
충전공 알칼리 망간 전지 기술 현황

방 부 길

((주) 영풍 안성공장)

충전용 알칼리 망간 전지 기술 현황

(Status of the Rechargeable Alkaline Manganese Battery Technology)

방 부 길

(주)영풍 안성공장

The rechargeable alkaline manganese dioxide(RAM)battery system has reached a performance level that enables the consumer to utilize RAM for practically all applications where currently single use cells(alkaline manganese, zinc-carbon)are being used. In addition, it can replace nickel-cadmium and nickel-metal hydride cells in low to medium power applications with much improved charge retention at higher operating temperatures and in intermittent use and works well with solar charging. A review is given on RAM cell performance as well as a comparison to competing rechargeable technologies. Potential new possibilities in the field of OEM(original equipment manufacturer) applications are discussed.

1. 일반적인 특성

충전용 알칼리 망간 전지 (Rechargeable Zn/Alkaline/Manganese dioxide Battery, RAM)는 1차 알칼리 망간 전지로부터 시작되어 개발되었다. 부극 활물질에 아연, 정극 활물질에 이산화망간을 사용하고 전해질로는 수산화 칼륨 수용액을 사용한다. 전지의 구조도 1차 전지의 구조를 따랐으며, 기존 전지 시스템의 응용으로 보다 긴 저장 수명과 높은 전류 밀도 및 구조적인 안전성을 갖게 되었다. 그러나 상품화하여 시장에 내놓았을 때는 이산화망간이 한 개의 전자를 방출하게 되는 전압 이하로 계속 사용하여 방전 시켰을 경우 나타나는 이산화망간의 팽창으로 충전 능력을 잃게 되는 한계를 나타내었다. 그래서 전지 당 1.1V~1.0V의 방전 종지 전압이 필요하게 되었고 이는 전지에 가해진 부하의 정도에 따라 전지의 수명을 좌우하게 되었다. 이러한 이유로 개발 초기의 전지 용량은 이와 같은 높은 방전 종지 전압으로 인하여 전지의 용량이 적었다. 정극 재료의 방전을 제어 할 수 있는 한 가지 방법으로 아연 부극의 용량을 제한(anode limited design)하는 방법과 첨가제에 대한 지속적인 심도 있는 연구로 현재 신뢰할 수 있는 개발로 이어져 보다 낮은 방전 한계 전압까지 사용이 가능하게 된 것이다. 충전용 알칼리 망간 전지의 장단점을 표1에 나타내었다.

표 1. 충전용 알칼리 망간전지의 장단점

장 점	단 점
가격이 저렴 충전된 상태로 출하 고용량 밀폐형 및 사용 편리 환경 친화적	1차전지의 약 80%용량 충전회전 횟수의 제한 방전심도에 따른 에너지 효율 저하

2. 전극 반응

충전용 알칼리 망간 전지에 사용하는 이산화망간은 기본적으로 γ - MnO_2 에 대한 연구가 광범위하게 이루어져 왔고, 이산화망간의 첫 번째 전자의 방전은 결정 격자내로 양성자와 전자의 이동으로 균일 반응으로 진행되어 MnO_x 의 $x=2$ 에서 $x=1.5$ 로 점차적으로 감소되는 결과를 가져온다. 이 반응은 3가 상태에서 고상 구조의 MnO_2 가 다른 구조인 $MnOOH$ 로 변환하게 된다.

젤 상태의 부극 아연 분말은 zincate이온으로 용해되는 과정으로 방전 되게 된다. 일단 전해액이 zincate로 과포화 상태가 되면 침전 형태의 산화 아연이 생기기 시작하며, 충전 과정에서는 위의 반응이 역으로 진행된다.

간단히 수산화칼륨 수용액에서의 충전용 알칼리 망간 전지의 방전 및 충전 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- (i) 정 극 : $MnO_2 + H_2O \leftrightarrow MnOOH + OH^-$
- (ii) 부 극 : $Zn + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$
- (iii) 전체반응 : $Zn + 2MnO_2 + H_2O \leftrightarrow ZnO + 2MnOOH$

그러나 더 낮은 방전 종지 전압 이하로 계속 방전 될 경우, 두 번째 전자 이동 범위에 도달하게 되고 용액상의 망간 이온의 발생으로 아연 부극의 부식 반응을 촉진 시켜 저장 성능을 저하시키게 된다. 충전시 이산화망간 전극의 반응은 반대로 일어나게 된다. 전류량 측정 연구에서 전지의 초기 충전회전시 효율은 거의 100%에 도달한다. 보통 AA 크기의 전지에는 약 2Ah 용량의 아연을 공급하는데 이는 초기 반응시 높은 용량을 나타내고 이산화망간이 한 개의 전자를 방출하는

범위를 넘어서지 않게 하기 위해서 이다. 약 300~400회의 충방전 반복시 누적된 용량은 160~170Ah에 달하게 된다. 그 후에는 성능 저하를 나타내게 되는데 대부분의 AA 전지는 약 400mAh 까지 떨어지게 된다. 이러한 성능 저하 현상에 대해서는 전기 화학적으로 한 개의 전자를 방출하는 수준 이하 또는 그 근처에서 MnO_2 가 발생하는 불균일 반응이 일어남을 가정해 볼 수도 있다. 충전용 알칼리 망간 전지의 충전은 반드시 1.65~1.68V로 조절되어야 한다. 이 보다 높은 전압으로 충전 시에는 6가의 망간산(Manganate)과 산소 가스가 발생하게 되는데 용액상의 불균형적인 망간산은 4가의 MnO_2 와 재충전이 불가능한 2가의 망간 생성으로 충방전 수명을 저하시키게 된다. 산소 가스는 아연과 결합하여 ZnO를 생성하게 된다. 하지만 지금은 특별히 첨가 된 촉매에 의해 망간 산의 형성과 산소 가스 발생을 거의 100% 억제가 가능해 졌다.

3. 구조

Fig.1은 충전용 알칼리 망간 전지 원통형의 단면도를 나타내고 있다. 정극은 전해 이산화망간, graphite 및 사이클 수명의 연장과 수소 가스 재결합을 촉진시키기 위한 첨가제로 구성된 3, 4개의 ring 모양의 정극 합체(pellet)로 되어 있다. 젤 상태의 아연 부극은 아연 분말 표면에 인듐을 코팅하는 방법을 사용한 아연 분말을 사용한다. 격리막은 부직포에 cellophane을 부착시킨 것을 사용하며, 부극 전류 집전체로는 황동선을 사용한다. 정극과 부극의 balance는 이산화망간의 1 전자 방전에 대한 용량으로 제한하는 아연 부극 제한 조건으로 한다.

4. 전지 성능

충전용 알칼리 망간 전지가 충전용 전지로의 기능을 잘 하려면 1차 전지의 디자인과 달라야 한다. 충전용 알칼리 망간 전지의 성능은 1차 전지에 비해 일반적으로 첫 사이클 방전에서 약 80~90% 용량을 나타낸다. 충전용 알칼리 망간 전지의 ampere-hour(Ah) 용량은 Fig.2에서 알 수 있듯이 방전 전류가 감소할수록 증가한다. 이러한 현상은 방전 전류가 낮아지면 방전 심도는 증가한다는 것을 나타낸다. 충전용 알칼리 망간 전지는 Fig.3에서와 같이 방전 전류와 관계없이 완만한 경사의 방전 곡선을 나타낸다. 충전용 알칼리 망간 전지의 방전 시간과 용량은 충방전 사이클을 반복할수록 감소한다. Fig.4는 충전용 알칼리 망간 AA전지를 첫 번째 방전 시간 또는 방전 용량의 30% 정도의 shallow 방전시키고 충방전을 반복했을 때의 성능을 보여 준다. 이 경우 어떤 장비에서의 방전 전압이 0.9V 중지

전압보다 높을 때이지만 충방전이 진행됨에 따라 용량은 점차로 감소한다. 충방전 사이클의 이러한 형태는 전지의 수명 또는 사용 시간을 최대화하는 가장 효율적인 방법이다. Sallow 방전에서 충전용 알칼리 망간 전지는 200회 이상 충방전이 가능하고 1차 전지의 성능에 약 50배에 달한다. Sallow 방전에서 방전 심도의 영향을 Fig.5에 나타내었다. 방전 심도에 따라 용량은 감소하고, 충방전 횟수와 충방전 용량은 증가한다. Fig.6에서는 충전용 알칼리 망간 전지가 니켈-카드뮴, 니켈-수소 전지에 비해 아주 낮은 자기 방전을 보여주고 있으며, 고온에서 이러한 장점은 더 잘 나타난다. 예로서 충전용 알칼리 망간 전지는 45℃에서 하루에 약 0.15%의 용량 감소가 일어나지만 니켈-카드뮴의 경우는 3%, 니켈-수소 6%, 리튬이온의 경우에도 4%의 용량 감소가 있다. 그러므로 충전용 알칼리 망간 전지는 간헐 방전과 고온에서 사용할 때 특히 장점을 갖고 있다.

5. 충전 특성

충전용 알칼리 망간 전지의 충전은 과충전을 방지하기 위하여 전압 조절 충전 방법을 사용하여 충전하며 전지는 병렬로 충전되게 된다. 정전압 충전기는 최대 $1.65 \pm 0.05V$ 에 이르면 충전 전류가 점차적으로 감소하게 된다. 충전 시간은 전지 크기와 방전 형태에 따라 달라지며, IC가 내장되어 펄스로 단시간에 충전되는 충전기도 있으나 만충전이 되면 충전이 중단된다. 충전 시간은 전지 크기와 방전 심도에 따라 2~8시간이며 Fig.7은 전형적인 충전용 알칼리 망간 전지의 펄스 충전에 대한 전압 및 전류 곡선을 보여준다.

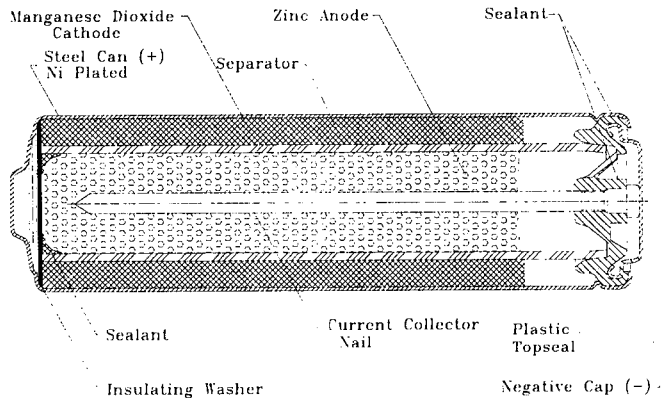


Fig. 1: Cross sectional view of a RAM AA cell

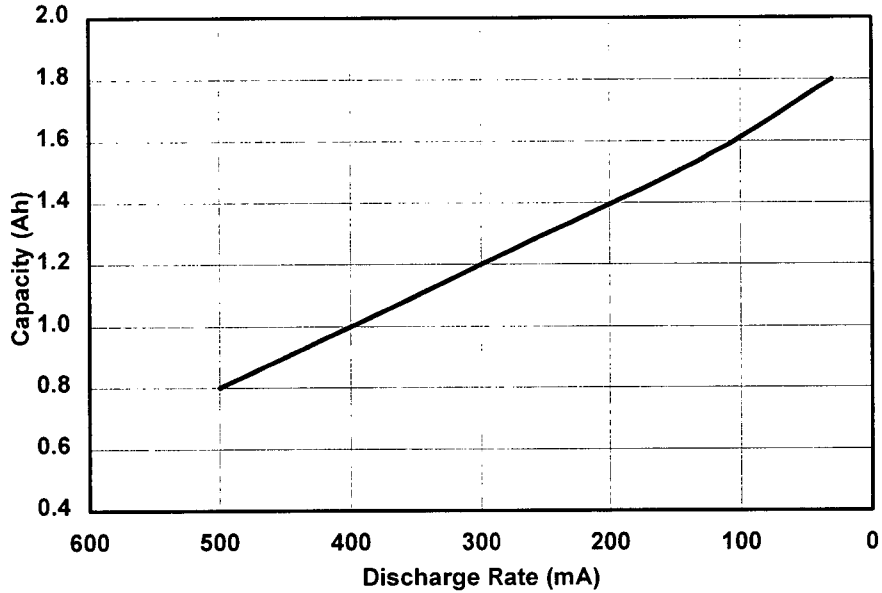


Fig. 2: Initial Capacity of RAM AA Cells as Function of Discharge Rate.

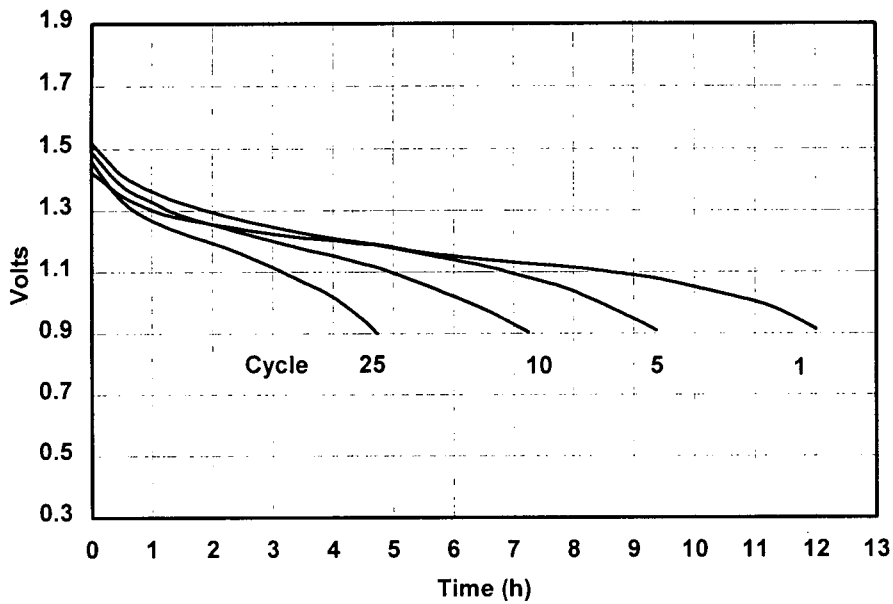


Fig. 3: Deep Discharge Voltage Profile at a Constant Current Drain Rate of 125mA.

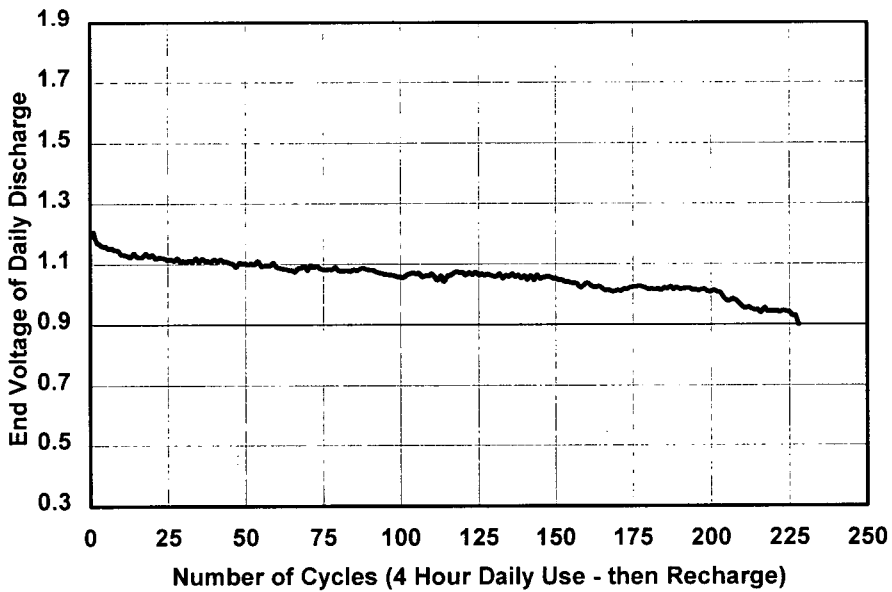


Fig. 4: Cycle Life of RAM AA Cells on a 4 Hour Daily Use Pattern at a Drain Rate of 125mA (e.g. Personal Cassette Player).

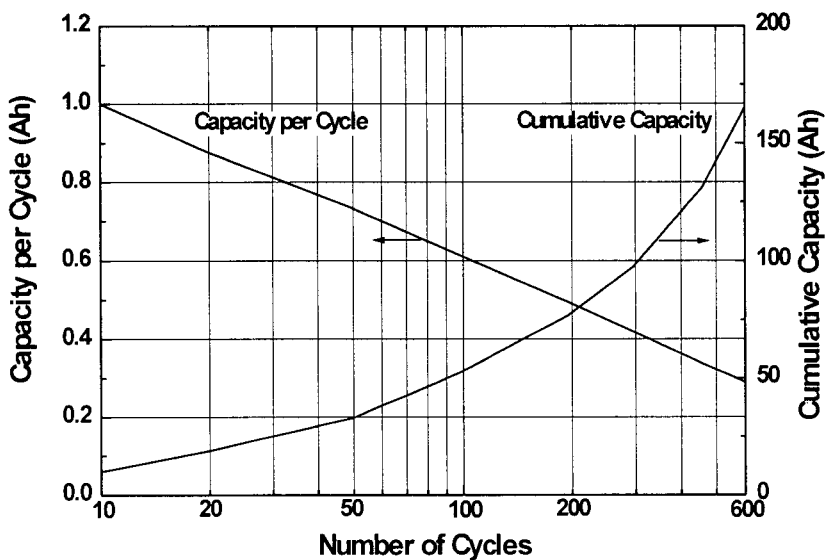


Fig. 5: Performance of RAM AA Cells as Function of Depth of Discharge on Cycling at a Drain Rate of 125 mA (e.g. 0.83 Ah results in 30 Cycles), Recharging after each Discharge.

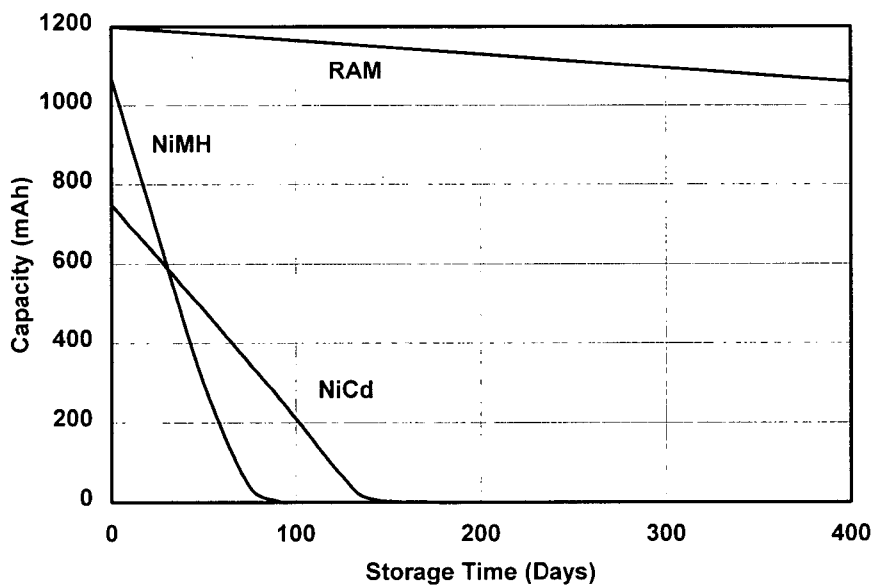


Fig. 6: Comparison of Self Discharge of RAM Cells vs. NiCad and NiMeH Cells at Room Temperature. Capacity Retention of AA Cells measured at a Drain Rate of 300 mA.

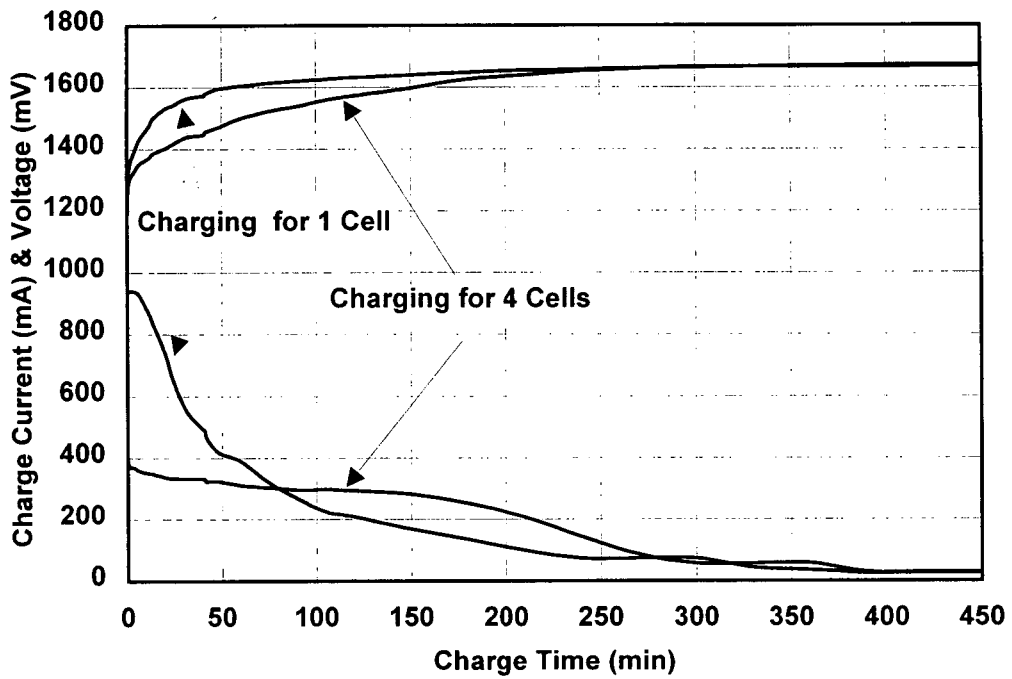


Fig. 7: Typical Pulse Charge Curves of RAM AA Cells in a 4-Up Pulse Charger.