

## 산업용 밀폐형 니켈수소전지의 전극 제조 및 전기화학적 특성

안양임<sup>†</sup> · 김세환<sup>†</sup> · 조진훈<sup>†</sup> · 김호성<sup>\*\*,\*</sup>

<sup>†</sup>아이비티(주), <sup>\*\*</sup>한국생산기술연구원

(2008년 10월 31일 접수 : 2008년 11월 17일 채택)

## Electrode Fabrication and Electrochemical Characterization of a Sealed Ni-MH Battery for Industrial Use

Yang Im An<sup>†</sup>, Sae Hwan Kim<sup>†</sup>, Jin Hun Jo<sup>†</sup>, Ho-Sung Kim<sup>\*\*,\*</sup>

<sup>†</sup>IBT Co., Ltd, 971-17, Weolchul-dong, Buk-Gu, Gwangju, 500-460, Korea

<sup>\*\*</sup>Korea Institute of Industrial Technology, 1110-9, Oryong-dong, Buk-Gu, Gwangju, 500-480, Korea

(Received October 31, 2008 : Accepted November 17, 2008)

### 초 록

산업용 밀폐형 니켈수소전지에 사용되는 수산화니켈 및 수소저장합금 전극에 대해 반쪽전지 시험에 의한 전기화학적 특성을 조사하고, 대용량 밀폐형 니켈수소전지를 제작하여 전지의 충전 효율 및 내압 특성에 대해 평가하였다. 전기화학적 특성 실험은 전지의 충방전 사이클에 따른 전지 내압 상승 억제율 목표로 수산화니켈 전극 및 수소저장합금 전극에 대해 전위주사법을 이용하여 수행하였다. 전위주사법 실험 결과, 수산화니켈 전극의 프로톤 산화 환원 반응 양태, 산소 발생 거동, 그리고 수소저장합금 전극의 수소화 반응 특성을 명확히 파악할 수 있었다. 또한 산소 과전압이 높은 수산화니켈 분말과 수소 활성화 특성이 우수한 수소저장합금 분말을 사용하여 제작한 130 Ah 니켈수소전지의 충전 효율은 1 C 전류로 충전 시 98% 수준이 얻어 졌으며 과충전 시 전지 내압이 4 atm 이하로 유지됨을 확인하였다. 그리고 충방전 사이클에 의한 전지 보존 용량도 약 400 사이클에서 약 95% 수준으로 그 특성이 우수함을 알 수 있었다.

**Abstracts :** Electrochemical studies were performed by a half-cell test for the nickel hydroxide (cathode) and hydrogen storage alloy(anode) electrodes for the sealed Ni-MH batteries applicable to industrial use. The electrodes were fabricated and checked a charge efficiency and an internal pressure of the battery during charge-discharge cycling. In order to reduce the internal pressure of the sealed Ni-MH battery, cyclic voltammetry (CV) were performed on the electrodes of nickel hydroxide(cathode) and hydrogen storage alloy(anode), respectively. The results of the test showed clearly the oxidation/reduction and oxygen evolution reaction in a nickel hydroxide electrode and the hydrogenation behavior of a hydrogen storage electrode. The sealed Ni-MH battery of 130Ah was fabricated by using nickel hydroxide of a high over-voltage for an oxygen gas evolution and hydrogen storage alloy of a good performance for activation. The battery showed a good characteristics such as a high charge efficiency of 98% at 1 C charge current, a low level internal pressure of 4 atm on a continuous over-charging and a large preservation capacity of 95% at 400 cycle.

**Keywords :** Ni-MH battery, Nickel hydroxide, Hydrogen storage alloy, Internal pressure, Over-charging.

\*E-mail: hosung42@kitech.re.kr

## 서 론

최근 에너지 및 환경 문제 해결을 위해 에너지 절약 및 CO<sub>2</sub> 감축이 절실하게 요구되고 있고 전지 분야 역시 친환경 및 자원 절약형 전지에 관한 연구에 관심이 집중되고 있다. 지금까지 이차 전지로는 연축전지와 니켈카드뮴 축전지가 주로 사용되어 오고 있는데 연축전지는 상대적으로 저가인 반면 온도 및 수명 특성이 취약하고, 니켈카드뮴 축전지는 온도 및 수명 특성이 우수한 반면 상대적으로 고가이고 설치 면적이 큰 단점을 가지고 있다. 두 전지 모두 폐전지를 적정 처리하지 않을 경우 중금속에 의한 심각한 환경 및 공해 문제를 유발할 수 있다.

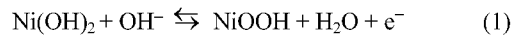
따라서 온도 및 수명 특성이 우수하고 상대적으로 저가이며 고에너지 밀도 및 환경 친화적 제품으로서의 대체가 요구 되고 있다. 이를 해결할 수 있는 전지로는 니켈수소전지, 리튬이온전지, 리튬폴리머전지 등을 들 수 있으나, 이중 에너지 밀도가 높아 소형 모바일용으로 사용되고 있는 리튬계열의 전지는 리튬의 안전성 문제 때문에 현재까지 본격적으로 HEV용 및 산업용 전지로는 상용화에 이르지 못하는 실정이다. 그러나 최근 니켈-수소전지는 HEV용 뿐만 아니라 각종 산업용 전지로서 급격히 시장이 증가되고 제품이 고급화 되면서 소형 경량화, 그리고 전지의 밀폐화 및 무보수화를 요구 받고 있다. 일반적으로 니켈-수소전지는 정상적인 충전방전에 의해 발생하는 수소 및 산소가스가 전지내에서 충분히 재결합하는 설계로 구성되어 있다. 그러나 최근 전지사용 요구조건이 다양화 되고 급속 충전 및 과충전되는 조건하에서 장기간 방치되는 환경에서도 우수한 전지성능 및 무보수화를 요구하고 있다.<sup>1,4)</sup> 따라서 니켈-수소전지는 충전 사이클, 급속충전 그리고 과충전 등에 의해 음극 활물질이 양극에서 발생하는 산소에 의해 산화되어 부식되고 결과적으로 수소 가스의 흡착 성능 및 충전 효율이 저하하는 것으로 알려져 있다. 그리고 이로 인하여 전지내부에 수소 가스 압력이 상승하고 가스 벤트에 의해 전해액이 손실되어 종국적으로 전지의 방전 전압 및 수명 저하로 연결되는 것으로 알려져 있다. 그리고 과충전 및 충전말기에 양극 활물질에서는 산소과전압이 감소하여 산소 발생이 급격히 증가하고, 특히 충전말기에서는 비교적 온도가 급격히 증가하여 충전효율이 극도로 저하 하는 특성으로 활물질 이용률이 크게 감소하게 된다. 이와 같이 니켈-수소전지의 충전효율 개선에 의한 전지 밀폐화를 실현하기 위해서는 전지의 음극과 양극을 구성하는 활물질의 전기화학적 산화 및 환원 거동에 대한 특성 분석을 바탕으로 전지의 충전 효율 및 밀폐화 특성이 개선 될 수 되도록 전극 활물

질의 특성을 제어 할 필요가 있다.<sup>5)</sup>

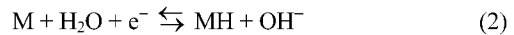
현재 산업용 대용량 니켈수소전지는 배기형(opened type)과 밀폐형(sealed type)으로 크게 분류되어 사용되고 있으며, 국내에서는 배기형으로 800 Ah까지 상용화 되어있고, 밀폐형으로는 HEV, AGV 등에 100 Ah 이하의 소용량 제품에 국한되어 상용화 되어 있다. 그러나 배기형의 경우 액고갈이 지속적으로 발생하기 때문에 소비자가 원하는 유지보수 주기를 위하여 충분한 액을 저장할 수 있도록 설계하기 때문에 전지가 크고 무거운 시장 확대에 제약을 받고 있으며, 밀폐형 전지는 아직 국내기술로 상용화가 불충분한 상태이다. 이를 해결하기 위해서는 밀폐형 니켈수소전지에 적합한 전극 및 소재 개발이 요구된다.

일반적으로 니켈수소전지는 음극에 수소저장합금(M), 양극에 수산화니켈(Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH)이 사용된다. 격리판에는 내알칼리성의 나일론 부직포, 폴리프로필렌 부직포 등이 사용된다. 또한 전해액에 이온도전성이 최대가 되는 5-8M KOH 수용액이 사용된다. Fig. 1은 이러한 소재를 적용한 니켈수소전지의 충전방전 모식도를 보여주며, 일반적으로 양극과 음극에서의 충전방전 반응은 다음식 (1), (2), (3)과 같다.<sup>5-8)</sup>

양극 반응



음극 반응



전반응

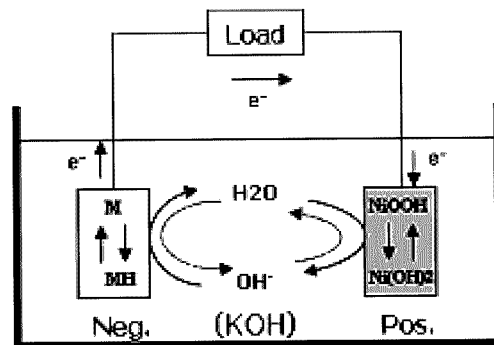
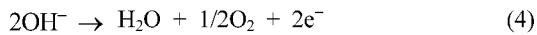


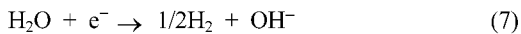
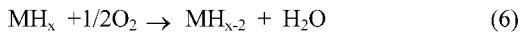
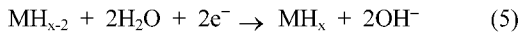
Fig. 1. Principle of Nickel-Metal Hydride Battery.

그리고 니켈수소전지는 최적 설계(음극 비율 조정 등)에 의해 이론적으로는 (4)식에 의해 양극에서 산소 가스가 발생하지만 과충전 후에도 식(6) 같은 재결합 반응에 의해 과충전 반응이 제어되는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup>

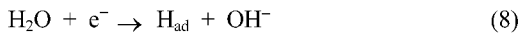
양극 반응



음극 반응



수소화 반응



음극에서는 식(5)와 같이 물분해에 의해 수소화물  $MH_x$ 를 형성하고 양극에서 발생한 산소 가스는 식(4)에 따라 격리판을 통과해서 음극으로 이동한다. 그리고 최종적으로 식(6)에 따른 화학반응에 의해 물로 환원된다. 즉 식(6)에 의한 물 소비 반응에 따라 발생하는 산소 가스에 기인한 전지의 내압 상승은 어느 정도 억제 될 수 있으나, 보다 높은 전류로 과충전 시키면 음극에서는 식(7)에 의해 수소 가스가 발생하는 것으로 보고되고 있다.<sup>5)</sup> 또한 니켈수소전지의 음극에서의 전기화학적 수소저장 반응 및 발생 반응에 대한 메카니즘은 식 (8), (9)에 의해 기술된다. 즉 전기화학적 수소저장 반응은 식(8)과 같이 합금표면에 대한 수소원자의 흡착 반응(Volmer reaction)에 의해 촉진되지만, 식(9)과 같이 흡착원소가 합금의 벌크 방향으로 확산 반응이 빠르게 일어나지 않으면, 식(10)과 같이 금속표면에서 재결합 반응에 요구되는 수소량 보다 많은 가스가 발생(Tafel reaction)하게 되어 전지의 내압상승을 증가 시키는 원인이 되고 있다.

이상과 같이 니켈수소전지 시스템은 과충전시에 양극에서 산소가 발생하고 음극에서 산소 가스가 소비되므로 원리적으로 전지의 내압상승이 억제되어 밀폐화가 가능

한 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 그러나 니켈수소전지를 HEV 용 및 산업용에 효과적으로 활용하기 위해서는 급속 충전 및 장기간 충전상태 모드에서도 가스 발생에 의해 내압 상승 및 전해액이 감소하는 문제가 해결되어야 한다. 즉 전지의 과충전에 의해 전지 성능 감소 및 유지 보수비용이 크게 상승하여 제품 경쟁력이 저하하게 된다.

본 연구에서는 산업용 대용량 니켈수소전지로서 고성능 특성을 유지하면서 과충전 모드에서도 전지 내압이 억제되어 무보수형으로 밀폐화가 가능하도록 하는데 있다. 이러한 목적을 달성하기 위해서는 니켈수소전지의 충전 특성 및 과충전시에 산소 및 수소 가스 발생이 억제될 수 있도록 전극소재에 대한 전기화학 특성평가를 실시하고, 제작된 대용량 니켈수소전지에 대하여 전지충전 특성 및 내압특성 등에 대한 전기화학적 평가를 실시하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 충전특성이 우수한 밀폐형 니켈수소전지를 산업용 대용량(130 Ah Fig. 2)으로 제작하기 위하여 전극 활물질에 대한 물성 및 전기화학적 특성을 평가하였다. 집전체는 Ni-Form(기공도 110 ppi, 밀도 500 g/m<sup>2</sup>)을 사용하여 페이스트식으로 제작하였으며 전해액은 6 M KOH 수용액을 사용하였다. 양극 활물질은 코발트로 표면처리 한 수산화니켈 분말을 사용하였고, 음극 활물질은 La-rich 수소저장합금을 사용하였다. 본 시작품은 세퍼레이터를 양극에 적용하였고 폴리프로필렌 세퍼레이터(sulfonated PE)를 사용하였다. 또한, 충전전에 의한 극판 팽창으로 인한 전조 변형을 막기 위해서 SUS 304재질의 케이스를 사용하였고, 내부압에 의한 전지 폭발을 막기 위한 안전 벤트를 적용하여 전지를 제작하였다.

대용량 밀폐형 니켈수소전지용 니켈 양극을 제작하기

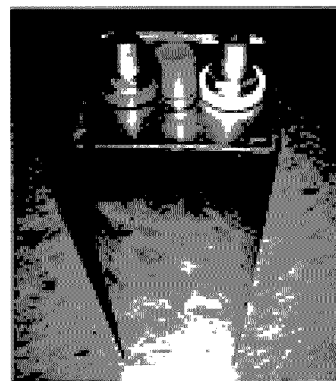


Fig. 2. Ni-MH Battery(130Ah).

**Table 1. Physical and chemical properties of nickel hydroxide**

항 목	분석치	
	Sample #1	Sample #2
Ni(%)	53.4	53.8
Co(%)	5.5	5.11
Coated Co(%)	4.1	-
Zn(%)	3.5	3.44
Grain Size( $\mu\text{m}$ )	9.9	11.42
Density(g/cc)	2.29	2.17

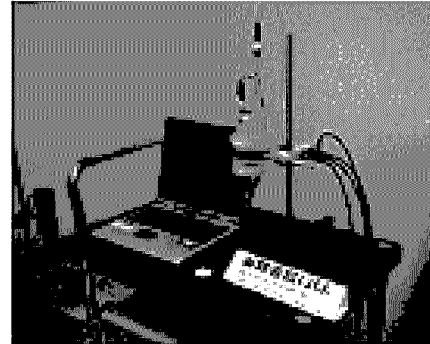
위해 Ni-foam 집전체에 슬러리(수산화니켈 분말+binder+첨가제)를 도포하고 건조 및 롤링 공정에 의해 의한 전극을 제작(두께: 0.6 mm)하고, 음극은 양극과 동일한 구조의 Ni-foam 집전체에 슬러리(MH alloy분말+binder+첨가제)를 도포하고 건조 및 롤링 공정에 의해 전극을 제작(두께: 0.3 mm)하였다.

본 연구에서는 대용량 니켈수소전지의 충전 효율 향상에 의한 전지 내압특성을 향상시키기 위해 양극에 물성 및 조성이 다른 수산화니켈 분말에 대해 각각 전기화학적 산화환원 거동을 Half-Cell에 의해 검토하였으며 실험에 사용된 활물질의 주요 특성을 요약하면 Table 1 과 같다.

또한 음극에 사용되는 수소저장합금은 Sample #1(JMC,  $\text{LmNi}_{3.99}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.29}$ ,  $D50=35\mu\text{m}$ )과 Sample #2(JMC,  $\text{LmNi}_{4.09}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.41}$ ,  $D50=50\mu\text{m}$ )에 대해 전기화학적 수소화 거동 및 속도론적 반응성에 대해 평가하였다.

Half-cell에 의한 전극의 전기화학 측정은 Fig. 3과 같이 상온에서 3극식의 개방 전극을 사용하였으며, 대극에는 Pt Plate 전극, 참조전극에는 수은전극(Hg/HgO/5 M KOH)이 각각 사용 되었으며 전기화학 측정(CV, Cyclic Voltammetry 등)에 사용된 장치로서 Potentiostat-Galvanostat (Solatron, 12608 W)을 사용되었다.

또한 상기 Half-Cell 실험에 의해 최적화된 전극을 사용한 130 Ah급의 대용량 니켈수소전지의 전기화학적 성능 평가 및 충전에 따른 전지 내압 측정에는 전지 충방전-압력측정 장치(아빈코리아, BT2000)를 사용하였다. 즉 전지내압 시험 장치는 자동압력센서가 부착된 압력 측정 장치를 전지 벤트부에 체결하여 셀 내부의 압력을 충방전 사이클과 시간에 따라 측정하였다. 일반적인 과충전 시험조건은 1.0 C의 충전전류로 150%충전, 10분의 휴지시간을 거쳐 1.0 C의 방전전류로 방전 종지전압 1.0 V까지 방전하였으며, 안전을 위하여 4.5 atm의 압력 종지전압을 설정하였다. 그리고 양극의 활물질 이용률을 평가하기 위해, 양쪽 전극에 대해 단위셀을 제작하고 전해리로 전해액에 12시간 침적 후 60°C 챔버에서 72시간동안 에이징(Aging)을 진행하였

**Fig. 3. Half-Cell Test System.**

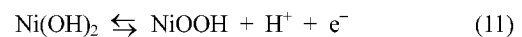
다. 평가방법은 제작된 양극을 5시간을 전류로 7시간 30분 동안 충전하였고, 방전은 5시간을 전류로 셀당 1.0 V까지 방전시키고 충방전 실험은 모두 4회 반복하였다. 음극의 활물질 이용률 평가는 양극의 평가 방법 및 전처리 공정과 동일하게 실시하였다.

### 3. 결 론

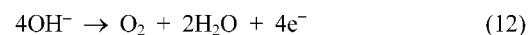
#### 3.1. 전극 제조 및 Half-Cell 특성 평가

산업용 대용량 니켈수소전지용으로 제작된 양극 및 음극의 전기화학적 산화환원 반응 및 산소 발생 거동을 검토하기 위해 Half-Cell 에 의한 전위주사법(CV: Cyclic Voltammetry)으로 전기화학적 측정을 실시하고, 전극 활물질의 이용률을 분석하기 위해 충방전 사이클에 따른 활물질 g당 전기 용량(mAh)을 평가하였다.

수산화니켈 양극에 대한 CV 실험은 Sample #1과 Sample #2를 작용전극으로 하여 각각 5 M KOH 용액에서 전위 주사속도 0.5 mV/s로 수행하였으며 Fig. 4 에 양극에 대해서 얻어진 CV 실험결과를 보여주고 있다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 Sample #2 전극에 대해서 프로톤 산화 환원 반응과 산소 발생 반응(OER)이 명확하게 나타나고 있다. 즉 0.45 V와 -0.25 V의 2 개의 피크는 수산화니켈의 프로톤 산화 및 환원 반응 전위를 보여주고 있으며 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>9-11)</sup>



그리고 산소 발생 전위로서 약 0.55 V 부근에서부터 산소발생이 본격적으로 증가하고 있고 이것은 다음과 같은 반응식으로 나타낸다.



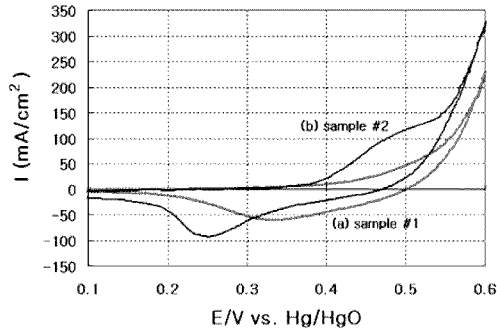


Fig. 4. Cyclic voltammograms of sample #1 (a) and sample #2 (b) for nickel hydroxide electrode in 5M KOH solution.

일반적으로 수산화니켈 전극은 전지 온도가 증가하면 산소과전압이 감소하기 때문에 식(11)에 따라서 산소 발생 반응이 급격히 증가하게 되고 충전효율이 저하하여 방전용량이 감소한다고 판단 된다.

Sample #1 전극의 CV 그래프는 Sample #2 전극에 비해 프로톤 산화거동 및 산소발생이 분리되지 않고 있지만, 매우 가역적인 거동을 하고 있고, 산소 발생 전위가 보다 (+)방향으로 이동하여 산소 과전압이 보다 높은 특성을 보여주고 있으며, 프로톤 환원 전위도 Sample #1에 비해 약 0.1 V 정도 (+)방향으로 이동하여 전지의 방전 전압이 증가하는 특성을 보여주고 있다. 또한 충방전 사이클에 따른 활물질 g당 용량 (mAh)을 비교하면 Sample #2 (56 mAh/g)은 Sample #1 (92 mAh/g)의 약 60% 수준을 보여 주고 있어 상기 전기화학적 반응성과 일치하는 결과를 보여주고 있다.

수소저장합금 음극에 대한 CV 실험조건은 전극 제조시 Sample #1(D50 = 35)과 Sample #2(50)에 대해 각각 5 M KOH 용액에서 주사속도 1.0 mV/s로 전위 범위 -0.2 V ~ -1.1 V 구간에서 수행하였으며, Fig. 5에 CV 결과를 보여주고 있다.

그림에서 알 수 있듯이 약 -0.9 V에서 수소 흡장(환원) 반응이 시작되어 -1.1 V 까지 수소흡장 및 수소가스 발생 반응이 있음을 알 수 있으며, Sample #1이 Sample #2에 비해 보다 높은 수소 흡장(환원) 전류 특성을 보여주고 있다. 또한 수소 방출(산화) 반응에서 Sample #1은 -0.78 V로 Sample #2의 -0.75 V에 비해 보다 (-) 방향의 전위에서 산화 반응이 발생하므로 전지의 충방전에서 수소 흡방출 속도가 빨라 고출특성에 기여 할 것으로 판단되며, 수소저장합금 표면에서의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>12)</sup>

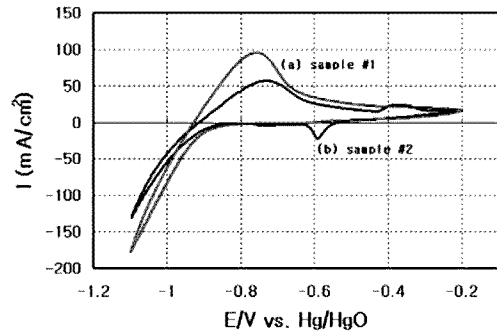
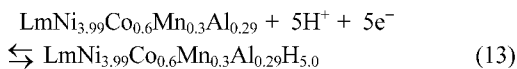


Fig. 5. Cyclic voltammograms of sample #1 (a) and sample #2 (b) for metal hydride alloy electrode in 5M KOH solution.

즉, CV 결과에 의해 Sample #1이 Sample #2에 비하여 더 우수한 가역성과 속도론적 반응성을 보여주고 있고, 활물질 이용률에 있어서도 5cycle에서 Sample #1 (95%)이 Sample #2(90%)에 비해 더 우수함을 확인하였다. 이는 Sample#1의 합금의 조성 및 활물질의 입자 크기에 기인하는데 Sample #1의 Co 조성과 상대적으로 조밀한 합금 입자 크기가 활성화 거동에 영향을 미친 것으로 판단된다.

### 3.2. 대용량 니켈수소전지의 충전 및 내압 특성

산업용 대용량 니켈수소전지(130 Ah)의 성능 및 과충전에 따른 전지 내압 특성에 대한 연구를 수행하기 위해, 4.1절에서 산소 과전압이 높고 가역성이 우수한 수산화니켈 전극(Sample #1) 조성과 수소 산화/환원 반응성이 우수한 수소저장합금 전극(Sample #1) 조성을 적용한 대용량 밀폐형 니켈수소전지를 제작하여 전기화학적 평가를 실시하였다. Fig. 6은 130 Ah 용량으로 제작된 니켈수소전지에 대하여 상온에서 0.2 C 전류로 6.5시간 충전(130%) 하고, 5시간을 전류(26A)로 용량 실험을 한 결과 160 Ah의 용량이 얻어졌으며, 0.2 C (26A), 1 C(130A), 2 C(260A), 3 C(390A)의 전류로 방전을 조건에 따른 용량실험을 실시하여 종지전압 1.0 V 까지 방전 실험을 실시 한 결과를 0.2 C(100%)를 기준으로 나타내었다. 그 결과 각각 98%, 97%, 71% 의 비교적 우수한 방전 효율이 얻어졌다.

또한 산업용(무인대차 등)에 사용되는 축전지는 공칭용량의 1 C~3 C 정도의 비교적 높은 전류로 급속충전을 실시하기 때문에 과충전이 되기 쉬워 전지의 충전효율이 매우 중요하게 된다. Table 2는 본 연구의 대용량 니켈수소전지 시제품(130 Ah)과 동일 수준의 상용 제품(일본 Y사)에 대해 충전 전류별 충전효율을 비교 분석 한 결과를 보여준다. Table 1에서 알 수 있듯이 상용전지와 본 시제품 모두 충전 전류가 증가 하

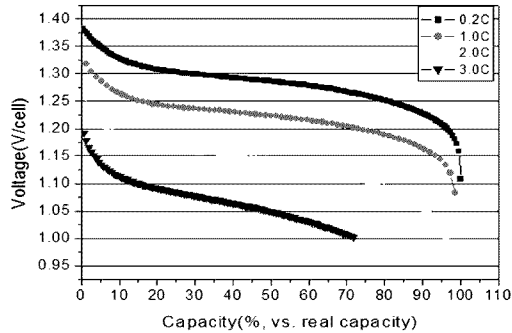


Fig. 6. Discharge characteristics of Ni-MH battery with a high rate.

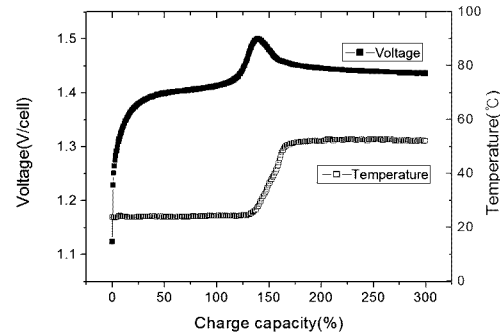


Fig. 7. The behavior of voltage and temperature on over-charge process of Ni-MH battery.

Table 2. Charge efficiency of a trial and commercial product for Mi-MH batteries

충전조건 (C rate)	충전효율 (%)	
	상용전지	시작품
0.2 C	96.5	98.6
1 C	96.0	96.4
2 C	91.8	95.7
3 C	76.8	86.3

면 충전효율은 비례하여 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 니켈수소전지 시작품의 충전효율의 경우 0.2 C ~3 C 의 전체 충전 전류 범위에서 상용제품에 비해 우수한 충전효율 특성이 얻어졌으며 특히 3 C의 고전류에서도 86% 수준의 높은 결과가 얻어졌다.

일반적으로 전지의 과도한 충전 혹은 방전에 의해서 이차전지의 성능이 급격히 열화하는 경우가 많아 전지 성능 열화를 방지하기 위하여 일반적으로 보호회로를 설치하게 된다. 그러나 회로의 고장 또는 다른 원인에 의해 과충전이 되고, 이는 전지의 폭발이나 화재의 원인이 된다. 이러한 경우를 대비하여 과충전시에도 전지를 보다 안전하게 사용하기 위해서 전지의 충전효율이 우수한 전극 소재 및 구조설계 그리고 제조 공정 기술이 요구된다.

Fig. 7은 본 연구의 시작품(130 Ah)에 대해 0.2 C의 전류로 약 300%까지 과충전 할 경우 충전 전압과 온도의 거동을 보여준다.

일반적으로 충전시의 충전전압은 충전 전류치, 충전시의 주변온도, 전지의 사용 상태에 따라 다르고, 본 실험에서와 같이 일정한 전류로 충전이 시작되면 만충전까지는 서서히 전압이 상승하고 만충전 후에 전지 전압은 다시 서서히 감소하고 있다. 이러한 전지 전압의 감소 현상은 음극이 산소를 흡수 할 때 발생하는 반응열에 의해 전지 온도가 상승하고 충전시

Table 3 Charge voltage analysis of 130 Ah Ni-MH battery by charge current

충전조건 (C rate)	충전 전압 (V)		
	충전개시	60% 충전	110% 충전
0.2 C	1.30	1.39	1.42
1 C	1.39	1.44	1.48
2 C	1.48	1.51	1.55
3 C	1.52	1.57	1.60

의 과전압에 기인한다는 보고되고 있다.<sup>13)</sup> 즉 본 시작품의 경우 충전량이 130%까지는 전지의 온도 상승이 없었으나 150% 이상 과충전 되면서 전지온도가 상온에서 약 50까지 급격히 증가하였으며 이때 전지 전압도 급격히 상승하는 현상을 관찰 할 수 있었다.

또한 충전 전류와 전지 전압과의 관계를 확인하기 위해서, 본 시작품에 대해 0.2 C~3 C의 전류로 약 110% 충전 할 경우에 전지의 전압 변화를 관찰 한 결과를 Table 3에 보여주고 있다. Table에서 알 수 있듯이 충전 전압은 충전 전류의 증가에 비례하여 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 전지내의 음저항의 증가와 전극 반응에 대한 과전압의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 이때 과충전 또는 충전 전류 증가에 따른 전지의 온도 상승시 일정한 냉각 기능을 주지 않을 경우 전지의 온도는 충전전류에 비례하여 증가 하였으며, 이때 전지가 만충전 후에도 계속해서 충전이 되면 온도 상승에 따른 전극반응에 의해 과전압이 감소하여 전지 전압이 저하되어 정전압 충전 방식에 의해 전지가 충전될 경우 계속해서 과충전되는 문제점이 발생하게 될 것으로 예상됨으로 과충전 또는 대전류에 의한 충전시 전지의 온도 관리가 요구된다.

본 연구의 대용량 니켈수소전지(130 Ah)에 대해 1 C 전류로 130% 충전 및 1.0 V 종지 전압까지의 방전을 반복하여 충방전 사이클에 따른 전지전압 및 전지 내

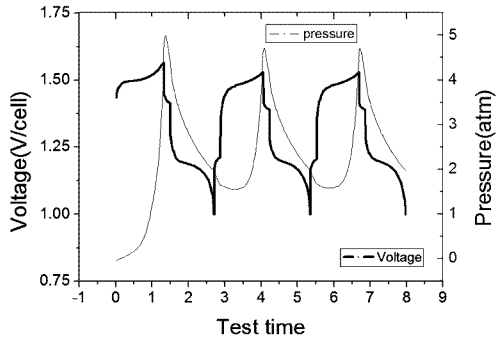


Fig. 8. The behavior of voltage and internal pressure in Ni-MH battery with charge-discharge cycle.

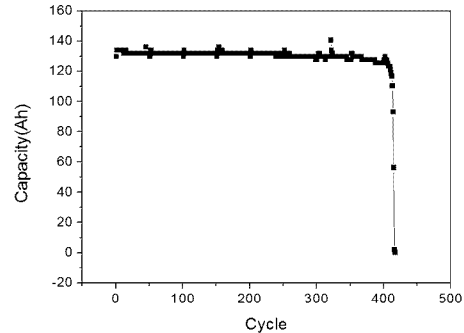


Fig. 10. The capacity behavior of Ni-MH battery with charge-discharge cycle.

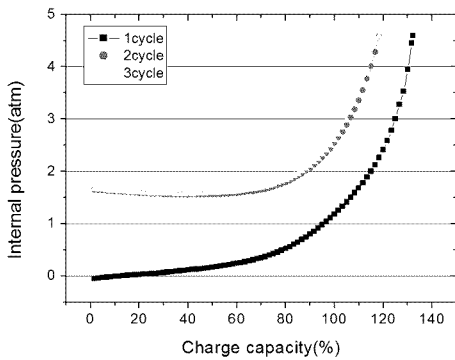


Fig. 9. The behavior of internal pressure in Ni-MH battery with charge capacity and cycle.

압의 거동을 평가하였으며 fig. 8에 그 결과를 보여주고 있다. 또한 fig. 9에 전지의 충전량 및 충전 사이클에 따른 전지의 내압변화를 분석하였다.

Fig 8, 9에서 알 수 있듯이 전지의 내압특성은 밀폐형 전지의 성능과 안전성에 관련된 중요한 인자로서 전지의 충전특성과 상관 관계를 유지한다.

Fig. 8, 9에서 알 수 있듯이 약 80%의 충전까지는 전지 내압이 2 atm 이하에서 유지되지만 충전이 더욱 진행이 되어 100% 충전 용량에서는 3 atm 수준이 되고 130% 충전 말기에는 약 5 atm 수준으로 증가하고 있음을 관찰 할 수 있다. 그리고 1사이클에서는 내압 상승이 비교적 낮고 서서히 증가하지만 2~3사이클 이후 부터는 보다 급격한 내압 상승 거동을 확인 할 수 있었다. 그리고 충방전 사이클에 따라 서서히 전지 내압이 상승 할 것으로 예상된다. Fig. 10은 본 연구 시작품에 대해 충방전 사이클에 따른 전해액 고갈량과 전지의 용량 변화에 대한 결과를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 전지의 용량이 크게 3단계로 나누어 변화하고 있음을 확인 할 수 있었다. 즉 0~200 사이클까지는

전지의 용량 변화는 거의 없었으며 전해액 고갈도 약 5g 정도 수준이며, 200~400 사이클에서는 약 90~95% 수준(전해액 고갈량 18g)을 유지하다가 400사이클 이후 전지의 성능이 저하되는 현상(전해액 고갈량 84g)을 확인 할 수 있었다. 이상의 결과로부터 알 수 있듯이 산업용 대용량 밀폐형 니켈수소전지는 초기 단계에서는 내압 상승이 비교적 잘 억제되어 전지 성능이 유지되었으나, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 점차 내압이 급격히 상승하고 이에 따라 전해액이 가스과 함께 안전 벤트로 배출되어 전해액 고갈로 연결되어 전지의 성능을 저하시키는 것으로 확인되었다.

### 5. 결 론

본 논문은 산업용 대용량의 밀폐형 니켈수소전지의 충전 및 전지 내압 특성을 향상 시키기 위해 조성 및 물성이 다른 수소산화니켈 전극과 수소저장합금 전극에 대해 CV에 의한 산화환원 거동을 평가하고 최적의 전극 소재를 사용하여 130 Ah의 대용량 니켈수소전지로 제작하여 전지 성능 및 충전특성, 그리고 전지의 내압특성에 대해 검토했다.

양극에 대한 CV 실험 결과, 프로톤 산화 환원거동 및 산소발생 전위에 대한 전기화학적 거동에 의한 가역성이 우수하고 산소 과전압이 높은 전극에 대한 분석을 실시하였다. 그리고 수소저장합금 조성과 물성이 수소 산화 및 환원 반응에 미치는 영향에 대해 검토 하였다.

산소 과전압이 높고 가역성이 우수한 수소산화니켈 전극(Sample #1) 조성과 수소 산화 환원 반응성이 우수한 수소저장합금 전극(Sample #1) 조성을 적용한 대용량 밀폐형 니켈수소전지를 제작하였다. 130 Ah 용량으로 제작된 니켈수소전지에 대하여 상온에서 0.2 C 전류로 6.5시간 충전(130%) 하고, 5시간을 전류(26A)로 용량 실험을 한 결과 160Ah의 용량이 얻어졌으며, 0.2C의 전류로 충

전지 약 98%의 우수한 충전효율이 얻어졌다.

과충전 특성의 경우 충전량이 130%까지는 전지의 온도 상승이 없었으나 150% 이상 과충전 되면서 전지 온도가 상온에서 약 50까지 급격히 증가하였으며 이때 전지 전압도 급격히 상승하는 현상을 관찰 할 수 있었다. 또한 충전전압은 충전 전류의 증가에 비례하여 증가하는 경향을 확인 할 수 있었다. 전지내압 측정 결과 약 80%의 충전까지는 전지 내압이 2 atm 이하에서 유지되지만 충전이 더욱 진행이 되어 100% 충전 용량에서는 3 atm 수준이 되고 130% 충전 말기에는 약 5 atm 수준으로 증가하고 있음을 관찰 할 수 있다.

산업용 대용량 밀폐형 니켈수소전지는 초기 단계에서는 내압 상승이 비교적 잘 억제되어 전지 성능이 유지되었으나, 충전 사이클이 진행됨에 따라 점차 내압이 급격히 상승하고 이에 따라 전해액이 가스과 함께 안전 밸브로 배출되어 전해액 고갈로 연결되어 전지의 성능을 저하시키는 것으로 확인되었다.

### 참고문헌

1. J. J. G. Wilems and J. Philips, Res., **39** (1) (1984).
2. H. Ogawa, M. Ikoma, and H. Kawano, I. Matsumoto, Power Sources **12**(1989) 393.
3. S. R. Ovshinsky, M. A. Fetcenko, and J. Ross, Science **260** (1993) 178.
4. C. Iwakura and M. Matsuoka, Prog. Batteries Battery Mater. **10** (1991) 81.
5. M. Ikoma, S. Yuasa, K. Yuasa, S. Kaida, I. Matsumoto, C. Iwakura, and J. Alloys Compounds, **267** (1998) 252-256.
6. W. X. Chen, Z. D. Xu, and J. P. Tu, International J. of Hydrogen Energy **27** (2002) 439-444.
7. T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama, and H. Ishikawa, J. Alloys Comp. **180** (1992) 37.
8. Y. Fukumoto, M. Miyamoto, M. Matsuoka, and C. Iwakura, Electrochim. Acta **40** (1995) 845.
9. J. Korea Electrochemical Society, Vol. 9, No.2, 2006, 95-99
10. K. P. Ta and J. Newman, J. Electrochem. Soc., **145** (1998) 3860.
11. R. D. Armstrong, G.W.D. Briggs, and E. A. Charles, J. Applied Electrochem. **18** (1988)
12. H. Nakahara, S. Sasakai, T. Murata, and M. Yamachi, The 38th Battery Symposium in Japan, (1997) 305.
13. M. Takaki and N. Fujioka, M. Ikoma : 14th International Electric Vehicle Symposium (1997).