

국산 이산화망간의 건전지활성도연구

Studies on the Battery Activity of Korean MnO₂

〈단국대학교 화학과 조교수〉

金 德 默*

요 약

국내에서 현재 생산중인 산화망간 4종을 비롯한 기타 여러지역에 부존된 산화망간 시료와 수입한 산화망간 7종류 중에서 이산화망간의 건전지에 대한 활성도를 각각 실험해 보았다. 실험 방법은 강알카리성에서 Hydrazine Sulfate의 환원력을 이용하여 Activity Index Value를 구하였다. 그 결과 이산화 망간으로 직접 건전지를 만들어 방전시킨 방전곡선과 또한 α, β, γ 등의 결정구조가 활성도에 미치는 영향과의 관계가 잘 일치함을 알 수 있고 지금까지는 건전지용 이산화망간의 활성도를 시험하기 위하여 직접 건전지를 제작하여 장시간의 방전시험을 하였던 것을 본 실험에 따르면 Activity Index Value 만 측정하여 비교 검토만 하므로서 간단히 그리고 빠른시간 내에 이산화망간의 건전지에 대한 활성도를 확인 결정할 수 있다.

1. 서 언

1867년 Leclanchés Cell의 발명이후 이산화망간이 건전지에 넓게 사용되어 왔다.¹⁾ 이산화망간은 주로 천연이산화망간과 화학적으로 제조한 것 그리고 전기화학적으로 제조한것 등 여러가지 형태가 사용되어 오고 있으나 이산화망간의 함유량과 여러가지의 결정구조 물리적 그리고 화학적 전기화학적으로 여러가지 성질이 아주

광범위하게 다르다.^{6) 7)}

본 연구의 목적은 국내에서 산출되는 천연 산화망간과 화학적으로 합성한 화학 이산화망간 외국의 천연 산화망간 그리고 전해 이산화망간 등이 건전지 양극에 대한 방전 활성도를 몇가지 방법으로 비교검토하여 건전지용 이산화망간을 선택함에 있어서 신속 명확하게 결정하기 위하여서이다.⁵⁾ 이산화망간의 활성도가 건전지의 수명에 미치는 영향을 오래전부터 연구되어 왔으나 물론함량의 영향을 다소 받으나⁸⁾ 첫째 결정구조를 분리하는 방법으로서 X-선 방법에 의하여 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 등의 결정구조가 자기 건전지의 감극성능에 미치는 영향을 연구해왔고^{9) 10)} 이러한 결정구조가 건전지의 활성도에 미치는 영향은 이미 잘 알려져 있다. 이 방법은 그러나 주로 결정구조를 분리할 수 있을 뿐이고 혼합된 상태와 구조 자체의 활성도를 판단하기에는 부족한 점이 있다. 둘째로 이산화망간으로 직접 다른조건은 모두 같이하고 건전지를 제조하여 방전시험을 하는 방법이 있으나 이러한 방법은 실제 건전지 제조의 여러가지 영향을 많이 받고 장시간이 요하여 많은 불편이 있다. 그러나 지금 우리나라 건전지공장에서는 주로 이 방법을 택하고 있다. 셋째로 열천평에 의하여 결정구조를 분리할 수 있으나 이 방법도 완전히 결정구조만을 분리할 뿐이며 오차가 5% 정도로 보고되어 있다.¹¹⁾

그 외에 표면적을 측정한다거나 Polarity, PH, 흡착수분, Wetability 혹은 mesh 분포도 등을

* 化工技術士(無機藥品)

측정하여 건전지용 이산화망간의 건전지에 대한 활성도를 분류할 수도 있지만은 위의 방법들의 불편을 없애기 위하여 여러가지 시료에 대하여 다음과 같은 방법으로 Activity Index를 구하여 비교하므로 직접 건전지용 이산화망간의 건전지에 대한 활성도를 결정하였다.^{2) 3)}

2. 실험 방법

시료를 먼저 325 Mesh로 건통 시키고 0.3g씩 정확히 취하여 300ml 삼각 flask에 넣고 N/5 NH₄OH 25ml와 Hydrazine Sulfate(NH₂)₂H₂SO₄ 8g/l 용액 25ml씩을 정확히 가하여 온도를 30°C로 유지하면서 매 15분마다 저어주면서 2시간동안 반응을 시킨다. 반응이 끝나면 여과하고 여액을 약 150ml되게 희석하여 1:1 HCl로 중화하고 다시 NaHCO₃ 2g을 가하여 알칼리성으로 하고 즉시 N/10 I₂ 표준용액으로 스타치를 지시약으로 하여 적정한다.⁴⁾ 같은 방법으로 공시험을 행하여 각 시료에 대한 Activity Index Value를 다음식과 같이 구한다.

$$\frac{(B) - (A)}{(B)} \times 100 = \text{Activity Index}$$

(A) : Titer of N/10 I₂ Solution for Sample

(B) Titer of N/10 I₂ solution for blank test

3. 실험결과 및 고찰

Hydrazine Sulfate가 강알칼리성에서 이산화망간과의 반응은 이산화망간이 건전지 내에서의 방전반응과 아주 비슷하며 이 실험은 또한 Hydrazine 이 공기중의 O₂와 반응하여 Hydrazine의 환원력을 약간 방해하므로 N₂같은 불활성 기체중에서 반응을 하면 좋겠으나 실제 이용하기가 불편하여 공기중에서 기타 다른 여건은 같이 하고 직접 비교 실험하였다. 그리고 Hydrazine 염 중에서 Sulfate염이 가장 안정하여 Sulfate염을 사용하였다.

위의 방법으로 Activity Index Value를 구하고 같은 시료로서 4Ω Intermittent discharge time을 구하여 비교검토했다. 특히 국내 여러 광산에서 현재 생산하고 있는 산화망간들과 일본의 몇가지 제품들 그리고 화학적으로 합성한 몇가지 제품들의 품위와 Activity Index Value, Specific surface area, 등을 모두 조사 비교한 결과는 Table 1.와 같고 이 시료들의 Intermittent discharge time은 Fig. 1. 2. 3. 4와 같다.

Table 1. Activity Index Value of Various Samples

Sample No.	Samples. Oxide Ore	Activity Index	4Ω Int dis. t. (hr)	MnO ₂ Content (%)	Cystal phase	Specific Surface area (m ² /g)
1	Australia (foreign)	45	7	73.2	—	5.1
2	India (foreign)	19	1	75.4	—	4.9
3	Africa (foreign)	30	2	75.0	—	15.4
4	Jang gun (South)	61	10	70.2	—	26.8
5	Jang gun (east)	45	7	78.1	—	20.4
6	Jang gun (110)	64	12	80.3	—	27.4
7	Kyong Ju (East)	59	10	68.4	—	28.4
8	Kyong Ju (South)	63	12	65.1	—	28.3
9	Dong Nam	50	8	70.0	—	20.7
10	Chung Ju	50	8	70.3	—	21.4
11	Jun Ju	47	7	65.1	—	20.0
12	Su-San	48	8	65.2	—	20.7
13	Bun Chun	45	8	65.7	—	21.4
14	Chang Young	48	8	68.9	—	24.3
15	Electrolytic MnO ₂ (Tekkosha)	85	20	90.7	γ	28.4
16	Electrolytic MnO ₂ (Daichi Carbon)	84	19	91.0	γ	29.3
17	Szinaka (Japan)	59	10	75.0	—	23.5

18	Kinsei (Japan)	60	10	74.9	—	22.7
19	KMnO ₄ decomp. With HCl	40	3	80.3	δ	40.8
20	MnSO ₄ Oxidation with (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	40	3	90.4	α	38.4
21	Mn(NO ₃) ₂ decomposition	30	2	98.0	β	3.1
22	Bobbin mixture before discharge	40	—	41.0	—	—
23	Bobbin mixture after discharge	20	—	25.1	—	—
24	MnCO ₃ decomposition	12	—	20.7	—	21.4

Fig 1. Discharge Curves of 4Ω Intermittent discharge (Sample No. 1~6)

Fig 3. Discharge Curves of 4Ω Intermittent discharge (Sample No. 13~18)

Fig 1. Discharge Curves of 4Ω Intermittent discharge

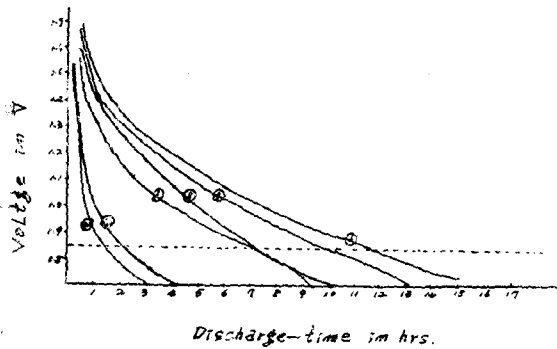


Fig 2. Discharge Curves of 4Ω Intermittent discharge (Sample No. 7~12)

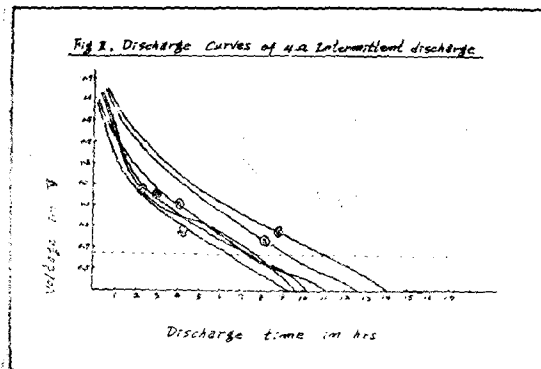


Fig 3. Discharge Curves of 4Ω Intermittent discharge

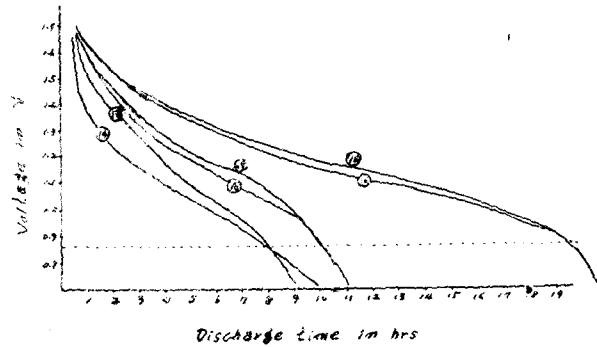
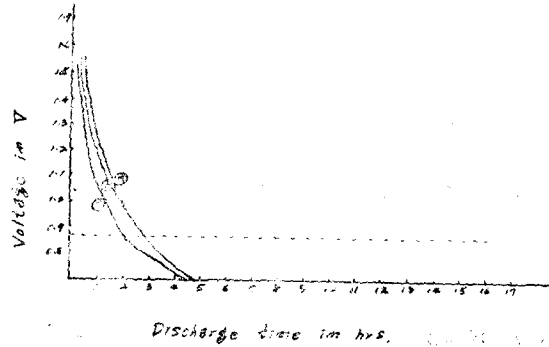


Fig 4. Discharge Curves of 4Ω Intermittent discharge (Sample No. 19~21)

Fig 5. Discharge Curves of 4Ω Intermittent discharge



위 값들에서 보면 discharge time과 Activity Index Value가 이산화망간의 함량에 거의 관계 없이 잘 일치함을 알 수 있으며 Fig 5.에 나타내었다.

그리고 결정구조(α, β, γ, δ)와 이산화망간 함량과의 관계는 Fig 6.과 같다.

Fig 6.에서 보면 결정구조에 따라 이산화망간

함량과 Activity Index Value는 β, α, δ, γ의 순으로 γ Type만이 함량과 잘 비례함을 알 수 있다. 또한 이산화망간의 함량은 똑같은 시료로서 각결정구조와 Activity Index Value와의 관계는 Fig 7에 명확히 나타내었다. Fig 7에서 보면 역시 γ Type이 그중 가장 Activity Value가 높은 것을 알 수 있으며 δ, α, β의 순으로 활성도가 줄

Fig 5. 그림 설명

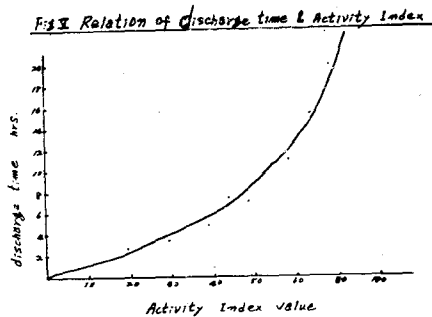
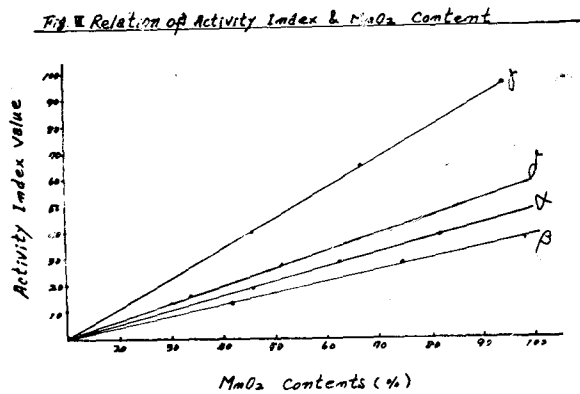


Fig 6. 그림 설명

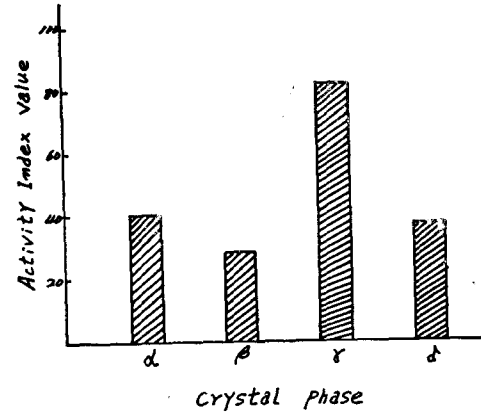


어드는 것을 볼 수 있다.

4. 결론

일반적으로 우리 나라의 산화망간 광석이 Activity Index Value가 높고 discharge time이 긴 것으로 보아 외국의 천연산화망간에 비하여 건전지용으로는 우수함을 알 수 있고 그중에서도 장군광산의 110호는 매우 우수하며 경주산 광석도 우수하게 나타났다. 이미 건전지용으로 가장 많이 이용되는 전해이산화망간은 역시 결정구조가 7 Type임은 물론 Activity Index Value도 월등히 높은 것을 알 수 있다. 엄밀한 의미에서 Activity Index value는 한가지 광산

Fig 7. 그림 설명



물 중에서도 서로 비표면적이나, 불순물, 기공도 등에 의하여 서로 조금씩 다를 수도 있다.

끝으로 본 연구의 건전지 제작 방전시험에 협조 해주신 전 동양전기산업주식회사 김기석과장께 감사말 드린다.

참고 문헌

- 1) Nichols : Trans. Electrochem. Soci. 62 109 (1932)
- 2) M. Fukuta : National Tech Report 3 1~11 (1957)
- 3) M. Fukuta : Ibid 4 205 (1958)
- 4) Jap. Pat : 2963 May (1954)
- 5) I. Tanabe : Electrochem. Soc. 45~6,4 (1940)
- 6) Y, Kato : Denki Kagaku 1 11 (1933)
- 7) M. Fukuta : Ibid 28 67 (1960)
- 8) R.S. Dean : Mining Eng. 4 55~60 (1952)
- 9) A. Era : Denki Kagaku 35 294 (1962)
- 10) A. Era : Denki Kagaku 37 356 (1969)
- 11) C.H. Kim : J. Korean Chem. Soc. 15 236~245 (1971)