

MnO₂입자 크기에 따른 아연공기전지의 특성연구

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

김지훈^{*}, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 박정식, 박정후
(Jee Hoon Kim^{*}, Seung Wook Eom, Seong In Moon, Mun Soo Yun,
Ju Yong Kim, Jeong Sik Park, and Jeong Hoo Park)

Abstract

The voltage profile during discharge of the zinc air battery has very flat pattern until reach to end of discharge voltage. But, when zinc air battery is discharged by high current, the discharge voltage and energy becomes low. Therefore, we focused on effects of catalyst size to solve this problems by increasing active sites of oxygen reduction reaction. The size of catalyst was reduced from 27 to 1 μ m and we examined average discharge voltage, capacity, energy, resistance and characteristics during GSM pulse discharge of zinc air battery with change of current density. And we also measured porosity of the cathode according to the ASTM. So we have got improvement of average discharge voltage and energy when catalyst was minimized and we have got optimum size of catalyst at 5 μ m.

Key Words : Znc Air Battery, MnO₂, GSM, Resistance, Porosity

1. 서론

아연공기전지는 아연의 이론용량이 820(mAh/g)으로 기존의 리튬2차전지, 니켈카드뮴전지에 비해 고에너지밀도[1]이며, 유기 전해액을 사용하는 리튬전지와 비교해 보면 수용성 전해액을 사용하므로 안전성 면에서도 뛰어난 점을 알 수 있다. 또한 아연분말을 사용하고 있어 환경 오염물질을 전혀 배출하지 않는 무공해전지이며 대기중의 산소를 에너지원[2,3]으로 사용하므로 cathode의 재활용이 가능하다. 또한 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 환

원과 관계가 있다. 따라서 산소환원 촉매인 MnO₂의 입자수를 늘려서 촉매의 반응 site를 늘려주는 것이 중요한데 촉매입자의 수를 늘리기 위해 계속적으로 촉매의 양을 증가시키기에는 한계가 있다. 또한 MnO₂의 입자크기와 밀도가 커서 kneading으로 전극을 제조하게 되면 전극내에 MnO₂가 균일하게 분포하지 못하게 된다. 따라서 MnO₂의 입자크기를 줄이면 전극내 촉매의 균일한 분포뿐만 아니라 촉매의 반응 site를 증가시킬 수 있다. 이에 본 연구에서는 MnO₂의 size를 변화시켜 전류밀도에 따른 전지의 용량, 에너지, 방전전압, GSM펄스 방전, 저항, ASTM에 의한 기공율 측정 등을 통해 아연공기전지의 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Cathode 내부로 O₂가 유입되는 기공을 형성하기 위해 비표면적이 큰 Darco G-60 (중심입도 18 μ m, BET 853 m²/g, American Norit) 활성탄을 사용하였고, 전극의 전자전도 경로를 원활히 하며 활성탄

* : 한국전기연구원 재료응용연구단 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1590
Corresponding Author : jeehoon9@netian.com)
2003년 6월 25일 접수, 2003년 7월 14일 1차 심사완료,
2003년 8월 13일 최종 심사완료

이 기공을 형성하기에 적합한 도전재로 Super P Black (MMM carbon)[4,5], 산소의 환원 촉매로 MnO_2 ($<44\mu m$, 92.15%, ERACHEM)를 Fig. 1과 같이 0~40시간 milling하여 27, 10, 5, 3, $1\mu m$ 로 변화시켜 사용하였다. 그리고 결합제로는 PTFE 현탁액 ($0.05\sim 0.5\mu m$, 60%, PTFE 30 J, Dupont)을 사용하였다. 부극의 활물질로는 아연분말 ($\approx 250\mu m$, UNION MINIERE), 'gelling agent'로 Poly acrylic acid (Carbopol 711, BF Goodrich), 전해액은 8.5 mol KOH수용액을 제조하여 사용하였다 [6 8].

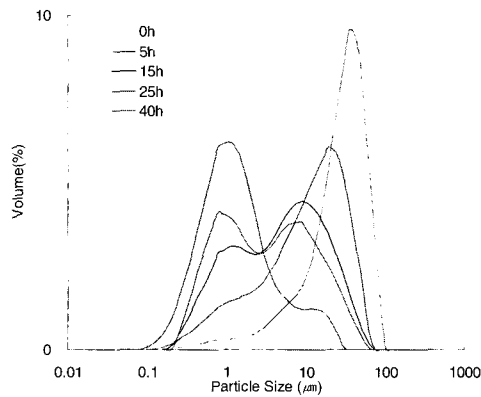


그림 1. 분쇄시간에 따른 MnO_2 의 입자크기 분포.
Fig. 1. Distribution of particle size as a function of milling time.

2.2 전극 및 전지제조

cathode 제조는 표 1의 혼합비율로 PTFE 현탁액, 촉매인 MnO_2 , 도전재, 활성탄을 차례로 증류수에 혼합하여 2000 rpm으로 1시간 동안 혼합하였다.

표 1. Cathode 조성.

Table 1. Content ratio of materials in cathode.

Materials	MnO_2	Activated carbon	Conducting material	Binder
wt%	0.6~13	52~64	5	30

혼합된 slurry를 $100^\circ C$ 오븐에서 건조시킨 후 40cc의 Iso propyl alcohol을 첨가하여 반죽하였다. 이후 Roll press로 kneading 하여 $800\mu m$ 두께의 sheet를 만든 후 Ni mesh에 압착하여 $450\mu m$ 의 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 열압착기로 $150^\circ C$

까지 열처리하여 수분을 제거하고 O_2 의 유입 경로인 기공이 형성될 수 있도록 하였다. Anode의 제조는 표 2의 혼합 비율로 8.5 mol의 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 아연분말을 섞어서 반죽하여 Zinc gel을 제조하였다.

표 2. Anode의 조성.

Table 2. Content ratio of materials in anode.

Materials	Zinc powder	Gelling agent	KOH
wt%	74	0.5	25.5

Gelling agent는 Poly acrylic acid로 상품명은 Carbopol 이며 $2\sim 7\mu m$ 의 입자 크기를 가지고 수분을 흡수하면 최초 부피의 1000배까지 팽창하는 점증제이다. 최초 만들어진 zinc gel에는 고속 교반에 의해 상당량의 기포가 함유되어 있으므로 진공펌프를 사용하여 전해액이 증발하지 않는 적당한 압력으로 기포를 완전 제거하였다. 전지의 조립은 실리콘 러버에 $1.4\times 1.4\times 0.2$ 의 직육면체를 만들어 1.3g의 zinc gel을 담고 그 위에 천수 처리된 격리막 (Celgard 3501), 제조된 cathode, PTFE sheet, 부극포 등을 차례로 올려놓은 후 산소 흡입 구멍이 있는 top cap을 씌워 전지를 조립하였다.

2.3 ASTM에 의한 전극의 기공률 측정

기공률 측정은 ASTM(C20-00)에 의한 수분침투법을 사용하였다. 전극을 $100^\circ C$ 에서 6시간 동안 끓여 24시간 보존한 후의 전극 무게와 공기 중에서의 전극의 무게 차에서 전극내에 함침된 수분의 체적을 구하고 전극의 체적과 전극내에 함침된 수분의 체적 비에 의해 전극의 기공률을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고율 및 저율 연속방전시 촉매입자 크기별 다른 전지의 성능비교

전지의 성능평가 방법으로 $50 mA/cm^2$ 의 전류밀도로 정전류 방전하여 전지의 용량 및 에너지, 평균방전전압을 비교해 본 결과 그림 2와 같이 방전 용량 및 에너지는 촉매의 입자크기가 $10\mu m$ 일 때 방전전압은 $5\mu m$ 일 때 다소 우수한 것을 알 수 있었다.

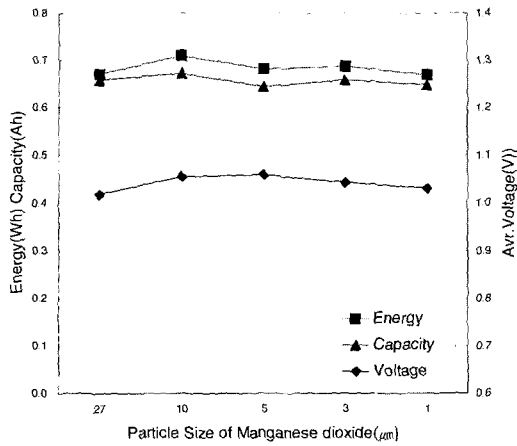


그림 2. Cathode의 촉매입자 크기에 따른 방전 전압, 용량, 에너지의 변화 [전류밀도 : 50 mA/cm²].

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

그러나, 그림 3의 방전전압 패턴에서도 나타나듯이 촉매입자 크기의 변화에 대해서 그다지 큰 성능의 차이를 보이지는 않았다.

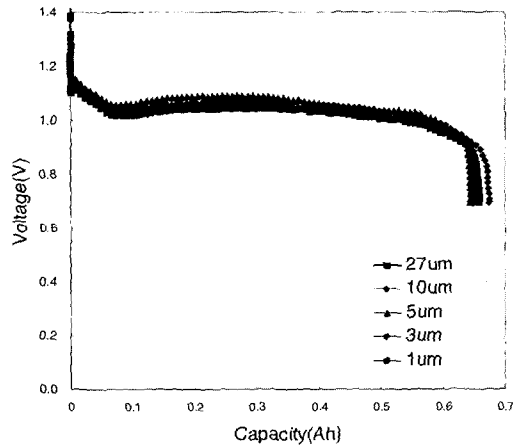


그림 3. Cathode의 촉매입자 크기에 따른 방전 전압 패턴 [전류밀도 : 50 mA/cm²].

Fig. 3. Discharge voltage curves as a function of particle size of cathode catalyst [current density: 50 mA/cm²].

2배의 전류인 100 mA/cm²의 전류밀도로 정전류 방전하여 전지의 용량 및 에너지, 평균방전전압 등을 비교해 본 결과 그림 4와 같이 촉매의 입자크기가 작아질수록 전지의 성능이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이것은 저율방전에서는 소량의 산소가 사용되지만 고율방전에서는 다량의 산소가 요구되기 때문이다. 즉, 같은 중량의 촉매를 사용하였을 경우 입자가 작은 촉매를 사용하면, 상대적으로 산소환원 반응의 반응성이 증가하여 전지성능을 향상시키는 유리한 면으로 작용됨을 알 수 있었다. 이는 촉매의 입자가 작아 산소의 환원반응 site가 많은 전지의 성능이 우수함을 알 수가 있다. 이러한 성능향상의 경향은 촉매입자가 5 μm이하로 줄어들면서 포화되는 경향을 나타내었다.

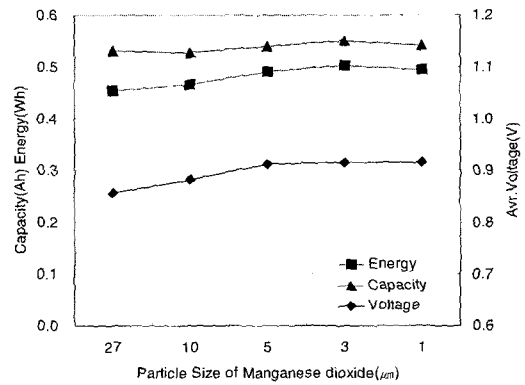


그림 4. Cathode의 촉매입자 크기에 따른 방전 전압, 용량, 에너지의 변화 [전류밀도 : 100 mA/cm²].

Fig. 4. Variation of discharge voltage, capacity, and energy with particle size of catalyst in cathode [current density: 100 mA/cm²].

3.2 GSM 펄스방전시 촉매입자 크기에 따른 전지의 성능비교

GSM 펄스방전은 저율방전과 고율방전을 동시에 행하는 방전으로 저율방전에서는 전류밀도 50 mA/cm², 방전시간 4.5 ms, 고율방전에서는 전류밀도 100 mA/cm², 방전시간 0.5 ms로 펄스방전을 하였다. 전지의 내부저항은 고율과 저율방전시에 측정된 ΔV와 ΔI 비에 의해 측정하였다[9,10]. 그 결과 그림 5와 같이 촉매의 입자크기가 5 μm에서 방전 용량, 에너지, 방전전압이 가장 높았고 내부저항은 가장 낮은 값을 보임을 알 수 있었다. 또한 촉매의

입자가 작아질 수록 27 μm 때보다 에너지 및 방전 전압이 증가함을 알 수가 있다. 그러나 촉매의 입자가 3 μm 로 이하가 되면 전지의 용량 및 에너지가 증가하지 않고 약간 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 촉매의 반응 site는 이론적으로 입자가 작아질수록 증가하지만 촉매입자들 간의 거리가 짧아지게 되어 촉매간의 응집이 일어나는 원인을 제공하게 되어 결과적으로는 촉매입자의 미분화가 일정 수준이상에서는 더 이상의 분산효과를 기대하기가 힘들기 때문인 것으로 사료된다.

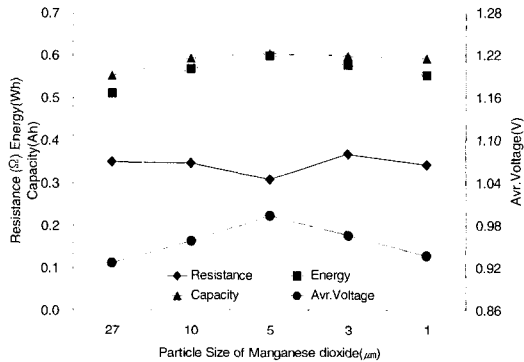


그림 5. Cathode의 촉매입자 크기에 따른 방전 전압, 용량, 저항, 에너지의 변화 [GSM 펄스방전].

Fig. 5. Discharge voltage, capacity, impedance and energy of GSM pulse discharge as a function of catalyst particle size in cathode.

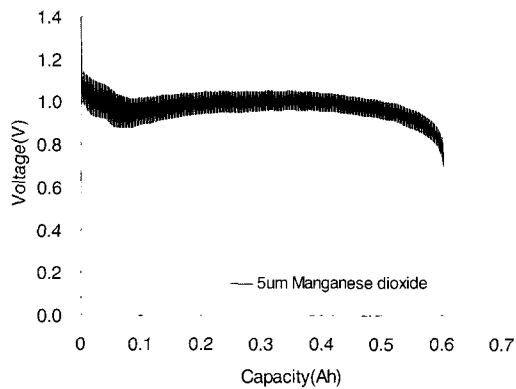


그림 6. GSM 펄스방전에 의한 전압 패턴.

Fig. 6. Voltage pattern according to GSM pulse discharge.

그림 6은 GSM 펄스방전시의 전압패턴을 나타낸 것으로 저율방전에서의 평균전압은 1.05V, 고율방전에서는 0.9V 를 나타내고 있다.



그림 7. 촉매입자 크기가 5 μm 일 때의 정극의 표면형상관찰.

Fig. 7. SEM image of cathode.(catalyst size 5 μm).

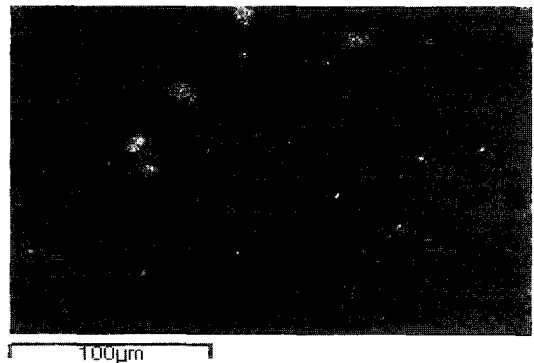


그림 8. 촉매입자 크기가 5 μm 일 때의 EDX에 의한 MnO₂ 분포.

Fig. 8. EDX mapping image of catalyst in cathode.(catalyst size 5 μm).

그림 7은 cathode의 표면형상을 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, S-2700, Hitachi) 으로 관찰한 것이며 그림 8은 촉매의 입자가 5 μm 일 때의 cathode내에 함유된 촉매의 분산을 X 선 방출 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Delta 5, Kevex)로 관찰한 것으로 밝은 부분이 촉매를 나타내고 있고 어두운 부분은 촉매의 PTFE, activated carbon을 나타내고 있는데 cathode내의 촉매는 전반적으로 고른 분포를 나타내고 있는 것으로 확인되었다.

3.3 촉매입자 크기에 따른 Cathode의 porosity 비교

Cathode 내부로 O₂가 유입되는 기공의 형성은 비표면적이 큰 활성탄 Darco G-60(중심입도 18 μ m, BET 853m²/g)에 의해 결정이 된다. 따라서 사용된 촉매의 비표면적은 활성탄에 비해 무시 할 정도이며 그림 9 에서와 같이 촉매의 크기가 변화하여도 cathode내의 기공율은 거의 변화를 보이지 않음을 알 수 있다. 기공율측정은 ASTM C20-00에 의한 수분침투법을 사용하였다.

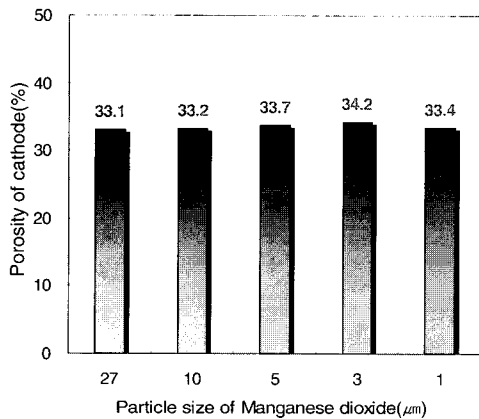


그림 9. 촉매입자 크기에 따른cathode의 기공율.
Fig. 9. Porosity as a function of particle size of catalyst in cathode.

4. 결 론

산소가 많이 요구되는 고출방전에서는 산소의 환원반응 site를 증대시키기 위해서 입자크기가 작은 촉매를 이용하여 제조한 전지의 성능이 우수한 것을 알 수 있었다. 그러나 촉매의 입자가 3 μ m이하로 작아지면 전지의 에너지 및 방전전압의 증가가 둔화되고 약간 감소하게 되는데 그 이유는 촉매의 입자크기가 너무 작아지면 촉매의 반응 site 증가보다 오히려 촉매자신들의 응집으로 cathode내에서 고른 분산이 이루어지지 못하게 되어 촉매반응 site가 감소하게 되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 향후 분산공정의 개선을 통해 촉매 미분화에 따른 전극성능을 좀더 개선할 예정이지만 현재의 공정으로서는 5 μ m크기의 촉매를 사용하는 것이 최적인 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] Dennis Sieminski, "Small Fuel Cells", Knowledge Foundation .INC., p. 10, 2001.
- [2] Joseph L. Passaniti and Robert B. Doop, "Metal-air cathode and cell having catalytically active manganese compounds of valence of sate +2", US. Patent, 5, 308, p. 711, 1994.
- [3] 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, p. 475, 1999.
- [4] 김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, "전기이중층 캐패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회 논문집, p. 1140, 2002.
- [5] 도철훈, 최상진, 문성인, "유기 전해액에서 루테튬산화물 전극의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회논문집, p. 1125, 2002.
- [6] L YON and LYON LLP, "Pressurized metal-air battery cells", PCT WO, 00/33411, 2000.
- [7] Handelman and Joseph, "Zinc/air cell", PCT WO 01/56098, 2001.
- [8] Catan and Mark, "An air electrode providing high current density for metal-air batteries", PCT WO, 00/36677, 2000.
- [9] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "도전재 종류 및 함량에 따른 아연공기 전지의 cathode 특성연구", 한국전기화학회 학회지, Vol. 5, No. 2, p. 74, 2002.
- [10] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "MnO₂ 입자 크기에 따른 아연공기전지의 특성연구", 한국전기전자재료학회 2002하계 학술대회논문집, p. 1129, 2002.