

## 튜브식 겔형 납축전지에 있어서 활물질 밀도에 따른 사이클 수명 특성

윤연섭<sup>†</sup>·김병관·이수·김규태\*

창원대학교 공업화학과, \*세방하이테크(주)기술연구소  
(1998년 12월 4일 접수, 1999년 4월 8일 채택)

### Influence of Filling Density in the Positive Active-material on the Cycle-life Performance of the Tubular Type Gelled Valve Regulated Lead Acid Batteries

Youn-Saup Yoon<sup>†</sup>, Byung-Kwan Kim, Soo Lee, and Kyu-Tea Kim\*

Department of Chemical Technology, Changwon National University, Kyungnam 641-773, Korea

\*R & D Center of Global Hi-Tech Co., Ltd., Kyungnam 641-090, Korea

(Received December 4, 1998; accepted April 8, 1999)

요약: 튜브식 양극판과 겔전해액을 사용한 VRLA (valve regulated lead-acid) 전지에 있어서 양극 활물질 (active material)의 충전 밀도에 따른 충·방전 사이클 특성을 고찰하였다. VRLA 전지에 사용된 양극 활물질의 밀도는 각각 3.2 g/mL, 3.4 g/mL 및 3.6 g/mL 이었다. VRLA 전지는 IU 방식 ( $I_{max} = 0.2 C_{10}/10$ , 상한 전압 2.40 V/cell)의 충전과, D.O.D 100%/C5의 방전 방법으로 충·방전 사이클 수명 시험을 실시하였다. 시험은  $25 \pm 1$  °C의 항온항습기에서 실행하였다. 시험 결과 활물질 밀도별 VRLA 전지의 초기 용량은 밀도와 무관하였다. 즉 3.4 g/mL에서 가장 우수하였고, 3.6 g/mL에서 가장 낮았다. 충·방전 사이클에서의 특성은 3.6 g/mL인 전지는 3.4 g/mL와 거의 유사하였고, 3.2 g/mL보다는 크게 우수하였다. 또한 VRLA 전지의 수분고갈 및 열화는 양극 활물질의 충전 밀도가 높을수록 적었다. 이상으로 충·방전 사이클용 VRLA 전지의 양극 활물질의 밀도는 3.4~3.6 g/mL이 적절한 것으로 판단되었다.

**Abstract:** The characteristics of VRLA (valve regulated lead-acid) battery with the tubular positive plate and gel type electrolyte were examined as a function of active material filling density. The filling density of positive plate was 3.2 g/mL, 3.4 g/mL, and 3.6 g/mL, respectively. These VRLA batteries were cycled with 100% DOD (depth of discharge) at the C<sub>5</sub>/5 rate, followed by IU-type recharge with  $I_{max} = 0.2 C_{10}/10$  and a final voltage  $V = 2.40$  V/cell. The test was performed in a thermostatic room at  $25 \pm 1$  °C. The result indicated that the initial capacity was independent of active material filling density, i.e., the highest initial capacity was 3.4 g/mL of filling density and the lowest was 3.6 g/mL. On aspect of the cycle-life performance of the VRLA battery, the filling density of 3.6 g/mL was similar to that of 3.4 g/mL in the positive plate, and both were higher than that of 3.2 g/mL. Water-loss and degradation of the VRLA battery were decreased according to an increase of the filling density in the positive plate. The optimum filling density of the active material was 3.4~3.6 g/mL.

**Key words:** Gelled-electrolyte, Cycle-life, BESS, Tubular Positive Plate, VRLA Battery

## 1. 서 론

정부의 대체 에너지 개발 사업의 일환으로써, '92년부터 충남 호도, 하와도 등의 낙도 지역에 3~4개의 태양광 발전 시스템이 보급 설치되어 왔다[1]. 그러나, 시스템은 운전 경험이 부족할 뿐만 아니라, 개방형 (flooded type) 납축전지를 채택한 운전 결과 축전지의 고용량화, 장수명화 등 여러 가지 문제점이 지적되고 있다. 그 중에서도 시스템의 유지비용을 줄이기 위해서는, 축전지의 수명 연장과 더불어 축전지 실의 효율적인 이용으로 부하의 변화에 능동적으로 대처하여야 하고, 또한 축전지의 상태를 원격지에서 감시할 수 있는 기술 개발이 요구되고 있다[2]. 이러한 용도에 적합한 납축전지는 VRLA 전지이며 tubular형과 paste형으로 구분된다[3,4]. Paste형은 격리판에 전해액을 함침시키는 기술이고, tubular형은 전해액을 겔화하여 산소 재결합 반응[5,6]을 이용한 기술이다. 한

편, 긴 사이클 충·방전에 사용하는 납축전지는 tubular형 기술이 적용되고, 여기에 사용된 활물질 (active material)의 밀도는 전지의 수명에 중요한 영향을 미친다[3]. 그러나, 국내에서는 UPS, 통신용 등과 같은 부동 충전용 (floating service) 납축전지만 개발되어 왔고, 태양광 발전용이나 부하 평균화용 등과 같은 전지 전력저장 시스템 battery energy storage system (BESS) [7,8]에 적용되는 사이클 충·방전용 VRLA 전지의 개발은 전무한 상태이다. 따라서, 본 연구는 에너지 저장 시스템에 적합한 tubular형 VRLA 전지의 개발을 위해, 양극 활물질의 밀도가 사이클 수명특성에 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 전지의 제작

전지는 ABS로 제작된 전조와 카바를 사용하여 다음과 같은 내용으로 구성하였으며, 제조 공정은 Figure 1에 나타내었다. 기판은 Pb-0.09%Ca-1.2%Sn [9,10]으로 제작되었다. 양극 기판 (positive

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: sbcibt@chollian.net)

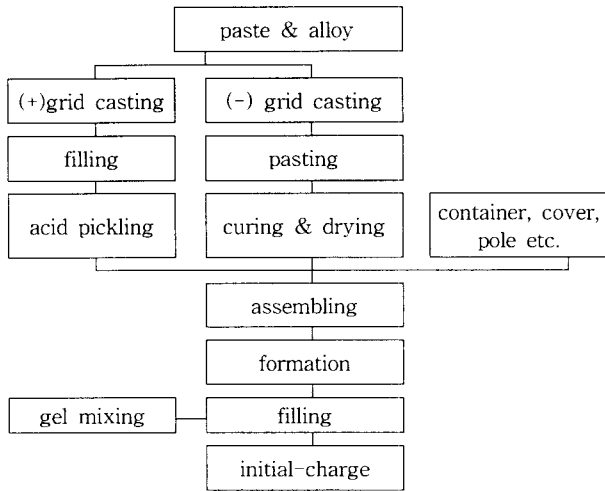


Figure 1. Schematic flow chart for the manufacture of VRLA battery.

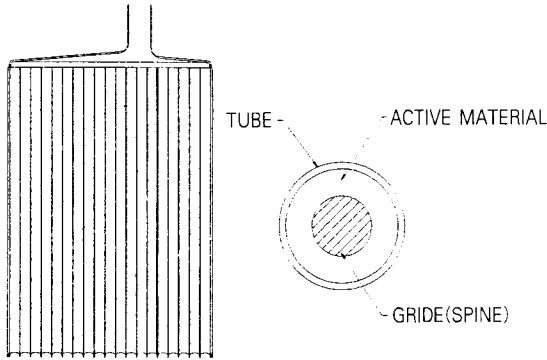


Figure 2. Schematics of a tubular positive plate and cross section of tubular electrode.

grid)은 die-casting 주조기 (Hadi Co.)를 사용하여 고압으로 주조되었으며, 격자형의 음극 기관 (negative grid)은 중력식 주조기 (Wirtz Co.)를 사용하여 주조하였다. 활물질은 상업적으로 사용되고 있는 ball-milled lead oxide (metallic lead : 25.4 wt % Pb, lead oxide : 74.6 wt % PbO)가 사용되었다. 양극판은 내경이 8.7 mm인 튜브 (Mecondor Co., model : AP407)에 활물질의 밀도가 각각 3.2, 3.4, 3.6 (g/mL)이 되도록 제작하였다. 이렇게 준비한 양극판은 비중 1.150 (20 °C)의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>수용액 (30±1 °C)에서 1시간 동안 침적시킨 후, 45±5 °C의 조건에서 24시간 동안 건조하여 완성하였다(Figure 2). 사용된 음극판 (negative plate)은 연호 (paste) 밀도가 4.2 g/mL이고, 40±5 °C에서 72시간 동안 숙성 (curing)하고, 45±5 °C의 조건에서 24시간 동안 건조하여 완성하였다. 양극과 음극 사이는 전기적 단락을 방지하기 위하여 평판형 PVC 격리판[11] (Amersil Co., profile 206)이 사용되었다. 실험에 사용된 전지는 4매의 양극판과 5매의 음극판으로 구성하였으며, 설계 용량은 약 200 Ah로써 20 A의 정전류로 종지 전압 (cut-off voltage, 1.8 V/cell)까지 방전할 때 약 10시간이 지속될 수 있도록 제작하였다. 전해액은 실리카 (8 wt %), 인산 (d=1.580/25 °C, 8 wt %), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d=1.580/25 °C, 15.3 wt %) 및 정제수 (68.7 wt %)를 혼합한 겔 전해액[6,12]을 사용하였다. 이와 같이 조립된 전지에 겔 전해액을 주입하고 설계 용량에 만족하도록 활성화 충·방전을 실시하여 전지를 제작하였다. Figure 3은 완성된 전지의 모습이다.

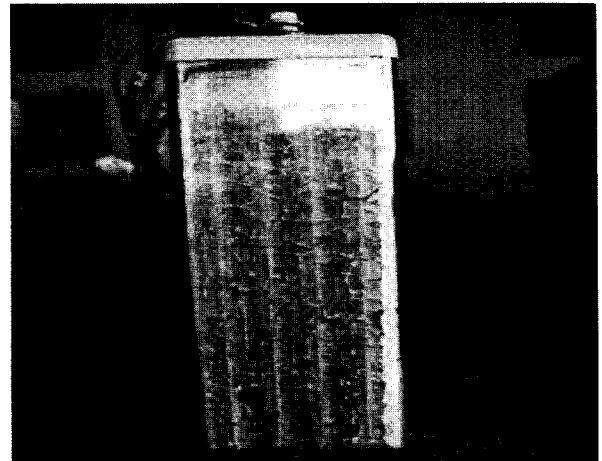


Figure 3. VRLA gelled battery with a tubular positive plate.

2.2. 충·방전 사이클 시험

양극 활물질의 밀도가 다른 전지를 충·방전기 (BYTRODE Co., LCN)를 사용하여, 25 °C 항온기에서 D.O.D 100%/C<sub>5</sub>로 충·방전 수명시험을 진행하였다.

수명시험 전, 각각의 전지는 C<sub>10</sub>/10, C<sub>5</sub>/5, 그리고 C<sub>3</sub>/3 율 (rate)로 초기 용량시험을 실시하였다. 이때 방전 전류는 각각 20 A, 34.4 A 및 50 A이며, 종지 전압은 1.8 V/cell, 1.77 V/cell 및 1.75 V/cell로 설정하였다.

충·방전 사이클 수명시험은, 1회부터 200회까지는 양극 활물질의 밀도가 다른 전지를 하나의 시험기에 직렬 연결하여 시험하였고, 200회 이후부터는 밀도별로 분리하여 독립적으로 실시하였다. 회복충전 (recharge)은 정전류-정전압 (constant-current and constant-voltage, 40 A, 2.4 V/cell) 방법으로 충전하여 정전압 (2.4 V/cell) 구간에서 전류 강도가 1 A에 도달될 때까지 지속하였다. 축전지의 수명 종료 기준은 50회의 충·방전이 완료될 때마다 C<sub>10</sub>/10으로 용량 시험을 실시하여, 정격용량 (C<sub>10</sub>/10)의 80% Ah (160 Ah) 이하 이면 수명 종료된 것으로 설정하였다.

수명 시험을 진행하는 동안, 약 50회의 충·방전이 완료될 때마다 전지의 중량을 측정하였고, 회복충전에서 1 A로 전류 강도가 이루어질 때까지의 충전 소요 시간 및 충전 전류 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양극 활물질 밀도가 VRLA 전지의 초기 성능에 미치는 영향

전지의 충·방전 사이클 시험에 앞서, 양극 활물질의 밀도에 따른 각 전지의 초기 성능(용량) 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이, 양극 활물질의 밀도가 3.4 g/mL인 전지의 초기 성능이 가장 우수하였으며, 3.6 g/mL인 전지는 다른 두 종류의 전지보다 약 8~20% 정도 초기 용량이 적었다. 또한, 방전 전류 밀도가 커질수록 용량의 차이가 커짐을 알 수 있었다.

Figure 4는 양극 활물질의 밀도가 다른 전지를 직렬 연결하여 C<sub>10</sub>/10율 (10시간을 용량)로 시험한 결과이다. Figure에서와 같이, 양극 활물질의 밀도가 다른 전지를 직렬 연결하여 성능을 측정된 결과, 활물질의 밀도가 가장 높은 (3.6 g/mL) 전지가 다른 두 종류의 전지에 비하여, 방전 시간의 경과에 따라 전압의 감소가 큰 것을 볼 수 있고, 이 결과는 Table 1의 시험 결과와 일치함을 볼 수 있었다.

활물질의 전기화학적 반응은 활물질의 표면에서 일어나며, 활물질의 표면적이 클수록 전지의 용량은 커진다. 그러나, 본 실험의

Table 1. Capacities Observed Under Various Discharge Rates

| filling density<br>(g/mL) | discharge currents |                  |                |
|---------------------------|--------------------|------------------|----------------|
|                           | $C_{10}/10$ (20 A) | $C_5/5$ (34.4 A) | $C_3/3$ (50 A) |
| 3.6                       | 206.0 Ah           | 185.1 Ah         | 163.6 Ah       |
| 3.4                       | 222.0 Ah           | 204.2 Ah         | 182.3 Ah       |
| 3.2                       | 214.5 Ah           | 196.7 Ah         | 177.0 Ah       |

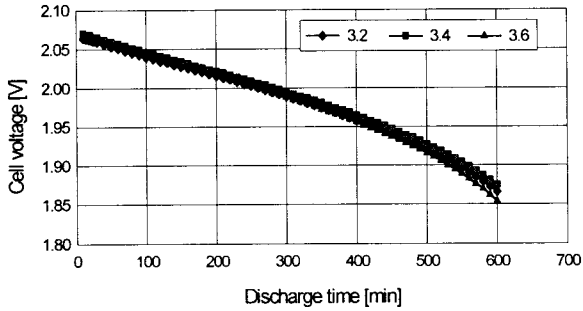


Figure 4. Initial capacity variations as a function of positive plate filling density at  $C_{10}$  capacity test.

결과와 같이, 활물질의 밀도가 3.6 g/mL인 전지의 용량이 상대적으로 적은 것은, 동공의 크기와 분포가 전해액의 확산이 원활하지 못한 구조로써, 전기화학적 반응이 방해받기 때문으로 판단된다. 즉, 납축전지의 전극은 다공성 전극이므로 전극의 다공도 (porosity), 동공의 크기 분포 (pore size distribution), 전극의 구조 형태 (morphology) 및 방전 전류 등이 전극의 충·방전 성능에 크게 영향을 미친다. 따라서, 양극 활물질의 밀도를 일정 수준 이상으로 제조하면, 동공의 크기가 너무 작아지므로 동공의 내부에 함유된 전해액이 작고, 확산이 느리므로 실질적인 전극 활물질로서의 역할을 충분히 하지 못하게 된다. 반면에 양극 활물질의 밀도를 너무 낮게 제조하면 전극의 다공도나 동공의 크기가 커져 전해액의 확산은 유리하나 충·방전 사이클 수명이 짧고 용량도 작아진다. 그러므로, 활물질의 밀도를 적절하게 설계하는 것은 납축전지의 수명과 용량에 매우 중요한 사항이다.

한편, 전극의 표면적과 밀도가 전지의 성능에 미치는 현상은 고율 방전일수록 더욱 쉽게 확인할 수 있다. 그 결과, Table 1과 같이 3.4 g/mL인 전지의 성능을 기준으로 비교할 때, 양극 활물질의 밀도가 3.6 g/mL인 전지는  $C_{10}/10$  율 (20 A)의 방전에서 보다  $C_3/3$  율 (50 A)의 방전에서 용량의 차이가 더 커졌고 (16.0 Ah → 17.9 Ah), 양극 활물질의 밀도가 3.2 g/mL인 전지는 동일 구간에서 적어짐 (7.5 Ah → 5.3 Ah)을 확인할 수 있다. 따라서, 전지의 초기 성능은 양극 활물질의 밀도보다 전극의 다공도, 동공의 크기 및 분포에 더욱 민감하게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

3.2. 양극 활물질 밀도가 VRLA 전지의 충·방전 사이클 성능에 미치는 영향

Figure 5에 200회 이후부터 50회의 충·방전 사이클 주기로 용량 ( $C_{10}/10$ ) 시험한 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이, 양극 활물질 밀도가 3.4 g/mL와 3.6 g/mL인 전지는 1100회의 충·방전이 진행되었음에도 불구하고 용량의 차이는 거의 없으나, 3.2 g/mL인 전지는 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 크게 감소하고 있음을 알 수 있다. 긴 수명을 요구하는 tubular형 충·방전 사이클용 납축전지에서 양극 활물질 밀도는 3.4 g/mL 이상으로 제작하는 것은 일반적으로 알려진 사실이다[3]. 본 시험의 결과도 이러한 이론과 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한, 활물질의 밀도가 3.6

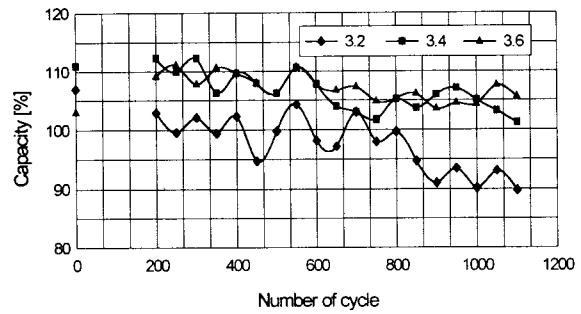


Figure 5. Capacity variations as a function of positive plate filling density during the cycle-life test.

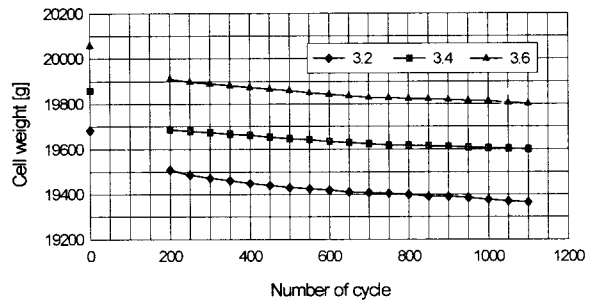


Figure 6. Water-loss as a function of positive plate filling density during the cycle-life test.

g/mL인 전지의 초기 용량은 다른 두 종류의 전지보다 상대적으로 작았으나, 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 향상되었다. 본 VRLA전지를 사용한 실험에서도, 초기 성능은 활물질의 밀도에 대하여 일관성이 없으나, 충·방전 사이클이 진행함에 따라 일반적으로 알려진 tubular형 충·방전 사이클용 납축전지에 대한 양극 활물질의 밀도 이론과 잘 일치함을 볼 수 있었다.

3.3. VRLA전지의 양극 활물질 밀도와 겔전해액의 수분감소

충·방전 사이클이 진행되는 동안, 전지의 수분감소(중량 변화) 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이, 양극 활물질의 밀도가 높을수록 수분감소가 적은 것을 알 수 있다. 1100회의 충·방전 사이클이 진행되는 동안 양극 활물질 충전 밀도가 3.2 g/mL, 3.4 g/mL 및 3.6 g/mL인 전지의 누적 수분 고갈량은 각각 317 g, 260 g 및 158 g이다. 이 현상은 VRLA전지의 제조 과정에서 잔존 유동액 (free액이라고도 함)과 산소 재결합반응이 활성화되는 현상과 무관하지 않는 것으로 보인다. 즉, 충·방전 사이클 초기에 전지의 중량 감소가 심하게 나타나는 것은, 전지의 제조 과정에서 전지의 내부에 남아있는 free액이 전지의 충전 중 전기분해에 의하여 외부로 배출되는 가스의 양이 많았기 때문으로 추정할 수 있다. 따라서, 충·방전 사이클 초기의 전지 반응은 산소 재결합 반응이 아닌 액상에서의 전기분해반응이 주로 이루어졌음을 알 수 있다.

한편, 약 200회 이상의 충·방전 사이클이 경과한 후에는 free액이 없는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 그러므로 이 과정에의 반응은 기상에서 이루어졌다고 볼 수 있다. 따라서, 충·방전이 200회 이상 진행된 전지는 가스의 확산이 자유로워져 산소 재결합반응이 원활해졌기 때문에, 외부로 배출되는 가스의 양이 충·방전 사이클 초기에 비하여 현격하게 감소한 것으로 추정된다.

상기의 결과, 실험 범위 내에서 양극 활물질의 밀도가 3.6 g/mL인 전지에서 수분감소가 가장 적은 것을 확인할 수 있었다.

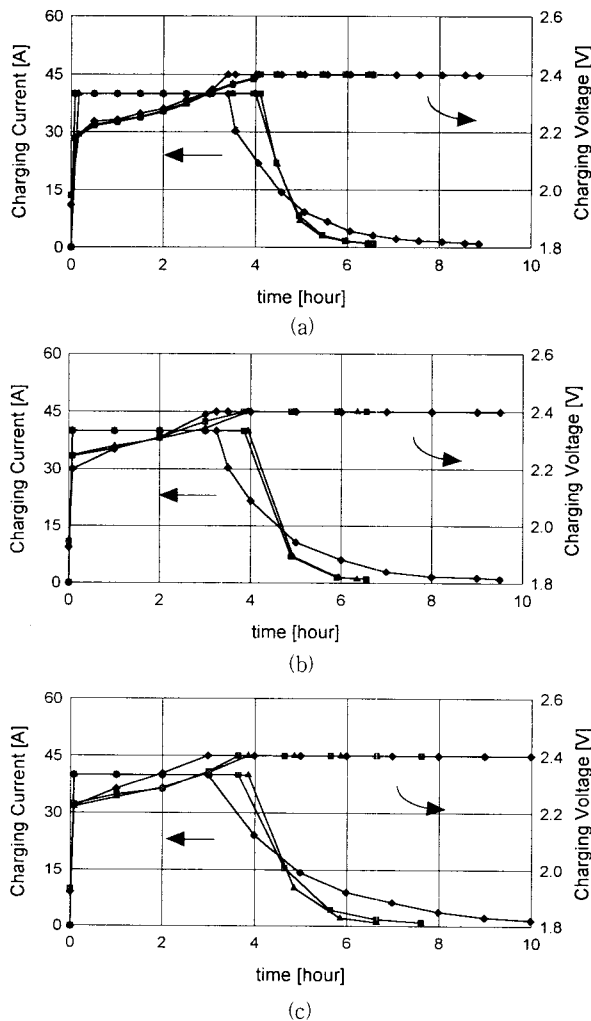


Figure 7. Comparison of recharge time during the cycle-life test, (a) after 350 cycles, (b) after 750 cycles, (c) after 1000 cycles. Filling density: ◆, 3.2 g/mL; ■, 3.4 g/mL; ▲, 3.6 g/mL.

결론적으로, 밀도에 따른 수분감소량의 차이는, 활물질의 밀도가 높을수록 공극 내에 함유된 수분의 양이 적어, 산소재결합 반응이 일어나기 위한 조건 (기상반응 조건)이 상대적으로 빨리 형성되기 때문에, 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 전지 내부의 수분감소가 적은 것으로 판단된다.

3.4. VRLA 전지의 충·방전 사이클에서 양극 활물질 밀도와 열화의 관계

납축전지는 충·방전이 진행됨에 따라 활물질의 열화 현상이 발생하고, 이러한 현상은 내부저항의 변화를 초래하게 된다. 충·방전중의 전지의 전압은  $V = E \pm IR$ 으로 표현할 수 있다[4]. 여기서 전지의 내부저항 (R)이 증가하면 전지의 충·방전 전압이 변화한다. 따라서, 전지의 전압과 전류의 변화로 전지의 열화 상태를 관정할 수 있다. 그러므로 충·방전 사이클이 진행되는 동안에, 전지의 전류와 전압의 변화로 전지의 열화 상태, 즉 내부저항의 변화를 조사해 보았다.

정전류-정전압 충전법으로 회복충전 (40 A, 2.4 V/cell로 전류 강하가 1 A가 될 때까지)하는 동안, 각 시료전지의 충전 시간 및 전류 변화를 Figure 7에 나타내었다. 회복충전 소요 시간을 비교해

보면, 밀도가 3.2 g/mL인 전지의 충전 시간은 약  $9 \pm 0.5$ 시간이고, 밀도가 3.4 g/mL, 3.6 g/mL인 전지의 충전 소요 시간은 각각  $6.75 \pm 0.5$ 시간,  $6.4 \pm 0.2$ 시간이었다. Figure 7과 같이, 활물질의 밀도에 따라 회복충전 시간의 차이가 많고, 밀도가 낮을 수록 충전 소요 시간이 긴 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 열화된 전지에서 쉽게 확인할 수 있다. 즉, 전지는 열화 될수록 내부 저항이 커져서 정전류 (40 A) 충전에서 정전압 (2.4 V/cell) 도달 시간이 짧아지고, 상대적으로 정전압 (2.4 V/cell) 충전 시간이 길어지므로 총 회복충전 소요 시간이 길어진다. 이러한 결과는 양극 활물질 밀도가 낮을수록 전지 내부 저항이 크다는 것을 말해 준다.

따라서, 충·방전 사이클용 VRLA전지의 양극 활물질 밀도는 3.4 g/mL 이상이 바람직하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 튜브식 양극 활물질 밀도를 중심으로 고품 VRLA 전지의 사이클 수명 특성에 관하여 수행하였다. 양극 활물질 밀도가 3.2 g/mL, 3.4 g/mL 및 3.6 g/mL인 전지로 D.O.D 100%/C<sub>5</sub>의 충·방전 사이클 수명 시험을 수행한 결과 모두 1100회 이상의 충·방전 성능을 내고 있고, 동일 조건의 충·방전 사이클에 대한 기대수명은 최소한 1200회가 될 것으로 판단된다.

양극 활물질 밀도가 3.6 g/mL인 전지는 초기 용량은 상대적으로 작으나, 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 성능이 우수함을 확인하였다. 또한, 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 양극 활물질 밀도가 높은 전지일수록 수분고갈이 적었으며, 수분고갈이 적은 전지일수록 회복 충전 시간이 짧고 전지의 열화가 적어 전지의 사이클 수명에 유리한 결과를 보였다. 이상에서, 전지 전력 저장용 등과 같은 충·방전 사이클용 VRLA전지의 최적 양극 활물질 밀도는, 3.4 ~ 3.6 g/mL의 값이어야 함이 확인되었다.

한편, VRLA전지의 산소 재결합 반응은 음극의 충전 상태와도 밀접한 관계에 있으므로, 음극에 대한 보완 실험이 수행될 경우 충·방전 사이클 수명 및 신뢰성을 더 향상시킬 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 1998년 산업자원부의 에너지절약기술 개발사업 지원 과제로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김호기, "에너지·자원 기술개발 요람", 대중문화인쇄, (1998).
2. R. H. Newnham, W. G. A. Balasing, *J. Power Sources*, **66**, 27(1997).
3. L. Prout, *J. Power Sources*, **46**, 73(1993).
4. Hans Bode, "lead-acid batteries" (1997).
5. N. E. Bagshaw, *J. Power Sources*, **31**, 23(1990).
6. H. Tophorn, *J. Power Sources*, **31**, 57(1990).
7. R. Wagner, *J. Power Sources*, **67**, 163(1997).
8. J. F. Cole, *J. Power Sources*, **53**, 239(1995).
9. R. D. Prengaman, *J. Power Sources*, **33**, 13(1991).
10. R. D. Prengaman, *J. Power Sources*, **53**, 207(1995).
11. A. L. Ferreira, H. A. Lingscheidt, *J. Power Sources*, **67**, 291 (1997).
12. H. Tophorn, *J. Power Sources*, **40**, 47(1992).