

디젤 엔진 시동을 위한 160Ah급 니켈 수소(Ni-MH) 축전지

박동필 · 김래현[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과
(2014년 10월 10일 접수, 2014년 11월 3일 수정, 2014년 11월 5일 채택)

The Study of the 160Ah Ni-MH battery for Diesel Engine Starting

Dong Pil Park and Lae Hyun Kim

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

(Received 10 October 2014, Revised 3 November 2014, Accepted 5 November 2014)

요약

본 연구에서 세계 환경오염 지정유해물질을 함유한 납축전지와 니켈 카드뮴(Ni-Cd) 축전지를 대체할 수 있는 대용량 니켈 금속수소(Ni-MH) 축전지를 이용하여, 디젤발전기 시동을 걸기위해 80Ah 전지를 병렬로 연결하여 160Ah의 Ni-MH 축전지를 제작하였다. 160Ah 전지에 적합한 전극을 개발하기 위하여 3성분계의 전해질 조성이 요구되었으며, 그 후, 고율방전을 평가하였다. 음극 성능의 개선을 위하여, Zn을 첨가하였다. 160Ah급 축전지로 디젤발전기의 시동을 위한 다양한 실험을 통하여 평가를 하였으며, 최종적으로 디젤발전기의 시동이 가능함을 확인하였다.

주요어 : 대용량 니켈 금속수소(Ni-MH) 축전지, 160Ah, 3성분계 전해질, Zn, 디젤발전기 시동

Abstract - For this study, a 160Ah Ni-MH battery is produced with parallel arranged two 80Ah Ni-MH batteries as an unit, in order to start diesel generator(engine) in place of Lead Acid battery or Ni-cd battery which contain indicated toxic pollutant of Environmental pollution, by high capacity Ni-MH battery. And the ternary electrolyte recipe is requested to develop proper electrodes of the 160Ah Ni-MH battery, and then the 160Ah battery can be tested at high rate discharging performance. Zn is added to negative electrode for the improvement of performance. 160Ah Ni-MH battery has been tested in various experiments for diesel engine starting. As the result, diesel engine starting is found successfully.

Key words : high capacity Ni-MH battery, 160Ah, ternary electrolyte recipe, Zn, Diesel Engine starting

1. 서 론

2차 전지는 니켈-카드뮴(Nickel-Cadmium, Ni-Cd, battery) 전지, 니켈-금속수소전지(Nickel-Metal hydride, Ni-MH, battery) 납축전지(Lead-acid battery), 리튬이온전지(Lithium-Ion battery), 리튬폴리머전지(Lithium

polymer battery) 등 매우 다양하다[1,2]. 포터블기기의 비약적인 발전으로 인해 보다 경박단소화된 전지의 외형과 높은 에너지 밀도의 전지를 요구하므로, 소형전지 시장에서는 리튬이온, 리튬폴리머 등의 리튬계 전지가 그 시장을 주도하고 있다. 그러나 자동차 시동용이나 소형이동용 수단, 산업용 전지의 경우는 그 시장규모에 비하여 사용되는 전지는 납축전지와 니켈-카드뮴 축전지로 국한되어 다양성이 떨어지고 있으므로 시장에서 요구하는 전지에 대한 욕구를 충분히 만족시키지 못하고 있다. 또한 최근 환경

[†]To whom corresponding should be addressed.

Department of New Energy Engineering, Graduate School of Energy Environment, Seoul National University of Science & Technology
Tel : 02-970-6620 E-mail : lhkim@snut.ac.kr

에 대한 인식의 변화는 선진국을 중심으로 매우 빠르게 진행되고 있으며, 다양한 분야에서 환경에 대한 규제가 제정되고 구체적인 실천이 진행되고 있다. 전지분야에서는 일반 소비자용 전지뿐만 아니라 비교적 유지 및 관리가 잘되어있는 대형 산업용 전지에 대해서도 유럽을 중심으로 규제가 시행되고 있다[3]. 현재 산업용전지로 사용되는 납축전지와 니켈-카드뮴 축전지는 모두 유해 중금속을 활물질로 사용하고 있으므로 환경적인 측면에서 규제의 대상이 되고 있으며, 세계적인 추세는 사용량을 점차 줄이기 위해 노력하고 있다. 납축전지는 주요 활물질로 납(Pb)을 사용하고 있으며, 니켈-카드뮴 축전지는 음극 활물질로서 카드뮴(Cd)을 사용하고 있는데, 이 두 가지의 중금속은 인체에 매우 유해한 물질로 분류되어 있으며, 유럽연합에서 추진하는 6대 금지물질(RoHS/ 지정규제 대상 유해 중금속: 납, 수은, 카드뮴, 육가크롬 및 브롬계 난연제 2종)에 해당한다[4]. 또한 납축전지는 전지의 성능 면에서 볼 때, 니켈-카드뮴에 비해 에너지밀도가 현저하게 낮고, 사용온도 범위가 작으며, 과충전, 과방전에 취약하고, 전지의 사용 연한이 짧다. 또한 전지의 전해액으로 황산을 사용함으로써, 전지의 반응으로 인한 황화가스의 지속적인 배출로 인해 주변 전원장치의 부식을 일으킬 수 있으며, 인체에 매우 유해하다. 니켈-카드뮴 축전지는 납축전지에 비해 대부분의 전지 성능이 매우 우수하여, 가격 면에서 납축전지보다 불리한 점을 극복하고 산업용 시장에서 많이 사용된다. 그러나 메모리현상(Memory effect)[5], 잦은 유지보수 등이 단점으로 지적되고, 이론적 에너지 밀도가 244Wh/kg으로 니켈-금속수소화물 축전지의 278-800Wh/kg에 비해 작으며, 이론적 에너지 밀도에 비해 실제 에너지 밀도는 40Wh/kg 정도로 니켈-금속수소화물 축전지의 75Wh/kg에 비해 낮으며 또한 전지성능의 향상이 거의 한계에 도달해 있다[6].

니켈-금속화물 축전지는 니켈-카드뮴 축전지와 동일한 Ni 계열의 양극을 사용하지만 음극으로는 수소 저장할 수 있는 수소저장합금을 사용함으로써 환경적으로 안정하며 니켈-카드뮴축전지의 장점을 살릴 수 있으며 니켈-카드뮴 축전지에 비해 약 1.5~2배의 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 소형, 경량화도 가능하며 장시간 사용이 가능한 장점을 가지고 있다.

디젤발전기 시동용으로 사용가능한 전지로는 납축전지와 니켈-카드뮴 축전지 정도이나 납축전지는 고율특성이 낮고 시동이 걸기 위해서 필요한 800A에

도달하기 위해서는 전지용량이 250Ah 이상이 필요하여 전지의 부피가 크고, 니켈-카드뮴 축전지는 고율특성이 납축전지보다는 높지만 역시 200Ah 이상의 전지용량을 가진 전지가 필요하다. 그러나 니켈-금속화물 축전지의 경우는 니켈-카드뮴 축전지에 비해 에너지밀도가 크고 안정하여 약 160Ah 정도의 전지용량이면 디젤엔진 시동이 가능하다. 그러나 현재 전 세계적으로 약 80Ah급 전지가 한계로 알려져 있어 80Ah급의 성능을 유지하면서 디젤발전기 시동이 가능한 160Ah급의 전지를 제작하여 적용을 하였다. 따라서 본 연구에서는 paste type으로 제조된 전지로 고율방전의 가능성에 대해 검토를 해보고, 기존의 KOH-LiOH 2성분계의 전해질을 개량하여 KOH-LiOH-NaOH 3성분계의 전해질을 사용하여 전지성능에 대한 평가를 하였으며, 음극에 Zn를 첨가하여 음극성능의 개선을 이루었으며 이 결과를 토대로 160Ah급 전지를 제작하여 디젤엔진시동에 적용을 하였다.

2. 실험 및 방법

현재 paste type 전지의 용량은 한계가 약 80Ah로서, 본 연구에서 시험할 160Ah 급 시험용 전지는 더 큰 용량으로 만들기 위하여 새롭게 시도한 이중케이스를 구비하여 전지를 만드는 방법을 사용한다. 이중케이스를 구비한 2차 전지란, 일반적으로 전지가 내부의 양극/분리막/음극의 기본구조로 정해진 용량까지 병렬로 반복되는 것에 착안하여, 일종의 단위전지를 만들고 그 전지를 병렬구조로 하여 외부 케이스 안에 삽입한 것으로서, 내부의 병렬구조로 인해 일어날 수 있는 전지 불균형을, 외부케이스 안에 주입된 전해액을 각 단위전지가 공동 사용하게 함으로 최소화 한 것이다. 따라서 일반 전지구조와 마찬가지로 전지의 성능은 단위전지의 성능에 달려 있다고 할 수 있다.

2.1 전극의 제작

양극은 Ni(OH)₂(Nickel Hydroxide, TANAKA , Co-coated)를 주 활물질로 하였으며, 이를 Paste상태로 만들기 위해 1wt%의 CMC (Carboxyl Methyl Cellulose, 제일공업) 수용액을 약 17wt% 첨가하였다. 증점제(增粘材)로 사용되는 CMC는 탈 이온(Deionized)된 증류수와 24시간 이상 교반하여야 균일한 수용액이 완성된다. Paste 제조시 활물질의 이용

물 및 성능을 향상시키기 위하여 CoO(Cobalt Monoxide, TANAKA)를 0.02wt% 첨가하고 2시간 이상 교반한다. 이때 교반장치는 작은 회전날개의 회전과 큰 회전날개의 회전이 동시에 발생하는 교반기(Planetary Mixer, 광미정밀, 5Liter)를 사용하였다. 완성된 paste를 집전체인 Foamed-Nickel에 도포하여 건조하고 Roll Press(Embossing Roller, D=240mm)로 압연하여 일정 두께로 조절한다. 이를 일정 규격(150×70 mm)의 극판으로 재단하여 준비한다.

음극은 표면 개질된 MH Alloy(Metal Hydride Alloy, AB5 Type, JMC)를 주 활물질로 하였으며, 이를 paste로 만들기 위해 KB(Ketjen Black, ECP-600JD, Ketjen Black international)를 4wt% 함유한 1wt% CMC 수용액을 약 10.9wt% 첨가하였다. KB는 겔보기 밀도가 극히 낮으므로 금속 powder인 MH Alloy와 혼합하기 위하여 1wt%의 CMC수용액에 미리 혼합하였다. 극판의 결합력을 향상시키기 위하여 SBR(Styrene Butadiene Rubber, JSR)을 약 1.7wt% 첨가하여 2시간 교반시켜 Paste를 제조한다. 이때 교반장치는 작은 회전날개의 회전과 큰 회전날개의 회전이 동시에 발생하는 교반기(Planetary Mixer, 광미정밀, 5Liter)를 사용하였다. 완성된 paste를 집전체인 Foam Nickel에 도포하여 약 80도에서 건조하고 Roll Press로 압연(壓延)하여 일정두께로 조절한다. 이를 일정규격(150×70mm)의 극판으로 재단하여 준비한다.

고전류 방전을 위하여 박막의 Separator인 0.08~0.1mm두께의 PP(Polypropylene, NKK) 부직포를 사용하였다. PP의 고유의 특성인 발수성으로 인해 전해액의 함침이 곤란하므로, 이를 개선하기 위해 표면을 sulfonate 처리가 된 것이다. 이러한 처리로 인해 Separator의 전해액 흡습성이 개선될 뿐 아니라 전해액중의 가스 및 이온이 쉽게 통과하여 극판의 반응이 빨리 일어날 수 있다[4]. Separator는 극판을 적층함에 있어 극판 모서리로 인한 separator의 파손으로 단락이 없고, 충전과 방전 중 발생하는 활물질의 탈락을 방지하기 위하여 Pocket형식으로 극판을 전체를 감싸고, 측면을 열 봉합(Heat Sealing) 한다. 전해액은 KOH와 LiOH로 구성된 2성분계로 전지를 제조하였고, 고전류 방전특성의 개선을 위해 추가적으로 적정 비율의 NaOH를 첨가하여 3성분계의 전해액을 구성하였다.

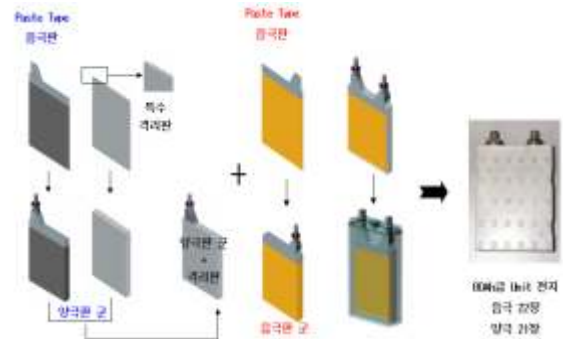


Fig. 1. Paste Ni-MH unit 전지의 제조과정

2.2 Unit 전지의 제조

준비된 양극과 음극에 각각 sulfonate 처리된 PP separator를 씌우고 전지 용량에 맞게 적층하여 극판을 조립한 다음 극판 균을 활성화시킨다. 활성화가 끝나면 전지케이스에 극판 균을 넣어 고정을 시킨 후 전해액을 주입하고, 초충전을 실시하여 unit 전지가 완성한다. 그림1은 unit 전지를 만드는 순서를 도식적으로 보인 것이다.

2.3. 160Ah급 이중케이스 전지 제조

80Ah 급 unit 전지를 두 개를 병렬로 연결하고 수축 튜브를 사용하여 고정을 시킨 후, 외부 케이스에 넣는다. 그리고 전지를 넣은 케이스에 전해액을 주입하여 unit 전지를 전해액에 함침 시킨 후 외부케이스 뚜껑을 닫고 극주를 고정하여 160Ah급 Ni-MH전지를 제작한다.

이렇게 하여 만든 전지는 내부 및 외부의 2개의 케이스로 극판을 보호하여 외부로부터의 큰 충격을 완화시킬 수 있으며 양극판에서 발생한 산소가스를 내부케이스 안의 음극판으로 바로 흡수 시킬 수 있으므로 전지 내부의 가스 발생량을 줄일 수 있다.

2.4. Unit 전지 테스트

2.4.1. 극판의 고율방전 시험

양극은 0.6~0.7mm의 Foam Nickel을 길이 170mm에 너비 120mm로 잘라 전극을 구성하고, 음극은 foam Nickel을 양극과 같은 크기로 잘라 0.9~1.0mm의 두께로 하여 MH를 도포하여 극판을 제조한 후 고율방전 시험을 하였다.

2.4.2. 전해액 조성에 따른 용량변화 시험

고율성능 개선을 위해 전해액 조성의 변화를 실험

하였다. 전지의 전해액에 사용되는 KOH, LiOH 외에 NaOH를 첨가하여 삼성분계 전해액을 제조하여 용량 변화시험을 하였다.

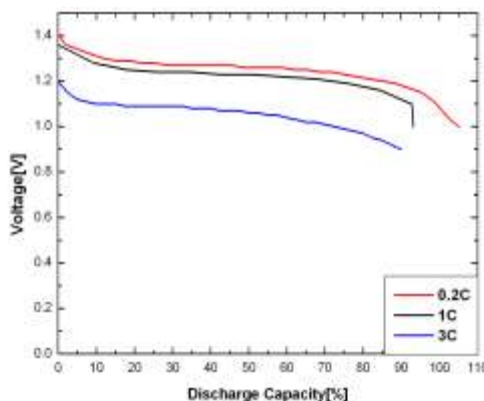
2.4.3. 160Ah급 전지의 성능 시험

시험용으로 제작된 160Ah급 paste식 Ni-MH 전지의 전지 성능을 테스트하기 위해, 산업용 축전지의 시험규격 KS시험규격인 KSC 8543(직육면체형 배기식 니켈수소(Ni/MH) 축전지)을 기준으로 하였다. 전지성능을 테스트하기 위한 장비로는, Nanotron (한국, 제작년도 : 2000년 규격 : 200A 5V, 500A 5V 각 4 channel) 층, 방전 테스트기 및 Maccor 사(미국, 제작 연도 1996년 규격 : 25A 20V 10channel)의 충방전 테스트기를 사용하였으며, 전지를 규정온도에서 관리 및 시험하기 위하여, Jeio Tech(한국, 제작년도 : 2001년, 온도범위 : $-20 \sim 50^{\circ}\text{C}$)를 사용하였다.

KS8543에 규정된 산업용 전지의 시험 종류와 그 방법을 이용하여 온도에 따른 용량시험 및 용량 보존율 시험을 하였다. 산업용전지는 방전율에 따라 저율(L), 중율(M), 고율(H), 초고율(X)로 나눌 수 있는데, 완성된 전지는 고율(H)용으로서 시험 또한 고율로 테스트 하였다.

2.4.3.1. 온도에 따른 용량시험

$20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 실온에서 0.2C의 전류로 7~8시간 충전을 완료한 후, 20°C 와 5°C 및 -18°C 에서 시험 방전을 실시하였다. 20°C 에서 종지전압 1.0V까지 0.2C로 5시간 이상 방전하여야 하며, 0°C 에서는 4시간 35분, -18°C 에서는 3시간 30분의 방전시간을 나타내어야 한다.



(a) unit 전지의 방전용량%

2.4.3.2. 용량 보존율

용량 보존성은 방전된 상태의 전지를 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 실온에서 0.2C로 7~8시간 충전하고, 보존 조건 주위온도 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 28일간 개로 상태로 보존한 후 방전조건 0.2C로 종지전압 1.0V까지 연속방전을 하여 방전지속시간이 4시간 이상을 나타내어야 한다.

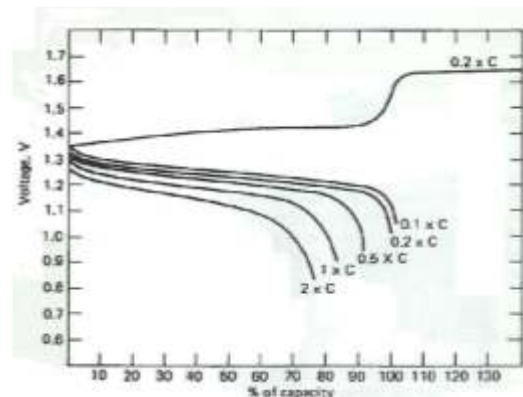
2.4.3.3. 디젤엔진 시동 시험

과제 최종 테스트로 160Ah급 전지를 제작하여 디젤발전기에서 시동이 걸리는지에 대한 시험을 수행하였다. 160Ah급의 전지 10개를 직렬로 연결하여 약 28V의 전지 팩으로 디젤발전기의 시동 테스트를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 극판의 고율방전 특성

양극은 0.6~0.7mm의 Foam Nickel을 길이 170mm에 너비 120mm로 잘라 전극을 구성하였다. 또한 음극도 foam Nickel을 양극과 같은 크기로 잘라 0.9~1.0mm의 두께로 하여 MH를 도포하였다. 그리고 양극 음극 각각에 separator를 부착한 후, 화성을 거쳐 전해액을 주입하고 전지를 제작하였다. 그리고 만들어진 전지 용량의 0.2C로 1.0V까지, 1C로 1V까지, 3C로 0.9V까지 방전하였다. 그림2는 위에서 설명한 대로 전지를 제조하여 상온에서 0.2C로 충전을 하고, 0.1C, 1C, 3C로 방전하여 얻은 C-rate 별 시간에 따른 전압의 변화를 나타낸 데이터이다. 방전용량은 0.2C에서 105%(5hr 15min), 1C에서 93%(56min), 3C에서 90%(18min) 정도의 용량을 나타내었다.



(b) Ni-Cd 전지의 방전용량% [1]

Fig. 2. Unit 전지의 C-rate에 따른 방전용량

0.2C는 5시간 15분 정도이고, 1C는 약 56분, 고율인 3C에서도 18분정도 나타내고 있음을 볼 수 있다. 니켈-카드뮴 전지의 경우를 비교해 보면 우수한 성능을 나타낸 것으로 판단된다. 이처럼 고율방전에서 나타나는 용량을 볼 때 엔진 시동 시, 필요한 수초간의 고율방전(5C)에서 시동능력이 가능한 극판으로 판단된다.

3.3. 전해액 조성에 따른 용량변화시험

전해액 조성의 변화로 인한 고율성능 개선을 위해 전지의 전해액에 사용되는 KOH, LiOH 외에 NaOH를 첨가하여 3성분계 전해액을 적용하는 실험을 하였다. 표 1에서 보면 1번은 KOH에 LiOH를 첨가한 전해액을 넣은 전지이며, 1번 전해액에 NaOH를 5g 첨가하여 만든 전해액을 넣은 전지이고, 3번은 1번 전해액에 NaOH를 10g 첨가하여 만든 전해액을 넣은 전지이다. 종지전압은 0.5C는 1.0V, 1C는 0.9V, 2C는 0.8V이다. 5g의 NaOH를 첨가하여 제조된 전해질로 만들어진 전지가 가장 우수한 성능을 나타내었다.

Table 1. 전해액제조시 혼합 비율 (무게기준)

	KOH (g)	LiOH (g)	NaOH (g)	Charge Discharge Capacity(%)		
				0.5C	1C	2C
1	30	7.2	-	90.2	90.5	88.91
2	30	2.5	5	92.8	91.7	91.8
3	30	2.5	10	90.2	91.6	89.3

NaOH를 첨가하지 않은 경우는 0.5C에서 차이가 나기 시작하며 고율방전으로 갈수록 충방전 효율이 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 5g의 NaOH를 첨가한 경우와 10g의 NaOH를 첨가할 경우 1C에서는 비슷한 충방전 효율을 보이고 있으나 2C의 고율방전에서는 5g의 NaOH를 첨가한 경우가 10g의 NaOH를 첨가한 경우보다 충방전 효율이 뛰어난 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로 볼 때 NaOH의 첨가로 인해 충방전 효율을 높여주는 것을 알 수 있었다. 그러나 NaOH가 MH의 부식을 증가시켜 수명에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있어 배합비의 개선이 필요할 것으로 판단된다[4]

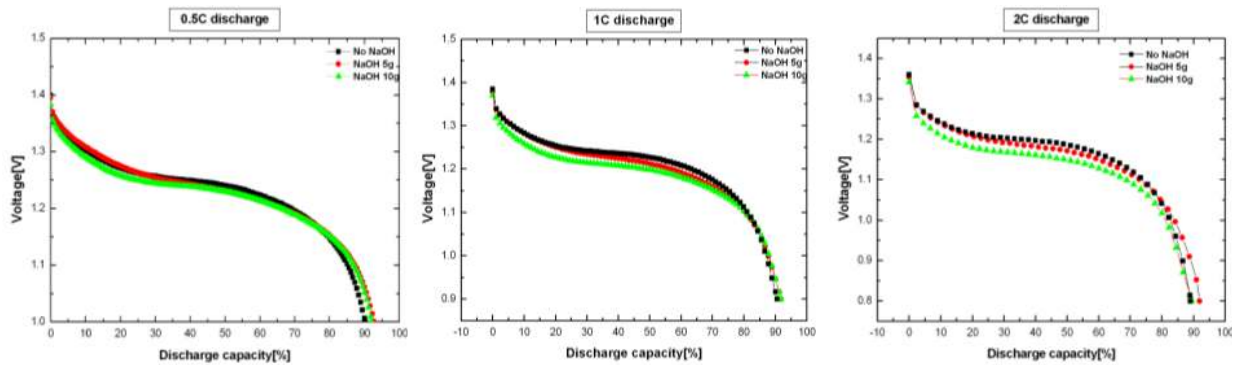
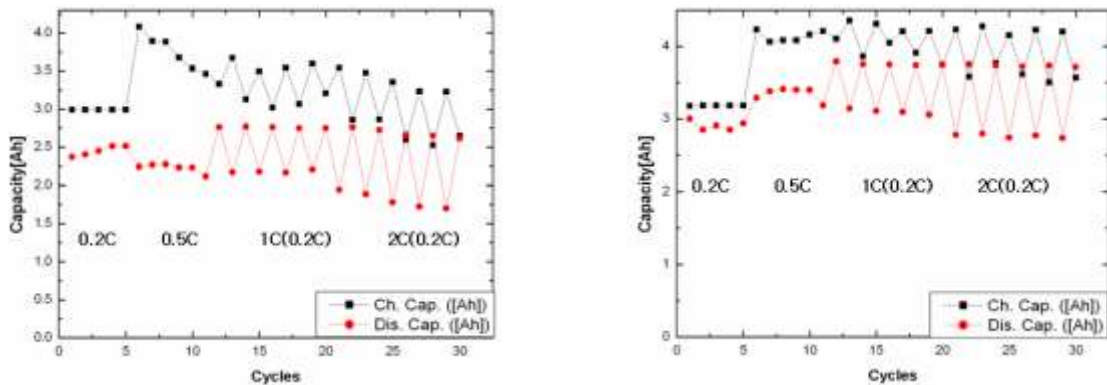


Fig. 17. 전해액 조성에 따른 방전율의 변화



(a) Zn 미첨가

(b) Zn 0.05wt% 첨가

Fig. 3. C-rate에 따른 충, 방전용량 비교

3.4. Zn 첨가실험

음극성능개선을 위하여 음극에 Zn를 첨가하였다. 그림3은 음극활물질에 0.5wt%의 Zn를 첨가하여 제작한 전지와 첨가하지 않은 전지의 총, 방전 용량을 비교한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 1C 및 2C에서는 방전 후 0.5C로 충, 방전을 1회하여 전극에 남아있는 용량을 소모한 후 다시 1C 및 2C의 방전을 행하였다. Zn를 첨가하지 않은 전지는 충전량도 차츰 줄어들고 있으며 특히 고율방전인 2C에서 방전 용량이 차츰 줄어들고 있으나, Zn를 첨가한 경우는 충전 용량도 비교적 일정하게 유지되고 2C의 고율방전에서도 방전량의 저하가 나타나지 않았다. 2C에서 첨가제를 넣지 않은 전지는 0.2C 대비 약 64%의 용량을 보이고 있으나, 첨가제를 넣은 전지는 73%의 용량을 보이고 있다. Zn가 음극에 첨가되어 MH의 총, 방전 효율에 기여를 할 뿐만 아니라 사이클 특성에도 기여를 하는 것으로 판단된다[7]. 따라서 다음 연구에는 Zn의 첨가량의 변화에 따른 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.5. 온도에 따른 용량시험

온도에 따른 용량시험을 하기 위하여 방전된 상태의 전지를 20±5℃ 실온에서 0.2C의 전류로 7~8시간 충전을 하고, 0.2C(32A)의 전류로 종지 전압을 1.0V로 하여 전지를 방전시켜야 한다. 다시 전지를 20±5℃ 실온에서 0.2C(32A)의 전류로 7~8시간 충전을 하는 것으로 충전완료한 후 25℃, 5℃, -18℃에서 시험을 실시하였다. 온도에 따른 용량시험은 상온과 겨울처럼 온도가 낮은 경우 엔진의 시동을 걸 수 있는지를 알아보기 위한 시험으로서 전지 시험의 필수 요소이다. 20℃, 5℃, -18℃에 대해 각각 시험을 하였으며 그에 따른 용량의 변화와 전지의 용량대비 방전용량 %를 비교하였다. 전지용량 대비 방전용량%는 20℃와 5℃에서 규정보다 우수한 성능을 나타내었고 -18℃의 저온에서도 약 78%의 용량을 사용할 수 있는 우수한 성능을 나타내었으며 Ni-cd전지의 저온테스트 결과와 비교해 볼 때 나쁘지 않은 결과를 나타내었다. 또한 저온에서 방전 시 전압강하가 Ni-cd전지보다 크다고 하지만 160Ah급 전지는 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 보인다. 이와 같은 결과를 볼 때 Ni-cd를 대체하는 목적을 가진 160Ah 급 Ni-MH전지가 Ni-cd과 동등하거나 높은 성능을 보였다고 할

수 있다. 대부분의 전지들은 저온에서 급격한 방전용량 감소를 나타내고 있지만 본 실험에서 제작한 160Ah급 전지는 큰 감소를 보이지 않는 사용온도 범위가 넓은 전지임을 알 수 있었다.

3.5.1. 25℃ 방전용량

25℃방전용량 시험은 실온에서 0.2C의 전류로 7시간 충전을 하고 0.2C(32A)의 전류로 종지전압으로 규정된 1.0V까지 방전을 한 후 다시 충전하고 20±5℃에서 1시간 정치한 후 실온에서 0.2C방전을 하였다. 고율용(H type)의 경우 0.2C(32A)에서 5시간의 용량을 갖도록 규정하고 있는데, 방전시간은 규정의 5시간(160Ah)을 약간 초과하는 방전시간을 갖는 것으로 나타났다.

3.5.2. 5℃ 방전 용량

위와 같은 방법으로 충전을 하고 5±2℃에서 24시간 정치한 후 0.2C로 방전을 하였다. 방전시간은 규정된 92%를 넘는 약 97%의 용량을 나타내었다. 저온에서도 우수한 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

3.5.3. -18℃ 방전 용량

저온 방전 특성은 방전된 상태의 전지를 위의 방법에 따라 충전 완료 후 주위 온도 -18±2℃에서 24시간 정치한 다음, 그 온도에서 0.2C로 방전을 한다. 겨울에도 사용이 가능한 가를 알아 볼 수 있는 -18℃에서의 방전용량 시험의 결과는 용량의 70%보다 높은 결과를 나타내었으며, 약 78%의 방전용량을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이는 겨울과 같이 기온의 급강하가

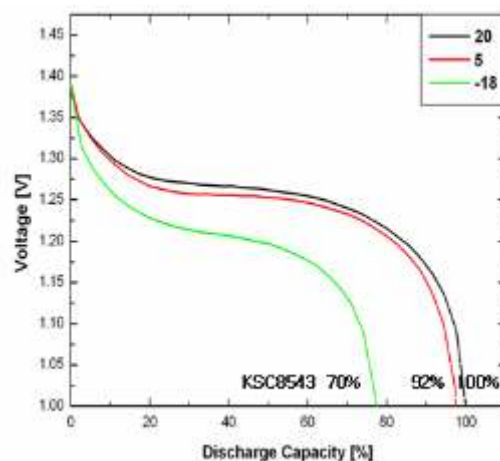


Fig. 4. 160Ah급 전지의 온도에 따른 방전용량

이루어지는 상황에서도 충분히 전지를 사용할 수 있다고 판단이 된다.

3.6. 용량보존성(자기방전) 시험

용량보존성 시험을 하기 위하여 전지를 20±5℃ 실온에서 0.2C의 전류(32A)로 7~8시간 충전을 하였다. 충전하기 전에 0.2C의 전류(32A)로 1.0V 종지 전압까지 전지를 방전시키고 시험을 충전을 하고 주위 온도 20±5℃에서 28일간 개로 상태로 보존하며 매일 매일 전지 전압을 측정하였다. 자기 방전은 1개월에 약 20%정도로 알려져 있으며, 자기 방전의 원인은 전지 내의 불순물 때문인 것으로 생각된다. 수산화니켈 분말 중에 존재하는 NO₃⁻ 이온에 의해 NH₃와 같은 불순물 이온이 자기 방전을 가속한다고 알려져 있다. 본 연구에서 제조한 160Ah급 이중케이스 전지는 충전 1일 1.356V에서 28일 방치 후 1.296V를 나타내었으며 0.2C의 전류(32A)로 1.0V의 방전 종지 전압까지 연속 방전을 하며 방전시간을 측정한 결과 약 4시간 31분의 방전시간을 나타내었다. 28일간 약 15%의 자기 방전이 이루어짐을 알 수 있었다. 이는 문헌에 나오는 약 20%정도보다 높은 성능이며 KS에 충분히 만족하는 성능이지만 차후 Ni-MH 전지가 넘어야 할 과제이며 활물질 및 separator에 대한 지속적인 연구로 자기 방전율을 줄여나가야 할 것으로 판단된다.

3.8. 디젤시동테스트

과제 최종 테스트로 160Ah급 전지를 제작하여 디젤발전기에서 시동이 걸리는지에 대한 시험을 하였다. 디젤발전기이 시동이 걸리기 위해서는 800A의 전류가 일시에 공급되어야하는데 공칭전압이 1.2V인 160Ah급의 전지 10개를 직렬로 연결하여 상온에서 충전을 한 후 만충전이 된 28V의 전지팩으로 디젤발전기의 시동 테스트를 실시하였다. 표2에서 0.1초 만에 전지팩 전압 20.5V, 셀 당 최저전압 1.025V, 전류 812A의 peak 전류를 나타내며 시동을 거는데 성공하였다. 이 결과로 상온에서 160Ah 급 전지가 디젤 발전기의 시동을 거는데 문제가 없음을 알 수 있었으며, 이결과로서 현재 시장을 장악하고 있는 동급의 납축전지를 보다 뛰어난 에너지밀도를 가진 Ni-MH전지로의 전환이 가능하다고 사료되나, 아직은 pilot 단계이므로 대량 생산을 위한 많은 개선이 필요할 것으로 판단된다.

Table 2. 디젤 발전기 시동테스트

시간	Total 전압(V)	cell당 전압(V)	전류 (A)	비고
0s	27.6	1.38	0	
0.1s	20.5	1.025	812	최저전압
0.3s	21.9	1.095	600	
0.5s	23.4	1.17	437	
0.7s	24.9	1.245	269	
1.1s	27.2	1.36	0	

4. 결론

Paste type Ni-MH전지의 대전류 방전특성을 이용하여, 산업용 디젤발전기 시동용 전원으로 전지를 제작하고 이를 시험하여, 디젤발전기의 시동이 가능한 것을 알았다. 전극에 Zn를 첨가하여 용량의 변화를 관찰하였으며, 3성분계 전해질을 사용하여 전지에 미치는 영향을 고찰하였다. 그리고 160Ah급의 전지를 제작하여 디젤발전기의 시동테스트를 실시하여 실제 시동이 가능한지를 시험하였다.

그동안 Paste type Ni-MH전지의 한계로 지적되던 약 100Ah의 용량을 뛰어넘는 160Ah전지를 제작하기 위하여 단위전지형태로 80Ah급 Unit Cell을 내부 Case에 조립하고 이를 외부의 전지 Case내에서 병렬로 연결하므로, 기존 80Ah급 Paste type Ni-MH전지의 출력특성을 그대로 살릴 수 있었다.

제작 시험된 160Ah급 Paste type Ni-MH전지는 향후 보안을 거쳐 상용화하여, 현재 디젤발전기 시동용으로 사용되고 있는 납축전지와 Ni-cd 축전지를 대체할 수 있을 것으로 보인다. 기존 디젤발전기 시동용 납축전지와 Ni-cd 축전지에 비하여 성능은 우수하면서, 중금속인 납 과 카드뮴을 배제할 수 있으므로 환경 친화적인 장점을 더불어 갖게 되면서, 수입대체효과 및 RoHS 등의 규제로 인하여 납과 Ni-cd 축전지가 사용 금지되는 유럽지역을 시작으로 수출효과가 기대된다.

가장 기본이 되는 Paste type의 극판의 조성과 전해액 첨가제 및 극판에 전류분포 등에 대한 연구를 보완함으로써, 안정적인 전지 성능을 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

References

1. MacGraw Hill, Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition, edited by Thomas Reddy, (2011)

2. Wiley-VCH, Handbook of Batteries Materials, edited by Jurgen O. Besenhard, Weinheim; New York, (1999)
3. Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC, OJ L 266, 26/09/2006, pp. 1-14
4. Directive 2002/95/EC Of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, OJ L 37, 13/02/2003, pp. 19-23
5. Kluwer Academic Publischer, Battery Management System Design by Modelling, edited by H.J.Bergveld, W.S.Kruijt and P.H.L.Notten, pp. 38 (2002)
6. D.A.Corrigan,"Introduction to Ni-MH Battery Technology" June 21, 2002
7. Y.Wang, Z.Gong, M.Geng J.Yan and D.O.Northwood, Materials Forum, vol. 27 28-32, (2004)