

납축전지 양극 Paste 첨가제에 관한 연구

정순욱 · 구본근[†]

금오공과대학교 정보나노소재공학과
(2010년 4월 22일 접수 ; 2010년 6월 19일 채택)

A Study on the Additive of Positive Paste 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 April 22, 2010 ; Accepted June 19, 2010)*

Abstract : The influence of red lead(Pb_3O_4) to curing and formation reaction properties when it was added in positive material of lead acid battery for vehicle use has been investigated. At the results, it was confirmed that the addition of red lead led 4BS crystal size to be smaller and increased the rates of 4BS formation and Pb consumption. Consequently the curing time was shortened to half compared with that of red lead-free one. In addition to this, the lead acid battery prepared by adding red lead showed 14% higher efficiency at the life cycle test than that without red lead.

Keywords : Lead Acid Battery, PAM, Curing, Life Cycle, Red Lead

1. 서론

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]. 현재 사용되는 납축전지는 주로 자동차의 SLI(Starting, Lighting, Ignition)용으로 이용되는 자동차용 납축전지와 전원장치 및 통신 산업용으로 사용되는 산업용 납축전지로 분

류된다.

자동차용 납축전지는 초창기에는 점등이 주목적이었지만 점차 시동, 각종 전동장치 및 음향기기 등에도 동시에 사용됨으로써 그 부하가 지속적으로 증가하고 있다. 이러한 자동차용 납축전지의 제조기술은 시대의 요청, 자동차 기술의 진보, 재료의 개발 및 생산 기술의 발전과 함께 향상되어 왔으며, 근래에는 시장 요구에 따라 무보수(MF : Maintenance Free) 납축전지의 수요가 급증하였다.

산업용 납축전지는 무정전 전원장치(UPS : Uninterruptible Power Supply), 통신용, 컴퓨터 및 각종 전자기기 등의 용도로 사용되어지고 있다. 밸브 조절형 납축전지(VRLA : Valve Regulated Lead Acid)전지가 개발되어 널리 활용되어지고 있다. 이런 밀폐형 납축전지는 크게

[†]교신저자 (E-mail : gbg999@kumoh.ac.kr)

두 가지 종류가 있다. 하나는 겔형 납축전지이고, 하나는 액함식 납축전지이다. 후자의 경우, 현재 세계적으로 소형 납축전지로서 보편화 되어 있지만, 낙도 등이나 큰 건물 등에 예비전원으로 사용할 수 있는 것은 전자의 경우가 보다 용이하다.[3]

본 연구에서는 액함식 밀폐형 납축전지 극판 활성물질을 제조하기 위한 페이스트 첨가제에 대한 연구하였으며, 양극 페이스트 첨가제로 광명단(Red lead : Pb_3O_4)을 사용하였다.

양극판 숙성 시 낮은 온도($70^{\circ}C$ 이하)에서 숙성된 3BS 활성물질은 입자가 $3\sim 10\mu m$ 로 미세하여 충전효율이 우수하여 초기성능은 우수하나, 기관과 활성물질의 결합력 저하로 조기용량 저하현상이 발생 된다[4]. 그러나 높은 온도($80^{\circ}C$ 이상)에서 숙성하여 생성된 4BS 활성물질은 기관과의 결합력이 우수하고 계면 전도성이 좋아져 조기 용량 감소 현상이 일어나지 않는다[5]. 그러나 활성물질의 조대화($50\sim 100\mu m$)로 초기 충전 효율이 떨어져 충전 전기량 및 충전 시간이 많이 소요되며, 충전률 저하로 인한 단전시간의 비중 불균일, 양극판 성장 등의 문제가 대두 되었다[6].

이러한 문제를 해결 하기위해 광명단을 첨가하여 충전시간을 단축하고 있으나 광명단이 극판 내에 첨가됨으로써 활성물질 결정구조 및 성분이 전지성능 및 수명에 미치는 효과에 관한 연구는 아직 미비하다[7].

따라서 본 연구는 산업용 납축전지에서 양극판에 첨가된 광명단이 제조공정과 수명성능에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

2.1 광명단(Red lead: Pb_3O_4)

광명단의 제조방법은 총 3단계로 구분되어지며, 1단계에서는 Pb를 사용하여 산화납(Lead oxide; PbO)을 제조하고, 2단계에서는 제조된 산화납을 사용하여 반응로에서 산화반응을 촉진시켜 광명단을 제조하였다. 마지막 3단계에서는 제조된 광명단을 분쇄하여 적정 크기, 산흡수도, 밀도를 조절하였다.

2.2 그리드 제조

본 연구에서 사용된 그리드는 Pb-Ca-Sn계

합금을 사용하여 중력 주조식으로 제작하였다. 그리드 합금의 조성은 $Pb-0.07\ wt.\%Ca-1.2\ wt.\%Sn$ 으로 제작하여 사용하였으며, 제작 방법은 그리드 금형에 중력방식으로 주조하는 제조공법을 적용하였다. 그리드 합금 제작 방법은 pure lead(99.97%)를 $490\pm 30^{\circ}C$ 에서 용해하여 용융납의 성분을 분석하고 Ca과 Sn을 $0.07\ wt.\%$, $1.2\ wt.\%$ 각각 용해로에 투입하고 균일한 합금화를 위하여 약 30분간 교반시킨 후 1시간 동안 안정화하여 원하는 조성의 합금을 제조하였다.

2.3 페이스트 혼합

본 연구에서 사용된 페이스트는 $99.97\ wt.\%Pb$ 의 순도를 가진 납을 Ball Mill Process로 제조하여 $76\pm 2\%$ 의 산화도와 $1.34\sim 1.36\ g/cm^3$ 의 외관밀도, $258\sim 268\ mgH_2SO_4/g(oxide)$ 의 산흡수도 등의 특성을 가진 산화납을 사용하였다[8,9].

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.

양극판용 페이스트 제조 시 광명단(Pb_3O_4)분말을 $10\ wt.\%$, $15\ wt.\%$, $20\ wt.\%$ 각각 혼합하여 각각의 특성을 비교 하였다.

2.4 극판의 숙성

납축전지 극판의 숙성반응은 높은 습도와 적정한 온도 분위기에서 숙성반응을 시켜주므로 활성물질은 다공성 상태로 전환되어진다. 또한, PbO 뿐만 아니라 페이스트 내에 잔류하는 금속 Pb를 $X\cdot PbO\cdot PbSO_4$ 로 변화시켜 미화성 활성물질(unformed active material)을 만드는 과정이다[10].

숙성반응 과정 중 저온조건에서는 3BS(3Pb

O · PbSO₄ · H₂O), 고온조건에서는 4BS(4PbO · PbSO₄)을 생성 시킨다[11]. 본 연구에서는 숙성 반응 후 4BS를 생성시키고자 고온(85±5°C)조건에서 숙성반응을 실시하였다.

2.5 숙성극판의 화성

숙성 반응이 종료된 극판을 전기적인 활성을 위해 화성(formation)반응 공정으로 화성극판을 제작하였다. 비중이 1.040인 황산 전해액에 1시간 침지 후 20시간 동안 통전하여 양극판에는 PbO₂, 음극판에는 해면상 Pb의 활성물질을 생성시켰다. 화성량은 400%(20시간을 전류의 충전량을 적용하였다. 화성반응 이후 Sb를 0.004 wt.% 함유한 시료와 광명단을 각각 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.% 함유한 양극판의 활성물질을 SEM 사진을 통하여 관찰하였다.

2.6 수명 성능시험

상기 방법으로 제작된 시료에 대하여, 방전심도 100%(DOD 100%) 충·방전 수명시험을 통하여 수명성능을 비교하였다. DOD 100% 충·방전 수명시험 방법은 25±5°C 온도 조건에서 0.1C₁₀(3.1Amper)으로 10.80V까지 방전 후 14.40 V 정전압, 최대 충전전류 10 A 조건으로 완전충전 하였으며, 이 과정을 1회로 하여 반복 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광명단 첨가에 따른 숙성반응 시간 변화

본 연구에서 페이스트 제조 시 광명단을 각각 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.% 첨가한 시료에 대해 활성물질을 13% 아세트산 용액에 녹여 Free lead를 습식 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 숙성이 종료된 시간을 측정한 결과,

Table 1에 나타난 바와 같이 광명단을 첨가하지 않은 시료 A1에 비해 A2는 3시간, A3는 7시간, A4는 12시간 단축되는 효과를 나타내었다.

또한 반응종료 시 활성물질의 수분을 측정한 결과, 1 wt.% 이하인 것을 확인하였다. 이는 광명단이 숙성 시 활성물질 반응에 관여하는 것으로 볼 수 있으며, 광명단이 숙성반응을 촉진시켜 반응 중 유지되는 수분의 증발량이 증가하였다는 것을 알 수 있다.

Fig. 1은 각각의 시료들에 대하여 4BS 형상과 그 크기를 SEM으로 촬영한 것이다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 광명단을 첨가한 양에 따라 숙성 종료 시간이 다르지만 4BS의 형상과 그 크기는 차이점이 없다는 것을 알 수 있다.

3.2 광명단 첨가에 따른 화성반응 변화

화성반응 후 각 시료들의 활성물질을 SEM으로 촬영한 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 광명단을 첨가한 시료(Fig. (b),(c),(d))는 양극 활성물질인 PbO₂가 생성이 되었으나 광명단을 첨가하지 않은 시료(Fig. (a))는 생성된 PbO₂ 사이에 PbSO₄ 결정이 생성된 것을 알 수 있다. 이는 광명단이 양극 활성물질의 화성반응에서 PbO₂ 생성에도 관여한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 화성반응이 종료된 양극 활성물질 A1, A2, A3시료에 대하여 X-ray 회절 Pattern을 나타낸 것이다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 광명단이 첨가된 A2, A3시료는 광명단이 첨가되지 않은 A1시료에 비해 PbSO₄ peak 강도가 낮은 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 2의 SEM 사진에서 나타난 바와 같이 화성반응 중 광명단의 첨가에 따라 화성효율이 높다는 것을 알 수 있다.

Table 1. The Analysis Results of Free-Lead in Positive Active Material

Items	A1	A2	A3	A4
Red lead(wt.%)	0	10	15	20
Free-lead(wt.%)	1.82	1.89	1.78	1.82
Curing time(hrs.)	33	30	26	21

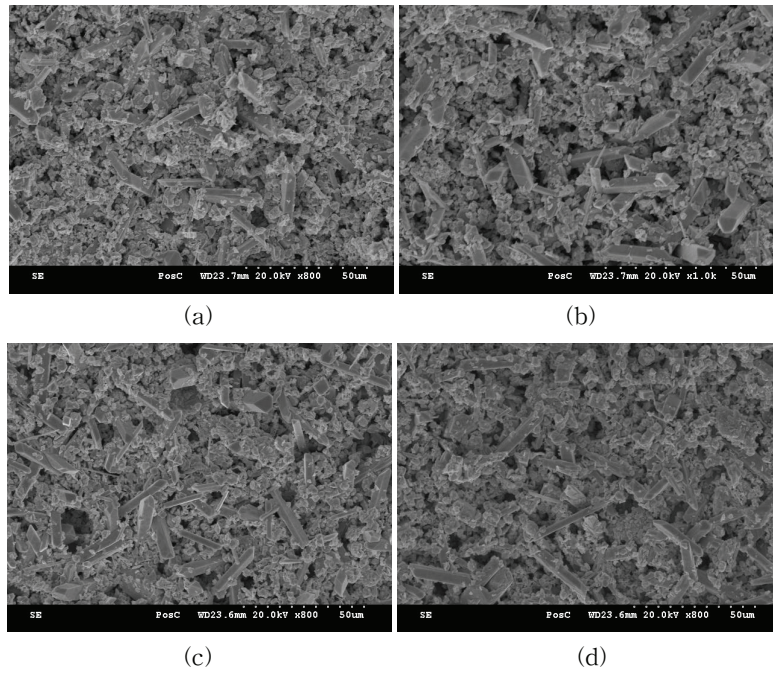


Fig. 1. SEM observations of active material after curing: (a) A1 sample (b) A2 sample (c) A3 sample (d) A4 sample.

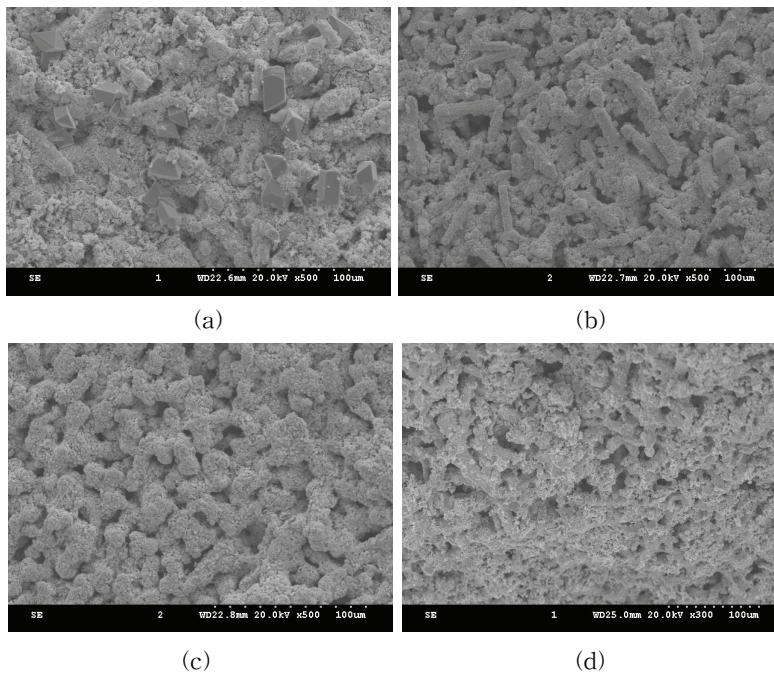


Fig. 2. SEM observations of positive active material after formation:(a) A1 sample (b) A2 sample (c) A3 sample (d) A4 sample.

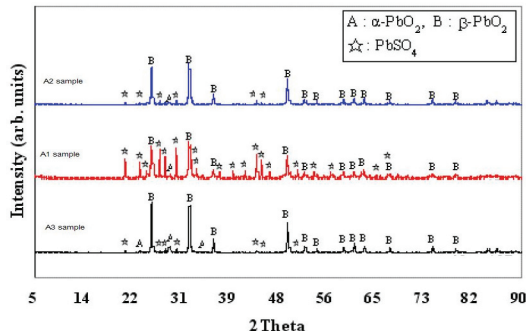


Fig. 3. XRD Patterns of the active materials after the formation.

3.4 수명 시험

광명단이 첨가되지 않은 시료(A1)와 광명단이 첨가된 시료 (A2 : 10 wt.%, A3 : 15 wt.%, A4 : 20 wt.%) 로 제작된 12V 31AH 납축전지를 방전심도 100% (DOD100%) 사이클 수명시험을 실시하였다. 시험 방법은 3.1Amper (0.1C₁₀) 로 방전용량 측정 후 24시간 동안 정전압 충전을 실시하였다. 이것을 1 회로 하여 시험을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 나타낸 결과와 같이 광명단이 첨가된 시료들(A2, A3, A4)이 광명단이 첨가되지 않은 시료(A1)에 비하여 용량의 하락폭이 완만하였으며, A1 시료의 경우 급격한 용량의 하락을 가져와 131회째 60%의 용량을 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 광명단이 첨가되지 않은 시료는 충방전 효율이 낮아 초기에 수명이 종료되었다는 것을 알 수 있다.

광명단이 첨가된 시료(A2, A3, A4)들은 각각 151회, 153회, 149회째 60%의 용량으로 충방전 시험이 종료 되었으며, 광명단 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.% 첨가에 따른 차이점은 거의 없는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 양극관의 활성물질에 첨가된 광명단은 숙성반응 및 화성반응 효율 향상과 함께 활성물질의 이용효율도 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

한편, 이러한 결과는 고온 숙성 시 활성물질 표면에 생성되는 광명단의 경우 납축전지 성능에 악영향을 미친다고 발표하였으나[10], PbO 분말에서 제조된 광명단을 페이스트에 첨가 시에는 납축전지 성능을 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

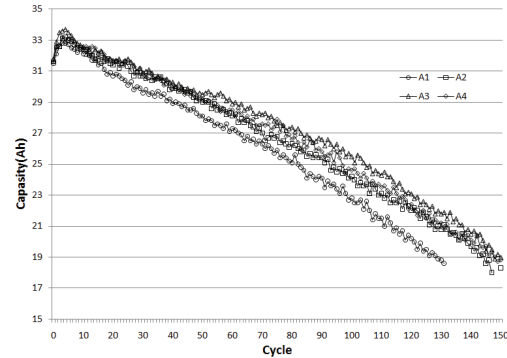


Fig. 4. The results of DOD100% life cycle test.

4. 결론

산업용 납축전지인 밸브 조절형 납축전지 (VRLA)의 수명을 향상시킬 목적으로 PbO분말에 광명단을 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.% 첨가하였고, 첨가된 광명단은 양극 활성물질의 숙성반응과 화성반응 및 수명성능에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 숙성반응 중 광명단이 첨가된 양극 활성물질은 광명단이 첨가되지 않은 양극 활성물질에 비하여 반응 종료시간이 단축된다는 것을 알 수 있었다. 광명단이 10 wt.%첨가된 시료는 3시간, 15 wt.% 첨가된 시료는 7시간, 20 wt.% 첨가된 시료는 12시간 빠른 반응속도를 나타내었다.
2. 화성반응이 종료된 양극 활성물질을 X-rd 회절분석과 SEM으로 관찰한 결과, 광명단이 첨가되지 않은 시료는 양극 활성물질인 PbO₂와 함께 PbSO₄가 다량 존재하고 있는 것을 확인되었으나, 광명단이 첨가된 시료에서는 아주 미량 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 광명단이 화성반응 효율을 향상시켜 양극 활성물질인 PbO₂를 생성시키는 반응 효율을 향상 시킨다는 것을 알 수 있었다.
3. 방전심도 100% 기준으로 충방전 수명시험 결과, 광명단을 첨가한 시료가 첨가하지 않은 시료보다 수명성능이 더 우수하여 14%

이상 높게 나타난 것을 알 수 있다. 그리고 수명성능 향상에는 광명단의 첨가량의 변화가 성능에 크게 영향을 미치지 않고 있다는 것을 알 수 있다.

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. R. Wagner, Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries in different applications, *4th European lead battery conference*, p.p 153-162 (1995).
4. Jeong Soon-Wook, Ku Bon-Keun, Effects of 4BS Crystal Size on the Positive Plate Behavior in Lead Acid Battery, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26**, No.3, 335 (2009).
5. S. Laruelle, Grugeon-Dewaele, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, The Curing Reaction Study of the Active Material in the Lead Acid Battery, *J. Power Sources*, **77**, 83 (1999).
6. Jenn-shing Chen, L. F. Wang, Effect of Curing on Positive-Plate Behaviour in Electric Scotter Lead/Acid Cells, *J. Power Sources*, **70**, 269 (1998).
7. D. Pavlov, Lead/Acid Battery Positive Plates Manufactured from $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ Pastes Prepared from Lead Oxide and Red Lead, *J. Power Sources*, **31**, 189 (1990).
8. J. E. Dix, A Comparison of Barton-pot and Ball-mill Processes for Making Lead Oxide, *J. Power Sources*, **19**, 157 (1987).
9. D. P. Boden, Improved Oxides for Production of Lead/Acid Battery Plates, *J. Power Sources*, **73**, 56 (1998).
10. Ku Bon-Keun, Jeong Soon-Wook, Effects of Curing Conditions on the Chemical Compositions of Positive Plate for Lead Acid Battery Plates, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**, No.4 347 (2006).
11. 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).