

# *Failure modes of VRLA batteries*

Journal of Power Sources

# *Contents*

1. Introduction
2. Positive grid corrosion ?
3. Runaway effect / drying out ?
4. Barrier layer ?
5. Positive mass softening & sulfation ?
6. Failures of negative plates ?
7. Short circuits ?
8. Conclusions



# *Introduction*

## ➤ Lead-acid battery improvement ( Gas recombination )

- 1) Increase in energy density (Ah/kg, Ah/L)
- 2) Extension of cycle life
- 3) Reduction of self-discharge
- 4) Automation of processing and assembling which reduces greatly the production costs

## ➤ The advantage with recombination battery

Topping up with water is not necessary over the whole life of the battery

- 1) Reduction in water decomposition
- 2) Small release of hydrogen gas
- 3) Low rate of self-discharge

## ➤ Failure modes of VRLA batteries are discussed with respect to two main causes:

- 1) Design / processing
- 2) Incorrect use / abuse by customer

⇒ The survey includes virtually all types of VRLA batteries of both gel and AGM design.

- 1) Gel type : tall cell ( Acid stratification can be avoided )
- 2) Gel & AGM design : Short cell ( Both )

# *Positive grid corrosion*

## 1. Lead alloy : Free from antimony grid

- Why?
- 1) Antimony is released from the positive grid by corrosion.
  - 2) Migrates to the negative plate where it lowers the hydrogen overvoltage.

As a result

- 1) Increase in hydrogen evolution
- 2) Higher self-discharge
- 3) More water loss

## 2. Lead-Calcium alloy ( Additive some Tin )

- ☞ Ca
- 1) Grid hardening agent (  $\text{Pb}_3\text{Ca}$  : Intermetallic compound )
  - 2) Aging ( 시효경화 & 석출경화 : Precipitation hardening )

3) Reduction of hydrogen overvoltage.

- ☞ Sn
- 1) Improvement of the casting process
  - 2) Helps to avoid problems at the grid/active material interface of the positive



- ☞ Al 1) In order to avoid excessive calcium loss from the pot during casting
- 2) Improvement of the casting process

✦ *Lead-calcium-tin alloy is presently the most common choice.*

- ☞ Corrosion rate : Lead-calcium-tin alloy << Lead-antimony alloys  
But, the rate decreases with decreasing antimony contents

- ☞ Corrosion type

- 1) Antimony alloy : An intergranular corrosion with a quite regular corrosion front over the whole area

- 2) Pb-Ca-Sn alloy

- ① Well casting sample : Small corrosion rate

- ② Not properly casting sample

- : Heavy intergranular corrosion

- : Not uniform

- : Penetrates deeply into some parts of the grids

- ⇒ Grid의 거대한 성장은 강해서 Lug의 힘을 유발

- ⇒ 기판성장에 있어서 기판의 전체산화는  $\text{PbO}_2$ 를 생성하지 않기때문에 Battery수명을 제한

- ✕ Failure results when the grown grid comes into contact with the negative top-bar to create an internal short-circuit.

- During stand-by duty, consequence of grid growth can be that the active material is not able to follow the grown grid and, therefore, contact between grid and material is lost.

➡ Grid corrosion에 영향을 미치는 가장 중요한 인자로서는,

- 1) Alloy composition      2) Grid design      3) Casting condition      4) Positive active material
- 5) Impurities that accelerate corrosion      6) Battery temperature
- 7) Potential of the positive plate

## 2.1 Alloy composition

Ca content ↓ -----> corrosion rate ↓

But, lower Ca content gives slower grid hardening

※ Ca 0.1wt% content helps to keep both corrosion rate and grid growth at low level

( A calcium content is used that is sufficiently high to allow handling of the grids during plate processing.

## 2.2 Grid design : Grid structure

1) There is the tendency to improve grid structure to reduce the electric resistance of the grid.  
(Particularly for applications where high discharge currents are needed)

2) 최소의 전기저항을 가지는 기판의 문제점

- ➡ It is not so easy to cast well
- ➡ High corrosion rates

※ Grid design에 있어서 casting조건과 부식문제가 크게 문제시 될 우려가 있으므로 신중하고 주의깊게 고려되어야 한다.



## Positive grid corrosion

### 2.3 Casting conditions

#### \* The variables casting process

- ➔ The grid / mold design
- ➔ The temperature of the pot and the mold
- ➔ The speed of casting
- ➔ The pressure in the case of pressure casting ( Tubular plates )

#### 1) Pressure casting

- ➔ Lead-calcium-tin tubular grid
- ➔ Low corrosion rate
- ➔ Very thin corrosion lay after several years in use

∴ Corrosion of lead-calcium-tin tubular grids has very seldom been the cause of the failure of valve-regulated batteries.

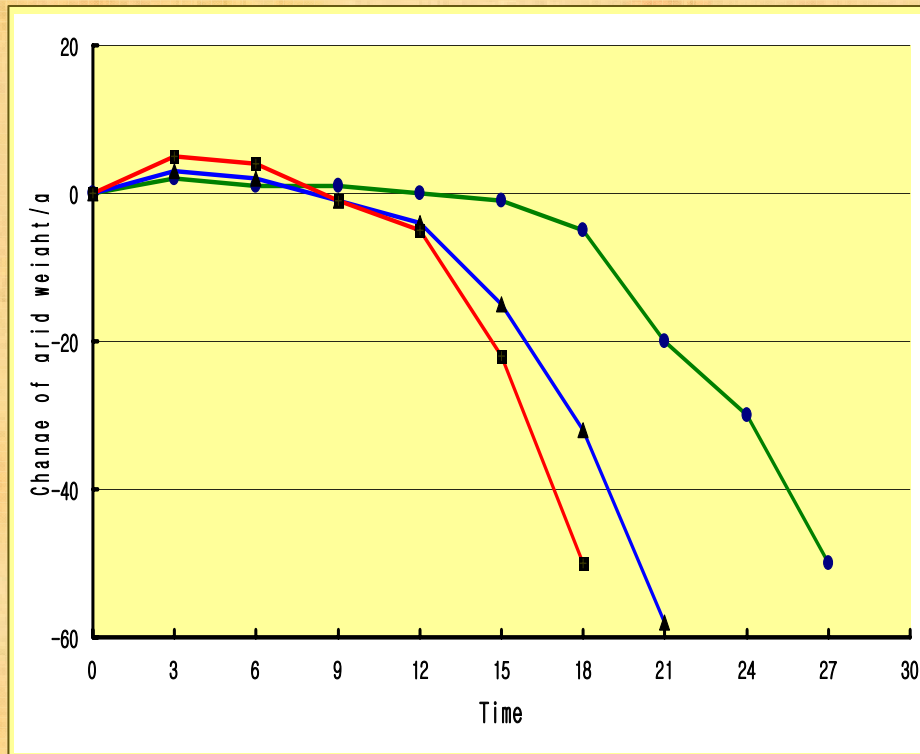
#### 2) Gravity casting

- ➔ Flat positive lead-calcium-tin grid
- ➔ More sensitive
- ➔ More prone to corrosion

but, 이러한 부식이 Battery 수명을 제한하는 요소로 가장 중대하게 작용하지는 않는다.

- ➔ Cyclic use : Degradation of PAM is more critical
- ➔ Stand-by use : Drying out could be at least of similar importance to grid corrosion.

## Accelerated corrosion test



Change of grid weight measured every 3 weeks without removal of corrosion layer.

- Standard alloy / standard casting
- ▲ Improved alloy / standard casting
- Improved alloy / improved casting

도표해석

- 1st stage : 기판의 산화로 인한 미소중량 증가
- 2nd stage : 산화진행동안 shedding에 의한 중량감소

Accelerated corrosion test of gravity-test, lead-calcium-tin grids in sulfuric acid (60C, 1.260 sp.gr, constant potential 1.85V against SHE)



## Positive grid corrosion

### 2.4 Positive active mass

#### ↳ 활물질의 영향

: 방전말기에 그리드의 표면 가까이에 pH가 증가 ( 부식의 가속화 )

: Cycle시 전해액 농도가 달라진다.

1) 활물질의 기공에서 전해액의 확산능력이 제한되기 때문

2) Another point is the stress on the grid due to volume changes of the mass during charge and discharge  
(활물질의 체적변화)

### 2.5 Corrosion-accelerating impurities

↳ Organic acids or chlorine compounds

↳ This is not only important because of accelerated corrosion of grids,  
but also because there is a marked  
influence of some impurities on both self-discharge and hydrogen evolution

↳ Self-discharge → impurity & Pb가 local cell을 형성

## Positive grid corrosion

### 2.6 Battery temperature

- 1) Incorrect use or abuse of valve-regulated batteries is also an important determinant of grid corrosion.
- 2) 가장 타당한 요소로서는,
  - Temperature
  - Charging voltage ( The potential of positive plate )
- 3) Higher temp. → Higher corrosion rate
  - : Serious reduction in service life
  - : 만일 높은 온도에 대한 조정이 불가능하다면, 최소한 충전전압의 조정이 반드시 필요하다
- 4) Battery 설치시
  - Tight packing → heat emission → accelerated grid corrosion → takes place drying out or thermal runaway

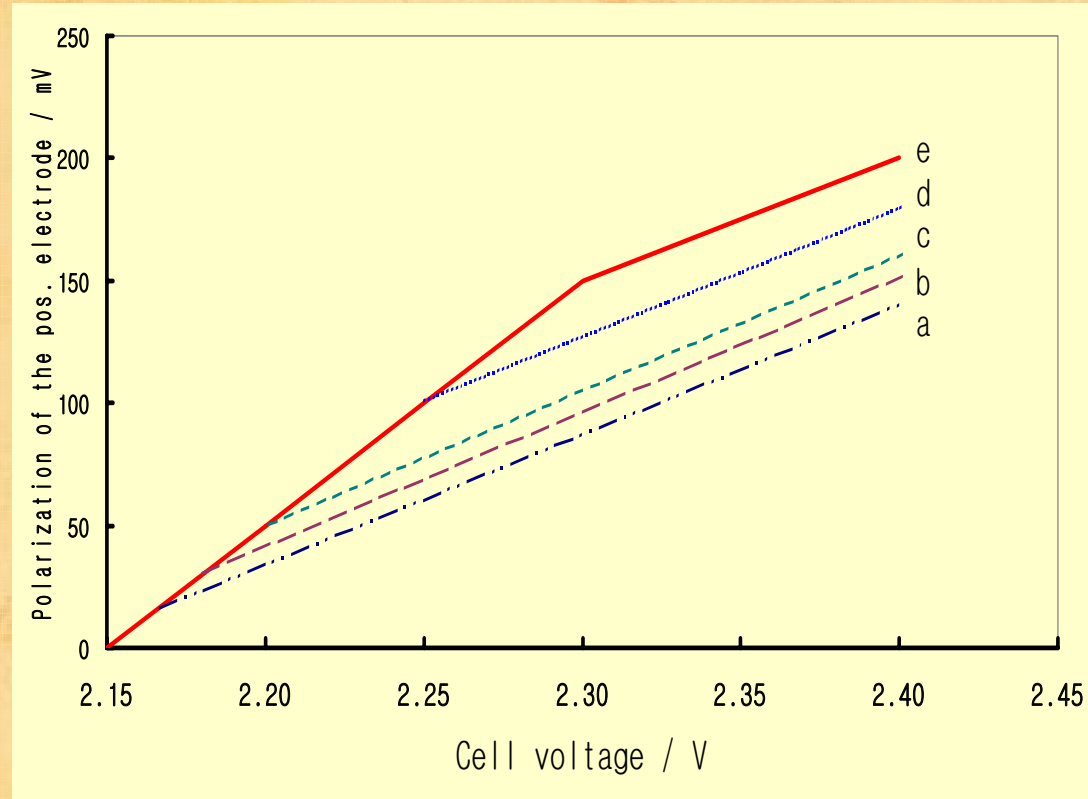
### 2.7 Positive-plate potential

#### ◆ Minimal corrosion rate

: 최소한의 부식속도는 오로지 충전전압에만 의존하는 것이 아니라 Recombination efficiency에도 의존한다.



## Positive grid corrosion



- a) Flooded cell
- b) Gel, new cell
- c) AGM, low recombination
- d) gel, after prolonged periods of use
- e) AGM, High recombination

Schematic of positive electrode polarization of flooded, gel and AGM cells ( sulfur acid 1.300 sg )

# *Runaway effect / drying out*

## 3. Runaway effect / drying out

### 1) Drying out

➔ Too severe charging regime

➔ High cell temperature

: 용량의 급격한 감소로 인한 수명이 제한

: 방지 ⇒ Battery 운용중에 매우 극한 조건을 배제

⇒ The avoidance of high rate charging, specially after deep discharge and at high temperature.

### 2) Runaway effect

➔ Drying out also increases the recombination efficiency and this can be a severe problem in UPS application where an excessive recombination efficiency can increase dramatically in temperature of the battery.

“so called thermal runaway effect” in UPS service.

### 3) The best way to avoid;

➔ Floating operating동안 **최소한 10~20mm 간격유지**가 반드시 요구된다.

➔ High charging voltage – reduction the charging time

– avoiding sulfation

– but, the risk of runaway/drying out ( high current )



## Runaway effect / drying out

### 4) In the case of AGM battery

- ▶ 운용되는 동안의 격리판의 전해액 포화정도의 조절이 필요
- ▶ Too low level of saturation
  - : 매우 높은 재결합 효율
  - : 정상적인 충전전압에서 높은 전류치를 나타낸다.

### 5) In the case of gel battery

- ▶ Rather low recombination efficiency in the beginning
- ▶ After some water loss, the recombination efficiency will increase
- ▶ 초기 과다 물손실을 피하기 위해 충전조건을 명확히 설정하여야 하며 pressure-release를 100~200mbar로 설정하는 것이 일반적.

# *Barrier layer*

## 4. Barrier layer (부동층)

- ➔ Sulfation layer이라고도 하며, 활물질과 양극기판 사이에 형성.
  - : Very poor cycle life
  - : Antimony-free effect
    - ⇒ An effect on the grid / positive material interface
    - ⇒ On the whole crystalline structure of positive active material  
so-called “softening” → Premature capacity loss (PCL)
  - : Antimony를 첨가하지 않은 Lead-acid battery는 grid/양극활물질 계면에서 Lead sulfate barrier layer을 형성하여 Fail이 일어나는 주된 요인이라는 신뢰는 부적절하다.
  - : 실질적인 Electric vehicle service에서는 고율방전임에 따라서 Barrier layer측면보다는 softening이 더 큰 문제로 대두되고 있다.
- ➔ 문제점 해결 방안 (양극)
  - : 숙성공정의 최적화 ( 활물질간 기판과의 결합력 최대화 )
  - : 혼합의 최적화 ( 혼합시의 활물질 조성에 영향 )
  - : 합금 조성의 최적화 ( Tin의 함량 & 첨가제의 사용에 영향 )



# *Positive-mass softening and sulfation*

## 5. Positive-mass softening and sulfation

➔ The problem of cycling application

➔ Softening & sulfation 측정방법

: 전해액 농도를 이용하여 측정이 가능하다

1) Sulfate일 경우 : 산농도가 감소함에 따른 Open-circuit voltage가 감소함을 측정하여 알 수 있다.

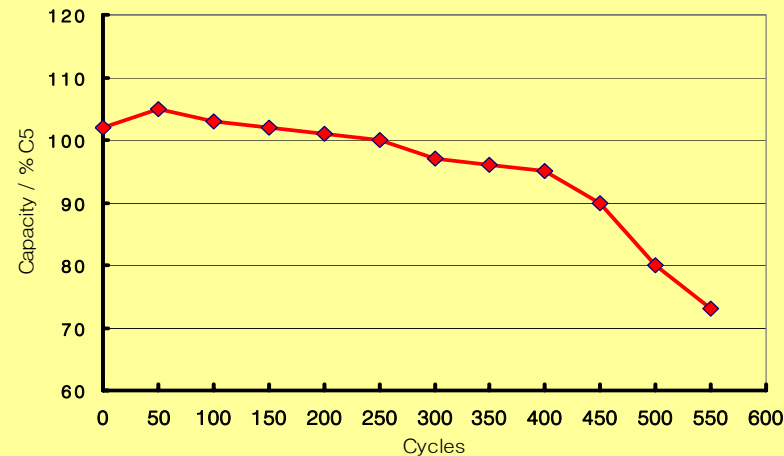
2) Softening일 경우 : OCV와는 무관하다.

### 5.1 Softening

➔ Lead dioxide 입자간의 접촉이 상실되어 전기적으로 독립되어짐에 따라서 더 이상 방전 process에 참여할 수 없는 상태.

따라서 양극활물질의 Softening에 대한 Battery는 nominal OCV를 가 지나 용량손실이 크다.

## Positive-mass softening and sulfation

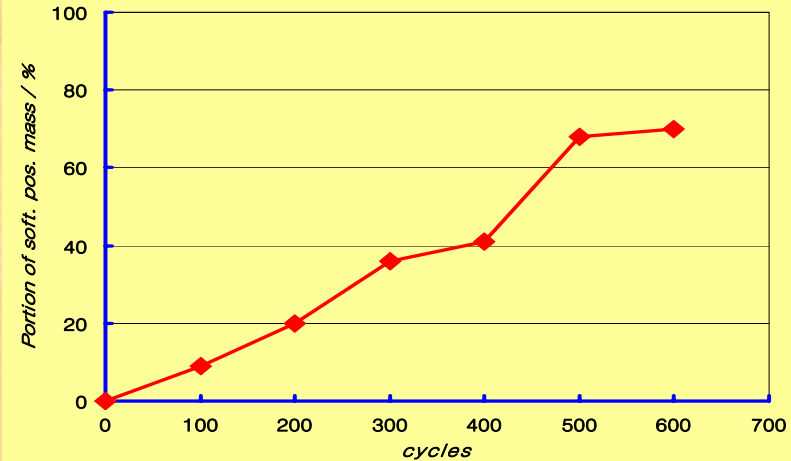


Cycle test with 12V60Ah batteries  
Discharge : 50.0A F.V 9.40V  
Charge : 2C<sub>5</sub> 14.40V 15Hrs 30C

### → Softening

Outer parts ⇒ inner parts로 진행.

- 100 cycle : thin layer on the both sides of the positive plate
- 200 cycle : thicker
- 500 cycle : more than 70% of positive active material. (극판에서 Barrier layer는 관찰되지 않음)



Amount of soft positive mass during cycling according to conditions.



## Positive-mass softening and sulfation

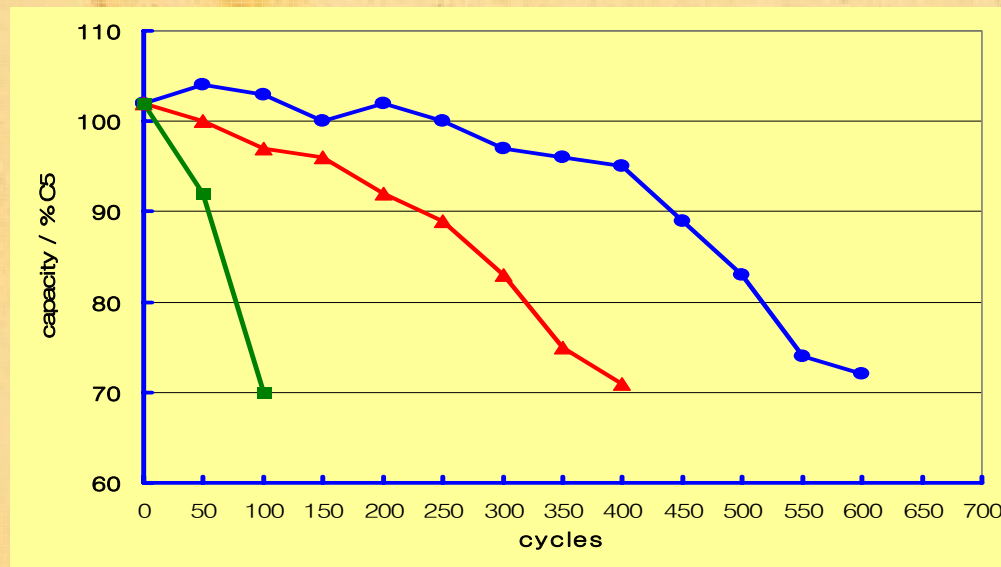
- ▶ Softened material increase  $\Rightarrow$  Capacity decrease  
(극판에서 Lead-sulfate의 양은 그다지 중요치 않음)
- ▶ Kugelhaufen theory : A network of agglomerates of sphere-like particles
  - ↳ Softening process를 느리게 하거나 피하게 하는 중요한 요소는 아직 명확하지 않다.  
또, 일반적으로 Softening은 High rate discharge인 경우에 촉진된다고 알려지고 있으나, small discharge current 일때도 일어난다. 그러나 high discharge pulse일 경우에 softening process가 가속화 된다는 것은 사실이다.
- ▶ 최종적으로, Softening speed에 영향을 주는 인자는 여러가지가 있을수 있으나, 그중에서도 제품의 Design의 경우는 대단히 중요하다.
  - 1) Battery design
  - 2) Application type
  - 3) Charging regime동일한 충전전 조건에서도 수명의 차이가 현격하게 달라질수 있다. 이것은 그리드 부식에 의한 측면보다는 Softening에 의한 수명제한이 주 원인이 될 수 있다.

## Positive-mass softening and sulfation

### 5.2 Sulfation

Caused by a charging regime

- ↳ 특히, Heavy cycling시 ( For batteries discharged to 80% or even more during every cycles )
- ↳ Short charging time ( High initial charging current )
  - : Overcharging  $\Rightarrow$  Water loss  $\rightarrow$  eventually drying out
  - : Undercharging : Sulfation of the positive mass



Influence of charging voltage on cycle life. (12V25Ah at C/5 rate)

- : 13.80V
- ▲ : 14.10V
- : 14.40V



## Positive-mass softening and sulfation

- ↳ 높은 충전전압이 수명이 오래가고, Good condition을 유지하는데 적절하다.  
앞의 그림에서 보는바와 같이 14.40V의 충전전압의 경우에는 물손실도 적다.

But, High charging voltage

- ⇒ Promotes grid corrosion
- ⇒ Drying out
- ⇒ Thermal runaway

Low charging voltage

- ⇒ Sulfation

Trouble shooting method

- ➡ 2 step charging

- ⇒ 초기 12h charging voltage : 2.40V/cell
- ⇒ 그 이후 charging voltage : 2.30V/cell

로 하는 방법도 널리 이용되고 있다.

# Failure of negative plates

## 6. Failure of negative plates

- 1) 음극판의 Failure는 양극판 대비 거의 없다. (cycle & stand-by use)
- 2) Cycle시 life time은 대부분 양극판에 의하여 제한된다.  
음극판의 경우는 1000cycle후에도 ⇒ good condition을 유지
- 3) Negative plates의 주된 failure
  - ① The pressure-release valve was not in a good condition  
: Not close correctly after opening ⇒ 셀 내에 산소유입 ⇒ 음극 활물질 Oxidation  
⇒ Sulfation ⇒ Limited life time  
( 이 경우에는 Drying out도 초래할 수 있음에 따라서 양극도 제한된다 )
  - ② A corrosive attack at the lug/top bar area : VRLA battery  
: Top lead에 antimony를 사용할 경우에 발생  
: “Crevice corrosion” at the positive post과 유사  
⇒ Top bar의 미세한 균열 ⇒ Sulfuric acid의 투과 ⇒ Thin electrolyte film on lead 생성  
⇒ Electrochemical reaction ⇒ Thin film사이로 ionic current flow ⇒ 부식의 가속화  
⇒ Voltage drop ⇒ Completely destroyed ( No longer a contact between the plate and top-bar )



## Failure of negative plates

4) In order to avoid

- ① Impurities의 완벽한 배제 (top lead)
- ② Antimony의 배제
- ③ Welding & COS 의 최적기술 : good bonding
  - ↳ Proper fluxing process

# Short circuit

## 7. Short circuit

: Battery가 deep discharge 되어질때 needle-type lead의 growth으로 인한 격리판 투과

- 최근에는 전해액에 특별한 성분의 첨가를 통하여 the problem of growing lead needles는 완전하게 극복이 된 상태.

∴ Special ingredient : Sulfate salts (일반적)

- Single sheet separator : cell 하부에서의 short-circuit 위험요소 존재
- Enveloping type separator : good way ( short-circuit zero percent )



# Conclusion

## 8. Conclusions

현재의 우리의 제품과 비교 검토할 수 있는 자료를 충분히 하여 문제점에 대한 평가를 실시 후 이러한 문제점은 당사제품에 발생되지 않도록 검토를 진행토록 하겠다.

앞서 거론되었던 모든 Failure modes에 대한 사항을 충분히 이해하고, 우리가 현재 대두되고 문제되는 부분에 대하여 보다 더 연구하고 토론하여 점진적인 개선을 이룩해 나아가야만 우리의 제품에 대한 경쟁력이 향상될수 있을것으로 본다.

이때까지 거론되고 검토된 내용에 대해서 단지 세미나에서만 또는 기술개발부서에서만 그치지 않고 전체부서의 직원들이 진정한 Engineer로서의 면모를 갖추서 광범위하게 사고하고 토론하여 제품품질 향상의 밑거름이 될 수 있기를 바랍니다.

### \* Reference

Journal of power sources 53 (1995) 153-162 Rainer Wagner