

MnO₂입자 크기에 따른 아연공기전지의 특성연구

Size Effects of the Catalyst on Characteristics of Zn/Air Batteries

김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후
(Jee Hoon Kim, Seung Wook Eom, Seong In Moon, Mun Soo Yun,
Ju Yong Kim, Gyeong Chang Yug and Jeong Hoo Park)

Abstract

Zinc Air battery obtain their energy density advantage over the other batteries by utilizing ambient oxygen as the cathode materials, and reusing cathode as recycled form. And specific capacity of zinc powder is as high as 820mAh/g. When Zinc Air battery discharged by low rate current discharge voltage profile has very flat pattern until end of voltage. But, when Zinc Air battery discharged by high rate current discharge voltage and capacity become lower. Therefore, we focused on effects of catalyst size in cathode. So we examined performance of zinc air batteries, average discharge voltage, capacity, energy, resistance. And we also obtained resistance by the GSM pulse discharge. So we have got optimum size of catalyst for Zinc Air battery.

Key Words : Znic Air Battery, MnO₂, GSM, Resistance.

1. 서 론¹⁾

아연공기전지는 대기중의 산소를 에너지원^{1,2)}으로 사용하므로 Cathode의 재활용이 가능하며 anode내의 아연분말이 모두 ZnO로 산화되는 방전말기까지 전압이 아주 평탄하다는 장점을 가지고 있다. 그러나, Cathode내로 유입되는 산소의 양이 부족하게 되면 방전전압이 낮아지고 전지의 용량이 감소하는 단점을 가지고 있다. 이것은 방전 시 Cathode내로 유입되는 산소의 환원과 관계가 있다. 따라서 산소환원 촉매인 MnO₂의 입자수를 늘려서 촉매의 반응 site를 늘려주는 것이 중요한데 촉매입자의 수를 늘리기 위해 계속적으로 촉매의 양을 증가시키기에는 한계가 있다. 따라서 MnO₂의 입자크기를 줄이면 전

극내 촉매의 균일한 분포뿐만 아니라 촉매의 반응 site를 증가시킬 수 있다. 이에 본 연구에서는 MnO₂의 size를 변화시켜 전류밀도에 따른 전지의 용량, 에너지, 방전전압, GSM, 저항측정 등을 통해 아연공기전지의 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Cathode 내부로 O₂가 유입되는 기공을 형성하기 위해 Darco G-60 (중심입도 18 μ m, BET 853m²/g, American Norit) 활성탄을 사용하였고, 도전재로 Super P Black (MMM carbon), 산소의 환원 촉매로 MnO₂ (<44 μ m, 92.15%, ERACHEM)를 Fig. 1과 같이 0~40시간 milling하여 27, 10, 5, 3, 1 μ m로 변화시켜 사용하였으며 결합제로는 PTFE 현탁액 (0.05~0.5 μ m, 60%, PTFE 30-J, Dupont)을 사용하였다. 부극의 활물질로는 아연분말 (≈250 μ m, UNION

한국전기연구원 전략기술연구단 전지연구그룹
창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1590
E-mail : jeehoon9@netian.com

MINIERE), 'gelling agent'로 Poly acrylic acid (Carbopol 711, BF Goodrich), 전해액은 8.5mol KOH수용액을 제조하여 사용하였다.^{3,4)}

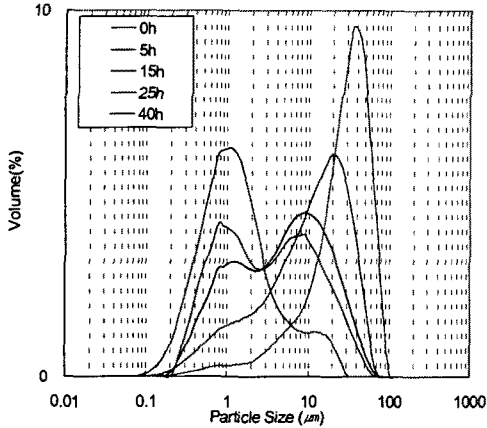


Fig. 1. Distribution of particle size according to milling time.

2.2 전극 및 전지제조

cathode 제조는 Table 1의 혼합비율로 PTFE 현탁액, 촉매인 MnO₂, 도전재, 활성탄을 증류수에 혼합하여 2000rpm으로 1시간 동안 혼합하였다.

Table 1. Content ratio of materials in cathode.

Materials	MnO ₂	Active carbon	Conducting agent	Binder
wt%	0.6~13	52~64	5	30

혼합된 slurry를 100℃ 오븐에서 건조시킨 후 40cc의 Iso-propyl Alcohol을 첨가하여 반죽하였다. Roll press로 kneading 하여 800μm 두께의 sheet를 만든 후 Ni mesh에 압착하여 450μm의 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 열압착기로 150℃로 열처리하여 수분을 제거하고 O₂의 유입 경로인 기공이 형성될 수 있도록 하였다. Anode의 제조는 Table 2의 혼합 비율로 8.5 mol의 KOH 수용액에 gelling agent를 혼합하고 800 rpm으로 3시간 동안 교반하여 gelling agent를 전해액에 완전히 해리 시킨 후 여기에 아연 분말을 섞어서 반죽하여 Zinc gel을 제조하였다.

Table 2. Content ratio of materials in anode.

Materials	Zinc powder	Gelling agent	KOH
wt%	74	0.5	25.5

전지의 조립은 실리콘 러버에 1.4x1.4x0.2의 적육면체를 만들어 1.3g의 Zinc gel을 담고 그 위에 친수 처리된 격리막 (Celgard 3501), 제조된 Cathode, PTFE sheet, 부직포를 올려놓은 후 산소 흡입 구멍이 있는 top cap을 씌워 전지를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고율 및 저율 연속방전 시 촉매입자 크기에 따른 전지의 성능비교

50 mA/cm²의 전류밀도로 정전류 방전하여 전지의 용량 및 에너지, 평균방전전압을 비교해 본 결과 Fig. 2와 같이 방전용량 및 에너지는 촉매의 입자 크기가 10μm일 때 우수하였으며, 방전전압은 5μm일 때 다소 우수한 것을 알 수 있었다. 그러나, 전반적으로 촉매의 입자 크기에 따른 전지 성능의 큰 변화는 나타나지 않았다.

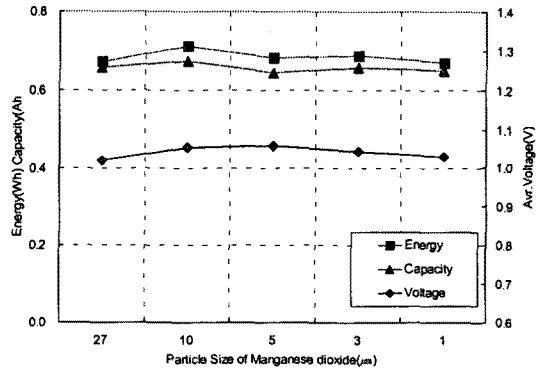


Fig. 2. Variation of average discharge voltage, capacity, and energy according to particle size of cathode catalyst [current density : 50 mA/cm²].

그러나, 2배의 전류인 100mA/cm²의 고 전류밀도로 방전한 결과 Fig. 3과 같이 촉매의 입자 크기가 작아질수록 전지의 성능이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이것은 저율 방전에서는 소량의 산소가 사용되지만 고율 방전에서는 다량의 산소가 요구되며 같은 중량의 촉매를 사용하였을 경우 입자가 작은 촉매를 사용하면, 상대적으로 산소 환원 반응의 반응점이 증가하여 전지성능을 향상시키는 유리한 면으로 작용되기 때문인 것으로 판단된다.

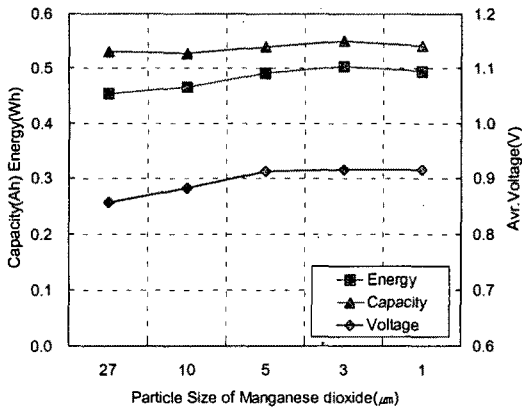


Fig. 3. Variation of discharge voltage, capacity, and energy according to particle size of cathode catalyst [current density: 100 mA/cm²].

3.2 GSM 펄스방전시 촉매입자 크기에 따른 전지의 성능비교

GSM 펄스방전은 저율방전과 고율방전을 동시에 행하는 방전으로 저율 방전에서는 전류밀도 50mA/cm², 방전시간 4.5ms, 고율 방전에서는 전류밀도 100mA/cm², 방전시간 0.5ms로 펄스방전을 하였다. Fig. 4는 GSM 펄스방전 시 전지의 방전전압 profile 을 나타낸 것이다.

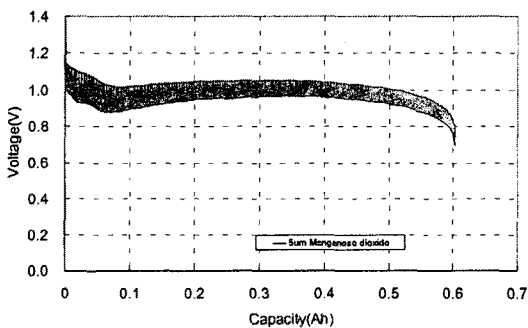


Fig. 4. Voltage pattern according to GSM.

전지의 내부저항은 고율과 저율방전 시에 측정된 ΔV 와 ΔI 비에 의해 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 촉매의 입자크기가 5 μ m일 때 방전 용량, 에너지 및 방전전압 등이 가장 높았고 내부저항은 가장 낮은 값을 보임을 알 수 있었다. 또한 촉매의 입자크기가 작아질수록 27 μ m 크기의 촉매를 사용했을 경우보다 에너지 및 방전전압이 증가하였다.

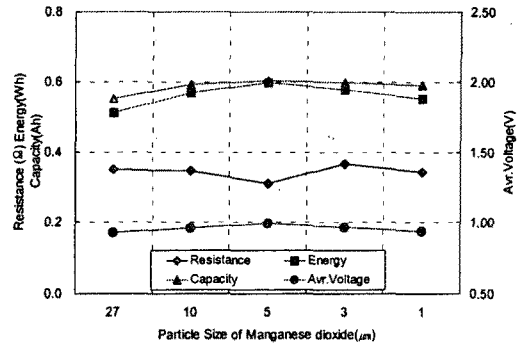


Fig. 5. Variation of discharge voltage, capacity, impedance and energy according to GSM.

그러나 촉매의 입자가 3 μ m이하로 작아지면 전지의 에너지 및 방전전압이 더 이상 증가하지 않고 약간 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 촉매의 반응 site는 이론적으로 증가하지만 전극 제조 시 촉매입자를 고루 분산시키기가 어려워서 현재의 공정으로는 촉매입자의 미분화가 일정 수준 이상에서는 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 간주된다.

4. 결론

고율방전에서는 촉매의 입자크기가 작아질수록 산소환원 반응 site가 증가하여 방전전압 및 에너지가 높아짐을 알 수 있었다. 그러나 촉매의 입자가 3 μ m이하로 작아지면 전지의 에너지 및 방전전압의 증가가 둔화되며 오히려 약간 감소하게 되는데 그 이유는 촉매의 입자크기가 너무 작아지면 전극 내의 촉매를 고루 분산시키기가 어려워지기 때문이며 향후 분산공정의 개선을 통해 촉매 미분화에 따른 전극성능을 좀더 개선할 예정이지만 현재의 공정으로는 5 μ m 크기의 촉매를 사용하는 것이 최적인 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] Joseph L. Passaniti, and Robert B. Doop, U. S. Patent, 5,308,711 (1994).
- [2] Thomas Alan Reynolds, and Daniel John Brose, U. S. Patent, 5,985,475 (1999).
- [3] LYON, and LYON LLP, PCT WO 00/33411 (1999).
- [4] HANDELMAN, and Joseph, PCT WO 01/56098 (2001).