

납 축전지

글 로 벌 파 워 (주)

Global Power Co., Ltd.

강원도 원주시 태장동 1720-38 Tel(033)743-4339 Fax(033)746-4336

목 차

1. 축전지 개념
 - 1.1 기본 개념
 - 1.2 축전지 종류와 특성
2. 납 축전지 사용 배경
 - 2.1 납 축전지 사용 이유
 - 2.2 납 축전지 장단점
3. 납 축전지 원리
 - 3.1 납 축전지 원리
 - 3.2 납 축전지 적용에 따른 극판 구조
4. 고정형 납 축전지
 - 4.1 고정형 납 축전지 일반적 구조
 - 4.2 고정형 납 축전지 일반적인 부품 설명
 - 4.3 고정형 납 축전지 일반적인 특성
 - 4.4 납 축전지 전기적 특성
 - 4.5 사용 조건에 따른 전기적 특성
5. 밀폐형 납 축전지
 - 5.1 밀폐형 납 축전지 개요
 - 5.2 밀폐형 납 축전지 이론
 - 5.3 밀폐형 납 축전지 장 단점
 - 5.4 밀폐형 납 축전지 종류와 구조
 - 5.5 밀폐형 납 축전지 구조
 - 5.6 밀폐형 납 축전지 전기적 특성
6. 납 축전지 고장 원인
 - 6.1 일반 유동형 납축전지
 - 6.2 밀폐형 납 축전지
7. 납 축전지 용어정리

부록 : 축전지 용량 선정법

1. 축전지 개념

1.1 기본 개념

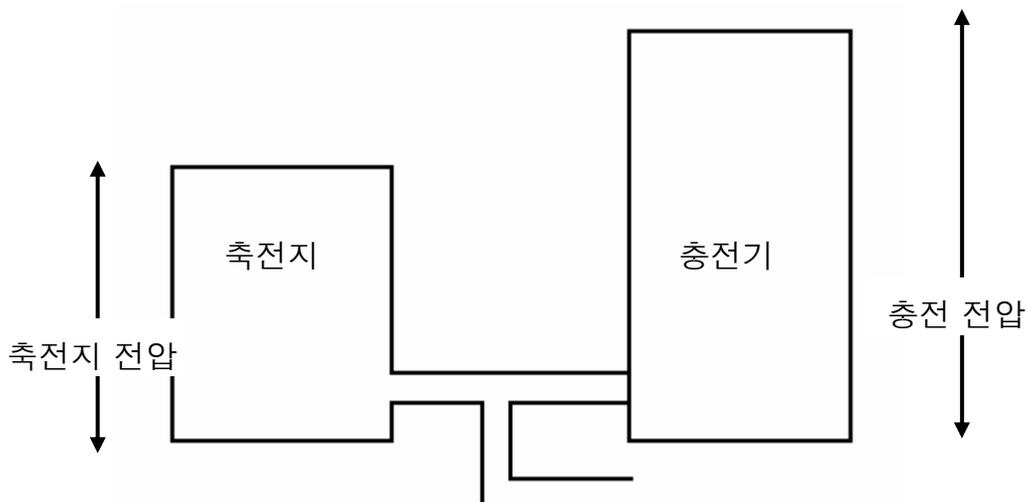
제2의 불인 전기는 일상 생활에 필수 불가결한 에너지원으로 보편적으로 사용된다. 열 에너지나 운동에너지는 쉽게 전기 에너지로 전환이 가능하다 그러나 단점으로는 저장에 어렵다는 것이다. 이 문제를 해결하려면 다른 형태의 전환이 필요하다. 즉 전기 에너지를 화학적으로 저장하는 방법이다. 이를 해결한 것이 전지가 된다

일차 전지와 이차 전지로 나누는데 보편적으로 일차 전지는 건전지, 이차전지는 축전지로 생각하면 된다.

축전지 이차전지를 다음 그림에서 설명한다.

전압은 수압, 유량(유속×시간)은 축전지 용량(전류×시간)과 유사하다. 그러나 수조에 물을 채우고 사용할 때 거의 100%를 사용하는 것과 다르다. 이유는 전기 에너지를 화학에너지로 전환되면서 발생하는 손실 때문이며, 이로 인한 충, 방전 효율과 수명에 지대한 영향을 준다.

축전지가 수명이 종료되는 근본적인 요인은 납 축전지 이론에서 설명한다.



1.2 축전지 종류와 특성(1)

| 종류 | 전지 구성 | | | 전압 (V) | 특징 및 용도 |
|---------|-------|----------------------------------|------------------|--------|--|
| | 음극 | 전해질 | 양극 | | |
| 납 축전지 | Pb | H ₂ SO ₄ | PbO ₂ | 2.0 | 안정된 품질, 신뢰성, 경제성으로 가장 많이 사용되며 주로 자동차용, 이동용, 비상 전원용, 저장용으로 사용된다. |
| 니켈-카드뮴 | Cd | KOH | NiOOH | 1.2 | 납 축전지 다음으로 널리 사용되며, 납 축전지 대비 고가이다. 그러나 밀폐형으로 장 수명, 과 충전, 과 방전에 견디고 보수, 취급 용이하다. 주로 엔진 시동용, 비상 조명, 방제 설비용, 등에 사용된다. |
| 니켈-철 | Fe | KOH | NiOOH | 1.2 | 고 에너지 밀도 및 고 출력 밀도, 장 수명으로 전기 자동차용으로 개발되었고 단점은 HIGH COST, 보수, 취급 등이 어렵다. |
| 니켈-아연 | Zn | KOH | NiOOH | 1.3 | 높은 에너지 출력 밀도로 단지 EV 용으로 개발되었고 수명, COST, 보수, 취급 간편화가 과제이다. |
| 산화은-아연 | Zn | KOH | AgO | 1.5 | 높은 에너지 출력 밀도이나 수명이 짧다. 주로 군사용, 우주 개발용으로 사용된다. |
| 산화은-카드뮴 | Cd | KOH | AgO | 1.1 | 높은 에너지 밀도, 장 수명이나 고가이므로 군용(잠수함), 우주 개발용 등으로 특수 목적용으로 사용된다. |
| 나트륨-황 | Na | β-Al ₂ O ₃ | O | 1.8 | 에너지 밀도, 출력 밀도, 높은 총 방전 효율로 EV 및 전력 저장용으로 개발 연구 중이며, 사용 온도가 고온(350℃)이다 따라서 신뢰성, 가격, 수명 등이 과제이다. |

1.2 축전지 종류와 특성(2)

| 종류 | 전지 구성 | | | 전압 (V) | 특징 및 용도 |
|-----------|----------------|---|-------------------|--------|--|
| | 음극 | 전해질 | 양극 | | |
| 나트륨-금속염화물 | Na | $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ +NaAlCl ₄ | FeCl ₂ | 1.7 | 나트륨-황 전지 대비 작동 온도가 낮음으로 (100℃) 장 수명이 기대되나 고가이며 출력이 낮다 |
| 아연-염소 | Zn | ZnCl ₂ | Br ₂ | 1.9 | 높은 에너지 밀도, 총 방전 효율로 전력 저장용으로 개발되었으며, 수명, COST, 신뢰성, 취급이 문제이다. |
| 아연-브롬 | Zn | ZnBr ₂ | Br ₂ | 1.7 | 높은 에너지 밀도, 총 방전 효율로 EV 및 전력 저장용으로 개발되었으며, 수명, COST, 신뢰성, 취급이 문제이다. |
| 알루미늄-공기 | Al | KOH | O ₂ | 1.1 | 높은 에너지 밀도로 EV용으로 개발되었고, 단 Cell 적층 기술, Al 회수, COST가 과제이다. |
| 니켈-수소 | H ₂ | KOH | NiOOH | 1.1 | 높은 에너지 밀도이며, 고압용은 우주용, 저압용은 각종 기기에 적용되며, 자기 방전 및 COST가 문제이다 |
| 리튬 2차 전지 | Li | Li 염 | 고분자 | 3.0 | 많은 종류의 양극 활물질로 사용되며, 고 에너지 밀도, 효율로 각종 기기 장비에 적용되나 고가이며 수명이 짧다. |

2. 납 축전지 사용 배경

2.1 납 축전지 사용 이유

납 축전지가 세상에 나온 것은 1860년경이며, 지금도 가장 많이 사용되는 이유는 **안정된 품질과 신뢰성, 경제성** 때문이며, 니켈 카드뮴 축전지도 사용되는데 납 축전지 대비, 비싸지만(약 5배정도) 강도, 수명, 취급 용이성에서 우수함으로 사용된다.

2.2 납 축전지 장 단점

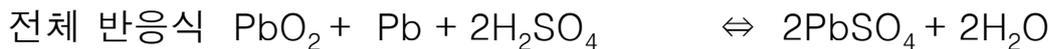
| 장 점 | 단 점 |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 낮은 제조 원가 사용되는 원재료 구입이 용이함 2. 대용량이 가능하며 다양한 크기로 제작 가능함(최소 1AH에서 수천 AH용량의 전지) 3. 고율 방전 특성이 우수함 (Ni-Cd가 더 우수) 4. 저온, 고온 방전 특성이 우수함 5. 충전 효율이 우수함 - 방전/충전 = 70%이상 6. 높은 cell 전압 - 개회로 전압 : 2.0V이상 7. 쉽게 충전 상태 확인 밀폐형인 경우 어렵다. 8. 과 충전 저항력이 강함 9. 무보수 축전지 가능 10. 다른 2차 전지 대비 가격 경쟁력 우수 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 상대적으로 수명이 짧음 Ni-Cd대비 2. 에너지 밀도가 낮음 30-40Wh/kg 3. 충전상태 지속성이 낮음 - 자기방전 4. 방전후 장기 보존이 어렵다. - 수명에 치명적임 5. 매우 작은 size로 제작이 어려움 - Ni-Cd: 단추형 및 500mAH 이하 가능 6. 수소가스 발생 - 화기 주의 7. 중금속 - 납 8. 국부 열화(thermal runaway) 현상 발생 위험 -VRLA(valve regulated lead acid) |

3. 납 축전지 원리

3.1 납 축전지 원리

납 축전지의 원리는 다음 반응식으로 설명되며, 반응하는 순간은 고체 상 반응이 아닌 액상 반응이라는 점이다.

이는 매우 중요한 사실이며 고체 \leftrightarrow 액체 \leftrightarrow 고체 사이로 움직이므로 움직이는 과정에서 필연코 손실이 발생한다. 이것이 수명 종료 원인이다.



위 반응식에 음극 반응식을 보면 전자가 생성됨을 알 수 있다. 이는 전자가 음극에서 양극으로 이동하여 전류가 양극에서 음극으로 발생됨을 알 수 있다. 즉 축전지의 용량을 결정하는 것은 전자를 흡수하여 조절하는 양극 반응물이라는 점이다. 축전지를 설계하는 자들은 양극 반응물로 축전지 용량을 설계하며, 음극은 양극대비, 부족하게 설계한다. (주 절대적인 것은 아니며, 이는 밀폐형 납 축전지에서 설명한다.)

중요한 점은 액상 반응이라는 것을 필히 인지하여야 다음에 기술되는 축전지가 조기에 수명이 종료되는 것을 이해할 수 있다.

3.2 납 축전지 적용에 따른 극판 구조

| 종 류 | 전지 구조 | 적용 범위 |
|---|---|--|
| 시동용 SLI (starting, lighting, ignition) | 극판 : Flat pasted Maintenance-free 구조 적용 | 자동차, marine, Aircraft, 발전기 diese 엔진 시동용 |
| Traction | 극판 : Flat pasted, Tubular 및 gauntlet | 산업용 장비 |
| 전기차용 | 극판 : Flat pasted, Tubular 및 gauntlet | 전기용 지게차, golf car, 운반구 등 |
| 잠수함용 | 극판 : Tubular | 잠수함용 |
| 고정형 | 극판 : Flat pasted, Tubular 및 gauntlet | 비상전원, 통신용, UPS용, 전력 저장용 |
| Portable | 극판 : Flat pasted, 밀폐형 구조 | 장난감, 이동용 공구, 비상 전등, TV, 경보기 등 |

4. 고정형 납 축전지

4.1 고정형 납 축전지 일반적인 구조

고정형 납 축전지는 일반적으로 예비 전원으로 많이 사용되는데 예로 전신 교환용, 컴퓨터용, UPS용, 통신용 등에 사용된다.

이러한 납 축전지 전극용 극판으로는 대개 음극에는 페이스트식이고 양극판은 상당히 다양하나 많이 사용되는 것으로는 페이스트식과 tubular 식이다.

다음 사진은 고정형 납 축전지의 일반적인 형태이다.



4.2 고정형 납 축전지 일반적인 부품 설명

일반적으로 적용하는 부품의 개요는 다음과 같으며 상세한 것은 밀폐형 납 축전지에서 설명한다.

1. 양극판 : 납 격자(grid)에 과 산화납(PbO_2) 또는 튜브 속에 과 산화납(PbO_2)이 붙어있어 음극에서 발생된 전자를 흡수하도록 되었다.
2. 음극판 : 납 격자에 해면상(海面像)sponge 납으로 되어있어 반응성을 높이며 반응 면적이 최대화 되어있다
3. 격리판 : 주된 목적은 양극과 음극을 격리하는 것으로 적용되는 종류는 다양하며, 밀폐형 전지에서는 매우 중요한 역할을 한다.
4. 극주 : 충, 방전에 발생된 전류가 입 출력하는 곳으로 외부 조건에 맞추어 설계되었으며, 전기 전도와 강도를 위하여 납 가운데 구리 봉을 넣어 두기도 한다.
5. 전해액 : 반응 물질과 직접적으로 반응하는 것으로 유동형 전해액(구형)과 Gel 형 전해액으로 나누며, 유동형 전해액인 경우 묽은 황산(비중 1.215)으로 되어 있고, 밀폐형인 경우 제조사 사양 전해액 농도로 되어 있다.
6. 전조 : 전지를 담는 용기로 유동형 전해액인 경우 투명 ABS, 유리, 등으로 되었고 이는 내부를 보기 위함이다. 밀폐형인 경우 고강도 불투명 ABS, SAN 수지로 되어있다.
7. 커버 : 전조와 유사한 재질로 구성되며, 전조와 용착을 위하여 동일한 재질로 구성하는 것(절대적인 것은 아님)이 보통이다.
8. 배기구, 안전 벨브 : 사용중 발생하는 GAS를 방출 및 전지내 압력을 유지하는 장치로 매우 중요하며, 밀폐형인 경우 전지의 수명을 좌우한다.

4.3 고정형 납 축전지 일반적인 특성

유동형 전해액을 사용하는 납 축전지는 대부분 전조가 투명하게 되었다. 이는 전지의 상태를 쉽게 확인하고 하는 이유이며, 다음과 같은 상태로 사용하여 한다.

1. 전해액 비중 측정 : 전해액 비중을 측정하여 전지의 방전 상태를 확인한다. 제조사 사양이 각기 다르나 약 초기 사양 대비 전지간 비중이 0.02 이상이 발생할 경우 증발된 전해액을 상한선까지 정재수로 보충한 후 균등충전을 실시한다. 전지간 UNBALANCE 발생된 상태에서 사용하면 특정 전지에 부하가 집중되어 전반적으로 조기에 수명이 종료된다.

2. 누액 : 유동형 전해액 전지에서 발생하는 일반적인 현상으로 배기구 이외에서 발생하면 그 전지는 즉각 교체하여야 한다. 전해액이 전지다 흐르므로 단락이 위험이 있다. 전지 1cell이 단락 되면 다른 전지에 과부하가 걸리므로 치명적이다.

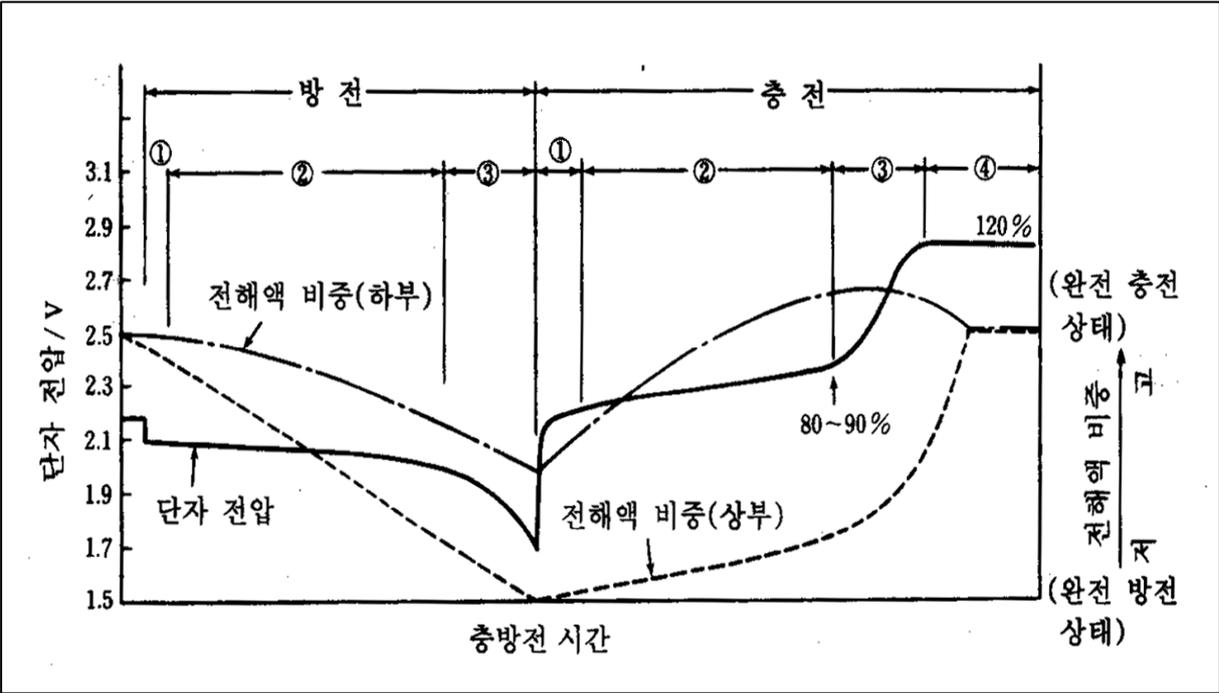
3. 부동 충전 : 항상 모든 전지는 전압은 전지의 개회로 전압에서 약 0.16V/cell(실험치) 이상으로 유지한다. 유동형 전지인 경우 비중 측정으로 개회로 전압을 알 수 있으며 다음과 같다. 25℃ 환산 전해액 비중에 0.84~0.85(실험치)를 더하면 전지의 개회로 전압임을 알 수 있다.

예) 비중 $1.215 + 0.85 = 2.065V$

부동 충전 전압 = $2.065 + 0.16 = 2.225V$

4.4 납 축전지 전기적 특성

전형적인 총 방전 곡선 그래프



각 구간별 반응 상태 설명

영역 ① : 납 축전지 자체 저항 및 황산에 의한 분극

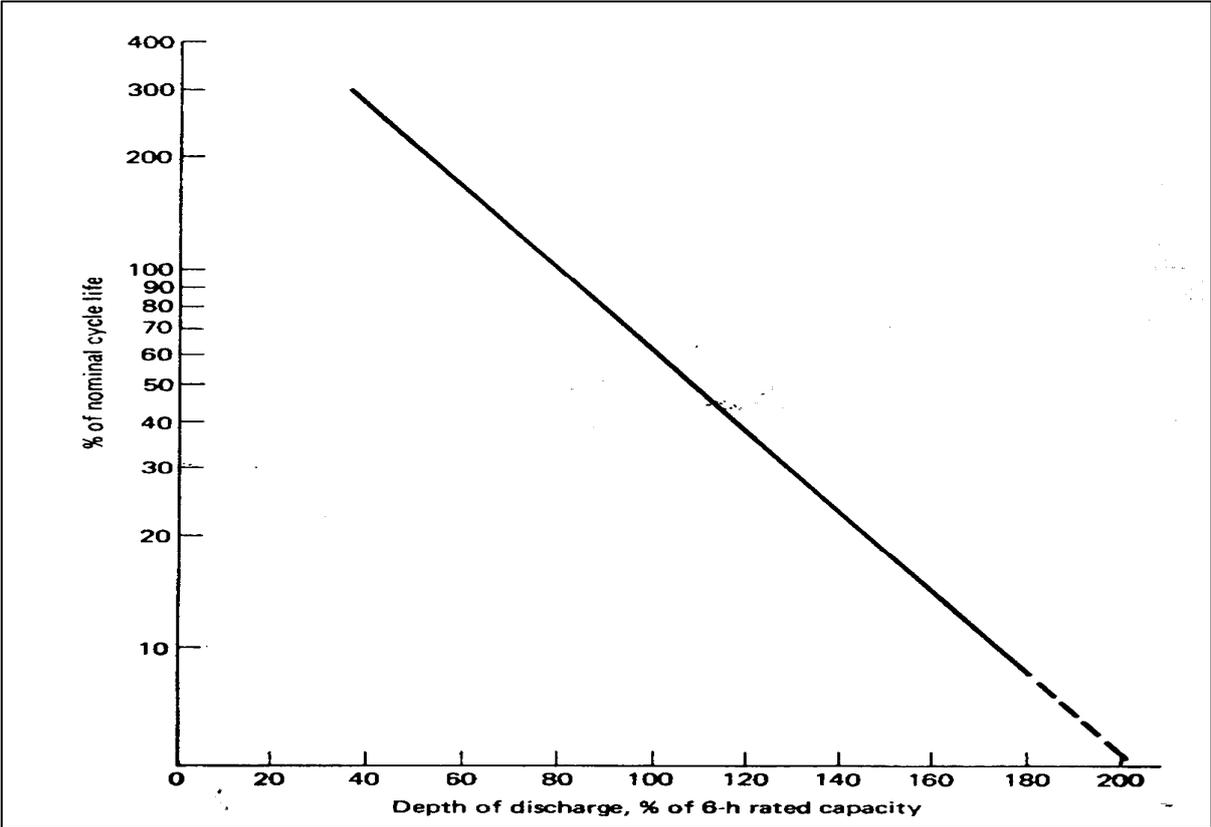
영역 ② : 전해액인 황산과 양극 음극 반응 물질과의 반응이 진행되는 과정으로 황산 확산 속도가 일정함

영역 ③ : 황산 확산 속도가 급격히 변화하여 방전 때는 반응물질 표면 적에서 감소하고 충전 때는 증가하는 구간

영역 ④ : 충전이 완료되어 전해액 중 물의 전기 분해 반응 구간

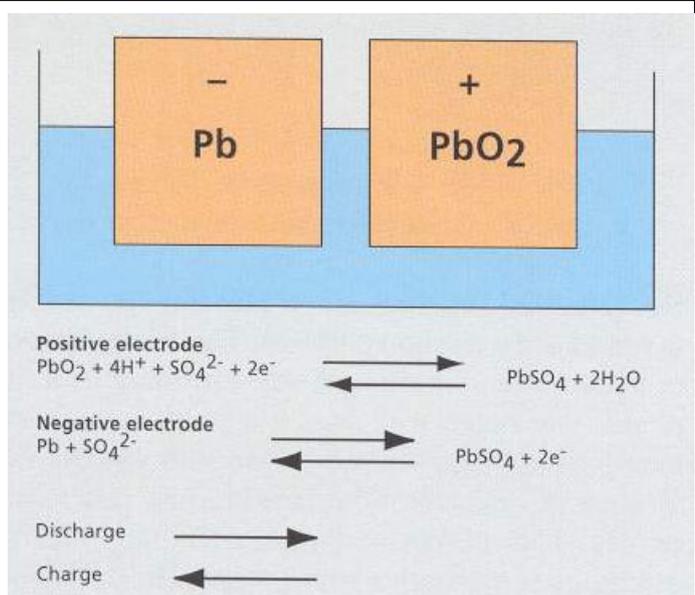
4.5 사용조건에 따른 전기적 특성

방전 깊이와 수명



방전 심도가 클수록 수명이 단축되는 이유

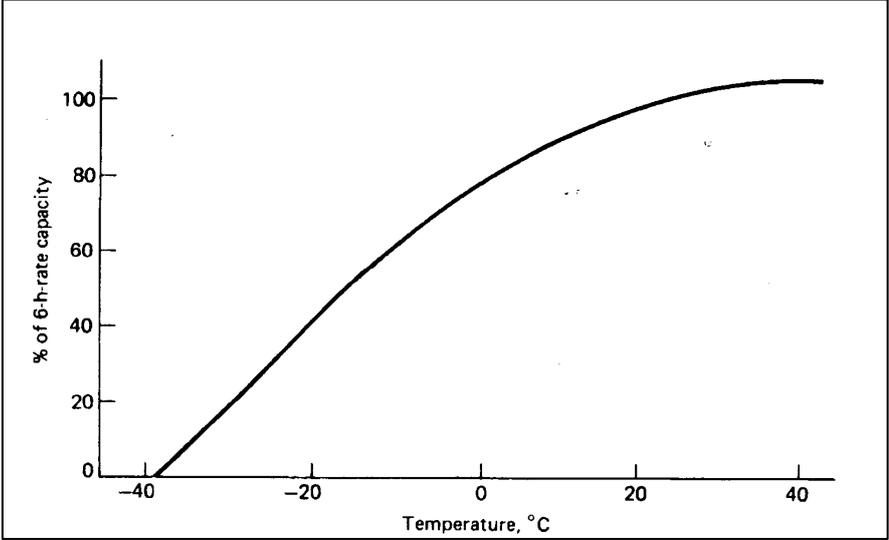
방전 심도가 클 경우 수명이 급격히 감소하는 이유는 옆 그림 총 방전 반응식에서 방전 후 충전시 반응 물질이 100% 모두가 환원되지 않는다 일부분이 불변 PbSO₄가 생성된다. 발생량은 방전 심도와 분수 함수적으로 비례한다.



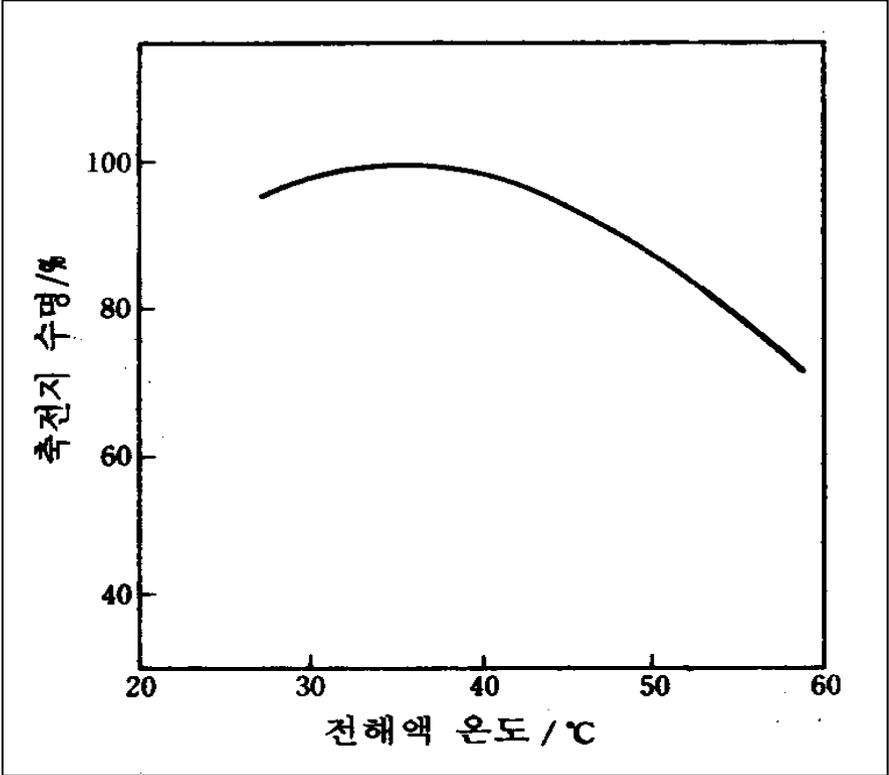
4.5 사용조건에 따른 전기적 특성

전지와 온도의 상관 관계

온도와 용량

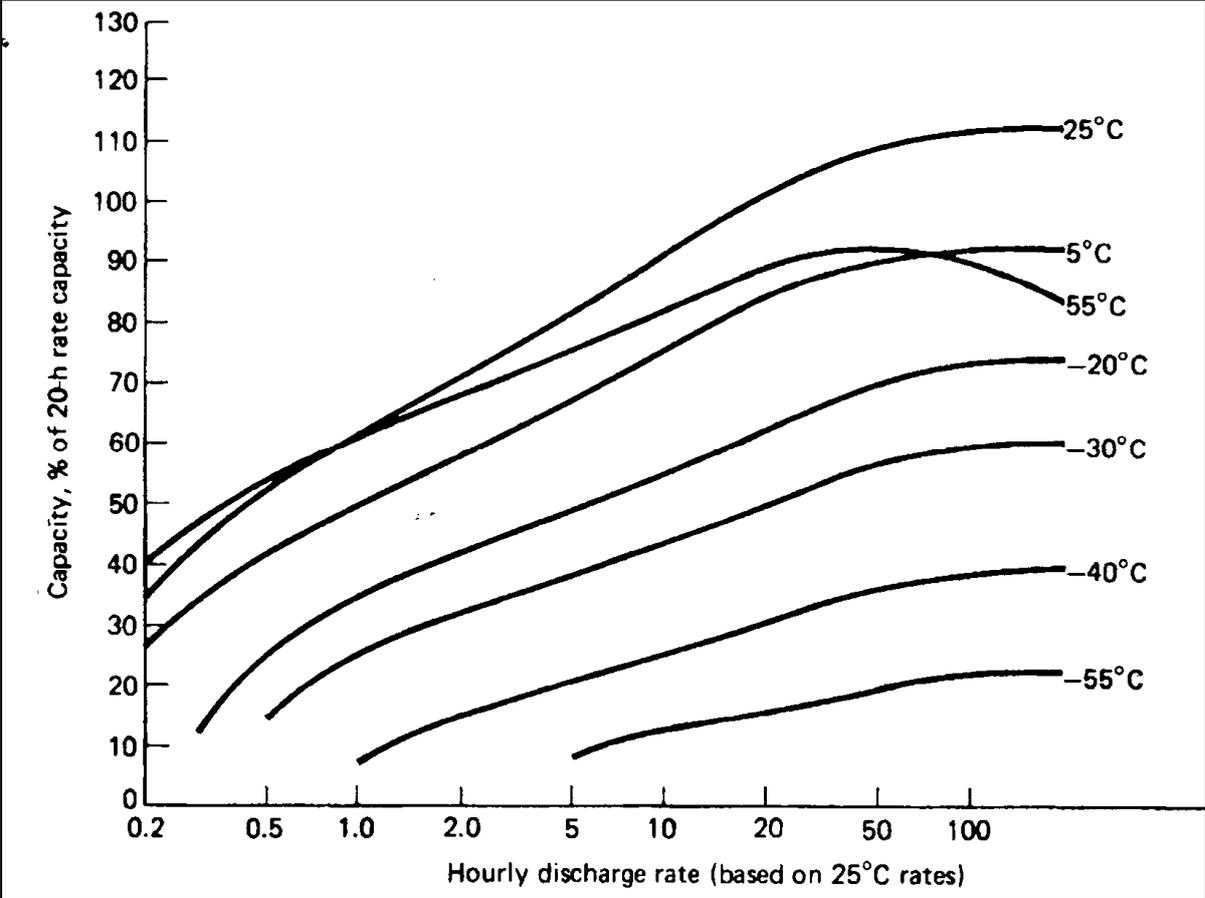


온도와 수명



4.5 사용조건에 따른 전기적 특성

방전 깊이 및 온도와 용량 간 상관 관계



납 축전지 특성 정리

방전율이 높으며(고율) 용량이 작아진다.

온도가 낮아도 용량이 작아진다.

이러한 근본적인 원인은 납 축전지 원리에서 설명한 바와 같이 반응할 때 전해액과 반응하기 때문이다.

즉 온도가 낮으면 전해액 확산 속도가 반응에서 소비하는 황산 속도보다 떨어짐으로 발생되며 방전율이 높으면 용량이 감소하는 것도 반응에서 소비하는 황산보다 공급되는 황산량이 적기 때문이다.

5. 밀폐형 납 축전지

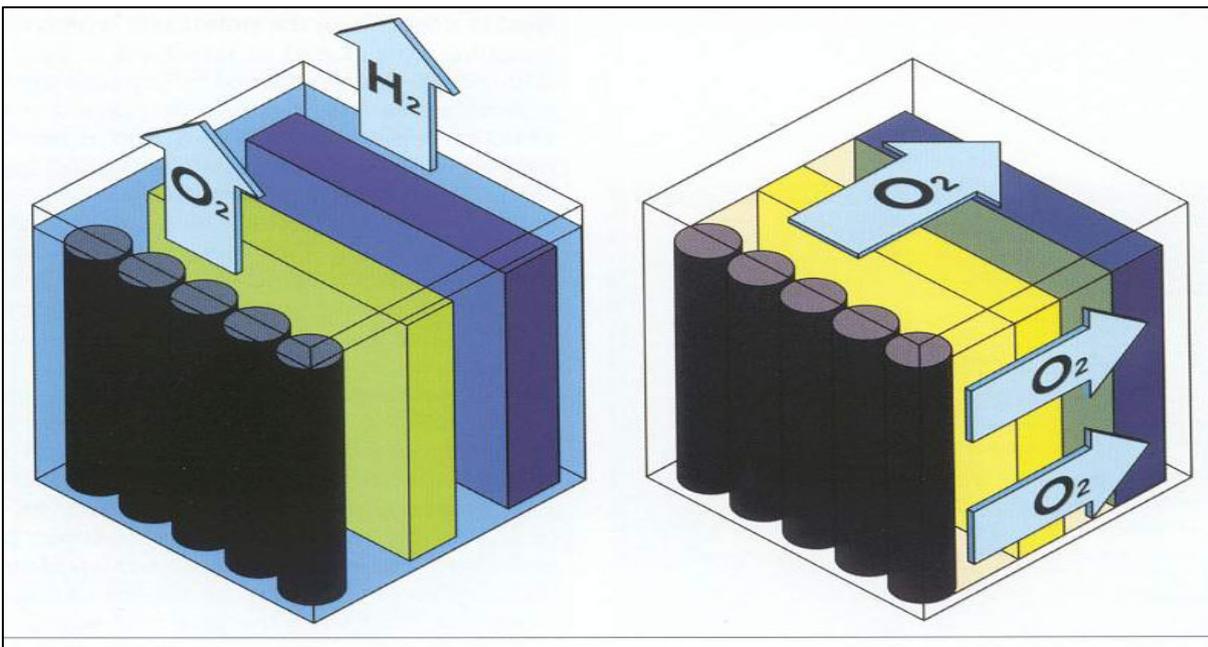
5.1 밀폐형 납 축전지 개요

밀폐형 전지란

납 축전지는 사용 중에 총 방전 반응과 자기방전 등으로 물이 전기분해 되어 산소 수소의 가스가 대기중으로 소실된다. 이로 인하여 주기적으로 증류수 보충하는 불편함을 근본적으로 제거하여 발생하는 가스를 음극 판에서 흡수하여 다시 물로 환원함으로 증류수 보충을 근본적으로 제거한 전지가 밀폐형 납 축전지이다.

Ni-Cd 축전지와 유사하게 사용 편의성을 도모한 전지로 크게 2가지로 나눈다 GEL 형과 AGM형인데 적용 이론은 음극판 산소 흡수설이보편화 되어있다.

<밀폐 반응 원리 개요도>



<일반 유동형 납 축전지>

<밀폐형 납 축전지>

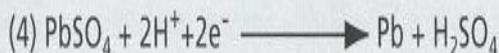
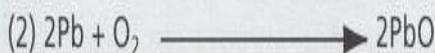
5.2 밀폐형 납 축전지 이론

GEL형 납 축전지의 이론은 Thixotropic 현상(평상시에는 gel로 존재하다가 어떤 외적 충격 즉 물리적, 전기적, 화학적 충격에 의하여 sol로 전환한다 그 후 다시 gel로 복원되는 현상)으로 설명된다.(E.T.DeBock, J.R.Thomas) 또 다른 이론으로는 AGM형 전지의 이론인 음극 판 산소 흡수설이다.

AGM형 밀폐형 납 축전지 이론은 전지 설계 할 때 음극 반응 물질을 과량으로 적용하여 충전 때 양극 반응 물질은 충전 완료되고 발생하는 산소를 미공성 격리판을 통하여 음극 반응 물질로 흡수하여 물로 환원하는 방식이다

산소 흡수 반응을 위하여 전지 안에 일정한 압력을 요구되며 부동 충전 동안에 발생하는 가스를 막고 또한 산소의 재결합을 촉진하기 위해서 reversible Pressure Valve를 사용하고 있는데 이는 적절한 범위의 압력을 유지하는 역할을 하며 내부 압력이 상승할 경우에는 방출하는 역할도 한다. 밸브는 대기 중의 산소가 유입되는 것을 막아 주는 작용도 한다.

<밀폐 반응식 순서 >



반응(1) : 충전으로 물 전기 분해

반응(2) : 발생한 산소가 음극 판에 흡착하여 산화 납 형성

반응(3) : 산화납과 황산과 반응하여 황화 납 형성

반응(4) : 수소이온 및 전자 흡수

5.3 밀폐형 납 축전지 장단점

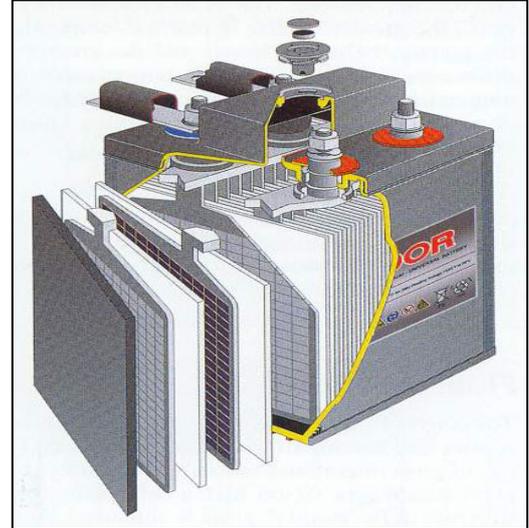
| 장 점 | 단 점 |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 무보수 2. float service에서 장수명장 3. High Rate 용량 4. 고온과 저온 특성이 우수 5. 높은 충전효율 6. Memory Effect가 없다 (Ni/Cd 과 비교) 7. 충전상태를 전압으로 추정 가능 개회로 CELL 전압 - 0.85 = CELL 비중 (단 OCV 3Hr 이상 방치) 8. 낮은 cost 9. 다양한 전압으로 단위 cell 가능 (2v ~24v) | <ol style="list-style-type: none"> 1. 방전된 상태로 보관할 수 없다 2. 비교적 에너지 밀도가 낮다 - 유동형 납 축전지 대비 3. 수명이 짧다 (Ni/Cd 전지와 비교시) 4. 국부 열화 (Thermal runaway) 현상 부적절한 충전 및 온도 관리 미흡시 발생 가능 가능 |

5.4 밀폐형 납 축전지 종류 와 구조

GEL 형 밀폐 납 축전지

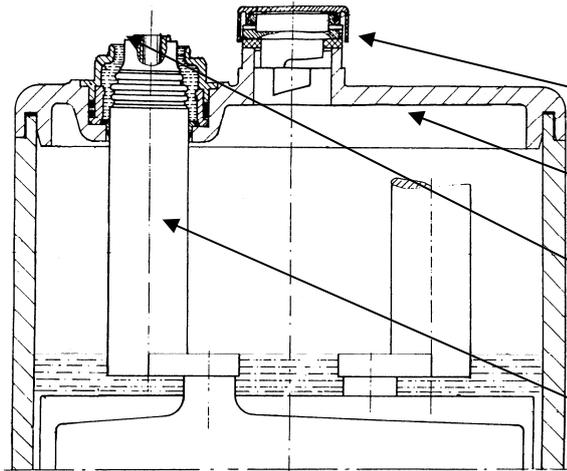


AGM 형 밀폐 납 축전지



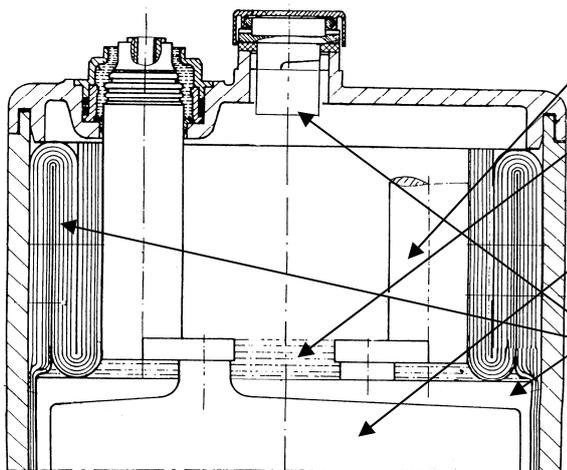
| 구 분 | Gel type | AGM type |
|------------|-----------------------|-------------------|
| 전해액 고정방법 | 희황산 + Thixotropic gel | 희황산 + 유리 섬유 |
| 격리판 | 미공성 PVC + 유리 mat | 흡수성 유리 섬유 |
| 전해액 량 | 풍 부 | Starved type |
| 전해액 비중 | 1.260~1.280 | 1.300~1.340 |
| 양 극판 형태 | 튜브 또는 paste 식 | Paste 식 |
| 부동충전 전압 | 비중이 낮아 낮게 설정 | 상대적으로 높게 설정 |
| 전지 내 열 전달 | 액이 많아 용이함 | 국부적으로 편중 |
| 수명 | 장 수명(10~15년) | 단 수명(5~7년) |
| 초기 용량 | 초기 용량 부족 | 초기 용량 우수 |
| 고율 방전 특성 | 고율 방전 특성 약함 | 고율 방전(30분을 이상) 우수 |
| Cell 간 전압차 | 편차가 거의 없습 | 전해액이 부족하여 심함 |

5.5 Gel type 밀폐형 납 축전지 구조



수직 설치형 구조 단면

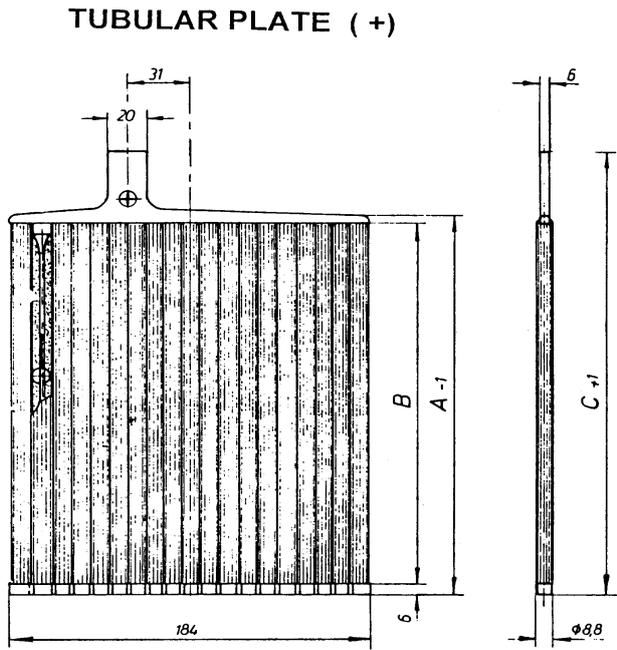
- 1. 안전 밸브
- 2. Cover
- 3. Pole bushing
- 4. 음극 극주



수평 설치형 구조 단면

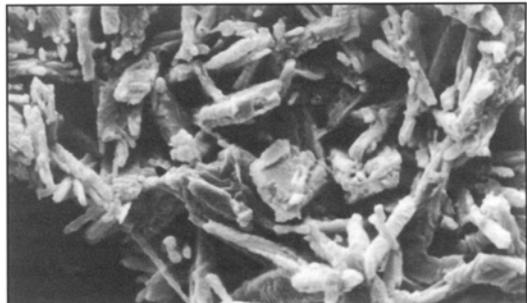
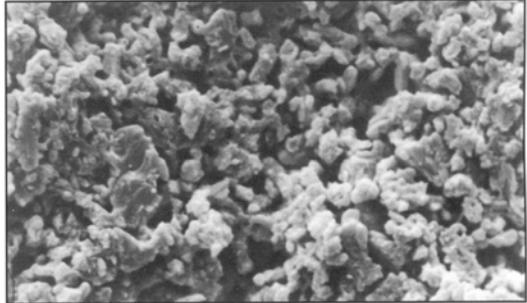
- 5. 양극 극주
- 6. Gel 전해액
- 7. 음극 극판
- 8. 격리판
- 9. 전조
- 10. Glass mat
- 11. 누액 방지 특수 캡

5.5 밀폐형 납 축전지 구조 - 양극판

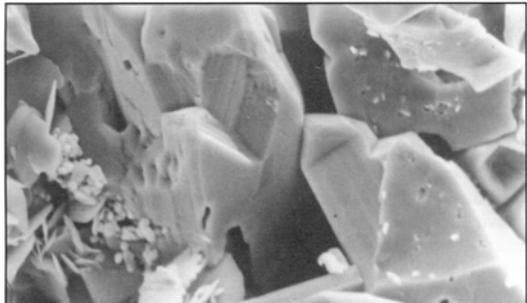
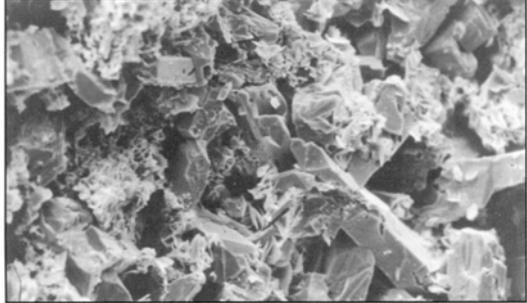


옆 그림은 양극 판 튜브형의 전형적인 모습이다.
 튜브 안에 과산화 납으로 채워져 있으며 종류로는 알파형과 베타형이 있으며 아래 사진은 두 종류를 나타냈다.

알파 형 PbO₂



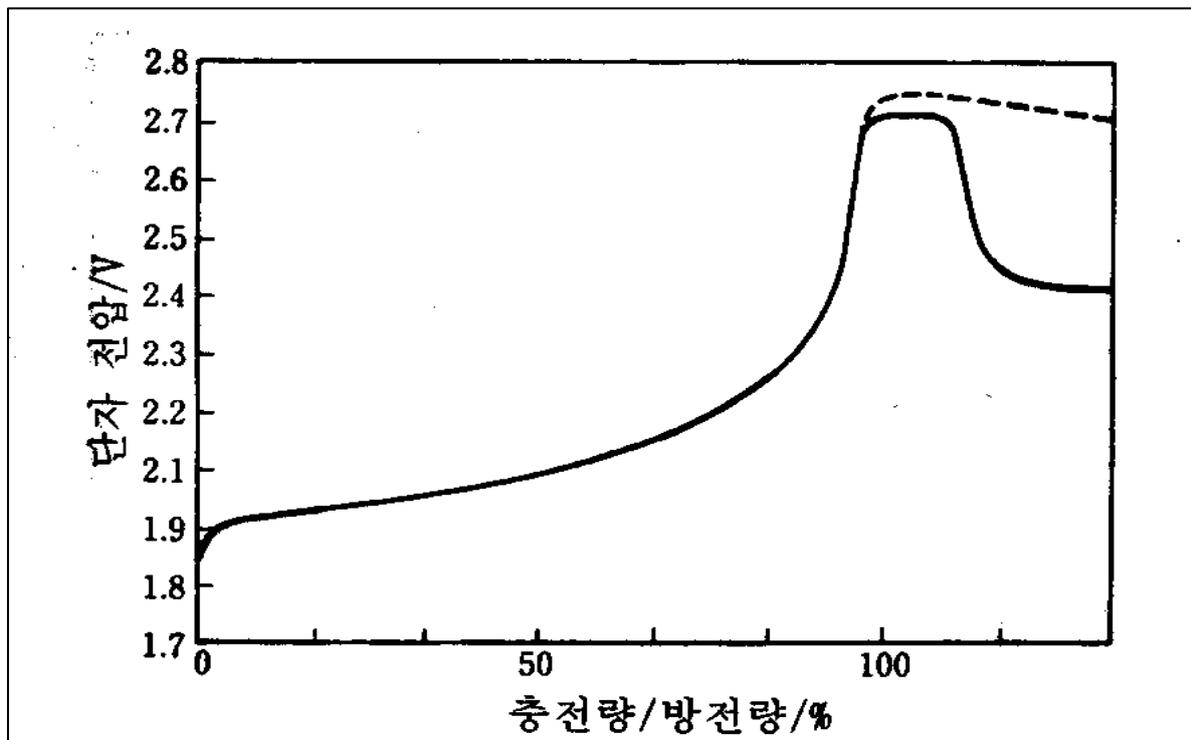
베타 형 PbO₂



5.6 밀폐형 납 축전지 전기적 특성

방전 특성 : 일반 유동형 납 축전지와 유사하다.

충전특성 : 일반 납축전지 대비 다른 점은 다음 그림에 나타낸 바와 같이 충전 완료 후에는 전압이 급격히 감소하는 현상이다. 이 현상은 과 충전이 진행되면서 산소가 음극 반응물에 흡착되는 현상에서 기인된다.



실선 : 밀폐형 납 축전지 점선 : 일반 유동형 납 축전지