

## 대기중의 이산화탄소가 공기-아연전지에 미치는 영향

김 남 인<sup>†</sup> · 박 기 홍 · 최 용 국\* · 이 우 태\*\*

로켓전기 기술연구소, \*전남대학교 화학과, \*\*전남대학교 화학공학과  
(1997년 10월 17일 접수, 1998년 12월 17일 채택)

### Effect of Carbon Dioxide in the Air on Zinc-air Cell

Nam-In Kim<sup>†</sup>, Ki-Hong Park, Yong-Kook Choi\*, and Woo-Tae Lee\*\*

Rocket Technical Center, Kwangju 506-250, Korea

\*Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received October 17, 1997; accepted December 17, 1998)

요 약: 대기중의 이산화탄소가 공기-아연전지에 미치는 영향을 검토하기 위하여 수산화칼륨 수용성 전해액을 공기와 접촉시킨 다음 시간의 경과에 따라 전해액중의 탄산칼륨 농도를 분석하여 전지 용량과의 관계를 규명하고자 하였다. 전해액은 공기와 접촉하는 시간이 경과함에 따라 대기중의 이산화탄소 흡수로 인하여 탄산칼륨의 농도가 증가하였으나 이에 비례하여 전지의 용량은 선형적으로 감소하였다. 이산화탄소의 흡수반응속도는 소수성 막의 세공크기가 주 인자로 작용하였으며, 세공크기를 조절한 소수성 막을 사용한 결과 이산화탄소 흡수로 인한 전지용량 열화현상을 현저히 감소시킬 수 있었다.

**Abstract:** The electrolyte was brought into contact with air and potassium carbonate concentration was measured with various contact time in order to check the effect of carbon dioxide in the air on zinc-air cell. The relationship between potassium carbonate concentration in electrolyte and battery capacity was also studied. The potassium carbonate concentration increased due to carbon dioxide absorption with increasing contact time with air, but the cell capacity linearly decreased with increasing potassium carbonate concentration in the electrolyte. The rate of carbon dioxide absorption was mainly affected by the pore size of hydrophobic membrane. Our study showed that adapting the pore of hydrophobic membrane decreased the loss of cell discharge performance due to the presence of carbon dioxide or water vapor in the atmosphere.

**Key words:** Zinc-air Cell, Carbon Dioxide, Potassium Carbonate, Hydrophobic Membrane

### 1. 서 론

공기-아연전지는 다른 1차 전지에 비해 에너지밀도가 높고 자기방전이 적으며 비교적 저렴한 물질을 사용하는 장점을 갖고 있다 [1]. 공기-아연전지의 공기극(양극)은 두께와 거의 무관하기 때문에 수은전지나 산화은전지의 양극에 비해 전지 내에서 차지하는 부피를 적게 설계하는 것이 가능하다[2]. 이런 이유로 비용절감을 최대화할 수 있고 최근에는 대표적인 공해성 전지로 알려져 왔던 수은전지를 공기전지로 대체함으로써 환경보전 측면에서 기여하고 있다. 최초의 공기-아연 전지는 지금부터 약 40년전에 National Carbon사에 의해서 보청기용으로 상용화되었고, 음극물질로 고체 아연을 사용하였으며 공기극은 두께 1 mm 이하의 비닐 플라스틱 카본으로 구성되었다. 이들 전지는 1.25 V에서 약 5 mA/cm<sup>2</sup>의 방전전류를 얻을 수 있었지만 방전전류가 낮다는 문제점을 안고 있었다[3]. 그후 테프론을 사용한 가스확산전극이 개발되어 전류밀도를 상승시켜 공기전지의 응용분야를 확대시킬 수 있었다. 현재에도 공기전지의 적용이 제약을 받고 있는 이유는 전지의부에 존재하는

공기중의 산소를 에너지원으로 이용하기 때문에 전지는 방전중에 항상 대기에 노출되어 대기의 온도와 습도의 영향에 민감하게 작용하기 때문이다[1,3,4]. 따라서 저습도 분위기에서 전해액의 증발이 일어나 전해액의 부족현상이 생기고 고습도에서는 역으로 대기중의 수분이 전지내로 유입되어 전해액의 농도변화와 함께 전지내부의 압력이 증가되어 전해액유출(누액)을 초래하게 된다. 또 하나의 공기전지의 응용한계는 대기중의 이산화탄소가 가성알카리 전해액과 반응하여 전해액의 pH를 떨어뜨려 전지의 용량을 저하시킨다[5]. 주어진 조건하에서 이런 현상이 발생하는 속도는 전해액의 농도, 소수성 막의 세공크기와 전체 양극면적에 상관하여 공기구멍(air hole)의 위치, 크기 등 형상적 요소에 의하여 결정된다 [1]. 또한, 공기전지는 소수성 막의 세공도가 너무 작으면 외부로부터 유입되는 산소량이 부족하여 전지의 방전시에 작동전압이 낮아지는 결과를 초래하게 된다. 본 연구에서는 단추형 공기-아연전지에서 공기중의 이산화탄소가 전지의 용량에 미치는 영향을 고찰하고 소수성 막의 세공도를 조절하여 작동전압 강하현상 없이 이산화탄소로 인한 전지의 용량열화를 최소화하는 방법을 검토하였다.

† 주 저자 (e-mail: rnd@rocket.co.kr)

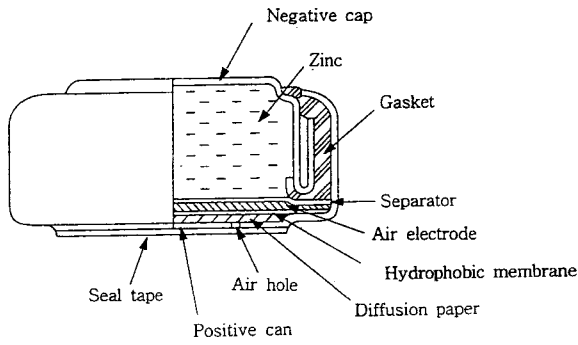


Figure 1. Cross-section of zinc-air cell.

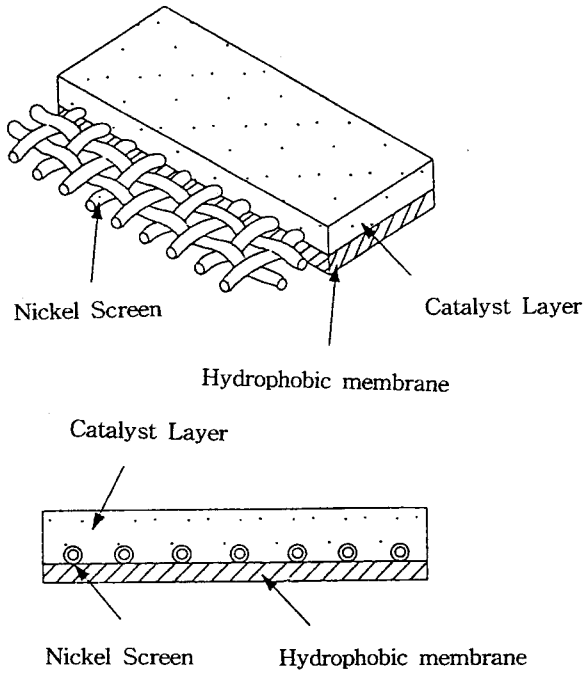
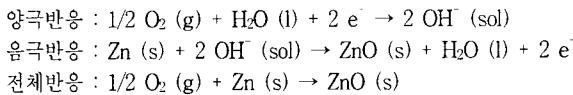


Figure 2. Cross-section of air electrode.

2. 공기전지의 개요

2.1. 공기-아연전지의 반응 메커니즘

일반 알칼리망간전지가 음극활물질(anode active material)로 아연분말을 이용하고 양극활물질(cathode active material)로 이산화망간을 사용한 반면, 공기-아연전지는 음극은 유사하나 양극은 공기 중의 산소를 공기극을 통해 반응시켜 이용하게 된다. 공기-아연전지의 방전반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다[6].



결국, 전체반응에서 알 수 있듯이 소모된 물질은 산소와 아연이고 산소는 공기로부터 전지내부로 유입되기 때문에 이론적으로는 무한정이며 실질적으로 소모되는 물질은 아연뿐이다[5].

2.2. 단추형 공기-아연전지의 구조와 재질 및 특성

Figure 1에 단추형 공기-아연전지의 단면구조를, Figure 2에는

Table 1. Component of Zinc-air Cell

전지 구성	공칭전압	활 물질 질		전해액 (질)
		양 극	음 극	
	1.4 V	공기중의 산소	아연분말	KOH 수용액

공기극의 단면도를 각각 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 공기극에는 니켈금속망과 여기에 압착된 촉매층 및 소수성 막(hydrophobic membrane)으로 구성되어 있고 이들이 차지하는 부피는 다른 단추형 전지의 양극과 비교해 매우 적으므로 음극의 아연을 대량으로 충전할 수 있어 같은 체적으로 대용량화를 기할 수 있다. 공기중의 산소는 전지 밑부분의 공기구멍 (air hole)을 통하여 전지내부와 산소분압차에 의해서 공기극에 공급된다. 공기극은 기상, 액상, 고상의 3상 계면을 형성하여 방전반응이 일어나고, 산소환원촉매인 망간산화물과 비표면적이 큰 활성탄 및 binder로 이루어져있다[4]. 확산지는 공기극 전면에 걸쳐 산소를 균일하게 공급하는 역할을 하고 소수성 막은 유입되는 공기량조절과 전해액 유출을 방지한다[2]. 이때 소수성 막의 세공크기는 전지의 최대연속방전시 필요로 하는 산소가 투과할 만큼의 세공도를 갖도록 세공크기를 조절하는 것이 전지의 용량열화를 최소화하기 위해 대단히 중요하다. 소수성 막재질은 다공성 플루오르수지(polytetrafluoroethylene; PTFE)필름을 사용한다. 전지 밑부분의 공기구멍은 seal tape로 밀봉하여 산소를 포함한 수분 및 이산화탄소 이동을 차단시켜 전지보존중의 성능열화를 방지하고 사용시에는 seal tape를 제거하고 사용할 수 있도록 설계되었다. 공기-아연전지의 전체적인 구성은 Table 1에 나타내었다.

3. 실험

3.1. 공기극의 제조

공기극은 촉매층과 여기에 압착된 소수성 막으로 구성되어있다. 촉매층 제조방법으로는 활성탄, 전도제, 망간산화물과 binder인 PTFE현탁액 (고형비 60 wt. %)을 high speed mixer를 이용하여 15분 동안 혼합한 다음 응결제인 이소프로필알콜(isopropylalcohol)를 소량 첨가한 후 5분 동안 혼합을 계속하였다. 이렇게 혼합한 반죽상태의 혼합물을 소형압연기를 사용하여 약 1 mm의 두께로 압연하고 가열식 roller를 약 90 °C로 가열하면서 두께가 0.3 mm가 되도록 늘린 다음, 니켈스크린 (40 mesh)을 압착하였다. 니켈스크린쪽에 소수성 막과 완충지를 차례로 놓고 roller 간격을 조절하여 공기극의 최종 두께가 0.43 mm가 되도록 제조하였다. 이 때 사용된 막은 Figure 3에 나타낸 R1, R2, R3이며, 각각의 공기극을 직경 23 mm의 원형으로 가공한 후 수분 5 wt. % 이하로 건조시켜 밀봉 보관하였다.

3.2. 전해액 준비

산화아연으로 포화된 33 wt. % KOH 전해액을 제조하여 38개의 poly-ethylene (PE)병 (직경: 52 mm)에 각각 20 mL의 전해액을 부은 다음 14개의 PE병에는 막 R1으로, 다른 14개의 병에는 막 R2로 밀봉하였으며 나머지 10개의 병에는 밀봉하지 않고 대기와 접촉시켰다. 준비된 각각의 전해액은 일련번호를 부착하여 항온실 (20±3 °C, 60±5% R.H)에 보관하였다.

3.3. 음극 gel의 제조

일정량의 아연분말 (75~250 μm)에 binder (NIHON JUNYAKU

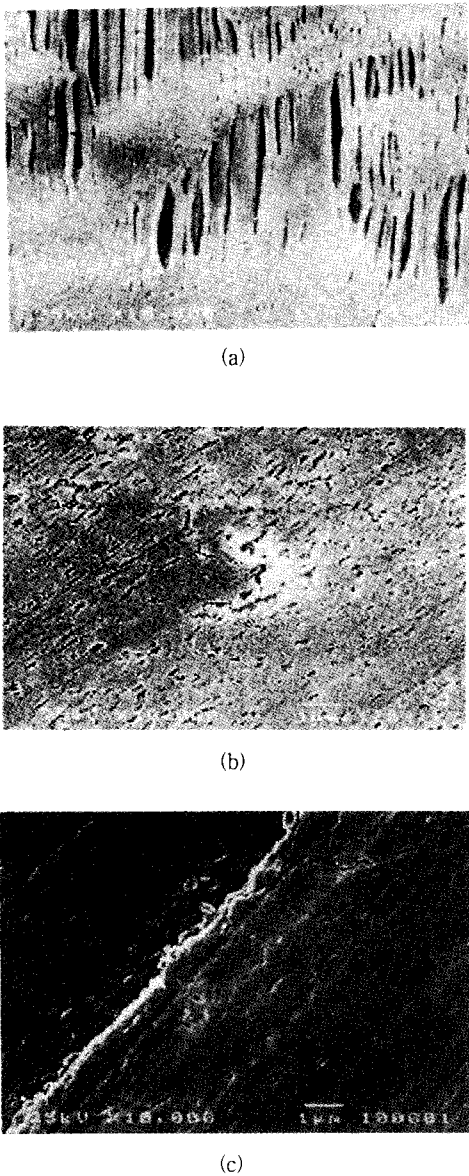


Figure 3. Scanning electron micrographs of hydrophobic membrane for zinc-air cell: (a) R1; (b) R2; (c) R3.

Co., PW150)를 넣고 잘 혼합하여 미리 준비한 전해액을 아연말 중량대비 0.32로 혼합한 후 대기중에 최대한 노출시키지 않기 위해 철저히 밀봉하여 상온에서 24시간동안 안정화시킨 다음 전지조립시 음극으로 사용하였다.

3.4. 실험 방법

대기중의 이산화탄소와 전해액의 흡수반응 영향을 직접 고찰하기 위해 항온실에서 보관중인 전해액은 PE병 일련번호 순서대로 일정기간마다 아연 분말과 binder를 혼합, gel상으로 제조한 다음 1.51 g을 전지의 음극단자인 cap에 주입하고 막 R2를 부착한 공기극을 이용하여 단추형 공기-아연전지 (PR2330; 총고: 3.0 mm, 직경: 23.0 mm)를 조립하였다. 소수성 막 R1으로 밀봉한 전해액은 매회 PE 병에 남은 잔유량을 이용하여 탄산칼륨 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 농도를 측정하였다. 조립된 전지는 공기가 전지 내부로 유입되어 자기방전

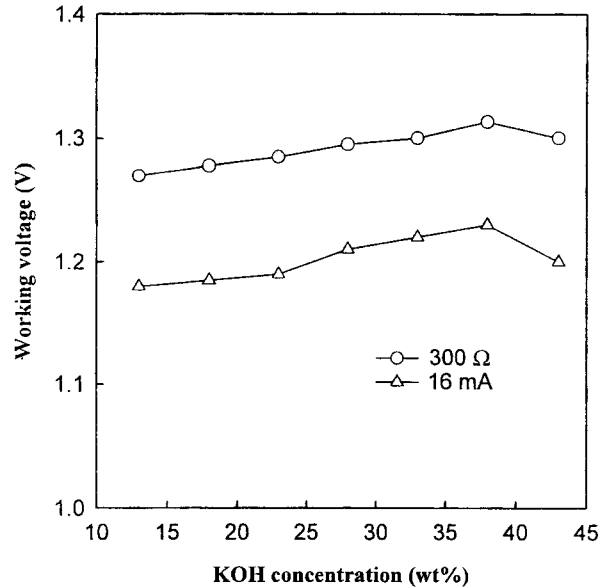


Figure 4. Variation of cell voltage as a function of KOH concentration.

으로 인한 용량열화 효과를 최소화하기 위해 seal tape로 공기구멍을 밀봉하고 separator에 전해액이 충분히 함습 하도록 상온에서 24시간동안 안정화시킨 후 seal tape를 제거하여 방전시험을 항온실에서 실시하였다. 또한 각각 R1, R2, R3을 부착한 공기극을 사용하여 전지를 조립한 다음 방전 시험을 통해 막의 세공크기에 따른 방전 특성을 관찰하였다. 이 때 사용한 시험기는 Maccor Cycler를 이용하였으며, 종지전압은 1.15 V에서 cut-off하였다.

4. 결과 및 고찰

공기전지는 소수성 막을 경계로 하여 방전중에 외부와 항상 물절연달이 일어나기 때문에 외부 환경에 지배받기 쉽다. 특히 전해액의 수산화칼륨의 농도는 매우 중요하며 농도에 따라 전해액의 수증기 분압이 달라진다. Figure 4는 전해액의 수산화칼륨 농도에 따라 전지를 조립한 후 24시간 동안 상온에서 방치한 다음 PR2330의 표준부하인 300 Ω 정저항 연속방전과 증부하인 16 mA 정전류로 방전했을 때 작동전압(working voltage)을 나타낸 것으로 양 부하에서 38 wt. %에서 가장 높은 전압치를 보였다. Figure 5는 각 농도에 따라 제조된 PR2330을 항온실에서 표준부하인 300 Ω으로 정저항 연속방전한 결과이며 38 wt. %의 농도에서 역시 가장 높은 전지용량을 나타내었다. 이는 A. Langer 등이 보고 한 결과와 일치하며 구체적인 반응 메카니즘은 알려져 있지 않았으며 단지 낮은 KOH 농도에서는 아연의 표면에 부동태막과 무관한 피막이 형성되고 농도가 높아짐에 따라 약 38~39 wt. %까지는 쉽게 피막이 벗겨진 것으로 보고되었다[7]. KOH 수용성 전해액의 전기전도도는 30 wt. %에서 가장 높은 것으로 알려져 있으나, 실험결과로부터 상용전지에서는 전해액의 전도도에 대한 의존도는 낮고 전해액에 의한 아연의 용해에 따라 전지의 용량이 변한 것으로 나타났다. 본 실험에서는 전지의 작동전압과, 산소의 용해도, 주변의 평균 상대습도 및 경제성 등을 고려하여 33 wt. %의 전해액을 사용하여 여타의 실험을 실시하였다. 공기량과 수분의 이동을 제어하지 않은 상태에서 전지의 방전특성을 관찰하기 위해 밀봉하지 않고 항온실에서 보관중인 전해액을 2일마다 전해액을 채취하

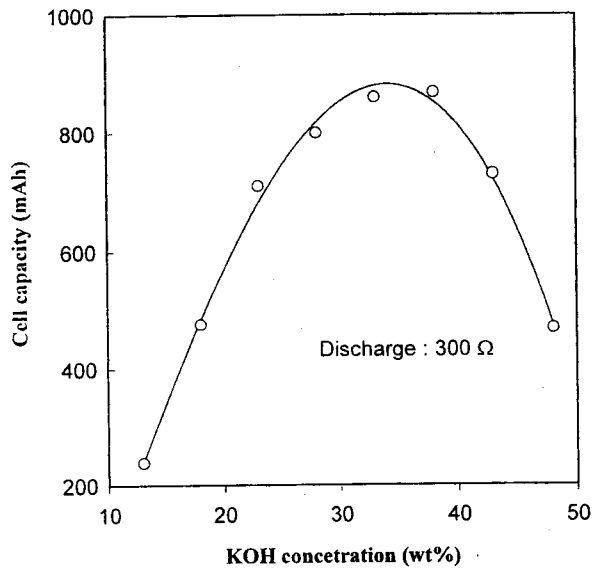


Figure 5. Variation of cell capacity at different of KOH concentration.

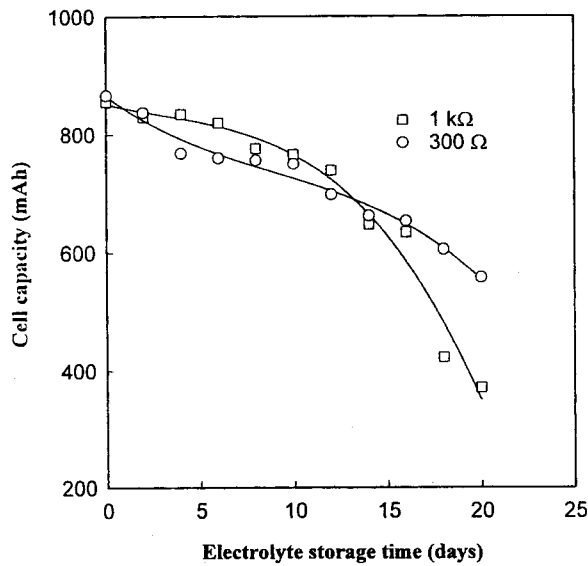
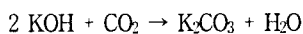


Figure 6. Variation of cell capacity as a storage time of electrolyte in atmosphere.

여 전지를 조립한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 이 그림은 정저항 연속방전시 대기에 노출된 시간에 따라 전지의 용량변화를 나타내고 있다. 1 kΩ 방전시 14일이 경과한 전해액을 사용한 전지에서 급격한 용량열화를 보였으며 이보다 중부하인 300 Ω에서는 4일째부터 현저한 전지용량 열화현상을 관찰할 수 있었다. 이는 공기중의 수분이 전해액의 농도를 변화시키고 전해액과 이산화탄소가 아래와 같이 반응하여 전해액 pH가 알칼리성에서 중성으로 변화하기 때문에 전압강하현상이 나타나고 동시에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>생성으로 인한 내부저항 증가로 음극의 아연이용률을 저하시킨 결과로 생각된다.



또한, 수분의 이동을 최대한 억제하고 공기만 투과할 수 있도록

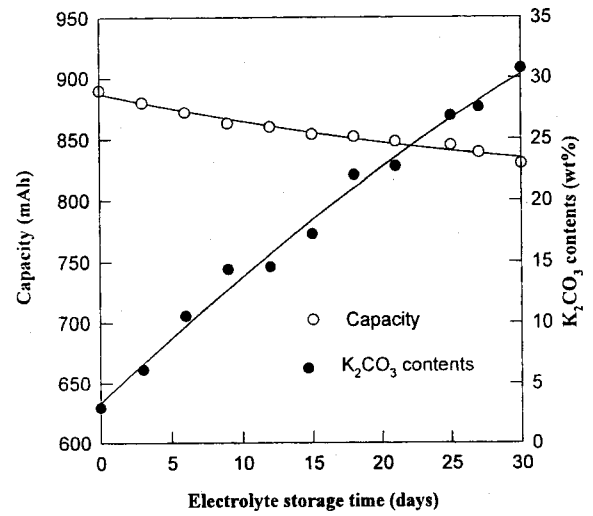


Figure 7. Relation between cell capacity and potassium carbonate contents in the electrolyte.

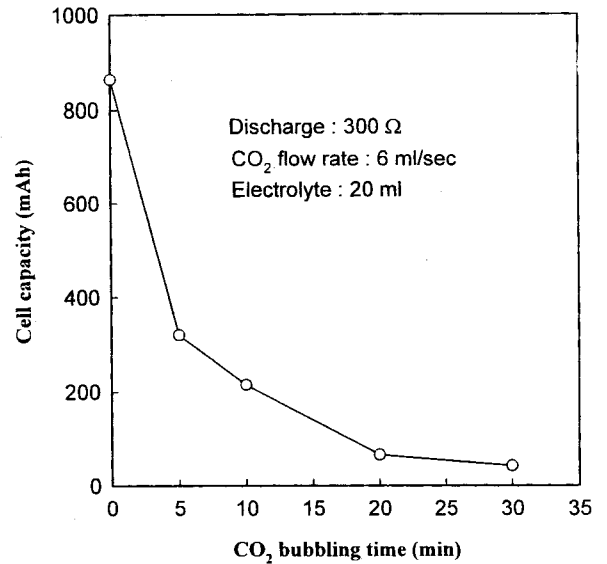


Figure 8. Behavior of cell capacity as a function of carbon dioxide bubbling time.

비교적 커다란 세공을 가진 소수성 PTFE 막 R1으로 밀봉한 전해액을 3일 마다 채취하여 전지를 조립, 방전하고 그 결과인 전지용량과 탄산칼륨 농도와의 관계를 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 전해액의 탄산칼륨농도는 방치시간이 경과함에 따라 선형적으로 증가하고 이에 비례하여 전지의 용량이 감소함을 알 수 있다. 초기의 전지용량은 890 mAh였으나 전해액을 15일 동안 방치한 결과 탄산칼륨의 농도는 17.3 wt%였으며 이때 전지 용량은 854 mAh로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 이산화탄소 흡수 반응 효과를 직접 고찰하기 위해 4개의 비이커 (100 mL; 직경: 52 mm)에 전해액 20 mL씩을 부은 다음 이산화탄소 (순도 99%)를 각각 5분, 10분, 20분, 30분 흘려보냈다. 이산화탄소를 흘려보낸 전해액을 사용한 전지의 용량을 Figure 8에 나타내었다. 이산화탄소를 5분 동안 흘려보낸 전해액을 사용한 전지의 경우, 초기용량의 약 60%까지 용량감소 현상을 보였으며, 20분 동안 흘려보낸 경우

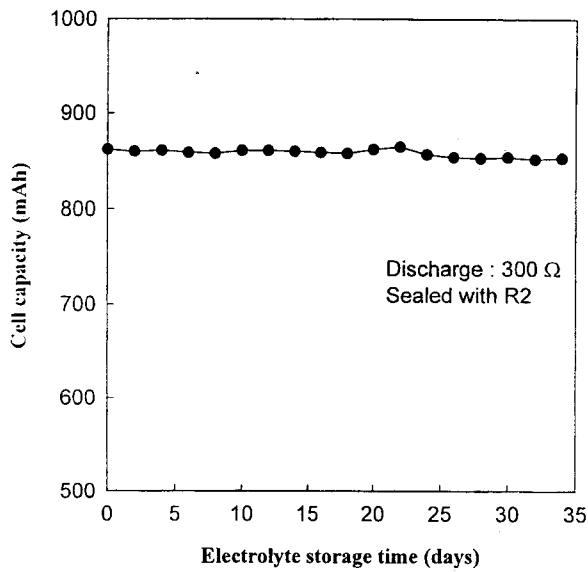


Figure 9. Relationship between cell capacity and storage time of electrolyte sealed with membrane R2.

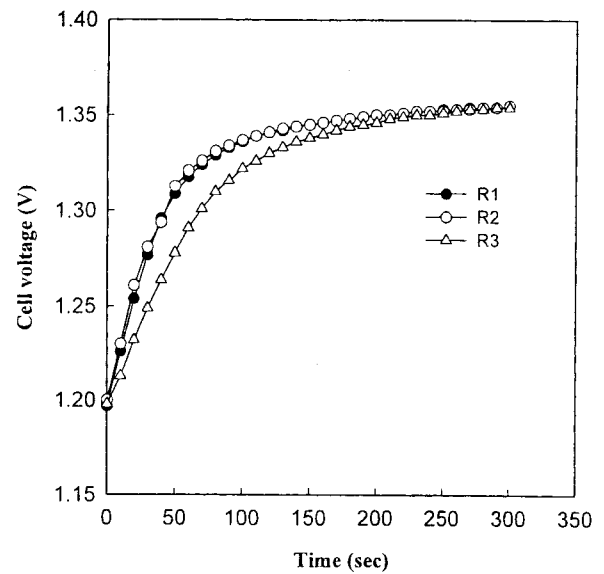


Figure 11. Activation curves of zinc-air cell.

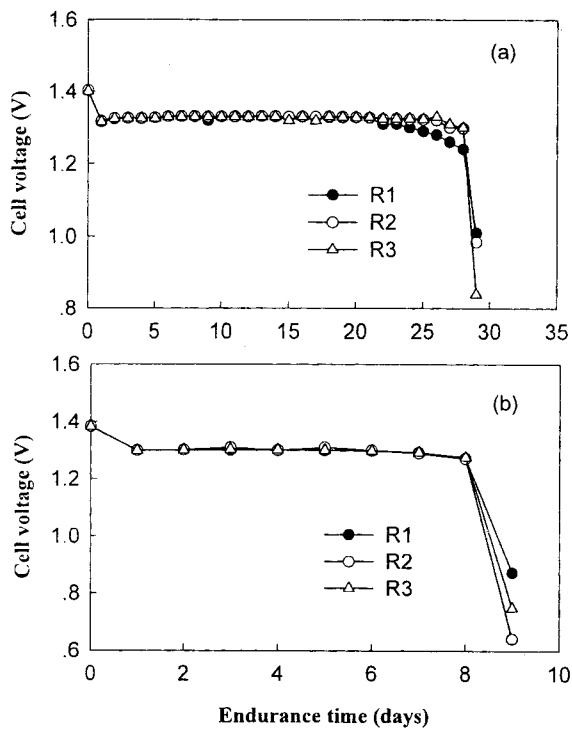


Figure 10. Effect of carbon dioxide absorption on zinc-air cell: (a) 1 kΩ; (b) 300 Ω.

에는 전해액이 거의 중성으로 변하여 전해액으로서 기능을 상실한 것으로 생각된다. Figure 9에 소수성 막 R2으로 밀봉한 전해액을 2일마다 채취하여 전지를 조립한 후 300 Ω의 부하로 방전한 결과를 나타내었다. 소수성인 PTFE를 사용하여 대기중의 수분이동을 최대한 차단하고 일정량의 공기만이 투과된 결과, 방치기간이 30일 이상 경과해도 전지의 용량은 초기용량과 차이를 나타내지 않았다. 이는 Figure 3의 SEM사진에서도 보였듯이 R2가 R1에 비하여 작

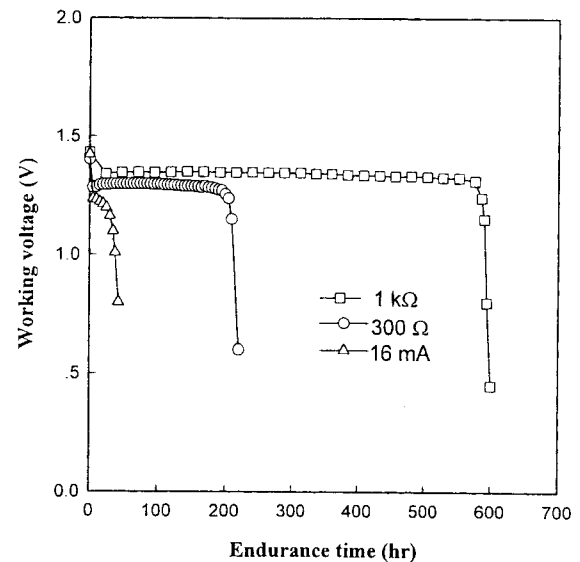


Figure 12. Typical discharge characteristics of zinc-air cell (PR2330).

은 세공구조를 갖고 있기 때문에 공기의 투과도를 감소시킴으로서, 외부 환경의 영향을 거의 받지 않은 R2로 밀봉한 전해액을 사용한 전지는 용량에 큰 변화가 없는 것으로 사료된다. 소수성 막의 세공도에 따라 대기중의 이산화탄소가 상용 공기전지의 방전특성에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위해 세공크기가 서로 다른 소수성 막 R1, R2 및 R3을 부착한 공기극을 사용하여 PR2330전지를 조립하고 경부하인 1 kΩ과 표준부하인 300 Ω 연속방전을 실시하여 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 그림에서 1 kΩ 연속방전시에 소수성 막 R1를 사용한 경우, 지속시간이 22일 정도 지나서 계단모양의 방전 곡선이 관찰된다. 이는 방전시간이 길어짐에 따라 이산화탄소의 흡수반응이 진행된 결과 방전전압이 안정성을 잃고 낮아지기 시작한 것으로 판단되며 300 Ω 연속방전에서는 10일 이내에 방전이 종료되어 이러한 현상이 나타나지 않음을 알 수 있다. 반면에 R2

과 R3를 사용한 전지는 투과되는 공기량이 제어됨으로서 이산화탄소 흡수반응속도를 지연시킨 결과 방전종료시까지 안정한 방전특성을 나타냈다. 단추형 공기-아연전지는 대기중에서 조립한 후 seal tape를 부착하여 외부 (대기)와 전지내부와의 공기이동을 차단시키면 전지의 개로전압은 조립 초기에 1.4 V 정도이나 자기방전으로 인한 전지내의 산소가 고갈되면서 전압은 계속 낮아지다가 어느 시점에 일정한 전압치에 근접하게 된다. 전지를 사용하기 위하여 seal tape를 제거하면 대기중에 있는 산소가 확산하여 전지내부로 유입되면서 전지는 활성화되고 전압은 1.4 V 근처까지 다시 회복한다. 소수성 막의 종류별로 조립한 전지의 활성화 곡선을 Figure 11에 나타내었다. 그림에서 소수성 막 R1과 R2를 사용한 전지는 회복속도가 거의 비슷한 거동을 보인 반면, 막 R3를 사용한 전지는 회복속도가 다소 지연됨이 관찰된다. 이는 전지에서 seal tape를 제거한 후 대기중의 산소가 분압차에 의하여 전지내부로 확산될 때 R1과 R2는 전지가 필요로 하는 산소를 충분히 공급 할 수 있으나 상대적으로 막의 세공이 작은 R3의 경우는 산소의 확산속도가 전지 활성화를 지배하는 결과로 판단된다. 실험결과로부터 세공크기가 다른 R1, R2 및 R3를 사용한 전지를 방전할 때 R1의 경우는 대기가 전지에 영향을 미치고 R3는 전지가 필요로 하는 산소를 충분히 공급하지 못하는 결과가 초래됨을 알 수 있다. Figure 12는 R2를 소수성 막으로 사용한 전지를 각 부하별로 나타낸 방전곡선으로 공기-아연전지의 특성중의 하나인 안정된 방전특성을 나타내고 있다.

## 5. 결 론

주로 무선호출기 전원으로 사용되는 단추형 공기-아연전지를 조립하여 전지를 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 단추형 공기-아연전지의 전해액의 농도는 작동전압, 경제성, 산소 용해도 및 평균 상대습도를 고려할 때 33~38 wt. % KOH가 가장 타당하다.

2) 공기전지 전해액은 주위의 환경에 민감하게 작용하며 전해액 내의 이산화탄소의 농도와 전지의 용량열화는 비례하였으며 고용량의 전지 설계를 위해서는 전해액 제조시 대기와 접하는 시간을 최대한 줄이고 철저히 밀봉하여야 한다.

3) 소수성 막의 세공을 적당히 조절함으로써 전지의 전압강하 현상 없이 공기중의 수분과 이산화탄소 영향으로 인한 전지용량열화를 최대한 방지 할 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. J. E. Oxley, *Progress in Batteries & Solar Cells*, 3, 48 (1980).
2. C. Chakkaravarthy, *Progress in Batteries & Solar Cells*, 5, 129(1984).
3. D. P. Gregory, "Metal-Air Batteries", Mills & Boon Limited, London (1972).
4. Yoshinobu Morita and Hajime Konishi, *National Technical Report*, 32, 62(1986).
5. Hajime Konishi and takashi Yokoyama, *National Technical Report*, 37, 38(1991).
6. TOSHIBA'S BUTTON-TYPE Zn-AIR CELLS, *Progress in Batteries & Solar Cells*, 4(1982).
7. A. Langer and E. A. Pantier, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 10 (1968).