

## 아연-공기 전지용 전해질의 Gelling Agent 분자량에 따른 자가 방전 억제 효과

박정은 · 조용남<sup>†</sup>

한라대학교 공과대학 신소재화학공학과

### Effect of Gelling Agent Molecular Weight on Self-Discharge Behavior for Zinc-Air Batteries

Jeong Eun Park and Yong Nam Jo<sup>†</sup>

Department of Advanced Material & Chemical Engineering, College of Engineering,  
Halla university, 28 Halladae-gil, Wonju-si, Gangwon-do, Republic of Korea

(Received November 8, 2019 : Revised November 29, 2019 : Accepted November 29, 2019)

**Abstract** A zinc-air battery is one of most promising advanced batteries due to its high specific energy density, low cost, and environmental friendliness. However, zinc anodes in zinc-air batteries lead to several issues including self-discharge, corrosion reaction, and hydrogen evolution reaction (HER). In this paper, viscosity of electrolyte has been controlled to suppress the corrosion reaction, HER, and self-discharge behavior. Various viscosity average molecular weights of poly(acrylic acid) (PAA) are adopted to prepare the electrolyte. The evaporation of electrolytes is proportional to the increase in molecular weight. In addition, enhanced self-discharge behavior is obtained when the gelling agent with high molecular weight is used. In addition, the zinc-air cell assembled with lower viscosity average molecular weight of PAA ( $M_v \sim 450,000$ ) delivers 510.85 mAh/g and 489.30 mAh/g of discharge capacity without storage and with 6 hr storage, respectively. Also, highest capacity retention (95.78 %) is obtained among studied materials.

**Key words** zinc-air battery, self-discharge, electrolyte, gelling agent, molecular weight.

## 1. 서 론

화석 연료의 사용에 따른 환경오염과 지구 온난화에 대한 우려가 커지면서 신재생에너지에 대한 관심이 증가하고 있으며, 이러한 전력의 공급 측면에서 안전하고 효율적인 에너지 저장 시스템의 기술 개발은 무엇보다 중요해지고 있다.<sup>1-3)</sup>

현재 상용화되어 있는 리튬이온 전지는 높은 출력과 우수한 충·방전 성능 등의 장점을 가지고 있는 반면, 제조 단가가 비싸고, 독성 및 안전성의 문제를 일으킬 수 있는 유기 용매를 사용한다는 단점을 가지고 있다.<sup>4,6)</sup>

이러한 리튬이온 전지의 대안으로 다양한 차세대 전지

중 금속-공기 전지가 많은 관심을 받고 있다. 금속-공기 전지는 철, 아연, 리튬, 알루미늄, 마그네슘과 같은 금속을 음극으로 사용하고 양극으로는 공기 중의 산소를 이용하는 전지 시스템이다. 양극활물질을 전지 내부에 저장할 필요가 없기 때문에 경량화가 가능하며 다른 전지들에 비해 높은 에너지 밀도를 구현한다.<sup>7)</sup>

철-공기 전지는 방전 전압과 에너지 밀도가 상대적으로 낮고, 마그네슘-공기 전지와 알루미늄-공기 전지는 비가역성이 높아 초기 개발 단계에 머물러 있으며 리튬과 아연을 음극으로 하는 금속-공기 전지에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다.<sup>8)</sup> 그러나 리튬-공기 전지 또한 안정성 및 이온전도도를 고려하여 유기계 전해질을 사용해

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : yongnam.jo@halla.ac.kr (Y. N. Jo, Halla Univ.)

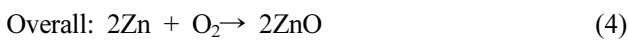
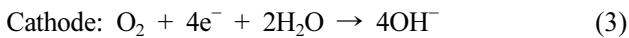
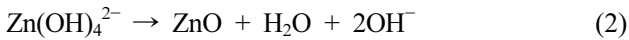
© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

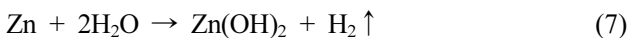
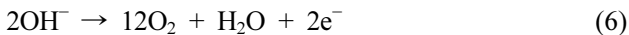
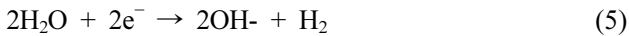
야 한다는 한계점이 존재한다.<sup>9-11)</sup>

반면 아연-공기 전지는 수계 전해질을 사용하므로 안전성 면에서 뛰어나며, 기존의 리튬이온 전지, 니켈카드뮴 전지에 비해 에너지 밀도(이론 용량 약 820 Ah/Kg)가 매우 높다. 아연 분말의 사용으로 인해 CO<sub>2</sub>를 전혀 배출하지 않는 무공해 전지이며,<sup>12)</sup> 아연은 매장량이 풍부하고 방전 반응 후 생성된 산화아연을 환원시켜 다시 사용할 수 있는 이점도 있다. 더불어, 대기 중의 산소가 일정하게 양극의 기공을 통해 공급되므로 음극의 아연 입자가 전부 산화아연으로 산화되기까지 평탄한 방전 전압을 유지한다는 장점 등으로 인해 기존의 전지 시스템을 대체할 차세대 전지로 주목받고 있다.<sup>13)</sup>

아연 공기 전지의 방전 반응식을 식 (1-4)에 나타냈다.



그러나 수계 전해질을 사용하는 특성 상, 충전 과정 중 식 (5-6)와 같은 전해질의 전기분해 반응과, 식 (7)에 나타난 아연의 부식에 의한 수소 발생 반응 또한 일어난다.



아연의 부식에 의한 수소 발생 반응은 전지의 자가 방전을 유발하며, 전해질의 증발은 전해질의 고갈을 야기한다. 이는 전지의 수명을 단축시키는 원인이 되며, 전해질의 점도를 높여 전지의 내부저항을 증가시키는 등의 부정적인 영향을 미치므로, 이러한 영향을 줄이고자 전해질 내에 gelling agent를 첨가하여 gel상태의 전해질을 만드는 방법이 활용되고 있다.<sup>14)</sup>

일반적으로 전해질의 농도가 높을수록 이온 전도도가 높아지나, 농도가 너무 높아지게 되면 점도도 함께 증가하여, OH<sup>-</sup>이온의 움직임을 방해한다. 여기서 OH<sup>-</sup>이온의 움직임을 방해하는 주된 요인은 점도이므로, 전해질의 gelling agent의 분자량에 따른 점도 변화가 아연의 부식 반응 및 자가 방전에 미치는 영향을 측정하고자 한다.<sup>15,16)</sup>

본 연구에서는 세 종류의 분자량이 다른 gelling agent를 사용한 gel 상태의 전해질을 적용한 전지를 제작하였다. 각 전지의 방전 용량을 6시간 방치한 뒤의 방전 용량과 비교함으로써 gelling agent의 분자량에 따른 아연-공기 전지의 자가 방전 정도를 비교 분석하였다. 또한 각 전해질의 점도를 측정하여, 아연-공기 전

지의 장점인 고 에너지 밀도, 평탄한 방전 전압을 낼 수 있는 최적화된 분자량의 gelling agent에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 전해질 제조

증류수 100 mL로 7.0 M의 potassium hydroxide (KOH, 85.0%, Daejung Chemicals)를 만들었다. gelling agent인 poly(acrylic acid)(PAA, Mv = ~450,000, Mv = ~1,250,000, Mv = ~3,000,000, Sigma-aldrich Co.)를 1 wt% 첨가하여 세 종류의 분자량이 다른 gelling agent로 gel화 한 전해질을 각각 제조하였다.

### 2.2 전지의 조립

테플론 소재의 bottom cover 위에 음극 집전체로 니켈 메쉬(Ni mesh)를 적층하고, electrode container에 아연(zinc, powder, 99.0%, Daejung Chemicals) 0.7 g과 전해질 0.65 mL를 섞은 슬러리를 채워주었다. 그 후에, 분리막(Celgard 3401)을 적층하고, 공기 양극(air cathode, ADE-75, MEET), 산소가 통하는 air hole이 있는 top

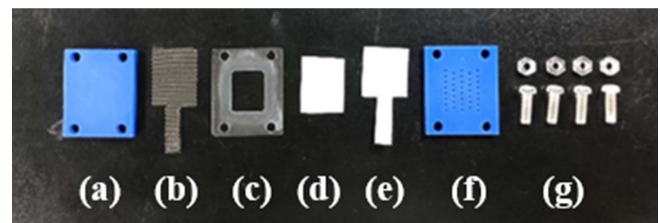


Fig. 1. (a) Bottom cover (b) Ni current collector (c) Electrode container (d) Separator (e) Air cathode (f) Top cover (g) Bolt & Nut.

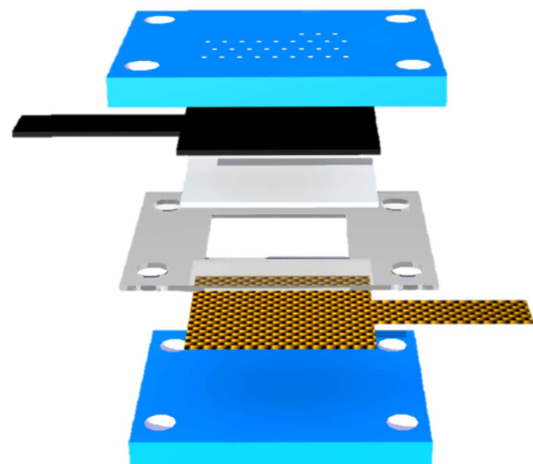


Fig. 2. Assembly schematic of the cell.

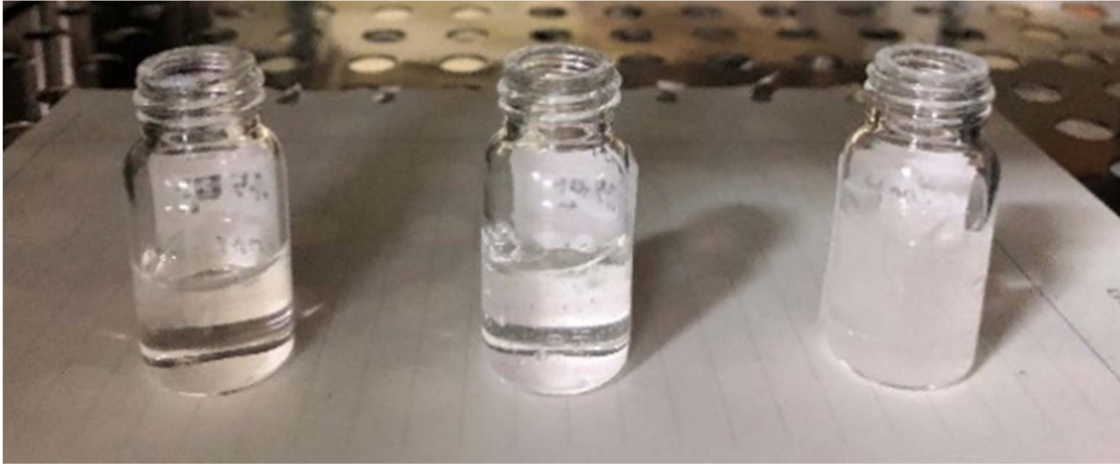


Fig. 3. Weight change measurement.

cover를 덮고 볼트와 너트를 조여 셀을 조립하였다. 전체 셀의 사진과 조립 순서 모식도를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타냈다.

## 2.3 측정 및 분석

### 2.3.1 방전 용량 측정

전지의 방전 용량은 전기화학 분석기(IVIUM Vertex, HS Technologies)를 사용해 측정하였다. 200 mA의 정전류로 0.2 V의 전압까지 방전시켜 용량 및 평균 방전 전압을 측정하였다. 세 가지 다른 분자량을 갖는 전해질을 사용하여 각 전해질 당 두 세트의 전지를 조립한 후, 하나는 storage 없이 방전, 다른 하나는 상온에서 6 시간의 storage 후 방전시켜 시간이 흐른 후 줄어든 방전 용량을 상호 비교 분석하였다.

### 2.3.2 무게 변화 측정

수계 전해질의 특징인 물의 증발 현상이 전지의 자가 방전에 미치는 영향을 확인하기 위하여 각기 다른 분자량의 gelling agent를 사용한 전해질의 시간에 따른 무게변화량을 측정하였다. 시약 계량용 정밀 저울(HR-250A, A&D Weighing)을 이용하였고, 25 °C로 설정된 항온기에 5 g 전해질을 투입한 바이알의 뚜껑을 열어 Fig. 3과 같이 방치하였다. 이 후, 30분 간격으로 바이알의 무게를 측정하여 시간 당 증발량을 조사하였다.

### 2.3.3 점도 측정

세 종류의 분자량의 gelling agent를 첨가하여 만든 세 종류의 전해질의 점도를 분석하였다. 점탄성 측정은 크게 동적 점탄성 측정(시간에 따라 변화하는 변형 또는 응력을 주고, 그것으로 인해 발생하는 응력 또는 변형을 측정하는 것)과 정적 점탄성 측정(온도의 함수로 점

탄성을 측정하는 것)으로 나뉜다. 본 연구에서는 회전형 레오미터(ARES-G2, TA instrument Ltd)의 회전 진동을 이용한 동적 점탄성 측정에 의해 복합전단점도(complex viscosity,  $\eta^*$ )을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 방전 용량 측정 결과

Fig. 4에 각각 분자량  $M_v = \sim 450,000$ ,  $M_v = \sim 1,250,000$ ,  $M_v = \sim 3,000,000$ 의 gelling agent를 사용한 전해질이 적용된 아연-공기 전지의 방전 용량을 나타냈다. 각각의 경우 전지의 조립 직후 방전 용량을 측정한 결과와, 6시간 storage 후에 방전 용량을 측정한 결과를 함께 그래프에 나타냈다. 세 종류(각각 450,000, 1,250,000, 3,000,000으로 표기)의 전해질을 각각 사용한 전지 모두 조립 직후 방전 용량을 측정했을 때에 비해 6시간 storage 후에 방전 용량을 측정했을 때 자가 방전에 의한 용량감소가 발생했음을 알 수 있다. Table 1에 각각의 storage 전/후의 용량과 6시간 동안의 자가 방전 후 용량 보존율을 나타냈다. 450,000은 조립 직후에 측정했을 때 510.85 mAh/g으로, 시도된 물질 중 가장 높은 용량을 나타냈다. 6시간 storage 후 측정된 결과는 489.30 mAh/g으로 95.78%의 용량이 보존되었으며, 이 또한 세 종류의 전해질이 각각 적용된 전지 중 가장 높은 값으로 나타났다. 용량 보존율이 가장 작은 것은 3,000,000으로, 조립 직후 503.59 mAh/g, 6시간 storage 후 459.76 mAh/g으로 용량 보존율은 91.3%이었다. 자가 방전율은 450,000, 1,250,000, 3,000,000이 각각 4.22%, 7.99%, 8.7%으로, 전해질에 첨가한 gelling agent의 분자량이 작을수록 자가 방전이 효과적으로 억제되는 것을 확인하였다.

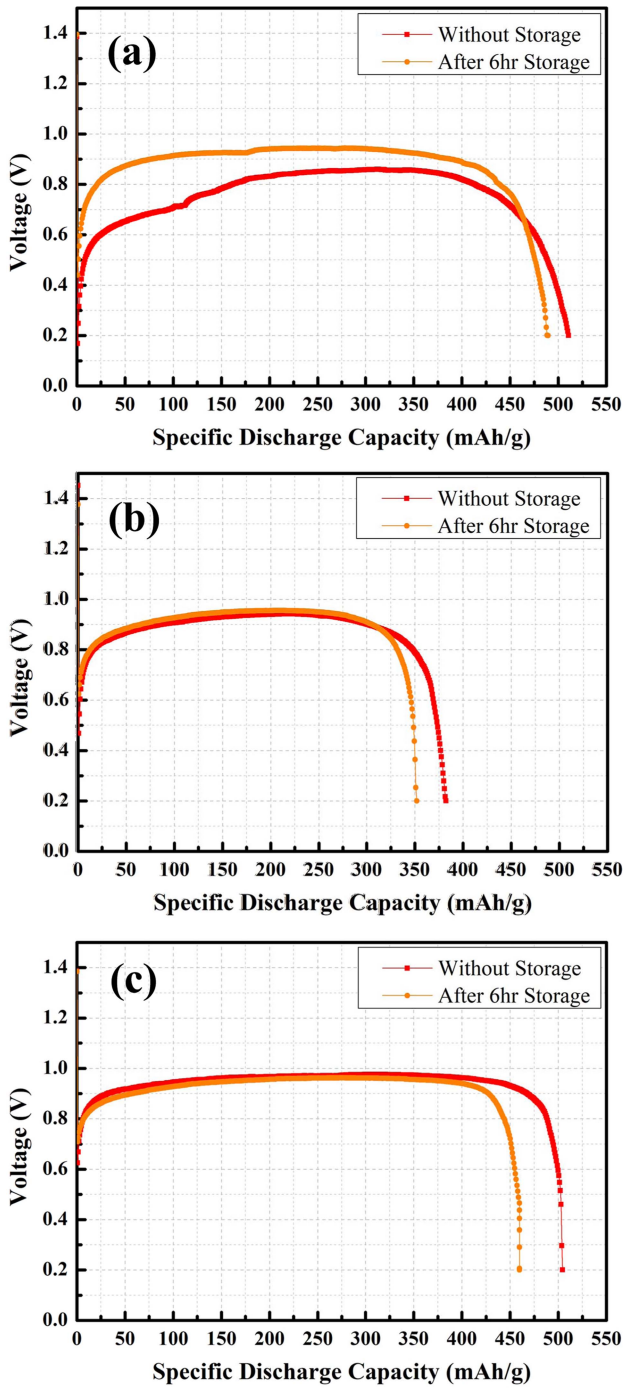


Fig. 4. Specific discharge capacity behaviors with 200 mA of current, (a)  $M_v = 450,000$ , (b)  $M_v = 1,250,000$ , (c)  $M_v = 3,000,000$ .

3.2 무게 변화 측정 결과

무게 변화 측정 결과를 Table 2와 Fig. 5에 나타냈다. 30분 간격으로 총 7시간 동안 전해질의 증발량을 측정 한 결과, 7시간동안의 총 증발량은 450,000은 0.0146 g, 1,250,000은 0.0149 g, 3,000,000은 0.0169 g으로 분자량이 큰 gelling agent를 사용할수록, 증발량이 많음을 확

Table 1. Specific discharge capacity and capacity retention before and after 6 h storage.

$M_v$ of gelling agent	Specific discharge capacity (mAh/g)		Capacity retention (%)
	Without storage	After 6 h storage	
450,000	510.85	489.30	95.78
1,250,000	382.36	351.80	92.01
3,000,000	503.59	459.76	91.30

Table 2. Weight change measured at 30minute intervals for 7 h.

	450,000	1,250,000	3,000,000
0 h	5g	5g	5g
0.5 h	4.997g	4.998g	4.9982g
1 h	4.9943g	4.9961g	4.9962g
1.5 h	4.9939g	4.9954g	4.9949g
2 h	4.9933g	4.9944g	4.9943g
2.5 h	4.9925g	4.9935g	4.9926g
3 h	4.9917g	4.9926g	4.9921g
3.5 h	4.9911g	4.9916g	4.9911g
4 h	4.9905g	4.9903g	4.9898g
4.5 h	4.9893g	4.9897g	4.9884g
5 h	4.9886g	4.9888g	4.9876g
5.5 h	4.9879g	4.988g	4.986g
6 h	4.9874g	4.9871g	4.9852g
6.5 h	4.9864g	4.9864g	4.9845g
7 h	4.9854g	4.9851g	4.9831g
Total	-0.0146g	-0.0149g	-0.0169g

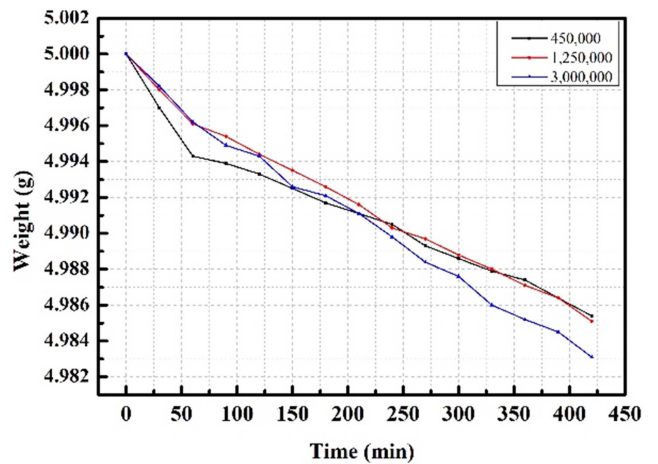


Fig. 5. Weight change of attempted electrolytes at 25 °C.

인했다. 일반적으로 점도가 높은 수용액일수록 증발이 느린 반면, gelling agent에 의해 gel화된 전해질의 경우 점도가 높을수록 증발량이 많아 시간 당 무게 변화량이 많았다. 더불어 낮은 분자량의 gelling agent의 낮은 증발량으로 인해 비교적 우수한 전기화학적 방전용량을

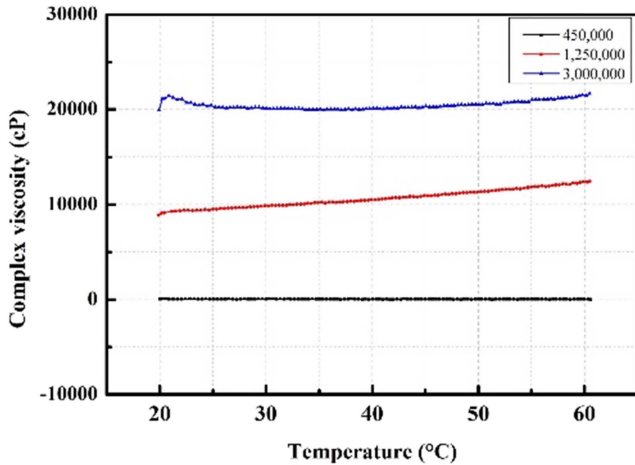


Fig. 6. The viscosity of attempted electrolytes.

Table 3. The complex viscosity at 20 °C, 40 °C, 60 °C of each electrolyte.

	450,000	1,250,000	3,000,000
20 °C	57.54	8,865	19,954.4
40 °C	26.27	10,455	20,072.90
60 °C	51.38	12,304	21,535.70

나타냄과 동시에 용량 보존율도 높게 나타남을 확인하였다.

### 3.3 점도 측정 결과

분자량 450,000, 1,250,000, 3,000,000을 사용한 전해질 각각의 복합전단점도(complex viscosity, cP)를 Fig. 6에 나타냈다. 450,000의 경우 뉴턴성 액체와 비슷한 점도를 나타내며 회전형 레오미터 분석 결과 점도가 매우 낮은 것으로 측정되었다. 1,250,000은 20~60 °C의 온도 범위에서 약 8,800~12,000의 점도를 나타냈으며, 3,000,000은 같은 온도범위에서 19,900~21,000의 점도를 나타낸다. 세 종류의 전해질의 20, 40, 60 °C에서 점도 값을 Table 3에 나타냈다. 점도 측정 결과에서 분자량 450,000의 gelling agent를 사용한 전해질을 제외하고, 분자량 1,250,000과 3,000,000의 gelling agent를 사용한 전해질의 경우 일반적인 고분자의 용융 상태와는 다르게 온도가 증가할수록 점도가 증가하는 경향을 나타냈다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 아연-공기 전지용 전해질에 첨가하는 gelling agent의 분자량을 변화시켜 아연-공기 전지의 자가 방전 거동 개선에 가장 효과적인 분자량의 gelling

agent를 결정하고자 하였다. 세 종류의 분자량(450,000, 1,250,000, 3,000,000)을 가지는 gelling agent를 사용한 전해질을 각각 적용하여 조립한 아연-공기 전지의 6시간 동안의 자가 방전 용량을 비교하였다. 또한 각 전해질의 점도 측정, 전해질의 시간 당 증발량 측정 등의 실험을 진행하여 아연-공기 전지의 자가 방전을 가장 효과적으로 억제하는 gelling agent를 결정하였다. 무게 변화 측정 실험과 점도 측정 결과에 의하면, 아연-공기 전지용 전해질에 사용되는 gelling agent인 PAA는 일반 고분자와 다르게 온도와 점도가 비례한다. 또한 점도가 클수록 전해질의 증발량이 많았다. 분자량 450,000인 gelling agent를 사용했을 때 510.85 mAh/g의 가장 높은 방전 용량을 보이며, 자가 방전율도 4.22 %로 가장 작았다. 분자량 1,250,000인 gelling agent를 사용한 전지는 92.01 %의 용량 유지율을 나타냈지만 조립 직후와 6시간 storage 후의 방전 비용량이 다른 물질들에 비해 낮은 값을 보였다. 이는 아연-공기 전지의 장점인 고 용량의 조건에 만족할 만한 값이 되지 못하다고 사료된다. 분자량 3,000,000인 gelling agent가 사용된 전지의 조립 직후 방전 용량은 450,000인 gelling agent가 사용된 전지만큼의 높은 용량을 나타냈으나, 6시간 storage 후의 자가 방전율이 가장 높았다. 따라서 분자량 450,000인 gelling agent를 첨가한 전해질의 증발량이 가장 적으므로, 전해질의 증발에 의한 자가 방전을 억제하는 효과가 가장 우수함을 확인하였다.

## Acknowledgment

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (No. 2019R1G1A1007782).

## References

1. D. R. Chang, E. Y. Jeong and H. S. Kim, Korean J. Mater. Res., **17**, 278 (2007).
2. E. J. Lee, S. H. Kwon, P. R. Choi, J. C. Jung and M. S. Kim, Korean J. Mater. Res., **24**, 285 (2014).
3. D. W. Kim and H. Y. Jung, Korean J. Mater. Res., **29**, 121 (2019).
4. J. I. Moon, H. C. Cho and J. H. Song, Korean J. Mater. Res., **22**, 346 (2012).
5. D. Y. Lee, J. W. Lee, G. H. An, D. H. Riu and H. J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **26**, 258 (2016).
6. S. H. Ji, W. T. Jo, H. H. Kim and H. J. Kim, Korean J. Mater. Res., **28**, 337 (2018).
7. V. Caramia and B. Bozzini, Mater. Renew. Sustain. Energ., **3**, 28 (2014).

8. A. R. Mainar, J. Energy Storage, **15**, 304 (2018).
9. B.T. Hang and D.H. Thang, J. Electroanal. Chem., **762**, 59 (2016).
10. A. Inoishi, Y. W. Ju, S. Ida and T. Ishihara, Chem. Comm., **49**, 4691 (2013).
11. V. Kapali, S. V. Iyer, V. Balaramachandran, K. B. Sarangapani, M. Ganesan, M. A. Kulandainathan and A. S. Mideen, J. Power Sources, **39**, 263 (1992).
12. D. W. Kim and H. Y. Jung, Korean J. Mater. Res., **28**, 43 (2018).
13. Y. N. Jo, S. H. Kang, K. Prasanna, S. W. Eom and C. W. Lee, Appl. Surf. Sci., **422**, 406 (2017).
14. Y. Li and H. Dai, Chem. Soc. Rev., **43**, 5257 (2014).
15. D. Linden and T. B. Reddy, Handbook of Batteries, 3rd ed., p. 1454, McGraw-Hill Companies Inc., New York, (2001).
16. L. Z. Vorkapic, D. M. Drazic and A. R. Despic, J. Electrochem. Soc., **121**, 1385 (1974).

#### <저자소개>

##### 박정은

한라대학교 신소재화학공학과 학생

##### 조용남

한라대학교 신소재화학공학과 교수