

## Ni/Cd 전지에서 전해액에 의한 페이스트식 카드뮴 전극 특성 향상

한 민 영 · 이 완 진\* · 이 우 태 · 김 선 일\*\* · 김 진 환†

전남대학교 화학공학과, \*응용화학부, \*\*조선대학교 화학공학과  
(1999년 8월 25일 접수, 1999년 11월 1일 채택)

### An Improvement of the Characteristics of Pasted Cadmium Electrodes by Electrolytes in Ni/Cd Battery

Min-Young Han, Wan-Jin Lee\*, Woo-Tai Lee, Sun-Il Kim\*\*, and Jin-Hwan Kim†

Department of Chemical Engineering, \*Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received August 25, 1999; accepted November 1, 1999)

**요약:** Ni/Cd 전지의 페이스트식 카드뮴전극에 있어서 방전시 생성되는 Cd(OH)<sub>2</sub>의 구조를 전해액에 의하여  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 구조로 변화시켜 전극에 활물질을 고밀도로 충전시키므로써 전극의 특성을 향상시켰다. 전해액은 KOH 수용액에 NaOH를 농도별로 첨가하여 사용하였다. NaOH를 1.82 M 첨가한 전해액 내에서 충·방전한 전극의 활물질 이용률이 가장 높았으며, NaOH 첨가량의 증가에 의해 방전생성물인 Cd(OH)<sub>2</sub>는  $\beta$ 상에서  $\gamma$ 상으로 변화하는 정도가 증가하였다. 방전시 NaOH가 첨가된 전해액에서 생성된  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> 구조의 활물질 비표면적은 NaOH가 첨가되지 않은 전해액에서 생성된  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub> 구조의 활물질 비표면적에 비하여 170% 이상 증가하였다. 밀폐형 전지에서는 NaOH가 첨가된 전해액의 전지가 첨가되지 않은 전지에 비하여 1.0 C와 2.0 C rate의 고율 충·방전 조건에서 방전용량이 증가하였으며, 1.0 C rate의 cycle에서도 향상된 성능이 500 cycle까지 지속되었다.

**Abstract:** The morphology changes of cadmium hydroxide into  $\gamma$  phase by electrolytes were carried out to improve the high rate charge and discharge efficiency of pasted cadmium electrodes. KOH solutions with different concentrations of NaOH were used as electrolytes. It was found that the utilization of active material of cadmium electrode was the best in an electrolyte with 1.82 M NaOH. The amount of  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> increased in proportion to the concentration of NaOH. The surface area measurement showed that an active material which contained mainly  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> had a higher specific surface area than an active material of  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>. In a sealed cell, the discharge capacity was improved at high rate charge and discharge (1.0 C, 2.0 C) by using an electrolyte with NaOH. Furthermore, these improved performances were maintained up to 500 cycles at 1.0 C rate charge and discharge cycles.

**Keywords:** pasted cadmium electrode, structure, electrolyte, Cd(OH)<sub>2</sub> system

## 1. 서 론

알칼리 2차전지 중 Ni/Cd 전지는 충·방전 용량이 크므로 장시간 사용할 수 있고, 에너지 밀도가 높기 때문에 휴대전화, 무선전화, 캠코더 등의 포터블기기의 전원으로서, 그리고 통신용, 조명용, 차량의 엔진시동 등의 긴급 전력용으로서 이용이 확대되므로써 그 중요성이 크게 부각되고 있다[1,2]. 최근 사용기기의 다양화, 고기능화의 요구에 따라서 고용량밀도의 신형 2차전지들이 등장하고 있으나, Ni/Cd 전지는 고에너지 밀도화에는 한계를 보여 대체용으로 Ni-MH 전지의 연구가 활발하게 전개되고 있다. 그러나 Ni/Cd 전지는 가혹한 사용환경이나 대 전류방전이 필요한 기기 또는 저가의 기기 등에 적합한 전지로서 사용되고 있다.

충전에는 Ni/Cd 전지에 있어서 전극의 제조방법은 집전체의 점유체적이 큰 소결식을 사용하였다. 그러나 현재는 전지의 고용량화를 위하여 양극은 스폰지형태의 nickel foam이나 부직포 형상의 fibered nickel 내에 활물질인 수산화니켈을 충전시킨 페이스트식의 전극 제조방법을 사용하고 있다. 또한, 음극은 니켈 도금된 per-

forated steel sheet에 활물질인 카드뮴 분말을 binder로 접착시킨 페이스트식 제조방법을 주로 사용하고 있다. 따라서 음극을 보다 고용량 밀도로 하기 위해서는 보다 고밀도로 활물질을 충전한 구조가 요구된다. 그러므로, 음극인 카드뮴극의 성능을 향상시키기 위하여[3] 방전시 생성되는 Cd(OH)<sub>2</sub>의 입자형태를 다공성의 비표면적이 큰 형태로 조작할 필요가 있다. 이를 위하여 poly vinyl alcohol을 첨가하는 방법[4-6], MgO와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함께 첨가하는 방법[7], carboxy methyl cellulose를 첨가하는 방법[8] 등이 보고되어 있다. 또한, 전해액으로서 고온용 전지에서 양극의 충전효율 개선에 효과가 있는 것[9]으로 알려진 NaOH수용액을 KOH수용액과 혼합 비율별로 제조하여 이들 전해액 내에서 카드뮴극을 충·방전시키는 방법이 있다.

카드뮴 음극의 반응은 용해-석출(dissolution-precipitation) 메커니즘에 의해 수행된다[8,10-17]. 양극에서의 반응이 solid state 반응[18,19]인 것에 비해 음극은 중간생성물의 용해와 석출단계를 거치기 때문에 카드뮴극의 반응속도가 전지 전체의 성능에 영향을 미치고, 특히 고율 충·방전에서 그 경향이 현저하다. 방전시 최종적으로 생성되는 Cd(OH)<sub>2</sub>는 Cd면의 표면을 피복하여 반응표면에서 중간생성물이 Cd(OH)<sub>n</sub><sup>(n-2)-</sup> 이온으로 빠르게 용해하는 것을 어렵게 한다. 또한 방전이 진행됨에 따라 Cd로부터 Cd(OH)<sub>2</sub>로 변화

† 주 저자 (e-mail: jinhkim@chonnam.chonnam.ac.kr)

하면서 체적이 증가되어 전극표면의 세공체적이 감소한다. 방전 전류밀도가 큰 경우는 전극내부로 전해액의 공급이 어렵게되어 내부에 Cd를 잔존시킨 채 방전이 종료된다.

본 연구에서는 페이스트식 카드뮴 음극에서 방전시 생성되는 Cd(OH)<sub>2</sub>의 구조를 전해액에 의하여 변화시켜 전지의 고율 및 충·방전성능 등의 특성을 향상시켰다. 전해액으로서 주로 고용용 전지에서 양극의 충전효율 개선에 효과가 있는 것[8]으로 알려진 NaOH 수용액을 KOH 수용액과 혼합 비율별로 제조한 후, 이들 전해액 내에서 카드뮴극을 충·방전시키고 카드뮴극의 충·방전성능에 미치는 영향을 조사하였다. 충·방전된 전극에서 생성된 활물질의 입자형상은 SEM을 이용하여 비교하였으며, FT-IR 및 XRD를 이용하여 채취된 활물질의 구조를 조사하였다. 또한 BET에 의한 활물질의 비표면적을 측정하였다. 제조된 전해액 중에서 우수한 특성을 나타낸 전해액을 선택하여 밀폐형의 고용량전지에 사용하고 전지의 고율 충·방전특성 및 cycle특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 반전지용 시험전극의 제조

반전지용 시험전극은 Cd극(단극)의 이용을 평가 및 충·방전후의 활물질 구조를 조사하기 위하여 제조하였다. 먼저 전극의 가공 및 충·방전 시험중의 활물질 탈락을 방지하기 위하여 ethylene glycol(일본 Showa chemical사, 1급시약)에 poly vinyl alcohol(PVA, 미국 DuPont사, 75-15)을 1.9 wt % 용해하여 binder를 제조하였다. 제조된 binder에 CdO(벨기에 UM사, 순도 99.5%, 평균입경 0.7 μm)를 넣고 교반하여 페이스트 상태로 만들었다. 그 후, 스펀지 형태의 nickel foam(일본 Sumitomo사, 평균 pore diameter 250 μm) 기판(집전체)에 페이스트를 충전하고 130 °C에서 1 hr 건조하여 ethylene glycol을 휘발시켰다. 이 때 건조된 극판은 가압롤러를 이용하여 2 cm×3 cm×0.5 mm(thickness)의 형태로 절단하고 nickel lead선을 용접하여 시험용 전극으로 사용하였다. 충전된 활물질 이론용량은 전극 중량에서 기판과 binder 중량을 빼고 순수한 CdO의 충전량으로서 380 mAh(CdO의 이론 전기용량: 417 mAh/g)이었다. 전극의 이론용량은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{이론용량(mAh)} = [E(g) - (D(\text{cm}^2)/C(\text{cm}^2) \times A(g))] \times B \times 417(\text{mAh/g})$$

여기에서 A: 기판으로 사용할 nickel foam(10 cm(W)×10 cm(L)×1 mm(T))의 중량, B: Ni foam에 제조된 paste 중의 순수 CdO의 조성, C: A의 시편을 건조시킨 후, roll press로 가압(두께: 0.5 mm)한 후의 극판의 면적, D: 극판을 2×3 cm로 절단한 후의 면적, E: 극판 D에서 초음파로 활물질을 제거한 후의 중량이다.

### 2.2. 밀폐형 전지의 시험전극의 제조

밀폐형 전지의 시험전극은 충·방전 특성을 분석하기 위하여 제조하였다. 먼저, PVA 수용액과 styrene butadiene rubber latex(금호 석유화학사, KSL-210)를 혼합한 binder 용액에 활물질로 CdO와 Cd(순도 99.9%, 평균입경 1.6 μm)를 적정비율로 혼합하여 페이스트 상태로 만들었다. 또한, 두께 0.08 mm의 니켈 도금된 perforated steel sheet를 페이스트 내에 통과시킨 후 doctor blade를 사용하여 steel sheet에 coating된 페이스트를 일정한 두께로 loading 한다. 이것을 100 °C에서 1 hr 건조하여 수분을 증발시킨 후 가압 roller를 사용하여 0.5 mm 두께의 전극을 만들었다. 이 전극을 graphite paint에 함침하여 건조시킨 후, KR-AA전지용(외경

Table 1. Composition of Electrolytes

Electrolyte No.	Composition
1	KOH 7.41 M + LiOH 0.95 M
2	KOH 6.67 M + NaOH 0.91 M + LiOH 0.95 M
3	KOH 5.93 M + NaOH 1.82 M + LiOH 0.95 M
4	KOH 5.19 M + NaOH 2.73 M + LiOH 0.95 M
5	KOH 4.45 M + NaOH 3.64 M + LiOH 0.95 M
6	KOH 3.71 M + NaOH 4.55 M + LiOH 0.95 M

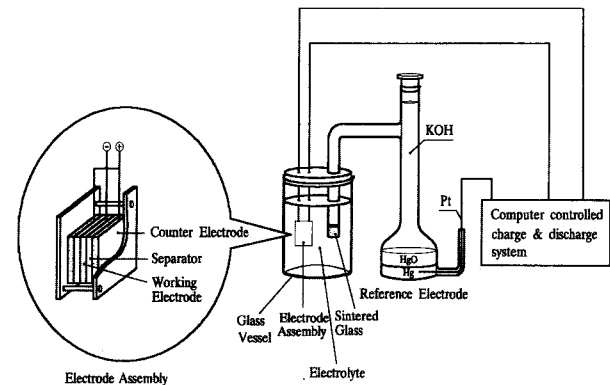


Figure 1. Schematic diagram of half cell.

14.0 mm, 높이 50.0 mm)의 극판 크기로 절단하여 밀폐전지용의 시험전극으로 사용하였다.

### 2.3. 전해액의 제조

KOH(일본 Oriental chemical사, 1급시약)와 NaOH(일본 Oriental chemical사, 1급시약)를 각각 증류수에 비중 1.30(25 °C)이 되도록 용해시킨 후 KOH 수용액과 NaOH 수용액의 중량비를 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50으로 혼합하였다. 그 후 각각의 혼합 수용액에 LiOH·H<sub>2</sub>O를 1 L당 40 g씩 첨가하고 교반하여 잘 용해된 전해액을 제조하였다. Table 1은 전해액의 조성비를 나타낸다.

### 2.4. 전지의 구성

Figure 1은 Cd극(단극)의 특성평가를 위한 half cell의 구성도를 나타낸다. 먼저, 작업전극의 양면에 separator(polypropylene 재질의 섬유부직포, 두께 0.15 mm)를 접합시키고 대극으로 nickel lead선을 용접한 소결식 수산화니켈 전극(2×3 cm) 2매를 바깥쪽 양면에 위치시킨 후 다시 테프론 판을 붙이고 볼트로 고정하였다. 용기는 유리재질을 사용하였으며 기준전극은 자체 제작한 산화수은 전극(Hg/HgO, 7.5M KOH)을 사용하였다.

밀폐형 전지는 nickel foam에 수산화니켈 활물질을 충전시킨 페이스트식 수산화니켈 전극을 양극으로 사용하였으며, 음극은 perforated steel sheet에 활물질을 loading한 페이스트식 Cd극을 사용하였고, separator는 polypropylene 재질의 부직포를 사용하였다. 밀폐형 전지(KR-AA size)의 공칭용량은 1 Ah으로 구성하였다. Figure 2는 밀폐형 전지의 구조도를 나타내며, 또한 Figure 3은 밀폐형 전지의 구성순서를 나타낸다.

### 2.5. 반전지용 시험전극의 특성평가

Cd극의 특성평가를 위한 half cell의 정전류 충·방전실험은 190 mA(0.5 C, C: half cell에서는 이론용량)의 전류로 이론용량의 120%

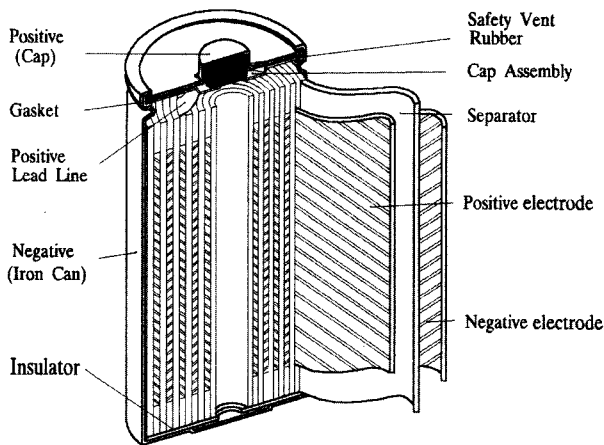


Figure 2. Construction of sealed Ni-Cd battery.

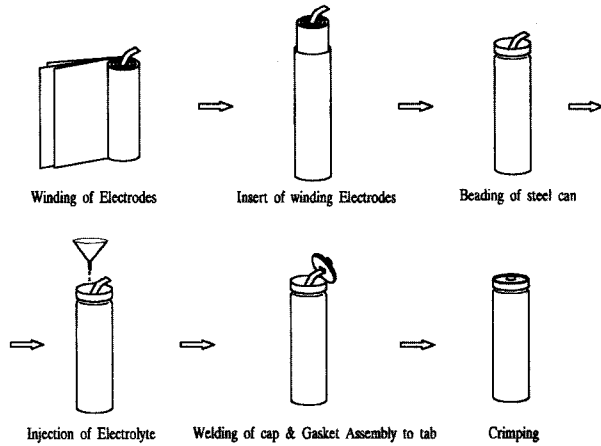


Figure 3. Preparation of sealed Ni-Cd battery.

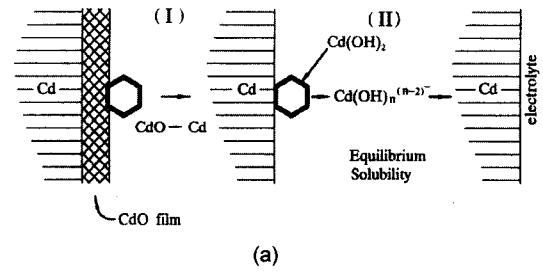
까지 충전하고 190 mA의 전류로 -0.6 V(vs. Hg/ HgO)까지 방전하는 cycle을 10회 반복하는 방법으로 하였다. 그리고 cycle에 따른 전극의 충·방전 특성을 평가하였다. 전해액의 조성에 따른 활물질 이용율은 전극의 활성화가 이루어진 3회째의 값으로서 비교하였다. 충전과 방전 사이에는 30분간의 휴지시간을 두었으며, 활물질의 이용율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{이용율}(\%) = \frac{\text{방전용량}(mAh)}{\text{이론용량}(mAh)} \times 100$$

전해액의 조성에 따른 활물질 구조를 위한 시료는 다음과 같이 준비하였다. 먼저, 10회 cycle이 종료된 방전상태의 전지에서 Cd극을 분리한 후, 에틸알코올을 이용하여 알칼리 성분을 완전히 세척하여 제거하였다. 이것을 진공 oven내에서 감압하여 건조한 후 전극에서 활물질을 채취하기 위하여 건조된 전극을 분쇄하였다. 그 후, 활물질 분말 중에 포함된 nickel성분(nickel foam)은 magnetic bar를 사용하여 제거하여 시료로 사용하였다.

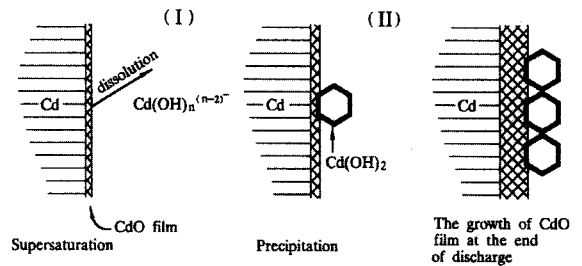
채취된 분말은 적외선 분광분석기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR; Unicam사 Mattson 100)를 사용하여 그 구조를 확인하였고, X-선 회절분석기(x-ray diffractometer, XRD; 일본 Rigaku사, D/Max-1200)를 이용하여 회절패턴을 조사하였고, 기공도 측정기(미국, Quantachrome, Autosorb-1)를 사용하여 BET 법으로 분말의 비표면적을 측정하였다. 아울러 전자주사현미경

Cathodic process



(a)

Anodic process



(B)

Figure 4. Model for the charge and discharge mechanism of cadmium electrode[8].

(scanning electron micrograph, SEM; Jeol사, JSM-5400)을 이용하여 활물질의 표면구조를 조사하였다.

2.6. 밀폐형 전지 시험전극의 특성평가

밀폐형 전지는 충·방전실험 전에 먼저 100 mA(0.1 C; 공칭용량과 같은 값의 전류)의 전류로 15 hr 충전하고 1 hr 휴지한 후 200 mA(0.2C)의 전류로 1.0 V까지 방전하는 cycle을 2회 반복하여 전지를 활성화하였다. 충·방전률에 따른 특성 평가는 0.1 C의 전류로 충전하고 0.2 C의 전류로 방전하는 표준조건(KS C 8515)과 500 mA(0.5 C), 1A(1.0 C), 2A(2.0 C)의 전류로 충·방전하는 고율 충·방전 조건에서 행하였다. 충전량은 공칭용량의 150%로 하였으며, 방전 종지전압은 1.0 V로 하였다. 밀폐형 전지의 cycle 특성은 1.0 C의 전류로 충전(-ΔV = 10 mV에서 cut-off)하고 30분 휴지한 후 1.0 C의 전류로 1.0 V까지 방전하는 cycle을 500회 반복하여 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 카드뮴극의 반응 메커니즘

전해액내에서 카드뮴극이 충·방전될 때 전극에 존재할 수 있는 카드뮴 성분은 Cd, CdO, β-Cd(OH)2와 γ-Cd(OH)2이다. 금속 Cd는 충전생성물 또는 방전상태에서 미방전 물질로 존재한다. CdO는 반응 중의 중간생성물로 존재하거나 또는 전극을 만들 때 출발물질로 사용되어 전해액 내에서 반응하지 않은 채 남아있는 것으로도 생각할 수 있다. Figure 4는 Oshitani 등[8]이 제안한 카드뮴극의 반응 메커니즘을 나타낸다. 카드뮴극의 반응은 금속카드뮴 표면에 형성된 얇은 CdO 필름층을 통한 고상반응에 의한 카드뮴 측에서의 CdO의 성장과 전해액 측에서의 CdO의 용해 balance로서 진행된다. 금속 카드뮴은 Cd → Cd<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>의 반응에 의해 Cd<sup>2+</sup>이온을 생성하고 이 이온은 전극부근에 풍부하게 존재하는 OH<sup>-</sup>와 결합하여 중간생성물인 CdO의 형태로 변화한다. 방전이 진행됨에 따라 이 Cd<sup>2+</sup>이온은 중간생성물을 거쳐서 전해액 계면에 도달한다.

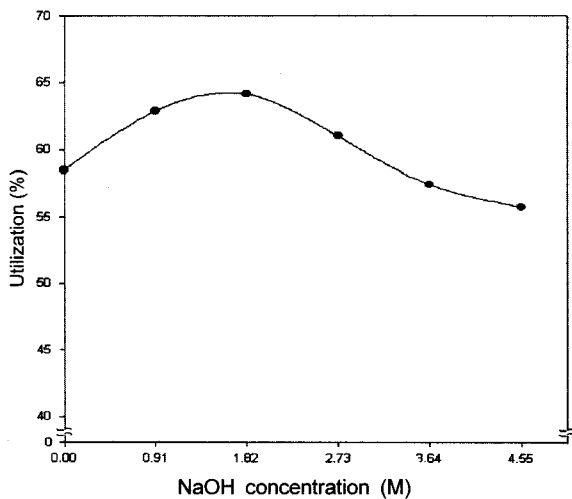
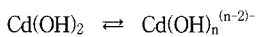


Figure 5. Effect of NaOH concentration on the utilization of cadmium active material.

카드뮴 표면에서 필름의 형태로 존재하는 CdO는 전해액에 용해되어  $Cd(OH)_n^{(n-2)-}$  ( $n=3$  또는 4) 형태의 착이온을 생성하게 된다. 파포화된 카드뮴 착이온은 보다 용해도가 낮은  $Cd(OH)_2$  입자로 석출되며 다음 식과 같이 평형상태로 존재한다.



방전이 진행됨에 따라  $Cd(OH)_2$ 의 결정이 성장하고 방전말기 다수의  $Cd(OH)_2$  입자에 의해서 반응표면이 피복되어 전해액의 이동을 방해하게 되고 CdO의 용해를 어렵게 만든다. 그 결과 CdO필름의 두께가 증가하여 내부에 방전되지 않은 카드뮴을 잔존시킨 채 방전이 종료된다. 충전과정은 카드뮴표면에 형성된 CdO필름이 먼저 환원되고  $Cd(OH)_2$ 와 카드뮴 착이온의 평형용해도 사이에서  $Cd(OH)_2$ 의 환원이 일어난다.

### 3.2. 카드뮴극의 충·방전 특성

전해액 조성에 따른 Cd극의 활물질 이용률을 Figure 5에 나타내었다. Cd극의 이론용량에 대해 0.5 C rate의 전류밀도로 충·방전하여 3 cycle째의 활물질 이용률과 NaOH 첨가량을 달리한 전해액 조성과의 관계를 나타낸 것이다. 이용률은 NaOH가 1.82 M 첨가된 조건에서 가장 높은 값을 보이고 있다. KOH만을 사용한 전해액에서 활물질 이용률이 58%인 것에 비해 NaOH가 1.82 M 첨가된 전해액에서는 64.1%로서 이용률에서 약 5.7%, 방전용량에서 약 9.7% 정도 증가하였다. 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 나타내고 있으나 0.91 M(62.8%)에서 2.73 M(60.9%)까지는 NaOH가 첨가되지 않은 전해액보다 이용률이 높게 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 Cd극은 전해액에 KOH 수용액을 사용할 때 7.5 M 부근에서 가장 높은 이용률을 보이는 것과 비교하여 NaOH가 첨가됨으로써 이용률이 향상되었다고 생각된다. 이는 NaOH가 첨가된 전해액 내에서 카드뮴 음극에서 방전시 생성되는 활물질의 구조가  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 구조가 충전밀도가 큰  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 구조로 변화되었기 때문으로 생각된다.

Figure 6은 각각 전해액 조성에 따른 Cd극의 0.5 C rate 충·방전 cycle에서 10 cycle까지의 방전용량 변화를 나타낸 것이다. Cycle에 따른 방전용량은 3 cycle째에서 최대값을 보이고 있다. 낮은 이용률의 전해액에서는 3 cycle 이후 비교적 일정한 값을 나타내고 있으나 높은 이용률을 보이는 조건에서는 3 cycle 이후 약

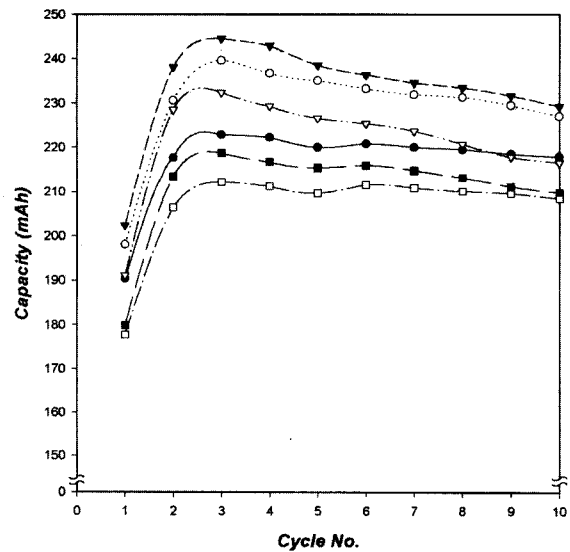


Figure 6. Cycle characteristics of cadmium electrodes(●: KOH 7.41 M, ○: KOH 6.67 M+NaOH 0.91 M, ▼: KOH 5.93 M + NaOH 1.82 M, ▽: KOH 5.19 M+NaOH 2.73 M, ■: KOH 4.45 M +NaOH 3.64 M, □: KOH 3.71 M+NaOH 4.55 M).

간 감소하였다가 안정되어지고 있으며, 전체적으로는 cycle이 진행 하면서도 3 cycle째의 방전용량 순위가 유지되는 경향을 나타내고 있다. 3 cycle째에 방전용량이 최대치에 도달하는 이유는 초기 출발물질인 CdO나 전해액 내에서  $Cd(OH)_2$ 로 변환( $CdO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2$ ) 활물질이 전도성을 갖지 못하다가 cycle이 진행됨에 따라 미방전 카드뮴이 극판내에 남게 되어 이 금속 카드뮴이 전도성을 부여함으로써 이용률이 향상되는 것으로 생각된다.

### 3.3. 활물질의 구조변화

Figure 7(a)~(f)는 NaOH 첨가량별로 제조된 전해액 내에서 0.5 C rate의 전류밀도로 10 cycle까지 충·방전한 후 방전상태에서 채취된 활물질의 FT-IR의 결과를 나타낸다. NaOH가 첨가되지 않은 Figure 7(a)는  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 구조에 의하여 거의 지배됨을 알 수 있다. 이는  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 O-H stretching에 의한 band가 3601  $cm^{-1}$ 에서 나타나므로써 알 수 있다[20-23]. 그러므로  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 구조형태는 LiOH와 KOH 전해액으로부터 검출됨을 알 수 있다. NaOH가 첨가된 Figure 7(b)~(f)는  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 결정형태에 의하여 지배됨을 알 수 있다. 이는  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 O-H stretching에 의한 band 3개의 peak, 즉 3586, 3528와 3236  $cm^{-1}$ 에서 나타나므로써 알 수 있다.

Figure 8(a)~(f)는 NaOH 첨가량별로 제조된 전해액 내에서 0.5 C rate의 전류밀도로 10 cycle까지 충·방전한 후 방전상태에서 채취된 활물질의 XRD 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 △는  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>를, ○는  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>를, ●는 CdO를 나타낸다. Figure 8(a)에서 NaOH가 전혀 첨가되지 않은 전해액을 사용한 경우에는 방전생성물이 약간의  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>로도 존재하지만 주로  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 형태로 생성됨을 알 수 있다. 또한 Cd극의 반응 메커니즘에 기인하여 미방전된 금속 카드뮴이 남아있음을 보여주고 있다. 그러나 알칼리 용액내에서 카드뮴극의 충·방전시 존재 가능한 중간생성물 CdO는 본 실험의 XRD 회절패턴에서는 관찰할 수 없었다. 충·방전 cycle이 10회까지만 진행되어서 축적된 CdO film이 극소량이기 때문으로 생각된다. NaOH를 첨가한 Figure 8(b)~(f)는  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 peak가 점차로 감소하고  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 peak가 증가

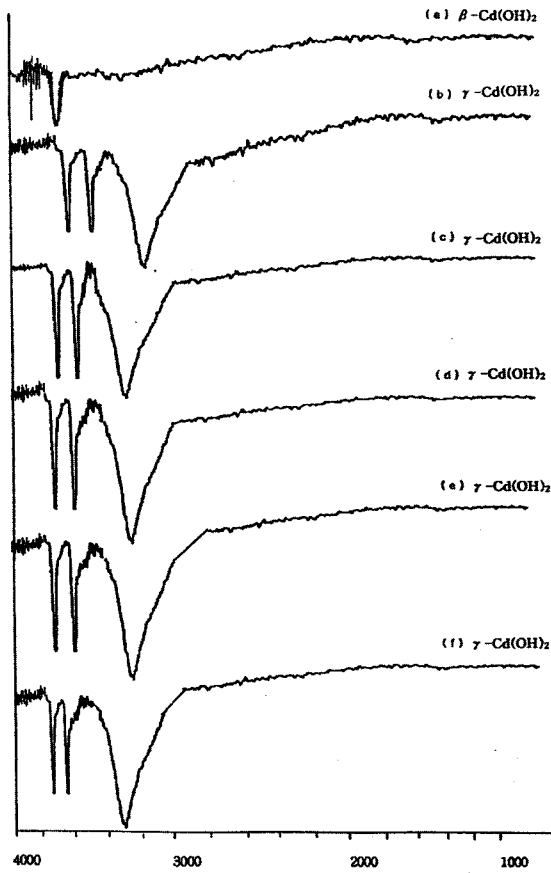


Figure 7. FT-IR reflectance spectra of electrodes cycled in (a) 7.41 M KOH, (b) 6.67 M KOH+0.91 M NaOH electrolyte, (c) 5.93 M KOH+1.82 M NaOH, (d) 5.19 M KOH+2.73 M NaOH electrolyte, (e) 4.45 M KOH+3.64 M NaOH, (f) 3.71 M KOH+4.55 M NaOH electrolyte.

하여 NaOH 첨가량이 증가할수록  $\gamma$  상의 생성량이 많아짐을 나타내고 있다. NaOH 첨가량의 증가에 따라  $\beta$  상의 peak가 감소하여 약 2.73 M부터는 거의 보이지 않고 있다.

Figure 9(a)~(f)는 10회 cycle이 종료된 방전상태의 전지에서 채취된 활물질의 SEM 사진이다. SEM 사진을 관찰하여 보면 NaOH의 양이 많이 첨가될수록 직육면체 형태의 침상모양의 양이 많아짐을 알 수 있다. 부연하면, 상대적으로  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>가 월등히 많은, NaOH가 첨가되지 않은 전해액에서 생성된 Cd(OH)<sub>2</sub>와는 달리 (Figure 9(a)) NaOH가 첨가된 전해액에서는 침상의  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>가 형성됨을 보여주고 있다(Figure 9(b)~(f)). 이는 NaOH 전해액이 첨가될 경우 Na 이온이 활물질을 고밀도로 충전시키는 비표면적이 큰 침상구조인  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 생성에 관여하는 것으로 해석할 수 있다[8].

Table 2에는 방전상태에서 채취된 활물질들의 비표면적을 나타내었다. 주로  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>가 많이 존재하는 활물질의 비표면적이 15.81 m<sup>2</sup>/g인데 반하여 침상구조를 갖는  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>가 주로 생성된 전극의 활물질 비표면적은 27.11~31.84 m<sup>2</sup>/g로서 171~199%의 증가한 값을 보이고 있다. NaOH가 전해액에 첨가되어 방전에 의해  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>를 생성시킴으로서 비표면적이 증가한 것으로 생각되며, 이용율과 비표면적과의 선형적인 비례관계는 나타나지 않았으나 큰 반응표면적에서 전극반응이 보다 활발히 일어날 것이므로  $\beta$ 상보다는  $\gamma$ 상의 경우가 이용율이 높은 것으로 생각된다.

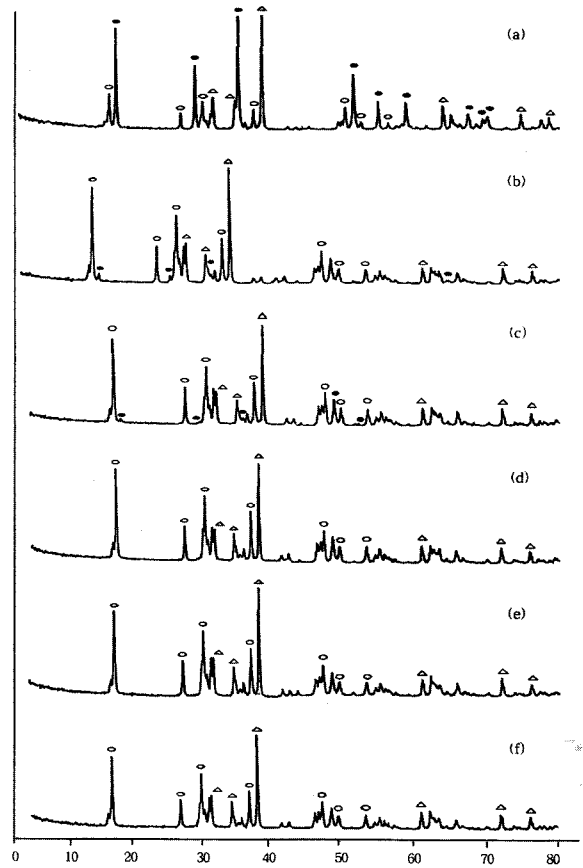


Figure 8. X-ray diffraction pattern of cadmium active material after 10 cycles in (a) 7.41 M KOH, (b) 6.67 M KOH+0.91 M NaOH electrolyte, (c) 5.93 M KOH+1.82 M NaOH, (d) 5.19 M KOH+2.73 M NaOH electrolyte, (e) 4.45 M KOH+3.64 M NaOH, (f) 3.71 M KOH+4.55 M NaOH electrolyte(Δ:  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>, ○:  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>, ●: CdO).

Table 2. Specific Surface Area of Cadmium Active Material on NaOH Concentration

NaOH concentration (M)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
0	15.81
0.91	27.11
1.82	31.84
2.73	28.29
3.64	31.44
4.55	30.64

3.4. 밀폐형 전지의 충·방전성능 특성

전해액 조성에 대한 카드뮴극(단극)의 성능특성에서 가장 우수한 성능을 보인 KOH 5.93 M + NaOH 1.82 M 전해액과 기존의 NaOH가 첨가되지 않은 조성의 전해액을 페이스트식 카드뮴 음극이 사용된 공칭용량 1 Ah의 밀폐형 KR-AA전지에 사용하여 충·방전률과 1.0 C rate의 cycle 특성을 비교하였다. Figure 10(a)에 0.1 C rate로서 충전하고 0.2 C rate로서 방전한 때의 전압 curve를, Figure 10(b)에는 0.5 C rate 충·방전에서의 방전 전압 curve, Figure 10(c)는 1.0C rate, Figure 10(d)에는 2.0 C rate로서 충·방전한 때의 방전 전압 curve를 각각 나타내었다. 비교적 저율에 해

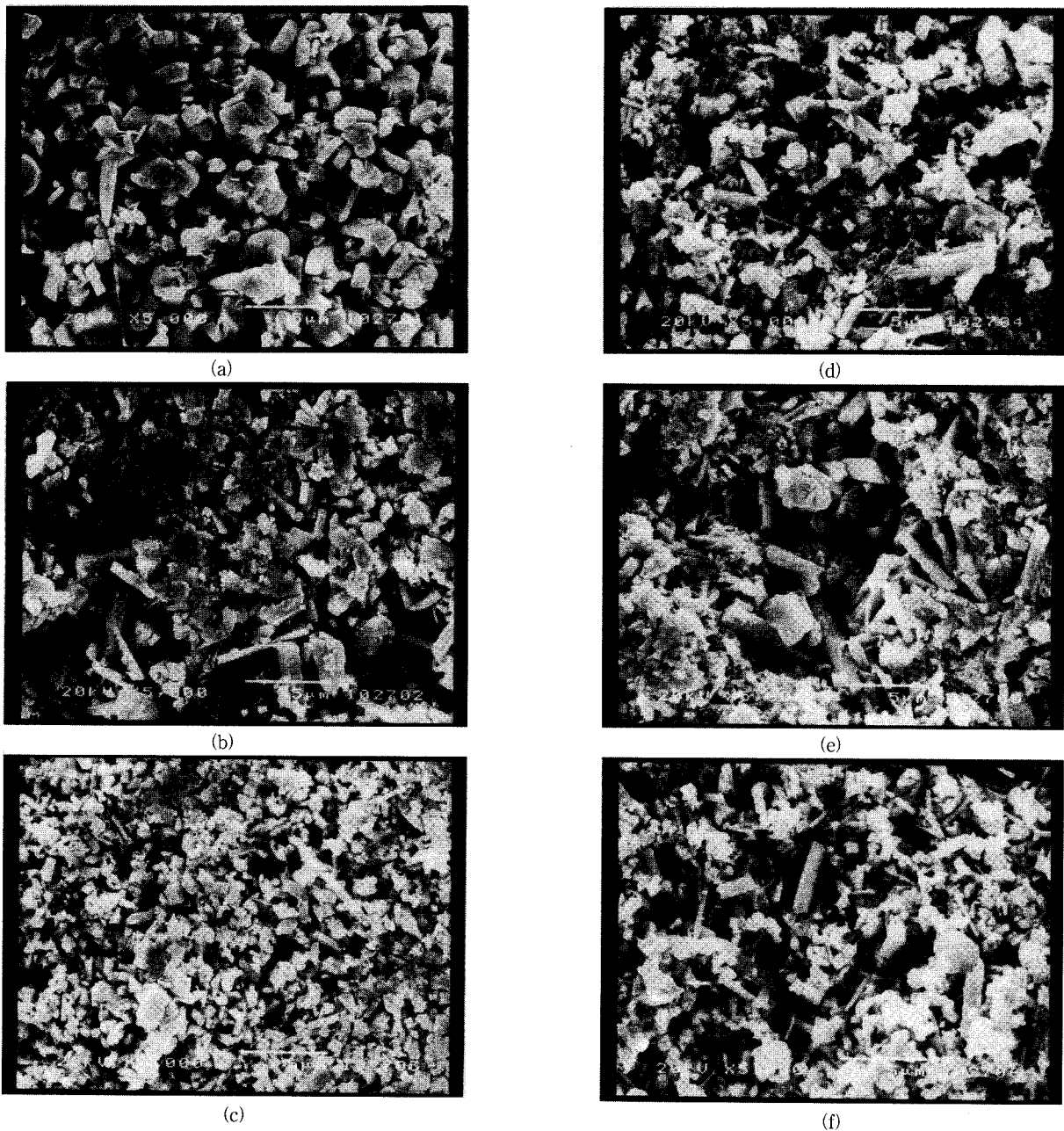


Figure 9. SEM photographs of cadmium electrode after 10 cycles; (a) in 7.41 M KOH, (b) in 6.67 M KOH+0.91 M NaOH electrolyte, (c) in 5.93 M KOH+1.82 M NaOH, (d) in 5.19 M KOH+2.73 M NaOH electrolyte, (e) in 4.45 M KOH+3.64 M NaOH, (f) in 3.71 M KOH + 4.55 M NaOH electrolyte.

당하는 0.5 C rate까지는 방전 전압 curve가 매우 유사하며 차이를 보이지 않았다. 그러나 1.0 C rate 및 2.0 C rate의 고율 충·방전 조건에서는 지속시간에서 차이가 발생하며, 1.0 C rate보다는 2.0 C rate에서 그 차이가 현격하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

Figure 11은 충·방전 전류밀도에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 전해액에 NaOH가 첨가된 경우가 첨가되지 않은 전지보다 1.0 C rate에서 약 32 mAh, 2.0 C rate에서는 약 77 mAh 정도 높은 방전용량을 나타내었다. 이는 전해액에 NaOH 존재 유무에 따른 카드뮴 단극에서 관찰되었던 방전시 생성되는  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 의 결정형태와 관계가 있는 것으로 생각된다. 방전시  $\gamma$  상의  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 가 생성되는 것에 의해 고율충전 조건에서 보다 쉽게 환원된다[1,

24]. 또한 카드뮴극의 반응표면에 보다 큰 반응표면적을 갖는 다공성의 수산화물이 생성되기 때문에 방전시 반응표면으로 전해액의 공급이 원활하여져 중간생성물인  $\text{CdO}$ 가  $\text{Cd}(\text{OH})_n^{(n-2)-}$  이온으로 보다 빠르게 용해되기 때문인 것으로 생각된다[3,7,25].

Figure 12에 1.0 C rate로서 충·방전한 때의 cycle에 따른 방전용량의 변화를 나타내었다. NaOH가 첨가된 전해액 조성에서 첨가되지 않은 전해액보다 cycle 초기 및 500 cycle 쯤에 각각 6.2%와 5.1% 정도 높은 방전용량을 나타내었으며 500 cycle까지 향상된 성능이 지속되었다. Cycle에 따른 방전용량의 열하율은 500 cycle 쯤에 각각 10.6%와 11.5%로 비슷한 수준의 열하정도를 나타내었다. 페이스트식 카드뮴전극을 사용한 밀폐형의 전지에서 전해액에

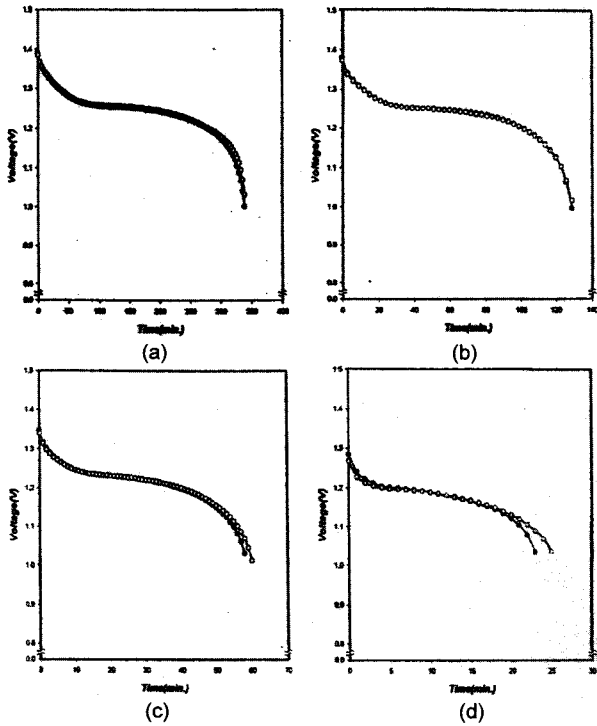


Figure 10. Discharge curves of sealed Ni-Cd cell at (a) 0.2 C rate, (b) 0.5 C rate, (c) 1.0 C rate, (d) 2.0 C rate.

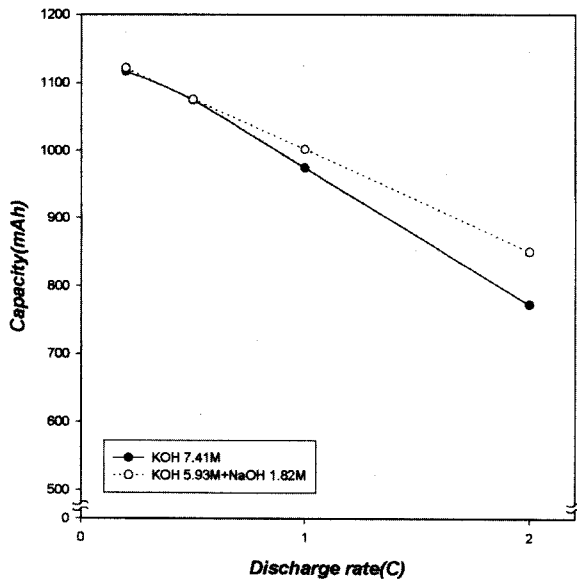


Figure 11. Comparison of discharge capacity at various discharge rate.

NaOH를 첨가한 경우 방전생성물의 구조가  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>로 변화됨에 의하여 고율 충·방전조건에서 방전용량이 향상된 것으로 생각된다.

4. 결 론

고용량 Ni/Cd 전지의 페이스트식 카드뮴 음극에서 NaOH가 첨가된 전해액을 이용하여 방전시 생성되는 활물질 충전밀도를 증가

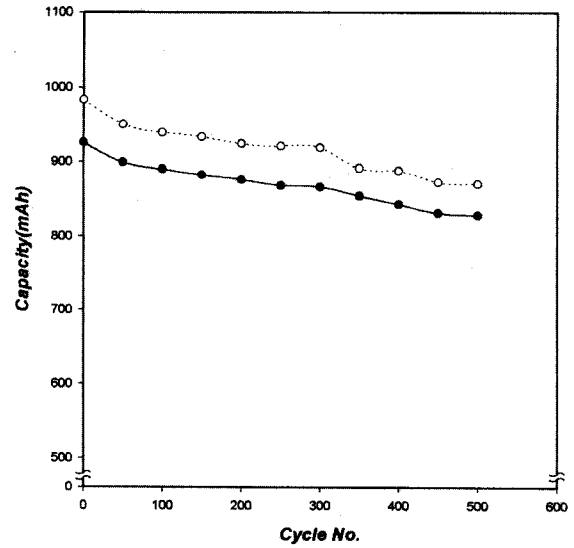


Figure 12. Cycle characteristics of sealed Ni-Cd cell(●: KOH 7.41 M, ○: KOH 5.93 M+NaOH 1.82 M electrolyte).

시켜 전극 특성을 향상시키므로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) KOH만을 사용한 전해액보다는 NaOH가 첨가된 전해액에서 카드뮴극의 활물질 이용율이 향상되었으며, 첨가량은 0.91~2.73 M 범위에서 효과가 있었고, 1.82 M의 NaOH 첨가된 경우 이용율은 약 5.7% 증가하였고, 방전용량은 약 9.7% 상승하였다.

2) 전해액에 NaOH를 첨가하여 Cd(OH)<sub>2</sub>의 구조가 침상구조인  $\gamma$ 상으로 변화되었다. 또한  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>가 주로 생성된 활물질의 비표면적이  $\beta$ 상에 비하여 171~199% 증가하였다.

3) 밀폐형 전지의 전해액에 NaOH를 첨가한 경우 고율 충·방전 조건에서 보다 높은 방전용량을 나타내었으며, 1.0 C rate의 충·방전 cycle에서 500 cycle까지 향상된 성능이 지속되었다. 이는  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>의 생성물이  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>에 비하여 쉽게 Cd로 환원되기 때문이며, 또한 큰 비표면적을 갖기 때문에 방전시 중간생성물이 더 빠르게 용해하기 때문인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. R. Barnard, *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 217 (1981).
2. O. J. Timmerman, *28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, **1**, 1165 (1993).
3. H. Kaiya, N. Fujioka, and S. Kaida, *Denki Kagaku*, **63**, 724 (1995).
4. S. U. Falk and A. J. Salkind, *Alkaline Storage Batteries*, John Wiley and Sons, 621 (1969).
5. M. Z. A. Munshi, A. C. C. Tseung, J. Parker, and J. L. Dawson, *J. Applied Electrochem.*, **15**, 737 (1985).
6. M. Z. A. Munshi, A. C. C. Tseung, and J. Parker, *J. Applied Electrochem.*, **17**, 427 (1987).
7. H. Kaiya and N. Fujioka, *Denki Kagaku*, **63**, 834 (1995).
8. M. Oshitani, T. Takayama, H. Uramoto, and S. Tsuji, *Yuasa-Jiho*, **59**, 24 (1985).
9. M. Oshitani, M. Yamane, S. Hattori, and S. Kimura, *Yuasa-Jiho*, **51**, 44 (1981).
10. Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 289 (1970).

11. M. W. Breiter and J. L. Weininger, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 651 (1966).
12. K. E. Heusler and L. Gaiser, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 762 (1970).
13. T. Hosono, M. Matsui, and K. Suzuki, *Denki Kagaku*, **27**, 241 (1959).
14. T. Hosono and M. Matsui, *Denki Kagaku*, **29**, 34 (1961).
15. T. Hosono and M. Matsui, *Denki Kagaku*, **30**, 339 (1962).
16. S. Yoshizawa and Z. Takehara, *Denki Kagaku*, **32**, 203 (1964).
17. M. Oshitani, M. Ohnishi, and C. Kawamura, *Yuasa-Jiho*, **68**, 17 (1990).
18. S. Yoshizawa and Z. Takehara, *Denki Kagaku*, **34**, 661 (1966).
19. P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, and A. de Guibert, *J. Power Sources*, **8**, 229 (1982).
20. A. Lecery, Y. C. A. Riou, and Y. Gereult, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1479 (1988).
21. A. Riou and Y. Cudennec, Y. Gerault, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 987 (1990).
22. M. Schmidt and H. D. Lutz, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 605 (1991).
23. B. Weckler and H. D. Lutz, *Spectrochim. Acta*, **A52**, 1507 (1996).
24. Y. Okinaka and C. M. Whitehurst, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 583 (1970).
25. 川内 晶介, 飯島 孝志, 川瀬 哲成, 新しい電池技術のはなし, 工業調査會, 5 (1993).