

Semi-Gel 전해액이 전력저장용 배터리에 미치는 영향에 관한 연구

정순욱 · 구본근[†]

[†]금오공과대학교 정보나노소재공학과
(2012년 3월 20일 접수 ; 2012년 6월 13일 수정 ; 2012년 6월 15일 채택)

A Study on the Effects of Semi-Gel Electrolyte in Electricity Storage Battery

Soon-Wook Jeong · Bon-Keun Ku[†]

[†]*Dept. of Information & Nano Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi 730-701, Gyeongbuk, Korea*

(Received March 20, 2012 ; Revised June 13, 2012 ; Accepted June 15, 2012)

요약 : 태양광 또는 풍력을 이용해 발생된 에너지를 효율적으로 저장과 사용을 위한 납 축전지의 성능을 향상 시키기 위해 전해액을 Semi-gel화 하여 납축전지에 적용하여 시험한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다. Semi-gel 전해액은 silica를 5wt.% 혼합한 전해액이 1시간 30분경과 시 gel화가 시작되었다. 이는 전해액이 격리판과 극판 활물질 내부까지 완전히 스며들기에 충분한 시간으로 가장 적정한 gel화 시간을 나타내었다. Semi-gel 전해액을 사용한 납축전지와 액상 전해액을 사용한 납축전지의 방전 성능을 비교한 결과, 저율방전 성능은 semi-gel 전해액이, 고율방전 성능은 액상 전해액이 높은 성능을 나타내었다. 이는 gel 전해액의 경우 액상 전해액에 비해 반응속도가 느려 고율방전 성능이 낮은 것으로 나타내었다. 수명성능을 DOD 10%, DOD 100%로 시험한 결과, 5%-silica 전해액이 액상 전해액을 사용한 납축전지에 비해 우수한 수명 성능을 나타내었다. 이는 Semi-gel 상태의 전해액이 납축전지 내부 화학반응 시 발생하는 gas의 재결합 효율을 높여 전해액 감액량이 최소화한 결과로 수명성능에서 큰 차이를 나타내었다. 태양광, 풍력 등과 같은 에너지 저장 효율을 높이고, 수명성능을 향상시키기 위해 전해액에 5%-silica 전해액을 사용하면 전해액의 감액량이 최소로 되어 DOD 100% 수명시험의 경우 4.8%, DOD 10% 수명시험의 경우 20%의 수명성능이 향상되었다.

주제어 : 납축전지, 겔 전해액, 태양광, 속성, 수명성능.

Abstract : The following results are from the test of semi-gel electrolyte to store energy efficiently and use advanced VRLA batteries by photovoltaic and wind power generation. Semi-Gel electrolyte with Silica 5% became Gel after 1 and half hour. It shows it is the most suitable time that the electrolyte can be absorbed into the separator and active material of plate to be gel. The test also says that semi-gel electrolyte shows the much better performance for

[†]교신저자 (E-mail : gbg999@kumoh.ac.kr)

low-rate discharge and the liquid electrolyte is good for high-rate discharge because the reaction rate of gel electrolyte is slower than liquid one for high-rate discharge performance. The test with DOD10% and DOD100% says that 5% silica electrolyte shows much better performance for life efficiency than liquid one. Because semi-gel electrolyte increase the efficiency of gas recombination at the chemical reaction of VRLA battery and it makes minimizing the reduction of electrolyte. Using the 5% silica electrolyte in order to improve the storage efficiency and life performance for photovoltaic and wind power generation, it causes improving by 4.8% for DOD100% and 20% for DOD10%.

Keywords : Lead Acid Battery, Gel electrolyte, Photovoltaic, Curing, Life Cycle.

1. 서론

최근 화석연료에 의한 지구 온난화의 주요 원인인 온실가스 배출 억제를 위해 태양광, 풍력, 연료전지 등 신재생에너지가 각광을 받으면서 실용화 및 보급이 진행되고 있다. 그러나 재생에너지는 입지환경이나 자연조건에 크게 영향을 받으므로 출력 변동이 심하여 연속적인 전력 공급이 불가능하고 에너지 생산 시점과 수요시점의 시간차가 발생하게 되어 에너지 저장 시스템이 중요하게 대두되고 있다. 현재 신재생에너지발전에는 계통 연계형과 축전지를 사용하는 독립전원용 시스템이 있다. 이러한 전기에너지 저장에는 기존의 여러 가지 전기에너지 저장 시스템을 이용할 수 있으며 그중에서도 가격이 낮고 기술 완성도가 높은 납축전지가 소규모의 PV시스템에 가장 널리 이용되어지고 있다. 대규모 태양광발전 및 풍력발전 단지에는 대용량 이차전지 저장 시스템이 각광을 받고 있으며, 잉여 전력이나 야간 저부하 시에는 양수발전, 압축공기 에너지저장, 초전도 에너지저장(SMES), 플라이휠 저장장치 등이 있다. 그 외 소형 솔라셀 가로등에는 수명과 환경 문제로 초고용량 커패시터가 니카드전지를 대체하려는 시도가 이루어지고 있다. 신재생에너지 저장 시스템 및 전력자장용의 에너지 저장 시스템의 장애요인은 높은 시설비와 저효율 및 단수명이었으나 이를 해결하고자 하는 노력들이 이루어지고 있다. 향후에는 신재생 재생에너지원의 이용 효율을 향상시킬 수 있는 에너지 저장 시스템의 개발이 필요하다. 그리고 발생된 에너지를 저장하고 이용할 수 있는 전력저장장치의 원천적인 기술이 개발되지 않고 있는 실정이다. 기

존의 배터리를 적용하여 사용하고 있기 때문에 낮은 전력 저장효율과 짧은 배터리 수명 때문에 추가적인 배터리의 유지보수가 문제되고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서는 태양광 및 풍력에 의해 발생된 전력을 안정적으로 저장하고 필요한 시기에 적절하게 출력하여 안정적인 전력 공급을 할 수 있는 배터리의 개발이 필요하다.[1]

본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위해 배터리의 전해액 개선을 통하여 사이클 수명성능을 개선하고 태양광 및 풍력 발전에 적합한 배터리를 개발하고자 한다.

2. 실험

2.1. 제조

극판의 활성물질인 paste는 산화 납 분말에 첨가제를 혼합한 후 H_2O 을 반응시켜 $Pb(OH)_2$ 을 생성시키고, 고농도의 H_2SO_4 를 첨가하는 순으로 제조하였다.[2-3]

이때 활성물질의 결합력을 증대시켜 수명성능을 향상시키기 위해 paste의 밀도를 4.3 g/cm^3 으로 제조한다. Paste 밀도의 변화를 위해 paste 혼합 30분 경과 시 정제수로 밀도를 조절하였다.[4]

2.2. 극판 제작

극판의 grid는 부식현상을 억제하기 위해 Sn이 1.5 wt.%, 그리고 수소과전압을 높여 충전 중 가스발생량을 억제하기 위해 Ca을 0.7 wt.% 함유한 합금을 사용하여 중력 주조 공법으로 제작 하였다.[5-7]

밀도가 4.3 g/cm³인 paste를 Pb-Ca-Sn 합금으로 제작된 grid에 도포한 후 고온(80℃), 고습(90%이상) 조건에서 숙성을 30시간 실시하여 극판을 제작하였다.

숙성(Curing)이 완료된 극판의 활물질을 SEM(HITACHI Co., Ltd., S-2400, Japan) 장비를 사용하여 관찰하고 숙성반응 시 생성된 활물질 결정을 관찰하였다.

2.3. 숙성극판의 화성

숙성 반응이 종료된 극판을 전기적인 활성을 위해 화성공법 중 Tank Formation 공법으로 화성극판을 제작하였다.[8] 비중이 1.040인 황산 전해액에 1시간 침지 후 20시간 동안 통전하여 양극판에는 PbO₂, 음극판에는 해면상 Pb의 활성물질을 생성시켰다. 화성량은 400%(20시간을 전류)의 충전량을 적용하였다. 화성반응 이후 양극판 활성물질인 이산화 납 (PbO₂)과 음극판 활성물질인 해면상 납 (Pb)의 생성을 SEM 분석 장비를 사용하여 관찰하였다.

2.4. Semi-Gel 전해액 제작

전해액으로 사용되어질 Semi-Gel 황산 전해액은 묽은 황산, 정제수, silica을 사용하였고, Impellar mixing tool을 사용하여 실리카 함량이 각각 5%, 7%, 10%인 Semi-Gel 전해액 3종을 제작하였다.

2.5. 전지 시험방법

Silica전해액의 효과를 검증하기 위하여, 채택된 silica전해액 시료와 액상 전해액을 적용하여 12 V 100 AH 전지를 제작하였고, 이 시료들은 활성화 충전 후, 충·방전시험기(Digatron Co., Ltd., IBT-2000, Germany)를 사용하여 25℃에서 저율(10시간율), 고율(1시간율)방전을 통한 용량시험을 실시한다. 그리고 전해액의 성능화현상의 개선과 사이클 수명성능 향상에 대한 검증은 DOD 10%와 DOD 100% 사이클 수명시험을 통해 silica전해액과 액상 전해액의 수명성능을 비교하였고, 중량 측정을 통해 전해액의 감액량을 측정하여 Semi-gel 전해액의 특성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 숙성 활성물질

Fig. 1은 고온 숙성된 극판 활성물질의 상변화 상태를 조사하기 위하여 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 사진에서 나타난 바와 같이 고온숙성 시 생성되는 4BS (Tetrabasic lead sulfate)가 양극 활성물질과 음극 활성물질에 골고루 생성되었음을 알 수 있었다.[9-11]

고온 숙성 시 생성되는 4BS의 경우 약 50 μm 정도의 결정이 생성되는 것으로 알려져 있으나,[9] Paste 혼합 시 고온 조건 혼합의 효과로 결정의 크기가 약 1/5수준으로 매우 작았다. 이는 활성물질과 전해액의 반응 표면적을 증가시켜 방전 성능을 향상 시킬 것으로 예측되었다. 페이스트의 고온 조건 혼합은 활물질이 혼합과정 동안 교반 및 분쇄에 의해서 결정의 성장을 억제하여 작은 size를 형성하는 것으로 알려져 있다.[12]

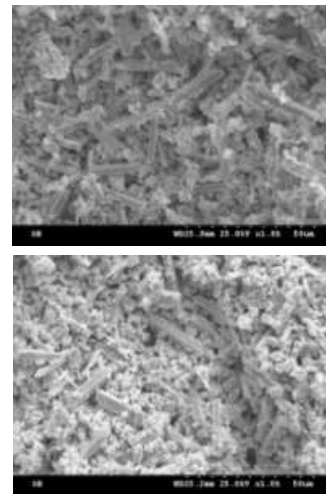


Fig. 1. SEM images of the positive and negative active materials after curing process. (a) : positive active materials, (b) : negative active materials.

3.2. 화성 활성물질

숙성된 극판들을 일정한 크기의 반응조에 투입하여 비중이 1.040인 황산 용액에 1시간 침지 후 20시간을 전류의 400% 전류량으로 충전을 실시하였다. 화성이 완료된 양극판의 활성물질과 음극판의 활성물질은 SEM 장비를 사용하여 관찰하고 분석하였다.

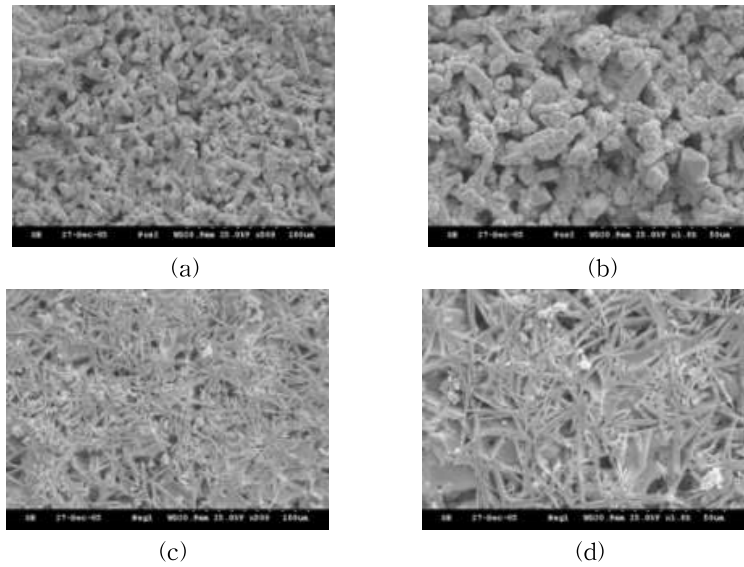


Fig. 2. SEM images of the positive and negative active materials after formation process.
 (a), (b) : positive active materials, (c), (d) : negative active materials.

Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 양극판 활성물질에는 이산화 납(PbO_2)을 음극판 활성물질에는 해면상 납(Pb)이 고르게 형성된 것으로 확인되었다. 이로 부터 전지의 초기 성능이 향상됨을 예측 할 수 있다.




3.3. Semi-Gel 전해액

Semi-gel 전해액은 묽은 황산, 정제수, silica를 혼합하고, Impellar mixing tool을 사용하여

잘 혼합될 수 있도록 하였으며, 실리카 함량은 각각 5%, 7%, 10%인 Semi-gel 전해액 3종을 제작하였다. Semi-gel 전해액의 주요 특성은 전지에 전해액을 주입 후 적절한 시간에 gel화 되는 것이 중요한 조건이다. 그 시험 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 gel화 되는 시간은 실리카 함량이 5%인 전해액은 1시간 30분, 7%인 전해액은 35분, 10%인 전해액은 15분

Table 1. Results of Silica Gel Test

| 구분 | 5%-Silica | 7%-Silica | 10%-Silica |
|---------|---|--|---|
| Gel화 시간 | 1시간 30분 | 45분 | 15분 |
| 시험 사진 |  |  |  |

경과 시부터 gel화가 진행되었다.

전해액의 gel화 되는 적정 시간은 액상에서의 전해액이 극판과 격리판에 충분히 흡수된 후 gel화 되는 것이 바람직하다. 실리카 7%와 10%인 전해액은 각각 35분, 15분 경과 시 gel화가 되었다. 전해액은 gel화 되기 전에 극판과 격리판에 흡수되고 활성화 반응 이후 gel화가 진행되어야 하므로 실리카 5% 혼합 전해액이 가장 적정함을 알 수 있었다.

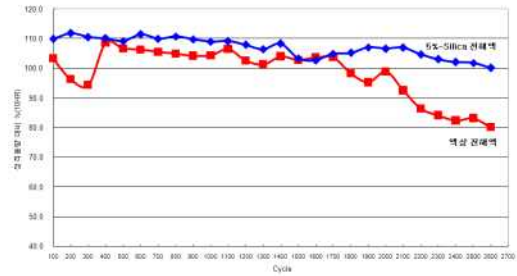
3.4. 배터리 성능시험

실리카 혼합 조성 별 전해액 시료를 사용한 배터리를 저율방전 성능(10시간율), 고율 방전 성능 (1시간율), DOD 수명시험 결과를 Table 2 에, 수명시험 결과 그래프를 Fig. 3에 나타내었다.

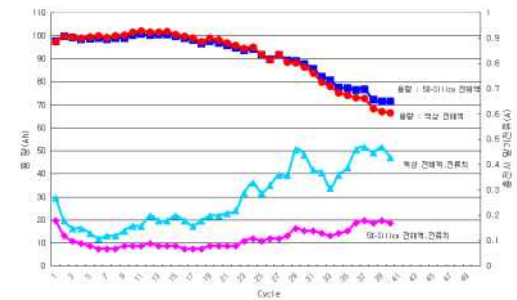
Table 2에 나타낸 바와 같이 저율성능은 실리카 혼합 시료들이 액상 전해액을 사용한 시료에 비해 우수 하였으나, 고율 방전성능에서는 액상 전해액 시료보다 다소 낮은 성능을 나타내었다. 이는 Gel화된 전해액을 사용한 시료에서는 고율방전 시 이온의 이동속도 즉, 반응 속도가 액상에 비해 낮아서 나타나는 현상으로 예측된다.[13]

그러나 수명시험에서는 액상 전해액을 사용한 시료에 비해 실리카를 적용한 시료가 전해액의 감액량이 현격히 낮았으며, 액상 전해액을 사용한 시료는 감액량이 싸이클이 진행될수록 급격하게 증가하여 전해액 고갈로 인한 수명종료 현상이 나타났다.

수명시험(10% DOD & 100% DOD Cycle test)의 시험결과는 Fig. 3에 나타내었다.



(a) 10% DOD life cycle test.



(b) 100%DOD life cycle test.

Fig. 3. The results of DOD life cycle test.

4. 결론

태양광 또는 풍력으로 생성된 전기적 에너지는 납 축전지에 저장되고 이용되는데, 이 납축전지의 에너지 저장 및 이용율을 향상시키기 위해 전해액을 Semi-Gel화하여 납축전지에 적용하였고, 그 시험 결과를 아래와 같이 나타내었다.

Table 2. The Results of Performance Test

| 항목 | | 5%-Silica 전해액 | 액상 전해액 |
|----------------|-----------|-------------------|-------------------|
| 저율 (10시간율) | | 121.2 Ah (121.2%) | 102.1 Ah (102.1%) |
| 고율 (1시간율) | | 64.8 Ah (99.7%) | 65.9 Ah (101.4%) |
| 10% DOD Cycle | 용량(%) | 100.1% (2600회) | 80.1% (2600회) |
| | 전해액 감액(%) | 10.1 | 33.8 |
| 100% DOD Cycle | 용량(%) | 71.5 (40 cycle) | 66.7 (40 cycle) |
| | 전해액 감액(%) | 9.1 | 30.9 |

1. Semi-gel 전해액은 Silica를 5 wt.% 혼합한 전해액이 1시간 30분 경과 시 gel화가 시작되었다. 이는 전해액이 격리판과 극판 활물질 내부까지 완전히 스며들기에 충분한 시간으로 가장 적절한 gel화 시간을 나타내었다.
2. Semi-Gel 전해액을 사용한 납축전지와 액상 전해액을 사용한 납축전지의 방전 성능을 비교한 결과, 저율방전 성능은 Semi-Gel 전해액이, 고율방전 성능은 액상 전해액이 높은 성능을 나타내었다. 이는 Gel 전해액의 경우 액상 전해액에 비해 반응속도가 느려 고율방전 성능이 낮은 것으로 나타났다.
3. 수명성능을 DOD 10%, DOD 100%로 시험한 결과, 5%-Silica 전해액이 액상전해액을 사용한 납축전지에 비해 우수한 수명 성능을 나타내었다. 이는 Semi-Gel상태의 전해액이 납축전지 내부 화학반응 시 발생하는 gas의 재결합 효율을 높여 전해액 감액량이 최소화한 결과로 수명성능에서 큰 차이를 나타내었다.
4. 태양광, 풍력 등과 같은 에너지 저장 효율을 높이고, 수명성능을 향상시키기 위해 전해액에 5%-Silica 전해액을 사용하면 전해액의 감액량이 최소로 되어 DOD 100% 수명시험의 경우 4.8%, DOD 10% 수명시험의 경우 20%의 수명성능이 향상되었다.

감사의 글

본 논문은 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Wagner, Failure Modes of Valve-regulated Lead/acid Batteries in Different Applications, *4th European lead battery conference*, 153 (1995).
2. J. E. Dix, A Comparison of Barton-pot and Ball-mill Processes for Making Lead Oxide, *J. Power Sources*, **19**, 157 (1987).
3. M. Matrakova and D. Pavlov, Thermal Analysis of Lead-Acid Battery Pastes and Active Materials, *J. Power Sources*, **158**, 1004 (2006).
4. S. W. Jeong, and B. K. Ku, A Study on the Additive of Positive Paste in Lead Acid Battery, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(2)**, 196 (2010).
5. 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**, 137 (2003).
6. B. K. Ku, and S. W. Jeong, A Study on the Curing of Positive Plate and Grid to Improve the Capacity of the Lead-Acid Batteries, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25(1)**, 41 (2008).
7. B. K. Ku and S. W. Jeong, A Study on the Pb-Ca-Sn Grid Alloy of Positive Plate in Lead-Acid Battery, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25(4)**, 518 (2008).
8. M. J. Weighall, Techniques for Jar Formation of Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, *J. Power Sources*, **116**, 219 (2003).
9. S. W. Jeong and B. K. Ku, Effects of 4BS Crystal Size on the Positive Plate Behavior in Lead Acid Battery, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26**, No.3, 335 (2009).
10. S. Laruelle, 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**, 83 (1999).
11. J. S. Chen and L. F. Wang, Effect of Curing on Positive-Plate Behaviour in Electric Scotter Lead/Acid Cells, *J. Power Sources*, **70**, 269 (1998).
12. B. K. Ku and S. W. Jeong, Effects of Curing Conditions on the Chemical Compositions of Positive Plate for Lead Acid Battery Plates, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**, No.4 347 (2006).
13. J. Wang, S. Zhong, H. K. Liu, and S. X. Dou, Influence of Charge Mode on the Capacity and Cycle Life of Lead-acid Battery Negative Plates, *J. Power Sources*, **113**, 355 (2003).