

겔식 납축 전지의 충전상태에 따른 임피던스 특성 연구

안상용 · 정의덕[†] · 원미숙[†] · 심윤보^{*}

부산대학교 화학과, [†]한국 기초과학지원연구 부산센터

(2007년 11월 19일 접수 : 2007년 11월 29일 채택)

Impedance Characteristics of the Gel Type VRLA Battery at the Various State-of-Charge

Sang Yong An, Euh Duck Jeong[†], Mi-Sook Won[†], and Yoon-Bo Shim^{*}

Department of Chemistry, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

[†]Busan Center, Korea Basic Science Institute, Busan, 609-735, Korea

(Received November 19, 2007 : Accepted November 29, 2007)

초 록

본 연구에서는 겔식 VRLA (valve regulated lead acid) 전지의 충전상태(SoC) 판단을 위해 임피던스 기법을 이용하여 조사하였다. 임피던스는 VRLA 전지 (2 V/1.2 Ah)의 다양한 충전상태에서 진폭 10 mV로 100 kHz에서~10 mHz까지 측정하였다. 측정된 임피던스 데이터로부터 등가회로를 유도하고, CNLS (Complex Non-linear Least Squares) 법을 사용하여 분석하였다. 양극 쪽의 전하전이 저항과 전기이중층 커패시턴스가 음극보다 높았다. 겔 저항은 충전상태가 감소함에 따라 증가하며 이는 VRLA 전지의 충전상태를 판단하는데 중요한 파라미터임을 확인하였다.

Abstract : In the present study, impedance spectrometry has been used for predicting State-of-Charge (SoC) of gel type, Valve Regulated Lead Acid (VRLA), battery. The impedance measurements of VRLA battery (2 V/1.2 Ah) at various SoC were made over the frequency range from 100 kHz to 10mHz with an amplitude 10 mV. The impedance parameters have been evaluated by the analysis of the data using an equivalent circuit and a complex non-linear least squares (CNLS) fitting method. The charge transfer resistance values and double layer capacitance values of the positive electrode were higher than those of the negative electrode. The gel resistance values increased with decreasing in SoC. This indicates that the gel resistance is an important parameter for predicting SoC of VRLA battery.

Keywords : State of charge, VRLA, Impedance spectroscopy.

1. 서 론

전원 시스템에 사용되는 일차, 이차 전지의 전기화학적 과정 (물질전달, 전극반응, 전하이동)은 매우 복잡하고, 구성요소에 의해서 많이 의존을 하기 때문에 실제 특성파악이 매우 어렵다.¹⁾ 그럼에도 불구하고, 잔여용량, 가용용량, 특히 제조사에서 제공하는 공칭용량에 대한 가용용량의 비로 표시되는 충전상태 SoC (State-of-Charge) 파악은 시스템 사용자에게 남은 잔여용량, 실제 사용할 수 있는 용량 등 많은 정보를 제공한다.²⁾ 충전상태를 파악하기 위해 지금까지 여러 전지 시스템에 다양한 방법이 실험되었다.³⁻¹²⁾ 이 중에서 납축전지는 값이 싸고 신뢰성 있는 에너지 저장매체로 널리 사용되어 왔으며, 최근에 전해액 보충이 불필요하고, 설치 위치에 제한이 없으며, 내진동, 내충격이 우수한 기계적 특성과 아울러 높은 체적에너지 밀도, 우수한 충전 효율성, 장수명 등과 같은 성능특성이 우수한 VRLA 전지가 개발되어 통신용, 거치용, 자동차용 등과 같은 여러 분야에서 일

반 액식 납축전지를 대체하고 있다.¹³⁻¹⁷⁾ 액식 납축전지에서는 개로전압 측정과 더불어 반응에 참여하는 전해액의 물리적 특성(색상, 비중, 농도 등)을 파악하여 충전상태를 판단할 수 있으나, 액을 함유하지 않는 겔식 VRLA 전지에 적용하기가 어렵다.

임피던스 측정기법은 비파괴방식으로서 측정된 임피던스 파라미터를 저항성분과 용량성 성분, 유도성 성분으로 분리하여 분석하고, 여러 전기화학 파라미터를 계산할 수 있어, 전기화학 분야에 널리 사용되고 있는 방법이다.¹⁸⁻²⁴⁾ 또한 전지분야에도 응용되어 많은 연구와 특허들이 발표되었다.²⁵⁻²⁶⁾ 액식 납축전지와 니카드 전지에 임피던스 기법을 도입하여 검토되었으나,²⁷⁻²⁸⁾ 겔식 VRLA 전지의 충전상태 판단을 위해 임피던스 기법을 도입한 연구 및 조사가 거의 이루어지지 않았다.

본 실험에서는 완전방전상태 (SoC = 0%)에서 완전충전상태 (SoC = 100%)까지 다양한 충전상태에 따라 겔식 VRLA 전지의 임피던스를 측정하였다. 얻어진 데이터로부터 등가회로를 구성하고, complex non-linear least squares (CNLS) fitting program을 이용하여 확인하였고, 임피던스 파라미터(겔 저항, 전하전달

*E-mail: ybshim@pusan.ac.kr

저항, 이중층 캐패시턴스)와 충전상태와의 관계를 조사하였다.

2. 실험

겔식 VRLA 전지는 2매의 양극, 3매의 음극과 4매의 PVC 격리판으로 구성된 양극 제한식이다. 전극의 크기는 25×30 [mm²]이고, 기판은 Pb-Ca 합금으로 이루어졌다. 전지는 비중 1.280의 황산으로 화성을 실시하였다. 이어 심방전을 실시하여 잔여 전해액(비중 약 1.100)을 제거한 후 친수성 실리카 (hydrophilic fumed silica)와 황산으로 구성된 겔을 주입하여 회복충전을 실시하였다. 전지의 용량은 Maccor battery test system Series 4000 (Maccor)를 사용하여 0.1C율로 종지전압 1.75 V까지 방전을 실시하여 얻었다. 다양한 충전상태에서 임피던스를 측정하기 위해 전지는 완전충전상태 (SoC = 100%)로 부터 원하는 충전상태로 정전류를 방전하고, 측정을 위해 1시간을 방치하여 평형상태를 유지하였다. VRLA 전지의 임피던스 측정은 IM6(ZAHNER elektrik.)를 사용하였다. 측정 적용 전위는 평형전위로 주파수 진폭 10 mV, 100 KHz~10 mHz 까지 측정하였고 임피던스 데이터의 등가회로 및 Fitting에는 ZView2(Scribner Associates, Inc.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 실험에 사용한 VRLA 전지(2V, 1.2Ah/10hr)를 SoC에 따른 임피던스 측정에 앞서 0.1C(A)로 방전종지전압 1.75V 까지 방전한 용량 그래프이다. 방전곡선은 방전 개시 후 전압이 일시 급격하게 저하하고, 그 다음에 서서히 전압 저하를 나타내며 종지전압 근처에 다다르면서 급격히 전압하강이 일어나는 전형적인 납축전지의 방전특성을 나타내고 있다.²⁷⁾

Fig. 2는 50% 충전상태에서 VRLA 전지의 Nyquist도이고, Fig. 3은 같은 조건, 같은 셀에서의 Bode 선도이다. 측정된 임피던스 데이터와 피팅한 결과가 잘 일치함을 알 수 있다. ○은 측정된 데이터 값이고, 실선은 계산한 값을 나타낸다.

Fig. 4는 다양한 충전상태에서 얻어진 VRLA 전지의 등가회로이다. 여기서 R_s 는 겔 저항이고 R_1 과 R_2 는 각각의 전극에서 전하이동저항이다. C_1 과 C_2 는 각각 전극계면에서의 캐패시턴스이고, 전기이중층, 흡착, 부동태막 등과 관련된 캐패시터

성분이다. W 는 이온의 확산과 전극의 다공도에 따른 Warburg 임피던스이고, L_1 과 R_3 는 전지의 단자 관련된 인덕터 성분과 저항성분이다.²⁸⁾

Fig. 5는 다양한 충전상태에서의 측정된 Nyquist도이다. L_1 과 R_3 는 전지의 출력단자 구조, 전도체의 전극의 기하학적인 성질

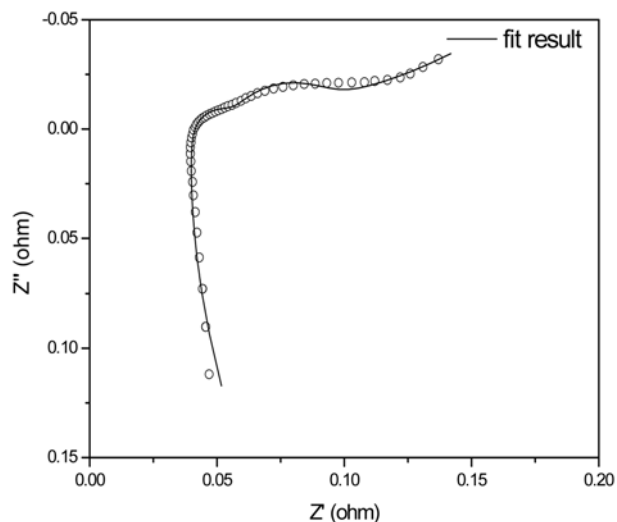


Fig. 2. Nyquist plot for the VRLA battery at 50% SoC.

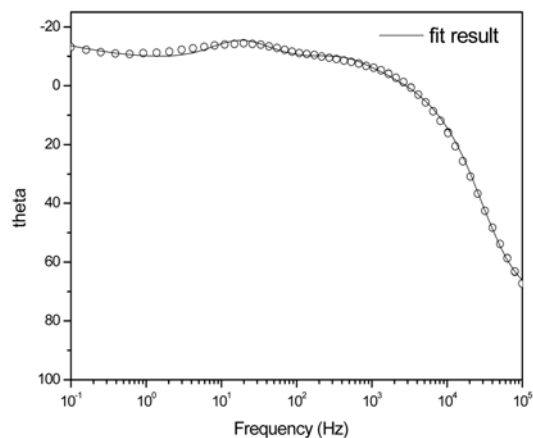
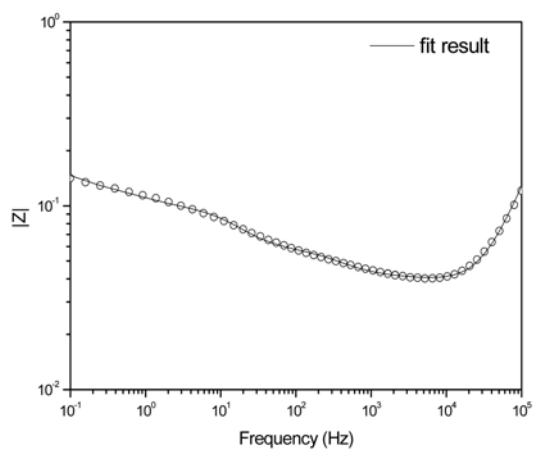


Fig. 3. Bode plots for the VRLA battery at 50% SoC.

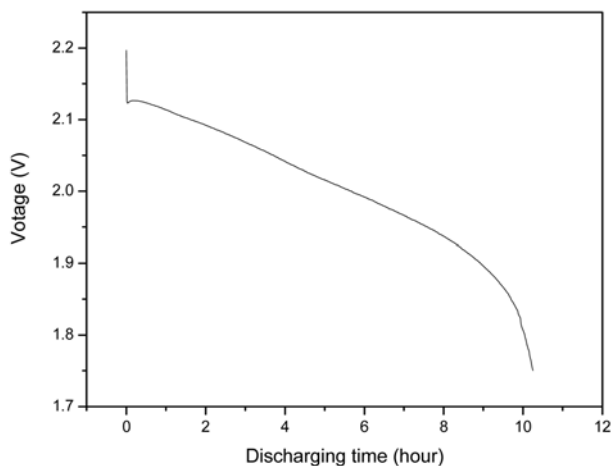


Fig. 1. First discharge curve of VRLA battery (2 V, 1.2 Ah/10 hr).

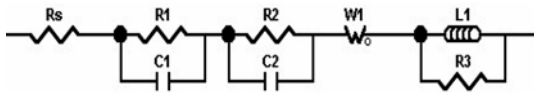


Fig. 4. The equivalent circuit for the VRLA battery.

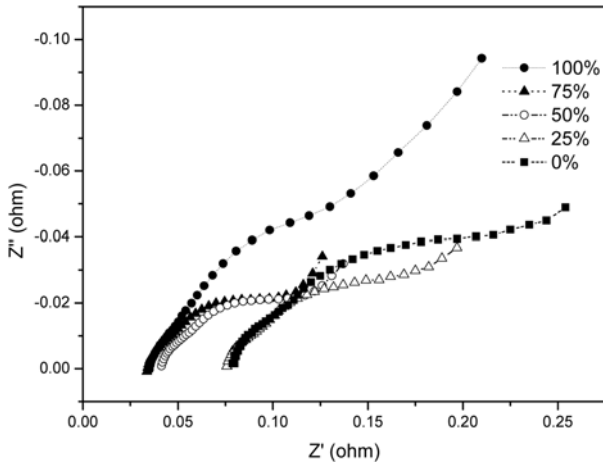


Fig. 5. Nyquist diagram for VRLA at various SoC.

과 상관이 있고, 셀 특성과는 무관하므로²⁹⁻³¹⁾ 전지의 충전상태에 따른 동적특성 분석을 위한 파라미터에서 제외하였다.

Fig. 5의 다양한 충전상태에서의 측정된 결과로부터 전지의 충전상태에 따른 겔 저항의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. SoC 100%상태에서 SoC 50%상태까지 변화함에 따라 완만하게 증가하다가 충전상태가 50%에서 25%로 변화할 때 급격히 증가하였고, 이후 25%에서 0%까지는 급격히 증가하지는 않았지만, 증가추세를 유지하는 특성을 나타내었다. 이런 결과는 양극의 활물질인 PbO_2 와 음극의 Pb 가 방전이 진행함에 따라 PbSO_4 결정에 의해 표면이 덮혀져 각각 부동태인 PbSO_4 로 변화하면서 전도도가 감소하고, 황산전해질에서 SO_4^{2-} 이온의 농도감소로 인해 전해질의 전도도가 감소하기 때문이다. 겔 저항은 충전상태에 따라 전극 및 전해질의 상태를 반영하여 변화하기 때문에, 이를 통해 전지의 충전상태를 판단하기 위한 중요한 파라미터로 이용 가능하리라 판단된다.

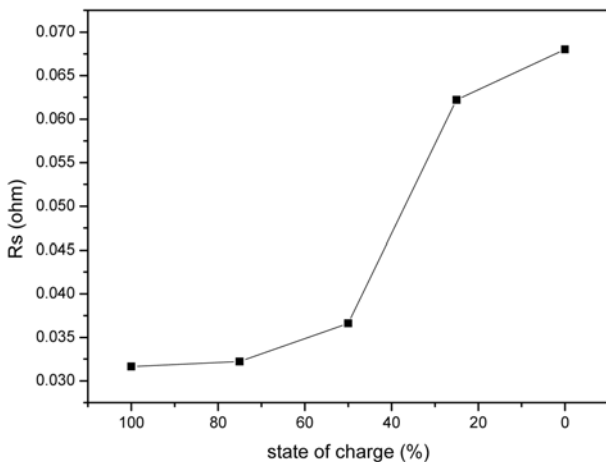
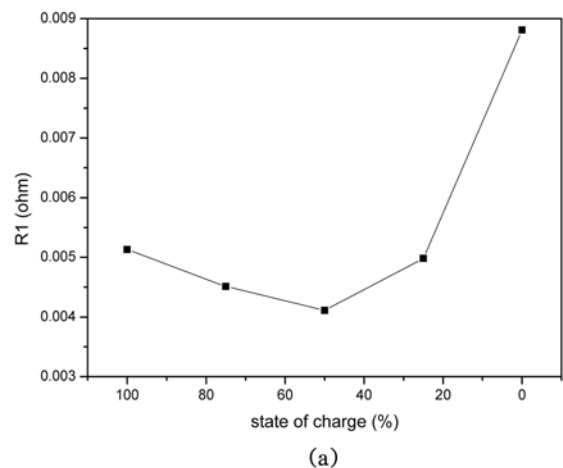
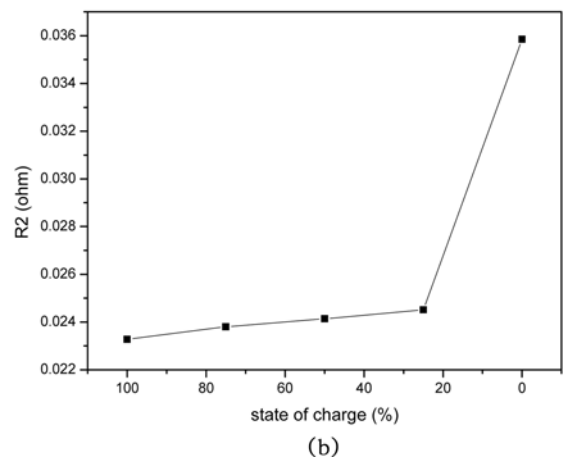
Fig. 6. R_s values as the function of SoC for the VRLA battery.

Fig. 7에 충전상태에 따른 전하이동저항 R_1 과 R_2 의 변화를 나타내었다. R_1 과 R_2 는 전하이동전하로서 R_1 은 충전상태가 50%지점까지 감소하다가 다시 증가하는 특성을 나타내었다. R_2 는 방전에 따라 서서히 증가하다가 충전상태가 25%에서 0%로 변화함에 따라 급격히 증가하였다. SoC가 0%에 가까울때 R_2 가 크게 변하는 것으로 보아 완전방전상태에 다다를수록 전지의 반응은 R_2 쪽 전극에 의해 제한을 받을 것이다. 또한, 음극 활물질인 Pb 가 양극 활물질인 PbO_2 보다 전기 전도도가 높기 때문에 값이 큰 R_2 가 PbO_2 양극쪽의 전하이동저항이라는 것을 알 수 있다. 이는 본 실험 결과중 R_2 의 경우 충전 상태가 줄어듬에 따라 서서히 증가하는 패턴을 나타내어 SoC 상태를 판단하는 간접적인 자료로 활용 가능함을 확인할 수 있었다.

Fig. 8에 충전상태에 따른 이중층 캐패시턴스 C_1 과 C_2 의 변화를 나타내었다. C_1 과 C_2 는 전기이중층, 흡착, 부동태막 등과 관련된 캐패시터 성분으로 전극표면의 활물질 이용율과 관련 있다. C_1 의 경우 75% SoC 까지 증가하다 다시 감소하지만 값 자체가 C_2 에 비해 매우 낮게 나타난다. C_2 의 경우 75%, 50% 및 25%에서는 약 0.66F에서 0.71F 사이의 비슷한 값을 나타내었으나 100% 및 0% SoC에서 각각 0.47F, 0.38F를 나타내었다. C_2 가 C_1 보다 크다는 것은 PbO_2 양극에서의 전극 활물질 이용율이 훨씬 높기 때문이다.



(a)



(b)

Fig. 7. (a) R_1 values as the function of SoC for the VRLA battery, R_2 values as the function of SoC for the VRLA battery.

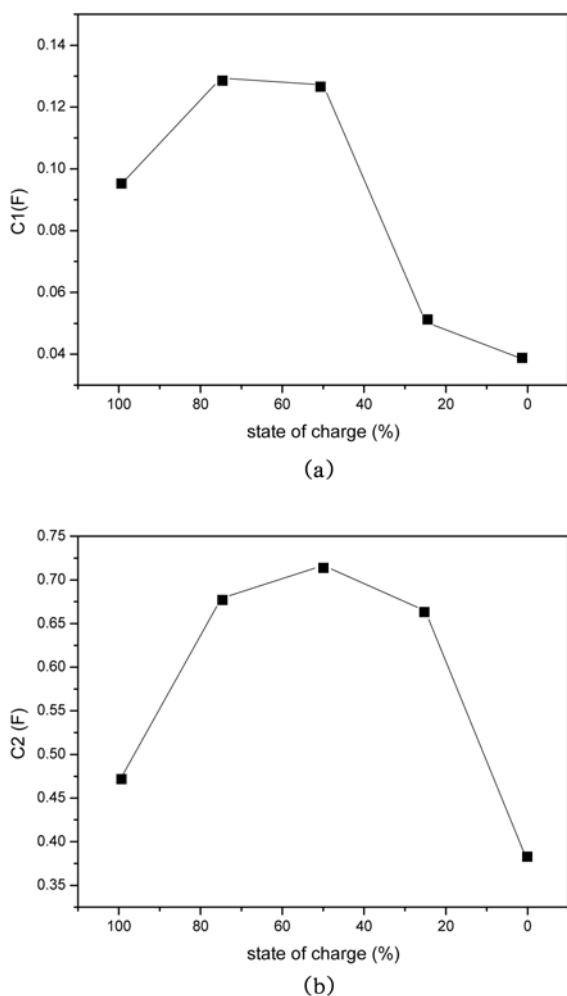


Fig. 8. (a) C1 values as function of SoC for VRLA battery, (b) C2 values as the function of SoC for VRLA battery.

4. 결 론

VRLA 전지의 다양한 충전상태에 따라 임피던스를 측정하고, 그에 따른 등가모형을 구성하여 VRLA 전지의 동적상태를 파악하였다. 완전충전상태 (SoC = 100%)에서 겔 저항값은 충전상태가 50%로 변화함에 따라 완만히 증가하다가 충전상태가 25%에 다다르면서 급격히 증가하였고, SoC 25%에서 완전방전상태인 (SoC = 0%)까지는 증가추세를 유지하였다. 충전상태에 따른 임피던스측정을 통해 얻어진 파라미터들은 전지의 충전상태를 반영하여 변화하며, 특히 겔 저항은 충전상태를 반영한 중요한 파라미터임을 확인하였다. 이러한 임피던스 기법은 VRLA전지를 적용하는 비상전원, UPS, 전기자동차 등과 같은 분야에 활용될 수 있으며, 이를 통해 얻어진 여러 파라미터들은 전지의 성능개선을 위한 설계 및 제작에 이용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2007-2009 년)에 의한 것임.

참고문헌

1. A. R. Nelatury, P. Singh, Power Sources 112, 621 (2002).
2. A. J. Salkind, C. Fennie, P. Singh, T. Atwater, D. D. Reisner, J. Power Sources 80, 293 (1999).
3. J. P. Cun, J. N. Fiorina, M. Fraisse, H. Mabboux, INTELEC Conf., Boston, US, 1996, 22.
4. I. Kurisawa, M. Iwata, INTELEC Conf., Melbourne, Australia, 1997, 29.
5. R. V. Biagetti, A. M. Pesco, US Patent 4952865 (1989).
6. T. Hubert, Proceedings of the HFPC'95, 382.
7. M. A. Casacca, Z. M. Salameh, IEEE Trans, Energy Conf. 7(3), 442 (1992).
8. A. H. Anbuky, P. E. Pascoe, IEEE Trans, Ind. Electron. 47(30), 565 (2000).
9. M. Kozaki, T. Yamazaki, US Patent 5691078 (1997).
10. J. H. Aylor, A. Thieme, B. W. Johnson, IEEE Trans, Ind. Electron. 39(5), 398 (1992).
11. S. Piller, M. Perrin, a. Jossen, J. Power Sources 96, 113 (2001).
12. D. O. Feder, G. Croda, K. S. Champlin, S. J. Mcshane, M. J. Hlavac J. Power Sources 40, 235 (1992).
13. A. J. Salkind, J. J. Kelley, A. G. Cannone, in: D. Linden. (Ed.), Handbook of batteries, Mc-Graw Hill, New York, 1995 pp. 24.1-24.89.
14. D. Berndt, Maintenance Free Batteries, Wiley, New York, 1993.
15. T. R. Crompton, Battery Reference Book, Butterworth, London, 1990.
16. K. R. Bullock, J. Power Sources 51, 1 (1994).
17. M. W. Kniteton, J. Power Sources 53, 149 (1995).
18. H. S. Glarum, L. J. Olmer J. Electroanal. Chem. 132, 59 (1982).
19. M. Keddam, O. R. H. Takenoud, J. Electrochem. Soc. 128, 257 (1981).
20. J. C. Padget, P. J. Moreland, J. Coatings Tech 55 (1983).
21. G. W. Walter, J. Electroanal. Chem 118, 259 (1981).
22. S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Electrochem. Soc. 128, 968 (1981).
23. A. Kiswa, M. Grzeszczuk, J. Electroanal. Chem 91, 115 (1978).
24. M. Etman, C. Koehler, R. Parsons, J. Electroanal. Chem 130, 57 (1981).
25. J. R. Macdonald (Ed.), Impedance Spectroscopy- Emphasizing solid Materials and systems, Wiley, New York, 1987.
26. S. rodrigues, N. Munichandraiah, a. K. Shukla, J. Power Sources 87, 12 (2000).
27. D. Berndt, Maintenance Free Batteries, 2nd Edition, Wiley, New york, 1997.
28. F. Huet, J. Power Sources 70, 59 (1998).
29. S.A.G.R. Karunathilaka, R. Barton, M. hughes, M.A. Hampson J. Appl. Electrochem 15, 251 (1985).
30. B. Savora-Stoynov, X. Stovnov J. Appl. Electrochem 17, 1159 (1987).
31. P. Suresh, D.H. Nagaraju, A.K. Shukla, N. Munichandraiah, J. Electrochimca Acta 50 (16-17) (2005) 3262.