Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 3, No. 2, 2000, 90-95

충전전압에 따른 겔형 VRLA전지 양극판의 파손방식

오상협† · 김명수 · 이홍락*

한국표준과학연구원, *경북대학교 화학과

(1999년 10월 25일 접수 : 2000년 4월 1일 채택)

Failure Mode of the Positive Plate on Charging Voltage in Gel Type Valve Regulated Lead Acid Batteries

Sanghyub Oh†, Myungsoo Kim and Heung Lark Lee*

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-606, Korea
**Kyung Pook National University, Taegu 702-701, Korea*

(Received October 25, 1999 : Accepted April 1, 2000)

초 록

겔형 VRLA전지의 파손방식을 조사하기 위하여 100% 방전심도에서 5시간율 전류로 충방전 수명시험을 하였다. 정전압 충전방식을 사용하여 충전전압을 2.40 V와 2.50 V로 하였을 때 1,000회 이상의 수명을 나타내었으며, 전지의 무게변화를 측정한 결과 각각 426.4 g과 391.2 g의 전해액이 감소하였다. 2.50 V로 충전한 전지가 우수한 수명특성을 나타내었으며, 전해액 손실량이 충전계수와 비례하는 것을 알 수 있었다. 1,000회의 충방전 수명시험을 한 전지의 양극 기판에는 약 50 μm의 부식층이 관찰되었고, 활성물질의 미세구조는 크게 변하였다. 양극판의 파손방식은 활물질 탈락이며, 전해액 손실이 방전용량 감소의 원인인 것을 알 수 있었다.

Abstract : Cycle life test was carried out to evaluate the failure modes of the gel type VRLA batteries at C_5 currents and 100% DOD. When the batteries were charged at constant voltage of 2.40 V and 2.50 V, respectively, cycle life was over 1,000 cycles. The batteries lost 426.4 g and 391.2 g of electrolyte for each case after the weight measurement. The battery charged at 2.50 V was shown to have a better cyclic performance than charged at 2.40 V, and the amounts of electrolyte loss was proportional to charge factor. After cycle test, the micro-structure of positive active material was completely changed and the corrosion layer of positive grid was about 50 μm,. Failure mode of the positive plate of the gel type battery was a shedding of the positive active material, and the cause of discharge capacity decrease was found to be a electrolyte loss.

Key words : VRLA battery, Failure mode, Lead acid battery, Gel type

1. 서 론

납축전지는 부동충전이나 충방전 및 보관하는 동안에 다양한 방식의 파손이 발생한다. 전지의 파손형태는 전지 디자인 및 사용내력[1,2]과 밀접한 관계가 있으며, 부동충전용과 충방전 싸이클용 전지 및 VRLA전지(Valve Regulated Lead Acid Battery)와 flooded형 전지에 따라 발생되는 파손형태가 완전히 달라진다[3]. 충방전용 VRLA전지에서는 양극의 기판부식, 전해액 감소 및 성층화, 그리고 활물질 탈락 등이 전지수명을 제한하는 주요한 요인[1,4]으로 알려져 있다.

그러나 low-antimony 및 antimony-free 기판이 양극기판으로 사용되고[5,6] 전해액 감소와 성층화(stratification)를 줄일 수 있는 겔형[7,8]과 AGM(Absorptive Glass Mat)형[9,10] 전지 디자인이 도입되면서 양극판의 PCL(Premature Capacity Loss)에 많은 관심이 모아지고 있다[11~14].

PCL은 설계된 전지성능에 훨씬 못 미치는 성능을 나타내는 현상으로 과학적 정의가 뚜렷하지 않은 용어였다. 하지만 최근에는 PCL을 다시 정의하여 기판과 활물질 계면의 전압강하에 관련된 현상을 PCL1, 그리고 활성물질에 관련된 현상을 PCL2로 구분하여 사용되고 있다[15].

양극판의 기판부식에 의한 파손방식을 제외하고 현재까지 제안된 파손방식에 관한 이론으로는 'Barrier Layer Model', 'Corraloid Model', 'Hydrogen Loss Model', 'Gel Model' 및 'Agglomerate of Spheres Model' 등이 보고되었으나[16,17] 양극판 활성물질의 미세구조 변화 등에 관한 많은 부분이 알려져 있지 않다. 더욱이 겔형 VRLA전지의 파손방식에 대한 연구는 거의 발표되지 않고 있는 실정이다. 본 연구에서는 겔형 VRLA전지의 양극판의 파손방식을 조사하기 위하여 충방전 수명시험을 하였으며, 충전전압 변화에 따른 양극 활성물질의 미세구조

†E-mail: shoh@kriss.re.kr

및 물성변화를 관찰하여 파손방식을 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 시험전지 및 기기 장치

시험용 전지로는 겔형 VRLA전지(VGS 200, 세방전지)를 구입하였고, 전지의 충방전 수명시험에는 Bitrode사의 LCN 50-12를 사용하였다. 전해액 손실에 따른 전지의 무게변화는 Mettler사의 SR32001 전자저울로 측정하였다. 양극 활성물질의 결정구조 분석을 위한 XRD측정은 Rigaku사의 D/MAX-RC를 사용하였고, 다공도 측정에는 Micromeritics사의 Autopore II 9220을 사용하였다. 또 미세구조를 관찰하기 위하여 Akasi사의 ISI DS-130 SEM(scanning electron microscopy)을 사용하였다. 양극과 음극의 전위측정에는 EG&G사의 Hg/Hg_2SO_4(sat'd K_2SO_4) 기준전극과 Orion사의 720A electrometer를 사용하였고, 전지의 내압측정에는 Drucks사의 PCDR 911 pressure transducer와 DPI 265 indicator를 National Instruments사의 GPIB로 PC와 연결하여 사용하였다.

2.2. 충방전 수명시험 및 해체분석

겔형 VRLA전지의 충방전 수명시험에 따른 파손방식을 조사하기 위하여 Table 1의 시험조건으로 충방전 수명시험을 하였다. 충방전 전류는 5시간율 전류인 34.4 A로 일정하게 설정하였고 충전전압은 2.40 V와 2.50 V로 하였다. 방전은 정전류 방식으로 100% 방전심도(depth of discharge, DOD)로 시험하였고, 충전은 정전압 방식으로 7시간 하였으며, 이때 전지전압, 전류 및 충방전 용량 등을 측정하였다. 50회의 충방전이 끝날 때마다 전지의 무게를 측정하였고, 충방전할 때의 전지내압도 측정하였다. 충방전 수명시험이 끝난 전지는 기준전극을 전지에 삽입하여 각 전극전위를 측정한 후에 해체하여 분석하였다. 양극판을 물로 씻어 말린 후 막자 사발로 분쇄하여 XRD 측정을 하였고, SEM 관찰을 위하여 건조된 전극을 에폭시로 진공 몰딩하여 표면을 1 μm 알루미나 연마제로 연마하였다.

Table 1. Conditions of charge/discharge test of gel type VRLA batteries for the analysis of failure modes

Sample	Discharge current/A	Charge current/A	DOD/%	Charging conditions
V240	34.4	34.4	100	2.40 V, 7 h
V250	34.4	34.4	100	2.50 V, 7 h

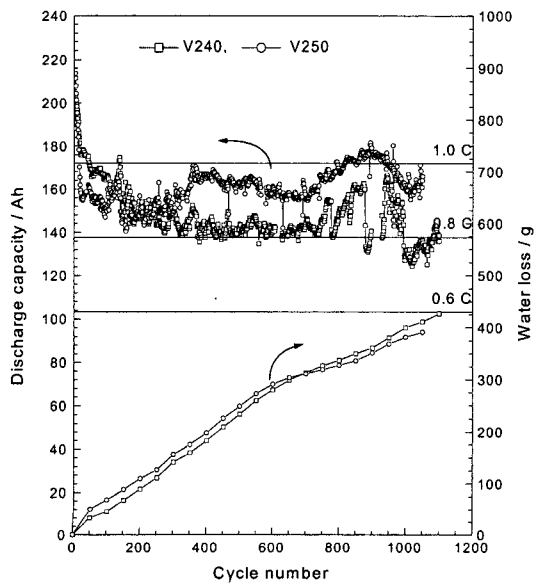

Fig. 1. Discharge capacity and water loss on charging voltages of the gel type VRLA batteries.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방전용량과 전해액 손실량의 변화

시험전지인 VGS 200의 5시간율 정격용량(nominal capacity)은 170 Ah이고, 1회의 충방전 수명시험은 방전 5시간과 충전 7시간이 소요되어 충방전 주기는 2회/일이었다. V240 전지는 1,100회, 그리고 V250 전지는 1,050회의 충방전을 한 후에 시험을 종료하였다. 충방전 수명시험에 따른 겔형 VRLA전지의 방전용량과 전해액 손실량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 시험 초기에는 전지의 방전용량이 200 Ah를 초과하였으나 수회의 충방전을 한 후에는 정격용량의 약 90%인 160 Ah로 방전용량의 급격한 감소를 나타내었다. V240 전지는 600회의 충방전에서 방전용량이 80%로 감소하였고, 그 후 다시 방전용량이 증가하였으나 900회의 충방전을 한 후에는 방전용량이 80% 이하로 감소하는 것을 볼 수 있다. V250 전지는 600회의 충방전을 한 후에도 90%의 방전용량을 유지하였으며, 800회의 충방전에서는 100% 이상의 방전용량을 나타내었다. V250 전지는 1,050회의 충방전을 한 후에도 90% 이상의 높은 방전용량을 유지하여 V240 전지보다 우수한 충방전 수명특성을 나타내었다.

수명시험에 따른 방전용량의 변화가 불규칙한 것은 충방전이 지속됨에 따라 기판부식, 활성물질의 탈락, 미세구조 변화 및 전해액 감소 등의 내부조건이 변하기 때문이다. 또 500회 이상의 충방전에서 50회마다 주기적인 방전용량의 변화가 생기는 것은 50회의 충방전을 한 후에 전지의 무게변화를 측정하였으므로 이때 충방전을 지속적으로 진행하여 생긴 전해액의 농도편차가 완화되어 균질화 되기 때문이다.

한편 충방전에 따른 전해액 손실량은 V240과 V250 전지에서 각각 426.4 g과 391.2 g으로 전해액 손실량이 방전용량과 반비례하는 것을 알 수 있다. 600회까지의 충방전 수명시험에서 전체 전해액 손실량의 약 75%가 감소하였고, 그 후 400회의 충방전에서 약 25%의 전해액이 감소하였다.

따라서 600회의 충방전을 전후하여 전해액이 감소되는 반응경로 또는 반응속도의 변화가 있음을 추측할 수 있다. V240 전지와 V250 전지에서 1회 충전에 의한 전해액의 평균 감소량은 0.37 g/회이었고, 물의 패러데이 당량이 2.98 Ah/g이므로 약 1.1 Ah의 전기량이 전해액의 전기분해에 사용된 것을 알 수 있다.

Fig. 2에는 충방전 수명시험에서 충전계수(charge factor)의 변화를 나타내었다. 충전계수는 방전 전기량에 대한 충전 전기량을 나타내며, 납축전지에서는 일반적으로 1.0~1.4의 값을 갖는다. 시험초기인 약 100회까지의 시험에서는 두 전지의 충전계수가 1.01~1.03이고, 과충전 전기량은 약 3 Ah로 충전 전기량인 170 Ah에 비해 매우 작은 것을 알 수 있다. 그러나 시험종료 때의 V240과 V250 전지의 과충전 전기량은 각각 28 Ah와 24 Ah로 시험초기에 비하여 약 8~12배로 증가하였다. 또 충전계수 변화의 경향을 보면 600회의 충방전에서 증가율이 감소한 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 1에 나타낸 전해액 손실량의 경향과 비슷하며, 2.50 V로 충전한 전지의 충전계수가 작고, 전해액 손실량도 적은 것을 알 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 평균 전해액 손실량에 상당하는 전기량은 1.1 Ah이므로 충전 전기량의 많은 부분이 기판부식 및 전해액의 전기분해에 소모되

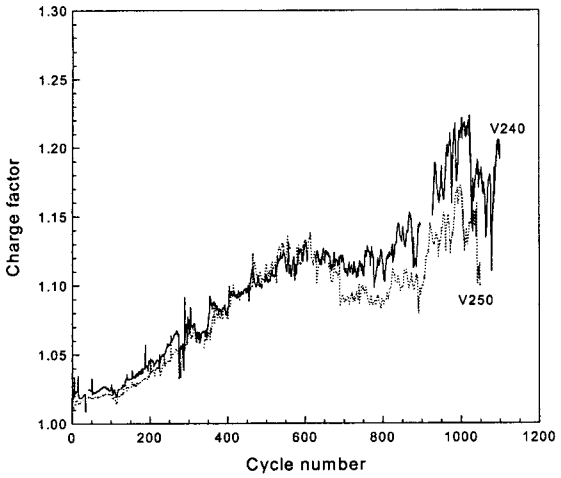

Fig. 2. Changes of charge factor on charging voltages of gel type VRLA batteries.

는 것으로 추정된다. 또한 수명시험이 진행될수록 충전계수가 증가하는 것으로부터 기판부식이나 전해액의 전기분해 속도가 증가한다는 사실을 알 수 있다.

3.2. 전지내압과 전극전위의 변화

Fig. 3은 충방전 횟수에 따른 전지전압 및 내압변화를 나타낸 것이다. Fig. 3-(a)는 V240 전지의 내압을 측정한 것으로서 시험초기인 193회의 충전에서는 양극에서 발생된 산소가 환원되지 않아서 전지내압이 1.08 bar가 되면 안전밸브가 열리는 것을 알 수 있다. 416회와 557회의 충전에서는 충전초기와 말기에 내압이 약간 감소하는 것으로 보아 산소 환원반응이 진행되고 있는 것으로 보인다. 또 834회의 방전에서 전지내압이 1.0 bar 보다 작고 충전초기와 말기에 전지내압이 감소하며, 충방전 시험초기에 비하여 누출되는 산소의 양이 크게 감소한 것을 볼 수 있다.

Fig. 3-(b)는 V250 전지의 내압을 측정한 것으로서 약 300회의 충방전 시험 후에는 산소가 환원되어 내압이 감소하였다. 또 600회 이상의 충방전을 하면 산소 환원반응이 빠르게 일어나는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 Fig. 1과 2에서 전해액 손실량과 충전계수의 변화가 600회를 전후하여 달라진 것과 일치하며, 이 사실로부터 전해액 이 전기분해되어 감소된다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 충전전압 변화로 인한 전지내압의 변화는 확인할 수 없었다. 그 이유는 전지의 내압특성이 음극판 표면에 있는 황산용액의 두께와 겔에 형성된 기공분포 등과 같은 전지의 내부구조에 더 큰 영향을 받기 때문이다.

한편 전지를 충전할 때 전지전압이 최대값이 되기 바로 전에 전지내압이 최대가 되며, 그 후 전지전압이 최대값에 이르러 충전전류가 감소하면 전지내압도 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 본 연구에서 정전압 충전방식을 사용하여서 전지에 많은 전류가 흐를 때에는(전지전압이 최대값에 이르기 전) 발생되는 과량의 산소를 음극에서 완전히 환원시키지 못하며, 작은 전류가 흐를 때에는(전지전압이 최대값에 도달한 후) 대부분의 산소를 환원시킬 수 있음을 나타낸다. 즉, 겔형 VRLA전지의 산소의 환원반응의 속도가 물의 전기분해 반응속도보다 작다는 것을 알 수 있으며, 이로 인하여 충방전 시험이 진행될수록 전해액 손실량도 증가하게 된다.

Fig. 4는 시험이 끝난 전지를 다시 충방전하면서 양극과 음극 전위를 Hg/Hg_2SO_4, K_2SO_4(sat'd) 기준전극에 대하여 측정한 것

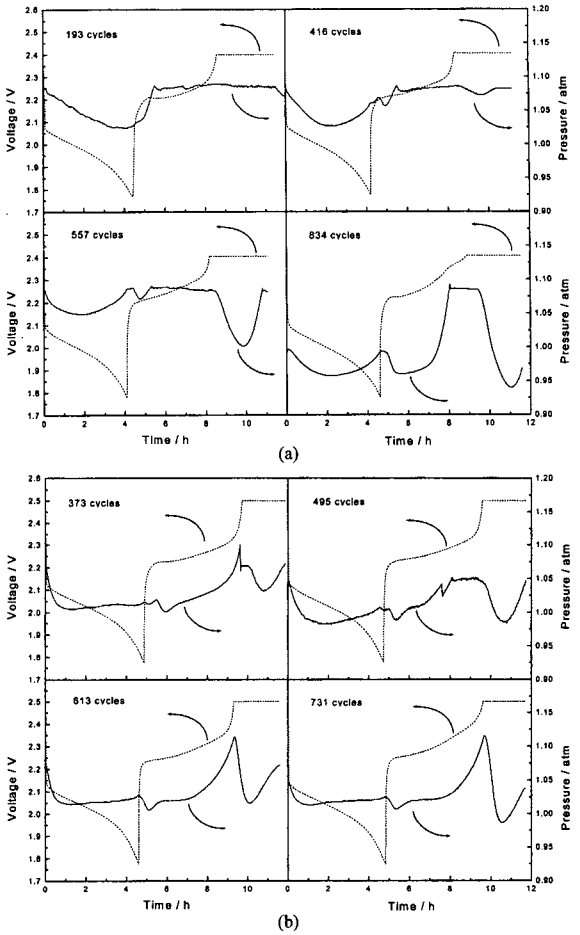

Fig. 3. Changes of internal pressure of (a) V240 and (b) V250 batteries.

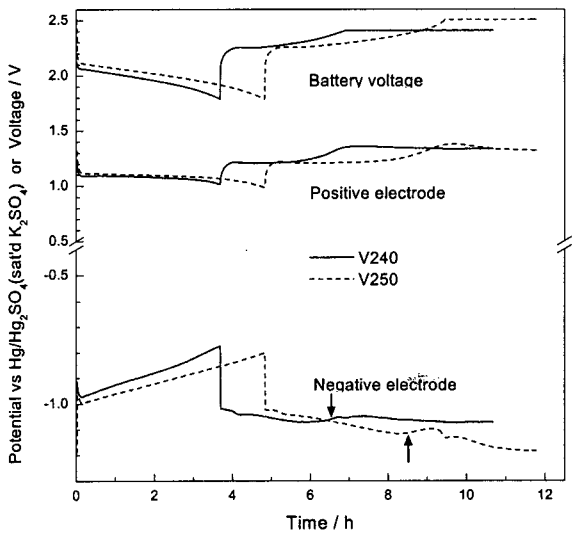

Fig. 4. Potentials of positive and negative electrodes and battery voltage vs. time during discharge/charge of V240 and V250 after test.

이다. 수명시험이 끝난 전지의 상단부에 구멍을 뚫어 Hg/Hg_2SO_4, K_2SO_4(sat'd) 기준전극을 넣고, 기준전극의 끝 부분을 겔 전해액 속에 삽입하여 측정하였다. 충전이 되면 양극전위는 계속하여 증가하다가 충전전압에 관계없이 전지전압이 최대가 되

면 양극전위도 일정하게 유지된다. 그러나 음극전위는 충전전압에 따라 변하는 것을 볼 수 있으며, 충전이 시작되면서 전위가 음의 방향으로 증가하다가 시간이 흐른 후에 감소하였다가(화살표 부분) 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 음극전위의 감소현상은 충전전압에 관계없이 관찰되었으며, 산소 환원반응에 의하여 음극전위의 감소현상이 나타난다. 즉, 충전이 어느 정도 진행되면 양극판에서는 산소가 발생되며, 산소는 겔 전해액을 통과하여 음극판에 도달한다. 음극판에서는 충전된 납이 산소 및 황산용액과 화학반응하여 황산납이 되어 전극전위가 감소하게 되며, 산소 환원반응으로 산소가 고갈되면 음극전위는 음의 방향으로 다시 증가하여 수소가 발생된다.

3.3. 다공도 및 미세구조 변화

Fig. 5에는 새 전지와 충방전 시험한 전지의 양극 활성물질의 기공의 크기분포를 나타내었다. 새 전지의 양극 활성물질은 1 μm 이하의 작은 기공이 많고, 충방전 시험한 전지의 활성물질에는 10 μm 이상의 기공이 많이 형성되었다. 양극 활성물질은 충방전되면서, 수축과 팽창이 반복되어 활성물질이 피로 스트레스(fatigue stress)를 받아서 작은 입자로 분리된다. 이 입자들은 충전할 때에 발생되는 산소에 의해 쉽게 부서져 수십 μm의 큰 기공이 쉽게 형성되어 긴 통로를 형성하는 것으로 보여진다.

Table 2에는 각 전지의 양극 다공도와 기공들의 평균크기 및 최고빈도 기공의 크기를 나타내었다. 양극 활성물질의 다공도를 측정한 결과 시료의 위치에 따라 약 4%의 편차가 있었으며, tubular형 극판에서는 튜브가 활성물질을 둘러싸고 있어서 충방전에 따른 다공도 변화는 크지 않았다. 기공의 평균크기는 충방전 시험을 한 전지에서 약간 증가하는 경향을 나타내었으며, 최고빈도 기공의 크기는 100배 이상 증가하여 구조가 크게 변한 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 새 전지와 충방전 시험한 전지의 양극 활성물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 새 전지의 양극 활성물질은 α-PbO_2 및 β-PbO_2로 구성되어 있으며, 이들의 생성비율은 제조조건에 따라 달라진다. 충방전 시험한 전지의 양극 활성물질에서는 β-PbO_2만이 관찰되며, 그 이유는 α-PbO_2가 방전된 후에 다시 충전되면 β-PbO_2가 되기 때문이다. 또한 황산납의 피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 부동태화(inactivation)된 황산납에 의한 용량감소가 아닌 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7에는 새 전지와 충방전 시험한 전지의 양극단면을 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 7-(a)에 나타낸 충방전 시험을 하지 않은 전지의 양극 활성물질은 미세한 기공이 고르게 분포되어 있고, 극판제조 과정에서 생긴 것으로 보이는 crack이 많이 있었다. 또 활물질이 기판에 제대로 부착되지 않은 부분도 관찰되었다.

그러나 Fig. 7-(b)와(c)에 나타낸 충방전한 전지의 활성물질에서는 crack이 없어지고, 기판과 활물질의 밀착상태도 양호하였다. 또 활성물질의 미세구조가 크게 변하였고, 기판에 약 50 μm의 부식층이 관찰되었다. 활성물질에 생성된 큰 기공들은 앞서 설명한 바와 같이 충전할 때에 발생되는 산소에 의해 활성물질 입자들이 밀려나면서 형성된 것으로 보여진다. Fig. 7-(b)는 V240 전지의 양극단면을 나타낸 것으로서 충방전이 진행되어 초기의 다공성이 큰 미세구조가 완전히 사라지고, 활성물질 탈락이 심하게 진행된 것을 볼 수 있다. Fig. 7-(c)의 V250 전지에서도 비슷한 경향을 나타내고 있으나 여기에서는 부서진 활성물질 입자들이 완전히 탈락되지 않고 덩어리진 활성물질 주위에 다공성 구조를 이루며 붙어 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 8에는 Fig. 7-(c)의 활성물질 중에서 밝은 부분과 회색 부분 및 새 전지의 활물질을 확대하여 나타내었다. 밝은 부분과 회색 부분은 XRD로 분석한 결과 모두 β-PbO_2로 밝혀졌으며, 겉보기 밀도의 차이로 인하여 전자 현미경에서 밝기가 다르게 나타난 것이다. Fig. 8-(a)는 활성물질의 덩어리진 부분과 다공성 부분의 경계면을 확대한 것으로 밝게 보이는 덩어리진 활물질은 다공성이 거의 없는 조밀한 구조인 것을 알 수 있다. Fig.

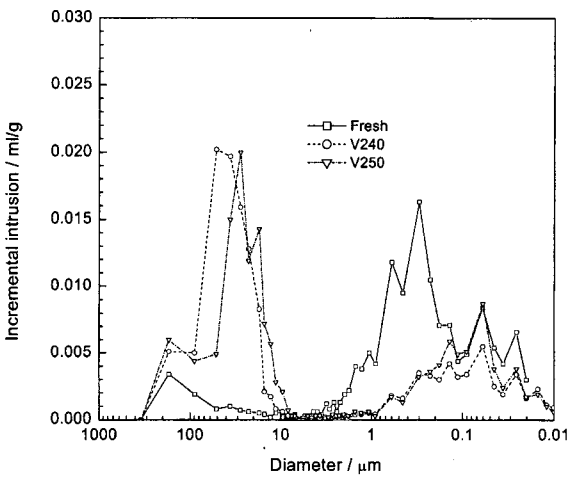

Fig. 5. Pore size distribution of the positive plate of a fresh, V240, and V250 batteries.

Table 2. Physical data of the positive plate of a fresh and tested battery

Sample	Porosity(%)	Average pore radius(μm)	Most frequent pore radius(μm)
Fresh	57.7	0.11	0.4
V240	57.3	0.15	70.6
V250	59.6	0.15	32.1

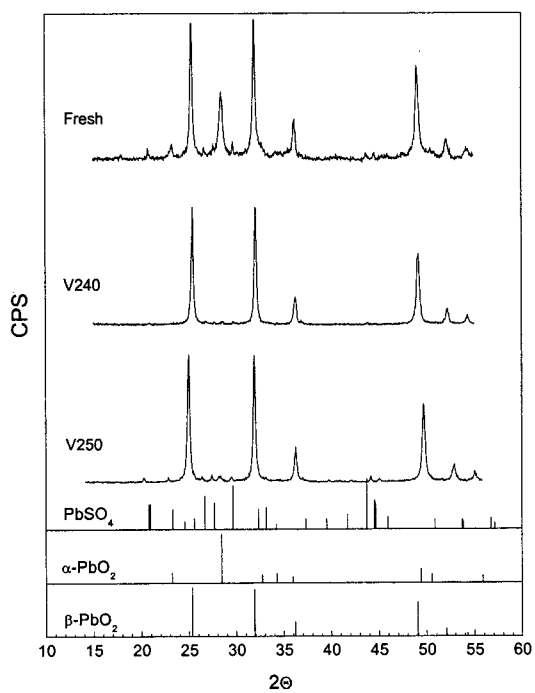

Fig. 6. Comparison of XRD patterns of the positive active materials for fresh, V240, and V250 batteries.

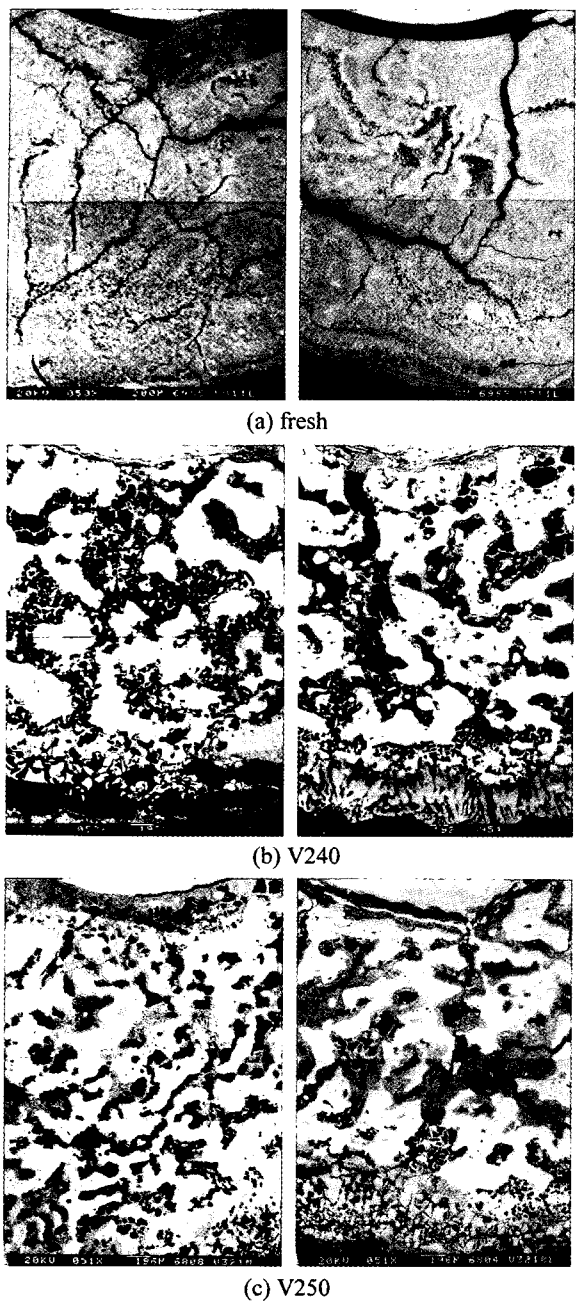

Fig. 7. SEM photographs of a cross section of the positive electrode. (a) fresh, (b) V240, and (c) V250 batteries.

8-(b)는 다공성 활성물질로 수 μm 크기의 기공이 잘 발달되어 있어서 이 부분에서 전극반응이 진행되는 것으로 보여진다. 또 Fig. 8-(c)는 활성물질 탈락이 진행된 부분으로 1 μm 이하의 아주 미세한 입자로 부서진 것을 볼 수 있다. 이러한 충방전한 활성물질의 미세구조는 Fig. 8-(d)에 나타낸 새 전지의 활성물질과는 조직형태학적으로 많은 차이를 보이고 있다. 새 전지의 활성물질은 바늘형태의 네모난 결정인 염기성 황산납으로부터 산화되어서 염기성 황산납의 결정 형상을 어느 정도 유지하고 있음을 볼 수 있다. 또 각 입자들이 잘 연결되어 있고, 약 10 μm 크기의 기공들이 고르게 분포되어 있다. 그러나 Fig. 8-(b)는 산호초 모양의 다공성이 크고, 미세한 입자로 구성되어 있어서 활성물질 탈락이 되기 전의 조직으로 보여진다.

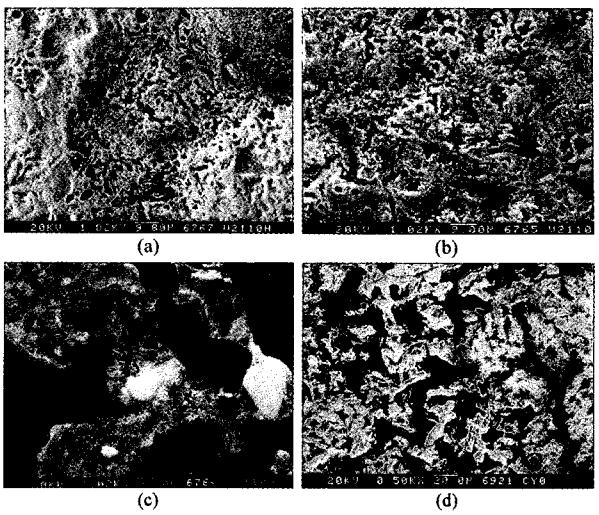

Fig. 8. SEM photographs of active materials of the positive electrode. (a) interface of conglomerated and porous parts, (b) porous parts, (c) disintegrated parts, and (d) fresh active materials.

4. 결 론

겔형 VRLA전지는 5시간율로 충방전할 때 2.50 V로 충전전압을 설정하면 1,000회 이상의 우수한 충방전 수명특성을 나타내었으며, 이때 전해액 손실량은 지속적으로 증가하였다. 전지를 충전할 때에 양극에서 발생되는 산소의 누출로 인한 전해액의 손실이 방전용량 감소의 주 원인이며, 전해액 손실량은 충전계수와 비례하는 것을 확인할 수 있었다. 충전전압을 2.40 V로 시험한 전지보다 2.50 V로 충전한 전지의 전해액 손실량이 작고 충방전 수명도 우수한 것은 과충전되는 전기량이 작기 때문이다. 본 연구에 사용된 전지는 산소 환원능력이 부족하여 충방전하는 동안에 계속하여 전해액이 손실되며, 이것은 실리카 겔에 포함된 전해액의 양이 많기 때문으로 생각된다. 따라서 겔형 VRLA전지의 수명특성에서 충전전압보다는 양극판과 겔 전해액의 미세구조가 더 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

양극판의 다공도 측정과 전자 현미경 관찰의 결과로부터 양극판에 생성된 큰 기공은 충전할 때에 발생된 산소가 분리된 작은 입자들을 밀고 지나가면서 생긴 통로로 보여진다. 또한 충전전압을 변화하여도 기판부식과 활성물질 탈락의 형태가 크게 바뀌지 않았으며, 활성물질의 탈락은 발생되는 산소량에 따라 달라지는 것을 알 수 있었다. 활성물질에는 10 μm 이상의 큰 기공들이 많이 형성되어 미세구조는 크게 변하였으나 기판부식층은 약 50 μm로 기판부식이 매우 작은 것을 알 수 있었다.

본 연구에 사용된 겔형 VRLA전지의 수명을 연장하기 위해서는 무엇보다도 양극판의 산소 환원능력을 키워서 전해액의 손실을 줄여야 한다. 이를 위해서는 겔 전해액에 micro-pore가 쉽게 생성될 수 있도록 겔 전해액의 제조비율을 적절히 조절하여야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. D. Berndt, "Maintenance-Free Batteries, A Handbook of Battery Technology," 2nd ed., Wiley, New York (1997).
2. B. Culpin and D. A. J. Rand, *J. Power Sources*, **36**, 415 (1992).
3. C. Brissaud, G. Reumont, J. P. Smaha, and J. Foct, *J. Power Sources*, **64**, 117 (1997).

4. S. Atlung and B. Zachau-Christiansen, *J. Power Sources*, **30**, 131 (1990).
5. D. Berndt and S. C. Nijhawan, *J. Power Sources*, **1**, 3 (1976/77).
6. R. D. Prengaman, *J. Power Sources*, **33**, 13 (1991).
7. O. Jache, *US Patent* 3765942 (1973).
8. K. Eberts, "Power Sources 2," Pergamon, Oxford (1970).
9. R. R. Desai, *US Patent* 3846175 (1974).
10. D. H. McClelland and J. Devitt, *US Patent* 3862861 (1974).
11. A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources*, **36**, 567 (1991).
12. E. Meissner, *J. Power Sources*, **46**, 231 (1993).
13. M. K. Dimitrov and D. Pavlov, *J. Power Sources*, **46**, 203 (1993).
14. D. Pavlov, *J. Power Sources*, **48**, 179 (1994).
15. D. A. J. Rand, R. Woods, and R. M. Dell, "Batteries for Electric Vehicles," Wiley, New York (1997).
16. E. Meissner, *J. Power Sources*, **67**, 135 (1997).
17. E. Meissner, *J. Power Sources*, **78**, 99 (1999).