

M&S를 이용한 아연-공기전지 최적화 연구

이 재 인^{*,1)}

¹⁾ 국방과학연구소 제4기술연구본부

A Study on Optimizing Zinc-Air Batteries Using M&S

Jae-In Lee^{*,1)}

¹⁾ The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 7 January 2014 / Revised 30 May 2014 / Accepted 15 August 2014)

ABSTRACT

Zinc-air batteries which has various merits in the aspect of energy density, power density and price relative to lithium based second batteries were extensively investigated recently. To develop and optimize these zinc-air batteries, the method of M&S is so efficient solution to reduce price and time. Therefore, in this paper, after executing mathematical modeling, I optimized the zinc-air battery through the simulation and make bolt-cell and discharge it to compare with simulation result. As a result, predictions are well agreed with experimental results.

Key Words : Zinc-Air Battery(아연-공기전지), Modeling & Simulation(모델링 및 시뮬레이션), Optimization(최적화)

1. 서론

오늘날 급속도로 개발되고 있는 소형 모바일 장치들에 있어 필수적으로 해결해야 할 과제로 에너지원의 소형화, 경량화, 고에너지화, 고출력화 등이 있다. 현재 리튬이온전지를 포함한 소형 에너지원 개발이 급속도로 발전하고 있지만 에너지 밀도 측면에서 여전히 한계를 갖고 있기 때문에 이를 극복할 새로운 전지에 대한 연구가 필요하다. 이러한 측면에서 미국, 일본 등의 선진국에서 최근 부각되고 있는 전지가 바로 아연-공기전지이다. 아연-공기전지는 Fig. 1과 같

이 기존의 리튬기반 이차전지에 비해 높은 에너지 밀도와 출력밀도를 발현할 수 있고 리튬에 비해 상대적으로 가격이 저렴한 아연을 이용하기 때문에 가격측면에서도 큰 장점을 갖는다. 또한 자원량 또한 풍부하며 친환경적인 측면에서도 최근 주목받고 있다. 이러한 아연-공기전지를 개발하고 최적화 하는 단계에서 단순히 제작 후 방전을 통해 확인하는 방법은 비용적, 시간적, 정확도 측면에서 손실이 따른다. 아연-공기전지는 개발단계에서 대부분의 제작과정이 수작업이며 특히 아연과 KOH 전해질을 혼합/겔화하고 케이스에 균일하게 채우는 과정에서 많은 시간이 소모된다. 뿐만 아니라 방전시 에너지 밀도를 확인하기 위하여 저전류 방전을 수행하기 때문에 일반적으로 하루 이상의 시간이 소모된다. 또한 소형전지의 경우 제작 상에

* Corresponding author, E-mail: leeji@add.re.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

존재하는 다양한 요인에 의하여 동일한 설계상에서도 큰 편차를 가지며 이는 최적화에 큰 걸림돌이 된다. 하지만 높은 정확도를 갖는 모델링을 바탕으로 시뮬레이션 기법을 활용하면 제작 및 방전에 소모되는 시간을 아낄 수 있으며, 동일 설계상에서 성능편차 역시 제거할 수 있고, 비용적인 측면에서도 큰 장점을 가질 수 있다. 이러한 아연-공기전지의 모델링은 알카라인 전해질 용액 내에서의 전기화학적 반응과 충방전 중 전지내부의 물질운송과정을 수학적으로 정리하여 수행되며 이를 바탕으로 제작한 자체 프로그램을 통하여 시뮬레이션을 수행하였다.

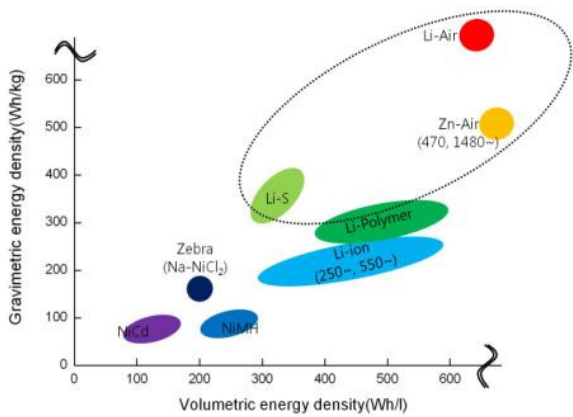


Fig. 1. Energy density of various secondary batteries

2. 아연-공기전지의 전기화학반응

2.1 전해질에서의 반응

전해질에 분해된 아연은 수산화기를 가지는 다양한 화합물을 형성하기 때문에 상대적으로 전해질 내에서 산화아연의 용해도는 높은 편이다. 이러한 화합물에는 $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)^3$, $Zn(OH)^+$ 등이 있지만 그 중에서도 특히 $Zn(OH)_4^{2-}$ 가 전지성능에 미치는 영향이 크다. 따라서 알카리 아연산염 용액은 KOH, $K_2Zn(OH)_4(l)$, H_2O 로 구성된 삼상계 전해질로 간주 할 수 있다. 전해질에서의 반응은 Fig. 2에서와 같고 이는 아래 수식으로 표현할 수 있다.



아연-공기전지의 방전 중 전해질 내에서 $Zn(OH)_4^{2-}$

가 포화되기 전에는 아연이 $Zn(OH)_4^{2-}$ 상태로 존재하고 침전되지 않으며, OH^- 는 식 (2)에서와 같이 아연 용해 반응에 의하여 급속하게 줄어들게 되고 이는 셀 전압의 급격한 증가를 야기한다. 반면에 $Zn(OH)_4^{2-}$ 가 전해질 내에서 포화되면 산화아연과 OH^- 로 분해되기 시작한다. 하지만 일반적으로 $Zn(OH)_4^{2-}$ 의 분해반응보다 식 (2)와 같은 아연의 용해반응이 더욱 빨리 발생하기 때문에 OH^- 의 공핍을 유발하게 된다.

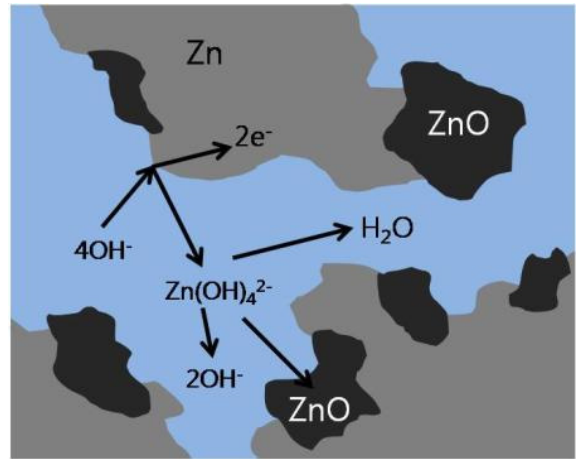
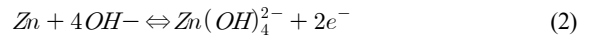


Fig. 2. Reaction at the electrolyte/anode interface

2.2 음극에서의 반응

아연-공기전지 음극에서의 전기화학 반응에 대한 다양한 연구결과와 주장들이 존재하지만, 일반적으로 Fig. 2 및 아래의 반응식이 수용되고 있다.



식 (2)의 OH^- 의 반응차수가 식 (1)의 $Zn(OH)_4^{2-}$ 반응차수에 비해 2~4 배 크기 때문에 일반적으로 OH^- 의 공핍에 의해 아연전극에서의 반응이 종료될 수 있다. 또한 음극전류밀도가 너무 클 경우 전해질에서 생성되는 산화아연이 아연전극을 덮는 부동태화가 발생하여 아연전극에서의 반응을 종료시킨다. 하지만 다공성 아연전극이 이용되기 때문에 일반적으로 음극의 부동태화보다는 OH^- 공핍에 의해 아연전극에서의 반응이 종료된다.

2.3 양극에서의 반응

양극에서 산소가 반응하기위해 대기 중의 산소는 다

공성 촉매층으로의 확산, 대류에 의한 전송과 전해질에 용해되는 과정, 전해질 내에서의 전송 등의 과정을 거친다. 일반적으로 양극에서의 포괄적인 반응은 Fig. 3과 같으며 이는 아래의 식으로 표현된다.



다양한 과정 중 양극의 전기화학적 특성은 산소의 용해도와 전극에서의 반응성에 의해 결정된다. 양극에서의 반응은 전적으로 사용되는 촉매에 의해 결정되지만, 일반적으로 음극에서의 아연의 반응에 비해 매우 느리다. 또한 산소의 KOH 전해질에 대한 용해도 역시 매우 낮기 때문에 방전초기부터 양극에서 상당한 전압손실이 발생하게 된다.

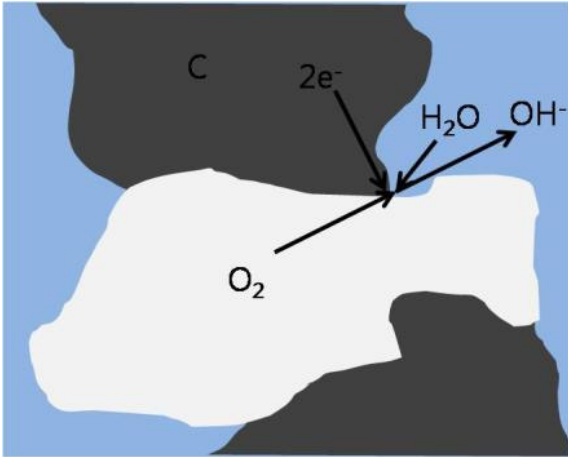


Fig. 3. Reaction at the electrolyte/anode interface

3. 아연-공기전지의 모델링

3.1 아연음극

전해질내에서 대표적인 1차원 물질균형식은 아래와 같다.

$$\frac{\partial \epsilon C}{\partial t} = -\frac{\partial N}{\partial x} + R' \quad (4)$$

여기서 N은 물질의 유동량이고, R'는 전기화학적, 화학적 반응에 따른 농도변화율, ϵ 는 공극률, C는 물질의 농도이다. 아연-금속전지의 전기화학 반응에서 식

(4)의 N은 아래와 같다.

$$N_1 = -D_A \epsilon^{1.5} \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{t_1}{z_1 F} i_a \quad (5)$$

$$N_2 = -D_B \epsilon^{1.5} \frac{\partial C_B}{\partial x} + \frac{t_2}{z_2 F} i_a \quad (6)$$

여기서 1과 2는 $Zn(OH)_4^{2-}$ 와 OH^- 를 의미하고, A와 B는 $K_2Zn(OH)_4$ 와 KOH를 의미한다. z는 물질충전계수이고 i_a 는 음극전류밀도, D는 물질의 확산계수이고 t_i 는 수율을 의미한다. 식 (5)와 식 (6)을 식 (4)에 대입하여 정리하면 아래와 같이 $Zn(OH)_4^{2-}$ 와 OH^- 에 대한 지배방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_a C_1) = \nabla \cdot (\epsilon_a^{1.5} D_A \nabla C_1) + \frac{t_1}{z_1 F} j_a - \frac{1}{nF} j_a + R_1 \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_a C_2) = \nabla \cdot (\epsilon_a^{1.5} D_B \nabla C_2) + \frac{t_2}{z_2 F} j_a - \frac{4}{nF} j_a + R_2 \quad (8)$$

여기서 $j_a = -\nabla \cdot i_a$ 이다.

고상 및 전해질 상에서의 포텐셜은 음의 법칙에 의하여 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$0 = \nabla \cdot (\epsilon_a^{1.5} \sigma_s \nabla \Phi_s) - j_a \quad (9)$$

$$0 = \nabla \cdot (\epsilon_a^{1.5} \sigma_e \nabla \Phi_e) + j_a \quad (10)$$

여기서 Φ_s, Φ_e 는 고상과 전해질 상에서의 포텐셜이고 σ_s, σ_e 는 고상과 전해질에서의 전도도이다.

3.2 분리막

분리막에서의 물질균형식은 전기화학반응이 발생하지 않는다는 것을 빼고는 음극에서와 동일하기 때문에 지배방정식은 아래와 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_a C_1) = \nabla \cdot (\epsilon_a^{1.5} D_A \nabla C_1) + R_1 \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_a C_2) = \nabla \cdot (\epsilon_a^{1.5} D_B \nabla C_2) + R_2 \quad (12)$$

분리막에서의 포텐셜 또한 음극에서와 같이 음의 법칙을 적용하면 아래와 같다.

$$0 = \nabla \cdot (\epsilon_{sep}^{1.5} \sigma_c \nabla \Phi_c) \quad (13)$$

3.3 공기양극

공기양극에서는 $K_2Zn(OH)_4$ 와 ZnO 의 석출이 없기 때문에 식 (6)에서 R_2 를 생략할 수 있다. 따라서 공기양극에서 OH⁻에 대한 지배방정식은 아래와 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_{ca} C_2) = \nabla (\epsilon_{ca}^{1.5} D_B \nabla C_2) + \frac{t_2}{z_2 F} j_{ca} - \frac{4}{n F} j_{ca} \quad (14)$$

또한 고체상과 전해질상에서의 포텐셜 역시 아연음극과 동일하게 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$0 = \nabla \cdot (\epsilon_{ca}^{1.5} \sigma_s \nabla \Phi_s) - j_{ca} \quad (15)$$

$$0 = \nabla \cdot (\epsilon_{ca}^{1.5} \sigma_c \nabla \Phi_c) + j_{ca} \quad (16)$$

3.4 셀 포텐셜

셀 전체 포텐셜은 음의 법칙을 이용하여 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\Phi_{cell} = \Phi_{Nernst} - \eta_a - \eta_{ca} - \eta_{ohm} - IR_{cont} \quad (17)$$

여기서 Φ_{cell} 은 셀 전체 포텐셜, Φ_{Nernst} 는 Nernst 방정식에 따른 셀의 이론적 포텐셜, η_a 는 음극에서의 과전압, η_{ca} 는 양극에서의 과전압, η_{ohm} 은 셀 내부저항에 따른 과전압, R_{cont} 는 접촉저항을 나타낸다.

4. 실험 및 결과

모델링을 통하여 제작한 시뮬레이터를 이용하여 아연-공기전지의 아연 음극량 및 두께의 최적화를 수행하였다. Fig. 4는 아연 음극량 및 음극두께에 따른 방전시간 및 방전률을 비교한 그래프이다. 방전률의 경우 음극량 0.67g, 음극두께 0.61mm 일 때 가장 좋은 방전성능을 보인다. 이는 동일한 방전전류 조건하에서 음극 두께가 얇아짐에 따라 단위부피당 소모되는 아연량이 증가하게 되는데 이는 아연 소모속도의 증가

를 의미하고 따라서 이용률 역시 높아지게 된다. 하지만 반대로 방전시간에 대한 결과를 보면 음극량 2.01g, 음극두께 1.83mm 일 때 전지가 가장 오래 동작하였다. 이는 아연 음극량이 증가할수록 두께가 두꺼워져 이용률 자체는 줄어들지만, 사용가능한 연료의 절대량이 증가하기 때문이다. 따라서 이번 실험에서는 이용시간의 최대화 측면에서 음극량 2.01g, 음극두께 1.83mm로 음극을 최적화 하였다.

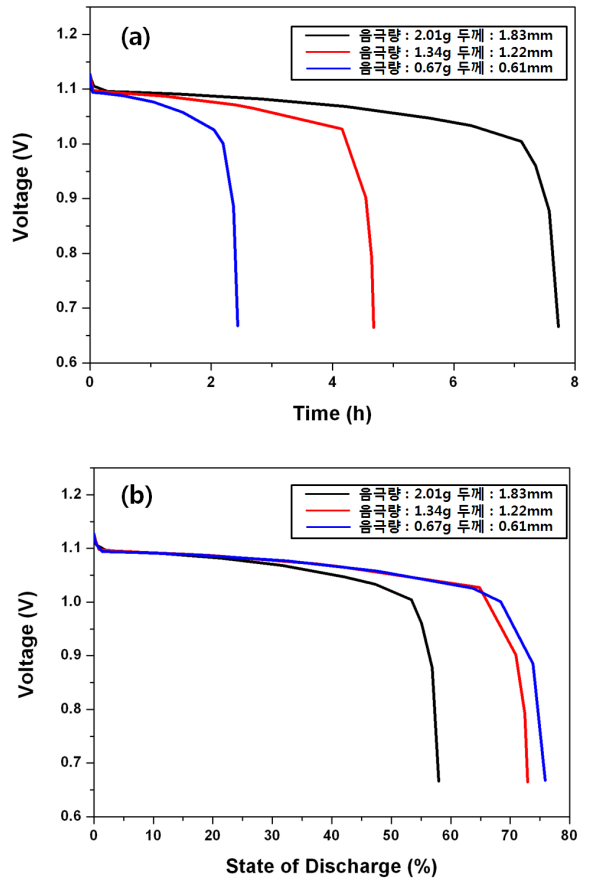


Fig. 4. The simulation results of time(a) and state of discharge(b) as quantity and thickness of anode material

이와 같은 음극량 최적화를 바탕으로 Fig. 5와 같이 아연-공기전지 볼트셀을 제작하였다. 볼트셀은 다음과 같은 과정을 통해 제작하였다. 우선 음극 집전체 위에 가로 2.5cm, 세로 2cm, 두께 1.83mm의 음극홀더를 적층하고, 음극홀더 안에 아연 2.01g을 갖는 아연젤을

Table 1. Parameters of modeling

입력 파라미터	설명	값	단위
$C_{1,0}$	$Zn(OH)_4^{2-}$ 의 초기농도	238.11	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{2,0}$	OH-이온의 초기농도	9000	$mol \cdot m^{-3}$
$a_{0,a}$	음극의 초기비표면적	1.45×10^5	$m^2 \cdot m^{-3}$
a_c	양극의 유효비표면적	1.00×10^5	$m^2 \cdot m^{-3}$
$i_{0,a}$	음극의 교환전류밀도	1.00×10^4	$A \cdot m^{-2}$
$i_{0,c}$	양극의 교환전류밀도	1.56×10^{-6}	$A \cdot m^{-2}$
ϵ_1	아연의 부피비	0.351	
ϵ_a	음극의 기공률	0.649	
ϵ_{ca}	양극의 기공률	0.5	
ϵ_{sep}	분리막의 기공률	0.55	
$R_{contact}$	접촉저항	18	$m \cdot \Omega$

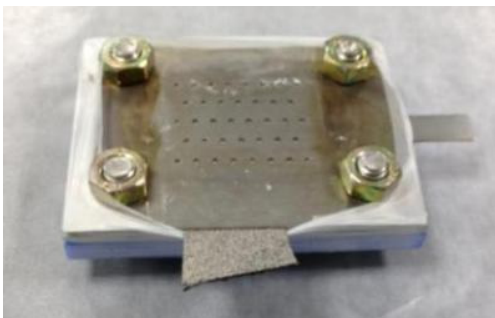


Fig. 5. Fabricated zinc-Air battery bolt cell



Fig. 6. Discharge test of zinc-air battery bolt cell

균일하게 충전하였다. 다음으로 그 위에 분리막과 공기양극, 양극 케이스를 차례로 덮은 후 볼트를 체결하여 조립하였다. 마지막으로 방전 시 반응에 의한 아연 겔의 팽창으로 KOH 전해질의 누수를 막기 위하여 볼트셀 외측을 필름으로 밀봉 하여 완성하였다. 셀면적 $5cm^2$ 을 갖는 완성된 볼트셀은 Fig. 6과 같이 EIS 장비를 이용하여 방전시험을 수행하였다. 방전은 $50mA/cm^2$ ($0.25A$)의 정전류로 수행하였고 실험결과와 시물레이션 결과의 비교는 Fig. 7과 같다. 이때, 시물레이션 입력파라미터는 아래 Table 1과 같다. 음극 및 양극의 비표면적은 BET 측정을 통하여 획득하였고, 교환전류밀도는 Tafel plot을 이용하여 측정하였으며, 공극률은 연료조성비를 통해 획득하였다. 그 외의 이온의 확산 계수, 전자 및 이온 전도도 등 여러 입력변수들은 여러 문헌을 통하여 획득하였다.

Fig. 7의 실험 결과에서 붉은선은 볼트셀 제작 후 바로 방전을 수행한 결과이며, 푸른선은 볼트셀 제작 후 2시간동안 저장 후 방전을 수행한 결과이다.

우선 볼트셀 제작 후 바로 방전을 수행한 실험결과를 시물레이션 결과와 비교해보면, 방전의 경향성은 상당히 일치하지만 방전 초기전압, 공칭전압, 연료이용률 등에서 약간의 차이가 존재함을 알 수 있다. 시물레이션의 경우 방전시작 직후에 전압이 활성화 과전압에 의하여 소량 감소한 뒤 지속적으로 감소하였지만, 실험결과에서는 전압이 급격하게 감소한뒤 최대 $0.12V$ 만큼 상승하였다. 이는 방전초반 분리막에 KOH 전해질이 충분히 침투하지 않아 모델링 파라미터에 비해 분리막에서의 이온전도도가 낮고 접촉저항이 크기 때문에 분리막에서의 초기 전압강하가 예상보다 크기 때문이며, 또한 시간이 지남에 따라 분리막에 전해질이 충분히 침투함으로써 접촉저항이 낮아지고 이온전도도가 높아져 셀 전압은 오히려 증가하기 때문이다. 하지만 방전 중 전지의 공칭전압은 시물레이션 결과에 비해 약 $0.1V$ 낮은 수준을 유지함을 알 수 있다. 이는 볼트셀 제작과정의 수작업에 따른 실제 아연-공기전지 볼트셀의 접촉저항과 내부저항이 모델링 입력파라미터 값보다 크기 때문으로 판단된다. 마지막으로, 실험 시 연료 이용률이 시물레이션 결과보다 낮은 이유는 방전 말기에 ZnO에 의한 아연 음극의 부동태화와 $K_2Zn(OH)_4$ 침전에 의한 음극기공의 유실, 그리고 KOH 농도저하에 따라 증가하는 내부저항 등이 충분히 반영되지 않았기 때문이라고 예상된다.

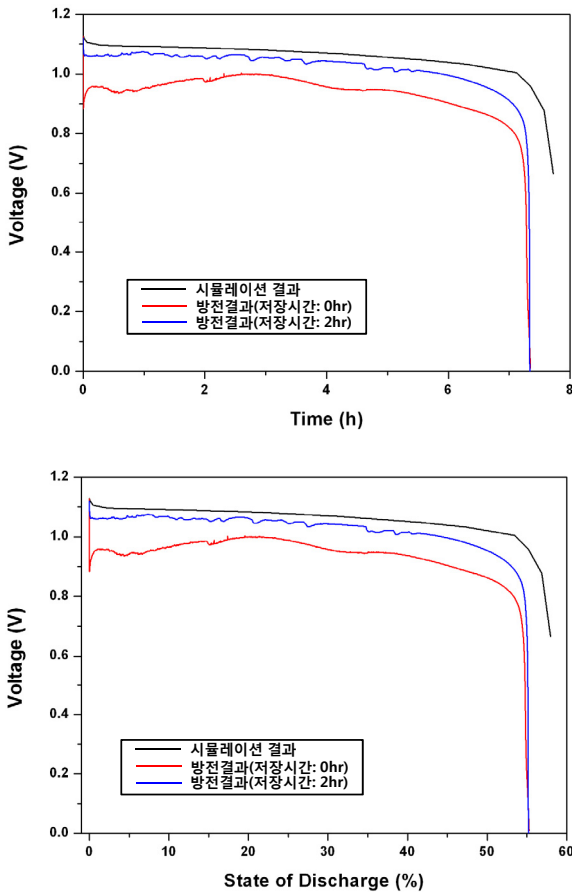


Fig. 7. Comparison between the simulation result and results of discharge test

제작 후 2시간 저장 후 방전한 결과를 시뮬레이션 결과와 비교해 보면 저장시간 없이 방전한 결과에 비하여 시뮬레이션 결과와 상당히 일치함을 알 수 있다. 이는 2시간의 저장시간 동안 KOH 전해질이 분리막으로 충분히 침투하여 분리막에서의 이온전도도와 접촉 저항이 모델링 파라미터와 상당히 일치하기 때문으로 판단된다. 따라서 초기에 전압감소 후 전압이 상승하는 현상도 나타나지 않았다. 또한 공칭전압 역시 시뮬레이션 결과와 0.02~0.03V 차이로 상당히 유사하며, 이 역시 접촉저항 및 셀 내부저항이 모델링 파라미터와 비슷한 수준이기 때문으로 판단된다. 연료의 이용

률의 경우 시뮬레이션 결과에 비하여 조금 낮은 이유는 2시간 저장기간 동안 자가방전에 의한 손실이 존재하며, 방전 말기에 ZnO에 의한 아연음극의 부동태화와 $K_2Zn(OH)_4$ 침전에 의한 음극기공의 유실, 그리고 KOH 농도저하에 따라 증가하는 내부저항 등이 충분히 반영되지 않았기 때문이라고 판단된다.

5. 결론

아연-공기전지의 수학적 모델링을 수행하였으며, 이를 통하여 최적화를 수행하고, 사용된 재료의 특성으로부터 모델링 입력 파라미터를 산출 하여 시뮬레이션을 수행하였다. 시뮬레이션을 통해 최적화한 결과를 바탕으로 볼트셀 형태의 아연-공기전지를 제작하였고 방전시험장치를 이용하여 성능을 확인하였다. 그 결과 방전초기와 방전말기에 전압이 약간 차이가 났지만 전반적으로 시뮬레이션을 통하여 예측한 값과 잘 일치함을 확인하였으며, 발생하는 전압차이는 모델링시 영향이 적은 부분을 생략한 결과이다.

References

- [1] 박동원, 김진원, 이재광, 이재영, “고출력·고에너지 밀도의 아연금속-공기전지,” Appl. Chem. Eng., Vol. 23, No. 4, pp. 359~366, 2012.
- [2] Z. Mao, R. E. White, “Mathematical Modeling of a Primary Zinc/Air Battery,” J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 4, pp. 1105~1114, 1992.
- [3] J. R. Zabaleta, Zinc Air Fuel Cell Vehicles; Review of Different Technologies to Obtain Zinc from Zinc Oxide, Illinois Institute of Technology, 2011.
- [4] J. Newman, W. Tiedemann, “Porous Electrode Theory with Battery Application,” AIChE J., Vol. 21, No. 25, pp. 25~41, 1975.
- [5] P. Sapkota and H. Kim, “Zinc-Air Fuel Cell, a Potential Candidate for Alternative Energy,” J. Ind. Eng. Chem., Vol. 15, Issue 4, pp. 445~450, 2009.