에너지공학, 제22권 제4호(2013)
Journal of Energy Engineering, Vol. 22, No. 4 pp. 338~346 (2013)
http://dx.doi.org/10.5855/ENERGY.2013.22.4.338

차량용 납축전지의 수명 예측 모델링

김성태 · 이정빈* · 김의성* · 신치범*†
아주대학교 화학공학과, *아주대학교 에너지시스템 학과
(2013년 6월 7일 접수, 2013년 11월 8일 수정, 2013년 11월 8일 채택)

Modeling of the lifetime prediction of a 12-V automotive lead-acid battery

Sung Tae Kim, Jeongbin Lee*, Ui Seong Kim*, Chee Burm Shin*†
Dept. of Chemical Engineering, Ajou University,
*Dept. of Energy Systems Research, Ajou University
(Received 7 June 2013, Revised 8 November 2013, Accepted 8 November 2013)

요 약

일반 납축전지는 차량의 시동 성능 위주로 최적 설계되어 있다. 최근 차량 전장 시스템과 납축전지를 활용한 연비기술 적용의 증가로 납축전지의 사용 빈도가 늘어나고 있다. 연비기술 적용은 납축전지의 잦은 충방전 반응을 일으켜 납축전지 내구 수명을 단축시키고 있다. 본 연구에서는 납축전지의 노화 수명 모델 구현을 통해 배터리 내구 수명을 예측하는 방법을 제시하고자 한다. 납축전지의 노화에 영향을 미치는 요인은 방전율, 충전 시간, 완충 시간, 온도 조건 등이 있다. 본 논문에서는 납축전지의 동적 거동을 예측하기 위하여 전기화학반응 속도론, 이온의 전달현상, 전극 공극률의 시간에 따른 변화를 고려하였다. 수명 예측을 위해서 노화 메커니즘 중 노화에 가장 큰 영향을 주는 극판 부식 현상과 활물질 탈락을 노화 모델링에 반영하였다. 개발된 납축전지의 노화 모델을 검증하기 위하여 납축전지의 가속 충방전 시험을 수행하였다.

주요어 : 차량용 납축전지, 수명예측, 전기화학 모델링

Abstract -The conventional lead acid battery is optimized for cranking performance of engine. Recently electric devices and fuel economy technologies of battery have influenced more deep cycle of dynamic behavior of battery. I also causes to reduce battery life-time. This study proposed that aging battery model is focused for increasing of battery durability. The stress factors of battery aging consist of discharge rate, charging time, full charging time and temperature. This paper considers the electrochemical kinetics, the ionic species conservation, and electrode porosity. For prediction of battery life cycle we consider battery model containing strong impacts, corrosion of positive grid and shedding. Finally, we validated that modeling results were compared with the accelerated thermal measurement data.

Key words : automotive lead-acid battery, lifetime prediction, electrochemical modeling

1. 서 론

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 여분의 에너지를 공급하는 역할을 담당하고 있다. 차세대 차량에서는 조향 (steering), 제동(braking), 공조(air-conditioning) 등의 기계적 구성요

†To whom corresponding should be addressed.
Dept. of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 443-749, Republic of Korea,
Tel : 031-219-2388 E-mail : cbshin@ajou.ac.kr

소가 안전성, 경제성, 안락함 등의 이유로 동일 기능을 수행하는 전기적 구성요소로 대체되고 있다. 이는 납축전지에게 요구되는 전기부하가 급속도로 증가하는 것을 의미한다. 이와 같이 좀 더 가혹해진 충·방전 환경에서 납축전지는 안정적으로 작동하여 차량에 충분 한 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 많이 필요하다. 따라서 차량의 각종 전자 장비에 전기에너지를 안정적으로 공급하고 최적의 납축전지 교환 시기를 결정하기 위해서는 노화에 따른 납축전지의 수명을 예측할 수 있는 모델링 방법론을 개발하여야 한다. 그리고 더 나아가 수명 예측뿐만 아니라 차량에서 납축전지를 운영할 때 납축전지의 수명을 더 오래할 수 있는 방향으로 차량 전기시스템 운영을 할 수 있어야 한다.

많은 연구자들이 납축전지의 수명과 노화 메커니즘을 규명하기 위하여 노력하였다. Lander 등[1]은 납축전지의 부식 반응을 충·방전 결과에 근거하여 열역학적으로 규명하였다. Ruetschi 등[2]은 납축전지 양극에서 발생하는 결정화 반응과 극판의 활물질이 접촉하였을 때 납축전지의 용량에 미치는 연구를 진행하였으며, 납축전지의 노화 메커니즘과 수명에 관하여 정리하였다. Culpin과 Rand [3]는 납축전지의 노화에 의하여 발생되는 고장(failure) 메커니즘에 대하여 자세히 정리하였다. Armenta-Deu와 Donaire[4]는 납축전지에 관한 노화 요소 중 전기화학 반응이 미치는 영향에 관하여 연구하였다. Wenzl 등[5]은 납축전지 수명 예측할 때 필요한 인자들을 정리하였다. Sauer 등[6]은 납축전지의 다양한 충전 조건이 효율적인 운영과 수명에 미치는 영향을 다양한 관점으로 연구하였다. Thele 등[7]은 전기화학 모델링을 통하여 과충전이 납축전지 수명에 미치는 영향을 연구하였다. Gu 등[8-10]은 납축전지의 수명 모델링에 운영조건, 시스템 크기 및 배터리 기술의 영향 등과 같은 인자들을 추가하여 연구하였다.

본 연구에서는 차량용 납축전지의 수명을 예측하기 위하여 1차원 모델링을 수행하였다. 이 연구에서는 우선 납축전지의 동적 거동을 예측하기 위하여 전기화학반응 속도론, 이온의 전달현상, 전극 공극률의 시간에 따른 변화 등이 고려하여 납축전지의 충·방전 모델을 개발하였다. 그리고 납축전지의 노화 메커니즘 중 노화에 가장 큰 영향을 주는 극판 부식 현상과 활물질 탈락을 모델링에 추가하였다. 개발한 납축전지의 수명 예측 모델링을 검증하기 위하여 납축전지의 가속 충·방전을 실험을 수행하였다. 실험결과와 모델링 결과를 비교하여 납축전지의 모델링 결과의 정확성을 검증하였다.

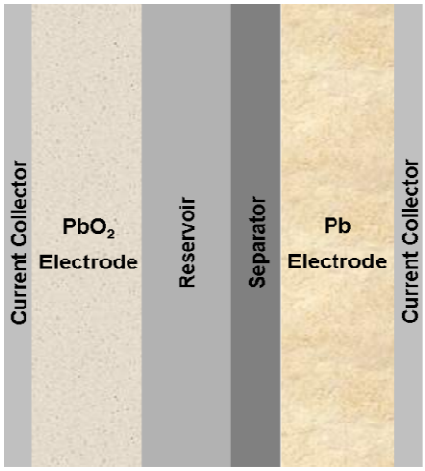

Fig. 1. Schematic diagram of a lead-acid battery

2. 수학적 모델

2.1 납축전지의 전기화학 특성

Fig. 1은 납축전지 단면의 개략도 이다. 납축전지는 양극의 PbO2와 음극의 Pb가 황산이온과 반응하여 PbSO4와 물을 만드는 방전반응을 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)

$$PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^- \underset{Charge}{\overset{Discharge}{\leftrightarrow}} PbSO_4 + 2H_2O$$

(납축전지 음극에서의 반응)

$$Pb + HSO_4^- \underset{Charge}{\overset{Discharge}{\leftrightarrow}} PbSO_4 + H^+ + 2e^-$$

(납축전지 전체의 반응)

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{Charge}{\overset{Discharge}{\leftrightarrow}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

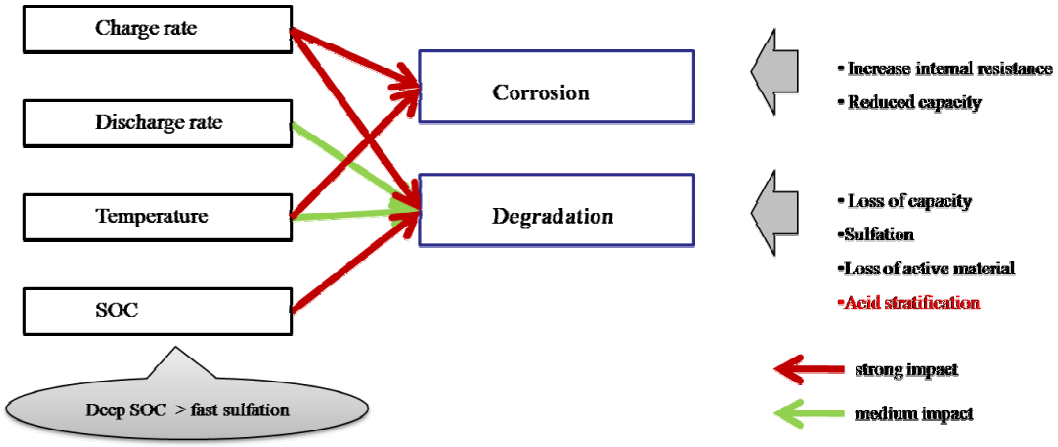

Fig. 2. Stress factors and their impact on ageing mechanisms

2.2 납축전지의 노화 메커니즘과 열화인자

2.2.1 열화인자(Stress factor)

납축전지의 노화에 영향을 끼치는 요인들은 여러 가지가 있다. 그 중 열화인자는 납축전지 운영 조건에 따른 노화 조건을 보다 쉽게 규명할 수 있다. 그 예로는 방전율, 충전의 시간, 완전충전 시간 그리고 납축전지의 온도를 이용하여 배터리의 잔존 수명을 시간으로 정성적으로 나타낼 수 있다. Fig. 2은 납축전지의 노화 영향을 주는 인자를 개략적으로 나타내었다.

2.2.2 노화 메커니즘

납축전지의 노화 메커니즘은 납축전지가 수명의 영향을 미치는 화학적, 기계적 거동이다. 이러한 거동들은 퇴화의 긴 시간을 통한 반응이나 짧은 시간 내에 큰 변화를 갖는 반응으로 발생하며 때로는 두 가지 반응이 동시에 노화를 일으키기도 한다. 여기서는 잘 알려져 있지만 완벽하게 규명되지 않은 납축전지에 관한 노화 메커니즘을 다음과 같이 정리하였다.

가. 양극에서의 부식 (Corrosion of the positive grid)

양극에서 산화작용은 Pb를 PbO와 PbO2로 변형시킨다. 낮은 전도를 갖는 얇은 막은 배터리 노화가 진행되면서 양극 주위에서 생성된다. 이 낮은 전도를 갖는 얇은 막은 막의 두께가 증가할수록 전기적 저항을 증가시키고, 또한 이 막은 배터리 내의 기계적인 스트레스를 발생시킨다. 축전지는 내부 저항이 증가함에 따라 용량 감소가 일어난다. 부식에 영향을 끼치는 주요 인자 3가지는 배터리 전압, 산의 농도 그리고 온도가 있다.

나. 비가역적인 황산 결정화(Hard/irreversible sulphation)

황산 결정은 방전전체에서 양극과 음극 두 곳에서 형성된다. 지속적인 충●방전 중에 충전 시에 황산이 결정화된다. 납 황산 결정은 시간이 지남에 따라서 좀 더 큰 결정화 된다. 이 결정화는 납축전지의 거동을 어렵게 만든다.

다. 탈락(Shedding)

부식과 활성 물질 퇴화의 결과로 인한 기계적인 스트레스는 축전지 구조로부터 활물질의 결합을 탈락시킨다. 이 공정을 탈락이라고 하며 그 결과는 활성 물질의 감소이다. 그 예로 과충전은 활물질을 탈락시킨다.

라. 수분감소 (Water loss / drying out)

축전지가 높은 SOC로 충전될 때 전해질 안의 물은 수소와 산소는 빠져나간다. 축전지의 케이스를 빠져나갈 수 있다. 일반적인 납축전지는 극판의 위 부분들은 활물질들의 건조를 일으킬 수 있고 영구히 배터리에 손상을 준다. 포장된 납축전지가 수분을 잃어버리면 이용할 수 있는 전해질을 감소시키게 되어 배터리의 가용용량을 감소하게 만든다.

마. 활물질의 퇴화(Active materials degradation)

노화는 충전과 방전 중에 생기는 활물질의 감소이다. 극판의 기계적으로 인한 구조 변화는 다공도 감소시키고, 이온이 거동할 수 있는 표면적 감소로 이

어지고, 면적 감소는 화학 반응에 영향을 끼치고 전해질 확산을 감소시킨다. 이러한 현상은 축전지의 충전효율을 떨어뜨린다. 반복되는 충방전 사이클에 의해서 활물질은 결정화 되고 결국 극판에서 탈락된다.

바. 전해질 층화(Electrolyte stratification)

전해질 층화는 직접적으로 노화를 시키지 않지만 부식이나 용량감소를 촉진하게 된다. 축전지의 충전과 방전이 일어나는 화학공정 동안 전해질의 농도는 오르내린다. 비중은 다른 전해질의 농도에 영향을 끼친다. 더 높은 밀도의 전해질은 바닥으로 내려앉고 전해질 구배가 생기게 된다. 배터리의 과충전으로 인하여 전해질과 섞이는 기포가 형성되고 층화를 일으킨다.

2.3 지배방정식

2.3.1 동적 거동 모델

12-V 납축전지의 동적 충·방전 특성을 모델링하기 위하여, 납축전지 내부에서 발생하는 여러 가지 물리화학적 현상들에 대하여 고찰하였다. 납축전지에 사용되는 고체형태의 전극 내부에는 많은 세공들이 존재한다. 이 세공들 안에는 전해액으로 사용되는 황산용액이 함침 되어있다. 본 연구에서 설정한 수학적 모델에는 전극의 고체부분과 전극에 함침 된 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.

방전 및 충전반응이 일어나면서 발생하는 총 전류밀도(i)는 고체형태의 전극 반응에서 흐르는 전류밀도(is)와 전해질 용액에서 흐르는 전하의 이동으로 생기는 전류밀도(il)의 합으로 표현된다. 또한 고체 전극에서 흘러나온 전하가 반드시 세공 속의 액상으로 흐른다는 가정을 통해, 총 전류밀도의 divergence는 0이 된다. 이를 정리하면 다음과 같다.[11-13]

$$i = i_s + i_l \tag{1}$$

$$\nabla \cdot i_s + \nabla \cdot i_l = 0 \tag{2}$$

전해질 용액에서 흐르는 전하 훌럭스(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.

$$\nabla \cdot i_l = Aj \tag{3}$$

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

여기서 과전위 η는 PbO2에 대하여 ,Pb에 대하여로 정의된다. PbO2의 경우, 평형전위는 전극과 전해액의 조성과 온도의 함수이다.

고체전극의 전류밀도(is)는 옴의 법칙에 따라 고체 내부의 전위기울기에 비례한다.

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

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

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

전극 세공 속의 전해액의 전류밀도(il)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)

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

(전해질 용액의 전하량 보존 방정식)

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

전기적으로 활성화된 면적(A)은 납축전지의 성능을 나타내는 형태인자 중에 하나이다. 그 이유는 전

기화학반응이 진행되면서 전극과 전해질간의 화학반응에 의해 물질이동이 일어남에 따라, 방전반응에서 전기적으로 활성화된 면적은 충전반응에서의 면적과 일치하지 않기 때문이다. 전기적으로 활성화된 면적은 아래와 같이 SOC값을 이용한 경험식으로 표현된다.

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

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

여기서 Amax는 활성화된 면적의 최대값이다.

시간에 따른 SOC의 변화를 나타내는 식은

$$\frac{\partial (SOC)}{\partial t} = \frac{\nabla \cdot i_l}{Q_{\max}} (+ \text{ for } PbO_2, - \text{ for } Pb) \tag{12}$$

이다. 여기서 Qmax는 만충전 상태에 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 아래와 같다.

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

물질전달현상에서 이온의 질량 보존을 나타내는 식은

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

이다. 여기서 a2는 PbO2에 대하여 $a_2 = 3 - 2t_+^0$, Pb에 대하여 $a_2 = 1 - 2t_+^0$이다. 또한 t+는 전달수(transference number)이다.

2.3.2 수명 예측 모델

납축전지는 앞에서 언급한 것과 같이 다양한 현상에 의해 노화가 진행이 된다. 여러 가지 노화현상 중 가장 납축전지 수명에 영향을 주는 현상은 충·방전이 진행되면서 황산용액에 의해 극판이 부식되고, 극판 활물질의 결정화로 저항이 증가하고, 활물질의 용량 감소로 인한 납축전지의 성능저하를 들 수 있다. 납축전지의 수명을 예측하기 위해 극판의 부식과 충·방전 사이클수에 따른 성능저하 등을 고려하였다. 극판의 부식을 방정식으로 표현하기 위해서는 납축전지의 수명 내내 낮은 전도도를 가진 부식층의 증가라는 개념이 사용된다. 부식층의 두께는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\frac{\partial \delta_f|_N}{\partial t} = \frac{j_{corr}|_N \times M}{\rho F} \tag{13}$$

여기서 δf|N는 N 사이클 이후의 필름두께이며, jcorr|N는 N 사이클 이후의 부식속도이고, M과 ρ는 각각 분자량과 부식생성물의 밀도이다. 부식속도는 양극 Tafel 반응속도 식을 따라 식(14)과 식(15)로 가정하였다.

$$j_{corr} = -j_{corr}^0 \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{corr}\right) \tag{14}$$

$$\eta_{corr} = \phi_s - \phi_l - U_{corr} - jR_f \tag{15}$$

여기서 j_{corr}^0은 교환전류밀도, αc는 이동계수, ηcorr는 과전위, Ucorr는 부식반응의 평형전위이다.

N 사이클 후의 부식층의 전기적 저항 $R_s|_N$는 N 사이클 후의 필름 두께와 관련이 있다. 이것을 식(16)과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_s|_N = \frac{\delta_f|_N}{k_f} \tag{16}$$

여기서 k는 부식층의 전기전도도이다. N 사이클 이후의 활물질의 손실속도는 부식속도에 비례한다고 가정되고, 이 관계식에서 비례상수는 실험적 데이터와 모델링 결과의 비교에 의해서 결정된 피팅 파라미터로써 계산하였다. 따라서 전극의 용량손실은 다음의 식 (17)과 같이 주어진다[11].

$$Q_{loss} = \int_0^t A j_{loss} dt \quad (17)$$

여기서 jloss는 활물질의 손실속도이다. N 사이클 후의 전극 용량은 다음과 같이 식 (18)로 나타낼 수 있다.

$$Q_{N+1} = Q_N - Q_{loss}|_N \quad (18)$$

3. 납축전지의 가속 충·방전 실험

본 연구에서는 실제 차량의 동적인 움직임과 유사한 실험을 통한 납축전지의 수명을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 이 실험방법은 실제 차량에서 사용하는 SOC 5% 내외의 값을 이용하는 방법을 사용하여 만들어졌으며, 실제 차량의 일반적인 움직임을 적용한 실험방법이다. 실험은 오븐을 이용하여 온도를 45℃로 유지하고 충·방전 사이클러를 이용하여 다음과 같은 조건에서 수행하였고, 68Ah급 납축전지를 이용하였다. 용량을 측정하여 용량감소를 보기 위하여 400 사이클마다 방전용량을 측정하였다. 실제 차량에서 얻을 수 있는 충·방전 전류를 간략히 하여 실험방법을 Fig 3.으로 나타내었다.

실험결과는 납축전지의 충·방전 용량 감소를 알아볼 수 있는 그래프로 정리하였다. Fig 4.는 400 사이클마다 측정한 보존 용량을 측정할 때의 방전 전압곡선을 비교하였다. 800 사이클까지의 방전은 방전 초기전압이 비슷하게 나오고, 용량의 측정대상 시간이 1400초씩 고르게 떨어지고 있다. 800 사이클부터 1600 사이클까지의 용량감소는 500초씩 떨어지고, 마지막 실험 종료 시점에서는 초기방전시간의 40%이하로 떨어진 것을 알 수 있다. Fig 5.는 400 사이클마다 측정한 보존 용량을 측정할 때의 충전 전류곡선을 비교하였다. 그림을 보면 정전류 충전 시간이 cycle 회수가 진행됨에 따라 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 그리고 정전압 충전일 때 전류 곡선의 기울기가 점점 가팔라지는 것을 보아 충전 용량이 노화에 의해서 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

4. 납축전지 모델링 결과 및 고찰

본 연구에서 개발된 모델의 신뢰성을 검증하기 위하여 실험결과와 비교하였다. 우선 모델링 결과가 실제 납축전지의 동적 충방전 전압 결과를 반영하였는지 비교하였다. Fig 5.는 최초의 사이클을 실험한 결과와 모델링 결과를 비교한 그림이다. 전체적으로 모델링 결과가 정확히 실험결과를 예측하는 것을 볼 수 있다. 방전곡선의 차이가 미비하고, 방전후의 충전에서의 전압 상승 또한 잘 예측되고 있다. 최초의 사이클 모델의 예측을 토대로 시간에 따른 사이클 실험 모델을 설정하고 모델링을 수행하였다. Fig. 7과 Fig. 8은 시간에 따른 사이클 실험에 따른 모델링 결과와 실험 결과를 비교한 그림이다. 전체적으로 모델링 결과가 실험결과의 경향을 정확히 예측하는 것을 Fig. 6.에서 볼 수 있다. 이는 시간에 따른 사이클 실험에 의한 전압강하를 모델이 잘 모사하고 있음을 보여준다. 실험에서 나타난 방전시의 전압강하의 경향성을

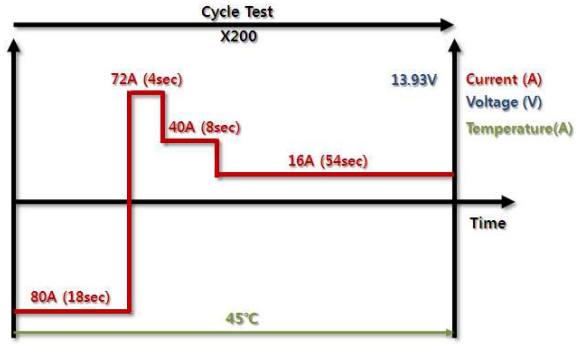

Fig. 3. Schematic diagram of cycle test current profile

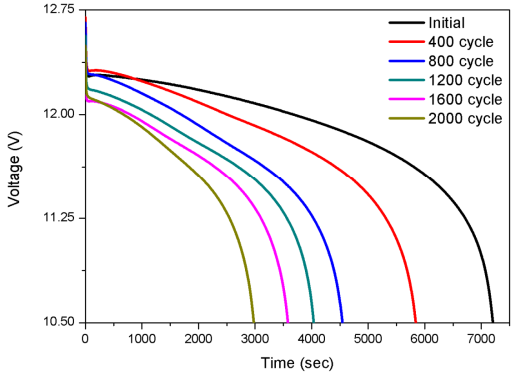

Fig. 4. Discharge voltage curves of reserve capacity test

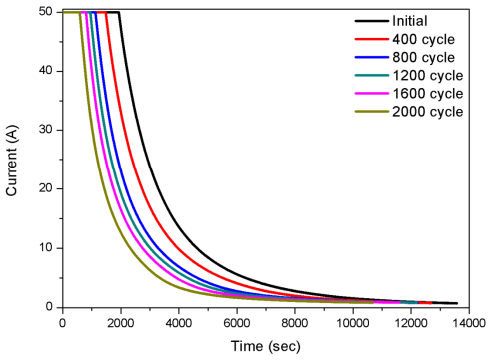

Fig. 5. Charge current curves of reserve capacity test

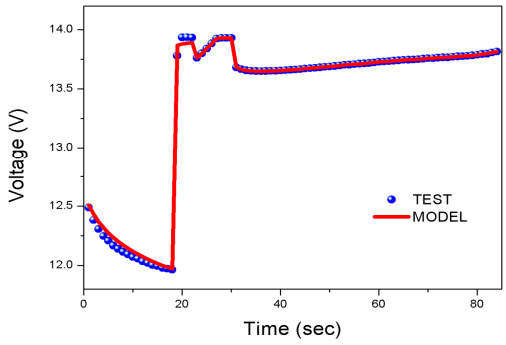

Fig. 6. Comparison between test and modeling initial cycle voltage curves

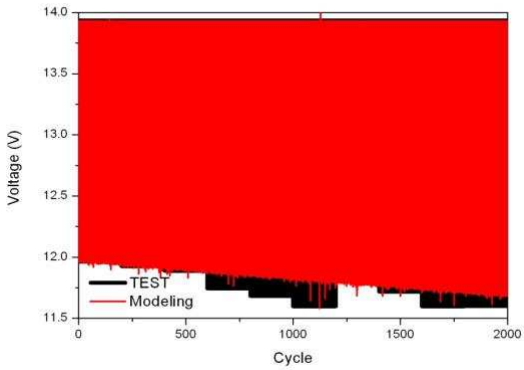

Fig. 7. Comparison between test and modeling voltage curves of overall cycle

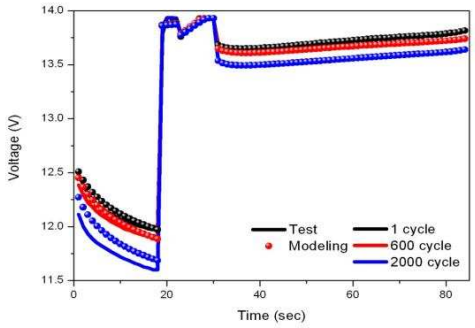

Fig. 8. Comparison between test and modeling voltage curves of initial cycle, 600 cycle and 2000 cycle

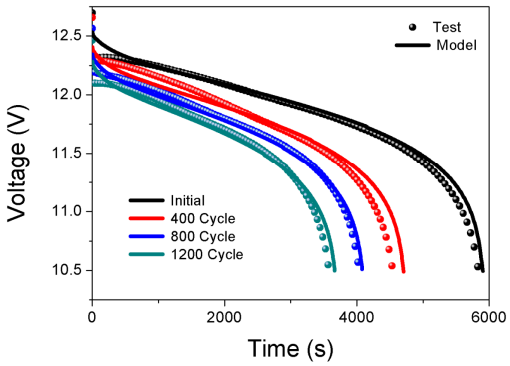

Fig. 9. Comparison between test and modeling discharge voltage curves of reserve capacity test

예측모델이 잘 따라가고 있다.

그리고 본 연구의 최종목표인 납축전지의 수명예측을 모델링이 잘 반영하였는지를 비교하여 보았다. 시간에 따른 사이클 실험 내부의 임의의 사이클에 대한 비교를 Fig. 7로 나타내었다. 2000 cycle에서 방전시의 모델링 결과가 실험 결과에 비해 높게 예측하고 있다. 하지만 전체적으로 충·방전의 경향성, 방전 후 충전에서의 전압상승, 28초 이후에 나타나는 전압 상승 등을 정확히 예측하고 있다. Fig. 8은 400 cycle마다 실시한 용량측정의 실험결과와 모델링 결과를 비교한 그림이다. 전체적으로 모델링 결과가 정확히 예측하는 것을 볼 수 있다. 사이클이 진행됨에 따라 전압강하와 용량감소가 이루어지는 것 또한 잘 예측하고 있다. 하지만 모델링 결과의 전압이 실험결과보다 약간 높게 예측하는 경향이 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 차량 전기 시스템의 최적 설계 및

운용을 위해 12V 차량용 납축전지의 수명을 예측할 수 있는 모델링을 수행하였다. 납축전지 모델에는 납축전지 내부에서 일어나는 전기화학 반응, 이온의 전달, 전극의 공극률과 같은 여러 가지 현상들을 고려하였다. 또한 납축전지의 수명을 예측하기 위하여 추가적으로 극판의 부식과 충·방전에 사이클에 따른 열화인자를 모델링에 고려하였다. 납축전지의 전기화학적 모델링을 통하여 전기적 등가회로 모델에서는 불가능했던 납축전지 노화현상의 비선형성을 모델링에 반영하였다. 모델링의 결과와 실제 실험 결과를 비교함으로서 모델의 타당성을 검증하였다. 개발한 모델링 프로그램을 사용하여 보다 효과적인 차량 운용과 전기 공급 시스템 효율성의 향상에 기여할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 과제인 “주행 패턴과 노화가 전기자동차용 리튬이온 전지의 열적 거동에 미치는 영향” 과제 (과제번호 : NRF 2010-0025353)와 “그린카의 배터리운영시스템을 위한 VRLA 배터리 모델 개발”과제 (과제번호 : NRF 2009-0064626)의 지원에 의해 수행되었습니다.

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 the electrolyte [mol/ cm^3]
c_{ref} : Reference concentration of the electrolyte [mol/ cm^3]
D : Diffusion coefficient of the electrolyte [cm^2/s]
F : Faraday’s constant [96,487 C /mol]
i_0 : Exchange current density [A /cm^2]
j : Transfer current density [A/cm^3]
j_{corr} : Corrosion rate [A/cm^3]
$j_{corr}^{,0}$: Exchange current density of corrosion reaction [A/cm^3]
M : Molecular weight of species [g/ mol]
Q : Electrode capacity [Coulomb/cm^3]
R : Universal gas constant [8.3143J/ mol·K] and Internal resistance of a battery [Ω]
t : Time [sec]
t_0^+ : Transference number of H+with respect to solvent velocity
T : Absolute temperature [K]
$\triangle U_{PbO_2}$: Equilibrium potential at c_{ref} for positive electrode [V]
x : Distance from centre of positive electrode [cm]
k_D^{eff} : Effective diffusion conductivity [A/cm]
U_{corr} : Equilibrium potential of corrosion reaction [V]

그리이스 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]
η_{corr} : overpotential of corrosion reaction [V]
κ : Electrolyte conductivity [S/cm]
ρ : Density [kg/m^3]
σ : Conductivity of the solid matrix [S/cm]
ρ : density [kg/m3]
ϕ_s : electric potential of solid phase [V]
ϕ_l : electric potential of liquid phase [V]

아래 첨자

D : Pertinent to diffusion
L : Liquid phase
$\max$: Maximum or theoretical
0 : Initial value
Ref : Reference state
S : Solid phase

위 첨자

eff : Effective, corrected for tortuosity

참고문헌

1. Lander, J. Further Studies on the Anodic Corrosion of Lead in H_2SO_4 Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 1956, *103*, 1-8.
2. Rüetschi, P. Influence of Crystal Structure and Interparticle Contact on the Capacity of PbO_2 Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, *139*, 1347-1351.
3. Culpin, B.; Rand, D. Failure modes of lead/acid batteries. *Journal of Power Source*, 1991, 36, 415-438.
4. Armenta-Deu, C; Donaire, T. Determination of an ageing factor for lead/acid batteries. 1. Kinetic aspects. *Journal of Power Source*, 1991, 58, 123-133.
5. Wenzl, H.; Baring-Gould, I.; Kaiser, R.; Liaw, B.Y.Life prediction of batteries for selecting the technically most suitable and cost effective battery. *Journal of Power Source*, 1991, 58, 123-133.
6. Sauer, D.; Karden, E.; Fricke, B.; Blanke, H. Charging performance of automotive batteries-An underestimated factor influencing lifetime and reliable battery operation. *Journal of Power Source*, 2007, 168, 22-30.
7. Thele, M.; Schiffer, J.; Karden, E. Surewaard, E. Modeling of the charge acceptance of lead-acid batteries. *Journal of Power Source*, 2007, 168, 31-39.
8. Gu, H.; Nguyen, T.; White, R. Rate-A Mathematical Model of a Lead-Acid Cell Discharge, Rest, and Charge. *Journal of The Electrochemical Society*, 1987, *134*, 2953-2960.
9. Gu, W.; Wang, C.; Liaw, B. Rate-Numerical modeling of coupled electrochemical and transport processes in lead-acid batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, *144*, 2053-2061.
10. Dimpault-Darcy, E.; Groiss, R.; Döring, H.; Garche J. Rate-Determining Step Investigations of Oxidation Processes at the Positive Plate during Pulse Charge of Valve-Regulated Lead-Acid Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, *146*, 3949-3957.
11. Bernardi, D. M.; Carpenter, M. L. A Mathematical Model of the Oxygen-Recombination Lead-Acid Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, *142*, 2631-2642.
12. Newman, J.; Tiedemann, W. Simulation of Recombinant Lead-Acid Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, *144*, 3081-3091.
13. Srinivasan, V.; Wang, G. Q.; Wang, C. Y. Mathematical Modeling of Current-Interrupt and Pulse Operation of Valve-Regulated Lead Acid Cells. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 150, A316-A325.