

## Ni-Zn 전지 특성에 미치는 전해액 및 온도의 영향

이 형 복 · 두 석 광 · 박 사 인 · 정 복 환

삼성종합기술원, 신소재 응용 연구소, 2차전지팀

### Electrolyte and temperature effect on the performance of Ni-Zn battery

H.B.Lee, S.G.Doo, S.I.Park, B. H. Jung

*Materials & Devices Research Center, Samsung Advanced Institute of Technology*

Although Ni-Zn battery has high energy density, low material cost and excellent performance in the wide range of temperatures, it still has problems to be solved for EV application. The problems are short cycle life and change of quality with variation of season. In this paper, reaction mechanism in Ni-Zn battery and the factors which affect the mechanism have been studied. Firstly, density of electrolyte was studied. It was observed that a number of  $\text{OH}^-$  affects the activation potential in the Ni electrode. The longer cycle life and higher capacity were obtained when the concentration of electrolyte(KOH) was 35wt%. Secondly, the temperature effect was studied and the best result in capacity was obtained when the battery was charged at 25°C. If it is proposed to improve efficiency of EV, the battery has to be charged at the ambient temperature. And thirdly, Ni/Zn electrode has also been tested by cyclic voltammetry measurement. When the Ni electrode is tested at low temperature, more amount of  $\gamma\text{-NiOOH}$  is formed. This state caused the swelling in the Ni electrode, which lowers the battery performance. When the battery is charged at higher than 40°C, gas evaporation was accelerated and charging efficiency dropped. As the temperature rises, the more amount of Zn is soluble in electrolyte as like  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , so that the cathode and anode capacity are increased. However, the capacity of Ni-Zn battery decreased at higher than 40°C because the capacity is controlled by Ni electrode.

#### 1. 서 론

최근 산업의 급속한 발전에 비례하여 환경오염문제가 심각히 대두되었고, 이에 따라 전기자동차의 필요성이 급격히 증대되고 있다. 전기자동차의 개발은 에너지원인 전지의 특성에 의해 좌우된다 할 수 있으며, 현재 Pb-Acid, Ni-Cd, Ni-Zn, Ni-MH 등 여러 종류의 전지가 개발<sup>1)</sup> 중

에 있다. 이들중 Ni-Zn 전지는<sup>2)</sup> 높은 에너지 밀도와 출력밀도, 저가의 전극재료 및 우수한 온도특성을 지니고 있어 전기자동차의 에너지원으로 주목받고 있다.

1887년 Dun 과 Haslach가<sup>3)</sup> Ni-Zn 전지 계를 제안한 이래, 1889년 Michalowski를<sup>4)</sup> 비롯한 많은 학자들에 의해 현재까지 꾸준한 연구가 진행되고 있다. Ni-Zn 전지의 개발초기에는 충

전지 생성되는 Zn전극 활물질의 수지상 성장에 의한 전지 단락과 충전전지 Zn전극의 변형에 의한 용량감소로 전지의 수명이 짧은 문제점<sup>5-8)</sup>들이 노출되었으나, 현재 separator 및 첨가제의 개발로 수명을 향상시킨 문헌<sup>9)</sup>들이 발표되고 있다. 그러나, 전기자동차용 전지로 실용화 되기 위해서는 더욱 긴 수명의 전지개발과 계절변화에 대한 특성변화의 억제가<sup>10)</sup> 필수적이라 하겠다.

본 논문에서는 Ni-Zn 전지의 반응 mechanism 과 이 반응에 영향을 미치는 인자를 파악하여 전지 수명향상 및 온도에 의한 특성변화 억제를 위해 근본적인 개선 방향을 제시 하고자 하였다. 이를 위해 첫째, 전해액의 농도가 극판의 활성화 전위, 부반응 발생 특성, 전지수명, 용량변화 등의 전지 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 둘째, Ni-Zn 전지의 온도특성을 규명하였다. 전지의 용량을 온도를 변화시키며 측정하였고, 그 용량변화의 근본원인을 파악하기 위해 Ni극과 Zn극의 극판에 대한 Cyclic Voltammetry 실험을 행하여 온도변화에 의한 산화 환원 반응시 극판의 주반응과 부반응량 변화, Ni 극의 활물질인 Ni(OH)<sub>2</sub>의 상변화 특성, Zn 극의 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 용해도의 변화에 따른 전지특성을 관찰 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 전극제조

#### 2.1.2 Ni 전극제조

본 실험에서 사용된 Ni-Zn 전지의 Ni 전극의 활물질은 Ni(OH)<sub>2</sub>로서, 그 제조 공정은 다음과 같으며, Fig. 1에 공정도를 나타내었다.

Ni carbonyl에서 99.9% 이상의 순도를 갖는 Ni powder를 추출하여 요소와 6 : 4의 비율로 혼합한 후 roller를 이용하여 Ni 집전체(expanded metal) 위에 dry compaction 하였다. 이를 일정크기로 절단한 후 수소분위기 중의 800℃에서 30분간 소결시켜 75-80% 다공성 Ni plaque

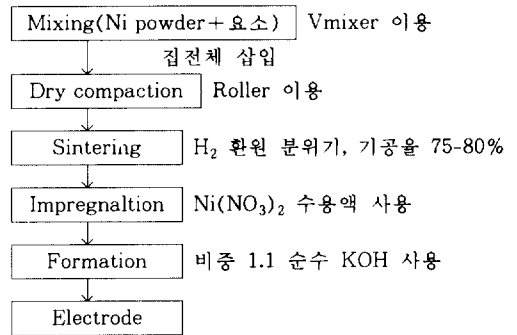


Fig. 1. Ni electrode Manufacturing Process.

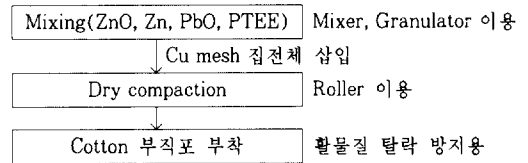


Fig. 2. Zn electrode Manufacturing Process.

를 제조하였다. Ni plaque의 기공 및 표면에 전극 활물질인 Ni(OH)<sub>2</sub>를 화학함침법으로 형성시켜 전극을 제조하였으며, 제조된 전극의 최종 porosity는 40% 정도가 되도록 함침시간을 조절하였다. 이를 다시 전극의 불순물 제거 및 활물질의 활성화를 위해 극판을 0.1C의 속도로 충전 시킨 후 세척하여 전극을 완성하였다.

#### 2.1.2 Zn 전극제조

ZnO powder를 주성분으로하는 Zn극은 건식 roll press에 의해 제조되는데 그 공정은 다음과 같으며 Fig. 2에 제조 공정도를 나타내었다.

Cd이 도금된 Cu mesh 집전체에 ZnO, Zn, PbO, PTFE, CdO powder를 86.5 : 7 : 1 : 3.5 : 2의 조성비로 혼합한 후, roller로 가압성형하여 Zn전극을 제조하였다. 전극의 활물질 탈락방지 및 전해액 함습을 목적으로 cotton 부직포를 전극표면에 부착하였다.

#### 2.1.3 전해액 제조

KOH는 Junsei chemical co.의 특급시약을

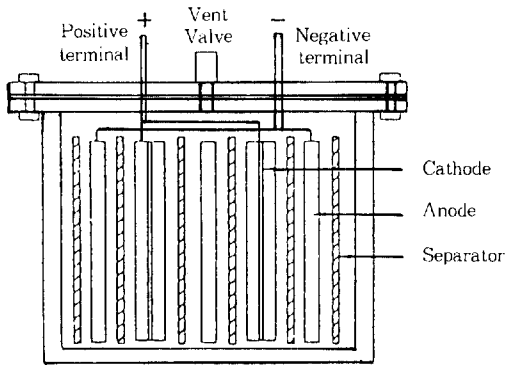


Fig. 3. Schematic view of Test cell.

사용하였고 용매로 deionized water를 사용하여 20wt%, 35wt%, 50wt%의 농도별 전해액을 제조하였다.

## 2.2 Test Cell 제조

### 2.2.1 전해액 농도 특성평가용 Cell제조 (3.5 Ah급)

전해액 농도차가 전지의 용량 및 수명에 미치는 영향을 조사하기 위해 Fig. 3과 같이 전지를 제조하였다. 40×60mm 크기의 double Ni극 2매와 같은 크기의 Zn극 3매를 사용하여 전지를 조합하였으며, 이때 cathode의 용량은 3.5Ah, anode의 용량은 10.5Ah 이었다.

조합시 전해액 함습용으로 Ni극과 Zn극을 각각 polypropylen을 사용 1층을 밀봉하였으며, Zn전착시 수지상 성장에 의한 전극 단락을 방지하기 위해 Zn극을 cellulose film을 이용하여 4겹으로 밀봉시켜 전지를 조립하였다. 순수 KOH의 농도를 20wt%, 35wt%, 50wt% 되도록 제조하여 조합된 전지에 각 농도별로 Zn극 1Ah 용량당 1.55ml를 주입한 후 24시간 이상 방치하여 전극 및 separator에 완전히 전해액이 흡수된 후 실험을 진행하였다.

### 2.2.2 온도측정용 180Ah급 전지 제조

Ni-Zn 전지가 주변 온도변화에 따라 어떠한 특성변화를 보이는지 실험하기 위해 용량이

180Ah인 전지를 제조하였다. Ni극과 Zn극의 두 극판의 크기는 165×110mm 되도록 하였으며 Double Ni극 15장과 Zn극 16장을 사용하여 2.2.1에 설명한 방법과 동일한 방법으로 Cell을 조립하였다. 이때 전해액 함습용으로 Ni극과 Zn극을 polypropylen을 사용 1층을 밀봉 하였으며, Zn 전착시 수지상 성장에 의한 전극 단락을 방지하기 위해 Zn극을 cellulose film을 이용 4층으로 밀봉하였다.

### 2.2.3 Cyclic Voltametry 측정용 전지 제조

대전극을 두께 0.2mm의 순수 Ni plate를 50×60mm의 크기로 제조하여 작동 전극에 평행 되도록 배치하였다. 작동 전극은 2.1.1, 2.1.2에서 제조된 소결식 Ni극과 paste식 Zn극을 각각 15×15mm의 크기로 절단하여 사용하였고, 두극 사이의 단락을 방지하기 위해 가스 투과성이 좋은 Cellgard 3401을 이용하여 중앙부를 분리시켰다. 측정에 사용된 기준전극은 Hg/HgO 전극을 사용하였으며, 측정시 균일한 온도 유지를 위해 항온항습조(Tabai, Japan)를 이용하였다. 전극의 전위는 Potentio-Galvanostat (Zahner Elektrik IM 5D, Germany)를 사용하여 측정하였다.

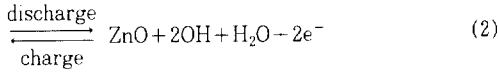
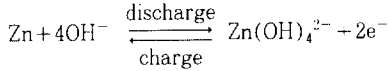
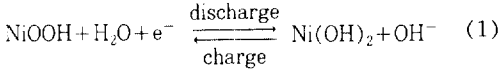
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Cell반응 Mechanism

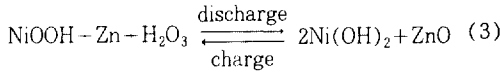
Ni-Zn전지 구성은 Ni(OH)<sub>2</sub>를 활물질로 하는 Ni극과 ZnO를 활물질로 하는 Zn극 그리고 KOH를 주성분으로 하는 전해액과 단락방지 및 전해액 함습을 목적으로 하는 separator로 구성되어 있다.

충방전시의 반응은 식 1), 2)와 같이 충전시 Ni극은 활물질에서 확산된 proton(H<sup>+</sup>)과 전해액내에서의 OH<sup>-</sup> 반응 mechanism으로 설명할 수 있으며, Zn극은 충전시 ZnO가 환원되어 용해도가 높은 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>을 형성하고 다시 Zn로

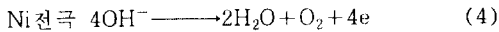
전착하는 mechanism을 나타낸다.



따라서 전체반응은 식 3)과 같다.



Ni-Zn전지의 충방전 특징은 충전중 정극에서 물이 형성되고, 방전중에 소모되어 충방전중 전해액의 농도 변화가 발생하는 특징이 있으며, 충전말기와 과충전시 부반응으로 식 4), 5)와 같이 가스가 발생한다.



그러나, 일반적으로 전지 제조시 Ni극의 용량이 전지 전체의 용량을 결정하도록 제조되기 때문에 Ni극의 용량이 Zn극의 용량보다 작으므로 Zn극이 과충전되기 전에 충전완료되어 H<sub>2</sub> 가스 발생 반응은 억제 된다.

Fig. 4는 180 Ah의 용량을 가진 전지를 C/9의 속도로 충전하였을때 부반응에 기인해 발생된 내압의 변화이다. 충전초기에는 내압변화를 거의 보이지 않고 있다가 70% 정도의 충전을 지나면서 내압상승이 시작되어 전지용량의 120%가 충전되었을때 부터는 급속하게 압력이 상승 하였다. 이는 충전이 진행되며 전압이 상승 되고 이에따라, 부반응의 발생을 초래하여 다량

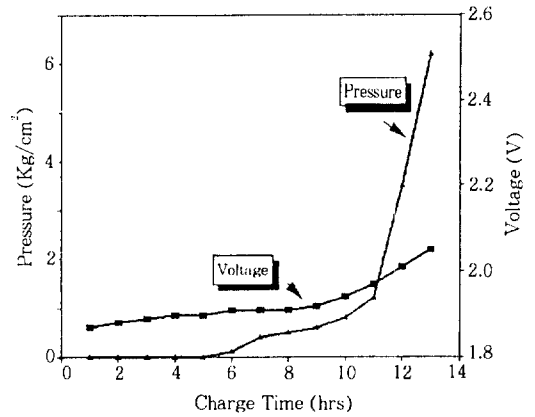


Fig. 4. Pressure and voltage vs.time curves for 180Ah cell during charging at a rate of C/9.

의 산소가 발생된 것에 기인한 것이다.

### 3.2 전해액 농도에 따른 특성

전해액 농도가 극판의 활성화 전위 및 부반응에 어떠한 영향을 주는지를 확인하기위해 KOH 농도를 20wt% (sample 1), 35wt% (sample 2), 50wt% (sample 3)로 제조하여 Fig. 3과 같이 각각의 전지를 만들었다.

전지를 측정하기 위해 이론용량을 기준으로 0.1C의 속도로 12hrs동안 충전하고 0.2C 속도로 1.2V까지 방전을 실시하여 용량을 평가 하였다. Fig. 5는 용량 평가시 충방전 시간에 따른 전지의 전압변화를 측정한 결과이며, Fig. 6는 전해액 농도별 충방전 cycle측정 그래프이다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 충전초기에는 다량의 OH<sup>-</sup>를 함유하고 있는 sample 2와 sample 3가 극판계면과 전해액사이의 반응이 원활하여 충전 전압이 sample 1에 비해 낮았다. 그러나, 충전량이 증대되면서 sample 3는 과량의 K<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>의 영향을 받아 내부저항의 증가 및 분극 현상이 발생하여 충전전압의 상승을 야기하였고, 그로인한 부반응이 촉진되어 급격한 충전효율 저하를 가져왔다. 이러한 현상은 cycle이 반복되며 충전초기에도 나타났으며, 또한, 높은 전해액 농도에 기인하여 Zn극에서 다량의 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 생

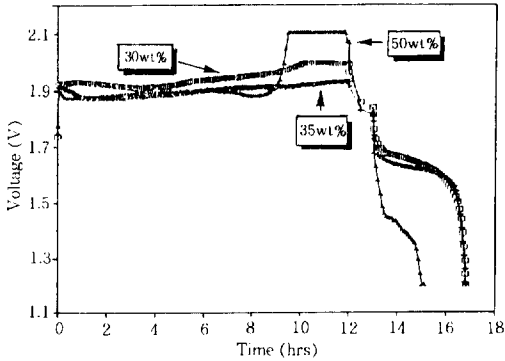


Fig. 5. Voltage vs. time curves for different concentration of electrolyte during charge/discharge.

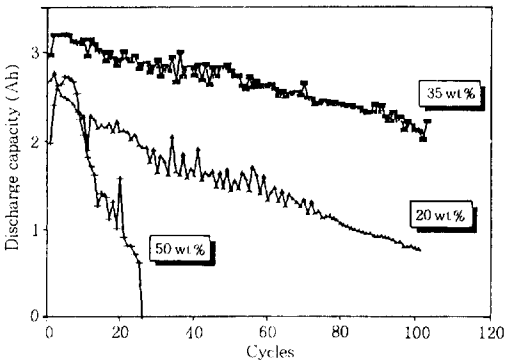


Fig. 6. Capacity vs. cycle curves in different concentration of electrolyte.

성시켰고 이어 ZnO의 석출시 발생하는 passivation layer의 형성으로 용량의 급격한 감소를 보였다. Ni극판의 표면부식 현상도 심화되어 100% DOD로 cycle을 진행하였을 경우 20 cycle을 넘기지 못하였다.

sample 1과 sample 2를 비교 하였을때 sample 1이 전해액의 전도도가 작고 정극 극판계면에서 활물질에서 확산된 proton과 반응에 사용되는 전해액내의 OH<sup>-</sup>의 부족으로 인한 내부 저항의 증가로 충전전압이 높고 평균 방전 전압이 낮았다. 이론용량 대비 100% DOD cycle이 진행되면서 sample 1은 충전 전압 상승과 더불어 가스발생이 증대되었고 극판열화 현상이 심하여

용량이 많이 저하되었다. 일반적으로 cycle 수명을 향상시키기 위하여 Zn극의 변형을 억제하고 충전중 Zn의 초과석출량을 줄이는 목적으로 KOH의 농도를 낮추는 방법이 통상적이거나 이는 용량저하를 초래하고 저하된 초기용량을 기준으로 DOD를 정하여 충방전 cycle을 수행하게 되므로 수명은 향상되나 에너지 밀도가 낮아진다. 따라서, 본 실험은 가속조건이긴하나 이론용량 대비 100% DOD cycle을 진행하였고, 그 결과 35wt% KOH 용액인 sample 2가 용량 및 수명 특성이 가장 좋은 결과를 나타내었다.

상기 원인을 확인하기 위해 2.2.2의 방법으로 Ni극을 온도 25℃에서 cyclic voltametry를 측정 한 결과는 Fig. 7의 그래프와 같다. 전해액의 농도가 높을 수록 anodic peak가 낮은 potential로 이동하는 현상이 나타났다. 20wt%의 전해액 농도를 지닌 전지는 anodic peak가 420mV 부터 발생하였고 35wt%의 전해액농도를 지닌 전지는 350mV, 50wt%의 전해액 농도 전지는 290mV부터 발생하기 시작해 전해액 농도가 높을 수록 활물질의 상전이가 쉬운것으로 확인되었다. 그러나, 전해액 농도가 50wt%인 전지는 500mV 정도 부터 발생하는 부반응의 양이 급증하였고, 극판의 표면부식이 심하여 cathode의 용량이 170 coulomb 밖에 발휘되지 못하였다. 이에 반해 전해액 농도가 35wt%인 cell은 382 coulomb 이었다. 이는 전해액 농도에 의해 제조된 cell의 용량평가시 초기용량을 비교하여 볼때 전해액농도가 50wt%의 용량이 농도 35wt%에 비해 50% 정도 작은 수준과 잘일치 하는 것을 확인할 수 있었다. 결국 전해액 농도의 실험을 통해 전압변화가 Ni 전극에서 proton 확산에 영향을 미치는 것과 같이 전해액 내의 OH<sup>-</sup>이온이 proton 확산에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.3 180 Ah Ni-Zn전지의 온도특성실험

Ni-Zn 전지의 용량이 180 Ah인 전지의 온도

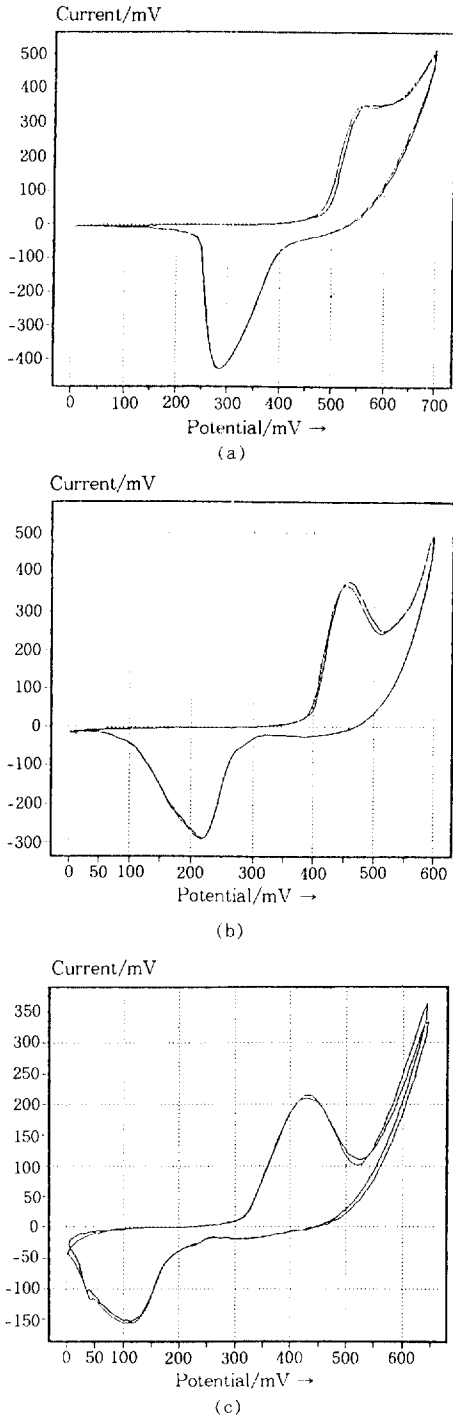


Fig. 7. Cyclic Voltammery of Ni electrode in different cocentrations of electrolyte (a) 20wt% (b) 35wt% (c) 50wt%.

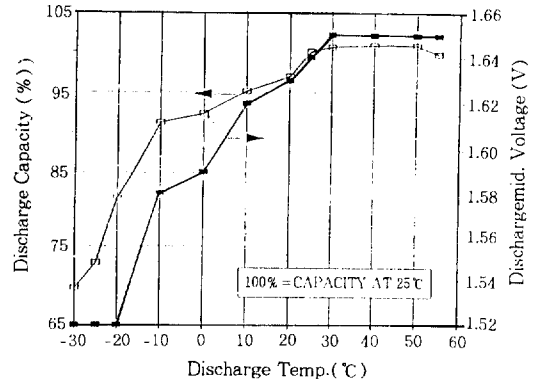


Fig. 8. Capacity of 180Ah cell at various temperatures of discharge.

특성변화 실험을 실시 하였다. 먼저 전지의 온도에 따른 방전특성을 확인하기 위해 온도 25°C, 습도 65%에서 0.1C의 속도로 12시간 충전한 후 0.2C의 속도로 온도를 변화시키며 방전실험을 하였다. 그 결과, 온도 25°C에서의 용량을 100으로 하였을때 온도별 용량변화는 Fig. 8과 같이 나타났다. 전해액을 일정농도로 하였을때 온도가 증가함에 따라 전해액 내 OH<sup>-</sup> 이온의 활동도가 증가하여 활물질에서 확산된 Proton과 극판계면에서 반응성증진 및 전해액의 전도도 증가가 원인이 되어 방전용량이 향상되었고 Fig. 9와 같이 내부저항감소로 평균방전전압이 증가하였다.

전지의 충전특성을 확인하기 위해 충전온도를 변화시키며 0.1 C의 속도로 12시간 충전한 후 25°C, 습도 65%에서 0.2C의 속도로 방전하였다. 이때 온도별 용량변화를 Fig. 10에 시간에 대한 전압변동율은 Fig. 11에 나타내었다. 시간에 대한 충전전압은 온도가 상승하며 감소하였고, 용량은 온도 25°C를 100으로 하였을 때 40°C 이후의 급격한 용량감소를 보였다. 이는 OH<sup>-</sup> 이온의 활동도 증가와 더불어 산소과전압이 같이 낮아져 부반응 촉진에 의한 충전효율 저하라고 예측된다. 저온에서의 용량저하는 Zn극에서의 낮은 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 용해도에 의한 반응 속도 저하 및 전해액의 전도도 저하와 OH<sup>-</sup> 이온의

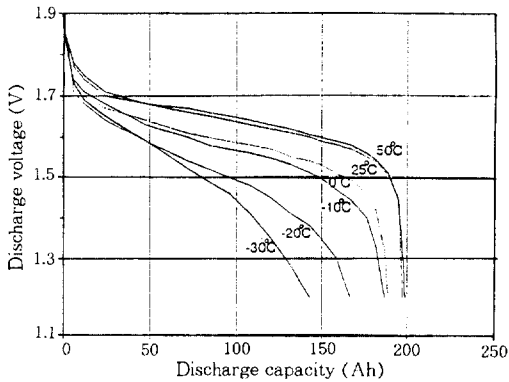


Fig. 9. Voltage curves of 180Ah cell at various temperatures of discharge.

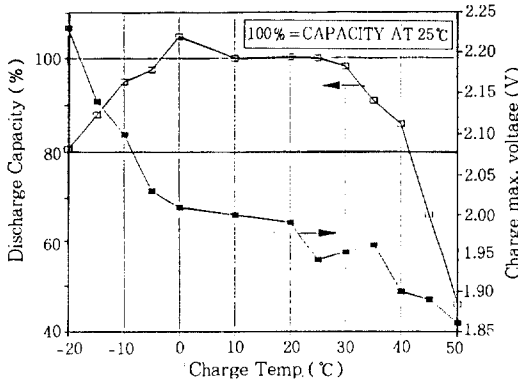


Fig. 10. Capacity of 180Ah cell at various temperatures of charge.

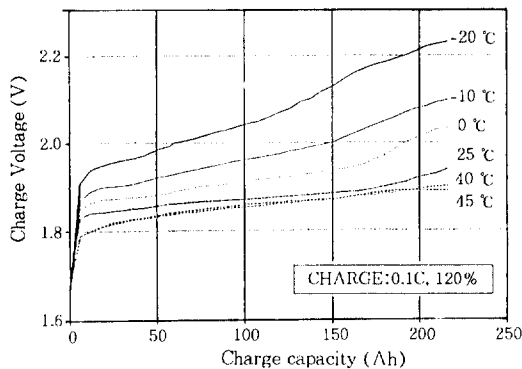


Fig. 11. Voltage curves of 180Ah cell at various temperatures of charge.

활동도 감소에 의한 Ni 극판에서 proton 확산 속도저하등 여러 원인이 복합적이라 할 수 있다.

Table 1. Charge/Discharge Efficiency for Ni-Zn battery at various Temperatures (Expectation of charge Efficiency (%) = Charge Efficiency × Discharge Efficiency)

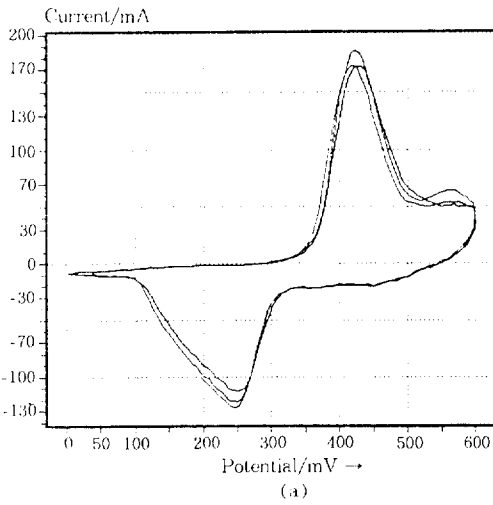
Temp.(°C)	-20	-10	0	10	20	30	40	50	Remark
Charge Efficiency (%)	80	95	103	100	100	98	95	46	discharge at 25°C
Discharge Efficiency (%)	82	91	92	95	97	100	101	101	charge at 25°C
Expectation of Charge Efficiency	66	86	93	95	97	98	96	46	Fix the Charge/ discharge Temp.

결국 일정온도에서 충방전이 진행될 경우 Table 1과 같이 예상충전효율이 나타나며, 20°C와 30°C 사이에서 충방전될 때 가장 높은 충전효율을 예상할 수 있다.

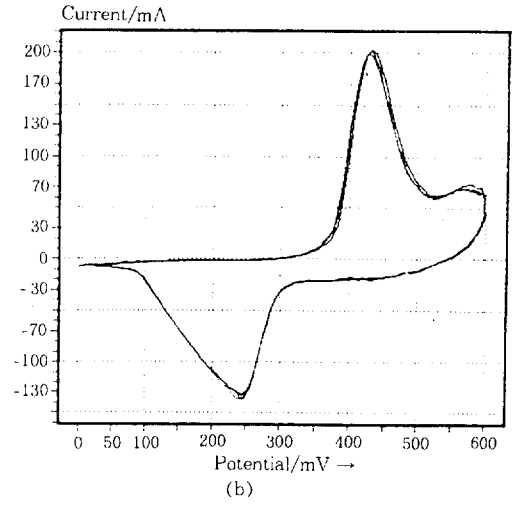
### 3.4 온도별 Cyclic Voltammetry

#### 3.4.1. Ni 전극의 Cyclic Voltammetry

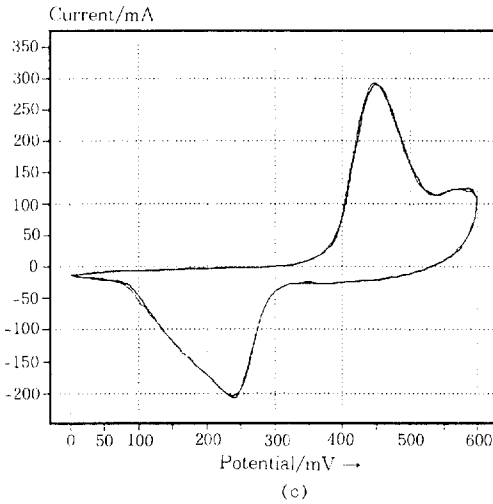
Ni 전극의 온도에 따른 cyclic voltammetry 특성을 실험하였으며 결과는 Fig. 12에 나타내었다. 실험결과 410mV 부근에서 나타난 anodic Peak는  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>가  $\beta$ -NiOOH로 상전이 된 것을 나타내며 두번째 peak는 부반응인 산소발생을 나타낸다. 저온영역에서는 부반응 peak가 나타나지 않다가 10°C 이상에서 급격히 발생하기 시작하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 온도의 상승에 따른 anodic peak와 cathode peak의 용량을 비교하여 볼 때 온도가 올라가면서 부반응이 증대하여 효율이 떨어지는 것을 알 수 있다. 그러나, working 전극의 이론용량이 290 coulomb 정도임을 감안할 때 cathodic peak을 비교하면 -20°C의 저온에서는 60% 이하의 cathodic 효율을 나타내고 있으며 고온으로 갈수록 용량이 증대됨을 알 수 있다. 저온에서의 효율저하는 전해액 전도도의 감소와 OH<sup>-</sup> 이온량의 부족으로 proton 확산을 촉진하지 못하여 반응속도가 저하됨에 기인하였다고 추측된다. 이에 앞서 실험한 Ni 전극용량의 조합전지 180Ah 전지의 온도특성과 비교하여 볼 때 저온에서의 효율저하



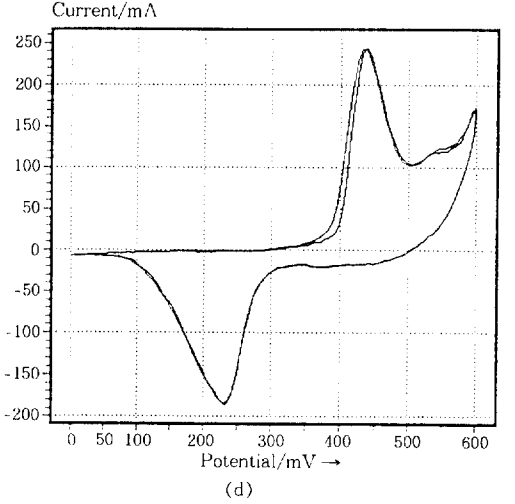
(a)



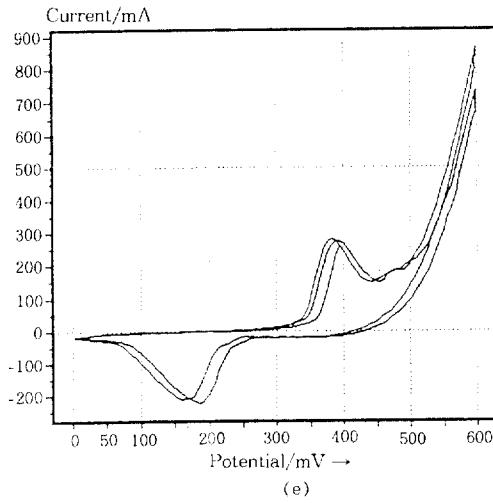
(b)



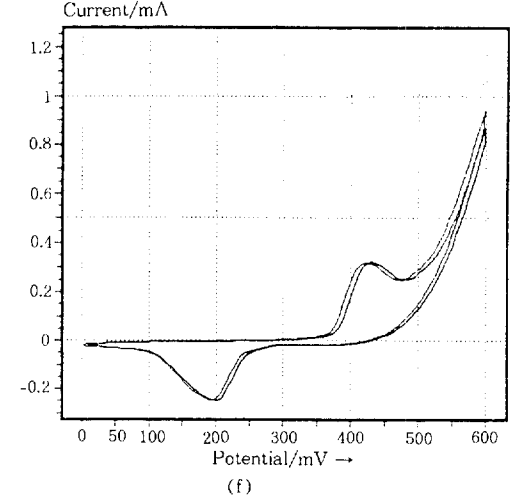
(c)



(d)



(e)



(f)



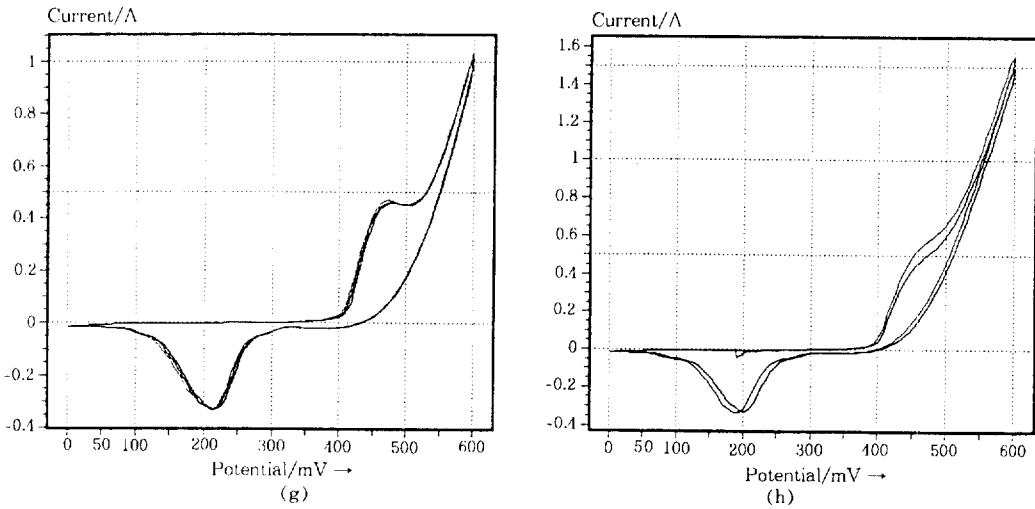


Fig. 12. Cyclic Voltammetry of Ni electrode at various temperatures. a)  $-20^{\circ}\text{C}$ , b)  $-10^{\circ}\text{C}$ , c)  $0^{\circ}\text{C}$ , d)  $10^{\circ}\text{C}$ , e)  $20^{\circ}\text{C}$ , f)  $30^{\circ}\text{C}$ , g)  $40^{\circ}\text{C}$ , h)  $50^{\circ}\text{C}$ .

Table 2. Ni electrode capacity measured by Cathodic/Anodic curves by Cyclic Voltammetry

Temp.( $^{\circ}\text{C}$ )	-20	-10	0	10	20	30	40	50
Capacity of Anodic peak(Coulomb)	220.6	243.3	385.4	359.2	1,094	1,419	1,594	2,474
Capacity of Cathodic peak(Coulomb)	208.1	226.6	350.6	244.8	284.1	303.9	367.6	353
Peak Ratio(Anodic/Cathodic)	0.94	0.93	0.90	0.68	0.26	0.22	0.23	0.14

와 온도가 상승하며 충전효율이 증가하는 현상과 잘 일치한다. 단 용량 180Ah 전지는 전해액을 규제하며 제조되었고 cyclic voltammetry 측정 전지는 flooded type으로 제조되어 전해액과다로 부반응이 많이 발생하였으므로, 전해액이 규제되었을 경우 부반응 발생은 많이 억제될 수 있다.

Ni 전극의 활물질이 충방전을 반복하며 진행되는 상변태(Phase Transformation)<sup>11-12)</sup> 과정을 Table 5에 나타내었다.

충방전과정의 주반응은 주로  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 와  $\beta\text{-NiOOH}$  사이의 proton의 확산에 의해 일어나나, 충전말기 및 과충전시에는  $\beta\text{-NiOOH}$ 가  $\gamma\text{-NiOOH}$ 로 일부 변환된다. 이  $\gamma\text{-NiOOH}$ 는 방전시  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 로 환원되고 화학변화에 기인하여  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 로 된다. 충전시 전해액내의  $\text{OH}^-$ 가  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 의 결정내부에서 확산된  $\text{H}^+$ 와 반응하여  $\text{H}_2\text{O}$ 를 생성하며,  $\text{Ni}^{2+}$ 는  $\text{Ni}^{3+}$ 로 산화되어

$\beta\text{-NiOOH}$ 를 만든다. 따라서, 충방전시 전압은 결정내의  $\text{H}^+$ 의 확산에 영향을 미친다. cyclic voltammetry를 측정할때 anodic 반응에서 전위가 높아지면  $\text{H}^+$ 의 확산 속도가 빨라지며 전해액의  $\text{OH}^-$ 와 반응이 활발해져 전류량이 증가된다. 상변화가 완료되면  $\text{H}^+$ 의 확산이 줄어들기 시작하여 peak가 생긴다. Fig. 13은 450mV 부근에서  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 가  $\beta\text{-NiOOH}$ 로 상전이되며 생긴 peak를 나타내고 그 이후 전압상승이 지속되며 과충전되어  $\gamma\text{-NiOOH}$ 로 상전이 되는 2차 peak이 510mV 부근에서 발생되었다. 이러한  $\gamma\text{-NiOOH}$ 는 저온에서 더 잘 생성되는 것으로 알려져 있으며 이를 실험하기 위해  $-10^{\circ}\text{C}$ 에서 cyclic voltammetry를 0.1mV/sec의 scanning rate로 10회 실시한후 수 분 내에 온도를  $20^{\circ}\text{C}$ 로 상승시켜 cyclic voltammetry를 측정하였으며 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 370mV 부근에서 발생된 Peak는 저온에서 충방전 과정중 다량의

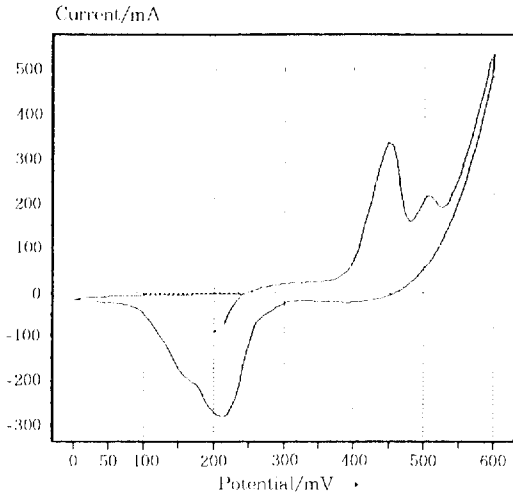


Fig. 13. Cyclic Voltammery by the phase transformation ( $\beta$ -NiOOH  $\rightarrow$   $\gamma$ -NiOOH).

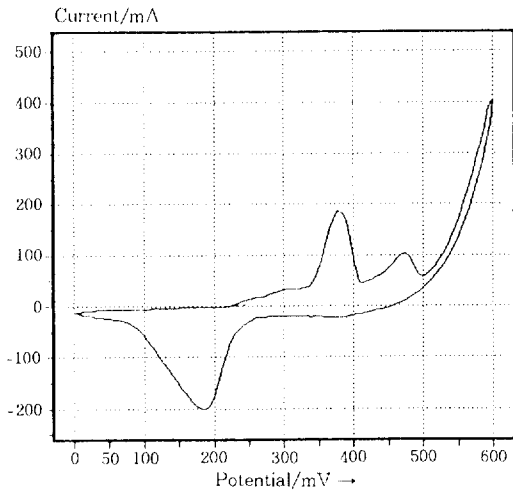


Fig. 14. Cyclic Voltammery by the phase transformation ( $\beta$ -NiOOH  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -NiOOH).

$\gamma$ -NiOOH가 생성된 후 cathodic 반응시  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>로 존재하다 anodic 반응이 진행되며 식 5)의 ⑥번 반응에 나타난  $\beta$ -NiOOH로 변하는 과정에서 생성된 peak이며 2차 Peak는  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>가  $\beta$ -NiOOH로 되며 발생된 것이다.

3.4.2 Zn 전극의 Cyclic Voltammery

Zn 전극의 cyclic voltammery의<sup>13)</sup> 실험결과

는 Fig. 15에 나타내었다. Zn 전극은 anodic 반응에서 -0.9V 부근에서 ZnO의 석출 peak가 나타나고 cathodic 반응에서 -1.2V 근방에서 Zn 전착반응이 나타났다. 또한, 첨가제로서 극판에 함유된 있는 CdO가 anodic peak로 -0.5V 부근에서 석출되고 cathode 반응시 -0.65V 부근에서 Cd 전착 peak가 미세하게 관찰되었다. 온도가 상승하며 ZnO가 KOH에 대한 용해도가 높아져 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 생성량이 많아져, cathodic peak와 anodic peak의 전체 용량도 증가되었으며, Table 3에 나타내었다. Cell에서 충전에 해당하는 cathodic peak의 용량이 anodic peak의 용량보다 적은 이유는 초기 극판재조시 7% 정도 첨가된 순수 Zn powder에 의해 생성되었기 때문이다.

Cyclic voltammery를 측정할때 극판의 열화 현상에 의한 실험 편차를 줄이기 위해 Zn극을 교환사용하였으며 0 ℃ 이하와 10 ℃ 이상에서 각각 새로운 sample을 사용하였는데, 이로인해 온도 0℃와 10℃에서의 용량차이가 발생하였다.

4. 결 론

본 실험을 통하여 Ni-Zn 전지반응에 영향을 미치는 인자를 파악하였고, 전지 수명 향상과 온도에 의한 특성 변화 억제를 위한 개선 방향을 제시 하였으며, 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ni-Zn 전지는 충전 속도에 따라 차이는 있으나 전지 용량의 70 %이상 충전되기 시작할 때 부반응 발생이 증가하고 전지 내압이 급속히 증가한다. 따라서, 전기자동차용 전지로 사용되기 위해서는 부반응 발생을 억제 시키고 충전시간을 단축시켜야 하므로, 초기 70%정도는 고율 충전을 시키고 충전 말기에는 저율로 충전을 하여야 한다.

2) Ni 전극의 proton 확산 속도는 두극의 전위와 전해액 내의 OH<sup>-</sup>의 농도에 의해 좌우된다.

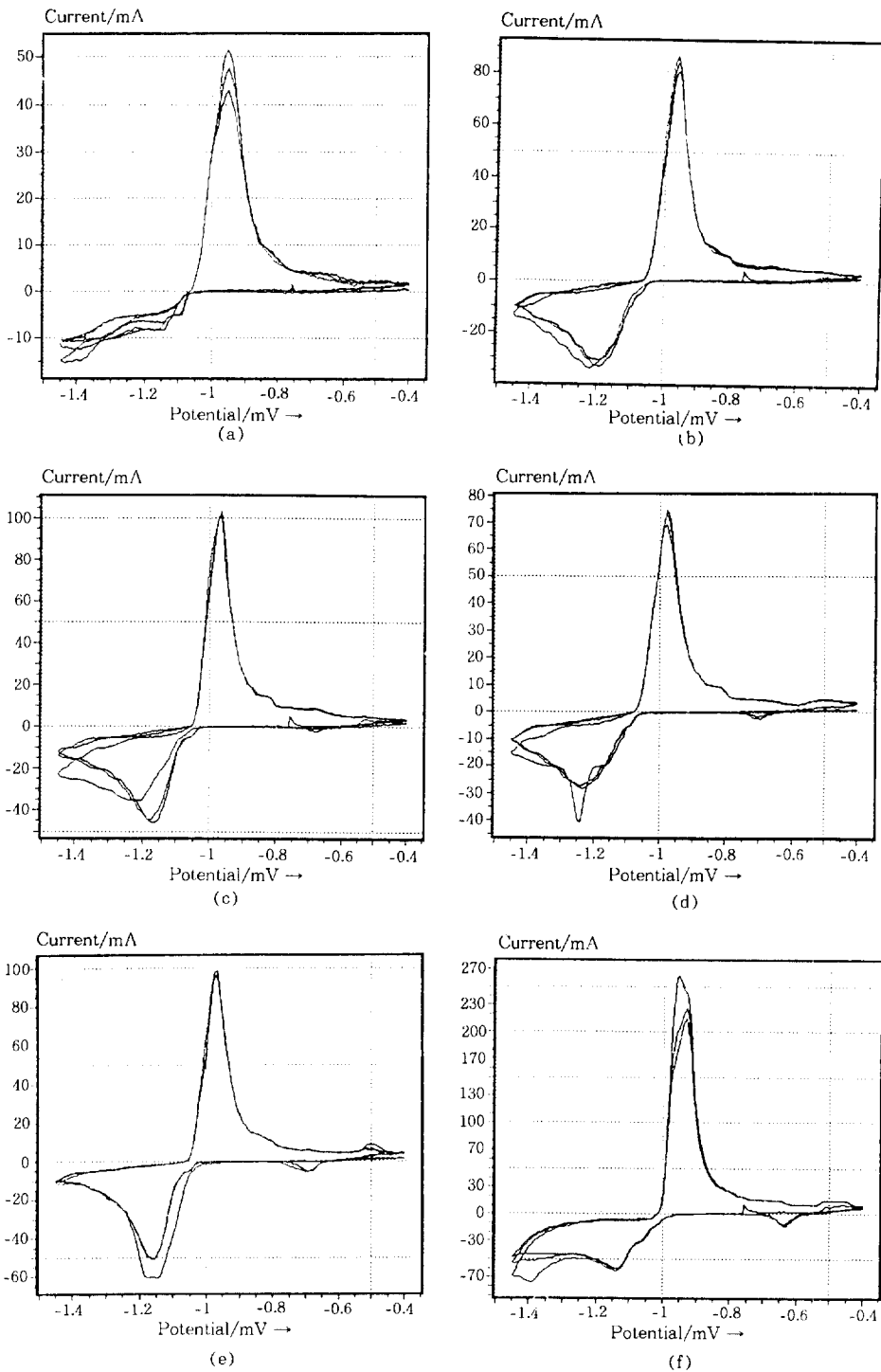


Fig. 15. Cyclic Voltammetry of Zn electrode at various temperatures a) -20°C b) -10°C c) 0°C d) 10°C e) 25°C f) 50°C.

Table 3. Zn electrode capacity measured by Cathodic/Anodic curves of Cyclic Voltammetry

Temp.(°C)	-20	-10	0	10	25	50
Capacity of Anode (mCoulomb)	738	1,076	1,300	964	1,203	2,753
Capacity of Cathode (mCoulomb)	584	921	1,182	841	1,109	2,659

3) Ni-Zn 전지의 전해액 농도는 순수 KOH 35wt%일 때 가장 좋은 충방전 특성을 나타낸다. 50wt% 농도에서는 Ni 극판의 부식과 부반응 발생이 증대되어 충전효율이 절반 이하로 떨어지며, 20wt% 농도에서는 Ni 극판의 상변화 potential이 증가하여 활물질의 활성화가 힘들어져 충전효율이 저하된다.

4) Ni-Zn 전지는 25 °C에서 충방전 하였을 때 가장 좋은 특성을 나타낸다.

5) Ni-Zn 전지를 저온에서 충전을 할 경우  $\gamma$ -NiOOH가 다량 생성되어 전지 수명에 많은 악영향을 주며, 고온에서 충전 할 경우는 부반응 발생에 따른 충전효율 저하를 가져온다.

6) ZnO를 활물질로 하는 Zn극은 온도가 상승하면서 극판에서 용해되는  $Zn(OH)_4^{2-}$ 의 량이 증가하고 이에 따라 전지반응시 cathodic, anodic 용량도 증가한다.

## 5. 참 고 문 헌

1. 電氣自動車の 時代, Yomiuri Shimbun-sha (1991) 143.
2. D. Linden, Handbook of Batteries and Fuel Cells, McGraw-Hill Co. (1984) 19-1.
3. German Patent 38, 383 (1887)
4. J. McBreen and E. J. Cairns, Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng., 11 (1878) 273.
5. R. E. F. Einerhand and W. Visscher, J. Electrochem. Soc., 138, 1 (1991).
6. J. Jindra, J. Power Sources, 37 (1992) 297.
7. A. Duffield, Modern Battery Technology, Ed. Clive D. S. Tuck, Ellis Horwood Ltd. (1991) 452.
8. J. OM. Bokris and A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2, (1977).
9. T. C. Adler, F. R. McLarnon and E. J. Cairns, J. Electrochem. Soc., 140, (1993) 289.
10. M. Oshitani, Y. Sasaki, K. Takashima, J. Power Sources, 12 (1984) 219.
11. M. Oshiko, T. Takayama, K. Takashima and S. Tsuji, J. Applied Electrochemistry 16 (1986) 403.
12. R. S. Guzman, J. R. Vilche and A. J. Arvia, J. Applied Electrochemistry 9 (1979) 321.
13. M. G. Chu, J. McBreen and G. Adzic, J. Electrochem. Soc., 128, 11, (1981) 2281.
1. 電氣自動車の 時代, Yomiuri Shimbun-sha