

납축전지 극판의 숙성 조건이 양극판의 화학적 조성에 미치는 영향

구본근[†] · 정순욱

금오공과대학교 재료공학과
(2006년 5월 18일 접수 ; 2006년 11월 25일 채택)

Effects of Curing Conditions on the Chemical Compositions of Positive Plate for Lead Acid Battery Plates

Bon-Keun Ku[†] · Soon-Wook Jeong

*Dept. of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi 730-701, Korea*

(Received May 18, 2006 ; Accepted Nov. 25, 2006)

Abstract : Generally, it has been known that positive plate efficiency is the most influential effect on the initial current capacity of lead acid battery. Thus, in this study, we have investigated the curing effect of the positive plate, which is one of the important lead acid battery processes. The curing process of the positive plate is performed either with the separation of each plate with 1mm gap or with no gap of plate. As a result, when there is no interval between each plate, the higher temperature current happened than expected, resulting in the changes in the initial current efficiency of the lead acid battery. The chemical composition and crystal structure of a material coated on the positive plate were identified with XRD and SEM. It was resulted that were only there not a lot of 4BS (tetrabasic-lead sulfate, $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$) on the plate in case of curing of plates without interval, but a large quantity of Pb_3O_4 also formed on the surface. On the other hand, it was observed that 3BS (tribasic-lead sulfate, $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) was the main product on the plate in case of typical curing process with some interval. From the initial current capacity test, the positive plate having 3BS was approximately 40% higher in initial current capacity than that having 4BS. It was concluded that 4BS and Pb_3O_4 on the plate surface were harmful to the initial current capacity of lead acid battery.

Keywords : Lead acid battery, 3BS, 4BS, Positive Plate, Curing Process.

[†]주저자 (e-mail : gbg999@kumoh.ac.kr)

1. 서론

1859년 프랑스의 M. G. Plants에 의해 처음으로 납축전지가 개발된 이후, 납축전지의 기술은 수 많은 발전을 거듭해 왔다. 1970년대 초부터 시판되기 시작한 밀폐형 납축전지는 사용상의 편리성에 비해 높은 가격, 크기의 제한 그리고 기술축적의 부족 등으로 인하여 그 용도가 제한적이었다. 그러나 전자기기의 급속한 발달로 납축전지 수요의 증가와 새로운 용도의 개발에 힘입어 급속한 기술진전을 이루어 기존의 개방형 전지를 주로 이용하던 자동차용 및 UPS(Uninterruptible Power Supply System)용의 분야에서도 밀폐형으로 점차 대체되어가고 있다. 한편 최근에는 납축전지의 단점인 에너지밀도와 파워밀도를 대폭 향상시킨 밀폐형 납축전지가 본격적으로 개발되어 자동차 산업분야에 주로 이용되고 있으나 제조 기술상의 어려움을 완전히 극복하지 못하고 있다.

일반적으로 양극 활성물질은 미세한 입자의 산화납(PbO)과 황산 그리고 정제수를 혼합하여 일정한 온도에서 숙성한 다음 황산 용액 내에서 전기 화학적으로 산화하여 만든다. 이와 같이 활성물질의 제조는 혼합, 숙성 그리고 묽은 황산용액 내에서 전기적인 반응으로 전위차를 가지는 양극과 음극의 물질을 생성시키는 화성의 새단계로 이루어지지만 활성물질의 충·방전 특성은 연분의 특성, 원료의 배합 조건, 숙성 및 화성의 조건에 따라서 크게 달라진다[1,2]. 더구나 이러한 변수들은 매우 다양하고 복잡하며, 또한 서로 관련을 갖기 때문에 아직까지도 성능과 제조 조건과의 상관관계는 명확히 밝혀지지 않은 상태이다. 따라서 100년 이상의 오랜 역사를 갖는 납축전지이지만 아직까지 개선의 여지는 많으며, 실제로 선진국에서는 납축전지의 성능 향상을 위하여 많은 노력을 기울이고 있다. 또한 각 기업체에서는 이와 같은 제조 공정에 대해서는 나름대로의 제조 기술을 갖고 있는 실정이다[3].

제조 공정의 변화에 따른 활성물질의 충방전 특성을 알기 위해서는 실제로 충방전 시험을 통하여 알 수가 있다. 그러나 납축전지와 같은 이차전지는 시험기간이 장시간 소요되므로 개발에 큰 장애가 되고 있다. 이러한 제조 기술상의 어려움을 극복하고자 납축전지의 제조 공정에 대하여 다양한 형태의 연구가 진행되고 있으나 완

전 자동화되지 못한 제조 공정으로 인하여 많은 변수가 존재하고 있으며, 이러한 변수들 중 극판의 제조공정에서 나타나는 변수가 가장 예측하기 어려운 것이다[4-7]. 그리고 극판의 성분 변화는 아주 미세한 조건의 변화에도 영향을 받아 극판의 성능을 좌우하는 것이다. 특히 극판의 숙성에서는 온도에 따른 성분 변화는 극판의 성능에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[8]. 본 연구는 극판의 제조 공정 중 하나인 숙성공정에서 숙성조건에 따라 극판에 미치는 영향으로 극판의 화학적 변화와 납축전지의 초기 전류 특성에 미치는 영향에 대하여 알아보고자 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(LIH SHAN MACHINERY FACTORY CO., LTD., BML-1000G, Taiwan)를, 겔보기 밀도 측정에는 (주)세신의 겔보기 밀도 측정기를 사용하였다. 제작한 납축전지의 정전류 방전에는 충·방전시험기(Digatron Co., Ltd., IBT-2000, Germany)을 사용하였고 또, 양극 활성물질의 분석에는 XRD(Bruke Axs Co., Ltd., D8 Advance, Germany)와 SEM(HITACHI Co., Ltd., S-2400, Japan)을 각각 사용하였다.

2.2. 산화납의 제조

납축전지 활성물질에서 출발물질인 산화납은 불밀공정으로 제조하였고[9,10], 이 때 산화납의 산화도는 $76\pm 2\%$, 겔보기 밀도는 $1.33\sim 1.36\text{g/cm}^3$ 이며, 입자크기는 $4\sim 5\mu\text{m}$ 이었다.

2.3. 연호의 제조

양극판용 연호는 납 분말 900kg(81.85%), 황산 103kg(9.37%), 초 순수 96kg(8.73%) 및 결합첨가제 0.54kg(0.05%)을 혼합하여 제조 하였으며, 음극판의 경우는 납 분말 900kg(81.41%), 황산 104kg(9.41%), 초순수 86kg(7.78%), 결합

첨가제 0.36kg(0.03%), Lignin 2.7kg(0.24%) 및 음극판 오일 3.4L(0.31%)를 혼합하여 제조 하였다. 이때 칭량된 납 분말은 혼합 전 1시간 동안 안정화 시킨 후 사용하였으며, 이후 결합 첨가제와 Lignin 및 초 순수와 황산을 투입하여, 숙성용 연호로 각각 제조하였다.

2.4. 숙성

상기 2.3의 방법으로 제조된 연호를 Pb-Ca0.1wt% 합금으로 제작된 격자에 충전하여 숙성한 후 이를 숙성 극판으로 사용 하였다 [11-14]. 이 때 극판의 숙성은 초기 전류 용량에 유리하다고 알려진 3BS의 생성을 위하여 45°C 온도에서 40시간 동안 숙성하는 저온 숙성법을 택하여 행해졌으며, 또한 극판의 적재방법에 따른 초기 전류 용량의 차이를 확인하기 위하여 극판끼리의 간격을 두지 않고 밀착시킨 것과 극판의 간격을 1mm로 하여 적재한 두 가지로 나누어 숙성을 행하였다.

이와 같은 방법으로 숙성을 행한 결과, 밀착된 극판의 경우 숙성이 완료된 후 적색을 나타내었고(이하 rpos), 극판의 간격이 1mm인 경우 통상적인 색인 노란색을 나타내었다(이하 pos). 이후 극판별로 XRD를 사용하여 3BS, 4BS 및 Pb₃O₄의 생성을 확인하였으며, SEM을 이용하여 입자의 모양과 생성된 물질의 표면 상태를 확인하였다[15].

2.5. 납 축전지의 제작 및 용량

본 연구에 사용한 밀폐형 납축전지는 12V, 200Ah로 제작하였으며, 이의 실험방법을 Table 1에 나타내었다. 이 때 납축전지의 충전은 10A

로 16시간 충전하였으며, 이와 같이 제작된 밀폐형 납축전지는 132A로 방전하는 1시간율과 20A로 방전하는 10시간을 시험을 통하여 정전류 방전 특성을 확인하였다.

2.6. XRD분석

상기 2.4의 실험방법으로 숙성된 숙성극판은 pos와 rpos로 나누어 분석하였으며, 각각 표면의 활성물질을 제거한 내부의 활성물질과 표면의 활성물질을 달리 채취하여 분석하였다. 이때 XRD 패턴은 Cu Ka를 사용하여 10~90°의 범위에서 측정하였다[16].

2.7. SEM분석

SEM은 S-2400(HITACHI사)을 사용하였고, pos극판과 rpos극판에서 각각 동일한 위치에서 숙성 활성물질을 채취하여 활성물질 표면의 사진을 얻었으며, 배율은 각 시료별로 ×3.0K, ×5.0K로 확인하였다. 이때 가속전압은 20KV로 하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석

XRD분석에서 표면의 활성물질을 제거하고 내부의 활성물질을 대상으로 확인한 분석결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 35°~36°부근의 4BS 피크의 강도가 rpos에서 증가함을 알 수가 있었다. 그리고 28°, 32°, 48°에서 PbO의 피크가 pos극판에 비해 rpos극판에서 더 높은 피크 강도를

Table 1. The Test Method of Battery

Sample	Plate	Specific Gravity	Electrolyte (cc/cell)	Discharge Method
NB46-1	rpos	1.030	1,650cc/cell	132A
NB46-2	rpos	1.050	1,650cc/cell	132A
NB46-3	pos	1.050	1,650cc/cell	132A
NB46-4	pos	1.050	1,650cc/cell	20A
NB46-5	pos	1.050	1,700cc/cell	132A
NB46-6	pos	1.050	1,700cc/cell	20A
NB46-8	rpos	1.030	1,650cc/cell	20A

나타내고 있다. 이와 같이 붉은색 계통의 숙성 극판인 rpos의 경우 PbO와 4BS의 피크 강도가 pos극판의 활성물질에 비해 높게 나타나는 것으로 보아 rpos극판에 4BS가 다량 존재하는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 저온숙성에서도 극판을 밀착하였을 경우 숙성과정 중 극판에서 발생하는 반응열의 제거가 곤란하여 고온숙성이 될 수 있다는 것을 알 수가 있다.

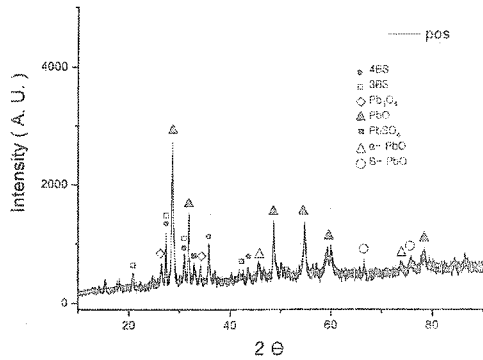


Fig. 1. XRD pattern of bulky pos.

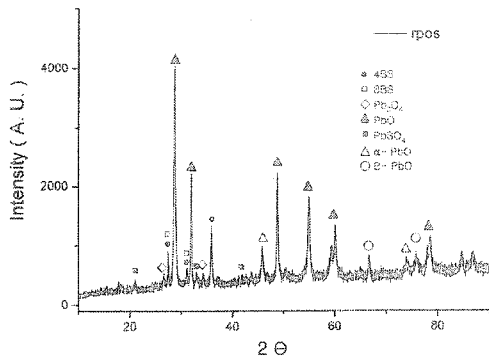


Fig. 2. XRD pattern of bulky rpos.

한편, 표면의 숙성 활성물질만을 시료로 채취하여 XRD분석 결과를 Fig. 3과 Fig.4에 각각 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 rpos극판에서 고온숙성의 증거인 4BS와 PbO의 피크 강도가 pos극판보다 더 낮은 강도를 나타내고 있다. 이것은 극판 표면을 밀착시킨 rpos극판의 경우 표면에서의 열 발생에 의한 온도 상승으로 인하여 표면의 PbO성분이 3BS, 4BS단계를 거치지 않고 Pb₃O₄로 변화되었으며, 이것은 rpos극판에서 PbO와 4BS 피크 강도가 낮은 대신 Pb₃O₄의 피크 강도가 pos극판보다

크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 극판의 숙성 시 극판간의 간격 없이 숙성을 할 경우 극판 표면에는 Pb₃O₄가 극판 내부에는 4BS가 다량 생성됨을 알 수 있었다.

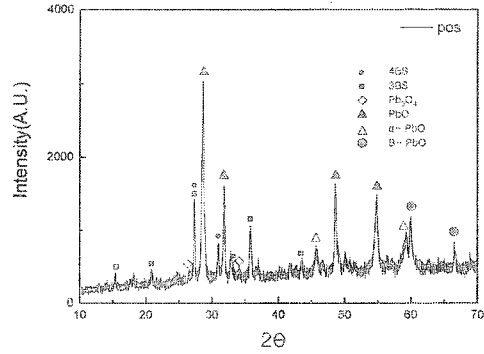


Fig. 3. XRD pattern of surface pos.

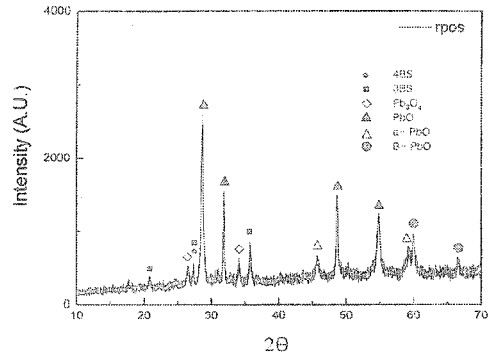


Fig. 4. XRD pattern of surface rpos.

3.2. SEM분석

SEM은 pos와 rpos시료에서 각각 시료를 채취하여 ×3.0K, ×5.0K 배율로 확인하였으며, 이것을 Fig. 5~Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 5와 Fig. 6에서는 정상적으로 숙성된 극판인 pos극판은 결정의 길이가 10μm이하인 3BS가 다량 생성됨을 알 수 있었다. 또한, Fig. 7과 Fig. 8에서 붉은색의 극판인 rpos극판의 경우 약 50μm 정도의 큰 결정인 4BS가 다량 생성된 것으로 확인되었다. 이것은 3.1에서 설명한 바와 같이 숙성 시 극판의 간격을 두지 않고 밀착시켜 숙성함으로 고온 숙성의 효과를 나타낸 현상으로 확인 되었다.

따라서 4BS가 생성된 rpos극판에 비하여 3BS가 생성된 pos극판이 초기 전류용량 성능에서 우수할 것으로 예측되었다[17].

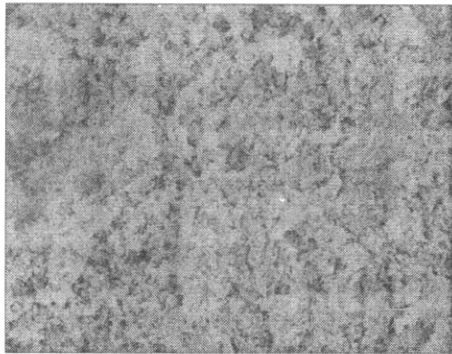


Fig. 5. Scanning electron micrograph of the pos($\times 3.0K$).

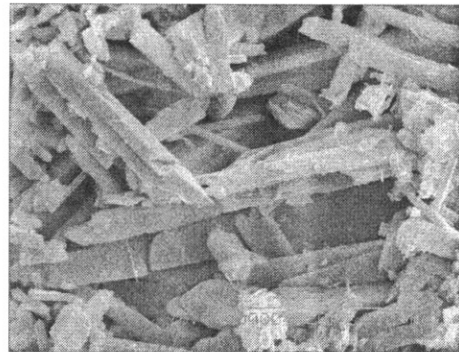


Fig. 8. Scanning electron micrograph of the rpos($\times 5.0K$).

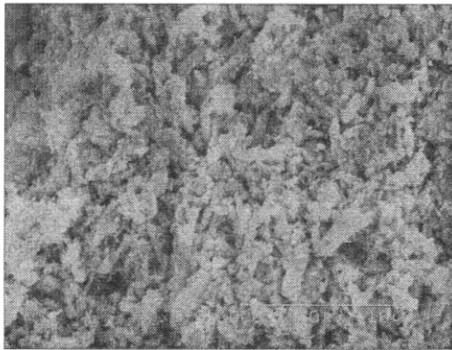


Fig. 6. Scanning electron micrograph of the pos($\times 5.0K$).

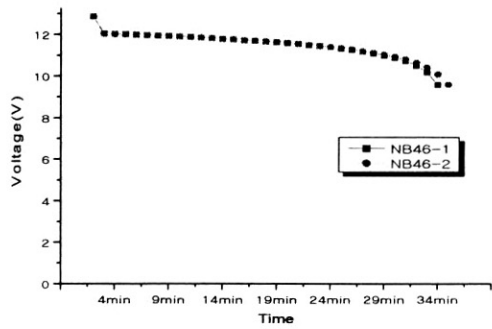


Fig. 9. The discharge characteristics of NB46-1 and NB46-2.

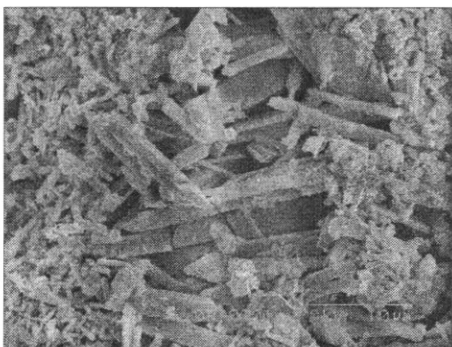


Fig. 7. Scanning electron micrograph of the rpos($\times 3.0K$).

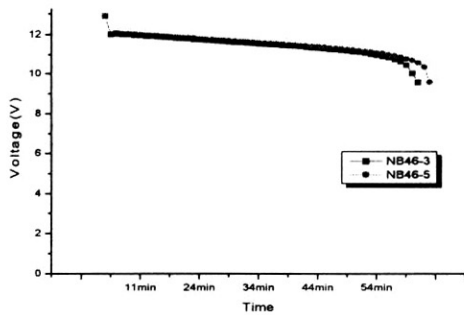


Fig. 10. The discharge characteristics of NB46-3 and NB46-5.

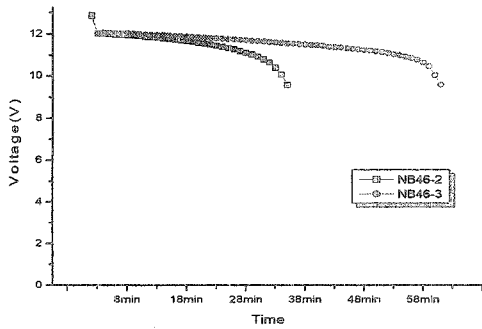


Fig. 11. The discharge characteristics of NB46-2 and NB46-3.

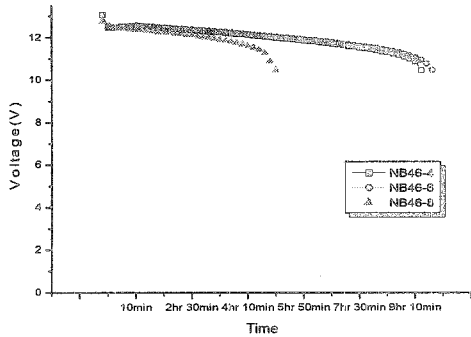


Fig. 12. The discharge characteristics of NB46-4, NB46-6, NB46-8.

3.3. 정전류 방전 특성

본 연구에 사용한 납축전지의 정전류 방전을 통하여 초기 전류용량을 각각 측정하였다. 초기 전류용량은 1시간을 용량시험과 10시간을 용량 시험을 적용하였으며, 그 결과는 Fig. 9~Fig. 12에 각각 나타내었다.

Table 1에서 나타낸 바와 같이 화성 시 황산의 비중차로 제작한 rpos의 극판인 NB46-1(화성액 비중 1.03)과 NB46-2(화성액 비중 1.05)의 1시간을 정전류 방전 특성 곡선을 Fig.9에 나타내었다. Fig.9에서 NB46-1과 NB46-2의 경우 화성 시 화성액인 황산의 비중 차이에 의한 초기 전류용량은 각각 75.27Ah, 77.01Ah로 거의 일치하고 있어, rpos 극판의 경우 화성 시 황산의 비중은 초기 전류용량에 무관함을 알 수가 있었다.

pos극판인 NB46-3과 NB46-5의 경우 납축전

지의 전해액량을 각각 1,650cc/cell, 1,700cc/cell로 한 후, 1시간을 정전류 방전 특성을 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 초기 전류용량은 각각 133.32Ah, 139.31Ah였다. 이 결과는 전해액을 50cc/cell 더 보유한 NB46-5가 6Ah의 용량을 더 나타내고 있으며, 이것은 전해액량을 1,700cc/cell로 제작한 납축전지가 초기 용량 측면에서 보다 유리함을 알 수 있었다.

또한, 동일한 제작 조건을 가졌으나 극판의 적재 방법이 다른 rpos극판인 NB46-2와 pos극판인 NB46-3 경우, 1시간을 정전류 방전 특성을 측정하여 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 초기 전류용량은 각각 77.01Ah, 133.32Ah로 현저한 차이를 나타내었다. 이와 같이 극판 적재 방법에 따른 초기 전류용량의 현저한 차이는 3.2항에서 SEM분석 결과와도 그 결과가 일치하였으며, 상기 결과들로부터 pos극판이 rpos극판보다 납축전지의 극판으로 더 유용함을 알 수 있었다.

한편, 제작 조건에 관계없이 극판의 적재방법이 다른 NB46-4, NB46-6 및 NB46-8 납 축전지의 경우 10시간을 정전류 방전 특성을 측정하여 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 초기 전류용량은 pos극판인 NB46-4와 NB46-6의 경우 각각 186.57Ah, 191.32Ah로 비슷한 결과를 나타내었으며, rpos극판인 NB46-8의 경우 99.27Ah로 현저한 초기 전류 용량의 차이를 나타내었다.

이 결과는 Fig. 9~Fig. 11의 결과와 일치하고 있으며, 초기 전류용량의 차이는 숙성 시 밀착된 상태로 숙성된 rpos극판과 pos극판의 제조과정에서의 차이로 나타난 것이다. 본 실험 결과로부터 숙성 시 극판의 적재방법은 밀폐형 납축전지의 초기 전류용량에 커다란 영향이 미침을 알 수가 있었다.

4. 결론

납축전지 극판의 숙성 조건이 양극판의 화학적 조성에 미치는 영향에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 저온 숙성을 목적으로 낮은 온도(40~45°C)에서 숙성을 행하였더라도 극판의 밀착으로 인하여 극판에서 금속 납과 수분의 급격한 산

화반응에 따라 발생하는 열의 순환과정으로 인하여 극판의 표면과 내부에 온도를 상승시켜, 저온숙성이 되지 않고, 고온숙성이 이루어짐으로 4BS의 다량 생성을 얻었다.

2. 극판의 숙성 시 표면온도 상승으로 4BS의 생성과 함께 Pb_3O_4 가 극판의 표면에 생성됨으로 붉은 황산에서 전기적 반응을 통하여 얻어지는 PbO_2 의 생성을 어렵게 하여 극판의 성능이 감소됨을 알 수 있었다.
3. 저온 숙성된 극판과 고온 숙성된 극판의 초기 전류 용량을 비교한 결과, 고온 숙성된 rpos극판은 고율방전(132A), 저율방전(20A) 모두 정상적인 숙성 즉, 저온 숙성된 pos극판에 비해 약 40% 낮은 초기 전류 용량을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 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**, p.p 131-136 (2000).
2. M. J. Weighall, Techniques for Jar Formation of Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, *J. Power Sources*, **116**, p.p 219-231 (2003).
3. D.P. Boden, Improved Oxides for Production of Lead/Acid Battery Plates, *J. Power Sources*, **73**, p.p 56-59 (1998).
4. M. Matrakova and D. Pavlov, Thermal Analysis of Lead-Acid Battery Pastes and Active Materials, *J. Power Sources*, **158**, p.p 1004-1011 (2006).
5. D. Pavlov and V. Naidenov, S. Ruevski, Influence of H_2SO_4 Concentration on Lead-Acid Battery Performance, *J. Power Sources*, **161**, p.p 658-665 (2006).
6. B. Rezaei, Effects of Casting Temperature of Pb-Ca-Sn Grid Alloy on the Polarization Potential of Oxygen Evolution of Lead Acid Batteries, *Russian Journal of Electrochemistry*, **42**, p.p 350-354 (2006).
7. 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**, p.p 665-675 (2006).
8. J. S. Chen and L. F. Wang, Effect of Curing on Positive-Plate Behaviour in Electric Scooter Lead/Acid Cells, *J. Power Sources*, **70**, p.p 269-275 (1998).
9. J. E. Dix, A Comparison of Barton-pot and Ball-mill Processes for Making Leady Oxide, *J. Power Sources*, **19**, p.p 157-161 (1987).
10. D. P. Boden, Improved Oxides for Production of Lead/Acid Battery Plates, *J. Power Sources*, **73**, p.p 56-59 (1998)
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**, p.p 137-159 (2003).
12. 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**, p.p 211-218 (2003).
13. B. Culpin, The Role of Tetrabasic Lead Sulphate in the Lead-Acid Positive Plate, *J. Power Sources*, **25**, p.p 305-311 (1989).
14. S. Laruelle, S. 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**, p.p 83-89 (1999).

15. M. Dimitrov, D. Pavlov, 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, p.p 168-180 (2005).
16. 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, p.p 171-180 (1984).
17. 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, p.p 39-56 (2000).