

## 전해질 유동 조건에 따른 아연공기전지 아연극 표면의 Zincate 이온 농도 예측을 위한 수치해석적 연구

김정윤\* · 이호일 · 오대영 · 박상민

현대중공업 산업기술연구소

(2011년 11월 4일 접수 : 2011년 11월 28일 채택)

### Numerical Analysis of the Prediction of Zincate Concentration at a Zinc Electrode with Electrolyte Flow Conditions in a Zinc Air Fuel Cell

Jungyun Kim\*, Hoil Lee, Taeyoung Oh, and Sangmin Park

Hyundai Industrial Research Institute, Hyundai Heavy Industries CO., Ltd, Ulsan 682-792, Republic of Korea

(Received November 4, 2011 : Accepted November 28, 2011)

#### 초 록

수치해석을 이용하여 아연공기전지의 전기화학적 성능을 예측하였다. KOH 수계전해질 내부의 이동현상을 예측하기 위하여 Nernst-Planck식을 사용하였고, 전극 표면의 활성화손실을 모사하기 위해 아연극(음극)에는 Butler-Volmer식을, 공기극(양극)에는 Tafel식을 적용하였다. 정상상태해석을 통하여 아연/공기전지의 I-V곡선을 도출하였으며, 실험결과와의 I-V곡선 비교/분석을 통하여 수치 해석 모델의 타당성을 검증하였다. 전지반응 진행에 따른 전해질 내부의 이온 이동 및 분포 특성을 조사하기 위해 과도상태해석을 수행하였으며, 전극주변에서의  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $K^+$  이온들의 농도변화를 확인할 수 있었다. 또한, 다양한 전지전압조건 하에서 반응시간에 따라 아연극 표면에서의  $ZnOH_4^{2-}$ 의 농도 변화를 해석한 결과, 반응진행시 아연극 표면에서  $ZnOH_4^{2-}$ 의 농도가 최고성능을 나타내는 운전전압 0.63 V에서 약 1초 만에 포화농도에 도달하였으며, 일반적인 운전조건인 1.04 V에서는 약 13초 만에 포화농도에 접근하는 것으로 나타났다.

**Abstract :** In this work, the numerical analysis for the zincate behavior at a zinc electrode with an electrolyte flow was carried out for a ZAFC. The Nernst-Planck equation with a boundary condition of Butler-Volmer type was adopted to describe electrochemical effects of mass transfer, migration, kinetics of electrode. The Navier-Stokes equation, coupling to the Nernst-Planck equation, is also applied to describe the internal electrolyte flow fields. The validity of the numerical model is proved through the comparative analysis between numerical and experimental results. The concentration of zincate and the current density were also investigated at a zinc anode according to various electrolyte velocities. We have found the concentration of zincate decreased and the current density increased with an increase in the electrolyte velocity.

**Keywords :** Zinc-air fuel cell, Numerical Analysis, Butler-Volmer equation, Tafel equation, Polarization curve

\*E-mail: hhifirst@hhi.co.kr

### Nomenclature

- $c_i$  : concentration of an ion species k, mol/L  
 $D_i$  : diffusion coefficient of an ion species or electro-neutral compound k,  $m^2/s$   
 $e^-$  : symbol of the electron  
 $F$  : faraday's constant, 96485 c/mol  
 $i$  : current density,  $mA/cm^2$   
 $i_0$  : exchange current density,  $mA/cm^2$   
 $i_a$  : current density of the anode electrode,  $mA/cm^2$   
 $i_c$  : current density of the cathode electrode,  $mA/cm^2$   
 $i_{a,0}$  : exchange current density of the anode electrode,  $mA/cm^2$   
 $n$  : normal direction to boundary  
 $N_i$  : mass flux of an ion species k,  $mol/(m^2 \cdot s)$   
 $P$  : Power density,  $mW/cm^2$   
 $R$  : universal gas constant, 8.314 J/(mol·K)  
 $T$  : absolute temperature, K  
 $z_i$  : valency of an ion species k,

### Greek

- $\alpha_a$  : anodic transfer coefficient  
 $\eta$  : overpotential, V  
 $\mu_k$  : mobility of an ion species k,  $m^2/(V \cdot s)$   
 $\Phi$  : electric potential, V

### Subscripts

- 0 : reference value  
 1 :  $Zn^{2+}$  ion  
 2 :  $OH^-$  ion  
 3 :  $K^+$  ion  
 $a$  : anode  
 $c$  : cathode  
 $sat$  : saturation value  
 $ref$  : reference value

## 1. 서 론

아연공기전지는 기존의 리튬 2차전지, 니켈카드뮴전지, 납축전지와 비교하여 고에너지밀도이며, 유기 전해액을 사용하는 리튬전지와 다르게 수용성 전해액을 사용하므로 화학적 안전성 면에서도 뛰어나다. 또한 아연 분말을 사용하고 있으므로 환경오염 물질을 전혀 배출하지 않는 무공해 전지이며 공기 중의  $O_2$ 를 에너지원으로 사용하므로 공기극(양극)의 재활용이 가능하다는 장점이 있다. 또한 대기 중의 산소가 일정하게 공기극의 기공을 통해 공급되므로 아연극(음극)의 Zn 입자가 모두 ZnO로 산화되기까지는 아주 평탄한 방전 전압을 유지한다.

이러한 장점들에도 불구하고 아연공기전지를 상용화하는데 여러가지 어려움이 존재한다. 아연공기전지는 리튬2차전지에 비해 충방전 따른 성능저하가 급격히 발생한다. 특히 충전시 아연극에서의 수지상(dendrite) 형성으로 인해 충전효율이 급격히 저하되어 충방전 가능한 2차전지로서 개발하는 것이 현재 기술로서는 거의 불

가능하므로 아연극 교체형이나 슬러리 순환형과 같이 연료전지형태의 아연공기전지 개발연구가 주로 이루어지고 있다.

아연극 교체형과 슬러리 순환형 아연공기전지 개발에 관련하여 여러 연구자들이 아연극과 공기극, 전해질 개발 연구를 기초로 단위스택 성능실험 등 다양한 연구를 수행하고 있다. 앞서 언급한 아연공기전지는 전해질이 순환하는 형태이므로 다양한 설계 변수가 존재하여 개발하는데 많은 비용과 시간, 인력이 요구된다. 이에 따라 전산해석을 이용하여 아연공기전지의 설계 최적화를 위한 연구가 몇몇 국가에서 소수의 연구자들에 의해 진행 중이지만 국내에서는 진행된 바가 거의 없는 실정이다.

특히 알칼리계 전해질 내부에서 아연전극의 산화해반응(anodic dissolution)과 부동태화(passivation)는 아연공기전지를 이해하는데 가장 중요한 물리화학적 반응이라는 것은 널리 알려져 있으며, 이에 관한 실험적/수치적 연구가 비교적 많이 이루어져 왔다.<sup>1-6)</sup>

본 연구에서는 전해질이 순환하는 아연공기전지의 성능예측을 위한 전산해석기법을 개발하고자 한다. 현재까지는 주로 소형 1차전지 형태의 아연공기전지를 위한 전해질 정제조건에 대한 수치해석적 연구가 주를 이루었다면 본 연구는 최종 목표인 고출력, 대용량화를 위해 상대적으로 많은 전해질이 요구되는 전해질 순환형 아연공기전지를 설계하기 위한 기초연구로서 그 차별성이 있다. 아연공기전지의 개념을 검증하고 현재 기술 수준을 확인하기 위해 상용 공기극을 이용하여 단위전지를 구성하여 실험을 수행하였으며, I-V 성능곡선을 도출하였다. 전산해석을 위한 수학적 모델을 정립하여 아연공기전지의 성능을 예측하였으며, 특히 아연극 표면에서의  $Zn(OH)_4^{2-}$  농도 분포와 시간에 따른 농도 변화를 조사하였다.

## 2. 아연공기전지의 전기화학적 현상

아연공기전지의 물리화학적전기화학적 반응은 Fig. 1에서 확인할 수 있으며 전체반응식은 식3과 같다. 공기극에서의 반응은 식2에 나타난 바와 같이 대기로부터 공급된 산소와 전해질에 포함된 물( $H_2O$ ), 아연극으로부터 유입되는 전자가 공기극의 삼상계면에서 반응하여 수산화이온( $OH^-$ )이 생성된다. 이 때 생성된 수산화이온이 분리막을 지나 전해질로 유입되어 아연극에서 식1과 같은 반응을 통해 전자를 내놓으며, 반응한 아연은 전해질 내부에서 여러 가지 형태의 아연 화합물로 존재하게 된다.

아연화합물은 주로  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)^+$  등의 형태로 존재하는데, 이전의 연구<sup>7,8)</sup>에 따르면  $Zn(OH)_4^{2-}$ 이 다른 화합물에 비해 전지성능에 큰

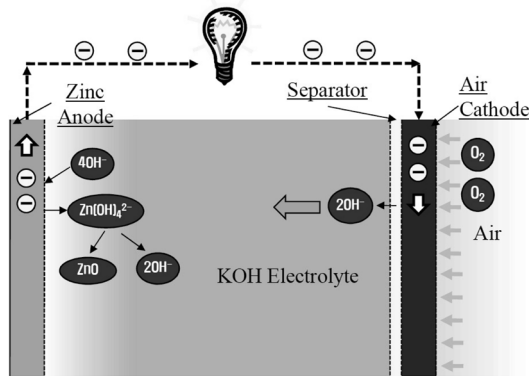
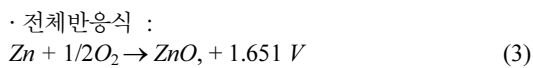
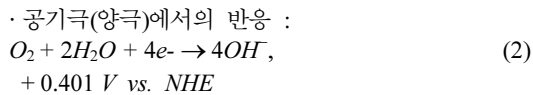
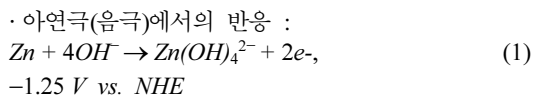
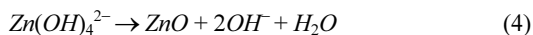


Fig. 1. Working principle of ZAFC.

영향을 준다고 알려져 있다. 이에 따라 아연/공기전지의 알칼리 전해질은  $Zn(OH)_4^{2-}$ , KOH,  $H_2O$ 으로 구성되어 있다고 가정할 수 있으며, 본 연구에서도 이온플럭스를 모사하기 위하여 zincate, 칼륨이온( $K^+$ ), 수산화이온을 전해질의 기본 구성이온으로 설정하여 전산해석에 반영하였다.



전해질 내의 zincate 농도가 포화농도를 초과하게 되면 수산화이온을 발생시키면서 아연산화물로 변화하는데, 이 때 발생하는 아연산화물은 침전되거나 아연극 표면의 부동태화를 유발시킨다. 이러한 반응메커니즘은 아직 정확하게 규명되지는 않았지만 일반적으로 식 4와 같이 받아들여지고 있다.



아연공기전지의 성능은 전해질 내부의 수산화이온 농도에 큰 영향을 받는데 이러한 의미에서 식 4와의 반응을 통한 수산화이온 발생은 전지성능에 중요한 영향을 끼친다. 식(1)~(3)을 화학양론적으로 살펴보면 전지 반응시 아연극에서 소모되는  $OH^-$ 량이 공기극에서 생

성되는  $OH^-$ 량보다 훨씬 크므로 전해질 내의  $OH^-$  농도가 급속히 낮아져 전지성능이 급속히 저하될 것으로 판단할 수 있다.

식 4와 같이 아연극에서 반응시 발생하는 zincate [ $Zn(OH)_4^{2-}$ ]의 농도가 포화농도 이상으로 높아지면 ZnO로 침전하면서  $OH^-$ 를 내놓게 되어  $OH^-$ 의 총 생성량과 총 소모량이 같아지게 되므로 전지성능이 일정하게 유지될 것으로 보인다. 하지만, 실제 전지반응에서  $Zn(OH)_4^{2-}$ 의 농도는 급속히 포화농도를 초과하지만,  $OH^-$ 생성반응이 전극에서의 소모반응보다 훨씬 느리므로 시간이 흐름에 따라  $OH^-$ 의 소모에 의한 전지 성능 저하가 나타나게 된다.

아연산화물의 부동태화도 전지성능에 영향을 준다. 발생한 아연산화물은 아연극 표면에 흡착되어 전지성능을 저하시키는데, 이 같은 현상은 최소  $100 \text{ mA/cm}^2$  이상의 고전류밀도 조건하에서 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 본 연구에서는 적용할 전류밀도 조건이( $0.1 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ )  $100 \text{ mA/cm}^2$ 초과하므로 아연극 부동태화는 전산해석에 고려하지 않았다.

### 3. 성능평가실험

아연공기전지의 성능을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. Fig. 2는 실험을 위한 단위셀을 나타내는 것이다. 음극으로는 크기가  $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 인 순도 95%의 아연판을 사용하였다. 양극은 Carbon/PTFE/ $Mn_xO_y$ 을 기본 재료하며 니켈망을 전극으로 사용하는 두께가 8 mm인 상용 공기극을 사용하였다. 아연극과 공기

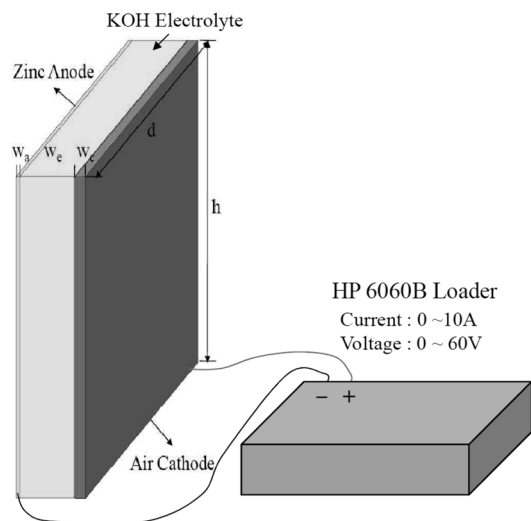


Fig. 2. Schematic of experimental for ZAFC.

극 사이의 거리는 20 mm이며, KOH 전해질로 채워져 있다.

전해질로는 NaOH, KOH등 알칼리계 전해질이 이용되는데, NaOH을 전해질로 사용할 경우 많은 부반응이 발생하여 전지성능을 저하시키므로 일반적으로 KOH를 사용한다. 아연공기전지에 적용하는 KOH 전해질의 적정 농도는 최대 이온전도도를 나타내는 6 M로 알려져 있으나,<sup>10)</sup> 전지작동 시간은 OH<sup>-</sup>량에 의해 좌우되므로 초기 OH<sup>-</sup>량을 증가시키기 위하여 8 M~10 M 정도의 KOH 전해질을 적용하는 경우도 있다. 본 연구에서는 6 M KOH 전해질을 기준으로 하여 실험을 수행하였다.

전해질 온도는 약 25°C로 설정하였으며, 전류를 0~100 mA/cm<sup>2</sup>까지의 변화시켜가며 그에 따른 전압을 측정하여 I-V곡선과 전력곡선을 도출하였다.

#### 4. 아연공기전지의 전산해석 모델

전산해석을 이용하여 아연공기전지 단위셀의 I-V곡선을 도출하여 실험결과와 비교/분석하였으며, 아연극의 산화용해반응(Anodic dissolution)시 발생하는 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 OH<sup>-</sup>의 시간에 따른 전해질 내부에서의 농도변화를 관찰하였다.

##### 4.1. 지배방정식

아연공기전지의 KOH 전해질은 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>의 3가지 종류의 이온으로 구성되어 있다고 볼 수 있으며, 이에 따라 전산해석의 경우에도 위에서 언급한 3가지 이온만을 고려하여 물리화학 및 전기화학적 현상을 구현하였다. 앞에서의 식에서 하첨자 1은 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 하첨자 2는 OH<sup>-</sup>, 하첨자 3은 K<sup>+</sup>를 타내는 것으로 약속한다.

KOH 전해질에서의 시간 변화에 따른 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> 농도 분포에 관한 지배방정식은 비정상상태(transient-state) 질량보존식(식4~6)과 전기적 중성조건(식7)을 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\nabla N_1 \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -\nabla N_2 \quad (5)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = -\nabla N_3 \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = 0 \quad (7)$$

$c_i$ 는 반응에 참가하는 화학종의 농도를 나타내며,  $N_i$ 는 화학종의 플럭스,  $t$ 는 반응시간,  $z_i$ 는 화학종의 원자가 전자 수를 나타낸다.

정상상태해석의 경우, 질량보존식은 식4~5의 시간항을 제거한 것과 동일하다.

확산, 대류, 기전력에 의한 화학종 농도 변화 현상을 수반하는 수계전해질에서의 화학종 플럭스( $N_i$ )는 Nernst-Planck식(식8)을 이용하여 나타낼 수 있다. Nernst-Planck 식에서 첫째 항은 농도차이에 의한 확산, 두번째 항은 기전력에 의한 이온의 이동, 세번째 항은 대류현상에 의한 이온의 이동을 나타낸다.

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i \mu_i F c_i \nabla \Phi + c_i u \quad (8)$$

KOH 전해질은 정체되어 있는 경우, 이온의 대류현상은 발생하지 않는다. 이에 따라 화학종 플럭스식은 대류현상을 제외하고 각각의 이온에 대해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_1 = -D_1 \nabla c_1 - z_1 \mu_1 F c_1 \nabla \Phi \quad (9)$$

$$N_2 = -D_2 \nabla c_2 - z_2 \mu_2 F c_2 \nabla \Phi \quad (10)$$

$$N_3 = -D_3 \nabla c_3 - z_3 \mu_3 F c_3 \nabla \Phi \quad (11)$$

$D_i$ 는 화학종의 확산계수를,  $\mu_i$ 는 화학종의 이동도를,  $F$ 는 패러데이 상수를,  $\nabla$ 는 작용하는 기전력을 나타낸다.

화학종의 이동도,  $\mu_i$ 는 Nernst-Einstein 관계식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu_i = \frac{D_i z_i F}{RT} \quad (12)$$

##### 3.2. 전극표면반응 kinetics

일반적으로 전극 표면 반응의 kinetics는 Butler - Volmer식으로 표현할 수 있는데, 이는 전극표면을 지나 는 전류는 전극의 전압과 표면 반응에 의존한다는 것을 나타낸다.

아연극에서 발생하는 표면반응은 식13과 같이 나타 낼 수 있다.

$$i_a = i_{a,0} \left[ \left( \frac{c_1(0,t)}{c_{1,ref}} \right)^3 \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_a\right) - \frac{c_2(0,t)}{c_{2,ref}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha_a) n F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (13)$$

$c_{1,ref}$ ,  $c_{2,ref}$ 는 OH<sup>-</sup>, Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 기준농도이며,  $\alpha_a$ 는 전달상수를 나타낸다.  $n$ 은 화학양론적 전자수이며,  $\eta$ 는 활성화손실전압을 나타낸다.

아연극 활성화손실전압( $\eta_a$ )은 식14와 같이 나타낼

수 있으며,  $E_{eq}$ 는 아연/공기전지의 평형전압,  $V_{cell}$ 은 인가하는 전압,  $\Phi_a$ 는 아연극의 전압이다.

$$\eta_a = E_{eq} - V_{cell} - \Phi_a \quad (14)$$

공기극은 표면반응은 식15와 같이 Tafel식을 이용하여 나타내었다.

$$i_c = a\eta_c + b \quad (15)$$

$$\eta_c = -\Phi_c \quad (16)$$

또한, 전류는 전극표면에서 수직방향으로 발생하는 화학종 플럭스와 식14와 같은 관계가 성립한다.

$$N_{i,nor} = -\frac{s_k}{\nu F} i \quad (14)$$

식15에 나타난 바와 같이,  $\nu$ 는 이동하는 전하의 개수이고,  $s_k$ 는 일반적인 화학반응식에서의 화학양론적 계수이다.

$$\sum_i s_k M_i^{\nu} \rightarrow \nu e^- \quad (15)$$

### 3.3. 경계조건

아연공기전지의 성능을 나타내는 I-V곡선은 정상상태해석을 수행하여 도출하였으며, 전지작동에 따른 농도변화는 시간에 변화에 따라 발생하는 현상이므로 과도상태해석을 수행하여 조사하였다.

#### 3.3.1. 정상상태해석(steady-state analysis)

전기장에 관한 경계조건으로는 전류조건 또는 전압조건을 부여할 수 있으며, 일정전압조건(potentiostat) 하에서 활성화손실을 포함한 전산해석을 위해서는 전류조건을 부여하여 계산하는데, 지배방정식의 전압이 종속변수로 전류조건을 직접 적용하는 것이 불가능하므로 Butler-Vomler식을 이용하여 전압에 관한 방정식으로 나타낼 수 있다. 이에 따라 아연극에서의 경계조건은 식 16과 같이 적용하며, 공기극에서는 식 17과 같다.

$$-n \bullet i = i_a \quad (16)$$

$$-n \bullet i = i_c \quad (17)$$

공기극의 OH-생성 반응은 충분히 빠르며, 6M의 KOH 전해질에서 포화된 상태이다

일반적으로 아연극 표면에서는 발생하는  $Zn(OH)_4^{2-}$ 의 포화농도( $c_{1,sat}$ )는 KOH 전해질에서 0.17 M이며 전

기화학적 반응이 일어나는 경우에는 0.47 M까지 증가한다. 이에 따라 전지의 전기화학적 반응이 정상상태에 도달하면 아연극 표면에서의 농도는 포화농도로 유지된다고 볼 수 있다.

따라서, 정상상태해석시 전극표면의 농도조건은 식 18~21과 같이 나타낼 수 있다.

아연극에서,

$$c_1 = c_{1,sat} \quad (18)$$

$$c_2 = c_{2,ref} \quad (19)$$

공기극에서,

$$c_1 = c_{1,ref} \quad (20)$$

$$c_2 = c_{2,ref} \quad (21)$$

#### 3.3.2 과도상태해석(transient-state analysis)

과도상태해석을 위한 전기장 경계조건은 정상상태 해석과 동일하게 적용하였다.

전극표면에서 각각의 화학종 농도에 대한 경계 조건은 Nernst-Plank식을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

전지작동 시, 아연극 표면에서  $Zn(OH)_4^{2-}$ 가 생성되고 OH<sup>-</sup>가 소모되므로, 이에 따른 각각 화학종에 대한 농도경계조건은 식16~18과 같이 표현이 가능하다.

$$-D_1 \nabla c_1 - z_1 \mu_1 F c_1 \nabla \Phi = \frac{1}{2F} i \quad (18)$$

$$-D_2 \nabla c_2 - z_2 \mu_2 F c_2 \nabla \Phi = -\frac{2}{2F} i \quad (19)$$

$$-D_3 \nabla c_3 - z_3 \mu_3 F c_3 \nabla \Phi = 0 \quad (20)$$

공기극의 경우, 식2의 반응을 통해 OH<sup>-</sup>가 생성되므로 플럭스 조건을 적용하여야 한다. 하지만 전산해석에 적용한 KOH 전해질 농도는 6M로써 OH<sup>-</sup>가 포화되어 있는 상태이며, 공기극의 OH<sup>-</sup>생성 반응이 충분히 빠르므로 공기극 표면에서는 초기 농도 조건 6M을 유지한다고 볼 수 있다. 따라서 OH<sup>-</sup> 농도조건은 식19와 같이 일정농도조건을 적용하였다. 공기극 표면에서  $Zn(OH)_4^{2-}$ 와 K<sup>+</sup>는 생성되거나 소모되는 현상이 발생하지 않으면 플럭스는 0이 되며, 이는 식20과 21에서 확인할 수 있다.

$$c_2 = c_{2,ref} \quad (21)$$

$$-D_1 \nabla c_1 - z_1 \mu_1 F c_1 \nabla \Phi = 0 \tag{22}$$

$$-D_3 \nabla c_3 - z_3 \mu_3 F c_3 \nabla \Phi = 0 \tag{23}$$

아연극과 공기극을 제외한 나머지 경계면은 전기적으로 절연이며 농도구배는 0이 된다.

$$\frac{\partial}{\partial n} \Phi(x, 0) = \frac{\partial}{\partial n} \Phi(x, H) = 0 \tag{24}$$

$$\frac{\partial}{\partial n} c_i(x, 0) = \frac{\partial}{\partial n} c_i(x, H) = 0 \tag{25}$$

**3.3. 해석모델 및 해석방법**

해석모델은 아연공기전지 실험모델과 동일한 크기로 그림 3(a)와 같이 모델링 하였다. 아연극과 공기극 사이의 거리는 0.02 m, 전지높이는 0.2m며 아연극과 공기극 사이에는 KOH 전해질이 채워져 있다. 전지반응은 깊이 방향(z방향)에 따른 영향이 미미하다고 판단되어 해석시간과 비용을 절감할 수 있는 2차원 해석을 수행하였다. 해석격자는 7200(60 × 120)개로 전지 성능에 직접적인 영향을 미치는 전극표면에는 보다 많은 격자가 분포하게 하였다.

전산해석은 전기화학현상 및 다중물리현상 해석에 강점을 가진 COMSOL Multiphysics를 이용하여 수행하였다. 정상상태 해석을 통하여 아연공기전지의 I-V 성능곡선을 도출하였으며, 비정상상태해석을 통하여

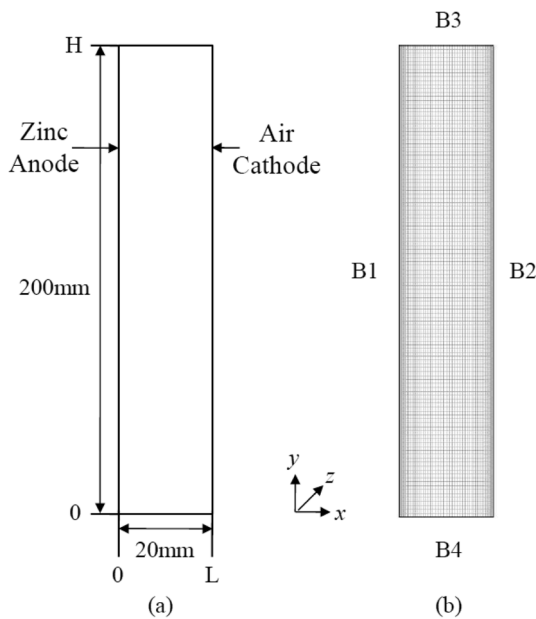


Fig. 3. Numerical model and meshing.

**Table 1. Input parameters**

input parameter	input value
$c_{1,ref}$	20[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_{1,sat}$	470[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_{2,ref}$	6000[mol/m <sup>3</sup> ]
$D_1$	6.00*1e-10 [m <sup>2</sup> /s]
$D_2$	2.19*1e-9 [m <sup>2</sup> /s]
$D_3$	2.19*1e-9 [m <sup>2</sup> /s]
F	96500[C/mol]
$i_{a,0}$	20[A/m <sup>2</sup> ]
R	8.314[J/mol/K]
T	298[K]
$z_1$	-2
$z_2$	-1
$a_a$	1.5

전해질 내부의 이온분포 및 ZnOH<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 발생 경향을 조사하였다.

**4. 전산해석결과**

**4.1. 아연공기전지의 성능 예측 결과**

실험결과와 전산해석결과 비교를 통하여 아연공기전지의 성능을 평가하고 전산해석모델의 타당성을 검증하였다.

Fig. 4는 실험결과와 전산해석결과로 부터 도출한 I-V곡선과 전력밀도곡선을 나타낸 것이다. 제작된 전지로부터 I-V를 도출하기 위하여 단위셀에 0.01 mA/cm<sup>2</sup>에서 100 mA/cm<sup>2</sup>까지의 전류밀도를 인가하였으며, 반응시작 후 약 10분간의 전압변화를 측정, 평균하여 작동전압을 결정하였다. 개방회로전압은 1.29 V이며, 100 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도조건에서 전압은 0.63 V로, 이때 63 mW/cm<sup>2</sup>의 최대전력밀도를 나타냈다. 이 결과

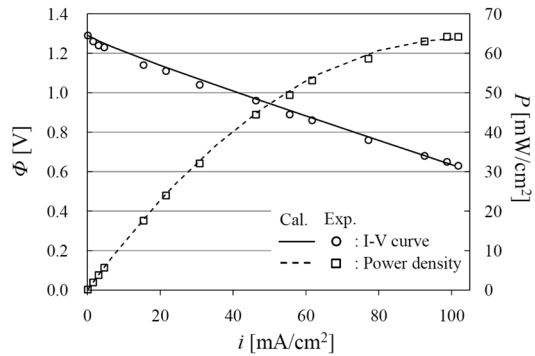


Fig. 4. I-V curve and power density curve.

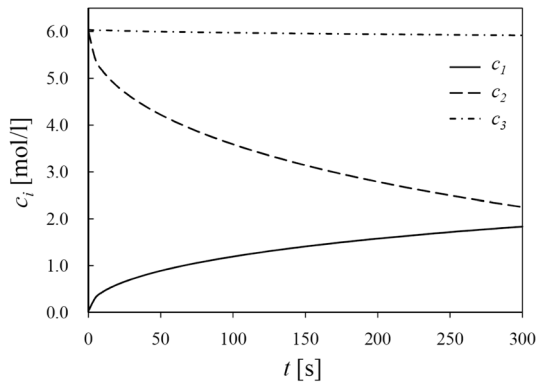


Fig. 5. Time-dependent concentration variation at the zinc surface [6 M KOH electrolyte,  $V_{cell} = 1.04$  V,  $x = 0$ ,  $y = 100$  mm].

로부터 본 연구에 적용한 해석모델 및 경계조건이 타당함을 확인할 수 있었다.

#### 4.2. 농도분포

Fig. 5는 시간 흐름에 따라 아연극 표면에서의 각 이온 농도를 나타내는 그래프이다. 일정전압조건 (chronopotentiometry) 하에서 약 300초 동안 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>의 농도분포를 조사하였다. 식1에 따라 반응이 진행될수록 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 감소하며, OH<sup>-</sup>농도는 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 인가하는 전압 변화에 따른 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>의 농도변화를 나타낸 그래프이다. 전지전압( $V_{cell}$ )이 0.63 V~1.29 V까지 변화함에 따라 약 100초간의 아연극 표면의 농도변화를 조사하였다. 인가하는 전압이 1.04 V인 경우, 아연극 표면의 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 화학적 용해도 한계인 0.14M을 약 3초 후에 초과하

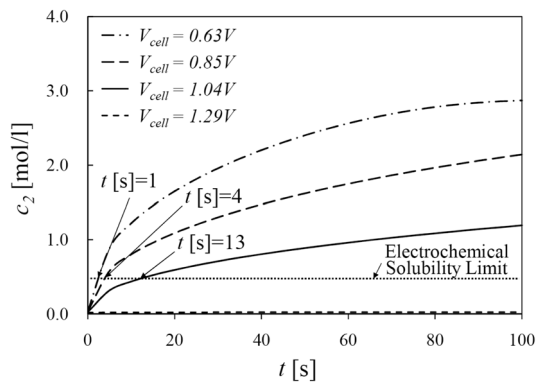
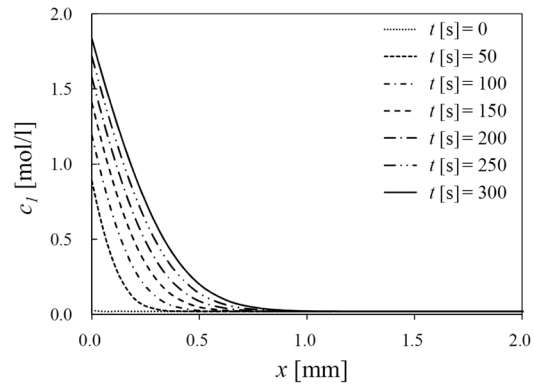
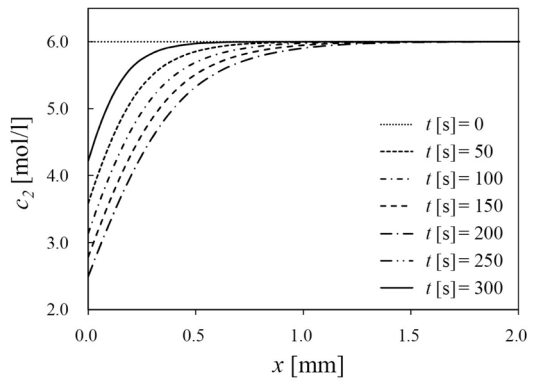


Fig. 6. Concentration variation of Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> with cell voltage( $V_{cell}$ ) at the zinc surface.

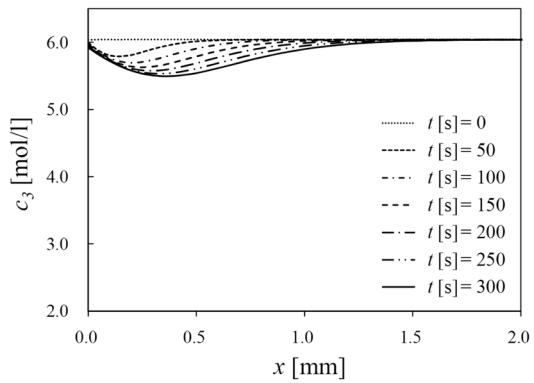
며, 전기화학적 용해도 한계인 0.47M까지 도달하는데는 약 13초 정도가 소요된다. 인가하는 전압이 1.04V보다 낮은 0.63V와 0.85V의 경우, 전기화학적 용해도 한계에 도달하는 시간이 각각 1초, 4초이며, 이는 전



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Concentration variation from the zinc surface ( $x = 0$ ): (a) Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (b) OH<sup>-</sup>, (c) K<sup>+</sup> [6 M KOH electrolyte,  $V_{cell} = 1.04$  V,  $y = 100$  mm].

압 감소에 따라 발생하는 전류가 증가하므로 용해도 한계에 도달하는 시간은 더욱 빨라진다는 것을 확인할 수 있다.

그러나, 현재 적용된 전산해석모델은 식4에 나타난 바와 같이 용해-침전반응이 고려되지 않은 모델이므로 계산된  $Zn(OH)_4^{2-}$  농도는 용해도 한계를 초과하여도 계속해서 증가하는 양상을 보인다.

Fig. 7은 아연극 표면에서 x방향으로 2 mm까지의 각 이온의 농도 분포를 나타낸 그래프이다. Fig. 7a는  $Zn(OH)_4^{2-}$ 의 농도를, Fig. 7b는  $OH^-$ 의 농도를, Fig. 7c는  $K^+$ 의 농도를 나타낸다.

시간이 흐름에 따라 농도차에 의한 확산현상에 의해  $Zn(OH)_4^{2-}$ 가 아연극에서 공기극으로 이동하는 현상을 Fig. 7a에서 확인할 수 있다. Fig. 7b는 반응식2와 같이 아연극에서  $OH^-$ 가 시간의 흐름에 따라 점점 소모되는 현상을 보여주고 있다. Fig. 7c를 보면 아연극 표면 근처( $x=0\sim 1$  mm)에서  $K^+$  농도가 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는  $Zn(OH)_4^{2-}$ 와  $OH^-$ 의 농도 변화를 식7의 전기적 중성조건에 따라 보상하기 위한 거동으로 해석된다.<sup>11-12)</sup>

## 5. 결 론

성능평가실험을 통하여 아연공기전지의 개념을 검증할 수 있었으며, 현재 개발된 상용 공기극을 기준으로 약  $63 \text{ mW/cm}^2$ 의 최대출력이 발생한다는 결과를 통해 현재의 기술 수준을 가늠할 수 있었다.

아연/공기전지 성능평가 실험결과와 정상상태 전산 해석 결과와의 비교/분석을 통하여 본 논문에서 제안한 해석모델의 타당성을 평가하였다.

농도차이에 의한 이온확산현상과 전압차이에 의한 이온이동현상은 Nernst-Planck식을 적용하였으며 I-V 성능곡선의 경우, 정상상태 전산해석을 이용한 결과가 실험결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 과도상태해석을 통하여 전해질 내의  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $K^+$ 의 이온 농도 분포를 계산하였다. 전지반응이 진행됨에 따라 아연극 표면에서 농도차이에 의한 확산층이 생성되며, 이는 이전 연구결과와 잘 일치하는 것이다. 특히, 아연극 부동태화 현상에 큰 영향을 미치는  $Zn(OH)_4^{2-}$ 의 아연극 표면에서의 농도는 최고성능을 나타내는 운전전압 0.63 V에서 약 1초 만에 포화농도에 도달하였으며, 일반적인 운전조건인 1.04 V에서는 약 13초 만에 포화농도에 도달하는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 아연극 부동태화의 원인인 식4의

$ZnO$  발생 현상이 고려되지 않았기 때문에 향후 연구에서는 이를 포함한 과도상태 전지성능예측이 필요할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. K. D. Hong, 'Gravity Field Effects on Zinc Anode Discharge in Alkaline Media', *J. Electrochem. Soc.*, **108**, pp. 909 (1961).
2. J. O'M. Bockris, Z. Nagy, and A. Damjanovic, 'On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions', *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **119**, PP. 285 (1972).
3. Ming-Biann Liu, G. M. Cook, and N. P. Yao, 'Passivation of Zinc Anodes in KOH Electrolytes', *J. Electrochem. Soc.*, **12**, 1663 (1981).
4. Mark J. Isaacson, Frank R. McLarnon, and Elton J. Cairns, 'Current Density and  $ZnO$  Precipitation-Dissolution Distributions in Zn-ZnO Porous Electrodes and Their Effect on Material Redistribution: A Two-Dimensional Mathematical Model', *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2014 (1990).
5. Jeffrey K. Weaver, Frank R. McLarnon, and Elton J. Cairns, 'Experimental and Theoretical Study of Concentration Distributions in a Model Pore Electrode', *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2014 (1991).
6. Jeffrey K. Weaver, Frank R. McLarnon, and Elton J. Cairns, 1991, "Experimental and Theoretical Study of Concentration Distributions in a Model Pore Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2572 (1991).
7. M. Farnsworth, C. H. Kline, and J. G. Noltes, 'Zinc Chemicals', *Zinc Development Association*, London., (1973).
8. T. P. Dirkse, in 'Zinc-Silver Oxides Batteries', A Fleischer and J.Lander, Editors, pp.1, *Electrochemical Society Inc.*, Princeton, NJ., (1971).
9. J. McBeen and E. J. Cairns, in 'Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering', H Gerischer and C. W. Tobias, Editor, pp.273, *John Wiley & Sons, New York.*, (1978).
10. R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk, and S. J. Thorpe, 'A Review of Specific Conductivities of Potassium Hydroxide Solutions for Various Concentrations and Temperatures', *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 359-364 (2007).
11. Cecilia Y. Mak and Huk Y. Cheh, 'Migration Considerations in Chronopotentiometric Analysis', *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2662 (1988).
12. Alan K. Hauser and John Newman, 'Potential and Concentration Variations of a Reacting, Supporting Electrolyte', *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3319 (1989).