

활성탄 종류에 따른 아연공기전지용 Cathode의 전기화학적 특성 연구

A Study on the Electrochemical Properties of the Cathode upon Different Kinds of Activated carbon in Zinc/Air Battery

김지훈^{1,a}, 엄승욱¹, 문성인¹, 윤문수¹, 김주용¹, 박정식¹, 박정후¹
(Jee Hoon Kim^{1,a}, Seung Wook Eom¹, Seong In Moon¹, Mun Soo Yun¹,
Ju Yong Kim¹, Jeong Sik Park¹, and Jeong Hoo Park¹)

Abstract

The voltage profile of Zinc/Air battery during discharge has very flat pattern in a given voltage range. But, if not enough the porosity in cathode, as a result of that capacity, energy and discharge voltage of batteries become low. Therefore, we focused the pore effects in activated carbon for cathode. We examined discharge voltage, specific capacity, specific energy, resistance and characteristics during the GSM pulse discharge upon different kinds of activated carbon in Zinc/Air battery. Also we measured porosity of the air cathode according to the ASTM. So we achieved improvement of specific capacity, specific energy and discharge voltage according to increase meso pores of activated carbon. We found the optimized activated carbon material for Zinc/Air battery.

Key Words : Zinc Air Battery, Activated carbon, GSM, Resistance, Porosity

1. 서 론

휴대전자기기의 발달과 함께 전지 시장과 그 적용 영역이 급속한 확장 추세에 있으며, 현재 리튬이온전지를 중심으로 한 2차전지가 휴대전화, 노트북, 캠코더 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 아연공기전지와 같이 고에너지밀도를 제공하는 전지를 개발하여 경제적인 가격으로 공급되어질 필요성이 있다. 아연공기전지

는 기존의 리튬2차전지, 니켈카드뮴전지, 연축전지에 비해 고에너지밀도이며[1], 유기 전해액을 사용하는 리튬전지와 비교해 보면 수용성 전해액을 사용하므로 안전성 면에서도 뛰어나움을 알 수 있다. 또한 공기 중의 O₂를 에너지원으로[2,3] 사용하므로 cathode의 재활용이 가능하며 대기 중의 산소가 일정하게 cathode의 기공을 통해 공급되므로 anode의 Zn 입자가 모두 ZnO로 산화되기까지는 아주 평탄한 방전전압을 유지한다. 그러나 아연공기전지는 방전 중에 cathode의 기공율이 너무 작으면 외부로부터 유입되는 산소량이 부족하여 전지의 방전 시에 작동전압이 낮아지며 기공율이 너무 커 과량의 산소가 유입되면 ZnO의 산화가 빨리 일어나 전지의 수명이 감소하는 결과를 초래하게 된다. 아연공기전지의 cathode의 기공율은 산소의 유입경로를 형성하고 전지의 반응사이트를 제공하는 활성탄에 의해 좌우된다. 즉, 비표면적이 큰 활성탄을 이용하여 제조된 cathode는 많은 산

1. 한국전기연구원 재료응용연구단 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : jeehoon9@netian.com

접수일자 : 2003. 10. 11

1차 심사 : 2003. 12. 8

2차 심사 : 2003. 12. 22

심사완료 : 2004. 1. 13

소의 유입경로를 제공할 뿐만 아니라 많은 촉매 반응 site를 제공하여 보다 우수한 전극성능을 보일 것으로 예상 할 수 있다. 이에 본 연구에서는 활성탄의 종류 및 구조를 분석하여 아연공기전지에 가장 적합한 활성탄을 찾아보았다. 분석 및 측정방법은 전류밀도에 따른 전지의 용량, 에너지, 방전전압, GSM펄스방전, 저항 및 LSV(Linear Sweep Voltammetry), ASTM에 의한 기공율 측정 등을 통해 아연공기전지의 전기화학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Cathode 내부로 O₂가 유입되는 기공을 원활하게 형성해주기 위해 비표면적이 큰 활성탄을 사용하였다. 활성탄 종류로는 Darco G-60N (중심입도 30 μ m, BET 853m²/g, American Norit), Darco G-60A (중심입도 22.5 μ m, BET 938m²/g, Aldrich), SX-Ultra (중심입도 22.5 μ m, BET 1076m²/g, American Norit), YP-17 (중심입도 25 μ m, BET 1566m²/g, Kuraray), BP-20 (중심입도 16.57 μ m, BET 1929m²/g, Kuraray) 5가지 종류를 사용하였으며 그림 1은 활성탄들의 표면형상을 SEM으로

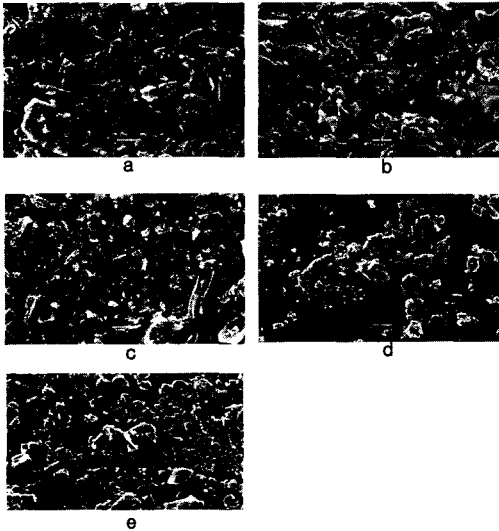


그림 1. 활성탄들의 표면형상 관찰.
 Fig. 1. SEM images of activated carbons :
 (a) Darco G-60N (b) Darco G-60A
 (c) SX-Ultra (d) YP-17 (e) BP-20.

관찰한 사진이고 그림 2는 활성탄들의 입도분포를 분석한 그래프이다. 전극의 전자전도 경로를 원활히 하며 활성탄이 기공을 형성하기에 적합한 도전체로 Super P Black (MMM carbon)[4,5], 산소의 환원 촉매로 MnO₂ (<5 μ m, 92.15%, ERACHEM)를 사용하였다[6]. 그리고 결합제로는 PTFE 현탁액 (0.05~0.5 μ m, 60%, PTFE 30-J, Dupont)을 사용하였다. 부극 활물질로는 아연분말(≈250 μ m, UNION MINIERE), 'gelling agent'로 Poly acrylic acid (Carbopol 711, BF Goodrich), 전해액은 8.5M KOH수용액을 제조하여 사용하였다[7,8].

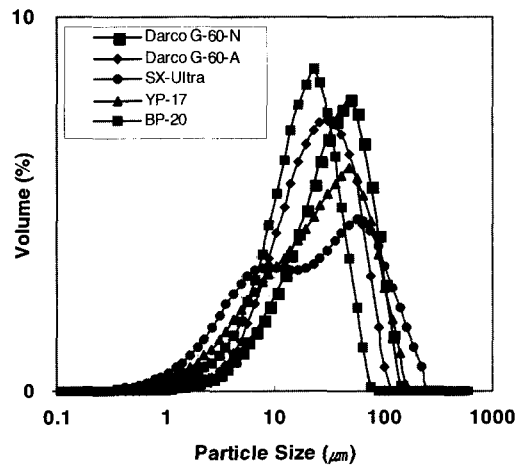


그림 2. 활성탄의 입도분포.
 Fig. 2. Particle size distribution as a kinds of activated carbon.

2.2 활성탄의 종류 및 물성

실험대상으로 5종의 활성탄을 사용하였으며 종류 및 물성을 표 1과 그림 3에 나타내었다.

표 1. 활성탄의 종류 및 물성.

Table 1. Properties of activated carbon.

Activated carbon	BET (m ² /g)	Meso, Macro Pore Area (m ² /g)	Micro pore Area (m ² /g)	Ratio of Meso,Macro/Micro	Company
Darco G-60N	853	404	450	1.1	Norit
Darco G-60A	938	276	663	2.4	Aldrich
Norit SX Ultra	1076	277	798	2.8	Norit
YP-17	1566	91	1474	16.2	Kuraray
BP-20	1929	67	1862	27.8	Kuraray

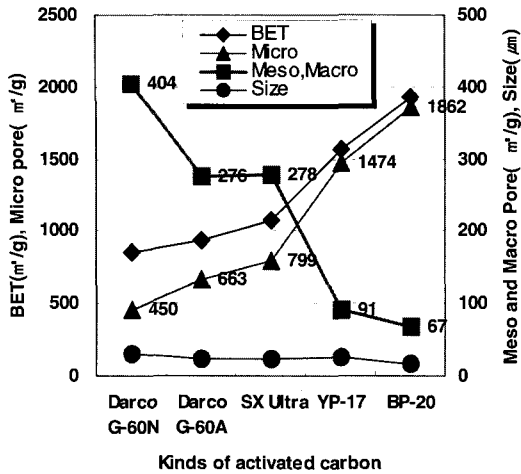


그림 3. 활성탄 종류에 따른 BET, 미세기공, 중간기공, 거대기공의 값과 입도.

Fig. 3. Variation of BET, Micro pore, Meso pore, Macro pore value and size as a kinds of activated carbon.

2.3 전극 및 전지제조

Cathode의 조성은 표 2의 혼합비율로 PTFE 현탁액, 활성탄, 촉매인 MnO₂ 도전체를 차례로 종류수에 혼합하여 2000rpm으로 2시간 동안 혼합하였다.

표 2. Cathode 조성.

Table 2. Cathode composition.

Materials	MnO ₂	Activated carbon	Conducting material	Binder
wt%	3.2~3.6	76.8~86.4	5	5~15

혼합된 slurry를 100℃ 오븐에서 건조시킨 후 Iso-propyl alcohol을 첨가하여 반죽하였다. 이후 Roll press로 kneading 하여 800μm 두께의 sheet를 만든 후 Ni mesh에 압착하여 400~450μm의 전극을 제조하였다. Anode의 제조는 표 3의 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 3. Anode의 조성.

Table 3. Anode composition.

Materials	Zinc powder	Gelling agent	KOH
wt%	74	0.5	25.5

Gelling agent는 Poly acrylic acid로서 Carbolpol 이란 상품명으로 판매되고 있으며 2~7μm의 입자 크기를 가지고 수분을 흡수하면 최초 부피의 1000 배까지 팽창하는 점층제이다. 전지의 조립은 아크릴판에 2.5×2.0×2.0 (cm)의 직육면체의 홈을 만들어 2.7g의 zinc gel을 담고 그 위에 친수 처리된 격리막 (Celgard 3501), 제조된 cathode, PTFE sheet, 부직포 등을 차례로 올려놓은 후 산소 흡입 홀이 있는 top cap을 씌워 그림 4와 같이 전지를 조립하였다.

2.4 Half cell 제조

Cathode의 전기화학적 특성시험은 Linear Sweep Voltammetry 기법을 이용하였다. 그림 5과 같이 기준전극으로는 SHE(standard hydrogen electrode)에 대해 0.098V인 표준 산화수은전극(Koslow Scientific Co. USA)을 사용하였고 전해액으로는 8.5M KOH 수용액을 상대전극으로는 Pt mesh를 사용하였다.

시험장비는 Potentiostat /Galvanostat (M273, EG&G)를 이용하여 시험하였으며 scan rate는 2mv/s로 하였다.

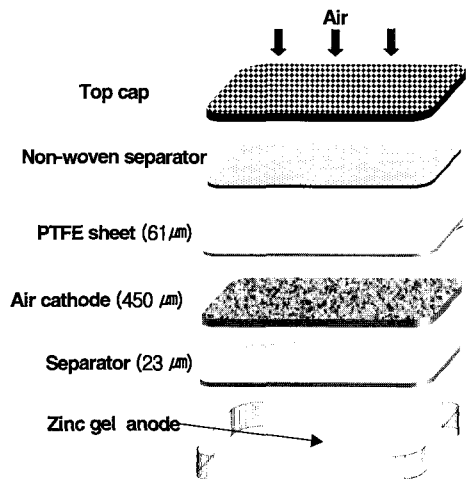


그림 4. 아연공기전지의 구조.

Fig. 4. Full cell structure of Zn/Air Battery.

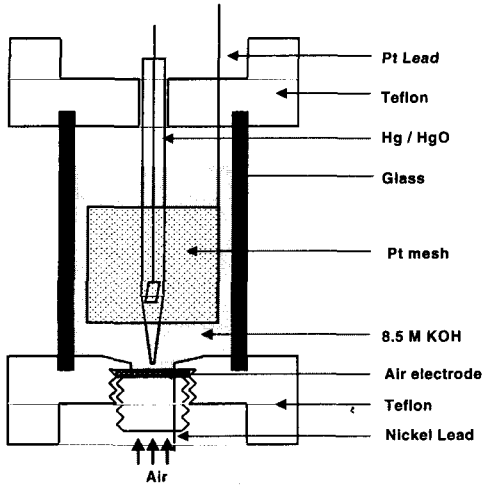


그림 5. Cathode의 Linear Sweep Voltammetry를 위한 전지구조.

Fig. 5. Half cell structure for Linear Sweep Voltammetry test of cathode.

2.5 ASTM에 의한 전극의 기공을 측정

ASTM(C20-00)에 의한 수분침투법을 사용하였다. 전극을 100°C에서 6시간 동안 끓여 24시간 보존한 후의 전극 무게와 공기 중에서의 전극의 무게 차에서 전극내에 함유된 수분의 체적을 구하고 전극의 체적과 전극내에 함유된 수분의 체적 비에 의해 전극의 기공율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활성탄의 구조 및 역할

활성탄의 기공은 그림 6과 같이 미세기공(micropore), 중간기공(mesopore), 거대기공(macropore)으로 구분되는데 기상용 활성탄은 미세기공이 잘 발달되어있고 액체의 탈색 및 정제를 위한 액상용 활성탄은 중간기공과 거대기공이 고루 발달되어 있는 것이 특징이다[9-11]. 아연공기전극에서 활성탄의 역할은 산소분압차에 의해 대기중에 있는 산소를 유입하는 경로를 형성하며 zinc gel내에 있는 전해액을 흡입하고 촉매를 담지 하여 그림 7과 같이 cathode의 산소환원반응의 사이트를 제공한다. (A)는 미세기공이 중간기공 보다 많은 활성탄을 사용, (B)는 중간기공이 미세기공 보다 많은 활성탄을 사용하여 cathode를 제조할 경우를 모식도로 나타낸 것이다. 그림 7에서 보면 (A)경우보다 대기

중의 산소를 전지내부로 최초로 유입시키는 중간기공이 많은 (B)의 경우가 반응사이트가 많을 것으로 예상된다. Cathode의 반응사이트는 활성탄의 기공종류에 따라 다르게 나타나지만 중간기공이 많이 분포된 활성탄으로 제조된 cathode일수록 반응사이트가 많을 것으로 판단된다.

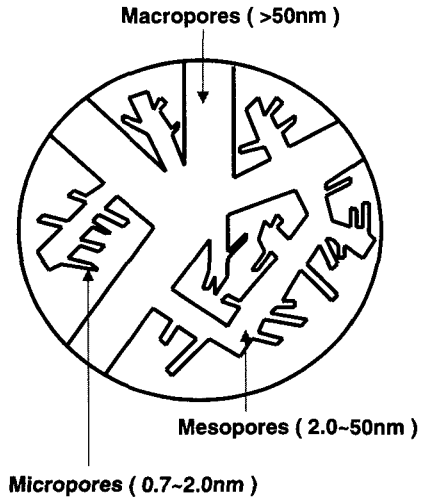


그림 6. 활성탄의 모식도.

Fig. 6. Schematic of an activated carbon.

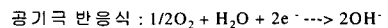
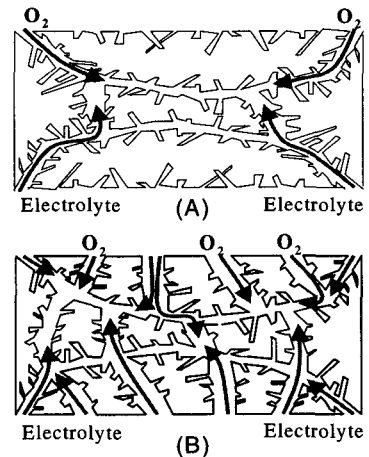


그림 7. 활성탄 내부의 기공종류에 따른 cathode의 모식도.

Fig. 7. Schematic of cathode as a kinds of pores in activated carbon : (A) Micro pores > Meso pores, (B) Micro pores < Meso pores.

3.2 활성탄 종류에 따른 cathode의 Linear Sweep Voltammery 특성

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

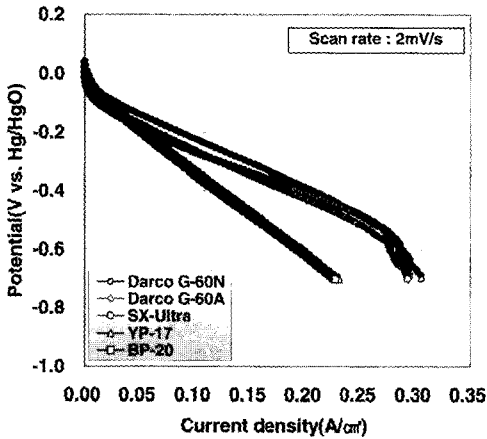


그림 8. 전류밀도에 따른 cathode의 전위차 비교.
Fig. 8. Potential curves as a kinds of activated carbon in cathode with change of current density.

그림 8과 같이 전류밀도에 대한 전압의 값이 중간기공이 많은 Darco G-60 계열과 SX-Ultra로 제조된 전극의 전압이 높게 나타났으며 최대 전류밀도도 높게 나타났다. 그중 Darco G-60N으로 제조된 cathode가 가장 좋은 성능을 나타내었다. 이 결과로 볼 때 전체비표면적이 크다고 해서 산소환원 반응 사이트가 증가하지 않는 것을 알 수 있었다. 오히려 중간기공이 큰 활성탄으로 제조된 cathode가 산소환원 반응을 유리하게 하는 것을 알 수 있었다.

3.3 활성탄 종류에 따른 전지의 방전율 특성비교

전지의 성능평가 방법으로 50, 100 mA/cm²의 전류밀도로 정 전류 방전하여 전지의 용량 및 에너지를 비교해 본 결과 그림 9, 10과 같이 방전용량 및 에너지, 평균 방전전압이 중간기공이 많은 활성탄으로 제조된 전극 순으로 높게 나타났다. 또한 5가지의 활성탄 종류 중 중간기공의 값이 가장 큰 Darco G-60N으로 제조된 전지가 가장 우수한 성능을 보였다.

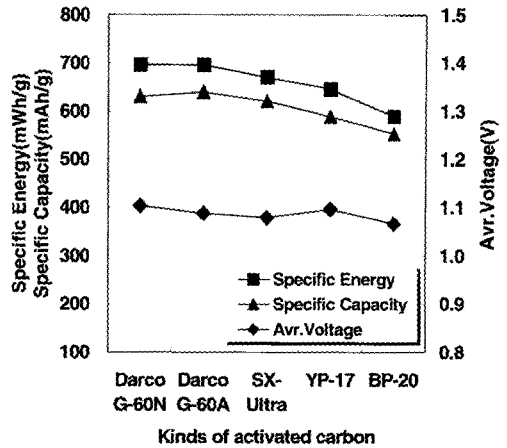


그림 9. Cathode내의 활성탄 종류에 따른 방전 전압, 비용량, 비에너지의 변화 [전류밀도 : 50 mA/cm²].

Fig. 9. Variation of average discharge voltage, specific capacity, and specific energy as a kinds of activated carbon in cathode. [current density: 50 mA/cm²].

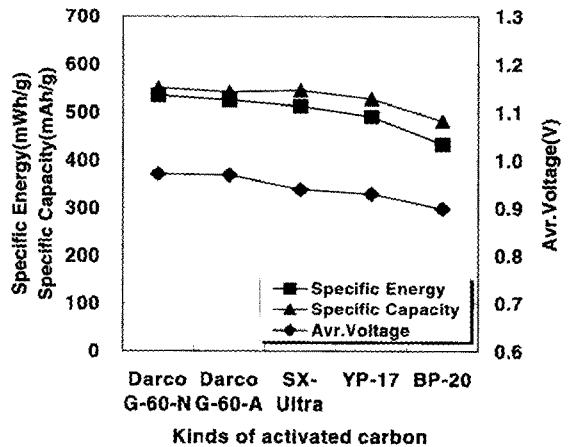


그림 10. Cathode내의 활성탄 종류에 따른 방전 전압, 비용량, 비에너지의 변화 [전류밀도 : 100 mA/cm²].

Fig. 10. Variation of average discharge voltage, specific capacity, and specific energy as a kinds of activated carbon in air cathode. [current density: 100 mA/cm²].

3.4 GSM 펄스방전 시 활성탄 종류에 따른 전지의 성능비교

GSM 펄스방전은 저율방전과 고율방전을 동시에 행하는 방전으로 저율방전에서는 전류밀도 50mA/cm², 방전시간 4.5ms, 고율방전에서는 전류밀도 250mA/cm², 방전시간 0.5ms로 펄스방전을 하였다. 전지의 내부저항은 고율과 저율 방전시에 측정된 ΔV와 ΔI의 비에 의해 측정하였다. 그 결과 그림 11과 같이 전지의 용량 및 에너지의 그래프가 그림 3의 Mesopore의 값을 따르고 있는 것을 알 수가 있었다. 5종류의 활성탄 종류 중 중간기공의 값이 가장 큰 Darco G-60N으로 제조된 전지가 가장 우수한 성능을 보였다.

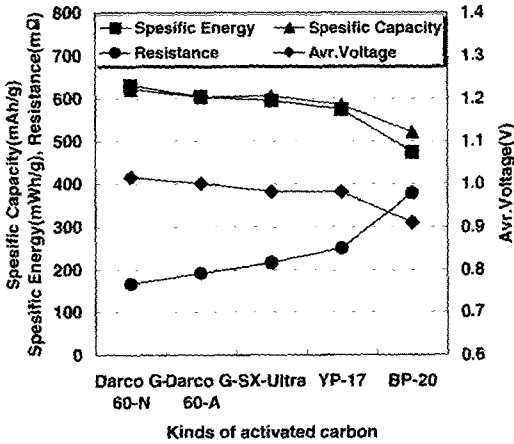


그림 11. Cathode내의 활성탄 종류에 따른 방전 전압, 비용량, 비에너지 및 저항변화 [GSM 펄스방전].

Fig. 11. Variation of discharge voltage, specific capacity, specific energy and impedance as a kinds of activated carbon in cathode [GSM pulse test].

3.5 활성탄 종류에 따른 전지의 출력밀도비교

전류밀도를 10~500mA/cm²으로 변화시켜 활성탄 종류에 따른 전지의 출력밀도를 비교하여 보았다. 그 결과 그림 12과 같이 중간기공이 많은 활성탄으로 제조된 전극이 좋은 성능을 나타내었다. 5종류의 활성탄 중 Darco G-60N이 가장 우수한 성능을 나타내었다.

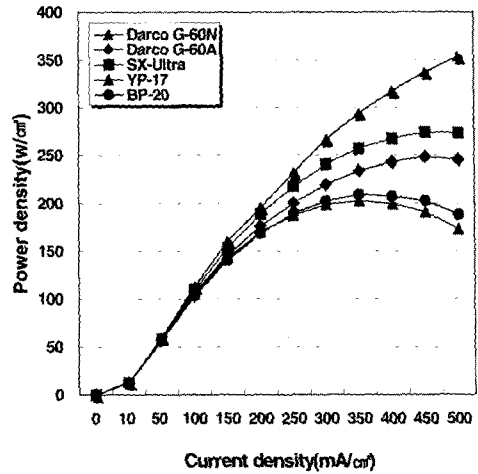


그림 12. Cathode내의 활성탄 종류에 따른 출력밀도 비교.
Fig. 12. Variation of poewr as a kinds of activated carbon in cathode.

3.6 활성탄 종류에 따른 cathode의 porosity 비교

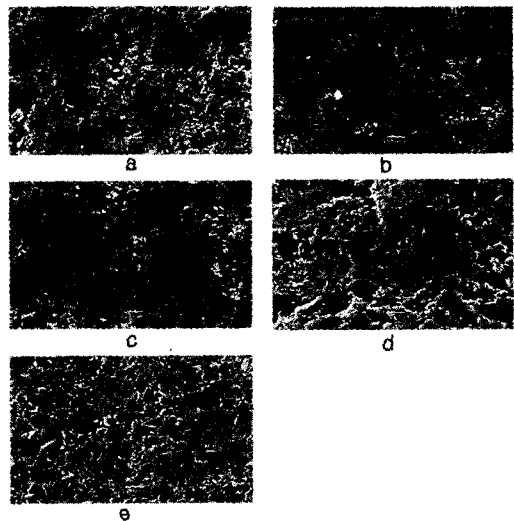


그림 13. Cathode들의 표면형상관찰.
Fig. 13. SEM image of air cathode : Activated carbon used to making a pore of zinc air cathode (a)Darco G-60N (b)Darco G-60A (c)SX-Ultra (d)YP-17 (e)BP-20.

그림 13은 활성탄 종류들을 달리하여 만든 cathode의 표면형상을 관찰한 것으로 기공율이 잘 발달되어 있는 것을 알 수가 있지만 이것으로는 cathode의 기공율을 정확하게 판단 할 수는 없다. 따라서 기공율의 측정은 ASTM C20-00에 의한 수분침투법을 사용하였다. 그림 14를 보면 cathode의 기공율은 활성탄의 비표면적 값에 의존하는 것을 알 수 있으며 전체비표면적이 가장 큰 BP20이 가장 큰 값을 나타내었다.

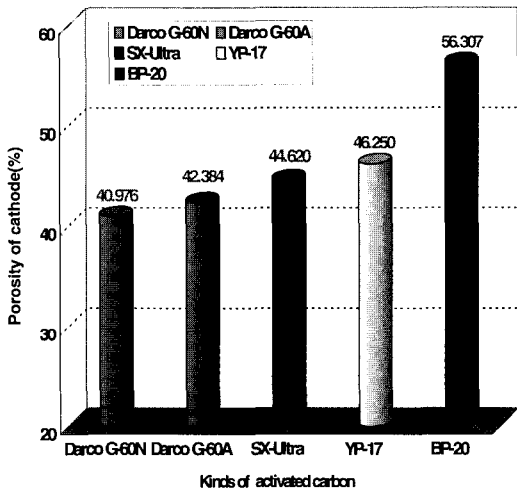


그림 14. 활성탄 종류에 따른 cathode의 기공율.
Fig. 14. Porosity as a kinds of activated carbon in cathode.

4. 결론

활성탄의 전체표면적은 활성탄의 micropore에 의해 크게 좌우된다. 그러나 본 실험의 결과를 보면 활성탄의 비표면적이 크다고 해서 아연공기전지에서 좋은 성능을 나타내지는 않았다. 오히려 아연공기전지에 적합한 활성탄은 Darco G-60 계열처럼 중간크기의 기공이 많은 활성탄으로 제조된 cathode를 사용한 전지의 성능이 우수하게 나타났다. 그 중에서도 중간크기의 기공이 많이 발달된 Darco G-60N이 가장 우수하였다. 그 이유는 cathode의 산소유로를 형성하는 활성탄의 기공 중 중간기공이 대기 중의 산소를 전지내부로 최초로 유입시키게 되며 미세기공이 아무리 많다고 해도 중간기공에서 공기가 유입되지 않는다면 전지내부

로의 원활한 산소의 공급이 어렵게 된다. 따라서 중간기공이 많은 활성탄으로 제조된 전지가 미세기공이 많은 활성탄으로 제조된 전지보다 원활하게 산소가 공급되기 때문인 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] Dennis Sieminski, "Small Fuel Cells", Knowledge Foundation, INC. p. 10, 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] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "도전체 종류 및 함량에 따른 아연공기전지의 cathode 특성연구", 한국전기화학학회지, 5권, 2호, p. 74, 2002.
- [5] 도철훈, 최상진, 문성인, "유기전해액에서 루테튬산화물 전극의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2002학계학술대회논문집, p. 1125, 2002.
- [6] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "MnO₂ 입자 크기에 따른 아연공기전지의 특성연구", 한국전기전자재료학회 2002학계학술대회논문집, p. 1129, 2002.
- [7] Lyon and LYON LLP, "Pressurized metal-air battery cells", PCT WO, 00/33411, 2000.
- [8] Han Del Man, and Joseph, "Zinc/air cell", PCT WO 01/56098, 2001.
- [9] Harry Marsh, Francisco Rodriguez-Reinoso, and Edward A. Heintz, "Introduction to Carbon Technologies", p. 41, 1997.
- [10] Timothy D. Burchell, "Carbon Materials for Advanced Technologies", PERGAMON, p. 247, 1999.
- [11] 김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, "전기이중층 캐패시터의 특성에 미치는 혼성 도전체의 영향", 한국전기전자재료학회 2002학계학술대회 논문집, p. 1140, 2002.