

납축전지 전류집전체로서 그라파이트 시트의 전기화학적 안정성과 방전성능 평가

안상용* · 김응진 · 윤연섭 · 김희중†

세방하이테크 기술연구소, †세방전지 기술팀

(2010년 4월 2일 접수: 2010년 5월 11일 채택)

Evaluation of Electrochemical Stability and Performance of Graphite Sheets as Current Collectors for Lead Acid Battery

Sang Yong An* Eung Jin Kim, Youn Saup Yoon, and Hee Jung Kim†

R&D Center, Sebang Hi-Tech, Changwon, 45-1 641-090, Korea

†Technology team, Global battery, Changwon, 601-9 641-090, Korea

(Received April 2, 2010 : Accepted May 11, 2010)

초 록

납축전지 전류 집전체로서의 가능성을 보기위해 납 도금된 그라파이트 시트를 적용하여 평가하였다. 전기화학적 특성을 평가하기 위해 순환 전압전류법을 실시하였다. 납 도금된 그라파이트 시트는 납축전지의 음극으로 운용되는 전압범위에서 전기화학적으로 안정하였으나, 양극으로 운용되는 전압 범위에서는 산소발생과 황산의 인터칼레이션으로 인해 전기화학적으로 불안정하였다. 납 도금된 그라파이트와 주조된 납 기판을 음극 전류집전체로 사용하여 전지를 제작하고, 방전 성능을 평가 하였다. 납 도금된 그라파이트 시트를 적용한 납축전지가 금속 납 전류 집전체를 적용한 전지보다 더 높은 용량을 나타내었고, 에너지밀도 또한 더 높았다.

Abstract : Graphite sheet electro-deposited with lead was evaluated as a possible candidate for current collectors of lead acid batteries. Cyclic voltammetry was performed on the materials to evaluate the electrochemical properties. The graphite sheet electro-deposited with lead is electrochemically stable in the cathodic potential sweep. However, in the anodic potential sweep, the graphite sheet electro-deposited with lead is electrochemically unstable due to the oxygen evolution and the intercalation of sulfuric acid. Lead acid batteries were prepared by using a graphite sheet and a cast grid as current collectors for anode and performance test using those batteries was carried out. A lead acid battery with graphite sheets showed higher capacity and energy density than a conventional lead acid battery with cast grid.

Keywords : Lead acid battery, Current collector, Graphite sheet, Electrodeposition

1. 서 론

납축전지는 1859년 Plante에 의해 발명된 이후로 현재 차량용, 전자기기 등 다양한 분야에 적용되어 사용

*E-mail: ahn-hb@hanmail.net

되고 있다.^{1,2)} 니켈 수소, 리튬 이온 및 리튬 폴리머 전지들이 납축전지보다 훨씬 더 큰 중량당 에너지밀도와 부피당 에너지밀도를 가진다할지라도, 납축전지는 아직도 가장 신뢰성이 있고, 경제적인 전지이다. 납축전지의 가장 큰 단점은 전류 집전체로서 납을 사용하기 때문에 무거워서 낮은 에너지밀도를 가진다.³⁾ 그중에서 전류집

전체인 납 기판이 전지 전체 중량의 약 20~30%를 차지한다.

납 축전지의 에너지밀도를 개선하기 위해 카본, 그라파이트 폼과 같은 경량이면서 전기 전도성이 우수한 물질이 납 전류 집전체를 대체할 물질로서 널리 조사되고 있다.³⁻¹³⁾ 그러나 폼의 경우는 전극 활성물질을 균일하게 도포하기도 어려울 뿐 아니라 높은 생산가로 인해 납 축전지의 전류 집전체로서 적용하기에는 많은 제약을 받는다. 본 연구에서는 납도금된 그라파이트 시트와 금속 납 시트에서 순환전류법을 이용하여 전기화학적 특성을 비교하였다. 또한 납도금된 그라파이트 시트와 주조된 납 기판을 음극 전류집전체로 사용하여 전지를 제작하고, 성능을 평가하였다.

2. 실험

전기화학 실험에 사용될 그라파이트 시트는 SIGRFLEX (SGL TECHNIK GmbH)을 구입하여 사용하였다. 그라파이트 시트의 두께는 1.5 mm 밀도는 1.0 g/cm³이다. 그라파이트 시트는 활성 물질과 결합력 향상을 위해 납이 용해된 메탄술폰산 용액을 이용해서 전기적으로 도금하였다. 도금된 그라파이트 시트를 납땀으로 도선에 연결하였고, 결합된 부분은 에폭시 레진으로 코팅하였다. M273A 정전위/정전류기 (EG&G)를 사용하여 5 mVs⁻¹의 주사속도로 순환전압전류법을 수행하였다. 작업전극은 납 도금된 그라파이트 시트이고, 기준전극은 Hg/Hg₂SO₄ (포화 K₂SO₄)이다. 상대전극으로는 백금망을 사용하였고, 전해액으로는 비중 1.300 황산용액을 사용하였다. 납 도금된 그라파이트 시트의 노출면적은 1 × 1 (cm²)이다. 비교를 위하여 금속납 전극에서도 순환전압전류법을 수행하였다. 시험용 전지는 용량이 음극에 의해 제한 받기 위해 2매의 양극과 1매의 음극으로 제작하였다. 음극 전류집전체는 납 도금된 그라파이트 시트와 주조된 납 기판이고, 양극 전류집전체는 주조된 납 기판이다. 전극의 활성 물질은 납산화물과 황산물 및 첨가제로 구성되었으며, 전류 집전체에 활성물질을 스파틀라를 사용하여 도장하고, 45°C, 습도 90% 상태에서 20시간 숙성을 진행하고, 45°C로 20시간 건조 시킨 후 0.2C(A)로 20시간 동안 화성을 실시하였다. 음극 전류 집전체로 사용된 그라파이트와 금속납의 크기는 26 × 28(mm²)이고, 활물질량은 4.8 g으로 동일하게 도장하였다. 전류 집전체를 포함한 전극의 중량은 각각 7.4 g, 9.9 g이다. 각 전지에 사용된 양극전극의 크기는 26 × 28(mm²)이고, 전극 중량은 14.8 g이다. 전지의 방전 성능시험은 EG&G사의 Potentio-Galvanostat M273A (소프트웨어 Powersuit)를 이용하여 0.2C(A) 정전류로 증지전압 1.75 V까지 방전하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전압 범위 -1.8V와 0V 사이에서 금속 납의 순환전압전류도이다. 주 산화환원 반응은 피크 A-C에 의해 나타나며, 피크는 음극전극의 충전과 방전에 해당된다. 피크 A는 음극전극에서 과충전에 의한 수소발생에 해당하고, 피크B는 음극전극에서 충전에 의한 PbSO₄ → Pb로의 변환이며, 피크C는 음극전극의 방전에 의한 Pb → PbSO₄로 변환에 해당한다. 피크 B와 C의 전위는 각각 -1.0V와 -1.1V이다.

전압 범위 0V와 1.8V 사이에서 금속 납의 순환전압전류도를 Fig. 2에 나타내었다. 주 산화환원 반응은 피크 A-B에 의해 나타나며 피크는 양극전극의 충전과 방전에 해당된다. 피크 A는 PbSO₄ → PbO₂와 O₂방출로서 양극전극의 충전과 과충전에 의해 발생된다. 피크 B는 양극

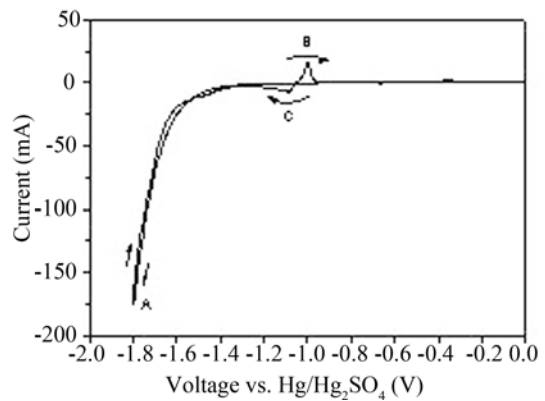


Fig. 1. Cyclic voltammogram of metallic lead between -1.8 and 0 V vs Hg/Hg₂SO₄ Electrolyte: 1.3 relative density H₂SO₄ Scan rate: 5 mV/sec.

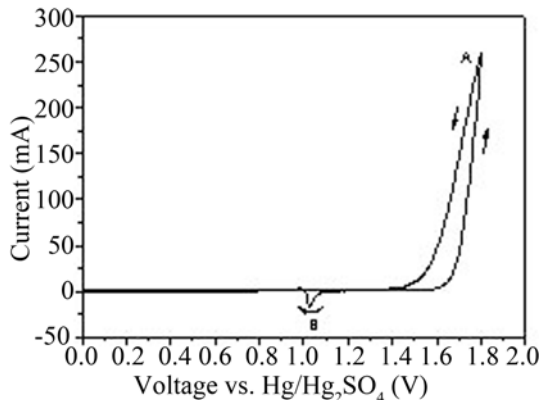


Fig. 2. Cyclic voltammogram of metallic lead between 0 and 1.8 V vs Hg/Hg₂SO₄ Electrolyte: 1.3 relative density H₂SO₄ Scan rate: 5 mV/sec.

전극에서 방전에 의한 $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$ 로의 변환에 해당된다. 피크 A는 산화방향 주사에 앞서 형성된 PbSO_4 의 다결정 층에서 PbO_2 핵 성장을 개시하기 위해 필요한 과전압으로 설명할 수 있다.

피크 B에서 PbO_2 에서 PbSO_4 로의 환원은 물 체적의 큰 증가에 의한 것이며, 이로인해 PbSO_4 층이 금이 가며 금속 납이 노출된다. 환원 피크 B 이후에 작은 산화피크가 관찰되는데, 이는 새롭게 노출된 Pb가 PbSO_4 로 산화되기 때문이다. 피크 B의 전위는 1.02 V이며, 이후 작은 피크의 전위는 0.97 V이다.

Fig. 3은 전압범위 0 V와 -1.8 V 사이에서 그래파이트 시트의 순환전압전류도이다. 음의 전위에서 납이 도금된 그래파이트 시트의 산화환원 피크는 금속 납과 유사한 패턴을 보이고 있으며, 이는 금속 납과 마찬가지로 안정적으로 음극 전류집전체로 사용이 가능함을 나타낸다.

Fig. 4는 전압범위 0 V와 1.8 V 사이에서 납 도금된

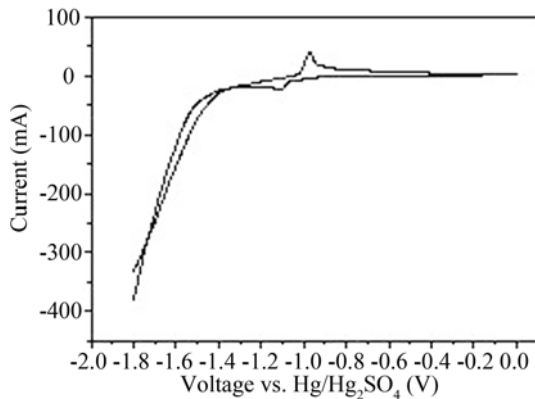


Fig. 3. Cyclic voltammogram of graphite sheet electrodeposited with lead between -1.8 and 0 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Electrolyte: 1.3 relative density H_2SO_4 Scan rate: 5 mV/sec.

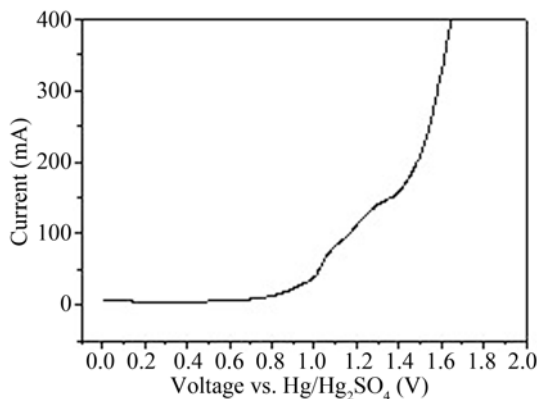


Fig. 4. Cyclic voltammogram of graphite sheet electrodeposited with lead between 0 and 1.8 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Electrolyte: 1.3 relative density H_2SO_4 Scan rate: 5mV/sec.

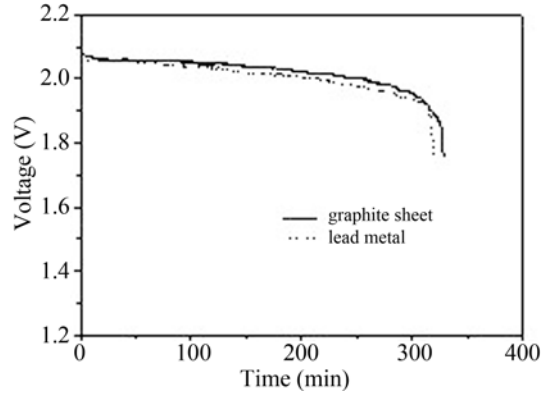


Fig. 5. Discharge curves for the batteries with different negative current collectors discharge current: 0.2C(A).

그래파이트 시트의 순환전압전류도이고 삽입된 그림은 박막 금속납의 순환전압전류도이다. 1.0 V 이상에서 납이 도금된 그래파이트 시트는 산화 전류가 증가하면서 산소발생과 더불어 황산의 인터칼레이션으로 인해 도금된 납이 박리되고 그래파이트 입자가 그래파이트 시트로부터 탈락되는 것이 확인되어 실험을 중단하였다. 납이 도금된 그래파이트 시트는 전기화학적 불안정성으로 인해 납축전지의 양극 전류 집전체로서는 적당하지 않다고 판단된다.

납 도금된 그래파이트 시트와 주조된 납기판을 음극 전류 집전체로 적용한 전지의 용량시험 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

납 도금된 그래파이트 시트를 적용한 전지의 방전용량은 601 mAh이고, 에너지 밀도 (용량/음극중량)는 81.3 mAh g^{-1} 이며, 주조된 납기판을 적용한 전지의 용량과 에너지밀도는 각각 583 mAh, 59.5 mAh g^{-1} 이다. 그래파이트 시트를 적용한 전지가 납 그리드를 적용한 전지의 에너지 밀도보다 36% 높았다. 또한 두 전지의 음극 활물질량이 4.9 g으로 동일하였으나, 방전용량에서는 그래파이트 시트를 적용한 전지의 용량이 3% 높았다. 이는 동일한 중량의 음극에서 비교하면, 음극 전류 집전체에 경량의 그래파이트 시트를 적용함으로써 더 많은 양의 활물질을 도장할 수 있게 되어 더 높은 용량을 보유할 수 있음을 의미한다. 또한, 동일한 용량의 전지에서는 음극전류 집전체의 경량화를 통해 전지의 전체 중량을 크게 낮출 수 있어 납축전지에서 중량당 에너지밀도의 개선을 가져올 수 있다.

4. 결 론

납축전지용 전류 집전체로서 납 도금된 그래파이트 시

트의 전기화학적 특성을 순환전압전류법 실험을 통해 비교하였다. 실험에 사용된 납 도금된 그래파이트 시트에서 -1.8와 0 V 에서의 순환 전압전류도는 납축전지 음극이 운용되는 전압범위에서 금속납의 피크패턴과 유사하였고, 전기화학적으로도 안정하였다. 그러나 0과 +1.8 V 사이에서는 산소발생과 더불어 황산의 인터칼레이션으로 인해 부피 팽창, 도금된 납 층의 분리와 더불어 그래파이트 입자의 탈락이 확인되었다. 본 실험에 사용된 납 도금된 그래파이트 시트는 음극이 운용되는 전압범위에서는 안정하여 음극 전류 집전체로서는 적용이 가능하나, 양극이 운용되는 전압 범위에서 전기화학적으로 불안정하여 납축전지 양극 전류집전체로서 사용하기에는 부적합하다고 판단된다. 방전성능 시험 결과, 납 도금된 그래파이트 시트를 음극 전류집전체로 적용한 전지가 주조된 납 기판을 적용한 전지보다 36% 높은 에너지 밀도를 나타내었다.

납축전지는 현재에도 가장 널리 사용되고 있는 축전지이나, 무거운 중량으로 인한 낮은 에너지 밀도의 개선과 더불어 환경에 유해한 납 사용량의 절감은 해결해야 할 과제이다. 이를 위해서는 현재 적용되고 있는 납 기판을 대체할 수 있는 물질, 즉 전도도가 높고, 중량이 가벼운 그래파이트 및 카본 물질에 대한 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Y. Nakagama, K. Kishimoto, S. Sugiyama, and S. Sakaguchi, 'Micro-structural design and function of an improved absorptive glass mat(AGM) separator for valve-regulated lead-acid batteries' *J. Power Sources*, **107**, 192 (2002).
2. S. S. Mira, T. M. Noveske, S. OL. Maraz, and A. J. Williamson, 'The role of recombination catalysts in VRLA cells' *J. Power Sources*, **95**, 162 (2001).
3. S. M. Tabaatabaai, M. S. Rahmanifar, S. A. Mousavi, et al. 'Lead-acid batteries with foam grids' *J. Power Sources*, **158**, 879 (2006).
4. M. L. Soria, J. Fulla, F. Saez et al. 'Lead-acid batteries with polymer-structured electrodes for electric-vehicle applications' *J. Power Sources*, **78**, 220 (1999).
5. T. Juergens and R. F. Nelson, 'A new high-rate, fast-charge lead/acid battery' *J. Power Sources*, **53**, 201 (1995).
6. M. Lushina, Y. Kamenev, V. Leonov et al. 'Use of expanded copper mesh grid for negative electrodes of sealed lead storage batteries' *J. Power Sources*, **148**, 95 (2005).
7. C. S. Dai, B. Zhang, D. L. Wang et al. 'Preparation and performance of lead foam grid for negative electrode of VRLA battery' *Mater. Chem. Phys.*, **99**, 431 (2006).
8. B. Hariprakash and S. A. Gaffor, 'Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible -graphite grids' *J. Power Sources*, **173**, 565 (2007).
9. A. Czerwinski and M. Zelazowska, 'Electrochemical behavior of lead deposited on reticulated vitreous carbon' *J. Electroanal. Chem.*, **410**, 55 (1996).
10. A. Czerwinski and M. Zelazowska, 'Electrochemical behavior of lead dioxide deposited on reticulated vitreous carbon (RVC)' *J. Power Sources*, **64**, 29 (1997).
11. E. Gyenge, J. Jung, and B. Mahato, 'Electroplated reticulated vitreous carbon current collectors for lead-acid batteries: opportunities and challenges' *J. Power Sources*, **113**, 388 (2003).
12. Y. I. Jang, N. J. Dudney, and T. N. Tieg, 'Evaluation of the electrochemical stability of graphite foams as current collectors for lead acid batteries' *J. Power Sources*, **161**, 1392 (2006).
13. Y. Chen, B. Z. Chen, and X. C. Shi, 'Preparation and electrochemical properties of pitch-based carbon foam as current collectors for lead acid batteries' *Electrochimica Acta*, **53**, 2245 (2008).