

논문 21-5-9

아연공기이차전지용 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 양극촉매의 제조 및 이를 적용한 양극의 전기화학적 특성연구

Synthesis and Electrochemical Evaluation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Cathode Material for Zinc Air Secondary Batteries Application

엄승욱^{1,2,a}, 선양국²
(Seung-Wook Eom^{1,2,a} and Yang-Kook Sun²)

Abstract

We synthesized nano-sized $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1\sim 0.4$) cathode catalyst for the zinc air secondary batteries by citrate method. And we measured the cathode's electrochemical characteristics according to content of strontium compose the cathode catalyst. We controlled the pH of precursor solution by 10 in the process of manufacturing the precursor. We heat treated the prepared precursor at various calcination temperature (500~900 °C), and examined the optimum calcinations temperature by XRD analysis and electrochemical evaluation. We examined the ORR (oxygen reduction reaction) and OER (oxygen evolution reaction) performance of the prepared $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ catalyst powder. When we consider ORR and OER performance simultaneously, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ catalyst has shown the best performance because of its lowest voltage deference between charge and discharge.

Key Words : Zinc air batteries, Catalyst, Oxygen reduction & evolution reaction, Cathode

1. 서론

아연공기전지는 820 mAh/g 의 높은 이론 에너지밀도를 갖는 아연을 음극으로 사용하기 때문에 고에너지밀도형의 전원에 적합하다. 하지만 충전이 불가능한 단점 때문에 그 동안 보청기에 한정된 용도로만 1차전지로서 사용되어져 왔다[1,2].

그러나 산소의 환원 및 발생반응에 모두 관여하는 촉매를 양극에 적용하면서 여러 연구자들에 의해 이차전지로서의 개발이 시도되고 있다. 충전 및 방전이 가능한 양극에 적용되는 촉매는 충전이 가능한 아연공기이차전지를 개발하는데 매우 중요한 역할을 하게 된다.

귀금속 촉매에 비하여 페로브스카이트형태의 금속산화물, pyrochlores, 스피넬 촉매 등은 저비용의 장점과 충전 시 아연음극으로부터 발생하는 가스를 최소화 할 수 있는 장점 때문에 주로 이용된다. Pt와 Pt/Ru 합금 등의 귀금속 촉매는 충전 및 방전 반응에 모두 이용될 수 있으나. 비교적 고가이고 아연공기이차전지에서 Pt가 포함된 촉매는 약간의 부식반응이 일어나는 단점을 가지고 있다[3].

이 중 ABO_3 구조를 갖는 페로브스카이트 산화물은 높은 이온전도성을 갖고 있기 때문에 양극촉매로서 가장 많이 이용되고 있다. 특히 A'양이온을 원자가가 다른 A'양이온으로 치환하면 산소결핍도가 증가하고 산소이온의 전도성을 증가시켜 결과적으로 촉매의 반응성이 증가하게 된다[3,4].

본 연구에서는 LaCoO_3 양극촉매의 La^{3+} 이온대신에 Sr^{2+} 을 치환하여 촉매의 물성을 측정하고, 이를 이용한 양극의 전기화학적 거동을 살펴봄으로서 최적의 Sr^{2+} 치환농도를 결정하고 이에 따른 아연공기전지의 양극으로서의 성능을 평가하였다.

1. 한국전기연구원 재료응용연구단 전지연구그룹
(경남 창원시 불모산길 70)

2. 한양대학교 응용화학생명공학부

a. Corresponding Author : sweom@keri.re.kr

접수일자 : 2008. 3. 13

1차 심사 : 2008. 4. 16

심사완료 : 2008. 4. 24

2. 실험

2.1 양극 (Cathode) 촉매의 합성

Sr이 치환된 LaCoO_3 전구체를 제조하기 위한 출발물질로서 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등의 질산염을 사용하였다. 이들 출발물질들을 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1\sim0.4$)의 해당 조성 화학양론에 맞추어 증류수와 구연산이 혼합된 용매에 첨가하였다. 균일한 혼합 및 전구체 겔의 생성을 돕기 위하여 80 °C에서 교반하여 혼합과 용매의 증발과정을 수행하였다.

용매가 증발한 전구체 겔을 100 °C에서 건조하여 수분을 완전히 제거한 후 하소 시의 반응성을 좋게 하기 위하여 연마하였다. 기존의 보고된 논문에서 따라 최적의 하소조건으로 판단되는 700 °C에서 2시간 동안 하소한 후 진공건조를 통하여 최종 양극촉매를 제조하였다[4]. 이와 같은 양극 촉매 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

2.2 양극의 제조

제조된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1\sim0.4$) 촉매의 전기 화학적 성능을 평가하기 위하여 그림 2에 나타낸 공정에 따라 양극을 제조하였다. 결합제로 사용된 PTFE 현탁액 (0.05~0.5 μm , 60 %, PTFE 30-J, Dupont)을 증류수에 넣고 초음파분산기를 이용하여 고르게 혼합하였다.

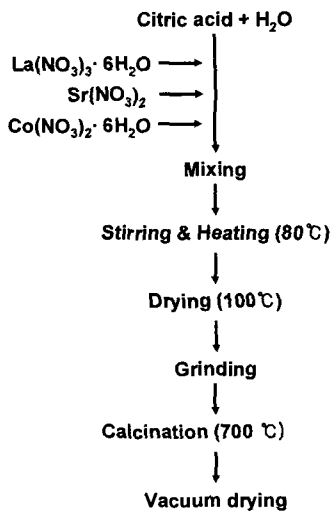


그림 1. 양극촉매의 제조공정.

Fig. 1. Process of manufacturing the cathode catalyst.

여기에 촉매의 담지체로 사용된 Vulcan XC-72 흑연분말과 제조된 양극 촉매를 추가로 혼합하여 1시간동안 고속교반기(Carframo BDC 6015, Canada)를 이용하여 2000 rpm으로 교반하였다.

혼합된 슬러리를 오븐에 넣고 120 °C의 온도로 가열하여 용매로 사용된 물을 증발시켜 건조된 양극분말을 제조하였다. 양극을 성형하기 위하여 건조 분말에 이소프로필 알콜을 첨가하여 페이스트 상태로 만든 후 Roll press를 이용한 kneading 공정을 통하여 약 400 μm 두께의 sheet를 제조하였다. 이 sheet에 집전체로 사용된 Ni mesh (두께 230 μm)를 압착하여 다시 450~470 μm 의 전극을 제조하였다.

2.3 반쪽전지 구성 및 실험장치

양극의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 그림 3과 같이 반쪽시험전지를 구성하였다. 기준전극은 SHE(standard hydrogen electrode)에 대해 0.098 V인 표준 산화수은전극(Koslow Scientific Co. USA)을 사용하였고, 상대전극은 Pt mesh를, 전해액은 8.5 M KOH 수용액을, 그리고 작업전극은 촉매 조성별로 제조된 양극을 사용하였다.

제조된 촉매의 XRD분석을 위하여 X-ray diffractometer (1830 X-ray diffractometer, Philips)를 사용하였으며, 양극의 표면구조 분석을 위하여 scanning electron microscope (S-2700, Hitachi, Japan)를 사용하였다.

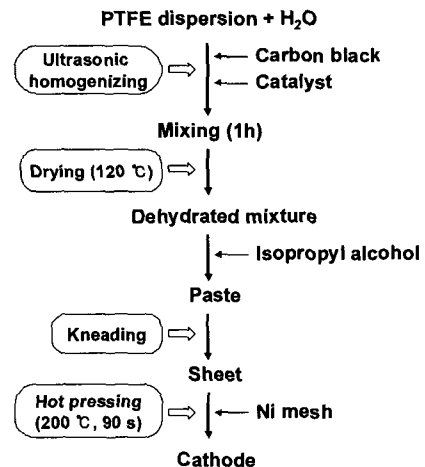


그림 2. 양극의 제조공정.

Fig. 2. Process of manufacturing the cathode.

반쪽전지의 전기화학 평가를 위해서는 Potentiostat/Galvanostat (VMP3, Princeton Applied Research)를 사용하였다.

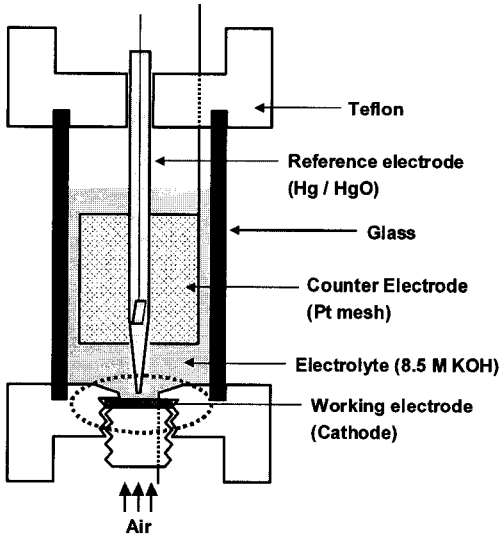


그림 3. 반쪽시험전지 구성.
Fig. 3. Structure of half cell.

2.4 전기화학 특성평가 방법

양극의 환원·분극특성 및 순환전압전류특성은 LSV(Linear Sweep Voltammetry) 및 CV (Cyclic Voltammetry)기법을 이용하였다. 시험장비는 Potentiostat/Galvanostat (VMP3, Princeton Applied Research)를 이용하여 시험하였으며 scan rate는 2 ~ 5 mV/s로 하였다. LSV는 cathode에 인가되는 전압을 변화시켜 cathode에 인가 할 수 있는 최대 전류밀도를 측정하였으며 cut off voltage는 -0.7 V로 하였다. CV 측정은 -0.4 V ~ 0.6 V 전위구간에 대해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양극촉매의 기본 물성

그림 4는 최적의 하소조건으로 판단되는 700 °C에서 2시간 동안 하소한 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1\sim 0.4$) 양극촉매의 XRD 패턴을 분석하여 나타낸 것인데, Sr^{2+} 의 치환량에 관계없이 모두 페로브스카이트 구조를 가진 것으로 확인할 수 있었다.

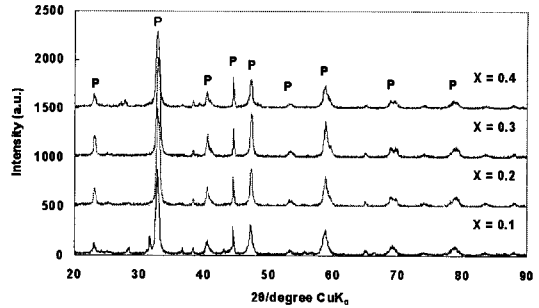


그림 4. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 촉매의 XRD 분석.
Fig. 4. XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1\sim 0.4$).

그림 5는 제조된 양극촉매의 입자사진을 나타낸 것이다. 모든 조성에서 50 nm 이하의 1차 입자들이 형성된 것을 알 수 있다. 졸-겔 합성법의 일종인 구연산법으로 촉매를 제조할 경우, 보다 낮은 온도에서 하소를 할 수 있기 때문에 미세한 입자 크기를 얻을 수 있다[5,6]. 이는 높은 비표면적의 입자제조를 가능하게 하여 산소의 환원분극 및 산화분극 특성을 우수하게 하는데 도움이 된다.

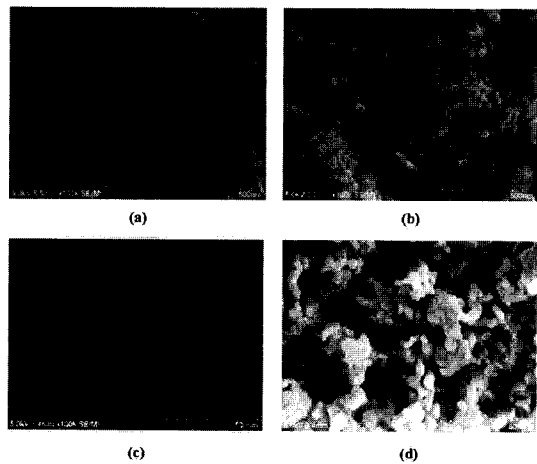


그림 5. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1\sim 0.4$) 촉매의 SEM 사진; (a) $x=0.4$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.2$, (d) $x=0.1$.
Fig. 5. SEM images of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1\sim 0.4$); (a) $x=0.4$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.2$, (d) $x=0.1$.

3.2 양극의 환원 및 산화 분극특성

ABO_3 형태의 구조를 갖는 페로브스카이트 촉매는 높은 산소 이동도를 가지기 때문에 유용한 공

기극 촉매로 사용된다. 또한 A 금속이온을 원자가가 다른 A' 금속이온으로 일부 치환하면 촉매성과 전도성이 증가하는 효과를 얻을 수 있다[6].

본 연구에서는 La^{3+} 이온을 Sr^{2+} 이온으로 치환하여 산소의 환원분극 특성과 산화분극 특성을 측정하였다.

그림 6은 Sr^{2+} 이온이 치환된 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.1\sim0.4$)의 산소 환원분극 특성을 나타낸 것이다. 2 mV/s의 스캔속도로 LSV (Linear Sweep Voltammetry) 특성을 측정된 결과를 나타낸 것으로서, 전류밀도 50 mA/cm²에서 측정된 환원과전압 값은 촉매조성별로 각각 440.2 mV ($La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$), 444.4 mV ($La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$), 454.2 mV ($La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$), 488.1 mV ($La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$)이었다.

아연공기전지는 고출력방전에 약한 특성을 가진다. 따라서 방전이 개시되면서 초기 OCV로부터 강하되는 전압을 최소화 시키는 것이 성능 개선의 중요한 관건 중의 하나인데, 이리 측면에서는 Sr^{2+} 이온을 La^{3+} 이온 자리에 30 %치환한 $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ 조성이 가장 훌륭한 방전특성을 나타낸다고 볼 수 있다.

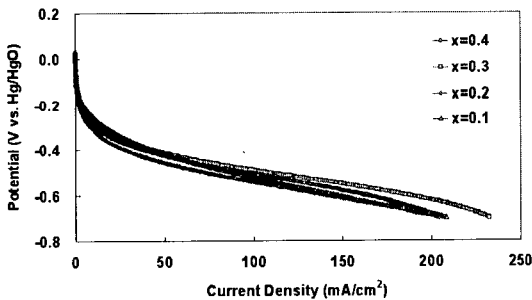


그림 6. $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.1\sim0.4$) 촉매를 적용한 양극의 환원분극 특성.

Fig. 6. Cathodic polarization curves of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.1\sim0.4$) cathode.

그림 7은 아연공기이차전지의 충전 시 양극반응을 나타내는 산화분극 특성 결과를 나타낸 것이다.

아연공기이차전지의 평균 방전전압은 1.0 V 내외인 반면 약 2 V 정도의 전압에서 충전되는 특성을 가진다. 이러한 충전 시의 전압 차이 때문에 충전 효율이 떨어지는 단점을 가지는데, 양극의 충전 시의 전압차이가 큰 비중을 차지한다. 즉, 충전 시 발생하는 양극의 전압차이를 줄이려면 상대적으로 과전압이 크게 발생하는 산화분극 특성을 개선해야만 한다.

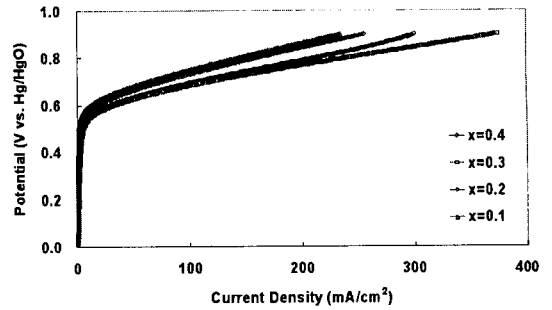


그림 7. $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.1\sim0.4$) 촉매를 적용한 양극의 산화분극 특성.

Fig. 7. Anodic polarization curves of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.1\sim0.4$) cathode.

방전 시의 전류밀도와 같은 50 mA/cm²에서 측정된 산화반응 시의 과전압 값은 촉매조성별로 각각 614.6 mV ($La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$), 626.5 mV ($La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$), 638.1 mV ($La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$), 650.0 mV ($La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$)로서 $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ 조성의 촉매를 사용하였을 때 가장 과전압 값이 적게 측정되어 최적의 성능을 나타내었다.

양극의 산화 및 환원분극 성능에서 가장 우수한 성능을 나타낸 $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ 조성의 촉매를 적용한 양극의 산화 및 환원분극 특성, 즉 아연공기이차전지의 충전 및 방전반응 시에 나타나는 양극의 반쪽전지 특성을 그림 8에 나타내었다.

이 촉매 조성의 양극은 50 mA/cm²의 전류밀도에서 충전 및 방전 시의 전압차이가 약 1.04 V로 측정됨으로서 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ 의 1.07 V, $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 의 1.10 V, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 의 1.13 V에 비하여 상대적으로 우수한 충전 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

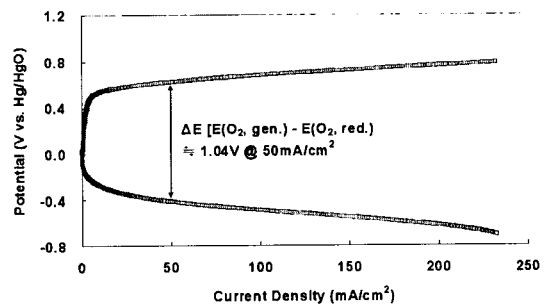


그림 8. $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ 촉매를 적용한 양극의 환원 및 산화분극 특성.

Fig. 8. Anodic and cathodic polarization curves of $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ cathode.

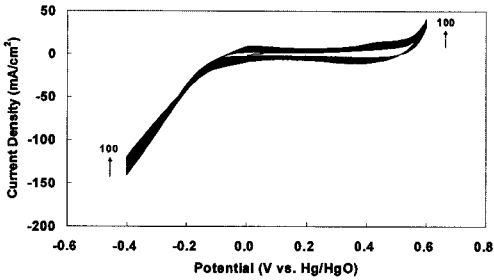


그림 9. La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ 촉매를 적용한 양극의 순환전압전류 특성.

Fig. 9. Cyclic voltammogram of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ cathode at a sweep rate of 5 mV/s.

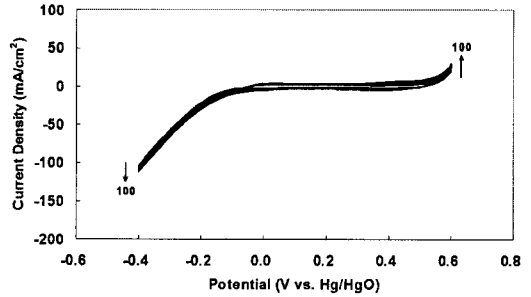


그림 11. La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 촉매를 적용한 양극의 순환전압전류 특성.

Fig. 11. Cyclic voltammogram of La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ cathode at a sweep rate of 5 mV/s.

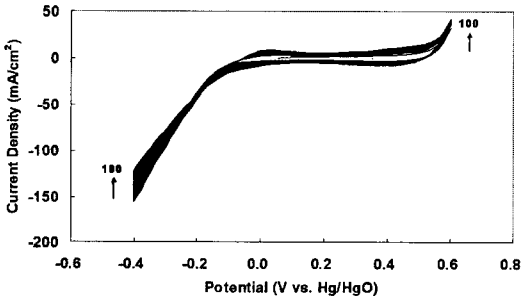


그림 10. La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ 촉매를 적용한 양극의 순환전압전류 특성.

Fig. 10. Cyclic voltammogram of La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ cathode at a sweep rate of 5 mV/s.

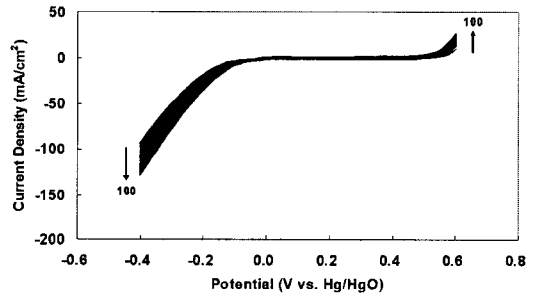
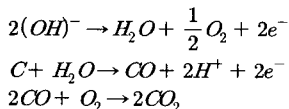


그림 12. La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ 촉매를 적용한 양극의 순환전압전류 특성.

Fig. 12. Cyclic voltammogram of La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ cathode at a sweep rate of 5 mV/s.

3.3 순환전압전류 특성

아연공기이차전지는 충전과 방전 반응을 반복해서 겪어야 하기 때문에 전극의 내구성이 매우 중요하다. 특히, 충전 중에 양극에서 발생하는 산소에 의해서 촉매의 담지체로 사용되는 카본의 부식이 유발될 수 있기 때문에 양극 구조의 변화가 생길 수도 있다[7].



이 때문에 부식에 약한 카본 대신에 Vulcan XC-72와 같이 고온에서 열처리를 한 흑연이 촉매의 담지체로 사용되고 있다.

그림 9~그림 12는 Sr²⁺ 이온의 치환량에 따라 달리 제조된 촉매를 사용하여 양극의 순환전압전류 특성을 살펴본 것인데, 5 mV/s의 전압 순환속도로 100회의 사이클 특성을 측정하였다.

사이클 수가 증가함에 따라서 대체적으로 산화 반응의 전류밀도와 환원방향의 전류밀도가 증가하는 것으로 알 수 있었다. 이는 사이클이 반복됨에 따라 촉매반응이 일어나는 주변을 중심으로 가스가 발생하고 이로 인해서 반응면적이 점차 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 대체적으로 100 사이클까지의 반응에서는 비교적 안정된 전극 구조를 유지하고 있는 것으로 판단되며, 특히 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃의 촉매조성을 갖는 전극은 매우 안정적인 사이클 특성을 나타내었다.

4. 결론

아연공기이차전지의 양극에 적용되는 Sr 이 치환된 LaCoO₃ 페로브스카이트 산화물 촉매를 구연 산법을 이용하여 Sr의 치환량별로 (x=0.1~0.4) 제조하였다.

제조된 촉매를 적용하여 양극의 산화 및 환원분극특성을 측정된 결과, 50 mA/cm²의 전류밀도에서 충방전 시의 전압차이 [E(O_{2,gen.})>E(O_{2,red.})]는 1.04 V (La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃) > 1.07 V (La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃) > 1.1 V (La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃) > 1.13 V (La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃)로 측정됨으로서, La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃의 촉매가 최적의 성능을 나타낼을 알 수 있었다. 이는 Sr 이온의 치환량을 늘리면 산소공공의 농도가 증가하여, 산소이온의 전도성을 개선시켜 높은 촉매 성능을 얻을 수 있기 때문이다[8].

반면에 이차전지로서의 수명을 짐작할 수 있는 순환전압전류특성에서는 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 조성의 촉매가 적용된 양극이 가장 우수한 성능을 나타내었다. 이는 A 자리의 La 이온에 대한 Sr 이온의 치환량이 증가하면서 상 안전성이 떨어지기 때문인 것으로 판단된다. 하지만, 다른 조성의 촉매가 적용된 양극도 비교적 안정성을 유지함으로써 100 사이클 동안의 충방전 사이클 안정성을 나타내었다.

본 연구에서 제조된 촉매로 전기화학적 특성을 측정된 결과 향후 아연공기이차전지의 촉매로 사용될 수 있는 가능성을 충분히 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] 엄승욱, 김지훈, 문성인, 윤문수, 김주용, 박정식, "휴대전화기용 아연공기전지 개발", 전기전자재료학회논문지, 17권, 9호, p. 936, 2004.
- [2] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 박정식, 박정후, "활성탄 종류에 따른 아연공기전지용 Cathode의 전기화학적 특성연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 4호, p. 415, 2004.
- [3] O. Haas, F. Holzer, K. Muller, and S. Muller, "Fundamentals Technology and Applications", John Wiley & Sons Ltd., England, p. 389, 2003.
- [4] S. W. Eom, S. Y. Ahn, C. W. Lee, Y. K. Sun, and M. S. Yun, "Preparation and electrochemical evaluation of La_{1-x}Sr_xMnO₃ cathode", Solid State Phenomena, Vol. 124-126, p. 1055, 2007.
- [5] X. Yang, L. Luo, and H. Zhong, "Preparation of LaSrCoO₄ mixed oxides and their catalytic properties in the oxidation of CO and C₃H₈", Catalysis Communications, Vol. 6, p. 13, 2005.
- [6] D. Berger, C. Matei, F. Papa, G. Voicu, and V. Fruth, "Pure and doped lanthanum cobaltites obtained by comdustion method", Progress in Solid State Chem., 2007.
- [7] D. Kinden, "Handbook of Batteries", McGRAW-HILL, Inc., 1994
- [8] L. Jorissen, "Bifunctional oxygen/air electrodes", J. Power Sources, Vol. 155, p. 23, 2006.