'94 대한전기학회 추계학술대회 논문집(1994. 11. 18)

Cyclic Voltammetry에 의한 연축전지용 Pb-Ca 합금의 부식거동

김상필), 남기윤, 황선욱, 윤문수*, 문성인*, 도칠훈*
세방전지(주)중앙전지기술연구소, *한국전기연구소

Corrosion behavior of Pb-Ca alloys for lead-acid battery by cyclic Voltammetry

S.P. Kim, K.Y. Nam, S.W. Hwang, M.S. Yoon*, S.I. Moon*, C.H. Doh*
Global & Yuasa Battery, *Korea Electrotechnology Research Institute.

Abstract

Lead-acid battery is used widely as a power source at a automobile, industrial machines, folk lifts, U.P.S. etc. Since lead-acid battery is cheaper than any other ones. But this battery has many disadvantages such as heavy, low energy density, environment problem etc.

In this article, we introduce potential step methods to investigate corrosion behaviour of positive grids for lead alloys.

1. 서 론

연축전지는 산업용, 자동차 시동용 및 에너지 저장용으로 현재 널리 사용되고 있다. 연축전지에 사용되는 기판은 화학 에너지를 전기 에너지 또는 전기에너지를 화학 에너지로 변환되는 과정에서 전하의 이동을 원활하게 하는 전기적 도체로서의 역할과 전극 표면에서 실제 전극 반응에 참여하는 반응 활물질을 물리적으로 지지하는 지지체로서의 역할을 하고 있다. 기판 합금으로 크게 Pb-Sb 합금, Pb-Ca 합금이 있다. Pb-Sb 합금의 특징은 심방전과 과충전에 대한 저항성이 우수하여 전지수명이 길지만, 수소과전압이 낮아 보수가 요구된다.

Pb-Ca 합금 기판은 자기방전(Self-discharge)이 Pb-Sb합금보다 적고, 충전말기 전압이 높아서 과충전 전류가 적다. 또한 수소과전압이 높아 충전시 개스발생이 적어서 전해액 감소가 적다. 그러나 상대적으로 전지수명은 짧아지게 되었다.

본논문은 연축전지 수명종지 원인중의 하나인 양극기판의 내식성, 내부식성 특성을 조사하여 전지 수명 성능을 개선코져 한다.

2. 전위주사법의 개요

전위주사법은 전위를 제한된 범위에서 전극전위를 연속적으로 변화시키면서 전해를 행하여 이때 변화하는 변수, 즉 전류, 전압, 용량등을 측정하는 방법이다.

인가 전위형태는 톱날파(saw tooth wave)와 삼각파(triangle wave or cyclic wave)가 있으며, 이것은 single sweep와 multi sweep으로 나누어진다. Cyclic Voltammetry는 임의 전위 E_1에서 전위주사 방향을 바꾸어 전위를 주사한다. 그래서 전류-전위 곡선에는 피크전류 i_P가 상하로 나타난다. 역방향으로 주사할때도 피크전류가 나타나는 원인에 관하여는, 전극표면에 있어서 전극반응 활물질(여기서 Red와 Ox)의 농도가 시간(전위변화)에 따라 변화하는 모양에서 이해가능하다.

I-V 곡선 형태에서 가장 중요한 요소가 Ip(Peak Current)와 Ep(Peak potential)이다. 산화환원 반응에서 피크 전류는 Randles-Sevcik 공식에 따른다.

$$I_p = 269\, n^{\frac{3}{2}}\, A\, \sqrt{D}\, C\, \sqrt{v} \qquad (1)$$

Ip : 피크전류 (A) n : equiv/mol A : 전극단면적 (cm^2)
D : 확산계수 (cm^2/sec) v : 주사율 (V/s)

즉 Ip는 농도 C와 주사율의 제곱근 값인 $\sqrt{v}$에 비례한다.

Cyclic Voltammetry을 통하여 다음 정보를 얻을수 있다.

① Redox couple의 가역 혹은 비가역 여부
② 산화 혹은 환원에서 전달된 전자수
③ formal potentials
④ diffusion coefficients

3. 실험 및 고찰

3-1) 시료 합금

표 1은 본 실험에 사용된 시료합금 조성표이며, 시료는 직경 16mm, 두께 1~2mm인 코인형이다.

표 1. 시료 합금 조성표 [단위:wt%]

NO	Pb	Ca	Sn	Al	Cu	Bi	기타	밀 도
1	잔여부							11.34
2		0.09						11.39
3		0.09	0.9					11.24
4		0.09	0.9	0.027				11.21
5		0.09	0.9	0.027	0.005	0.005	Sb, As	11.21
6		0.09	1.2	0.027	0.005	0.005	Zn, Fe	11.184

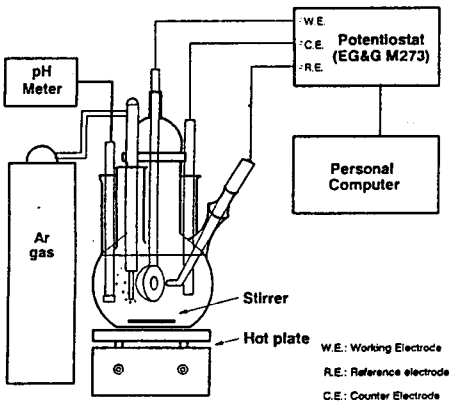
3-2) 실험 장치도

시험 전극은 3전극 시스템으로 구성하였으며, 실험전 전해액은

질소가스로 약 30분정도 퍼징하였다. 이것은 전해액중에 용해되어 있는 용존산소를 제거하기 위해서이다.

Working Electrode으로 시료전극을, Counter 전극으로 Graphite 봉을, Reference전극으로 $Hg/HgSO_4$ 1.28 H_2SO_4 (0.616V vs. NHE)을 사용하였다. 전해액 비중은 1.28 H_2SO_4(온도:25℃)이다.

그림 1에서 Potentiostat/Galvanostat는 Working 전극과 기준전극간에 전위를 인가하여, Working 전극과 Counter 전극간에 흐르는 전류를 측정하는 장치이다. 사용된 GPIB (General Purpose Information Bus) card는 컴퓨터와 PARC Model 273 A을 interface 하는 장치이며, GPIB Interface Board로는 National Instruments의 GPIB-PCIIA를 사용하였다. Computer에 의한 정전위기의 작동 및 데이타 취득을 위한 Software는 PARC 270/250ctrochemical software을 사용하였다.



그 림 1. 부식 시험 셀 구성도

3-3) 결과 및 토론

그림 2은 NO 6 시료합금에 대하여 전위범위 -1600~1600mV에 걸쳐 10mV/s의 주사율로 전위를 인가할때의 Cyclic Voltammetry 이다. 그림에서 A점(-905mV, positive sweep) 피크는 Pb에서 $PbSO_4$로의 산화를 나타낸다. B점(positive)은 $PbSO_4$층 아래의 Pb및 $PbSO_4$을 생성하기 위한 Pb산화 때문이다. C점(1453mV)은 PbO_2의 방전동안에 노출된 Pb의 부식때문에 일어난 anodic peak이다. D점(-965mV, negative)은 PbO 및 $PbSO_4$의 Pb로의 환원때문에 생긴것이다. E점(-1430mV, negative)은 $PbSO_4$에서 Pb로의 환원과 관련된다. 납합금의 Cyclic Voltammetry 시험 영역은 그림 C점 영역이다. 일반적으로 전위 범위는 600~1600mV 정도이다.

그림 3은 순연 합금의 Cyclic Voltammetry 곡선이다. 그림에서 알수 있듯이 산화/환원 영역의 피크전류 및 전압은 싸이클이 진행할수록 증가함을 알수 있다. 이들값은 싸이클에 따라 선형적으로 증가한다. 즉 싸이클이 진행함에 따라 산화량 및 환원량이 증가하며, 이것은 기판표면에서 부식이 증가함을 의미한다.

그림 4은 sweep rate 즉 주사속도에 따른 Cyclic Voltrammetry 이다. 인가 전위 범위는 800~1600mV이며, 주사속도는 3, 5, 10, 15, 20, 30mV/s로 주사속도를 증가하면서 측정하였다.

그림에서 주사속도가 증가할수록 피크전류 및 전압값은 증가한다. 이 관계를 나타낸것이 그림 6 및 그림 7이다.

일반적으로 산화환원 반응에서 피크 전류는 Randles-Sevcik 공식 (1)에 따른다. 그림 6에서처럼 피크전류값은 sweep rate의 제곱근에 직선적으로 비례하며, 그림 7에서 피크전압값은 sweep rate의 로그에 일차함수적으로 비례한다. 그러나 sweep rate에 따른 환원 방전용량은 감소한다.

즉 전극 표면에서 전해액 공급이 원활하지 못하여, 산화환원 반응에 기여하는 물질이 전극속도에 따르지 못하기 때문이다.

그림 5은 각 합금의 50cycle째의 Cyclic Voltammetry 곡선이다. 피크전위는 순연보다 높은값을 지니며, 전극에 형성된 PbO_2는 다공성이며, 반응은 전위가 증가함에 따라 다공층 내부에서 발생한다. 일반적으로 Cyclic Voltammogram에서 피크 전위값이 클수록, 피크전류값이 작을수록, 또한 환원 방전 용량이 작을수록 내산성 및 내부식성이 우수한 재료인것으로 고려된다.

표 2. Cyclic Voltammetry 시험 결과표 (50cycle)

항 목		NO 1	NO 2	NO 3	NO 4	NO 5	NO 6
산화	Ep(mV)	1405	1469	1420	1428	1420	1500
	Ip(mA)	41.7	35.33	37.5	36.7	29.5	26.5
환원	Ep(mV)	1025	1028	1048	1056	1032	1094
	Ip(mA)	107.5	106.3	98	85.2	60.3	41
산화량 (mC)		999.9	767.5	700	652.2	465	408.5
환원량 (mC)		665	639.6	530	516	360.1	336.4

단, NO1 경우 30cycle 경우임.

4. 결 론

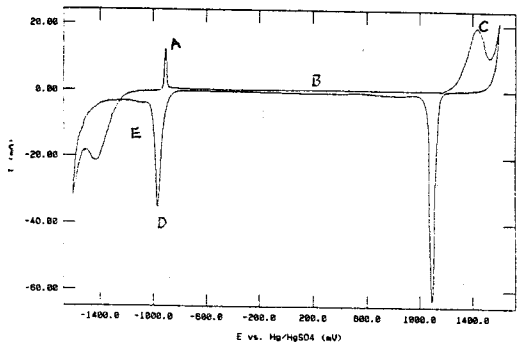
Cyclic Voltammetry 시험 결과 다음 결론을 유추할수 있다.

1) Cycle 수가 증가할수록 Anodic 피크전류 및 전압, 산화/환원 용량이 증가하였다.
2) 피크전류는 Sweep rate의 제곱근에 비례한다.
3) 피크전압은 sweep rate의 로그에 비례한다.
4) Sweep rate이 증가할수록 환원방전용량이 감소한다.
5) Pb-Ca 합금은 순연보다 내식성이 우수하며, 첨가원소의 첨가에 의해 피크전류 및 환원 방전용량이 감소함을 통하여 내식성 및 내산성 성능이 향상되었다.

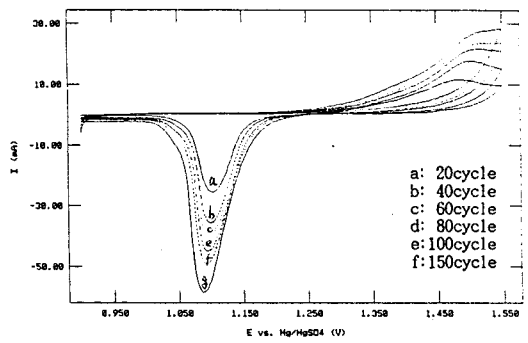
참고문헌

1. 相澤益男, 井上徹 "전기화학 측정법(상) (하)"
2. 李柱性외 1인 "도금, 표면처리공학"
3. 相澤益男외 2인 "전기화학 측정법 (I) (II)"

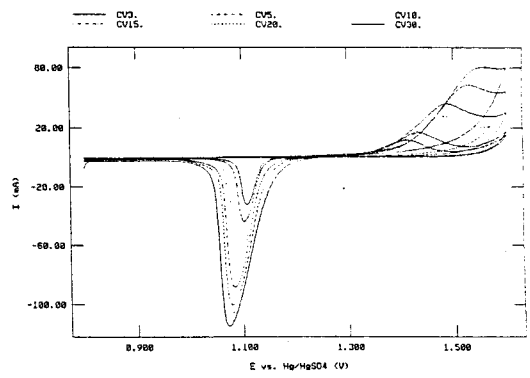
본 과제는 한국전력공사의 지원에 의해 수행되었음



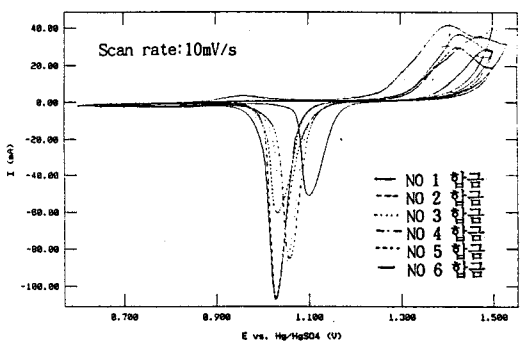
그 림 2. Pb-0.09Ca-1.2Sn 합금(No6)의 Cyclic Voltammetry
(Potential Range:-1600~1600mV, Scan rate:10mV/s)



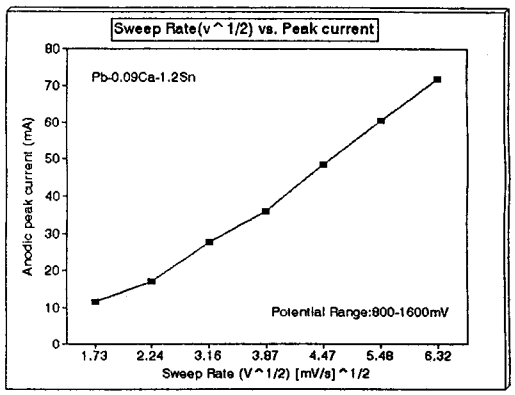
그 림 3. Cycle에 따른 Pb합금(NO1)의 Cyclic Voltammetry
(Potential Range:800~1600mV, Scan rate:10mV/s)



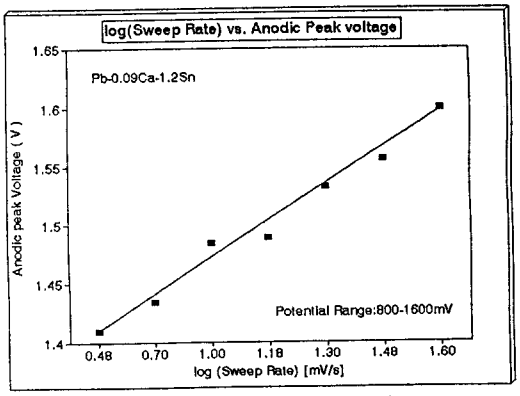
그 림 4. Scan rate에 따른 NO6 합금의 Cyclic Voltammetry
Potential Range:800~1600mV



그 림 5. Cycle에 따른 각 합금의 Cyclic Voltammetry(50cycle)



그 림 6. I_p - $\sqrt{v}$ 관계 곡선



그 림 7. $\log(v)$ - E_p 관계 곡선