

납축전지의 사이클 성능향상을 위한 전기화학적 재생방법

태 욱 · 양정진 · 홍경미[†] · 김한주[†] · 박수길^{*}

충북대학교 공업화학과

[†](주)퓨리켄

(2012년 7월 9일 접수 : 2012년 8월 30일 채택)

Electrochemical Renewal Method for Enhancing Cyclic Ability of Lead-Acid Battery

Uk Tae, Jeong-jin Yang, Kyoung-mi Hong[†], Han-joo Kim[†], and Soo-gil Park^{*}

Dept. Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

[†]PureEchem co. Ltd., Jicji-daero beon-gil 60 Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-290, Korea

(Received Month 00, 2012 : Accepted Month 00, 2012)

초 록

납축전지는 낮은 가격과 가역적인 반응으로 재사용이 가능하고 높은 기전력을 가져 우리 생활에 가장 널리 사용되고 있지만 제한된 사이클 수명을 가지고 있다. 제한된 사이클 수명은 충전과 방전 과정을 거치면서 전극 표면에 형성되는 $PbSO_4$ 의 재결정 반응인 Sulfation 때문이다. 본 연구에서는 납축전지의 사이클 진행에 따른 전극 표면 변화를 관찰하였고, 납축전지에 펄스 전류를 인가하여 재생한 전극 표면을 관찰하였다. 납축전지는 600 사이클 후 재생 시 초기 용량의 약 84%까지 용량이 회복하는 특성을 관찰하였다.

Abstract : The lead-acid batteries are the most often used in human life, because of their low cost, good reversibility and high potential but they have limit cycle ability with low capacitance. The main causes of this problem are forming recrystallization of $PbSO_4$ on electrodes surface during cycles which the recrystallization of $PbSO_4$ is known as sulfation. In this study, formation process of sulfation was investigated depending on charge and discharge cycle numbers. And we decomposed sulfation to renew cycle ability of lead-acid batteries. The renewed lead-acid batteries recovered to 84% compared to first capacity after 600 cycles.

Keyword : Lead-acid battery, Lead sulfate

1. 서 론

연속적 충방전이 가능한 2차 전지 중 하나인 납축전지는 과산화납을 양극, 납을 음극으로 사용한다. 유기 전해액을 사용하는 리튬 이온 2차 전지와 달리 물은 황산을 전해액으로 사용하는 2차 전지이다. 현재 납축전지는 수많은 동력기계에 주 전원 공급 장치로

2차 전지 중에 가장 널리 사용되고 있다.¹⁾ 특히, 우리 생활에 밀접한 승용차의 시동모터, 점화플러그, 헤드램프 등 많은 전기장치에 전력을 공급해준다. 이처럼 널리 활용되고 있는 납축전지는 연간 약 8천만개정도 사용되고 있고, 더 이상 사용할 수 없는 폐납축전지는 연간 약 3천만개정도 발생하고 있다.²⁾

납축전지는 대부분 2~3년 사용 후 성능 저하로 인해 폐기처분된다. 납축전지의 이상적인 사용기간이 5~10년인 것을 감안하면 현재의 사용주기는 경제

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

적 손실과 납과 황산에 의한 환경 오염 문제를 동시에 발생시키고 있다. 이런 문제를 해결하기 위해 폐 납축전지를 수거하여 자원으로 재생산하기도 하는데, 이는 많은 시간, 비용 그리고 에너지를 필요로 한다. 경제, 환경적 측면을 고려할 때 납축전지의 성능 향상은 더 많은 개발의 노력이 필요하다.

납축전지 성능 저하의 원인은 크게 전극 부분, 전해액 부분, 셀 부분으로 구분할 수 있으며, 전극 부분은 양쪽 전극에 형성되는 황산납에 의한 성능 저하, 계속적인 충전방전에 의한 전해액 고갈, 셀 연결 단자의 단락 등에 의한 성능 저하가 발생한다.^{3,4)}

이와 같은 문제점을 해결하고자 Pan 등은 납축전지의 성능 저하의 원인을 전해액의 고갈에 있다 판단하여 계속적인 전해액 공급 장치를 설계하여 사이클 성능 향상을 유도 하였다. 또한 전해액 내의 첨가제를 통해 본 연구 방향과 흡사한 형태의 충전 과정을 거쳐 전극의 활성화를 높이하고자 하는 실험을 진행하였다.^{5,6)}

본 연구에서는 납축전지의 성능 저하의 원인을 전극표면에 재결정된 황산납 형성에 의한 것으로 보고 황산납의 제거 방법에 대하여 전기화학적 방법인 펄스 전류를 인가하여 황산납을 제거 혹은 분해하고자 하는 실험을 진행하였다.

2. 본 론

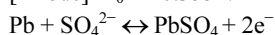
2.1. 납축전지의 반응 메커니즘

화학 변화는 양극의 과산화납(PbO_2)과 음극의 납(Pb), 용액인 묽은 황산(H_2SO_4)이 작용하여, 방전의 경우에 각각의 극판은 양극 모두 황산납(PbSO_4)로 변화하고, 전해액 중에는 물(H_2O)이 생성된다. 또 충전의 경우에는 그 반대로 원래의 극판과 묽은 황산으로 된다. 일반적인 납축전지의 전체적인 반응 메커니즘은 다음과 같다.

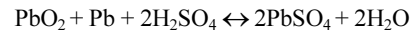
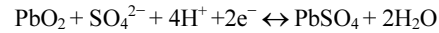
납(Pb)이 이온화하고, 분리된 자유전자(e^-)가 음극판 상에 남는다. 생성된 납의 양이온(Pb^{2+})은 묽은 황산 중에 전리하여 있는 황산이온(SO_4^{2-})과 화합하여 황산납(PbSO_4)이 된다.

과산화납(PbO_2)과 묽은 황산이 반응해 이온화하여 4가의 납 이온(Pb^{4+}), 2가의 황산이온(SO_4^{2-}), 물로 환원된다. 다음에 4가의 납 이온은 양극에서 전자를 빼앗고, 자기 자신은 2가의 납 이온이 된다. 이 2가의 납 이온은 2가의 황산이온과 반응 하여 전기적으로 중성인 황산납이 된다.⁷⁾

[Anode] $E_0 = -0.355 \text{ V}$



[Cathode] $E_0 = 1.70 \text{ V}$



방전은 납축전지에 저장되어 있던 전기 에너지를 빼내어 쓰는 것을 의미한다. 충전과정은 방전의 역반응이며 황산납이 전기 에너지에 의해 각각 산화납과 납으로 변하고 전해액은 극판의 활물질과 반응하여 비중이 규정치까지 증가되고, 기전력이 발생한다. 이런 과정이 반복되면서 방전과정에서의 황산납이 완전 분해가 되지 못하고 재결정을 이룬다. 분해가 되지 않은 재결정의 황산납은 전극에서 피막을 형성하게 된다. 황산납이 형성하는데 사용되었던 황산이온은 다시 황산으로 돌아가지 못해서 점점 줄어든다. 전극 활물질 주위에 황산은 희박해진다. 그리고 전극에 재결정된 황산납으로 인해 전압이 저하되고, 전류의 흐름은 감소되어 성능저하가 된다.³⁻⁵⁾

2.2. 실험

본 연구에 사용된 납축전지는 오토바이용으로 정격 전압은 12 V, 용량은 4 Ah이다. 납축전지의 충방전이 진행됨에 따라 황산납의 형성과 용량과의 관계를 확인하고자 하였다. 용량 측정은 전압 범위 13.5~10 V 범위 내에서, 정전류 충방전을 0.1C-rate로 수행하였으며, 사이클 성능은 600 사이클 까지 1C-rate의 전류 속도로 측정하였다. 또한 음극 영역에 형성되는 황산납의 결정성과 표면 분석을 위해 특정 사이클에서 회수한 전극물질을 SEM (Scanning Electron Microscope) 분석과 XRD (X-Ray Diffraction) 분석을 수행하였다. 재생 실험은 OCV (Open Circuit Voltage) 상태에서 15 V 영역까지 DPV (Differential Pulse Voltammetry) 방법으로 충전과정을 수행하여 상기의 분석 방법과 정전 용량을 측정하였다. DPV 전원 인가 방법은 (주)퓨리켐의 개발품인 BS50의 스마트 충전기를 이용하여 진행하였다.

2.3. 결과 및 고찰

2.3.1. 납축전지의 사이클에 따른 변화

약 4 Ah의 납축전지의 사이클 성능 변화에 따른 표면 변화 및 용량 관찰을 목적으로 1C-rate의 전류 속도로 600 사이클까지 용량 변화를 관찰하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 초기 용량을 기준으로 잔류 용량을 측정 한 결과 약 100 사이클이 진행됨에 따라 17%의 용량 감소 현상이 나타났으며, 100 사이클 이후에 급격한 용량 감소를 나타내었다. 또한 300 사이클에서 초기 용량 대비 잔존 용량이 36%이며,

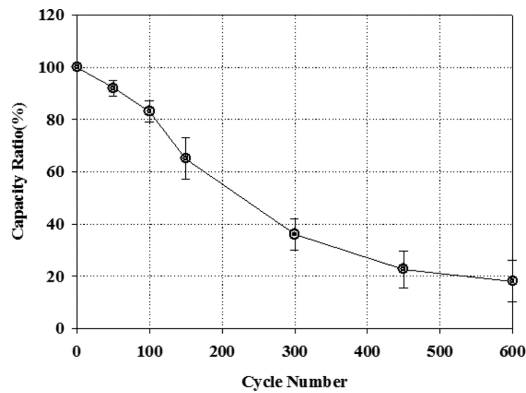


Fig. 1. The capacity ratio of lead-acid batteries with cycles.

600 사이클에서의 잔존 용량이 약 18%를 나타내었다.

사이클이 진행됨에 따라 전극 표면 변화를 관찰하기 위해 분석한 SEM 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 사용하지 않은 납축 전지의 전극 표면을 관찰한 결과로서 납 분말이 판상형으로 응집되어 있는 현상을 나타내고 있다. Fig. 2의 (b)는 150, (c)는 300, (d)는 450, (e)는 600 사이클이 진행된 전극의 표면 사진이며, (f)는 폐기된 납축전지의 표면 사진이다. Fig. 2를 통해 관찰한 결과 사이클이 증가 될수록 초기 납축전지 전극 표면에 판상형으로 부착되어 있는 납이 점차 적으로 구형체와 흡사한 형태로 변형되는 결과를 나타내고 있다. 사이클이 진행됨에 따라

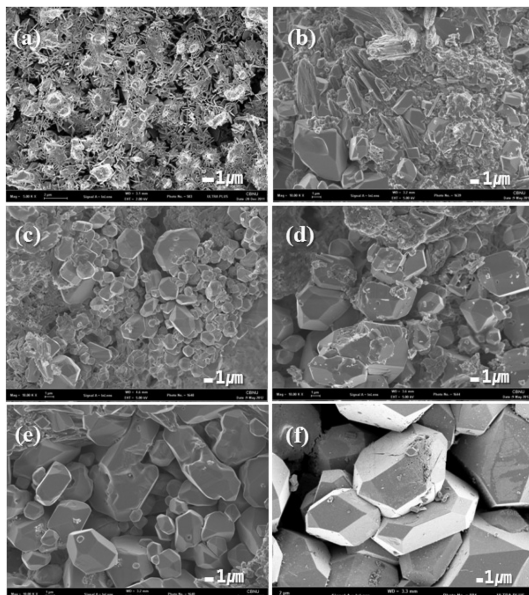


Fig. 2. SEM analysis of Pb electrodes, (a) new, (b) 150, (c) 300, (d) 450, (e) 600 cycles, and (f) waste.

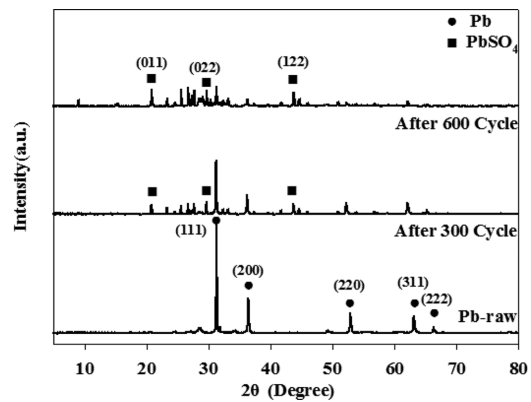


Fig. 3. XRD results of electrode with cycles : Pb-raw, after 300 cycles, and after 600 cycles.

표면에 형성되는 물질의 구성을 정확히 알 수는 없으나, Fig. 3의 XRD 결과를 통해 초기 납 성분이 사이클이 진행됨에 따라 납 산화물 형태로 변형되고 그 형태가 구형 형태를 이루는 것으로 판단된다.

Fig. 2에서 관찰한 전극 물질을 회수하여 측정된 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 초기 납 전극의 구조는 납이 주 결정 구조를 이루고 있으며, 사이클이 증가되는 300, 600에서는 납의 결정 구조를 나타내는 31.3°, 36.4°, 52.9°, 63.1°, (111), (200), (220), (311) 면의 결정성이 급격히 감소함을 확인할 수 있다. 이와 반대로 초기 납 전극에 없던 황산납의 결정 구조인 20.8°, 44.7°, (011), (122) 면이 형성되어 사이클이 증가함에 그 결정성이 증가함을 확인할 수 있다. 이와 같은 특성은 Fig. 2와 Fig. 3의 결과를 통해 사이클이 증가함에 따라 납 전극에 형성되는 황산납이 형성되며, 이는 그 입자가 증가하면서 표면 활성을 저하시켜 납축전지의 용량 특성에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

2.3.2. 재생한 납축전지의 성능향상

Fig. 4는 DPV 방법을 이용하여 셀에 과전압과 펄스 전류를 인가하여 재생 공정을 거친 납축전지의 표면과 600 사이클 후 납축전지의 납전극의 표면을 비교한 결과이다. Fig. 4(b) 재생 납축전지의 납 전극 표면은 600 사이클 후 납축전지의 표면과는 다른 형태를 나타냄을 관찰 할 수 있다. Fig. 4(b)의 경우 표면의 결정성이 많은 부분에서 몽개진 형태를 나타내고 있으며, 이는 전극 표면에 형성된 금속 산화물의 표면이 변형된 형태를 추정된다. 황산납의 일정 부분이 몽개지거나, 파괴 된 것으로 추정된다.

Fig. 5는 Fig. 4의 전극 활물질을 회수하여 XRD를 분석한 결과로 기존의 600 사이클 후의 XRD 결과와

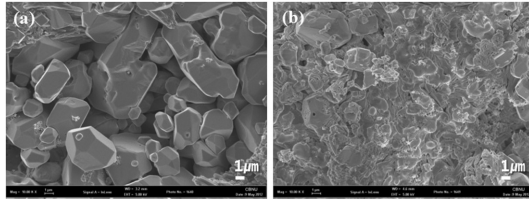


Fig. 4. SEM images of electrode, (a) Pb electrode of waste battery and (b) renewal electrode.

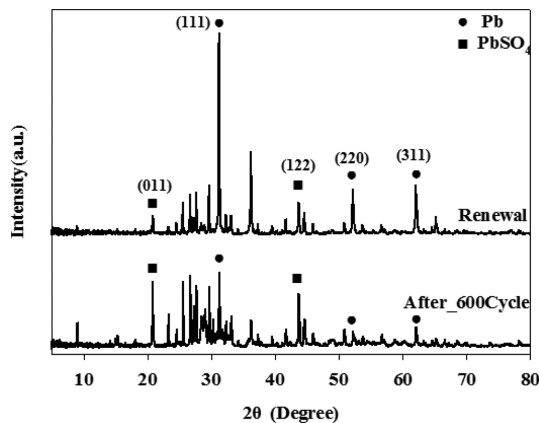


Fig. 5. XRD results of electrode, (a) Pb electrode of waste battery and (b) renewal electrode.

비교한 재생 후 납축전지의 납 전극 표면은 황산납 물질이 완전히 제거되지는 않았다. 하지만 황산납의 결정성인 20.8° , 44.7° , (011), (122)면이 감소됨을 확인할 수 있다. 또한 납의 결정성을 나타내는 31.3° , (111) 면이 크게 증가함을 확인할 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5를 통해 간접적으로 재생 공정을 통해 표면에 형성되어 있던 황산납을 제거 혹은 변화시킬 수 있

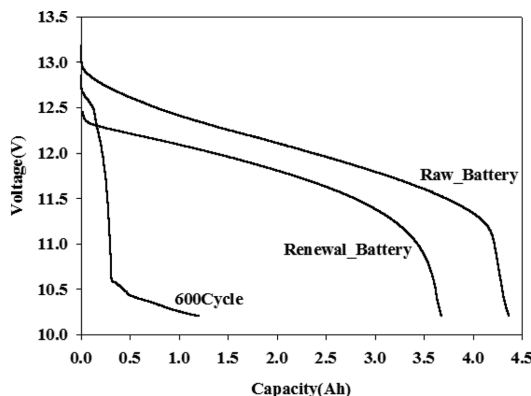


Fig. 6. Discharge capacity of raw battery, renewal battery, and after 600cycles.

으며, 이는 묻혀 있던 납을 표면으로 표출하거나, 재 활성화할 수 있는 가능성을 제시 할 수 있음을 확인 하였다.

Fig. 6은 앞서 측정된 초기 납축전지와 600 사이클 납축전지의 방전 결과를 도시한 결과로서 비교 대상인 재생 납축전지의 용량은 초기 용량 4.4 Ah 대비 약 84%인 3.7 Ah 까지 회복됨을 알 수 있다. 초기 용량의 약 84%에 해당하는 용량은 Fig. 1의 결과를 토대로 유추할 경우 약 100 사이클 전후의 용량 평가 결과로서 600 사이클을 사용한 납축전지를 일정 용량 수준으로 회복시킬 수 있음을 확인하였다.

3. 결 론

납축전지는 충전, 방전 과정을 거치면서 납 전극에 결정성의 황산납을 형성하게 되며, 이는 용량 저하를 유발하게 된다. 황산납을 제거하는 방법으로서 셀을 물리적으로 손상시키지 않으며, 재생할 수 있는 방법으로 전기화학적 방법을 통해 내부 전극에 펄스 전압을 인가하였으며, 이 결과로서 납 전극 표면의 황산납을 일정 부분 제거 혹은 변형 시키는 결과를 이루었다. 이와 같은 결과는 납축전지의 용량을 일정 부분까지 재생하는 효과를 나타내었으며, 이를 통해 납축전지의 성능을 초기 용량의 84% 수준까지 회복하여 납축전지의 성능 향상을 이룰 수 있다고 판단한다. 하지만 이와 같은 재생 방법은 과전압 인가에 의한 전극 표면의 활물질 탈리 등의 부수적인 문제들로 인해 재생과정에서 완전한 불활성을 이룰 수 있으며, 모든 납축전지에 적용이 가능한 것은 아니다. 앞서 설명한 전극 리드 부분의 부식과 전해액의 고갈 등의 문제에 의한 폐 납축전지의 재생은 불가능하다.

가장 널리 사용되고 있는 납축전지의 재생에 의한 추가 사용이 가능하다면 본 연구 결과는 충분한 기능성을 가지고 있다고 판단한다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 지역산업기술개발사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. D. Linden and T. B. Reddy, "Handbook of Batteries", 3rd ed., McGraw-Hill (2001).
2. D. A. J. Rand, 'The lead-acid battery-a key technology for global energy management' *J. Power Sources*, **64**, 157-174 (1997).
3. P. Ruetschi, 'Aging mechanisms and service life of lead-

- acid batteries' *J. Power Sources*, **127**, 33-44 (2004).
4. H. A. Catherino, Fred F. Feres and F. Trinidad, 'Sulfation in lead-acid batteries' *J. Power Sources*, **129**, 113-120 (2004).
 5. J. Pan, C. Zhang, Y. Sun, Z. Wang, and Y. Yang, 'A new process of lead recovery from waste lead-acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution' *Electrochem. Commun.*, **19**, 70-72 (2012).
 6. Y. Kim, 'The way of regenerating battery' Korea Patent, 1020120029014 (2012).
 7. J. P. Pompon and J. Bouet, "Sealed lead-acid batteries gas-recombination mechanisms" INTELEC 9 Conf. Proc. (Piscataway, NJ : IEEE, 1989) 17.4.