

납축전지에서 양극판의 Pb-Ca-Sn 그리드 합금에 관한 연구

구본근[†] · 정순욱

금오공과대학교 정보나노소재공학과
(2008년 9월 12일 접수 ; 2008년 12월 10일 채택)

A Study on the Pb-Ca-Sn Grid Alloy of Positive Plate in Lead-Acid Battery

Bon-Keun Ku[†] · Soon-Wook Jeong

Dept. of Information & Nano Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi, Gyeongbuk, South Korea
(Received September 12, 2008 ; Accepted December 10, 2008)

Abstract : In this study, positive plates of lead acid battery of Pb-Ca alloy and Pb-Ca-Sn alloy were fabricated and the mechanical characteristics of positive plates were measured. This study observed how the changes of content of Ca & Sn affect interface corrosion which is located in between grid & active materials and lead acid batteries as well. The mechanical characteristics of grid alloy is better when Ca is 0.05 wt.% then 0.1 wt.%. This study said that the corrosion rate between the active material based on the charge/discharge cycle of lead acid battery and grid interface is much faster than a grid which contains Sn. And furthermore, according to the study the rate 30 of Sn/Ca which is added to grid shows the best performance.

Keywords : lead acid battery, VRLA(valve regulated lead acid) battery, grid alloy, positive plate, corrosion

1. 서론

납축전지에 사용되는 그리드 합금에 관한 분야는 현재까지 활발히 연구되고 있는 분야이다. 이러한 그리드는 화학에너지를 전기에너지 또는 전기에너지를 화학에너지로 변환시키는 과정에서 전하의 이동을 원활하게 하는 전기적 도체로서의 역할과 전극 표면에서 실제 전극반응에 참여하는 활성물질을 물리적으로 지지하

고 이들을 고착화시키는 역할을 한다. 그리고 그리드는 황산 수용액에서 반응하기 때문에 산에 대한 내식성은 물론 그리드 제조공정에 맞는 기계적 강도가 요구된다.

그리드는 순수 Pb와 Pb합금을 사용하는데 Pb는 높은 수소과전압으로 내식성이 뛰어나지만 경도가 낮아 그리드 제작에 적합한 기계적 강도와 경도를 갖기 위하여 Sb를 첨가해 왔으나, 이는 음극판의 수소과전압을 저하시켜 충전 말기에 물의 전기분해를 촉진시켜 전해액의 극심한 감액현상 및 자기방전을 유발한다. 또한 전해액의 농도변화에 따른 유지 보수 빈도의

[†] 주저자 (e-mail : gbg999@kumoh.ac.kr)

증가를 초래하게 된다. 그래서 최근에는 Pb-Ca을 대부분 적용하고 있다[1]. Pb-Ca합금은 Pb-Sb합금에 비해 수소과전압이 높아 자기방전 시, 또는 충전 시 가스발생이 적음으로 전해액의 감소는 거의 일어나지 않는다는 장점을 가지고 있으나, 내식성의 저하로 인해 전지 수명이 단축되며 또한 극판의 성장현상이 발생한다는 단점이 있다. 이러한 Pb-Ca합금의 단점을 보완하기 위하여 E. Rocca[2]와 D. Pavlov[3]는 Pb-Ca-Sn계 합금을 제시하였다. Pb-Ca-Sn계 합금은 극판의 성장현상을 감소시킬 뿐 아니라 그리드의 주조성을 향상시키고 그리드와 활성물질 사이에 반전도성의 Pb-Sn 산화물을 형성시킴으로써 PbO의 생성을 막아 전기전도도를 향상시키는 것으로 보고되어 있다[4]. 그러나 Pb-Ca-Sn합금으로 제작된 그리드는 Sn을 함유하고 있더라도 Ca의 함량에 따라 극판의 성장과 부식을 유발하거나 기계적 강도를 약화시키는 현상을 일으키는데, 이러한 문제로 납축전지 수명성능에 악영향을 미치게 된다.

따라서 본 연구에서는 Pb-Ca계 합금과 Pb-Ca-Sn계 합금의 기계적 특성을 비교 평가하고, 첨가원소인 Ca과 Sn의 조성에 따라 그리드와 활성물질 사이의 계면 부식상태를 관찰하였으며, Ca과 Sn의 혼합비에 따라 납축전지의 성능에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 그리드 합금의 제작

납축전지의 극판에 사용된 그리드 합금을 제작하기 위하여 Pb-Ca계, Pb-Ca-Sn계 그리드 합금을 Table 1에 나타낸 것과 같이 혼합하여 제작하였다. 그리드 합금은 Table 1에 나타낸 바와 같이 Pb에 Ca 함유량을 0.05 wt.%와 0.1 wt.% 함유한 Pb-Ca계 합금과 Pb에 함유된 Ca 함유량에 Sn을 0.6 wt.%, 1.0wt.% 그리고 1.5 wt.% 혼합한 Pb-Ca-Sn계 합금을 제작하였다. 제작된 그리드 합금의 기계적 특성을 확인하기 위하여 인장강도를 측정하였다. 인장강도 시험은 제작된 합금들의 표면조건을 일정하게 하기 위하여 0.9 mm × 90 mm × 100 mm 크기로 절단하였으며, 시험의 시효기간을 고려하여 25 °C 온도 조건의 chamber 내에서 10일간 보관하면서 1일 간격으로 실시하였다.

Table 1. Chemical Composition of Lead Alloy

Sample	Content of Alloy(wt.%)		
	Pb	Ca	Sn
C1	bal.	0.05	-
C2	bal.	0.10	-
C1S1	bal.	0.05	0.60
C1S2	bal.	0.05	1.00
C1S3	bal.	0.05	1.50
C2S1	bal.	0.10	0.60
C2S2	bal.	0.10	1.00
C2S3	bal.	0.10	1.50

2.2 그리드 제작

본 연구에서 사용된 그리드는 Table 1에 나타낸 바와 같이 Ca과 Sn함유량에 따라 혼합된 Pb-Ca계, Pb-Ca-Sn계 합금을 사용하여 중력 주조방식으로 제작하였다. 그리고 중력 주조과정 중 용해된 납 합금 중 Ca의 산화를 방지하기 위하여 0.025 wt.%의 Al을 첨가하여 제작하였다. 이들 원소의 분석은 ICP(VG Elemental Ltd., Optima 4300DU)을 사용하였다.

2.3 양극 활성물질의 제작

본 연구에 사용된 활성물질을 제작하기 위하여 사용된 산화납 분말은 ball mill type의 제조 공법으로 제조하였으며, 76±2 %의 산화도와 1.34~1.36 g/cm³의 외관밀도, 258~268 mg/g(산화납 분말 1 g당 H₂SO₄가 흡수된 량)인 산흡수도 등의 특성을 가진 산화납으로 제조하여 사용하였다[5,6].

활성물질의 초기 출발물질인 연호(Paste)는 ball mill 공법으로 제조된 산화납 분말과 정제 황산, 초순수 및 결합 첨가제등의 첨가제를 일정 비율로 혼합하여 제작하였다.

연호의 제작방법은 50 kg 용량의 실험용 혼합기에 산화납 분말을 투입하고, 결합 첨가제 및 기타 첨가제를 첨가한 후 초순수를 투입하여 교반하는 수화반응 단계를 통하여 Pb(OH)₂를 생성시켰으며, 비중이 1.400인 정제황산을 15분간 서서히 첨가하여 PbSO₄ 및 PbO·PbSO₄·H₂O(1BS)를 생성시키는 황산화 반응으로 활성물질의 출발물질인 연호를 제작하였다. 제작이 완료된 연호의 밀도는 양극판용 연호의 경우 4.25 g/cm³, 음극판용 연호의 경우

4.40 g/cm³이고, 산화되지 않은 Pb는 8.8 wt.%, 수분 함유율은 9.9 wt.%인 것을 습식 분석을 통하여 알 수 있었다.

2.4 양극판의 숙성

양극판은 Table 1에 나타난 바와 같이 Pb-Ca계 합금과 Pb-Ca-Sn계 합금의 조성별로 제작된 그리드에 연호를 충전하여 제작하였다. 제작된 극판은 45 °C온도와 95 %이상의 상대 습도 조건인 숙성 chamber내에서 40시간동안 저장하여 숙성하였으며, 숙성 후 생성된 활성물질을 분석하기 위하여 SEM(HITACHI Co., Ltd. S-2400, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

2.5 양극판의 화성

Table 1에 나타난 그리드 합금별로 제작된 극판은 비중이 1.040인 황산액에 1시간 동안 침지한 후 20시간동안 통전하여 양극판에는 PbO₂, 음극판에는 해면상 Pb의 활성물질을 생성시켰다. 극판을 화성시킨 후, 생성된 활성물질을 SEM을 사용하여 활성물질을 관찰하고 분석하였다.

2.6 납축전지 제작

본 연구에서 사용된 납축전지는 밀폐형 산업용 납축전지로 글라스매트 격리판을 적용하였으며, Table 1에서 분류된 각 합금별로 납축전

지를 제작하였다. 납축전지 제작 시 사용된 극판은 각 셀에 양극판 6장, 음극판 7장을 사용하였으며, 전해액의 비중은 1.320인 황산을 사용하였다.

2.7 납축전지의 성능평가

본 연구에서 제작된 납축전지는 25°C온도 조건에서 방전심도 100 % 총·방전 수명시험을 통하여 온도 차이에 따른 Cycle 수명 성능을 평가 하였다. 또한 각 합금별 시료들은 25°C온도 조건 수명시험에서 20cycle째 극판을 채취하여 활성물질과 그리드 계면의 부식상태를 SEM으로 관찰하여 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 그리드 합금의 기계적 특성

그리드 합금의 기계적 특성을 시험하기 위하여 인장강도 시험을 실시하였다. 준비된 시편(0.9 mm × 90 mm × 100 mm)을 25 °C 온도 조건에서 10일간 보관하면서 1일 간격으로 5회씩 측정하여 평균값으로 시효경화에 따른 변화를 분석하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타난 바와 같이 Pb-Ca계 합금의 경우 보관 일수에 따른 시효경화의 효과는

Table 2. Tensile strengths of lead alloys with increasing aging time at 25°C

Days	Tensile strength (kgf/mm ²)							
	Pb-Ca Alloys		Pb-Ca-Sn Alloys					
	C1	C2	C1S1	C1S2	C1S3	C2S1	C2S2	C2S3
1	2.12	3.42	2.38	2.67	2.92	3.94	4.44	5.14
2	2.24	3.40	2.42	2.67	2.93	3.95	4.47	5.24
3	2.24	3.32	2.40	2.68	2.97	3.94	4.47	5.26
4	2.15	3.28	2.40	2.65	2.90	3.99	4.48	5.20
5	2.16	3.30	2.42	2.67	2.97	3.99	4.57	5.34
6	2.20	3.31	2.38	2.69	3.02	4.07	4.54	5.47
7	2.13	3.35	2.44	2.65	3.04	4.05	4.52	5.52
8	2.17	3.37	2.43	2.68	3.02	4.08	4.55	5.49
9	2.16	3.28	2.44	2.72	3.03	4.10	4.58	5.52
10	2.19	3.28	2.44	2.70	3.02	4.07	4.62	5.50

뚜렷하게 나타나지 않았다. 이는 초기에 석출되는 Pb_3Ca 가 초기 경화에만 영향을 주고 시효경화에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, Ca함량이 0.05 wt.%에서 0.10 wt.%로 증가되었을 때 인장강도는 증가하였다. 이와 같이 Ca함량에 따른 인장강도의 증가는 합금 내 결정립이 미세화 됨에 따라 증가된 것으로 판단된다.

Pb-Ca-Sn계 합금의 경우 Ca함량과 Sn함량이 증가될수록 기계적 특성은 증가한다는 것을 인장강도 시험을 통하여 알 수 있다. Sn의 함량이 증가할수록 기계적 특성이 증가하는 것은 Pb_3Ca 대신 $(PbSn)_3Ca$ 형 화합물의 석출로 인해 기계적 특성을 증가시킨 것으로 판단된다 [7].

3.2 속성 양극 활성물질의 분석

온도 45 °C, 상대습도 95 %이상의 조건하의 chamber내에서 저온 숙성된 양극판의 활성물질

을 SEM을 사용하여 관찰하여, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 3~5 μ m크기의 결정들이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 저온숙성으로 3염기성 황산납(3BS, $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$)이 형성된 것임을 알 수 있다[8]. 또한 저온숙성으로 생성된 작은 결정의 3BS는 전해액과 반응할 수 있는 표면적이 넓어 초기 방전용량 성능이 우수하다는 것을 예측할 수 있다[9,10].

3.3 그리드와 활성물질과의 부식계면 분석

Pb-Ca계 합금으로 제작한 극판으로 제작한 납축전지는 방전심도 100 % 수명시험을 실시하였으며, 20 cycle째에 양극판을 채취하였다. 채취된 양극판은 그리드와 활성물질 사이의 계면 부식상태를 확인하기 위하여 SEM을 사용하여 $\times 50$ 배율로 관찰하였으며, 이를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Ca의 함량이 증가될수록 기계적 특성은 항상

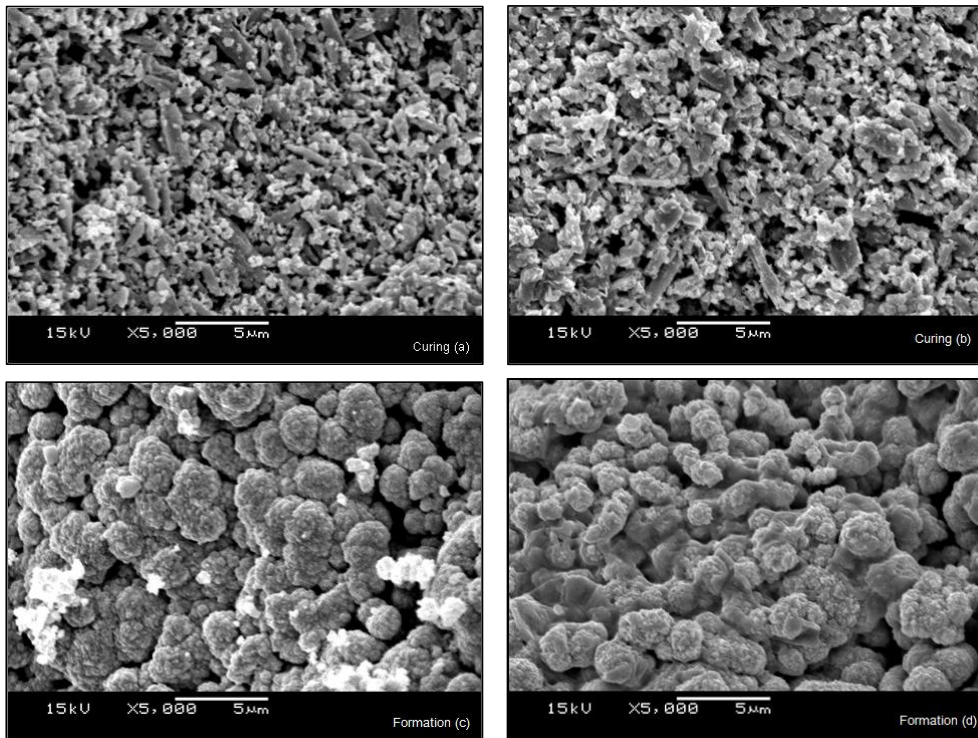


Fig. 1. SEM micrographs of positive active material after curing and formation; curing (a)C1, (b)C2S3, formation (c)C1, (d)C2S3.

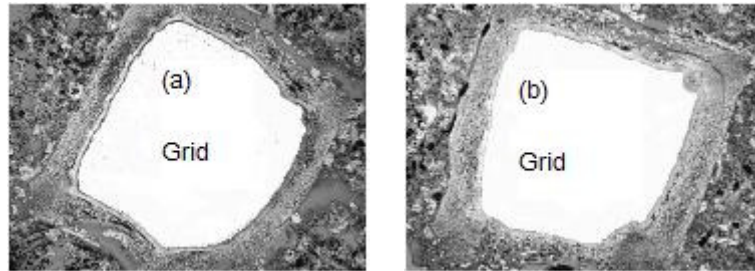


Fig. 2. Corrosion layers formed at the interface of the Pb-Ca alloy grids and active material after the cycle 20th; (a) C1, (b) C2.

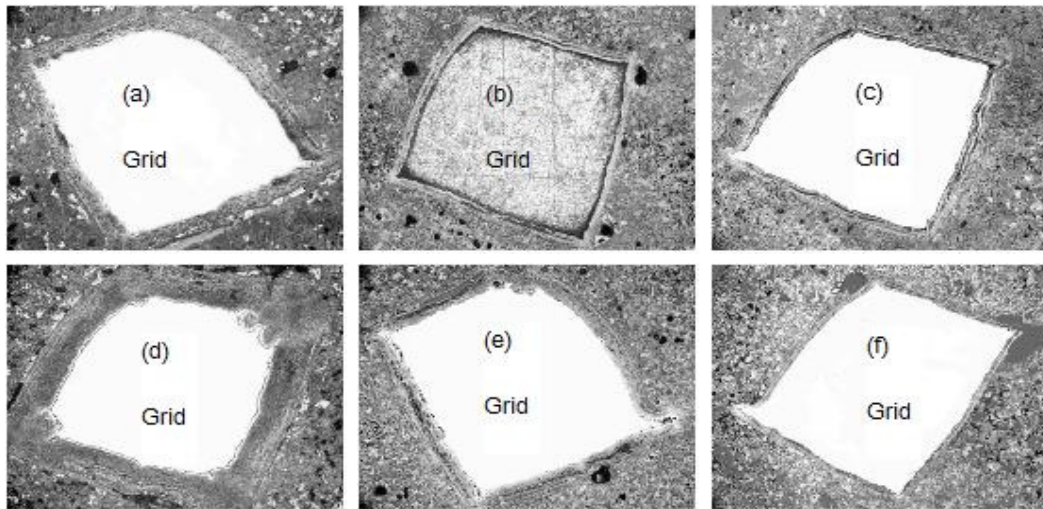
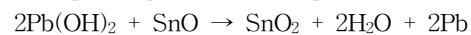
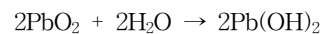
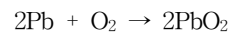


Fig. 3. Corrosion layers formed at the interface of the Pb-Ca-Sn alloy grids and active material after the cycle 20th; (a) C1S1, (b) C1S2, (c) C1S3, (d) C2S1, (e) C2S2, (f) C2S3.

되었으나, Fig. 2에 나타난 바와 같이 Ca함량이 증가하면 그리드와 활성물질 사이의 계면 부식층이 두꺼워지는 현상이 나타나는 것으로 보아 내식성이 저하된다는 것을 확인할 수 있다.

Pb-Ca합금에 Sn을 첨가한 Pb-Ca-Sn계 합금으로 제작된 납축전지는 방전심도 100 % 충·방전 수명시험을 진행하였으며, 20 cycle째에 양극판의 그리드와 활성물질 사이의 계면을 SEM을 사용하여 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이, Sn의 함량이 0.5, 1.0, 1.5 wt.%로 증가될수록 부식계면의 두께는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 Sn이

PbO가 $PbO_n(1 < n < 2)$ 으로의 산화과정을 용이하게 하고, 다음 반응식에 나타난 바와 같이 부식층에서의 반응에 의해 부도체인 PbO층은 전도성이 우수한 Pb와 SnO_2 로 변화시켜 부식층의 두께가 Sn의 증가에 따라 감소한 것으로 판단된다[11].



3.4 납축전지의 수명시험

Table 1에서와 같은 납 합금의 종류별로 제작된 극판을 사용하여 12V 55AH의 납축전지를 제작하였고, 이를 방전심도(depth of discharge, DOD) 100 %로 충·방전하였다. 이때 조건은 25℃ 온도조건으로 수명시험을 진행하였다. 충·방전 수명시험 방법은 5.5Amper로 방전용량을 측정된 후 24시간동안 정전압 충전을 진행하였다. 이것을 1회로 하여 cycle 수명시험을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

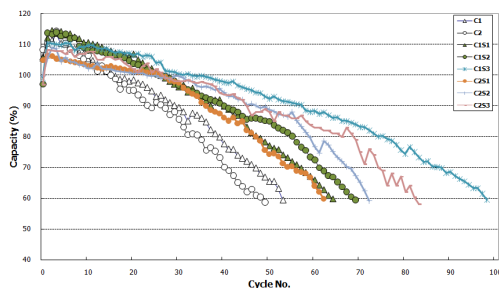


Fig. 4. The results of DOD(depth of discharge) 100% life cycle test at 25℃.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 저온속성으로 생성된 3BS 활성물질의 경우 활성물질 사이의 결합력이 약하여 수명성능에 좋지 않음에도 불구하고[12,13] Ca의 함량이 0.05 wt.%, Sn의 함량이 1.5 wt.%인 그리드(C1S3)를 적용한 납축전지가 98 cycle로 가장 우수한 성능을 나타내었으며, Sn이 함유되지 않고 Ca만 0.1 wt.% 함유된 그리드(C2)를 적용한 납축전지는 49 cycle로 가장 낮은 성능을 나타내었다. 이는 Ca의 함량이 증가 할수록 기계적 특성은 증가시키나, 그리드의 내식성 저하로 수명에는 좋지 않은 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며, Sn의 함량은 증가될수록 기계적 특성뿐 아니라 충·방전 cycle에 따른 그리드의 부식 반응을 둔화시켜 납축전지의 수명성능을 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

납축전지의 그리드 재료로 사용되는 납합금은 주요 첨가원소인 Ca과 Sn의 함유량 변화에

따라 수명성능에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 그리드 합금에서 Sn은 그리드의 기계적 특성을 향상 시키고, 그리드와 활성물질 사이의 계면부식을 억제하므로 납축전지의 수명성능을 향상시키는데 큰 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 특히 Sn이 1.5 wt.%일때, 25℃ 온도 조건의 충·방전 수명시험 결과, Pb-Ca계 합금으로 제작된 납축전지에 비해 수명성능이 크게 향상된 것을 알 수 있었다.
2. 그리드 합금에서 Ca은 함량이 0.05 wt.%일 때 보다 0.1 wt.%일 때가 기계적 특성은 우수하였으나, 납축전지의 충·방전 cycle에 따른 활성물질과 그리드 계면의 부식속도가 Sn이 함유된 그리드에 비해 빠르게 진행된다는 것을 Fig. 2와 3에서 그리드 주위에 생성된 부식층을 통하여 알 수 있었다. 또한 그리드에 첨가되는 Sn/Ca의 비가 30일 때가 가장 우수한 성능을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Berndt, Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, *J. Power Sources*, **95**, p. 2 (2001).
2. E. Rocca, G. Bourguignon and J. Steinmetz, Corrosion Management of PbCaSn Alloy in Lead-Acid Batteries: Effect of Composition Metallographic State and Voltage Conditions, *J. Power Sources*, **61**, p. 665 (2006).
3. D. Pavlov, M. Dimitrov, T. Rogachev, and L. Bogdanova, Influence of Paste Composition and Curing Program and Used for the Production of Positive Plates with PbCaSn Grids on the Performance of

- Lead Acid Batteries, *J. Power Sources*, **114**, p. 137 (2003).
4. D. Pavlov, Suppression of premature capacity loss by methods based on the gel-crystal concept of the PbO₂ electrode, *J. Power Sources*, **46**, p. 171 (1993).
 5. J. E. Dix, A Comparison of Barton-pot and Ball-mill Processes for Making Lead Oxide, *J. Power Sources*, **19**, p. 157 (1987).
 6. D. P. Boden, Improved Oxides for Production of Lead/Acid Battery Plates, *J. Power Sources*, **73**, p. 56 (1998).
 7. R. D. Prengaman, Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing, *J. Power Sources*, **95**, p. 224 (2001).
 8. B. K. Ku and S. W. Jeong, A Study on the Curing of Positive Plate and Grid to Improve the Capacity of the Lead-Acid Batteries, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **25**, No.1, p. 41 (2008).
 9. D. Pavlov, G. Petkova, M. Dimitrov, M. Shiomi, and M. Tsubota, Influence of Fast Charge on the Life Cycle of Positive Lead-Acid Battery Plates, *J of Power Sources*, **87**, p. 39 (2000).
 10. B. K. Ku and S. W. Jeong, Effects of Curing Conditions on the Chemical Compositions of Positive Plate for Lead Acid Battery Plates, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **23**, p. 347 (2006).
 11. D. Pavlov, B. Manhahov, Maha and N. Penazzo, Mechanism of action of Sn on the passivation phenomena in the lead-acid battery positive plate (Sn-free effect), *J. Electrochem. Soc.*, **136**, p. 27 (1989).
 12. J. S. Chen and L. F. Wang, Effect of Curing on Positive-Plate Behaviour in Electric Scooter Lead/Acid Cells, *J. Power Sources*, **70**, p. 269 (1998).
 13. E. E. Ferg, L. Geyer, and A. Poorun, The Influence of the Pickling and Curing Processes in the Manufacturing of Positive Tubular Electrodes on the Performance of Lead-Acid Batteries, *J. Power Sources*, **116**, p. 211 (2003).