

## 산업용 니켈 아연전지 음극성능 향상

박동필<sup>†</sup> · 김래현

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과  
(2011년 5월 3일 접수, 2011년 5월 30일 수정, 2011년 6월 2일 채택)

### Improvement of the Negative Plate Performance on Industrial Ni-Zn Battery

Dong Pil Park<sup>†</sup> and Lae Hyun Kim

Department of New Energy Engineering, Graduate School of Energy Environment,  
Seoul National University of Science & Technology

(Received 3 May 2011, Revised 30 May 2011, Accepted 2 June 2011)

#### 요 약

니켈 아연전지(Ni-Zn)를 산업용 전지로 이용하려면, 음극성능 향상이 필요하다. 기존의 니켈 아연전지(Ni-Zn)는 짧은 수명, 심한 가스발생 및 빠른 전해액 증발이 산업용 전지 상용화의 최대 문제점이었다. 본 연구에서 도전 촉진제, 첨가제 및 바인더를 변경하여, 8셀의 거동을 고찰하였다. 바인더 및 흡착 촉진제(Ca(OH)<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 종류를 변경한 결과, 기존보다 가스발생은 감소하면서, 균일하고 단단한 전극을 제조할 수 있었다. 또한 전해액에 EG-EP#12(비중 1.26) 보충함으로써 전지 내 전해액의 비중이 일정하게 유지되어, 전지의 수명이 기존보다 200~300%의 획기적인 성능 향상을 보였다.

**주요어** : 산업용 니켈 아연전지, 음극 성능, 수산화칼슘, 삼산화비스무트, EG-EP#12 전해액

**Abstract** — It is requested to improve negative electrode of Ni-Zn battery for industrial application. Ni-Zn battery has main problems not to commercialize because of short life cycle, heavy gassing and fast electrolyte vaporization so far. It has been studied on 8 cells performances under promoting electric, additional materials and binders changed. With these materials(Ca(OH)<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), negative electrolyte can be manufactured equal and tight as well as low gassing. Furthermore, to supply EG-EP#12(gravity 1.26), keeping stable electrolyte gravity in battery, the life cycle of Ni-Zn battery is extremely improved 200~300% than initial performance.

**Key words** : Industrial Ni-Zn battery, Negative plate performance, Ca(OH)<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EG-EP#12 electrolyte

#### 1. 서 론

일반적으로 대용량 전지는 산업현장과 국가 기간망의 비상전원으로 사용되고 있다. 국가 전력공급이 갑작스럽게 중단되면, 엄청난 경제적인 손실과 예상치 못한 인명피해가 발생할 수 있다. 이를 사전에 방지하기 위해서는 산업용 축전지는 국가 전력이 단전되었을 경우,

비상전원장치인 무정전 전원장치(UPS : Uninterruptible Power Supplier)와 함께 병렬 운전 중에 대용량의 전력을 공급해야 한다. 따라서 전지의 상태는 일 년 365일 중 상시 충전 상태를 유지해야 하며, 최소한 300회 이상의 충, 방전 사이클이 보장되어야 한다.

산업용 전지(電池)는 대용량 전지이다. 시계, 소형장난감, MP3, 휴대폰 등에 사용되는 전지는 소량의 에너지를 저장하고 있다. 대용량 전지는 대략 20 Ah 이상, 수 천 Ah의 전기에너지를 저장한다. 그것은 산업현장에서 사용되는 전력이 정격 220 V, 20Ah 이상이기 때문

<sup>†</sup>To whom corresponding should be addressed.  
Seoul National University of Science & Technology,  
172 Gongreung-dong, Nowon-gu, seoul, 139-743, Korea  
Tel : 031-424-1511; E-mail : energreen@hanmail.net

이다. 즉, 산업용 전지는 국가 전력의 공급이 중단되는 순간, 그 전력만큼 일정 시간동안 대체하여, 예상되는 피해를 막아야 하기 때문이다.

산업용 전지의 종류로는 납전지, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 금속수소(MH) 전지가 사용되고 있다. 납전지는 납의 환경오염과 인체 유해성에도, 가격의 저가와 70% 이상의 시장점유율로 160년 간, 보급이 계속되고 있다. 니켈 카드뮴 전지는 1901년 개발되어, 순간 방전 고출력이 요구되는 국방용, 전동차 등에 사용되지만, 환경 문제와 에너지 저장 용량 및 출력 때문에 점차 니켈 금속수소(MH) 전지로 대체되고 있다. 산업용 니켈 금속수소(MH) 전지는 한국에서 2003년 실용화에 성공하여 지속적으로 산업용 니켈 카드뮴 전지와 장기 수명 납전지를 대체하고 있다 [1].

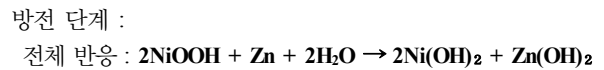
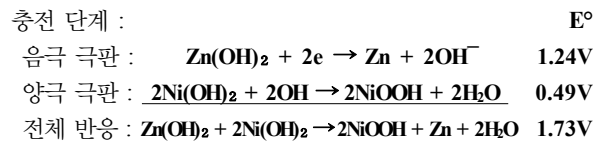
산업용 알카리계 전지- 니켈 카드뮴(Ni-Cd) 전지, 니켈 금속수소(Ni-MH) 전지의 최대 단점은 제품 가격이 납전지에 비해 비싸다. 전지제조 비용의 구성은 50% 이상이 활물질의 비용이다. 납전지 가격을 1/W로 할 때, 알카리계 전지의 가격은 대략 2.5/W이다. 한편, 납전지가 정격전압이 2 V이며, 니켈 카드뮴 전지와 니켈 금속수소(MH) 전지의 정격전압은 1.2 V이다. 이를 산업용의 집합전지로 220 V를 구성하려면, 납축전지의 집합전지수가 110셀일 때, 알카리 전지는 대략 184셀이 필요하다. 이러한 산업용 전지로서 니켈 금속수소(MH) 전지의 친환경성, 장기 수명, 순간 고출력, 제로 전압(V)대 방전 후, 재사용 가능의 우수함에도 불구하고, 가격과 정격전압의 조정으로 집합전지 셀 수를 줄여야 니켈 금속수소(MH) 전지의 단점을 극복하고, 시장 경쟁력이 있다.

본 연구는 니켈 금속수소(MH) 전지의 환경 친화성과 순간 고출력 등, 장점을 계승하고 전지 가격의 저가 및 정격전압의 납전지 수준으로 개선하기 위하여, 니켈 아연(Zn)전지의 개발을 대안으로 연구하게 되었다. 물론 Ni-Zn 전지와 관련된 초기 연구는 J.J. Drumm의 특허를 참조할 수 있다 [4].

본 연구에서는 일차적으로 가장 문제가 되고 있는 니켈 아연전지(Ni-Zn)의 수명 향상과 가스발생의 저감 및 전해액 증발의 감소를 목표로 하였다. 이를 위하여, 음극 활물질의 조성 변경과 알카리 전해액 첨가제를 통하여, 산업용에 적합한 니켈 아연전지(Ni-Zn)의 성능 개선하기 위하여 음극성능 향상에 대한 여러 가지 첨가제 효과를 연구하였다.

## 2. 니켈 아연전지

니켈 아연전지(Zinc/nickel oxide battery)는 음극 활물질에 아연(Zinc), 양극 활물질에 산화니켈(Nickel oxide)로 구성된다 [5]. 전해액으로 수산화칼륨 용액(alkaline potassium hydroxides solution)을 증류수와 함께 20~35% 범위에서 사용한다. 전지의 총방전 반응식은 아래와 같다.



니켈 아연전지는 니켈-카드뮴(Ni-Cd) 전지의 양극 활물질과 은-아연(Ag-Zn) 전지의 음극 활물질을 참조하여 제조되었다. 그리고 문헌 조사에 의해, 1930년대 Drumm 특허 시리즈로 출현하였다 [6]. 하지만, 니켈 아연전지는 현재까지 산업용으로 상용화하지 못하고 있다. 그 이유는 니켈 아연전지의 음극활물질로 사용하는 아연, 혹은 아연산화물(ZnO)이 충전상태에서 알칼리 전해액에 쉽게 용해된다 [3]. 또한, 전지반응 시, 부산물로서 가스가 발생되며, 음극 활물질의 이탈이 가속화된다. 알칼리 용액에서 내구성이 약하여, 집전체가 부식된다. 이로 인한 전지수명의 단축이 상용화에 걸림돌이 되어왔다 [3]. 안정된 산업용 상용전지로 이용하기 위해서는 Ni-Zn 전지의 음극 활물질과 전해액의 성능 개선이 되어야 한다.

## 3. 실험 및 방법

### 3-1. Ni-Zn 이차전지 음극 조성

기존의 Ni-Zn 이차전지의 음극 조성은 활물질인 아연산화물(ZnO)를 제외한 도전 촉진제, 첨가제, 그리고 바인더의 비율이 11.8%이다 [4]. 이와 같은 첨가제의 조성은 전지의 성능을 결정하는 중요한 요소이다. 이번 실험에서는 음극 활물질을 제외한 도전 촉진제, 첨가제, 그리고 바인더의 종류 및 함량을 변경하여 셀을 구성하고, 거동을 관찰하여, 가장 적합한 조성을 결정한다.

3-1-1. 도전 촉진제 함량 조성

Zn 전극의 활물질인 ZnO는 입자의 크기가 작고 가벼우며, 탭밀도가 매우 낮은 문제점이 있다 [7]. 따라서 이의 해결을 위해 활물질과 도전 촉진제를 볼밀 등의 방법을 이용하여 물리적으로 혼합하였고, 전도성 및 탭밀도를 높인 활물질을 제조하였다. 도전 촉진제의 함량은 전지의 특성 뿐 아니라 믹싱 공정상에도 영향을 미치므로, 이에 따른 셀의 거동을 관찰하여 적합한 함량을 결정하였다.

3-1-2. Ca(OH)<sub>2</sub> 함량 조성

Zn 전극의 충전 생성물인 zincate 이온(Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>)은 전해액에 쉽게 용해되어 전지의 수명을 낮추고, 재충전 시, 수지상으로 성장하여 전극의 모양 변형 및 전지의 단락을 초래한다 [3]. 그러나 음극 첨가제로 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하면, 충전 생성물인 zincate 이온과 화학적으로 결합하여 전해액에 용해도가 낮은 calcium zincate를 형성하므로 위의 문제점을 완화시킬 수 있다. 따라서 음극 내 Ca(OH)<sub>2</sub>의 함량을 8%와 12%로 높이고, 이에 따른 셀의 거동을 관찰하였다.

3-1-3. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 조성

Zn 전극은 알칼리 전해액 하에서 충전 말기에 다량의 수소가스를 발생시키는데, 이는 셀의 내부 압력을 높여 전해액의 누수를 일으키고, 음극 활물질의 이탈을 가속화 시키는 등의 문제점을 야기한다 [3]. 가스 발생량은 극판의 대면적화에 따라 전해액의 사용량이 늘어날수록 증가하며, Zn 전극의 용해문제와 더불어 전지 열화의 주된 원인이 된다. 따라서 이와 같은 가스 발생량을 낮추기 위해 음극의 제조 시 금속산화물을 첨가하였고, 보다 대면적화 된 극판에 적합한 금속산화물의 함량을 결정하기 위한 실험을 진행하였다.

3-1-4. 흡착 촉진제 및 바인더의 선택

전극의 형성을 위해서 활물질 및 첨가제를 포함하는 슬러리의 믹싱기술은 매우 중요하다. 형성된 슬러리는 원활한 공정을 위해 적당한 유연성을 가져야 하며, 균일하고 단단한 극판의 형성을 위해 높은 바인딩 능력을 가져야 한다. 그러나 흡착 촉진제 및 바인더의 지나친 사용은 슬러리의 형성을 어렵게 할 뿐만 아니라 전지의 저항을 증가시키므로 이들의 종류 및 조성을 확립하는 것은 매우 중요하다. Zn 전극의 슬러리는 활물질의 입자가 작고, 탭밀도가 낮으면, 많은 흡착 촉

진제를 사용하여도 유연성을 나타내지 않는다 [7]. 또한 극판의 결합력이 낮아지면, 전해액 하에서 쉽게 용해되는 등의 문제점이 나타난다. 따라서 이와 같은 문제를 해결하고 균일한 전극을 형성하기 위해, 흡착 촉진제 및 바인더의 종류를 변경하고, 이에 따른 셀의 거동을 관찰하였다.

3-2. Ni-Zn 전지조성 및 시험조건

3-2-1. 전지 활물질 조성

① 양극 활물질 조성

	Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni powder	CoO	PTFE	PE	CMC
조성(%)	91.3	2.95	2.95	0.6	2.0	0.2

② 음극 활물질 조성

조성 (%)	ZnO	AB	Ca(OH) <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PTFE	binder b	binder c	분산제	CMC
기본 조성 (셀 1)	86.4	2.0	4.0	3.6	0.6	2.0	0.4	0	1.0
AB 1% (셀 2)	87.4	1.0	4.0	3.6	0.6	2.0	0.4	0	1.0
Ca(OH) <sub>2</sub> 8% (셀 3)	82.4	2.0	8.0	3.6	0.6	2.0	0.4	0	1.0
Ca(OH) <sub>2</sub> 12% (셀 4)	78.4	2.0	12.0	3.6	0.6	2.0	0.4	0	1.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0% (셀 5)	90.0	2.0	4.0	0	0.6	2.0	0.4	0	1.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2% (셀 6)	88.0	2.0	4.0	2.0	0.6	2.0	0.4	0	1.0
바인더 변경 (셀 7)	86.95	2.0	4.0	3.6	1.0	1.0	0.6	0.35	0.5
흡착제 및 바인더 변경 (셀 8)	86.95	2.0	4.0	3.6	1.0	1.0	0.6	0.35	0.5

3-2-2. 시험조건

- ㉠ 집전체 종류 및 크기 : 양극 Ni foam, 음극 Ni foam, 크기 120×180 mm
- ㉡ 분리막 : 양극 NKK 건식(2장), 음극 Celgard 3407 (2장)
- ㉢ 적층 수 : 양극 4~5장 음극 5~6장
- ㉣ 전해액 : EG-EP#7(KOH : NaOH = 3.86 : 1, 비중 1.31)
- 보충액 : 증류수 사용

cell No.	크기(mm)	활물질 무게(g)	무게비율(C:A)	이론용량(Ah)	용량비율(C:A)	내부저항 (mΩ)	셀 무게(g)	전해액주입 후(g)	전해액 (g)	
1	양극	120 * 180	205.995	1.031	46.256	2.62	6.33	2383.00	2671.00	288.00
	음극	120 * 180	212.339		121.327					
2	양극	120 * 180	176.226	1.203	39.571	3.10	5.63	2106.50	2338.40	231.90
	음극	120 * 180	212.036		122.551					
3	양극	120 * 180	175.004	1.223	39.297	2.97	6.27	2130.90	2360.50	229.60
	음극	120 * 180	214.005		116.651					
4	양극	120 * 180	174.046	1.232	39.082	2.85	6.98	2100.80	2328.20	227.40
	음극	120 * 180	214.501		111.299					
5	양극	120 * 180	176.491	1.221	39.631	3.24	6.05	2157.00	2390.30	233.30
	음극	120 * 180	215.544		128.259					
6	양극	120 * 180	176.830	1.293	39.707	3.35	6.26	2153.50	2388.80	235.30
	음극	120 * 180	228.723		133.086					
7	양극	120 * 180	129.633	1.313	29.110	3.38	6.01	2348.90	2604.20	255.30
	음극	120 * 180	170.212		98.456					
8	양극	120 * 180	129.570	1.314	29.096	3.38	6.01	2342.60	2585.30	242.70
	음극	120 * 180	170.236		98.470					

㉞ 아크릴 case, 개방형 구조

㉞ 충전 조건

- formation : 91%(0.15C-0.05C-0.03C) / 0.1C, 1.2 V cut-off(1~2 cycle)
- charge : 80%(0.2C-0.1C) / discharge : 0.3C, 1.2 V cut-off(3~ cycle)

### 3-2-3. 시험 방법

양극 4~5장과 음극 5~6장을 이용하여 음극 조성에 따른 셀을 구성한 뒤 동일한 조건으로 충/방전 시험을 진행하였다. 셀의 전체적인 형태는 개방형 구조로, 가스발생으로 인한 전해액 고갈 시 보충이 가능한 구조이며, 사이클의 진행에 따른 전해액 감소량을 측정하여 가스발생의 정도를 비교하였다. 이번 시험에서는 음극의 도전 촉진제, 첨가제, 그리고 바인더의 조성 변경에 따른 셀의 거동을 관찰하여, 적절한 음극 조성을 결정하고자 하였다.

## 4. 실험 결과 및 고찰

### 4-1. 기본조성 사용 시 셀의 거동(셀 1)

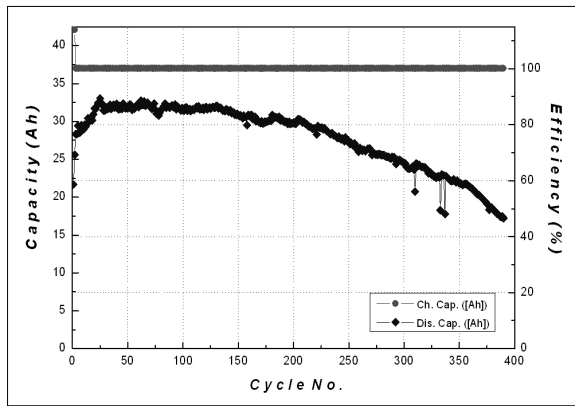
알카리 전지의 전해액인 KOH에 Ca(OH)<sub>2</sub> 4%를 기본조성으로 결정하였다. 이는 음극 Zn 전극의 충전 생성물인 zincate 이온(Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 전해액에 쉽게 용해되어 전지의 수명을 낮추고, 재충전 시, 수지상으로 성장하여 전극의 모양 변형 및 전지의 단락을 초래한다. 그러나 음극 첨가제로 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하면, 충전 생성물인 zincate 이온과 화학적으로 결합하여 전해액에 용해도가 낮은 calcium zincate를 형성하므로 위의 문제

점을 완화시킬 수 있다. 이에 따른 셀의 거동을 Fig. 1 (a)에 나타내었다. 셀 1의 경우, 전지의 활성화가 약 10 cycle 경과 후 80%의 방전효율에 도달하였다. 셀 1은 약 200 cycle 이후 방전용량이 지속적으로 감소하였고, 350 cycle 경과 후 60%의 방전효율을 나타내었다. 이와 같은 방전용량의 지속적인 감소는 전해액 보충을 위해 사용된 증류수로 인해, 전지 내 전해액의 비중이 지속적으로 감소하였기 때문이라 여겨지며, 이와 같은 현상은 다른 시험 셀에서도 동일하게 나타났다.

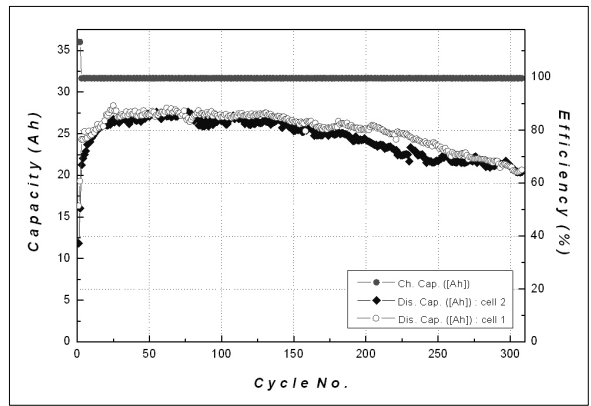
### 4-2. 음극 조성 변경에 따른 셀의 거동(셀 2~셀 6)

셀의 시험을 위한 음극의 기본조성을 기준으로, 도전제와 첨가제의 함량을 변화시켜 셀의 거동을 관찰하였고, 이를 Fig. 1 (b)~(f)에 나타내었다. 그 결과, 대부분의 셀이 1) 약 10 cycle 이후 80% 이상의 방전효율을 보이고, 2) 약 200 cycle 이후로 지속적인 용량감소를 나타내어, 전체적으로 셀 1과 유사한 거동을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

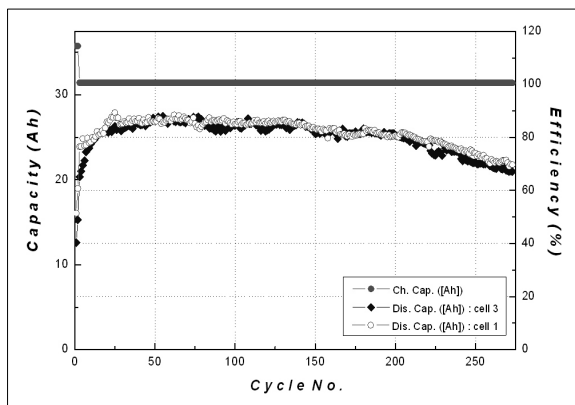
반면 1~200 cycle까지의 전해액 감소량을 측정하여 전지의 가스 발생량을 비교한 결과, 음극의 조성 변화에 따른 상당한 차이를 관찰할 수 있었다. 음극 조성에 따른 전해액 감소량을 나타낸 Table 1을 보면, 본 시험을 위한 기본조성의 음극을 사용한 셀 1의 경우 200 cycle이 진행되는 동안 총 310.8 g의 전해액이 소모되었음을 알 수 있다. 반면, 도전 촉진제인 AB의 함량을 1%로 낮춘 셀 2의 경우 동일한 시간동안 333 g의 전해액이 소모되어, 도전 촉진제의 낮은 함량이 가스 발생량을 증가시킬 수 있었다. 또한 음극 첨가제인 Ca(OH)<sub>2</sub>의 함량을 각각 8%와 12%로 높인 셀 3과 4의 경우,



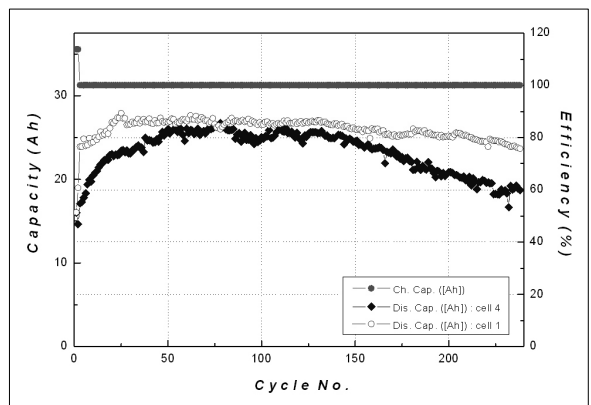
(a) 셀 1(기본조성)



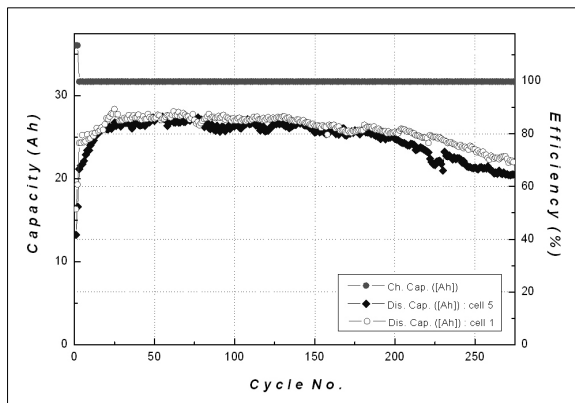
(b) 셀 2(AB 1%)



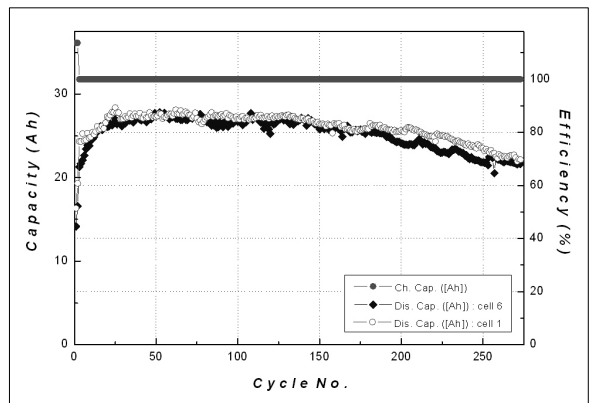
(c) 셀 3(Ca(OH)<sub>2</sub> 8%)



(d) 셀 4(Ca(OH)<sub>2</sub> 12%)



(e) 셀 5(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0%)



(f) 셀 6(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2%)

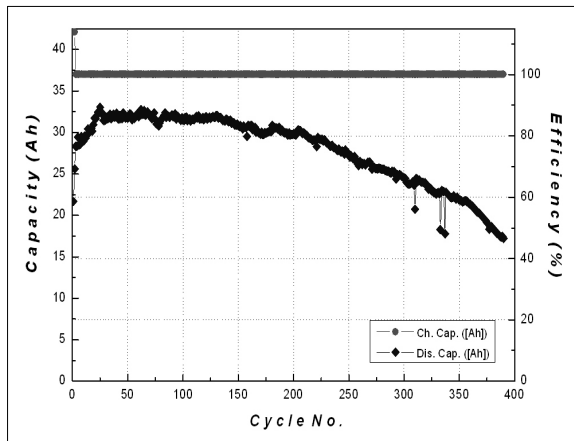
Fig. 1. 음극 조성 변경에 따른 셀의 거동

각각 349 g와 382 g의 전해액이 소모되어, Ca(OH)<sub>2</sub> 함량 증가가 급격한 가스발생량의 증가를 가져오는 원인이 되는 것을 관찰할 수 있었다. 뿐만 아니라, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 0%와 2%인 셀 5와 셀 6의 전해액 소모량을 비교한 결과, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 낮을수록 많은 양의 전해액이 소모되어, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 전지의 수소과전압을 낮추어 가스발생량의 감소에 기여한다는 것을 알 수

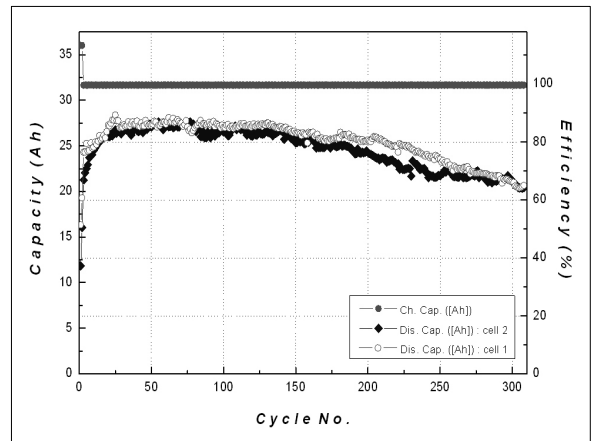
있었다.

#### 4.3. 음극 조성 변경에 따른 셀의 거동(셀 7~셀 8)

예전 문헌에서 사용된 Zn 전극의 경우, 극판의 흡착력이 낮아 전해액 하에서 쉽게 용해되는 것을 확인할 수 있었다(4). 따라서 본 연구에서는 더 균일하고 단단한 전극을 형성하기 위해, 바인더 및 흡착 촉진제



(a) 셀 7(바인더 변경)



(b) 셀 8(흡착 촉진제, 바인더 변경)

Fig. 2. 음극 조성 변경에 따른 셀의 거동

Table 1. 음극 조성 변경에 따른 셀의 전해액 감소량(셀 1~셀 6)

셀 No.	음극 조성	전해액 감소량 (~200 cycle)
셀 1	기본조성	310.8 g
셀 2	AB 1%	333.0 g
셀 3	Ca(OH) <sub>2</sub> 8%	348.9 g
셀 4	Ca(OH) <sub>2</sub> 12%	382.1 g
셀 5	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0%	363.5 g
셀 6	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2%	327.9 g

Table 2. 음극 조성 변경에 따른 셀의 전해액 감소량(셀 7~셀 8)

셀 No.	음극 조성	전해액 감소량 (~200 cycle)
셀 7	바인더 변경	187.7 g
셀 8	흡착 촉진제, 바인더 변경	178.3 g

의 종류를 변경하였고, 이에 따른 셀의 거동을 Fig. 2에 나타내었다. 시험 결과, 두 셀 모두 초기 85% 이상의 높은 방전효율을 보였으나, 약 150 cycle 경과 후 셀 1과 같은 지속적인 방전용량의 감소가 나타났다. 이와 같은 방전용량 감소의 원인을 전해액의 보충을 위해 사용된 증류수로 인해, 전지 내 전해액의 비중이 지속적으로 감소하기 때문이라고 여겨, 약 160 cycle 이후 전해액 보충을 위해, 그 종류를 EG-EP#12(비중 1.26)로 변경하였고, 그 결과 방전용량의 증가를 관찰할 수 있었다. 이와 같이 전지 내 전해액의 비중이 변하는 이유는 Ni-Zn 전지의 전해액에 포함되어 있는 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> 등의 염이 Zn 전극의 충전 생성물인 zincate 이온

(Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>)과 반응하여 K<sub>2</sub>Zn(OH)<sub>4</sub> 등과 같은 구조의 알칼리 메탈을 생성하기 때문인데, 이러한 알칼리 메탈의 지속적인 생성으로 인해 전해액 내 염의 농도가 감소하게 된다. 따라서 전해액의 보충을 위해, 그 종류를 비중 1.26의 EG-EP#12를 사용하면, 전해액 내 염의 농도를 유지시켜 주어 전지의 비중을 유지할 수 있다. 시험 결과 160 cycle 이후 전해액 보충을 위해, EG-EP#12를 사용한 두 셀 모두에서 550 cycle 이상의 수명이 나타나, 전지의 수명이 기존보다 200~300% 증가한 것을 관찰할 수 있었다(1).

또한 1~200 cycle까지의 전해액 감소량을 측정하여 전지의 가스 발생량을 비교한 결과(Table 2), 셀 7과 셀 8 모두 각각 187.7 g와 178.3 g의 전해액이 소모되어, 310.8 g의 전해액 감소량을 보인 셀 1보다 가스발생량이 크게 감소하였음을 관찰할 수 있었다(8).

## 5. 결론

본 시험을 위하여, Ca(OH)<sub>2</sub> 4% 조성을 기본조성으로 결정하였다. 그 이유는 음극 Zn 전극의 충전 생성물인 zincate 이온(Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 전해액에 쉽게 용해되어 전지의 수명을 낮추고, 재충전 시, 수지상으로 성장하여 전극의 모양 변형 및 전지의 단락을 초래한다. 그러나 음극 첨가제로 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하면, 충전 생성물인 zincate 이온과 화학적으로 결합하여 전해액에 용해도가 낮은 calcium zincate를 형성하므로 위의 문제점을 완화시킬 수 있다. 이를 기초로 도전 촉진제 및 첨가제, 그리고 바인더 등의 함량을 변경하여, 이에 따

른 셀의 거동을 관찰하였다. 시험 결과, 전지의 활성화가 약 10 cycle 경과 후 80% 이상의 방전효율에 도달하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 전해액 보충을 위해, 증류수를 사용함에 따라 전지 내 전해액의 비중이 지속적으로 감소하였고, 이는 200 cycle 이후 방전용량의 지속적인 감소를 야기하였다.

본 시험의 기본조성에서 도전 촉진제의 함량을 낮출 경우, 전체적인 셀의 거동은 유사하였으나 가스발생량이 소폭 증가하였다. 첨가제인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 함량을 높일 경우, 셀의 효율 및 수명이 감소하고, 가스발생량은 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 음극의 수소과전압을 낮추기 위해 사용된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 경우, 그 함량이 낮아질수록 가스발생량이 증가하여  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  첨가의 효과를 입증할 수 있었다.

음극 슬러리의 형성 시, 분산제를 적용한 결과, 그 동안 나타나던 도전 촉진제의 층 분리 현상을 개선할 수 있었으며, 바인더 및 흡착 촉진제의 종류를 변경한 결과, 기존보다 균일하고 단단한 전극을 제조할 수 있었다. 바인더 및 흡착 촉진제의 종류를 변경한 셀의 경우 전체적으로는 유사한 거동을 보였으나, 전해액 보충 액의 종류 변경에 따라 전지 내 전해액의 비중이 유지되어 전지의 수명이 기존보다 크게 증가하였다.

따라서 이번 시험 결과에 따라 최종 음극 조성으로 바인더 및 흡착 촉진제의 종류를 변경한 셀 8의 조성을 선택하여 산업용 니켈 아연전지를 생산하는 것이 전지의 성능향상에 기여할 것으로 본다. 또한 전지 내 전해액 비중 유지를 위해 EG-EP#12(비중1.26)를 전해액 보충을 위해, 사용하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

산업용 니켈 아연(NI-Zn) 전지의 장점은 가격 경쟁력과 친환경 활물질의 사용, 그리고 정격 전압이 1.7 V 로 집합전지의 구성에서 납전지를 대체할 수 있다. 하

지만, 니켈 아연전지의 실용화는 전지 자체의 수명이 산업 현장에서 최소한 300회 이상의 충, 방전 사이클을 보장해야 한다. 납전지가 약 300회를 보장하면서, 3년에서 5년의 교체 주기를 갖고 있기에, 이를 친환경 전지인 니켈 아연전지가 교체할 수 있을 때, 니켈 아연전지의 상용화가 가능하다.

그 동안 다양한 니켈 아연전지의 연구 및 개발의 공통적인 문제점이 음극성능의 개선에 있었다. 즉, 음극 활물질의 조성, 전지반응 시 가스발생 문제, 음극 활물질 슬러리의 이탈 및 전해액 고갈 가속화와 비중의 저하 등, 니켈 아연전지의 실용화를 위해 많은 문제점들을 극복해야 전지의 300회 이상 충, 방전 사이클의 수명을 보장할 수 있었다.

본 연구는 니켈 아연전지 음극성능의 향상을 위해, 음극첨가제, 금속산화물의 이용, 다양한 흡착 촉진제와 바인더의 적용 및 전해액 비중 조정 등으로, 문제점들을 각각 개선함으로써, 산업용 니켈 아연전지 실용화의 가능성을 열었다고 하겠다.

## 참고문헌

1. 박동필 : 산업용 Ni-MH 포켓식 축전지의 실용화 연구, 서울산업대학교 석사학위논문(2005).
2. 화학용어사전편찬회, 화학용어사전, pp315 (2005), 일진사.
3. David Linden : Hand book of Batteries, Second Edition, vol.29.1(2001).
4. J.J. Drumm, British Patent 365,125 July17, (1930).
5. J.J. Drumm, U.S. Patent 1,955,115 April17, (1934).
6. J.J. Drumm and A.G. Burnell, U.S. Patent 2,277,636 Mar.24, (1942).
7. Jürgen O. Besenhard, Handbook of Battery Materials, P285, 9.3.4 WILEY-VCH (1999).
8. 지식경제부, 산업용 대용량 니켈-아연(NI-Zn) 개방형 이차전지 제2차 기술개발 보고서 pp. 21-25(2009).