

온도조건에 따른 아연-공기 전지의 전기화학적 특성

이주광 · 조용남[†]

한라대학교 신소재화학공학과

Effect of Temperature Conditions on Electrochemical Properties for Zinc-Air Batteries

Ju Kwang Lee and Yong Nam Jo[†]

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

(Received November 5, 2020 : Revised November 16, 2020 : Accepted November 16, 2020)

Abstract A zinc-air battery consists of a zinc anode, an air cathode, an electrolyte, and a separator. The active material of the positive electrode is oxygen contained in the ambient air. Therefore, zinc-air batteries have an open cell configuration. The external condition is one of the main factors for zinc-air batteries. One of the most important external conditions is temperature. To confirm the effect of temperature on the electrochemical properties of zinc-air batteries, we perform various analyses under different temperatures. Under 60 °C condition, the zinc-air cell shows an 84.98 % self-discharge rate. In addition, high corrosion rate and electrolyte evaporation rate are achieved at 60 °C. Among the cells stored at various temperature conditions, the cell stored at 50 °C delivers the highest discharge capacity; it also shows the highest self-discharge rate (65.33 %). On the other hand, the cell stored at 30 °C shows only 2.28 % self-discharge rate.

Key words zinc-air battery, temperature condition, self-discharge, corrosion, hydrogen evolution reaction.

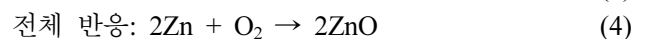
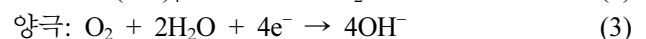
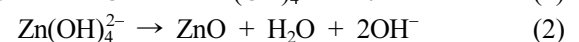
1. 서 론

기술이 발전함에 따라 각종 전자기기가 소형화 되고 고성능을 요구하고 있으며 이에 따라 소형화, 고용량화 등의 기능을 가지는 이차 전지의 수요가 증가하고 있다. 현재 이를 만족시키는 전지로 리튬이온 전지가 가장 널리 사용되고 있다.^{1,2)} 리튬이온 전지는 우수한 비용량을 가지고 뛰어난 충·방전 특성을 가지지만 환경에 유해한 물질을 사용하며 제조 단가가 비교적 높기 때문에 이를 대체하기 위한 차세대 전지 중 금속-공기 전지가 주목 받고 있다.^{3,4)}

금속-공기 전지는 양극으로 공기를 이용하기 때문에 전지의 크기를 소형화 할 수 있으며 같은 크기 내에서 다른 전지에 비하여 음극으로 사용하는 금속을 더 많이 저장할 수 있어 높은 용량을 가질 수 있다. 특히, 아연-공

기 전지는 리튬이온 전지보다 4배 더 높은 에너지 밀도를 가지고, 제조비용이 약 5배 저렴하다.⁵⁾ 또한, 화학적으로 안정성이 있으며 아연의 매장량이 풍부하고 환경 오염 물질이 배출되지 않는 무공해 전지라는 점에서 장점을 가지고 있다.^{3,6,7)}

아연-공기 전지는 방전 과정 중 양극과 음극에서 식 (1-4)의 반응이 일어난다.^{8,9)}



이와 같은 방전 반응이 일어나는 중에 아연은 수계 전해질과 반응을 하게 되는데, 식 (5)와 같은 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)을 수반한다.

[†]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.



식 (5)의 반응으로 인하여 발생한 수소는 자가 방전을 야기하며 전지의 수명에 치명적인 영향을 미친다.¹⁰⁾

아연-공기 전지는 앞서 언급한 장점들을 가지고 있으나, 수계 전해질을 이용하기 때문에 이와 음극 계면에서의 부식 반응 및 수소발생반응으로 인해 자가 방전이 더 빠르게 진행되는 문제점이 있다. 그리고 시간이 지날수록 전해질이 증발되어 전지의 수명이 단축된다. 또한 공기를 양극으로 이용하기 때문에 open cell 형태로 제작되어 외부 환경에 영향을 받으며 온도에 따른 거동의 변화가 존재할 가능성 높으며 다양한 환경에서 사용하기 어렵고 신뢰성이 떨어진다.¹¹⁻¹³⁾

온도에 대한 전기화학적 거동의 변화는 다른 종류의 전지에서도 일어난다. 리튬이온 전지는 충·방전 온도가 높을수록 내부 저항 값이 변동되고 이에 따른 전력량의 손실로 전지의 수명이 감소한다.¹⁴⁾ 태양전지의 경우에는 태양열을 받고 높은 상태에 있는 모듈의 온도가 감소할수록 출력이 증가하여 전지의 효율이 증가한다.¹⁵⁾ 고분자 전해질을 이용하는 연료 전지는 온도가 증가하면 반응물의 농도 손실로 인하여 전지의 효율이 감소한다.¹⁶⁾ 다양한 종류의 전지가 높은 온도조건에서 전지의 성능이 저하되었다. 그러나 아연-공기 전지의 온도에 대한 특성은 아직 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 아연-공기 전지를 상이한 온도 환경에 노출했을 때 나타나는 특징과 자가 방전 거동을 알아보기 위하여 다양한 조건에서 전기화학적 방전 거동에 대해 연구하였다. 더불어, 각각의 온도조건에서 자가방전율을 확인하기 위하여 셀을 조립한 후 일정한 시간 동안 저장한 뒤 방전 특성을 비교하였다. Tafel 분석을 통해 전해질 내에서 아연의 부식 정도를 분석하였으며 자가 방전에 큰 영향을 미치는 요소 중 하나인 수소 포집을 통해 HER 반응을 확인하였다. 마지막으로 온도에 따른 전해질의 증발 정도를 상호 비교하였다.

2. 실험

2.1 전해질 제조

실험을 진행하기 위한 전해질로 6 M의 KOH gel을 제조하였다. 100 mL의 증류수와 39.61 g의 KOH (KOH, 85.0 %, Daejung Chemical)를 혼합하여 6 M KOH 용액을 만들었다. 6 M KOH 용액 25.5 g과 PAA (poly acrylic acid, $m = 1,250,000$) 0.5 g을 stirring machine과 magnetic bar를 이용하여 교반 시켰다. Stirring machine을 300 rpm으로 1시간동안, 100 rpm으로 속도를 줄여 총 24시간동안 작동시킴으로 gel화 된 전해질을 제조하였다.

2.2 전지 조립

아연-공기 전지는 다음과 같이 조립하였다. Bottom cover 위에 nickel mesh와 electro container를 적층하고 그 위에 zinc powder (zinc powder, 99.0 %, Daejung Chemical) 0.6 g과 KOH gel 0.6 mL를 혼합하여 올려 주었다. 분리막(Celgard 6401)과 air cathode (ADE-75, MEET)를 올려주고, Top cover를 덮어 볼트와 너트를 이용하여 고정하였다. Top cover는 공기가 통할 있도록 hole이 존재한다. 조립한 cell의 측면을 Fig. 1에 나타냈다.

2.3 방전 용량 측정

온도가 방전 용량에 미치는 영향을 확인하기 위하여 cell을 특정한 온도에 저장 후 충방전기(WonATech, WBCS 3000L)를 사용하여 방전용량을 측정했다. 아연-공기 전지를 조립하여 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C의 건조기 내에서 1시간 저장 후에 전기화학분석기를 이용하여 측정하였다. 일정 온도 내에서 자가 방전의 정도를 측정하기 위해서 각각의 온도에서 6시간 동안 저장하여 방전 용량을 측정하여 이전의 측정 결과와 비교 분석하였다. 모든 cell은 건조기에 저장한 후에 1시간 동안 상온에서 rest time을 부여한 후 측정하였다.

2.4 부식 정도 측정

다양한 온도에서 아연의 부식 정도를 파악하기 위해 전기화학분석기(HSTech, IVIUM Vertex)를 이용하여 Tafel 실험을 진행하였다. Zinc powder와 6 M KOH gel을 혼합하여 cell을 조립한 뒤 각각의 온도에서 1시간, 6시간 저장 후 실험을 진행하였다. 기준 전극으로는 Hg/HgO 전극을, 상대 전극으로는 Pt 전극을 이용하였으며 1 ~ 1.8 V의 범위에서 10 mV 간격으로 전류를 측정하였다. 전해액과 음극이 닿는 면적은 5 cm²이며 이 값으로 측정된 전류를 나누어 전류 밀도를 계산하였다.

2.5 수소 포집 및 전해질 증발 정도 측정

HER 반응의 정도를 확인하기 위해 Fig. 2과 같이 실험

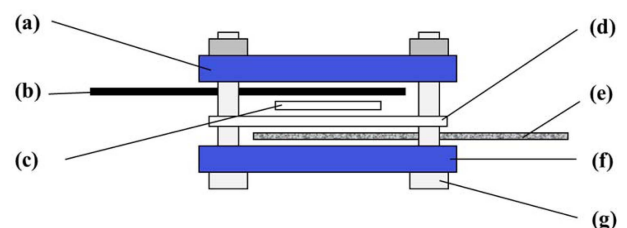


Fig. 1. Components of a zinc-air battery; (a) Top cover, (b) Air cathode, (c) Separator, (d) Electrode container, (e) Nickel mesh, (f) Bottom cover, (g) Bolts and nuts.

험을 진행하여 수소를 포집하였다. Glass vial에 6 M KOH 용액 18 mL와 zinc powder 2 g을 넣고 혼합하였다. 이를 silicon septa와 parafilm으로 밀봉한 후 1 mL syringe를 삽입하여 온도 별로 건조기 속에 저장하였다. 15 분 간격으로 syringe에 포집되는 기체의 부피를 측정하였으며, 그 부피가 1 mL가 되었을 때의 시간을 비교하여 HER 반응 정도를 측정하였다. 아연-공기 전지의 전해질로 이용한 6 M KOH gel의 증발 정도를 얻기 위해 무게를 측정하여 나타냈다. 6 M KOH gel을 일회용 사발에 0.6 mL를 담아 건조기에 저장하였다. 30분 간격으로 무게를 재 기록하였으며, 총 6시간동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 방전 거동 및 자가 방전 거동

30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C의 온도에서 저장한 cell의

방전 용량을 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)에서 방전 용량은 30 °C와 40 °C에서 비슷한 값을 보였지만, 50 °C에서 높은 용량을 보였다. 고온에서 cell의 방전 용량이 높은 것은 분리막의 이온전도도가 증가하기 때문이다. 분리막의 이온전도도를 식 (6)에 나타냈다.¹⁷⁾

$$\text{이온전도도}(\sigma) = L/AR_e \tag{6}$$

$$R_T = R_t \{1 + \alpha(T - t)\} \tag{7}$$

여기에서 L은 분리막의 두께, A는 분리막의 면적, R_e는 전해질의 저항이다. 본 실험에서는 L과 A가 동일한 조건이므로 R_e값에 의해서 분리막의 이온전도도가 결정된다. 전해질의 저항은 식 (7)로 나타낼 수 있다. 일반적으로 전해질의 저항 온도 계수(α)는 음의 값을 나타내므로 온도가 높아질수록 전해질의 저항은 낮아지며, 따라서 전해질의 이온전도도는 높아지게 된다. 그러나 60 °C에서의 방전 용량은 비교적 낮은 값을 보였으며 Fig.

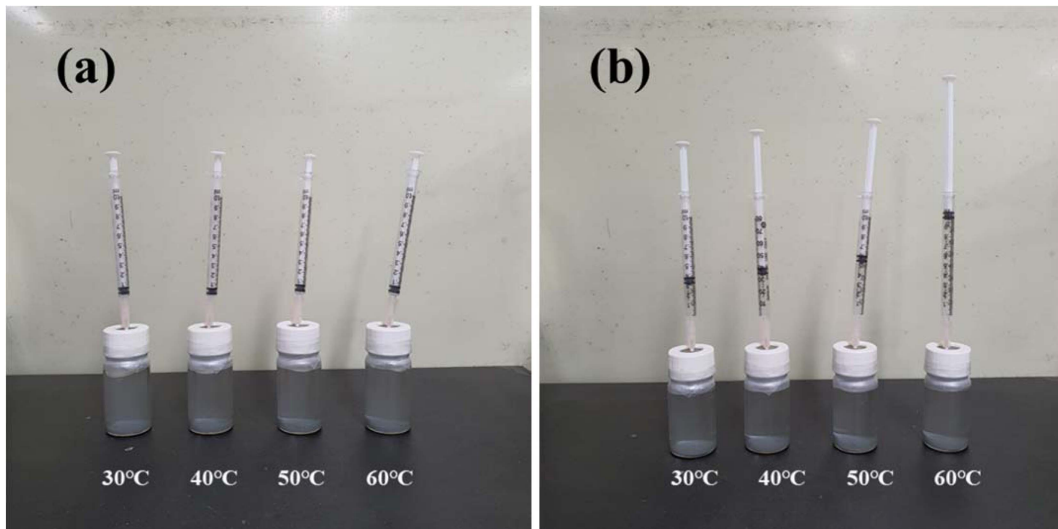


Fig. 2. (a) Initial state of gas measurement and (b) after 1.5 h state of gas measurement.

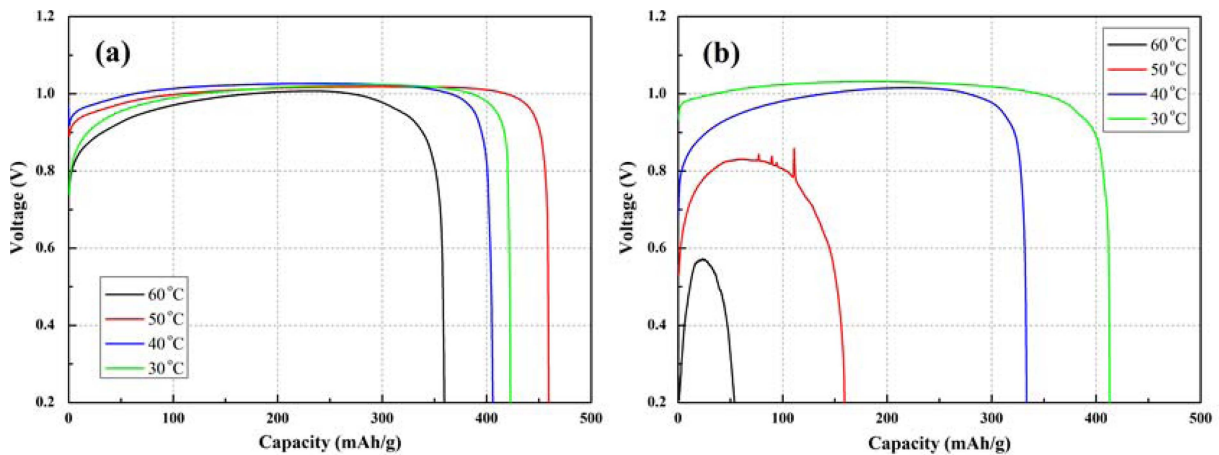


Fig. 3. The discharge capacity of the cells stored at different temperature; (a) 1 h, (b) 6 h.

Table 1. The discharge capacity and self-discharge rate at each temperature.

Temperature (°C)	Discharge Capacity (mAh/g)		Self-Discharge Rate (%)
	1 h storage	6 h storage	
30	422.50	412.87	2.28
40	405.92	333.52	17.84
50	459.35	159.26	65.33
60	359.44	53.98	84.98

3(b)에서 50 °C, 60 °C에서 전압이 떨어지는 거동이 나타났다. 전압이 떨어진 원인으로는 전해질의 증발로 볼 수 있으며 이를 전해질 증발 실험을 통해 확인하였다. Table 1은 방전 용량을 수치로 나타냈으며 1시간 저장한 cell과 6시간 저장한 cell의 방전 용량을 비교하여 자가방전율을 나타냈다. 높은 온도에서 저장할수록 자가방전율이 크게 증가했는데, 특히 50 °C와 60 °C에서 저장한 cell은 각각 65.33 %와 84.98 %의 자가방전율을 보였으며 보존된 방전 용량이 40 % 미만이었다. 반면에 30 °C와 40 °C에서 저장한 cell은 2.28 %와 17.84 %의 자가방전율을 보였으며 80 % 이상의 용량이 보존됐다. 따라서 고온에서 저장할 경우 높은 방전 용량을 얻을 수 있으나 빠른 자가 방전으로 인해 오래 사용할 수 없다는 단점이 있다.

3.2 부식 거동

아연은 전해질과 반응하여 부식 반응이 일어난다. 부식 반응은 식 (5)와 같으며 이는 전지의 수명을 단축시킨다. Fig. 4은 Tafel 실험을 통하여 측정된 부식 전류로 나타낸 분극곡선이다. 피크에 x축과 평행한 선을 그어 얻은 부식 전위와 곡선의 접선과 부식 전위의 선이 만나는 점을 찾아 얻은 부식전류밀도를 Table 2에 나타냈다. 이 중에서 부식전류밀도가 큰 값을 나타낼수록 부식이 많이 일어난다. Table 2에서 30 °C에서 1시간동안

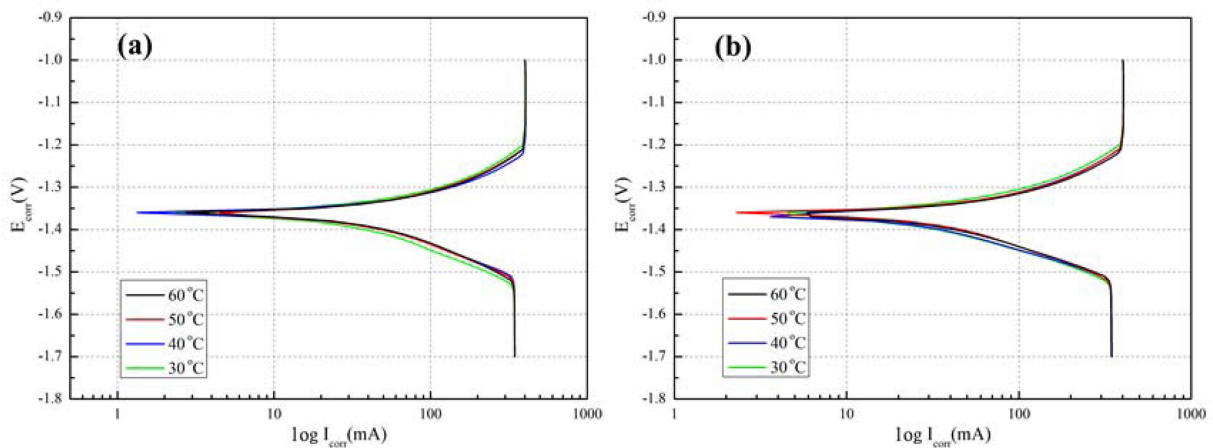
Table 2. Corrosion potential, current density by storage temperature for 1 h and 6 h.

Storage Temperature	1 h Storage		6 h Storage	
	I_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (V)	I_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (V)
30 °C	4.8440	-1.3604	5.6149	-1.3697
40 °C	5.1414	-1.3593	5.7746	-1.3702
50 °C	5.9214	-1.3598	6.4414	-1.3600
60 °C	6.2447	-1.3593	6.8840	-1.3600

저장했을 때 부식전류밀도(I_{corr})는 4.8440 mA/cm²로 가장 낮은 값을 보였고, 60 °C에서 6시간동안 저장했을 때의 I_{corr} 은 6.8840 mA/cm²로 가장 큰 값을 보였다. 온도가 높아지거나 저장 시간이 길수록 부식전류밀도가 커짐을 알 수 있다. 따라서 cell을 높은 온도에서 사용하거나 오랜 시간 동안 저장하면 부식이 많이 일어나 전지의 수명을 단축시킨다. 30 °C의 온도 변화와 5시간의 시간 변화를 기준으로 봤을 때 시간에 따른 부식전류밀도의 변화 정도는 0.5~0.8 mA/cm²인데 비해 온도에 따른 부식전류밀도의 변화 정도는 1.2~1.4 mA/cm²이므로 부식 특성은 온도에 대하여 더 큰 영향을 받는다고 할 수 있다.

3.3 수소 포집

음극은 수계 전해질과 HER 반응을 일으켜 수소 기체가 생성되며, 발생한 수소 기체는 전지의 자가 방전을 야기한다. 시간에 따라 발생하는 수소 기체의 부피를 Fig. 5에서 나타냈다. 수소 1 mL가 포집되는 데 걸린 시간을 살펴보면 60 °C에서 Zinc powder와 전해질이 반응할 때 가장 빠르게 포집되었으며 온도가 낮아질수록 수소의 발생 속도가 저하되었다. 1.5시간 이후 포집된 수소의 부피는 60 °C일 때 1 mL였으며 50 °C, 40 °C, 30 °C에서의 부피는 각각 0.53 mL, 0.45 mL, 0.32 mL였다. 이는 온도

**Fig. 4.** The polarization curves of Zn stored at different temperature; (a) 1 h, (b) 6 h.

다. 온도가 낮아질수록 수소 1 mL를 포집하는데 걸리는 시간의 폭이 증가하는 것으로 보아 온도가 더 낮아질 경우 수소 발생은 더욱 느려진다는 것을 알 수 있다. HER 반응은 부식 반응이기도 하므로 수소의 발생량이 높을수록 부식이 잘 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 온도가 높아질수록 수소 가스의 발생량이 증가하고 이로 인하여 자가 방전이 일어나며, 음극의 부식이 많이 일어나 결국 전지의 수명이 단축된다.

3.4 전해질 증발 정도

방전 용량 실험에서 이용한 6 M KOH gel을 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C의 온도에서 저장하여 증발된 정도를 Fig. 6에 나타냈다. 60 °C에서 저장한 전해질이 60 % 이상의 높은 증발률을 보였으며 온도가 낮아질수록 증발률이 감소하였다. 이는 온도가 높아질수록 분자의 운동이 활발해지며 물의 융점에 가까워져 물이 증발되기 때

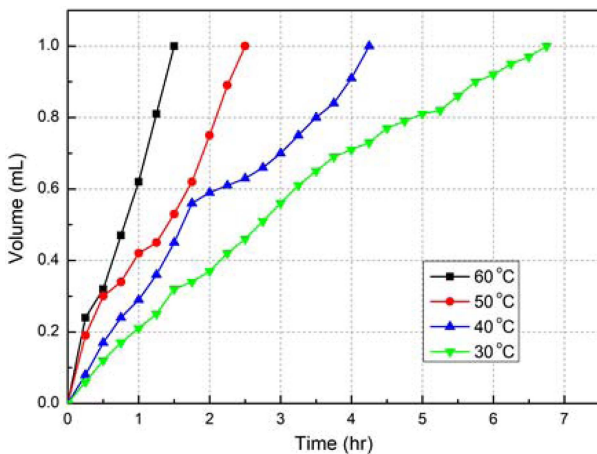


Fig. 5. The volume of evolved hydrogen from anode at different temperature with 6 M KOH solution.

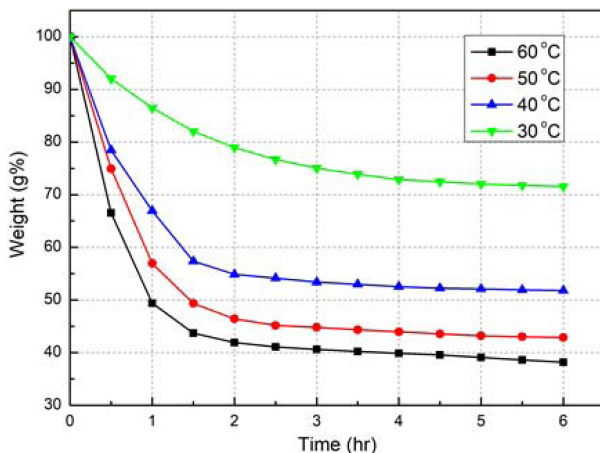


Fig. 6. The weight rate of electrolyte (6 M KOH gel) at different temperature for 6 h.

문이다. 전해질의 증발을 줄이기 위하여 KOH solution에 gelling agent를 첨가하여 gel 형태로 만들어 이용한다. 그러나 gel 형태의 전해질이라도 50 °C 이상의 온도에서 cell을 이용할 경우 2시간 이후에 50 % 이상의 전해질이 증발됨을 확인했다. 전해질의 증발은 전해질의 고갈을 야기하며 농도가 증가하여 이온의 이동속도가 감소한다. 이로 인하여 전지의 수명이 단축되고 성능이 저하된다.

4. 결 론

본 연구에서는 온도가 아연-공기 전지에 미치는 영향을 파악하여 전지를 이용하기에 적절한 온도를 찾고자 하였다. 온도가 일정 수준으로 높아질 경우 분리막의 이온전도도가 증가하여 방전 용량이 증가하였으나 60 °C에서는 전해질의 증발과 음극의 부식으로 인하여 낮은 방전 용량을 보였다. 30 °C에서 6시간동안 저장한 cell의 자가방전율은 2.28 %로 우수한 거동을 보였으나, 온도가 높아질수록 자가방전율이 크게 증가하였으며 60 °C에 6시간동안 저장한 cell의 자가방전율은 84.98 %로 사용하기 어려운 정도의 수준을 보였다. 음극의 부식 정도와 수소 발생량, 전해질의 증발률 모두 온도가 낮을수록 낮은 값을 보였으며 이는 온도가 낮은 환경에서 아연-공기 전지를 이용할 경우 이점을 얻을 수 있음을 나타낸다. 특히 전지를 오래 사용하기 위해선 온도가 낮을수록 유리하다. 하지만 너무 낮은 온도는 이온의 이동 속도를 느리게 하고 분리막의 이온전도도를 낮추므로 원하는 방전 전압을 얻기 어려울 수 있다. 따라서 30 °C의 온도 환경에서 아연-공기 전지를 이용하는 것이 가장 적절한 것으로 판단된다.

Acknowledgment

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

References

1. H. J. Ko, Y. S. Lim and M. S. Kim, Korean J. Mater. Res., **25**, 279 (2015).
2. Y. S. Park, J. W. Shin, B. I. Lee and S. K. Joo, Korean J. Mater. Res., **8**, 323 (1998).
3. M. A. Rahman, X. Wang and C. Wen, J. Electrochem. Soc., **160**, A1759 (2013).
4. D. Y. Lee, J. W. Lee, G. H. An, D. H. Riu and H. J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **26**, 258 (2016).

5. D. W. Park, J. W. Kim, J. K. Lee and J. Y. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 359 (2012).
6. N. I. Kim, K. H. Park, Y. K. Choi and W. T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 177 (1999).
7. Y. N. Jo, K. Prasanna, S. H. Kang, P. R. Ilango, H. S. Kim, S. W. Eom and C. W. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **53**, 247-25 (2017).
8. J. W. Han and Y. N. Jo, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 798 (2019).
9. V. Caramia and B. Bozzini, *Mater. Renew. Sustain. Energ.*, **3**, 28 (2014).
10. V. K. Nartey, L. Binder and K. Kordesch, *J. Power Sources*, **52**, 217 (1994).
11. J. E. Park and Y. N. Jo, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 812 (2019).
12. A. R. Mainar, O. Leonet, M. Bengoechea, I. Boyano, I. Meatza, A. Kvasha, A. Guerfi and J. A. Blazquez, *International J. Energy Res.*, **40**, 1032 (2016).
13. Y. N. Jo, S. H. Kang, K. Prasanna, S. W. Eom and C.W. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **422**, 406 (2017).
14. T. H. Eom, M. H. Shin, J. Lee, H. M. Kim and C. Y. Won, *Proc. KIEE Annu. Conference*, 137 (2016).
15. H. Y. Shin, H. K. Choi, Y. K. Kim, Y. K. An, J. Y. Choi, C. G. Yoon, M. H. Lim, J. S. Kim and B. G. Seo, *Proc. KIEE Annu. Conference*, 356 (2009).
16. J. H. Jo and W. T. Kim, *J. Korean Soc. Mechanical Technol.*, **15**, 247 (2013).
17. J. H. Park, Development of an Organic/Inorganic nano-composite Separator for Lithium Ion Batteries using an irradiation, KAERI, CM-1271 (2009).

<저자소개>

이주광

한라대학교 학생

조용남

한라대학교 교수