

황산 겔 전해질을 사용한 차세대 대체에너지용 밀폐형 납축전지에 관한 연구

박근호[†] · 주찬홍

창원대학교 화공시스템공학과
(2004년 2월 9일 접수 ; 2004년 4월 26일 채택)

A Study on the Valve Regulated Lead-Acid Battery using Sulfuric Acid Gel Electrolyte for New Generation Substitution Energy

Keun-Ho Park[†] · Chan-Hong Ju

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,

Gyeongnam Changwon 641-773, Korea

[†]e-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr

(Received February 9, 2004 ; Accepted April 26, 2004)

Abstract : The capacity and long life of gel electrolyte batteries is connected with gas recombination producing PbO₂ and Pb electrode. We prepared with sulfuric acid gel electrolyte to know gel characteristics per density to assemble valve regulated lead-acid (VRLA) batteries. We studied on actions of sulphuric acid gel electrolyte by measuring electrolyte dispersion using Brewster-angle microscope (BAM), charge-discharge cycle, and electrode structure using scanning electron microscope (SEM). Sulphuric acid density 1.210 showed excellent gel dispersion in sol condition, electrode condition after fifty cycles in this study.

Keywords : *sulphuric acid gel electrolyte, Brewster-angle microscope (BAM), electrolyte density, VRLA battery.*

1. 서 론

밀폐형 납축전지는 무보수(Maintenance-Free : MF) 전지로의 개발이 요구되어지고 있다. 그 용도로는 전원장치(UPS : Uninterruptible Power Supply), 통신용, 컴퓨터 및 각종 전자기기 등의 경우와 특히 position-free를 실현시킨 대용량의 MF식 VRLA 전지가 코드레스 기기의 전원으로 개발되었고, 널리 활용되어지고 있다[1,2].

현재 우리나라의 기존 전지회사에서 통용되고 있는 격리판 사용, 합금, 활성물질, 제조공정, 운전조건 및 밀폐화의 방법 중 일부를 개선하고자 하였다. 다시 말하자면 겔 전해액의 양극에서 발생하는 산소가스와 음극에서 발생하는 수소가스를 다시 재 반응시킨 후 그 방출량을 감소시켜 물 손실(water-loss)현상을 저감하기 위해서 유무기 첨가제를 사용하여 MF식 겔형 납축전지의 성능을 높이고자 하였다. 이러한 MF식 납축전지의 성능개선 방법은 충·방전이 지속적인

로 진행될 때 전극과 겔 전해질 계면의 전기 화학적 변화를 모니터링 함으로써 측정된 변수 값으로부터 충·방전 사이클을 예측하여, 겔 축전지의 수명을 예측할 수 있다[6].

본 연구에서는 전보[4]에 이어, 황산 겔 전해액을 선정하여 전해질 농도 변화에 따라 BAM을 사용하여 황산 겔 전해액의 유동상태를 측정하여 그 특성을 파악하였으며, 이에 수반하여 황산 겔 전해액의 조성에 따라 겔의 전기 화학적 특성, 즉, 충·방전 사이클에 따른 양극의 전기 화학적 특성을 알기 보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 그리고 충·방전 사이클 후 충전용량의 변화 및 각 전극과 겔 전해질 계면에서의 반응 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 겔 전해액 제조

황산(95%, 비중 1.830)을 Table 1에 나타낸 비중이 얻어질 수 있도록 비중계를 사용하여 정제수와 혼합하고 교반시켜 제조하였다. 상기 각 비중의 황산 전해액을 용기에 넣고 계산된 fumed silica량을 넣고 교반기로 4000 rpm으로 30 분간 교반하였다[5].

2.2. 전지 제조

황산(비중 1.28)을 전지에 주입하였고, 여기에 전류 0.06 A로 전압 1.8 V까지 방전을 실시하였다. 그리고, 충전은 전류 0.096 A로 전압 2.4 V까지 정전류 충전하고, 전압 2.4 V로 전류 0.003 A까지 정전압 충전한 다음에 전류 0.003 A로 앞선 방전량의 200%인 평균 1.4 Ah까지 충전을 하였다. 이렇게 충전되어진 전지를 다음 조건과 같이 충방전을 실시하였다.

0.108 A로 2 hr 5 3min, 0.084 A로 1 hr 40 min, 0.0288 A로 5 hr, 0.096 A로 13 hr 4 min 을 연속적으로 총 22 hr 37 min 동안 방전을 하였다. 충방전 후에 전지에 있는 황산을 제거한 후 4 hr 이내에 위 겔 전해액을 제조하여 전지에 주입하였다. 다른 비중을 가지는 황산 겔 전해액 전지 4종을 제작하였다. 겔 주입한 전지를 만든 후 0.096 A로 2.4 V까지 정전류 충전한 뒤, 2.4 V로 0.003 A까지 정전압 충전하고 0.003 A로 충방전 시 방전용량의 150%를 충전하였다. 그리고 0.06 A로 1.8 V까지 방전한 후 0.096 A로 2.4 V까지 정전류 충전이 완료되면 2.4 V로 0.003 A까지 정전압 충전 후 0.003 A로 전 방전량의 130%를 충전하고 고무 캡과 뚜껑을 덮고 전지를 완성하였다. 겔화 시간은 제조한 후, 2~72 hr인가를 확인하였다.

방전은 0.06 A로 전압이 1.8 V가 될 때까지 실시하였고, 충전은 0.096 A로 2.4 V까지 정전류 충전한 후, 2.4 V로 0.003 A까지 정전압 충전한 뒤, 0.003 A로 방전량의 130%인 0.78 Ah를 충전하였다. 충·방전기기는 원아텍사의 WBCS 3000 8 ch ($\pm 5V$, 1A) 충·방전기기와 Kosentech 4 ch Potentiostat/ Galvanostat를 사용하였다.

그리고, 전기화학특성 측정기기는 EG&G사 Princeton Applied Research (model M398)을 사용하였으며, 앞서 제작한 충·방전용 소형 밀폐형 겔 축전지를 측정하였다. 측정 적용 전위는 평형전위로써 실험장치는 전보와 동일하며, 실험장치의 주파수진폭 10 mV, 100 kHz~10 mHz 까지 측정하였다. 충·방전용 소형 밀폐형 겔 축전지는 일정 사이클 후 임피던스측정을 재차 반복 이행하는 방법으로 충·방전 횟수 증가에 따른 각 전극의 임피던스의 변화 등을 측정하였다.

Table 1. The Gel Electrolyte of Sulphuric Acid by Production Method

Electrolyte	Density(g/mL)	Electrolyte volume(mL)	Fumed silica volume(g)
Sulfuric acid	1.100	250	5% of electrolyte volume
	1.210	250	
	1.265	250	
	1.300	250	

또한, 충·방전용 소형 밀폐형 겔 축전지 임피던스는 일정 사이클 후, 임피던스측정을 재차 반복 이행하는 방법으로 충·방전 횟수 증가에 따른 각 전극의 임피던스의 변화 등을 측정하였다.

2.3. BAM을 이용한 전해액 측정

BAM의 원리는 빛이 굴절율이 다른 두 매질의 경계에 입사되면 입사각이나 편광상태에 따라 반사율과 투과율이 달라진다. 이 과정을 일반화시킨 공식이 Fresnel 공식이며, 모든 반사, 굴절현상을 해석하는 기본이 되고 있다. 이 식에 따르면 입사조건 중 특이하게 빛을 전혀 반사하지 않는 조건이 존재한다. 그것이 바로 입사면에 대해서 전기장 벡터가 평행하게 편광된 (p 편광) 빛이 Brewster 각으로 입사되는 조건이며, Brewster 각은 두 매질의 굴절율이 결정되면 스넬의 법칙을 이용하여 쉽게 구할 수 있다[7,8].

이러한 조건하에서 경계면에 전해질 막이 형성된다면, 즉 반도체 표면위의 박막, 물 위에 뜬 기름막, 또는 고분자 표면위의 러빙막 등을 예로 들 수 있다. 이 모든 경우에 대해서도 막 때문에 Brewster 조건은 깨어지게 되어 반사가 생기게 된다. 따라서 전해질 막이 광학적으로 두께에 따라 반사율이 어떻게 변하는지를 예상할 수 있다. 이는 BAM 영상 밝기로 전해질 막의 두께를 측정할 수 있음을 보여 주는 근거이다. BAM 영상은 그 밝기로서 전해질 막의 두께에 대한 정보를 줄 뿐만 아니라, 상의 형태로 전해질 막의 형상을 보여 줄 수 있다. 또한 BAM 영상은 표면의 기하학적 구조뿐만 아니라 굴절율의 비등방성으로 인한 효과까지도 영상으로 표현한다. 편광된 레이저의 각 광자들은 이상적으로 모두 동일한 입사각을 가지고 입사한다. 표면에 기하학적인 굴곡이 있다면, 굴곡의 각 부분에 입사하는 빛의 입사각은 국지적인 경사에 따라 서로 다르게 분포하므로 고정된 수광부에서 측정된 영상은 국지적인 반사율의 대조로 나타나게 된다. 또한 반사율은 굴절율의 함수이다. 따라서 국부적으로 형성되는 굴절율의 비등방성이 있다면 이 역시 반사율의 대조나 영상화가 가능하다.

BAM 이미지 확보는 실험실 바닥의 안정한 무진동 상태 그리고 전자기의 영향을 최소화시킬 수 있는 차폐장치 등이 필요하다. BAM 장

치는 진동 방지 테이블 위에 설치된 π -A isotherm 측정장치가 부착된 변위전류측정용 trough와 함께 설치한다. 이와 같은 BAM 구성장치에서 레이저빔이 존재한 선상에 구성장치가 일렬로 배치 되어야하는 정렬조건과 레이저빔의 입사각이 Brewster-angle을 유지하는 조건 그리고 렌즈의 초점이 단분자막 위에 존재해야 하는 조건을 만족시키는 것이 유용한 BAM 이미지를 확보할 수 있는 중요한 사항이다. BAM 장치를 자작한 경우에는 미세조정에 따른 어려운 문제가 부각된다. 그리고 정렬조건이 갖추어진 후에 대물렌즈의 초점거리를 정확하게 맞추고 BAM 이미지를 촬영한다. 본 연구에 사용한 BAM 장치는 전보와 같이 자작한 것을 사용하였으며, Fig. 1에 나타내었다[6].

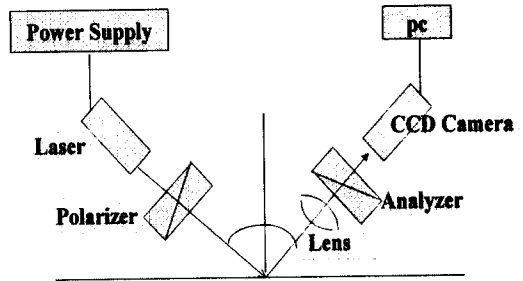


Fig. 1. Schematic of the BAM system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전해액의 비중 및 종류에 따른 최적화

제조된 각 전지들의 충·방전 반응 전과 후의 전극 표면을 조사하기 위하여, 반응 전과 충·방전 사이클이 끝난 반응 후의 납 및 산화납 전극의 표면을 Hitachi사 (model S-4200) SEM을 통하여 조사하였다. 전보[4]에서는 관계이론 [9-11]과 반응전의 납 및 산화납의 표면 등을 나타내었으며, 표면은 작고 균일한 입자들로 형성되었다. 납 전극은 산화납 전극보다 큰 입자들로 이루어진 것을 관찰할 수 있었으며, 전극 모두 다공성이 높았다.

Fig. 2는 각각 동일한 조건의 비중을 갖는 황산형 겔전지의 산화납 전극을 50 사이클 충·방전 반응 후 SEM으로 관찰한 것이다. 비중이 1.210인 것을 제외하면 표면이 모두 막혀있어

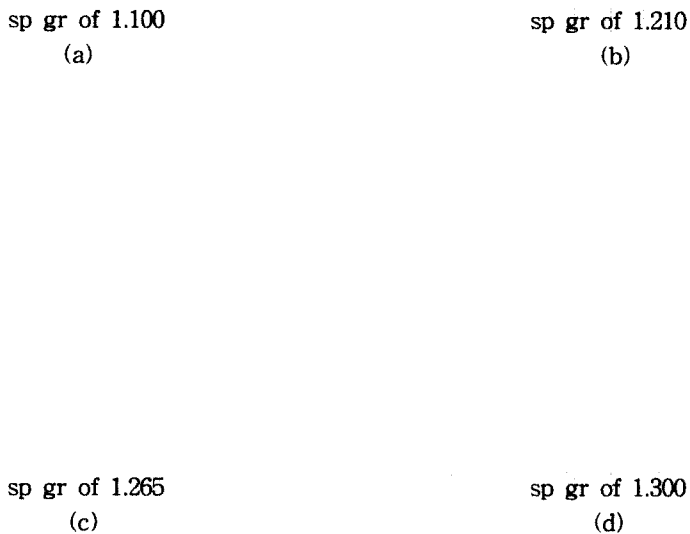


Fig. 2. SEM photographs of PbO_2 electrode of sulphuric acid gel battery after charge-discharge cycle of fifty times.

다공도가 떨어진 것을 관찰할 수 있었다. 비중이 1.210인 경우는 큐빅 형태의 결정이 표면을 뒤덮고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 3은 황산형 겔 전지의 납 전극을 관찰한 것이다. 입자들이 모두 고루 커져 있는 것을 관찰할 수 있었고 다공성 또한 좋았다. 그러나 비중이 1.300인 경우는 나머지 것들에 비해 작은 결정성을 보이고 그 작은 결정들이 집합되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과로 보아 인산형 겔[4]이 황산형 겔보다 전극과의 반응이 나쁜 것을 알 수 있었다.

3.2. BAM을 이용한 전해액 측정

BAM의 형상은 밝기에 따라서 그 전해액의

두께뿐 만이 아니라 표면의 형상을 일반적인 현미경과 같이 나타낼 수도 있다. 또한, 현미경과 달리 표면의 기하학적 구조와 함께 굴절율에 의한 비등방성의 효과까지도 표현할 수도 있다. 전보[4]에서 나타낸 일반적으로 상용화되고 있는 겔 전해액의 시간에 따른 흐름과 분산 정도는 겔 전해액의 SiO_2 분산이 30 sec 경과 후에도 입자가 잘 분산되어 있었다.

Fig. 4~7은 실온에서 고형화 되고 있는 전해액을 황산을 첨가하여 액화시킨 후의 모습을 시간에 따라 비교하였다. 황산형 겔 전해액 비중 1.100, 1.265 및 1.300은 시간이 경과함에 따라 실리카의 분산이 제대로 이루어지지 않아 한 곳으로 몰리는 현상을 보여주고, 표면적이 얇은

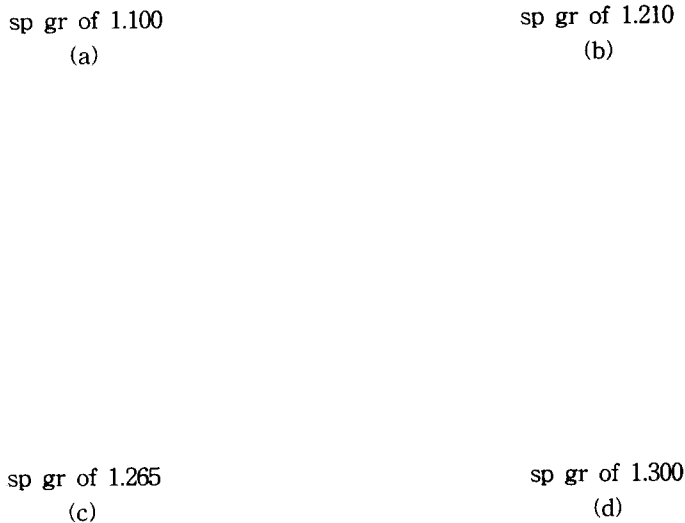


Fig. 3. SEM photographs of Pb electrode of sulphuric acid gel battery after charge-discharge cycle of fifty times.

ITO 기판위에서의 전해액이 고형화되었다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 황산형 겔 전해액 비중의 시간 경과에 따른 BAM 150X시험 결과 황산 비중 1.210 경우가 가장 잘 분산이 이루어져, 고형화 진행속도가 늦어짐을 알 수 있었다.

그리고, 인산형 겔 전해액의 비중 1.210 보다는[4] 황산형 겔 전해액의 비중 1.210 상태가 분산면으로 유리한 것으로 확인하였다. 또한, 황산형 겔 전해액의 BAM 이미지는 액화 상태에서 전해액의 흐름을 가지고 있음을 가지고 있음을 알 수 있었다. 이런 지속적인 흐름의 유지는 VRLA 전지의 성능과 수명에 영향을 미치고 있으며, 전해액의 분산정도가 잘 이루어져야 sol-gel 상태를 유지해서 오랜 수명을 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 전해액의 비중에 따른 충·방전 사이클

황산형 겔 전지들의 1~5 사이클의 충·방전 실험 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 비중 1.100, 1.210, 1.265 및 1.300인 황산형 겔 전지의 시간에 따른 전압과 전류의 변화를 얻을 수 있었다. 그림에서 나타나듯이 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 전지 용량은 조금씩 감소하였다. 황산 겔 전해질을 사용한 전지에서는 비교적 깨끗한 충·방전 곡선을 얻을 수 있었으나, 비중이 1.100인 경우와 1.300인 전지에서는 부분적인 과충전 현상이 보였다. 비중 1.100인 경우는 전체적으로 2.4 V보다 0.2 V 높은 2.6 V정도까지 과충전을 보였으며, 1.300인 경우는 3 사이클로부터 충전 후반부에서 갑자기 0.2 V 정도의 과충전 현상을 보였다.

(a) starting point (b) after 30sec

Fig. 4. BAM images x150 of sulphuric acid electrolyte with sp gr of 1.100.

(a) starting point (b) after 30sec

Fig. 5. BAM images x150 of sulphuric acid electrolyte with sp gr of 1.210.

(a) starting point (b) after 30sec

Fig. 6. BAM images x150 of sulphuric acid electrolyte with sp gr of 1.265.

(a) starting point

(b) after 30sec

Fig. 7. BAM images x150 of sulphuric acid electrolyte with sp gr of 1.300.

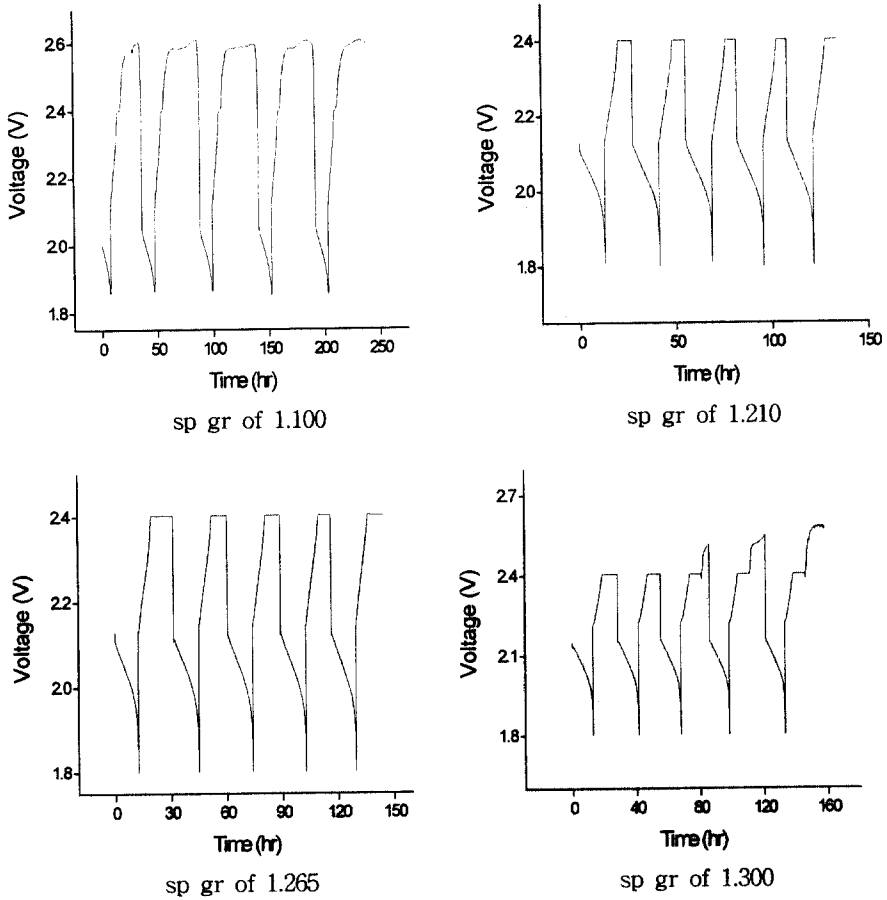


Fig. 8. Cycle voltage-electric current type of sulphuric acid gel battery with different specific gravity.

4 가지 종류의 비중들 중 특히 1.210에서 두 겔 전해질 모두 가장 좋은 결과를 나타내었다. 비중이 1.210을 넘어서면 오히려 전지 용량이 서서히 감소하는 경향성을 나타내었다.

Fig. 9는 황산형 겔 전지의 10, 20, 30, 40 및 50사이클 때의 방전용량을 충·방전 횟수에 따라 나타낸 것이다. 방전용량을 살펴보면 황산형 겔 전지가 0.8 Ah 부근인 것에 비해 인산형 겔 전지는[4] 0.5 Ah 부근으로 상당히 낮은 값을 가졌으며, 초기 방전량 0.59 Ah에 비해서 10사이클 충·방전 이후부터의 방전량은 20 % 정도 감소된 0.47 Ah의 방전량을 나타낸다. 황산형 겔 전지는 충·방전 횟수가 거듭되어도 일정한 방전 용량을 가지며, 비중이 1.210과 1.265를 사용했을 경우에는 0.8 Ah를 넘는 방전 용량을 나타내었다.

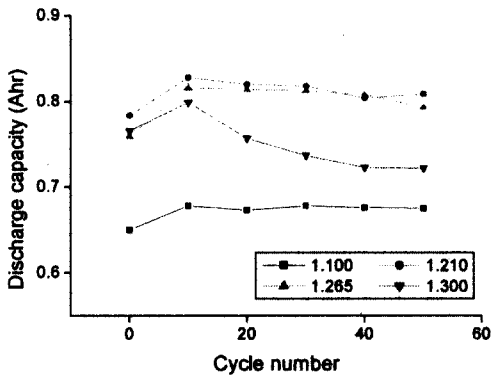


Fig. 9. Discharge capacity of sulphuric acid gel battery of various sp gr with different cycle number.

겔 전지의 교류 임피던스 측정 결과 황산형 겔 전지의 충·방전 사이클 횟수에 따라 전극과 겔 전해질 계면에서의 전기 화학적 특성 값의 변화를 open circuit voltage(OCV)상태에서 교류 임피던스 방법[4]으로 측정한 결과 각 비중에서의 Nyquist plot을 Fig. 10과 같이 얻었다.

그림에서 점으로 표시된 그래프는 실험적으로 얻은 값이고, 실선으로 그려진 그래프는 CNLS fitting한 결과치를 나타낸 것이다. Fitting에 사용된 소프트웨어는 Scribner Associates사에서 만든 "ZView 2"를 이용하였다. 모든 fitting 결과에서 chi-square 값은 10^{-4} 이하의 값을 나타내어 좋은 결과를 보였다.

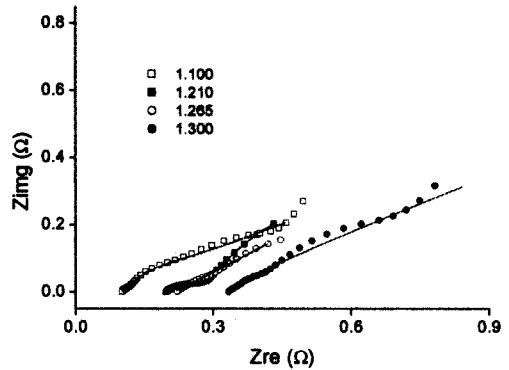


Fig. 10. Early Nyquist plot of sulphuric acid gel battery.

Fig. 11과 Fig. 12에서 보면, 초기 임피던스 값은 크게 차이가 나지 않았으나 50 사이클 충·방전 뒤의 임피던스 파라미터 값들은 많은 차이를 보였다. 등가회로의 구성성분 중 변화가 생기는 값들을 살펴보면 우선, 용액 저항인 R_s 와 전하이동 저항인 $R_1 + R_2 + R_3$ 의 합인 R_{ct} 값이 많은 변화를 보였다. 황산형 겔을 사용한 경우 용액저항은 50사이클 충·방전 이후에도 0.4 Ω 부근에서 머무르고 있음을 볼 수 있다. 이것은 인산형 겔(0.8 Ω)이 황산형 겔보다 겔화되는 속도가 빠르거나 납/산화납 전극과의 반응성이 떨어짐을 나타낸다. 또한, 등가회로에서 R_1 , R_2 및 R_3 값을 합친 전하이동저항 R_{ct} 은 황산형 겔을 사용한 전지인 경우 그 비중에 상관없이 엇비슷하나 인산형 겔을 사용한 경우 비중이 1.265를 넘으면 전하이동 저항이 급속히 증가하는 것을 관찰할 수 있었다[4].

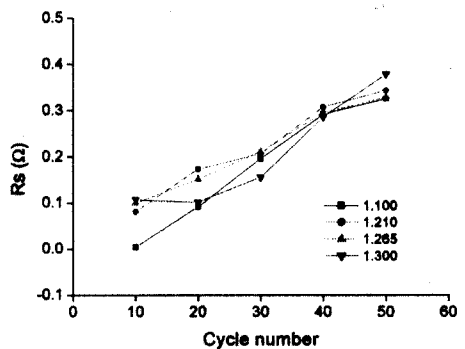


Fig. 11. R_s value change of sulphuric acid gel battery by charge-discharge times.

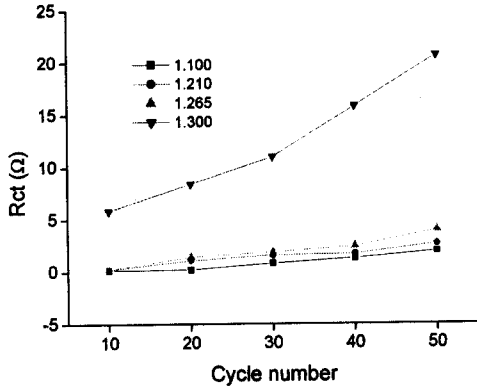


Fig. 12. Rct value change of sulphuric acid gel battery by charge-discharge times.

4. 결론

겔 축전지의 비중 및 종류의 전해액에 따라서 시간의 경과에 따른 분산 정도, 열화 및 전기 화학적 특성을 연구하기 위하여, 충·방전 사이클 각 전극과 겔 전해질 계면에 대한 BAM 이미지 측정 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 겔 비중에 따른 BAM의 이미지 분석에 따른 전해액은 각각 겔 전해액의 비중이 1.210일 때가 분산정도가 가장 좋았다.
2. 50사이클의 충·방전 전후에 SEM으로 납 전극과 산화납 전극을 관찰한 결과 산화납 전극의 열화 현상이 더 심하게 일어났으며, 충·방전 후에도 균일한 입자들이 남아있는 겔 전해액은 비중 1.210의 경우가 겔 전해액 내에서의 열화도가 제일 적었다.
3. 충·방전 사이클에 따라 교류 임피던스 실험을 한 결과 Rs, 즉 용액 저항과 Rct, 전하이동 저항이 각 전해질 내에서 그 비중이 1.210일 때 최소의 저항치 증가를 보였다. 이것은 비중이 1.210인 겔 전해액에서 전극의 열화 현상이 적음을 나타낸 것이다.
4. 제조된 겔 축전지의 방전 용량은 인산형 겔 전해액(0.5 Ah) 보다 황산형 겔 전해액을 사용한 경우 0.8 Ah로 황산형 겔 전지가 더 높은 용량을 갖는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. R. Wagner, Failure Modes of Valve-regulated Lead/Acid Batteries in Different Applications, *J. Power Source*, **53**, 153 (1995).
2. D. J. Spiers and A. D. Rasikoski, Predicting the Service Lifetime of Lead/Acid Batteries in Photovoltaic Systems, *J. Power Sources*, **53**, 245 (1995).
3. M. P. Vinod and K. Vijayamohan, A Novel, Non-destructive Method for the Prediction of the State-of-charge of Maintenance-free Lead/Acid Batteries from Galvanostatic Transients, *J. Power Sources*, **52**, 135 (1994).
4. C. H. Ju and K. H. Park, A Study on the Valve Regulated Lead-acid Battery using Phosphoric Acid Gel Electrolyte, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **20**(4), 296 (2003).
5. D. Pavlov, Suppression of Premature Capacity Loss by Methods Based on the Gel-crystal Concept of the PbO₂ Electrode, *J. Power Sources*, **46**, 171 (1993).
6. V. G. Chigrinov, "Liquid Crystal Devices Physics and Applications", pp. 46~52, pp. 59~62 Artech House (1995).
7. D. S. Seo and D. S. Park, Relationship Between the Pretilt Angle Generation and the Polarization Component with Oblique Polarized UV Light Irradiation on Polyimide Surface, *J. KIEEME*, **12**(1), 75 (1999).
8. K. H. Song, "A Study on the Phase Transition of Langmuir films by the Displacement Current Method and BAM (Brewster-Angle Microscope)", pp. 49~50, Ph. D. Dissertation, Changwon National University, Gyeongnam, Korea (2000).
9. D. Pavlov, Effect of Corrosion Layer on Phenomena that Cause Premature Capacity Loss in Lead/Acid Batteries, *J. Power Sources*, **48**, 179 (1994).
10. Z. Takehara, Dissolution and Precipitation Reactions of Lead Sulfate in Positive and

Negative Electrodes in Lead Acid Battery,
J. Electrochem. Soc., **136**, 620 (1989).

11. M. A. Handy, A Simple Approach to the Determination of the Charging State of Photovoltaic-powered Storage Batteries, *J. Power Sources*, **41**, 65 (1993).