

방전 및 휴지기에서의 납축전지 성능예측

김성철 · 홍원희[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 11월 7일 접수, 1999년 1월 12일 채택)

Prediction of the Performance of Lead Acid Cell during Discharge and Rest Period

Sung Chul Kim and Won Hi Hong[†]

Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea
(Received 7 November 1998; accepted 12 January 1999)

요 약

납축전지의 고율방전과 저율방전 특성을 알아보기 위해 상온에서의 실험결과와 모델을 사용하여 계산한 결과를 비교하였다. 거시적 균질 모델을 기초로, 음극전극에서의 확산-석출 반응을 고려하여 전해액 농도의 영향을 포함하는 수학적 모델을 개발하여, 방전과 휴지기에서의 전해액 농도, 기공률 변화, 전지 전압의 변화 등을 알아보았다. 상온에서의 방전 실험결과와 본 모델을 사용하여 계산한 결과가 실험값에 잘 일치하였다. 저온상태에서 고율로 방전하는 경우 양극전극에서의 활물질 이용도는 매우 낮았으며, 양극전극과 전해액층 사이의 계면, 음극전극과 격리판 사이의 계면부근에서의 저항이 전지 성능을 좌우하였다.

Abstract—The discharge performance of the lead acid cell at high and low current densities was observed to verify the model by comparing the experimental results at room temperature with numerically predicted values. Our model was based on the macroscopic homogeneous model and considered the diffusion-precipitation reaction in the kinetics of the negative electrode and the effect of the electrolyte concentration. The change of the electrolyte concentration, porosity variation and cell voltage behavior during discharge and rest period were examined. The discharge behaviors at room temperature predicted by this model were good agreement with the experimental results. When the discharge current was high at low temperature, the active material utilization of the positive electrode was very low and the performance of the cell was controlled by the mass transfer resistances between the positive electrode and the reservoir, and between the separator and the negative electrode.

Key words: Lead Acid Cell, Discharge, Electrode Kinetics, Mathematical Modeling

1. 서 론

납축전지의 설계와 성능개선은 대부분 시행착오로 이루어져 왔다. 이러한 방법은 실험전지 제작과 많은 시험을 필요로 하므로 시간과 노력이 많이 든다. 더욱이 시험결과는 개략적인 정보만 제공하며 관여하는 현상에 대한 통찰은 얻을 수 없다. 실험전지에 대한 수학적 모델의 개발은 관련된 현상과 원인-결과 관계를 더욱 잘 이해할 수 있게 해주며 전지 성능의 개선에 대한 직접적인 정보를 제공한다.

납축전지를 특성화하는데 가장 많이 사용되는 방법 중의 하나가 시간에 따른 충전과 방전 고찰이다. 이것은 상대적으로 매우 실용적이기는 하나 전극물질과 전해액에서 일어나는 현상을 설명하는 국부 변수들과 연계시킬 수 없다. 수학적 모델은 다공성 전극내에서 일어나는 전기화학적 반응과정과 메커니즘을 바탕으로 해서 기공률 분포, 전기 전도도, 반응물의 전달특성 변수 등의 함수로써 전류밀도와 과전위 값을 구할 수 있다.

Newman과 Tiedemann[1]은 전극반응과 전하이동 등을 고려하여 다공성구조를 가진 전극에서의 물질전달에 대한 거시적 균질 모델(macroscopic homogeneous model)을 개발하였다. Gu 등[2]은 거시적 균질 모델을 납축전지에 적용하여 방전, 충전, 휴지기에서 전해액 농도, 기공률 변화, 반응속도 변화 등을 모사했다. 위의 경우[1, 2] 전극 반응에 대해 고상반응을 무시하고 전하 전달만을 고려하여 전지 특성을 고찰하였다.

Burbank 등[3]은 낮은 온도, 고율방전 실험에서 납축전지의 성능은 음극전극의 특성에 의해 제한을 받는다는 것을 제시했다. 이 경우 제한요소는 방전반응에서 생성된 황화납이 활성을 가진 표면을 덮는 것과 기공 입구 막힘(pore-mouth blocking) 등이다. Winsel 등[4]은 황화납 결정이 납이온의 이동을 방해하여 음극전극에서의 성능 저하 현상이 생기는 것을 밝혀냈다.

Ekdunge 등[5]은 납축전지의 충전과 방전의 경우 음극전극에 대해 확산-석출(diffusion-precipitation) 메커니즘을 고려하여 익스팬더(expander)의 영향을 고찰하였다. 이 경우 양극 전극의 영향이나 격리판의 특성 등은 고려하지 않았다.

[†]E-mail: whhong@hanbit.kaist.ac.kr

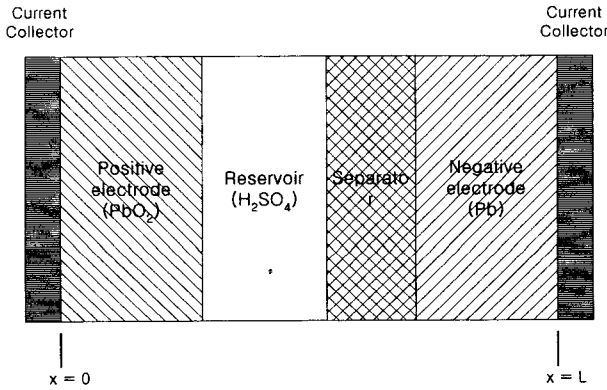


Fig. 1. Schematic description of a lead acid cell.

본 연구에서는 거시적 균질 모델을 기초로, 음극전극에서의 확산-석출 반응을 고려하여 전해액 농도의 영향을 포함한 수학적 모델을 개발했고, 고율 및 저율, 상온 및 저온에서 납축전지의 방전특성을 고찰하였다.

2. Theoretical Background

2-1. 가정

Fig. 1은 납축전지를 개략적으로 나타낸 것이다. 여기에서 모델 개발에 사용된 가정은 다음과 같다:

- (1) 납축전지는 양극전극(PbO_2), 전해액, 격리판 및 음극전극(Pb)으로 이루어진다.
- (2) 전해액은 각각 수소이온(H^+)과 황산수소이온(HSO_4^-)으로 완전히 해리된다.
- (3) 전하의 이동은 전극 면의 수직 방향으로만 고려한다.
- (4) 다공성 전극은 거시적으로 균일하다.
- (5) 방전 및 휴지기에서 전지 내부의 온도가 일정하게 유지된다.

또한 양극전극과 음극전극에서 일어나는 방전반응은 다음과 같다:

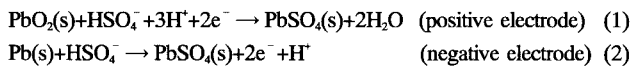


Table 1. Governing equations for each regions

	Positive electrode	Reservoir	Separator	Negative electrode
Porosity variation	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{2F} a_1 \cdot j$	$\varepsilon=1$	$\varepsilon=\varepsilon_{sep}$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{2F} a_1 \cdot j$
Ohm's law in solid	$i_1 = \sigma' \nabla \phi_1$	$i_1=0$	$i_1=0$	$i_1 = \sigma' \nabla \phi_1$
Ohm's law in liquid	$i_2 = -\kappa' \nabla \phi_2 - \kappa'' \nabla (\ln c)$	$i_2 = -\kappa' \nabla \phi_2 - \kappa'' \nabla (\ln c)$	$i_2 = -\kappa' \nabla \phi_2 - \kappa'' \nabla (\ln c)$	$i_2 = -\kappa' \nabla \phi_2 - \kappa'' \nabla (\ln c)$
Mass balance of electrolyte	$\frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} + v \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c) + \frac{a_2 j}{2F}$	$\frac{\partial c}{\partial t} + v \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c)$	$\varepsilon_{sep} \frac{\partial c}{\partial t} + v \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c)$	$\frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} + v \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c) + \frac{a_2 j}{2F}$
Electrode kinetics	$j = a \cdot i_{o4,ref} \left(\frac{c}{c_{ref}} \right)^{r_4} \left[\exp \left(\frac{\alpha_{a4} F \eta}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{c4} F \eta}{RT} \right) \right]$	$\phi_1=0$	$\phi_1=0$	$j = a \cdot i_{o4,ref} \left(\frac{c}{c_{ref}} \right)^{r_4} \frac{1 - \exp \left[(\alpha_{a4} + \alpha_{c4}) \frac{F \eta}{RT} \right]}{a \cdot i_{o4,ref} - \exp \left[\alpha_{c4} \frac{F \eta}{RT} \right]}$

2-2. 확산-석출 메커니즘을 고려한 음극전극의 반응

방전하는 동안 음극전극에서의 반응을 확산-석출 메커니즘과 전해액 농도의 영향 등을 고려하여 전달전류 j 로 나타내면 다음과 같다[6].

$$j = a \cdot i_{o4,ref} \left(\frac{c}{c_{ref}} \right)^{r_4} \frac{1 - \exp \left[(\alpha_{a4} + \alpha_{c4}) \frac{F \eta}{RT} \right]}{a \cdot i_{o4,ref} - \exp \left[\alpha_{c4} \frac{F \eta}{RT} \right]} \quad (3)$$

여기서 제한 전류밀도 j_{lim} 값은 납의 용해속도, 납이온의 확산속도, 황화납 결정의 석출속도 등으로부터 결정되며 분극곡선에 영향을 많이 준다[5]. 본 모델에서는 제한 전류밀도값을 실험결과에 대한 fitting 매개변수로 사용하였다.

2-3. 수학적 모델

납축전지 성능에 대한 수학적 모델개발은 Gu 등[2]이 사용한 이론을 바탕으로 하여, 음극전극에 대한 확산-석출 메커니즘[5]을 고려하여 이루어졌다. 수식전개는 Kim과 Hong[6]이 사용한 것과 동일하다.

총 전류밀도 i 는 고체 상에서 전극 반응에 의해 발생하는 전류밀도 i_1 과 액체 상에서 전하의 이동으로 생기는 전류밀도 i_2 의 합으로 결정된다.

$$i = i_1 + i_2 \quad (4)$$

고체 상에서의 전류밀도는 전압 기울기(gradient)에 비례하며 전해액에서의 전류밀도 i_2 는 각각 전압 기울기와 농도 기울기에 비례한다. 액체 상에 대한 물질수지식은 대류, 확산 및 전하이동 등을 고려하여 나타낼 수 있다. 여기에서 사용된 v 는 부피 평균 속도(volume-average velocity)로 정의되며 이동하는 성분에 대한 기준속도로 사용된다[7]. 유효 확산계수 D 는 다공성 전극에서 확산계수, 기공률 및 굴곡인자와 연관지어 나타낼 수 있다[8]. 방전하는 동안 전극의 기공률 변화는 전극반응에 의해 일어나며 전달전류 j 에 비례한다.

양극전극에서의 전극 단위부피당 발생하는 전류 j 는 Butler-Volmer 식을 이용해서 모델에 사용하였다. 이때 과전위전압 η 는 다음과 같이 표현된다.

$$\eta = \phi_1 - \phi_2 - \Delta U_{PbO_2} \quad (5)$$

여기서 ϕ_1 과 ϕ_2 는 각각 고체상에서의 전위와 액체상에서의 전위를 나타내며, ΔU_{PbO_2} 는 전해액의 농도가 기준농도 c_{ref} 일 때 평형전압값이다. 반응면적 변화는 전극의 방전량과 관계지어 나타낼 수 있다[1].

$$a = a_{max} \cdot (Q/Q_{max})^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

여기에서 Q 는 전극단위 부피당 전하량을 나타내고, Q_{max} 는 최대로 충전상태에 있는 전극으로부터 이용할 수 있는 전하량을 나타낸다.

음극전극에서의 전극 단위부피당 발생하는 전류 j 는 확산·석출 메커니즘과 전해액 농도 의존성을 고려한 식 (3)을 사용했다 여기서 과전위전압 η 은

$$\eta = \phi_1 - \phi_2 \quad (7)$$

이다. 수학적 모델개발에 사용된 지배 방정식은 Table 1에 나타나 있고 지배방정식에 포함된 계수들은 Table 2에 나타나 있다.

2-4. 초기조건(t=0)

전극내의 전해액 농도는

$$C = C_{ref} \quad (8)$$

로 주어지고, 양극전극 및 음극전극에서 기공률은 다음과 같다.

$$\varepsilon = \varepsilon_{PbO_2max} \quad (\text{positive electrode}) \quad (9)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{Pbmax} \quad (\text{negative electrode}) \quad (10)$$

초기 전압분포는 전극반응에 대한 식으로부터 계산할 수 있다.

2-5. 경계조건

양극전극과 음극전극의 중심에서는 전해액 농도, 기공률 및 고체상에서의 전압에 대해 대칭 조건을 사용할 수 있다. 또한 전해액이 없으므로 전해액에서의 전류밀도 i_2 가 0이 되며, 양극전극에서의 중심에서 전하가 모이기 때문에 전위차를 0 V라고 놓는다. 음극전극에서는 ϕ_1 값을 계산하기 위해 전극 반응식을 사용한다.

양극전극과 전해액층 사이의 계면, 격리판과 음극전극 사이의 계면에서는 이동하고 있는 성분에 대해 홀릭스가 연속이라는 조건과 기공률 변화에 대한 식, 그리고 전하이동에 대한 식을 사용한다. 또한 전해액층과 격리판에서는 고체전극이 없으므로 전하 생성반응이 없다.

전해액층과 격리판 사이의 계면에 대해서는 이 지점에서의 기공률이 격리판의 기공률 값과 같으며 고체전극이 없어서 전하 생성반응이 없다는 조건을 사용한다. 또한 이동하고 있는 성분에 대해 홀릭스와 전류밀도가 연속이라는 조건을 사용한다.

위의 조건들을 사용하여 지배방정식을 풀기 위한 경계조건들은 Table 3에 나타나 있다.

2-6. 계산방법

모델전개에 사용한 식 중에서 거리에 대한 미분항은 유한차분법(finite difference method)을 사용하였고, 시간에 대한 미분항은 Crank-Nicolson 법을 적용하였다. 비선형식들에 대한 해는 Newton-Raphson 수치해법[9]과 MBAND[10]를 이용해서 구했다.

계산에 사용된 매개변수값들은 Table 4에 나타냈으며, 전해액의 확산계수(D)와 전기전도도(κ)는 온도와 농도 의존성을 고려하여 다음과 같이 나타내었다[1].

$$D = \exp \left[\frac{2174.0}{298.15} - \frac{2174.0}{T} \right] \times (1.75 + 260.0c) \times 10^{-5} \quad (11)$$

Table 2. Coefficients used in governing equations

	Positive electrode	Reservoir	Separator	Negative electrode
a_1	$\frac{MW_{PbSO_4}}{\rho_{PbSO_4}} - \frac{MW_{PbO_2}}{\rho_{PbO_2}}$	-	-	$\frac{MW_{Pb}}{\rho_{Pb}} - \frac{MW_{PbSO_4}}{\rho_{PbSO_4}}$
a_2	$3 - 2t_+^0$	-	-	$1 - 2t_+^0$
σ'	$\sigma_{PbO_2} \cdot \varepsilon^{ex1}$	-	-	$\sigma_{Pb} \cdot \varepsilon^{ex4}$
κ'	$\kappa \cdot \varepsilon^{ex1}$	κ	$\kappa \cdot \varepsilon_{sep}^{ex3}$	$\kappa \cdot \varepsilon^{ex4}$
κ''	$\frac{RT}{F} \kappa' (2t_+^0 - 1)$	$\frac{RT}{F} \kappa' (2t_+^0 - 1)$	$\frac{RT}{F} \kappa' (2t_+^0 - 1)$	$\frac{RT}{F} \kappa' (2t_+^0 - 1)$
D'	$D \cdot \varepsilon^{ex1}$	D	$D \cdot \varepsilon_{sep}^{ex3}$	$D \cdot \varepsilon^{ex4}$

Table 3. Boundary equations for each regions

Center of positive electrode	Interface between positive electrode and reservoir	Interface between reservoir and separator	Interface between separator and negative electrode	Center of negative electrode
$Vc = 0$	$\varepsilon^{ex1} \nabla c _{pos} = \nabla c _{reservoir}$	$D \cdot \nabla c - cv^* _{reservoir} = D' \cdot \nabla c - cv^* _{separator}$	$\varepsilon_{sep}^{ex3} \nabla c _{separator} = \varepsilon^{ex4} \nabla c _{neg}$	$Vc = 0$
$\nabla \varepsilon = 0$	$\varepsilon^{ex1} \nabla \phi_2 _{pos} = \nabla \phi_2 _{reservoir}$	$\varepsilon = \varepsilon_{sep}$	$\varepsilon_{sep}^{ex3} \nabla \phi_2 _{separator} = \varepsilon^{ex4} \nabla \phi_2 _{eng}$	$\nabla \varepsilon = 0$
$\nabla \phi_2 = 0$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{2F} a_1 \cdot j$	$i_2 = i$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{2F} a_1 \cdot j$	$\nabla \phi_2 = 0$
$i_2 = 0$	$i_2 = i$	$\phi_1 = 0$	$i_2 = i$	$i_2 = 0$
$\phi_1 = 0$	$\nabla \phi_1 = 0$	$\nabla \phi_2 - \frac{RT}{F} (1 - 2t_+^0) \nabla (\ln c) _{reservoir}$ $= \varepsilon_{sep}^{ex3} \left[\nabla \phi_2 - \frac{RT}{F} (1 - 2t_+^0) \nabla (\ln c) \right] _{separator}$	$\nabla \phi_1 = 0$	$j = a \cdot i_{o4,ref} \left(\frac{c}{c_{ref}} \right)^{\gamma_4}$ $1 - \exp \left[(\alpha_{a4} + \alpha_{c4}) \frac{F\eta}{RT} \right]$ $\frac{a \cdot i_{o4,ref}}{j_{lim}} - \exp \left[\alpha_{c4} \frac{F\eta}{RT} \right]$

Table 4. Parameters used in the calculations[6]

	Positive electrode
Half thickness of plate	0.09 cm
Maximum charge state	2,620 C/cm ³
Maximum specific surface area	2.3×10 ⁵ cm ² /cm ³
Exchange current density	3.19×10 ⁻⁷ A/cm ² (at 25 °C) 3.19×10 ⁻⁸ A/cm ² (at -18 °C)
α _{a1}	1.15
α _{c1}	0.85
γ ₁	1.5
ξ ₁	1.0
Lead dioxide conductivity	500 S/cm
ex1	1.5
exm1	0.5
	Negative electrode
Half thickness of plate	0.07 cm
Maximum charge state	3,120 C/cm ³
Maximum specific surface area	2.3×10 ⁴ cm ² /cm ³
Exchange current density	4.96×10 ⁻⁶ A/cm ² (at 25 °C) 4.96×10 ⁻⁷ A/cm ² (at -18 °C)
α _{a4}	1.55
α _{c4}	0.45
γ ₄	1.5
ξ ₄	1.0
Lead conductivity	4.8×10 ⁴ S/cm
ex4	1.5
exm4	0.5
	Reservoir
Thickness of reservoir	0.07 cm
	Separator
Thickness of separator	0.022 cm
Porosity	0.60
ex3	1.50
	Electrolyte
Reference acid concentration	4.9×10 ⁻³ mol/cm ³
Transference number	0.72
Partial molar volume of acid	45 cm ³ /mol

$$\kappa = c \times \exp \left[1.1104 + (199.475 - 16097.781c) \right. \\ \left. + \frac{3916.95 - 99406.0c - \frac{721860}{T}}{T} \right] \quad (12)$$

3. 실험

실험에 사용한 전극은 한국전지(주)에서 제공한 것으로 자동차용 제품에 사용하는 것이다. 전류 포집기의 재질은 납이며, 격리판은 Daramic사의 제품을 사용했다. 양극 부분은 5개의 전극으로 이루어져 있으며, 음극 부분은 6개의 전극으로 이루어졌다. 전극과 격리판을 아크릴 상자에 넣고 4.9 mol/l(비중 1.280/25 °C) 농도의 황산을 채운 후, 전해액이 전극 내부로 완전히 침투하기 위해 전지를 액체 순환용기 안에 넣고 약 2시간 정도 방치시킨다. 그 다음에 단자를 방전기(UBT, Digatron)에 연결한 후 2.8 mA/cm² 전류로 2시간 동안 승압(boosting)시킨 후 방전실험을 실시했다. 방전실험은 25 °C에서 각각 1.7, 14.0, 19.0 mA/cm² 전류로 했으며 방전 종결전압은 방전전류에

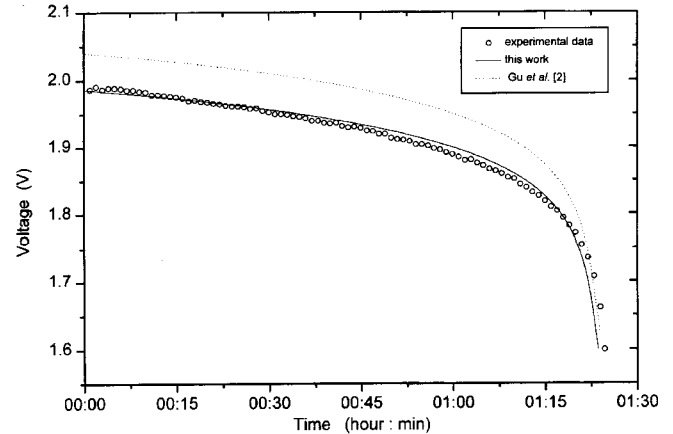


Fig. 2. Cell voltage as a function of time for 19.0 mA/cm² discharge at 25 °C.

따라 1.6 V-1.75 V/Cell로 하였다. 이때 전지전압 측정은 방전기에서 직접 이루어진다. 방전이 종결된 후 충전은 3.3 mA/cm² 전류로 방전량의 130-150 % 정도 충전시킨다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 상온에서 방전전류에 따른 전지특성

Fig. 2는 방전전류를 19.0 mA/cm²로 했을 때 실험결과와 Gu 등[2]의 모델과 본 모델을 사용하여 계산한 값을 비교한 것이다. 방전초기에는 본 모델에서 예측한 값이 실험값보다 약간 낮게 나타났고 전압감소 기울기도 완만하다. 반면에 Gu 등[2]의 모델을 사용한 경우 실험값에 비하여 전압이 약 0.05 V 높게 나타났고, 전압감소 기울기는 본 모델의 경우와 비슷한 양상을 보인다. 방전말기에는 전압감소 기울기가 Gu 등[2]의 모델이 가장 크고 실험값은 본 모델에서 예측한 것보다 서서히 감소한다. 방전시간은 두 모델에서 예측한 시간이 실험값과 유사하다. 본 모델의 경우 제한 전류밀도 j_{lim} 값을 -10^{-3} A/cm²으로 했을 때 실험결과와 잘 일치했다. 이것은 방전반응경우에 음극전극에서 납이온의 용해, 확산의 영향을 무시할 수 없다는 것을 의미한다. 제한 전류밀도 $-j_{lim}$ 값이 $a \cdot i_{04,ref}$ 값보다 매우 큰 경우 본 모델과 Gu 등[2]이 제시한 모델과 같은 결과를 나타낸다.

Fig. 3은 1.7 mA/cm²의 저전류로 방전했을 때 전압변화를 나타냈

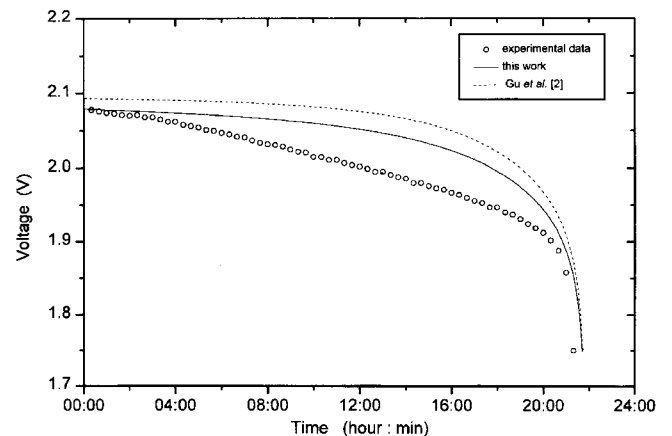


Fig. 3. Cell voltage as a function of time for 1.7 mA/cm² discharge at 25 °C.

다. 방전초기에는 본 모델에서 예측한 값이 실험값에 거의 일치한다. 그 후 실험값과는 전압감소 기울기에서는 차이를 보이나 방전시간은 큰 차이를 나타내지 않는다. 여기에서 사용한 제한 전류밀도 j_{lim} 값은 -10^{-2} A/cm^2 으로 Fig. 2의 경우보다는 증가했으나 저율방전에서도 납 이온의 용해, 확산 항을 무시할 수 없음을 보여준다. 전지전압은 음 손실, 농도 분극, 전극반응 등에 관계된다. 방전을 시작하면 초기전압이 평형전압으로부터 많이 벗어난 전압강하 현상이 일어난다. 이것은 전극주위에 분극현상이 커지기 때문에 생기는 것으로 방전전류가 클수록 전압강하가 커지게 된다. 방전전류가 일정할 때, 전지전압이 감소되는 정도는 시간에 따른 방전 기울기로 나타낼 수 있다. 이 값은 반응점 근처에서의 전해액 이용도와 반응영역과 관계가 있다. 전극내의 기공률이 증가하면 음 손실이 감소되고 유효 확산계수값이 증가한다. 방전말기에는 전극 내부의 이온 저항이 급격히 커지기 때문에 전극반응은 양극전극과 전해액층 사이의 계면면과 음극전극과 격리판 사이의 계면면, 특히 기공 입구의 막힘에 의해서 제한을 받는다.

4.2. 방전 중의 전지 내부의 농도변화

Fig. 4는 25°C 에서 14.0 mA/cm^2 의 전류로 방전하는 동안에 전지 내부의 농도변화를 나타냈다. 초기의 농도는 4.9 mol/l 이다. 전지 내부의 농도분포는 비교적 완만하게 감소되며, 양극전극에서의 농도가 다른 영역보다 약간 크게 감소된다. 방전이 끝난 후 전해액층과 음

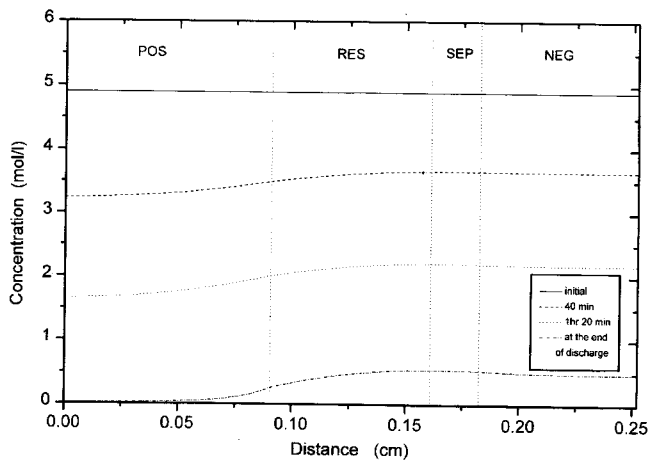


Fig. 4. Predicted profiles of acid concentration for 14.0 mA/cm^2 discharge at 25°C .

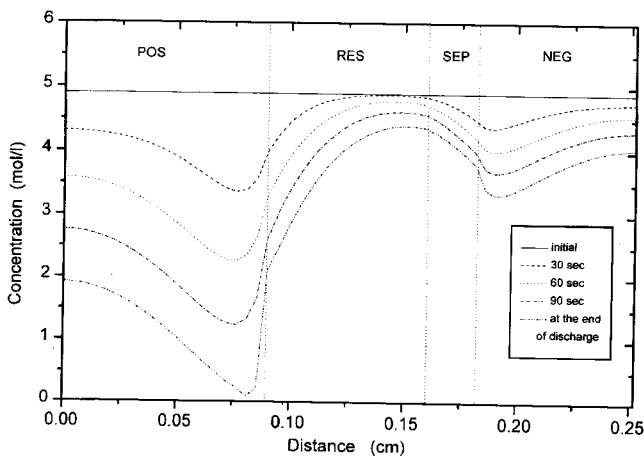


Fig. 5. Predicted profiles of acid concentration for 305 mA/cm^2 discharge at -18°C .

극전극 내부와의 농도차는 거의 없으나 양극전극 내부와는 농도차를 보인다. 한편 격리판에서는 전하 이동저항이 거의 없어서 농도차가 거의 없다. 방전종결후 양극전극 내부의 전해액 농도가 대부분 0에 가깝고 전해액층과의 농도차를 보이는 것은 전해액층과 양극전극 사이의 전하 이동저항이 크다는 것을 나타낸다. 따라서 상온에서 방전특성을 높이려면 양극전극과 전해액층 사이의 계면저항을 줄여야 한다. 음극전극의 활물질이 양극전극보다는 전기 전도도값이 크기 때문에 활물질 이용도가 커서 음 손실이 작다.

Fig. 5는 -18°C 에서 305 mA/cm^2 의 고율로 방전하는 경우 전해액 농도분포를 보여준다. Fig. 4의 경우와는 달리 양극전극과 음극전극 내부에서 전해액 농도의 최저점이 존재한다. 이때 양극전극과 전해액층 사이의 계면에서 농도 기울기가 최대이다. 전해액 이동저항이 매우 크기 때문에 전해액층과 격리판에서도 농도차가 존재한다. 또한 양극전극 내부에서의 농도가 0에서 많이 벗어났으므로 활물질 이용도는 매우 낮다. 저온상태에서 고율로 방전하는 경우 전극내부의 활물질 이용도를 증가시키고 전해액층과 전극 사이의 계면 저항을 작게 하는 것이 성능을 향상시키는데 중요한 역할을 한다. 낮은 온도에서는 전해액의 이동에 대한 저항이 매우 크고, 고율방전에서는 전극 바깥 부분에 비활성층이 급격히 생겨서 이 부분의 저항이 매우 커지기 때문에 방전량이 작아도 전압이 빨리 감소한다[11].

4.3. 휴지기 동안의 농도변화

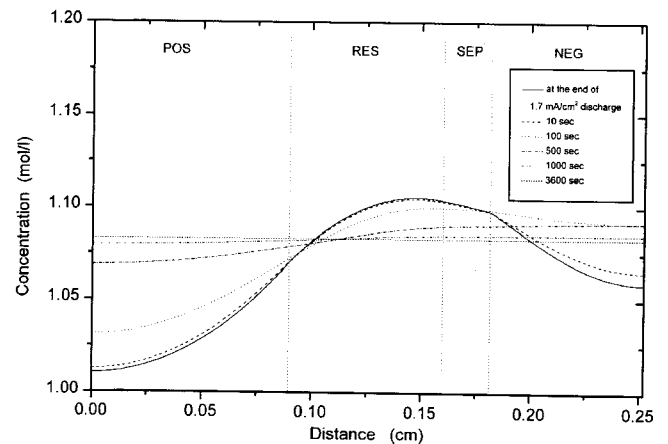


Fig. 6. Predicted profiles of acid concentration during rest period at 25°C .

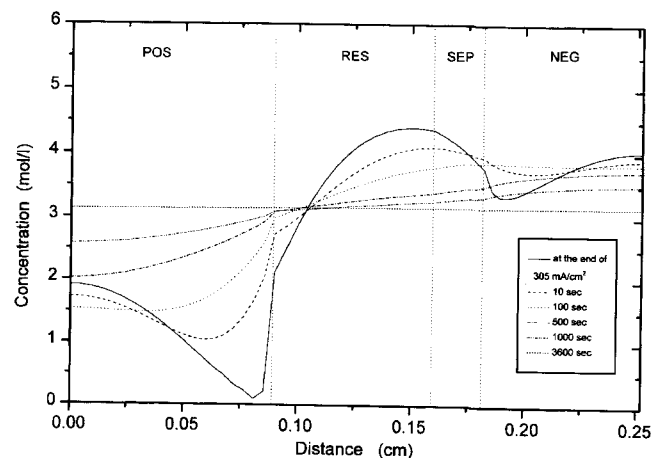


Fig. 7. Predicted profiles of acid concentration during rest period at -18°C .

Fig. 6은 25 °C에서 1.7 mA/cm²로 방전종결 전압까지 방전한 후 일정시간동안 방치했을 때 전지내부의 농도분포를 나타낸 것이다. 휴지기의 역할은 방전이 끝난 전지에 안정화 시간을 주는 것으로 전지내의 농도가 균일하게 유지된 후 충전과정에 들어간다. 초기에는 급격히 변화하다가 1,000초가 경과하면 거의 평형농도에 접근한다. 상온에서 저전류로 방전하는 경우 전지 내부의 농도 기울기가 크지 않아서 방전이 종결된 후 안정화되는 시간이 비교적 짧았다.

Fig. 7은 -18 °C에서 305 mA/cm²로 방전한 후 방치했을 때 전해액 농도변화를 보여준다. Fig. 6의 경우와는 달리 전지 내부의 전해액 농도가 안정화되는 시간이 많이 걸린다. 양극전극의 경우 최저점의 농도가 0 근처에서 3 mol/l 이상으로 증가하며 농도 기울기는 시간이 지남에 따라 점차 감소한다. 초기에는 양극전극과 음극전극의 중심부근에서 농도 요동현상이 나타나다가 점차 없어지는 것을 알 수 있다. 따라서 저온상태에서 고율로 방전하는 경우 상온에서 방전하는 경우보다 방전 종결후 안정화되는 과정이 더욱 중요하다. -18 °C에서는 전해액 확산도, 전기전도도, 전극 반응속도가 작아지기 때문에 전해액의 이동이 원활하지 못하므로 방치한 지 1시간이 경과해야만 평형농도에 도달한다.

4.4. 방전 중의 기공률 변화

Fig. 8은 25 °C에서 방전하는 동안 전극의 기공률 변화를 나타낸 것이다. 실험조건은 Fig. 2의 경우와 같으며 60분이 경과할 때까지는

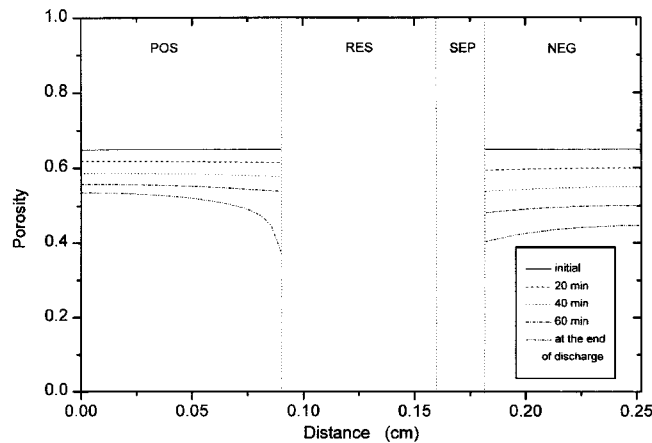


Fig. 8. Predicted profiles of porosity change for 19.0 mA/cm² discharge at 25 °C.

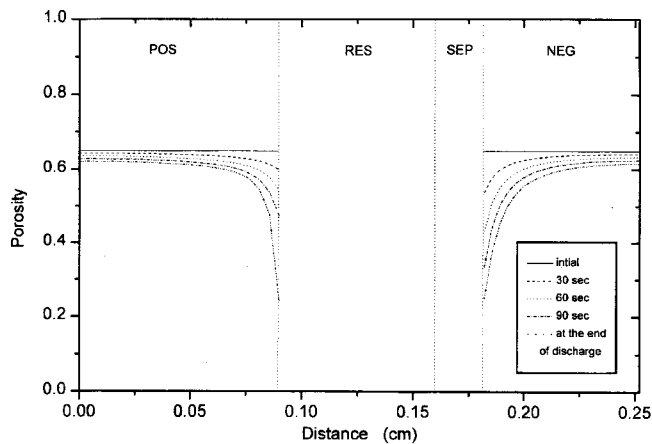


Fig. 9. Predicted profiles of porosity change for 305 mA/cm² discharge at -18 °C.

전극 내부에서 비교적 균일하게 감소하다가 방전말기에 와서는 급격한 변화를 보인다. 전극의 기공률이 감소하는 이유는 반응 생성물인 황화납이 반응물인 이산화납이나 다공성 납보다 몰당 부피가 크기 때문에 방전반응이 진행될수록 전극 내부의 기공률이 감소한다. 방전반응에서는 전극 내부에 있는 전해액이 먼저 반응하고 전해액층으로부터 이온이 공급되어야 하는데 전극계면에서 먼저 소모가 되므로 이 부근의 기공률 감소가 점차 커진다. 따라서 전해액 이동저항이 커지며 활물질 이용도는 계속 떨어진다.

Fig. 9는 Fig. 5와 같은 조건으로 전산모사를 했을 때 전극의 기공률 변화를 나타냈다. 양극전극과 전해액층 부근과 음극전극과 격리판 부근에서의 기공률 변화가 다른 부분에 비해 훨씬 크다. 이것은 앞의 경우와 마찬가지로 방전전류가 크고 사용온도가 낮을 때 전극 반응은 주로 계면에서 이루어지며 이 영역부근의 기공 입구 막힘현상이 전지성능을 좌우한다. 고율방전의 경우 전극 내부에 있는 전해액이 급격히 소모되므로 전해액층으로부터의 전하이동이 매우 중요하다. 전극 계면부근에서 반응이 급격히 일어나서 기공률이 빨리 감소하므로 활물질 이용도는 방전전류가 클수록 낮아진다. 특히 저온상태인 경우 전하이동이 원활하지 못하므로 Fig. 5에서 알 수 있듯이 전극내부와 전해액층의 농도가 초기 상태로부터 많이 감소하지 않았음에도 불구하고 방전이 중지됨을 알 수 있다.

4.5. 전극 두께에 따른 영향

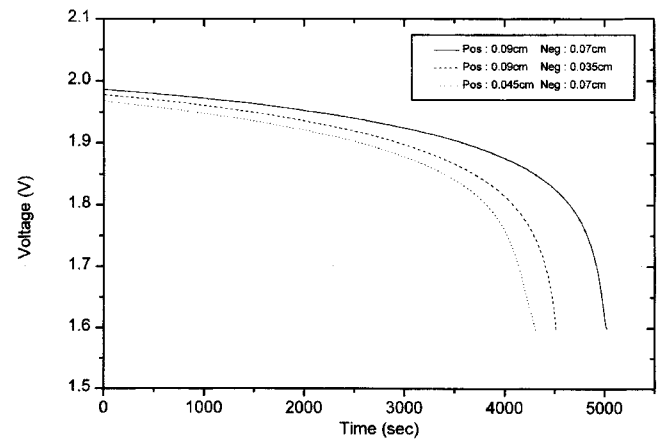


Fig. 10. Effect of electrode thickness for 19.0 mA/cm² discharge at 25 °C.

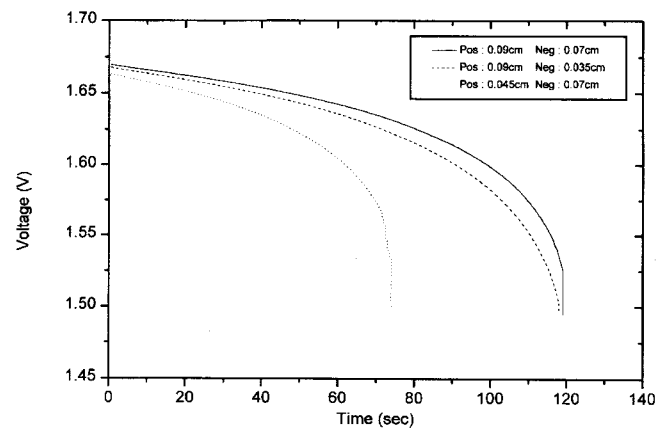


Fig. 11. Effect of electrode thickness for 305 mA/cm² discharge at -18 °C.

Fig. 10은 양극전극과 음극전극의 두께를 변화시켰을 때 전지전압의 변화를 나타내었다. 전산모사 조건은 Fig. 2의 경우와 같다. 전극 두께변화에 대한 효과에 대해, 양극전극의 두께를 반으로 줄였을 때 음극전극의 두께를 반으로 줄인 경우에 비해서 영향을 크게 받는다. 전극 두께를 줄이면 초기 전압강하가 커지고 전압감소 기울기도 커진다. 이것은 반응영역이 감소함에 따라 전하이동에 대한 저항이 전지성능을 좌우하며 비활성 영역이 급격히 증가하기 때문이다. Fig. 4와 8에서 보듯이 전극 내부의 전해액 농도감소와 전극 계면부근의 기공률 감소로 인한 영향이 방전 말기에 더욱 커졌다.

Fig. 11은 -18°C 에서 전극 두께에 따른 방전특성을 본 것이다. 초기 전압강하는 세 가지 경우에 대해 큰 차이를 보이지 않는다. 음극전극의 두께를 반으로 줄였을 때 Fig. 5와 9에서 보듯이 초기에는 전해액 농도의 영향을 많이 받지 않는다. 양극전극의 경우에는 저온에서의 전해액 이동저항의 증가, 활물질 이용도의 감소 등으로 인한 영향을 크게 받으며 전극계면의 저항이 전지전압이 떨어질수록 커지기 때문에 전압감소 기울기는 계속 커진다. 양극전극의 두께를 반으로 줄인 경우 방전시간은 거의 반으로 줄었으며, 음극전극의 경우에는 전극 두께를 반으로 줄여도 크게 영향을 받지 않았다. 따라서 고율방전이나 저율방전 실험인 경우 양극전극의 특성이 전지성능을 결정한다.

5. 결 론

본 연구에서는 납축전지의 고율방전과 저율방전 특성을 알아보기 위해 상온에서의 실험결과와 모델을 사용하여 계산한 결과를 비교하였으며, 저온에서의 고율방전 특성도 고찰하였다. 방전반응에서 음극전극의 전극반응을 고려하여 기존의 모델결과와 비교하였다. 본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 상온에서의 방전 실험결과를 음극전극의 확산-석출 메커니즘과 전해액 농도의 영향을 고려한 경우가 전하전달 반응만을 고려한 경우보다 실험값에 잘 맞았으며, 방전전류가 낮아도 음극전극에서 남은 용해, 확산 등의 영향을 무시할 수 없다.

(2) 상온에서 방전하는 동안, 전지 내부의 온도분포는 비교적 완만하게 감소되며, 양극전극에서의 농도가 다른 영역보다 약간 크게 감소된다. 전극의 기공률 변화는 일정시간까지 전극 내부에서 균일하게 감소하다가 방전말기에 급격한 변화를 보인다. 저온상태에서 고율로 방전하는 경우 양극전극과 음극전극 내부에서 전해액 농도의 최저점이 존재하며, 양극전극에서의 활물질 이용도는 매우 낮았다. 전극에서의 기공률 변화는 양극전극과 전해액층 사이의 계면, 격리판과 음극전극 각각의 계면에서 컷으며 이 영역부근의 기공 입구 막힘현상이 전지성능을 좌우한다.

(3) 상온에서 저전류로 장시간 방전한 후 방치했을 때, 휴지기 동안 전지 내부의 온도분포는 초기에 급격히 변화하다가 평형농도로 안정화되는 시간이 짧았다. 반면에 저온에서 고전류로 방전한 경우에는, 초기에 양극전극과 음극전극의 중심부근에서 전해액 농도의 요동현상을 보이며 안정화되는 시간이 오래 걸린다.

(4) 양극전극의 두께를 반으로 줄인 경우 음극전극의 두께를 반으로 줄인 경우에 비해서 전지전압에 영향을 크게 준다. 방전 초기에 전압강하가 커지고 전압감소 기울기도 커진다. 이것은 반응영역이 감소함에 따라 전하 이동저항의 증가, 비활성 영역의 증가 등으로 계면저항이 급격히 증가하기 때문이다.

감 사

본 연구는 한국전지(주)의 지원에 의하여 수행되었습니다. 이에

감사드립니다.

사용기호

a	: active surface area of the electrode [cm^2/cm^3]
a_1, a_2	: coefficients used in governing equations and boundary conditions
a_{\max}	: maximum specific active surface area of the electrode [cm^2/cm^3]
c	: concentration of the 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 [$96,487 \text{ C/mol}$]
i	: total applied current density based on projected electrode area [A/cm^2]
i_1	: current density in the solid phase [A/cm^2]
i_2	: current density in the conducting liquid phase [A/cm^2]
$i_{01, \text{ref}}$: exchange current density at c_{ref} for the positive electrode [A/cm^2]
$i_{04, \text{ref}}$: exchange current density at c_{ref} for the negative electrode [A/cm^2]
j	: reaction current per unit volume of electrode [A/cm^3]
j_{lim}	: limiting reaction current for the negative electrode [A/cm^3]
L	: distance between positive and negative electrode current collector [cm]
MW_i	: molecular weight of species i [g/mol]
Q	: charge density in the electrode [$\text{Coulomb}/\text{cm}^3$]
Q_{\max}	: theoretical maximum capacity [$\text{Coulomb}/\text{cm}^3$]
R	: universal gas constant [$8.3143 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$]
t	: time [sec]
t_0^+	: transference number of H^+ with respect to the solvent velocity
T	: absolute temperature [K]
ΔU_{PbO_2}	: equilibrium potential at c_{ref} for the positive electrode [V]
v^*	: volume-average velocity [cm/s]
x	: distance from the center of the positive electrode [cm]

그리스 문자

α_{a1}, α_{c1}	: anodic and cathodic transfer coefficients for the positive electrode
α_{a4}, α_{c4}	: anodic and cathodic transfer coefficients for the negative electrode
γ_1, γ_4	: exponents for the concentration dependence of the exchange current density
ϵ	: porosity
ϵ_{sep}	: porosity of the separator
$\epsilon_{\text{PbO}_2 \text{ max}}$: porosity at fully charged state of the positive electrode
$\epsilon_{\text{Pb max}}$: porosity at fully charged state of the negative electrode
ξ_1, ξ_4	: exponents for the charge dependence of the specific active surface area
η	: total local overpotential with respect to the equilibrium potential [V]
κ	: electrolyte conductivity [S/cm]
ρ_i	: density of species i [g/cm^3]
σ	: conductivity of the electrode solid phase [S/cm]
ϕ_1	: potential in the electrode matrix [V]
ϕ_2	: potential in the solution [V]

상첨자

- ex : exponents on porosity
exm : empirically determined constant for tortuosity of the solid matrix

참고문헌

1. Newman, J. and Tiedemann, W.: *AIChE J.*, **21**(1), 25(1975).
2. Gu, H., Nguyen, T. V. and White, R. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(12), 2953(1987).
3. Burbank, J., Simon, A. C. and Willihnganz, E.: *Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng.*, **8**, 157(1971).
4. Winzel, A., Hullmeine, U. and Voss, E.: *J. Power Sources*, **2**, 369 (1977/1978).
5. Ekdunge, P., Rybalka, K. V. and Simonsson, D.: *Electrochimica Acta*, **32**(4), 659(1987).
6. Kim, S. C. and Hong, W. H.: *J. Power Sources*, **77**, 74(1999).
7. Vidts, P. D. and White, R. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 1343 (1997).
8. Gagnon, E. G.: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1052(1973).
9. Preisig, H. A. and White, R. E.: *Computers chem. Engng.*, **14**(2), 179(1990).
10. Fan, D. and White, R. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(6), 1688(1991).
11. Ladnors, J., Simonsson, D. and Sokirko, A.: *J. Power Sources*, **55**, 217(1995).