

VRLA 배터리의 충/방전 거동과 노화 예측 모델링

이명규 · 조재성 · 신치범[†] · 류기선*

아주대학교 에너지시스템학부
16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206
*현대자동차 연구개발본부
18280 경기도 화성시 남양읍 현대연구소로 150
(2018년 8월 27일 접수, 2018년 9월 12일 채택)

Prediction of Charge/Discharge Behaviors and Aging of the VRLA Battery

Myoungkyou Lee, Jaesung Cho, Chee Burm Shin[†] and Ki seon Ryu*

Department of Energy system, Ajou University, 206, World cup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16499, Korea
*Hyundai Motor Company, 150, Hyundaiyeonguso-ro Namyang-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, 18280, Korea
(Received 27 August 2018; accepted 12 September 2018)

요 약

본 연구에서는 차량용 12 V 납축전지로 주로 사용되는 VRLA (Valve regulated lead acid) 배터리의 충/방전 특성과 노화에 따른 이의 변화를 수학적으로 모델링하였다. 기존에 리튬 이온 배터리의 거동 예측에 주로 이용되어 왔던 수학적 모델링 기법을 상용 70 Ah VRLA 배터리에 적용하였다. 정전류 충/방전에 따른 전압의 변화를 모델링 결과와 비교하였다. 비교 결과로부터 사용된 수학적 모델이 납축전지에도 높은 정확도로 적용될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 이를 이용하여 납축전지의 노화를 예측할 수 있음을 확인하였다.

Abstract – In this work, Mathematical modeling was carried-out to predict the charging/discharging characteristics of VRLA (Valve regulated lead acid) battery, which is mainly used as a 12 V lead acid battery for automobile. And It also carried-out how it's characteristics would be changed due to aging. A mathematical modeling technique, which has been mainly used to predict behavior of Lithium-ion batteries, is applied to commercial 70 Ah VRLA battery. The modeling result of Voltage was compared with result of constant current charge / discharge test. From this, it can be seen that the NTGK model can be applied to the lead acid battery with high accuracy. It was also found that the aging of lead-acid battery can be predicted by using it.

Key words: VRLA, Battery modeling, VRLA aging

1. 서 론

납축전지는 다른 2차 전지와 비교하여 상대적으로 저렴한 가격과 저온에 대한 민감성이 적은 장점이 있기 때문에 차량에서 주요 에너지 저장 및 공급 장치 역할을 해왔다. 이러한 상황 속에서 과거 차량의 경우에는 SLI (Starting, Light, Ignition)와 같은 기능을 위주로 사용되어 왔지만 최근 공회전 제한을 위한 스타트-스톱 시스템(Start-stop system), 전력 절감을 위한 회생 제동(Regenerative break) 등과 같이 배터리를 이용한 다양한 연비 신기술이 개발되고 차량의 전자화

가 진행되기 시작했고, 배터리에 요구되는 사양이 증가함에 따라 기존의 납축전지와 비교하여 더욱 많은 양의 전기 에너지를 사용하고 저장할 수 있는 VRLA (Valve regulated lead acid) 배터리가 주목 받게 되었다. 또한 사용 용도가 증가함에 따라, 다양한 상황에서의 배터리 상태 예측 기술에 대한 수요가 증가하게 되었다.

배터리의 상태를 추정하는 수학적 모델링 기법은 다양한 형태로 발전되어 왔다. Guo 등[1]과 Nguyen 등[2]은 1차원 형태의 모델을 이용하여 납축전지의 충/방전을 예측하였다. Huang과 Nguyen[3]은 온도에 의한 영향 인자를 고려하여, 전기화학적 모델 내에 온도 영향 인자와 관련된 식을 추가하였다. Bernardi 등[4]과 Newman 등[5]은 배터리 내부에서 발생하는 산소의 재결합과 연관된 인자를 추가하여 모델을 개발하였고 충전 시의 거동을 예측하였다. 한편, Kwon 등[6]과 Kim 등[7]은 이러한 모델들과 실험 결과를 함께 이용하는 반-경험적 모델(Semi-empirical model)을 제안하였고, 이를 이용하여

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cbshin@ajou.ac.kr

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

리튬 이온 배터리의 충/방전 거동과 온도, 그리고 노화 등을 높은 정확도로 예측하였다.

본 연구에서는 차량에 이용되는 12 V VRLA 배터리에 대하여 전류에 따른 충/방전 거동을 예측하고 복합적인 노화를 고려한 수명을 예측하기 위해 Kwon 등과 Kim 등이 제안하였던 수학적 모델을 적용하였다. 상용 70 Ah VRLA 배터리의 정전류 충/방전에 따른 전압을 관찰하였고, 배터리 노화와의 상관관계를 분석하였다. 또한 분석 결과를 토대로 배터리 사용에 따른 노화를 예측하였다.

2. 수학적 모델

일반적으로 배터리의 방전 반응은 내부의 극판과 전해질 사이의 이온교환에서 발생하는 화학에너지를 전기적 에너지로 변환시켜주며, 이때 발생한 전기에너지가 양극 탭을 통해 외부로 흘러나가고 음극 탭을 통해 다시 들어오는 경로로 전하가 이동하여 방전 반응이 이루어지게 된다. 한편, 충전반응의 경우 이의 역반응으로 진행된다.

납축전지에서의 반응도 이와 같이 양극의 PbO_2 와 음극의 Pb 가 전해액인 H_2SO_4 와 만나 PbSO_4 와 H_2O 가 되는 화학적 반응에서 전기에너지가 생성되는 방전반응과 외부 전원으로부터 전기에너지가 공급되어 PbSO_4 가 분해되어 초기 상태로 환원되는 충전반응으로 구성되어 있다.

이러한 배터리의 구동을 수식화하기 위하여 전하의 이동관점에서 간략화 하여 살펴보면, 음극 탭을 통해 들어온 전하가 음극판으로 퍼지고 이것이 이온의 형태로 전해질을 타고 양극판으로 들어가서 양극 탭을 통해 빠져나가는 것으로 볼 수 있다. 이 때 음극판과 양극판의 사이는 매우 가까우며, 따라서 각 판에서의 전류의 흐름은 수직형태로 볼 수 있다. 이에 착안하여 극판에서의 지배방정식을 세우면 다음과 같다.

$$\nabla \cdot \vec{i}_p - J = 0 \text{ in } \Omega_p \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{i}_n - J = 0 \text{ in } \Omega_n \quad (2)$$

옴의 법칙에 의해 \vec{i}_p 와 \vec{i}_n 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\vec{i}_p = -\frac{1}{r_p} \nabla V_p \text{ in } \Omega_p \quad (3)$$

$$\vec{i}_n = -\frac{1}{r_n} \nabla V_n \text{ in } \Omega_n \quad (4)$$

위 식들의 해를 구하기 위해서는 적절한 경계조건이 필요하며 이를 위해서는 극판 내부의 전류 흐름에 주목할 필요가 있다. 우선 각 전극은 공통적으로 탭 부분을 제외한 영역에서 전류가 외부로 흘러나가거나 들어오지 않는다. 양극판의 경우, 전류가 흘러나가는 탭 상단부에서의 선형 전류 밀도가 일정하다. 음극 탭 상단의 경우, 기준 전위가 0으로 고정되어 전류가 흘러들어오는 통로 역할을 한다고 볼 수 있다. 이러한 조건들은 각각 수학적 식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial V_p}{\partial n} = 0 \text{ on } \Gamma_{p1} \quad (5)$$

$$-\frac{1}{r_p} \frac{\partial V_p}{\partial n} = \frac{I_0}{L} \text{ on } \Gamma_{p2} \quad (6)$$

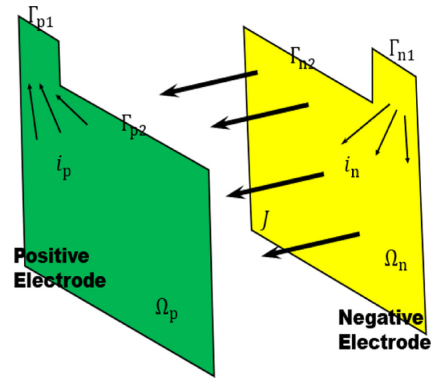


Fig. 1. Current flow and boundary for each electrode.

$$\frac{\partial V_n}{\partial n} = 0 \text{ on } \Gamma_{n1} \quad (7)$$

$$V_n = 0 \text{ on } \Gamma_{n2} \quad (8)$$

이 때, 각 전극의 저항은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$r = \frac{1}{h_c S_c + h_e S_e} \quad (9)$$

앞의 식 (1)과 (2)에서 사용된 전류밀도의 계산은 Tiedemann 등[8]과 Newman 등[9]에 의해 고안되었던 다음의 표현을 차용하였다.

$$J = Y(V_p - V_n - U) \quad (10)$$

여기서 Y와 U는 Gu 등[10]에 의해 제안되었던 다음과 같은 형태의 함수로 나타낼 수 있으며, 이는 방전 시에는 DOD, 충전 시에는 SOC에 의존하는 함수의 형태로 나타낼 수 있다.

$$U_{DCH} = \sum_{n=1}^3 a_{n-1} (\text{DOD})^{n-1} \quad (11)$$

$$Y_{DCH} = \sum_{n=1}^5 b_{n-1} (\text{DOD})^{n-1} \quad (12)$$

$$U_{CHA} = \sum_{n=1}^3 c_{n-1} (\text{SOC})^{n-1} \quad (13)$$

$$Y_{CHA} = \sum_{n=1}^5 d_{n-1} (\text{SOC})^{n-1} \quad (14)$$

a_n, b_n, c_n, d_n 는 각각 배터리 시험 결과에 의해 결정되는 상수이며, SOC와 DOD는 각각 다음을 의미한다.

$$\text{DOD} = \frac{\int_0^t J dt}{Q_E} \quad (15)$$

$$\text{SOC} = 1 - \text{DOD} \quad (16)$$

여기서 Q_E 는 실험적 용량으로 20시간 방전용의 전류로 방전했을 때의 용량을 의미한다. 최종적으로 위 식들을 연립하여 해를 구하면 충전 및 방전 시의 전압을 구할 수 있다.

한편, 배터리가 노화됨에 따라 배터리의 저항과 사용가능한 용량이 변화하게 되고 이는 충/방전 거동의 변화를 야기한다. 본 연구에서는 이러한 거동의 변화에 대하여 기존에 Broussely 등[11], Bloom 등[12]이 연구하였던 리튬이온 배터리에서의 용량 변화 거동들을 토

대로 변화의 양상에 대하여 추정하였다.

용량 변화는 기본적으로 시간에 비례하여 점차적으로 감소하게 되는데 일정한 사이클을 반복하는 경우 시간을 누적 사용 용량으로 대체하여 다음과 같이 표기할 수 있다.

$$Q_{Ah} = Q_0(1 - A_1(Ah_{use})^{A_2}) \quad (17)$$

이 때, A_1 과 A_2 는 배터리가 운영되는 사이클의 종류에 따라 변화하는 상수이다. 한편 배터리의 사용 및 방전 등에 따라 전극 주변에서는 비가역적인 화학반응이 발생하게 되고 이는 기본적인 전극 저항의 증가를 야기하게 된다. 이러한 저항의 변화와 배터리의 파라미터 변화 측정을 위해서는 노화의 진행에 따라 각 단계별 배터리 파라미터를 추출할 필요가 있다. 그러나 납축전지의 경우 파라미터 추출을 위한 시험 과정에서 필요한 여러 차례의 고심도 방전과정이 배터리의 노화를 촉진시키기 때문에[13], 실험을 통해 이를 얻는 것에 한계가 존재한다. 이 때, Yi 등[14]은 리튬이온 배터리에 대하여 사이클 진행에 따른 막 저항의 변화가 Y 파라미터의 변화와 깊은 연관이 있음을 발견하였다. 본 연구에서는 이러한 점에 착안하여 납축전지와 리튬이온배터리 두 배터리의 파라미터 변화 형태가 동일하지는 않으나 유사한 형태를 띠고 있을 것으로 보고, 누적 사용 용량에 따른 Y 파라미터의 변화를 다음과 같이 정의하였다.

$$Y_{Ah_{use}} = Y_0 / (1 + A_3(Ah_{use})^{A_4}) \quad (18)$$

여기서 A_3 와 A_4 는 용량변화와 마찬가지로 배터리가 운영되는 사이클에 따른 상수이다. 본 연구에서는 앞의 U , Y 수식에 이러한 (17), (18) 식을 추가하여, 납축전지의 노화에 대한 수학적 모델링을 진행하였다.

3. 모델링 결과 및 고찰

Fig. 2와 Fig. 3은 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 C-rate에 대하여 정전류 방전과 정전류/정전압 충전을 진행한 시험 데이터와 모델링 데이터를 비교한 결과이다. 모델링 결과가 시험 결과를 충분히 구

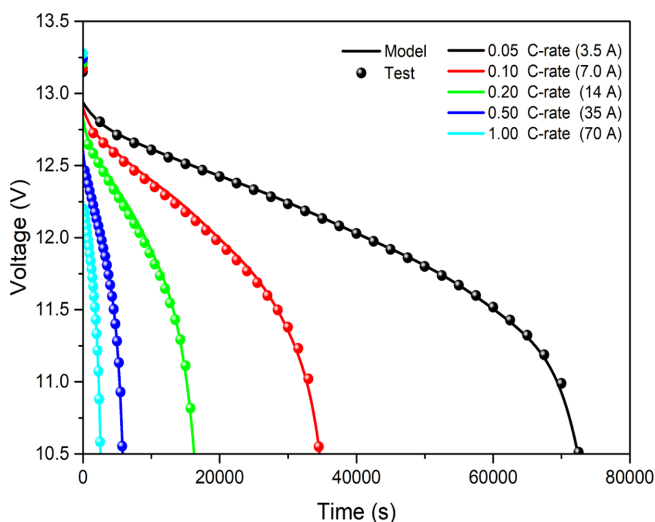


Fig. 2. Comparison between experimental and modeling discharge curves at discharge rates of 0.05 C, 0.10 C, 0.20 C, 0.50 C, 1.00 C.

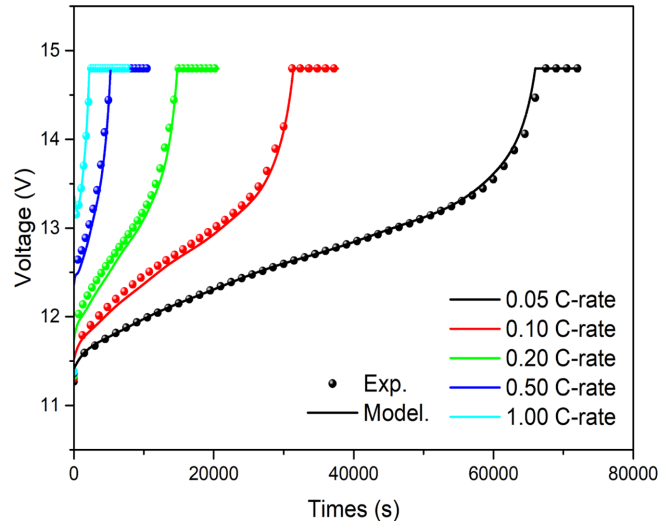


Fig. 3. Comparison between experimental and modeling charge curves at charge rates of 0.05 C, 0.10 C, 0.20 C, 0.50 C, 1.00 C.

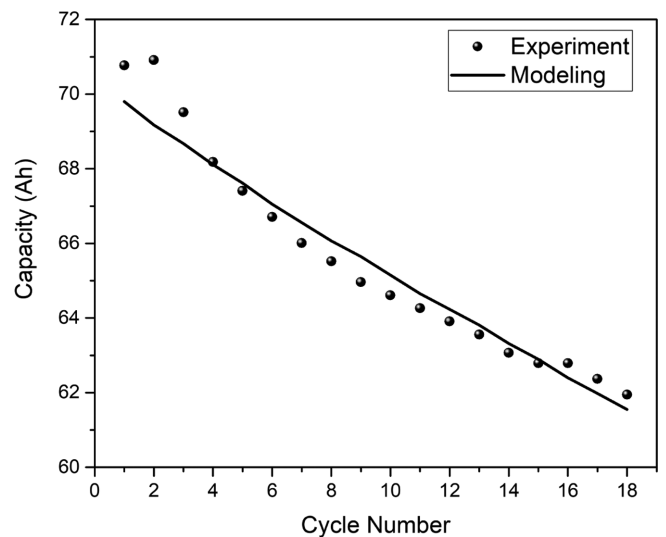


Fig. 4. Comparison between experimental and modeling discharged capacity at discharge rate of 0.05 C for 17.5% DoD test.

현하고 있음을 볼 수 있다.

본 연구에서는 노화모델의 정확도를 검증하기 위하여, British standard institution에서 제안한 Endurance in cycle test with 17.5% depth of discharge [15] (이하 17.5% DOD test)를 상용 70Ah VRLA 배터리에 대하여 진행한 시험 결과에 대하여 모델링을 진행하였다. Fig. 4는 17.5% DoD test의 사이클 횟수마다 완전 충전 후, 20시간 방전율로 방전했을 때의 용량을 비교한 결과이며, Fig. 5는 이에 대한 상대오차를 다음의 방법으로 계산한 결과이다.

$$\text{Relative Error} = \frac{|Q_E - Q_M|}{Q_E} \times 100(\%) \quad (19)$$

여기서 Q_E 는 모델링을 통해 얻은 용량을 의미한다. 상대오차를 통해 확인해볼 때, 본 시험법에 대해서는 3% 이내의 상대오차로 만족함을 확인할 수 있다.

Fig. 6의 경우, 17.5% DoD test에서 각 사이클 횟수 별, 85회의

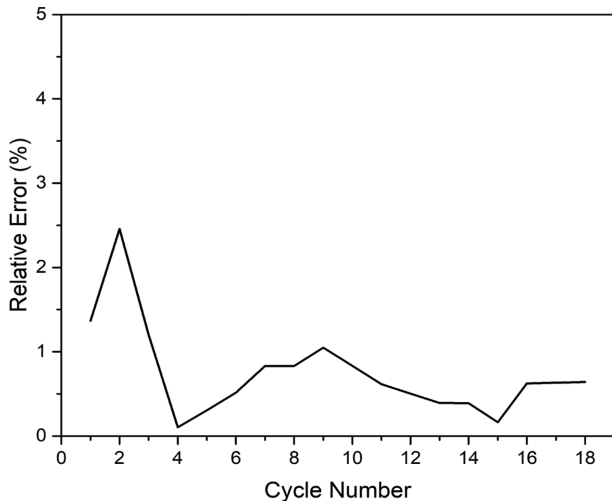


Fig. 5. Relative error discharged capacity at discharge rate of 0.05 C for 17.5% DoD test.

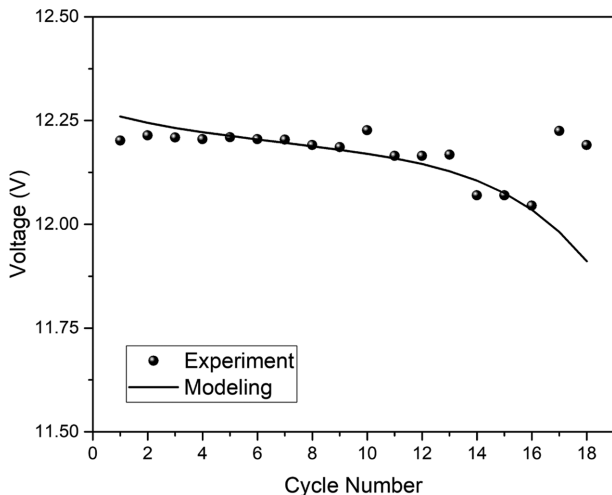


Fig. 6. Comparison between experimental and modeling Voltage for 17.5% DoD test.

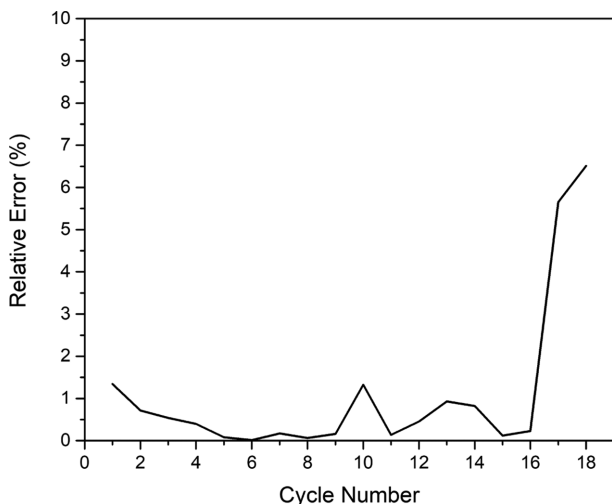


Fig. 7. Relative error discharged capacity at 0.05 C for 17.5% DoD test.

Table 1. Parameters for 17.5% DoD test

Parameter	Value
A_1	2.069×10^{-5}
A_2	0.875
A_3	1.35154×10^{-40}
A_4	9

충/방전 반복이 진행된 직후의 전압 값을 비교한 결과이고 Fig. 7은 이에 대한 상대오차를 다음의 방법으로 계산한 결과이다.

$$\text{Relative Error} = \frac{|V_E - V_M|}{14.8 - 10.5} \times 100(\%) \quad (20)$$

이 때 V_E 는 시험결과 전압이고 V_M 은 모델링 전압 값을 의미한다. 분모의 수치 값은 시험에 수행된 12V 납축전지에서 상/하한 안전 전압을 의미한다. 일반적으로 노화가 진행됨에 따라 저항이 증가하기 때문에 동일 SOC 지점에서 전압이 감소해야한다는 점을 고려할 때, 이러한 경향성을 벗어나는 시험 데이터 지점들을 제외하고는 모델링 결과가 시험 결과를 2% 이내로 만족함을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 차량에서 자주 이용되는 12 V VRLA 배터리에 대하여 충/방전 거동 및 노화 거동 예측을 위한 수학적 모델링을 수행하였다. 수학적 모델은 기존에 리튬이온 배터리 해석을 위해 이용되었던 수학적 모델을 토대로 진행하였다. 모델의 정확성을 검증하기 위하여 실제 차량에 탑재되어 이용되는 상용 70 Ah 납축전지를 사용하여 진행된 시험 결과를 모델링 결과와 비교하였다. 정전류 방전, 정전류/정전압 충전, 17.5% DoD test의 시험 결과와 모델링 결과가 거의 일치한다고 볼 수 있었다. 개발한 모델을 이용하면 차량 등에서 주행 중, 납축전지의 충/방전에 따른 전압 거동과 노화에 따른 성능 변화를 보다 효율적으로 예측하는 데 도움을 줄 수 있다.

감 사

본 연구는 현대자동차와 (주)엔지비의 지원으로 수행되었습니다.

사용기호

- \vec{i}_p : Positive electrode linear current density [A cm^{-1}]
- i_n : Negative electrode linear current density [A cm^{-1}]
- J : Current per unit area [A cm^{-2}]
- Γ_{p1} : Positive electrode tab boundary 1
- Γ_{p2} : Positive electrode tab boundary 2
- Γ_{n1} : Negative electrode tab boundary 1
- Γ_{n2} : Negative electrode tab boundary 2
- Ω_p : Domains of the positive electrode
- Ω_n : Domains of the negative electrode
- r_p : Resistance of positive electrode [Ω]
- r_n : Resistance of negative electrode [Ω]
- V_p : Potentials of positive electrode [V]
- V_n : Potentials of negative electrode [V]

- h_c : Thickness of current collector [cm]
 h_e : Thickness of electrode [cm]
 S_c : electrical conductivity of current collector [$S\ cm^{-1}$]
 S_e : electrical conductivity of electrode [$S\ cm^{-1}$]
 t : discharge time(s)
 Q_E : Experimental capacity at discharge rate of 0.05 C [Ah]
 Q_M : Modeling capacity at discharge rate of 0.05 C [Ah]
 V_E : Experimental voltage [V]
 V_M : Modeling voltage [V]
 A_1 : Aging parameter 1
 A_2 : Aging parameter 2
 A_3 : Aging parameter 2
 A_4 : Aging parameter 3

References

- Guo, Y., Groiss, R., Doring, H. and Garche, J., "Rate Determining Step Investigations of Oxidation Processes at the Positive Plate during Pulse Charge of Valve Regulated Lead Acid Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(11), 3949-3957(1999).
- Nguyen, T. V., White, R. E. and Gu, H., "The Effects of Separator Design on the Discharge Performance of a Starved Lead-Acid Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(10), 2998-3004(1990).
- Huang, H. and Nguyen, T. V., "Two-Dimensional Transient Thermal Model for Valve-Regulated Lead-Acid Batteries under Overcharge," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(6), 2062-2068(1997).
- Bernadi, D. M. and Carpenter, M. K., "A Mathematical Model of the Oxygen Recombination Lead-Acid Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(8), 2631-2642(1995).
- Newman, J. and Tiedemann, W., "Simulation of Recombinant Lead-Acid Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(9), 3081-3091(1997).
- Kwon, K. H., Shin, C. B., Kang, T. H. and Kim, C. S., "A Two-dimensional Modeling of a Lithium-polymer Battery," *J. Power sources*, **163**, 151-157(2006).
- Kim, U. S., Yi, J., Shin, C. B., Han, T. and Park, S., "Modeling the Dependence of the Discharge Behavior of a Lithium-Ion Battery on the Environmental Temperature," *J. Power Sources*, **158**(5), A611-A618(2011).
- Tiedemann, W. and Newman, J., "Current and Potential Distribution in Lead-Acid Battery Plates," *J. Electrochem. Soc.*, Princeton, NJ, 39-49(1979).
- Newman, J., Tiedemann, W., "Potential and Current Distribution in Electrochemical Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1961-1968(1993).
- Gu, H., "Mathematical Analysis of a Zn/NiOOH Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1459-1464(1983).
- Broussely, M., Herreyre, S., Biensan, P., Kaszlejna, P., Nechev, K. and Staniewicz, R. J., "Aging Mechanism in Li-ion Cells and Calendar Life Predictions," *J. Power Sources*, **97**, 13-21(2001).
- Bloom, I., Cole, B. W., Sohn, J. J., Jones, S. A., Polzin, E. G., Battaglia, V. S., Henriksen, G. L., Motloch, C., Richardson, R., Unkelhaeuser, T., Ingersoll, D. and Case, H. L., "An Accelerated Calendar and Cycle Life Study of Li-ion Cells," *J. Power Sources*, **101**, 238-247(2001).
- Ruetschi, P., "Aging Mechanisms and Service Life of Lead-acid Batteries," *J. Power Sources*, **127**, 33-34(2004).
- Yi, J., Koo, B., Shin, C. B., Han, T. and Park, S., "Modeling the Effect of Aging on the Electrical and Thermal Behaviors of a Lithium-ion Battery During Constant Current Charge and Discharge Cycling," *Computers and Chemical Engineering*, **99**, 31-39(2017).
- BSI., "Lead-acid Starter Batteries : Batteries for Micro-Cycle Applications," BSI, 19-20(2015).