'95 대한전기학회 하계학술대회 논문집(1995. 7. 20~22)

Cyclic Voltammetry에 의한 연축전지용 Pb-Ca 합금의 부식특성 연구

김 상 필, 김 규 태
세방전지(주) 중앙전지기술연구소

The Corrosion behaviour of Pb-Ca alloy for Lead-acid battery by cyclic Voltammetry

S.P.Kim, G.T. Kim
Global & Yuasa Battery

Abstract

Lead-acid battery is used widely as a power source at a automobile, industrial machines, folk lifts, U.P.S. etc.

Lead-acid battery is cheaper than any other secondary battery, but this battery has many disadvantages such as heavy, low energy density, environment problem etc.

In this article, we introduce cyclic voltammetry methods to investigate corrosion behaviour of positive grids of Pb-Ca alloys.

1. 서 론

최근 지구의 환경오염 문제와 에너지 절약 대책의 일환으로 전기자동차의 개발보급에 대한 중요성은 증대되고 있으며, 특히 1998년부터 미국의 California주에서는 대기보존법(The Clean Air Act)이 발효되어 전기자동차의 일정비율 판매(98년 2%)를 의무화됨에 따라 전기자동차는 널리 연구개발되고 있지만, 주 동력원인 전지개발로 어려움에 직면하고 있다. 현재까지 개발된 여러 2차전지중 단기적 측면에서 연축전지를 능가할 전지는 없을것이다. 그러나 연축전지는 에너지밀도가 30~40 Wh/kg, 수명이 400cycle 정도로 전기자동차에 완전 적용하기는 힘들다.

본 논문은 연축전지 수명종지 원인중의 하나인 양극그리드의 부식특성을 개선하기 위하여, Cyclic Voltammetry을 이용하여 무보수용 연축전지에 사용되는 Pb-Ca 합금의 부식 특성을 조사하였다.

2. 이론적 고찰

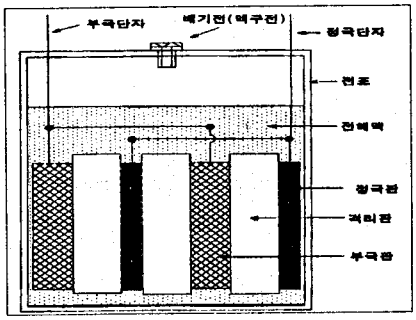
2-1. 연축전지의 개요

연축전지는 일반적으로 그림 1과 같이 양극, 음극 및 격리판과 전해액등으로 구성되어 있다.

1) 기 판 (Grid)

기판은 화학에너지를 전기에너지 또는 전기에너지를 화학에너지로 변환되는 과정에서, 전하의 이동통로 즉 전기적 도체로서의 역활과, 전극표면에서 전극반응에 참여하는 반응 활물질을 물리적으로 지지하는 지지체로서의 역할을 하고 있다.

대표적인 기판합금으로 Pb-Sb, Pb-Ca 합금이 사용되고 있다.



그 림 1. 연축전지의 구성도

2) 양 극 (Positive electrode)

연축전지의 양극은 기판과 납산화물의 분말(PbO와 Pb의 혼합물)을 황산수용액 등으로 혼합된 paste로 도장하여 숙성, 건조, 화성공정을 거쳐 생성된 PbO_2 활물질로 구성되어 있다. 암갈색을 띤 PbO_2는 다공도가 커서, 입자간을 전해액이 자유로이 확산, 이동할 수 있도록 되어 있다. 양극 극판은 크게 Paste식, Clad식, Plante식의 3종류가 있다.

3) 음극(Negative electrode)

음극은 기판과 활물질인 해면상(sponge type)\Pb로 구성되어 있으며, 회색을 띄고 있다. 음극 첨가제는 황산바륨 및 지은 및 고율 방전 특성을 개선하기 위해 lignin계 유기물과 유기 expander 등을 포함하고 있다.

4) 전해액 (Electrolyte)

전해액은 묽은 황산수용액을 사용하며, 전기화학 반응식에 직접 참여한다. 만충전시 비중은 1.260~1.300 (25℃)이다.

5) 격리판(Separator)

격리판은 양극과 음극의 전기적 단락 방지와 전극 간격을 띄우는 기계적 spacer 역활을 한다. 격리판 재질로 셀룰로이드 격리판, glass 격리판, PVC 격리판등이 주로 사용하고 있다.

6) 기타 부분품

산화 피크가 나타나며, f점(-905mV)에서도 산화 피크가 나타난다. 이 피크는 $Pb \rightarrow PbSO_4$로 산화함을 나타낸다.

그림 6은 No 3 시료 합금의 전해액 비중에 따라 전위영역 750~1550mV, 주사속도 10mV/s에서 35 싸이클때 산화피크 전류를 나타낸 곡선인데, 비중이 1.300일때 최소 피크 전류치를 가진다.

표 2는 시료합금 조성별에 따른 부식특성 결과를 나타낸 표이다. 정상 상태에서, Pb 합금의 환원 방전 용량의 증가는 부식 증가 또는 전극에서 PbO_2양의 증가 또는 방전 동안에 분극 저항의 감소 등의 복합 작용 때문인 것으로 사료된다.

일반적으로 방전 용량과 총부식량과의 합리적인 관계는 방전 과정이 두 성분의 부식 생성물($\alpha-PbO_2, \beta-PbO_2$)과 활물질 이용율 계수 때문에 명확히 정립하는것이 매우 어렵다. 그러나 싸이클 부식에서, 방전 용량은 총부식량의 일부분이다. Weininger에 따르면 누적적인 anodic activity은 순 anodic charge 즉 $(Q_a - Q_c)$으로 정의하였다. 이것은 산소 방출과 anodic product의 충전 상태간에 상호 관계가 있음을 암시하지는 않는다.

표 2. 부식 실험 결과표

NO	Anodic Region		Cathodic Region		산화용량 (mC)	환원용량 (mC)
	Ep(mV)	Ip(mA)	Ep(mV)	Ip(mA)		
1	1460	13.48	1050	27.3	286.9	177.9
2	1425	15.59	1009	36.3	374.4	237.5
3	1486	13.24	1054	24.9	263.1	200.2
4	1488	10.59	1065	23.5	186.7	143.3
5	1493	12.94	1080	26.9	239.4	180.8
6	1498	14.93	1076	28.6	270.4	212.4
7	1398	23.1	1026	52.3	527.5	324.5

4. 결 론

Cyclic Voltammetry에 의한 Pb-Ca 합금의 부식실험 결과 다음 결론을 유추할수 있다.

1) Pb-Ca 합금에서 Sn 함량이 증가할수록 내식성 향상.
2) C908 합금에서 황산비중 1.300에서 내식성 가장 우수.
3) Pb-Ca 합금에서 Ag의 함량이 0.05wt%일때 내식성 향상.

참 고 문 헌

1. G.W. Vinal, "Storage Batteries" John Willey & Sons, Inc., 1955.
2. R.J. Brodd, K.V. Kordesch, "Lead-Acid Batteries" John Willey & Sons, Inc., 1977.
3. K.R. Bullock, D. Pavlov "Advances in Lead-Acid Batteries" John Willey & Sons, Inc.,1984.
4. 高垣 "2次 電池 技術の 進步" JEC Press Inc, 1988

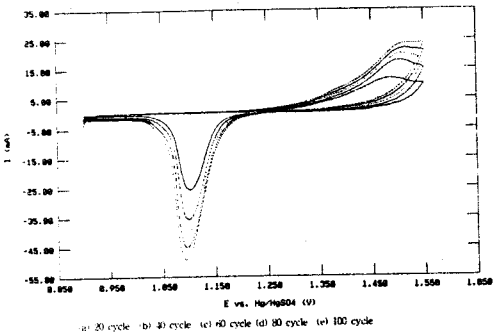


그림 3. 납합금의 Cycle에 따른 Voltammogram

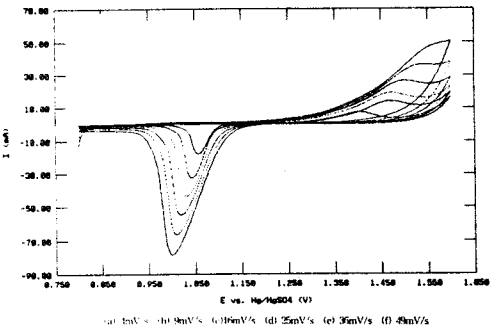


그림 4. 납합금의 scan rate에 따른 Voltammogram

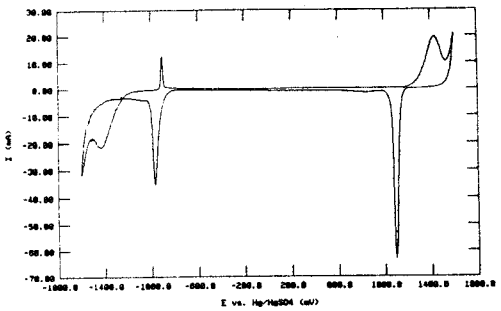


그림 5. NO4 합금의 Voltammogram

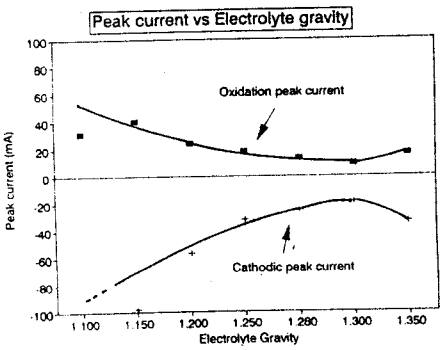


그림 6. NO3 합금의 전해액 비중에 따른 Voltammogram

기타부품으로 전조, COVER, 단자, 배기구 등이 있다.

7) 전기화학 반응식

연축전지의 전기화학 반응식은 다음식과 같다.

$$PbO_2+2H_2SO_4+Pb \underset{\text{충전}}{\overset{\text{방전}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4+2H_2O \quad E_o=2.041V$$

3. 실험 및 고찰

3-1. 실험 장치도

부식실험 장치는 그림 2과 같이 3전극 시스템으로 구성하였으며, 실험전 전해액은 질소가스로 약 30분정도 퍼징하였다. Working Electrode으로 시료전극을, Counter 전극으로Graphite 봉을, Reference 전극으로 $Hg/HgSO_4$ 1.28 H_2SO_4 (0.616V vs. NHE)을 사용하였다. 이때, 전해액 비중은 1.28 H_2SO_4 (온 도 : 25℃)이다. 사용된 Potentiostat/Galvanostat(EG&G사 제 273A)는 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 Model 253 software(version 4.1)을 사용하였다.

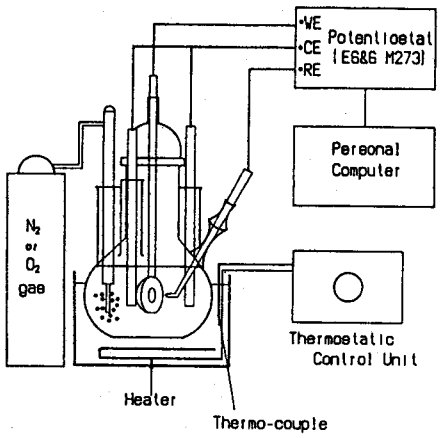


그림 2. 부식 실험 장치도

3-2. 시료 합금

본 연구에서는 전기자동차 구동용 연축전지에 적합한 Pb-Ca 합금을 선정하였으며, 표 1은 본 실험에 사용된 시료합금 조성표이다. 시료직경은 16mm, 두께 1~2mm의 코인형이다.

표 1. 시료 합금 조성표 [단위:wt%]

No	Pb	Ca	Sn	Al	Ag	밀 도
1	100					11.340
2	잔	0.09	0.55	0.027		11.230
3	여	0.09	0.9	0.027		11.210
4	부	0.09	1.2	0.027		11.192
5		0.09	0.55	0.027	0.05	11.165
6		0.09	0.9	0.027	0.05	11.209
7		0.09	0.9	0.027	0.1	11.209

3-3. 부식 실험 결과 및 토의

Cyclic Voltammetry는 황산 수용액에서 납합금의 $Pb/PbO_{\alpha(1,2)}/PbSO_4$ 시스템의 전기 화학적 산화/환원 특성을 조사하는데 사용된다.

그림 3은 황산 수용액에서 납전극의 전형적인 Cyclic Voltammogram이다. 주사 속도는 10mV/s, 전위 영역은 800~1550mV이며, 싸이클 진행에 따라 산화 피크 전류 I_p^A (anodic peak current) 및 환원 피크 전류 I_p^C (Cathodic peak current)는 증가한다. 싸이클 진행에 따라 E_p^A(anodic peak voltage)는 anodic 방향으로 증가하며, E_p^C(cathodic peak voltage) cathodic 방향으로 증가한다.

그림 4는 Pb 합금의 주사 속도에 따른 Voltammogram 이며, 주사속도가 증가할수록 I_p^A 및 I_p^C는 증가한다. 일반적으로 주사 속도가 증가할수록 피크 전류값이 증가한다. 이것은 전위함수로써 산화체 O의 농도 프로파일의 형상을 고려하며 이해가능하다.

그림 5는 No 4 시료합금을 상기조건에서 35 cycle 충방전후, 주사 속도 10mV/s로 1165mV에서 산소 방출 영역(1600mV)까지 전위를 인가한 후, 전위 방향을 역전하여 수소 방출 영역 (-1600mV)까지 전위를 인가하였고, -1600mV에서 다시 원점으로 전위를 인가하여 얻은 voltammogram이다.

그림에서 산화피크 전류 최대점인 a점(+1453mV)은 $PbSO_4 \rightarrow PbO_2$로의 산화를 의미하며, b점(1530mV)이상의 영역에서는 산소가 발생한다. 환원 피크전류 최대점인 c점(1095mV)은 $PbO_2 \rightarrow PbSO_4$로 환원됨을 나타낸다.

계속하여 수소 발생 영역으로 전위가 이동할때 전류는 흐르지 않는데, 이것은 납합금 표면에 부동태막 $PbSO_4$막이 형성되었기 때문이다. d점(-965mV)점의 환원피크는 기판 부식 생성물이 납으로 환원하는것을 나타낸다. 즉, $PbSO_4 \rightarrow Pb$로의 환원을 의미한다. 계속하여 수소 방출 영역에서 다시 anodic 방향으로 전위를 바꾸어 전위를 인가할때, e점(-1430mV)에서