

박형 망간전지용 전해질막의 제조 및 전기화학적 특성

정순기^{1*}

Preparation of Electrolyte Membranes for Thin Manganese Batteries and Its Electrochemical Characteristics

Soon-Ki Jeong^{1*}

요약 세 종류의 전해질 수용액(염화암모늄형, 염화아연형, 알칼리형)과 조해성재료(CaBr₂ 또는 CaCl₂)를 filter paper 내부에 함침시켜 망간 일차전지용 전해질막을 제조하였다. 전해질막의 두께는 250~300 μ m 이며 유연성 또한 매우 좋았다. 전해질막의 전기화학적 특성은 수분공급을 위해 첨가된 조해성 재료의 종류 및 함량에 크게 의존하였고, CaCl₂가 첨가된 계에서 상대적으로 높은 이온전도도 및 방전용량이 얻어졌다.

Abstract Three kinds of electrolyte membranes were prepared by impregnating filter papers with one of the electrolyte solutions for primary manganese battery (NH₄Cl, ZnCl₂, and alkaline types) and hygroscopic agent (CaBr₂ or CaCl₂), respectively. The thickness of them was 250~300 μ m, and they were very flexible. The electrochemical characteristics greatly depended on the hygroscopic agent to supply water to the cell. The electrolyte membrane containing CaCl₂ showed the highest ionic conductivity and the largest discharge capacity.

Key words : 박막전지, 전해질막, 이온전도도, 망간전지

1. 서론

사물에 전자태그(Radio Frequency Identification, RFID)를 부착하여 사물의 정보를 확인하고 주변 상황 정보를 감지하는 센싱기술이 등장하여 인터넷 이후 미래 정보기술 시장을 선도할 기술의 하나로 최근 주목을 받고 있다. 이러한 RFID의 종류는 전원공급 여부에 따라 능동형 RFID와 수동형 RFID로 나뉜다[1]. 전지가 부착되지 않는 수동형과 달리 능동형은 내장 전지를 사용하고 있고, 이로 인하여 수명에 제한성은 있으나 장거리 데이터 교환범위를 가지며, 센서와 결합이 가능하고, 통신의 신뢰도가 높은 장점이 있다. 크기를 작게 하면서 다양한 물체에 붙일 수 있는 능동형 RFID의 전지로는 유연성 박막형 전지가 요구되며, 이러한 전지의 제조 생산 기술은 Power Paper 라는 이스라엘의 신흥기업이 높은 기술력을 보유하고 있다. PowerID라는 상품명으로 시판되고 있는 이 회사의 전지는 두께가 0.6~0.7 mm이고, 액체전해질을 사용

하지 않기에 밀폐가공이 필요 없는 개방형의 전지로 그 형상을 자유롭게 가공하는 것이 가능하며, 전지 내부에 중금속을 함유하지 않은 친 환경적 전지인 것이 특징이다[2].

고성능 RFID의 제조 및 생산 기술의 확보를 위한 연구 개발은 매우 중요하며, 관련기술의 하나인 전원장치(전지)의 제조 및 생산기술의 개발이 가속화되고 있다[3-7]. 이러한 연구 개발에 있어서 무엇보다도 중요한 것은 종래의 액체 전해질을 대체하는 박형의 전해질을 제조하는 것이며 이러한 박형전해질에서의 전기화학적 반응 기구를 이해하는 것이다. 본 연구는 능동형 RFID에 사용 가능한 망간 일차전지의 전해질막을 제조하고, 전해질막에 이온전도성을 부여하기 위하여 첨가한 조해성물질이 전지의 방전 특성 및 전지 내부에서의 이온 이동에 미치는 영향을 이해하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험

¹순천향대학교 나노화학공학과

*교신저자: 정순기(hanim611@sch.ac.kr)

실험에 사용된 전극과 전해질의 종류 및 조성을 표

1에 요약하여 나타내었다. 전해질막은 3 μ m 크기의 기공을 함유하는 filter paper(Advantec, No. 6)에 표 1의 전해질 수용액을 함침시킨 후, 60 $^{\circ}$ C에서 12시간 건조하여 얻어졌다. 표 1의 전해질 수용액은 상용화된 a)염화암모늄형, b)염화아연형, c)알칼리형 망간전지에서 사용되는 전해액 조성에 조해성재료인 CaBr₂(Aldrich Co., 98%) 또는 CaCl₂(Showa Co., 특급)를 1~9%의 비율로 첨가하여 제조하였다. 염화암모늄형의 전해질 수용액은 NH₄Cl(덕산화학, 특급)이 포함된 용액에 ZnCl₂(덕산화학, 특급)를 농도 10%가 되도록 용해시켜 제조하였고, 염화아연형의 전해질 수용액은, 염화암모늄형에 사용된 NH₄Cl 과 ZnCl₂를 각각 2%와 3% 함유된 혼합용액으로 제조하였다. 알칼리형 전해질 수용액은 9 mol dm⁻³의 KOH(Showa Co., 특급) 수용액에 ZnO(덕산화학, 특급)를 포화시켜 제조하였다. 제조된 전해질막의 성능 테스트를 위해서, 전지를 구성하여 개회로전압(open circuit potential, OCV)의 측정, 방전시험 및 이온전도도 측정을 실시하였다. 방전특성을 측정하기 위하여 건조된 전해질막의 한쪽면에 양극슬러리를 코팅하여 건조시키고, 다시 전해질막의 반대면에 음극슬러리를 코팅한 후, 건조시켜 최종적으로 박막전지를 얻었다. 양극슬러리는 이산화망간(Mitsui, EMD)-흑연(Timcal Co., KS-44)-폴리비닐알코올(덕산화학, FW: 22000)-조해성재료(73 : 7 : 15 : 5의 중량비)의 혼합물이고, 음극슬러리는 아연(Kanto Co., 90%)-폴리비닐알코올-조해성재료(80 : 15 : 5의 중량비)의 혼합물로 이루어져 있다[3,4]. 전지 성능의 평가는 전해질막에 양극과 음극을 코팅한 단전지의 방전시험을 통하여 이루어졌고, 양극만의 또는 음극만의 특성은 평가하지 않았다. 전해질막에 조해성재료가 셀에 미치는 영향의 해석을 용이하게 하기 위하여, 양극-전해질-음극으로 구성된 전지는 조해성 재료를 전혀 함유하지 않거나 또는 1 종류만의 조해성 재료를(CaBr₂ 또는 CaCl₂) 함유하도록 제조되었다. 즉, CaBr₂가 첨가된 전해질막에는, CaBr₂를 함유하는 양극과 음극을 코팅하였고, CaCl₂가 첨가된 전해질막에는 CaCl₂를 함유하는 양극과 음극을 코팅하여 박막전지를 제조하였다. 방전시험은 40mAcm⁻²의 전류밀도로 실온의 공기 중에서 실시하였다. 이온전도도는 2 전극의 셀을 이용하여 교류임피던스법에 의해 측정되었다. 전해질막의 양쪽면에 스테인레스 판을 접촉시킨 후, 접착성을 높이기 위해 가압을 하고 2개의 스테인레스 판을 전극으로 하여, 인가전압 5mV, 주파수 100KHz~10 MHz의 범위에서 임피던스 측정을 하였다.

표 1. 전극과 전해질막의 조성

	membrane	filter paper
Electrolyte membrane	electrolyte solution	a) NH ₄ Cl type: NH ₄ Cl(saturated) + ZnCl ₂ (10%) + CaBr ₂ or CaCl ₂
		b) ZnCl ₂ type: NH ₄ Cl(2%) + ZnCl ₂ (30%) + CaBr ₂ or CaCl ₂
		c) alkaline type: 9 moldm ⁻³ KOH (ZnO saturated) + CaBr ₂ or CaCl ₂
positive electrode	MnO ₂ + Graphite + poly(vinyl alcohol) (PVA) + CaBr ₂ or CaCl ₂	
negative electrode	Zn + PVA + CaBr ₂ or CaCl ₂	

3. 결과 및 고찰

3.1 OCV 및 방전특성

전해질막의 전지구성 재료로서의 특성을 평가하기 위하여, 양극과 음극이 코팅된 전해질막의 OCV 측정을 하였다. 양극 및 음극슬러리를 각각 코팅 후, 건조하여 얻어진 전극층의 두께는 양극층이 40~60 μ m, 음극층이 20~30 μ m이고, 전해질막을 포함한 박막전지의 두께는 310~390 μ m로 측정이 되었다. 전류가 흐르지 않는 개회로 상태에서, CaCl₂를 첨가한 전지계가 CaBr₂를 첨가한 전지계보다 약간 높은 전압을 나타내었다. CaBr₂ 첨가 계에서는 1.2~1.4V급의 전압이, CaCl₂ 첨가 계에서는 1.5V급의 전압이 측정되었다. 이 값은 아연의 산화반응 및 망간의 환원반응에 관한 전기화학적 표준전극전위 값에서 예상되는 이론적 전지 전압에 부합되는 수치이다[8,9]. 측정된 전지계 중에서 CaCl₂를 첨가한 알칼리형의 전지가 가장 큰 OCV 값을(~1.59V) 나타내었다. 조해성 재료인 CaBr₂ 또는 CaCl₂가 첨가되지 않은 전지에서는 전압 자체가 측정되지 않았다. 이것은 전극제조 과정에서의 건조 조작에 의해 전지내부에서 전해질로 작용하는 수분이 모두 증발되어 이온이 움직이기 어렵게 되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편, CaCl₂가 첨가된 전지에서는 CaCl₂가 공기중의 수분을 흡수함으로 인해 전지 내부에 수분이 공급되어 안정적인 OCV 값이 얻어진 것으로 생각된다. 이와 같은 고찰은 조해성 재료를 함유하는 전지에서도 전해질막에 양극 및 음극슬러리를 코팅한 후, 슬러리 성분의 수분을 제거하기 위하여 건조 조작을 한 직후에는 OCV이 측정되지 않지만, 일정시간이 경과되면 OCV 측정의 타당성이 설명된다.

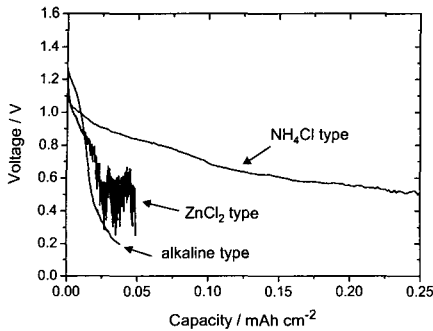


그림 1. CaBr₂가 첨가된 3종류 셀의 방전 곡선

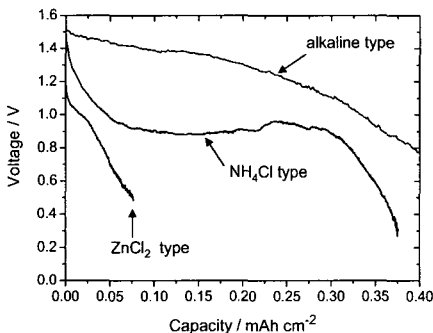


그림 2. CaCl₂가 첨가된 3종류 셀의 방전 곡선

그림 1과 그림 2에 CaBr₂ 및 CaCl₂를 함유한 박막 망간전지의 방전시험 결과를 각각 나타내었다. CaBr₂가 첨가된 전지계에서는 상대적으로 염화암모늄형의 전지가 높은 용량특성을 나타내었다. 그리고 CaBr₂ 보다는 CaCl₂가 첨가된 전지가 비교적 좋은 용량 특성을 나타내었다. 이러한 결과에 대한 이유는 명확하지 않으나, CaCl₂가 첨가된 계에서 알칼리형이 가장 용량을 나타내는 것은 이미 보고되어 있는 결과와 일치하는 것이다. 그러나 절대 용량에 있어서는 이론 용량과 차이가 크며 이것은 양극과 음극의 활물질 균형이 맞추어지지 않은 것이 그 이유로 추정된다. 전압 특성에 있어서도 조해성 재료에 대한 의존성을 나타내었다. CaBr₂ 첨가의 경우(그림 1), 염화암모늄형과 염화아연형은 방전이 진행됨에 따라 점진적으로 전압이 감소하는 거동을 나타내었으나 알칼리형의 경우 급격히 전압이 감소하였다. 한편(그림 2), CaCl₂ 첨가의 경우, 염화암모늄형은 방전 초기 급격히 전압이 감소한 후 이후 완만하게 전압이 하강하나, 염화아연형과 알칼리형의 전지는 방전진행에 따라 점진적으로 완만하게 전압이 감소하는 거동을 나타내었다. CaCl₂를 함유한 전지가 CaBr₂를 함유하는 전지보다도 상대적으로 높은 전압을 나타내는 것은 앞서 설명한 OCV의 결과와도 일치하는 것이다. 조해성재료의 종류에 의존

하여 전지별로 전압거동이 다르게 나타나는 이유는 명확하지 않으나, 전지 구성 물질이 가지고 있는 고유한 물리/화학적 특성에 기인하는 것으로 추측된다. 그림 1과 그림 2에 나타난 방전시의 전압변화 거동은 이미 보고되어 있는 원통형 또는 각형 일차전지의 거동과는 다른 것이다[6,7]. 이러한 사실은 전지의 형태가 전극 반응에 영향을 줄 수 있다는 것을 시사하는 결과이다. 즉 전지를 구성하는 양극, 음극, 전해질의 재료가 같아도 전지의 형상-박형, 원통형, 각형-에 따라 전압거동이 다를 수 있음을 의미한다.

3.2 전도도특성

방전시험을 통하여 조해성 재료인 CaBr₂ 또는 CaCl₂가 첨가된 망간전지에 대한 용량 및 전압특성을 확인하였다. 이러한 특성은 전극물질과 전해질의 특성이 복합적으로 작용하여 얻어진 결과로 전해질막의 특성만을 평가하기에는 어렵다. 따라서 전극물질의 영향을 배제한 전해질막의 특성만을 평가하기 위하여 교류 임피던스 측정법을 이용 전도도 특성을 평가하였다 [10,11].

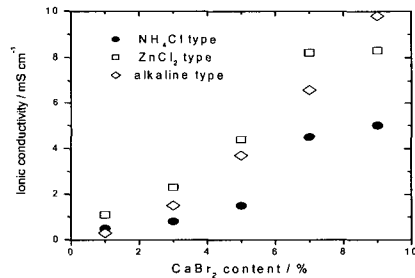


그림 3. CaBr₂가 첨가된 3종류 전해질막의 이온전도도

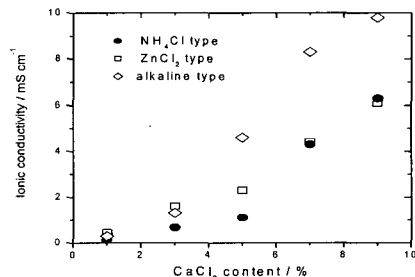


그림 4. CaCl₂가 첨가된 3종류 전해질막의 이온전도도

CaBr₂와 CaCl₂를 함유하는 전해질막의 교류임피던스 측정 후, cole-cole plot을 통하여 얻어진 결과를 토대로 구한 이온전도도를 그림 3과 그림 4에 각각 나타내었다. 조해성 재료의 종류와 관계없이 조해성 재료의 함량이 1~9%에 걸쳐 증가함에 따라 전도도는 0.1~10mScm⁻¹의 범위에서 증가하는 경향을 나

타내었다. 이것은 전지내부의 수분함량이 조해성 재료에 함량에 크게 의존하는 것을 의미하는 것이다. CaBr₂가 첨가된 전해질막에서는 염화암모늄형에 비하여 염화아연형과 알칼리형이 상대적으로 높은 전도도 특성을 나타내었다. 한편, CaCl₂가 첨가된 전해질막에서는 염화암모늄형과 염화아연형의 전도도 값에 크게 차이가 없었으며, 상대적으로 알칼리형이 높은 전도도 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 그림 1과 그림 2에 나타난 방전시험 결과와도 좋은 일치를 나타낸다. 전도도의 증가와 관련해서는, CaBr₂와 CaCl₂의 함량이 5%를 넘어서면 급격히 증가됨을 알 수 있었고, 9%를 첨가한 경우에 10mS cm⁻¹의 이온전도도를 가지는 전해질막이 얻어졌음을 확인할 수 있었다. 이러한 전도도 값은 수용액의 전해질과 비교하여 크게 차이가 없는 값이지만, 9%의 조해성 재료가 첨가된 경우에는 전해질막의 기계적 강도가 현저하게 감소하여 취급상에 어려움이 있으며, 양극 및 음극의 슬러리를 코팅하는 공정에 있어서도 슬러리 용액이 전해질막을 투과하여 상대편 전극물질까지 도달하는 등의 문제가 발생하였다.

4. 결론

본 연구에서는 filter paper를 모체로 이용하여 CaBr₂ 및 CaCl₂와 같은 조해성재료가 첨가된 염화암모늄형, 염화아연형, 알칼리형의 세 가지 전해질용액을 각각 함침시켜, 박형 일차전지용 전해질막을 제조하였다. 이렇게 제조된 전해질막을 이용하여 전지 특성을 측정한 결과, 원통형 및 각형의 전지와는 다른 전기화학적 특성을 나타내었다. CaCl₂가 첨가된 알칼리형 전지가 상대적으로 높은 이온전도도 및 방전용량을 나타냈다. 향후 전해질막이 충분한 기계적 강도를 가지도록 하기 위하여 조해성 재료의 함량을 5% 이하로 낮추면서 10mScm⁻¹의 이온전도도를 가질 수 있도록 개선의 노력이 요망된다.

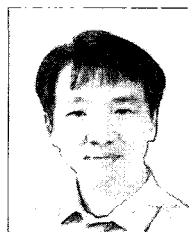
참고문헌

[1] K. Finkenzeller, "RFID HANDBOOK", Carl Hanser Verlag GmbH & Co., pp. 11-28, March, 2004.
 [2] Website, www.powerpaper.com

[3] 닛썬쯔브이, "유연성 박층 개방형 전기화학적 셀 및 그의 애플리케이션", 대한민국 특허, 특 2001- 0013653
 [4] S. Luski, E. Schchori, and Z. Nitzan, "Thin Layer Electrochemical Cell with Self-Formed Separator", U.S. Patent, US 2004/0175624 A1
 [5] P. A. Barbic, L. Binder, S. Voss, F. Hofer, and W. Grogger, "Thin-film zinc/manganese dioxide electrodes based on microporous polymer foils", J. Power Sources, 79, pp. 271-276, June, 1999.
 [6] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, "Novel poly(vinyl alcohol)-KOH-H₂O alkaline polymer electrolyte", Solid State Ionics, 133, pp. 265-271, August, 2000.
 [7] A. Stani, W. Taucher-Mautner, K. Kordesch, and J. Daniel-Ivad, "Development of flat plate rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc cells", J. Power Sources, 153, pp. 405-412, February, 2005.
 [8] K. Matsuda et. al, 전지편람, Marujen, pp. 47-99, 7월, 1989.
 [9] D. Linden et. al, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, pp. 7.1-7.16, 1984.
 [10] H. Ikuda, Electrochemistry, "교류임피던스법(고체전해질계)", 68, pp. 356-392, May, 2000.
 [11] T. Abe, M. Ohtsuka, F. Sagane, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, "Lithium Ion Transfer at Interface between Lithium-Ion-Conductive Solid Crystalline Electrolyte and Polymer Electrolyte", J. Electrochemical Soc., 151, pp. A1950-1953, 2004.

정순기(Soon-Ki Jeong)

[정회원]



- 1994년 2월 : 한양대학교 공업화학과 (공학사)
- 1996년 8월 : 한양대학교 공업화학과 (공학석사)
- 2002년 3월 : Kyoto University 물질에너지화학과 (공학박사)
- 2005년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 나노화학공학과 전임강사

<관심분야>

1차/2차전지, 연료전지, SPM응용