

나노 납/활성탄을 사용한 ISG용 울트라 전지 음극소재의 전기화학적 특성

황진웅 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2017년 5월 13일 접수, 2017년 6월 5일 수정본 접수, 2017년 6월 14일 채택)

Electrochemical Characteristics of Ultra Battery Anode Material using the Nano Pb/AC for ISG

Jin Ung Hwang and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 13 May 2017; Received in revised form 5 June 2017; accepted 14 June 2017)

요 약

본 연구에서는 활성탄과 납 전구체를 사용하여 나노 Pb/AC 복합소재를 제조한 후, 울트라 전지용 음극소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. 나노 Pb/AC 복합소재는 활성탄에 나노 Pb 입자를 흡착시킨 후 감압 수세하여 제조하였다. 제조된 복합소재의 물리적 특성은 SEM, BET, EDS를 통해 분석하였으며, 1740 m²/g, 1.95 nm의 비표면적과 평균 기공크기를 얻었다. 울트라 전지의 음극은 납 극판에 나노 Pb/AC를 딥코팅하여 제조되었다. 울트라 전지는 이산화납을 사용한 양극과 나노 Pb/AC 복합소재 음극을 사용하였으며 전해액은 5 M의 황산용액(1.31 g/cm³)을 사용하였다. 전기화학적 성능은 충·방전, 순환전압전류, 임피던스, 사이클 테스트를 통해 조사되었다. 제조된 나노 Pb/AC를 이용한 울트라 배터리는 기존의 납 축전지와 AC를 코팅한 납 축전지보다 개선된 초기 용량과 사이클 특성을 보였다. 이러한 실험 결과로부터 나노 Pb/AC의 적절한 첨가가 수소발생 반응이 억제됨에 따라 용량 및 장기 사이클 안정성을 향상시킬 수 있었다.

Abstract – In order to enhance ultra battery performances, the electrochemical characteristics of nano Pb/AC anode composite was investigated. Through nano Pb adsorption onto activated carbon, nano Pb/AC was synthesized and it was washed under vacuum process. The prepared anode materials was analysed by SEM, BET and EDS. The specific surface area and average pore size of nano Pb/AC composite were 1740 m²/g and 1.95 nm, respectively. The negative electrode of ultra battery was prepared by nano Pb/AC dip coating on lead plate. The electrochemical performances of ultra battery were studied using PbO₂ (the positive electrode) and prepared nano Pb/AC composite (the negative electrode) pair. Also the electrochemical behaviors of ultra battery were investigated by charge/discharge, cyclic voltammetry, impedance and rate capability tests in 5 M H₂SO₄ electrolyte. The initial capacity and cycling performance of the present nano Pb/AC ultra battery were improved with respect to the lead battery and the AC-coated lead battery. These experimental results indicate that the proper addition of nano Pb/AC into the negative electrode can improve the discharge capacity and the long term cycle stability and remarkably suppress the hydrogen evolution reaction on the negative electrode.

Key words: Nano Pb/AC, Active Carbon, Lead Acid Battery, Ultra Battery

1. 서 론

최근 환경규제의 강화 및 고유가 시대로 인한 자동차 산업 전반의 고효율, 저 탄소 에너지 사용이 요구되고 있다. 이에 따른 시대의 변화에 따라 하이브리드(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 전기 자동차

(Electric Vehicle, EV) 및 그린카(Green Car)의 개발이 활발히 진행되고 있다. 고효율 전기 자동차를 위한 기술 개발로써 ISG (Idle Stop and Go) 시스템의 개발이 이루어졌는데, ISG는 신호 대기나 교통 체증 시의 상황과 같은 차량 정지 시에 엔진을 정지시켰다가 운전자가 진행을 위해 브레이크에서 발을 떼거나, 가속 페달을 밟을 때 엔진을 재가동 시키는 시스템이다. ISG 시스템은 도심 주행 시에 발생하는 공회전으로 인한 에너지 낭비를 효과적으로 줄일 수 있는 시스템이며, 그린카 기술의 중요한 부분으로서 사용되고 있다. ISG 시스템용 전지는 빈번한 충전 및 방전을 반복해야 하며, 높은 전력 수요를

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

충족하여야 한다[1].

현재 ISG 시스템에 가장 많이 사용되고 있는 전지는 AGM (Absorbed Glass Mat) 전지이다. AGM 전지는 납 축전지의 일종으로 에너지 밀도가 낮은 단점이 있으며 메모리 효과로 인한 낮은 수명 특성과 열악한 저온 특성 및 비싼 가격의 단점이 있다. 특히 음극에서 발생하는 황산납($PbSO_4$) 결정은 납 축전지의 수명을 단축시키며 슈퍼 커패시터와의 연결로 인한 누설전류로 인해 용량 손실이 발생하는 단점이 있다. 위와 같은 단점을 개선하기 위하여 납 축전지의 양극 및 음극에 탄소계 물질을 첨가하여 $PbSO_4$ 결정의 비가역 반응을 줄이는 개념의 납 축전지 기반 울트라 전지와 단일 납 축전지의 비대칭 슈퍼 커패시터 전극을 결합하는 새로운 개념의 울트라 전지가 개발되고 있다[2-4]. 이러한 울트라 전지는 저가이며 출력 특성과 수명이 개선된 장점이 있어 ISG 시스템 뿐만 아니라 HEV용 및 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)용 전지로 개발이 진행되고 있다.

납 축전지의 충방전 과정에서 발생하는 수소와 산소를 다시 내부로 환원하는 밀폐형 납 축전지의 개발도 이루어 졌으며[5,6], 특히 납 축전지의 음극에 탄소를 첨가하거나, 음극에 탄소를 코팅하는 방법으로 울트라 전지를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 울트라 전지용 음극을 제조하는 방법으로써 탄소의 함량을 변화하거나, CNT, CNF 등의 탄소계 소재를 첨가하는 방법 등으로 납 축전지 기반 울트라 배터리의 성능을 향상시키고 있다[7]. Xiang [3] 등은 납 축전지의 음극판에 활성탄을 첨가하여 전기화학적 성능을 높였으며, Hong [4] 등은 납 입자가 삽입된 활성탄을 사용하여 납 축전지의 수소발생을 억제하여 수명 특성을 증가시키는 방법을 제시하였다.

본 연구에서는 울트라 전지의 용량 및 사이클 안정성을 향상시키기 위하여, 나노 Pb를 활성탄에 흡착하여 나노 Pb/AC를 제조한 후, 납 축전지 음극판에 코팅함으로써 울트라 배터리용 음극을 제조하였다. 1500, 2000 m^2/g 의 비표면적을 가지는 활성탄과 납 전구체인 질산납(Lead nitrate, $Pb(NO_3)_2$), 황산(Sulfuric acid, H_2SO_4)을 이용하여 나노 Pb/AC 복합소재를 제조하여 물성 특성을 조사하였다. 제조된 나노 Pb/AC 복합소재의 물리적 특성은 SEM, BET, XPS를 통해 분석되었으며, 음극 소재로서의 전기화학적 성능은 충·방전, 순환전압전류, 임피던스, 사이클 테스트 등의 실험을 수행하여 울트라 배터리 음극 소재로서의 성능을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에서는 활성탄에 질산납과 황산을 사용하여 제조한 나노 Pb/AC 복합소재의 물리적 특성과 음극 코팅용 소재로서의 전기화학적 성능을 조사하였다. 사용된 탄소는 비표면적 1500, 2000 m^2/g 의 고비표면적 활성탄을 사용하였으며, 활성탄의 기공에 나노 Pb 입자를 발달시켜 나노 Pb/AC 복합소재를 제조하기 위하여 Pb 전구체인 질산납(Lead nitrate, $Pb(NO_3)_2$), 황산(Sulfuric acid, H_2SO_4)을 사용하였다. 상기 과정을 통해 제조된 나노 Pb/AC 복합소재와 코팅용액 제조를 위해 바인더는 PVDF (Polyvinylidene fluoride)를, 용매에는 에탄올(Ethyl alcohol)을 사용하였다.

2-2. 나노 Pb/AC 복합소재의 제조

나노 Pb/AC 복합소재의 제조 방법으로는 고 비표면적 활성탄을

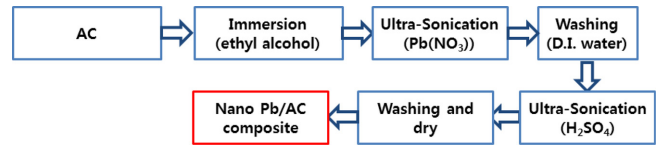


Fig. 1. Manufacturing procedure of nano Pb/AC composite.

80%의 에탄올(Ethyl alcohol)에 충분히 분산시킨 후, 0.1 M의 질산납 수용액을 첨가하고 초음파 처리를 하여 충분히 분산시킨 후, AC가 분산된 Pb 전구체 용액을 제조하였다. 상기 Pb 전구체 용액을 증류수로 pH 7까지 감압 수세하여 잔여물을 얻었다. 그 후 잔여물에 0.1 M의 황산을 첨가하여 초음파 처리를 통해 충분히 분산하여 나노 $PbSO_4/AC$ 복합소재를 제조하였다. 제조 후 증류수로 충분히 수세한 후, 80 °C 오븐에서 24 h 이상 건조하여 나노 Pb/AC 복합소재를 제조하였다. 나노 Pb/AC 복합소재 제조 방법은 Fig. 1에 개략적인 공정도를 나타내었다.

2-3. 울트라 전지 음극 소재 코팅 용액의 제조

제조된 나노 Pb/AC 복합소재를 2 V 10 Ah로 설계된 160×120 mm 크기의 납 극판에 코팅하기 위하여 딥 코팅용 용액을 제조하였다. 나노 Pb/AC 복합소재와 납 극판에 접착력 향상을 위한 바인더인 PVDF (Polyvinylidene fluoride)를 사용하였으며, 바인더 함량에 따른 울트라 전지의 성능 비교를 위하여 90 : 10, 95 : 5의 중량비로 충분히 섞어준 후, 용매인 메탄올(Methyl alcohol)에 초음파 처리를 통해 충분히 분산시켜 울트라 전지 코팅용 용액을 제조하였다.

2-4. 울트라 배터리 제조 및 전기화학적 특성 분석

제조된 나노 Pb/AC 복합소재의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 양극에 이산화납(PbO_2)를 이용하여 제조한 160×120 mm 크기의 극판을 사용하였으며, 음극은 딥 코팅용 용액에 납극판을 충분히 함침시켜 나노 Pb/AC가 코팅된 울트라 배터리 음극을 사용하였고, 분리막으로는 고분자 분리막을 사용하였다. 제조된 음극과 양극에 균일하고 충분한 압력을 가하기 위하여 양쪽에 플라스틱 극판을 추가하고 밴딩하여 단위 셀을 제조하였다. 전해액으로는 5 M 황산 용액을 사용하여 전지의 특성을 조사하였다. 제조된 나노 Pb/AC 복합소재의 기공구조와 같은 물리적 표면특성을 알아보기 위해 BET (Surface Area and Pore Characterization System, ASAP 2010, Autopore III 9420)를, 입자 형상을 분석하기 위하여 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi)을 사용하였고, 입자의 원소분석을 위하여 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy System, PHI Quantera-II)를 사용하였으며, 나노 Pb/AC의 결정 구조를 분석하기 위하여 XRD (X-ray diffraction, Bruker-D-5005) 분석을 실시하였다. 또한, 제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)을 사용하여 충·방전, 임피던스, 사이클 테스트 등의 실험을 수행하였다. 충·방전 실험은 단위 전지 제조 후 최소 24시간의 에이징 시간을 주어 전기화학적 평형에 이루게 한 다음, 정전류 법을 이용해 충·방전 테스트를 진행하였으며, 실험 방법은 정전류 법을 이용하여 전지 전압이 포화 안정될 때 까지 충전한 후, 정전류 법을 이용하여 방전하고 컷오프 전압은 1.75 V로 설정하여, 충·방전 시간을 측정하였다. 사이클 테스트는 충·방전 테스트와 동일하게 전지를 조립한 후, 정전류 법을 이용해 진행되었으며,

전지전압이 포화 안정될 때 까지 충전한 후, 충전량의 절반까지 방전하게 된다. 그 후 일정 전류로 30 초 충전하고, 10 초 휴지기를 가지고 방전 전류와 같은 전류로 30 초 방전 후 10 초 휴지기를 가진다. 각 전압을 충·방전 과정 마지막에 측정 후, 전지 전압이 1.75 V일 때 시험을 중단하고 충·방전 시간을 측정하였다. 임피던스 시험은 100 kHz-0.01 Hz의 범위에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 나노 Pb/AC 복합소재의 물리적 특성

본 연구에서 사용된 나노 Pb/AC 복합소재의 비표면적에 따른 울트라 배터리의 성능 분석을 위하여 활성탄의 비표면적을 조절하여 복합소재를 제조하였다. 제조된 나노 Pb/AC 입자의 형태를 확인하기 위하여 FE-SEM 표면 특성을 분석하여 Fig. 2에 정리하였다. Fig.

2(a)과 Fig. 2(c)에서는 나노 Pb/AC 입자를 확인할 수 있으며 입자의 크기는 2 μm 의 크기를 가지고 있는 것을 관찰 하였다. 또한 Fig. 2(b)와 Fig. 2(d)에서 비표면적에 따라 표면의 형태가 다른 것을 관찰 할 수 있다. 또한 입자 중 납의 함량을 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. XPS 결과 납의 함량은 1.12%로 관찰되었다.

나노 Pb/AC 복합소재의 납의 존재를 확인하기 위하여 X선 회절 분석(XRD, X-ray Diffraction)결과를 Fig. 3에 도시하였다. XRD 분석 결과 AC-1500과 AC-2000에서 나타난 바와 같이 $2\theta=26^\circ, 44^\circ$ 에서 완만한 피크가 관찰되었으며 Nano Pb/AC-1500과 Nano Pb/AC-2000에서도 동일하게 완만한 피크가 관찰되었다. 또한 $2\theta=32^\circ, 53^\circ, 62^\circ$ 에서 Pb의 피크를 확인하였으며, 그 외의 피크들은 PbSO_4 로 확인되었다[9].

나노 Pb/AC 복합소재의 비표면적 및 평균 기공크기를 Fig. 4에 나타내었다. 복합소재 제조에 사용된 AC의 비표면적은 각각 AC-

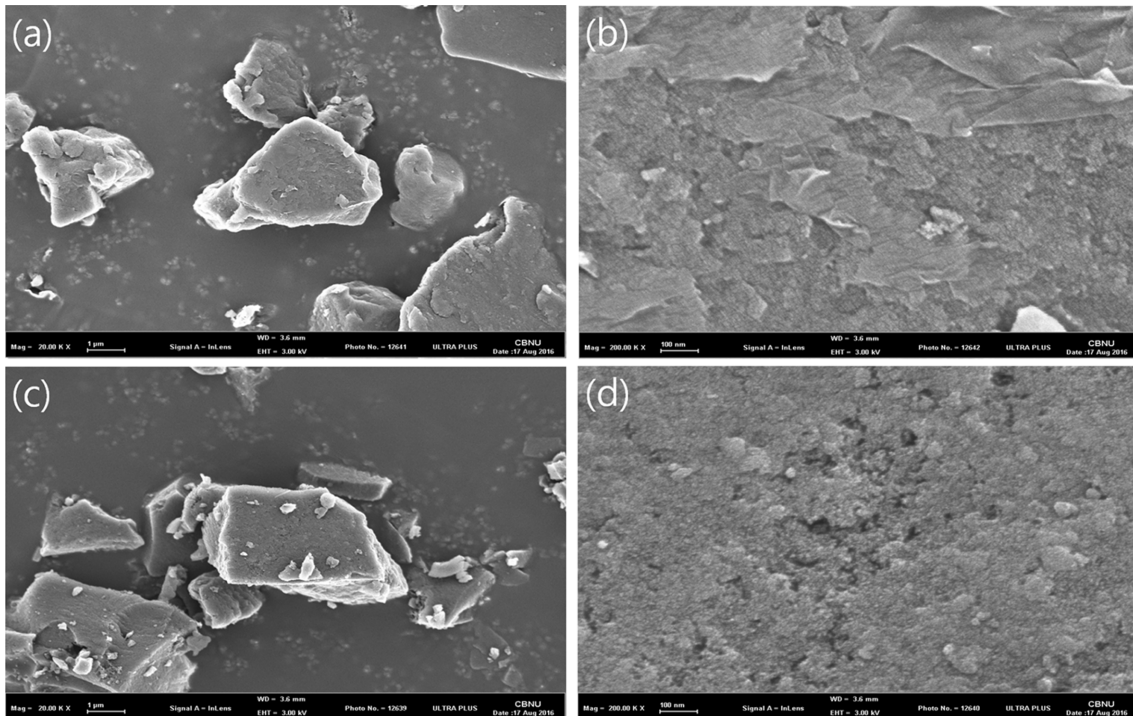


Fig. 2. SEM image of nano-Pb/AC composites with (a) nano Pb/AC-1500 ($\times 20,000$) (b) nano Pb/AC-1500 ($\times 200,000$) (c) nano Pb/AC-2000 ($\times 20,000$) (d) nano Pb/AC-2000 ($\times 200,000$).

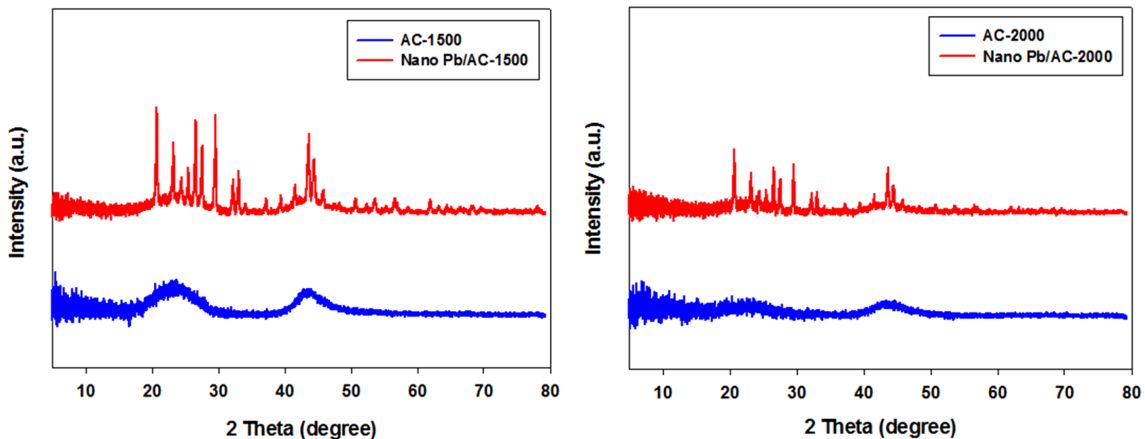


Fig. 3. XRD spectra of AC and nano Pb/AC composite.

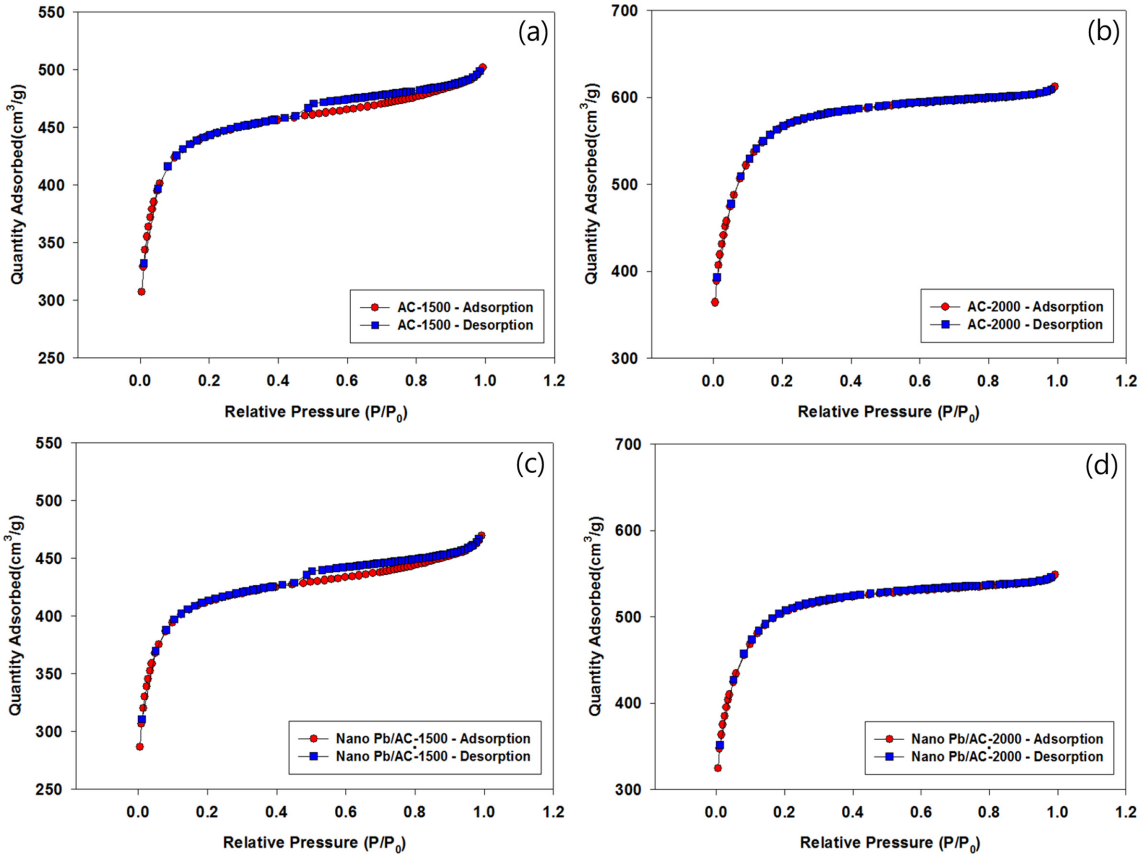


Fig. 4. Nitrogen adsorption/desorption isotherms with (a) AC-1500, (b) AC-2000, (c) nano Pb/AC-1500, (d) nano Pb/AC-2000.

1500의 경우 1528 m²/g, AC-2000의 경우 1943 m²/g으로 측정 되었 으며, 나노 Pb/AC-1500, 나노 Pb/AC-2000은 1421 m²/g, 1740 m²/g 으로 감소되는 것을 알 수 있다. 이는 AC의 기공에 Pb 입자가 흡착 되어 비표면적이 감소되는 것으로 볼 수 있으며, 평균 기공크기는 1.9~2.0 nm로 관찰되었다. 이는 Hong [9]등이 보고한 바와 같이 활 성탄의 기공 사이 내부로 나노 Pb 입자를 삼입되어 비표면적이 감소 되는 것으로 보인다.

제조된 나노 Pb/AC 복합소재의 분체저항 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 제조된 복합소재의 전기전도도를 알아보기 위하여 실험을 실시하였으며, AC-2000 및 나노 Pb/AC-2000을 사용하여 실험을 진행하였다. AC-2000은 51.5 Mpa에서 4.47 S/m, 154.7 Mpa에서 6.59 S/m의 전기전도도가 측정되었으며, 나노 Pb/AC-2000 복합소 재는 51.5 Mpa에서 5.11 S/m, 154.7 Mpa에서 8.19 S/m의 전기전도 도가 측정되었다. 이는 나노 Pb 입자의 삼입에 따른 전기전도도의 향상으로 보이며 이는 전극에 적용 시 저항 감소의 효과를 보인 것 으로 보이며, 추후 Pb 분말과 활성탄을 이용한 극판 제작에 활용될 수 있을 것으로 보인다.

3-2. 나노 Pb/AC 복합소재의 전기화학 특성

제조된 나노 Pb/AC 복합소재를 적용하여 울트라 배터리를 제조 하여 충·방전 테스트를 실시한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 충·방전 테스트는 위에서 제조한 나노 Pb/AC 복합소재를 이용하여 음극판을 이용하여 울트라 배터리용 전극을 제조 후, 양극 이산화납 전극, 음 극 납 전극, 유리섬유 분리막을 사용하는 납 축전지를 기본으로 음 극에 각각 활성탄과 나노 Pb/AC를 일정량 코팅하여 제조한 울트라

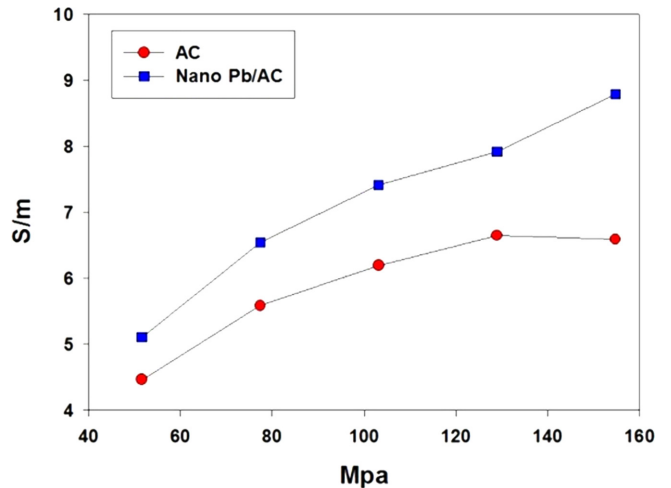


Fig. 5. Powder resistivity measurements of AC and nano Pb/AC composite.

배터리를 사용하였다.

활물질과 바인더의 비율에 따른 전극 특성을 조사하기 위하여 전 극물질과 용매의 비율을 5 : 95로 하여 전극 코팅이 이루어졌다. 전 극의 건조는 80 °C에서 24 시간 이상 이루어졌다. 이와 같은 실험으 로부터 활물질과 바인더 비율을 95 : 5로 제조한 Fig. 6(a)의 결과에 서 나타남과 같이 실험 진행 중 코팅 물질이 전해액에 분산되는 현상이 발생되어 전압이 흔들리는 현상을 보였다. 바인더를 증가시 켜 활물질과 바인더의 비율을 90 : 10으로 하여 실험을 진행한 Fig. 6(b)

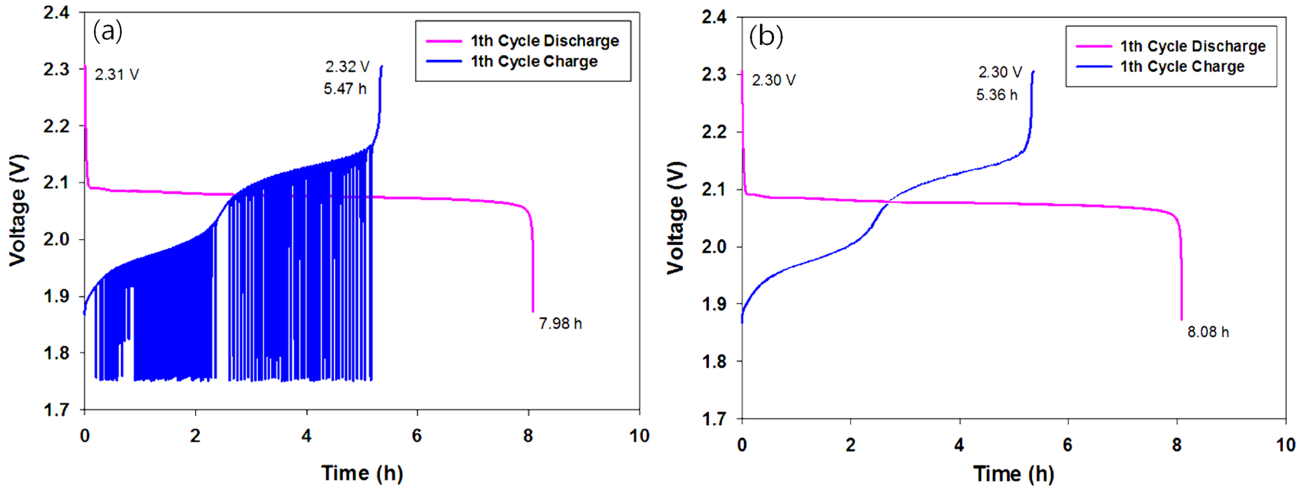


Fig. 6. Charge-discharge curves of composite : binder construction with (a) 95 : 5, (b) 90 : 10.

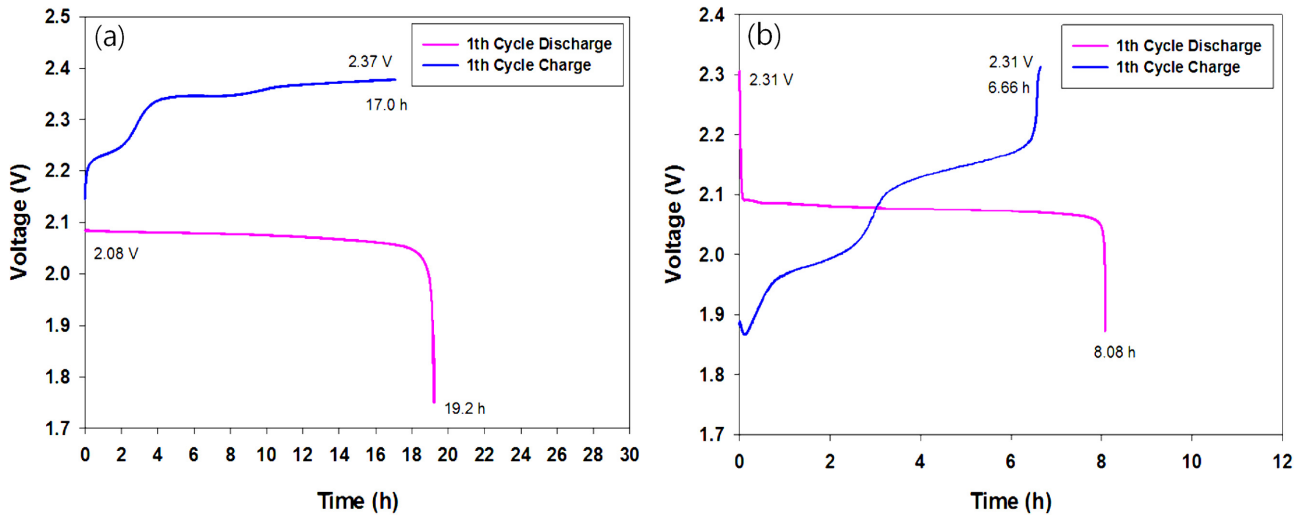


Fig. 7. Charge-discharge curves of (a) lead acid battery, (b) ultra battery.

는 실험 중 코팅 물질 분산 현상이 감소되었으며, 총 방전 용량은 20.3 Ah으로 측정되었다. 이는 바인더의 양을 조절하여 적절하게 전극 코팅이 된 결과로 해석할 수 있다. 또한 기존의 납 축전지와 나노 Pb/AC를 코팅한 울트라 배터리의 총 방전 특성을 비교하기 위하여 실험을 진행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 실험 결과 납 축전지의 총 방전 용량은 20.2 Ah, 활성탄을 코팅한 울트라 배터리의 총 방전 용량은 20.3 Ah, 나노 Pb/AC를 코팅한 울트라 배터리의 총 방전 용량은 24.6 Ah를 나타내었으며, 기존의 납 축전지와 활성탄을 코팅한 울트라 배터리보다 증가한 용량을 보인다. 이러한 결과는 나노 Pb/AC에 포함된 납의 함량으로 인하여 초기용량이 증가한 것으로 보이

며, 이는 Zou [9]이 보고한바와 같이 활성탄 코팅에 따른 PbSO₄반응 저하 및 Pb 함량 증가에 따른 용량의 증가로 보인다.

Table 1에서 활성탄의 비표면적 및 나노 Pb/AC의 비표면적과 속도 특성에 따른 방전 시간 및 방전 용량을 확인하였다. 기존의 납 축전지는 각각 1 C, 2 C, 3 C에서 910.2, 101.9, 1.7 sec의 방전시간과 2.53, 0.57, 0.01 Ah의 방전 용량을 확인하였으며 고 율속으로 갈수록 급격하게 방전 시간과 방전 용량이 감소하는 결과를 보인다. AC-1500을 코팅한 울트라 배터리는 각각 1 C, 2 C, 3 C에서 1193.7, 297.0, 83.4 sec, 3.32, 1.65, 0.70 Ah의 용량, AC-2000을 코팅한 울트라 배터리는 1055.5, 244.5, 56.0 sec의 방전 시간과 2.93, 1.36,

Table 1. Discharging ability tests of lead acid battery and ultra battery at 1C, 2C and 3C discharge rate

	1C rate		2C rate		3C rate	
	Disc. time [sec]	Disc. Capacity [Ah]	Disc. time [sec]	Disc. Capacity [Ah]	Disc. time [sec]	Disc. Capacity [Ah]
Pb	910.2	2.528	101.9	0.566	1.7	0.014
AC-1500	1193.7	3.316	297	1.65	83.4	0.695
AC-2000	1055.5	2.932	244.5	1.358	56	0.647
Nano Pb/AC-1500	1248.5	3.467	305.2	1.698	72.9	0.607
Nano Pb/AC-2000	1194.5	3.345	284.9	1.498	64.2	0.594

1.65 Ah의 용량을 확인하였으며, 기존의 납 축전지와 비교하여 향상된 방전 시간과 용량을 보인다. 이는 Zou [10]의 실험에서와 같이 활성탄을 코팅한 울트라 배터리가 향상된 성능을 보이는 것과 동일한 결과를 보이는데 이는 음극 사이에 첨가된 활성탄이 충·방전시 $PbSO_4$ 의 가역 반응을 향상 시키고, 활성 면적을 증가시킨 결과로 보인다.

또한 나노 Pb/AC-1500을 코팅한 울트라 배터리는 1248.5, 305.2, 72.9 sec, 3.47, 1.70, 0.60 Ah, 나노 Pb/AC-2000을 코팅한 울트라 배터리는 1194.5, 284.9, 64.2 sec, 3.45, 1.50, 0.60 Ah의 방전 시간과 방전 용량이 측정되었다. 이는 앞선 실험 결과와 같이 기존의 납 축전지와 비교하여 탄소계 첨가물이 첨가되었을 때 방전 용량 및 방전 시간이 증가되는 결과를 보였으며, 또한 활성탄을 코팅한 울트라 배터리와 나노 Pb/AC를 코팅한 울트라 배터리는 30 A이하의 충·방전 전류에서는 나노 Pb/AC 코팅한 울트라 배터리가 우수한 성능을 보이지만 그 이상에서는 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 이는 Zou [10] 등의 실험 결과에서와 같이 극판에 많은 양의 탄소계 물질이 첨가되었을 경우 기존의 납 축전지와 비슷한 성능을 보이는 것과 같은 경향을 보인다. 따라서 울트라 전지 코팅 용액의 제조에서 바인더 및 용매의 비율을 조절하여 납 극판에 코팅되는 나노 Pb/AC의 양을 조절할 필요가 있다.

제조한 전지의 충·방전시 전압 유지율을 알아보기 위하여 사이클 테스트를 진행하였으며 Fig. 8에 결과를 나타내었다. 실험결과 납 축전지는 4930 번, 활성탄 코팅 울트라 배터리는 11917 번, 나노 Pb/AC 코팅 울트라 배터리는 18005번 사이클 이후 1.75 V로 전지 전압이 관찰되었다. 납 축전지와 비교하여 활성탄 코팅 울트라 배터리와 나노 Pb/AC 코팅 울트라 배터리는 각각 240%, 365% 향상된 사이클 성능을 보였으며, 이는 Hong 등[9]의 연구 결과에서와 같이 음극에 코팅된 나노 Pb/AC 입자가 납 축전지의 충·방전 과정에서 생기는 $PbSO_4$ 의 비가역적 생성을 억제하고 수명을 크게 연장할 수 있음을 나타낸다.

각 납 축전지 및 울트라 배터리에 대한 저항 특성을 Fig. 9에 나타내었다. 납 축전지의 저항 특성은 1.56 ohm, AC-1500을 코팅한 울트라 전지는 1.42 ohm, AC-2000을 코팅한 울트라 전지는 1.35 ohm, Nano Pb/AC-1500을 코팅한 울트라 전지는 0.91 ohm, Nano Pb/AC-2000을 코팅한 울트라 전지는 0.81 ohm의 저항특성을 보였다. 이는 기존의 납 축전지보다 모두 향상된 저항 특성을 보였고, AC를 코팅

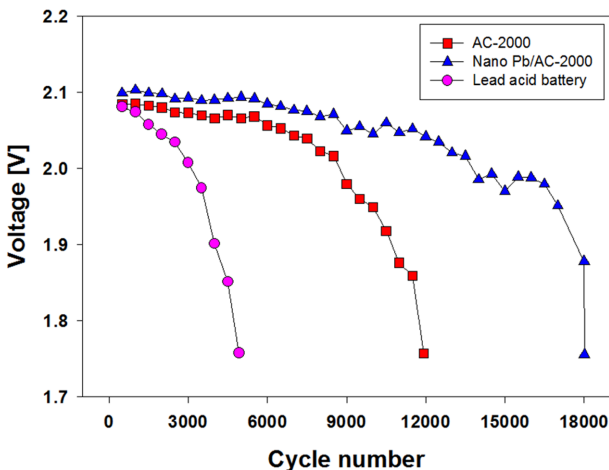


Fig. 8. Cycle tests of lead acid battery, AC coated ultra battery and nano Pb/AC coated ultra battery.

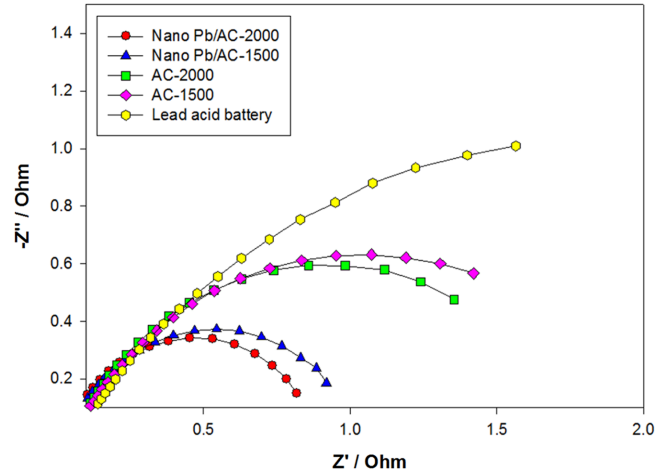


Fig. 9. Nyquist plots of ultra battery with various anode materials.

한 울트라 배터리와 비교하여 나노 Pb/AC를 코팅한 울트라 배터리가 더욱 향상된 저항 특성을 나타냈다. 또한 활성탄 및 나노 Pb/AC 복합소재의 비표면적이 커질수록 저항은 줄어드는 경향을 보였다. 이는 Zou [10]의 연구 결과와 같이 기존의 납 축전지와 비교하여 울트라 전지가 향상된 저항 특성을 보였으며 기존의 카본을 첨가한 울트라 전지보다 납 이 포함되어 전지전도도가 향상된 Nano Pb/AC를 코팅한 울트라 전지가 개선된 저항 특성을 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 울트라 배터리 음극소재로 활성탄과 나노 Pb/AC 복합소재를 사용하여 울트라 배터리의 전기화학적 특성을 조사하였다. 2 V 10 Ah로 설계된 납 축전지 음극에 나노 Pb/AC 복합소재를 사용한 Dip Coating 법을 이용하여 울트라 배터리용 음극을 제조하였다. 또한 상기 복합소재와 바인더, 용매의 비율에 따라 전극 공정을 개선하여 향상된 울트라 배터리용 음극을 제조하였다. 또한 복합소재와 바인더의 비율에 따른 울트라 배터리용 음극을 제조하여 실험함으로써, 최소 바인더 조건을 제시하였으며, 그 결과, 충·방전 테스트에서 복합소재 : 바인더의 비율 95 : 5, 나노 Pb/AC-2000을 사용한 울트라 배터리가 24.6 Ah의 기존의 납 축전지보다 향상된 용량을 나타내었다. 또한 납 축전지는 4930 번, 활성탄 코팅 울트라 배터리는 11917 번, 나노 Pb/AC 코팅 울트라 배터리는 18005 번의 사이클 동안 전압이 안정되었으며, 나노 Pb/AC의 코팅으로 $PbSO_4$ 의 가역 반응이 향상되어 개선된 전지 특성을 나타내었다.

감 사

이 논문은 한국산업기술진흥원의 2017년 “저가형 ISG용 48V Ultra-Battery 시스템 개발” 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Karden, E., Ploumen, S., Fricke, B., Miller, T. and Snyder, K., “Energy Storage Devices for Future Hybrid Electric Vehicles;”

- J. Power Sources*, **168**(1), 2-11(2007).
- Lam, L. T. and R. Louey., "Development of Ultra-battery for Hybrid-electric Vehicle Applications;" *J. Power Source*, **158**(2), 1140-1148(2006).
 - Lam, L. T., Haigh, N. P., Phyland, C. G. and Urban, A. J., "Failure Mode of Valve-regulated Lead-acid Batteries Under High-rate Partial-state-of-charge Operation;" *J. Power Source*, **133**(1), 126-134(2004).
 - Lam, L. T., Louey, R., Haigh, N. P., Lim, O. V., Vella, D. G., Phyland, C. G., Vu, L. H., Furukawa, J., Takada, T., Monma, D. and Kano, T., "VRLA Ultrabattery for High-rate Partial-state-of-charge Operation;" *J. Power Source*, **174**(1), 16-29(2007).
 - Nakamura, K., Shiomi, M., Takahashi, K. and Tsubota, M., "Failure Modes of Valve-regulated Lead/acid Batteries;" *J. Power Source*, **59**(1-2), 153-157(1996).
 - Kim, I. G., Oh, S. H. and Kang, H. Y., "The Effect of Tetrabasic Lead Sulfate on the Aging of VRLA (Valve Regulated Lead-Acid) Batteries;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(2), 172-181(1992).
 - Li, L., Zhu, X., Yang, D., Gao, L., Liu, J., Kumar, R. V. and Yang, J., "Preparation and Characterization of Nano-structured Lead Oxide from Spent Lead Acid Battery Paste;" *J. Hazard. Mater.*, **203**, 274-282(2012).
 - Xiang, J., Ding, P., Zhang, H., Wu, X., Chen, J. and Yang, Y., "Beneficial Effects of Activated Carbon Additives on the Performance of Negative Lead-acid Battery Electrode for High-rate Partial-state-of-charge Operation;" *J. Power Source*, **241**, 150-158(2013).
 - Hong, B., Jiang, L., Xue, H., Liu, F., Jia, M., Li, J. and Liu, Y., "Characterization of Nano-lead-doped Active Carbon and its Application in Lead-acid Battery;" *J. Power Source*, **270**, 332-341(2014).
 - Zou, X., Kang, Z., Shu, D., Liao, Y., Gong, Y., He, C. and Zhong, Y., "Effects of Carbon Additives on the Performance of Negative Electrode of Lead-carbon Battery;" *Electrochim. Acta*, **151**, 89-98(2015).
 - Cooper, A., Furakawa, J., Lam, L. and Kellaway, M., "The Ultra-battery-A New Battery Design for a New Beginning in Hybrid Electric Vehicle Energy Storage;" *J. Power Source*, **188**(2), 642-649(2009).
 - Zhao, L., Chen, B. and Wang, D., "Effects of Electrochemically Active Carbon and Indium (III) Oxide in Negative Plates on Cycle Performance of Valve-regulated Lead-acid Batteries During High-rate Partial-state-of-charge Operation;" *J. Power Source*, **231**, 34-38(2013).