

AgO-Zn 전지의 충전상태에 따른 임피던스 특성

윤연섭[†] · 김병관 · 안상용* · 김웅진* · 이준호*

창원대학교 화공시스템공학과, *세방하이테크(주)
(2008년 1월 3일 접수 ; 2008년 3월 18일 채택)

Impedance characteristics of AgO-Zn cell at various State of Charge

Youn-Saup Yoon[†] · Byung-Kuan Kim · Sang-Yong An*
Eung-Jin Kim* · Jun-Ho Lee*

*Dept. of Chemical & Systems Engineering, Changwon National University,
Changwon 641-773, Korea, *Sebang hi-tech, Changwon 641-120, Korea
(Received January 3, 2008 ; Accepted March 18, 2008)*

Abstract: In the present study, impedance characteristics for AgO-Zn cell at various State-of-Charge (SoC) has been studied. The impedance measurements of AgO-Zn cell at various SoC were made over the frequency range from 100kHz to 10mHz with an amplitude 5mV. The impedance parameters have been evaluated by the analysis of the data using an equivalent circuit and a Non-linear least squares (NLLS) fitting method. The total resistances reflects the SoC of the cell. This indicates that the total resistance is important parameter for predicting SoC of AgO-Zn cell.

Key words: state of charge, AgO-Zn cell, impedance spectroscopy

1. 서론

산화은-아연 전지는 높은 에너지밀도, 우수한 고율의 방전특성, 매우 낮은 자기 방전율과 우수한 충전수입성을 가지기 때문에 고가임에도 불구하고, 우주 및 수중체 등의 특수분야에 적용되고 있다[1-2]. 그러나 짧은 수명과 적은 수의 사이클 수명은 심각한 제한 요소이다[3]. 이러한 단점을 개선하기 위한 몇몇의 연구가 보고되었다[4]. 특별한 용도로서 산화은-아연 수요가 있음에도 불구하고, 이 전지의 특성 연

구는 거의 보고되지 않았다[5,6].

임피던스기법은 비파괴방식으로 부식, 코팅, 전해도금, 반도체 등 여러 분야에서 널리 응용되어 사용되고 있으며, 또한 전지, 연료전지, 슈퍼 커패시터 분야에서도 계면에서의 반응, 내부저항, 전극의 메커니즘, 충전상태 및 실패모드 등을 분석, 연구하기 위해 광범위하게 검토되고 보고되었다[7-14]. 산화은-아연 전지의 경우, 양극의 산화상태가 다른 단추형 Ag₂O-Zn 전지에서 충전상태 예측을 위해 교류 임피던스 측정이 몇몇 제조사에 의해서 행해졌을 뿐[15], 산화은-아연 전지에서 다양한 충전상태에 따른 교류 임피던스 거동에 대한 연구 및 측정은 거의

[†]주저자 (E-mail : yys7291@naver.com)

없는 실정이다.

본 연구에서는 완전방전상태 (SoC= 0%)에서 완전충전상태 (SoC=100%) 까지 다양한 충전상태에 따라 산화은-아연 전지의 임피던스를 측정하였다. 얻어진 데이터로부터 등가회로를 구성하고, Non-linear least squares (NLLS) fitting program을 이용하여 확인하였고, 임피던스 파라미터 (ohmic 저항, 전하전달저항, 이중층 캐패시턴스)와 충전상태와의 관계를 조사하였다.

2. 실험

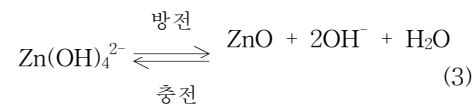
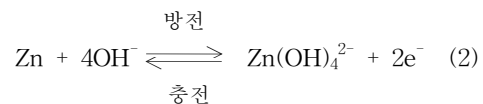
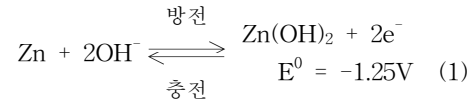
보관 상태에서, 용량 $\approx 45\text{Ah}$ 인 산화은-아연 전지는 세방하이테크에서 공급받았다. 전지 치수는 178mm(높이) \times 80mm(폭) \times 35mm(두께)이다. 전체 전지 중량은 건조 상태에서 590g이었다. 전지는 양극 제한으로 10개의 양극과 11개의 음극으로 구성되었다. 각 전극은 120 \times 70 mm²의 직사각형이다. 12.5M KOH 130ml를 주입한 후 5일 동안 방치했다. 전지는 방전 및 충전 사이클을 통해 활성화하였다. 그 후, 실험 연구 동안에는 C/5율을 사용하여 방전하였다. 여러 SoC 값에서 임피던스를 기록하기 위해, 전지는 C/5율로 방전하여, 원하는 SoC(예를 들어 SoC \approx 0.8)로 정전류 방전을 하고, 임피던스 스펙트럼을 얻기 전 3시간 동안 개회로 상태로 평형 상태를 유지하였다. 실험이 완료된 후, 전지는 더 높은 값의 SoC까지 충전되었다. 전지는 상온에서, C/5율로 원하는 SoC 값까지 충전되고, 필요한 온도로 4~5시간 동안 온도 조절을 한 후, 임피던스 스펙트럼을 기록하였다. 임피던스 값은 전기화학 임피던스 분석기 (Zahner IM6)로 측정 적용 전위는 평형 전위로 주파수진폭 5mV, 100 KHz~10 mHz 까지 측정하였고 임피던스 데이터의 등가회로 및 Fitting에는 ZView2 (Scribner Associates, Inc.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

산화은-아연 전지의 각 전극반응은 다음과 같다[15].

음극에서는 Zn/Zn(OH)₂ 가 산화·환원 쌍을

이루며, 식 (2)와 같은 전자 이동 반응을 통해 과포화된 Zincate 용액 형성한다. 형성된 Zn(OH)₄²⁻로부터, 전극 표면 화학반응으로 다공성 ZnO가 형성된다.



양극에 존재하는 산화·환원 쌍은 AgO/Ag₂O 와 Ag₂O/Ag이며, AgO에서 Ag로의 환원은 2단계로 일어난다.

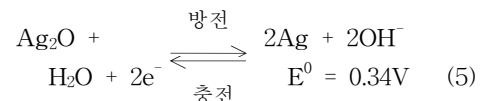
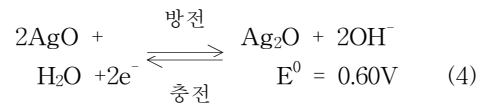
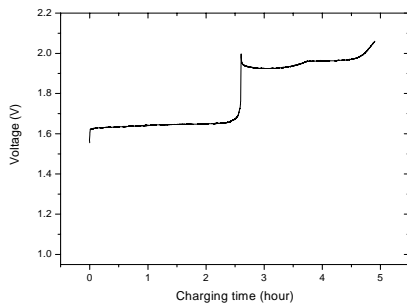
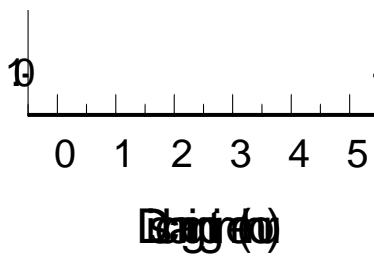


Fig. 1은 실험에 사용한 산화은-아연 전지 (2V, 1.2Ah/10hr)를 SoC에 따른 임피던스 측정에 앞서 0.1C(A)로 방전종지전압 1.75V까지 방전한 용량 그래프 및 충전그래프이다. 충전 동안, 1.65V 와 1.90V에서 2개의 평탄 구간이 있고, 이는 양극의 2단계 산화 반응(식 4와 식 5)에 해당한다. 첫 번째와 두 번째 평탄의 변이에서 나타나는 전압 급상승은 전극 주위를 완전히 감싸는 높은 저항의 Ag₂O 때문이고, 이는 Frank 등에 의해서 보고되었다[5]. 전압 급상승은 충전 동안 높은 저항 Ag₂O 층이 완전히 형성된 시간에 해당하고, 감소는 더 낮은 저항을 가지는 AgO의 생성 시작에 해당한다. 충전 말기에 전압의 급격한 상승은 물의 전기 분해 시작에 해당한다. 방전 동안, 1.85V에서 1.55V로 전압이 짧은 시간내에 급격히 감소하고, 방전 종료까지, 1.55V에서 상당히 일정하게 유지된

다. 전압은 종료 시에 급격히 감소한다. Zn/Zn(OH)₂ 인 음극의 전위는 방전 동안 일정할 것으로 생각된다. 왜냐하면 음극 전위는 일정한 농도로 과포화된 Zn(OH)₄⁻ 이온에 의해서 좌우되기 때문이다. 방전 동안 산화은-아연 전지 전압의 변화는 주로 양극 전위의 변화 때문이다. 1.85V에서 1.55V로 짧은 시간에 급격한 전압감소를 보이는 1단계 환원 반응은 AgO에서 Ag₂O로의 변환단계이다. 1단계 방전시간이 짧게 나타난 것은 전지의 초기 방전 전압 안정을 위해 전도도가 높은 Ag 비율을 상대적으로 높혀 전극이 제작되어 Ag와 AgO와의 자발적 반응에 의해 안정된 Ag₂O상태로 변환이 진행되었기 때문이다. Ag₂O에서 전도율이 높은 Ag로의 변환되는 2단계 반응은 1.55V에서 평탄하게 지속되었다.



(a)



(b)

Fig. 1. Typical charge-discharge curves at C/5 rate for the AgO-Zn cell.

Fig. 2는 60% 충전상태에서 산화은-아연 전지의 Nyquist선도이고, Fig. 3은 같은 조건, 같은 전지에서의 Bode 선도이다. 측정된 임피던스 데이터와 피팅한 결과가 잘 일치함을 알 수

있다. ○은 측정된 데이터 값이고, 실선은 fitting 한 값을 타낸다.

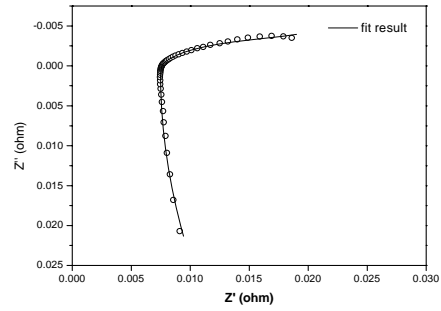


Fig. 2. Nyquist plot for the AgO-Zn cell at 60% SoC.



Fig. 3. Bode plots for the AgO-Zn cell at 60% SoC.

고주파수인 100kHz~1kHz에서는 본질적으로 유도성이고, 위상각은 유도성 거동에 해당하는 고주파수에서는 양의 값을 갖는다. 주파수가 감소함에 따라, 위상각은 점점 음이 되고, -10°에 도달한다.

임피던스 매개변수는 Boukamp에 의한 NLLS fitting 절차를 사용하여 등가 회로에 데이터를 대입함으로써 얻었다[16]. 임피던스 스펙트럼을 만족하게 대입하여 얻은 등가회로를 Fig. 4에 나타내었다

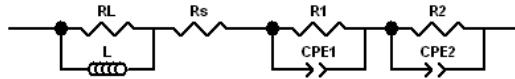


Fig. 4. The equivalent circuit for the AgO-Zn cell.

여기서, L과 RL은 전지 단자와 관련된 인덕턴스와 저항이다. Rs 은 ohmic 저항을 나타내며, 전해액, 격리판, 전류 집전체, 전기 선등의 저항을 포함한다. R1과 R2는 각각의 전극에서 전하이동저항이다. CPE1과 CPE2는 각 전극과 전극생성물의 계면에서 생기는 constant phase element이다. CPE는 미세한 물질 특성들이 분포하기 때문에 생긴다[17]. AgO-Zn 셀의 전극

/전해액 계면은 미세한 활물질 분말로 만들어 지므로, 부드럽지 않고 균일하지 않다.

Fig. 5에 다양한 충전상태에서의 임피던스 스펙트럼을 도시하였고, 각각의 충전상태에 따른 임피던스 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다.

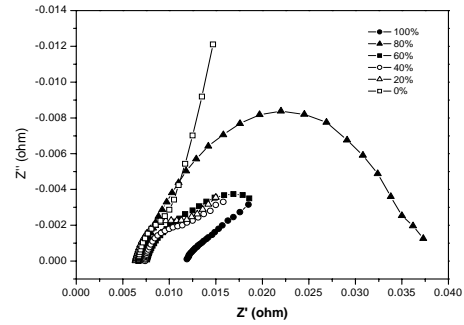


Fig. 5. Nyquist diagram for the AgO-Zn cell at various SoC.

임피던스 매개변수는 이들 매개변수들을 배

(a)

(c)

(b)

(d)

Fig. 6. Nyquist plot for the AgO-Zn cell at SoC value (a) 100%, (b) 80%, (c) 40%, (d) 20%

Table 1. Impedance parameters at various state of charge

Parameter	SoC					
	100%	80%	60%	40%	20%	0%
L	7.03×10^{-7}	5.40×10^{-7}	4.15×10^{-7}	3.69×10^{-7}	3.61×10^{-7}	5.82×10^{-7}
R_L	0.377	0.29	0.166	0.139	0.204	0.349
R_s	0.01066	0.00711	0.00743	0.00731	0.00633	0.00663
R_1	0.000514	0.007105	0.003037	0.003634	0.004765	0.003476
R_2	0.07792	0.028648	0.018496	0.019001	0.01739	0.007886

제하고 얻어졌다. 변수 값들이 표 1에 제시되었다.

인덕턴스 거동은 전지 내의 패러데이 과정 때문이 아니고, 셀 특성에 무관하다고 보고되었다[18]. 측정된 셀 인덕턴스 값은 약 $0.1\mu\text{H}$ 이하의 값을 나타내고 있고, 전지의 SoC에 따라 거의 변하지 않았다. 그러므로 인덕턴스(L)와 병렬로 연결된 저항(R_L)은 셀 특성에 무관하다고 여겨진다.

Fig. 7에 충전상태에 따른 ohmic 저항값 R_s 의 변화를 나타내었다. 완전충전상태(SoC=100%)에서 가장 높은 0.01066 Ω 을 나타내고, SoC 80%에 도달하면서 급격히 감소하였다. 이후 충전상태가 감소함에 따라 증가와 감소를 반복하는 변화를 보였으며, SoC 20%에서 가장 낮은 값인 0.00633 Ω 을 보였다.

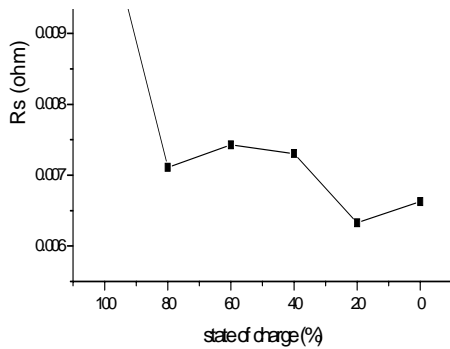


Fig. 7. R_s values as the function of SoC for AgO-Zn cell

Fig. 8에 충전상태에 따른 전체 저항값 R_{total} ($=R_s + R_1 + R_2$)의 변화를 나타내었다. 전체 전지 저항 R_{total} 은 충전 상태보다 방전 상태에서 더 작다는 것이 흥미롭다. 이는 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ 쌍이 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ 보다 동역학에서 빠르면 Ag가 AgO나 Ag_2O 보다 전도도가 더 크기 때문이다.

만일 산화은-아연 전지의 전극 반응이 방전 동안 단일 메카니즘으로 일어난다면, 다른 전지와 마찬가지로 파라미터의 값은 선형적으로 변화할 것이다[19]. 그러나 산화은-아연 전지에서는 양극반응이 2개의 연속 단계로 일어나서 다른 전지의 반응 동역학과는 상당히 다르다. 그러나 전지의 임피던스 (또는 R_L)는 첫 단계 양극 방전에 해당하는 100%와 80%사이의 SoC에서 급격히 변하고, 두 번째 양극 반응에 해당하는 20%와 0% 사이의 SoC에서는, 상당히 낮다. 그러므로 셀 임피던스를 측정함으로써, 매우 높거나 낮은 상태의 SoC를 예측하는 것이 가능하다.

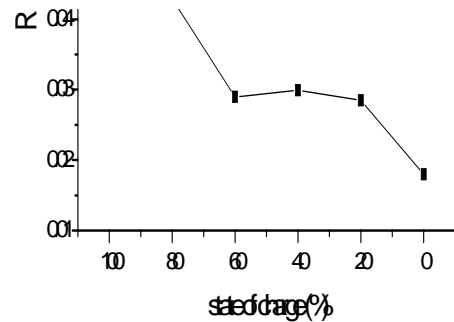


Fig. 8. R_{total} values as the function of SoC for AgO-Zn cell.

4. 결론

SoC, 온도, 충·방전 사이클을 변수로 하여, 산업용 산화은-아연 전지의 교류 임피던스 특성에 대해 연구하였다. 임피던스 매개변수는 적절한 등가 회로의 도움으로 NLLS fitting 과정을 사용하여 계산하였다. 산화은-아연 전지의 반응은 2단계 반응을 하여, 다른 전지의 반응 메카

니즘과 동역학이 다르기 때문에, 모든 SoC 범위에서, 선형적으로 변하지는 않았지만 전지 임피던스를 측정하고 계산함으로써 매우 높거나 낮은 상태의 SoC를 예측하는 것이 가능하다.

참고문헌

1. A. P. Karpinski, et al., Silver-zinc: status of technology and applications, *J. Power Sources*, **80**, 53 (1999).
2. A. P. Karpinski, S. J. Russell, and J. R. Serenyi, Silver based batteries for high power applications, *J. Power Sources*, **91(1)**, 77 (2000).
3. K. W. Choi and D. N. Bennion, A quantitative study of shape change in zinc secondary electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 5 (1978).
4. H. L. Lewis, T. Danko, T. Himy, Alternative separation evaluations in model rechargeable silver-zinc cells, *J. Power Sources*, **80(1-2)**, 61 (1999).
5. H. A. Frank, W. L. Long, and A. A. Rchiyama, Impedance of Silver Oxide Zinc Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1 (1976).
6. B. Hariprakash, S. K. Martha, and A. K. Shukla, Galvanostatic non-destructive characterization of alkaline silver-zinc cells, *J. Power Sources*, **117(1-2)**, 242 (2003).
7. K. V. Rybalka and L. A. Beketaeva, Impedance of porous electrochemical systems : study of the negative active mass of the lead/acid battery, *J. Power sources*, **30**, 269 (1990).
8. V. V. Viswanathan, A. J. Salkind, J. J. Kelley, and J. B. Ockerman, Effect of state of charge on impedance spectrum of sealed cells Part II: Lead acid batteries, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 729 (1995).
9. A. Salkind, T. Atwater, P. Singh, S. Nelatury, S. Damodar, C. Fennie, and D. Reisner, Dynamic Characterization of Small Lead Acid Cells, *J. Power Sources*, **96**, 151 (2001).
10. M. Charlesworth, Determination of the state-of-charge of a lead-acid battery using impedance of the quartz crystal oscillator, *J. Electrochim. Acta*, **41**, 1721 (1996).
11. M. Maja, and N. Penazzi, Ac behaviour of the lead dioxide electrode: antimony effect, *J. Electrochim. Acta*, **30**, 773 (1985).
12. F. Huet, A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries, *J. Power Sources*, **70**, 59 (1998).
13. B. Hariprakash, S. K. Martha, A. Jaikumar, and A. K. Shukla, On-line monitoring of lead-acid batteries by galvanostatic non-destructive technique, *J. Power Sources*, **137**, 128 (2004).
14. H. Blanke, O. Bohlen, S. Buller, R. W. De Doncker, B. Fricke, A. Harnmouche, D. Linzen, M. Thele, and D. U. Sauer, Impedance measurements on lead-acid batteries for state-of-charge, state-of-health and cranking capability prognosis in electric and hybrid electric vehicles, *J. Power Sources*, **144**, 418 (2005).
15. J. P. Randin, Determination of state-of-discharge of zinc-silver oxide button cells, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 365 (1985).
16. B. A. Boukamp, "Equivalent Circuit, Users Manual", p.12, University of Twente, Netherlands (1989).
17. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", p. 84, John Wiley & Sons, New York (1987).
18. S. A. G. R. Karunathilaka, R. Barton, M. Hughes, and M. A. Hampson, "Faradaic impedance measurements of small magnitudes encountered in high capacity electrical storage cells", *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 251 (1985).
19. P. Suresh, D. H. Nagaraju, A. K. Shukla, and N. Munichandraiah, Analysis of ac impedance of AgO-Zn cells: effects of state-of-charge, temperature and cycle-life, *J. Electrochim. Acta*, **50**, 3262 (2005).