

납축전지의 성능 향상을 위한 양극판의 숙성과 그리드에 관한 연구

구본근[†] · 정순욱

금오공과대학교 정보나노소재공학과
(2007년 12월 12일 접수 ; 2008년 3월 3일 채택)

A Study on the Curing of Positive Plate and Grid to Improve the Capacity of the Lead-Acid Batteries

Bon-Keun Ku[†] · Soon-Wook Jeong

*Dept. of Information & Nano Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi, Gyeongbuk, South Korea*

(Received December 12, 2007 ; Accepted March 3, 2008)

Abstract : This study was conducted to make a grid alloy (Pb-Ca-Sn-Al) which has a temporary composition ratio in order to improve the efficiency of lead acid batteries. The positive activity material made a 3BS(tri-basic lead sulfate; $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) by a low temperature curing and it evaluates the plate efficiency through the life cycle testing. The initial current capacity of low temperature curing plate was excellent but the life cycle was not good (S1). As for the S2 plate, however, the initial current capacity and the life cycle were superior.

Keywords : Lead Acid Battery, Grid alloy, Positive Plate, Curing, Life Cycle

1. 서 론

납축전지는 발명 이후 약 130년이 지나고 있지만 현재까지 2차 전지 중 가장 많은 수요가 발생하고 있다. 이것은 납축전지가 균일한 방전 용량성능을 가지며 또한 완전하지는 않지만 성능과 특성에 대한 개선을 계속해 왔기 때문이다. 최근에는 전기 자동차용이나 전력 저장용 등에도 밀폐화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 이러한 납축전지는 1860년 프랑스의

플란테에 의해 2장의 납판을 펠트 사이에 끼워 소용돌이 모양으로 하여 이것을 묶은 황산 중에서 전기 화학적으로 산화·환원하여 각각 이산화납 및 해면 모양 납을 그 표면에 형성한 플란테식 납축전지로부터 시작되었다[3]. 플란테식은 그 후 여러 가지로 개량되었으며, 1883년 Tudor는 그 표면에 순납 판을 사용하고, 또한 화성(化成, Formation) 방법을 개량하여 고용량의 납축전지를 개발하였다.

활성물질을 유지하면서 전류의 도체가 되는 그리드의 합금은 순수한 납(pure lead)이 사용되었지만, 1881년 Sellon에 의해 기계적 강도가 우수한 납-안티몬 합금이 개발되었다. 이와 같

[†] 주저자 (e-mail : gbg999@kumoh.ac.kr)

이 개발된 납-안티몬계 합금중 안티몬은 음극판의 수소 과전압을 저하시켜 충전말기에 전해액 중 물의 전기분해를 촉진하여, 전해액의 농도 변화에 따른 유지 보수 빈도의 증가를 초래하였다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 그리드 중 안티몬의 양을 감소시켜 유지보수를 간략화한 형태의 납축전지가 등장하였으며, 그 중 안티몬을 사용하지 않고 칼슘을 첨가한 납-칼슘계 합금으로 그리드를 제작하는 시도가 1935년 Haring과 Thomas에 의해 제안되었다[4]. 그러나 납-칼슘계 합금의 그리드를 사용한 양극판은 충·방전 후 심방전(deep discharge)을 되풀이 하거나, 고온에서 사용하면 칼슘의 조성에 따라 급격한 용량 저하를 초래하는 단점이 발견되었다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 양극판에 첨가되는 원소의 종류와 조성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5]. E. Rocca는 납-칼슘-주석계 그리드 합금에서 칼슘과 주석의 함유량 비에 따른 합금조직 관찰 및 과충전 시 납축전지의 성능을 비교 관찰한 결과, 주석과 칼슘의 비가 2.5 일 때 그리드와 양극 활성물질 사이의 부식을 최소화하여 우수한 수명 성능을 나타낸다고 발표하였다[6]. D. Pavlov는 납-칼슘-주석계 그리드 합금의 조성을 주석 1.07 wt.%, 칼슘 0.059 wt.%로 조절하여 3BS(3PbO·PbSO₄·H₂O) 활성물질과 4BS(4PbO·PbSO₄) 활성물질을 사용한 극판을 제작하여 납 합금과 활성물질간의 결합력을 관찰하고 납축전지의 수명 성능을 측정된 결과, 4BS 활성물질과 그리드와의 결합력은 그리드 합금에 주석 첨가량이 증가할수록 우수한 수명 성능을 나타낸다는 것을 발표하였다[7,8]. 그러나 D. Pavlov의 실험결과는 그리드 합금에 사용된 칼슘이 대기 중의 산소 및 이산화탄소와 반응하여 탄산칼슘으로 산화되어 충·방전 수명에 영향을 미치는 것으로 발표하였다. 본 연구에서는 이러한 칼슘의 산화를 방지하기 위하여 일정량의 알루미늄을 첨가하여 임의의 조성비를 가진 그리드 합금(Pb-Ca-Sn-Al)을 제작하였으며, 숙성 양극 활성물질은 저온 숙성을 통하여 3BS를 생성시켜 극판을 제작하여, 극판의 성능을 충·방전 수명시험을 통하여 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 시약은 황산(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan), 아세트산(DC Chemical Co., Ltd., Korea), Lignin(Nippon Paper Chemicals Co., Ltd, Japan)이며, 이들 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 또한 산화납의 제조에는 Lead Oxide Machinery(LH SHAN MACHINERY FACTORY CO., LTD., BML-1000G, Taiwan)를, 겔보기 밀도 측정에는 (주)세신의 겔보기 밀도 측정기를 사용하였다. 제작한 납축전지의 충·방전 수명성능 시험에는 충·방전시험기(Digatron Co., Ltd., IBT-2000, Germany)를 사용하였고 또, 그리드의 함유된 원소분석은 ICP(VG Elemental Ltd., Optima 4300DU)를 사용하였다. 그리고 양극 활성물질의 분석에는 SEM(HITACHI Co., Ltd., S-2400, Japan)과 XRD(Bruke Axs Co., Ltd., D8 Advance)을 각각 사용하였다.

2.2 그리드 제조

본 연구에서 사용된 그리드는 Pb-Ca-Sn계 합금을 사용하여 중력 주조식으로 제작하였다. 합금의 조성은 Pb-0.1 wt.%Ca-0.45 wt.%Sn과 Pb-0.06 wt.%Ca-1.2 wt.%Sn의 두 가지 종류의 합금을 사용하였다. 그리고 중력 주조 과정에서 Ca의 산화를 방지하기 위하여 두 가지 시료에 대하여 각각 0.025 wt.%의 Al을 첨가하여 제작하였으며 원소별 함유량 분석은 ICP 분석장비를 사용하였다.

2.3 페이스트 혼합

본 연구에서 사용된 페이스트는 99.994 wt.%Pb의 순도를 가진 납을 Ball Mill Process로 제조하여 76±2%의 산화도와 1.34~1.36 g/cm³의 외관밀도, 258~268 mgH₂SO₄/g(oxide)의 산흡수도 등의 특성을 가진 산화납을 사용하였다 [9,10].

양극판용 페이스트 제조 시 사용된 재료는 산화 납 분말과 정제황산, 초순수 및 결합첨가제를 일정 비율로 혼합하여 제조하였으며, 음극판용 페이스트는 산화 납 분말과 정제황산, 초순수, 결합 첨가제, Lignin, 및 음극판 오일을 적정 비율 혼합하여 제조하였다.

페이스트의 혼합 방법은 칭량된 산화 납 분말을 1시간 동안 안정화 시킨 후 첨가제를 혼합하였으며, 이 후 초순수를 투입하여 Pb(OH)₂

를 생성시키는 수화반응, 그리고 정제황산을 일정한 시간동안 서서히 첨가하여 $PbSO_4$ 및 $PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O(1BS)$ 를 생성시키는 황산화 반응으로 숙성용 활성물질인 페이스트를 제조하였다.

2.4 양극 활성물질의 습식분석

화성이 완료된 양극 활성물질의 습식분석은 채취된 양극 활성물질을 3G4 필터에 넣고 14% 아세트산 용액을 여과시키면서 반응 후 건조된 시료의 무게변화율로 PbO 함량을 측정하였고, 30%과산화수소수와 14%아세트산 용액을 1:3 비율로 혼합한 용액을 PbO 분석과 동일한 방법으로 반응시켜 PbO_2 함량을 측정하였다. $PbSO_4$ 의 함량은 PbO_2 를 측정한 시료에 50%암모니아아세트산을 PbO 분석 방법과 동일하게 여과 반응시켜 무게 변화율을 측정하여 나타내었다.

2.5 극판의 숙성

Table 1에 나타낸 바와 같이, Ca과 Sn의 함유량을 다르게 적용한 55Ah용 그리드에 2.3항의 방법으로 제조된 페이스트를 충전한 극판은 저온숙성(온도(45°C), 상대습도(95%이상))의 조건으로 숙성하여 3BS를 제조하였다.

숙성 후 생성된 활성물질은 SEM과 X-RD를 사용하여 관찰하였다.

2.6 숙성극판의 화성

Table 1의 방법으로 제작된 S1극판과 S2극판을 비중 1.040의 황산 전해액에 1시간 침지 후 20시간 동안 통전하여 양극판에는 PbO_2 , 음극판에는 해면상 Pb의 활성물질을 생성시켰다. 화성량은 400%(20시간을 전류)의 충전량을 적용하였다. 화성이 완료된 극판을 습식분석법으로 PbO , PbO_2 , $PbSO_4$ 의 조성을 분석하여 이를 Table 3에 나타내었으며, SEM을 이용하여 생성된 결정 구조를 관찰하였다.

2.7 납축전지의 제조와 충·방전 수명시험

본 연구에서 사용한 밀폐형 납축전지는 산업용 납축전지로서 12V, 55Ah로 제작하였으며, S1 극판과 S2 극판으로 각각 분류하여 제작하였다.

상기 방법으로 제작된 S1, S2 시료에 대하여, 방전심도 100% 충·방전 수명시험을 통하여 수명성능을 비교하였다. 방전심도 100% 충·방전 수명시험 방법은 $0.1C_{10}(5.5Amper)$ 으로 10.80V까지 방전 후 14.40V 정전압 충전조건으로 완전충전 하였으며, 이 과정을 1회로 하여 반복적으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 그리드 조성분석

본 실험에서 사용된 그리드의 화학적 조성은 ICP 분석 장비를 사용하여 분석하였으며, 그 결과와 화성이 완료된 극판의 그리드를 동일한 방법으로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 화성 전·후의 화학적 조성변화는 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었으며, 이는 숙성과 화성반응 시 일어나는 활성물질의 화학적인 반응이 그리드에 첨가된 Ca와 Sn의 함유량에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

3.2 숙성 후 활성물질 분석

저온숙성 조건에 따라 극판을 숙성 한 후 그 활성물질을 SEM과 X-RD를 사용하여 관찰한 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 3~5 μm 크기의 결정들이 형성된 것이 확인되었으며, 이것은 저온숙성으로 3BS가 생성된 것임을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 숙성 활성물질에서 3BS의 생성은 곧 초기 방전용량 성능이 우수하다는 것을 예측할 수 있다[8].

Table 1. Chemical compositions of the alloys of grids before and after formation.

Sample	Ca (wt.%)		Sn (wt.%)		Al (wt.%)	
	before	after	before	after	before	after
S1	0.10	0.09	0.45	0.42	0.025	0.002
S2	0.06	0.05	1.20	1.17	0.025	0.002

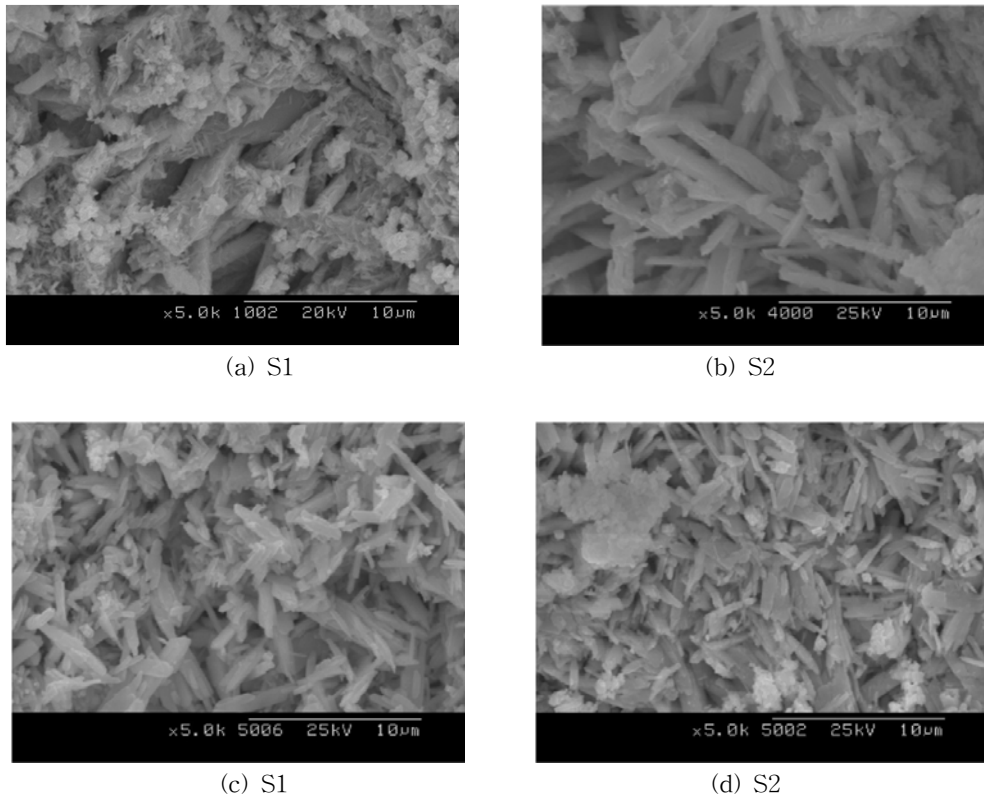


Fig. 1. SEM observations of active material after curing: (a)(b) positive and (c)(d) negative plates.

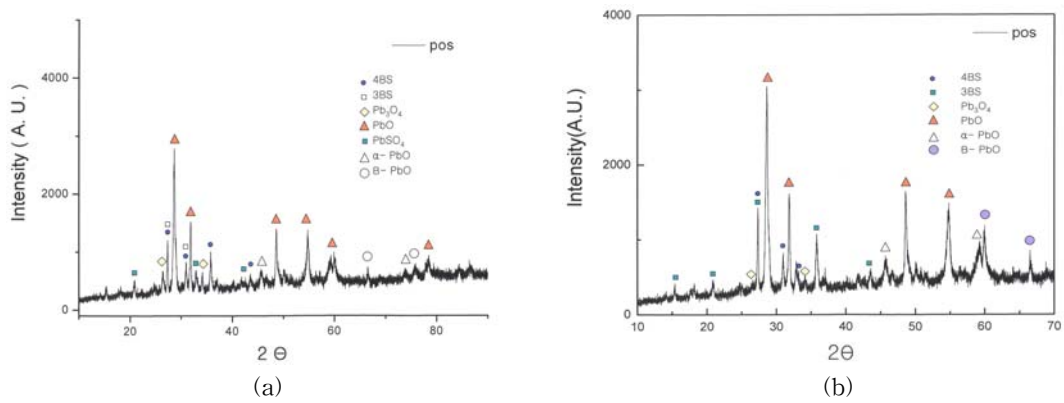


Fig. 2. X-RD pattern of positive active material : (a)bulky, (b)surface

3.3. 화성 후 활성물질 분석

3BS paste로 제작된 극판을 비중 1.040 황산 전해액에 1시간동안 침지 후 화성을 실시하였다. 극판 화성 후 극판의 활성물질의 분석은 습식 분석법을 통하여 PbO, PbO₂, PbSO₄의 함유량을 분석하였고, 활성물질의 결정 형상을 SEM을 사용하여 관찰하였다. 화성 후 활성물질을 습식분석법으로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었으며, 화성 후 활성물질의 결정 형상을 관찰한 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 결과에 따르면, 그리드 합금 첨가원소 함유량의 차이가 화성 후 활성물질 생성에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

화성 후 활성물질의 결정 형상을 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 (a)와 (b)의 양극판의 활성물질은 다공도가 높은 PbO₂가 생성된 것을 알 수가 있었다. 그리고 Fig. 3(c)와 (d)의 음극판 활성물질의 관찰에서도 다공도가 높은 해면상 납이 형성된 것을 확인할 수 있었다[11]. 다공도가 높은 활성물질은 전해액과의 반응 표면적이

넓어져 초기 용량 효율에 유리한 역할을 하는 것으로 알려져 있다[12,13].

Table 2. The results of composition in positive active material (After Formation).

Item	S1	S2
PbO(wt%)	7.46	8.38
PbO ₂ (wt%)	88.03	86.74
PbSO ₄ (wt%)	4.11	4.48

3.4 납축전지의 수명시험

그리드의 합금 조성이 다른 두 가지 종류의 극판으로 제작된 55AH 납축전지인 S1과 S2는 방전심도 100% (DOD100%) 방전, 충전 수명 시험을 실시하였다. 시험 방법은 5.5 Amper (0.1C₁₀)로 방전용량 측정 후 24시간 동안 정전압 충전을 실시하였다. 이것을 1회로 하여 시험

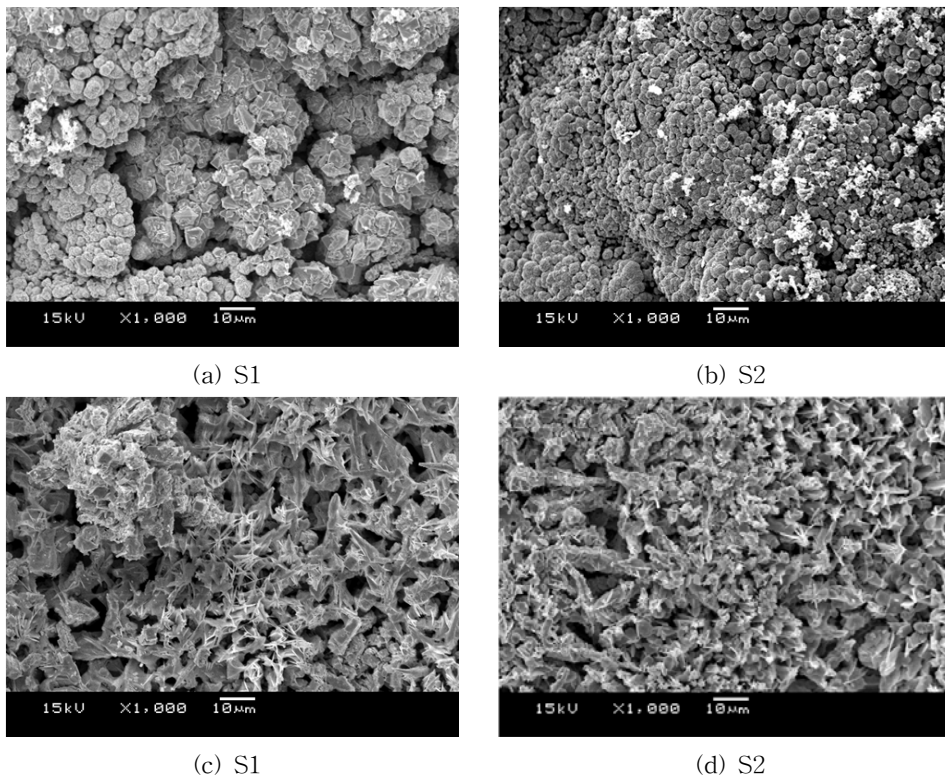


Fig. 3. SEM observations of active material after formation:(a)(b) positive and (c)(d) negative.

을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 나타낸 결과와 같이 그리드 합금에 Sn이 1.2wt.% 함유된 S2 시료가 Sn이 0.45wt.% 함유된 S1 시료에 비하여 용량의 하락폭이 완만하였으며, S1 시료의 경우 급격한 용량의 하락을 가져와 66회째 60%의 용량을 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 활성물질을 4BS에 비해 수명성능이 좋지 않은 3BS를 사용하였음에도 불구하고[14,15] 알루미늄이 첨가된 그리드 합금은 주석이 상대적으로 다량 함유된 S2 시료가 S1 시료에 비해 용량의 하락폭이 완만하였으며, 149회째 60%의 우수한 용량을 나타내었다. S1 시료의 경우는 급격한 용량 하락을 가져와 66회째 60%용량을 나타내었다. 이러한 결과로부터 그리드 합금 중 주석의 함량이 그리드와 활성물질 사이의 부식속도에 영향을 미침을 알 수 있었으며, 이때 주석의 함량이 높을수록 우수한 충·방전 수명성능을 나타내었다.

한편, 이러한 결과는 D. Pavlov의 결과와도 일치하고 있으나[7,8], 그리드 합금에 알루미늄을 사용하지 않은 D. Pavlov의 경우 충·방전 수명성능이 상대적으로 우수한 4BS를 활성물질로 사용 하였음에도 불구하고, 최대 80회째 60%, 최소 50회째 60%의 용량을 나타내고 있어, 그리드 합금에 알루미늄의 첨가가 칼슘의 산화반응을 억제하여 충·방전 수명성능에 크게 기여함을 알 수 있었다.

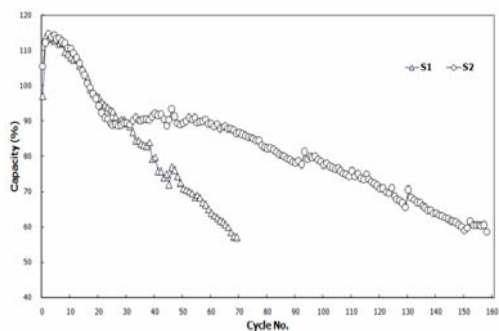


Fig. 4. The results of DOD100% life cycle test (S1 and S2).

4. 결 론

납축전지의 그리드 재료로 사용되는 납 합금은 주요 첨가원소 중 Sn과 Ca의 함유량의 변화와 알루미늄의 첨가에 따라 수명성능에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 그리드 합금에 알루미늄의 첨가는 합금 중 칼슘의 산화반응을 억제하여 충·방전 수명성능을 향상시켰으며, 동일한 알루미늄 조성에 대하여 주석의 함량이 높을수록 충·방전 수명성능이 우수하였다. 이때, S1 시료는 66회째 60% 용량을 나타내었으며, S2시료는 149회째 60%의 우수한 용량을 나타내었다.
2. 납축전지 극판 제작과정 중 상대적으로 수명성능이 좋지 않은 3BS의 경우 그리드 합금의 조성을 조절함으로써 충·방전 수명성능을 개선할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. J. Weighall, Techniques for Jar Formation of Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, *J. Power Sources*, **116**, 219 (2003).
2. M. Matrakova and D. Pavlov, Thermal Analysis of Lead-Acid Battery Pastes and Active Materials, *J. Power Sources*, **158**, 1004 (2006).
3. C. V. D. Alkaine, J. de Andrade, and P. R. Impinnisi, A Practical Method to Follow the Evolution of Electrochemically Active Areas during Plate Formation Processes in Lead Acid Batteries, *J. Power Sources*, **85**, 131 (2000).

4. D. Berndt, Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, *J. Power Sources*, **95**, 2 (2001).
5. B. Rezaei, Effects of Casting Temperature of Pb-Ca-Sn Grid Alloy on the Polarization Potential of Oxygen Evolution of Lead Acid Batteries, *Russian J. Electrochemistry*, **42**, 350 (2006).
6. E. Rocca, G. Bourguignon and J. Steinmetz, Corrosion Management of PbCaSn Alloy in Lead-Acid Batteries: Effect of Composition Metallographic State and Voltage Conditions, *J. Power Sources*, **61**, 665 (2006).
7. D. Pavlov, M. Dimitrov, T. Rogachev, and L. Bogdanova, Influence of Paste Composition and Curing Program and Used for the Production of Positive Plates with PbCaSn Grids on the Performance of Lead Acid Batteries, *J. Power Sources*, **114**, 137 (2003).
8. B. K. Ku, S. W. Jeong, Effects of Curing Conditions on the Chemical Compositions of Positive Plate for Lead Acid Battery Plates, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **23**, p.p 347-354 (2006).
9. J. E. Dix, A Comparison of Barton-pot and Ball-mill Processes for Making Lead Oxide, *J. Power Sources*, **19**, 157 (1987).
10. D. P. Boden, Improved Oxides for Production of Lead/Acid Battery Plates, *J. Power Sources*, **73**, 56 (1998).
11. B. Culpin, The Role of Tetrabasic Lead Sulphate in the Lead-Acid Positive Plate, *J. Power Sources*, **25**, 305 (1989).
12. R. Stillman, R. Robins, and M. Skyllas-Kazacos, Quantitative X-ray Diffraction Analysis of α -PbO/ β -PbO in Lead-Acid Battery, *J. Power Sources*, **13**, 171 (1984).
13. M. Dimitrov, D. Povlov, T. Rogachev, M. Matrakova, and L. Bogdanova, Processes Taking Place in the Paste of Lead-Acid Battery Plates during Soaking Prior to Formation and their Influence on Battery Performance, *J. Power Sources*, **140**, 168 (2005).
14. J. S. Chen and L. F. Wang, Effect of Curing on Positive-Plate Behaviour in Electric Scooter Lead/Acid Cells, *J. Power Sources*, **70**, 269 (1998).
15. E. E. Ferg, L. Geyer, and A. Poorun, The Influence of the Pickling and Curing Processes in the Manufacturing of Positive Tubular Electrodes on the Performance of Lead-Acid Batteries, *J. Power Sources*, **116**, 211 (2003).