

NI-MH 2차 전지의 저온특성에 미치는 전해액의 영향

박채규*, 심종수*, 장민호*, 박중년**, 최 전***[†]

*세방전지(주), **전남대학교 신소재공학부, ***한려대학교 신소재공학과

Influences of Various Electrolytes on the Low-Temperature Characteristics of Ni-MH Secondary Battery

Chae-gyu Park*, Jong Su Shim*, Min-Ho Jang*, Choong-Nyeon Park**, Jeon Choi***[†]

*Seabang Global Battery co., ltd., Hanam-dong Gwangsan-gu Gwangju 506-250, Korea

**Dept. of Materials Sci. & Eng., Chonnam National University,
300 Yongbong-dong Buk-gu Gwangju 500-757, Korea

***Dept. of Advanced materials Eng., Hanlyo University,
199-4 Dokleri Kwangyang-si Chonnam 545-704, Korea

ABSTRACT

The Ni-MH batteries for HEV and industry are normally placed in outdoor, consequently causing an too weak discharge power problem due to a cold weather specially in winter time. In order to improve the low temperature performances of the Ni-MH battery for HEV and industrial uses, it has been investigated the low temperature discharge characteristics of Ni-MH battery with various electrolytes at -18°C. The summary of experimental results are as follows.

The low temperature characteristics depended strongly on the characteristics of electrolytes. When the concentration of the electrolytes were too high or too low the low temperature performance was poor. The best electrolyte was composed of KOH 6.2M+LiOH 1.2M. An addition of RbOH or CsOH to electrolyte improved the low temperature performance. The best total concentration of electrolyte composed of KOH, NaOH and LiOH was about 7M.

KEY WORDS : Ni-MH batteries(Ni-MH 전지), HEV(전기자동차), electrolyte(전해액), low temperature performance(저온특성)

1. 서 론

정보통신 및 소형 휴대용 전기전자기기의 눈부신 발전으로 2차 전지의 수요가 급증하면서 세계

각국에서는 소형, 경량화 된 고성능 친환경 2차 전지의 개발에 심혈을 기울이고 있다. 현재 실용화되어 널리 사용되고 있는 2차 전지로는 수용액계의 연축전지(Lead-acid battery), Ni-Cd 전지, Ni-MH 전지와 비수용액계의 리튬이온 및 리튬폴리머전지 등이 있다¹⁾.

[†]Corresponding author : h2energy@naver.com

대표적인 재래식 2차 전지인 연축전지(Lead-acid battery)는 합금제조가 용이하고 비용이 저렴하여 자동차용의 SLI(Starting, Lighting, Ignition) 및 산업용 전지로 폭넓게 사용되고 있으나 에너지 밀도가 낮고 중금속인 납(Pb)을 주성분으로 사용하기 때문에 환경오염 문제를 일으키며 소형, 경량화가 어려운 단점을 갖고 있다. 그리고 휴대용 전자기기, 캠코더나 노트북 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 기기에는 Ni-Cd전지가 주로 사용되었으나 이 또한 에너지밀도가 낮고, 기억효과(memory effect)가 크며, 중금속인 카드뮴을 사용하기 때문에 환경오염 문제가 대두되어 점차 사용을 규제하고 있는 추세이다. 따라서 기존 전지의 문제점을 해결할 수 있는 친환경성 차세대 2차 전지로 Ni-MH(metal hydride)전지와 Li ion 2차 전지가 각광을 받고 있다²⁻⁴⁾. 하지만 Li ion 전지는 반응성이 강하고, 외부 충격 및 내부 발열에 의해 발화되거나 폭발하는 등 안전성에 심각한 문제가 있는 것으로 알려져 있기 때문에 주로 소형 휴대용 전지에 많이 사용되고 안전성이 극히 요구되는 자동차분야나 대용량의 산업용 전지에는 Li ion 전지에 비해 에너지 밀도는 다소 떨어지나 안전성 및 가격 면에서 유리한 Ni-MH가 주로 사용되고 있다.

최근 유가 상승으로 인한 HEV(Hybrid electric vehicle)에 대한 인식이 일반화되면서 특히 도요타의 프리우스 HEV의 판매가 활발히 일어나고 있다. 고속으로 주행하는 HEV는 사고 등의 위험이 있기 때문에 현재 판매되는 차량에는 Ni-MH 2차 전지가 탑재되어 있다.

일본 도요타는 2007년 초까지 세계 HEV 누적 판매량이 100만대를 돌파하였으며, 2010년까지 연간 100만대의 HEV를 생산하겠다는 계획을 내놓았다. 혼다는 2007년에 20만대 판매할 예정이다. 중국에서는 정부차원에서 정책적으로 HEV 개발을 적극 추진 중으로 상하이 화보기차에서는 자체 기술로 HEV차량을 개발하였다고 발표하였으며, 2007년에 소량 생산하고, 2010년에 양산할 예정이다. 미국에서도 GM이 2010년에 HEV를 25만대 판매할 예정이고, 뉴욕시는 2010년까지 택시 전체를

HEV로 교체할 방침이다. 국내에서도 현대·기아차에서 HEV에 대한 연구를 하고 있으며, 2006년부터 소량 판매하기 시작했고, 2012년에 10만대를 생산하겠다고 발표하였다. 이처럼 세계 각국에서도 HEV에 대한 관심을 갖고 연구에 매진하고 있으며, 정부에서는 각종 세제 혜택을 주기 위한 방안을 마련 중이다.

또한, 일본 가와사키중공업에서는 대형 Ni-MH 전지를 개발하여 에너지 관련 5개사와 공동으로 제품화를 목표로 실증시험을 시작하였으며, 마쓰시다에서는 Back up용 Ni-MH 전지 개발 및 상품화에 성공하였다고 발표했다. 중국에서도 Ni 생산업체들이 생산량을 확대를 계획하고 있으며, 중국 G社は 2006년 1,800톤 생산하던 것을 2010년에 6,000톤으로 확대할 예정이다.

이 뿐만 아니고 세계 자동차 회사와 전지 제조업체들은 NEV용(Neighborhood electric vehicle), LSV용(Low speed vehicle), 열차용, 군사용, AGV용 등으로 그 적용분야를 확대하고 있다.

이렇듯 Ni-MH 전지의 사용은 증가 추세에 있지만 현재까지는 Ni-MH전지에 대한 연구가 상온에서 사용되는 조건과 고온 지역에서 충전성능을 향상시키는 분야에 대해서만 주로 이루어져 있고, 저온 영역에서의 Ni-MH 전지 성능에 대해서는 거의 이루어지지 않았다. 추운지방에서 HEV가 사용될 때, 그리고 산업용 Ni-MH가 적용될 때, 군용 장비의 작전투입 시에 Ni-MH 전지의 저온 성능은 중요한 요소가 된다. 본 연구에서 조사한 결과 국내에서 개발된 Ni-MH 전지의 저온 특성은 KS 규격에 크게 못 미치는 것으로 나타났다. 그럼에도 불구하고 국내외적으로 산업용 Ni-MH 전지의 저온 특성에 관한 연구 보고는 거의 없다.

본 연구에서는 이러한 저온 지역에서 충분히 사용가능한 Ni-MH 전지를 개발하는 것을 목표로 Ni-MH 전지를 구성하는 요소들을 변화시켜 저온 방전 특성을 조사하였다. 특히 저온 방전 특성에는 액체인 전해질의 전도도가 중요한 인자일 것으로 판단하여 전해액의 조성을 여러 가지로 변화시켜 실험하였다. 또한 음·양극 첨가제인 증점제, 결합

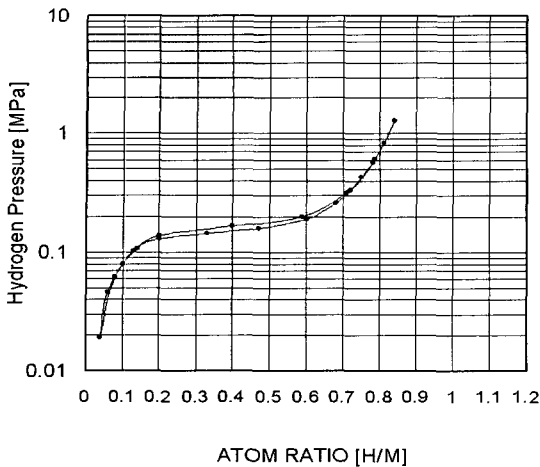


Fig. 1 Pressure-Composition-Isotherm of $MmNi_{3.99}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.29}$

제, 도전재 등의 조성비와 극판 수를 변화함으로써 이들이 Ni-MH 전지의 저온 방전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

가. 음극 제조

실험에 사용한 음극 활물질은 일본 J社에서 양산 판매하는 $MmNi_{3.99}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.29}$ 를 사용하였으며, 이 합금의 압력-조성 등은 곡선(PCT곡선; 80°C)은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1의 PCT 곡선 상에 나타난 수소저장용량 0.84를 이론 에너지 밀도로 환산하면 312 mAh/g이다. 이 합금 분말에 도전재로서 탄소 분말 0.3 wt% 혹은 1 wt%를 첨가하고 증점제와 결합제로서 CMC와 SBR을 첨가 사용하였다. 이들을 잘 혼합하여 slurry상태로 만든 후 NPPS(Ni plated perforated steel)기판에 도포하고 건조시켜 음극 전극판을 제조하였다. 최종적으로 단자용 Tab을 수동 용접하여 부착하였다.

나. 양극 제조

실험에 사용한 양극 활물질은 일본 T社에서 양산 판매하는 $Ni(OH)_2$ 를 사용하였다. 이 분말에 도

전체로 CoO 분말 4% 혹은 6%를 첨가하고 증점제로 CMC 혹은 HPMC를 첨가 사용하였다. 이들을 잘 혼합하여 slurry상태로 만든 후 평량 500 g/m²인 Ni-form기판에 도포하고 건조시켜 양극 전극판을 제조하였다. 최종적으로 단자용 Tab을 수동 용접하여 부착하였다.

다. 전해액 제조

전해액은 6.2M KOH를 주성분으로 하고 여기에 KOH를 가감하거나 다양한 농도의 NaOH, LiOH 및 RbOH, CsOH를 단독 혹은 복합으로 첨가하였다.

라. 전해액 주입 및 Soaking

전지 용량 대비 전해액량이 1.5 cc/Ah 정도가 되게 전해액을 진공 주입하고 45°C에서 12시간 방치하여 Soaking을 실시하였다.

마. 초충전 및 Aging

완제품 전지를 수조에 넣은 후 제품의 80%까지 물을 채워 충방전 시 급격한 온도 변화를 방지하면서 상온에서 다음과 같이 초충전을 실시하였다.

- 1) 1Step : 0.1C로 8시간 충전 후 0.2C로 1.0 V까지 방전
- 2) 2Step : 0.1C로 10시간 충전 후 0.2C로 1.0 V까지 방전
- 3) 3Step : 0.1C로 12시간 충전 후 0.2C로 1.0 V까지 방전
- 4) 4Step : 0.1C로 12시간 충전 후 0.2C로 1.0 V까지 방전

0.1C로 3시간 충전한 후 60°C에서 12시간 방치함으로써 양극의 활성화 및 전지의 결합여부를 확인하기 위한 시효처리(aging)를 실시하였다.

바. 저온 성능 시험

초충전 후 전지의 충분한 활성화를 위해 전류 0.2C 종지전압 1.0 V로 3회의 충방전 Cycle을 행하고 저온에서의 전지 성능 시험을 하였다. 또한 저온 성능 시험을 위해 먼저 상온 20°C에서 0.2C로 1.0 V까지 방전하고 샘플이 안정화된 후(약 6

Ni-MH 2차 전지의 저온특성 미치는 전해액의 영향

Table 1 Various compositions of electrolytes

Sample	Electrolyte					Total Mole amount	Remark
	KOH	NaOH	LiOH	RbOH	CsOH		
A	6.2M	2.6M	0.36M	-	-	9.16	Standard Sample Weak at low-temp.
B	6.2M	1.2M	1.2M	-	-	8.6	Addition of LiOH
C	6.2M	2.6M	0.36M	1M	-	10.16	Addition of RbOH
D	6.2M	2.6M	0.36M	-	1M	10.16	Addition of CsOH
E	7.2M	2.6M	0.36M	-	-	10.16	Addition of KOH (Usually Used for High Power)[28]
F	4.2M	2.6M	0.36M	-	-	7.16	Decrease of KOH
G	6.2M	-	1.2M	-	-	7.4	Removal of NaOH
H	4.2M	-	0.36M	1M	0.5M	6.06	Addition of RbOH and CsOH

시간) 0.2C로 4시간 0.1C로 3시간 충전하였다 (110% 충전). 그 후 전지를 저온실로 옮겨 -18°C 에서 24시간 이상 유지한 후 2C로 0.9 V까지 방전하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 기준 샘플의 저온 고율 실험 결과

기준 샘플에 대해 저온 -18°C 에서 2C 방전 실험을 행한 결과 0.9V 종지 전압까지의 방전 시간이 약 7초로 KS규격인 7분 30초에 비해 크게 뒤떨어지는 결과이다.

나. 전해액에 따른 저온 특성

Table 1에 전해액의 성분 및 조성을 변경하여 실험 진행된 샘플의 전해액 구성 내용을 나타내었다. 1차 실험에서는 전해액의 성분 및 조성을 변경하고, 성분의 첨가 유무에 따라 전해액을 조제하여 완제품에 주입한 후 각 전지의 특성을 확인하였다.

Fig. 2는 저온 -18°C 에서 고율로 0.9 V까지 방전한 첫 사이클의 방전 곡선이다. 각 샘플별 0.9 V 도달시간이 차이가 나타나긴 하였으나, 충분한 Cycle이 진행되지 않아 샘플 간의 우열을 결정하

기 어려운 결과를 보였다.

Fig. 3은 저온 -18°C 에서 고율로 0.5 V까지 방전한 두 번째 사이클의 방전 실험 결과이다. 첫 사이클 때와는 달리 좀 더 낮은 종지 전압(0.9 V)을 택하여 가능한 방전 곡선의 전체적인 형상을 살펴 보았다.

각 샘플별 0.9 V까지 지속시간이 차이가 두드러지게 나타났으며, D, H, G 샘플이 좋은 결과를 보였고, C, F 샘플의 경우 원하는 수준의 결과를 보이지는 않았지만 D, H, G 샘플과 동일한 경향을

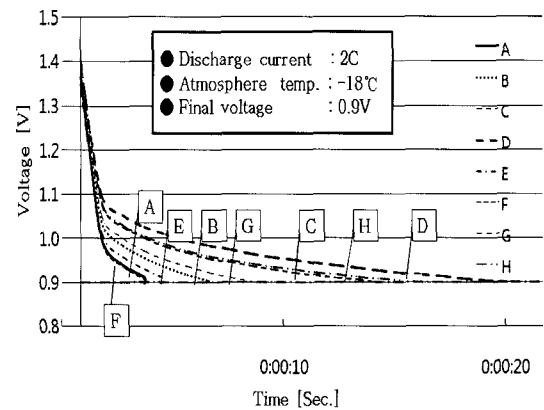


Fig. 2 Discharge curves for various electrolytes at -18°C and 2C rate(1st cycle)

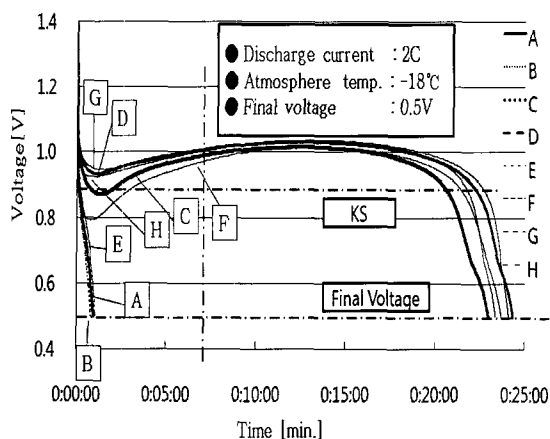


Fig. 3 Discharge curves for various electrolytes at -18°C and 2C rate(2nd cycle)

보였다. A, B, E 샘플의 경우 첫 사이클 시험 결과와 거의 유사한 결과를 나타내었다.

Fig. 4는 저온 -18°C 에서 고율로 0.5 V까지 방전한 세 번째 사이클 실험 결과이다. 세 번째 사이클 실험에서도 두 번째 사이클 실험 결과와의 비교를 위해 0.5 V까지 방전하였다.

각 샘플별 0.5 V까지 지속시간이 두 번째 사이클 실험결과와 유사한 경향을 보였으나 편차가 좀 심한 편이었다. C 샘플이 가장 우수한 결과를 보였고 D, G, H, F의 순으로 양호한 결과를 보였다. A, B, E 샘플의 경우 두 번째 사이클 시험 결과와

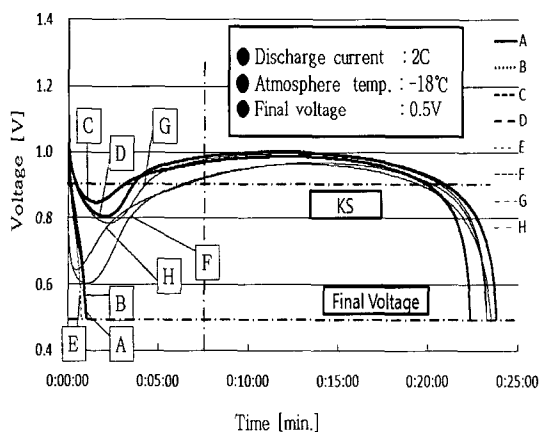


Fig. 4 Discharge curves for various electrolytes at -18°C and 2C rate(3rd cycle)

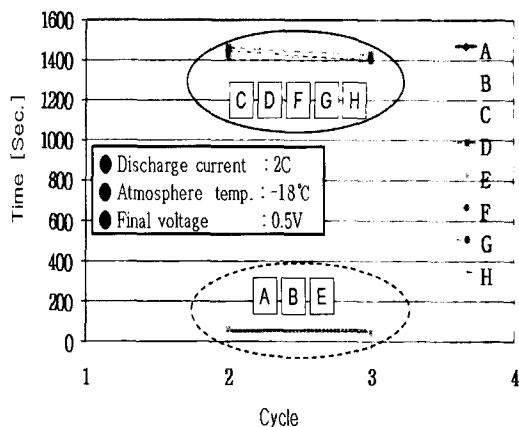


Fig. 5 Discharge times of various electrolytes for low temperature(-18°C) - high rate discharge(2nd, 3rd cycle)

거의 유사한 결과를 나타내어 저온 환경에서는 사용할 수 없음을 알게 되었다. 2, 3차 사이클 실험 결과를 종지전압 0.5 V 기준으로 도표로 재작성하면 Fig. 5와 같다.

전해액 조성별 방전 결과의 차이를 확실하게 알 수 있었다.

1차 실험 결과 전해액의 조성을 변경함으로써 저온 분위기에서 AB₅계 Ni-MH 2차 전지의 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

1차 실험 결과 RbOH, CsOH를 첨가한 샘플의 저온 실험 결과가 양호하였으며(C,D,H), NaOH 2.6M+LiOH 0.36M을 적용한 경우에는 KOH를 6M 이하로 적용하는 것이 저온에 유리하였고,(A, E, F) KOH, NaOH, LiOH 세 가지 성분으로 이루어진 전해액에서는(A, B, E, F) 사용된 mole수의 합이 7.16으로 가장 낮은 F샘플이 양호한 결과를 보였다. 또한 RbOH와 CsOH가 첨가되지 않은 샘플의 경우 사용된 용질이 7.16~7.4M로 낮은 쪽의 실험결과가 더 양호하였다. 이것은 저온에서 전해액의 전기전도도는 특정 임계점에서 가장 양호한 값을 갖는 것으로 알려져 있기 때문인 것으로 보인다⁵⁻⁷⁾, 1차 실험에서는 임계점 보다 높은 영역에 대한 실험을 진행하여 가장 낮은 쪽의 결과가 양호하게 나온 것으로 보인다.

CDH 샘플의 경우 RbOH와 CsOH가 첨가된 샘플

Ni-MH 2차 전지의 저온특성 미치는 전해액의 영향

Table 2 Some selected electrolytes for Ni-MH battery

Sample	Electrolyte			Total amount mole
	KOH	NaOH	LiOH	
I	4.2M	2.6M	0.36M	7.16
J	6.2M	-	1.2M	7.4
K	5.2M	-	1.2M	6.4

플로 모두 양호한 결과를 보였다. 두 성분은 실험실적인 실험에는 적용되나 상용화되어 있지 않아 다음 2차 시험에서는 Table 2와 같이 상용화 가능한 샘플 F와 G에 대한 재확인 시험 및 샘플 G보다 전해액 총 몰수가 적은 KOH 5M+LiOH1.2M 전해질을 택하여 방전 특성을 조사하였다.

Fig. 6는 선택한 3가지 전해액에 대하여 저온 -18°C 에서 고율로 0.5 V까지 방전한 첫 사이클 방전실험 결과이다.

각 샘플별 0.5 V까지 지속시간에 차이가 보이기 시작하였으나, 1차 시험과 마찬가지로 우열 판단하기에는 어려운 결과를 보였다.

Fig. 7은 저온 -18°C 에서 고율로 0.5 V까지 방전한 3 전해액의 3번째 사이클 실험 결과이다.

샘플 J가 저온 고율 KS 규격을 만족하는 성능을 보였으며, 샘플 I도 그와 유사한 pattern을 보였

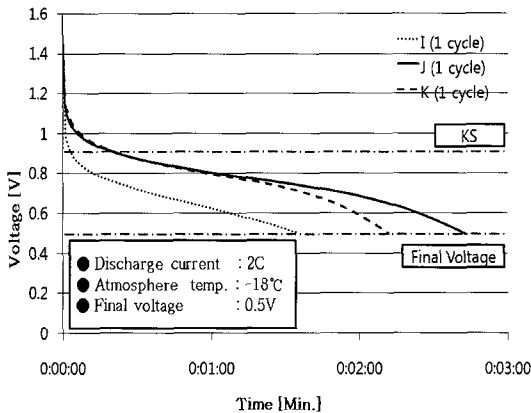


Fig. 6 Discharge curves for the three selected electrolytes at -18°C and 2C rate(1st cycle)

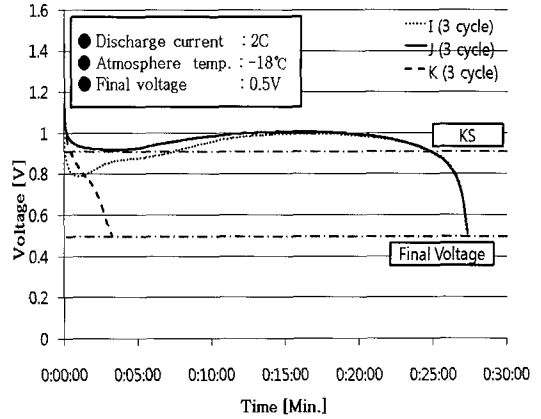


Fig. 7 Discharge curves for the three selected electrolytes at -18°C and 2C rate(3rd cycle)

으나, 샘플 K는 0.5 V 방전 시간이 타 샘플에 비해 적은 결과를 보였다.

Fig. 8은 저온 -18°C 에서 고율로 0.5V까지 방전한 선택된 3 전해액의 6번째 방전 곡선이다.

KOH 4.2M+NaOH 2.6M+LiOH 0.36M 사용샘플 (I) 및 KOH 5.2M+LiOH 1.2M 사용샘플(K)의 초기 전압 강하가 커서 요구수준인 0.9 V이하로 급격히 감소했다가 상승되는 것을 확인할 수 있었으며, KOH 6.2M+LiOH 1.2M 사용샘플 J는 전압강하가 나타나기는 하나 최저점이 0.9 V 이상에서 형성되었다. 저온 -20°C 에서는 KOH 5M의 비 전

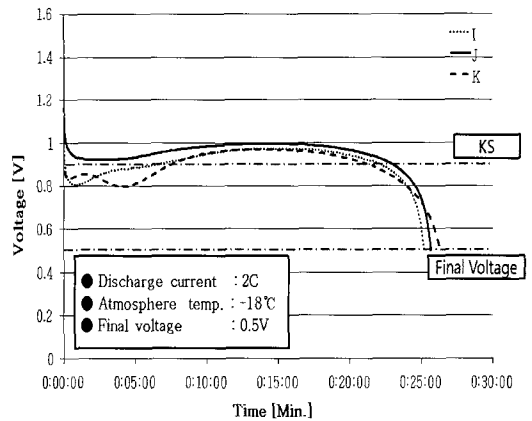


Fig. 8 Discharge curves for the three selected electrolytes at -18°C and 2C rate(6th cycle)

Table 3 Comparison of two electrodes with different materials

Sample	Positive electrode additives	Negative electrode additives	Electrolyte	Number of plates /cell	Remark
L	HPMC 0.5% CoO 6%	Carbon 1%, CMC 1%, SBR 1.4%	KOH 6.2M, LiOH 1.2M	(+)20 /(-)21	Improved materials
M	CMC 1% CoO 4%	Carbon 0.3%, CMC 1.75%, SBR 1.6%	KOH 6.2M, LiOH 1.2M	(+)17 /(-)18	Standard Sample

도도가 높은 것으로 알려져 있으므로^{8,9)}, 본 실험에서는 고온 충전 효율을 높이기 위해 LiOH 1.2M을 추가 적용하였기 때문에 두 성분의 상호 작용으로 단일성분일 때와는 또 다른 결과를 보인 것으로 판단된다.

이 결과를 통해 KOH 6.2M+LiOH 1.2M 사용전지의 저온 특성이 가장 좋음을 알 수 있었다. 샘플 I와 K의 저온 성능도 6회차 실험까지 Cycle이 반복되면서 계속 향상되고 있는 것으로 보아 실험을 계속하면 KS 규격을 만족할 것으로 예상된다.

이상의 실험결과를 종합해 보면 저온에서 Ni-MH 전지의 방전 특성은 전해질의 조성에 의해 크게 영향을 받으며, RbOH나 CsOH를 전해액에 첨가하였을 경우 저온 성능이 향상되었다. 또한 전해질의 농도가 낮을수록 좋은 결과를 보였는데 KOH, NaOH, 및 LiOH 세 성분으로 이루어진 전해액에서는 알칼리 총 농도가 7M일 때가 가장 좋았다. 이는 저온으로 갈수록 최고 전도도를 보이는 전해질의 농도가 저하하는 것과 일치한다.

다. 전극 첨가제 및 기타

실험 결과 가장 양호한 것으로 나타난 전해액 KOH 6.2M+LiOH 1.2M에 대해 전해액 이외의 요소가 Ni-MH 전지의 저온 특성에 어떠한 영향을 미치나 알아보기 위하여 음양극의 전기전도성을 향상시키도록 첨가제 조성을 변경하고, 반응성을 극대화하기 위해 극판 매수를 달리하여 실험하였

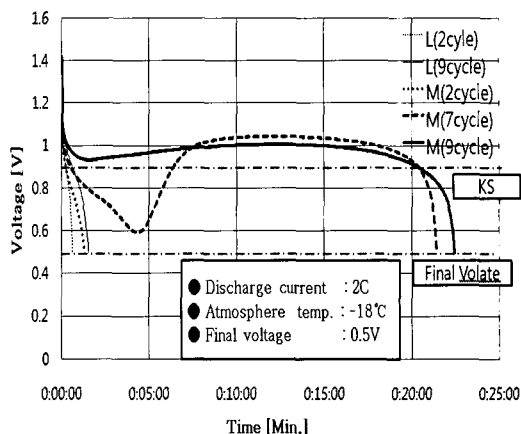


Fig. 9 Discharge curves for two electrodes with different materials at -18°C and 2C rate(2nd and 9th cycle)

다. 제조된 전극의 비교를 Table 3에 나타내었다. 양극에 전도제로 CoO를 각각 4%, 6%, 증점제로 CMC를 1%, HPMC를 0.5% 각각 사용하였고, 음극에 전도제로 Carbon을 각각 0.3%, 1%, 증점제로 CMC를 1.75%, 1%, 결합제로 SBR을 1.6%, 1.4%사용하였다. 극판 매수는 (+)17/(-)18매/cell과 (+)20/(-)21매/cell로 구분 적용하였다.

증점제 및 결합제를 변화시켜 저온특성을 조사한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 전기전도도를 향상시켜 저온 성능이 향상될 것으로 기대되었으나, 그림에 나타나듯이 저온 성능을 향상시키는 것에는 크게 관여하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 따라서, Ni-MH 2차 전지의 저온 성능 향상을 위해서는 전극의 전도성보다 전해액의 전도성이 주도적인 역할을 하는 것으로 보인다.

4. 결 론

AB₅계 Ni-MH 전지의 음극 첨가제, 양극 첨가제 및 전해액 성분과 조성을 변화시켜 저온(-18°C) 특성에 미치는 영향을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 전해액 조성에 따라 저온(-18°C) 특성이 크게 변화였다.

- 2) 전해액 조성이 너무 높거나 낮으면 오히려 저온 방전 특성에 악영향을 미치며, 본 실험 결과 KOH 6.2M+LiOH 1.2M 샘플의 저온 고율 방전 성능이 가장 좋았다.
- 3) RbOH, CsOH를 전해액에 첨가하였을 경우 저온 성능이 향상되었다.
- 4) KOH, NaOH, 및 LiOH 세 성분으로 이루어진 전해액에서는 알칼리 총 농도가 7M일 때가 가장 좋았다.
- 5) Ni-MH 전지의 음극과 양극 활물질에 첨가되는 전도성 첨가제, 증점제, 결합제는 저온 특성에 미치는 영향이 미미하였다.
- 2) H. Ramura, C. Iwakura and R. Kitamura, J. Less-Common Metals, Vol. 89, 1983, p. 567.
- 3) S. Wakao, H. Nakano and S. Chubachi, J. Less-Common Metals, Vol. 104, 1984, p. 385.
- 4) A. H. Boonstra, T. N. M. Bernards, J. Less-Common Metals, Vol. 161, 1990, p. 355.
- 5) D. Berndt, Research studies press LTD., "Maintenance-Free Batteries", 3rd. 2003, p. 239.
- 6) D. Berndt, Research studies press LTD., "Maintenance-Free Batteries", 3rd. 2003, p. 236.
- 7) Chiaki IWAKURA et al. J. Electrochemistry, Soc., Vol. 70. No. 1, 2002, p. 3.
- 8) "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 1988, p. 245.
- 9) S. U. Falk and A. J. Salkind, "Alkaline Storage Batteries", 1969, Figs. 8.7 and 8.15.

참 고 문 헌

- 1) J. O. M. Bockis et al., "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Plenum Pre Vol. 3, 1981.