

전기자동차용 Ni-Zn 2차 전지의 밀폐화에 관한 연구

편영범·장혁·손영수
삼성 종합 기술원, 신소재 응용 연구소

A Study on the Sealed Ni-Zn Secondary Battery for Electric Vehicle

Y. B. Pyun, H. Chang and Y. S. Son
Materials & Devices Research Center
Samsung Advanced Institute of Technology
P.O. Box 111, Suwon, Korea

The secondary Ni-Zn batteries are considered to be one of the candidates as a power source for electric vehicles. Even with improving its short cycle property, there are, still, the problems related with the internal gas pressure and periodical maintenance. In order to solve these problems and develop a new sealed Ni-Zn battery, influences of charging conditions and the amount of electrolyte on the internal pressure were studied. Internal pressure in a classical Ni-Zn battery increases steeply when the state of charge (SOC) reaches 90% and continues until the charging ends. This is mainly due to an oxygen evolution from the positive electrode, but the rapidly oxidizes the negative electrode, Zn. When the charging is finished, the pressure almost returns to the initial state. In the present study, many different charging methods were tested to find the way of suppressing the oxygen evolution from the positive electrode and it was found that a three step charging method was the best for this purpose. The electrolyte amount was also optimized as of 1.3ml/Ah (Zn) for the both of higher discharging capacity and more oxygen gas absorption.

1. 서 론

Ni-Zn 2차전지는 높은 에너지밀도와 출력밀도를 가지며, 원료가격이 저렴하다는 등의 특징을 갖고 있기 때문에 전기 자동차용 전지로서의 활용 가능성은 매우 크다고 할 수 있다. 그러나 충전반응시 일어나는 Zn전극에서의 dendrite성장

에 의한 단락 및 충전 cycle반복시 발생하는 Zn전극 변형(shape change)에 의한 전지 용량 감소 때문에 전지의 수명이 150~200 cycle정도 수준이므로 완전한 실용화에는 이르지 못하고 있다¹⁾⁻²⁾ 특히 현재 개발된 Ni-Zn 전지의 대부분이 개방형(vented type)으로서 과충전시의 가스발생, 전해액의 공기접촉에 의한 carbonate 생

성, 충전시의 Zn전극 충전상태의 불균형이 초래되는 문제점 해결을 위해 주기적인 물의 공급 및 완전 방전을 통한 Zn전극의 ZnO reserve보충을 실시해야 하는등³⁾ 제약이 많다. 반면에 밀폐화를 할 경우, maintenance가 불필요하다고 Zn dendrite의 생성이 감소되어 충전상태의 유지가 가능하며⁴⁾ Zn전극 변형을 억제하여 Ni-Zn전지의 가장큰 문제점인 짧은 전지 수명을 개선시킬 수 있다는 장점⁵⁾을 지니기 때문에 밀폐형(sealed type)전지의 개발은 향후 Ni-Zn 2차전지의 실용화를 위해서 필수적이라할 수 있다. 이러한 밀폐화를 위해서는 가스발생을 억제시키고 발생된 가스를 효과적으로 제거시키는 것이 관건이라고 할 수 있으며, 다음과 같은 여러가지 방안이 제시되고 있다.

- 1) Zn전극의 미충전 Zn metal양을 증가시켜 산소와의 반응성을 향상시키는 방법⁶⁾
- 2) 가스 투과성이 우수한 separator를 사용하는 방법⁷⁾⁻⁸⁾
- 3) 가스반응 촉매나 보조전극을 사용하는 방법⁹⁻¹¹⁾

그러나 이러한 방법들은 밀폐형 전지의 제반 특성을 저하시키거나 실용성이 떨어지는 문제점이 있으므로 실제 Ni-Zn전지에 적용되고 있지 못하다. 그러므로, 본 연구에서는 Ni-Zn 2차 전지의 밀폐화시에 발생하는 문제점을 체계적으로 분석하고 새로운 해결 방안을 확보하기 위하여 밀폐형 소형 test cell을 제조하여 밀폐화시의 전지특성 변화 및 그 원인을 규명하였으며 이를 바탕으로 향후목표인 전기 자동차용 밀폐형 Ni-Zn 2차 전지의 제조방법을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 전극 제조

2.1.1 Ni전극

Carbonyl Ni 분말을 출발원료로 소결법을 이용하여 Ni 다공극판(기공률 75-80%)을 제조한

후 화학 함침법에 의해 Ni 다공극판 내부에 Ni(OH)₂ 활물질을 형성하여 Ni전극을 제조하였다. 이를 cathode로 사용하기 위해 4×6cm로 절단된 Ni전극판 2개를 spot welding하여 double cathode를 제작하였고, 이때 Ni전극 이론 용량이 double cathode 1장당 1.78Ah가 되도록 하였다.

2.1.2 Zn전극

활물질의 주성분인 ZnO 분말에 Zn metal 분말과 CdO, PbO 첨가물을 유기 결합제인 불소수지 분말과 함께 혼합한 후 표면에 Cd 금속이 도금된 Cu mesh집전체 양면에 가압 성형하여 Zn전극을 제조하였다. 이를 anode로 사용하기 위해 4×6cm로 절단하여 anode 1장당 이론 용량이 4.6Ah되도록 하였다.

2.2 Test Cell 제조

2.2.1 밀폐형 Test Cell제조

Ni전극(double cathode) 2장과 Zn전극 3장을 사용하여 이론용량 3.55Ah를 갖는 밀폐형 test cell을 구성하였고 Fig.1에 그 구조를 나타내었다. 전극간의 단락을 방지하기 위해 사용하는 separator로는 Zn전극 쪽에 polypropylene 부직포 및 cellulose film을 사용하였고 Ni전극 쪽에는 polypropylene 부직포를 사용하였다. 전극과 separator를 조립하여 내알카리성이 우수한 nylon재질의 전지 case에 삽입한 후 8M KOH에 1N의 LiOH를 용해시킨 알카리 전해액을 실험조건에 따라 일정량을 주입하였다. 전해액 주입 후에

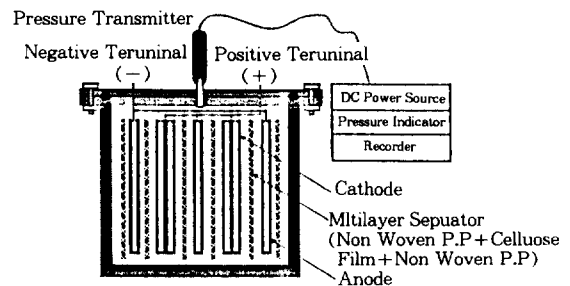


Fig. 1. Schematic view of sealed test cell with pressure transmitter

전지내압 측정용 pressure transmitter가 부착된 전지 cap을 이용하여 test cell을 sealing하고 24 시간 이상 상온에서 방치하여 전해액이 완전히 전극 및 separator에 흡수되도록 하였다.

2.2.2 Half Cell제조

Ni전극의 산소발생 특성을 분석하기 위하여 Ni 전극을 working electrode로 Ni mesh를 counter electrode하여 half cell을 제조하였다. Reference electrode로는 Hg/HgO극을 제조하여 사용하였다.

2.3 전지 특성 평가

2.3.1 충방전 Test

Computer 제어방식의 충방전기(미국 Maccor사)를 사용하여 밀폐형 test cell 및 half cell의 충방전 실험을 실시하였다. 충방전은 정전류 방식을 채택하였으며 실험조건에 따라 일정한 전류로 충전한 후 30분~1시간의 rest단계를 갖고 다시 일정한 전류로 방전하면서 충방전 시간에 따른 전압 변화를 측정하여 전지의 정격용량(nominal capacity), 충전효율(charge efficiency), 충전전압 및 방전용량을 구하였다.

2.3.2 밀폐형 전지내압 Test

일정 충방전 조건에서의 밀폐형 전지의 내압 특성을 분석하기 위하여 밀폐형 test cell의 전지 cap 부분에 pressure transmitter(한국 Taskos사, TP-50)를 부착하여 충방전 진행 중의 전지 내압 변화를 측정하였다.

2.3.3 Half Cell Test

산소발생 과전압(oxygen evolution overvoltage)을 측정하기 위하여 half cell을 이용하여 Ni 전극을 150% 과충전 시킨후 충전 속도별로 전압이 일정해질 때까지 충전을 실시하고 최종 도달 전압을 측정하여 산소발생 과전압을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 충전조건에 따른 밀폐형 전지의 특성 변화

3.1.1 충전량에 따른 전지내압 변화

밀폐형 Ni-Zn 전지의 충방전 특성 및 내압 특성에 큰 영향을 미치는 여러 충전조건 중에서 충전량(충전시간)에 따른 전지내압 변화를 측정하여 Fig.2에 나타내었다. 충전초기에는 전지내압 증가가 거의 없었으나 충전이 진행되어 전지용량의 30%정도 충전이 되면 내압이 증가하기 시작되고 70% 충전부터 본격적으로 증가하다가 충전용량이 90%이상이 되면 급격하게 상승하여 140% 충전량에서는 전지내압이 6kg/cm²이상에 이르게 되었다. 이러한 결과는 충전 주반응인 Ni전극의 산화반응과 부반응으로 일어나는 산소발생 반응과의 효율성에 기인하는 것으로서 Ni-Zn전지는 cathode인 Ni전극과 anode인 Zn전극에서 각각 아래의 (1) (2) 반응이 일어나서 충전이 되는 것이며 그와 함께 부반응 (3) (4)에 따라 충전말기 및 과충전시 물이 전기분해되어 Ni전극과 Zn전극에서 산소와 수소가스가 발생한다.

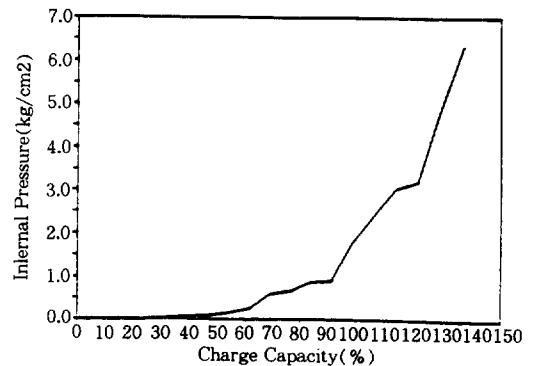
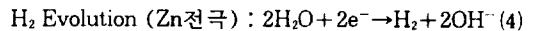
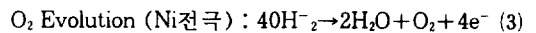
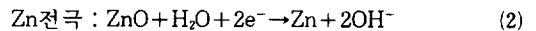
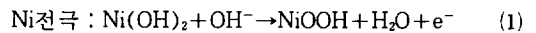


Fig.2 Effect of charge capacity on the internal pressure of the Ni-Zn test cell(Charging at c/12 rate for 18 hrs.)

일반적으로 전지의 밀폐화를 위해 Neumann등

이 Ni-Cd 밀폐형 전지에 적용한 방법¹²⁾에 따라 anode의 이론 용량을 cathode보다 크게 설계하여, anode가 과충전되기 전에 cathode의 충전이 완료되어 anode의 과충전을 방지함으로써, 수소가스의 발생을 억제한다. 본연구에서도 Zn전극의 이론 용량을 Ni전극의 4배가 되도록 구성하였기 때문에 Zn전극이 과충전에 이르기 전에 Ni전극의 충전이 완료되고 산소가 발생한다. 따라서 충전 중의 전지내압 상승은 Zn전극에서 발생하는 수소가스의 영향이 아닌, Ni전극에서 발생한 산소가스의 영향임을 알 수 있다.

충전반응 동안 주반응인 Ni전극의 산화반응과 부반응인 산소발생 반응은 경쟁적으로 발생하게 되는데, Ni전극 내부의 H⁺(proton) 확산속도에 의해 규제되는 Ni전극의 산화반응은 Ni전극에 충분한 Ni(OH)₂성분이 존재하는 충전초기에는 H⁺의 확산이 원활하여 대부분의 충전전류가 Ni전극 산화반응에 사용되고 산소발생에는 거의 사용되지 않아 전지내압의 증가가 없다. 그러나 충전이 진행되면 Ni전극 산화반응에 의해 NiOOH생성물에 사용되기 시작하면서 전지내압의 상승이 일어난다¹³⁾. 특히 Ni전극 산화반응이 완료된 후에는 모든 충전전류가 산소발생에 소모되어 전지내압이 급격하게 상승한다. Fig.2는 본 밀폐형 Ni-Zn 2차전지의 경우 총 충전량을 90%로 제한해야 함을 보여준다.

3.1.2 충전속도에 따른 충방전 및 내압 특성 변화

충전반응 중의 Ni전극의 산화반응과 산소발생 반응은 충전조건에 의해 영향을 받는데 특히 충전속도가 큰 영향을 미친다. 이를 조사하기 위하여 충전속도에 따른 전지에 방전용량 변화 및 충전효율을 측정하여 Fig.3에 나타내었다.

충전속도가 0.2C이상으로 증가함에 따라 방전용량 및 충전효율이 감소되는 현상을 보였으며, 이러한 충전효율의 감소현상을 발생시키는 원인을 살펴보기 위해 각각의 충전속도별로 밀폐형 전지의 내압을 측정된 결과, 전지내압은 충전속

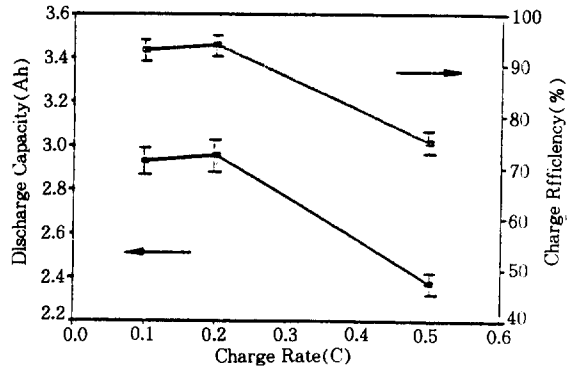


Fig. 3 Variation of discharge capacity and charge efficiency with charge rate in the sealed Ni-Zn test cell (charging 90% and discharging at 0.5C rate)

도의 증가와 함께 거의 직선적으로 증가하였으며 그 경향은 Fig.3의 충전효율이 감소되는 경향과 역방향으로 거의 일치되었다. 따라서 전지내압의 증가가 Ni전극에서의 산소발생에 기인한다는 점을 고려할 때 충전전류가 커질수록 산소발생량이 많아져서 전지내압이 급격히 상승하고 이런 산소발생에 충전전류가 대부분 소모됨에 따라 충전효율의 저하가 일어나서 방전용량이 감소하는 것으로 추정된다¹³⁾. 특히 충전전류에 따른 전지내압변화를 충전시간(충전량)에 따라 측정한 Fig.4의 결과를 보면 충전전류가 0.2C이상일 경우 충전량이 50%에도 이르기 전에 산소

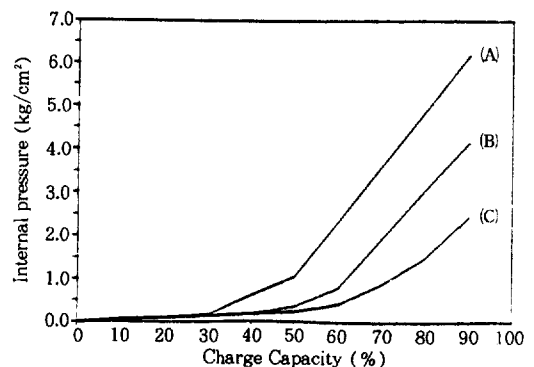


Fig. 4 Internal pressure of sealed Ni-Zn test cell at different charge capacity (charge rate A, 0.5C, B, 0.2C, C, 0.1C)

발생량이 증가함을 알 수 있다.

따라서 이런 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 충전량에 따라 충전속도를 변화시키면서 충전시키는 step-charge 방법⁵⁾을 실시하였다. 즉 Ni전극의 산화 과전압이 낮은 충전초기 단계에서는 0.1~0.2C의 전류로 전지내압이 1kg/cm²이하로 유지되도록 정격용량의 60%정도 충전시킨 다음, Ni전극 산화가 어느정도 진행되어 산화과전압이 증가된 단계에 들어서면, 초기 전류의 1/2~1/3정도의 저전류로 잔류 충전량의 80~90%가 되도록 20~25% 충전시키고, 나머지 5~10% 충전량이 남아 있는 충전 말기에는 2단계에 사용된 전류의 1/2정도의 전류로 충전시키므로서, 충전효율의 극대화를 도모하였다. 이러한

step-charge방법을 적용한 밀폐형 전지의 특성을 Table 1에 나타내었으며 이로부터 step-charge방법이 밀폐형 전지의 내압 증가 억제에 상당한 효과가 있음을 알 수 있었다.

한편, '충전전압과 전지내압과의 관계(Fig.5)를 보면 각 충전속도에서 전지내압은 충전전압이 증가함에 따라 상승하고, 충전속도가 빠를수록 내압과 충전전압이 커졌다. 이와 산소 발생과의 상관 관계를 half cell test를 통한 Ni전극에서의 산소 발생 과전압을 측정된 결과 충전속도가 빨라짐에 따라 (0.1C~0.5C) 산소발생 과전압이 증가하며(140mV~220mV), Fig.3에 나타난 바와 같이 저전류에 의하여 느리게 충전할 경우 충전효율이 높아지므로 충전전류의 대부분이 Ni전극의

Table 1. Step-Charge Characteristics of Sealed Ni-Zn Battery

Chargin Method		Discharging Capacity**[Ah]	Charging Efficiency[%]	Max. Charging Voltage[V]	Internal Gas Pressure[Kg/cm ²]
Charge Rate	Ch. Capacity*				
0.1C	90%	2.9	94	1.95	2.4
0.2C	90%				
[Step-Charge]					
0.15C	60%	2.9	93	1.90	1.4
0.05C	25%				
0.03C	6%				

*Charged capacity ratio over nominal capacity

**Discharge Rate=0.5C; Cut-Off Voltage=1.2V

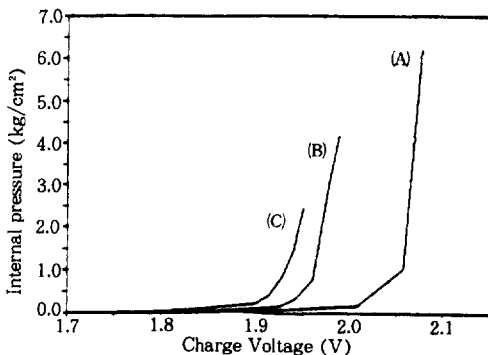


Fig. 5 Internal pressure and charge charge voltage of sealed Ni-Zn test cell at different charge rate (charge rate : A. 0.5C, B. 0.2C, C. 0.1C)

산화반응에 사용됨에 따라 산소발생에 소요되는 전류가 적어져서 산소발생에 필요한 과전압이 작아지고 그만큼 충전전압이 낮아진다. 반면에 충전속도가 빨라지면 충전효율이 낮아져서 많은 충전전류가 산소발생에 사용되고 산소발생에 필요한 과전압은 증가하게 되어 충전전압이 급격하게 상승한다.¹⁴⁾

따라서 전지내압을 일정 수준 이하로 유지시키기 위해서는 산소발생을 억제해야 하는데 산소발생에 필요한 과전압이 크게 걸리지 않도록 일정 범위로 충전전압을 유지시키는 것이 필요하며 Fig.5의 결과를 볼때 전지내압을 1kg/cm² 이하로 억제시키기 위해서는 충전전압을 1.93~

1.96V범위 내에서 제어하여 이를 초과하지 않도록 해야함을 알 수 있다.

3.1.3 가스흡수 반응과 전지내압 특성

충전조건 변화에 의한 Ni전극에서의 산소발생 제어방법을 검토하였으나 근본적으로 충전반응동안 Ni전극에서의 산소발생을 완벽하게 억제하는 것은 불가능하다. 이에 따라 충전전 cycle이 반복되면 발생한 산소가스가 누적되어 전지내압이 상승하여 밀폐화가 곤란해지게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 Neumann등이 Ni-Cd밀폐형 전지에 적용한 방법 중¹²⁾에서 Ni전극으로 부터 발생한 산소가 가스 separator를 통과하여 anode층의 금속성분과 접촉하여 금속성분을 산화시키면서 화학적으로 환원되도록 하는 가스흡수 반응(gas recombination)을 이용하였다. 이때 산화된 금속성분은 충전반응에 의해 다시 금속 상태로 환원되므로 산소 누적에 의한 전지내압 상승을 억제할 수 있다.

본 실험에서도 이와 같은 산소흡수 반응이 적용될 수 있는지를 조사하기 위하여 0.1C충전전류로 90%충전시킨 밀폐형 전지를 상온에서 방치하면서 전지내압의 변화를 관찰하였으며, 이로부터 충전이 완료된 후 2.4kg/cm²이던 전지내압이 시간이 경과함에 따라 계속감소하여 2kg/cm²로 저하되었고 본 밀폐형 Ni-Zn전지에서도 산소흡수 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 즉, Ni전극에서 발생한 산소가 Zn전극으로 이동하여 아래 반응(5)에 의해 금속 Zn와 접촉하여 산화되면서 화학적으로 환원되는 가스흡수 반응이 일어난다고 설명할 수 있다.²⁾



충전반응이 일어나면 산화된 ZnO성분은 다시 금속 Zn로 환원되어 원래의 상태로 복귀한다. 그러나 실제 충전전 cycle이 반복된 밀폐형 Ni-Zn전지의 경우, 10cycle후에 5kg/cm²의 높은 전

지내압을 나타내므로 이러한 가스흡수 반응을 향상시킬 수 있는 새로운 조건의 선정이 필요하다.

3.2 전해액 규제를 통한 밀폐형 전지 특성 개선

3.2.1 전해액 규제에 따른 충전전 특성 변화

Ni전극에서 발생하는 산소가스를 보다 효율적으로 환원시켜 전지내압의 상승을 억제시킬 수 있는 방안으로 밀폐형 전지에 사용되는 전해액량을 규제하는 방법이 있다.^{5), 13), 15-17)} 그러한 전해액 규제 방법은 전지의 충전전 특성에 나쁜영향을 미치기¹³⁾ 때문에 전지내압 특성을 고려하여 최적의 전해액 규제량을 선정하는 것이 중요하다. 이를 위해 우선 전해액 규제와 밀폐형 전지의 충전전 특성과의 관계를 규명하였으며, 본 실험에서의 전해액량을 나타내기 위하여 Zn전극의 이론 용량(Ah)에 대한 전해액의 부피(ml)를 단위로 사용하고 이를 Ah/ml로 표기하였다.

Fig.6는 전해액량을 규제한 경우의 정격용량 변화를 나타낸다. 전해액량이 2.2ml/Ah인 조건은 실제 전해액이 과량으로 첨가된 경우로서, 이런 조건에서는 전해액이 풍부하여 전지 반응이 원활하게 진행됨에 따라 거의 이론 용량에

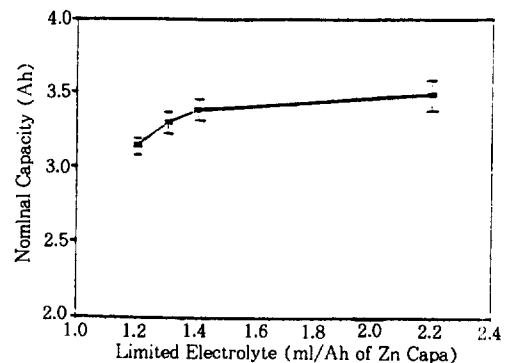


Fig. 6 Influence of electrolyte volume on the nominal capacity of sealed Ni-Zn test cell

가까운 정격용량이 나타난다. 반면에 전해액 규제를 통하여 전해액 사용량을 감소시킨 경우에는 전극과 separator를 wetting해 주는 전해액이 부족하여 전지내부에서 전해액 분포의 불균일화가 초래되면서 전극반응 면적이 감소하고 전극 활물질의 이용율이 저하되어 방전용량이 낮아진다¹²⁾.

한편, 전해액 규제가 충전속도에 따른 방전용량에 미치는 영향을 조사하여 Fig.7에 나타내었다. Fig.6의 결과와 마찬가지로 충전속도에 관계없이 전해액량이 과량인 2.2ml/Ah의 조건에서 가장 큰 방전용량이 얻어졌으며 전해액 규제량이 감소할수록 용량이 저하되었다.

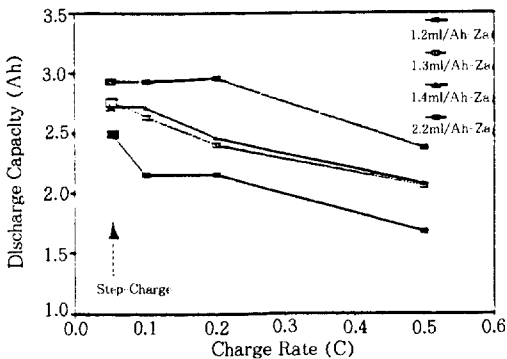


Fig. 7 Influence of charge rate on discharge capacity at different volume for electrolyte in the sealed Ni-Zn test cell (Charging 90% and discharging at 0.5C rate)

모든 전해액 규제 조건에서 step-charge방법이 가장 양호한 결과를 보였고, 특히 전해액량이 1.3ml/Ah와 1.4ml/Ah의 조건에서는 2.2ml/Ah의 조건과 매우 근접한 양호한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 전해액 적을수록 충전속도의 증가에 따른 용량 감소가 현저함을 알 수 있다. 이러한 결과는 전해액 규제량의 감소에 따른 전해액 불균일 분포, 전극반응 면적의 감소등의 원인에 기인하는 것이며, 저전해액 규제량 조건에서 충전속도의 증가에 따라 용량 감소가 심한 것은 전해액량이 적어짐에 따라 고전류에서의

빠른 반응에 필요한 이온의 공급이 원활하지 못하기 때문이다¹⁴⁾.

위의 결과를 뒷받침하기 위하여 충전속도에 따른 최고 충전전압을 측정하여 Fig.8에 나타내었다. 전해액 규제량이 1.3ml/Ah이상일 경우에는 전해액량에 관계없이 최고 충전 전압과 충전속도와의 관계가 거의 유사하게 나타나지만 그 이하인 1.2ml/Ah의 조건에서는 충전압속도가 0.5C인 경우 최고 충전전압이 급격하게 상승하였으며 0.9ml/Ah의 조건에서는 충전전압이 5V이상으로 상승되어 충전이 거의 이루어지지 못하였다. 이런 현상은 Ni전극 충전반응식 (1)에서 알 수 있듯이 Ni전극 충전반응 중에는 OH⁻ 이온이 소모되면서 H₂O생성에 의해 Ni전극 표면의 전해액 농도가 낮아지고 확산에 의해 쉽게 농도의 평형을 이루어 농도 과전압이 작으므로 충전전압이 급격하게 증가하지 않는다. 충전 속도가 0.5C이상으로 커지는 경우에는 전극반응이 빨라지고 Ni전극 주위의 저농도 전해액이 다른 부분의 전해액과 자연적인 확산에 의해서 평형을 이루기 어려워지므로 농도 과전압이 크게 되어 충전전압이 급격하게 상승한다.¹⁴⁾ 이러한 영향은 특히 전해액이 부족한 경우에 현저하게 나타나고 전해액이 충분한 경우에는 그 영향이 작았다.

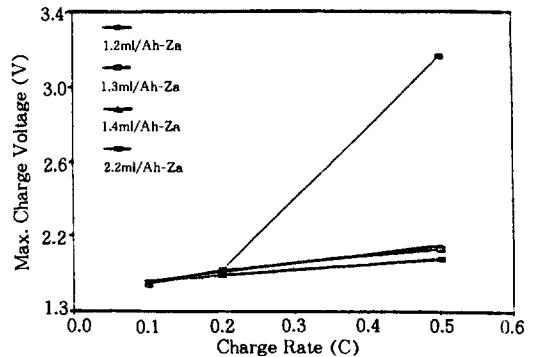


Fig. 8 Variation of maximum charge voltage and charge rate in the Ni-Zn test cell at different volume of electrolyte (Charging 90%)

따라서, 방전용량과 충전전압의 특성을 특성을 고려할 때 전해액 규제량은 최소한 1.2ml/Ah보다 많아야 하며 특히 전극과 separator를 적절하게 wetting하여 양호한 전지 특성을 얻기 위해서는 1.3ml/Ah이상의 전해액이 필요하다는 것을 알 수 있다.

3.2.2 전해액 규제에 따른 내압 특성 변화

충방전 특성의 향상을 위해 사용된 충전량의 전해액이 밀폐형 전지내압 특성에 미치는 영향을 보기 위하여 전해액 규제량에 따른 전지내압 변화를 실험하여 Fig.9에 나타내었다. 전해액량이 감소할수록 전지내압은 낮아져서 1.2ml/Ah 조건에서는 최저 0.3kg/cm²의 낮은 내압을 보였으며 전해액이 충분한 조건(2.2ml/Ah)에서는 최저 2.5kg/cm²에서 최고 6kg/cm²(충전속도 0.5C)의 높은 전지내압을 나타내었다. 이러한 결과는 3.1.3항에서 설명한 가스흡수반응에 의한 것으로서 원활한 산소 흡수 반응이 일어나기 위해서는 Ni전극에서 발생한 산소가 separator를 통과하여 Zn전극 표면과 이용하게 접촉되어야 한다. 전해액이 충분한 2.2ml/Ah조건에서는 전극과 separator를 충분히 wetting하고 잔류한 전해액이 Zn전극 표면에 다량 존재함에 따라 Ni전극에서 발생한 산소와 Zn전극 표면과의 접촉이 차단되어 Zn금속에 의한 산소흡수 반응이 억제되므로 전

지내압이 상승하게 된다¹²⁾.

반면에 전해액 규제량이 전극과 separator만을 wetting시키는 양 이하로 사용하게 되면 산소의 이동 및 Zn전극과의 접촉이 용이해져서 산소흡수 반응이 촉진되므로 전지내압의 상승이 제한되다.

Fig.10은 이러한 각 전해질 규제량에 따른 가스흡수 반응특성을 확인하기 위하여 0.1C속도로 충전한 후 방치할 경우 전지내압 변화를 관찰한 결과이다. 전해액량이 충분한 조건(2.2ml/Ah)에서는 시간이 경과함에 따라 전지내압 감소가 적어 시간당 0.07kg/cm²의 내압 감소 속도를 보인 반면에 1.2ml/Ah로 전해액량을 규제한 조건에서는 시간당 0.17kg/cm²로 내압감소가 이루어져 2시간 후에는 발생 산소가 거의 흡수되었다. 한편 1.3ml/Ah전해액량에서는 시간당 0.16kg/cm²의 압력이 감소하여 5시간 후에 산소흡수가 완료되어 양호한 흡수 특성을 보였다. Fig.11은 전해액을 충분히 사용한 경우와 규제한 경우의 충방전 Cycle에 따른 전지내압 변화를 측정된 결과로서 전해액량이 2.2ml/Ah에서는 충방전이 반복되면서 전지내압이 증가되어 10Cycle후에는 5kg/cm²의 높은 내압을 나타낸 반면에 전해액 규제량 1.3ml/Ah조건에서는 10Cycle후에도 1.7kg/cm²의 낮은 내압을 나타내었다.

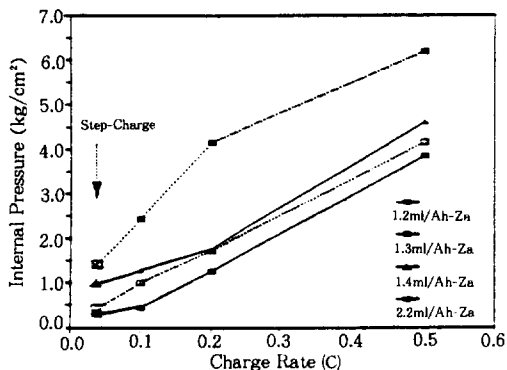


Fig.9 Internal pressure of Ni-Zn test cell as a function of charge rate at different volume of electrolyte (Charging 90%)

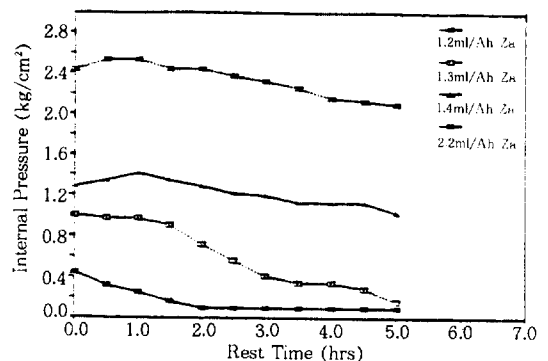


Fig.10 Decreasing of the internal pressure during the rest step (Charging 90% at 0.1C rate)

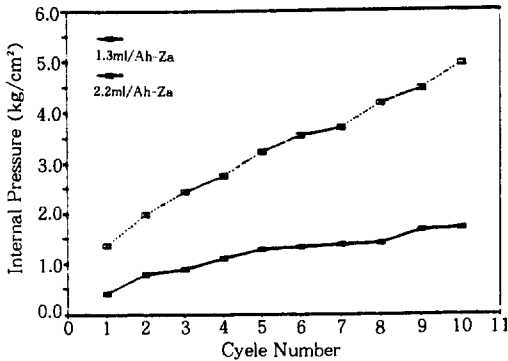


Fig. 11 Pressure build-up during cycling the sealed Ni-Zn test cell

4. 결 론

밀폐형 Ni-Zn 2차 전지는 충전시 주반응이 Ni 전극의 산화반응과 부반응의 산소 발생 반응의 효율성에 따라 그 특성이 변하므로 총 충전량을 전지 용량의 90%로 유지하고, 충전전압을 1.93~1.96V범위에서 제어하면서 충전량에 따라 충전전류를 변화시키는 step charge에 의해 충전을 실시하여 산소의 발생을 억제하고 충전효율을 향상시킬 경우 전지의 충방전 특성 및 내압 특성이 개선된다. Ni-Zn 2차 전지의 완전한 밀폐화를 위해, 발생한 산소가스를 Zn전극 표면에서 환원시켜 제거하는 가스흡수반응을 촉진시키기 위해서는 전해액량을 규제하는 방법이 효과적이거나, 이 경우 전지 충방전 특성이 저하되므로 내압 특성과 충방전 특성을 모두 만족시킬 수 있는 전해액량을 선정하여야한다. 밀폐형 Ni-Zn 2차 전지의 최적 전해액 규제량은 Zn전극의 이론 용량에 대해 1.2~1.4ml/Ah이며, 특히 1.3ml/Ah로 전해액을 규제한 조건에서 가장 우수한 특성이 기대된다.

참 고 문 헌

1. T.C. Adler, F.R. McLarnon and E.J.Cairns : J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 289
2. F. R. McLarnon : J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 645
3. A. Chankey : Proc. 25th Annu. Power Conf., Electrochemical Society, Pennington (1972)
4. 자기연 정보, 1 (2) (1992) 36
5. M.Klein : Yardney Electric Co., Handbook of Battery and Fuel Cell, McGaow-Hill Inc. (1984) 19
6. Yuasa Battery Co., Ltd. : Jpn. Pat. 60-105167 (1985)
7. Japan Storage Battery Co., Ltd. : Jpn. Pat. 89-315949 (1989)
8. Yuasa Battery Co., Ltd. : Jpn. Pat. 60-250567 (1985)
9. Sanyo Electric Co., Ltd. : Jpn. Pat. 63-131473 (1988)
10. Toshiba Corp. : Jpn. Pat. 59-10544 (1984)
11. Sanyo Electric Co., Ltd. : Jpn. Pat. 63-245870 (1988)
12. C.D.S. Tuck : Modern Battery Technology, Ellis Horwood Press (1991) 4
13. 松田好晴, 竹原善一郎 便, 電池便覽, 丸善(株) (1990)
14. Brinskey and J. R. Hodge : J. Power Sources, 5 (1975) 211
15. J.Jindra and D.Becker Roes : J. Power Sources. 45 (1993) 55
16. Sanyo Electric Co., Ltd. : Jpn. Pat. 57-117757 (1983)
17. Sanyo Electric Co., Ltd. : Jpn. Pat 58-163172 (1983)