

Zn/Air Fuel Cell의 전기화학적 성능에 미치는 인자연구

이창우*, 엄승욱, 김현수, 문성인, 윤문수

한국전기연구원 재료응용연구단 전지연구그룹

Factors Affecting on Electrochemical Performances for Zn/Air Fuel Cell

Chang Woo Lee*, Seung Wook Eom, Hyun Soo Kim, Seong In Moon, Mun Soo Yun

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute (KERI)

Abstract - Zn/Air 전지는 방전하는 동안에 최종 방전 cut-off 전압에 이르기까지 평탄한 voltage profile의 전 기화학적 특성을 보여준다. Air cathode 전극의 경우, 전극의 porosity에 따라 특성변화에 큰 영향을 가지는 것으로 보이며 이의 비교연구를 위해 사용되어지는 활성탄의 종류를 달리함으로써 이러한 인자의 영향을 이해하고자 하였다. 이러한 인자연구는 discharge voltage, specific capacity, 및 energy 등의 연구결과를 바탕으로 고찰되어졌으며 결과적으로 공기 유로를 통한 산소의 원활한 공급 여부가 주요 원인인 것으로 여겨진다.

1. 서 론

휴대전자기기의 발달과 함께 전지 시장과 그 적용 영역이 급속한 확장 추세에 있으며, 현재 리튬이온전지가 중심으로 한 2차전자가 휴대전화, 노트북, 캠코드 등의 주 전원으로 각광 받으며 사용되고 있다. 그러나 충전할 수 있는 환경이 주어지지 않는 곳에서의 사용이나, 외부에서 장시간 사용될 필요가 있는 제약된 환경에서도 휴대전자기의 사용이 가능하기 위해서는 Zn/Air 전지와 같이 고 에너지밀도를 제공하는 전지를 개발하여 경제적인 각으로 공급되어질 필요성이 있다. Zn/Air 전지는 기존의 리튬2차전지, 니켈카드뮴전지, 연축전지에 비해 고 에너지밀도이며¹⁾, 유기 전해액을 사용하는 리튬전지와 비교해 보면 수용성 전해액을 사용하므로 안전성 면에서도 뛰어남을 알 수 있다. 또한 공기 중의 O₂를 에너지원으로^{2,3)} 사용하므로 Air 전극의 재활용이 가능하며 대기 중의 산소가 일정하게 Air cathode 전극의 기공을 통해 공급되므로 anode의 Zn 입자가 모두 ZnO로 산화되기까지는 아주 평탄한 discharge voltage를 유지한다. 그러나 Zn/Air 전지는 방전 중에 Air cathode 전극의 porosity^{4,7)}가 너무 작으면 외부로부터 유입되는 산소량이 부족하여 전지의 방전 시에 작동전압이 낮아지며 기공율이 너무 커 과방의 산소가 유입되면 ZnO의 산화가 빨리 일어나 전지의 수명이 감소하는 결과를 초래하게 된다. Zn/Air 전지의 Air cathode 전극의 기공율은 산소의 유입경로를 형성하고 전지의 반응사이트를 제공하는 활성탄에 의해 좌우된다. 이에 본 연구에서는 활성탄의 종류 및 구조를 분석함과 동시에 Zn/Air 전지의 전기화학적 특성을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험재료

Air 전극 내부로 O₂가 유입되는 기공을 형성하기 위해 비표면적이 큰 활성탄을 사용하였다. 활성탄 종류로는 Darco G-60N (중심입도 30 μ , BET 853 m^2/g , American Norit), Darco G-60A (중심입도 22.5 μ , BET 938 m^2/g , Aldrich), SX-Ultra (중심입도 22.5 μ , BET 1076 m^2/g , American Norit), YP-17 (중심입도 25 μ , BET 1566 m^2/g , Kuraray), BP-20 (중심입도 16.57 μ , BET 1929 m^2/g , Kuraray) 5가지 종류를 사용하였으며 fig. 1은 활성탄들의 표면형상을 SEM으로 관찰한 사진이다. 전극의 전자

전도 경로를 원활히 하며 활성탄이 기공을 형성하기에 적합한 도전재로 Super P Black (MMM carbon)^{4,5)}, 산소의 환원 촉매로 MnO₂ (<5 μ , 92.15%, ERACHEM)를 사용하였다⁶⁾. 그리고 결합제로는 PTFE 혼탁액 (0.05~0.5 μ , 60%, PTFE 30-J, Dupont)을 사용하였다. 음극의 활물질로는 Zn powder(UNION MINIERE), gelling agent로써 Poly acrylic acid를 사용하였다.

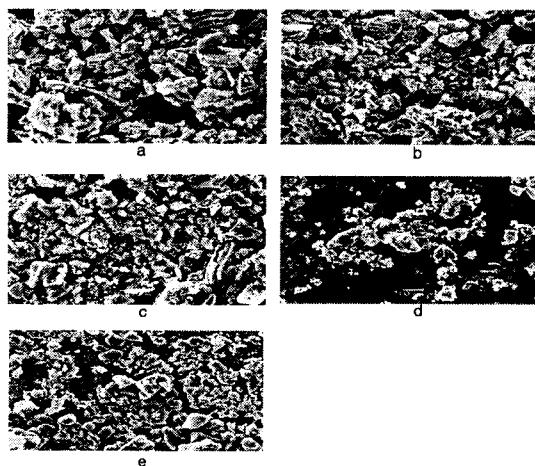


그림 1 활성탄들의 표면형상관찰.

Fig. 1 SEM image of activated carbons : (a)Darco G 60N (b)D arco G 60A (c)SX Ultra (d)YP 17 (e)BP 20.

2.2 전극제조

Air 전극의 조성은 PTFE 혼탁액, 활성탄, 촉매인 MnO₂ 도전재를 차례로 종류수에 혼합하여 2000rpm으로 2시간 동안 혼합하였다. 그리고 혼합된 slurry를 100°C 오븐에서 건조시킨 후 Iso-propyl alcohol을 첨가하여 반죽하였다. 이후 Roll press로 kneading 하여 800 μ 두께의 sheet를 만든 후 Ni mesh에 압착하여 400~450 μ 의 전극을 제조하였다. Anode의 제조는 8.5 M의 KOH 수용액에 전해액의 흐름을 막고 아연 분말의 성형성을 도와주며 전해액의 증발을 막아 주는 gelling agent를 혼합하여 800 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 여기에 Zn powder를 섞어서 반죽하여 최종 Zinc gel을 제조하였다. 전기화학적 특성연구를 위하여 Linear Sweep Voltammetry (LSV)기법을 이용하였다. Reference 전극으로는 SCH (saturated caromel electrode)에 대해 0.098V인 표준 산화수은전극(Koslow Scientific Co. USA)을 사용하였고 전해액으로는 8.5M KOH 수용액, 그리고 Counter 전극으로는 Pt mesh를 사용하였다.

시험장비는 EG&G사의 M273 Potentiostat를 이용하여 시험하였으며 scan rate는 2 mv/s로 하였다.

2.3 LSV를 이용한 전기화학적 특성

기준전극으로는 표준 산화수은전극을 사용하였고 전해액으로는 8.5 M KOH 수용액을 상대전극으로는 Pt mesh를 사용하였고 discharge cut-off 전압은 -0.7V, scan rate는 2 mV/sec로 실험하였다.

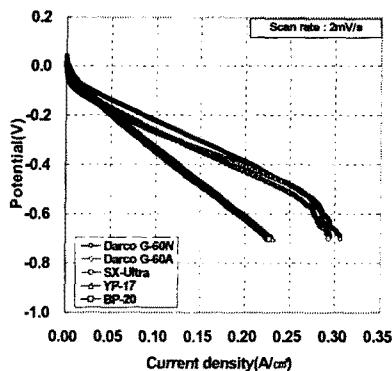


그림 2 전류밀도 변화에 따른 Air 전극의 전위차 비교.

Fig. 2 Potential curves of air cathode electrodes with changes of current density.

Fig. 2와 같이 전류밀도에 대한 전압의 값이 중간세공이 많은 Darco G-60계열과 SX-Ultra로 제조된 전극의 전압이 높게 나타났으며 최대 전류밀도도 높게 나타났다.

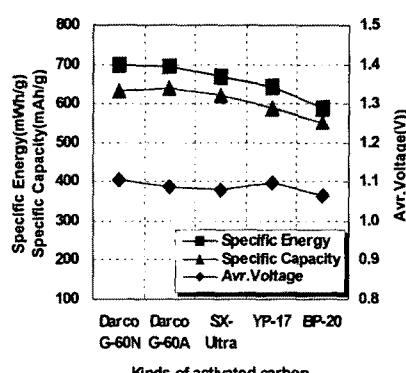


그림 3 Air cathode 전극의 활성탄 종류에 따른 방전 전압, 비용량, 비에너지의 변화 [전류밀도 : 50 mA/cm²].

Fig. 3 Variations of average discharge voltage, specific capacity, and specific energy of air cathode electrodes at current density: 50 mA/cm².

그중에서도 활성탄의 종류 중 Darco G-60N으로 제조된 Air cathode 전극이 가장 좋은 성능을 나타내었다. 이 결과로 볼 때 전체비표면적이 크다고 해서 산소환원반응사이트가 증가하지 않는 것을 알 수가 있었다. 오히려 중간세공이 큰 활성탄으로 제조된 Air cathode 전극이 산소환원 반응을 유리하게 하는 것을 알 수 있었다.

2.4 전지의 전기화학적 성능비교

전지의 전기화학적 성능을 판별하기 위하여, 50, 100 mA/cm²의 전류밀도로 정 전류 방전하여 전지의 용량 및 에너지를 비교해 본 결과 Fig. 3, 4와 같이 방전용량 및 에너지, 평균 discharge voltage는 중간세공이 많은 활성탄으로 제조된 전극 순으로 높게 나타났다. 또한 5

가지의 활성탄 종류 중 중간세공의 값이 가장 큰 Darco G-60N으로 제조된 전지가 가장 우수한 성능을 보였다. 이러한 전기화학적 성능의 차이를 보이는 가장 큰 원인은 전지내부로의 원활한 산소 공급유입이 결국 방전용량 및 에너지 특성에 커다란 영향을 가져오기 때문인 것으로 파악되어진다.

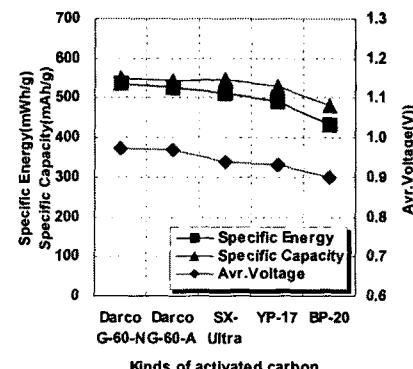


그림 4 Air cathode 전극의 활성탄 종류에 따른 방전 전압, 비용량, 비에너지의 변화 [전류밀도 : 100 mA/cm²].

Fig. 4 Variations of average discharge voltage, specific capacity, and specific energy of air cathode electrodes at current density: 100 mA/cm².

3. 결 론

활성탄의 전체 비표면적은 활성탄의 미세세공에 의해 결정이 된다. 그러나 본 실험의 결과를 보면 활성탄의 비표면적이 크다고 해서 Zn/Air 전지에서 좋은 성능을 나타내지는 않았다. 오히려 Zn/Air 전지에 적합한 활성탄은 Darco G-60 계열처럼 중간세공이 큰 활성탄으로 제조된 Air cathode 전극을 사용한 전지의 성능이 우수하게 나타났다. 그 중에서도 중간세공이 많이 발달된 Darco G-60N이 가장 우수하였다. 그 이유는 Air cathode 전극의 산소유로를 형성하는 활성탄의 세공 중 중간세공이 대기 중의 산소를 전지내부로 최초로 유입시키게 되며 미세세공이 아무리 많다고 해도 중간세공에서 공기가 유입되지 않는다면 전지내부로의 원활한 산소의 공급이 어렵게 된다. 따라서 중간세공이 많은 활성탄으로 제조된 전지가 미세세공이 많은 활성탄으로 제조된 전지보다 원활하게 산소가 공급되기 때문인 것으로 사료된다.

[참 고 문 헌]

- [1] Dennis Sieminski, "Small Fuel Cells", Knowledge Foundation INC. p. 72, 2001.
- [2] Thomas Alan Reynolds, and Daniel John Brose, "Membrane for selective transport of oxygen over water vapor and metal-air electrochemical cell including said Membrane", US. Patent, 5,985,475, 1999.
- [3] Joseph L Passaniti, and Robert B. Doop, "Metal-air cathode and cell having catalytically active manganese compounds of valence of state +2", US. Patent, 5,308,711, 1994.
- [4] LYON, and LYON LLP, "Pressurized metal-air battery cells", PCT WO, 00/33411 2000.
- [5] HANDELMAN, and Joseph, "Zinc/air cell", PCT WO 01/56098, 2001.
- [6] Harry Marsh, Francisco Rodriguez-Reinoso, Edward A. Heintz, "Introduction to Carbon Technologies", p. 41, 1997.
- [7] Timothy D. Burchell, "Carbon Materials for Advanced Technologies", PERGAMON, p. 247, 1999.