

숙성조건에 따른 연축전지용 양극 극판의 특성 연구

Effect of Curing on Positive Plate Behavior in Lead-Acid Battery

김 상필, 남 기윤 세방전지(주) 중앙전지기술연구소

S.P. Kim, K.Y. Nam CIBT, Global & Yuasa Battery Co.,Ltd.

Key Words : Curing(숙성), Positive plate(양극극판), 3BS, 4BS, Paste(연호)

Abstract

Lead-acid battery is used widely as a power source in the automobile, industrial machines, folk lifts, U.P.S. etc. But this battery has many disadvantages such as heavy, low energy density, environment problem etc.

In this paper, we have studied the physicochemical and electrochemical properties of lead-acid battery positive plates with regard to the method of curing. It has been observed that curing conditions strongly influence electrode composition and electrochemical performance.

1. 서 론

연축전지용 극판의 숙성/건조 (Curing-Drying) 공정은 연축전지 성능 및 수명에 중요한 영향을 미치는 핵심 공정중의 하나이다. 숙성/건조 공정은 그림 1과 같이 구성되어 있다.

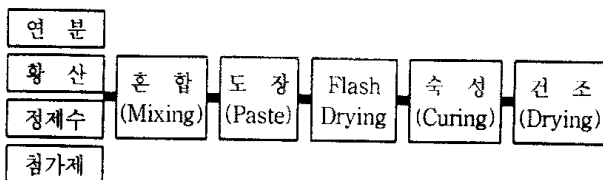
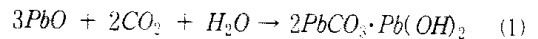


Fig 1. Curing/Drying System

그림 1에서 연호는 연분과 묽은 황산, 정제수 및 첨가제등으로 구성되며 이들 성분은 적당한 비율로 배합되어 기판에 도장된다. 도장후 Wet 극판은 고온의 Tunnel Oven(or flash drying)을 빠르게 통과한다. 이 공정은 공정상의 효율적 관리를 위한

연호의 수분 함량을 감소시킨다. 이 과정에서 비화성 극판의 표면 일부는 CO_2 를 흡수하여 식 (1)과 같이 Lead Carbonate를 생성한다. 이 물질은 극판 표면에서만 존재하며 극판에서 활물질의 기계적 강도를 증가시킨다.

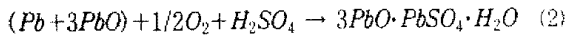


혼합후 연호는 연분과의 배합 과정에서 황산과 결합하여 PbO 와 $PbSO_4$, $PbO \cdot PbSO_4$ 등의 혼합물로 구성된다. 다음, 극판은 숙성공정을 거치는데, 숙성은 연호 내에 잔류하는 금속성 납 (metal Pb, PbO) 등을 $x \cdot PbO \cdot PbSO_4$ ($x=3 \sim 4$)로 변환시키는 과정이며, 기판과 활물질간의 결합력을 향상시킨다. 극판의 활물질 조성은 숙성시 온도 및 습도와 시간에 따라 달라지며, 전지 성능 및 수명에 큰 영향을 미치므로 숙성 공정은 매우 중요하다. 숙성/건조 공정은 다음 세 단계로 구분된다.

- ① Lead sulfate($x \cdot PbO \cdot PbSO_4$)을 형성시키는 가습단계
 - ② Pb 산화를 위한 low-humidity 단계
 - ③ 활물질 안정을 위해 수분을 감소시키는 건조 단계
- 숙성동안 분리적으로 혹은 동시에 4가지 반응이 일어난다.
- ① basic lead-sulfate 결정의 성장
 - ② Pb가 α - PbO 로 산화
 - ③ 그리드/ paste 결합력 향상 및 기판 그리드 부식
 - ④ 극판 건조

일반적으로 $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ (=3BS)는 $65^\circ C$ 이하의 저온에서 주로 발생하며, 다음 2 단계를 거쳐 생성한다. 먼저 연분을 함유한 금속납은 황산과 공기중에서 $PbSO_4 \cdot H_2O$ 로 된다.

이어서 (2)식과 같이 α -PbO와 반응하여 3BS가 생성한다.



3BS 결정은 사방정계형이며, 수 μm 으로 극판의 다공성과 표면적을 크게 하므로 초기 용량에 유리하지만, 수명 성능은 불리하다. $4PbO \cdot PbSO_4$ (=4BS)는 70°C 이상의 고온에서 식 (3)과 같이 주로 β -PbO와 반응하여 발생한다. 4BS 결정은 20~50 μm 크기 정도의 사방정계형으로써 활물질간의 결합력은 우수하고, 수명 성능은 유리하지만, 초기 성능은 3BS에 비해 떨어진다.



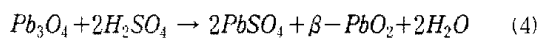
3BS는 시동용 전지에, 4BS는 Deep-cycle 전지에 사용되고 있다. 따라서 3BS와 4BS의 함량의 최적화는 전지 용량 및 수명에 중요한 영향을 미친다.

표 1은 3BS 및 4BS의 특성을 비교한 표이다.

Table 1. Comparison of 3BS and $4PbO \cdot PbSO_4$

항 목	$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	$4PbO \cdot PbSO_4$
용 도	SLI 배터리	Deep Cycle용
숙성 온도	65°C 이하	70°C
색 상	붉은 노란색	오렌지색
입자크기 (μm)	1~3	20~50
입자 형상	사방정계형	사방정계형
초기용량성능	우수	열화
수명 성능	열화	우수
조성 PbO	α -PbO	β -PbO
화성후 PbO_2 화	β - PbO_2	α - PbO_2

최근 4BS가 존재하는 양극극판의 낮은 초기 용량 문제를 해결하고자 활물질인 산화연분의 일부를 광명단으로 대체하는 방법을 제시되어졌다. 연호 제작시 광명단($=Pb_3O_4$)는 불활성으로 간주되었으나, 광명단은 혼합 동안에 다음 (4)식과 같이 황산 용액과 결합하여 쉽게 β - PbO_2 및 $PbSO_4$ 로 분해된다.



숙성건조된 양극극판은 PbO_2 , 음극극판은 Pb로 변한다. 양극 활물질은 α - PbO_2 및 β - PbO_2 로 구성되어 있으며, 구조상 산소 배열에 의해서 다르며, 물리적 특성에서 뚜렷한 차이가 있다. 즉 β - PbO_2 와 비교하여 α - PbO_2 는 밀집된 형태, 큰 기계적 강도, 큰 기공과 결정체 크기, 높은 전도도를 갖는 반면에 적은 표면적과 방전 용량을 가지고 있다. α - PbO_2 는 극판 내부에 β - PbO_2 는 극판표면에 존재한다. 화성중에 4BS는

α - PbO_2 로 되고, 3BS는 β - PbO_2 로 된다. α - PbO_2 는 극판의 안정성을 향상시키지만 β - PbO_2 보다 용량(Ah/g)이 작다.

표 2은 α - PbO_2 및 β - PbO_2 의 물리적/전기화학적 특성을 나타낸 표이다.

Table 2. Physical and Electrochemical characteristics of α - PbO_2 and β - PbO_2

변 수	α - PbO_2	β - PbO_2
밀 도 (g/cm^3)	9.1~9.4	9.1~9.4
pore 크기 (nm)	<60	<10
결정 크기 (nm)	55	20
BET 표면적 (m^2/g)	0.48	9.53
방전 용량 (Ah/g)	0.110	0.172

본 연구는 연축전지용 양극 극판에 대하여 숙성 조건(온도, 시간) 및 광명단 첨가에 따른 활물질의 상 조성 및 조직 형상을 고찰하고자 한다. 양극극판의 활물질은 Philips사의 PW-1830 X-선 회절분석기를 사용하여 결정구조를 분석하였고, Scan 범위(2 θ)는 5° ~60° 이고, X-선은 Ni-filter로 단색화된 $CuK\alpha_1$ (1.5405Å)선이었으며, 이때 전압은 40KV, 전류는 30mA, 주사속도는 4° /min이다. XRD에 의한 활물질 성분 분석은 Pasminco사의 Peaks 프로그램을 이용하였다. 또한 SEM을 사용하여 활물질 조직을 관측하였다.

2. 실험 방법

표 3과 같이 2가지 형태의 양극활물질을 소형 교반기(Mixing)에서 균일화 시킨후, 물과 황산(비중 1.325gr)을 첨가하여 교반하였다. 연호밀도는 4.0g/cm³이며, 연호는 Pb-Ca-Sn 기판에 도장되었다. 도장후 고온의 Tunnel Oven(flash drying)속을 통과한 극판은 항온항습조에 방치되어 숙성/건조공정을 거친다. 양극극판은 숙성온도 및 시간에 따른 결정구조(SEM) 및 결정형태(XRD)를 관측하기 위하여 매시간마다 건내어졌다. 양극극판의 숙성/건조 조건은 표 4과 같다. 숙성건조된 양극극판을 묽은 황산(비중 1.050)중에서 소정의 전기량으로 화성하였다. A 양극전극의 화성전기량은 0.480Ah/g으로, B 양극전극의 화성전기량은 0.340Ah/g으로 하였다.

화성후 流水중에서 극판을 1시간 정도 수세한후, OVEN 건조기에서 극판을 건조하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 저온 숙성한 A 양극 극판

Table 3. Active material composition of positive electrodes

구분	연분	광명단	황산	Fiber flock	물	연호밀도
A 양극	100 kg	-	10 l	소량	12 l	4.0g/cc
B 양극	70 kg	30 kg	10 l	소량	12 l	4.0g/cc

Table 4. Curing condition of positive/negative plates

구분	속성조건	건조조건
(+) 극판	저온 속성	45°C × 24Hr, 상습
	고온 속성	
(-) 극판	저온 속성	40°C × 24Hr/습도 80%

그림 2은 저온속성한 A 양극 극판의 속성시간에 따른 XRD 패턴이며, 그림 3은 PEAKS 프로그램을 이용하여 양극극판의 활물질 조성 변화를 나타낸 그림이다. 저온속성한 양극 극판의 활물질은 속성시간에 따른 조성 변화는 미미하며, 활물질 조성은 Paste 혼합과정에서 대부분 결정되어지는것을 알수 있다. 사진 1은 이 양극 극판을 속성/건조후 찍은 SEM 사진이다. 사진에서 저온속성한 양극극판의 경우, 상 결정은 대부분 PbO 및 3BS로 구성되어 있으며, 3BS의 결정크기는 수 μm이내임을 알수 있다.

3. 2. 고온 속성한 B 양극 극판

그림 4은 고온속성한 B 양극 극판의 속성시간에 따른 XRD 패턴이며, 그림 5은 양극극판의 활물질 조성 변화를 나타낸 그림이다. 고온속성한 양극 극판의 활물질은 속성개시 초기에는 주로 3BS 및 PbO로 구성되어 있지만, 속성개시 5시간부터는 4BS로 변형되기 시작하여 속성 6시간째에는 상조성 변화는 거의 완료되는 것을 알수 있다. Pb 함량은 급격히 감소하며, α-PbO 및 β-PbO 및 광명단도 서서히 감소한다. 사진 2~4은 B 양극전극을 고온속성한 활물질의 결정형태 및 조직을 나타낸 SEM 사진이다. 사진에서 균일형태 및 smooth wall를 지닌 큰 사방정계형 결정이 4BS이며, 작은 결정은 α-PbO, β-PbO 및 납이고, 둥근형상을 지닌 결정은 광명단이다. 4BS 결정은 활물질간의 상호결합을 약화시키는 매우 작은 접촉면적을 지니고 있다. 고온에서 속성된 paste는 저온에서 속성된 paste보다 큰 평균 반경 및 pore 체적을 나타낸다.

3. 3. 화성후 양극 극판

그림 8은 상기 4가지 형태의 양극극판을 소정의 전기량으로 화성한후 찍은 XRD 패턴이다. Wet analysis을 이용하여 각 전극의 PbO₂화율은 다음과 같다.

	저온 속성	고온 속성
A 전극	82.01	67.27
B 전극	85.5	83.55

고온속성한 A 양극극판은 저온속성한 전극보다 PbO₂화는 작으며, 이것은 다음과 같이 유추할수 있다. 고온속성한 극판은 4PbOPbSO₄로 구성되어 있으며, 4BS 결정의 PbO₂로의 산화는 4BS 표면에서 시작하여 결정내부로 침투한다. 이 반응은 저속이고, 때로는 결정 내부가 산화되지 않고 남아 있다. 4BS 결정 크기는 크고, PbO₂로의 산화를 강력하게 방해하기에, 극판은 낮은 초기 용량을 가진다. 그러나 수습싸이클에 이르면 전지는 정격 용량에 이른다. 그러나 광명단을 첨가한 양극전극의 PbO₂화율은 서로 비슷하다.

따라서 화성후 α-PbO₂ 및 β-PbO₂의 상대적 비율은 속성조건 및 광명단(Pb₃O₄) 첨가 유무에 의존하는것을 알았다.

사진 5은 B 양극극판을 화성한후 활물질의 결정형태 및 구조의 찍은 SEM 사진이다. 둥근 형태의 PbO₂ 결정은 덩어리내에서 강하게 상호연결되어 있다.

4. 결론

이상의 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 유도할수 있다.

첫째, 저온속성한 양극극판의 경우 3BS 및 α-PbO로 구성되어 있으며, 고온속성한 양극극판은 4BS 및 α-PbO로 구성되어 있음을 알수 있다. 3BS의 결정크기는 수 μm이며, 4BS의 결정크기는 20~50μm이다. 속성/건조 공정을 거친 양극극판은 모두 Pb, α-PbO, β-PbO 함량이 감소하였다.

둘째, 광명단 첨가에 의해 초충전 효율을 향상 시켰으며, 고온속성 전극의 문제점인 초기 용량 문제를 해결하였다.

셋째, B 양극극판을 고온속성한 극판을 이용하여 수명성능이 우수하고, 초기 용량 성능이 우수한 전지를 개발 하였다.

참고 문헌

1. 김상필, 남기윤, 윤문수 94년도 대한전기학회 춘계학술대회 논문집 p59-62
2. 윤문수, 문성인, 남기윤, 김상필 "93 EXPO 전시운행용 전기자동차 개발" 보고서 1993. 7.
3. J.K.Vihunen. etc. POWER SOURCE 38 (1992) 273-280
4. D. Palov. J.Electrochemical. Soc, Vol. 137, No 1 (1990)
5. L.T Lam Batteries International 1992.10. p52-58

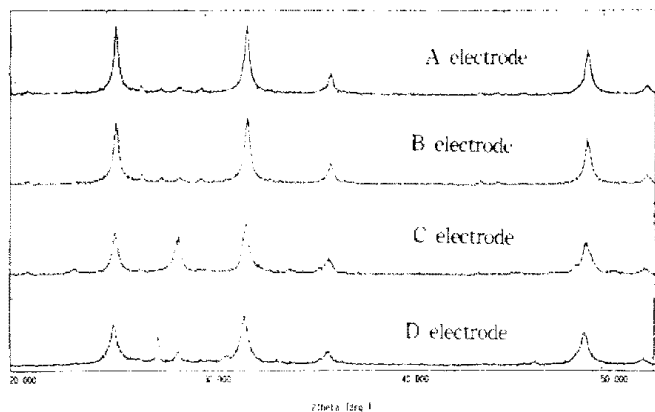


Fig 8. XRD patterns of 4 type electrode after formation

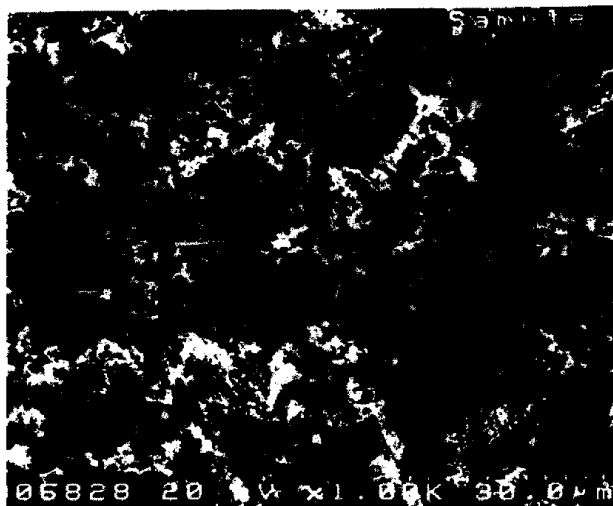


Photo 3. Surface morphology of B electrode by high temperature Curing process (5 hour)

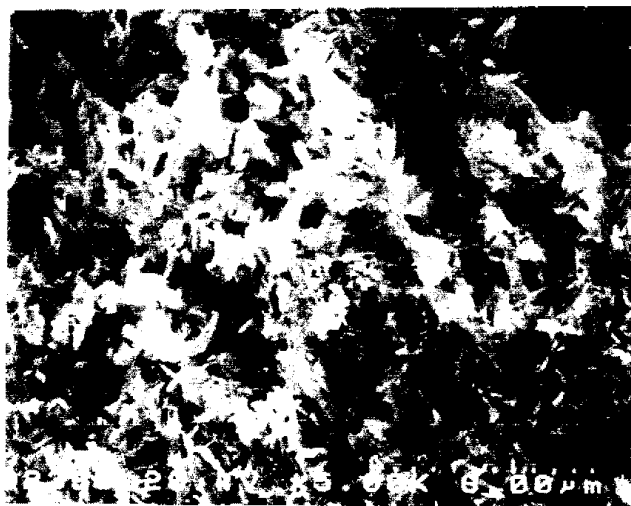


Photo 1. Surface morphology of A electrode by low temperature Curing process

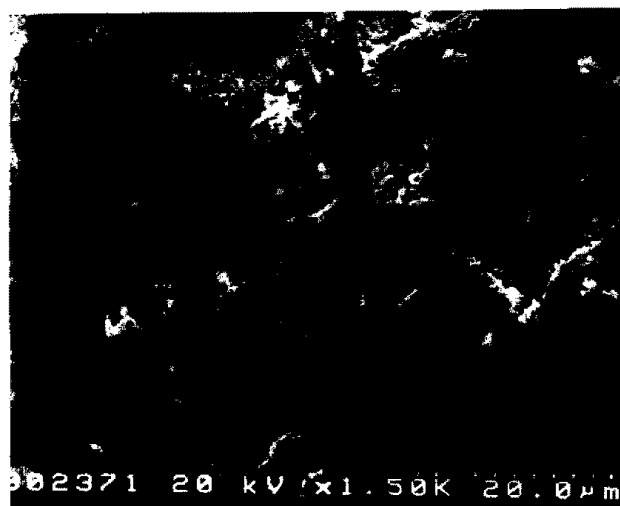


Photo 4. Surface morphology of B electrode after high temperature Curing process (complete)



Photo 2. Surface morphology of B electrode by high temperature Curing process (1 hour)

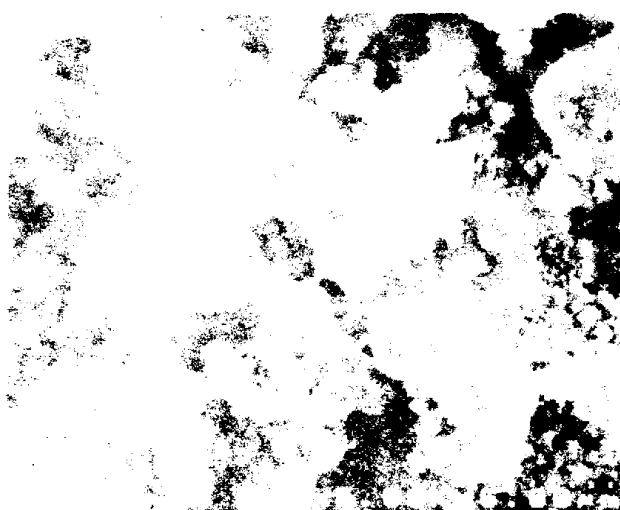


Photo 5. Surface morphology of B electrode after formation process

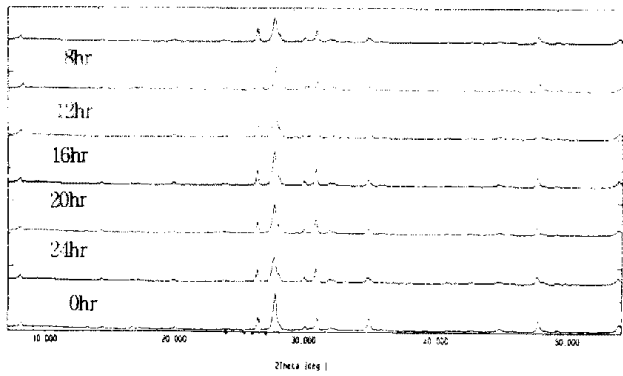


Fig 2. XRD patterns of A electrode by curing times (low temperature curing)

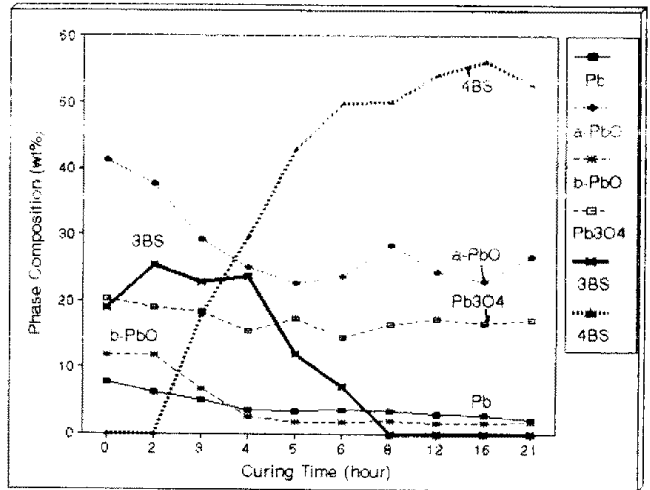


Fig 5. Phase compositions of B electrode by curing times (high temperature curing)

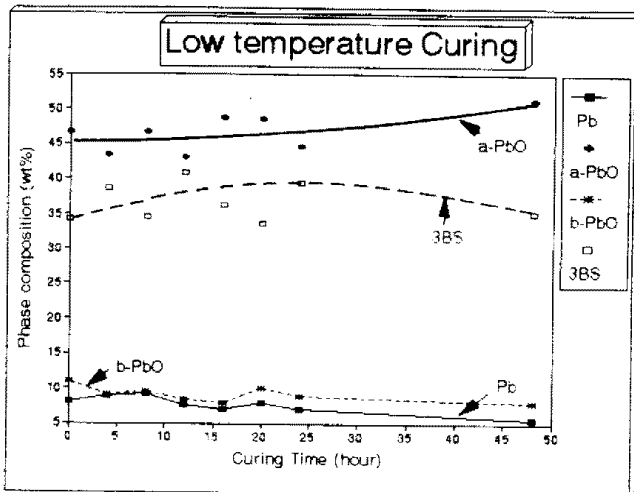


Fig 3. Phase compositions of A electrode by curing times (low temperature curing)

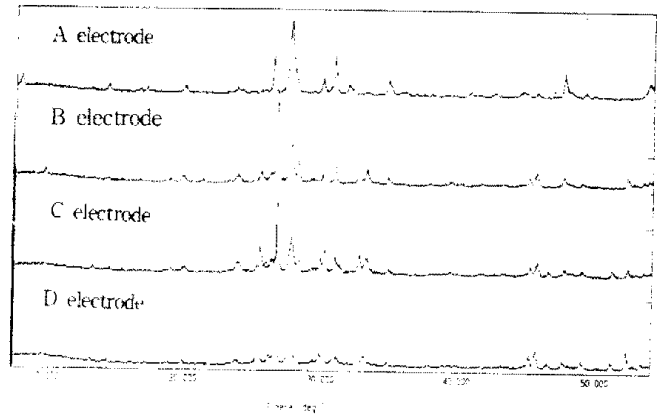


Fig 6. XRD patterns of 4 type electrode by curing conditions

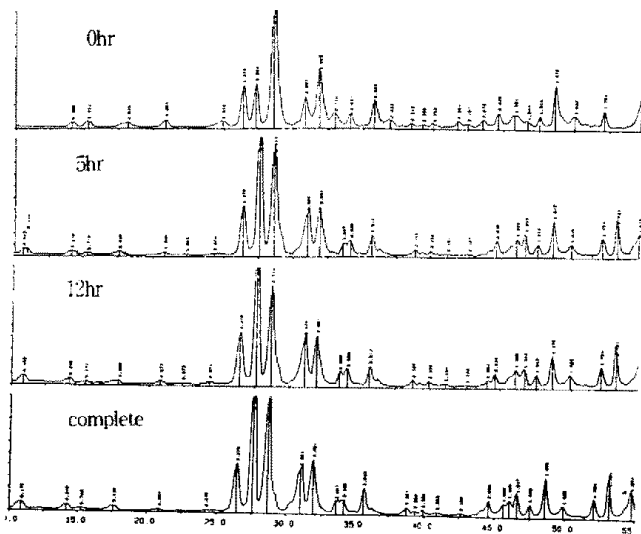


Fig 4. XRD patterns of B electrode by curing times (high temperature curing)

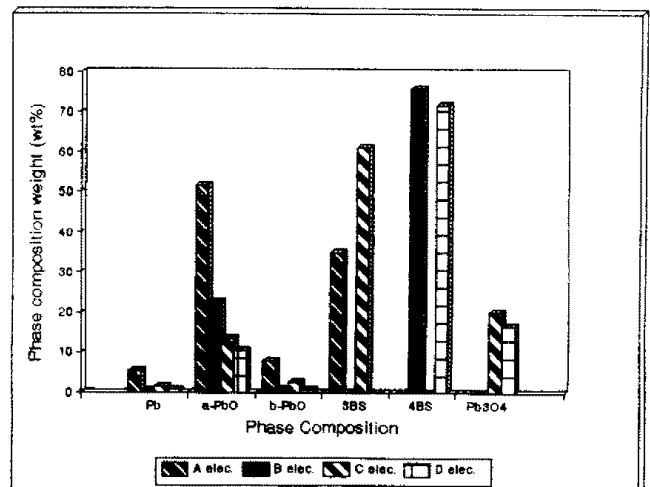


Fig 7. Phase compositions of 4 type electrode by curing conditions