Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 6, No. 3, 2003, 203-207

PTFE 함량에 따른 아연공기전지의 Cathode 특성연구

김지훈† · 엄승욱 · 문성인 · 윤문수 · 김주용* · 육경창* · 박정후**

한국전기연구원 전지연구그룹

*성남전자공업(주), **부산대학교 전기공학과

(2003년 3월 20일 접수 : 2003년 6월 17일 채택)

Effects of PTFE Contents on Characteristics of Cathode for Zn Air Batteries

Jee Hoon Kim†, Seung Wook Eom, Seong In Moon, Mun Soo Yun, Ju Yong Kim*, Gyeong Chang Yug*, and Jeong Hoo Park**

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-600, Korea

**Sungnam Electronics Co., Ltd. Sungnam, 462-121, Korea*

***Department of Electrical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

(Received March 20, 2003 : Accepted June 17, 2003)

초 록

아연공기전지는 공기중의 산소를 사용하므로 cathode의 재활용이 가능하다는 장점이 있으며 아연의 이론용량이 820(mAh/g)으로 상당히 높다. 또한 아연공기전지는 저율방전에서 방전말기까지 아주 평탄한 방전전압을 유지한다. 그러나, 고율방전에서는 방전전압이 낮아지고 에너지가 감소하며 cathode에 포함되어 있는 PTFE의 함량에 따라 저항 및 기공율에 많은 변화를 보이고 있다. 이에 본 연구에서는 전지의 에너지, 방전용량, 방전전압, DC저항, GSM, ASTM에 의한 기공율 측정을 통해 cathode내의 PTFE 함량이 아연공기전지에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 결합제의 함량이 감소할수록 전지의 특성이 향상되었으며 15 wt%일 때 가장 우수한 전지특성을 얻을 수 있었다.

Abstract: Zinc Air batteries obtain their energy density by utilizing ambient oxygen as the cathode materials. And specific capacity of zinc powder is as high as 820 mAh/g. When Zinc Air battery discharged at low current, then discharge voltage profile has very flat pattern until reach to end of voltage. But, when Zinc Air battery discharged at high current, then discharge voltage and energy becomes very low. So we focused on resistance and porosity of cathode with contents of PTFE. We studied on the effects of PTFE on performance of Zinc Air batteries. So we have got optimum contents of PTFE binder.

Key words : Zinc Air Battery, PTFE, Porosity, Resistance

1. 서 론

일반 알카리 망간전지가 음극활물질로 아연분말을 양극활물질로 이산화망간을 사용하고 있는데 비해 아연공기전지는 양극활물질로 대기 중의 산소를 사용하므로 전체 반응에서 소모되는 물질은 아연과 산소이며 실질적으로 소모되는 물질은 아연뿐임을 알 수가 있다. 이처럼 아연공기전지는 공기 중의 O_2를 에너지원[1,2]으로 사용하고 있어 cathode의 재활용이 가능하며 anode로 아연분말을 사용하고 있으므로 환경 오염물질을 전혀 배출하지 않는 무공해 전지이다. 또한 대기 중의 산소가 일정하게 cathode의 기공을 통해 공급되므로 anode의 Zn 입자가 모두 ZnO[3]로 산화되기까지는 아주 평탄한 방전전압[4]을 유지한다. 그러나 고율방전 에서는 방전전압이 낮아지고 용량 또한 저하한다. 그 이유는 고율방전 시 cathode 내에 제한되어있는 기공을 통하여 많은 양의 산소가 유입되어야 하기 때문이다. 아연공기전지에서 cathode의 기공율과 전지의 저항은 cathode 내에 함유되어 있는 PTFE결합제와 활성탄의 함량에 의해 결정이 된다. 즉 cathode의 결합제인 PTFE의 함량이 작아지고 활성탄의 함량이 많아질수록 cathode의 기공율은 증가하고 전지의 저항은 감소하게 되며 방전전압은 높아진다[5]. 그러나 아연공기전지는 방전 중에 항상 대기에 노출되어 있어 대기의 온도와 습도의 영향에 민감하게 작용한다[6]. 저 습도 분위기에서는 전해액의 증발이 일어나 전해액의 부족현상이 생기고 고 습도에서는 역으로 대기 중의 수분이 전지 내로 유입되어 전해액의 농도변화와 함께 전지내부의 압력이 증가되어 전해액의 유출을 초래하게 된다. 따라서 고율방전 시 산소의 공급이 충분하여 방전전압이 상승하고 에너지가 증가한다고 해서 cathode내의 기공율을 너무 증가시키면 전지와 대기사이의 압력차이와 아연의 부피팽창으로 인해 anode내의 전해액이 cathode표면으로 flooding되어 대기중의 산소가 전지내로 공급되는 것을 차단하

†E-mail: jeehoon9@netian.com

여 공기전지의 수명을 감소시키는 결과를 나타낸다. 또한 cathode의 결합제로 사용되는 PTFE는 소수성으로 단순한 결합제의 역할뿐만이 아니라 활성탄과 더불어 산소의 공급 경로인 기공을 형성하고 anode 내의 전해액이 cathode 표면으로 flooding되는 것을 막는 역할을 동시에 하고 있다. 따라서 본 연구에서는 전해액이 cathode 표면으로 flooding되지 않고 기공율이 최대가 되는 최적의 PTFE 함량을 결정하기 위하여 전지의 방전용량, 에너지, 방전전압, DC저항, GSM, ASTM에 의한 기공율 측정을 통해 cathode내의 최적의 PTFE 함량을 결정하였다. 그 결과 PTFE의 함량이 감소할수록 전지의 특성이 향상되었다. 또한 PTFE 함량이 10 wt%에서 가장 높은 기공율과 방전전압을 나타내었고 저항 또한 가장 작게 나타났다. 그러나 PTFE의 함량이 10 wt% 일 때 cathode 표면으로 전해액이 flooding되어 에너지와 방전용량은 오히려 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구의 실험조건에서는 PTFE의 함량이 15 wt%일 때 가장 우수한 전지특성을 얻을 수 있었다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

Cathode 내부로 O_2가 유입되는 기공을 형성하기 위해 비표면적이 큰 Darco G-60 (중심입도 18 μm, BET 853 m^2/g, American Norit)인 활성탄을 결합제로는 PTFE 현탁액 (0.05~0.5 μm, 60%, PTFE 30-J, Dupont)을 사용하였다. 전극의 원활한 전자전도 경로를 위해 도전재로 Super P Black (MMM carbon)을 산소의 환원 촉매로 MnO_2(<44 μm, 92.15%, ERACHEM)를 사용하였고 촉매의 반응 site를 증가시키기 위하여 Fig. 1과 같이 15시간 동안 milling하여 평균입도 5 μm를 사용하였다. 입도분석은 레이저입도분석기 (M1CRO-P, MALVERN Instruments Ltd. U.K.)를 이용하였다. 부극의 활물질로는 아연분말(≒250 μm, UNION MINIERE), 'gelling agent'로 Poly acrylic acid (Carbopol 711, BF Goodrich), 전해액은 8.5 mol KOH수용액을 제조하여 사용하였다[7-10]. 격리막으로는 친수처리가 되어있는 celgard 3501을 사용하였다.

2.2. 전극 및 전지제조

cathode 제조는 Table 1과 같이 PTFE 함량을 30~5 wt%, 활성탄의 함량 62~87 wt%로 변화시켜 5종류의 전극을 제조하였다. PTFE함량이 5 wt%에서는 결합제의 함량이 부족하여 전극의 제조가 불가능하였다. 제조방법은 PTFE 현탁액, 도전재, 촉매인 MnO_2, 활성탄을 1시간동안 2000 rpm으로 증류수에 혼합하였다. 혼합된 slurry를 100°C 오븐에서 12시간동안 건조시킨 후 40cc의 Iso-propyl Alcohol을 첨가하여 반죽하였다. Roll press를 이용하여 X, Y 방향으로 번갈아 가며 kneading하여 800 μm 두께의 sheet를 만들어 Ni mesh에 압착하여 450 μm의 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 열압착기로 150°C에서 열처리를 하여 수분을 제거하고 O_2의 유입 경로인 기공이 형성될 수 있도록 하였다. 기공 내에 잔류하고 있는 수분을 완전히 제거하기 위해 진공오븐에 24시간동안 100°C로 열처리를 하였다. Anode의 제조는 Table 2의 혼합 비율로 8.5 mol의 KOH 수용액에 gelling agent를 혼합하여 800 rpm으로 3시간 동안 교반하여 gelling agent를 전해액에 완전히 해리 시킨 후 여기에 아연분말을 섞어 반죽하여 Zinc gel을 제조하였다. 최초 만들어진 Zinc gel에는 고속 교반에 의해 상당량의 기포가 함유되어 있으므로 진공펌프를 사용하여 전해액이 증발하지 않는 적당한 압력으로 기포를 완전 제거하였다. 전지의 조립은 Fig. 2에서와 같이 실리콘 러버에 1.4×1.4×0.2 (cm^3)의 직육면체를 만들어 1.3 g의 Zinc gel을 담고 그 위에 친수 처리된 격리막 (Celgard 3501), 제조된 Cathode, PTFE sheet, 부직포의 순으

Table 1. Content ratio of materials in cathode.

Materials	MnO_2	active carbon	conducting material	binder
Weight ratio(wt%)	3	62~87	5	30~5

Table 2. Content ratio of materials in anode.

Materials	Zinc powder	gelling agent	KOH solution 8.5(M)
Weight ratio(wt%)	74	1	25

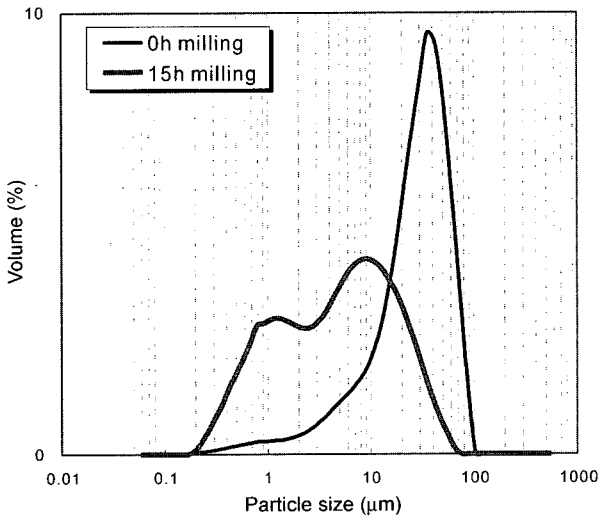

Fig. 1. Particle size distribution of catalyst in cathode.

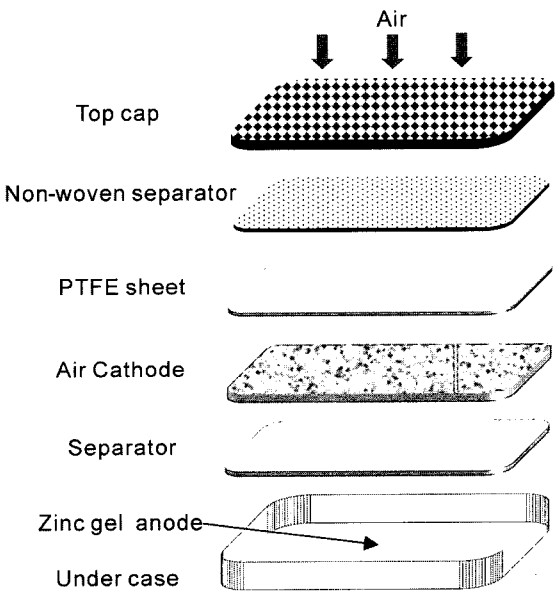

Fig. 2. Structure of Zinc Air Battery.

로 올려놓은 후 산소 흡입 hole이 있는 top cap을 씌워 전지를 제조하였다.

2.4. 전극의 표면구조관찰 및 기공율 측정

Cathode의 표면구조는 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, S-2700, Hitachi)을 이용하여 관찰하였으며, 기공율은 ASTM C20-00에 의한 수분침투법을 사용하였는데 전극을 100°C에서 12시간을 끓인 후의 전극 무게와 공기 중에서의 전극 무게 차에서 전극 내에 함침된 수분의 체적을 구하고 전극의 체적과 전극 내에 함침된 수분의 체적 비에 의해 전극의 기공율을 구하였다.

2.3. 전지의 성능평가

전지의 성능 평가 방법으로 Maccor 충방전기(모델명 MC-4, 미국)를 이용하여 전류밀도 50 mA/cm^{2}와 100 mA/cm^{2}로 정전류로 방전하여 전지의 평균방전전압, 방전용량 및 방전에너지를 비교하였고 GSM을 이용하여 저율방전과 고율방전을 동시에 행하는 펄스방전을 하였고 전지의 내부저항은 GSM에서 고율과 저율방전시에 측정된 ΔV와 ΔI의 비로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PTFE 함량에 따른 전지특성비교

제조된 전지를 Maccor 충방전기(모델명 MC-4, 미국)를 이용하여 전류밀도 50 mA/cm^{2}으로 정전류 방전하여 전지의 비용량 및 에너지(아연의 무게기준), 평균방전전압을 비교해 본 결과 Fig. 3, 4와 같이 cathode 내의 PTFE 함량이 감소할수록 방전전압은 증가하고 있으나 비용량 및 에너지는 뚜렷한 증가를 보이지 않았다. 그러나 두배의 전류밀도 100 mA/cm^{2}로 정전류 방전하여 전지의 비용량 및 에너지, 평균방전전압을 비교해 본 결과 Fig. 5, 6에서처럼 평균방전전압의 증가뿐만이 아니라 비용량 및 에너지 또한 PTFE의 함량이 감소할수록 뚜렷한 증가를 보였다. 그 이유는 저율방전에서는 적은 양의 산소를 요구하지만 고율방전에서는 다량의 산소를 필요로 하게된다. 따라서 기공율을 크게 하는 조건인 cathode 내의 PTFE 함량이 적고 활성탄의 함량이 많아질수록 고율방전에서 방전전압이 높아지고 에너지 또한 증가하게 된다. Cathode내의 기공율은 ASTM에 의해 측정하였으며 Fig. 7과 같이 PTFE의 함량이 감소하고 활성탄의 함량이 증가할수록 증가하였으며 PTFE의 함량이 10 wt%에서 가장 높은 값을 나타내었다.

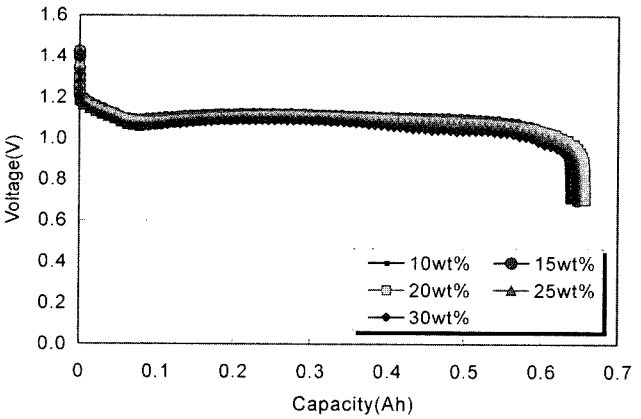

Fig. 4. Discharge voltage pattern with contents of PTFE in cathode. (Current density of discharge : 50 mA/cm^2.)

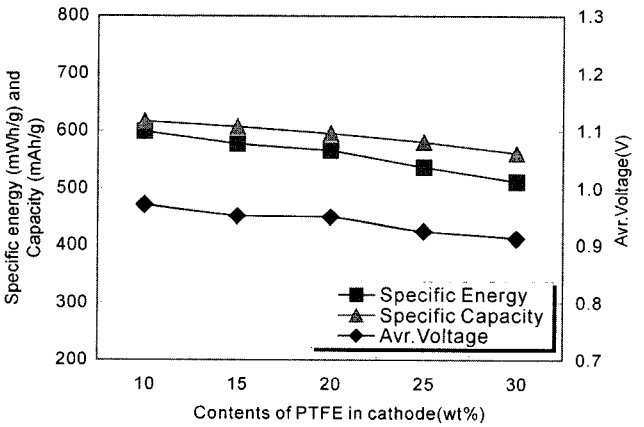

Fig. 5. Variation of specific capacity and average discharge voltage with contents of PTFE in cathode. (Current density of discharge : 100 mA/cm^2.)

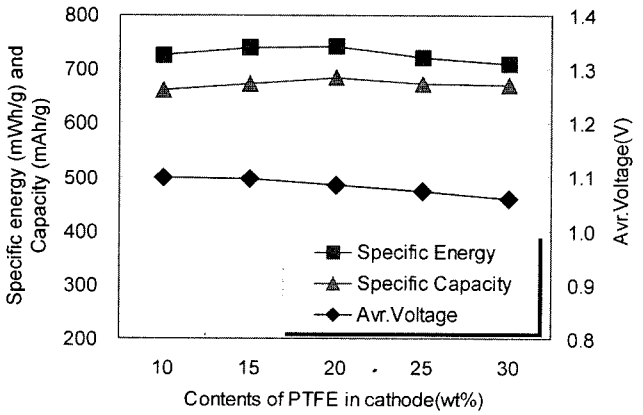

Fig. 3. Variation of specific capacity and average discharge voltage with contents of PTFE in cathode. (Current density of discharge : 50 mA/cm^2.)

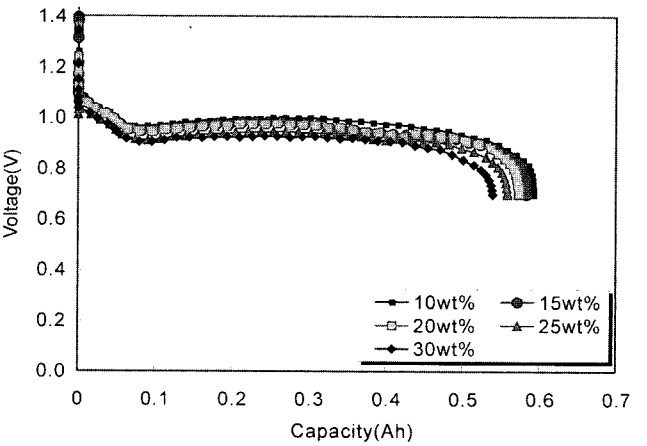

Fig. 6. Discharge voltage pattern with contents of PTFE in cathode. (Current density of discharge : 100 mA/cm^2.)

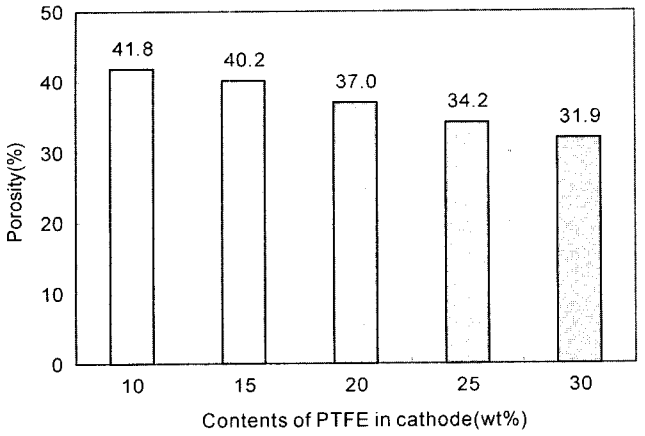

Fig. 7. Variation of porosity with contents of PTFE in cathode.

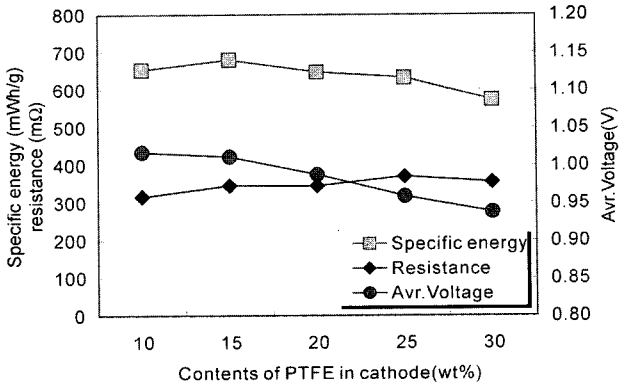

Fig. 8. Variation of specific energy and average discharge voltage, with contents of PTFE in cathode. (The condition of discharge : 50 mA/cm^2-4.5ms, 250 mA/cm^2-0.5ms.)

3.2. GSM펄스방전 평가에 따른 전지의 특성

아연공기전지는 높은 에너지밀도[1]를 제공하는 장점을 가지고 있는 반면에 방전 시 아연의 부피팽창이 심하고 고율방전에서 평균방전전압이 낮으며 에너지가 감소하는 단점을 가지고 있다. GSM 펄스방전은 저율방전과 고율방전을 동시에 행하는 펄스방전으로 저율방전에서는 전류밀도 50 mA/cm^2, 전류 98 mA, 방전시간 4.5 ms, 고율방전에서는 전류밀도 250 mA/cm^2, 전류 490 mA, 방전시간 0.5 ms로 펄스방전을 하였다. 전지의 내부저항은 고율방전과 저율방전 시에 측정된 ΔV와 ΔI 비에 의해 측정하였다. 그 결과 Fig. 8에서처럼 PTFE의 함량이 작아질수록 평균방전전압 및 비에너지는 증가하고 저항은 감소하였으며 15 wt%에서 가장 우수한 특성을 보였다. 그 이유는 PTFE의 함량이 작아질수록 cathode 내의 기공율이 증가하기 때문이다. 그러나 아연공기전지에서 기공율이 계속 증가한다고 전지의 특성이 향상되는 것은 아니다. PTFE의 함량이 10 wt% 이하에서는 평균방전전압은 증가하지만 에너지는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 그 이유는 cathode내의 소수성을 유지해주는 역할을 하는 PTFE의 함량이 부족하기 때문에 고율방전 시 아연의 부피팽창으로 인하여 zinc gel 내에 함유된 전해액이 cathode 표면으로 flooding 되면서 산소의 유입을 방해하여 더 이상 방전이 이루어질 수 없게 되기 때문인 것으로 사료된다. 또한 아연공기전지는 anode의 Zn 입자가 모두 ZnO로 산화될 때까지 에너지를 생성하는 전지이기 때문에 필요이상으로 cathode 내의 기공율이 증가하면 산소의 과잉공급으로 아연의 자기방전을 유발시키는 원인이 된다. 따라서 아연공기전지에서는 최대연속 방전 시 필요한 산소가 투과 할 만큼의 기공율을 갖도록 조절하는 것이 전지의 용량저하를 최소화하는데 가장 중요하다. 따라서 GSM펄스방전 평가에서는 PTFE의 함량이 15 wt%일 때 전지의 특성이 가장 우수하게 나타났다. Fig. 9는 PTFE의 함량이 15 wt%일 때 GSM 펄스방전 시의 방전전압 pattern을 나타낸 것이다.

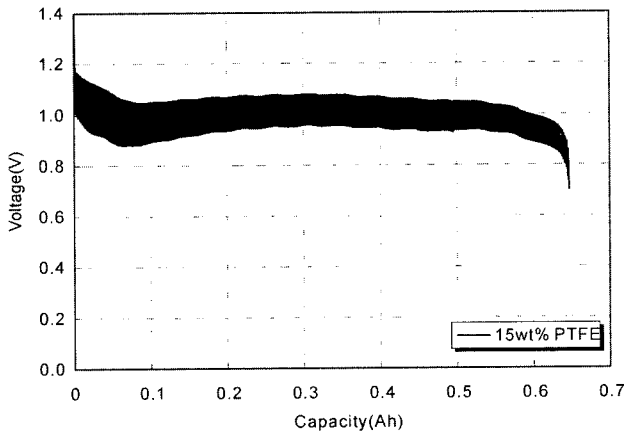

Fig. 9. Discharge voltage pattern, of Zinc Air Battery with contents of 15 wt% PTFE in cathode. (The condition of discharge : 50 mA/cm^2-4.5ms, 250 mA/cm^2-0.5ms.)

3.3. 전류밀도에 따른 전지의 에너지비교

50 mA/cm^2 및 100 mA/cm^{2}의 전류밀도로 방전하였을 경우와, GSM펄스방전을 하였을 경우의 방전결과를 종합적으로 비교해 보면 Fig. 10에 나타낸 바와 같다. 즉, 50 mA/cm^{2}의 전류밀도로 방전하였을 경우에는 PTFE의 함량이 감소하여도 비에너지의 변화가 거의 없었으나 100 mA/cm^{2}의 전류밀도로 방전한 경우에서는 PTFE의 함량이 작아질수록 비에너지가 증가함을 알 수가 있었다. 그 이유는 PTFE의 함량이 감소하고 활성탄의 함

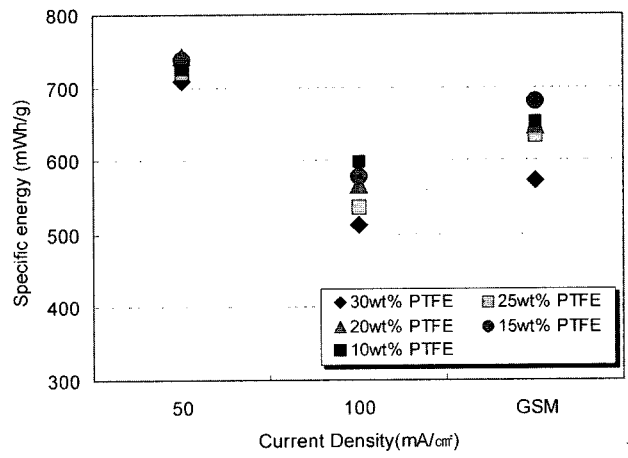

Fig. 10. Variation of specific energy with contents of PTFE in cathode. (Current density of discharge 50, 100 mA/cm^2 and GSM pulse.

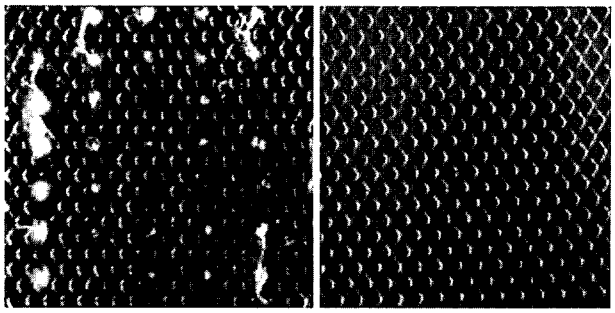

Fig. 11. A photograph of cathode after discharge. (A) The contents of PTFE in cathode : 10 wt%, (B) The contents of PTFE in cathode : 15 wt%.

량이 증가할수록 cathode 내의 기공율이 증가하여 방전전압이 높아지기 때문이다. 그리고 PTFE의 함량이 5 wt%일 때는 결합제의 함량이 너무 적어 전극을 제조할 수가 없었다. 그러나 GSM펄스방전 평가에서는 PTFE의 함량감소에 따라 비용량이 증가하지만 PTFE의 함량이 10 wt% 이하가 되면 오히려 감소하는 결과를 가져왔다. 그 이유는 cathode 내의 기공율이 계속 증가하면 방전전압이 증가하고 저항이 감소하여 비에너지가 증가하지만 PTFE의 함량이 너무 감소하여 방전 시에 anode 내의 전해액이 cathode 표면으로 flooding 되는 결과를 초래하여 산소의 공급을 방해하게 되고, 결국 전지의 수명을 단축시키게 된다. Fig. 11의 (a)를 보면 PTFE의 함량이 10 wt% 일 때 전극표면에 전해액이 flooding된 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 12는 PTFE의 함량이 15 wt%일 때의 전극의 표면형상을 SEM으로 관찰한 것이다.

4. 결 론

이상의 결과를 종합해 볼 때, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다. 즉, cathode의 기공율이 40% 일 때를 기준으로 이 보다 기공율이 작을 때는 고율방전 시에 방전전압의 감소에 따른 방전에너지의 저하 현상이 관찰되었으며, 40% 이상의 기공율을 가질 때는 anode 내의 전해액이 cathode 쪽으로 flooding 되는 결과를 나타내었다. 이는 cathode 내의 PTFE 결합제의 양이 부족하여 방전 시 팽창되는 anode로 부터의 전해액 침투를 막지 못하기 때문이며, 또한 기공율이 지나치게 커지면 산소의 과잉공급으로 인한 anode 내의 아연분말의 자기방전이 촉진되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 아연공기전지에서는 최대연속방전 시 필요한 산소가 투과 할 만큼의 기공율을 갖도록 조절

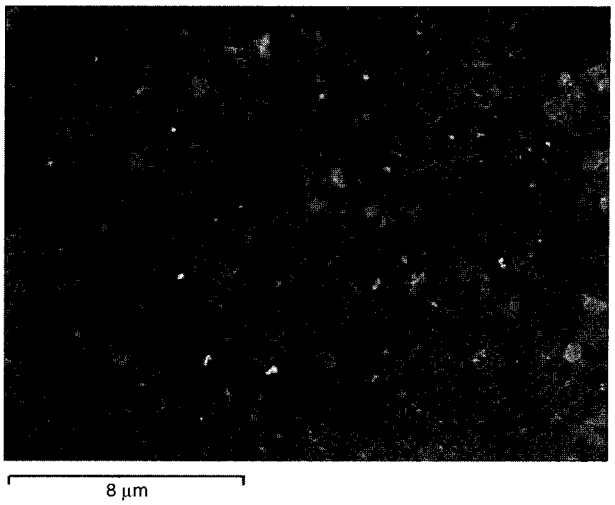

Fig. 12. SEM image of cathode containing 15 wt% PTFE.

하는 것이 전지의 용량저하를 최소화하는데 가장 중요하다. 본 실험의 결과에 의하면 아연공기전지의 cathode의 결합제로 PTFE를 사용할 경우 PTFE의 함량이 15 wt%, 활성탄의 함량이 77 wt%로 PTFE와 활성탄의 비가 1:5 정도일 때 최적의 성능을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Joseph L. Passaniti and Robert B. Doop, *U. S. Patent*, **5,308,711** (1994).
2. Thomas Alan Reynolds and Daniel John Brose, *U. S. Patent*, **5,985,475** (1999).
3. Dabid Linden, "Hand book of batteries", **13.2**, McGRAW-HILL. INC., New York (1995).
4. 邊秀一, "배터리의 기초와 실제", 전자부품재료설계인력교육센터, **243**, (1999).
5. Chen-Yu Kao, "國立淸華大學 碩士論文", Study on the Fundamental properties of Anode and Electrolyte of Zinc-Air Battery system, **38**, (1989).
7. LYON and LYON LLP, PCT Patent, **WO 00/33411** (1999).
8. HANDELMAN and Joseph, PCT Patent, **WO 01/56098** (2001).
9. CATAN and Mark, PCT Patent, **WO 00/36677** (1999).
10. 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "한국전기화학회지" **5**, 74, (2002).
11. Dennis Sieminski, "Small Fuel Cells", Knowledge Foundation, INC. (2001).