

# 인hibiter 添加에 의한 鉛蓄電池의 性能 向上에 관한 研究

朴景和\* · 金晟鍾\*\* · 文慶萬\*\*

韓國海洋大學校

(1997년 12월 19일 접수)

## A Study on the Property Improvement of a Lead-Acid Battery by Inhibitor Addition

Kyung-Wha Park, Seong-Jong Kim and Kyung-Man Moon

Korea Maritime University

(Received December 19, 1997)

### Abstract

Lead-acid battery is being most widely used with secondary battery because of its low price, and long life cycles. But According to using for a long time, its voltage, capacity, and recovery ability is decreased gradually. Therefore there are many papers about improving the property of a lead-acid battery. One of them is to slow down sulfation due to formation of inner PbSO<sub>4</sub> by adding inhibitor to electrolyte, however it was not well known what is inhibitor's composition and its role acting on both cathodic and anodic electrode because of its know-how of every country and companies.

The purpose of this paper is to study about improvement of property of lead-acid battery by adding one of the inhibitor to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte.

### 서 론

이차 전지의 종류로서는 연축전지 외에도 알카라인이나 Ni-MH등 여러가지가 있다. 새로이 개발된 2차 전지들은 뛰어난 성능을 가지고 있지만, 1895년 프랑스의 가스통 플라테에 의해 발명된 연축전지가 매우 간단하면서도 높은 전압을 비교적 싸게 공급할 수 있다는 점에서 지금까지 가장 널리 쓰이고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 이 연축전지도 상당히 안정적이기는 하지만 장기간의 사용이나 지나친 방전등

여러가지 원인에 의해 성능과 수명이 저하된다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 연축전지의 전해액에 특정의 인히비터를 첨가하여 축전지의 성능향상에 미치는 영향에 대하여 연구·고찰하였다. 실험방법에 있어서 연축전지의 성능향상도를 체크하기 위하여 가속수명시험을 통해 연축전지의 성능을 어느정도 향상시킬 수 있는지를 측정하고, 다음으로 양극판과 음극판에 대한 분극 곡선을 측정하여 인히비터가 양극과 음극의 분극 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서 함께 관찰하였으며 또한 SEM

\* 한국해양대학교 재료공학과 대학원  
\*\* 한국해양대학교 기관공학과 대학원  
\*\*\* 한국해양대학교 재료공학과 교수

사진을 통하여 표면의 결정입자의 크기에 대해서 관찰하였다.

### 실험방법

본 실험에서는 인히비터가 연축전지의 성능 향상에 끼치는 영향을 알아보기 위해서 38% 농도의 황산용액에 인히비터의 첨가량을 0.32g, 0.64g, 0.96g, 그리고 1.28g로 각기 달리하여 첨가한 다음, 단기간의 가속수명 충·방전 사이클을 측정해서 각각의 사이클에서 연축전지 셀의 전압을 비교하였다. 그리고 인히비터가 연축전지의 양극판(PbO<sub>2</sub>)과 음극판(Pb)의 분극 특성에 미치는 영향과 특히 어느 극에 주로 영향을 미치는가를 알아보기 위해 분극곡선을 측정하였으며, 끝으로 극판의 표면을 SEM으로 관찰하여 PbSO<sub>4</sub>결정의 크기를 비교 고찰하였다.

#### 1. 단기간의 가속수명시험

가속수명 시험은 실제의 사용 조건 보다 가혹한 조건하에서 시험함으로써 시험시간을 단축하는데 있다.<sup>1)</sup> 본 실험에서 고려한 실제 사용조건은 자동차용 연축전지이다.

자동차용 연축전지는 일반적인 사용 조건하에서는 전압이 상당히 안정적으로 나타나기 때문에 성능의 변화정도를 관찰하려면 상당한 시간이 걸린다. 따라서 성능향상에 미치는 정도를 알기 위해서는 가속수명시험을 하여야 한다.<sup>3)</sup>

가속수명시험은 언급한 가속 인자들중 한 가지나, 두 가지이상을 실제 사용 조건보다 더욱 가혹한 상태로 축전지에 가해 줌으로써 축전지의 수명을 단축시키는 것이며 가급적 실제의 사용조건과 유사하여야 한다는 조건이 있다.<sup>1)</sup>

#### 1.1 가속수명조건 설정

방전 종지 전압은 일반적으로는 한 셀당 1.75V이다. 그러나, 실제 연축전지의 그 값은 방전 전류의 크기와 방전 시간에 따라 달라지게 되는데, 방전전류값이 크고, 방전 시간이 짧을수록 방전 종지 전압값은 낮아지게 된다.<sup>4)</sup>

Table 2.1 Time schedule of charging and discharging test

	Voltage	Ampere	Time
Discharge	1.5V	5A	70min
Rest time			10min
Charge	2.5V	2.5A	10min
Rest time			10min

#### 2.1.2 시편, 전해액, 그리고 인히비터

제품명	Atlas Lead-Acid Battery PT100
용량	12V, 100Ah
시편의 상태	극판에 납분말을 화성만 시킨 상태로서, 황산용액에 침지되지 않은 것.(시중에 유통되는 것은 보통 황산용액에 침지되어 나옴.)
시편의 갯수	양극판(PbO <sub>2</sub> ) 1장 음극판(Pb) 2장
인히비터	첨가량 0.00g, 0.32g, 0.64g, 0.96g, 1.28g
전해액	비중 1.28의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 용액 - 온도 25℃

#### 1.2 가속수명사이클의 측정

Fig. 2.1은 가속수명시험의 순서이고 Fig 2.2는 가속수명시험의 실험장치의 개략도이다.

연축전지의 셀(Cell)은 25℃의 온도를 유지하기 위해 항온조에 침지시켰고, 충·방전 실험장치는

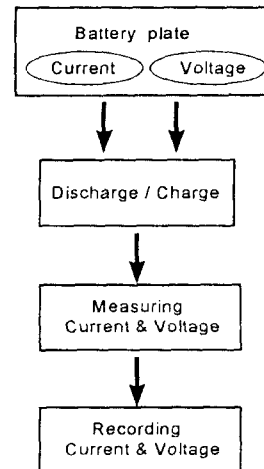


Fig 2.1 Diagram of experimental system

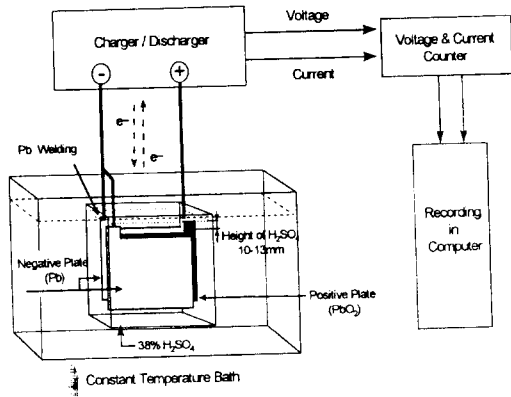


Fig. 2.2 Diagram of experimental system

Hokuto Denko사의 HBJ2010를 사용하였으며, 전압은 1 point/10sec의 속도로 기록하였다. 그리고 전압과 전류의 변화를 기록하기 위하여 Computer기판을 별도로 제작하여 Counter에서 읽은 값을 바로 Computer에 기록하였다.

## 2. 분극곡선

인히비터가 양극과 음극의 분극 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 가속 수명 시험때와 같이 농도 38%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에 동일한 분량의 인히비터 (각각 0.32g, 0.64g, 0.96g, 그리고 1.24g)를 첨가하여 음극판과 양극판에 대해 양극 분극 곡선과 음극 분극 곡선을 각각 측정하였다.

### 2.1 실험조건

아래의 Table 2.2는 분극 곡선을 측정하기 위해 설정한 초기 조건이다.

Table 2.2 Initial Conditions for Polarization Curves' drawing

Anodic Curve		Cathodic Curve	
Scan Rate	5 mV/sec	Scan Rate	5 mV/sec
Reaction Area	1 cm <sup>2</sup>	Reaction Area	1 cm <sup>2</sup>
Initial Potential	+ 1.0V	Initial Potential	- 0.05V
Final Potential	- 0.5V	Final Potential	+ 1.5V

Electrolyte : 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Amount of Adding Inhibitor : 0.32g, 0.64g, 0.96g, 1.28g

2.2 분극 곡선을 측정하기 위한 시편의 처리  
연축전지의 시편은 전해액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과의 접촉 면적을 늘리기 위해 표면이 다공질로 되어 있어 일정한 시험편의 표면적을 얻는 일은 쉽지 않다. 따라서 시편의 표면을 아크릴 수지로 방수 처리하고 여러번 덧칠을 해야했다.

아래의 그림은 1cm<sup>2</sup>의 표면적을 가지도록 제작한 시험편의 개략도이다.

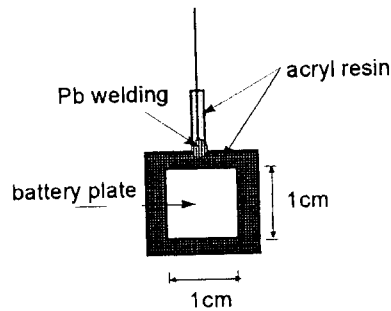


Fig.2.3 Test specimen for cathodic and anodic polarization curves' drawing

## 실험결과 및 고찰

### 1. 인히비터 첨가 유무에 의한 총·방전 특성 비교 및 고찰

Fig. 3.1은 인히비터를 첨가하지 않은 상태에서 제 1~5사이클까지의 총방전 실험의 결과이다. 제 1사이클에서는 방전 전압이 극히 완만하게 하강하고 있음을 알 수 있다. 즉 70분간 방전종지 설정전압(1.5V)까지 도달하지 않고 최종 70분이 되는 순간의 방전 전압은 1.85V정도였다. 그러나 제 2사이클에서는 방전 시간이 30분이 되면서 방전종지 설정전압에 도달하였으며 30분에서 70분까지 1.5V를 유지하였다. 그리고 5A의 방전 전류가 방전종지 전압을 유지하기 위하여 떨어지기 시작하는 시각은 방전시작 후 58분 정도였다. 그리고 70분이 되었을 때의 방전 전류는 2.6A였다. 그리고 제 3, 4, 5 사이클로 갈수록 배터리의 성능이 현저하게 저하하였음을 알 수 있다. 또한 제 3사이클에서는 그림에서 알 수 있듯이 방전 시작후 3분이

경과된 후 방전 전압이 급격히 하강하여 방전종지 전압에 도달하였으며 제 4, 5 사이클에서는 그 현상이 더욱 현저하게 나타났음을 알 수 있었다.

70분에서 80분까지 10분간 휴지 시간을 가진 후 80분에서 90분까지 10분간 충전하였을 때의 전압 변동은 제 1사이클에서는 점차 상승하는 양상을 보이고 있으며 제 2, 3, 4, 5사이클에서는 점차 하강하는 모습을 알 수 있다. 그리고 0.32g~1.28g의 인히비터를 첨가한 경우의 사이클도 Fig. 3.1과 비슷한 양상을 띄었다.

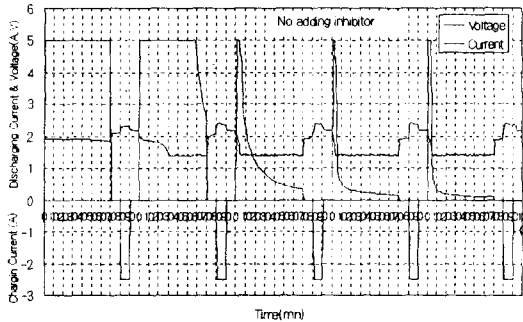


Fig. 3.1 Variation of voltage and current with charging and discharging cycles

Fig. 3.2는 인히비터 첨가 유무에 따른 제 1사이클에서 방전 전류 5A의 경우의 시간의 경과에 따른 방전 전압 변화를 보여주고 있다.

그림에서 알 수 있듯이 0.64g의 인히비터를 첨가하였을 경우가 방전전압의 하강정도가 가장 적었음을 알 수 있으며 두 번째로 무첨가이며 가장 나쁜 경우가 0.96g첨가임을 알 수 있다.

Fig. 3.3은 제 2사이클에서 방전 전류 5A의 경우의 인히비터 첨가 유무에 따른 방전 전압 변화를 보여주고 있다. 인히비터를 0.64g 첨가한 경우 방전종지전압 1.5V까지 도달하는 시간이 64분으로 가장 길었으며 인히비터 무첨가의 경우 30분으로 가장 짧았음을 알 수 있다.

Fig. 3.4는 제 3사이클의 경우를 비교한 결과이며 전반적으로 인히비터 0.64g을 첨가한 경우가 방전종지전압까지 걸리는 시간이 가장 긴, 즉 방전 특성이 가장 양호함을 알 수 있었다.

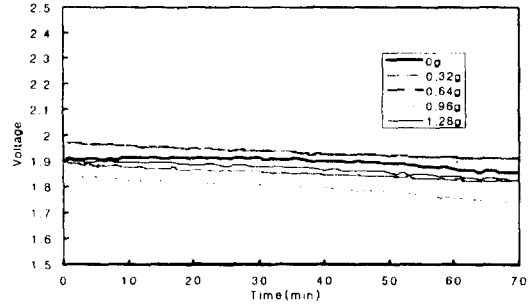


Fig. 3.2 Variation of discharge voltage as a function of discharging time during the 1st cycle

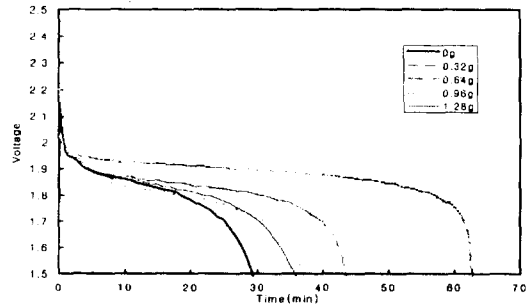


Fig. 3.3 Variation of discharge voltage as a function of discharging time during the 2nd cycle

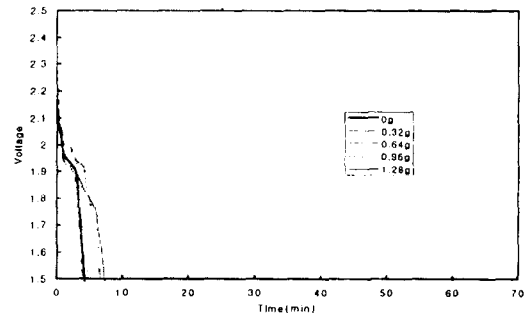


Fig. 3.4 Variation of discharge voltage as a function of discharging time during the 3rd cycle

Fig. 3.5는 제 2사이클의 경우 인히비터 첨가 유무에 따른 배터리 용량을 비교한 결과이다 그림에서 알 수 있듯이 0.64g을 첨가한 경우가 가장 높은 배터리 용량을 나타내었으며, 두 번째로 0.32g이었으며 0.96g, 1.28g 그리고 무첨가 순으로 용량이 저하되었다.

결과적으로 인히비터를 적당량 첨가하면 배터리의 방전 특성을 현저하게 향상시킬 수 있었으나 첨가량이 적거나 과량의 경우에는 오히려

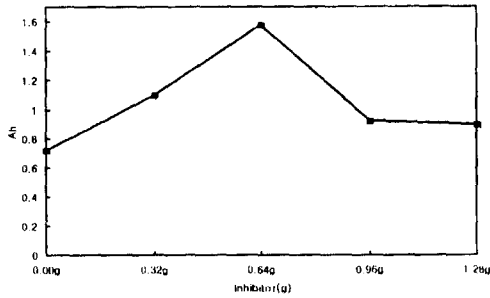


Fig. 3.5 Variation of battery capacity with adding inhibitor

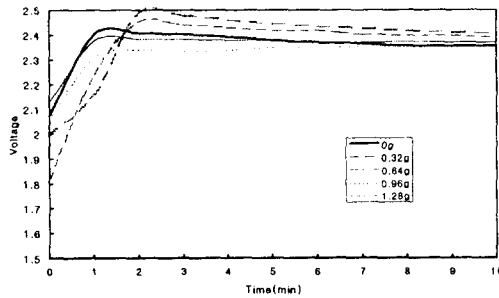


Fig. 3.6 Variation of charging voltage as a function of charging time during the 2nd cycle

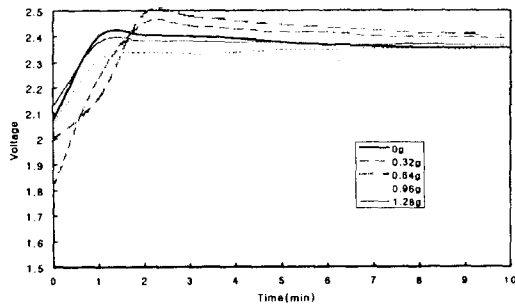


Fig. 3.7 Variation of charging voltage as a function of charging time during the 3rd cycle

성능 저하 및 특별한 성능 향상 효과가 없음을 본 실험을 통하여 알 수 있었다.

Fig. 3.6은 제 2사이클에서 충전 전압변화를 나타내고 있다. 제 2사이클에서는 0.64g첨가한 경우가 가장 충전 전압이 높았으며 무첨가 및 0.96g의 경우가 비교적 낮은 충전전압을 나타내고 있다.

Fig. 3.7은 제 3사이클에서의 충전전압변화를 나타내고 있다. 제 3사이클에서도 0.64g의 경우가 가장 높은 충전전압을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

이상의 결과에서 충전전압의 특성도 인히비터를 첨가함으로써 향상되고 있음을 알 수 있고 특히 0.64g의 경우가 전반적으로 양호한 성능향상 효과가 있다고 사료되어진다.

## 2. 인히비터 첨가에 따른 양극과 음극의 분극특성 비교 및 고찰

지금까지 인히비터의 첨가에 따른 충전 전압 및 방전용량의 변화를 비교 및 고찰하였다. 인히비터를 첨가함으로써 충전 특성이 향상됨을 알 수 있었으나 구체적으로 그 원인에 대해서 알 수 없었다. 따라서 본 실험에서는 양극과 음극의 분극 특성을 고찰함으로써 그 원인을 분석하고 동시에 인히비터의 첨가가 양극과 음극의 어느 극에 더욱 영향을 미치고 있는지에 대해서도 검토하였다. 배터리의 경우 부하를 걸면 양극은 음분극이 일어나서 전위 강하를 가져오며 음극은 양분극이 일어나 전위 상승을 가져와서 결과적으로 양극과 음극의 단자 전압은 Fig. 3.8에서와 같이 줄어들게 된다. 따라서 부하를 걸었을 때 양극과 음극 어느 극에서나 분극이 적게 일어나서 전위의 상승 또는 하강이 없는 것이 가장 양호한 상태라 할 수 있을

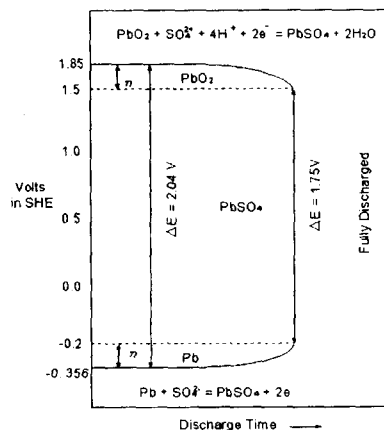


Fig. 3.8 Potential variations in the positive and negative battery plates during a discharge period

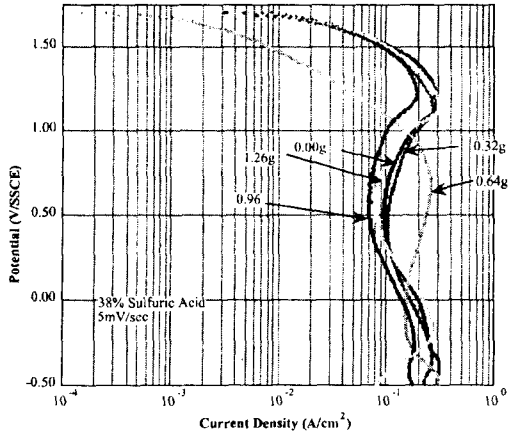


Fig. 3.9 Cathodic polarization curves for positive plates (PbO<sub>2</sub>) in adding different amount of inhibitor

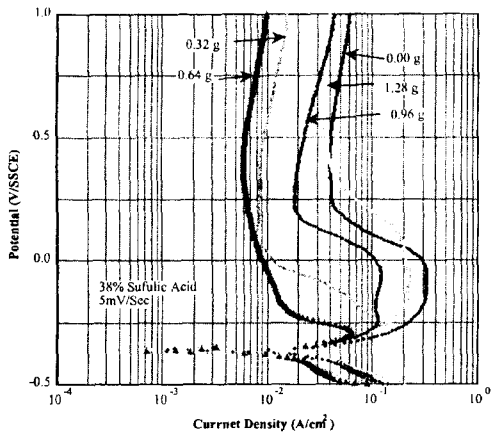


Fig. 3.10 Anodic polarization curves for negative plates (Pb) in adding different amount of inhibitor

것이다.

Fig. 3.9는 인히비터의 첨가 유무에 따른 양극의 음극 분극 곡선이다.

양극의 음극분극곡선에서 일어나는 화학 반응식은 Fig. 3.8에서 알 수 있듯이  $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ 의 환원반응이 일어난다고 있음을 알 수 있다.

그림에서 알 수 있듯이 분극 곡선상 공급전류밀도  $10^{-1} A/cm^2$  까지 인히비터를 가장 많이 첨가한 1.26g의 경우와 무첨가의 경우가 비교적 음분극이 적게 일어나고 있음을 알 수 있었다. 그리고 0.64g

을 첨가한 경우가 음분극이 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.10은 인히비터 첨가 유무에 따른 음극의 양극 분극 곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이 인히비터를 첨가하지 않은 경우와 1.28g 첨가한 경우가 분극 곡선상의 피크전류밀도가 가장 높고, 부동태 유지 전류밀도도 가장 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그리고 0.64g의 경우가 피크전류밀도가 가장 적었음을 알 수 있다. 예를 들면 분극곡선상  $0.05A/cm^2$ 에서의 분극전위값을 비교하면 0.64g이 가장 적고, 0.32g, 0.96g, 무첨가, 1.28g 순으로 높은 분극전위값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3.9에서는 0.64g의 경우가 가장 음분극이 컸으며 1.28g의 경우가 분극값이 가장 적었다. 그런데 전술한 바와 같이 충방전 특성실험에서는 0.64g의 경우가 가장 좋은 결과가 나왔음을 고려할 때 0.64g의 인히비터 첨가는 양극의 음분극특성에 영향을 주기보다는 음극의 양분극 특성에 큰 영향을 미쳐 축 양극의 분극을 억제하는 힘이 강해서 결과적으로 양호한 충방전 특성효과를 가져오는 것으로 사료된다.<sup>5)</sup>

### 3. 음극과 양극의 표면 SEM결과에 대한 고찰

지금까지 인히비터의 첨가에 따른 충방전 특성의 원인을 규명하기 위하여 일차적으로 양극과 음극의 분극 특성을 고찰하였다. 그 결과 인히비터는 양극보다 음극의 분극특성에 영향을 더욱 미친다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 음극의 분극특성을 좋게 하는 원인에 대해서 구체적인 원인 분석을 할 필요가 있다고 사료되어진다. 따라서 충방전 실험이 끝난 양극과 음극의 표면을 SEM사진을 통하여 고찰함으로써 그 원인 분석에 접근할 수 있다고 생각되어진다.

Fig. 3.11은 양극판의 SEM사진이다.

(a)는 무부하상태 즉 충방전실험을 하지 않은 상태인데 표면에는 PbO<sub>2</sub>의 미세한 분말 입자가 불규칙하게 배열되어 있음을 알 수 있다.

(b)는 인히비터를 첨가하지 않은 상태에서 제 8 사이클을 거친 양극판의 SEM사진이다. PbO<sub>2</sub>의

환원반응에 의해서 생성된  $PbSO_4$ 의 결정입자가 뚜렷하게 존재하고 있음을 알 수 있다. 충방전을 계속할 수록  $PbSO_4$ 의 핵생성과 성장이 반복되어 결과적으로 큰 입자의  $PbSO_4$ 가 형성된 것으로 사료된다.

(c)는 인히비터를 0.32g 첨가한 경우의 SEM사진이다.  $PbSO_4$ 의 결정입자가 생성되었으나 크기는 무첨가보다 적었으며  $PbO_2$ 의 분말도 상당량 보여지고 있음을 알 수 있다.

(d)는 0.64g을 첨가한 경우이며  $PbSO_4$ 의 결정은 미세하나 비교적 많으며  $PbO_2$ 의 분말 입자도 눈에 띈다.

(e), (f)는 각각 인히비터 0.96g, 1.28g씩 첨가하였을 경우이다.  $PbSO_4$ 의 결정립이 선명하게 나타나고 있으며 간헐적으로  $PbO_2$ 의 분말 입자도 보인다. 그리고 전반적으로 인히비터를 첨가함으로써  $PbSO_4$ 의 결정입자가 비교적 적고 미세해짐을 알 수 있었다.

Fig 3.12는 음극의 표면 SEM사진이다.

(a)는 무부하상태의 사진인데 표면에는 미세한 Pb의 분말 입자가 무수히 산재하고 있음을 알 수 있다.

(b)는 인히비터 무첨가에서 8사이클의 충방전 실험을 거친 후 찍은 표면 SEM사진이다.  $PbSO_4$ 의 결정립이 여기저기 산재하고 있으며 Pb의 미세한 분말도 상당량 존재하고 있음을 알 수 있다.

(c)는 0.32g의 인히비터를 첨가한 경우의 표면 SEM사진이다.  $PbSO_4$ 의 결정이 미량 존재하고 있음을 알 수 있으며 Pb의 미세한 분말이 다량 산재하고 있음을 알 수 있다.

(d)는 0.64g의 인히비터를 첨가한 경우의 표면 SEM사진이다.  $PbSO_4$ 의 결정은 거의 보이지 않고 있으며 Pb의 미세한 분말이 다량 산재하고 있음을 알 수 있다.

(e)와 (f)는 각각 0.96g, 1.28g이 인히비터를 첨가한 경우의 표면 SEM사진이다.  $PbSO_4$ 의 미세한 결정입자가 나타나고 있으며 동시에 Pb의 미세한 분말도 혼재하고 있음을 알 수 있다.

이상의 표면 SEM사진 결과에서 인히비터를 첨가함으로써  $PbSO_4$ 의 결정 입자는 미세해지고 있음을 알 수 있었고 특히 0.64g의 인히비터 첨가

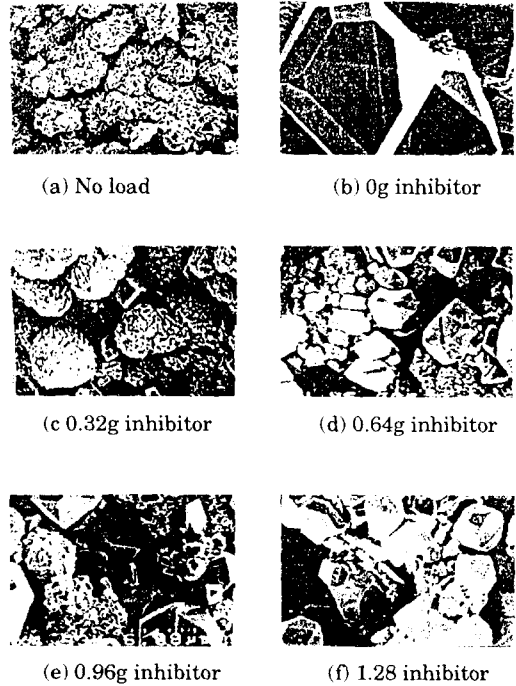


Fig. 3.11 SEM photographs of positive plates in adding inhibitor

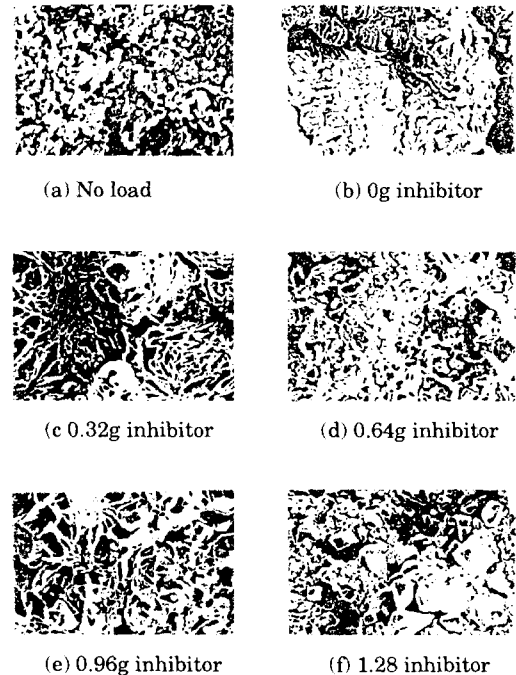


Fig. 3.12 SEM photographs of Negative plates in adding inhibitor

시에는 양극의 표면에는  $PbSO_4$ 의 결정이 여기저기 산재해 있었으나 음극의 표면에는 결정이 거의 보이지 않고 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 음극의 양극 분극 곡선상의 분극전위가 저하한 것은 미세한 Pb 분말의 표면적이 증대하여  $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e$ 의 반응에 따른 활성화 분극 및 부동태 형성에 따른 저항 분극이 감소한 것에 그 원인이 있다고 사료되어진다.

## 결 론

지금까지 인히비터 첨가에 따른 충방전 특성 실험과 분극 특성 측정 및 표면의 SEM사진의 결과를 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 인히비터의 첨가는 무첨가에 비해서 충·방전 사이클의 특성이 향상된 결과를 얻을 수 있었다.
- 2) 0.64g의 인히비터를 첨가했을 경우 1cycle과 2cycle에서 납축전지의 용량이 현저하게 향상된 결과를 얻을 수 있었다.
- 3) 충전 사이클의 특성을 비교해 볼때 전반적으로 인히비터를 첨가 한 경우가 무첨가 보다 높은 충전 전압을 얻을 수 있었다.
- 4) 0.64g의 인히비터를 첨가했을 경우 음극의 분

극 특성은 향상되었으나 양극의 분극 특성은 오히려 악화되었다는 사실을 분극 곡선을 통하여 알 수 있었다.

- 5) SEM사진의 결과 전반적으로 인히비터를 첨가함으로써 표면에 잔류하는  $PbSO_4$ 의 결정체의 크기가 현저하게 적었음을 알 수 있다.
- 6) 본 연구의 결과에 의하면 인히비터의 첨가는 양극보다 음극의 분극 특성을 향상시키는 데 중요한 역할을 한 것으로 사료된다.

## 참고문헌

- 1) 한국표준연구소, 정밀측정및 응용기술 개발 이차전지의 가속수명시험 및 성능평가 기술개발, 1990
- 2) Joji Yamashita, Hiroshi Yufu and Yuji Matsumaru, Study on the Sulfation in Lead-Acid Batteries During Prolonged Storage, Denki Kagaku No.10, p842, 1988
- 3) 김인곤, 강홍열, 태양광 발전용 축전지의 연구개발현황, 전기학회지 p 33, 35, Vol.39 No.10, October, 1990
- 4) 圭川 貢男, 鉛蓄電池の放電終止電壓 p25~28, 第10回 電池討論會, 1986
- 5) T.Osaka, N. Oyama, T.Ohsaka, 장재만, 이치우 공역, 전기화학측정법 p25, 26, 자유 아카데미, 1994