류밀도가 전지의 하층부터 높아지는 것으로 예측되었다. 이것은 전지의 하층부터 PbSO₄

가 Pb로 환원되는 것을 의미한다. 충전초기의 전해액농도는 전지 전체적으로 일정하다. 그러나 충전이 시작되면, 전극 tab과 가까운 전지 윗부분부터 충전된다. 그리고 PbO₂ 전극의 전해액농도가 Pb 전극의 전해액농도보다 빠르게 증가하였다. 충전이 시작되고 20분이 경과될 때까지에 비하여 40분이 경과된 후에는, SOC 값이 Pb 전극에서는 전지 윗부분부터, PbO₂ 전극에서는 전지 아랫부분부터 상승하였다.

감 사

본 연구는 현대자동차와 (주)엔지비의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사 드립니다.

사용기호

A	: active surface area of electrode [cm ² /cm ³]
a	: coefficient
A _{max}	: maximum specific active surface area of electrode [cm ² /cm ³]
c	: concentration of binary electrolyte [mol/cm ³]
c _{ref}	: reference concentration of the binary electrolyte [mol/cm ³]
D	: diffusion coefficient of the binary electrolyte [cm ² /s]
F	: Faraday's constant [96,487 C/mol]
g	: gravitational vector [cm/s ²]
i ₀	: exchange current density [A/cm ²]
j	: transfer current density [A/cm ³]
K	: permeability [cm ²]
M	: molecular weight of species [g/ mol]
p	: pressure [Pa]
Q	: electrode capacity [Coulomb/cm ³]
R	: universal gas constant [8.3143 J/mol·K]
t	: time [sec]
t ₀ ⁺	: transference number of H ⁺ with respect to solvent velocity
T	: absolute temperature [K]
ΔU _{PbO₂}	: equilibrium potential at c _{ref} for positive electrode [V]
v	: velocity vector [cm/s]
x	: distance from centre of positive electrode [cm]
k _D ^{eff}	: effective diffusion conductivity [A/cm]

그리스 문자

α	: transfer coefficient
β	: volume expansion coefficient [cm ³ /mol]
γ	: exponent for the concentration dependence of the exchange current density
Γ	: diffusion coefficient
ε	: porosity of electrode
ξ	: exponent for charge dependence of the specific active surface area
η	: electrode overpotential [V]
κ	: electrolyte conductivity [S/cm]
μ	: dynamic viscosity [kg/cm·s]
ν	: kinematic viscosity [cm ² /s]

ρ	: density [g/cm ³]
σ	: conductivity of the solid matrix [S/cm]
Φ _s	: electric potential of solid phase [V]
φ _l	: electric potential of liquid phase [V]

위첨자

eff	: effective, corrected for tortuosity
-----	---------------------------------------

아래첨자

D	: pertinent to diffusion
L	: liquid solution
max	: maximum or theoretical
O	: initial value
Ref	: reference state
S	: solid phase

참고문헌

1. Gu, H., Nguyen, T. V. and White, R. E., "A Mathematical Model of a Lead-Acid Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **134**(12), 2953-2960(1987).
2. Nguyen, T. V. and White, R. E., "The Effects of Separator Design on the Discharge Performance of a Starved Lead-Acid Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(10), 2998-3004(1990).
3. Gu, W. B., Wang, C. Y. and Liaw, B. Y., "Numerical Modeling of Coupled Electrochemical and Transport Processes in Lead-Acid Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(6), 2053-2061(1997).
4. Tiedemann, W. H., Newman, J. and DeSua, F., "Power Sources 6," Collins, D. H.(Ed.), p.15, Academic Press, NY(1977).
5. Vaaler, L. E. and Brooman, E. W., Paper 780221, SAE Congress and Exposition, Detroit, MI(1978).
6. Tiedemann, W. H. and Newman, J., "Battery Design and Optimization," Gross, S.(Ed.), p.23-39, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, 79-1, Princeton, NJ(1979).
7. Morimoto, Y., Ohya, Y., Abe, K., Yoshida, T. and Morimoto, H., "Computer Simulation of the Discharge Reaction in Lead-Acid Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **135**(2), 293-298(1988).
8. Bernadi, D. M., Gu, H. and Schoene, A. Y., "Two-Dimensional Mathematical Model of a Lead-Acid Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(8), 2250-2258(1993).
9. Maja, M., Morello, G. and Spinelli, P., "A Model for Simulating Fast Charging of Lead/acid Batteries," *J. Power Sources*, **40**(1-2), 81-91(1992).
10. Hughes, T. J. R., "The Finite Element Method," Prentice-Hall, NJ(1987).
11. Brooks, A. N. and Hughes, T. J. R., "Streamline Upwind/Petrov-Galerkin Formulations for Convective Dominated Flows with Particular Emphasis on the Incompressible Navier-Stokes Equations," *Comput. Math. Appl. Mech. Eng.*, **32**(1/3), 199-259(1982).
12. Kim, S. C. and Hong, W. H., "Analysis of the Discharge Performance of a Flooded Lead/acid Cell Using Mathematical Modeling," *J. Power sources*, **77**(1), 74-82(1999).
13. Kim, S. C. and Hong, W. H., "Effect of Electrode Parameters on Charge Performance of a Lead-acid Cell," *J. Power sources*, **89**(1), 15-28(2000).