

사염기 황산납의 첨가에 의한 밀폐형 납축전지의 노화 억제

김인곤 · 오상협 · 강홍렬

한국표준과학연구원 전기화학연구실
(1991년 10월 21일 접수, 1992년 1월 20일 채택)

The Effect of Tetrabasic Lead Sulfate on the Aging of VRLA (Valve Regulated Lead-Acid) Batteries

Ingon Kim, Sang Hyub Oh and Hong Yol Kang

Electrochemistry Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science
(Received 21 October 1991; accepted 20 January 1992)

요 약

밀폐형 납축전지의 양극 활물질의 출발물질로서 산업 현장에서 널리 쓰이는 연분과 화학적으로 합성한 사염기 황산납 중 어느쪽을 사용하는가에 따라 숙성 및 화성후의 양극 형상과 물성이 확연히 달라지고 이것은 나아가 충방전시 양극 활물질의 노화 양식과 정도에 대하여 밀접한 관계가 있음이 관찰되었다. 연분의 입자 크기는 $1\mu\text{m}$ 이하이며 숙성, 화성의 단계를 거친 후의 형상은 $\sim 0.2\mu\text{m}$ 의 입자들로 구성된 꽃송이 형태였고, 이들 입자간의 결합력은 0.4kg 이었다. 반면 화학적으로 합성한 사염기 황산납은 침상 모양을 가지며 크기는 $30\text{--}50\mu\text{m}$ 였다. 이들은 화성후에도 초기의 형태와 크기를 유지하였으며 이들간의 결합력은 50%의 사염기 황산납을 함유하는 경우 1.2kg 그리고 100%인 경우에는 1.7kg 이었다. 연분을 사용한 시험전지의 충방전 사이클 수명은 80%의 방전심도에서 약 220회였으며 노화는 양극 활물질의 미세화와 재배치에 의한 coralloid 조직의 형성에 의한 것이었다. 사염기 황산납을 사용한 경우 활물질의 미세화는 크게 억제되었으며 이에 따라 사이클 수명도 50%의 사염기 황산납을 함유하는 경우 약 800회 그리고 100%의 경우에는 약 1,000회였다. 이들 경우 파손의 원인은 기관의 부식이었다.

Abstract—The morphology and mechanical properties of the PAM(positive active material) after curing and formation were found to affect a great deal on the aging process of the VRLA batteries under deep discharge cycle. Two kinds of the starting materials were used. One is conventional leady oxide commonly used in the battery industry. The other is a chemically synthesized tetrabasic lead sulfate(TTB; $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$). The size of the leady oxide was $<1\mu\text{m}$. The PbO_2 morphology after formation had the form of a blossom consisting of particles of $\sim 0.2\mu\text{m}$ in size. The cohesion force of this type of active material was 0.4kg . The needle-shaped TTb having the size of $30\text{--}50\mu\text{m}$ was metasonically transformed to the lead dioxide formation i.e. the shape and size were maintained. The cohesion forces of the PAM containing 50% TTb and 100% TTb were 1.2kg and 1.7kg , respectively. In the case of the VRLA cells made from leady oxide, the cycle life was about 220 cycles at 80% depth of discharge. It was found that the main cause of aging was the development of the coralloid structure resulting from the disintegration and rearrangement of the PAM. Whereas the addition of the TTb greatly retarded development of the coralloid structure, thus resulted

in a significant improvement in cycle life. The cycle lives of the VRLA batteries with PAM containing 50% and 100% TTB were 800 and 1,000 cycles, respectively. It was found that the failure mode in this case was primarily grid corrosion.

1. 서 론

1970년부터 시판되고 있는 밀폐형 납축전지는 재래의 개방형과 달리 충전시 발생하는 산소를 음극판에서 물로 환원시키는 산소 재결합의 원리를 사용함으로써 수명이 다할 때까지 물손실이 없으며 또한 위치를 바꾸어 사용해도 전해액의 누출이 없는 장점으로 인하여 현재 그 사용이 급격히 증가하고 있다. UPS 용도(Uninterrupted Power Supply)의 경우 기존의 개방형에서 밀폐형으로 점차 바뀌어 가는 추세에 있으며 향후에는 싸이클 용도, 즉 산업용, 태양광 발전 전력 저장용, 전력 부하 평균 하용 및 전기 자동차 용도에까지 보급될 전망이다. 특히 낙도나 오지에 설치되는 태양광 발전 시스템에 밀폐형 납축전지를 설치 운영한다면 주기적인 물 보충 및 상태 감시를 할 필요가 없기 때문에 시스템의 운용 효율의 향상 뿐 아니라 보수 비용 또한 크게 절감하는 효과를 가져올 수 있다.

그러나 이와 같은 장점에 비해서 현재의 밀폐형 납축전지는 싸이클 수명 특히 심방전 싸이클 수명이 개방형에 비해서 현저히 뒤떨어진 상태이므로 상기한 용도에는 아직까지 실용화 되지 못하고 있는 실정이다. 이에 대한 이유로는 양극 활물질의 충방전 효율 감소[1-6], 기판의 부식[7-9], 산소재결합의 효율 저하에 따른 전해액의 고갈[10, 11] 등을 들 수 있다. 이들 중 양극 활물질의 노화는 밀폐형 뿐 아니라 개방형에서도 납축전지 파손의 주된 원인으로 꼽히며 이에 대한 원인 규명과 노화 억제는 다공성 극판이 안고 있는 근본 문제이기도 하다.

일반적으로 양극 활물질은 미세한 입자의 연분(PbO)과 황산 그리고 물을 혼합하여 일정한 온도에서 숙성한 다음 황산 용액 내에서 전기 화학적으로 산화하여 만든다(화성 단계). 이와 같이 활물질의 제조는 혼합, 숙성 그리고 화성의 세단계로 이루어 지지만 활물질의 충방전 특성은 연분의 특성, 원료의 배합 조건, 숙성 및 화성의 조건에 따라서 크게 달라진다. 더구나 이러한 변수들은 매우 다양하고 복잡하며 또한 서로 관련을 갖기 때문에 아직까지도 성능과 제조 조건과의 상관관계는 명확히 밝혀지지 않은 상태이다[12]. 따라서 100년 이상의 오랜 역사를 갖는 납축전지이지만 아직까지 개량의 여지는 많으며 실제로 선진국에서는 납축전지의 성능 향상을 위하여 많은 노력을 기울이고 있다. 또한

각 기업체에서는 이와 같은 제조 공정에 대해서는 나름대로의 know-how를 갖고 있는 실정이다.

제조 공정의 변화에 따른 활물질의 충방전 특성을 알기 위해서는 실제로 충방전 시험을 해야 된다. 그러나 납축전지와 같은 이차전지는 시험 기간이 장시간 소요되므로 개발에 큰 장애가 되고 있다. 따라서 활물질의 성능을 향상하기 위해서는 제조공정 뿐 아니라 시험기간을 짧게 할 수 있는 가속수명 시험법도 필수적이라 할 수 있다. 이와 같은 가속수명 시험법은 현재 본 연구실에서 연구 중에 있으며 별도의 논문으로 발표할 예정이다.

본 연구에서는 상기한 밀폐형 납축전지의 충방전 성능을 저해하는 원인 중 먼저 양극 활물질의 충방전 특성에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위해 먼저 양극 활물질의 출발 물질로써 현재 산업 현장에서 널리 사용되는 연분을 사용하여 만든 2 volt, 1 Ah의 밀폐형 단위 시험 전지를 가속 형태의 충방전 싸이클 시험을 하여 양극 활물질의 노화 현상을 규명하였고 이를 바탕으로 노화를 억제하기 위하여 화학적으로 합성한 사염기 황산납을 사용함으로써 실제로 상당한 효과를 얻었다. 이와 같은 성능의 향상은 숙성 및 화성후의 형상 및 물성과 밀접한 관계가 있었으며 따라서 주요 제조 단계에서의 활물질의 특성과 충방전 성능 그리고 노화 과정에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 시험전지 제작

본 연구에 사용된 납축전지는 2 volt, 1 Ah의 소형, 밀폐형으로써 양극판 2장, 음극판 3장 그리고 양극판과 음극판 사이에 glass mat의 separator로 구성되어 있다.

양극판의 기판은 칼슘 합금으로 그 조성은 Pb-Ca 0.09 wt%-Sn 0.4 wt%-Al 0.03 wt%이고 주조하여 제작하였다. 주조시 용융납의 온도는 515°C, mould의 온도는 180°C로 유지하였다.

양극 활물질로서 세 가지의 재료를 사용하였다. 첫째 ball mill방식에 의해 제조된 연분, 둘째 이 연분에 화학적으로 합성한 사염기 황산납을 50:50의 무게비로 섞은 경우, 셋째 순수한 사염기 황산납이다. 음극판의 경우 기판은 양극판과 같은 칼슘 합금이며 활물질은 연분을 사용하였다. 따라서 세 종류의 시험 전지는 양극

활물질의 조성만 다를 뿐 다른 조건은 똑같이 유지하였다.

순수한 연분으로 양극판을 만들 경우 연분 100 g, 물 14 ml, 황산(비중 1.400) 8 ml 및 첨가제(poly propylene)를 혼합한 후 기판에 도포하였으며 25°C, 60% RH에서 3일간 숙성하였다. 화성전기량은 이론 용량의 200%로써 24시간 동안 하였다.

사염기 황산납은 α -PbO, 황산 그리고 물을 일정 비율로 고온(80-85°C)에서 반응시켜 합성하였다[13]. 이렇게 만든 사염기 황산납을 연분과 50:50의 무게비로 혼합한 다음 황산과 물을 연분의 양을 기준으로 순수한 연분 혼합시와 같은 조성으로 첨가하고 숙성과 화성도 똑같은 조건으로 하였다. 사염기 황산납만을 사용할 경우에는 사염기 황산납 100 g, 물 15 ml 그리고 첨가제(poly propylene)를 혼합하여 극판에 도포한 다음 건조한 후 화성을 하였다.

화성후 극판은 증류수에서 24시간 담구어 극판 내의 황산을 제거한 다음 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 극판은 조립한 후 polyethylene으로 가공한 전조에 넣고 비중 1.320의 황산 용액을 9.5 ml 주입하여 완성하였다.

2-2. 충방전 수명시험

시험 전지의 충방전 수명시험은 2시간 충전에 1시간 방전하는 충방전 사이클을 하루에 8회 실시하는 조건으로 진행시켰다. 이 때 방전량은 1시간을 공칭용량(nominal capacity)의 80%에 해당하고 충전량은 방전량의 125%가 되도록 조종하였다. 파손 시점은 방전 기간동안 전압이 1.8 V 이하로 떨어지는 시점으로 설정하였다.

여기서 공칭 용량이라 함은 어떤 규격의 전지가 일정 방전율하에서 실제로 제공해 주는 전지 용량(capacity)을 말하는 것으로 전지 제조업자와 판매업자 사이에 제품의 성능을 표시하는 단위로 사용되는 편의상의 단위이다. 그리고 이 때 방전율의 표시에는 C율(C rate) 방법을 사용하는데 nC rate라 함은 1/n 시간 사이에 소정의 종말 전압(cut-off potential)에 달하는 방전 속도를 의미한다. 예컨대 1 C, 1/2 C, 1/10 C, 2 C, 10 C rate는 각각 1시간, 2시간, 10시간, 0.5시간, 0.1시간 사이에 방전을 종말짓는 방전율을 의미한다. 공칭 용량은 방전율에 따라 다르므로 일정 C율에서의 공칭 용량을 기준으로 방전 심도(depth of discharge)와 충전도(degree of charge)를 논하면 이론량에 기준을 둬서 생기는 총용량에 관한 혼돈을 피할 수 있다. 본 실험에서 사용한 시험 전지의 공칭 용량은 1시간율에서 875 mAh임으로 상기한 1시간율 80% D.O.D(depth of discharge)와 2시간율 125% D.O.C(degree of charge)에 해당하는 전류는 700 mA 방전과 438 mA 충전이 된다.

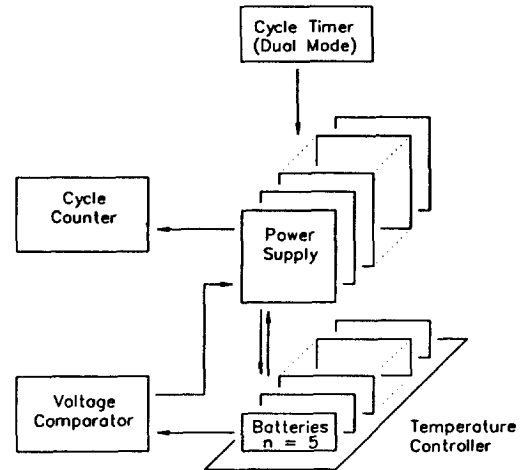


Fig. 1. Schematic diagram of cycle life tester.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 충방전 시험기의 개략도를 나타낸다[14]. 그림에서 보듯이 충방전 시험기는 정전류 전원 장치, cycle timer, 전압 비교 장치, cycle counter, 항온조 등으로 구성되어 있다. 정전류 전원 장치는 충전할 때 전류를 공급하며 방전할 때는 정전류를 흡입하여 소모시키는 역할을 한다. 이 기기의 최대 전압은 20 V, 최대 전류는 2 A이며 한대에 5개의 시험 전지를 직렬로 연결하여 시험할 수 있다. Cycle timer는 충방전 mode에 따라 충전 시간과 방전 시간을 각각 설정할 수 있으며 충전과 방전 신호는 외부 단자를 통하여 정전류 전원 장치에 보내지게 되어 있다. 전압 비교 장치는 방전할 때 시험 전지의 전압이 지정된 전압(1.8 volt)보다 낮아지면 자동적으로 해당 전원 장치의 channel을 절단하여 시험 전지가 전원 장치로부터 끊어지게 해주는 장치이다. Cycle counter는 전원 장치가 방전 상태에서 충전 상태로 될 때 하나씩 cycle 횟수를 세는 장치이다. 시험 전지는 항온조에서 온도를 25°C로 일정하게 유지하였다.

2-3. 양극 활물질의 미세조직 및 결합력

세 종류의 양극 활물질의 혼합전, 숙성 및 화성후의 형상, 미세조직 그리고 phase 등은 광학 현미경, 주사전자 현미경, X-ray로 조사하였고 화성후의 활물질간의 결합력은 제작한 cohesion tester로 측정하였다. Cohesion tester는 끝이 뾰족한 바늘 모양의 축을 사용하여 시편에 눌러 시편이 부서질 때의 파괴 강도를 측정하는 장치이다.

2-4. 노화 양극의 미세조직 관찰

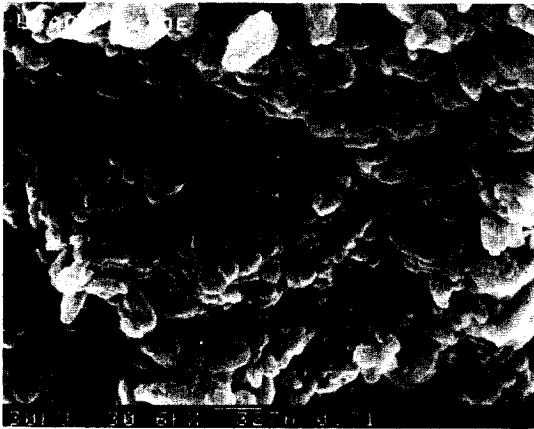


Fig. 2a. Scanning electron micrograph(SEM) of ball mill leady oxide.



Fig. 2b. SEM micrograph of tetrabasic lead sulfate.

축전지의 노화를 조사하기 위해 일정한 충전전 싸이클 횟수에서 시험을 중단한 후 시험 전지를 해체하여 양극판을 중심으로 미세조직 및 활물질의 탈락 정도를 관찰하였다. 미세조직의 관찰은 광학현미경 및 주사전자현미경을 사용하였으며, 시편은 해체후의 극판을 증류수에 담구어 황산을 제거하여 건조한 후 epoxy resin을 극판 내부에 진공 주입하여 epoxy resin이 굳은 후에 알루미늄 입자로 연마하여 준비하였다. 연마후 표면에 남아 있는 알루미늄 입자를 제거하기 위해 초음파 세척기에서 약 2분간 세척하였다.

양극 활물질의 탈락 정도는 해체시 separator에 묻어나온 활물질의 정도와 극판을 증류수에 넣고 30분간 초음파를 가하여 떨어져 나온 양을 측정함으로써 결정하였다.

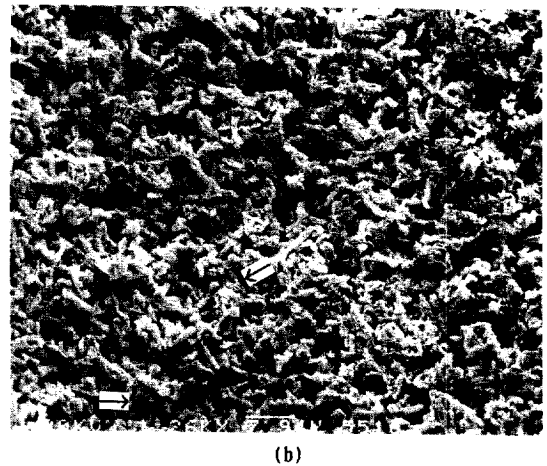
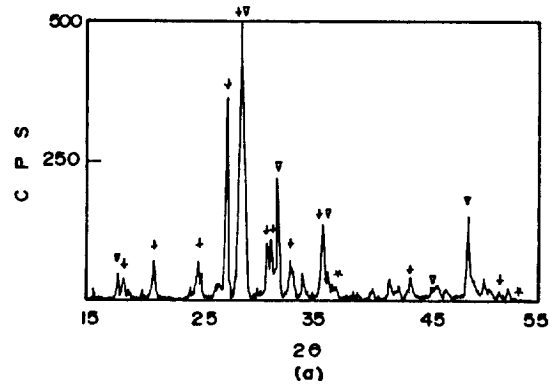


Fig. 3. X-ray diffraction pattern (a) and SEM micrograph (b) of cured positive active material(PAM) for 3 days at 25°C, 60% RH. Leady oxide formulation. (▽; α -PbO, ↓; TRB, *; Pb).

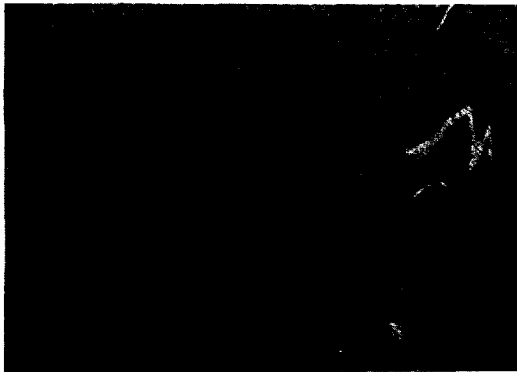
3. 결과 및 고찰

3-1. 양극 활물질의 주요 제조 단계별 분석

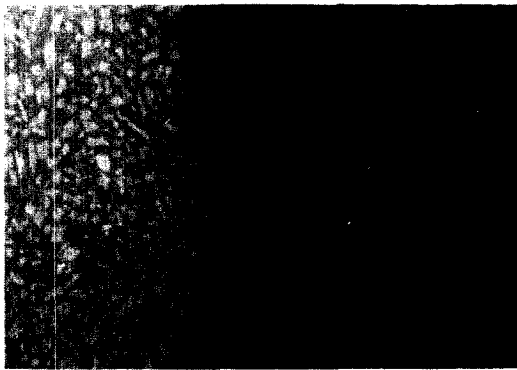
양극 활물질의 충전전 싸이클 성능은 양극 활물질의 출발물질의 종류 및 특성 그리고 제조 단계에서의 변수에 좌우되므로 먼저 이들에 대한 형상, 미세조직, phase, 그리고 결합력 등을 조사하였다.

Fig. 2a는 연분의 형상을 나타낸다. 이 연분은 ball mill방식에 의해서 제조되었기 때문에 barton pot 연분에 비해서 입자의 크기가 매우 작으며 모양도 납작한 것을 알 수 있다[14]. 반면 화학적으로 합성한 사염기 황산납의 형상은 Fig. 2b에서 처럼 입자의 모양이 길쭉하여 크기도 약 30-50 μ m로 연분에 비해서 크기가 매우 크다.

순수한 연분을 사용한 경우의 숙성후의 조직은 Fig. 3



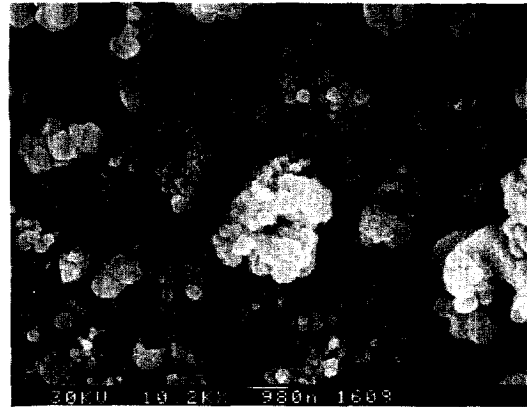
(a)



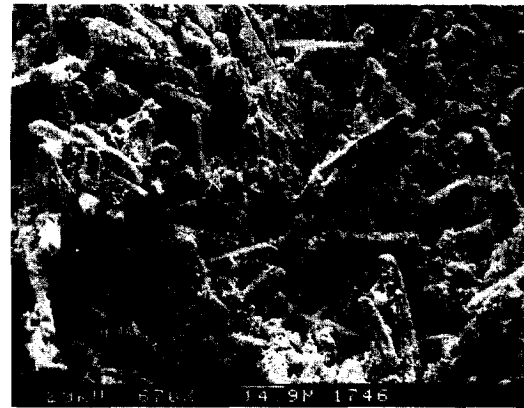
(b)

Fig. 4. Cured PAM containing 50% TTB (a) and 100% TTB (b).

b에서와 같이 매우 작은 침상 형태(←표시)와 덩어리의 (←표시) 형태 두 가지로 이루어져 있으며, 이것의 XRD는 [그림 3(a)] α -PbO, TRB(tribasic lead sulfate) 및 Pb의 peak로 이루어져 있다. 숙성 과정은 연분, 물 그리고 황산이 혼합시 반응하여 형성된 염기성 황산납 즉, 삼염기 황산납 또는 사염기 황산납의 seed가 성장하는 단계로써 침상 형태의 염기 황산납은 극판에 다공성과 결합력을 가지게 하므로 매우 중요한 단계이다. 숙성 생성물은 혼합 과정에서의 물, 황산의 비율에 따라서 달라지는데 황산의 양이 증가할수록 일염기 황산납, 삼염기 황산납, 사염기 황산납의 순으로 seed가 형성되기 쉬우며 또한 숙성 온도가 높을수록(80°C 이상) 사염기 황산납의 형성이 잘 된다[15]. 본 연구에서의 황산과 물의 비율, 그리고 숙성의 조건에서는 삼염기 황산납이 주로 형성되었고, X-ray 회절 곡선에서 나타난 α -PbO는 혼합 및 숙성시 화학 반응에 참여하지 않은 연분으로 사료되며 또한 미량의 Pb 회절곡선은 연분에 포함된 15% 정도의 free lead 중 반응하지 않고 남은



(a)



(b)

Fig. 5. SEM micrograph of leady oxide formulation (a) and pure TTB (b) after formation.

것으로 추정된다. 따라서 Fig. 3b의 침상 형태는 삼염기 황산납 그리고 덩어리 형태는 연분으로 추정된다.

반면 사염기 황산납과 연분을 혼합한 숙성 생성물은 Fig. 4a처럼 침상 형태의 사염기 황산납과 이들 사이에 연분으로부터 형성된 부분으로 구분된다. 이것은 사염기 황산납은 황산에 안정하여 혼합 및 숙성 과정에서의 화학 반응에 참여하지 않기 때문이다. 순수한 사염기 황산납의 경우 혼합시 물만 첨가하였으며 이 경우의 조직을 Fig. 4b의 왼쪽부분에 나타내었다. Fig. 4b의 오른쪽 부분은 화성된 부분으로 곧이어 설명하고자 한다.

순수한 연분을 사용한 경우의 화성후의 조직은 Fig. 5a에서와 같이 숙성후의 형상[Fig. 3b 참조]과는 전혀 다른 미세한 둥근 입자로 구성되어 있으며 이들이 서로 뭉친 꽃송이 형태를 보이고 있다. 반면 Fig. 2에 나타낸 사염기 황산납은 화성 후에도 Fig. 5b와 같이 그 형태를 유지하면서 PbO_2 로 바뀌는 것을 알 수 있으며 이것은 또한

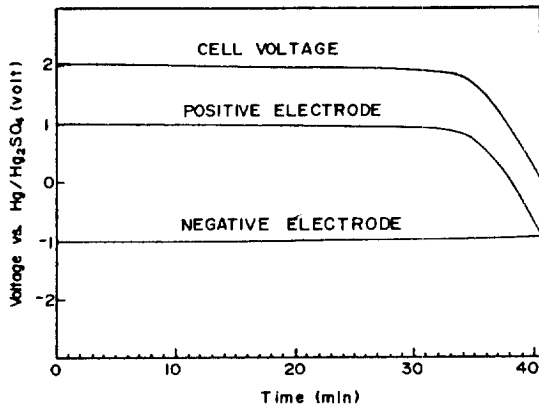


Fig. 6. Electrode potential and cell voltage of the failed cell during discharge.

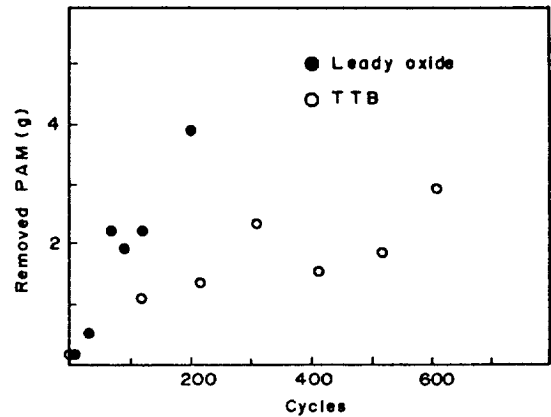


Fig. 8. Amount of disintegrated PAM released by the ultrasonic vibration in 30 minutes.

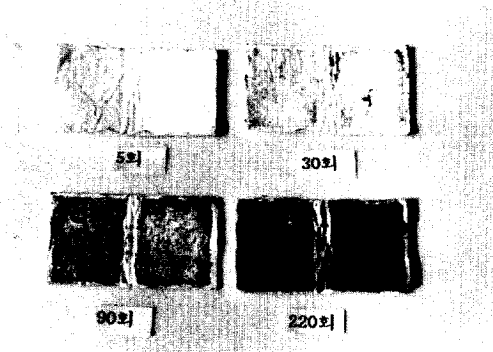


Fig. 7. Positive active material shed off on the separator.

화성 중인 양극판의 단면 조직[Fig. 4b]으로부터도 명확히 알 수 있다.

XRD에 의하여 세 가지 경우의 PbO_2 는 전부 β 형태임이 밝혀졌다. 또한 세 가지 경우의 PbO_2 간의 결합력은 순수한 연분의 경우 0.4 kg, 50% TTb를 함유하는 경우 1.2 kg 그리고 순수한 TTb의 경우 1.7 kg으로 TTb의 함량이 증가함에 따라서 활물질간의 결합력이 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은 활물질간의 결합력은 구성 입자의 크기와 형태에 따라서 큰 차이가 있음을 나타낸다. 즉 TTb의 높은 결합력은 30-50 μm 크기의 침상 형태 입자들이 엉켜있기 때문인 것을 알 수 있다.

3-2. 양극판의 노화

3-2-1. 연분만을 사용한 양극판의 노화

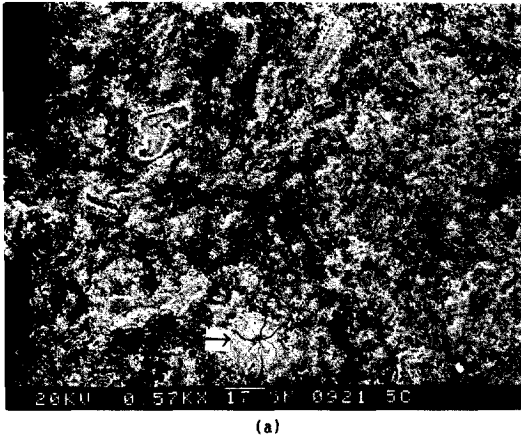
연분만을 사용한 전지의 충방전 수명은 약 220회였다. Fig. 6은 파손이 일어난 전지를 재충전한 후 다시 방전할 때 양극, 음극판 그리고 단위전지의 전압 변화를 나타



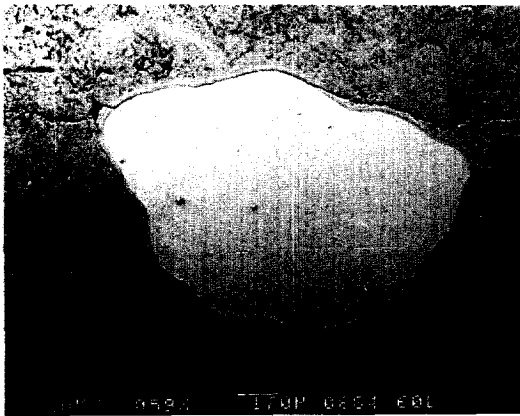
Fig. 9. Microstructure of PAM made from lead oxide after formation.

낸다. 그림에서 보듯이 단위전지의 전압은 양극판의 전위에 의해 제한을 받으나 음극판의 전압은 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이것은 전지의 파손이 양극판에 의한 것임을 나타낸다. 따라서 전지의 노화 연구는 양극판을 중심으로 진행하였다.

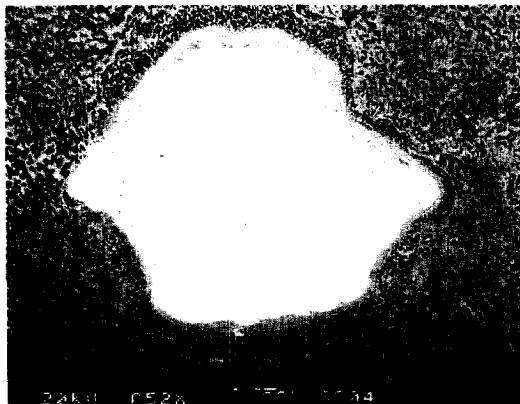
Fig. 7은 충방전 사이클 횟수에 따라서 시험전지를 해체할 때 separator에 묻어 나온 양극 활물질을 나타낸다. 사이클 횟수가 증가함에 따라 활물질이 많이 떨어져 나온 것을 알 수 있다. Fig. 8은 해체한 양극판을 증류수에 넣고 30분간 초음파를 가해서 떨어져 나온 활물질의 양을 측정한 것을 나타낸다. 화성 직후 즉, fresh한 cell의 경우에는 그 양이 0.2 g 이하였으나, 충방전 사이클이 진행함에 따라 그 양이 점점 증가하여 파손 시점에서는 초기의 6g의 활물질 중 거의 전량이 떨어져 나왔다. 또한 그림에서 사염기 황산납을 사용한



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Microstructural change of PAM after 5 (a), 60 cycles (b) and failure (c).

경우 탈락 활물질의 양이 순수 연봉에 비하여 적은 것을 알 수 있다. 이상의 실험결과는 양극 활물질간의 결합력이 충방전 사이클에 따라서 감소하는 것을 나타내며,

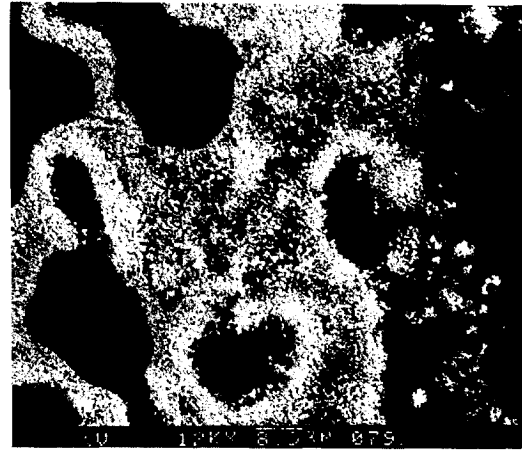


Fig. 11. Coralloid structure, high magnification.

이것은 나아가 양극의 노화와 밀접한 관계가 있을 것이므로 충방전 사이클에 따른 양극판의 미세 조직을 더 조사해 보기로 하였다.

Fig. 9는 화성후의 조직을 저배율에서 관찰한 것으로 전체적으로 조밀한 형태를 보이고 있다. 5사이클이 지난 후의 미세조직은 Fig. 10a에서 보는 바와 같이 표면 즉, 전해액에 가까운 지역에서부터 국부적인 활물질의 미세화와 공동이 형성되는 것을 볼 수 있으며 균열의 형성도 주목할 만하다(←표시). 충방전이 더 계속되면 극판의 표면에 형성된 공동은 점차 커지며 내부로 확산되어지고(Fig. 10b), 드디어 파손 시점에서는 Fig. 10c에서 보는 바와 같이 활물질의 전 지역에 분산 분포되어 있음을 알 수 있다. Fig. 11은 이와 같이 형성된 공동 주위를 고배율에서 관찰한 것으로써 활물질은 μm 이하의 미세한 입자로 구성되어 있음을 볼 수 있다.

이와 같이 충방전이 진행됨에 따라 극판 내부의 미세 조직이 최초의 것과는 전연 다른 조직으로 바뀌게 되는 것은 활물질 덩어리의 미세화와 변형에 의한 것으로 사료된다. PbO_2 ($25 \text{ cm}^3/\text{mole}$)와 PbSO_4 ($48.2 \text{ cm}^3/\text{mole}$)의 molar volume의 차이는 충방전에 따른 활물질의 팽창 수축을 일으키게 되고 조직의 피로 현상을 초래하게 될 것이다[16, 17]. 이와 같은 피로 현상이 반복되면 화성후의 큰 형태의 활물질도 Fig. 10a에서 보는 바와 같이 균열이 일어나게 되며 이것이 나아가 결국 미세한 입자로 바뀌게 된다. 이러한 입자는 서로간의 결합력이 약하므로 충전시 발생하는 산소 압력에 의해서 큰 공동을 갖는 변형된 구조를 가지게 된다.

이와 같이 매우 큰 공동을 포함하고 결합력이 약한 조직을 coralloid 조직[1]이라고 부르며 다공성 극판으로써 이상적인 형태로 보이지만 실제의 충방전 효율은 매우 감소하게 된다. 이에 대한 이유로써 Simon 등[1]은

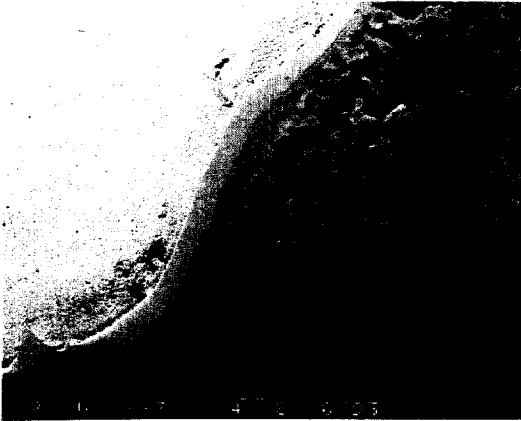


Fig. 12. Interface structure of the failed cell showing corroded layer having the thickness of $\sim 20 \mu\text{m}$.

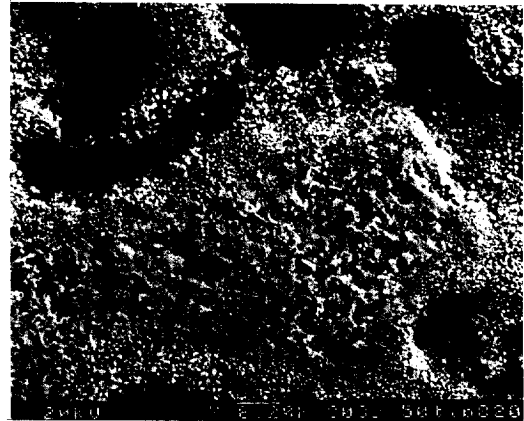


Fig. 14. The coraloid structure of the failed cell, in which the integrity of the PAM looks fine.

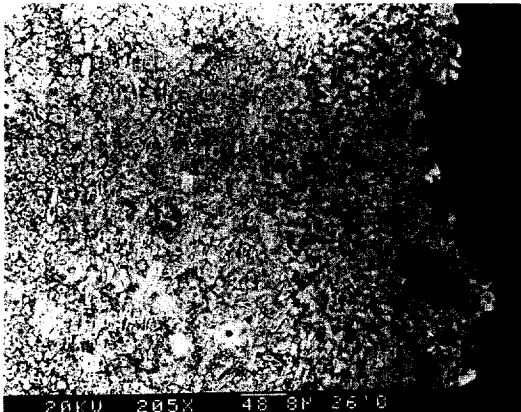


Fig. 13. PAM after 110 cycles of the cell made from 50% TTb. It is noted that the coraloid structure has not developed well and the inner part of the PAM maintains the formed structure.

PbSO_4 가 PbO_2 의 표면에 촘촘히 형성됨으로써 PbO_2 을 passivation시키든가 또는 방전시에 생성되는 PbSO_4 가 다공성 전극 구조속의 공동을 폐쇄하는 것이라는 제안 [18-20]도 있으나 이에 대하여는 아직까지 명확하게 규명되어 있지 않다. 본 연구에서는 충방전 사이클에 따른 조직 변화와 활물질간의 결합력 감소를 탈락 활물질량의 측정을 통하여 정량적으로 측정하므로써 용량 감소의 주원인이 양극 활물질의 미세화와 재배치에 따른 활물질간의 결합력 감소에 의한 것임을 밝혔다. 이 모델에 따르면 입자의 미세화는 전해액에서 가까운 극판의 표면에서 시작되며 재배치에 의해 형성된 Fig. 10c의 coraloid 조직은 마치 모래속의 개미집으로 비유될 수 있다. 따라서 이들 입자간의 결합력은 매우 약하며 결

과적으로 내부 저항도 매우 크게 되기 때문에 이러한 조직이 일단 형성되면 전지의 용량은 급격히 감소하게 될 것이다. 따라서 활물질의 전부가 이와 같은 조직으로 바뀌게 되면 활물질은 더이상 사용할 수 없게 된다.

Fig. 12는 파손이 일어난 양극판의 기관과 활물질의 경계면을 나타낸다. 부식층은 약 $20 \mu\text{m}$ 로 매우 얇으며 이와 같은 부식 상태에 의한 양극판의 용량 감소는 경미한 것으로 사료된다.

3-2-2. 사염기 황산납을 사용한 양극판의 노화

사염기 황산납(TTB, tetrabasic, lead sulfate)을 첨가한 경우 충방전 사이클 수명은 약 800회로 증가하고, 순수 사염기 황산납을 사용한 경우 약 1,000회로 현저히 증가하였다. 이 두 경우에도 노화의 주된 원인은 전자와 마찬가지로 양극판이었다. 그러나 양극판 파손의 양식은 현저히 상이하였다. Fig. 13은 사염기 황산납을 50% 함유하는 양극판의 110 사이클 후의 조직을 나타낸다. 순수 연분을 사용한 경우에 비하여 세공의 형성이 크게 억제되었음을 알 수 있다. Fig. 14는 파손 후의 양극 활물질을, Fig. 15는 양극 활물질과 기관의 부식 상태를 나타낸다. Coraloid 조직은 연분만을 사용하였을 때 (Fig. 11) 보다 훨씬 덜 발달되어 있으며 공동 주위에서는 약간의 활물질의 미세화를 볼 수는 있으나 대부분의 활물질은 아직까지 상호간의 결합력을 잘 유지하고 있음을 볼 수 있다.

반면 기관의 부식은 Fig. 15에서 그 흔적을 볼 수 있듯이 매우 심하게 부식되었으며 부식층의 두께는 약 0.4 mm 로 이것은 기관의 절반이 부식된 것이다. 또한 부식층 내부에는 심한 균열이 보이는데 이러한 균열은 기관의 목적인 전류 전달 기능을 완전히 상실케 하는 것으로 판단된다.

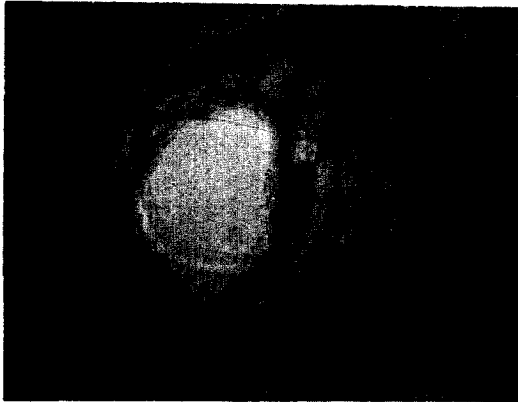


Fig. 15. The grid-PAM interface structure of the failed cell showing thick corrosion layer ($\sim 400 \mu\text{m}$) and many cracks.

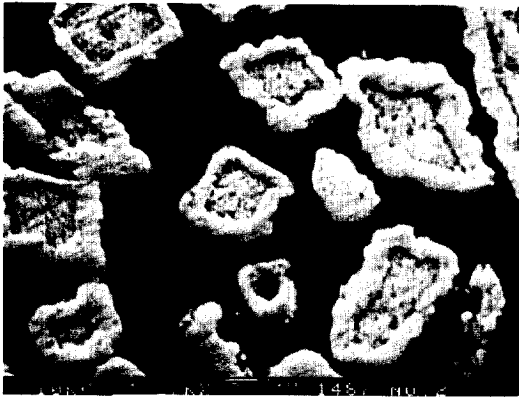


Fig. 16. Cross-sectional view of PbO_2 formed on the surface of the large TTB crystals. Only partial conversion to PbO_2 is observed by this SEM picture.

순수 사염기 황산납의 경우에도 비슷한 결과를 얻었다. 이들 결과는 사염기 황산납을 사용하여 수명이 증가할수록 양극 파손의 주 원인은 활물질 구조의 약화로부터 기관의 부식으로 바뀌는 것을 보여주고 있다.

3-2-3. 사염기 황산납의 첨가에 의한 사이클 수명 향상

TTB의 첨가에 의한 활물질의 수명 향상에 대한 이유로는 크기가 수십 마이크로인 TTB로부터 화성시에 그 형태를 유지하면서 PbO_2 로 바뀌는 metasonic반응에 의해서 PbO_2 간의 결합력이 향상되기 때문이라는 설[21]과 TTB는 기계적 성질이 우수하여 활물질의 탈락을 억제하는 $\alpha\text{-PbO}_2$ 를 형성하기 때문이라는 설[22]들이 알려져 있으나 이에 대한 정확한 이유는 아직까지 규명되어 있지 않다.

이들 가설 중 후자의 경우는 화성후 $\beta\text{-PbO}_2$ 만을 형성한 것을 검출한 본 연구의 결과와 일치하지 않았다. TTB가 화성시에 그 형태를 유지하면서 PbO_2 로 바뀌는 metasonic 반응은 Fig. 5b에 나타내었으며 이 시편의 단면 조직을 Fig. 16에 실었다. 그림에서 보듯이 PbO_2 는 TTB의 표면에서부터 형성되어 내부로 진행되는 것을 알 수 있다. 이는 연분을 사용한 경우 숙성 후의 크기가 수 마이크로인 침상 형태의 TRB가 Fig. 5a의 둥근 형태의 PbO_2 로 바뀐 경우와는 대조적이다. 이러한 둥근 형태의 PbO_2 는 결합력이 낮아서 충방전 사이클 수명이 떨어지는 것으로 보고되어 있다[21, 23].

양극 활물질의 노화는 양극 활물질의 미세화와 구조 붕괴에 의한 것임은 전술한 바 있다. 미세화는 활물질 중 결합력이 가장 약한 지역에서부터 시작되므로 TTB와 연분을 섞은 경우 연분으로부터 생성된 PbO_2 에서부터 미세화가 시작된 것이다. 반면 Fig. 16에 나타난 TTB의 표면에 형성된 PbO_2 는 연분으로부터 생성된 PbO_2 에 비해서 매우 치밀하고 단단한 것으로 추정되며 이들의 미세화는 그 속도가 매우 느리게 될 것이다. 또한 반응하지 않고 남아 있는 TTB는 충전시 PbO_2 로 변한 후에 미세화가 일어나므로 미세화 속도가 가장 느린 안정한 형태가 될 것이다. 이와 같은 미세화의 지연에 대한 증거는 활물질의 탈락을 측정한 Fig. 8에서 볼 수 있다. 따라서 TTB의 첨가에 의한 사이클 수명의 향상은 활물질간의 결합력 증가[21]와 TTB에서부터 형성된 PbO_2 의 기계적 성질이 우수하기 때문인 것으로 사료되며, 기관 합금의 특성이 향상된다면 충방전 사이클 수명은 보다 향상될 것이다.

4. 결 론

(1) 순수한 연분을 사용한 경우의 양극판의 노화는 양극 활물질의 미세화와 구조 약화에 따른 coralloid 조직의 형성에 의한 것이며 파손 시점은 양극 활물질 전체가 이러한 coralloid 조직으로 형성되는 시점과 일치하였다.

(2) 사염기 황산납은 화성후에도 크기와 형태를 유지하면서 PbO_2 로 바뀌므로 화성후 PbO_2 간의 결합력은 크게 증가하였다.

(3) 사염기 황산납에 의한 양극 활물질의 수명 증가는 결합력 증가에 의한 활물질의 미세화 억제에 의한 것이었다.

(4) 사염기 황산납을 양극 활물질로 사용할 경우 혼합 과정에서 황산이 필요없기 때문에 혼합 과정이 간단하였고 숙성 단계도 생략할 수 있는 장점이 있었다.

(5) 활물질의 충방전 수명이 향상됨에 따라서 기관의

부식이 파손의 주된 원인이 되므로 보다 나은 성능 향상을 위해서는 새로운 기판 합금의 개발이 요구된다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 '89 특정연구개발사업으로 수행한 연구결과의 부분입니다.

REFERENCES

1. Simon A. C., Caulder, S. M. and Stemmler, J. T.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 461(1975).
2. Pavlov, D. and Bashtavelova, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1468(1984).
3. Perkins, J. and Coyle, M. T.: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 524(1977).
4. Simon, A. C. and Caulder, S. M.: *Power Sources 5*, Academic Press, London(1975).
5. Caulder, S. M., Murday, J. S. and Simon, A. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1515(1973).
6. Caulder, S. M. and Simon, A. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1546(1974).
7. Feliu, S., Otero, E. and Gonzalez, J. A.: *J. Power Sources*, **3**, 143(1978).
8. Tudor, S., Weissstuch, A. and Davang, S. H.: *Electrochem. Technol.*, **3**, 90(1965).
9. Perkins, J.: *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 167(1977).
10. Nelson, R. F.: "Power Sources 13"(Keily, T. and Bzzer, B. W., eds.), International Power Sources Symposium Committee, Leatherhead, UK, p. 13 (1991).
11. Nelson, R. F.: *Proceedings of the Fourth International ILZRO Lead-Acid Seminar*, p. 31(1990).
12. Rand, D. A. J.: *J. Power Sources*, **19**, 235(1987).
13. Biagetti, R. V. and Weeks, M. C.: *Bell Sys. Tech. J.*, **49**, 1305(1970).
14. 강홍렬, 김인곤, 황의진, 이종해, 오상협: "이차전지의 가속수명시험 및 성능평가 기술개발", KSRI-90-76-IR(1990).
15. Mayer, G. E.: *Proceedings of Symposium on Advances in Lead-Acid Batteries*, Electrochemistry Society, p. 98(1984).
16. Takahashi, K., Tsubota, M., Yonezu, K. and Ando, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2144(1983).
17. Pavlov, D. and Bashtavelova, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 241(1986).
18. Chang, T. G.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1755(1984).
19. Pavlov, D.: *Electrochem. Acta*, **13**, 2051(1968).
20. Winsel, A., Hullmeine, U. and Voss, E.: *J. Power Sources*, **2**, 369(1977/1978).
21. Burbank, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 10(1966).
22. Burbank, J., Simon, A. C. and Willihnganz, E.: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 7, pp. 157, Wiley-Interscience, New York, (1971).
23. Burbank, J. and Ritchie, E. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 125(1969).