

4BS 결정크기에 따른 납축전지 양극판 특성에 미치는 영향

정순욱 · 구본근[†]

금오공과대학교 정보나노소재공학과
(2009년 7월 4일 접수 ; 2009년 9월 22일 채택)

Effects of 4BS Crystal Size on the Positive Plate Behavior in Lead Acid Battery

Soon-Wook Jeong · Bon-Keun Ku[†]

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

(Received July 4, 2009 ; Accepted September 22, 2009)

Abstract : This study investigates the paste mixing of positive active materials which, affect the life cycle of batteries in Pb-Ca-Sn grids, and generation of 4BS in a curing process and considers the effects of these things on the initial charge characteristics and life cycle. In the results of the experiments applied in this study, it was possible to reduce the curing time in which the fine 4BS was formed by the mixing of the positive active materials of lead acid battery applied at high temperature compared to that of the existing coarse 4BS and that represented some improvements in the life cycle performance.

Keywords : Lead Acid Battery, 4BS, 3BS, Positive Plate, Curing

1. 서 론

현재 4BS(4염기 황산납 : $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) 형성을 위해 일반적으로 적용중인 제조공정은 저온에서 페이스트 혼합 후, 80°C 이상의 고온에서 숙성을 진행하는 방법이 있다. 이러한 숙성은 PbO와 Pb 같은 작은 입자 덩어리들이 H_2SO_4 , H_2O 및 O_2 와 반응하여 더 크게 상호 결합된 PbSO_4 (황산납 :lead sulfate)를 만들어 내는 공정이며, 극판에 도포되어 있는 활물질의 형태와 크기 및 화학성분을 변화시킨다. 이러한 4BS의 적용은 납 축전지의 초기 용량 감소방지를 위

한 것이며, 4BS 활물질을 형성시키는 숙성방법에 대해 많은 연구가 진행되었다[1].

낮은 온도(50°C 이하)에서 숙성하였을 때 생성되는 3BS(3염기 황산납 : $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)은 입자가 미세하여(약 5~10 μm)충진효율과 초기성능이 우수하다. 그러나 그리드와 활물질 사이의 결합력 저하로 전지의 초기용량감소를 야기하여 전지의 성능과 수명을 단축시킨다[2,3]. 따라서, 최근에는 초기수명 종료현상을 예방하기 위하여 상대적으로 높은 온도(80°C 이상)와 습도에서 숙성하여 활성물질 조성을 3BS에서 4BS로 변화시킨다[4,5,6]. 높은 온도에서 숙성된 4BS활성물질은 활성물질 사이의 결합력과 그리드와의 결합력이 증대 되어 초기 용량감소현상이

[†] 교신저자 (e-mail : gbg999@kumoh.ac.kr)

나타나지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 활물질 조대화(50~100 μ m)로 초기 충전 효율이 저하됨에 따라 충전 전기량 뿐만 아니라 충전시간이 많이 소요되고, 충전효율 저하로 인한 단전시간 비중 불균일, 초기성능 저하 등의 문제가 대두 되었다. 이러한 초기 충전 문제의 해결을 위해 다단계 충전, 4BS 결정 크기 등의 연구가 수행되고 있다[7,8].

따라서, 본 연구는 4BS 결정 크기가 충전 후 초기성능과 전지의 조기용량 감소에 미치는 영향을 연구하고자 한다. 또한 현재 일반적으로 적용중인 4BS 형성 방법(페이스트 혼합 후, 고온에서의 숙성)은 장시간의 높은 온도와 습도로 숙성함에 따른 설비, 시간적인 비용 부담이 커지게 된다. 그러므로 본 연구에서는 고온(80 $^{\circ}$ C)에서의 페이스트 혼합으로 생성된 4BS 결정 크기를 조사하고, 결정크기에 따라 납축전지 성능에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

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(LIH 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)을 사용하였다. 그리고 양극 활성물질의 분석에는 SEM(HITACHI Co., Ltd., S-2400, Japan)을 사용하였다.

2.2 합금 및 그리드 제조

본 연구에서 사용한 기판용 합금은 고온 내식성 및 내구성이 좋은 것으로 알려진 Pb에 Ca 및 Sn을 첨가하여 제조하였다. 제조방법은 Pb를 500 \pm 30 $^{\circ}$ C에서 용해하여 성분을 분석하고 Ca(0.1 wt.%)과 Sn(0.45 wt.%)을 용해로에 투

입하여 제조하였다. 균일한 합금화를 위하여 약 30분 동안 교반시킨 후 1시간동안 안정화시켜 원하는 조성의 합금을 사용하여 중력 주조방식으로 그리드를 제작하였다.

2.3 산화연분(Lead-Oxide)의 제조

본 연구에서 사용된 페이스트는 99.994wt.%Pb의 순도를 가진 납을 150g의 납구로 제작하여 납구를 분쇄 산화시키는 불밀방식으로 제조하여 76 \pm 2%의 산화도와 1.34~1.36g/cm³의 외관밀도, 258~268mg H₂SO₄/g(oxide)의 산흡수도 등의 특성을 가진 산화납을 사용하였다[9,10].

2.4 페이스트 혼합과 숙성

상기 방식으로 제조된 산화납 분말에 황산과 양극판용 및 음극판용 배합제를 적정량 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 이때, 양극판 페이스트의 혼합 온도 조건을 90 $^{\circ}$ C 유지 하면서 혼합을 실시하였으며, 다른 시료는 페이스트의 온도가 60 $^{\circ}$ C이하로 유지되면서 혼합될 수 있도록 냉각장치를 가동하여 혼합하였다.

Table 1. Temperature Conditions of Paste Mixing and Curing

Sample No.	Paste A	Paste B	Paste C
Paste mixing	60 $^{\circ}$ C	60 $^{\circ}$ C	80 $^{\circ}$ C
Curing	45 $^{\circ}$ C	90 $^{\circ}$ C	90 $^{\circ}$ C

2.5 전지의 성능시험

시료 극판들을 사용하여 조립한 전지를 충전 완료한 후 전지를 25 $^{\circ}$ C로 유지하여 1시간 동안 방치하고 25A로 1.75V에 도달할 때까지의 방전 용량을 측정하였다. 또한, 각 시료별로 첫 방전 용량 측정 후 10.0A로 9시간 충전(이론 용량의 130%)하여 방전용량을 반복 측정 하였다. 이후, 10A의 전류로 방전용량의 150%를 충전한 후 2시간동안 방치하고 25A의 전류로 1.75V가 되도록 방전하는 것을 1 cycle로 하여 20 cycle을 반복 실시하여 각 시료 별로 용량 감소율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 페이스트 혼합 후 활물질 형성

Fig. 1은 페이스트 혼합온도를 60°C 조건에서 실시한 것과 80°C에서 혼합한 페이스트에 대하여 혼합 완료 후에 활물질의 상변화 상태를 조사하기 위하여 SEM을 이용하여 관찰하였다. 사진에서 볼 수 있는 것처럼 60°C에서 혼합된 활물질의 경우, 폭이 1~2 μm , 길이 2~5 μm 정도의 결정으로 성장하였음을 알 수 있다. 그리고 80°C에서 혼합된 활물질의 경우에는 길이가 약 10~20 μm 정도의 결정이 생성되었다.

이렇게 생성된 4BS는 고온숙성을 통해 일반적으로 생성되는 4BS가 약 50~100 μm 인데 비하면 그 크기가 약 1/5수준으로 매우 작았다. 이는 활물질이 80°C이상의 온도에서 4BS핵이 형성되고 고온에서 유지 시 지속적으로 4BS의 결정이 성장되어야 하나, 페이스트의 혼합과정 동안 활물질의 교반 및 분쇄에 의해서 결정의 성장이 방해를 받아 활물질을 작은 size로 형성하는 것으로 추정된다.

3.2 숙성 후 양극 활물질의 형성

Fig. 2은 60°C에서 혼합한 양극 활물질을 숙성조건 및 시간에 따라 활물질의 형상과 상태를 SEM으로 촬영한 것이다. paste A의 경우 45°C에서 저온숙성 한 것으로 숙성을 진행하여도 결정의 크기는 더 이상 성장하지 않고 3~5 μm 크기의 미세한 3BS가 생성됨을 볼 수 있다. 또한, 3BS 생성이 이미 완료되어 숙성 진행에

따른 변화는 거의 없었다.

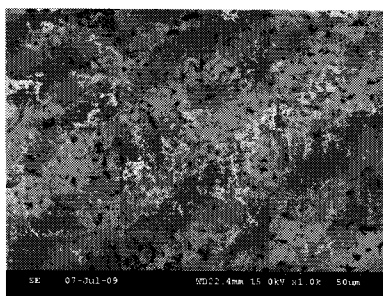
Paste B의 경우 90°C에서 고온 숙성한 것으로 초기 미세한 3BS가 생성되고, 숙성 진행 중 2hr이후에 결정이 50~100 μm 까지 성장하면서 4BS결정으로 변화된 것을 볼 수 있다. 또한, 그 4BS 결정의 수가 숙성 시간이 진행될수록 증가함을 볼 수 있다.

Fig. 3은 paste C의 경우로 80°C에서 혼합한 양극 활물질을 90°C에서 고온 숙성한 것으로 시간에 따라 활물질의 형상과 상태를 SEM으로 촬영한 것이다. 혼합 후에 생성되었던 10~20 μm 크기의 4BS가 숙성이 진행됨에 따라 그 크기는 크게 변화가 없었으나, 그 결정의 수는 숙성 시간이 진행될수록 증가함을 볼 수 있다.

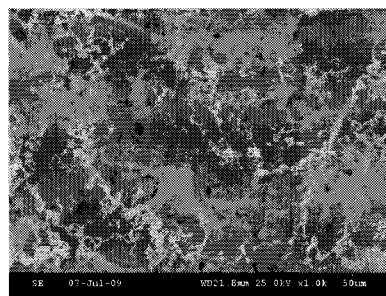
저온에서 숙성한 경우 3BS가 주 생성물이었고, 고온에서 숙성한 경우 4BS가 주 생성물이었다. 그리고 초기에 3BS를 생성시킨 60°C mixing 활물질의 경우 고온숙성에 의해(paste B) 4BS를 생성시켰으며, 그 크기도 50~100 μm 의 큰 결정이 생성되었다. 80°C mixing한 활물질의 경우 고온숙성을 하여도(paste C)결정의 수는 증가되나 혼합 후 생성된 4BS의 크기에는 변화가 없었다. 이는 혼합 후에 생성된 4BS의 경우 이미 그 결정의 성장이 완료되어 더 이상의 성장이 이루어지지 않았다.

3.3 혼합 및 숙성조건별 전지 성능

Fig.4는 혼합과 숙성조건에 따라 제조된 극판을 동일한 전기량으로 충전한 전지의 극판 내 구성 및 수명을 확인하기 위하여 보유용량(RC:



(a)



(b)

Fig. 1. SEM images showing 3BS and 4BS particles in paste after mixing at (a) 60°C and (b) 80°C.

Reservation Capacity) 반복 시험을 시행한 결과를 나타내고 있다.

이를 살펴보면, 초기에 paste A의 경우는 3BS 형성으로 가장 용량이 높았으나, cycle이 진행됨에 따라 그 폭이 가장 급격히 하강하여 초기에 용량이 감소되었음을 알 수 있었다.

Paste B의 경우는 조대한 4BS 형성으로 초기에는 용량이 낮았으나, cycle반복 진행 시 paste A에 비해서 용량 저하 속도가 완만하게

저하되었다.

Paste C의 경우에는 미립 4BS 형성으로 초기용량에서도 우수하고, cycle이 반복될 경우에도 용량저하가 가장 낮게 나타났다.

미립 4BS의 경우 cycle 반복 시에도 초기 용량 감소가 없는 이유는 작은 4BS의 네트워크 구조가 활물질 간의 결합력을 증대시켜 cycle 반복시험에서 우수한 성능을 나타내는 것이다.

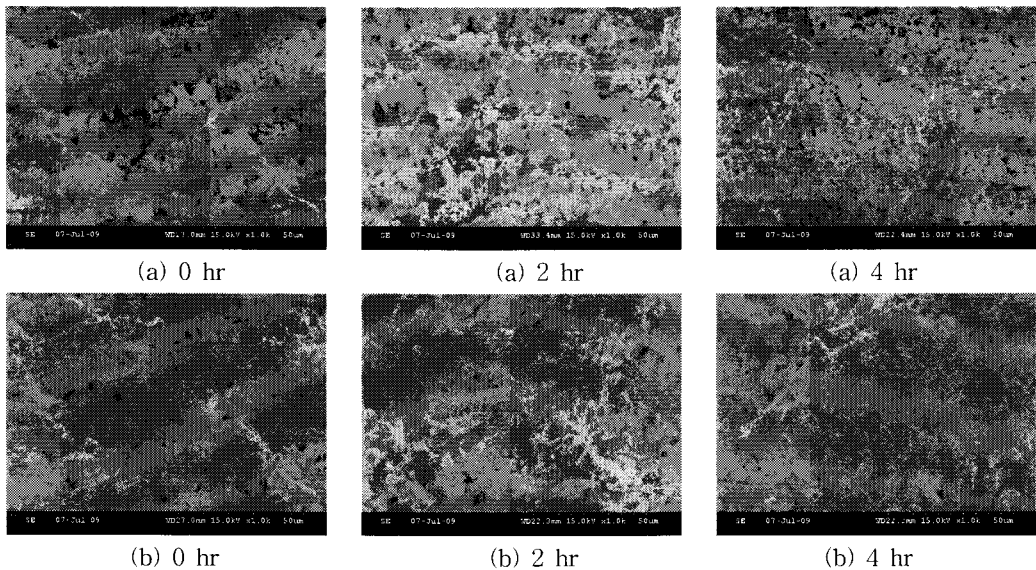


Fig. 2. SEM images of the positive active materials during different curing at 60°C paste mixing; (a) paste A (45°C curing), (b) paste B (80°C curing).

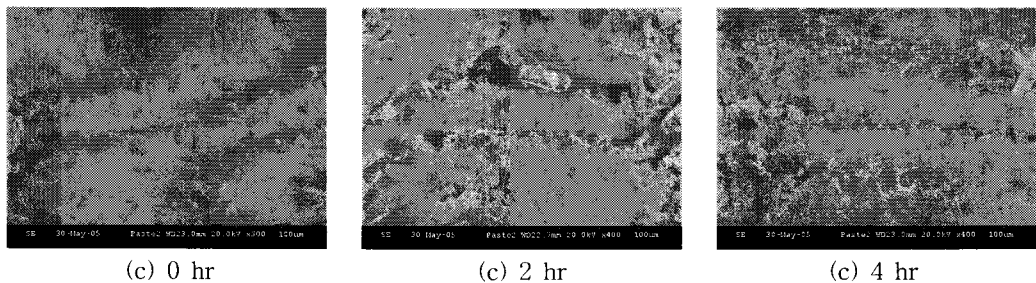


Fig. 3. SEM images of the positive active materials (mixing: 80°C) during curing; (c) 90°C curing (paste C).

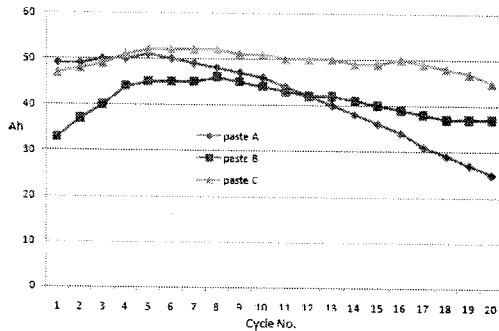


Fig. 4. Life cycle depending on the mixing-curing condition.

4. 결론

페이스트 혼합 시 저온(60°C)에서는 3~5 μm 의 3BS가 형성되었고, 고온(80°C)에서는 10~20 μm 의 미립 4BS가 형성 되었다. 이는 페이스트 결정의 성장이 혼합에 의한 교반 및 분쇄로 일방향의 결정성장을 억제하여 궁극적인 결정의 성장을 방해하여 납축전지 성능에 유리한 미립 4BS가 형성됨을 알 수 있었다.

숙성 온도조건에 따른 페이스트 활성물질의 상변화는 60°C 혼합과, 45°C 숙성 조건(Paste A)에서는 전형적인 3BS가 생성되었음을 알 수 있었으며, 60°C 혼합과 90°C 숙성 조건(Paste B)는 숙성 후 50~100 μm 의 조대한 4BS를 형성하였고, 80°C 혼합과 90°C 숙성조건(Paste C)는 10~20 μm 의 미립 4BS가 유지되는 것을 알 수 있었다.

수명예측을 위해 보유용량(R.C) cycle반복 시험을 실시한 결과, 3BS의 경우(paste A) 초기 용량 감소가 발생하였으나, 4BS의 경우에는 미립 4BS(paste C)가 조대한 4BS(paste B)에 비해 다소 향상된 cycle을 보였다. 이는 미립 4BS의 경우 조대한 4BS(paste B)에 비하여 활물질간의 결합력이 우수하고, 접촉 면적이 많아 부도체 층의 형성을 억제하여 sulfation을 방지하는 것으로 생각된다.

본 실험 결과로부터 납축전지의 양극 활성물질을 고온에서 혼합 후 미립 4BS를 형성할 경우 기존의 조대한 4BS에 비해 숙성시간의 단축이 가능하였고, 수명성능의 개선 효과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 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).
2. S. E. Affi, A. E. Saba and A. Y. Shenouda, Performance characteristics of lead oxides in pasted lead/acid battery electrodes, *J. Power Sources*, **46**, 285 (1993).
3. B. K. Ku and S. W. Jeong, A Study on the Curing of Positive Plate and Grid to Improve the Capacity of the Lead-Acid Batteries, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25(1)**, 41 (2008).
4. S. Laruelle, Grugeon-Dewaele, L. Torcheux and A. Delahaye-Vidal, The curing reaction study of the active material in the lead-acid battery, *J. Power Sources*, **77**, 83 (1999).
5. D. Pavlov, G. Petkova, M. Dimitrov, M. Shiomi, and M. Tsubota, Influence of Fast Charge on the Life Cycle of Positive Lead-Acid Battery Plates, *J. Power Sources*, **87**, 39 (2000).
6. B. K. Ku and S. W. Jeong, Effects of Curing Conditions on the Chemical Compositions of Positive Plate for Lead Acid Battery Plates, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(4)**, 347 (2006).
7. J. Wang, S. Zhong, H. K. Liu, and S. X. Dou, Influence of charge mode on the capacity and cycle life of lead-acid battery negative plates, *J. Power Sources*, **113**, 355 (2003).

8. C. Hongyu, W. YongZhong, L. Yourong, and D. Shuzhen, Study and application of several-step tank formation of lead/acid battery plates, *J. Power Sources*, **59**, 59 (1996).
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).