

CNC 첨가에 따른 납축전지의 전기화학적 특성연구

A Study on the Effects of CNC Addition on Electrochemical Properties of Lead-acid Battery

김지훈^{1,a}, 문준호¹, 문성용¹, 구본근², 김기원³

(Jee Hoon Kim^{1,a}, Jun Ho Mun¹, Seong Yong Moon¹, Bon Keun Ku², and Ki Won Kim³)

Abstract

CNC (Carbon Nano Colloid) was used as an additive to the positive electrode to improve the discharge performance of sealed lead-acid batteries. The cathode active material (PbO₂) has a relatively low utility of less than 60 % compared with other kind of batteries, such as Ni-MH and Lithium ion. In this study, to overcome the above-mentioned problem we investigated the effects of CNC addition on the enhancement of electrical connection with not-utilized PbO₂ and resultantly electrical conductivity of electrode. We examined low rate discharge capacities, high rate discharge capacities and internal resistances of the batteries containing various amounts of CNC. From these results, we found out that the addition of CNC into the positive electrode made a significant improvement in high rate discharge capacity. We also suggested the optimum content of CNC material in positive electrode.

Key Words : CNC, Carbon nano colloid, Graphite, Lead acid battery

1. 서론

휴대전자기기의 발달과 함께 전지 시장의 적용 영역이 급속한 확장 추세에 있으며, 현재 리튬이온 전지를 중심으로 한 2차전지가 휴대전화, 노트북, 캠코더 및 전기자동차 등의 주 전원으로 각광 받으며 사용되고 있다. 반면 납축전지는 자동차의 시동용, 전동지게차 전원, 산업용 및 무정전 전원용으로 사용하고 있으며 이를 대체할 전지를 개발하고 있지 못하고 있다. 이것은 고출력, 대용량, 경제성 및 안전성 차원에서 납축전지를 능가하는 전지를 찾지 못하고 있기 때문이다. 그러나 현재 전 세계적인 원자재 값의 폭등으로 발생한 납 가격의 상승은 납수급의 어려움으로 이어져 납축전지 제

조업체의 납축전지가격 인상 및 생산량 감소로 나타나고 있다. 한편 납축전지 양극 활물질 이용율은 산업용 전지가 약 35 %, 시동용 전지는 약 60 %로 다른 2차 전지의 이용율에 비해 낮은 수준임을 알 수가 있다. 이에 본 연구에서는 액상나노탄소 (Carbon Nano Colloid, CNC) 제조기술을 바탕으로 납축전지의 저율방전특성, 고율방전특성 및 수명의 향상에 적합한 CNC를 제조하여 전극의 전기전도도 향상 및 활물질 이용율 증가를 통한 납축전지 용량향상 실험을 실시하였다. CNC 적용 전지는 산업용으로 밀폐형 12 V 31Ah의 납축전지를 사용하였다. 제조된 전지의 분석 및 측정방법은 저율과 고율에 따른 전지의 방전전압, 방전용량 및 내부저항으로 전지의 성능향상을 확인하였으며, 전극의 분석은 SEM, EDS 및 XRD를 통하여 극판의 표면형상 및 성분을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

납축전지의 양극 및 음극의 활물질은 Pb를 ball

* 본 논문은 ATC과제 결과에 따른 투고논문임

1. 엔바로테크(주) 부설연구소

(울산시 울주군 웅촌면 고연리 974-1)

2. (주)엔비 기술연구소

3. 경상대학교 공과대학 나노·신소재공학부

a. Corresponding Author : jeehoon9@empal.com

접수일자 : 2008. 2. 4

심사완료 : 2008. 2. 24

mill type으로 제조하여 공기 중에서 분쇄한 연분 (α -PbO)을 사용하였으며, 전극의 집전체로 사용되는 그리드는 Pb-Ca-Sn-Al 합금연을 사용하였다.

그림 1은 PbO의 표면형상을 SEM으로 관찰한 사진으로 1차와 2차 입자로 나뉘어져 있고 사이즈는 수백nm이며, 연분의 모양은 구형의 형상을 나타내었다. 그림 2는 PbO의 원소성분을 EDS를 이용하여 분석한 결과로 Pb와 PbO가 공존하며 PbO가 약 70 %정도임을 알 수 있었다.

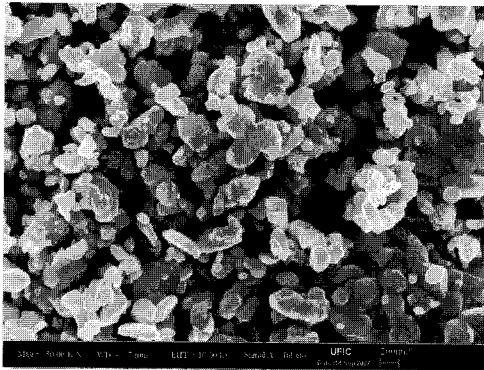


그림 1. PbO의 표면형상관찰.
Fig. 1. SEM image of α -PbO.

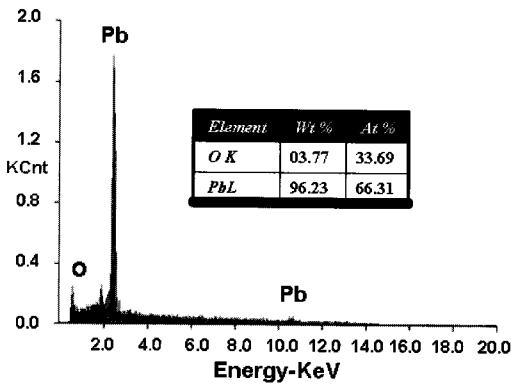


그림 2. 연분의 원소성분분석 결과.
Fig. 2. Element analyzed result of PbO.

2.2 CNC(Carbon nano colloid)의 물성

납축전지 양극의 전도성 향상 및 활물질 이용률 증가를 위한 첨가제로 CNC를 사용하였다. CNC는 표면에 다수의 Carboxyl이 결합된 나노 입자의 흑

연(Graphite)이 물에 분산된 형태의 액상탄소나노 입자이다. 그림 3은 CNC의 입도분석결과로 약 20~200 nm의 입경을 가지고 있으며, 전체적인 물성은 표 1과 같다. 또한 CNC는 분산안정성이 매우 우수하여 첨가제 없이도 침전 되지 않으며 PH 2~3 정도의 콜로이드 수용액이다.

표 1. CNC 물성값.

Table 1. Properties of carbon nano colloid.

Property	측정기기	목적	결과
Size	Dynamic light scattering analysis	입경분포	20~200 nm
Shape	SEM, TEM	입자크기 형상	10~20 nm 구형
Chemical Composition	FTIR	입자표면 작용기분석	카르복실기 친수성작용기
	Element analysis	원소분석	C(54.03 %) H(1.46 %) O(43.09 %)
PH	PH meter	이온농도	2~3

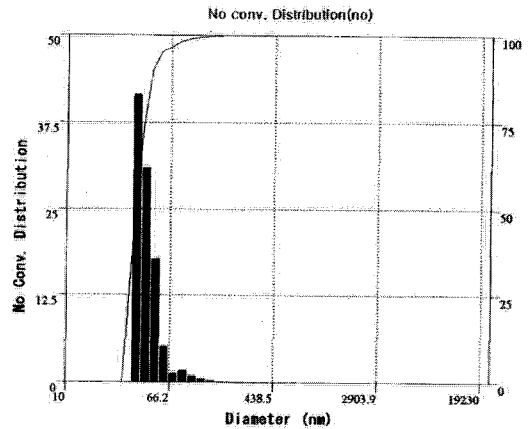


그림 3. CNC의 입도분포.
Fig. 3. Particle size distribution of CNC.

2.3 CNC 제조방법

CNC는 흑연을 순수한 물에서 전기분해하여 제조한다. 전기분해 결과 흑연은 표면이 산화되고 미세하게 쪼개져 물에 용출되며, 생산과정에서 전기

분해와[3] 동시에 단계별 초음파를 인가한다. 그 결과 표면에 Carboxyl이 발생하고 입자는 더욱 미분화된다. 그림 4는 흑연표면의 산화원리를 나타낸 그림으로 Macro Carbon을 순수한 물에서 전기화학반응과 초음파 화학반응을 동시에 적용하여 '표면에 다수의 Carboxyl이 결합된 Nano Carbon'을 생산하는 것이다. 초음파는 물리적으로 흑연입자를 잘게 나누기도 하지만 화학적으로 물분자(H₂O)를 H + OH Radical로 나누며 이것이 흑연표면을 화학적으로 변화시킨다. 그 결과 황산이나 질산과 같은 산화성 물질의 도움 없이 흑연 표면을 산화시키고 Carboxyl을 형성한다.

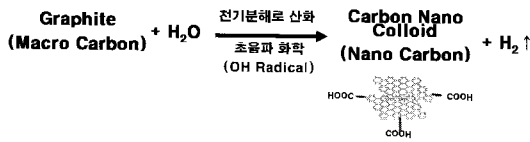


그림 4. 흑연표면의 산화원리.
Fig. 4. Mechanism of graphite oxidation.

2.4 전극 및 전지제조

밀폐형 납축전지의 양극 페이스트의 조성은 표 2의 혼합비율로 연분(PbO), 화이버플릭(Binder), 증류수(H₂O), CNC첨가제, 황산(H₂SO₄)을 최종밀도가 4.25(g/cm³)가 될 때까지 약 1시간 동안 혼합하였다.

표 2. 양극 페이스트 조성.

Table 2. Content ratio of materials in cathode.

Materials	Lead powder	H ₂ SO ₄	H ₂ O	CNC	화이버 플릭
wt%	75~80	10~12	0~10.7	0~0.4	0.06

혼합된 페이스트를 Pb-Ca-Sn Grid에 두께 3.3±0.1(mm), 무게 510±10(g)으로 도장하여 45 °C에서 40시간 숙성한 후 120 °C에서 3~4시간 건조하여 숙성, 건조극판을 완성하였다. 극판제조시 첨가된 CNC 함량을 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 wt%로 변화시켜 5종류의 극판을 제조하였다.

음극 페이스트의 조성은 표 3의 혼합비율로 연분(PbO), 화이버플릭(Binder), 증류수(H₂O), CNC첨가제, 황산(H₂SO₄)을 최종밀도가 4.4(g/cm³)가 될 때까지 약 30분 동안 혼합하였다. 혼합된 페이스트를 Pb-Ca-Sn Grid에 두께 2.3±0.1(mm), 무게 357±7(g)

으로 도장하여 양극극판과 같은 조건으로 숙성한 후 125 °C에서 3.3시간 건조하여 숙성, 건조극판을 완성하였다.

표 3. 음극 페이스트 조성.

Table 3. Content ratio of materials in anode.

Materials	Lead powder	H ₂ SO ₄	H ₂ O	화이버 플릭	기타
wt%	75~80	10~12	9~10	0.04	1.7

숙성, 건조가 완료된 양극과 음극극판을 비중 1.05±0.01 S.G 황산용액이 담긴 화성조에서 20h을 500 %의 전기량을 인가하여 화성극판을 제조하였다. 화성 후 극판을 수세, 건조하여 최종 극판을 완성하였으며 그림 5의 (a)는 숙성 후 양극극판, (b)는 화성, 건조 후의 양극극판 사진으로 그림과 같이 중간부분의 시료를 채취하여 XRD로 성분을 분석하였다.

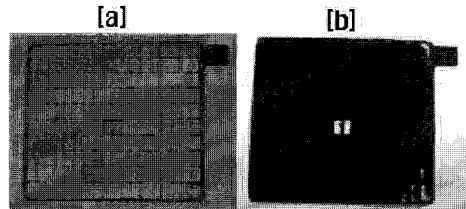


그림 5. 숙성과 화성 후 양극 극판의 형상.
Fig. 5. Image of positive electrode of after curing and formation.

화성 후 양극극판 18매, 음극극판 24매를 AGM 격리막으로 적층, 근극용접, 전조차입, 셀용접, 카바집착, 단자용접 및 액주입의 순서로 그림 6과 같은 공정으로 전지를 조립한 후 전해액은 1.320 S.G 비중의 황산을 270 cc 자동주입기를 이용하여 주입하였다[5].

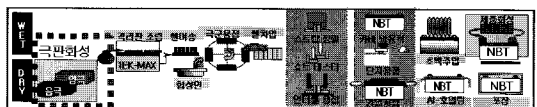


그림 6. 화성 후 전지조립 공정도.
Fig. 6. Assembly process of Lead acid battery.

3. CNC함량에 따른 시험결과 및 고찰

3.1 CNC첨가에 따른 납축전지 성능향상의 이론적 배경

납축전지의 양극은 방전이 진행되면 전기전도성이 없는 황산납이 증가하여 집전능력이 현저하게 낮아진다. 그래서 통상적으로 산업용 납축전지는 양극 활물질의 약 35 % 밖에 충·방전에 사용하지 못한다. CNC는 탄소이므로 방전이 진행되어도 그림 7과 같이 전기전도체로 남아 집전능력의 저하를 줄여주는 역할을 한다. 또한 CNC는 나노크기의 탄소입자이므로 양극극판에 고르게 분산되어 방전시 반응에 참여하지 못하는 PbO₂의 이용율을 향상시킨다[1,2].

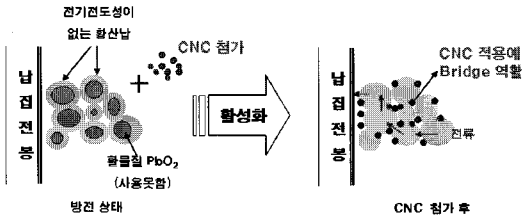


그림 7. 납축전지의 CNC작용원리.

Fig. 7. Mechanism for applying CNC to lead acid battery.

3.2 숙성 및 화성극판의 성분 분석 결과

극판내의 CNC함량에 따라 그림 5와 같이 밀폐형 납축전지 숙성 및 화성극판의 시료를 채취하여 XRD로 성분을 분석하였다. 그 결과 그림 8과 같이 숙성된 극판은 다량의 α-PbO, 3BS 그리고 소량의 α-PbO₂, Pb₃O₄ 및 4BS가 관찰되었다. 또한 CNC함량이 증가할수록 3BS, 4BS의 main peak인 27.5°부근의 회절강도가 α-PbO 32°의 회절강도보다 커지는 것으로 보아 CNC함량이 증가할수록 3BS가 많이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 3BS의 회절 peak는 4BS와 거의 일치하여 구분하기 어려우나 그림 9의 화성된 극판의 결과에서 β-PbO₂가 다량 존재하는 것으로 보아 숙성 후 3BS가 주로 형성된 것으로 판단할 수 있었다[4]. 숙성 후 3BS가 다량 형성되고 화성 시 β-PbO₂가 주로형성이 되는 것으로 보아 초기용량이 우수한 전지가 제조될 것으로 판단되었다.

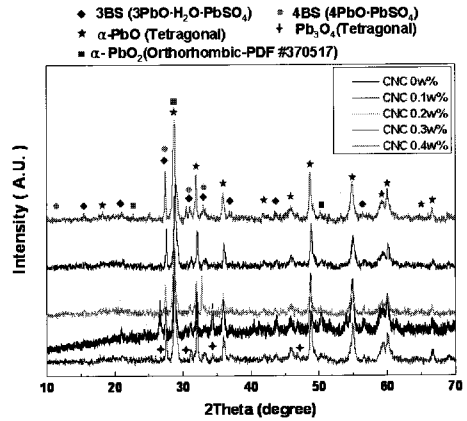


그림 8. CNC함량에 따른 숙성극판의 XRD 분석 결과.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of curing electrode of according to amount CNC in electrode.

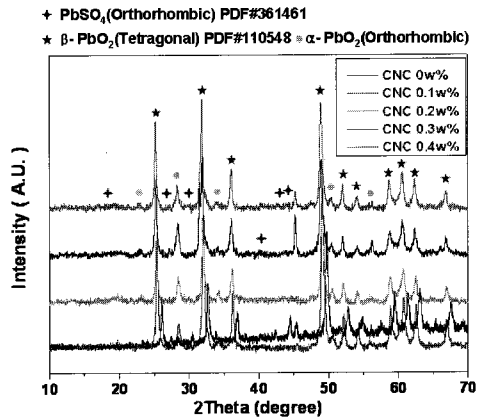


그림 9. CNC함량에 따른 화성극판의 XRD 분석 결과.

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of formation electrode of according to amount CNC in electrode.

3.3 숙성 및 화성극판의 표면형상 관찰결과

극판의 표면형상관찰은 극판의 표면을 제거한 후 SEM을 통해 10 K의 배율로 관찰하였다. 그 결과 숙성극판은 그림 10과 같이 3 μm이하의 침상모양 결정형상을 나타내는 3BS가 관찰되었으며, CNC 함량이 증가할수록 3BS의 형상이 뚜렷이 나타났다.

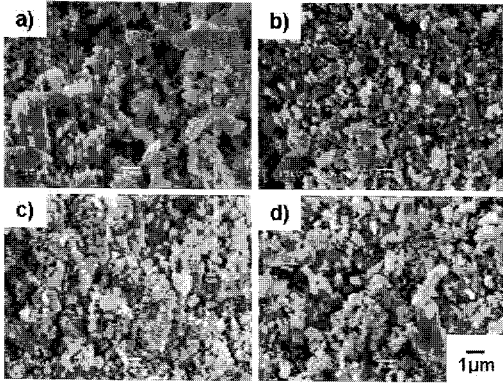


그림 10. CNC함량에 따른 숙성극판의 표면형상관찰.
 Fig. 10. SEM image of curing electrode of according to amount CNC in electrode : (a) CNC 0.1 wt%, (b) CNC 0.2 wt%, (c) CNC 0.3 wt%, (d) CNC 0.4 wt%.

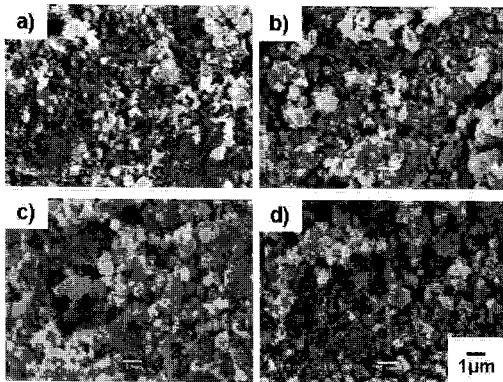


그림 11. CNC함량에 따른 화성극판의 표면형상 관찰.
 Fig. 11. SEM image of fotation electrode of according to amount CNC in electrode : (a) CNC 0.1 wt%, (b) CNC 0.2 wt%, (c) CNC 0.3 wt%, (d) CNC 0.4 wt%.

화성극판은 그림 11과 같이 모든 종류의 극판에서 약 1 μm의 크기를 가지는 구형의 PbO₂가 형성되었다[4]. 또한 그림 12와 같이 CNC가 첨가된 화성극판을 SEM으로 관찰 후 EDS를 이용하여 극판내 carbon의 분산정도를 관찰하였다. 그림 12의 (a)는 저배율(300배)에서 carbon의 분산정도를 관찰한 결과로 극판내에 carbon이 균일하게 분포되어 있는 것을 볼 수가 있었으며, 중간부분의 어두운

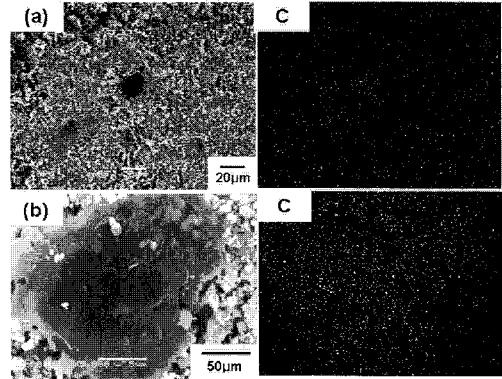


그림 12. CNC가 첨가된 화성극판의 EDS에 의한 Carbon 분포.
 Fig. 12. EDS mapping image of fotation electrode of CNC additive

점을 고배율로 관찰해본 결과가 (b)이며 주위보다 carbon의 함량이 더욱 많은 것을 알 수가 있었다. 일반적으로 납축전지의 극판은 화성 후 생성되는 물질 중에서 크기가 큰 물질은 PbSO₄로 고배율(5000배) (b)를 보면 carbon이 화성 시에 생성되는 PbSO₄ 주위에 집중적으로 분포되어 있는 것으로 판단된다.

만일 CNC가 충전 중 PbO₂로 환원되지 못하는 PbSO₄와 PbO₂ 사이에 중간자로 참여하여 전자통로를 제공하거나, 상대적으로 전기전도도가 낮고 크기가 큰 PbSO₄가 전지의 활물질인 PbO₂의 화학반응저해를 막는 활물질 반응 촉매역할로 작용한다면 충전 시 충전·수입성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

3.4 전지의 저율방전 성능비교

전지의 저율방전성능 평가방법으로 20h rate로 중지전압을 10.5 V로 하여 방전하였다. 방전한 결과 CNC가 첨가되지 않은 전지에 비해 용량의 변화가 최고 5 % 향상된 것으로 나타났다. 그림 13의 CNC 첨가함량에 따른 전지의 방전결과를 본다면 CNC의 첨가함량이 증가할수록 용량이 향상되고 있으며, 0.3 wt%에서 최고값을 나타내었다.

3.5 전지의 1C rate 고율방전 성능비교

그림 14와 같이 CNC 함량변화에 따라 1C rate에서 방전한 결과 CNC가 첨가되지 않은 전지에 비해 CNC 첨가함량이 0.3 wt%에서 8.8 %의 용량

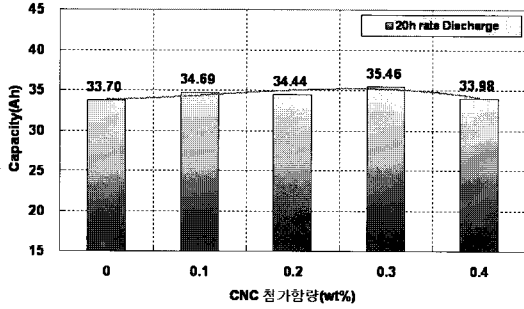


그림 13. CNC함량에 따른 20h을 방전용량.
 Fig. 13. Variation of 20h rate discharge capacity according to amount CNC in electrode [20h rate current : 1.55 A].

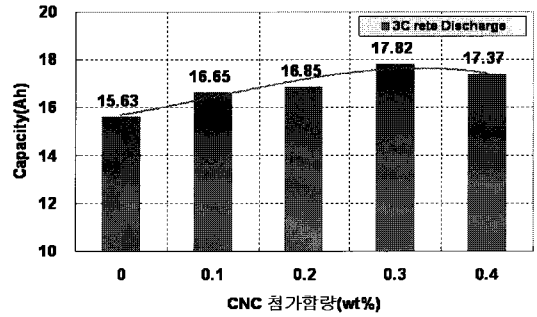


그림 15. CNC함량에 따른 3C을 방전용량 그래프.
 Fig. 15. Variation of 3C rate discharge capacity according to amount CNC in electrode [3C rate current : 93 A].

향상을 보였다. 20 h rate 저율방전에서는 CNC첨가의 효과가 5 %였지만 1C rate의 고율방전에서 더 높은 용량향상을 보이는 것은 현재 첨가되고 있는 CNC의 효과는 극판내부에서 방전 시 도전효과가 뛰어나다고 판단할 수 있으며, 방전 중 PbSO₄에 둘러싸인 PbO₂의 반응을 원활하게 하는 역할에 의해 고율방전성능이 향상된 것으로 판단된다.

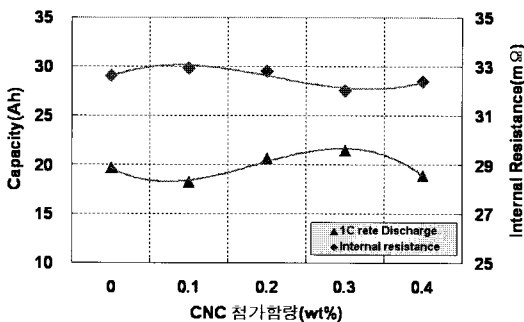


그림 14. CNC함량에 따른 1C을 방전용량 및 내부저항.
 Fig. 14. Variation of 1C rate discharge capacity and internal resistance according to amount CNC in electrode [1C rate current : 31 A].

또한 그림 14의 전지내부저항은 DC로 측정된 내부저항 값으로 1C rate의 방전용량 값과 상대적인 경향을 보이고 있으며, CNC첨가가 0.3 wt%에서 가장 작은 내부저항 값을 나타내었다.

3.6 전지의 3C rate 고율방전 성능비교

그림 15의 3C rate방전에서는 기준전지보다 전체적으로 CNC의 함량이 증가할수록 방전용량이 향상 되었으며, CNC 첨가함량이 0.3 wt%에서 기준전지의 방전용량보다 14.0 %의 높은 증가를 보였다. 그러나 CNC 첨가함량이 0.4 wt%에서는 오히려 방전용량이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 CNC 첨가로 인한 전기전도도의 향상보다는 오히려 방전 시 전지내부의 화학적 반응을 CNC가 방해하는 요인으로 작용했기 때문인 것으로 판단된다.

또한 그림 16은 AC 내부저항 측정기로 전지의 내부저항을 측정된 결과 값으로 그림 13의 DC저항측정값의 경향과 같이 CNC 첨가시 0.3 wt%에서 가장 작은 내부저항 값을 나타내었다. 위의 내용을 종합해 볼 때 20h rate 방전에서는 CNC 첨가의 효과가 5 % 이내였지만, 1C 및 3C rate의 고율방전 용량향상으로 보아 현재 첨가되고 있는 CNC의 첨가효과는 저율방전 보다 고율방전에서 효과가 뛰어나다고 할 수 있다.

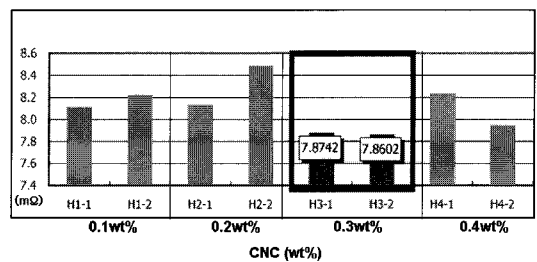


그림 16. CNC 함량에 따른 내부저항.
 Fig. 16. Variation of internal resistance according to amount CNC in electrode.

4. 결론

CNC함량에 따른 저율과 고율방전 시험 및 화성 극판의 성분을 비교 분석해본 결과 20h rate의 저율방전 보다 1C 및 3C rate 고율방전특성에서 용량 향상을 나타내었다. 특히 3C rate방전 중 CNC의 함량이 0.3 wt%에서 CNC가 미 첨가된 전지에 비해 최고 14.0 %의 용량향상을 보였다. 따라서 현재 납축전지의 양극극판에 첨가되는 CNC의 최적함량은 0.3 wt%로 나타났다. 본 연구에서 납축전지에 CNC 첨가효과는 저율에서는 미흡하지만 고율방전에서 우수한 특성을 보였다. 그 이유는 CNC가 전지의 방전 시 양극극판의 전기전도성을 향상시키는 것으로 판단되어지며, 양극극판의 전기전도성이 향상되는 원인은 다음과 같다. 일반적으로 전지의 방전반응 중에 생성되는 $PbSO_4$ 는 극판의 표면에서부터 생성되어 전지의 활물질로 사용되는 PbO_2 의 반응을 저해시킨다. 따라서 현재 납축전지의 첨가제로 개발된 나노 사이즈의 CNC가 $PbSO_4$ 로 둘러싸인 PbO_2 의 사이에서 PbO_2 의 반응을 증가시키는 중간자의 역할을 하여 활물질의 이용율을 향상시킨다. 방전 시 극판의 표면에 집중적으로 $PbSO_4$ 가 생성되는 고율방전에서 더욱 그 효과가 증가되는 것으로 판단되어 진다.

또한 CNC 첨가효과가 전기전도도의 향상 외 $PbSO_4$ 와 CNC의 화학적 결합 및 $PbSO_4$ 가 CNC내

부로 인터칼레이션 반응여부 관계를 알아보기 위해 수명시험과 충·방전이 진행된 전지의 극판 분석을 통해 향후 연구가 진행될 예정이다.

참고 문헌

- [1] A. Tokunaga, M. Tsubota, K. Yonezu, and K. Ando, "Effect of anisotropic graphite on discharge performance of positive plates in pasted-type lead-acide batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 134, No. 3, p. 525, 1987.
- [2] A. Tokunaga, M. Tsubota, and K. Yonezu, "Appication of anisotropic graphite to sealed lead-acide batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 1, p. 33, 1989.
- [3] T. Kimura, A. Ishiguro, Y. Andou, and K. Fujita, "Effect of electrochemically oxidized carbon colloid on lead acid batteries", Journal of power Sources, Vol. 85, p. 149, 2000.
- [4] 김상필, 남기윤, "숙성조건에 따른 연축전지용 양극 극판의 특성연구", 한국전기전자재료학회 1995춘계학술대회논문집, p. 177, 1995.
- [5] G. Toussaint, L. Torcheux, J. Alzieu, and J. C. Camps, "Effect of additives in compressed lead acid batteries", Journal of power Sources, Vol. 144, p. 546, 2005.